

检测分析

引文格式: 王文雷, 顾尚军, 王劫, 等. 镧/铈氧化物对氧化铝改性的 X 射线衍射及拉曼光谱分析[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(3): 130-140.

WAN Wenlei, GU Shangjun, WANG Jie, et al. X-ray diffraction and Raman spectroscopy analysis of lanthanum/ cerium oxide modification alumina[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(3): 130-140.

镧/铈氧化物对氧化铝改性的 X 射线衍射 及拉曼光谱分析

王文雷^{1,2}, 顾尚军³, 王劫³, 魏福龙³, 谢祥³, 黎志英^{1,2}, 阳辉^{1,2}, 李长荣^{1,2*}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省冶金与工艺节能重点实验室, 贵州 贵阳 550025;
3. 首钢水城钢铁(集团)有限公司, 贵州 六盘水 553000)

[摘要] 氧化铝夹杂物尺寸大小严重影响钢的性能, 通过细化或去除夹杂物能够提高钢的性能。本研究在 1 200 °C 和 1 600 °C 下添加不同比例稀土氧化物 La₂O₃/CeO₂ 和 Al₂O₃ 来模拟夹杂物的改性过程, 使用 X 射线衍射、拉曼光谱表征 La、Ce 和 Al 氧化物的改性过程, 使用 Jade 6 统计 XRD 衍射峰半高宽数据并结合 Halder-Wagner (H-W) 模型计算烧结后的样品平均晶粒尺寸。结果表明: 在 Al₂O₃: (Al₂O₃ + La₂O₃) 为 0.4、烧结温度 1 600 °C 的条件下, La 对氧化铝夹杂物的改性最佳, 产物 AlLaO₃ 特征峰明显增强, 未发现 La₂O₃ 特征峰, 且 Al₂O₃ 特征峰明显减弱, 烧结产物最小晶粒尺寸为 0.134 7 μm; 在 Al₂O₃: (Al₂O₃ + CeO₂) 为 0.4、烧结温度 1 600 °C 的条件下, Ce 对氧化铝夹杂物的改性最佳, 主要烧结产物为 CeAlO₃、CeO₂ 和 Al₂O₃, 产物 CeAlO₃ 特征峰明显增强, 烧结产物最小晶粒尺寸为 0.526 1 μm; La 与 Ce 可以有效改善 Al₂O₃ 夹杂物, 经历包裹、逐步取代和相变过程, 最终将不规则、棱角状的 Al₂O₃ 转变为近圆形、椭圆形或块状的稀土铝酸盐夹杂物, La 比 Ce 对氧化铝夹杂物具有更好的改性效果。

[关键词] 钢材性能; Al₂O₃ 夹杂; La₂O₃; CeO₂; XRD; 拉曼光谱; 晶粒尺寸; 夹杂物改性

[中图分类号] TF801+.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)03-0130-11

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/TF.2025.03.014

0 引言

非金属夹杂物是影响钢性能的一个主要因素,

在钢中氧含量较高时, 可以通过加入 Al 来脱氧, Al 与氧结合会形成大量的 Al₂O₃ 夹杂物^[1-3]。Al₂O₃ 夹杂物在钢基体中引起应力集中, 并在形状不规则的夹杂物边缘形成微裂纹, 导致钢的强度、塑性、韧性和抗疲劳性等性能下降^[4-9]。此外, Al₂O₃ 夹杂物会引起水口结瘤, 故要尽可能除去或改性 Al₂O₃ 夹杂物^[8]。

目前, 处理钢中非金属夹杂物主要方式有钙处理、镁处理及稀土 (RE) 处理等^[10-12]。由于 Ca、Mg 等碱土金属具有较强的还原性, 因此会被用来改性钢种的夹杂物^[13]。加入 Mg 可以使集中的 Al₂O₃ 夹杂物改性为分散的含 MgO 夹杂物, 从而减小大尺寸

[收稿日期] 2024-11-20

[第一作者] 王文雷 (1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向为材料与化工。

[通信作者] 李长荣 (1963—), 男, 博士, 教授, 研究方向为冶金物理化学。

[基金项目] 国家自然科学基金 (52074095); 黔科合支撑 [2022] 一般 053 (No. QKHZC [2022] YB053); 黔科合成果 [2023] 一般 100 (No. QKHCG [2023] YB100)。

夹杂物对铸造工艺和钢质量的危害^[14-18]。连铸过程中水口堵塞,主要是由 Al_2O_3 等液相线温度较高的夹杂物引起,采用 Ca 处理可以将这些固态夹杂物转变为低液相线温度的铝酸钙^[19-23]。稀土金属的电负性比碱金属和碱土金属的电负性略高,因此很容易失去电子而变成正离子,故稀土金属元素具有彻底脱氧和脱硫能力,可以将氧和硫的含量降到非常低的水平^[24,25]。钢液中稀土元素具有较强的化学活性^[26-28]。Yang 等^[6]通过热力学方法研究发现,金属中稀土氧化物可以和硫与氧反应,从而起到对夹杂物改性的作用,在堆焊熔融物中形成稀土氧化物、稀土硫化物和稀土氧硫化物。Li 等^[21]在钢中添加适量的稀土 La,不仅减少了沿晶界硫和磷的偏析,还净化了钢水并改性了钢中的夹杂物。Fan 等^[29]研究了 La 对薄板坯铸造与轧钢的影响,发现引入 La 后,柱状晶体有显著改变,块状夹杂物形态由块状转变为球状夹杂物,密度与数量也有大幅下降。Geng 等^[26]研究了添加稀土后夹杂物的演化机制,发现将 Ce/La 复合添加到钢中能改性钢中的氧化物夹杂物^[30]。

加入适量合金元素可以节约成本,有效提高钢的洁净度、强度和韧性^[8, 10-12],但采用 XRD 与拉曼光谱分析稀土对钢中 Al_2O_3 夹杂物改性的研究较少^[14, 15]。本文在 1 200 °C 与 1 600 °C 温度下对不同的稀土用量与 Al_2O_3 配比样品进行烧结,并采用 XRD 和拉曼光谱进行表征分析,考察稀土对钢中 Al_2O_3 夹杂物的改性机理;通过 Jade 6 软件对 X 射线衍射峰的半峰宽数据进行统计分析,并应用 Halder-Wagner (H-W) 模型计算烧结样品的平均晶粒尺寸。研究结果可为实际生产中合金添加量的确定提供理论支持。

1 实验过程与理论计算

1.1 试剂与设备仪器

1.2 实验方法

使用高纯度的 Al_2O_3 粉末分别与 CeO_2 、 La_2O_3 粉末按比例进行配比(纯度 $\geq 99.99\text{wt}\%$),配比方案见表 1 和表 2。将样品混合后进行制片,半径约为 1 cm;然后在 SX3-04/18 高温箱式炉中进行高温烧结,保温 5 h,随炉冷却至室温;冷却完成后将样品磨至 100 目(165 μm),再对样品粉末进行 XRD 与拉曼光谱测试分析。

表 1 Al_2O_3 粉末- La_2O_3 粉末的不同物质的量配比和温度

Table 1 Different molar ratios and temperatures of Al_2O_3 powder to La_2O_3 powder

样品编号	Al_2O_3 粉末/mol	La_2O_3 /mol	烧结温度/°C
L1	9	1	1 600
L2	9	1	1 200
L3	7	3	1 600
L4	7	3	1 200
L5	4	6	1 600
L6	4	6	1 200

