

鋼及其滲碳层中碳的光譜分析方法^{*†}

陈 彬 丁丽君 王 琳

(第一汽車制造厂)

提 要

本文敘述鋼及滲碳鋼中碳的光譜分析方法,以及金相組織对分析結果的影响。在进行分析时,系采用 ИСП-22 型水晶攝譜仪及两种激发光源: FF-20 型費氏火花光源和 ДГ-1 型交流电弧发生器的高頻火花綫路。單次測量百分均方誤差:費氏光源为 3.75%;高頻火花为 5.77%。

試驗說明: 試样中的金相組織会影响碳的工作曲綫的斜率及分析結果。淬火标准試样所制作的工作曲綫的斜率比热轧状态标准試样所制作的工作曲綫的斜率低。淬火試样的分析結果也比退火状态的試样的分析結果偏低。

一. 引 言

鋼中碳的測定,一般都采用化学分析方法,但在某些情况下,例如表面碳的測定和不破坏零件的測定,由于不能从試样上或零件上鑷取化学試样,所以采用光譜分析方法是比較合适的。

利用光譜分析方法进行鋼中碳的測定,已有一些文献介紹过采用积电火花、高頻火花及低压火花等光源的分析方法^{[1],[8],[4],[6]},也有个别文献介紹过表面碳的分析方法^[2]。从这些文献所介紹的方法中,可以綜合出几个主要問題:(1)当采用中型水晶攝譜仪进行鋼中碳的分析时,由于碳綫多被鉄綫或其他元素譜綫所干扰,因此常用的分析綫只有 CIII 2296.89Å,它是二次电离的离子譜綫,电离位能很高,故需采用較高能量的光源,才会受到激发,常用的光源有积电火花及高頻火花;(2)由于碳綫 CIII 2296.89Å 位于短波部分,所以都采用經过增感的 HIKΦII III 型光譜感光板;(3)在一些文献中曾提到空气中二氧化碳对低含量分析的影响^[2]及鎳綫 Ni II 2297.14Å 和 Ni II 2296.55Å 对碳綫 CIII 2296.89Å 的干扰^{[2],[8],[4]},由于鎳綫对碳綫的干扰,而使在含鎳量大于 0.8%^[2](也有說大于 1%^[8])的鋼种中,碳的分析方法发生了一定的困难。

我們在試驗的过程中,参考了这些文献中所介紹的方法及特点,并結合自己的实际情况,采用 ИСП-22 型水晶攝譜仪及两种激发光源: FF-20 型費氏火花光源和 ДГ-1 型交流电弧发生器的高頻火花綫路进行了碳的分析条件的选择,滲碳层中碳的分布測定,并初步了解了金相組織对碳的分析結果的影响。

二. 碳的光譜分析方法

1. 分析条件的选择

* 1959年2月28日收到。

† 此文曾在1958年11月間于北京举行的全国光譜学会議中宣讀。

經過各項系統的試驗以後,決定採用如下的分析條件。

表 1 碳的分析條件

光源	輸入電壓	輸出電壓	電容	電感	電流	放電盤間隙	極距	光學系統	遮光板	狹寬	預燃	上電極	分析綫對	感光板處理及測量條件
FF-20 火花光源	220 V	12,000 V	0.019 μf	零	2.6 安培	—	1 mm	三透鏡 系統*	全 圓	0.010 mm	30"	純銅棒,直 徑 10 mm, 頂端半圓形	CIII 2296.89 FeII 2311.22	HHRΦII 型光譜 感光板,採用米得 爾-海得路顯影液, 在 19—20°C 顯影 5 分
高頻 火花	220 V	—	0.020 μf	—	0.5 安培	1.20 mm	0.5 mm	單透鏡 系統**	全 圓	0.010 mm	40"	純銅棒,直 徑 3 mm 頂端半圓形	CIII 2296.89 FeII 2311.22	(1) MΦ-2 光度計 第三標尺("W"標 尺)測量; (2) 其他同上

