

合金工具钢的X射线荧光光谱分析*

周素莲 蔡永海 黄肇敏

广西冶金研究院, 530023 南宁

摘 要 本文介绍了用X射线荧光光谱仪测量合金工具钢中Mn、Cr、V、W、Ti、Nb、Co、Zr、Ni、Mo、S、P、Si和Cu十四个元素的方法,试样经砂轮抛光酒精棉擦拭后直接测量,结果与内控标样吻合。方法的精密度($n=8$)除W、Tr、Nb和Zr外,大多数元素在0.13%~9.59%,适应铬钒钢、锰钢、模具钢、中低合金钢等多种钢种的分析。

主题词 X射线荧光光谱仪, 合金工具钢

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

日本理学3071E型X射线荧光光谱仪,端窗铑靶X射线管,工作电压、电流分别为50 kV、50 mA,真空光路,光阑直径30 mm,不加过滤片,Fe分析线衰减1/10,其余条件见表1。

1.2 标准样品

用直读光谱标样及部分内控标样组成标准系列(表2)。此标准系列包括铬钒钢、锰钢、1Cr18Ni9Ti、C17Ni2、25CrMnV、30CrMnSiNiA、3CrW8V、GX-8、Cr12MoV、中低合金钢等多种钢种,范围广,适应性较强。标准样应置于干燥器中保存。

Tab.1 Measuring condition

分析线	晶体	计数器	狭缝	谱峰		背景		PHA
				$2\theta(^{\circ})$	$t_{测}/s$	$2\theta(^{\circ})$	$t_{测}/s$	
MnK α	LiF200	Sc	粗	62.995	20	63.81	10	80~400
CrK α	LiF200	Sc	粗	69.36	20	70.42	10	80~420
CrK α *	LiF200	Sc	粗	69.36	20	70.42	10	80~420
VK α	LiF200	Sc	粗	76.94	20	78.20	10	80~410
WK α	LiF200	Sc	粗	43.05	20	42.24	10	80~370
TiK α	LiF200	Sc	粗	86.145	20	85.4	10	90~400
NbK α	LiF200	Sc	粗	21.42	20	22.05	10	100~320
CoK α	LiF200	Sc	粗	52.82	20	53.80	10	80~380
ZrK α	LiF200	Sc	细	22.56	20	23.50	10	80~320
NiK α	LiF200	Sc	粗	48.69	20	49.94	10	80~370
MoK α	LiF200	Sc	细	20.34	20	21.0	10	80~320
CuK α	LiF200	Sc	细	45.06	20	45.50	10	80~380
SK α	Ge	Pc	粗	110.76	60	109.30	20	80~350
PK α	Ge	Pc	粗	141.12	60	139.04	20	80~350
SiK α	PET	Pc	粗	109.16	60	107.81	20	130~300
FeK α	LiF200	Sc	细	57.54	5	58.81	5	80~400

*注:Cr为Cr $\geq 3.5\%$ 的表现形式

1.3 试样的制备

样品在100目研制轮上打磨,磨去表面层(≥ 0.5 mm),至表面纹路相同、光洁度一致后,酒精棉擦拭后即可上机测量。

打磨粒度及抛光面的纹路差异对一般含量元素的测量结果影响不显著,但砂轮打磨后用刚玉砂布抛光,对Si的污染较大。

试样表面的氧化、吸附以及生锈、表面变色等,会影响测

2000-02-22收,2000-08-10接受;*1996年获广西壮族自治区直属科研单位科技发展基金资助

周素莲,女,1964年生,硕士学位,广西冶金研究院高级工程师

量结果^[1]。试样抛光后,只要样品表面不出现锈斑,不沾污,未变色,对于某些钢种样品而言,放置时间的长短不会造成分析结果的明显变化,分析时最好即时制样即时测量。

Tab.2 Range of element content in standard samples (%)

元素	含量范围	元素	含量范围
Mn	0.082~3.50	Zr	0.04~0.10
Cr	0.30~20.12	Ni	0.047~14.98
V	0.050~2.50	Co	0.045~0.34
W	0.048~7.48	Mo	0.005~8.16
Ti	0.06~0.95	S	0.0034~0.0536
Nb	0.11~0.565	P	0.006~0.0544
Mo	0.055~8.99	Si	0.073~3.25

