

钢中夹杂物的电解萃取

罗喜清 许昊 何美容

(江阴兴澄特种钢铁有限公司, 江苏 江阴 214429)

摘要 介绍了一种有机溶液电解萃取和检测钢中非金属夹杂物的方法,能将含氧化物、硅酸钙、硅铝酸钙夹杂物从钢试样中完整无损地提取出来,并直接观察其三维立体形貌。并将夹杂物进行了统计分析,得到夹杂物的形貌、类型、尺寸、元素组成及数量分布,对炼钢生产过程的控制和优化有一定的指导作用。

关键词 钢中夹杂物;有机溶液;电解萃取

中图分类号: O657;TG115 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-1035(2011)04-0050-04

Electrolytic Extraction of Inclusions in Steel

LUO Xiqing, XU Hao, HE Meirong

(Jiangyin Xing Cheng Special Steel works Co., Ltd, Jiangyin, Jiangsu 214429, China)

Abstract This article describes a method of detection of non-metallic inclusions in steel through electrolytic extraction in organic solution. The inclusions including oxide, calcium silicate and calcium silicoaluminate, can be extracted intact from the steel sample using this method. Three-dimensional morphology of the extract can be observed directly. By statistical analysis, information about the morphology, type, size, elemental composition and the quantity distribution of the inclusions can be obtained, which can provide a guidance for quality control and optimization for a steel-making production process.

Keywords inclusions in steel; organic solution; electrolytic extraction

1 前言

众所周知,钢的质量在一定程度上取决于钢中夹杂物的数量、形态和尺寸分布。夹杂物含量是评定钢材等级的一个重要指标。通常大型夹杂物会降低钢的强度并降低钢的机械性能和腐蚀疲劳极限,但是当夹杂物的尺寸小到一定尺寸时,情况会发生变化,其表面所包含的 TiO_2 、B、Nb 等微量元素会起到细化晶粒、提高强韧性的作用。因此,为了全面深入研究夹杂物的形成机理及对钢性能的影响,就必须将夹杂物从钢中完整无损地提取出来,然后通过扫描电镜研究其成分、形态和尺寸分布,为现场的炼钢连铸和轧制过程提供控制夹杂物的依据。

现有冶金行业用于研究钢中夹杂物的主要方法是金相钢试样法、酸溶法和电解法。金相钢试样法研究钢中夹杂物的前提是必须在金相切面上暴露并寻找到夹杂物。由于钢中的夹杂物在三维基体中的分布是随机的,任意磨抛的金相面上夹杂物的出现也带有随机性。因此,用金相钢试样法很容易出现漏检的现象。此外,由于夹杂物在空间的取向不同,同一种夹杂物在金相面上也可能呈现不同的形貌和尺寸。因此用金相钢试样法往往不容易得出全面而正确的结论。

酸溶法采用各种浓度的酸混合后将金属基体溶解,一些不被酸溶解的稳定夹杂物可以保留下来,其缺点是酸性水溶液会破坏钢中的许多夹杂物,一些

收稿日期:2011-07-20 修回日期:2011-10-11

作者简介:罗喜清,女,高级工程师,主要从事冶金产品分析研究。E-mail:lxqing99@sina.com

硅酸盐也会被溶解掉。

电解法通常采用酸性电解液,以钢试样为阳极,电解槽为阴极,通电后钢的基体呈离子状态进入溶液溶解,非金属夹杂物被保留。然后对阳极泥淘洗、磁选、还原分离得到夹杂物。而夹杂物的形貌在电解和淘洗过程中容易被破坏,化学成分容易受到电解过程阳极反应的影响而不准确,且存在电解时间长,操作困难等缺点^[1-6]。

总之,传统检测非金属夹杂物的方法众多,但在完整提取钢中非金属夹杂物,并直接观察其三维形貌方面都无能为力。

2 有机溶液电解萃取法研究钢中夹杂

提供一种有机溶液电解萃取和检测钢中非金属夹杂物的方法。

2.1 工艺步骤

2.1.1 配制电解液

电解液是以纯甲醇作为溶剂,电解质包括导电剂、络合剂和缓冲剂组成。电解过程一直保持稳定的pH值,使夹杂物相免受酸碱度的影响。盐槽内氯化钾溶液中的氯离子经盐桥传送到电解槽内,具有破坏钢试样表面钝化层的作用,防止阳极钝化引起的电流衰减。

