

吴水生 吕佐兰编



钢铁光谱分析

浙江科学技术出版社

6012

钢铁看谱分析

吴水生 吕佐兰

浙江科学技术出版社

封面设计：邵秉坤

责任编辑：祝纪光

钢 铁 看 潜 分 析

吴水生 吕佐兰

*

浙江科学技术出版社出版

浙江新华印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

开本，787×1092 1/32 印张，6.25 字数，136,000

1980年5月第 一 版

1980年5月第一次印刷

印数，1—2,000

统一书号：15221·1

定 价： 0.52 元

内 容 提 要

看谱分析是利用发射光谱中可见光谱部分的谱线对物质成分进行分析测定的一种简便方法，它特别适用于对钢铁和其他合金材料进行分类、鉴别工作。

本书对看谱分析的原理、仪器装置以及测定方法作了浅显易懂的介绍，并总结了看谱分析的一些实践经验。本书可供工矿企业从事光谱分析工作者参考，也可作为培训看谱分析初学者的教材。

目 录

第一章	看谱分析在生产中的作用	(1)
第二章	发射光谱与光源	(4)
第一节	光的性质	(4)
第二节	原子结构与光辐射	(6)
第三节	光谱种类与光谱背景	(9)
第四节	谱线强度	(11)
第五节	光谱分析光源	(15)
第六节	交流电弧发生器	(18)
第七节	低压火花发生器	(28)
第八节	改良看谱分析光源装置	(32)
第三章	看谱分析仪器	(35)
第一节	看谱仪的基本光学系统	(35)
第二节	看谱仪的光学性能	(39)
第三节	WX-3型看谱镜	(43)
第四节	WYG型验钢镜	(48)
第五节	34W型验钢镜	(53)
第六节	WX-4型便携式看谱镜	(56)
第七节	仪器的维修	(59)
第四章	看谱分析的方法	(67)
第一节	分析条件的选择	(67)
第二节	定性分析方法	(73)
第三节	含量测定方法	(78)
第五章	钢铁中各元素的看谱测定	(85)
第一节	铬的测定	(85)
第二节	锰的测定	(92)

第三节	镍的测定	(97)
第四节	钨的测定	(102)
第五节	钼的测定	(107)
第六节	钒的测定	(110)
第七节	钛的测定	(115)
第八节	铜的测定	(118)
第九节	硅的测定	(120)
第十节	钴的测定	(125)
第十一节	铝的测定	(127)
第十二节	镁的测定	(129)
第十三节	铌的测定	(131)
第十四节	其他元素的测定	(133)
第六章	钢号的看谱分析鉴别	(136)
第一节	看谱分析与火花鉴别的配合	(136)
第二节	钢号的鉴定步骤	(137)
附 录		
一	谱线符号说明	(140)
二	元素灵敏线	(142)
三	最后线	(148)
四	铁谱线的波长	(161)
五	化学元素光谱谱线图	(190)
六	钢铁看谱分析谱线图	(194)

第一章 看谱分析在生产中的作用

看谱分析是根据物质在外来能量的激发下发射光谱的特性，进行化学成分测定的方法。这种方法具有设备简单、操作方便、分析速度快、灵敏度高和应用范围广等特点。特别是对钢铁中常见合金元素的测定，已成为钢铁牌号简易鉴别的一种最有效的手段。在许多场合下，看谱分析比之其他的分析方法更为方便和实用。例如，使用携带式看谱镜进行分析时，可以不受分析场地和试样大小的限制，能在生产现场，对大型或重型工件和设备进行现场分析。又如，看谱分析速度快，对被测对象损伤很小，特别适合于生产过程中大批量试样的分析和检查。

