

# 氧化铝/氧化镧 X 射线衍射及拉曼光谱研究

王奕<sup>1,2</sup>, 李长荣<sup>1,2\*</sup>, 庄昌凌<sup>1,2</sup>

1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025
2. 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵州 贵阳 550025

**摘要** 当钢中氧化铝夹杂物的尺寸过大、棱角分明, 在线材拉拔为钢丝的过程中可视为主要的裂纹源, 会严重影响钢材性能, 细化或去除钢中夹杂物备受重视。由于钢中合金元素添加量相对于钢液较小, 并在实验及分析的中间过程中存在误差, 使用放大夹杂物反应的思路, 研究了在高温 1 600 °C 时, 不同比例稀土氧化镧粉末和氧化铝粉末的添加量对夹杂物的物相变化、尺寸大小的影响。对高温箱式炉设定程序进行升温、保温、随炉冷却, 使用 X 射线衍射仪、拉曼光谱仪测试结果分析了镧铝氧化物的具体变化过程。结果表明: 随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的不断增加, 最先生成 LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> 相, 其次为 LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>, LaAlO<sub>3</sub> 相, 峰强减弱, 半高宽增加, 晶粒尺寸变小, 随后 LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> 特征峰消失, 只剩下 LaAlO<sub>3</sub> 相, 且并无新相生成。结合 H-W 平均晶粒尺寸数学模型计算 R<sup>2</sup> 分别为 0.990 25, 0.962 59, 0.987 1 和 0.989 76, 且 1<sup>#</sup> 样品到 4<sup>#</sup> 样品晶粒尺寸分别为 6.08, 2.88, 7.67 和 4.75 μm, 2<sup>#</sup> 样品晶粒尺寸最小, 3<sup>#</sup> 样品晶粒尺寸最大, 表明合适的氧化镧和氧化铝配比可以促进形核并缩小晶粒尺寸。通过拉曼光谱分析得出, 随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配比的减少, 观察拉曼位移在 4 385 cm<sup>-1</sup> 处拉曼特征峰消失, 结合 XRD 图谱可以判定该处为 LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> 相。3<sup>#</sup>—4<sup>#</sup> 曲线在拉曼位移为 3 564~3 642 和 4 461~5 554 cm<sup>-1</sup> 处出现拉曼特征峰, 结合 2<sup>#</sup> 曲线以及 XRD 图谱可知, 生成新的 LaAlO<sub>3</sub> 相, 且 3<sup>#</sup> 样品和 4<sup>#</sup> 样品的不同配比对拉曼峰强无太大影响, 也没有出现新的特征峰。通过放大钢中需要针对性研究的物质, 分析了氧化镧粉末添加后对氧化铝粉末改性的演变过程。研究结果可对实际炼钢过程中解决氧化铝夹杂物改性的问题提供参考。

**关键词** 关键词: 镧氧化物; XRD; 拉曼光谱; 晶粒尺寸

**中图分类号:** O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2480-04

## 引言

钢中的非金属夹杂物是用来评估钢性能一个主要影响因素, 在目前的炼钢工艺中, 钢中氧、硫、磷元素的含量过高, 对大多数钢产品的机械性能非常有害, 会在晶界处发生偏析, 大大降低了钢产品的热加工性能以及韧性。已有研究<sup>[1-3]</sup>证实稀土元素镧可以在改善钢性能中发挥重要作用, 热力学计算表明稀土元素通常会先与 O 和 S 发生反应, 所以稀土元素可以作为脱氧脱硫剂进行使用。Asgharzadeh 等<sup>[4]</sup>和 Liu 等<sup>[5]</sup>研究了当镧的添加量合适, 不仅可减少了沿晶界的硫和磷的偏析, 还净化了钢水并改变了钢中的夹杂物。Xia 等<sup>[6]</sup>研究了硼和镧的协同添加甚至可以提高低碳钢的表面耐磨性。但是, 由于稀土元素(包括镧)对氧气的高化学反应性

