



“十二五”国家重点出版规划
精品项目

先进航空材料与技术丛书

理化检测技术进展

Progress in Physical
and Chemical Analysis Technology

杨春晟 曲士昱 著



国防工业出版社
National Defense Industry Press



“十二五”国家重点出版规划
精品项目

先进航空材料与技术丛书

理化检测技术进展

常州大学图书馆藏书章 杨春晟 曲士昱 著

国

· 1 ·

内 容 简 介

本书重点介绍了近十年来航空材料理化检测技术的技术进展、发展趋势和科研成果,按照技术研究方向和产品特点分为13章,主要包括高温合金中纳米相的物理化学萃取与鉴定技术,电子探针微区元素分析技术,透射电子显微分析技术的发展与应用,化学分析技术进展,高温合金化学成分ICP发射光谱分析及化学元素间光谱干扰,原子吸收技术进展,现场材料牌号鉴别技术,金属材料中气体元素分析技术,空心阴极光源的研制及应用,钎料化学成分分析技术,原子荧光光谱技术进展等;此外还介绍了钛及钛合金中气体分析用标准物质的研制与应用。

本书汇集了近期航空理化检测技术的主要成果,可供航空工业从事理化检测工作的人员和相关人员参考,也可作为其他行业从事理化检测的研究人员和厂矿企业的检测人员的工具书,同时还可成为大专院校相关专业师生的教学辅助参考书。

图书在版编目(CIP)数据

理化检测技术进展 / 杨春晟, 曲士昱著. —北京:

国防工业出版社, 2012. 1

(先进航空材料与技术丛书)

ISBN 978-7-118-07495-6

I. ①理... II. ①杨...②曲... III. ①航空材料-物理性能-检测②航空材料-化学性能-检测 IV. ①V250.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 251147 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京嘉恒彩色印刷有限责任公司

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 插页 12 印张 23 字数 520 千字

2012 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 68.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

前 言

理化检测作为对材料的物理化学特性进行测量和表征的科学,在现代军工产品质量控制中具有非常重要的地位和作用,是武器装备发展的重要基础技术。

航空材料和产品的材料种类繁多,包括铝合金、钛合金、高温合金等,许多是在高温、高压、高速环境下使用,对质量可靠性的要求很高。随着航空材料研究的日趋深入和工艺的快速发展,理化检测也面临着一个又一个难题。

理化检测技术主要包括化学成分分析、材料的微观结构分析和宏/微观关系研究等,是一门多学科交叉的科学,涉及物理、化学、冶金学、材料学、电子学、统计学等诸多学科和技术。近年来,理化检测技术飞速发展,传统的手工检测方法已逐渐让位给快速简便的仪器分析方法,航空工厂的理化检测设备大量更新。为适应新形势,适应生产技术发生的巨大变化,北京航空材料研究院针对近年来发展迅速的理化检测新技术、材料检测新需求,进行了系统全面的新方法研究,取得了一定的成果,并已逐步应用于各厂所航空材料的理化检测 and 产品质量控制的实际工作中。

本分册汇集了中国航空工业集团公司北京航空材料研究院近十年来在材料成分分析和微观组织结构表征领域取得的研究成果,系统介绍了多种航空材料的理化性能检测技术和方法,在航空企业中具有很强的实用性。

本分册对 13 个理化检测技术专题的进展进行了介绍,其内容与目前我国航空材料的检测技术联系紧密,理论与实际应用并重。

参加本分册编写的人员主要是北京航空材料研究院具有丰富实践经验的检测技术人员。该书第 1 章由杨春晟、曲士昱撰写,第 2 章、第 3 章由范映伟撰写,第 4 章由曲士昱撰写,第 5 章由冯艳秋、叶晓英、于长珍和王志远撰写,第 6 章由李帆、高颂撰写,第 7 章由叶晓英、蒙益林撰写,第 8 章由王荣、高颂撰写,第 9 章由王强、耿小颖和曹维撰写,第 10 章由王宝如、谢绍金撰写,第 11 章由杨春晟、石晓丽和王荣撰写,第 12 章由庞晓辉撰写,第 13 章由张克顺撰写。全书由杨春晟统稿,经陶春虎、李国华、徐秋心、潘悦和李春志等专家审定,编写过程中参阅了北京航空材料