在生产实践活动中，看谱分析方法一般能承担下列几方面的分析检验任务。

一、对机械制造工厂的金属原材料进行分类、鉴别工作。利用看谱分析方法可以对钢材牌号和许多有色合金牌号进行牌号鉴定，这一应用，已成为当前看谱分析在生产实践中应用的一个最重要的方面。采用看谱分析，或在火花鉴别法和其他辅助手段的配合下，几乎可以正确地鉴别出钢材的各种牌号。钢材由钢铁生产单位运到使用部门，往往由于运输途中多次周转，发生材料混杂或原始依据散失、不明牌号等情况。这时，采用看谱分析方法除能核对或查明该批材料

的牌号以外，还能快速地作通盘检查，发现错料或混料现象，有效地把好产品质量第一道关口，杜绝混料或错料而引起的成批报废事故。并为材料的正确、合理使用提供可靠的依据。

二、对金属冶炼前的金属炉料进行分类和成分测定。采用看谱分析方法可以对炼钢或铸造炉料，如废钢、铁合金等进行分析鉴定，为冶炼时的配料工作提供根据；并对贵合金元素的综合利用，以及改进冶炼工艺有指导意义。例如，用看谱分析对各类合金钢的废钢炉料按钢号进行分类以后，就可以把其中的合金元素作分别处理，尽可能地得到利用，还可以避免为了烧除合金元素，而延长冶炼时间，造成消耗铁合金的浪费。

三、对机械零件在生产过程中进行钢号核对检查。最常见的生产过程中的钢号检查，是钢制零件在热处理前的钢号复查。不同的钢号，其热处理条件不同，工艺规范要求也不一样。譬如高速钢W18Cr4V和W9Cr4V2这两种钢号，虽然都能制造切削刀具，但它们热处理的加热温度差别较大。如果一批刀具中同时混有这两种钢号时，就不可能一道进行处理。这时候，刀具已经成型，再作化学分析，取样时就会损坏刀具。遇此情况，采用看谱分析方法就比较简便可靠，既能准确地加以区分，也可以保持已成型的刀具免受损坏。两种钢号，区分以后则可以根据各自的热处理规范，分别处理。这样既保证了产品的质量，也避免了经济上的损失。许多生产单位，为了有效地控制热处理质量，已将热处理前的工件进行看谱分析检查，作为工艺过程中的一个必要环节规定下来。

四、用于炉前快速分析，配合炼钢生产。在炼钢过程

中，使用看谱分析方法对钢液还原期前的成分进行测定，一方面可以对残余合金元素（如铬、钼等）进行含量测定，另一方面可以检查钢液中是否有其他合金元素混入，为炉上加料提供依据。对于某些残余合金元素，由于含量低，采用看谱分析方法测定可以达到与炉前化学分析相似的精度，而在测定速度和操作简便方面则优于化学分析方法。同样，在有色合金的冶炼中，看谱分析也可以找到类似的用途。

五、机器设备的检修或样机的测绘仿制，采用看谱分析可以对各种金属部件进行分析测定，查明其材料的牌号或化学成分。而且经分析以后，一般仍不影响其部件的使用，不会象一般化学分析一样受到破坏。必要时，采用看谱分析还能对某一工件的不同部位进行分别测定，对于某些工件是否经过表面处理和化学处理，可以作出简便的判断，比之一般的化学分析有其独到之处。

除上所述以外，看谱分析方法对于从事化学分析的实验室来说，也有着重要的用途。可以用来进行试样分析前的预分析，起定性和半定性的作用，为确定该试样应分析的项目和拟定合理的分析程序提供依据。

实践表明，在生产部门，在可能应用的范围内，看谱分析工作开展得越普遍，提高产品质量，降低生产成本的效果就越显著。

第二章 发射光谱与光源

看谱分析是属于发射光谱分析的一种方法。它与其他发射光谱分析一样，是以研究被测物质的光谱组成为基础，而去分析物质的化学组成。所不同的只是看谱分析的设备比之其他发射光谱分析（如摄谱分析和光电直读）来得简单，且其检测手段一般是直接用眼睛进行观测。它的基本原理和所涉及的基础理论知识则与其他发射光谱分析并无本质上的区别。看谱分析方法同样包括三个最基本的过程：即首先对被测物质提供发射光谱的条件（供给能量），然后将所发出的复合光分解为光谱（分光），最后对光谱进行检测。因此，我们首先从发射光谱的机理及其供给能量的光源装置谈起。

