



中华人民共和国国家标准

GB/T 22462—2008

钢表面纳米、亚微米尺度薄膜 元素深度分布的定量测定 辉光放电原子发射光谱法

Nano, Sub-micron scale film on steel—Quantitative depth profile
analysis—Glow discharge atomic emission spectrometry

2008-10-30 发布

2009-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 原理 1

5 仪器 2

5.1 概述 2

5.2 仪器性能要求 2

6 样品制备 3

7 分析步骤 3

7.1 谱线的选择 3

7.2 优化辉光放电原子发射光谱仪的放电参数 3

7.3 工作曲线 5

7.4 工作曲线的确认 7

7.5 漂移校正 8

7.6 样品分析 8

8 分析结果的表示 8

8.1 定量深度剖析的表示 8

8.2 膜厚和镀层质量(单位面积)的测定 9

9 精密度 9

10 试验报告..... 9

附录 A (资料性附录) 推荐的元素特征谱线波长 10

附录 B (资料性附录) 常见的氧化物密度 11

附录 C (规范性附录) 共同实验附加资料 12

前 言

本标准的附录 A、附录 B 均为资料性附录,附录 C 为规范性附录。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会提出。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会(SAC/TC 38)归口。

本标准负责起草单位:宝山钢铁股份有限公司、中国科学院物理研究所、中国科学院化学研究所、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人:张毅、陈英颖、沈电洪、刘芬、何晓蕾、邬君飞、栾燕。

钢表面纳米、亚微米尺度薄膜 元素深度分布的定量测定 辉光放电原子发射光谱法

1 范围

本标准采用辉光放电原子发射光谱法用于定量测定钢表面纳米、亚微米尺度薄膜(金属镀膜和氧化膜)中膜厚、镀层质量(单位面积)和薄膜中的元素深度分布。

本方法适用于测定 3 nm~1 000 nm 厚度的钢表面薄膜,适用的元素包括:铁、铬、镍、铜、钛、锰、铝、碳、磷、氧、氮和硅。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版本均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性和再现性的基本方法

GB/T 19502 表面化学分析 辉光放电发射光谱方法通则

GB/T 20066 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法

GB/T 22461—2008 表面化学分析 词汇(ISO 18115:2001,IDT)

ISO 5725-3 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)——第3部分:标准测量方法精密度的中间度量(Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method)

ISO 6955:1982 分析光谱学方法 火焰发射、原子吸收和原子荧光 词汇(Analytical spectroscopic methods—Flame emission, atomic absorption, and atomic fluorescence—Vocabulary)

3 术语和定义

在 ISO 6955:1982 和 GB/T 22461—2008 中给出的术语和定义适用于本标准。

4 原理

辉光放电原子发射光谱法的基本原理为:

- 在直流或射频辉光光源装置中,使样品表面产生阴极溅射;
- 通过在辉光放电过程中产生的离子溅射和能量转移,使待测元素原子化,进而在等离子体中被激发;
- 各分析元素特征谱线发射强度的测量。深度剖析时,发射强度记录为时间的函数;
- 在深度剖析中,通过(定量)工作曲线,将强度对时间的函数转化为质量分数对溅射深度的函数。通过测量已知成分参考样品的溅射速率可以建立此校准体系。

5 仪器

5.1 概述

所用仪器应装有 Grimm 型辉光放电光源或类似光源(直流或射频)的原子发射光谱仪,应配备所要分析元素的适宜谱线通道。

阳极的典型内径尺寸为 2 mm~8 mm。厚度在 0.5 mm 以下的样品应使用冷却装置,如带循环冷却剂的金属块。

由于样品的测定是通过对薄膜表面连续溅射来进行的,因此光谱仪应配备相应的数据处理系统记录发射强度与时间的关系。应使用数据采集速度至少为每秒 200 次测量的数据处理系统。

5.2 仪器性能要求

5.2.1 概述

仪器应同时符合 5.2.2 和 5.2.3 中所提出的要求。

5.2.2 最小重现性

以下测试是为了检查仪器是否运行正常以实现其重现性。

对某元素的质量分数超过 1% 的均匀试样进行 10 次强度测量。选择恰当的光源条件进行分析。每次测量前的光源稳定时间(预溅射时间)应至少 60 s,采集数据的时间约为 5 s 到 20 s 之间。每次激发应在未被溅射过的样品表面上进行,不能重叠。计算该元素 10 次测量的相对标准偏差,相对标准偏差应该 $\leq 5\%$ 。

