

# 鋼中非金屬夾雜物的鑑定及圖譜

冶金工業出版社



数据加载失败，请稍后重试！

# 钢中非金属夹杂物的鉴定及图谱

中国科学院金属研究所  
鞍山钢铁公司钢铁研究所  
本溪钢铁公司第一钢厂  
冶金工业部钢铁研究总院 《图谱》协作组 著  
大冶钢厂钢铁研究所  
包头稀土研究院

冶金工业出版社

220477

# 前 言

钢中非金属夹杂物的存在与钢材性能息息相关。夹杂物的鉴定是研究和检验的前提。五十年代已经出版过多种有关夹杂物鉴定的著作和图谱。六十年代以后,由于电子探针微区分析技术的发展,从而能对夹杂物进行更细致的研究,相继发表了一些较深入的分析结果,如Kiessling等所著《钢中的非金属夹杂物》<sup>[1]</sup>就是其中之一。

国内在1980年出版过一本《钢中非金属夹杂物图谱》<sup>[2]</sup>,主要描述一些夹杂物在金相显微镜下的光学特征。由于在钢的冶炼中不断应用新元素,因而形成一些新的非金属夹杂物。利用日益完善的鉴定技术研究非金属夹杂物,总结鉴定结果,将会有利于钢铁工业的发展,这是出版本书的目的。

本书分为三章:第一章是鉴定和分离方法,着重介绍了一些常用的鉴定、分离技术和实践经验;第二章是混合稀土夹杂物的X射线粉末相数据,以便对钢中的某些稀土夹杂物更好地进行X射线鉴定;第三章是各种夹杂物图片和数据,以金相图片为主,同时列入电子探针扫描相或辅以其他图片与其对照,在金相显微镜下具有特殊色彩的一些夹杂物,则采用彩色金相图片。本书收录的夹杂物或属首次鉴定,或者是对过去的鉴定结果有所补充,或者是夹杂物有其不同的光学性质或其他特征。对一般书刊上所载的各类夹杂物,则均未列入。

稀土元素是我国富产资源,已经广泛应用于钢中。它在钢中形成各种夹杂物,而目前对稀土夹杂物的鉴定资料还很不足。为此稀土夹杂物在本书占了相当大的篇幅,其中少数图片和相应的数据系引自金属研究所1977年出版的钢中稀土夹杂物图册。

本书由中国科学院金属研究所、鞍山钢铁公司钢铁研究所、本溪钢铁公司第一钢厂、冶金工业部钢铁研究总院、大冶钢厂钢铁研究所、包头稀土研究院等六个单位的钢中非金属夹杂物鉴定与图谱协作组所著。参加这项工作的人员有李代锺、高淑勤、赵宽放、尚玉华、张烈夫(金属所)、陈震、原永良、姚卫薰(鞍钢钢研所)、李恒武、安颖芬、赵洪岩、常汝才、杨中华、程淑芬、姜玉兰(本钢一钢厂)、靳达申、张克兰(钢研总院)、李莹、刘定发、吴奇星、徐林光、覃道湘、戴群英、杨艺华(大冶钢厂钢研所)、刘沃垣、高槐荪、陶成华、杨植玢(包头稀土院)。

第一、二章各节的撰写人是:1.1——李代锺、陶成华、陈震、李恒武;1.2——李代锺;1.3——吴奇星、刘沃垣;1.4——尚玉华、刘定发、靳达申;1.5——李代锺;2.1——刘沃垣、高槐荪、陶成华、杨植玢;2.2——吴奇星、覃道湘。第三章的图片和鉴定数据的提供单位则列在这章的夹杂物类型及图号一览表中。本书的全部彩色图片由高淑勤同志拍摄,全书的主撰和审校由李代锺同志负责完成。

由于我们的知识水平所限,鉴定设备也很不足,本书存在的缺点势所难免,抛砖引玉,祈望读者指正。

著 者  
1982, 6.

# 目 录

## 前言

第一章 鉴定和分离方法	1
1.1 试样的制备方法	1
1.1.1 一般金相试样	1
1.1.2 薄片试样	2
1.1.3 粉末试样	2
1.2 钢中夹杂物的形成和金相法鉴定	5
1.2.1 钢中非金属夹杂物的形成和变化的若干规律	6
1.2.2 金相法鉴定	9
1.2.3 稀土夹杂物的鉴定	12
1.3 X射线粉末照相法	15
1.3.1 一般介绍	15
1.3.2 几个技术问题	17
1.3.3 单颗回摆法	21
1.3.4 X射线衍射与其他检验技术的配合	23
1.4 电子探针分析法	23
1.4.1 一般介绍	23
1.4.2 定性分析	24
1.4.3 半定量分析	25
1.4.4 定量分析	25
1.5 电解分离法	29
1.5.1 电解装置	29
1.5.2 电解液	31
1.5.3 电流密度	33
1.5.4 恒电位电解	34
1.5.5 电解过程对夹杂物的影响	34
第二章 混合稀土夹杂物的X射线粉末相数据	37
2.1 混合稀土化合物	37
2.2 钢中的混合稀土夹杂物	43
第三章 各种夹杂物图片和鉴定数据	47
夹杂物类型及图号一览表	47
3.1 钢弱脱氧条件下的氧化物	52
3.2 钢强脱氧条件下的氧化物	80

3.2.1 除钙铝酸盐以外的其他氧化物	80
3.2.2 钙铝酸盐	102
3.3 硫化物	146
3.4 氮化物	168
3.5 稀土夹杂物	175
3.5.1 稀土氧化物	175
3.5.2 稀土铝酸盐和稀土氧硫化物	204
3.5.3 稀土硫化物	232
3.5.4 其他稀土夹杂物	256
3.6 夹杂物的岩相照片	260
3.6.1 钢中的夹杂物	260
3.6.2 合成的稀土夹杂物	265
3.7 不含稀土的夹杂物的部分彩色图片	273
3.8 稀土夹杂物的彩色图片	295
参考文献	333

# 第一章 鉴定和分离方法

## 1.1 试样的制备方法

用各种方法鉴定夹杂物都有制样的技术问题。在有些情况下，制样甚至成为鉴定能否准确的关键。由于夹杂物的物理性质、化学性质、颗粒尺寸等相差悬殊，因此要针对不同要求采用适当的制样方法。有时各种鉴定方法可用同一形式的试样，或者一个试样可用一种以上方法进行连续鉴定。本节归纳了一些可供选用的制样方法。

