

K-13 高温合金中 Al、Ti、W、B 的光谱分析

常州兰翔机械总厂 刘长明

本文根据 U·C·费石曼、П·K·普罗阔菲耶夫提出的称为“零标试样法”的论述,结合我厂的实际情况,采用 GH135 和 GH131 光谱标样制作 Al、Ti、W、B 的校准曲线,以生产中选出的控样作其平行线进行分析。光谱分析和化学分析数据相近。准确度: Al \pm 1.23%; Ti \pm 3.81%; W \pm 3.82%; B \pm 3.21%。现已用于生产分析。

The Spectrum Analysis of Aluminium, Titanium, Tungsten and Boron in Superalloy K-13

Liu Changming

(Changzhou Lanxiang Machinery Works)

This paper presents a spectral analysis technique for Al, Ti, W and B in Superalloy K-13. On the bases of the theory of zero standard sample method developed by Soviet scientists Feishiman and Proquifely, and with the considering the actual cases of our factory, the calibration curves of GH135 and GH131 spectral standard samples are adopted. And the controlled samples from our products are selected to make some parallel lines of the curves. The results of the spectral analysis are similar to those of chemical analysis. The accuracies are Al \pm 1.23%, Ti \pm 3.81%, W \pm 3.82% and B \pm 3.21% respectively. The method has been used in our production analysis already.

高温合金 K-13 或 GH130B 是我厂用来制造增压器涡轮的材料。多年来由于没有光谱标样,一直采用化学分析。后来我们根据 U·C·费石曼、П·K·普罗阔菲耶夫提出的“零标试样法”,结合我厂实际情况,采用 GH135 和 GH131 光谱标样制作 Al、Ti、W、B 的校正曲线,以生产中选出的控样作其平行线进行分析。光谱分析和化学分析数据相近。现已将此法应用于生产分析。

一、分析方法简介

光谱定量分析方法是一种比较分析方法,要依赖以标准试样作出的校正曲线完成工作。标样既可以是熔化或合成的固体标样,也可以是溶液或粉末状态的,可根据不同的情况选择之。但无论是什么形式的标样都必须符合光谱分析对标样的基本要求。作为金属与合金的分析,适宜的方法是用棒状或块状标样的直接激发,它的最大特点在于分析速度快。但棒状标样的制备与鉴定比较繁琐,且有相当难度,因此对于工厂试验室应尽可能多地使用二级标准,即在工厂的条件下制造标准或从生产中选择标样。U·C·费石曼拟定并推荐的控制试样法,近年来得到广泛的应用。它不仅实用于在三级标准试样法的基础上以一

个标样乘以换算因数 K 值的控制试样的快速分析,而且还实用于复杂合金的分析。П·K·普罗阔菲耶夫在《金属与合金的光谱定量分析》一书中指出:一套钢标包括的每一钢种标样并不多,因此在分析某元素时则必须采用不同钢种所作的校正曲线。在这些标样中,存在有第三元素的影响,故会使校正曲线产生平移,这已确认是一个肯定的规律。由于钢的这种性质,便可以应用其它合金标样确定校正曲线的走向,只要知道该合金的校正曲线相对于基本曲线移动的距离即可。这一根基本曲线可以用其他的标样制作,例如,对钢而言可以用简单的二元合金制作。借助这条曲线便可确定校正曲线的斜率。再用一根同类合金样(即控样)测得该合金的一个点,过此点用确定了斜率作一直线段,即是待测新材料的校正曲线。钢的这种性质,使其有可能大大缩减标样的数目,特别是对复杂合金,因而使标样的整个系统得以大大简化。因为这种分析方法用一个控制样品就可以完成新牌号的分析,所以说这种分析方法具有广阔的前途。据此我们提出用 GH135 合金的标样和 GH131 的标样作校正曲线,从生产中选出的控样作它的平行线分析 K-13 中 Al、Ti、W、B。这三种合金的化学成分列于表 1。

