

岛津 EDX-LE Plus 在铝合金成分分析中的应用

EDX-015

摘要：铝合金中各元素的成分关系着材料的重要性能，对其成分的定量分析是材料表征的必要环节。因为涉及到 Mg、Si 等轻元素，在使用 X 射线荧光法分析时，一般都需要在真空条件下进行。本试验中使用高性能的岛津 EDX-LE Plus，在大气下建立了铝合金中各种元素的定量分析方法，在满足测试要求的前提下，使用 X 射线荧光法测试铝合金成分更为简便。

关键词：铝合金 成分分析 能量色散型 X 射线荧光分析仪 (EDX)

纯铝的密度小、熔点低，是面心立方结构，故具有很高的塑性，易于加工，可制成各种型材、板材，抗腐蚀性能好。但是纯铝的强度很低，不宜作结构材料。通过长期的生产实践和科学实验，逐渐以加入合金元素以及运用热处理等方法来强化铝，得到了一系列的铝合金。添加一定元素形成的合金在保持纯铝质轻等优点的同时还能具有较高的强度，其“比强度”（强度与比重的比值）胜过很多合金钢，成为理想的结构材料，广泛被用于机械制造、运输机械、动力机械及航空工业等方面。飞机的机身、蒙皮、压气机等常以铝合金制造，以减轻自重。

铝合金的各个牌号中，对各功能元素的含量有明确的要求，因此对成分的定量分析是铝合金制造和加工企业的重要需求。目前铝合金的定量分析方法以火

花直读发射光谱分析法为主。其分析速度快，准确度高、精确度好，但对样品的形貌有一定的要求。能量色散 X 射线荧光法因对样品形貌要求不高，而且可以覆盖铝合金中需要分析的元素种类，一直是火花直读光谱法的重要补充。由于 Mg、Si 等元素在能量色散 X 射线荧光法中灵敏度较低，一般需要使用真空系统来提高灵敏度才能达到分析要求。本试验中我们使用新型 EDX-LE Plus 能量色散 X 射线荧光光谱仪在大气环境下建立了铝合金中各元素的校准曲线，该曲线涵盖了铝合金中的各关注元素。在准确度和稳定性的评价中该方法均表现出色，当 Mg 含量高于 0.5% 时，可以满足铝合金的成分测试需求，而且直接在大气下测试，简便、快速。

■ 实验部分

1.1 仪器

EDX-LE Plus 能量色散型 X 射线荧光分析仪



1.2 测试条件

电压：15 kV/50 kV

光阑：10 mm

氛围：大气

滤光片：none/1#/4#

积分时间：100 s

1.3 标准样品

使用西南铝加工厂生产的低合金铝标样 E601~607，以及东北轻合金有限公司生产的 7 系列铝合金标样 7961~7965 进行方法试验。标样在测试前使用车床车去标样表面的氧化层，以下为标样测试面图片和标样含量表。

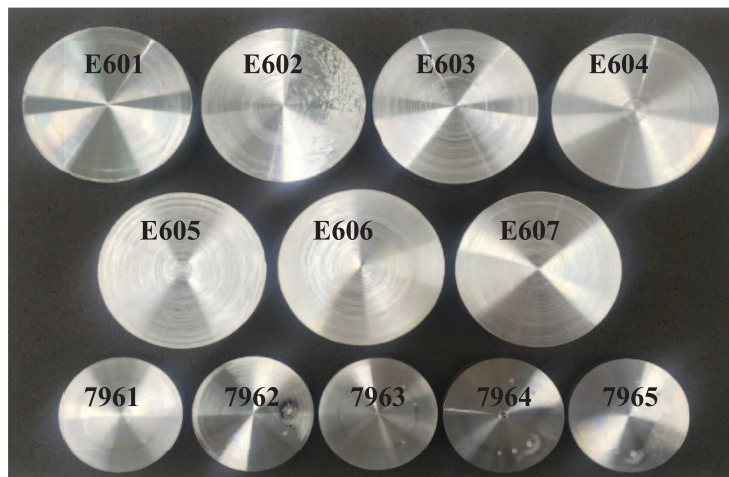


图 1 铝合金标样图片

表 1 铝合金标准样品含量表 (单位: %)