根据试样的外形和制备方式可分三类，即一般金相试样，薄片试样和粉末试样。

### 1.1.1 一般金相试样

这种试样除用作金相观察外，也常用作电子探针分析。用于夹杂物观察、鉴定或定量的试样，要求夹杂物不被剥落，表面无划痕，不沾附脏物、水迹，同时表面不被氧化，让夹杂物保持原有的色彩和外形。

通常硬的基体好磨光，所以试样宜事先淬火。除了注意表面平整外，粗磨没有其他特殊要求。试样的抛光过程对能否获得良好的磨面很重要。一般而言，一是要在金相显微镜下观察不到磨痕，再是抛光时间宜短。延长抛光时间常常是禁忌的，抛光时间过长，会使微观的基体出现不平或孔洞，或使夹杂物掉落，夹杂物突出，沾上脏物，未经浸蚀就呈现组织等现象。抛光所用的毛料或呢料，宜选用绒头短而致密的；使用麂皮作夹杂物试样的抛光，效果也很好。假若要求在很短时间去掉在砂纸上研磨的磨痕，用锻子之类织物抛光，并将试样紧贴磨盘，去掉磨痕的效率很高。

抛光用的磨料常用氧化铝粉。精抛用的氧化铝粉要求颗粒精细；市售制品不符合要求时，可用化学纯硫酸铝铵( $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )自行焙烧制备。焙烧的条件是：将硫酸铝铵放在瓷蒸发皿中，在马弗炉中加热到 $500^\circ\text{C}$ ，保持2小时，然后升温到 $950\sim 1000^\circ\text{C}$ ，保温3小时。用2.5, 0.5微米人造金刚砂研磨膏<sup>●</sup>分别作夹杂物金相研究试样的粗抛和精抛，效果更好。假使是抛光化学性质稳定的夹杂物，还可用0.1~0.5%<sup>●</sup>铬酸酐( $\text{CrO}_3$ )水溶液抛光；它的特点是抛光速度快，不会出现划痕；为了使抛光面更光亮，再用蒸馏水抛去表面薄的黄色腐蚀层。对于易被水浸蚀的夹杂物，宜采用无水乙醇或煤油作为抛光液。

抛光中所用的水量影响抛光的效果：水量太多，降低了磨料的效果；水量太少将使试样表面氧化。比较适当的用水量是当试样离开磨盘后约5~15秒挥发掉。试样精抛至末期，少用或不用磨料，用蒸馏水轻抛几十秒，所用水量仍以试样离开磨盘时，表面一层水膜在几秒内迅速自然挥发为度。此时不必用酒精之类的溶液洗涤，而在干净的绒布上擦拭就可以了。

试样是否好磨光，除与基体的硬度直接有关外，还与夹杂物的硬度、塑性、颗粒尺寸，化学性质及它与基体间的结合力有关。硬度(常温下)过高的夹杂物通常不好磨光，特别是它呈现凸出时，在它的周围易填上磨料等外来脏物更不好磨光。塑性好的夹杂物常比脆性的夹杂

● 郑州磨料磨具磨削研究所生产。

● 若未加标明，在本书中一律为重量%。

物好磨光。颗粒尺寸过大也常不好磨光。化学性质很不稳定的在磨光过程容易受到浸蚀。对夹杂物与基体之间的结合力目前还了解太少，当然，结合力太弱的不好磨光。

### 1.1.2 薄片试样

应用这种试样的前提是夹杂物的尺寸大于试样的厚度，这样才能在透射光下直接观察被鉴定的夹杂物。通常将试样割成0.5毫米左右的薄片，用502胶(或环氧树脂)将试样粘在载片上，并再减薄和抛光。制好的这种试样，既可作透射光鉴定，也可在反射光下观察或作衍射等其他分析用。

502胶可溶于丙酮，因此试样磨好后可以很方便地与载片分离。

减薄的方法是用金相砂纸依次研磨和后继的机械抛光。假如夹杂物的化学性质很稳定，还可以进行化学减薄或电解抛光减薄<sup>①</sup>。

化学减薄是将机械减薄的试样再应用化学方法进一步减薄到20~50微米，碳素钢和一般合金钢用的减薄溶液的成份是 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2=1:4.5:4.5$ 。

电解抛光减薄是将无锈、无油、厚度均匀、表面光滑的直径为3毫米的圆片形样品放在如图1.1的样品架圆孔上夹好。样品架放在两个相距约10毫米的喷嘴中间。样品与样品架上的铂丝需接触良好，以保证电流由铂丝经样品、电解液流向阴极，避免电解电流直接由阳极经

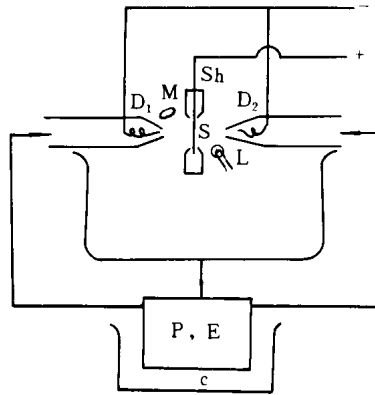


图1.1 双喷电解抛光装置示意图

C—冷却设备； Sh—试样支架； P,E—泵、电解液； M—放大镜；

$D_1$ 、 $D_2$ —喷嘴； L—灯泡； S—试样

电解液流向阴极。被冷却的电解液经喷嘴以150毫升/分流速喷射到样品上。由于喷嘴附近的特殊流动条件，使样品表面均匀抛光减薄。

### 1.1.3 粉末试样

#### 1. 粉末夹杂物样品的获得

分离钢中夹杂物最常用的方法是电解分离法。按电解的条件和电解后分离操作的不同，又分下述各种获得粉末夹杂物的方式：

- (1) 电解分离碳化物和其他混杂物，保留夹杂物；
- (2) 电解溶解基体和碳化物，保留夹杂物；
- (3) 局部电解分离出一颗或几颗夹杂物。

<sup>①</sup> 邹本三：透射电镜金属薄膜样品的喷射法制备技术，1978。



在电解前试样一般经过淬火处理，这样就大大减少了电解后残存的碳化物。但是碳化物仍不会在电解的残渣中全部消失，所以要获得纯净的夹杂物时，必须再经分离。这种分离的方式很多，可以根据具体情况采用下述分离方法。

(1) 水选分离。如果被鉴定的夹杂物是试样中的主要类型，可以通过水选分离除去碳化物和游离碳等混杂物。水选分离的操作是：将电解分离后的阳极沉淀物，倾去上层清液，然后移入表面皿中，用手旋转表面皿，使夹杂物集中于表面皿中心，用带乳头的吸管从表面皿周围吸去飘浮的游离碳和碳化物，然后再冲水使碳化物等飘浮，再旋转表面皿使夹杂物聚集于表面皿中心，用吸管吸去碳化物和游离碳。如此反复操作，直至完全除去碳化物等混杂物，得到纯净的夹杂物。

