

iCAP PRO Series ICP-OES 测定高温合金材料中主量和微量元素

王飞

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

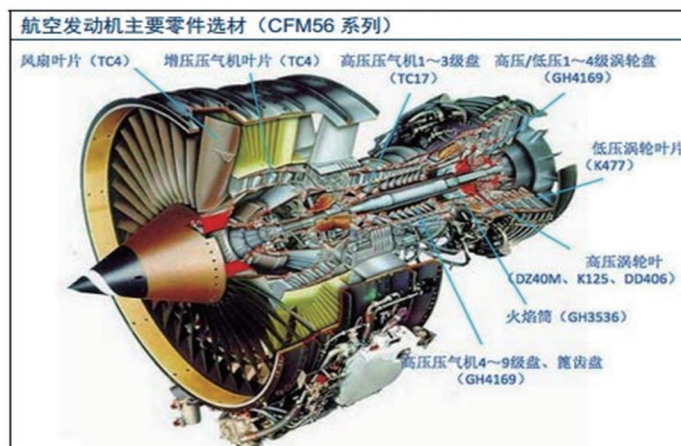
关键字：TEA & ICP-MS

简介

高温合金以又称热强合金、超级合金，主要用于航空发动机耐高温材料的制造，特别是喷气发动机最后两级压气机和最初两级涡轮叶片、燃料室、加力燃烧室、涡轮盘、涡轮叶片及紧固件的制造，是重要的战略物资，世界各航空大国都在极其保密的条件下进行研制。按基体材料可分为：铁基、镍基和钴基；按生产方式可分为铸造高温合金、变形高温合金和粉末高温合金；按强化机理可分为碳化物强度、固溶强化、时效强化和弥散强化。

高温合金及其制品对原料有着极高的要求，制备工艺复杂和产品质量控制严格，构成高温合金主体成分的元素为铁、钴、镍，同时含有较多的钨、钼、钒、钛、铬、铝、铌等元素成份，这些元素在光谱分析中为典型的富线元素，在 170nm-800nm 波长范围内涵盖了近 14700 多条谱线，这将意味着在这种复

杂光谱背景的条件下将会对绝大部分的低含量元素产生严重的干扰，造成这些元素无法分析或难以获得较低的检测下限。



TC4	风扇叶片、增压压气机叶片	TC4钛合金化学成分: TC4含钛(Ti)余量,铁(Fe)≤0.30,碳(C)≤0.10,氮(N)≤0.05,氢(H)≤0.015,氧(O)≤0.20,铝(Al)5.5~6.8,钒(V)3.5~4.5
TC17	高压压气机1-3级盘	TC17钛合金是一种的B型合金,名义成分为Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr,材料中Al、Sn和Zr的加入强化了α相,改善了蠕变抗力。
GH169	高压/低1.4级涡轮盘	GH169合金是含铌、钨的沉淀硬化型镍铬铁合金,在700°C时具有高强度、良好的韧性以及在高低温环境均具有耐腐蚀性。
K477	低压涡轮叶片	是镍基沉淀硬化型等轴晶铸造高温合金,使用温度在900°C以下。合金中加入铬、钴、钨、钼、钛和铌元素,进行固溶和沉淀强化,使合金具有较好的综合性能。合金具有较高的强度和塑性、组织稳定,并具有较好的铸造性能,适于制作航空发动机的燃气涡轮叶片和涡轮外环等高温零件。
DZ40M	高压涡轮片	
K125		
DD406		
GH3536	火焰筒	按基体元素主要可分为铁基高温合金、镍基高温合金和钴基高温合金,按制各工艺可分为变形高温合金、铸造高温合金和粉末冶金高温合金,按强化方式有固溶强化型、沉淀硬化型、氧化物弥散强化型和纤维强化型等(见金属的强化),高温合金主要用于制造航空、舰艇和工业用燃气轮机的涡轮叶片、导向叶片、涡轮盘、高压压气机盘和燃烧室等高温部件;还用于制造航天飞行器、火箭发动机、核反应堆、石油化工设备以及煤的转化等能源转换装置。
GH4169	高压压气机4-9级盘、篦齿盘	该合金的另一特点是合金组织对热加工工艺特别敏感,掌握合金中相析出和溶解规律及组织与工艺、性能的相互关系,可针对不同的使用要求制定合理、可行的工艺规程,就能获得可满足不同强度级别和使用要求的各种零件。供应的品种有锻件、锻棒、轧棒、冷轧棒、圆饼、环件、板、带、丝、管等,可制成盘、环、叶片、轴、紧固件和弹性元件、板材结构件、机匣等零部件在航空上长期使用。

