



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 发布
国家标准化管理委员会

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。

本标准主要起草人:王道岭、孙爱芹、贺连龙、尚玉华、徐乐英。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 17360—1998、GB/T 17360—2008。



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_{α} 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_{β} 线的波长(0.175 7 nm)略小于锰的 K 吸收边(0.189 6 nm)^[2],铁 K_{β} 线可以引起锰元素的荧光 K_{α} 线;通常 K 系谱线中 β 线比较弱(K_{β} 与 K_{α} 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_{β} 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 pulse height analyzer

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 calibration curves

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 pulse height depression

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_{α} 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_{α} 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 Fe-Si(或 Fe-Mn)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,均选择 K_{α} 作为被检测线,并选择合适的衍射晶体;比如,测量硅 K_{α} 时可选用 TAP 或

PET 晶体,测量锰 K_{α} 时可选用 LiF 晶体。

8.3 加速电压

测量硅 K_{α} 时加速电压可选择 15 kV~20 kV;测量锰 K_{α} 时加速电压可选择 20 kV~25 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 1×10^{-7} A 或更高;但要注意的是,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 s~60 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 μm ~50 μm 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_{α} 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。

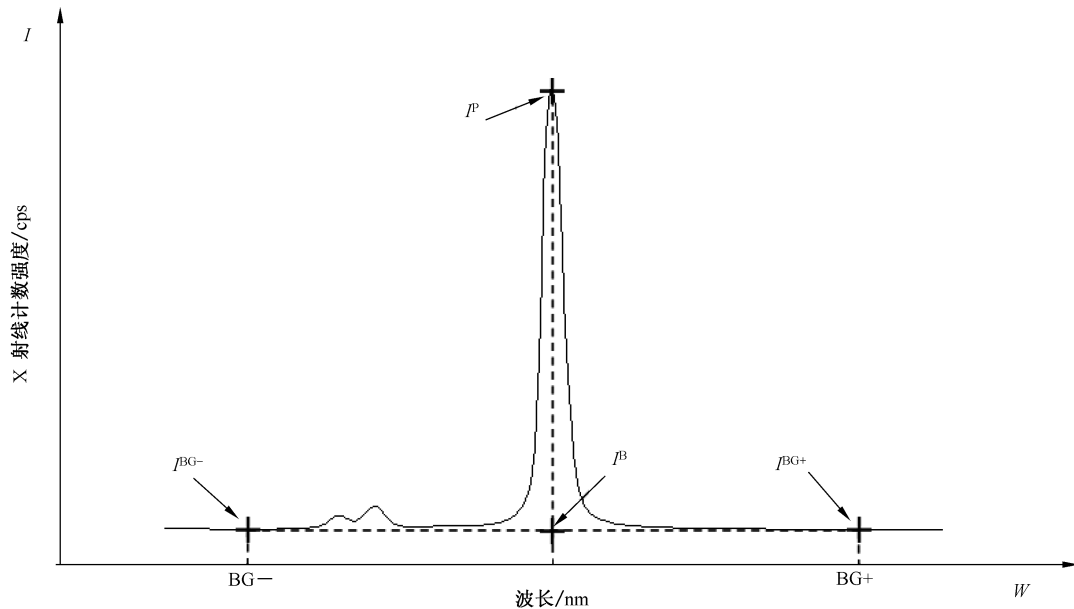
合金参考物质及纯硅参考物质硅 K_{α} 峰的强度可分别由式(1)和式(2)计算得到:

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

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

式中:

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

$$I_j(\text{Mn}) = I_j^P(\text{Mn}) - I_j^B(\text{Mn}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

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

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);

$I_j^P(\text{Mn})$ ——在第 j 个合金参考物质上测得的锰 K_{α} 线的峰值强度;

$I_j^B(\text{Mn})$ ——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);

$I_{\text{pure}}^P(\text{Mn})$ ——在纯锰参考物质上测得的锰 K_{α} 线的峰值强度;

