

23Co14Ni12Cr3MoE 超高强度钢中痕量元素 P 分析方法

钟锦岩¹, 彭卿²

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境学院, 北京 100083
2. 清华大学化学系, 北京 100083

摘要 随飞机性能的不不断提高,对制造关键承力件所用的高强度钢提出了更高的要求,向着超高强、高韧性和耐蚀的方向发展,相继孕育而生了 Co-Ni 超高强度钢 Hy-180、AF1410 和 AerMet100。AerMet100(23Co14Ni12Cr3MoE)具有优良的综合性能,使用强度达到 1965MPa,断裂韧性不低于 110MPa·m^{1/2}。同时还具有良好的抗疲劳、抗应力腐蚀性能。为保证合金的综合性能,对合金中的杂质元素的含量要求严格,特别是痕量元素 P 要求达到双零级(P≤0.001%)。本文通过对目前国内外对合金中痕量元素 P 分析的主要分析标准比较,结合 23Co14Ni12Cr3MoE 超高强度钢不含 W、Nb、Ta、V、Ti、Zr、As 等干扰元素的特点,制定了以乙酸丁酯萃取磷钼蓝光度法进行分析,不经沉淀分离,一步萃取的简便测试方法,测定痕量元素 P 下限为 0.001%,相对标准偏差 RSD 小于 30%。

关键词 超高强度钢;痕量元素 P;分析方法

中图分类号 TG141

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)05-0074-03

Determination of Trace Element Phosphorus in 23Co14Ni12Cr3MoE Ultrahigh Strength Steel

ZHONG Jinyan¹, PENG Qing²

1. Chemistry and Environmental Engineering School, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 10083, China
2. Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing 100083, China

Abstract To improve the performance of military aircraft, special steels are required in the critical components, with ultrahigh strength, high toughness and improved resistance to stress-corrosion cracking. The past several decades saw an extensive interest in the structure and mechanical properties of cobalt-nickel secondary hardening ultrahigh strength steels, which led to the successful development of Hy180, AF1410, AerMet100. AerMet100 (23Co14Ni12Cr3MoE) is a super strength steel with high contents of cobalt and nickel with a typical ultimate tensile strength (UTS) of 1965MPa. The contents of impurity elements in this alloy are less than a tenth percent. In this article, a method for the determination of trace amounts of phosphorus (P) is described. The trace P is determined by "butyl acetate extraction spectrometric method", which is a method without separation, of one step extraction, with good accuracy and precision, and with detection limit of 0.001%, RSD<30%. The method has been applied to the determination of P in 23Co14Ni12Cr3MoE steel with satisfactory results.

Keywords ultrahigh strength steel; determination; trace element phosphorus

0 引言

随着工业的发展和新材料的不断推出,大量比重较轻的高强度铝、钛合金、复合材料等新材料在航空工业中得到推

广应用。但飞机中重要承力结构件、连接件、紧固件和传动系统零件等仍将大量应用高强度钢。高强度钢具有高的比强度、良好的疲劳性能和工艺性能,且价格低廉,特别是超高强

收稿日期: 2009-12-17

作者简介: 钟锦岩,研究方向为材料组织与化学分析,电子信箱:sufang.hao@biam.ac.cn;彭卿(通信作者),副教授,研究方向为材料组织与化学分析,电子信箱:pengqing@mail.tsinghua.edu.cn

度钢在航空产品上具有广泛应用前景^[1-3]。

为了满足现代航空航天材料的要求,先后发展了低合金超高强度钢,中合金超高强度钢和高合金超高强度钢^[4-6]。近年来,随飞机性能的不提高,国内外一直致力于超高强度不锈钢的研究,并取得了较大的进展,开发的具有低C、高Cr、高合金超高强度不锈钢,该类钢具有优良的综合性能,主要用于有抗腐蚀性能要求的超高强度构件^[7]。由于合金中杂质元素的含量对材料性能的影响是至关重要,新型超高强度钢对化学组成的要求愈加严格。新近开发的23Co14Ni12Cr3MoE钢是一种含Co(14%)、高Ni(12%)的高纯度超高强度钢,对杂质元素含量的控制十分严格,杂质元素的含量大都已经要求到双零级,如 $P \leq 0.001\%$ 、 $Al \leq 0.005\%$ 等,因此,准确地分析合金中含量甚微的杂质成了控制其冶金质量的重要环节。

关于合金中痕量元素P的分析,目前美国(ASTM E353)、国标GB/T 223.62—1988^[8]、航标HB 5220.8—1995^[9]中的方法均有各自的局限性。例如,ASTM E353中测Al的方法下限虽可达0.003%,但需过滤4次,电解1次,萃取1次,还要用到剧毒药品氰化钠。同时,仪器分析法测量下限偏高,无法满足23Co14Ni12Cr3MoE钢分析痕量元素P的要求,而且操作过程极其繁琐,分析周期很长。

因此,本文根据23Co14Ni12Cr3MoE钢中不含W、Nb、Ta等难处理元素的特点,对于合金中痕量元素P的分析,参考国标GB/T 223.62—1988中的方法进行测试方法优化,最终确定了以乙酸丁酯萃取磷钼蓝光度法进行分析,在保证准确度的前提下,简化了繁琐的操作。

