承压类特种设备用钢光谱分析①

周学乔　赵恒忠②　方 涛
(泸州市特种设备监督检验所　四川省泸州市龙马潭区龙马大道一段 22 号　646100)

摘　要　对类型标准化样品、环境温度、环境湿度、样品表面温度、样品表面粗糙度等影响光谱分析准确度的因素进行了研究,提出了类型标准化样品需选择其各元素含量与分析样品的各元素含量尽量接近,并保证分析环境与漂移校正、类型标准化校正的环境一致的前提下,通过控制分析样品的表面温度、粗糙度,可以明显提高光谱分析的准确度。

关键词　类型标准化样品; 环境温度; 环境湿度; 样品表面温度; 样品表面粗糙度
中图分类号: O433.5^{+}9　　文献标识码: A　　文章编号: 1004-8138(2011)06-3314-06

1　引言

在承压类特种设备的制造、安装过程中,为防止用错材料而造成重大安全事故,常常需要对其用材进行化学成分复验,合格后才能投入使用。光谱分析以其操作简单、分析速度快、一次可以分析多个元素、对材料无损的特点被广泛应用在这类工作中。但光谱分析误差大,如何确保分析结果的准确成为应用的关键。对于光谱分析准确度的研究,以前的文献[1,2]多集中在对预燃时间、积分时间等光源参数的研究上,本研究则重点对类型标准化样品、环境温度、环境湿度、样品表面温度、样品表面粗糙度等外部因素的研究,通过对这些外部因素的优化组合实验,取得了较好的结果。

2　实验部分

2.1　仪器与工作条件

Belec Compact Port 便携式全谱直读光谱仪(德国 Belec 公司); WSB-2 型高精度数显温湿表(郑州博洋仪器仪表有限公司); TR 200 型手持式粗糙度仪(北京时代集团公司); ETI130 型红外测温仪(北京时代集团公司); KFR-50LW/K 型空调(珠海格力电器公司); DH-362B 型除湿机(杭州川井电气公司); SC-1020 型加湿机(北京亚都室内环保科技公司)。

直读光谱仪工作条件: 氩气纯度(≥99.999%,四川天一科技股份有限公司); 氩气净化: Oxiclear Dep-250-R1 氩气过滤器(美国 Labclear 公司); 氩气冲洗时间: 2s; 预燃时间: 9s; 积分时间: 5s; 漂移校正: 用仪器自带的漂移校正样品进行校准曲线漂移校正。

2.2　实验方法

在其他因素不变的情况下,变更某一外部因素进行对比实验,通过对比实验逐一分析各个外部因素对光谱分析结果准确度的影响。

① 泸州市重点科技项目(2010-G-12)
② 联系人,手机: (0)13550883353; E-mail: zhaoheng008@126.com
作者简介: 周学乔(1964—),男,四川省合江县人,工程师,主要从事特种设备检验工作。
收稿日期: 2011-09-06; 接受日期: 2011-09-28
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

打磨漂移校正样品→工作环境温度、湿度测量→漂移校正样品表面粗糙度测量→漂移校正样品表面温度测量→校准曲线漂移校正→打磨类型标准化样品→工作环境温度、湿度测量→类型标准化样品表面粗糙度测量→类型标准化样品表面温度测量→校准曲线类型标准化→打磨分析样品→工作环境温度、湿度测量→分析样品表面粗糙度测量→分析样品表面温度测量→分析样品元素含量测量→测量数据处理。

为减小实验误差, 每组实验均保证在同一次校准曲线漂移校正、不重新开关机的前提下, 且在 8h 内完成该组实验。

3　结果与讨论

3.1　类型标准化样品的确定

选取合适的类型标准化样品是提升光谱分析准确度的关键途径, 最佳的类型标准化样品是其各元素含量与分析样品的各元素含量十分接近, 但承压类特种设备用钢的硫、磷等元素含量是很低的, 常常低于光谱仪的检出能力, 况且, 若类型标准化样品中某元素含量过低, 其定值与真值之间的差值会在整个分析系统中被放大得更明显, 这也会严重降低分析准确度, 因此, 根据各分析样品的元素含量, 选取合适的类型标准化样品是关键。

结合承压类特种设备用钢的特点, 将主要的承压类特种设备用钢分为 5 种类型: 普通钢(Q245R、Q345R) 、CrMo 钢、CrMoV 钢、CrNi 不锈钢、CrNiMo 不锈钢。各类型均从市售市场上挑选购买几个与该类型化学成分接近的类型标准化样品, 通过相互间验证实验确定其定值的准确度, 以此来选择合适的类型标准化样品。

