

# 贵金属合金的电子探针测试方法

EPMA-057

**摘要:** 贵金属除了在国际金融活动、首饰和奢侈品中广为人知，在科研领域及工业应用也具有非常重要的价值，是一种重要的基础材料。贵金属合金的电子探针微区表征和测试中，由于其特征 X 射线之间可能存在的相互重叠和干扰，常常给测试带来一定的困难。本文选择了两类金系合金和一种铂系合金试样进行了电子探针测试，对测试方法进行了总结和说明，排除干扰因素后可获得较为理想的测试结果，为贵金属行业中相关的测试提供经验参考。岛津电子探针通过配置 52.5°高取出角，以及统一 4 英寸罗兰圆的全聚焦分光晶体兼顾了高灵敏度和高分辨率，保证了获得理想的分析结果。

**关键词:** 贵金属 微区分析 谱线干扰 电子探针

贵金属 (Precious Metals) 主要指金 (Au)、银 (Ag)、钌 (Ru)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、锇 (Os)、铱 (Ir)、铂 (Pt) 等八种金属元素，后六种又统称为铂族金属 (Platinum Group Metals)，且资源与产量较金银更为稀少，被称为稀有贵金属。由于铂族金属性能稳定，国际上曾经使用的“米原器”和“千克原器”即是使用 Pt-Ir 合金制成。

贵金属元素在地壳中含量低，价格昂贵，同时又具有优良的抗高温氧化性和耐腐蚀性能、优秀的导电性和稳定的电阻温度系数、优异且稳定的催化活性等

综合物理化学性能。因此，除了以往在金融活动中担任重要角色、在奢侈品及首饰制品行业大量使用，现在这些良好的综合特性使之在航空航天、石油化工、新能源技术、生物医学和信息产业等高新尖端技术领域都具有重要的科研及工业价值，有着更为广阔的应用前景。

本文选用两类金铜合金和某种铂铱合金进行了电子探针 EPMA 分析，对其中的测试方法进行了比对，并把测试过程中的注意事项进行了经验的总结。

## ■ 测试方法

测试仪器：岛津电子探针显微分析仪 EPMA-1720。



制样方法：贵金属本身具有良好的导电和导热特性，抛光后直接固定即可测试。

测试方法：定性分析、面分析、定量测试。

测试条件：定性分析加速电压 15 kV、束流值 100 nA、测试时间 6 min；面分析加速电压 15 kV、束流 300 nA、束斑直径 MIN、步距 1  $\mu\text{m}$ 、测试时间 40 ms/point；定量测试加速电压 20 kV、束流 20 nA、束斑直径 50  $\mu\text{m}$ 、驻留时间 10 s。

## ■ 实验结果及分析

### 2.1 金合金

金铜、金银体系是重要的基础合金，其电子结构和晶体结构虽然简单，但包含的结构类型、结构转变种类比较完备，存在有序-无序转变和多相共存区间，是各种合金理论和研究方法如计算合金系的超点阵结构、电荷转移涨落、有序无序转变机制、晶格弛豫现象、晶格振动、合金化过程能量学等的应用及检验平台之一。

金铜合金属于共熔型合金，能够形成连续固溶体且固液相线间隔很小。具有良好的耐蚀性，导电性和抗氧化能力，广泛应用于电接触材料、形状记忆材料、首饰制品和牙科领域。由于其具有熔点适中，流动性好，填充微小间隙能力强，是优良的钎料合金，作为金基合金钎焊料在电子工业、真空器件的焊接中发挥关键作用。图1为金铜二元合金某个工艺过程处理后元素面分布形态，显示了金在晶界的偏聚析出现象。

