

光譜分析儀

(Optical Emission Spectrometer, OES)

一、 實驗目的:

瞭解光譜分析儀的構造及原理，並檢測金屬塊材(Bulk)樣品的化學組成(Chemical Composition)，藉由取得成分元素濃度百分比，以判定分析樣品的材料編碼。

二、 儀器

使用 OXFORD 公司型號為 Foundry-Master X'Pert 的光譜分光儀。



圖一、 OXFORD Foundry-Master X'Pert OES

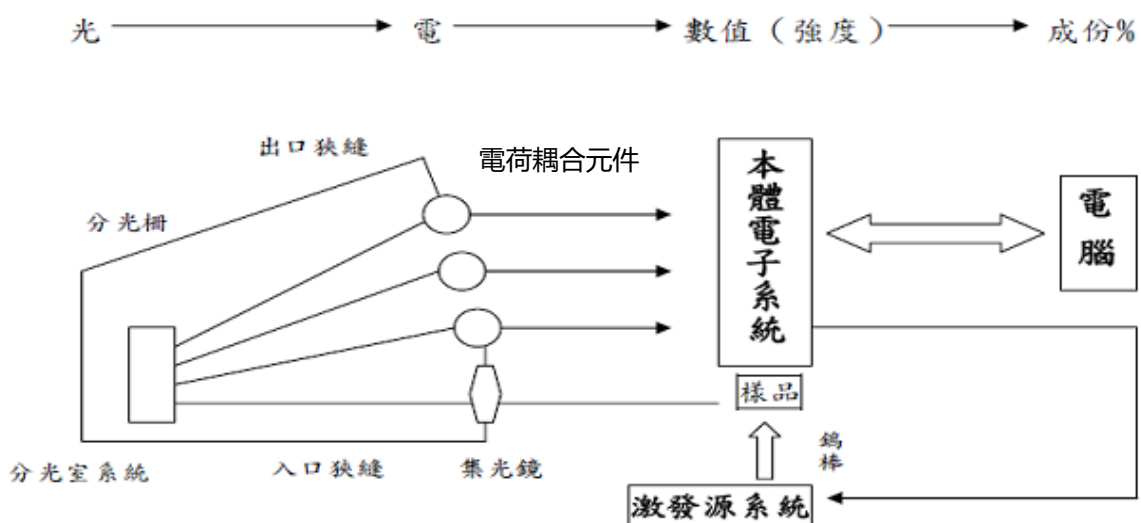
三、 原理

光譜分析儀(Optical Emission Spectrometer, OES) 即是以火花放電(spark)將原子之電子激發到能量較高的軌域，當電子再返回到原軌域時，以轉換為相對射線釋放出其能量差，射線可以使用波長來區分，因每一元素原子序及結構不同，所獲得射線種類及其光譜亦不同。光譜分析儀中所使用射線之波長介於 170 nm 到 800 nm，約有五萬多條光譜供選擇。將試樣激發收集到特定原子發射光譜線，利用電荷耦合元件感應此光譜線，

並將影像轉變成數字信號，再以電腦系統計算出待測物元素濃度百分比，即可用以對照並判斷金屬編碼。

發射光譜的基本原理，由量子化學理論可知，每一元素均具有特定的電子能階，各元素的電子能階高低因其原子量不同而異，在常溫時，各元素的原子均位於最低能階狀態，稱為基態。但溫度升高或受到外部能量刺激時，原子可由基態被提昇至激發態，由於激發態的原子不穩定，且停留時間甚短，而很快回到基態，並放出相當於此能階差的光譜線。

因此，將原子由基態激發到激發態是發射光譜的基本條件，而量測這發射光譜及其強度的技術是光譜分析儀的基本原理。OES 即是以火花放電將元素的原子激發到激發態，對其特定原子發射光譜線解析，再以電荷耦合元件(Charge-Coupled Device, CCD)感應此光譜，並將影像轉變成數字信號，電腦系統計算出待測物之濃度百分比。實驗使用的 Foundry-Master X'Pert 的光譜分光儀具有激發光源、光學系統與數據處理系統等三部分，如圖二所示。