5.2.3 检出限

各元素的检出限与仪器有关,也和钢表面薄膜有关。因此对于不同仪器和不同钢表面薄膜,给定分析元素的检出限不是唯一的。如果每种分析元素的检出限低于薄膜中预计最低质量分数的五分之一(或标准范围内,低端质量分数的五分之一),则认为此检出限可以接受。确定仪器的检出限通常有两种方法。

5.2.3.1 信噪比(SNR, signal-to-noise ratio)方法

为了计算给定分析物的检出限,应该进行以下步骤:

- 选择一块体材料样品作为分析空白。此体材料样品的成分应和所要分析的薄膜成分相近。并且,它所含的待测元素质量分数应小于 0.000 01% (0.1 $\mu\text{g/g}$)。
- 在所选择的空白样品上激发 10 次,每次激发都能在 10 s 内采集到固定分析波长上的发射强度。此强度为分析所需的背景强度。测定背景强度时的光源分析条件应该和分析样品薄膜时的条件完全相同。在对发射强度定量前,空白样品应有足够的时间进行预溅射,以保证得到最为稳定的分析信号。每次激发,要选择未被溅射过的样品表面。
- 用式(1)计算检出限:

$$D_L = 3 \times \frac{\sigma}{M} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

D_L ——检出限;

σ ——步骤 b) 中,10 次背景强度测量所得到的标准偏差;

M ——进行仪器校准时所得的分析灵敏度,可以表达为发射强度和质量分数的比值。

如果检出限结果不符合要求,应重新进行测量。如果第二次测量的检出限仍然不符合要求,应在分析下一次样品前,找出原因并加以修正。

5.2.3.2 信背比——背景相对标准偏差(SBR-RSDB)方法

该方法不要求空白分析,通常被称为信背比——背景相对标准偏差(SBR-RSDB, signal-to-background ratio-relative standard deviation of the background)方法。步骤如下:

- a) 选择一个体材样品,它的基体成分和所要分析的薄膜成分相近。其含待测元素的质量分数已知,并大于或等于 0.1%。如果待测元素会产生自吸收现象,则它在此体材中的质量分数不应大于 1%;
- b) 在所选择的体材样品上激发 3 次,每次激发都能在 10 s 内采集到固定分析波长上的发射强度。光源分析条件应该和分析薄膜样品时的条件完全相同。在对发射强度定量前,体材样品应有足够的时间进行预溅射,以保证得到最为稳定的分析信号。每次激发,要选择未被溅射过的样品表面。取 3 次激发所得强度值的平均值;
- c) 选择一个在被分析元素分析峰旁 0.2 nm 以内的无峰区,在所选择的体材样品上溅射 10 次,对此无峰区的强度进行积分,积分时间为 10 s。所得的测量值作为背景强度。光源分析条件和步骤 b) 相同。每次激发应在未被溅射过的样品表面上进行,不能重叠。计算 10 次测量结果的平均值和相对标准偏差;
- d) 用式(2)计算检出限:

$$D_L = \frac{3 \times \sigma_B \times M_F / 100}{(S - B) / B} \dots\dots\dots (2)$$

式中:
D_L——检出限;
M_F——样品中被分析元素的质量分数;
σ_B——步骤 c) 背景强度的相对标准偏差,用百分比来表示;
B——步骤 c) 中的平均背景强度;
S——步骤 b) 中,峰值强度的平均值。

如果检出限结果不符合要求,应重新进行测量。如果第二次测量的检出限仍然不符合要求,应在分析下一次样品前,找出原因并加以修正。

6 样品制备

根据 GB/T 20066 和/或适宜的其他标准,或薄膜产品生产商的建议来进行取样。样品的大小应与辉光光源的阳极内径相适应,一般直径(宽度或长度)为 20 mm~100 mm 的圆形(板状或块状)样品。

7 分析步骤

7.1 谱线的选择

对每个待测元素,都有许多谱线可使用。谱线选择应考虑以下几个因素:所用光谱仪的谱线范围,待测元素的浓度范围,谱线的灵敏度,谱线干扰。在本标准中所分析的元素均为样品中的主元素,应注意某些高强度谱线的自吸收或自蚀现象的发生。自吸收会导致工作曲线高浓度端的非线性化,因此应避免使用严重自吸收的谱线来进行测量。附录 A 中表 A.1 所列为推荐的一些谱线。除了表中所列,只要符合上述要求,也可使用其他合适的谱线。

