

第十二届全国钢质量与非金属夹杂物控制  
学术会议论文集

中国金属学会炼钢分会

钢质量与非金属夹杂物控制学术委员会

2006年10月 中国 嘉峪关

# 第十二届全国钢质量与非金属夹杂物控制 学术会议论文集

中国金属学会炼钢分会

钢质量与非金属夹杂物控制学术委员会

2006年10月 中国 嘉峪关

## 目 录

不同精炼工艺钢洁净度 .....	栗红 常桂华 陈本文 杨亮 (1)
钢中稳定氧化物夹杂激光粒度分析方法 .....	卢翠芬 刘庆斌 吴超 李冬玲 等 (6)
洁净钢中稀土的行为 .....	林勤 郭锋 (12)
钡合金对钢脱氧及夹杂物变性实践 .....	于桂玲 王忠英 (18)
马钢 CSP 流程对钢水氮含量控制的研究 .....	吴伟 石知机 舒宏富 李峻 刘浏 (23)
本钢 150 吨 LF 炉钢水钙质处理的研究 .....	刘忠 孙立迎 (27)
MgAl 合金钢液脱氧产物控制的理论计算 .....	王厚昕 李正邦 (35)
Mg 处理钢生成细小尖晶石夹杂物的研究 .....	沈春飞 蒋兴元 陆斌 张昧茗 李阳 等 (41)
连铸板坯低碳铝镇静钢清洁度的研究 .....	任翠英 张家泉 韩乃川 洪建国 等 (46)
离心中间包技术的开发研究 .....	张昧茗 李青 张晓兵 陆斌 李步明 等 (52)
高洁净度钢轨钢的夹杂物控制技术 .....	曾建华 李桂军 杨素波 赵克文 唐历 (58)
IF 钢夹杂控制的实践 .....	赵元 (64)
SPCD 钢热轧板板面条带状缺陷分析 .....	陈方玉 陈希来 桂美文 (71)
硫系易切削钢夹杂物控制技术研究 .....	雷思源 刘麒麟 王军艺 曹丽君 (79)
夹杂物对高强低合金钢焊接热影响和组织性能的影响 .....	郑庆 陈兆平 (83)
钢中氧的控制及氧化物冶金 .....	潘秀兰 李震 王艳红 梁慧智 冯士超 等 (89)
A 级船板钢中非金属夹杂物分析 .....	尚德礼 张洪哲 吕春风 (94)
酸溶法研究钢中超细夹杂物 .....	刘自立 郑庆 郑少波 吴永全 蒋国昌 (98)
炉外精炼对中低碳钢钢水纯净度的影响 .....	周伟 曾建华 (103)
稀土对 430 铁素体不锈钢夹杂物的变质及对冲击性能的影响 .....	王龙妹 戚国平 等 (107)
稀土处理对锰钒钛钢点蚀性能的影响 .....	常万顺 李国民 胡裕龙 陈学群 等 (114)
冶金因素对结构钢点蚀诱发敏感性的影响 .....	陈学群 胡裕龙 王建民 郑彦棠 等 (119)
气泡搅拌和炉渣成分对低碳钢水清洁度的影响 .....	区铁 田义胜 李俊凤 林利平 等 (125)
304 冷轧不锈钢板表面线形鳞折缺陷分析及控制 .....	毕洪运 季思凯 王晋 季灯平 (130)
304 不锈钢冷轧板山形鳞折缺陷形成及分析 .....	季灯平 雷锐戈 季思凯 毕洪运 (135)
氧化物研究进展 .....	陈兆平 郑庆 (140)
LF 炉冶炼过程中 Al 合金浓度的数值模拟 .....	任三兵 樊俊飞 刘晓 赵顺利 (147)
非金属夹杂对钢材易切削性能的影响 .....	张梅 李联生 朱荣 殷浩 (152)
等离子加热六流连铸中间包底吹气过程数值模拟优化研究 .....	樊俊飞 刘俊江 卢金雄 等 (157)
认知海洋_开发海洋 .....	李尚诣 (165)

〈 End 〉

# 不同精炼工艺钢洁净度的研究

栗红 常桂华 陈本文 杨亮

鞍钢新轧钢股份有限公司技术中心, 鞍山 114001

**摘要:** 通过研究管线钢 LD-LF-CC 和 LD-ANS-OB-CC 两条工艺路线钢中氧、氮及夹杂物变化, 确定了钢水经过 LF 炉和 ANS-OB 两种精炼工艺处理后钢水洁净度是一致的, 采用 LD-ANS-OB-CC 工艺生产某些钢种可降低成本。提出了精炼过程中吹氩工艺是去除夹杂物的主要因素, 精炼处理时间 40 分钟钢中氧、氮和夹杂物基本达到最好水平, 继续延长精炼时间钢水中夹杂物没有变化。

**关键词:** 夹杂物; 精练工艺; 洁净度

## 1 前言

随着精炼工艺的发展完善, 如何优化精品钢生产工艺, 提高产品洁净度, 降低成本已成为钢铁企业的主要任务。目前鞍钢中低牌号管线钢主要采用 LD-LF-CC 和 LD-ANS-OB-CC 生产工艺。经 LF 炉处理生产成本比 ANS-OB 高。对于中低牌号管线钢, 经过铁水预处理和控制转炉回硫等手段, 转炉出钢后硫含量可控制在 0.005% 以下, 基本达到目标要求, 因此钢水精炼目的是通过喂线使夹杂物变性和去除夹杂等。为了优化生产工艺, 降低成本, 选取了典型的管线钢, 开展了对 LF 炉和 ANS-OB 两种精炼过程管线钢洁净度的研究工作, 重点研究两条工艺路线精炼过程钢水和铸坯中氧、氮、夹杂物的变化。

## 2 试验条件

### 2.1 冶炼条件

进行两个浇次的管线钢生产试验, A 钢种试验一个浇次 4 罐, 炉罐号依次为 A1、A2、A3、A4。B 钢种试验一个浇次 5 罐, 炉罐号依次为 B1、B2、B3、B4、B5, 每罐钢具体工艺路线见表 1。

表 1 试验工艺条件

Table 1 Process conditions of experiments

钢种	试验罐数	工艺路线	
		转炉--LF 炉--连铸	转炉--ANS-OB--连铸
A	4	A1、A3、A4	A2
B	5	B1、B2、B4、B5	B3

### 2.2 研究方法

每罐钢取精炼搬入、搬出和中间罐钢水样和连铸坯样。钢包取样位置在钢液面下 300mm 处; 中间罐钢水样取样位置在浸入水口上方距钢液面 400mm 处, 钢水取样采用特制取样器。在每个浇次的第二罐钢的第二块铸坯进行取样。沿铸坯宽度 1/4 处取 20mm 一条试样, 从内弧表面、上 1/4 (距内弧 1/4)、中心、下 1/4 (距外弧 1/4)、外弧表面取金相样。

