

铜合金表面元素的飞行时间二次离子质谱 微区原位分析

包泽民¹, 刘光达¹, 龙涛², 王培智¹, 石坚¹,

邱春玲¹, 田地¹, 张玉海², 刘敦一²

(1. 吉林大学仪器科学与电气工程学院, 吉林 长春 130026;

2. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037)

摘要:铜合金中含有 Pb、Sn、Zn、Ni 等元素, 其分布和相对含量对铜合金的性能具有重要影响。本工作采用飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)法对铜合金标准样品 GBW02137 和 GBW02140 的表面进行了微区原位分析; 采用束斑直径约 5 μm 的一次离子束轰击 500 $\mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ 区域内的混合固体合金样品, 实现了 Cu、Pb、Ni、Sn 和 Zn 元素的表面成像, 并测量了各元素在铜合金样品表面的分布情况; 利用标样校准法对 GBW02137、GBW02140 中的 $^{64}\text{Zn}/^{120}\text{Sn}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{120}\text{Sn}$ 值进行相对含量分析。实验结果表明: TOF-SIMS 法可用于铜合金中 Cu、Pb、Ni、Sn 和 Zn 等元素的表面成像和相对含量测定; 采用标样校准法进行相对含量分析时, 测得的 $^{64}\text{Zn}/^{120}\text{Sn}$ 相对误差小于 5.1%, RSD 优于 2.5%, $^{208}\text{Pb}/^{120}\text{Sn}$ 的测量相对误差较大, 接近 27%, 但其 RSD 仍低于 5%。

关键词:飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS); 铜合金; 表面分析; 元素成像

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2016)03-0229-07

doi: 10.7538/zpxb.2016.37.03.0229

Copper Alloy Surface Elements *in situ* Analysis Using Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

BAO Ze-min¹, LIU Guang-da¹, LONG Tao², WANG Pei-zhi¹, SHI Jian¹,

QIU Chun-ling¹, TIAN Di¹, ZHANG Yu-hai², LIU Dun-yi²

(1. Department of Instrumentation & Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130026, China;

2. Institute of Geology, Chinese Academic of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Copper alloy contains Pb, Sn, Zn, Ni and other elements, whose distribution and concentration on the surface have important influence on its behavior. As an advanced method for surface analysis of solid samples, time of flight mass spectrometry (TOF-SIMS) has remarkable characteristics of high spatial and mass resolution, and high sensitivity in elemental and isotopic measurements over a wide mass range. *In situ*

收稿日期: 2016-03-01; 修回日期: 2016-04-06

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ050069, 2011YQ05006906)资助

作者简介: 包泽民(1985—), 男(蒙古族), 辽宁人, 博士研究生, 精密仪器及机械专业。E-mail: bzmin2388@qq.com

通信作者: 龙涛(1984—), 男(汉族), 山东人, 副研究员, 从事质谱仪器研发与应用研究。E-mail: longtao@bjshrimp.cn

analysis of copper alloy surface elements of GBW02137 and GBW02140 samples was implemented by TOF-SIMS, including surface elemental mapping and relative concentration measurement. A pulsed primary ion beam with 5 μm spot size and 30 keV energy was used to bombard the mixed solid alloy samples within a 500 $\mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ region, so as to provide complete surface elemental mapping of Cu, Pb, Ni, Sn and Zn elements on copper alloy surface. After being fixed by epoxy resin, the samples were polished and gilded on its surface in order to achieve a surface roughness smaller than 1 μm . After being extracted and focused, the secondary ions got into the time of flight mass analyzer and were recorded by the detector to form spectral peaks. In order to reduce influence of target surface charge accumulation on the secondary ion extraction field, an electron gun was used to inject electrons towards the target surface to achieve the purpose of charge neutralization. While mapping the elements, a color bar was used to indicate individual content. A deeper color showed a smaller content, and vice versa. Finally, by standard sample calibration method, the calibration curve was established, and the relative concentrations of $^{64}\text{Zn}/^{120}\text{Sn}$ and $^{208}\text{Pb}/^{120}\text{Sn}$ in GBW02137 and GBW02140 were measured. Considering the difficulty in direct measurement of content by TOF-SIMS because of matrix effect and mass fractionation, calibration of instrument error was needed by using standard samples. Obvious difference of element content exists in the crack and on the alloy surface spot, especially enrichment for Pb element than others. By the standard sample calibration method to measure the content, for $^{64}\text{Zn}/^{120}\text{Sn}$, a result of relative error value less than 5.1% and RSD better than 2.5% is achieved; For $^{208}\text{Pb}/^{120}\text{Sn}$, although relative error is nearly 27%, a result of RSD better than 5% is also achieved. The reason why relative error of $^{208}\text{Pb}/^{120}\text{Sn}$ is obviously greater is that there exist incomplete calibration curve and ion productive rate difference between Sn and Pb elements. If a precision, complete calibration curve is established, the accuracy of measurement will be improved accordingly.