7.2 优化辉光放电原子发射光谱仪的放电参数

7.2.1 概述

设置光源参数可以参照仪器生产商的建议,也可以根据仪器的特定用途来设定。所选择的光源参数要满足以下三点要求:第一,足够的能量激发样品的表面,在不使薄膜过热的条件下,尽量缩短分析时间;第二,平直的束斑底部形状,以保证准确的深度分析;第三,在校准和分析过程中保持稳定的发射条件,以提高分析精度。根据以上三点要求,优化光源参数。

注:应根据仪器生产商所提供的程序,来正确调整光谱仪的人射狭缝。这样能保证所得到特征谱线的发射强度在谱线的峰值处,并得到最佳的信背比。参见 GB/T 19502 可得到更多的信息。

7.2.2 直流光源放电参数的设置

现代直流辉光放电原子发射光谱仪已经能完全控制和测量放电参数(电流、电压和气体压力)。可

以通过改变气体压力参数,控制电流和电压的值(称为自动压力调整系统)。以前的直流辉光放电原子发射光谱仪没有自动气体压力调整系统,但仍可以调节压力,达到相同的效果。用户可以采用以下几种控制方式的一种。

7.2.2.1 恒定电流和电压方式

设定光源的两个控制参数为电流和电压,以恒定的电流—电压方式控制光源。首先可以设定电流和电压为仪器厂商推荐的特定值。如果没有推荐值,电压可设定为 700 V,对于直径 2 mm 或 2.5 mm 的阳极,电流设定范围为 5 mA~10 mA;对于 4 mm 阳极,电流设定范围为 15 mA~30 mA;对于 7 mm 或 8 mm 阳极,电流设定范围为 40 mA~100 mA。若事先无经验,建议先将电流设在推荐范围的中间值。

检测器高压的设置见 7.2.4。

调整光源参数见 7.2.5,建议先调整电流参数,如有必要,再调整电压参数。

调整电压参数,优化束斑形状,见 7.2.6。这些光源分析条件将被应用于曲线校准和样品分析。

对于每一种类型的测试样品,在设定的放电参数下,记录溅射 5 s 后的气体压力。将大约高于其 10% 的气体压力设定为该测试样品放电起辉的启动压力。

7.2.2.2 恒定电流和气体压力方式

设定光源的两个控制参数为电流和气体压力,以恒定电流方式控制光源。首先可以设定电流为仪器厂商推荐的特定值。如果没有推荐值,对于直径 2 mm 或 2.5 mm 的阳极,电流选择范围为 5 mA~10 mA;对于 4 mm 阳极,电流选择范围为 15 mA~30 mA;7 mm 或 8 mm 阳极的电流范围为 40 mA~100 mA。若事先无经验,建议先将电流设在选择范围的中间值。溅射一个典型的薄膜测试样品,调节气体压力,直至电压大约维持在 600 V。

检测器高压的设置见 7.2.4。

调整光源参数见 7.2.5,建议先调整电流参数,如有必要,再调整气体压力参数。

调整气体压力参数,优化束斑形状,见 7.2.6。在溅射分析新样品前,应保证此时的电压参数和上一次分析时的设定值相比,变化幅度不超过 5%。否则,就应重新调节气体压力,直至电压回到设定值。这些光源分析条件将被应用于曲线校准和样品分析。

7.2.3 射频光源放电参数的设置

现有的射频光源采用恒定输入功率和气体压力方式、恒定外放电压和气体压力方式、恒定输入功率和直流偏置电压方式或恒定有效功率和射频电压方式等放电参数设置。后两种控制模式应用了自动气体压力控制系统。应注意,所使用的放电参数因不同仪器而有所不同。一旦确定,这些光源分析参数将被应用于曲线校准和样品分析。

7.2.3.1 恒定输入功率和气体压力方式

设定光源的两个控制参数为输入功率和气体压力。首先设置输入功率,调节气体压力到仪器生产商的建议值。如果没有推荐值,以钢铁样品进行深度剖析的放电参数为参考,将输入功率和气体压力设置在该参考的中间值。在此光源参数下,测量钢样品的溅射速率(单位时间内的溅射深度)。调整输入功率,使溅射速率大约为 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ ~3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

