



中华人民共和国国家标准

GB/T 17360—2020
代替 GB/T 17360—2008

微束分析 钢中低含量硅、锰的 电子探针定量分析方法

Microbeam analysis—Method of quantitative determination for low contents
of silicon and manganese in steels using electron probe microanalyzer

2020-06-02 发布

2021-04-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 基本原理	2
5 仪器与辅助设备	2
6 参考物质	2
7 试样制备	2
8 试验条件	2
9 建立校准曲线	3
10 测量待测试样	6
11 测量不确定度	6
12 检测报告	6
附录 A (资料性附录) 用校准曲线法测定钢中锰含量及不确定度评定示例	8
附录 B (资料性附录) 用校准曲线法测定钢中锰含量的检测报告格式示例	10
参考文献	11

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 17360—2008《钢中低含量 Si、Mn 的电子探针定量分析方法》。与 GB/T 17360—2008 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 修改了相关术语的名称，“标定曲线法”修改为“校准曲线法”，“波高分析器”修改为“脉冲高度分析器”，等等；
- 修改了本标准的适用范围；
- 修改了“校准曲线示意图”；
- 修改了校准曲线相关系数 R 的要求，由“ $0.98 \leq R \leq 1.00$ ”改为“ $R \geq 0.99$ ”；
- 删除了原标准第 9 章“测量误差”的内容；
- 增加了测量不确定度评定的内容；
- 删除了原标准中“附录 A”的内容。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会(SAC/TC 38)提出并归口。

本标准起草单位：中国科学院金属研究所。

引 言

硅、锰是钢中常见的合金元素，在电子探针分析中常常遇到要对钢中的硅、锰进行定量分析的问题；但是用电子探针测定钢中低含量的硅和锰时，不宜采用常规基体校正分析方法，原因如下：

- 铁对硅 $K\alpha$ 线的质量吸收系数约是硅的自吸收的 7 倍^[1]，再加上铁作为基体含量远高于硅，这会导致采用基体校正计算时硅的吸收修正量大；而修正量越大，定量分析的准确度就越差。
- 对锰而言，铁 $K\beta$ 线的波长(0.175 7 nm) 略小于锰的 K 吸收边(0.189 6 nm)^[2]，铁 $K\beta$ 线可以引起锰元素的荧光 $K\alpha$ 线；通常 K 系谱线中 β 线比较弱($K\beta$ 与 $K\alpha$ 的强度之比约为 1 : 9^[3])，荧光修正模型往往不考虑 β 线的影响^[3]；然而这里由于铁与锰含量的对比悬殊，铁 $K\beta$ 线引起的荧光增强效应不可忽略。

针对以上问题，将校准曲线法应用于钢中低含量硅、锰的定量分析是合适的解决方案。本次修订进一步规范了测量过程中的关键环节，有助于提高分析的准确度。

微束分析 钢中低含量硅、锰的 电子探针定量分析方法

1 范围

本标准规定了用电子探针测定碳钢和低合金钢（铁质量分数大于 95%）中硅、锰含量的校准曲线法。

本标准适用于电子探针波谱仪，不适用于能谱仪。带波谱仪的扫描电镜可以参照使用。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 4930 微束分析 电子探针分析 标准样品技术条件导则

GB/T 13298 金属显微组织检验方法

GB/T 15074 电子探针定量分析方法通则

GB/T 15247—2008 微束分析 电子探针显微分析 测定钢中碳含量的校正曲线法

GB/T 20725 波谱法定性点分析电子探针显微分析导则

GB/T 21636 微束分析 电子探针显微分析(EPMA) 术语

GB/T 27025 检测和校准实验室能力的通用要求

3 术语和定义

GB/T 21636 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。为了便于使用，以下重复列出了 GB/T 21636 中的某些术语和定义。

3.1

特征 X 射线强度比 *intensity ratio of characteristic X-ray*

在相同的激发条件（入射电子束能量、电流等）和接收条件（谱仪效率等）下，在含有某元素 A 的试样上测得的 A 元素的特征峰强度 I 与在纯 A 参考物质上测得的同一特征峰的强度 I_{pure} 的比值 k ： $k = I / I_{\text{pure}}$ 。

注：改写 GB/T 21636—2008,定义 5.4.4。

3.2

脉冲高度分析器 **pulseheightanalyzer**

波谱仪中可以甄别有相同衍射位置而能量不同的 X射线光子的检测装置。

注：改写 GB/T 21636—2008,定义 4.6.12。

3.3

校准曲线 **calibrationcurves**

分析信号与分析物浓度的函数关系的一种作图方法，一般通过测量两个以上不同含量的已知参考物质成分点来确定。

[GB/T 21636—2008,定义 5.4.1.2]