只要是夹杂物不与水作用和不受氧化，那么它在这种分离操作中就不会受影响，因此可以获得纯净而完整的夹杂物颗粒。用这种夹杂物试样进行X射线粉末相鉴定和岩相观察等，都是适合的。

(2) 化学处理。若是为了获得某些化学性质很稳定的夹杂物，就可以用化学溶解处理除去碳化物等混杂物。常用的溶液有4% $\text{HNO}_3$ +2% $\text{KMnO}_4$ 和20% $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ +2% $\text{KMnO}_4$ 。化学处理的具体细节和操作在早期出版的钢中夹杂物分离和分析专著中已有介绍<sup>(3)</sup>，在此将不赘述。

(3) 对获得化学性质稳定的夹杂物，还可用氯化、碘甲醇、溴一乙酸甲酯溶液等化学方法处理。这些处理方法的适用范围和优缺点，在文献(4)中已有全面论述。

(4) 为了获得碳素钢中某些大颗粒夹杂物，除了采用大试样，增加电解量外，对电解后的沉淀则应用淘洗和磁选，并设计了特别的淘洗装置和一系列有别于一般分离的操作。这在文献(5)中作了全面介绍。

(5) 比重分离。当夹杂物的比重较大(6.0)时，可用碘化汞和硝酸银配成的比重液分离。这种比重液是根据下式进行配制：

$$D = \frac{V_1 d_1 + V_2 d_2}{V_1 + V_2} \quad (1)$$

$$V_2 = \frac{V_1(d_1 - D)}{D - d_2} \quad (2)$$

式中  $V_1$  为被稀释剂 $\text{HgI}_2$ 的体积；

$V_2$  为稀释剂 $\text{AgNO}_3$ 的体积；

$d_1$  为 $\text{HgI}_2$ 的比重；

$d_2$  为 $\text{AgNO}_3$ 的比重；

$D$  为所需的比重。

具体配制时，可根据试样中各种颗粒比重来决定 $D$ 的数值。

这种比重液无色透明，流动性好，常温时呈固态。操作时可将试样先放入试管，然后加入配好的固态熔盐，在酒精灯上稍加烘烤，试样即可熔化，这时试样中比重轻的颗粒上浮，重的沉底，离开酒精灯后熔盐又很快凝固。将凝固后的熔盐取出，用小刀将比重小的部分和比重大的部分分别刮下，首先用温水在离心机上洗去 $\text{AgNO}_3$ ，再用 $\text{KI}$ 溶液洗去 $\text{HgI}_2$ ，所得的试

样经过烘干即可应用。

(6)介电分离。将夹杂物放在某种液体中,当液体的介电常数小于夹杂物的介电常数时,夹杂物被电极吸引;当液体介电常数大于夹杂物介电常数时,夹杂物被排斥。介电分离就是利用各种夹杂物之间及夹杂物和混杂物之间介电常数的差别进行分离。当液体的介电常数介于二者之间,便可使二者分开。介电分离已广泛用于自然界矿物的分离,对分选夹杂物也是很有用的。

(7)恒电位电解直接分离。通常碳化物的分解电位比夹杂物的分解电位负得多。当控制适当的电解电位就可将碳化物电解,保留夹杂物。但是在一般电解分离中,由于钢基体的分解电位很负,碳化物不能与基体(铁素体或奥氏体)一道电解。但是应用极化性强的电解液电解低碳钢,可使其中的碳化物完全破坏,保留夹杂物<sup>[6]</sup>。还有的应用分步电解法<sup>[7]</sup>,即是利用基体、碳化物和夹杂物具有不同分解电位的原理经第一次电解除去一些分解电位更负的基体和化合物后,将剩余的沉淀成型进行第二次电解。

(8)手工挑选。电解沉淀物经过粗略分离,将得到的夹杂物置于载玻片上,在显微镜下用尖针粘上加拿大胶,然后用二甲苯溶下粘出的夹杂物。或者将针尖蘸水,对夹杂物进行挑拨,将同一类型夹杂物分拨在一起。这种方法操作麻烦,但当其他方法不便分离而需量不多时仍可采用。

(9)局部电解<sup>①</sup>。在金相下观察到的夹杂物用刻划仪或电笔等作上记号,用熔化的石蜡封住夹杂物周围的金属基体。金相试样作为阳极,并将它置于不锈钢片上,接到干电池的正极,不锈钢针作阴极,接到干电池的负极。用微吸管吸2~3滴电解液,逐滴滴入石蜡孔穴中。接通电源进行短时间电解。由于夹杂物颗粒大小、厚薄不同,因此电解时间和电流大小亦有所差异,通常用几毫安电流电解几分钟。用这种方法可分离在金相下观察的夹杂物,然后进行岩相鉴定和X射线单颗粒衍射。因此各种方法的鉴定结果可以相互对应,这是此法的优点,但是只能应用于少数颗粒较大的夹杂物。

除电解和再经分离得到夹杂物粉末的方法以外,还可以直接从钢样上用超声振动机械地钻取夹杂物。这种方法是在金相显微镜下进行,将钻取出来的夹杂物收集起来作为X射线分析等检验之用。这种方法弥补了化学分离—X射线粉末相分析所得结果难于与原需待定夹杂物对照的缺点。但是要制成X射线粉末相试样必须钻取一定数量,为此可以在同类型夹杂物上多钻取几次,小心收集在一起。对颗粒尺寸较大的夹杂物,则可收集第一次钻落的夹杂物后,再把试样抛光,在原夹杂物上进行重复钻取,与前次钻下的夹杂物合并在一起,如此重复操作直到获得足够数量。

## 2. 粉末夹杂物试样的嵌镶

电子探针等方法分析粉末夹杂物时,需要进行嵌镶,下面介绍两种嵌镶方法:

(1)将粉末状夹杂物镶于导电胶中,制成试片。导电胶可用电木粉和石墨配制。配制的方法是:将电木粉和石墨各按重量50%混合研磨,颗粒愈细愈好,一般通过200目筛应达90~95%。将这种粉末装于一定规格的模具,并在中央部位安一个 $\phi$  2毫米的金属圈或石墨圈,以便寻找夹杂物颗粒。将夹杂物置于圈内,然后在镶样机上进行压制。压制的温度约120°C,压力300公斤/厘米<sup>2</sup>。这样压制后的试样可进行抛光。