1 试验方法和仪器

1.1 试验设备与原理

试验仪器设备采用722型光栅分光光度计。

试验方法:在硝酸介质中,磷与钼酸铵生成的磷钼杂多酸以乙酸丁酯萃取后,用氯化亚锡还原并反萃取至水相,于波长680nm处测量其吸光度^[7-8]。

1.2 试验试剂

试验试剂为盐酸,优级纯, $\rho=1.19\text{g/mL}$;盐酸:1+5;硝酸:1+2;硝酸:1+2;将硝酸(优级纯, $\rho=1.42\text{g/mL}$)煮沸,除去二氧化氮,冷却后稀释;高氯酸,优级纯, $\rho=1.67\text{g/mL}$;亚硝酸钠溶液,浓度为100g/L;钼酸铵溶液,浓度为100g/L;氯化亚锡溶液,浓度为10g/L。称取1g氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于8mL盐酸中,用水稀释至100mL,即用即配;乙酸丁酯,分析纯。

磷标准溶液A:浓度为100 $\mu\text{g/mL}$ 。称取0.4393g(精确至 $\pm 0.1\text{mg}$)基准磷酸二氢钾(KH_2PO_4)(预先经105℃烘至恒重),用适量水溶解,加入10mL硝酸,移入1000mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

磷标准溶液B:浓度为2 $\mu\text{g/mL}$ 。移取20.00mL磷标准溶液A置于1000mL容量瓶中,加5mL硝酸,用水稀释至刻度,摇匀。

1.3 试验分析步骤

1.3.1 试料量和空白试验

称取23Co14Ni12Cr3MoE钢1.0000g。

与试料的测定平行,并按同样的操作步骤做空白试验。各种试剂及用量与测定试料的试剂及其用量完全相同。

1.3.2 测定

将试料置于150mL烧杯中,加入30mL硝酸,10mL盐酸,低温加热至试料完全溶解。加入10mL高氯酸,加热蒸发,冒烟至烧杯内部透明并回流5~6min,蒸发至近干,冷却。

加入30mL硝酸,加热溶解盐类,滴加亚硝酸钠溶液还原铬(VI)至铬(III)并过量数滴,煮沸除去氮的氧化物,冷却至室温;将溶液移入100mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

自所得试液中移取10.00mL置于100mL分液漏斗中,加入15mL乙酸丁酯、5mL钼酸铵溶液,剧烈振荡40~60s,静置分层后,弃去下层水相,加10mL盐酸,振荡15s,静置分层后,弃去下层水相;加15.00mL氯化亚锡溶液,振荡20~30s,静置分层。

将水相移入3cm吸收皿中,以水为参比,于分光光度计波长680nm处测量显色液的吸光度,减去空白试验溶液的吸光度,在工作曲线上查出相应P量。

1.3.3 工作曲线的绘制

移取0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL的P标准溶液B,分别置于6个100mL分液漏斗中,加3mL硝酸,用水稀释至10mL,以下按1.3.2中第3步骤自加入15mL乙酸丁酯开始进行,测量其吸光度并减去零浓度溶液的吸光度,以P量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

1.3.4 分析结果的计算

按式(1)计算P的含量,有

$$P(\%) = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中, m_1 为从工作曲线上查得的P量, μg ; m_0 为显色试液中所含的试料量,mg。

2 结果与讨论

由于23Co14Ni12Cr3MoE钢中P的含量较低,首先采用了航标HB 5220.8—1995中的“三氯甲烷—正丁醇萃取磷钼蓝分光光度法”进行试验,测得国外样品中P含量小于0.001%,约为0.0005%。由于采取增大称样量方法,试料量为1.0000g,而此法又需沉淀分离,沉淀量非常大,所以操作异常繁琐,分析周期长。

23Co14Ni12Cr3MoE钢不含W、Nb、Ta、V、Ti、Zr、As等干扰元素,可以在国标GB 223.62—1988的基础上,确定了不经沉淀分离,一步萃取的“乙酸丁酯萃取光度法”进行痕量P的分析。

2.1 方法的准确度和精密度

称取国外样品1.0000g数份,分别加入2 $\mu\text{g/mL}$ 的P标准溶液5mL(10 μg ,相当于0.0010%含量)、10 $\mu\text{g/mL}$ 的P标准溶

液 10mL(100 μ g,相当于 0.010%含量),并以国外样品本身为试样空白,按试验方法进行操作,测得结果见表 1。从表 1 可见,对于含量 0.0010%的 P,回收率可达 97.0%,RSD 为 9.48%,对于高含量 0.010%的 P,回收率达 104.0%,RSD 为 1.20%,效果较好。

表 1 P 的准确度和精密度(单位:%)
Table 1 Accuracy and precision of P (unit: %)

