

基于激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱的管线钢裂缝区域分布分析方法研究

杨丽霞¹, 陈健², 宋权威^{3,4}, 李冬玲¹, 贾书君², 李小佳^{*1}

(1. 钢铁研究总院, 金属材料表征北京市重点实验室, 北京 100081; 2. 钢铁研究总院工程用钢研究所, 北京 100081; 3. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102206; 4. 中国石油安全环保技术研究院, 北京 102206)

摘要:激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)微区分布分析技术对于管线钢的氢致开裂机理研究具有重要意义。实验系统优化了激光剥蚀载气流量、剥蚀孔径、剥蚀速率及 ICP-MS 载气流量、元素积分停留时间等工作参数。通过线扫描方式剥蚀 GSBH40068-X-93 系列标准样品, 以⁵⁷Fe 为内标, 绘制了校准曲线。建立了基于管线钢中 Al、Mn、Ni、Cu、Mo 等元素的 LA-ICP-MS 定量分析方法, 并利用实验方法对 X80 管线钢裂缝区域进行了成分分布分析。LA-ICP-MS 定量分析结果与电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定结果相吻合, 裂缝区域各元素二维分布结果与电子探针 X 射线显微分析(EPMA)线扫描结果相一致, 证实了 LA-ICP-MS 方法应用于管线钢样品分布分析的准确性和有效性。各元素二维分布图直观反映了不同位置处的偏析状态, 进一步揭示了样品裂缝的形成可能与 Al₂O₃、MnS 夹杂物、富碳相的存在及元素 Mo 偏析有关。实验方法有望为氢致开裂机理研究及新材料研发提供一种有效的分析及质量控制手段。

关键词:激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱; 管线钢; 裂缝; 分布分析; 元素偏析

文献标志码: A 文章编号: 1000-7571(2017)04-0001-09

管道作为油气运输的最佳方式, 具有经济、安全、便捷等优势, 在石油天然气及化工领域得到了广泛的应用^[1]。大口径、高压、高强度管道用钢是管线钢发展的重要趋势^[2]。X80 管线钢由于具有优良的强度和低温韧性, 良好的焊接性能与抗腐蚀性能, 并且可以有效地节约工程建设费用, 降低管道运行与维护成本, 因此在世界范围内得到了广泛的应用^[3]。然而, 管线钢在服役过程中容易受到湿的 H₂S 腐蚀, 很容易造成氢致开裂而失效, 从而对人们的生命财产及当地生态环境造成威胁^[4]。因此, 自主研发新一代 X80 级耐酸管线钢迫在眉睫, 也亟需开发基于管线钢的微区分布分析及质量控制技术以用于管线钢氢致开裂机理研究。

目前常用的微区分析技术主要有激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)^[5-6]、激光诱导击

穿光谱法(LIBS)^[7]、电子探针 X 射线显微分析(EPMA)^[8-9]及扫描电镜配备能谱面扫描分析技术(SEM-EDS)^[10]等。LIBS 通常采用的红外激光器具有较高的能量, 在分析钢铁合金类样品时热效应较严重, 可能会影响分析结果的准确性; EPMA 及 SEM-EDS 技术 nm~ μ m 级的空间分辨率使其在分析钢铁合金中夹杂物、析出相等方面显示了较大的优势, 然而这两种分析技术对样品的形状、尺寸、导电性及分析真空度要求较高, 且由于对元素质量分数低于 1% 时的定量困难等问题限制了其应用。LA-ICP-MS 因具有以下优点而成为目前最先进的微区分布分析技术之一^[11]: 通常采用紫外激光器, 其能量较低, 大大降低了分析钢铁类样品时的热效应, 显著提升了分析结果的准确性; 将固体进样技术(LA)与高灵敏度 ICP-MS 相结合, 具有较高灵敏度的空间分辨率(4~100 μ m)

收稿日期: 2016-12-09

基金项目: 国家重点研发计划材料基因工程关键技术与支撑平台专项(2016YFB0700302)

作者简介: 杨丽霞(1988-), 女, 博士生, 从事冶金分析和材料领域的研究工作; E-mail: yanglixia@ncschina.com

* 通讯联系人: 李小佳(1965-), 教授, 博士生导师, 从事分析化学和冶金材料领域的研究工作; E-mail: lixiaojia@ncschina.com

及较低各元素检出限($\text{ng/g} \sim \mu\text{g/g}$);可分析不规则样品且对样品导电性没有特殊要求。基于 LA-ICP-MS 的定量分析及分布研究已广泛应用于材料学^[12]、地球化学^[13]、生物医学^[14]等领域。

管线钢氢致开裂与化学成分偏析、显微组织及应力状态密切相关^[15]。目前研究多集中于裂缝形貌、组织结构、夹杂物形成及力学因素等方面^[4],缺少裂缝区域各元素成分分布状态的系统研究。本文建立了基于管线钢的 LA-ICP-MS 定量分析方法,对 H_2S 腐蚀试验后 X80 管线钢裂缝区域进行了成

分分布分析,初步探究了管线钢的氢致开裂机理。

1 实验部分

1.1 仪器及参数

采用 Newwave UP 213 型 Nd:YAG 激光剥蚀系统(美国 Newwave 公司)及 Agilent 7700x 四级杆 ICP-MS(美国 Agilent 公司),优化后工作参数如表 1;JXA-8230 型 LaB_6 电子探针 X 射线显微分析仪(日本电子株式会社);DFC450C 型金相显微镜(德国徕卡仪器有限公司)。

