

钢中稀土夹杂物鉴定



褚幼义 赵琳 主编 冶金工业出版社

75.615

665

C2

钢中稀土夹杂物鉴定

褚幼义 赵琳 主编

冶金工业出版社

内 容 提 要

稀土元素化学性质十分活泼,加入钢中会形成硫化物、氧硫化物和氧化物等多种类型的复杂夹杂物。对钢中的稀土夹杂物进行鉴定,无论是对控制加稀土钢质量,还是对研究稀土在钢中作用,都是必不可少的。本书主要介绍生产和科研中常用的鉴定稀土夹杂物的方法,包括金相、岩相、电子探针、电解提取和X射线结构分析,同时还介绍了一些典型的鉴定结果。

本书可供冶金和机械工厂的工人和技术人员以及科研部门从事材料工作的科技人员和大专院校有关专业的师生参考。

钢 中 稀 土 夹 杂 物 鉴 定

褚幼义 赵琳 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京东城沙滩大院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 3 $\frac{5}{8}$ 字数 93 千字

1985年7月第一版 1985年7月第一次印刷

印数00,001~3,600册

统一书号: 15062·4238 定价1.05元

序

稀土元素是我国的富有资源,为了发展和推广稀土在钢中的应用,我国科技人员对钢中稀土夹杂物的鉴定曾进行过不少工作。由于稀土夹杂物的化学和物理性质的特点,再加上在钢中往往加入的不是单一的而是混合的稀土元素,因此要对稀土夹杂物作出确切的鉴定,并不是一件容易的事情。大冶钢厂钢研所、北京钢铁学院、昆明钢铁公司钢研所、沈阳金属研究所、武汉大学、首钢钢研所以及北京稀土所等单位,曾互相协作,以25 MnTiBR钢为典型,采用金相、岩相、电子探针、电解提取和X射线结构分析等方法,对平炉、电炉、感应炉生产的钢的稀土夹杂物进行了综合鉴定,获得了比较系统的实验结果。此外,这些单位长期以来对不同类型钢中的稀土夹杂物进行过大量的工作,针对稀土夹杂物的特点摸索了一套比较切实可行的鉴定方法,积累了较丰富的经验。本书就是在总结这些经验的基础上编写的,主要介绍钢中稀土夹杂物的鉴定方法和一些典型的结果,至于稀土元素在钢中的作用,推荐读者可参考冶金工业出版社1982年出版的《钢中稀土》及其它资料。本书的出版,希望不但能对推动我国稀土在钢中的应用发挥积极的作用,而且作为钢中夹杂物鉴定的一个典型例子,期望能对钢中其它类型夹杂物的鉴定也会有所补益。

全书由褚幼义和赵琳主编,共分六个部分,各部分的内容及编写分工如下:

第一部分, 引言 褚幼义和赵琳;

第二部分, 夹杂物的金相和岩相鉴定 李莹和欧阳安琨;

第三部分, 电子探针X射线显微分析 刘定发和江静波;

第四部分, 稀土夹杂物的提取和富集 许庆芳;

第五部分, X射线结构分析 吴奇星和陈训平;

