

手持式 X 射线荧光光谱仪用于现场合金牌号鉴别的误差控制探讨

周志伟

(重庆川维建安工程有限公司, 重庆长寿 401254)

摘要:手持式 X 射线荧光光谱仪可用于金属加工、使用、回收等各领域材料牌号鉴别, 因此成为现场材料管理的有效手段。但当对材料中 Mn、Ti、V 等合金成分不大于 0.5% 的牌号鉴别时, 却得不到准确的牌号信息, 给现场检测人员带来了极大的困扰。为控制现场鉴别误差, 实验将手持式 X 射线荧光光谱仪鉴别条件优化为电压 25 kV, 检测时间 25 s, 样品检测面积 20 mm × 20 mm, 表面粗糙度 Ra6.3, 5 m 内无强磁干扰的实验条件; 对 6 组含 Cr、Ni、Mo、Mn、Ti、V 的合金样品进行检测和记录, 发现 Mn、Ti、V 检测结果与标准规定值之间存在较大偏差, 而 Cr、Ni、Mo 结果在标准范围内, 数据稳定; 因此实验选取 Cr、Ni、Mo 为指标元素, 将指标元素检测结果作为牌号鉴别依据, 确定牌号正确与否。对两节未知牌号的合金钢管, 采用手持式 XRF 进行牌号鉴别, 同时与电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)的 Cr、Ni、Mo 测定值进行对照, 现场检测结果与 ICP-AES 的结果吻合较好, 完全能满足合金牌号鉴别的需要。

关键词:手持式 X 射线荧光光谱仪; 合金钢; 铬; 镍; 钼; 合金牌号鉴别; 误差控制

中图分类号: O657.34

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)10-0018-05

合金钢在钢的总产量中约占 20%, 应用广泛, 按用途大致分为合金结构钢、合金轴承钢、合金工具钢、耐热不起皮钢、不锈钢耐酸钢等。为使合金钢获得良好的加工和使用性能, 其成分中除含 Fe、C、Si、P、S 以外, 还加入一定量的 Mn、Mo、Ni、Cr、V、Nb、Al、Cu 等其中一种或几种合金元素^[1-2], 而确保合金钢在加工、使用过程中材料牌号正确是质量管理的重点。以往现场合金牌号的确定, 是破坏取样后, 通过重量法、分光光度法、滴定法等分析各成分, 再按成分确定对应的材料牌号。这些方法准确度较高, 但存在分析周期长、对检测件有损伤等缺点。2005 年后, 操作简单, 牌号识别快速、准确, 对检件无损伤的手持式 X 射线荧光光谱仪得到广泛使用^[3-5], 但在对某化工厂天然气制乙炔炉管 06Cr18Ni11Ti (321)、12Cr1MoVG 检测中发现, Mn、Ti、V 的检测结果与材料标准规定值相比, 相差较大, 严重影响检测人员对材料牌号的判断。为解决这一问题, 本文采用两种控制合金牌号识别误差的手段: (1) 优化检测条件; (2) 选取 Cr、Ni、Mo 特征元素的检测结果作

为依据, 直接确定材料种类、牌号, 较好地解决了现场操作人员的误判行为。

1 实验部分

1.1 主要仪器

手持式 α -2000 能量色散型 X 射线荧光光谱合金分析仪(奥林巴斯, 美国伊诺斯公司)。

仪器类型及主要参数: Mo 靶; 功率 10~35 kV、10~50 μ A; SDD 探测器(分辨率小于 210 eV; FWHM, 5.95 keV)。

仪器工作条件: 环境温度 25 $^{\circ}$ C, 相对湿度 80%, 样品无振动, 检测作业 5 m 范围无强磁干扰。

1.2 实验样品

实验样品均来自某化工厂天然气制乙炔炉管, 牌号为 06Cr18Ni11Ti (321)、12Cr1MoVG, 涵盖主要工艺管道材料牌号。样品用 400 目砂纸打磨出 20 mm × 20 mm 检测面, 表面粗糙度 Ra6.3。将这些样品通过电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)进行定值, 测定结果作为标准含量对仪

收稿日期: 2019-01-24

基金项目: 中国石化集团建设项目资金(VPMT-A15-B04-33)