表 1 LA-ICP-MS 工作参数
Table 1 Operation parameters of LA-ICP-MS

激光剥蚀参数 Operation parameters of LA	数值 Value	ICP-MS 工作参数 Operation parameters of ICP-MS	数值 Value
激光波长/nm	213	射频(RF)功率/W	1 350
激光工作模式	Q-switched	采样深度/mm	8
激光能量/%	80	载气流量/(L/min)	0.90(Ar)
脉冲频率/Hz	10	信号采集模式	时间分辨模式(TRA)
剥蚀池载气流量/(L/min)	0.60(He)	检测模式	脉冲模式
剥蚀孔径/ μm	55	积分停留时间/ms	20
剥蚀方式	线扫描	内标同位素	^{57}Fe
剥蚀速率/($\mu\text{m/s}$)	10	待测元素同位素	$^{13}\text{C}, ^{27}\text{Al}, ^{34}\text{S}, ^{55}\text{Mn}, ^{60}\text{Ni}, ^{65}\text{Cu}, ^{95}\text{Mo}$

1.2 样品及处理

仪器调谐样品: NIST 612 标准物质(美国国家标准技术研究所),用于 LA-ICP-MS 联机调谐优化^[16];标准样品: GSBH40068-X-93 系列标准样品

1~6号(钢铁研究总院);待测样品: X80 管线钢(钢铁研究总院),化学成分如表 2 所示。试样按 NACE0284 标准进行 H_2S 腐蚀试验后产生裂缝,裂缝宽度为 $50 \mu\text{m}$ 左右(如图 1)。

表 2 X80 管线钢的化学成分

Table 2 Chemical composition of X80 pipeline steel

样品 Sample	C	Al	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Nb	Mo	Ti	V
X80	0.020	0.050	0.270	1.83	0.005	0.013	0.230	0.330	0.210	0.089	0.350	0.018	0.057

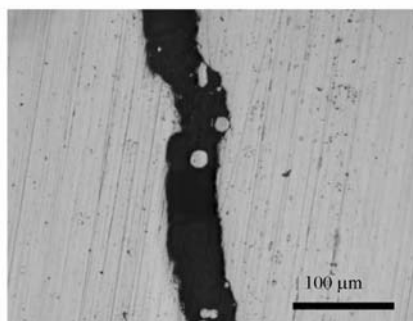


图 1 X80 管线钢裂缝区域金相图片

Fig. 1 Metallograph of crack zone in X80 pipeline steel

标准样品处理:分析前,将上述标准样品分别线切割出一小块用环氧树脂集合镶嵌于直径小于 25 mm 的圆柱形模具中,以确保实验中所有标准样品

在相同的气氛中进行分析,有效避免了更换样品时气体环境发生变化对测定精密度及校准曲线线性带来的影响,且节省了更换样品及冲洗剥蚀池所用时间,提高了实验效率。

实验前,上述所有样品先用 200 目砂纸粗磨,再用 800 目砂纸精磨并抛光。

采用线扫描方式对裂缝区域进行扫描分析,分析区域为 $900 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$ (如图 2 方框区域),纵向间隔 $200 \mu\text{m}$ 。

2 结果与讨论

2.1 激光剥蚀参数的优化

2.1.1 激光剥蚀载气流量

高能量的微束激光聚焦于样品表面,剥蚀出的

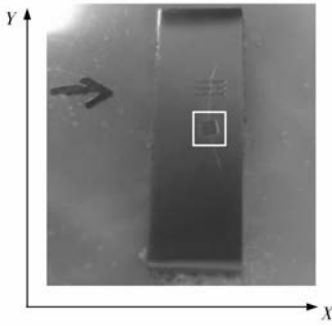


图2 管线钢样品分析区域

Fig. 2 Analysis area of pipeline steel sample

样品气溶胶由载气直接带入等离子体中,因此剥蚀池载气的载带效率直接影响分析结果的准确性与稳定性,而载带效率与载气性质及流量密切相关。常用的剥蚀池载气主要有氦气、氩气、氦-氩混合或氩-

氩混合气等。据文献报道^[17],由于氦气具有较高的热导率、电离电位及密度低等特性,可抑制激光剥蚀过程中微小颗粒的凝聚、沉积,降低激光诱导等离子体的屏蔽效应,改善激光的剥蚀效率。因此,选择氦气作为剥蚀池载气。

固定 ICP-MS 载气(Ar)流量为 0.90 L/min,重点研究了剥蚀池氦气流量为 0.50~0.70 L/min 时对不同质量数元素(⁷Li⁺、⁸⁸Sr⁺、¹³³Cs⁺、²³²Th⁺、²³⁸U⁺)信号强度、氧化物产率(以 ThO⁺/Th⁺, 248/232 表示)及分馏效应(以 U⁺/Th⁺, 238/232 表示)的影响(如图 3)。由图 3 可见:随着剥蚀池载气流量的增大,各元素信号强度(CPS 值)逐渐增大,至 0.65 L/min 后趋于饱和;氧化物产率和元素分馏效应均呈逐渐增大的趋势。综合考虑,选择信号强度较高、氧化物产率和分馏效应较低的 0.60 L/min 作为剥蚀池载气流量。