表 2 Al_2O_3 粉末- CeO_2 粉末的不同物质的量配比和温度

Table 2 Different molar ratios and temperatures of Al_2O_3 powder to CeO_2 powder

样品编号	Al_2O_3 粉末/mol	CeO_2 粉末/mol	烧结温度/°C
C1	9	1	1 600
C2	9	1	1 200
C3	7	3	1 600
C4	7	3	1 200
C5	4	6	1 600
C6	4	6	1 200

XRD 分析扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$;拉曼光谱仪参用波长为 532 nm,扫描范围 $0 \sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$,用于辅助验证 XRD 测定结果。使用 Jade 6 统计结合 H-W 模型与 XRD 的衍射峰,计算样品晶粒尺寸;使用 Factsage7.2 计算不同条件下 Al_2O_3 与稀土粉末反应的二元相图,用于辅助验证 XRD 与拉曼光谱图结果。

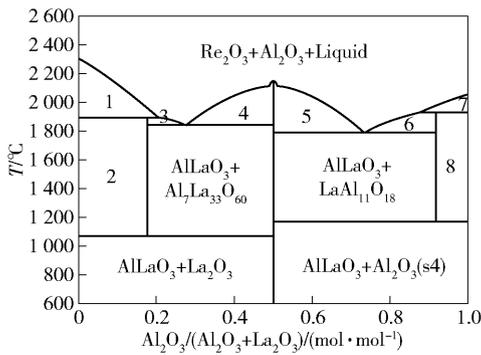
1.3 理论计算

由 Factsage 软件的 Phase Diagram 板块,计算得到 Al_2O_3 - La_2O_3 的二元平衡相图,如图 1 所示。

根据图 1 所示,当 $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3)$ 物质的量比为 0.9 时,在 1 600 °C 下其产物为 AlLaO_3 和 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 。当 $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3)$ 物质的量比为 0.7 时,样品在 1 600 °C 和 1 200 °C 下的烧结产物未发生改变,仍为 AlLaO_3 和 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 。当 $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3)$ 物质的量比为 0.4 时,在 1 600 °C 和 1 200 °C 下的烧结产物未发生改变,其产物为 AlLaO_3 和 $\text{La}_{33}\text{Al}_7\text{O}_{60}$ 。

由 Factsage 软件的 Phase Diagram 板块,计算得到 Al_2O_3 - Ce_2O_3 的二元平衡相图如图 2 所示。

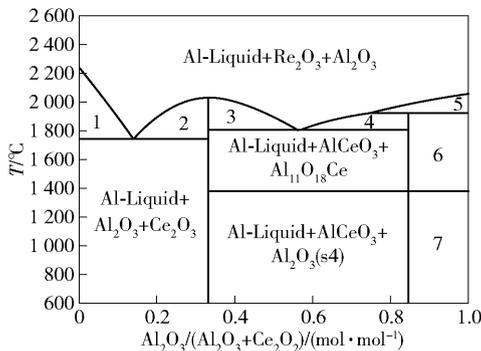
根据图 2 结果,当 $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2)$ 物质



1 - $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Re}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ _Liquid; 2 - $\text{Al}_7\text{La}_{33}\text{O}_{60} + \text{La}_2\text{O}_3$; 3 - $\text{Al}_7\text{La}_{33}\text{O}_{60} + \text{Re}_2\text{O}_3$ _Liquid; 4 - $\text{AlLaO}_3 + \text{Re}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ _Liquid; 5 - $\text{AlLaO}_3 + \text{Re}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ _Liquid; 6 - $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18} + \text{Re}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ _Liquid; 7 - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}4) + \text{Re}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ _Liquid; 8 - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}4) + \text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$

图1 Al_2O_3 - La_2O_3 的二元相图

Fig. 1 Binary phase diagram of Al_2O_3 - La_2O_3



1 - Al-Liquid + $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Re}_2\text{O}_3$; 2 - Al-Liquid + $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlCeO}_3 + \text{Re}_2\text{O}_3$; 3 - Al-Liquid + $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlCeO}_3 + \text{Re}_2\text{O}_3$; 4 - Al-Liquid + $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce} + \text{Re}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$; 5 - Al-Liquid + $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}4) + \text{Re}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$; 6 - Al-Liquid + $\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{Ce} + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}4)$; 7 - Al-Liquid + $\text{AlCeO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}4)$

图2 Al_2O_3 - CeO_2 的二元相图

Fig. 2 Binary phase diagram of Al_2O_3 - CeO_2

的量比为 0.9 时,在 1 600 °C 下样品 C1 主要生成 Al_2O_3 和 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$, C3 和 C5 主要生成 CeAlO_3 和 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 。1 200 °C 下样品 C2、C4、C6 主要生成 CeAlO_3 、Al-Liquid 和 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}4)$ 。

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射及拉曼光谱分析

2.1.1 La_2O_3 改性 Al_2O_3 夹杂产物分析

在 1 200 °C 与 1 600 °C 的烧结温度下, La_2O_3 改

性 Al_2O_3 夹杂的产物样品 L1—L6 的 XRD 与拉曼光谱图分析结果如图 3(a)—(f) 所示。

样品 L1 和 L2 的 XRD 如图 3(a) 所示。 Al_2O_3 : ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$) 物质的量比为 0.9 时,对比 L1 与 L2 的 XRD 图,发现当 2θ 为 15.8° 和 28.3° 时, L2 出现了少量对应 La_2O_3 的特征峰, L1 中未发现 La_2O_3 的特征峰。 L1 与 L2 的拉曼光谱图如图 3(b) 所示, L2 的拉曼光谱图在 300 ~ 320 cm^{-1} 处,观察到 La_2O_3 的特征峰,当温度上升后, La_2O_3 的特征峰消失。 L1 的产物以 AlLaO_3 和 Al_2O_3 为主,在图 3(b) 中 390 ~ 410 cm^{-1} 和 800 ~ 820 cm^{-1} 位置出现明显特征峰。 XRD 与拉曼光谱图表明,当温度由 1 200 °C 升至 1 600 °C、 Al_2O_3 : ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$) 物质的量比为 0.9 时, La_2O_3 转化为 AlLaO_3 , AlLaO_3 的衍射峰强度增强,而 Al_2O_3 的衍射峰强基本保持不变。

样品 L3 和 L4 的 XRD 如图 3(c) 所示。 Al_2O_3 : ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$) 物质的量比为 0.7 时, L4 的产物主要为 AlLaO_3 、 Al_2O_3 和 La_2O_3 。 当 2θ 为 15.7°、 27.4°、 28.1° 和 39.5° 时,观察到 La_2O_3 的特征峰,当烧结温度提升至 1 600 °C,显示曾出现的 La_2O_3 特征峰消失。 L3 和 L4 的拉曼光谱图如图 3(d) 所示,发现 AlLaO_3 位于 380 ~ 410 cm^{-1} , Al_2O_3 位于 790 ~ 820 cm^{-1} , La_2O_3 位于 340 ~ 360 cm^{-1} 。 当烧结温度提升至 1 600 °C 时, AlLaO_3 的峰强明显增强, Al_2O_3 的峰强基本保持不变。 以上分析表明,随着 La_2O_3 所占比例的提升,在烧结温度为 1 600 °C 时, AlLaO_3 的峰强明显增强。

