

看谱分析图谱与标志

(修 订 本)



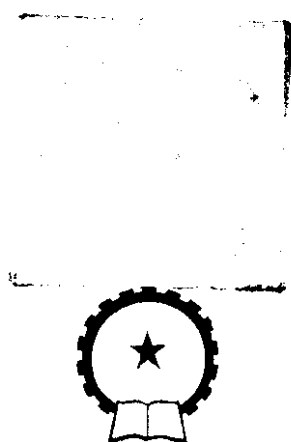
洛 阳 轴 承 厂 编

机 械 工 业 出 版 社

看谱分析图谱与标志

(修订本)

洛阳轴承厂 编



机械工业出版社

207232

本书介绍了机械工厂中常用的黑色金属、铜基和铝基合金中合金元素的看谱分析经验，适用于对材料进行定性或定量分析。这对于把好原材料质量关，防止混料、错料有重要作用。根据读者意见和要求，这次修订再版时增加了看谱分析的一般基础理论知识、常用钢种中合金元素的光谱波长和强度表等，以备查用。本书可供机械、冶金等部门的工厂从事看谱分析工作的人员参考。

看谱分析图谱与标志

(修订本)

洛阳轴承厂 编

*

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 · 新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印张 $3^{3/8}$ · 插页 1 · 字数 93 千字

1981 年 6 月北京第一版 · 1981 年 6 月北京第一次印刷

印数 0,001—6,300 · 定价 0.46 元

*

统一书号: 15033 · 4935

再 版 前 言

为了适应机械工业发展的需要，把好材料检验质量关，我们对《看谱分析图谱与标志》一书进行了修订。这次修订保留了原书中的黑色金属合金中金属元素、非金属元素和铜基、铝基合金中各元素的看谱分析条件、图谱、波长、分析标志等；增添了看谱分析的一般基础知识、常用的各种合金元素波长及强度表。

在本书修订过程中，得到了太原重型机器厂、赤天光学仪器厂以及洛阳铜加工厂中心实验室沈佳境同志的大力支持和帮助，特在此表示感谢。本书由李明义同志执笔编写。由于我们水平有限，对书中错误和不妥之处，请批评指正。

洛阳轴承厂

目 录

再版前言

绪论	1
第一章 看谱分析原理与方法	3
一、光的基本性质	3
二、光辐射	4
三、光谱的产生与分类	8
四、看谱定性分析方法	10
五、看谱半定量分析法	12
第二章 看谱分析仪器	16
一、交流电弧光源	16
二、低压火花光源	17
三、34W型和 WX-3 型看谱镜	21
四、WKD-1 型光电析钢仪	24
五、看谱分析注意事项及仪器的一般故障的检查	26
第三章 黑色金属合金中金属元素的看谱分析	29
一、铬的分析	29
二、锰的分析	33
三、钼的分析	35
四、钨的分析	37
五、钒的分析	38
六、镍的分析	40
七、钛的分析	42
八、镁的分析	43
九、钴的分析	44
十、铝的分析	45
十一、铜的分析	46
第四章 黑色金属合金中非金属元素的看谱分析	48
一、硅的分析	48

二、碳的分析	49
三、磷的分析	51
四、硫的分析	53
第五章 铜基合金中各元素的看谱分析	55
一、锌的分析	55
二、镍的分析	57
三、锰的分析	58
四、铁的分析	60
五、铅的分析	62
六、铝的分析	63
七、锡的分析	65
八、硅的分析	66
第六章 铝基合金中各元素的看谱分析	68
一、镁的分析	68
二、铜的分析	69
三、锰的分析	71
四、铁的分析	73
五、锌的分析	75
六、硅的分析	76
附录	79
一、看谱分析常用符号	79
二、常用合金元素波长及强度表	79
三、看谱分析应用元素波长图表	87
四 钢中铝钒镍锰钨钴铬钛铜镁钼的看谱分布图	插页
参考文献	102