*, ** 按照儀器說明書規定的距離安裝。

在選擇分析條件時,發現下面幾種情況:

(1) 在預燃的頭 20—30 秒,綫對的相對強度變化比較大,因此採用了 30—40 秒的預燃時間(圖 1 和圖 2)。

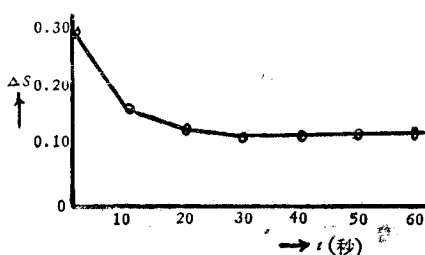


圖 1 費氏光源預燃曲綫

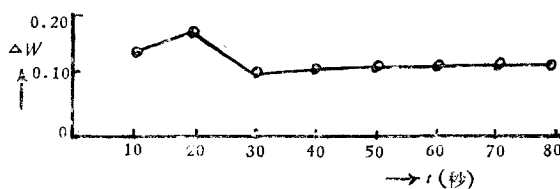


圖 2 高頻火花預燃曲綫

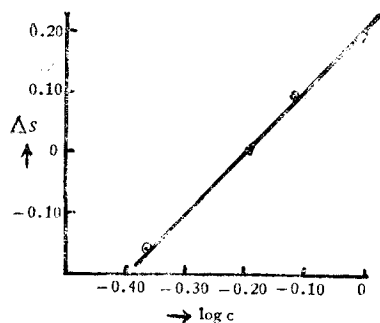


圖 3 費氏火花光源工作曲綫

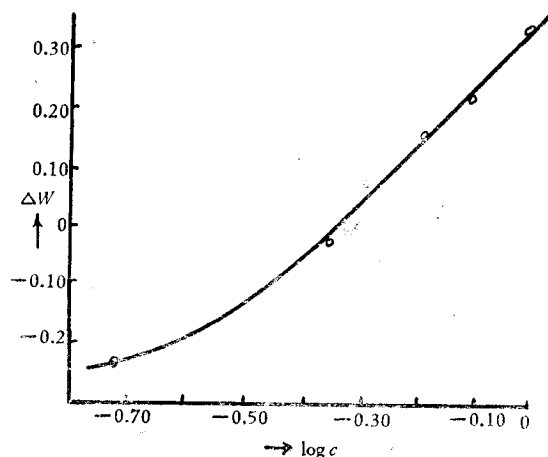


圖 4 高頻火花工作曲綫

(2) 費氏火花光源的電容量增加至 0.016—0.019 微法拉時,碳綫已有足夠的強度,綫對的相對強度隨電容量的增加而改變也不大顯著。

(3) 曾採用純銅、純鋅和純鉛做上電極,結果以純銅做上電極的再現性和靈敏性最好。

(4) 當鋼中含錳量大於 1% 時,碳綫即受到錳綫 WII 2296.97Å 的干擾。

(5) 高頻火花的火焰非常微弱,為了增加狹縫的照明強度,故採用單透鏡系統。

(6) 在含量低于 0.2—0.3% 时, 工作曲线向上弯曲。

2. 工作曲线

在分析条件选定以后, 采用热轧状态的标准试样制作工作曲线。工作曲线如图 3 和图 4。

3. 分析误差统计及与化学分析的比较

分析误差的统计系采用一个含量为 1.04% 的试样, 在同一感光板上摄谱 31 次, 按照一般的计算方法, 算出单次测量百分均方误差: 费氏火花为 3.65%; 高频火花为 5.77%。

与化学分析结果的比较如下表。

表 2 费氏火花光源分析结果比较表

编 号	鋼 号	C _光 %	C _化 %
1	40X	0.35	0.36
2	V ₈	0.79	0.76
3	HX15	1.03	1.05
4	V ₁₀	0.96	1.01
5		0.82	0.79
6	45	0.47	0.45
7		0.46	0.47

