

激光烧蚀 (LA)-ICP-MS 在镍合金产品控制中的应用

应用

冶金分析应用

作者

Ed McCurdy and Glenn Woods
Agilent Technologies UK Ltd.
5500 Lakeside, Cheadle Royal Business Park
Stockport, Cheshire, SK8 3GR, UK

Peter Scrimshire
IncoTest (Special Metals Wiggin Ltd.)
Holmer Road, Hereford, HR8 9SL, UK

摘要

镍合金被广泛应用于各个领域，在一些苛刻操作条件下起关键作用的部件中往往含有镍合金。因此，必须对其物理、化学以及力学性能有充分的了解，镍合金中痕量金属杂质元素含量的水平对合金的性能影响很大，而且必须进行严格控制。IncoTest (Wiggin 有限公司特种金属商业部) 就激光烧蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 对镍合金的监控能力进行了评价，与常规仪器相比 (X-射线荧光和光学发射光谱)，可检测的痕量元素种类更多，测定下限更低。文中比较了采用不同技术得到的数据。结果表明，在所有情况下，采用 LA-ICP-MS 方法的检出限、准确度、回收率以及长期稳定性均令人满意。

引言

Special Metals Corporation (特种金属公司) 于 1998 年购买了 Inco 合金公司集团后，成为领先世界的高性能镍基材料包括 Nimonic, Inconel, Incoloy, Udimet, Monel, Nilo 合金的发明、生产和供应商。它在美国的 Huntington, WV, New Hartford, NY, 以及英国的 Hereford 均有主要制造厂。Incotest 实验室为各种各样不同的材料提供“现代化”的化学分析和力学测试。

镍基高温合金，属于“高温合金”的一种。“高温合金”的定义是“用于高温设备的合金，其基体通常为 γ 相，属于 ROMAN VIII A 族元素，上述设备会遇到极强的机械应力，并对材料的表面稳定性要求极高。”[1]。这恰恰是气体涡轮机内部所存在的条件。事实上，1940 年代初期，喷气发动机的发展推动了早期镍基合金的发展进程。其后各种耐高温、耐极强的机械应力，耐腐蚀的新合金材料得以不断发展。各种不同的部件需用到不同的合金，这就要求对决定合金物理性能的合金元素及其杂质元素的作用有充分了解。

高温合金大致可分为三种类型：一类是镍铬合金；另一类是钴合金，还有一类就是铁合金。也有铬基合金，



但通常认为此类合金不属于高温合金。镍基高温合金长久以来一直是喷气发动机部件中的关键材料，在许多其它现代技术如船舶用和陆地用的气体涡轮机，石油化工厂、核反应器部件、火箭发动机、太空飞船、汽车排废和催化装置等。

许多镍基合金硬度很大，但其本身并不具有抗高温表面氧化的性能。耐高温和耐腐蚀的性质是由于加入了一些合金元素，尤其是 Cr，该元素可在合金表面氧化形成 Cr₂O₃。同样，加入 Ti 和 Al 会增加合金的强度 [2]。上述元素的加入量之精确水平对特定部件使用的合金所要求的性质至关重要。例如，可提高硬度的元素 Al, Ti 和 Nb 加入总量从 16% 增加到 20% 时，合金的硬度可提高 4 倍。合金中加入 C 和 B 可使晶界增强。上述特性及其它常用合金元素的作用列于表 1。

除了在纯镍材料中有意加入一些合金元素以改善其性能外，还会存在一些痕量杂质元素。杂质元素，可能

均匀地溶解于固态合金基体中或以独立的晶体或包裹体存在，其存在形式会大大影响最终产品的性质。例如，以氧化物形式存在的 Ti, Nb 和 Al 的杂质可能会导致材料脆裂而缩短寿命并导致不抗疲劳。那些能降低晶界性能并降低拉力-破坏性能的元素包括 Bi, Te, Se, Pb 和 Tl。所有这些元素的浓度即使低于 100 ppm 都存在有害影响，Bi 的浓度最低，但影响也最大 [3]。另有些元素会降低延展性和柔软性，如 As, Ba, Ca, Li, Mg, Sb, Sn 和 Sr 等，可能是由于它们对晶界性能产生了影响。

表 2 列出了目前镍基高温合金中每种痕量杂质元素的典型含量指标。从表中也可以看出：随着时间的变化，指标中要求测定的元素数量和每种杂质含量的最大允许限都发生了变化。