和高亲和力, 将稀土元素适当地添加到钢水中并控制其在钢材中的实际浓度一直是一项长期挑战<sup>[7]</sup>。

适量的添加合金元素不仅能最大化节约成本, 还能较好地提升钢材性能。在炼钢过程中合金的添加量相对于其他原材料较少导致的误差、收得率的误差, 以及通过表征手段得到的结果误差, 会导致最终的结果误差较大, 改用粉末进行放大性实验探究是一种新思路。放大是指通过模拟炼钢温度下不同配比的合金添加量, 增加反应物的用量进行针对性研究, 观察生成物相颗粒的改变, 为实际钢液中合金元素的添加量提供指导。

对于钢液当中稀土处理氧化铝夹杂物方面的研究相对较多, 关于稀土粉末处理氧化铝夹杂的 XRD 分析和拉曼分析的报道有限。本文主要研究 XRD 和拉曼光谱在表征稀土镧粉末改性氧化铝粉末的适用性。通过与钢液添加相同配比但

收稿日期: 2020-07-31, 修订日期: 2020-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51864013, 51704083)资助

作者简介: 王奕, 女, 1994 年生, 贵州大学材料与冶金学院硕士研究生 e-mail: wy465717296@163.com

\* 通讯作者 e-mail: cr263@163.com

用量增加,使其充分反应来放大钢中需要针对性研究的物质,运用 XRD 和拉曼光谱检测手段分析了氧化镧粉末添加后对氧化铝粉末生成物演变过程。本研究对钢中解决氧化铝夹杂物改性的问题提供参考。

## 1 实验部分

将尺寸为 10  $\mu\text{m}$  氧化铝粉末和氧化镧粉末(纯度 $\geq 99.99\%$ )按照表 1 中不同的比例混合进行研究。表 1 中的数据根据 Factsage 软件计算得出的结果进行成分设定。首先将不同比例混合均匀的样品压成小块,放在耐高温的坩埚,其次在高温箱式炉(型号为 SX3-04/18,电源 AC220V,额定功率 2 kW)中进行的高温(1 600  $^{\circ}\text{C}$ )烧结,保温一段时间之后随炉冷却,最后待温度降至室温,将装有样品的坩埚用钳子取出,将烧结后的试样研磨成粉末。将不同比例的试样进行编号如表 1 所示,并进行 XRD 以及拉曼等相关测试。

表 1 氧化铝粉-氧化镧粉的不同比例(纯度 $\geq 99.99\%$ )  
Table 1 Different ratios of alumina powder-lanthanum oxide powder (purity $\geq 99.99\%$ )

编号	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末/ $\%$	$\text{La}_2\text{O}_3$ 粉末/ $\%$
1 $\#$	0.9	0.1
2 $\#$	0.6	0.4
3 $\#$	0.2	0.8
4 $\#$	0.05	0.95

运用 XRD 鉴定样品中的不同比例生成的化合物,使用 Raman 光谱辅助验证 XRD 判定结果。其中 X 射线衍射仪是由荷兰帕纳科 X 射线分析仪器公司制造的采用 40 kV 工作管电压和 40 mA 工作管电流检测合成物质组成的仪器,以  $0.02^{\circ}\cdot\text{步}^{-1}$  的速度每分钟获取 10 度,扫描范围为  $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。拉曼光谱仪使用的是美国 HORIBA JY 公司推出的 LabRAM HR Evolution 设备,实验选用激光波长为 532 nm,扫描范围为  $50\sim 8\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

