

看谱分析技术在铁基材料锰、钼等元素测定中的应用研究

庞晓辉^① 刘平 杨军红 刘晓燕^a 李国华^a

(北京航空材料研究院 北京市 81 信箱 19 分箱 100095)

^a(四川成发航空科技股份有限公司 成都市 610067)

摘 要 对看谱分析技术中的强度标法进行了应用研究,摄制了相应的彩色图谱,研究了分析线和比较线的选取及使用等关键技术。研究结果能够满足合金材料元素定性和半定量分析的需要,实现材料牌号快速鉴别的目的。

关键词 看谱分析,强度标,图谱。

中图分类号:O433.5⁺9

文献标识码:B

文章编号:1004-8138(2006)01-0072-04

1 前言

看谱分析是一种经典而又直接的光谱分析技术,是用人眼来观察辨认可见光波段的谱线,并根据谱线亮度来判断样品中元素的含量^[1]。看谱分析是直观和快捷的方法,尤其对于定性和半定量分析来说,看谱分析技术快速简便、成本低廉,在先进仪器大量应用的今天仍有广泛应用的前景。本文对铁基材料中锰、钼等元素的看谱分析进行了研究,摄制材料的彩色图谱,确定材料中元素的特征谱线、分光标志及强度标,为铁基材料的定性和牌号的鉴别提供客观、准确的依据。

2 实验部分

2.1 仪器

WKT-6 型双视台棱镜看谱镜(天津市普析光学仪器厂);光谱范围:390—700nm;目视分辨本领:0.05—0.11nm;准直物镜: $f=260\text{nm}$, $D/f=1:6.5$ 。

电源:WJJ-68 交流电弧发生器(天津市普析光学仪器厂);分析间隙:1—2mm;电弧电流:4—6A;电压:220V;预燃时间:10—30s;电极:铜对电极。

2.2 试样

试样为棒状或块状,经砂纸打磨。1Cr11Ni2W2MoV 合金钢中 $\text{Mn}=0.26\%$, $\text{Cr}=10.93\%$;20# 钢中 $\text{Mn}=0.53\%$, $\text{Cr}<0.2\%$;40CrNiMo 合金钢 $\text{Mn}=0.62\%$, $\text{Mo}=0.19\%$;10# 钢 $\text{Mn}=2.80\%$ 。

2.3 实验方法

将试样置于样品台上,按照选定的摄谱条件进行谱图摄制。

3 结果与讨论

3.1 图谱

摄制的不同合金中锰、钼等元素在不同波段的图谱,及条件试验的图谱见图 1—图 7。

3.2 谱线干扰

在进行光谱分析时,首先需要考察的是干扰问题。所以在进行看谱分析时,也要考察谱线干扰。

^① 联系人,电话:(010)62496669

作者简介:庞晓辉(1964—),男,北京市人,从事材料化学成分分析研究工作。

收稿日期:2005-09-09;接受日期:2005-10-17

因为不同元素间的光谱线存在相互干扰,尤其是波长差别很小的谱线之间。所以看谱分析用谱线要选用没有谱线干扰或干扰相对较小的谱线。

图 1 为测定锰元素时摄制的谱图。锰在蓝色光谱区有一条波长为 482.35nm 强度较高的谱线,当锰含量大于 0.1% 时就能可靠的观察到,所以该谱线作为分析用谱线非常理想。但是铬元素在 482.39nm 处有一条谱线,当铬含量达到一定值时对锰元素的看谱测定造成严重干扰。如图 1 所示,1Cr11Ni2W2MoV 合金钢中的铬含量达到 10% 左右,明显的造成锰 482.35nm 线的亮度增加而与含量的对应关系偏离,1Cr11Ni2W2MoV 合金钢与 20# 钢的锰含量差别很大,但在图 1 中表观上强度很接近。

但在铬含量不高的情况下 482.35nm 谱线可视为无干扰分析线。锰 482.35nm 谱线与铬 482.39nm 谱线相对电弧强度比为 400:25^[2],所以铬 482.39nm 看谱检出限在 5% 含量以上,在碳素钢和中低合金钢等含铬量很低的材料看谱分析中不会对锰 482.35nm 谱线产生干扰。在含铬量较高的不锈钢等材料的看谱分析过程中,铬 482.39nm 谱线肯定出现,干扰锰 482.35nm 谱线,就不能选用锰 482.35nm 谱线作为分析用谱线。