表 3 高频火花分析结果比较表

编 号	鋼 号	C _光 %	C _化 %
5	碳素鋼	1.00	1.01
6007	碳素鋼	0.77	0.79
45	碳素鋼	0.46	0.45
26—5	碳素鋼	0.52	0.47

三. 渗碳层中碳的测定

这一部分的试验是为了解决国产汽车上的一些渗碳齿轮零件的表面定碳而进行的。我厂生产的渗碳齿轮是由 18XIT 等牌号的钢材加工制成, 再经过气体渗碳热处理。日常分析的试样是与零件相似的齿块, 只要求分析表面碳的含量。故试样的加工和处理比较方便, 只要将表面氧化层用砂纸擦去即可。

为了测定渗碳层中碳的分布情况, 并利用渗碳层各层中不同的含碳量做标准试样, 故我们在试验时采用块状的试样, 试样的大小为 120 × 40 × 30 mm, 加工后按照齿轮渗碳工艺进行渗碳热处理。再分成数块, 做为光谱分析试样, 化学分析试样及制备标准试样之用。

渗碳层深度的加工方法, 我们采用了阶梯式和斜面两种。阶梯式的加工方法系在试样的同一面上, 按照需要深度加工数个工作平面, 成为阶梯形式, 然后在各个阶梯平面上进行摄谱分析。斜面加工方法系将渗碳层加工成为具有一定角度的斜坡, 如图 5 所示。加工的角度为 θ , $\triangle ABC$ 为磨去的试样, AC 是需要的工作面。设在 AC 面上摄谱的位置距 BB' 边为 L , 深度 $x = GF$, 则可根据要求深度, 计算在 AC 面上摄谱的位置:

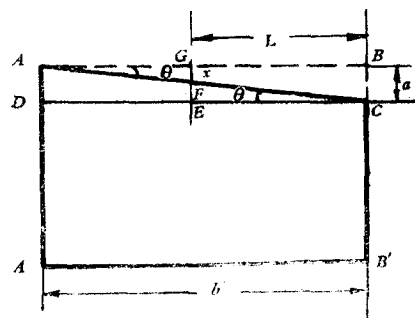


图 5 斜面加工方法示意图

$$L = \frac{a-x}{\tan\theta} \quad \text{或} \quad L = \frac{b(a-x)}{a} .$$

根据实际的体会,阶梯式加工方法较麻烦,但摄谱时比较方便,摄谱的面积可按需要加工。斜面加工方法比较方便,但摄谱的位置不好掌握,如果试样不大,摄谱的面积还会受到限制。关于用来加工的车床或磨床,必须要求有较高的精确度,加工公差不能大于 ± 0.01 毫米,否则就会影响分析的准确度。

为了得到渗碳层各层中碳的化学分析结果,我们将一个试样切成两段,一段做光谱试样进行摄谱,一段做化学试样取屑末。光谱试样摄谱的深度,相当于化学试样取样深度的平均值。例如化学试样从 x_1 层取样至 x_2 层,其取下屑末的分析结果应相当于光谱试样摄谱时加工深度为 Y 的分析结果,

$$Y = \frac{x_1 + x_2}{2},$$

如果考虑光谱试样打弧斑痕深度所引入的误差,则

$$Y = \frac{x_1 + x_2}{2} - \frac{A}{2} \quad (\text{近似值, 式中 } A \text{ 为打弧斑痕深度}).$$

下面简单介绍渗碳层碳的分析结果,以及和化学分析比较的情况,并以百分含量为纵坐标,深度为横坐标制出碳的分布曲线。

表 4 试样№1 A 面和 B 面分析结果¹⁾

化学试样取样深度 (mm)	光谱分析深度 (mm)	费氏光源分析结果 (A 面)	高频火花分析结果 (B 面)	化学分析结果
	表面	0.51 ²⁾	0.44 ³⁾	—
0—0.2	0.1	0.72	0.68	0.67
0.2—0.4	0.3	0.67	0.69	0.67
0.4—0.6	0.5	0.62	0.58	0.58
0.6—0.8	0.7	0.52	0.54	0.50
0.8—1.0	0.9	0.42	0.49	0.42
1.0—1.2	1.1	0.33	0.39	0.36
1.2—1.4	1.3	0.29	0.33	0.31
1.4—1.6	1.5	0.25	0.25	0.30
1.6—1.8	1.7	0.21	0.26	0.24
1.8—2.0	1.9	0.24	0.24	0.23
2.0—2.2	2.1	0.23	0.24	0.23