第六部分, 钢中稀土夹杂物综合鉴定结果 李莹、欧阳安

琍、赵琳和褚幼义。

在本书编写过程中曾得到葛伯元、代群英、覃道湘、陈家光、杨艺华、徐禄同、史松度、陈金焕和昆钢钢研所物理室有关同志的大力协助，在此表示感谢。

由于水平所限，本书中的缺点和错误一定不少，希望读者不吝批评指正。

编 者

1982年3月

目 录

序

一、 导言	1
1-1 研究和鉴定钢中稀土夹杂物的意义	1
1-2 钢中稀土夹杂物的特点及其鉴定的困难	5
1-3 钢中稀土夹杂物的鉴定方法	8
二、 夹杂物的金相和岩相鉴定	11
2-1 夹杂物的金相鉴定	11
2-2 夹杂物的岩相鉴定	14
2-3 单颗夹杂物的综合鉴定	16
2-4 钢中稀土夹杂物的特征	18
2-5 稀土夹杂物在金相鉴定中的一些规律	22
三、 电子探针X射线显微分析	24
3-1 电子探针X射线显微分析在夹杂物鉴定中的应用	24
3-2 稀土元素标准样品的选择	26
3-3 谱线干扰	28
3-4 稀土元素对氧的质量吸收系数的推导	30
3-5 修正模型及实验结果	32
3-6 稀土夹杂物分析中应注意的问题	36
四、 稀土夹杂物的提取和富集	43
4-1 夹杂物提取方法	43
4-2 钢中常见稀土夹杂物的化学性质及其对电解制度的要求	47
4-3 提取钢中稀土夹杂物的电解液及电解制度	49
4-4 阳极残渣的处理（各相的分离及稀土夹杂物的富集）	54
4-5 钢中稀土夹杂物的电解提取和富集实例	58
五、 X射线结构分析	62
5-1 X射线鉴定夹杂物的要点	62
5-2 鉴定钢中稀土夹杂物的困难	64
5-3 解决鉴定稀土夹杂物困难的几种方法	64
5-4 单颗回摆法	76

5-5 几种稀土夹杂物的X射线衍射数据	83
六、钢中稀土夹杂物综合鉴定结果	90
6-1 一硫化稀土 (RES)	90
6-2 β 型三硫化二稀土 ($\beta\text{-RE}_2\text{S}_3$)	94
6-3 γ 型三硫化二稀土 ($\gamma\text{-RE}_2\text{S}_3$)	95
6-4 稀土硫氧化物 ($\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$)	97
6-5 三氧化二稀土 (RE_2O_3)	100
6-6 稀土铝酸盐 (REAlO_3)	102
6-7 含稀土的硫化锰 ($\alpha\text{-(Mn, RE)S}$)	103
6-8 复相稀土夹杂物	105
6-9 单颗稀土夹杂物鉴定实例	107

一、导 言

1-1 研究和鉴定钢中稀土夹杂物的意义

稀土元素是包括镧系和钪、钇在内共计17个元素的总称（本书中以RE符号表示）。目前钢中经常加入的是镧系轻稀土元素，主要含铈、镧、钕和镨。稀土元素的共性是，同处于周期表的第三副族，易于失去最外层电子而呈三价正离子（也有变价的情况）。它们又是过渡族元素，特别是镧系元素，它们的4f电子层未填满。由于4f层中电子数目不同，它们的物理性质，例如熔点以及离子的光学性质等，有明显的差异。

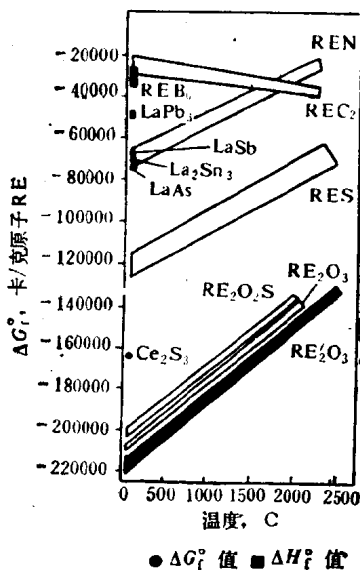


图 1-1 某些稀土化合物的标准生成自由能⁽¹⁾

化学性质活泼是稀土元素的一个重要特点。它们可以与氧、硫、白色金属（铅、铋、锡、铌、锶等）、氢、碳、氮等结合成

化合物。图1-1中给出了某些稀土化合物的标准生成自由能数据〔1〕。从生成自由能看，稀土与氧和硫的亲合力是很强的(化合物的生成自由能愈负，亲合力愈强)。由于稀土在固态钢中的溶解度很低，在通常钢中稀土加入量的情况下，加入的稀土几乎全部处于夹杂物中。

钢中的夹杂物对钢的机械性能，特别是钢的韧塑性、疲劳性能、冷热加工性能以及切削加工性能等，有强烈的影响。这种影响与夹杂物的数量、性质、形态、大小和分布密切相关。钢中加入稀土可以把常规的夹杂物(Al_2O_3 、 MnS 等)改变为稀土夹杂物，从而显著地改善钢材的机械性能。稀土对夹杂物的这种变质作用，是目前稀土在钢中应用的主要依据。

