



中华人民共和国国家标准

GB/T 20126—2006/ISO 15349-2:1999

非合金钢 低碳含量的测定 第2部分： 感应炉(经预加热)内燃烧后红外吸收法

Unalloyed Steel—Determination of low carbon content—

Part 2: Infrared absorption method after combustion in an induction furnace
(With preheating)

(ISO 15349-2:1999, IDT)

2006-03-02 发布

2006-09-01 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

本标准等同采用 ISO 15349-2:1999《非合金钢——低碳含量的测定——第 2 部分：感应炉（经预加热）内燃烧后红外吸收法》。

本标准等同翻译 ISO 15349-2:1999。

为便于使用，本标准做了下列编辑性修改：

- a) “本国际标准”一词改为“本标准”；
- b) 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”；
- c) 删除国际标准的前言。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 为资料性附录。

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。

本标准主要起草单位：武汉钢铁（集团）公司。

本标准主要起草人：沈克、刘翔、李小杰。

非合金钢 低碳含量的测定 第2部分： 感应炉(经预加热)内燃烧后红外吸收法

1 范围

本标准规定了感应炉中燃烧后红外吸收法测定非合金钢中低碳含量。

本方法适用于非合金钢中质量分数为 0.000 3%~0.010% 的碳含量。

2 规范性引用文件

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有的标准都会被修订,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。

ISO 648:1977 实验室玻璃器皿——单标线移液管

ISO 1042:1998 实验室玻璃器皿——单标线容量瓶

ISO 3696:1987 实验室分析用水——规格及检测方法

ISO 5725-1:1994 测量方法和结果的精度(准确度和精密度)——第1部分:通则与定义

ISO 5725-2:1994 测量方法和结果的精度(准确度和精密度)——第2部分:标准测量方法重现性和再现性的基本方法

ISO 5725-3:1994 测量方法和结果的精度(准确度和精密度)——第3部分:标准测量方法精密度的中间测量

ISO 14284:1996 钢铁——测定化学成分의 取样和制样

3 原理

试料在低温下预热,再将试料随同助熔剂一起在通有氧气的高频炉中燃烧,使钢中碳转换成一氧化碳和或二氧化碳。测量氧气流中燃烧释放出的二氧化碳或一氧化碳/一氧化碳产生的红外吸收光谱。

用蔗糖或碳酸钙建立校准曲线。

4 试剂和材料

分析中,除非另有规定,仅使用认可的分析纯试剂和 ISO 3696 所规定的 3 级水。

4.1 水,不含二氧化碳

将水煮沸 30 min,在冷却至室温的过程中通氧气(4.2)15 min,使用前制备。

4.2 氧气,最低质量纯度 99.95%

如果怀疑使用的氧气中含有有机污染物,应在气体净化装置前安装一个加热至 450℃ 以上的内装氧化催化剂[氧化铜或铂]的管。

4.3 纯铁,已知碳质量分数小于 0.000 3%。

4.4 溶剂,适宜于清洗试样表面的油脂或污物的溶剂,例如:丙酮。

4.5 助熔剂,已知碳的质量分数小于 0.000 3% 的铜片(见注 1),或锡粒与钨粒的混合物(见注 2)。

注 1:铜片(约 0.1 g/片)作如下处理后再使用,在通氧气或空气的条件下将铜片于 450℃~600℃ 加热 10 min,置于无油的干燥器中冷却。在分析前进行此处理。

注 2:锡粒(约 0.2 g/丸)与钨粒(只有 LECOCEL 1 是适用的)作如下处理后再使用,在空气中将钨粒于 450℃ 加热 10 min,置于无油的干燥器中冷却后,用超声波清洗器用盐酸清洗锡粒 5 min 以上,经水漂洗后再空气干燥。此处理在分析前进行。

4.6 标准物质

4.6.1 蔗糖标准溶液

称取 7 份经 100℃~105℃干燥 2.5 h 并于干燥器中冷却的蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)(分析纯),按表 1 的规定称取蔗糖,精确至 0.1 mg,移至 7 个 100 mL 的烧杯中。用 30 mL 水(4.1)溶解,移至 7 个 100 mL 单刻度容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

