

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2017.01.11

火花放电原子发射光谱法测定球化铁水中 C, S 元素的制样方法研究

王学杰¹, 李曙光¹, 尹茹², 程一海², 程海明³, 刘晓霞¹

(1. 上汽通用东岳动力总成有限公司, 山东 烟台 264006; 2. 南京和澳自动化科技有限公司, 江苏 南京 211300;
3. 中国钢研科技集团钢研纳克检测技术有限公司, 北京 100081)

摘要: 用发射光谱仪精准测定球化铁水 C 元素一直是铸造行业的一大难题, 由于样品制备误差具有显著性, 测定用的科学仪器校准好, 不等于测定的产品成分真实客观。国标 GB/T 20066-2006《钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法》对球化铁水测定未给出明确的制样方法, 应用企业无法按统一方法进行生产过程控制, 精准诊断产品化学成分可以降低可疑品数量和质量控制成本。本文介绍用发射光谱仪精准测定球化铁水化学成分样品制备方法认证, 可以解决用发射光谱仪精准测定球化铁水化学成分技术难题。

关键词: 火花放电原子发射光谱法; 球化铁水

中图分类号: TG2

文献标识码: A

文章编号: 1674-5795(2017)01-0041-05

Trial Research about Preparation of Samples for Determination of C&S Elements for Nodular Graphite Iron Liquid Metal Using Spark Discharge Atomic Emission Spectrometric Method

WANG Xuejie¹, LI Shuguang¹, YIN Ru², CHENG Yihai², CHENG Haiming³, LIU Xiaoxia¹

(1. Shanghai GM Dong Yue Powertrain Co. Ltd., Yantai 264006, China; 2. Nanjing HEAO Automation Technology Co. Ltd., Nanjing 211300, China; 3. NCS Testing Technology Co. Ltd., Beijing 100081, China)

Abstract: It is a foundry-trade puzzle all along for precise determination of C element composition for nodular graphite iron liquid metal using atomic emission spectrometry. That the scientific instrument for determination calibration is ok does not mean the measurements of a product composition is real and objective because the errors of sample preparation are prominent. A clear method for preparation of samples is not given in GB/T20066-2006 for determination for nodular graphite iron liquid metal and there is not a unified method for product process control at application corporations. The precise diagnosis of product chemistry composition can lower suspect product amount and quality control cost. This paper introduces an authentication method and solves the technique puzzle for precise determination of chemical composition for nodular graphite iron liquid metal using atomic emission spectrometry.

Key words: spark discharge atomic emission spectrometric method; nodular graphite iron liquid metal

0 引言

长期以来在熔化铁水化学成分测定中, 用发射光谱仪分析球化铁水碳元素时检测结果存在较大离散性(计数型数据有阶跃性突跳), 由于国标 GB/T 20066-2006《钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法》对球化铁水测定未给出明确的制样方法, 一般企业的做法是分别取制发射光谱仪和碳硫仪试样, 用碳硫仪

测定碳硫元素, 以碳硫仪测定结果为准, 其他元素以发射光谱仪测定的值为准, 发射光谱仪和碳硫仪测定碳元素检测结果存在显著差异问题一直未得到根本解决。制样过程中, 元素不同程度切削损失(包括烧损和过量切削将完全白口有效层切掉)和激发时漏光(手工磨面为多面体), 切损和漏光影响所有元素的检测结果, 手工磨样无法满足磨样的一致性要求, 光谱是用相对光强来表示成分含量, 用切削损失和漏光后不真实的单次测量结果作为依据, 无法精准地判定全系铸铁产品成分是否合格现象; 同时也存在同种元素重复分析检测, 浪费人力、物力、财力。

收稿日期: 2016-12-28; 修回日期: 2017-01-20

作者简介: 王学杰(1965-), 男, 高级工程师, 研究方向为电子工程、质量工程。

1 解决方法

1.1 统计验证方法

运用 ISO/IEC 17025: 2005《检定和校准实验室认可准则》和 IATF 16949: 2016《汽车行业质量管理标准》等相关标准的质量管理要求, 从计量学^[1]和质量保证管理体系^[2]的角度对火花放电原子发射光谱法测定球化铁水化学成分的制样方法进行测量能力统计科学验证, 发现和消除(或减小)测量系统中不确定的影响量, 满足 GB/T 24234-2009 和 GB/T 28043-2011《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》等相关标准对测量系统测量能力的要求。