样品 L5 和 L6 的 XRD 如图 3(e) 所示, Al_2O_3 : ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$) 物质的量比为 0.4 时。 L6 的产物为 AlLaO_3 、 La_2O_3 及 Al_2O_3 。 当 2θ 为 15.9°、 27.4°、 28.2° 和 48.0° 时,出现了 La_2O_3 的特征峰,当烧结温度提升至 1 600 °C 时,发现 XRD 中的 La_2O_3 峰值消失,只观察到 AlLaO_3 和 Al_2O_3 的峰值。 L5 与 L6 的拉曼光谱图如图 3(f) 所示,当温度上升至 1 600 °C 时, La_2O_3 的峰值消失,与 XRD 的结果一致。

对比 L1—L6 的 XRD 图,在不同配比情况下,当烧结温度达到 1 600 °C 时,观察到 La_2O_3 的衍射峰消失,而 AlLaO_3 的衍射峰强度显著增强,同时伴随着 Al_2O_3 的衍射峰强度明显减弱。 这一现象表明在该温度下,当 Al_2O_3 : ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$) 为 0.4 时, Al_2O_3 与 La_2O_3 发生充分反应,生成 AlLaO_3 化合物。

对比图 1 的二元平衡相图,在 X 射线衍射图和

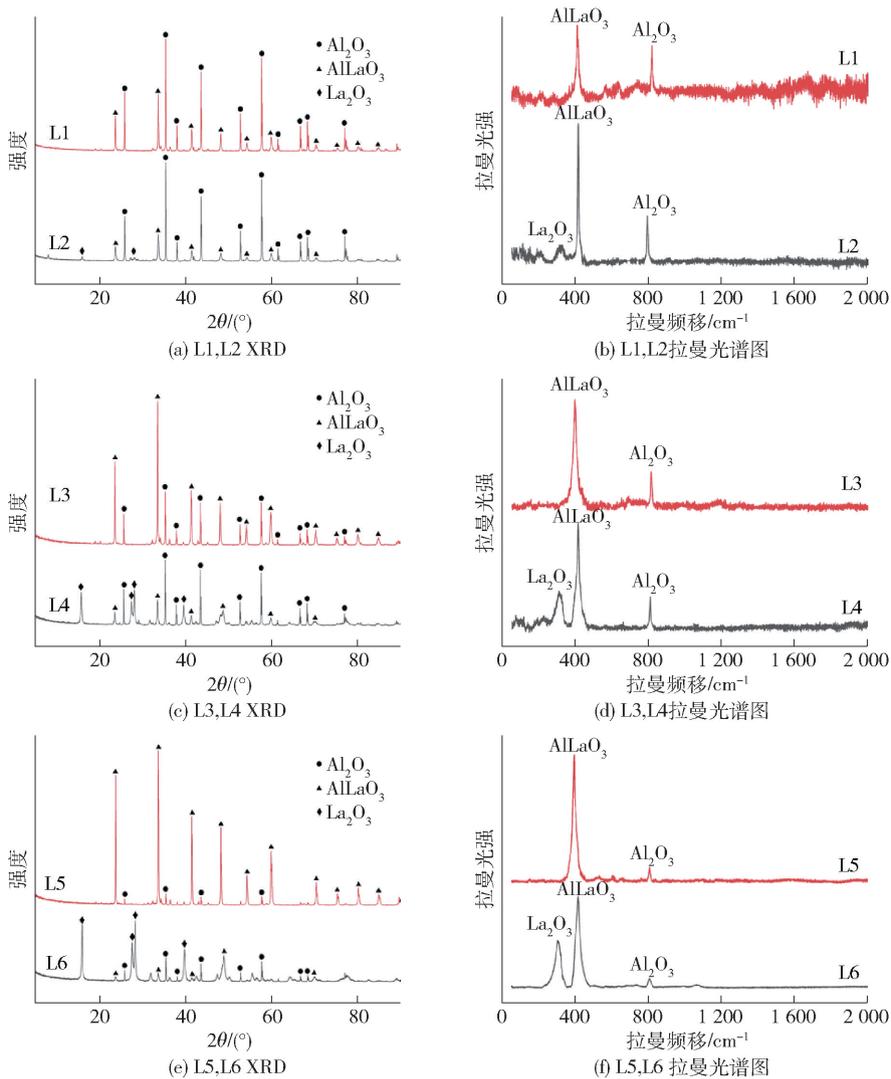


图3 Al_2O_3 与 La_2O_3 的不同物质的量比例的特征峰(L2, L4, L6: 1 200 °C ;L1, L3, L5: 1 600 °C)

Fig.3 Characteristic peaks of different molar ratios of Al_2O_3 and La_2O_3

(L2, L4, L6: 1 200 °C ; L1, L3, L5: 1 600 °C)

拉曼光谱图中, $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 和 $\text{La}_{33}\text{Al}_7\text{O}_{60}$ 的峰值未观察到。这是由于长时间的保温, 且导致中间产物 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 转化为 AlLaO_3 和 Al_2O_3 , 以及中间产物 $\text{La}_{33}\text{Al}_7\text{O}_{60}$ 转化为 AlLaO_3 、 La_2O_3 和 Al_2O_3 。因此, 在 X 射线衍射和拉曼光谱图中未出现相关峰值^[31]。

2. 1. 2 CeO_2 改性 Al_2O_3 夹杂产物分析

在 1 200 °C 与 1 600 °C 烧结温度下, C1—C6 的 XRD 与拉曼光谱图见图 4(a) ~ (f)。

样品 C1 和 C2 的 XRD 图如图 4(a) 所示, $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2)$ 为 0.9 时, C2 烧结温度为 1 200 °C, C1 烧结温度为 1 600 °C。C1 和 C2 都产生了 CeO_2 、 Al_2O_3 与部分的 CeAlO_3 。XRD 的结果显示

2 个样品的衍射峰高度相似, 2θ 为 77.1° 时均出现了 CeO_2 峰值, 且当温度升高后峰值有所减弱。 2θ 为 43.6° 时, C2 的 Al_2O_3 峰值减弱。C1 和 C2 的拉曼光谱图如图 4(b) 所示, 样品 C1 与 C2 中 CeAlO_3 与 Al_2O_3 的峰位值不变, 只有 CeO_2 峰值出现了偏移, C2 样品的 CeO_2 向右偏移了约 20 cm^{-1} , 因为样品的晶格膨胀导致^[32]。

样品 C3 和 C4 的 XRD 图如图 4(c) 所示, $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2)$ 为 0.7 时, C4 烧结温度为 1 200 °C, C3 烧结温度为 1 600 °C。XRD 结果显示 C3 和 C4 均产生了 CeAlO_3 、 CeO_2 和 Al_2O_3 。当 2θ 为