① 大冶钢厂,武汉大学合编:“合金钢物理检验,”1972。

(2) 将试样用环氧树脂粘于载玻片上。粘结的方法有两种：一是将配好的环氧树脂粘结剂涂一层于载片上，然后将试样撒于其上；一是将试样与配好的环氧树脂粘结剂搅拌均匀再涂于载片上。将此试片在 $120^{\circ}\text{C}$ 烘箱内保温1小时，环氧树脂即固化，稍加抛光即可使用。

配制环氧树脂粘结剂可用三乙醇胺为固化剂，其配比是10(环氧树脂):1(三乙醇胺)。制成的试片在反射光下难以区分透明的颗粒，而在透射光下则可以准确地选择欲测的颗粒。缺点是虽经喷镀导电膜，但导电性能仍不如电木粉和石墨镶法好。

## 1.2 钢中夹杂物的形成和金相法鉴定

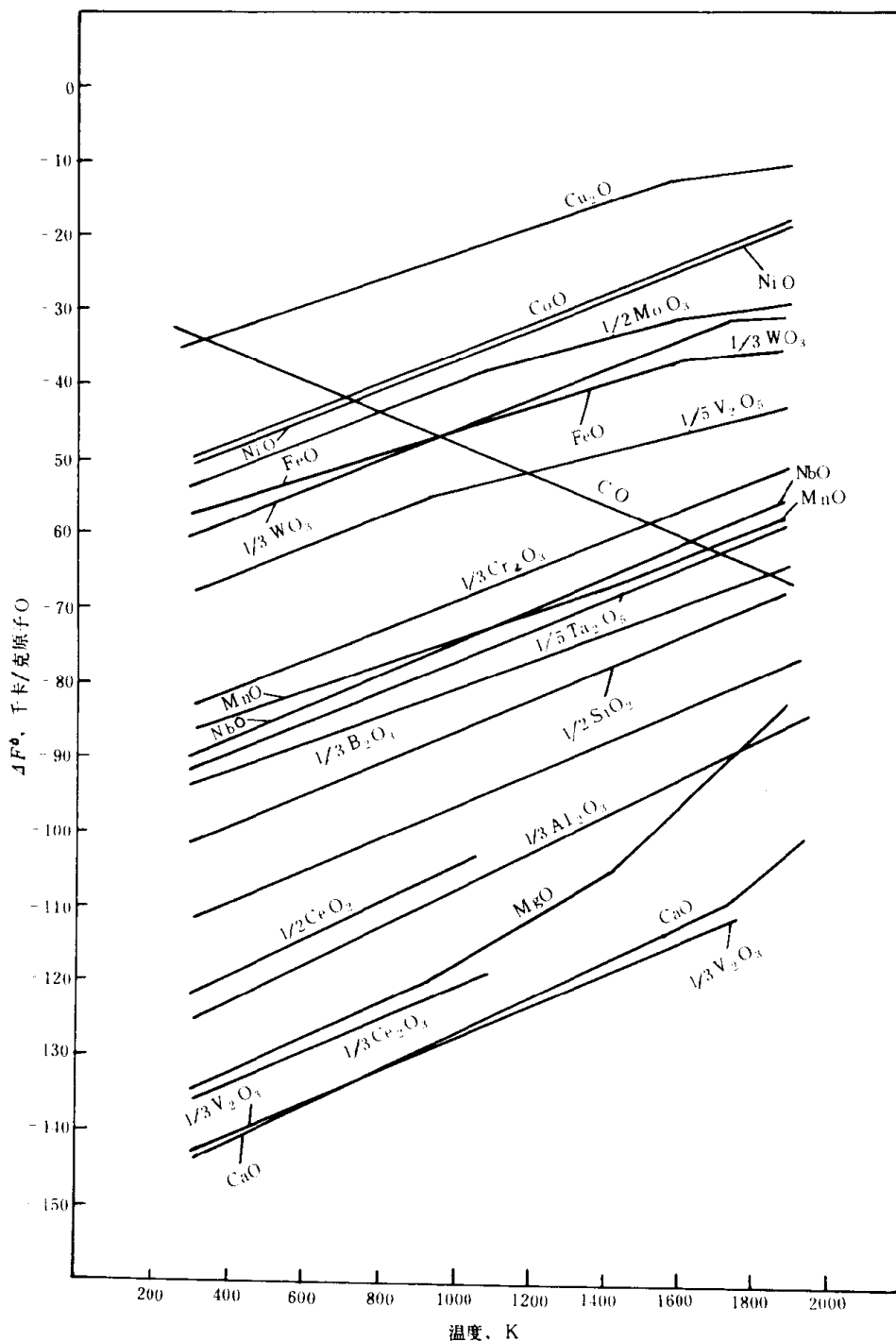


图1.2

氧化物的标准生成自由能—温度图

(本图的原始数据引自文献〔8〕)

## 1.2.1 钢中非金属夹杂物的形成和变化的若干规律

钢中夹杂物的绝大部分属于内生夹杂物，而其类型和组成主要取决于脱氧制度和钢的成分。对碳素钢而言，夹杂物的类型主要取决于脱氧制度；但对一些合金钢，特别是对含有与氧、硫、氮亲和力很强的合金元素的合金钢而言，钢的成分的变化对夹杂物的影响十分显著。例如含钨钛等合金元素的钢与不含这些元素的钢比较，夹杂物的类型与组成等的差别很大。通常铝对氧，锰对硫都是亲和力很强的元素，它们在钢中存在，对其中的氧化物和硫化物的影响很大。但由于在大多数碳素镇静钢与合金钢中总含有一定量铝和锰，且铝、锰含量往往高于与钢中氧和硫结合的需要量，所以对于与氧、硫亲和力较铝、锰弱的元素（例如铬、钒

