

# 鋼的組織結構對於光譜光源的弧溫及 電極蒸發情況的影響\*

何怡貞 張功杼

(中國科學院金屬研究所)

## 提 要

在過去工作的基礎上,進一步觀察了合金鋼的組織結構對於鈣、鎳、硅、錳的光譜分析的影響和碳鋼的組織結構對於硅、錳的影響。這些影響都是隨着鋼中含碳量的增加而增加,對於不同元素有程度上的不同。改變激發條件的試驗結果指出: 1) 在同一激發條件下,淬火組織試樣的弧溫比退火組織的低; 2) 在同一弧溫時,弧柱中合金元素與鐵元素的濃度比值是淬火組織的比退火組織的高。由於這兩個因素對於譜線強度所發生的影響的方向相反,所以在實際的光譜分析中,組織結構的影響便有不同的表現。

根據分析線對中的分析線與內標線的激發能差值的大小,可以說明為什麼採用離子線或原子線作分析線對時所觀察到的組織結構影響不同或者方向相反。當所用的分析線對比較均稱時,淬火組織試樣的分析結果總是比退火的高。引起組織結構影響的主要原因是由於在不同組織結構時蒸發情況的不同。試樣中所含溶解碳量的增加使原子間力相應地減小,這可以解釋為什麼含碳量不同以及不同的合金元素引起不同的組織結構影響。

## 一. 引 論

我們曾經用交流電弧光源(ΠС-39, 電流 5 安)研究合金鋼的組織結構對於光譜分析的影響<sup>[1]</sup>,當時主要是觀察了對於鉻的分析結果的影響,發現鉻的光譜分析結果由於試樣是退火組織或淬火組織而有差別,這個差別又隨着鋼中含碳量的增加而增加。我們初步認為這種影響是由於碳在試樣存在狀態的不同所引起的。同時還發現組織結構的影響在離子線(Cr II)與原子線(Cr I)的情形下所表現的方向相反。

在過去,光譜分析的操作主要是憑經驗,依靠對於操作條件的嚴格控制,對於所發生的各種現象無法解釋。通過電極的組織結構對於光譜分析的影響的研究,我們可以對光源中激發和蒸發的機構有比較深入的了解,從而在提高光譜分析理論的基礎上來提高實際光譜分析的準確度。

\* 1956 年 7 月 26 日收到。

爲了能够解釋關於組織結構影響的一些現象,我們進行了下面的試驗。

## 二. 組織結構對於鎢的光譜分析的影響

鎢在合金鋼中所表現的物理化學性能與鉻相似,所以我們估計組織結構對於鎢也應當有比較顯著的影響。所選擇的實驗條件基本上與以前的一樣,只有下面兩點不同: 1) 用 Agfa Mikro-platten 代替 Agfa Ultraviolet-platten 攝譜; 2) 用氧化鋁砂輪處理樣品,避免金剛砂輪對 Si 可能的沾污。所有的樣品都經過同樣的磨光處理,去掉表面的氧化層及在電弧作用下所留下的痕跡。在重複實驗的過程中,第一次經過退火處理的樣品在第二次經過淬火處理,這樣把樣品經過輪換處理進行實驗,可以避免由於樣品不均勻或其它原因所引起的系統誤差。5 個試樣的含碳量、含鎢量、熱處理過程及兩個線對的分析結果見表 1。在以下各表中,每一個光譜分析數值  $\Delta W$  都是 3—6 次獨立分析的平均值,每一次獨立分析是 4 條攝譜的平均。從表 1 中  $\epsilon/C$  的數據(第 9, 12 行)可以看出: 1) 組織結構對鎢的光譜分析也有影響,這個影響也是隨着含碳量的增加而增加(圖 1)。2) 如果試樣中含有多量的合金元素如鎢(表 1 中的樣品 12, 13),則組織結構的影響顯著地降低。這是由於鎢與碳形成了一定數量的穩定碳化物,因而在熱處理過程中,在固溶體中溶解或析出的“自由”碳含量顯著地降低。3) 用離