例如，加入稀土改善连轧汽车钢板横向韧塑性的作用〔2〕，就是由于消除了沿轧向显著延伸的 MnS 夹杂(见图1-2)，形成热轧时不变形、在钢中呈颗粒状分散分布的稀土硫化物或硫氧化物(见图1-3)的结果。从图1-4中可见，随钢中 RE/S 的增加，钢中 MnS 夹杂数量不断减少，稀土夹杂物不断增多，夹杂物的尺寸急剧减小。当钢中 RE/S 达到3左右时， MnS 完全消失。与此同时钢的横向韧塑性也相应地发生显著的变化。如图1-5所示，随

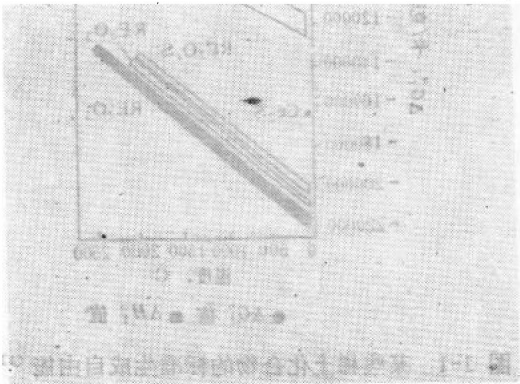


图 1-2 16Mn连轧汽车钢板中沿轧向显著延伸的 MnS 夹杂〔2〕 $\times 100$

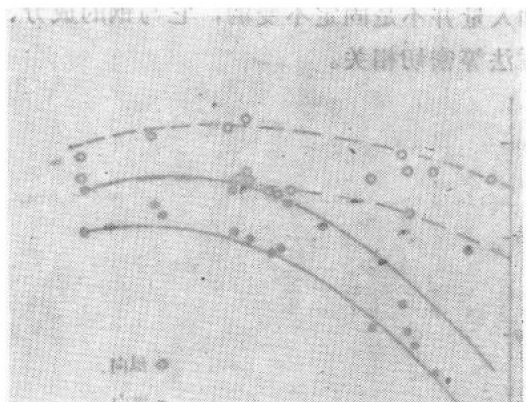


图 1-3 加稀土的 16MnR 连轧汽车钢板 (钢中 $RE/S = 3.2$) 中的球状稀土硫化物 (RE_2S_3) $^{[2]} \times 100$

钢中 RE/S 比值的增加, 钢板的横向室温冲击值迅速升高; 当 RE/S 达到 3, MnS 完全变质为稀土硫化物时, 横向性能升高到几乎与纵向性能相等, 钢板韧塑性的各向异性消失。在这个例子中, 横向室温冲击值增加到 2.5 倍以上, 是十分可观的。国内外许多试验结果 $^{[3,4]}$ 表明, 钢中 $RE/S \approx 3$ 是一般低合金高强度钢的最佳稀土加入量, 超过这个最佳值, 加入过量的稀土, 不但不能使钢的塑性进一步提高, 相反地还有使塑性降低的趋势。然而这