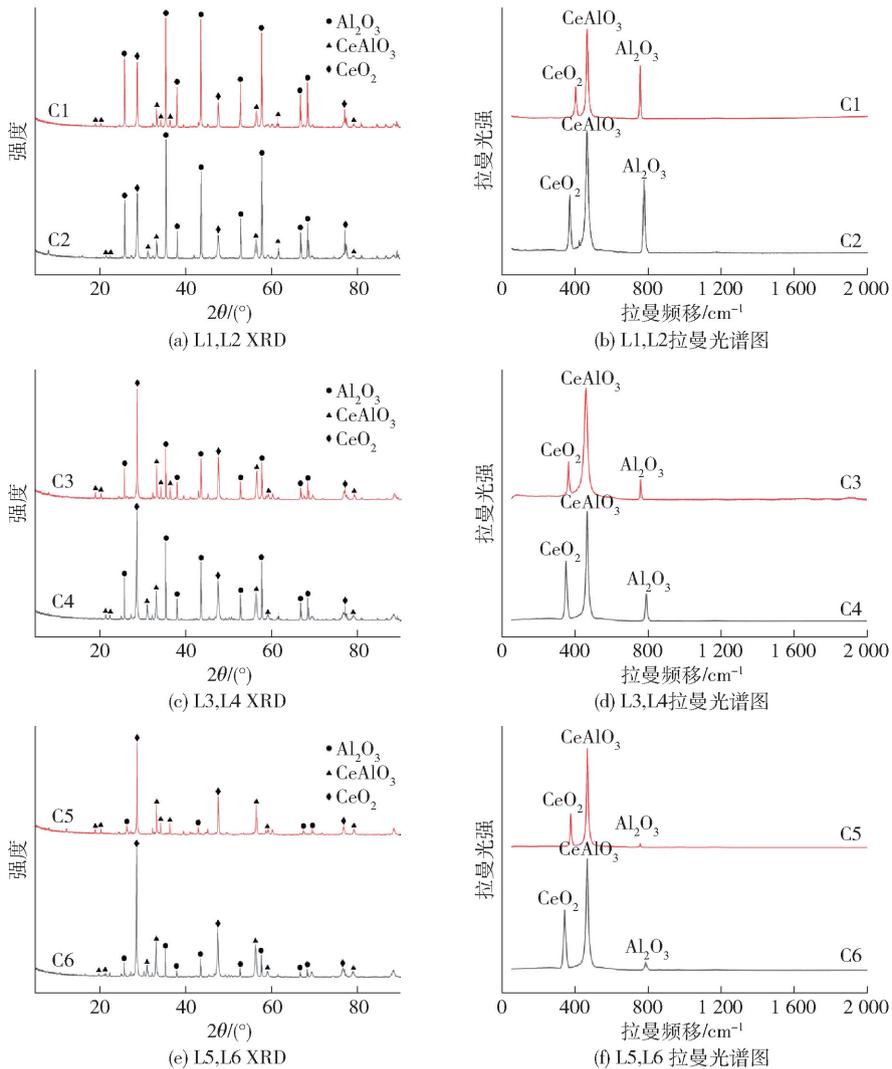


图4 Al_2O_3 与 CeO_2 的不同比例的特征峰(C1, C3, C5:1 600 °C ; C2, C4, C6:1 200 °C)

Fig.4 Characteristic peaks of different proportions of Al_2O_3 and CeO_2 (C1, C3, C5: 1 600 °C ; C2, C4, C6:1 200 °C)

77.1°时,相对于图4(a)中的 CeO_2 峰值,图4(e)中的 CeO_2 峰值减弱。样品比为 7:3 时 XRD 所发生的变化规律与 Al_2O_3 : CeO_2 为 9:1 时相同。不同试样比条件下随着 CeO_2 的含量增加,在 1 600 °C 的烧结温度下, 2θ 为 33.2°的 CeAlO_3 峰值增强, 2θ 为 35.5°、43.4°和 57.7°的 Al_2O_3 峰值减弱, CeO_2 峰值较为稳定。C3 和 C4 的拉曼光谱图如图 4(d) 所示,拉曼光谱显示 CeO_2 特征峰与图 4(b) 出现同样偏移现象。

样品 C5 和 C6 的 XRD 图如图 4(e) 所示, Al_2O_3 : ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$) 为 0.4 时, C6 烧结温度为 1 200 °C, C5 烧结温度为 1 600 °C。C5 和 C6 主要产物为 CeAlO_3 、部分 CeO_2 与少量 Al_2O_3 , 图 4(e) 显示

当 2θ 为 25.7°和 43.6°时,与 C6 相比, C5 的 Al_2O_3 衍射峰明显降低,当 2θ 为 35.2°和 52.8°时, C5 的 Al_2O_3 衍射峰消失。但 CeAlO_3 与 CeO_2 的衍射峰保持不变。C5 与 C6 的拉曼光谱图如图 4(f) 所示,拉曼光谱图显示其衍射峰与前两组实验相似, CeO_2 发生了偏移,由在 380 ~ 400 cm^{-1} 区间偏移至 360 ~ 380 cm^{-1} 处。除 CeO_2 特征峰外,剩下的主要峰值是 CeAlO_3 和 Al_2O_3 的特征峰位于 430 ~ 450 cm^{-1} 和 780 ~ 800 cm^{-1} 处。

结果对比图 2 的二元平衡相图,在 X 射线衍射图和拉曼光谱图中,未观察到中间产物 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相的出现。这是由于长时间的保温导致 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 转

化为 CeAlO_3 和 Al_2O_3 [31]。

2.1.3 La_2O_3 与 CeO_2 改性 Al_2O_3 夹杂机理分析

Gao [33] 和 Yu [34] 等指出稀土 La 可以有效的改性高 Al 钢中的夹杂物, 当钢液中加入 La 后, La 开始与钢液中的 Al_2O_3 发生反应, 生成 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ - Al_2O_3 复合夹杂物。随着反应的进行, La 通过 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 层转移到内部并继续与 Al_2O_3 反应, Al_2O_3 包裹核减少甚至消失, $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 厚度增加 [35]。随着反应时间的增加, $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 与溶解的 La 反应并转化为 AlLaO_3 , 化学反应见式(1) [36]。



稀土中的元素镧加入钢中后, 夹杂物类型发生了转变, 变为稀土夹杂物而非氧化夹杂物, 其形状为近圆形 [37]。稀土 La/Ce 的添加, 可以有效减少不规则的氧化物形成, 降低在加工过程中 Al_2O_3 夹杂物产生的应力集中, 进而改善钢的性能。

如图 5 所示, 向钢中加入稀土元素 Ce 后, Ce 原子取代 Al_2O_3 中的 Al 原子, 并且反应产物被 Al_2O_3 包围, 不规则的 Al_2O_3 逐渐被改性为具有光滑的椭圆形或者块状 CeAlO_3 。向钢种加入稀土元素 La 后, La 会包裹住 Al_2O_3 并最终形成 AlLaO_3 。

综上所述, 将 La_2O_3 , CeO_2 粉末分别和 Al_2O_3 粉末按照不同比例混合烧结, 生成物主要为 AlLaO_3 , CeAlO_3 。

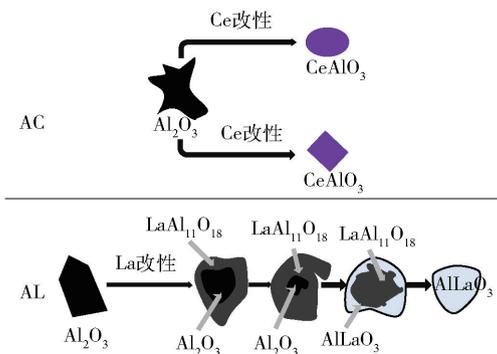


图 5 Al_2O_3 夹杂物在不同处理条件下的析出行为

Fig. 5 Precipitation behavior of Al_2O_3 inclusions under different treatment conditions

2.2 晶粒尺寸分析

2.2.1 计算方法

通过 XRD 衍射峰的半高宽等信息可以反应出晶粒尺寸以及晶格产生的应变 [38]。不同的初始条

件采用不同的晶粒尺寸计算模型, 其中最直观的计算模型是 Debye - Scherrer (D-S) 模型通过 XRD 衍射峰的半宽高计算 [39]。通过 Jade 6 软件来获取计算使用的 XRD 半宽高。D-S 模型表达式见式(2)。

$$d_{D-S} = \frac{\alpha\lambda}{\varphi_{D-S}\cos\theta} \quad (2)$$

式中: d_{D-S} 为晶粒平均尺寸, μm ; λ 为 X 射线波长, 0.154056 nm ; α 为固定值 0.89 ; φ_{D-S} 为 D-S 方法下 XRD 半高宽度, $^\circ$; θ 为 X 射线衍射的角度, $^\circ$ 。

