

В. ПРОКОФЬЕВ

**ОПЫТ ИССЛЕДОВАНИЯ СТИЛОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КРЕМНИЯ В СТАЛЯХ, ЛАТУНИ И ДЮРАЛЮМИНЕ**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 18 IX 1940)

Методы количественного спектрального анализа нашли широкое применение для анализа очень многих сплавов. Различные производственные и исследовательские организации накопили у себя большой эмпирический материал, который ждет своей обработки. Современные методы спектрального анализа являются методами эмпирическими, не обеспеченными еще достаточно серьезной теоретической базой. Хорошо известно, например, что изменение состава сплава, даже изменение его структуры, часто приводит к необходимости строить специальные градуировочные кривые. Между тем мы совсем не знаем, что по существу определяет эту необходимость, мы не знаем существа самого основного процесса в технике количественного спектрального анализа, процесса перевода вещества сплава из твердого состояния в газообразное. Если при дуговом методе анализа мы имеем плавление сплава и испарение его компонент в соответствии с их летучестью, то при искровом методе процесс еще не совсем ясен; помимо этого, здесь также происходит ограниченное расплавление и испарение из расплавленного участка, но существуют и иные точки зрения. Специальные исследования должны разрешить этот вопрос. Но и без этих исследований систематическая обработка уже имеющегося опытного материала позволит вскрыть новые закономерности количественного спектрального анализа сплавов.

Не претендуя на исчерпывающий ответ стоящих здесь сложных вопросов, мы в настоящей заметке хотим поделиться опытом анализа материалов, полученных в процессе производственной работы одного из заводских строительных заводов. Это значит, что на таком заводе мы можем встретить самые разнообразные сплавы, главным образом, стали, латуни, бронзы и алюминиевое литье.

Имеющийся в нашем распоряжении материал получен при анализе кремния в сталях (до 1,5%), в кремнистых латунях (1—3%) и в дюралюмине (0—3,5%) при помощи стилометра*. В таблице приведены исходные данные концентраций (c) кремния и углов (α) поворота анализатора**, отсчитанных от нулевого положения, при котором спектр сравнения полностью потушен. Все измерения производились со вспомогательным железным электродом (углеродистая сталь).

* Все измерения произведены лаборантом А. Никитиной.

** Химические и стилометрические анализы проведены несколько раз.

Стали		Кремнистая латунь		Дюралюмин			
c %	α°	c %	α°	c %	α°	c %	α°
0,16	38,8	1,42	36,5	0,11	31,9	1,41	35,1
0,53	42,4	1,55	37,5	0,28	32,2	1,54	35,6
0,95	45,5	1,57	37,3	0,44	33,2	2,72	38,2
1,20	47,4	1,60	37,8	0,51	33,2	3,36	39,0
—	—	2,36	39,2	0,55	33,6	—	—
—	—	2,73	40,4	0,57	34,0	—	—
—	—	3,06	41,4	0,85	34,6	—	—
—	—	3,29	41,7	—	—	—	—

В соответствии с принятым нами методом построения градуировочных кривых для стилометра все эти данные представлены графически на фиг. 1, воспроизводящей имеющую место для стилометра аналитическую зависимость.

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = ac^b + i. \quad (1)$$

Мы видим, что 1) точки для различных сплавов расположились на различных прямых линиях, идущих с очень разными наклонами. Круче всего идет прямая для сталей, дюралюмин расположился на самой пологой прямой.

2) Прямые для кремнистых латуней и дюралюмина отсекают на оси ординат один и тот же отрезок $i=0,39$; прямая для сталей отсекает значительно больший отрезок $i=0,55$. Величина i определяется некоторым наличием кремния в постоянном электроде, а также и некоторым фоном в спектре.

На фиг. 2 дано графическое изображение для этих же трех сплавов в соответствии с аналитической зависимостью

$$\lg (\operatorname{tg}^2 \alpha - i) = b \lg c + k. \quad (2)$$

Из этого графика видно, что, несмотря на различное значение параметров α и i зависимости (1), все три сплава дали параллельные прямые с очень близкими значениями величины b : для сталей $b=0,97$, для кремнистой латуни $b=0,98$, для дюралюмина $b=0,95$.