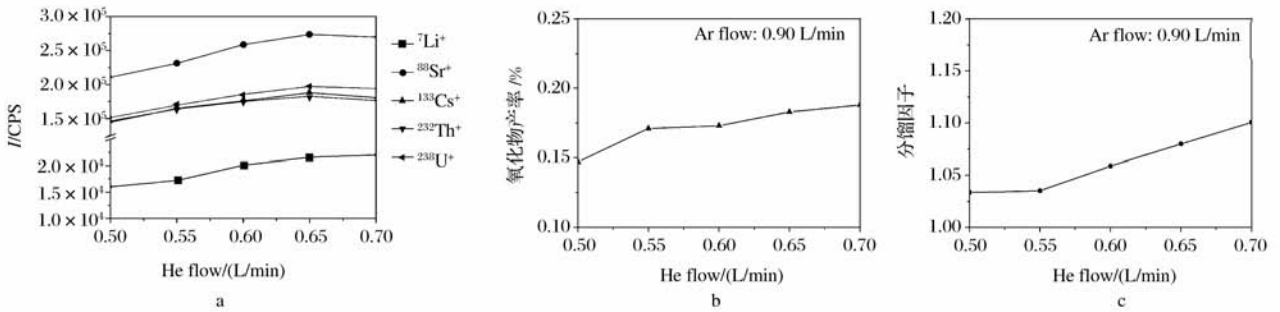


图3 不同剥蚀池载气流量对元素信号强度(a)、氧化物产率(b)及元素分馏效应(c)的影响

Fig. 3 Effects of different ablation carrier gas flow on element signal intensity (a), oxide yield (b) and elemental fractionation (c)

2.1.2 激光剥蚀孔径

激光剥蚀孔径与剥蚀量密切相关,影响元素信号强度、稳定性及分馏效应。图 4 为在 30~100 μm 范围内改变剥蚀孔径时,各元素信号强度及稳定性的变化图。表 4 结果表明,随着剥蚀孔径的增大,样品剥蚀量增多,信号强度逐渐增大;测定结果的相对标准偏差

(RSD)呈现先升高后降低的趋势,且以激光剥蚀孔径为 55 μm 的 RSD 最小,说明此时数据稳定性最佳。此外,通常激光剥蚀孔径的选择还取决于待测样品中元素含量及分析需求。为了获得试验钢裂缝区域(50 μm 宽度)各元素的成分分布信息,选择信号强度较大、数据稳定性较好的 55 μm 作为激光剥蚀孔径。

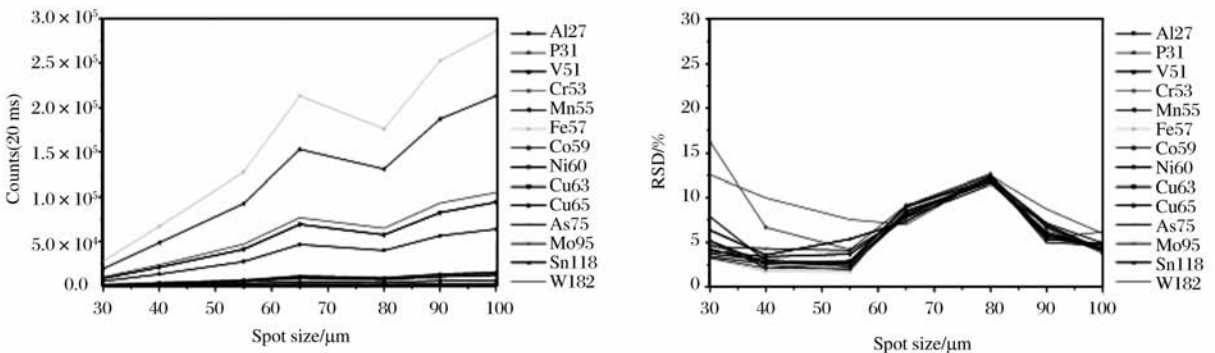


图4 不同剥蚀孔径对各元素信号强度(a)及 RSD(b)的影响

Fig. 4 Effects of different ablation spot sizes on element signal intensity (a) and RSD (b)

2.1.3 激光剥蚀速率

激光剥蚀速率通常在 $5\sim 50\ \mu\text{m/s}$ 之间, 与待测样品的分析需求直接相关。剥蚀速率越慢, 分析时间越长, 分析精度越高。本文希望得到试验钢裂缝区域 ($50\ \mu\text{m}$ 宽度) 各元素的分布信息, 为了获得较好的空间分辨率, 故选取较低的剥蚀速率 $10\ \mu\text{m/s}$ 。

2.2 ICP-MS 参数的优化

2.2.1 ICP-MS 载气流量

采用氦气作为激光剥蚀池载气, 当载带着剥蚀样品颗粒的气溶胶从密闭剥蚀池中流出后, 通过导管与 ICP-MS 载气混合, 进入 ICP-MS 后进行分析。

ICP-MS 载气流量影响着等离子体中心通道的温度和样品的停留时间。在讨论激光剥蚀参数的影响时, 已对剥蚀池载气流量进行了优化。固定剥蚀池载气流量为 $0.60\ \text{L/min}$, 考察 ICP-MS 载气流量在 $0.8\sim 1.0\ \text{L/min}$ 变化时, 各被测元素信号强度、氧化物产率及分馏效应的变化 (如图 5)。研究发现: 随着 ICP-MS 载气流量的增大, 元素信号强度缓慢增大, 元素分馏效应不断增大; 氧化物产率呈先降低后升高的趋势, 载气流量为 $0.9\ \text{L/min}$ 时氧化物产率最小。综合考虑后, 选用 $0.90\ \text{L/min}$ 作为 ICP-MS 载气流量。