表 1 蔗糖标准溶液系列

标准溶液编号	蔗糖质量/g	相当加入碳量/ μ g	1 g 试样中碳含量(质量分数)/%
1	0 ^a	0	0
2	0.010 0	4.21	0.000 42
3	0.025 0	10.53	0.001 05
4	0.060 0	25.26	0.002 53
5	0.120 0	50.53	0.005 05
6	0.180 0	75.79	0.007 58
7	0.240 0	101.1	0.010 11
^a 零标准溶液。			

4.6.2 碳酸钙

使用前将碳酸钙[最低质量纯度:99.9%]在 180℃下干燥 1 小时,置于干燥器中冷却。

4.7 高氯酸镁[$Mg(ClO_4)_2$]:粒度为 0.7 mm~1.2 mm。

4.8 碱石棉:粒度为 0.7 mm~1.2 mm。

5 仪器装置

分析过程中,除非特别说明,仅使用常规试验室仪器,所有玻璃器皿均为 A 级,符合 ISO 648 或 ISO 1042 的需求。

用于燃烧的高频感应炉和所抽取一氧化碳或二氧化碳对红外吸收光谱的测量装置可采用市售仪器。商业仪器的特征要求详见附录 A。

5.1 瓷坩埚,在感应炉中应耐高温燃烧。

使用前,将坩埚置于通氧气或空气的电炉中,在不低于 1 200℃的温度下灼烧 2h 以上,然后置于干燥器中。

5.2 锡囊,直径约 6 mm,高约 18 mm,质量约 0.3 g,容量约 0.4 mL,经过以下处理后锡囊方能使用。将锡囊在盐酸中(约 1.19 g/mL,稀释比 1+1)振荡漂洗 5 min,用水彻底洗净,干燥后贮存于干净的玻璃瓶中。

5.3 玻璃纤维过滤器,直径 21 mm(例如,Whatman 玻璃纤维过滤器 GF/F),经过以下处理后玻璃纤维过滤器方可使用,在 500℃~550℃下,于空气中加热玻璃纤维过滤器 30 min 以上,在无油脂的干燥器中冷却后,贮存于干净的玻璃瓶中。

5.4 微量移液管,100 μ L,误差限小于 1 μ L。

5.5 微量天平,准确至 0.1 μ g。

5.6 马弗炉或电阻炉,调节至 400℃~500℃。

6 取制样

应按 ISO 14284 的要求进行,试料粒度 0.75 mm 至 2.0 mm。

7 分析步骤

警告:在预烧坩埚和燃烧期间存在烧伤的危险,操作中要用坩埚钳取坩埚,使用过的坩埚应放在合适的容器里,为安全贮存氧气瓶应采取相应的预防措施。燃烧过程中产生的氧气应从仪器里有效地去除,防止有限空间氧气的聚集而导致火灾。

7.1 通则

碱石棉(4.8)和高氯酸镁(4.7)填充的管子净化氧气,备用时气体保持一静态流速,应使用玻璃棉或不锈钢网作为灰尘捕集器,必要时予以清洗和更换。应经常清洗感应炉燃烧室,基座杆和过滤器,以去除沉积的氧化物。在停止工作一定时间后,再接通电源时,应按生产厂家的推荐,使仪器各部分稳定一段时间。

清理感应炉燃烧室和(或)更换过滤器或仪器停止工作一定时间后,在开始分析之前先燃烧几个类似待测试样的样品,以稳定仪器。

向装置通氧气,调节仪表读数为零。

如果所用仪器可直接读取碳的百分含量,在各校准范围内,按以下步骤调整仪器读数:

选取校准系列中碳含量接近于最高含碳量的认证标准物质,按 7.4 指定的方法进行测量,将仪器读数调至认证值。

注:调整应在完成 7.5 所指定的校准后再进行。且不得取代或修正校准工作。

7.2 试料

用合适溶剂(4.4)洗去试样表面油脂,用热风吹干。

称取约 1.0 g 试样,精确至 0.1 mg。

7.3 空白试验

在测量之前,按以下方法进行二次空白试验。

称取约 1 g 纯铁(4.3),准确至 0.1 mg,移至瓷坩埚(5.1)中。

将装有纯铁的瓷坩埚置于马弗炉或电阻炉(5.6)中,加热至 $420^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 保持 5~10 min。

从马弗炉或电阻炉中取出装有纯铁的坩埚,随即加入适量助熔剂(4.5)(见注 1)和一只锡囊(见注 2 和 3)或一玻璃纤维过滤器(见注 4)。

如 7.4.2 所示处理坩埚所盛材料。

由校准图(见 7.5)将空白读数转换成微克,精确至 0.1 μg 。

空白值由空白试验含碳量减去纯铁(4.3)中含碳量得出。

以两次空白值计算出平均值($m_{\text{c}}, 0$),精确至 0.1 μg 。

平均空白值含碳量不应超过 3.0 μg ,两次空白值含碳量之差不应超过 2.0 μg ,如果这些值高得不正常,要查明并消除污染源。

注 1:助熔剂的等级取决于仪器的特性和新分析材料的类型,用量应保证燃烧充分。

注 2:当使用 7.5.1 的校准图时,可采用经以下步骤处理过的锡囊,用微量移液管(5.4)向锡囊(5.2)注入 100 μL 水(4.1),在 90°C 干燥 2 h。

注 3:使用锡囊(5.2)时,在将其转入瓷坩埚内以后,轻轻压至坩埚底部。

注 4:当使用 7.5.1 的校准图时,可采用经以下步骤处理过的玻璃纤维过滤器,用微量移液器(5.4)向玻璃纤维过滤器(5.3)注入 100 μL 水(4.1),在 90°C 干燥 2 h。

7.4 测量

7.4.1 试料的预处理

将试料(见 7.2)转移至瓷坩埚(5.1)中。

将装有试料的瓷坩埚置于马弗炉或电阻炉(5.6)中加热至 420°C 保持 5~10 min。

从马弗炉或电阻炉中取出盛有试料的瓷坩埚,立即加入适量助熔剂(4.5)(见 7.3 中注 1),若用蔗

糖试料作为校准标样,向盛有材料的瓷坩埚中放入一粒锡囊(5.2)(见 7.3 中注 2 和 3)或一个玻璃纤维过滤器(见 7.3 中注 4)。

7.4.2 试料的燃烧

立即将瓷坩埚放在样品基座上,升至燃烧位置,并锁定系统,随后按厂家说明操作燃烧炉。

经过燃烧与测量之后,移去并丢弃坩埚,并记录分析读数。

7.5 校准曲线的建立

7.5.1 适用于蔗糖作标准溶液的情形

7.5.1.1 校准系列的准备

用微量移液器吸收各蔗糖标液(4.6.1)100 μL ,精确至 1 μL ,分别注入锡囊(5.2)(见 7.3 中注 3)或玻璃纤维过滤器中,于 90 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h。

注:如需要,可通过称量 100 μL 蔗糖标液重量是否精确至 1 mg 来确认。

7.5.1.2 测量

称取约 1.0 g 纯铁,精确至 0.1 mg,转移至瓷坩埚中,将盛有纯铁的坩埚置于马弗炉或电阻炉(5.6)中,加热到 420 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5~10 min。

从马弗炉或电阻炉中取出盛有纯铁的瓷坩埚,立即将装有蔗糖的锡囊(5.2)或玻璃纤维过滤器(5.3)转移至盛有纯铁的坩埚中,并覆盖一层与试料分析时所加助熔剂同等重量的助熔剂(4.5)(见 7.3 中注 1),再按 7.4.2 进行操作。