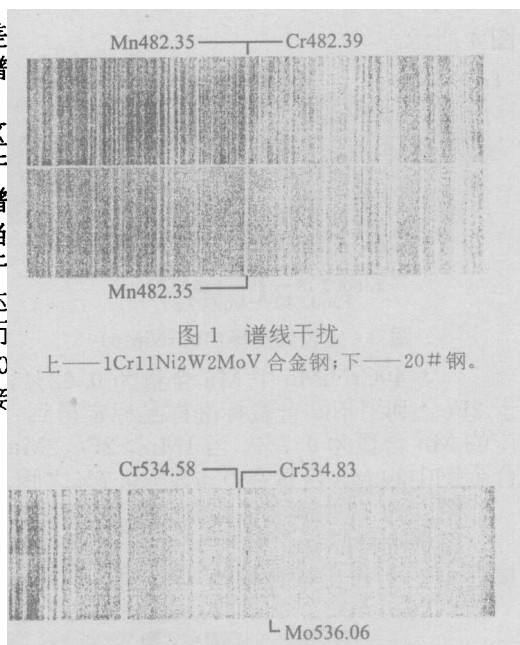


图 1 谱线干扰
上——1Cr11Ni2W2MoV 合金钢;下——20# 钢。

图 2 谱线的线性(4Cr14Ni14W2Mo 合金钢)

3.3 谱线强度的线性

由于原子内部的电子能级状况、跃迁条件及测试材料本身状态不同,谱线强度对元素含量及激发强度的响应是不同的,常见的有谱线加宽、自吸、自蚀等现象,造成谱线的视觉偏差。因此选用分析线和比较线时,应尽量保证选用谱线的强度与元素含量呈线性关系。

在图 2 中可以看到,钼元素在绿色光谱区有一条强度较高的谱线 Mo 536.06nm,其检出限可达 0.5%,该谱线还与 Cr 534.58nm 和 Cr 534.83nm 毗邻,可同时进行铬元素的观测等,表观上看 Mo 536.06nm 作为不锈钢中钼元素含量的分析线非常理想。但我们进一步的观测研究发现 Mo 536.06nm 谱线是一条扩散线,其强度与含量的变化不是线性关系,而是随含量等条件的不同其宽度产生相应的变化,不能线性表现含量的变化,因此,不适宜用作分析线。

3.4 分析线和比较线的选取

看谱分析中分析线和比较线要选在同一观测区,因为看谱分析是用人的视觉进行判定,视觉误差是不可避免的,分析线和比较线在同一视场内可减小视觉误差的影响。如图 3 中的 Fe 606.55、Fe 597.53、Fe 597.68 等谱线由于与待测的元素 Mo、Mn 等分析线波长差较大,不宜选作比较线。

3.5 强度标的制定

强度标法是看谱分析技术的一种,是应用强度标志对元素的进行半定量测定的方法。强度标志由表示不同元素含量的若干强度标志所组成,其作用与其他能给出计量特征值与含量关系的光谱分析校准曲线相同,是看谱分析测定的基础。

选择出 1 条以上的分析线,在分析线同一观测区再选择若干条强度不等波长尽量接近的基体元素谱线作为强度标准,就可以制定相应的强度标。

对于图 3 所示的材料 40CrNiMo,可以选用 Mn 601.35, Mn 601.66, Mn 602.18 作为分析线,根据视觉观测强度,将这三条谱线按由强到弱的顺序分别标为:1Mn=Mn 602.18, 2Mn=Mn 601.66, 3Mn=Mn 601.35。

再按比较线的选择方法,选用 Fe 599.99, Fe 602.02, Fe 602.40, Fe 602.71 作为比较线的分析线,根据视觉观测强度,将这 4 条比较谱线由弱到强分别标为:1Fe=Fe 599.99, 2Fe=Fe 602.71, 3Fe=Fe 602.02, 4Fe=Fe 602.40。

将分析线和比较线都标定好后就制成了看谱分析用光谱图,经过标定后的 40CrNiMo 图谱如

图 4 所示。

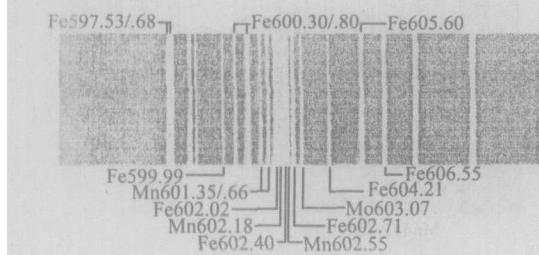


图 3 比较线选择(40CrNiMo)



图 4 40CrNiMo 合金钢图谱(Mn=0.62%)

