

# 300M 钢中微量硫测定的研究

北京航空材料研究所 张克顺 周静漪

本文通过化学纯物质的回收来校准仪器及分析方法,提高了300M钢中低硫(<20ppm)含量测定的准确度,并研制了相应的内控标样。

## Investigation of the Determination of Minor Sulfur in 300M Steel

Zhang Keshun    Zhou Jingyi  
(Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

This paper describes the calibration on the apparatus and the analytical method through recovering the chemical pure substance, with the aim of increasing the accuracy of the determination of sulfur content (<20ppm) in 300M steel. And the corresponding interior-controlled standard samples have been researched and manufactured also.

### 一、前言

300M 钢是超高强度钢,是用作飞机起落架的新型材料,其中微量硫的存在及其变化对金属横向断面性能具有强烈的影响。因此准确测定其中微含硫量,对衡量钢材质量及其应用具有重要作用。

硫是金属中有害杂质元素之一,金属中含硫量的测定方法通常是:金属在氧气流中加热熔化,硫被燃烧氧化生成二氧化硫,以碘量法加以测定。此方法由于硫化物被吸附现象严重,加之空白值较高,灵敏度较低,致使微量硫的测定发生困难,即使采用碘酸钾容量法或氢碘酸一次磷酸钠分光光度法,其测定范围只能达到0.002~0.030%,而300M钢的含硫量低于0.002%,仍不适于此含量范围的分析。

目前适于金属中低含硫量测定的仪器较多,如美国LECO CS-344、CS-444,日本堀场制作所(HORIBA)EMIA-2200,联邦德国Leybold-Heraeus GmbH CSA2003, CSA302等型号的仪器均适用。CS-444仪器尤其适于测定含量低于30ppm的碳和硫,其准确度可保持在 $\pm 0.3\text{ppm}$ 。上述仪器均采用高频感应加热炉加热熔样,释出硫( $\text{SO}_2$ )用红外线吸收法测定。这种方

法目前比较通用,适用于微含硫量的测定。

本工作的主要点是解决300M钢中微量硫含量(<0.002%)的测定,探索微量硫分析中的技术关键,提高分析数据的可信度。为此从降低空白值、标校仪器、分解硫化物等方面进行了研究,取得良好效果,为科研和生产提供了准确数据,为进一步研究金属中微含硫量的测定打开了途径。

### 二、实验部分

#### 1. 空白值的降低及其措施

在规定的测定方法中,检出限与测得的最小值有关。最小检测值 $X_L$ 是由空白值 $X_b$ 和测定标准偏差 $S_b$ 决定的, $X_L$ 可以由公式 $X_L = X_b + KS_b$ 求得,一般情况下最小检测值应是空白值的2~3倍。

微量硫的分析中引起空白值升高的因素主要有氧载气、瓷坩埚和助熔剂。氧载气必要时用高纯氧或对普通氧气进行净化,除去有机物杂质,为此仪器于分析样品之前应提前1小时通气,使系统保持在纯氧气氛中,以减少空白值对分析结果的影响。

熔融试样的瓷坩埚是产生空白值高的第二个原因,尽管用铝箔包裹,也必须在氧气流中于高温(>1000℃)下灼烧15分钟,待冷却

后使用;另一方法是采用打底坩埚,即在坩埚内加一定量助熔剂(1.0~1.2克)先加热熔融除气,以此作底,再加入试样分析。要选择含硫量低的助熔剂使总空白值小于5ppm。

#### 2. 仪器标校及回收试验

硫分析仪所用的红外线检测器,其检测原理是红外线吸收能量的变化与被测气体浓度变化的关系应遵循比耳定律,具有线性化固定调节,斜率的变化影响分析的准确度。虽然红外分析法灵敏度高、信息反应快,但必须进行校准和标定。本试验采用纯化学物质、优质标样和配比标准等方案来校准仪器和方法,现分述如下:

(1) 硫酸钡的回收试验 取化学纯物质硫酸钡(熔点1580℃)进行分析。硫在硫酸钡中占的比值为13.74%,在CS-344型仪器上用移位输入样重的方法输入 $50 \pm 10\text{mg}$ 硫酸钡,置入瓷坩埚或打底坩埚中,依分析样品操作加入适量助熔剂进行分析。试验结果列于表1。

