

高合金鋼光譜分析准确度改进試驗^{*†}

鋼鉄研究院, 第三屆光譜分析經驗交流会工作組

提 要

在我国鋼鉄厂中,高合金鋼的光譜分析受到准确度的限制,沒有普遍展开。通过对两种有代表性的高合金鋼,即 P18 高速鋼及 Я1 不銹鋼的試驗,証明用攝譜方法采取种种改进以后,高合金鋼的分析約可达到最小的百分均方誤差 1% 左右。文中对某些工厂的先进經驗曾加以介紹,对于高合金鋼的准确度問題曾予討論。

一. 緒 言

高合金鋼的光譜分析在我們各特殊鋼厂最早开始是在 1954 年。当时由苏联專家古道夫斯基同志率領各厂分析同志在撫順鋼厂进行了一个月的試驗。使各厂同志掌握使用火花并能从事高合金鋼的分析。1955 年各厂都配备火花光源以后,迄今大部分工厂都已用光譜方法担任高合金鋼的爐前快速分析。但尚有一小部分工厂或者因为高合金鋼冶炼任务不多,或者因为光譜分析誤差較大,至今尚未开展高合金鋼的光譜分析。而已經担任分析的各厂,分析方法既有不同,分析誤差亦有高低。鋼鉄研究院第三屆光譜分析經驗交流会有鑑于此,决定組織試驗小組,进行这一分析准确度改进試驗。試驗的目的有二:(1)在各厂工作同志实际参加試驗及操作下深入交流各厂分析經驗;(2)試图作出推荐的分析方法,各厂共同采用。

高合金鋼的品种頗为繁多。試驗小組选定 P18 高速鋼及 Я1 不銹鋼作为进行試驗的兩種鋼。因为这两种鋼是各厂都在冶炼的最普通的高合金鋼,并且具有代表性,在掌握分析其中的鎢、鉻、鎳三个高合金元素以后,較便于推广分析方法应用于其他更复杂的鋼种。

高合金鋼的光譜定量分析在国外也是近年发展起来的,大約只十余年的历史,当然現在已經很普遍被采用了。翻閱文献上数据可以看到,用火花光源照相的方法分析时誤差依然是不小的。但并没有在那里可以找到任何法定容許誤差的規定。据說^[1]在苏联一般含量范围为 5—20% 的高含量元素光譜分析單条光譜的算术平均誤差約为 2—3% 时,即可担任分析。光譜分析之沒有容許誤差的規定,一方面是由于光譜分析尚沒有統一的国定或法定的分析方法,而实际上容許誤差之大小,最合理的办法还是應該視分析任务的要求而决定。

假如根据这个原則考虑分析准确度問題,那么我們試驗研究的范围應該扩大到各厂煉鋼制度煉鋼技术的比較等方面。这是我們能力既不能及而時間又不容許事情。

分析准确度当然是愈高愈好。对于煉鋼爐前控制分析准确度愈高一定可以保证产品

* 1959 年 1 月 25 日收到。

† 本文曾在 1958 年 11 月間于北京举行的全国光譜学会議中宣讀。

的質量。尤其从增产节约的角度来看,分析准确度愈高,煉鋼时愈可以有把握把合金成分調整在規格的下限,从而可以节约大量貴重的鉄合金原料,所以是有十分重大經濟意义的事。但是在一定的分析条件下,准确度是不可能无限制地提高的。准确度的高低取决于光源的性能、样品的均匀程度、感光板乳剂的均匀程度,以及測光和計算分析結果时誤差大小等环节^[2]。所以为了要提高分析准确度,最基本的方向应该从改进仪器設備着手,但这样的改进也不属于我們这个工作的范围之内。我們这个工作因为時間的限制,也还没有力量把上面所說的各个环节詳細分析研究,只是就其中某些环节进行改进而已。

我們工作中最有利的条件是在我們某些鋼鉄厂中,由于工作人員操作仔細,并訂出一些保証准确度的分析制度,他們的分析准确度是十分高的,可以达到比上面所說的算术平均誤差 2—3% 还要小。因此整理和推广这些先进經驗就具有重大意义。

二. 各厂高合金鋼光譜分析开展情况

撫順鋼厂是开展高合金鋼分析最为成功的工厂。該厂冶炼的高合金鋼品种最多,并用光譜分析控制冶炼。本溪、大連及大冶三厂冶炼的高合金鋼大概只限于高速鋼一类。本溪厂已担任分析,大連厂則与化学作平行分析,而大冶厂則迄未能担任分析。他們的分析方法所具有的誤差則大致相若。重庆厂冶炼的高合金鋼亦頗为繁多,高速鋼和不銹鋼各种花色品种都有冶炼,但現在也只有高速鋼是用光譜分析控制冶炼的,但准确度不及撫順鋼厂。太原鋼厂以往不煉高合金鋼,最近則間或冶炼不銹鋼,光譜已担任分析。北滿鋼厂則因开工不久,对各种高合金鋼虽都分析,但任务不多。