第一节 光的性质

研究光谱分析，应对光的性质有一个基本的了解。光的性质究竟如何？开始，由于人们对光的研究仅局限于光在镜子和透镜上的一些传播性质，而认为光是从发光体发出的按惯性运动的微小粒子流，这就是光的粒子说。后来，当发现光的干涉和绕射现象后，又有人提出光是由光源发出的波，以波的形式在空间传播，这就是光的波动说。两种观点，在

好长时间内没有得到统一。随着量子力学的建立，光的性质才得到更合理的解释。量子力学认为，光既具有粒子性，又具有波动性，两者都是光的属性。光可以描述为是由具有一定能量的光量子组成的。光量子的能量由下式决定：

$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda} \quad (2-1)$$

其中 E 为光量子的能量； h 为普朗克常数（等于 6.626×10^{-27} 尔格·秒）； ν 为辐射频率； C 为光速； λ 为波长，它的单位常用 $\text{\AA}$ 表示， $1 \text{\AA} = 10^{-8}$ 厘米。

显而易见，这个公式既反映了我们通常所说的光的波动性（与波长有关），又反映了我们通常所说的光的粒子性（其能量是不连续的）。

光的性质表明，它也属于电磁波的一种，只是在电磁波谱中占很小一段就是了。关于电磁波谱及其各自产生的原因可概括如表 2—1 所示。

表 2—1 电磁波的波长范围及产生原因

电 磁 波 种 类	在真空中的波长 (cm)	产 生 原 因
无 线 电 波	$3 \times 10^5 \sim 10^{-2}$	电 振 动
红 外 线	$3 \times 10^{-2} \sim 7.7 \times 10^{-5}$	原子或分子的振动
可 见 光	$7.7 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-6}$	原子外层电子的跃迁
紫 外 线	$4 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-7}$	原子外层电子的跃迁
X 射 线	$5 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-10}$	原子内层电子的跃迁
γ 射 线	$4 \times 10^{-10} \sim 10^{-12}$	核内变化
宇 宙 线	10^{-12} 以下	核内变化

从表 2—1 中看出，作为看谱分析所研究的对象——可见光是由原子外层电子的跃迁而发生的。关于这一问题后面将作进一步说明。

第二节 原子结构与光辐射

要了解光谱的发射原理，先得从原子结构谈起。原子是由带正电的核和外围带负电的电子所组成，核占有整个原子体积中极小一部分，原子的线度要比它的核的线度大十万倍。原子核外围的电子是沿着一定的轨道绕核运转的，这犹如人造地球卫星围绕地球转或太阳系的行星围绕太阳转一样。多电子的原子，其电子是分布在离核不同距离的壳层上。每一壳层，还有亚层。

处在一定轨道上运动的电子具有一定的能量，处在不同轨道上的电子具有不同的能量。因此，不同的轨道有着不同的能级，离核越远能级越高。当原子处在正常状态下，不受外力作用时，其外层电子处在自己的轨道上，此时它的能态为最低能态，称为基态。一旦原子获得外来的能量，如高速粒子流的冲击时，其原子外层的电子就可能获得一定的能量，而跃迁到离核更远的轨道上去，这时原子的外层电子由最低能级跃迁到较高能级，这一过程称为激发。原子的这种状态称为激发态。

如果外层电子的基态能量为 E_0 ，激发态的能量为 E ，则电子吸收的能量为 $\Delta E = E - E_0$ ，并从基态跃迁到激发态。对于同一种元素的原子，可有多种激发态，可以吸收各种不同的能量，而使电子跃迁到各种不同的外层轨道上。如吸收 $\Delta E_1 = E_1 - E_0$ 的能量，电子将跃迁到第一激发态，吸收 ΔE_2