在 D-S 模型的基础上, Halder - Wagner (H-W) [40] 提出了根据不同稀土元素与氧化铝混合烧结后的平均晶体度以及晶格应变的改进计算数学模型, 改进后的模型见式(3)。

$$\left(\frac{\varphi_{H-W}^*}{D_{H-W}^*}\right)^2 = 2\omega_{H-W} \frac{\alpha\varphi_{H-W}^*}{d_{H-W}(D_{H-W}^*)^2} \quad (3)$$

式中: φ_{H-W}^* 为 H-W 的 XRD 半高宽度值, $(^\circ)$; α 为固定值 0.89 ; D_{H-W}^* 为平面之间间距, μm ; ω_{H-W} 为晶格的应变; d_{H-W} 为模型晶粒尺寸, μm 。

$$\text{将 } \varphi_{H-W}^* = \frac{\varphi_{H-W}\cos\theta}{\lambda} \text{ 和 } D_{H-W}^* = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \text{ 代入式(3),}$$

可得式(4)。

$$\left(\frac{\varphi_{H-W}\cos\theta}{\sin\theta}\right)^2 = \frac{\alpha\lambda}{d_{H-W}} \frac{\varphi_{H-W}\cos\theta}{\sin^2\theta} + 16\omega_{H-W}^2 \quad (4)$$

式中: φ_{H-W} 为 XRD 图谱衍射峰半高宽值, $^\circ$; θ 为 X 射线衍射的角度, $^\circ$ 。

式(4)经推导得到 d_{H-W} 的计算公式, 见式(5)。

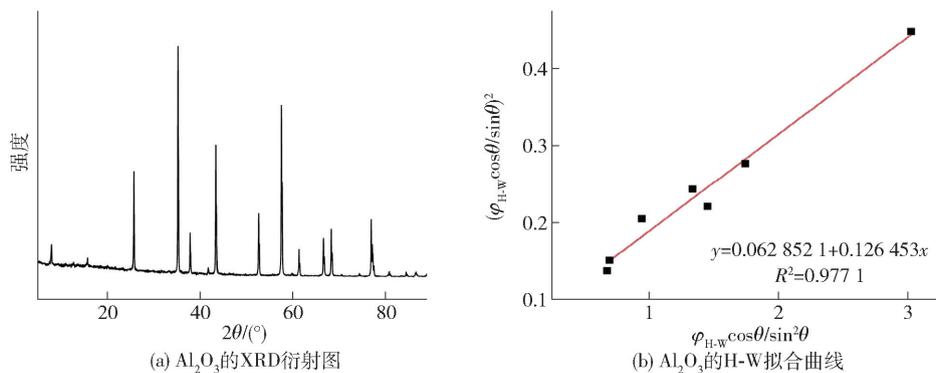
$$d_{H-W} = \frac{\left(\frac{\varphi_{H-W}\cos\theta}{\sin\theta}\right)^2 - 16\omega_{H-W}^2}{\alpha\lambda} \frac{1}{\frac{\varphi_{H-W}\cos\theta}{\sin^2\theta}} \quad (5)$$

2.2.2 La_2O_3 改性 Al_2O_3 夹杂产物粒径分析

图 6 为 Al_2O_3 粉末的 XRD 分析, 使用 H-W 模型并结合上述中图 6(a) 的 XRD 衍射数据进行拟合得到图 6(b)。

由图 6 可知 Al_2O_3 样品拟合曲线的 R^2 为 0.9771 , 这个数值反映了拟合曲线与实际数据的拟合程度, R^2 越接近 1, 说明拟合程度越高。通过式(5)并结合图 6(a) XRD, 以及 Al_2O_3 的 H-W 拟合曲线, 推算得到 Al_2O_3 样品的平均晶粒尺寸为 $1.0843\ \mu\text{m}$ 。

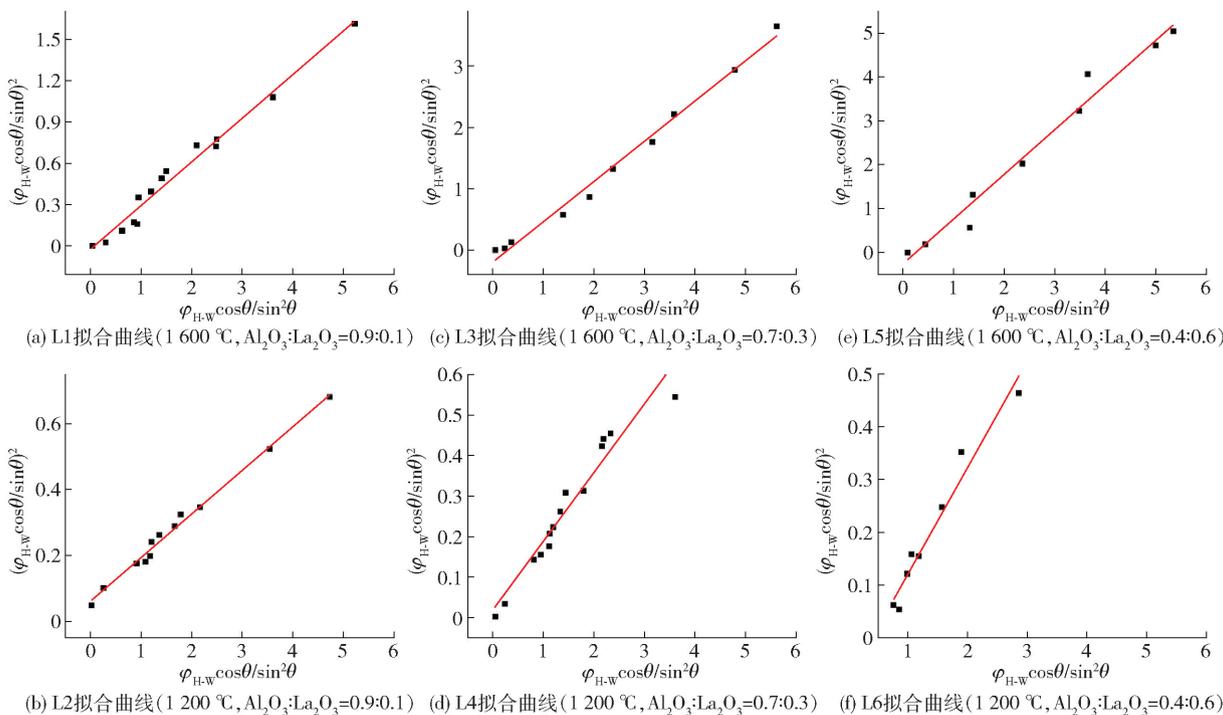
通过 Jade 6 统计图 3(a) - (f) 中样品 L1 - L6 的 XRD 衍射峰半高宽数据, 得到样品 L1 - L6 的数据拟合曲线, 如图 7(a) - (f) 所示。



(a) Al₂O₃的XRD衍射图 (b) Al₂O₃的H-W拟合曲线

图6 Al₂O₃的XRD与H-W拟合曲线

Fig. 6 XRD and H-W fitting curves of Al₂O₃



(a) L1拟合曲线(1 600 °C, Al₂O₃:La₂O₃=0.9:0.1) (c) L3拟合曲线(1 600 °C, Al₂O₃:La₂O₃=0.7:0.3) (e) L5拟合曲线(1 600 °C, Al₂O₃:La₂O₃=0.4:0.6)

