



中华人民共和国国家标准

GB/T 21834—2008

中低合金钢 多元素成分分布的测定 金属原位统计分布分析法

Medium and low alloy steel—Determination of the distribution of
multi-element contents—Original position statistic distribution analysis method

2008-05-13 发布

2008-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准是首次制定。

本标准附录 A、附录 B、附录 C 为规范性附录。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国钢标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：中国钢研科技集团公司、宝钢股份公司、唐山钢铁股份有限公司、马鞍山钢铁股份有限公司、首钢总公司、济南钢铁股份有限公司、天津大无缝钢管厂、天津天铁冶金集团有限公司、湖南华菱湘潭钢铁有限公司。

本标准主要起草人：李美玲、陈吉文、王辉、张秀鑫、吴超、贾云海、王海舟。

中低合金钢 多元素成分分布的测定

金属原位统计分布分析法

警告:使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了用金属原位统计分布分析法测定碳、硅、锰、磷、硫、铬、镍、铜、钛、铌、钼、钒、铝等成分分布。

本标准适用于测定横截面包含长为 30 mm~120 mm,宽为 30 mm~120 mm 的长方形或正方形区域,高为 10 mm~50 mm 的块状中低合金钢样品。一般分析面积最大不超过 6 400 mm²,分析长度最大不超过 120 mm。各元素质量分数测定范围见表 1。

表 1

测定元素	测定范围(质量分数)/%
碳	0.01~1.5
硅	0.01~1.5
锰	0.005~2.5
磷	0.005~0.15
硫	0.002~0.07
铬	0.01~5
镍	0.01~5.0
铜	0.01~1.5
钛	0.005~1.0
铌	0.01~1.0
钼	0.01~1.0
钒	0.01~1.0
铝	0.005~1.0

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 4236 钢的硫印检验方法

YB/T 4002 连铸钢方坯低倍组织缺陷评级图

YB/T 4003 连铸钢板坯低倍组织缺陷评级图

3 原理

块状试样经过适当的铣床或磨样机出平整且具有一定清晰纹路的表面。将制备好的块状样品作为一个电极,采用金属放电电极对相对运动的样品实施连续的火花激发放电;将所激发的火花光谱色散成特定波长的线状光谱;高速、实时记录单次火花放电的位置和光谱信号,将单次火花信号转化为电信号,输入信号存储器;对选用的参比线和分析线的发射谱线强度进行测量,用计算机对上述单次火花放电的线状光谱进行统计分布分析,根据标准样品制作的校准曲线,求出分析样品测量区域内各测量元素的化学成分分布。经过含量统计分布分析,得到用于评价各元素含量分布和偏析的各种指标:特定位置含量、最大偏析度、含量二维等高图、含量三维视图、含量频度分布图、含量线分布图、统计符合度及统计偏析度等。

4 仪器

金属原位分析仪主要由以下单元组成。

4.1 激发光源

激发光源是能提供一个能量可控、并能长时间连续放电的光源装置。

4.2 连续激发台

能够放置和激发大样品,并能支持其连续移动的激发平台。该装置可使用高纯氩气进行气氛保护。

4.3 对电极

采用 45° 顶角纯钨电极,直径为3 mm。每个实验室根据分析样品数量的具体情况确定更换对电极的时间。

4.4 分光计

分光计的一级光谱色散的倒数应小于 0.6 nm/mm ,焦距为 $0.75 \text{ m} \sim 1.0 \text{ m}$,波长范围为 $170.0 \text{ nm} \sim 400.0 \text{ nm}$ 。分光计的真空度应在 3 Pa 以下。

4.5 分光单元

由准直透镜、入射狭缝、凹面光栅以及出射狭缝组成,光经过准直透镜进入入射狭缝、凹面光栅分光,由出射狭缝系统选择各自元素的特征谱线,整套光路系统均在真空系统下运行。

4.6 信号高速采集系统

信号高速采集系统由光电倍增管、高压板、放大板和高速采集板(A/D板)组成,此系统可以高速采集放电区域内的所有单次火花的激发信号。该系统高速连续采集由连续激发光源对待测样品放电所产生的大量单次火花信号强度,并加以存储。

