

日本钢铁工业高速发展的一个重要因素

——介绍

日本钢铁分析技术

第 二 册

冶金部分析情报网

日本钢铁分析技术

第二册

日本钢铁协会 共同研究会

钢铁分析部会 编

冶金部分析情报网 译

那宝魁 校

冶金部分析情报网

全书共分四篇。第一篇介绍日本钢铁分析部会的历史和组织；第二篇介绍日本钢铁工业中各工序的生产管理与钢铁分析；第三篇介绍日本钢材的研究开发和分析技术；第四篇介绍钢铁分析部会各分科会的历史及具体分析方法的研究成果，包括钢铁分析、铁矿石分析、发射光谱分析、X 光荧光分析、钢中非金属夹杂物分析、钢中气体分析及钢铁标准试样等，並附有各种分析仪器的简介与各国钢铁分析标准方法一览表。内容丰富，涉及面广，对我国钢铁企业（包括大、中、小型钢铁厂）的各级领导和从事工艺、技术监督和分析工作的技术人员及管理人员了解日本钢铁分析技术的发展历史和现状，是一部比较全面、系统和完整的参考书。

日本钢铁分析技术

（第二册）

日本钢铁协会 共同研究会

钢铁分析部会 编

冶金部分析情报网 译

那宝魁 校

☆

冶金部分析情报网 出版 发行

（北京西外太平庄13号）

北京胶印二厂 排版

中国科学技术情报研究所印刷厂印刷

☆

850×1168 1/32 字数（第二册）211千字

1985年4月第1版 工本费（一套四册）4.00元

第二册 目 次

第三篇	钢材的研究开发和分析技术	(133)
第一章	对钢材研究发展有贡献的分析技术	(133)
1.1	钢铁分析技术的演变	(133)
1.2	分析技术的进步与在钢材研究中的应用	(136)
1.2.1	钢铁分析技术的进步	(136)
1.2.2	在钢铁研究中的应用	(140)
第二章	钢材组织的观察与分析	(143)
2.1	前言	(143)
2.2	组织分析仪器的发展和在钢铁工业中的应用	(144)
2.3	钢铁材料的组织分析和成分分析	(149)
第三章	钢中析出弥散相的分析	(151)
3.1	前言	(151)
3.2	酸法	(151)
3.3	卤法	(152)
3.4	电解法	(153)
3.5	提取残渣的分析法	(156)
3.6	钢中析出弥散相分析中存在的问题	(156)
第四章	钢的表面和界面分析	(159)
4.1	表面分析概况	(159)
4.2	表面分析技术的发展和在钢铁中的应用	(160)
4.3	表面和界面分析在钢铁研究中的应用	(162)
4.4	表面分析技术和管理分析	(165)
第四篇	在共同研究中钢铁分析的发展	(168)
第一章	钢铁的化学分析	(168)
1.1	前言	(168)
1.1.1	化学分析分科会的发展概况	(168)
1.1.2	钢铁化学分析	(170)
1.1.3	铁矿石的化学分析	(179)
1.1.4	其它	(179)
1.2	碳	(182)
1.2.1	测定方法的演变	(182)
1.2.2	总含碳量的定量方法	(182)

1.2.3	游离碳定量方法	(184)
1.2.4	小结	(184)
1.3	硅	(185)
1.3.1	测定方法的演变	(185)
1.3.2	二氧化硅重量法	(185)
1.3.3	分光光度法和原子吸收法	(186)
1.3.4	其它方法	(187)
1.3.5	小结	(188)
1.4	锰	(189)
1.4.1	测定方法的演变	(189)
1.4.2	过硫酸铵氧化高锰酸钾滴定法	(190)
1.4.3	过碘酸钠氧化分光光度法	(190)
1.4.4	原子吸收法	(190)
1.4.5	小结	(192)
1.5	磷	(192)
1.5.1	测定方法的演变	(192)
1.5.2	中和滴定法	(193)
1.5.3	钼蓝分光光度法	(195)
1.5.4	磷钒钼酸—MIBK 萃取分光光度法	(196)
1.5.5	小结	(196)
1.6	硫	(198)
1.6.1	测定方法的演变	(198)
1.6.2	重量法	(198)
1.6.3	燃烧法	(201)
1.6.4	还原蒸馏—次甲基蓝分光光度法	(204)
1.6.5	小结	(205)
1.7	镍	(205)
1.7.1	测定方法的演变	(205)
1.7.2	滴定法和重量法	(205)
1.7.3	分光光度法	(208)
1.7.4	原子吸收法	(209)
1.7.5	其它方法	(210)
1.7.6	小结	(210)
1.8	铬	(210)
1.8.1	测定方法的演变	(210)
1.8.2	容量法	(211)

