

火花放电原子发射光谱测定球墨铸铁的方法研究

陈君 李颖 王书强

(江阴市产品质量监督检验所, 江苏 江阴 214431)

摘要 球墨铸铁塑性韧性好, 成本低, 广泛用于汽车、化工、风电等设备的制造; 火花放电原子发射光谱分析方便、快捷, 广泛用于冶金产品的成分检测, 由于球墨铸铁的非白口化状态, 其制品无法直接进行光谱分析。通过对球墨铸铁制品试样进行淬火热处理, 改变它的表面组织为半白口化状态, 结构致密, 从而可以进行光谱分析, 激发后, 被激发的样品表面出现有黑晕的正常激发点, 可以读取准确的数据, 大大提高了检测速度和效率。对硅、磷、锰、镁的分析精密度 RSD 分别为 0.39%、2.5%、0.83%、10.0%。硅、磷、锰、镁的光谱分析结果与化学分析法的结果的差值均小于允许临界差。大大提高了检测速度和效率。

关键词 光谱分析; 球墨铸铁; 淬火热处理

中图分类号: O657.31; TH744.11 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)03-0050-03

Spark Discharge Atomic Emission Spectrometric Analysis of Ductile Iron

CHEN Jun, LI Ying, WANG Shuqiang

(Jiangyin Product Quality Supervision and Inspection Institute, Jiangyin, Jiangsu 214431, China)

Abstract Due to high plasticity, high toughness and low cost, ductile irons are widely used for equipment manufacturing in automobile manufacture, chemical industry, wind power industry, etc. The spark discharge atomic emission spectrometric analysis which is convenient and quick, is also widely used in chemical composition analysis for metallurgical products. However, because of non-chilling structure, ductile iron can not be directly analyzed by any spectrometry methods. Through quenching treatment, the surface of ductile iron is changed to half-chilling and compact structure and thus can be analyzed by spectrometric methods. The sample surfaces after being sparked have normal black halo around the sparked spot, so that true results can be obtained. The relative standard deviation for silicon, phosphorous, manganese, magnesium is 0.39%, 2.5%, 0.83%, 10.0%, respectively. The differences between chemical results and spectrometric results are less than the critical variation. The analysis speed and efficiency are improved significantly.

Keywords spectrometric analysis; ductile iron; quenching

1 引言

球墨铸铁中化学成分对其性能有一定的影响, 碳高有助于石墨化, 硅可以减小白口化倾向, 硫高就

会引起气孔、夹渣等缺陷, 磷会降低韧性, 锰会影响韧性和韧脆性转变温度, 镁是球墨铸铁区别于灰铸铁的特征元素。一些铸件厂和零部件厂在生产和经营中经常需要分析球墨铸铁的化学成分, 了解球墨

收稿日期: 2011-06-13 修回日期: 2011-07-23

作者简介: 陈君, 男, 高级工程师, 主要从事冶金产品分析检测研究。E-mail: 302722304@qq.com

铸铁的质量情况,以此来指导采购、生产工艺和交货。现行光谱分析铸铁的国家标准 GB/T 24234-2009 铸铁多元素含量的测定—火花放电原子发射光谱法(常规法),主要适用于炉前分析,要求将铁水注入特殊的模具中,以制取白口化的样品,而且只有白口化的铸铁才能进行光谱分析。而一般需要检测的球墨铸铁制品是非白口化状态,结构疏松,组织间隙大,光谱激发不完全,被激发的样品表面出现不正常的白点,无法读取正确的数据,长期以来检验机构常常采用检验周期长的湿法化学分析。通过对球墨铸铁制品试样进行淬火热处理,改变它的表面组织为半白口化状态,结构致密,从而可以进行光谱分析,激发后,被激发的样品表面出现有黑晕的正常激发点,可以读取准确的数据,大大提高了检测速度和效率^[1-7]。