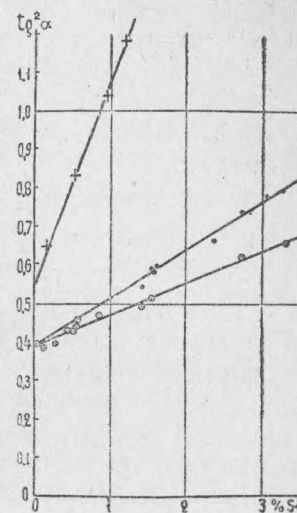
Величина $(\operatorname{tg}^2 \alpha - i)$ является по существу интенсивностью линии кремния по отношению к линии сравнения. Поэтому параллельное перемещение прямых соответствует изменению относительной интенсивности линии кремния, и это изменение обусловлено изменением величины k формулы (2).

Анализ сплавов производится по разным спектральным линиям:

анализ дюралюмина	Si 6 371,3—Fe 6 400,0 Å
анализ сталей	Si 6 346,7—Fe 6 302,5 Å
анализ кремнистых латуней	Si 6 346,7—Fe 6 400,0 Å

Поэтому, чтобы можно было высказать некоторое суждение о роли состава сплава в относительных интенсивностях линий кремния, нами были измерены* относительные интенсивности этих линий друг относительно друга при помощи стилометра. Экземпляр стилометра имел несколько видоизмененную конструкцию призмы Волластона (2), отчего

* Измерения произведены совместно с А. Смирновой.



Фиг. 1.

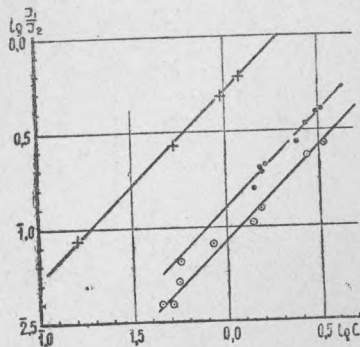
он давал два спектра одинаковой интенсивности. Анализатор ориентирован так, что при угле поворота $\alpha=0$ нижний спектр потушен, при этом равенство интенсивностей одинаковых линий в обоих спектрах наблюдается при угле поворота $\alpha=45^\circ$. Поляризационный фотометр измеряет отношение интенсивностей двух спектральных линий в соответствии с формулой

$$\frac{I_1}{I_2} = \operatorname{tg}^2 \alpha,$$

где I_1 — интенсивность некоторой спектральной линии в верхнем спектре, I_2 — интенсивность линии сравнения в нижнем. Для интересующих нас линий было получено

$$\text{для Si } \frac{I_{6346,7}}{I_{6371,3}} = \operatorname{tg}^2 58,2^\circ = 2,6,$$

$$\text{для Fe } \frac{I_{6302,5}}{I_{6400,0}} = \operatorname{tg}^2 54,8^\circ = 2,0.$$



Фиг. 2.

Для контроля были проведены измерения с двумя различными линиями Fe для одного и того же образца стали. Они дали:

$$\text{для } \frac{\text{Si } 6346}{\text{Fe } 6302,5} = \operatorname{tg}^2 45^\circ, 2 = 1,01,$$

$$\text{для } \frac{\text{Si } 6346}{\text{Fe } 6400,0} = \operatorname{tg}^2 54^\circ, 1 = 1,91.$$

т. е. действительно переход к менее интенсивной линии железа (6400,0) увеличивает значения $\operatorname{tg}^2 \alpha$ почти в 2 раза.

При измерении интенсивности в стилометре при наличии дополнительной линии наложения или фона мы имеем

$$\frac{I_1 + i}{I_2} = \operatorname{tg}^2 \alpha;$$

отсюда видно, что переход к другой линии Fe изменяет только знаменатель и вводит поправку в величины $\operatorname{tg}^2 \alpha$ для всех образцов сталей. Таким образом график фиг. 2 для стали пойдет выше на величину $0,30 = \lg 2$ и еще дальше отойдет от графика для латуней, который построен для той же пары линий. Таким образом расстояние между этими двумя графиками в логарифмическом масштабе составит $0,60 + 0,30 = 0,90$, что дает 8-кратное отношение интенсивностей.