**分析内容:** 分析钢水罐和中间罐钢水氧、氮和夹杂含量以及铸坯夹杂物类型及尺寸。

**分析手段:** 采用扫描电镜和光学显微镜分析夹杂物组成、形状和粒度; 氧、氮含量采用氧氮仪分析。

### 3 试验结果与讨论

#### 3.1 LF 炉和 ANS-OB 精炼工艺对钢水中氧、氮含量影响

A 钢种各工序过程氧、氮含量变化见图 1、图 2 所示，LF 炉数据为 3 罐钢平均结果。

钢水中氧含量的变化：从图中可以看出两条精炼工艺过程钢水中氧含量没有明显变化，精炼结束氧含量基本相同小于 0.0025%，中包氧含量都小于 0.0035%。

钢水中氮含量的变化：本次试验 ANS 精炼过程增氮较多 0.0009%；LF 炉平均增氮 0.0004%。

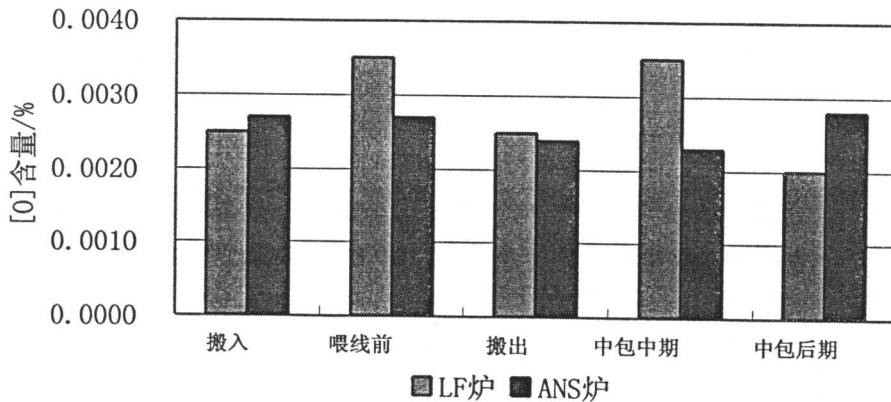


图 1 A 钢种各工序过程氧含量

Fig.1 The content of oxygen in every procedure of A steel

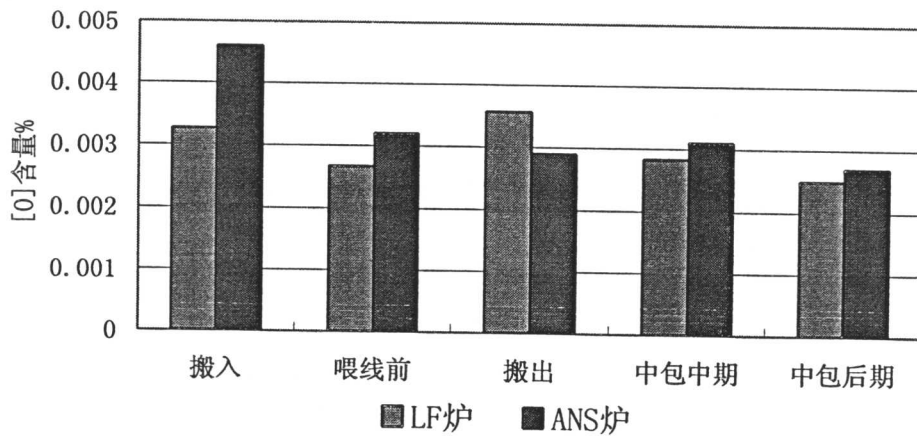


图 2 A 钢种各工序过程氮含量

Fig.2 The content of nitrogen in every procedure of A steel



B 钢种各工序过程氧氮含量结果见图 3 和图 4。LF 路线数据为 4 罐平均结果。

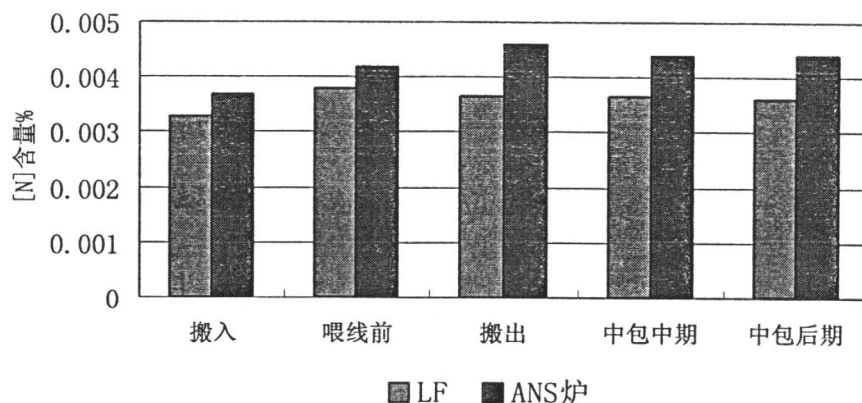


图 3 B 钢种各工序过程氧含量

Fig.3 The content of oxygen in every procedure of B steel

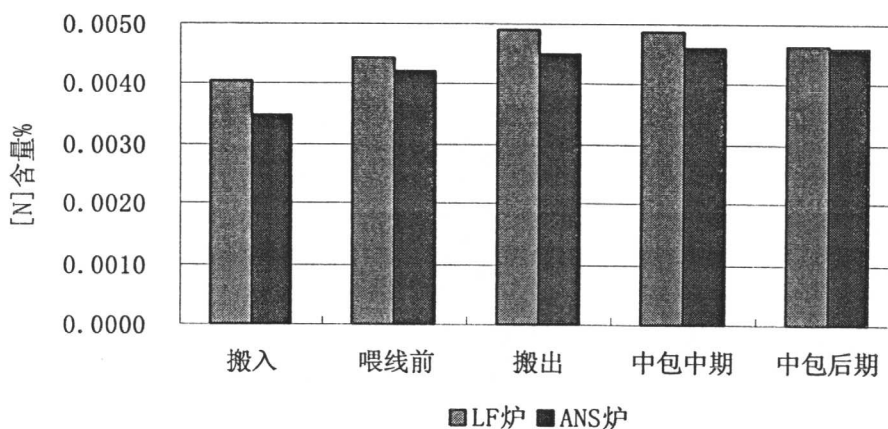


图 4 B 钢种各工序过程氮含量

Fig.4 The content of nitrogen in every procedure of A steel

钢水中氧含量的变化：与 A 钢种相同，转炉出钢后深脱氧，LF 炉精炼开始到结束时钢水中氧平均增加 0.0003%；ANS-OB 精炼开始到结束钢水中氧降低 0.0015%。走 LF 炉和 ANS-OB 中包氧含量差别不大。

钢水中氮含量的变化：LF 过程增氮平均 0.0009%，ANS-OB 过程增氮平均 0.0010%。

从 B 钢种 5 罐钢氧氮含量分析结果看，LF 炉与 ANS-OB 处理后氧含量都很低小于 0.0036%，LF 炉处理的 4 罐钢过程增氮 0.0009%，ANS-OB 处理过程增氮 0.0010%。宝钢 LF 炉深脱硫钢种增氮 0.00083%[2]，除第 1 罐钢外，A 和 B 试验钢种 LF 炉增氮基本与宝钢相当。

