

机械剥离-EDTA 滴定法测定钴铬铝钇钽 涂层中三氧化二铝

张天姣

(广东省工业分析检测中心, 广东广州 510651)

摘要:加入了三氧化二铝的 CoCrAlYTa 涂层具有更优良的物理和化学性能,同时三氧化二铝作为硬质相存在于涂层中,其含量太高又会严重影响涂层与基体的结合强度,因此建立一种准确测定 CoCrAlYTa 涂层中三氧化二铝含量的方法十分必要。用车床切削等剥离方式将涂层样品从工件上剥落,研磨成粒度约 50 μm 后,用 40 mL 硝酸(1+1)加 5 mL 盐酸在低温加热条件下溶解,使样品中的金属铝与三氧化二铝分离。分离后的酸不溶残渣在铂金坩埚中灰化灼烧后,用碳酸钠-硼砂混合熔剂于 950~1 000 $^{\circ}\text{C}$ 熔融分解,或者将酸不溶残渣在镍坩埚中灰化灼烧后,用氢氧化钠加过氧化钠于 750 $^{\circ}\text{C}$ 熔融分解。以稀盐酸浸出熔融物,采用强碱分离钴、铬等干扰元素后,以氟盐取代络合滴定法测定三氧化二铝的含量。实验表明,酸溶分离金属铝的效果好,三氧化二铝的溶出率小于 2.5%;用两种熔融分解方式处理酸不溶残渣,测出的三氧化二铝含量一致;样品中的共存元素不干扰三氧化二铝的测定。实验方法应用于 CoCrAlYTa 涂层样品分析,三氧化二铝测定结果的相对标准偏差(RSD)不大于 3.1%,加标回收率为 95%~108%,满足喷涂工艺要求。

关键词:钴铬铝钇钽涂层;氟盐取代络合滴定法;分离;单质铝;三氧化二铝

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2016)06-0013-05

在高温工况下的金属材料,既要具备足够的力学性能,又要有良好的化学稳定性。现使用最广泛的金属材料是高温合金,但其在腐蚀性气体环境中会发生氧化腐蚀,使应用受到限制。而在高温合金表面制备耐高温、抗氧化的保护层是解决这个问题的重要途径。MCoAlY 系列涂层具有优良的抗高温氧化、耐热腐蚀性能,而且随着工业生产对高温涂层性能要求的不断提高,MCoAlY 系列涂层的高温氧化和高温腐蚀机理也得到了专家学者们的关注^[1-4]。而与 MCoAlY 涂层相比,加入三氧化二铝的 CoCrAlYTa-10% Al_2O_3 涂层具有更好的耐高温摩擦磨损性能和冲蚀性能^[5]。三氧化二铝作为硬质相存在于涂层中,含量又不能太高,否则会严重影响涂层与基体的结合强度,因此建立一种准确测定 CoCrAlYTa 涂层中三氧化二铝的方法,显得十分重

要。氟盐取代络合滴定法测定铝量,方法精密度好、准确度高^[6-13]。本文根据涂层中金属铝和三氧化二铝的不同特性,采用稀硝酸加盐酸的溶解处理方法将其分离开来(金属铝被酸溶解进入溶液,而难以被酸溶解的三氧化二铝留在残渣中),然后采用高温熔融的方式溶解涂层中的酸不溶残渣,以稀盐酸浸出熔融物,采用强碱分离钴、铬等干扰元素后,在一定酸度下加入过量 EDTA 与铝等元素络合,再以氟盐取代,以乙酸锌滴定与铝络合的 EDTA。该方法适用于 CoCrAlYTa 涂层中三氧化二铝含量的测定,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硝酸;盐酸;冰乙酸;过氧化钠;氟化钠饱和溶

收稿日期:2015-11-02

基金项目:广东省金属材料与加工专业镇联合创新公共平台(2013B091602002);广东省主体科研机构创新能力建设专项项目(粤科规财字[2014]208号)

作者简介:张天姣(1981-),女,硕士,工程师,主要从事矿石及金属材料的分析检测;E-mail:zhangtj1981@163.com

液;氢氧化钠溶液:400 g/L;二水合乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液:80 g/L;乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH 6):将260 g 乙酸钠($\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于500 mL水中,加10 mL冰乙酸,加水稀释至1 L;混合熔剂:无水碳酸钠-硼砂($m:m=2:1$);二甲酚橙指示剂溶液:5 g/L,一周内有效;三氧化二铝标准溶液:1.0 mg/mL,称取0.529 2 g 纯铝(质量分数不小于99.99%)于250 mL烧杯中,加60 mL盐酸(1+1),盖上表面皿,低温加热至溶解完全,移入1 L容量瓶中,补加40 mL盐酸(1+1),用水稀释至刻度,摇匀;乙酸锌溶液:0.05 mol/L;乙酸锌标准滴定溶液: $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]=0.01$ mol/L,称取2.050 g 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 置于250 mL烧杯中,加入1.0 mL冰乙酸,100 mL水,搅拌使其溶解,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,实验前用铝标准溶液标定。

