

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°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[●]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%[●]铬酸酐(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^①。

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分是 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2=1:4.5:4.5$ 。

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

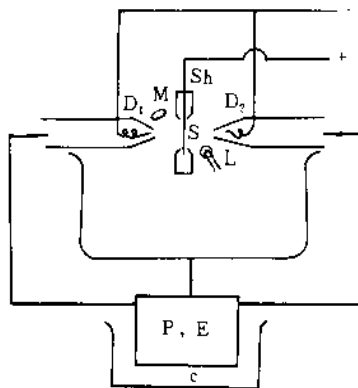


图1.1 双喷电解抛光装置示意图

C—冷却设备; Sh—试样支架; P,E—泵、电解液; M—放大镜;

D₁、D₂—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。

① 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% HNO_3 +2% KMnO_4 和20% $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ +2% 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^[3],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 HgI_2 的体积;

V_2 为稀释剂 AgNO_3 的体积;

d_1 为 HgI_2 的比重;

d_2 为 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 AgNO_3 ,再用 KI 溶液洗去 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^[6]。还有的应用分步电解法^[7],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^①。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. 粉末夹杂物试样的镶嵌

电子探针等方法分析粉末夹杂物时,需要进行镶嵌,下面介绍两种镶嵌方法:

(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²。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°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

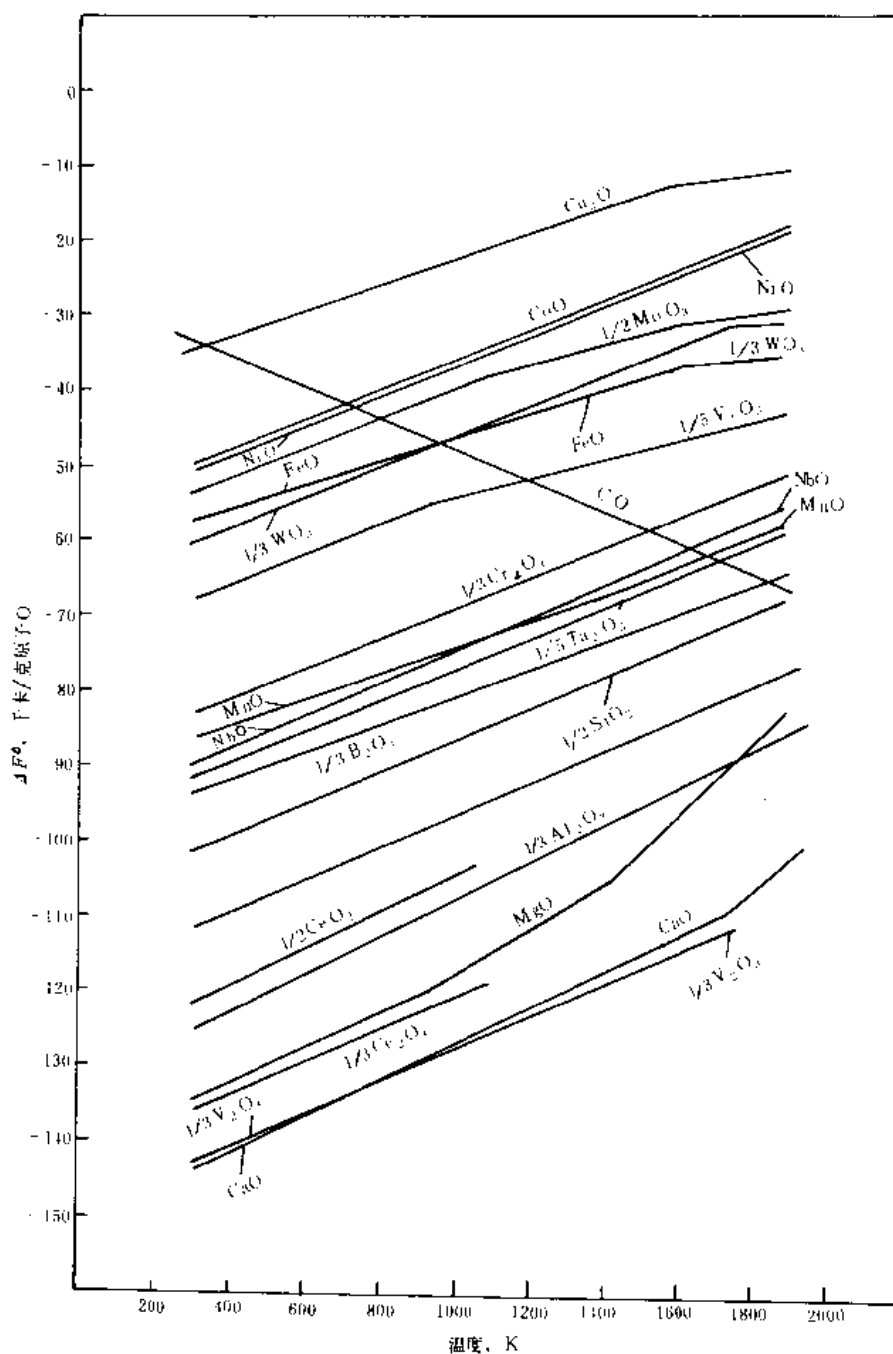


图1.2

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

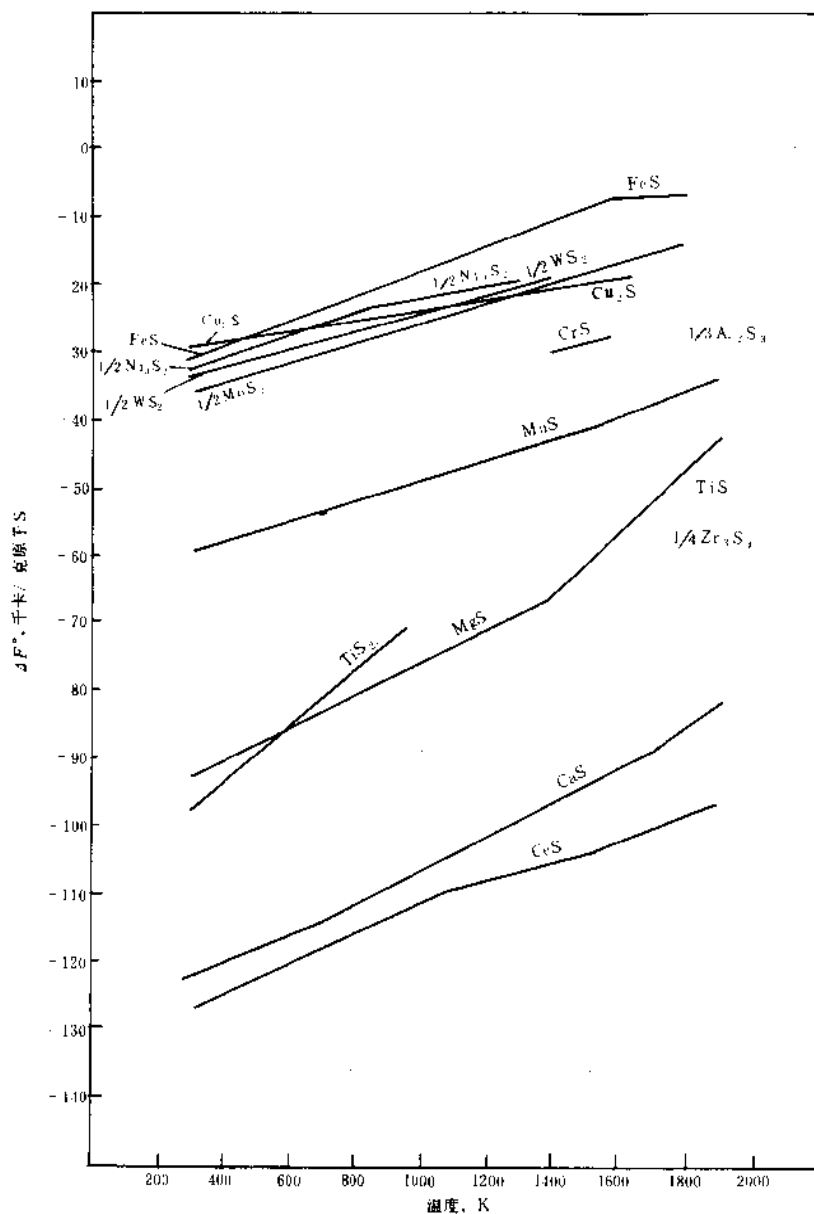


图1.3
硫化物的标准生成
自由能—温度图
本图的原始数据来源：
 TiS , Zr_3S_4 ——(9)；
 Al_2S_3 ——(10)
 CrS ——(11)，
其他硫化物——(8)

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〔8~11〕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

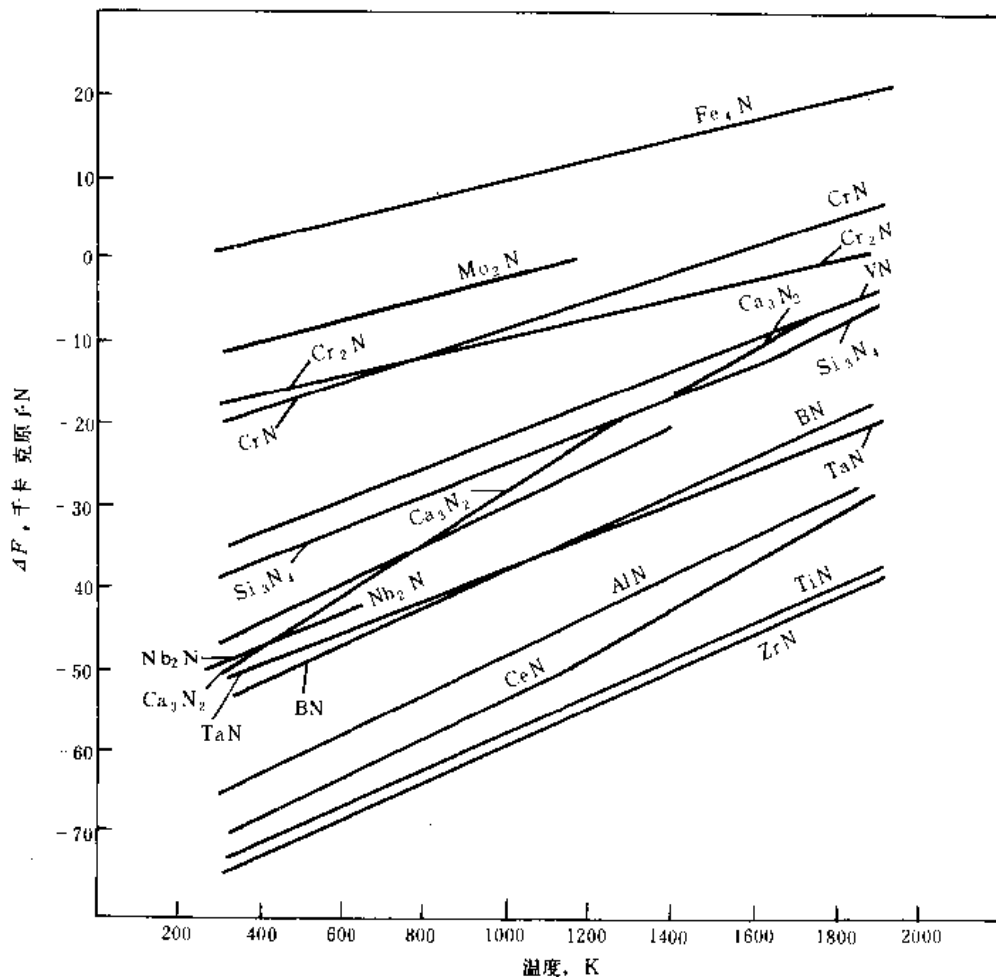


图1.4 氮化物的标准生成自由能—温度图 (本图的原始数据引自文献〔8〕)

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^[12]。

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

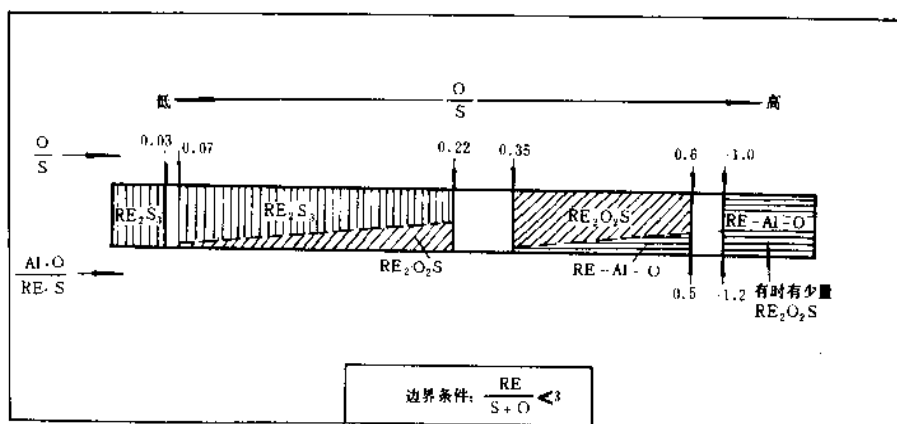


图1.5 钢中的 $\frac{O}{S}$, $\frac{Al \cdot O}{RE \cdot S}$ 值和形成稀土夹杂物类型的关系

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 $1785^{\circ}C$, FeO 的熔点为 $1377^{\circ}C$, 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^[13]。 MnS 的熔点为 $1655^{\circ}C$, 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^[14, 15], 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^[1]。稀土硫化物(RE_2S_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^[12]。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^[16]。氯化铝、氯化铬等氯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。由于它不仅能鉴定夹杂物的类型, 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。

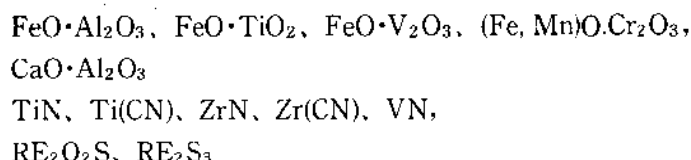
夹杂物的尺寸和分布也是鉴定的一个内容。像 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 各种高熔点氮化物(如 TiN , ZrN), 是从钢液中沉淀为固体, 较难结合为大的颗粒, 所以在钢液中的颗粒不大, 无规则分布。相反, 像有些硅酸盐是呈液体析出, 较易聚合长大。沿晶界的夹杂物, 常能表明它的熔点低。在晶界上的粗大氧化物, 多是在过烧中形成的。脱氧良好的钢在裂纹附近存在的粗大氧化物, 常可表明它是在开裂后生成的。因为内生夹杂物的尺寸和凝固速度呈函数关系, 所以在快速冷却的部位或浇注后快冷试样中所出现的粗大夹杂物, 常可说明它不是钢液冷却时平衡过程的产物。

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

稍变形的: $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}\cdot x\text{SiO}_2$ 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ (含 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: SiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 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(α 石英),便能有力地证明夹杂物是外来的,铝酸钙中含有的 MgO ,常能表明它(MgO)不是脱氧产物^[18],夹杂物中含有的 K_2O , Na_2O 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 MnS 和 RE_2S_3 呈浅灰色以外,其他的几种硫化物,如 FeS , TiS , CrS , RES , VS , 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 AlN 为灰色以外,其他几种常见的氮化物和碳氮化物,如 TiN , ZrN , VN , 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;特别是用于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和其颜色。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 RE_2S_3 和 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$ 有时在一起,在暗视场下 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$ 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(REAlO_3)和 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 ^① 苦味酸钠	5%HCl酒精	20%HF	饱和SnCl ₂ ^② 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 ₃ O ₄	无作用	—	蚀掉	无作用	—
	刚玉Al ₂ O ₃	无作用	无作用	无作用	无作用	无作用
	铁尖晶石FeO·Al ₂ O ₃	无作用	无作用	无作用	无作用	无作用
	铁橄榄石2FeO·SiO ₂	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 ₂	无作用	无作用	无作用	蚀掉	无作用
	石英SiO ₂	无作用	无作用	无作用	无作用	无作用
	绿铬矿Cr ₂ O ₃	无作用	无作用	无作用	无作用	无作用
	铬铁矿FeO·Cr ₂ O ₃	无作用	无作用	无作用	无作用	无作用
	α -Ti ₂ O ₃	无作用	无作用	无作用	无作用	—
	金红石TiO ₂	无作用	无作用	无作用	稍受浸蚀	—
	钛铁矿FeO·TiO ₂	无作用	无作用	稍受浸蚀	蚀掉	无作用
	ZrO ₂	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 ₂ S ₃	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 ₃ S ₄	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KMnO₄和2克NaOH溶于100毫升水)中浸蚀2分钟; 鉴定氮化物时, 在3%FeCl₃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AgNO₃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^[19]。

钢中铝酸钙夹杂物用2%NaOH浸蚀后, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 变暗, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 为中灰色, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 则为浅灰色^[1]。从而可以鉴别不同组成的铝酸钙。

化学浸蚀方法对有些夹杂物的鉴定,特别是对颗粒大的外来夹杂物的鉴定很有帮助。但是由于人们对不少夹杂物的化学性质还不够了解,并且有些内生夹杂物的浸蚀行为难于判断。这不仅是因为它的颗粒小,而且有时会因为浸蚀夹杂物和基体的界面致使夹杂物掉落,出现不真实的结果,因而在用化学浸蚀法鉴定夹杂物时必须注意这种现象。

1.2.3 稀土夹杂物的鉴定

稀土夹杂物的类型多,组成复杂,有时呈复相存在,因此对它的鉴定也较为繁复。

按照稀土化合物标准生成自由能的顺序,稀土氧化物最低^[20],因此钢中加入稀土元素,似应先形成氧化物。但是在通常的铝脱氧钢中常形成RE-Al-O氧化物,而不是稀土氧化物—— RE_2O_3 。

稀土氧化物夹杂一定是 RE_2O_3 ,同时只在氧量非常高,硫量非常低的条件下出现^[21]。图3.64的稀土氧化物是在钢中加稀土量高(在锭模中加入RE0.1%),并在稀土夹杂物严重偏析处出现的。这种稀土氧化物 RE_2O_3 为六方晶系,在显微镜明视场下为深灰色,局部地方有白色的内反射;在暗视场下透明,并呈亮黄色;在偏振光下亦为亮黄色,有很强的各向异性现象。

稀土铝氧化物通常为 $\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$ 或 REAlO_3 。由于钢在加入稀土元素之前常用铝脱氧,当钢中硫含量低,加入少量稀土时,常形成 $\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$;若稀土量较高,就形成 REAlO_3 。但这两类夹杂物可以同时出现。有时这两种夹杂物还和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 一起存在。钢中的 $\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$ 的组成变化范围很宽。它在明视场下的颜色与外形和 REAlO_3 相似,但硬度比 REAlO_3 高,可能在磨片上凸出。当钢经压力加工后,它们常沿加工方向排列。同一串排列的稀土铝氧化物的组成常很不均一,所以在暗视场下的色彩也相差甚大。当钢中的铝量很低而硅量高时,Si可以取代 REAlO_3 中的Al,这时夹杂物的塑性增高,热加工后可形成不太光滑的带状^[22]。 REAlO_3 在明视场下为紫灰色,在暗视场下为黄褐色,透明度不高。在偏振光下为浅绿色;但这种浅绿色不是一般情况下都能观察到。而 $\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$ 在偏振光下为宝石红色^[23],这是二者最显著的区别。

但是,有的情况下,稀土铝氧化物和其他氧化物生长在一起,其外观好似一种夹杂物。当对一个夹杂物中的各区域进行电子探针分析时,可以发现其组成相差十分悬殊^[4]。

稀土氧硫化物($\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$) 在钢中常大量出现。它或者单独存在,或者与 RE_2S_3 或稀土铝酸盐形成复相。它在明视场下为灰色,比 RE_2S_3 的颜色稍深;在暗视场下为桔黄色,当夹杂物的厚度增加时接近橙褐色^[23]。在偏振光下亦为桔黄色,并有弱的各向异性现象(局部呈各向异性或一些光亮点呈各向异性)。但当 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 成为 RE_2S_3 的核心或两者成为有规则的复相夹杂物时,在暗视场和偏振光下常随着 RE_2S_3 的色彩一起成为透明的鲜红色。 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 夹杂中常固溶有百分之一至百分之几的铁。

稀土硫化物(RE_2S_3)可单独存在或者与 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 成为复相。钢经压力加工后,稀土硫化物外形有的成球状,有的变形较大。 RE_2S_3 在金相明视场下为浅灰色,暗视场下为深红色或中心发红,在偏振光下亦为深红色,有弱的各向异性现象。但是还有在暗视场下不透明,在偏振光下呈各向同性的 RE_2S_3 夹杂物。前者为 $\beta\text{-RE}_2\text{S}_3$,后者为 $\gamma\text{-RE}_2\text{S}_3$ 。根据Ce-S相图^[24]可以知道, Ce_2S_3 在1450°C有 $\beta \rightleftharpoons \gamma$ 转变;在此温度以上为 $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$,此温度以下为 $\beta\text{-Ce}_2\text{S}_3$ 。由此推知 $\gamma\text{-RE}_2\text{S}_3$ 系高温状态保存下来的相,所以多存在于小型钢锭或钢锭的快冷部位。它不易变形,常呈球状。 $\beta\text{-RE}_2\text{S}_3$ 则多存在于冷却速度较低的钢锭部位。当在高温下,对含 $\gamma\text{-RE}_2\text{S}_3$ 或 $\beta\text{-RE}_2\text{S}_3$ 的钢进行不同的热处理

理时,由于有相变,它们的光学性质有很明显的变化^[12]。 β - RE_2S_3 较 γ - RE_2S_3 易变形,所以有时被压成长条或纺锤状。这些稀土硫化物常有硫的空位,所以有时写成 RE_xS_y 。 RE_2S_3 夹杂中常固溶百分之几铁,也常固溶锰;已发现有固溶锰量高达18%(重量)的 RE_2S_3 。

稀土-硫化物(RES)是当钢中稀土含量甚高,或稀土局部偏析时出现的夹杂物。它常成群分布,钢经压延后就沿着加工方向排列。RES在金相显微镜明视场下为黄色,这是很便于鉴别的一种夹杂物。当RES中含Ce高时就呈金黄色,含La高时就呈枣红色。两者在暗视场下均不透明,在偏振光下为各向同性。

稀土可以固溶在硫化锰中,其固溶度现在还没有被确定。在钢中已经发现有含RE16%的 α -MnS。硫化锰中固溶稀土后塑性降低,因此钢经压力加工后MnS的外形比不固溶稀土变短。硫化锰中固溶稀土后,在暗视场下呈浅黄色,在偏振光下有弱的各向异性现象。

当钢中含约0.005%As和0.015%P,且 $\frac{\text{RE}}{\text{S}+\text{O}} \geq 4.2$ 时,则形成RE-P-As夹杂物。这种夹杂物含As约9%,含P约12%,明视场下呈浅灰色,不透明,各向同性。外形为方块状,压力加工不易变形。当受空气氧化和湿气浸蚀后,颜色变暗。

根据各种夹杂物的光学性质及其他特征来鉴定夹杂物的类型,是一种简便的方法。现将钢中常见夹杂物和一些稀土夹杂物在金相显微镜下的一些光学性质列于表1.2供参考。但是尚有某些更复杂的情况如有的夹杂物虽为一相,但固溶其他成分;有时几相交错在一起;有时复相夹杂物中有的相颗粒较小,难于观察等情况。这些对光学性质均有不同程度的影响,所以有时会遇到比表1.2中所列的条件更复杂,因此在实际鉴定中必须注意。

表1.2 钢中常见的非金属夹杂物的金相鉴定简表

名 称	化学式	晶系	光学性质 ^①			最可能存在的钢种
			明视场	暗视场	偏振光	
氧 化 物						
浮氏体 ^②	FeO	立方	灰色	不透明	各向同性	不脱氧的铁,渣,氧化皮以及高温开裂的裂缝中
磁铁矿	FeO·Fe ₂ O ₃	立方	灰色	不透明	各向同性	同上
赤铁矿	Fe ₂ O ₃	六方	浅灰	薄层为暗红色	弱的各向异性	渣,氧化皮
铁锰氧化物	(Fe, Mn)O	立方	暗灰	红色	各向同性	沸腾钢,低硅钢
方锰矿 ^③	MnO	立方	暗灰	黄绿	同上	加锰脱氧的铁,沸腾钢,低硅高锰钢
铁橄榄石 ^④	2FeO·SiO ₂	正交	黑色	绿黄	同上	渣,锰低的钢
氧化硅(玻璃质)	SiO ₂		中灰到深灰	白色	各向同性	硅脱氧钢
石英	SiO ₂		深灰	透明无色	弱异性	同上
蔷薇辉石 ^⑤	MnO·SiO ₂	三斜	深灰	无色到玫瑰色	各向异性	沸腾钢
锰橄榄石	2MnO·SiO ₂	正交	深灰	玫瑰到红褐	同上	同上
铁尖晶石	(Fe, Mn)O·Al ₂ O ₃	立方	暗灰到黑	黄白	各向同性	少量铝脱氧的钢
刚玉 ^⑥	α-Al ₂ O ₃	六方	暗灰	白	弱的各向异性	加铝脱氧的钢
莫来石	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	正交	深灰	半透明	各向异性	
铝酸钙	mCaO·nAl ₂ O ₃		暗灰	透明	各向同性	Si-Ca和Al脱氧的钢和铬轴承钢

续表1.2

铝镁尖晶石	$MgO \cdot Al_2O_3$	立方	灰色	透明	同上	铬轴承钢
绿铬矿①	Cr_2O_3	六方	灰色	绿	各向异性	高铬钢, 铬钢的氧化皮
低铬氧化物	Cr_3O_4	四方	灰色	薄层为红黄	同上	快冷的铬钢
铬铁矿	$FeO \cdot Cr_2O_3$	立方	灰色	薄层为暗红	各向同性	铬钢中常见的氧化物夹杂
多铁铬铁矿	$FeO \cdot (Cr, Fe)_2O_3$	立方	浅灰	不透明	同上	<1%Cr钢
铬锰尖晶石	$MnO \cdot Cr_2O_3$	立方	灰	不透明	同上	不加铝的高铬钢
钛铁矿	$FeO \cdot TiO_2$	六方	红褐	不透明	强的各向异性	含钛的钢
金红石	TiO_2	四方	暗灰到褐	白	弱的各向异性	含钛的钢
α -三氧化二钛	$\alpha-Ti_2O_3$	六方	褐色到紫色	不透明	各向异性	钛脱氧的铁中
锆石	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	四方	暗灰到褐	白	弱的各向异性	锆脱氧钢
氧化锆	ZrO_2	α -四方 β -单斜	暗灰	白	弱的各向异性	加锆的低硅钢
稀土氧化物	RE_2O_3	六方	深灰(其中有白色内反射)	透明	强的各向异性	钢中氧量较高生成的稀土夹杂物
稀土铝氧化物	$REAl_3O_8$	六方	灰色	半透明	宝石红	加稀土的钢中常见夹杂物
稀土铝氧化物	$REAlO_3$	六方	同上	同上	弱的各向异性	同上
稀土氧化物	RE_2O_3	六方	深灰	透明橙红	各向异性	同上
稀土硫化物	RE_2O_3S	六方	深灰	透明橙红	各向异性	同上
硫 化 物						
硫化亚铁	FeS	六方	黄褐	不透明	强的各向异性	$\frac{Mn}{S}$ 比值很低的钢
硫化锰	$MnS, (Mn, Fe)S$	立方	灰色	暗绿	各向同性	钢中常见的硫化物
低铬硫化物或铬铁硫化物	CrS $(Cr, Fe)S$	六方	灰到灰黄	不透明	强的各向异性	低锰高铬合金钢或合金
锰铬硫化物	$(Mn, Cr)S$	立方	中灰	暗绿	各向同性	铬钢
含稀土硫化物	或 $(Mn, Cr, Fe)S$ $(Mn, RE)S$	立方	灰	稍透明	透明处为黄色	加稀土的钢
硫化钛	TiS	六方	粉红	不透明	强的各向异性	含钛的钢
硫化锆	ZrS_2	六方	黄褐	同上	同上	加锆的钢
硫化钒	VS	六方	棕色	同上	弱的各向异性	锰低的钒钢
稀土硫化物	RE_2S_3	立方	灰色	宝石红	各向同性	加稀土钢的常见夹杂物
稀土硫化物	RES	立方	金红(CeS) 枣红(LaS)	不透明	同上	钢中含稀土高时形成的夹杂物
氮 化 物						
氮化铝	AlN	六方	暗灰	白	强的各向异性	高铝钢或高铝合金
氮化铌	NbN	六方	黄	不透明	各向同性	
氮化钒	VN	立方	浅玫瑰	同上	同上	
氮化钛	TiN	立方	黄	同上	同上	含钛钢的常见夹杂物
碳氮化钛	$Ti(CN)$	立方	浅红	同上	同上	同上
氮化锆	ZrN	立方	浅黄	同上	同上	含锆钢的常见夹杂物
碳氮化锆	$Zr(CN)$	立方	蓝紫到红	不透明	各向同性	含锆钢的高碳钢或合金

①用中等放大倍数, 复消色差物镜。

②浮氏体和磁铁矿在显微镜下较难区分, 并经常在一起, 但用4% HNO_3 酒精浸蚀后, 浮氏体颜色较暗。③一般钢中不存在纯 MnO , 其中总溶有一定量Fe。

- ④铁橄榄石外貌与锰橄榄石相似。
- ⑤蔷薇辉石组成的玻璃硅酸盐与纯 SiO_2 组成的夹杂物相似，但前者的硬度比后者低得多。
- ⑥刚玉和尖晶石型氧化物相似，但刚玉为各向异性，尖晶石为各向同性。
- ⑦ Cr_2O_3 与锰铬尖晶石在显微镜下相似，但 Cr_2O_3 较硬，并为各向异性。

1.3 X射线粉末照相法

1.3.1 一般介绍

用粉末法分析钢中非金属夹杂物，与一般的物相分析法相似。既可以用德拜照相法，也可以用衍射仪法。衍射仪法虽然有许多优点，特别是进行定量时准确度较高，但所需试样量大。对一般鉴定夹杂物而言，难以收集到衍射仪分析所需的样品量。因此，应用X射线鉴定夹杂物时，主要用德拜照相法。有时，需要测定比较大的晶面间距(d 值)的衍射线，或需要较高的分辨率时，也采用几尼叶聚焦相机摄制底片。

应用德拜照相法时，系将夹杂物粉末装在内径已知(通常为0.30~0.45毫米)的薄壁胶管[●]中，或用直径约0.2毫米的玻璃丝沾一点加拿大胶，再将它粘上粉末，在玻璃片上滚成上述直径的小棒状，然后再装进相机摄取粉末相。

用薄壁胶管装样进行衍射所产生的背底特别淡，而用玻璃丝粘样所产生的背底比较浓。同时薄壁胶管的内径是已知的，不必每个样品都进行测量，所以便于进行吸收修正。例如，可以制作专门的修正图表备查。另外，摄完X射线照片后，还可以将粉末从管中倒出进行岩相观察或电子探针分析。当测量装样长度、胶管直径以及胶管装样前后的重量就可算出样品的吸收系数。因此薄壁胶管装样似较用玻璃丝粘样为好。

为了避免因二次荧光辐射使底片变暗，要注意选择合适的靶。表1.3为在各种靶的 K_α 射线能强烈产生荧光辐射的元素。

表1.3 在各种靶 K_α 射线能强烈产生荧光辐射的元素

靶	强烈产生荧光辐射的元素		
Cr	Ti	Sc	Ca
Fe	Cr	V	Ti
Co	Mn	Cr	V
Ni	Fe	Mn	Cr
Cu	Co	Fe	Mn
Mo	Y	Sr	Rb

因此，一般来说，应该避免选用原子序数比样品中含有的主要元素大2~4的靶子。

荧光辐射危害的严重程度与样品质量吸收系数 $\frac{\mu}{\rho}$ 密切相关， $\frac{\mu}{\rho}$ 越大，样品吸收的X射线就越多，即被激发的原子越多，因而荧光辐射越强。而样品的 $\frac{\mu}{\rho}$ 与所用靶的波长有关。因此，可根据样品的化学成分，查阅在各种靶下的质量吸收系数表，按下式求出样品的质量吸收系数：

● 薄壁胶管制法如下：将赛璐珞溶于丙酮或将X光底片片基溶于氯仿中制成胶液，再将经过真空退火，直径0.30~0.45毫米的纯铜丝浸入其中，使铜丝外均匀粘上一层胶液，胶液干后，就形成内径和铜丝直径一样的薄壁胶管，用小刀将铜丝两端的胶管刮去，用两把钳子各夹住铜丝一端，用力向两端拉伸。此时，退火铜丝由于产生塑性形变而被拉长。直径变细，这样铜丝和胶管之间的粘连就脱开了，薄壁胶管因而制成。

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i \frac{\mu_i}{\rho_i} g_i \quad (3)$$

式中, g_i 和 $\frac{\mu_i}{\rho_i}$ 分别表示第 i 种元素在样品中所占的重量百分数和它在所用靶下的质量吸收系数。计算出 $\frac{\mu}{\rho}$ (例如小于 $150 \text{ 厘米}^2/\text{克}$ 左右) 的那种辐射, 再根据其它方面对波长的要求, 选用适当的靶。

此外, 使用 Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 靶时, 应相应加上 V、Mn、Fe、Co、Ni、Zr 的金属或其氧化物做成的滤光片, 以吸收 K_{β} 辐射, 使摄出的谱线简单、清晰。

关于 X 射线管使用的电压、电流值, 通常在使用说明书上有叙述。当使用电压约为靶面材料 K 系激发电压的 2 ~ 3 倍时, 照片峰背比较好。常用的各种靶的 K 系激发电压和工作电压列于表 1.4

表 1.4 常用靶的 K 系激发电压及工作电压 (千伏)

靶 极 靶	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
K 系激发电压	5.98	7.10	7.71	8.29	8.86	20.0
常用工作电压	20~25	25~30	30	30~35	35~40	50~55

摄影时间随所用 X 射线管的功率、试样情况、相机参数、底片感光速度等不同, 通常为 1~5 小时。试样通常采用旋转方法, 但如夹杂物数量太少, 不能获得清晰的照片时, 则可采用回摆的方法 (如回摆 15°)。这时虽然得到的照片是点状的, 但对提高灵敏度会有帮助。在拍照时, 在底片前加一张薄铝箔或 X 光软片片基, 或在显影时只让底片单面显影, 即只将远离样品的那一面感光剂显影 (另一面在显影前用水沾湿后紧贴在玻璃板上, 因而显影液进不去, 不会显影), 都能有效的减轻荧光辐射, 使照片清晰。

为了较准确地求得所有的衍射线的半衍射角, 可用比长仪测量出各衍射线的位置, 使之准确到 0.01~0.001 毫米, 其方法如图 1.6 所示。

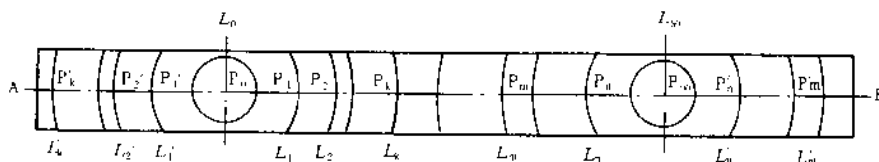


图 1.6 粉末衍射照片上半衍射角的测量

在图 1.6 中, P_0 和 P_{90} 为 X 射线的入射点和出射点, 相当于 $\theta=0^\circ$ 和 $\theta=90^\circ$ 的位置。衍射线位置的测量, 必须沿着粉末照片的中线 (即通过 P_0 和 P_{90} 的直线) AB 进行。 P_1 和 P_1' , P_2 和 P_2' , ..., P_n 和 P_n' 为各衍射环的两根衍射线与 AB 的交点。这些交点在比长仪上与比长仪刻度零点的距离分别为 $L_k, \dots, L_1', L_0, L_1, \dots, L_m, \dots, L_{90}, L_m', \dots, L_{90}$ 。由于 P_0 是 P_1 与 P_1' , P_2 与 P_2' , ..., P_k 与 P_k' 的中点, P_{90} 是 P_m 与 $P_m', \dots, P_n$ 与 P_n' 的中点, 故 P_0 和 P_{90} 与比长仪刻度零点的距离 L_0 和 L_{90} 分别为:

$$L_0 = \frac{\sum_{i=1}^n L_i + L_i'}{2K} \quad (4)$$

$$L_{90} = \frac{\sum_{j=1}^m L_j + L_j'}{2(n-m+1)} \quad (5)$$

因此, 底片中部 (L_0 和 L_{90} 之间) 各线条的半衍射角为:

$$\theta = \frac{L_1 - L_0}{L_{90} - L_0} \times 90^\circ \quad (6)$$

类似地,也可将底片左右两端加有“,”号的线的半衍射角求出来,再与上式求得的值平均。

如果样品对X射线的吸收很强,则照相时相机后光栏后方荧光屏上样品的影子就很深,摄得的照片在很低角度处线条也很敏锐,这时就要按下式对 θ_1 进行吸收修正,即:

$$\theta_{1\text{修正}} = \theta_1 - r \cos^2 \theta_1 \quad (7)$$

式中, r 的值等于胶管的内径的一半(或玻璃丝沾成的试样的外径的一半)乘以 $90^\circ/(L_{90} - L_0)$ 。当采用直径为57.3毫米的相机时, $90^\circ/(L_{90} - L_0) = 1^\circ$,即可直接将胶管内径的一半(以毫米作单位)当作度数直接代入上式的 r 即可。如果试样对X射线的吸收很弱,则吸收对 θ 角的位置没有什么影响,故取 $r = 0$,即不必进行修正。

求出 $\theta_{1\text{修正}}$ 之后,可根据靶面材料由公式 $2d_1 \sin \theta_{1\text{修正}} = \lambda$ 求出 d_1 值,或直接查阅衍射角和面间距对照表得到 d_1 值。

但是用上述步骤求 d 值很繁琐,通常当测量精度要求不太高时,可以简化测量操作。由于 $d = \lambda/2 \sin \theta$,当照相机和靶子选定之后, λ 为已知,相机半径 R 亦已知, θ 可用谱线与 P_0 的距离 L 来表示,即 $\theta = 90L/\pi R$,所以 $d = \lambda/2 \sin(90L/\pi R)$ 。如果事先做好一把尺,尺上的长度 L 用公式算出的相当的 d 值表示,这样的尺称为 d 尺。对于每种尺寸的相机和每种不同材料的靶都可事先制成一把 d 尺。使用 d 尺就可以把底片上各衍射线的 d 值直接量出。用目测估计线条的相对强度,就可以满足夹杂物的一般相分析。

为了消除底片伸缩的影响,每种靶的 d 尺常有好几条刻度同在一块玻璃板上。这几条刻度唯一的不同是选取的 R 值有微量的差别,有的比相机半径稍大,有的稍小,中间一条正好等于相机半径。测底片时,选取能使低角度和高角度衍射线与 P_0 和 P_{90} 点成对称的那条 d 尺,这样就能达到较高的精度。

求得 d_1 值和衍射线线条的强度后,即可对未知相对照ASTM卡片进行查找。假若鉴定的试样是单相,就可找出其中三条最强的衍射线,新索引是八条线,对照卡片的索引手册,从而可找出数据相近似的几张卡片此时参考化学成分等其他检验数据,将衍射结果与检出的卡片逐一查对,便可找出分析的相。若试样为两相,则在找出第一相后,将剩下的衍射线再按分析单相的方法重复进行查找(还应注意谱线可能重合的情况)。如果存在更多种相,虽然查找方法类似,实际分析则更繁杂。计算机的使用已逐步代替繁重的人工查对劳动,但还在不断改进,减少错检漏检的情况,使结果更加迅速可靠。

由于测量 θ 角时,会有 $\pm 0.05^\circ$ 左右的误差,所以在比较 d_1 值时,应容许与此相应的 d 值的误差。比较强度时,也可能有所出入。这主要是实验条件不同和化学成分不一致,特别是另一元素或化合物在被分析物相中的固溶等所引起的。下面将讨论在夹杂物分析中的某些特例。

1.3.2 几个技术问题

1. 样品的制备

能否成功地对非金属夹杂物进行X射线衍射分析,在很大程度上取决于能否获得比较纯净的夹杂物样品,至少要使样品的主要成分为待分析的夹杂物,使其主要的衍射线条都能在

底片上出现。

对于钢样上肉眼可见的大型夹杂物,可用钢针挑出,或用超声钻取的方法取出。对于颗粒大小为几十微米的夹杂物,可用局部电解的方法从金相试片上直接电解分离出来。

如果待分析的夹杂物虽然颗粒不大,但却是钢中的主要类型时,则可以按一般电解分离钢中夹杂物的方法进行。为了减少试样中的碳化物,在电解之前,需将钢样进行淬火,使碳化物固溶。

如果钢中同时存在多种夹杂物,则需要根据各种夹杂物的物理性质和化学性质把待分析的夹杂物相互分离和富集。例如,用水选或重液选的方法使比重不同的夹杂物互相分离;用磁选法使磁性不同的夹杂物互相分离;用电解分离法使具有不同电解常数的夹杂物彼此分离;利用夹杂物或其他相的化学稳定性不同,把不需要的其他夹杂物或其他相溶解掉而只保留待分析的夹杂物……等等。当这些方法都达不到分离待分析夹杂物的目的,而待分析夹杂物的颗粒又比较大时,可用人工挑选法分开。

2. 夹杂物固溶体的鉴定

应用于物相鉴定的标准X射线衍射数据,尽管ASTM卡片已汇集了三万多张,但用于夹杂物鉴定的数据仍很不足。出现这种现象的原因之一,就是由于形成了夹杂物的固溶体。现在举例说明解决这类问题的方法和步骤。

例如电子探针分析发现钢中一种稀土夹杂物,各元素的重量百分含量为:

O	La	Ce	Pr	Nd	Fe	Σ
15.2	9.8	50.3	6.6	18.3	1.1	100.3

这显然是一种稀土氧化物。根据上述成分及稀土氧化物的相图推知,可能是六方晶系的(La、Ce、Pr、Nd)₂O₃,并简写为(RE)₂O₃,但在ASTM卡片(1972年版)中没有这类混合稀土氧化物数据。所以由电解和水选分离的夹杂物所摄得的德拜相,查不到相应的标准卡片。

由于各种稀土元素的化学性质和物理性质非常相似,所以各种稀土氧化物就可能相互固溶。即是(RE)₂O₃可以看成是由La₂O₃、Ce₂O₃、Pr₂O₃和Nd₂O₃按一定的原子百分数(A_i, i表示第i种稀土元素氧化物)固溶而成;而A_i之值可由上述分析数据求得,即

稀土氧化物	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
A _i (%)	11.72	59.48	7.75	21.05

将(RE)₂O₃看成是几种稀土氧化物的固溶体,就可求得点阵常数的一级近似值:

$$a = \sum_i a_i A_i \quad (8)$$

$$c = \sum_i c_i A_i \quad (9)$$

式中,a_i、c_i和A_i分别表示第i种稀土元素所形成的三氧化二稀土点阵常数和它在(RE)₂O₃中所占的原子百分数。

文献(25)给出各种六方晶系三氧化二稀土的点阵常数:

	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
a(Å)	3.937	3.889	3.859	3.831
c(Å)	6.130	6.054	6.008	5.999

把上面的数据代入(8)式和(9)式,可以求得(RE)₂O₃的a=3.88Å, c=6.05Å,用这组

点常数和借用ASTM卡片5-062La₂O₃相应面指数的 I/I_1 值(见表1.5),可以求得(RE)₂O₃可能的衍射花样。这些数据与分离钢中的(RE)₂O₃衍射数据($a=3.891\text{\AA}$, $c=6.064\text{\AA}$)相当一致。

表1.5 (RE)₂O₃的衍射数据

编号	hkl	计算结果		钢中的夹杂物	
		$d(\text{\AA})$	I/I_1	$d(\text{\AA})$	I/I_1
1	100	3.36	34	3.373	20
2	002	3.03	31	3.036	30
3	101	2.94	100	2.947	100
4	102	2.25	58	2.256	50
5	110	1.94	63	1.946	50
6	103	1.73	52	1.735	80
7	200	1.68	4	1.687	10
8	112	1.63	24	1.638	40
9	201	1.62	17	1.624	20
10	004	1.51	3	1.513	20
11	202	1.47	5	1.474	20
12	104	1.38	2	1.387	10
13	203	1.29	7	1.294	40
14	211	1.24	12	1.246	50
15	114	1.19	6	1.195	60

3. 类质同晶型法鉴定

分析夹杂物固溶体或分析那些一时找不到适合的标准衍射卡片的夹杂物时,还可以采用类质同晶型化合物鉴定法。

由于同一种结构的类质同晶型化合物,都有相似的衍射花样。因此,可以将待测夹杂物的衍射花样按次序与各种已知晶体结构的标准衍射花样相比较,看这种待测夹杂物与那种已知晶体结构有类质同晶型关系,这样就求得夹杂物的晶型。然后再与样品的元素分析相结合,最后定出物相。

这种方法要求事先准备一整套表示已知晶体结构类型的标准图。这种图以 $\lg d$ 为横坐标,而各根衍射线条的相对强度值标在相应的纵坐标上,见图1.7。

当用 $\lg d$ 作横坐标时,例如,对于立方晶系:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (10)$$

$$\lg d = \lg a - \frac{1}{2} \lg(h^2 + k^2 + l^2) \quad (11)$$

这样,对面指数为 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 的线条来说,它们在图上的距离为:

$$\lg d_2 - \lg d_1 = \frac{1}{2} [\lg(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) - \lg(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)] \quad (12)$$

这显然与点阵常数无关。因此,所有类质同晶型化合物任意二个面指数的衍射线之间的距离就只与面指数有关,而与物质无关了。对于其它晶系,采用 $\lg d$ 作横坐标也是基于同样的道理。

Frevel等曾先后发表了许多这种标准图,其中有立方晶系33种、四方晶系40种、六方晶系54种,这些标准图均已转载于手册^[26]中。后来,他还把这种方法推广到正交、单斜和三斜的结构中去^[27]。

现在仍以(RE)₂O₃为例,说明应用这种方法的具体步骤。

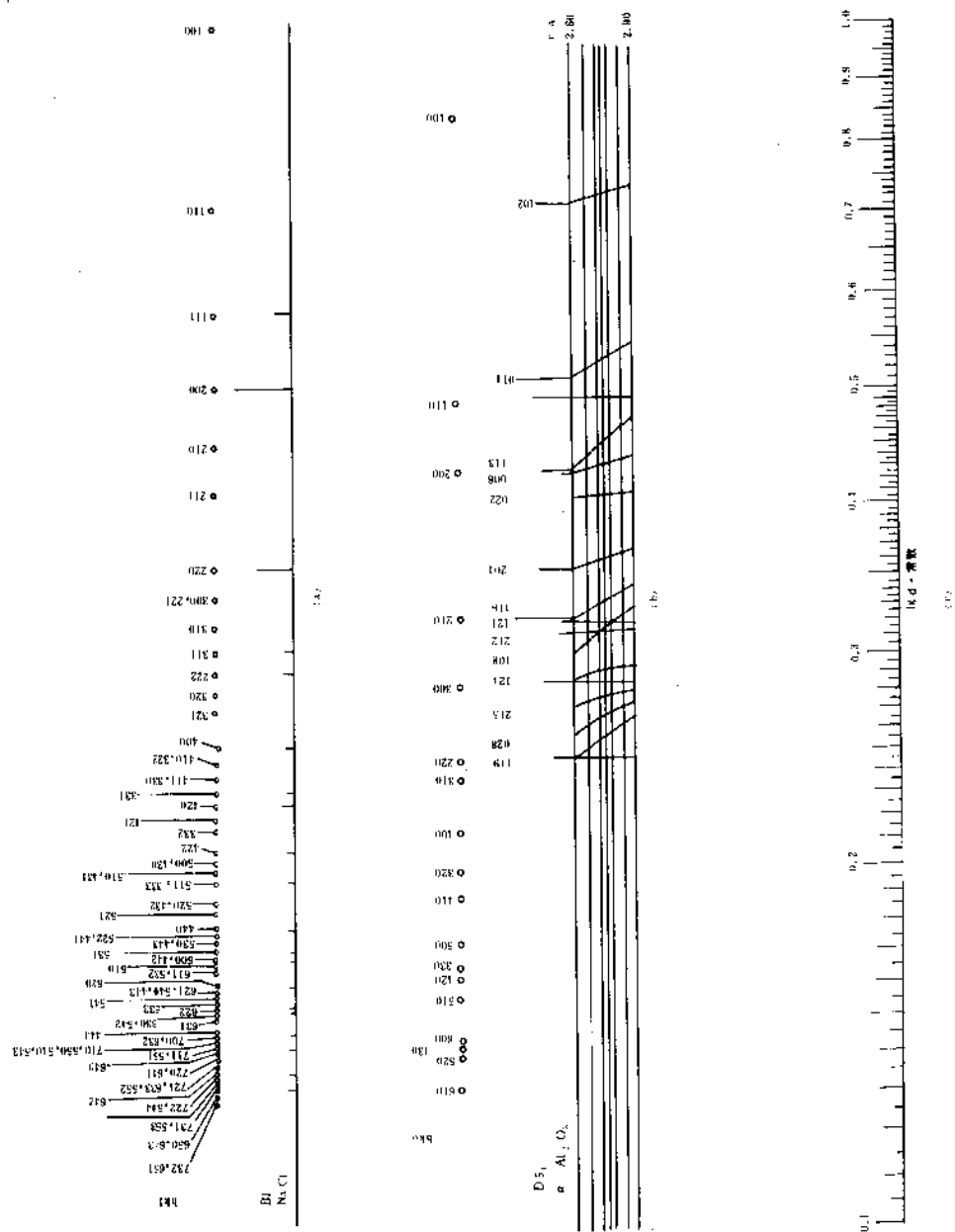


图1.7 晶体结构类型标准图示例
(a) 立方晶系 B₁ NaCl型; (b) 六方晶系 D_{5h} α - Al_2O_3 型; (c) 结构类型图下所附的对数算尺

假设测得未知物质的衍射数据如表1.5所示,则先用一窄纸条将各衍射线的 d 值按标准图下的对数标尺算出,并使线条在纵坐标上的长度与相应衍射线的 I/I_1 值成比例(见图1.8a)。然后移动纸条,依次在立方、四方、六方的每个标准图上去对,直到所有的 d 和 I/I_1 都与某一标准图相符为止(见图1.8b)。此时,就可得知这是 $D5_2$ 型类质同晶型化合物。由查表(如文献(26))可知,属于 $D5_2$ 的物质有 M_2O_3 和 M_2M_3 二种。(M和 M' 代表不同的金属原子)。由电子探针分析知道样品中含La、Ce、Pr、Nd、O、由此可知未知夹杂物为六方晶系 $(RE)_2O_3$,其 $c/a=1.56$,而且各衍射线条的(h, k, l)也可同时得知(见图1.8b)。

使用这种方法时必须注意,由于类质同晶型化合物组成元素的不同,照相条件(特别是靶和样品吸收)的不同,待测物质各线条的 I/I_1 值就会与标准图上的不一定完全符合,因此,只要相邻线条的强度变化趋势与标准图上的一致,就可初步断定,然后再作仔细分析。

1.3.3 单颗回摆法^[28]

单颗回摆法的操作步骤是将金相显微镜下观察到的某一颗夹杂物,用电子探针测其成分,再用局部电解法把夹杂物电解分离出来,然后再在岩相显微镜下观察是否为原来那颗需要分析的夹杂物,最后用单颗回摆法X射线衍射测定其晶体结构。

衍射样品的制备是将被分析的单颗或几颗夹杂物用稀释了的加拿大胶粘在条状薄膜(由X光软片片基溶制而成)的尖端,然后装进能使样品按一定角度(最常用为 45°)回摆的德拜(或转晶)相机,用单色光进行衍射。这样就可摄出一张由分散分布的斑点所组成的照片,照片上每个衍射斑点所对应的半衍射角 θ 可由下式求得:

$$\cos 2\theta = \frac{R}{\sqrt{R^2 + Z^2}} \cos \left(\frac{x}{R} \cdot \frac{180^\circ}{\pi} \right) \quad (13)$$

式中, R 为照相机半径, x 和 Z 分别表示该衍射斑点在底片的水平方向和垂直方向上与直射光斑的距离。

当采用直径为57.3毫米的相机时,(13)式还可简化为:

$$\cos 2\theta = \frac{R}{\sqrt{R^2 + Z^2}} \cos 2x \quad (14)$$

而单颗回摆法各衍射斑点的相对强度与相应位置各德拜线条的相对强度之间的关系为:

$$I_{\text{线条}} \approx P I_{\text{斑点}} \quad (15)$$

式中, P 为该线条所对应的晶面的多重性因数。

此外,一个单晶体的 $\{hkl\}$ 晶面族在进行单颗回摆时,在同一衍射环上能产生的平均衍射斑点的数目为:

$$N_{hkl} \approx \frac{2P_{hkl}}{n} \cos \theta \quad (16)$$

式中, n 为圆周角与回摆角之比。

在实际工作中,是先以各个强衍射斑点的 d 值作参考去查粉末衍射卡片,初步定出某个相之后,再用上述相对强度公式和平均衍射斑点数作进一步的复查,以检验物相鉴定是否可靠。

在普通的德拜相机中,采用单颗回摆法目前已能对晶粒大于8微米的单颗夹杂物进行物相鉴定。当然夹杂物的晶体对称性较好并且又没有明显的晶格畸变时,即使小到5微米,也

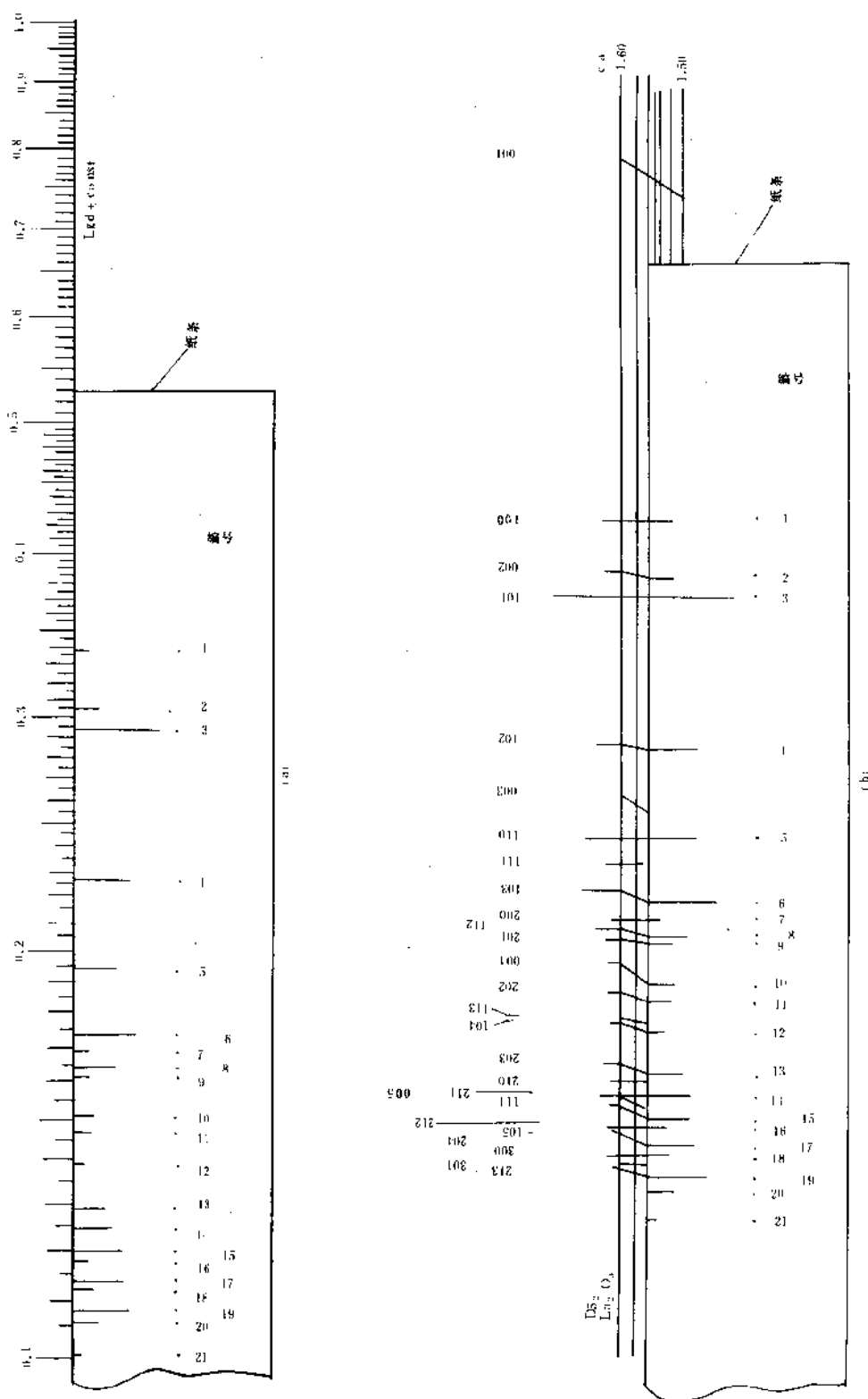


图1.8 定未知物质的步骤 (a)将实测的 d 和 I/I 值按给定的对数标尺画在纸条上; (b)移动纸条,直至找出未知物质的类质同晶型化合物。

能成功地进行鉴定。因此,这种方法比较适合研究铸态钢中夹杂物和颗粒较大的夹杂物。

但是,在钢材经过加工产生了塑性形变之后,钢中非金属夹杂物通常会有不同程度的形变或破碎,夹杂物颗粒一般都没有这么大,加之“单颗”回摆法制样要求很严,因此,这种方法就不能应用于夹杂物产生严重变形的场合。

1.3.4 X射线衍射与其他检验技术的配合

X射线衍射法是研究晶体结构的一种间接方法,特别是用粉末法鉴定夹杂物时,有它的局限性和困难。例如,各种夹杂物固溶体,其点阵参数不是某一固定值,而有一定的变化范围,有时甚至变化到相似于另一种完全不同的物相或夹杂物,而其衍射线位置有可能几乎相同,仅在强度上有些差别,因而不易区分。在有些场合下,粉末法不能像单晶法那样很好地揭示晶体内部的对称性;甚至有时有的夹杂物不是结晶体等等;这些都会给X射线鉴定工作带来困难。例如,常见的各种复杂的尖晶石型夹杂物就往往很难单靠衍射法来鉴定。

另外,当样品中同时存在几种夹杂物时,还会出现衍射花样的重叠,在鉴定时需要进行强度分离工作。这是很烦琐而又很费时的的工作,而且卡片上和实验中强度的测量往往没有像 d 值测量那样准确。

因此就需利用其它技术进行综合鉴定,其中最重要的是成分分析(化学分析、光谱分析、电子探针分析等)。即使半定量分析,也很有用。夹杂物的化学浸蚀检验,也常常有助于夹杂物的物相鉴定。

此外还要注意各种检验技术之间联系。例如X射线鉴定为立方晶系的夹杂,在显微镜偏光下必定是各向同性的。同样,在显微镜下是各向异性的夹杂物,它所属的晶系必定不是立方晶系的。如果X射线的分析结果与夹杂物在偏光下的光学性质有矛盾时,则或是粉末试样中的夹杂物与显微镜所观察到的不属同一种夹杂物,或是X射线分析结果有问题,因此就需要重新检验。

要使金相试片上的某种夹杂物与X射线粉末试样中的夹杂物准确对应,可将粉末试样放在岩相显微镜下观察,夹杂物的外形,光学性质,特别是透射光下的颜色,都应该和金相试片上所观察的相符。

总之,应用各种技术对夹杂物进行综合鉴定,既可加快夹杂物的鉴定工作,也可提高鉴定的准确性。

1.4 电子探针分析法

1.4.1 一般介绍

X射线显微分析仪,简称电子探针。其原理是用一束细聚焦的电子束轰击试样的选定区域使其产生X射线,再根据特征X射线的波长或能量和强度值来确定元素的存在与含量。由于不同元素各有特定的特征X射线谱,即元素发射的特征X射线不仅具有特定的波长,而且它的光子具有一定能量。其特征波长、光子能量与原子序数之间存在如下关系:

$$\lambda = K(Z - \sigma)^2 \quad (17)$$

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (18)$$

式中 λ 与 ν 为特征X射线的波长和频率;

E 为光子能量;

Z 为元素的原子序数;

h 为普朗克常数, c 为光速, K 与 σ 均为常数。

因此, 测得试样发射的特征 X 射线的波长或能量便可得出其中组成的元素。但是, 要达到成分分析的目的, 需要将各种元素的不同波长或能量的特征线彼此分开。为此可有两种区分方法, 即波长色散法和能量色散法。

波长色散法是以晶体对 X 射线的衍射特征为依据的。一束具有多种波长的 X 射线入射到一已知晶面间距的晶体上, 对于每一个选定的晶体位置, 仅有一种波长能按布喇格定律发生衍射。布喇格公式为:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (19)$$

式中 n 为衍射级数(一般常用一级衍射, 即 $n=1$);

d 为衍射晶体的面间距;

θ 为 X 射线入射束或衍射束与衍射晶面的夹角(X 射线衍射角为 2θ)。

因此由选定的 θ 角就可以确定 X 射线的波长。又因各元素发射的特征 X 射线强度与该元素在试样中的含量具有一定关系故测得谱线强度便可算出此元素的浓度值。

能量色散法是将不同能量的 X 射线分开并记录其强度值, 借以达到分析的目的。这个方法不需要衍射晶体, 而用一个脉冲幅度比例于 X 射线光子能量的固体探测器来接收试样发射的 X 射线。将接收的信号加以放大并通过脉冲幅度分析来确定 X 射线的能量。

电子探针可以测量微米数量级的微区内的化学成分。其波谱仪可以分析原子序数从 5 到 92 的所有元素。分析的绝对感量很低, 例如在试样表面处一立方微米体积内含 10^{-14} 克的铁, 用电子探针便可检测出来。检测的最小百分浓度按统计理论估计可达到十万分之一, 在实际分析中为万分之一到万分之五左右。分析精度大致为 2%。波谱仪的分辨本领(可分辨的最小波长间隔)一般为 2.1×10^{-3} 埃, 相当于 6 电子伏特。能谱仪能够分析原子序数大于 12 的元素, 分析精度约为 5~10%, 分辨本领为 150 电子伏特, 相当于 53.4×10^{-3} 埃。

利用电子探针可以测量选定区域内的化学成分, 观察某个区域中各种元素的分布状况, 以及描绘沿某一直线上各个元素成分的变化曲线。因此应用电子探针进行夹杂物的组成分析, 便有其独特的长处。

1.4.2 定性分析

当夹杂物颗粒很小或相内成分分布不均匀不宜进行定量分析时, 多用元素分布图象来判断夹杂物的类型。当电子束扫过试样表面一定面积时, 在荧光屏上不仅可以描绘出扫描区域内夹杂物的外形, 还可以显示夹杂物中各种元素的分布情况, 分别称为电子扫描图象和元素的 X 射线扫描图象, 如第三章中所列照片。图中白亮点构成的图形表明某种元素在该扫描区域内的分布; 其疏密程度则表明含量的差异, 白点越密、越亮的位置含量越高。这是一种定性分析方法, 也是鉴定夹杂物常用的方法。如图 3-72 系轴承钢中的一种复相球状夹杂物。由 X 射线扫描图像并结合金相鉴定, 可以判断其中的深灰色球状基体为固溶镁的铝酸钙, 块状相为稀土氧化物。

为了获得清晰的电子与 X 射线扫描图像, 不仅要求电子束斑细小, 还要适当地选择扫描线的亮度及曝光时间。在拍摄元素的 X 射线扫描图像时, 为了显示出高含量部位的细节, 可适当减低扫描线亮度及缩短曝光时间。反之, 当元素含量很低时, 则应稍微增强亮度及适当地延长曝光时间。此外, 为了避免污染引起的背景干扰, 可先拍摄超轻元素(原子序数小于 10

的元素)的分布图像,而后摄取其它元素的图像。

1.4.3 半定量分析

使电子束沿试样表面某一直线移动,绘出此直线上某元素的X射线强度变化曲线,称为线扫描分析。这是一种半定量分析方法。有时把元素的X射线扫描图像与这种线分布曲线对照,效果更好。具体的分析方法是:在绘制元素线分布曲线时,设法让电子束在同样实验条件下扫过一个可以进行定量分析的区域,并事先求得这一区域的定量结果,这就大致确定了元素线分布的浓度坐标。虽然X射线扫描图像显示了夹杂物内的元素分布状况,但难以标出不同部位含量的差异。当配以线扫描曲线,则可以粗略地看出扫描线跨过不同部位时这些元素含量的变化或各相内元素分布的不均匀情况。图3·53及图3·142是一种轴承钢内点状夹杂物的X射线扫描图像及元素的线分布曲线,其中心部位的定量结果为(%):氧46.8,镁8.7,铅30.1,硅0.3,铬0.2,锰0.1,铁14.3,总和为100.5。从这些分析结果可以确定中心部位是镁铝尖晶石,外围是硫化钙。同时从扫描曲线也可以清楚看出该夹杂物中各种元素的分布状况。

在电子探针仪上,若配有X射线能谱仪,可以丰富分析内容,提高分析效率。能谱仪的优点是分析灵敏度高,分析速度快,一次测量就能同时定出原子序数大于12的所有元素,它不仅可以测出分析点内所含元素的X射线能谱曲线,还可以应用无标分析法得到半定量的结果。若试样中含有超轻元素,还可以用Bence-Albee方法⁽²⁹⁾计算出各种元素的含量。

图3·75为不锈钢中的一种复相夹杂物的X射线能谱曲线与X射线扫描图像,从这些结果和金相鉴定结果就不难判断灰色块状相为 α - Ti_2O_3 (其中含有Mn和Cr),深灰相为RE-Al-Si-Mn复杂氧化物。

1.4.4 定量分析

当待测区域的厚度及最小径向尺寸大于2、3微米,并且内部元素分布均匀,便可进行定点定量分析。分析时将电子束静止地轰击靶极试样的预选区域,在同样实验条件下测量试样与标样内同种元素的同一条特征X射线强度值,经过死时间及背景修正后得到它们的强度比。再将所有元素的强度比值进行一系列修正计算后即得到化学组成。

1. 分析中的几个技术问题

定量分析的关键是精确地测量元素的X射线强度值。在夹杂物分析中可采取如下几项措施:

(1)在测量碳、氧等超轻元素时,要应用防污染装置以防止试样与标样表面沾污。因为样品表面吸附真空系统的油蒸气中的碳氢化合物,当受到入射电子轰击时会裂解,形成一层碳的沉积物,并随着轰击时间增长而加厚。这层沉积物不仅消耗入射电子一部分能量,更严重的是它对氧等超轻元素的X射线有强烈的吸收作用,对碳有严重的增强作用。应用防污染冷阱,使样品表面附近冷到 -150°C 以下以减小残留蒸气的分压,这样污染速度可比室温时小1000倍⁽³⁰⁾。

(2)对于不导电试样,则把它与标样一起真空喷涂一层导电膜。若样品不导电,受电子束轰击后会造成电荷堆积现象,以致引起电子束轰击点飘移。一般情况下喷涂碳膜,但对含有氧、碳等超轻元素的夹杂物试样则喷涂铬膜或硼膜。对导电膜的要求是:一方面要避开分析元素,一方面要考虑它对待测元素的吸收作用以及对样品的附着能力。

(3)注意谱线峰值位移问题。软X射线的波长随化学键不同而变化。这样,试样与标样内的同种元素的某些特征谱线的峰值位置会有改变,将给定量分析带来麻烦。对于原子序数小于16的轻元素的K系谱线,小于22的元素的L线以及重元素的M线都存在这种现象。为此,

测量中等原子序数的元素选用K线系而不用L线系；测量重元素时能用L线系的就不用M线系，以此来避免谱线峰值位移的影响。只是测量硫以下的元素时，通常要用K线系，难以避免这种影响，但这时可选用PET、KAP、O.D.Pb等衍射晶体来完成显微分析工作。因为这些晶体分辨本领较差，对谱线的波长位移反应不灵敏，从而减弱了这种影响，然而这时应特别注意谱线间的干扰。

(4) 排除谱线干扰及正比计数管的脉冲幅度漂移效应对X射线强度测量的影响。试样中各元素的诸多谱线往往存在互相干扰现象。例如铝谱线对氧谱线就有干扰，这是因为氧的 K_{α} 线波长为 $23.7\text{\AA}$ ，铝的 K_{α} 线波长为 $7.98\text{\AA}$ ，它的三级衍射线几乎与氧的 K_{α} 线相重叠，这样将大大增强氧 K_{α} 谱线的强度。铁的 K_{β} 线的四级衍射线对硅的 K_{α} 线也有干扰。稀土元素间的谱线重叠现象更为突出。由于一般的晶体分光光谱仪罗兰圆直径的限制，无法把这些干扰的谱线彼此分开。但有时由于分析线与干扰线的X光子能量差别较大（例如铝 K_{β} 线与氧 K_{α} 线，铁 K_{β} 线与硅 K_{α} 线），由正比计数器输出的脉冲高度有区别，因此可以适当地选择X射线强度接收系统的脉冲高度分析器（计数定标器）的门限与道宽值使它们彼此分开。但是当上述措施不能有效地解决这一干扰问题时，则可另选测量谱线。例如，因镧 L_{β} 线对镨 L_{α} 线有增强作用，这时就选用镨 L_{β} 线来测量。

此外，接收X射线的正比计数管与脉冲高度分析器联合使用，难免发生脉冲幅度漂移现象，即计数率不同时，正比计数管输出的平均脉冲幅度有变化。当测量低含量元素时，由于标样与试样计数率相差较大，因脉冲幅度漂移效应引起的强度测量误差有时竟达百分之几十。为了消除这种影响，测量标样与试样时适当地选择计数定标器的门限值，即在测量低含量试样时，重新调整门限值使计数率达到峰值，而增益与道宽值与标样的相同。这就等于将测量窗口（道宽）移至与低强度的振幅分布曲线的平均幅值所对应的区域，这样既减小了振幅漂移的影响，又方便可行●。

为了消除谱线干扰和振幅漂移效应，对门限及道宽值的选择需通过实验确定。

(5) 扣除背景计数对X射线强度的影响。从测得的谱线强度计数中扣除分析线以外的部分，主要是连续X射线谱的计数，特别是测低含量元素时扣除背景尤为重要。一般情况下是将晶体谱仪从峰值位置分别向两侧移开2度左右，测量谱线峰值中心处两边的连续谱计数，取其平均值得到背景计数。但测量时要考虑吸收边的影响，每个峰的短波侧都有一个吸收边，当波长比吸收边短时，试样对连续谱的吸收增加，使背景测量偏低，因此要尽量避开吸收边的影响或者只测量长波侧的背景值。

然而，用上述方法测量背景值，有时会遇到分析线以外的谱线的干扰，使测量的背景计数明显地偏高。例如分析稀土夹杂物中的稀土元素时就会出现这种现象。这时可以不改变谱仪位置，改在不含稀土的其他夹杂物或合金基体上进行背景测量，以所得计数作为它的背景值。

(6) 排除试样基体对夹杂物的X射线强度的影响。当测量颗粒较小的夹杂物时，X射线激发区域可能扩展到试样基体，因而影响夹杂物的X射线强度测量的精度。这时可适当地降低加速电压值以减小过电压比 $U = E_0/E_c$ （ E_0 为加速电压， E_c 为临界激发电压），从而缩小电子束激发区域，借以避免基体对测量的影响。选择加速电压主要考虑X射线激发效率和入射电子在试样中的穿透率，并且要兼顾电子束斑的大小。已知过电压比值为3~5时，电离截面有一极大值，因此所用加速电压最好不低于临界激发电压值的3倍，又因特征X射线强度近似地按 $(U-1)^{1.67}$ 变化，峰背比也随 U 增高而增大，在相同吸收电流下，加速电压越高，

● 徐乐英：正比计数管的脉冲振幅漂移效应（待发表）。

电子束斑越小。因此,为了提高测量精度,使计数率尽可能高些,束斑直径小于1微米,可采用高过压比。通常测量超轻元素时加速电压取10千伏,测量中等元素及重元素时,加速电压取20~30千伏。但是,为了消除试样基体效应,可适当地降低加速电压值。尤其是测量重元素和夹杂物中所含的基体元素时更应如此。此时为了提高测量精度,可适当延长计数时间。

当采取上述措施排除了各种干扰后,可将X射线强度测量误差控制在1%左右。

上述几项技术问题,不仅在定量测量时需要处理得当,就是定性分析时也不容忽视。

2. 标准样品的选择

最好是选择与分析试样极为相似的、成分已知的标准样品。对于每一个待测元素,若有一组含量不同的标样,制作出它的X射线强度对浓度的经验曲线,则在同样实验条件下,一旦测得元素的强度值,利用经验曲线便可查得它的浓度值,而不必进行严格的修正计算。即使是进行定量修正,采用相似的化合物作标样,修正量也会大大减小,从而提高分析准确度。但是对每个待测元素都找到一组能够覆盖所需的成分范围并与试样极为相似且在微米范围内都是均匀的标样,往往很难办到。而在所有情况下都制备一块供定量修正用的与试样相近的化合物标样也是不现实的。故在大多数情况下往往采用纯元素作标样,再进行定量修正计算。但对氧以及稀土元素等则需选用其稳定的固态化合物作标样。

对纯元素标样的具体要求是:致密块状,纯度高于99.9%,在大气与真空中以及受电子束轰击时化学性质稳定,导电导热性能良好。对于化合物标样还要求元素分布均匀,并且测量元素在化合物中的比例尽可能高些。

本书的夹杂物鉴定中选用 SiO_2 、 MgO 和 Al_2O_3 等三种氧化物作为分析氧元素的标样,选用 FeS 、 CaS 作为测定硫元素的标样,选用 CaF_2 、 CaS 为测钙的标样。对于稀土元素,因它们呈金属状态时易氧化,它们的氧化物在空气中又易水解,因此选用了稀土硼化物作为分析稀土元素的标样。这种专门制来作标样用的化合物呈块状,性质稳定,具有适当的导电、导热性能,稀土含量均在60%以上。

值得注意的是,以化合物作标样进行定量分析时,首先必须对标样进行修正计算,现以 SiO_2 为例予以说明。按 SiO_2 化学式,氧的理论浓度为53.3%。在理想情况下,将 SiO_2 标样中氧的X射线强度计数率除以53.3%便为纯氧计数率。然而,由于 SiO_2 中氧的实测X射线强度值已经包含了各种修正效应,因此需要对这个强度值进行修正计算。由氧的理论浓度推算出氧的X射线出射强度比应为25.04%(工作条件是加速电压为10千伏,X射线出射角为 18°)。将 SiO_2 中氧的实测强度计数除以25.04%才能得到此实验条件下纯氧的强度计数率。以后的计算步骤与使用纯元素标样情况完全相同。所有其它化合物标样都应作这样的处理,不然将使测量强度比偏差较大。现将上述几种化合物标样修正数据列于表1.6。

3. 测量结果的定量修正

目前,电子探针定量分析普遍使用ZAF修正方法。这个方法主要考虑对原子序数、吸收及特征荧光三方面的修正(一般情况下连续荧光效应不显著,可以忽略)。这是由于在试样与标样中入射电子和所激发的特征X射线同靶极物质间的交互作用不完全相同所致。实测的X射线强度是从靶极表面出射的强度。当一束具有一定能量的电子进入靶极物质后,受到靶极元素的原子核与核外电子的散射作用。其中一部分入射电子被靶极反射出去,一部分电子在物质中继续穿行,并在其行进的路程上不断地使靶极元素的原子电离产生X射线,而它们本身则不断地损失能量逐步减速,最后停滞下来。由于不同样品的平均原子序数不同,因而对入射电子的散射作用、阻挡减速作用也不同。因此,即使入射电子的数目和能量相同,在试样与标样的同一深度处参加激发的电子数目与样品被电离情况却不相同,遂使生成的X射线强

表1.6 几种化合物标样修正数据①

化 合 物 分 子 式	测 量 元 素	理 论 浓 度 (%)	测 量 时 应 得 到 的 表 观 强 度 比 (%)	加 速 电 压 (千伏)
SiO ₂	O	53.26	25.04	10
	Si	46.74	37.40	15
	Si	46.74	34.60	20
Al ₂ O ₃	O	47.07	24.80	10
	Al	52.93	38.02	15
	Al	52.93	34.21	20
MgO	O	39.69	22.97	10
	Mg	60.31	39.12	15
	Mg	60.31	34.28	20
FeS	S	36.47	29.26	15
	Fe	63.53	58.21	15
	S	36.47	26.16	20
	Fe	63.53	57.80	20
CaS	S	61.50	59.77 [*]	15
	Ca	38.50	29.34	15
	S	61.50	58.14	20
	Ca	38.50	26.60	20
CaF	Ca	68.74	67.34	15
	Ca	68.74	67.35	20
LaB ₆	La	68.17	64.01	20
CeB ₆	Ce	68.36	64.16	20
PrB ₆	Pr	68.48	64.31	20
NdB ₆	Nd	68.98	64.37	20

① X射线出射角为18度, 修正模型及吸收系数见1.4.3-3.