研究院的大量技术资料,并得到各方面的关心与支持,在此深表谢意。

北京航空材料研究院理化检测技术的发展离不开各相关主机厂所和其他从事材料理化性能检测单位的同行们的鼎力协助,愿借此书出版之际,向各地各单位的同行们致以诚挚的谢意。

由于编写者水平有限,如有疏漏之处,衷心期望读者不吝指正。

作者

2011 年 10 月

目 录

第 1 章 理化检测技术发展前沿	1
1.1 理化检测技术在材料发展中的作用	1
1.2 材料化学成分分析技术发展前沿	1
1.2.1 痕量元素分析技术的发展	3
1.2.2 原子光谱分析技术的发展	6
1.3 物理冶金技术的发展前沿	8
1.3.1 形貌观察技术的发展	10
1.3.2 结构测定技术的发展	11
1.3.3 微区成分分析技术的发展	12
参考文献	13
第 2 章 高温合金中纳米相的物理化学萃取与鉴定	14
2.1 纳米相的电解萃取技术	14
2.1.1 金属间化合物相的电解萃取	15
2.1.2 碳化物、硼化物及氮化物相的电解萃取	16
2.1.3 TCP 相的电解萃取	17
2.2 纳米相的定量分离技术	18
2.2.1 金属间化合物相与共存相的分离	19
2.2.2 碳化物、硼化物、氮化物相及 TCP 相相互共存时的分离	20
2.3 纳米相鉴定技术	21
2.3.1 纳米相的 X 射线衍射鉴定技术	21
2.3.2 纳米颗粒粒度分布检测技术	23
参考文献	24
第 3 章 电子探针微区元素分析技术	26
3.1 轻元素定量分析技术	26
3.1.1 元素特征 X 射线谱的测量与解析技术	26
3.1.2 多元素干扰的解析技术	29
3.1.3 分析结果的评估技术	31

3.2 微量元素分析技术	34
3.2.1 定量分析样品前处理技术	34
3.2.2 定量分析模型的应用与优化	36
3.2.3 有/无标样定量分析技术	37
3.2.4 检出限提升技术	38
参考文献	40
第4章 透射电子显微分析技术的发展与应用	41
4.1 在物相鉴定和界面取向分析上的应用	41
4.2 在微观缺陷和形变机制研究上的应用	47
4.3 高分辨电子显微术的应用	54
4.4 表面/界面分析技术的应用	59
4.5 在航空材料上的应用实例	62
参考文献	66
第5章 化学分析技术进展	68
5.1 电位滴定法测定软磁合金及高弹性合金中高量钴	68
5.1.1 标准检测方法的改进	69
5.1.2 检测方法	69
5.2 硫氰酸盐吸光光度法测定高温合金中高含量钨	72
5.2.1 标准方法的改进	73
5.2.2 检测方法	73
5.3 离子选择电极法测定氟离子和氯离子	74
5.3.1 磁性材料中氯的测定	75
5.3.2 金属钛中氯的测定	78
5.3.3 磁性材料中氟的测定	81
5.4 钼铁中钼的分析	85
5.4.1 检测方法	87
5.4.2 方法关键	88
5.5 白刚玉、高岭土、莫来石成分分析技术	89
5.5.1 EDTA 容量法测定铝含量	90
5.5.2 重量法测定硅含量	91
5.5.3 原子吸收和 ICP - AES 法测定微量元素	93
5.6 镍包石墨中镍元素分析技术	93
5.6.1 丁二酮肟重量法	94