綜觀各厂的情况,虽然各厂分析条件有所差異,若仅就分析所能达到的准确度比較,則有几个厂分析技术已經达到同一水平,而有甲厂已經担任分析,乙厂尚不能分析的情况。甚至某一厂的分析誤差較小,仍不能分析,而另一厂的誤差較大,已在担任分析。此种情况的产生与各厂化学分析水平和煉鋼技术水平有关。往往某厂化学分析力量較强,对光譜分析要求就高,甚之希望光譜分析在分析高含量时达到化学分析同样的容許誤差标准;而在另一厂則化学分析尚未掌握方法,光譜誤差虽較大,亦令其分析。在煉鋼力量較强以及煉鋼制度較好的工厂,因为生产比較有把握,对光譜分析准确度的要求就可以低一些。

因为我們要进行高速鋼和不銹鋼的試驗,所以我們先把各厂对于这两种鋼的分析条件綜合在一起,編列成表 1 及表 2。

从这两个表內可以看出各厂分析条件的不同情况。各厂所有的共同点,第一是大家都使用 ИСП-22 攝譜仪,而这对于准确度影响似乎是不太重要的。此外,各厂都用銅的上电极,这是由于供应比較方便的緣故。其次各厂都用控制試样法进行分析。对于高合金鋼,采用控制試样法确实是必要的。对分析准确度可能有影响而不同的条件則很多,包括光源工作条件的不同,綫对的不同,感光板的不同,显影方法的不同,預燃的不同,測光的不同等方面。有些不同的条件从准确度的角度看是很容易判別其优劣的,例如普通二分鐘的显影方法和快速显影法比較,快速显影肯定要多引入一些分析誤差的。另外有些条件的优劣,則必須經過反复比較試驗,方可确定。这方面可以举綫对的选择作为例子。我們的任务就是对这些因素进行試驗。

表 1 各厂光譜分析 P18 高速鋼条件比較表

条件	廠 名	撫 順	大 連	本 溪	大 治	重 庆	北 滿
攝譜儀		ИСП-22	ИСП-22	ИСП-22	ИСП-22	ИСП-22	ИСП-22
狹縫		20 μ	17 μ	20 μ	18 μ	15 μ	17 μ
透鏡系統		三透鏡全圓	同左	同左	无透鏡	三透鏡全圓	同左
上电极		銅	銅	銅	銅	銅	銅
下电极		棒狀	棒狀	棒狀	塊狀	塊狀	棒狀
感光板		Някфл 0.7 小匣灵敏	Някфл 0.7 小匣乳剂 25	Някфл 0.5 大匣乳剂 637	Някфл 0.7 大匣乳剂 25	Някфл 1.6 大匣不灵敏	Някфл 1.6 小匣(同撫順)
显影		2分鐘 ⁽¹⁹⁻⁾ 20°C	同左	2分鐘 ^(20±) 1°C	同左	40秒 ⁽²⁰⁻⁾ 22°C	2分鐘 ⁽¹⁸⁻⁾ 20°C
預燃曝光		40"/50"	50"/30"	—	30"/40"	—	60"/40"
光源		FF-20	FF-20	FF-20 (用穩压器)	нг-2	FF-20 (相角 0)	нг-2
电压		220/9300 V	220/12000 V	220/12000 V	220/10000 V	210/12000 V	200/10000 V
电流		1.3 a	1.5 a	1.5 a	1.8 a	1.45 a	1.8 a
电容		0.008 μ F	0.009 μ F	0.009 μ F	0.01 μ F	0.006 μ F	0.01 μ F
电感		不附加	同左	同左	同左	同左	同左
极距		2 mm	2 mm	2 mm	2 mm ^(輔助) 3 mm	2.5 mm	2 mm ^(輔助) 3 mm
綫对, 錫		W 2397 Fe 2400	W 2589 Fe 2590 W 2337 Fe 2400	W 2397 Fe 2400	W 2397 Fe 2400	W 2397 Fe 2396	同撫順
鉻		Cr 2830 Fe 2828	Cr 2792 Fe 2793	Cr 2792 Fe 2793	Cr 2851 Fe 2828	Cr 2792 Fe 2793	同撫順
钒		V 3110 Fe 3116	用电弧作	V 3110 Fe 3075	用电弧作	V 3063 Fe 3062	用电弧作
測光		湿板	湿板	湿板	干板	湿板	湿板
标尺		S	S	W	S	S	S
測量狹縫		400 μ	300 μ	300 μ	300 μ	350—400 μ	300 μ
放大倍数		30 X	24 X	24 X	27X	30 X	30 X
測量方法		2 遍	2 遍	1 遍	2 遍	1 遍	2 遍
分析方法		控制換算	同左	同左	同左	同左	同左
攝譜条数		三条平均	四条平均	三条平均	四条平均	三条平均	四条平均
均方誤差, W		±0.15	—	約±0.24	±0.23	約±0.24	未統計
均称綫对		Fe 2828 Fe 2831.56	Fe 2828 Fe 2827	Fe 2828 Fe 2831.56	Fe 2396 Fe 2400	Fe 2384 Fe 2385	Fe 2828 Fe 2831.56
配合生产, W		已配合	与化学平行	已配合	未配合	已配合	未配合
Cr		同上	同上	同上	同上	与化学平行	同上
V		同上	同上	同上	同上	同上	同上