作者简介: 周志伟(1976—), 男, 工程师, 大学本科, 主要从事金属材料检测工作; E-mail: 46729722@qq.com

器进行校准。

2 结果与讨论

2.1 检测条件优化

检测优化基于以下两个方面^[6]: (1)电压能保证待测元素被有效激发;(2)待测元素的特征峰强度与信背比要足够大,确保检测结果稳定性。

2.1.1 测试电压

材料牌号不同,其合金的种类和成分含量不一样,检测电压也不一致。C、Si、P、S 非金属元素激发后的荧光,易被空气吸收,难检测到^[7-10],因此,仅对合金元素激发电压进行选择,按激发电压最高的元素确定。在含 Cr、Ni、Mo、Ti、V 元素的合金钢中,Mo 元素激发电压最低,Cr、Ni、Ti、V 谱线位置接近^[11],激发条件相近,因此实验选择所需激发能量最高的 Ti 元素代替所有元素选择最佳实验条件。在确定的仪器工作条件下,检测时间为 25 s,仅改变电压,用手持式 XRF 检测,实验记录 Ti 元素含量与信背比的变化,如图 1 所示。

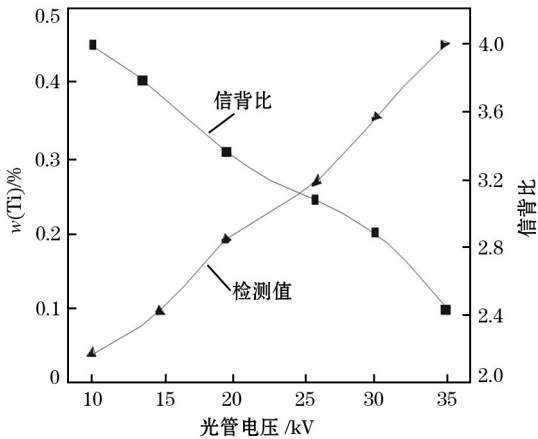


图 1 光管电压与 Ti 测定值及信背比的关系

Fig. 1 Relationship between the tube voltage with Ti test value and signal-background ratio

从图 1 中可以看出,随着光管电压的增大,Ti 的测定值逐渐增加,而信背比值逐渐下降;电压到 25 kV 时,Ti 元素信背比已大于 3,此时 Ti 的测定值(质量分数,下同)最高 0.22%(标准值 0.26%)。兼顾测试强度及信背比两因素,实验选择光管电压为 25 kV。

设备检测电流与电压间有自动转化模块,确定检测电压后,电流便有固定值,故无需再对检测电流进行选择。

2.1.2 检测时间

检测时间主要受两方面因素影响:(1)样品自身

的影响。不同样品对检测时间要求不同,当合金钢中含 V、Ti 等元素的量均小于 0.3% 时,检测时长大于 30 s,也很难获得较准确结果;(2)受 X 射线管衰减程度的影响。仪器累计使用小于 1000 h 时,灵敏度高,15 s 内能检出准确结果;当使用到 2500 h 后,X 射线管衰减增大,检测时间小于 25 s,误差明显增加,这时,应将检测时间调整到 25 s 以上,结果准确性提高。

2.2 Mn 检测结果偏低的原因探讨

手持式 X 射线荧光光谱仪对 06Cr18Ni11Ti (321)、12Cr1MoVG 炉管检测时,Mn 测定值与电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)值对比,两者结果相差较大。选取 06Cr18Ni11Ti 为第 1 组样品(样品编号 1,2,3),12Cr1MoVG 为第 2 组样品(样品编号 4,5,6),在选定的检测条件下进行测定,所得结果见表 1。

表 1 两种材料的 Mn 成分 XRF 值与 ICP-AES 检测结果

Table 1 Determination results of Mn in two materials by XRF and ICP-AES

| 样品编号 Sample No. | 测定值 Found w/% | | 相对误差 Relative error/% |
|--------------------|---------------|---------|--------------------------|
| | XRF | ICP-AES | |
| 1 | 1.08 | 1.28 | -15.63 |
| 2 | 1.06 | 1.29 | -17.83 |
| 3 | 1.10 | 1.29 | -14.73 |
| 4 | 0.40 | 0.48 | -16.67 |
| 5 | 0.39 | 0.49 | -20.40 |
| 6 | 0.41 | 0.48 | -14.58 |

由表 1 可见,手持式 XRF 检测值与 ICP-AES 检测值比较,手持式 XRF 检测值相对误差的绝对值在 14.50% 以上。造成 Mn 值偏低的原因可能有:(1)元素间干扰;(2)手持式 X 射线荧光光谱仪检测精度。单就对 Mn 检测而言,检测精度达不到牌号鉴别的要求;(3)鉴别环境。环境的温度、湿度,是否强磁干扰,样品粗糙度,是否振动等对牌号鉴别影响很大。