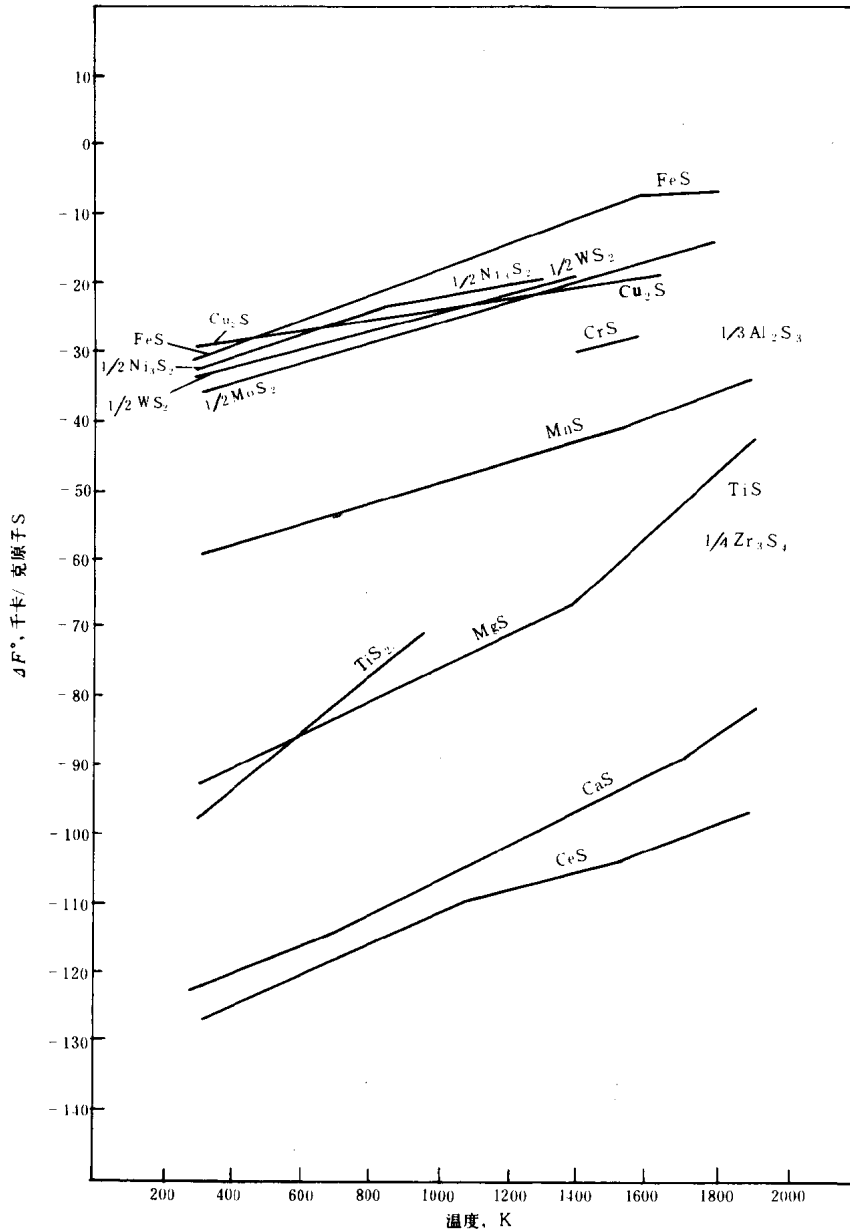


图1.3  
硫化物的标准生成  
自由能—温度图  
本图的原始数据来源：  
TiS, Zr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>——(9),  
Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>——(10)  
CrS——(11),  
其他硫化物——(8)

等)而言,当其含量变化不太大时,它们对氧化物和硫化物夹杂就没有明显影响。有些微量元素的存在对夹杂物没有明显影响,例如硼;而有些微量元素,例如稀土和钙,它们的存在对夹杂物的影响却十分显著。由此可见,冶炼方法和钢的成分固然影响夹杂物的类型和组成,但是影响夹杂物的根本因素是与氧、硫、氮亲合力强的元素的含量。凡是与氧、硫、氮亲合力很强的元素含量的变化,将对夹杂物的影响很强烈;若与氧、硫、氮亲合力弱的元素,特别是比铁更弱的元素,例如镍、钴等,即使它们的含量变化很大,对夹杂物也不产生明显影响。

钢中夹杂物的含量,则与其中的氧、硫含量成比例。而形成哪类氧化物、硫化物,则与钢中氧、硫亲合力最强或较强元素的含量有关,也就是各种化合物标准生成自由能的大小有关。标准生成自由能愈低的化合物,它在钢中便愈稳定。图1.2~1.4<sup>[8~11]</sup>是以纯物质为标准态,分别生成各种氧化物、硫化物和氮化物标准生成自由能的比较。根据钢中与氧、硫、氮亲合力强的元素的含量,对照图中各种化合物标准生成自由能的大小,可以大致估计钢中可能形成的夹杂物,特别是预测钢中硫化物和氮化物的形成似更接近实际。但是,由于钢中有多种元素的交互作用,各种化合物或组成的相互固溶以及工艺因素的影响,所以钢中夹杂物形成的条件就更复杂。对于预测稀土元素在钢(碳钢和低合金钢)中形成夹杂物的类型,由