实验条件: 漂移校正、类型标准化、分析样品测量时环境温度 25℃、环境湿度 50%; 漂移校正样品、类型标准化样品、分析样品表面温度 27—35℃; 漂移校正样品、类型标准化样品、分析样品表面粗糙度 1.0—2.0μm。实验结果见表 1、2。

表 1　类型标准化样品对光谱分析的影响　(%, n= 10)

类型标准化样品	分析样品元素	YSBS11264		YSBS11176a		SS601/2		SS604/2		BS2971	
		测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值
YSBS11264	C	0.148	0.147	0.176	0.184	0.098	0.102	0.186	0.199	0.177	0.187
	Si	0.368	0.369	0.359	0.356	0.269	0.263	0.793	0.750	0.250	0.237
	Mn	1.088	1.110	1.347	1.360	1.300	1.300	2.031	1.910	1.006	1.010
	S	0.017	0.015	0.017	0.017	0.021	0.024	0.146	0.072	0.020	0.024
	P	0.020	0.019	0.016	0.014	0.031	0.034	0.025	0.016	0.020	0.015
YSBS11176a	C	0.151	0.147	0.186	0.184	0.102	0.102	0.193	0.199	0.182	0.187
	Si	0.368	0.369	0.359	0.356	0.267	0.263	0.790	0.750	0.252	0.237
	Mn	1.085	1.110	1.346	1.360	1.290	1.300	1.991	1.910	1.020	1.010
	S	0.013	0.015	0.012	0.017	0.016	0.024	0.094	0.072	0.015	0.024
	P	0.019	0.019	0.016	0.014	0.029	0.034	0.022	0.016	0.017	0.015
SS601/2	C	0.156	0.147	0.187	0.184	0.102	0.102	0.188	0.199	0.180	0.187
	Si	0.363	0.369	0.350	0.356	0.260	0.263	0.784	0.750	0.247	0.237
	Mn	1.077	1.110	1.321	1.360	1.273	1.300	1.999	1.910	0.994	1.010
	S	0.022	0.015	0.025	0.017	0.026	0.024	0.144	0.072	0.022	0.024
	P	0.023	0.019	0.020	0.014	0.033	0.034	0.027	0.016	0.023	0.015
SS604/2	C	0.164	0.147	0.200	0.184	0.117	0.102	0.205	0.199	0.194	0.187
	Si	0.348	0.369	0.337	0.356	0.250	0.263	0.751	0.750	0.237	0.237
	Mn	1.020	1.110	1.256	1.360	1.219	1.300	1.883	1.910	0.950	1.010
	S	0.000	0.015	0.000	0.017	0.006	0.024	0.082	0.072	0.008	0.024
	P	0.012	0.019	0.010	0.014	0.022	0.034	0.016	0.016	0.012	0.015
BS2971	C	0.160	0.147	0.185	0.184	0.109	0.102	0.192	0.199	0.194	0.187
	Si	0.349	0.369	0.335	0.356	0.247	0.263	0.766	0.750	0.235	0.237
	Mn	1.071	1.110	1.310	1.360	1.269	1.300	1.961	1.910	0.991	1.010
	S	0.021	0.015	0.026	0.017	0.026	0.024	0.120	0.072	0.028	0.024
	P	0.013	0.019	0.010	0.014	0.023	0.034	0.016	0.016	0.012	0.015

从上表可以看出, YSBS11264、YSBS11176a 作普通钢的类型标准化样品是合适的, 而 SS601/2、SS604/2、BS2971 不合适, 尤其是 SS604/2, 其硫元素定值与其他标准化样品的差异大。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

表 2 承压类特种设备主要钢材光谱分析用类型标准化样品分析结果

普通钢(Q245R、Q345R)		CrMo 钢		CrMoV 钢		CrNi 不锈钢		CrNiMo 不锈钢	
类型标准化样品	分析结果	类型标准化样品	分析结果	类型标准化样品	分析结果	类型标准化样品	分析结果	类型标准化样品	分析结果
YSBS11264	优	BS1982	优	冶技字 9712	优	YSBS11389	优	BSCA316-4	优
YSBS11176a	优	BS45A	优	YSBS11269	优	BSCA304-1	优	BSCA316-3	优
SS601/2	劣	BS1981	劣	12_X15253	劣	BSCA304-3	优	BSCA316-2	优
SS604/2	劣	YSBS11288a	劣	–	–	BS321C	劣	YSBS11380	劣
BS2971	劣	–	–	–	–	BS321A	劣	–	–