### 3.2 LF 炉和 ANS-OB 精炼工艺对钢中夹杂物影响

LF 炉和 ANS-OB 精炼处理后钢水中的全氧达到较低的水平，为了准确得到夹杂物指标的比较，对钢水中夹杂物类型、含量和粒度进行了详细检测分析。

#### 夹杂物类型

LD-LF-CC 和 LD-ANS-OB-CC 两条工艺精炼过程、中包和铸坯中夹杂物类型是一致的，精炼开始夹杂物以  $Al_2O_3$ 、少量钙铝酸盐为主，喂线对  $Al_2O_3$  夹杂物起到了很好的变性作用，精炼结

束后夹杂物以球状氧化物和硫化物复合夹杂为主，有少量硫化钙锰，纯的氧化物或硫化物很少。

夹杂物含量和粒度变化

对 A 和 B 钢种进行夹杂物分析检测，两个钢种检验结果：LF 炉和 ANS-OB 精炼结束后钢水夹杂物面积含量和粒度分布相同，这与氧含量相同是一致的。

表 2 给出了不同精炼工艺夹杂物去除率，5 罐钢夹杂物去除率大约平均 55.53%，其中 A2 罐次去除率高是由于搬入时夹杂物高所致。

表 2 A 和 B 钢种夹杂物去除率

Table3 The rate of removing of inclusions in A and B steel			
钢种	精炼工序	罐号	夹杂物去除率%
A	LF	A1	32.50
	ANS-OB	A2	84.13
	LF	A3	51.51
	LF	A4	51.18
B	ANS-OB	B3	58.33

图 5 给出了 A 钢种铸坯中夹杂物粒度分布变化。LF 炉和 ANS-OB 两种处理工艺铸坯中夹杂物粒度相同，都是以小颗粒夹杂为主，其中  $1\sim 10\mu\text{m}$  占 90%左右。

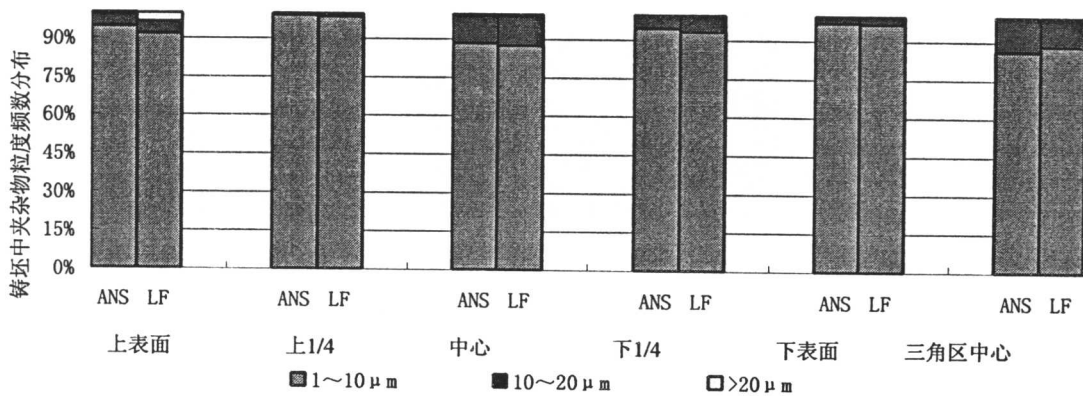


图 5 A 钢种铸坯中夹杂物粒度分布

Fig.5 The distribution of inclusions particles in slab of A steel

吹氩工艺对夹杂物去除率的影响

吹氩搅拌可促进渣钢的反应，加速钢渣间的物质传递，有利于夹杂物上浮。LF 炉和 ANS-OB 分别采用不同的吹氩工艺，都达到了很好的去除夹杂物效果。

吹氩工艺分别是：LF 炉搬入后吹氩化渣，氩气流量较大，合金化搅拌钢水时氩气流量降低；ANS-OB 吹氩流量较小。

本次试验的结果：LF 炉和 ANS-OB 采用合理的吹氩工艺，夹杂物上浮能力相同。

精炼时间对钢水增氮的影响

表 3 给出了不同精炼工艺不同精炼时间钢水中氮含量的变化。可以看出：两个钢种 9 罐钢的精炼处理时间不同，钢水增氮不同。ANS-OB 处理的 A2、B3 罐次精炼时间长，增氮都较多，达到  $0.0009\%\sim 0.0010\%$ ，LF 炉处理的第 1 罐钢 A1 和 B1 增氮  $0.0011\%\sim 0.0012\%$ ，其余罐次随着精炼时间增加增氮严重，平均增氮  $0.0004\%\sim 0.0009\%$ 。检测结果证明 LF 炉精炼处理时间 40 分钟钢水增氮也最少，夹杂物去除率也较高。从表 4 也可以看出钢水  $T[O]$  随着精炼处理时间增加没

有明显降低, 反而造成增氮严重。ANS-OB 增氮比 LF 炉多, 处理后钢水中氮含量比 LF 炉高 0.0004%~0.0005%, 但可以满足中低牌号管线钢生产要求。

表 3 不同精炼时间钢水中氮变化  $\times 10^{-6}$ 

钢种	精炼工序	罐号	精炼时间 (min)	搬出 T[O]	$\Delta[N]$
A	LF	A1	55	/	11
	ANS-OB	A2	44	24	9
	LF	A3	75	27	9
	LF	A4	40	24	4
B	LF	B1	49	24	12
	LF	B2	57	26	8
	ANS-OB	B3	70	29	10
	LF	B4	53	/	8
	LF	B5	51	25	6

#### 4 结束语

(1) 转炉出钢硫控制在 0.005% 以下, LD-LF-CC 和 LD-ANS-OB-CC 两条工艺路线钢水氧氮和夹杂物水平一致, 并且均能满足中低牌号管线钢产品性能要求, 采用 LD-ANS-OB-CC 工艺路线可降低成本。

(2) LF 炉和 ANS-OB 精炼处理时间 40 分钟钢水 T[O] 达到最低水平, 继续增加精炼时间增氮严重, 洁净度不再提高。

#### 参考文献:

- [1] 栗红, 孟劲松, 等. 鞍钢第三炼钢厂低硫钢冶炼过程回硫分析, 鞍钢技术, 2003,12(2):23-25.  
 [2] 冯志钢. 宝钢 300 吨 LF 钢包精炼炉装备与应用, 炼钢, 2003,19(4): 4-7.

### Study on purity of steel in different refining processes

Hong LI, Guihua CHANG, Benwen CHEN, Liang YANG

ANGANG New Steel Company Limited Technology Centre Anshan 114001

**ABSTRACT:** Study on the relationship of oxygen, nitrogen and inclusions in pipe-line steel, adopting two ways: LD-LF-CC and LD-ANS-OB-CC. The results indicate that gases content are consistent with inclusions in molten steel by LF and ANS-OB, reducing product expenses adopting LD-ANS-OB-CC, Blowing argon is a main factor that removing inclusions in refining process. The contents of oxygen, nitrogen and inclusions get the ideal level, when the refining time is 40 minutes, but with the increase of time, the contents have not any variety.

