

利用譜綫寬度法作鋼中滲鋁層 逐層分析試驗報告^{*,†}

第一机械工业部机械制造与工艺科学研究院热处理研究所

提 要

試驗証明,当鋼中鋁含量变化时,譜綫寬度亦随之而变.以試样中物質濃度与譜綫寬度的关系进行定量研究,根据同一样品34次分析結果,其平均誤差为2.4%.

用逐层分析的結果与金相观察的結果大致相吻合.

一. 理論根据

定量光譜分析的近代方法是以試样內各种雜質的濃度与在光源气云中譜綫的强度的經驗关系式为基础的,这个关系用羅馬金公式表示如下:

$$I = ac^b. \quad (1)$$

这种方法目前虽然已被广泛采用,而且有很多优点,但仍具有一系列的缺点,如(1)工作曲綫經常受第三元素影响而变动;(2)分析范围因譜綫自吸、灵敏度、底片的性質与仪器测量范围的限制而使分析范围受到限制,尤其在作高含量分析时困难更多.

这些困难一般虽可能用下列方法解决:(1)用扇板或鉑层濾光器减弱光强,但遇譜綫产生自吸时則无能为力;(2)选择灵敏度較小的譜綫.此法在实用上很难做到.如我們所欲完成的滲Al层中Al的定量分析工作,Al含量約为10—50%,在試驗中可以看到,在該範圍內較弱綫Al 3082所有黑度大致都达到特性曲綫的过曝部分,而且当含量改变很大时,黑度改变很小,有些甚至不符合(1)式規律(詳細情况見附表1).故决定根据資料改用寬度与濃度定量.

样品編号	10#	2#	3#	4#	5#	8#
Al%	52.58%	48.90%	39.74%	23.77%	18.93%	13.00%
S(Al 3082)	2.14	2.08	2.09	1.98	1.83	1.72

根据文献[3]可知,当用濃度差定量而工作曲綫开始弯曲时,則不應該采取濃度差定量.也就是从此时开始,譜綫寬度随雜質濃度而改变.故可利用譜綫寬度与雜質濃度相应作出曲綫进行定量.其測定范围有时可扩大至1000倍^[2].

譜綫寬度决定于譜綫的形狀,从文献[4]可知:在分析用的电弧中,譜綫固定的形狀由多勒变寬与碰撞变寬来控制.在大气压力下,电弧中所呈現的共振变寬与碰撞变寬比通常所观察到的为大.而在高含量时,其寬度將决定于共振变寬.被碰撞引起的譜綫增

* 1959年1月29日收到.

† 本文曾于1958年11月間在北京举行的全国光譜学會議中宣讀.

宽和激发原子对同类未激发原子的碰撞截面有线性关系,因而应当和光源蒸汽云中的原子浓度成正比例;这在[3]中已有试验证明。

根据光谱线增宽的經典理論和量子力学理論,被碰撞所引起的譜綫宽度 W 和截面 Q 的关系是:

$$\frac{W}{\bar{v}} = Q'N. \quad (2)$$

这里 N 是未被激发的杂质原子的浓度; $\bar{v}$ 是运动着和受到碰撞激发的原子(或离子)的平均速度; Q' 表示碰撞的或然率。这样,

$$W = AN, \quad A = \bar{v}Q'. \quad (3)$$

如果在电弧中由于杂质原子电离的结果而产生电子,在这样的情况下,因电子碰撞引起的谱线增宽和 N 亦有线性关系。

从(1)证明,谱线宽度不受曝光时间与显影时间的影响;但谱线宽度与光源种类、摄谱仪型号、狭缝大小、光学系统、相对孔径、电极距离、光学部分象差与乳剂面的散射等等有关。必先保持上述条件固定不变,然后根据含量与宽度关系进行定量。

一般所采用的宽度定量方法有下列两种:

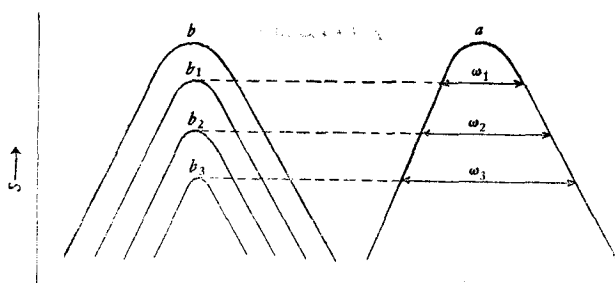


图 1

一为测量标样分析线弱线的最大黑度,然后量取比较线在该黑度处的谱线的轮廓的截面。再根据 W 与 $\log C\%$ 作曲线进行分析(图 1)。

一为测定比较线弱线的最大黑度,然后量取分析线在该黑度的谱线轮廓的截面,再根据 W 与

$\log C\%$ 作曲线进行分析。

1. a : 比较线轮廓;
2. b, b_1, b_2, b_3 不同含量的分析线轮廓;
3. w_1, w_2, w_3 为分析 b_1, b_2, b_3 最大黑度处比较线的宽度。

谱线的轮廓的测量以记录式测微光度计最为适用,但亦可用非记录式测微光度计进行测量。其方法为用小狭缝在不改变狭缝高度及宽度、而仅改变谱线横向位置的情况下,测量各点的绝对黑度。(我们现在所采用的方法是当仪器右边精密测量螺栓移动半小格时读数一次。)然后根据测量结果划出谱线轮廓,

再量谱线宽度。或可将被测量的谱线边缘移至测量狭缝上,从某一黑度(约为谱线最高黑度的一半)处开始,将精密转轴向谱线另一边转动,至谱线另一边同一黑度处止,则可从精

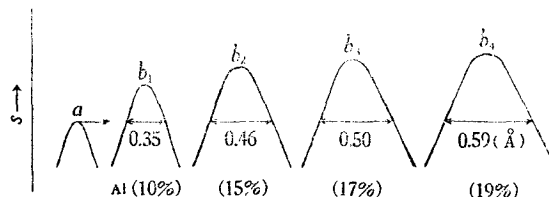


图 2

a 为比较线轮廓; b_1, b_2, b_3, b_4 不同含量的分析线轮廓及其在 a 最大黑度处的宽度

密轉軸的轉動距離，求出譜綫在該黑度處的寬度。

如譜綫對稱時，可開大狹縫到譜綫的絕對黑度為某一定數值，則狹縫寬度即為譜綫在該黑度處的寬度^[5]。

二. 試 驗 部 份

因為我所滲鋁專題要了解鋼的滲鋁層中含鋁量的改變情況，因此提出逐層分析的要求。但因樣品小，加工困難，用化學分析方法進行分析困難很多，故決定用譜綫寬度定量方法，並進行了下列一系列的試驗。

(一) 斑点深度試驗

從資料上的數據知道，利用火花光源激發的斑點大都比利用弧光激發所產生的斑點為淺，而在火花光源中小電容所產生的斑點又比大電容為淺。我們所採用的光源為 FF-20 型火花發生器，利用 1500 PF 電容進行激發。當上極為電解 Cu 時，往往在激發數秒鐘後，因 Cu 表面氧化而至激發困難，雖加引發針亦不解決問題。以後改用碳極，情況雖較好，但在 10—20" 後，亦產生不穩定情況。後把電容增大至 2000 PF，情況好轉，故決定採用 2000 PF 電容進行下一步試驗。因電容改變，斑點深度由 27μ 變為約 54μ （必要時可以減少曝光時間，使深度減少到 1μ ）。

(二) 分層攝譜

接著上一試驗，我們試行分層攝譜，用同一工作條件在不同的滲 Al 層上攝譜。結果大都在 40" 較穩定。而且當層數改變時，Al 綫寬度起了變化。尤其在 Al 層將結束時，改變最快。同時滲 Al 層中 Al 含量的變化情況，與金相顯微鏡觀察結果相吻合。因此認為可以試行採用寬度定量方法。