$=E_2-E_0$ 的能量，电子将跃迁到第二激发态，如此等等。

但是，原子的激发态是不稳定的，电子受外界的作用，得到附加能量从较低能级（基态）跃迁到较高能级（激发态）以后，很快的就会回复到原状，即回到基态。如果激发态和基态之间还有中间能态的话，则回复到基态的过程可以一步实现，也可以逐步实现。

当电子由激发态回到基态时，就要将多余的能量，即将所吸收的外界能量，以光量子的形式辐射出去。这种光量子的辐射波长是由能量 ΔE 所决定的，由关系式 (2-1) 得：

$$\Delta E = \frac{hC}{\lambda} \quad (2-2)$$

上式表明，光量子的波长 λ 与激发态和基态间的能量差 ΔE 成反比。加之，各轨道的能级不是任意的，而是固定的、跳跃式的。电子由基态进入激发态所吸收的能量 ΔE 也就是跳跃式的，而不是任意的。所以辐射出去的光量子其波长也不是任意的。

由于同一元素有无数个原子，它们可以吸收不同的能量而跃迁到不同的激发态，所以它们返回基态时也就可以辐射出不同波长的光量子，而且如果激发态与基态间还有中间能态的话，对于同一原子还可以辐射出多种波长的光量子。这样可使每一种元素，都会有许多种波长的辐射光。但由于每种元素的原子都有它自己特有的电子壳层结构和特有的能级图，所以各元素的原子只能辐射出它自己特有的那些波长的光量子。

以上讨论与实验结果表明由气态原子得到的光谱为线状光谱，称为线光谱或辉线光谱。且每种元素有它自己特征的线光谱图。

使原子激发，产生光谱线的必要能量，称为它的激发电位，常以电子伏特单位表示。

如果给予原子以足够大的能量，则可以使外层电子脱离原来的原子而逸出。这种使原子失去一个或几个电子的现象称为电离，失去一个电子的为一次电离，失去两个电子的为二次电离，依此类推。原子一旦失去电子则带正电，成为离子。其离子所带正电荷的绝对值，依失去电子的数目而定。

使外层电子离开原子所需的最小能量称为电离势能。如果外界赋予的能量大于其电离势能，则其逸出原子的电子将获得附加动能。

离子也与中性原子一样，在得到外界能量时，其外层的电子同样可以激发到更高的能级，然后在回到基态时以光量子的形式辐射出多余的能量，这一发光机理与中性原子是相同的。只是离子与原来的中性原子相比，少了一个或几个电子，它的能级有所改变，所以同一元素的离子光谱与原子光谱是不同的。往往原子序数为 Z 的某一元素的一次电离离子光谱与原子序数为 $Z-1$ 的元素的中性原子光谱相似。不过，每一元素的离子与其中性原子一样，也有它特有的能级图，各自具有自己的特征光谱。所以离子光谱在分析工作中同样被采用。光谱分析中，激发光源有电弧的，也有火花的，但不管是哪种光源激发，往往在同一光谱中既有原子光谱也有离子光谱。因为在这些光源所形成的蒸汽云中，既有中性原子，也有离子。只是采用电弧光源时，主要为原子光谱；采用火花光源时，主要为离子光谱。因此，习惯上将原子光谱线称为电弧线，离子光谱线称为火花线。

上面我们仅将发射光谱产生的机理，作了一些定性的解释。如果以量子学的观点去解析，则可以得到更为严谨的说

明，这方面的知识，可参阅有关专门著作。

第三节 光谱种类与光谱背景

一、光谱种类

当物质以不同状态存在时，由于其内部结构和受力情况的不同而会产生各种类型的光谱。

1. 线光谱

这是我们前面已经讨论过的气态原子辐射的光谱。气态原子互相离得远，原子之间互相作用的力很小，它们发射光谱完全由单个原子的外层电子轨道能级所决定。而单个原子的外层电子轨道，正如前面已经介绍过的，是一个轨道一个轨道地跳跃式的，并不连续。所以分光后得到的光谱是线光谱。可见光中的线光谱就是我们看谱分析研究的主要对象。