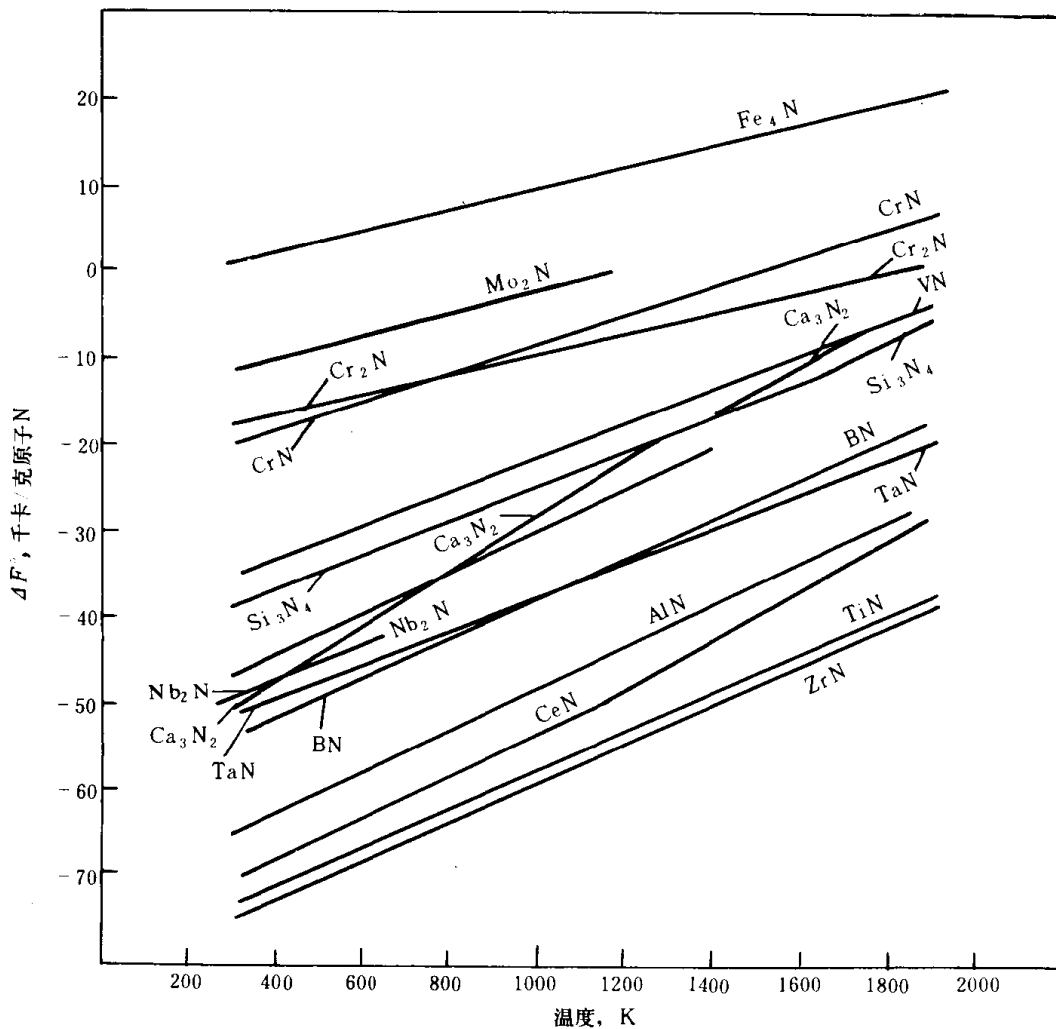


图1.4 氮化物的标准生成自由能—温度图 (本图的原始数据引自文献〔8〕)

热力学推导得出随 $\frac{O}{S}$ 值和 $\frac{Al \cdot O}{RE \cdot S}$ 值的大小而变化, 通过实验观测得到如图1.5的结果<sup>[12]</sup>。

钢中各类夹杂物的名称虽然来自矿物学的命名或自然界化合物的通称, 但它又有一些不同特点, 就是有其他元素在其中固溶。而其固溶的元素和固溶度又往往随着钢的成分和其他

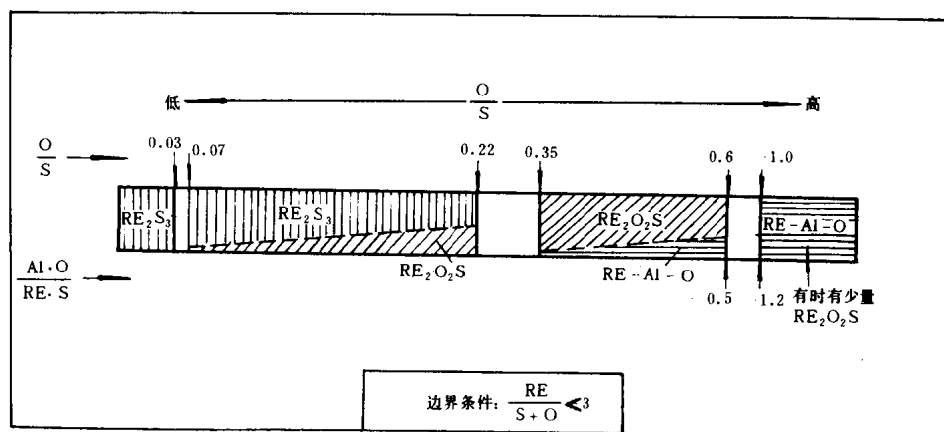


图1.5 钢中的 $\frac{O}{S}$ ,  $\frac{Al \cdot O}{RE \cdot S}$ 值和形成稀土夹杂物类型的关系

处理等条件而改变。由于其他元素的固溶, 从而影响了夹杂物的物理性质和化学性质。例如硫化锰在透射光下呈绿色, 当固溶一定量铁便变为不透明, 固溶稀土便呈黄色, 固溶少量铬变为黄绿色。硫化锰中固溶钙后较未固溶钙更易受侵蚀。FeS在铬酸中不受侵蚀, 但固溶锰后就易被侵蚀掉。MnO的熔点为1785°C, FeO的熔点为1377°C, 由于MnO与FeO可以无限互溶, 当MnO中固溶FeO后, 熔点降低, 相反FeO中固溶MnO后则熔点升高<sup>[13]</sup>。MnS的熔点为1655°C, 固溶FeS后熔点便降低。MnS的硬度随着Cr、Fe、Y等固溶量的增加而增高<sup>[14, 15]</sup>, 硫化锰中固溶RE、Y后, 塑性降低, 因此在热轧中变形较小, 混合稀土氧化物( $RE_2O_3$ ), 混合稀土硫氧化物( $RE_2O_2S$ )和混合稀土硫化物( $RE_2S_3$ )等稀土夹杂物, 由于稀土元素的相互固溶, 它的点阵常数和X射线衍射线的强度较单一稀土化合物就有差异, 等等。还有其他各种性质均受某种组成固溶的影响, 因此在鉴定和分析中就必须加以注意。

夹杂物主要形成于炼钢和浇注成型过程, 随后的加工和热处理等工艺对它也常有很大影响。因此了解工艺过程, 从而判别夹杂物有关性质和存在状态是很有意义的。下面列举若干实例并加以说明。

各种炉型冶炼的不同钢种, 氧、硫、氮的含量通常有一定范围, 氧量主要受碳量和脱氧制度所控制, 且加入脱氧剂的类别与顺序直接与夹杂物的类型和组成有关。碳素钢用硅锰脱氧时, 夹杂物中的 $\frac{MnO}{SiO_2}$ 值随钢中 $\frac{Mn}{Si}$ 值而相应变化。比值小, 夹杂物中MnO的组成低; 比值大, 则MnO的组成高。当除了加入硅锰, 再用铝脱氧时, 则夹杂物中的MnO、 $SiO_2$ 组成降低,  $Al_2O_3$ 的组成增高。当溶解铝量大约超过0.005%, 夹杂物的组成便主要为 $Al_2O_3$ 。

加入脱氧剂的顺序对生成的夹杂物也有影响。例如先加足够的铝, 后加比铝脱氧能力弱的脱氧剂硅、锰, 则不形成弱脱氧剂的夹杂物; 若铝和锰硅同时加入, 就形成锰铝硅酸盐。

浇注的方式和锭型的大小直接影响夹杂物的分布和尺寸。例如在同等生产规模的条件下, 连注对钢液的冷却速度就比锭注大的多, 连注坯中夹杂物的尺寸就比锭注的小, 同时分布也

较均匀。当同为锭注时，锭型愈大则夹杂物颗粒尺寸也愈大。同时由于冷却速度的差别，对某些夹杂物的组成也将有较大影响。例如当钢中的成分和 $\frac{\text{Mn}}{\text{S}}$ 值相同，冷却速度快则硫化锰中固溶的铁或铬就比冷却速度慢的高。