(b) L2拟合曲线(1 200 °C, Al₂O₃:La₂O₃=0.9:0.1) (d) L4拟合曲线(1 200 °C, Al₂O₃:La₂O₃=0.7:0.3) (f) L6拟合曲线(1 200 °C, Al₂O₃:La₂O₃=0.4:0.6)

图7 Al₂O₃与La₂O₃的H-W拟合曲线

Fig. 7 H-W fitting curves of Al₂O₃ and La₂O₃

图7显示,当Al₂O₃:(Al₂O₃+La₂O₃)为0.9时, L1与L2的R²为0.9787与0.991,拟合效果较好。当Al₂O₃:(Al₂O₃+La₂O₃)为0.7时,样品L3和L4的R²为0.9906和0.9454。L4的结果拟合效果不理想。当Al₂O₃:(Al₂O₃+La₂O₃)为0.4时,样品L5和L6的R²为0.9762和0.9593,拟合效果较好。通过线性拟合数据的斜率可以得到其样品晶粒大小尺寸。

通过式(5),结合XRD,对L1—L6进行H-W

模型拟合,得到的晶粒尺寸如图8所示。

初始的Al₂O₃的平均晶粒尺寸为1.0843 μm,图8表明样品的平均尺寸相对于氧化铝的初始尺寸均减小,效果最差为L2,最好为L5,但相对的平均晶粒尺寸均减小。L1至L6的晶粒尺寸从大到小依次为1.0352 μm(L2),0.8056 μm(L4),0.6791 μm(L6),0.4317 μm(L1),0.2089 μm(L3),0.1347 μm(L5)。在1600 °C烧结温度下Al₂O₃:La₂O₃为4:6时得到最小晶粒尺寸。随着La含量的提升晶粒

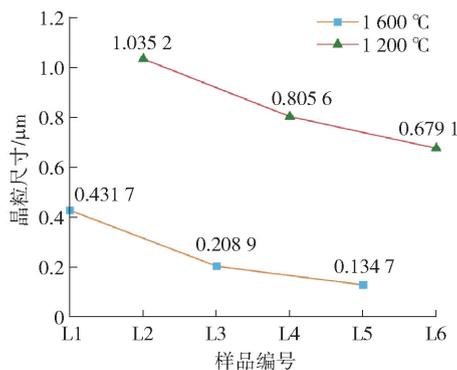


图8 Al_2O_3 与 La_2O_3 晶粒尺寸的变化

Fig. 8 Changes in grain size of Al_2O_3 and La_2O_3

尺寸减少,说明 La_2O_3 对 Al_2O_3 的改性效果明显。

2.2.3 CeO_2 改性 Al_2O_3 夹杂产物粒径分析

通过 Jade 6 统计图 4(a)—(f) 中样品 C1—C6 的 XRD 衍射峰半高宽数据,得到样品 C1—C6 的数据拟合曲线,如图 9(a)—(f) 所示。

图 9 显示,当 $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2)$ 为 0.9 时,样品 C1 和 C2 的 R^2 为 0.990 8 和 0.976 4,曲线拟合程度较好,但两者的拟合曲线的斜率相对差别较大。当 $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2)$ 为 0.7 时,样品 C3 和 C4 的 R^2 为 0.976 5 和 0.988 3 拟合效果较好但仍存在

拟合曲线差别较大。当 $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2)$ 为 0.4 时,样品 C5 和 C6 的 R^2 为 0.953 4 和 0.931 4。

对比上述 6 种拟合曲线,发现在相同温度下不同配比的情况下,其 Halder—Wagner (H—W) 拟合曲线表现相似且差异不大。然而,对于同一种配比的样品,若采用不同温度进行烧结,则所得的 H—W 拟合曲线存在较大差异。

通过式(5),结合 XRD,对 C1—C6 进行 H—W 模型拟合得到晶粒尺寸如图 10 所示。

图 10 表明,相对于初始样品中的 Al_2O_3 晶粒尺寸,C1—C6 的平均晶粒尺寸均减小,且 C1—C6 样品的晶粒尺寸从大到小依次为 $0.861\ 2\ \mu\text{m}$ (C2), $0.761\ 8\ \mu\text{m}$ (C4), $0.718\ 6\ \mu\text{m}$ (C6), $0.638\ 9\ \mu\text{m}$ (C1), $0.576\ 9\ \mu\text{m}$ (C3), $0.526\ 1\ \mu\text{m}$ (C5)。图 10 结果显示最细晶粒可以低至 $0.526\ 1\ \mu\text{m}$,即在 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 烧结温度、 $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2)$ 为 0.4 的条件下 CeO_2 对 Al_2O_3 的细化效果较好。

3 结论

本文在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 与 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 温度下对不同的稀土用量与 Al_2O_3 配比样品进行烧结,并采用 XRD 和拉曼光谱进行表征分析,考察稀土对钢中 Al_2O_3 夹