40CrNiMo 中 Mn 含量为 0.62%,从图中可以看到,1Mn 的强度大于 2Fe,2Mn 的强度小于 2Fe。利用不同含量标准样品标定得到:1Mn=2Fe 时对应的 Mn 含量为 0.5%,2Mn=2Fe 时对应的 Mn 含量为 0.7%。当 $1\text{Mn} > 2\text{Fe}$ 、 $2\text{Mn} \leq 2\text{Fe}$ 时对应的 Mn 含量应为 0.6%左右,像 40CrNiMo 合金钢中的 Mn 含量在 0.5%—0.7%之间。

图 5 为 10# 钢中锰含量的看谱分析图谱。其摄制波长范围与图 4 的 40CrNiMo 合金钢相同。

经标准样品标定得到当 $3\text{Mn}=4\text{Fe}$ 时对应的锰含量为 3%,从图中可以看到 10# 钢 3Mn 强度接近 4Fe,可得出锰含量为 3%左右,与实际的 2.8%是一致的。

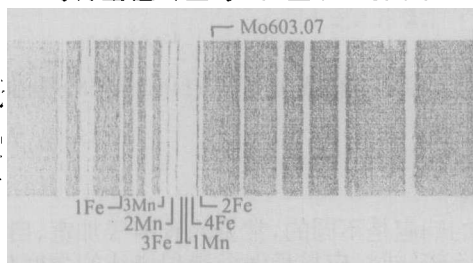


图 5 10# 钢图谱(Mn=2.80%)

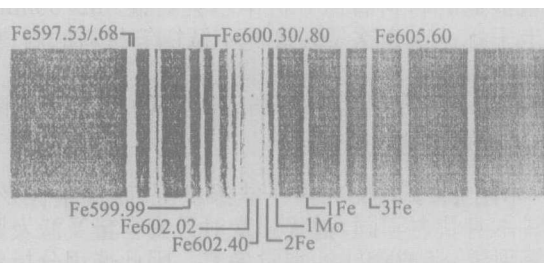


图 6 40CrNiMo 合金钢图谱(Mo=0.19%)

实际上工作中该图谱还可用于铁基合金钼元素的看谱分析,40CrNiMo 合金钢材料进行钼含量分析时标定图谱如图 6 所示。标样标定给出 $1\text{Mo}=2\text{Fe}$ 时对应的钼含量为 0.2%,图 6 中看到 1Mo 很接近 2Fe 强度,钼含量应为 0.2%左右。实际上图 6 图谱摄制用的 40CrNiMo 试样的钼含量为 0.19%,试验结果与标准含量吻合很好。

3.6 分析方法

看谱分析的主要任务或主要应用特点,在于通过对样品组分元素进行定性、半定量测定,以确定样品所属的合金类别或合金牌号。

3.6.1 定性分析方法

定性分析可利用材料中元素的特征谱线,尤其是含量差别较大的谱线进行快速分析。我们在图 7 中将 10# 钢与 40CrNiMo 合金钢在同一色谱区的图谱组合在一起进行分析。

从图 7 看到,10# 钢与 40CrNiMo 合金钢图谱中铁谱线强度基本没变,但由于 10# 钢锰含量较高(10#, Mn=2.8%;40CrNiMo, Mn=0.62%),所以 10# 谱图的锰线强度要高很多。或者说锰线强度较高的为 10# 钢。

在图 7 视场中还有更高效的区分 10# 钢与 40CrNiMo 合金钢的办法,由于 40CrNiMo 合金钢中的钼含量为 0.19%,而 10# 钢基本不含钼(小于 0.05%),所以利用 Mo603.07 谱线可以很快捷的区分两种材料,Mo603.07 谱线强度较高(接近 2Fe 谱线强度)肯定是 40CrNiMo,而 Mo603.07 谱线很弱或基本不出现的是 10# 钢。

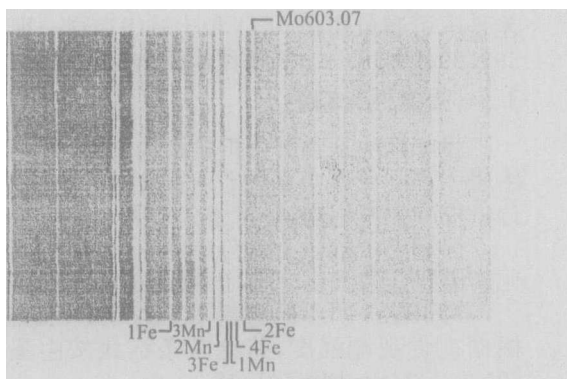


图 7 定性分析图谱

上——40CrNiMo 合金钢,下——10# 钢。

定性分析过程中要避免谱线的干扰,尽量选用强度差别大的谱线为好。如图 8 中 20# 与 1Cr11Ni2W2MoV 的区分,如选用 Mn482.35 谱线,则明显的要受到 Cr482.39 的干扰,尽管两种材料的 Mn 含量差别明显,但 Mn482.35 谱线的强度区别不大。此时应选用其他谱线,如 Mn478.34 谱线可明显的区别两种材料。