圖二、 分光儀(OES)基本結構。

1. 激發光源：

在分析樣品時，將樣品放置在激發檯的激發槽口，本機器之槽口為直徑 10mm 圓形開口，所以試片大小必須大於此直徑，以完全遮住後再充入超高氬氣體至 3.5bar。首先 Ar 原子先在此電擊鎢棒激發下游離成 Ar 離子，接著又受電場環境作用下獲得動能，加速撞擊樣品，將樣品表面原子態的元素打出表面，而此被打出的原子又受其他運動的 Ar 離子撞擊，獲得其一部分的動能，使原子產生能階躍遷，由基態被激發到激發源，因激發態原子很不穩定，在很短的時間內又從激發態回到基態，在此同時放出該原子能階差的特性光譜。而此放電過程是自動、隨機的，發生在樣品上一限定區域內，且是很穩定、可重複的放電條件。

2. 光學系統：

光學系統是 OES 非常重要的組件之一，它直接影響光譜的解析度，及分析結果的準確性與精密度。構成的主要特性有入口狹縫、光柵 (Grating)、材質、焦距長度 (Focus Length) 及電荷耦合元件 (Charge-coupled Device, CCD)：

- (1)入口狹縫：狹縫寬度直接影響光譜的解析度及強度，當寬度增加時，解析度會降低，訊號強度增加；寬度減少時，解析度增加，訊號強度減少，所以兩者間必須取折衷條件。
- (2)光柵：發射出來的光譜線，完全由光柵以光的繞射原理將欲分析的光譜分離出來。

(3)材質：使用在光學系統的材料一般均選用膨脹係數較低的金屬，表面並塗上抗反光材料，以降低因環境溫度變化及金屬反光所產生的干擾。

(4)聚焦長度：當聚焦長度越長時，光譜的解析度越好。但受環境溫度的影響也越敏感。

(5)電荷耦合元件：是一種集成電路，上有許多排列整齊的電容能感應光線，並將影像轉變成數字信號。經由外部電路的控制，每個小電容能將其所帶的電荷轉給它相鄰的電容。

3. 數據處理系統：

應用電腦科技快速精確分析的特點，透過視窗圖形式操作軟體之設計，將電的信號累積經電子電路系統轉換為一數值，此數值稱為強度，亦即樣品激發之光譜有多少光，即產生多少強度，再將強度數值傳輸至電腦，計算出待測物之濃度百分比資料。但分析樣品必須為機器內已建立檢量線，所能分析之金屬及其合金。本系 OES 共建有 20 條檢量線，求檢測數據之精確，需先瞭解試片大略的成分，以選擇適當的檢量線。(如下表所示)。

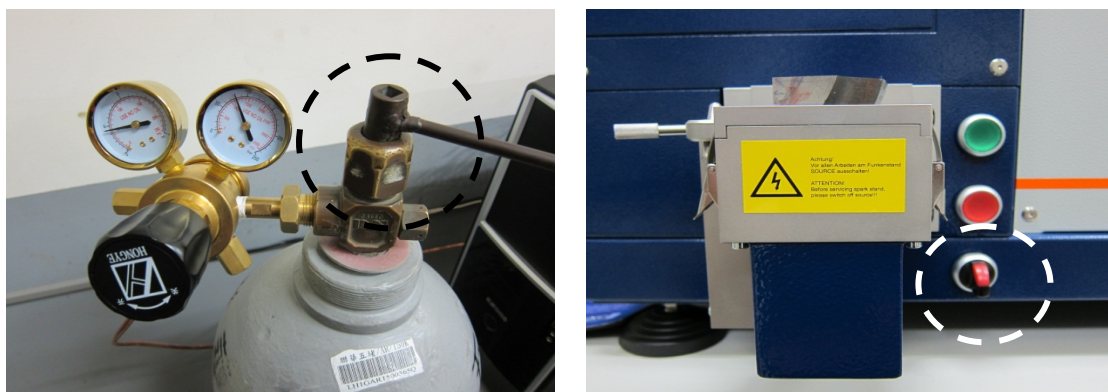
表一、本系 OES 已建立檢量線一覽表

合金種類	檢量線	適用合金種類細項	備註
	FE_000	Orientation	
	FE_100	Low alloy steel	
	FE_150	Free cutting steel	
	FE_200	Cast	