2.1.2 制备钢试样并电解

将含有夹杂物的钢试样浸没在电解槽的电解液中,并在电解槽旁布置一盐槽,盐槽与电解槽之间架设盐桥,并在盐槽内插入甘汞电极,钢试样连接好直流稳压电源的正极作为阳极,铂丝作为电解阴极。通入惰性气体氩气,氩气流量控制为 $0.1 \sim 0.4 \text{ L/min}$,电解液的温度为 $0 \sim 25^\circ\text{C}$;控制电压 $2.5 \sim 4 \text{ V}$,阴极直流电流密度为 $0.022 \sim 0.042 \text{ A/cm}^2$,电解时间为 $4 \sim 5 \text{ h}$;装置见图1。

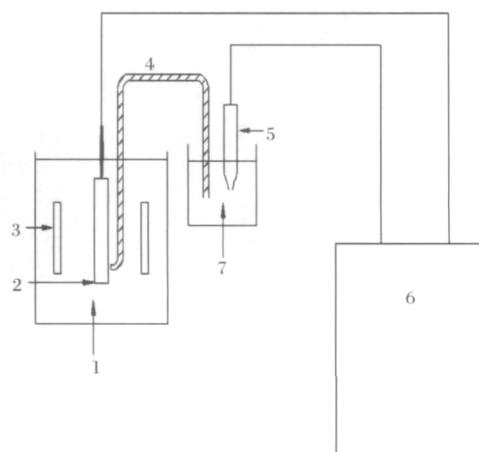
2.1.3 分离

将步骤2.1.2完成钢试样电解后的电解液倒入装有滤纸的漏斗中,在紧贴着漏斗的下液口,放有加载聚四氟乙烯膜的真空抽滤装置,在对真空抽滤装置抽真空状态下分离出钢试样中存在的夹杂物,再将分布有夹杂物的聚四氟乙烯膜移至扫描电镜下检测,装置见图2。

2.2 电解实验

夹杂物主要包括有氧化物、硅酸盐、铝酸钙盐和硫化物。以下是三种典型夹杂物的电解后三维立体形貌。

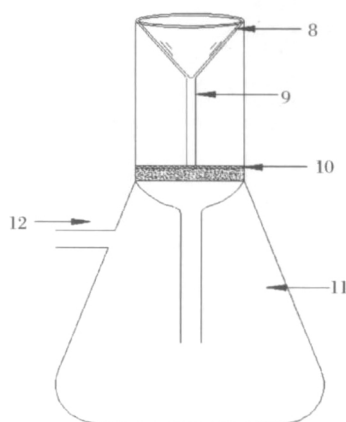
2.2.1 含氧化物夹杂物的钢试样



1—电解槽;2—钢试样;3—铂丝;4—盐桥;5—甘汞电极;
6—CHI660D 电化学工作站;7—盐槽

图1 钢试样的电解

Figure 1. Schematic illustration of an electrolytic setup for steel specimens



8—滤纸;9—漏斗;10—聚四氟乙烯膜;
11—容器;12—真空抽滤装置

图2 钢试样中夹杂物的分离

Figure 2. Schematic diagram for the apparatus used for separating inclusions from steel specimens.

通过2.1的工艺步骤,电解质量为 0.7425 g ,晾干聚四氟乙烯膜,用导电胶将其贴在观测平台上,移至扫描电镜下检测。夹杂物为 SiO_2 ,并具有完整的三维立体形貌,如图3和表1所示。

2.2.2 含硅酸钙夹杂物的钢试样

通过2.1的工艺步骤,电解质量为 0.7351 g ,晾干聚四氟乙烯膜,用导电胶将其贴在观测平台上,移至扫描电镜下检测。夹杂物为 CaSiO_3 ,并具有完整的三维立体形貌,如图4和表2所示。

