

焊缝及焊接材料中钼元素可见光谱快速分析方法

Digital Visible Spectroscopic Analysis of Molybdenum in Weld and Welding Material

北京航空材料研究院 刘平
北京莱特锐科技发展有限公司 杨军红
香港科技大学工学院 刘浩新

[摘要] 使用数字化技术对部分常用合金钢焊材和焊缝中钼(Mo)元素可见光谱进行了分析测定。研究了 Mo438.16nm 和 Mo481.93nm 分析谱线组的数字化处理和析技术,探索了利用 Mo 元素可见光谱分析技术进行焊材和焊缝 Mo 元素含量分析及牌号鉴别的方法。结果可用于常用合金钢焊材和焊缝中 Mo 元素的定性、定量分析以及材料牌号鉴别。

关键词: 数字化 焊缝 焊接材料 钼 可见光谱

[ABSTRACT] The visible spectrum of molybdenum in some common welding material and welds is studied by digital analysis. The researches are made on digital processing and analysis technology of Mo438.16nm and Mo481.93nm line groups. The digital analysis method is developed for spectroscopic analysis of molybdenum in welding material and weld. The results can be used in the qualitative analysis and quantitative analysis on molybdenum in welding material and weld, as well as the material trademark.

Keywords: Digitalization Weld Welding material Molybdenum Visible spectrum

Mo 是铁素体形成元素,能提高合金钢的钝化作用和耐腐蚀性。在还原性介质和氯离子环境下使用的合金钢中,Mo 是不可缺少的元素。焊接材料和焊缝中的 Mo 元素成分含量通常情况下应与母材中的 Mo 元素成分含量相同或接近。焊接材料和焊缝中 Mo 元素成分含量快速检测可以对原材料和焊接质量进行控制,避免焊接材料牌号错误和焊接质量问题。材料可见光谱分析技术^[1]具有成本低、样品损伤小、可现场使用等优点,可用于常见牌号焊接材料和焊缝中 Mo 元素的快速分析^[2]。

本文研究了焊接材料和焊缝中 Mo 元素的可见光谱的数字化转换和计算机处理技术,利用标准样品探索了焊接材料和焊缝中 Mo 元素的定量分析技术,

并对部分常用典型牌号焊接材料和焊缝进行了牌号鉴别。

文中采用的数字谱图均为棱镜看谱镜谱图,棱镜看谱镜与光栅看谱镜线色散率不同^[3],图 1~5 可在光栅看谱镜上参照使用。

1 试验工作

1.1 仪器

采用 WKT-04 型台式看谱镜和 WKT-10A 型便携式看谱镜(天津谱析光学仪器厂生产);光谱范围为 390~700nm;使用电弧放电光源和 LTR2.0 可见光谱数字化处理系统(北京莱特锐科技发展有限公司生产)。

1.2 试样和试验条件

母材为合金钢管材,接头形式为对接接头,焊缝形式为对接焊缝,表面经细砂纸打磨处理。

分析间隙为 0.5~2mm;电弧电流为 6A;预燃时间为 30s;采用铜对电极。

1.3 可见光谱的数字化处理

使用 LTR2.0 可见光谱数字化处理系统将看谱镜输出的可见光谱图转变成数字化的电子谱图,经计算机处理后在屏幕上显示^[4],同时可以进行视场定位、谱线辨别、定量分析和牌号鉴别等应用。计算机屏幕上显示的 Mo481.93nm 谱线组数字化电子谱图见图 1。