$I_{\text{pure}}^B(\text{Mn})$ ——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 $k_i(\text{Si})$ 、 $k_j(\text{Mn})$:

$$k_i(\text{Si}) = \frac{\overline{I_i(\text{Si})}}{\overline{I_{\text{pure}}(\text{Si})}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$k_j(\text{Mn}) = \frac{\overline{I_j(\text{Mn})}}{\overline{I_{\text{pure}}(\text{Mn})}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$\overline{I_i(\text{Si})}$ ——第 i 个合金参考物质硅 K_{α} 线的强度计数的平均值;

$\overline{I_{\text{pure}}(\text{Si})}$ ——纯硅参考物质硅 K_{α} 线强度计数的平均值；
 $\overline{I_j(\text{Mn})}$ ——第 j 个合金参考物质锰 K_{α} 线的强度计数的平均值；
 $\overline{I_{\text{pure}}(\text{Mn})}$ ——纯锰参考物质锰 K_{α} 线强度计数的平均值。

9.4 根据计算得到的 $k_i(\text{Si})$ 和相对应的硅的质量分数 $w_i(\text{Si})$ ，绘制 $k(\text{Si})$ 与 $w(\text{Si})$ 的关系曲线，即为测量钢中硅含量的校准曲线，如图 2 所示。