传统分析技术的检出限 (DLs) 足以监控较高限量的痕量元素，但对于那些要求更严、限量更低的元素而言，需要采用新的分析技术。而采用光学发射光谱法

表 1. 镍基高温合金中典型合金元素的作用

作用	合金元素													
	Cr	Al	Co	Fe	Mo	W	Ti	Ta	Nb	Hf	C	B	Zr	Mg
增强基体性能	X		X	X	X	X								
形成 γ 相		X					X	X	X					
形成碳化物	X				X	X	X	X	X	X				
形成氧化物	X	X												
晶界增强										X	X	X	X	X

表 2. 早期与目前镍基高温合金中杂质元素最高限量

指标	杂质元素指标 (所有值的单位均为 ppm)												
	Ag	Zn	Cd	Ga	In	Tl	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Se	Te
1975 前	5							10			1		
AMS 2280 (1975-1992)													
杂质总含量最大为 400 ppm	50	50	50	50	50	5	50	5	50	50	0.5	3	0.5
目前典型指标	5	5	0.2	30	0.2	0.2	30	5	30	3	0.5	1	0.5

的最大难点恰恰在于难以检测和控制低含量元素。因此，IncoTest 就 LA-ICP-MS 在镍合金产品常规监控中的应用潜力进行了评价。

影响 LA-ICP-MS 在金属整体分析中被广泛应用的主要局限性是校准样品与被测样品需进行严格的基体匹配，此外，大多数商品化激光系统的设计适合于更为典型的“特征”分析，即小的烧蚀坑更为理想。然而，大采样面积的设备可采用存储分析模式可以对物质表面进行线或面（光栅式）采样的整体分析。最近，New Wave 紫外系列激光器的新款型号专门设计了能提供较大烧蚀坑尺寸的系统，进一步增加了样品烧蚀面积，本文采用的就是此种新型激光器。此外，随着激光技术的发展，激光烧蚀向着更低的、更为一致的能量密度以及更佳的烧蚀稳定性，目前可在一致条件下对不同种类的物质进行激光烧蚀，实现不同材料的测定。

实验部分

本工作的激光系统采用 New Wave UP266 MACRO (New Wave, Fremont, CA, USA)。ICP-MS 采用 Agilent 7500a。按照厂商的推荐设置激光方法和 ICP-MS

表 3. for LA-ICP-MS 系统主要操作参数

参数	设定值
New Wave UP266 MACRO	
烧蚀斑点尺寸 (μm)	515
能量 (%)	60
重复速率 (Hz)	10
线速度 (μm/s)	30
Agilent 7500a	
正向功率 (W)	1350
载气流速 (L/min)	1.2

调谐和采集参数，主要操作参数列于表 3。

采用 ICP-MS 分析任何高基体样品，均须考虑可能出现的质谱重叠干扰和多原子离子干扰问题。上述干扰来自被提取进入质谱仪的样品基体、或等离子气体尾焰成分。表 4 镍基合金材料分析中可能造成干扰的主要多原子离子干扰。

表 4. 镍基样品中的主要基体干扰

基体干扰	受干扰元素
$^{62, 64}\text{Ni}^{2+}$	^{31}P , ^{32}S
$^{58, 62, 64}\text{Ni}^+\text{H}^+$	^{59}Co , $^{63, 65}\text{Cu}$
$^{60, 61, 62, 64}\text{Ni}^{16, 18}\text{O}^+$	$^{76, 77, 78, 80, 82}\text{Se}$
$^{58, 62, 64}\text{Ni}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$	^{75}As , $^{79, 81}\text{Br}$
$^{58, 61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$	^{98}Mo , ^{101}Ru
Ni_2^+	$^{118, 120}\text{Sn}$, $^{121, 123}\text{Sb}$, ^{127}I , $^{125, 128}\text{Te}$

上述干扰物水平多数极低（例如，与溶液雾化进样方式相比，激光进样方式大大降低了溶液雾化形成的水蒸汽，因此氧化物干扰大大减少。）还有一些干扰也可易于避免（例如，分析 95 Mo，而不用分析受干扰的 98 Mo）。对于其它一些可能受到干扰的分析物，Ni 合金生产商自制了极佳的参考物质，上述参考物质不含痕量杂质元素极易对基体引入的多原子离子干扰进行定量、校正或扣除。

结果与讨论

本文建立的镍基合金样品的预烧蚀和采集烧蚀的方法适于对样品表面具有代表性的区域进行采样，而采样面积比火花、空心阴极或 XRF 技术要小得多。尽管因采样面积小，激光采样比传统技术的大采样面积提供的移骄悝信号的重现性而言稍有不足，但它却可以提供一些其它信息。每个采样点所给出的平均结果均带有标准偏差 (SD)，因为每 1 cm 线扫描测量是由三次独立的采集而成，每次采集大约 3 mm 长 × 0.5 mm