所用试剂除纯铝为光谱纯外,其他试剂均为分析纯,实验用水均为二级蒸馏水。

1.2 实验方法

称取1.0 g 涂层试样于200 mL烧杯中,加入40 mL硝酸(1+1)、5 mL盐酸,于低温电炉上缓慢加热溶解至试样呈粉末状分散于烧杯底部,用慢速滤纸加少量纸浆过滤,用硝酸(2+98)洗涤烧杯及沉淀8~10次,再用水洗3~5次,弃去滤液。将酸不溶残渣连同滤纸放入铂坩锅中,置于高温电炉上灰化,于800℃左右的马弗炉中灼烧10~20 min,取出,冷却。加入3 g 无水碳酸钠-硼砂混合熔剂($m:m=2:1$),混匀,再覆盖2 g 混合熔剂,于高温电炉上烘干脱水后,移入950~1 000℃的马弗炉熔融30 min至熔体清亮(中间取出摇动1~2次),取出冷却。将坩锅置于250 mL聚四氟乙烯烧杯中,加入50 mL水、2 mL乙醇、30 mL盐酸,加热至熔融物完全浸出,用水洗出坩锅,煮沸2 min,取下稍冷。在不断搅拌下滴加氢氧化钠溶液至沉淀出现,再过量20 mL,煮沸5 min,取下冷却至室温。将溶液移入200 mL容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。用慢速滤纸干过滤,弃去初滤液。

分取100.00 mL滤液于300 mL锥形瓶中,加入5 mL EDTA溶液,1滴甲基橙指示剂(5 g/L),用盐酸(1+1)调至溶液变红,再用氨水(1+1)调至溶液刚变黄,加20 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液,加热煮沸3 min,取下,流水冷却至室温。加2滴二甲酚橙指示剂,先用乙酸锌溶液(0.05 mol/L)滴定至溶液临近变红色,再用乙酸锌标准溶液滴定至溶液呈紫

红色(不记读数)。加10 mL氟化钠饱和溶液,摇匀,加热煮沸3 min,取下,流水冷却至室温,补加1滴二甲酚橙指示剂,用乙酸锌标准溶液滴定至溶液呈紫红色即为终点。根据消耗的乙酸锌标准溶液的体积计算铝的含量,再换算成三氧化二铝的含量。

1.3 结果计算

三氧化二铝含量以质量分数 $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 计,数值以%表示,计算公式见式(1)。

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{c \times (V_2 - V_0) \times V \times 26.98 \times 1.889 4 \times 10^{-3}}{V_1 \times m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: c 为乙酸锌标准滴定溶液的实际浓度, mol/L; V 为试液总体积, mL; V_1 为分取试液体积, mL; V_2 为滴定样品时消耗的乙酸锌标准滴定溶液的体积, mL; V_0 为滴定空白时消耗的乙酸锌标准滴定溶液的体积, mL; m_0 为试料的质量, g; 26.98为铝的摩尔质量, g/mol; 1.889 4为铝对三氧化二铝的换算系数。

2 结果与讨论

2.1 试样制备

试样是从高温合金工件或预喷件试板(为确定喷涂工艺而试喷涂)上剥落的喷涂层,喷涂层厚度约0.25 mm。高温合金工件上的涂层不易剥落,需用车床切削等方式剥离,而预喷件试板上的涂层剥落相对容易,用锤子和凿子即可剥下涂层。搜集1 g 涂层试样,其基体面积大约为5 cm²。涂层的主要化学成分是钴、铬、铝、钇、钽和在热喷涂过程中氧化产生的相应氧化物,因此涂层试样具有一定的碎性和金属延展性,要尽量碾压或敲碎涂层试样,并在玛瑙研钵中研磨至涂层试样粒度约50 μm,以使其容易分解。