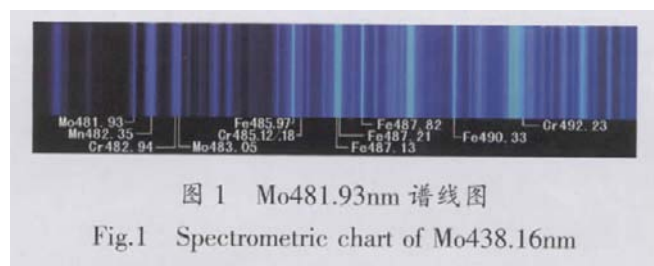


图 1 Mo481.93nm 谱线图
Fig.1 Spectrometric chart of Mo481.93nm

图 1 的 Mo481.93nm 谱线组图谱对应焊材牌号为 S-9018.B3, 不锈钢母材牌号为 SA213T22, 主量元素为 Fe, 其他主要元素含量(质量分数): Mo=1.03%, Cr=

2.20%, Mn=0.80%。

1.4 视场定位及谱线辨别

视场定位及谱线辨别一直是可见光谱分析工作的技术难点,对初学者来说尤其是一个较高的技术门槛。利用可见光谱数字化技术可以解决视场定位及谱线辨别的难题。

图2为数字系统 Mo481.93nm 谱线组视场定位和谱线辨别示意图。屏幕的下半部分为对比标定区,屏幕的上半部分为观测分析区。在下半部分的对比标定区给出了合金钢焊缝中 Mo481.93nm 谱线组的典型谱图,并对主要谱线进行了标定。选定进行 Mo481.93nm 谱线组分析后,根据系统指示调节看谱镜鼓轮到指定读数。点燃光源后,屏幕上半部分的观测区中出现的 Mo481.93nm 谱线组视场谱图与对比区的图谱完全对应,定位完毕后的视场如图2所示。利用对比区标定的谱线可对观测区的分析谱线和比较谱线进行辨别,观测 Mo481.93nm 等 Mo 元素谱线位置处有无谱线出现,判定样品中是否含有 Mo 元素。如果有谱线出现,可使用数字化定量分析功能进行 Mo 元素含量的测定。

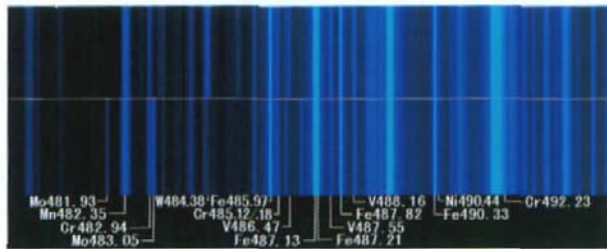


图2 Mo481.93nm 谱线组的视场定位及谱线辨别
Fig.2 Visible-field localization and spectral line discrimination of Mo481.93nm spectral line group

图2下半部分典型谱图的焊材牌号为 TGS-2CM,主量为 Fe 元素,其他主要元素含量(质量分数):Mo=0.90%~1.20%,Cr=2.00%~2.50%,Mn=0.50%~1.20%,Ni≤0.20%,不含 V 和 W 元素。上半部分测定的焊材牌号为 Union I Cr2WV,主量为 Fe 元素,其他主要元素含量(质量分数):Mo=0.05%~0.85%,Cr=1.90%~2.60%,Mn=0.10%~1.60%,V=0.15%~0.40%,W=1.0%~2.0%,不含 Ni 元素。从图中可以看到,通过下部的对比标定,图谱很容易确定被测焊缝样品的特征,被测的焊缝不含 Mo 和 Ni 元素,含有 Cr、Mn、V 和 W 元素。

2 试验结果与分析

2.1 Mo元素可见光谱特征

利用光谱线波长表^[6]可以得到 Mo 元素在可见光范围内的谱线分布情况。Mo 元素在可见光区相对强度最高的谱线为 Mo603.07 nm 和 Mo661.91nm,相对强度较高的谱线还有 Mo553.31 nm 谱线组中几条 Mo 元素谱线,这些谱线是 Mo 元素可见光谱分析和合金牌号鉴别的常用谱线^[6]。