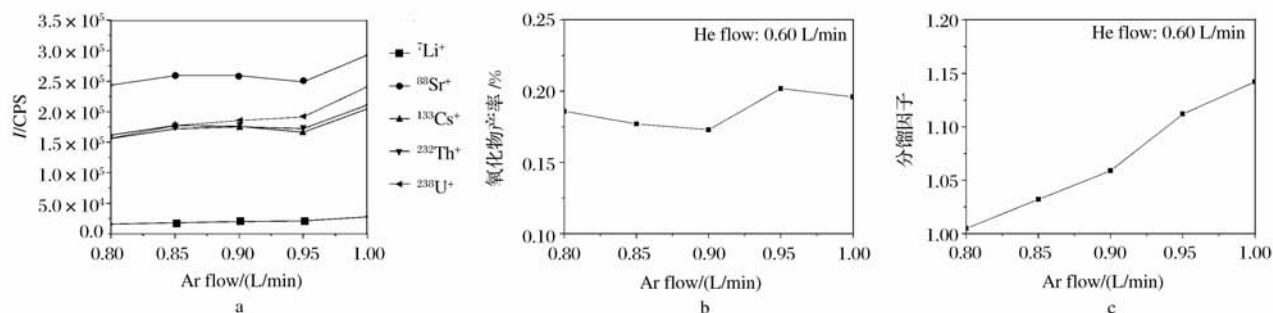


图 5 不同 ICP-MS 载气流量对元素信号强度 (a)、氧化物产率 (b) 及元素分馏效应 (c) 的影响

Fig. 5 Effects of different ICP-MS carrier gas flow on element signal intensity (a), oxide yield (b) and elemental fractionation (c)

2.2.2 ICP-MS 元素积分停留时间

ICP-MS 元素积分停留时间是指质谱每次采集数据时在每个质量数上停留的时间。图 6 为在选定的实验条件下, 各元素积分停留时间在 $5\sim 50\ \text{ms}$ 范围内变化所得的各元素信号强度及稳定性图。结果

显示: 随着各元素积分停留时间的增大, 各元素信号强度 (Counts 值) 随之增大, 而其强度值的 RSD 也随之降低, 即数据稳定性变好。综合分析元素信号强度、稳定性及待测样品分布分析的需求, 确定 ICP-MS 元素积分停留时间为 $20\ \text{ms}$ 。

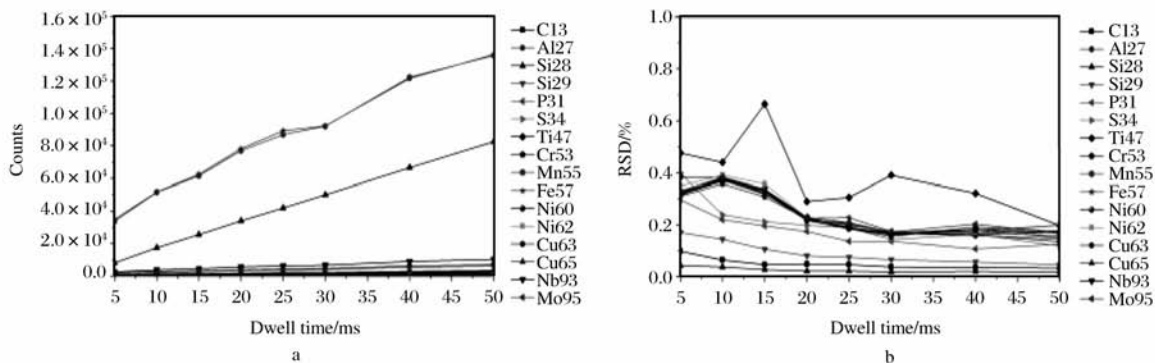


图 6 不同 ICP-MS 积分停留时间对元素信号强度 (a) 和 RSD (b) 的影响

Fig. 6 Effects of different ICP-MS integral dwell time on element signal intensity (a) and RSD (b)

2.3 内标的选择与校正

LA-ICP-MS 分析过程中激光器的稳定性、剥蚀气溶胶颗粒的传输效率、分馏效应以及样品的基体效应等均会影响元素信号的稳定性。同时, 在样品

测定过程中, 随着时间的推移, 仪器信号也会发生漂移, 从而影响定量分析结果的准确度和精密度。因此, 基体匹配的标准样品和内标的选择是必不可少的。由于样品中基体元素的含量高且均匀, 基体元

素含量的微小变化不会对其强度值造成很大影响。本文待测样品为 X80 管线钢,为了避免检测信号溢出,故选择基体同位素⁵⁷Fe 作为内标,并研究了内标⁵⁷Fe 对各元素分馏效应和信号稳定性的校正作用(如图 7)。元素的分馏效应用分馏因子来表示,通常以各元素分析后半段时间与前段时间平均信号强度之比来计算,分馏因子越趋近于 1,代表各元素分馏效应越小。由于本文待测样品为含裂缝样品,为了避免裂缝区域对分析结果的影响,所得分馏因子和 RSD 值均为去掉裂缝区域数据后的结果。结果显示:经内标⁵⁷Fe 校正后,除 Al 外各元素分馏因子均在 0.97~1.01 之间;Mn、Ni、Cu、Mo 等元素测定值的 RSD 均小于 5%。

2.4 校准曲线的建立

在优化的工作条件下,对镶嵌好的 GS-BH40068-X-93 系列标准样品进行线扫描分析,每块标样剥蚀 6 条线,每条线长 300 μm,取每次测试时间分辨谱图中信号平坦的 20 s 数据求平均值获得各元素平均信号强度。以各待测元素与⁵⁷Fe 的强度比作为纵坐标(Y),各待测元素的质量分数作为横坐标(X)绘制校准曲线,如表 3 所示,除²⁹Si 外,各元素线性相关系数(R²)均在 0.999 0 以上。