名称	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Ti
E601	99.85	0.051	0.062	0.0025	0.008	0.0031	0.0026	0.0018	0.0095
E602	98.94	0.194	0.193	0.015	0.017	0.011	0.014	0.03	0.036
E603	98.96	0.344	0.371	0.031	0.034	0.031	0.03	0.067	0.013
E604	97.39	0.933	0.94	0.104	0.046	0.092	0.05	0.096	0.054
E605	97.24	0.634	0.612	0.076	0.108	0.056	0.075	1.04	0.081
E606	97.11	0.79	0.748	0.134	0.142	0.127	0.105	0.523	0.114
E607	97.06	0.491	0.505	0.048	0.07	0.021	0.133	1.5	0.138
7961	90.93	0.043	0.044	2.43	0.03	3.13	0.0087	3.19	0.0068
7962	91.02	0.085	0.087	0.652	0.083	3.84	0.052	3.98	0.027
7963	90.13	0.206	0.33	1.216	0.18	2.3	0.093	5.212	0.143
7964	89.91	0.42	0.201	1.947	0.394	0.456	0.175	5.97	0.065
7965	89.85	0.49	0.474	0.101	0.625	0.99	0.022	6.99	0.172
名称	V	Pb	Sn	Ga	Cd	Sb	名称	Cr	Zr
E601	0.0002	0.0046	0.0001	0.00024	0.00078	0.00004	7961	0.041	0.149
E602	0.237	--	0.171	--	0.105	0.04	7962	0.071	0.1
E603	--	0.123	--	--	--	--	7963	0.147	0.039
E604	0.121	--	0.119	--	0.048	0.0043	7964	0.27	0.196
E605	--	0.065	--	0.0085	--	--	7965	0.211	0.069