压力加工自然影响夹杂物的颗粒尺寸和分布。压缩比大则使脆性夹杂物破碎，塑性夹杂物延长。当热加工的压缩比增大到某一数值，塑性好的夹杂物(例如硫化锰)也将断开，从而使夹杂物的颗粒变小或变短。所以热加工的压缩比增加，有使夹杂物的金相评级级别降低的作用。

热处理能使某些夹杂物发生相变，例如硅酸盐结晶速度慢，在钢中常为玻璃体，在高温加热中可转变为结晶体<sup>[1]</sup>。稀土硫化物( $\text{RE}_2\text{S}_3$ )在高温处理中有晶体结构的转变，相应也有光学性质的改变<sup>[12]</sup>。硫化锰在高温热处理中锰的含量能够增高，铁、铬的含量则相应降低。压力加工后伸长的硫化锰将在热处理中由长变短，并渐趋球化，处理温度越高，处理时间愈长，这种变化愈显著<sup>[16]</sup>。氮化铝、氮化铬等氮化物的溶解和沉淀对热处理制度更敏感。

### 1.2.2 金相法鉴定

金相法是应用最广泛的鉴定夹杂物的方法。由于它不仅鉴定夹杂物的类型，而且能对夹杂物的分布、形状、尺寸等进行直接观察。而这些因素与生产工艺及对性能的影响都有其密切联系。夹杂物的形状或复相夹杂物彼此的相对位置，常常表示了夹杂物形成的机制。当夹杂物与钢液互不溶解而从钢液中沉淀时，常保持球状，例如硅酸盐玻璃体就是如此。当在钢液凝固之前呈固态析出时，则常成为带棱角的块状或树枝状的外形，如常见的刚玉和铬铁矿夹杂物。若夹杂物系两相以上复合，则其中各相的位置和形状常受凝固次序或析出次序所支配。先析出的夹杂物相常居整块夹杂物的中间或内层。常见的铝酸钙的外层包围着硫化钙，表明硫化钙或者是直接沉淀在先生成的铝酸钙上面或者是从铝酸钙中析出。

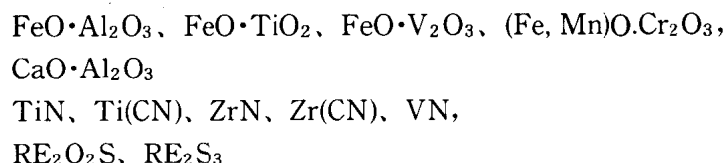
夹杂物的尺寸和分布也是鉴定的一个内容。像 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，各种高熔点氮化物(如TiN, ZrN)，是从钢液中沉淀为固体，较难结合为大的颗粒，所以在钢液中的颗粒不大，无规则分布。相反，像有些硅酸盐是呈液体析出，较易聚合长大。沿晶界的夹杂物，常能表明它的熔点低。在晶界上的粗大氧化物，多是在过烧中形成的。脱氧良好的钢在裂纹附近存在的粗大氧化物，常可表明它是在开裂后生成的。因为内生夹杂物的尺寸和凝固速度呈函数关系，所以在快速冷却的部位或浇注后快冷试样中所出现的粗大夹杂物，常可说明它不是钢液冷却时平衡过程的产物。

加工后夹杂物的外形也是鉴定中的一个重要特征。有些塑性良好的夹杂物在热加工中被拉长，如常见的硫化物和玻璃质硅锰酸盐。有些夹杂物在热加工中稍微变形，如铁尖晶石( $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ )。有的夹杂物本身虽不变形，但易被压碎，并沿加工方向分布，如尖晶石( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ )。有的则几乎不变形，也不沿加工方向分布，如 $\gamma\text{-RE}_2\text{S}_3$ ，TiN。反之，由夹杂物形态及其变形情况，也可粗略比较夹杂物之间的熔点。大体上说，熔点高的夹杂物，通常就难变形。但是决定夹杂物能否变形的根本因素是它的高温塑性。今将一些夹杂物的热加工塑性大致分类如下：

易变形的： $\text{FeS}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})\text{S}$ 、 $\text{MnS}$ 、 $2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $2\text{MnO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{SiO}_2$

稍变形的： $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}\cdot x\text{SiO}_2$ 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (含 $\text{SiO}_2$ )、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}\cdot\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 、 $(\text{Mn}, \text{RE})\text{S}$

不易变形的： $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ ，



但是,必须说明,夹杂物能否变形,还与热加工温度有关。例如有的夹杂物在某一温度以下热加工是难变形的,而超过某一温度,则变形性能特别好。除了夹杂物类型外,决定变形温度的因素还有它的组成,例如同属铁锰硅酸盐( $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ )一类或铝锰硅酸盐( $\text{SiO}_2 - \text{MnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系)一类夹杂物,由于其组成的变化,它的塑性变形温度便相差很大,文献[17]的结论便可以说明这一点。

对于夹杂物的来源也可通过金相观察做出初步估计。外来夹杂物最显著的特征是颗粒大,形状不规则,组成复杂,呈复相存在,分布无规律,熔渣和耐火材料的夹杂物大体是这种情况。但是纯粹的外来夹杂物,一般较少出现,而通常为外来夹杂物与钢液发生交互作用,或者是内生夹杂物沉淀在外来夹杂物上,从而使其夹杂物也具有内生的特征。有时通过对其中某种特殊相的鉴定,可以进一步得到证实。例如钢中若有石英( $\alpha$  石英),便能有力地证明夹杂物是外来的;铝酸钙中含有的 $\text{MgO}$ ,常能表明它( $\text{MgO}$ )不是脱氧产物<sup>[18]</sup>,夹杂物中含有的 $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ 也是外来夹杂物的特征,等等。因此为了得到可靠的结果,除了金相观察外,还需应用其他鉴定方法来验证。

夹杂物的光学性质给其类型鉴定提供了一项重要依据。如在明视场下观察夹杂物反射的颜色,就能鉴别一些夹杂物。如硫化物夹杂在明视场下的反射色,除了 $\text{MnS}$ 和 $\text{RE}_2\text{S}_3$ 呈浅灰色以外,其他的几种硫化物,如 $\text{FeS}$ ,  $\text{TiS}$ ,  $\text{CrS}$ ,  $\text{RES}$ ,  $\text{VS}$ ,  $\text{ZrS}$ 等都有特殊色彩,即呈淡红、黄褐等色彩。氮化物在明视场下的颜色除了 $\text{AlN}$ 为灰色以外,其他几种常见的氮化物和碳氮化物,如 $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{VN}$ ,  $\text{NbN}$ ,  $\text{Ti}(\text{CN})$ ,  $\text{Zr}(\text{CN})$ 等,都呈黄色或淡红色,同时这些带色的氮化物或碳氮化物在暗视场下都是不透明的,在偏振光下都是各向同性的。氧化物和氧硫化物在明视场下都为灰色,这两大类夹杂物中目前还没有观察到有特殊色彩的。

