

中 國 科 學 院
1954年金屬研究工作報告會會刊

第 五 冊

金屬物理及檢驗

科 學 出 版 社

中 國 科 學 院
1954年金屬研究工作報告會會刊

第 五 冊

金屬物理及檢驗

科 學 出 版 社

1 9 5 5

1954年金屬研究工作報告會會刊

第五冊

金屬物理及檢驗

編輯者	1954年金屬研究工作報告會會刊 編輯委員會
出版者	科學出版社 北京東皇城根甲42號 北京市書刊出版業營業許可證出字第061號
印刷者	上海藝文書局鑄字印刷廠
總經售	新華書店

套裝：0319	1955年11月第一版
(專) 090	1955年11月第一次印刷
(函) 0001—1,420	開本：787×1092 1/16
字數：332,000	印張：20 3/4

定價：(9) 8.95元

目 錄

金 相 及 熱 處 理

高矽彈簧鋼中非金屬夾雜物的鑑定·····	莊育智、吳昌衡	(1)
18/8 型不銹鋼中 σ -相的形成·····	莊育智、李有柯	(15)
呂泉古 I、II、III 的熱處理和磁性·····	施汝爲、潘孝碩、張壽恭、蒲富恪、孟憲振	(24)
對於國產矽鋼片試製品的試驗工作·····	向仁生、朱硯磐	(37)
滾珠的淬火軟點·····	張沛霖、蔡安源、汪元章、田德誠	(49)
碳素工具鋼淬透性能試驗·····	朱譜藩	(62)
犁鏵熱處理的改進·····	許治同	(76)
奧氏體在中溫轉變的機構·····	柯 俊	(81)

力 學 性 質

蘇聯低合金鋼 40X 代用品的研究·····		
·····	吳自良、陳沅、楊佩璋、鄧基永、鄒世昌、郝明維	(108)
鋼鐵中碳、氮的擴散、脫溶和沉澱·····	葛庭燧、容保粹、王業寧	(135)
鋼中含氫所引起的內耗峯·····	葛庭燧、容保粹	(150)
高溫蠕變機的設計製造及高溫鋼的蠕變試驗·····	葛庭燧、王其閔、孔慶平	(166)
多晶純鐵的高溫蠕變及加碳的影響·····	葛庭燧、孔慶平	(182)
普通熱軋碳素鋼甲乙類鋼機械性質的比較·····	黃俊美	(208)
關於固體的現實應力空間(續)·····	劉叔儀	(210)
弛豫過程的一個普遍理論·····	程開甲	(228)

檢 驗

鐵礦中微量銅的光譜分析·····	何怡貞、王楨樞	(238)
電解銅內微量雜質元素光譜分析·····	張定釗、麥振夏、何澤人、裴靄麗、張祖翼	(255)
用愛氏光源作高速鋼的光譜分析·····	錢振彭、高樹楨、張之周、孫永定	(268)
電弧銲接的 X 射線檢查·····	龔再仲、朱雲青	(276)

銅鉛軸承的 X 射線檢查·····	廖少傑 (292)
超聲頻波金屬探傷應用的介紹·····	宣天錫、張翰英 (309)

高矽彈簧鋼中非金屬夾雜物的鑑定

莊育智 吳昌衡

(中國科學院金屬研究所)

提 要

本文敘述用金相方法檢查高矽彈簧鋼鋼錠所發現的非金屬夾雜物及其在鋼錠中分佈的情況,並附帶進行了硫印及酸浸試驗,以觀察硫的偏析及低倍組織與夾雜物的關係。

試驗結果指出鋼中的主要夾雜物有: TiN , $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, MnS , $\text{FeS} \cdot \text{MnS}$, FeO , $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$; 靠近中心疏鬆部分的夾雜物比較粗大,其外形亦比較不規則。

根據觀察結果,討論了 TiN , $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 形成的過程及其對鋼的性能的影響,並對形成中心疏鬆的原因進行了初步的分析。

一、引 言

非金屬夾雜物的性質和金屬本身有顯著的不同,它的存在,往往降低了金屬的質量,因而鋼中非金屬夾雜物問題便一向為冶金界所注意。非金屬夾雜物對金屬質量的影響,不僅是決定於其量的多寡,還要考慮到它的形狀及分佈的情況。不論是在動應力或靜應力作用下,非金屬夾雜物存在的地方,往往成為金屬的弱點,引起應力集中,加速金屬的破裂。

夾雜物對金屬的質量既然有很大的影響,因此研究夾雜物的來源,控制它的形成,便成為提高金屬質量的重要環節之一。非金屬夾雜物的來源極為廣泛,它們可以是冶煉時脫氧反應的產物,鋼中雜質偏析的結果;或從鋼液分離的氣體所形成的組織(內在型夾雜物或天生夾雜物);亦可以是由於鋼流的機械沖刷作用而帶入的其他物質(外在型夾雜物)。雖然夾雜物的來源如此複雜,但是由於人們不倦的努力,對其性質及來源已經有了進一步的認識。

我們可以用適當的化學方法將夾雜物從金屬中提取出來作定量分析(化學分析法)^[1];或在透射顯微鏡下檢查所提取出來的非金屬夾雜物(岩石顯微檢查法)^[2],但是較廣泛應用的是金相檢查法。金相檢查雖然不能準確地確定夾雜物的成分,