4.7 扫描系统

试样扫描方式为线性面扫描,沿X轴方向连续扫描,扫描速度为 1 mm/s ;Y轴方向为平移方式,间隔为 2 mm 。

4.8 数据处理系统

由于一个火花脉冲中包含多个单次放电,每个单次放电信号与放电位置的状态相关,因此该系统把由高速采集系统所采集存储到的大量单次火花信号强度进行数理统计分析,即可得到与原始位置相对应的元素成分位置含量分布及相关缺陷状态分布的信息。

该统计分析方法处理系统以含量二维等高图、含量三维视图、含量线分布图、含量-频度统计分布图、致密度分布图以及夹杂物分布图来直观表征待测元素在样品中的分布规律,并以平均含量、最大偏析度、统计偏析度、统计符合度、平均表观致密度以及夹杂物含量来表征元素的分布规律。

5 制样

样品的切割和表面处理。采用线切割或锯床对样品进行切割,制备出规定大小尺寸的样品。然后

用铣床对样品表面进行加工。铣完后的样品表面应平整、纹路清晰,并保持洁净。没有铣床时,按分析样品的要求配置氧化铝或氧化锆磨样材料,粒度为 0.25 mm~0.40 mm。

6 标准样品和标准化样品

6.1 标准样品

原位分布分析专用标准样品用于绘制校准曲线。标准样品的扫描面积一般为 20 mm×20 mm。

6.2 标准化样品

标准化样品应非常均匀,并且要有适当的含量,可用于校正仪器的漂移。

6.3 控制样品

控制样品是与待测样品成分、冶炼工艺类似且成分分布均匀的样品为原位分布分析专用控制样品,可用于对校准曲线进行监控。

7 仪器的准备

放置金属原位分析仪的实验室应防震、洁净,一般室内温度应保持在 25℃左右,在同一个再标准化周期内室内温度变化不超过 3℃,相对湿度应在 40%~70%。

7.1 仪器的稳定

为使仪器工作稳定,开始工作前应使激发光源有适当的通电时间,使光室和激发平台加热至恒温,分光计的真空度达 3 Pa 以下。

长时间停机后重新开机,一般应保证通电时间不少于 8 h。

7.2 电极的更换和调整

电极应定期清理、更换并用定距规调整其间隙的距离,使其保持正常工作状态。

7.3 光学系统的检查

聚光镜应定期清理,光路应定期校准。

8 分析样品

8.1 取样

按分析要求从试样预分析的部位截取具有一定尺寸、形状规整以方便夹持的样品,待分析面一般包含某些特征区域,如板坯的中心、方坯的中心等(见 B.1)。

8.2 样品的制备

标准样品、标准化样品以及分析样品应在同一条件下制备和研磨,并保证样品表面平整,无沾污。

9 分析步骤

9.1 根据样品的种类、化学成分选择标准样品、标准化样品。

9.2 根据样品的种类、化学成分选择参比线(中低合金钢一般采用 Fe 谱线)、分析线、工作条件、激发参数等工作条件。

9.3 按 7.1~7.3 对仪器准备工作的要求,设定和校准仪器。

9.4 分析工作前先激发一块样品,确保仪器稳定后开始分析。

9.5 校准曲线的绘制

在所选定的工作条件下,扫描激发一系列标准样品。以每个待测元素的绝对强度或相对强度与标准样品中该元素的含量绘制校准曲线。

9.6 校准曲线的标准化

应定期采用标准化样品对校准曲线进行标准化,标准化的间隔时间取决于仪器的稳定性。必要时,可进一步采用与待测样品成分、冶炼工艺类似的控制样品对校准曲线进行监控。

9.7 测定结果的控制

对标准样品进行扫描测定,确定分析结果的准确性和可靠性。

9.8 样品分析

根据需要确定分析样品的取样区和扫描区。采用与绘制校准曲线相同的工作条件对样品进行激发并保存数据(见 B. 2)。

10 结果的表述

根据各元素的绝对强度或相对强度,从校准曲线上计算出扫描区域的含量。通过成分统计分布分析,得到扫描分析范围内用于评价各元素分布的各种指标:特定位置含量、最大偏析度、含量二维等高图、含量三维视图、含量频度分布图、含量线分布图、统计符合度及统计偏析度等。