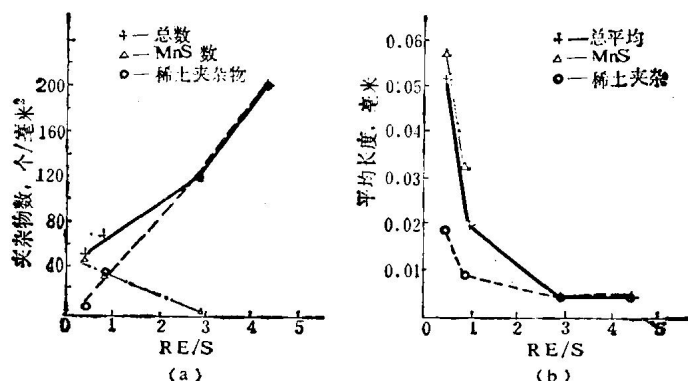


图 1-4 16MnR 连轧汽车钢板中夹杂物类型、数量和尺寸随钢中 RE/S 比值的变化 $^{[2]}$

个最佳稀土加入量并不是固定不变的，它与钢的成分、冶炼工艺及稀土加入方法等密切相关。

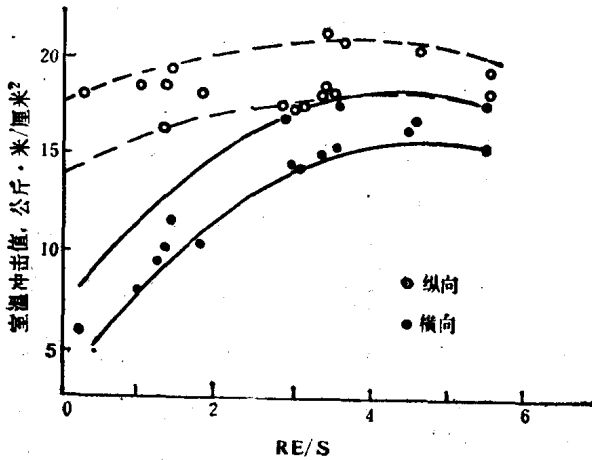


图 1-5 16MnR 连轧汽车钢板室温冲击值随钢中 RE/S 比值的变化^[2]

25MnTiBR 钢的试验结果^[5]表明，由于钢中的钛固定了部分硫，使 MnS 完全消失的 RE/S 比值降低。图 1-6 给出的是 25MnTiBR 齿轮钢经淬火低温回火热处理后，缺口静弯强度的试验结果。7 号钢中 RE/S=1，钢中 MnS 几乎完全消失，横向性能显著提高到接近纵向性能。但加入过量稀土的 8 号钢，由于夹杂物显著增加，性能恶化。

此外，还有关于用稀土变质氧化物，有改善钢疲劳性能的作用的报导^[6,7]。钢中的 Al_2O_3 及铝酸盐夹杂物，热膨胀系数小、硬度高，对疲劳性能的危害性大。然而稀土加入后形成的 $REAlO_3$ 及 RE_2O_3S 夹杂物的危害性就小得多。这对提高轴承钢、齿轮钢和弹簧钢等的疲劳性能有重要作用。

上面给出的是用稀土变质钢中夹杂物，从而获得有利作用的一些例子，这是人们所期望的一面。然而，稀土由于强烈的化学活性，不但要与钢中氧和硫起作用，而且还要与它所接触的钢渣、耐火材料以及大气发生作用。这些稀土反应产物往往比重较

大, 不易上浮, 如果操作不当, 会使钢中夹杂物显著增加, 使钢玷污。此外, 若钢中氧硫含量较高或稀土加入量较高, 会在钢锭(特别是大钢锭)底部出现稀土夹杂物的聚集而造成缺陷〔8〕。这些都是在科研中值得注意并在生产上应加以避免的问题。

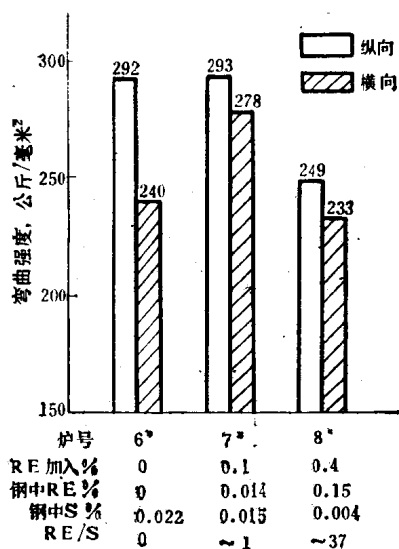


图 1-6 稀土对 25MnTiBR 钢缺口静弯强度的影响, 试样经淬火低温回火〔4〕

综上所述, 用稀土变质钢中的夹杂物, 是稀土在钢中作用的一个突出的方面, 对钢中稀土夹杂物进行研究和鉴定, 不但是生产上控制加稀土钢质量所必须的, 而且也是深入研究稀土在钢中作用的一个首要的必不可少的课题。

1-2 钢中稀土夹杂物的特点及其鉴定的困难

1-2-1 稀土夹杂物类型复杂多变

到目前为止, 通过鉴定已确定在加稀土钢中通常存在有下列类型的稀土夹杂物:

硫化物 $\alpha-(\text{Mn}, \text{RE})\text{S}^\bullet$ 、 $\text{RE}_2\text{S}_3(\text{RE}_3\text{S}_4)^\bullet$ 、 RES ;

硫氧化物 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$;

氧化物 RE_2O_3 、 $\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 REAlO_3 及 RE 与 Al 、 Ti 、 Ca 、 Mg 等的复杂氧化物。

此外,在某些情况下,还会出现稀土的硅化物、 RE-P-As 化合物以及 Fe-Ce 中间相等。关于稀土化合物的物理化学常数读者可参考文献[9]。

可见钢中稀土夹杂物的类型是很多的。至于某一具体的钢中会出现什么类型的稀土夹杂物,则与钢的成分、杂质含量、冶炼工艺、稀土加入量和加入方法等有关。特别是与钢中的 RE 、 O 、 S 含量之间的相互关系密切相关。例如在用铝终脱氧的加稀土钢中,在正常生产情况下,一般不出现 RE_2O_3 夹杂物,只会出现稀土铝酸盐型的夹杂物。在平炉钢中,通常含硫量较高, O/S 比值较低,随稀土加入量增加,通常首先形成稀土铝酸盐 ($\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 REAlO_3),并在 MnS 中溶有少量稀土,然后出现 RE_2S_3 、 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 RES ,在最佳稀土加入量的情况下,以 RE_2S_3 为主。在电炉钢中,通常 O/S 比值较高,比较倾向于形成稀土铝酸盐和稀土硫氧化物。当加入过量稀土时,由于稀土在钢中的固溶度很低,就会出现 Fe-Ce 中间相。由于这种中间相对钢的性能通常有不利影响,有时也可以把它计入夹杂物之中。

钢中稀土夹杂物不仅类型多,而且不少夹杂物还存在多型性转变。例如, Ce_2S_3 就有 γ 、 β 和 α 几类,已鉴定在钢中存在有

① 溶有稀土的 $\alpha\text{-MnS}$ 。

② RE_2S_3 和 RE_3S_4 的晶体结构相同,只是其中稀土离子的空位数不同,可以统一写作 $\text{RE}_{3-x}\text{V}_x\text{S}_4$ (V 代表空位)。当 $x = \frac{1}{3}$ 时即为 RE_2S_3 ,此时化学价是平衡的,不导电,当 $x = 0$ 时即为 RE_3S_4 ,晶体是完整的,但有多余的自由电子,因此具有金属性质。实际上的硫化物,可能处于这二者之间,即 $0 \leq x \leq \frac{1}{3}$ 。由于空位数的变化引起点阵常数的变化不大,而且加入的又是混合稀土元素,实际上很难区分这两种硫化物。本书中以 RE_2S_3 式表示。

β 型和 γ 型二种 RE_2S_3 ; REAlO_3 也有几种类型。此外,还发现 RES 和 RE_2S_3 等含硫稀土夹杂物中还会出现点阵缺位等情况。这就更增加了它的复杂性。

1-2-2 形成的是混合稀土元素的夹杂物

生产中通常加入的是混合稀土元素,因此钢中形成的不是单一稀土元素的夹杂物,而是混合稀土元素的夹杂物(即各稀土元素夹杂物的固溶体)。包头生产的混合稀土金属或硅铁稀土中,各稀土元素的相对比例大致为, $\text{Ce}\sim 50\%$ 、 $\text{La}\sim 23\%$ 、 $\text{Nd}\sim 20\%$ 、 $\text{Pr}\sim 6\%$,其它稀土元素 $\sim 1\%$ 。这种相对比例并不一定仍然保持在稀土夹杂物中,它不但随夹杂物类型而异,而且即使是同一类型,其比例也有很大的波动。

稀土元素化合物是一种较好的发光材料,各稀土元素离子的光学性质各不相同,不但不同类型稀土夹杂物有不同的彩色,而且同一类型的夹杂物,由于混合稀土中各元素比例的变化,其色彩也会在相当广的范围内变化。例如,在明场下 LaS 呈枣红色, CeS 呈土黄色,因此混合稀土 RES 的颜色就随其中所含 Ce/La 比值的增加,由偏红色变化到偏黄色;稀土铝酸盐、 RE_2O_3 、 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 RE_2S_3 型硫化物,在明场下呈不同深浅的灰色,而在暗场下则呈现出各种不同的色彩。