试验证明,回收效果良好。

(2) 硫酸钾配比标准的分析及回收试验 在分析金属中低含硫量时,由于标样本身的误差和分析系统带来的误差,也给准确测定硫带来误差,为了解决低含硫量的标准问题,选择

硫酸钾标准溶液作为基准。

表 1 硫酸钡中硫的分析结果 (%)

序号	称重(mg)	测定值	标准值 X	偏差
1	58.0	13.76	13.74	+0.02
2	53.7	13.72	13.74	-0.02
3	50.8	13.54	13.74	-0.20
4	56.6	13.85	13.74	+0.11
5	59.1	13.09	13.74	-0.65
6	57.3	13.86	13.74	+0.12
7	54.8	13.58	13.74	-0.16
8	51.4	13.80	13.74	+0.06
9	51.0	13.58	13.74	-0.16

$N=9, \Sigma x_i = 122.78, \bar{X} = 13.64, S_x = 0.24$   
标准值为 13.74%, 回收率  $\eta = 99.3\%$ 。

称取基准硫酸钾 0.5435g, 用少量水溶解, 移至 1000ml 容量瓶中, 以二次蒸馏水稀释至刻度, 摇匀备用。此溶液每 ml 相当于 0.1mg 硫。根据样品含硫量分取上述标准溶液 0.05~0.50ml, 置入铝箔制小囊内或滴入坩埚内的铁粉上 (已测含硫量的高纯铁粉)。用干净器皿盛装, 放入低温烘箱中, 于 105℃ 下烘烤 2~3 小时, 取出后稍冷, 放入干燥器中备用。

准确取硫酸钾标准溶液 (0.1mgS/ml) 0.1ml 置入 0.1g 锡囊中, 在 105℃ 烘箱中烘 2 小时, 冷却后移入瓷坩埚中, 添加 1.2g 钨粒助熔剂后进行分析, 测定结果列于表 2。

由于配入的标准值为 0.0010%, 回收率  $\eta = 98.04\%$ 。

本方法的最大优点是可根据不同

含硫量配制相应的标准, 解决低含硫量样品分析缺乏标样或者标样可信度差等问题。

3. 300M 钢中微量硫测定条件的选择及测定结果

采用美国 LECO CS-344 型碳硫分析仪进行 300M 钢中微含硫量分析时, 使仪器清洁后须用上述标校方法校准仪器和方法, 然后方可进行样品分析。

300M 钢是含有镍、铬、钼、锰、钒、硅等元素的铁基合金, 在气氛中于加钨粒的瓷坩埚中氧化熔融, 熔样温度可达 1800℃。此时, 金属中的硫被燃烧生成二氧化硫, 导入红外分析仪的检测室加以测定。其分析条件为: 称取洁净的屑状试样 0.5g 或 1.0g, 再加入 1.2g 钨粒助熔剂, 熔样时间 30 秒, 积分显示位 0.00000, 仪器即自动显示和打印出分析结果, 见表 3。

选取优质标准样品来校准仪器和分析方法, 以提高分析数据的准确度。

国产 300M 钢 (210043<sup>#</sup>) 含硫量的测定与上述标校条件相同, 实测结果列于表 4。

4. 国产 300M 钢低含硫量标样的研制

精密车制 300M 钢屑, 选取整洁部分, 用乙醚清洗、风干。分取定部位样品进行均匀度检查, 验证合格后, 分送选取单位以不同方法及条件

进行测定。各单位的分析结果及确定的标准值见表 5。

表 4 300M 钢中硫的分析结果 (%)

序号	样重(g)	含硫量	误差
1	0.496	0.0018	+0.00018
2	0.497	0.0015	-0.00012
3	0.495	0.0016	-0.00002
4	0.501	0.0015	-0.00012
5	0.486	0.0017	+0.00008
6	0.511	0.0016	-0.00002
7	0.510	0.0015	-0.00012
8	0.485	0.0016	-0.00002
9	0.496	0.0016	-0.00002
10	0.502	0.0018	+0.00018
11	0.510	0.0015	-0.00012