绪 论

看谱分析是利用看谱仪器对物质发射的光谱进行观察、判断，以确定物质成分的一种分析方法。看谱分析使用的设备通常称为看谱镜，也叫验钢镜。与摄谱分析相比，看谱分析具有设备简单、价廉；容易掌握；分析速度快；对样品损伤小；设备轻便、容易搬动等特点，特别适用于对大型工件或精密件进行不破坏的现场分析。因为看谱分析方法具有许多优点，所以目前已在我国工矿企业和科研单位等各部门得到了较广泛的应用。

看谱分析方法一般是用作定性、半定量及确定材料牌号的分析。这是因为，这种分析方法是用人眼来观察分析元素光谱的有无及谱线的强弱并判断试样的成分，因此会产生主观误差。但是，实践证明，有一定经验的分析人员，分析准确度还是相当高的，能满足生产的要求。为了消除上述的主观误差，提高分析精度，目前我国生产了一种光电析钢仪。该仪器是用光电倍增管将光的信号变成电的信号，用仪表的指示来代替目测评定，可用于作定量分析，准确度较高。

看谱分析设备可分为光源和看谱镜两部分。光源是用于将试样激发发光的装置，它能在试样和辅助电极的间隙之间燃起电弧或火花，使之发出强光。弧光或火花光谱与试样的成分有关。用看谱镜观察弧光时，可以看到红、橙、黄、绿、青、兰、紫色的光谱，在各种颜色区域内又有许多线状光谱。实验证明，不同元素发出的线状光谱是不相同的。每个元素都有其特征谱线，这是由于不同元素的原子结构不同所致。因此，我们就可以用观察到的谱线来判断试样中有那些元素存在。实验还证明，元素在试样中的含量不同，其特征谱线的强弱也不同。因此，我们就可以用谱线的强弱程度来判断试样中元素含量的多少了。

由于光具有波动性，每条光谱线有其一定的波长，每种元素可以发出许多种波长的谱线，人眼能观察到的谱线波长约在 $4000\text{ \AA} \sim 7000\text{ \AA}$ 之间（ $\text{\AA} \approx 10^{-8}$ 厘米）。识别不同元素的谱线，是掌握看谱分析方法的重要一环，本书提供了识别机械工厂常用的材料中合金元素使用的一些图谱。分析操作时，将图谱和实际观察到的谱线对比，就能找到所需要的谱线。

谱线的绝对强度，受许多因素的影响。作半定量和定量分析时，是将分析元素的谱线和基体元素的谱线相比较来评定分析谱线的强度，以判断分析元素的含量。本书提供了进行这种对比的许多分析线及比较线，利用此图谱中的分光标志可作相应合金的半定量分析或定量分析。

看谱分析工作者应该非常熟悉各个分析元素的常用谱线，在看谱镜的光谱视场里，能够很快地找到各元素的分析线。此外，还应记住常用钢号及有色合金的主要成分，这样就可以在分析时能够快速、准确地报出结果来。为此，本书介绍了一般常见元素的分光标志。但是，由于无论是黑色金属或有色合金都有很多品种，本书不可能把各种材料的分析谱线、分光标志都记录下来，书中仅介绍了较常用的合金的分析谱线和分光标志，各单位可根据本书介绍的方法，结合本单位使用的材料，画出或摄制所需的图谱，作出分光标志，以指导本单位的看谱分析工作。

第一章 看谱分析原理与方法

一、光的基本性质

光是什么？人类初期研究概括为几何光学的三个基本定律，即光在空间是直线传播的、反射定律和折射定律。随着现代科学的发展，进一步证实光具有微粒性，又具有波动性。例如，在光电效应现象中，当光射到一些物质上，即能打出光电子来，表现出光的微粒性。而在另一现象中，例如绕射、干涉现象，则表现出光的波动性。既然光有波动性，波又是什么？波是产生于空间某一点的振动运动，此振动通过媒质向外传播，正弦波即是一种最简单的波。图 1-1 所示为正弦波曲线。

