

SciAps ApNotes



手持式 LIBS 分析仪器应用介绍

不锈钢和碳素钢中碳含量分析

应用简述

本文介绍了一种分析碳素钢和不锈钢中碳含量的方法，本方法利用了手持式激光诱导击穿光谱技术 (HH-LIBS)。该方法对应分析仪器型号为 SciAps Z-200 C+，这是世界上唯一能够分析合金中碳含量的手持式分析仪。Z-200 使用波长为 1064 纳米的脉冲激光，频率为 50HZ，每束脉冲激光功率为 5.5 毫焦耳。内置分光仪，分析光谱范围为:190 纳米-620 纳米。SciAps Z-200 C+还使用了内置用户可更换的氩气瓶。氩气瓶位于手柄部位，单瓶氩气能维持大约 125-150 次的碳分析测试。如果只需要分析合金元素，不需要分析碳元素，单瓶氩气可以持续给 600 个测试提供净化光谱用的氩气。

碳应用分析软件包介绍

型号: Z-200 C+:

- 不锈钢分析曲线校正元素包括: C, Si, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Se, W.
- 铁基合金分析曲线校正元素包括: C, Si, Al, Ti, V, Cr, Mn, (不同含量 Fe), Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W, Pb.
- C 含量校正范围 0-1%。用户可以扩展检测含量范围，例如: 用户可以自行添加铸铁分析曲线
- 碳当量公式和计算 (CE) , Mn:C 比例及剩余元素总量
- 建模软件 ProfileBuilder 可在台式电脑或是平板电脑上运行，通过 ProfileBuilder 用户可以自建针对不同含量或基材的碳分析曲线
- 碳含量校验校准样品和谱线漂移校正样品 (3)。

任何现有的 Z-200 型都可以升级到 Z-200 C 或 Z-200 C+。在购买时或在交货后的任何时间内客户都可选择添加额外的分析曲线，如镍基金属分析曲线、钛基金属分析曲线、铝基金属分析曲线、铜基金属分析曲线、钴基金属分析曲线等。

规格	绝对值 (%)	备注
检测极限	0.015	C 元素 3-sigma 检测水平
0.02% C 检测精度 (绝对值)	± 0.005%	
0.2% C 检测精度 (绝对值)	0.01%	
假定样品打磨正确时，铁基样品测试时间	10-15 秒	包括样品预燃，氩气净化及获得 3 个单次耗时 3 秒的测试值，并计算出测试结果的时间。
假定样品打磨正确时，不锈钢样品测试时间	15-20 秒	包括样品预燃，氩气净化及获得 5 个单次耗时 3 秒的测试值，并计算出测试结果的时间。

表 1. Z-200 C+性能参数总结

性能概要

Z 分析仪器能测不锈钢和低合金钢 (LAS) 中碳含量，也能测量铸铁中的碳含量。只要材料打磨正确，完成一个样品测试需约 10-20 秒。碳含量差异为 0.1% 或以上的碳钢牌号区分，通常可以在 10 秒或更短的时间内就完成。性能结果总结参见表 1。

校准和精确的数据

不锈钢材料

L-级不锈钢校准:

不锈钢分析曲线是以 304、304L、316、316L 和 317L 等不锈钢标样中 C 元素含量为标准建立的分析曲线；这些标样中的碳元素含量范围在痕量级到 0.15% 之间；图 1 为一条常见的不锈钢 C 含量校正曲线。用户可以根据自有样品类型建立自定义分析曲线扩展检测范围，如建立高镍不锈钢分析曲线识别 A286 和 904L 等高镍不锈钢。

建曲线时，SciAps 建议使用至少 4 个校准点(铁空白样品可以是 1 个点)并确保线性拟合。这样可以防止因制样不充分而导致的校正偏差。如果预校准样品制样不正确，它的校准点就不会在一条直线上。总的来说，全球

案例:识别为 316 和 316L

区分 316 和 316L 对有些行业非常重要。Z-200 C+ 20 秒内就能将这两种金属识别开来。Z-200 C+ 碳含量分析方法和大多数的 OES 火花直读机相似。多点激光采样，测试结果为多个单次测试值的平均值；一轮测试中每个测试值及该轮测试结果都会显示。下表(表 2.)显示了 LIBS 测 316 和 316L 的碳含量结果，测试结果与 316 和 316L 规格一致；在最高/最低选项下测出的 316 碳含量为 0.050%，实际含量为 0.049%；单次测试值与标准值的标准偏差为 0.006% (60ppm)。316L 碳含量实际值为 0.016%，仅比仪器的检测极限 (0.015%) 高一点。