从表 2 可以看出, YSBS11264、YSBS11176a 可以作为普通钢(Q245R、Q345R) 的类型标准化样品; BS1982、BS45A 可以作为 CrMo 钢的类型标准化样品; 冶技字 9712、YSBS11269 可以作为 CrMoV 钢的类型标准化样品; YSBS11389、BSCA304-1、BSCA304-3 可以作为 CrNi 不锈钢的类型标准化样品; BSCA316-4、BSCA316-3、BSCA316-2 可以作为 CrNiMo 不锈钢的类型标准化样品。

3.2 分析样品表面温度的影响

实验条件: 分析样品 YSBS11176a; 类型标准化样品 YSBS11264; 漂移校正、类型标准化、分析样品测量时环境温度 25℃、环境湿度 50%; 漂移校正样品、类型标准化样品、分析样品表面粗糙度 1.0—2.0μm; 漂移校正样品、类型标准化样品表面温度 27—35℃。实验结果见表 3。

表 3 分析样品表面温度对光谱分析的影响 (%, n= 10)

样品表面温度	C		Si		Mn		S		P	
	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差
25—27℃	0.1728	0.0046	0.3463	0.0029	1.3212	0.0111	0.0158	0.0020	0.0118	0.0010
27—35℃	0.1764	0.0081	0.3516	0.0044	1.3268	0.0182	0.0166	0.0026	0.0131	0.0012
35—45℃	0.1815	0.0040	0.3544	0.0030	1.3393	0.0146	0.0173	0.0014	0.0137	0.0012

实验结果: 分析样品表面温度越高, 分析出的元素含量越高。

3.3 分析样品表面粗糙度的影响

实验条件: 分析样品 YSBS11176a; 类型标准化样品 YSBS11264; 漂移校正、类型标准化、分析样品测量时环境温度 25℃、环境湿度 50%; 漂移校正样品、类型标准化样品、分析样品表面温度 27—35℃; 漂移校正样品、类型标准化样品表面粗糙度 1.0—2.0μm。实验结果见表 4。

表 4 分析样品表面粗糙度对光谱分析的影响 (%, n= 10)

样品表面粗糙度	C		Si		Mn		S		P	
	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差
≤1.0μm	0.1663	0.0049	0.3506	0.0028	1.3533	0.0145	0.0125	0.0007	0.0159	0.0022
1.0—2.0μm	0.1696	0.0057	0.3579	0.0028	1.3681	0.109	0.0140	0.0011	0.0163	0.0013
2.0—3.0μm	0.1722	0.0060	0.3598	0.0048	1.3714	0.0171	0.0141	0.0007	0.0171	0.0026

实验结果: 在分析样品表面粗糙度小于 3.0μm 的前提下, 分析样品表面粗糙度越高, 分析出的元素含量越高。

3.4 工作环境温度的影响

实验条件: 分析样品 YSBS11176a; 类型标准化样品 YSBS11264; 漂移校正、类型标准化时环境温度 25℃、环境湿度 50%; 分析样品测量时环境湿度 50%; 漂移校正样品、类型标准化样品、分析样品表面温度 27—35℃; 漂移校正样品、类型标准化样品、分析样品表面粗糙度 1.0—2.0μm。实验结果见表 5。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

表 5　工作环境温度对光谱分析的影响　　(%, n= 10)

环境温度	C		Si		Mn		S		P	
	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差
20±1℃	0. 1703	0. 0056	0. 3500	0. 0067	1. 3205	0. 0106	0. 0153	0. 0027	0. 0124	0. 0013
25±1℃	0. 1711	0. 0078	0. 3521	0. 0050	1. 3261	0. 0129	0. 0165	0. 0023	0. 0129	0. 0014
30±1℃	0. 1722	0. 0071	0. 3534	0. 0036	1. 3295	0. 0127	0. 0178	0. 0021	0. 0129	0. 0012

实验结果: 工作环境温度越高, 分析出的元素含量越高。

3. 5　工作环境湿度的影响

实验条件: 分析样品 YSBS11176a; 类型标准化样品 YSBS11264; 漂移校正、类型标准化时环境温度 25℃、环境湿度 50%; 分析样品测量时环境温度 25℃; 漂移校正样品、类型标准化样品、分析样品表面温度 27—35℃; 漂移校正样品、类型标准化样品、分析样品表面粗糙度 1. 0—2. 0μm。实验结果见表 6。

表 6　工作环境湿度对光谱分析的影响　　(%, n= 10)