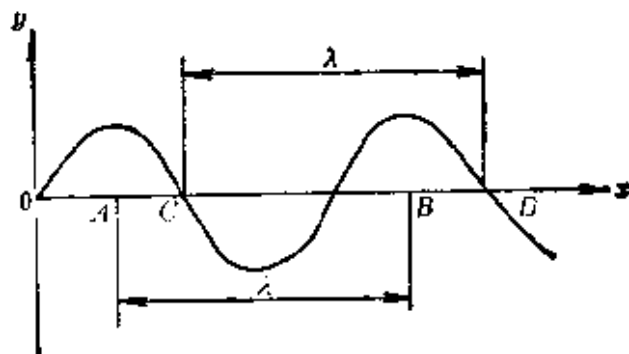


图1-1 正弦波曲线

图中， y 方向的座标表示波的振幅。在机械振动的情况下，此值即是振动粒子的位移。具有同样振动相位的相邻两点间距离(AB 和 CD)叫做波长，用字母“ λ ”表示，波传播了 λ 距离所经过的时间，称为振动周期，用字母“ T ”表示。每秒钟振动的次数叫频率，用字母“ ν ”表示。如果用“ C ”来表示波的传播速度，则可获得如下关系式^[1]：

$$\lambda = CT \quad (1)$$

此关系式是以速度和时间来表示光的传播路程的。

振动周期与频率的关系式如下：

$$T = \frac{1}{\nu}$$

在关系式(1)中,用频率 ν 代替周期 T ,可获得如下的波长关系式:

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \quad (2)$$

研究指出,光是电磁波的一部分。光不同于无线电波,光波波长非常短,在自然界中各种不同波长的电磁波,可列成一个波谱表,在该波谱中,可见光只占有很小的波段,大约在 $4000 \text{ \AA} \sim 7000 \text{ \AA}$ 。光谱的颜色,是随着波长而变化的。与各种颜色区域相适应的光谱波长范围如下:

颜色	波长
紫	$3900 \text{ \AA} \sim 4400 \text{ \AA}$
蓝	$4400 \text{ \AA} \sim 4600 \text{ \AA}$
青	$4600 \text{ \AA} \sim 4900 \text{ \AA}$
绿	$4900 \text{ \AA} \sim 5400 \text{ \AA}$
黄	$5400 \text{ \AA} \sim 5900 \text{ \AA}$
橙	$5900 \text{ \AA} \sim 6500 \text{ \AA}$
红	$6500 \text{ \AA} \sim 7600 \text{ \AA}$

综合光的波动性和微粒性观点,光量子能量 E 与波长 λ 的关系式如下:

$$E = \frac{h \cdot C}{\lambda} \quad (3)$$

式中 C ——光的传播速度(300000千米/秒);

h ——常数,等于 6.62×10^{-27} 尔格/秒。

从关系式(3)中可以看出:第一、不同能量的光量子与不同波长的光线相适应;第二、波长愈长,则光量子能量愈小。反之,较短的波长,则与较大的光量子能量相对应。随着波长的增加,光的波动性(无线电波)显得较为突出;而随着波长的减小,则光的微粒性(伦琴线)表现得特别明显。

二、光 辐 射

在自然界中,存在着各种不同物质,这些物质都是由原子所

组成，各种元素的线光谱特征，就是由于原子结构的不同所引起的。根据现代理论，原子是由带正电的原子核和围绕原子核旋转的带负电的电子组成。原子核是由中子、质子和其他粒子组成。原子可以产生原子光谱〔2〕。中子不带电，质子带正电，电子带负电。在一般条件下，原子中的电子和质子数目相等，故原子是中性的。不同元素的原子核，具有不同数目的质子，因而引起元素化学性质的不同。氢原子是最简单的原子，原子核中只有一个质子，核外只有一个电子。

现代量子力学理论指出，电子在原子核周围的运动状态由四个量子数表征，即主量子数 n ，角量子数 L ，磁量子数 m 及自旋量子数 m_s 。电子的运动状态由以上四个数共同决定，并且不允许有两个或更多的电子处于四个量子数完全相同的运动状态中。电子在某一运动状态有其相应的能量。对电子能量影响最大的是主量子数 n 。我们用 K 、 L 、 M 、 N 、 O 、 P 、 Q 来表示，电子对应于 $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ 的运动状态，它决定原子中的电子壳层。理论和实验都指出， K 层电子不多于 2 个， L 层电子不多于 8 个， M 层电子不多于 18 个， N 层电子不多于 32 个……。