表 1 GH135、GH131、K-13 的化学成分(%)

牌号	Fe	Ni	Cr	W	Ti	Al	Mo	Nb	C	B
GH135	余量	33~36	14~16	1.7~2.5	2.1~2.5	2.4~2.8	1.7~2.2		<0.06	<0.05
GH131	余量	25~30	19~22	4.8~6.0			2.8~3.5	0.7~1.3	<0.10	
K-13	余量	34~38	14~16	4~7	3.0~4.0	1.5~2.0			<0.10	0.05~0.10

二、分析方法

1. 分析条件

(1) Al、Ti、W 的分析

摄谱条件

摄谱仪: Q-24 光源: HFD-2
狭缝宽: 0.013mm 电压: 220V / 10.7kV
遮光板: 2.0mm 电流: 1.8A
光圈: 1:15mm 电容: 0.012 μ f
光栏: 1mm 电感: 0.02mH
预燃时间: 61.5s 辅助间隙: 0.3mm \times 2mm
用时总和: 82s 分析间隙: 2.0mm

固定电极 of 纯铁 ϕ 7mm 加工成 60°, 试样为平面。

冲洗条件

感光板: 天津 I 型
显影温度: 20°C 显影时间: 3min
定影温度: 20~25°C 定影时间: 10min
水洗: 20min

测光条件

测微光度计: 蔡司 GII 狭缝宽: 0.20mm

S 标尺

分析线对: (nm)	测定范围, %
Al308.2-Fe308.3	1.0~2.5
Ti338.8-Ni341.4	2.5~4.5
W239.7-Fe239.6	3.0~8.0
B249.7-Ni250.4	0.01~0.10(分析条件见 1.(2))
Fe282.8-Fe282.7	均称线对

(2) B 的分析

摄谱条件

摄谱仪: Q-24 光源: WPF-2
狭缝宽: 0.010mm 电压: 220V
遮光板: 3.2mm 初级电流: 0.1A
光圈: 1:15 电流: 4.5A
光栏: 1mm 辅助间隙: 1.0mm
预燃: 3s 分析间隙: 2.0mm
总和: 10.5s

固定电极 of 光谱纯碳电极 ϕ 6 半球形, 试样加工成平面。

冲洗条件和测光条件: 见本文 1. (1)。

2. 分析步骤

(1) 将 GH135 的标样、GH131 的标样和选用控样及分析试样于同一感光板上摄谱 4 次 (分析 B 时不需摄入 GH131 标样), 谱片经过暗室处理、干燥后, 测量出标样、控样和分析试样的 Al、Ti、W、B 各分析线对的黑度差 ΔS 值, 并取其平均值, 以 GH135 标样中 Al、Ti、B 和 GH131 标样中 W 的对数值 $\log C$ 与其相应的黑度差 ΔS 绘制关系曲线, 即校正曲线。见图 1~4 中曲线 I。再以选用的控样 B₂、D₇ 作其平行线如图 1~4 中的曲线 II, 此线段即是分析 K-13 中 Al、Ti、W、B 的校正曲线。GH135 标样和 GH131 标样是钢院和抚钢研究所提供的。