**KEY WORDS:** inclusions; refining process; purity



# 钢中稳定氧化物夹杂激光粒度分析方法

卢翠芬 刘庆斌 吴超 李冬玲 蔡静 李丽

钢铁研究总院 分析测试研究所 北京 100081

**摘要:** 本文介绍了采用英国马尔文仪器有限公司生产的 MASTERSIZER2000 型的激光粒度分析仪, 应用激光衍射法 (LALLS, 又称小角激光光散射法) 的原理。测定经电解提取出的稳定氧化物夹杂粒度大小, 其测量的粒径范围: 0.02-2000 微米, 通过测定可以得到不同大小粒度的体积百分数、数量百分数和比表面积百分数。

**关键词:** 氧化物夹杂; 粒度; 激光衍射法

## 1 前言

长期以来在进行钢中稳定氧化物夹杂粒度分析时, 多采用大型氧化物夹杂及其分粒装置的分析方法<sup>[1]</sup>, 该法需电解 5-10 千克试样, 提取的氧化物夹杂混入了大量的沉渣 (包括渗碳体、碱式铁盐、金属粒子、游离碳和一些不稳定的夹杂物)。为了使稳定的氧化物夹杂和多量的其它沉渣分离开, 需进行水簸, 磁选, 氢还原, 超声波筛分, 进行大小颗粒分级等操作步骤, 非常麻烦, 而且许多小颗粒的夹杂物随阳极泥在进行水簸, 磁选等过程中被损失掉。

在测定钢中析出相的粒度大小的方法里, 由于 X-射线小角散射法只适用于测定粒度尺寸在 1-300nm 或 1-600nm 范围内的超细粉末的粒度分布<sup>[2]</sup>, 如从微合金钢中提取分离出来的 MC、M (CN) 相的颗粒, 以及从高温合金中提取出来的  $\gamma'$ 、 $\gamma''$ ... 等超细颗粒的粒度分析。此方法不适用来测定一般为 0.1-200um 颗粒的氧化物夹杂的粒度分析。

采用激光衍射法<sup>[3]</sup>, (MASTERSIZER2000 型激光粒度分析仪) 可以测量粒度为 0.02-2000um 的颗粒大小, 完全可以满足对钢中稳定氧化物夹杂各不同大小颗粒的粒度测量。通过测定可以得到不同大小尺寸的稳定氧化物夹杂颗粒的体积百分数、数量百分数和比表面积百分数。激光粒度分析法是一种非常先进的值得推广应用的好方法。

## 2 实验条件

### 2.1 试样的化学成份(wt%)

表 1: 试样的化学成份 (wt%)

C	Si	Mn	P	S	O	Ni	Cr	Mo	V	Fe
0.12	0.21	0.42	0.008	0.005	0.002	4.81	0.99	0.49	0.06	余

### 2.2 试样的制备

将上述成份的钢制成  $\phi 10\text{mm} \times 100\text{mm}$  或  $\phi 15\text{mm} \times 80\text{mm}$  圆柱形试样, 共 10-12 支, 约 1000-1200 克, 在距顶端部位 5mm 处车一个 2mm 深的槽, 便于栓铜丝用, 将试样先用 15-20% HCl+5% 甘油无水乙醇溶液电解 5-10 分钟, 用水和无水乙醇清洗试样表面, 吹干备用。

### 2.3 仪器及设备

#### (1) 电解设备

硅整流器: 交流电转变成直流电, 输出电位 0-50V, 输出电流 0-10A, 直流电表  $I=0-5\text{A}$ , 滑线电阻: 3A; 50 欧姆。

电解槽: 硬质塑料圆桶 (3.5L) 或玻璃烧杯 (3L)。

不锈钢阴极：用 1.0 或 1.5mm 不锈钢板卷曲成空心圆柱体，大小与电解槽相匹配。  
醋酸纤维或火棉胶胶袋。

## (2) 仪器

超声波清洗器：型号：UB100，功率 100W（日本神明台工业株式会社生产的超声波装置）  
飞利浦 APD-10 型 X-射线衍射仪。

MASTERSIZER2000 型的激光粒度分析仪（英国马尔文仪器有限公司生产）。

电感耦合等离子体发射光谱仪(仪器型号规格 IRIS Intrepid II XSP，制造商：美国热电)。

## 3 实验方法<sup>[4]</sup>

### 3.1 氧化物夹杂的提取方法

#### (1) 试样的电解

将备用的一支试样称重作定量分析外，其它试样可直接放入已配好的：3%硫酸亚铁、1%氯化钠、1-2%柠檬酸，2%盐酸水溶液的电解槽内进行电解（ $i=0.03-0.1A/cm^2$ ， $T=20-25^{\circ}C$ ），分批将 10-12 支试样电解完。每次试样电解结束，取下试样放入 500ml 烧杯中（备用 5-6 个烧杯），随即将胶袋中残渣和电解试液转入烧杯中。用带乳胶管皮头玻璃棒将试样上的残渣全部转入烧杯中，加入（1：1）HCl30ml，搅拌均匀，并用水稀释至 500ml 体积。静置过夜，次日虹吸去掉上层溶液。

#### (2) 阳极残渣的收集

将虹吸后剩余的试液及残渣用双层定量密滤纸抽虑收集，依次用 1%HCl、1%柠檬酸（经过滤的）洗涤残渣 6-7 次，再用水洗 2-3 次，取下第一层带残渣的滤纸，放入原烧杯中，加入 80ml 水，用超声波清洗器将残渣分散开，加入 25%碳酸钠溶液 20ml，搅拌均匀，试液中碳酸钠的浓度为 5%，放入沸水浴槽中保温 15 分钟以上，在原抽虑器上另新加一层定量密滤纸，趁热进行抽虑，用 1%热碳酸钠溶液洗涤滤纸和残渣 3 次，再用热水洗 4-5 次。

#### (3) 破坏碳化物和滤纸

将上述洗净的残渣和滤纸全部转入原 500ml 烧杯中，加 80ml 水，用超声波清洗器分散开残渣，加入水使体积为 160ml 左右，加入 1：1 硫酸 20ml，放入沸水浴槽中保温 30 分钟以后，加入饱和高锰酸钾 25ml，继续保温 2-3 小时，中间常搅拌，再补加饱和高锰酸钾 10ml（二次），取出烧杯，慢慢滴加饱和草酸还原二氧化锰至溶液透明。加水至满杯，搅拌均匀后，放置过夜，次日虹吸上层溶液，若碳化物和滤纸尚未破坏完全，需重复上述操作 2-3 次。最后将碳化物和滤纸全部破坏干净。

#### (4) 氧化夹杂总量的测定

将沉淀过滤，洗涤，用 1.5g 碳酸钠硼酸熔融，15mL 盐酸（3+95）浸取，转移并稀释到 100mL ICP-AES 测定各组分的含量。

#### (5) 稳定氧化物夹杂的收集

将 10-12 支试样的碳化物和滤纸全部破坏完全的试样中的夹杂物用 0.2 $\mu$ m 的有机薄膜进行抽虑收集，先用 1%草酸洗 3-4 次，再用 1%盐酸洗 3-4 次，最后用水和无水乙醇各洗 2-3 次。从虑膜上刮下稳定氧化物夹杂粉末，将此粉末作 X-射线衍射结构分析和夹杂物的激光粒度分析。

#### (6) 粒度分析方法

将 3.1.5 收集的稳定氧化物夹杂粉末，先放入 200ml 烧杯中，对不溶于水的粉末可加入水 100ml（对溶于水的粉末需加入无水乙醇或其它有机溶剂）。用超声波清洗器分散开粉末，再转移到 MASTERSIZER2000 型的激光粒度分析仪的杯中。选择合适的仪器参数进行粒度大小的测定。