表 1. 5 種含鎢合金鋼的化學成分熱處理過程和光譜分析結果

樣品 編號	碳 (%)	鎢 (%)	熱處理過程		W II 2397 Fe II 2391	$\epsilon'$ ( $\Delta W_{退火}$ — $\Delta W_{淬}$ )	$\epsilon/C$	W I 2481 Fe I 2469	$\epsilon'$ ( $\Delta W_{退火}$ — $\Delta W_{淬}$ )	$\epsilon/C$
			淬火溫度 (°C)	退火溫度 (°C)	$\Delta W_{平均}$		(%)	$\Delta W_{平均}$		(%)
11	0.4	1.89	900(水)		-0.40	0.02	4.2	-0.260	-0.02 <sub>s</sub>	-8.8
				900	-0.38			-0.28 <sub>s</sub>		
12	0.8 (0.17)*	18.0	1280(油)		0.60 <sub>s</sub>	0.01 <sub>2</sub>	2.5	0.28 <sub>s</sub>	-0.01 <sub>1</sub>	-3.9
				1100	0.620			0.27 <sub>s</sub>		
13	0.84 (0.5)**	9.2	1250(油)		0.350	0.02 <sub>s</sub>	4.8	0.18 <sub>7</sub>	-0.02 <sub>s</sub>	-8.8
				900	0.37 <sub>s</sub>			0.16 <sub>s</sub>		
14	0.9	0.6	900(水)		-0.93	0.03	6.4	-0.56	-0.04	-14
				900	-0.90			-0.60		
15	1.15	2.3	900(水)		-0.31	0.03	6.4	-0.16 <sub>s</sub>	-0.04	-14
				900	-0.28			-0.20 <sub>s</sub>		

\*括號內表示“自由”碳含量,參看文獻 [1].

\*\*括號內表示“自由,, 碳含量,參看文獻 [2].

子線對 W II 2397-Fe II 2391 進行分析時，退火組織的結果比淬火的高，用原子線對 W I 2481-Fe I 2469 時，退火組織的比淬火的低。

上面這些結果與以前在鉻的情形下所觀察到的完全一致。

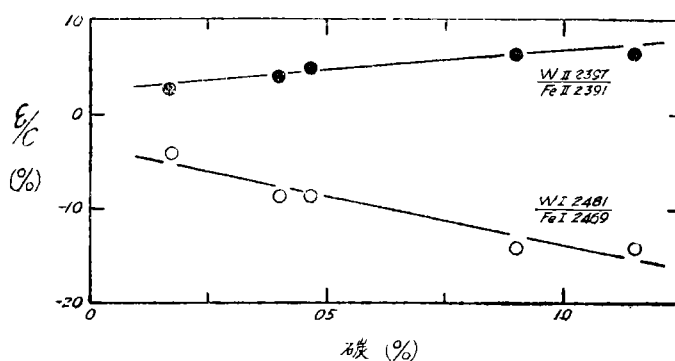


圖 1. 組織結構對鎢的光譜分析的影響與含碳量的關係

### 三. 鋼的組織結構對於 Mn、Si、Ni 的光譜分析的影響

合金鋼中不同合金元素對於碳的結合力有很大的差別。在退火組織的合金鋼試樣中，W 和 Cr 這些元素的主要部分與碳結合而成碳化物，Mn 與碳的結合力比較小，Si 和 Ni 則基本上不形成碳化物。過去曾測量過一個樣品的 Si 和 Mn 的分析結果，這個樣品的組織結構對 Si 和 Mn 的影響不顯著<sup>[1]</sup>。為了比較組織結構對不同類型的合金元素的影響，我們選擇了 7 個含 Mn、7 個含 Si、4 個含 Ni 的合金鋼樣和