1) 试样№1 的热处理是不够理想的。曾用金相检查,均匀性不好。A 面和 B 面不一致。
2), 3) 表面有渗碳层。

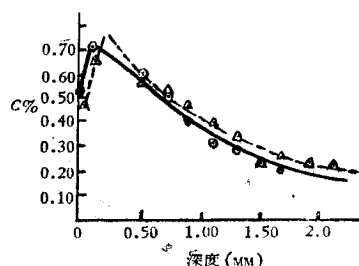


图 6 试样№1 碳的分布曲线(根据表 4 数据)
◎—A 面; △—B 面

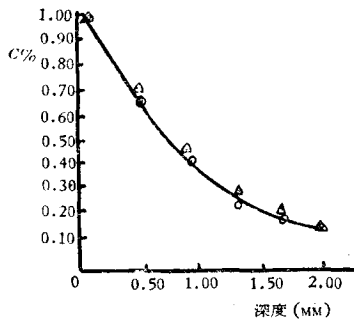


图 7 試样№2 A 面碳的分布曲綫(数据略)
○—光譜; △—化学

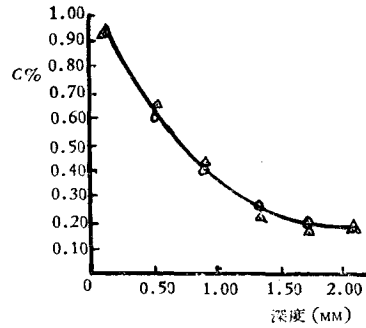


图 8 試样№2 B 面碳的分布曲綫(数据略)
○—光譜; △—化学

由于发现金相組織会影响工作曲綫的斜率及分析結果,故上列的測定系采用滲碳层做标准試样和控制試样进行的。由于滲碳层各层中碳的含量变化較大,最好采用双控制試样,即采用两个不同含量的控制試样,分別控制高含量和低含量的分析。

四. 金相組織对分析結果的影响

在分析鋼鉄中的合金元素时,由于試样中金相組織的不同,往往会使分析結果受到不同程度的影响,我們在进行鋼中碳的分析时,也发现这种影响,下面所介紹的情况,主要是采用費氏火花光源进行的。

1. 金相組織对工作曲綫斜率的影响

由于試样經過不同的热处理而形成不同的金相組織,会影响碳的工作曲綫的斜率,經過淬火的滲碳层标准試样和原鋼材(热軋状态)的标准試样所制成的工作曲綫,其斜率不

表 5 金相組織对工作曲綫斜率的影响

热 处 理 情 况	金 相 組 織	工 作 曲 綫 斜 率	
		費氏光源	高頻火花
原鋼材: 热軋状态	含碳>0.8%是碳化物和珠光体 含碳<0.7%是鉄素体和珠光体	0.95	0.98
滲碳鋼: 淬火状态	表面为針狀馬氏体和殘留奧氏体	0.70	0.77

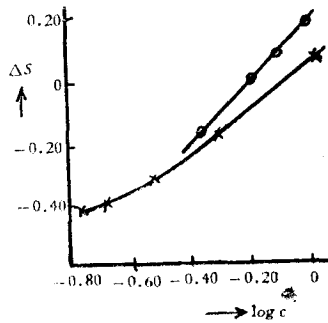


图 9 費氏光源工作曲綫
○—原鋼材; ×—滲碳鋼

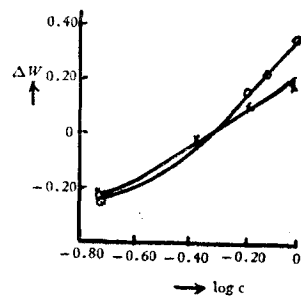


图 10 高頻火花工作曲綫
○—原鋼材; ×—滲碳鋼

一致。前者較后者的斜率低,并且在高含量时,彼此的偏离較大,低含量时,偏离較小(表 5;图 9 和图 10)。从試驗的結果看来,含量高于 0.45—0.60% 时,影响比較显著。

