

目 录

第一章 试验方法	1
一、金相鉴别法.....	1
二、电子探针 X-射线显微分析法.....	28
三、夹杂物的萃取法.....	30
第二章 非金属夹杂物分析示例	35
一、Cr18Mn8Ni5 不锈钢中夹杂物分析.....	35
二、38CrMoAl 伞齿轮缺陷分析.....	39
第三章 图谱	49
一、氧化物 图 1 ~ 图 73.....	49
二、硫化物 图 74 ~ 图 93.....	85
三、硅酸盐 图 94 ~ 图 121.....	95
四、氮化物 图 122 ~ 图 151.....	106

第一章 试验方法

一、金相鉴定法

利用光学金相的方法鉴别钢中非金属夹杂物比其他方法简便而迅速。在解决生产实践中检验材料质量问题方面是必不可少的。为此进一步发展金相方法在鉴别夹杂物方面的应用是很必要的。

1. 试样制备

利用光学金相的方法鉴别钢中非金属夹杂物时，选择合适的、具有代表性的金相试样是极为重要的一环，对于被分析试样制备的要求也是很严格的。

(1) 磨光

对于分析夹杂物的金相试样的制备，要比金相观察的一般试样制备仔细得多。在每一号别的砂纸上磨光时，必须十分仔细而慎重，将试样按在砂纸上，操作者稍感到与砂纸轻轻磨擦即可，并且及时将脱落的砂粒清除干净，以免沾污试样，造成鉴别工作的麻烦和错觉。尤其在磨最后一号细砂纸时，严防往返磨光，必须轻轻的单向磨光。

(2) 抛光

(a) 抛光磨料的选择

制备分析非金属夹杂物的金相试样时，利用普通抛光磨料是达不到要求的，必须选用抛光效果良好的磨料。要求抛光磨料颗粒细并且粒度均匀，具有高的硬度和强度，同时还有良好的抛光效果，要求磨料呈多角形，磨削力强，在短时间内就能完成抛光程序。

试验表明，氧化镁粉作为抛光磨料效果较好，它具有很尖锐的外形，具有较高的硬度和良好的刃口，并对非金属夹杂物的“拖出”作用极小，抛光时不易出现夹杂物被刮落的现象。使用氧化镁粉进行抛光时，必须将氧化镁粉用水调成糊状均匀地涂在抛光纸上，抛光时手轻握试样，感到试样与磨料在抛光，而不是与抛光纸直接抛光。

(b) 抛光织物的选择

制备含有夹杂物的金相试样时，若使用绒毛较长的织物，容易产生“拖尾”现象，所以我采用纤维柔软，绒毛较短的织物，抛光效果较好，它能储有一定量的湿润磨料，抛出来的夹杂物相的相界轮廓清晰并无“拖尾”现象存在。实验结果证明，用质量好的海军呢作为抛光织物效果较好。抛光时将新配制的糊状氧化镁均匀的涂在抛光织物上，试样轻轻的平摆在抛光盘上，并垂直于磨擦方向进行抛光。当基本上消除了磨痕时，开始进行精抛光，磨面均匀地轻压在抛光盘上，并随时左右移动。抛光快要结束之前，可以把磨面作与抛光盘旋转方向相反的方向不断的转动，这样可以随时改变磨面的抛光方向，防止非金属夹杂物的“拖尾”现象产生，并且夹杂物的形状完整，相界轮廓清晰。如图 1.1 所示。



图 1.1 精抛后的金相试样

精抛后未经腐蚀的铬铁矿 ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) 的形状完整, 相界轮廓清晰并无“拖尾”现象

(3) 试样制备对鉴别夹杂物的影响

试样制备的好坏, 直接影响夹杂物的鉴别工作, 如果利用普通金相试样的制备方法, 可能引起大量的夹杂物剥落, 或造成严重的“拖尾”现象和相界不清, 对于准确地观察夹杂物的分布、大小和形状均受到很大的干扰。试样表面粗糙, 能使各向异性夹杂物的各向异性效应变弱, 甚至于造成判断上的错误。当试样表面的夹杂物与基体的浮雕太大时, 或者试样表面有沟道时, 均能造成光强变化的假象, 在鉴别夹杂物的光学特征时, 容易产生错觉和假象, 可能使各向同性的夹杂物错误的判断为各向异性夹杂物。因此用于鉴别夹杂物观察的试样, 必须精心制备, 使其具有较高的表面光洁度, 并且夹杂物的相界轮廓清晰, 绝大多数夹杂物尚未剥落, 没有“拖尾”现象存在。只有制备出这样的金相试样, 才能够准确地观察夹杂物的形状、大小及分布, 才能准确地测定夹杂物的光学性质。

2. 明视场观察

明视场下是以观察夹杂物的形状、分布、变形行为、大小、数量、组织、反射本领及其色彩等项目来识别夹杂物的属类。许多类型的夹杂物都具有其特定的外形和变形行为, 虽然非金属夹杂物的外形种类繁多, 但是仍可概括为具有代表性的几种特征。

(1) 在熔融状态中由于表面张力的作用形成的滴状夹杂物, 凝固后一般呈球状存在, 如图 1.2a, b 所示。

(2) 具有较规则结晶形状——方形、长方形、三角形、六角形及树枝状等。这些相的规则几何形状起主导作用的不是表面张力, 而主要是结晶学因素起作用。如图 1.2c, d 所示。