5.6.2 丁二酮肟分离 EDTA 容量法	95
参考文献	97
第6章 高温合金化学成分 ICP 发射光谱分析及化学元素间光谱干扰	98
6.1 镍基、铁镍基高温合金化学成分 ICP 发射光谱分析方法	100
6.1.1 ICP 发射光谱法测定镍基、铁镍基高温合金中硼	100
6.1.2 ICP 发射光谱法测定镍基、铁镍基高温合金中钙、镁	103
6.1.3 ICP 发射光谱法测定镍基、铁镍基高温合金中硅	105
6.1.4 ICP 发射光谱法测定镍基、铁镍基高温合金中铬、钒	107
6.1.5 ICP 发射光谱法测定镍基、铁镍基高温合金中铈、钽、锆	109
6.1.6 ICP 发射光谱法测定镍基、铁镍基高温合金中铪、铌、钨	111
6.1.7 ICP 发射光谱法测定镍基、铁镍基高温合金中铝、钴、铜、铁、 钼、锰、钛	114
6.1.8 ICP 发射光谱法测定镍基、铁镍基高温合金中铈、镧、钇	117
6.1.9 ICP 发射光谱法测定锌	120
6.2 钴基高温合金化学成分 ICP 发射光谱分析技术	122
6.2.1 仪器	123
6.2.2 谱线选择	123
6.2.3 试剂及标准溶液	123
6.2.4 试料处理	125
6.2.5 工作曲线溶液的配制	126
6.2.6 试验条件的优化	128
6.2.7 测量	131
6.3 高温合金化学成分 ICP 发射光谱分析中化学元素间光谱干扰	131
6.3.1 ICP 发射光谱分析中的光谱干扰类型	131
6.3.2 光谱干扰研究方法	133
6.3.3 高温合金中基体元素和共存元素对分析元素的光谱干扰研究	136
参考文献	141
第7章 原子吸收光谱技术进展	145
7.1 火焰原子吸收光谱技术应用进展	145
7.1.1 火焰原子吸收光谱技术在铝锂合金元素分析中的应用	145
7.1.2 火焰原子吸收光谱技术在铝合金元素分析中的应用	148

7.1.3	火焰原子吸收光谱技术在钛合金元素分析中的应用	163
7.1.4	火焰原子吸收光谱法在高温合金元素分析中的应用	172
7.2	石墨炉原子吸收光谱技术进展	175
7.2.1	石墨炉原子吸收光谱法在镁合金元素分析中的应用	175
7.2.2	石墨炉原子吸收光谱法在高温合金元素分析中的应用	177
	参考文献	185
第8章	现场材料牌号鉴别技术	186
8.1	看谱分析技术	186
8.1.1	看谱分析技术原理及应用特点	186
8.1.2	看谱分析技术进展	187
8.1.3	看谱分析用标准图谱的制作	187
8.1.4	制定各类合金各相关合金元素分析测定用的强度标	192
8.1.5	各类合金牌号鉴别方法	194
8.2	便携式光谱仪现场合金牌号鉴定技术	204
8.2.1	便携式光谱仪类别及应用特点	204
8.2.2	合金牌号鉴定程序	205
8.2.3	合金牌号鉴定实例	206
8.3	两种现场合金牌号鉴别方法比较	212
	参考文献	213
第9章	材料中气体元素分析技术	214
9.1	金属材料中氢、氧、氮检测技术	214
9.1.1	铝合金氢分析技术	214
9.1.2	某铝基复合材料中氧含量分析技术	220
9.1.3	高纯合金中痕量氧、氮、氢分析技术	224
9.1.4	钎焊料中氧、氮、氢分析技术	228
9.1.5	钢中气体分析样品处理技术	232
9.2	材料中的碳、硫分析技术	243
9.2.1	记忆合金 NiTiNb、NiTiCu 中碳分析技术	243
9.2.2	镍铝系、钛铝系金属间化合物中碳硫分析技术	244
9.2.3	钕铁钴硼永磁材料中碳硫分析技术	245
9.2.4	铝基复合材料中总碳分析技术	246
9.2.5	高温合金和钢中超低硫分析技术	247
9.2.6	碳纤维、碳化硅等超高含量碳分析技术	248