环境湿度	C		Si		Mn		S		P	
	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差
40%	0. 1729	0. 0085	0. 3523	0. 0076	1. 3473	0. 0134	0. 0166	0. 0030	0. 0122	0. 0014
50%	0. 1714	0. 0081	0. 3542	0. 0071	1. 3441	0. 0120	0. 0169	0. 0034	0. 0124	0. 0013
60%	0. 1748	0. 0098	0. 3582	0. 0085	1. 3489	0. 0146	0. 0162	0. 0027	0. 0119	0. 0014

实验结果: 在 40% —60% 的工作环境湿度范围内, 工作环境湿度对光谱分析结果的影响规律不明显。

3. 6　离群值的剔除

可以采用下面 3 种方式将离群值剔除:

观察测量出的数据, 若某组数据中有一个以上(含一个) 的元素含量值明显与其他组数据有较大的差异, 应将该组数据剔除。下图 1、2 图示。

图 1　离群值图示

图 2　离群值图示

注意倾听激发声音是否正常, 大部分激发不正常通常会通过声音表现出来, 激发正常的声音平稳、不尖锐, 对激发声音不正常的数据组应剔除。

观察激发点的激发状态, 激发正常的激发点周边有黑斑轮廓、黑斑轮廓色泽均匀, 中心有约 φ3mm 的激发白斑, 其与黑斑轮廓间有一很窄的过渡区。激发不正常的激发点明显偏白、黑斑轮廓色泽不均匀、激发白斑区域偏大。不锈钢的黑斑轮廓比碳钢黑。对激发点不正常的数据组应剔除。下图 3、4 图示。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c

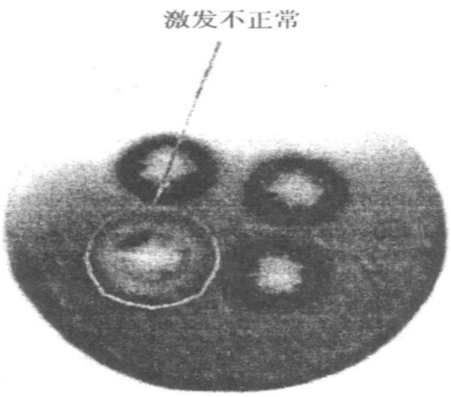

图 3 不锈钢激发状态对照

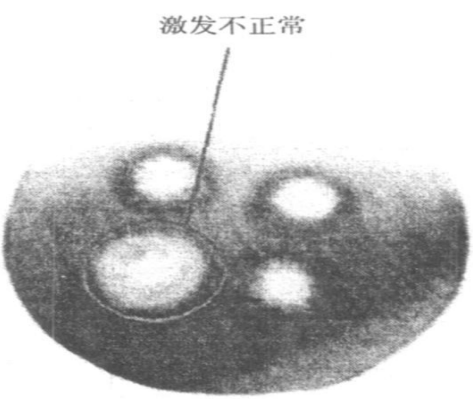

图 4 碳钢激发状态对照

3.7 精密度、准确度

经上述实验分析,进行下记实验,确定对承压类特种设备用钢进行光谱分析所能达到的精密度、准确度。

实验条件:漂移校正、类型标准化、分析样品测量时环境温度 25℃、环境湿度 50%;漂移校正样品、类型标准化样品、分析样品表面温度 25℃;漂移校正样品、类型标准化样品、分析样品表面粗糙度 1.0—2.0μm。实验结果见表 7。

表 7 精密度、准确度实验结果 (%,n= **10**)

分析样品	类型校正样品	分类	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	V
		标准值	0.147	0.369	1.110	0.015	0.019	–	–	–	–
YSBS11264	YSBS11176a	平均值	0.1500	0.3658	1.1071	0.0162	0.0160	–	–	–	–
		标准偏差	0.0019	0.0036	0.0137	0.0027	0.0011	–	–	–	–
		标准值	0.126	0.310	0.640	0.013	0.018	1.130	–	0.283	0.256
YSBS11269	冶技字 9712	平均值	0.1263	0.3150	0.6504	0.0145	0.0184	1.1155	–	0.2708	0.2601
		标准偏差	0.0036	0.0024	0.0065	0.0010	0.0013	0.0052	–	0.0023	0.0022
		标准值	0.128	0.255	0.441	0.026	0.012	2.090	–	0.890	–
BS1982	BS45A	平均值	0.1225	0.2627	0.4360	0.0249	0.0145	2.1040	–	0.9069	–
		标准偏差	0.0030	0.0033	0.0043	0.0019	0.0012	0.0164	–	0.0093	–
		标准值	0.045	0.710	1.060	0.016	0.026	18.300	8.570	–	–
BSCS304-1	YSBS11389	平均值	0.0481	0.6940	1.0257	0.0151	0.0277	18.2320	8.5080	–	–
		标准偏差	0.0031	0.0093	0.0028	0.0022	0.0043	0.1583	0.1373	–	–
		标准值	0.018	0.490	1.600	0.024	0.027	17.490	11.260	2.040	–
BSCS316-3	BSCS316-2	平均值	0.0199	0.4682	1.6212	0.0190	0.0256	17.4950	11.3180	2.0988	–
		标准偏差	0.0013	0.0091	0.0279	0.0027	0.0007	0.0781	0.1384	0.0199	

