

火花发射光谱仪测定中低合金钢中微量钙

陈育新, 李祎焱

(抚顺特殊钢股份有限公司中心试验室, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:本文介绍了应用美国热电 ARL-4460 型发射光谱仪测定中低合金钢中钙元素,对钙元素的精度和准确度进行了研究。本方法操作简便,分析速度快,在抚顺特殊钢股份有限公司炉前在线分析配合中取得了满意效果。

关键词:发射光谱仪;在线测定;中低合金钢;钙

中图分类号: TG142.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-7344(2021)39-0126-02

抚顺特殊钢股份有限公司第一炼钢厂拥有超高功率大电炉、精炼炉、AOD 炉、VD 炉和连铸机等先进的生产工艺,年冶炼钢水近 40 万 t,主要冶炼中低合金钢及少量的不锈钢。为改善钢的物理性能,在钢中加入微量钙,能够细化晶粒,可脱氧、去除硫并改善非金属夹杂物的成分、形态、数量,被广泛用于钙处理洁净钢。目前,用户对抚顺特殊钢股份有限公司第一炼钢厂供货的 8620RH 圆钢,新增了 $Ca \leq 15\text{ppm}$ 的要求,试验室发射光谱仪有 Ca 元素通道,对编号为 GSB03-2622-2010 管线钢光谱分析用标准样品中 GSB03/360-1a(Ca 含量,0.0013%)进行钙元素检测,示值为负值,不能满足要求。利用 ARL-4460 型发射光谱仪的软件功能,增加钙伪通道,对钙元素的分析方法进行改进。经试验 25 炉 8620RH 钙元素的检测,检测值在 9~15ppm 之间,满足了用户要求。使用火花发射光谱仪测定中低合金钢中微量钙,快速准确地报出分析结果、缩短分析周期、提高分析速度,适应了冶炼分厂连铸的快节奏,为公司降本增效提供保证。

1 试验部分

1.1 仪器和材料

(1) ARL-4460 型发射光谱仪,CCS 电流控制光源,其波长范围为 130~850nm。

(2) 氩气净化系统,应能保持真空为 3.33Pa (25 μm Hg) 或更低。

(3) 氩气纯度 $\geq 99.998\%$ 。

(4) 采用 $\phi 6\text{mm}$ 的钨电极,锥角为 90° 。

1.2 仪器工作条件

冲洗时间:5s;预燃时间:8s;曝光时间:5s。

1.3 试验过程

(1) 试样的制备:用切割机将样品切割后,冷却,冷却过程中,根据钢种进行分级冷却,对于易炸裂的钢种必须在缓冷区冷却。使用氧化锆砂带或含铝树脂切割片、刚玉砂轮片磨制试样表面

以去除表面氧化层。样品和参考物质在同一条件下磨制,表面制成相一致的状态,不能过热,防止表面元素的贫化。磨制后样品表面平整、干净、无油污,才能进行样品激发。

(2) 分析程序:进入 4460 操作软件,在设置里面找到方法,选择 8620RH 分析曲线,点击响应曲线,点击谱线下的仪器通道,添加钙元素伪通道,再在定量分析程序下进行测定钙含量。

(3) 检测过程:将制备好的样品在 8620RH 分析方法条件下,激发 GSB03/360-1a 标样,经反复激发试验及对多项式系数进行调整,直到标样结果为正数并为标准值(Ca 标准值 0.0013%)。

2 结果与讨论

2.1 磨样材料试验

采用氧化锆砂带或氧化铝砂轮片不同材料磨制 GSB03/360-1a 标样表面后,调整仪器在最佳的工作状态下,连续分析 6 次,其检测结果见表 1。

表 1 不同磨样材质 Ca 元素检测结果

单位:%

分析样次	氧化锆材质磨样	含铝树脂材质磨样	刚玉材质磨样
1	0.00128	0.00136	0.00098
2	0.00135	0.00172	0.00123
3	0.00144	0.00113	0.00156
4	0.00147	0.00105	0.00122
5	0.00145	0.00182	0.00184
6	0.0014	0.00141	0.00115
极差	0.00019	0.00069	0.00086
平均值	0.00140	0.001412	0.00133

从上述检测数据可以看出,采用氧化锆材质制样后,样品中 Ca 元素检测结果极差小,稳定性更好。

2.2 分析结果精度试验

选用不同钙含量的中低合金钢套标进行精度试验。试验方法为:在仪器正常工作条件下,连续分析 11 次,测量时保证连续性,中间没有特殊情况不许删掉激发点,测量结果见表 2。