近来在材料分析技术中，对仪器分析的性能提出了更高的要求，即要求能够仪器具有最佳的灵敏度用于材料中微量元素的分析，又要求仪器具有最佳的稳定性性能用于保证材料中主量元素的分析，基于这些针对性的技术需求，现在主流高端结构的 ICP-OES 多采用了大面积化一体阵列式固态检测器、全固定式主光学元件、高精度恒温光室结构和等离子体气为质量流量控制器的设计趋势，iCAP PRO Series ICP-OES 迎合现代高端光谱仪器的市场需求，光学元件采用了全固式结构中阶梯光栅和棱镜二维交叉色散设计，光室部分采用 $38\pm 0.1^\circ\text{C}$ 高精度恒温，等离子体气采用 3 路质量流量控制器（最小为 $0.01\text{L}/\text{min}$ 精度）和高解析精度 419 万像素单元构成的面阵式固态 CID 检测器，这些设计无疑地代表着现行最高端的设计技术，基于这些种技术设计的使用，保证了 iCAP PRO ICP-OES 具有无与伦比的稳定性指标和最佳的灵敏度。

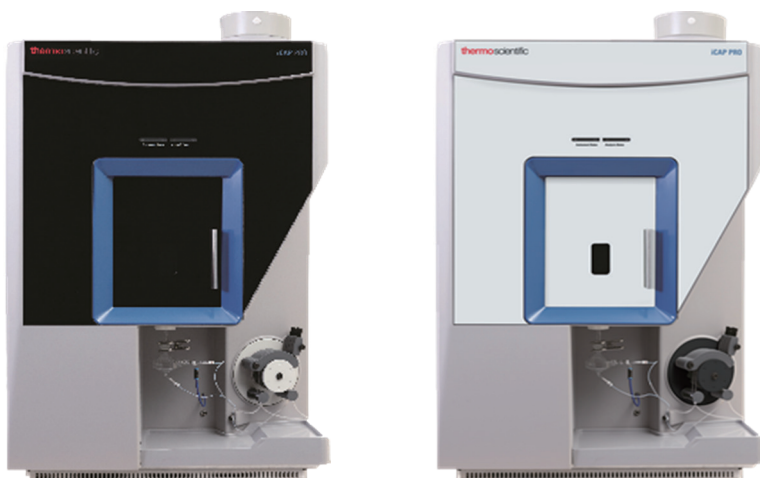
本文采用 iCAP PRO Series ICP-OES，根据样品的特性优化了不同的前处理方法，优化了等离子体参数、分析谱线选择等内容，以获得最佳的分析元素结果，本文详细地介绍了多种牌号高温合金材料中各种主量元素和微量元素分析的方法研究报告。

实验部分

仪器介绍

Thermo Scientific iCAP PRO 系列 ICP 等离子体发射光谱仪

iCAP PRO 系列是 Thermo Fisher 最新开发的 ICP 光谱仪，从 2020 年全球发布以来，以其优异的性能、独特的设计、人性化易使用和多用途高效率等特点获得了市场的广泛认可。iCAP PRO 采用垂直双向观测方式，可以适用于要求低检出限和耐复杂基体各种应用的需求。



Qtegra ISDS 智能数据处理软件具有直观的操作界面，实示显示各联锁监控反馈以保证仪器运行的安全性；强大的软件功能设计，提供全自动的仪器工作参数和分析参数优化，例如在一次积分测量过程中将允许分析人员设置不同的激发功率参数，高激发功率可用于难解离元素（如：磷）的测量，以改善信背比、提高分析灵敏度；而低激发功率可用于易电离类的碱金属元素（如：钾、钠）测量，降低电离干扰效应的影响。另外，Qtegra ISDS 独有的 Method Develop 功能有效地将分析者所面对的方法开发过程复杂性降至最低，其中的 Wavelength Finder 将能够帮助分析者自动的选择出复杂样品中不受光谱背景干扰的最优谱线，这将有利于提高工作效率又能保证测量结果的准确度。