Key words: time of flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS); copper alloy; surface analysis; elemental mapping

铜合金中除 Cu 外还含有 Pb、Sn、Zn、Ni 等元素,如果某些元素的相对含量在一定范围内,或其几种元素的含量满足特定关系时,铜合金将拥有高强度^[1]、高耐腐蚀^[2-3]和低摩擦系数^[4-5]等优良的特性,可用于机械制造、船舶工业、模具制造等领域。除元素含量的影响外,受冶炼铸造工艺的影响,铜合金表面可能存在细微的裂隙和不同的伴生金相^[6-7],这将导致元素的分布存在差异,影响合金的性能。因此,需要对合金表面元素进行微区原位分析,以评估其性能及生产工艺。

铜合金表面直接分析的常用方法包括 X 射线能谱法 (EDS)^[7-9]、激光诱导击穿光谱法 (LIBS)^[10-11] 和 X 射线电子能谱法 (XRS)^[12-13]

等。这些方法基本可以解决铜合金分析中的大部分问题,但因每种方法的原理不同,存在各自的不足。其中,EDS 配备的扫描电镜可做微区形貌分析,但仅能分析原子序数大于 10 的元素;LIBS 可在未经任何处理的情况下现场快速定性分析样品,但无法实现元素成像;XRS 虽然可用于固体样品的直接分析,但灵敏度较低,只能达到 10^{-3} 级^[14],无法分析微量元素。与上述方法相比,飞行时间二次离子质谱法 (TOF-SIMS) 具有无质量范围限制、可实现元素成像和灵敏度高 (10^{-6} 级) 等优点。在该技术发展之初,因仪器成本过高、工作条件苛刻和性能优势开发不足等原因而未被广泛应用。随着电子与真空技术的快速发展,仪器的分辨率、检测精度

均得到较大提升,高真空工作条件也变得相对容易实现,TOF-SIMS 技术随之迅猛发展,目前已广泛应用于生命科学、半导体、制药等领域^[15-16],但尚未见其在铜合金表面分析中的应用报道。

本工作拟采用 TOF-SIMS 法对铜合金固体样品进行表面微区原位分析,包括 Cu、Pb、Sn、Zn、Ni 元素的成像分析;并利用校准标样,以⁶⁴Zn/¹²⁰Sn、²⁰⁸Pb/¹²⁰Sn 比值为例,尝试进行元素的相对含量测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与工作原理

SIMS5 型 TOF-SIMS 仪:德国 ION-TOF 公司产品,拥有离子溅射、元素成像和高精度 3 种工作模式,其结构示于图 1。

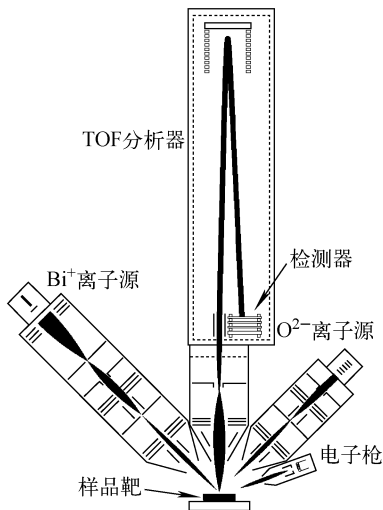


图 1 TOF-SIMS 结构示意图
Fig. 1 Schematic diagram of TOF-SIMS

一次离子源为金属 Bi⁺ 源,工作离子 Bi⁺,离子源生成的离子经聚焦、脉冲化、再聚焦形成 5 μm 直径的一次束,以脉冲形式轰击样品,产生的二次离子经提取、聚焦进入飞行时间质量分析器,一次反射后被检测器记录,形成谱峰。为防止靶面电荷积累,影响二次离子提取电场,需用电子枪向靶面喷射电子,以达到电荷中和的目的。