度与深度分布有差别。为了校正由于原子序数不同所造成的影响, 需要进行原子序数修正, 修正因子用 Z 表示。靶极内部生成的特征X射线在到达表面的行程中不可避免地要被靶极物质吸收而减弱。由于试样与标样对同一种特征谱线的质量吸收系数不同, 致使试样与标样同一深度处产生的X射线从表面出射时的衰减程度也不相同, 因此有必要引入吸收修正, 修正因子用 A 表示。当试样内其它特征X射线的波长比待测谱线的波长短时, 便有可能产生特征荧光效应, 从而增强了待测谱线强度, 计算时必须扣除这部分叠加在初级X射线上的特征荧光, 称为特征荧光修正, 以 F 表示。总的修正系数为 ZAF 之积。

测量试样中的某个元素时, 仍从实验中得到的X射线强度比 K_i 出发, 在经过上述一系列修正计算后, 就得到此元素 i 在试样中的浓度值 C_i :

$$C_i = K_i ZAF \quad (20)$$

本书在计算 ZAF 修正因子时采用了两套模型, 一套是Philibert-Duncumb-Reed模型^(31,35), 另一套是Büchner^(36,37)模型。计算中所用质量吸收系数采用Heinrich⁽³⁸⁾和Henke⁽³⁹⁾的公式, 或利用Kelly⁽⁴⁰⁾的吸收边公式及质量吸收系数公式求得。

超轻元素的定量分析困难较多。因为超轻元素的波长较长, 制备面间距与其相当的衍射晶体(面间距 $d > 50$ 埃)较困难。加之超轻元素的荧光产额很低, 其它元素、探测器窗口等对它的X射线的吸收又很严重, 这就使超轻元素的计数率比原子序数较大的元素的计数率要低得多。此外, 对超轻元素的修正计算至今尚没有一个较完善的修正模型。近年来对氧化物的修正多应用Bence-Albee的经验方法。这个方法是把复合氧化物看作由一些简单氧化物(如

MgO、Al₂O₃、SiO₂、CaO、Cr₂O₃、MnO、FeO、RE₂O₃等)所组成,以简单氧化物为计量单位。用简单氧化物作标样,求得试样与标样中氧以外的其他元素的同种特征X射线的强度比,经过修正计算得到简单氧化物的浓度。这个修正方法的优点是避免了超轻元素氧的测量。

根据得到的元素含量和原子量可以换算出夹杂物的化学式。表1.7所列是对一种复相稀土夹杂物(图3.96)定量分析并与X射线结构分析结果对照的例子。

表1.7 复相稀土夹杂物的定量分析结果

分 析 部 位	元素	K (%)	Z	A	F	ZAF	C (%)	X射线结构分析	
								化学式	按化学式组成
浅 灰 相	O	5.4	0.7058	2.3474	1.0000	1.6568	8.9	RE ₂ O ₂ S	9.3
	La	31.1	1.1223	1.3059	0.9978	1.1265	35.0		81.4
	Ce	23.3	1.1157	0.9931	1.0000	1.1079	25.9		
	Pr	8.2	1.1060	0.9823	1.0000	1.0864	8.9		
	Nd	9.0	1.1163	0.9731	1.0000	1.0863	9.8		
	Fe	2.6	0.8926	1.3958	1.0000	1.2458	3.2		
	S	5.5	0.7784	2.4107	0.9977	1.8722	10.3		9.3
	总和	85.1					102.0		(按Ce ₂ O ₂ S计算)
深 灰 相	O	8.6	0.6800	2.0974	1.0000	1.4262	12.2	RE ₂ O ₃	14.7
	La	18.3	1.0903	0.9940	0.9978	1.0814	19.9		85.3
	Ce	44.8	1.0838	0.9826	1.0000	1.0648	47.8		
	Pr	8.1	1.0743	0.9734	1.0000	1.0452	8.4		
	Nd	10.2	1.0842	0.9649	1.0000	1.0461	10.7		
	Fe	2.7	0.8669	1.4086	1.0000	1.2211	3.2		
	总和	92.7					102.0		(按La ₂ O ₃ 计算)

1.5 电解分离法

电解分离法系以钢样作电解池的阳极,电解槽本体作为阴极:通电后,钢的基体成离子进入溶液而溶解,非金属夹杂物则不被电解,就在阳极室成固体保留。现在对各种钢中的夹杂物,包括化学性质很不稳定的夹杂物,都可应用电解法分离。所以它是目前最广泛应用的分离夹杂物的方法。

1.5.1 电解装置

电解装置的主体是电解槽。电解槽型式已有许多种设计。下面列举几种作为参考。

(1)槽体用7毫米厚的透明的有机玻璃结构,槽的长边用两块可以自由装卸的厚1.5毫米的不锈钢板作阴极,如图1.9所示。当电解中不需通入保护气体及无其它特殊要求时,用这种型式的电解槽进行电解分离,操作简便。当一次电解外形一致的几个试样时,电解量可保持一致,电解完毕清洗也很方便。

(2)槽体用透明有机玻璃作外壳。阳极室和阴极室用素烧瓷圆筒隔开,如图1.10^[41]所示。电解可在密封中或通入保护气体的条件下进行。分离后的阳极沉淀物可以保存在新鲜的电解液中。但是当配合用5%柠檬酸钠+1.2%KBr+0.6%KI电解液电解时,每安培小时需要阴极室加入浓盐酸5毫升,才能保持阳极室pH值的稳定。

(3)电解槽带有过滤器,如图1.11^[42]所示。电解槽外壳用透明的有机玻璃制造,由内槽(A)和外槽(B)两部分组合而成。内槽直径66毫米,高120毫米,外槽直径85毫米,高100毫米。过滤器直径为52毫米。试样电解后,接着可以过滤和洗涤。

(4)一种简单的电解装置如图1.12所示。^[43]这种电解装置可通入惰性气体,冷却水

和进行磁力搅拌。

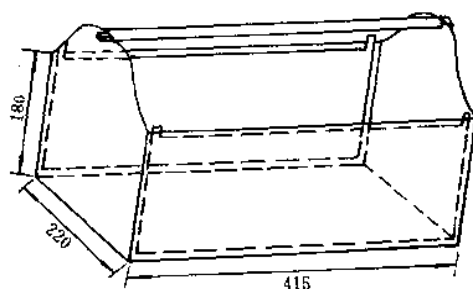


图1.9 一次电解几个试样的电解槽

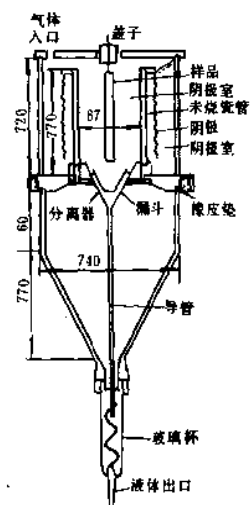


图1.10 可以通入保护气体的电解槽

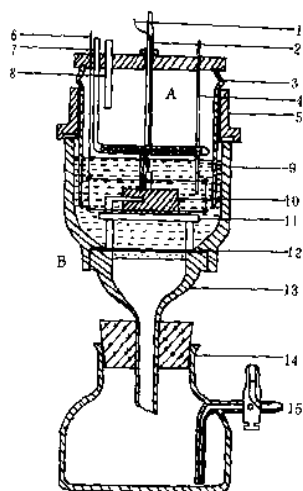


图1.11 带有过滤器的电解装置

A—内槽; B—外槽; 1—铂隔板; 2—参比电极; 3—内槽壳;
4—惰性气体导入管; 5—内槽固定筒; 6—铂阴极; 7—洗
涤液导入管; 8—电解液导入管; 9—外槽上部; 10—钢样;
11—试样支持台; 12—过滤板; 13—漏斗; 14—抽滤瓶;
15—滤液出口

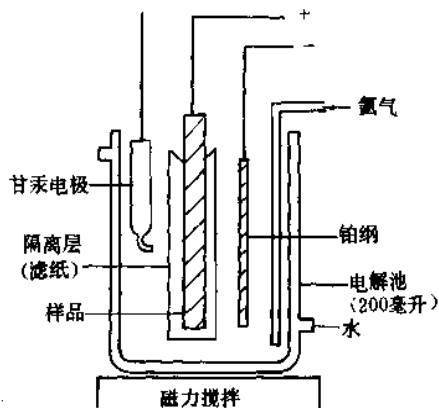


图1.12 带有磁力搅拌的电解装置

(5) 为了测定大尺寸夹杂物的粒度级别, 设计了如图1.12的电解装置^[5]。因为这种测定需要的夹杂物量多, 故钢样重达几公斤, 电解时间长, 电解量也大。

还有一些其他型式设计的电解槽和电解装置。但是电解槽的容积和其他设计, 还与电解液成分, 分离的对象和电解量等有关, 这是需要考虑的。

1.5.2 电解液^[4]

1. 电解液的成分

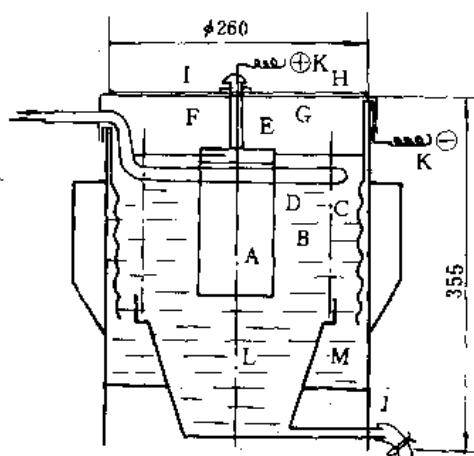


图1.13 分离大颗粒夹杂物的电解槽

A—试样(阳极); B—特那妥布网; C—线网(阴极)
1240 ϕ $\times$ 150毫米; D—通水管; E—绝缘体; F—铜杆;
G—盖子; H—不锈钢板2 $\times$ 30 $\times$ 250毫米; I—橡皮
塞; J—沉淀物出口; K—接线柱; L—阳极室; M—阴
极室

电解分离法最重要的条件是选择适宜的电解液。电解分离法提出之初用3% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 1% NaCl 水溶液作电解液。由于电解时溶液中的铁离子逐渐被空气氧化形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 并进一步氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。所以在阴极区和阳极区都将产生这些氢氧化物的沉淀, 溶液变为混浊, 电解时间愈长, 这种现象愈显著。为了克服这种缺点, 便在上述溶液中补加约0.2% 柠檬酸盐或酒石酸盐。由于这些盐类能与铁离子络合, 从而大大减弱了上述不良现象。当电解量不超过4克/升时, 溶液就没有显著的混浊现象, 溶液的pH值稳定在4左右。

为了使阳极室的pH值接近中性, 曾经用0.1N KBr + 10% 柠檬酸钠作阳极室溶液, 10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作阴极室溶液。中间用能透过离子的素烧瓷筒隔开。电解前阳极室溶液的pH = 7.2, 电解过程pH值会缓慢下降, 当用2升电解液电解20安培·小时后pH = 5。

有机溶液已被广泛地用于钢中夹杂物的分离。应用非水溶液的主要目的是使被分离的相不受浸蚀和氧化, 抑制水解和副产物的产生, 增加试样的极化使某种相在电解中分解。此外, 非水溶液的体积也可以较水溶液的体积小。

现将电解分离钢中夹杂物的电解液列于表1.8中^[4]。

电解液成分的组合是否适合, 目前主要靠试验决定。但是也有一些选择成分的基本要求, 那就是:

- (1) 试剂在溶剂中具有较高的溶解度。溶液具有良好的导电性。
- (2) 有与铁离子等离子形成络合物的成分, 同时所形成的络合物能在溶液中很好溶解。

例如

水溶液中加入的柠檬酸盐、酒石酸盐等; 非水溶液中的三乙醇胺, 乙酰丙酮等。

- (3) 有反钝化离子, 通常用卤素离子, 使用最多的是 Cl^- 。
- (4) 使用缓冲剂, 如柠檬酸和柠檬酸盐等。
- (5) 有时加入适当的还原剂, 如抗坏血酸。
- (6) 控制阴极不析出氢的离子, 如 Cu^{++} 、 Fe^{++} 等。同时要求溶液具有适当的pH值。

表1.8 电解分离钢中非金属夹杂物的电解液

序号	成 分	pH值	分离的钢或夹杂物
	水 溶 液		
1	0.2~5% HCl		钢中的VS, TiS, NbS, ZrS等
2	1:3 HCl 1升加20克柠檬酸		碳钢和合金钢中氧化物
3	5%柠檬酸钠+0.2% HCl	5	纯铁和低碳钢
4	5~15%柠檬酸钠+1~2% KBr	7和3.5~4.5	普通钢中的硫化物和氧化物
5	5%柠檬酸钾+5% NaCl	7	低合金钢
6	5%柠檬酸钠+2%柠檬酸+1% KI	4.7	碳钢中的硫化物和氧化物
7	5%柠檬酸钠+3%硫酸胍+1% KI	6.8	同上
8	5%柠檬酸钠+1.2% KBr+0.5%抗坏血酸	5.6~5.8	易削钢中硫化物
9	5%柠檬酸钠+2% KBr+1% 硫氰酸钠		低合金钢中硫化物
10	5~15%柠檬酸钠+1.2% KBr+0.6% KI	6.8	碳钢和低合金钢
11	5%柠檬酸钠+1.2% KBr+5% FeSO ₄ ·7H ₂ O	6	同上
12	3% FeSO ₄ ·7H ₂ O+1% NaCl+0.1~0.2% 酒石酸钾钠	4	同上
13	4% FeSO ₄ ·7H ₂ O+3% (NH ₄) ₂ SO ₄ +2% FeCl ₂ +1% 柠檬酸铵	5	纯铁和低碳钢
14	5%柠檬酸钠+5% 醋酸钠+1% KCNS+1% 抗坏血酸		高合金钢中氧化物
15	5% NH ₄ Cl+0.1% 特里龙 ^① B+0.3% 抗坏血酸	3	高合金钢中氧化物
16	5% NH ₄ Cl+0.3% EDTA+0.1% 抗坏血酸		低合金钢中氧化物
17	20%柠檬酸钠+3% NaCl+1% 抗坏血酸	6	不锈钢中氧化物
18	6% FeSO ₄ ·7H ₂ O+7% NaCl+0.5% 酒石酸钾钠		不锈钢
19	5~15%柠檬酸钠+1.2% KBr+0.6% KI+2% 柠檬酸亚铁	5	不锈钢
20	5%柠檬酸钠+5% 醋酸钠+1% KCNS+1% 抗坏血酸+1.2% KBr+0.6% KI	5.8	不锈钢
21	15% NaCl+2.5% 酒石酸		不锈钢
22	3% (NH ₄) ₂ F		不锈钢中氧化物
23	1% NaF+1% 柠檬酸铵	6.7阳极溶液调至3~4	不锈钢
24	5% EDTA+1% NaCl	6~7	低合金钢, 不锈钢
25	阳极区溶液 0.1% KBr+5% 柠檬酸钠 阴极区溶液 10% CuSO ₄ ·5H ₂ O	7.2	普通钢
26	阳极区溶液 1升中含柠檬酸150克, KBr 12克 阴极区溶液 1升中含柠檬酸86克		普通钢
27	阳极区溶液 1升中含NaCl 100克, 柠檬酸钠50克, 浓HCl 1毫升 阴极区溶液 1升中含NaCl 100克, 浓HCl 20毫升		普通钢
	非 水 溶 液		
28	浓HCl 100毫升+36克 ZnCl ₂ +乙醇900毫升		高Cr-Ni合金钢中氧化物
29	1升乙醇加263毫升 HCl		高铬钢中硫化物
30	4% 磺基水杨酸+1% 四甲基氯化铵+甲醇 (电解不锈钢时补加5%甘油)		高合金钢和不锈钢
31	1% 四甲基氯化铵+10% 乙酰丙酮+甲醇		碳钢中MnS和Fe ₃ C
32	1% LiCl+5% 三乙醇胺+甲醇		同上
33	7% HCl+3% FeCl ₃ +乙二醇(或甲醇, 乙醇)		碳钢
34	1% 四甲基氯化铵+5% 三乙醇胺+甲醇		钢中稀土夹杂物
35	1% LiCl+1% 三乙醇胺+1克二苯醚+100毫升苯+400毫升无水乙醇 ^②		碳钢和低合金 钢中稀土夹杂物

① 特里龙^① B (Trilon[®] B) 为一种氨羧络合剂。

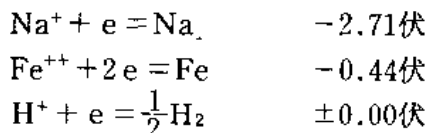
② 鞍钢钢研所提出。

从电解的效果考虑,要求试样均匀电解,没有金属颗粒掉落,夹杂物不被溶解或分解,电解过程不形成氢氧化物或其他盐类的沉淀。

2. 控制pH值的措施

电解分离中使溶液保持稳定的pH值是很重要的。例如,电解前在溶液中配入缓冲剂和络合剂,以及加入不析出气体的离子。此外,在电解过程中加酸以补充氢离子的浓度,选择适当的阴极材料来控制氢的析出等。

溶液中所含的离子对控制两极析出气体的影响很显著。但是一般资料中限于各种金属和其离子的标准电极电位。当溶液成分和离子活度改变时,金属和气体的析出电位或析出的次序自然也将改变。例如3%FeSO₄·7H₂O-1%NaCl+0.25%柠檬酸钠和1%NaCl+0.25%柠檬酸钠两种溶液电解硅钢时的极化曲线的形式完全一致^[6]。但是当溶液中不含FeSO₄·7H₂O时,电解中阴极将大量析出氢,使溶液很快变为碱性。例如电解前溶液pH=6.6;当一个试样以5升溶液,1安培电流电解40分钟后,溶液的pH值变为11.5,1小时后即变为>12.0,同时溶液中出现大量氢氧化物沉淀。因为溶液中的阳离子主要是Na⁺和试样电解后的Fe⁺⁺,这些阳离子的标准电极电位反应为:



在上述情况下,阴极析出大量H₂。因此在很短时间内溶液变为碱性。但当溶液中加入3%FeSO₄·7H₂O时,Fe⁺⁺的活度大大增高,在阴极反应便为:Fe⁺⁺+2e=Fe,而不是H⁺+e=1/2H₂为主的反应。所以用这种溶液进行电解分离时,不需另加溶液调整酸度,pH值可以在较长时期内保持稳定。而用10%柠檬酸钠+1%KBr以及5%柠檬酸钠+1.2%KBr+0.6%KI这些溶液进行电解时,若不按时补加溶液调整pH值,则由于阴极大量放出H₂,使溶液的pH值随电解时间增长而增高,一段时间以后就不能再顺利进行电解了。

阴极材料的不同也可影响电解过程中溶液的pH值。曾经应用的阴极材料,除了多用铜或不锈钢外,还应用纯铁^[44],Au+Pt合金^[41],汞^[45]等。为了保持溶液pH值的稳定,最好在电解过程中不析出气体。因此选择适当的阴极材料,使氢在阴极上具有很高的超电位,这样就可以在电解过程中不析出H₂。曾经利用H₂在汞上的超电压很高的原理,用汞作电解池的阴极^[45]。但由于操作不方便,而且汞和金属将形成汞齐,回收汞也很费事,从实际操作来看,这种方法未必是可取的。

1.5.3 电流密度

电流密度也是电解分离中所要考虑的因素之一。电流密度的选择主要是根据极化曲线的变化。例如硅钢(0.1%C,3.1Si%)在下列几种水溶液中电解:

5%柠檬酸钠+1.2%KBr+0.6%KI

5%EDTA+1%NaCl

1%NaCl+0.25%柠檬酸钠

3%FeSO₄·7H₂O+1%NaCl+0.25%柠檬酸钠

5%NaCl+5%柠檬酸钠

上述溶液电解时的极化曲线表明^[6],在很广的电流密度范围内,基体都是活性溶解,且

在较高的电流密度下电解,碳化物均不会分解。

用7% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ +6% NaCl +0.5%柠檬酸钠溶液电解Cr18Ni8Ti不锈钢时,使用控制电流密度的方法来使基体均匀电解^[46]。当电流密度未达到某一定值时,基体就不同程度地成金属颗粒脱落,表面出现孔洞。作者认为这是由于不锈钢的晶界与晶粒内部有不同的溶解电位,晶界溶解电位较低就优先溶解。为了克服这种现象,就需提高电流密度以相应地提高电位。当电流密度增大到0.45~0.50安/厘米²时,就消除了掉落金属颗粒的现象。

1.5.4 恒电位电解

恒电位法可以测出非单值函数变化的极化曲线,也可以控制电位对基体和其中的相进行选择电解。这两方面的特点是恒电流法所做不到的。例如,图1.14曲线①为基体电解时的极化曲线,曲线②为其中的某种相的极化曲线。像曲线①这种非单值函数变化的极化曲线只有用恒电位法才能完整地测出。同时当需电解基体而需保留x相时,就宜用恒电位法控制其电解电位 $>E_1$ 而 $<E_x$;因电位 $>E_x$ 时,被分离的x相将开始产生分解,同时基体也将产生钝化现象。但实际的电解电位是 $>E_1-E'_1$ 的区间。

钢中的某些氮化物,例如 AlN 、 Fe_3N 、 CrN 等,通常分解电位较低,因此就需控制低于氮化物的分解电位,才能使氮化物定量分离。

需要使基体和其中的某些相彼此分离,也需应用恒电位法电解。图1.15是用恒电位法测出的硅钢(0.1%C, 3.1%Si)及其碳化物在几种非水溶液中的极化曲线^[6]。这些极化曲线表明,钢中的碳化物在电解中也将分解,且随电位升高,分解的电流密度增大。当用电解液③进行电解并控制电位在0.7~2.5伏时,分离的阳极沉淀中没有碳化物存在。因为这种钢中碳化物的含量很少,最高也只占基体的百分之一点儿,故碳化物电解的电流密度虽然只有基体电解时的六分之一左右,而碳化物仍能完全分解。当钢中碳化物含量较高时,若是选择适当的电解液,使基体和碳化物电解的极化曲线彼此更为靠近或者相交,则在某一定电位下使基体和碳化物一道电解就更为有利。因此可以用这种电解分离方法来破坏钢中的碳化物,得到需要的夹杂物。

1.5.5 电解过程对夹杂物的影响

电解过程对夹杂物的影响主要有两个因素:一是溶液的化学浸蚀作用,一是电解时的分解电位。还有大气的氧化作用对有的夹杂物也有影响。

曾经做过一些夹杂物在电解溶液中化学稳定性的检验,应用的试样有:

沸腾浇注后钢锭上面的浮渣或钢下注后粘在下注砖上的粘附层^[47, 48]。

合成的简单氧化物和复合氧化物^[45, 49]

合成的简单硫化物^[45]

合成的氧化物混入铁粉和与不锈钢成分相同的粉末中,经压型、烧结^[50, 51]。将上述试样或在某些电解液中进行电解或者浸泡后,测定其回收率。从这些试验结果可以得出这样一些共同的结果:

(1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 FeO 、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ 在中性水溶液电解液中电解可以完全回收; TiO_2 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 在 ZnCl_2 饱和的10% HCl 酒精溶液中电解也可以全部回收。

(2) $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 在中性溶液电解稍被溶解。

(3) $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$ 较难全部分离,溶液的pH值愈低回收率愈低, $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$ 中含 MnO 愈高被溶解愈严重。由于 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$ 中 MnO 溶解,所以改变了此氧化物中 MnO 、 FeO 的相对含量。

(4) 溶液的酸度对 MnS 、 FeS 的影响显著。它们在弱酸性电解液中稍被溶解,在pH值~7时接近全部回收。

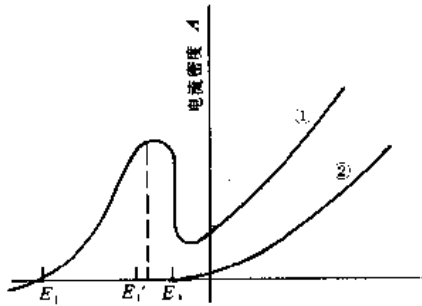


图1.14 恒电位电解分离示意图

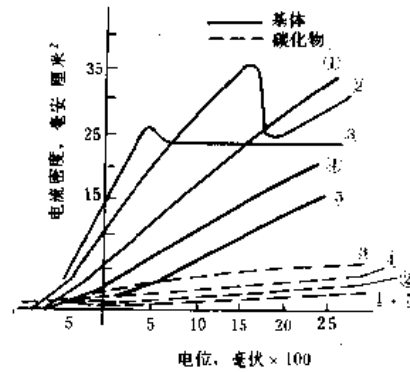
 E_1 ——基体的稳定电位 E_x ——x相的稳定电位

图1.15 恒电位电解分离硅钢基体和碳化物的极化曲线（对甘汞电极测量）

- ① 10% 乙酰丙酮 + 1% 四甲基氯化铵 + 乙醇
 ② 7% HCl + 3% FeCl₃ · 6H₂O + 正丁醇
 ③ 7% HCl + 3% FeCl₃ · 6H₂O + 乙醇
 ④ 4% 磺基水杨酸 + 1% 四甲基氯化铵 + 乙醇
 ⑤ 5% 三乙醇胺 + 1% 四甲基氯化铵 + 乙醇

化学溶解作用除了溶液的酸度以外，温度也有显著影响，例如MnS在 $\sim 25^{\circ}\text{C}$ 回收73%，到 $\sim 0^{\circ}\text{C}$ 就可回收96%。此外，电解的时间也是影响的因素：显然，对能被溶解的夹杂物而言，时间延长，被溶解的量也愈多。

但是，试样及其所处的条件与钢中夹杂物的分离尚有某些差异。从钢中的硫量和分离钢中的硫化物的结果对照，电解过程中硫化物的回收率似比上述模拟分离的回收率高。

电解分离某些被易氧化的夹杂物时，防止大气的影响是很必要的。曾经证明：电解中在电解液上覆盖了煤油的实验，硫的回收率比未覆盖的要高⁽⁵²⁾。在有空气和隔绝空气的水（ 88°C ）中，检验从不锈钢中分离出来的 α -MnS的分解情况时，清楚表明：隔绝空气时， α -MnS经过3小时全不分解；当水中有空气时，约有60% α -MnS被分解了⁽⁵³⁾。因此，电解后的沉淀当

表1.9 铁和合成夹杂物的平衡电位（对饱和甘汞电极测量）

电 解 液	试 样	电 位 (伏)	电 解 液	试 样	电 位 (伏)
0.5% HCl	Mn ₃ N ₂	-1.30	10% 柠檬酸钠 + 1% KBr + 0.1% KI	Mn ₃ N ₂	-1.00
	AlN	-0.66		AlN	-0.66
	Fe ₃ N	-0.56		Fe ₃ N	-0.60
	Fe	-0.53		Fe	-0.40
	NbN	+0.03		NbN	-0.19
	VN	+0.04		Si ₃ N ₄	-0.06
	ZrN	+0.08		ZrN	-0.04
	Si ₃ N ₄	+0.22		VN	-0.02
	Mo ₂ N	+0.32		Mo ₂ N	+0.20
	Cr ₂ N	+0.38		TiN	+0.23
	TiN	+0.51		Cr ₂ N	-0.30
	CrN	+0.56		CrN	+0.35
5% 柠檬酸钠 + 1% KI	Fe	-0.70	5% 柠檬酸钠 + 1% KI	MnO	-0.16
	MnS	-0.23		FeO	-0.16
	FeS	-0.16			

在水或醇中浸泡时, 硫化物能被氧化所分解, 从而使硫的回收率降低, 这是需要注意的。

电解分离时除了需要注意溶液对夹杂物的化学作用外, 还需考虑电位对它的影响。在同一溶液中通常氧化物的分解电位较高, 氮化物的分解电位较低。但目前对一些夹杂物在一些电解液中的电化学行为还了解甚少。表1.9为一些合成的夹杂物在三种电解液中的平衡电位^[43, 54]。

分离钢中的硫化物时, 曾有结果指出: 用1%四甲基氯化铵+10%乙酰丙酮+甲醇电解液在-410~+200毫伏(以饱和甘汞为参比电极)电解时, 对MnS的分离没有影响^[42]。

概括而言, 为了防止夹杂物在电解分离中损失, 应用中性溶液和非水溶液, 控制低温, 缩短电解时间, 采用恒电位分离, 通入保护气体等措施, 都是可取的; 其中尤以应用中性非水溶液, 缩短电解时间, 控制低温则更为常用。

第二章 混合稀土夹杂物的X射线粉末相数据

稀土元素通常以混合稀土形式加入钢中，生成的稀土夹杂物也是混合稀土化合物。但是，目前ASTM卡片都是单一稀土化合物，因此X射线鉴定钢中稀土夹杂物的数据常与卡片上的结果有些出入。为了便于对钢中的稀土夹杂物进行X射线鉴定，研制了十六种混合稀土化合物(REAlO_3 、 $\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 RECl_2 、 REF_3 、 REFeO_3 、 RE_2O_3 、 REOF 、 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 REP 、 β - RE_2S_3 、 RESi_2 、 RES 、 RECrO_3 、 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ 、 RE 金属)和钢中三种稀土夹杂物的X射线粉末相数据以作参考。

2.1 混合稀土化合物

混合稀土化合物系按我国包头矿稀土元素含量的相对比例制备。还从生产中得到几种混合稀土化合物(RE_2O_3 、 REF_3 、 REOF)，测定了它们的X射线衍射及岩相数据。这些化合物的岩相照片则列在第三章中。

混合稀土化合物的制备，大多采用混合稀土氧化物作原料，部分采用混合稀土金属作原料。两者的稀土元素比例相近。混合稀土氧化物的化学成分(%)为： La_2O_3 22.7， CeO_2 46.6， Pr_6O_{11} 4.7， Nd_2O_3 17.3， Sm_2O_3 <1， Eu_2O_3 <1， Gd_2O_3 <1。

应用X射线衍射仪测量衍射数据。相对强度采用积分强度值。X射线衍射的面间距测量误差<0.001埃。表2.1—表2.15是十五种混合稀土化合物的数据，表2.16是混合稀土金属的数据。

表2.1 REAlO_3 $\text{CrK}\alpha$

序号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	序号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
1	3.776	33	012	6	1.541	49	300,214
2	2.669	100	110,104	7	1.333	44	208
3	2.182	42	202	8	1.258	18	336,306
4	1.887	40	024	9	1.193	100	134,126
5	1.687	15	123,116				

- 注 1.六方晶系： $a=5.336\text{\AA}$ ， $c=13.060\text{\AA}$ ；
2.岩相特征：偏光下浅黄绿色，透明均质体。 $N>1.95$ ；
3.化学分析：RE60.57%，Al13.3%，余为氧。

表2.2 $\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$ $\text{CrK}\alpha$

序号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	序号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
1	4.724	15	101	14	2.205	26	00,10
2	4.430	23	102	15	2.113	68	205
3	3.680	14	006	16	2.014	48	206
4	3.632	5	104	17	1.849	5	10,11
5	2.782	46	110	18	1.716	12	209
6	2.753	14	008	19	1.574	43	217
7	2.699	8	112	20	1.539	82	304
8	2.638	100	107	21	1.517	5	218
9	2.483	86	114	22	1.389	92	220
10	2.409	4	201	23	1.316	37	313
11	2.388	3	108	24	1.233	11	11,16
12	2.352	2	202	25	1.228	25	317
13	2.290	25	203	26	1.186	15	403

- 注 1.六方晶系： $a=5.564\text{\AA}$ ， $c=22.024\text{\AA}$ ；
2.岩相特征：偏光下无色透明，干涉色一级灰，一轴晶负光符；
3.化学分析：RE15.72%，Al39.89%，余氧。

表2.3 REC_2 CrK_α

序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
1	3.376	94	111	8	1.641	7	004
2	3.284	64	002	9	1.415	17	204
3	2.782	100	200	10	1.393	18	400
4	2.125	65	202	11	1.372	33	313
5	1.969	20	220	12	1.282	29	331
6	1.913	34	113	13	1.261	15	224
7	1.699	45	311	14	1.246	85	420, 115

注 1. 四方晶系: $a=5.567\text{\AA}$, $c=6.564\text{\AA}$;

2. 金黄色。

表2.4 REF_3 CrK_α

序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
1	3.641	59	002	11	1.618	1	114
2	3.548		110	12	1.594	1	222
3	3.191	100	111	13	1.431	13	214, 223
4	2.539	2	112	14	1.360	16	304
5	2.213	0.5	211	15	1.346		115
6	2.049	54	300	16	1.319	17	411
7	2.003	53	113	17	1.271	1	224
8	1.819	4	004	18	1.258	1	412
9	1.785	30	302	19	1.213	1	006
10	1.724	14	221				

注 1. 括号表示二衍射线重叠, 下同;

2. 六方晶系: $a=7.095\text{\AA}$, $c=7.276\text{\AA}$;3. 岩相特征: 偏光下无色透明, 平行消光, 一级干涉色, 一轴晶负光符。 $N_0=1.608$;

4. 化学分析: RE 67.28%, F 26.63%。

表2.5 REFeO_3 CrK_α

序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
1	3.922	11	110	11	1.715	6	311
2	3.503	3	111	12	1.602	37	024
3	2.772	100	112, 200	13	1.591		204
4	2.623	2	021	14	1.392	3	040
5	2.354	1	211	15	1.382	10	224
6	2.266	6	202	16	1.374	5	041
7	1.956	24	004	17	1.234	30	116
8	1.918	16	221	18	1.227	7	241
9	1.899	4	023	19	1.212	8	324
10	1.745	3	114				

注 1. 正交晶系: $a=5.544\text{\AA}$, $b=5.568\text{\AA}$, $c=7.822\text{\AA}$;

2. 岩相特征: 黑色, 不透明;

3. 化学分析: RE 50.57%, Fe 22.19%, 余氧。

表2.6 RE₂O₃CrK_α

序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
1	3.202	100	111	5	1.598	3	222
2	2.779	20	200	6	1.383	4	400
3	1.957	40	220	7	1.269	16	331
4	1.668	30	311	8	1.237	9	420

注 1. 立方晶系: $a=5.532\text{\AA}$;2. 岩相特征: 偏光下半透明, 土红色, 均质体。 $N>2$ 。

表2.7 REOF

CrK_α

序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
1	3.305	77	111	4	1.437	23	004
2	2.030	100	022	5	1.320	23	133
3	1.729	77	113	6	1.173	31	224

注 1. 立方晶系: $a=5.747\text{\AA}$;2. 岩相特征: 偏光下浅紫红色, 均质体。 $N=1.765\pm0.005$ 。表2.8 RE₂O₂SCrK_α

序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
1	3.472	} 39	100	9	1.728	15	200
2	3.438		002	10	1.670	12	201
3	3.100	100	101	11	1.541	8	202, 104
4	2.439	32	102	12	1.500	5	113
5	2.286	1	003	13	1.381	5	203
6	2.001	28	110	14	1.300	11	210, 114
7	1.911	} 20	111	15	1.282	22	211, 105
8	1.905		103	16	1.219	4	212, 204

注 1. 六方晶系: $a=3.990\text{\AA}$, $c=6.859\text{\AA}$;2. 岩相特征: 偏光下半透明, 粒状、肾状, 黄褐色、棕色, 显非均质体。 $N>2.0$;

3. 化学分析: RE 73.51%, S 9.63%, 余氧。

表2.9 REP

CrK_α

序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
1	3.420	44	111	6	1.482	12	400
2	2.967	100	200	7	1.362	4	331
3	2.098	60	220	8	1.327	45	420
4	1.788	16	311	9	1.210	49	422
5	1.709	33	222				

注 1. 面心立方晶系: $a=5.929\text{\AA}$;

2. 灰色;

3. 电子探针分析: RE 81.1%, P 15.8%。

表2.10 β -RE₂S₃CrK α

序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	序 号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
1	4.359	18	120	20	2.256	} 17	
2	4.141	2	121	21	2.242		
3	3.812	9	103	22	2.236		
4	3.571	100	201	23	2.127	12	
5	3.409	74	210	24	2.105	3	
6	3.388	13	211	25	1.985	6	
7	3.217	15	202	26	1.941	4	
8	3.083	12	212	27	1.916	1	
9	3.043	6	220	28	1.902	} 17	
10	3.041	6	221	29	1.890		
11	2.694	33	040	30	1.858		
12	2.659	58	005	31	1.839	16	
13	2.605	55	133	32	1.813	15	
14	2.526	78	231	33	1.738	25	
15	2.483	13	204	34	1.675	} 7	
16	2.459	9	300	35	1.668		
17	2.376	31	025	36	1.564		
18	2.321	2	134	37	1.516	1	
19	2.271	1		38	1.397	6	
				39	1.336	8	
				40	1.329	8	

注 1. 正交晶系 $a=7.376\text{\AA}$, $b=10.775\text{\AA}$, $c=13.296\text{\AA}$;2. 岩相特征: 偏光下半透明, 棕褐色, 均质体 $N>2.0$;

3. 化学分析: RE74.46%, S 24.42%。

表2.11 RESi₂CrK α

序号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	序号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
1	4.043	22	101	11	1.738	13	008.213
2	3.468	18	004	12	1.559	25	215
3	3.117	49	103	13	1.491	10	220
4	2.742	100	112	14	1.445	4	109
5	2.314	45	105	15	1.365	27	224.217
6	2.111	21	200	16	1.348	4	303
7	1.870	5	211	17	1.337	4	208
8	1.826	4	116	18	1.310	6	312
9	1.804	8	204	19	1.254	6	305
10	1.791	20	107	20	1.192	16	219

注 1. 四方晶系: $a=11.219\text{\AA}$, $c=13.889\text{\AA}$;2. 岩相特征: 偏光下无色透明, $N_0=1.720$ 高级干涉色, 一轴晶, 负光符;

3. 电子探针分析: RE 73.9%, Si 25.3%。

表2.12 RES CrK α

序 号	测 量 值		计算值 $d(\text{\AA})$	hkl
	$d(\text{\AA})$	I/I_1		
1	3.319	44	3.310	111
2	2.871	100	2.867	200
3	2.028	53	2.027	220
4	1.729	22	1.729	311
5	1.656	15	1.655	222
6	1.431	9	1.434	400
7	1.314	11	1.315	331
8	1.280	52	1.282	420
9	1.174	87	1.170	422

注 1. 立方晶系: $a = 5.734 \text{\AA}$;

2. 岩相特征: 黑色不透明。

表2.13 RECrO $_3$ CrK α

序 号	测 量 值		计算值 $d(\text{\AA})$	hkl
	$d(\text{\AA})$	I/I_1		
1	3.811	15	3.866	110,002
2	3.477	3	3.459	111
3	2.740	100	2.737	112
4	2.334	2	2.330	211,013
5	2.234	18	2.234	002,202
6	1.937	27	1.937	004,220
7	1.877	2	1.877	023,221
8	1.730	3	1.729	2
9	1.689	41	1.688	3
10	1.530	41	1.579	41
11	1.368	24	1.369	24
12	1.291	6	1.289	6
13	1.224	42	1.225	42
14	1.223		1.223	

注 1. 正方晶系: $a_0 = 5.468 \text{\AA}$, $b = 5.466 \text{\AA}$, $c = 7.751 \text{\AA}$;

2. 岩相特征: 浅绿色弱多色性粒状二级干涉色, 波状消光。

表2.14 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ CrK α

序号	测量值		计算值 $d(\text{\AA})$	hkl	序号	测量值		计算值 $d(\text{\AA})$	hkl
	$d(\text{\AA})$	I/I_1				$d(\text{\AA})$	I/I_1		
1	7.298	25	7.210	110	30	1.719	4		
2	6.576	7	6.598	020	31	1.683	3		
3	5.246	2	5.261	120	32	1.675	3		
4	4.366	4	4.359	200	33	1.668	13		
5	3.760	3	3.770	121	34	1.651	4		
6	3.400	100	3.395	201	35	1.636	3		
7	3.288	33	3.288	211	36	1.609	5		
8	3.166	14	3.179	131	37	1.572	1		
9	3.086	19	3.090	230	38	1.541	3		
10	2.843	8	2.838	310	39	1.522	1		
11	2.706	18	2.706	002	40	1.451	1		
12	2.664	16	2.680	141	41	1.419	2		
13	2.659		2.659	320	42	1.402	1		
14	2.616	2	2.630	240	43	1.373	6		
15	2.513	40	2.513	311	44	1.371			
16	2.505				45	1.357	2		
17	2.399	3	2.406	122	46	1.351	3		
18	2.179	9	2.180	400	47	1.336	2		
19	2.166				48	1.325	8		
20	2.151	10	2.150	410	49	1.321			
21	2.113	3	2.133	160	50	1.292	5		
22	2.071	1	2.070	420	51	1.290			
23	2.032	30	2.038	232	52	1.279	11		
24	1.933	7	1.933	421	53	1.256	10		
25	1.898	3	1.898	322	54	1.247	1		
26	1.883	6	1.886	242	55	1.337	13		
27	1.833	22	1.833	431	56	1.229	7		
28	1.813	1			57	1.178	3		
29	1.730	3							

注 1. 正方晶系: $a_0=8.718\text{\AA}$, $b=13.19\text{\AA}$, $c=5.412\text{\AA}$;2. 岩相特征: 无色透明粒状, 一级灰干涉色, 一轴晶正光符, $N=1.74$ 。

表2.15 $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ $\text{CrK}\alpha$

序号	测量值		计算值	hkl	序号	测量值		计算值	hkl
	$d(\text{\AA})$	I/I_1	$d(\text{\AA})$			$d(\text{\AA})$	I/I_1	$d(\text{\AA})$	
1	4.284	0.5	4.276	110	17	1.635	2	1.639	232
2	3.552	2	3.549	021	18	1.600	1	1.603	027
3	2.979	20	2.977	113	19	1.588	3	1.588	036
4	2.865	5	2.868	014	20	1.501	24	1.500	143
5	2.724	1	2.731	121	21	1.487	18	1.489	226
6	2.548	1	2.552	122	22	1.422	1	1.425	330
7	2.463	71	2.468	030	23	1.345	12	1.348	
8	2.380	20	2.380	024	24	1.315	9	1.315	119
9	2.134	100	2.138	220	25	1.280	2	1.282	407
10	2.119		2.121	033	26	1.274	10	1.275	146
11	2.074	51	2.074	006	27	1.232	67	1.234	060
12	1.898	22	1.900	223	28	1.227		1.228	237
13	1.864	11	1.866	116	29	1.220		1.223	154
14	1.774	0.5	1.774	042	30	1.206	49		
15	1.728	3	1.729	017	31	1.191	10		
16	1.682	0.5	1.683	231	32	1.180	2		

注 六方晶系: $a = 8.552\text{\AA}$, $c = 12.444\text{\AA}$ 。

表2.16 RE金属

 $\text{CrK}\alpha$

序号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl	序号	$d(\text{\AA})$	I/I_1	hkl
1	3.007	100	111	5	1.497	2	222
2	2.612	41	200	6	1.306	1	400
3	1.837	12	220	7	1.191	11	331
4	1.567	19	311				

注 1.立方晶系: $a = 5.191\text{\AA}$ 。

2.银白色。

2.2 钢中的混合稀土夹杂物

25MnTiB低合金钢浇注时,在锭模内逐渐加入0.1%铈镧合金,钢锭热轧后,在相当于钢锭中部稀土夹杂物富集的部位切取试样。试样经淬火处理后,用5%三乙醇胺+1%四甲基氯化铵+5%甘油的甲醇电解液^[55],在电流密度约50毫安/厘米²的条件下电解。

富集的夹杂物装在内径约0.4毫米的胶管中,采用 $\text{CoK}\alpha$ 辐射。有时在底片前加铝箔滤去荧光辐射以减轻底片背底。用直径57.3毫米的德拜相机摄取X射线粉末相。电解分离残渣中比重最大的土红色粉末的衍射线位置和强度分布与纯 La_2O_3 (六方)的线条分布规律一样,只是全部线条有规律地移向高角度。六方晶系的 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 以及在金相明视场下为金黄或金黄带红色的RES(具有NaCl型面心立方点阵)也有类似的情况。

现将实测的 RE_2O_3 、 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 和RES的X射线衍射数据列于表2.17~2.19。

表2.17 RE₂O₃CoK α

序号	测量值		按六方晶系 $a=3.891\text{\AA}$ $c=6.064\text{\AA}$ 计算的 $d(\text{\AA})$	ASTM卡片 5-0602La ₂ O ₃ 相应面指数 的 I/I_1	hkl	序号	测量值		按六方晶系 $a=3.891\text{\AA}$ $c=6.064\text{\AA}$ 计算的 $d(\text{\AA})$	ASTM卡片 5-0602La ₂ O ₃ 相应面指数 的 I/I_1	hkl
	$d(\text{\AA})$	I/I_1					$d(\text{\AA})$	I/I_1			
1	3.373	20	3.369	34	100	13	1.294	40	1.294	7	203
2	3.036	30	3.032	31	002	14	1.246	50	1.246	12	211
3	2.947	100	2.945	100	101	15	1.195	60	1.196	6	114
4	2.256	50	2.254	58	102	16	1.175	20	1.174	4	212
5	1.946	50	1.945	63	110	17	1.141	60	1.141	4	105
6	1.735	80	1.734	52	103	18	1.122	20	1.123	4	300
7	1.687	10	1.685	4	200	19	1.077	70	1.077	7	213
8	1.638	40	1.638	24	112	20	1.054	30	1.053	4	302
9	1.624	20	1.624	17	201	21	1.009	5	1.011	<1	006
10	1.513	20	1.517	3	004	22	0.9843	60	0.9844	3	205
11	1.474	20	1.472	5	202	23	0.9722	20	0.9727	3	220
12	1.387	10	1.382	2	104	24	0.9236	70	0.9236	5	311

注 1. RE₂O₃中混有少量RE₂O₂S和微量TiN。这些杂质的线条未列入表中,当发生杂质和RE₂O₃的线条重合时,用扣除的办法得到测量的 I/I_1 值。

2. 电子探针测得RE₂O₃的重量百分数为:

La Ce Pr Nd O Fe

9.8 50.3 6.6 18.3 15.2 1.1

3. 计算得到的RE₂O₃密度为6.89克/厘米³。

表2.18 RE₂O₂SCoK α

序号	测量值		按六方晶系 $a=4.028\text{\AA}$ $c=6.868\text{\AA}$ 计算的 $d(\text{\AA})$	ASTM卡片 6-0350Ce ₂ O ₂ S 相应面指数 的 I/I_1	hkl	序号	测量值		按六方晶系 $a=4.028\text{\AA}$ $c=6.868\text{\AA}$ 计算的 $d(\text{\AA})$	ASTM卡片 6-0350Ce ₂ O ₂ S 相应面指数 的 I/I_1	hkl
	$d(\text{\AA})$	I/I_1					$d(\text{\AA})$	I/I_1			
1	3.46	50	3.49 3.43	23 62	100 002	16	1.227	30	1.231 1.224		212 204
2	3.113	100	3.110	100	101	17	1.160	20	1.163		300
3	2.451	50	2.447	45	102				1.146		301
4	2.294	20	2.289	31	003	18	1.140	50	1.145 1.142		006 213
5	2.012	50	2.014	33	110						
6	1.917	40	1.914	41	103	19	1.100	20	1.101		302
7	1.738	40	1.744 1.737	15	200 112	20	1.089	30	1.088		106
8	1.689	30	1.691	13	201	21	1.079	20	1.079		205
9	1.555	20	1.555	7	202	22	1.045	30	1.046		214
10	1.540	20	1.540	10	104	23	1.036	10	1.037		303
11	1.514	30	1.512	9	113	24	1.005	30	1.007		220
12	1.387	30	1.387	7	203	25	0.983	30	0.981		007
13	1.310	10	1.318 1.307	5	210 114	26	0.964	30	0.963		304
14	1.292	30	1.295	5	211	27	0.958	50	0.958 0.957		311 206
15	1.280	10	1.278	6	105	28	0.952	30	0.951		215
						29	0.930	30	0.931		312
						30	0.921	20	0.922		223

注 1. 电子探针测得RE₂O₂S的重量百分数为:

La Ce Pr Nd O S Fe

9.0 46.3 5.8 15.5 8.8 8.3 0.6

2. 计算得到的RE₂O₂S的密度为5.95克/厘米³。

表2.19 RES CoK α

序号	测量值		按面心立方 $a=5.834\text{\AA}$ 计算的 $d(\text{\AA})$	ASTM卡片 4 0088CeS相 应面指数的 I/I_1	hkl
	$d(\text{\AA})$	I/I_1			
1	3.373	60	3.368	25	111
2	2.920	100	2.917	100	200
3	2.065	100	2.063	95	220
4	1.761	40	1.759	60	311
5	1.686	40	1.684	25	222
6	1.459	20	1.459	25	400
7	1.340	20	1.338	25	331
8	1.306	70	1.305	95	420
9	1.192	50	1.191	65	422
10	1.123	20	1.123	20	511, 333
11	1.032	20	1.031	15	440
12	0.9863	30	0.9861	25	531
13	0.9726	60	0.9723	60	600, 442
14	0.9223	50	0.9224	55	620

注 1. 电子探针测得RES的重量百分含量为:

La	Ce	Pr	Nd	S	Fe
37.2	27.0	8.7	10.9	14.2	1.0

2. 计算得的RES密度为5.76克/厘米³。

从表2.13和文献(56)的数据可知, RE_2O_3 的点阵常数介于 La_2O_3 和 Ce_2O_3 之间,而且更接近 Ce_2O_3 。这个结果与电子探针测得其中Ce的含量占混合稀土的比例最高是一致的。从表2.14和文献(57)的数据可知, $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 的点阵常数介于 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 之间。从表2.15和文献(58)上的单一稀土硫化物的点阵常数可知, RES的点阵常数介于LaS和CeS之间,而且与LaS接近些。这个结果与电子探针测得RES中含La较高的结果是一致的。

第三章 各种夹杂物图片和鉴定数据

夹杂物类型及图号一览表							
章节	图号	夹杂物类型	图片和数据的提供单位	章节	图号	夹杂物类型	图片和数据的提供单位
3.1	3.1	$2\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ FeO	鞍钢钢研所		3.18	$\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	鞍钢钢研所
	3.2	$2\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ FeO	同上		3.19	$\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	同上
	3.3	$3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ FeO	同上		3.20	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	同上
	3.4	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ $2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	同上		3.21	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	同上
	3.5	$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$	金属所		3.22	钙硅酸盐	钢研总院
	3.6	锰硅酸盐	鞍钢钢研所		3.23	复相硅酸盐	同上
	3.7	$2(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	同上		3.24	Al-Si-Fe-Mn 氧化物 Al_2O_3	本钢一钢厂
	3.8	$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 锰钛氧化物	同上		3.25	ZrO	金属所 本钢一钢厂
	3.9	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	同上	3.2.2	3.26	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	钢研总院
	3.10	$(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	金属所		3.27	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	同上
	3.11	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	鞍钢钢研所		3.28	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	同上
	3.12	FeO $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{FeO}$ $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$	金属所		3.29	$12(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	同上
	3.13	$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	同上		3.30	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	同上
	3.14	$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	同上		3.31	$m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ CaS	同上
3.2 3.2.1	3.15	$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	鞍钢钢研所		3.32	钙铝酸盐	本钢一钢厂
	3.16	$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	同上		3.33	钙铝酸盐 镁尖晶石	同上
	3.17	$3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ Ti_2O_3	同上		3.34	钙铝酸盐	同上

夹杂物类型及图号一览表							
	3.35	钙钨酸盐 氧化铁	本钢一钢厂		3.58	硫化钛	钢研总院
	3.36	钙钨酸盐 铁铝尖晶石	同 上		3.59	Zr(O,S)	金属所
	3.37	(Ca,Mg)O · (Al,Ti) ₂ O ₃	金 属 所	3.4	3.60	AlN	同 上
	3.38	钙镁钨酸盐 CaS	同 上		3.61	Al(N,O)	金属所 本钢一钢厂
	3.39	m(Ca,Mg)O · nAl ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	鞍钢钢研所		3.62	Al(N,O)	本钢一钢厂
	3.40	mCaO · nAl ₂ O ₃	钢研总院		3.63	Al(N,O)	金属所
	3.41	12CaO · 7Al ₂ O ₃	同 上	3.5 3.5.1	3.64	RE ₂ O ₃	同 上
	3.42	12CaO · 7Al ₂ O ₃	同 上		3.65	RE ₂ O ₃ REO ₂	金属所 本钢一钢厂
	3.43	12CaO · 7Al ₂ O ₃	同 上		3.66	RE ₂ O ₃ REO ₂	金属所
	3.44	钙钨酸盐	本钢一钢厂		3.67	RE ₂ O ₃	同 上
	3.45	钙钨酸盐 (Mg,Fe)O · (Al,Fe) ₂ O ₃	同 上		3.68	稀土氧化物	金属所 鞍钢钢研所
	3.46	钙钨酸盐 (Mg,Mn,Fe)O · (Al,Ti) ₂ O ₃	同 上		3.69	RE ₂ O ₃ REO ₂	金属所
	3.47	钙钨酸盐	金属所 鞍钢钢研所		3.70	稀土氧化物	同 上
	3.48	CaO · 6Al ₂ O ₃	鞍钢钢研所		3.71	RE-Mg-Ca 氧化物 RE-Al 氧化物	同 上
3.3	3.49	α · MnS	大冶钢厂		3.72	RE ₂ O ₃ 钙钨酸盐	金属所
	3.50	MnS Mn(S,Te)	金属所		3.73	稀土氧化物	金属所
	3.51	Cr ₇ S ₈	大冶钢厂		3.74	(RE-Ti-Si) _x O _y 氧化物	同 上
	3.52	(Ca,Fe)S 钙钨酸盐	同 上		3.75	(RE-Al-Si-Mn) _x O _y 氧化物 α · Ti ₂ O ₃	金属所 鞍钢钢研所
	3.53	(Ca,Mn)S MgO · Al ₂ O ₃	金属所		3.76	RE-Fe-O 氧化物	同 上
	3.54	Fe(S,Se) Al ₂ O ₃	金属所		3.77	稀土氧化物 稀土硫化物	金属所
	3.55	Fe(S,Se) RE _x (S,Se) _y	同 上		3.78	(RE-Mn-Si-Ti) _x O _y 氧化物氧化硅	金属所 鞍钢钢研所
	3.56	Ti ₂ (S,C)	鞍钢钢研所	3.5.2	3.79	稀土钨酸盐	同 上
	3.57	硫化钛 氮化钛	同 上		3.80	REAlO ₃ RE ₂ O ₃ S Al ₂ O ₃	金属所 本钢一钢厂

夹杂物类型及图号一览表续表							
	3.81	REAlO_3 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$	金属所		3.104	RE_2S_3 REAlO_3	金属所
	3.82	$\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$ REAlO_3 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$	同 上		3.105	RE_2S_3	同 上
	3.83	REAlO_3 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$	鞍钢钢研所		3.106	RE_2S_3	同 上
	3.84	REAlO_3 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$	同 上		3.107	RE_2S_3	同 上
	3.85	$\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$ 稀土氧硫化物	金属所 鞍钢钢研所	3.5.4	3.108	RE-P-As化合物	同 上
	3.86	REAlO_3 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$	金属所		3.109	RE-Ni(Fe)化合物	同 上
	3.87	$\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$	同 上	3.6 3.6.1	3.110	RE_2S_3	同 上
	3.88	$\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$ RE_2S_3	同 上		3.111	$\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$	同 上
	3.89	稀土氧硫化物 RE_2S_3	同 上		3.112	REAlO_3	同 上
	3.90	稀土氧硫化物	同 上		3.113	α -Mns	同 上
	3.91	稀土氧硫化物	同 上		3.114	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	同 上
	3.92	$\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$	同 上	3.6.2	3.115	REAlO_3	包头稀土院 金属所
	3.93	$\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$	同 上		3.116	$\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$	同 上
3.5.3	3.94	RES	同 上		3.117	REC_2	同 上
	3.95	RES $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$	同 上		3.118	REF_3	同 上
	3.96	RES RE_2O_3 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$	同 上		3.119	REFeO_3	同 上
	3.97	$(\text{RE,Fe})_2\text{O}_3\text{S}$ $\text{RE}(\text{S,As})$	同 上		3.120	$\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$	同 上
	3.98	RE_2S_3 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$	同 上		3.121	β - RE_2S_3	同 上
	3.99	RE_2S_3	同 上		3.122	RESi_2	同 上
	3.100	RE_2S_3 Al_2O_3	同 上	3.7	3.123	锰硅酸盐	鞍钢钢研所
	3.101	RE_2S_3 Al_2O_3	同 上		3.124	$(\text{Mn,Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $(\text{Fe,Mn})\text{O}$	同 上
	3.102	RE_2S_3 Al_2O_3	同 上		3.125	$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	金属所
	3.103	RE_2S_3	同 上		3.126	$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	同 上

夹杂物类型及图号一览表

夹杂物类型及图号一览表							
	3.127	2MnO·SiO ₂ α-Al ₂ O ₃	鞍钢钢研所		3.146	Al(N,O)	金属所
	3.128	SiO ₂ ·Al ₂ O ₃	同 上	3.8	3.147	RE ₂ O ₃	同 上
	3.129	Al-Si-Fe-Mn 氧化物Al ₂ O ₃	本钢一钢厂		3.148	RE ₂ O ₃ REO ₂	同 上
	3.130	ZrO	金属所		3.149	RE ₂ O ₃	同 上
	3.131	钙铝酸盐	本钢一钢厂		3.150	稀土氧化物	同 上
	3.132	钙铝酸盐 镁尖晶石	同 上		3.151	稀土氧化物	同 上
	3.133	钙铝酸盐	同 上		3.152	RE-Mg-Ca氧化物 RE-Al氧化物	同 上
	3.134	钙铝酸盐 氧化铁	同 上		3.153	RE ₂ O ₃ 钙铝酸盐	同 上
	3.135	钙铝酸盐 镁铝尖晶石	同 上		3.154	稀土氧化物	同 上
	3.136	(Ca,Mg)O·(Al,Ti) ₂ O ₃	金属所		3.155	(RE-Ti-Si) _x O _y 氧化物	同 上
	3.137	钙铝酸盐	本钢一钢厂		3.156	α·Ti ₂ O ₃ (RE-Al-Si-Mn) _x O _y 氧化物	同 上
	3.138	(Mg,Fe)O·(Al,Fe) ₂ O ₃ 钙铝酸盐	同 上		3.157	RE-Fe-O 氧化物	同 上
	3.139	钙铝酸盐 (Mg,Mn,Fe)O·(Al,Ti) ₂ O ₃	同 上		3.158	稀土硫化物 稀土氧化物	同 上
	3.140	钙铝酸盐	金属所		3.159	(RE-Mn-Si-Ti) _x O _y 氧化物 氧化硅	同 上
	3.141	MnS,Mn(S,Te)	同 上		3.160	稀土铝酸盐	同 上
	3.142	Al ₂ O ₃ Fe(S,Se)	同 上		3.161	RE ₂ O ₂ S REAlO ₃ Al ₂ O ₃	同 上
	3.143	Fe(S,Se) RE _x (S,Se) _y	同 上		3.162	RE ₂ O ₂ S REAlO ₃	同 上
	3.144	Ti ₂ (S,C)	鞍钢钢研所				
	3.145	Zr(O,S)	金属所				

夹杂物类型及图号一览表							
	3.163	稀土氧硫化物 RE-Al-O氧化物	金属所		3.176	RE ₂ S ₃ RE ₂ O ₂ S	金属所
	3.164	REAlO ₃ RE ₂ O ₂ S	同 上		3.177	RE ₂ S ₃ Al ₂ O ₃	同 上
	3.165	RE ₂ O ₂ S	同 上		3.178	RE ₂ S ₃ Al ₂ O ₃	同 上
	3.166	RE ₂ O ₂ S RE ₂ S ₃	同 上		3.179	Al ₂ O ₃ RE ₂ S ₃	同 上
	3.167	稀土氧硫化物 RE ₂ S ₃	同 上		3.180	RE ₂ S ₃	同 上
	3.168	稀土氧硫化物	同 上		3.181	RE ₂ S ₃ REAlO ₃ RE ₂ S ₃	同 上
	3.169	稀土氧硫化物	同 上		3.182	RE ₂ S ₃	同 上
	3.170	RE ₂ O ₂ S	同 上		3.183	RE ₂ S ₃	同 上
	3.171	RE ₂ O ₂ S	同 上		3.184	RE ₂ S ₃	同 上
	3.172	RES	同 上				
	3.173	RES RE ₂ O ₂ S	同 上				
	3.174	稀土氧化物 稀土氧硫化物 稀土-硫化物	同 上				
	3.175	(RE,Fe) ₂ O ₂ S RE(S,As)	同 上				

注1. 三张金相图片的排列顺序为明视场、暗视场或者由上至下按明视场、暗视场、偏振光排列；

2. 元素X射线扫描图像的左上角系该夹杂物的电子扫描图像以SE表示；

3. 钢的成分一栏中O量系钢中的全氧量。

3.1 钢弱脱氧条件下的氧化物

图 3.1



明视场 基体, 暗灰色
枝晶, 浅灰色
暗视场 不透明
偏振光 均不透明, 各向同性
×340

钢 号 A3

钢的成分, %

C	Si	Mn	P	S	O
0.19	0.22	0.57	0.012	0.030	0.012

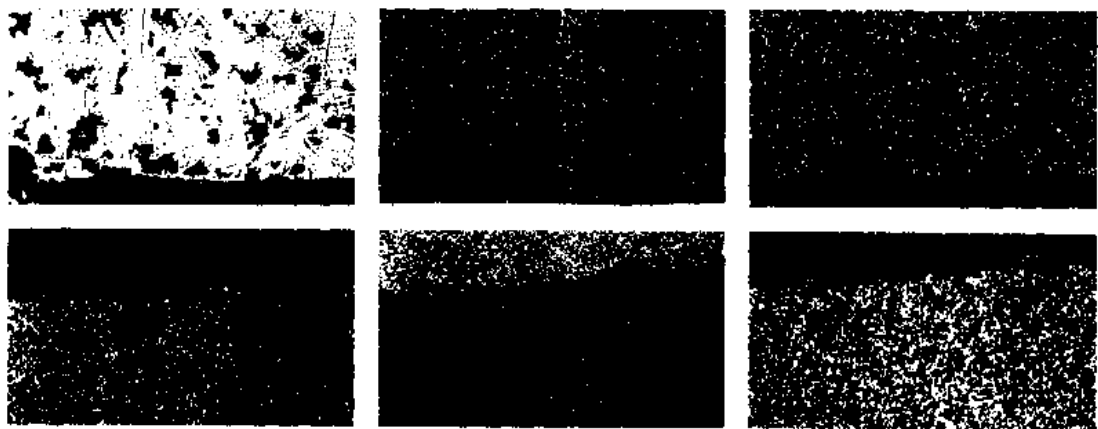
冶炼条件

碱性平炉冶炼, 锭模内加福赛科保护渣5公斤/吨。

福赛科渣的成分, %:	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ CO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	C
	37~45	22~27	12~16	5~7	2~3	12~17

试样状态

在10毫米厚板分层处取样, 压缩比78, 夹杂物在分层处。



夹杂物成分, %(电子探针分析)

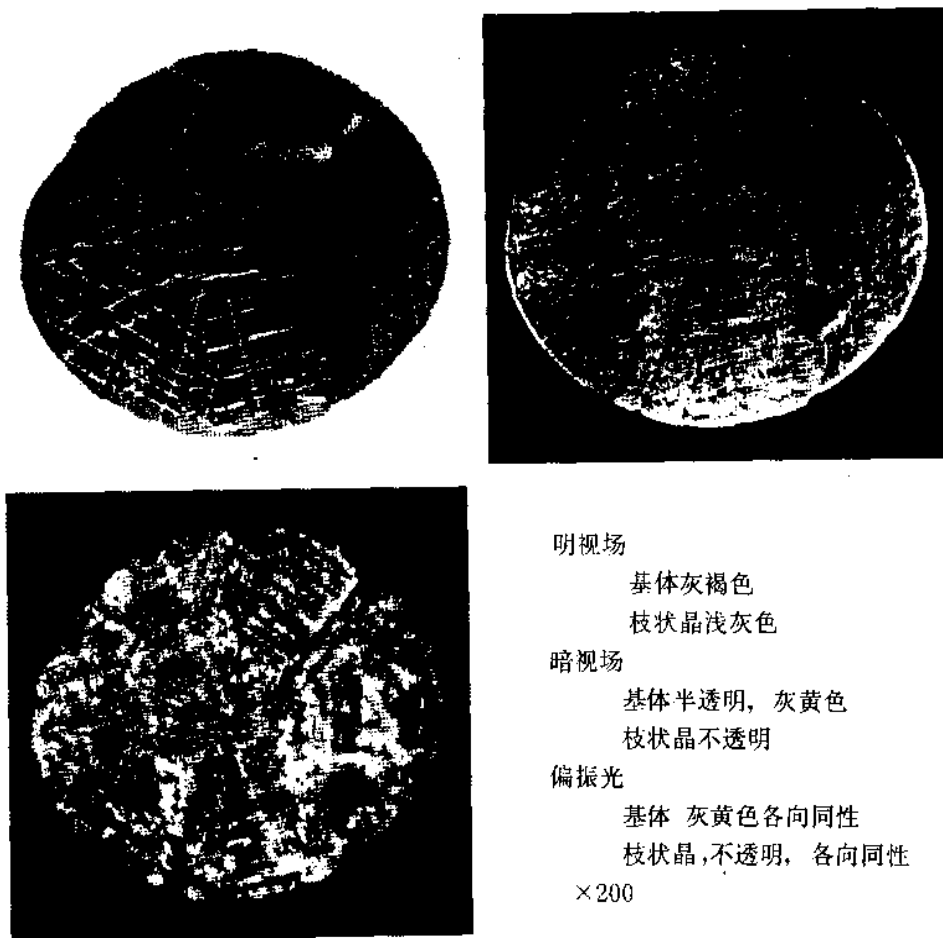
	Fe	Mn	Al	Si	Ca	O
暗灰相	15.9	2.0	12.7	16.9	0.7	46.1

夹杂物晶体结构

暗灰相	$2\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	(ASTM卡 9 -473)
浅灰相	FeO	(ASTM卡 6 -0615)

SE	Mn	Si
O	Fe	Al

图 3.2



钢 号 15CrMoV

钢的成分, %

C	Si	Mn	Cr	Mo	V
0.15	0.60	0.80	2.50	1.50	0.45

试样状态

从堆焊的熔合区取样

夹杂物成分, %(电子探针分析)

基 体	Fe	Mn	Ca	Al	Si	O
	13.9	3	6.8	12.8	17.0	46.4
枝状晶	Fe	Mn	Ca	Al	Si	O
	35.0	3	0.6	0	0	31.1

夹杂物晶体结构

基 体 $2\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$

枝状晶 FeO

夹杂物类型

基 体 铁堇青石(含钙)

枝状晶 维氏体(含锰)

图 3.3



明视场 基体暗灰色，圆块浅灰色
暗视场 两相均不透明
偏振光 两相均各向同性
×340

钢 号 A3

钢的成分，%

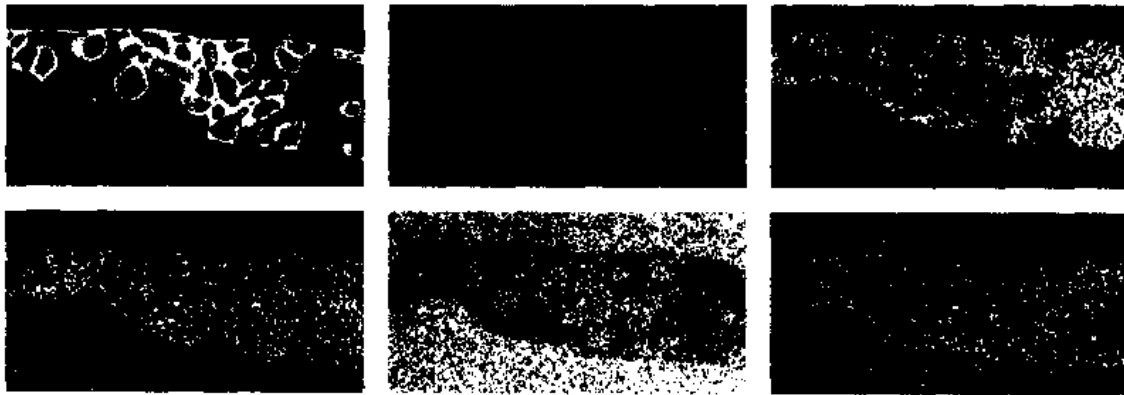
C	Si	Mn	P	S	O
0.19	0.22	0.57	0.012	0.030	0.012

冶炼条件 碱性平炉冶炼，钢包中加硅铁195公斤/吨，铝
0.75公斤/吨，锭模内加5公斤/吨柳毛石墨，柳毛石墨成分：

C	SiO ₂	S	Fe ₂ O ₃	烧碱
31.2	42.4	0.025	3.67	10.2

试样状态

轧成10毫米板材，在板的分层处取样，压缩比78。



SE	Mn	Si
O	Fe	Al

夹杂物成分, %(电子探针分析)

基 体	Fe	Mn	Ca	Al	Si	O
	35.1	4.9	2.1	5.9	12.5	35.2
圆块相	Fe	Mn	Ca	Al	Si	O
	70.5	2.4	0	0	0	24.7

夹杂物晶体结构

基 体	$3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	(ASTM卡 3 -0845)
圆块相	FeO	(ASTM卡 6 -0615)

图3.4



明视场 1 浅灰, 2 深灰
暗视场 1 不透明, 2 半透明, 灰黄色
偏振光 1 不透明, 各向同性
2 灰黄色, 各向异性
×340

钢 号 08F

钢的成分, %

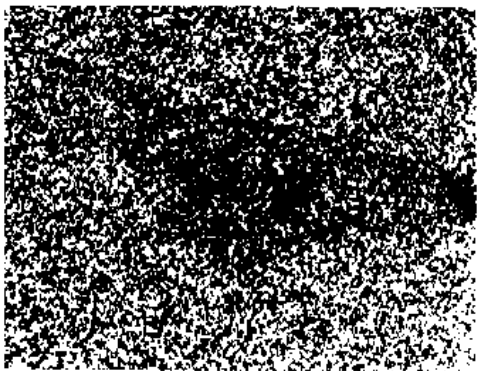
C	Si	Mn	P	S	Q
0.09	0.02	0.36	0.03	0.03	0.086

冶炼条件

碱性平炉冶炼

试样状态

板坯裂纹处取样, 压缩比 3



$\frac{SE|O}{Fe|}$

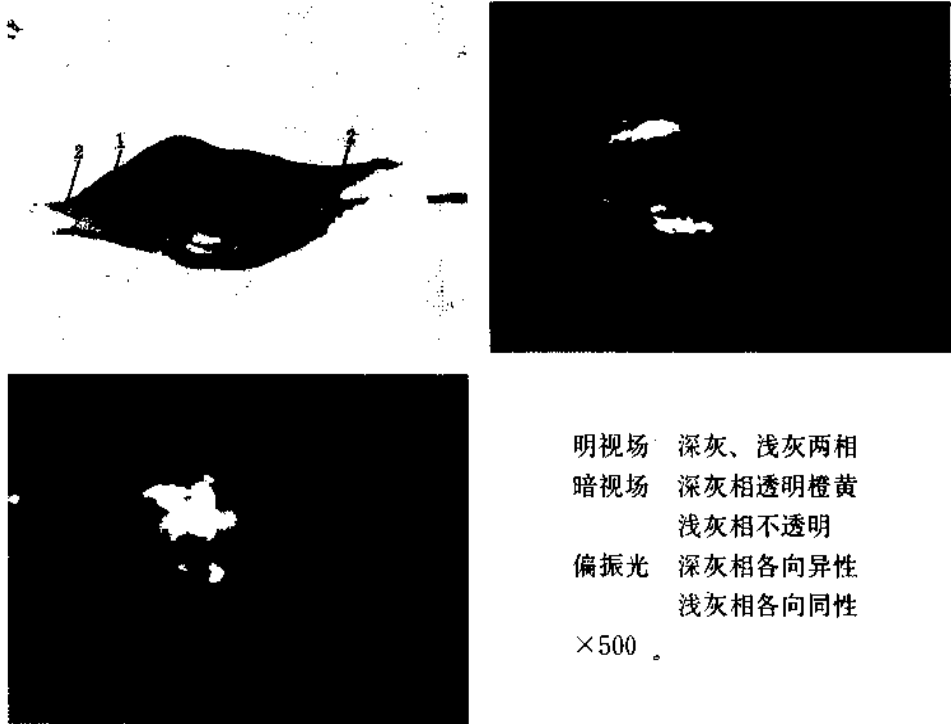
夹杂物成分, % (电子探针分析)

	Fe	Mn	Si	O
1	70.1	9.0	0	23.9
2	53.1	7.0	13.5	29.7

夹杂物类型

- 1 (Fe, Mn)O
- 2 2(Fe, Mn)O · SiO₂

图3.5



钢 号

钢的成分%

C	Mn	Si	P	S
0.23	0.45	<0.07	0.022	0.031

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 锭铸

试样状态

板材上取样

夹杂物成分, % (电子探针分析, 未修正)

1	Si	Mn	O
	30.0	29.0	40.0
2	Mn	Fe	S
	33.0	8.0	44.0

夹杂物类型

深灰相 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$

浅灰相 $(\text{Mn,Fe})\text{S}$

图3.6



明视场 灰褐色(另见图3.123)
暗视场 透明
偏振光 各向同性
×200

钢 号 40Mn

钢的成分, %

C	Si	Mn	P	S
0.40	0.20	0.60	0.035	0.040

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 终脱氧加铝0.4公斤/吨

试样状态

钢坯上取样, 压缩比11



夹杂物成分, %(电子探针分析)

Fe	Mn	Al	O	Si
3.0	20.5	6.4	47.4	20.5

夹杂物类型

锰硅酸盐

SE	Mn	Si
Al	O	Fe

图3.7



钢 号 20

钢的成分, %

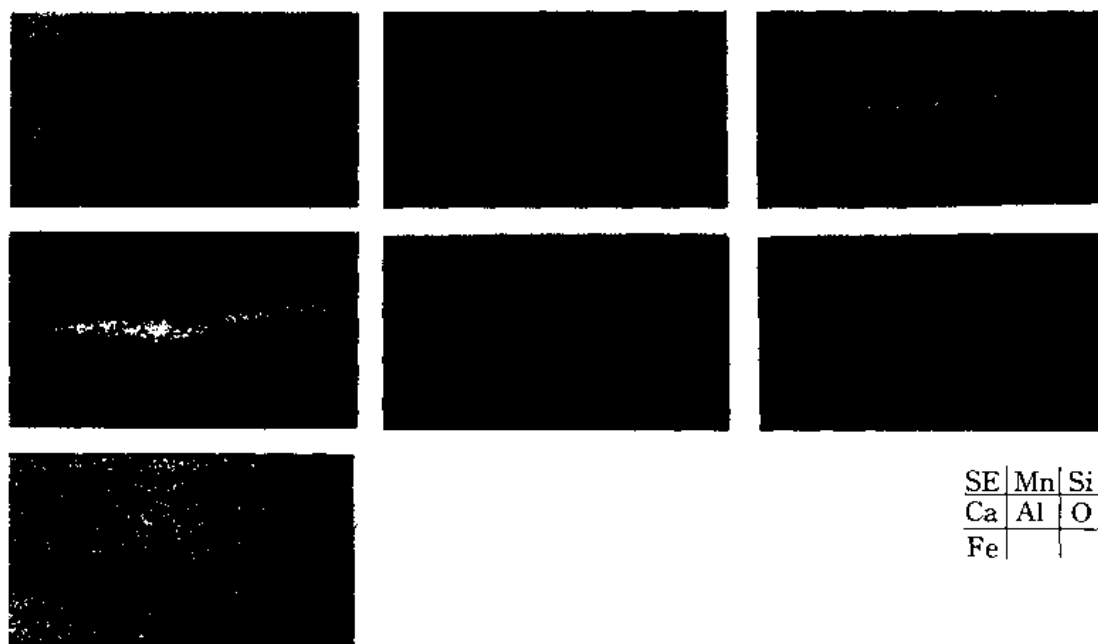
C	Si	Mn	P	S	O
0.21	0.24	0.46	0.034	0.042	0.0055

冶炼条件

碱性电炉冶炼, 终脱氧加铝0.3公斤/吨

试样状态

从热轧板取样, 压缩比10



夹杂物成分, % (电子探针分析)

Fe	Mn	Ca	Si	Al	O
5.0	27.3	19.0	16.8	0.6	39.0

夹杂物类型

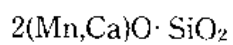
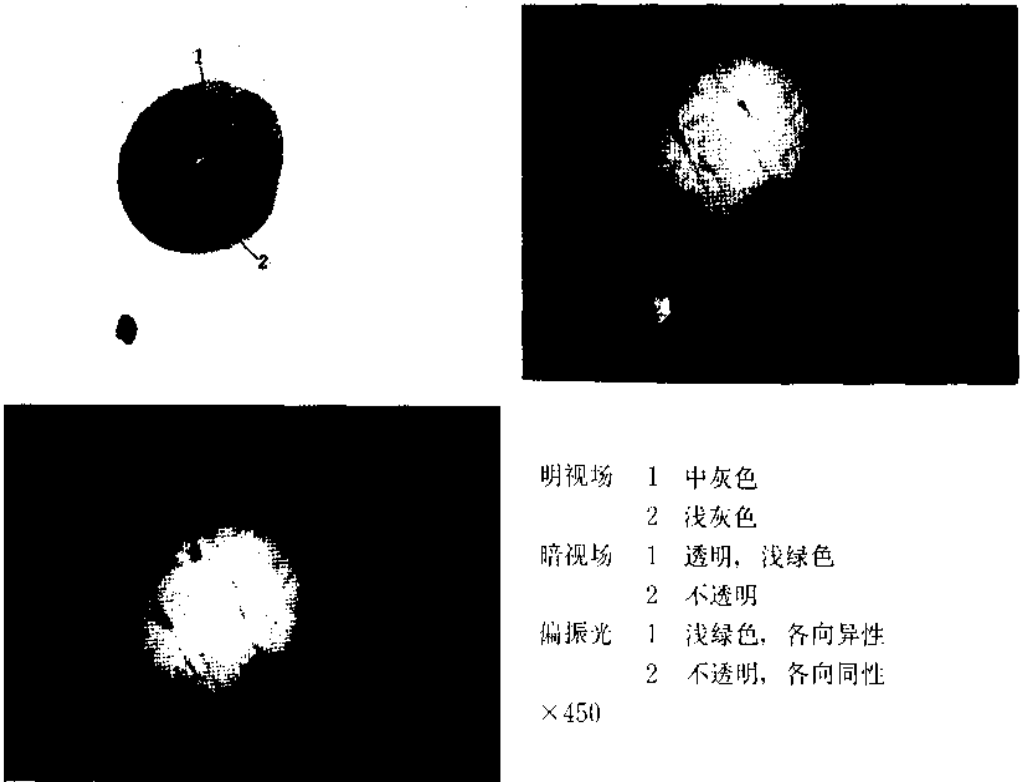


图 3.8



钢 号 10Mn

钢的成分, %

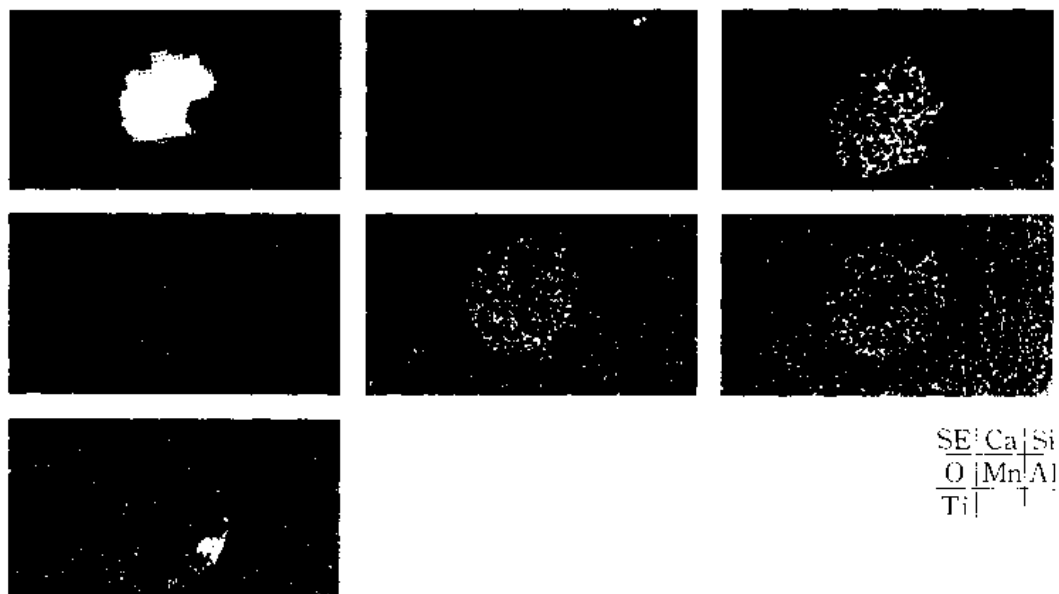
C	Si	Mn
0.13	0.30	1.60

冶炼条件

碱性电炉冶炼, 终脱氧加铝1.5公斤/吨

试样状态

铸态



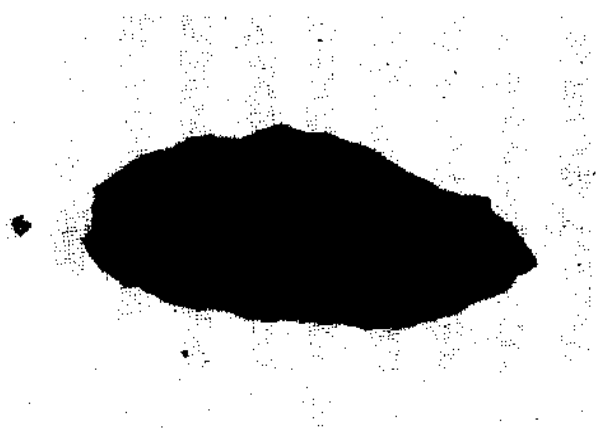
夹杂物成分, % (电子探针分析)

	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn
1	36.1	0.4	0.4	14.3	1.8	1.1	45.3
2	27.2	0	2.7	0	1.4	25.9	43.9

夹杂物类型

- 1 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$
- 2 锰钛氧化物

图 3.9



明视场 浅灰(枝晶状)和暗灰两相
(另见图3.124)
暗视场 浅灰相不透明, 暗灰相半透明。
偏振光 浅灰相各向同性
暗灰相各向异性
×340

钢 号 40

钢的成分, %

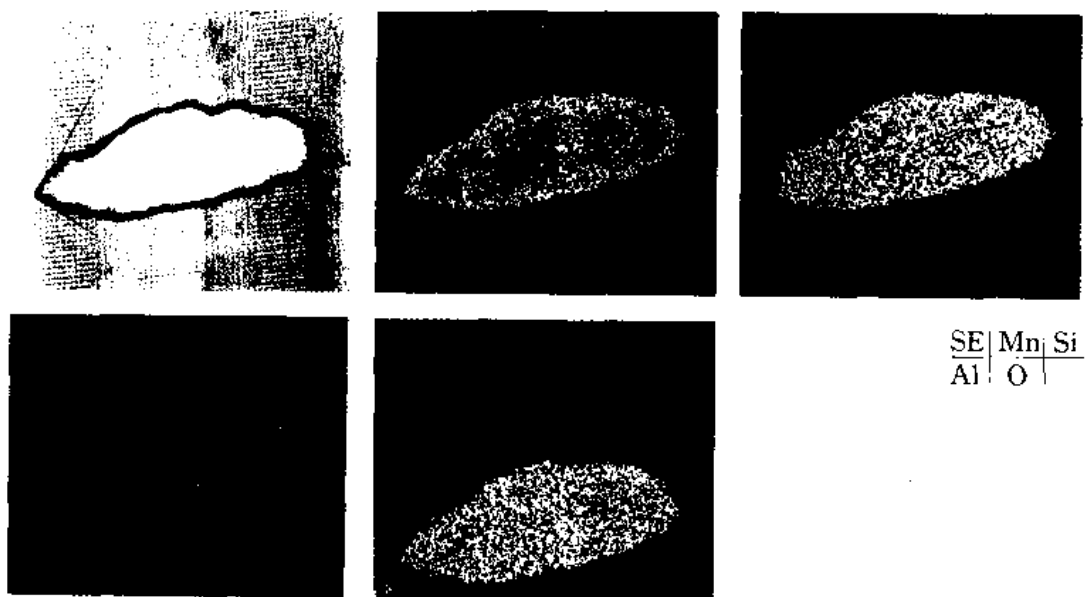
C	Si	Mn	P	S
0.40	0.20	0.60	0.035	0.040

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 终脱氧加铝0.4公斤/吨

试样状态

钢坯上取样, 压缩比11。



夹杂物成分, % (电子探针分析)

暗灰相	Fe	Mn	Si	Al	O
	13.5	18.8	20.5	6.3	39.4

浅灰相	Fe	Mn	Si	Al	O
	60.3	10.2	0.3	0.2	21.0

夹杂物晶体结构

暗灰相 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (ASTM卡 5-0614)

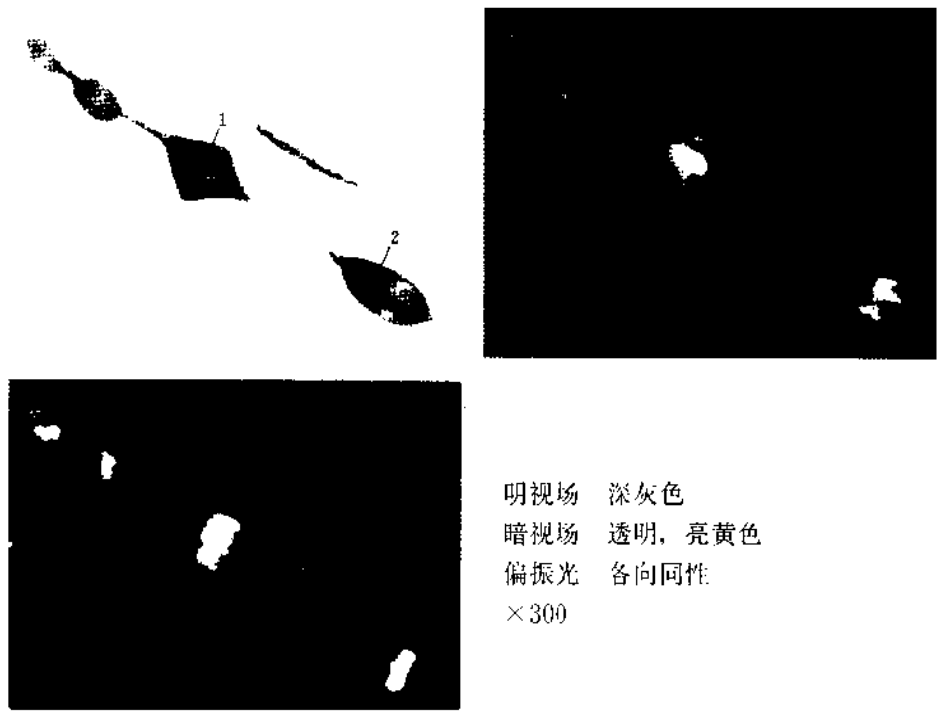
浅灰相 FeO (ASTM卡 6-0615)

