

Improving the Accuracy of Ultra-Low Carbon in Stainless Steel by Direct Reading Spectrometry

Xiaoli Liang, Fei Lu

Taiyuan Iron and Steel (Group) Co., LTD., Taiyuan
Email: liangxl@tisco.com.cn

Received: Aug. 25th, 2014; revised: Sep. 4th, 2014; accepted: Sep. 11th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In order to solve the rapid analysis of ultra low carbon in stainless steel before the furnaces, the method used direct-reading spectrometer to analyze ultra-low carbon steel samples. Through studying the samples taken, the samples preparation and analysis process, a series of laws of influencing the analytical accuracy and the measures taken were summed up. Thereby the accuracy of the ultra low carbon in stainless steel was increased by direct reading spectrometry and it could replace the traditional method of infrared analysis.

Keywords

Direct Reading Spectrometry, Ultra-Low Carbon Stainless Steel, Accuracy of Analysis

提高直读光谱法测定不锈钢中超低碳的准确性

梁小丽, 芦 飞

太原钢铁(集团)有限公司, 太原
Email: liangxl@tisco.com.cn

收稿日期: 2014年8月25日; 修回日期: 2014年9月4日; 录用日期: 2014年9月11日

摘 要

为了解决炼钢炉前快速分析不锈钢中超低碳,该方法采用直读光谱仪对超低碳不锈钢试样进行分析研究,通过对其取样、制样、分析等过程的试验,总结出一系列影响其分析准确度的规律及采取的措施,从而提高了光谱法测定不锈钢中超低碳的分析准确性,并可取代传统的红外法分析。

关键词

直读光谱法, 不锈钢超低碳, 分析准确性

1. 引言

超低碳不锈钢广泛应用于汽车排气管、餐具等行业,其碳含量小于 0.01%,已超出了国家标准[1]的分析方法测量范围,通常采用红外分析法测量,但相对直读光谱法分析,红外分析的速度不能满足炼钢炉前的时间要求,而光谱仪的原始工作曲线分析结果偏差较大;故通过借鉴分析其它品种钢中低碳的经验及对试样分析全过程的研究,总结出了应用直读光谱法准确分析不锈钢中超低碳的方法。

2. 实验部分

2.1. 取样和样品制备

2.1.1. 取样

将钢水注入规定的模具中,冷却后取出试样,在高度下端的 1/3 处切割样品,要求截取后的样品表面无砂眼、无裂纹、无缩孔、无夹杂等缺陷。

2.1.2. 样品制备

制样设备采用砂轮或砂带机,标准样品和分析样品在同一条件下研磨制备,不得过热(一般 $\leq 40^{\circ}\text{C}$),并保证样品表面平整、洁净、纹路一致。

2.2. 仪器与设备

仪器的供电电源电压变化小于 10%,频率变化小于 2%,保证交流电源为正弦波,根据仪器使用要求,配备专用地线;

岛津公司 PDA5500 光电直读光谱仪。

德国 OBLF 公司 ASM1800 型砂带机。

2.3. 发光条件

见表 1。

2.4. 测量参数

见表 2。

2.5. 标样

市售超低碳含量的光谱标钢较少,在选取标样时,采用了一些有超低碳含量的中低合金钢和特殊钢

的标准样品，以及经化学定值后的生产样品作为标样(见表 3)。

2.6. 内控标样

取生产试样(经化学定值后)作为内控标样，它与分析样品有相似的冶金加工过程和相近的化学成分，有助于生产样品的精准分析及工艺控制。

Table 1. Spark excitation condition

表1. 发光条件

		预放电脉冲	积分脉冲	清洗脉冲
时序1	三峰火花	800	1200	
时序2	常规火花	200	1200	
	反转清洗火花			100

Table 2. The parameters of the measurement

表2. 测量参数

名称	内容
分析间隙	4 mm
火花室控制气氛	氩气纯度不低于 99.995%
氩气流量	冲洗: 3 L/min 积分: 10 L/min 静止: 1.5 L/min
电极	30°顶角, ϕ 3 mm 钨针电极
分析线对	碳 156.1 nm, 铁 287.2 nm
数据处理	92,080
发光线选择	T-综合区域

Table 3. The chemical composition of spectrum standard samples

表3. 光谱标样成分

试样名称	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
BS LC-6	0.002	0.051	0.47	0.307	0.0008	0.0002	0.006
BS LC-1	0.0036	0.026	0.45	0.011	0.0013	0.002	0.001
BS LC-3	0.0054	0.024	0.45	0.012	0.0046	0.002	0.002
409Nb	0.006	0.38	0.23	0.019	0.002	11.24	0.1
TCS345	0.0067	0.45	1.5	0.018	0.0012	11.35	0.504
T4003	0.0085	0.432	1.53	0.021	0.0025	11.36	0.84
411SS	0.009	0.37	0.45	0.0165	0.0025	13.39	0.11
409	0.0095	0.651	0.233	0.020	0.0016	10.81	0.094
TTS446	0.0107	0.19	0.1	0.02	0.006	26.24	2.19
TCSB	0.011	0.288	0.341	0.0174	0.0012	12.35	0.067

3. 结果与讨论

3.1. 影响测量结果的主要因素

3.1.1. 电极和氩气的影响

光电直读光谱仪即火花源原子发射光谱，采用上、下两个电极的结构，上电极为导电试样，下电极为专用电极，下电极利用电流击穿，使试样表面激发；随着试样的不断分析，电极顶角逐渐磨损，极距发生变化，导致影响激发能力；根据生产实践，定期测量极距，以保持样品激发时产生稳定的凝聚放电。