1.8.3	分光光度法	(213)
1.8.4	原子吸收法	(214)
1.8.5	小结	(214)
1.9	钼	(216)
1.9.1	测定方法的演变	(216)
1.9.2	α -安息香肟分离重量法	(216)
1.9.3	分光光度法	(217)
1.9.4	原子吸收法	(218)
1.9.5	其它方法	(219)
1.9.6	小结	(219)
1.10	铜	(220)
1.10.1	测定方法的演变	(220)
1.10.2	硫代硫酸钠滴定法	(220)
1.10.3	分光光度法	(221)
1.10.4	原子吸收法	(221)
1.10.5	小结	(222)
1.11	钨	(222)
1.11.1	测定方法的演变	(222)
1.11.2	三氧化钨重量法	(223)
1.11.3	对苯二酚分光光度法	(223)
1.11.4	硫氰酸铵分光光度法	(224)
1.11.5	TPAC - KSCN - CHCl_3 萃取分光光度法	(224)
1.11.6	小结	(224)
1.12	钒	(225)
1.12.1	测定方法的演变	(225)
1.12.2	滴定法	(225)
1.12.3	N-BPHA 萃取分光光度法	(226)
1.12.4	原子吸收法	(226)
1.12.5	其它方法	(226)
1.12.6	小结	(227)
1.13	钴	(227)
1.13.1	测定方法的演变	(227)
1.13.2	四氧化三钴重量法	(227)
1.13.3	亚硝基R 盐分光光度法	(227)
1.13.4	2-亚硝基-1 苯酚萃取分光光度法	(228)
1.13.5	原子吸收法	(229)

1.13.6 小结	(229)
1.14 钛	(230)
1.14.1 测定方法的演变	(230)
1.14.2 容量法	(230)
1.14.3 分光光度法	(230)
1.14.4 原子吸收法	(231)
1.14.5 其它方法	(231)
1.14.6 小结	(231)
1.15 铝	(231)
1.15.1 测定方法的演变	(231)
1.15.2 容量法	(232)
1.15.3 分光光度法	(233)
1.15.4 原子吸收法	(234)
1.15.5 状态测定	(235)
1.15.6 小结	(235)
1.16 砷	(235)
1.16.1 测定方法的演变	(235)
1.16.2 以金属砷分离亚砷酸滴定的容量法	(236)
1.16.3 碘化砷萃取钼蓝分光光度法	(236)
1.16.4 小结	(236)
1.17 锡	(236)
1.17.1 测定方法的演变	(236)
1.17.2 二氧化锰吸附分离碘滴定法	(237)
1.17.3 碘化锡萃取苯基荧光酮分光光度法	(237)
1.17.4 原子吸收法	(238)
1.17.5 小结	(238)
1.18 硼	(238)
1.18.1 测定方法的演变	(238)
1.18.2 蒸馏分离姜黄素分光光度法	(239)
1.18.3 次甲基蓝萃取分光光度法	(239)
1.18.4 小结	(240)
1.19 氮	(240)
1.19.1 测定方法的演变	(240)
1.19.2 水蒸汽蒸馏中和滴定法	(240)
1.19.3 水蒸汽蒸馏双吡唑啉酮分光光度法	(241)
1.19.4 水蒸汽蒸馏靛蓝分光光度法	(242)