但是,金相鉴定中需要注意到一些变化了的情况或者某些不真实的现象。例如夹杂物的颜色,能随光源和放大倍数而有所改变;特别是用干物镜与用油浸物镜观察时更是如此。磨片放置日久,会影响某些夹杂物的表面反射率及其颜色。例如对硫化铁和硫化锰就是如此。有的易受大气或湿气作用的夹杂物,会因磨片放置而有变化,如含稀土—磷—砷夹杂物(图3.108)就由浅灰变为深灰以至变为黑色,边缘逐渐变黑和粗糙模糊。

夹杂物上面或其旁边的脏物、孔洞、划痕等均能在观察时造成假象。如夹杂物本来是不透明的或者是各向同性的,由于上述的磨片缺陷可以表现为透明的或各向异性现象。夹杂物本身的厚薄会影响其透明度。有时复相夹杂物的光学性质不易分辨,如 $\text{RE}_2\text{S}_3$ 和 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 有时在一起,在暗视场下 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 本来不是红色,此时却都会呈现透明的深红色。夹杂物取向的变换也会影响它的透明度或透射色,例如稀土铝酸盐( $\text{REAlO}_3$ )和 $\text{MnO}$ 。

用偏振光观察夹杂物的各向异性时,不透明或接近不透明的夹杂物较好辨别,而透明的或半透明的必须小心观察。因为夹杂物的几何外形所造成的乱反射有时会增强其异性效应和产生与它的实际光学性质无关的颜色。例如各向同性的球状硅酸盐在正交尼科耳棱镜下所出现的黑十字,并不是玻璃质硅酸盐的特性,而只能表明是透明的圆球状相。如图3.13的球状铁尖晶石和图3.100球状三硫化二稀土在偏振光下也都有黑十字现象。磨片上的夹杂物若呈凸出,则在基体和夹杂物的界面也能产生消光,从而表现出虚假的各向异性现象。



对不透明的夹杂物在正交尼科耳棱镜下转动载物片上的样品时,若能看到一点儿消光现象,这就可判断是非立方晶系的夹杂物。此外,弱异性效应的夹杂物,当转动载物台离开消光位置到最大亮度时,若光的强度只稍有变化,就可转动一个尼科耳棱镜稍微离开正交位置,以便加强其各向异性现象的观察。

表1.1 钢中一些夹杂物在几种标准浸蚀剂中的浸蚀行为

	试 剂	10%铬酸	沸腾碱性 <sup>①</sup> 苦味酸钠	5%HCl酒精	20%HF	饱和SnCl <sub>2</sub> <sup>②</sup> 酒精溶液
	浸 蚀 时 间	5 分	5 分	5 分	10分	10分
氧 化 物 夹 杂	MnO含Mn高的(Mn, Fe)O	无作用	部分受蚀	完全蚀掉	—	蚀掉
	浮氏体FeO	无作用	无作用	完全蚀掉	无作用	蚀掉
	磁铁矿Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	无作用	—	蚀掉	无作用	—
	刚玉Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	无作用	无作用	无作用	无作用	无作用
	铁尖晶石FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	无作用	无作用	无作用	无作用	无作用
	铁橄榄石2FeO·SiO <sub>2</sub>	无作用	无作用	无作用	全蚀掉	无作用
	硅酸盐(组成不定)	无作用	无作用	无作用	全蚀掉	无作用
	玻璃体SiO <sub>2</sub>	无作用	无作用	无作用	蚀掉	无作用
	石英SiO <sub>2</sub>	无作用	无作用	无作用	无作用	无作用
	绿铬矿Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	无作用	无作用	无作用	无作用	无作用
	铬铁矿FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	无作用	无作用	无作用	无作用	无作用
	α-Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	无作用	无作用	无作用	无作用	—
	金红石TiO <sub>2</sub>	无作用	无作用	无作用	稍受浸蚀	—
	钛铁矿FeO·TiO <sub>2</sub>	无作用	无作用	稍受浸蚀	蚀掉	无作用
ZrO <sub>2</sub>	无作用	无作用	无作用	无作用	无作用	
硫 化 物 夹 杂	硫化亚铁FeS	无作用	全蚀掉	显著变暗	全蚀掉	变暗
	硫化锰α-MnS	全蚀掉	全蚀掉	全蚀掉	全蚀掉	无作用
	硫化铝Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	全蚀掉	全蚀掉	全蚀掉	全蚀掉	全蚀掉
	硫化钛TiS	部分变暗	更清晰	部分蚀掉	无作用	变暗
	硫化锆Zr <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	无作用	全蚀掉	更清晰	全蚀掉	变暗
	硫化钒VS	变暗	更清晰	更清晰	无作用	变暗
	硫化铌NbS	变暗	无作用	无作用	无作用	变暗
	硫化铬“CrS”	无作用	轻微受蚀	无作用	无作用	无作用
氮 化 物 夹 杂	氮化铝AlN	无作用	有作用	无作用	无作用	无作用
	氮化铌NbN	无作用	—	—	—	部分受蚀
	氮化钒VN	无作用	—	—	—	蚀掉
	氮化钛TiN	无作用	无作用	无作用	无作用	无作用
	碳氮化钛Ti(CN)	无作用	无作用	无作用	无作用	无作用
	氮化锆ZrN	无作用	变黑	无作用	蚀掉	无作用
	碳氮化锆Zr(CN)	无作用	无作用	无作用	无作用	无作用

①碱性苦味酸钠: 25克NaOH溶于大约70毫升水中, 加热接近沸腾, 加入2克苦味酸, 稀释至100毫升。

②在鉴定硫化物夹杂时, 在碱性高锰酸钾(0.6克KMnO<sub>4</sub>和2克NaOH溶于100毫升水)中浸蚀2分钟; 鉴定氮化物时, 在3%FeCl<sub>3</sub>溶液中浸蚀5分钟。

金相观察中, 有时结合化学浸蚀, 能够帮助鉴定。其浸蚀步骤和效应可参见有关文献和手册。表1.1列出钢中的一些氧化物、硫化物、氮化物在几种常用化学试剂中的化学行为, 作为鉴定时参考。此外还有检验某些夹杂物的一些特征试剂, 例如硫化锰在有AgNO<sub>3</sub>溶液的绒布上研磨则变白。因此有人应用硫化锰颜色的这种显著变化来进行硫化锰夹杂物的金相定量<sup>[19]</sup>。