7.5.1.3 绘制校准曲线

将系列校准样品读数减去零项读数得到净读数。

以微克为单位,精确至 0.1 mg 制作各校准样品净读数的碳校准曲线。

7.5.2 使用碳酸钙的情形

7.5.2.1 校准系列的准备

用微量天平(5.5)精确至 0.1 μg ,按表 2 称取 7 份碳酸钙,并移至 7 个瓷坩埚(5.1)中。

7.5.2.2 测量

按 7.5.1.2 执行,但不需要锡囊或玻璃纤维过滤器。

表 2 碳酸钙校准系列

碳酸钙质量/ μg	相当加入的碳质量/ μg	1 g 试料中的碳的质量分数/%
0	0	0
40	4.8	0.000 48
85	10.2	0.001 02
210	25.2	0.002 52
420	50.4	0.005 04
630	75.6	0.007 56
850	102.0	0.010 20

7.5.2.3 绘制校准曲线

操作步骤同 7.5.1.3。

8 结果表示

8.1 计算方法

用校准曲线将试料分析读数转换成碳的微克数(见 7.5)。

碳含量以质量分数 w_{C} 计,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w_{\text{C}} = \frac{(m_{\text{Cl}} - m_{\text{Co}})}{m \times 10^6} \times 100 = \frac{(m_{\text{Cl}} - m_{\text{Co}})}{m \times 10^4} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_{C1} ——试料中碳的质量，单位为微克(μg)；

m_{C0} ——空白试验中碳的质量，单位为微克(μg)；

m ——试料的质量，单位为克(g)。

8.2 精密度

本试验由 19 个实验室完成，含碳量水平数为 11，每个试验室对各水平（见注 1 和注 2）进行三次测定。

注 1：按照 ISO 5725-1 规定，三次测定中有两次是在重复性条件下进行，即：同一操作者，相同的仪器，一致的操作条件，相同的校准和最短的时间间隔。

注 2：第三次测量是在不同时间（在另一天），由同一操作者，使用同一台但经重新校准的仪器进行的。

所使用试样及其所得平均值的详细情况，见表 B.1 和表 B.2。

结果按照 ISO 5725-1、ISO 5725-2 和 ISO 5725-3 进行处理。

所得数据表明含碳量与重复性限 r ，再现性限 R_w 和 R 呈对数关系，如表 3 所示。

注 3：由 1 天中得到的两个测量值，按 ISO 5725-2 计算出重复性限 r 和再现性限 R ，由某天所得第一个值和另一天所得第二个值，按 ISO 5725-3 计算出实验室间再现性限 R_w 。

表 3 重复性限和再现性限

碳含量(质量分数)/%	重复性限 r	再现性限	
		R_w	R
0.000 3	0.000 18	0.000 19	0.000 30
0.000 4	0.000 19	0.000 21	0.000 33
0.000 5	0.000 20	0.000 22	0.000 36
0.001	0.000 23	0.000 28	0.000 46
0.002	0.000 26	0.000 35	0.000 60
0.005	0.000 31	0.000 47	0.000 84
0.010	0.000 35	0.000 59	0.001 08

附录 A

(资料性附录)

市售高频感应炉和红外碳分析仪的性能特点

A.1 氧气源

氧气源配备有精细调节阀和压力表,压力调节器用来控制至炉子的氧气压力,按照厂家要求设定,通常为 28 kN/m^2 。

A.2 净化装置

装置包括填充了浸渍过氢氧化钠的惰性陶土的吸气(二氧化碳)管和填充高氯酸镁的脱水管。

A.3 流量计

流量计测量范围: $0 \text{ L/min} \sim 4 \text{ L/min}$ 。

A.4 高频感应炉

A.4.1 燃烧炉包括电感线圈和高频发生器,炉腔装有石英管(外径 $30 \text{ mm} \sim 40 \text{ mm}$,内径 $26 \text{ mm} \sim 36 \text{ mm}$,长 $200 \sim 220 \text{ mm}$),内置于电感线圈,石英管顶端和下端带有金属板,它们用 O 型圈与石英管连在一起。

A.4.2 输入和输出气体流过金属。

A.4.3 高频发生器视在功率通常为 $1.5 \text{ kVA} \sim 2.5 \text{ kVA}$,但不同厂家频率会不同, $2 \text{ MHz} \sim 6 \text{ MHz}$, 15 MHz 和 20 MHz 都使用过,高频发生器向电感线圈供电,而线圈环绕着石英管。高频发生器通常用空气来冷却。