控样由生产中选出, 它的成分由本厂化学分析确定 (表 2)。

(2) 为了分析 K-13 中 Al、Ti 须摄入 GH135 的 4 个标样, 为了分析 W 还要摄入 GH131 的 5 个标样, 如

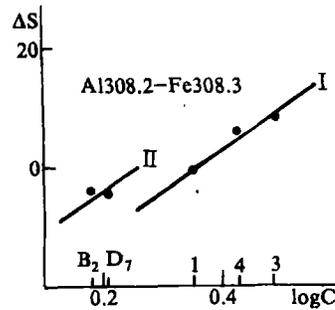


图 1 Al 的校正曲线
I—GH135 的校正曲线;
II—分析 K-13 中 Al 的校正曲线

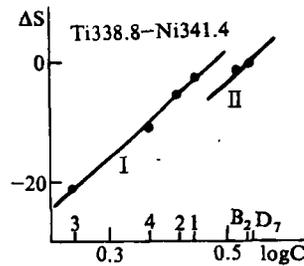


图 2 Ti 的校正曲线
I—GH135 的校正曲线;
II—分析 K-13 中 Ti 的校正曲线

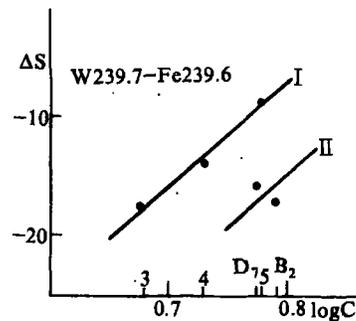


图 3 W 的校正曲线
I—GH131 的校正曲线;
II—分析 K-13 中 W 的校正曲线

同时测定 Al、Ti、W 时就需摄入两套标样和控样共 11 个标样, 由于摄入两套标样使分析极为不便, 因此可事先按本文 1. (1) Al、Ti、W 的分析条件, 摄取 3 块以上谱片, 每块谱片上摄入 GH135、GH131 的标样和 K-13 的控样, 测出这 3 块谱片上 Al、Ti、W 的分析线对对黑

* 预燃、曝光时间用 ZG-1 控制, 总时间-预燃时间=曝光时间, 以下同。

度差 ΔS 值取其平均值, 绘出校正曲线。这条曲线为基本曲线, 这些谱片为基本板, 同时还要测出这些基本板上的均称线对 Fe282.8-Fe282.7nm 的黑度差 ΔS , 用 $\Delta S_{1:2}$ 表示。分析时只需摄取控样和分析试样, 这一谱片称为工作板, 测出欲分析的 Al、Ti、W 的分析线对黑度差 ΔS 和均称线对 Fe282.8-Fe282.7nm 的黑度差 $\Delta S'_{1:2}$, 求出换算因数 K, 即:

$$K = \frac{\Delta S_{1:2}}{\Delta S'_{1:2}}$$

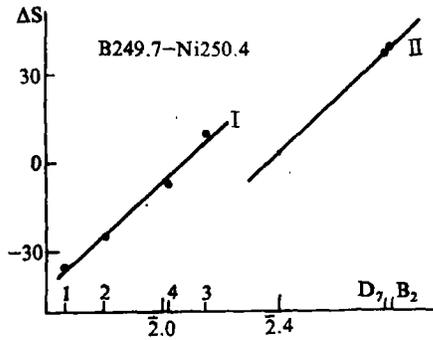


图 4 B 的校正曲线
I—GH135 的校正曲线;
II—分析 K-13 中 B 的校正曲线

表 2 K-13 控样的化学成分(%)

	Al	Ti	W	B
B ₂	1.53	3.40	6.22	0.061
D ₇	1.64	3.42	5.98	0.058

将工作板上的 Al、Ti、W 分析线对的黑度差 ΔS 都乘以 K, 即 $K \cdot \Delta S$ 。以控样的 $K \cdot \Delta S$ 作基本曲线的平行线进行分析。表 3 中列出了制作 K-13 基本曲线实例数据, 这些数据来自 3 次试验的平均值, 见图 5~7 中 I, 图中 II 是用 F-162 次试验的数据制作的校正曲线。利用这种方法分析了 52 个试样并与前一方法分析的结果进行了比较。