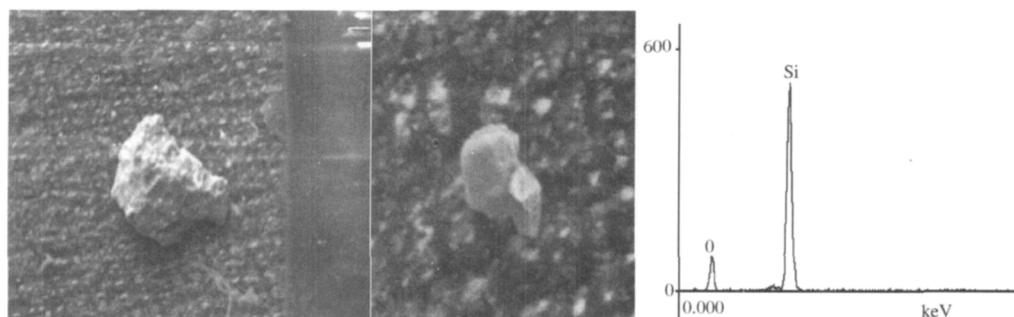


图 3 扫描电镜下含氧化物的夹杂物

Figure 3. Scanning electron microscope(SEM) images of oxide-containing inclusions

表 1 扫描电镜检测出氧化物的含量

Table 1 The oxide content measured by scanning electron microscopetry

化合物分子式	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	-----
化合物含量/%	0.15	0.00	0.94	97.82	0.00	0.10	0.99	----- 100.00

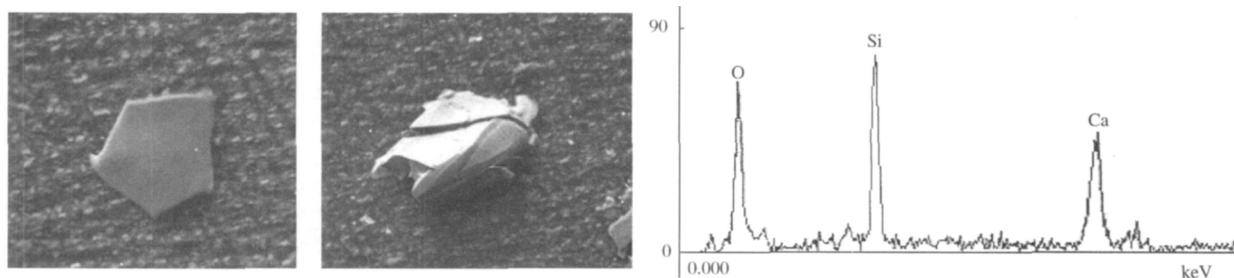


图 4 扫描电镜下含硅酸钙的夹杂物

Figure 4. SEM images of calcium silicate-containing inclusions

表 2 扫描电镜检测出氧化物的含量

Table 2 The content measured by scanning electron microscopetry

化合物分子式	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	-----
化合物含量/%	0.00	0.46	0.35	52.75	0.37	45.49	0.58	----- 100.00

2.2.3 含硅铝酸钙夹杂物的钢试样

通过 2.1 的工艺步骤,电解质量为 0.7915 g,晾干聚四氟乙烯膜,用导电胶将其贴在观测平台上,移

至扫描电镜下检测。夹杂物为 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$,并具有完整的三维立体形貌,如图 5、表 3 所示。

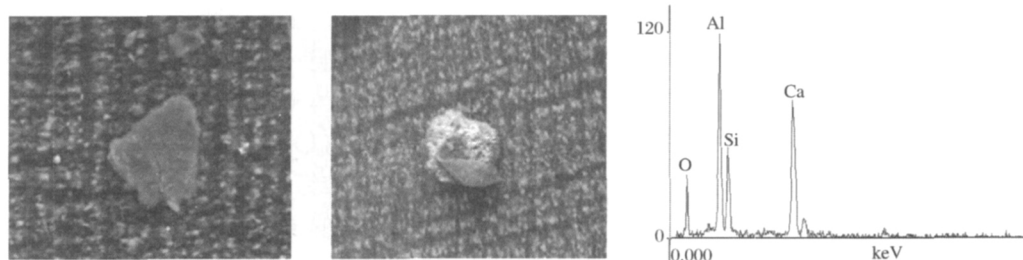


图 5 扫描电镜下含铝硅酸钙的夹杂物

Figure 5. SEM images of calcium silicoaluminate-containing inclusions

表 3 扫描电镜检测出氧化物的含量

Table 3 The oxide content measured by scanning electron microscopy

化合物分子式	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	-----	
化合物含量/%	0.00	0.00	37.35	18.36	0.00	44.28	0.00	-----	100.00