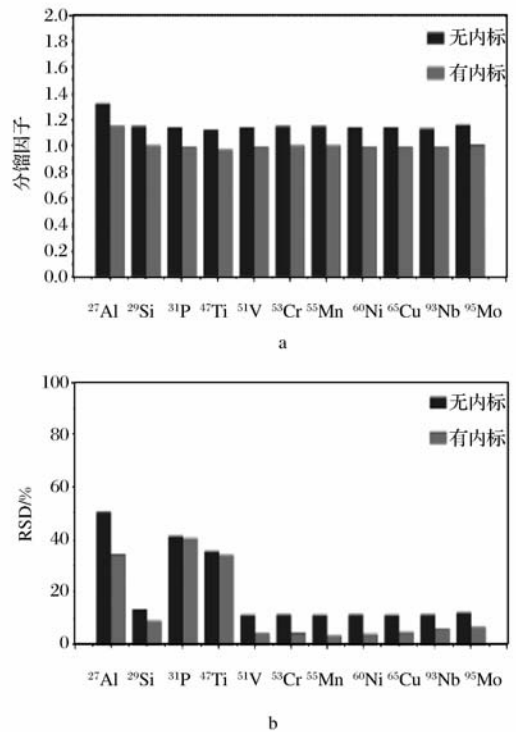


图 7 内标校正对各元素分馏因子(a)和信号稳定性(b)的影响

Fig. 7 Effects of internal standard calibration on elemental fractionation factor(a) and signal stability(b)

表 3 校准曲线

Table 3 Calibration curve

同位素 Isotopes	含量范围 Content range w/%	校准曲线 Calibration curve	R ²	Y 值的相对标准偏差 RSD of Y(n=6)/%
²⁷ Al	0.009 3~1.51	Y=0.314 3 X-0.001 8	0.999 9	2.39~13.91
⁵⁵ Mn	0.12~1.96	Y=0.557 1 X+0.005 4	0.999 7	2.59~6.20
⁶⁰ Ni	0.102~1.94	Y=0.096 2 X-0.001 4	0.999 9	2.35~5.24
⁶⁵ Cu	0.08~0.999	Y=0.112 5 X-0.001	0.999 9	2.54~5.61
⁹⁵ Mo	0.116~1.02	Y=0.1271 X+0.000 5	0.999 9	2.24~7.82

2.5 检出限和定量限

连续测定载气空白 10 次,计算标准偏差,以 3 倍空白标准偏差所对应的浓度作为各元素的检出限(Limit of Detection, LOD)^[18-19],10 倍空白标准偏差所对应的浓度作为各元素的定量限(Limit of Quantification, LOQ),如式(1)和(2)。

$$LOD = 3 \times \frac{\sigma_0}{S} \quad (1)$$

$$LOQ = 10 \times \frac{\sigma_0}{S} \quad (2)$$

式中:σ₀ 为 10 次载气空白强度值的标准偏差;S 为各被测元素灵敏度,它表示被测元素的含量或组分改变一个单位时分析信号的变化量。

在优化的仪器条件下,按照实验方法,测得各被

测元素的灵敏度(单位浓度所对应的强度)、检出限及定量限,如表 4 所示。

表 4 检出限及定量限

Table 4 The limit of detection and limit of quantification

同位素 Isotopes	灵敏度 Sensitivity/ [CPS/(μg/g)]	空白标准偏差 Standard deviation of blank/CPS	检出限 LOD/ (μg/g)	定量限 LOQ/ (μg/g)
²⁷ Al	671.2	316.7	1.415	4.719
⁵⁵ Mn	1 288	306.0	0.713	2.375
⁶⁰ Ni	203.7	167.9	2.473	8.244
⁶⁵ Cu	236.9	201.5	2.552	8.507
⁹⁵ Mo	273.2	21.12	0.232	0.773

2.6 样品分析

2.6.1 元素定量分析

利用 LA-ICP-MS 对试验钢样品中 Al、Mn、Ni、Cu、Mo 元素进行定量分析。取每条线扫描剥蚀 ($n=5$) 信号稳定后前 30 s 数据 (即线扫描剥蚀前 300 μm 数据) 得到各元素强度平均值, 根据校准曲线转化为各元素含量值, 同时与电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 的测定值进行对照, 结果见表 5。从表 5 可以看出: LA-ICP-MS 定量分析结果与 ICP-AES 法测定结果相吻合, 各元素 LA-ICP-MS 定量结果的 RSD ($n=5$) 在 0.49%~1.2%

表 5 LA-ICP-MS 定量分析结果

Table 5 The results of quantitative analysis by LA-ICP-MS

同位素 Isotope	LA-ICP-MS		ICP-AES 测定值
	测定值 Found $w/\%$	相对标准偏差 RSD ($n=5$)/%	Found by ICP-AES $w/\%$
^{27}Al	0.049	1.2	0.050
^{55}Mn	1.79	0.49	1.83
^{60}Ni	0.212	0.66	0.210
^{65}Cu	0.208	0.84	0.230
^{95}Mo	0.334	0.51	0.350

范围内, 证实了 LA-ICP-MS 方法应用于管线钢样品定量分析的准确性。

2.6.2 裂缝区域各元素分布分析

利用 LA-ICP-MS 对 X80 管线钢裂缝区域各元素进行成分分布分析。由于 LA-ICP-MS 可同时得到扫描区域内与不同位置相对应的各元素的质谱信号, 因此根据校准曲线可得到各元素的成分分布信息。图 8 为影响裂缝形成主要元素的二维分布图, 其中 Al、Mn、Ni、Cu、Mo 为各元素的二维成分分布图; C、S 元素由于质谱干扰严重而不能定量分析, 仅得到其二维强度分布图。二维分布图中红色色标代表元素强度高、在此位置元素呈正偏析; 蓝色代表元素强度低、在此位置元素呈负偏析。结果显示: 在裂缝区域, Al、Mo、C、S 元素含量升高, 而 Ni、Cu 元素含量降低。这与 EPMA 线分析结果基本一致 (图 9), 证实了 LA-ICP-MS 方法应用于管线钢样品裂缝区域分布分析的有效性。Mn 元素在 LA-ICP-MS 所得裂缝区域二维分布图中含量升高, 而在 EPMA 线分布图中呈有低趋势, 这可能与两种仪器的分辨率、样品表面分析深度或分析区域不同有关。