氩气使用净化器过滤，排除杂质气体产生的干扰[2]，保证氩气纯度不低于 99.995%。

3.2. 制样的影响

使用砂轮或砂带制样时，轻压制样和重压制样的分析表面纹理会有变化，为了研究试样表面对分析产生的影响，采用轻压制样和重压制样试验，连续测量 10 次，取平均值，数据见表 4。

由上面的数据可以看到，制样压力变大时，C 元素的测量值有一定程度的降低，这是由于不同制样力度，导致试样表面产生不同的粗糙度和温度。

解决这个问题采取：在相同或相近的条件下，同一操作人员对标准样品和生产试样进行制备，排除人为因素。

3.3. 其它干扰

试验过程发现高碳试样也会对超低碳分析产生影响，分析高碳样品后再分析超低碳样品，其碳测量结果会偏高(见表 5)，在生产过程中，分析超低碳样品时应避免高、低碳试样混合测量。

测量不锈钢中超低碳，试样中的铝元素对 193.09 nm 的碳谱线产生干扰[3]，导致分析结果产生误差，故选择了 156.1 nm 的碳谱线作为测量线。

测量不锈钢中超低碳，[4]铬元素在试样中的含量 > 10% 时，存在不同程度的干扰，干扰校正利用公式： $C_c = C'_c \times (1 + K \times C_n)$ ，式中： C_c 碳元素的含量； C'_c 碳元素校正前的含量； K 干扰系数； C_n 铬元素含量；经过校正后的碳元素含量标准偏差小于 0.0005%。

Table 4. The influence result in analysis by light pressured samples and heavy pressured sample.

表 4. 轻压制样和重压制样对分析结果的影响

样品名称	元素	轻压制样	重压制样
409Nb	C%	0.0061	0.0058
T4003		0.0084	0.0082
TCSB		0.0125	0.0105

Table 5. The influence results in analysis by high carbon steel sample after determination

表 5. 高碳钢试样测定后对分析结果的影响

样品名称	元素	标准值	测定值
BS LC-6	C%	0.002	0.0032
BS LC-1		0.0036	0.0046
BS LC-3		0.0054	0.0065

3.4. 内控标样应用

根据标准[5]中规定,碳再现性实验室内含量为 0.005%的再现性限 R_w 为 0.00052,使用内标校正时,要减小内控标样的不确定度影响,采用如下方法:

- 1) 如果内控标样分析值与真值相近(在仪器不确定度和内控标样不确定度范围内),不进行控样校正而直接报数据。
- 2) 如果内控标样分析值与真值相差不大(在仪器不确定度和内控标样不确定度测量范围之内),按照控样修正值进行校正后,报出成分。
- 3) 如果内控标样分析值与真值相差大(超出真值一倍以上),则需要进行高低标仪器校正。

3.5. 数据验证

用直读光谱法测量超低碳不锈钢试样进行验证,分析值使用 10 次测量值的平均值,与红外法的测量结果进行比较,数据见表 6。

上表的分析结果使用 t 分布检验, t 值按照下面公式进行计算,计算结果如表 7 所示。

$$t = |X - \mu| \times \sqrt{n} \times \sigma^{-1}$$

式中: t ——测量结果的 t 分布值; μ ——样品的红外法测量值; X ——样品光谱分析值; σ ——测量结果的标准偏差; n ——测量次数。

由上表可以看出,计算得到 t 值与分布临界值 $t_{0.975,9} = 2.262$ 进行比较,其结果都小于临界值,说明该方法的试验结果与红外法测定值无明显差异。

3.6. 结论

- 1) 电极的烧损影响超低碳的分析,需要定期检查电极顶角和极距。
- 2) 制样过程对不锈钢中超低碳分析结果有影响,采取在相同条件下进行标样和分析试样同时制备。
- 3) 样品中的高铬影响超低碳的分析结果,可在编制工作曲线时扣除干扰。
- 4) 测定超低碳不锈钢试样时,要避免混合高碳钢样分析。
- 5) 使用内控标样校正时,要根据其不确定度范围采取不同的方式。

Table 6. Comparison of analytical results of carbon by IR and AES
表 6. 红外法与光谱法测量碳含量结果的比较

样品名称	红外分析值	光谱分析值	差值	光谱分析 RSD
409Nb	0.0060	0.0063	0.0003	0.00046
T4003	0.0085	0.0082	0.0003	0.00048
TCSB	0.0110	0.011	0	0.000447
SUH409L	0.0080	0.0079	0.0001	0.000413

Table 7. t value of analytical results
表 7. 分析结果的 t 值

样品名称	409 Nb	T4003	TCSB	SUH409L
t 值	2.06	1.97	0	0.766

参考文献 (References)

- [1] 不锈钢多元素含量的测定火花放电原子发射光谱法(常规法), GB 11170-2008.
- [2] 赵海燕, 裴柯兴 (2007) 光谱分析中影响碳量分析的主要因素. *铸造设备研究*, **3**, 36.
- [3] 田桂英 (2003) 普碳钢中含铝量对直读光谱法测定碳的影响. *光谱实验室*, **2**, 304.
- [4] 金建华 (2003) 火花发射光谱仪分析钢中低含量碳. *冶金分析*, **5**, 56.
- [5] 钢铁总碳硫含量的测定高频感应炉燃烧后红外吸收法(常规方法), GB/T 20123-2006.