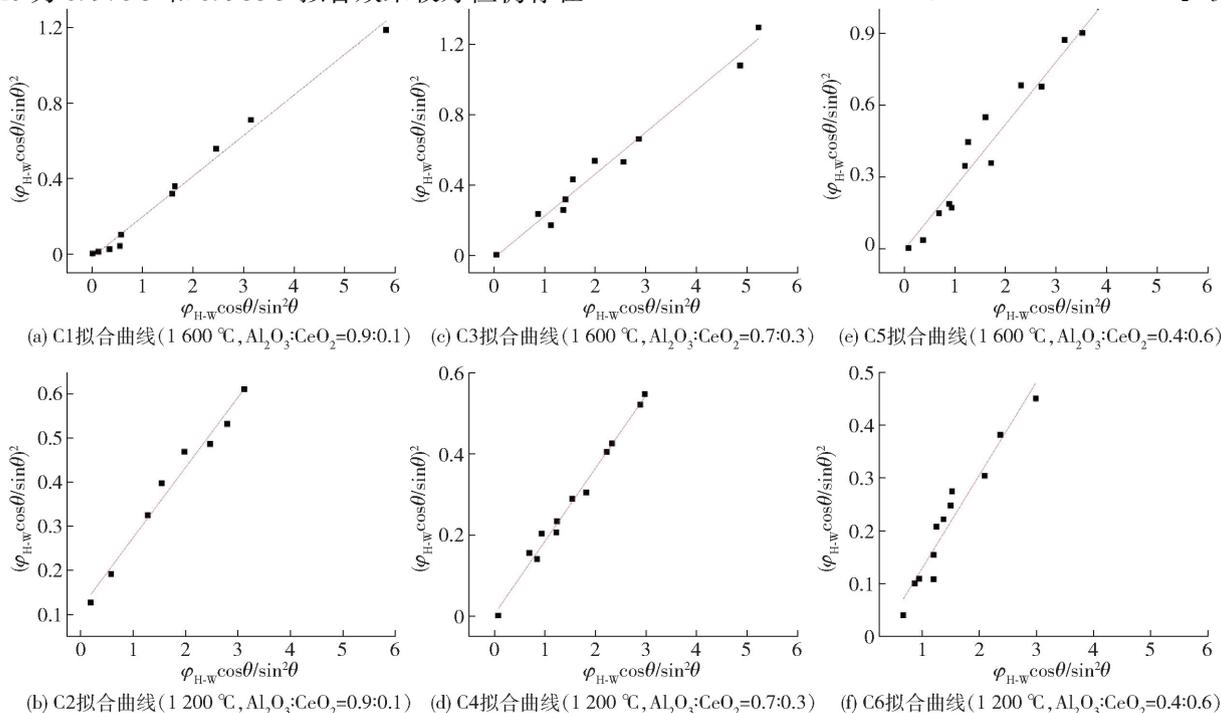


图9 Al_2O_3 与 CeO_2 的 H—W 拟合曲线

Fig. 9 H—W fitting curve of Al_2O_3 and CeO_2

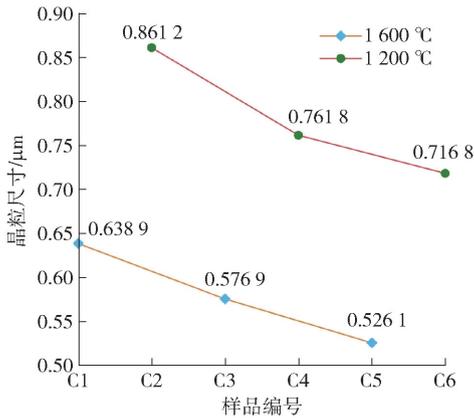


图 10 不同 Al_2O_3 与 CeO_2 比例下晶粒尺寸的变化

Fig. 10 Changes in grain size under different ratios of Al_2O_3 to CeO_2

杂物的改性机理,并结合烧结产物的 XRD 半峰宽统计数据与 H-W 模型计算平均晶粒尺寸,得到以下主要结论。

1) 通过 XRD 与拉曼谱图进行分析,在 Al_2O_3 : ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$) 为 0.4、烧结温度 1600 °C 的条件下,La 对氧化铝夹杂物的改性最佳,XRD 分析发现产物中 AlLaO_3 特征峰明显增强,且 La_2O_3 特征峰消失, Al_2O_3 特征峰明显减弱;此条件下烧结产物最小晶粒尺寸为 0.1347 μm,说明 La_2O_3 对氧化铝夹杂物具有较好的改性效果。

2) 通过 XRD 与拉曼光谱图分析,在 Al_2O_3 : ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$) 为 0.4、烧结温度 1600 °C 的条件下,Ce 对氧化铝夹杂物的改性效果最好,主要烧结产物为 CeAlO_3 、 CeO_2 和 Al_2O_3 ,产物 CeAlO_3 特征峰明显增强,产物最小晶粒可至 0.5261 μm,说明 CeO_2 对氧化铝夹杂物有良好的改性效果。

3) La 与 Ce 可以有效的改善 Al_2O_3 夹杂物,经历包裹、逐步取代和相变过程,最终将不规则、棱角状的 Al_2O_3 转变为近圆形、椭圆形或块状的稀土铝酸盐夹杂物。

4) 使用镧与铈对氧化铝夹杂物改性时,在烧结温度 1600 °C,且稀土氧化物比氧化铝为 4:6 的配比条件下,所得烧结样品的平均晶粒尺寸最小,在此条件下镧具有更好的改性效果。

[参考文献]

[1] ZHANG L, WANG W, ZHANG L, et al. A comparison study on the dissolution mechanism of Al_2O_3 inclusion on fluorine-bearing

and fluorine-free molten mold fluxes[J]. *Ceramics International*, 2023,49(16):27176–27184.

- [2] KEM A Y. Applications of powder metallurgy to the production of recycled-iron-and-aluminum deoxidation briquettes for in-ladle use [J]. *Metallurgist*, 2019,62(9–10):979–985.
- [3] KALISZ D, MIGAS P, KARBOWNICZEK M, et al. Influence of Selected deoxidizers on chemical composition of molten inclusions in liquid steel [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020,29(3):1479–1487.
- [4] GUO J, HAN S, CHEN X, et al. Control of non-metallic inclusion plasticity and steel cleanliness for ultrathin 18 Pct Cr–8 Pct Ni stainless steel strip [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2020,51(4):1813–1823.
- [5] HENSCHEL S, DUDCZIG S, KRUEGER L, et al. Effect of non-metallic inclusions and shrinkage cavities on the dynamic fracture toughness of a high-strength G42CrMo4 cast steel [J]. *21st European Conference on Fracture, (ECF21)*, 2016,2:358–365.
- [6] YANG H L, YE J S, WU X L, et al. Effect of top slag with low basicity on transformation control of inclusions in spring steel deoxidized by Si and Mn [J]. *ISIJ International*, 2016,56(1):108–115.
- [7] OWOLABI G, OKEYOYIN O, BAMIDURO O, et al. Fatigue strength reduction factor for polycrystalline nickel base superalloy with and without non-metallic inclusions [J]. *XVII International Colloquium on Mechanical Fatigue of Metals (ICMFM17)*, 2014,74:297–302.
- [8] ARREOLA-HERRERA R, CRUZ-RAMIREZ A, RIVERA-SALINAS J E, et al. The effect of non-metallic inclusions on the mechanical properties of 32 CDV 13 steel and their mechanical stress analysis by numerical simulation [J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2018,94:134–146.
- [9] SILVA A L V D. The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications [J]. *Journal of Materials Research and Technology-JMR&T*, 2019,8(2):2408–2422.
- [10] MIAO Z, LONG H, CHENG G, et al. Agglomeration and clustering of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ leading to super large-size line-shape inclusions in high carbon chromium bearing steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2022,53(1):512–525.
- [11] TANAKA Y, PAHLEVANI F, KITAMURA S, et al. Behaviour of sulphide and non-alumina-based oxide inclusions in Ca-treated high-carbon steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B-process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2020,51(4):1384–1394.
- [12] WANG Y, LIU C. Evolution and deformability of inclusions in Al-killed steel with rare earth-alkali metals (Ca or Mg) combined treatment [J]. *Journal of Rare Earths*, 2023,41(9):1459–