1.19.5	惰性气体为载体—熔融热导法	(242)
1.19.6	小结	(243)
1.20	铅	(243)
1.20.1	测定方法的演变	(243)
1.20.2	钼酸铅重量法	(244)
1.20.3	打萨踪萃取分光光度法	(244)
1.20.4	原子吸收法	(244)
1.20.5	小结	(245)
1.21	镁	(245)
1.21.1	测定方法的演变	(245)
1.21.2	EDTA滴定法	(245)
1.21.3	原子吸收法	(246)
1.21.4	小结	(246)
1.22	锆	(246)
1.22.1	测定方法的演变	(246)
1.22.2	二甲酚橙分光光度法	(247)
1.22.3	氟化物共沉淀分离, 二甲酚橙分光光度法	(247)
1.22.4	其它方法	(247)
1.22.5	小结	(248)
1.23	硒	(248)
1.24	碲	(248)
1.24.1	氯化亚锡还原分光光度法	(249)
1.24.2	铋试剂Ⅱ萃取分光光度法	(249)
1.24.3	原子吸收法	(249)
1.24.4	小结	(250)
1.25	铈	(250)
1.25.1	甲基异丁酮萃取—罗丹明B 分光光度法	(250)
1.25.2	碱性亮绿甲苯萃取分光光度法	(250)
1.25.3	原子吸收法	(251)
1.25.4	小结	(251)
1.26	钼	(251)
1.26.1	邻苯三酚分光光度法	(252)
1.26.2	其它方法	(252)
1.27	铈	(252)
1.27.1	五氧化二铈重量法	(253)
1.27.2	邻苯三酚分光光度法	(253)

1.27.3	氯代磺酞 S 分光光度法.....	(253)
1.27.4	氯代磺酞 S 萃取分光光度法.....	(254)
1.27.5	小结.....	(254)
1.28	钙.....	(254)
1.29	锌.....	(255)
1.30	铋.....	(256)
1.31	稀土类元素.....	(257)
补遗	ISO/TC17/SC1 的国内活动.....	(273)
1.	前言.....	(273)
2.	分论.....	(275)
3.	SC1 今后的活动方针.....	(275)
4.	结束语.....	(276)

第三篇 钢材的研究开发和分析技术

第一章 对钢材研究发展有贡献的分析技术

摘要

本章主要叙述本世纪中期以来日本钢铁生产过程中的技术进步和有效地用于钢铁材料研究工作中的主要分析技术的技术革新。另外,也概要地介绍一下分析技术在钢铁生产工艺革新、提高钢材质量和发展新工艺或新产品过程中的作用和贡献。

1. 1 钢铁分析技术的演变

钢铁分析中大致有: (1) 原料、燃料或辅助材料、成品的供应与销售中所必需的检验分析; (2) 与生产过程直接关联的管理分析; (3) 研究与开发中所必需的研究分析。过去在这些分析中都采用同样原理的方法,并以重量分析法和容量分析法为主。

以氧气顶吹转炉炼钢法引进到日本为转折点,从1960年前后,生产设备在向大型化和生产效率向高效化方向发展,钢铁生产技术取得了飞跃的发展。另外,在工业生产水平迅速提高的同时,在1970年前后开始,环境污染问题也表面化了,但是钢铁工业对这一问题是最早采取措施,并且确定了防止污染和改善环境的技术,同时在保护环境方面起了非常重要的作用。另外,从1973年石油危机以来,迅速地进行了节省能源、节约人力和取代能源的政策,最近又进一步从追求产量转变为追求质量,采取了使生产合理化,使钢材质量提高和使产品深度加工的措施。随着这种形势的演变,钢铁生产技术也有了很大的改变,目前生产流程正在发生很大的变化,即(矿石预先处理)→(高炉炼铁)→(铁水预处理)→(转炉复合吹炼)→(钢水的炉外精炼)→(连续铸造)→(轧制加工),另外这一系列的过程正在进行连续化和自动化,与此相对应的,各个工艺过程也越来越要求具有不同特点的分析信息。由于这种趋势的变化,在管理分析领域中,逐年日益强烈要求分析的快速化和提高分析精度,从1960年起,分析的仪器化和自动化发展很快,形成了目前的仪器分析时代。另外,有关钢铁的研究和开发,也非常高度发展了,在研究分析领域内也正在实践快速化,并且越来越需要它提供质量好和数据准的信息。过去不属于分析对象的微量成分和微观析出相的分析、表面和界面层的分析也越来越受到人们的重

