

# 手持式LIBS在低合金和碳钢中C元素分析的应用

## 简介

本文介绍了利用手持式激光激发击穿光谱技术(LIBS)分析低合金和碳钢中C元素。此方法采用SciAps公司Z-200仪器测试，为世界上仅有的能测试合金中C元素含量的手持式分析仪。Z-200仪器使用1064nm脉冲式激光光源，每次脉冲5.5mJ，频率为50Hz。分光仪波谱范围为190nm-620nm。仪器也搭载了迷你可替换的氩气吹扫。氩气罐装在手柄处，能提供大约600次测试。

## 碳钢分析模式综述

以下为碳模式一系列性能：

- 碳钢和低合金钢中碳元素校准范围为0-1%
- 桌面ProfileBuilder软件用于客户在不同基体或范围编辑C校准曲线
- 全部校准碳钢和低合金钢中其他元素，包括Si, Al, Ti, V, Cr, Mn, (Fe影响), Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Pb
- 碳校正核查和峰位修正

Z-200和Z-300仪器中可以选配碳钢模式

## 性能综述

C数据从仪器多次分析获得，范围涵盖碳钢和低合金钢（LAS），碳含量从纯铁（<0.005%C）到1.2%。对于打磨过的材料，测试时间介于15-22秒之间，根据算法决定选取光谱的等级而定（更长）。用户区分钢材牌号一般相差0.2%或更多，通常在10-15秒内完成测试。性能结果概括如:表1:

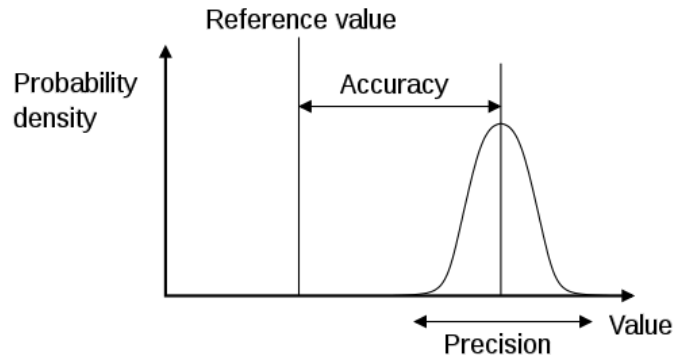
参数	绝对值 (%)	备注
检测下限 (LOD)	0.12	在碳钢和低合金钢中3-sigma值
精密度 (绝对)	0.035	
准确度	0.1	
测试时间, 适当的研磨	9-12秒: 0.2%的C含量 15-22秒: 0.1%的C含量	包括预烧和清洁时间

表1 Z-200仪器C元素性能测试

目前仪器C元素的检测下限为0.12%，使用的是惯例的3-sigma规则检测。因此这种方法**不能区分L、H系列不锈钢与普通不锈钢**。任何碳钢中的精密度(重复性)为±0.035%绝对误差，举例：含有0.30%C的1030钢材会产生0.035%的绝对误差。任何测量手段的准确度(偏差)差不多在0.1%左右，与适当校准的Z-200

性能相当。

尽管仪器的准确度在±0.1%，但是区分碳含量相差0.1%的钢材还是没有问题的。表1中列出的准确度是经过整体校准测试出来的，横跨碳钢，低合金钢和Cr-Mo钢。校准的合金范围越宽，准确度越低。



Z系列软件针对特殊碳钢类型支持多种校准曲线。校准时减少钢材范围会降低仪器分析精确度，而不是校准值的偏差（准确度）。为了操纵精确度控制测量不确定性，因此需要使用一种方法来区分碳含量相差0.1%的合金，用户可以限定相类似的合金校准范围。例如：用户可以轻易的从工厂默认校准曲线中新建立一个曲线，仅仅使用钢材1010,1020,1030,1117,1050，以实现区分1020和1030牌号。或者再建立第二条标准曲线，使用低合金作为标样，比如41XX系列，4340,4620和4820，用以区分4130和4140牌号。分析软件允许用户建立多条校准曲线，并且曲线之间切换非常简单。

#### 校准及精确度数据：

工厂总体校准曲线如图1所示。和火花直读光谱仪一样，以193.1nm处的C元素谱线强度与附近Fe谱线强度比值为校准。然后用已知的C元素含量校准C/Fe谱线强度比。工厂总体校准曲线使用了碳钢校准，10XX系列、1117，加上低合金（LAS）包括41XX系列、43XX系列、46XX系列和86XX系列。Z-200仪器一旦配置了碳模式，将带有上述工厂总体校准曲线。总之，使用工厂总体校准曲线可以很好的区分碳钢中含碳量相差0.2%或更多的牌号。