2. 带光谱

这种光谱是由气态的分子辐射而得的。带光谱是由许多密集在一起，强度由强至弱的一组线光谱所组成，这种密集线群是一般色散率不高的光谱仪器（包括看谱镜在内）所无法分辨开的，故呈带状。强度强的那头称为带头。

产生带光谱的原因是由于分子中的能态比单个原子更为复杂所造成的。分子由多个原子组成，各个原子皆具有它的电子绕核运转的能量 $E_{\text{电子}}$ ，此外还有各原子对于分子的振动能量 $E_{\text{振动}}$ ，加之分子本身旋转的能量 $E_{\text{旋转}}$ 。虽然它们都不是连续的，分子光谱仍呈线状。但是相应于一种 $E_{\text{电子}}$ 态可以有多种 $E_{\text{振动}}$ 态，又相应于一种 $E_{\text{振动}}$ 态也可以有好多多种 $E_{\text{旋转}}$

态，所以分子光谱中的光谱线条就不象原子光谱中的光谱线分得那么开，而成为由一组一组的光谱线组所构成。

带光谱在看谱分析中应用很少，仅在个别场合下用于分析。

3. 连续光谱

这种光谱是由液态或固态物质的辐射而得。液态和固态物质的分子间的关系，比之气态更密切得多，它们的能态也要复杂得多。它们受到外力作用激发后，辐射出各种波长的光量子，形成连续光谱。

很明显，连续光谱是不能用于分析目的的。相反，它的存在对分析工作带来有害作用。

二、光谱背景

所谓光谱背景，是指在线光谱上覆盖一层带光谱或连续光谱。所以带光谱和连续光谱在分析工作中是不希望存在的。但是，实际工作中，往往会碰上带光谱，而且不可避免地会产生程度不同的连续光谱而形成光谱背景。

产生光谱背景，一般有以下几种情况：

1. 分子辐射

如果在弧焰蒸汽云中，除原子以外还有分子时，这种分子被激发后即辐射出带状的分子光谱。这种分子一部分是在试样蒸发时进入弧隙的，但大部分则是在电弧区域由于高温时所进行的化学反应产生的。如分析铝合金或含铝较高的铜合金时，会在青色区发现有铝的分子带。另外，如采用石墨电极时，由于打弧时碳原子与空气中的氮化合而形成氰分子，会在 $3600\sim 4500\text{Å}$ 的波长区间出现较强的氰分子带。

2. 离子的复合

在打弧激发过程中，既有原子失去电子的电离过程，也会有离子与其周围的自由电子相结合的离子复合过程。由于自由电子在气体中自由运动所具有的能量是任意的，它们在复合时所辐射出的光量子的能量也是任意的，因此形成连续光谱的光谱背景。这种背景在火花发射光谱中特别明显，因为火花中的离子浓度比电弧中的离子浓度大得多，离子复合的机会也多。

3. 电极灼热的辐射

在打弧时间长时，其电极特别是固定电极的端头会逐渐地灼热而发光。这种灼热固体的辐射光谱也是连续光谱，产生光谱背景。

第四节 谱线强度

在看谱分析中，谱线的强度——我们通过看谱仪所观察到的是谱线的亮度，它是进行含量测定的主要依据。为此，有必要研究谱线强度与哪些因素有关。

当采用电弧和火花等热激发光源时，中性原子或离子所辐射的谱线强度 I 由下式决定：

$$I = K N h \nu e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (2-3)$$

式中 K 为与原子特性、光谱仪的性能以及照明狭缝等方面有关的系数； N 为在发光蒸汽云的单位体积内该元素的原子（或离子）的总数； h 为普朗克常数； ν 为光的振动频率； e 为自然对数的底； E_n 为原子激发态的能量； k 为波茨曼常数（等于 1.38×10^{-16} 尔格·度⁻¹）； T 为光源的绝对