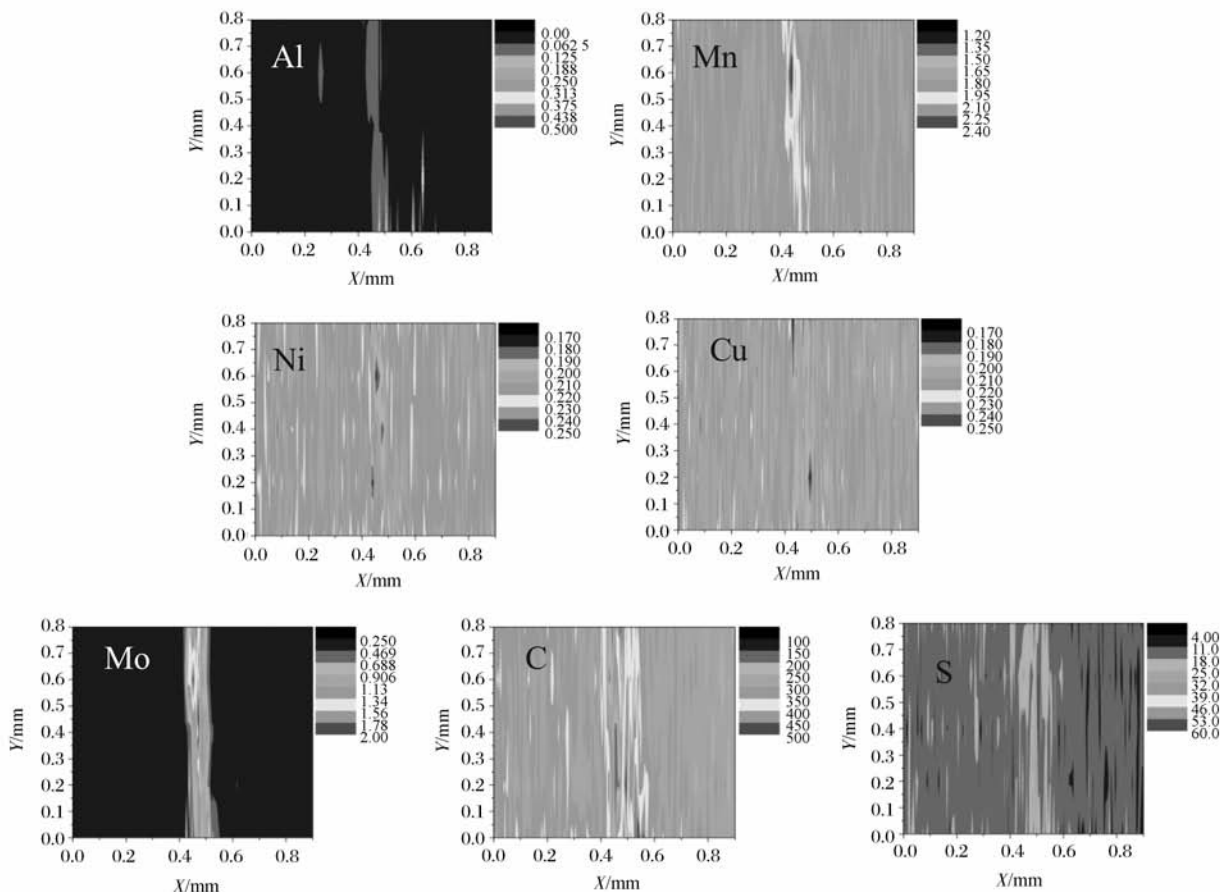
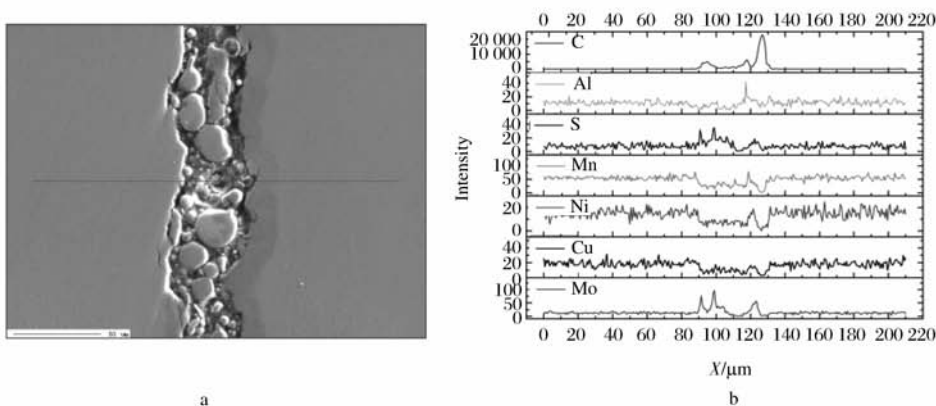