夹杂物类型

暗灰相 蔷薇辉石 $(\text{Mn,Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$

浅灰相 氧化铁锰 $(\text{Fe,Mn})\text{O}$

图 3.10



钢 号 08F

钢的成分, %

C	Mn	Si	P	S
0.05~0.11	0.25~0.50	≤0.03	≤0.04	≤0.04

冶炼条件

碱性平炉冶炼

试样状态

板材上取样

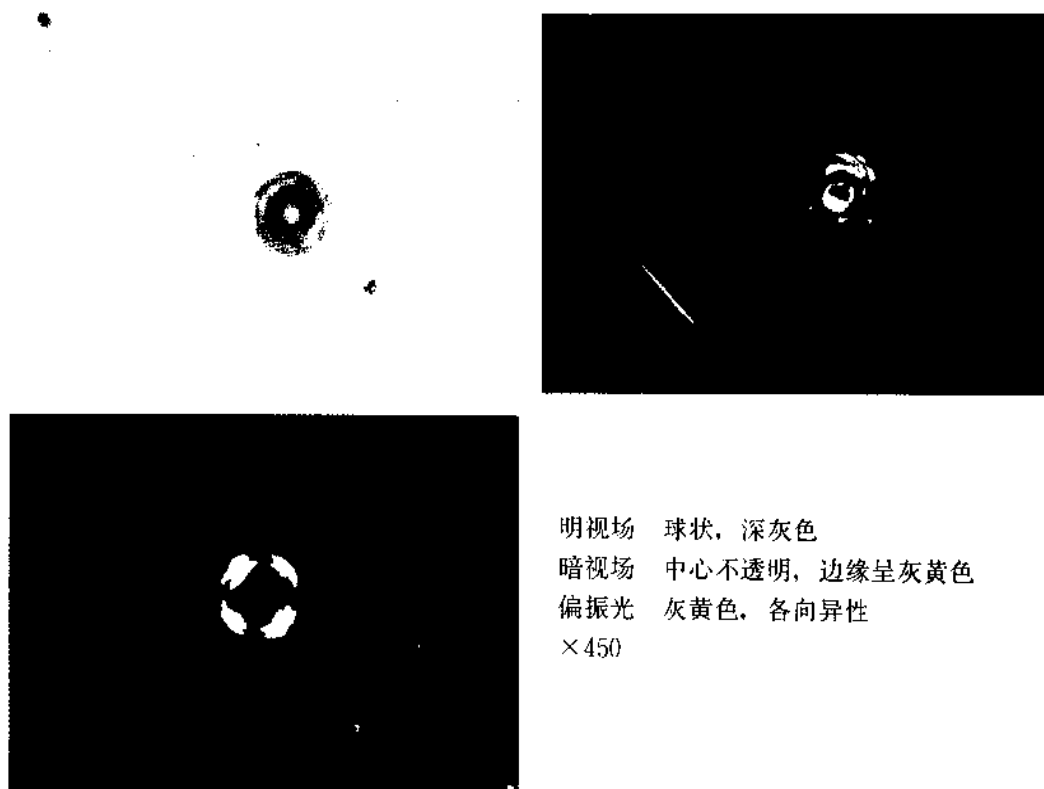
夹杂物成分, %(电子探针分析)

	Si	Mn	Fe	O
1	25.4	37.8	4.1	32.7
2	28.1	32.5	2.6	36.8

夹杂物类型

$(\text{Mn,Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$

图 3.11



明视场 球状，深灰色
暗视场 中心不透明，边缘呈灰黄色
偏振光 灰黄色，各向异性
×450

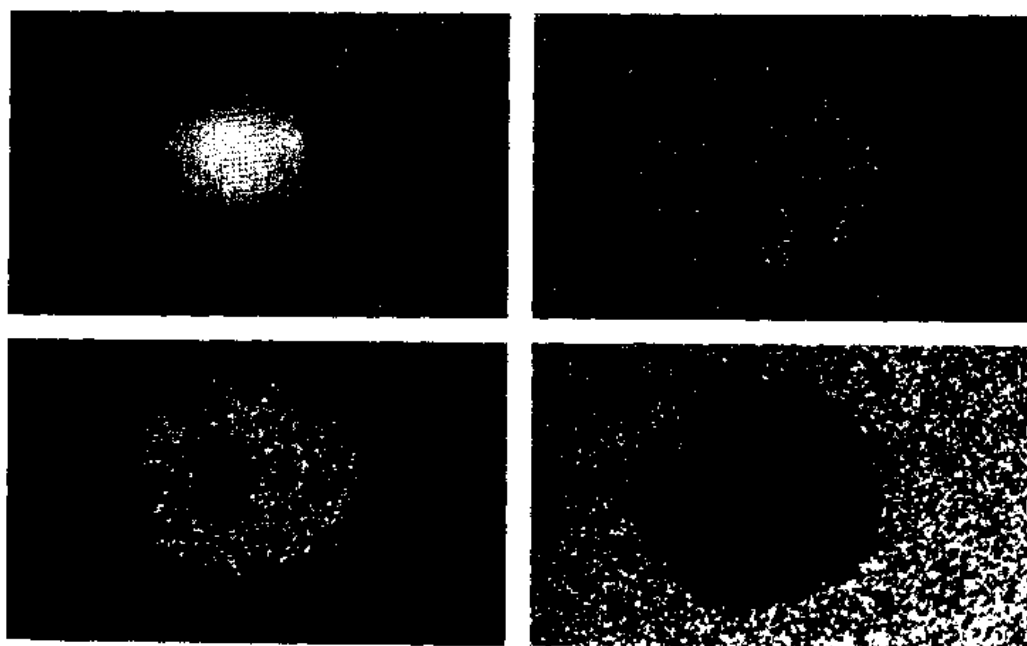
钢 号 20

钢的成分，%

C	Si	Mn	P	S
0.18	0.20	0.39	0.035	0.032

试样状态

从焊缝区取样



夹杂物成分, %(电子探针分析)

Fe	Mn	Si	Al	O
2.1	33.0	19.2	5.4	45.3

SE	Mn
Si	Fe

夹杂物类型

$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (含Al,Fe)

图 3.12



明视场 浅灰，中灰，深灰三相
暗视场 不透明，有亮边
偏振光 中灰、浅灰相有微弱的各向异性
深灰相各向同性
×500

钢的成分，%

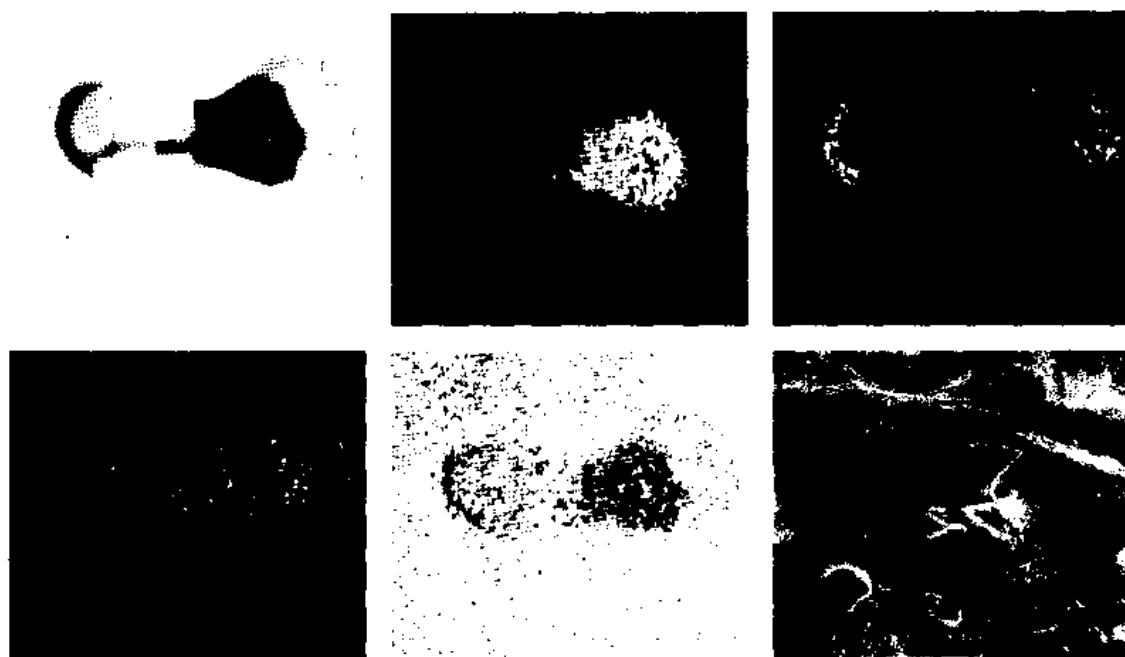
C	Mn	Si	Al	S	O
0.03	0.02	~0.05	0.002	0.017	0.07

冶炼条件

工业纯铁在感应炉熔化。

试样状态

铸态



夹杂物成分, %(电子探针分析)

浅灰相	O	Mn	Fe		
	18.2	1.7	80.2		
中灰相	O	Mn	Fe		
	21.3	2.3	76.5		
深灰相	O	Mn	Fe	Al	Cr
	26.6	2.1	39.9	16.1	15.3

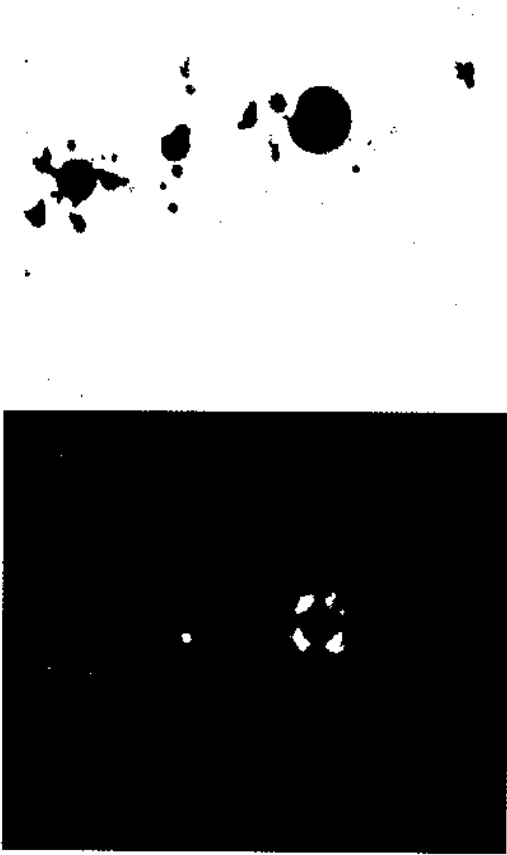
夹杂物显微硬度 HM

浅灰相	250
中灰相	370
深灰相	1000

夹杂物类型

浅灰相	FeO
中灰相	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{FeO}$
深灰相	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$

图 3.13



明视场 深灰紫色 (另见图3.125)
暗视场 半透明
偏振光 各向同性, 有黑十字。
×800

钢的成分, %

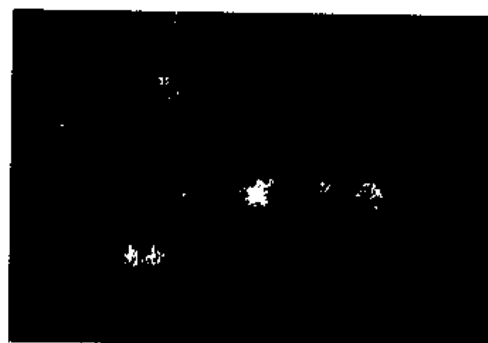
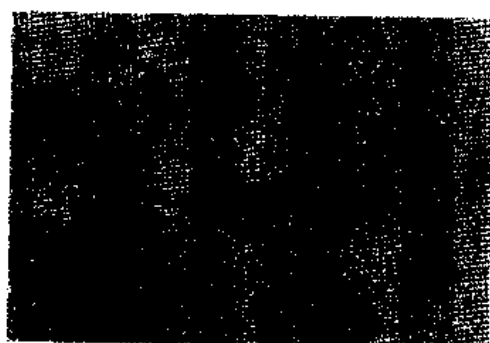
C	Mn	Si	Al	S	O
< 0. 05	< 0. 05	< 0. 05	0. 04	0. 098	0. 07

冶炼条件

工业纯铁在感应炉熔化后加铝

试样状态

铸态



SE	Al
	O



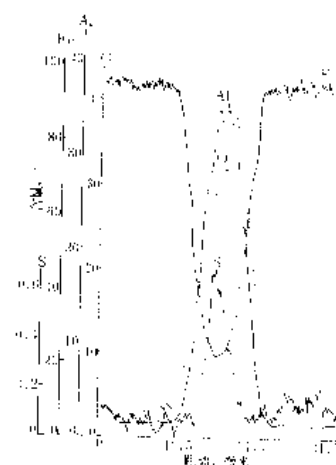
夹杂物成分, %(电子探针分析)

Al	Fe	O	S
33.9	25.8	38.0	0.7

(另见图3.125)

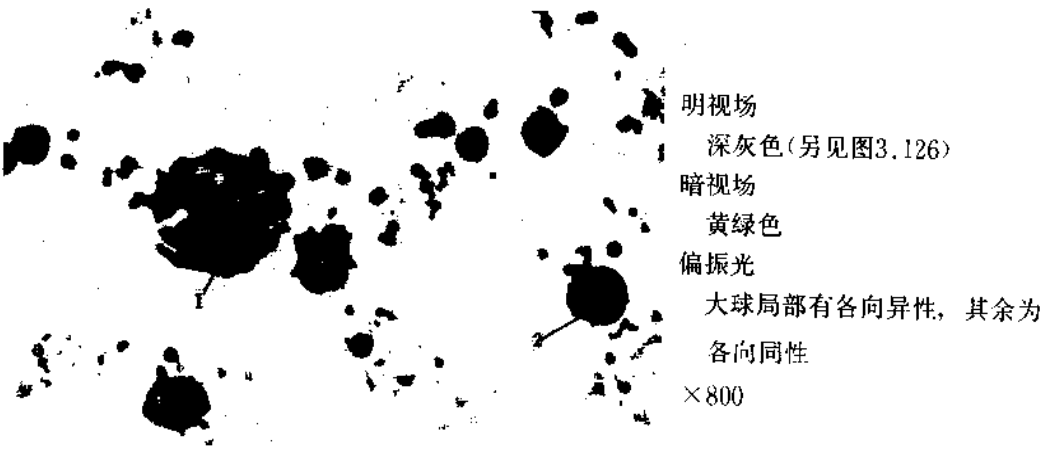
夹杂物类型

$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (含少量S)



电子探针线扫描曲线

图 3.14



钢的成分(%)

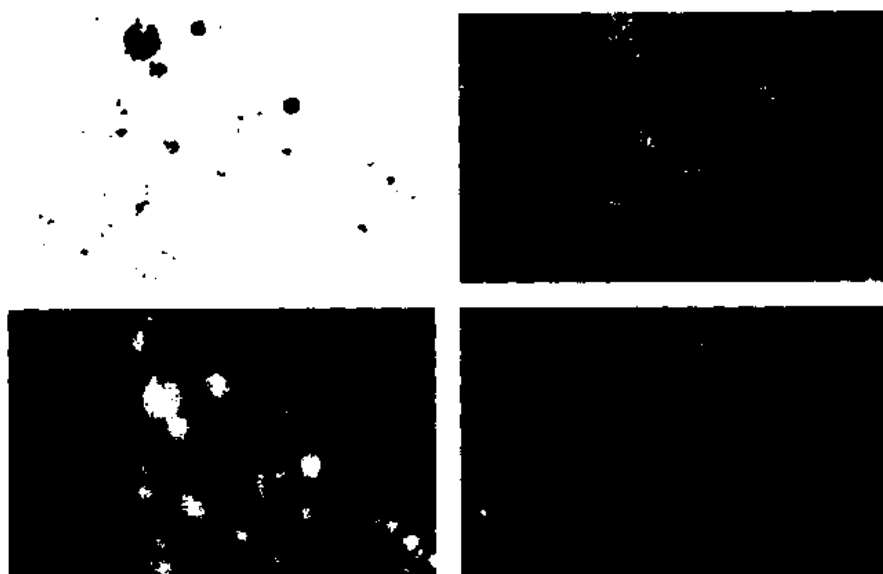
C	Mn	Si	Al	S	O
<0.08	<0.1	<0.1	0.04	0.098	0.07

冶炼条件

实验室感应炉熔炼工业纯铁, 加铝

试样状态

铸态



SE|O
Al|S

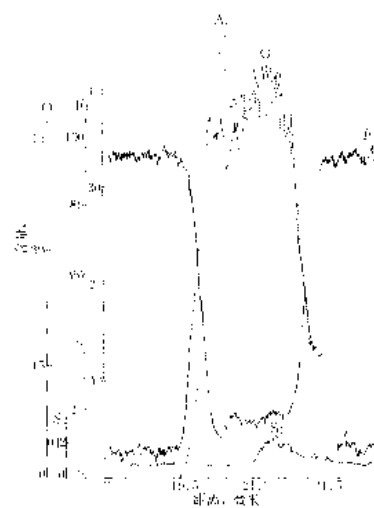


夹杂物成分, % (电子探针分析)

	Al	Fe	O	S	Si
1	44.6	15.3	44.1	0	0.1
2	44.6	18.0	41.5	0.7	0

夹杂物类型

$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

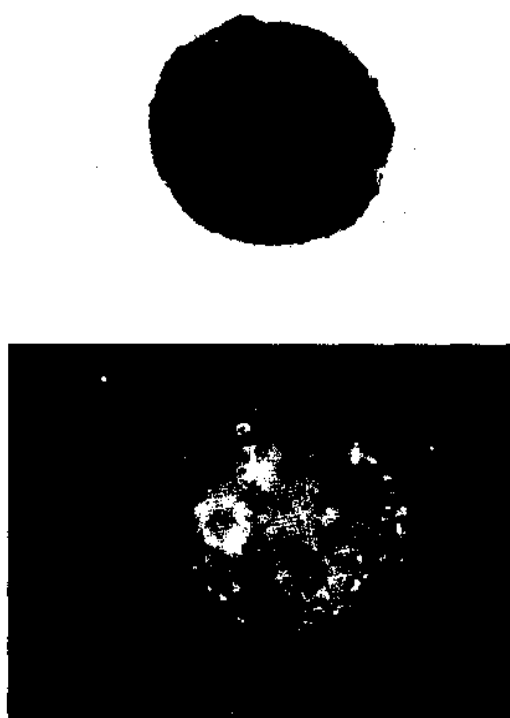


电子探针线扫描曲线

3.2 钢强脱氧条件下的氧化物

3.2.1 除钙铝酸盐以外的其他氧化物

图 3.15



明视场 球状基体中灰色，块状
相紫灰色
暗视场 基体灰蓝色，块状相
灰黄色
偏振光 球状基体各向异性
块状相各向同性

×450

钢 号 10Mn

钢的成分，%

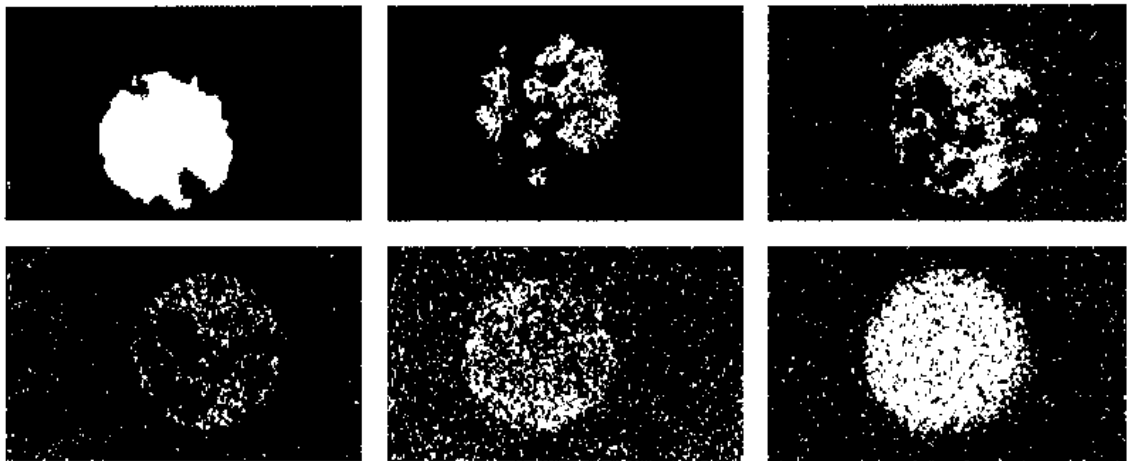
C	Si	Mn
0.13	0.30	1.60

冶炼条件

电炉冶炼，终脱氧加铝1.5公斤/吨

试样状态

铸 态



夹杂物成分, % (电子探针分析)

								SE Al Si		
								Ca	Mn	O
基 体	Mn	Al	Si	Mg	Ca	Ti	O			
	46.5	2.4	14.1	0	2.1	0.6	34.6			
块状相	Mn	Al	Si	Mg	Ca	Ti	O			
	25.1	30.3	0	8.0	0	1.4	44.4			

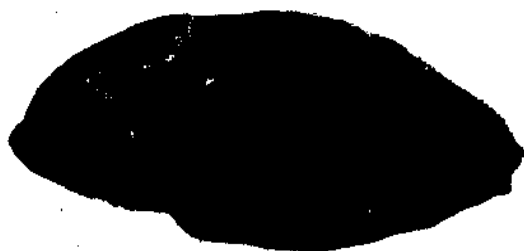
夹杂物晶体结构

基体 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (ASTM卡 2-1327)
块状相 $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (ASTM卡 1-1302)

夹杂物类型

基体 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$
块状相 $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (含Mg)

图 3.16



明视场 基体，中灰色
块状相，紫灰色（另见图3.127）
暗视场 基体透明，块状相不透明
偏振光 基体各向异性，块状相各向异性
×340

钢 号 08F

钢的成分，%

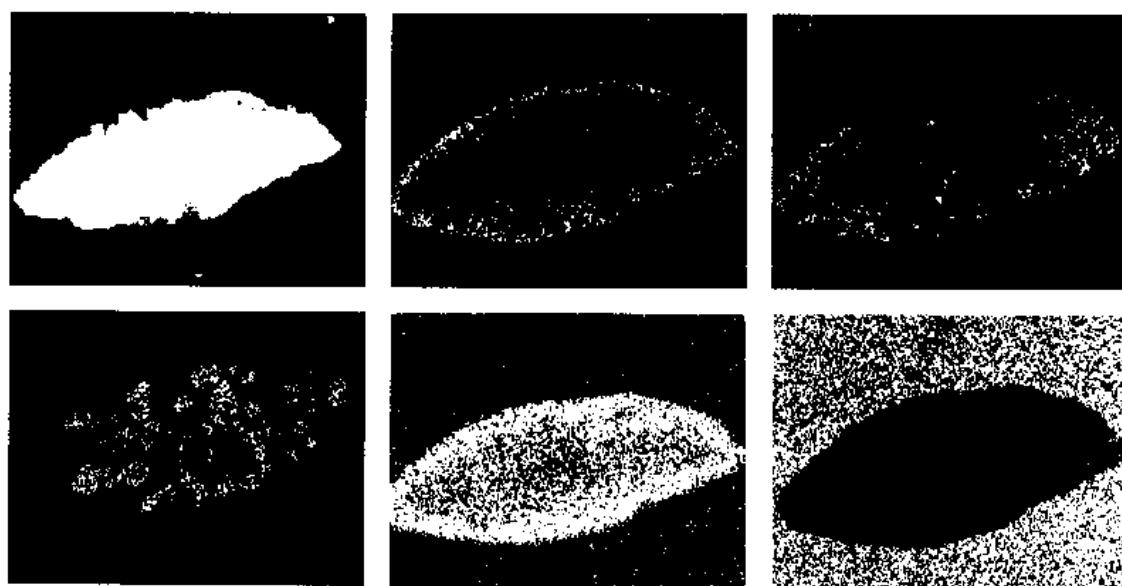
C	Si	Mn	P	S
0.90	0.02	0.30	0.028	0.030

冶炼条件

碱性平炉冶炼

试样状态

从热轧板坯取样，压缩比3。



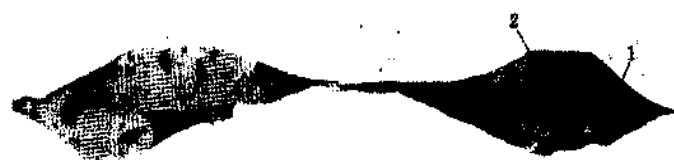
夹杂物成分, % (电子探针分析)

	SEI	Mn	Si	Al	O
基体	1.7	42.1	12.9	5.5	34.1
	Al	O	Fe		
块状相	1.9	4.7	2.4	42.1	49.5

夹杂物晶体结构

基 体	$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (ASTM卡 9 485)
块状相	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ASTM卡 5 0712)

图 3.17



明视场

1 深灰色

2 浅灰色

暗视场

两相均不透明，
有亮边

偏振光

1 不透明，各向同性

2 透明灰黄色，各向
异性

×340



钢 号 12CrMoNiV

钢的成分，%

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	P	S
0.12	0.22	0.45	1.1	2.8	0.23	0.07	0.020	0.022

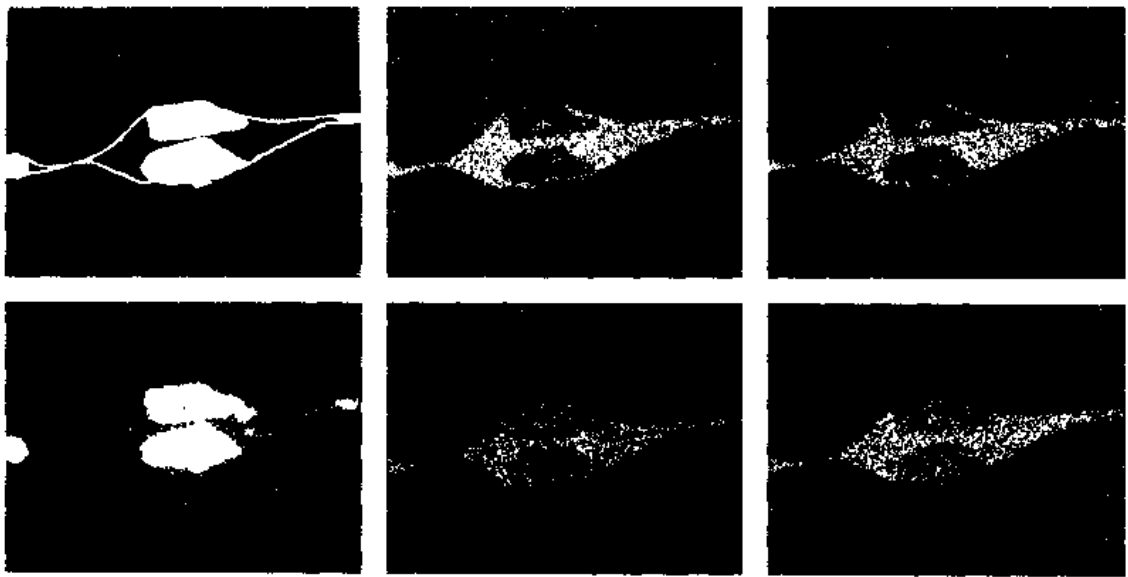
冶炼条件

碱性平炉冶炼，终脱氧加0.1公斤/吨下列成分合金：

Al	Ti	B	Zr	Mo	Si	C
10~15	17~23	0.5~2.0	1~4	≤3.0	≤7.0	≤0.3

试样状态

从板材上取样，压缩比78



夹杂物成分, %(电子探针分析)

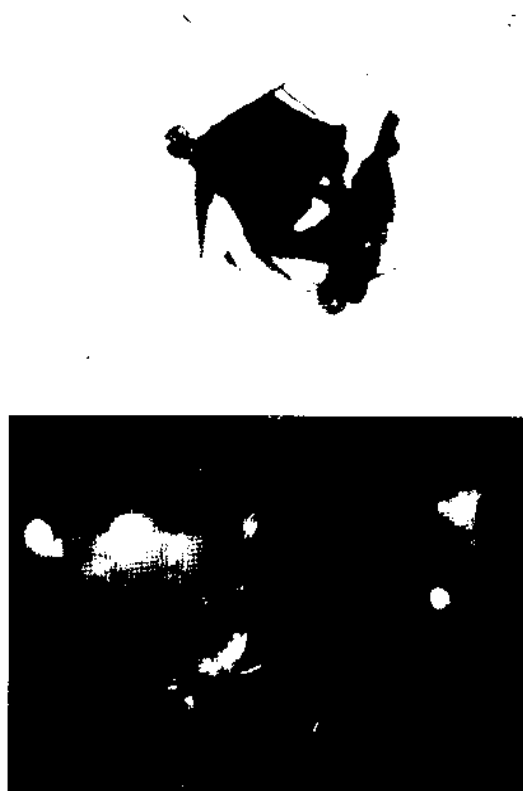
	Fe	Mn	Ti	Ca	Si	Al	O
1	2.5	20.3	2.1	1.5	15.5	8.6	42.9
2	2.5	2.5	47.1	0	2.0	3.7	37.1

SEI	Mn	Si
Ti	Al	O

夹杂物类型

- 1 $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$
- 2 Ti_2O_3

图 3.18



明视场 灰紫色
暗视场 半透明, 灰黄色
偏振光 灰黄色, 各向同性
×450

钢 号 10Mn

钢的成分, %

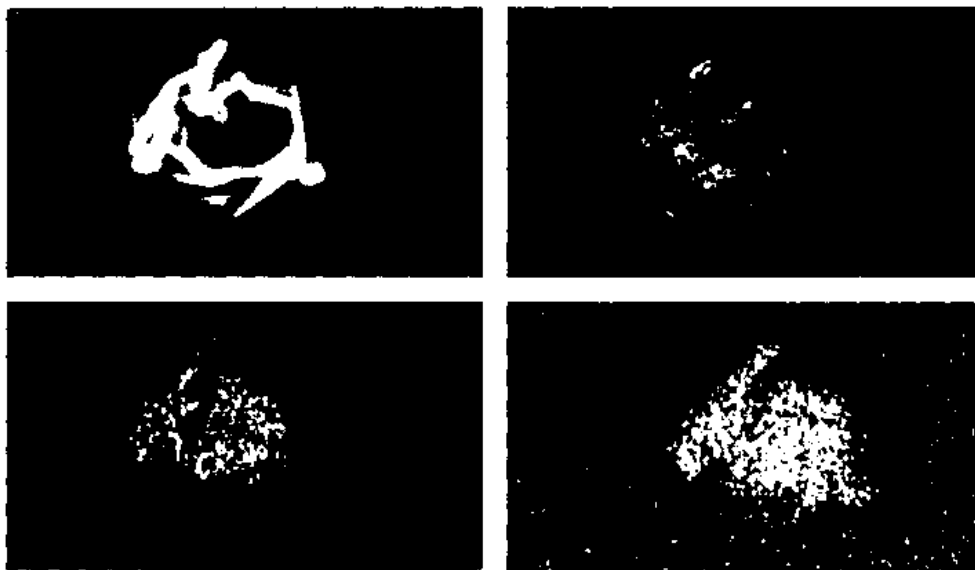
C	Si	Mn
0.13	0.30	1.60

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 终脱氧加铝1.5公斤/吨

试样状态

铸态



夹杂物成分, %(电子探针分析)

O	Al	Mn	Mg	Si	Ca
41.7	30.5	20.3	3.9	0	0.8

SEI	Ca
Al	O

夹杂物类型

$\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (含Mg,Ca)

图 3.19



明视场 灰紫色
暗视场 稍透明, 灰黄色
偏振光 灰黄色, 各向同性
×1000

钢 号 10Mn

钢的成分, %

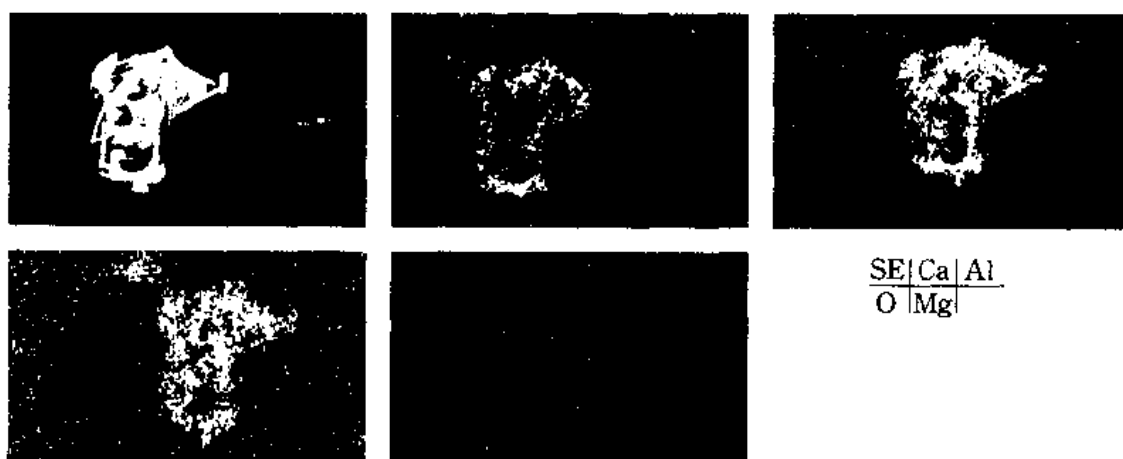
C	Si	Mn
0.13	0.30	1.60

冶炼条件

碱性电炉冶炼, 终脱氧加铝1.5公斤/吨

试样状态

铸态



夹杂物成分, % (电子探针分析)

Mn	Mg	Ca	Al	O
20.1	4.1	0.6	30.5	43.7

夹杂物类型

· $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (含Mg)

图 3.20



钢 号 60

钢的成分，%

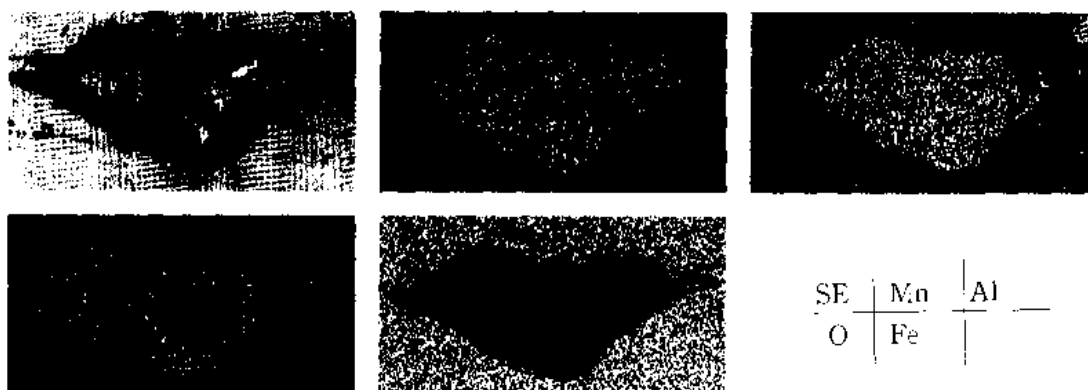
C	Si	Mn	P	S	O
0.62	0.30	0.75	0.012	0.040	0.0051

冶炼条件

碱性平炉冶炼，终脱氧加铝0.35公斤/吨

试样状态

从钢坯上取样，压缩比35



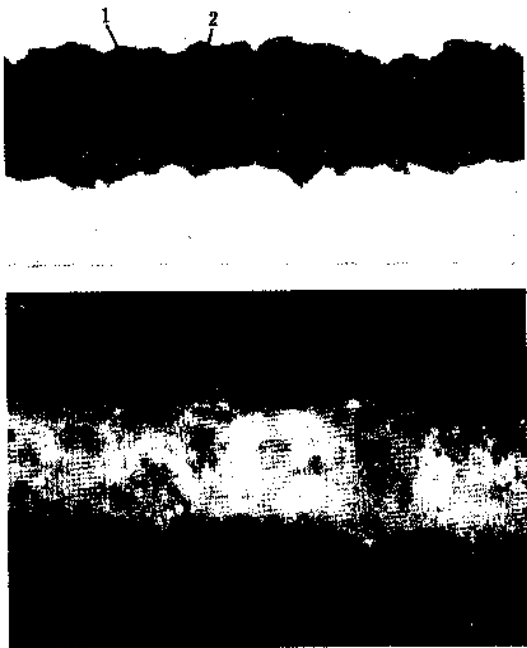
夹杂物成分, %

电子探针分析	Fe	Mn	Ca	Al	Si	O
	0.9	0.3	0.3	27.3	23.7	48.4
化学组成分析	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO		
	44.0	41.0	1.4	2.3		

夹杂物晶体结构

SiO₂·Al₂O₃ (ASTM卡11-64)

图 3.21



明视场 1 灰色、2 紫灰色
暗视场 1 透明灰色
2 透明灰白色
偏振光 1 灰色，各向同性
2 橙色，各向同性
×340

钢 号 30MnMoNb

钢的成分，%

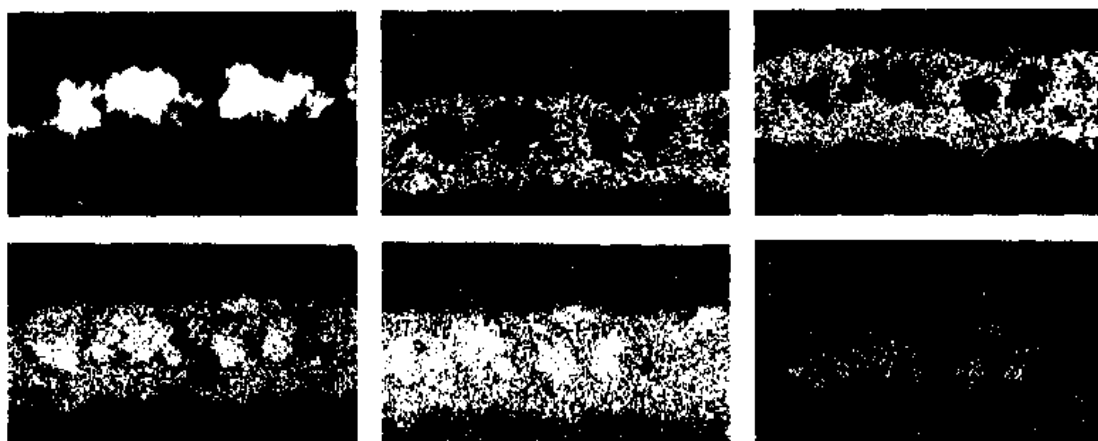
C	Si	Mn	P	S	Mo
0.30	0.33	1.42	0.014	0.014	0.80

冶炼条件

中频感应炉冶炼

试样状态

从10毫米厚板材取样，压缩比20



夹杂物成分, % (电子探针分析)

SEI	Mn	Si
Al	O	Mg

	Fe	Mn	Ca	Al	Si	Mg	O
1	3.4	3.7	28.2	15.8	13.7	0	38.9
2	5.2	1.5	0	34.2	0	14.3	74.3

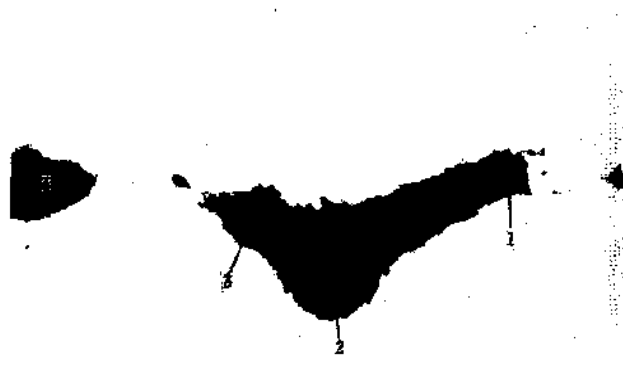
夹杂物显微硬度 HM

- 1 150~240
- 2 970

夹杂物晶体结构

- 1 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (ASTM卡4-0690)
- 2 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (ASTM卡10-62)

图 3.22



明视场 浅灰，中心为
深灰块状
暗视场 外边棕红色，中
心黄褐色
偏振光 各向同性，个
别处有异性效应
×500



钢 号 80

钢的成分，%

C	Mn	Si	S	P
0.75~0.84	0.15~0.30	0.15~0.30	0.020	≤0.030



Si|Ca

夹杂物成分, %(电子探针分析)

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
1	36.4	63.6		
2	44.5	55.5		
3	39.9	49.5	9.8	0.8
4	40.6	59.4		

夹杂物类型

钙硅酸盐

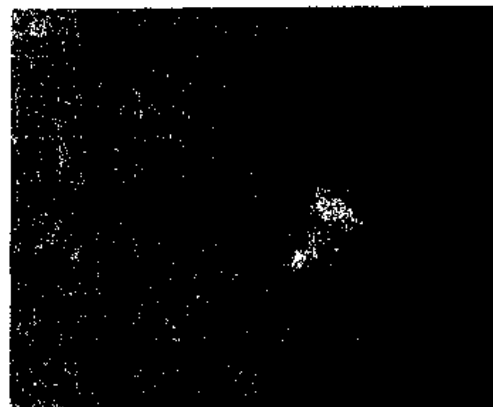
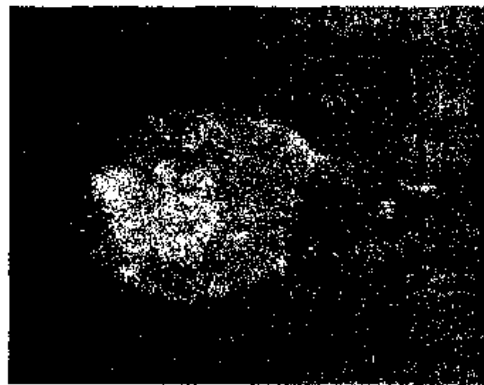
图 3.23



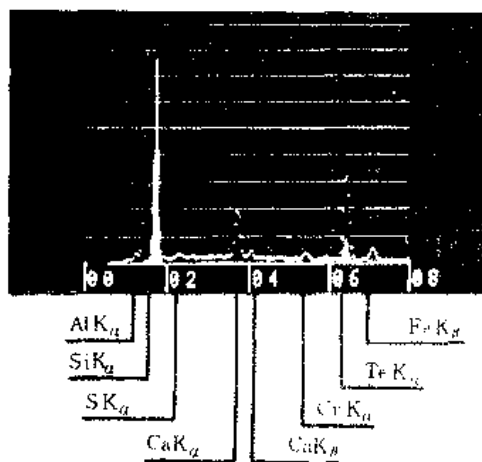
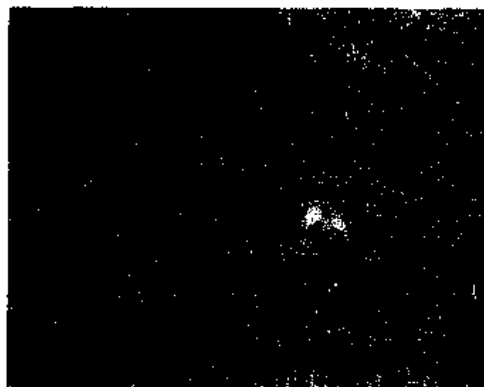
明视场 基底浅灰，中心
深灰，两端黑角
暗视场 半透明
偏振光 黄褐色，各向同性
×500



钢的成分和冶炼条件等不明



$$\frac{\text{Si} + \text{Al}}{\text{Ca}}$$



夹杂物成分, %

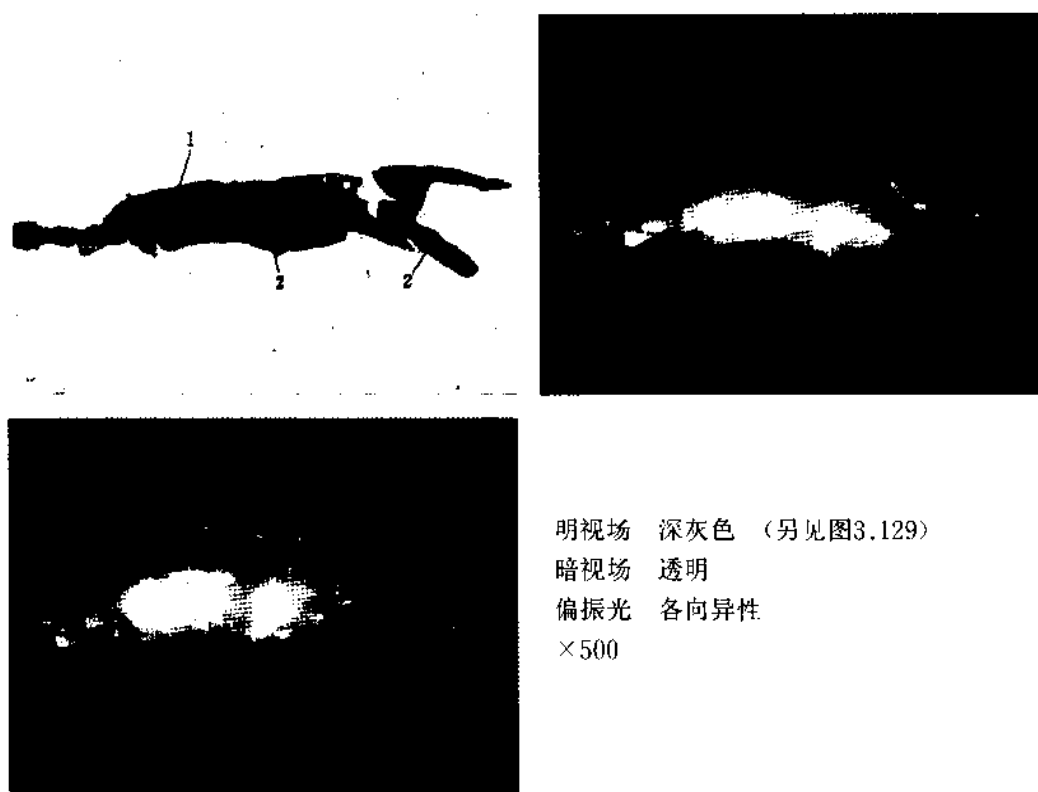
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe	Mn
1	92.3	4.4	3.3		
2		62.5	0.1	36.5	0.9
3		98.9	微量	1.0	
4		98.1		0.8	

夹杂物类型

复相硅酸盐

X射线能谱分析结果(虚线对应成分1,实线对应成分2)

图 3.24



钢 号 30CrMnSiNiMo

钢的成分, %

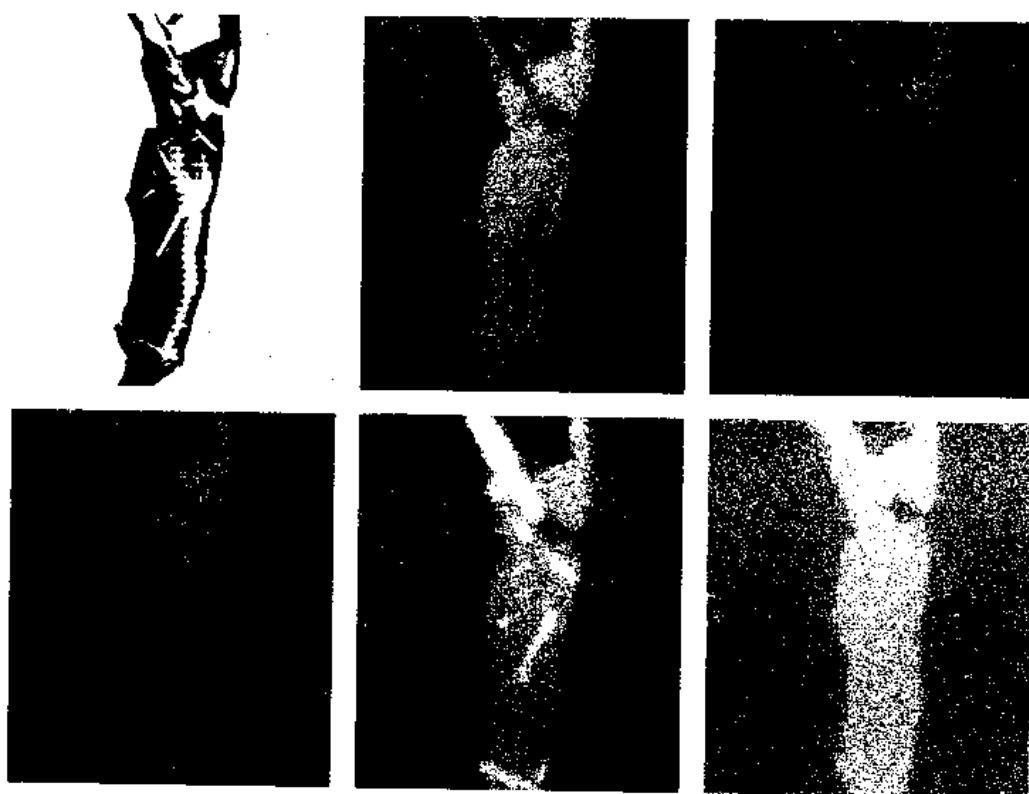
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
0.26	0.23	1.06	0.011	0.035	1.07	1.54	0.35

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 预脱氧加铝 1 公斤/吨, 终脱氧加铝 1 公斤/吨

试样状态

在压缩比约为 4 的部件上取样



夹杂物成分, % (X射线能谱, X射线波谱分析)

SEI Si K
Ca Al O

	Al	Fe	Ti	Si	Mn	K	O
1	8.7	27.9	0.5	14.3	8.3	0.2	40.0
2	56.1	2.4	0.5	0	0	0	41.0

夹杂物显微硬度 HM

1 780

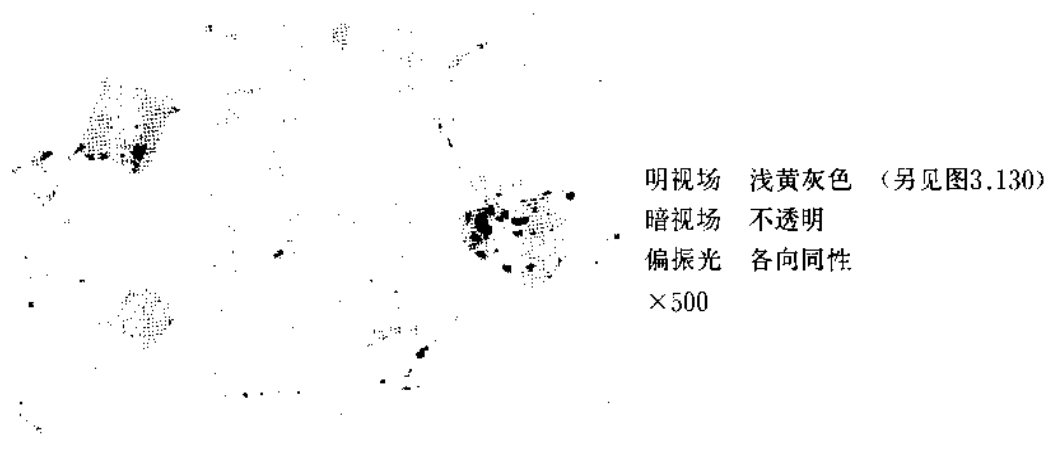
2 870

夹杂物类型

1 Al-Si-Fe-Mn氧化物

2 Al_2O_3

图 3.25



钢的成分, %

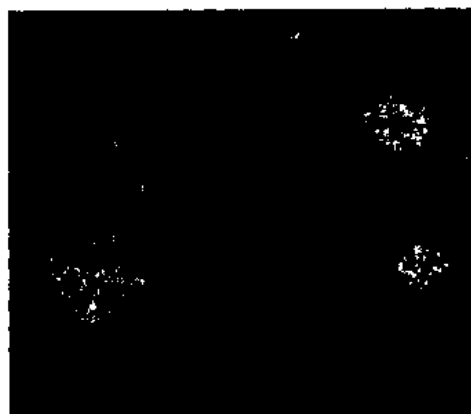
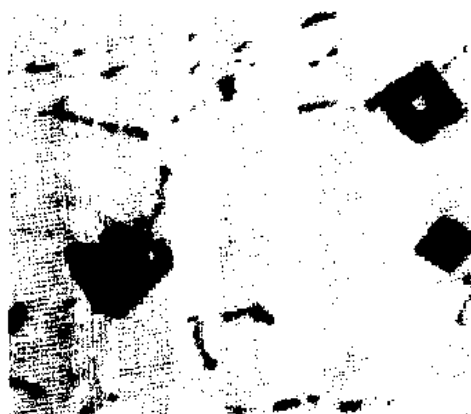
C	Mn	Si	S	Zr
0.53	0.009	<0.05	0.031	0.9

冶炼条件

工业纯铁在感应炉熔化后, 加入所需成分

试样状态

锻造, 压缩比~2



SE|Zr
O|

夹杂物成分, %(电子探针分析)

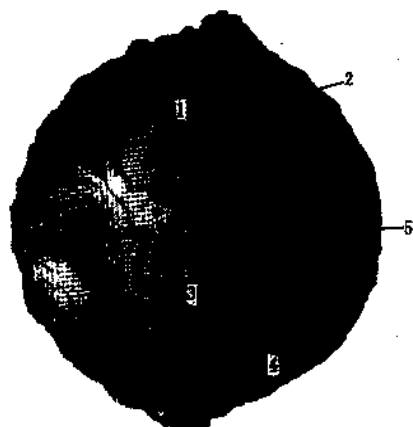
块状	Zr	O	S
	86.3	13.1	0.6

夹杂物类型

ZrO

3.2.2 钙铝酸盐

图 3.26



明视场 中心浅灰，边缘深灰
暗视场 半透明
偏振光 各向同性
×500

钢 号 GCr15

钢的成分，%

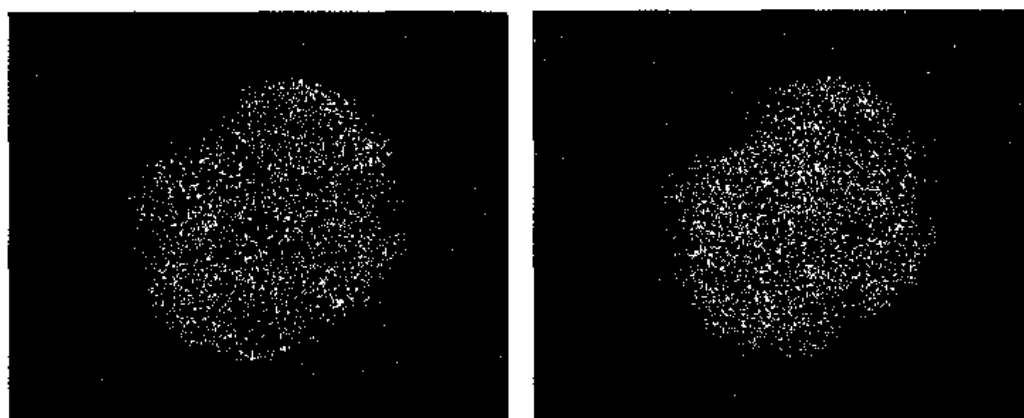
C	Mn	S	P	Si	Cr
0.99	0.31	0.010	0.012	0.28	1.45

冶炼条件

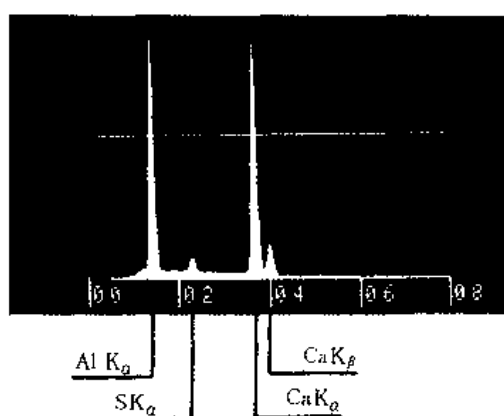
碱性电弧炉冶炼，氧化性渣洗，铝脱氧

试样状态

渣洗脱氧后，取样，锻成圆棒，锻压比 4 ~ 6



Al|Ca



X射线能谱分析结果(对应3)

夹杂物成分, %(电子探针分析)

	CaO	Al ₂ O ₃
1	41.0	51.4
2	42.8	53.6
3	41.6	52.6
4	凹坑	
5	45.2	55.5

夹杂物类型

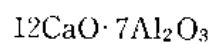
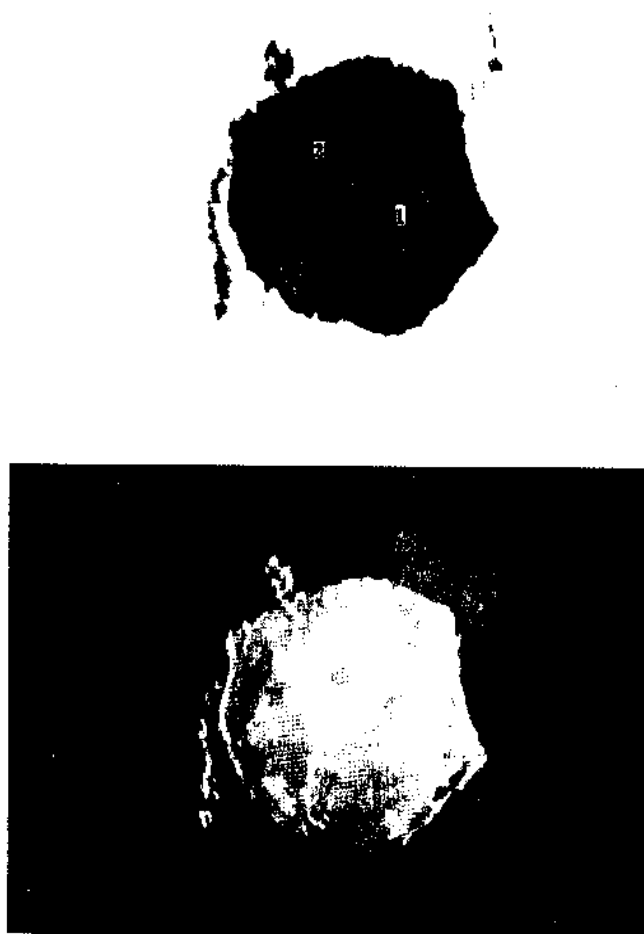


图 3.27



明视场 浅灰色
暗视场 半透明
偏振光 各向同性
×500

钢 号 GCr15

钢的成分, %

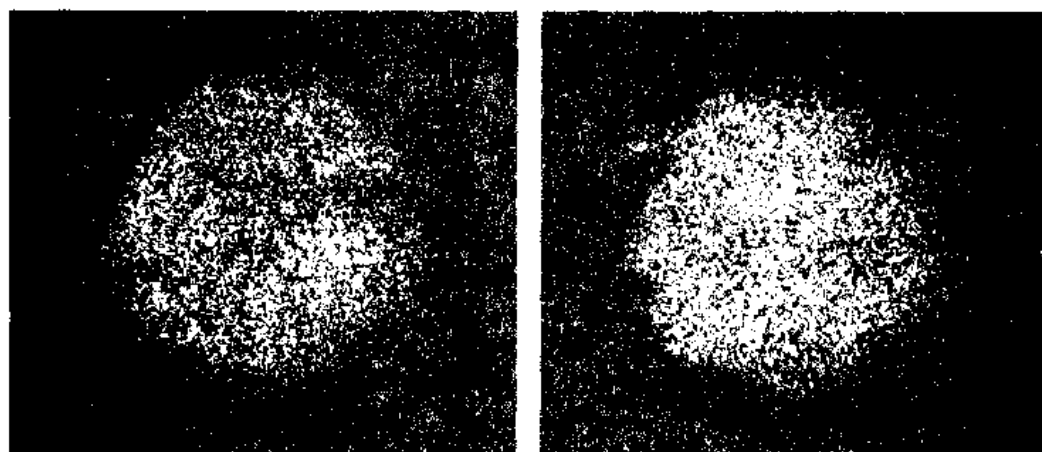
C	Mn	S	P	Si	Cr
0.99	0.31	0.010	0.012	0.28	1.45

冶炼条件

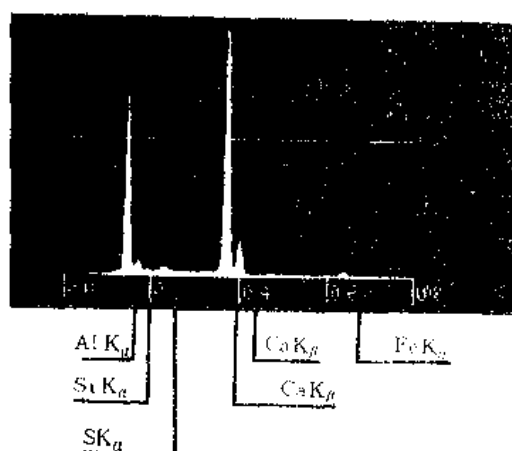
碱性电弧炉冶炼, 氧化性渣洗, 铝脱氧

试样状态

渣洗脱氧后, 取样, 锻成圆棒, 锻压比 4 ~ 6



A' Ca



X射线能谱分析结果(对应2)

夹杂物成分, %(电子探针分析)

	CaO	Al ₂ O ₃
1	40.1	51.1
2	48.8	41.7

夹杂物类型

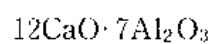


图 3.28



明视场 浅灰色
暗视场 半透明
偏振光 各向同性
×500



钢 号 GCr15

钢的成分, %

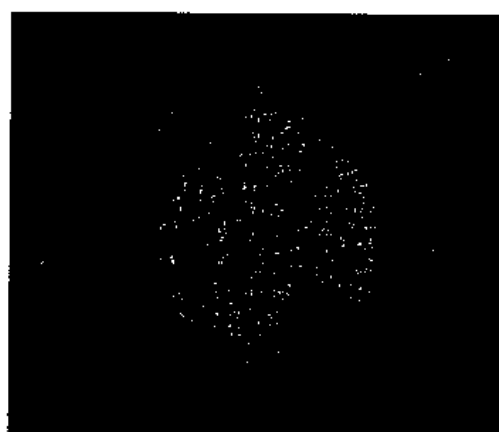
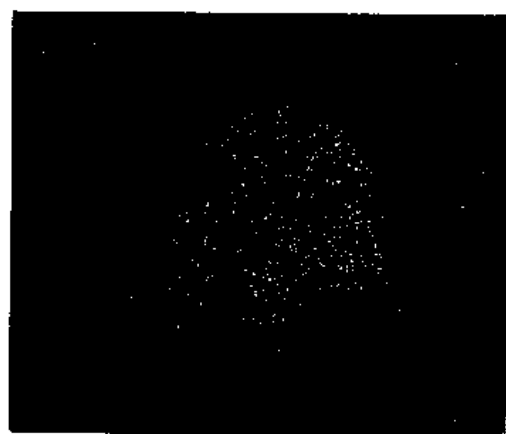
C	Mn	S	P	Si	Cr
0.99	0.31	0.010	0.012	0.28	1.45

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 氧化性渣洗, 铝脱氧

试样状态

渣洗脱氧后, 取样, 锻造, 锻压比 4 ~ 6



夹杂物成分, % (电子探针分析)

Al⁺Ca

	CaO	Al ₂ O ₃
1	42.6	60.0
2	50.0	43.7
3	43.5	54.8
4	41.3	64.1
5	52.2	47.4

夹杂物类型

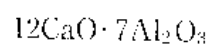
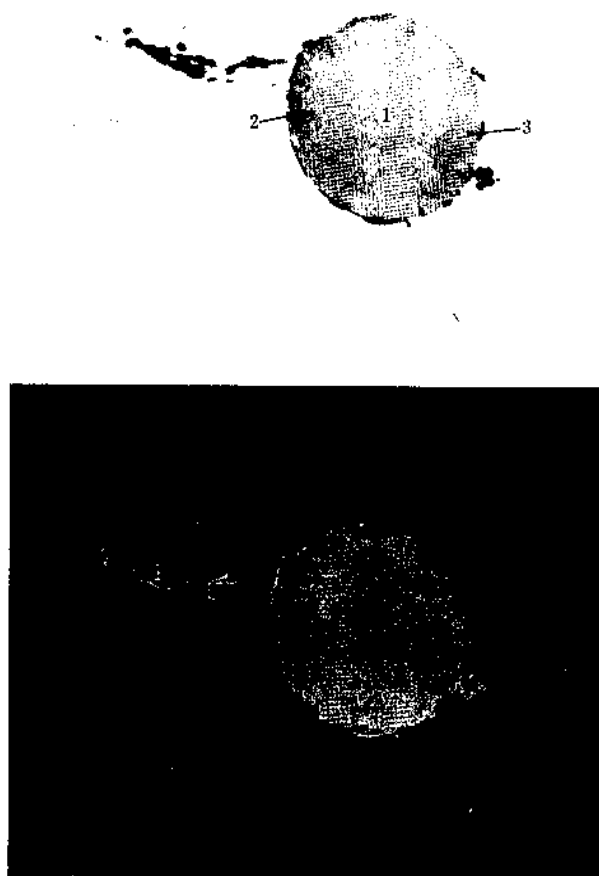


图 3.29



明视场 浅灰
暗视场 半透明
偏振光 各向同性
×500

钢 号 GCr15

钢的成分, %

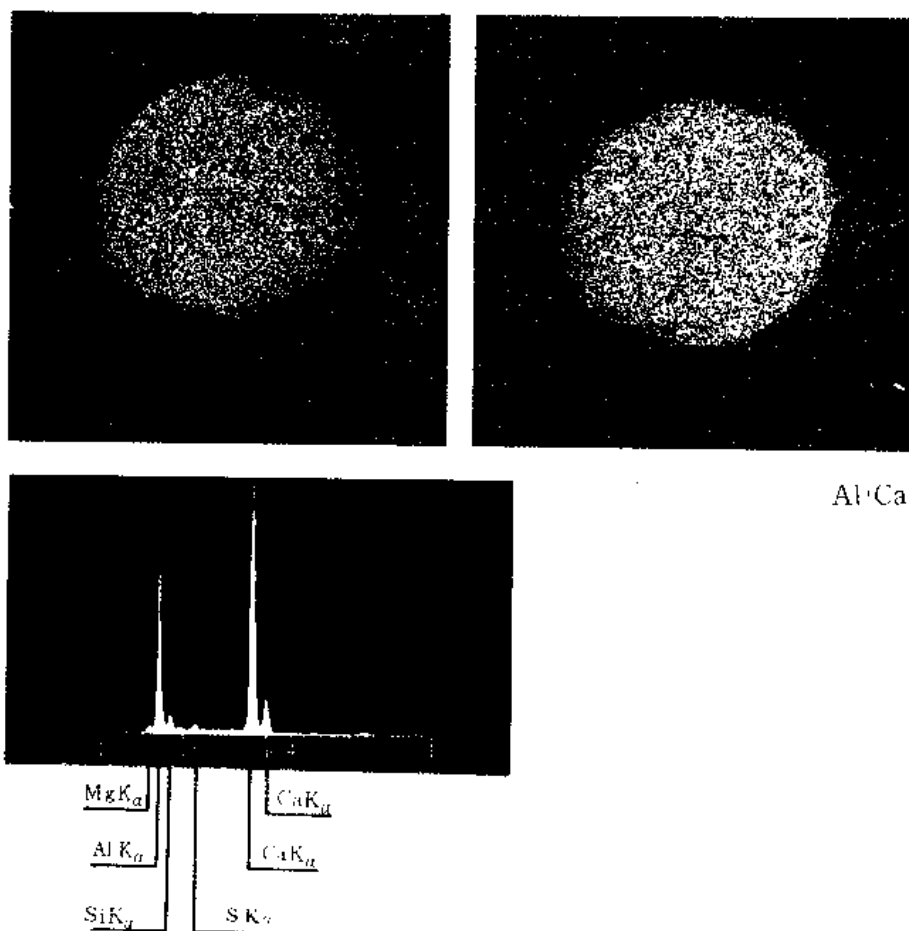
C	Mn	S	P	Si	Cr
0.99	0.31	0.010	0.012	0.28	1.45

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 氧化物渣洗, 铝脱氧

试样状态

渣洗脱氧后, 取样, 锻造, 锻压比 4 ~ 6



X射线能谱分析结果

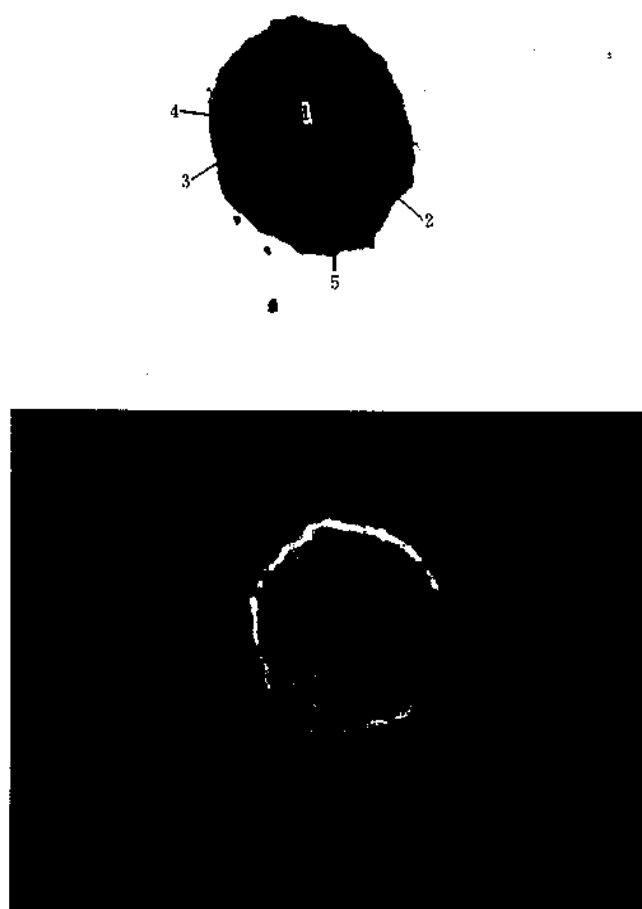
夹杂物成分, % (电子探针分析)

	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
1	34.9	44.0	5.6
2	41.2	43.7	5.5
3	37.1	45.4	5.9

夹杂物类型

12(Ca,Mg)O·7Al₂O₃ (含少量Si,S)

图 3.30



明视场

中间灰色，灰色基底上有
深灰块状，周围深灰色

暗视场

半透明，有亮边，深灰处
发亮

偏振光

黄褐色，外边深黄色，
各向同性

×500

钢 号 GCr15

钢的成分，%

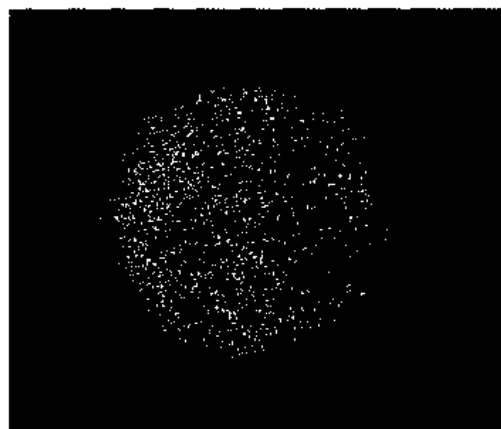
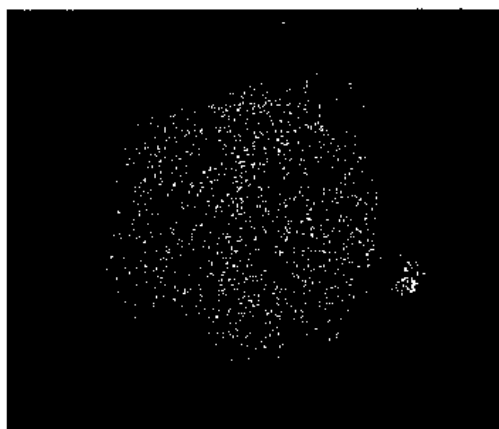
C	Mn	S	P	Si	Cr
0.99	0.31	0.010	0.012	0.28	1.45

冶炼条件

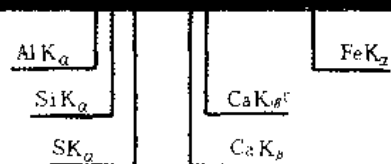
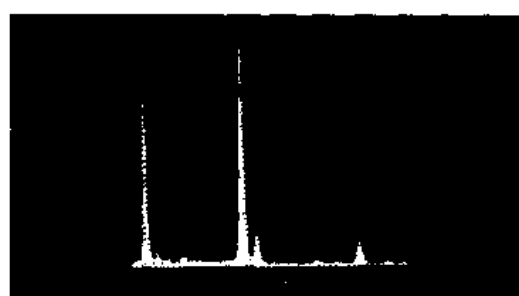
碱性电弧炉冶炼，氧化性渣洗，铝脱氧

试样状态

渣洗脱氧后，取样，锻造，锻压比 4 ~ 6



Al|Ca



X射线能谱分析结果(对应1)

夹杂物成分, % (电子探针分析)

	CaO	Al ₂ O ₃	Mg	S
1	10.1	43.5	少量	
2	34.7	36.2	少量	少量
3	有Ca	有Al		少量
4	38.1	50.9		
5	35.9	48.1		

夹杂物类型

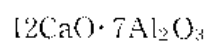
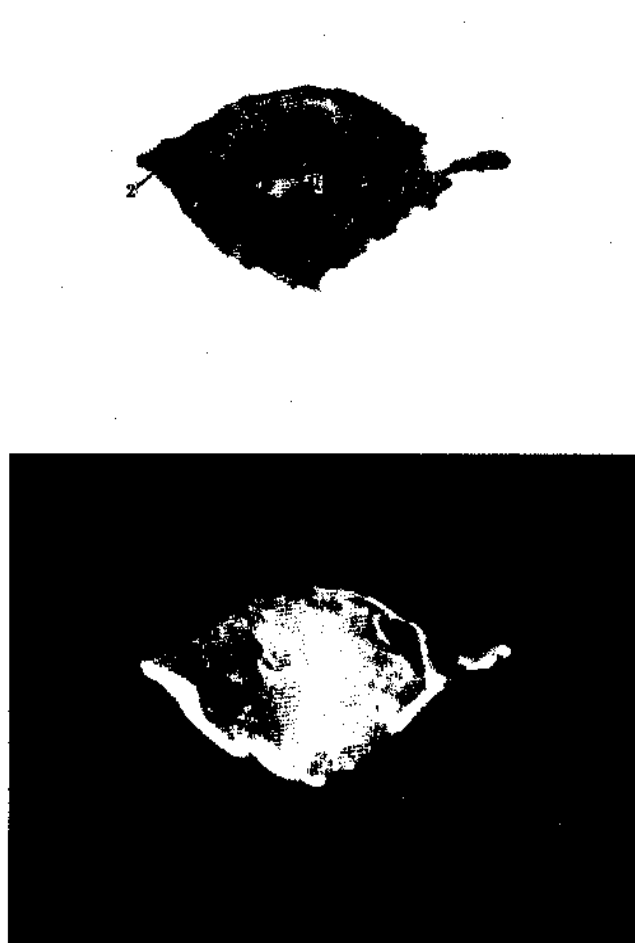


图 3.31



明视场 灰色
暗视场 半透明，有亮边
偏振光 各向同性
×500

钢 号 GCr15

钢的成分，%

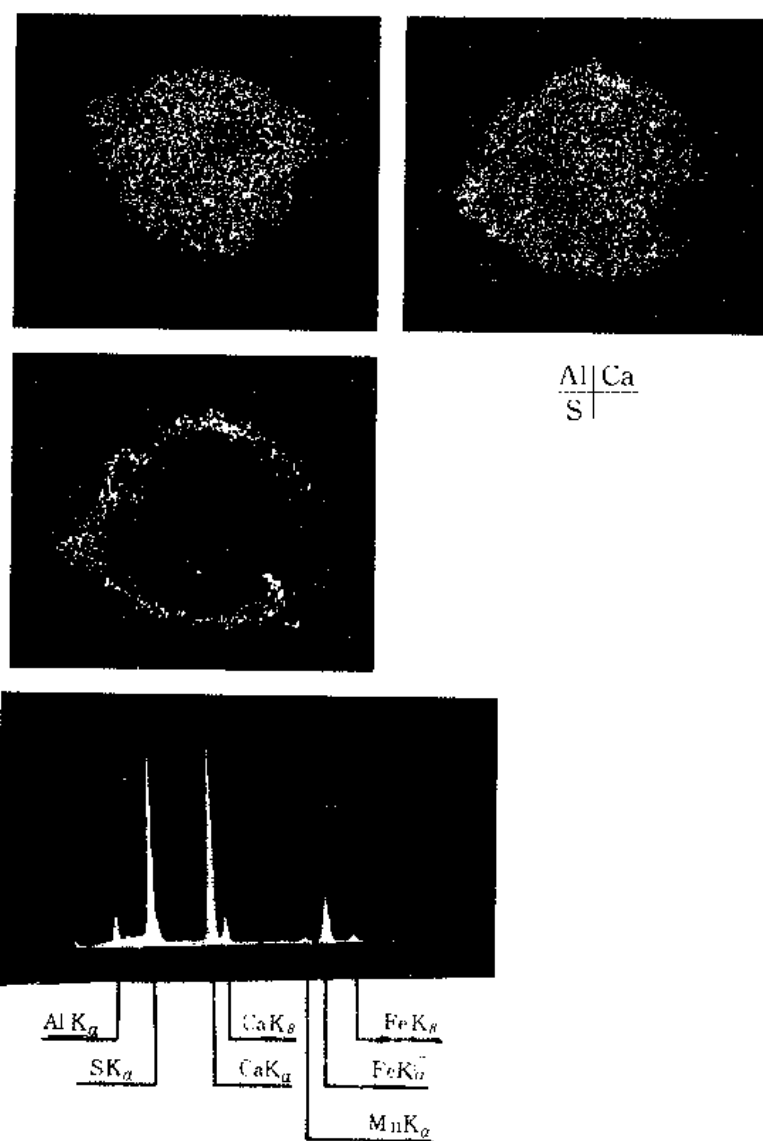
C	Mn	S	P	Si	Cr
0.99	0.31	0.010	0.012	0.28	1.45

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼，氧化性渣洗，铝脱氧

试样状态

渣洗脱氧后，取样，锻造，锻压比 4 ~ 6



X 射线能谱分析

夹杂物成分(电子探针分析)

- 1 19.0%CaO+56.5%Al₂O₃
- 2 CaS

夹杂物类型

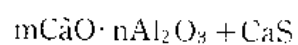
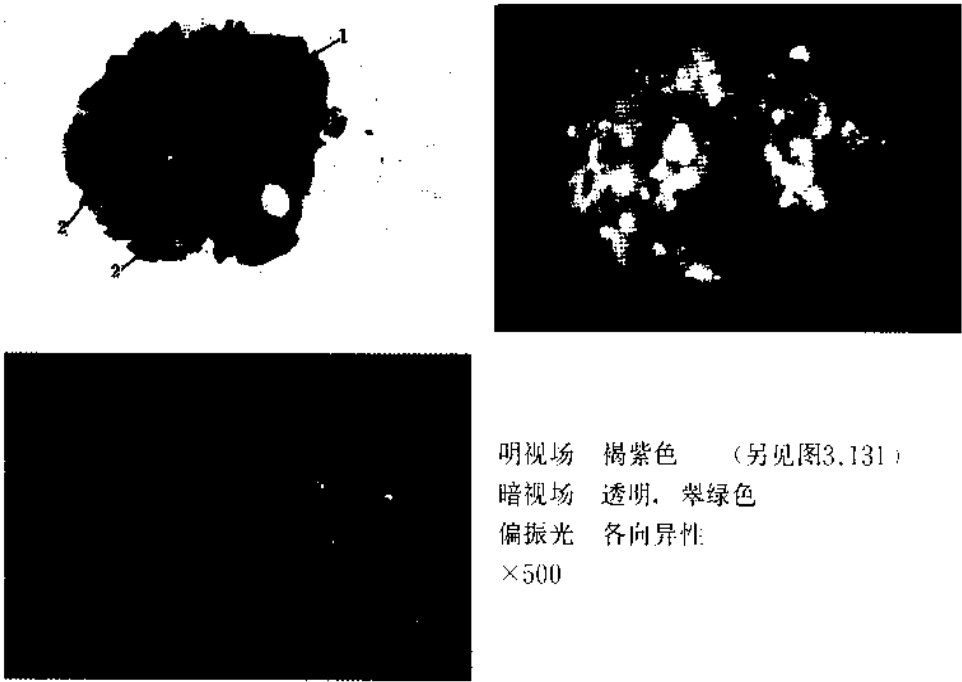


图 3.32



钢 号 20Mn2TiB

钢的成分, %

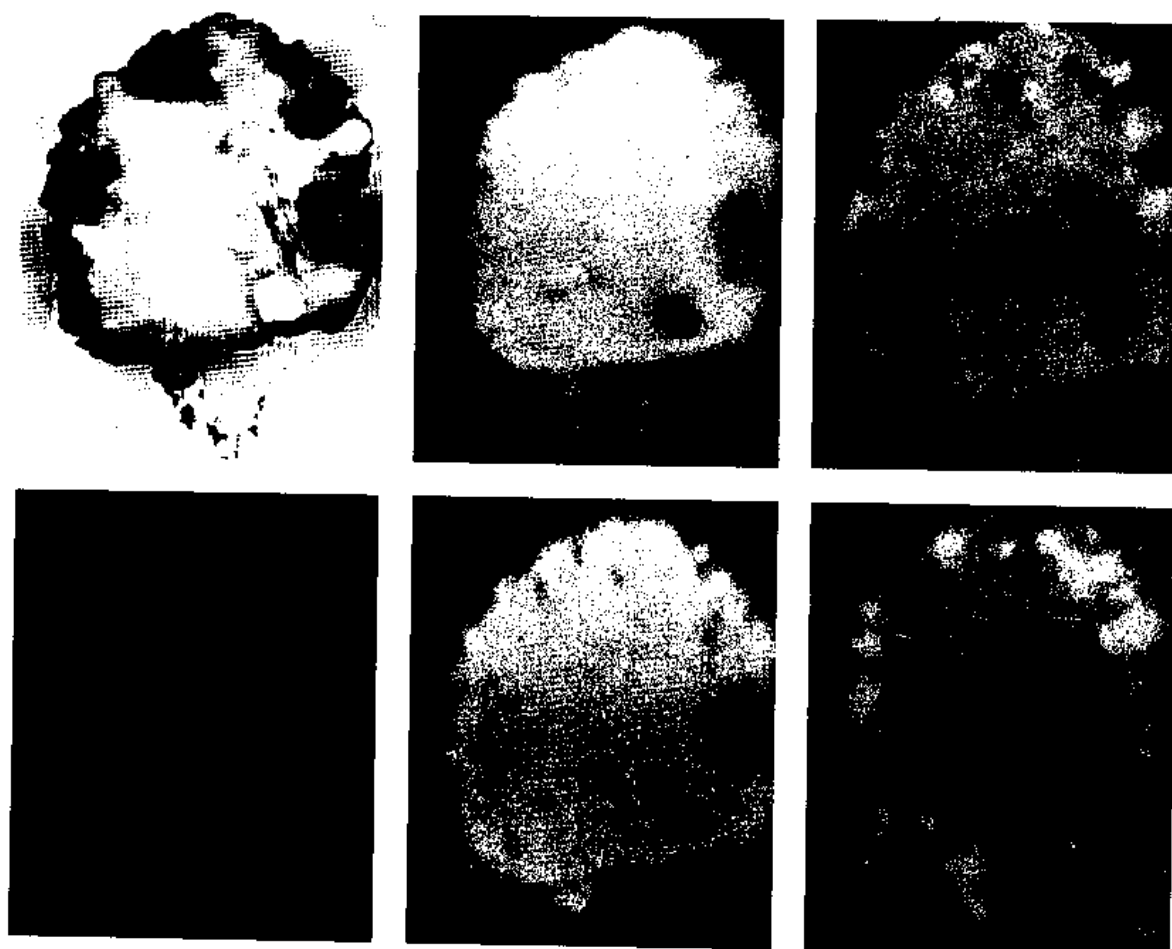
C	Si	Mn	P	S	Ti	B
0.20	0.28	1.37	0.02	0.005	0.06	0.007