## 4 分析结果

### 4.1 稳定氧化物夹杂的定量分析结果

表 1: 稳定氧化物夹杂在钢中的含量 (wt%)

各氧化物夹杂占钢的质量分数, wt%									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	CaO	MnO	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Σwt%
0.00352	0.00026	0.00015	0.00004	0.00003	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00404

### 4.2 稳定氧化物夹杂组成结构分析[5]

采用飞利浦 ADP-10 型 X-射线衍射仪, CoK $\alpha$ , 30KV25mA, 200 或 500CPS, 2°/min, 15-200 (2 $\theta$ ), 分析确定各氧化物的类型, 结果见表 2。

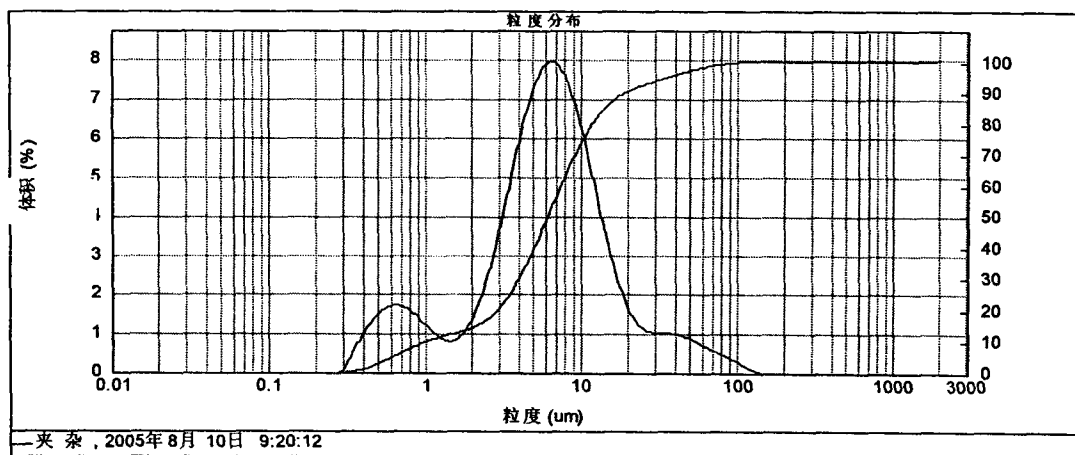
表 2: 稳定氧化物的 X-射线衍射分析结果

氧化物类型	点阵常数 nm	晶系
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a <sub>0</sub> =0.4758; c <sub>0</sub> =1.2991	三角 (六方指标化)
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	a <sub>0</sub> =0.4913; c <sub>0</sub> =0.5405	六方
Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	a <sub>0</sub> =0.846	立方
MAI <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a <sub>0</sub> =0.802	立方
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a <sub>0</sub> =0.4954; c <sub>0</sub> =1.3584	六方

### 4.3 激光粒度分析

测量参数: 颗粒名称: 默认, 进样器名: Hydro2000MU(A), 遮光度: 4.02%, 颗粒折射率: 1.520, 颗粒吸收率: 0.1, 分析模式: 通用, 分散剂: 水, 分散剂的折射率: 1.330, 粒径范围: 0.02-2000 $\mu$ m, 残差: 2.249%。

(1) 稳定氧化物夹杂中各粒度区间粉末体积占总体粉末体积的百分数, 如图 1 所示。



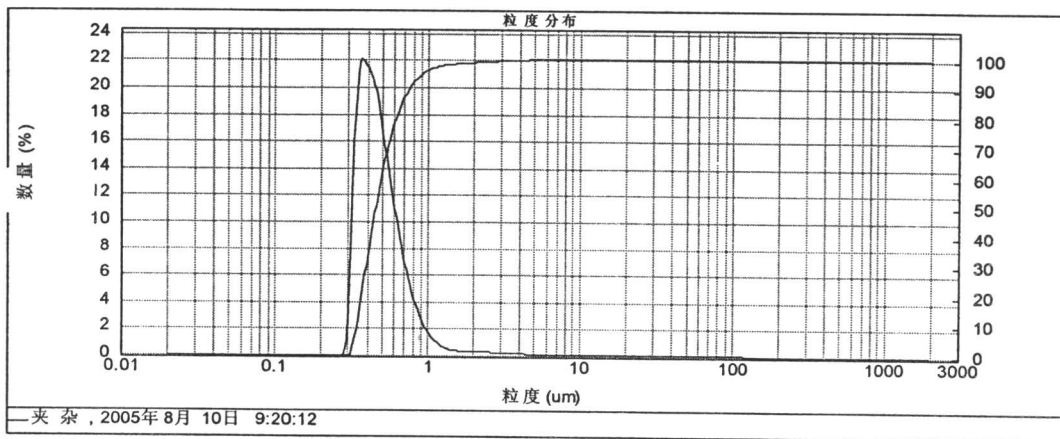
粒度 (um)	体积不足 %	粒度 (um)	体积不足 %	粒度 (um)	体积不足 %	粒度 (um)	体积不足 %	粒度 (um)	体积不足 %	粒度 (um)	体积不足 %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	10.67	11.482	78.54	120.226	99.95	1258.925	100.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	11.54	13.183	82.88	138.038	100.00	1445.440	100.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	12.29	15.136	86.24	158.489	100.00	1659.587	100.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	13.04	17.378	88.73	181.970	100.00	1905.461	100.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	13.96	19.953	90.52	208.930	100.00	2187.762	100.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	15.25	22.909	91.83	239.883	100.00	2511.886	100.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	17.10	26.303	92.89	275.423	100.00	2884.032	100.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	19.68	30.200	93.83	316.228	100.00	3311.311	100.00
0.030	0.00	0.316	0.02	3.311	23.14	34.674	94.75	363.078	100.00	3801.894	100.00
0.035	0.00	0.363	0.47	3.802	27.57	39.811	95.66	416.869	100.00	4365.158	100.00
0.040	0.00	0.417	1.28	4.365	32.95	45.709	96.54	478.630	100.00	5011.872	100.00
0.046	0.00	0.479	2.41	5.012	39.15	52.481	97.35	549.541	100.00	5754.399	100.00
0.052	0.00	0.550	3.79	5.754	45.97	60.256	98.05	630.957	100.00	6606.934	100.00
0.060	0.00	0.631	5.31	6.607	53.12	69.183	98.65	724.436	100.00	7585.776	100.00
0.069	0.00	0.724	6.85	7.586	60.25	79.433	99.14	831.764	100.00	8709.636	100.00
0.079	0.00	0.832	8.31	8.710	67.05	91.201	99.51	954.993	100.00	10000.000	100.00
0.091	0.00	0.955	9.60	10.000	73.22	104.713	99.79	1096.478	100.00		