检测器高压的设置见 7.2.4。

调整光源参数见 7.2.5,建议先调整输入功率,如有必要,再调整气体压力。

调整气体压力,优化束斑形状,见 7.2.6。

如果必须使溅射速率保持在 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ ~3 $\mu\text{m}/\text{min}$,可以重复调整输入功率和电压值,直至溅射速率和束斑形状不再发生明显的变化。

7.2.3.2 恒定输入功率和直流偏置电压方式

设定光源的两个控制参数为输入功率和直流偏置电压。首先设定输入功率,调节气体压力,使直流偏置电压达到仪器生产商的建议值。如果没有推荐值,以钢铁样品进行深度剖析的放电参数为参考,将

输入功率和直流偏置电压设置在该参考的中间值。如果仪器配有压力自动控制系统,就可以自动调整这两项参数。在此光源参数下,测量钢样品的溅射速率。调整输入功率,使溅射速率大约为 $2\ \mu\text{m}/\text{min}\sim 3\ \mu\text{m}/\text{min}$ 。

检测器高压的设置见 7.2.4。

调整光源参数见 7.2.5,建议先调整输入功率,如有必要,再调整直流偏置电压。

调整直流偏置电压,优化束斑形状,见 7.2.6。

如果必须使溅射速率保持在 $2\ \mu\text{m}/\text{min}\sim 3\ \mu\text{m}/\text{min}$,可以重复调整输入功率和直流偏置电压,直至溅射速率和束斑形状不再发生明显的变化。

对于每一种类型的测试样品,在设定的放电参数下,记录溅射 5 s 后的气体压力。将大约高于其 10% 的气体压力设定为该类测试样品放电起辉的启动压力。

7.2.3.3 恒定有效功率和射频电压方式

光源的两个控制参数为有效功率和射频电压。有效功率可以定义为输入功率减去反射功率和电功(无功)功率。(电功率是指样品在真空条件下进行测量时的输入功率)。射频电压定义为在耦合电极下的均方根电压。

设定光源的控制方式为恒定有效功率-恒定射频电压。首先把有效功率设置为仪器生产商的推荐值。如果没有推荐值,对于直径 4 mm 的阳极,建议设置射频电压 700 V,有效功率范围为 10 W $\sim$ 15 W。若事先无经验,建议先将有效功率设在推荐范围的中间值。在此光源参数下,测量钢样品的溅射速率。调整有效功率,使溅射速率大约为 $2\ \mu\text{m}/\text{min}\sim 3\ \mu\text{m}/\text{min}$ 。

检测器高压的设置见 7.2.4。

调整光源参数见 7.2.5,建议先调整有效功率,如有必要,再调整射频电压。

调整射频电压,优化束斑形状,见 7.2.6。

如果必须使溅射速率保持在 $2\ \mu\text{m}/\text{min}\sim 3\ \mu\text{m}/\text{min}$,可以重复调整有效功率和射频电压值,直至溅射速率和束斑形状不再发生明显的变化。

对于每一种类型的测试样品,在设定的放电参数下,记录溅射 5 s 后的气体压力。将大约高于其 10% 的气体压力设定为该类测试样品放电起辉的启动压力。

7.2.4 设定检测器的高压

选择不同类型的薄膜样品,在设定的光源参数下进行分析。观察各种元素在检测器中的输出信号强度。调整检测器的高压,使最低质量分数的元素能有足够的灵敏度,同时保证最高质量分数的元素在检测器的最高检出限之内(饱和范围内)。

7.2.5 调整放电参数

对不同类型的薄膜样品,进行一次完整的逐层分析,在辉光放电环境中溅射足够长的时间以保证完全除去薄膜并进入基体材料。观察发射强度与溅射时间的关系(一般被称为定性逐层分析),确保放电参数的设置能为薄膜至基体材料的溅射过程提供稳定的放电。不稳定的发射强度可能与样品表面过热有关,此时应考虑使用合适的冷却方法。若放电状态不稳定,则适当调节放电参数后再次分析薄膜样品。若有必要,重复该过程直到获得稳定的放电状态。

7.2.6 优化溅射束斑形状

选择一种钢样品(见 7.3.2)或钢薄膜样品进行溅射,溅射深度约为 $5\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ (如果是钢薄膜样品,溅射深度不超过薄膜厚度)。溅射完毕后,用恰当的表面轮廓仪测量溅射束斑的形貌。在此过程中,重复微调放电参数,直至得到底部平直的束斑形状。