表2 各厂光谱分析 Я1 不锈鋼条件比較表

条 件 \ 厂 名	北 滿	撫 順	本 溪	太 原	重 庆
攝譜仪	ИСП-22	ИСП-22	ИСП-22	ИСП-22	ИСП-22
狭縫	17 μ	20 μ	20 μ	20 μ	15 μ
照明系統	三透鏡全圓	同左	三透鏡(遮光板5)	三透鏡, 全圓	同左
上电极	銅棒	同左	同左	同左	同左
下电极	棒狀	棒狀	棒狀	块狀	块狀
感光板	Пикфл 小匣	Пикфл 大匣 灵敏度 1.6	Пикфл 大匣 0.5 剂乳 637	Пикфл 大匣 0.7	Пикфл 大匣 灵敏度 1.6
显影	二分鐘 ^(19—20°C)	同左	二分鐘 ^(20±1°C)	一分鐘 ^(快速液 19—20°C)	40秒 ^(快速液 20—22°C)
預燃/曝光	60''/30''	60''/30''	50''/60''	40''/40''	—
光源	ИГ-2	FF-20	FF-20(用穩压器)	FF-20	FF-20
电压	200/10000 V	200/9300 V	220/12000 V	220/12000 V	240/12000 V
电流	1.8a	1.3a	1.5a	1.5a	1.45a
电容	0.01 μ F	0.008 μ F	0.009 μ F	0.009 μ F	0.006 μ F
电感	不附加	不附加	不附加	不附加	不附加
极距	2 mm(輔助 3 mm)	2 mm	2 mm	2 mm	2.5 mm
綫对, 鉻	$\frac{\text{Cr 3147}}{\text{Fe 3154}}$	$\frac{\text{Cr 3147}}{\text{Fe 3154}}$	$\frac{\text{Cr 3147}}{\text{Fe 3154}}$	$\frac{\text{Cr 3147}}{\text{Fe 3154}}$	$\frac{\text{Cr 3147}}{\text{Fe 3154}}$
鎳	$\frac{\text{Ni 2510}}{\text{Fe 2519}}$	$\frac{\text{Ni 2510}}{\text{Fe 2519}}$	$\frac{\text{Ni 2510}}{\text{Fe 2519}}$	$\frac{\text{Ni 3414}}{\text{Fe 3399}}$	$\frac{\text{Ni 2510}}{\text{Fe 2502}}$
測光	湿板	湿板	湿板	湿板	湿板
标尺	S 标	S 标	W 标	S 标	S 标
測量狭縫	300 μ	400 μ	300 μ	250 μ	350—400 μ
放大倍数	30 X	30 X	24 X	27 X	30 X
測量方法	二遍	二遍	一遍	一遍	一遍
分析方法	双控制換算	控制換算	同左	同左	同左
攝譜条数	四条平均	三条平均	三条平均	三条平均	三条平均
配合生产情况					
鉻	已配合	已配合	无任务	已配合	与化学平行
鎳	同上	同上	同上	同上	同上
均称綫对	$\frac{\text{Fe 2828}}{\text{Fe 2831.56}}$	同左	同左	$\frac{\text{Fe 2828}}{\text{Fe 2827}}$	$\frac{\text{Fe 2714.41}}{\text{Fe 2724.88}}$ $\frac{\text{Fe 2716.26}}{\text{Fe 2724.04}}$

三. 重复撫順鋼廠分析方法試驗

撫順鋼廠担任高合金鋼分析的历史最長, 準確度最高。他們的光譜分析結果与化学分析結果的差別可以保證高速鋼的鎢不超过 0.30, 不銹鋼的鉻和鎳不超过 0.40。撫順廠依靠下列三个操作要点保證他們的分析準確度。

1. 攝譜时样品位置安裝准确, 狹縫照明均匀;
2. 选用与分析样品中鎢或鉻鎳含量接近的控制样品, 規定相差不超过 0.50;
3. 高合金元素分析时測光兩次(兩個人測), 兩次測量分析結果不得相差 0.30 以上。如相差 0.30 以上应重測第三次求出含量, 用达到誤差小于 0.30 的兩個結果平均。