(3) 当先生成相的尺寸具有一定大小时, 后生成相则分布在先生成相的周围。如图 1.2e, f 所示。

(4) 有的夹杂物常常呈连续或断续的形式沿着晶粒边界分布, 如图 1.2g, h 所示。



图 1.2 几种具有代表性的夹杂物的形态

(5) 当钢经过压力加工变形时,不同类型的夹杂物与钢基体之间的变形行为也有所不同。按其夹杂物的变形性不同可分为:塑性夹杂物和脆性夹杂物。塑性变形的夹杂物包括硫化物和硅酸盐。当钢变形时,塑性夹杂物沿着变形方向呈纺锤形或条带状分布,如图1.3a,b所示。而脆性夹杂物经变形后,由于夹杂物与钢的基体相比较,变形甚小,则随着钢的基体流变方向形成锥形裂纹,当加大变形量时,脆性夹杂物被破碎并沿着钢的流变方向呈串链状分布,如图1.3c,d所示。

对于双氧化物的尖晶石型夹杂物,在钢经加工变形时,仍然保留原形,并常常由塑性夹杂物的基体中机械的分离出来,如图1.3e,f所示。

夹杂物的类型繁多,夹杂物的反射本领及色彩也各有不同。夹杂物反射本领的测定应在中、高倍下进行观测。由夹杂物和试样基体表面反射出光的强度,可判断夹杂物的反射本领。如果夹杂物的光泽与试样基体表面接近,则认为这种夹杂物具有较强的反射本领,若夹杂物具有较低的反射本领,则表现得比基体暗。



图1.3 经变形后夹杂物的变形行为

观察夹杂物的颜色时，对光源有一定的要求，因为一般显微镜上的钨丝灯与白炽光相比，含有较多的可见红光光谱，色温较低。而氙灯含有较多的青光光谱，色温较高。所以在观察夹杂物的颜色时，必须适当的调正光源，使其接近于白炽光。明视场下观察不同的夹杂物具有不同的颜色。如图1.4为硫化锰，在明视场下观察呈淡兰灰色；图1.5为氮化铝呈紫灰色，氮化钛则呈亮黄色，见图1.6。

观察夹杂物的反射本领及色彩与夹杂物的厚度有关，厚者反射本领较差，颜色也较暗，反之则否。但在明视场下观察夹杂物的色彩，由于受到试样抛光表面反射光的混淆，不能真实的反应夹杂物的本来色彩，因此必须利用暗视场或偏振光观测夹杂物的本来色彩。



图1.4 硫化锰的彩色照片
硫化锰在明视场观察呈淡兰灰色

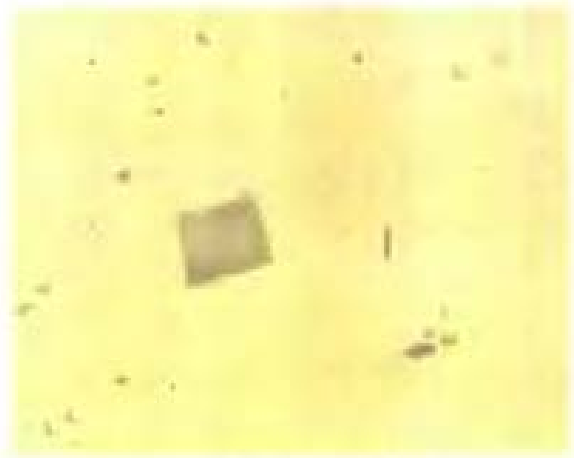


图1.5 氮化铝的彩色照片
氮化铝在明视场下呈紫灰色



图1.6 氮化钛的彩色照片
氮化钛在明视场下呈亮黄色

3. 暗视场观察

暗视场下观察夹杂物的特征是金相识别夹杂物的一个重要方法。它可以确定夹杂物的透明度，本来色彩以及在明视场下难以发现的细小夹杂物。

(1) 本来色彩

任何夹杂物都具有固有的色彩。在明视场下，由于入射光一部分经试样的抛光表面反射出来，另一部分则经过夹杂物折射入金属基体与夹杂物的交界处，再经该处反射出来的光与金属表面反射出来的光混合射入物镜。因此，我们在明视场所观察到夹杂物的色彩是被金属抛光表面反射光混淆后的色彩，而不是夹杂物本身固有的色彩。在暗视场下，如果夹杂物是透明的，而且带有固有色彩，则光线由夹杂物折射到金属基体与夹杂物的交界处，被反射后再经夹杂物射至物镜。由于试样的观察表面与物镜光轴垂直，没有反射光射入物镜，所以，在暗视场下能够准确地观察到夹杂物的固有色彩。必须强调的是：物镜的鉴别率愈高，放大倍数愈大时，夹杂物的颜色愈清楚，色彩也就愈真实。

(2) 透明度

在明视场下由于金属抛光表面反射光的混淆，使其无法判断夹杂物的透明度。在暗视场下，无金属表面反射光混淆现象存在，可以观察夹杂物的透明度。根据不同类型夹杂物的透明程度不同，一般可分为：透明、半透明和不透明三种。图1.7为透明的蔷薇辉石 ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$)，图1.8为半透明的方锰矿 (MnO)，图1.9为不透明的铬铁矿 ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)，铬铁矿在暗视场下不透明，但相的周围有亮边，这是由于夹杂物折射到金属与夹杂物交界处以后，一部分光由交界处反射出来的缘故。