- 优异的灵敏度，NDRO+eUV 增敏技术可以获得真空紫外区谱线 PPB 级的检出限，CID821 检测器紫外量子化效率高，确保 $<190\text{nm}$ 以下波长具有极佳的灵敏度，如 Al 167、P 178、S180 等；
- 400 万像素级高精度谱图解析检测器，iFR 167-852 同时刻曝光，可在 1 分钟内完成多达 70 个元素的测定；
- 新型固态 RF 发生器采用变频快速匹配，适合于有机、高基体等样品直接进样；
- 高光通量高分辨率， 200nm 处光学分辨率为 0.007nm ，P213.618、Cu213.598nm 谱线可完全分开；
- 专有的可拆卸式全套陶瓷炬管，能够耐受高浓度氢氟酸和碱金属侵蚀，充分延长使用寿命，并利于更换清洗；
- 高性能分析（High Performance），优异的光学系统结构和光学元件参数，全固式结构中阶梯光栅和棱镜二维交叉色散设计，结合大面积面阵式 CID 检测器，有效消除光谱仪典型的像差效应，得到最优的色散率指标，降低邻近谱线干扰和消除光谱跨级干扰；
- 高精度分析（High Precision）， $38\pm 0.1^\circ\text{C}$ 光室恒温 and 多种路质量流量控制器保证了无与伦比的稳定性性能；

方法提要

试样经混合酸溶解（由于不同牌号的成份差异，根据元素性质可使用密闭或敞开容器溶解），采用双向观测方式，即有利于获得较宽的线性范围，又降低了基体效应对分析过程所产品的影响。同时耐氢氟酸进样系统中所使用的 PEEK Mira Mist 同心雾化器，即保证了具有较高的雾化效率又有利于获得最佳的精密度数据。仪器按照优化后的参数条件运行，并进行了谱线筛选，保证测量结果的可靠性。

试剂

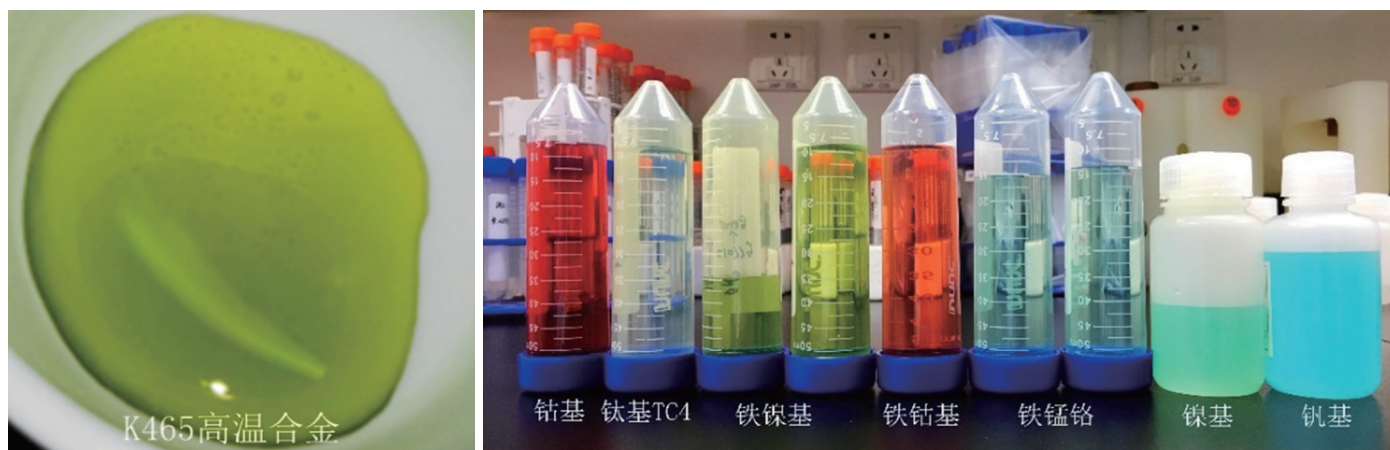
• 标准溶液 W、Mo、Co、Cr、V、Al、Si、P、Ti、Nb、W、B、Fe，1000ug/mL（国家钢铁材料测试中心，钢铁研究总院）；

实验设备及器皿

- 超纯水机（Fisher Scientific）；
- 20~100uL、200~1000uL 微量移液器（Fisher Scientific）；
- 50、100mL HDPE 容量瓶（NALGENE）；
- 控温电热板、高压消解罐

样品前处理

准确称取样加热至样品全部溶解，以超纯水稀释定容至 100mL HDPE 容量瓶中，摇匀，待测溶液，按同法制备试剂空白。



标准溶液制备

W、Mo、Co、Cr、V、Al、Si、P、Ti、Nb、W、B、Fe 混合标准曲线：分别移取不同体积的上述各元素标准溶液于 100mLHDPE 容量瓶中，加入 5mL 硝酸后定容至 100mL，摇匀后即可用于上述各元素标准曲线的测量。