但是能夠在較短時間內幫助我們了解各類夾雜物的分佈情況，大小，形狀，以及它們的某些特性（如範性），因而在生產過程中應用這種方法來檢查金屬質量是較為切實可行的方法。

金相法檢查非金屬夾雜物雖然有這些優點，但是過去因為沒有一定的操作方法可以遵循，對於缺乏經驗的人從事這種工作往往就感到困難。我們選擇了高矽彈簧鋼中的非金屬夾雜物作為研究的對象，是因為非金屬夾雜物對彈簧鋼的害處較大，同時有關廠礦對鑑定這種鋼的夾雜物特別感到困難。這種鋼的成分是 0.62% C, 0.69% Mn, 1.88% Si, 0.003% S, 0.013% P, 0.05% Ni, 0.05% Cr。本文介紹在高矽彈簧鋼鋼錠中所發現的非金屬夾雜物的種類，大小，及其分佈情況；討論 Ti(C, N) 夾雜物形成的過程；並對鋼錠中心疏松現象進行初步的分析，以供有關廠礦作為改進鋼錠質量的參考。

二、試驗步驟

（一）硫印、酸浸試驗

將鋼錠沿縱軸剖開後進行硫印及酸浸試驗，以觀察鋼錠的偏析狀況及低倍組織與夾雜物分佈的關係。酸浸溶液為標準 50% 鹽酸水溶液 (70°C)。

（二）金相檢查

為了系統地觀察鋼錠各部分夾雜物的種類，大小，形狀及其分佈情況，將酸浸過的鋼錠自底部至上部每隔 6 厘米切取約 20 (毫米) × 20 (毫米) × 鋼錠寬的試棒，然後再等分成五塊試片。試片的編號與其在鋼錠中的位置如圖 1 所示。1 號或 5 號試片位於鋼錠的外緣，2 號或 4 號試片較靠近鋼錠中心，3 號試片則位於鋼錠的中心。所有試片除了表面有嚴重疏松空隙因而不能夠磨製外，其餘的都經過比較仔細的檢查。

試片磨光後以金相顯微鏡先在較低倍數下觀察夾雜物的分佈，形狀和色彩；然後在較高倍數下先以正常垂直照明裝置觀察夾雜物的形狀，次用略為斜的入射光

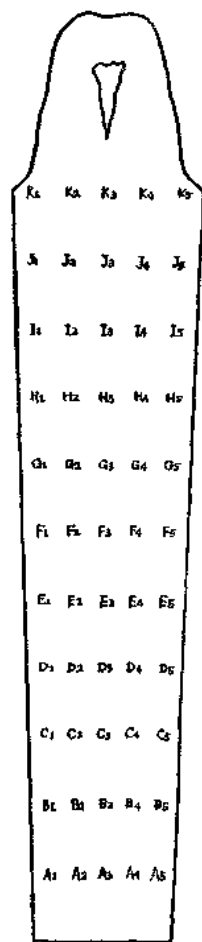
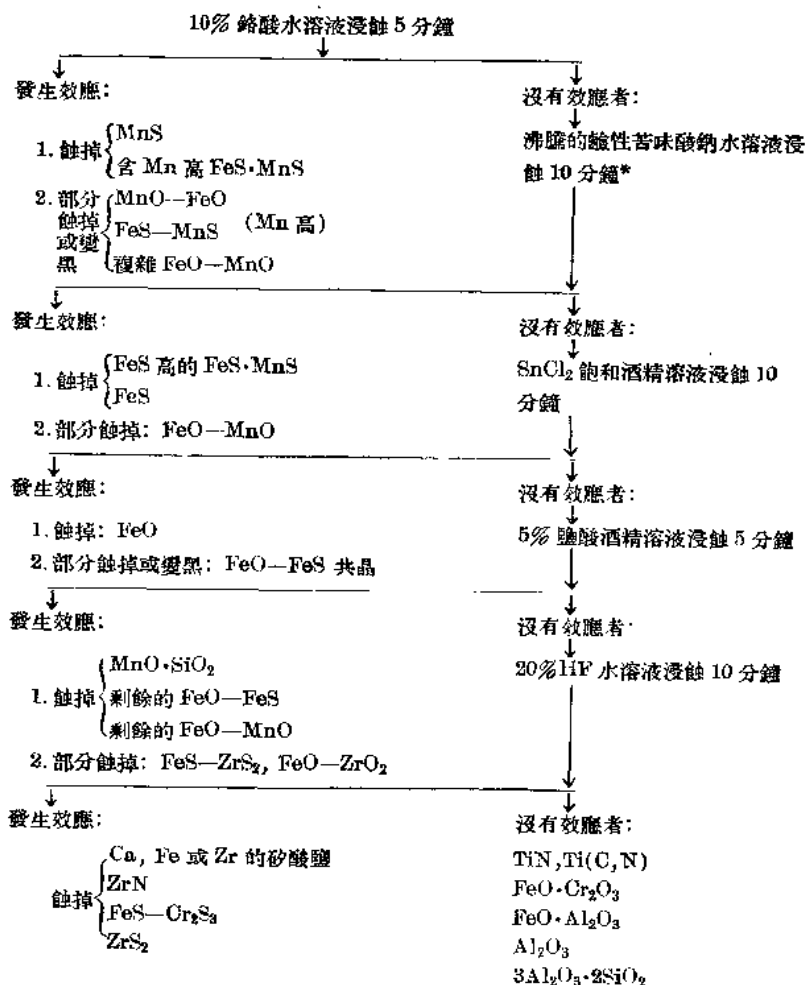