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, Si-Fe, Si-Mn 预脱氧, 终脱氧加铝 1.0 公斤/吨

试样状态

钢材上取样, 压缩比 5



夹杂物成分, % (X射线能谱和X射线波谱分析)

	Al	Ca	Ti	Fe	Mn	O
1	37.7	16.3	2.2	1.2	0.3	42.2
2	34.7	8.7	7.8	1.2	0	47.2

SE | Al Ca
Ti O Mg

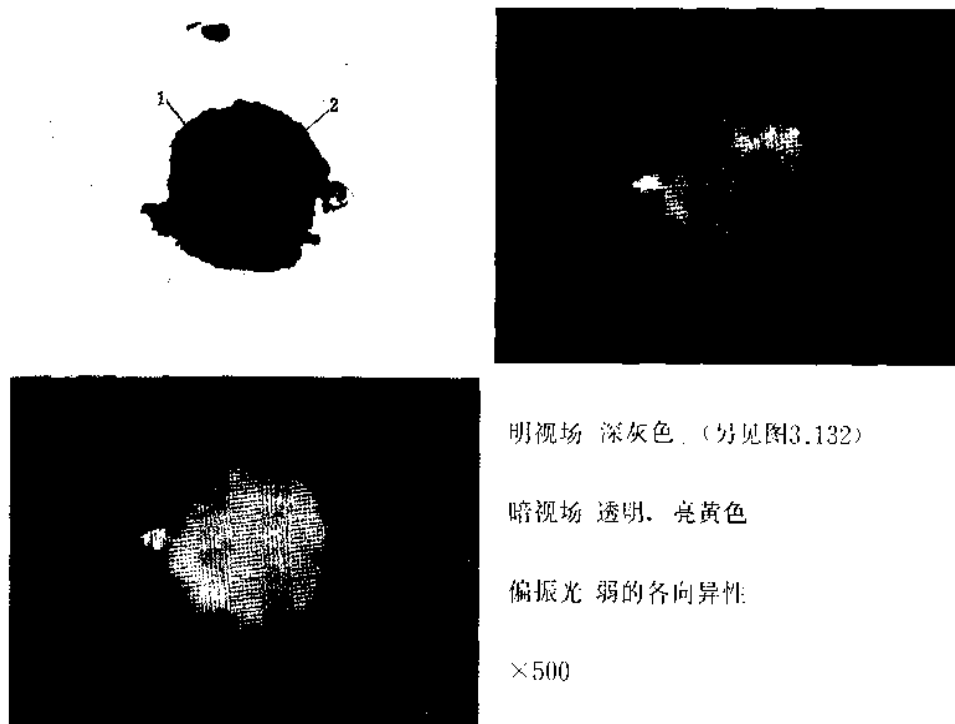
夹杂物显微硬度

HM 850 (平均值)

夹杂物类型

钙钎酸盐 (含钛)

图 3.33



钢 号 40MnB

钢的成分, %

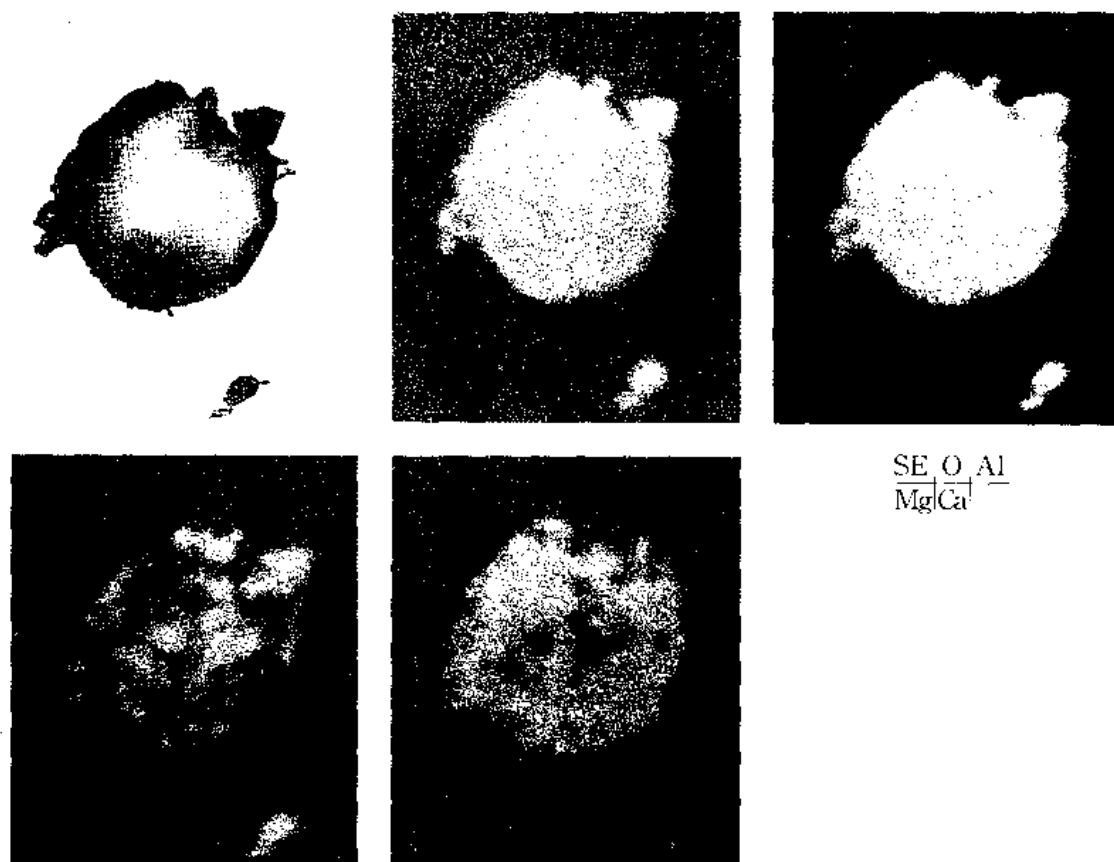
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	B
0.40	0.24	1.27	0.02	0.01	0.06	0.07	0.0015

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 硅铁、硅锰预脱氧, 终脱氧插铝 1 公斤/吨

试样状态

钢材上取样, 压缩比 4



夹杂物成分, % (X射线能谱, X射线波谱分析)

	Mg	Al	Ca	Fe	Ti	O
1	4.8	36.9	17.7	1.5	0.2	39.4
2	14.9	36.3	3.2	3.7	0	40.2

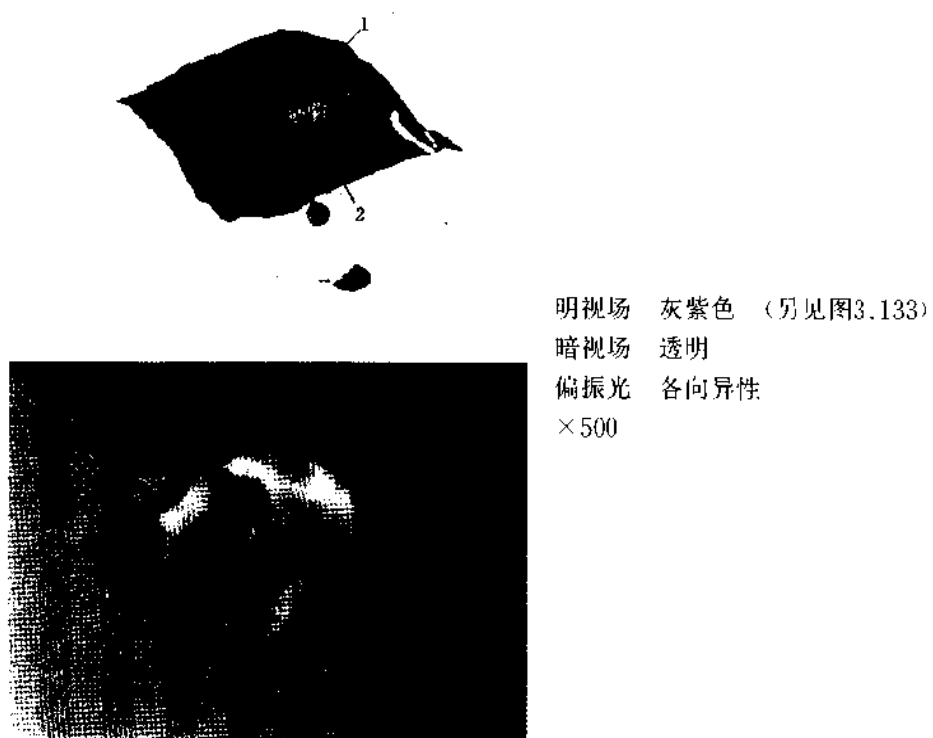
夹杂物显微硬度

HM 1150 (平均值)

夹杂物类型

- 1 钙铝酸盐
- 2 镁尖晶石

图 3.34



钢 号 GCr15

钢的成分, %

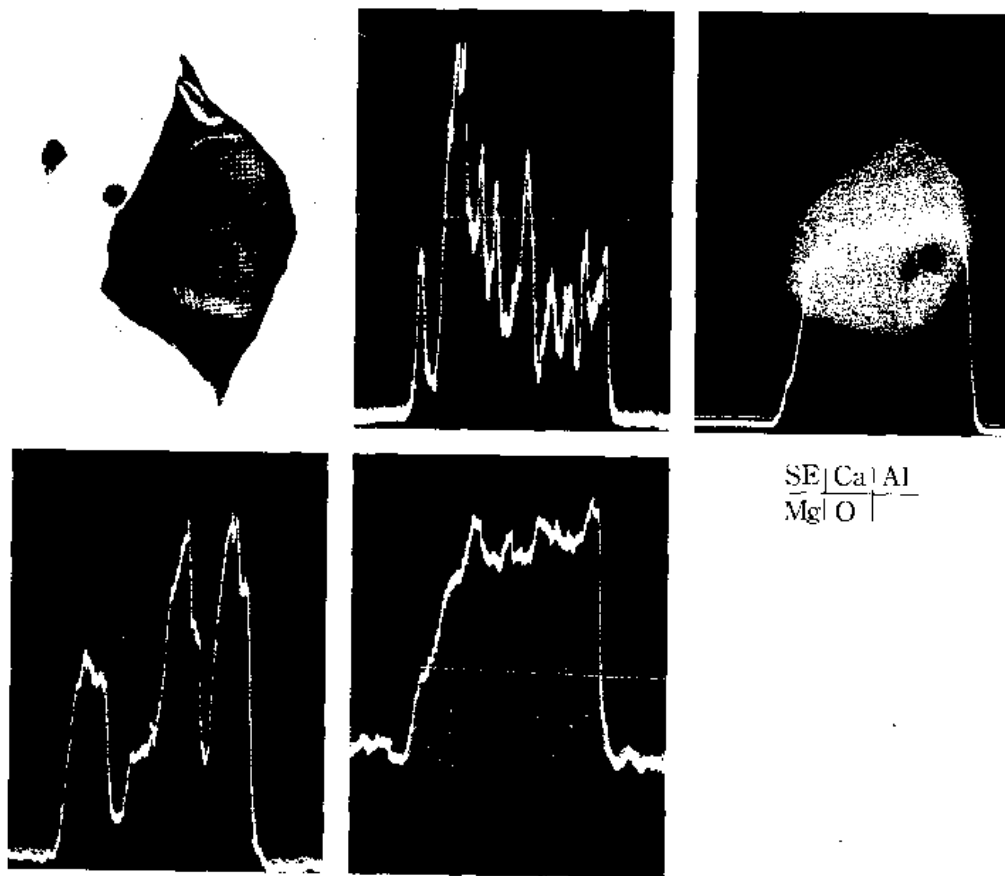
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0.97	0.30	0.27	0.02	0.005	1.42	0.05

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 喷吹Fe Si、Si-Ca、Al粉, 终脱氧插铝0.5公斤/吨

试样状态

钢材上取样, 压缩比~5



夹杂物成分, % (X射线能谱、X射线波谱分析)

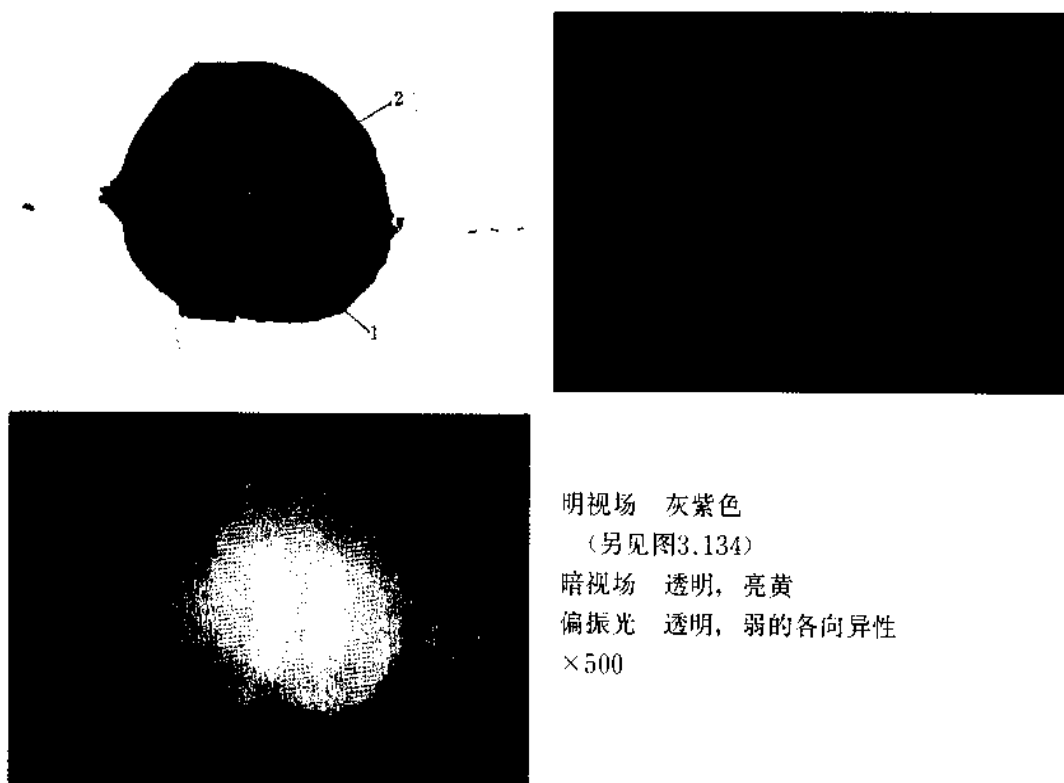
	Mg	Al	Ca	Si	Ti	Fe	O
1	1.2	48.2	12.3	0.4	4.6	0	33.3
2	4.6	34.1	12.5	2.1	1.1	14.8	35.3

夹杂物显微硬度 HM1010 (平均值)

夹杂物类型

- 1 钙铝酸盐 (含钛)
- 2 钙铝酸盐 (含铁、镁)

图 3.35



钢 号 GCr15

钢的成分, %

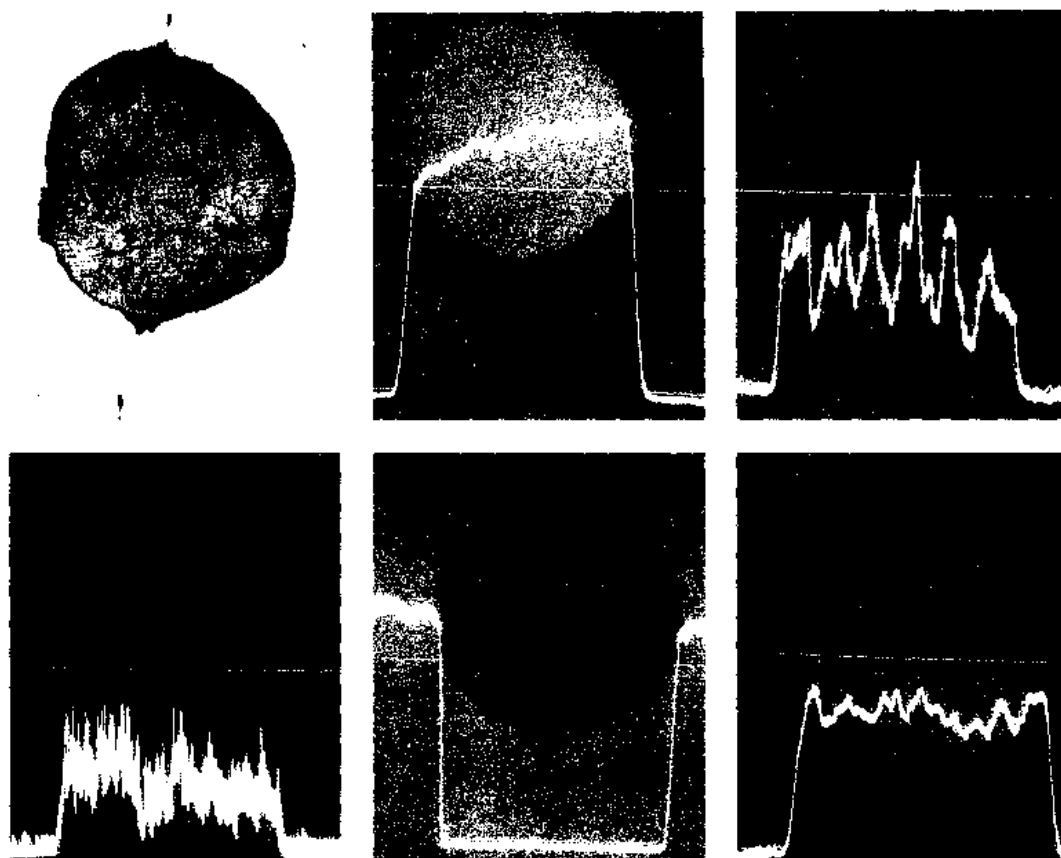
C	Si	Mn	P	S	Cr
0.97	0.30	0.27	0.02	0.005	1.42

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 喷吹Si-Fe、Si-Ca、Al粉, 终脱氧插Al0.5公斤/吨

试样状态

钢包中取样, 锻造, 锻压比~3



夹杂物成分, % (X射线能谱、X射线波谱分析)

SE	Al	Ca
Mg	Fe	O

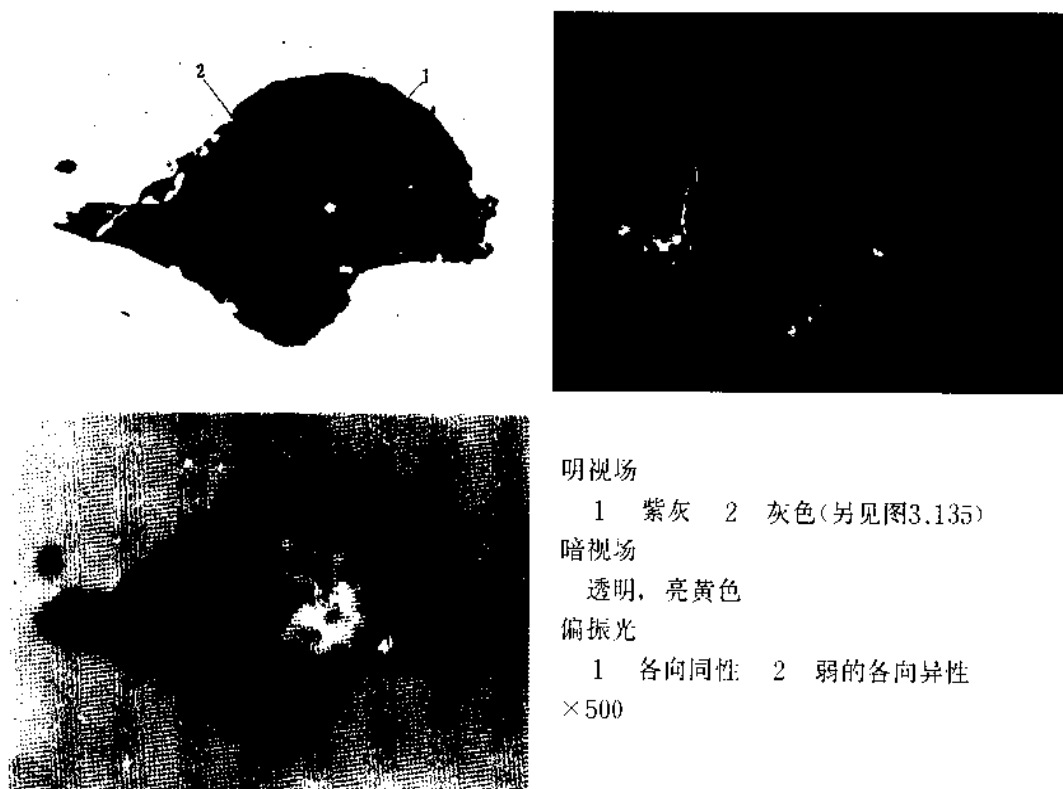
	Al	Ca	Fe	Mg	S	K	Si	Cr	O
1	26.0	25.7	1.0	3.8	1.4	0.1	0	0	40.5
2	6.0	2.9	55.7	0	2.2	0	0.9	0.7	31.5

夹杂物显微硬度 HM560(平均值)

夹杂物类型

- 1 钙铝酸盐
- 2 氧化铁

图 3.36



钢 号 GCr15

钢的成分, %

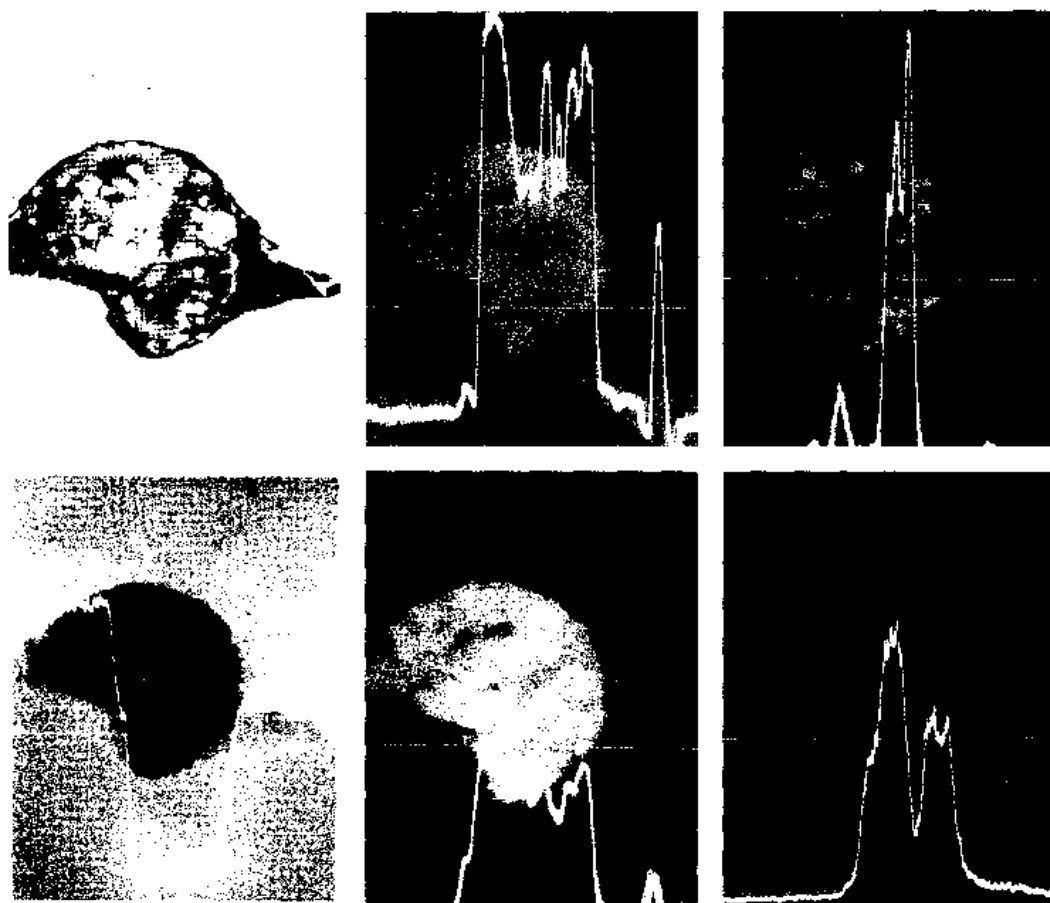
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0.97	0.30	0.27	0.02	0.005	1.42	0.05

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 喷吹硅铁粉、硅钙粉、铝粉, 终脱氧插铝0.5公斤/吨

试样状态

钢材上取样, 压缩比~5



夹杂物成分, % (X射线能谱和X射线波谱分析)

SE O Mg
Fe Al Ca

	Mg	Al	Ca	Fe	O
1	0.8	34.3	19.4	0.8	44.7
2	14.7	41.3	1.7	1.5	40.8

夹杂物显微硬度 HIM440(平均值)

夹杂物类型

- 1 钙铝酸盐
- 2 镁铝尖晶石

图 3.37



明视场 深灰，浅灰两相(另见图3.136)
暗视场 透明
偏振光 各向异性
×500

钢 号 20CrMnTi

钢的成分，%

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ti	Ca	Al	RE	O
0.24	0.91	0.28	0.015	0.041	1.11	0.007	0.003	0.006	0.009	0.0045

冶炼条件

碱性平炉冶炼，在钢包中加硅钙合金，在锭模中
加入稀土金属

试样状态

钢坯上取样，压缩比3.5

夹杂物成分，%(电子探针分析)

深灰相	Al	Ca	Mg	Ti	O
	22.9	13.0	14.5	6.9	42.7

夹杂物类型

深灰相 $(\text{Ca,Mg})\text{O} \cdot (\text{Al,Ti})_2\text{O}_3$

图 3.38



明视场 灰、深灰两相
暗视场 透明黄色
偏振光 各向同性
×500

钢 号 GCr15

钢的成分%

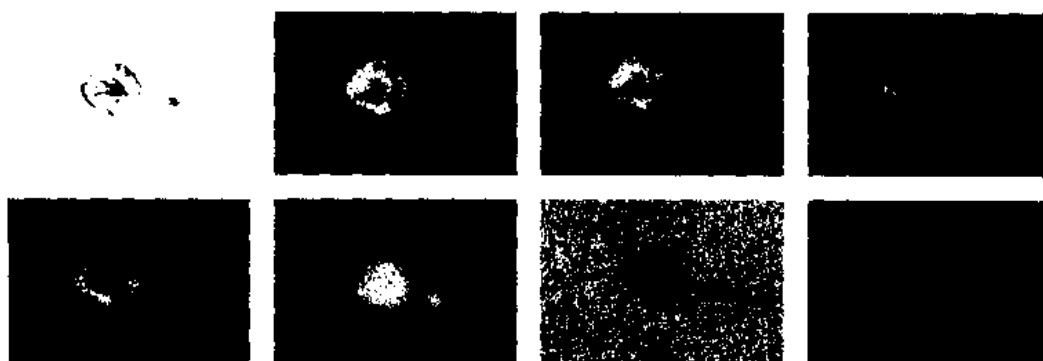
C	Mn	Si	Cr	S	P
1.05	0.40	0.35	1.65	0.02	<0.027

冶炼条件

碱性电炉冶炼，终脱氧加铝

试样状态

棒材上取样，压缩比~11

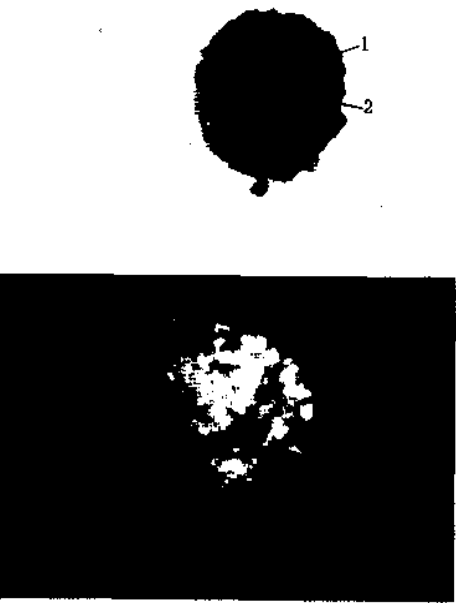


夹杂物类型

钙镁铝酸盐
硫化钙(外围)

SE	Ca	Al	Mg
S	O	Fe	Cr

图 3.39



明视场 1 灰绿色, 2 灰紫色
暗视场 1 不透明, 2 透明, 银灰色
偏振光 1 不透明, 各向同性
2 透明, 银灰色, 各向同性
×600

钢 号 10

钢的成分, %

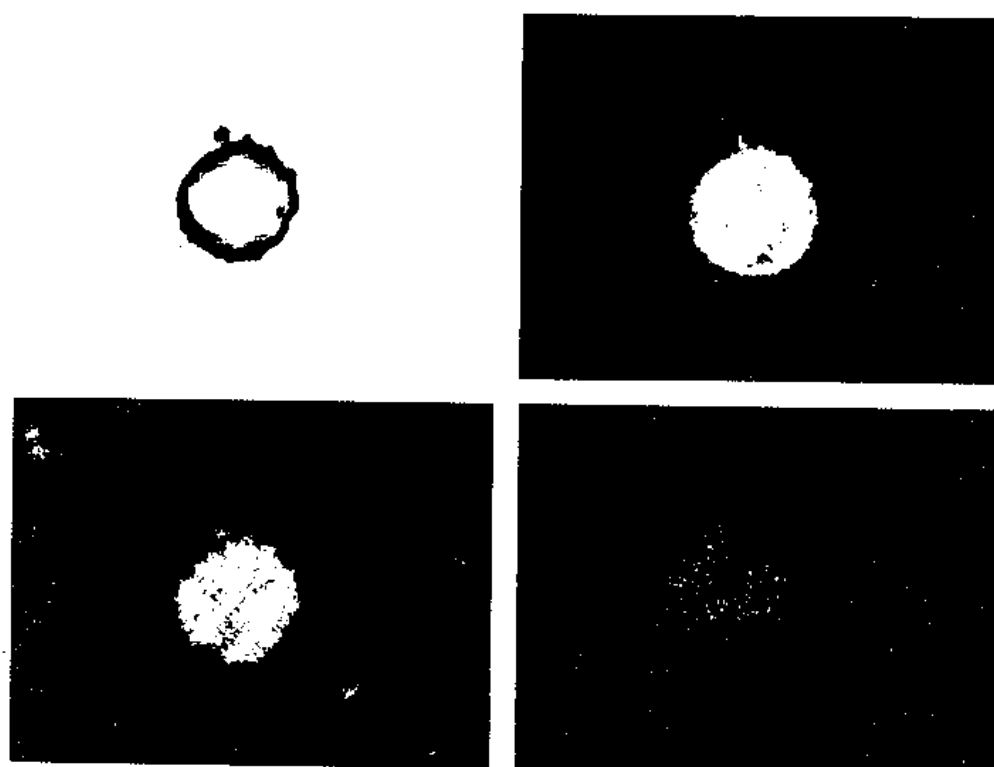
C	Si	Mn	P	S	O
0.10	0.02	0.35	0.020	0.021	0.0064

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 终脱氧加铝 1 公斤/吨

试样状态

从锻材上取样, 锻压比20



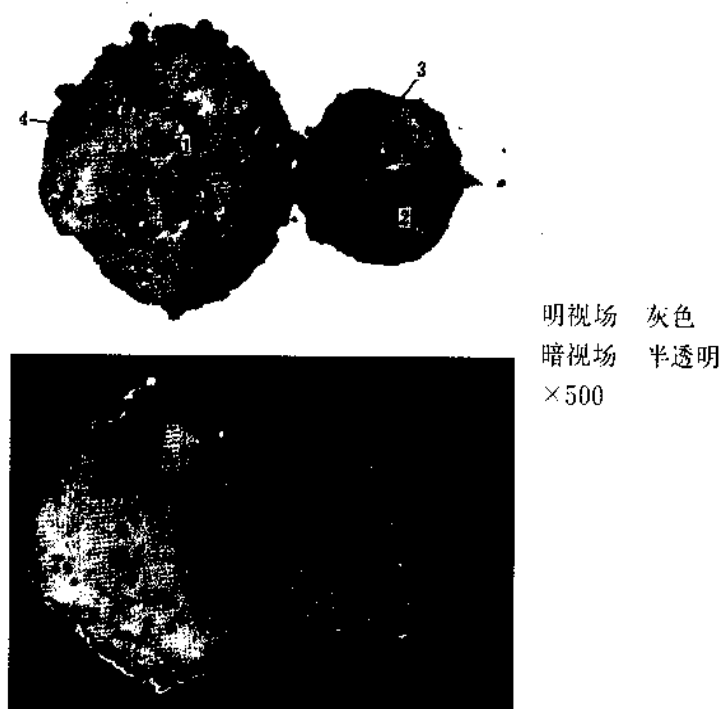
夹杂物成分, %(电子探针分析)

	Ca	Al	Mg	O
1	11.4	38.9	10.0	43.0
2	0.8	48.3	0.1	40.0

夹杂物类型

- 1 $m(\text{Ca,Mg})\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$
- 2 Al_2O_3

图 3.40



钢 号 GCr15

钢的成分, %

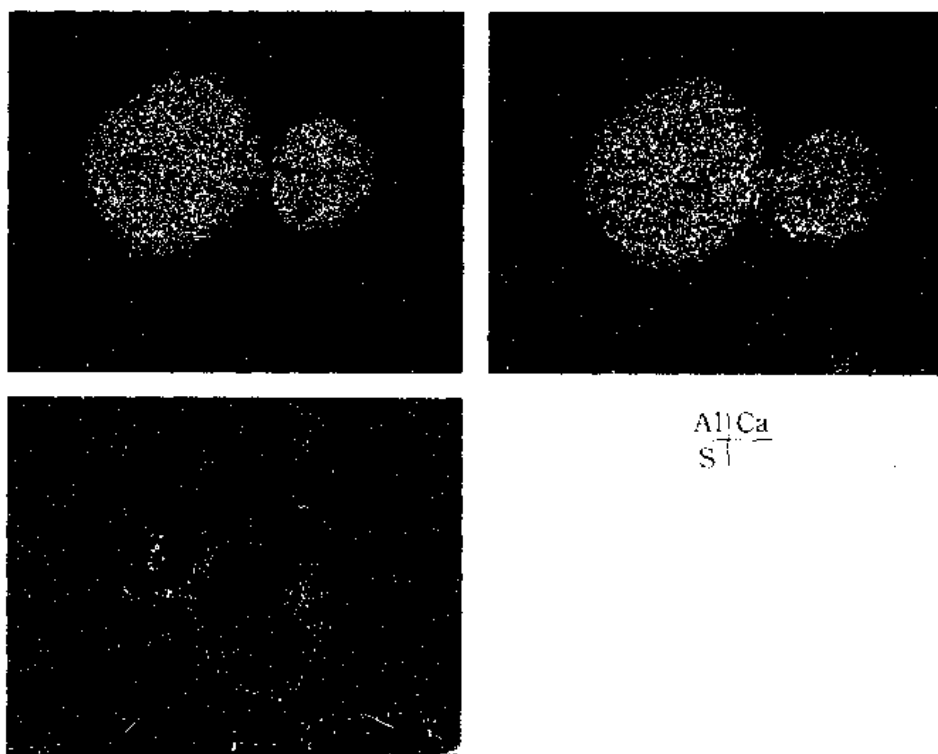
C	Mn	S	P	Si	Cr
0.99	0.31	0.010	0.012	0.28	1.45

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 氧化性渣洗, 铝脱氧

试样状态

渣洗脱氧后, 取样, 锻成圆棒, 锻压比 4 ~ 6



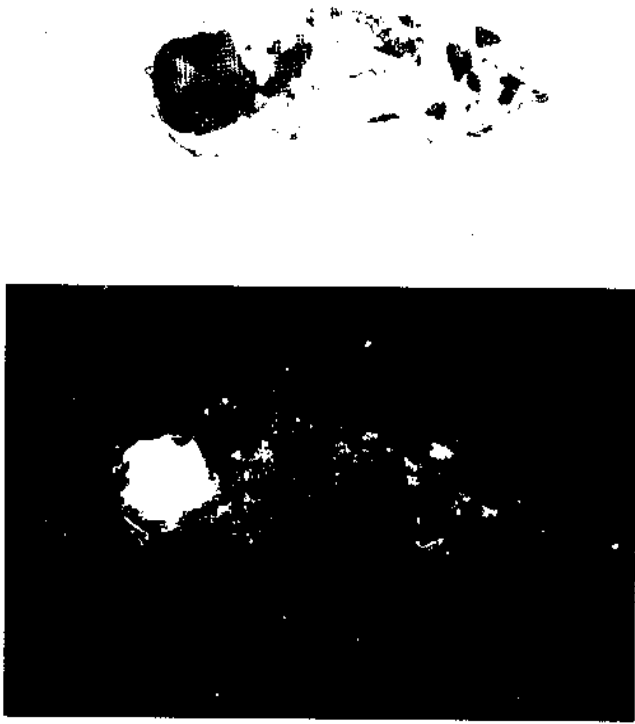
夹杂物成分, % (电子探针分析)

	CaO	Al ₂ O ₃	其他
1	38.8	49.6	微量Si
2	30.3	63.3	同上
3	50.6	13.2	AlO
4	32.4	55.8	同上
	Ca	S	其他

夹杂物类型

基体 $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ (含少量Si)

图 3.41



明视场 灰色
暗视场 半透明
偏振光 各向同性
×500

钢 号 GCr15

钢的成分, %

C	Mn	S	P	Si	Cr
0.99	0.31	0.010	0.012	0.28	1.45

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 氧化性渣洗, 铝脱氧

试样状态

渣洗脱氧后, 取样, 锻成圆棒, 锻压比 4 ~ 6

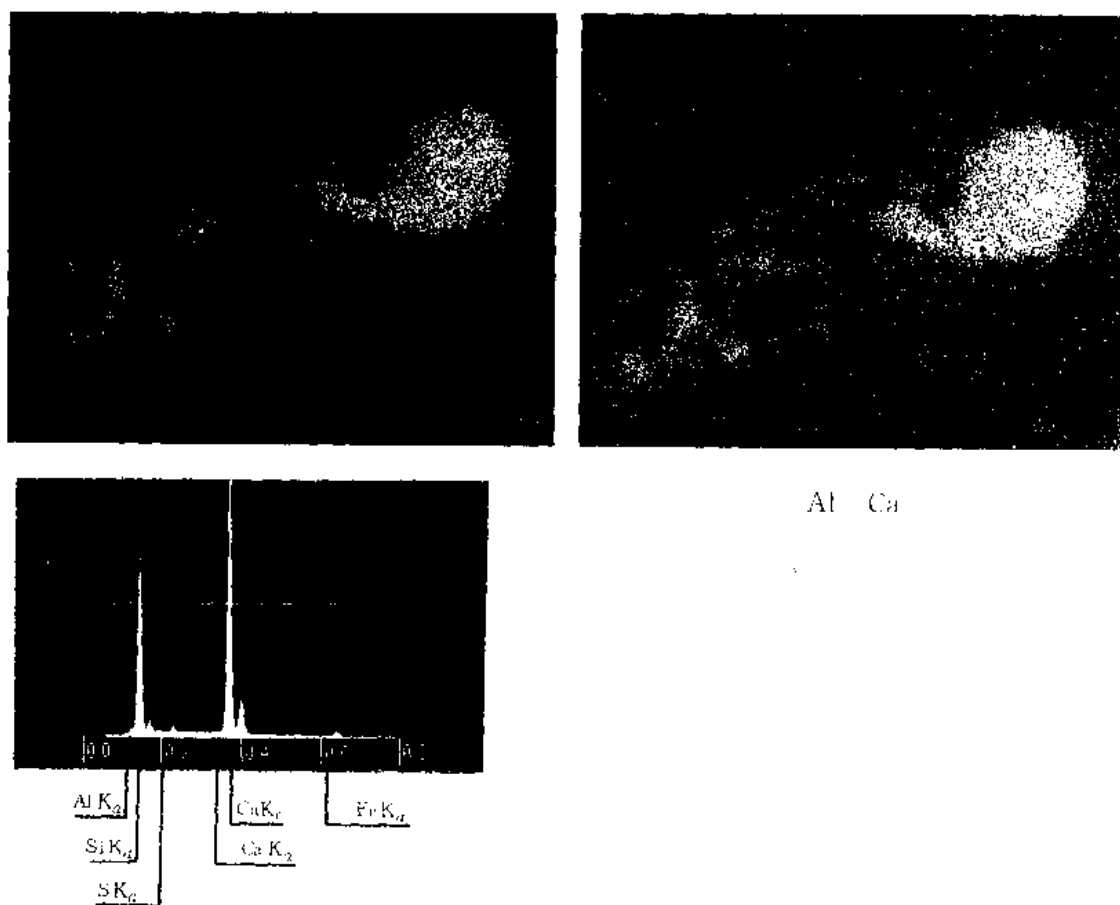


图 3-2-1 大晶核中心部位的 X 射线能谱分析结果

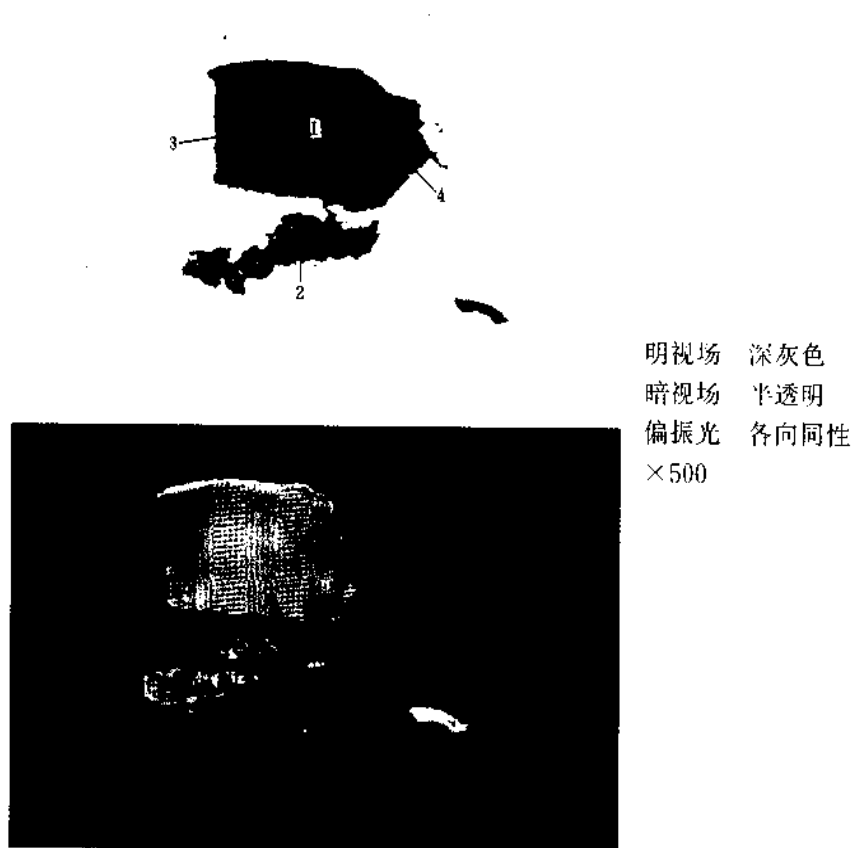
夹杂物成分, % (电子探针分析)

CaO Al₂O₃
38.2 53.1

夹杂物类型

12CaO·7Al₂O₃ (含少量 Si, S)

图 3.42



钢 号 GCr15

钢的成分, %

C	Mn	S	P	Si	Cr
0.99	0.31	0.010	0.012	0.28	1.45

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 氧化性渣洗, 铝脱氧

试样状态

渣洗脱氧后, 取样, 锻造, 锻压比 4 ~ 6

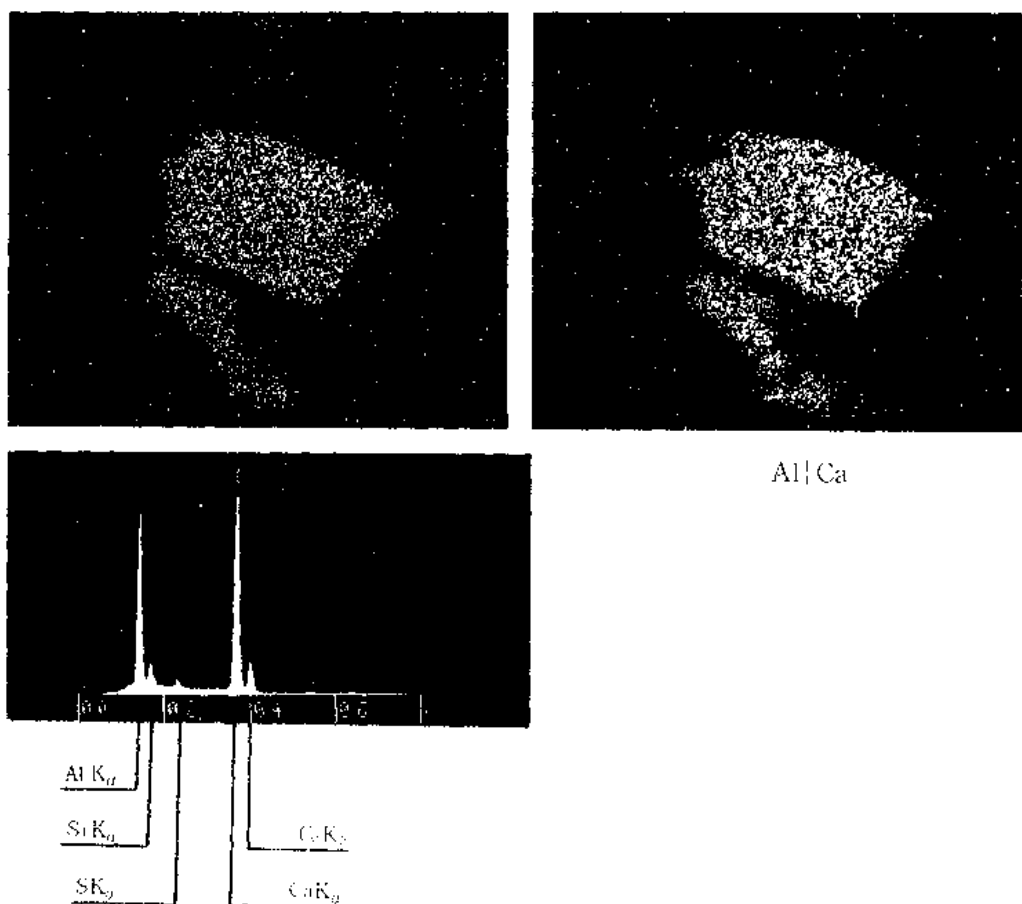


图 3-2-1 X 射线能谱分析结果(对应 1)

夹杂物成分, % (电子探针分析)

	CaO	Al ₂ O ₃
1	45.1	45.6
2	41.6	37.9
3	46.6	45.1
4	45.5	45.5

夹杂物类型

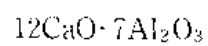
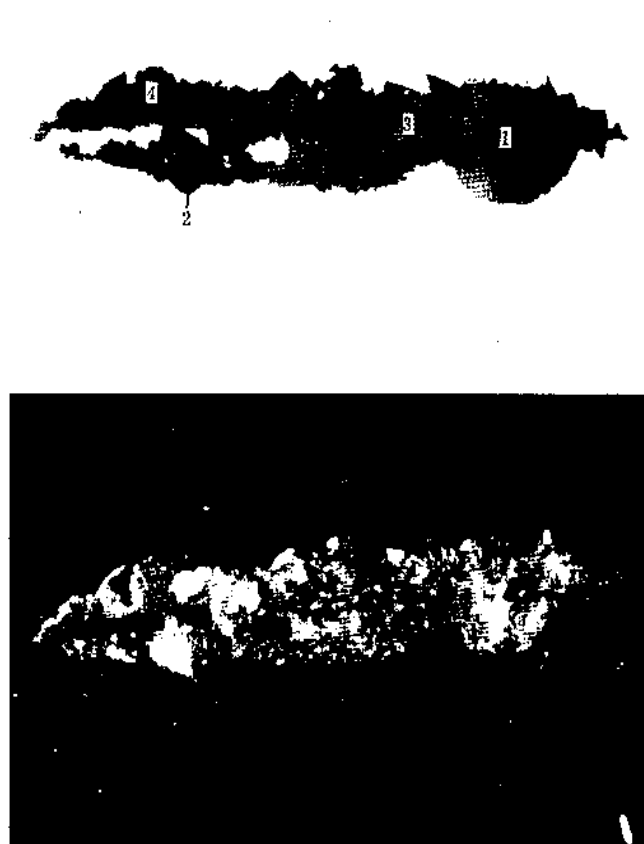


图3.43



明视场 灰色, 头尾深灰色

暗视场 半透明

偏振光 各向同性

×500

钢 号 GCr15

钢的成分, %

C	Mn	Si	Cr	S	P
0.99	0.31	0.28	1.45	0.010	0.012

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 氧化性渣洗, 铝脱氧

试样状态

渣洗脱氧后, 取样, 锻成圆棒, 锻压比4~6

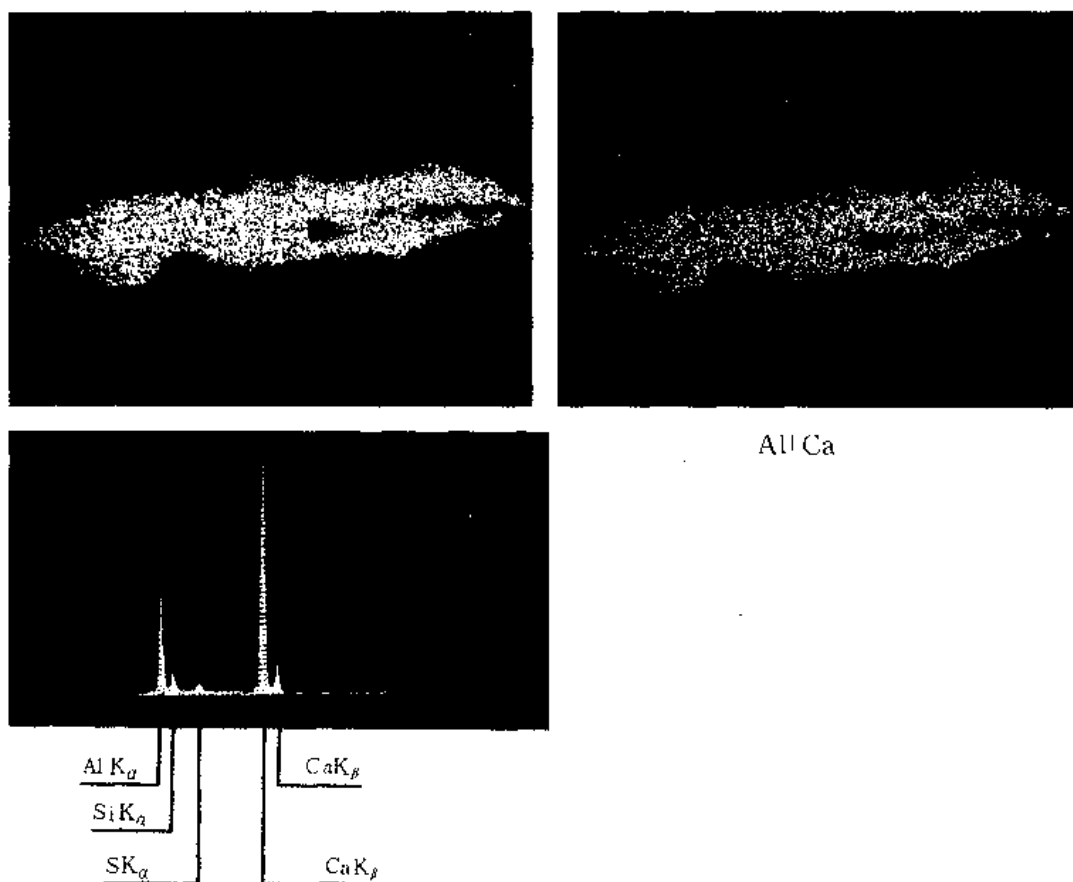


图 3-10 X 射线能谱分析结果(对应 3)
夹杂物成分, % (电子探针分析)

	CaO	Al ₂ O ₃
1	36.3	41.5
2	42.5	43.4
3	41.4	40.0
4	35.8	38.5

夹杂物类型

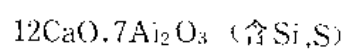
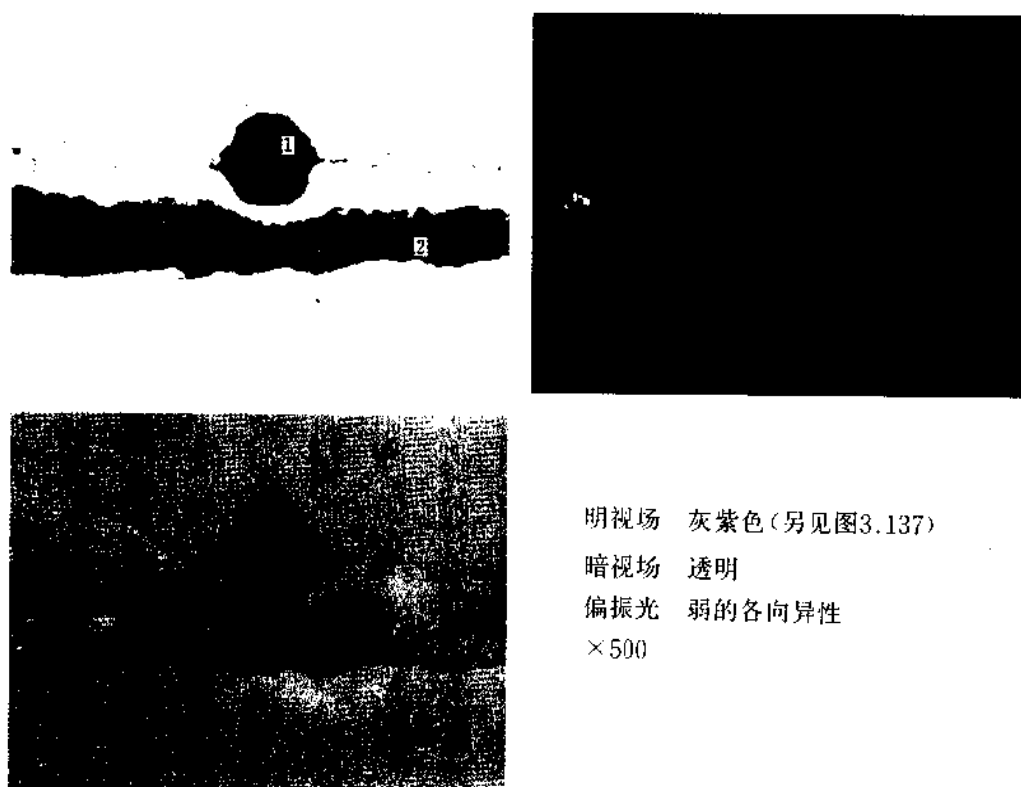


图3.44



明视场 灰紫色(另见图3.137)

暗视场 透明

偏振光 弱的各向异性

× 500

钢 号 GCr15

钢的成分, %

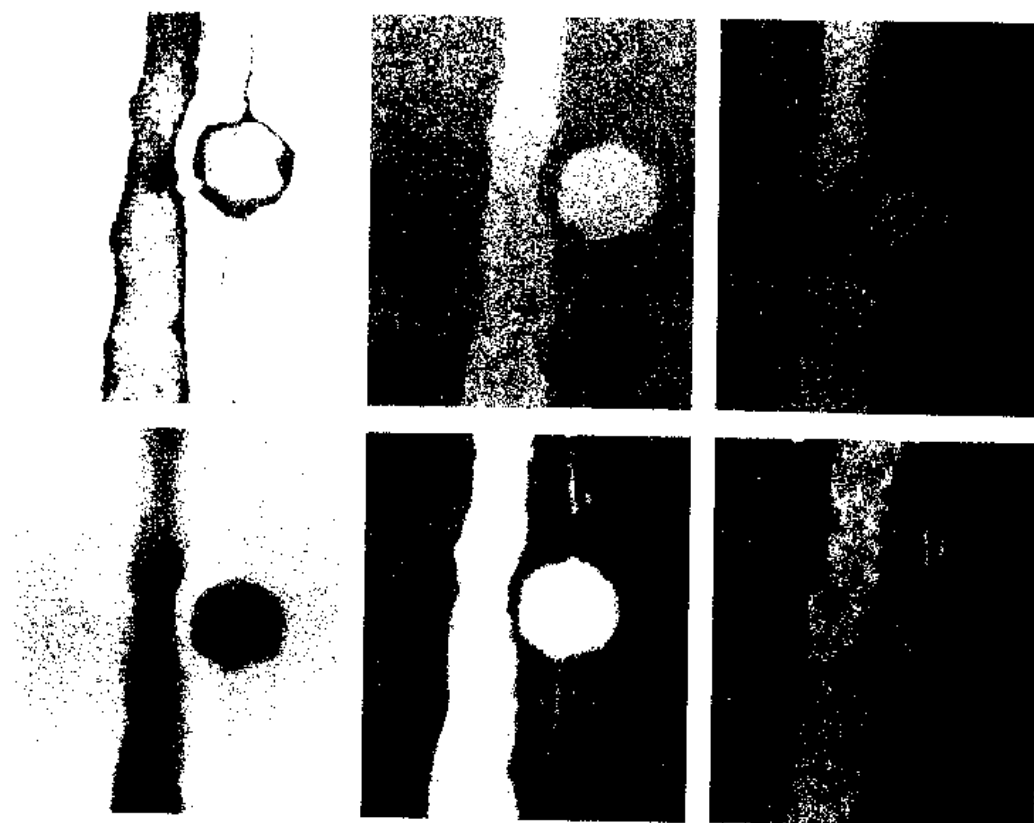
C	Si	Mn	P	S	Cr
0.97	0.30	0.27	0.02	0.005	1.42

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 喷吹Si-Fe, Si-Ca, Al粉, 终脱氧插铝0.5公斤/吨

试样状态

钢包中取样, 锻造, 锻压比~3



夹杂物成分, % (X射线能谱、X射线波谱分析)

SE|O|Al
Fe|Ca|S

	Al	Ca	Fe	S	Si	O
1	20.0	36.5	1.5	0	0	42.1
2	18.8	36.8	5.6	6.7	0.9	38.5

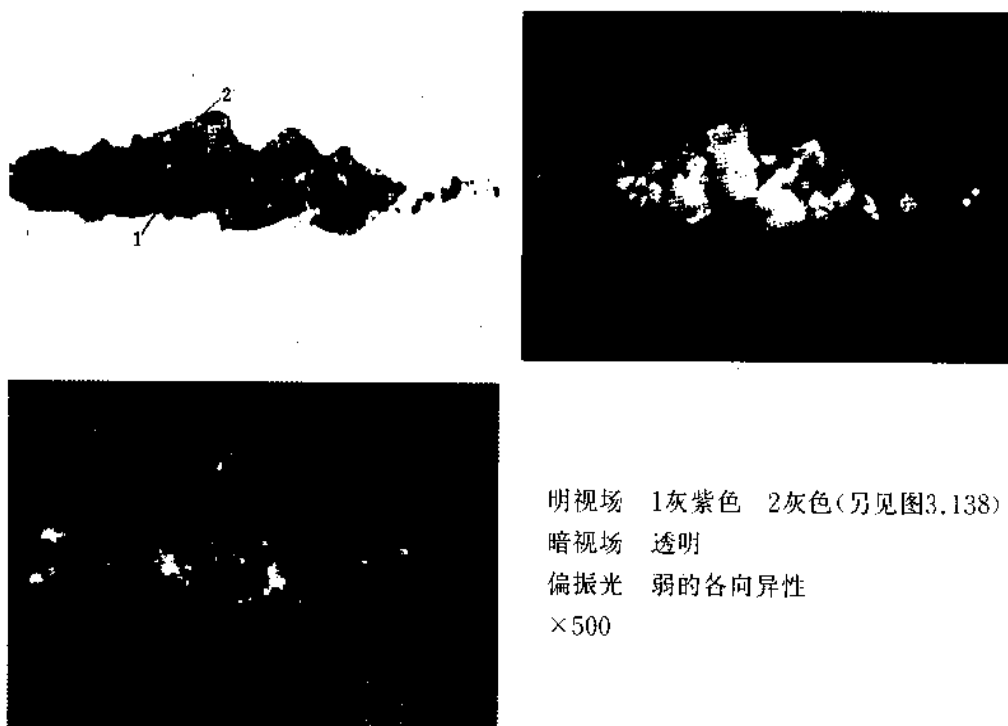
夹杂物显微硬度 HM

1	380
2	510

夹杂物类型

- 1 钙铝酸盐
- 2 钙铝酸盐(含Fe, S)

图3.45



明视场 1灰紫色 2灰色(另见图3.138)
暗视场 透明
偏振光 弱的各向异性
×500

钢 号 40Mn B

钢的成分, %

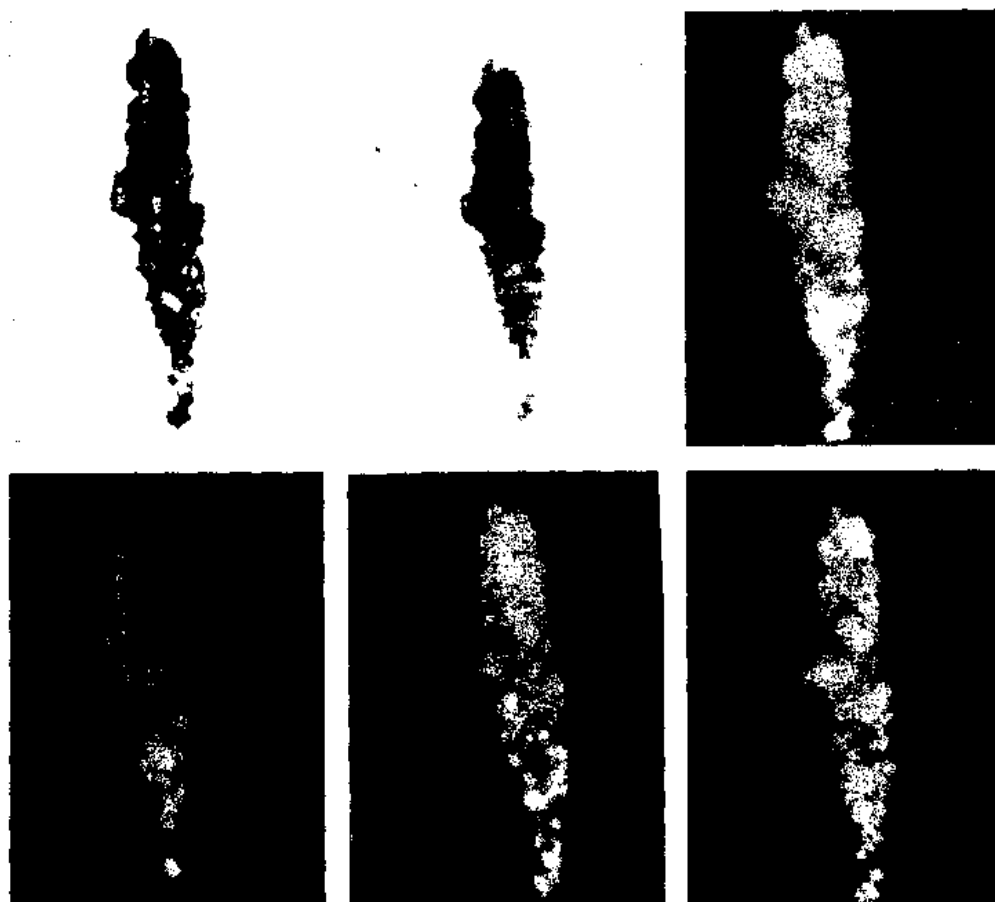
C	Si	Mn	P	S	B
0.40	0.24	1.27	0.0015	0.01	0.0015

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, Si-Fe, Si-Mn 预脱氧, 终脱氧加铝1.0公斤/吨

试样状态

钢材上取样, 压缩比~5



夹杂物成分, % (X射线能谱、X射线波谱分析)

SEI Fe O
Mg Ca Al

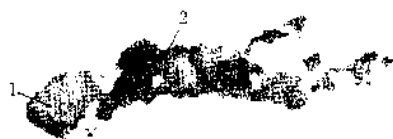
	Al	Ca	Mg	Fe	Ti	Mn	O
1	19.2	2.8	8.2	24.1	0.7	0.6	44.5
2	30.1	22.0	0	1.6	0	0	45.3

夹杂物显微硬度 HM380(平均值)

夹杂物类型

- 1 $(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$
- 2 钙铝酸盐

图3.138

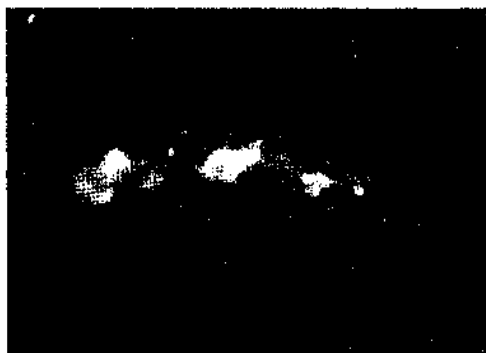


明视场 紫灰色(另见图3.139)

暗视场 透明

偏振光 强的各向异性

×500



钢 号 20Mn2TiB

钢的成分, %

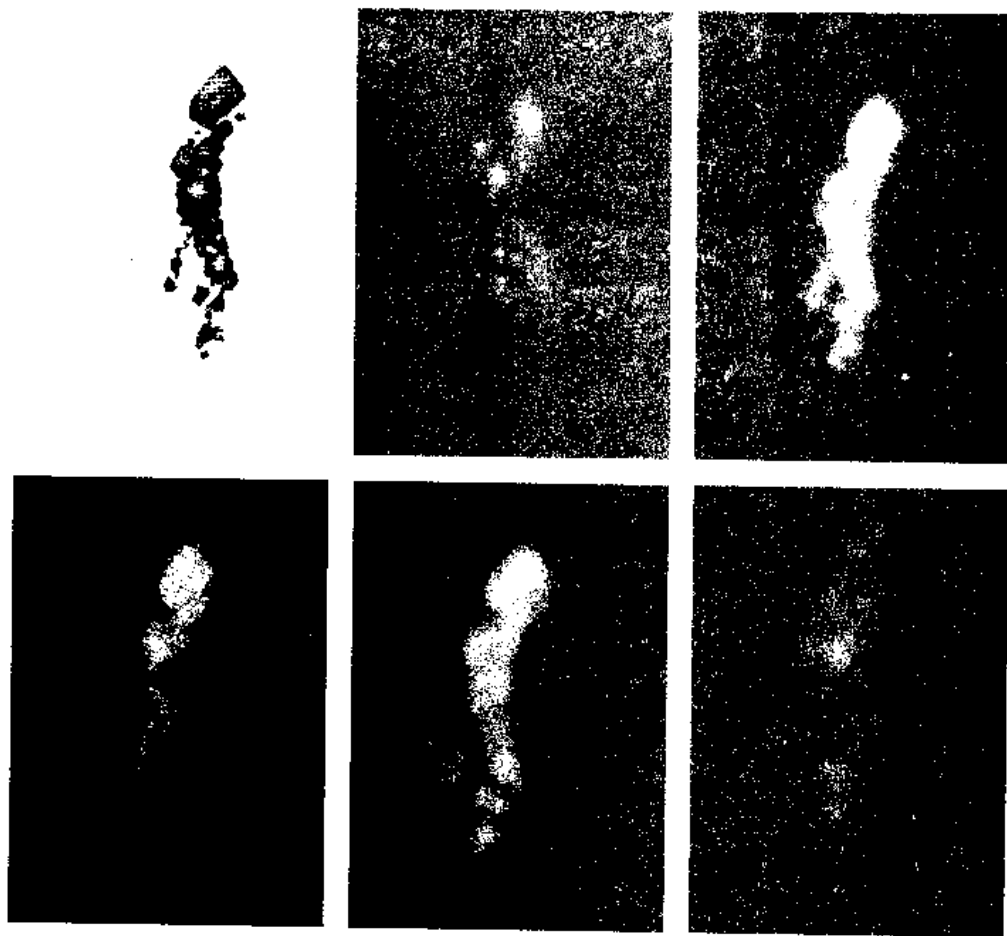
C	Si	Mn	P	S	Ti	B
0.20	0.28	1.37	0.002	0.005	0.06	0.007

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, Si-Fe-Si-Na脱氧,终脱氧加铝1.0公斤/吨

试样状态

钢材上取样, 电铸比5



夹杂物成分, % (X射线能谱、X射线波谱分析)

	Al	Ca	Ti	Mn	Fe	Mg	O
1	36.2	23.3	0	0	0	0	40.6
2	34.8	2.9	1.4	2.7	2.2	13.6	42.5

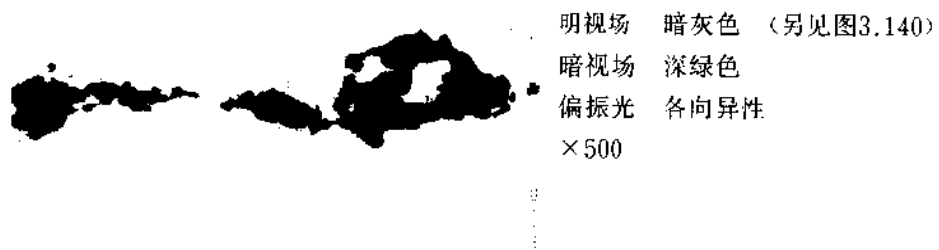
SE Ti Al
Ca O Mg

夹杂物显微硬度 HM1、2都为500

夹杂物类型

- 1 钙铝酸盐
- 2 $(\text{Mg, Mn, Fe})\text{O} \cdot (\text{Al, Ti})_2\text{O}_3$

图3.47



钢 号 20CrMnTi

钢的成分, %

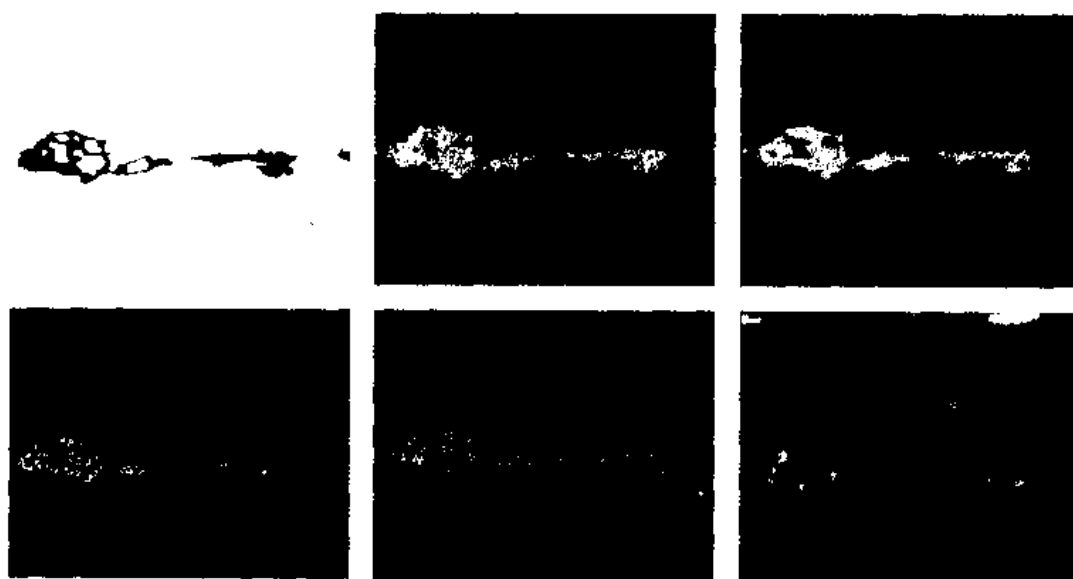
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ti	Al
0.24	0.91	0.28	0.015	0.041	1.11	0.007	0.006
Ca	RE						
0.003	0.009						

冶炼条件

碱性电炉冶炼, 终脱氧加硅钙合金, 下注时在锭模中加入稀土金属

试样状态

在钢坯上取样, 压缩比~3.5



夹杂物成分, %(电子探针分析)

SE	Ca	Al
O	Ti	S

Al	Ca	Ti	Fe	O
31.0	8.7	25.2	6.2	28.9

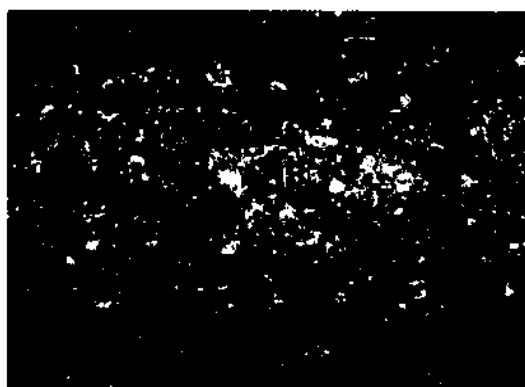
夹杂物类型

钙铝酸盐(含钛、铁)

图3.48



明视场 灰绿到灰紫色
暗视场 透明, 褐色到黄色
偏振光 褐黄色 各向同性
×340



钢 号 60

钢的成分, %

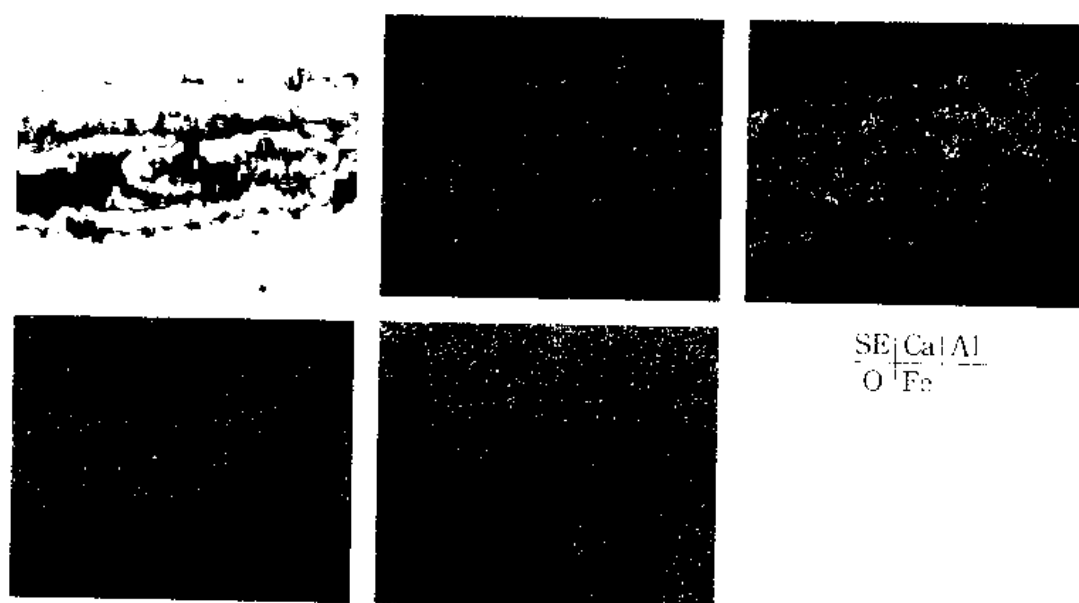
C	Si	Mn	P	S	O _总
0.63	0.27	0.73	0.014	0.042	0.0059

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 终脱氧加铝0.35公斤/吨

试样状态

钢坯上取样, 压缩比35



夹杂物成分, % (电子探针分析)

Al	Ca	Fe	O
53.9	6.0	2.4	35.0

夹杂物晶体结构

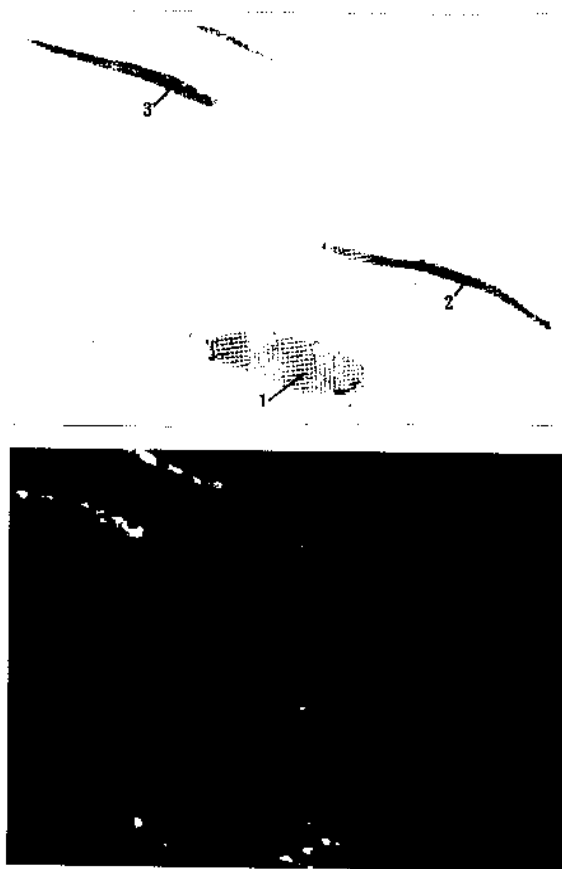
$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (ASTM 卡7-85)

夹杂物类型

$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (含Fe)

3.3 硫化物

图3.49



明视场 浅灰色
暗视场 不透明及半透明
偏振光 各向同性
×400

钢 号 20CrMnTi

钢的成分, %

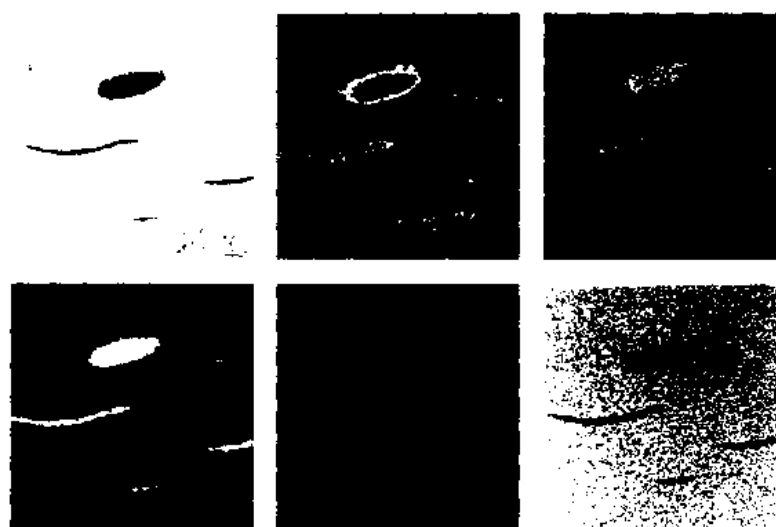
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ti
0.21	0.97	0.31	0.017	0.010	1.10	0.06

冶炼条件

碱性平炉冶炼

试样状态

从钢坯上取样, 压缩比~4。试样经淬火处理



夹杂物成分, % (电子探针分析)

SE	Ti	S
Mn	Cr	Fe

	S	Mn	Fe	Cr	Ti
1	37.2	56.3	1.8	4.2	0.3
2	34.8	57.4	6.4	0.3	0.4
3	33.2	51.6	14.0	0.4	1.2

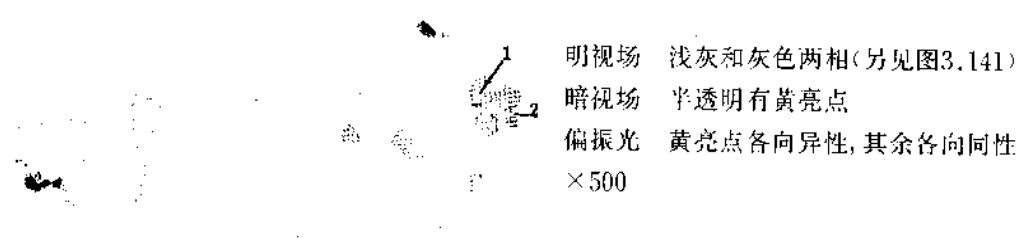
夹杂物晶体结构

 α - MnS (ASTM 卡6-0518)

夹杂物类型

 α - MnS (固溶Fe和少量Cr, Ti)

图3.50



钢的成分, %

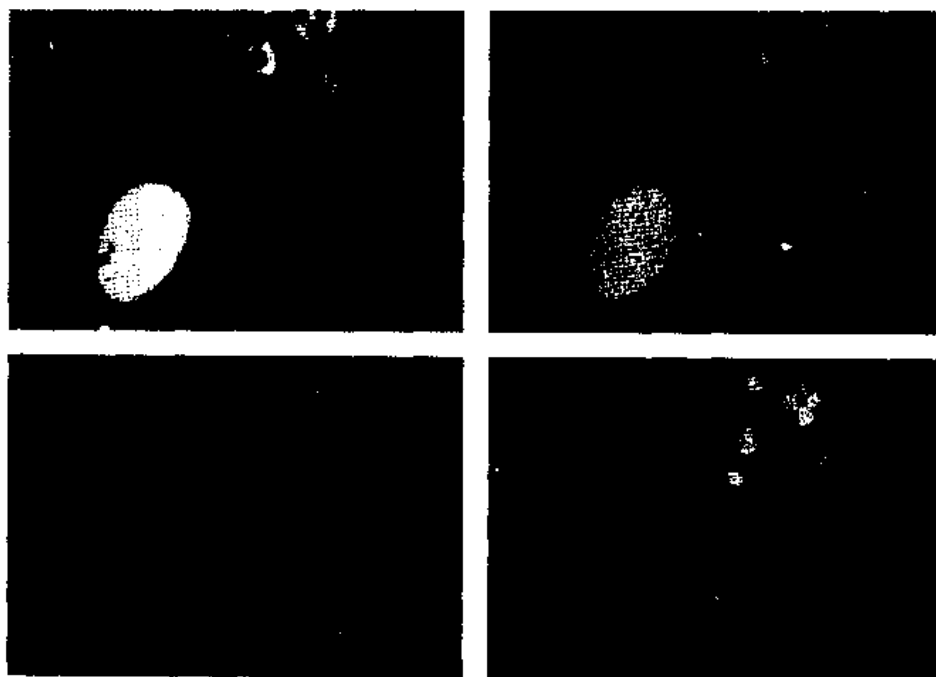
C	Mn	Si	S	Te	RE
0.64	0.78	<0.05	0.022	0.095	0.011

冶炼条件

工业纯铁在感应炉内熔化, 加碳后再加入金属锰、FeS、 磷、混合稀土金属

试样状态

铸态



SE₁ Te
Mr: S

夹杂物成分, %(电子探针分析)