1.2 主要材料与试剂

测试样品为江苏省机电研究所制备的铜

合金国家标准物质 GBW02137、GBW02139 和 GBW02140,均为金属原材料按成分比例配料后,经熔炼、雾化工艺制成的合金粉末,颗粒约 40~300 目,包含 Cu、Pb、Sn、Zn、Ni 等元素,具体含量列于表 1。采用常温直接压合方式将 GBW02137、GBW02140 样品按照体积比 1:1 压合,铜合金粉末因分子间作用力互相粘合形成块状固体,其表面存在 2 种标物交界线、原有裂隙以及每种样品的形态特征。

表 1 测试样品的元素含量
Table 1 Element contents of samples

测试样品	元素含量/%				
	Pb	Sn	Zn	Cu	Ni
GBW02137	3.25	5.69	5.25	85.16	0
GBW02139	6.16	4.08	6.96	81.45	1.07
GBW02140	17.62	4.24	5.37	72.25	0

压合后的固体样品体积为 2 mm×4 mm×0.8 mm,用双面胶将压合后的样品块粘在载玻片上,罩上 PVC 圆筒(内尺寸为 φ35 mm×7 mm),注入环氧树脂;凝固后剥离载玻片和圆筒,切割成 20 mm×12 mm 的矩形,打磨抛光有样品一侧,使样品裸露,为保证二次离子提取电场均匀,需使表面粗糙度优于 1 μm;采用真空溅射法给靶面镀金,以增加其导电性。

样品靶面结构示于图 2。为减少边缘效应,样品需放置在样品座中间位置,用导电胶固定,使镀金层与样品座相连,再连接到排斥电极上,电极电压+2 kV。

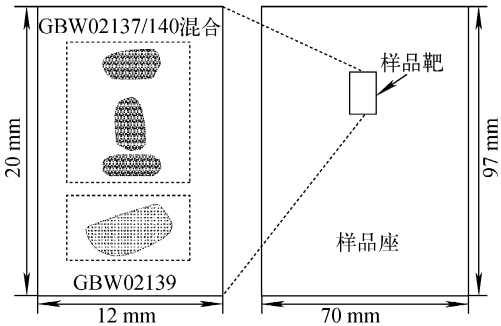


图 2 样品靶结构示意图
Fig. 2 Schematic diagram of the sample target

1.3 实验方法

SIMS5 型质谱仪有离子溅射、元素成像和高精度 3 种工作模式。利用离子溅射模式清除样

品表面分析区域的杂质与镀金层,成像模式实现铜合金样品表面元素成像,高精度模式用于测定元素相对含量,仪器的工作条件列于表 2。

表 2 TOF-SIMS 仪器铜合金表面分析条件

Table 2 Analytical conditions of copper alloy surface measurements by TOF-SIMS

质谱条件	具体参数
Bi ⁺ 离子源	工作离子: Bi ⁺ ; 喷射强度: 0.85 μ A
一次离子束	能量: 30 keV; 离子流强度: 30 nA; 一次束斑: 5 μ m(空间分辨率); 脉冲宽度: 10 ns
溅射离子束	工作离子: O ²⁺ ; 强度: 265 nA; 能量: 1 keV; 时间: 400 s; 达到效果: Au ⁺ 离子计数小于 5 cps
二次离子	能量: 2 keV; 强度: $^{63}\text{Cu} > 4 \times 10^6$ cps, $^{120}\text{Sn} > 8 \times 10^3$ cps(积分时间 120 s)
重复频率	1 kHz
电子枪	强度: 15 μ A; 能量: 21 eV
真空度	主腔体及 TOF 分析器: 低于 2.2×10^{-6} Pa
积分时间	成像模式: 30 min(500 μ m $\times$ 500 μ m); 高精度模式: 120 s