参考文献	249
第 10 章 空心阴极光源的研制及应用	250
10.1 空心阴极光源的研制	250
10.1.1 低气压放电	250
10.1.2 空心阴极放电	254
10.1.3 HCD 型空心阴极光源	258
10.2 空心阴极光源的主要应用	268
10.2.1 镍基高温合金中痕量元素的测定	268
10.2.2 铁镍基高温合金中痕量元素的测定	271
10.2.3 钴基高温合金中痕量元素的测定	274
参考文献	276
第 11 章 钎料化学成分分析技术	277
11.1 硬钎料化学成分分析方法	278
11.1.1 ICP - AES 法测定钛基钎料 B - Ti56CuZrNi - S 中铜、 镍、锆	278
11.1.2 ICP - AES 法测定钛基钎料 B - Ti56CuZrNi - S 中铍、钙	280
11.1.3 ICP - AES 法测定铜基钎料 B - Cu35NiMnCoFeSi(B,P) - S 中镍、锰、钴	282
11.1.4 ICP - AES 法测定铜基钎料 B - Cu35NiMnCoFeSi(B,P) - S 中铁、硅、硼	283
11.1.5 ICP - AES 法测定镍基钎料中铝、钨、铬、铈、钛、钼、钴、硼、 硅、铁、钼	285
11.1.6 镍基钎焊料 BNi7 中磷的测定	288
11.1.7 镍基焊料 B - Ni7CrSi 中铬、硅的测定	290
11.1.8 铜基钎料中磷的测定	292
11.1.9 离子选择电极法测定镍基钎料 BNi7 中硼	295
11.1.10 硫氰酸盐吸光光度法测定镍基钎料 171 [#] 中钨	297
11.2 软钎料化学成分分析方法	300
11.2.1 ICP - AES 法测定 S - Sn92Ag5Cu2Sb1 - S 中铜、 S - Pb92Sn5Ag2 - S 中锡	300
11.2.2 ICP - AES 法测定 S - Sn85Ag8Sb7 - S、S - Sn92Ag5- Cu2Sb1 - S、S - Pb92Sn5Ag2 - S 中铁、铅	303

11.2.3	火焰原子吸收光谱法测定 S - Sn85Ag8Sb7 - S、 S - Sn92Ag5Cu2Sb1 - S、S - Pb92Sn5Ag2 - S、 S - Bi49Sn25Pb25Ag1 - S 中银	304
11.2.4	ICP - AES 法测定 S - Zn92Al4Cd2Mg1Co - S 中铝、 镁、镉、钴	307
11.2.5	ICP - AES 法测定 B - Cu99 - S 钎料中铁、镍、锌、银	308
11.2.6	ICP - AES 法测定 S - Sn99 - S 中砷、铁、铜、铅、铋、锑、锌	310
	参考文献	314
第 12 章	原子荧光光谱分析技术应用进展	315
12.1	氢化物发生—原子荧光光谱法基本原理	316
12.2	氢化物发生—原子荧光光谱法的应用进展	318
12.2.1	方法的特点	318
12.2.2	方法的使用范围	318
12.2.3	氢化物发生—原子荧光光谱法测定镍基高温合金中痕量 元素硒、碲、砷和锑	319
12.2.4	氢化物发生—原子荧光光谱法测定纯镍中痕量元素硒	325
	参考文献	329
第 13 章	钛及钛合金中气体分析用标准物质的研制与应用	330
13.1	钛合金中氧、氮、氢标准物质的研制	330
13.1.1	粉末冶金法研制钛及钛合金中氧标准物质	330
13.1.2	配比熔炼法研制钛及钛合金中氧标准物质	334
13.1.3	钛及钛合金中氢标准物质的研制	342
13.1.4	钛及钛合金中氮标准物质的研制	347
13.2	金属中气体成分标准物质应用技术	351
13.2.1	现用标准物质的概况	351
13.2.2	标准物质的应用技术	353
	参考文献	354

