

国内航空金属材料成分分析技术现状及发展

Development and Actuality of Composition Analysis
for Aeronautical Metal Materials in China

董天祥, 杨春晟, 李帆, 王荣, 杨党纲

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

DONG Tianxiang, YANG Chunsheng, LI Fan, WANG Rong, YANG Danggang

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 阐述了在过去的五年国内航空金属材料分析技术和标准物质的进展情况, 提出了今后五年航空金属材料分析技术发展的趋势。

关键词: 金属材料; 成分分析; 标准物质

中图分类号: O65 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 12-0003-03

Abstract: The development of composition analysis and reference materials of aeronautical metal materials in China in the last five years is reviewed, and the development trend of composition analysis of aeronautical metal materials for next five years is proposed.

Key words: metal material; composition analysis; reference materials

1 当代航空材料发展的现状

当代航空材料发展的总趋势是在追求高性能的同时, 更多地强调使用的可靠性、全寿命成本、可维修性及环境相容性。传统结构材料由于具有良好的综合性及在长期生产与使用过程中积累的成功经验成为航空产品的主要结构材料, 因此, 对传统材料的开发研究, 充分挖掘其潜力, 是当代航空材料发展的一个重要方向。

铝合金的密度小、延展性好、耐腐蚀、易加工、价格便宜, 至今仍是飞机机体的主要结构材料。在一些新型军用飞机 (如 F-22, B2) 结构上, 铝合金的用量虽有所减少, 但仍有一定的比例。目前, 重点是研究发展铝锂合金、铝铍合金, 朝着高强高韧方向发展。

钛合金的比强度高、耐蚀、耐热, 在航空产品上得到越来越多的应用, 尤其是飞机机体和发动机中要求强度高与耐热性好的零部件。钛合金在新型战斗机机体结构上的用量已超过铝合金。在 F-22 战斗机上, 钛合金用量已达整机重量的 41%。由普惠公司研制开发的 Ti-1270 合金, 使用温度可达 700℃。

超高强度钢具有极高的比强度与良好的韧性, 是制造航空产品的主要承力构件 (如起落架、大梁等) 的关键结构材料, 目前主要的发展趋势是开发研制高合金超高强度钢 (如 AF1410、AerMat100) 和深度硬化不锈钢 (如 PH13-8Mo)。在屈服强度

相当的情况下, AF1410 和 AerMat100 的 K_{IC} 和 K_{ISCC} 比 4340 和 300M 钢高得多。在目前已工业化生产的超高强度钢中, AerMat100 具有最佳的综合性能, 在航空领域中将获得越来越多的应用。目前正在研制的 AerMat310 钢比 AerMat100 的强度约高 10%。

高温合金结构材料的发展趋势是: (a) 充分挖掘传统高温合金的潜力, 主要是镍基高温合金和单晶合金; (b) 瞄准高温合金高强需求, 进一步加强新材料体系的开发研究, 主要有金属间化合物和以其为基础的复合材料、金属基复合材料及陶瓷基复合材料; (c) 加大对金属高温材料发展关键环节—制备成型及数字模拟技术的开发研究力度。其重点是采用新的及极端条件下的成型技术, 成型过程与环境的精确控制、昂贵的成型设备和掌握先进的制备工艺技术; (d) 加强应用基础研究, 深化材料的科学设计。

先进聚合物基复合材料具有比强度、比模量高, 耐疲劳性好, 减震性好等一系列优点, 在现代飞机上得到广泛的应用。如 F-22 战斗机上树脂基复合材料的用量达 24%。复合材料在直升机结构中应用更广, 用量更大, 不仅机身结构, 而且桨叶和桨毂组成的升力系统、传动系统也大量采用树脂基复合材料。

当前先进聚合物基复合材料的研究开发重点是: (a) 开发湿热稳定性高的树脂基体; (b) 对复合材料材料制造全过程实施严格的自动化控制, 以保证

制品质量的稳定性、均匀性和一致性；（c）降低制造成本。

经多年努力，我国的航空材料如铝合金、钛合金、超高强度钢和定向高温合金已获得应用，某些项目如 TD- 2、IC- 6 等达到国际水平。但总体来说，与国外有很大差距，表现在传统材料的品种牌号多、性能差、质量不稳定和工程化程度低，新型材料的研究方法落后，有部分材料尚属空白。