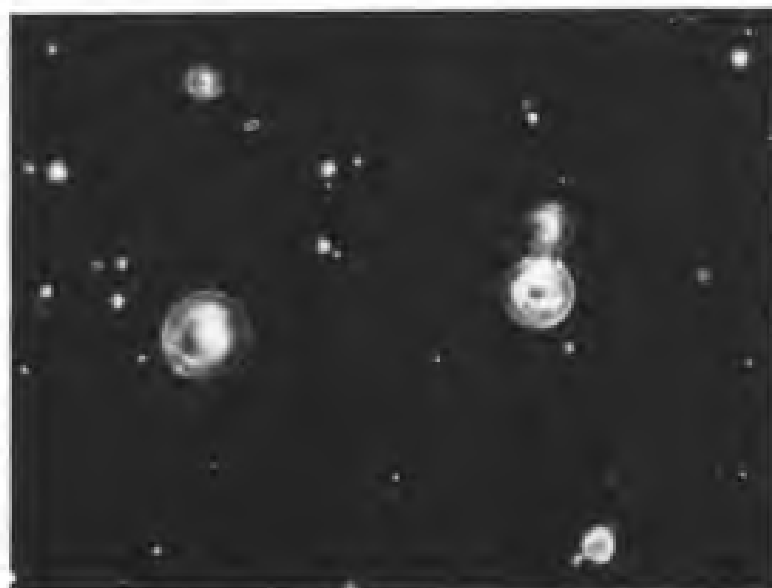


图1.7 透明的 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$



图 1.8 半透明的 MnO



图 1.9 不透明的 FeO·Cr₂O₃

(3) 细小夹杂物的发现

在明场下观察夹杂物时，由于未经腐蚀的抛光表面对光具有强烈的反射能力，细小的夹杂物面积积极小，它所反射出来的光与面积相当大的金属基体相比是微不足道的，因此就难以发现细小的夹杂物。在暗视场观察夹杂物时，物镜中没有吸收金属基体的反射光，仅有夹杂物折射出来的光，虽然夹杂物小，由于没有金属基体反射光的混淆，仍能清楚地看到细小的夹杂物相，所以在暗视场下能够观察到明视场难以发现的细小夹杂物。见图1.10和图1.11。



图1.10 明视场下观察的复合夹杂物

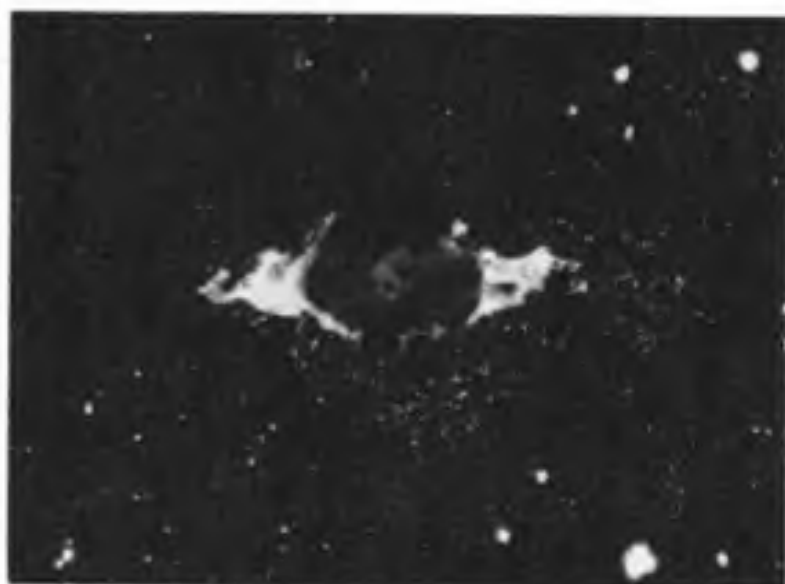


图1.11 暗视场下观察的复合夹杂物
在复合夹杂物周围分布了许多细小的三氧化二铝 (Al_2O_3)

4. 偏振光观察

偏振光也能够观察夹杂物的本来色彩和透明度，基本原理与暗视场相同。在偏振光正交下观察夹杂物的本来色彩要比暗视场观察效果明显。如：绿铬矿(Cr_2O_3)在偏振光正交时呈现出鲜艳的绿宝石色彩，如图1.12所示。而氧化亚铜在偏振光下呈现出独特的红宝石的颜色，如图1.13所示。



图1.12 绿铬矿的彩色照片



图1.13 氧化亚铜的彩色照片

通过在偏振光下的观察，可以在分析复合夹杂物时得到非常有价值的资料。例如，在偏振光下复合夹杂物中的硅酸盐组分比较容易与金属氧化物或硫化物区分开来。图1.14为明视场下观察的复合夹杂物。图1.15为图1.14的夹杂物在偏振光下观察的照片，偏振光明显地把各种相区分开了，氧化物和硫化物呈暗黑色而硅酸盐则具有透明发光的特征。