2 实验仪器

ARL 3460 型光谱仪(美国热电公司);SRJX 型箱式电炉(上海浦东荣丰科学仪器有限公司)。

3 实验步骤

3.1 用红外碳硫分析仪分析球墨铸铁中碳硫含量

球墨铸铁淬火热处理后,表面会脱碳,所以碳、硫含量的分析试样应在未进行淬火热处理的样品上先钻取屑状样品,用红外碳硫分析仪进行测定。

3.2 球墨铸铁样品的光谱分析

3.2.1 光谱分析条件

氦气冲洗时间 3 s,预燃时间 20 s,测量时间 5 s,氦气纯度 $\geq 99.999\%$

3.2.2 光谱分析步骤

球墨铸铁试样经 980 °C 保温 1 h 水冷的淬火热处理后,在砂轮机上用粒度 0.3 mm 砂纸磨制,使用直读光谱仪正常激发,计算机自动显示分析结果。主要分析元素:硅、磷、锰、镁。

注:980 °C 保温 1 h 水冷的淬火热处理条件,只能改变球墨铸铁样品表面的组织和硬度,所以在砂轮上磨制分析试样时,应小心仔细,磨制深度不能超过处理层,否则仍得不到光谱结果。处理层的厚度大约 0.2 mm。当然,可以通过改变热处理条件来增加处理层厚度,但对于分析工作成本而言是不经济的。

4 结果与讨论

4.1 淬火试验

通过对球墨铸铁制品试样进行淬火热处理,改变它的表面组织为半白口化状态。淬火试验前后的分析结果比较如表 1 所示,硬度比较见表 2,组织比较见图 1~5。

表 1 淬火前后化学成分结果比较

Table 1 Comparison of the chemical composition data before and after quenching treatment $\omega/\%$

序号	试样状态	Si	P	Mn	Mg	激发点
1	淬火前	1.56	0.010	0.18	0.08	白点
2	淬火后	2.58	0.032	0.18	0.03	正常

表 2 淬火前后硬度的比较

Table 2 Comparison of the Brinell hardness of HBW 5/750 before and after quenching treatment

序号	试样状态	HBW 5/750
1	淬火前	203
2	淬火后	531

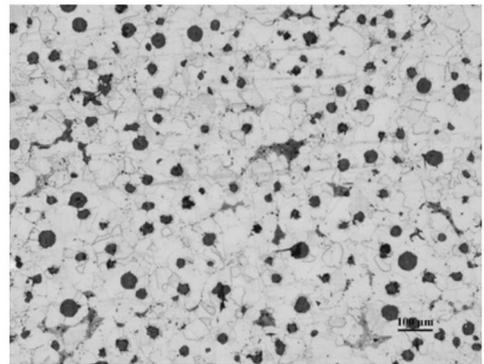


图 1 铁素体和少量珠光体,非白口化状态 (100× 淬火前金相组织)

Figure 1 100×, metallographic structure before quenching: ferrite and a small amount of pearlite in non-chilling state

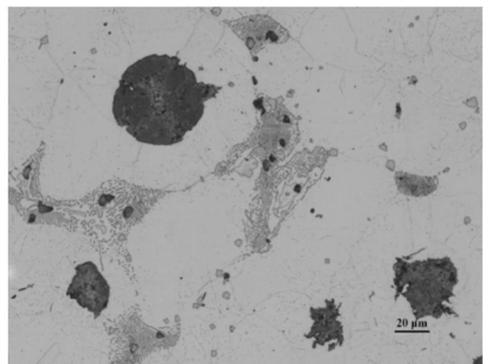


图 2 铁素体和少量珠光体,非白口化状态 (500× 淬火前金相组织)

Figure 2 500×, metallographic structure before quenching: ferrite and a small amount of pearlite in non-chilling state

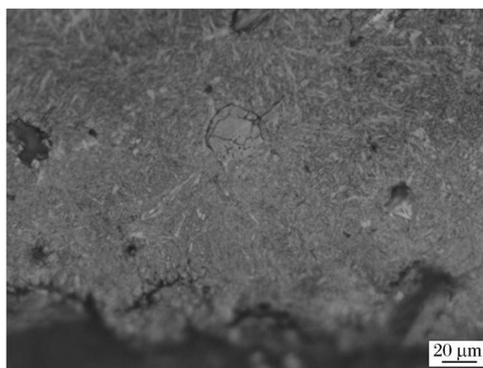


图3 细针状马氏体, 半白口化状态
(100× 淬火后表层金相组织)