1.2 统计研究验证判据

依据国家标准计算不同分析方法间有差异但不显著的判断依据, 计算如下:

条件一: 依据 GB/T 24234-2009《铸铁多元素的测定火花放电原子发射光谱法》元素 C 光谱重复性应当满足^[3]: 当质量分数(碳含量) $m\% = 3.7\%$ 时, 重复性限(精密度) $(r)\% = 0.00181 + 0.022714m = 0.08585\% = 0.09\%$ (数据处理按 GB 8170-2008: 4舍6入逢5取偶法), 于是按国标 GB 24234 要求 C 含量在 4.0% 范围重复性限 0.09% 以内, 硫含量在 0.2% 范围重复性限在 0.01% 以内, 硫含量在 0.008% 以下超低硫的重复性限不做考核(超低含量接近光谱仪检出极限, 痕量元素使用低能谱-荧光光谱测定)。

条件二: 依据 GB/T 28043-2011《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》7.1.2 实验室偏倚的解释(不同分析方法间显著差异)^[4]: 当参加者所报告结果显示实验偏倚(偏差 D) 大于 3 或小于 -3 时, 则发出“行动信号”。当实验偏倚大于 2 或小于 -2 时, 则发出“警戒信号”。一轮比对计划中的一个“行动信号”, 或连续两轮比对计划中的一个“警戒信号”, 应认为出现异常数据(不同分析方法间差异不显著), 需要调查原因。当实验偏倚在区间内时, 可以认为不同分析方法间有差异但不显著。

条件一为在重复性条件下, 获得的两次独立测试结果偏差的绝对值不大于重复性限(r); 条件二为当比参加者所报告结果显示实验偏倚应在 $3\hat{\sigma} < D < -3\hat{\sigma}$ 区间内, 两个条件同时满足时实验结果无异常数据。

2 实验过程

2.1 问题

依据 GB/T 20066-2006《钢和铁 化学成分测定用

试样的取样和制样方法》的取制样方法发现的问题: 采用国标 GB/T 20066-2006 中 5.2 条款勺式取样方法中铸铁产品的铁水取样用垂直型铜组合模(见国标 GB/T 20066-2006 中图 2)将样品制成 5 mm 厚硬币状样品^[5], 用普通砂轮式磨样机手工磨制光谱分析样品面, 铁水球化后取样比对实验发现光谱仪和碳硫仪的结果差异少数符合国标 GB/T 24234《铸铁 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法》的要求, 多数不符合, 碳元素损失量不等量, 忽大忽小, C 元素差异均值超标, 标准差大, 数据离散, 本次实验依据判据条件一的两次独立测试结果偏差的绝对值大于重复性限(r)判定实验结果有异常数据(实验数据见表 1), 仪器间数据存在显著性差异, 如不加以制样方法验证难以取得预期效果。鉴于手工磨样碳及其他元素不同程度切削损失且磨不平, 应用自动磨样技术进行分组实验寻找最佳磨样条件。(下文中 \bar{C} , \bar{S} 为碳硫三次测量结果的均值, $\hat{\sigma}$ 为总体标准差的最佳估计值 $\sigma_s = \hat{\sigma} = \sigma$ 。)

2.2 应用自动磨样技术分组实验

将样品编号分组设定不同的磨样条件, 用南京和澳自动化科技有限公司 MYC-100Z 型全封密全自动砂带磨样机磨样, 同一组别在相同条件下磨削深度相同, 比较不同组别光谱分析样品面光谱仪与碳硫仪结果差异。本次实验依据判据条件一的两次独立测试结果偏差的绝对值不大于重复性限(r)为多数符合这一要求, 少数不符合这一要求, 比对照组 2 效果最好, 用 80 目砂带目数和粗、精磨时间较为合适, 有效激冷面保留较完整, 可通过进一步调整磨样时间消除异常数据出现(实验数据见表 2)。