$N=11, \Sigma x_i = 0.01770, \bar{X} = 0.0016, S_x = 0.0001, CV(\%) = 6.3$ 。

表 5 各单位分析结果及定值表

分析单位	分析方法	S(%)
株洲 331 J	西德 CSA 2002 高频红外法	0.00164
北京有色金属研究总院	美国 LECO CS-144 高频红外法	0.00164
北京钢铁研究总院	美国 LECO CS-344 高频红外法	0.00192
北京钢铁研究总院	日本堀场 EMIA-2200 高频红外法	0.00161
上海宝钢研究所	美国 LECO CS-344 高频红外法	0.00168
北京航空材料研究所	美国 LECO CS-344 高频红外法	0.00160
标准值		0.00168
标准偏差(S)		0.00012

表 2 硫酸钾配制标准的分析 (%)

序号	输入样重	配比标准量	分析数据	偏差
1	1.000	0.0010	0.00092	-0.00008
2	1.000	0.0010	0.00105	+0.00005
3	1.000	0.0010	0.00108	+0.00008
4	1.000	0.0010	0.00121	+0.00021
5	1.000	0.0010	0.00098	-0.00002
6	1.000	0.0010	0.00089	-0.00011
7	1.000	0.0010	0.00101	+0.00001
8	1.000	0.0010	0.00100	0.00000
9	1.000	0.0010	0.00097	-0.00003
10	1.000	0.0010	0.00112	+0.00012

$N=10, \Sigma x_i = 0.0102, \bar{X} = 0.00102\%, S_x = 0.0001$ 。

表 3 硫标样分析的校准结果 (%)

产地	美国 LECO		钢铁研究总院	
牌号	501-929	501-502	GH-132	300 号
标准值	0.0059	0.0173	0.0045	0.0053
	0.0055	0.0176	0.0044	0.0051
	0.0054	0.0173	0.0040	0.0054
	0.0060	0.0172	0.0044	0.0052
	0.0058	0.0171	0.0043	0.0050
	0.0060	0.0168	0.0036	0.0053
平均值 X	0.00574	0.0172	0.0041	0.0053
标准偏差 S	0.00028	0.0003	0.0003	0.00019
CV(%)	4.9	1.7	7.5	3.5

(下转第 27 页)

中都要要求在淬火后有 1~5%的预压缩, 这点在航空工厂对大型自由锻件难以实施。因此, 只有 BAC 5602AA 和 AMS 2770D 两种制度对航空工厂比较适用。从这两种制度得到的性能结果以及热处理过程的简便性考虑, 我们选定 AMS 2770D 规范作为我们锻件供应的热处理方法。

据资料介绍,  $7 \times \times \times$  系合金锻件淬火后的预压缩变形对锻件的最终性能没有益处, 尤其对断裂性能影响更大。因此, 在实际生产中均要严格控制预压缩量在 3% 以下。淬火后的冷压缩, 即 W52 状态, 主要的作用是改变锻件内应力分布, 减小加工后的变形。如不经此处理, 很多锻件会因加工后变形超差而报废。

#### 铸造镍基高温合金 K8

为了满足新型航空发动机高温下工作的结构件的需要, 黎明发动机制造公司研制了铸造镍基高温合金 K8。合金在 900℃ 以下使用, 具有中等的高温力学性能和良好的工艺性能。

该合金已用于生产真空熔炼铸造的高压涡轮外环、低压涡轮外环、加力燃烧室调节片及骨架四种零件的熔模精铸件, 其中薄壁件壁厚 2mm。生产二千多件铸件冶金合格率分别达到 72.5~94.5%。合金在 1150℃ 加热 4 小时空冷状态下采用 GH 44 焊丝按 Q/6SZ 58-76 标准进行手工氩弧焊十字搭接裂纹倾向性试验, 裂纹倾向性为一级。补焊的铸件全部经荧光、X 光检查均无补焊裂纹。用这种合金生产的零件装机已通过累计 200 小时以上试车。

K8 合金成分为: C: 0.1~0.2%; Cr: 14.0~17.0%; Al: 2.5~3.5%; Ti: 1.8~2.5%; Mo: 4.5~6.0%; Fe: 8~12%; B: 0.06% (加入量)。合金热处理制度为 1150℃ 加热 4 小时空冷加 1080℃ 加热 4 小时空冷。