如需要,可将硫元素的统计偏析度转化为硫印的评级结果,转化的硫印结果保留一位小数。转化的定量公式为: $y = k \ln S + b$, 其中 y 为硫印评级数, S 为统计偏析度, k 、 b 为与钢种相关的常数。定量转化公式中参数 k 、 b 的确定见 C. 4。

11 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 鉴别试料、实验室和分析日期等资料;
- b) 遵守本标准规定的程度;
- c) 分析结果及其表示;
- d) 测定中观察到的异常现象;
- e) 对分析结果可能有影响而本标准未包括的操作或者任选的操作。

附录 A
(规范性附录)

原位统计分布分析结果的表述

统计分布分析计算方法包括“位置含量、最大偏析度、含量二维等高图、含量三维分布图、含量频度分布图、沿线分布曲线、统计符合度,95%置信度时的含量置信区间及统计偏析度”等。

A.1 特定位置含量

在待测样品表面已分析面内,与每一单次火花放电位置所对应的某特定元素的含量。

A.2 最大偏析度 (M)

在待测样品已分析面内,某元素的最大偏析度的计算有两种方式:点最大偏析度 $M(x,y)$ 与微区最大偏析度 $M(s)$ 。

$M(x,y)$ 以统计分析方法解析出的某特定元素最高位置含量与总体平均位置含量的比值来表示(见式(A.1)):

$$M(x,y) = \frac{c_i}{\bar{c}} \dots\dots\dots(A.1)$$

$M(s)$ 以统计分析方法解析出的某特定元素最高位置含量为中心的 1 mm^2 面积内的平均位置含量与总体平均位置含量的比值来表示(见式(A.2)):

$$M(s) = \frac{c_s}{\bar{c}} \dots\dots\dots(A.2)$$

式中:

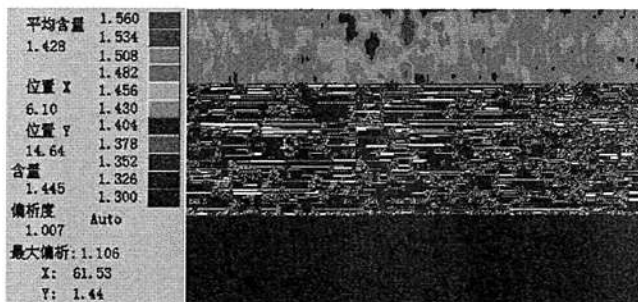
c_i ——单次放电位置处某元素最高位置含量;

c_s ——某特定元素最高位置含量为中心的 1 mm^2 面积内的平均位置含量;

\bar{c} ——某元素总体平均位置含量。

A.3 含量二维等高图

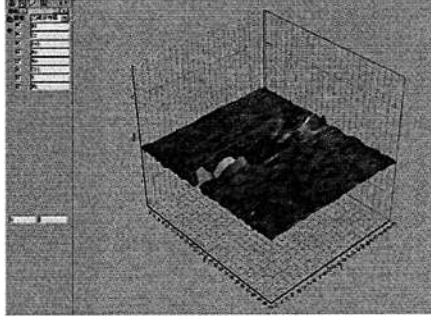
显示特定元素在扫描区域内不同坐标(X,Y)所对应的元素含量分布,并采用不同颜色或灰度表征其含量与位置对应关系的一种图谱(示例图 A.1)。



示例图 A.1 Mn 元素含量分布

A.4 含量三维视图

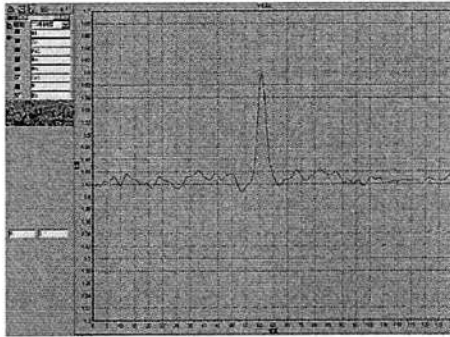
在含量二维等高图基础上,同时以 Z 轴方向的高低来表征元素含量高低的图谱(示例图 A.2)。