原子中的电子总是尽量在能量最低的状态下运动，如果原子从外界获得一定能量（如用光源激发原子），就会使电子从低能状态跃迁到高能状态，这叫做原子激发。电子再从高能状态回到低能状态，就会将这部分能量释放出来，光的发射就是原子释放能量的结果。

原子的最外层电子，是参与化学反应的，它决定元素的化学性质。看谱分析光源的激发能量不高，只是激发外层电子（原子内层电子要用 X 射线激发）。

既然原子中电子的运动状态由四个量子数决定，那么电子在原子中运动时的能量，就不可能是任意的，它只能处于四个量子数共同决定的许多分立的的不同能量状态中。这些不同的能量状态，称为能级。能级不是连续的。氢原子是最简单的原子，它的能级如图 1-2 所示。图中最下的一条水平线，是用来表示电子处在最接

近原子核的可能运动状态（叫基态），这时电子的能量最小。上面的几条水平线，表示电子处于其他可能运动状态所具有的能量，它们之间的距离，表示能量差的大小。

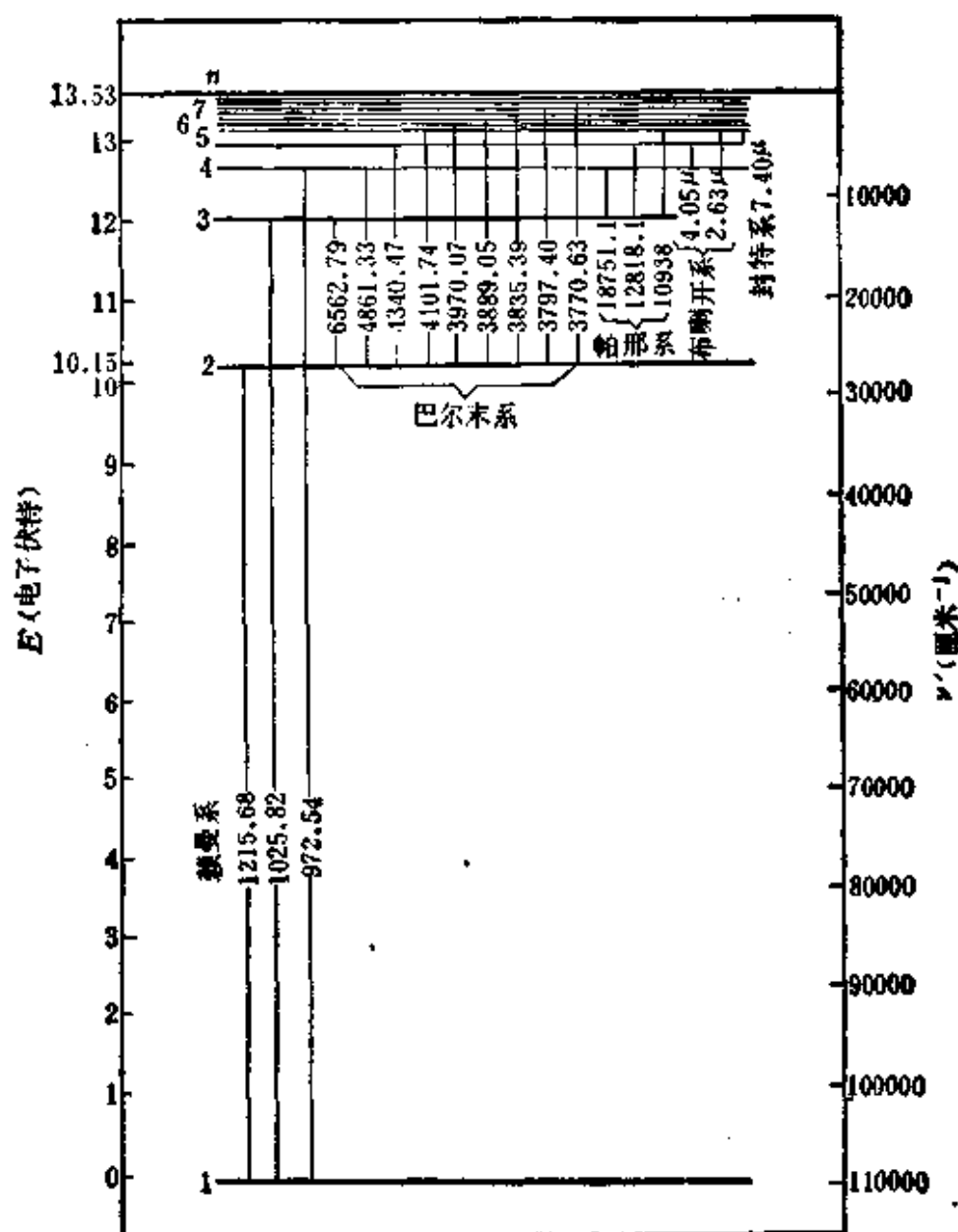


图1-2 氢的能级图

例如氢的原子，当电子由第三、第四和第五能级跃入第二能级时，辐射线的波长分别为 $\lambda_1 = 6563 \text{ \AA}$ ， $\lambda_2 = 4861 \text{ \AA}$ 和 $\lambda_3 = 4340 \text{ \AA}$ ，是可见光线。当电子由第二、第三和第四级跃入第一级时，辐射线的波长分别为 $\lambda'_1 = 1216 \text{ \AA}$ ， $\lambda'_2 = 1026 \text{ \AA}$ 和 $\lambda'_3 = 972 \text{ \AA}$ ，是紫外线。最后，当电子由第四级和第五级跃入第三级，或由第五级跃入第四级时，所发射的是红外线。

上面所叙述的关于氢原子的能级情形，基本上也适用于电子较多的其它原子。当然，在这些原子中，具体的情况要复杂得多。