样品 1 $\#$ —4 $\#$  的 XRD 图谱如图 1 中 a—d 曲线所示。通过图 1 可以发现 a 曲线生成化合物主要以  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  为主,且当  $2\theta$  为  $8.2^{\circ}$ ,  $19.1^{\circ}$ ,  $20.3^{\circ}$ ,  $24.4^{\circ}$ ,  $32.4^{\circ}$ ,  $33.6^{\circ}$ ,  $34.2^{\circ}$ ,  $36.3^{\circ}$ ,  $39.5^{\circ}$ ,  $41.1^{\circ}$ ,  $41.4^{\circ}$ ,  $45.2^{\circ}$ ,  $58.7^{\circ}$ ,  $66.7^{\circ}$ ,  $71.7^{\circ}$  时出现的特征峰对应  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  物相。b 曲线生成化合物主要以  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  和  $\text{LaAlO}_3$  为主,且当  $2\theta$  为  $18.9^{\circ}$ ,  $20.2^{\circ}$ ,  $34.2^{\circ}$ ,  $36.3^{\circ}$ ,  $42.9^{\circ}$ ,  $45.1^{\circ}$ ,  $58.6^{\circ}$ ,  $67.4^{\circ}$  时出现的特征峰对应  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  物相,峰强较 a 曲线减弱;当  $2\theta$  为  $23.6^{\circ}$ ,  $33.5^{\circ}$ ,  $41.3^{\circ}$ ,  $48.2^{\circ}$ ,  $54.1^{\circ}$ ,  $59.9^{\circ}$ ,  $70.2^{\circ}$ ,  $75.4^{\circ}$ ,  $80.3^{\circ}$ ,  $85.1^{\circ}$ ,  $89.5^{\circ}$  时出现的特征峰对应  $\text{LaAlO}_3$  物相。c 和 d 曲线生成化合物主要以  $\text{LaAlO}_3$  为主,当  $2\theta$  为  $26.6^{\circ}$ ,  $33.6^{\circ}$ ,  $41.4^{\circ}$ ,  $48.2^{\circ}$ ,  $54.2^{\circ}$ ,  $70.2^{\circ}$ ,  $75.2^{\circ}$ ,  $80.3^{\circ}$ ,  $85.1^{\circ}$ ,  $89.5^{\circ}$  时出现的特

征峰对应  $\text{LaAlO}_3$  物相,且  $\text{LaAlO}_3$  峰强随着氧化镧的增加而减弱。在高温高真空条件下,随着  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加量的不断增加,最先生成  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  相,其次为  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{LaAlO}_3$  相,峰强减弱,半高宽增加,晶粒尺寸变小,随后  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  特征峰消失,只剩下  $\text{LaAlO}_3$  相,且并无新相生成。c 和 d 曲线中  $\text{LaAlO}_3$  的特征峰出现,峰强有小幅减弱,半高宽增加,晶粒尺寸变小,结晶度降低。为了更好的研究物相变化,运用数学模型 H-W 的方法对其微晶尺寸和晶格应变进行进一步分析。

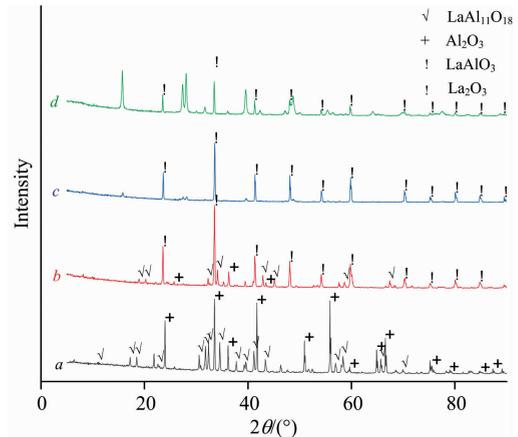


图 1 a:  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{La}_2\text{O}_3 = 0.9 : 0.1$ ; b:  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{La}_2\text{O}_3 = 0.6 : 0.4$ ; c:  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{La}_2\text{O}_3 = 0.2 : 0.8$ ; d:  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{La}_2\text{O}_3 = 0.05 : 0.95$  XRD 对比图谱

Fig. 1 XRD comparison chart of a:  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{La}_2\text{O}_3 = 0.9 : 0.1$ ; b:  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{La}_2\text{O}_3 = 0.6 : 0.4$ ; c:  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{La}_2\text{O}_3 = 0.2 : 0.8$ ; d:  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{La}_2\text{O}_3 = 0.05 : 0.95$