2.3 夹杂物的统计分析

利用 Aspex explorer 扫描电镜的金属质量分析 (MQA) 软件扫描表面夹杂物, 得到夹杂物的形貌、

类型、尺寸、元素组成及数量分布, 对炼钢生产过程的控制和优化有一定的指导作用。分析报告如表 4 所示。

表 4 金属中夹杂物尺寸分布

Table 4 Size distributions of metallic inclusions

夹杂物类型	均值/ μm	最大值/ μm	1~2	2~5	5~10	10~15	15~20	20~30	30~40	40~50	总数
Al ₂ O ₃ /CaO	5.3	5.3	0	0	1	0	0	0	0	0	1
Al	7.9	15.2	0	2	0	0	1	0	0	0	3
MnS	12.3	21.1	0	1	1	0	1	1	0	0	4
MnS-Si	19.8	19.8	0	0	0	0	1	0	0	0	1
氧化物	12.7	48.5	0	22	27	16	20	21	1	1	108
Si	16.1	35.0	0	7	10	9	13	19	2	0	60
Si 混合物	15.4	41.0	0	5	7	13	14	9	2	1	51
TiS-MnS	2.2	2.2	0	1	0	0	0	0	0	0	1
未分类	11.1	47.4	0	31	32	11	10	17	1	1	103

表 5 金属中夹杂物的平均质量百分比分布表

Table 5 Average percent mass distributions of metallic inclusions

类型	Al	Ca	Cl	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	S	Si	Ti
Al ₂ O ₃ /CaO	40	49			4			2	2		1	2		
Al	7	2	1		3	1		1	1		2	2		1
MnS					4			52		0	2	42		
MnS-Si					10	2		45						
氧化物	20	13	1	1	15	10	4	1	1	1	3	1	29	2
Si	1	0	0	1	6	1	0	1	1	1	1	2	6	0
Si 混合物	9	1	1	1	12	11	2	1	3	1	3	3	52	1
TiS-MnS			4	2	5	4	1	1	14	3	3	44		19
未分类	4	1	1	3	71	4	2	0	1	3	1	2	5	2

3 结语

电解过程中 pH 值一直稳定在 7~8, 避免电解环境中酸性或碱性过强对夹杂物的破坏, 调整合适的电解参数, 可将夹杂物完整无损地从钢基体中提取出来。

采用电解液过滤装置, 有效地将夹杂物分布集中在聚四氟乙烯膜的中心区域, 提高了扫描电镜的观察效率, 有利于具备自动面扫功能的扫描电镜进行统计分析。

把化工工程用聚四氟乙烯膜用到夹杂物的过滤分离上, 成功提取出钢中夹杂物, 并且提高了在扫描电镜下的成像清晰度。

钢试样制备方便有效, 利用常规的装置设备, 简单易行, 试验周期较短, 效率提高, 为生产上提供关

键的夹杂物形貌及成分信息。

参考文献

[1] 缪新德, 等. 轴承钢中钙铝酸盐夹杂物的形成及控制[J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(8): 771-775.

[2] 崔艳玲. 钢中大型非金属夹杂物提取分析技术的开发应用[J]. 山东冶金, 2009, 31(4): 60-63.

[3] 李代锺. 钢中的非金属夹杂物[M]. 北京: 北京科学出版社, 1983: 331-339.

[4] 黄宝贵, 张志勇, 杨林, 等. 中国化学物相分析研究的新成就(上)[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 6-12.

[5] 张杰, 田秀梅, 戚淑芳, 等. 钢渣中游离氧化镁含量的测定[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 54-57.

[6] 邓军华, 曲月华, 王—凌. X 射线荧光光谱法快速测定钢基中锰元素[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 63-65.