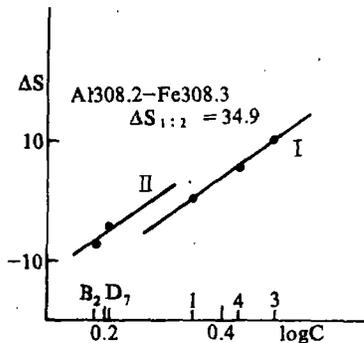


图 5 Al 的基本曲线
I—用 GH135 标样制作的曲线;
II—分析 K-13 的曲线

表 4 中列出了这 52 个试样两种方法之间的有关数据。从

这些数据中可以看出, 光谱的两种方法分析结果相近, 成分相差在 0.05% 以下的占 80% 以上。

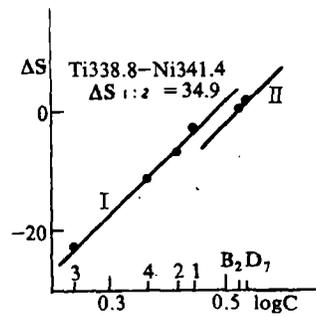


图 6 Ti 的基本曲线
I—用 GH135 标样制作的曲线;
II—分析 K-13 的曲线

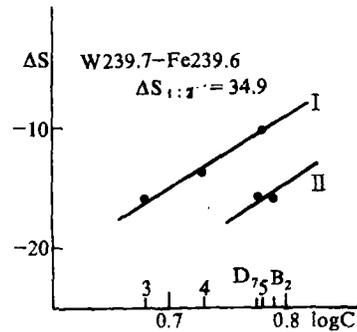


图 7 W 的基本曲线
I—用 GH131 标样制作的曲线;
II—分析 K-13 的曲线

表 3 制作 K-13 基本曲线的数据(ΔS)

标样	Al308.2 Fe308.3	Ti338.8 Ni341.4	标样	W239.7 Fe239.6
135-1	0.5	-2.9	131-3	-15.8
135-2	-	-6.8	131-4	-13.2
135-3	10.4	-22.3	131-5	-10
135-4	6	-10.9		
B ₂	-5.4	0.3	B ₂	-16.3
D ₇	-4.3	1	D ₇	-16

均称线对 Fe282.8-Fe282.7: 34.9

表 4 两种方法分析结果相差

成分相差区域	Al	Ti	W
0.02% 以下	31 个	32 个	35 个
0.03~0.05%	19 个	12 个	7 个
0.07% 以上	2 个	8 个	9 个
误差的平均值	±12.9%	±1.06%	±0.44%

(下转第 40 页)

过去有很大提高,但还需要及时修改材料技术条件,在材料技术条件中规定必须采用最新的试验方法并定出合格级别,才能真正发挥作用。

十、材料供应厂的批准与质量监控问题

所有材料问题和一部分特种工艺问题都与材料供应厂有关。供应厂商批准与质量监控问题是无法回避的。卖方市场性质的表现,极易为审查者察觉。CAA 专家曾经咄咄逼人地问:“在英国,航空工程师叫材料厂怎么改,材料厂就得怎么改。你们国家如何?”我们国内的经济体制等与国外不同,当然不可能做到和国外完全一样,但在主观和客观上确实存在一些问题,主要有:(1)技术条件中有体现卖方市场的内容,修订又无法安排,1973年甚至1965年的标准都还在用;(2)技术条件中需方希望写入质量控制条款,常遇困难;即使是有关供应厂认可的工作,困难和阻力也很大;(3)进一步提高技术要求,供应厂因确不具备客观条件而达不到,技术改造问题不易解决;(4)航空工业近年来订货量少,供应厂认为费力很大赚钱不多,经济上的动力不足等。近几年来经过领导部门和材料专业人员的努力,在此问题上也有些小的进展,表现在:(1)国外的各大航空公司和适航机构来华开展“三来加工”、供应厂批准、适航审查等活动时,材料供应厂均持欢迎和积极配合的态度,从而积累了不少经验;(2)有关供应厂商批准和质量监控方面的国外情况,得到了广泛宣传;(3)国家军用标准方面,在近来起草的几份材料标准中,均纳入了有关质量控制的条款;(4)在航空工业标准中,已制订了这方面的标准文件(如 HB/Z157 等几份),可供今后试用。总之,这项工作在国内仍处于萌芽阶

(上接第 35 页)