圖 1 試片編號示意圖

觀察夾雜物是否比其周圍基體凸出，或夾雜物本身各個組成的相對凸起情況；再在暗場下觀察其透明度，色彩及結構；然後將試片放在偏振光正交尼科耳間觀察其透明度，色彩及偏光性質；最後以浸蝕劑按表 1 次序和時間浸蝕並觀察其效應。綜合以上所述的觀察結果，對所發現的夾雜物作出定性的鑑定^[3]。

文獻上所記載的化學劑浸蝕程序^[4,5]，一般應用起來都很不方便。我們根據試驗結果，進行了適當的修改，把試驗步驟精簡而成表 1 所示比較簡明的鑑定非金屬夾雜物的程序。

表 1 鑑別非金屬夾雜物的程序



* 鹼性苦味酸鈉溶液：溶解 25 克 NaOH 於 75cc 水中，加熱至將近沸點，加入 2 克的苦味酸稀釋至 100cc。

三、硫印、酸浸試驗結果

硫印試驗結果說明本鋼錠中硫的偏析並不顯著，與化學分析結果相符合（圖 2）。酸浸試驗說明鋼錠的中心疏鬆是嚴重的（圖 3）。從圖中可以看出沿鋼錠中心

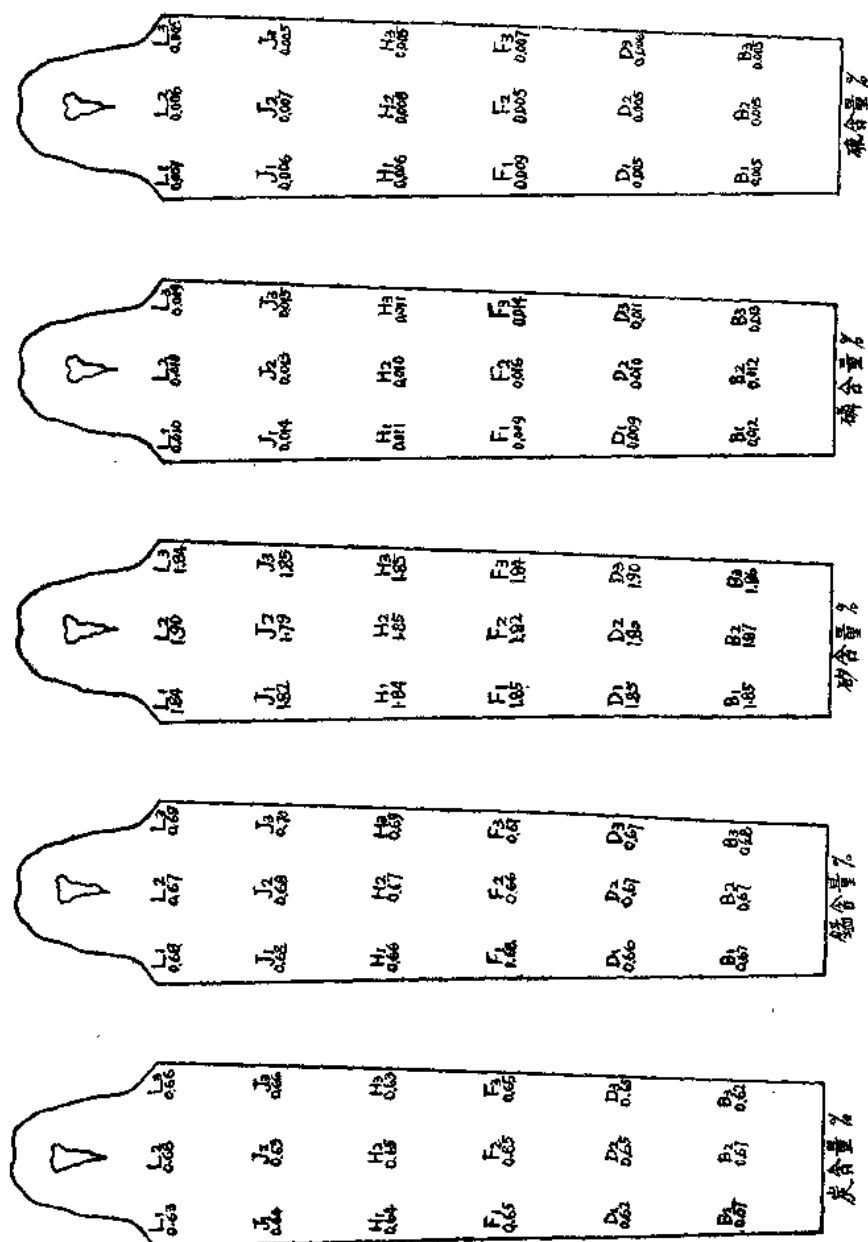


圖 2 高砂彈簧鋼錠化學分析結果

自保溫帽下部迄鋼錠底部有許多成 V 字形的空隙，在保溫帽底部附近反而非常細密。這些現象說明接近保溫帽部分的金屬凝固過早，因而其他部分在凝固中體積收縮時缺乏鋼液補充，形成中心疏鬆。

四、高矽彈簧鋼中的非金屬夾雜物

根據第二節所述的系統的金相檢查法，發現本鋼錠中含有下列非金屬夾雜物：

(一) 氮化鈦(TiN)