7.3 工作曲线

7.3.1 概述

仪器系统的工作曲线包括每一条谱线和每一个元素分析工作曲线。在建立工作曲线时,应知道这些样品的化学成分和溅射速率。

7.3.2 参考样品

应尽可能地使用有证参考物质建立工作曲线。因为辉光放电原子发射光谱法依据发射产额进行定量,参考样品无须在成分上与钢表面的薄膜成分一致,但应有可重复(再现)的溅射速率。另外,对于工作曲线中的高含量校准,高纯物质并不是必须的,但它们有利于光谱背景值的测定。在选择参考样品时应考虑以下两点:

- a) 每个元素的工作曲线至少需要 5 个覆盖所要测定浓度范围的参考样品。
- b) 参考样品应是均匀的。

基于以上要求,建议使用以下所述类型的参考样品。这些样品只是满足最低的要求,还可使用其他合金类型的参考样品。

7.3.2.1 低合金钢样品

选择低合金钢样,其中铁质量分数大于 95%。铁的质量分数可以通过 100%减去其他已知元素的质量分数之和而得到。

7.3.2.2 不锈钢样品

选择不锈钢样品,镍质量分数 5%~40%,铬质量分数 11%~40%,锰质量分数 0.1%~20%,钼质量分数 0.1%~10%。

7.3.2.3 镍合金样品

选择镍基样品,镍质量分数大于 40%。

7.3.2.4 铜合金样品

选择铜合金样品,铜质量分数大于 50%。

7.3.2.5 钛合金样品

选择钛合金样品,钛质量分数大于 50%。

7.3.2.6 硅合金样品

选择硅合金样品,硅质量分数大于 50%。

7.3.2.7 铝合金样品

选择铝合金样品,铝质量分数大于 50%。

7.3.2.8 高氧样品

选择高氧样品,氧质量分数大于 10%。

7.3.2.9 高碳样品

选择铸铁和碳化钨样品,碳质量分数 2%~10%。

7.3.2.10 高氮样品

选择高氮样品,氮质量分数大于 2%。

7.3.2.11 高纯铜

选择一个高纯铜样品,其他元素的质量分数均低于 0.001%。该样品可作为除铜外的其他元素的零点,即使不知道它们准确的质量分数。

7.3.3 测定参考样品的溅射速率

溅射速率是指辉光放电分析时由于溅射引起的物质剥离速率。相对溅射速率可以理解为,在相同溅射条件下,样品的溅射速率除以参考样品的溅射速率的值。如果样品和参考样品的溅射面积相同,此时,相对溅射速率可以认为等同于单位面积的相对溅射速率。溅射速率的测定方法如下。

- a) 测量每个参考样品的密度。对均匀的样品,密度等于它的质量除以它的体积。一个非常合适的方法就是根据阿基米德定律,把样品浸入水中,计算它排开水的体积,以得到样品本身的体积。也可以从样品的尺寸来估计它的体积。密度的计算还可以依据样品的元素组成,计算或测量所得的密度值;
- b) 根据仪器商的推荐方法或按特定的要求,处理样品表面;

- c) 依据 7.2 中的方法,调节放电参数;
- d) 以一定时间溅射样品,使溅射深度在 $20\ \mu\text{m}\sim 40\ \mu\text{m}$ 左右。并记录溅射时间;
- e) 如果样品表面足够大,可以多次重复步骤 d),记录每个束斑的溅射时间;
- f) 用机械或光学表面轮廓仪测量每个束斑的平均深度;
- g) 溅射速率的计算:
 - 1) 按照所用的阳极内径,计算束斑的面积;
 - 2) 计算束斑的体积,为束斑面积和束斑的平均深度的乘积;
 - 3) 计算溅射质量,为束斑体积和密度的乘积;
 - 4) 计算溅射速率,用溅射质量除以溅射时间可得;
 - 5) 计算多次溅射的平均溅射速率和标准偏差。
- h) 相对溅射速率的计算:
 - 1) 计算每个束斑单位面积上的溅射质量,为溅射深度和样品密度的乘积;
 - 2) 计算每个束斑单位面积上的溅射速率,用单位面积上的溅射质量除以溅射时间;
 - 3) 选择一种参考样品(推荐使用低合金钢样品),按上述方法计算其单位面积上的溅射速率;
 - 4) 计算每个束斑的相对溅射速率,用参考样品单位面积上的溅射速率除以参考样品面积上的溅射速率可得;
 - 5) 计算多个束斑的平均相对溅射速率和标准偏差。