实验结果:上述各类分析样品的各元素的分析测定值(上表平均值)与标准值(定值机构定值)的差值明显小于 GB/T 222-2006[3]表 1、表 2、表 3 规定的允许偏差。

4 结论

经实验分析和验证,在选择最佳的类型标准化样品进行类型标准化的前提下,通过控制样品表面温度、粗糙度,并保证分析环境与漂移校正、类型标准化校正的环境一致,可以明显提高分析的精确度、准确度,且其分析测定值与定值机构定值(标准值)的差值明显小于 GB/T 222-2006 规定的

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

允许偏差,这表明承压类特种设备钢材完全可用光谱分析代替化学分析进行成品化学成分分析。

参考文献

[1] 刘功达. 提高光电光谱分析准确度的研究[J]. 有色金属加工, 2009, **10**:23—24.
[2] 肖辉英. 光电直读光谱在焊接线材中的应用[A]. 第二届全国高速分析学术交流会论文集[C]. 2007. 105—107.
[3] 伍千思, 栾燕, 刘宝石. 钢的成品化学成分允许偏差[S]. GB/T 222-2006. 北京: 中国标准出版社, 2009.

Spectral Analysis of Steel for Pressure Special Equipments

ZHOU Xue-Qiao　ZHAO Heng-Zhong　FANG Tao
(*Luzhou Institute of Special Equipment, Luzhou, Sichuan* 646100, *P. R. China*)

Abstract　The influence factors of the type standardization samples, ambient temperature, ambient humidity, surface temperature and roughness of the samples on the accuracy of spectral analysis were investigated, and the standardization sample of the type was selected the content of each elements as much as possible approaching to the contents of each element analytic sample, in the premise of accordance of analytical environment and drift correction and type standardization correction, the accuracy of spectral analysis was obviously improved by analysis of surface temperature and roughness of the samples.

Key words　Type Standardization Samples; Ambient Temperature; Ambient Humidity; Surface Temperature of Samples; Surface Roughness of Samples

投 稿 须 知

作者来稿一经交付,即被认为作者这份稿件没有投寄其他期刊;并且一旦录用则视为作者同意将该论文以书面形式、光盘形式和以网络形式发表的权利转让给了本刊编辑部,任何文摘刊物都可免费刊登摘要。若不同意上述意见,请另投他刊。

《光谱实验室》编辑部

版面费和赠书(刊)招认的通知

1. 本刊到帐的版面费,现有多笔不知道是谁的,因为没有收到作者的《版面费已经汇出的通知》。不知道是谁交的版面费,就无法使这些作者的稿件进入编辑出版程序,从而影响论文出版。因此,请没有发出《版面费已经汇出的通知》的作者,尽快发出《版面费已经汇出的通知》,以便本刊确认。

本刊在收到作者的《版面费已经汇出的通知》和版面费后,会立即回复《版面费已经收到的通知》。因此,没有收到本刊发出的《版面费已经收到的通知》的作者,请再次发出《版面费已经汇出的通知》,一直到收到本刊发出的《版面费已经收到的通知》为止。

发出《版面费已经汇出的通知》的重要性,本刊在《录取通知》的附件《版面费已经汇出的通知》中就已声明。因为有的银行只通知汇款人的汇款日期和汇款金额,不告知汇款人的姓名,所以没有收到作者发出的《版面费已经汇出的通知》,本刊就不知道来款是谁的。特此再次说明。

2. 本刊收到多份赠书(刊)邮寄所需的邮票,但作者未告知收件人的姓名,或详细地址,或赠书(刊)的种类,无法邮寄。因此,凡没有收到赠书(刊)的作者请速与编缉部联系(邮箱: gpsys@periodicals.net.cn)。

《光谱实验室》编辑部

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.c