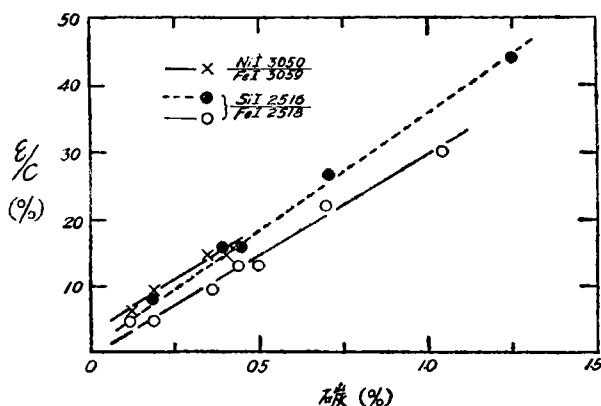


圖 2. 組織結構對硅、鎢的光譜分析的影響與含碳量的關係

---●--- 碳鋼,    ---○--- } 合金鋼.  
---x---

表 2. 8 個合金鋼的化學成分\*、熱處理過程和光譜分析結果

樣品 編號	碳 (%)	錳 (%)	硅 (%)	熱處理過程		Mn II 2939 Fe II 2926 $\Delta W_{\text{平均}}$	$\epsilon'$ ( $\Delta W_{\text{退}} - \Delta W_{\text{淬}}$ )	$ \epsilon/C $ (%)	Si I 2516 Fe I 2518 $\Delta W_{\text{平均}}$	$\epsilon'$ ( $\Delta W_{\text{退}} - \Delta W_{\text{淬}}$ )	$ \epsilon/C $ (%)
				淬火溫度 (°C)	退火溫度 (°C)						
21	A B	0.12	0.52	0.22	900(水)	0.00	0.01	<3	0.10	-0.01	4.4
					900	0.01			0.09		
22	A B	0.19	0.40	0.34	900(水)	-0.14	0.00	<3	0.20 <sub>s</sub>	-0.01	4.4
					900	-0.14			0.19 <sub>s</sub>		
23	A B	0.37	0.50	0.22	890(水)	0.00 <sub>s</sub>	-0.00 <sub>s</sub>	<3	0.09	-0.02	8.7
					890	0.00			0.07		
24	A B	0.44	0.30	0.17	900(水)	-0.24	0.00	<3	0.04	-0.03	13.0
					900	-0.24			0.01		
25	A B	0.70	0.28	0.15	900(水)	-0.32 <sub>s</sub>	-0.01 <sub>s</sub>	<3	0.01	-0.05	22.0
					900	-0.330			-0.04		
26	A B	0.84 (0.50)**	0.21	0.25	1250(油)	—	—	—	-0.26	-0.03	13.0
					900	—			-0.29		
27	A B	1.05	0.45	0.45	1100(油)	-0.06	0.00	<3	+0.34	-0.07	30.4
					1100	-0.06			+0.27		
28	A B	1.07	1.10	0.51	1100(油)	0.140	0.01 <sub>s</sub>	<3	—	—	—
					1100	0.15 <sub>s</sub>			—		

\*除了樣品 26 號以外其他樣品的合金元素含量是 Cr &lt; 2%; 21, 22 號是 Ni &lt; 4%.

\*\*同表 1 中 13 號樣品.

表 3. 4 種鎳鋼的化學成分、熱處理過程和光譜分析結果

樣品 編號	碳 (%)	鎳 (%)	熱處理過程		Ni I 3050 Fe I 3059 $\Delta W_{\text{平均}}$	$\epsilon'$ ( $\Delta W_{\text{退}} - \Delta W_{\text{淬}}$ )	$ \epsilon/C $ (%)
			淬火溫度 (°C)	退火溫度 (°C)			
31	A B	0.12	3.92	900 (水)	-0.09 <sub>s</sub>	-0.01	6
				900	-0.10 <sub>s</sub>		
32	A B	0.19	1.23	900 (水)	-0.23 <sub>s</sub>	-0.01 <sub>s</sub>	9
				900	-0.250		
33	A B	0.35	0.70	900 (水)	-1.38 <sub>s</sub>	-0.02 <sub>s</sub>	15
				900	-1.410		
34	A B	0.40	1.21	900 (水)	-0.24 <sub>s</sub>	-0.02 <sub>s</sub>	15
				900	-0.270		

表 4. 5 種碳鋼的化學成分、熱處理過程和光譜分析結果

樣品 編號	碳 (%)	錳 (%)	硅 (%)	熱處理過程		Mn II 2939 Fe II 2926 $\Delta W_{\text{平均}}$	$\varepsilon'$ ( $\Delta W_{\text{退}} - \Delta W_{\text{淬}}$ )	$\varepsilon/C$ (%)	Si I 2516 Fe I 2518 $\Delta W_{\text{平均}}$	$\varepsilon'$ ( $\Delta W_{\text{退}} - \Delta W_{\text{淬}}$ )	$\varepsilon/C$ (%)
				淬火溫度 (°C)	退火溫度 (°C)						
41	A	0.19	0.53	0.22	900 (NaCl 溶液)	-0.12	-0.00 <sub>6</sub>	<3	-0.05	-0.02	8
	B				900	-0.12 <sub>6</sub>			-0.07		
42	A	0.40	0.62	0.23	900 (NaCl 溶液)	-0.05 <sub>6</sub>	0.00	<3	0.06 <sub>6</sub>	-0.04	16
	B				900	-0.05 <sub>6</sub>			0.02 <sub>6</sub>		
43	A	0.45	0.68	0.38	1050 (水)	+0.00 <sub>6</sub>	-0.02	4	0.14	-0.04	16
	B				900	-0.01 <sub>6</sub>			0.10		
44	A	0.71	0.77	0.23	900 (NaCl 溶液)	0.08	0.00	<3	0.04 <sub>6</sub>	-0.07	27
	B				900	0.08			-0.02 <sub>6</sub>		
45	A	1.25	0.22	0.23	1050 (水)	-0.51	0.01	<3	0.06	-0.11	44
	B				900	-0.50			-0.05		