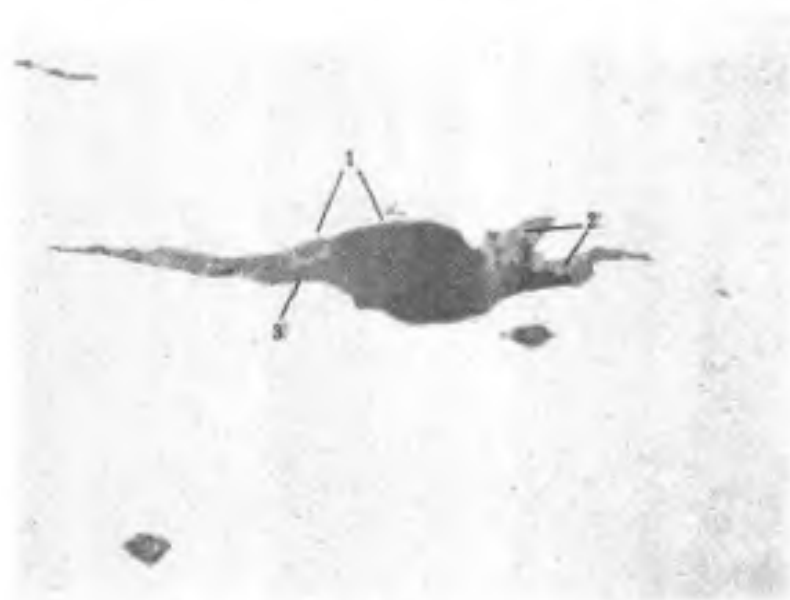


图 1.14 明视场观察的复合夹杂物
1—氧化物，2—硫化物，3—硅酸盐

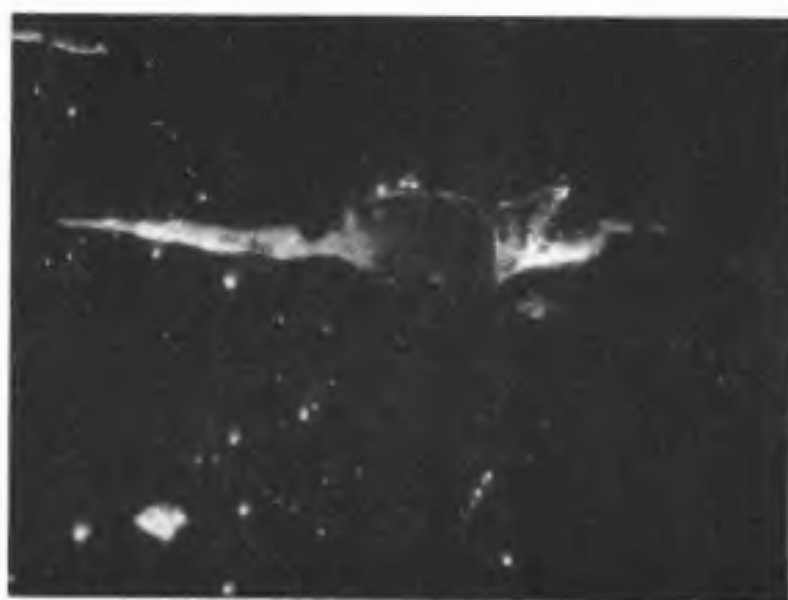


图 1.15 偏振光下观察的复合夹杂物
氧化物和硫化物发暗，硅酸盐发亮

由于夹杂物的晶体结构不同，其光学性质也有所不同，在不同的方向上它有不同的光学性质，这是许多结晶物质的一个特点，这种物质被称为光学各向异性物质。金属晶体的光学各向异性现象与原子分布的特性有关。结晶成等轴晶系的夹杂物，基本上是光学各向同性的，而成非等轴晶系的夹杂物则具有明显的光学各向异性性质。夹杂物的这一光学性质是识别夹杂物的重要标志之一，而这种性质只有在偏振光下才能测定。

某些各向同性夹杂物，由于本身在偏振光下是透明的，所以在暗黑色的基底上也是发亮的。当旋转载物台 360° 时，其亮度不随转动的位置不同而变化，这种夹杂物为各向同性性质。如图1.16 a, b, c所示。在偏振光下观察的夹杂物是暗黑的，旋转载物台 360° 时，仍然呈暗黑的，不发生亮度的变化，这种夹杂物也是各向同性性质，见图1.16 d, e, f。总之，在偏振光正交下观察夹杂物，当旋转载物台 360° 时，在偏振光下夹杂物无论发亮还是发暗，均对入射偏振光不起作用，不发生亮度的变化，这类夹杂物都为各向同性性质。

当入射偏振光射至各向异性晶体时，则被分解为两个分偏振光反射出来，这两个反射出来的分偏振光的振幅有变化，并且一个落后于另一个，从而入射的平面偏振光经各向异性晶体反射后，首先引起平面偏振光向椭圆偏振光转化。在偏振光正交时，这椭圆偏振光就可能有一个分偏振光透过检偏镜，使得视场内仍能很清楚地看到各向异性夹杂物。由于分偏振光振幅的变化与入射光及晶体的取向有关，当旋转载物台时，夹杂物就会出现明、暗的交替变化，即交替的发光和消光。例如，AlN相具有极明显的各向异性效应。当载物台旋转 360° 时，出现明显的四次发光和四次消光现象，如图1.17所示。

由于透明度是某些非金属夹杂物的一个特征，球状透明夹杂物在偏振光正交下观察时，呈现出一种特有的“暗十字”和“同心环”现象。这种现象成为某种夹杂物相的鉴别标志，因此，它能够帮助我们很容易地与其它夹杂物相区别开来。例如，某些透明的球状硅酸盐均具有这种特有的现象，图1.18为透明球状石英(SiO_2)。