注 1: 称重溅射前后的样品质量也可以确定溅射掉的样品质量。这种方法要求测量的仪器有很高的精度。它不如测量溅射深度的方法精确。

注 2: 仪器生产商也会提供某些参考样品的溅射速率数据。

7.3.4 测定参考样品的原子发射光谱强度

- a) 根据仪器商提供的说明书处理参考样品的表面。如果没有说明书,可用 $65\ \mu\text{m}$ (220 目)的砂纸对样品进行干磨,湿磨更为有利。磨后可用酒精清洗,然后用惰性气体吹干,如氩气和氮气。注意样品表面不要接触吹气口;
- b) 根据 7.2 调整放电参数。设置预激发时间为 $50\ \text{s}\sim 200\ \text{s}$,积分时间为 $5\ \text{s}\sim 30\ \text{s}$;
- c) 测定分析元素的发射强度。发射强度的单位一般为计数率或电压值,每个样品至少测量 3 次,3 次强度测量结果的极差符合要求时,取发射强度的平均值。

7.4 工作曲线的确认

7.4.1 概述

建立工作曲线后,为了检验其准确性,应立刻进行工作曲线的确认。但在每次分析新的未知样品时,不必进行工作曲线的确认,可以采用一种常规的方法对仪器进行漂移校准,见 7.5。

7.4.2 利用体材标准样品确认工作曲线

- a) 选择几个合适的体材标准样品用于确认工作曲线;
- b) 在相同的放电参数、相同的预激发和积分时间下,测定这些体材标准样品的发射强度。应在标准样品表面不同的位置至少激发 3 次;
- c) 基于工作曲线,计算每个体材标准样品中各元素的平均质量分数;
- d) 确认在此方式下测得的各元素平均质量分数与已知标准值一致,偏差应在合理的数理统计范围内。否则,需要查明原因,甚至重新建立工作曲线。

7.4.3 利用薄膜标准样品确认工作曲线

- a) 根据仪器生产商提供的说明书,建立深度剖析;
- b) 选择几个合适的薄膜标准样品用于确认工作曲线;
- c) 分析标准样品时的放电参数应和建立工作曲线时的相同;

- d) 确保溅射足够长的时间以保证完全除去薄膜并进入基体；
- e) 通过计算,将强度对时间的函数(定性)转化为质量分数对溅射深度的函数(定量)。每次分析完毕,仪器软件会自动完成这一步骤；
- f) 计算单位面积上的镀层质量(g/m^2)。计算值和标准值间的偏差不能超过 10%；
- g) 计算薄膜厚度(nm)。计算值和标准值之间的偏差应在 5%之内。计算值和化学法测得数值之间的偏差也应该在 10%之内；
- h) 用表面轮廓仪可以一次性的测得薄膜深度。如果标准值、计算值、表面轮廓仪的测定值在上述 f) 的范围内能达成一致,表明此工作曲线有效；
- i) 计算基体和薄膜中化学成分的平均质量分数。若主元素(质量分数大于 1%)质量分数的相对标准偏差在大多数情况下小于 5%,则认为此工作曲线有效；
- j) 如果确认上述数据不准确,应重新建立工作曲线。

注：由于薄膜标准样品较难获得,本方法可以选择性进行。

7.5 漂移校正

在每天分析未知样品前,有必要检查工作曲线是否正常。如果仪器厂商没有提供检查工作曲线的步骤,则应执行如下的步骤。

- a) 选择几个接近未知样品成分的体材标准样品用于工作曲线的检查；
- b) 在相同的放电参数、预激发时间和积分时间下,测定这些体材标准样品的发射强度。应在样品表面不同位置至少激发 2 次；
- c) 基于工作曲线,计算每个体材标准样品中各元素的平均质量分数；
- d) 确认此方式下测得的各元素平均质量分数与标准样品的标准值之差在不确定度或允许偏差范围以内。否则,需要进行漂移校正,校正原子发射光谱强度。