Это значит, что для сталей относительная интенсивность линий Si больше в 8 раз, чем для кремнистых латуней.

Для дюралюмина измерения делались по линии Si 6371,3, которая, по дополнительным измерениям, в 2,6 раза слабее, чем Si 6346,7. Легко видеть, что переход к более яркой линии Si 6346,7 пропорционально увеличит значения $\operatorname{tg}^2 \alpha$ для всех образцов и повысит положение логарифмического графика дюралюмина на величину $\lg 2,6 = 0,41$.

Тогда график кремнистых латуней будет лежать ниже графика дюралюмина на величину $0,41 - 0,15 = 0,26$, что дает отношение интенсивности 1,8 в пользу дюралюмина. Между новыми положениями графиков стали и дюралюмина будет интервал, равный в логарифмическом масштабе 0,64, что дает отношение интенсивностей 4,4 в пользу сталей. Таким образом, если принять относительную интенсивность линии кремния в кремнистых латунях за 1, то мы получим следующие величины: кремнистые латуни 1, дюралюмин 1,8, сталь 8. Мы здесь имеем очень большую разницу в интенсивности, в чем, несомненно, проявляются свойства этих сплавов, влияние их состава, их структуры. Трудно строить

специальные предположения, в силу чего мы имеем такую резкую разницу в поведении кремния для этих сплавов.

Однако эти сплавы очень различны по своей природе, чтобы можно было ожидать совпадений графиков. Мы здесь имеем первый случай сопоставления таких сплавов, и было бы очень важно для понимания процессов, происходящих на электроде, установить причины этого явления.

Можно предполагать, что некоторую роль здесь играют основные компоненты сплава и их летучесть. Так, в кремнистых латунях мы имеем значительное количество легкоплавкого с большой летучестью цинка. В дюралюмине алюминий имеет несколько более высокую температуру плавления и меньшую летучесть. Наконец, в сталях железо имеет температуру плавления, близкую к температуре плавления кремния. Возможно, что под действием искры плавятся небольшие участки поверхности электрода и испарение из этого расплава происходит, главным образом, за счет более легкоплавких и более летучих компонент. Это, конечно, только гипотеза, которая подлежит проверке.

Кроме таких выводов по этим сплавам мы можем сделать два других весьма важных вывода, касающихся теоретических основ количественного спектрального анализа. Соотношение (2) является общим аналитическим выражением для любого метода количественного спектрального анализа (1), если левую часть заменить эквивалентной величиной $\lg \frac{I_1}{I_2}$.

В этом аналитическом выражении мы имеем две константы b и k . Рассмотренные здесь результаты по анализу кремния (и имеющееся в нашем распоряжении большое количество других подобных материалов по латуням, бронзам и алюминиевым сплавам) приводят нас к следующим положениям:

1. Константа « b », определяющая наклон логарифмического графика, является константой анализируемого элемента; она может изменяться при изменении условий работы (щель спектрального прибора, условия возбуждения), при переходе к другой области концентраций. Но она не зависит от сорта сплава даже для таких резко различных по своим свойствам сплавов, как стали и алюминиевые сплавы.

2. Константа « k » является константой сплава и определяет положение градуировочной кривой в логарифмических параметрах; она зависит от состава сплава, его структуры.

Эти положения можно формулировать иначе: в близких интервалах концентраций градуировочные кривые для одного и того же элемента, но различных сплавов, в логарифмических параметрах параллельны друг другу.

Легко видеть, какое практическое значение имеют эти положения, если они действительно являются справедливыми во всех случаях; направление графика (величина b) нами может быть определено на сплавах, эталоны которых легко создать; для получения графика для другого сплава нам необходимо взять только один эталон этого сплава и по нему определить константу « k » этого сплава по отношению к принятым эталонам. Можно таким образом создать «метод одного эталона», который значительно облегчит практическое применение количественного спектрального анализа, особенно там, где химический анализ не может обеспечить нам группы надежных эталонов.

Лаборатория спектрального анализа
Государственного оптического института

Поступило
19 X 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. К. Прокофьев и Н. Д. Сорокина, Заводская лаборатория, 9, 417 (1940).
² В. А. Осипов, Патент 188989, 31 VIII—1936 г. Кл. 42, 21, № 49364.