图 8 LA-ICP-MS 所得各元素二维分布图

Fig. 8 The two dimensional distribution of different elements by LA-ICP-MS



a. 线扫描区域;b. 线分析结果。

图9 EPMA 分析结果

Fig.9 The analysis results of EPMA

2.6.3 裂缝区域各元素分布结果讨论

LA-ICP-MS 提供的较高空间分辨率的各元素二维分布图直观反映了样品不同位置处各元素的偏析状态,可对氢致开裂机理进行初步分析与探讨,从而在一定程度上揭示管线钢氢致开裂机理:(1)Al 元素在裂缝区域呈正偏析。这表明样品的氢致开裂可能与 Al_2O_3 夹杂物的形成有关;(2)Mo 元素在裂缝区域呈正偏析。样品中 Mo 元素过高往往会促进贝氏体和马奥岛(M/A)的形成,而 M/A 是氢致裂纹的形核源和扩展路径,从而易造成样品氢致开裂^[20];(3)C 元素在裂缝区域正偏析较为严重。这可能是存在裂纹萌生源的富碳相^[21];(4)S 元素在裂缝区域呈正偏析。S 与 Mn 可形成 MnS 夹杂物,据文献报道^[22],这种夹杂物经过轧制后易变形为长条状,且带有尖端,是氢的活性中心,易于富集氢,也是氢致开裂的原因之一;(5)Cu、Ni 元素在裂缝区域呈负偏析。殷光虹等^[23]研究表明,Cu、Ni 元素具有较好的耐腐蚀性能,材料中加入适量($w > 0.2\%$)可以明显提高抗氢致开裂性能。因此,裂缝区域 Cu、Ni 元素含量降低可能导致该区域抗腐蚀性变差进而氢致开裂。

综上分析,X80 试验钢氢致开裂可能与 Al_2O_3 、MnS 夹杂物、富碳相的存在及 Mo 元素偏析有关。

3 结论与展望

本文系统优化了 LA-ICP-MS 的仪器参数,建立了一种基于管线钢的 LA-ICP-MS 定量分析方法,并将其首次应用于裂缝区域各元素的成分分布分析。各元素定量分析结果与 ICP-AES 测定值相吻合,各元素二维分布结果与 EPMA 线扫描结果基本一致,证实了 LA-ICP-MS 方法应用于管线钢样

品分布分析的准确性和有效性。

此外,LA-ICP-MS 提供的较高空间分辨率的各元素二维分布图直观反映了样品不同位置处各元素的偏析状态,可进一步揭示氢致开裂机理:样品裂缝形成可能与 Al_2O_3 、MnS 夹杂物、富碳相的存在及 Mo 元素偏析有关。因此,相比传统方法,LA-ICP-MS 具有灵敏度高、空间分辨率低等突出特点,有望为氢致开裂机理研究及新材料研发提供一种有效的分析及质量控制手段。

参考文献:

- [1] 王琴,李爽,位陈冬,等. 油气运输管道中腐蚀问题及防护措施分析[J]. 中国石油和化工标准与质量,2016,36(13):92-93.
WANG Qin,LI Shuang,WEI Chen-dong,et al. Analysis of corrosion problems and protective measures in oil and gas pipelines[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality,2016,36(13):92-93.
- [2] 彭先华,刘静,黄峰,等. 高级别管线钢氢致开裂行为研究[C]//中国腐蚀电化学及测试方法专业委员会 2012 学术年会论文集. 浙江省:中国腐蚀与防护学会腐蚀电化学及测试方法专业委员会,2012:81.
- [3] 孔令然. X80 管线钢的研究与应用[J]. 科技情报开发与经济,2011,21(36):120-124.
KONG Ling-ran. Discussion on the research on and application of X80 pipeline steel[J]. Sci-Tech Information Development & Economy,2011,21(36):120-124.
- [4] 王萍,陈富强,石云峰,等. X80 管线钢氢致开裂研究[J]. 热加工工艺,2013,42(16):208-211.
WANG Ping,CHEN Fu-qiang,SHI Yun-feng,et al. Research on hydrogen induced crack of X80 pipeline steel[J]. Hot Working Technology,2013,42(16):208-211.
- [5] 罗彦,胡圣虹,刘勇胜,等. 激光剥蚀电感耦合等离子体