三. 工 作 條 件

(1) 攝譜條件

FF-20 型火花發生器的複雜綫路。Q-24 型水晶攝譜儀，II 型測微光度計，電容 = 2000 PF，電感 = 0.012 MH，相位 = 0° ，狹縫 20μ ，變壓器次級電壓 12000 V，極距 2.8mm。光學系統三透鏡系統，距離按說明書在 $3000\text{\AA}$ 所規定。狹縫高度 1mm，相對孔徑 1:11，底片 HIKFH-J。分析綫 Al 3092 $\text{\AA}$ 基體綫 Fe 2673 $\text{\AA}$ ，遮光板全圓，曝光時間 40"，不預燒。

(2) 暗室處理

顯影液配方，照底片所規定。定影液配方參考“金屬與合金的光譜定量分析”（第 20 頁），快速定影液配方。顯影溫度 18—20°C，時間 4 分鐘。

(3) 測量條件

狹縫高度 16mm，狹縫寬度 200μ ，放大倍數 30 倍。

四. 工 作 曲 綫

曲綫數據（見下表）：

样品编号	含量 C	$\log C$	$\log W$
10#	52.58	1.7	0.1724
3#	39.74	1.6	0.0139
4#	23.77	1.39	-0.1238
5#	18.93	1.27	-0.226
8#	13.01	1.15	-0.399

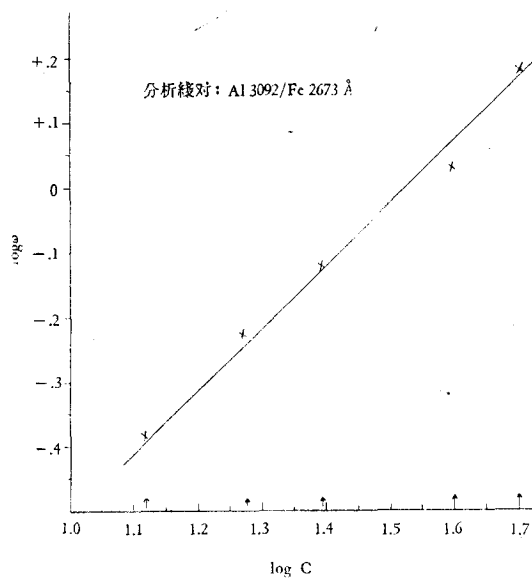


图 3

曲线:

根据 $\log C$ 与 $\log W$ 作出工作曲线如图 3 (27# 片)。

五. 誤 差 統 計

我們分析 10# 样品 34 次的結果如下。

表 1

W	X_i	$E_i = C - X_i$	E_i^2	W	X_i	$E_i = C - X_i$	E_i^2
2.264	51.03	-1.55	2.40	2.390	53.87	+1.29	1.66
2.250	50.72	-1.86	3.45	2.353	53.04	+0.46	0.21
2.457	55.38	+2.80	7.84	2.324	51.39	-1.19	1.42
2.353	53.04	+0.46	0.22	2.383	53.71	+1.13	1.27
2.250	50.72	-1.86	3.47	2.398	54.05	+1.47	2.16
2.324	52.38	-0.20	0.43	2.412	54.37	+1.39	1.92
2.412	54.37	+1.39	1.92	2.338	52.70	+0.12	0.14
2.442	55.04	+2.46	6.00	2.294	51.70	-0.88	0.77
2.353	53.04	+0.46	0.22	2.353	53.04	+0.46	0.21
2.220	49.81	+2.77	7.67	2.294	51.70	-0.88	0.77
2.280	51.39	-1.19	1.42	2.294	51.70	-0.88	0.77
2.272	51.21	-1.37	1.89	2.353	53.04	+0.46	0.21
2.294	51.70	-0.88	0.77	2.338	52.70	+0.12	0.14
2.280	51.39	-1.19	1.42	2.368	53.37	+0.79	0.62
2.368	53.37	+0.79	0.62	2.353	53.03	+0.45	0.20
2.220	49.81	+2.77	7.67	2.368	53.37	+0.79	0.62
2.383	53.71	+1.13	1.27	2.442	55.04	+2.46	6.05

根据 34 次分析该试样的 Al 含量平均值：

$$C = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{1789.93}{34} = 52.64\%$$