	S	Mn	Fe	Te
1	35.5	53.7	8.7	2.2

(另见图3.141)

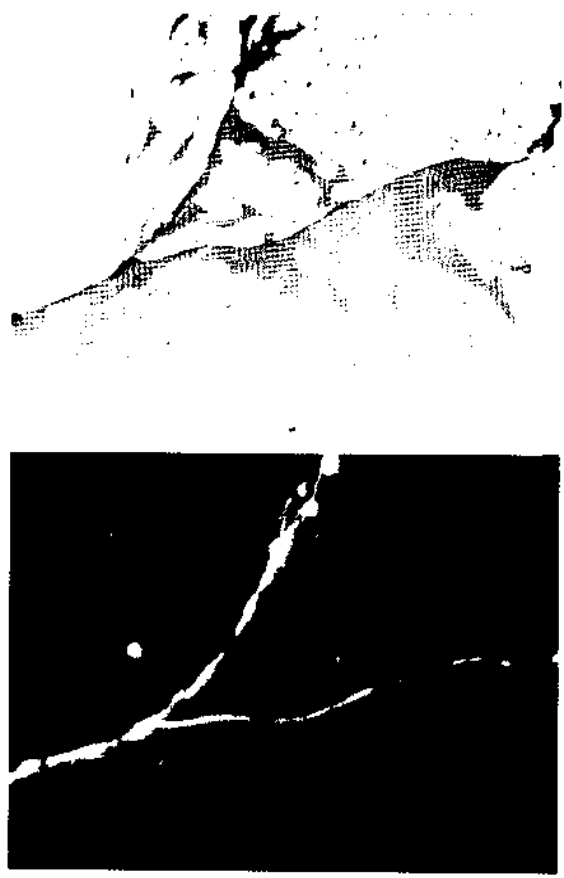
夹杂物类型

- 1 灰色相 MnS
- 2 浅灰相 Mn(S, Te)



电子探针线扫描曲线

图3.5i



明视场 灰色、沿裂纹或晶界分布
暗视场 不透明
偏振光 各向异性
×300

钢 号 GH30

钢的成分, %

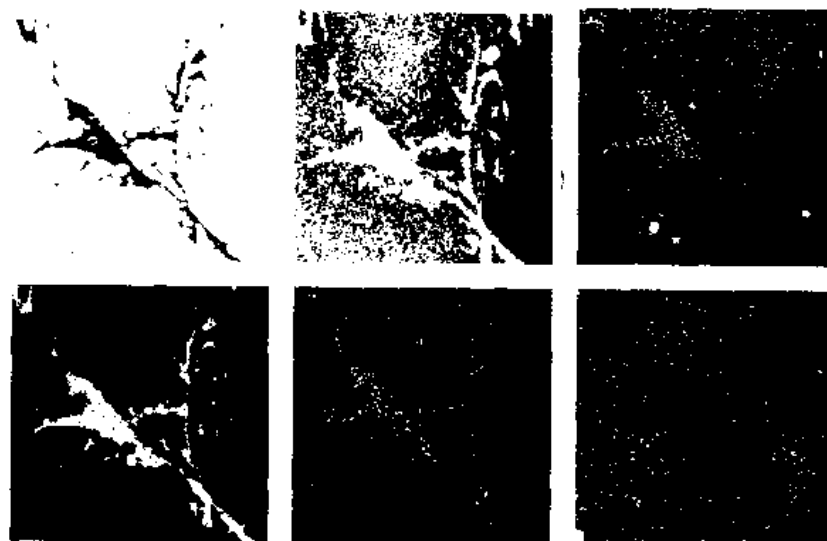
C	Mn	Si	P	S	Cr	Cu	Ti	Al
0.044	0.23	0.33	0.006	0.004	19.48	0.006	0.16	0.05

冶炼条件

电渣重熔

试样状态

锻造后取样



夹杂物成分, %(电子探针分析)

Cr	Mn	Ti	Ni	S
60.1	1.4	0.7	0.9	39.9

夹杂物晶体结构

Cr_7S_8 (ASTM E10-344)

SE|Cr|Mn
S|Ti|Fe

图3.52



明视场 深灰, 两相
暗视场 深黄色
偏振光 弱的各向异性
× 400

钢 号 40Cr

钢的成分, %

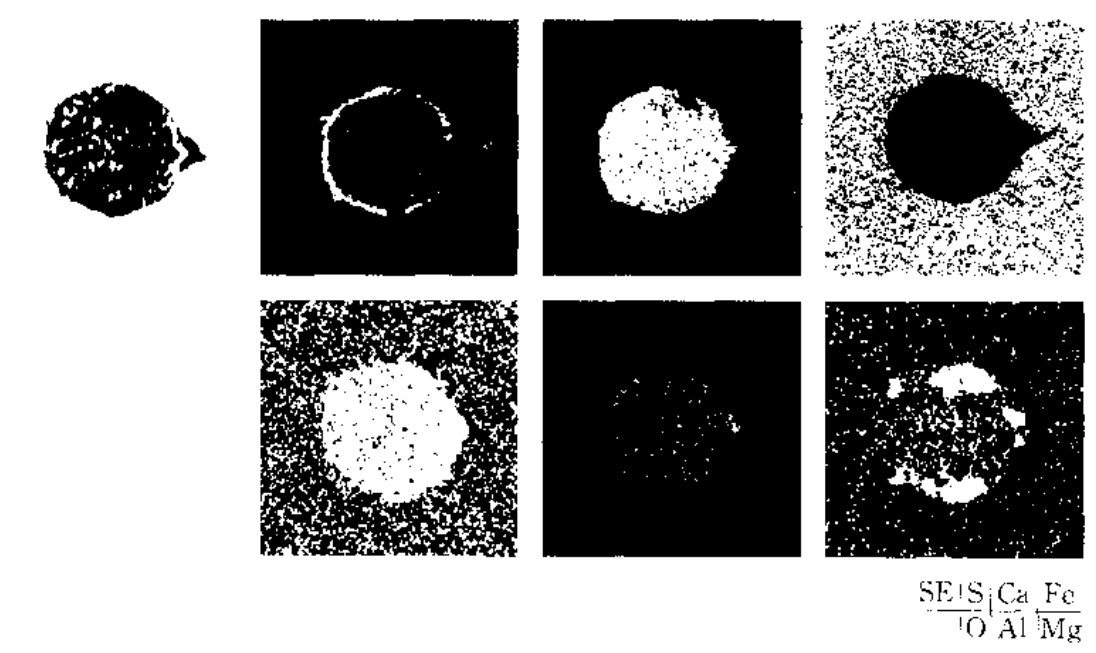
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu
0.40	0.62	0.25	0.012	0.011	0.97	0.04	0.08

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 终脱氧加硅钙

试样状态

轧材上取样



夹杂物成分，%(电子探针分析)

周围的夹杂	Ca	S	Fe	Mg
	52.1	41.8	4.7	痕量

夹杂物类型

- 1 (Ca, Fe)S
- 2 钙铝酸盐

图3.53



钢 号 GCr15

钢的成分, %

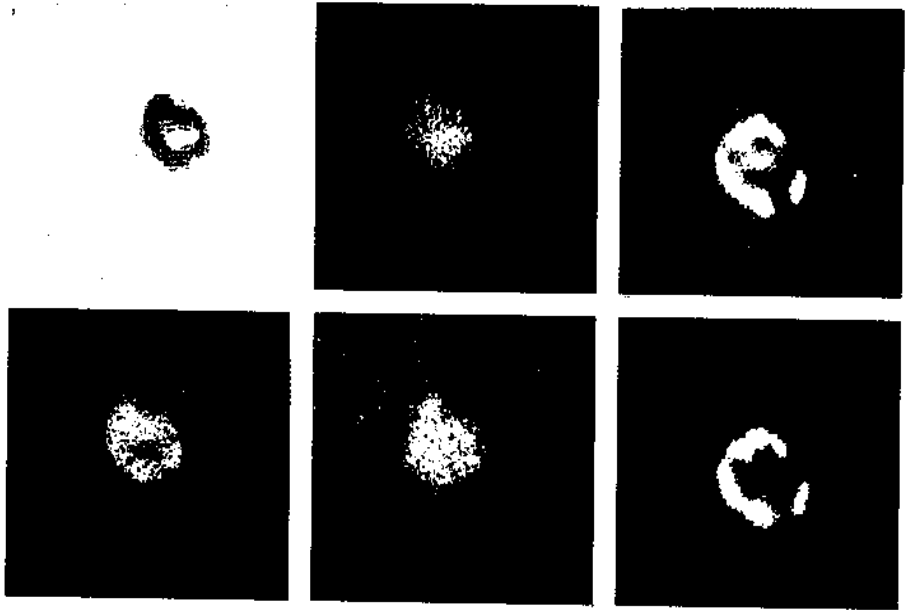
C	Si	Mn	P	S	Cr
0.98	0.26	0.31	0.014	0.008	1.45

冶炼条件

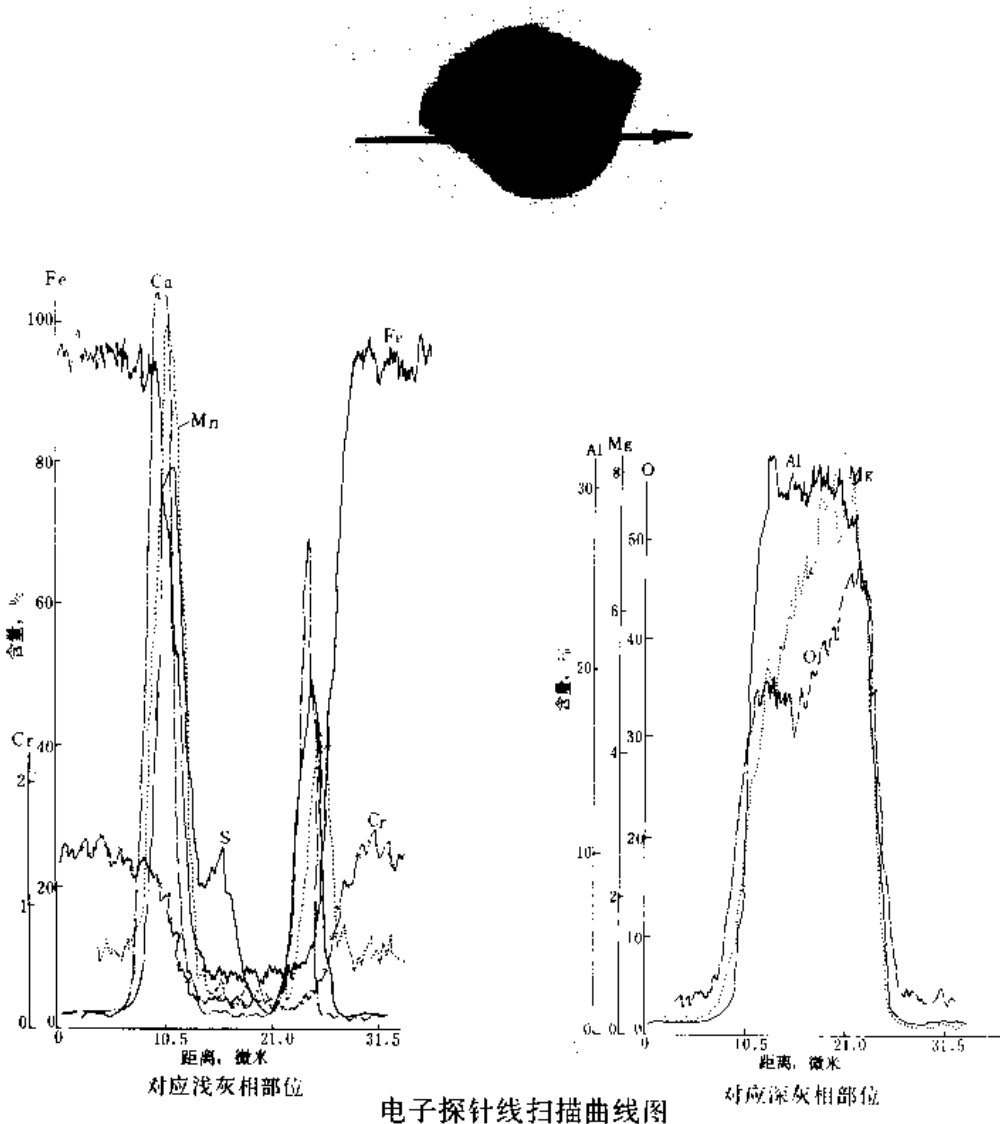
碱性电炉冶炼

试样状态

钢坯上取样, 压缩比~3.5



SE	Al	Ca
Mg	O	S



电子探针线扫描曲线图

夹杂物成分,

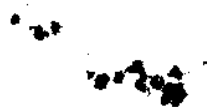
%(电子探针分析)

深灰相			
O	Mg		
46.8	8.7		
Al	Si	Cr	Mn
30.1	0.3	0.2	0.1
Fe			
14.3			

夹杂物类型

浅灰相(边缘)
(Ca,Mn)S
深灰相
MgO · Al₂O₃

图3.54



明视场 紫灰、淡灰黄色两相 (另见图3.142)
 暗视场 紫灰相透明, 淡灰黄色相不透明
 偏振光 两相都为各向异性
 ×500

钢的成分, %

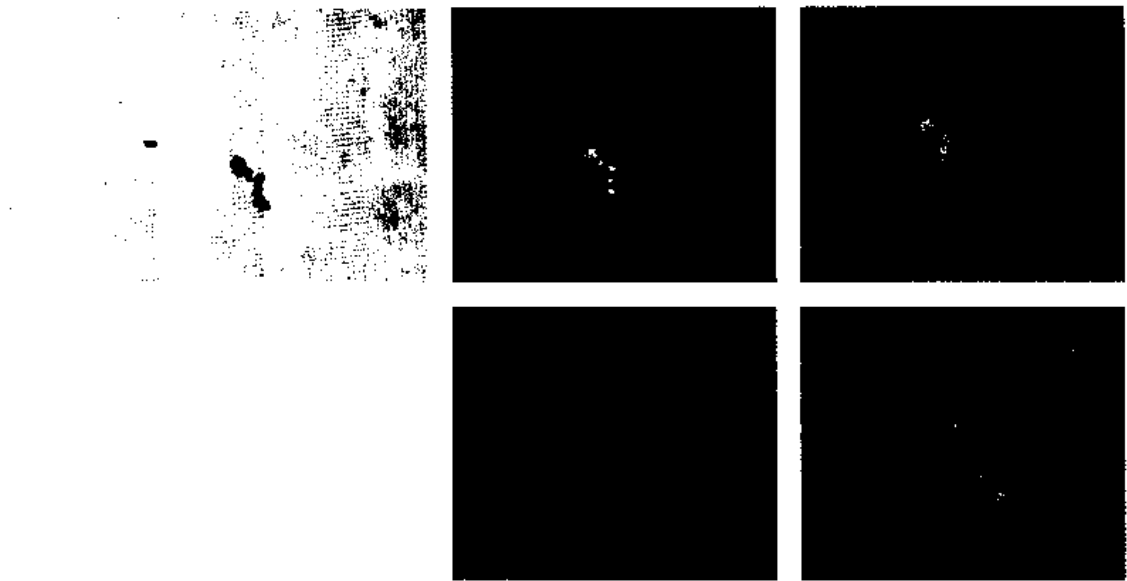
C	Mn	Si	S	O
0.46	<0.05	<0.05	0.02	0.003

冶炼条件

工业纯铁在感应炉内熔化加碳脱氧后, 加入硫化铁、硒

试样状态

锻造、锻造比~2



SE	Al	O
	Se	S

夹杂物类型

- 紫灰相 Al_2O_3
- 淡灰黄色相 $\text{Fe}(\text{S},\text{Se})$

图3.55



明视场 (另见图3.143)
暗视场 不透明
偏振光 1 各向同性
 2 各向异性
×500

钢的成分, %

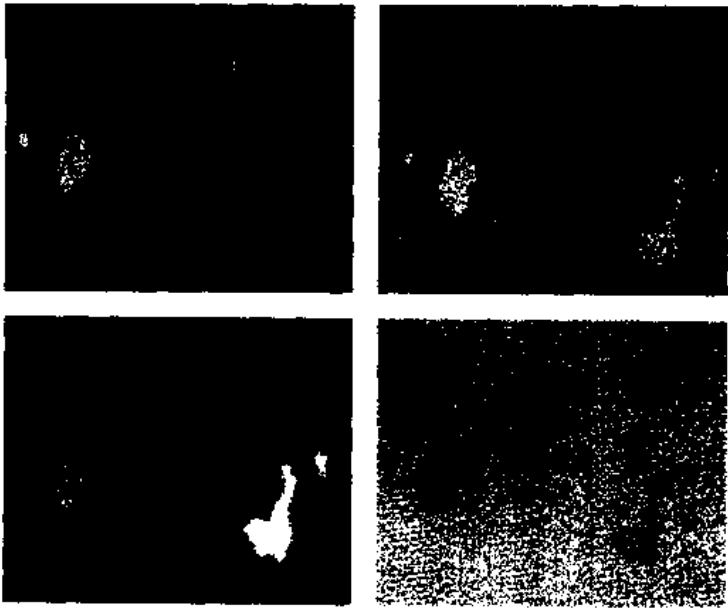
C	Mn	Si	S	O
0.46	<0.05	<0.05	0.02	0.003

冶炼条件

工业纯铁在感应炉熔化, 加碳脱氧后, 加入硫化铁、硒、混合稀土金属

试样状态

锻造, 锻压比 2



夹杂物类型

- 1 $RE_x (S, Se)_y$
- 2 $Fe(S, Se)$

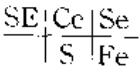


图3.56



明视场 灰黄色 (另见图3.144)
暗视场 不透明, 比基体暗
偏振光 浅黄色, 各向异性
×1000

钢 号 10Ti

钢的成分, %

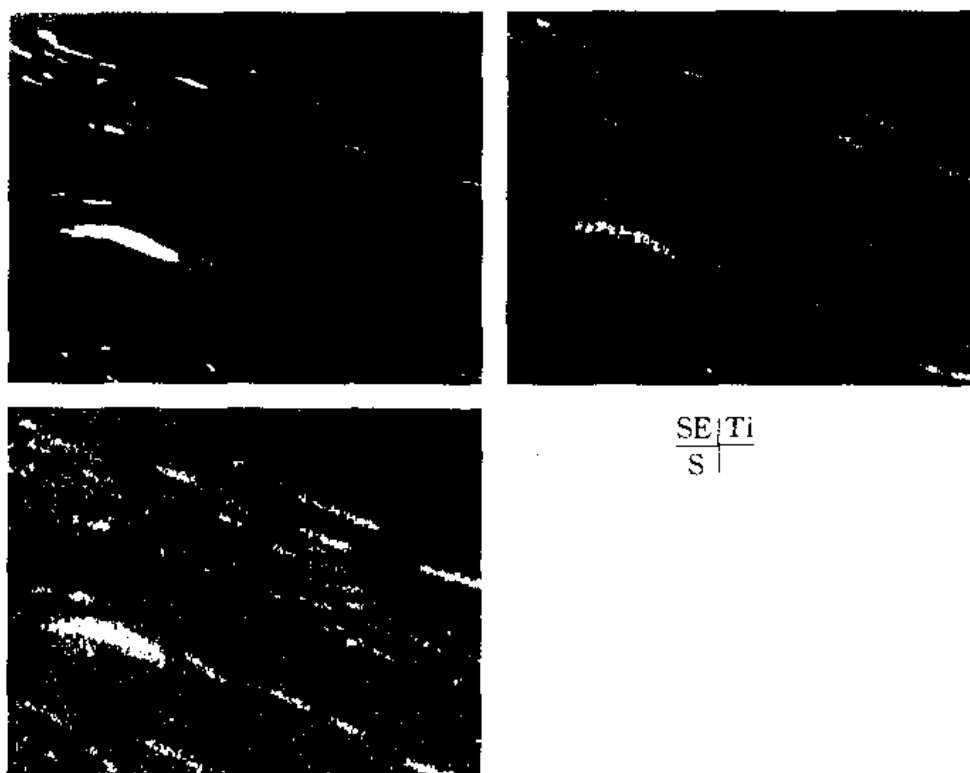
C	Si	Mn	P	S	Ti	O ₂
0.10	0.20	0.40	0.021	0.034	0.12	0.0045

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 终脱氧加铝0.75公斤/吨

试样状态

铸态



夹杂物成分, % (电子探针分析)

C	S	Ti
14.1	21.6	66.8

夹杂物晶体结构

Ti_2S (ASTM 卡11-664)

夹杂物类型

$\text{Ti}_2(\text{S},\text{C})$

图3.57



明视场 1 灰黄色
2 橙黄色
暗视场 两相均不透明, 比金属基体更暗
偏振光 1 橙黄色, 各向异性
2 黄色, 各向同性
×1000

钢 号 10Ti

钢的成分, %

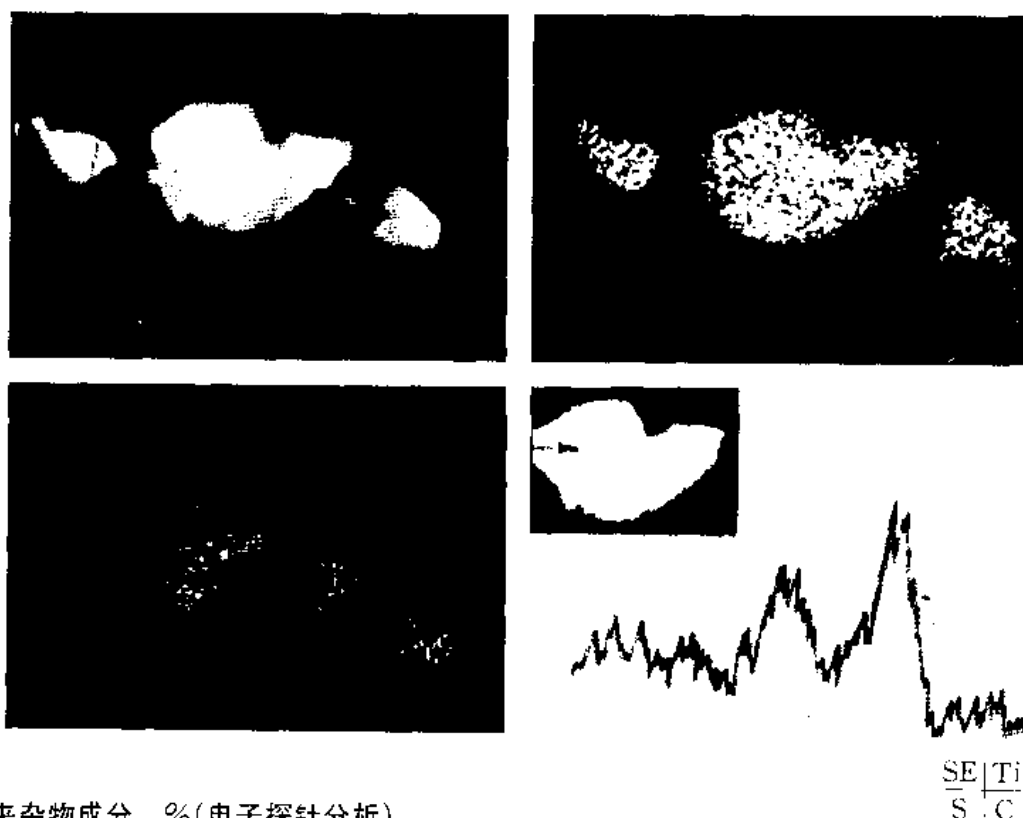
C	Si	Mn	P	S	Ti	O
0.10	0.20	0.40	0.021	0.034	0.12	0.0045

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 终脱氧加铝0.75公斤/ 吨

试样状态

铸态



夹杂物成分, %(电子探针分析)

	C	S	Ti
1	13.7	21.4	67.4
2	1.5	0	76.9

夹杂物类型

- 1 硫化钛
- 2 氮化钛(含少量C)

图3.58



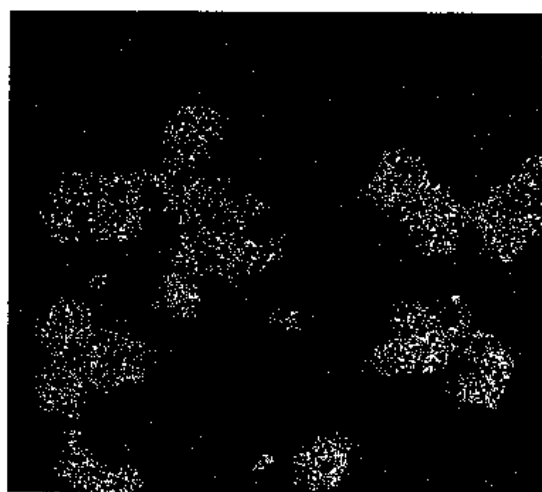
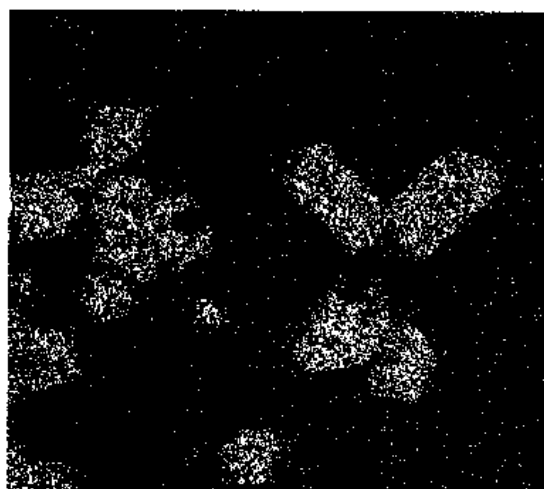
明视场 浅灰色
暗视场 不透明, 有亮边
偏振光 各向异性
×500

合金成分

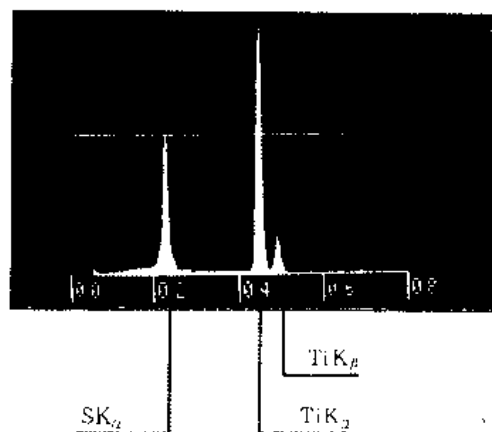
Ni - Al - Ca

试样状态

棒材



S, Ti



X射线能谱分析结果(对应1)

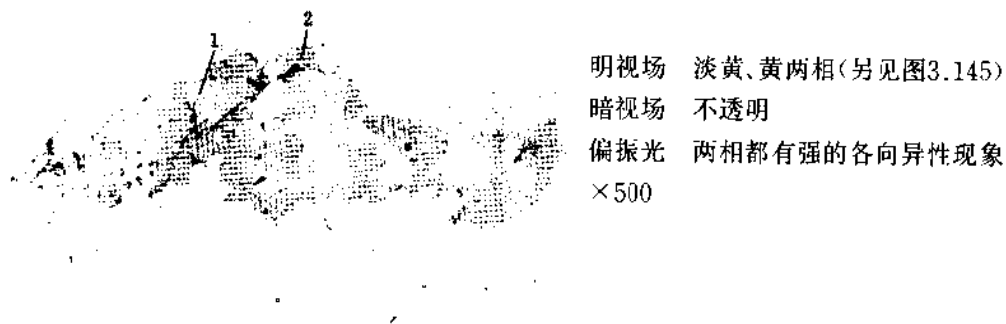
夹杂物成分, % (电子探针分析)

	S	Ti	Al	Mg
1	29.5	70.5		
2	23.6	50.7	19.8	5.9
3	27.4	72.6		

夹杂物类型

硫化钛

图3.59



钢的成分, %

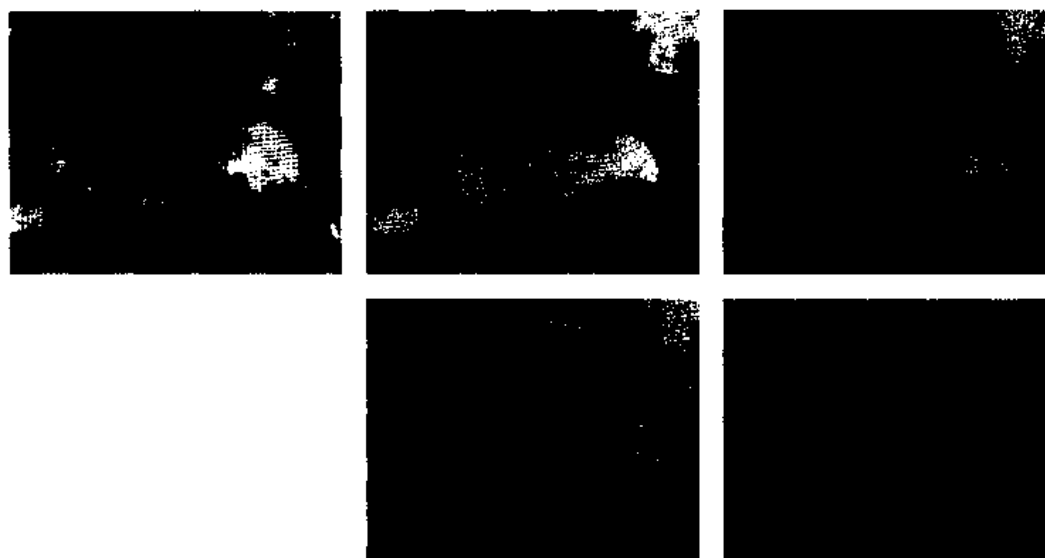
C	Mn	Si	S	Zr
0.53	0.009	<0.05	0.031	0.9

冶炼条件

工业纯铁在感应炉内熔化, 加碳脱氧后再加FeS和金属锆

试样状态

锻造, 压缩比为2



夹杂物成分, %(电子探针分析)

	O	S	Zr
1	12.0	9.2	78.8
2	12.3	5.6	82.2

夹杂物类型

Zr(O, S)

SE, Zr | S
| O | N

3.4 氮 化 物

图3.60



明视场 深灰色
暗视场 金黄和米黄色
偏振光 绿宝石色和粉红色, 各向异性
×500

钢 号 38CrMnAl

钢的成分%

未分析

冶炼条件

碱性平炉冶炼

试样状态

钢材上取样

夹杂物成分, %(电子探针分析, 未修正)

Al	N
60.1	30.1

夹杂物类型

AlN

图3.61



明视场 灰紫色 (另见图3.146)
暗视场 透明亮黄色
偏振光 五彩色, 各向异性
×500

钢的成分, %

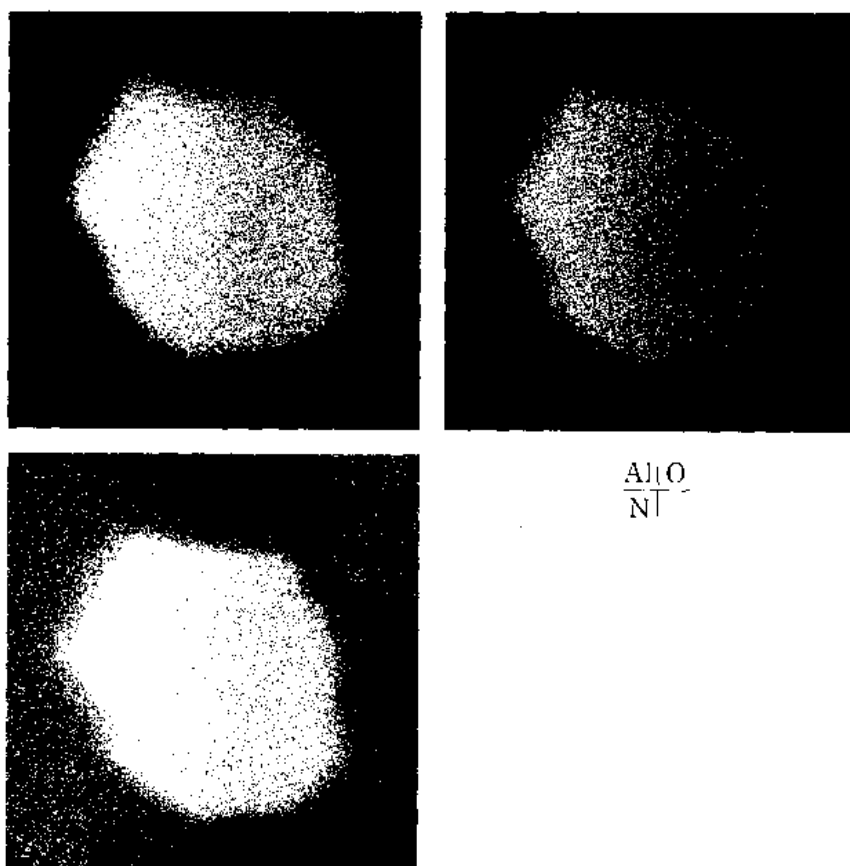
C	Mn	Cr	Al	O
0.44	1.41	3.28	0.51	0.0061

冶炼条件

工业纯铁在感应炉内熔化, 加入碳、金属铬, 铝后再加Mn-N合金

试样状态

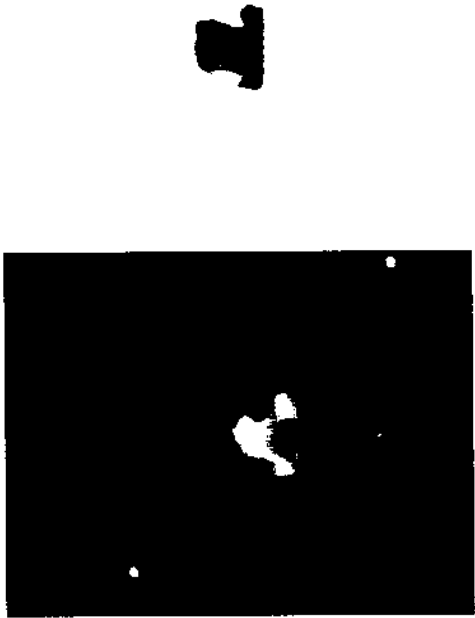
铸态



夹杂物类型

Al(N,O)

图3.62



明视场 灰紫色
暗视场 透明, 亮黄
偏振光 透明, 各向异性
×500

钢 号 38CrMnAl

钢的成分, %

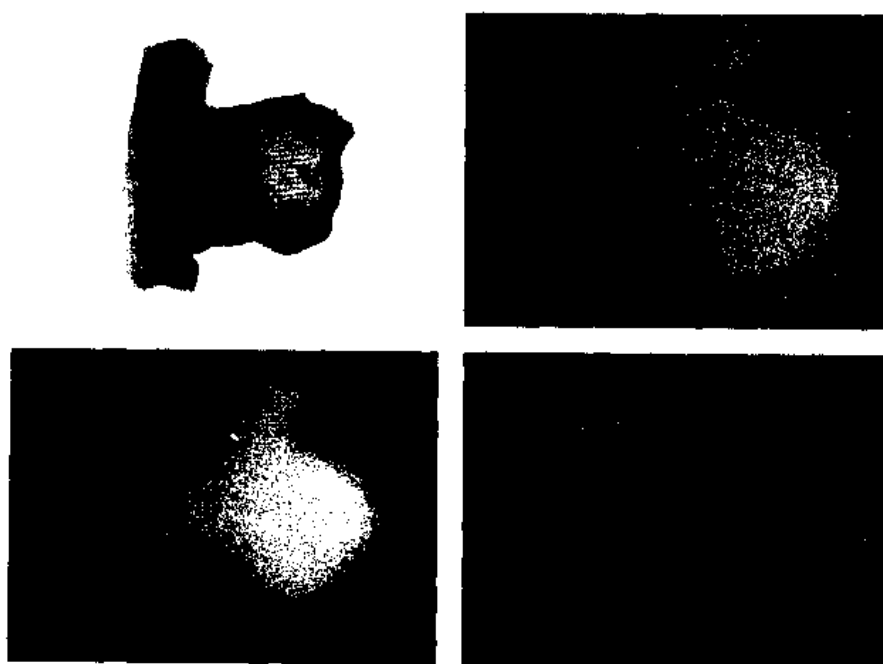
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	V
0.37	0.30	0.55	0.014	0.01	1.15	0.25	0.90	0.15

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼

试样状态

钢材上取样, 压缩比 4



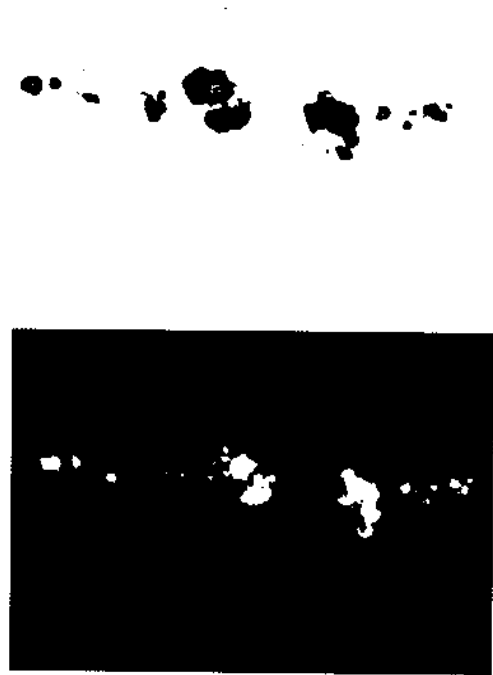
夹杂物显微硬度 HM1150

$\frac{\text{SEI} \text{ O}}{\text{Al} \text{ N}}$

夹杂物类型

Al(O,N)

图3.63



明视场 灰色稍带紫色
暗视场 透明, 黄绿色
偏振光 黄绿色, 各向异性
×400

钢 号 18CrNiW

钢的成分, %

未分析

冶炼条件

碱性电炉冶炼

试样状态

钢材上取样

夹杂物成分, %(电子探针分析, 未修正)

Al	O	N
32.0	47.0	10.0

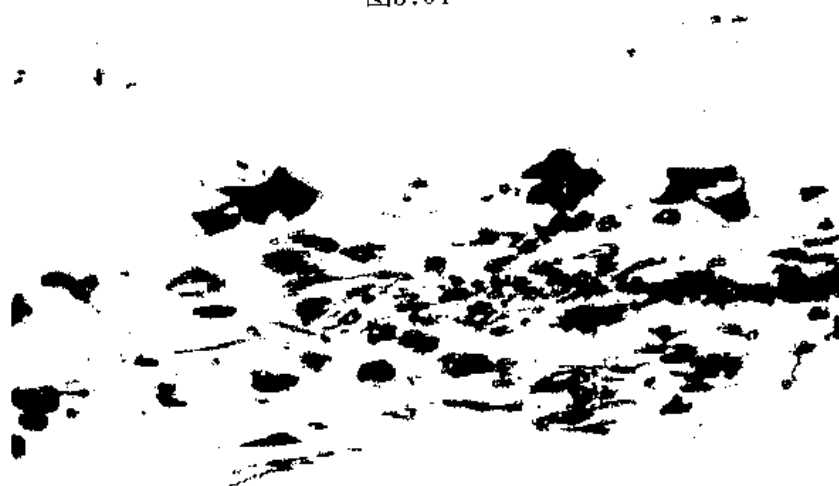
夹杂物类型

Al(O,N)

3.5 稀土夹杂物

3.5.1 稀土氧化物

图3.64



明视场 (另见图3.147)

暗视场 透明

偏振光 各向异性

×500

钢 号 25Mn Ti B

钢的成分 %

C	Mn	P	S	Ti	B	RE	O
0.26	1.44	0.012	0.026	0.08	0.003	0.038	0.004

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 锭模中加入稀土金属

试样状态

钢坯上取样, 压缩比~3.5

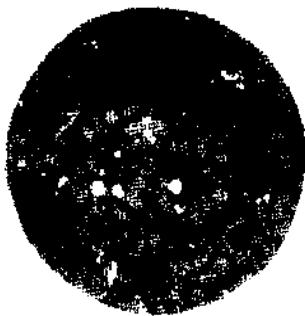
夹杂物成分, % (电子探针分析)

Ce	La	Pr	Nd	O
49.9	12.6	6.7	15.5	12.4

夹杂物类型

 RE_2O_3

图3.65



明视场(另见图3.148)
暗视场 透明, 棕黄色
偏振光 各向同性
×500

钢的成分, %

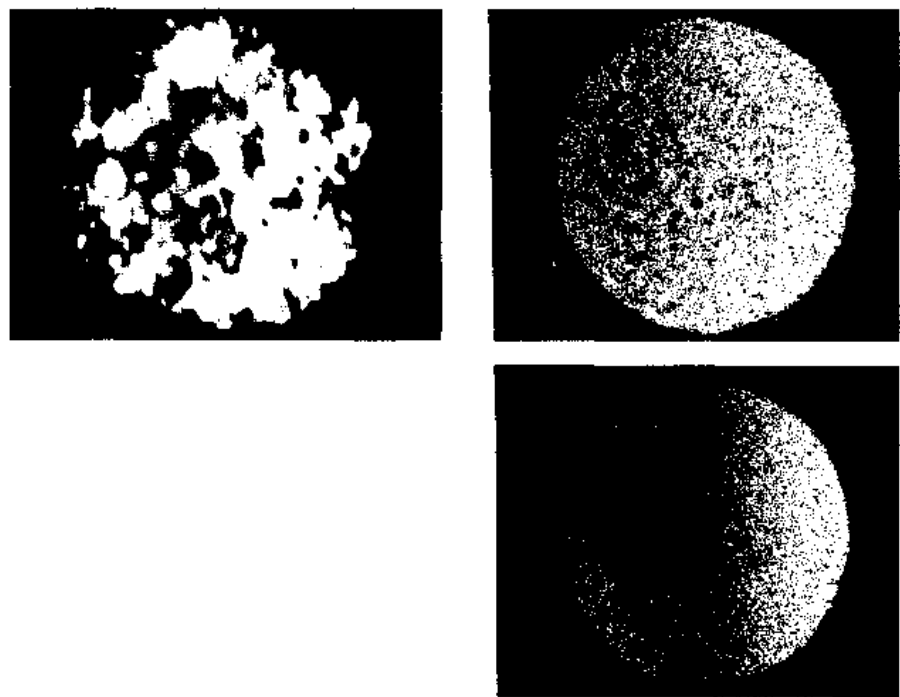
C	Mn	S	RE	O
<0.05	<0.05	0.008	0.11	0.067

冶炼条件

工业纯铁在实验室感应炉内熔化, 浇注前在熔池中加入混合稀土金属

试样状态

铸 态



SE|Ce
|O

夹杂物成分, %(电子探针分析)

	Ce	La	Nd	Pr	Al	Si	Fe	S	O
深灰相	57.2	9.3	15.9	痕量	无	无	无	无	16.4
浅灰相	54.9	9.0	11.6	痕量	无	无	无	无	20.2

夹杂物类型

稀土氧化物

深灰相 RE_2O_3

浅灰相 REO_2

图3.66



明视场 深灰、浅灰两相
暗视场 不透明
偏振光 各向同性
×500

钢的成分, %

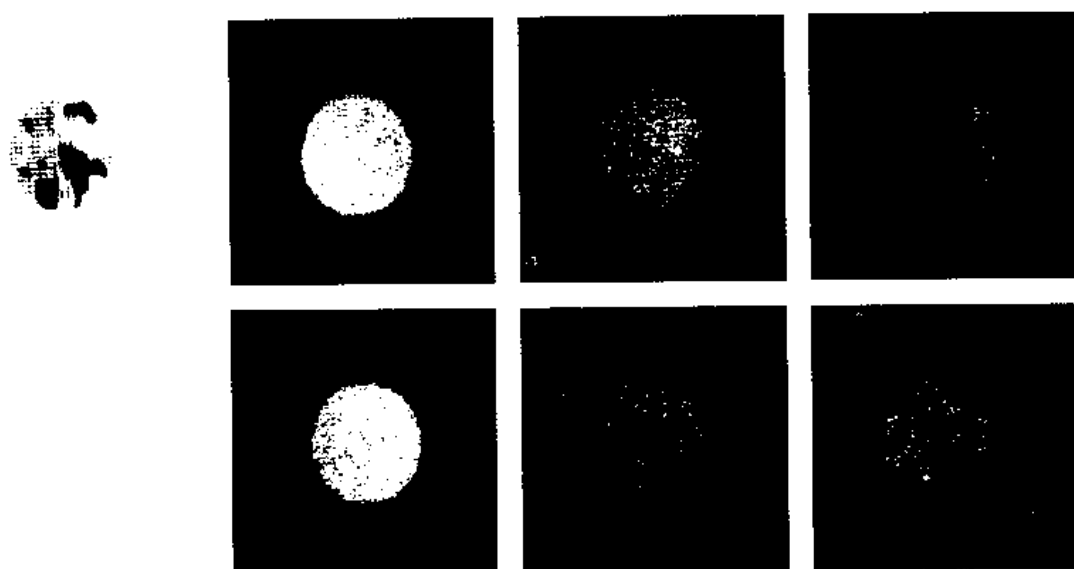
C	Mn	Si	RE
<0.05	<0.05	<0.05	~0.05

冶炼条件

工业纯铁在感应炉内熔化, 浇注前在熔池中加入混合稀土金属0.6%

试样状态

铸态



SE:Ce|La|Pr
Nd|O|Si

夹杂物成分, % (电子探针分析)

	Ce	La	Pr	Nd	Fe	O
深灰相	39.0	7.2	6.4	16.5	10.2	20.7
浅灰相	47.8	12.4	5.1	13.3	4.9	16.2

夹杂物显微硬度 HM

深灰相	530
浅灰相	280

夹杂物类型

深灰相	稀土氧化物	(REO_2 含 Fe、微量 Si)
浅灰相	稀土氧化物	(RE_2O_3 含 Fe)

图3.67



明视场 (另见图3.149)
暗视场 小球半透明, 大球透明
偏振光 弱各向异性
×500

钢的成分, %

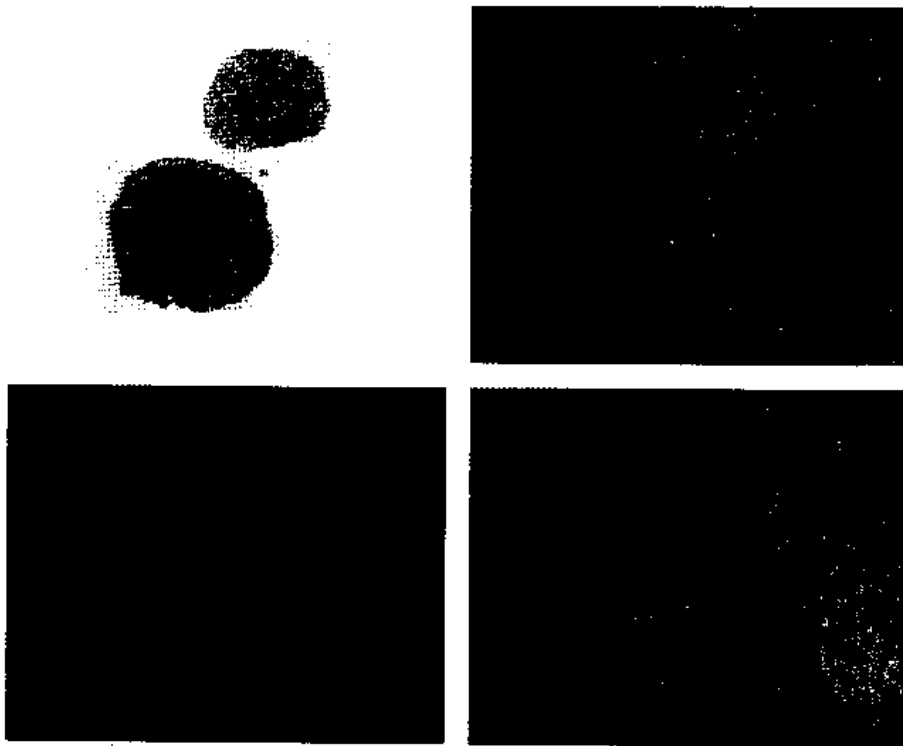
C	Mn	Si	O	S	RE
<0.05	<0.05	<0.05	0.067	0.096	0.054

冶炼条件

工业纯铁在感应炉熔化后, 加入混合稀土金属0.6%浇注成锭

试样状态

铸 态



夹杂物成分, % (电子探针分析)

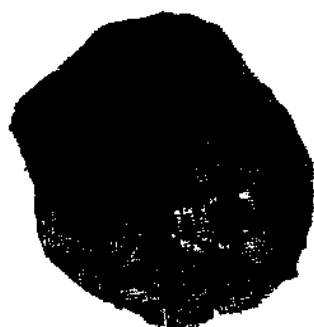
小球的深灰相	Ce	La	Pr	Nd	Fe	O	Si
	37.8	16.9	5.2	10.8	7.2	15.5	6.6
小球的浅灰相	Ce	La	Pr	Nd	Fe	O	
	42.9	15.4	5.3	12.8	7.8	15.9	

夹杂物类型

深灰相 RE_2O_3 (含Si, Fe)

浅灰相 RE_2O_3 (含Fe)

图3.68



明视场 (另见图3.150)

暗视场 半透明

偏振光 弱各向异性

×500

钢的成分, (%)

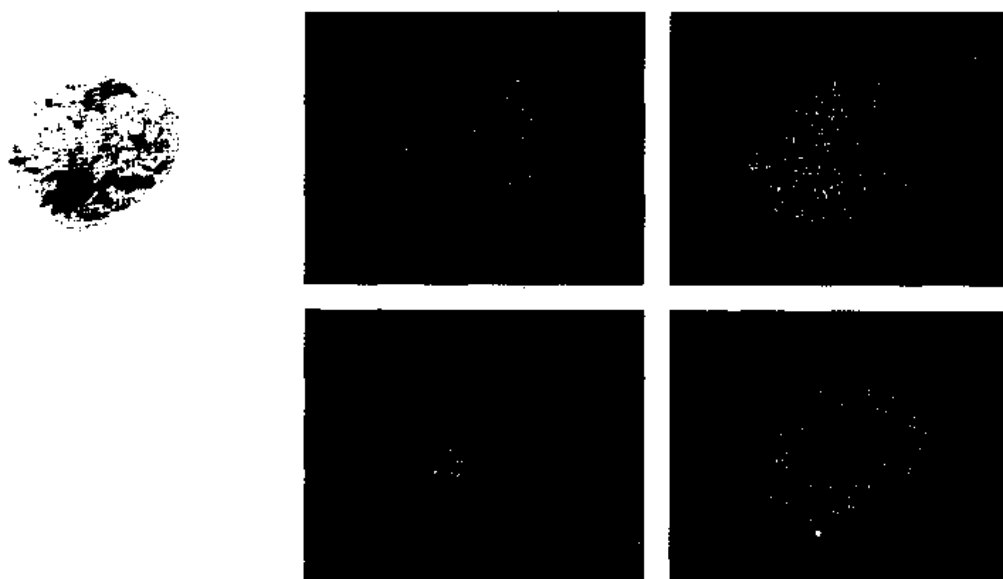
C	Mn	Si	O	S	RE
<0.05	<0.05	<0.05	0.067	0.096	0.054

冶炼条件

工业纯铁在感应炉熔化后, 加入FeS, 混合稀土金属

试样状态

铸 态



夹杂物成分, % (电子探针分析)

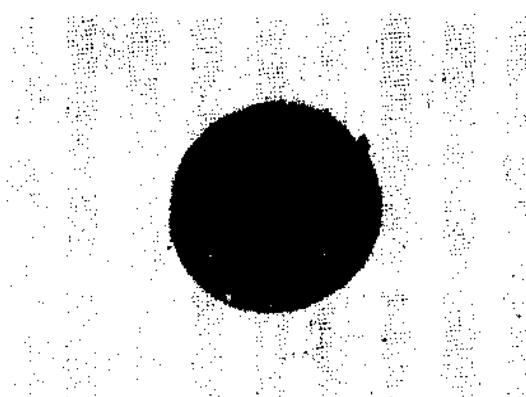
	La	Ce	Pr	Nd	O	
浅灰相	7.2	50.4	4.8	11.3	26.4	
	La	Ce	Pr	Nd	Si	O
深灰相	11.2	41.0	4.1	9.0	7.0	27.8

夹杂物类型

浅灰相 稀土氧化物

深灰相 稀土氧化物(含硅)

图3.69



明视场 深灰、 浅灰两相
暗视场 半透明、 浅灰相带黄色
偏振光 深灰相各向同性， 浅灰相各向异性
× 500

钢的成分, %

C	Mn	Si	O	S	RE
<0.05	<0.05	<0.05	0.067	0.096	0.054

冶炼条件

工业纯铁在感应炉熔化后， 加入混合稀土金属0.6%， 浇注成小锭

试样状态

铸 态

夹杂物成分, %(电子探针分析)

	La	Ce	Pr	Nd	Fe	O
深灰相	14.2	37.2	6.3	13.9	9.2	19.1
浅灰相	10.5	48.1	5.9	11.8	9.3	14.3

夹杂物类型

深灰相 REO_2 浅灰相 RE_2O_3

图3.70



明视场 (另见图3.151)
 暗视场 半透明, 绿色
 偏振光 弱各向异性
 ×500

钢 号 16Mn

钢的成分, %

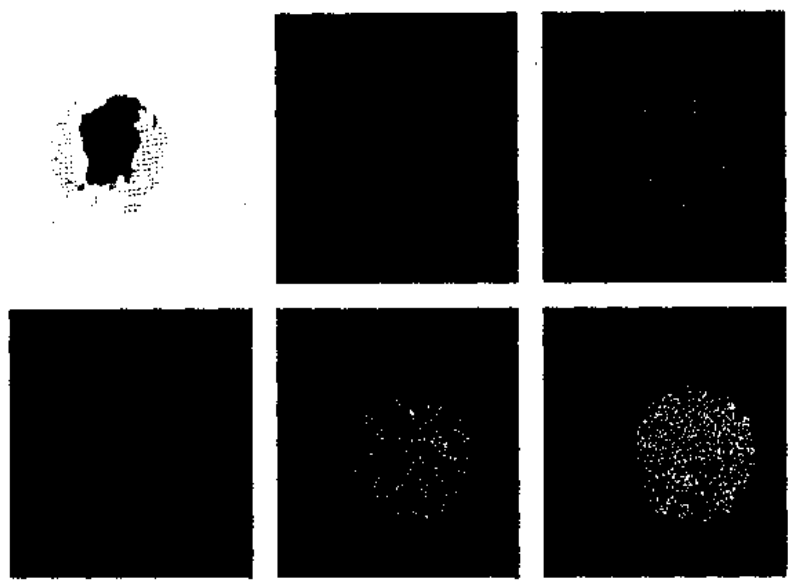
C	Mn	Si	P	S	RE
0.16	1.5	0.41	0.02	0.015	0.005

冶炼条件

碱性电炉冶炼, 终脱氧加铝, 钢包中加稀土硅铁合金

试样状态

板材上取样, 压缩比~13



夹杂物成分, %(平均)

Ce	La	Si	Ca	O	Pr	Nd
55.3	16.4	2.8	1.3	13.8	3.0	7.3

夹杂物类型

- 浅灰相 稀土氧化物
- 深灰相 稀土氧化物(含硅)

SE	Ce	Ca
Al	Si	O

图3.71



明视场 (另见图3.152)
 暗视场 边缘半透明, 绿色
 小球不透明
 偏振光 各向同性
 ×500

钢 号 16Mn

钢的成分%

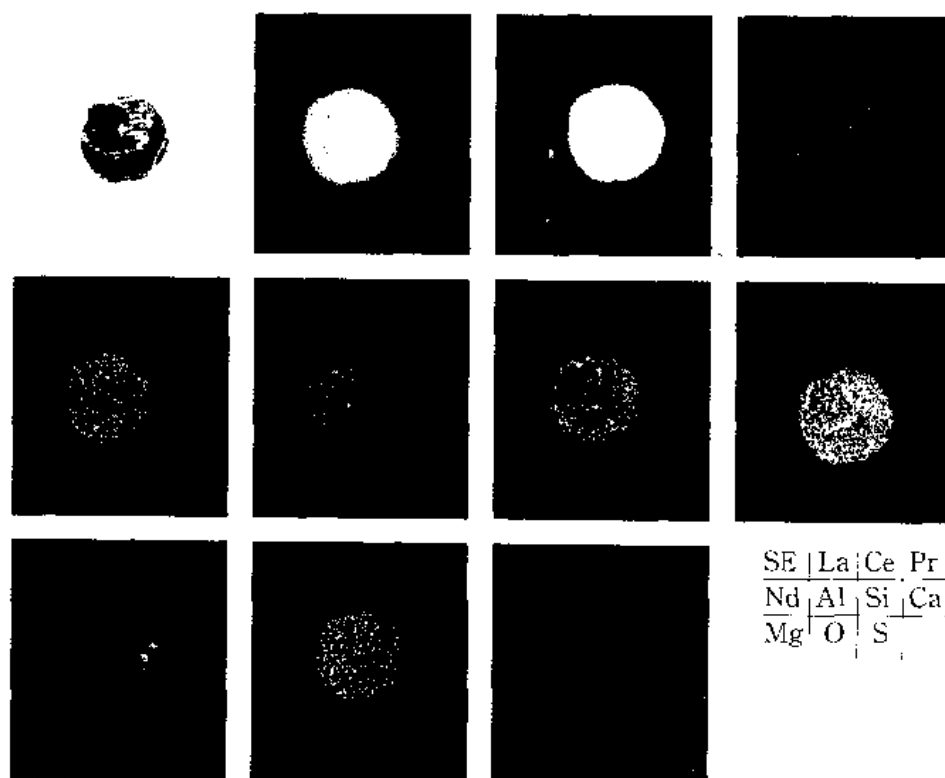
C	Mn	Si	P	S	RE
0.16	1.5	0.41	0.02	0.015	0.005

冶炼条件

碱性电炉冶炼, 终脱氧加铝, 钢包中加稀土硅铁合金

试样状态

板材上取样, 压缩比~13



夹杂物成分, % (电子探针分析)

深灰相	Ce	La	Pr	Nd	Mg	O	Mn	Al	Si
	40.9	10.6	2.7	6.2	5.4	27.2	1.8	1.9	1.3
浅灰相	Ca	Ce	La	Pr	Nd	Al	O	S	
	1.7	42.8	9.8	2.7	6.8	4.5	26.9	0.9	

夹杂物类型

深灰相	RE-Mg Ca氧化物
浅灰相	RE-Al氧化物

图3.72



明视场(另见图3.153)

暗视场 透明

偏振光 各向异性

×500

钢 号 GCr15

钢的成分, %

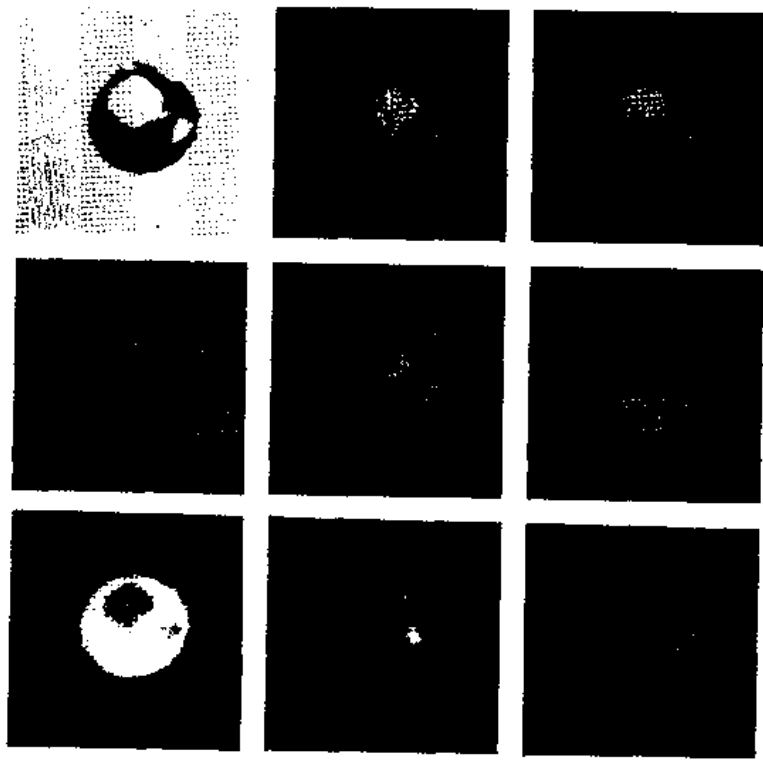
C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	RE
0.96	0.36	0.19	<0.003	0.016	1.56	0.037	0.077

冶炼条件

实验室冶炼, 浇注前加入混合稀土金属

试样状态

锻造后取样, 淬火



夹杂物成分, % (电子探针分析)

									SE	La	Ce
									Pr	Nd	Al
块状相	Ce	La	Pr	Nd	Al	Ca	Fe	O	Ca	Mg	O
	37.5	5.7	2.3	9.5	10.1	11.9	7.7	15.3			

球状基体

Al	Ca	Fe	O
13.8	48.4	6.7	31.1

夹杂物类型

- 块状相 RE_2O_3 (含Al、Ca、Fe)
- 球状基体 钙铝酸盐(含Mg)

图3.73



明视场 (另见图3.154)

暗视场 透明、绿色

偏振光 各向同性

×500

钢 号 16Mn

钢的成分, %

C	Mn	Si	P	S	RE
0.16	1.5	0.41	0.02	0.015	0.005

冶炼条件

碱性电炉冶炼, 终脱氧加铝, 钢包中加稀土硅铁合金

试样状态

板材上取样, 压缩比~13

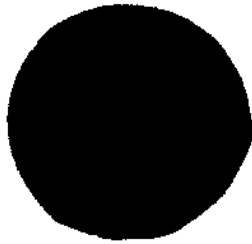
夹杂物成分, % (电子探针分析)

La	Ce	Pr	Nd	Al	Mn	Si	Ca	Mg	S	O
13.3	38.5	2.1	6.3	2.5	0.9	1.8	1.2	0.6	1.3	29.7

夹杂物类型

稀土氧化物(含少量Al、Ca、Si、S), 边缘系空洞

图3.74



明视场 (另见图3.155)
暗视场 透明, 蓝绿色
偏振光 各向同性
×500

钢 号 35Cr Mn Mo
钢的成分, %

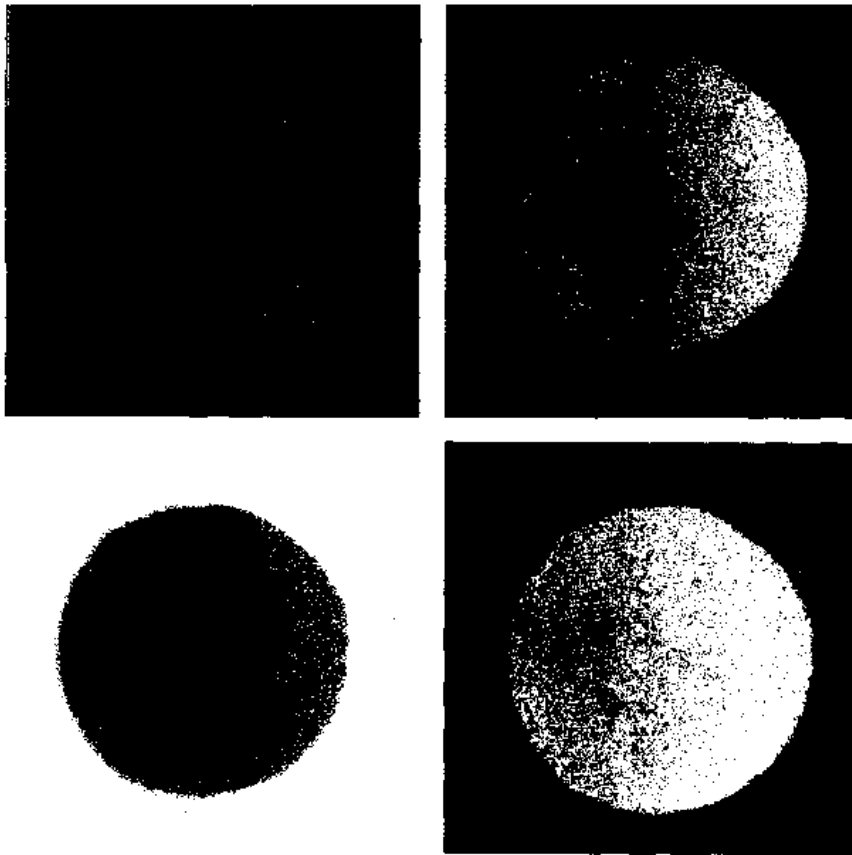
C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo
0.35	1.3	0.6	0.015	0.016	1.5	0.5

冶炼条件

酸性平炉冶炼, 钢包中加入混合稀土金属, 上注成 5 吨锭

试样状态

钢锭解剖取样, 铸态



$\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}} \bigg| \frac{\text{O}}{\text{Ti}}$

夹杂物成分, % (电子探针分析)

Ce	La	Pr	Nd	Fe	Mn	Ti	Si	O
22.5	5.0	1.5	10.6	1.6	1.9	12.7	5.4	36.7

夹杂物类型

(RE-Ti-Si)_x O_y 氧化物

图3.75



明视场 (另见
图3.156)
暗视场 外缘半透明,
中间球体不
透明
偏振光 灰色块状相
有强的各向
异性, 深灰
相各向同性
×500

钢的成分, %

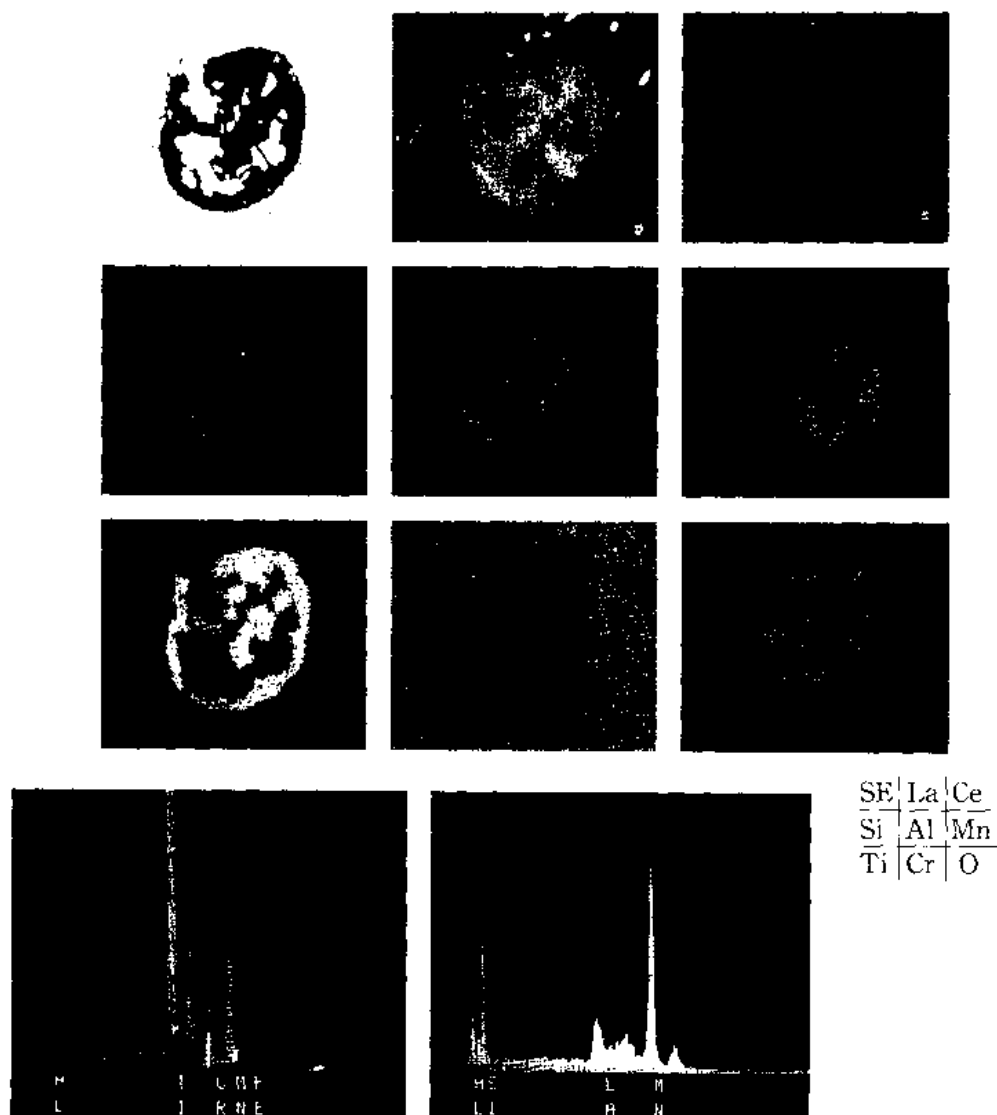
C	Mn	Si	Cr	Ni	Ti	Mo	S	RE
0.08	2.5	0.7	17	12	0.5	2.0	0.003	0.19

冶炼条件

实验室用中频感应炉熔炼, 浇注前在熔池中加入混合稀土金属

试样状态

铸态



X射线能谱分析结果

左：灰色块状相；右：深灰相

夹杂物成分，% (电子探针分析)

	O	Al	Ti	Mn	Fe	Cr	Si	La	Ce	Pr	Nd
灰色相	42.8	1.2	41.8	8.6	4.7	4.5	0	0	0	0	0
深灰相	45.1	7.1	3.1	17.3	5.9	2.6	9.6	3.3	1.4	0.9	3.8

夹杂物类型

灰色块状相 α - Ti_2O_3 (含Mn, Cr)

深灰相 $(\text{RE-Al-Si-Mn})_x\text{O}_y$ 氧化物

图3.76



明视场 (另见图3.157)
暗视场 透明, 金黄色
偏振光 强各向异性
×500

钢的成分, (%)

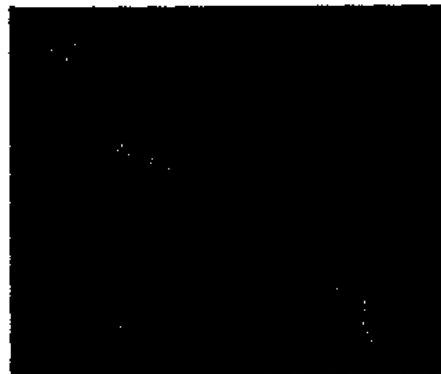
C	Mn	RE	O
0.31	0.52	0.50	0.015

冶炼条件

工业纯铁在感应炉通入惰性气体熔化后, 加碳、锰再加稀土金属

试样状态

铸态



夹杂物成分, %(电子探针分析)

Ce	La	Pr	Nd	Fe	O
41.9	10.3	5.1	5.8	8.6	28.2

夹杂物类型

RE-Fe-O 氧化物

图3.77



明视场 (另见图3.158)
暗视场 不透明
偏振光 弱各向异性
×500

钢 号 16Mn

钢的成分, %

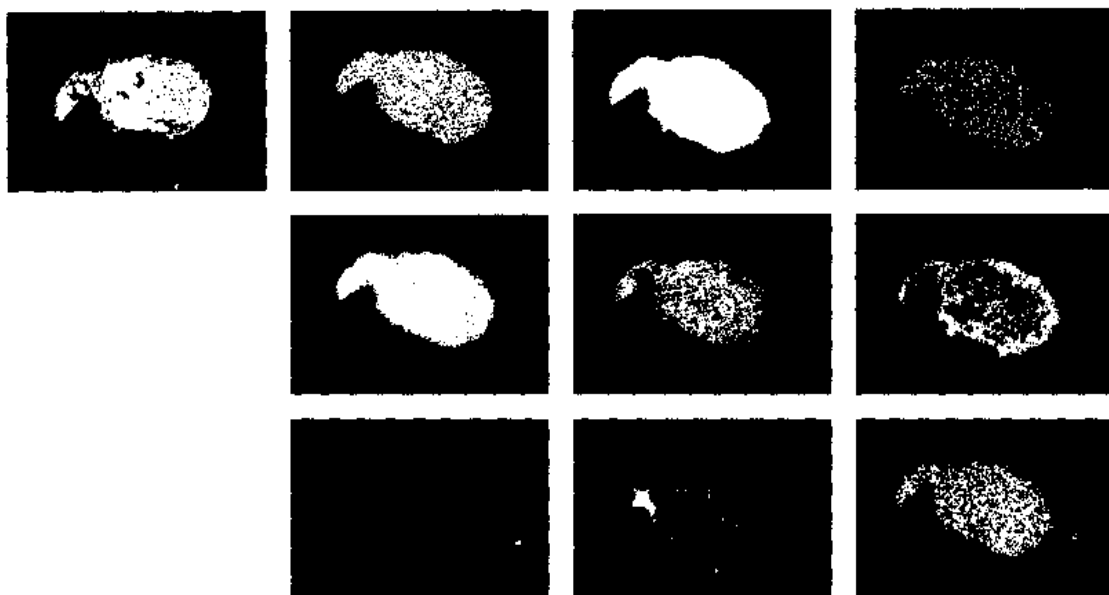
C	Mn	Si	P	S	RE
0.16	1.49	0.51	0.019	0.012	0.037

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 钢包中加入0.2%稀土硅铁合金, 下注成 8 吨锭

试样状态

钢锭解剖后取样, 铸态



夹杂物成分, % (电子探针分析)

	La	Ce	Pr	Nd	Si	Al	S	Ca	O	Mn
1	11.3	35.9	2.4	5.6	2.3	4.9	7.1	1.8	28.7	0
2	12.8	40.5	2.9	6.8	0.4	2.3	0	1.2	26.9	1.1

夹杂物类型

- 1 浅灰相 稀土氧硫化物(含Al、Si)
- 2 深灰相 稀土氧化物

SE	La	Ce	Pr
	Nd	Ca	Al
	Si	Mn	O

图3.78



明视场 (另见图3.159)

暗视场 透明, 蓝绿色

偏振光

中灰相 弱各向异性

深灰相 强各向异性

×500

钢 号 35Cr Mn Mo

钢的成分, %

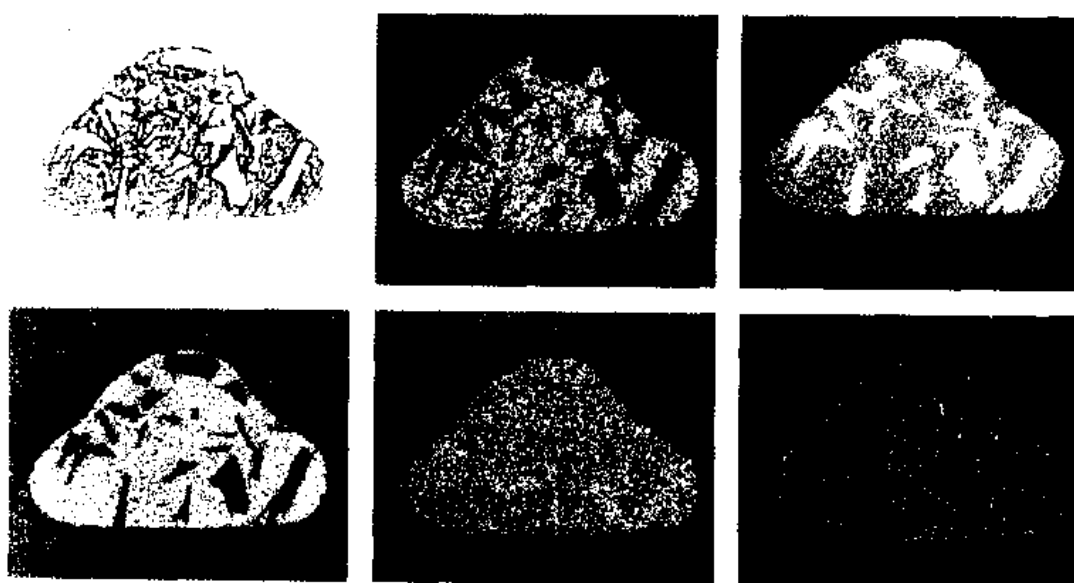
C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo
0.35	1.3	0.6	0.015	0.016	1.5	0.5

冶炼条件

酸性平炉冶炼, 钢包中加入混合稀土金属0.15%, 上注成五吨锭

试样状态

钢锭凝固后取样, 铸态



夹杂物成分, % (电子探针分析)

	O	Mn	Si	Ti	La	Ce	Pr	Nd
浅灰相	36.2	25.7	15.6	3.0	6.6	10.3	2.0	3.3
	O	Si	Mn	Ti	Fe			
深灰相	57.9	41.4	0.2	0.1	0.3			

SE	Ce	Si
Mn	O	Ti

夹杂物类型

中灰相 $(\text{RE} \cdot \text{Mn} \cdot \text{Si} \cdot \text{Ti})_x \text{O}_y$ 氧化物

深灰相 氧化硅

3.5.2 稀土铝酸盐和稀土氧硫化物

图3.79



明视场 (另见
图3.160)
暗视场 透明
偏振光 各向同性
×500

钢 号 25MnTiBR

钢的成分, %

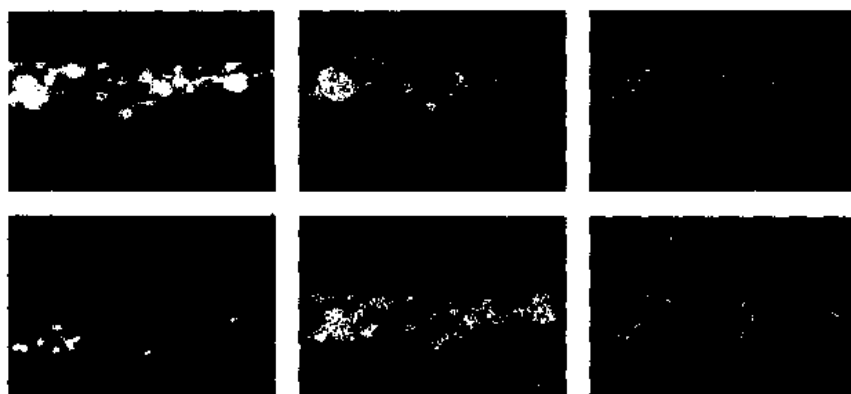
C	Mn	Si	P	S	B	Ti	RE	Al	O
0.25	1.35	0.44	0.015	0.004	0.0027	0.04	0.006	<0.05	0.0069

冶炼条件

碱性电炉冶炼, 终脱氧加铝, 下注, 锭模中加混合稀土金属

试样状态

在钢坯上取样, 加工比~3.5

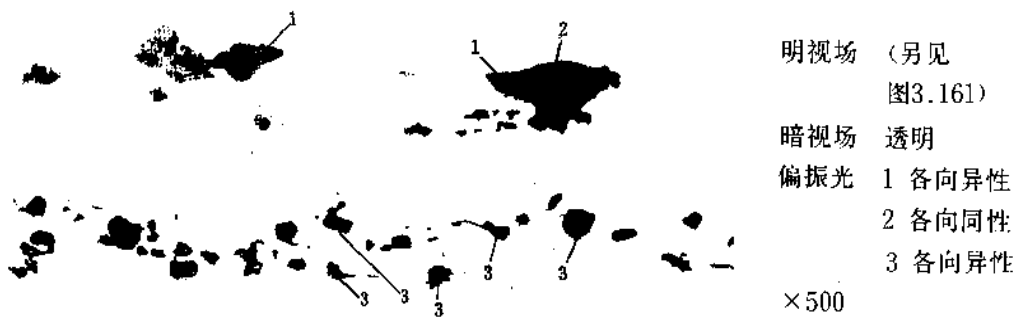


夹杂物类型

稀土铝酸盐(含Ca、Mg)

SEI Ce Ca Al
Mg O S

图3.80



钢 号 25Mn Ti B

钢的成分, %

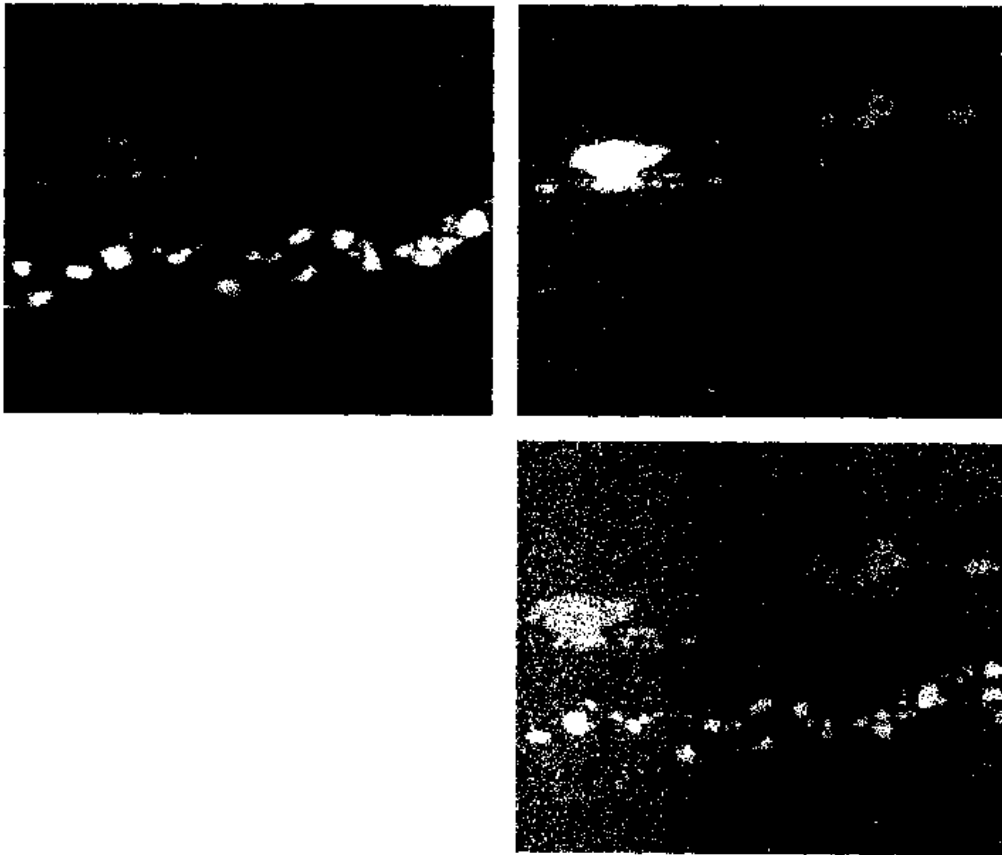
C	Mn	Si	P	S	Ti	B	RE
0.26	1.44	0.44	0.012	0.026	0.08	0.003	0.032