第 1 章 理化检测技术发展前沿

1.1 理化检测技术在材料发展中的作用

材料科学研究的主要内容是探索材料成分、组织、结构、缺陷及其对材料物理、化学、力学性能和使用的影响^[1],理化检测技术是进行这些研究的重要技术支柱。

材料的性能与其成分组成有着极为密切的联系,对材料性能的调控可以借助于改变材料的成分来实现,许多材料中微量元素的改变就足以使其性能产生巨大变化,例如,在 GH4698 合金中同时加入 0.0046% Mg 和 0.032% Zr,与不加 Mg 和 Zr 的合金相比,在 750℃、382MPa 的条件下,蠕变断裂塑性提高 4 倍,蠕变断裂时间提高 30%^[2]。材料的成分分析具有十分重要的意义,也是进行材料设计、加工和性能研究的基础。人们常常把分析化学比作材料科研和生产的“眼睛”,起到尖兵的作用,实践证明,成分分析对材料的生产发展和科技进步做出了重要贡献。

分析化学能检测出材料的组成成分,金相和电子束显微分析技术能揭示材料的显微形貌,而 X 射线衍射分析可得出材料中物相的晶体结构及元素的存在状态。材料的很多宏观性能与其微观的形貌特征密切相关,也就是说,材料的性能由其微区成分、显微组织、相结构、显微组织及界面结构所决定。例如,各类强度水平不同的镍基高温合金中可能出现的主要异常组织 $M_{23}C_6$ 晶界胞状析出,片状 μ 相,针状 σ 相均有损合金性能^[3]。电子显微分析技术的共同特点是在微观尺度的区域内,能同时取得形貌、成分和晶体结构的信息,是材料研究的重要手段^[4]。X 射线衍射分析可以得出材料的物相结构和元素存在的状态,相同元素组成的化合物,其元素聚集态结构不同,则属于不同物相,应用 X 射线衍射分析可以定性和定量地测定材料中各种物相的含量。因此,材料的形貌分析和物相结构分析也是材料研究的重要内容。

1.2 材料化学成分分析技术发展前沿

分析化学是研究材料成分分析方法的科学,分析化学的任务是确定材料由哪些组分(元素、离子、基团或化合物)所组成,并确定该物质有关组分的含量。分析

化学发展到 21 世纪,已经逐步成长为一门建立在化学、物理学、数学、计算机科学、精密仪器制造科学等学科以上的综合性边缘科学。分析化学的任务也已经从单纯的提供数据上升到解决实际问题。分析化学发展方向是高灵敏度(达原子级、分子级水平)、高选择性(复杂体系)、快速、自动、简便、经济、分析仪器自动化、数字化和计算机化并向智能化、信息化纵深发展。痕量与超痕量分析(ng/g 至 pg/g 以及 fg/g 和 ag/g)是现代分析化学的重要方向。各类分析方法的联用是分析化学发展的另一热点,特别是分离与检测方法的联用。然而,目前大多数分析仪器进行的仍然是离线(offline)分析检测,所检测的结果绝大多数都是静态的、非直接的数据,不能瞬时直接准确地反映生产实际和实况。因此,运用先进的科学技术发展新的分析原理并研究建立有效而实用的原位(in situ)、在体(in vivo)、实时(real time)、在线(on line)和高灵敏度、高选择性的新型动态分析检测和无损探测方法,是分析化学的发展方向^[5]。

航空材料的元素组成及其杂质成分的主要分析方法有化学分析方法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、X 射线荧光光谱法、质谱法、电化学法和冶金气体分析方法等。近年来,随着仪器分析的快速发展,除少部分高含量元素和仲裁分析使用经典化学法外,其余大部分元素含量的日常分析基本采用各种仪器分析方法,其检测效率和操作的简便性大大提高。