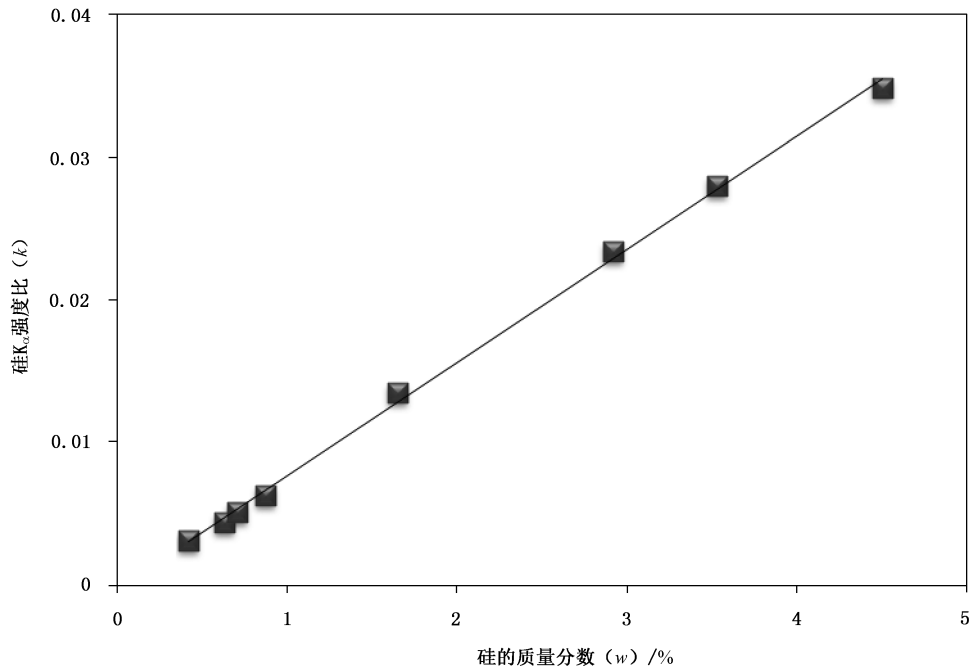


图 2 测定钢中硅含量的校准曲线示意图

用同样的方法可以得到测量钢中锰含量的校准曲线，如图 3 所示。

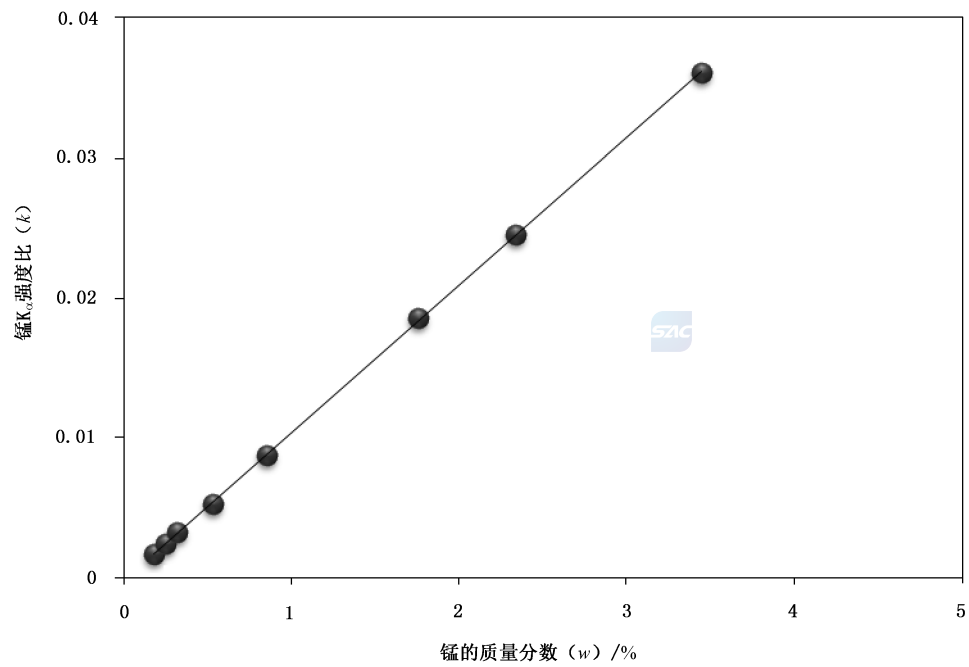


图 3 测定钢中锰含量的校准曲线示意图

当钢中硅(或锰)的含量比较低(质量分数小于5%)时,硅(或锰) K_{α} 线强度比 k 与硅(或锰)的质量分数 w 之间存在线性关系,校准曲线可以用式(7)表示:

$$k_i = a + bw_i \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

a ——校准曲线在纵轴上的截距;

b ——校准曲线的斜率。

a 、 b 可以通过最小二乘法线性拟合计算得到。

9.5 用 Pearson 相关系数 R 来度量 k 和 w 之间的线性相关程度,如式(8)所示:

$$R = \text{Correl}(w, k) = \frac{\sum_{i=1}^n (w_i - \bar{w})(k_i - \bar{k})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (w_i - \bar{w})^2 \sum_{i=1}^n (k_i - \bar{k})^2}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

w_i ——第 i 个数据点元素的质量分数;

\bar{w} ——数据列 w_i 的算术平均值;

k_i ——第 i 个数据点元素特征 X 射线的强度比;

\bar{k} ——数据列 k_i 的算术平均值;

n ——用于建立校准曲线的数据点的总数。

校准曲线的相关系数 R 应满足: $R \geq 0.99$, 否则需检查试验过程中的各个环节, 确保满足试验要求, 并重新测量。

10 测量待测试样

采用与建立校准曲线时相同的试验条件, 测量、计算出待测试样中硅(或锰) K_{α} 线强度比 k , 代入式(7)即可得到试样中硅(或锰)的质量分数。

11 测量不确定度

影响测量不确定度的典型因素包括环境条件的变化、仪器、分析检测规程以及试样本身的状态等, 操作者的因素也应考虑在内。详细的不确定度来源可参见 GB/T 17359—2012^[4] 的附录 C。

校准曲线法测得的结果的不确定度可以通过 GB/T 15247—2008 的附录 A 给出的方法来评估。检测方法的重复性应由同一操作者在同一仪器、相同试验条件下, 在较短的一段时间内对试样中的同一块区域进行重复测量来获得。检测方法的再现性应通过在不同的时间、由不同的操作者进行重复性的试验来确定。

用校准曲线法测定钢中锰含量及不确定度评定的应用示例参见附录 A。

12 检测报告

出具的检测报告应符合 GB/T 27025 的相关规定, 应包括但不限于以下内容(参见附录 B):