在鋼錠邊緣 5 毫米以內，發現有成極規則的幾何形狀的氮化鈦，這些夾雜物的

大小約 0.002 毫米，數量較多，分佈亦較均勻。趨向鋼錠中心時，氮化鈦的顆粒略大，惟其數量較少。在中心部分，氮化鈦的平均尺寸最大的達 0.01 毫米，平均約增大 2~5 倍，而且其形狀往往不很規則（圖 4），有些地方並常有許多塊氮化鈦聚攏在一起（圖 5）。

氮化鈦與碳化鈦能形成一連續的固溶體，固溶體的外形與氮化鈦相似，但較不規則。

在顯微鏡下氮化鈦與氮化鈦~碳化鈦固溶體的區別主要是它們色彩的不同，前者為金黃色，後者隨着固溶體中碳量的增加而呈玫瑰黃色、玫瑰色、或紫紅色^[6]。在靠近鋼錠中心的地方開始發現有氮化鈦~碳化鈦固溶體，Ti(C, N)，有些固溶體同一晶粒內有不同的顏

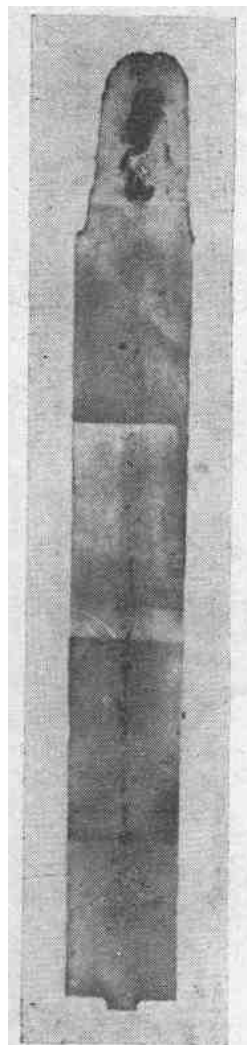


圖 3 高矽彈簧鋼鋼錠的宏觀組織

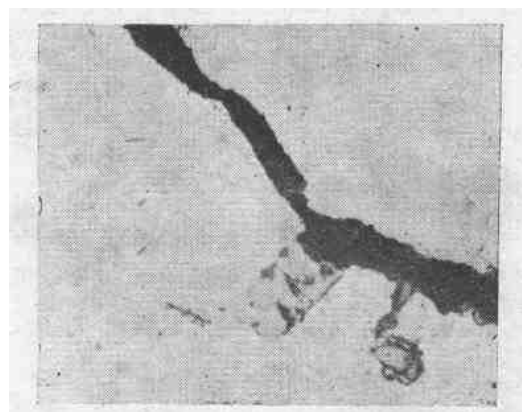


圖 4 氮化鈦與矽酸亞鐵 TiN (金黃色)；
(Mn, Fe)O·SiO₂ (灰色)，×1000

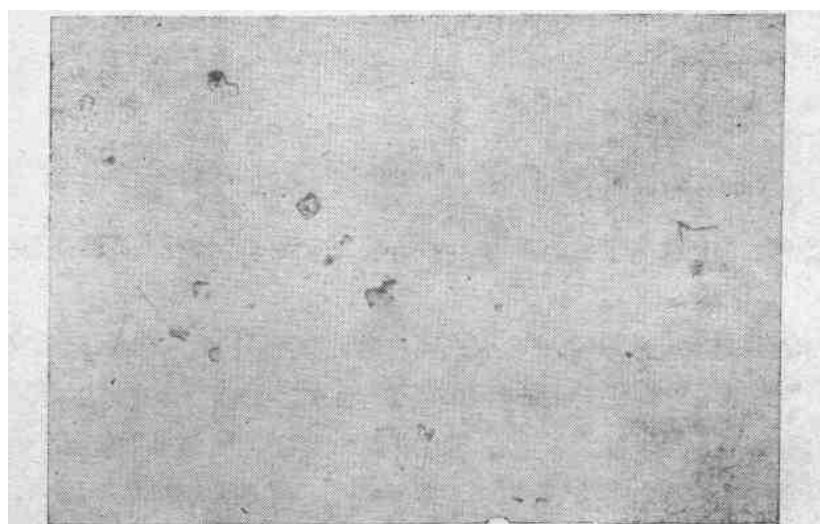


圖 5 氮化鈦在鋼錠中心的偏聚。×500

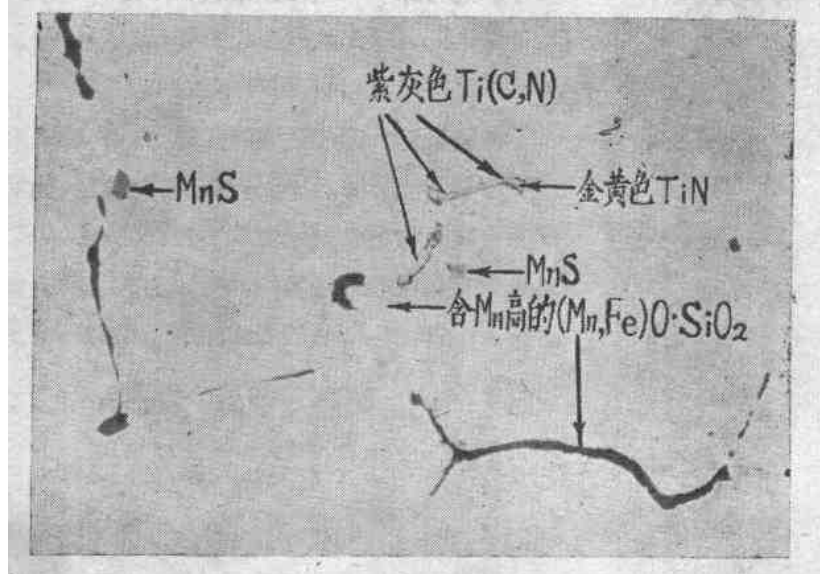