如果赋予原子以足够大的能量，便可以从原子夺走一个或几个电子。失去电子的原子叫做离子。从原子中夺走电子的过程叫做电离。原子失去一个电子，叫一次电离，原子失去两个电子，叫二次电离，以此类推。

和中性原子一样，离子也能激发发光。离子的发光机理和中性原子类似。被电离的原子吸收了足够的能量以后，就能跃迁到较高的能级，而当它回到低能状态时就会发光。因为离子能级与中性原子的能级不同，所以同一元素的离子光谱与原子光谱是不同的。在电弧和火花光谱中，总是出现中性原子谱线和离子谱线。因为在这些光源所产生的蒸汽中，不仅有中性原子，也有离子存在，对于分析来说，不仅可以用中性原子的辐射，而且也可以用离子的辐射。因为元素的离子特征光谱，也是该种原子特征的反映。

所谓光谱背景，就是在线光谱上通常覆盖一层连续辐射，在许多情况下，背景遮盖谱线，并且干扰分析。光谱背景的产生有下列几种原因。

1. 分子辐射

如果在辐射气体中，除原子外还有分子存在，那么线光谱上就会覆盖一层带状的分子光谱。每个分子都辐射出具有各自特征的条带，而这些条带分布在光谱的不同区域内，条带可能是宽的，而且占有光谱很大段落，有时分子的条带很强，以致影响了线光谱的观察。

2. 离子的复合

如果在气体中形成离子，则其中也发生相反的过程——离子与出现在附近的自由电子相结合。因此，重又形成中性原子，这种现象叫离子的复合。自由电子在气体中运动，它的动能复合过程中转变成辐射能。自由电子可能具有任何数量的动能。所以，在离子复合过程中，将辐射出具有各种不同能量的光子，其产生的辐射可以具有任何波长。因为不只是一个离子，而是有

许多离子发生复合，所以在光谱中就出现连续辐射，在整个光谱范围内形成背景，这种背景在火花光谱中特别明显。

3. 电极灼热端的辐射

电光源的电极端头被灼热后也会辐射出光，因为灼热固体的辐射光谱是连续的，故电极端头发出的光落到仪器上就会在光谱中出现背景，灼热物体所发射的光强度，在不同光谱区域是不同的，在连续光谱中，最强的区域取决于灼热物体的温度。在电弧或火花放电中，电极的热辐射在可见光区域内最强。