E606	0.027	--	0.071	--	0.011	0.097
E607	--	0.0052	--	0.032	--	--

■ 测试部分

2.1 校准曲线

采用基本参数法，使用以上标准样品对各元素进行灵敏度系数校正，得到的校正曲线如图 2。

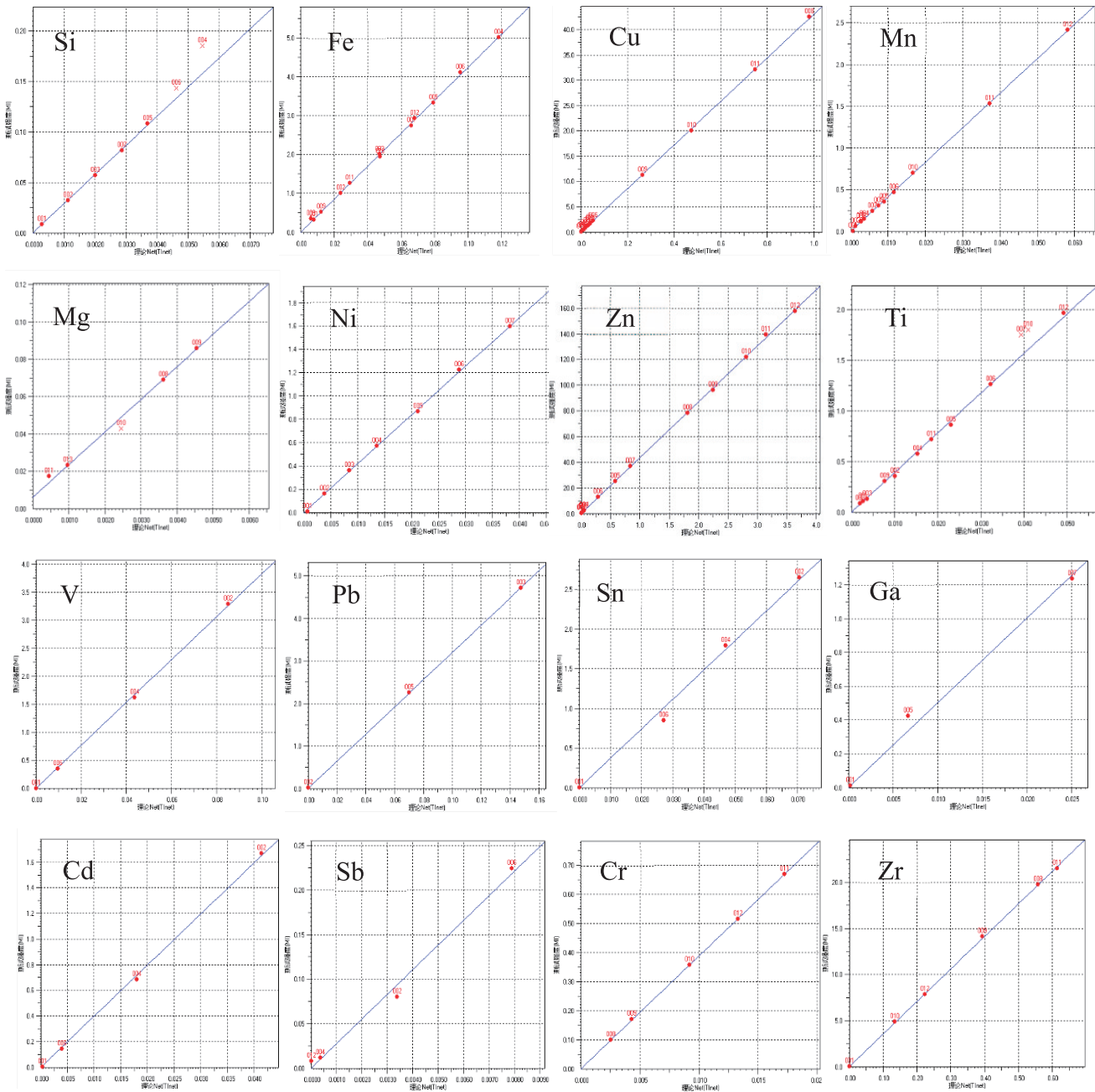


图 2 铝合金中各元素灵敏度系数校准曲线

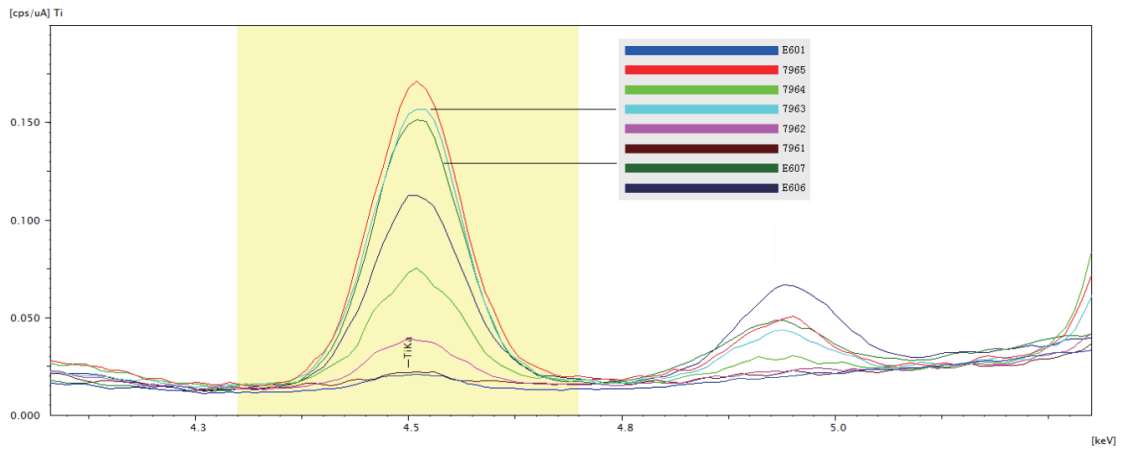


图3 铝合金中 Ti 元素的测试叠加谱图

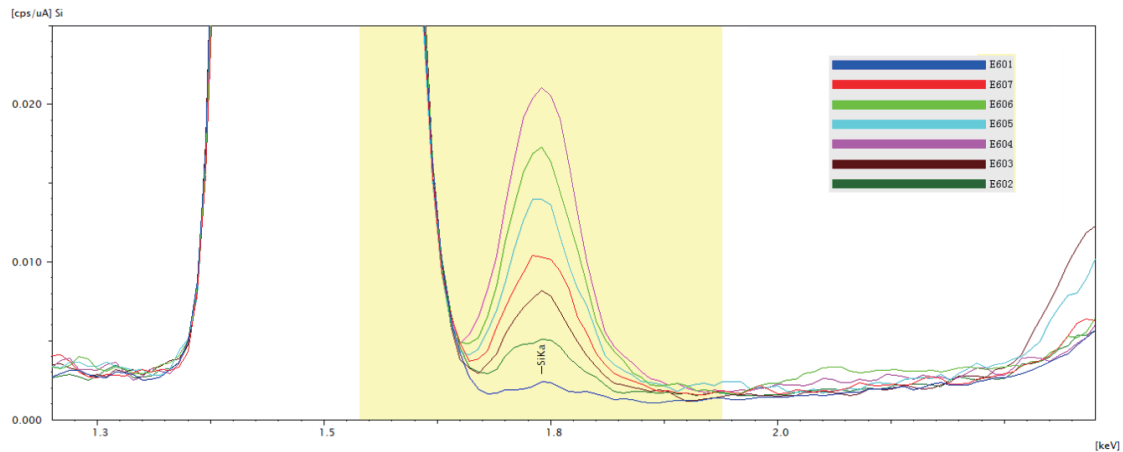


图4 铝合金 E601~E607 中 Si 元素的测试叠加谱图

各元素的灵敏度系数曲线均得到良好的校准效果，除个别点有较明显的偏离：如 Ti、Si 和 Mg。通过查看 Ti 和 Si 元素的谱峰，如图 3 和 4，未发现其它元素的重叠影响，可能与标样中元素的定值有关。Mg 元素的校准曲线只选用了 7961~7965 这套标样，因 E601~E607 中最高含量仅 0.127%，EDX-LE Plus 上未检测到谱峰。7961~7965 的五个标样均能检测到 Mg 的谱峰，有一定的灵敏度，如图 5。其中，E601 中 Mg 仅 0.0031%，谱图上背景却较高，因而 Mg 的灵敏度系数校正曲线未能通过原点，有一定截距。由于谱峰完整性不理想，在重复性评估中延长了 Mg 的测试时间为 300s。

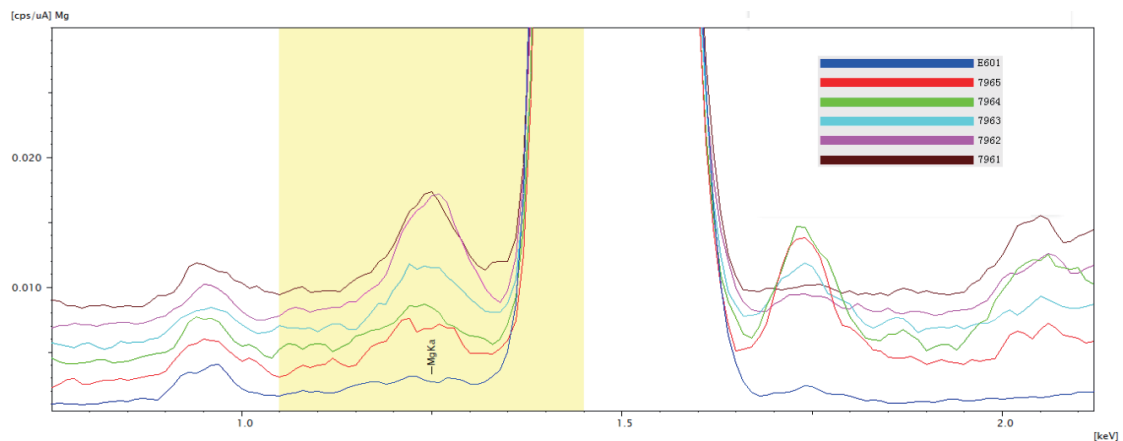


图5 铝合金 7961~7965 中 Mg 元素的测试叠加谱图

2.2 稳定性测试

我们用完成的校准曲线对标样 7694 进行了十次重复测试，得到的结果如表 2。较为异常的是 Zn 元素稳定性明显不及 Ti、Cr、Mn、Fe 和 Cu 等元素。通过检查 Zn 元素的实测强度（表 3.），发现其强度值几乎不变，稳定性明显优于测试值的稳定性，再查看 Al 元素的强度和测试值稳定性，发现 Al 的强度稳定性较测试值差。由于 Zn 含量较高，基本参数法归一计算时，Al 强度的波动影响了 Zn 测试值的稳定性。因此，我们对 Al 元素的处理计算方式由“定量 FP”调整为“平衡”，再次得到的稳定性数据如表 4。表中数据显示，Al 设置为“平衡”后，Zn 元素的稳定性得到了大幅度的改善，变异系数从 1.05% 降为 0.05%，测试误差由 0.31% 降为 0.04%；所有元素的准确度均十分理想，除 Mg 的稳定性略有变化以外，其它各元素稳定性也都得到了改善，详见表 4. 中的两个平均值与标准值对照行。