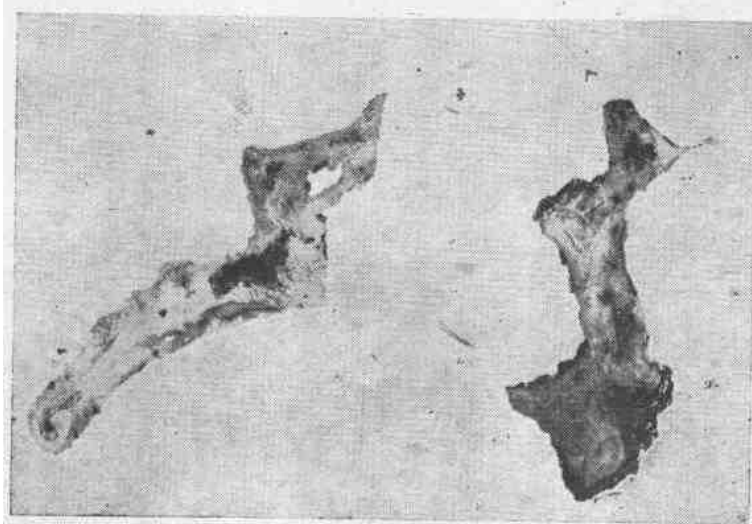
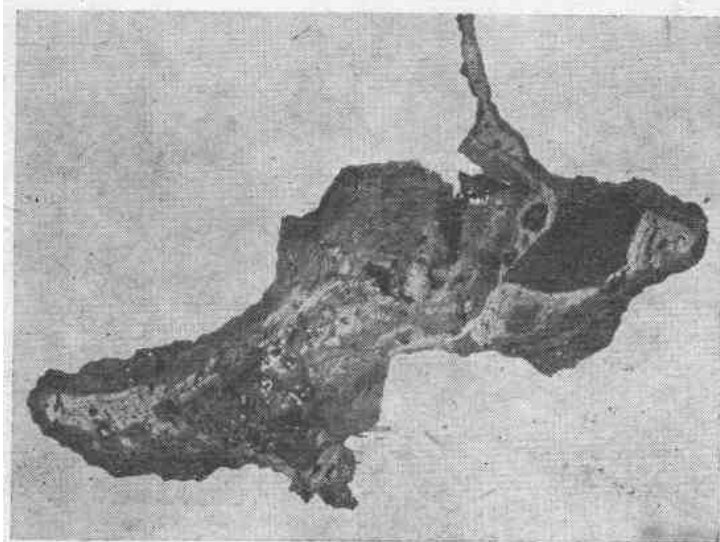
圖 6 氮化鈦-碳化鈦固溶體 $Ti(C,N)$ 。×500

右上角 $Ti(C,N)$ 的左端呈紫灰色，右端呈金黃色

色，一端為金黃色，他端逐漸變為紫灰色(圖 6)。

(二) 含錳高的矽酸亞鐵 $(Mn, Fe) O \cdot SiO_2$

距鋼錠邊緣 5 毫米以上時漸有此類夾雜物出現，趨向鋼錠中心時其平均尺寸逐漸增大，在靠近鋼錠底部的試片 (A2 或 A4) 發現這類夾雜物的量最多。矽酸亞

圖 7 含錳高的矽酸亞錳鐵 $(\text{Mn, Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\times 300$ 圖 8 含錳高的矽酸亞錳鐵, $\times 400$

錳鐵的熔點比鋼液的凝固溫度低，其外形不很規則（圖 7, 8），有時沿晶粒間界延伸而成網狀組織（圖 9）；在明場下，較粗大的矽酸亞錳鐵往往有一部分呈棕色或暗綠色，偶爾還可看見一小部分呈暗紅色或透明的橙紅色，如圖 10A 所示。圖 10B 表示該試片在磨光機上重新磨光六七分鐘後的情況，圖中箭頭所指之處有一部分夾雜物已被磨掉，基體金屬露出，而其旁邊仍有一小部分呈透明橙紅色。