A.4.4 将盛有样品、助熔剂和助熔剂的坩埚放置在基座杆上。基座杆被精确定位,以使其升起后装有金属的坩埚恰好位于电感线圈内,这样,通电时可获得良好的耦合效果。

A.4.5 耦合程度是由感应线圈直径、圈数、炉腔几何尺寸和高频发生器的功率所决定的,这些参数是由厂家确定。

A.4.6 在燃烧过程中所能达到的温度部分取决于 A.4.5 中的参数,但是也取决于坩埚中金属的特性、试料的形状和材料的质量,这些参数可由操作者在一定范围内选择。

A.5 粉尘捕集器

粉尘捕集器用于捕集来自炉子的金属氧化物粉尘。

A.6 去硫管

内装加热的铅箔或铅硅胶(起氧化作用)和纤维棉(用于捕集三氧化硫)。

A.7 红外气体分析仪

A.7.1 对于大多数仪器而言,燃烧气体产物由流量恒定的氧气载入分析系统,气流经过红外池,如 LUFT 型,在这里测量二氧化碳和/或一氧化碳对红外辐射的吸收程度,经过预定时间的积分后,信号被放大并转换成碳的质量分数。

A.7.2 有些仪器将燃烧产物收集在定容定压的氧气里,分析混合物中的一氧化碳和/或二氧化碳。

A.7.3 电子控制装置通常用来调节仪器零点,补偿空白,调整校准曲线的斜率和校正非线性响应。分析仪通常能够输入标样或试料质量从而对输出结果进行自动校正;另外,仪器可配备一体化的自动天平,用以称量坩埚、试样,并将质量读数传送至计算机。

附录 B

(资料性附录)

关于国际共同试验的附加材料

11 个钢铁样品的国际分析试验于 1995 年在 11 个国家 19 个实验室进行。结果见表 3。
1996 年 ISO/TC 17/SC1 N 1117 通报了试验结果,数据见表 B.2,精密度的图解见附录 C。
所用试样和参加试验的实验室分别列于表 B.1 和表 B.3。

表 B.1 实验室间试验所用试样

样 品	化学成分(质量分数)/%				
	C	Si	Mn	P	S
JSS 002-4 (纯铁)	0.000 5	0.003	0.003 8	0.000 16	0.000 26
ECREM097-1 ^a (高纯铁)	<0.001	<0.01	0.006 4	0.001 6	0.002 2
NIST2168 (低合金钢)	0.000 7	—	—	—	—
JSS 1006-1 (低合金钢)	0.001 2	0.004	—	—	—
V-ALPINE ^b (低合金钢)	0.001 9 ^c	—	—	—	—
JSS 1007-1 (低合金钢)	0.002 4	0.006	—	—	—
JSS 1001-1 (低合金钢)	0.003 7	0.009	0.011	0.002 5	0.002 0
JSS 1201 (低合金钢)	0.000 5	—	—	—	—
NIST2165 ^a (低合金钢)	0.005 9	0.005	0.14	0.007	0.004
JSS 1002-1 (低合金钢)	0.008 3	0.030	0.049	0.007 2	0.004 0
JSS 1202 (低合金钢)	0.005	—	—	—	—
^a 国际共同试验前试样的粒度大于 710 μm ; ^b 内部参考物质; ^c 非认证值。					

表 B.2 实验室间试验结果

样 品	碳含量(质量分数)/%			精密度		
	标准值	测定值		重复性 r	再现性	
		w_{C1}	w_{C2}		R_w	R
JSS 002-4 (纯铁)	0.000 5	0.000 48	0.000 48	0.000 14	0.000 25	0.000 28

表 B.2(续)