表 2 铝合金重复测试结果（单位：%）

样品	Al	Mg	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Fe	Ni	Zn
7965(01)	89.26	1.03	0.494	0.184	0.220	0.657	0.109	0.495	0.022	7.42
7965(02)	89.21	1.09	0.510	0.182	0.221	0.665	0.105	0.49	0.022	7.40
7965(03)	89.15	1.23	0.496	0.182	0.217	0.66	0.106	0.49	0.022	7.33
7965(04)	89.20	1.22	0.481	0.181	0.214	0.654	0.107	0.487	0.021	7.33
7965(05)	89.33	1.05	0.484	0.182	0.219	0.659	0.105	0.485	0.022	7.35
7965(06)	89.44	1.01	0.477	0.180	0.215	0.657	0.105	0.486	0.021	7.31
7965(07)	89.30	1.16	0.494	0.179	0.215	0.66	0.107	0.486	0.023	7.27
7965(08)	89.41	1.11	0.477	0.180	0.215	0.647	0.104	0.487	0.021	7.23
7965(09)	89.41	1.17	0.463	0.180	0.215	0.651	0.104	0.481	0.022	7.21
7965(10)	89.35	1.18	0.514	0.180	0.219	0.648	0.101	0.48	0.022	7.20
平均	89.31	1.13	0.489	0.181	0.217	0.656	0.105	0.487	0.022	7.30
R	0.29	0.23	0.050	0.004	0.007	0.017	0.008	0.014	0.002	0.22
STD	0.10	0.08	0.016	0.001	0.003	0.006	0.002	0.004	0.001	0.08
C.V.(%)	0.11	6.97	3.21	0.72	1.17	0.87	2.07	0.87	2.53	1.05