2.2 金属铝分离条件的确定

喷涂层试样中的铝有金属铝和三氧化二铝两种存在形式,为了测定其中三氧化二铝的含量,就必须先将试样中的金属铝分离掉。本文采用了酸溶解分离的方式除去金属铝。为了更好的使金属铝完全的从涂层试样中溶出而与难溶于酸的三氧化二铝分离(喷涂时的温度高达1 600℃,而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在950℃以上几乎完全转化为不溶于酸的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,因此喷涂层试样中的三氧化二铝难溶于酸),试验分别选择盐酸(1+1)、硝酸(1+1)、盐酸(1+1)加少许硝酸和硝酸(1+1)加少许盐酸的样品溶解方式。为防止三

氧化二铝被溶解,试样溶解应在低温、缓慢加热的条件下进行。结果表明,采用 40 mL 硝酸(1+1)加 5 mL 盐酸作为消解试剂,样品溶解效果最好,保证了涂层中金属元素合金相与氧化物组分的良好分离。样品溶解以涂层试样中金属屑、粒状试样分解呈粉末状分散于烧杯底部为最佳。

2.3 三氧化二铝的溶出率试验

在样品酸溶过程,可能存在有一定量的三氧化二铝被酸溶解,为了确定溶出的三氧化二铝在试验要求允许范围内,进行了三氧化二铝的溶出率试验。分别称取 0.100 0 g 光谱纯三氧化二铝于 200 mL 烧杯中,加入 40 mL 硝酸(1+1)和 5 mL 盐酸,按样品溶解金属铝的条件进行试验,将冷却后的溶液定容到 100 mL 容量瓶,用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定试液中铝的质量浓度,测定值在 8~11 $\mu\text{g}/\text{mL}$,换算成三氧化二铝的质量为 0.001 5~0.002 1 g,即三氧化二铝的溶出率在 1.5%~2.1%。此溶出率不影响回收率,同时也满足喷涂工艺的要求。

2.4 酸不溶物的另一熔解方式

将酸不溶残渣连同滤纸放入镍坩锅中,置于高温电炉上灰化,于 800 $^{\circ}\text{C}$ 左右的马弗炉中灼烧 10~20 min,取出,冷却。加入 4 g 氢氧化钠,混匀,于电炉上加热至氢氧化钠呈流体系,取下稍冷,再覆盖 2 g 过氧化钠,于 750 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中熔融 10~15 min 至熔体红色透明(中间摇动 1~2 次),取出冷却。将坩锅置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 100 mL 水、2 mL 乙醇,加热至熔融物完全浸出,用水洗出坩锅,煮沸 5 min,取下冷却至室温。将溶液移入 200 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。用慢速滤纸干过滤,弃去初滤液。分取 100.00 mL 滤液于 300 mL 锥形瓶中,以下按 1.2 的滴定步骤操作。

试验结果表明,采用两种熔样方式所测得的三氧化铝结果并无差异。在没有铂坩锅的情况下,也可以采用这种方式来熔解样品。

2.5 共存元素的影响

涂层样品的组成主要为钴和铬约 80%,还有钽和钇约 15%。经酸溶分解后,这些共存元素大部分都已被分离掉,只有少量部分留在残渣中,经熔融浸取后进入测试溶液。考虑到这些共存元素在后续操作中形成的氢氧化物沉淀可能会对溶液中的铝离子产生吸附,进行了共存元素对测试结果的影响试验。试验过程中,将酸不溶物灼烧后称重,其量小于 200 mg,故按照各元素在分取液中可能的最大存在量,

取 20.00 mL 三氧化二铝标准溶液,加入 100 mg 钴、100 mg 铬、50 mg 钽、50 mg 钇标准溶液进行试验;若采用镍坩锅熔样,还要考虑镍元素的影响,根据镍坩锅可能被溶出的最大量,选择加入含 500 mg 镍的标准溶液。强碱分离后按 1.2 实验方法测定,测得的三氧化二铝为 19.02 mg,回收率为 95.1%。由此可见,共存元素对测定结果的影响很小,可以忽略。

2.6 沉淀分离条件试验

钴、铬、镍、钽、钇等元素在强碱溶液中形成氢氧化物沉淀^[14],而铝元素以离子形式存在于溶液中,利用这一特性可将熔融物浸取液中的铝与上述元素分离。对沉淀用氢氧化钠溶液的用量进行考察:移取 15.00 mL 三氧化二铝标准溶液,加入含 100 mg 钴、100 mg 铬、100 mg 镍、50 mg 钽和 50 mg 钇的标准溶液,加水至溶液体积约 100 mL,在不断搅拌下滴加氢氧化钠溶液至溶液出现沉淀后再分别过量 5、10、20 mL,煮沸。结果表明,沉淀出现后氢氧化钠溶液过量 5 mL,测得三氧化二铝的回收量为 13.69 mg;当过量 10 mL 和 20 mL 时,三氧化二铝回收量分别为 14.65 mg 和 14.71 mg,由此可知,过量 5 mL 氢氧化钠溶液,结果显著偏低,而过量 10 mL 以上,三氧化二铝的回收量稳定,且回收率大于 95%,这说明沉淀出现后再过量 10 mL 氢氧化钠溶液能使铝与杂质元素较好分离。对沉淀后的溶液分别进行了煮沸 3、5、10 min 的试验,结果表明煮沸 3 min 就能达到很好的陈化分离效果,而煮沸 10 min 会造成溶液蒸发过多,引起溅跳。综合考虑,本实验采用加氢氧化钠溶液至沉淀出现后再过量 20 mL,并将溶液煮沸 5 min。