取样位置不同可造成分析结果的差异,如S、P较多地富集在钢锭的中上部。钢样的内部偏析、不同结构、表面粗糙度、污染、氧化等可引起分析误差^[2,3]。

不同的热加工过程,高碳钢中V、Cr、W等碳化物形成过程的差异,可对X射线荧光光谱分析的结果造成较大影响,故要求标样的热处理过程和分析试样相同。

1.4 标准化及工作曲线

用2~3个含量适当的标准化样品进行仪器的标准化校正^[4]。

依据下列公式制作工作曲线,公式(1)或(2)用于制作标准工作曲线,公式(3)用于校正谱线重叠干扰、基体效应等。

$$X_i = bI_i + c \quad (1)$$

$$X_i = aI_i^2 + bI_i + c \quad (2)$$

$$W_i = X_i(1 + K + \sum A_j F_{ij}) + \sum B_j F_{ij} + \sum D_{jk} F_j F_k + C \quad (3)$$

式中 I_i 为 i 元素的X射线强度, X_i 为 i 元素的未校正值, a, b, c 为标准曲线系数, W_i 为 i 元素的校正值, F_0, F_k 为共存元素(j, k)的浓度或强度, K, A, B, C, D 为校正系数, B 为谱线重叠校正系数, A 为基体吸收、增强效应校正系数, D 为交叉校正系数。

谱线重叠校正通过扫描元素图谱或查 2θ 表,干扰谱线表等确定,更主要地是由共存元素含量确定。标钢中有的元素数虽少,故用共存元素的强度进行校正。平衡系数 K 值应很小,但回归分析时会出现 K 值较大的情况,本试验不进行 K 值校正。校正时原则上不应剔除离散度较大的标准点,离散度大的原因可能恰恰是因为存在某种基体效应或者谱线干扰的缘故。

ACCR为校正准确度,其中

$$ACCR = \sqrt{\sum d_i^2 / (n - m)},$$

d_i 为偏差(标准值-回归值), n 为用于回归的标样数, m 为回归系数个数。

一般而言,ACCR值愈小,校正效果愈好^[5],但同时回归

时还应注意回归系数的变化情况、工作曲线的适用性。如果工作曲线能向两端延伸,即使ACCR值不是很小,也还是适用的。如无条件就各种钢种分别作工作曲线,对复杂来样,不知道是何种钢种情况下,作一条总的工作曲线(包括尽可能多的钢种在内)是较为现实的,此时作校正曲线时,更应注意工作曲线的延伸性、适用性。

2 结果与讨论

2.1 方法的重现性

方法的重现性实验:每次测量前样品需重新抛光,数据见表3,结果表明方法重现性好。

Tab.3 Reproducibility of method

	$\bar{x}(\%)$	$s(\%)$	RSD(%) ($n=8$)
Mn	0.312	0.00135	0.43
Cr	2.564	0.00337	0.13
V	0.168	0.00143	0.85
W	—	—	—
Ti	—	—	—
Nb	—	—	—
Co	0.0444	0.00049	1.11
Zr	0.0012	0.000183	14.96
Ni	0.095	0.000726	0.77
Mo	1.454	0.00255	0.18
S	0.0097	0.00093	9.56
P	0.0095	0.000495	5.22
Si	0.122	0.00497	4.08
Cu	0.089	0.000683	0.77

2.2 方法的准确度及分析结果对照

测量大连钢厂的内控标样,其测量值与内控标准值吻合较好。采用本法分析钢样,其分析结果与本单位的化学分析、北京钢铁研究院的分析结果一致(表4)。

2.3 讨论

(1)抛光物的粒度对低含量成分的测量结果影响不大,但对高含量的影响则会相对较大,试样表面纹路影响不明显。测量时采用样品旋转方式,试样与标样的光洁度应一致。

(2)刚玉砂布含硅会污染试样,实验表明砂轮抛光后即可,但砂轮是否对含硅量较低的样品造成污染有待进一步探讨。

(3)碳含量有可能影响分析的准确度,本实验未进一步探讨。但从整个实验过程及实验分析来看,一般含量的碳影响不显著。

(4)钢样的结构效应、偏析会影响分析的准确度。取样时应注意避免成分偏析较大的区域,钢样的结构效应除非重熔可以消除,否则应要求分析试样与标样结构一致。

(5)对标准化工作曲线而言,制作一条包括多种钢种在内的总的工作曲线不失为一种可行的折衷方法。

Tab.4 Precision and the contrast of analytical results (%)