宽。由三次不同采集点的三次分析获得平均结果，该结果与空心阴极法的结果具有可比性，同时还提供了每个采样区域内的均匀性的信息，该信息是以往所使用的单一整体采样方法不可能获得的。

图 1 为镍合金采用上述激光烧蚀方法进行采样后的照片。注意该样品中清晰可见的晶体结构。实验表明，在加标的标准中（加入浓度远高于普通产品样品中的

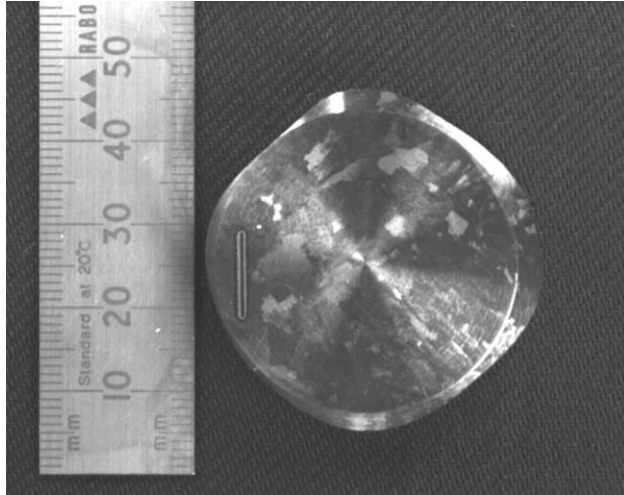


图 1. 激光烧蚀分析后的镍基合金样品

痕量元素)，痕量元素分布严重不均匀。在此情况中，痕量元素并没有完全混匀并分布到基体中，导致了杂质元素几乎是以纯包裹体形式存在。上述现象极易由

样品激光烧蚀轨迹较大的相对偏差来识别，重复采集分析的其中一个结果受包裹体的影响，而其它结果是基体中的低冶金尘坝的分析物信号。使用传统的分析技术是不可能获得上述信息的，因为在其它技术中，一个或多个包裹体通常都包含于每个采样点中，给出的是比较一致的平均结果，而不是痕量元素分布或包裹体存在的信息。

在元素分布均匀的地方，每个采集线三次重复测量的精度在 5% RSD 左右，这从图 2 的 As 与 Ga 的校准曲线上各点的结果可知，标准曲线上的每个点均测定

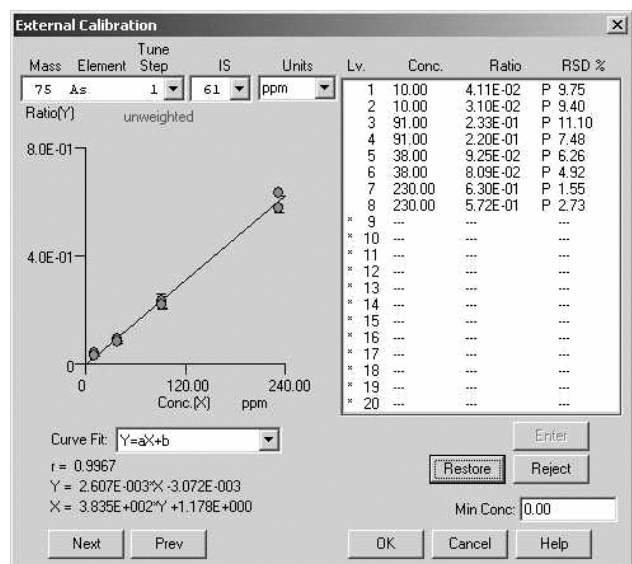
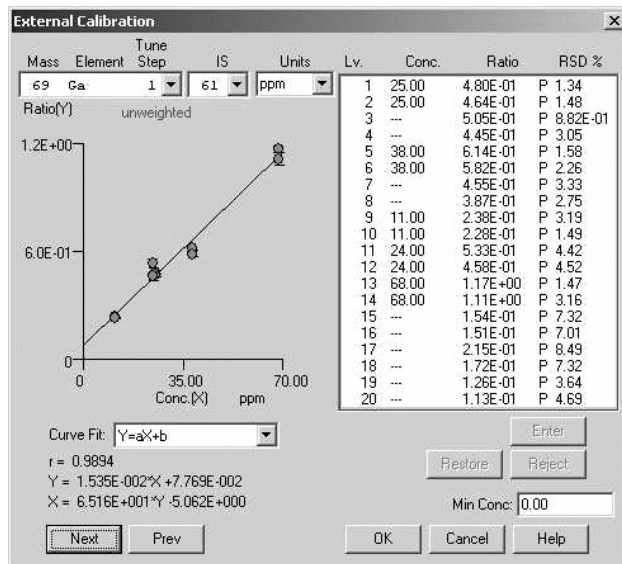