表 2 是用常规不锈钢/碳校准分析曲线得出的结果。实际操作中，因为在测试之前知道材料牌号和规格，许多 OES 火花直读光谱仪操作人员使用单点或类型校准方法来提高分析精度。我们的仪器也借鉴了这种方法，现在已经为 Z 软件添加了类型校准功能，用于碳含量分析。

Carbon Test Results (%)	
316 Grade	316L Grade
0.050	0.015
0.052	0.028
0.057	0.022
0.041	0.016
0.052	0.011
Avg C %	
0.05	0.018
Assay	
0.049	0.016

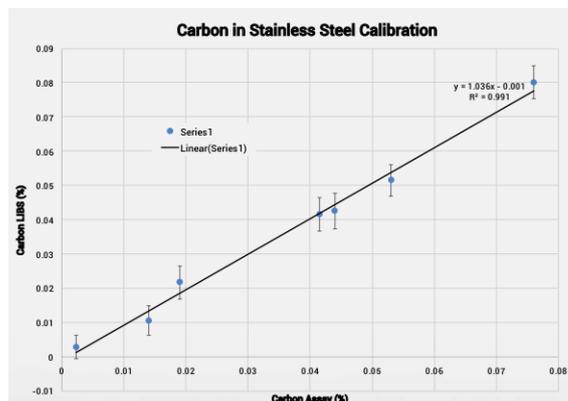
表 2

表 2 显示了不锈钢分析曲线得出的 316 和 316L 碳含量

表 3 显示了 304 的测试结果，突出了被自动过滤的最高/最低值

用户实践证明不锈钢分析曲线能准确的分析各类不锈钢中碳含量，结果另人满意。当不锈钢材料的碳含量接近 0.03% 时，用户需利用类型校准软件选项；如果客户对分析结果的误差要求很严格，我们建议客户准备几个有代表性的带准确含量值的标准样品，用这些样品建立专用分析曲线。这种方法在 OES 火花直读光谱分析仪应用中很常见，并且在 LIBS 应用中也同样适用。测试开始后，Z-200 会自动清洁样品测试点表面、预热激发点，然后开始激光多点采样，进行一轮单个测试耗时 3 秒的分析检测。在测试完成后，系统将会显示每个测试的测试值及整轮测试值的平均值。Z 分析仪提供了自动和手动(也就是操作人员指定的)最高/最低选项供客户选择。如果选择手动选项，用户可以手动点击过滤用于计算该轮测试结果的单个测试值。如果用户选择自动选项，系统会自动过滤第 1 和 2 个测试值，或最高和最低测试值(最高/最低过滤选项)。据我们了解，大多数用户使用 OES 火花直读光谱分析仪在现场进行碳分析时更倾向于根据测试质量自行决定是否过滤这些最高/最低测试值。

表 3 不锈钢 304 的测试结果显示很好地解释了最高/最低值过滤选项功能。这个样品被测了 7 次，每次测试值都被列出，平均值显示在表的底部。如使用默认的最高/最低值过滤选项功能，软件将自动过滤表 3 中红色标记的两个测试值。一般来说，过滤了最高/最低值后计算的平均值和没有过滤计算的平均值会有点不同。通常，因为激光灼烧样品不充分，第一次测试值都被过滤。



(图 1) 不锈钢碳含量标定曲线

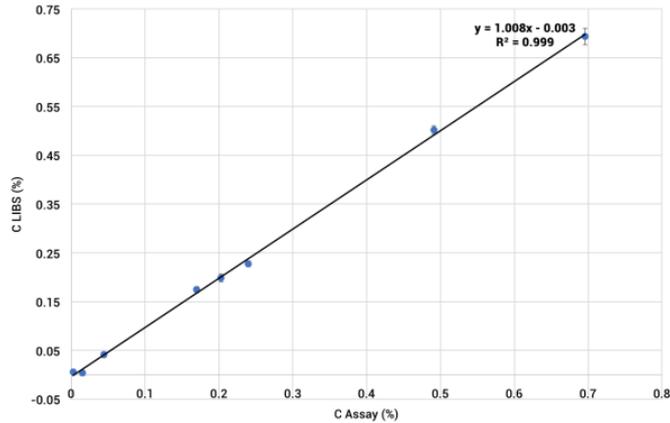
Test #	Carbon (%)	Post Hi/Low Rejection
1377	0.07	-
1378	0.048	0.048
1379	0.033	-
1380	0.052	0.052
1381	0.044	0.044
1382	0.049	0.049
1383	0.045	0.045
Avg. C (%)	0.049	0.048
Assay (C%)	0.051	0.051