- a) 检测实验室的名称、地址;
- b) 委托方的名称、地址;
- c) 检测方法遵循的标准(本标准编号);
- d) 试样名称、形状等;

- e) 接收试样的日期、进行检测的日期以及出具报告的日期；
- f) 仪器型号、检出角；
- g) 使用的参考物质；
- h) 测量条件(加速电压、电子束流、束径、计数时间及使用的衍射晶体等)；
- i) 检测结果；
- j) 检测结果的不确定度评估(客户要求时提供)；
- k) 相关负责人签名。



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

A.1 测量结果的不确定度(由 X 射线强度测量值引起)

首先,借助参考物质建立校准曲线;这需要用到纯锰和 5 个锰含量不同的铁锰二元合金参考物质。这 5 个合金参考物质中锰的质量分数分别为 0.18%,0.32%,0.85%,1.76%和 2.34%。在每个参考物质上取 10 个点位检测锰 K_α 线强度,如表 A.1 所示,去掉一个最大值和一个最小值后,剩余 8 个点位的强度值的平均值用于计算和建立校准曲线。

表 A.1 在参考物质和待测试样上测得的 Mn-K_α 线强度值

单位为每秒计数

序号	参考物质						待测试样
	铁锰合金					纯锰	
	Fe-0.18%Mn	Fe-0.32%Mn	Fe-0.85%Mn	Fe-1.76%Mn	Fe-2.34%Mn		
1	282.60	570.78	1 510.24	3 081.47	4 251.45	173 321.84	924.12
2	285.18	518.16	1 525.53	3 794.47	4 265.71	173 629.20	912.19
3	293.35	529.34	1 524.03	3 130.23	4 288.72	173 039.06	929.56
4	259.80	574.84	1 538.53	2 834.56	4 209.80	172 869.97	—
5	285.95	568.80	1 475.73	3 235.55	4 187.87	172 917.89	—
6	275.57	549.57	1 505.45	3 385.22	4 391.85	173 212.97	—
7	276.36	567.32	1 504.69	2 991.24	4 253.91	173 248.58	—
8	295.55	556.79	1 507.47	3 237.56	4 101.05	172 496.78	—
9	280.97	570.96	1 508.59	3 108.69	4 308.92	172 455.69	—
10	302.95	507.40	1 505.67	3 514.64	4 198.50	172 770.25	—
$\overline{I_i}$	284.44	553.97	1 511.46	3 210.58	4 245.61	172 984.67	921.96
σ_i	7.22	20.30	8.43	171.51	43.44	277.76	8.88
k_i	1.64×10^{-3}	3.20×10^{-3}	8.74×10^{-3}	18.56×10^{-3}	24.54×10^{-3}	—	5.33×10^{-3}
注：划线数据为实测数据的最大值和最小值，不做统计。							

根据 GUM95^[5],强度比(k)的不确定度可由式(A.1)给出:

$$u(k_i) = \sqrt{\left(\frac{\partial k}{\partial I_i}\right)^2 u^2(I_i) + \left(\frac{\partial k}{\partial I_{\text{pure}}}\right)^2 u^2(I_{\text{pure}})} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

$\left(\frac{\partial k}{\partial I_i}\right)$ 、 $\left(\frac{\partial k}{\partial I_{\text{pure}}}\right)$ ——传播系数;

$u(I_i)$ ——第 i 个合金参考物质上测得的特征 X 射线强度计数的标准偏差;

$u(I_{\text{pure}})$ ——纯元素参考物质上测得的特征 X 射线强度计数的标准偏差。

用 $u(a)$ 、 $u(b)$ 和 $r(a, b)$ 分别表示截距、斜率的不确定度以及二者的相关系数,根据参考文献[6]或

者 GB/T 15247—2008 附录 A 给出的计算公式,可得:

$$\begin{aligned} a &= -0.000\ 21 \\ b &= 0.010\ 40 \\ u(a) &= 0.000\ 048\ 2 \\ u(b) &= 0.000\ 078\ 6 \\ r(a,b) &= -0.768 \end{aligned}$$