鐵基合金	FE_250	High Cast alloy	
	FE_300	Cr-/Ni-Steel	
	FE_400	Tool Steel	
	FE_500	Mn-steel	
鋁基	Al_000	Al-Global	
	Al_100	Low alloy aluminum	
	Al_200	Al-Cu alloys	
	Al_300	Al-Mg alloys	
	Al_400	Al-Si alloys	
	Al_450	Al-Si-Cu alloys	
	Al_500	Al-Zn alloys	
銅基	Cu_000	Cu-Global	
	Cu_200	Cu-Zn alloys	
	Cu_300	Cu-Sn-Pb alloys	
鎂基	Mg_000	Mg-Global	
鈦基	Ti_000	Ti -Global	

四、實驗步驟

1. 因為分光儀機激發平台的開口直徑為 10mm，分析樣品必需蓋住該開口，所以樣品製備必須注意最小需大於該開口，但為增加分析點以取平均的需求，所以樣品大小最好在該開口面積 5 倍以上面積。因為激發腔內為正壓，而非抽真空得到的負壓，**試片不必經過拋光，測試之樣品表面需經過 # 120 之砂紙研磨過。**
2. 儀器操作，首先逆時針轉開 99.995 純度的超高氫氣瓶主閥，以調壓閥調整氫氣壓力保持在 3.5bar、打開電腦主機、打開分光儀激發台右側旋扭開關，旋扭向右轉至其上紅色燈亮。



圖三、(a)氣瓶，(b)分光儀(OES)主機的激發台及開關旋扭。

3. 從電腦螢幕上點選 **WASLAB** 打開程式，再點選 **Analysis**。
4. 根據檢測塊材種類，就 Fe、Al、Cu、Mg、Ti 五種大類點選其一種後，即出現該合金所有建好的檢量線，點選合適的檢量線再按 OK 即可。若知道材料之細部分類，例如：鐵類之鑄鐵，即可點選 FE_200 檢測；若材料未知其細部分類，點選 FE_000 按下 OK 後即可測量。**並請先確認該檢量線的上次再校正日期。**
5. 電腦螢幕顯示相對於檢量線的分析操作指示、元素種類及樣品編號等，樣品編號輸入步驟為對表格中 sample 位置，快速點兩下即可輸入材料名稱，輸入完按 OK。
6. 樣品需放置在分光儀(OES)主機的激發台上，所以首先需取下激發檯槽口的金屬蓋板，**確認所用激發鎢棒之適用合金種類，及檢視該激發鎢棒是否固定好**，激發檯內的激發鎢棒未固定妥當將影響分析數據準確性及設備使用壽命。
7. 將樣品塊材放置在分光儀之激發槽口，並將激發檯左側樣品壓桿拉起壓住樣品，電腦螢幕中方的紅色線即會消失，此時可以滑鼠移動游標到螢幕左上角的 **START** 按下，或是按下分光儀綠色按鈕，即可進行量測，量測時間約 30 秒後數據自動呈現在畫面，分