2. 金相組織对分析結果的影响情况

(1) 热軋状态与淬火状态試样的分析結果:

將牌号为 Y₁₀A 的碳素工具鋼一块,分成三段,进行不同的热处理,然后用費氏光源进行分析,其分析結果及热处理情况列于表 6 中。

表 6

牌 号	热 处 理 情 况	金 相 組 織	C _光 %	C _化 %
Y ₁₀ A	淬火:(在 H-30 电爐中)在 800°C 加热 20 分,然后水淬	馬氏体+殘留奧氏体+碳化物均匀分布	0.91	1.02
Y ₁₀ A	配火:在 800°C 加热 20 分,然后气冷	配火馬氏体+碳化物均匀分布	0.91	1.02
Y ₁₀ A	原鋼材:热軋状态	球狀珠光体	1.02	1.02

为了避免由于表面脫碳的影响,又采用合金鋼 9XC 进行同样的处理,并在攝譜前將表面磨去 1—2mm。分析結果如表 7。

表 7

热 处 理 情 况	C _光 %	C _化 %
淬火状态	0.74	0.80
配火状态	0.76	
热軋状态	0.81	

由表 6 和表 7 的数据可以看出,經過淬火,以及淬火后再行低温(280°C)配火的試样,其分析結果均低于热軋状态的試样。

(2) 試样淬火后經過不同温度配火的分析結果:

試驗說明,不同温度配火的試样,其分析結果不一样,配火温度愈高,分析結果与原鋼材愈接近。

表 8 試样淬火后經過不同温度配火的分析結果

編 号	热 处 理 情 况		金 相 組 織	C _光 %	C _化 %
	淬 火	配 火			
1	在 850°C 保溫 15 分鐘后油淬	在 200°C 保溫 1 小时气冷	馬氏体+游离碳化物+少量奧氏体	0.81	0.90
2		在 300°C 保溫 1 小时气冷		0.83	
3		在 400°C 保溫 1 小时气冷		0.85	
4		在 500°C 保溫 1 小时气冷		0.87	
5		在 600°C 保溫 1 小时气冷		0.89	

3. 金相組織对預燃曲綫形状的影响

由于考虑到金相組織对分析結果的影响直接与試样的蒸发过程有关,因此我們采用一块牌号为 Y₈ 的原鋼材切成兩段。一段进行淬火,另一段保持原狀,然后观察兩种試样的預燃曲綫的变化情况。淬火試样的金相組織为細針狀馬氏体。

試驗說明,在預燃 60 秒以前,淬火試样的預燃曲綫較原鋼材的預燃曲綫偏低,在 60 秒以后,兩者的預燃曲綫几乎趋于一致(图 11)。这說明在我們的具体情况下,增長預燃時間可以减少或消除金相組織的影响。

