

惰性气体熔融 - 红外吸收法测定铌钨钽合金中氧

王 宽^{1,2}, 高东旭^{1,2}, 汪大智^{1,2}, 张 哲^{1,2}, 郑 伟^{1,2}, 石新层^{1,2}, 王 芳^{1,2}, 王晓艳^{1,2}

¹西安汉唐分析检测有限公司, 陕西 西安

²西北有色金属研究院, 陕西 西安

收稿日期: 2025年6月3日; 录用日期: 2025年8月26日; 发布日期: 2025年9月2日

摘 要

铌钨钽合金作为航空航天结构件材料之一, 杂质元素氧的含量高低直接影响其使用性能, 准确测定其中氧含量至关重要。本文建立了惰性气体熔融 - 红外吸收法测定铌钨钽合金中氧含量的新方法。文中讨论了: 助熔剂选择、样品质量、分析功率对铌钨钽合金中氧含量测定结果的影响。惰性气体熔融 - 红外吸收法测定铌钨钽合金中氧含量, 该方法的检出限为0.00021%, 定量限为0.00063%。方法应用于样品检测, 检测结果的RSD为1.8%。该方法简单、快速、准确, 能够满足产品检测需求, 对产品质量控制有益。

关键词

惰气熔融, 红外吸收法, 铌钨钽合金, 氧

Determination of Oxygen in Niobium-Tungsten-Tantalum Alloy by Inert Gas Fusion Method

Kuan Wang^{1,2}, Dongxu Gao^{1,2}, Dazhi Wang^{1,2}, Zhe Zhang^{1,2}, Wei Zheng^{1,2}, Xinceng Shi^{1,2}, Fang Wang^{1,2}, Xiaoyan Wang^{1,2}

¹Xi'an Hantang Analysis & Test Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an Shaanxi

Received: Jun. 3rd, 2025; accepted: Aug. 26th, 2025; published: Sep. 2nd, 2025

Abstract

As one of the materials for aerospace structural components, the content of impurity element oxygen directly affects its performance, and accurate determination of oxygen content is crucial. An inert gas fusion method has been established for the direct determination of oxygen in Niobium-Tungsten-

文章引用: 王宽, 高东旭, 汪大智, 张哲, 郑伟, 石新层, 王芳, 王晓艳. 惰性气体熔融-红外吸收法测定铌钨钽合金中氧[J]. 冶金工程, 2025, 12(3): 111-116. DOI: 10.12677/meng.2025.123014

tantalum (NbWTa) alloy. Main factors discussed: sample weight, extraction power. The minimum analysis time is 40 s. The detection limit and lower quantitative limit for oxygen were 0.00021% and 0.00063%. The method was applied to sample detection, and the RSD of the detection results was 1.8%. The inert gas fusion-infrared method is simple, fast and accuracy. It has been applied to the practical analysis with satisfactory results. It is meaningful in technical study and quality control.

Keywords

Inert Gas Fusion, Infrared Method, Niobium-Tungsten-Tantalum Alloy, Oxygen

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钨合金具有密度小、强度高、可焊性和冷塑性好的优点，常被用来制造航空航天结构件[1]。为了进一步增加钨合金强度，通常加入钼和钨元素，制备成为钨钼钨合金来进行固溶强化[2]。整个过程无法避免氧元素的干扰，钨钼钨合金中常常含有杂质元素氧。

微量氧通常以间隙固溶体或金属氧化物夹杂的形式存在于合金中。当氧以间隙固溶体的形式存在时，通常会对合金的物理机械性能产生影响[3] [4]。准确快速测定合金中氧含量对于产品质量控制尤为重要，因此准确测定合金材料中氧含量一直是该领域的研究热点之一。

目前报道了许多合金材料中氧含量的测定方法，如湿化学分析法、燃烧法、放射分析法和红外吸收法[4]。湿化学分析法、燃烧法、放射分析法操作较为复杂，耗时。惰气熔融红外吸收法由于测定速度快、操作简单、精度高而被广泛使用[5]-[7]。该方法也被用于合金材料中的氧含量测定，比如：钨钼钨合金中氧测定[8]、钨钨合金中氧测定[9]、钨钼合金中氧测定[10]等。目前尚未见有关测定钨钼钨(NbWTa)合金中氧含量的报道，本文将惰性气体熔融-红外吸收法应用于 NbWTa 合金中氧含量的测定，研究了样品质量、分析功率对 NbWTa 合金中氧含量测定的影响。得到了惰性气体熔融红外吸收法测定钨钼钨 NbWTa 合金中氧含量的优化条件。建立了惰气熔融-红外吸收法测定钨钼钨合金中氧的新方法。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