实际操作中应充分利用各种材料的成分差别。例如 1Cr11Ni2W2MoV 合金钢与 20# 钢两种材料中,1Cr11Ni2W2MoV 合金钢含 V,而 20# 钢基本不含 V,如图 8 所示,两种材料的 V487.55 谱线强度差别很大,用 V487.55 谱线能更有效可靠的区分 1Cr11Ni2W2MoV 合金钢与 20# 钢两种材料。

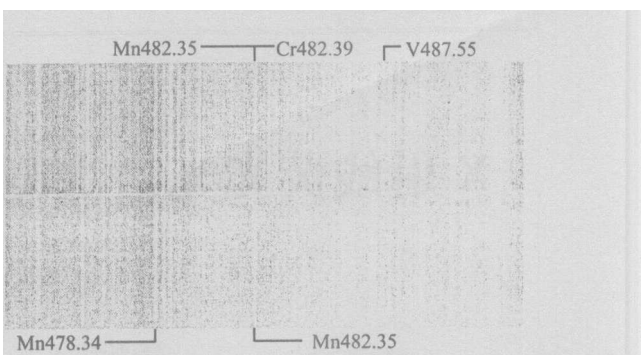


图 8 定性分析图谱
上——1Cr11Ni2W2MoV 合金钢;下——20# 钢。

3.6.2 半定量分析方法

如果需要区分的材料牌号较多,或需要鉴别材料的牌号,定性分析就难以满足要求了。此时需要对特征元素进行半定量分析,以鉴别材料所属牌号。看谱分析的半定量分析工作需要先制定各特征元素的强度标,利用强度标分析得到各元素的含量,与各牌号成分进行对照可鉴别出材料的种类和牌号。

例如,对于铁基合金中的锰元素我们利用标准样品制定了图 7 谱图区视场相应的强度标如表 1 所示,在对图 7 所示两种材料进行鉴别分析时可利用表 1 的强度标对锰元素进行定量分析。

对于铁基合金中的钼元素也制定了与图 6 谱图区视场(同图 7)相应的强度标志如表 2 所示,对 40CrNiMo 合金钢、10# 钢等材料及其他铁基合金进行鉴别分析时可利用表 2 的强度标对钼元素进行定量分析,进而鉴别材料的牌号。

表 1 铁基合金锰组强度标志

Mn(%)	强度标志	Mn(%)	强度标志
0.2	2Mn≤1Fe	1	2Mn=3Fe
0.3	3Mn≤1Fe, 2Mn>1Fe	1.5	1Mn=4Fe
0.5	1Mn=2Fe	2	2Mn=4Fe
0.7	2Mn=2Fe	3	3Mn=4Fe

表 2 铁基合金钼组强度标志

Mo(%)	强度标志	Mo(%)	强度标志
0.05	1Mo 闪烁	0.3	1Mo>1Fe, 1Mo<2Fe
0.1	1Mo=1Fe	0.5	1Mo≤3Fe
0.2	1Mo=2Fe	1	1Mo=3Fe

4 结论

本文通过对铁基合金材料的摄谱分析和试验,对铁基合金材料看谱分析技术进行了研究,提出了图谱摄制的要求和谱线选择选用原则,对强度标的制定进行了探索。结果表明,看谱分析技术可以有效的解决铁基合金中元素定性判别和合金元素半定量测定等问题,进而完成合金牌号鉴别工作。

参考文献

- [1] 徐秋心. 实用发射光谱分析[M]. 成都:四川科学技术出版社,1993.
- [2] 李国华,徐秋心. 金属材料看谱分析手册[M]. 成都:四川大学出版社,2000.

Investigation on Determination of Manganese, Molybdenum in Iron Based Alloy by Spectroscopic Analysis

PANG Xiao-Hui LIU Ping YANG Jun-Hong LIU Xiao-Yan^a LI Guo-Hua^a
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, P. O. 81-19, Beijing 100095, P. R. China)
^a(Sichuan Chengfu Aero Science & Technology Co. Ltd, Chengdu 610067, P. R. China)

Abstract The spectroscopic analysis and intensity mark spectroscopic analysis were studied with relevant colored tables, which offers a spectroscopic technology to meet the requirements about quality and semi-quantity analysis of alloy examination.

Key words Spectroscopic Analysis, Intensity Mark, Spectrometric Chart.