5 個含 Si、Mn 的碳鋼樣進行試驗 (表 2、3、4)。在這次的實驗條件下，組織結構對錳的影響一般都在誤差範圍之內，對 Si 和 Ni 的影響則都是隨着含碳量的增加而增加 (圖 2)。所用的分析線對是 Si I 2516—Fe I 2518，Ni I 3050—Fe I 3059，測量的結果都是淬火組織的比退火組織的高。

總結上面的結果：1) 鋼的組織結構對於所觀察的合金元素的光譜分析都有影響，對錳則不顯著。2) 用原子分析線測量的結果都是淬火組織的比退火組織的高，用離子分析線測量的結果則相反。兩種不同組織所引起的差別的絕對值都是隨着“自由”含碳量的增加而增加。

#### 四. 不同激發條件的試驗

爲了對這些現象有進一步的認識，我們首先系統地改變激發條件來觀察弧溫的改變對於不同組織的合金鋼中不同元素的原子線對與離子線對的影響，然後研究含碳量的影響。

##### (1) 關於弧溫的指標

選擇兩種改變弧溫的方法：1) 改變上電極形狀 (見圖 3)；2) 改變極距 ( $d = 1, 2, 3, 4$  毫米)。由於電極形狀或極距大小的不同，引起了鐵光譜中離子譜線和原子譜線強度比的變化。這個譜線強度比的變化標誌了弧柱中溫度的變化。我們知道，原子譜線 (I) 和離子譜線 (II) 的強度可以用下列的公式表示<sup>[3]</sup>：

$$I_{(I)} = Ae^{-E/kT} \quad (1)$$

和

$$I_{(II)} = A'(kT)^{5/2} e^{-E'/kT}; \quad (2)$$

式中  $A$  和  $A'$  是與電極物質濃度、蒸發條件和弧柱中吸收有關的係數； $E$  和  $E'$  是原子和離子譜線的激發能（離子譜線的激發能包括原子的電離電位）； $k$  是玻耳茲曼常數； $T$  是弧溫。

鐵的離子線與原子線的強度比是：

$$\frac{I_{\text{Fe II}}}{I_{\text{Fe I}}} = \frac{A'}{A} (kT)^{5/2} e^{-(E'-E)/kT}. \quad (3)$$

用兩條譜線的黑度差值 ( $W$  標尺) 表示, 則得:

$$\Delta W_{\text{Fe II-Fe I}} = \gamma \left[ \ln \frac{A'}{A} + 5/2 \ln kT - \frac{E'-E}{kT} \right], \quad (4)$$

式中的  $\gamma$  是乳膠特性曲線直線部分的斜度（照相板的襯度）。從 (4) 式可以看出, 當  $E' > E$  時, 黑度差愈大則弧溫越高, 因而可以用某一元素兩條譜線的黑度差作為弧溫的指標。

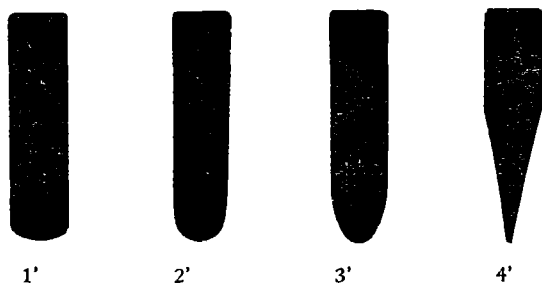


圖 3. 各種不同形狀的上電極 (銅)

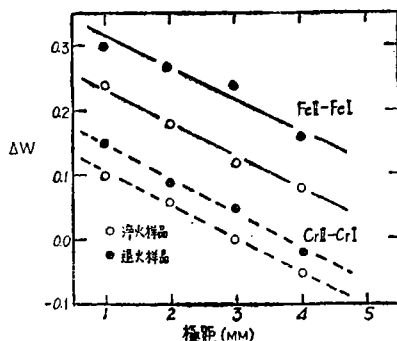


圖 4.  $\Delta W_{\text{Fe II-Fe I}}$  和  $\Delta W_{\text{Cr II-Cr I}}$  與極距的關係

## (2) 激發條件試驗的結果與分析

圖 4 是一個樣品的兩種組織結構的試樣中的鐵和鉻的離子線與原子線的黑度差與相對應的極距的關係曲線。圖中的曲線指出：1) 不同的組織結構有不同的關係曲線，在同一個激發條件下（同一個極距），無論是從鐵譜線或鉻譜線來看，都是退火組織的黑度差比淬火組織的大，也就是說，在同一個激發條件下，退火組織試樣的弧溫比淬火組織的高。2) 對每一個試樣說，極距與弧溫（鐵或鉻的譜線黑度差）都有一個直線關係。極距減小，則弧溫相應地升高。另外，我們用同樣的試樣，改變了上電極形狀，測量了鐵譜線的黑度差。在這種情形，上電極越平則黑度差越大，相當於弧溫越高。