Figure 3 100×, the topmost layer of metallographic structure after quenching: fine acicular martensites in half-chilling state

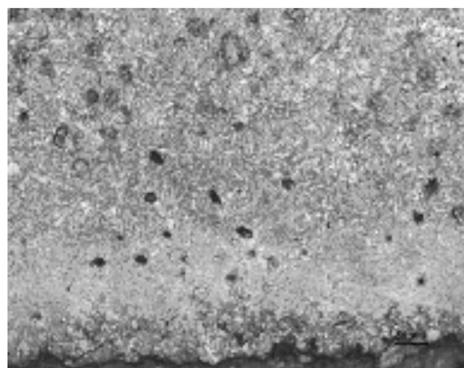


图4 细针状马氏体, 半白口化状态
(500× 淬火后表层金相组织)

Figure 4 500×, the topmost layer of metallographic structure after quenching: fine acicular martensites in half-chilling state

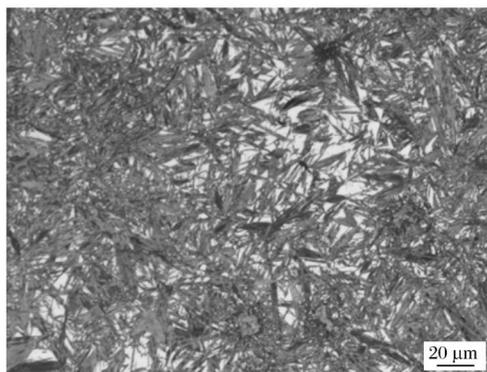


图5 针叶状马氏体和残余奥氏体, 半白口化状态
(500× 淬火后心部金相组织)

Figure 5 500×, the central area of the metallographic structure after quenching: fine acicular martensites and residual austenites in half-chilling state

通过淬火实验可以看出, 球墨铸铁试样经淬火处理后改变了硬度和金相组织, 由非白口化转变为半白口化, 光谱分析由不正常的白点变为正常有黑晕的激发点, 从而能读出正确的化学成分。

4.2 热处理条件试验

把试样进行热处理条件试验, 结果如表3所示。

表3 不同的淬火热处理后测得的结果

Table 3 Chemical composition data at different quenching conditions ω/ %

序号	淬火条件	Si	P	Mn	Mg	激发点
1	900℃保温0.5h、水冷	2.07	0.021	0.15	0.07	白点
2	900℃保温1.0h、水冷	2.04	0.027	0.16	0.04	白点
3	950℃保温0.5h、水冷	2.02	0.022	0.16	0.03	正常
4	950℃保温1.0h、水冷	1.98	0.024	0.17	0.03	正常
5	1000℃保温0.5h、水冷	1.96	0.026	0.17	0.03	正常
6	1000℃保温1.0h、水冷	1.92	0.022	0.17	0.03	正常

选择950~1000℃保温0.5~1.0h进行淬火热处理后, 可直接进行光谱分析。

5 光谱分析的精密度试验

经过淬火热处理后的球墨铸铁直接进行光谱分析, 测定结果见表4。

表4 球墨铸铁光谱分析的稳定性实验数据

Table 4 Stability test data for ductile iron by spectrometric analysis ω/ %

序号	Si	P	Mn	Mg
1	2.54	0.039	0.361	0.051
2	2.52	0.041	0.365	0.046
3	2.52	0.039	0.362	0.047
4	2.51	0.041	0.357	0.042
5	2.53	0.040	0.357	0.055
平均值	2.52	0.040	0.360	0.048
标准偏差	0.01	0.001	0.003	0.005
相对标准偏差/ %	0.45	2.50	0.95	10.00

从表4实验数据可以看出淬火热处理后光谱分析结果稳定 Si、P、Mn、Mg 相对标准偏差 RSD 分别为 0.39%、2.5%、0.83%、10.0%。

6 光谱分析的准确度试验

对3个球墨铸铁样品进行光谱分析, 把淬火热处理后的球墨铸铁中的硅、磷、锰、镁元素的光谱分析结果与化学分析结果进行比对, 如表5所示。

(下转第57页)

滴定法对鼓风炉渣进行测定, 结果见表3所示。

表2 精密度与准确度($n=4$)