2.3 球化后铁水试样白口组织金相图不同状态比对

分别对球化后铁水试样白口组织金相图不同磨样条件状态比对, 磨样深度不同, 组织的均匀性不同, 组织的均匀性也可以认证球化后铁水完全白口化组织很薄, 完全白口化层是光谱有效激发层; 通过试样白口组织金相图不同状态比对找到最佳磨样条件(实验见表 3)。

2.4 大样本实验验证

本次 $n=20$, 实验采用大样本($n>6$), 按分组实验比对照组 2 磨样条件进行, 大样本验证数据统计量参数比较可以看出 C 差异的均值、C 差异的标准差 σ 均变小, 标志数据质量比分组实验比对照组 2 更好, 本次实验依据判据条件一的两次独立测试结果偏差的绝对值不大于重复性限(r); 判据条件二的比参加者所报告结果显示实验偏倚(偏差 D)应在 $3\hat{\sigma} < D < -3\hat{\sigma}$ 区

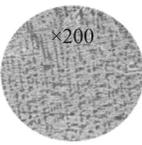
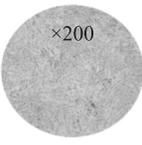
表 1 光谱仪和碳硫仪比对实验数据表(实验室手工磨样)

序号	样品编号	光谱仪		碳硫仪		仪器间差异显著性比较									
		\bar{C}	\bar{S}	\bar{C}	\bar{S}	C元素					S元素				
						C偏差D	依据GB24234显著判定Y/N	统计量	依据GB/T28043显著判定Y/N	显著综合判定Y/N	S偏差D	依据GB24234显著判定Y/N	统计量	依据GB/T28043显著判定Y/N	显著综合判定Y/N
1	14Q1-1-7-5	3.54	0.01143	3.63	0.00905	-0.09	Y	C偏差D均值	N	YES	0.00238	N	S偏差D均值	N	N
2	14Q1-1-9-7	3.43	0.01094	3.56	0.00918	-0.13	Y				0.00176	N			
3	14Q1-1-8-6	3.47	0.01168	3.60	0.00865	-0.13	Y				0.00303	N			
4	14Q2-2-3-1	3.48	0.00967	3.64	0.00895	-0.16	Y				0.00072	N			
5	14Q2-2-4-2	3.59	0.01168	3.65	0.00784	-0.06	N				0.00384	N			
6	14Q2-2-5-3	3.56	0.01052	3.65	0.00878	-0.09	Y				0.00174	N			
7	14Q1-1-4-2	3.69	0.01199	3.70	0.00895	-0.01	N	0.00304			N	0.06	0.00107		
8	14Q2-2-3A	3.56	0.01150	3.75	0.01090	-0.19	Y	0.00060			N				
9	14Q1-1-5-2	3.52	0.01199	3.70	0.00995	-0.18	Y	0.00204			N				
10	14Q1-1-3-1	3.44	0.01020	3.62	0.00927	-0.18	Y	0.00093			N				

表 2 光谱仪和碳硫仪比对实验数据表(南京自动磨样机)