#### 碳钢子类型校准

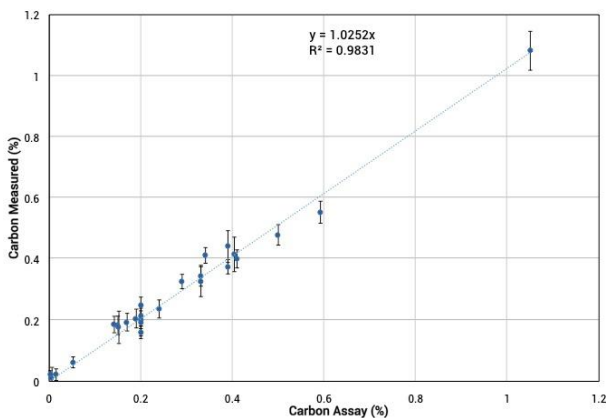


图1. 工厂默认碳曲线涵盖碳钢和各种合金钢

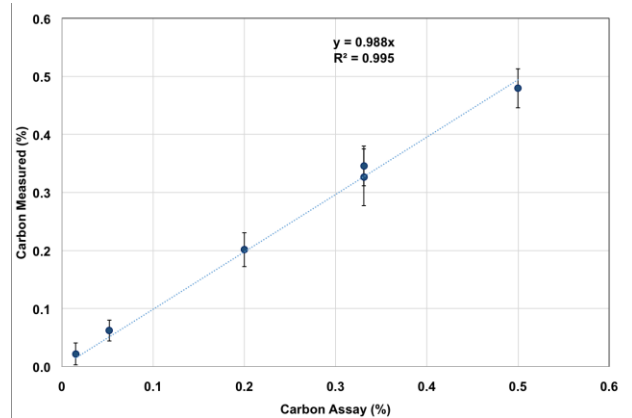


图2a. 区间碳钢中C元素校准曲线

为了更加精确地分选碳钢-含碳量仅仅相差在0.1%的牌号-我们建议使用一组含碳量更小范围的碳钢建立区间校准曲线。例如：区分1010、1020和1030碳钢，需要修改工厂默认校准曲线，去除低合金钢部分，然后仅留下感兴趣的碳钢浓度校准范围曲线。如图2a所示，特定的碳钢校准曲线从工厂默认曲线截取，把碳钢中C元素区间限制在0-0.5%之间，建立为新的校准曲线。如上所述，同样可以自建多种曲线，Z-200仪器能够更加准确地区分碳钢，比如区分1020和1030或者A106和1018或1040。

**两个重点注意：**

- *我们建议最少使用4个校准点（纯铁可以当作一个校准点）来拟合一条曲线，以防止样品制备过程中带来校准偏差。如果校准样品未能很好的制备，校准数据点将不会位于拟合线上。*
- **SciAps 不推荐区分碳含量相差少于0.1%的碳钢。**

## 案例研究：

### 低合金4130和4140

第二个例子是区分4130和4140。打开校准软件（ProfileBuilder），在工厂默认曲线基础上，用户可以新建一条曲线，使用校准样品4130, 4140, 4620, 8620,再加上一些其他的低合金样，使新建曲线中碳含量范围在0-0.5%。新建校准曲线如图2b所示。4130和4140的重复性数据分别列在表2和表3中，二者能清晰地表明，仪器可以很好地区分低合金钢中碳含量相差0.1%的牌号。

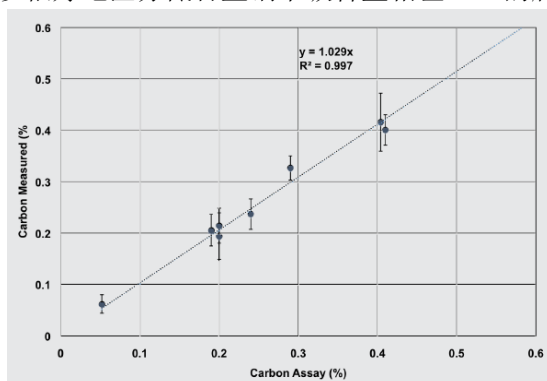


图 2b使用低合金钢校准的曲线

4130 Low-alloy Steel	
Result	Carbon %
1	0.3454
2	0.2995
3	0.3152
4	0.3511
5	0.3127
6	0.2911
7	0.3081
8	0.3492
9	0.3532
10	0.3403
<b>Avg.</b>	<b>0.327</b>
<b>Std. Dev</b>	<b>0.024</b>
<b>RSD (%)</b>	<b>7.2%</b>

表2. 4130测试结果

4140 Low-alloy Steel	
Result	Carbon %
1	0.431
2	0.401
3	0.39
4	0.4386
5	0.3828
6	0.3489
7	0.4002
8	0.3974
9	0.3727
10	0.4292
<b>Avg.</b>	<b>0.399</b>
<b>Std. Dev</b>	<b>0.028</b>
<b>RSD (%)</b>	<b>7.0%</b>

表3. 4140测试结果

表2和表3中分别是低合金钢4130和4140的测试结果。4130和4140的碳元素化验结果分别为0.29%和0.41%。

手持式XRF会使用Mn的含量来区分4130和4140。这是非常危险的，因为大量的Fe会干扰Mn元素的测试。甚至轻微的峰位漂移或者表面污染都能影响到Mn元素的XRF测试结果。Z系列仪器可以同时测定C和Mn的元素含量，给结果判定提供了双向保证。

### 碳钢：

表4和表5中列出了碳钢A108（0.15%的C）和1030（0.331%的C）精度测试数据。