2 航空分析化学发展现状

2.1 高温合金和钛合金分析技术

在“九五”期间，航空材料分析技术的发展取得了较大的成就，配合材料的应用研究所取得的成果如表 1、2。

表 1 高温合金和钛合金分析技术

Table 1 Analysis method for superalloy and Ti alloy		
合金种类	元素	测定方法
铁镍基、镍基高温合金	Nb, Ta, Zr, Hf, W, Mo	ICP-AES 法
	As, Sn, Sb, Bi, Se, Te	HG-ICP-AES 法
	Se, Te, As, Sb (痕量)	HG-AFS 法
	Pb, Sb, Bi, Sn, Te, Tl (痕量)	GFAAS 法
	As, Te, Sb, Pb, Sn, Bi, Ag, Tl, Mg (痕量)	空心阴极光谱法
	Ca, Mg (痕量)	AAS 法
	B (痕量)	离子选择电极法
高温合金钴基	Nb, Ta, Zr, Mo, Al, Ti, La, Y	ICP-AES 法
	As, Te, Sb, Pb, Sn, Bi, Ag, Tl (痕量)	空心阴极光谱法
钛合金	Al, Zr, Mo, V, Cr, Nd	ICP-AES 法
	Mn, Mo, Zr, Y (微量)	ICP-AES 法
	Y	光度法
	Sn (微量)	GFAAS 法
	Mn, Cu, Mo (微量)	AAS 法
	Nd	AAS 法

建立的系统分析技术涵盖了铁镍基、镍基、钴基高温合金，涉及了 GH4169、DZ125、K77 等 9 种材料，建立了 23 个新的分析方法，主量元素分析范围为 0.1%~20%，微、痕量元素一般为 10⁻⁴% 级，部分元素达 10⁻⁵% 或更低；对于钛合金建立了优质 Ti6Al4V、Ti811 等 5 种材料中 15 个元素的分析技术，其中部分技术在国内外尚未见报道。

标准物质均匀性、稳定性、成线性好，定值准确，梯度分布合理。其中杂质、气体标准物质为国

家一级标准物质，满足了日常分析需求。

表 2 研制的标准物质

Table 2 The reference materials	
标准物质种类	所含元素
GH4169 化学、气体	Ni, Cr, Mo, Nb, Al, Ti, Co, B, Zr, W, V, C, S, Si, P, N, O
GH4169 光谱	Ni, Cr, Mo, Co, Nb, Al, Ti
GH4169 杂质	As, Sb, Pb, Sn, Bi, Ag, Te, Tl, Se
DZ125 化学、气体	Cr, Co, W, Mo, Ti, Al, Ta, Fe, Si, B, C, S, P, N, O
DZ125 光谱	Cr, Co, W, Mo, Ti, Al, Ta
DZ125 杂质	As, Sb, Pb, Sn, Bi, Ag, Te, Tl, Se
Ti6242 光谱	Al, Mo, Sn, Zr
Ti6242 化学	Al, Mo, Sn, Zr, Fe, Y, Si

2.2 资助项目

航空工业集团公司对金属间化合物及复合材料化学成分分析技术研究进行了资助。主要对 NiAl 系金属间化合物、TiAl 系金属间化合物、铝基复合材料、钛基复合材料中的主量元素、陶瓷成分分析技术进行了研究，取得了较好的成果。

2.3 其它方面

基金项目对氢化物发生-原子荧光技术在高温合金痕量元素分析中的应用进行了资助。另外，如铝及铝锂合金氢标准物质的研制及氢含量的检测、焊料分析技术研究、各种材料的看谱分析方法研究、抗燃烧钛合金元素分析方法、国防科技工业检测体系研究等课题也受到有关部门的重视，正在立项研究之中。

3 材料对分析技术的要求

3.1 新型机机体

所用的钛合金、铝合金、镁合金、铜合金、结构钢、不锈钢、钎焊料等材料中，铝合金、合金钢中氢的分析一直是气体分析的难题，新型飞机制造技术中大量使用了焊接结构，所用的焊接材料有不锈钢、铝合金、钛合金焊丝和钛基、铜基、银基钎料等，亦需要建立与之相适应的系统的分析技术。

3.2 新型材料

单晶合金是目前在国际上被广泛使用的发动机用材料，单晶合金的更新换代过程中，加入难熔元素 (Ta, Hf, Re) 和微量元素有利于改善和提高合金性能，有害杂质元素的控制要求愈加严格。其中 Cu、Mg 等元素含量分析为 10⁻⁶ 级含量，Pb、As 等元素为 10⁻⁶~10⁻⁹ 级，就目前国内的分析技术而言，尚存在较大的难度。