序号	样品编号	光谱仪		碳硫仪		仪器间差异显著性比较										比对区分				
		\bar{C}	\bar{S}	\bar{C}	\bar{S}	C元素					S元素					效果	组别	样本	全自动磨样条件	分结论
						C偏差D	依据GB24234显著判定Y/N	统计量	依据GB/T28043显著判定Y/N	显著综合判定Y/N	S偏差D	依据GB24234显著判定Y/N	统计量	依据GB/T28043显著判定Y/N	显著综合判定Y/N					
1	QS-01	3.67	0.01109	3.92	0.01160	-0.25	Y	C偏差D均值	Y	YES	-0.00051	N	S偏差D均值	N	NO	NOK	对比组1	用40目砂带磨样,调整粗磨和精磨时间为原来的一半,冷却时间不变。	用40目砂带磨样,调整粗磨和精磨时间为原来的一半,有效激冷面切掉。	
2	QS-02	3.77	0.01157	3.90	0.01090	-0.13	Y				0.00067	N								
3	QS-03	3.76	0.01108	3.92	0.01190	-0.16	Y				-0.00082	N								
4	QS-04	3.71	0.01083	3.88	0.01190	-0.17	Y				-0.00107	N								
5	QS-05	3.74	0.01184	3.93	0.01150	-0.19	Y				0.00034	N								偏差标准差 σ_s
6	QS-06	3.76	0.01121	3.93	0.01150	-0.17	Y				-0.00029	N								
7	QS-07	3.75	0.01131	3.94	0.01130	-0.19	Y				0.00001	N								
8	QS-08	3.70	0.01185	3.84	0.01220	-0.14	Y				-0.00035	N								
9	QS-09	3.74	0.01115	3.87	0.01060	-0.13	Y				0.00055	N								
10	QQ-01	3.62	0.00884	3.75	0.00753	-0.13	Y	C偏差D均值	N	相对NO	0.00131	N	S偏差D均值	N	NO	对比组2	相对OK!继续实验消除2个C偏差D大于0.09的结果就可以完全接受,即可完成精准测定验证	用80目砂带磨样,调整粗磨和精磨时间为原来的一半,冷却时间不变。	80目砂带目数和粗、精磨时间较为适合,有效激冷面保留完整。	
11	QQ-02	3.62	0.00895	3.69	0.00808	-0.07	N				0.00087	N								
12	QQ-03	3.60	0.01083	3.69	0.00749	-0.09	N				0.00334	N								
13	QQ-04	3.60	0.00890	3.72	0.00800	-0.12	Y				0.00090	N								
14	QQ-05	3.50	0.01045	3.56	0.00699	-0.06	N				0.00346	N								偏差标准差 σ_s
15	QQ-06	3.64	0.00908	3.71	0.00830	-0.07	N				0.00078	N								
16	QQ-08	3.67	0.00807	3.71	0.00735	-0.04	N				0.00072	N								
17	QQ-09	3.71	0.00983	3.76	0.00756	-0.05	N				0.00227	N								
18	QQ-10	3.60	0.00931	3.69	0.00741	-0.09	N				0.00190	N								
19	QQ-12	3.76	0.01108	3.75	0.00754	0.01	N	C偏差D均值	N	YES	0.00354	N	S偏差D均值	N	NO	对比组3	用80目砂带,调整粗磨和精磨时间不变。	粗、精磨时间较长,有效激冷面切掉。		
20	QQ-13	3.67	0.00965	3.77	0.00741	-0.10	Y				0.00224	N								
21	QQ-14	3.63	0.00904	3.75	0.00800	-0.12	Y				0.00104	N								
22	QQ-15	3.53	0.00910	3.67	0.00705	-0.14	Y				0.00205	N								
23	QQ-16	3.66	0.00944	3.76	0.00739	-0.10	Y				0.00205	N							偏差标准差 σ_s	
24	QQ-18	3.47	0.01066	3.78	0.00732	-0.31	Y				0.00334	N								
25	QQ-19	3.54	0.00842	3.71	0.00764	-0.17	Y				0.00078	N								
26	QQ-20	3.57	0.00860	3.73	0.00709	-0.16	Y				0.00151	N								
27	QQ-21	3.55	0.00858	3.74	0.00818	-0.19	Y				0.00040	N								
28	QQ-22	3.55	0.00811	3.77	0.00820	-0.22	Y	C偏差D均值	Y	YES	-0.00009	N	S偏差D均值	N	NO	对比组4	用40目砂带磨样,减小托样缸压力,将原压力值减小0.5个bar,调整粗磨和精磨时间为原来的一半,冷却时间不变。	用40目砂带磨样,减小托样缸压力,将原压力值减小0.5个bar,调整粗磨和精磨时间为原来的一半,冷却时间不变。		
29	QQ-23	3.58	0.00858	3.76	0.00876	-0.18	Y				-0.00018	N								
30	QQ-24	3.55	0.00905	3.77	0.00847	-0.22	Y				0.00058	N								
31	QQ-25	3.48	0.00978	3.68	0.00954	-0.20	Y				0.00024	N							偏差标准差 σ_s	
32	QQ27	3.56	0.00856	3.79	0.00965	-0.23	Y				-0.00109	N								
33	QQ-28	3.61	0.00952	3.77	0.00935	-0.16	Y				0.00017	N								
34	QQ-30	3.45	0.00987	3.63	0.00915	-0.18	Y				0.00072	N								