析過表面會有挖除之白色區域。

8. 下一次量測重複上述步驟。量測三點以上後，可刪除異常數據，在取得三組以上可靠有效數據，可按下 **RSD** 做標準差的分析。按下 **print** 鍵，即可列印樣品之分析結果；或按下 **store** 鍵，即可儲存數據。
9. 每做完一塊材料需換下一塊時，請用小鋼刷和小毛刷環繞電極棒之周圍，以及利用試鏡紙將載台清理乾淨，避免汙染下一塊材料成分之數據。
10. 按下 **new** 鍵，即可換下一塊同種材料樣品，輸入新編號繼續測量作業。若為不同種材料樣品，請按 **exit** 離開軟體，重新選擇材料種類及合適檢量線。
11. 關機流程：
 - (1) 將分光儀前方之開關轉置中間，即呈燈暗，關閉分光儀。
 - (2) 順時針轉緊 Ar 氣瓶主閥，關閉氣瓶。
 - (3) 關閉電腦。
 - (4) 將金屬蓋片蓋在載台激發槽口上方，以保護激發台內電極棒等元件。

五、金屬材料的編碼及實驗樣品種類

1. 金屬材料的分類及編碼，主要以添加的合金元素種類及其含量而異。常用鐵基合金列表如表二，常用鋁基合金則如表三所列。
2. 未知樣品有三塊，就所得數據分析及判定其合金編碼，並簡述其可能應用領域。
3. 可以對分析金屬進行砂輪研磨的火花試驗，進行粗略比對。

六、問題與討論

1. 分析樣品的厚度可不可以小於 1mm? 試片表面狀態有何要求, 為何?
2. 檢量線選擇對 OES 分析有何重要性, 為何?
3. 比較掃描式電子顯微鏡配合能量分散光譜(SEM-EDS)分析之標的物及其波長, 與 OES 分析儀的差異。
4. 判讀合金編碼的參考依據的來源有那些? 各有何優缺點?

參考資料

1. OXFORD 公司 Foundry-Master X'Pert 的光譜分光儀技術手冊。
2. ASM, Metals Handbook, Vol. 1, Properties and Selection: Iron, Steels, and High-Performance Alloys, 10th Edition, ASM International, USA, 1990.
3. ASM, Metals Handbook, Vol. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 10th Edition, ASM International, USA, 1990.

表二、常用鐵基合金編碼及化學成分

材料名稱	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	備註	建議 檢量線
JIS SPCC	≤0.12		≤ 0.50	≤ 0.040	≤ 0.045					FE_100
JIS SS41	—	—	—	≤ 0.050	≤ 0.050	—	—	—		FE_100
JIS S45C	0.42-0.48	0.15-0.3 5	0.60- 0.90	≤ 0.030	≤ 0.035	≤0.20	≤ 0.20		≤ 0.30 Cu	FE_100
SAE1144	0.40-0.48	—	1.35- 1.65	0.04	0.24- 0.33	—	—	—		FE_100
SUM24L	≤0.15	—	0.85-	0.04-	0.26-	—	—	—	0.10-0.3	FE_100