表 3 铝合金中 Al 和 Zn 元素的强度与测试稳定性

样品	Al 强度 (cps/uA)	Al 含量 (%)	Zn 强度 (cps/uA)	Zn 含量 (%)
7965(01)	10.69	89.26	157.60	7.42
7965(02)	10.71	89.21	157.68	7.40
7965(03)	10.77	89.15	157.59	7.33
7965(04)	10.78	89.20	157.69	7.33
7965(05)	10.82	89.33	157.72	7.35
7965(06)	10.92	89.44	157.67	7.31
7965(07)	10.93	89.30	157.60	7.27
7965(08)	11.02	89.41	157.69	7.23
7965(09)	11.04	89.41	157.55	7.21
7965(10)	11.06	89.35	157.73	7.20
平均	10.87	89.31	157.65	7.30

R	0.36	0.29	0.18	0.22
STD	0.137	0.1	0.062	0.08
C.V.(%)	1.26	0.11	0.04	1.05

表4 铝合金重复测试结果 -Al 平衡设置时 (单位: %)

样品	Al	Mg	Si	Ti	Cr	Mn	Cu	Fe	Ni	Zn
7965(01)	89.84	0.94	0.471	0.175	0.211	0.63	0.104	0.474	0.021	7.03
7965(02)	89.75	1.00	0.488	0.174	0.212	0.639	0.1	0.471	0.021	7.03
7965(03)	89.62	1.15	0.478	0.175	0.21	0.639	0.102	0.474	0.021	7.03
7965(04)	89.66	1.14	0.463	0.174	0.207	0.633	0.103	0.47	0.020	7.03
7965(05)	89.80	0.98	0.465	0.175	0.212	0.637	0.101	0.468	0.021	7.03
7965(06)	89.85	0.95	0.461	0.174	0.208	0.637	0.101	0.472	0.02	7.03
7965(07)	89.66	1.10	0.48	0.174	0.21	0.643	0.103	0.473	0.022	7.03
7965(08)	89.72	1.06	0.465	0.176	0.21	0.633	0.101	0.476	0.021	7.03
7965(09)	89.68	1.12	0.453	0.176	0.211	0.638	0.102	0.472	0.022	7.02
7965(10)	89.60	1.14	0.503	0.177	0.215	0.636	0.099	0.472	0.021	7.03
平均值	89.72	1.06	0.473	0.175	0.211	0.637	0.101	0.472	0.021	7.03
标准值	89.85	0.99	0.474	0.172	0.211	0.625	0.101	0.474	—	6.99
平均值 Al 测试	89.31	1.13	0.489	0.181	0.217	0.656	0.105	0.487	0.022	7.30
R	0.24	0.21	0.05	0.003	0.008	0.013	0.005	0.008	0.002	0.01
STD	0.09	0.08	0.015	0.001	0.002	0.004	0.002	0.002	0.001	0.00
C.V.(%)	0.10	7.83	3.14	0.52	1.02	0.57	1.50	0.46	2.49	0.05

虽然 Mg 和 Si 元素的稳定性稍有不足, 但 EDX-LE Plus 已展现出大气测试氛围下针对轻元素良好的测试灵敏度, 例如对 E601 中 0.051% 的 Si 能够检测到明显的谱峰, 且与 Al 峰完美分离; 虽然低于 0.5% 时, Mg 校准曲线的离散度开始增大, 但 7964 中 0.456% 的 Mg 能检测到明显谱峰。结合 Fe、Cu、Mn、Zn 等元素良好的稳定性, 当 Mg 含量高于 0.5% 时, 可以在铝合金的成分分析中得到广泛应用。

■ 结论

本文使用岛津能量色散型 X 射线荧光分析仪 (EDX-LE Plus), 建立了铝合金中各元素的定量分析方法, 该方法在大气下直接对 Mg 含量高于 0.5% 的铝合金进行分析, 具有良好的准确度和稳定性。

岛津应用云