表 3

铁基材料

什么时候使用铁基碳钢校准曲线分析样品？

图 2 是条铁基校准曲线。铁基分析曲线是以碳含量不同的碳素钢如 10xx, 1117 和低合金钢如 41xx, 4340, 4620, 4820, 8620 及一些 Cr-Mo 钢中碳元素含量为标准建立的分析曲线。它可以很快将碳含量差异为 0.1%或更大的碳钢区分开来，如从 4130 中将 4140 挑出来或将 1020 从 1010 中挑出来。SciAps 推荐用铁基分析曲线来识别碳含量差异为 0.1%或更高的碳钢。



(图 2)

什么时候需要对碳钢按类型进行校正？

如果需要精确的区分碳含量差异为 0.05%或更低的碳素钢，我们建议按碳钢类型进行分析曲线校正。例如：区分 1010, 1020, 1030，我们需要用碳含量在这段范围内的碳钢样品对铁基曲线进行修正。图 3 为碳含量在 0 到 0.5%之间的碳钢校正曲线图。如图所示，采用这种针对特定类型样品的分析曲线，Z-200 可以对这些碳含量差异为 0.05%或更低的碳素钢进行可靠的识别。

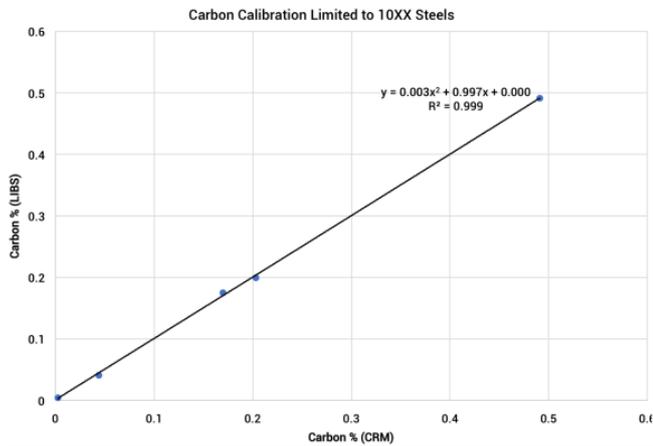


图 3



精确分析工作现场的碳素钢

LIBS 碳钢分析仪作为一种新的现场分析技术，其性能已经被很多客户在工地现场进行过验证。上图是一块牌号为 A108(0.161%C)的管道部件，由一家大型精炼公司提供，表 4 数据为 LIBS 对这块材料的检测结果。这些管道部件是在管道维护现场取下的。按照下一页描述的打磨方法对样品进行了预加工，并用图 2 中所示的铁基碳钢校准曲线按照描述的检测步骤对样品碳含量进行了分析。Z 不但准确测出了样品中 C 含量，同时也测出了其它元素如 Mn 元素的含量，进一步确保了分析结果的准确性。

我们对这块在工作现场采集的样品做了碳含量结果重复性测试，在 6 小时内对样品做了 3 轮测试。仪器完成预热后做了第一轮测试，大约 3 小时后做了第二轮测试，并在 6 个小时后做了最后一轮测试。每轮测试的结果都在表 4 中显示出来。这些结果是铁基通用校准曲线分析的结果，并且在每轮测试之前也没有做针对谱线漂移的补偿或斜率修正。当碳含量在 0.16%时，重复性好于 +/-0.01%，这表明碳含量差异为 0.05%或更低的碳素钢，Z 可以很容易区分。检测结果的轻微偏差，可以通过特定类型校准曲线或一组简化铁基分析曲线来修正。

Carbon Results on a 1016 over 8 Hours		
Run 1	Run 2	Run 3
0.150	0.162	0.162
0.151	0.161	0.164
0.151	0.160	0.155
0.144	0.151	0.155
0.148	0.135	0.146
Average %		
0.149	0.154	0.156
Assay %		
0.161	0.161	0.161

表 4 .LIBS Z200C+ A108 多次 C 含量测试结果

样品预加工方法

LIBS 分析不锈钢和碳钢中的 C 含量之前需要用打磨机和抛光片对样品进行制备。工厂建议的打磨机为一款手持式打磨机，转速为 5000 转/分钟，建议用的抛光片为一款颗粒度为 50 目的陶瓷抛光片，如右图所示。