为了掌握撫順廠的先进操作技术, 我們这个工作组就按照他們的分析条件, 重复作一次分析方法試驗。茲將高速鋼和不銹鋼的試驗結果分別敘述在下列各节。

(一) 高速鋼重复試驗

这个試驗的內容包括三部分: (1) 制作工作曲綫; (2) 比較各厂用标准样品; (3) 校对結果。在制作工作曲綫的时候, 我們除測量撫順廠用的分析綫对 W 2397/Fe 2400, Cr 2830/Fe 2828, V 3110/Fe 3116 外, 还曾測量其他各厂应用的綫对 W 2397/Fe 2396, W 2589/Fe 2590, Cr 2851/Fe 2828, Cr 2792/Fe 2793 以及 V 3063/Fe 3062 互相比較。在这个試驗中, 我們觉得若考虑譜綫黑度, 則 W 2397/Fe 2400, Cr 2792/Fe 2793, V 3063/Fe 3062 較好地落在同一个黑度水平上, 并且这样得到的鉻和钒的工作曲綫斜率也較高。撫順廠原用的三个綫对黑度相差較大。在作工作曲綫时, 以上許多綫对中, 除 W 2589/Fe 2590 点子分散不能連成直綫以外, 其他都很好連成直綫。我們在比較各厂的标准样品的时候, 只比較了撫順及大連兩厂的样品。用来作为一級标准的是金屬研究所煉制的标准样品^[3]。試驗証明, 三种样品的点子都能落在同一工作曲綫上, 因此可以証明兩厂标鋼化学分析結果沒有系統誤差。經多次攝譜, 最后作出工作曲綫, 其斜率如下:

W 2397/Fe 2400	$\gamma_b = 0.87$
Cr 2830/Fe 2828	$\gamma_b = 1.12$
V 3110/Fe 3116	$\gamma_b = 0.75$

这样的斜率是和撫順鋼廠原有的結果相符合的。在校对結果时, 我們使用撫順廠的兩個样品:

控制样品	#43		
	W 18.40	Cr 3.00	V 0.45
分析样品	#44		
	W 17.63	Cr 3.40	V 0.57

这两个样品的鎢含量相差約 0.8, 比实际分析时选用的样品差別要大。我們按照撫順廠的操作要点对高含量元素鎢采用測兩遍的方法, 校对了五十五个結果。在試行分析中, 每次在一个感光板上攝取三条控制样品的光譜六条分析样品的光譜, 以三条为一組, 因此获得二个分析結果。根据五十五次結果, 統計誤差, 算出均方誤差是:

$$m_w = \pm 0.23$$

$$m_{Cr} = \pm 0.065$$

$$m_v = \pm 0.03$$

从这些统计结果中,我们对鎢的分析如采用一遍测量,则算出的均方误差增大为 $m_w = \pm 0.275$ 。因此可以肯定,测量两遍的方法对提高准确度是有效的。只是根据上面统计获得的均方误差判断,我们这个试验没有能够达到撫順厂那样均方误差 $m_w = \pm 0.15$ 的水平。撫順厂的同志认为这是因为我们操作还不熟练所致。撫順厂仪器旧,使用时很难得心应手,确是事实。从试验过程中看测量误差逐日降低,亦可证明他们的见解。但在我们试验过程中,曾請撫順厂工作同志作过个别几次分析,也出现过和我们情况相类似的大误差的结果,这是没有能获得解释的。

(二)不銹鋼重复試驗

在这个试验工作中,我们只限于重复撫順厂的分析方法试验。分析条件可以从表 2 查到,不再叙述。我们作出的工作曲线斜率是

$$\text{Cr 3147/Fe 3154} \quad \gamma_b = 1.00$$

$$\text{Ni 2510/Fe 2519} \quad \gamma_b = 0.80$$

这样的斜率和撫順鋼厂原有的结果也是相符合的。

校对结果用的两个样品是

控制样品	*H×50
	Cr 17.21 Ni 10.38
分析样品	*无号
	Cr 18.78 Ni 8.89

这两个样品的含量也是相差较大的。试行分析,统计误差,算出的均方误差是

$$m_{\text{Cr}} = \pm 0.24$$

$$m_{\text{Ni}} = \pm 0.27$$

从这些结果判断,我们的试验又没有能达到撫順厂的准确度。

由于不銹鋼的规格范围比较宽,所以容许的分析误差范围相应地比高速鋼为宽。但从试验过程中看,在这种鋼中,铬比镍的含量大约高一倍,但镍的误差反而比铬为大,所以产生此种现象的原因,似乎是由于分析条件对镍不适合所引起。