随着材料的快速发展,工程应用中也要求提供更加全面的成分信息,概括起来包括以下几个方面:

(1) 多种合金中要求控制的痕量元素越来越多,达三十几种,控制范围也达到 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 级。

(2) 不仅要求检测材料中成分的平均组成,而且要求了解各组分的分布,以致进行逐层分析和原位分析。

(3) 不仅要求做元素分析,而且要求确定材料中各元素存在的形态和相组成。

(4) 现场分析和无损成分分析代替实验室分析和破坏分析。

(5) 部分生产线要求进行在线分析。

(6) 光电光谱仪、冶金气体分析仪等设备对标准物质的需求日益增长。

针对以上需求,结合航空材料的发展,近几年来材料成分分析技术得到了快速的发展。主要进展有:

(1) 采用电感耦合等离子体质谱、原子吸收法、原子荧光法、空心阴极法、经典化学法等多种技术手段建立了新型高温合金中 B、P、As、Sb、Bi、Se、Te、Cd、In、Tl、Ag、S、O、N 等痕量元素的检测方法,并已建立了国军标方法(GJB 5404)。

(2) 开展了多种材料中元素不同形态的分析技术研究,如铝合金中碳的不同存在形态游离碳、碳化硅的分析等。

(3) 现场分析技术,看谱分析建立了多种合金的标准图谱,为现场检测人员提

供了准确、清晰的参考标准,同时还建立了利用便携式 X 射线荧光光谱仪现场鉴定航空材料和飞机部件的快速检测方法。

(4) 光谱分析技术,特别是电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP - AES)和原子吸收技术应用广泛,基本建立了常见合金的光谱分析方法。如 HB 6731《铝合金光谱分析方法》,HB 7716《钛合金光谱分析方法》,HB《高温合金光谱分析方法》正在制定过程中。

(5) 研制了 K3、DZ125、GH4169 等高温合金光谱、化学和痕量元素标准物质和钛合金、高温合金中氧、氮、氢标准物质,在一定程度上缓解了仪器分析缺乏标准物质的困难。

航空材料的发展为分析化学提出了新课题、新任务,目前的成分分析技术现状还远远无法满足材料研制的需要,材料成分的表面分析、逐层分析、原位分析、复杂合金体系超痕量元素的准确分析、材料中元素的状态分析、冶金在线分析等课题还需要分析化学人员去研究攻关。反之,先进的成分检测技术的发展,检测灵敏度的提高、准确度的提高也将促进航空材料的进一步发展。

1.2.1 痕量元素分析技术的发展

随着科学技术的发展,痕量分析已成为分析化学学科的一项重要课题。航空材料的迅猛发展离不开痕量分析。

航空材料生产中,可以通过添加某些有益的微量元素,改善晶界状态,从而改善合金塑性。而氧、氮、氢、砷、锑、铋、铅、锡、碲、硫通常被认为是有害杂质,材料标准中均严格控制其含量。它们对金属材料的危害性在于其极易在晶界上偏聚而影响材料的性能。例如,铋具有很高的内表面活性,在晶界的偏聚度最大,它在某一晶界的浓度可能达到整体平均浓度的 8000 倍。因此,微量铋的存在将极大地影响合金的力学性能,如降低其持久强度和塑性等^[4]。研究人员还发现,K417 合金中把 Te 含量从 10×10^{-6} 降低到 5×10^{-6} ,面缩率可以从 6.9% 增加到 13.2%^[6]。

痕量分析的概念是指含量在 $1\mu\text{g/g} \sim 100\mu\text{g/g}$ (质量分数)间的组分,小于 $1\mu\text{g/g}$ 的含量称为超痕量。航空材料对于痕量、超痕量元素的控制范围越来越广,含量上限也越来越低,特别是高温合金和其原材料,要求控制的痕量元素达 30 多种,测定下限最低达 $0.1\mu\text{g/g}$ 。常用的痕量元素分析技术有等离子体质谱法(ICP - MS)、火焰原子光谱吸收法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP - AES)、辉光质谱法(GD - MS)、空心阴极光谱法、高灵敏度显色剂的分光光度法和电化学法等。近几年来,国家标准和国家军用标准均建立了痕量元素的分析方法,GB/T 20127《钢铁及合金痕量元素分析方法》和 GJB 5404《高温合金痕量元素分析方法》,其检测下限见表 1-1。