加入量	测得的回收量	平均值	精密度	平均回收率	RSD
0.0010	0.00116,0.00104,	0.00097	0.00024	97.0	9.48
	0.00096,0.00088,				
	0.00098,0.00098,				
	0.00091,0.00087				
0.010	0.0104,0.0104,	0.0104	0.00012	104.0	1.20
	0.0102,0.0103,				
	0.0104,0.0106,				
	0.0105,0.0103				

2.2 样品应用试验

对 23Co14Ni12Cr3MoE 钢国外样、国产样、合成样品进行了试验,并且对样品及部分合成样品还进行了氯仿-正丁醇萃取光度法对比,结果见表 2。可以看出,乙酸丁酯萃取分光光度法可适用于 23Co14Ni12Cr3MoE 钢中痕量 P 的分析,具有较好的准确度和精密度,操作简便,分析周期快。

表 2 23Co14Ni12Cr3MoE 钢和合成样品的试验结果(单位:%)
Table 2 Experimental results of 23Co14Ni12Cr3MoE steel and composite sample (unit: %)

样品	氯仿-正丁醇萃取	乙酸丁酯萃取
	光度法	光度法
国外样-1	0.00055	0.0005
国外样-2	0.00065	0.0005
国外样-3	0.00042	0.0005
国外样-4	0.00048	0.0005
国产样-1	0.0014	0.0021
国产样-2	0.0019	0.0022
合成样品(0.003%)-1	0.0027	0.0031
合成样品(0.003%)-1	—	0.0029
合成样品(0.003%)-1	—	0.0030
合成样品(0.003%)-1	—	0.0029

3 结论

本文以国标 GB/T 223.62—1988 为基础,制定的 23Co14Ni12Cr3MoE 钢中痕量 P 的分析方法,不经沉淀分离,一步萃取,准确度、精密度完全满足需要。与 GB/T 223.62—1988 和 HB 5220.8—1995 的方法相比,此方法具有快速、简便的特点,节约了分析过程中的人力和物力。

参考文献 (References)

- [1] 汤智慧, 陆峰, 张晓云, 等. 航空高强度结构钢及不锈钢防护研究与发展[J]. 航空材料学报, 2003, 23(Z1): 261-266.
Tang Zhihui, Lu Feng, Zhang Xiaoyun, et al. Journal of Aeronautical Materials, 2003, 23(Z1): 261-266.
- [2] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册——结构钢, 不锈钢[M]. 北京: 中国标准出版社, 1988.
China Aeronautical Materials Handbook Edit Committee. China aeronautical materials handbook—structural and stainless steels [M]. Beijing: China Standard Press, 2002.
- [3] 钢铁研究总院. 国外超高强度钢[M]. 北京: 钢铁研究总院, 1992.
Central Iron and Steel Research Institute. External ultrahigh strength steels[M]. Beijing: Central Iron and Steel Research Institute, 1992.
- [4] Dabkowski D S, Konkol P J, Porter L F, et al. Nickel, cobalt, chromium steel: US, 3,502,462[P]. 1970-03-24.
- [5] Little C D, Machmeier P M. High strength fracture resistant weldable steels: US, 4,076,525[P]. 1978-02-28.
- [6] Hemphill R M, Wert D E. High strength, high fracture toughness structural alloy: US, 5,087,415[P]. 1992-02-11.
- [7] Olson G B, Azrin M, Wright E S. Innovations in ultrahigh-strength steel technology [C]//Proceedings of the 34th Sagamore Army Materials Research Conference, Lake George, NY, Aug 30-Sept 3, 1987.
- [8] 冶金部钢铁研究总院. GB/T 223.6288 钢铁及合金化学分析方法 乙酸丁酯萃取光度法测定磷含量[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
Central Iron and Steel Research Institute, Ministry of Metallurgical Industry. GB/T 223.62—1988 Chemistry determination of iron, steel and alloy, Determination of phosphorus with butyl acetate extraction luminosity method[S]. Beijing: China Standard Press, 1989.
- [9] 航空工业部. HB 5220.8—1995 高温合金化学分析法 正丁醇-三氯甲烷萃取吸光度法测定磷含量[S]. 北京, 1995.
Ministry of Aviation Industry. HB 5220.8—1995 Chemistry determination of super alloy, Determination of phosphorus with butanol-trichloromethane extractive luminosity butyl acetate extraction spectrometric method[S]. Beijing, 1995.

(责任编辑 朱宇)

“推理小游戏”参考答案

根据张三和李四的供词的真伪,可以将张平的死因列表如下:

如果张三的供词是真的,那么张平被李四所杀害或自杀或意外事故;

如果李四的供词是真的,那么张平被谋杀或自杀;

如果张三的供词是假的,那么张平被谋杀但非李四所为;

如果李四的供词是假的,那么这是一场意外事故。

由于无论这两人的供词是真是假,警察的两个假定覆盖了一切可能的情况,又由于两个假定不能同时适用,所以只有一个假定是适用的。

假设 1 不能适用,因为如果这个假定能适用,则李四的供词就不是实话。所以只有假定 2 是适用的。

既然假定 2 是适用的,那李四的供词就不能是虚假的,所以只有张三的供词是虚假的。于是,张平必定是死于被谋杀。