Mo、Cr 和 V 元素是合金钢中最常见的元素,为实现合金钢中常见元素的快速分析,最好在同一视场中对 Mo、Cr 和 V 进行分析。V 元素的测定常选用 V437.92nm 和 V487.55nm 谱线组^[7],对应的 Cr 元素分析可以使用 Cr435.97nm 和 Cr482.94nm 谱线组。通过对波长表的分析和试验研究发现可以在 Cr 和 V 元素的两个分析视场中分别使用 Mo438.16nm 和 Mo481.93nm 谱线组进行 Mo 元素的分析。Mo438.16nm 谱线组视场谱图见图3,Mo481.93nm 谱线组视场谱图见图1。

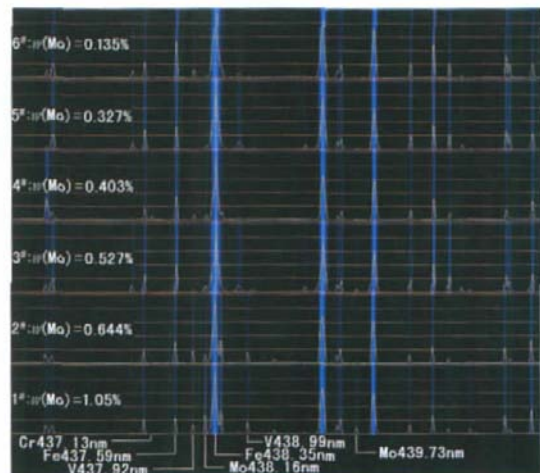


图3 6种样品 Mo438.16nm 谱线组谱图
Fig.3 Spectrums of Mo438.16nm line group of six type samples

Ni 元素常用分析谱线组 Ni485.54nm 谱线组^[8]和 W 元素常用分析谱线组 W484.38nm 谱线组^[9]都位于 Mo483.05nm 谱线组视场中,当合金钢样品中含有 Ni 元素和 W 元素时,可使用该视场同时进行 Ni 元素和 W 元素的测定。

2.2 数字化分析

可见光谱数字化分析系统利用数字视频技术进行材料可见光谱图的数字化处理,可得到视场中所有

谱线的相对强度数据,并直观地在谱图中以折线的形式显示出来。图4为Mo481.93nm分析谱线组视场经数字化处理后的定量分析谱图,合金钢母材牌号为SA213T91,焊材牌号为Thermanit MTS3。焊材的主元素为Fe,其他主要元素含量(质量分数):Mo=1.0%,Cr=9.0%,V=0.2%,Mn=0.5%,Ni=0.7%,不含W元素。



图4 Mo481.93nm谱线组的数字化分析谱图

Fig.4 Digital spectroscopic analysis of Mo481.93nm line group

得到了视场中各条谱线的强度数据后,分析谱线和比较谱线间的相对关系就能以准确的数值表示。进行定量分析时,选用一条相对强度高、线性好的分析线和一条稳定的比较谱线即可进行量化分析。

2.3 定量分析

Mo438.16nm谱线组的灵敏度及谱线强度的线性要高于Mo481.93nm谱线组,进行定量分析时可使用Mo438.16nm谱线组。

图3为6种标准样品数字化处理后的Mo438.16nm谱线组谱图对比。6种标准样品的Mo元素质量分数见表1。

表1 6种样品的元素质量分数测定结果

样品	Mo 含量 w/%	比值 (Mo438.16/Fe437.59)	相对标准偏差 (n=9) S_r /%
1#	1.05	1.17	6.16
2#	0.644	0.427	6.42
3#	0.527	0.250	6.72
4#	0.403	0.227	5.62
5#	0.327	0.185	7.31
6#	0.135	0.030	8.38

选用一条基体铁元素谱线Fe437.59nm作为比较谱线与分析谱线Mo438.16nm进行比较。数字化系统给出的6种样品的分析谱线Mo438.16nm和比较谱线Fe437.59nm的强度比值如表1所示。表中数据为每一试样连续测定9次的平均值。当进行实际样品测定时,可使用这组数据由Mo438.16nm和Fe437.59nm