表 1-1 标准分析方法痕量元素检测下限

元 素	GB/T 20127 检测下限/%	使 用 方 法	GJB 5404 检测下限/%	使 用 方 法
As	0.0005	原子荧光法	0.0002	萃取分离石墨炉原子吸收法
Ag	0.0001	石墨炉原子吸收法	0.00005	萃取光度法
	—	—	0.00005	ICP 质谱法
Ca	0.001	ICP 光谱法	0.001	火焰原子吸收法
Mg	0.001	ICP 光谱法	0.001	火焰原子吸收法
Ba	0.001	ICP 光谱法	—	—
Cu	0.0001	石墨炉原子吸收法	0.005	火焰原子吸收法
Ga	0.0005	萃取光度法	0.001	石墨炉原子吸收法
	—	—	0.0001	ICP 质谱法
Ge	0.00005	示波极谱法	—	—
Pb	0.0001	示波极谱法	0.0001	萃取分离石墨炉原子吸收法
	—	—	0.0001	ICP 质谱法
Sb	0.00005	原子荧光法	0.00005	原子荧光法
	—	—	0.0001	萃取分离石墨炉原子吸收法
	—	—	0.00005	ICP 质谱法
Sc	0.0002	ICP 光谱法	0.00005	ICP 质谱法
Se	0.00005	原子荧光法	0.0001	石墨炉原子吸收法
In	0.00001	ICP 质谱法	0.00005	萃取光度法
	—	—	0.00002	萃取分离石墨炉原子吸收法
	—	—	0.00001	ICP 质谱法
Tl	0.00001	ICP 质谱法	0.00005	萃取光度法
	—	—	0.00005	萃取分离石墨炉原子吸收法
	—	—	0.00001	ICP 质谱法
Zn	0.0005	火焰原子吸收法	—	—
Sn	0.0005	萃取光度法	0.0001	沉淀分离光度法
	—	—	0.0001	萃取分离石墨炉原子吸收法
	—	—	0.00005	ICP 质谱法
Cd	—	—	0.000005	萃取分离原子荧光法
	—	—	0.00002	萃取分离石墨炉原子吸收法

(续)

元 素	GB/T 20127 检测下限/%	使 用 方 法	GJB 5404 检测下限/%	使 用 方 法
Bi	—	—	0.00005	原子荧光法
	—	—	0.00005	萃取分离石墨炉原子吸收法
	—	—	0.000005	ICP 质谱法
Te	—	—	0.00005	原子荧光法
	—	—	0.00005	萃取分离石墨炉原子吸收法
B	—	—	0.0001	ICP 质谱法
Ce	—	—	0.00001	ICP 质谱法
Hf	—	—	0.00005	ICP 质谱法
As Ag Sn Sb Te Tl Pb Bi	—	—	As(0.001) Ag(0.001) Sn(0.0002) Sb(0.0002) Te(0.00005) Tl(0.00002) Pb(0.0002) Bi(0.00003)	空心阴极法(常规法)

从表 1-1 可以看出,以上方法的检测下限可基本满足合金纯净化的分析要求。同时,所列出的大部分分析方法为不用分离基体的直接测定法,少部分方法需要分离基体或富集待测元素,可以适用于实际检测工作。

以上痕量元素检测方法的特点是:

(1) 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法直接测定 Mg、Ca、Ba、Sc 等元素,检测下限 0.001%,基本已经达到了 ICP 光谱测定高温合金等复杂基体中元素含量的极限,且操作简便。