“暗十字”现象的出现是由于透明夹杂物的规则球状外形所引起的，而与夹杂物的结晶性质无关，当球状外形遭到破坏时，“暗十字”现象也即行消失。透明的亮环和“暗十字”现象是由于光的多次反射将其平面偏振光变为椭圆偏振光，因此使一分偏振光透过检偏镜而形成，亮环的方位角为 45° 处通过检偏镜的分偏振光最强，因而亮环的 45° 处为最亮，而在 0° 和 90° 的方位处，反射光仍为平面偏振光，故反射光不能通过检偏镜而呈现出“暗十字”的特征。

除此之外，玻璃质球状各向异性夹杂物，在偏振光下还具有一种特殊的异常效应——“晕色环”现象。这是由于入射偏振光从玻璃质球状各向异性夹杂物的内表面上反射的光线产生的相互干涉作用的缘故。见图1.19。

利用暗视场及偏振光系统鉴别夹杂物和各种类型夹杂物的光学性质及物理性质分别见表1和表2。

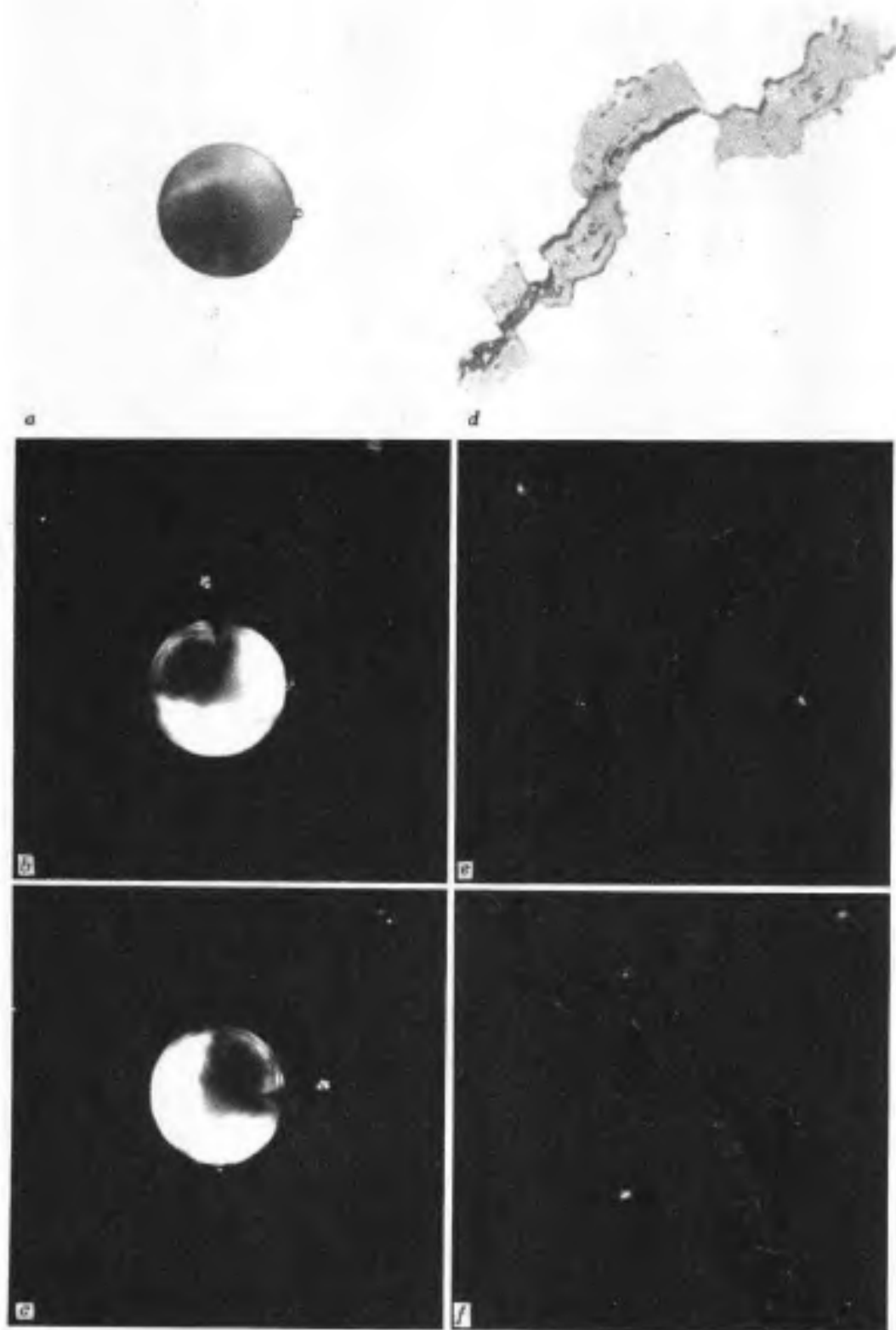