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 铝终脱氧, 下注时在锭模中吊挂加入稀土金属棒

试样状态

在钢坯上取样, 压缩比~3.5



夹杂物类型

- 1 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$
- 2 REAlO_3
- 3 Al_2O_3

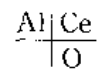


图3.81



钢 号 25Mn Ti B

钢的成分, %

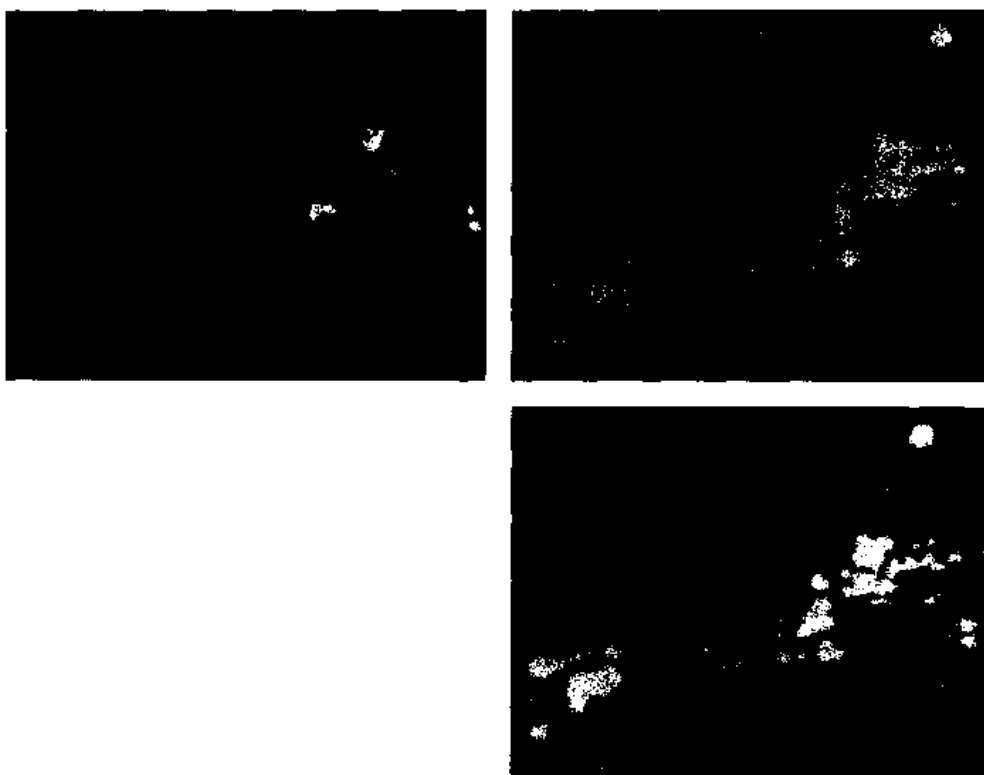
C	Mn	Si	P	S	Ti	B	RE
0.26	1.44	0.44	0.012	0.026	0.08	0.003	0.032

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 铝终脱氧, 下注时在锭模中吊挂加入稀土金属棒

试样状态

钢坯上取样, 压缩比~3.5



夹杂物类型

- 1 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$
- 2 REAlO_3



图3.82



钢 号 20

钢的成分, %

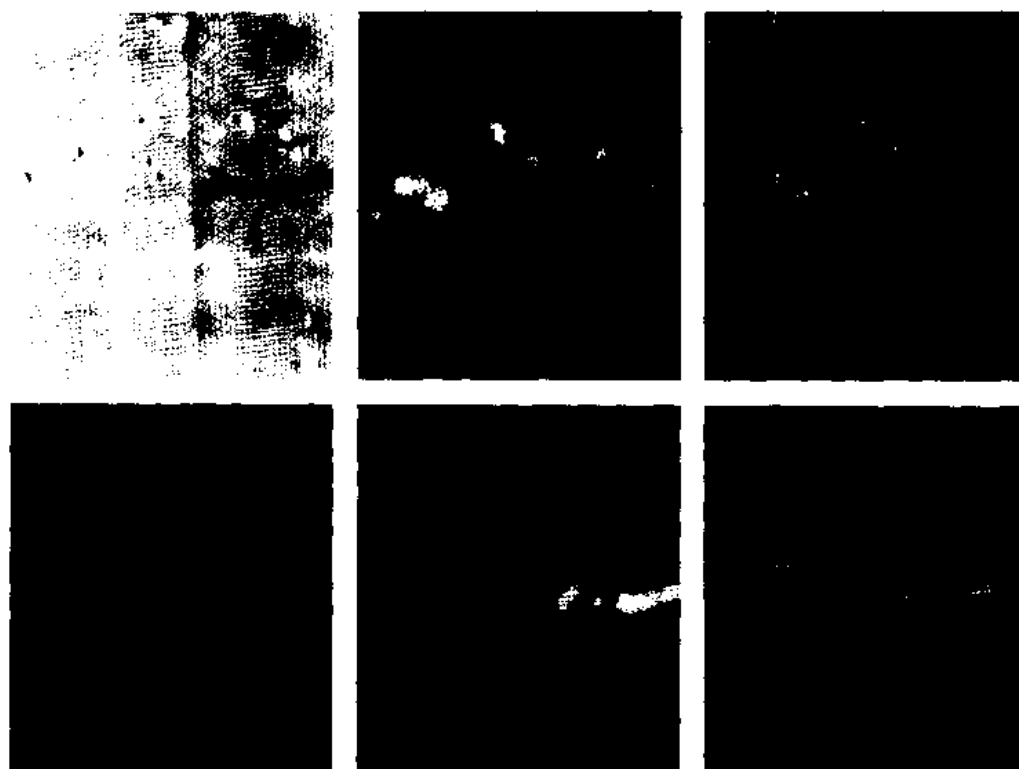
C	Si	Mn	P	S	Al	RE
0.20	0.08	0.42	0.007	0.021	0.055	0.028

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 下注, 锭模中吊挂混合稀土金属棒, 加入量为0.038%

试样状态

钢坯上取样, 加工比~4



夹杂物类型

- 1 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$
- 2 $\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$
- 3 REAlO_3

$\frac{\text{SE}_1\text{Ce}_1\text{La}}{\text{S} \quad \text{Al} \quad \text{O}}$

图3.83



明视场 1 暗灰, 2 中灰
暗视场 1 透明, 灰绿色
2 透明, 暗红色
偏振光 1 各向异性
2 弱的各向异性
×500

钢 号 09Mn

钢的成分, %

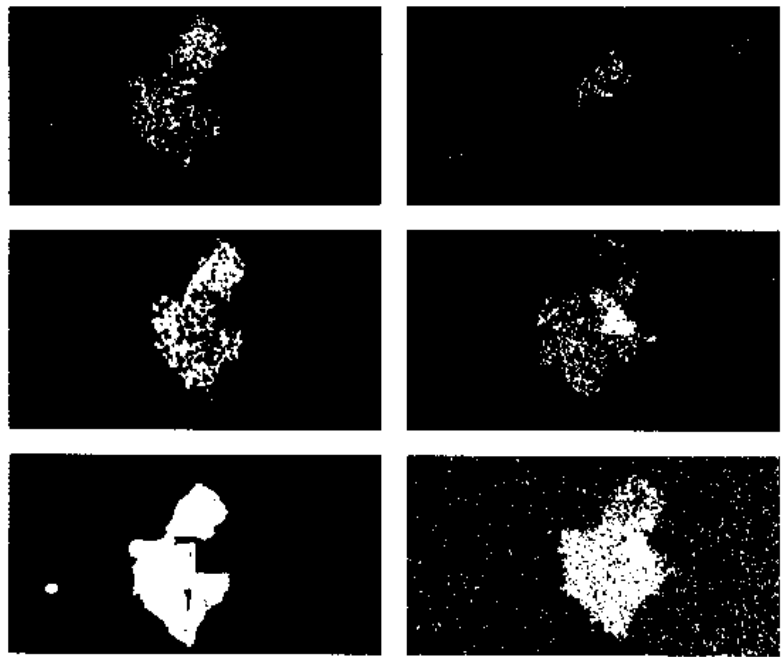
C	Si	Mn	P	S	RE	O _总
0.09	0.47	0.82	0.012	0.014	0.006	0.0537

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 钢包中以压入法加入 1 号稀土硅铁合金, 加入量为0.19%

试样状态

铸态



夹杂物成分, % (电子探针分析)

	La	Ce	Pr	Nd	O	Al	Fe	Ca	S
1	14.0	44.2	4.2	10.7	22.6	10.8	1.1	0.7	0
	La	Ce	Pr	Nd	O	Al	Fe	Ca	S
2	17.9	42.9	5.1	13.7	8.3	0	0.7	0	7.3

夹杂物类型

- 1 REAlO₃
- 2 RE₂O₂S

图3.84



明视场 1 深灰色, 2 中灰色
 暗视场 1 透明, 灰绿色, 2 透明, 暗红色
 偏振光 1 各向异性, 2 弱的各向异性
 ×500

钢 号 09Mn

钢的成分, %

C	Si	Mn	P	S	RE	O
0.09	0.47	0.82	0.012	0.014	0.006	0.0537

冶炼条件

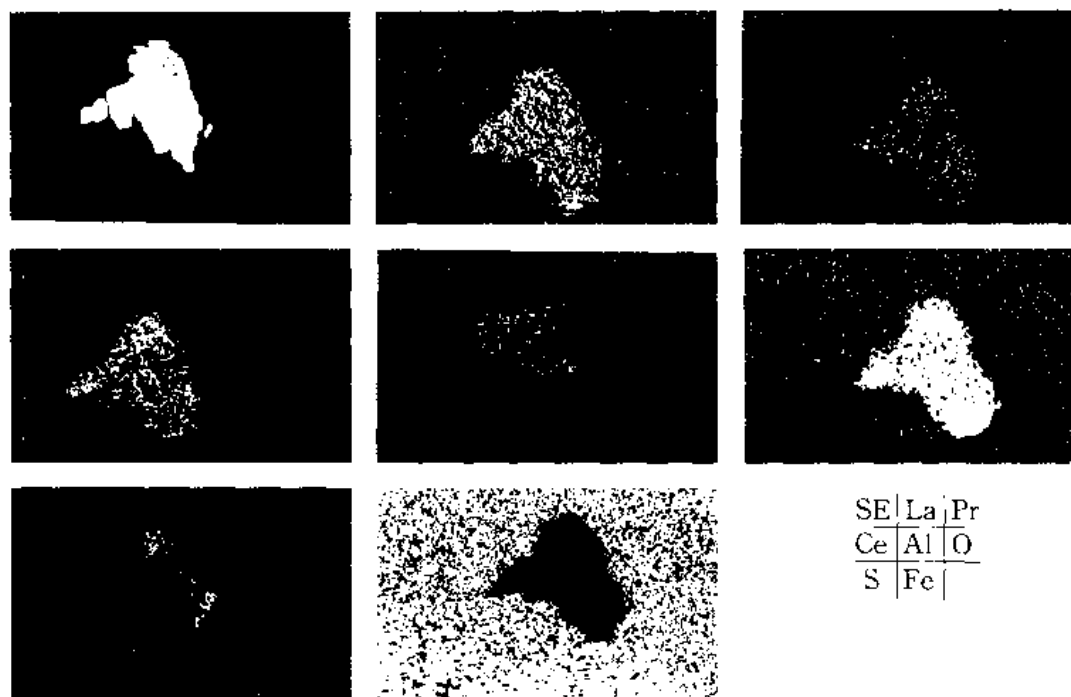
碱性平炉冶炼, 在钢包中用压入法加 1 号稀土硅铁合金 0.19%

合金成分, %

Si	Mn	Ti	Ca	RE
42	4.8	2.98	4.6	21.7

试样状态

铸态



夹杂物成分, % (电子探针分析)

	La	Ce	Pr	Nd	O	Al	Ca	Fe	S
1	14.1	44.1	4.1	10.3	22.5	10.6	0.6	1.1	0
2	18.0	43.0	4.9	13.7	8.6	0	0	7.2	7.6

夹杂物类型

- 1 REAlO_3 (含少量Fe)
- 2 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ (含Fe)

图3.85



明视场 (另见图3.163)
暗视场 不透明
偏振光 各向异性
×500

钢 号 16Mn

钢的成分, %

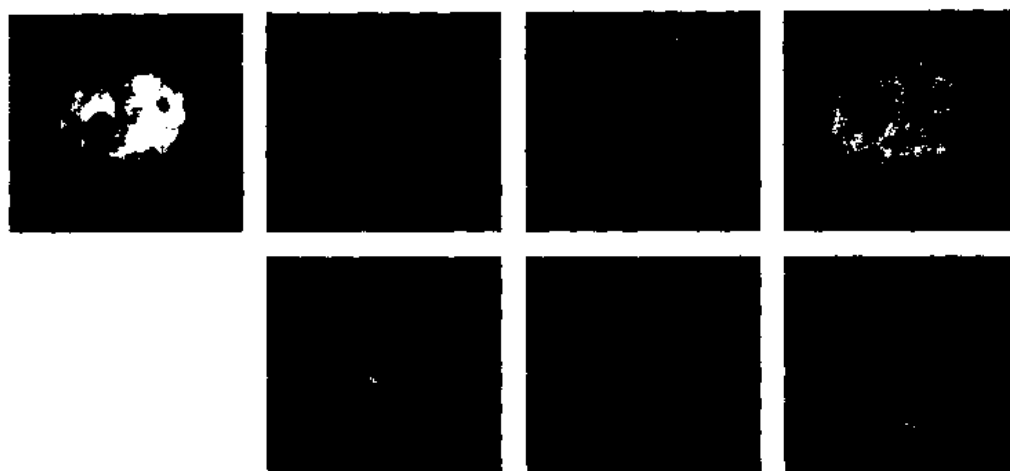
C	Mn	Si	P	S	RE
0.16	1.49	0.51	0.019	0.012	0.037

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 钢包中加入0.2%稀土硅铁合金, 下注成八吨锭

试样状态

钢锭解剖后取样, 铸态



夹杂物成分, % (电子探针分析)

	SEI	Ce	La	Al	Si	O	S
--	-----	----	----	----	----	---	---

	Ce	La	Pr	Nd	Ca	Si	S	O	Al	Mg	Ti
浅灰相	37.9	7.3	痕量	14.9	2.6	7.9	4.0	23.4	0	2.9	1.7
深灰相	9.1	2.8	痕量	2.1	痕量	痕量	0	50.7	30.7		

夹杂物类型

浅灰相 稀土氧硫化物 (含 Si、Ca)

深灰相 RE-Al-O 氧化物 ($\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$)

图3.86



明视场 (另见图3.164)

暗视场 透明, 红色

×500

钢 号 08Al

钢的成分, %

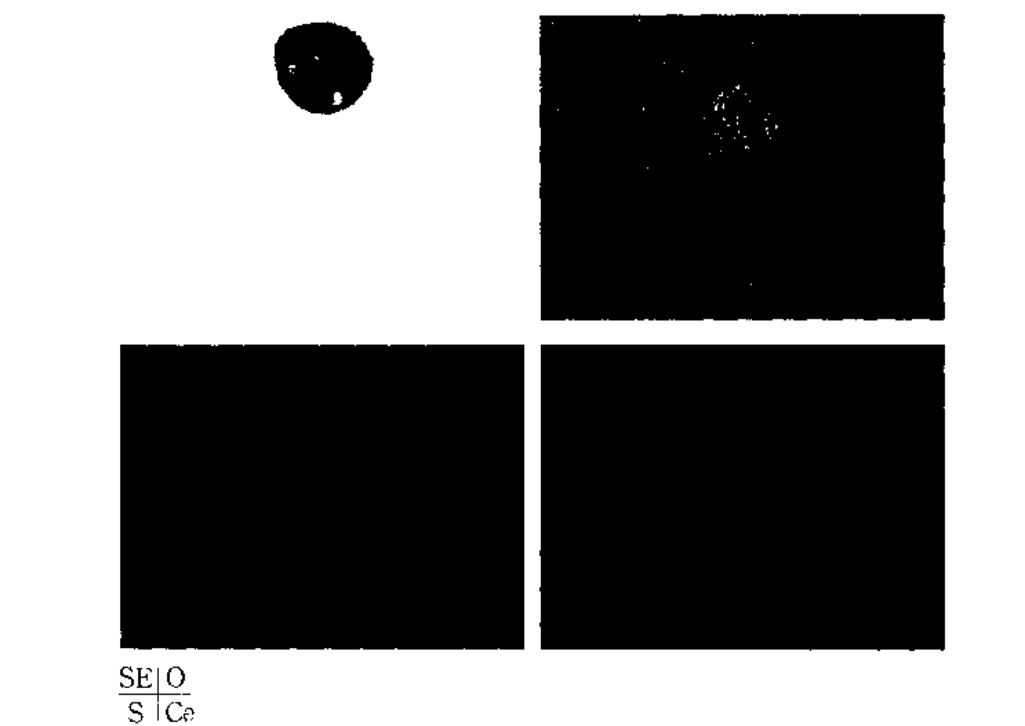
C	Mn	Si	Al	P	S
0.05~0.12	0.25	<0.03	0.02~0.07	<0.035	0.040

冶炼条件

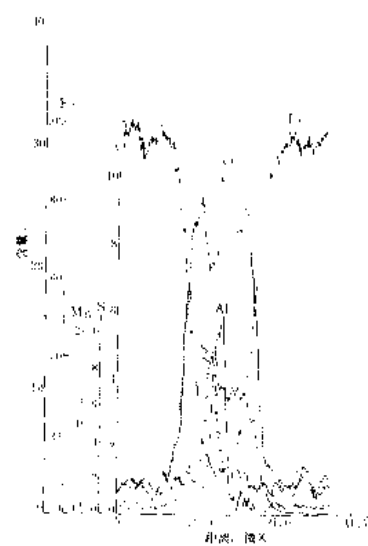
氧气顶吹转炉冶炼, 在连注中加入稀土金属

试样状态

连铸坯上取样



夹杂物类型

1 REAlO_3 2 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$ 

电子探针线扫描曲线

图3.87



明视场 (另见图3.165)
暗视场 半透明
偏振光 各向异性
×500

钢 号 16Mn

钢的成分, %

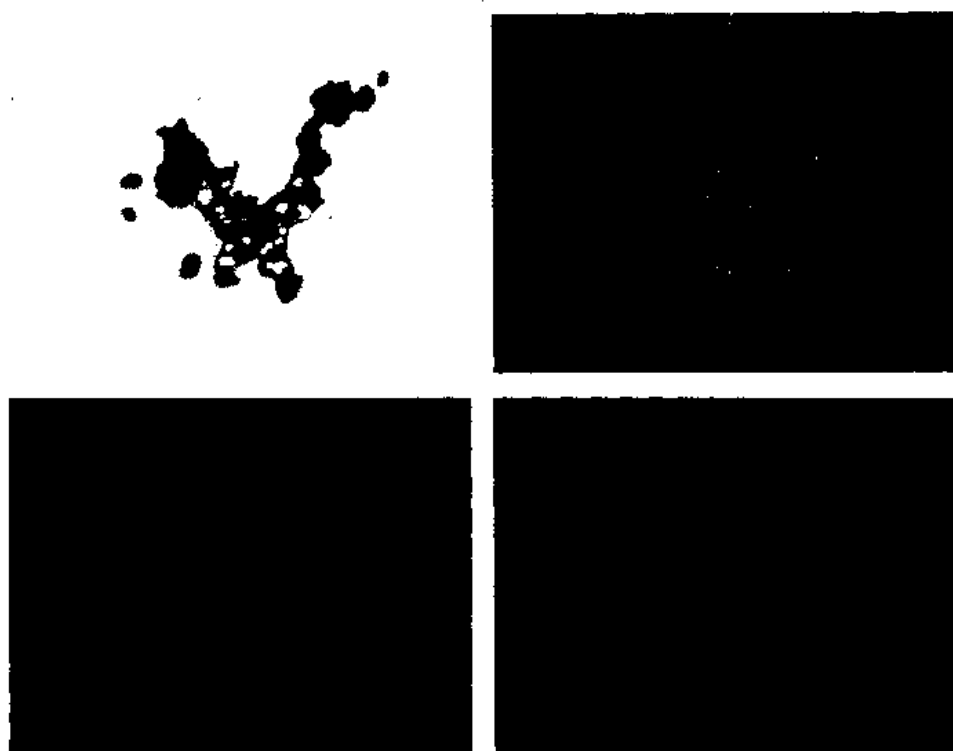
C	Mn	Si	P	S	RE
0.16	1.49	0.51	0.019	0.012	0.037

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 钢包中加入0.2%稀土硅铁合金, 下注成8吨锭

试样状态

钢锭解剖后取样, 铸态



SEI Ce
S O

夹杂物成分, % (电子探针分析)

La	Ce	Nd	Pr	Fe	Ca	S	O
8.1	50.1	19.5	痕量	1.4	1.0	10.7	8.8

夹杂物类型

$\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$ (含少量Ca)

图3.88



钢 号 16Mn

钢的成分, %

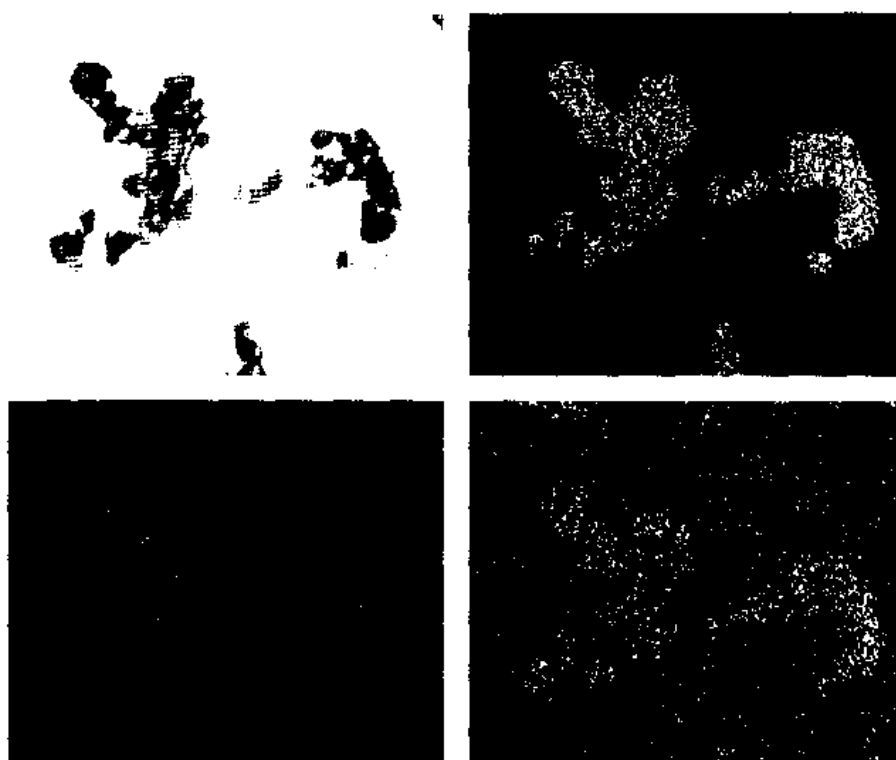
C	Mn	Si	P	S	RE
0.16	1.49	0.51	0.019	0.012	0.037

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 钢包中加入0.2%稀土硅铁合金, 下注成八吨锭

试样状态

钢锭解剖后取样, 铸态



夹杂物成分, % (电子探针分析)

	La	Ce	Pr	Nd	S	O
深灰相	10.3	45.5	5.6	19.9	7.5	11.2
	La	Ce	Pr	Nd	S	
浅灰相	11.3	46.8	5.2	11.8	24.8	

夹杂物结构

深灰相 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$ 浅灰相 RE_2S_3

图3.89



明视场 (另见图3.167)
暗视场 不透明
偏振光 各向异性
×500

钢 号 16Mn

钢的成分, %

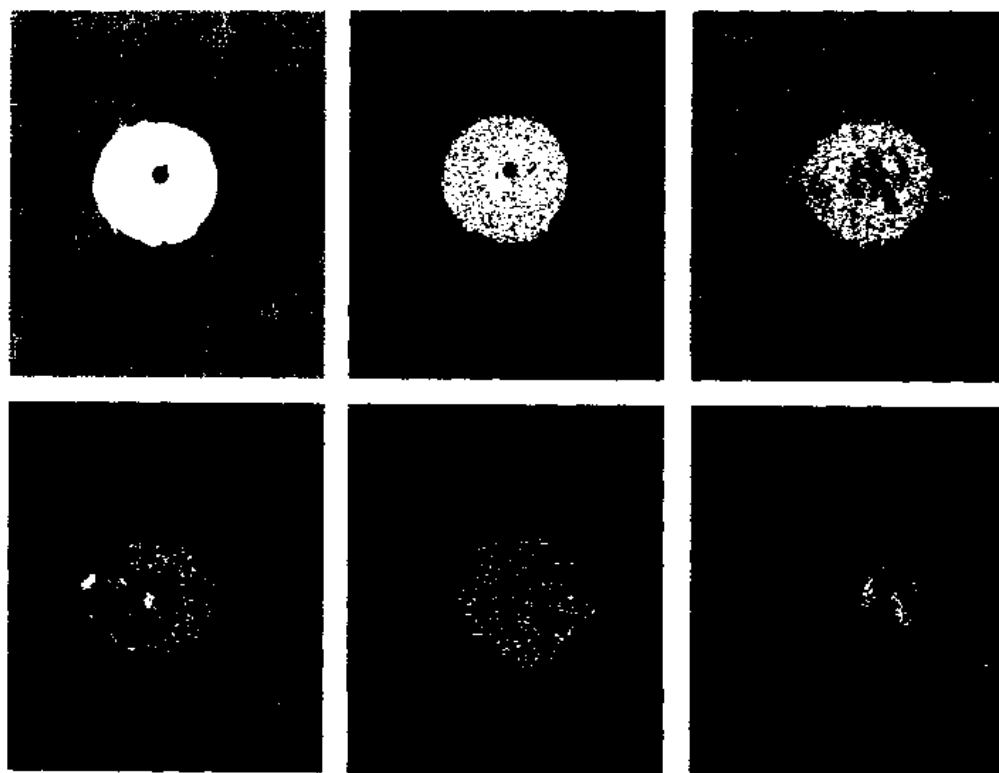
C	Mn	Si	P	S	RE
0.16	1.5	0.41	0.02	0.015	0.005

冶炼条件

碱性电炉冶炼, 终脱氧加铝, 钢包中加稀土硅铁合金

试样状态

板材上取样, 压缩比~13



夹杂物成分, % (电子探针分析)

	Ce	La	Pr	Ca	S	O
深灰相	51.1	12.7	2.0	1.8	12.2	20.1

夹杂物类型

深灰相 稀土氧硫化物 (含Ca)

浅灰相 RE_2S_3

SEI	Ce	Ca
Si	O	S

图3.90



明视场(另见图3.168)
暗视场透明, 红色
偏振光各向异性
×500

钢的成分, %

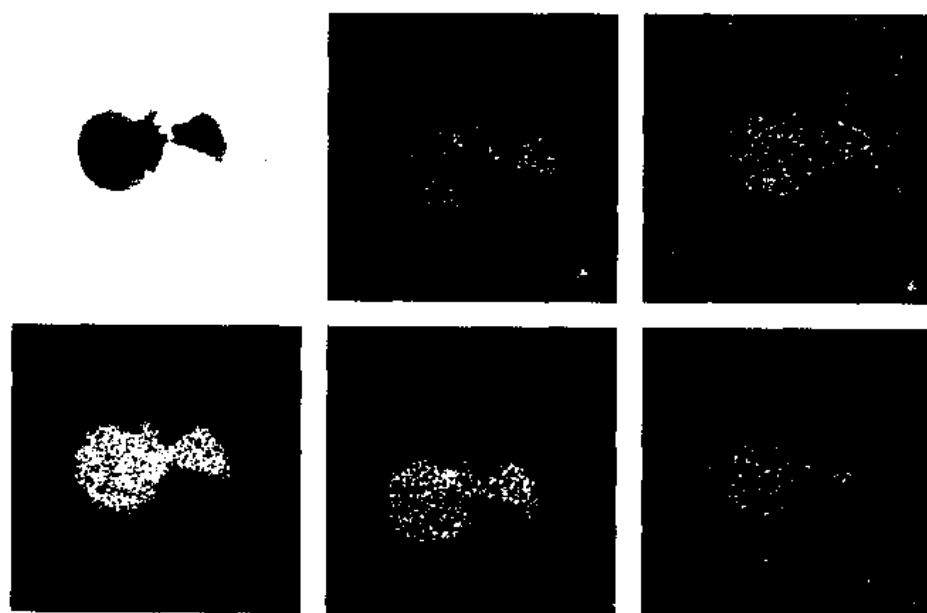
C	Si	S	RE
<0.01	1.10	~0.01	0.02

冶炼条件

实验室感应炉熔化工业纯铁后, 加入硅、稀土金属

试样状态

铸态



夹杂物成分, % (电子探针分析)

SE	Ce	La
Pr	S	O

La	Ce	Nd	Pr	Fe	Al	Si	S	O
9.5	29.4	9.2	痕量	1.0	9.8	3.7	4.3	37.4

夹杂物类型

稀土氧硫化物 (含 Al, Si)

图3 91



明视场 (另见图3.169)
暗视场 透明, 红色
偏振光 强的各向异性
×500

钢的成分, %

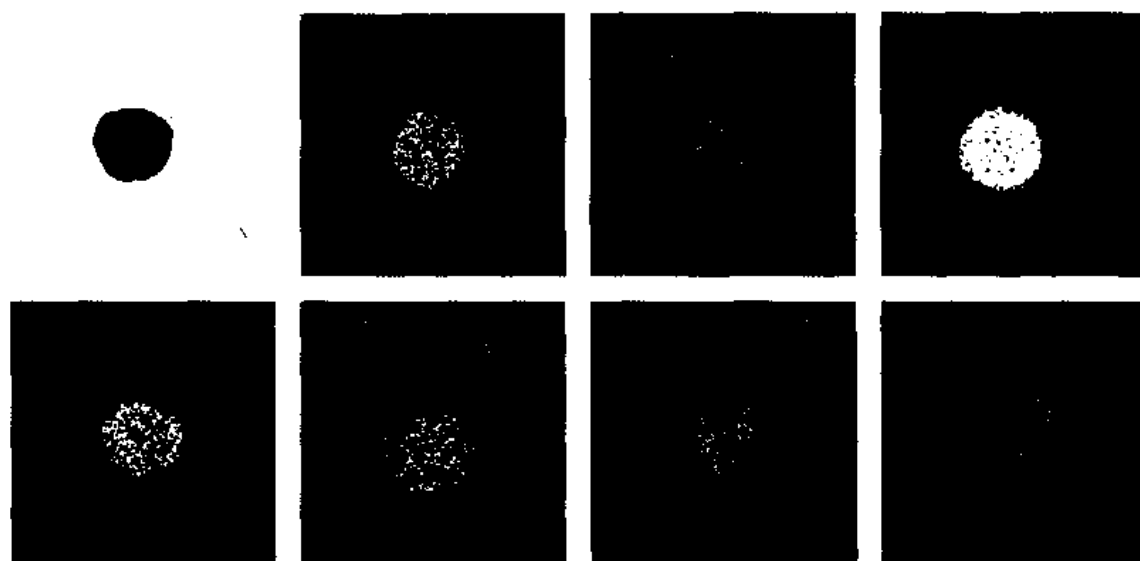
C	Mn	Si	Al	RE
<0.01	0.02	1.1	~0.002	0.02

冶炼条件

工业纯铁在实验室感应炉内熔化后, 加入硅、混合稀土金属

试样状态

铸态



夹杂物成分, % (电子探针分析)

SE	Ce	Pr	Nd
S + O	Al	Si	

La	Ce	Nd	Pr	Fe	Al	Si	S	O
8.0	23.9	7.1	痕量	0.7	9.5	3.4	3.7	42.8

夹杂物类型

稀土氧硫化物 (含 Al、Si)

图3.92



明视场 (另见图3.170)
 暗视场 半透明
 偏振光 各向异性
 ×500

钢 号 25Mn Ti B

钢的成分, %

C	Si	Mn	P	S	Ti	B	RE	O
0.26	0.35	1.44	0.012	0.024	0.08	0.003	0.032	0.0043

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 在锭模中加入混合稀土金属

试样状态

钢坯上取样, 压缩比~3.5

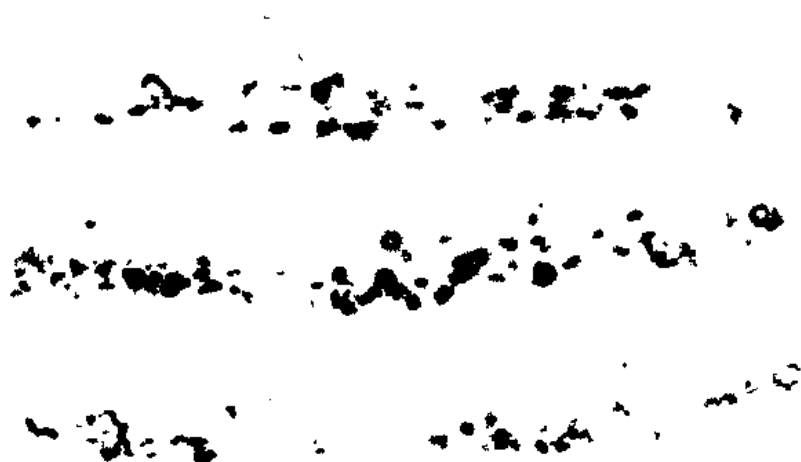
夹杂物成分, % (电子探针分析)

Ce	La	Pr	Nd	S	O
41.7	18.1	4.5	17.8	9.4	10.7

夹杂物类型

$\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$

图3.93



明视场 (另见图3.171)

暗视场 半透明
偏振光 各向异性

×500

钢 号 25Mn Ti B

钢的成分, %

C	Si	Mn	S	Ti	RE
0.25	0.44	1.46	0.005	0.034	0.034

冶炼条件

碱性电弧炉冶炼, 铝终脱氧, 锭模中加混合稀土金属

试样状态

钢坯上取样, 压缩比~3.5

夹杂物成分, % (电子探针分析)

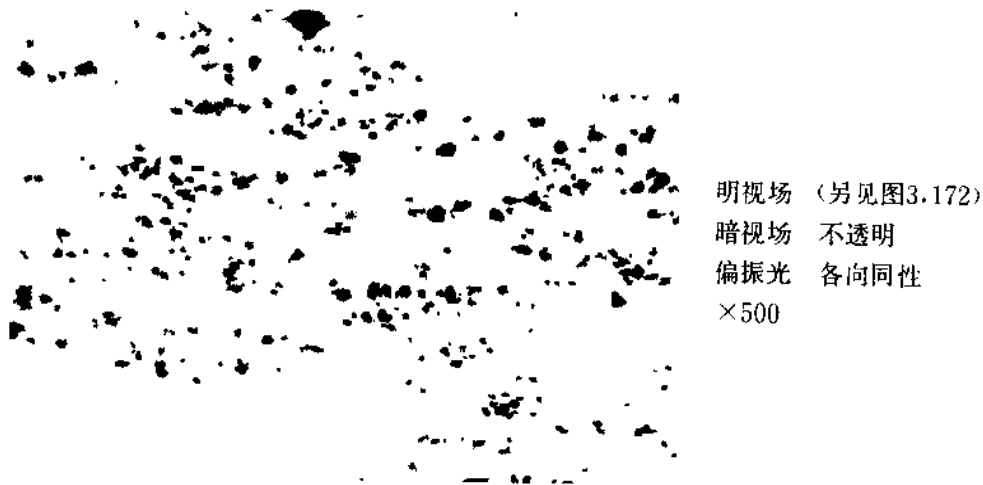
Ce	La	Pr	Nd	S	O
43.8	19.5	1.4	18.2	8.8	8.2

夹杂物类型

 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$

3.5.3 稀土硫化物

图3.94



钢 号 25Mn Ti B

钢的成分, %

C	Si	Mn	P	S	Ti	B	RE
0.26	0.35	1.44	0.012	0.026	0.08	0.003	0.032

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 锭模中加入混合稀土金属

试样状态

钢坯上取样, 压缩比~3.5

夹杂物成分, %(电子探针分析)

Ce	La	Pr	Nd	S
48.3	20.5	7.3	4.3	19.5

夹杂物类型

RES(含Ce高)

图3.95



明视场 (另见图3.173)
暗视场 透明
偏振光 黄色相 各向同性
紫灰相 各向异性
×500

钢的成分, %

C	S	RE
0.32	0.015	0.013

冶炼条件

工业纯铁在感应炉熔化, 加碳脱氧后, 加入混合稀土金属

试样状态

铸态

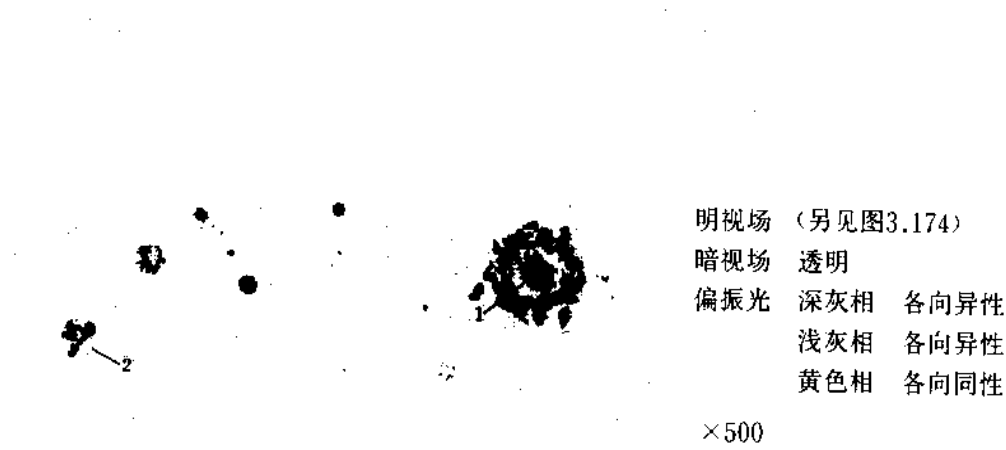
夹杂物成分, %(电子探针分析)

黄色相	Ce	La	Pr	Nd	Fe	S	
	33.4	35.6	9.1	6.0	2.3	13.5	
紫灰相	Ce	La	Pr	Nd	Fe	S	O
	24.4	36.6	10.3	7.8	2.6	9.8	8.5

夹杂物类型

黄色相 RES
紫灰相 RE₂O₂S

图3.96



钢的成分, %

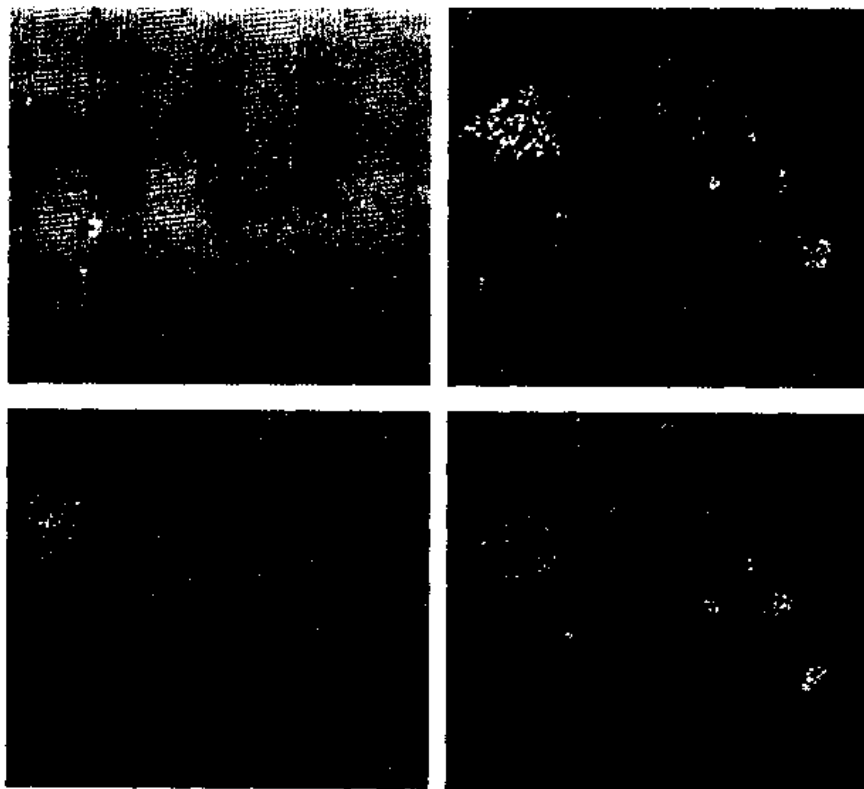
C	S	RE
0.85	0.015	0.15

冶炼条件

感应炉熔化工业纯铁, 加入碳, 稀土金属

试样状态

铸态



夹杂物成分, % (电子探针分析)

	O	Fe	La	Ce	Pr	Nd	
1(深灰相)	12.2	3.2	19.9	47.8	8.4	10.7	
	O	Fe	La	Ce	Pr	Nd	S
2(浅灰相)	8.9	3.2	35.0	25.9	8.9	9.8	10.3

夹杂物类型

深灰相	稀土氧化物(RE_2O_3)
浅灰相	稀土氧硫化物(RE_2O_2S)
黄色相	稀土一硫化物(RES)

SE|Ce
O|S

图3.97



明视场 (另见图3.175)
暗视场 半透明
偏振光 浅灰相 弱的各向异性
黄色相 各向同性

×500

钢的成分, %

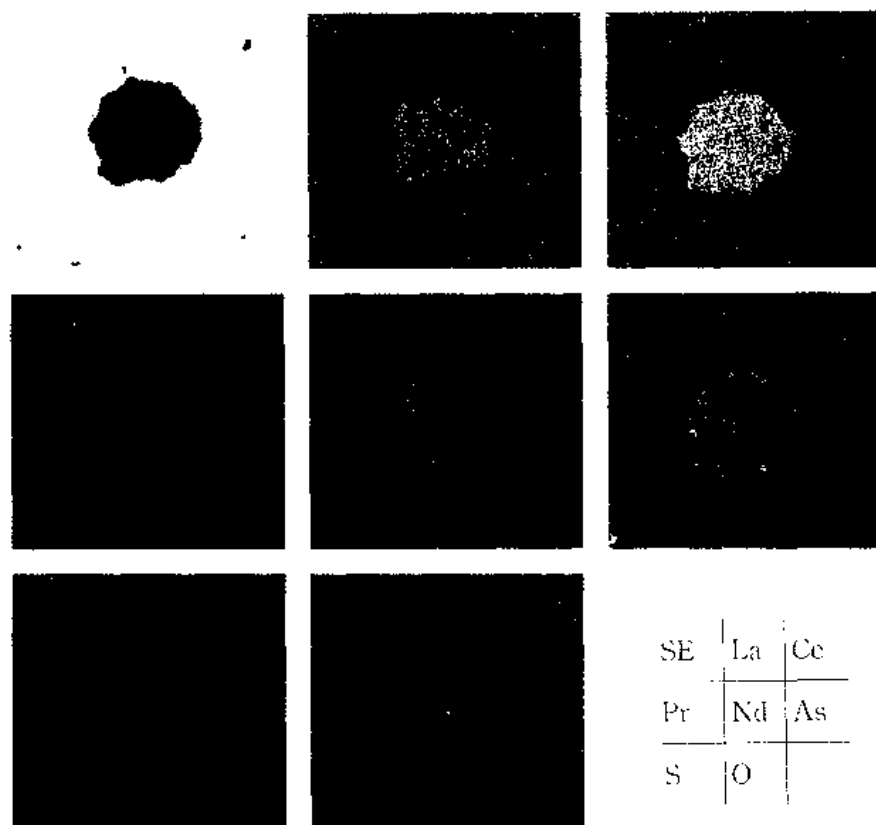
C	S	RE	As
0.50	0.015	0.13	0.025

冶炼条件

感应炉熔化工工业纯铁, 加入碳、钼铁、混合稀土金属

试样状态

铸态

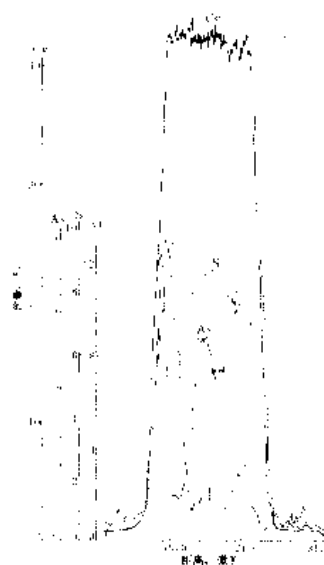


夹杂物成分, % (电子探针分析)

	O	S	Fe	La	Ce	Pr	Nd	As
1	8.9	7.1	9.2	10.9	42.5	5.0	15.9	0.5
	S	Fe	La	Ce	Pr	Nd	As	
2	12.0	11.6	12.4	41.2	5.2	14.1	3.9	



夹杂物类型

浅灰相 $(\text{RE}, \text{Fe})_2\text{O}_2\text{S}$ 黄色相 $\text{RE}(\text{S}, \text{As})$ 

电子探针线扫描曲线(左部外缘)

图3.98



明视场 (另见图3.176)
暗视场 透明, 红色
偏振光 各向异性
×500

钢 号 20

钢的成分, %

C	Mn	Si	P	S	RE
0.18	0.43	0.04	0.011	0.028	0.038

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 终脱氧加铝, 下注, 锭模中加入混合稀土金属0.05%

试样状态

钢坯上取样, 压缩比~4

夹杂物成分, % (电子探针分析)

浅灰相	Ce	La	Pr	Nd	Fe	S
	32.2	18.8	1.9	9.8	13.3	24.0

夹杂物显微硬度 HM240(浅灰相)

夹杂物类型

浅灰相 RE_2S_3 (含Fe)深灰相 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$

图3.99



明视场 浅灰
暗视场 不透明
偏振光 各向同性
×500

钢 号 08Al

钢的成分, %

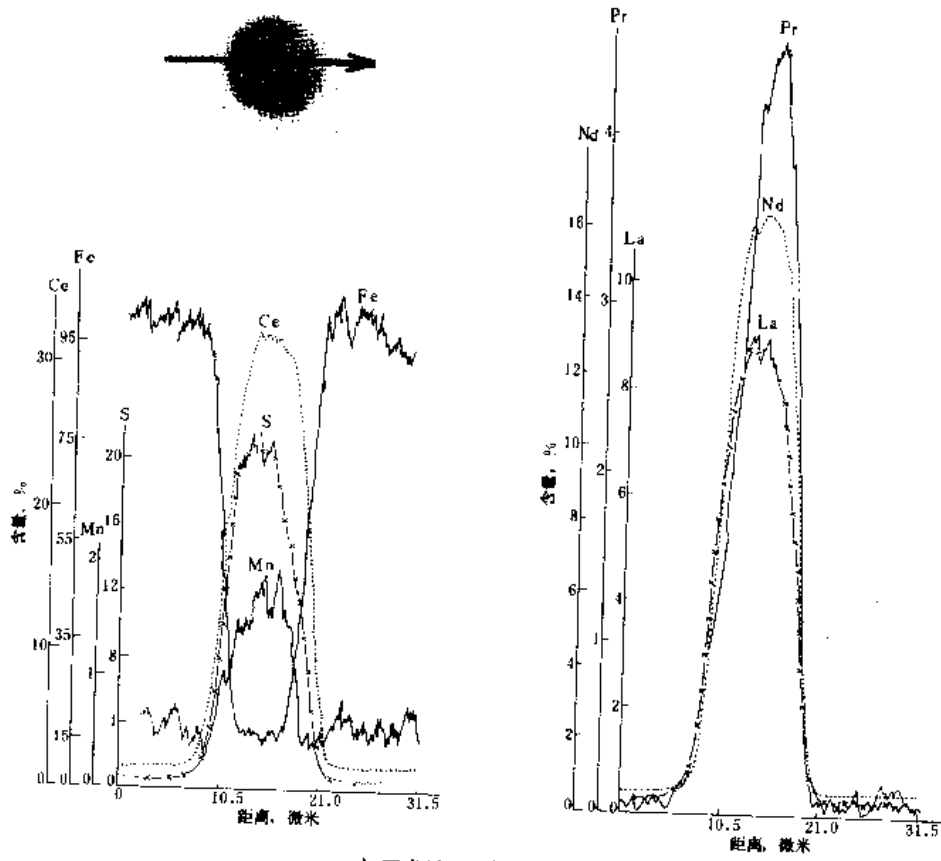
C	Si	Mn	Al	P	S
0.05~0.12	<0.03	0.25	0.02~0.07	<0.035	0.040

冶炼条件

氧气顶吹转炉冶炼, 在连注中加入稀土金属

试样状态

连铸坯上取样

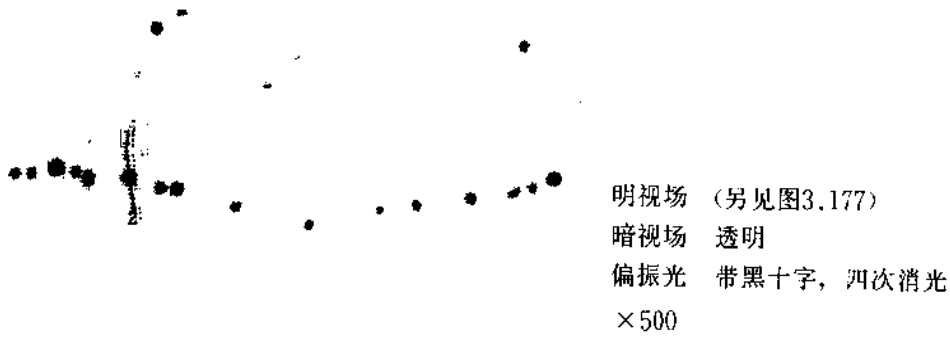


电子探针线扫描曲线

夹杂物类型



图3.100



钢 号 08Al

钢的成分, %

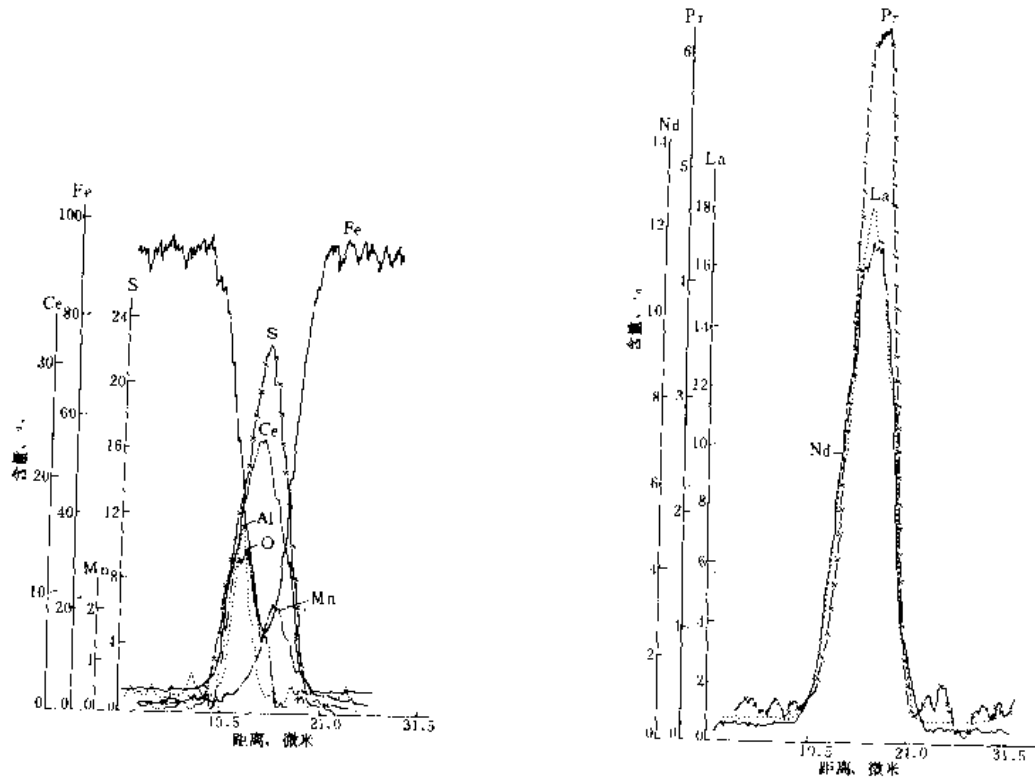
C	Si	Mn	Al	P	S
0.05~0.12	<0.03	0.25	0.02~0.07	<0.035	0.040

冶炼条件

氧气顶吹转炉冶炼, 在连注中加入稀土金属

试样状态

连铸坯上取样



电子探针线扫描曲线

夹杂物类型

- 1 RE_2S_3 (含少量Mn, Fe)
- 2 Al_2O_3

图3.101



明视场 (另见图3.178)
 暗视场 透明, 红色
 偏振光 带十字, 四次消光
 ×500

钢 号 08Al

钢的成分, %

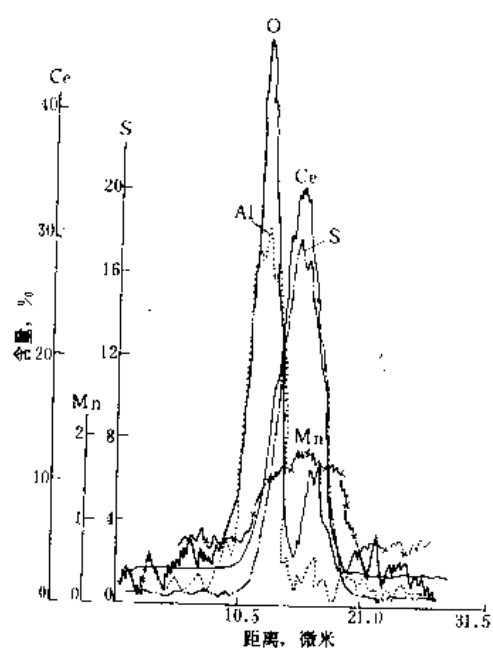
C	Si	Mn	Al	P	S
0.05~0.12	<0.03	0.25	0.02~0.07	<0.035	0.040

冶炼条件

氧气顶吹转炉冶炼, 连续浇注, 在连注加入稀土金属

试样状态

连铸坯取样



电子探针线扫描曲线

夹杂物类型

RE_2S_3 (含少量Fe、Mn)

Al_2O_3 (小球边缘一侧)

图3.102



明视场 1 紫灰 (另见
图3.179)
2 浅灰
暗视场 透明, 红色
偏振光 弱的各向异性
×500

钢的成分, %

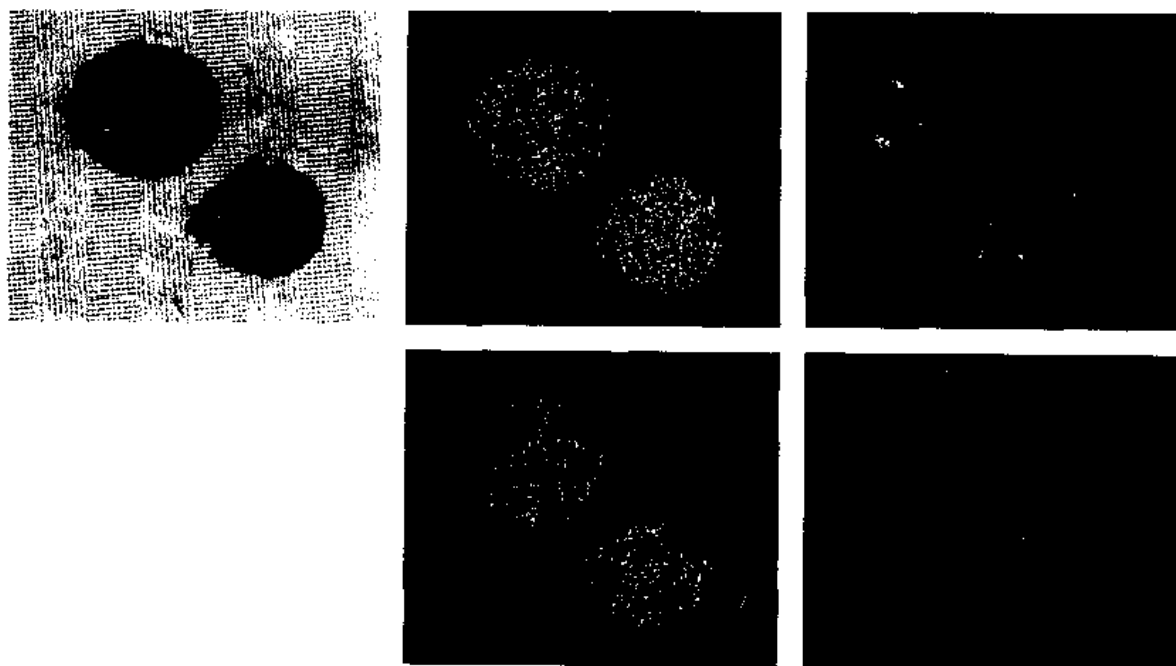
C	S	RE
0.64	0.029	0.032

冶炼条件

工业纯铁在感应炉通入惰性气体熔化后, 加碳脱氧, 再加硫化铁, 混合稀土金属

试样状态

铸态



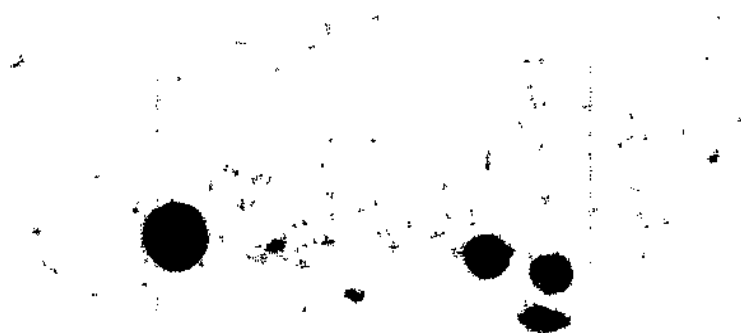
夹杂物类型

1 Al_2O_3

2 RE_2S_3 (含微量氧)

SE	Ce	Al
	S	O

图3.103



明视场 (另见图3.180)
暗视场 透明, 红色
偏振光 各向异性
×500

钢 号 20

钢的成分, %

C	Si	Mn	P	S	Al	RE
0.20	0.08	0.42	0.007	0.021	0.055	0.028

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 下注, 锭模中吊挂混合稀土金属棒, 加入量0.038%

试样状态

钢坯上取样, 加工比~4

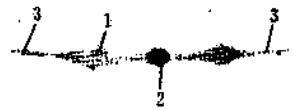
夹杂物成分, % (电子探针分析)

Ce	La	Pr	Nd	S
39.7	23.9	5.1	6.8	24.5

夹杂物类型

RE_2S_3

图3.104



明视场 (另见图3.181)

暗视场 透明

偏振光 1 各向异性

2 各向同性

3 各向异性

×500

钢 号 20

钢的成分, %

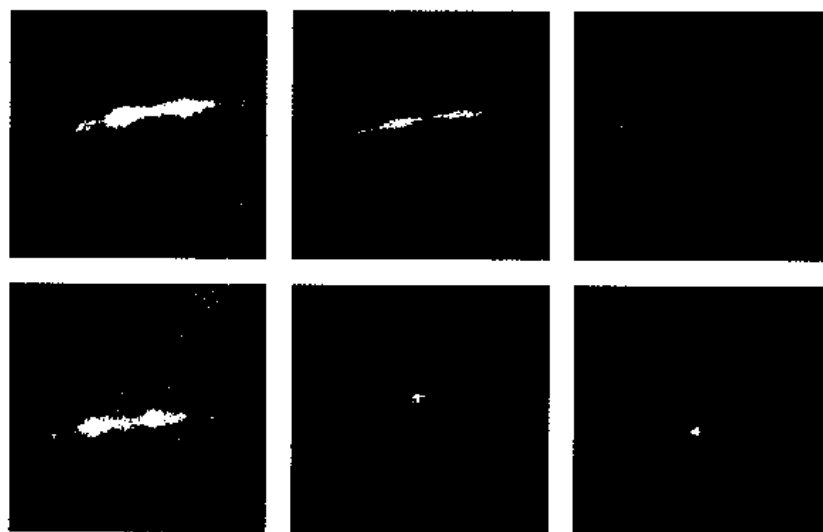
C	Si	Mn	P	S	Al	RE
0.20	0.08	0.42	0.007	0.021	0.055	0.028

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 下注, 在锭模中吊挂混合稀土金属棒, 加入量为0.038%

试样状态

钢坯上取样, 加工比~ 4



SE	Ce	S	Mn
La	O	Al	

夹杂物类型

1. RE_2S_3
2. REAlO_3
3. RE_2S_3 (含Mn)

图3.105



明视场 (另见图3.182)
暗视场 透明、红色
偏振光 各向异性
×500

钢 号 25MnTiB

钢的成分, %

C	Si	Mn	P	S	Ti	B	RE	O
0.26	0.35	1.44	0.012	0.026	0.08	0.003	0.032	0.0043

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 锭模中加入稀土金属

试样状态

钢坯上取样, 压缩比~3.5

夹杂物成分, % (电子探针分析)

Ce	La	Pr	Nd	S
40.1	17.2	4.1	16.0	22.6

夹杂物类型

RE_2S_3

图3.106



明视场 (另见图3.183)

暗视场 透明, 红色

偏振光 各向异性

×500

钢 号 25Mn Ti B

钢的成分, %

C	Si	Mn	P	S	Ti	B	RE	O
0.26	0.35	1.44	0.012	0.026	0.08	0.003	0.032	0.0043

冶炼条件

碱性平炉冶炼。锭模中加入混合稀土金属

试样状态

钢坯上取样。压缩比~3.5

夹杂物成分, %

Ce	La	Pr	Nd	S
39.7	18.3	4.2	15.2	23.7

夹杂物类型

 RE_2S_3

图3.107



明视场 (另见图3.184)

暗视场 透明, 红色

偏振光 各向异性

×500

钢 号 25Mn Ti B

钢的成分, %

C	Si	Mn	P	S	Ti	B	RE	O
0.26	0.35	1.44	0.012	0.026	0.08	0.003	0.032	0.0043

冶炼条件

碱性平炉冶炼, 锭模中加入混合稀土金属

试样状态

钢坯上取样, 压缩比~3.5

夹杂物成分, % (电子探针分析)

Ce	La	Pr	Nd	Mn	S
34.7	14.3	3.5	13.6	12.8	21.1

夹杂物类型

RE_2S_3

3.5.4 其他稀土夹杂物

图3.108



钢 号 25Mn Ti B

钢的成分, %

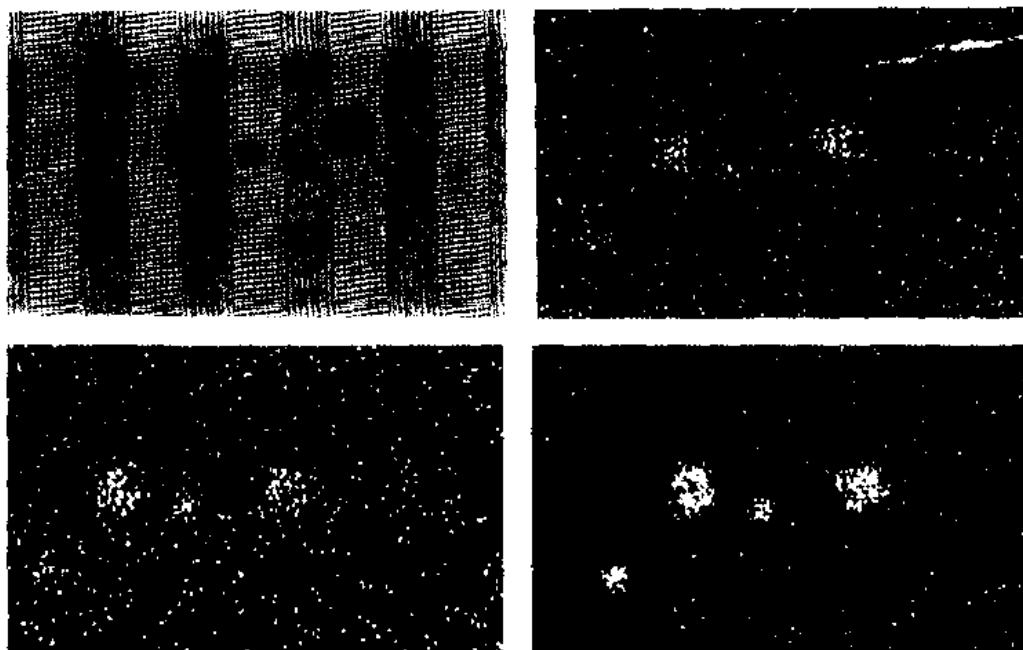
C	Mn	Si	P	Ti	S	RE	B	O	As
0.25	1.5	0.44	0.015	0.06	0.003	0.085	0.003	0.004	0.005

冶炼条件

碱性电炉冶炼, 下注时在锭模中加入混合稀土金属

试样状态

3 吨锭经轧制成坯后取样, 轧制比为 4



夹杂物成分, % (电子探针分析, 未修正)

RE	P	As	不含O、S、N
68	13	9	

SEI P
AsICe

夹杂物类型

RE-P-As化合物

图3.109



明视场 与金属基体色接近,沿晶界分布
暗视场 不透明
偏振光 各向同性
×500

钢的成分, %

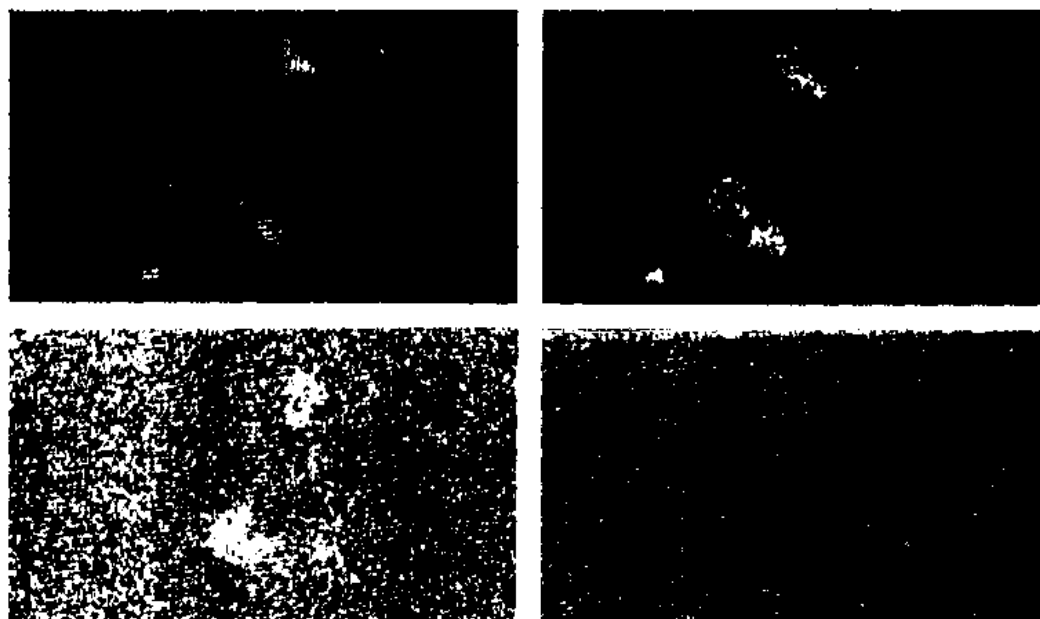
C	Mn	Si	Cr	Ni	Ti	Mo	S	RE
0.08	2.5	0.7	17	12	0.5	2.0	0.003	0.19

冶炼条件

实验室中频感应炉熔炼, 浇注前加入混合稀土金属

试样状态

铸态



夹杂物成分, % (电子探针分析, 未修正)

$\frac{\text{SE}|\text{Ce}}{\text{Ni}|\text{Fe}}$

Ce	La	Pr	Nd	Fe	Ni	Cr
6.7	9.5	6.4	12.1	14.5	50.8	微量

不含 S、O、Mn、Ti

夹杂物显微硬度 HM200

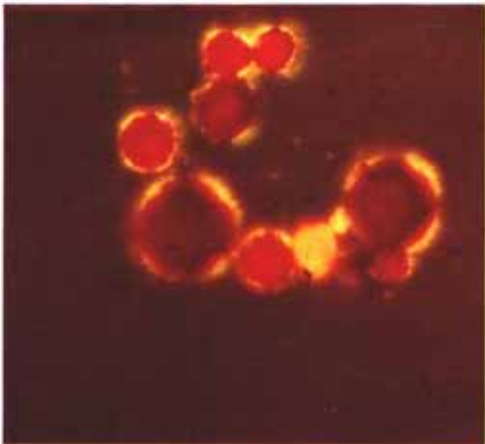
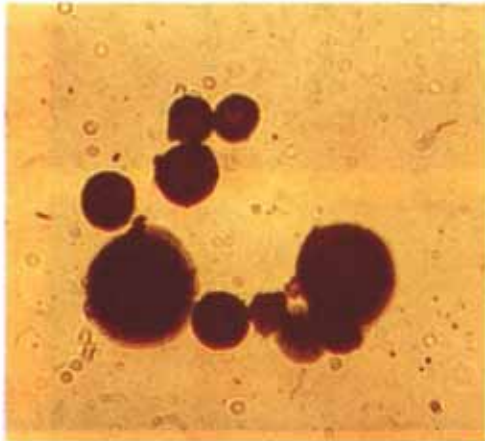
夹杂物类型

RE-Ni(Fe) 金属间化合物

3.6 夹杂物的岩相照片

3.6.1 钢中的夹杂物

图3.110



明视场
偏振光
×400

夹杂物来源

从钢中电解分离，再经水选分离获得

钢样来源

碱性平炉冶炼的25Mn Ti B钢，下注，在锭模中吊挂加入稀土金属棒，轧成钢坯后取样

夹杂物类型



图3.111



明视场
偏振光
×400



夹杂物来源

从钢中电解分离，再经水选分离获得

钢样来源

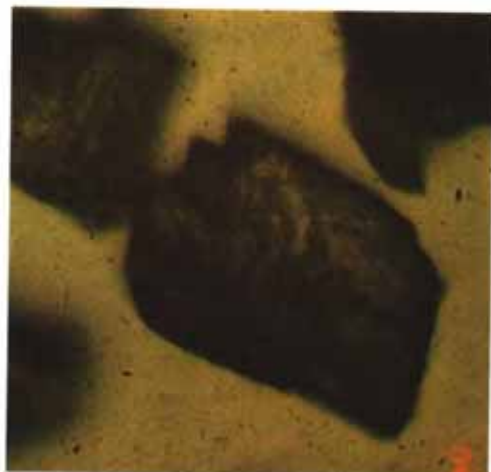
碱性平炉冶炼的25MnTiB钢，下注，在锭模中吊挂加入稀土金属棒，轧成钢坯后

取样

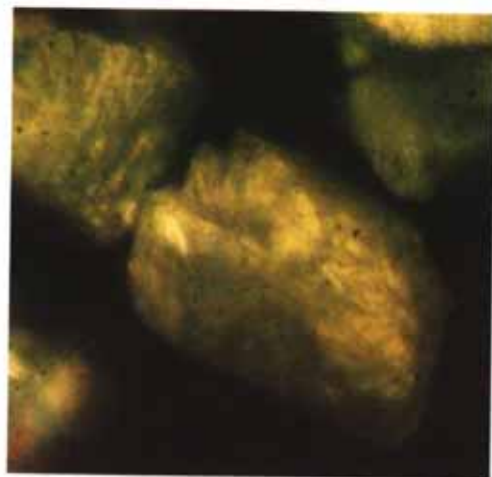
夹杂物类型

$\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$

图3.112



明视场
偏振光
×400



夹杂物来源

从钢中电解分离，再经水选分离获得

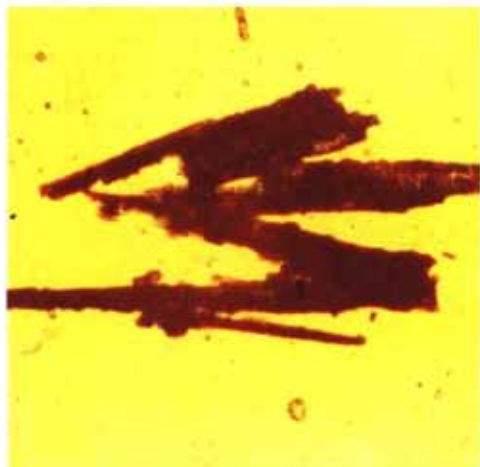
钢样来源

碱性平炉冶炼的25Mn Ti B钢，下注，在锭模中吊挂加入稀土金属棒，轧成钢坯后取样

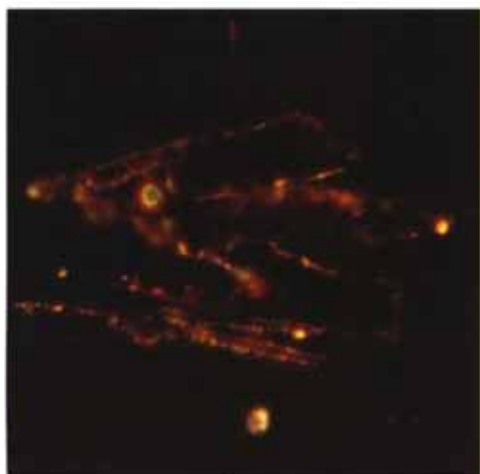
夹杂物类型

REAlO_3

图3.113



明视场
偏振光
×400



夹杂物来源

从钢中电解分离，再经水选分离获得

钢样来源

碱性平炉冶炼的25Mn Ti B钢，下注，在锭模中吊挂加入稀土金属棒，轧成钢坯取样

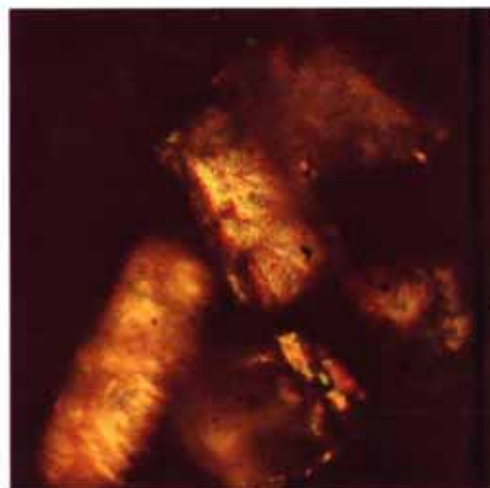
夹杂物类型

α -MnS(含RE)

图3.114



明视场
偏振光
×400



夹杂物来源

从钢中电解分离，再经水选分离获得

钢样来源

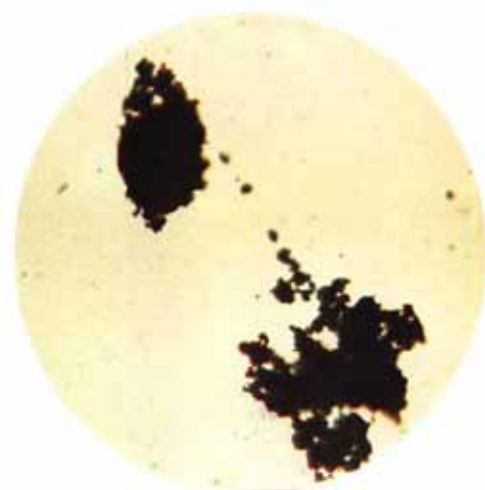
碱性平炉冶炼的25Mn Ti B钢，下注成3吨锭，轧成钢坯后取样

夹杂物晶体结构

$\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$ (与ASTM卡11-78符合)



明视场
偏振光
×300



夹杂物来源

人工制备

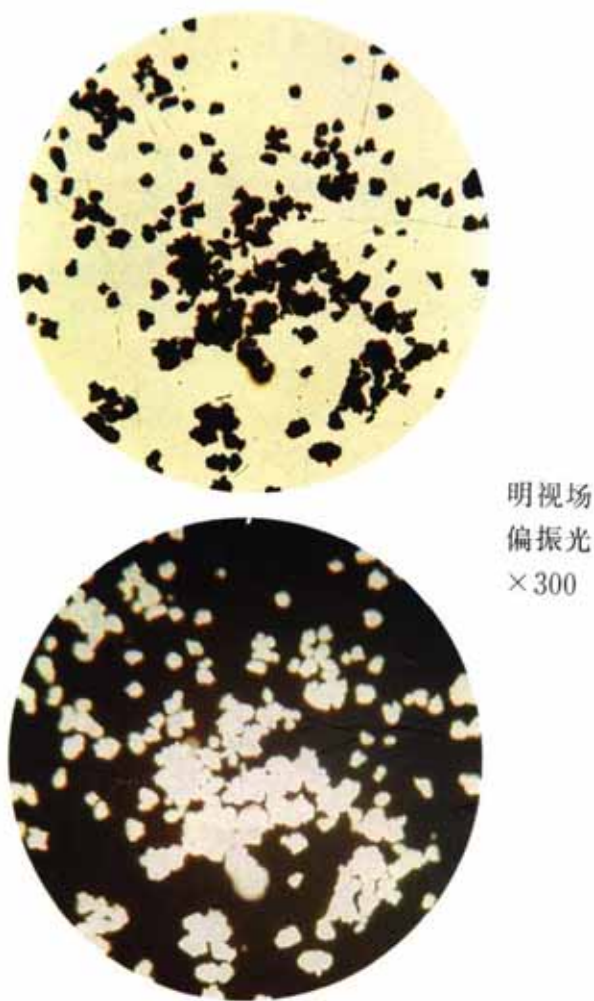
制备方法

将 $\text{RE}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 Al_2O_3 按分子量比 1 : 1 称量, 混合, 在玛瑙乳钵中充分研磨, 压成圆柱状, 置于刚玉坩埚中, 在真空碳阻炉中 1500°C 烧结 45 分钟 (RE 原子量按 141 计, 以下同)

夹杂物类型

REAlO_3 (参见表 2.1)

图3.116



夹杂物来源
人工制备

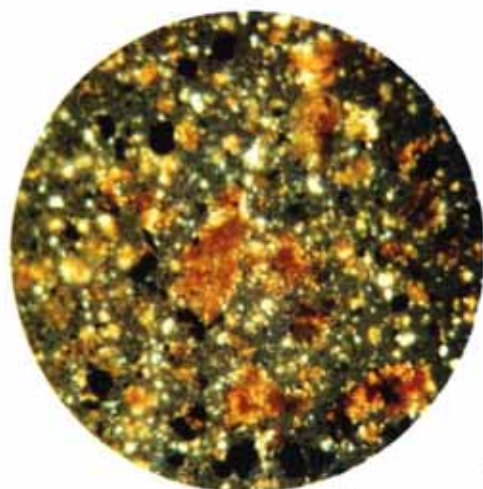
制备方法

将 RE_2O_3 和 Al_2O_3 按分子量比 1 : 11 称量, 混合, 在玛瑙乳钵中充分研磨, 压成圆柱状, 置于刚玉坩埚中。在真空碳阻炉中在 1500°C 下烧结45分钟

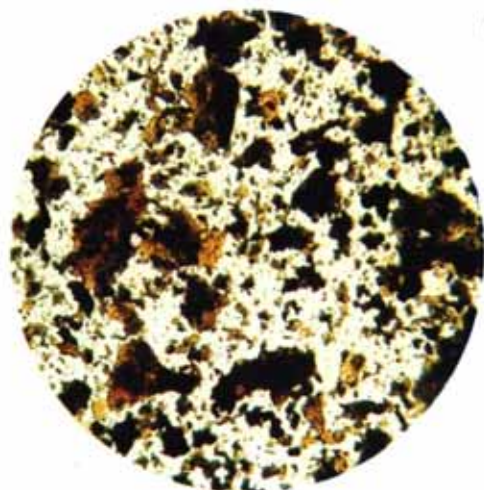
夹杂物类型

$\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$ (参见表2.2)

图 3.117



明视场
偏振光
×300



夹杂物来源

人工制备

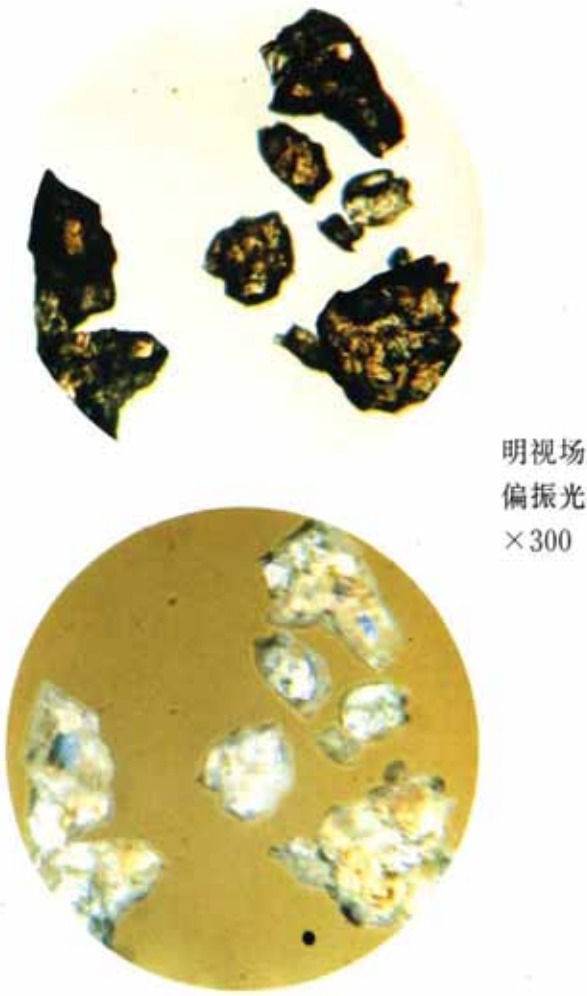
制备方法

将 RE_2O_3 和光谱纯石墨粉按混合稀土与碳原子量比 1 : 2 混合, 研磨, 置于石墨坩埚中, 于真空碳阻炉中在 1550°C 下保温 1.5 小时

夹杂物类型

REC_2 (参见表 2.3)