Table 2 Precision and accuracy $\omega/\%$

方法	标准值	测定值	平均值	相对标准 偏差/ %
EDTA 滴定法	17.65	17.55, 17.60	17.60	2.82
		17.65, 17.60		
分析仪法	17.60	17.62, 17.65	17.61	1.73
		17.54, 17.60		

表3 EDTA 滴定法与分析仪法测定
氧化钙的结果对照

Table 3 Comparison of the EDTA titrimetric method
with the DHF83-B method for determination of calcium
oxide in blast furnace slag $\omega/\%$

样品名称	测定方法	CaO		
鼓风炉渣 1#	分析仪法	21.30	21.25	21.26
	EDTA 容量法	21.25	21.20	21.30

(上接第52页)

表5 光谱分析结果与化学分析结果的比对

Table 5 Comparison of spectrometric data with
chemical analysis data $\omega/\%$

样品	元素	光谱 分析	化学 分析	同化学 分析差值	允许临界 差 CD	结论
样品 1	Si	2.54	2.60	-0.06	0.12	符合要求
	P	0.040	0.034	+0.006	0.013	符合要求
	Mn	0.36	0.34	+0.02	0.02	符合要求
	Mg	0.05	0.05	0.00	0.02	符合要求
样品 2	Si	2.80	2.92	-0.12	0.12	符合要求
	P	0.076	0.071	+0.005	0.019	符合要求
	Mn	0.60	0.58	+0.02	0.03	符合要求
样品 3	Mg	0.03	0.04	-0.01	0.01	符合要求
	Si	1.92	2.02	-0.10	0.10	符合要求
	P	0.023	0.022	+0.001	0.01	符合要求
	Mn	0.22	0.21	+0.01	0.01	符合要求
	Mg	0.03	0.04	-0.01	0.01	符合要求

从表5可以看出, 经淬火热处理后的球墨铸铁的光谱分析结果与化学分析结果基本一致。能够满足分析要求。

7 结语

通过对球墨铸铁制品试样进行淬火热处理, 改变它的表面组织为半白口化状态, 结构致密, 从而可以进行直读光谱分析。激发后, 被激发的样品表面出现有黑晕的正常激发点, 可以读取准确的数据, 大大提高了检测速度和效率。常规元素的分析结果稳

4 结语

从实验中可以看出 EDTA 滴定法测定鼓风炉渣中的氧化钙具有准确度高, 精密度高等特点, 完全能取代 DHF83-B 多元素快速分析仪法, 且分析一批样品只需要 10 min, 节约时间, 节省电能, 操作简便, 适合于冶炼炉渣及实验室中推广应用。

参考文献

- [1] 贾箐华. 降低鼓风炉渣含锡的生产实践[J]. 江西有色金属, 2009(2): 31-33
- [2] 廖静波, 李文梅. 锡鼓风炉渣中硅酸盐与锡的快速测定[J]. 湖南有色金属, 2007(5): 52-55.
- [3] 张杰, 田秀梅, 戚淑芳, 等. 钢渣中游离氧化镁含量的测定[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 54-57.

定性、准确性均较理想, 可以用于成品球墨铸铁的日常分析。

参考文献

- [1] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 24234-2009 铸铁 多元素含量的测定 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.
- [2] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 20123-2006 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)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 全国钢标准化技术委员会. GB/ 和 223.46-1989 钢铁及合金化学分析方法 火焰原子吸收分光光谱法测定镁量[S]. 北京: 中国标准出版社, 1990.
- [4] 全国钢标准化技术委员会. GB/ 和 223.59-2008 磷含量的测定 钼磷钼蓝分光光度法和钨磷钼蓝分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [5] 全国钢标准化技术委员会. GB/ 和 223.60-1997 钢铁及合金化学分析方法 高氯酸脱水重量法测定硅含量[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [6] 全国钢标准化技术委员会. GB/ 和 223.63-1988 钢铁及合金化学分析方法 高碘酸钠(钾)光度法测定锰量[S]. 北京: 中国标准出版社, 1988.
- [7] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 6379.6 测量方法与结果的准确度(准确度与精密度) 第六部分: 准确度值的实际应用[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009: 2-3.