图 1.16 各向同性夹杂的特征
 a、b、c——透明球状硅酸盐的情况，
 d、e、f——不透明氧化铁的情况

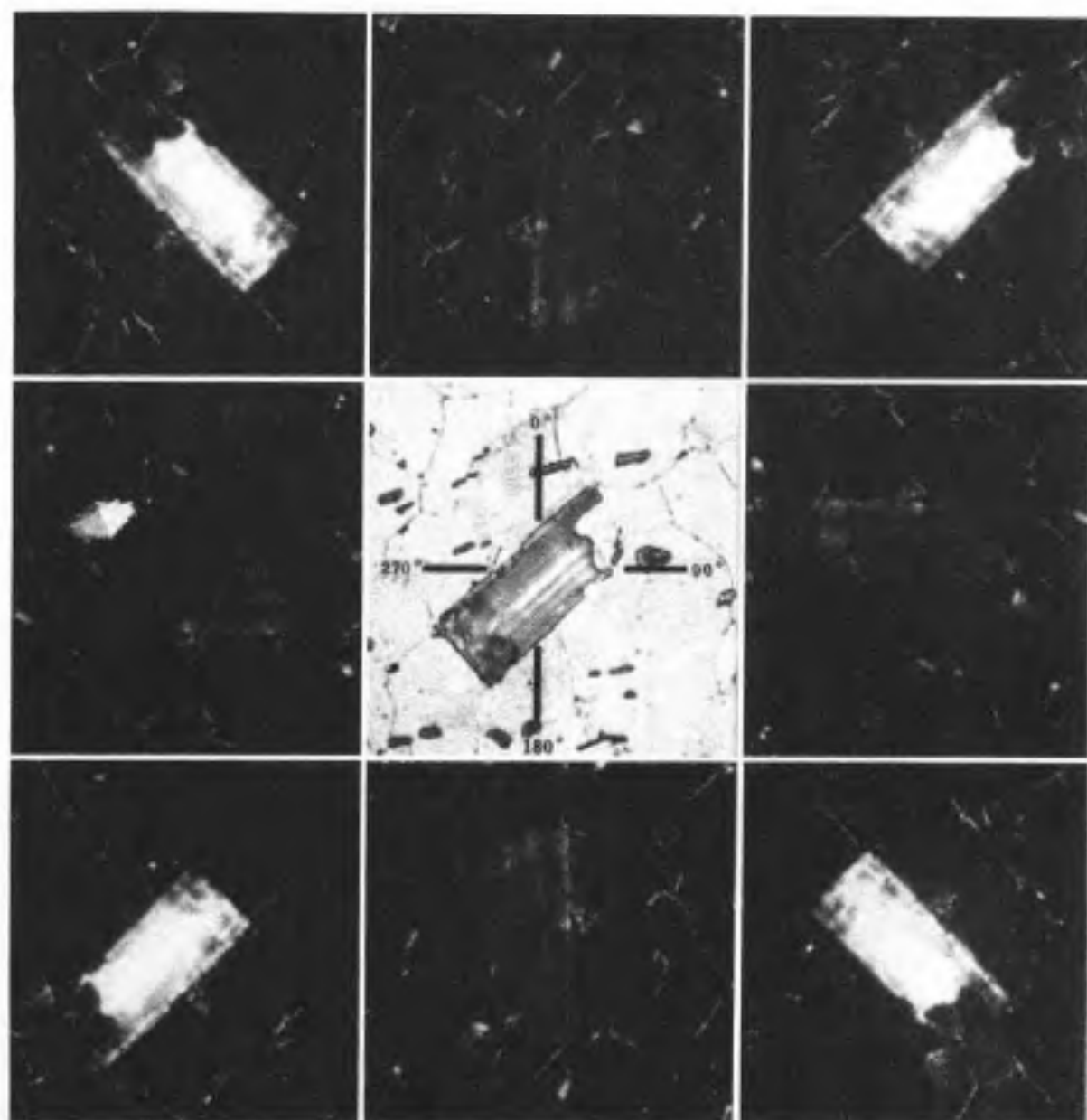
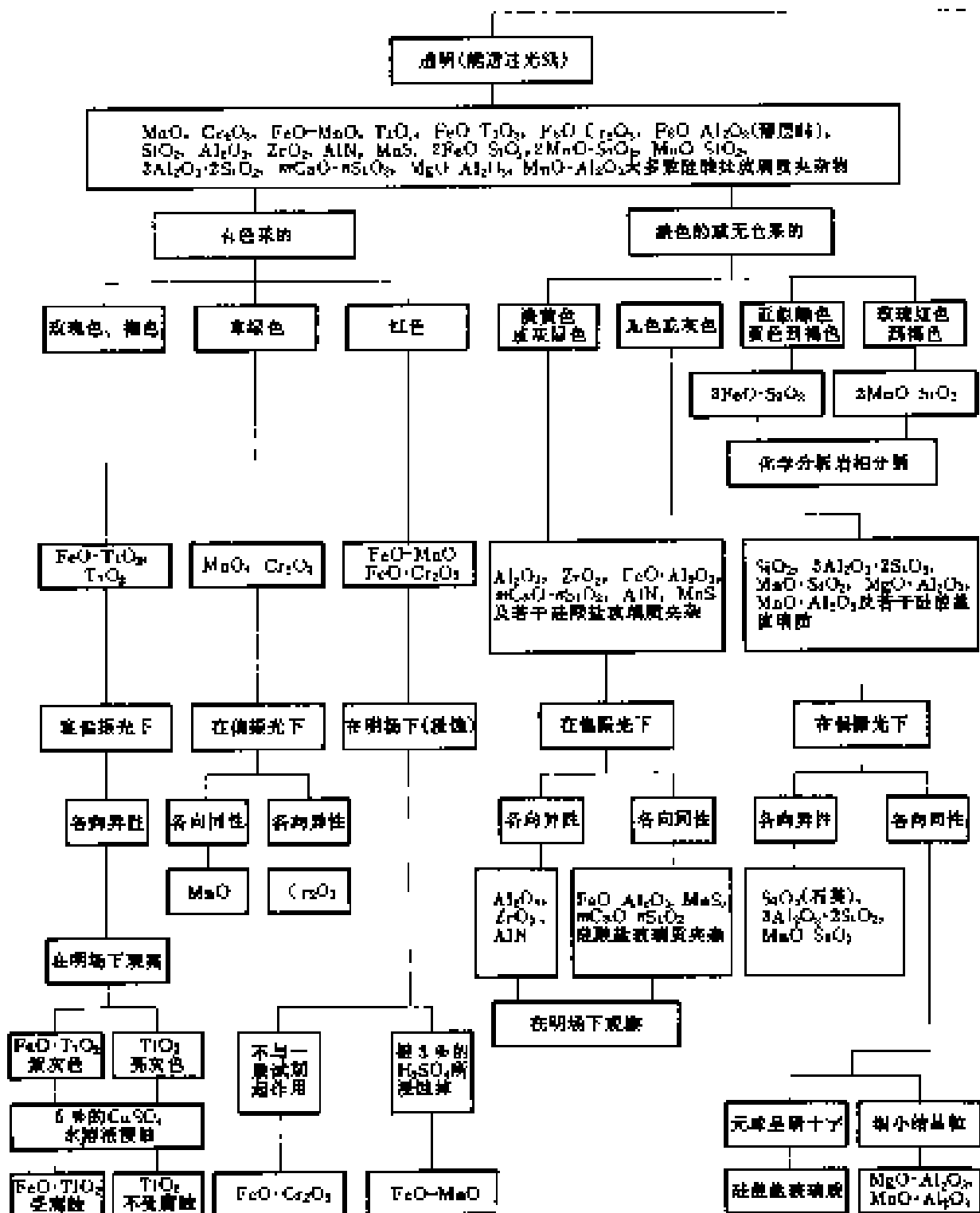
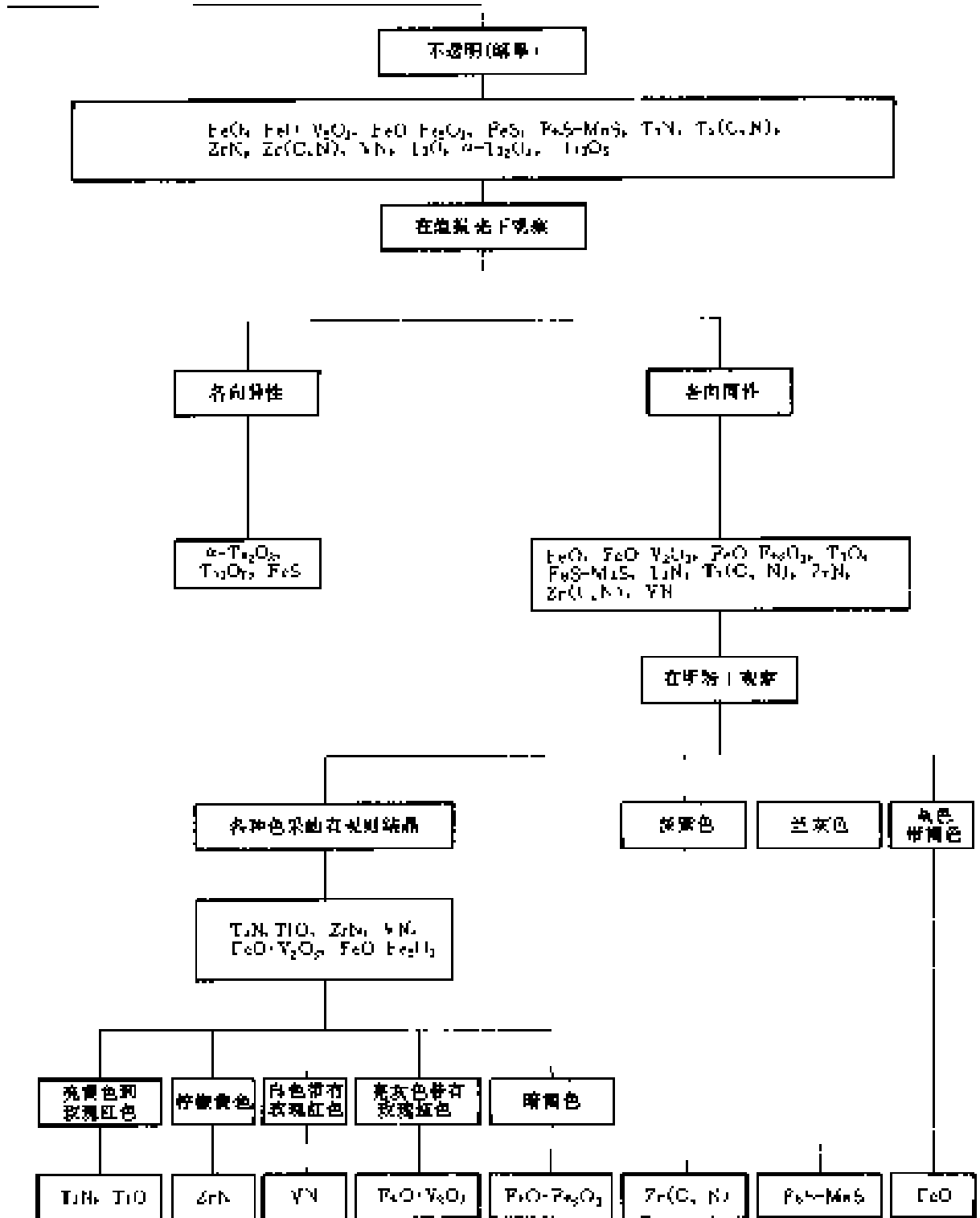