TC600 氧氮分析仪(美国 LECO)，CP124S 分析天平(Sartorius)。

镍篮(西安科睿博新材料科技有限公司， $w(\text{O}) < 0.0005\%$)； $w(\text{O}) 0.190\% \pm 0.004\%$ 标准样品 501-320 (LECO)， $w(\text{O}) 0.097 \pm 0.006$ 标准样品 501-657 (LECO)；石墨套坩埚(西安科睿博新材料科技有限公司)；纯氦气：纯度为 99.995%，0.14 MPa；氮气：0.28 MPa。

2.2. 样品准备

用车床将样品加工为直径为 3 mm 长度约 10 mm 的棒状样，再用剪样钳将棒状样剪切为质量为 0.1 g 左右的粒状，用丙酮泡洗，空气干燥，备用，使用过程中用镊子夹取。

2.3. 惰性气体熔融-红外吸收法的检测原理

钨钼钨样品与助熔剂在石墨套坩埚中，在惰性气氛(氦气)中，被 TC600 氧氮分析仪的脉冲加热炉加

热熔融，样品中的氧以 CO 和 CO₂ 形式释放出来，CO 被氧化剂氧化为 CO₂ 后，随同氦气一起通过红外吸收检测器，检测器通过检测红外能的变化情况，经软件计算得到样品中的氧含量。

2.4. 测定

设置分析功率为 4.0 kW，积分时间为 50 s，待仪器稳定后，启动氧氮分析仪的分析程序，称取 0.10 g 按 1.2.中步骤制备好的铌钨钽合金样品，随同镍篮一起放入仪器加样口，待电极打开后，石墨套坩埚放置于下电极上，电极炉膛关闭，仪器自动对样品进行熔融分析，最终在电脑上将氧的测定结果以质量分数的形式给出。

3. 结果与讨论

3.1. 助熔剂的选择

铌钨钽作为难熔金属合金材料之一，其熔点高，助熔剂的加入有利于氧的彻底释放，使检测结果更准确。图 1 为铌钨钽合金在不加助熔剂和加助熔剂的条件下的分析完成后的熔融照片，由图 1 可知，当不加助熔剂时，铌钨钽合金未熔融，在加助熔剂的情况下，铌钨钽合金的熔融物光滑平整，平铺于坩埚底部，熔融状态好。目前氧分析常用的助熔剂有镍助熔剂和锡助熔剂，其中金属锡熔点与沸点均低于金属镍，在试验的高温条件下产生的锡粉尘较多，容易堆积在气路过滤装置中，增加了仪器的维护频次及成本，因此本实验采用镍作为助熔剂，展开铌钨钽合金中氧测定的研究工作。分别用锡和镍作为助熔剂进行铌钨钽样品中氧含量进行测定，测定结果为：0.150%，0.140%，0.135%（锡）；0.150%，0.153%，0.148%（镍）。由以上检测数据可知，锡作为助熔剂检测结果波动大于镍助熔剂。

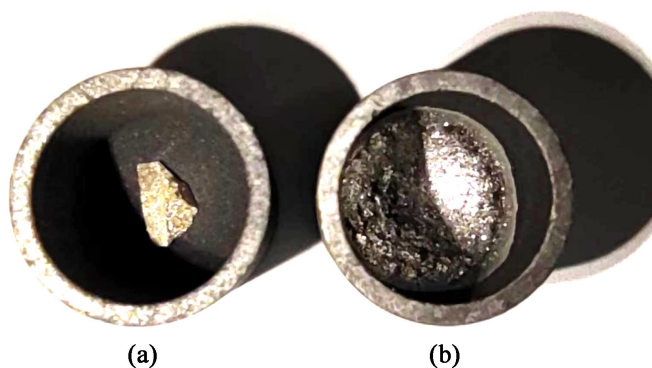


Figure 1. Melting photo of niobium tungsten tantalum alloy sample (a) without flux, (b) with flux added
图 1. 铌钨钽合金样品熔融照片(a) 未加助熔剂, (b) 加入助熔剂

3.2. 样品质量

已经有文献报道，难熔金属材料中氧的测定，助熔剂与样品的质量比会影响氧的测定结果[11]。本文采用质量为 1 克的镍篮作为助熔剂。通过改变 NbWTa 合金样品的质量来研究镍篮质量与样品质量比对氧含量测定结果的影响。表 1 给出了不同质量比下得到的氧含量的测定结果。由表 1 可知，当镍篮与 NbWTa 合金的质量比在 5~15 的范围内时，氧含量测定结果一致性好，NbWTa 合金中氧释放完全[12]。本文采用镍篮质量与 NbWTa 合金样品质量比为 9。