### 2.2 晶粒尺寸分析

微晶尺寸和晶格应变都直接影响布拉格衍射峰的宽度,强度和位置<sup>[8]</sup>。晶粒尺寸的数学模型可根据 XRD 图中半高宽度的值来计算,其中 XRD 峰的半高宽值由 Jade 6 软件获取。Halder-Wagner<sup>[9]</sup>模型适用于不用稀土元素浓度与氧化铝混合烧结后的平均晶体度以及晶格应变的计算。该计算模型的方程如式(1)

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

式(1)中, $\varphi_{\text{H-W}}$ 为 H-W 方法下 XRD 图中半高宽度的值, $\lambda$ 为 X 射线波长 0.154 056 nm,即为 1.540 56  $\text{\AA}$ ,形状因子  $\alpha$  为固定值 0.89,  $D_{\text{H-W}}$  为平面之间间距,  $\omega_{\text{H-W}}$  为晶格的应变,  $d_{\text{H-W}}$  为该模型晶粒尺寸,  $\theta$  为 X 射线衍射的角度。

通过 Jade 6 统计 XRD 峰数据结合模型进行计算,得到数据拟合曲线,如图 2 所示。通过函数拟合变量的线性相关度可得图中(a)—(d)的  $R^2$  分别为 0.990 25, 0.962 59, 0.987 1 和 0.989 76,样品的晶格应变可由线性拟合数据的斜率得到。

通过 H-W 模型拟合结果以及已知参数可以预测出烧结后样品的晶粒尺寸均小于原材料尺寸,且 1 $\#$  样品到 4 $\#$  样品晶粒尺寸分别为 6.08, 2.88, 7.67 和 4.75  $\mu\text{m}$ ,如图 3 所示,与 XRD 图中曲线半宽高值变化趋势吻合,表明氧化镧和氧

化铝配比为 0.4 : 0.6 可以促进形核并缩小晶粒尺寸。结合不同配比的原材料添加量以及晶粒尺寸结果, 2# 样品晶粒尺寸最小。此外样品中存在一定的应变, 应变可以降低峰强并增加峰宽。

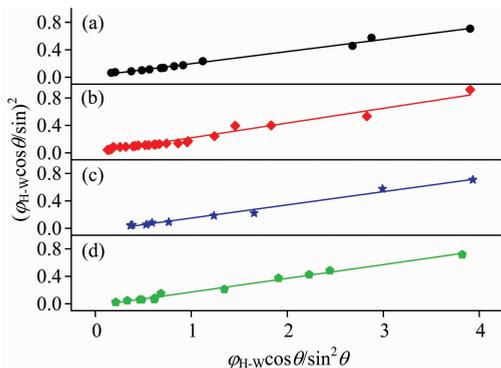


图 2 (a): 1# 样品; (b): 2# 样品; (c): 3# 样品; (d) 4# 样品 H-W 拟合图

Fig. 2 H-W fitting diagram of (a) 1# sample, (b) 2# sample, (c) 3# sample, (d) 4# sample

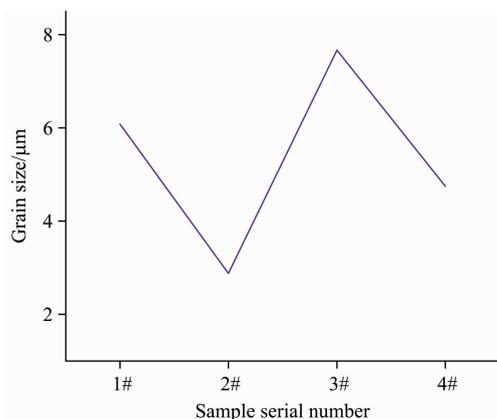


图 3 1#—4# 样品晶粒尺寸变化

Fig. 3 1#—4# sample grain size change

### 2.3 拉曼光谱分析

稀土元素的原子半径与铁等元素相比较, 大约是 Fe 的 1.5 倍, 且稀土元素有较好的亲氧性和亲硫性<sup>[10]</sup>, 决定了它们在钢中的固溶微量性和合金化效果的特殊性。因此, RE 在钢液中具有较强的化学活性, 适当地加入可将氧化铝夹杂物近球化, 降低对钢材性能的危害。