铝合金冶炼要求超纯金属铝纯度在 99.99% 以

上, 即杂质含量在 10^{-6} 量级; 金属基复合材料 SiC 增强铝合金中痕量杂质对材料性能有重要影响, 如 B, Al 降低其导热性能, Sn, B 影响其电阻率; 第二代定向柱晶高温合金中要求气体成分 N, O 含量小于 1×10^{-6} , S 小于 4×10^{-6} , 许多在役的高温合金中要求 Bi, Tl, Te 含量 $\leq 0.00005\%$, 甚至 $\leq 0.00003\%$, Se $\leq 0.0001\%$, In, Cd 含量要求 $\leq 0.00002\%$ 。说明高纯材料对分析化学的要求越来越高。

金属间化合物有 Ni_3Al , Ti_3Al , TiAl , TiAl_3 等。金属间化合物的单晶性能与其成分及各种添加元素的含量控制具有密切的关系。金属间化合物中的微量、主量元素的分析, 需要建立新的分析方法。

4 材料化学成分分析的对策

4.1 新材料分析需求

随着新材料的不断问世, 分析技术也需不断地提高, 主要表现在以下几个方面:

① 新材料分析技术研究, 如第二代单晶合金中微量元素、痕量杂质元素分析 (主要是 10^{-6} 级以下)。

② 添加元素分析技术研究, 如在合金中添加微量稀土元素及其它合金元素。

③ 标准物质的研制与应用。

4.2 成分分析关键技术

4.2.1 主量元素分析技术研究

① 利用现有的手段, 针对不同的金属材料深入进行应用技术研究, 有效地消除元素间的相互干扰。

② 焊接材料的溶解、测量技术研究, 建立系统的分析方法。

4.2.2 杂质元素的分析技术研究

国外对杂质元素的分析已达到 10^{-6} 级以下, 甚至达到 10^{-12} 级, 要求和控制的痕量元素已达 30 余种, 所用的技术除现有的技术外, 还有电感耦合等离子体质谱法 (即 ICP-MS) 等新技术。另外对分离富集技术研究等传统技术也相当重视, 以满足材料对痕量杂质元素的控制。

① 采用分离富集技术, 有效地使被测痕量元素与基体分离, 消除基体干扰, 降低分析下限。

② 采用与流动注射、氢化物发生法、离子色谱等联用新技术。

③ 深入研究 ICP-AES、石墨炉原子吸收、ICP-MS 等重点分析技术。

④ 增加分析元素的种类, 如痕量 U, Th 等。

4.2.3 标准物质研制

主量、杂质标准物质研制和复制已研制的标准物质。如铸造铝合金 205, ZM6 等。

4.3 预先研究

在成分分析技术预先研究方面, 以下几方面应注意到。

4.3.1 金属间化合物成分分析技术研究及标准物质的研制

NiAl 、 TiAl 系金属间化合物是新型材料, 目前已得到部分应用。但其成分分析技术, 还未进行系统研究, 特别是随着应用范围不断扩大, 对性能的要求不断提高, 对主量和杂质元素的含量的准确分析将是材料改进的重要依据之一。

4.3.2 单晶合金微量、痕量元素分析新技术研究及标准物质的研制

DD3 是我国自行研制的第一代单晶合金。研究内容与目标: 单晶合金中微量、痕量元素分析方法研究, 分析元素根据第二代单晶合金的研制进展和分析要求确定。

在测定痕量元素的技术方面, 国外目前已开始广泛使用 ICP-MS, LA-ICP-MS 联用技术、FI-ICP-MS 联用技术进行高温合金中的痕量元素分析。ICP-MS 是一种灵敏度较石墨炉原子吸收光谱仪、空心阴极光谱仪更高的大型分析仪器, 价格昂贵, 国内只有少数研究院所配置, 目前文献报道用 ICP-MS 进行环境样品、生物样品中痕量元素测定较多, 极少用 ICP-MS 进行合金特别是高温合金中痕量杂质元素测量, 采用 LA-ICP-MS 和流动注射 ICP-MS 联用技术还未见报道, 需在今后对此项技术进行研究, 以满足发动机和国防领域对材料的需求。

4.3.3 其它军用标准物质的研制

随着国防材料研制的发展和分析仪器的发展, 新型材料的标准物质亟待研制, 如钛合金 BT20, TC4, 铝锂合金、铜合金及高温结构材料等。

5 结束语

航空航天材料具有高纯、高温、高性能、耐久性、可靠性等特性, 认识这些特性必须加强测试技术研究并建立相应的仪器设备条件。

新材料的研制在“九五”期间的预先研究已全面开始, 而在此期间, 材料的化学成分分析却未得到应有的重视。

测试技术及其仪器设备是材料发展的必要手段, 随着人们对材料认识的不断深入, 许多新材料的制备方法和应用技术越来越复杂, 对发展测试技术和设备的需求日趋紧迫, 因此加强测试技术与发展新材料应放在同等位置进行考虑。