铜合金表面微区原位分析包括元素成像和相对含量测定。其中,元素成像的主要工作为测定合金表面 Pb、Sn、Zn、Cu 及 Ni 元素分布,即采用 SIMS5 离子成像模式,通过改变一次束轰击位置,实现 500 μ m $\times$ 500 μ m 区域内的元素测定;相对含量分析则采用标样校准法,以 GBW02137、GBW02140 中 $^{64}\text{Zn}/^{120}\text{Sn}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{120}\text{Sn}$ 为例,尝试对铜合金表面元素进行相对含量测定。

质谱法测定元素含量时,一般是测定元素的比例关系,而实际应用更关心一些特定的比例关系,如 Zn/Sn,此值在一定范围内,铜合金可获得优良的摩擦系数。采用标样校准法是因为二次离子质谱测定元素含量时,因基质效应与仪器质量分馏,导致不同种类离子产率相差较大而无法直接测定,只能通过间接方式以标准样品校正仪器误差,再推导出待测量大小。以测定 $^{64}\text{Zn}/^{120}\text{Sn}$ 为例,标样校准曲线示于图 3。首先测定标样,建立校准曲线,再用该曲线去校准待测样品的测量值。在选定的测试样品中,以 GBW02139、GBW02140 为校准标样,GBW02137 为待测样品,测定 $^{64}\text{Zn}/^{120}\text{Sn}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{120}\text{Sn}$ 两个值;再以 GBW02137、GBW02139 为校准标样,GBW02140 为待测样品,测定 $^{64}\text{Zn}/^{120}\text{Sn}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{120}\text{Sn}$ 两个值。

因样品制备过程中采用环氧树脂作为固定

材料,又进行了靶面镀金,所以样品分析前需将待测区域镀金层与残留的环氧树脂清除。清除方式为 SIMS5 仪器的离子溅射模式,即使用直流一次束轰击一定时间以达到杂质清理的目的。

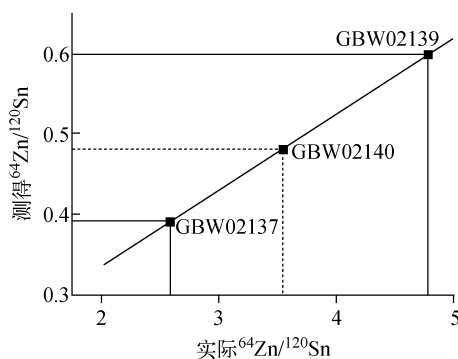


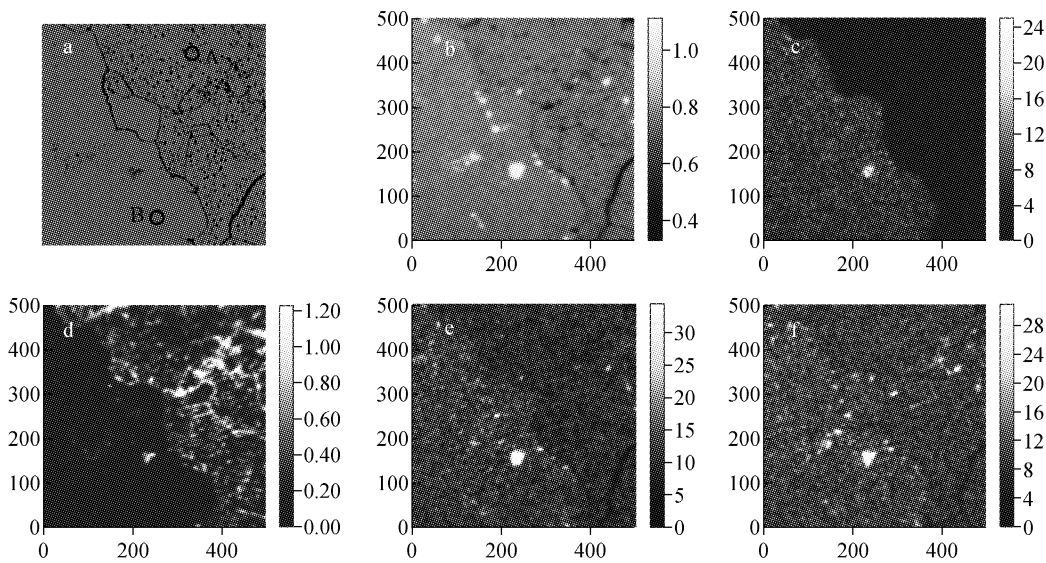
图 3 $^{64}\text{Zn}/^{120}\text{Sn}$ 校准曲线