图 2. LA-ICP-MS 对镍基合金标准样品中 Ga (m/z 69) 和 As (m/z 75) 的校准曲线

两次，两次的结果重合。每个点重复三次，取平均值，三次测定的误差由 SD 表示（如校准曲线数据表可知）。

为了验证所建立的新方法，将 LA-ICP-MS 数据与现有其它分析方法进行了比较。表 5 的数据是采用 LA-ICP-MS 法对一个镍基合金标准参考物质在两周内的分析结果，并与以往采用空心阴极发射光谱法（OES）的结果进行了比较。

由表中结果可知，LA-ICP-MS 新方法在整个分析过程中获得了一致的结果（事实上，与空心阴极法相比，

表 5. 标准 5657 Nimonic 镍合金（空心阴极光谱法的质控标准）采用 LA-ICP-MS 的分析结果和空心阴极光谱法结果比较

元素	质量	标准值 ppm	空心阴极法		5月20日		5月25日 LA-ICP-MS		6月4日	
			平均值 ppm	可接受 范围	平均值 ppm	RSD %	平均值 ppm	RSD %	平均值 ppm	RSD %
Zn	66	22	23	17–30	19.7	4.6	20.6	0.9	18.8	4.2
Ga	69		4.9	2.3–7.5	2	2.7	2.4	4.5	1.3	10.4
As	75	9	10.6	6.7–14	10.8	5	11	5.2	10.6	3.7
Se	82		0.23	0–0.8	1.2	14.5	2.3	8.3	1.3	22.9
Ag	107	9.8	10.6	7.1–14	13	4.6	13	3.6	14.5	3
Cd	111	0.6	0.47	0.3–0.6	0.4	14.2	0.5	6.2	0.8	12.4
In	115		0.01	0–0.03	0.1	13.7	0.1	11	0.1	9.6
Sn	118	53	50	38–62	57	4	56.7	3.9	48.8	4.7
Sb	121	25	21	13–28	28.9	4.5	27.2	2.8	27.7	4.3
Te	125		9	6.4–12	10.7	15.9	8.6	5.6	10.8	9.1
Tl	205		0.18	0–0.25	0.2	3.9	0.2	7.6	0.2	3.8
Pb	208	12	11.5	8.7–14	13.5	4.5	13.8	6.1	15	13.4
Bi	209	8.4	8.8	6.8–11	12	4.75	11.5	5.4	13.2	16.7

结果的变化范围较小), 数据间的精密度较好 (一般在 5% 到 10% RSD s 之间), 分析结果与标准值吻合。

结论

IncoTest 成功地安装并应用 LA-ICP-MS 系统进行镍基高温合金中痕量杂质元素的常规监控。LA-ICP-MS 新方法不仅提供了理想的痕量元素检测限和稳定性外, 还与传统的空心阴极光谱法进行了比较。新方法对自制的参考物质进行分析并获得满意的结果, 同时对几种关键杂质元素提供了极低的检出限, 并且还可提供合金样品中痕量元素的分布信息。

参考文献

1. C. T. Sims, and W. C. Hagel, (Eds.), Preface, "The Superalloys", John Wiley and Sons, New York (1972).
2. R. Stickler, Phase Stability in Superalloys, in "High Temperature Materials in Gas Turbines", P. R. Sahm, and M. P. Speidel, (Eds), Elsevier, (1974).
3. G. B. Thomas and T. B. Gibbons, 1984, Materials Science and Engineering, **67**, 13–23.
4. "Trace Element Control - Nickel Alloy Castings", SAE Aerospace Material Specification AMS 2280, SAE, Warrendale, PA 15096, 1992, pp. 1–4.

如需了解更多信息

如需要了解我们的产品及服务更多信息请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦对本资料中出现的错误, 以及由于提供或使用本资料所造成的有关损失不承担责任。

本资料中所涉及的信息、说明和指标, 如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司, 2005

中国印刷
2005 年 7 月 21 日
5989-3254CHCN