图3.118



明视场
偏振光
×300

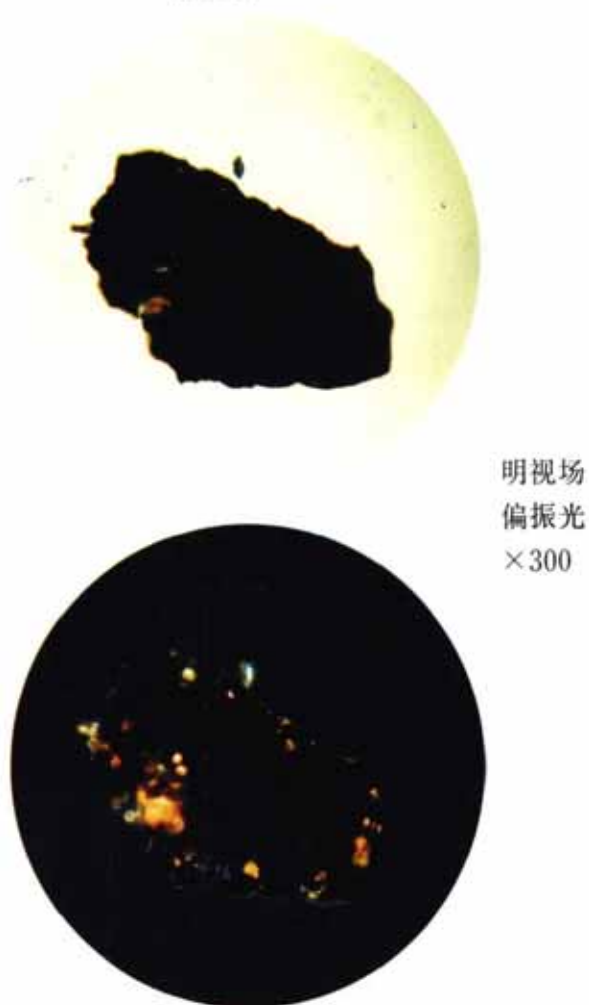
夹杂物来源

稀土冶金中的副产品

夹杂物类型

REF₃(参见表2.4)

图3.119



夹杂物来源

人工制备

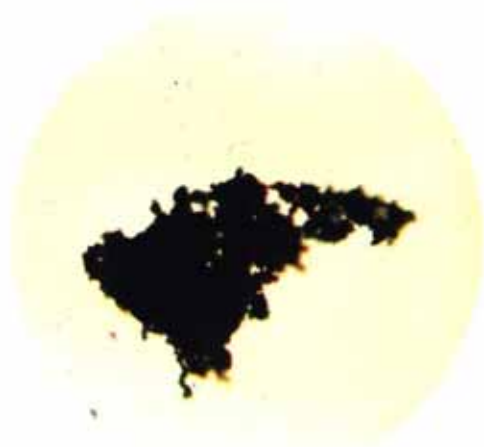
制备方法

将 RE_2O_3 与 Fe_2O_3 按分子量比1:1称量, 混合, 在玛瑙乳钵中充分研磨, 压成圆柱状, 置于刚玉坩埚中, 于钼丝炉中在 1600°C 下烧结 1 小时, 烧结过程中通氩气

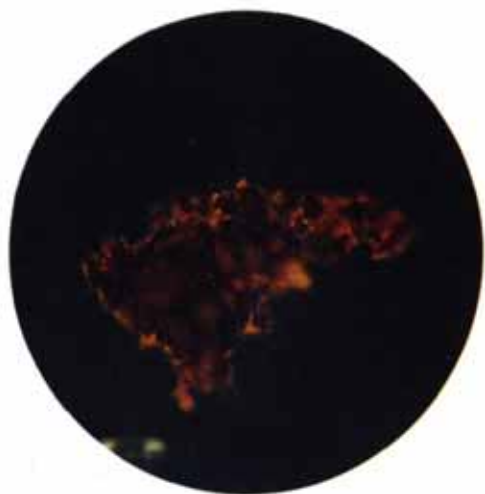
夹杂物类型

REFeO_3 (参见表2.5)

图3.120



明视场
偏振光
×300



夹杂物来源

人工制备

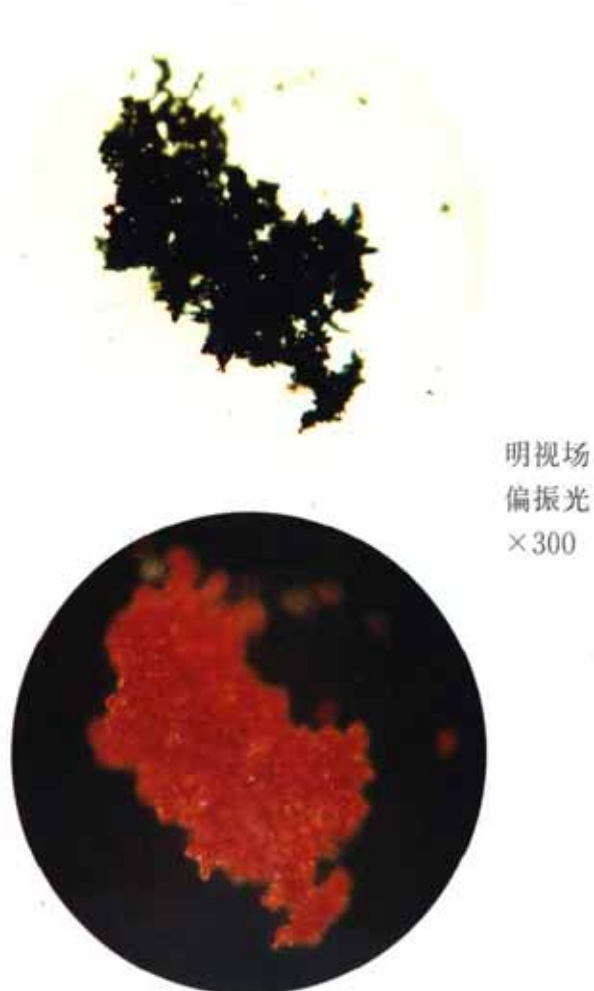
制备方法

将 RE_2O_3 置于瓷舟，并装入管式炉中在 600°C 下保温2.5小时，在保温过程中通入 H_2S ，流量为0.2升/分

夹杂物类型

$\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ (参见表2.8)

图3.121



夹杂物来源

人工制备

制备方法

将 RE_2O_3 置于瓷舟中，并装入管式炉，在 1000°C 下保温2.5小时，不断通入 H_2S ，流量为0.2升/分

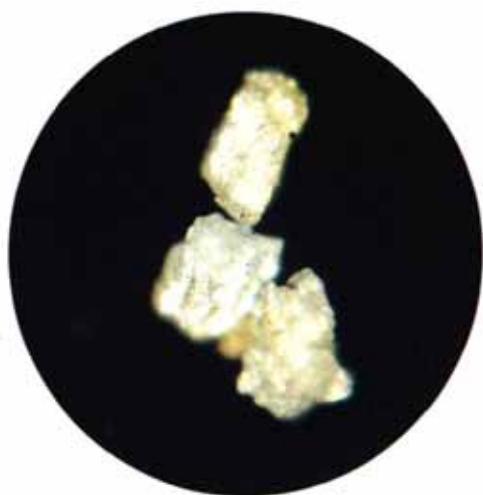
夹杂物类型

$\beta\text{-RE}_2\text{S}_3$ (参见表2.10)

图3.122



明视场
偏振光
×300



夹杂物来源

人工制备

制备方法

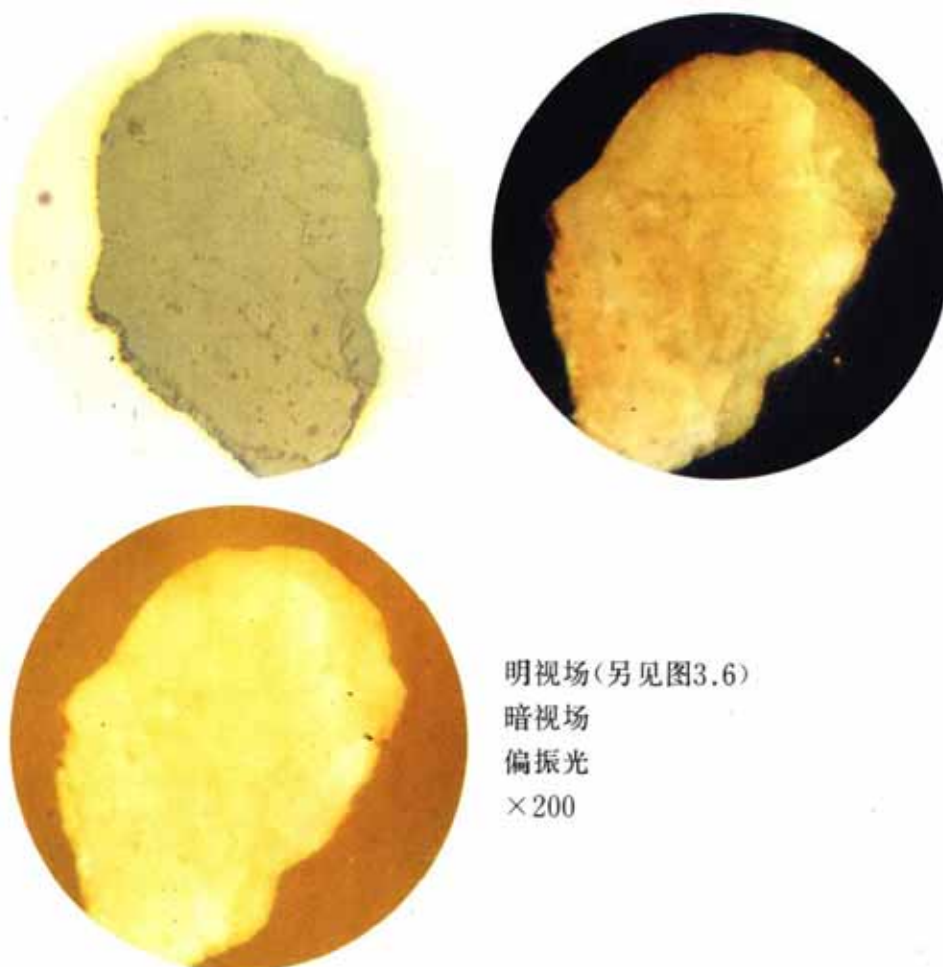
将混合稀土金属和多晶硅粉按原子量比1:2混合,置于刚玉坩埚中,在1550℃的真空碳阻炉中保温2小时

夹杂物类型

RESi₂(参见表2.11)

3.7 不含稀土的夹杂物的部分彩色图片

图3.123



明视场(另见图3.6)

暗视场

偏振光

×200

夹杂物类型

锰硅酸盐

图3.124



暗视场(另见图3.9)

偏振光

×200

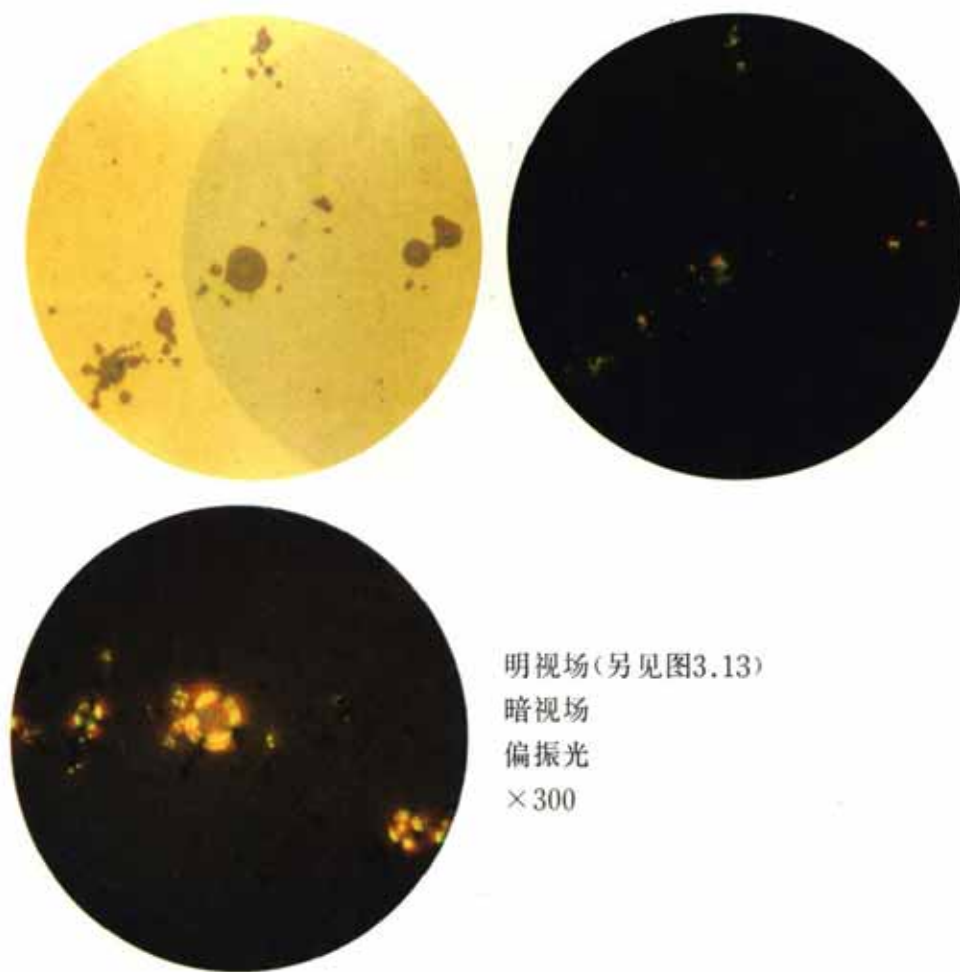


夹杂物类型

蔷薇辉石 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$

氧化铁锰 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$

图3.125



明视场(另见图3.13)

暗视场

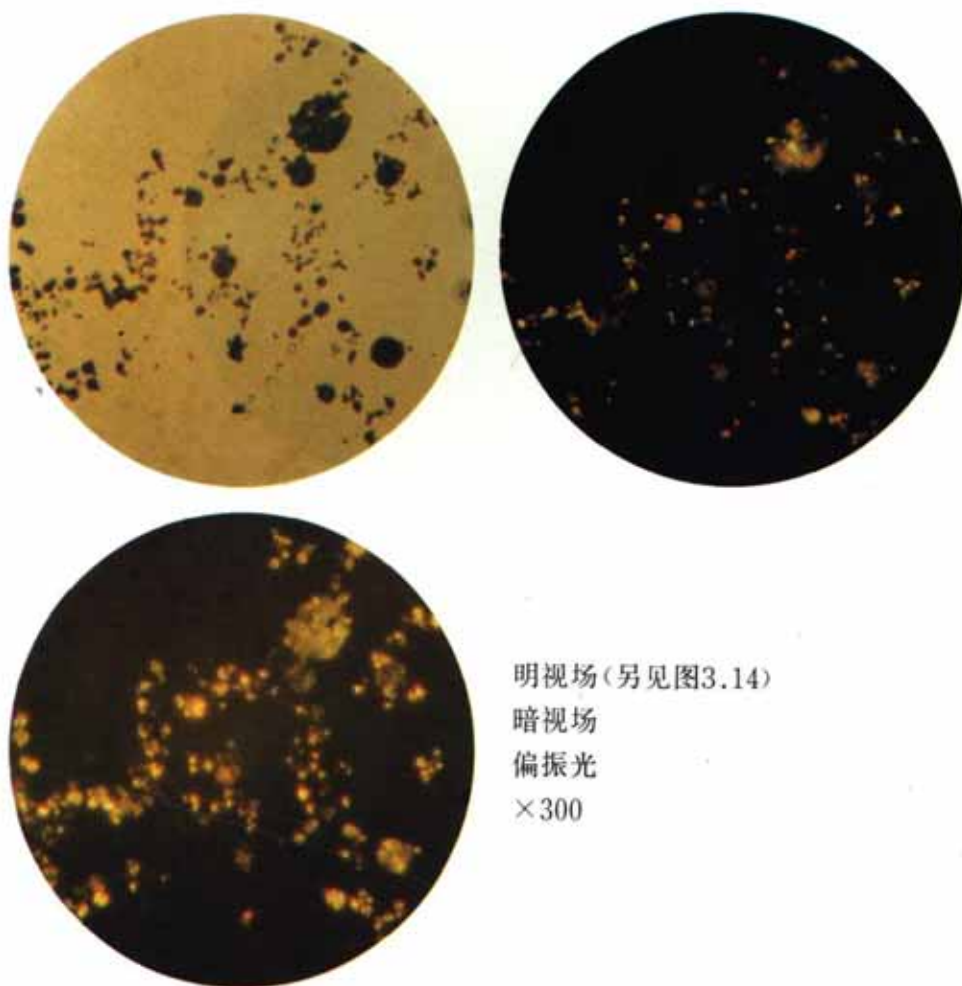
偏振光

×300

夹杂物类型

FeO, Al₂O₃(含少量S)

图3.126



明视场(另见图3.14)

暗视场

偏振光

×300

夹杂物类型

FeO, Al₂O₃

图3.127



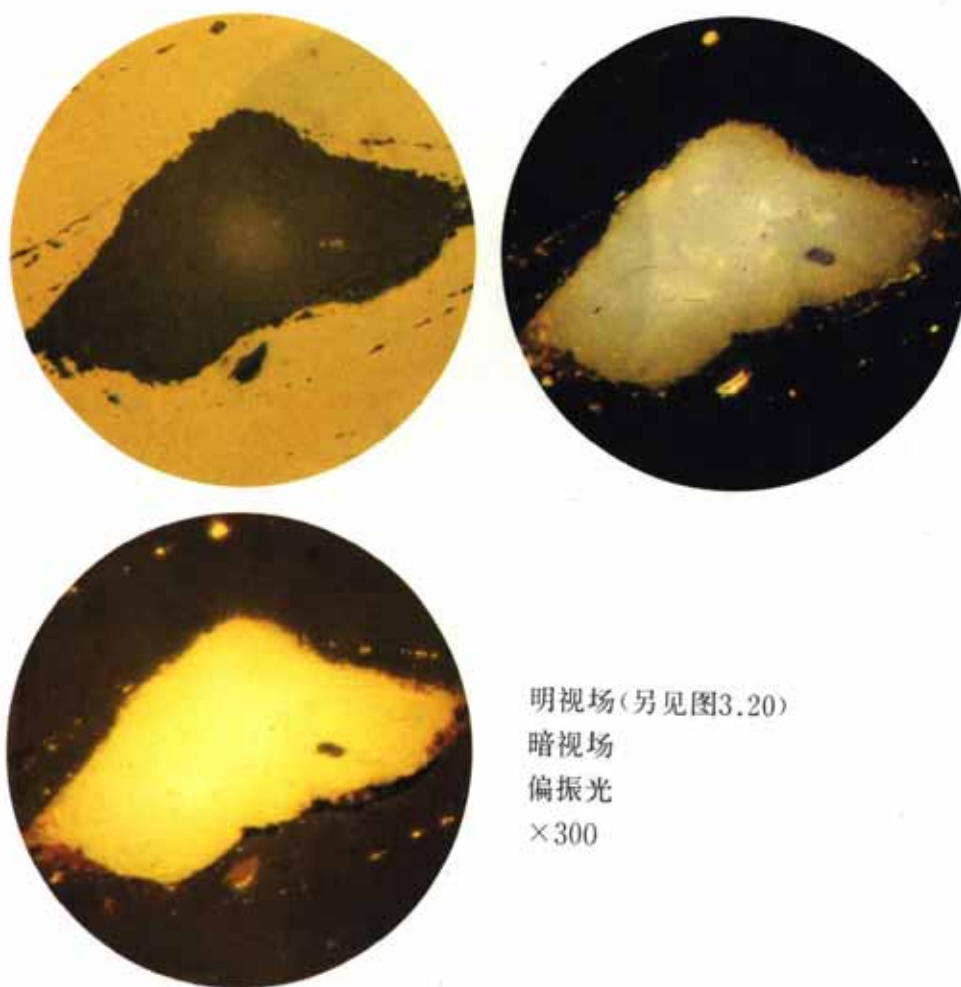
明视场(另见图3.16)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

基体 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$

块状相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

图3.128



明视场(另见图3.20)

暗视场

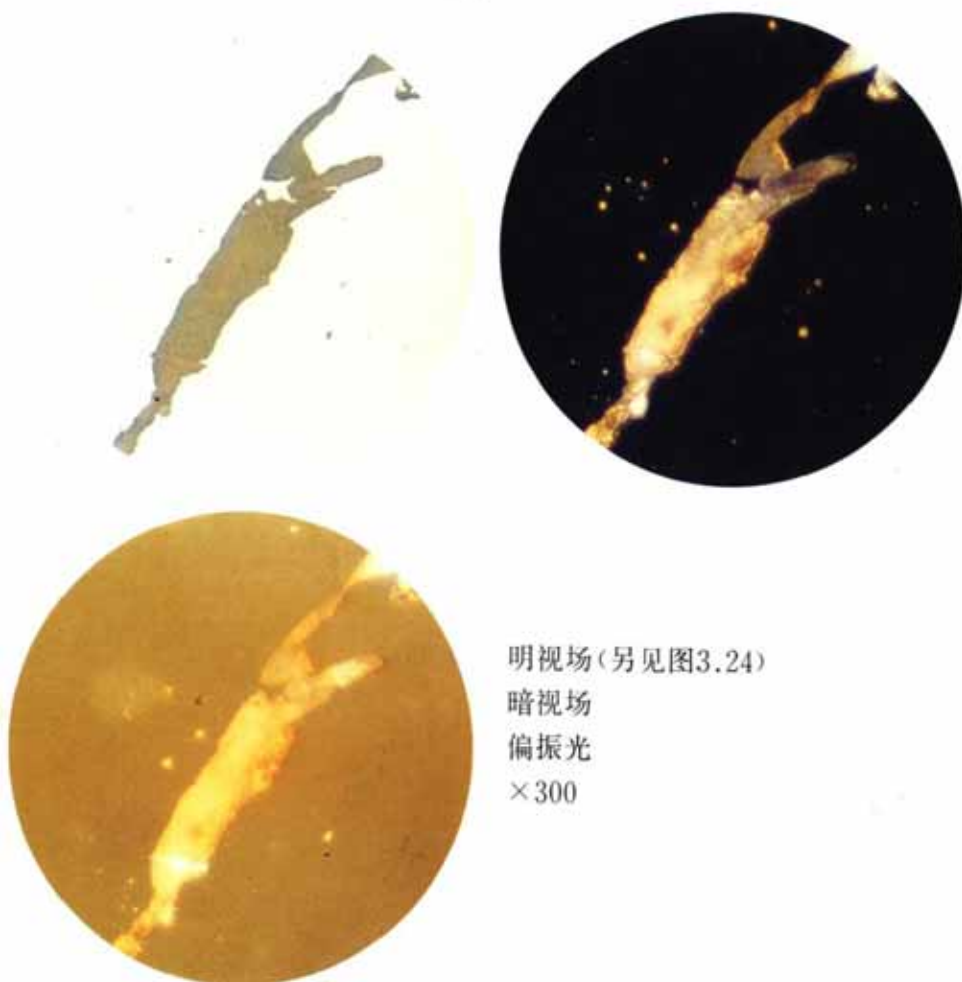
偏振光

×300

夹杂物类型

$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

图3.129



明视场(另见图3.24)

暗视场

偏振光

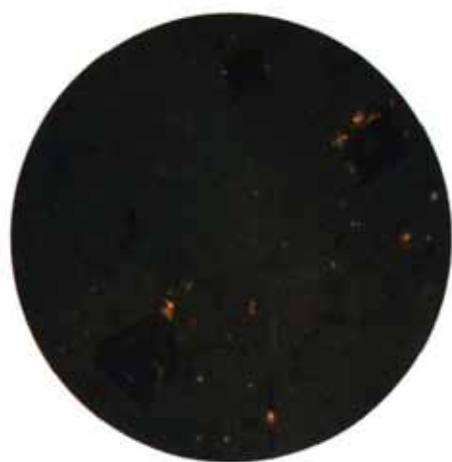
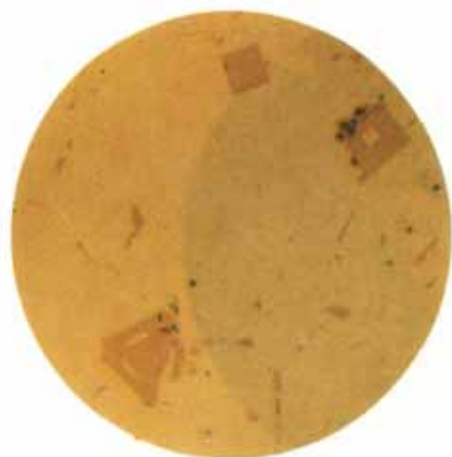
×300

夹杂物类型

Al-Si-Fe-Mn氧化物

Al_2O_3

图3.130

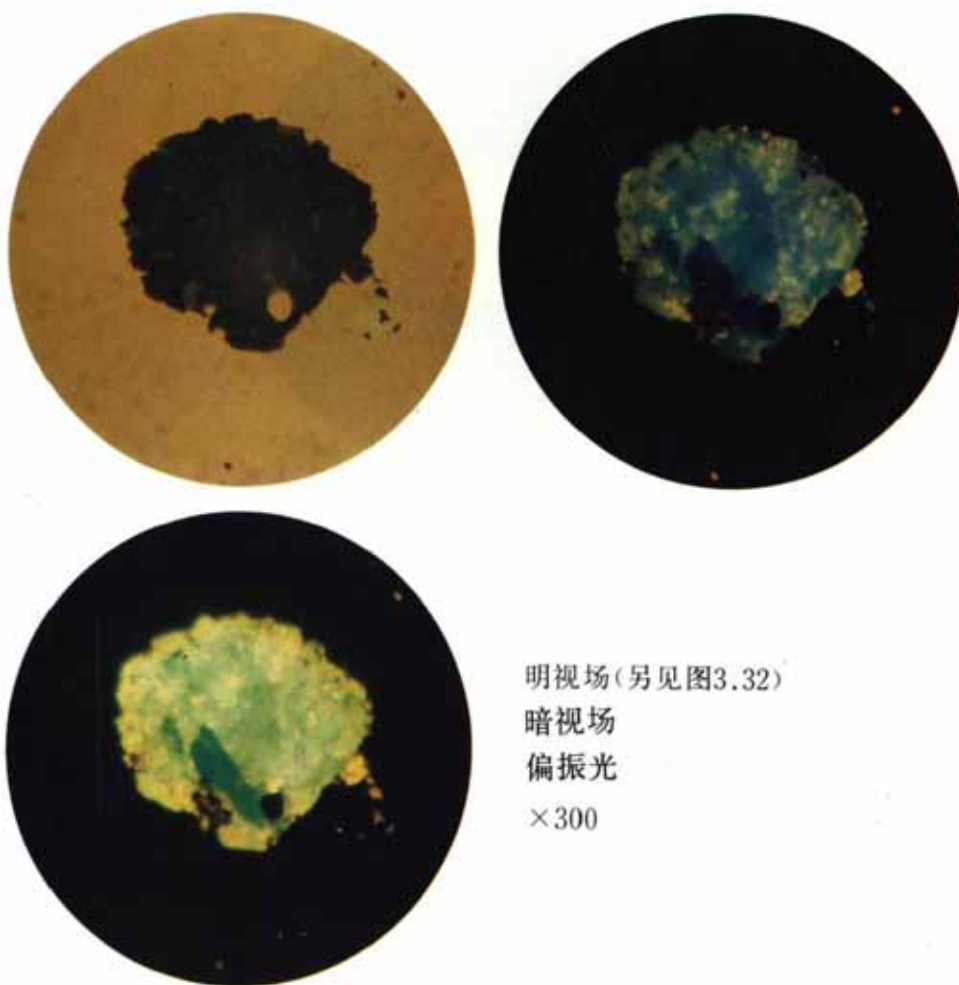


明视场(另见图3.25)
偏振光
×300

夹杂物类型

ZrO

图3.131



明视场(另见图3.32)

暗视场

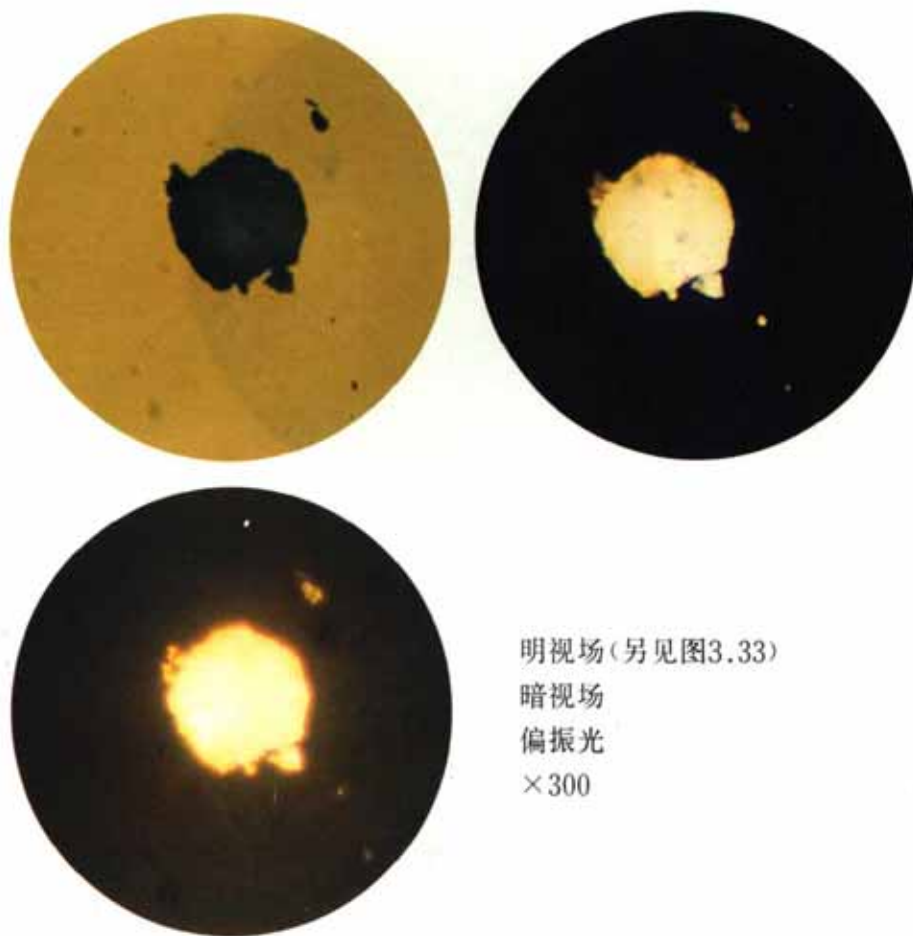
偏振光

×300

夹杂物类型

钙铝酸盐(含Ti)

图3.132



明视场(另见图3.33)

暗视场

偏振光

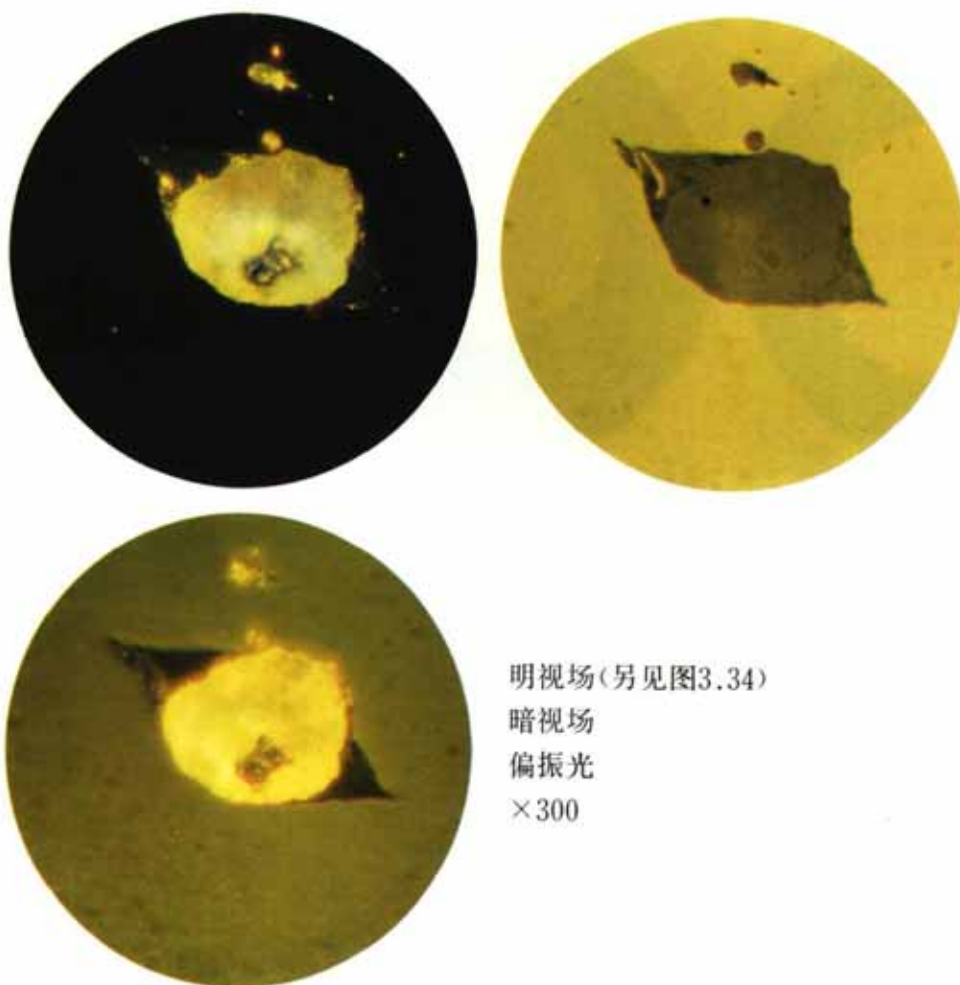
×300

夹杂物类型

钙铝酸盐

镁尖晶石

图3.133



明视场(另见图3.34)

暗视场

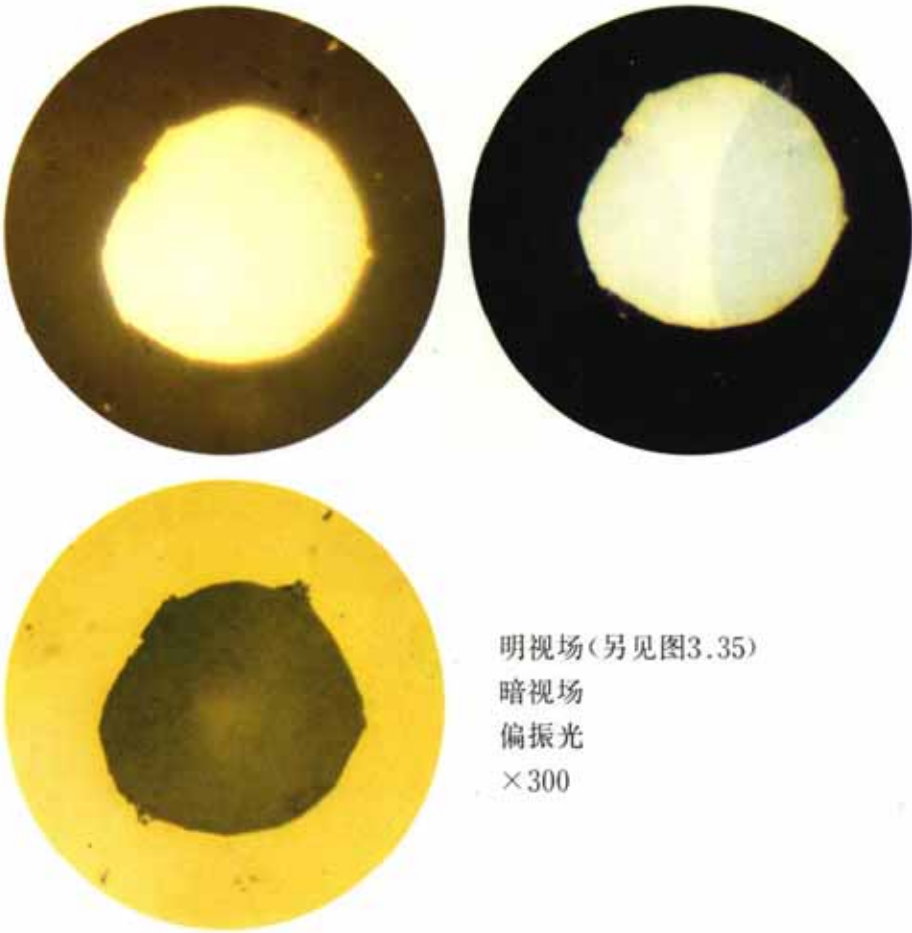
偏振光

×300

夹杂物类型

钙铝酸盐(含Ti、Fe、Mg)

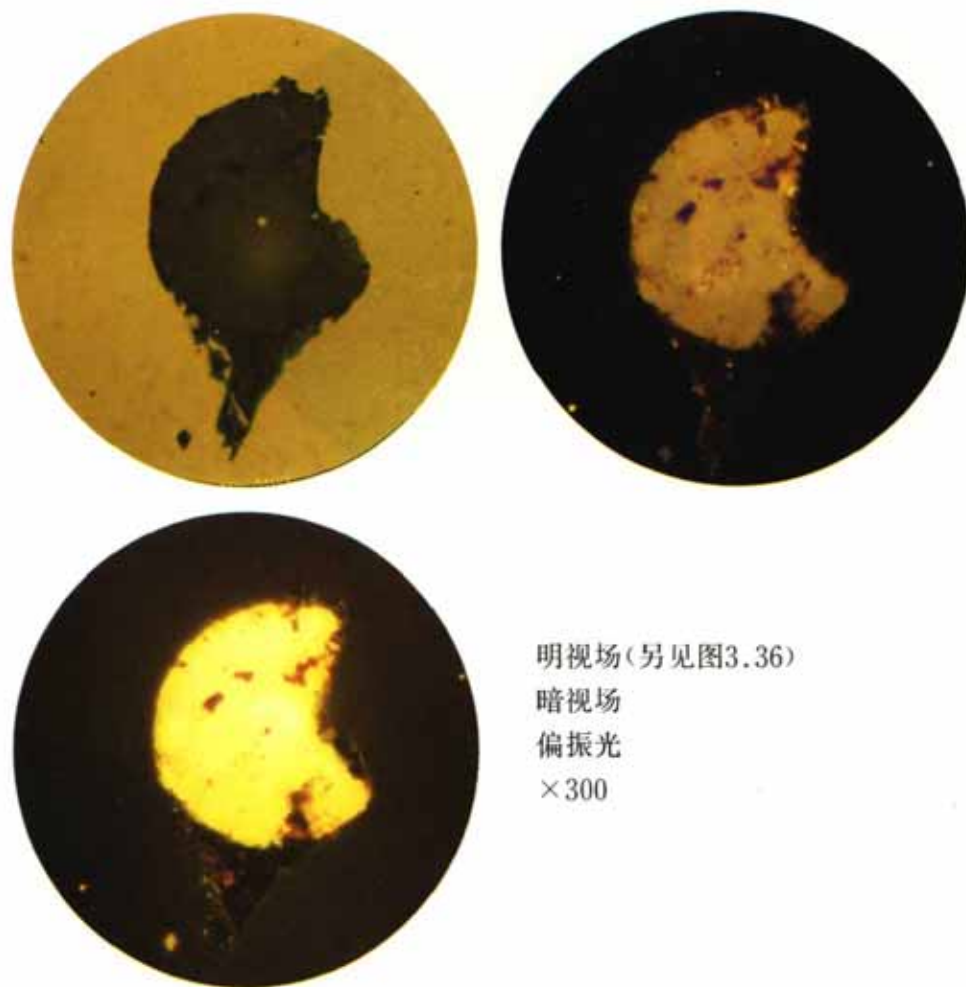
图3.134



明视场(另见图3.35)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型
钙铝酸盐
氧化铁

图3.135

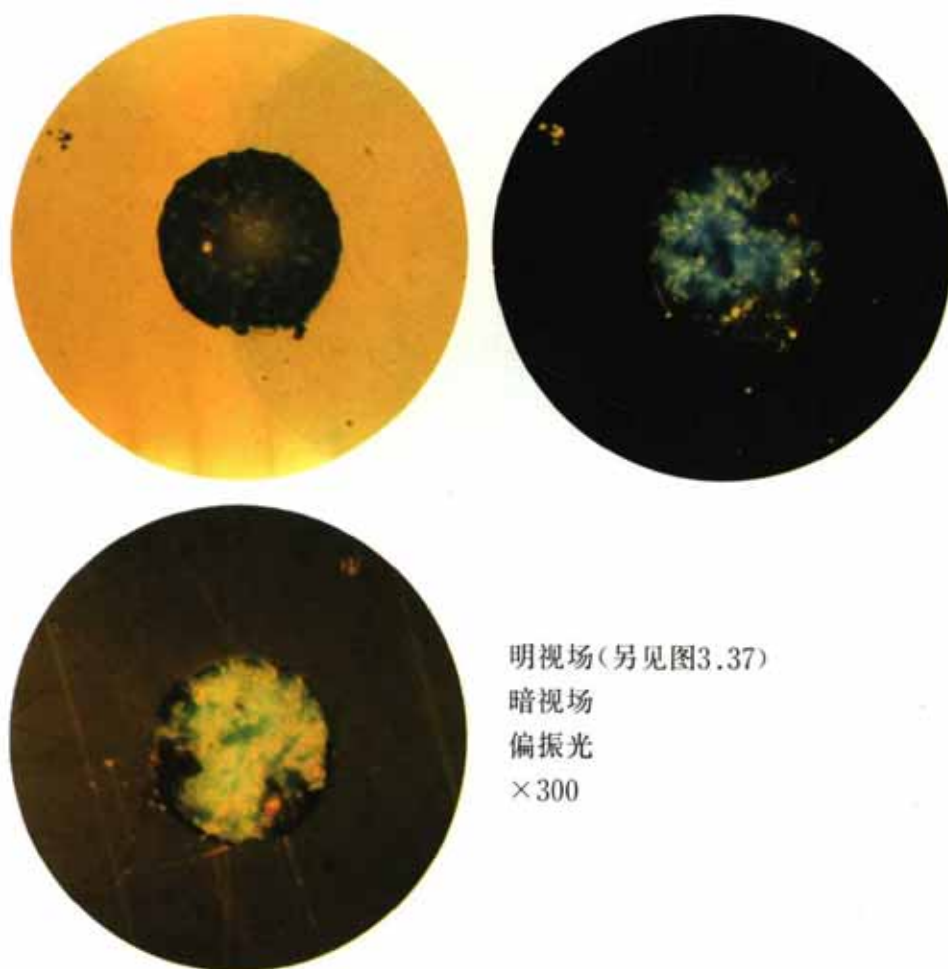


夹杂物类型

钙铝酸盐

镁铝尖晶石(颗粒状)

图3.136



明视场(另见图3.37)

暗视场

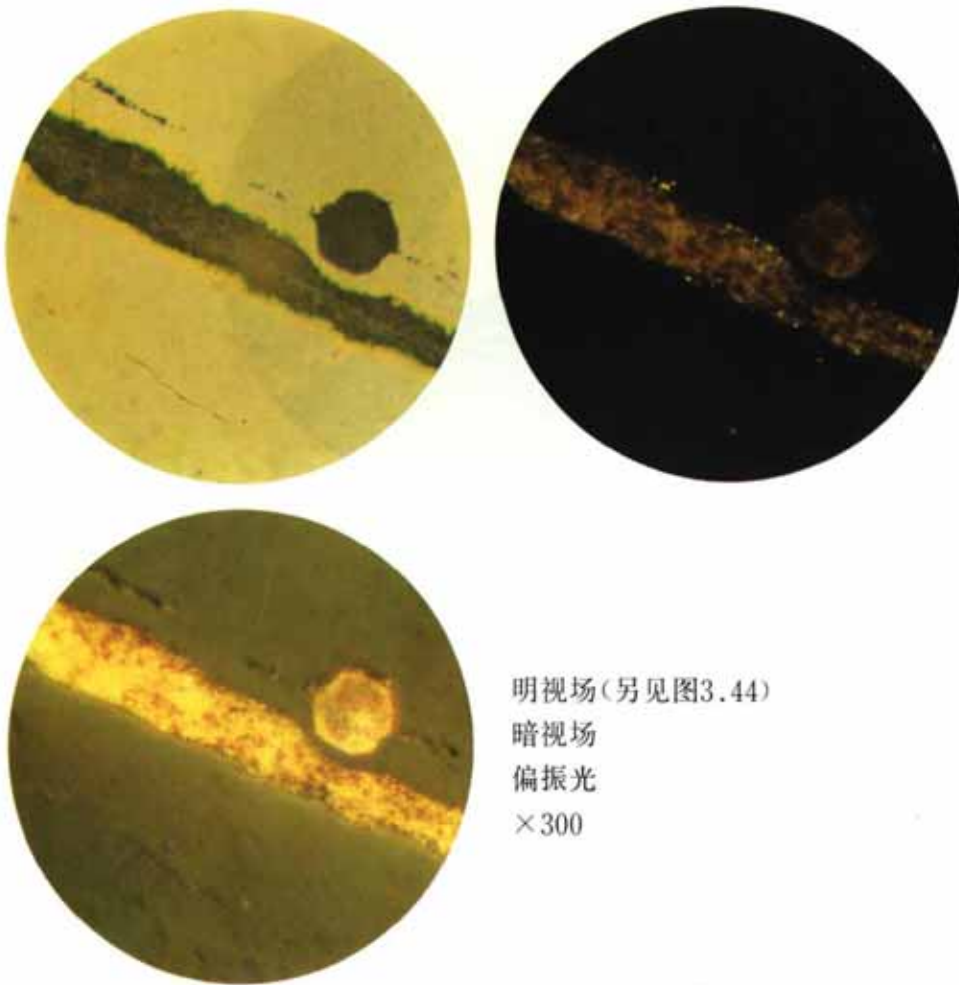
偏振光

×300

夹杂物类型

钙铝酸盐 $((\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_3)$

图3.137



明视场(另见图3.44)

暗视场

偏振光

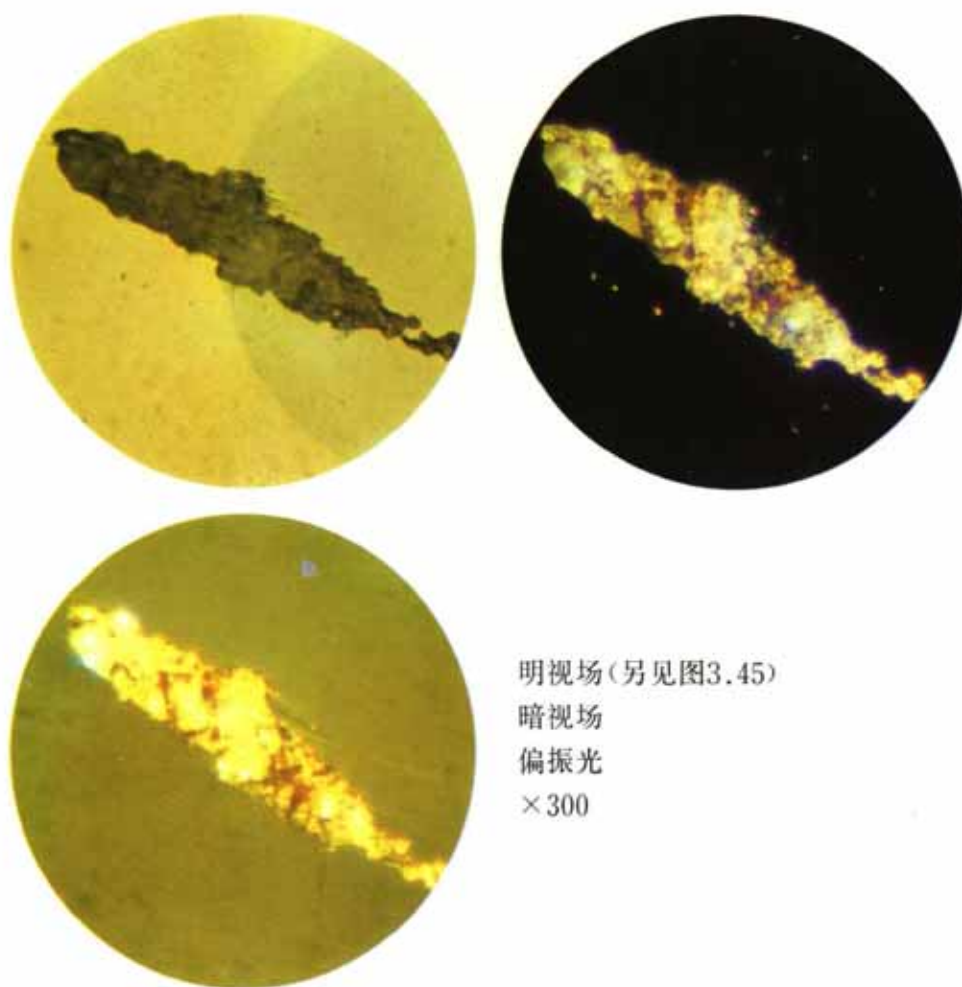
×300

夹杂物类型

球状 钙铝酸盐

条状 钙铝酸盐(含Fe、S)

图3.138



明视场(另见图3.45)

暗视场

偏振光

×300

夹杂物类型

块状相 $(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot (\text{Al, Fe})_2\text{O}_3$

基体 钙铝酸盐

图3.139



明视场(另见图3.46)

暗视场

偏振光

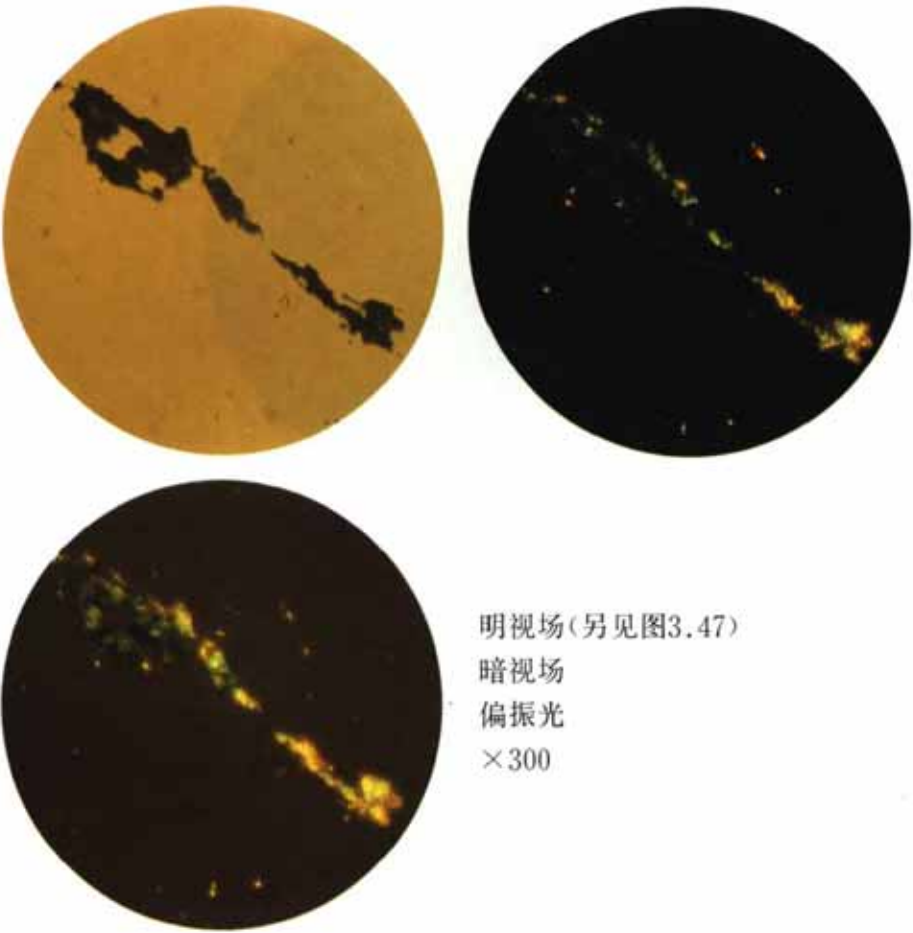
×300

夹杂物类型

钙铝酸盐

$(\text{Mg, Mn, Fe})\text{O} \cdot (\text{Al, Ti})_2\text{O}_3$

图3.140



明视场(另见图3.47)

暗视场

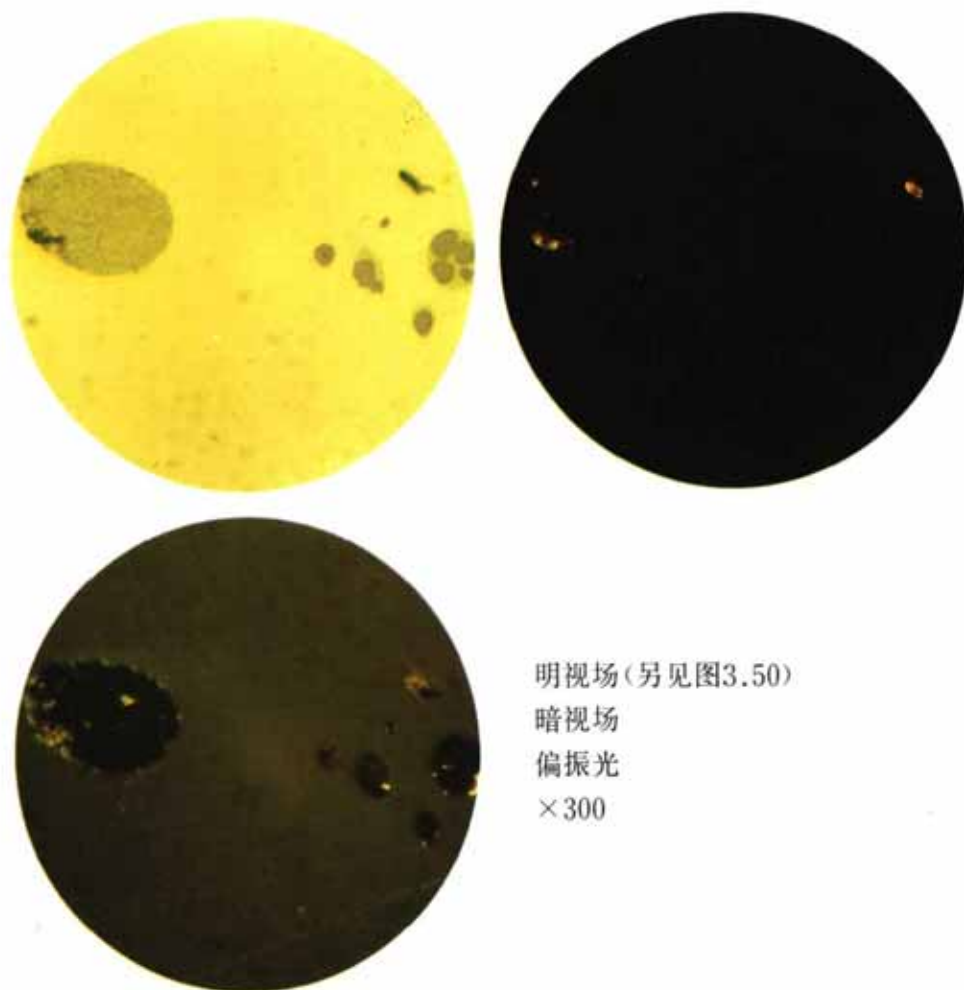
偏振光

×300

夹杂物类型

钙铝酸盐(含Ti、Fe)

图3.141



明视场(另见图3.50)

暗视场

偏振光

×300

夹杂物类型

深色相 MnS

浅色相 Mn(S, Te)

图3.142



明视场(另见图3.54)

偏振光

×300



夹杂物类型

紫灰相 Al_2O_3

浅黄色相 $\text{Fe}(\text{S}, \text{Se})$

图3.143



明视场(另见图3.55)

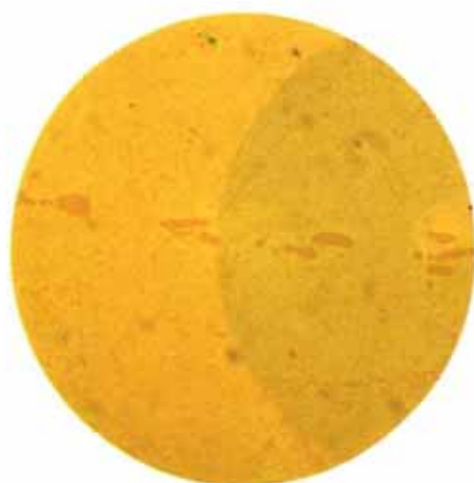
×300

夹杂物类型

黄色相 $\text{Fe}(\text{S}, \text{Se})$

紫灰相 $\text{RE}_x(\text{S}, \text{Se})_y$

图3.144

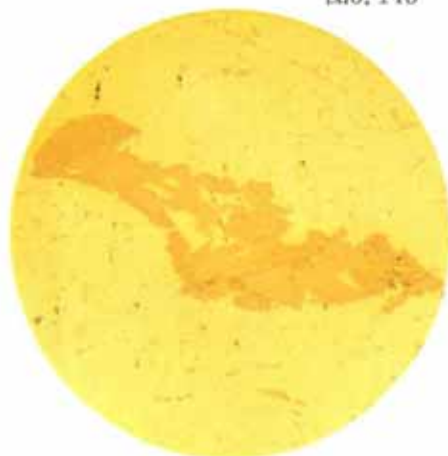


明视场(另见图3.56)
×300

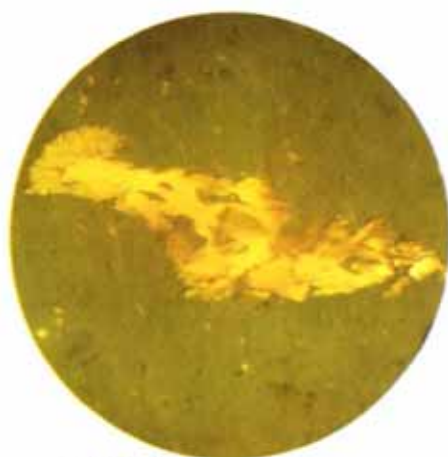
夹杂物类型

$\text{Ti}_2(\text{S}, \text{C})$

图3.145



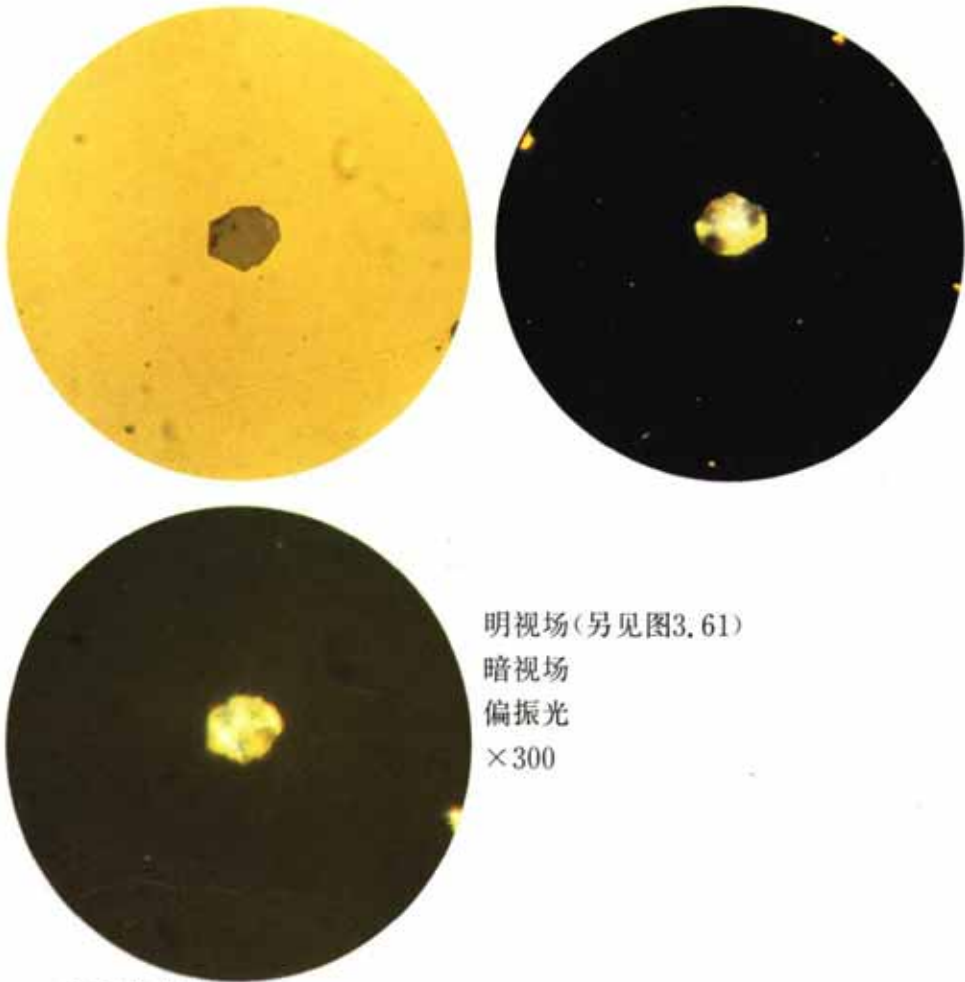
明视场(另见图3.59)
偏振光
×300



夹杂物类型

$\text{Zr}(\text{O}, \text{S})$

图3.146

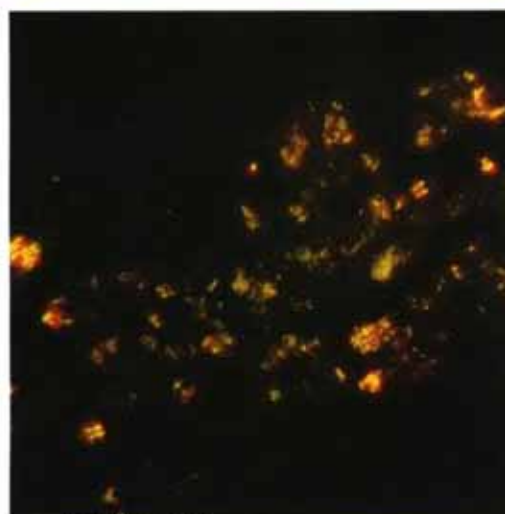
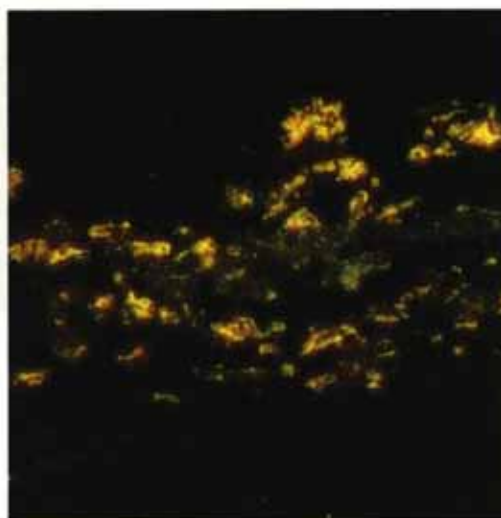
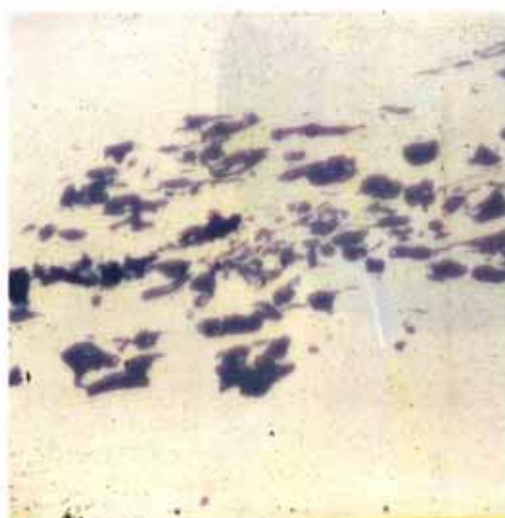


夹杂物类型

Al(N, O)

3.8 稀土夹杂物的彩色图片

图3.147

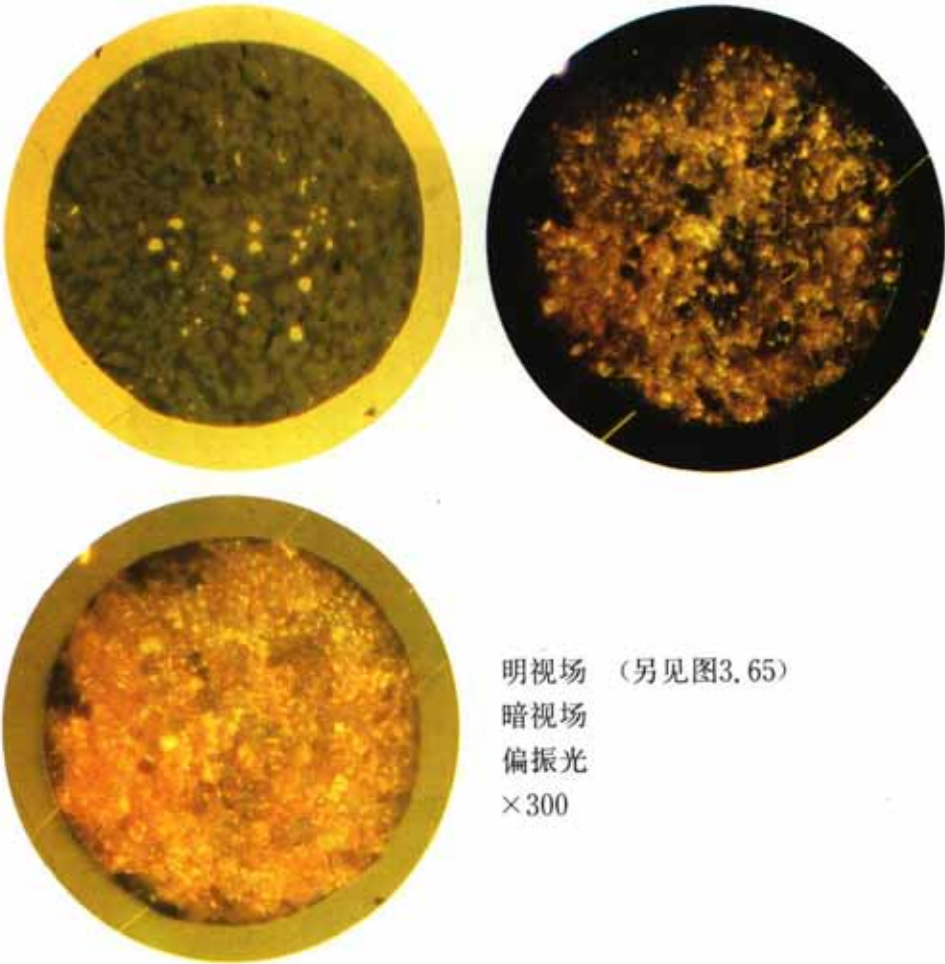


明视场 (另见图3.64)
暗视场
偏振光
×500

夹杂物类型

RE₂O₃

图3.148

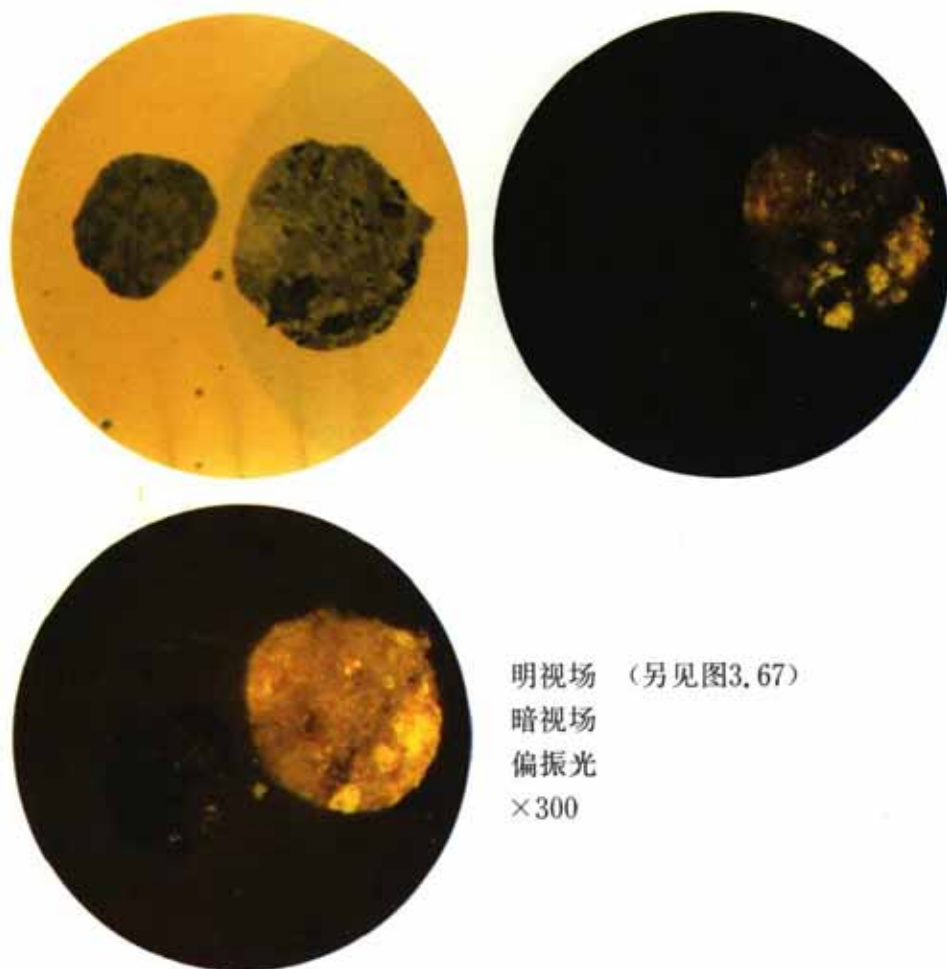


明视场 (另见图3.65)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

深灰相 RE_2O_3
浅灰相 REO_2

图3.149

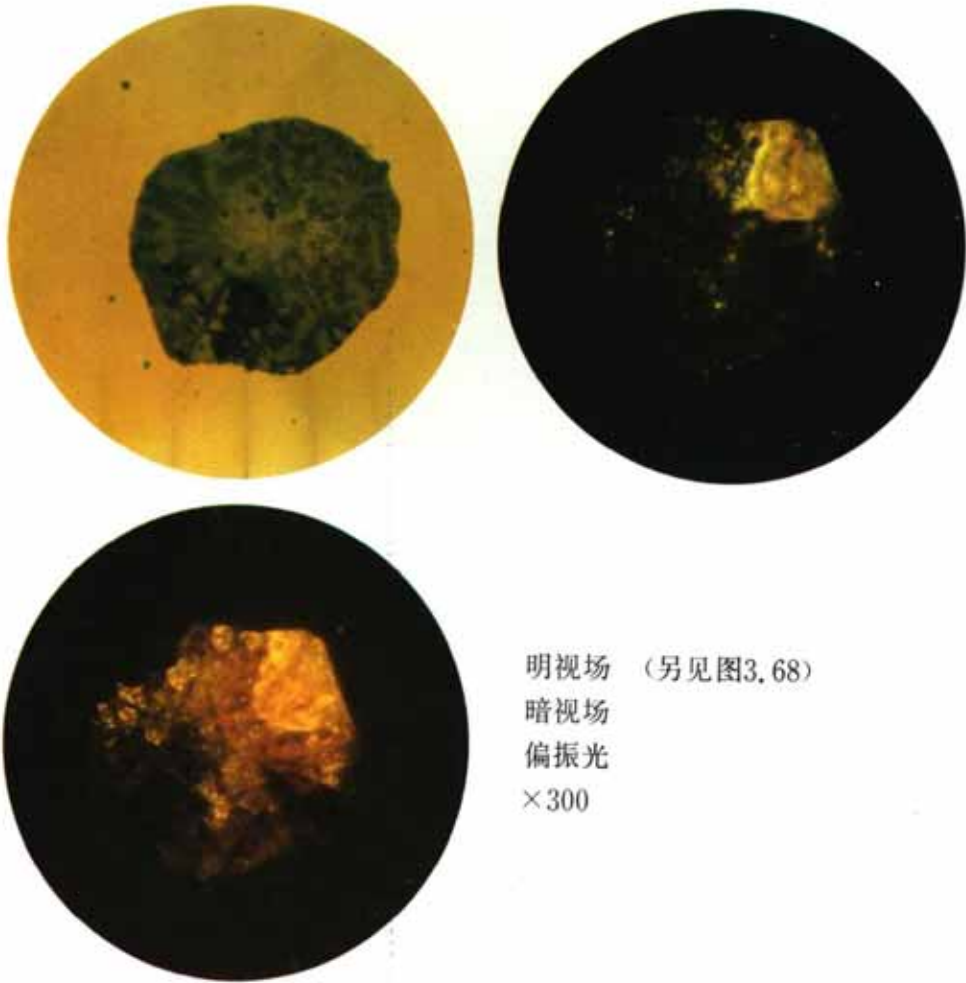


明视场 (另见图3.67)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

深灰相 RE_2O_3 (含Si, Fe)
浅灰相 RE_2O_3 (含Fe)

图3.150

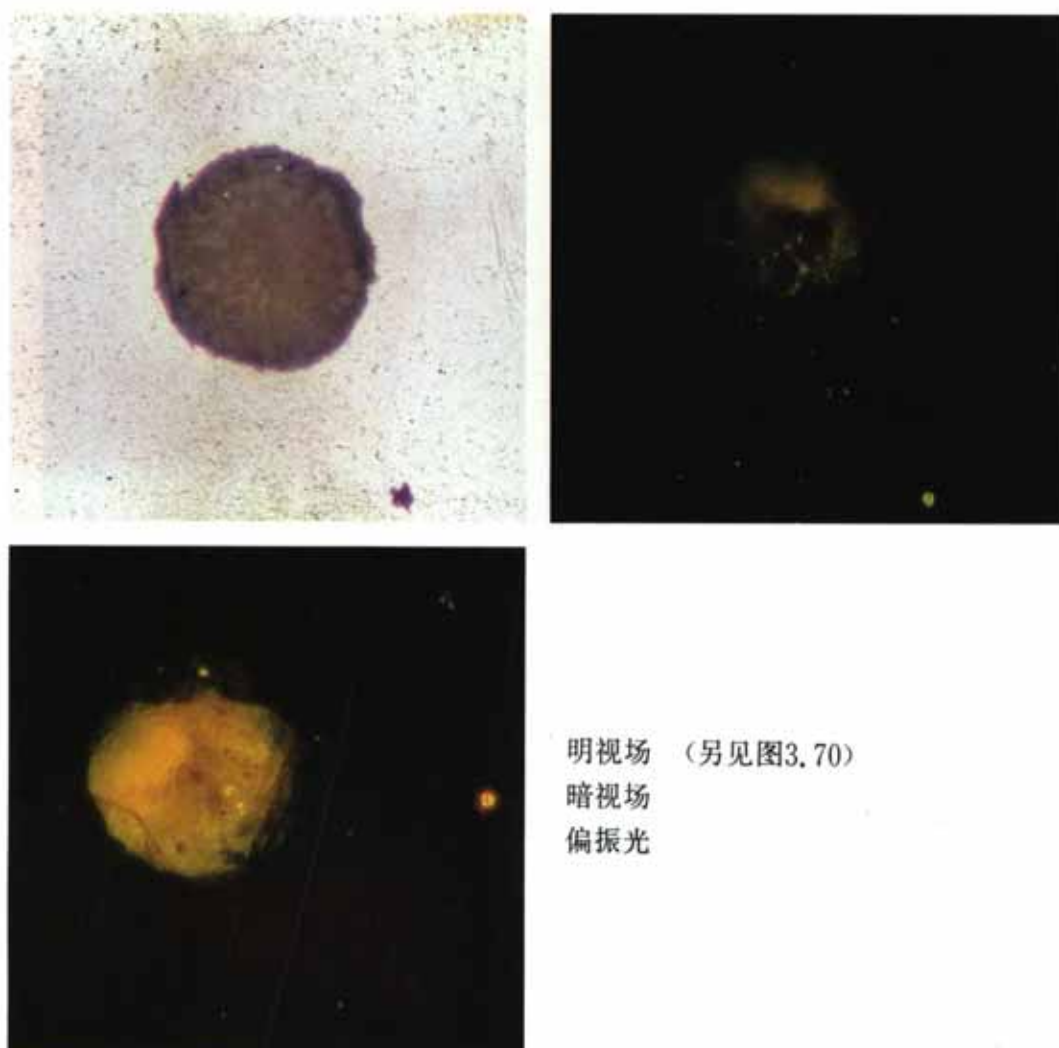


明视场 (另见图3.68)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

- 浅灰相 稀土氧化物
- 深灰相 稀土氧化物(含Si)

图3.151



明视场 (另见图3.70)

暗视场

偏振光

夹杂物类型

浅灰相 稀土氧化物

深灰相 稀土氧化物(含Si)

图3.152



明视场 (另见图3.71)

暗视场

偏振光

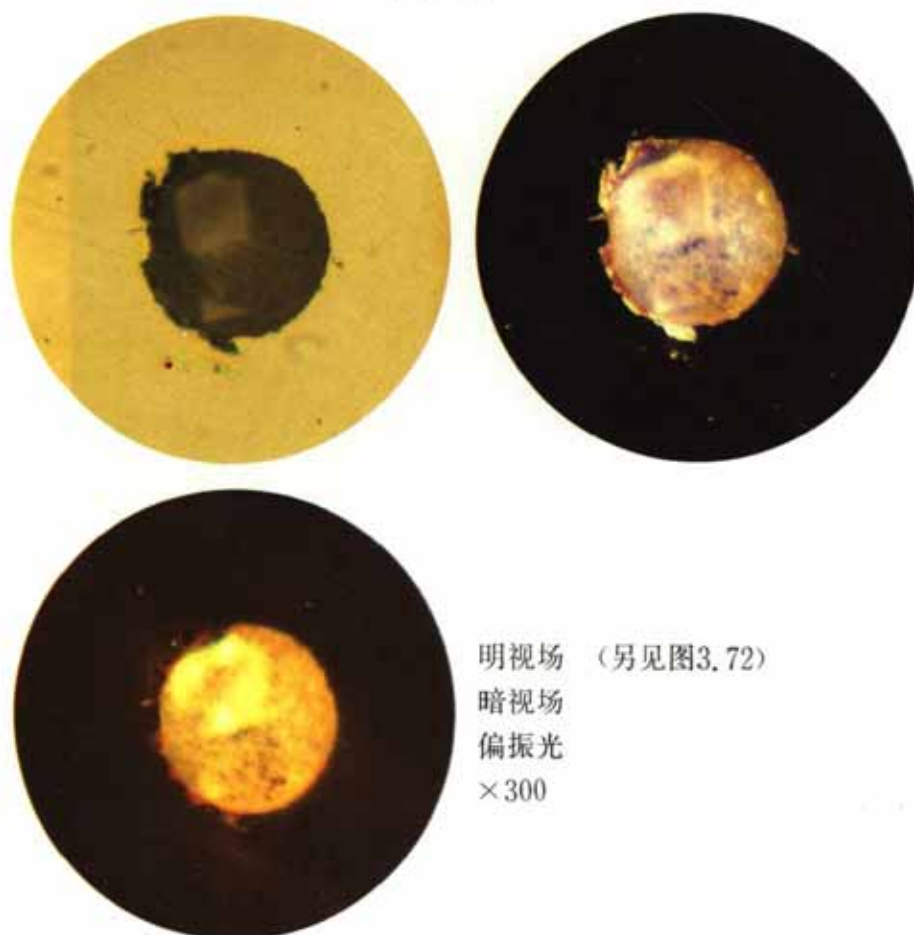
×300

夹杂物类型

深灰相 RE-Mg-Ca 氧化物

浅灰相 RE-Al 氧化物

图3.153



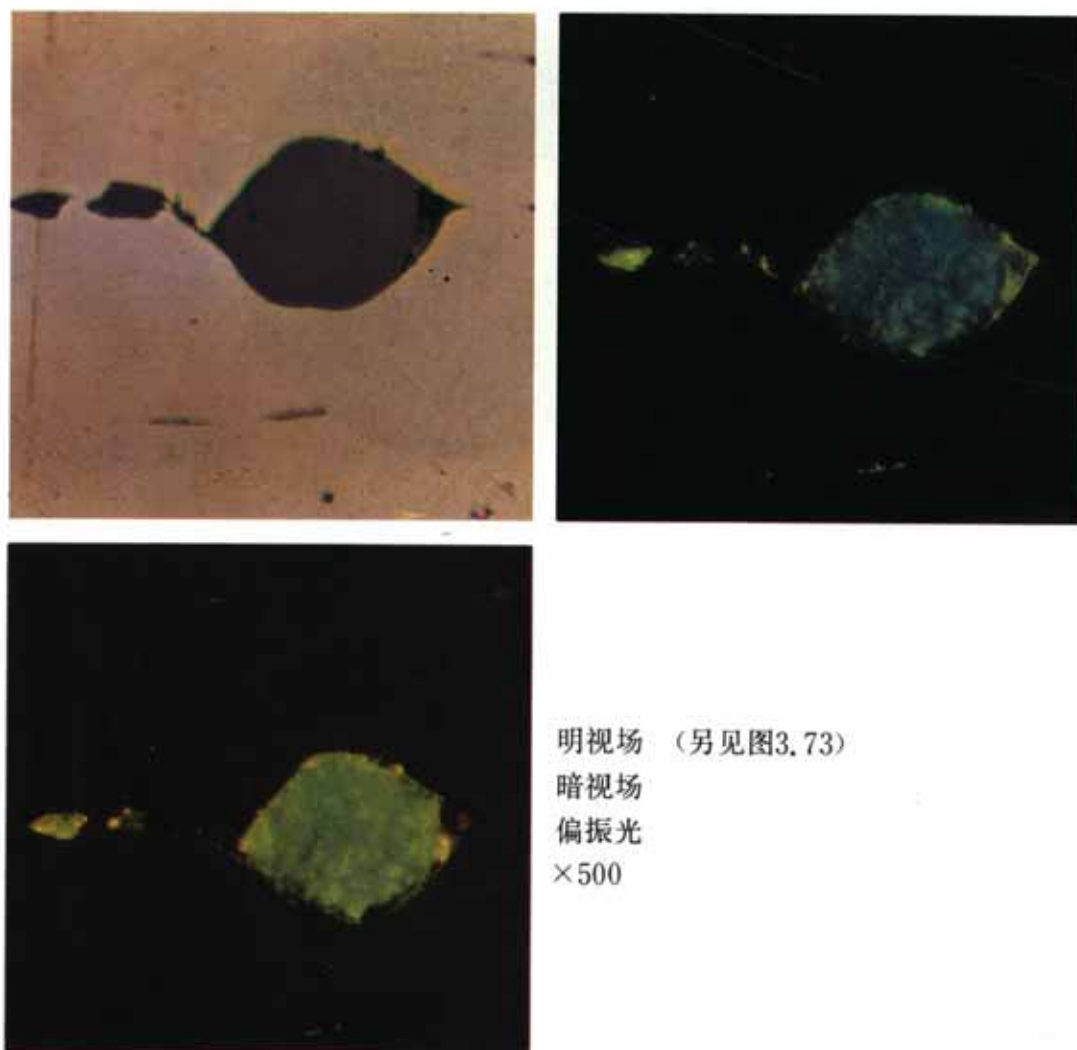
明视场 (另见图3.72)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