的强度比值得到所测样品的Mo元素含量。

2.4 牌号鉴别

可见光谱分析的一个主要工作内容是进行牌号鉴别,借助数字化系统的自动分析功能可将牌号鉴别工作内容大为简化。

图5为使用数字化分析系统对4种常用牌号合金钢焊材焊缝样品进行数字化处理后Mo481.93nm谱线组谱图对比。4种牌号合金钢焊材焊缝样品Mo元素含量(质量分数):HCM-2S,Mo=0.05%~1.0%;SMP-M347,Mo≤0.75%;Thermanit MTS3,Mo≤1.0%;TGS-2CM,Mo=0.90%~1.20%。

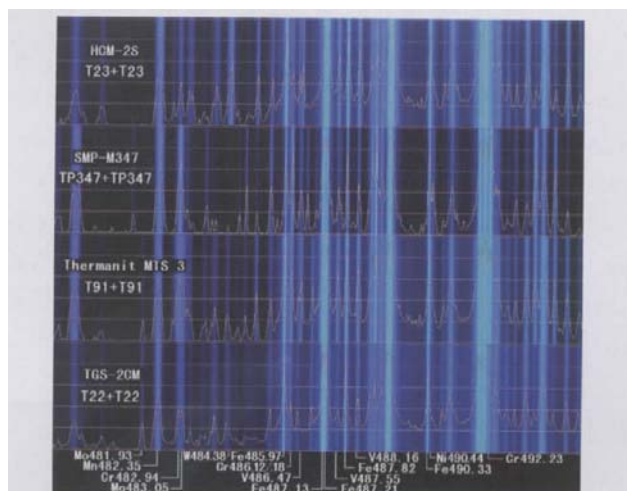


图5 4种常用牌号合金钢焊材焊缝样品Mo481.93nm谱线组谱图

Fig.5 Spectrums of Mo481.93nm line group of four type common trademark alloy steels welds

选用铁元素谱线Fe485.97nm作为比较谱线与分析谱线Mo481.93nm进行比较。由数字化系统得到4种牌号焊缝的Mo481.93nm和比较谱线Fe485.97nm的强度比值: HCM-2S,0; SMP-M347,0; Thermanit MTS3,0.229; TGS-2CM,0.308。HCM-2S和SMP-M347的焊缝样品由于含量低于检出限而未检测到Mo元素谱线,但两者的Cr元素含量有较大差别。HCM-2S的Cr元素含量(质量分数)为:Cr=1.90%~2.60%,SMP-M347的Cr元素含量(质量分数)为:Cr=19.0%~21.5%,从图中可以看到两种牌号的Cr元素谱线差别非常明显。

当进行实际样品测定时,通过Mo481.93nm和Fe437.59nm的强度比值与这组数据的比对可快速准

(下转第94页)

层样片在指定高温与低温之间反复切换,记录涂层出现裂纹时的切换次数,可参照 GB/T 16536-1996 标准测试;耐腐蚀性可采用 ASTM G76 标准测试。

3 结束语

可磨耗封严涂层作为热喷涂领域的一类重要涂层,在发动机上得到广泛应用。几十年来国内外开发出了一系列适用于不同部件、不同温度的可磨耗封严材料,对可磨耗封严涂层的评价手段也日臻完善。但是在以下方面还有很多工作需要开展:

- (1) 研究和开发高温封严涂层材料;
- (2) 优化模拟发动机工况的可磨耗性和抗冲蚀性等性能检测的试验方法;
- (3) 对涂层材料、喷涂工艺、涂层性能以及相关的基础理论进行系统研究,探索相互之间的关系,最终能够实现根据工况要求设计相应的涂层材料及制备工艺的目标。

参 考 文 献

[1] 郝兵,李成刚.表面涂层技术在航空发动机上的应用航空发动机,2004,30(4):38-40.