3.3. 分析功率

目前实验室用到的力可公司的氧氮分析仪或氧分析仪，用脉冲炉完成对样品的加热熔融，实验人员

通常使用功率控制模式进行实验。为了找到适合进行铌钨钽合金中氧分析的功率，通过改变分析功率来研究分析功率对 NbWTa 合金样品中氧含量测定结果的影响。表 2 为不同分析功率下采用惰气熔融 - 红外吸收法测定铌钨钽的氧含量结果。由 2 中可知，当分析功率在 3500 W~5500 W 之间时，氧测定结果一致性好，NbWTa 合金中氧释放完全[11]。本文采用的分析功率为 5000 W。

Table 1. Oxygen content in NbWTa alloy obtained by using different fluxes and NbWTa alloy mass ratios
表 1. 使用不同助熔剂和 NbWTa 合金质量比获得的 NbWTa 合金中的氧含量

助熔剂与样品质量比 Fluxes and NbWTa alloy mass ratios	氧测定结果 Oxygen measurement results/%
5	0.148
6	0.147
7	0.152
9	0.152
11	0.151
13	0.150
15	0.150

Table 2. Oxygen content in NbWTa alloy obtained using different extraction powers
表 2. 使用不同提取功率获得的 NbWTa 合金中的氧含量

分析功率 Extraction powers/W	氧测定结果/% Oxygen measurement results/%
3500	0.150
4000	0.152
4500	0.150
5000	0.149
5500	0.148

3.4. 最短分析时间

最短分析时间是为分析所限定的最短时间。在这段时间内，红外检测池池体输出的红外信号被吸收，用来检测氧的结果。该实验设置积分时间为 40 秒。图 2 为积分时间为 40 秒所得到的样品释放曲线。

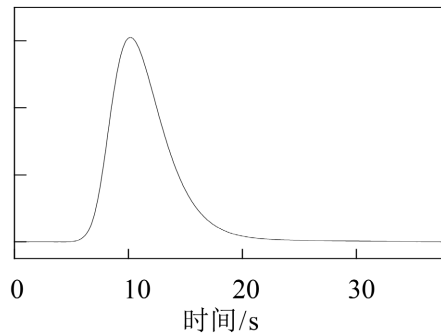


Figure 2. Oxygen release curve of niobium tungsten tantalum alloy sample
图 2. 铌钨钽合金样品氧释放曲线

由图 2 可知, 当分析进行到 5 秒时, 氧释放曲线开始形成, 释放曲线峰形对称平滑, 至 30 秒时, 释放曲线降低到水平位置, 说明此时红外检测池已经没有氧的吸收信号, 氧释放完全, 分析可以停止。

3.5. 校准

在上述经过优化的实验条件下, 使用标准样品 501-320 和 501-657 进行仪器校准, 得到校准曲线的回归方程为 $y = 1.02847x - 0.000112856$ 。表 3 为校准结果。由 3 可知, 仪器校准情况良好。

Table 3. Oxygen calibration curve information
表 3. 氧气的校准曲线信息

元素 Element	标准物质 Reference standard	校准方程 Calibration equation
O	501-320, 501-657	$y = 1.02874x - 0.000112856$

3.6. 检出限和定量限

在优化的实验条件下, 进行了 11 次空白测定, 并计算空白值的标准偏差(SD)。以标准偏差的 3 倍为检出限, 10 倍为定量限[13], 如表 4 所示, 氧的检出限和定量下限分别为 0.00021%和 0.00063%, 该方法灵敏。

Table 4. Detection and quantification limits of oxygen
表 4. 氧元素的检出限和定量限

空白测定值 Found of blank/(%)	平均值 Average/%	标准偏差 SD/%	检出限 Detection limit/%	定量限 Lower quantitative limit/%
0.00035, 0.00054, 0.00039, 0.00053, 0.00051, 0.00052, 0.00043, 0.00054, 0.00048, 0.00054, 0.00037	0.00047	0.00007	0.00021	0.00063

3.7. 加标回收实验

采用标样 501-320 进行加标回收实验, 结果见表 5。由表 5 可知, 回收率为 97%~101%, 该方法准确性好。

Table 5. Spiked recovery experiments for oxygen determination in NbWTa alloy sample
表 5. 铌钨钽样品中氧测定加标回收实验

测定值 Measured value (%)	加标量 Added (g)	测得总量 Total found (%)	回收率 Recovery (%)
0.150	0.000136	0.000249	100
	0.000143	0.000251	97
	0.000133	0.00249	101