手持式 XRF 检测仪检测精度出厂时已确定,鉴别环境的影响可通过优化检测条件来改善。本文主要讨论元素间干扰,即针对其他元素对 Mn 的干扰,将其分为加和干扰(A)及乘积干扰(M)^[12-13]。

加和干扰是指 Mn 元素受到靠近或者重合的另一条谱线影响,当干扰元素的影响与含量呈正比例变化时,检测出 Mn 含量将产生负向平行移动,如式(1)所示。乘积干扰在中高合金钢检测时表现最为

明显;由于干扰元素含量高,在射线激发时,高合金元素产生的荧光量多,使得 Mn 元素光强随着干扰元素的含量变化呈近似比例变化,如式(2)所示。

$$w = w_i - Fw_j \quad (1)$$

$$w = w_i (1 - Fw_j) \quad (2)$$

式中: w 为 Mn 校正后的含量; w_i 为 Mn 检测值; F 为干扰校正系数; w_j 为干扰元素的含量。

对合金钢中 Mn 检测产生干扰的主要元素有 Fe、Cr、Ni、Mo、W。从公式(1)、(2)中可以确定,无论是高合金钢还是低合金钢,干扰元素对 Mn 含量的影响均为负向,因此会造成手持式 XRF 比 ICP-AES 检测值低。

2.3 特征指标元素的确定

材质为 06Cr18Ni11Ti 炉管,GB/T 20878—2007《不锈钢和耐热钢 牌号及化学成分》要求其含 Cr(17.00%~19.00%),Ni(9.00%~12.00%),Ti(0.20%~0.70%);12Cr1MoVG 管,GB/T 3077—2015《合金结构钢》要求含 Cr(0.90%~1.20%),Mo(0.25%~0.35%),V(0.15%~0.30%);两牌号中 Ti、V 含量相比其他合金成分,占比较小。手持式 XRF 检测时,Ti、V 难被激发。按确定的仪器工作条件,将检测电压调到 32 kV,检测时间为 30 s, Ti、V 检测结果仍达不到标准要求,而 Cr、Ni、Mo 检测值稳定,结果合格。这时,对 06Cr18Ni11Ti 炉管,选取 Cr、Ni 元素为特征指标,只要这两元素检测值在标准范围内,Ti 检测值即使只有 0.05%,即可确定炉管材质为 06Cr18Ni11Ti。而对于 12Cr1MoVG 炉管,只要 Cr、Mo 检测值在标准范围内,V 检测结果在 0.05%~0.10%之间,就可以确定炉管材质为 12Cr1MoVG。

对现场已使用了 20 年,材质为 321(美标)炉管检测时,发现 Cr 含量(质量分数,下同)的下限值到 16.00%,Ni 含量值下限到了 7.50%,与 GB/T

20878—2007 标准要求有差距,仅从手持式 XRF 检测结果看,不合格,但该管道在设计工艺条件下安全运行了 20 多年,未出现腐蚀、应力减薄现象,说明材质质量可靠。查阅资料得知,GB/T 20878—2007 标准发布前,国标中与 06Cr18Ni11Ti(321)对应的牌号是 1Cr18Ni9Ti,要求 Cr 含量为 16.00%~18.00%,Ni 含量为 8.00%~10.00%,结合 GB/T 222—2012 中表 3 规定,Cr、Ni 化学成分允许的分析误差下限值可分别到 15.70%、7.70%,按此规定,该牌号合格,检测值偏低是由于 GB/T 20878 标准对合金成分做了调整,将 Cr、N 含量提高所致。现场检测时要理清标准变化的沿革关系,避免此类检测误差的产生。

2.4 有色合金检测误差控制

手持式 X 射线荧光光谱仪现场检测 Mg、Al、Ti 等轻金属及其合金时,X 射线激发的荧光易被空气吸收^[14-16],检测结果不稳定,要得到较准确结果,必须采取氩气保护。实验所用手持式 X 射线荧光光谱仪仅能检测轻合金成分总量,不区分牌号,达不到检测目的。对重金属 Cu、Zn、Ni、Ag 及其合金检测时,其成分、材料牌号均能得到准确结果。检测 Au、Pt、Pd 等贵金属时,在仪器设定的合金分析模式下,仅显示金属总含量,也不能得到准确的检测结果,无法分辨具体牌号。所以在现场应用手持式 X 射线荧光光谱仪对轻、重金属及其合金检测时,一定要明确仪器的适用范围,才能有效控制鉴别误差。