浓度: 0.0021% vol; 体积平均粒径: D[4, 3]: 9.976 μm; 比表面积: 2.04996m<sup>2</sup>/g; 径距: 2.905; 一致性: 1.07665; 表面积平均粒径 D【3, 2】: 2.927um; 结果类别: 体积

d(0.1): 1.003 um    d(0.5): 6.223 um    d(0.9): 19.080um

图 1: 各粒度区间粉末体积占总体粉末体积的百分数和累积百分数分布图

(2) 稳定氧化物夹杂粉末中各粒度区间粉末数量占总体粉末数量的百分数, 如图 2 所示



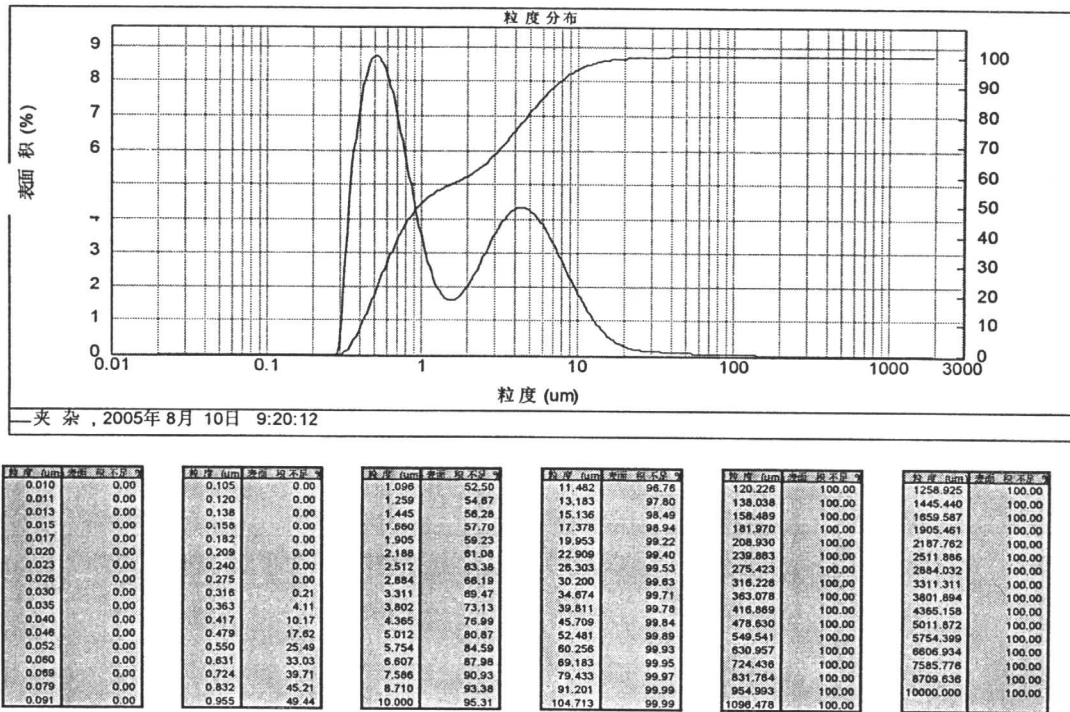
粒度 (um)	数量不足 %	粒度 (um)	数量不足 %	粒度 (um)	数量不足 %	粒度 (um)	数量不足 %	粒度 (um)	数量不足 %	粒度 (um)	数量不足 %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	96.98	11.482	99.99	120.226	100.00	1258.925	100.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	97.73	13.183	100.00	138.038	100.00	1445.440	100.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	98.17	15.136	100.00	158.489	100.00	1659.587	100.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	98.46	17.378	100.00	181.970	100.00	1859.587	100.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	98.70	19.953	100.00	208.930	100.00	1905.461	100.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	98.91	22.909	100.00	239.883	100.00	2187.762	100.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	99.12	26.303	100.00	275.423	100.00	2511.886	100.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	99.31	30.200	100.00	316.228	100.00	2884.032	100.00
0.030	0.00	0.316	1.01	3.311	99.48	34.674	100.00	363.078	100.00	3311.311	100.00
0.035	0.00	0.363	17.99	3.802	99.62	39.811	100.00	416.869	100.00	3801.894	100.00
0.040	0.00	0.417	37.62	4.365	99.73	45.709	100.00	478.630	100.00	4365.158	100.00
0.046	0.00	0.479	55.91	5.012	99.82	52.481	100.00	549.541	100.00	5011.872	100.00
0.052	0.00	0.550	70.82	5.754	99.88	60.256	100.00	630.957	100.00	5754.399	100.00
0.060	0.00	0.631	81.27	6.607	99.93	69.183	100.00	724.436	100.00	6606.934	100.00
0.069	0.00	0.724	88.45	7.586	99.96	79.433	100.00	831.764	100.00	7585.776	100.00
0.079	0.00	0.832	92.92	8.710	99.98	91.201	100.00	954.993	100.00	8709.636	100.00
0.091	0.00	0.955	95.53	10.000	99.99	104.713	100.00	1096.478	100.00	10000.000	100.00

浓度: 0.0021% vol; 体积平均粒径: D[4, 3]: 9.976 μm; 比表面积: 2.04996m<sup>2</sup>/g; 径距: 0.899; 一致性: 0.358368; 表面积平均粒径: D【3, 2】: 2.927 μm; 结果类别: 数量

d(0.1): 0.344 um    d(0.5): 0.457 um    d(0.9): 0.754um

图 2: 稳定氧化物夹杂粉末中各粒度区间粉末数量占总体粉末数量的百分数和累积百分数分布图

(3) 稳定氧化物夹杂粉末中各粒度区间粉末比表面积占总体粉末比表面积的百分数；如图 3 所示



浓度: 0.0021% vol; 体积平均粒径: D[4,3]:9.976  $\mu\text{m}$ ; 比表面积: 2.04996  $\text{m}^2/\text{g}$ ; 径距: 6.993; 一致性: 2.41003; 表面积平均粒径 D【3, 2】: 2.927  $\mu\text{m}$ ; 结果类别: 表面积

d(0.1):0.415  $\mu\text{m}$  d(0.5):0.976  $\mu\text{m}$  d(0.9):7.244  $\mu\text{m}$

图 3: 稳定氧化物夹杂粉末中各粒度区间粉末比表面积占总体粉末比表面积的百分数和累积百分数分布图

## 5 结论

- (1) 钢中含氧量为 20ppm, 经定量分析测定其氧化物总含量为 0.00404%, 说明 20ppm 的氧基本上都在稳定氧化物夹杂内, 可见定量分析的结果是准确的。
- (2) 从定量分析结果表 1 可以看出: 钢中主要氧化物夹杂是  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 其次是  $\alpha\text{-SiO}_2$ 。
- (3) 经 X-射线衍射结构分析, 钢中的稳定氧化物类型为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ 、 $\text{M}\cdot\text{Al}_2\text{O}_4$ 、 $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )。
- (4) 从体积百分数分布图 1, 可以看出: 有一小峰值, 粒度为 0.631 $\mu\text{m}$ -0.724 $\mu\text{m}$  之间, 体积百分数为 1.54%, 大的峰值, 粒度为 5.75-6.607 $\mu\text{m}$  之间, 体积百分数为 7.15%, 而且也表明: 粒度为 3.311-15.136 $\mu\text{m}$  之间的颗粒累积所具有的体积百分数占总体积粉末的 63.11%。
- (5) 从数量百分数分布图 2, 可以看出: 峰值 0.363 $\mu\text{m}$ -0.417 $\mu\text{m}$  的颗粒数量最多, 占总体粉末数量的 19.64%, 粒度为 0.316-1.096 $\mu\text{m}$  的颗粒数量累积占总体粉末数量的 95.95%。
- (6) 从比表面积百分数分布图 3, 可以看出: 有两个峰值, 大峰值 0.479-0.550 $\mu\text{m}$  的颗粒比表面积最大, 占总体粉末比表面积的 7.87%。0.316-1.259 $\mu\text{m}$  之间累积比表面积占总体粉末比表面积的 54.44%。小峰值为 4.365-5.012 $\mu\text{m}$  的粉末的比表面积为 3.88%, 由 2.108-13.183 $\mu\text{m}$  之间的颗粒累积所占总体粉末比表面积的 36.71%。
- (7) 全面分析结果表明: 颗粒的粒度大小对应的体积百分数、数量百分数、比表面积百分数的最高值分别为: 5.75-6.607 $\mu\text{m}$  占 7.15%; 0.363-0.417 $\mu\text{m}$  占 19.64%; 0.479-0.550 $\mu\text{m}$  占 7.87% 是在不同的粒度区间内。