7.6 样品分析

使用已建立工作曲线,根据需要进行漂移校正后,可以进行未知样品的分析。每个未知样品应至少测定 2 次,并按照 ISO 5725-3 的规定确定最终测定结果。

8 分析结果的表示

8.1 定量深度剖析的表示

钢表面纳米、亚微米尺度薄膜的定量深度剖析结果示例如图 1 所示。

注：当薄膜为氧化物时,可参见附录 B 中表 B.1 中该类型的氧化物密度,按照仪器软件中的程序进行定量计算。

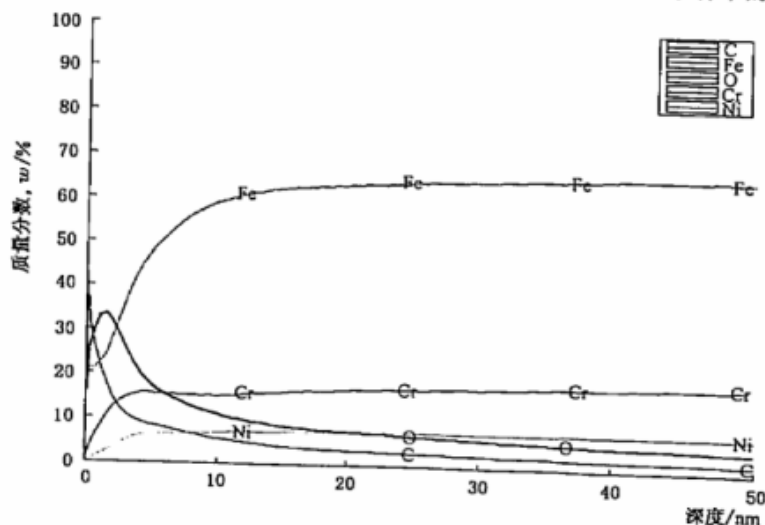


图 1 304 不锈钢表面氧化膜的定量元素深度剖析

8.2 膜厚和镀层质量(单位面积)的测定

对元素质量分数以时间或薄膜深度进行积分处理,把时间的函数转化为深度的函数。

- 薄膜厚度为,主元素在薄膜中的质量分数降到最高值的 50%处;
- 基体和薄膜之间的界面宽度为,主元素质量分数从最高值的 84%降至 16%所跨跃的距离;
- 对薄膜中的元素按照薄膜厚度与界面宽度之和(积分的深度)进行质量分数的积分,计算该元素的镀层质量。

注:镀层质量的用语沿用钢铁产品涂镀层的质量控制,此处是指膜层中该元素单位面积的质量。

9 精密度

本标准的精密度数据由 7 个实验室,对 3 种不同类型的薄膜样品共 7 个水平的膜厚进行了测定,每个实验室对每个水平的膜厚测定了 4 次。

所用的样品见附录 C 中表 C.1。

根据 GB/T 6379.1、GB/T 6379.2 对所得到的测定结果进行了统计处理。结果表明,钢表面纳米、亚微米尺度薄膜厚度与实验结果的重复性限(r)和再现性限(R)间呈对数关系,相关数据汇总于表 1,由附录 C 中的公式 C.1 和 C.2 给出。

表 1 钢表面纳米、亚微米尺度薄膜厚度的重复性限和再现性限

薄膜厚度/nm	重复性限 r /nm	再现性限 R /nm
5	2.2	3.1
10	3.0	4.3
20	4.2	6.0
50	6.3	9.3
100	8.7	13
200	12	19
500	19	29
1 000	25	40

10 试验报告

试验报告应包括如下信息:

- 与样品标识相关的所有信息;
- 试验人员;
- 试验日期;
- 实验室和分析仪器型号;
- 所采用的分析方法或所参考的标准;
- 分析结果和表达方式;
- 测定过程中任何异常的现象;
- 本标准未明确的操作或可选操作,可能对分析结果产生影响。

附录 A

(资料性附录)

推荐的元素特征谱线波长¹⁾

推荐的元素特征谱线波长见表 A.1。

表 A.1 推荐的元素特征谱线波长

元素	波长/nm	质量分数范围/%	备 注
O	130.22	0.1~100	
O	777.19	1~100	
N	149.26	0.01~100	
N	174.52	0.05~100	
C	156.14	0.005~100	
C	165.70	0.005~100	
Al	172.50	0.1~100	
Al	396.15	0.001~100	自吸收效应
Ni	231.60	0.01~100	
Ni	341.78	0.001~100	弱自吸收效应
Ni	349.30	0.005~100	弱自吸收效应
Cr	267.72	0.01~100	
Cr	425.43	0.001~20	强自吸收效应
Ti	365.35	0.005~100	
Si	251.61	0.001~20	
Si	288.16	0.001~20	
Fe	249.32	0.01~100	
Fe	259.94	0.01~100	
Fe	271.44	0.1~100	
Fe	371.94	0.005~100	弱自吸收效应
Fe	379.50	0.01~100	
Mo	386.41	0.001~10	
Mn	279.48	0.005~10	
Mn	403.08	0.005~100	
Cu	296.12	0.01~100	
Cu	327.40	0.001~5	强自吸收效应