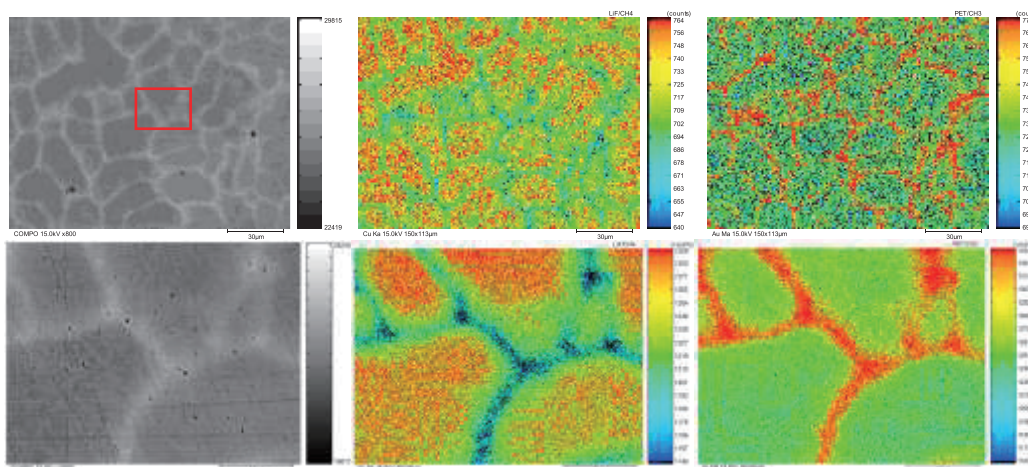


图1 金铜合金中金在晶界的偏聚

对另外一组金铜试样，对比了工作曲线法（检量线法）和 ZAF 定量测试的结果。选择北京地科院金银铜系列标样（编号：ZCN -Au-Ag-Cu Alloy），建立的工作曲线法（检量线）见图2：

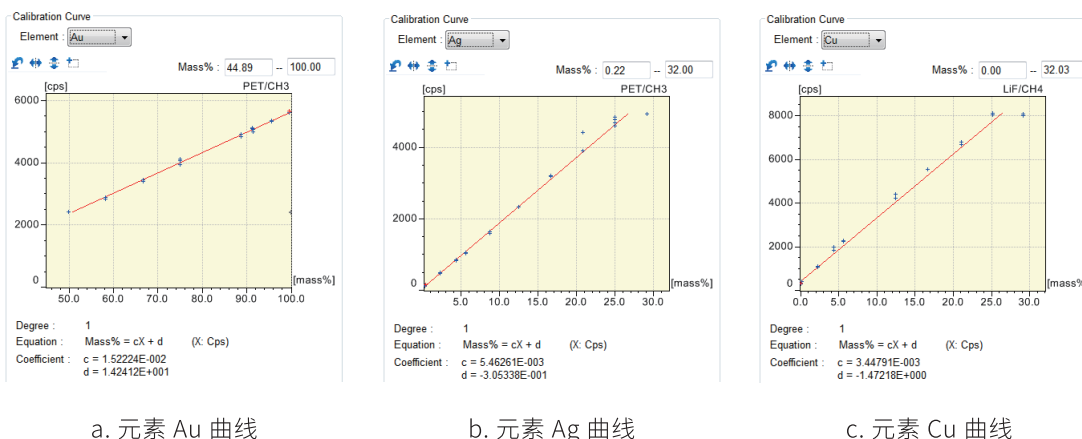


图2 使用金银铜系列套标建立的工作曲线

在未知试样上随机选择较为清洁的区域进行测试，电子束斑直径放大到 50 μm，定量测试结果见表 1：

表 1 微区定量测试结果 (Wt%)

Data	Au	Cu	Total
1	71.95	24.27	96.22
2	72.09	24.42	96.51
3	72.09	24.41	96.50
4	72.06	24.33	96.39
Average	72.05	24.36	96.41

作为对比, 采用 SPI 纯物质标样 (编号: 02751-AB) 作为基准, 使用 ZAF 法 (基体因子修正, Z- 原子序数相关修正, A- 基体吸收修正, F- 二次荧光效应修正) 进行微区定量测试。结果见表 2:

表 2 Au-Cu 合金定量测试结果 (Wt%)

Data	Au	Cu	Total
1	76.02	24.92	100.95
2	75.81	24.87	100.67
3	75.85	24.97	100.82
4	76.06	24.94	101.00
Average	75.94	24.92	100.86

工作曲线法 (检量线法) 是最为精确的方法, 尤其在测试低含量元素的情况下。但其使用有一个前提, 即使用的套标和待测未知试样须为同一个系列, 这样才可以忽略基体构成对特征 X 射线的各种影响, 建立元素含量和特征 X 射线计数对应的工作曲线。