通过不同比例混合高纯度氧化铝和氧化镧样品后得到的拉曼光谱如图 4 所示。

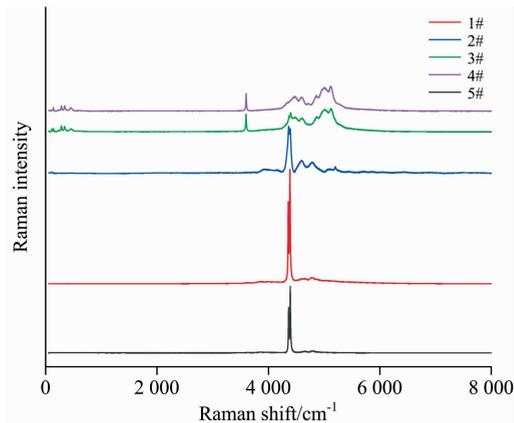


图 4 1#—5# 样品氧化铝-氧化镧烧结拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectrum of alumina-lanthanum oxide sintering of 1# sample—5# sample

图 4 中 5# 为高纯度氧化铝粉末, 用于与 1#—4# 样品中其他生成物进行对比。从不同比例高纯度氧化铝和氧化镧样品混合后得到的拉曼光谱图 4 可以看出, 当加入氧化铝和氧化镧的比例为 0.9 : 0.1 时, 拉曼位移为  $4\ 385\ \text{cm}^{-1}$  处拉曼峰值相对于 5# 曲线在该处峰值成倍增加, 随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  配比的减少, 观察 2#—4# 曲线该处特征峰消失, 结合 XRD 图谱可以判定该处为  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  相。3#—4# 曲线在拉曼位移为  $3\ 564\sim 3\ 642$  和  $4\ 461\sim 5\ 554\ \text{cm}^{-1}$  处出现拉曼特征峰, 结合 2# 曲线以及 XRD 图谱可知, 生成新的  $\text{LaAlO}_3$  相, 且 3# 样品和 4# 样品的不同配比对拉曼峰强无太大影响, 也没有出现新的特征峰。

### 3 结 论

通过研究在高温  $1\ 600\ ^\circ\text{C}$  时不同比例稀土氧化镧粉末和氧化铝粉末的添加量对夹杂物的物相变化、尺寸大小的影响, 分析了随着氧化镧添加量的增加, 最先生成  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  相, 其次为  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{LaAlO}_3$  相, 随后  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  特征峰消失, 只剩下  $\text{LaAlO}_3$  相, 且并无新相生成, 粉末烧结过程中生成物的物相无价态转变, 且 2# 样品晶粒尺寸最小, 3# 样品晶粒尺寸最大, 表明氧化镧和氧化铝配比为 0.4 : 0.6 可以更好促进形核并缩小晶粒尺寸。通过拉曼光谱分析发现在拉曼位移为  $3\ 564\sim 3\ 642$  和  $4\ 461\sim 5\ 554\ \text{cm}^{-1}$  处新的  $\text{LaAlO}_3$  相。在实际炼钢过程中, 稀土添加量以及氧化铝含量对生成复合夹杂物的含量、大小有一定影响, 本研究可对钢中解决氧化铝夹杂物改性的问题提供参考。

### References

- [1] Chen C Y, Jiang Z H, Li Y, et al. ISIJ International, 2020, 60(4): 617.
- [2] Somers A E, Peng Y, Chong A L, et al. Corrosion Engineering Science and Technology, 2020, 55(4): 311.
- [3] Huang M, Wang Y, Chu C H, et al. Ceramics International, 2017, 43(8): 6397.
- [4] Asgharzadeh H, Simchi A. Materials Science & Engineering A, 2005, 403(1-2): 290.
- [5] Liu H L, Liu C J, Jiang M F. Materials & Design, 2012, 33(Jan.): 306.