Fig. 3 Calibration curve of $^{64}\text{Zn}/^{120}\text{Sn}$

2 结果与讨论

2.1 表面元素成像

TOF-SIMS 铜合金表面元素成像示于图 4。其中,光学显微镜测试区域图像示于图 4a; Cu、Ni、Pb、Sn、Zn 元素的成像效果分别示于图 4b~4f,每个图像右侧为离子计数,深色代表元素分布较少,浅色代表元素分布较多,颜色区别越明显表明该元素含量差异越大。从图



注:a. 光学显微镜成像;b. Cu;c. Ni;d. Pb;e. Sn;f. Zn

图 4 样品表面 500 μm×500 μm 区域内各元素 TOF-SIMS 成像分析

Fig. 4 Element mapping of the sample surface using TOF-SIMS in 500 μm×500 μm

4a 可见,左右两侧样品形貌差异明显,分别为 GBW02137 和 GBW02140;由图 4b、4c、4d 可见,两种样品中,Cu、Ni、Pb 元素含量差异相对较大,元素成像分界线明显;由图 4e、4f 可见,Sn、Zn 两种物质含量差异较小,其中,Sn 仍可看出不同颜色分布,而 Zn 则不易分辨,该现象与各元素含量差异基本一致。另外,铜合金表面裂隙(右下角处)也可在元素成像中体现,说明裂隙处的部分元素含量异常。

2.2 表面元素相对含量测定

待测区域左侧为 GBW02137,右侧为 GBW02140,分别在两侧选取 A、B 两点(示于图 4a)作为含量分析点位,然后按先后顺序分别测定 GBW02137、GBW02139 和 GBW02140,每点重复采集 9 次,取其平均值即为该点测量值。

各个标准样品中⁶⁴Zn/¹²⁰Sn、²⁰⁸Pb/¹²⁰Sn 比值列于表 3。用标准样品的参考比值结合实测比值即可获得校准曲线,再用校准曲线校正元素含量测定的结果。

GBW02137、GBW02140 中⁶⁴Zn/¹²⁰Sn和²⁰⁸Pb/¹²⁰Sn的测试结果示于图 5。由图 5a 和 5b 可见,⁶⁴Zn/¹²⁰Sn 测量值与参考值接近,相对误差小于 5.1%,相对标准偏差(RSD)较小,分别为 2.39%和 1.14%。从图 5c 和 5d 可见,²⁰⁸Pb/¹²⁰Sn

测量值的相对误差较大,接近 27%,但 RSD 仍可控制在 5%以下,说明²⁰⁸Pb/¹²⁰Sn 的测量精密度较好,但准确度不高。

表 3 标准样品的元素参考比值

Table 3 Reference values of standard sample element

样品	参考比值	
	⁶⁴ Zn/ ¹²⁰ Sn	²⁰⁸ Pb/ ¹²⁰ Sn
GBW02137	2.582	0.5302
GBW02139	4.774	1.401
GBW02140	3.545	3.857

2.3 实验结果分析

由图 4 可见,GBW02137 和 GBW02140 中的 Pb、Ni 两种元素含量差异较大,分界线明显,其他元素也可见分界线,最不明显的是 Zn,这是因为 2 种样品的 Zn 含量分别为 5.25%和 5.37%,差距较小。TOF-SIMS 测试结果可以体现铜合金表面的裂隙,在裂隙处,各元素含量与合金体存在明显差异,其中 Pb 元素在裂隙处分布较多,其他元素相对较少。合金体上的元素分布也并非完全均匀,GBW02140 斑点处的 Pb 含量明显高于其他位置,这与文献[5]所述基本一致。