• 134 • 此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

年代	时代	物理方法
1980 1975 1970 1965 1960 1955 1950	(五元素(C, S, Mn, P, S)) (化学分析定型) (采用仪器分析)	在分析仪器上普遍采用微型电子计算机 物理分析仪器的多功能化和系统化 表面分析研究的开展 滤质型质量分析仪的普及 ICP发射光谱分析的实用 I M A 在钢铁研究中的应用 P D A 测光法的开发(日) 辉光放电发射光谱法的研究(钢铁分析部会) X 光荧光分析法的特别报告书 超高电压电镀的应用 穆斯堡尔谱仪的应用 半导体探测器的应用 远中子放射化氦气分析的应用 在红外光谱分析中的应用 在仪器分析中采用电算机(法、瑞典、美) 扫描电镜、ESSCA、AES 的开发 自射线照明的应用 热中子放射化学分析的应用 电子衍射反射法的应用 E P M A 在钢铁研究中的应用 X 光荧光分析的采用 穆斯堡尔效应的发现(德) 光电直读光谱的采用(及萃取法、薄层法电子衍射法) 电子显微像的应用 X 射线衍射的应用 E P M A 的开发(法) 光学显微镜
日本担任 I S O / T C 17 / S C 1 干事	(国际化的时代)	微机型测定器的普及 钢铁化学分析法 J I S 的修订 微量分析研究的方法 J I S 的建立 氮化物提取分离的高精度法 钢铁标准试样委员会第 50 次纪念出版 钢铁快速分析法中脉冲熔法(学振) 在惰性气体熔融法的普及 (钢铁分析部会) 原子吸收分光法特别报告书 还原原子吸收法的采用 还原氧化原子吸收法的研究(钢铁分析部会) 炭化物 非水溶液提取分离定量法 吸光度法的自动化普及 燃烧红外线吸收分析 C S 的普及 金属屑中气体成分分析法通例 J I S 离子电极的发展分析法通例 J I S 环境分析的发展
日本钢铁协会共同研究会钢铁分析部会成为中心的时代)	(日本钢铁协会第 19 委员会为中心的时代)	固体电解质用十分析氧 提取残渣的程度定量分析法的应用(钢铁分析部会) 氯化物夹杂物提取分离定量法 原子吸收分析初采用 钢中氟化铝的定量分析方法(学振) 提取残渣的示差热分析法(德) 钢铁快速分析法的修订补充(学振) 惰性气体熔融法的普及 气体分析用取样法(学振) 钢铁分析部会成立 提取残渣的磁性分离法(德) 夹杂物的超声波探出法(德) 夹杂物的恒电位电解提取法(德) 钢铁快速分析法的定形(学振) 卤素、酯化法(学振) 钢铁标准试样委员会成立 真空熔炼的高温硫酸提取法(学振) 因素之溶法(学振)的发展 吸光度法的发展 卤素有有机溶剂法的应用 夹杂物恒电流电解提取法(学振) 吸谱 真空熔炼气体分析法(学振) 火焰分析、别儿达刺氢法 重量分析、容量分析
钢铁分析技术共同研究体制	钢铁分析技术共同研究体制	化学方法 (包括物理化学方法、化学冶金方法)

视, 而且逐步地研究出来一些新技术, 並加以应用。本章将扼要地叙述一下日本钢铁研究中所采用的一些属于优秀成果的分析技术。

在钢铁研究中最基本的研究手段就是分析, 它从很早以前就在钢铁的学术和技术的研究中起着非常重要的作用。图 3. 1. 1 是这些分析技术的演变概况。随着研究方式从传统的宏观方法向微观方法过渡, 在分析领域内, 也出现了一些测试灵敏度和分辨率高的新的分析方法, 而且逐渐被人们所采用。例如象钢的元素分析和析出弥散相的分析那样, 不仅对元素和化合物在宏观上可以求出平均值的方法有了很大的发展, 而且从本世纪中期开始, 还采用了电子显微镜和电子探针微区分析, 以钢的细微组织、析出物和夹杂物为对象, 逐步可以进行微区的观察、测定和分析。另外, 最近又采用了一些以离子或电子的微束或 X 射线作为激发源的物理方法, 例如 IMA, AES, ESCA 等, 用这些方法可以对试样表面的微区域的元素及其状态进行分析, 在表面氧化, 涂层表膜、腐蚀、晶界、夹杂物、脆性断裂的研究中也取得了划时代的成果。这样, 随着微区域分析和测试的高度发展, 就逐步弄清楚了在原来研究中没有看成是问题的极微量元素也会在晶界上聚集, 并且对钢的基本性能产生很大的影响。于是在优质特殊钢领域中, 在其研究、开发和生产管理的过程中, 就非常重视了解、控制、检验和管理微量元素的行为, 在化学分析和仪器分析的领域内也日益要求有高灵敏度的分析技术, 目前已经具有和使用了无焰原子吸收法和高频感应耦合等离子发射光谱等高灵敏度的分析方法。另外, 为了快速和高效地得到分析信息, 采用了电子计算机, 使分析走向自动化和仪器化。