2.5 精密度试验

在检测电压 25 kV,时间 25 s,检测 5 m 范围无强磁干扰的实验条件下,将一节 06Cr18Ni11Ti 炉管,用手持式 X 射线荧光光谱仪连续检测 11 次,结果见表 2。从表 2 可以看出,各元素检测结果的相对标准偏差(RSD)均在 0.4%以内,完全能满足现场检测的稳定需要。

表 2 精密度检测结果
Table 2 Results of precision test

| 项目 Item | Cr | Ni | Ti | Mn |
|----------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|
| 测定值 $w/\%$ | 18.51, 18.51, 18.52, 18.53 | 11.02, 11.03, 11.02, 11.04 | 0.15, 0.16, 0.15, 0.17 | 0.93, 0.93, 0.92, 0.92 |
| | 18.53, 18.54, 18.56, 18.57 | 11.04, 11.04, 11.02, 11.03 | 0.16, 0.17, 0.16, 0.17 | 0.92, 0.91, 0.91, 0.91 |
| | 18.56, 18.56, 18.60 | 11.04, 11.04, 11.04 | 0.16, 0.17, 0.15 | 0.99, 0.99, 0.99 |
| 平均值 $w/\%$ | 18.54 | 11.03 | 0.16 | 0.91 |
| 标准偏差 SD $w/\%$ | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.01 |
| RSD/ $\%$ | 0.24 | 0.37 | 0.035 | 0.38 |

2.6 正确度试验

为考察仪器现场鉴别的正确性,现场选用两节

未知牌号的合金钢管,对其打磨,清洁后,用手持式 XRF 进行检测,再用 ICP-AES 分析各元素成分以进

行验证。两种方法检测数据见表 3,对照 GB/T 20878—2007、GB/T 3077—2015 的成分要求,ICP-AES 法检测中 1 号样与 06Cr18Ni11Ti 牌号吻合,2 号样与 12Cr1MoVG 牌号吻合。从表 3 中可以看到, Mn 元素的 XRF 检测值与 ICP-AES 分析结果比较,相对误差的绝对值大于 10%,说明现场手持式 XRF 检测法对锰合金钢牌号无法正确识别; Ti、V 的 XRF 值与 ICP-AES 结果比较,相对误差的绝对值大于 25%,也还达不到牌号鉴别的要求;而 Cr、Ni、Mo 元素的 XRF 检测值与 ICP-AES 结果对比,相对误差的绝对值均小于 4%,现场用 Cr、Ni、Mo 元素的 XRF 检测值可确定 1 号样牌号为 06Cr18Ni11Ti,2 号样牌号为 12Cr1MoVG。

表 3 合金牌号现场检测的正确度验证

Table 3 Trueness verification of on-site alloy grades

| 样品 Sample | 元素 Element | 检测值 Found $w/\%$ | | 相对误差 Relative error/ $\%$ |
|--------------|---------------|------------------|---------|------------------------------|
| | | XRF | ICP-AES | |
| 1 | Cr | 18.51 | 18.55 | -0.22 |
| | Ni | 11.05 | 11.12 | -0.63 |
| | Ti | 0.16 | 0.26 | -38.46 |
| | Mn | 0.48 | 0.54 | -11.11 |
| 2 | Cr | 0.92 | 1.00 | -2.00 |
| | Mo | 0.25 | 0.26 | -3.85 |
| | V | 0.12 | 0.20 | -30.00 |

3 结语

手持式 X 射线荧光光谱仪在对现场合金牌号鉴别时,选取材料中对光谱吸收灵敏的 Cr、Ni、Mo 为指标元素,用指标元素的检测结果,作为鉴别牌号的方法,可将鉴别误差控制在允许范围内。对手持式 XRF 的现场使用而言,这是一种创新,且有很强的实用性,提高了现场材料鉴别的效率和成功率。但对新合金材料、新牌号的鉴别,该方法准确性还需进一步验证。鉴别实践中,如果仪器操作人员有一定的金属材料学、化学、力学等知识,结合现场检测经验,也可以用该方法迅速解决现场鉴别中的误差。

参考文献:

[1] 桂立丰,吴诚.机械工程材料测试手册:化学卷[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,1996:678-679.
[2] 宋小龙,安继儒.新编中外金属材料手册[M].北京:化学工业出版社,2008:2-3.
[3] Kunimura S.Portable total X-ray fluorescence spectrometer for ultra trace elemental determination[J].Advances in X-Ray Chemical Analysis,2010,41:29-43.