用一個鋼樣（1 號 15）的兩種不同組織的樣品分別在一系列不同的激發條件下攝譜。以  $\Delta W_{\text{Fe II } 2926-\text{Fe I } 2845}$  為橫坐標，鉻-鐵分析線對的  $\Delta W$  為縱坐標，根據極距的變化和上電極形狀的不同，得到兩套相似的關係曲線（見圖 5 及圖 6）。對於同一個線對而言，同一個試樣的兩種不同組織結構樣品的點子分佈在兩條近似平行的直線上。對於所有的分析線對來說，淬火組織樣品的直線都是在退火組織樣品的上面，但是不同線對的直線有顯著不同的斜度。應用前面的譜線強度公式，我們對於所觀察到的現象可作以下的分析。

在鉻和鐵都是原子線或者都是離子線的情形下：

$$\Delta W_{\text{Cr-Fe}} = \gamma \left[ \ln \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} - \frac{E_{\text{Cr}} - E_{\text{Fe}}}{kT} \right]. \quad (5)$$

如果一個是原子線而另一個是離子線，則得：

$$\Delta W_{\text{Cr II-Fe I}} = \gamma \left[ \ln \frac{A'_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} + 5/2 \ln kT - \frac{E'_{\text{Cr}} - E_{\text{Fe}}}{kT} \right], \quad (6)$$

和

$$\Delta W_{\text{Cr I-Fe II}} = \gamma \left[ \ln \frac{A_{\text{Cr}}}{A'_{\text{Fe}}} - 5/2 \ln kT - \frac{E_{\text{Cr}} - E'_{\text{Fe}}}{kT} \right]. \quad (7)$$

因此  $\Delta W_{\text{Cr-Fe}}$  與弧溫的關係隨着線對類型的不同而不同，主要是決定於兩條譜線的激發能差。例如從（5）式可以看出：如果  $E_{\text{Cr}} - E_{\text{Fe}}$  是正的，則  $\Delta W_{\text{Cr-Fe}}$  與弧溫  $T$  或  $\Delta W_{\text{Fe II-Fe I}}$  的關係直線的斜度應當是正的；如果  $E_{\text{Cr}} - E_{\text{Fe}}$  是負的，則關係直線的斜度應當是負的。當一個線對是由一條原子線和一條離子線所組成的時候，離子線的激發能一般總比原子線的激發能高，因而從（6）和（7）式可以斷定  $\text{Cr II-Fe I}$  的黑度差應當隨着弧溫的增高而升高，相反地， $\text{Cr I-Fe II}$  的黑度差則應當隨着弧溫的增高而降低。因此， $\Delta W_{\text{Cr II-Fe I}}$  與  $\Delta W_{\text{Fe II-Fe I}}$  關係直線的斜度應當是正的，而  $\Delta W_{\text{Cr I-Fe II}}$  與

表 5. 不同分析線對譜線的激發能差

分 析 線 對 ( $\text{\AA}$ )	激發能差 (電子伏)
Cr I 3014.92 - Fe I 3016.19	5.09 - 5.10 = -0.01
Cr I 3014.92 - Fe II 2926.59	5.09 - 13.08 = -7.99
Cr II 2849.84 - Fe II 2845.54	12.6 - 5.31 = 7.29
W I 2481.44 - Fe I 2458.88	5.76 - 5.87 = -0.11
W II 2397.09 - Fe II 2391.47	13.54 - 13.34 = 0.20
Si I 2516.12 - Fe I 2518.10	4.95 - 5.01 = -0.06
Mn 2939.30 - Fe II 2926.59	(12.80* - 13.08 = -0.28)
Fe II 2926.59 - Fe I 2845.54	13.08 - 5.31 = 7.77

\*Mn II 2949.21  $\text{\AA}$  譜線的激發能。

$\Delta W_{\text{Fe II}-\text{Fe I}}$  關係直線的斜度應當是負的。不同線對的激發能差見表 4, 這些數值有正的, 有負的, 也有接近於零的。將不同鉻-鐵線對的激發能差與圖 5 和圖 6 中各直線的斜度相比較, 在定性上得到一致的結果。由於樣品組織結構的不同並不改變線對的激發能差, 所以不同組織的樣品有平行 (即斜度相同) 的關係直線。