1) 数据来源于不同仪器厂商的推荐。

附 录 B
(资料性附录)
常见的氧化物密度

常见的氧化物密度见表 B.1。

表 B.1 氧化物密度表

氧化物类型	密度/(g/cm ³)
Al ₂ O ₃	3.987
Cr ₂ O ₃	5.225
Fe ₂ O ₃	5.275
Fe ₃ O ₄	5.200
NiO	6.809
SiO ₂	2.201
SiO ₂	4.287
TiO ₂	4.245
Ti ₂ O ₃	4.574

附录 C
(规范性附录)
共同实验附加资料

共同实验用测试样品信息见表 C.1。

表 C.1 共同实验用测试样品信息

样品编号	薄膜类型	基体材料	薄膜工艺	大致膜厚/nm
Ni 1500	金属 Ni	低合金钢	真空镀膜	1 500
Ni 1000	金属 Ni	低合金钢	真空镀膜	1 000
Ni 500	金属 Ni	低合金钢	真空镀膜	500
Ti 150	金属 Ti	不锈钢	真空镀膜	150
Ti 100	金属 Ti	不锈钢	真空镀膜	100
Ti 50	金属 Ti	不锈钢	真空镀膜	50
304	氧化膜	304 不锈钢	自然氧化	<10

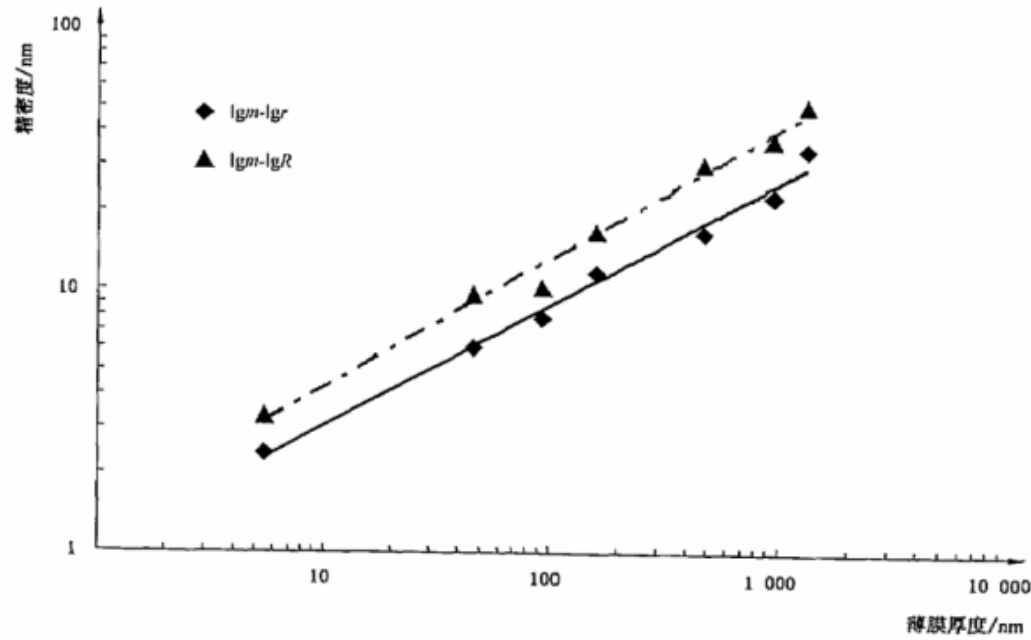


图 C.1 钢表面薄膜厚度(m)与重复性限(r)和再现性限(R)的对数关系图

$$\begin{aligned} \lg r &= 0.018\,3 + 0.459\,6 \lg m && \cdots \cdots \cdots (C.1) \\ \lg R &= 0.140\,9 + 0.485 \lg m && \cdots \cdots \cdots (C.2) \end{aligned}$$

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
钢表面纳米、亚微米尺度薄膜
元素深度分布的定量测定
辉光放电原子发射光谱法
GB/T 22462—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 13 千字
2009年2月第一版 2009年2月第一次印刷

*

书号:155066·1-35331 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 22462—2008