进行元素相对含量测定时,2 种样品的

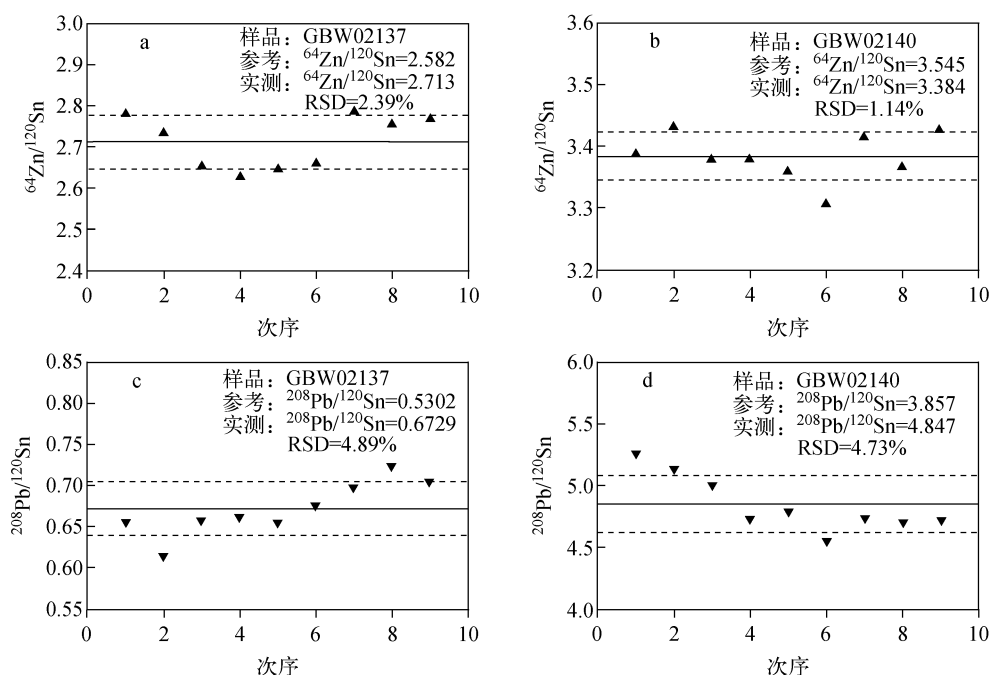


图5 GBW02137和GBW02140中 $^{64}\text{Zn}/^{120}\text{Sn}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{120}\text{Sn}$ 的测定结果

Fig. 5 Results of $^{64}\text{Zn}/^{120}\text{Sn}$, $^{208}\text{Pb}/^{120}\text{Sn}$ of GBW02137 and GBW02140

$^{64}\text{Zn}/^{120}\text{Sn}$ 测量值不论是准确度还是精密度均高于 $^{208}\text{Pb}/^{120}\text{Sn}$ 测量值。 $^{208}\text{Pb}/^{120}\text{Sn}$ 接近 27% 的测量相对误差显然过大,这是由 Sn 和 Pb 离子产率相差较大以及校准曲线不完整造成的。以 GBW02137 为例,标样校准值为 3.857 和 1.401,而待测样品为 0.530 2,属于较远的外插方式,误差相对较大。但较小的 RSD 代表测量精密度良好,如果有足够多的标样,校准曲线被细化,可使测试准确度变好。因铜合金标样的制作受工艺条件的影响,本工作无法自制不同含量分布的标样,所以校准曲线建立不完整,导致相对误差较大。如能获得良好的校准曲线,测试准确度也可相应提高。