- 质谱微区分析新进展[J]. *分析化学*, 2001, 29(11): 1345-1352.
- LUO Yan, HU Sheng-hong, LIU Yong-sheng, et al. Recent trends in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometric microanalysis[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 29(11): 1345-1352.
- [6] 胡净宇, 王海舟. 激光烧蚀进样电感耦合等离子体质谱分析技术的进展及应用[J]. *冶金分析*, 2004, 24(1): 29-36.
- HU Jing-yu, WANG Hai-zhou. Progress in the analytical technique of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and application[J]. *Metallurgical Analysis*, 2004, 24(1): 29-36.
- [7] 李冬玲, 金呈, 马飞超, 等. 激光诱导击穿光谱原位统计分布分析法测定帘线钢盘条中的元素偏析[J]. *冶金分析*, 2014, 34(1): 1-9.
- LI Dong-ling, JIN Cheng, MA Fei-chao, et al. Original position statistic distribution analysis combined with laser induced breakdown spectrometry for the element segregation in tire cord steel rod[J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(1): 1-9.
- [8] Carpenter P K, Zeigler R A, Jolliff B L, et al. Advances in electron-probe microanalysis and compositional mapping: applications to the analysis of meteorites[J]. *Microscopy & Microanalysis*, 2009, 15(S2): 534-535.
- [9] 张晓菊, 李建龙. 齿轮渗碳层碳含量分布的电子探针定量分析方法探讨[J]. *冶金分析*, 2016, 36(1): 67-70.
- ZHANG Xiao-ju, LI Jian-long. Discussion on the quantitative analysis method of carbon content distribution in carburized coating of gears by electron probe X-ray micro-analyzer[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(1): 67-70.
- [10] Jakovljević S. SEM-EDS analysis of slip cast composite Al₂O₃-ZrO₂ ceramics[C]//International Conference Mechanical Technologies and Structural Materials. Hrvatska znanstvena bibliografija i MZOS-Svibor, 2014.
- [11] Koch J, Günther D. Review of the state-of-the-art of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Applied Spectroscopy*, 2011, 65(5): 155-162.
- [12] 张勇, 贾云海, 陈吉文, 等. 激光烧蚀-电感耦合等离子体质谱技术在材料表面微区分析领域的应用进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(8): 2238-2243.
- ZHANG Yong, JIA Yun-hai, CHEN Ji-wen, et al. Progress in the application of laser ablation ICP-MS to surface microanalysis in material science[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(8): 2238-2243.
- [13] Yang G, Li Y, Tong L, et al. Petrogenesis and tectonic implications of early Carboniferous alkaline volcanic rocks in Karamay region of West Junggar, Northwest China[J]. *International Geology Review*, 2016, 58(10): 1278-1293.
- [14] Susnea I, Weiskirchen R. Trace metal imaging in diagnostic of hepatic metal disease[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2016, 35(6): 666-686.
- [15] 李轩, 刘道新, 徐子鹏, 等. 形变与残余应力对管线钢氢致开裂行为的影响[J]. *石油矿场机械*, 2010, 39(4): 77-82.
- LI Xuan, LIU Dao-xin, XU Zi-peng, et al. Effect of deformation and residual stress on hydrogen-induced cracking behaviors of pipeline steels[J]. *Oil Field Equipment*, 2010, 39(4): 77-82.
- [16] Gutierrez-Gonzalez A, Gago C G, Pisonero J, et al. Capabilities and limitations of LA-ICP-MS for depth resolved analysis of CdTe photovoltaic devices [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 30(1): 191-197.
- [17] 罗倩华. 应用原位统计分布分析技术研究不锈钢连铸板坯轧制过程溶质迁移规律[D]. 北京: 钢铁研究总院, 2014.
- [18] 金献忠, 陈建国, 谢健梅. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法测定镀锌钢板镀层中的铅镉砷锡铋[J]. *冶金分析*, 2012, 32(3): 1-6.
- JIN Xian-zhong, CHEN Jian-guo, XIE Jian-mei. Determination of lead, cadmium, arsenic, tin and antimony in coating layer of galvanized steel sheet by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2012, 32(3): 1-6.
- [19] 周慧, 汪正, 朱燕, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法测定碳化硅器件中杂质元素[J]. *分析化学*, 2014, 42(1): 123-126.
- ZHOU Hui, WANG Zheng, ZHU Yan, et al. Quantitative analysis of trace elements in silicon carbide device by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 42(1): 123-126.
- [20] Wan K K, Koh S U, Yang B Y, et al. Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(12): 3336-3342.
- [21] 胡亮. 耐 H₂S 腐蚀管线钢组织缺陷研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [22] 郝红梅, 陈健, 汪兵, 等. X80 级管线钢的抗氢致裂纹性能[J]. *金属热处理*, 2016, 41(4): 63-70.
- HAO Hong-mei, CHEN Jian, WANG Bing, et al. Hydrogen induced crack-resistance of X80 pipeline steel [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2016, 41(4): 63-70.

[23] 殷光虹,施青,孙元宁. 管线用钢氢致裂纹(HIC)影响因素分析[J]. 钢管,2004,33(6):20-26.
YIN Guang-hong,SHI Qing,SUN Yuan-ning. Analysis

of elements responsible for hydrogen induced cracking (HIC)of steel for linepipe[J]. Steel Pipe,2004,33(6): 20-26.

Study on distribution analysis method in crack zone of pipeline steel by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry

YANG Li-xia¹,CHEN Jian²,SONG Quan-wei^{3,4},LI Dong-ling¹,JIA Shu-jun²,LI Xiao-jia^{*1}

(1. Beijing Key Laboratory of Metal Material Characterization,Central Iron and Steel Research Institute,Beijing 100081,China;

2. Institute for Engineering Steel,Central Iron and Steel Research Institute,Beijing 100081,China;

3. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control,Beijing 102206,China;

4. CNPC Research Institute of Safety and Environmental Technology,Beijing 102206,China)

Abstract: It is significant that distribution micro-analysis technique based on laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry will contribute to the hydrogen induced cracking mechanism. Both the working parameters of laser ablation (LA), including carrier gas flow, ablation spot sizes, ablation rates, and the working parameters of ICP-MS, such as carrier gas flow and integral dwell time of isotopes, are optimized. After the matrix ⁵⁷Fe is used as the internal standard, the calibration curve are obtained by the line scanning ablation of GSBH40068-X-93 standard samples. Then, the quantitative analysis method of Al, Mn, Ni, Cu and Mo in pipeline steel by LA-ICP-MS is established, which is successfully applied to component distribution analysis for the crack zone of X80 pipeline steel. The quantitative analysis results of LA-ICP-MS can match the found values of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), the two-dimensional distribution of the elements in the crack zone are basically consistent with line analysis results by electron probe X-ray micro-analysis (EPMA), which demonstrate that the proposed method for distribution analysis in pipeline steel samples by LA-ICP-MS is of accuracy and effectiveness. In addition, the two-dimensional distribution graphs of the elements can reflect the segregation of elements, which further reveals that the formation of cracks in samples may be related to the the presence of Al₂O₃, MnS inclusions, and carbon-rich phase as well as the segregation of Mo. Accordingly, the proposed method will provide an efficient kind of analysis and quality control measurement for the hydrogen induced cracking mechanism and the development of new materials.

Key words: laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry; pipeline steel; crack zone; distribution analysis; element segregation