另外, 在表 3. 1. 1 中列举了适用于钢铁研究中的金属和非金属相、析出弥散相、相界面、表面层、夹杂物、缺陷部位等的观察、测定、分析和解析的分析方法供参考。但是任何一种方法都有其长处和短处, 不能局限于采用某一种方法, 而应当根据不同的目的, 适当地分别采用这些方法。

表 3. 1. 1 钢铁研究中主要的分析方法及其适用性

目 的		方 法	对 象
定量 分析	元素分	发射光谱分析(各种发光法)	钢铁(合金元素、夹杂元素) 矿石、炉渣
	析材料	X 光荧光分析	同上
	的平均	ICP 发射光谱分析	同上
	成分分	湿法化学分析(吸光光度法,	同上
	析	原子吸收法及其它)	
		燃烧—红外吸收法	C、S
		真空熔融气体分析法	O、N、H
		惰性气体熔融气体分析法	O、N、H

目 的		方 法	对 象
	形态分 态	湿式化学分析 X 光荧光分析 ICP发射光谱分析 PDA测光法发射光谱分析 EPMA X 射线分析 红外光谱分析 真空或氢气气氛中加热的质 量分析	用酸、卤素、电解等方法提取钢中残渣的组成 元素 钢（金属相、夹杂物组成元素） 钢（金属相、夹杂物、析出物）矿石、炉渣 钢（提取残渣的组成化合物）矿石、炉渣 同上 O、N、H
半定 量定 性和 解析	组织观 察	X 射线衍射 电子衍射 扫描电子显微镜 自射线照相 α 射线示踪 EPMA 辅助手段（硬度测定，光学 测定，腐蚀试验）	钢（金属相、夹杂物、析出物）、矿石、炉 渣 同上 钢（金属相、夹杂物、析出物、缺陷） 钢（金属组织内特定元素的分布、偏析、缺 陷） 钢（金属相、夹杂物、析出物）矿石、炉渣 钢（金属相、夹杂物、析出物）矿石、炉渣
	表面分 析	辉光放电发射光谱分析 IMA AES ESCA 红外光谱分析 穆斯堡尔谱分析	钢（表面层组成元素） 钢（金属相、夹杂物、析出物、表面膜相界 面中的元素分布、偏析、缺陷） 钢（表面层、表面膜成分的化学结合状态） 同上 同上

1. 2 分析技术的进步与在钢材研究中的应用

1. 2. 1 钢铁分析技术的进步

在日本钢铁研究中作为有力的研究手段而被充分利用的代表性的分析技术的进步和最近的动向大致有以下几个方面。

（1）发射光谱分析

发射光谱分析是炼钢过程中代表性的管理分析手段，近来强脉冲激光、离子管辉光放电、高能予烧、脉冲分布解析（PDA测光法）等新的激发方法和测光方法的研究也很活跃，其中，离子管辉光放电¹⁻³⁾的基体效应非常小，也可以用于表面分析，另外日本还开发了PDA测光法⁴⁾，利用元素的结合状态不同、谱线强度也不一样将发光强度转换成脉冲，按强度加以分类，所以适于对

容易形成夹杂物的元素进行状态分析。从而这些方法在钢材表面化学研究和钢中脱氧、脱硫元素的存在状态的分析中非常有效,预计今后还会有所发展。另外,最近以迅速普及的ICP^{*}为光源的溶液发射光谱分析,作为高灵敏度分析方法,与钢中微量成分分析或萃取分离法相结合,正在用于析出物和夹杂物的研究中。