[2] Bobzin K, Lugscheider E, Zwick J, et al. Microstructure and properties of new abradable seal coatings for compressor applications. Proceedings of the 2006 international thermal spray conference. seattle, 2006.

[3] 梁焕珍,毛铭华.水热加压氢还原制取镍包石墨.化工冶金,1996,17(2):111-116.

[4] Sherritt Gordon Mines Limited. Composite powders sprayable to form abradable seal coatings. US, 4291089. 1981-09-22.

[5] Thomas Saarinen, Lars-Eric Lindfors, Sigmund Fugleberg. A review of the precipitation of nickel from salt solutions by hydrogen reduction. Hydrometallurgy, 1998, 47: 309-324.

[6] 北京矿冶研究总院.超微或纳米铝粉包覆的铝包镍复合粉末.中国专利,02100588.5. 2003-08-20.

[7] Harold E. Sliney. Coatings for High-Temperature Bearings and Seals. http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19880004071_19880004071.pdf.

[8] General Motors Corporation. Abradable ceramic seal and method of making same. US, 4269903. 1981-05-26.

[9] Novinski E, Harrington J, Klein J. Modified zirconia abradable seal coating for high temperature gas turbine applications. Thin solid films, 1982, 95(3): 255-263.

[10] Lima R S, Marple B R, Dadouche A et al. nanostructured abradable coatings for high temperature applications. Proceedings of the 2006 international thermal spray conference,

2006.

[11] Ghasripor F, Schmid R, Dorfman M. Abradables improve gas turbine efficiency. Materials world, 1997, 5 (6): 328-330.

[12] Jiří Matějček, Blahoslav Kolman, Jiří Dubský, et al. Alternative methods for determination of composition and porosity in abradable materials. Materials characterization, 2006, 57: 17-29.

(责编 微凉)



(上接第 91 页)

确得到所测样品的牌号。如果将这组数据内置于数字分析系统中,可由计算机自动进行牌号鉴别。

3 结论

- (1)合金钢焊材焊缝中 Mo 元素的可见光谱快速分析可使用 Mo438.16nm 和 Mo481.93nm 分析谱线组,以兼顾 Cr 和 V 等元素的快速分析。
- (2)Mo 元素分析谱线组的视场定位和谱线辨别可借助数字化分析系统的视场定位和谱线辨别功能。
- (3)数字化系统能给出视场中所有谱线的相对强度,在此基础上可进行较为精确的定量分析。
- (4)使用数字化系统可在量化的数据基础上完成牌号鉴别工作,技术简单可靠,便于初学者掌握。
- (5)图 1~5 可以直接用于棱镜看谱镜的分析工作,也可参照使用于光栅看谱镜。

参 考 文 献

[1] 刘平.合金可见光谱看谱分析方法研究.钢铁研究,2007,35(2):44-47.

[2] 刘平,庞晓辉,杨军红,等.钼元素看谱分析方法研究.中国钨业,2006,21(1):35-38.

[3] 刘平,庞晓辉,杨军红,等.棱镜看谱镜线色散率及应用研究.材料工程,2006,1:27-31.

[4] 刘平,杨军红,张福来.材料可见光谱计算机辅助分析系统应用研究.现代科学仪器,2007(4):46-48.

[5] 冶金工业部情报产品标准研究所.光谱线波长表,北京:中国工业出版社,1971.

[6] 刘平,庞晓辉,张蓓,等.钼元素看谱分析在合金牌号鉴别中的应用研究.现代科学仪器,2008(1):75-78.

[7] 刘平,杨军红,刘浩新.铁基合金中钼元素看谱分析方法研究.现代铸铁,2007,27(4):80-84.

[8] 刘平,杨军红,黄建华.数字化技术在铁基合金镍元素可见光谱分析中的应用.钢铁研究,2008,36(3):44-47.

[9] 刘平,庞晓辉,杨军红,等.铁基合金中钼元素的看谱分析技术应用研究.中国钨业,2005,20(6):41-44.

(责编 未艾)