- 1466.
- [13] 冯路路, 罗惠, 杨艳君, 等. 稀土元素铈对精密模具用不锈钢组织性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2023,14(1): 144 - 150.
- FENG Lulu, LUO Hui, YANG Yanjun, et al, Effect of rare-earth element cerium on microstructure and properties of stainless steel for precision die [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2023,14(1):144 - 150.
- [14] WANG H, GU D, WANG M, et al. A strategy based on gas chromatography-mass spectrometry and virtual molecular docking for analysis and prediction of bioactive composition in natural product essential oil[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1501:128 - 133.
- [15] TAKATA R, YANG J, KUWABARA M. Characteristics of inclusions generated during Al - Mg complex deoxidation of molten steel [J]. ISIJ International, 2007, 47 (10): 1379 - 1386.
- [16] ZHANG T, MIN Y, LIU C, et al. Effect of Mg addition on the evolution of inclusions in Al - Ca deoxidized melts [J]. ISIJ International, 2015, 55(8):1541 - 1548.
- [17] GONG W, JIANG Z, ZHANG L, et al. Influence of Mg addition on inclusions and mechanical properties of Cr12Mn1V1 steel under high pressure [J]. Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2020,791.
- [18] TIAN X S, ZHU L F, CAI Z Y, et al. The relationship between MnS precipitation and induced nucleation effect of Mg-bearing inclusion [J]. High Temperature Materials and Processes, 2018, 37(8):711 - 716.
- [19] 裴凤娟, 陈伟庆, 候成, 等. CAS-OB 精炼和连铸过程钢中夹杂物来源示踪研究[J]. 中国冶金, 2007(7):47 - 50.
- PEI Fengjuan, CHENG Weiqing, HOU Cheng, et al. Tracer research on source of inclusions in steel from CAS-OB refining and continuous casting process [J]. China Metallurgy, 2007 (7):47 - 50.
- [20] WANG Y, SUN X, ZHANG L, et al. Effect of calcium treatment on inclusions in Si - Mn - killed 304 stainless steels [J]. Journal of Materials Research and Technology-JMR&T, 2020, 9 (5): 11351 - 11360.
- [21] LI M, LIU Y, ZHANG L. Effect of reoxidation on inclusions in steel during calcium treatment [J]. Metallurgical Research & Technology, 2019,116(2).
- [22] WANG W, LIU J, ZHAO H, et al. Enhanced Mg/graphene interface adhesion using intermediate MgO layers; First-principles prediction and analysis [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022,32(2):472 - 482.
- [23] YANG G, WANG X, HUANG F, et al. Influence of calcium addition on inclusions in LCAK steel with ultralow sulfur content [J]. Metallurgical and Materials Transactions B-process Metallurgy and Materials Processing Science, 2015, 46 (1): 145 - 154.
- [24] 齐昭铭, 许华本, 乐顺聪, 等. 稀土元素镧对 Cu - 15Ni - 8Sn 合金组织及性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2023,14 (4):569 - 579.
- QI Zhaoming, XU Huaben, LEI Shuncong, et al, Effect of rare earth lanthanum on microstructure and properties of Cu - 15Ni - 8Sn alloy [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2023,14(4):569 - 579.
- [25] 石铭霄, 徐清鹏, 李敬勇, 等. 稀土元素 Ce 对 AISI 410 钢膏剂渗硼层组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2024,45 (4):159 - 166.
- SHI Mingxiao, XU Qingpeng, LI Jingyong, et al. Influence of rare earth element Ce on microstructure and properties of pasteboronized layer of AISI 410 steel [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2024,45(4):159 - 166.
- [26] GENG R, LI J, SHI C. Influence of cerium treatment on inclusion modification and as-cast microstructure of high-strength low-alloy steel [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2022,29(10):1659 - 1668.
- [27] BAO D, CHENG G, HUANG Y, et al. Refinement of Solidification Structure of H13 steel by rare earth sulfide [J]. Steel Research International, 2022,93(1).
- [28] GOLUBINA E N, KIZIM N F, SINYUGINA E V, et al. Self-assembled structures based on rare earth element salts in the interfacial layer of a liquid / liquid system [J]. Mendeleev Communications, 2018,28(1):110 - 112.
- [29] FAN L, ZHU R, HE J, et al. Effect of rare earth element La on texture and inclusion of non-oriented electrical steel produced by thin slab casting and rolling process [J]. ISIJ International, 2018,58(12):2348 - 2353.
- [30] 董方, 闫瑞军, 杨宗佳, 等. 稀土铈对 22MnCrNiMo 钢耐腐蚀性能的影响[J]. 中国冶金, 2019,29(1):30 - 37.
- DONG Fang, YAN Huijun, YANG Zongjia, et al. Effect of rare earth Ce on corrosion resistance properties of steel 22MnCrNiMo [J]. China Metallurgy, 2019,29(1):30 - 37.
- [31] GUENÉ-GIRARD S, JUBERA V, BREVET P, et al. Progress on lanthanide sesquioxide phase transition [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2023,327:124248.
- [32] 吕俊波, 郭淑兰, 李赣. 金属铈表面氧化还原过程的原位拉曼光谱研究[J]. 中国稀土学报, 2013,31(4):488 - 494.
- LV Junbo, GUO Shulan, LI Gan. In situ raman spectroscopic of cerium surface oxidation and reduction processes [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2013,31(4):488 - 494.
- [33] GAO S, WANG M, GUO J, et al. Characterization transformation of inclusions using rare earth Ce treatment on Al-killed titanium alloyed interstitial free steel [J]. Steel Research International, 2019,90(10).
- [34] YU Z, LIU C. Modification mechanism of spinel inclusions in medium manganese steel with rare earth treatment [J]. Metals, 2019,9(7).

- [35] CHEN J, ZHU H, WANG L, et al. Effect of yttrium addition on nonmetallic inclusions in FeCrAl alloys [J]. *Steel Research International*, 2023,94(12).
- [36] LUO S, SHEN Z, YU Z, et al. Effect of Ce addition on inclusions and grain structure in gear steel 20CrNiMo [J]. *Steel Research International*, 2021,92(3).
- [37] LUO Y, WU M, YANG W, et al. Effect of the La_2O_3 Content in slag on inclusions in Al-killed steels [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B-process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2022,53(4):2088–2103.
- [38] HEANEY P J, OXMAN M J, CHEN S A. A structural study of size-dependent lattice variation: in situ X-ray diffraction of the growth of goethite nanoparticles from 2-line ferrihydrite [J]. *American Mineralogist*, 2020,105(5):652–663.
- [39] SEN S K, PAUL T C, MANIR M S, et al. Effect of Fe-doping and post annealing temperature on the structural and optical properties of MoO_3 nanosheets [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2019,30(15):14355–14367.
- [40] HALDER N C, WAGNER C N J. Partial interference and atomic distribution functions of liquid silver—tin alloys [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1967,47(11):4385–4391.

X-ray diffraction and Raman spectroscopy analysis of lanthanum/ cerium oxide modification alumina

WAN Wenlei^{1,2}, GU Shangjun³, WANG Jie³, WEI Fulong³, XIE Xiang³, LI Zhiying^{1,2},
YANG Hui^{1,2}, LI Changrong^{1,2}

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Province Key Laboratory of Metallurgical and Process Energy Saving, Guiyang 550025, China;

3. Shougang Shuicheng Iron and Steel (Group) Co., Ltd, Liupanshui 553000, Guizhou, China)

Abstract: The size of alumina inclusions significantly affects the properties of steel, and the properties of steel can be enhanced by refining or eliminating the inclusions. The modification process of inclusions was simulated through adding different proportions of rare earth oxides $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ and Al_2O_3 at 1 200 °C and 1 600 °C. The modification processes of La, Ce and Al oxides were characterized via X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The half-height and width data of XRD peaks were calculated by using Jade 6 and Halder – Wagner (H – W) model to calculate the average grain size after sintering. The results indicate that under the conditions of $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3)$ being 0.4 and a sintering temperature of 1 600 °C, La shows the best modification effect on alumina inclusions. The characteristic peaks of the product AlLaO_3 are significantly enhanced, with no characteristic peaks of La_2O_3 observed, and the characteristic peaks of Al_2O_3 are noticeably weakened. The minimum grain size of the sintered product is 0.134 7 μm . Under the conditions of $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2)$ being 0.4 and a sintering temperature of 1 600 °C, Ce demonstrates the best modification effect on alumina inclusions. The main sintering products are CeAlO_3 , CeO_2 and Al_2O_3 , and the characteristic peaks of the product CeAlO_3 are also significantly enhanced. The minimum grain size 0.526 1 μm . Both La and Ce can effectively improve alumina inclusions, undergoing processes of encapsulation, gradual substitution, and phase transition, ultimately transforming irregular, angular Al_2O_3 into nearly spherical, oval, or block-shaped rare earth aluminates. La exhibits a better modification effect on alumina inclusions compared to Ce.

Key words: steel performance; Al_2O_3 inclusions; La_2O_3 ; CeO_2 ; XRD; Raman spectroscopy; grain size; inclusion modification