2.7 样品分析

称取 1.0 g 涂层试样(精确至 0.000 1 g)于 200 mL 烧杯中,按 1.2 实验方法测定三氧化二铝的含量,平行测定 7 份试样,两个涂层试样中三氧化二铝的测定结果见表 1。

表 1 CoCrAlYTa 涂层样品中三氧化二铝的测定结果($n=7$)

Table 1 Determination results of aluminum oxide in CoCrAlYTa coating samples

样品 Sample	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}/\%$		相对标准偏差 RSD/%
	测定值 Found	平均值 Average	
CoCrAlYTa 涂层 1 [#]	1.53, 1.49, 1.55, 1.48 1.44, 1.45, 1.52	1.49	2.8
CoCrAlYTa 涂层 2 [#]	0.98, 0.93, 0.97, 0.95 0.90, 0.91, 0.94	0.94	3.1

2.8 加标回收试验

称取 1.000 g CoCrAlYTaN 涂层 2# 样品 3 份, 分别加入 4.0、8.0、10.0 mg 光谱纯三氧化二铝, 按样品分析步骤测定三氧化二铝含量, 计算加标回收率, 结果见表 2。

表 2 回收率试验结果

Table 2 Recovery tests

序号 No.	本底值 Background/mg	加标量 Added/mg	测定总量 Total found/mg	回收率 Recovery/%
1		4.0	13.7	108
2	9.4	8.0	17.0	95
3		10.0	19.2	98

3 结语

将 CoCrAlYTaN 涂层样品破碎研磨至一定的粒度, 再用合适比例的稀硝酸加盐酸在低温加热条件下分解涂层样品, 实现样品中金属铝和三氧化二铝的良好分离。研究了涂层样品分离掉金属铝后其残渣的两种熔融处理方式, 使实验室在无铂金坩埚的条件下也可以开展此类样品的分析检测。

参考文献:

[1] 唐建新, 张爱斌, 陈建平, 等. 爆炸喷涂工艺原理分析[J]. 材料保护, 2000, 33(9): 33-34.
TANG Jian-xin, ZHANG Ai-bin, CHEN Jian-ping, et al. Analysis of the principle of explosion spraying technology[J]. Materials Protection, 2000, 33(9): 33-34.

[2] 王宏宇, 左敦稳, 陆英艳, 等. 镍基合金激光熔覆 MCrAlY 涂层基体裂纹的成因与控制[J]. 航空材料学报, 2008, 28(6): 57-60.
WANG Hong-yu, ZUO Dun-wen, LU Ying-yan, et al. Causes and control of cracks in Ni based alloy laser cladding MCrAlY coating [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2008, 28(6): 57-60.

[3] 许磊, 张春华, 张松, 等. 爆炸喷涂研究的现状及趋势[J]. 金属热处理, 2004, 29(2): 21-24.
XU Lei, ZHANG Chun-hua, ZHANG Song, et al. Current situation and trend of explosive spraying[J]. Heat Treatment of Metals, 2004, 29(2): 21-24.

[4] 胡敦芜, 陈美英, 于月光, 等. 真空雾化 CoCrAlTaY 热喷涂粉末的特性及其涂层的结合强度[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2006(S1): 25-27.
HU Dun-yuan, CHEN Mei-ying, YU Yue-guang, et al. Characteristics of vacuum atomization CoCrAlTaY thermal spraying powder and bonding strength of coating [J]. Nonferrous Metals; Extractive Metallurgy, 2006

(S1): 25-27.

[5] 韩翀, 朱晖朝, 邝子奇, 等. 等低压等离子喷涂 CoCrAlY-Ta-10%Al₂O₃ 涂层组织及性能研究[J]. 热喷涂技术, 2011, 3(3): 28-31.
HAN Chong, ZHU Hui-chao, KUANG Zi-qi, et al. Microstructure and properties of CoCrAlY-Ta-10%Al₂O₃ coating by low pressure plasma spraying [J]. Thermal Spray Technology, 2011, 3(3): 28-31.