块状相 RE_2O_3 (含Al, Ca, Fe)

球状基体 钙铝酸盐(含Mg)

图3.154

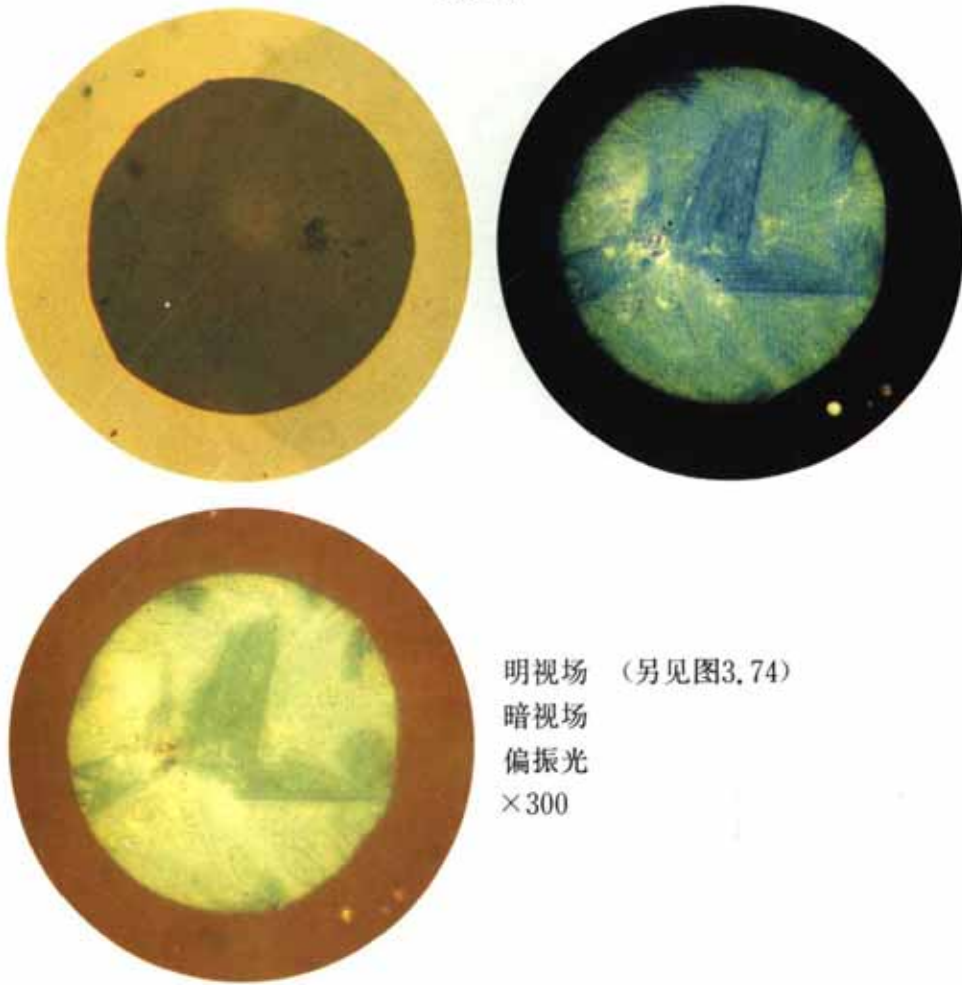


明视场 (另见图3.73)
暗视场
偏振光
×500

夹杂物类型

稀土氧化物(含少量Al、Ca、Si、S)，边缘系空洞

图3.155

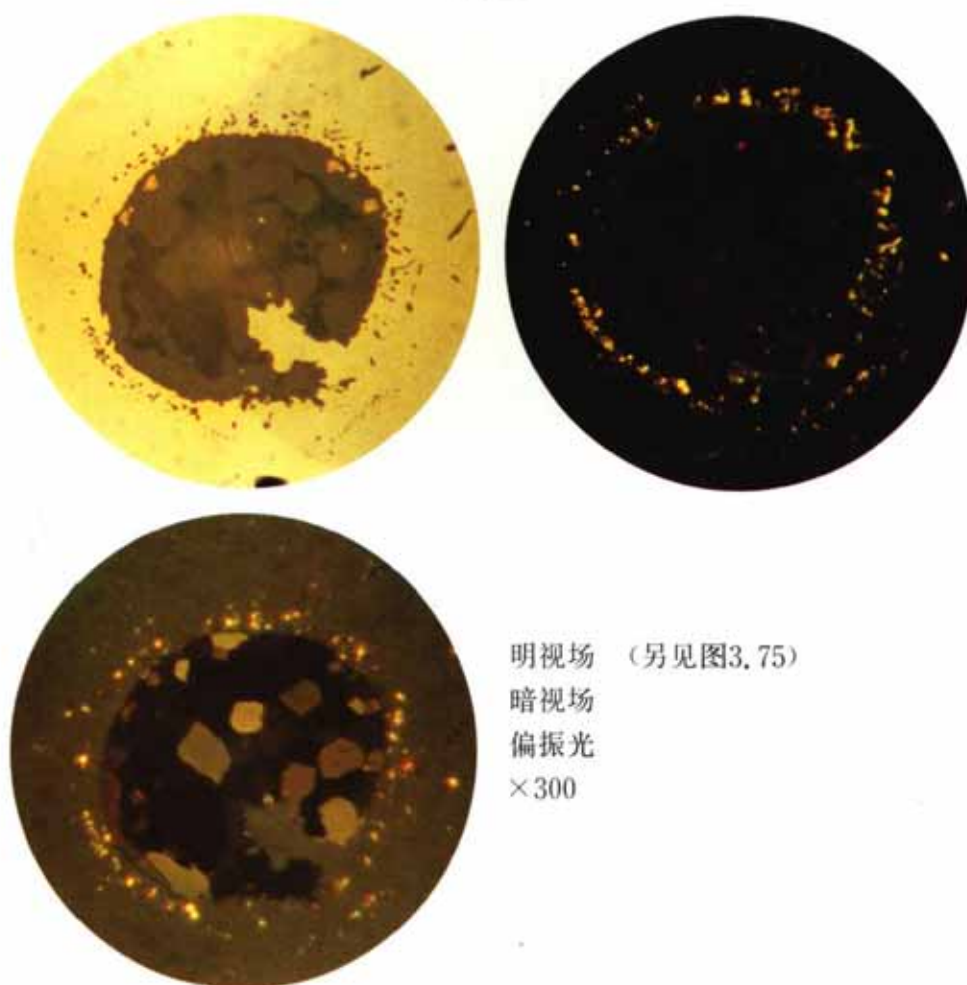


明视场 (另见图3.74)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

$(\text{RE-Ti-Si})_x\text{O}_y$ 氧化物

图3.156



明视场 (另见图3.75)

暗视场

偏振光

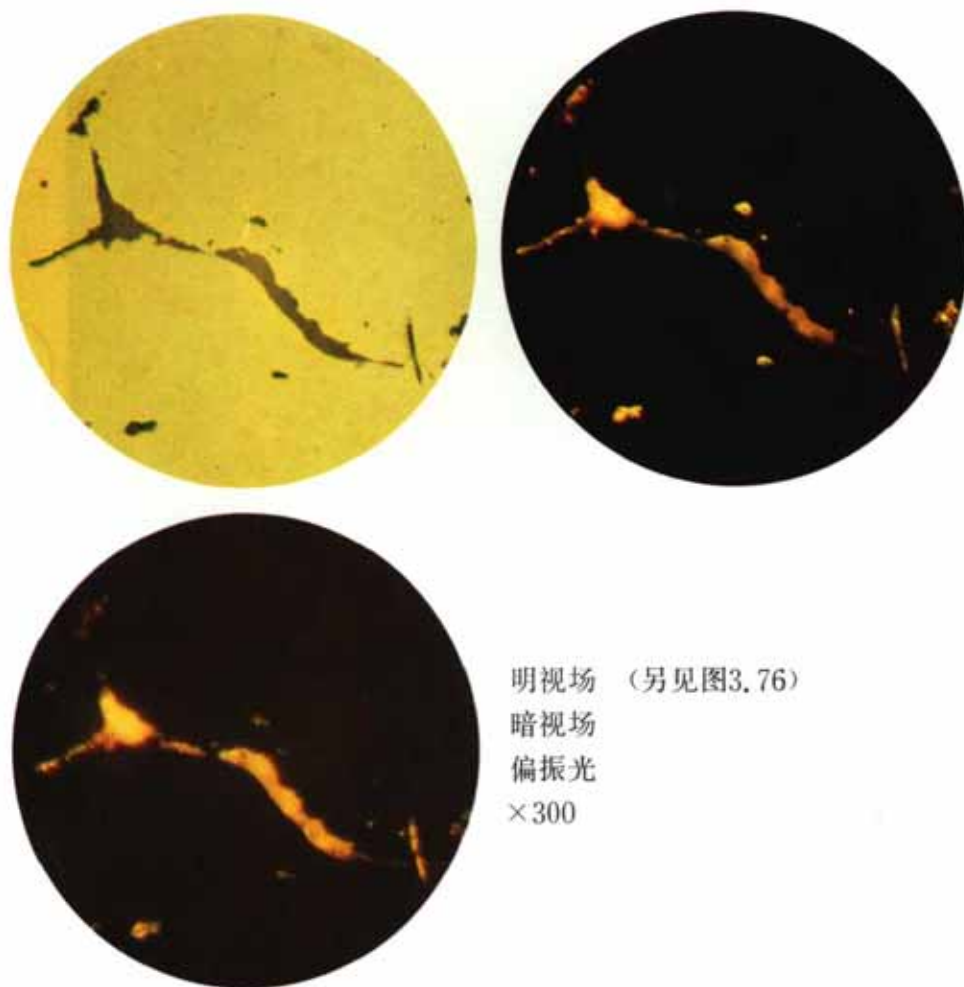
×300

夹杂物类型

灰色块状相 $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ (含Mn、Cr)

深灰相 $(\text{RE-Al-Si-Mn})_x\text{O}_y$ 氧化物

图3.157

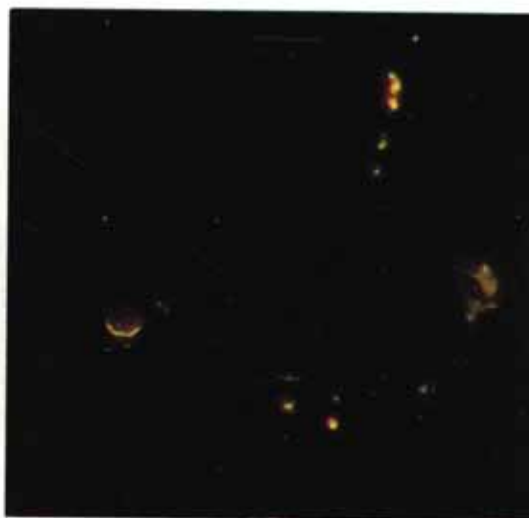
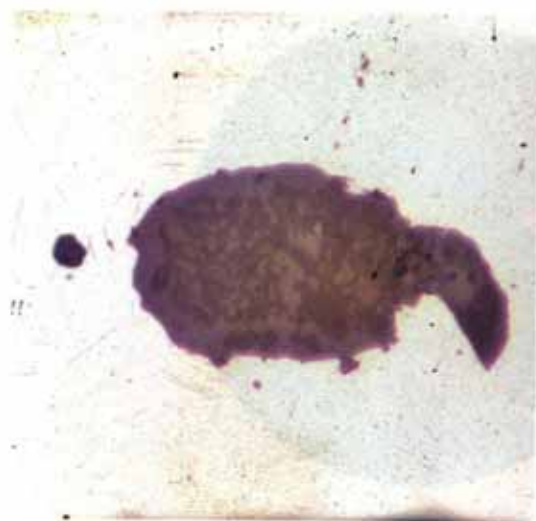


明视场 (另见图3.76)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

RE-Fe-O 氧化物

图3.158



明视场 (另见图3.77)

暗视场

偏振光

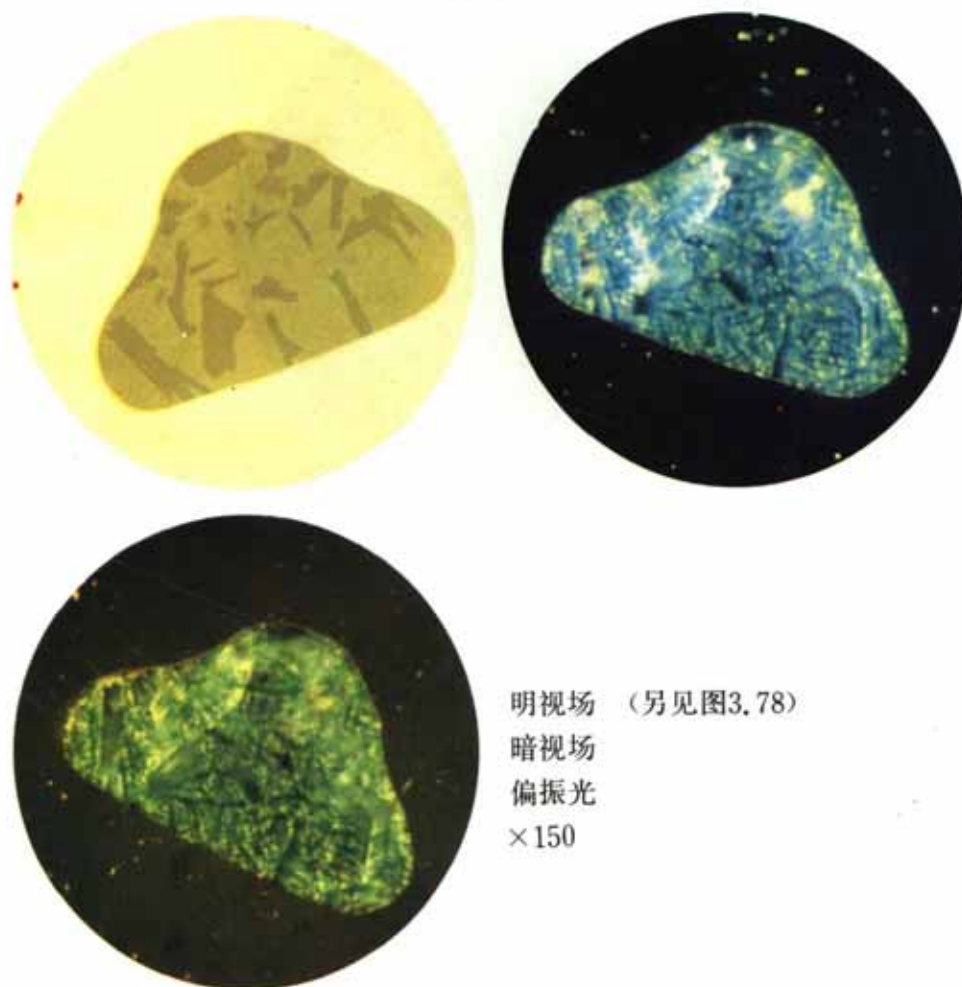
×500

夹杂物类型

浅灰相 稀土氧硫化物(含Al、Si)

深灰相 稀土氧化物

图3.159



明视场 (另见图3.78)

暗视场

偏振光

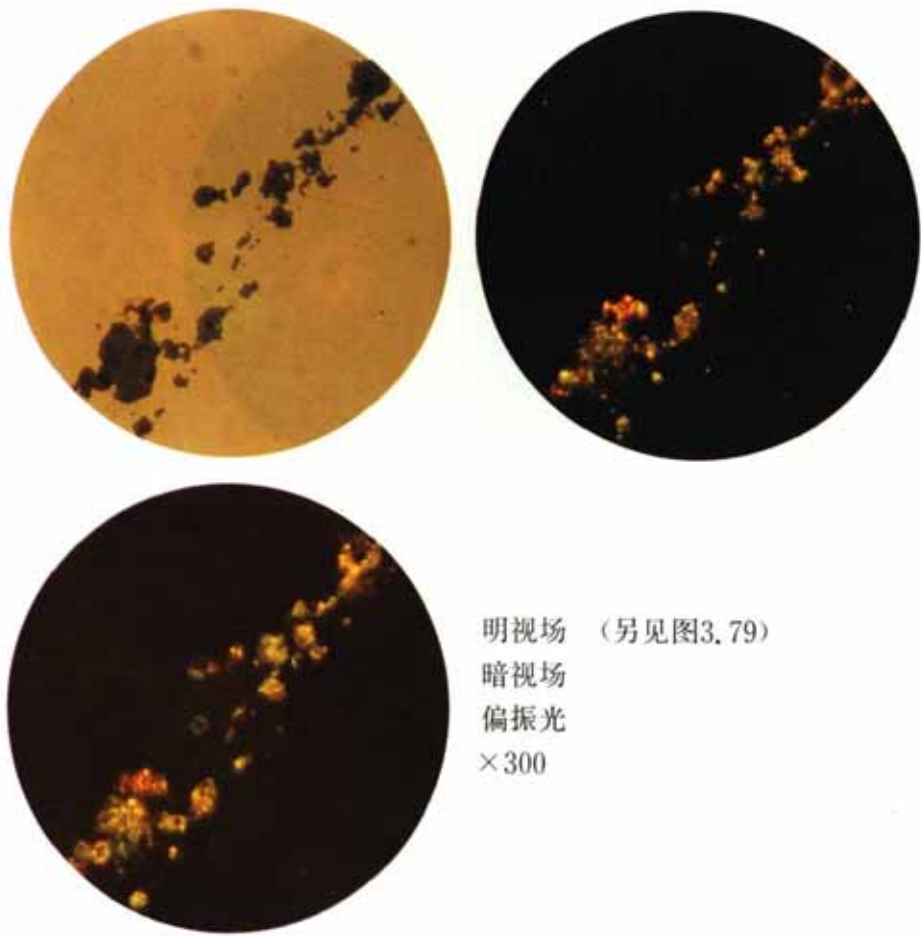
×150

夹杂物类型

中灰相 $(\text{RE-Mn-Si-Ti})_x\text{O}_y$ 氧化物

深灰相 氧化硅

图3.160

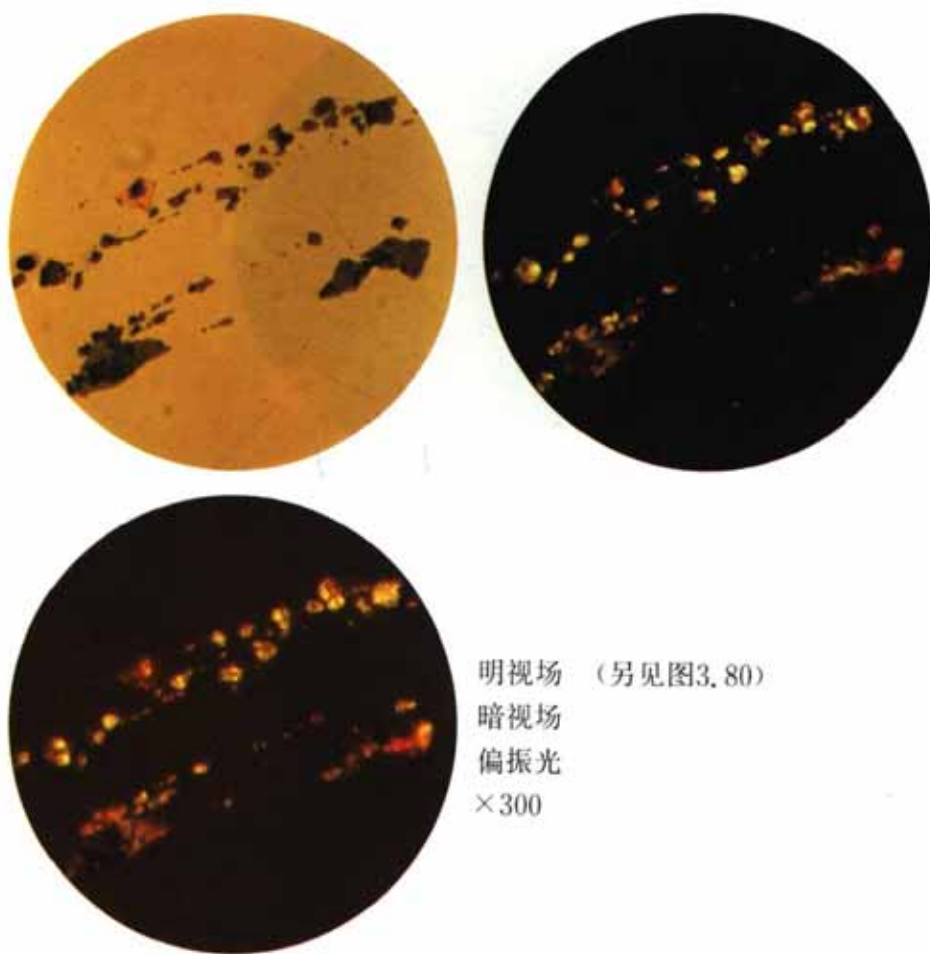


明视场 (另见图3.79)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

稀土铝酸盐(含Ca、Mg)

图3.161

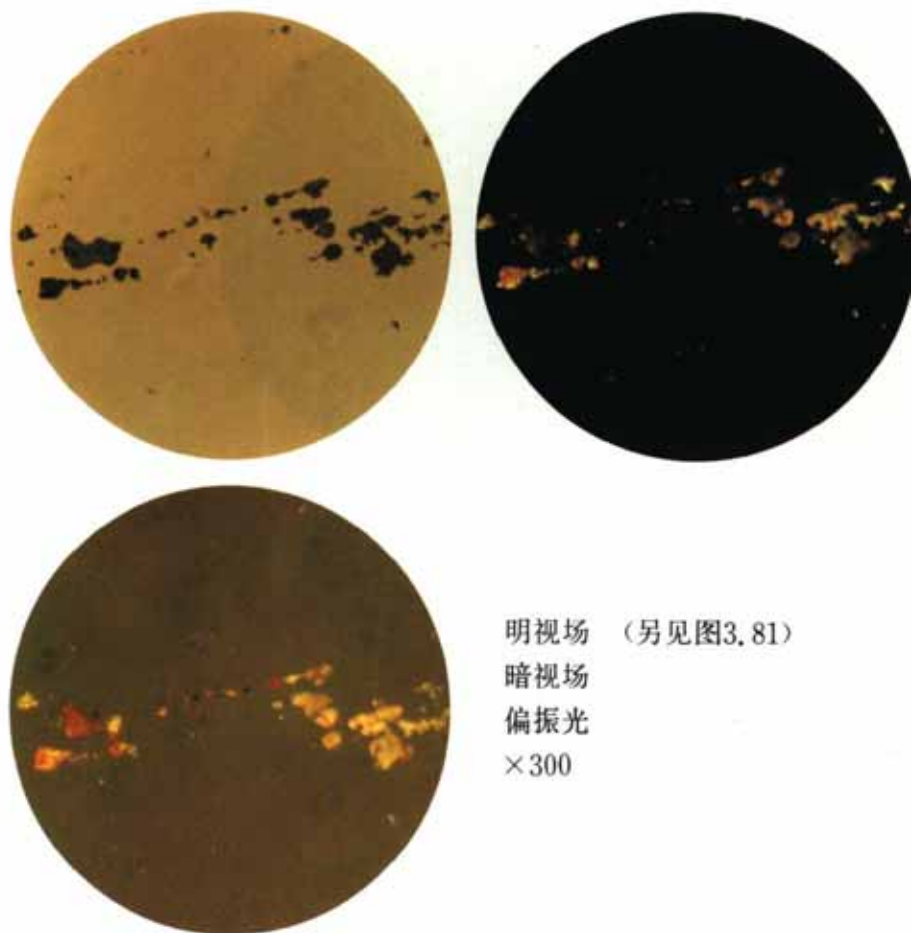


明视场 (另见图3.80)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

- 1 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$
- 2 REAlO_3
- 3 Al_2O_3

图3.162



明视场 (另见图3.81)

暗视场

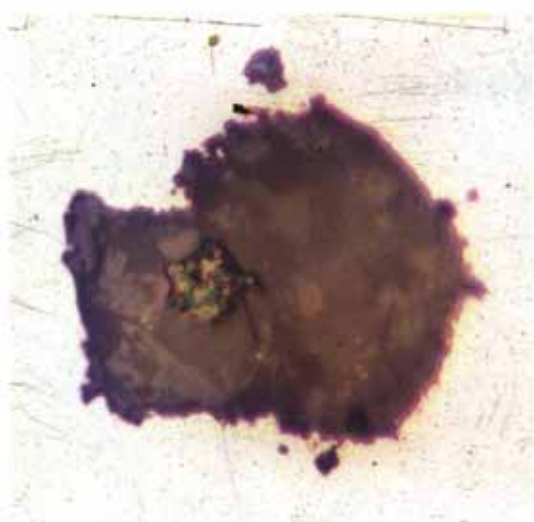
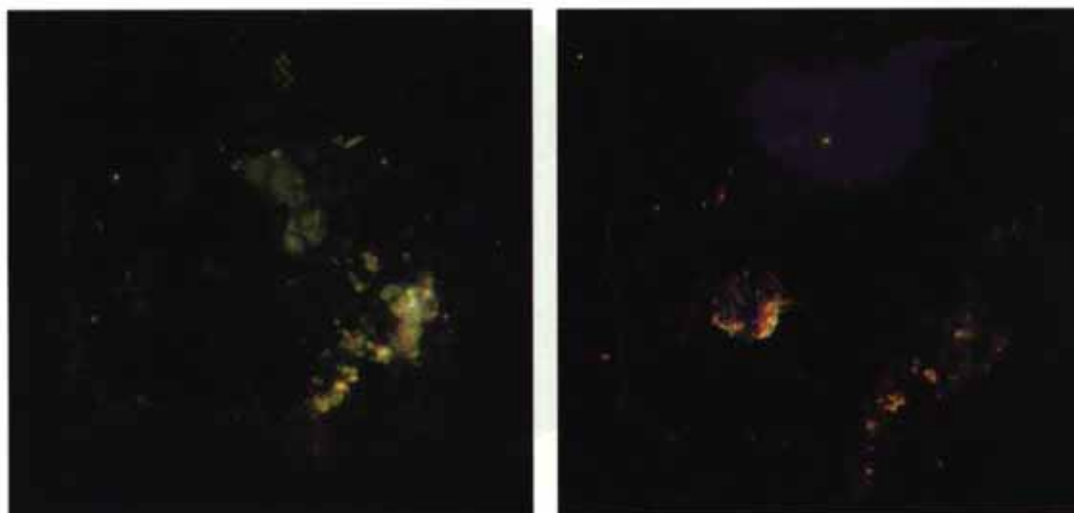
偏振光

×300

夹杂物类型

- 1 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$
- 2 REAlO_3

图3.163



明视场 (另见图3.85)

暗视场

偏振光

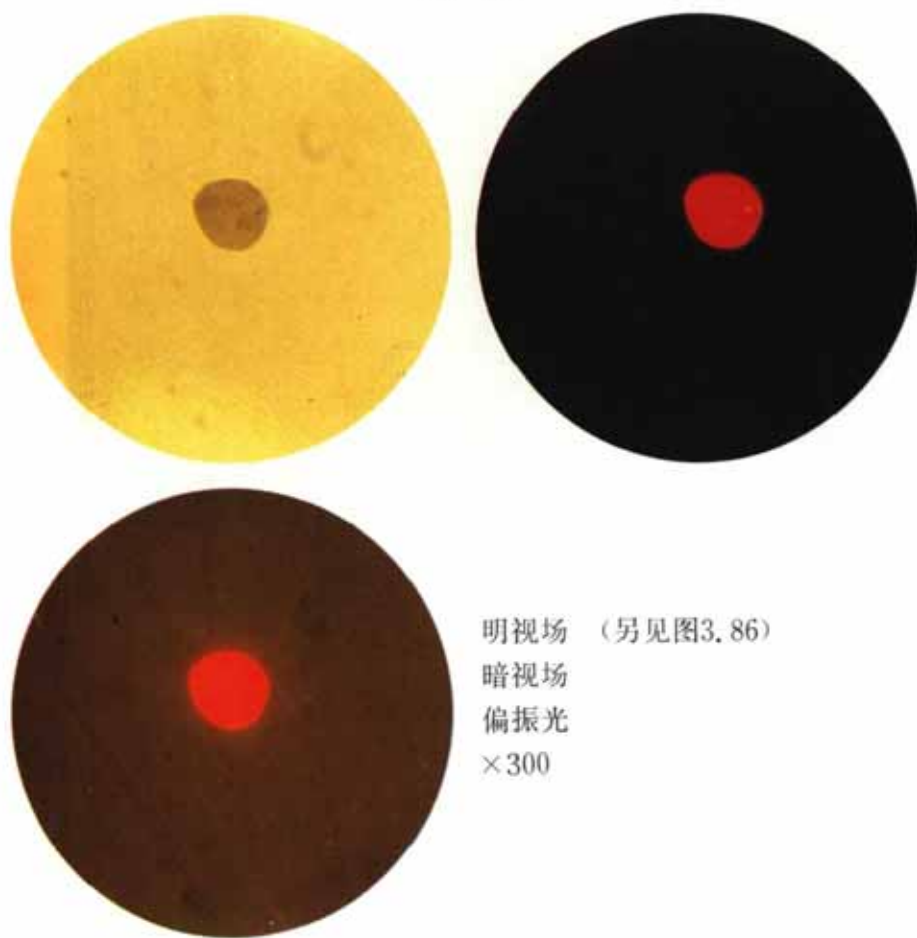
×500

夹杂物类型

浅灰相 稀土氧硫化物(含Si、Ca)

深灰相 RE-Al-O氧化物 ($\text{REAl}_{11}\text{O}_{18}$)

图3.164



明视场 (另见图3.86)

暗视场

偏振光

×300

夹杂物类型

1 REAlO_3

2 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$

图3.165



明视场 (另见图3.87)

暗视场

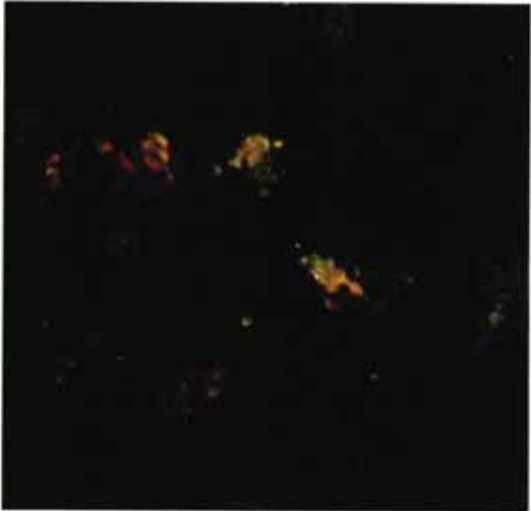
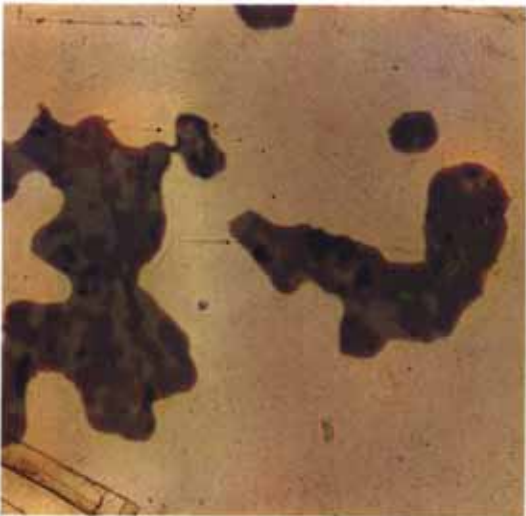
偏振光

×500

夹杂物类型

$\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ (含少量Ca)

图3.166

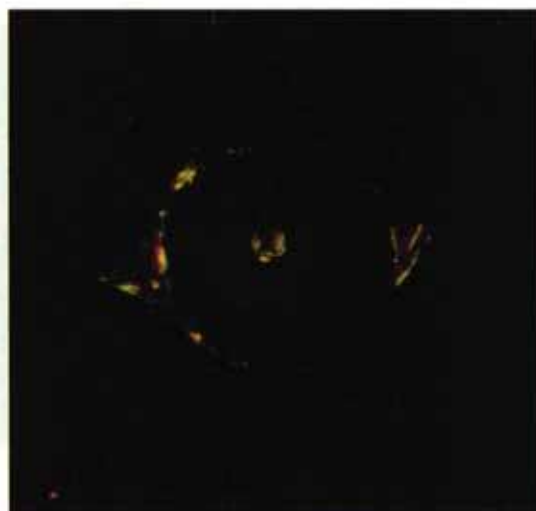
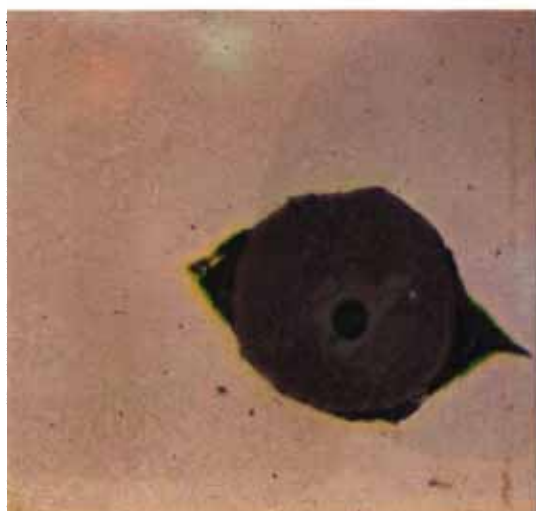


明视场 (另见图3.88)
暗视场
偏振光
×500

夹杂物类型

深灰相 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$
浅灰相 RE_2S_3

图3.167



明视场 (另见图3.89)

暗视场

偏振光

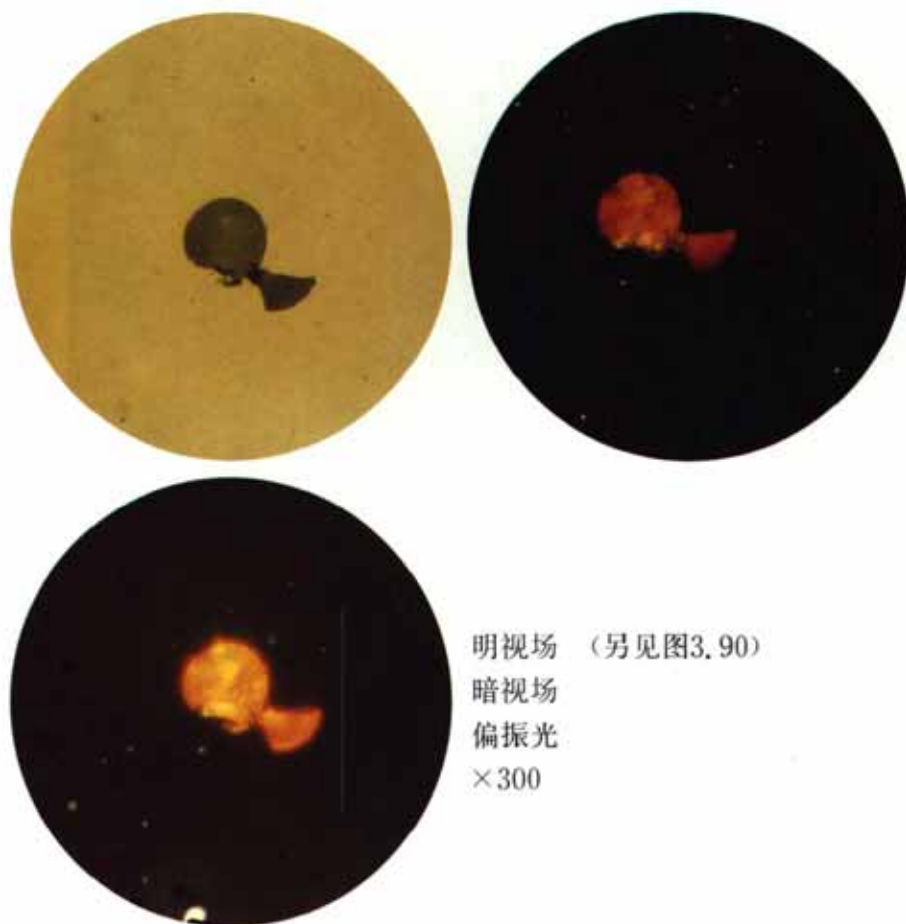
×500

夹杂物类型

深灰相 稀土氧硫化物(含Ca)

浅灰相 RE_2S_3

图3.168

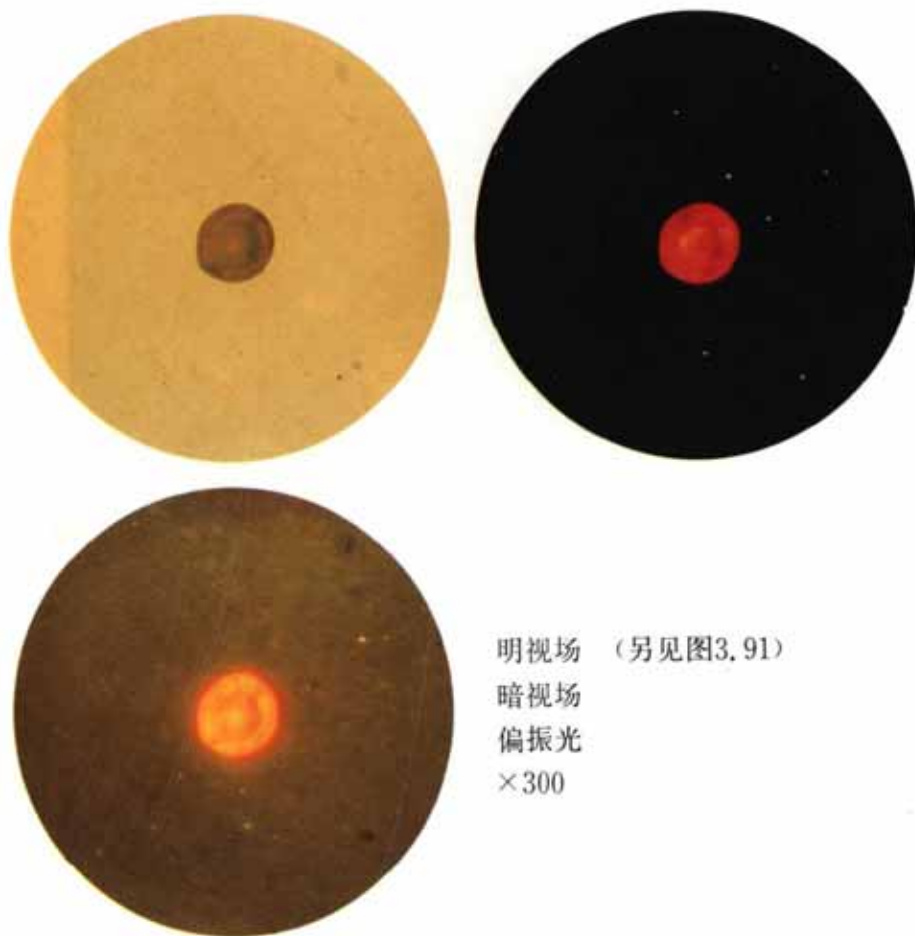


明视场 (另见图3.90)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

稀土氧硫化物(含Al、Si)

图3.169



明视场 (另见图3.91)

暗视场

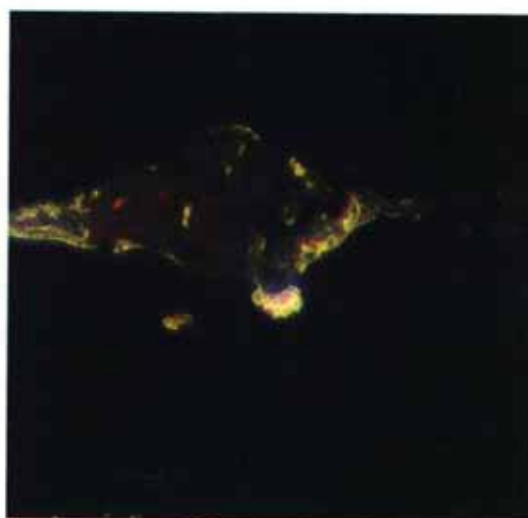
偏振光

×300

夹杂物类型

稀土氧硫化物 (含Al、Si)

图3.170

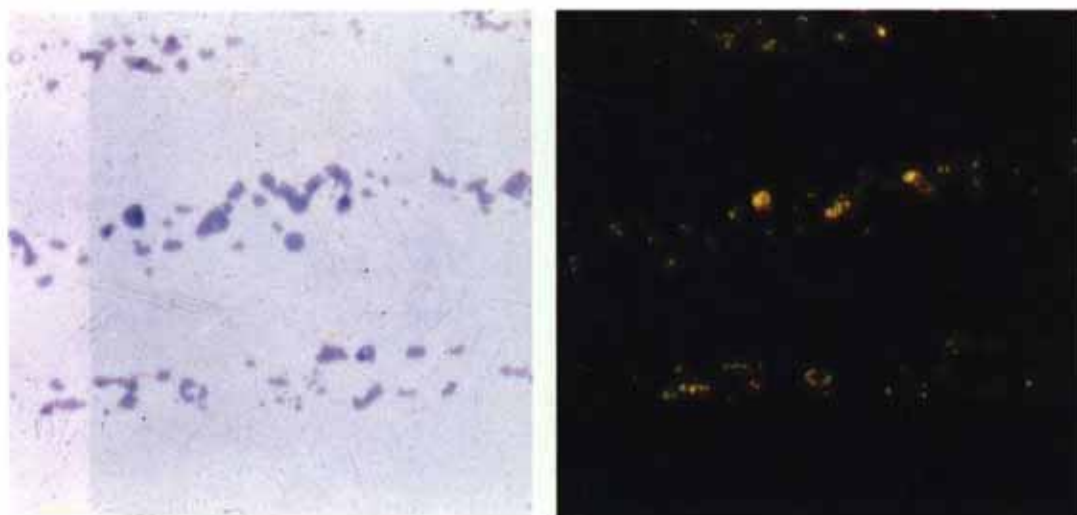


明视场 (另见图3.92)
暗视场
偏振光
×500

夹杂物类型

$\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$

图3.171



明视场 (另见图3.93)

暗视场

偏振光

×500

夹杂物类型

$\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$

图3.172



明视场 (另见图3.94)

暗视场

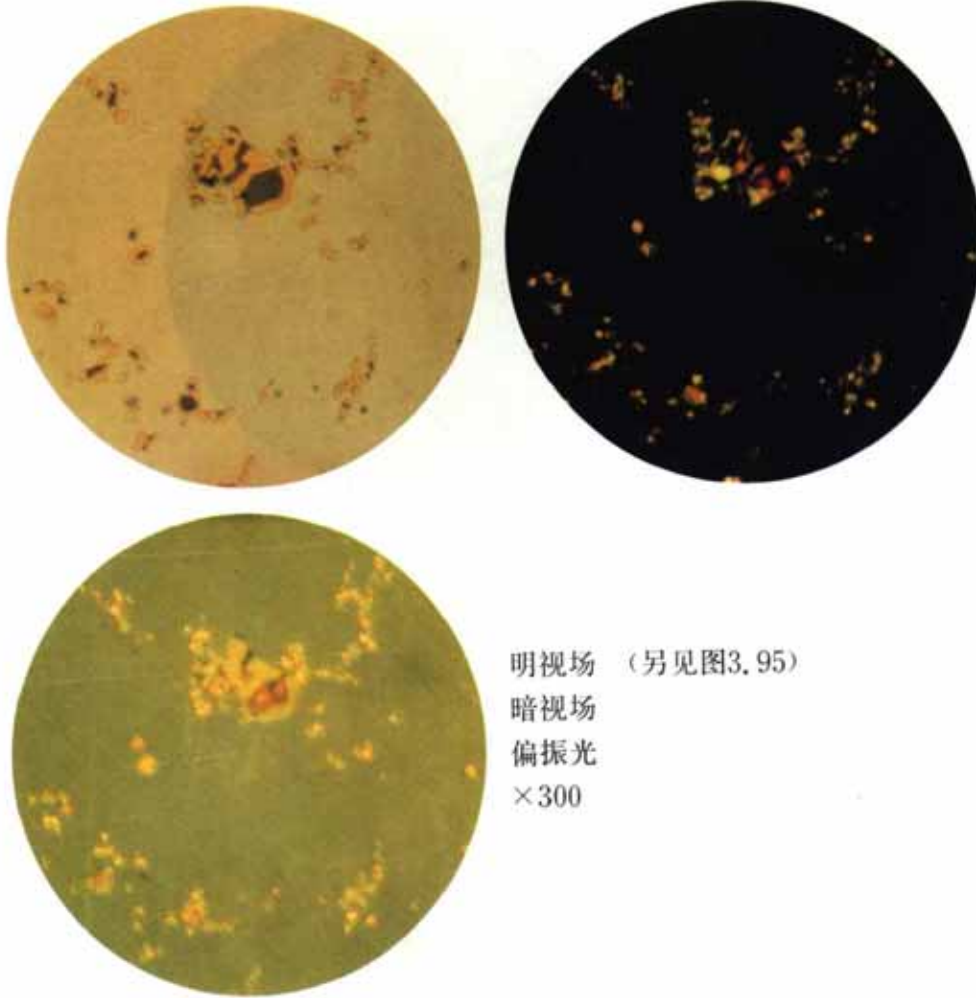
偏振光

×500

夹杂物类型

RES (含Ce高)

图3.173



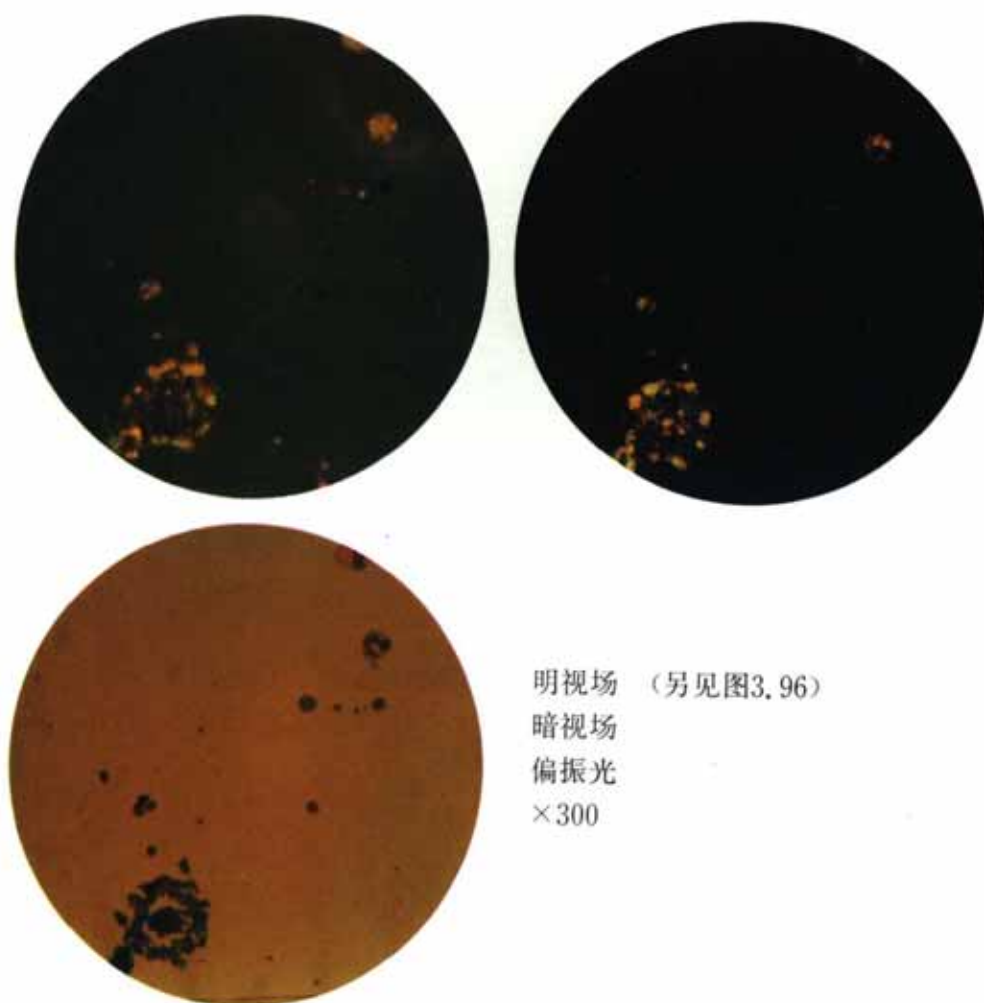
明视场 (另见图3.95)
暗视场
偏振光
 $\times 300$

夹杂物类型

黄色相 RES

紫灰相 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$

图3.174

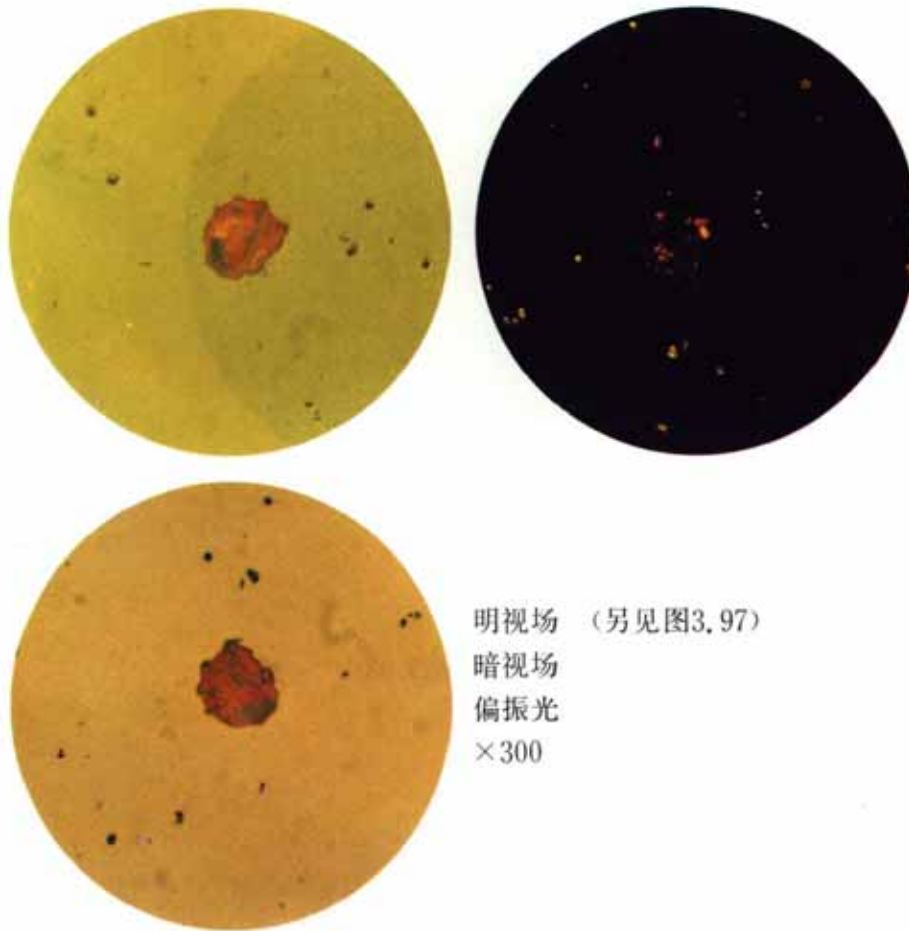


明视场 (另见图3.96)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

深灰相 稀土氧化物(RE_2O_3)
浅灰相 稀土氧硫化物($\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$)
黄色相 稀土硫化物(RES)

图3.175



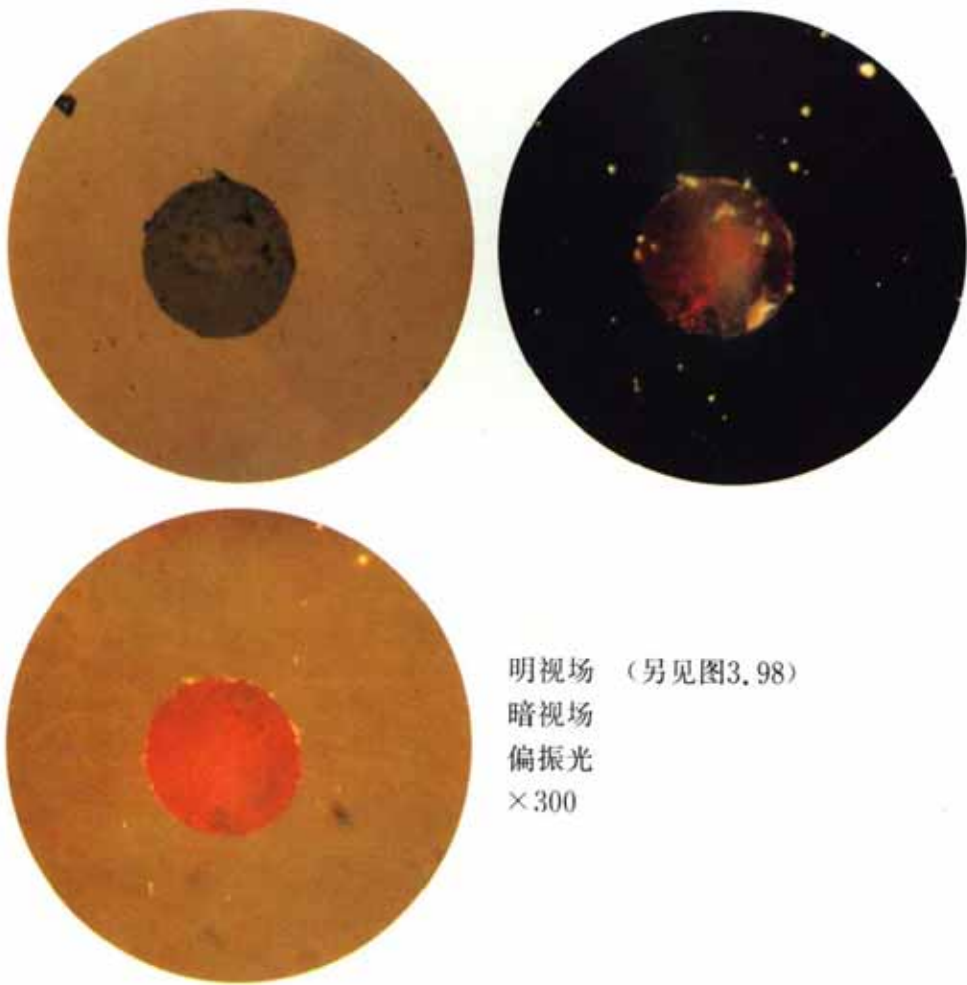
明视场 (另见图3.97)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

浅灰相 $(\text{RE}, \text{Fe})_2\text{O}_3\text{S}$

黄色相 $\text{RE}(\text{S}, \text{As})$

图3.176

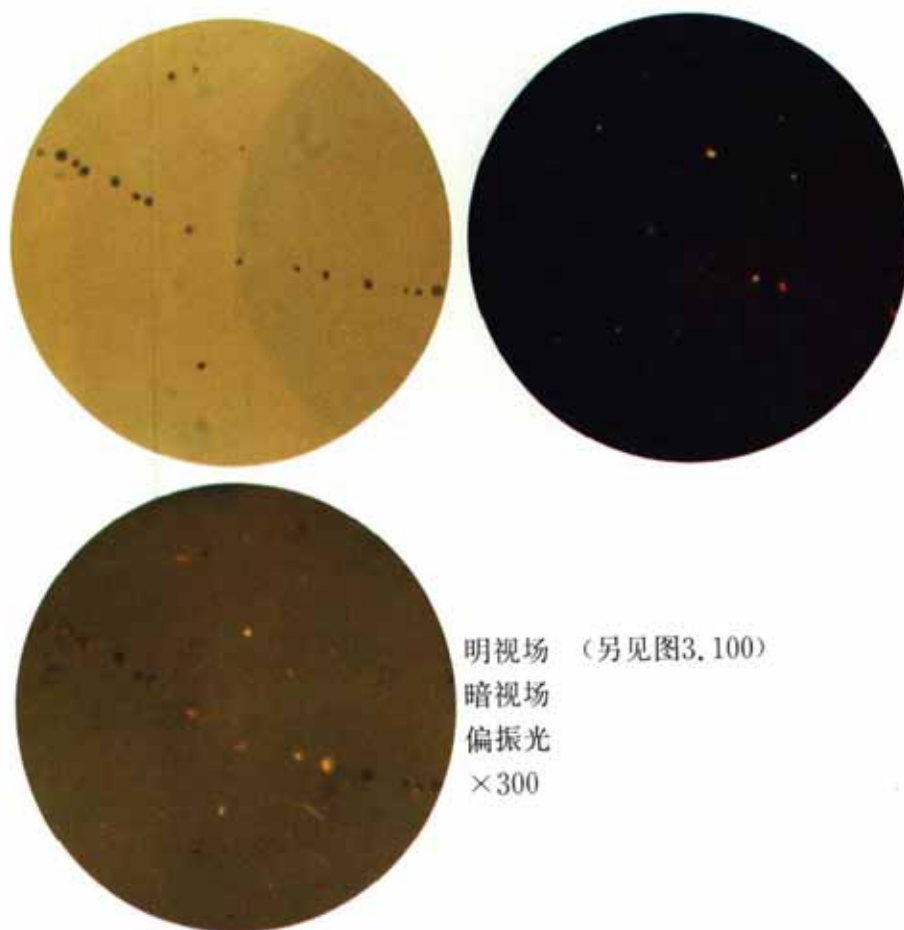


明视场 (另见图3.98)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

浅灰相 RE_2S_3 (含Fe)
深灰相 $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$

图3.177

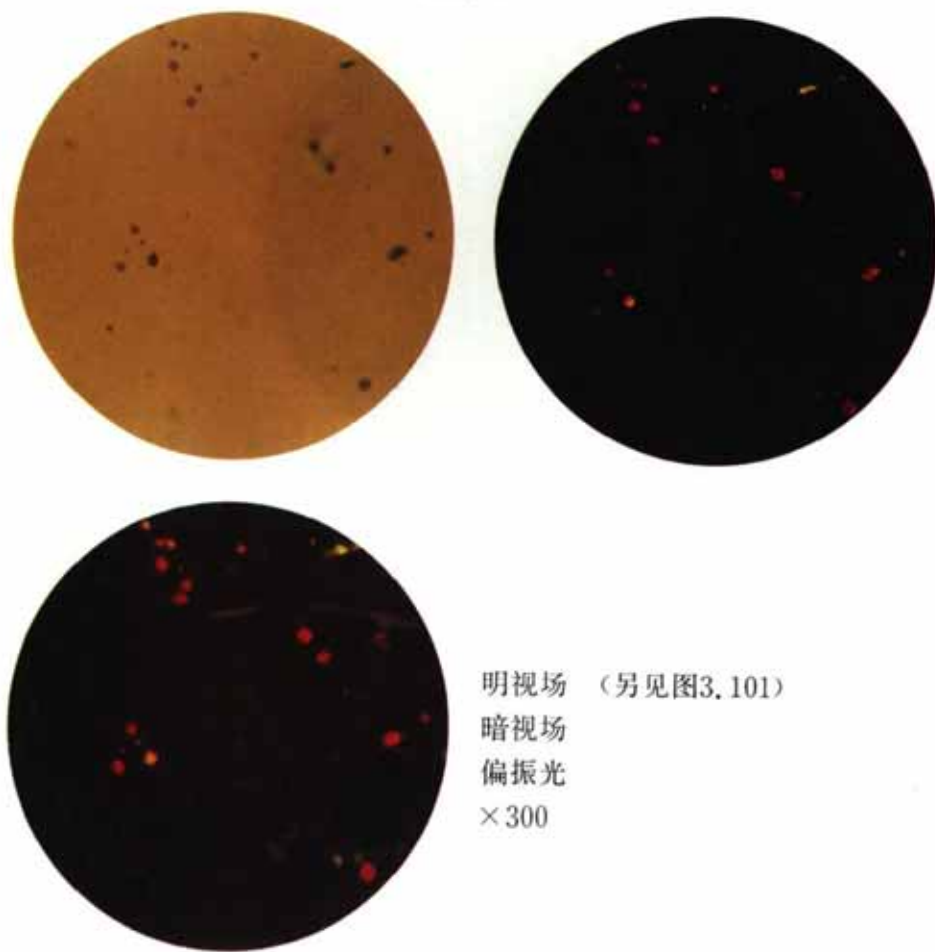


明视场 (另见图3.100)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

- 1 RE_2S_3 (含少量Mn、Fe)
- 2 Al_2O_3

图3.178



明视场 (另见图3.101)

暗视场

偏振光

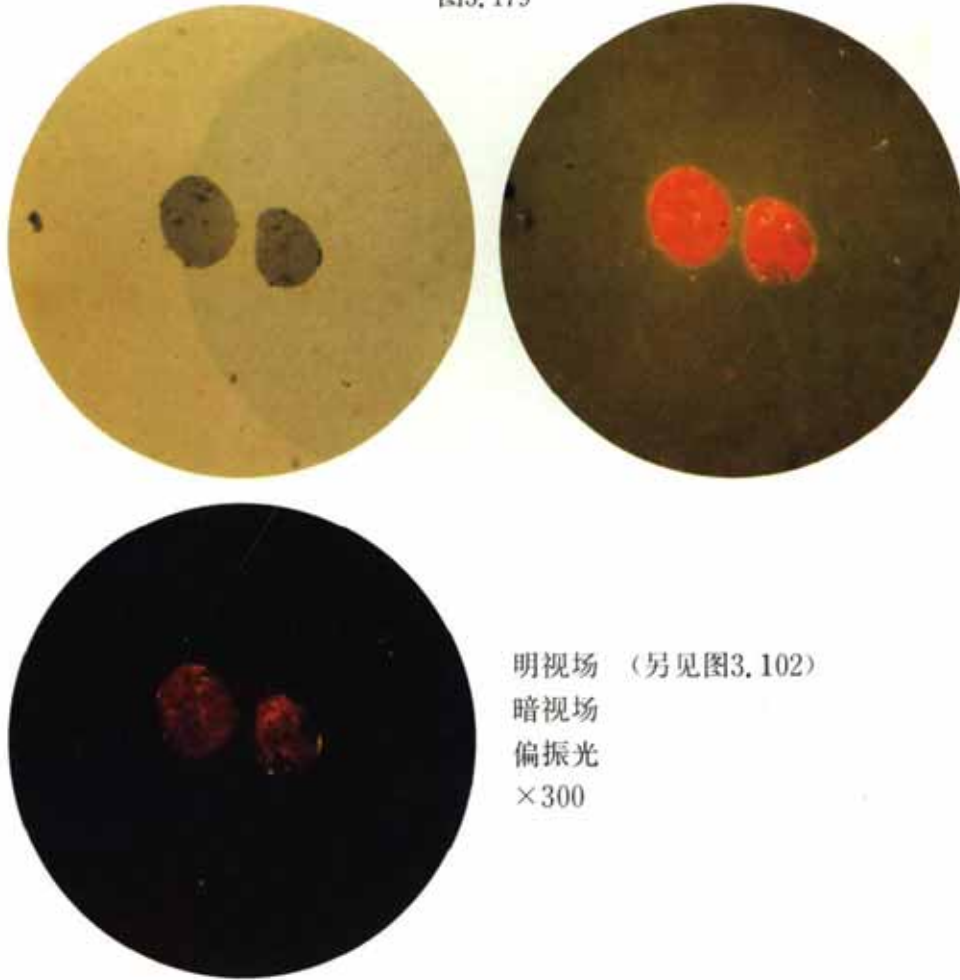
× 300

夹杂物类型

RE_2S_3 (含少量Fe、Mn)

Al_2O_3 (小球边缘一侧)

图3.179

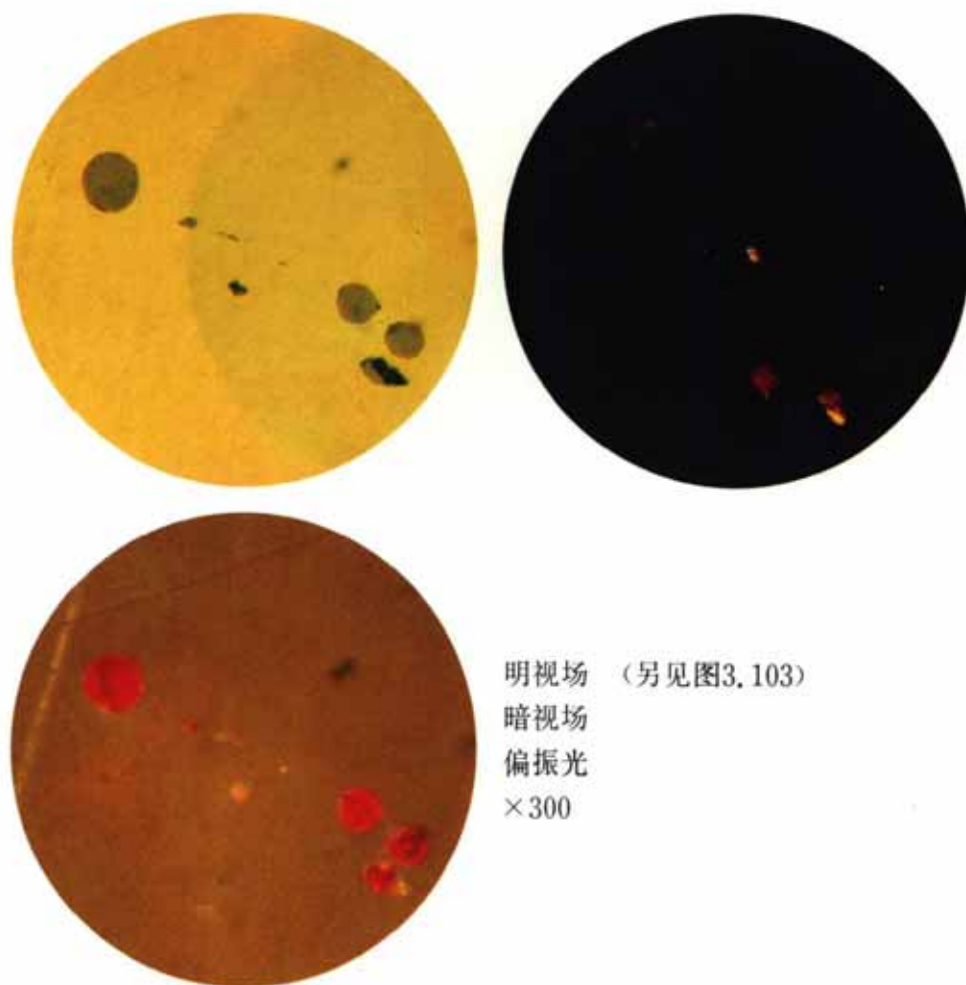


明视场 (另见图3.102)
暗视场
偏振光
×300

夹杂物类型

- 1 Al_2O_3
- 2 RE_2S_3 (含微量氧)

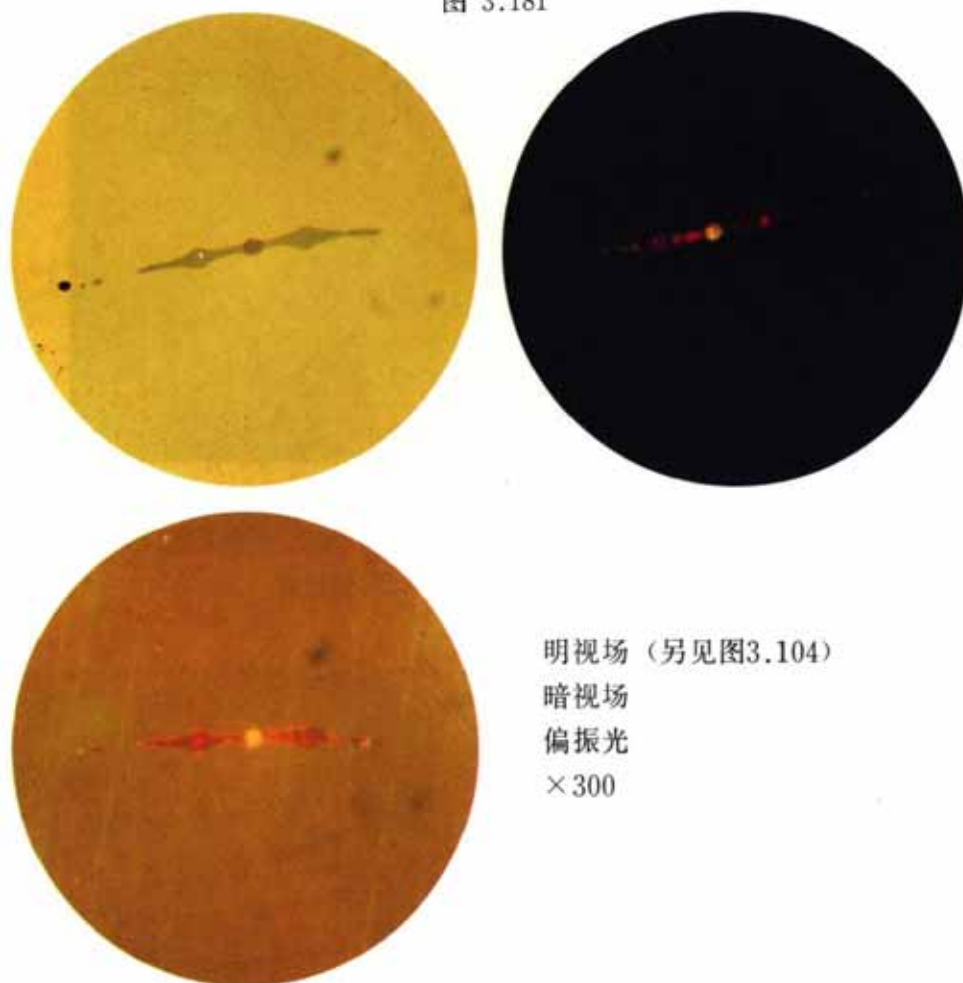
图3.180



夹杂物类型

RE_2S_3

图 3.181



明视场 (另见图3.104)

暗视场

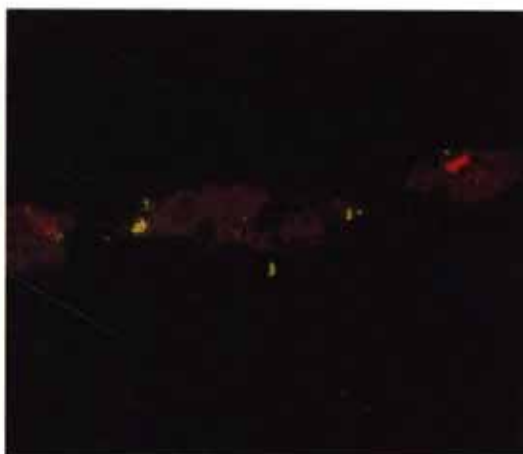
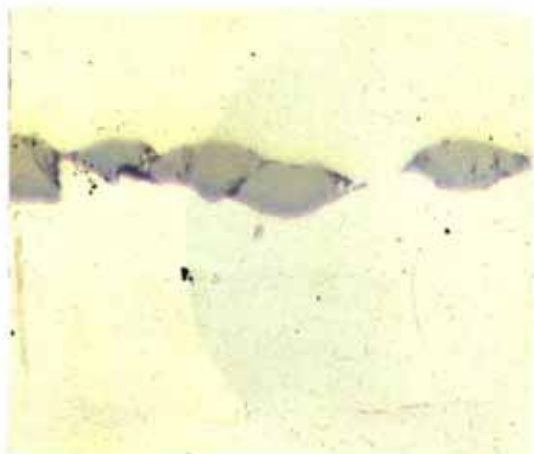
偏振光

×300

夹杂物类型

- 1 RE_2S_3
- 2 REAlO_3
- 3 RE_2S_3 (含Mn)

图 3.182



明视场 (另见图3.105)

暗视场

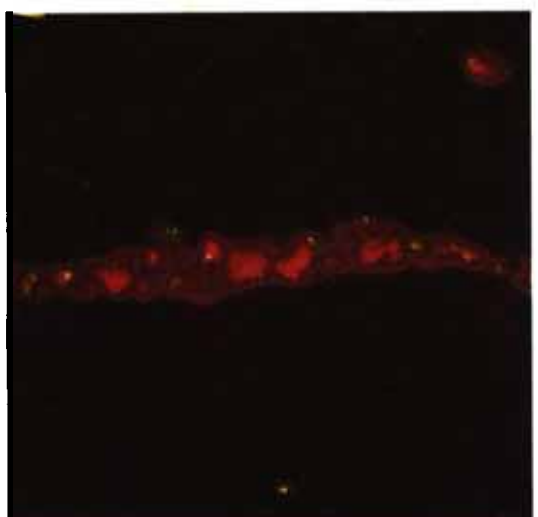
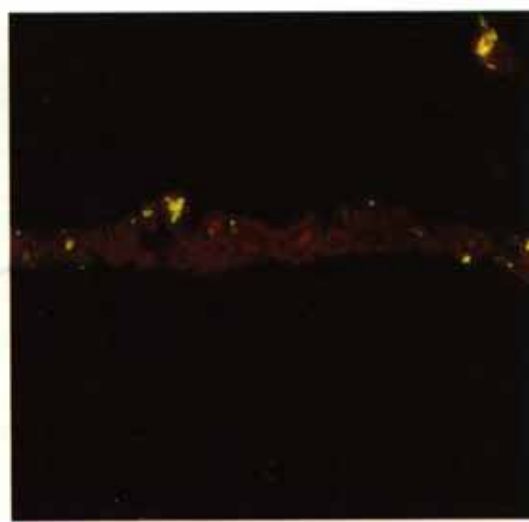
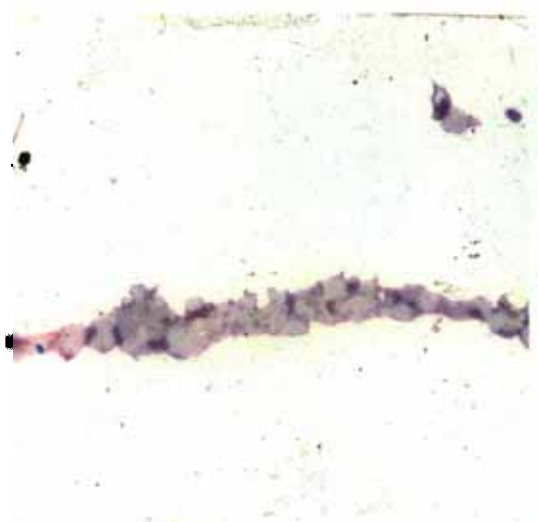
偏振光

×500

夹杂物类型

RE_2S_3

图 3.183



明视场 (另见图3.106)

暗视场

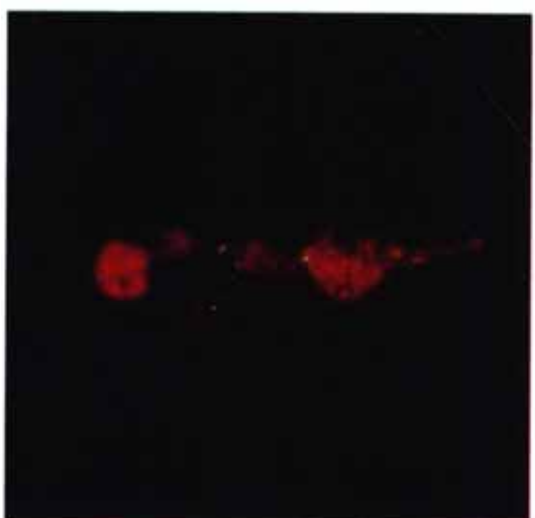
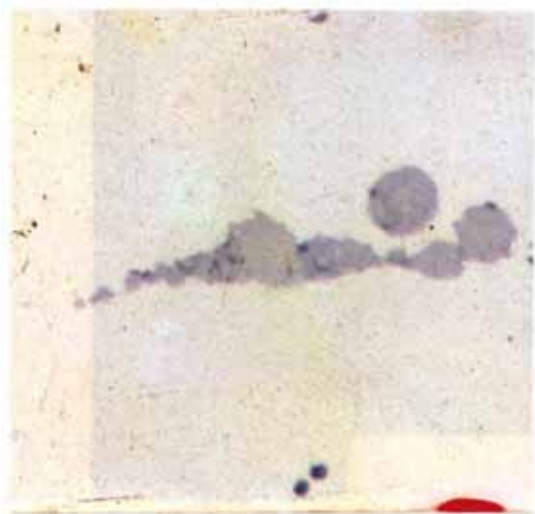
偏振光

×500

夹杂物类型

RE_2S_3

图 3.184



明视场 (另见图3.107)

暗视场

偏振光

×500

夹杂物类型

RE_2S_3

参 考 文 献

- (1) R.Kiessling, N.Lange, Non-metallic Inclusions in Steel, Parts I-IV, Metals Society, London, 1978.
- (2) 李德堂, 施炳弟, 钢中非金属夹杂物图谱, 国防工业出版社, 1980。
- (3) Ю.А.Клячко и др., Анализ газов, неметаллических включений и карбидов в стали, Металлургия, 1953.
黄舜华译, 钢中气体非金属夹杂物及碳化物的分析, 下册, 冶金工业出版社, 1960。
- (4) 李代镛, 钢中的非金属夹杂物, 科学出版社, 1983。
- (5) Y.Yoshida, Y.Funahashi, Trans. ISIJ, 1976, 16, No.11, 628.
- (6) 李代镛, 王星世, 理化检验, 化学分册, 1981, 17, No.5, 32.
- (7) 吉田良雄ほか, 鉄と鋼, 1981, 67, No.4, 410.
- (8) T.B.Reed, Free Energy of Formation of Binary Compounds, MIT Press, Cambridge, Mass., 1971.
- (9) 鈴木健一郎ほか, 鉄と鋼, 1976, 62, No.4, S126.
- (10) V.Schinderova, Z.Březek, Hutnické Listy, 1966, 21, 3, 169.
- (11) C.W.Kovach et al., Trans. ASM, 1968, 61, No.3, 575.
- (12) 李代镛, 王泽玉等, 钢铁, 1980, 15, No.8, 34.
- (13) W.A.Fischer, H.J.Fleicher, Arch. Eisenhüttenw., 1961, 33, 1.
- (14) R.Kiessling, C.Westman, J. Iron and Steel Inst., 1966, 204, No.4, 377.
- (15) E.Doroschkewitsch et al., J. Iron and Steel Inst., 1979, 208, No.7, 698.
- (16) W.H.Mcfarland, J. T. Cronn, Met. Trans. A, 1981, 12A, No.5, 915.
- (17) L.H.Van Nack, Int. Metals Rev., 1977, 22, Sept., 187.
- (18) Z.Bojarski et al. Iron Steel, 1967, 40, No.8, 304.
- (19) V.P.Raghupathy, V.Srinivasan, Metallogr., 1981, 14, No.2, 87.
- (20) W.G.Wilson et al., J. Metals, 1974, 26, No.5, 14.
- (21) R.G.Wells, The Rare Earths in Modern Science and Technology, Edited by G.J.Mccarthy and J.J.Rhyne, 1978, 341.
- (22) S.Malm, Scans. J. Metall., 1976, 5, No.6, 248.
- (23) W.G.Wilson, R.G.Wells, Metal Prog. 1973, 104, Dec., 75.
- (24) Е.М.Савицкий, В.Ф.Горюхова, Металловедение редкоземельных металлов, Наука 1975, 175.
- (25) Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Edited by L. Eyring 1964, Vol.1, 154.
- (26) Л.И.Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, 1961.
- (27) L.K.Freve, Anal. Chem., 1972, 44, 1850.
- (28) 吴奇星, 覃道湘, 金属学报, 1979, 15, 274.
- (29) A.E.Bence, A.L.Albee, J. Geol., 1968, 76, 382.
- (30) S.B.J.Reed, Electron Microprobe Analysis, Cambridge University Press, 1975, 185.
- (31) J.Philibert, X-ray Optics and X-ray Microanalysis, Third Sym., 1962, 379.
- (32) P.Duncumb, P.K.Shields, The Electron Microprobe, Edited by T.D.Mekuley et al., 1966, 284.
- (33) P.Duncumb, S.J.B.Reed, NBS Spec. Publ. Edited by K.F.J. Heinrich, 1968, 298, 113.
- (34) K.F.J.Heinrich, Second National Conference on Electron Microprobe Analysis, 1967, Paper No.7.
- (35) S.B.J.Reed, Brit. J. Appl., 1965, 16, 913.
- (36) A.R.Böchner, W.Pitsch, Z. Metallkunde, 1971, 62, 392.
- (37) A.R.Böchner, J.P.M.Stienen, Mikrochimica Acta, 1975, Sppl.6, 227.
- (38) K.F.J.Heinrich, The Electron Microprobe, New York, 1966, 296.
- (39) B.L.Henke, K.Taniguchi, Adv. in X-ray Anal., 1976, 19, 627.
- (40) T.K.Kelly, Trans. Inst. of Mining and Metall., 1966, 75, No.711, B59.
- (41) W.Koch, H.Sundermann, J. Iron Steel Inst., 1958, 190, 373.
- (42) 滝本憲一ほか, 日本金属学会誌, 1976, 40, No.8, 834.
- (43) 若松茂雄, 鉄と鋼, 1972, 58, No.10, 1485.
- (44) 細田薫ほか, 鉄と鋼, 1956, 42, No.9, 901.
- (45) 石井照明, 井樋茂隆, 鉄と鋼, 1971, 57, No.1, 86.
- (46) Е.Е.Чебуркова, Заводск.лабор., 1949, 15, No.3, 275.
- (47) Г.И.Баталин, А.Л.Роденфельд, Вопросы пров. стали, МГУССР, Киев, 1955, 2, 93.
- (48) 师昌绪等, 金属学报, 1957, 2, No.3, 295。

- (49) 井 樋 日 睦 ほか, 鉄と鋼, 1965, **51**, No.9, 1633.
- (50) 岩井彦哉ほか, 鉄と鋼, 1968, **54**, No.4, 507.
- (51) 伊佐重輝, 岩井彦哉ほか, 鉄と鋼, 1966, **52**, No.4, 577.
- (52) 前川 静弥, 志賀靖彦, 鉄と鋼, 1969, **55**, No.13, 1263.
- (53) 小野清雄, 河野富夫, 鉄と鋼, 1978, **64**, No.9, 1389.
- (54) 今井勇之进, 増本健, 日本金属学会誌, 1963, **27**, No.12, 593.
- (55) 川村和郎ほか, 鉄と鋼, 1974, **60**, 1395.
- (56) Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Edited by L.Eyring, 1964, **1**, 323.
- (57) Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Edited by L.Eyring, 1964, **3**, 269.
- (58) 同(57)173~174.