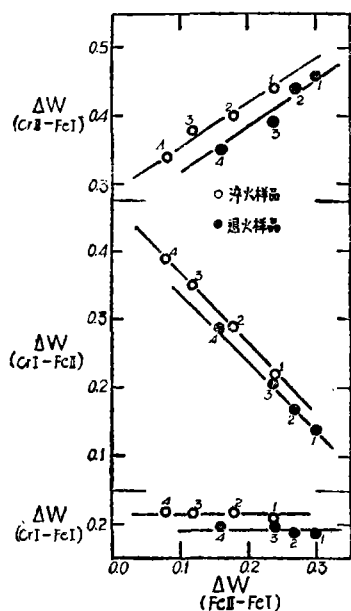


圖 5. 鉻-鐵不同線對的黑度差與  $\Delta W_{\text{Fe II}-\text{Fe I}}$  的關係 [1, 2, 3, 4 代表不同極距 (mm)]

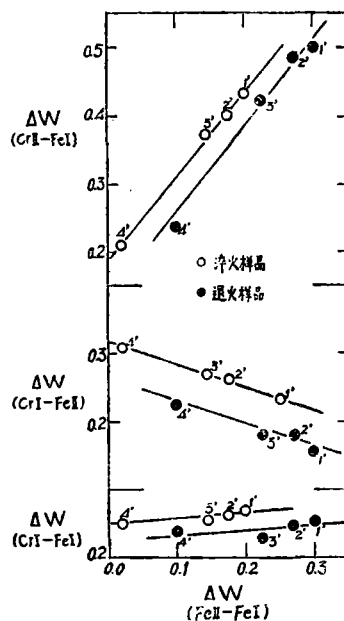


圖 6. 鉻-鐵不同線對的黑度差與  $\Delta W_{\text{Fe II}-\text{Fe I}}$  的關係 [1', 2', 3', 4' 代表不同上電極形狀]

從另一方面講, 黑度差值  $\Delta W_{\text{Cr}-\text{Fe}}$  在各種情形下却並不相同。例如, 在同一弧溫 (同一個  $\Delta W_{\text{Fe II}-\text{Fe I}}$  值) 時, 不但不同線對的  $\Delta W_{\text{Cr}-\text{Fe}}$  值不同, 同一線對而樣品有不同組織結構時, 這個黑度差值也是不相同的。這顯然是由於譜線黑度差值公式中右邊第一項的數值之不同而引起來的, 由圖上可以看出

$$\frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} \neq \frac{A'_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} \neq \frac{A_{\text{Cr}}}{A'_{\text{Fe}}},$$

和

$$\left( \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} \right)_{\text{淬火}} > \left( \frac{A_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} \right)_{\text{退火}}, \quad \left( \frac{A'_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} \right)_{\text{淬火}} > \left( \frac{A'_{\text{Cr}}}{A_{\text{Fe}}} \right)_{\text{退火}} \text{ 等等,}$$

而這些差別又由於線對的不同而有程度上的不同。

在鎢、硅、錳的光譜分析的情形也得到了與鉻的情形相似的結果。我們用高速鋼樣 (Z 9) 測量了在不同激發條件下不同極距、不同組織結構的 WI—FeI、WII—FeII、



SiI—FeI 和 MnII—FeII 等不同線對的黑度差。總的來說，這些黑度差與  $\Delta W_{\text{Fe II} \rightarrow \text{Fe I}}$  的關係直線都是淬火的在退火的上邊（圖 7），與鉻的情形一致。將這些直線的斜度與表 4 中線對的激發能差值比較，除了錳以外，也是基本上一致的。必須指出的是，我們不知道 Mn 2939.30 Å 的激發能，一般文獻中認為這條錳線的性質與 Mn II 2949.21 Å 的相近似，但是在波長表中並沒有註明這條線是原子線還是離子線<sup>[4,5]</sup>。如果用 Mn II 2949.21 Å 的激發能來計算它與 Fe II 2926.59 Å 的激發能差值，則得到  $\Delta E = -0.28$  電子伏。圖 7 中所示的  $\Delta W_{\text{Mn}-\text{Fe}}$  的兩條直線的斜度都很小，由此可以斷定 Mn 2939.30 Å 是離子線。