三、结 论

1. 采用上述方法分析了 20 多个试样并与化学分析结果进行了比较,两种方法分析的结果相近,二者平均误差为 $Al \pm 2.9\%$, $Ti \pm 4.5\%$, $W \pm 3.0\%$, $B \pm 3.9\%$ 。采用同样方法将一个试样累计分析了 10 次,误差为: $Al \pm 1.7\%$, $Ti \pm 2.7\%$, $W \pm 2.4\%$, $B \pm 2.0\%$ 。

2. 将只用控样的控样法分析 K-13 中 Al、Ti、W 与用 GH135、GH131 标样制作校正曲线再以控样作平行线分析比较,二者平均误差为 $Al \pm 1.2\%$, $Ti \pm 1.06\%$, $W \pm 0.4\%$ 。它可不需摄取借用标样,简化了分析手续,从而提高了分析速度。

由此可见,采用本文所述分析方法分析 K-13 中 Al、Ti、W、B 时所产生的误差均符合有关规定,已用于生产分析,并取得了较好效果。

(参考文献略)

段,与国外相比差距尚远,要在国内彻底解决这个问题,需要几代人坚持不懈地努力。

十一、结语

在民用飞机适航性条例中谈到材料和特种工艺的篇幅是很少的,我们曾为澄清适航性对材料的要求而煞费苦心。通过 Y12 机材料经受 CAA 的审查,得到了一次实战演习的机会。在此期间,积累了一些经验,也得到了些教训,其实经验和教训本来就是孪生的,它们都是改进今后工作的基石。通过实践发现,适航审查并不是一门新的学科,也找不到太多新的名词术语。材料适航审查的实质就是保证材料的质量,从而保证飞机零件的质量,以便最终确保民机的安全。另一方面,材料适航审查又确有其自己的一套搞法,有着很丰富的内容,有不少值得注意的规律性。通过 CAA 审查,也暴露了我国航空材料及特种工艺方面的很多薄弱环节以至必须改正的一些严重问题。本文已从九个方面简要地讨论了这些方法、内容、规律和问题。希望这篇文章能对今后各种类型民用飞机材料顺利通过国内外适航审查起到参考作用。工厂需要专业研究所的支持。研究所人员应深入基层,了解实际,解决具体问题。在我国的具体情况下,应该广泛提倡传统的“三结合”方针来抓好这项工作,包括民航适航当局及各部领导机关—飞机制造厂—材料供应厂的结合,航空航天部领导机关—飞机制造厂—材料研究所的结合等大方面的三结合和设计—材料—工艺等小方面的三结合。如果工作做好了,国产材料通过适航审查是有希望的。

(122 厂及 621 所均有多人参加此项工作,这里一并鸣谢)

精确控制纤维传导率的两种方法

国外大量的研究发现,精确控制纤维的传导率是制造结构型雷达吸波材料的关键因素之一。改变纤维横截面形状,采用新的纤维表面处理技术都能精确地控制纤维的传导率。

美国用旋转纺丝头制成有棱角的方形或三角形横截面碳纤维。这种非圆形横截面碳纤维有精确的传导率,它与其他树脂复丝或单丝混杂编织成的复合材料,能有效地吸收雷达波。并使韧性和强度有所提高。美国空军隐身轰炸机 B-2 和隐身战斗机 ATF 所用的结构吸波材料都使用这种非圆横截面碳纤维。

美国隐身材料用的碳纤维表面都掺和一层吸波物质(SiC 粉,碳粒,热塑性树脂粉或具有吸波性能的其他吸收剂)。B-2 用的碳纤维表面沉积一层有微小孔穴的碳粒。ATF 用的碳纤维表面掺和一层热塑性树脂粉或三聚氰氨树脂粉。美国氰胺公司在碳纤维表面镀一层金属镍,不仅使纤维具有良好的导电性,还具有吸波性。采用 7% 含镍量的碳纤维的聚酯复合材料有相当好的吸波性能。

(莫美芳)