表 2 Ca 精度试验数据

单位:%

序号	中低合金钢套标				
	99-5	99-6	99-8	99-1	99-2
1	0.00074	0.00164	0.00488	0.0064	0.0223
2	0.00080	0.00162	0.00487	0.00636	0.0225
3	0.00078	0.00164	0.00499	0.00645	0.0236
4	0.00074	0.0016	0.00485	0.00642	0.0225
5	0.00076	0.00167	0.00496	0.0066	0.0233
6	0.00076	0.00169	0.00494	0.00654	0.022
7	0.00072	0.00164	0.0049	0.00621	0.0228
8	0.00080	0.00157	0.00485	0.00664	0.0229
9	0.00081	0.00158	0.00496	0.00645	0.0242
10	0.00082	0.0016	0.00496	0.00658	0.0238
11	0.00083	0.00168	0.00489	0.00657	0.0228
AVG	0.00078	0.00163	0.00491	0.00647	0.02297
SD	0.000037	0.000040	0.000050	0.000127	0.000678
RSD%	4.70	2.45	1.01	1.96	2.95

从精度试验数据可以看出, RSD% < 5%, 满足 JJG 768—2005 发射光谱仪检定规程中 B 级要求, 说明该仪器具有较高的分析精度。

2.3 准确度试验

由精度试验可以看出, 该仪器具有较高的分析精度。为了保证分析结果的准确性, 必须进行准确度试验, 选取钙元素不同含量鞍钢及管线钢光谱分析用标准样品进行测试, 并将分析结果和标准值进行对照, 具体结果见表 3。

表 3 Ca 准确度试验数据 单位:%

标样名称	示值	标准值	偏差
鞍钢/10	0.0011	0.00113	-0.00003
鞍钢/09	0.00033	0.00036	-0.003
GSB03/360-1a	0.0013	0.00135	-0.00005
GSB03/415	0.0020	0.0023	0.0003
GSB03/360-2	0.0035	0.0038	-0.003

由精度和准确度试验的结果表明仪器有较高的精度和准确度, 但是由于标准样品和炉中过程冶炼样品在物理状态和组织结构上会有所不同, 所以有必要进行平行分析试验。经试验, 25 炉 8620RH 钙元素的分析, 其检测值在 9~15ppm 之间, 满足了用户补充要求。

2.4 微量钙 Ca ≤ 10ppm 结果重现性讨论

上述精度试验和准确度试验是在仪器调整到最佳状态实现的。因钙含量低, 钙 Ca ≤ 10ppm 分析结果的重现性影响因素主要有: 入射狭缝因振动而位移产生的影响、透镜污染造成的影响、氩气流量大小影响、激发电极端头脏污, 电极间距等。

针对这些原因, 对操作进行了规范, 在测定过程中标准化操作: 测定低含量钙的钢种, 使用氧化铝砂纸进行磨样, 每个样品至少激发两点, 样品激发一次, 获得一个独立测量结果, 在样品激发点的对面位置再激发一次, 禁止激发点重合; 每月描述 1~2 次来减小入射狭缝因振动对分析结果准确性的影响; 每月进行 1 次透镜清洗; 在分析样品时, 每激发一次要擦拭电极。交接班清理电极后, 要用极距规认真测量距离达到规定要求; 按规定控制

氩气流量, 增加对设备维护、保养的频次使仪器处于最佳运行状态。

3 结论

用原子发射光谱仪测定中低合金钢中的钙元素, 能够满足配合冶炼分厂的工艺改进要求, 而且具有分析速度快, 成本低的优点。充分利用 ARL-4460 型发射光谱仪的软件功能, 增加钙伪通道方式, 对钙元素的分析曲线进行改进, 8620RH 钙元素检测值在 9~15ppm 之间, 满足了产品化学成分要求。

参考文献

- [1] 碳素钢和中低合金钢 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法(常规法): GB/T 4336—2016[S].北京: 中国标准出版社, 2016.
- [2] 碳素钢和中低合金钢的光电发射光谱分析方法: ASATM E415-2017[S].2017.
- [3] 宋卫良. 冶金仪器分析[M].北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [4] 李启华, 余锦, 刘菊英. 实用金属材料化学检测技术问答[M].北京: 国防工业出版社, 2007.
- [5] 降鹏刚, 王瑜, 李京川, 等. 火花源原子发射光谱法测定中低合金钢中的锑铅钙[J].机械, 2018, 45(增刊 2): 75-77.
- [6] 杨柳. 在光谱仪器分析中如何选择合适的冶金标准样品 [C]// 第 195 场中国工程科技论坛: 中国科学仪器设备与试验技术发展高峰论坛(PFIT'2014)、第四届中国能力验证与标准样品论坛(4th RM & PT)、ICASI'2014 CCATM'2014 国际冶金及材料分析测试学术报告会会议摘要, 2014: 196.
- [7] 白蓉, 牛湖霞, 徐晓云, 等. 火花源原子发射光谱仪分析细丝的方法探讨[C]//绿色建筑与钢结构技术论坛暨中国钢结构协会钢结构质量安全检测鉴定专业委员会第五届全国学术研讨会论文集, 2017: 137-140.

收稿日期: 2021-09-15

作者简介: 陈育新(1972—), 女, 汉族, 辽宁抚顺人, 硕士研究生, 高级工程师, 研究方向为化学检测。