3.4

振幅漂移效应 **pulseheightdepression**

在高计数率时，由于正比计数管中来不及迁移的氩离子会对计数管阳极产生屏蔽作用，减弱阳极附近的电场而引起的输出脉冲高度降低（即脉冲分布向低压端漂移）的现象。

4 基本原理

在低含量范围内，元素的特征 X 射线强度比与其含量之间有近似线性关系。根据这一特点，选取一组合适的参考物质，在特定试验条件下，建立硅（或锰） $K\alpha$ 线强度比 k 与硅（或锰）的质量分数 w 之间的校准曲线。只要在相同的试验条件下在待测试样上测得硅（或锰） $K\alpha$ 线的强度比，便可由校准曲线获得试样中硅（或锰）的质量分数。

5 仪器与辅助设备

5.1 电子探针分析仪。

5.2 金相显微镜和试样制备装置。

5.3 超声波清洗装置。

6 参考物质

6.1 建立测定硅（或锰）含量的校准曲线需要至少 5 种硅（或锰）含量不同且含量范围覆盖了待测试样中硅（或锰）元素质量分数的一组合金参考物质；此外还需要纯硅（或锰）参考物质。

6.2 选用的系列合金参考物质除要满足 GB/T 4930 中的各项规定外，其基体成分应与待测试样的化学组成接近。当待测试样中硅（或锰）以外的合金元素不存在谱线干扰等影响硅（或锰）定量分析结果的因素时，可选择 $FeSi$ （或 $FeMn$ ）固溶体作为参考物质；当待测试样中存在干扰硅（或锰）元素被测谱线的其他合金元素时，选择的参考物质中也应含有等量或含量接近的这些合金元素。

7 试样制备

7.1 试样的分析面应进行研磨、抛光，操作方法可按照 GB/T 13298；在放大 200 倍 ~500 倍的金相显微镜下观察，试样表面应无磨痕等磨制缺陷。

7.2 视情况需要可对待测试样和参考物质表面做同等程度的轻腐蚀处理，或均不腐蚀。

7.3 超声清洗：将待测试样和参考物质同时浸泡在无水乙醇中，用超声波装置清洗约 10 min，取出后立即用吹风机吹干。在金相显微镜下检查，确保分析区域无污染，否则重新超声清洗。

8 试验条件

8.1 环境条件和仪器状态

仪器所处环境条件，以及仪器自身状态应满足 GB/T 15074 中的要求。

8.2 被检测特征 X射线和衍射晶体的选择

对于硅和锰， $K\alpha$ 被检测线，并选择合适的衍射晶体；比如，测量硅 $K\alpha$ 时可选用 TAP 或

PET 晶体，测量锰 $K\alpha$ 时可选用 LiF 晶体。

8.3 加速电压

测量硅 $K\alpha$ 时加速电压可选择 $15 \text{ kV} \sim 20 \text{ kV}$ ；测量锰 $K\alpha$ 时加速电压可选择 $20 \text{ kV} \sim 25 \text{ kV}$ 。

8.4 电子束流和计数时间

高束流可以增加 X射线的计数，但同时也会使束斑直径变大。在束斑尺寸满足分析要求的前提下，为保证最终结果的精度，一般应尽可能选择高的电子束流，比如 $1 \times 10^{-7} \text{ A}$ 或更高；但需要注意的是，应避免过大束流和高计数率引起振幅漂移效应及死时间校正问题。

根据待测元素的含量范围和已确定的电子束流大小选择合适的计数时间，比如 $10 \text{ s} \sim 60 \text{ s}$ ，使特征 X射线在给定的计数时间内的总计数达到 5 000 以上。

8.5 束斑直径

束斑直径可根据分析需求在 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 之间选择。

8.6 脉冲高度分析器设置

合理设置脉冲高度分析器参数以排除高阶衍射线的干扰。

9 建立校准曲线

9.1 按照 GB / T 20725 的要求首先对待测试样进行定性分析，根据分析结果选择合适的合金参考物质组合。

9.2 在相同的试验条件下，依次在硅含量不同的系列合金参考物质上以及纯硅参考物质上测量硅 $K\alpha$ 的峰值强度 I^P 和背底强度 I^B 。背底强度的测定通常如图 1 所示，在谱峰两侧合适位置 BG^- 、 BG^+ （注意避开干扰线和吸收边）分别测量 X射线计数，再利用线性内插计算得到背底强度；对于非线性背底，则需要特殊的背底模型，使用线性内插法会带来额外的误差。