## 参考文献

- [1] 陈守煌《国外电解沉渣法提取大型氧化物系夹杂物及其分粒方法简介》，宝钢总厂技术处研究室内部资料，1982年7月（第三届全国物理化学相分析会议资料）
- [2] 《超细粉末粒度分布的测定 X-射线小角散射法》中华人民共和国国家标准 GB/T13221-91, 1992-06-01 实施，国家技术监督局发布。
- [3] 张福根博士主编《粒度测量基础理论与研究论文集》第二版 2004年3月，珠海欧美克科技有限公司，广东省珠海市（内部资料）。
- [4] 《普碳钢中稳定氧化物夹杂分析方法》NACIS-H99031，北京钢铁研究总院分析测试所（内部资料）。
- [5] 陆金生，王彪，姚影澄等，《钢和合金中常见相 X-射线衍射鉴定手册》，钢铁研究总院出版，1990年。

## Laser grading analysis of stabilizing oxide in steel

*LU Cui-fen, LIU Qingbing, Wu Chao, Li Dong-ling, Li Li, Cai Jing*

Central Iron & Steel Research Institute, Beijing, China 100081

**ABSTRACT:** In this paper, the analysis of stabilizing oxide in steel were presented, and the granulometry of stabilizing oxide in steel were determined.

**KEY WORDS:** laser grading analysis; stabilizing oxide; steel



# 洁净钢中稀土的行为

林勤<sup>1</sup> 郭锋<sup>2</sup>

1. 北京科技大学物理化学系, 北京 100083;

2. 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 呼和浩特 10062

**摘要:** 应用高分辨 TEM, SEM 和 EDS 研究碳锰洁净钢中稀土的存在形式, 分布和在晶界的行为。研究表明, 稀土在洁净钢中存在有固溶态, 稀土夹杂物和稀土第二相。固溶稀土偏析在晶界, 洁净钢中稀土仍有净化钢液和变质夹杂的作用, 稀土有很强的脱硫和脱氮作用。适量稀土能减少 S 和 P 在晶界的偏析, 净化晶界提高钢的冲击韧性。过量稀土在晶界产生有害的稀土第二相, 导致性能显著降低。

**关键词:** 稀土; 碳锰洁净钢; 晶界; 稀土第二相

随着冶金技术水平的提高, 钢中杂质元素的含量, 特别是硫、氧的含量不断下降, 夹杂物的形态得到了有效的控制。钢中杂质元素的减少也为稀土合金化作用的发挥提供了条件, 稀土作为合金化元素的作用也越来越显著。因此, 研究稀土在洁净钢中的作用对于稀土资源的合理利用, 适应钢铁工业的发展趋势, 促进稀土在金属材料中的应用有着重要的意义。稀土在洁净钢中的作用与机理目前研究还很少<sup>[1-3]</sup>, 本文以碳锰洁净钢为对象, 重点研究稀土在洁净钢中的存在形式与分布, 与其它元素的作用以及对性能的影响, 为稀土在洁净钢中应用提供依据。

## 1 研究方法

试验钢在 LGZG—0.65—3 型真空悬浮感应熔炼炉中进行。碳锰洁净钢母材(表 1)与 RE-Fe 中间合金一同装炉。熔炼前, 抽真空至 4 Pa 后, 充入高纯氩气。熔毕的钢水在水冷紫铜坩埚中快速凝固。表 2 为试验钢的稀土、氧、硫、氮、磷和稀土合金化量分析结果, 洁净钢中 O+P+S+N 的总量小于 0.0095%。

表 1 碳锰洁净钢的化学组成(% , 质量分数)

Table 1 Chemical composition of carbon manganese clean steel(%)

C	Si	Mn	P	S	O	N	Al	Ca	As	Sb	Sn	Pb
0.13	0.48	1.15	0.0034	0.0017	0.0015	0.0029	0.05	0.0015	0.0014	0.0005	0.0017	0.0005

表 2 试验钢稀土, 氧, 硫, 氮, 磷和稀土合金化量(% , 质量分数)

Table 2 Content of RE, O, S, N and alloying amount of RE in the steels(%)

试样	RE	O	S	N	P	合金化量
La0.0049	0.0049	0.0012	0.0011	0.0009	0.0034	0.0021
La0.0085	0.0085	0.0012	0.0004	0.0010	0.0032	0.0034
La0.0393	0.0393	0.0013	0.0003	0.0010	0.0033	0.0148
Ce0.0054	0.0054	0.0014	0.0005	<0.0010	0.0035	0.0017
Ce0.0084	0.0084	0.0012	0.0004	0.0010	0.0034	0.0024
Ce0.0366	0.0366	0.0014	0.0004	0.0010	0.0034	0.0128

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目(2002BA315A-5)

作者简介: 林勤(1939-), 男, 福建福州人, 教授; 研究方向: 冶金和材料物理化学

通讯联系人 (E-mail: [linqin@sina.com.cn](mailto:linqin@sina.com.cn))

电子显微观察在 JEM-2010 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和 S360 扫描电子显微镜上进行,成分分析装置分别为 LEAGUE-2000 能谱仪和 INCA EDS X-ray 微区成分分析系统。INCA EDS X-ray 微区成分分析系统的电子束束斑最小可调至 0.25nm,用此直接测定晶界上元素的偏析。稀土量分析采用 DBC-偶氮胂显色剂分光光度法。金属相中稀土的测定采用 1%四甲基氯化铵+5%三乙醇胺+5%丙三醇+甲醇非水电解液,在电流密度 20~25mA/cm<sup>2</sup>,电解温度-5℃~-10℃,电解时间 30min~60min 的电解条件下,电解分离出全部稀土夹杂物。采用 DBC-偶氮胂光度法,直接从电解液中测定稀土的合金化量。

## 2 稀土净化钢质与变质夹杂

在氧硫很低的洁净钢中,加入稀土仍然有变质夹杂和净化钢液的作用。在未加稀土洁净钢中仍然存在长条状 MnS 和棱角状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂(图 1),加入少量稀土(La0.0049% 和 Ce0.0054)后,这些夹杂就被球状稀土硫化物夹杂完全取代(图 2)。理论计算也表明,稀土含量达到 0.005%,可起到完全变质夹杂物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的作用并阻止 MnS 的生成。