[4] 吉昂,陶光仪,卓尚军,等.X 射线荧光光谱分析[M].北京:科学出版社,2007.
[5] 梁珏.X 射线荧光光谱分析基础[M].北京:科学出版社,2003.
[6] 梁元,沈学静,易启辉,等.X 射线荧光光谱在线测定稀土冶炼分离过程中的钬、铒、铕、镱[J].冶金分析,2016,36(8):1-6.
LIANG Yuan, SHEN Xue-jing, YI Qi-hui, et al. On-line determination of holmium, erbium, thulium and ytterbium in rare earth smelting separation process by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016,36(8):1-6.
[7] 郭娟,周文勇.X 射线荧光光谱法快速测定钛合金中的 Al、V[J].化学工程师,2012(6):20-21.
GUO Juan, ZHOU Wen-yong. Rapid determination of Al and V in titanium alloys by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chemical Engineer, 2012(6):20-21.
[8] ASTM E539-11 Standard test method for analysis of titanium alloys by X-ray fluorescence spectrometer[S].
[9] ASTM E1622-1994 Standard practice for correction of spectral line overlap in wavelength-dispersive X-ray spectrometry[S].
[10] 高建民,曲志勇,张愈洁,等.X 射线荧光光谱法测定生铁中 10 种元素[J].冶金分析,2011,31(4):39-43.
GAO Jian-min, QU Zhi-yong, ZHANG Yu-jie, et al. Determination of ten elements in cast iron by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(4):39-43.
[11] 张环月,季守华,李春艳.X 射线荧光光谱法测定铬、钒、钛共存的钛合金中 12 种元素[J].冶金分析,2014,34(5):30-34.
ZHANG Huan-yue, JI Shou-hua, LI Chun-yan. Determination of twelve elements coexisting with chromium, vanadium and titanium in titanium alloys by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(5):30-34.
[12] 郭景河,王娟.光谱分析中第三元素干扰的校正[D].上海:中国科学院上海冶金研究所,2000.
[13] KATAOKA Yoshiyuki, KASAI Kiyotaka, KOHNO Hisayuki. Study of net intensity calculation method in X-ray fluorescence analysis[J]. Analysis Science, 1991(7): 513-516.
[14] 张爱芬,姚瑶,马慧侠,等.X 射线荧光光谱测定沥青中痕量元素[J].理化检验:化学分册,2011(11):1333-1336.
ZHANG Ai-fen, YAO Yao, MA Hui-xia, et al. XRFS determination of trace elements in bitumen [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2011(11):1333-1336.

- [15] 童晓民, 张乔, 车沃恒, 等. X射线荧光光谱法测定钛合金中多元素[J]. *岩矿测试*, 2002, 21(3): 215-217.
TONG Xiao-min, ZHANG Qiao, CHE Wo-heng, et al. Determination of major and minor elements in titanium alloy by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2002, 21(3): 215-217.
- [16] 张环月, 季守华, 高英明. X射线荧光光谱分析铸铁中 28 种元素[J]. *冶金分析*, 2014, 34(12): 33-38.
ZHANG Huan-yue, JI Shou-hua, GAO Ying-ming. Determination of twenty-eight elements in cast iron by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(12): 33-38.

Discussion on error control during the on-site identification of alloy grades by handheld X-ray fluorescence spectrometer

ZHOU Zhi-wei

(Chongqing Chuanwei Jian'an Engineering Co., Ltd., Chongqing 401254, China)

Abstract: The handheld X-ray fluorescence spectrometer can be used for the designation identification of materials in many fields such as metal processing, use and recovery, and it has become the effective approach for on-site material management. However, when the alloying components in material such as Mn, Ti and V is less than 0.5%, the designation information obtained will be not accurate, which brings great hardship to the field inspectors. In order to control the on-site identification error, the identification conditions by handheld X-ray fluorescence spectrometer were optimized: the voltage was 25 kV; the testing time was 25 s; the sample testing area was 20 mm × 20 mm; the surface roughness was Ra6.3; there was no strong magnetic interference within 5 m in experiments. Six groups of alloy samples containing Cr, Ni, Mo, Mn, Ti and V were tested and recorded. It was found that the testing results of Mn, Ti and V had great deviation with standard authorized value, while the testing results of Cr, Ni and Mo were stable within standard range. Therefore, Cr, Ni and Mo were selected as the indicator elements and basis for designation identification to check whether the designation was correct or not. Two segments of alloy steel tube with unknown designation were identified with handheld X-ray fluorescence spectrometer. The measurements results of Cr, Ni and Mo were compared to those obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The on-site testing results of these three elements were consistent with ICP-AES method, which could fully meet the requirements of designation identification for alloys.

Key words: handheld X-ray fluorescence spectrometer; alloy steel; chromium; nickel; molybdenum; alloy designation identification; error control