本测试中, 套标的 Ag 含量 (与 Cu 含量相比) 大到不可忽略的地步, 因此, 使用基体效应修正的 ZAF 方法得到的定量测试结果应更接近真值。

## 2.2 铂合金

铂族合金, 作为 “白金” 为日常人们所熟知。从 20 世纪开始进入规模化的生产以来, 成为现代科学研究、现代工业应用和尖端科技领域中举足轻重的基础材料。

铂铱合金, 特别是 Pt-25Ir 合金是一种经典的触点材料, 用于要求条件高的弱电连接中, 在航空航天、电子电气、仪器仪表和石油化工等行业都有重要应用。

为了调整合金综合性能并同时降低成本, 考虑添加不同元素进行微合金化处理。某个未知铂铱合金的定性分析谱图及结果如下图 3。

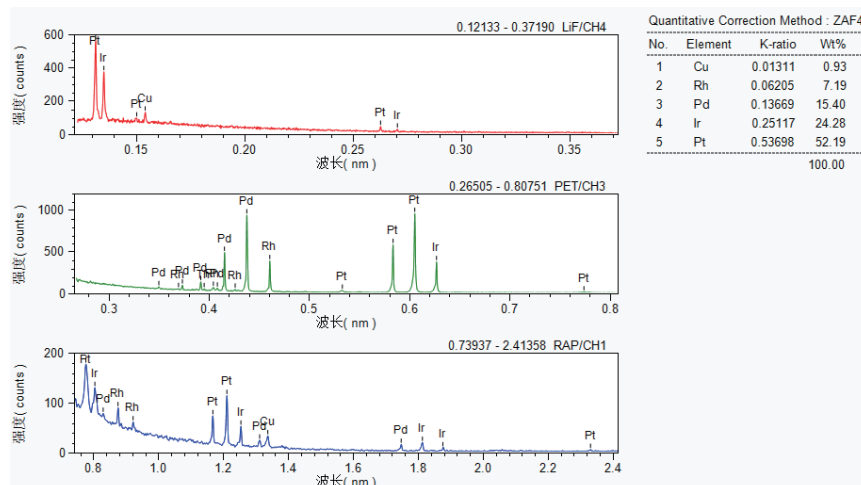
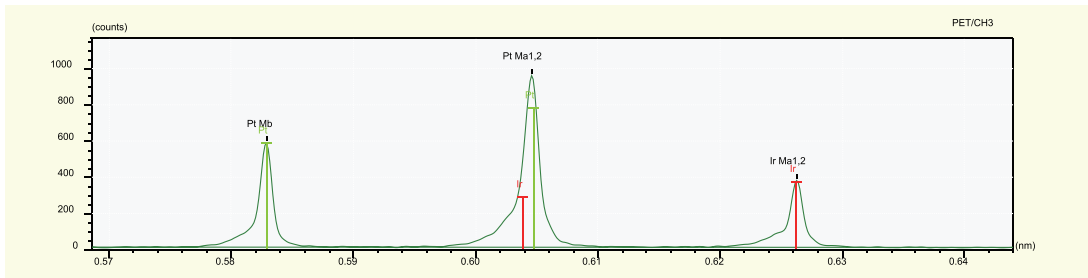


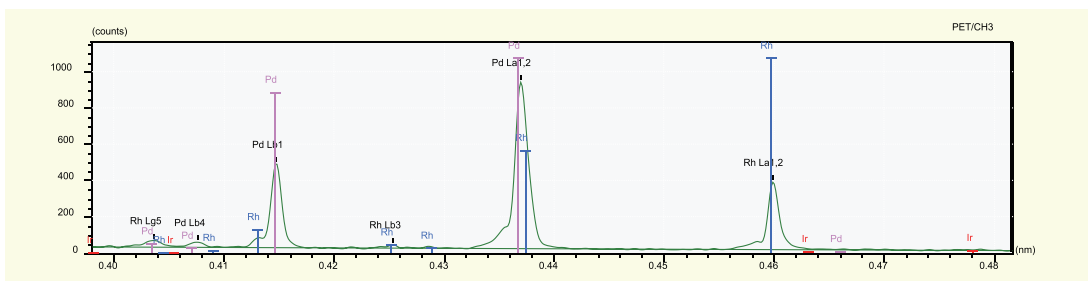
图 3 某铂铱合金定性分析谱图及结果

由于含有多种铂族元素，这些铂族元素的特征 X 射线主峰与主峰、主峰与副峰以及它们的高次线之间可能会有相互干扰的情况存在，在定量测试的时候，需要逐个检查并规避所需要选定测试的线系重叠情况以及排除背景峰的可能的干扰。

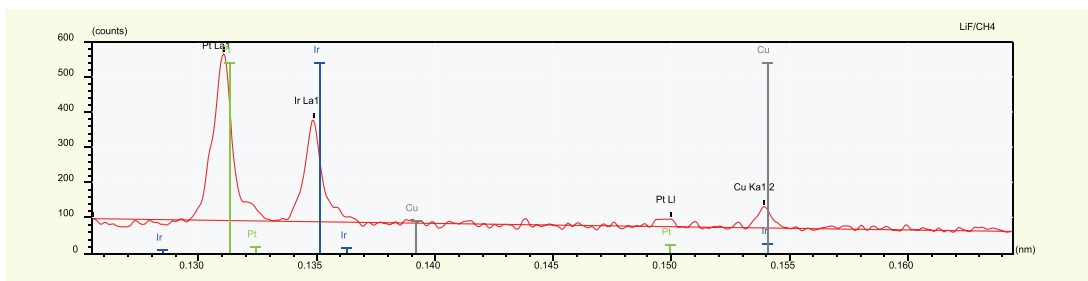
定量时，Pt、Ir、Pd、Rh 和 Cu 五个元素默认的线系分别为 Pt  $M_{\alpha}$ 、Ir  $M_{\alpha}$ 、Pd  $L_{\alpha}$ 、Rh  $L_{\alpha}$ 、Cu  $K_{\alpha}$ 。从谱图上可以看出：特征主峰 Pt  $M_{\alpha}$  在波长 0.60454 nm 处与 Ir  $M_{\beta}$  有重叠；在 0.43691 nm 处的 Pd  $L_{\alpha}$  与 Rh  $L_{\beta}$  相互重叠；在 0.15388 nm 处，Cu  $K_{\alpha}$  主峰与 Ir  $L_1$  相互重叠。也就是这五个元素默认选择的测试主峰位都存在重叠干扰的情形。