此外,混合稀土元素引起夹杂物点阵常数变化对X射线结构分析的影响,以及稀土各元素之间特征X射线相互干扰对电子探针成分分析的影响等,也是钢中稀土夹杂物鉴定中需要特殊加以解决的问题。

1-2-3 稀土夹杂物的不稳定性

已如前述,用稀土来变质钢中的硫化物,是稀土在钢中应用的重要依据。稀土硫化物是一个主要的研究对象,但是稀土硫化物的化学性质很不稳定,稀酸和含有弱氧化剂的溶液就能将它溶解。因此,在电解提取稀土硫化物时,必须要选择适当的电解液和电解制度,才能将其保留下来。在制备金相试样时也需特别注意。

在进行电子探针成分分析时，用什么材料作标样也曾遇到过一些困难。纯稀土金属在大气中易于氧化，一些纯稀土氧化物也会与大气中的水分和二氧化碳反应转变为氢氧化物和碳酸盐，必须加以注意并进行必要的校正。稀土硼化物比较稳定，是一种较理想的电子探针标样。

1-3 钢中稀土夹杂物的鉴定方法

鉴定夹杂物经常采用的方法有金相、岩相、电子探针微区分析、电解提取以及X射线结构分析等。金相方法主要根据夹杂物的形貌、分布以及明场、暗场和偏光下的光学特征来鉴别夹杂物。必要时还可以进行化学浸蚀或显微硬度的测定。金相方法的特点是，比较简便、直观，易与钢材的质量及性能的变化联系起来，但它本身不能确定夹杂物的成分和晶体结构。对于未知夹杂物，首先需要依赖其它方法来作出鉴定。电子探针方法采用与金相观察相同的试样，主要用于测定各个夹杂物颗粒的化学成分。电解提取是把夹杂物从基体中提取出来的主要方法。提取和富集出来的夹杂物供X射线结构分析以确定夹杂物的类型，或用岩相方法细致地观察其形态和光学特征。对于细微的夹杂物，可采用电子显微镜观察形貌，电子衍射分析结构，也可以在透射扫描电镜下进行成分分析。

由于稀土夹杂物在结构类型、化学成分以及光学和化学性质等方面的上述特点，给夹杂物的鉴定带来许多困难。往往需要用几种方法互相配合来加以确认。图1-7中给出了夹杂物综合鉴定的示意图。

通常进行钢中夹杂物综合鉴定的流程和各种方法之间的联系如图1-7中实线所示。它分为两路：一路是在金相试样上进行，观察夹杂物的金相特征并用电子探针分析夹杂物的成分；另一路是用电化学、化学或机械法，从钢中提取夹杂物粉末，供X射线结构分析，以确定夹杂物的晶体结构。两者综合起来，便可以从成分和结构上，对具有一定金相特征的夹杂物作出准确的鉴定。