示例图 A.2 Mn 元素含量三维视图

A.5 含量线分布图

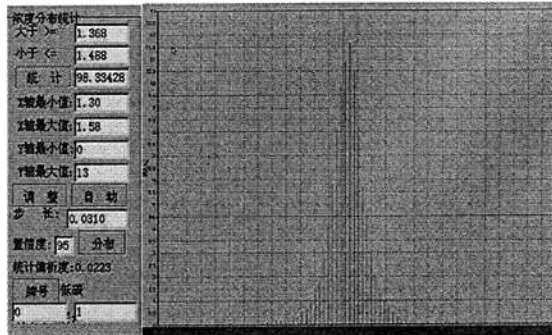
当 Y(或 X)值固定时,某特定元素的位置含量沿 X(或 Y)方向的变化曲线(示例图 A.3)。



示例图 A.3 Mn 元素含量当 Y=8.64 mm 时,沿 X 方向的线分布

A.6 频度-含量分布图

即在已分析面内,以特定位置含量为横坐标,以特定位置含量相对全部位置含量数据的权重比率为纵坐标的含量-频度图(示例图 A.4)。



示例图 A.4 Mn 元素含量-频度统计分布图

A.7 含量分段统计结果统计分布图

以某一规定含量段为基准, 整个扫描范围内不同含量范围段内的含量数据相对整个位置含量数据的权重比率(示例图 A.5)。分区统计分布图上同时显示中位值和 95% 置信度下的置信区间。

统计区间	统计值(%)
[0.1300, 0.1465)	0.04
[0.1465, 0.1630)	0.07
[0.1630, 0.1795)	0.33
[0.1795, 0.1960)	10.54
[0.1960, 0.2125)	64.26
[0.2125, 0.2290)	22.39
[0.2290, 0.2455)	1.79

置信区间计算结果

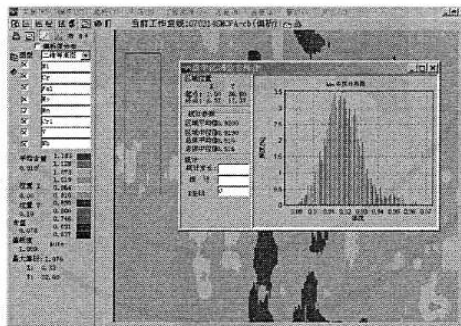
置信度: 95% 置信区间: [0.1848, 0.2252]

中位值: 0.2066

示例图 A.5 分区统计分布图

A.8 区域统计分布图

扫描范围内的任何一个给定的区域, 也可以进行频度-含量统计计算。即以位置含量为横坐标, 以该区域内特定位置含量相对该区域内全部位置含量数据的权重比率为纵坐标的频度-含量图(示例图 A.6), 为区域统计分布图。



示例图 A.6 区域统计结果

A.9 统计符合度(C_i)

在测量的分析面内, 某元素的所有位置含量与所设定的含量范围一致性的百分比(示例图 A.4 左侧“统计”的右侧读数)。

A.10 含量置信区间

含量置信区间是一个随机区间, 是一定置信度下, 以中位值为中心的含量分布范围。如: 某个元素以中位值为中心, 当置信度为 95% 的含量置信区间为 [0.1848, 0.2252] (示例图 A.5)。

A.11 统计偏析度(S)