合金部分性能如下:

密度  $\rho = 7.99 \text{ g/cm}^3$ 。

热膨胀系数  $\alpha \cdot 10^6 = 9.78(17 \sim 100^\circ\text{C}); 11.13(17 \sim 200^\circ\text{C}); 11.67(17$

航空工厂要减小锤锻大锻件的加工后变形, 根据资料介绍和国外成功经验, 大致有以下几种途径: ①提高淬火水温或使用有机淬火液; ②锻件经特殊夹具夹紧后淬火; ③改变加工工序: 锻件淬火后先经粗加工 (留 10~20mm 加工余量), 然后时效, 稳定尺寸, 最终精加工成合格零件。西德 MBB 公司采用这种方法已有多, 认为这是一种行之有效的办法。

采用 AMS 2770D 规范不但获得的性能最优越 (特别是断裂韧性), 而且在 96 小时以上的自然时效过程中可以进行各种粗加工, 有利于工序安排。

#### 四、结论

~ 300℃); 12.50(17~ 400℃); 13.06(17~ 500℃); 13.48(17~ 600℃); 13.59(17~ 700℃); 14.10(17~ 800℃); 14.73(17~ 900℃); 15.03(17~ 950℃) 1/℃。

室温拉伸强度  $\sigma_b = 717 \sim 799 \text{ MPa}$  (平均 757 MPa)。

800℃ 拉伸强度  $\sigma_b = 642 \sim 775 \text{ MPa}$  (平均 726 MPa)。

800℃, 100 小时持久强度  $\sigma_{100} = 333.2 \text{ MPa}$ 。

800℃, 100 小时蠕变强度  $\sigma_{0.2/100} = 245.2 \text{ MPa}$  (残余变形 0.037~0.043%)。

高周疲劳极限  $\sigma_{-1} = 313.8 \text{ MPa}$  (循环基数  $10^7$ )。

(李行健 报道)

~ ~ ~ ~ ~  
(上接第 42 页)

#### 五、问题及讨论

1. 高频熔样红外线吸收法测定金属中含硫量是当前广泛采用和公认的方法。红外分析法具有接收信号快、反应灵敏度高和抗干扰性好等优点, 但红外分析法依赖于标准的质量。因此选择钢种相似、含硫量相近、准确度高的标准物质校准仪器和方法, 对微量硫的测定至关重要。本工作就是为解决低含硫量样品测定中如何应用纯化学物质及配备溶液法去校准仪器

1.7050 合金锤锻件在航空工厂推荐按 AMS 2770D 规范热处理:

固溶处理:  $471 \pm 3^\circ\text{C}$

保温时间: 按 AMS 2770D 规范规定 (随厚度而定)。

淬火水温:  $55 \sim 65^\circ\text{C}$  (淬火中水温升高不超过  $10^\circ\text{C}$ )。

室温 96 小时之后

$121 \pm 5^\circ\text{C}$ , 保温 6~8 小时

$177 \pm 2^\circ\text{C}$ , 保温 7.5~8 小时, 空冷。

2. 上述规范中的保温时间均指金属实际到温后的保持时间。对使用空气到温做记录保温时间的设备, 应根据装炉量、炉子型号、炉子功率等因素适当增加保温时间。

和方法, 以获得准确结果。

2. 本试验采用纯化学物质硫酸钡作为基准物质, 移位法手动输入称取的重量, 依分析条件进行测定。用本方法进行回收试验是可行的。

3. 配制不同浓度的硫酸钾溶液, 置入锡囊、铝箔或纯铁粉中, 烘干后分析, 具有适用范围广的优点, 应用比较成功。

4. 分析 300M 钢中低含硫量时, 应着重考虑氧载气净化、降低坩埚空白值和选取高质量的助熔剂, 否则将得不出正确的分析结果。

5. 制备出了效果较好的内控标准样品。

6. 标校仪器尚有其它方法, 但未进行试验, 对于吸附问题的消除只用了相对比较法, 仍需进一步探索。

勘误: 本刊 1989 年第 3 期第 39 页图 2 纵坐标

误	正
168	268
166	266
164	264
162	262
160	260
158	258