(三)对于撫順厂方法的意見

撫順厂指出的三个操作要点已列在前面。采取这些措施,对于保证分析准确度有积极意义是无可否认的。

对于照明均匀问题,也就是所谓光点对正问题,现在在分析的时候只提出了这个要求,而没有用其他方法加以检查。这个要求实际上就是要求攝出谱片每一条光谱都有同一黑度水平。这当然可以粗略地由目力判断。但准确的方法是应该在测光时用选定的某一波长谱线黑度大小来判断。可以在 ASTM 推荐的分析方法一书中,找到这种检查照明的方法。这一谱线的黑度当然与显影有关。要求每次显影一致,并且要测光时一定对好零点,方可逐次比较。但这样的检查是否必要,尚待试验证明;并且采用这种方法,对显影要求更为严格,恐怕不是我们现有设备力量所能达到。进行这方面试验时间我们也还没有。并且很有可能,这方面引入的误差并不是很大的。

对于选用合适含量的控制样品问题,提高准确度的效果是可以肯定的,并可以从理论上推算^[4]。这个措施的效果是在降低均称线对测量误差的影响,也就是可以降低乳剂不

均勻方面所能引入的誤差。這一措施採用的困難在於是否有可能在分析以前，可以無誤地估計好來樣的含量。根據撫順鋼廠的煉鋼制度，按照配料成分是可以估計出來的。

對於測光兩遍問題，提高準確度的效果已由我們的試驗中證明。理論上說來，這也是合理的。因為總的誤差是操作中各個步驟誤差的累積。測光兩遍，則測光部分的誤差可以減小為原來誤差的 $1/\sqrt{2}$ 。總的誤差自然也隨着減小。

以高速鋼中鎢的分析為例，測光要求二遍分析結果相差不超過 0.30，實際大約相當於要求二遍測量的平均 ΔS 相差不超過 0.005，這就要求測光人員首先要能達到這個操作水平。雖然操作要點中規定二遍測量分析結果相差大於 0.30 時，可以測第三遍，但這樣得到的分析結果誤差要大些。

在我們的試驗工作中證明，用計算尺計算分析結果時往往引入計算誤差，這在分析高合金鋼時不容忽視。因此採用預先制作好對照表的方法，在用計算尺算出 $\frac{K\Delta}{\gamma b}$ 數值後，應在對照表上查出含量。撫順鋼廠的日常分析中，並沒有考慮到這方面引入的誤差。

按照撫順鋼廠的分析方法，在測光時讀取的黑度值只讀到小数點后面的第二位，對第三位估計為零或 5。這樣做是為了可以迅速測量，並且便於求黑度差值時的計算；但這樣做對分析結果的有效數字位數有很大關係。大家知道，工作曲綫圖的兩坐標是 ΔS 和 $\log C$ 。 ΔS 讀到幾位有效數字， $\log C$ 也只能讀到同樣的幾位有效數字。對於 $\log C$ 來講，這個數值的小數點後的幾個數值，完全確定含量 C 的有效數字位數。對於 1% 以下的含量，我們一般要求確定的只是兩位有效數字，因此測量黑度時，讀取小數點後兩位有效數字已經足夠。對於 1% 以上 10% 以下的含量，我們需要確定三位有效數字，因此 ΔS 必須要測准到小數點后面的第三位。假如只讀出零或者 5，這就相當於在這一位置數字上採取的是二進制而不是十進制，分析結果，含量 C 第三位也只能用 0 或 5 表示。至於在 10% 以上的高合金元素的分析，需要確定的有四位有效數字，按理說測量黑度就必需測准到小數點后面的第四位，這是我們現用的感光板和測微光度計所不能達到的。所以分析高合金元素，我們仍只能確定三位有效數字。假如測量黑度時小數點后面第三位只讀 0 或 5，則以分析高速鋼中鎢為例，我們分析結果只能確定兩位數字，而小數點后面的一位只能是 0 或者 5，小數點后面的第二位根本無從確定。所以只有測量黑度時，把小數點后面的第三位讀准，方能確定含量到三位有效數字。撫順鋼廠的測量方法是十分粗略的，不適用於高含量元素的分析。在分析高速鋼中鎢及不銹鋼中鉻時，雖然分析結果算出四位數字，但除了整數的兩位可靠以外，小數點后面的兩位數字是不很肯定的。

四．準確度改進試驗

由於在撫順廠進行的重複試驗未能達到預期的準確度，我們認為要求獲得有滿意準確的分析方法，必須利用一切可能保證準確度的有利條件，而少考慮分析時間問題。希望在得到這樣的分析方法以後，先應用於生產，然後逐步改進分析速度。