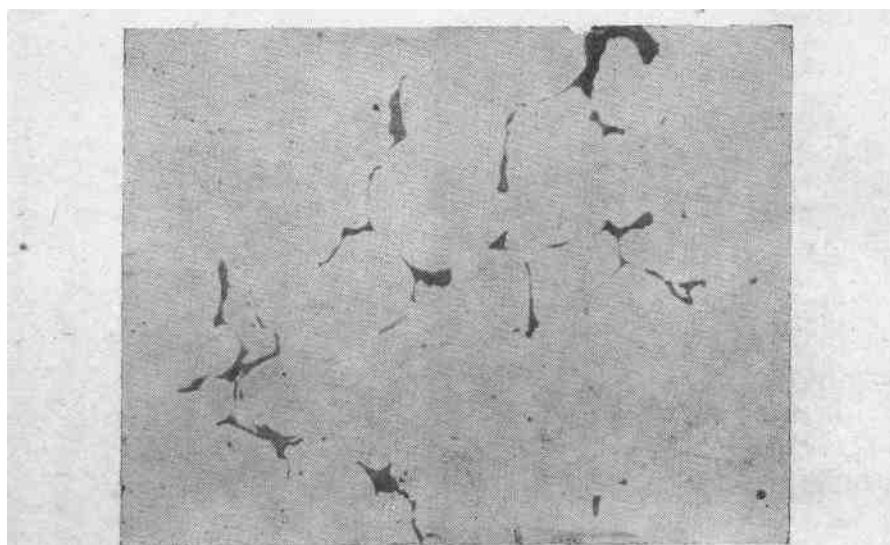


圖 9 網狀矽酸亞鐵。×160

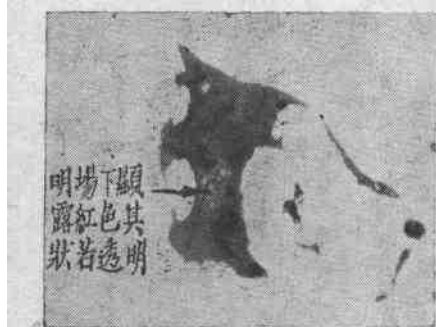
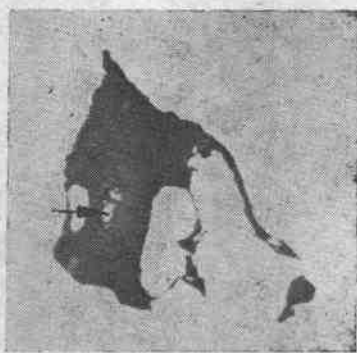
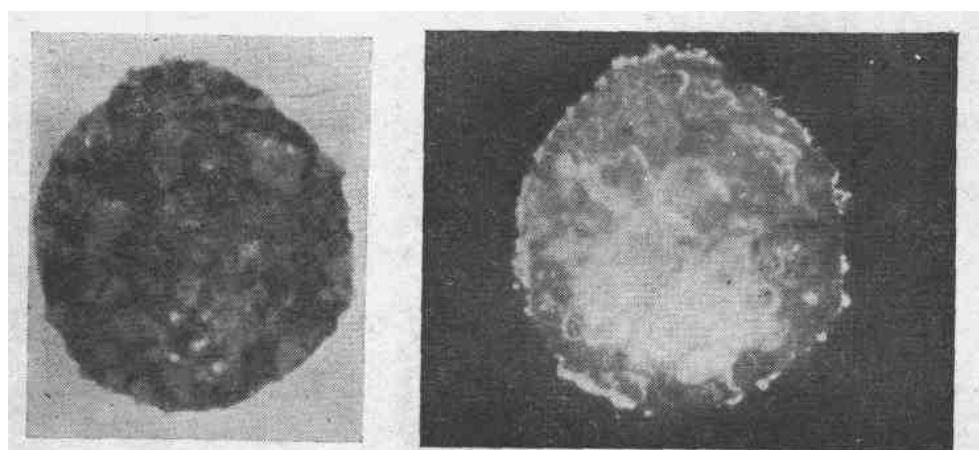


圖 10A 含錳高的矽酸亞鐵。×400

圖 10B 同圖10A的試片再經
六七分鐘磨光。×400
箭頭指示基體金屬露出

(三) 正長矽酸亞鐵($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)

煉鋼過程中用矽脫氧時，若加入的矽不夠多則除形成含氧化亞鐵高的矽酸亞鐵，及有過剩的氧化亞鐵外，有時還可以看到氧化亞鐵～矽酸鹽共晶^[7]。本鋼錠含矽高，沒有看見氧化亞鐵與矽酸鹽共晶，在各部分所發現的矽酸亞鐵的大小大致相同。正長矽酸亞鐵的熔點較低(1205°C)，其外形一般成滴珠狀，在明場下可以看出其內部晶粒結構(圖 11)。在偏振光正交尼科耳間與在暗場下相似，呈透明亮黃色，具各向異性性質^[8]。



11A 明場(晶粒結構)

11B 暗場(透明亮黃色)

圖 11 正長矽酸亞鐵($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$)， $\times 500$

A、明場，B、暗場。

(四) 含錳高的 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2\sim\text{FeS}\cdot\text{MnS}$ 複相夾雜物

本鋼錠中發現含錳高的灰色的矽酸亞錳鐵中往往含有淺灰色的 $\text{FeS}\cdot\text{MnS}$ 固溶體(圖 12)，此類夾雜物的熔點較低，形狀不規則，在鋼錠中其大小及分佈情況一般與含錳高的矽酸亞錳鐵夾雜相似。



圖 12 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2\sim\text{FeS}\cdot\text{MnS}$
複相夾雜物， $\times 500$
頂端為含 Mn 高的 $\text{FeS}\cdot\text{MnS}$