3 结论

本工作采用飞行时间二次离子质谱法对铜合金样品 GBW02137、GBW02140 表面进行元素成像和相对含量分析。TOF-SIMS 可对铜合金表面的 Cu、Pb、Sn、Zn、Ni 进行元素成像;利用标样校准法,测量样品中 $^{64}\text{Zn}/^{120}\text{Sn}$ 比值,相对误差小于 5.1%,RSD 优于 2.5%,测量 $^{208}\text{Pb}/^{120}\text{Sn}$ 比值的相对误差虽接近 27%,但 RSD 仍可控制在 5% 范围内。

致谢:感谢清华大学化学系李展平老师在实验过程中给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] LI Y, NGAI T L, XIA W, et al. Mechanical, friction and wear behaviors of a novel high-strength wear-resisting aluminum bronze[J]. *Wear*, 1996, 197(1/2): 130-136.
- [2] WHARTON J A, BARIK R C, KEAR G, et al. The corrosion of nickel-aluminium bronze in sea-water[J]. *Corrosion Science*, 2005, 47 (12): 3 336-3 367.
- [3] TAN K S, WHARTON J A, WOOD R J K. Solid particle erosion-corrosion behaviour of a novel HVOF nickel aluminium bronze coating for marine applications-correlation between mass loss and electrochemical measurements[J]. *Wear*, 2005, 258(1/2/3/4): 629-640.
- [4] GUO X P, ZHANG G, LI W Y, et al. Investigation of the microstructure and tribological behavior of cold-sprayed tin-bronze-based composite coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255 (6): 3 822-3 828.
- [5] CUI G J, BI Q L, ZHU S Y, et al. Tribological behavior of Cu-6Sn-6Zn-3Pb under sea water,

- distilled water and dry-sliding conditions[J]. Tribology International, 2012, 55(2): 126-134.
- [6] WANG C P, LIU X J, JIANG M, et al. Thermodynamic database of the phase diagrams in copper base alloy systems[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66(2/3/4): 256-260.
- [7] KAPLANA M, YILDIZ A K. The effects of production methods on the microstructures and mechanical properties of an aluminum bronze[J]. Materials Letters, 2003, 57(28): 4 402-4 411.
- [8] AKSOY M, KUZUCU V, TURHAN H. A note on the effect of phosphorus on the microstructure and mechanical properties of leaded-tin bronze[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 124(1/2): 113-119.
- [9] SINGH J B, CAI W, BELLON P. Dry sliding of Cu-15 wt%Ni-8 wt%Sn bronze: Wear behaviour and microstructures[J]. Wear, 2007, 263(1): 830-841.
- [10] ELHASSAN A, GIAKOUMAKI A, ANGLOS D, et al. Nanosecond and femtosecond laser induced breakdown spectroscopic analysis of bronze alloys[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2008, 63(4): 504-511.
- [11] MARGETIC V, PAKULEV A, STOCKHAUS A, et al. A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2000, 55(11): 1 771-1 785.
- [12] SQUARCIALUPIA M C, BERNARDINI G P, FASO V, et al. Characterisation by XPS of the corrosion patina formed on bronze surfaces[J]. Journal of Cultural Heritage, 2002, 3(3): 199-204.
- [13] SCHLESINGER R, KLEWE-NEBENIUS H, BRUNS M. Characterization of artificially produced copper and bronze patina by XPS[J]. Surface and Interface Analysis, 2000, 30(1): 135-139.
- [14] 阿尔弗来德·贝宁豪文,查良镇. 飞行时间二次离子质谱-强有力的表面、界面和薄膜分析手段[J]. 真空, 2002, (5): 1-10.
- BENNINGHOVEN A, ZHA Liangzhen. TOF-SIMS-A powerful tool for practical surface, interface and thin film analysis[J]. Vacuum, 2002, (5): 1-10(in Chinese).
- [15] 孙立民. 飞行时间二次离子质谱在生物材料和生命科学中的应用(上)[J]. 质谱学报, 2012, 33(1): 55-64.
- SUN Limin. Applications of time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) in biomaterials and life science (Part I)[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2012, 35(1): 55-64(in Chinese).
- [16] MASSE J P, SZYMANOWSKI H, ZABEIDA O, et al. Stability and effect of annealing on the optical properties of plasma-deposited Ta₂O₅ and Nb₂O₅ films[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4): 1 674-1 682.