表3 铁水球化后试样不同磨样条件白口组织金相图对比表

序号	试样状态	试样镶嵌	金相图	组织说明	组织深度	组织均匀性	仪器间示值差异
1	断口金相抛光, 未作其他处理			心部组织	过深	最差	仅金相观察, 心部组织无法进行比对实验
2	试样激冷面初次自动磨样过度, 光谱仪和碳硫仪间C差异超差			接近心部组织	过度	较差	差异很大
3	分组磨样激冷面磨削适度, 比对组2中效果最好的试样			有效激发组织	适中	较好(有效激发发层保留完整)	差异很小
4	试样激冷面仅作金相抛光, 未作其他处理			表面组织	过浅	最好	仅金相观察, 过浅的表面组织, 光谱激发面积不足, 无法比对实验

间内, 两个条件同时满足说明实验结果无异常数据。再一次用大样本认证此时磨样条件是最佳状态, 球化后铁水样品全自动磨样样品研磨面一致性较好, 光谱仪和碳硫仪的结果差异完全符合国标 GB/T 24234 和 GB/T 28043-2011 的要求, 国标 GB/T 20066-2006 一

体化取制样检验方法测量能力成功得到高概率验证(实验数据见表4)。通过大量统计实验确定最佳磨样条件, 磨样深度在 50~150 μm、粗磨时间 10~15 s、细磨时间 8~12 s, 粗磨和细磨之间的冷却时间 10~15 s。

表4 光谱仪和碳硫仪比对实验数据表(南京自动磨样机)

序号	样品编号	光谱仪		碳硫仪		仪器间差异显著性比较										磨样条件及效果
		\bar{C}	\bar{S}	\bar{C}	\bar{S}	C元素					S元素					
						C偏差D	依据GB24234显著判定Y/N	统计量	依据GB/T 28043显著判定Y/N	显著综合判定Y/N	S偏差D	依据GB24234显著判定Y/N	统计量	依据GB/T 28043显著判定Y/N	显著综合判定Y/N	
1	QQ87	3.64	0.00822	3.67	0.00739	-0.03	N	C偏差D均值	N	NO	0.00083	N	S偏差D均值	N	用80目砂带目数、粗磨时间调整为托样缸在砂带上只摆2.5~3次、精磨时间调整为托样缸在砂带上只摆动2次, 冷却时间不变, 有效保留激冷面, 本次实验共取20个炉前球铁样品, 按分组实验比对组2磨样条件进行。再一次大样本认证比对组2的成功实验结果, 宣告实验成功。	
2	QQ88	3.64	0.00825	3.71	0.00879	-0.07	N				0.00054	N				
3	QQ89	3.69	0.00869	3.74	0.00839	-0.05	N				0.00030	N				
4	QQ90	3.65	0.00949	3.70	0.00916	-0.05	N				0.00033	N				
5	QQ91	3.67	0.01049	3.73	0.00861	-0.06	N				0.00188	N				
6	QQ92	3.70	0.00848	3.76	0.00870	-0.06	N				0.00022	N				
7	QQ93	3.67	0.00885	3.74	0.00825	-0.07	N				0.00060	N				
8	QQ94	3.69	0.00961	3.70	0.00839	-0.01	N				0.00122	N				
9	QQ95	3.67	0.00977	3.74	0.00846	-0.07	N				0.00131	N				
10	QQ96	3.68	0.00884	3.74	0.00788	-0.06	N				0.00096	N				
11	QQ97	3.65	0.01107	3.67	0.00854	-0.02	N	0.00253	N	S偏差标准差 σ_s	N	NO				
12	QQ98	3.69	0.00869	3.74	0.00866	-0.05	N	0.00003	N							
13	QQ99	3.68	0.00835	3.74	0.00889	-0.06	N	0.00054	N							
14	QQ100	3.72	0.00949	3.76	0.00965	-0.04	N	0.00016	N							
15	QQ101	3.68	0.01200	3.70	0.00951	-0.02	N	0.00249	N							
16	QQ102	3.69	0.01200	3.71	0.00891	-0.02	N	0.00309	N							
17	QQ103	3.68	0.00878	3.75	0.00867	-0.07	N	0.00011	N							
18	QQ104	3.66	0.00724	3.70	0.00935	-0.04	N	0.00211	N							
19	QQ105	3.73	0.00907	3.80	0.00913	-0.07	N	0.00006	N							
20	QQ106	3.70	0.01012	3.75	0.00917	-0.05	N	0.00095	N							