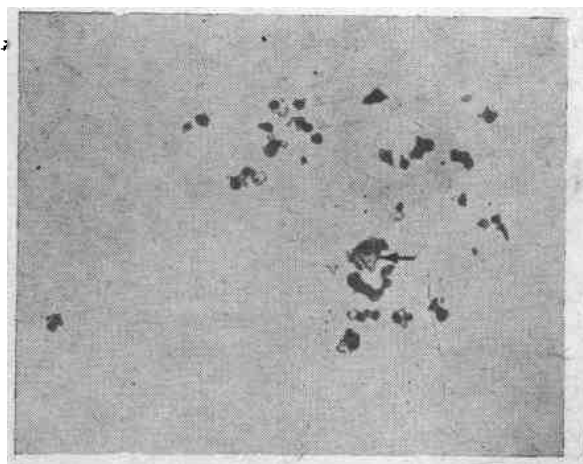


圖 13 含錳高的 $\text{FeS}\cdot\text{MnS}$ 及 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 箭頭所指的
是含 TiC 高的 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ ， $\times 500$

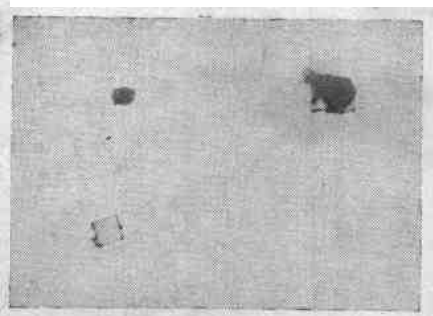


圖 14 氮化鈦，碳化錳。右上角之
 MnS 與 TiN 相聯結， $\times 1000$

(五) 硫化錳與含錳高的 $\text{FeS} \cdot \text{MnS}$ 固溶體

在鋼錠上部距邊緣約 5 毫米處，開始有硫化錳 (MnS) 的存在，惟在鋼錠下端，則距邊緣約 10 毫米，才有 MnS 出現，在鋼錠中所發現的 MnS 的外形一般都成規

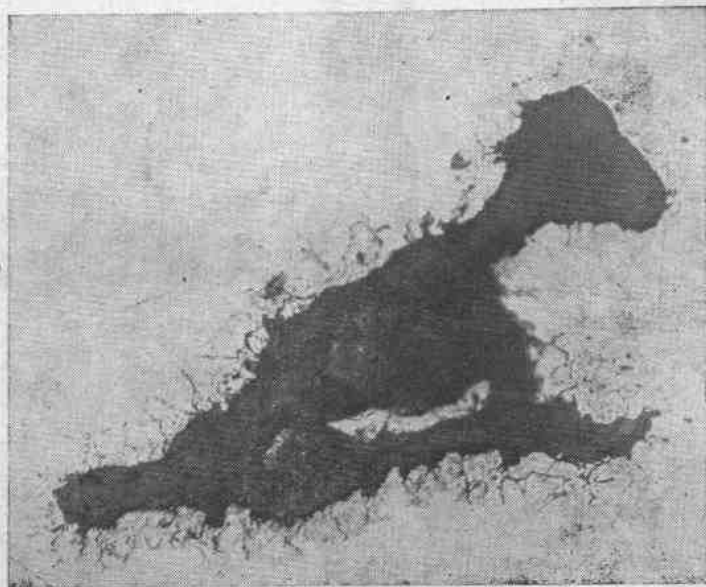


圖 15 氧化亞鐵(FeO), $\times 500$

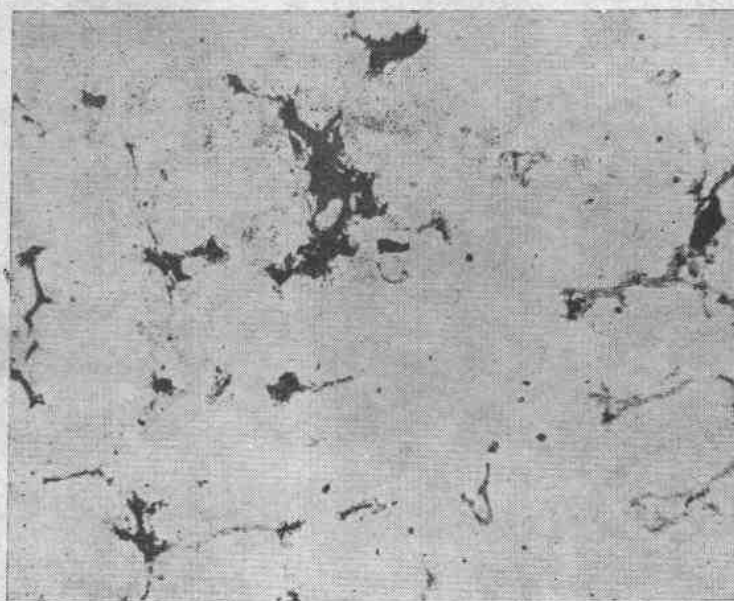


圖 16 網狀 FeO , $\times 150$

則的幾何形狀(圖6)。靠近鋼錠中心部分的MnS顆粒比靠近鋼錠邊緣的約大兩三倍,在鋼錠中心發現有成滴珠狀的含錳高的 $\text{FeS} \cdot \text{MnS}$ (圖13)。在一般鋼鐵中所遇到的硫化錳夾雜物主要是 $\text{FeS} \cdot \text{MnS}$ 固溶體,但在本鋼錠中所發現的大多數為較純的MnS,其外形甚有規則,且往往夾在氮化鈦的晶粒中或與氮化鈦的晶粒相聯結(圖13,14)。

(六) 氧化亞鐵(FeO)