图 1.17 各向异性夹杂物的特征

在偏振光正交下，载物台旋转 360° 时，AlN 相出现明显地四次发光和四次消光



未处理过的试样



氯化铜 (刚玉) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	六方晶系	人多数集果分布, 变形后呈中粒状分 布	小 变 形	2000~ 3500	棕灰色	透明亮黄色	各向异性	小受标准试剂腐蚀
氯化铝 Cr_2O_3	六方晶系	无规律	小 变 形	1500	紫灰色	薄处带绿色	各向异性呈绿色	不受标准试剂腐蚀
一氧化铅 (斜锆矿) ZrO_2	a-正交 比—单斜	成对分布, 变形后 沿变形方向呈中粒 状分布	小 变 形	中 等	灰色	透明亮黄色	各向异性有黄色	在酸中及 NaNO_2 中溶解
绿帘辉石 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	立方晶系呈板状形 状		不 变 形	2000~ 2400	灰色(薄片紫色)	薄处透明	各向同性	不受标准试剂腐蚀
绿帘辉石 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	立方晶系呈板状形 状		不 变 形	1150~ 1250	暗灰色	稍透明片状绿色	各向同性	在标准试剂作用
绿帘辉石 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	立方晶系呈板状形 状	成对分布, 片状形 金属中呈中粒状分 布	不 变 形	500	灰色(薄片紫色)	薄处透明并带红的 内反射	各向同性	受酸中 KMnO_4 溶液腐蚀
绿帘辉石 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	立方晶系, 呈杂形 (薄片小棱形)并 在干热时形状因 因受标准试剂	成对分布呈中粒状分 布	不 变 形	500 1300	黄灰色	薄处透明并带带红, 绿色	各向同性	受 3% H_2SO_4 溶液 SnCl_4 试剂溶 解, 10% HCl , KMnO_4 在 10% H_2SO_4 中溶解缓慢
绿帘辉石 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$	立方晶系, 呈棱形 形, 支方形, 三角 形等	中呈板状分布变形 后呈中粒状分布	不 变 形	500 900	棕灰色并带绿暗红 色	不透明	各向同性	受 3% NH_4Cl 溶液腐蚀
绿帘辉石 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$	立方晶系不规则形 状		稍有 变形	500	暗灰色	小透明周围有亮边	各向同性不透明	受 5% HCl 溶液腐蚀
绿帘辉石 $2\text{FeO} \cdot \text{SnO}_2$	正交晶系十尖呈球 状	L 状分布	略有 变形	550 700	暗灰色	透明, 片状呈暗 色到带红或暗红色 并有亮环	各向异性透明	在 HCl 中溶解
绿帘辉石 $2\text{MnO} \cdot \text{SnO}_2$	正交晶系呈球状	无规律	略有 变形	680~ 700	暗灰色	透明, 片状由边缘 红到褐色	各向异性	在 HCl 中溶解

名 称 及化学分子式	晶系及在岩石 存在的形式	在 矿 中 分布情况	变形性	硬度 HV	光 学 性 质			化 学 性 质
					阴 离 子	折 光 率	偏 光	
高 岭 石 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	二斜晶系主要呈球 状	无规律	易变形	620 ~ 680	暗灰色	透明 无色到灰色 (红、黄绿等)	各向异性	在 HF 中溶解
蛭 石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	正交晶系呈二棱 形和叶状	无规律	不 变 形	1200	深灰色	透明无色	各向异性透明无色	不受标准试剂腐蚀
钙透辉石 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	多呈球状 二斜晶系 六方晶系	无规律	不 易 变 形	400 ~ 700	暗灰色具有粗糙的 表面	透明发亮	按阿利各向异性 透明	在 HF 中溶解
石英 SiO_2	单晶呈块状		不 变 形		灰色, 中心有亮 点并有亮环	很透明发亮	各向同性透明打“十”字	在 HF 中溶解
硅酸盐 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	单斜晶系 六方晶系	在单斜晶中沿棱形 方向或叶片呈放射 分布	不 变 形	920 1100 2200	灰色, 呈不规则形 块	透明并呈亮灰色	据各向异性	在 HF 中只有 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 部分被蚀 其它两相全部被蚀掉
硫化铁 FeS	六方晶系	晶内或沿晶界分布	易 变 形	59 240	赤黄色	不透明	各向异性呈淡黄色	在酸性酒精中溶解或溶解
硫化锰 MnS	立方晶系	晶内或沿晶界分布	易 变 形	120 ~ 210	“灰色”	稍透明呈黄绿色	透明各向同性	10% 稀酸中溶解中溶解
硫化铁与硫 化锰固溶体 FeS-MnS	主要呈块状或条带 状	晶内或沿晶界分布	易 变 形	200 ~ 240	兰灰色	不透明	各向同性	10% 稀酸中溶解中溶解
硫化铁 TiS	六方晶系	呈针状或沿晶界呈 放射状分布			亮灰色	不透明	各向异性呈兰灰色	在酸性高锰酸钾中溶解
硫化锆 ZrS	六方晶系		不 变 形		棕黄色, 六边形, 其中有层状结构	不透明	各向异性颜色由紫- 棕色-黄色变化	在 HF 中溶解中溶解 在 HF 中溶解