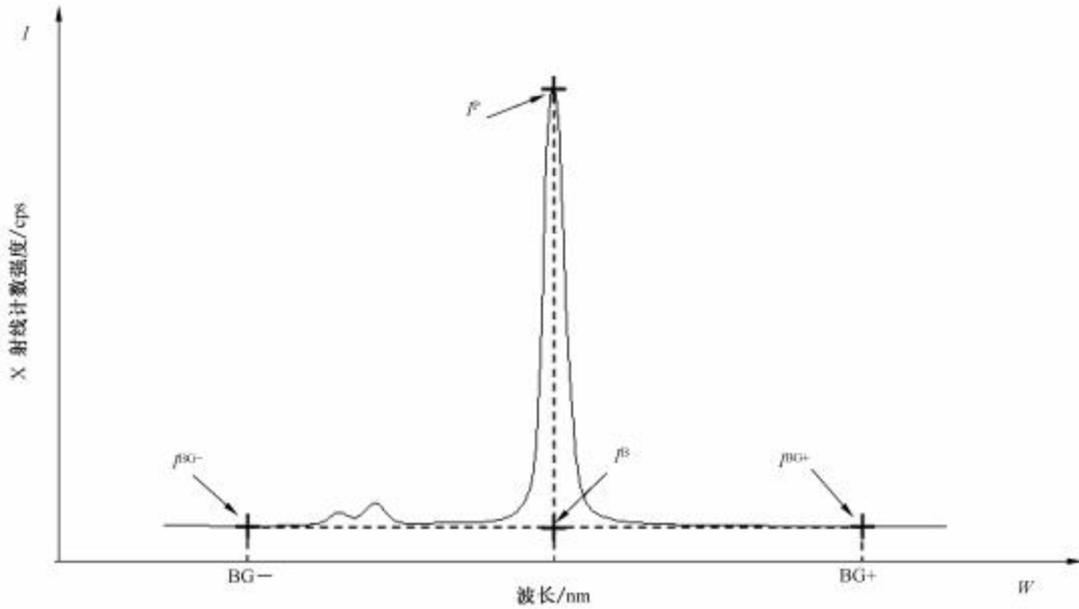
合金参考物质及纯硅参考物质硅 $K\alpha$ 峰的强度可分别由式（1）和式（2）计算得到：

$$I_i(\text{Si}) = I_i^P(\text{Si}) - I_i^B(\text{Si}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$I_{\text{pure}}(\text{Si}) = I_{\text{pure}}^P(\text{Si}) - I_{\text{pure}}^B(\text{Si}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$I_i(\text{Si})$ 第 i 个合金参考物质硅 $K\alpha$ 线的强度（经背底校正后）
 $I_i^P(\text{Si})$ 在第 i 个合金参考物质上测得的硅 $K\alpha$ 线的峰值强度
 $I_i^B(\text{Si})$ 第 i 个合金参考物质硅 $K\alpha$ 线的背底强度；
 $I_{\text{pure}}(\text{Si})$ 纯硅参考物质硅 $K\alpha$ 线的强度（经背底校正后）
 $I_{\text{pure}}^P(\text{Si})$ 在纯硅参考物质上测得的硅 $K\alpha$ 线的峰值强度
 $I_{\text{pure}}^B(\text{Si})$ 纯硅参考物质硅 $K\alpha$ 线的背底强度。



说明：

BG- 短波侧背景测量位置
 ; BG+ 长波侧背景测量位置；

I_{BG-} 在 BG- 处测得的 X 射线强度
 ; I_{BG+} 在 BG+ 处测得的 X 射线强度；

I_j —— 在硅 K α 线峰位处测得的 X 射线强度；
 I_B —— 峰位处背景强度示意。

图 1 硅 K α 线的 I_j 、 I_B 示意图

调整试验参数，采取相同的步骤在锰含量不同的系列合金参考物质和纯锰参考物质上测得锰 K α 的强度，计算过程如式 (3) 和式 (4) 所示：

$$I_j(\text{Mn}) = I_j(\text{Mn}) - I_B(\text{Mn}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$I_{\text{pure}}(\text{Mn}) = I_{\text{pure}}(\text{Mn}) - I_{\text{pure}}(\text{Mn}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$I_j(\text{Mn})$ 第 j 个合金参考物质锰 K α 线的强度 (经背底校正后)
 ; $I_j(\text{Mn})$ 在第 j 个合金参考物质上测得的锰 K α 线的峰值强度；
 $I_B(\text{Mn})$ 第 j 个合金参考物质锰 K α 线的背底强度；

$I_{\text{pure}}(\text{Mn})$ 纯锰参考物质锰 K α 线的强度 (经背底校正后)
) $I_{\text{pure}}(\text{Mn})$ 在纯锰参考物质上测得的锰 K α 线的峰值强度
 $I_{\text{pure}}(\text{Mn})$ 纯锰参考物质锰 K α 线的背底强度。

计算 X 射线强度时，在每个参考物质上采集 10 个点位的数据，去掉一个最大值和一个最小值后取平均值。

9.3 通过式(5)和式(6)分别计算出硅和锰的 X射线强度比 $k_i(\text{Si})$ 、 $k_j(\text{Mn})$:

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/268010124112006113>