在鋼錠下端僅在中心部分發現有氧化亞鐵,在上端靠邊緣的地方也有這類夾雜物,但以靠近鋼錠中心的最粗大(圖15)。在中心疏鬆空隙附近的氧化亞鐵常成網狀(圖16)。

五、討 論

在含鈦合金鋼及高溫合金中常發現有氮化鈦及碳化鈦夾雜物的存在。休墨路德利等(Hume-Rothery, Raynor, Little)用電解法自含鈦合金鋼中提取夾雜物後進行X光晶體分析,證明TiN與TiC形成連續的固溶體,其色彩隨含碳量的增加逐漸自金黃色(TiN)→橙色→棕色→灰色(TiC)^[9]。比艾帝等(Beattie, Versnyder)在研究高溫合金的顯微組織時認為,碳及氮原子在TiC及TiN點陣中佔據相同的位置,形成了氯化鈉式的結構。由於同晶異質的關係,TiN及TiC能夠形成連續的固溶體。他們觀察到TiC及TiN在高溫保持適當時間後,前者晶粒逐漸增大,外形比較圓鈍,而後者大小形狀不變,同時他們又觀察到具有不同顏色的Ti(C,N)晶粒經均勻化處理後,其顏色便趨於一致,因而認為TiN在鋼液凝固前便已成結晶狀態存在,氮化鈦~碳化鈦固溶體的形成是以TiN為晶核的。由於固溶體內碳的濃度不均勻,因而同一晶粒內就呈不同的顏色^[6]。高矽彈簧鋼中發現有相當量的TiN, Ti(C,N)夾雜物是值得注意的事。在本鋼錠中鈦不是故意加入的合金元素,它是伴隨著矽鐵或錳鐵等脫氧劑的加入而混入鋼中的雜質。TiN除了和TiC形成Ti(C,N)固溶體外,有時還和MnS緊密的聯結在一起(圖17)。TiN的熔點遠比MnS高,它們均屬立方晶系,因此MnS的形成很可能亦是以TiN為核心的。

目前還缺乏足夠的試驗來判斷我們的看法的正確性,不過有一點必須指出來的是這種結合對鋼的性能所可能引起的影響。TiN是很硬的組織,大量TiN夾雜物的存在,損害了鋼的加工性能,尤其是彈簧鋼經常遭受往復應力,更易引起應力

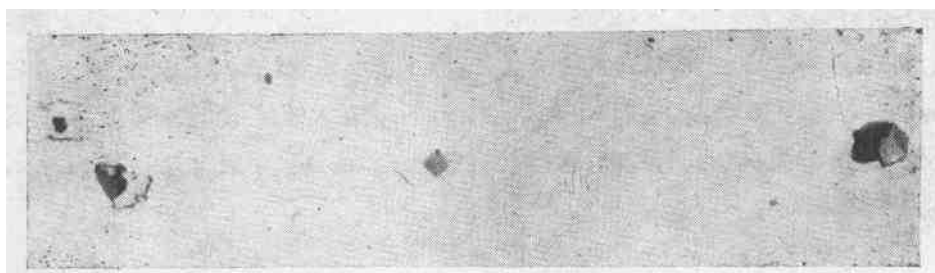
圖 17 TiN, MnS. $\times 1000$

表 2 高矽彈簧鋼中非金屬夾雜物的光學及化學性質

夾雜物種類	外形	分佈	光 學 性 質			對逐種試劑所表現的化學性質			
			普通光下		偏振光下 (正交尼科耳)	10%鉍酸 水溶液浸 蝕 5 分鐘	SnCl ₂ 飽 和酒精溶 液浸蝕 10 分鐘	5% HCl 酒精溶液 浸蝕 5 分 鐘	20% HF 水溶液浸 蝕 10 分鐘
			明場	暗場					
硫化錳 MnS	規則的 幾何形 狀	整個鋼錠	灰藍色	透明， 灰綠色	透明，各向 性的	蝕掉	不受作用	蝕掉	蝕掉
含 Mn 高的 FeS·MnS	不規則， 大多為 滴珠狀	鋼錠邊緣 部分很少 發現	淺灰色	不透明	不透明，各向 同性的	蝕掉	不受作用	蝕掉	蝕掉
氧化亞鐵 FeO	不規則， 多為 滴珠狀	鋼錠外緣 很少發現 在中心地 區較粗大	灰色或 暗灰色	不透明	不透明，各向 同性的	不受作用	蝕掉	蝕掉	蝕掉
正 長 矽酸亞鐵 2FeO·SiO ₂	球 狀	略靠中間 及中心地 區	灰色至 暗灰色	透明， 亮黃色	透明，各向 異 性的	不受作用	不受作用	不受作用	蝕掉
含 Mn 高的 (Mn, Fe)O ·SiO ₂	不規則， 往往沿 晶界延 伸成綫 狀	略靠中間 及中心地 區	灰色	透明， 暗紅色 至血紅 色	透明，血紅色， 玻璃質的各向 同性的	不受作用	不受作用	蝕掉	蝕掉
氮化鈦 TiN	規則的 幾何形 狀	整個鋼錠 在中心地 區略粗大	金黃色	不透明	不透明，各向 同性的	不受作用	不受作用	不受作用	不受作用
氮化鈦碳化 鈦固溶體 Ti(C, N)		中間及中 心地區	紫灰色 至紫黑色 耀斑的 玫瑰紅 色	不透明	不透明，各向 同性的	不受作用	不受作用	不受作用	不受作用