### (3) 關於離子線與原子線引起不同影響的解釋

根據上面所得的實驗結果，關於離子線與原子線在組織

結構的影響上所表現的方向相反的問題，可以提出一個初步的解釋。所得到的兩點結論是：1) 在同一弧溫（ $\Delta W_{\text{Fe II} \rightarrow \text{Fe I}}$  相同）時，弧柱中合金元素與鐵元素的濃度比值是淬火組織的比退火組織的高（見圖 5, 6, 7）；2) 在同一激發條件下，淬火組織樣品的弧溫比退火組織的低（見圖 4）。由於這兩個因素對於譜線強度所發生的影響的方向相反，所以在實際的光譜分析中，組織結構的影響便具有不同的表現。

由圖 5、6、7 所示各直線的斜度的不同可以初步了解這個問題的本質。圖中各直線上所標明的數字是用來表示激發條件的。在圖 5 和圖 7 中“1”表示極距為 1 毫米，“2”表示極距為 2 毫米，其餘類推。在圖 6 中，“1”表示圖 3 中所示第一種上電極形狀，其餘的類推。從圖 5、6、7 可以看出，在所有的情形下，淬火樣品的  $\Delta W$  值關係直線都坐落在退火樣品的關係直線的上邊。因此，惟有當關係直線的斜度是正的，並且數值相當大的時候，退火樣品的  $\Delta W$  值才有可能比淬火樣品的大，這乃是圖 5、6 上部的關係直線所表現的情形，由圖可見在相同的激發條件下的對應點子（1—1，2—2，……；1'—1'，2'—2'……）都是退火樣品的較高。

根據表 4 中所列的數據可知，使關係直線的斜度具有相當大的數值的條件，是所用分析線對中分析線的激發能比內標線的激發能大得相當多。例如  $\Delta E$  (Cr II 2849.84—Fe I 2845.54) = 7.29 電子伏，這是相當大的正值，因而在實際的光譜分析中用這個分析線對時便觀察到 Cr—Fe 線的  $\Delta W$  值在退火組織中較之在淬火組織中為高。在圖 7 中， $\Delta W_{\text{W II } 2397-\text{Fe II } 2391}$  關係直線的斜度是正的，但是數值很小，這個分析線對的激發

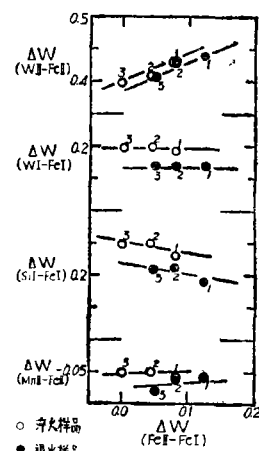


圖 7. 合金鋼中鎢-鐵、硅-鐵、錳-鐵線對的黑度差與  $\Delta W_{\text{Fe II} \rightarrow \text{Fe I}}$  的關係(不同極距)

能差值是  $+0.20$ 。在這種情形下也是退火組織的  $\Delta W_{W II-Fe II}$  值較淬火組織的為高，但是差別不大。

在其他的各種情形下，實際的光譜分析結果都是退火組織的  $\Delta W$  值較淬火組織的為低，這與上面所提出來的一般解釋是相符合的。

#### (4) 關於含碳量和不同合金元素的影響的解釋

上面根據分析線對中合金元素譜線與鐵譜線的激發能差值之不同，解釋了為什麼離子線與原子線所表現的組織結構影響不同。當選擇的分析線對比較均稱時，合金元素譜線與鐵譜線的激發能值相差不大，激發條件的改變（改變極距或上電極的形狀），雖然引起了弧溫的改變，但是却並不顯著地影響分析線對的黑度差值。例如圖 5、6、7 下部所示的關係直線的情形。然而在這種情形下，也觀察到組織結構的影響，即弧柱中不同元素的濃度比值因組織結構之不同而異，我們認為這反映着不同元素蒸發情況的改變。改變一個鋼樣的組織（淬火或退火）不可能改變固態試樣中合金元素與鐵元素的濃度比值，但是却可以由於碳和合金元素在試樣中存在的狀態不同而改變了試樣中的鐵元素和不同合金元素的蒸發情況。在以前的實驗中，我們根據金相組織的檢驗和光譜分析的測量，看到淬火組織中殘留奧氏體的含量多少對鉻光譜分析結果的影響並不大；在同火組織和退火組織中，雖然碳化物的分佈情況不同，光譜分析結果也沒有很大的差別<sup>[1]</sup>。從最近的實驗數據我們又看到組織結構對 Si 和 Ni 的光譜分析也有影響，但是 Si 和 Ni 這些元素在鋼的退火組織中並不形成碳化物。因此，改變試樣中蒸發情況的主要因素只能是由於碳在試樣中存在狀態之不同。可以認為，在淬火組織中，碳主要是溶解在固溶體內；在退火組織中，碳主要是以化合物的狀態存在（碳化鐵或合金碳化物）。固溶體中含碳量的增加，使原子間的結合力相應地減小<sup>[6]</sup>，從而使蒸發能降低。