因此在準確度改進試驗以前，我們先確定採用有利於改進準確度的以下幾項分析條件：

- (1) 用二分鐘顯影；
- (2) 干板測量；

- (3) 每一样品攝四条光谱平均;
- (4) 測光兩遍,按撫順操作要点第三点进行測算結果;
- (5) 用查对照表的方法計算結果。

准确度改进試驗是在鋼鉄研究院进行的。在进行試驗以前,鑑于本溪鋼厂采用的以 W 标尺代替 S 标尺測量的方法是可取的方法,可以提高工作曲綫的斜率,从而提高分析准确度;我們曾在本溪鋼厂进行試驗,証实有效。在同样的分析条件,制作高速鋼中錳的工作曲綫(W 2397/Fe 2400),两种标尺作出斜率数据如下:

	S 标尺	W 标尺
干板測量	0.92	1.21
湿板測量	0.70	1.09

这些結果是用本溪厂所有的感光板作出的。这种感光板的反襯度沒有撫順厂的高。

从上面的数据中还可看出,用干板測量,亦有提高工作曲綫斜率的作用。因此采用 W 标尺測量是我們第六种改进准确度的措施。

在鋼鉄研究院进行的試驗,共有以下五个方面。

(一) 选用高反襯度的感光板

我們比較三种乳剂,用直流电弧作为光源,以九阶梯減光器攝譜,測量乳剂在 $\lambda = 3100 \text{ \AA}$ 附近的反襯度,結果如下:

牌 号	灵敏度	乳剂号	斜率 $\gamma^{1)}$	备 註
НИКФИ I	ГОСТ 0.7	624	1.55	撫順用
Agfa Ultrahart			1.15	
НИКФИ I	ГОСТ 0.5	489	1.55	

比較結果,以上表所列第一种撫順厂用的感光板最为适用。但因为沒有足够的这种感光板,在后面的校对結果試驗中,未能应用。对于不銹鋼的分析,上表所列前两种感光板都嫌过于灵敏。我們曾企图以小开口的遮光板減弱狹縫的照明,但这样作以后,大概由于不易于对光点緣故,再現性轉劣。我們苦无可以減弱照明用的中性濾光片或者阶梯減光器,因此虽有高襯度的感光板,亦不能应用。試驗最后,只能用 Agfa Ultrahart 感光板于高速鋼工作,用 НИКФИ I 型乳剂 489 感光板于不銹鋼工作。

(二) 显影試驗

我們曾企图用增長显影時間的方法提高工作曲綫斜率,但試驗証明,長于二分鐘的显影時間,对提高斜率的作用并不显著。对于 Agfa 超硬感光板,亦曾用其說明書上介紹的高襯度显影液进行試驗,效果亦不明显。

(三) 火花发生器电学条件的选择

因为大多数工厂現在皆用費氏火花光源,所以我們的試驗也就限于使用这种光源。我們先作光源稳定性試驗,用固定綫对 Fe 2823/Fe 2831.5 进行檢查。曾檢查 FF-20 型及 HFO-1 型火花发生器,証明前一发生器在电容 $0.006 \mu\text{F}$ 及 $0.009 \mu\text{F}$ 时,与后一发生器在电容 $0.006 \mu\text{F}$ 及 $0.012 \mu\text{F}$ 时的稳定性无甚差別。后来我們选用的火花发生器是 HFO-1 型那一具。

1) 用 W 标尺測量作出乳剂曲綫結果。

其次我們曾改变光源的工作条件，观察工作曲線的斜率改变情况。試驗只限于改变电容量，綫路內不另加入电感。对于我們用的几个分析綫对，改变电容量由 $0.006 \mu\text{F}$ 至 $0.012 \mu\text{F}$ ，工作曲線斜率无甚改变。

(四) 綫对的选择

在試驗以前，我們挑选准备进行比较的綫对每一元素都不下有二十对。經初步試驗，找出有許多綫对或者是黑度太高太低，或者是濃度灵敏度太低。另外，因为我們至少对高速鋼要求同时分析錳、鉻、钒三个元素，不銹鋼要求同时分析鎳、鉻两个元素，所以采用的綫对还必须要有接近的黑度水平，否则会增大測量誤差，所以最后进行准确度比較的綫对只有下列各对：

高速鋼		
錳	W 2397/Fe 2400	$\gamma_b = 0.90$
	W 2397/Fe 2396	$\gamma_b = 0.82$
鉻	Cr 2851/Fe 2828	$\gamma_b = 1.04$
	Cr 2830/Fe 2828	$\gamma_b = 1.08$
	Cr 2792/Fe 2793	$\gamma_b = 1.20$
钒	V 3063/Fe 3062	$\gamma_b = 0.73$
不銹鋼		
鉻	Cr 3147/Fe 3154	$\gamma_b = 1.425$
	Cr 2792/Fe 2793	$\gamma_b = 1.165$
鎳	Ni 2437/Fe 2440	$\gamma_b = 0.80$
	Ni 2510/Fe 2519	$\gamma_b = 0.91$