元素	52		72-5		32-01		51		24		
	XRF	REF	XRF	REF	XRF	REF	XRF	化学 ^a	化学 ^b	XRE	化学 ^b
Mn	0.25	0.25	1.07	1.03	0.60	0.57	0.23	0.23	0.24	0.23	0.23
Cr	1.06	1.07	17.97		0.93	0.94	2.32	2.30	2.42	2.59	2.58
V	0.006		0.034		<0.002		0.30	0.31	0.34	0.40	0.44
W	2.32	2.32	0.030		0.02		7.45	7.48		8.37	8.57
Ti	<0.004	<0.004	0.13	0.12	<0.004		<0.004			<0.004	
Nb	<0.001	<0.001	0.001 3		<0.001		0.001 8			0.003 3	
Co	0.047		0.045		0.050		0.037			0.040	
Zr	0.001 4		0.001		0.001 3		0.001 0			<0.001	
Ni	0.024		9.80		0.024	0.020	0.13			0.068	
Mo	<0.002		0.003 5		<0.002		0.046	<0.10		<0.002	
S	0.009 2		0.004 7		<0.002		<0.002	0.001	0.001	0.006	0.011
P	0.007 5		0.026 5		0.015		0.011	0.012	0.016	0.013	0.019
Si	0.58	0.60	0.39	0.39	0.21	0.23	0.23	0.26	0.22	0.090	0.082
Cu	0.038		0.057		0.03	0.03	0.14			0.18	

注: REF 为内控标准值, 化学^a 为北京钢铁研究总院的化学分析结果, 化学^b 为本院的化学分析结果, XRF 为本法的分析结果。

参 考 文 献

- 1 Yu LIANG(梁 钰). *Phys. Test and Chem. Anal. Part B: Chem. Anal.* (理化检验(化学分册)), 1989, **25**(1):60
- 2 D Thierig, H Unger and H Dehrendorf. *Anal. Chem.*, 1984, **319**:10
- 3 M Ito, S Sato and M Navita. *X-ray Spectrometry*, 1983, **12**(1):27
- 4 Yongjun CHEN et al(陈永君等). *Rock and Mineral Analysis* (岩矿测试), 1988, **7**(4):327
- 5 Binghe TAN et al(谭秉和等). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 1998, **18**(3):36

Analysis of Alloy Tool Steel Using X-ray Fluorescence Spectrometer

Sulian ZHOU, Yonghai CAI and Zhaoxin HUANG

Guangxi Metallurgical Research Institute, 530023 Nanning

Abstract This report briefly introduces the analysis of Mn, Cr, V, W, Ti, Nb, Co, Zr, Ni, Mo, S, P, Si and Cu in alloy tool steel with X-ray fluorescence spectrometer. After being polished with grinding wheel and being cleaned with ethyl alcohol, the test samples can be directly measured, and the results agree well with the standard values of the laboratory standards. The precision of the method (RSD) is in the range of 0.13%—9.56% ($n=8$) for all elements except W, Ti, Nb and Zr. The method can be applied to many kinds of steel, such as chrome vanadium steel, manganese steel, die steel, middle-low alloy steel, tool steel. The measure instrument should be rectified with two or three standard samples which the quantity contained is suitable. The standard samples include 1Cr18Ni9Ti, C17Ni2, 25CrMo1V, 30CrMnSiA, 3Cr1W8V, Gx 8, Cr12MoV, chrome vanadium steel, manganese-boron steel, middle-low alloy steel and other kinds of steel. If there is not conditions to make work curves for all kinds steel separately, sometimes we don't know what kind of steel for one complex sample, the more real way will be to make an overall work curves which contains more kinds of steel as far as possible.

Keywords X-ray fluorescence spectrometer, Alloy tool steel

(Received Feb. 22, 2000; accepted Aug. 10, 2000)