3.8. 方法在 NbWTa 合金样品上的应用

采用惰性气体熔融-红外吸收法测定 NbWTa 合金样品中的氧含量, 结果见表 6。由表 6 可知, NbWTa 合金样品中氧含量为 0.150%, 该方法分析结果的相对标准偏差 RSD 为 1.8%, 表明该方法具有良好的重复性。

Table 6. The oxygen analysis results of NbWTa sample
表 6. NbWTa 合金样品中氧的分析结果

样品 Sample	测定值 measurement results/%	平均值 Average/%	相对标准偏差 RSD/%
NbWTa 合金	0.153, 0.148, 0.153, 0.152, 0.152, 0.147, 0.148	0.150	1.8

4. 结论

建立了惰性气体熔融红外吸收法测定相结合的测定铌钨钽合金中氧含量的方法。该方法的检出限为 0.00021%，定量限为 0.00063%，相对标准偏差为 1.8%。将其应用于实际样品分析中，取得了满意的结果。该方法简单、快速、准确，能够满足产品检测需求，对产品质量控制，出厂，入厂检验及产品生产工艺改进具有指导意义。

基金项目

陕西省创新能力支撑计划项目(2024CX-GXPT 28)。

参考文献

- [1] Sheftel, E.N. and Bannykh, O.A. (1994) Niobium-Base Alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **12**, 303-314. [https://doi.org/10.1016/0263-4368\(93\)90038-H](https://doi.org/10.1016/0263-4368(93)90038-H)
- [2] 蒋丽娟, 郑欣, 薛建嵘, 白润, 王峰. 铌钨钽合金中的碳化物[J]. 中国铝业, 2020, 44(3): 42-45.
- [3] 王宽, 李波, 孙宝莲, 王辉, 石新层, 梁清华, 郑伟. 惰性气体熔融-红外法测定铌钨钽合金中的氧含量[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(4): 47-49.
- [4] Winge, R.K. and Fassel, V.A. (1965) Simultaneous Determination of Oxygen and Nitrogen in Refractory Metals by the Direct Current Carbon-Arc, Gas Chromatographic Technique. *Analytical Chemistry*, **37**, 67-70. <https://doi.org/10.1021/ac60220a014>
- [5] 朱春要, 秦建, 赵希文, 张继明. 脉冲熔融-红外/热导法测定钛合金粉末微注射成形脱脂坯中氧氮氢[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(5): 499-504.
- [6] 王宽, 李波, 孙宝莲, 王辉, 梁清华, 郑伟. 惰性气体中熔融试样-红外光谱法测定锡钨合金中氧含量[J]. 理化检验-化学分册, 2014, 50(6): 737-739.
- [7] 梁航, 高颂, 杨峥, 庞晓辉, 王桂军, 郑松波. 脉冲加热-红外吸收/热导法同时测定碳化硅粉末和纤维中氧和氮[J]. 分析实验室, 2021, 40(9): 1085-1089.
- [8] 李建新, 刘建丰, 王宽, 林雪梅, 梁清华, 周永贵, 刘艳, 赵飞, 刘建斌, 郑灵芝, 奉东文, 庄艾春, 邹德玲. YS/T1075.7-2015 钨钼、钨钼中间合金化学分析方法 第 7 部分: 氧量的测定 惰性气体熔融-红外法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [9] 杨军红, 石新层, 张江峰, 魏东, 高晓莉, 刘建斌, 庄艾春, 肖红新, 唐维学, 曹振华, 宋晓力. YS/T1075.7-2015 铌钨合金化学分析方法 第 2 部分: 氧、氮量的测定 惰性气体熔融红外吸收/热导法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [10] 李晖, 孙洪涛, 刘军, 张健康, 陈红. 惰性气体熔融-红外吸收/热导法测定高铌钨钼合金中氧氮[J]. 化学分析计量, 2019, 28(6): 11-15.
- [11] 王宽, 梁清华, 周恺, 王辉, 郑伟. 惰性气体熔融-红外吸收法测定钨钼合金中氧[J]. 冶金分析, 2015, 35(3): 61-63.
- [12] Hiyama, T., Takahashi, T. and Kamimura, K. (1997) Determination of Nitrogen in Uranium-Plutonium Mixed Oxide Fuel by Gas Chromatography after Fusion in an Inert Gas Atmosphere. *Analytica Chimica Acta*, **345**, 131-137. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00109-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00109-8)
- [13] Shen, X., Wang, P., Hu, S., Yang, Z., Ma, H., Ga, W., Zhou, Z. and Wang, H. (2011) Simultaneous Determination of Oxygen, Nitrogen and Hydrogen in Metals by Pulse Heating and Time of Flight Mass Spectrometric Method. *Talanta*, **84**, 1057-1062. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.03.007>