值得提出的是高速鋼錳的綫对我們进行比较的是 W2397/Fe2400 及 W2397/Fe2396。后一綫对的 ΔS 值是太大一些，比較适宜于作 P9 高速鋼的分析。从另值含量角度看，不如前一綫对。但因鉴于前一綫对中的 Fe2400 受到其旁錳綫的干扰，可能因此亦將影响其再現性。所以我們对它們作了比較。

比較結果以 W2397/Fe2400 綫对的准确度为高。至于 Fe2400 綫受干扰的問題我們也曾用大色散率的 RC-55 型攝譜仪攝片观察到是有錳綫干扰的，但并不完全重迭在一起。返回来在用 HCFI-22 型仪器所攝譜片上亦見到同样情形，因此对測光不产生影响。不銹鋼中分析鎳的綫对确实不易挑选。一般濃度灵敏度都低。較突出的是我們曾試驗 Ni3012/Fe3047，可以得到超过 1.00 的斜率，但再現性很差，沒有作准确度比較。Ni3012 旁有銅綫干扰，因此有人規定不用銅上电极^[8]。我們不能获得良好再現性，可能即由于此。在用碳作上电极时，这个綫对一定可以使用的。

此外我們亦曾以 Ni2416/Fe2417 进行試驗，但工作曲綫点子不能很好地落在直綫上。鋼鉄研究院最近亦曾用 2K-1 型火花发生器，以此綫对作出分析不銹鋼的方法准备用于日常分析工作中。均方誤差 $m = 0.12$ (三条平均)。所以这些綫对的是否可以采用，还是值得更深入比較的。

(五) 样品形狀对分析再現性的影响

因为有某些厂在分析高合金鋼时仍采用块狀样品而未采用棒狀样品，所以我們对两种形狀样品分析結果的再現性的不同曾作試驗比較。我們曾任意取块狀及棒狀鋼样品各

一个,每一样品各攝譜十条,測量其鎢的分析綫对。从所得到的 ΔS 值中看到,块狀样品的最大最小 ΔS 值相差 0.060,而棒狀样品則仅相差 0.044;另一次試驗則块狀相差 0.05 而棒狀只差 0.02。此种差別我們認為是由于在火花工作时,如样品为棒狀,則样品是夾在电极架上,如样品为块狀,則样品是平放在电极架上的。由于两种样品与电极架的接触严密程度不相同,导电性質不同,致使激发情况亦有不同,影响再現性。

表 3

	P18 高速鋼	Я1 不銹鋼
攝譜仪	ИСП-22	ИСП-22
狭縫	15 μ	15 μ
透鏡系統	三透鏡,全圓	三透鏡,全圓
上电极	銅棒	銅棒
下电极	棒狀样品	棒狀样品
感光板	Agfa Ultrahart	Пикфя I, 0.5
显影	二分鐘(18—20°C)	二分鐘(18—20°C)
預燃	40 秒鐘	60 秒鐘
曝光	20 秒鐘	20 秒鐘
光源	HFO-1 型	HFO-1 型
电压	220/12000	220/12000 V.
电容	0.006 μF	0.006 μF
电感	0	0
极距	2 m/m	2 m/m
綫对	見上节	見上节
測光	干板, W 标尺	干板, W 标尺
測量狭縫	300 μ	300 μ
放大倍数	24	24
測量方法	二遍	二遍
分析方法	控制換算	控制換算
攝譜系数	四条平均	四条平均
均称綫对	Fe 2396/Fe 2400	Fe 2828/Fe 2831.53
均方誤差	W 2397/Fe 2400 ± 0.208 Cr 2792/Fe 2793 ± 0.067 V 3063/Fe 3062 ± 0.025	Cr 3147/Fe 3154 ± 0.191 Ni 2437/Fe 2440 ± 0.187

兹將分析条件及統計誤差結果列在表 3。

(六) 分析条件及統計誤差結果

此表中仅列入最后比較准确度为高的分析綫对的均方誤差。

必須說明的是高速鋼試行分析所用的控制及分析样品,不是撫順試驗时所用的同一对样品,而是 0 号及 10 号金屬研究所制造的二个标准样品,鎢含量相差 2% 之多。所以控制及分析样品含量若能選擇接近,准确度当能提高。不銹鋼的試行分析仍用撫順試驗时所用那兩個样品。用现在的分析方法,不仅能选到較好的鎢綫对,准确度亦見改进。

五. 討論和結論

我們这个試驗的总的情况是在撫順鋼厂試驗的結果并没有达到他們的准确度。在鋼鐵研究院的試驗,采取种种措施以后,虽然結果較好,但仍不能达到撫順鋼厂的准确度。我們原先要作出两种鋼的推荐分析方法的愿望沒有能够达到。但在工作中,我們可以肯定証明許多措施对分析准确度的提高是有效的;因此可以建議在今后工作中采用,其中有撫順鋼厂的經驗,有本溪鋼厂的經驗以及在这次試驗中所采取的措施,現逐条列出如下:

1. 使用棒狀样品;
2. 測光兩遍的方法可以保証小的測量誤差;
3. 以 W 标尺測光可以作出較高斜率的工作曲綫;
4. 选用接近分析样品含量的控制样品可以降低換算因数 K 值所引入的誤差;
5. 干板測量可以得到較高斜率的工作曲綫;
6. 不用快速显影可以降低乳剂不均匀引入的誤差;
7. 每一样品攝譜四条,可以提高准确度;
8. 用查表方法算結果,减少計算誤差;
9. 选用适当的感光板可以获得較高斜率的工作曲綫;
10. 选用适当的分析綫对可以获得較高准确度;
11. 測光时讀取黑度应讀至小数点后第三位。

以上是我們要提出的十一項建議。但實行起來是有困難的，因為有許多項措施的採用違背了分析快速的原則。最困難的是干板測量*。目前在國內尚沒有成熟的快速吹干感光板的方法。蘇聯最新的方法是用預熱的壓縮空氣吹干感光板。這一部分試驗工作只得請各廠光譜分析室的工作同志在廠內進行了。

我們認為這個試驗所得到的準確度是一般工作可能達到的水平。現在各廠在分析含量為 2% 上下的元素時，光譜分析的誤差大約可以保證在 ± 0.06 到 ± 0.08 之間，視元素不同綫對不同而有所差別。這個誤差是在用電弧光源時的誤差，應用火花光源當然要好一些，估計至少是在 ± 0.04 到 ± 0.06 之間。對於高速鋼中鎢或不銹鋼中鉻，含量都在 18% 上下，也就接近於 2% 含量的十倍。在作光譜分析時，對於 2% 的含量和 20% 的含量，因為應用的是 $\Delta S - \log C$ 關係制作的工作曲綫，由於對數的關係，實際分析步驟都是一樣的，誤差也應該大致相差十倍。所以分析高速鋼中鎢和不銹鋼中鉻很可能有 ± 0.40 到 ± 0.60 的誤差。我們這次試驗結果表明準確度可以達到 ± 0.40 ，是仔細操作採取一系列措施的效果。要獲得更高的準確度，例如象撫順廠所說保證 ± 0.30 的準確度，似乎不是容易的事情。從此次試驗可以得出結論：認為對光譜分析高含量合金元素要求達到化學分析的容許公差是不合乎實際的。應從分析速度、分析成本、以及分析人員工作環境，勞動強度等方面考慮。當然光譜分析對於中低合金元素的分析的準確度可以和化學方法不相上下，已在各廠數年來分析工作中證明，無庸置疑。對於微量元素的分析，光譜方法更有獨到之處。根據這個試驗結果，我們希望各廠按照實際生產情況，把這個報告中有关高速鋼和不銹鋼的提高分析準確度的措施應用到生產中去。

六、後 記

我們這個試驗工作是在 1957 年 4 月及 5 月內進行的。參加工作的有本溪鋼廠劉鴻烈同志，大連鋼廠趙國利同志，北滿鋼廠郝文振同志，太原鋼廠杜潛同志，大冶鋼廠張健侶同志，重慶第二鋼廠周玉谷同志和鋼鐵研究院錢振彭同志。在撫順鋼廠工作時有該廠慎偉嘉同志協助工作；在鋼鐵研究院工作時有該院高樹植同志協助工作。

參 考 文 獻

- [1] 蘇聯專家 П. И. Галочев 口傳資料。
- [2] Прокофьев, В. К. 著，方以超等譯，金屬與合金的光譜定量分析，下冊，第六章。
- [3] 何怡貞等，關於提高高速鋼元素分析精確度的一些試驗，金屬研究報告。
- [4] 科學院應用化學研究所光譜分析講義下冊，第 6—23 頁。
- [5] Zeiss 工廠 Q24 光譜儀器說明書附工作條件。

* 現在鋼廠中已廣泛採用濕板上覆蓋一塊玻璃片而進行測量，這樣可以達到干板測量同樣的準確度，所以此項困難現已獲得解決。

IMPROVEMENT OF ACCURACY IN THE SPECTRO-CHEMICAL ANALYSIS OF HIGH ALLOY STEELS

RESEARCH INSTITUTE OF IRON & STEEL, PEKING

ABSTRACT

The application of spectro-chemical analysis to high alloy steel in our steel works has been limited by the accuracy of their methods. Through the investigation upon two typical high alloy steels, 'P18' high speed steel and '31' stainless steel, it is proved that the minimum standard deviation that can be reached by the photographic method of spectro-chemical analysis of such high alloy steels after adopting many improvements in each step of the analysis is about 1%. Many valuable experiences from our steel factories are introduced in this paper, and the problems concerning accuracy of the spectro-chemical analysis of high alloy steels are discussed.