3 结果和讨论

铸铁的化学成分控制源于熔化铁水的控制, 熔化铁水的过程控制稳定性取决于铁水样品的一致性, 铁水取样后进行激冷处理得到激冷白口铸铁, 完全白口化组织均匀, 完全白口化组织层是光谱有效激发层。对于灰铁是不需要球化处理, 灰铁的激冷白口组织样品通体较均匀, 不同切削量白口组织差异较小; 对于球铁而言, 球化前的原铁水取样后激冷样品与灰铁性状相似, 但铁水球化后激冷样品却完全不同, 通过不同自动磨样条件下仪器间差异比对和样品研磨面白口组织金相对比发现, 不同磨样深度, 金相组织均匀性不同, 铁水球化后完全白口化组织很薄, 铁水球化前后试样完全白口化有效激发层完全不同, 球铁试样不能实现通体完全白口化, 由于样品制备误差具有显著性, 这是产生问题背景所述问题的根本原因, 而相关国标和文献又未进行明示, 突破性解决了球化铁水球铁样品的制样技术问题, 进而解决了用发射光谱仪分析球铁碳元素时检测结果存在较大离散性的技术难题; 通过大样本方法能力离线验证, 用自动磨样取代手工磨样, 保证磨样样品面处于完全白口化组织的一致性。通过利用自动磨样技术制备样品可以大大提高测定结果的精密度, 保证不同仪器(碳硫分析仪)之间测定结果的一致性, 使两者之间的测量结果偏差能够满足标准要求。

解决了磨样的技术难题还可以带来好处: ①用自动磨样的方法消除员工磨手安全隐患; ②用自动磨样的方法消除光谱仪不真实测量结果; ③消除质量保证体系重大漏洞; ④用发射光谱仪一次性精准测定球墨铸铁多元素; ⑤摒弃多台仪器测定同种元素, 降本

增效。

4 结论

用火花放电原子发射光谱法测定球化铁水碳元素检测结果存在较大离散性源于样品一致性(取样一致性和磨样一致性)存在重大差异, 用国标一体化取样可解决取样一致性问题, 用自动磨样可解决磨样一致性问题, 通过球化铁水取制样的一致性实验, 按照国标一体化取样, 应用自动磨样技术, 从而确保光谱分析样品面处于完全白口化组织, C, S 分析的仪器间比对数据无显著性差异; 使检测结果真实客观, 消除球化铁水取制样过程中的重大不确定因素, 用火花放电原子发射光谱法可以同时在线可靠控制球化铁水多个元素, 不断改进和提升质量保证体系水平。

参考文献

- [1] ISO/IEC17025: 2005 Accreditation Criteria for Testing and Calibration Laboratories ISO/IEC. ORG [S]. Geneva: ISO/IEC copyright office, 2005.
- [2] IATF 16949: 2016 Quality Management System Requirements for Automotive Production and Relevant Service Parts Organizations IATF global over sight.org [S]. Geneva: IATF copyright office, 2016.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB 24234-2009 铸铁 多元素的测定火花放电原子发射光谱法(常规法) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 28043-2011 利用实验室间比对进行能力验证的统计方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [5] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 20066-2006 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.