从表 1 和 2 可以看到稀土有脱氧和很强的脱硫和脱氮作用,脱硫率高达 35-70%,硫含量低于 0.001%。在硫氧很低情况下,理论计算表明<sup>[4]</sup>能够生成 REN 夹杂(图 3)并排除,脱氮率也高达 65%。稀土铁磷相是在钢液凝固后期产生的<sup>[5]</sup>,排除不了,故钢中加稀土后没有脱磷作用,仅改变磷的分布或存在形式。

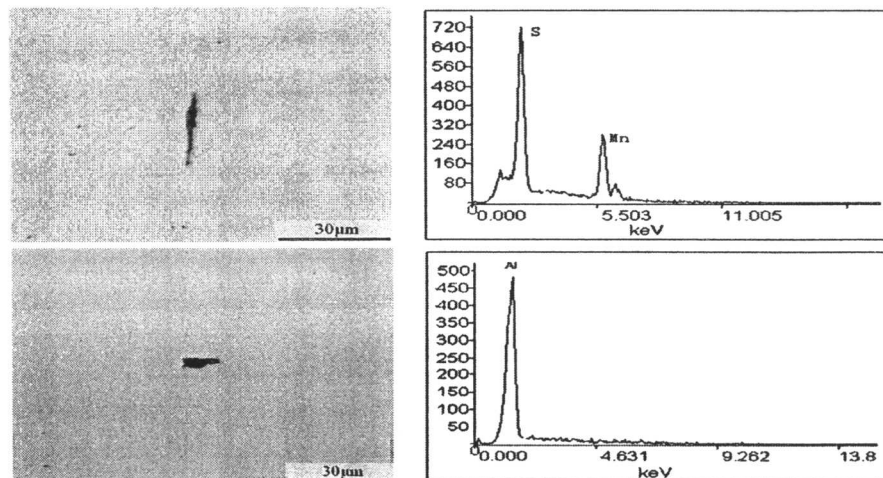


图 1 MnS (上) 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (下) 夹杂(RE0%)

Fig.1 MnS (up) 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions(RE0%)

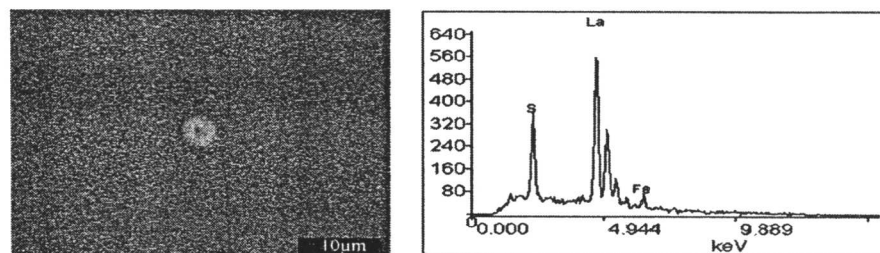


图 2 细小园形的 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 夹杂(La0.0049%)

Fig. 2 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S inclusion (La0.0049)

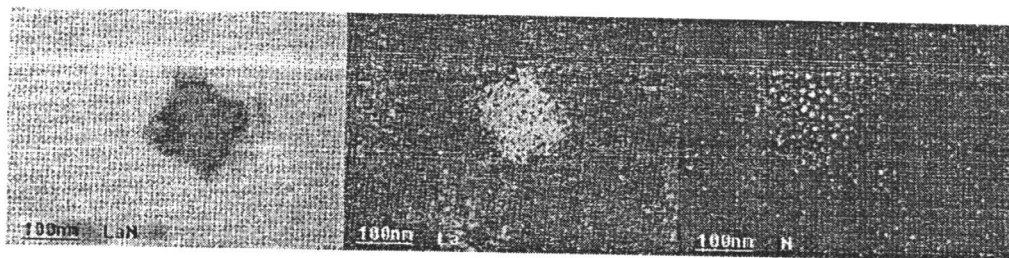


图3 LaN 电子探针分析像

Fig. 3 EPMA image of LaN phase

### 3 稀土在钢中的固溶与净化晶界

在稀土含量较低的钢中不存在稀土第二相,采用低温非水电解液电解分离稀土夹杂物后,测定电解液中的稀土为钢中稀土固溶量。表2表明,镧和铈在洁净钢中有一定的固溶,在La0.0049和Ce0.0054钢中,固溶La和Ce分别为0.0021%和0.0017%,分别占总稀土含量的43%和31%,洁净钢中固溶稀土量所占的比例远大于非洁净钢<sup>[6]</sup>,镧的固溶量大于铈。

为了直接观察稀土在晶界的偏析及减少硫、磷偏析的作用,对不同稀土含量的材料进行了透射电镜观察和晶界成分分析,表3是晶界处高分辨微区成分分析结果。晶界半定量分析结果表明,未加稀土的样品,晶界上能够检测到的P、S元素,它们的量是材料平均含量的几十倍,说明在

表3 晶界能谱分析结果(%、质量分数)

试样	珠光体/铁素体晶界			铁素体/铁素体晶界		
	RE	P	S	RE	P	S
RE0	-	0.06	0.02	-	0.12	0.05
La0.0049	1.59	-	-	1.69	-	-
La0.0393	0.39	0.03	0.04	1.34	0.03	-
Ce0.0054	0.20	-	-	2.38	-	-
Ce0.0366	0.26	0.02	0.05	0.28	-	-

洁净钢中,S、P元素仍然严重趋向于晶界偏析。对稀土含量少的La0.0049和Ce0.0054样,在晶界上稀土量比材料中的平均含量高得多,稀土存在明显的晶界偏析。但在晶界位置,均未显示S、P元素的存在,其量小于能谱的分析灵敏度,表明稀土降低了S、P在晶界的偏析。对稀土含量高的La0.0393和Ce0.0366样,在晶界处同样能检测到稀土在晶界的偏析。但与低稀土试样分析结果有所不同,在珠光体/铁素体晶界上检测出S、P,预示了起抑制S、P元素晶界偏析作用的稀土有适宜的含范围。合适含量的稀土有利于降低晶界硫、磷的偏析,减弱了硫、磷与基体铁原子间的相互作用,减少了硫磷有害作用。稀土净化了晶界,从而强化了晶界。

### 4 钢中稀土第二相

高稀土含量样品,电解分离稀土夹杂物后,电解液中包含稀土固溶和稀土第二相的稀土量称为稀土的“合金化量”。稀土、磷都为偏析元素,在钢液的凝固过程中易于在液相中富集,当富集到一定的程度时,可形成存在于晶界的稀土-磷相。热力学计算也证明凝固后期能够生成LaP和CeP<sup>[5]</sup>。在高镧(La0.0393)试样中,观察到镧、磷原子比接近1的LaP化合物<sup>[7]</sup>。但多数是含有不同铁量的La-Fe-P相(图4),这些相中,有的含有微量的低熔点元素As、Sb等,有利于减少其在晶界的偏聚。除此,还有Fe-La共晶相(图5)。在La0.0085样中,仅有少量的La-Fe-P和La-P相,未观察到Fe-La共晶相。在La0.0049样中,仅有稀土夹杂相,未观察到稀土第二相。