在待测试样上测得的锰 K_{α} 线的强度比(k_s)为 0.005 33,通过校准曲线计算可得待测试样中锰的质量分数为 0.533%,如下所示:

$$w_s = \frac{k_s + 0.000\ 21}{0.010\ 40} = 0.533\ \%$$

那么,锰含量的不确定度 $u(w_s)$ 由式(A.2)给出:

$$u^2(w_s) = \frac{1}{b^2} [u^2(k_s) + u^2(a) + w_s^2 u^2(b) + 2w_s u(a) u(b) r(a,b)] \cdots \cdots \cdots (A.2)$$

式中:
 $u(k_s)$ —— 待测试样的 X 射线强度比的不确定度。

根据式(A.1)计算可得 $u(k_s) = 0.000\ 052\ 0$;将 $u(k_s) = 0.000\ 052\ 0$ 代入式(A.2),可得 $u(w_s) = 0.006\ \%$ 。

A.2 测量重复性标准不确定度

在同一仪器、同一试验条件下,按照同样的方法对待测试样进行 5 组测量,每组测 3 个点位,结果见表 A.2。

表 A.2 重复性测定结果及标准偏差

序号(i)	1	2	3	平均值 $\overline{w_i}$	标准偏差 s_i
1	0.528	0.550	0.531	0.536	0.011 93
2	0.535	0.529	0.525	0.530	0.005 03
3	0.512	0.535	0.528	0.525	0.011 79
4	0.539	0.525	0.533	0.532	0.007 02
5	0.530	0.531	0.510	0.524	0.011 85

根据 GUM95^[5],5 组测得值的合并样本标准偏差为 $s_p = \sqrt{\frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 s_i^2} = 0.009\ 96$,则重复性相对标准不确定度可表示为:

$$u_{\text{rel}}(\text{rep}) = s_p \div 0.529 \div \sqrt{15} = 0.004\ 86$$

A.3 计算合成标准不确定度和扩展不确定度

计算合成标准不确定度:

$$u_c(w_s) = w_s \times \sqrt{\left[\frac{u(w_s)}{w_s}\right]^2 + u_{\text{rel}}^2(\text{rep})} = 0.007\ \%$$

设定包含因子为 2,计算得到扩展不确定度 U :

$$U = u_c(w_s) \times 2 = 0.014\ \%$$

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

检测报告的格式示例如表 B.1 所示。

表 B.1 ××××××实验室检测报告

报告编号: ×××××第×页, 共×页

实验室	名称					
	地址					
	联系方式					
委托方	名称					
	地址					
	联系方式					
试样	名称、数量					
	状态描述					
	编号					
	送样日期					
检测项目						
检测依据						
仪器	型号					
	X 射线检出角					
	分析条件	加速电压/kV		电子束流/nA		
		束斑直径/ μm		计数时间/s		
		衍射晶体				
使用的参考物质						
检测日期			环境条件	温度: ××℃;相对湿度: ××%		
检测结果:						
备注						
检测人 签字(盖章)		复核人 日期		技术负责人 签发日期		



参 考 文 献

- [1] HEINRICH, K.F.J. Mass Absorption Coefficients for Electron Probe Microanalysis. In Proceedings of the 11th International Congress of X-ray Optics and Microanalysis, Brown, J.D. & Packwood, R.H. (Eds.), pp. 67-119. London, Ontario: University of Western Ontario Press, 1987
- [2] BEARDEN, J.A. X-Ray Wavelengths and X-Ray Atomic Energy Levels. NBS Publication; NSRDS-NBS 14, U.S. Government Printing Office: Washington, D.C., 1967
- [3] REED, S.J.B. Electron Microprobe Analysis, Cambridge University Press, 1975
- [4] GB/T 17359—2012 微束分析 能谱法定量分析
- [5] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM: 1995); Guide 98-3:2008; International Organization for Standards: Geneva, Switzerland, 2008
- [6] TAYLOR, J.R. An introduction to Error Analysis, University Science Books, 1982
-