- [ 6 ] Xia Y Q, Liu W M, Yu L G, et al. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 354(1-2): 17.
- [ 7 ] Wei W Z, Wu K M, Zhang X, et al. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(2): 1412.
- [ 8 ] Heaney P J, Qxman M J, Chen S A. *American Mineralogist*, 2020, 105(5): 652.
- [ 9 ] Halder N C, Wagner C N J. *Journal of Chemical Physics*. 1967, 47(11): 4385.
- [10] YUAN Jing, SHEN Jia-lin, LIU Jian-kun, et al(袁 静, 沈加林, 刘建坤, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(2): 582.

## Study on Alumina/Lanthanum Oxide X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy

WANG Yi<sup>1, 2</sup>, LI Chang-rong<sup>1, 2\*</sup>, ZHUANG Chang-ling<sup>1, 2</sup>

1. School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China

2. Guizhou Provincial Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Saving, Guiyang 550025, China

**Abstract** When the size of aluminum oxide inclusions in steels is too large and the edges and corners are sharp, they can be regarded as the main source of cracks during the process of steel wire drawing, and these cracks substantially affect the performance of the steel. The refinement or removal of inclusions in steel is important. Since the amount of alloying elements added to steel is relatively small compared to that in the molten steel and there are errors during the experiments and analyses, the reaction of inclusions is magnified and studied by varying the proportions of rare earth lanthanum oxide powder and alumina at a high temperature of 1 600 °C. The amount of powder that is added affects the phase change and size of the inclusions. A high-temperature box furnace is set to increase the temperature, keep warm and cool, and X-ray diffraction and Raman spectrometry are used to analyze the specific changes of lanthanum aluminum oxide. The results show that with increasing amounts of  $\text{La}_2\text{O}_3$ , the  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  phase is formed first, followed by the  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  and  $\text{LaAlO}_3$  phases. As the peak intensity decreases, the full width at half maximum increases and the grain size decreases. Then, the characteristic peak intensity of  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  disappears, leaving only a decreased amount of the  $\text{LaAlO}_3$  phase, and no new phase is formed. Combined with the mathematical model for the average grain size of HW,  $R^2$  for samples 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup> and 4<sup>#</sup> is calculated to be 0.990 25, 0.962 59, 0.987 1, and 0.989 76, and the grain sizes are 6.08, 2.88, 7.67, and 4.75  $\mu\text{m}$ , respectively. Sample 2<sup>#</sup> has the smallest grain size herein, and sample 3<sup>#</sup> has the largest grain size herein, indicating that an appropriate ratio of lanthanum oxide and aluminum oxide can promote nucleation and reduce the grain size. Through Raman spectrometry, it is observed that with a decrease in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio, the Raman characteristic peak at 4 385  $\text{cm}^{-1}$  disappears. When these results are combined with those from XRD, it is determined that the  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  phase is present. Samples 3<sup>#</sup> and 4<sup>#</sup> have characteristic Raman peaks from 3 564~3642 and 4 461~5 554  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. Upon combining the Raman peaks and XRD pattern for sample 2<sup>#</sup>, a new  $\text{LaAlO}_3$  phase is generated. The different ratios of the samples have little effect on the Raman peak intensity, and no new characteristic peaks appear. By enlarging the materials in steels that need targeted research, the evolution process of the modification of alumina powder after the addition of lanthanum oxide powder is analyzed. The research results can reference solving the problem of alumina inclusion modification during the actual steelmaking process.

**Keywords** Lanthanum oxide; XRD; Raman spectroscopy; Grain size

(Received Jul. 31, 2020; accepted Nov. 2, 2020)

\* Corresponding author