(2) X 光荧光分析

X 光荧光分析用于生产部门中的铁矿石、炉渣、铁合金、生铁、高合金钢、耐热钢和超合金等的分析中,但在研究开发部门主要用于探讨利用化学移位的元素状态分析和采取化学分离、浓缩法的微量分析等方面。特别是化学分离、浓缩、玻璃球法与滤纸法相结合的方法也适用于难于用化学分析定量的同族元素的同时定量分析中,也可以用于相当微量范围的分析⁵⁻⁷⁾。

原来,X 光荧光分析对于C、P、S等轻元素的灵敏度比较低,但是由于采用了超软X射线分光分析装置,另外还采用了各种新的分光晶体,使得C、P、S、F、Mg等轻元素的定量精度有了明显地提高⁸⁻¹²⁾。

(3) 湿式化学分析

现在人们都在力争净化钢质和提高质量,所以越来越重视研究钢中微量元素的行为和采用去除夹杂物成分的技术,在湿法化学分析的研究上也日益集中在提高分析的灵敏度和精确度。正如上面叙述过的,过去的重量法和容量法已经陆续被淘汰,而吸光光度法和原子吸收法成为了主流,目前经过各种前处理和分离浓缩以后,可以分析几十个ppm级的元素,另外,正在继续探讨能够具有ppm级的分析精度和正确性的分析方法^{13、14)}。在原子吸收法中正在研究采用还原气化法、石墨坩埚的电阻加热的原子化方法(无焰法)、固体试样直接分析方法⁽⁵⁾等,正在建立超微量分析技术。另外,正如上面叙述过的,正在开发在测定中采用ICP发射光谱分析的新的微量分析技术。

(4) 气体分析

钢铁中的O、H和N的分析主要是为了钢铁研究进行的,原来的真空熔融法、真空加热法、湿式法(Kjeldahl法)已经不太使用,逐渐广泛采用惰性气体熔融—热导测定方法或红外吸收方法^{16、17)}。另外,由于熔融系统、抽取系统和测定系统的改进和革新重视精度大幅度提高,分析下限也达到了相当微量的程度,另外仪器也在自动化,在几分钟内就可以完成气体分析。特别是采用了试样量比较少、能够在高温下快速熔化、操作自动化的脉冲炉熔融—热导法,正在作为管理分析方法已经定型。另外,最近把试样放在真空或氢气流中升温加热,抽取气体,利用四极质量分析计来测定,已成为状态分析方法,作为研究手段加以采用¹⁸⁾。另一方面,在气体分析中,分析试样的取样和制备、标样的制备和稳定也是非常重要的课题,特别是在定氢时,为了使H₂不致于

* ICP 高频感应耦合等离子

跑掉, 选材和制备符合分析目的、具有代表性的分析试样是非常必要的。关于钢水中定氢试样的取样方法, 已有各种方案¹⁹⁻²¹⁾, 另外作为定氢管理的标准试样, 采用不锈钢、Fe-Ti合金、钛等¹²⁾。

(5) X射线衍射和红外吸收分析法

从钢中提取出来的析出物和夹杂物、金属间化合物等的定性和定量分析的物理方法有X射线衍射法和红外吸收分析法¹⁸⁾。

利用X射线衍射法测定物质时, 一般广泛采用粉末法测定晶格常数和晶面间距等物理常数, 从精度来看, 这种方法是很好的。另外, 在定量分析时, 有衍射强度比较法和晶格常数测定法, 例如对M₁C-M₂C系炭化物(百分之百的固溶体)等, 利用后一种方法可以求出相当准确的固溶体组成。最近在X射线衍射中采用微型电子计算机, 除了能够显著地提高测定精度外, 还能高效率地对数据进行解析, 仪器也小型化了, 在元素定性、结构解析和定量分析中也有很多成果。