光譜分析結果所反映的是在弧柱中合金元素與鐵元素相對濃度的變化。下面分別討論幾個具體的情況。

甲. 鉻、鎢的分析。鉻和鎢與碳的結合力很大。在退火組織中，它們主要是與碳形成合金碳化物，在淬火組織中，它們主要是與鐵形成固溶體。可以認為，相對於鐵而言，淬火組織中溶解在固溶體內的鉻和鎢的蒸發能比在退火組織中與碳形成化合物的鉻和鎢的蒸發能低。當固溶體中所含的碳量越多時，前者的蒸發能比後者越低，因而組織結構的影響也越顯著。

乙. 硅、鎳的分析。在鋼樣中硅和鎳並不形成碳化物，它們與碳的結合力比鐵與碳之間的還小。在淬火組織中，它們都溶解在鐵-碳固溶體內。在退火組織中，它們

以不同的比例分佈在  $\alpha$ -Fe 和碳化鐵中。可以認為，固溶體中所含的碳使硅和鎳的蒸發能減小，但是這種減小與使鐵的蒸發能減小有程度上的不同。在淬火組織中，由於所含的溶解碳量較多，所以上述這種差別也較大，這便使組織結構的影響比較顯著。這個解釋顯然也適合於鉻和鎢的情形。

丙. 錳的分析。錳與碳的結合力介乎鉻與鎳之間，在錳的情形，組織結構的影響很不顯著，即對鐵-錳譜線相對黑度的影響不大，這表示錳無論在固溶體或者在與碳形成化合物的狀態下，它的蒸發能與處於相同狀態的鐵的蒸發能的相對值差別不大。組織結構的改變使二者作一致的變化，因而便看不出組織結構的影響。這個結論是合乎道理的，因為我們知道錳與鐵的性質比較接近。

以上是根據現有的光譜分析結果提出的一些看法，定量地解釋鋼的組織結構對於光譜光源中弧溫及不同合金元素與鐵元素的相對濃度的影響有待進一步的研究。

### 參 考 文 獻

- [1] 何怡貞、張功杼，物理學報，11 (1955)，469.
- [2] Конторович, И. Е., 鋼鐵熱處理，下冊(北京鋼鐵工業學院金相及熱處理教研室譯)，第 536 頁.
- [3] Прокофьев, В. К., 金屬與合金的光譜定量分析，下冊(吳欽義等譯校)，第 84—86 頁.
- [4] Harrison, G. R., M. I. T. Wavelength Tables (The Technology Press, 1939).
- [5] Зайдель, Д. Н. и др., Таблицы спектральных линий (Гизтех, 1952).
- [6] Курдюмов, Г. В., Крицкая, В. К. и Нодия, Н. М., Проблемы металлургии (Издательство АН СССР, Москва, 1953), стр. 117—120.

## EFFECT OF MICRO-STRUCTURE OF STEEL SAMPLE ELECTRODES ON ARC TEMPERATURE AND VOLATILIZATION OF THE ELECTRODE IN SPECTRAL LIGHT SOURCES

HO I-DJEN and CHANG KUNG-SOO

(*Institute of Metal Research, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

Further study of the effect of micro-structure of the sample electrode on the spectrochemical analysis of steels revealed that the effect on the analysis of W, Si and Ni all increases with the increase of the carbon content and for different analysis line pairs chosen, the effect not only differs in magnitude but also can be different in direction as was observed in the case of Cr in chromium steels. The effect on the analysis of Mn in all the steel samples studied is not significant. Structure effects observed under different excitation conditions show that under the same excitation condition, the arc temperature which is indicated by the log intensity ratio of two iron lines of different excitation potential is higher when the sample electrode is of annealed structure; and in light sources of the same arc temperature the relative concentration of alloying elements to iron is higher when the sample electrode is of quenched structure. Since these two factors have opposite effect on spectral line intensities, the result of analysis will be different for different line pairs chosen. If the analysis line pair is homologous, the effect observed is due to a difference of relative concentration of different elements in the arc column alone, and the result of analysis is always higher when the sample electrode is of quenched structure. This may be explained by the fact that the presence of carbon in solid solutions decreases the interatomic forces or shows a lowering of energy of volatilization. This lowering is different for different elements but all increases with the increase of carbon content.