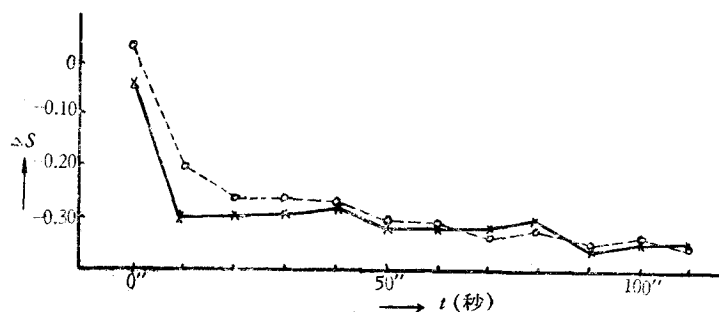


图 11 金相組織对碳的預燃曲綫的影响情况

○——原鋼材； ×——淬火

五. 結論和討論

1. 根据光譜分析誤差統計的結果和与化学分析結果的比較,采用上面所介紹的分析条件,尚能达到一定的准确度.利用它来进行表面碳的測定,滲碳层中碳的測定,以及不破坏零件的測定,要比化学分析方法方便,而且能解决化学分析方法所不能解决的困难.必須指出,滲碳层中碳的分析准确度与試样的均匀性很有关系,如果改进試样的均匀性,誤差会更減小的.

2. 由于金相組織对工作曲綫的斜率及分析結果会发生影响,因此必須注意标准試样及控制試样与分析試样金相組織的一致性.在分析滲碳鋼时,最好采用滲碳鋼做标准試样和控制試样.从图 11 中預燃曲綫的情况看来,延長預燃時間可以減少金相組織的影响,不过,由于我們的試驗仅限于一种牌号,热处理的情况也仅限于我們厂使用的条件,对于其他的牌号,或者存在不同第三元素时的情况如何,以及改变其他的热处理条件以后如何,还没有进一步进行試驗,因此,仍需注意这种影响.

3. 关于在低含量时工作曲綫向上弯曲的問題,我們考虑一方面是受着空气中二氧化碳的影响,另一方面,是否可以認為与光譜背景有关,因为在碳綫 $CIII\ 2296.89\text{\AA}$ 附近是存在着背景的.

4. 由于条件的限制,我們的工作做得不够深入,有些問題也未进行試驗,例如对于高合金鋼及含鎳的鋼种,以及进一步探討金相組織的影响等,均未进行試驗.

本文初稿承中国科学院应用化学研究所吳欽义同志进行了审查,并提出了許多宝贵的意見,謹此致謝.

参 考 文 献

- [1] Свентицкий, Н. С., *Изв. АН СССР, сер. физ.* 11 (3) (1947), 319—324.
- [2] Замятин, М. М., Гецов, А. В. и Гринзайд, Е. Л., *Зав. лаб.* 21 (3) (1955), 316—320.
- [3] Борзов, В. П., Грамм, О. С., Свентицкий, Н. С. и Таганов, К. И., *Изв. АН СССР, сер. физ.* 14 (5) (1950), 611—617.
- [4] Олейников, А. И. и Таганов, К. И., *Зав. лаб.* 15 (1) (1949), 59.
- [5] Сухенко, К. А. и Яковлева, Н. П., *Зав. лаб.* 14 (5) (1948), 625.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДА В СТАЛЯХ И ЦЕМЕНТИРОВАННЫХ СЛОЯХ ЦЕМЕНТАЦИОННОЙ СТАЛИ

Чэн Бин Дин Ли-цзюнь Ван Лин
(АЗ-1, КНР)

РЕЗЮМЕ

В настоящей статье описан метод количественного спектрального анализа углерода в сталях и цементированных слоях цементационной стали, а также описано влияние микроструктур на результаты спектрального анализа. Для определения применяется кварцевый спектрограф ИСП-22 и два источника: искровой генератор Фейсснера FF-20 и высокочастотную схему генератора дуги переменного тока ДГ-1. Средняя квадратичная ошибка однократного определения равно 3.65% для искрового генератора FF-20 и 5.77% для высокочастотной искры.

Поскольку при различных условиях термической обработки в образцах может образоваться неодинаковая микроконструкция, что оказывает влияние на наклон градуировочного графика и результаты анализа, Так, градуировочные графики, построенные при помощи закаленных цементированных эталнов и эталонов из исходного материала в состоянии горячего проката имеют различные наклоны. По наклону градуировочный график, построенный при помощи закаленных цементированных эталонов меньше графика, построенного при помощи эталонов из исходного материала. Результаты анализа для образцов в закаленном состоянии различны, по результатам анализа концентрация углерода для закаленного образца ниже, чем для отожженного.