另外, 分子从基态能级跃迁到激发能级时, 因为吸收与基准振动相同振动数(红外区)的光, 所以测定这一吸收谱, 可以测定分子结构和分析化合物。近来, 这种方法也用于钢铁的分析研究中, 测定腐蚀产物、各种金属的氧化物炭化物、氮化物、硫化物等的吸收谱。特别是BN没有重合的吸收谱线, 而且分析的灵敏度高, 所以利用红外线吸收法分析萃取残渣, 对BN进行定性和定量分析¹⁸⁾。对于很难提取残渣的试样也可以采用红外线全反射吸收谱法²²⁻²³⁾。

(6) 组织、析出物、夹杂物等的微区观察、测定与分析

利用光学显微镜可以对钢的组织 and 夹杂物进行相当精确的观察, 另外, 在夹杂物的形态及其分布的测定中经常采用JIS G 0555(钢中非金属夹杂物的显微镜试验方法)。可是光学系统的分辨能力有限, 很难适用于细微组织和析出物的观察。最近利用不同的化合物具有不同的反射能力或用电子束照射, 从夹杂物的组成元素中放射出来一次X射线, 用这种X射线在试样面上快速扫描, 来观察和测定夹杂物的形态¹⁸⁾。

透射电镜主要采用萃取复型法和薄膜法等来观察细微组织、析出物和夹杂物, 同时利用选区域电子衍射也可以知道它们的晶体结构。最近又采用了超高压电镜, 在直接观察比较厚的薄膜试样中发挥了威力。另外还可以对试样的化学变化过程和加热处理过程进行连续观察, 也能在试样上加上各种应力来连续观察其内部结构和组织的变化¹⁸⁾。利用扫描电镜来对组织、析出弥散相、表面膜以及断口等进行立体观察也非常盛行, 同时借助于电子束照射产生出来的特征X射线可以定性和定量分析微区域的元素。最近已经过渡到具有EPMA的多功能扫描电镜, 在形态学的研究中取得了很大成果。

正如前面介绍过的, EPMA是一种测定从微区域内元素放射出来的特征X射线的波长和强度分析仪器, 最近又加上了电子计算机以及利用它来解析数据的

系统,使得定量精度又提高了,另外还采用非色散型的X射线探测器,使探测系统小型化了,还有的安装了二次电子探测器,与扫描电镜一体化了,作为电子束激发微区域的研究手段,它的利用价值是非常高的^{17,18)}。

电子衍射反射法是一种预先使试样表面腐蚀溶解,使夹杂物突出几十个 μm 左右,对着表面从小角度照射电子束,从突起的夹杂物的局部透射衍射原来直接测定夹杂物晶体结构的方法,如果与EPMA*等结合的话,可以得到非常有用的信息。

另外,利用放射性同位素的自射线照相法²⁴⁻²⁶⁾、利用中子照射(n, α)反应的 α 射线示踪法²⁷⁾等也从很久以前就用于钢铁研究中了,最近由于感光乳剂的调制技术和照相观察技术的发展,分辨率也有了提高,可以用于各种元素的分布和偏析的观察,据报道²⁸⁾,特别是在微量成分的凝固偏析、晶界偏析等方面,取得了很有意义的成果。

(7) 析出物和夹杂物分析

在分析钢中析出物和夹杂物时,采用适当的试剂或适当的方法使试样分解,溶解基体,提取析出物和夹杂物,测定提取残渣中的化合物或组成化合物的元素,在这种定量分析方法中有酸法、卤素法和电解法等¹⁹⁾。

一般来说,在酸法、溴-酯化法、碘-乙醇法的操作比较简单,重现精度也相当好,适用于稳定的氧化物、碳化物、氮化物等的提取分离定量分析,另外,对于不稳定的化合物、微细的析出物的提取分离定量来说,一般采用电解法,特别是采用非水溶液、恒电位电解法。在分析提取残渣(即析出物和夹杂物)的分析中,使用最广的是吸光光度法和原子吸收法,但是最近也采用X光荧光分析法和发射光谱分析法等,另外在提取残渣中的化合物分析中也采用X射线衍射法和红外线吸收分析法等。日本钢铁协会共同研究会钢铁分析部会中,钢中氧化物系夹杂物的分析方法是以前以温硝酸法和碘-乙醇法²⁸⁾为标准方法,钢中代表性碳化物、氮化物的分析方法是以前以酸法和恒电位电解法为标准方法,以部会推荐的方法正在制定³⁰⁾,另外,也调制了钢中碳化物提取定量用标准试样,并由日本钢铁协会钢铁标准试样委员会颁布^{31,32)}。