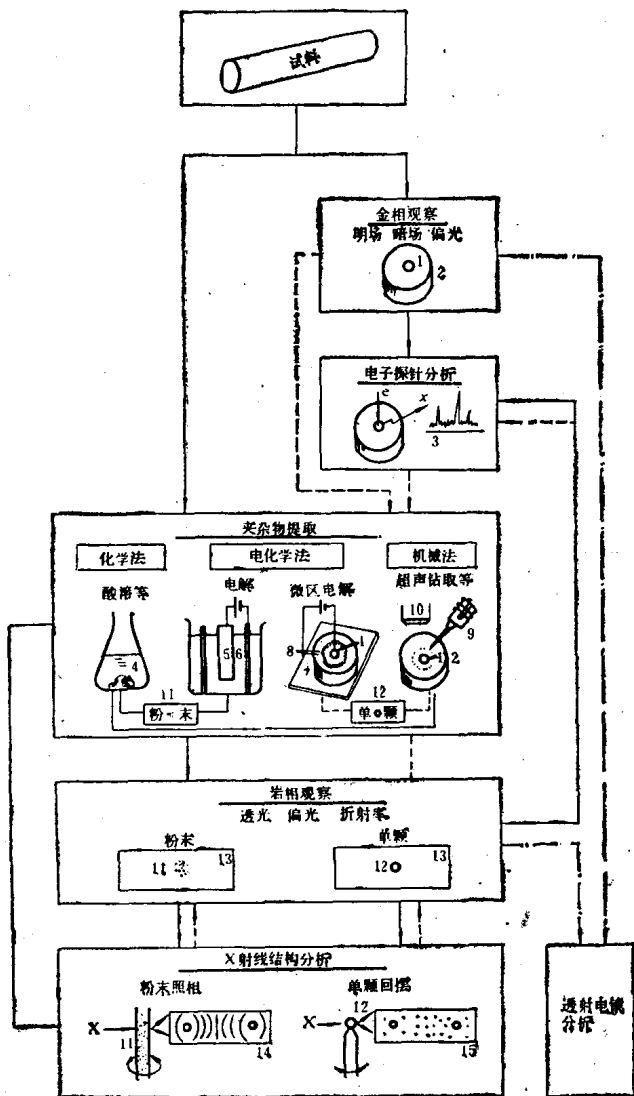


图 1-7 钢中夹杂物的综合鉴定示意图

- 1—夹杂物；2—金相试样；3—特征X射线强度分布曲线；4—钢屑，
 5—电解试棒；6—不锈钢阴极；7—不锈钢阳极；8—密封石蜡；
 9—超声波钻头；10—显微镜；11—夹杂物粉末；12—单颗粒夹杂物；
 13—载波片；14—粉末德拜衍射胶片；15—单颗粒摆衍射胶片

岩相观察在综合鉴定中往往作为一个桥梁，它利用夹杂物在金相和岩相下光学特征之间所具有的对应关系，把电子探针分析结果与X射线结构分析结果对应起来。

由于金相观察和电子探针分析都是针对各个颗粒的夹杂物进行的，有时为了更直接地获得夹杂物的金相特征与其成分和结构之间的关系，可采用如图1-7中虚线所示的单颗夹杂物综合鉴定路线。它可以从金相观察出发，通过电子探针成分分析，微区电解提取，岩相观察，最后进行单颗回摆X射线结构分析。有时也可以从全样电解粉末中挑选大颗粒夹杂物来进行单颗夹杂物分析。

如图1-7中点划线所示，也可用透射电镜来对细微夹杂物进行研究，但不太常用。

在本书中所介绍的 RES 、 $\beta\text{-RE}_2\text{S}_3$ 、 $\gamma\text{-RE}_2\text{S}_3$ 、 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 RE_2O_3 、 REAlO_3 和 $\alpha\text{-(Mn, RE)S}$ 等几类稀土夹杂物，就是通过上述综合鉴定方法来加以确认的。

本书以后各章将分别介绍稀土夹杂物的金相、岩相、电子探针显微分析、电解提取及富集、以及X射线结构分析方法及其典型试验结果。

参 考 文 献

- [1] Gschneider, K. A. Jr. et al, 转引自 Wilson, W. G., *Electric Furnace Proceedings*, 31 (1973), 154.
- [2] 北京钢铁学院金属物理教研组、鞍山钢铁公司汽车钢板研究组, *金属学报*, 10 (1974) 1, 27.
- [3] Luyckx, L. et al, *Met. Trans.*, 1 (1970), 3341.
- [4] 余宗森、褚幼义等, *钢中稀土*, 冶金工业出版社 (1982).
- [5] 北京钢铁学院、南昌齿轮厂、大冶钢厂, *硼钢研究文集*, 冶金工业出版社 (1981), 119.
- [6] Куслицкий, А. Б., *Неметаллические включения и усталость стали*, изд Техника (1976), 35.
- [7] Wilson, W. G., *Metal Progress*, 104 (1973) 7, 75.
- [8] 櫻谷ウ, *鉄と鋼*, 59 (1973), S 449; S 450.
- [9] 中山大学金属系, *稀土物理化学常数*, 冶金工业出版社 (1978).