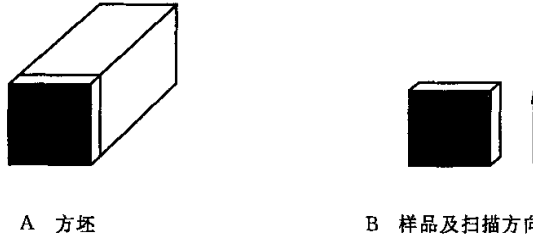
在扫描分析的范围内,以数理统计方式对某特定元素的含量分布进行解析,求得该元素 95%置信度下,以中位值为中心的含置信区间为 $[c_1, c_2]$,则

$$S = (c_2 - c_1) / 2c_0$$

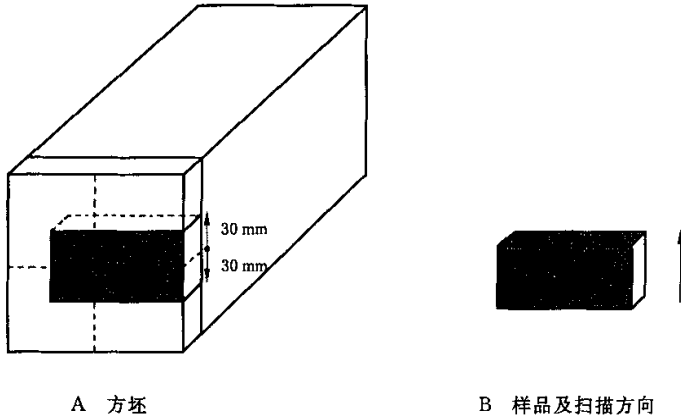
式中:

c_0 ——含量中位值。

注:统计偏析度数值越大,偏析越严重;无偏析时,统计偏析度为 0。



A 方坯 B 样品及扫描方向
图 B.3 尺寸小于 100 mm×100 mm 的方坯取样示意图



A 方坯 B 样品及扫描方向
图 B.4 尺寸为 100 mm×100 mm~180 mm×180 mm 的方坯取样示意图

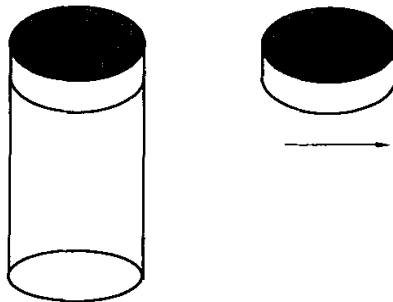
B.1.3 圆坯

圆坯方坯一般按照工艺要求取样,分析其横截面,尤其是易产生偏析的中心部位。因此,取样时应尽量包含圆坯的中心。

对于直径小于 100 mm 的圆坯,直接裁取即可(见图 B.5)。

对于直径为 100 mm~180 mm 的圆坯,于直径的 3/4 处裁样,裁取宽度为 60 mm 的样品进行分析(见图 B.6)。

对于更大直径的样品,若要对整个横截面进行综合解析,则根据需要进行分区取样。



A 圆坯 B 样品及扫描方向
图 B.5 直径小于 100 mm 的圆坯取样示意图

附录 C

(规范性附录)

统计偏析度与硫印评级的定量关系

C.1 样品

选取的样品应是某一工艺条件下,有代表性的、硫元素偏析程度存在明显差异的系列样品,至少不少于4块(0.5级,1级,2级,3级)。

取制样满足本标准和 GB/T 4236 的要求。

每个样品均进行原位分析和硫印腐蚀实验,且原位分析扫描区域应尽量接近硫印腐蚀区域,即:将原位实验完毕的同一块样品的激发面进行重新加工,铣去厚度约 0.3 mm~0.5 mm。然后进行硫印实验。

C.2 金属原位统计分布分析

各种原位分析条件及实验依据本标准进行。

C.3 硫印试验

按 GB/T 4236 进行制样和硫印实验,并按照 YB/T 4002、YB/T 4003 进行硫印评级。

C.4 统计偏析度与硫印评级的定量关系

将系列样品硫元素的统计偏析度与硫印评级结果进行列表,并以硫元素的统计偏析度为横坐标,硫印评级数为纵坐标,进行对数回归,确定对数方程式 $y = k \ln S + b$ 中的常数项 k 、 b 。其中 y 为由原位结果转换的硫印评级数, S 为硫元素统计偏析度, k 、 b 为此钢种的转化常数。结果保留一位小数。

采用该方程可将任一样品硫元素的统计偏析度转化为硫印评级的结果。