仪器参数

仪器条件	设置条件
进样泵管	聚氯乙烯，橙 / 白，ID=0.64
排液泵管	聚氯乙烯，白 / 白，ID=1.02
泵速	45 rpm
雾化器	PEEK Mira Mist
载气流量	0.55 LPM
雾化室	PTFE，旋流雾化室
炬管中心管	刚玉，2.0mm 中心管
观测方式	垂直
RF 功率	1150 W
辅助气流量	0.5 LPM
积分时间	15 秒
重复次数	3

表 1 仪器参数

标准曲线

1. 根据设置的仪器参数条件，依次进入配制完成的各元素标准溶液进行标准曲线的测量，确认 $R^2 > 0.999$

测量结果

1. 分析元素的方法检出限及方法定量限：

实验采用试样空白溶液进行连续 10 次的测量，以 10 次试样空白的 3 倍标准偏差做为该条件下的方法检出限 (mg/L)，方法定量限采用 10 次试样空白溶液的 10 倍标准偏差乘以稀释因子 250 (0.2g→50mL) 即得：

元素	波长 (nm)	方法检出限, (mg/L)	方法定量限【未稀释】, (%)
Fe	259.940	0.0023	0.0002
Cu	324.754	0.0036	0.0003
Mn	257.610	0.0004	0.00004
Si	251.611	0.0087	0.0007
Cr	267.716	0.0023	0.0002
Co	228.616	0.0028	0.0003
Na	589.592	0.0135	0.0011
K	766.490	0.0087	0.0005
P	178.284	0.0063	0.0005

表2 分析元素方法检出限与方法定量限 (垂直观测)

注：方法检出限与试样空白溶液中各元素的空白值相关，不代表仪器检出限性能1

2.1 测量结果, %

对样品溶液进行二次重复测量，各元素含量的平均值如下表所示：

元素	Co	Al	Mo	Ti	Nb	W	B	Cr	V	Si	P	Fe
K465 粉	16.58	16.78	4.026	2.116	0.119	---	0.429	---	---	---	---	---
K465 屑	19.44	10.17	---	---	2.808	2.285	1.530	---	---	---	---	---
粉末	0.711	0.166	3.663	---	---	4.732	---	3.705	1.517	0.663	0.025	---
TC4	---	6.178	---	---	---	---	---	---	4.109	0.126	---	0.103
TA5	---	---	---	---	---	---	0.0046	---	---	0.0058	---	---
哈氏	2.116	---	16.78	---	---	4.026	---	16.58	---	0.429	---	0.119
Ni625	---	---	10.17	---	2.285	---	---	19.44	---	1.530	---	2.808

元素	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	Si	Ti	V
TC4	6.0902	0.0210	0.0019	0.1527	0.0059	0.0044	0.0013	0.0079	0.0369	90.023	3.651
Fe-Ni-Cr	0.0049	13.518	2.1712	69.979	0.0328	12.805	0.0076	1.0871	0.3189	0.0001	0.0742
Fe-Ni-Cr	0.0039	13.561	2.1770	69.928	0.0330	12.807	0.0075	1.0902	0.3175	0.0001	0.0734

表4 分析元素测量结果

结论

实验使用 Thermo Scientific iCAP PRO ICP-OES，具有同类结构中最佳的色散率指标，保证了优异光学系统结构设计，有效降低了复杂基体光谱背景的干扰。同时，通过优化仪器参数条件、选择合理的分析谱线、优化背景扣除和数据积分像素点位置，采取标准曲线法的测量方式，可以很好的满足多种牌号高温合金材料中主、微量元素的测量需求。iCAP PRO Series ICP-OES 做为现代高端光谱仪器的市场需求典范，光学元件采用了全固式结构中阶梯光栅和棱镜二维交叉色散设计，光室部分采用 $38\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 高精度恒温，等离子体气采用 3 路质量流量控制器（最小为 0.01L/min 精度）和 419 万像素单元构成的面阵式固态 CID 检测器，这些设计无疑地代表着现行最高端的设计技术，基于这些种技术设计的使用，保证了 iCAP PRO ICP-OES 具有无与伦比的稳定性指标和最佳的灵敏度。对于能够有效检出的主量元素的多次测量精密密度可以控制在 0.5% 以内，仪器具有优异的连续运行稳定性指标，能够最大程度上保证测量结果的可靠性和重复性。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermoFisher.com

thermo scientific