三、光谱的产生与分类

获得原子光谱，是进行光谱分析的必要条件。通常用于看谱分析的材料大都是固体。为了获得原子光谱，首先必须将分析物质变成气体，分解为单个原子，然后将原子激发，产生光谱。看谱分析一般是将电引到两个电极之间（间隙为1~5毫米），使之产生电弧或火花放电。靠放电的热能和电能将试样蒸发和激发，产生大量的电子和离子。这些离子和电子在电场的作用下，向两极作加速运动，获得一定的动能，这些运动着的离子和电子可能和蒸汽中的原子或别的离子发生碰撞，产生能量交换，因而原子或离子可能得到能量而激发到较高的能量状态上去。受激原子或离子一般是不稳定的。在通常情况下，原子或离子在受激状态停留约 10^{-8} 秒后，就要跃迁到基态或低能量状态，将其获得的能量以光的形式辐射出来。由于原子有许多能量状态，被激发以后，可以有許多不同的跃迁，产生若干不同波长的光。在分析间隙（电极之间）的蒸汽中，试样物质中蒸发出来的原子是很多的。各个原子被激发的情况不相同，因此辐射的光谱线波长不完全一样，每种元素都可能有多多种波长的谱线被激发出来。可以通过试验来选择适合分析使用的谱线，虽然每种元素可以发射多种波长的谱线，但是同种元素只能发射该元素的特征谱线，而不能发射别的波长谱线。由于不同元素的原子结构不同，各自可能存在的能量状态不同，因此发射的谱线的波长不同，这是用谱线来鉴别不同

元素，进行定性分析的依据。但是，由于每种元素都有许多谱线，某些元素发射的谱线的波长可能相差很小，用分辨率不高的光学仪器，不能将这些谱线分开，造成光谱干扰，在制作图谱时应尽量避免使用有干扰的谱线。

由于原子从一个能态跃迁到另一个能态的几率（可能性）不同，同一元素辐射的多种波长的谱线强度各不相同。在分析不同含量的元素时，应该选用强度适合目视测光的谱线。图谱中选用的谱线，是经过实践验证选出来的。

激发分析元素的不同波长谱线，需要的能量不同，在谱线的波长表中可以找到其数值（激发电位），单位是电子伏特。这是一个能量单位，它的大小，等于电子在1伏特的电场中加速之后获得的能量。

$$1 \text{ 电子伏特} = 1.6 \times 10^{-12} \text{ 尔格}$$

激发电位低的谱线，可用低能量的光源进行激发。例如，钾、钠的激发电位低，可以用火焰激发。激发电位较高的谱线，要用电弧光源。激发电位更高的谱线，需要用火花光源或改变了参数的电弧或火花光源。例如，激发电位 21eV 的 $\text{C}_1 4267.02 \text{ \AA}$ ，用一般光源激发不出来，但加大电容及减小电感后，便能激发出来，可用于生产。

当用高能量光源工作时，会使原子电离变成离子。离子产生的光谱波长和中性原子是有区别的，我们通称这种离子所产生的谱线叫做离子谱线。在谱线表中，谱线波长数字后面注有罗马数字 I 者为中性原子谱线，II 者为一次电离谱线，III 者为二次电离谱线，其余以此类推。使同种元素原子达到一次电离或二次电离所需要的能量大小不同，这个能量叫电离电位。在普通物理化学手册上可以查到它们的数值，也是以电子伏特或尔格作为单位。要激发离子谱线，需使中性原子先被电离，然后激发，所需能量较大。因为产生中性原子谱线所需的能量较低，所以用交流电弧就可以获得，通常称为**电弧线**。离子线则需要火花才能激发出来，通常称为**火花线**。