[6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 6730. 11—2007 铁矿石 铝含量的测定 EDTA 滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 223. 8—2000 钢铁及合金化学分析方法 氟化钠分离-EDTA 滴定法测定铝含量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.

[8] 夏珍珠. 碱熔融沉淀分离-EDTA 滴定法测定铜精矿中三氧化二铝[J]. 冶金分析, 2012, 32(7): 63-66.
XIA Zhen-zhu. Determination of aluminum oxide in copper concentrates by base melting and precipitation separation-EDTA titration [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(7): 63-66.

[9] 钟国秀, 黄清华, 晏高华. 氟盐取代络合滴定法测定铝锰合金中铝含量[J]. 冶金分析, 2011, 31(2): 71-73.
ZHONG Guo-xiu, HUANG Qing-hua, YAN Gao-hua. Determination of aluminium in aluminium-manganese alloy by fluoride replacement complexometric titration[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(2): 71-73.

[10] 王洁源. 氢氧化钠分离-硫酸铜返滴定法测硅铝钡铁等合金中铝的含量[J]. 河北冶金, 2013(4): 28-29.
WANG Jie-yuan. Determination of aluminium in SiBaAl alloy by hydroxide separation and back titration of copper sulfate[J]. Hebei Metallurgy, 2013(4): 28-29.

[11] 高凤燕, 朱春霞. EDTA 滴定法快速测定铝锰镁合金中铝和镁方法探讨[J]. 分析实验室 (Chinese Journal of Analysis Laboratory), 2008, 27(S2): 116-118.

[12] 孟亚东, 孙洛新, 傅晓强, 等. 氟盐取代-EDTA 滴定法测定铝土矿中铝量[J]. 岩矿测试, 2008, 27(6): 475-476.
MENG Ya-dong, SUN Luo-xin, FU Xiao-qiang, et al. Determination of aluminum in bauxites by fluoride replacement-EDTA titrimetry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(6): 475-476.

[13] 刘爱坤. EDTA 滴定法测定铝铁合金中铝[J]. 山西化工, 2014(6): 44-45, 55.
LIU Ai-kun. Determination of aluminum alloy aluminum EDTA titration [J]. Shanxi Chemical Industry, 2014(6): 44-45, 55.

[14] 曹锡章, 王杏乔, 宋天佑. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994.

Determination of aluminum oxide in cobalt-chromium-aluminum-yttrium-tantalum coating by mechanical peeling-EDTA titrimetry

ZHANG Tian-jiao

(Guangdong Industrial Analysis and Testing Center, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The cobalt-chromium-aluminum-yttrium-tantalum (CoCrAlYT_a) coating containing aluminum oxide exhibits excellent physical and chemical properties. Meanwhile, the aluminum oxide exists in coating as a hard phase, and the bonding strength between coating and matrix will be severely affected if the content of aluminum oxide is too high. Therefore, it is very necessary to develop a method for the accurate determination of aluminum oxide content in CoCrAlYT_a coating. The coating samples were peeled from workpieces by lathe cutting or hand stripping. After grinding to particle size of about 50 μm , the samples were dissolved with 40 mL of nitric acid (1+1) and 5 mL of hydrochloric acid under low temperature heating conditions to separate metallic aluminum and aluminum oxide. The acid-insoluble residue after separation was ashed and burned in platinum-gold crucible, and then melted and decomposed with sodium carbonate-borax mixed flux at 950-1 000 $^{\circ}\text{C}$. The acid-insoluble residue could be also ashed and burned in nickel crucible, and then melted and decomposed with sodium hydroxide-sodium peroxide at 750 $^{\circ}\text{C}$. The melt was leached with dilute hydrochloric acid. After separating interference elements such as cobalt and chromium with alkaline solution, the content of aluminum oxide was determined by fluoride displacement complexometric titration method. The results showed that the separation effect of metallic aluminum by acid dissolution was good. The dissolution rate of aluminum oxide was less than 2.5%. When the acid-insoluble residue was treated by two decomposition methods above, the determination results were consistent. The coexisting elements in sample had no interference with the determination of aluminum oxide. The proposed method was applied to the analysis of CoCrAlYT_a coating samples. The relative standard deviation (RSD) was less than 3.1%. The recoveries were between 95% and 108%, which could meet the requirements of spraying technology.

Key words: cobalt-chromium-aluminum-yttrium-tantalum(CoCrAlYT_a) coating; fluoride replacement complexometric titrimetry; separation; metallic aluminum; aluminum oxide