定义：“测试值”是指的一个 LIBS 测试值。“测试结果”是指的通常由分析仪软件自动计算的一轮测试中三个或多个有效 LIBS 测试值的平均值。通常 3 秒可获得一个测试值，得到一轮测试的结果需要 9 秒到 15 秒，具体时间取决于一轮测试中设置的单次测试个数。

操作人员可以在手动模式或自动模式下运行 Z-200 C+。选择手动操作，仪器自动净化、预燃，然后进行一轮 5 次连续的单次耗时 3 秒的测试(不锈钢基材分析曲线默认设置)或 3 次连续的单次耗时 3 秒的测试(铁基曲线默认设置)。每个测试值及该轮测试结果都会显示在测试结果中。用户可以点击一个或多个测试值，将它们从结果列表中移除。用户也可以按开始测试触发按钮来添加额外的测试。用户可以将每轮测试中单个测试数量设为 5 个以下，但对于不锈钢和铁基样品来说，每轮测试至少需要设置 3 个单次测试。

单次测试包括预灼烧，净化及从 6 个不同的光栅位置获得光谱数据等步骤。一个测试完成后，将在材料上留下如图 5 所示的 6 个激光点。

一个结果被定义为 5 个有效测试值的平均值。测量的碳百分比和误差会在结果中显示



图 5

自动测试中有两个数值过滤选项:最高/最低选项和基于测量精度选项。在最高/最低值过滤选项中，最终的结果是在最高和最低碳值被过滤后的有效测试值的平均值。这种模式中的每轮测试需要至少设置 5 个单次测试。**注意: SciAps 可以根据客户要求定制额外的数据过滤方法。**

在基于测量精度过滤的选项中，Z 单次测试包括 6 个不同位置的取样点。在每一个取样点上停留 0.5 秒收集光谱强度数据。FPGA 引擎和 Android 处理器分析光谱数据，并对 6 个取样点的碳光谱强度进行了比较。如果碳光谱

强度比标准偏差超过了用户规定，Z 将自动过滤测试值。系统会提示用户进行额外的测试，直到获得不锈钢样品所需的 5 个有效测试值或铁基样品所需的 3 个有效测试值。对于经验较少的操作人员，特别是对于样品预加工比较严格的碳含量分析，基于测量精度过滤的选项是一个很好的选择。更好的样本准备意味着更精确的测试值。

在使用 SciAps 碳分析仪时，基于测量精度过滤的选项是用来判断样品打磨是否正确的一个很好的工具。

基于测量精度过滤选项利用 LIBS 使用的脉冲激光的特性。在样品表面多位置激发激光，并对比在六个不同的、分散的位置产生的光谱强度。OES 火花直读仪器以大直径、随机火花的形式灼烧样品表面，产生一片区域的整体平均值。同一区域连续测试时光谱强度重现性差，基本上总是由不正确的样品打磨导致的。激光很可能击中了一个没有被打磨干净的表面被高碳污染的区域。如果这样的测试值被采用，那么结果将会偏高。如果在碳测量过程中，只有零个或者一个测试值被过滤，可以肯定这个样品打磨的不错。因此，对于经验较少的操作人员，LIBS 是一个很好的可以用来判断样品打磨是否正确的工具。

OES 火花直读仪器无法提供这一功能，因为 OES 火花直读仪器只有一个单一的取样点，而不是 6 个连续的独立的取样点。

类型校准软件— 现已上市

在第一批用户反馈信息的基础上，我们为 Z 分析仪开发了与 OES 火花直读仪器功能类似的类型校准或单点校准分析软件供用户选择。(对现有用户进行免费软件升级)。与 OES 火花直读仪器类型校准功能一样,如果用户想要对某已知化学成分的样品(例如 304 L,或 316 L,等等)进行精确的分析，用户需要录入对应标准样品元素成分 (CRM 值)，建立类型校准分析曲线，对样品进行多次测试，调试对应曲线,调试完毕后，用户即可使用该曲线分析同类材料 (例如 304 L,或 316 L,)，作为该类材料化学成分是否合格的验收标准。

总结

SciAps Z-200 或 z-300 是可以测碳钢和不锈钢中碳含量的手持 LIBS 分析仪。测试前要求使用指定的手持打磨机打磨样品，整个测试时间包括预燃和氩气净化等步骤耗时 15 秒。只要操作正确，Z 标准曲线能可靠的识别碳含量差异为 0.1%或更大的碳钢牌号。净化光谱信号的氩气纯度和正确的样品打磨是影响 C 含量准确性的两个重要的因素。LIBS 随机提供的基于测量精度过滤选项是新用户用来判断样品打磨是否正确的一个很好的工具。