发射光谱可分三类：

(1) 连续光谱 是由炽热的固体或液体发出的。所有的炽热固体和液体的连续光谱都一样，与化学成分无关。连续光谱是由所有的色光一个接着一个地互相连续排列而成的。

(2) 带状光谱 光谱中包含的谱线，是由许多根挤聚在一个区域或几个区域，因此小型的分光镜几乎不能把各个谱线互相分开，这种光谱形成带状，因此叫带状光谱。又因为它是由分子激发而产生的，所以又叫做分子光谱。

(3) 线状光谱 由分离的颜色线条所组成，以中间的黑暗区域隔开，这些颜色线条又各具有一定波长，称为线状光谱。这种光谱是由原子或离子激发所发射的，因此又叫原子光谱或离子光谱。每种元素均具有自己的特征线光谱作为该元素的标志。

四、光谱定性分析方法

1. 辅助电极和试样的准备

我们知道，分析用的分光标志与辅助电极的材料有很大的关系。对于钢的分析来说，一般使用两种材料^[3]，一种是选用铁电极材料，用纯铁或碳素钢制成。如果铁电极中含有少量杂质，例如 Cr、Mn、Ni 等，就不能再用铁电极分析上述元素。再一种是选用纯铜电极，因为铜电极导电性好，燃弧稳定，不易氧化，电极头产生的连续光谱辐射也较弱，所以一般采用铜电极作为辅助电极。电极形状一种是棒形，直径为 8~10 毫米，一端磨成 2 毫米的弹形或锥形。另一种是圆盘，直径为 150~200 毫米、厚 2~3 毫米。随着电弧的燃烧，试样物质迁移到辅助电极上面，因此每分析一次，应更换一个新的电极或新的位置。为提高分析速度，目前各单位一般都使用圆盘辅助电极，每分析一次只需把电极转动一个不大的角度即可。这样可减少更换电极的时间，可连续进行多次分析。分析较少谱线的金属时（如铝、铜等），可采用铁电极。因为铁的谱线多，能给出较多的比较谱线，以供选择，作分光标志。电极的处理，一般是用砂布和锉刀清理。

分析操作前，应认真清理试样，将激发面的氧化皮和其它表面污垢除掉。

2. 谱线的识别

(1) 按仪器说明书把光学系统调整好，经过激发，在视场内即可呈现出清晰的各组谱线，然后借助于仪器色散曲线，从鼓轮读数中就能识出各组元素的谱线位置。由于鼓轮刻度指示的波长有误差，所以其位置不一定正对准所要的波长，需要认真核对。如果自己重绘色散曲线，绘制方法如下：从视场中选择几条从长波到短波的特征性较强的铁谱线为纵坐标，用刻度鼓轮值作为横坐标，即可绘制出仪器的色散曲线，这样使用起来就比较准确。

(2) 对照铁谱图找谱线，用纯铁打弧，查色散曲线或观察谱线色区，找到所需要波长的光谱区域。然后对照铁谱图在视场中估计该谱线应在某两条铁线之间的某一位置，用波长鼓轮将这一位置移到指针。然后观察含有该元素的试样光谱，在指针处或附近就会出现分析元素谱线。看谱分析工作者如能记住各色区许多铁谱线的特征和波长，对寻找谱线将很有帮助。

(3) 观察纯金属元素的光谱来找谱线，这是一种最基本的方法。如果这种元素的谱线不多，结合色散曲线和波长表就能判断视场中少量谱线所相应的波长。当分析元素的纯物质不易获得时，用二元合金也能方便地找到所需谱线。只要反复观察有或没有该元素的试样，就能找到该元素的谱线。

3. 定性分析

看谱定性分析，是检查元素的特征谱线，以确定试样中某些元素是否存在。因为，任何元素的特征谱线都有固定的波长，所以分析时只需要按波长位置进行检查，看看该元素的灵敏线是否出现。但是，一般的定性分析应以被检定元素的三根灵敏线为依据。如果选择的灵敏线并无别的元素谱线重叠干扰，用一条谱线也可确定该元素的存在与否。所谓灵敏线，就是利用被分析元素在最小浓度时出现在试样光谱中的谱线，这些谱线也称为元素的最后线。只要在试样的光谱中观察到某元素的灵敏线，就可以说