原材料的控制、成品的质量控制、杂质元素的控制无一不对化学成分分析技术提出新的要求, 在不断应用新技术、新原理的同时, 还应继续加强分

(下转第 13 页)

2.14 钒、铬精密度的测定

从试验结果可知, 钒、铬滴定方法的 8 次测量的 RSD< 2%。

3 结论

本方法用硫酸亚铁 铵容量法测定钛合金中高含量钒、铬, 解决了高含量钒对铬的干扰问题, 并可以进行钒、铬联测, 方法具有通用性。

通过回收率、精密度试验, 表明本方法准确稳定, 易于掌握, 完全满足实际生产的需要。

参考文献

[1] 段群章. 冶金分析, 1996, 16 (5): 33.

收稿日期: 2001-11-08; 修订日期: 2002-08-08
作者简介: 杨春晟 (1969), 女, 工程师, 从事金属材料化学分析研究, 联系地址: 北京 81 信箱 19 分箱 (100095)。

(上接第 7 页)

技术人员要加强技术考核, 除做好思想工作外, 要迫使他们增加紧迫感、责任感, 尽快适应企业发展的需要。

(4) 具有高级技术职务的专业带头人的指导与帮助, 是做好轮岗培训的关键。即要注意技术广度的培养, 还要注意技术深度的提高。

2 经验与建议

(1) 领导的重视与支持是实施新的管理方法和模式的基础和关键。

(2) 推行组织管理模式, 注意项目与专业的分工与结合, 处理好交叉界面处的问题, 是实施该模式的重点和难点。

(3) 人员轮岗培训的做法, 对规模不大的企业和从事专业人员相对有限的企业更为适用。

(4) 为了加强理化测试化学分析专业的管理, 人员的素质应向综合型方向发展, 以适应新的管理方法的实施。

参考文献

[1] 李梅林. 现代企业管理工程基础 [M]. 南昌: 南昌航空工业学院, 1983.
[2] 施礼明, 汪星明. 现代生产管理 [M]. 北京: 企业管理出版社, 1997.

收稿日期: 2001-11-08; 修订日期: 2002-08-08
作者简介: 夏英姿 (1966), 女, 高级工程师, 硕士, 联系地址: 沈阳飞机工业集团有限公司 328 信箱 65 分箱 (110034)。

(上接第 5 页)

析测试人员的培养, 为航空航天的持续发展提供坚实的基础。

参考文献

[1] 徐志超等. 高温合金中微量元素的效应和控制 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
[2] 王海舟. 高温合金痕量元素分析 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
[3] 李国华等. 金属材料光谱分析手册 [M]. 四川: 四川大学出版社, 2000.
[4] 李四清等. 钎化物颗粒增强钛基复合材料研究 [J]. 材料工程增刊, 1996.
[5] 桂满昌等. SiCp/ZL101 复合材料的制备及工艺因素对复合材料质量的影响 [J]. 材料工程增刊, 1996.
[6] 陈玉文. β 钛合金及其在宇航工业中的应用 [J]. 材料工程增刊, 1996.
[7] 李国豪. 航空金属材料成分分析的进展与展望 [J]. 材料工程增刊, 1996.

收稿日期: 2001-11-08; 修订日期: 2002-08-08
作者简介: 董天祥 (1963), 男, 高级工程师, 研究方向为金属材料成分分析, 联系地址: 北京市 81 号信箱 8 分箱 (100095)。

(上接第 10 页)

从表 4 和表 5 所列数据可以看出, 钹含量为 0.0005% 和 0.005% 时, 用本方法测定, 回收率均可以达到 100%, 说明本方法的可靠性较好。

4 结论

本方法的稳定性、选择性和可靠性都比较好, 且准确度高, 适用于铸造镁合金中微量元素钹的测定。

参考文献

[1] GB/T 13748.7-92, 镁及镁合金化学分析方法依来铬 靛蓝 R 分光光度法测定钹量 [S].
[2] 现代化学试剂手册, 第二分册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: II-2 (2) -0080.
[3] HB5219.21-1998, 镁合金中钹量的测定 [S].
[4] 中国航空材料手册, 铝合金、镁合金、钛合金分册 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1989: 397, 405, 412, 424, 442, 448, 455, 462, 472, 482, 497, 518, 525.
[5] 苑广武. 实用化学分析 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1993: 151, 233, 225.

收稿日期: 2001-11-08; 修订日期: 2002-08-08
作者简介: 刘众宣 (1969), 女, 高级工程师, 联系地址: 哈尔滨市平房区 51 号信箱哈尔滨东安发动机 (集团) 有限公司冶金技术部 (150066)。