由此可算出 e_i , 并求得 e_i^2 之和, 得

$$\sum e_i^2 = 65.50.$$

故均方误差

$$m = \sqrt{\frac{\sum e_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{65.50}{33}} = \sqrt{1.985} = 1.41,$$

因此 Al 误差率为

$$\frac{1.41}{52.58} \times 100 = 2.4\%.$$

六. 逐层分析示例

根据上段曲线作渗 Al 层 Al 含量的分析如下。

1. 试样处理

先用金相显微镜检查渗 Al 层厚度, 然后决定分若干层及每层厚度等。在进行分析前, 先把渗 Al 试样上下两面不平的表面磨去, 测量试样厚度, 然后进行激发。激发后用砂纸把试样磨去约 30—50 μ 后, 再重复测量、激发。如此反复操作至整个渗 Al 层几乎全部磨完为止。

2. 分析结果

表 2

层数	上一次激发后磨去的渗 Al 层厚度 (μ)	谱线宽度 $\text{\AA}$	Al 含量 (%)
1		1.064	37.58
2	35.5	0.680	23.44
3	30.0	0.629	20.90
4	51.0	0.596	19.72
5	48.0	0.563	18.62
6	59.0	0.504	16.60
7	50.0	0.458	14.95
8	34.5	0.346	10.84

3. 渗 Al 层 Al 含量变化曲线

为了了解渗 Al 层中 Al 含量的变化情况, 根据表 2 以 Al 的 % 含量为纵坐标, 激发面距离渗 Al 层第一层的深度为横坐标, 划出渗 Al 层中 Al 含量的变化曲线如图 4。

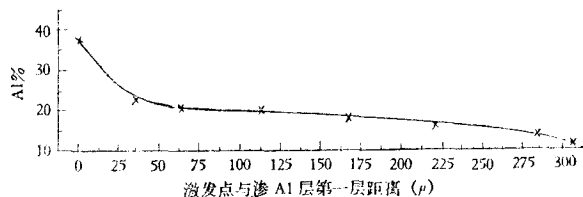


图 4

七. 结 语

根据上述结果, 我们认为:

1. 渗铝层中铝含量的变化是可以利用谱线宽度法测定的。
2. 含量较低时, 可用上述宽度定量方法中第一种方法; 含量再高时, 分析线黑度 (因自吸或其他种种原因) 不随含量变化或变化不大, 即应采取第二种方法。

3. 本样品在磨去凹凸不平的表层后,其金相組織約分三层:第一层为化合物組織厚約 36μ ,光譜分析結果为 Al 37.85%;第二层又分兩层,共厚約 280μ ,皆为固溶体状态。其分层分析結果如表 2 中 2—8 层;第三层为未渗鋁的金屬层。此层因为标准样品所限制,未能分析其中的 Al 含量。

总而言之,用逐层分析結果,与金相檢查結果大致吻合。尙感不足者为光譜逐层分析結果到目前为止无法用其他方法比較。只能在 Al-Fe 合金中进行多次分析,就其結果初步观察分析偏差。

此方法因所根据資料不够多,且屬第一次应用,因此希望多提意見,以便改进工作。

参 考 文 献

- [1] Coheur, P., A method of quantitative spectrochemical analysis based on Line widths *J.O.S.A.* **36** (1946), 498—500.
- [2] Eastmonel, E. J. and Williams, B. E., Wide range analysis for zinc using spectrographic line widths. *J.O.S.A.* **38** (1948), 800—803.
- [3] 物理譯报, 2 卷 3 期, 1955 年。
- [4] L. H. 爱倫斯著,殷宁万譯,分光化学分析, p. 50.
- [5] 地質局專家报告。

BY THE SPECTRUM LINE WIDTH METHODS TO ANALYZE LAYER AFTER LAYER THE ALUMINIZED STEEL

HEAT TREATMENT RESEARCH INSTITUTE, HANKOW

ABSTRACT

It has been verified by experiments that when the aluminium contents in steel are changed, the spectroscopic line width changes likewise; therefore the relation between the element concentration of the specimen and the line width of spectrum is used to undertake quantitative analysis. Based on the results of 34 times experiments on the same specimen, the average error is 2.4%.

The results obtained by this method agree with those obtained with metallographic method.