			1.15	0.09	0.35				5 Pb	
AISI 1065	0.60-0.68	0.20 -0.40	0.50- 0.80	≤ 0.050	≤ 0.050	—	—	—		FE_100
SNCM220 (8620)	0.17-0.23	0.15- 0.35	0.60- 0.95	0.030	0.035	0.35-0.65	0.35- 0.75	0.15-0.30		FE_100
SNCM420 (SNCM23)	0.17-0.23	0.15- 0.35	0.40- 0.70	0.030	0.030	0.35-0.65	1.55- 2.00	0.15-0.30		FE_100
SNCM616 (SNCM26)	0.13-0.20	0.15- 0.35	0.80- 1.20	≤ 0.03	≤ 0.04	1.40-1.80	2.80- 3.20	0.40-0.60		FE_100
SCM415 (舊 SCM21)	0.13-0.18 0.1-0.2(鑄)	0.15- 0.35	0.6-0. 85	≤ 0.035	≤ 0.03	0.9-1.2	—	0.15-0.30		FE_100
SCM440	0.38-0.43	0.15- 0.35	0.60- 0.85	≤ 0.030	≤ 0.030	0.90-1.2 0	≤ 0.25	0.15-0.3 0		FE_100
SUP10 (AISI 6150)	0.47-0.55	0.15- 0.40	0.70- 1.10	≤ 0.035	≤ 0.035	0.90-1.2 0	—	—	0.10-0.2 0 V	FE_100
50BV30	0.27-0.33	0.01	0.7-1.0	0.03	0.03	0.30-0.50	0.25			FE_100
SAE52100	1.00~1.10	0.2~0.4	0.2~0. 4	0.030	0.030	1.20~1. 50				FE_300
SUS420	≥0.15	≤1.00	≤ 1.00	≤ 0.040	≤ 0.030	12.00-1 4.00	—	—		FE_300
JIS SK7 (DIN 1.2344)	0.60-0.70	≤0.35	≤ 0.50	≤ 0.030	≤ 0.030	≤0.20	≤ 0.25	—		FE_400
JIS SK5	0.80-0.90	≤0.35	≤ 0.50	≤ 0.030	≤ 0.030	≤0.30	≤ 0.25	—	≤ 0.25 Cu	FE_400
AISI S1 (SKD68)	0.40-0.55	0.15- 1.20	0.10- 0.40	—	0.15- 1.3V	1.00-1.8	≤ 0.30	≤0.5	1.5-3.0 W	FE_400
AISI S2	0.40-0.55	0.90- 1.20	0.30- 0.50	—	—	—	≤ 0.30	0.30-0.6 0	≤0.5 V	FE_400
AISI S2-1	0.65-0.70	1.0-1.2	0.55- 0.70	≤ 0.025	≤ 0.015	≤0.20	—	≤0.45	≤ 0.20V	FE_400
AISI S7	0.45-0.55	0.20- 1.00	0.20- 0.90	—	—	3.00-3.5 0	—	1.30-1.8 0	0.2-0.3 V	FE_400
SKD61 (H13)	0.32-0.42	0.80- 1.20	≤ 0.50	≤ 0.030	≤ 0.030	4.50-5.5 0	—	1.00-1.5 0	0.80-1.2 0 V	FE_400
AISI M2	0.78-1.05	0.20- 0.45	0.15- 0.40	≤ 0.030	≤ 0.030	3.75-4.5 0	1.75- 2.20V	4.50-5.5 0	5.50-6.7 5W	FE_400

表三、常用鋁基合金編碼及化學成分

	Mg	Si	Cu	Cr	Fe	Zn	Mn	Ni	備註	建議 檢量線
6061	0.8-1.2	0.40-0.8	0.15-0.40	0.04-0.35	≤0.7	≤0.25	—	—		Al_100
6463	0.45-0.9	0.20-0.6	0.20	—	0.15	0.05	0.05	—		Al_100
6063	0.45~0.9	0.2~0.6	0.10	0.10	0.35	0.10	0.10	—		Al_100
2017	0.4-0.8	0.2-0.8	3.5-4.5	0.1	0.7	0.25	0.4-1.0	—		Al_200
2024	1.2-1.8	0.5	3.8-4.9	<0.1	<0.5	<0.25	0.3-0.9	—		Al_200
2014	0.2-0.8	0.5-1.2	3.9-5.0	0.1	0.7	0.25	0.4-1.2	—		Al_200
7075	2.1-2.9	≤0.40	1.2-2.0	0.18-0.28	≤0.50	5.1-6.1	≤0.30	—	≤0.20 Ti	Al_500
A356	0.25~0.45	6.5~7.5	0.20	—	0.20	0.10	0.10	—		Al_400
A360	0.40-0.6	9.0-10.0	0.6	—	1.3	0.50	0.35	0.50	≤0.15 Sn	Al_400
ADC3	0.4~0.6	9.0~10. 0	≤0.6	----	≤1.3	≤0.5	≤0.3	≤0.5		Al_400
ADC10	≤0.3	7.5-9.5	2.0-4.0	—	≤1.3	≤0.5	—			Al_450
ADC12	≤0.3	9.6-12.0	1.5-3.5	—	≤1.3	≤1.0	—	—		Al_450