此外,也有用机械方法从钢的基体中取下夹杂物和金属间化合物,进行X射线或电子衍射,矿物学的测定和化学分析等,测定物质和物性及分析组成成分。该法采用一种能在探针上加上超声波振动,在光学显微镜下快速取下化合物的装置(Ultrasonic Jack Hammer)。

(8) 表面分析

IMA*是用高能量的离子束照射试样表面,把从表面上发射出来的二次离子用质量分析仪测定的微区元素分析装置,它可以对大多数元素进行包括深度方向的三维的ppm级的局部元素分析,用于钢的表面层和夹杂物组成元素的测

* EPMA: 电子探针微区分析仪

* IMA: 离子探针微区分析仪

定和分析。AES*法也是一种以微区元素分析为目的的分析方法，它是以测定所谓的俄歇跃迁所放出的电子动能来测定和分析元素的方法，对固体表面几个原子层中存在的轻元素的测定灵敏度比较高，适用于B、C、N、O、P等的偏析，目前已经得到了一些新的成果。ESCA*是测定光电效应使固体表面放出来的电子动能，从电子结合能及其分布来进行元素状态分析的方法，一般来说，采用X射线。特别是软X射线作为激发源，所以又叫做XPS*，适于对试样的极表层（10—50Å）进行元素分析和利用化学移位对元素进行状态分析，而且在分析钢的氧化层和钝化膜的结构中取得一些成果³³⁾。此外，穆斯堡尔光谱分析也适用于固体表面层的状态分析³⁴⁾。

1. 2. 2 在钢铁研究中的应用

在日本钢铁生产技术和钢材质量改善和提高以及在新技术和新产品的开发过程中，化学分析的作用是很大的。很久以前人们就知道，确立定氢法不仅可以弄清在炼钢过程中H在钢水中的行为，以及H在凝固、加工和热处理过程中的行为，而且还可以说明白点缺陷的产生机理以及确立防止白点的技术。

从1955年左右开始，以电子显微镜观察技术和析出物与夹杂物分析法为研究手段，发展很快，对于了解易切削钢中S、Te、Pb的存在形态和改善被切削性能有很大的贡献。另外，也弄清了钢中Al、IV族和V族元素的炭化物和氮化物的化学种与析出反应，並发展了用Al、Ti、V、Nb等来细化钢中奥氏体晶粒的技术。后来在利用这些析出物的晶粒细化和析出硬化作用，发展了高强度钢；利用Al来固定N，藉助于调整AlN的析出分布和冷加工—退火再结晶，确立了深冲用铝镇静钢板的生产技术；另外，利用Al、Si、Ti、V、Nb等的氮化物、炭化物、硫化物的析出和固溶反应，发展了具有织构组织的取向对钢等方面也起了很大作用³⁵⁾。从六十年代开始，逐渐以EPMA作为微区域元素分析仪器，对钢水的脱氧、脱氧生成物和外来的夹杂物的研究工作也相应地有了很大发展，弄清了钢水的脱氧机理和夹杂物的形成机理，建立了防止产生宏观夹杂物的技术，近几年来，与Ca脱氧和复合脱氧有关，又发展了脱氧易切削钢的生产技术。另外，在这期间，由于在电子显微镜中采用了萃取复型法和薄膜试样的直接观察法，详细地研究了炭化物的形态学特征和析出行为以及同位错之间的相互作用、相变行为等，对钢的强化机理和相变机理的解释，物理冶金学的发展都有很大的贡献。此外，还掌握了金属间化合物的析出弥散行为。这样一来，除了对提高热处理技术带来了显著的进步外，还发展各种性能优异的析出硬化型合金钢。从1965年前后开始，一直到现在，发展了低硫钢、超低硫钢、超低炭不锈钢等生产技术。另外，最近还针对低磷钢的需求，发展了脱磷技术，对高合金钢和耐热合金的加工性能也进行了改善，与此相适应地，逐步地建立了微量元素的高灵敏度分析方法，並正在进行系统化。

* AES 俄歇电子谱仪

* ESCA 化学分析用的电子谱仪

* XPS: X射线光电子谱仪