(2) 氢化物发生原子荧光光谱(HG-AFS)法可以直接测定高温合金中的 Bi、Sb、Te、As 和 Se,通过基体匹配和酸度控制等手段,除 As 外,检测下限基本可以达到 0.00005%,而且检测过程不需基体分离,快速方便。Cd 元素经萃取分离后,检测灵敏度大大提高,检测下限达到 0.000005%。

(3) 石墨炉原子吸收光谱(GF-AAS)法可以直接测定 Ag、Cu、Ga、Se 等元素,通过甲基异丁基酮等萃取分离后,In、Cd、Bi、Te 和 Tl 检测下限可以达到 0.0000X%。在痕量元素分析中,火焰原子吸收法的作用相对较小,主要检测 Mg、Ca 和 Cu,其方法的检测下限基本与 ICP-AES 接近。

(4) ICP 质谱法以其极低的检出限和较宽的动态范围成为现代痕量元素分析

的重要手段,以上两个标准中,ICP 质谱法涉及的检测元素主要有 In、Tl、Ga、Ag、Ce、B、Hf、Pb、Sn、Sc、Bi 等,其方法的检测下限明显优于其他检测方法,而且其检测能力还可以进一步挖潜。

(5) 空心阴极法是固体样品直接检测的快速方法,其特点是操作简便,但其对标准样品依赖性强,而且不易用于定值等作为仲裁方法使用,目前很多航空工厂采用此法进行产品中痕量元素控制,快速简便。

(6) 示波极谱法测 Pb、Ge,利用仪器设备比较简便的极谱分析技术,通过载体沉淀富集痕量 Pb,萃取富集 Ge,使方法达到了很高的灵敏度。高感度分光光度法测定 Sn、Ag、Tl,经萃取分离富集后,检测下限很低(0.00005%),但因其操作步骤复杂,在同等灵敏度的仪器检测方法存在的情况下,检测人员会优先使用仪器检测方法。

除金属元素外,氧、氮、氢、硫等非金属的痕量检测技术也有新的进展。如微量光度滴定(Vol)法直接测定硫:采用微量光度滴定法及还原蒸馏分离富集后光度测定的方法,使钢铁、合金中这一最常见元素的痕量分析成为可能。方法的测定下限优于现行国家分析标准方法 5 倍以上^[7]。此外,粉末合金中超低硫的检测,采用制备超纯助熔剂和坩埚处理技术,使硫的检测下限达到 0.0005%。高纯合金中 0.000X% 级的氧、氮、氢的检测,可以通过空烧坩埚,双去气等功能降低空白,增加测量结果的准确度。铝合金中氢的检测,经过表面处理方法的研究,有效地去除表面氢,保证检测结果的准确性。有关气体元素检测技术的进展在本书第 9 章进行介绍。

1.2.2 原子光谱分析技术的发展

原子光谱分析技术是材料分析中最常用的分析方法,它主要包括原子发射光谱法(AES)、原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)和 X 射线荧光光谱法(XRF)。前三种方法仅涉及原子外层电子的跃迁,而后一种方法涉及原子内层电子的跃迁。

近年来,电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析技术以其多元素同时测定、检出限低和稳定性好等特点,已经成为金属材料中成分分析的最常用手段,ASTM、GB、HB(航空工业标准)中都建立了很多标准方法,如 ASTM2371《钛和钛合金原子发射光谱分析方法》,可检测 Al、B、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Si、Sn、V、Y、Zr 元素,其中 B 的定量下限 0.0008%,Ni、Y、Mn 的定量下限达到 0.001%。国家标准中,有关 ICP-AES 的检测方法有 GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法,第 25 部分:电感耦合等离子体发射光谱法》,可检测 Fe、Cu、Mg、Sr 等 11 种元素;GB/T 20125《低合金钢多元素含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》,可测定 Si、Mn、P、Ni、Al、Ti 等 11 种元素;GB/T 5121《铜及铜合金化学分析方法第 27 部