样 品	碳含量(质量分数)/%			精密度		
	标准值	测定值		重复性 r	再现性	
		w_{C1}	w_{C2}		R_w	R
ECREM097-1 ^a (高纯铁)	<0.001	0.000 36	0.000 37	0.000 21	0.000 15	0.000 38
NIST 2168 (低合金钢)	0.000 7	0.000 50	0.000 51	0.000 28	0.000 24	0.000 43
JSS 1006-1 (低合金钢)	0.001 2	0.001 2	0.001 2	0.000 19	0.000 32	0.000 43
V-ALPINE ^b (低合金钢)	0.001 9 ^c	0.002 0	0.002 0	0.000 25	0.000 28	0.000 74
JSS 1007-1 (低合金钢)	0.002 4	0.002 5	0.002 6	0.000 65	0.000 79	0.001 03
JSS 1001-1 (低合金钢)	0.003 7	0.004 0	0.004 0	0.000 45	0.001 03	0.000 78
JSS 1201 (低合金钢)	0.000 5	0.000 52	0.000 52	0.000 16	0.000 17	0.000 27
NIST2165 ^a (低合金钢)	0.005 9	0.006 3	0.006 3	0.000 27	0.000 46	0.000 96
JSS 1002-1 (低合金钢)	0.008 3	0.008 9	0.008 8	0.000 36	0.000 39	0.000 88
JSS 1202 (低合金钢)	0.005	0.004 9	0.004 9	0.000 14	0.000 39	0.000 65
^a 共同试验前样品粒度大于 710 μm ; ^b 内部参考物质; ^c 非认证值。						

表 B.3 参加试验实验室

国 家	实验室
澳大利亚	BHP-SPPD
奥地利	VOEST-ALPINE STAHL
中国	钢铁研究总院 首钢冶金研究院
芬兰	RAUTARUUKKI OY RAAHE STEEL
法国	SOLLAC/FLORANGE RENAULT SOLLAC/DUNKERQUE
日本	KAWASAKI STEEL CO NIPPON STEEL CO/HIROHATA WORKS SUMITOMO METAL INDUSTRIES LTD
韩国	POSCO/POHANG WORKS/TESING SERVICE SEC RIST/ADVANCED ANALYSIS LAB

表 B.3 (续)

国 家	实验室
荷兰	HOOGO VENS
波兰	INSTITUTE FOR FERROUS METALLURGY
英国	BRITISH STEEL/LLANWEM WORKS
美国	TIMKEN CO LECO LTV STEEL/INDIANA WORKS

附 录 C
(资料性附录)
精密度数据的图解

图 C.1 为碳含量(w_C)与重复性限(r)和再现性限(R_w 和 R)之间的对数关系。

$$\lg r = 0.185\ 6 \lg w_{C1} - 3.087\ 1 \quad \text{..... (C.1)}$$

$$\lg R_w = 0.326\ 8 \lg w_{C2} - 2.574\ 2 \quad \text{..... (C.2)}$$

$$\lg R = 0.367\ 9 \lg w_{C1} - 2.231\ 2 \quad \text{..... (C.3)}$$

式中:

w_{C1} ——碳含量平均值,以质量分数表示,数据在一天内获得;

w_{C2} ——碳含量平均值,以质量分数表示,分别在不同的两天内获得。

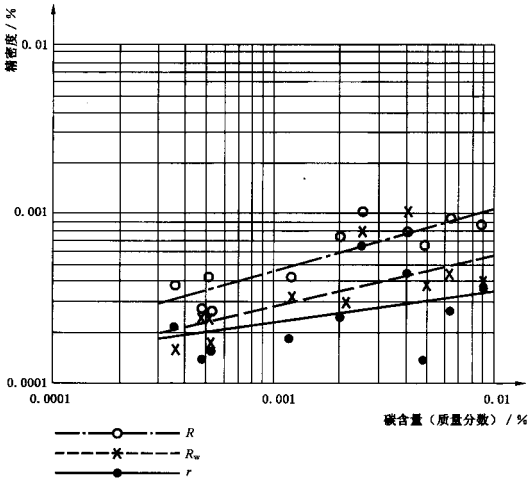


图 C.1 碳含量与重复性限或再现性限之间的对数关系