a) 0.60454 nm 处的 Pt  $M_{\alpha}$  与 Ir  $M_{\beta}$  之间的重叠峰



b) 0.43691 nm 处的 Pd  $L_{\alpha}$  与 Rh  $L_{\beta}$  的重叠



c) 0.15388 nm 处，Ir  $L_1$  与 Cu  $K_{\alpha}$  主峰相互重叠

图 4 待测元素峰位的干扰情况

其中由于 Cu  $K_{\alpha}$  在 0.15388 nm 波长处受到 Ir 副峰的干扰，且 Ir 的含量很高，只凭借 LiF 晶体上的数据难以判断是否有元素 Cu 的存在，借助 RAP 上 1.33446 nm 处的 Cu  $L_{\alpha}$  可以佐证试样基体是含有 Cu 的。

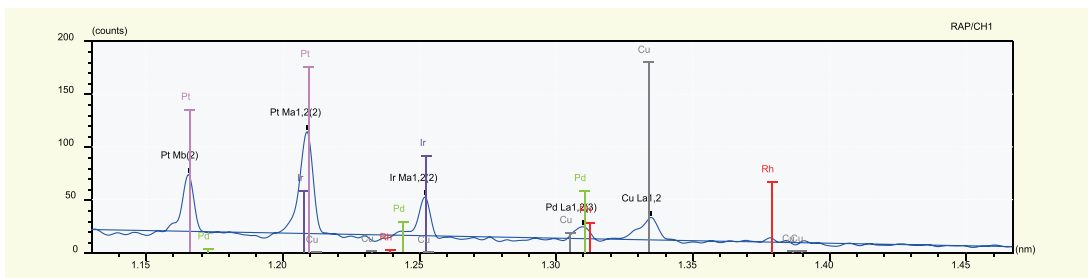


图 5 分光晶体 RAP 上的 Cu  $L_{\alpha}$  的特征

定量测试时，为了排除重叠峰的叠加信号干扰，通常可用的方法有：1、主峰受干扰时，使用无重叠的副峰；2、高次线干扰时，可用脉冲高度分析器（PHA）过滤高次线；3. 按比例扣除干扰峰叠加进来的信号量。

根据上面的排除原则，对于基体中的这五个元素，可使用的特征峰分别为：Pt  $M_{\beta}$  或 Pt  $L_{\alpha}$ 、Ir  $M_{\alpha}$ 、Pd  $L_{\beta}$ 、Rh  $L_{\alpha}$  和 Cu  $L_{\alpha}$ 。严格来说，Rh  $L_{\alpha}$  也会受到 Pt  $M_{2-N4}$  副峰的干扰，只是其强度极低，产生的特性 X 射线计数强度干扰波动还没有统计误差  $3\sigma$  影响因素大，可归为背景噪音处理。背景扣除 BG+ 和 BG- 选在待测峰位两侧，避开干扰即可。标样选择 SPI 纯物质标样（编号：02751-AB），定量结果见表 3。

表 3 铂铱合金微区定量测试结果 (Wt%)

Data	Rh	Cu	Ir	Pt	Pd	Total
1	7.99	0.54	24.56	52.34	14.92	100.36
2	8.02	0.56	25.74	50.39	14.50	99.21
3	8.40	0.56	29.06	48.66	13.31	99.98
4	7.68	0.54	24.44	52.35	15.15	100.17
5	7.97	0.52	25.98	51.57	14.59	100.62
Average	8.01	0.54	25.96	51.06	14.49	100.07

## ■ 结论

本文使用岛津电子探针 EPMA 分析了金合金和铂合金两类试样，面分析直观表征了金合金中元素沿晶界的偏聚现象，对工作曲线法和 ZAF 的定量结果对比，说明 ZAF 法的应用更为合理和方便；对铂合金定量测试中注意的事项进行了分析和说明，排除干扰因素后可获得较为理想的测试结果，为贵金属行业中相关的测试提供经验参考。

岛津应用云

