

MLA 系统在不锈钢非金属夹杂物分析中的应用

武慧敏, 王俊萍, 赵 爽

(矿冶科技集团有限公司 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628)

摘要: MLA 是一种基于扫描电镜和能谱分析仪的工艺矿物学参数自动分析系统, 主要应用在工艺矿物学领域。应用 MLA 系统对不锈钢中夹杂物的化学成分及粒径分布情况进行了研究, 结果表明该系统可高效且同步实现不锈钢中夹杂物尺寸、种类、含量的自动识别与统计。

关键词: MLA 系统; 非金属夹杂物; 不锈钢; 化学成分; 粒径

中图分类号: TG115.21⁺3.3; TP29

文献标志码: A

文章编号: 1001-4012(2020)07-0018-04

Application of MLA System in Analysis of Non-metallic Inclusions of Stainless Steel

WU Huimin, WANG Junping, ZHAO Shuang

(State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology, General Research Institute of Mining & Metallurgy Technology Group, Beijing 102628, China)

Abstract: MLA is the automatic analysis system of process mineralogical parameters based on SEM and EDS, which is mainly used in the field of process mineralogy. Chemical composition and particle size distribution of inclusions in stainless steel were studied by MLA system. The results show that the automatic identification and statistics of inclusions size, type and content in stainless steel were realized efficiently and synchronously through the system.

Keywords: MLA system; non-metallic inclusions; stainless steel; chemical composition; particle size

钢铁中的非金属夹杂物是指存在于钢水或钢材中的氧化物、硫化物、氮化物、碳化物和硅酸盐等非金属颗粒, 其主要来源于钢铁的冶炼过程。夹杂物是衡量钢铁材料质量的重要指标, 其数量、类型、成分、尺寸和分布等都会对钢的性能产生影响^[1-2], 而夹杂物的产生与钢的冶炼工艺密切相关。

钢材中非金属夹杂物的分析方法包括金相法、岩相法、X 射线粉末衍射法、电子探针法、透射电镜法、扫描电镜法、离子探针法、穆斯堡尔光谱法和钢中夹杂物快速自动分析仪(ASPEX)分析法^[3-7]等。

钢材中非金属夹杂物的定量方法分为物理定量与化学定量两大类。工艺矿物自动定量分析系统(Mineral Liberation Analyser, 简称 MLA)是一种物理定量方法, 目前广泛应用于工艺矿物学领域。MLA 矿物参数自动分析系统是澳大利亚昆士兰大

学矿物研究中心开发研制的^[8-9], 它由一台扫描电镜、1~2 台能谱仪和一套自动测试分析软件组成。MLA 系统通过扫描电镜获取不同物相的背散射灰度图片, 再利用能谱仪收集不同灰度物相的 X 射线信息, 可以自动测试试样中不同物相的粒径、解离度及物相相对含量等信息并进行分析。为研究该方法在钢材非金属夹杂物定量分析中的应用, 笔者利用 MLA 系统测试了不锈钢中非金属夹杂物的组成与粒径, 对钢中夹杂物进行了深入研究, 以期对钢材的冶炼工艺提供指导。

1 试样制备与试验方法

试验材料为奥氏体不锈钢, 切取观察面为 2 cm×2 cm, 厚度为 1 cm 的块状试样。测试仪器为 QUANTA600 型扫描电镜, 配备两台 EDAX Genesis7000 型能谱仪, 测试软件采用 MLA2.9 矿物参数自动分析软件。

MLA 配备规格为 $\phi 29$ mm 的标准试样 14 孔样品台, 因此制备外径为 $\phi 29$ mm, 高度小于

收稿日期: 2019-09-23

基金项目: 矿冶科技集团有限公司院基金(JTKJ1814)

作者简介: 武慧敏(1978—), 女, 工程师, 主要从事金属材料与矿物材料的电子显微学检测与研究, ilyyzc@126.com

10 mm 的柱状试样后方可进行自动测试。MLA 标准试样样品台可对 14 个试样连续测试,且测试后数据可做累加处理,这样可使 MLA 测试试样的范围根据需求进行调整;同时系统也允许自制不同规格的可满足扫描电镜硬件要求的样品台,在尺寸、质量可置入电镜样品舱室的前提下,可观察范围受样品台 x, y 轴的行程限制。该试验使用的 QUANTA600 型扫描电镜的样品舱室左右内径为 379 mm, x, y 轴行程均为 150 mm,可以安装设置独立大尺寸样品台,以满足单次大尺寸试样的测试。

按照 ASTM E45:2018《钢中夹杂物含量评定的标准检测方法》的技术要求进行取样,经磨制与抛光,得到的试样外径需小于 29 mm,每个试样测试面积最大可以达到 600 mm²。为保证检测结果的有效性,将磨抛后的试样使用环氧树脂进行包埋,并用乙二胺固化处理,包埋后的试样使用不同粒径砂纸打磨掉表面的环氧树脂层,直至出现抛光面后再进行抛光去划痕处理,制备出的试样即为适用于 MLA 系统标准试样样品台测试的 $\phi 29$ mm 圆柱状试样。抛光后使用 JEE420 型电子镀膜仪在试样表面做喷碳导电化处理。

2 试验结果与讨论

2.1 扫描电镜及能谱分析

首先,通过扫描电镜结合能谱仪对不锈钢试样

进行了初步测试,图 1 为不锈钢试样中夹杂物的扫描电镜背散射电子形貌,图 2 为夹杂物形貌与对应的能谱分析结果。

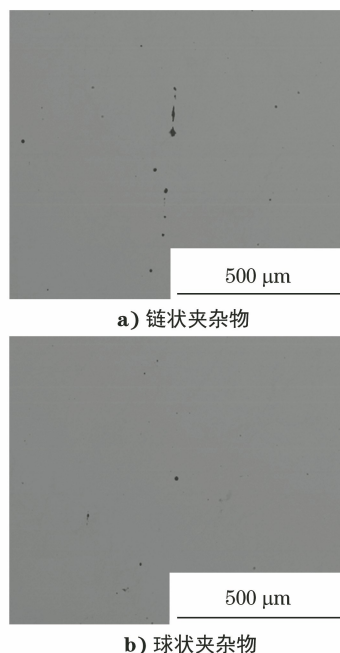
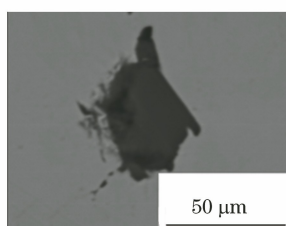


图 1 不锈钢试样中夹杂物的形貌

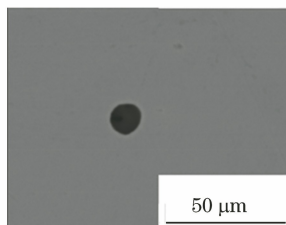
Fig.1 Morphology of inclusions in stainless sample:

a) chain inclusions; b) spherical inclusions

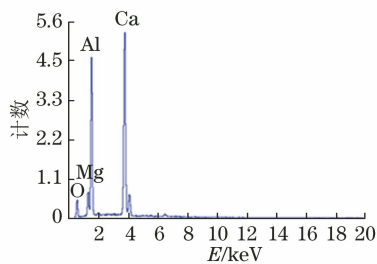
根据图 1 和图 2 可以看出,夹杂物为不同元素组成的钙铝酸盐夹杂,形态有小于 10 μm 的球状夹杂,有 20 μm 以上的不规则夹杂,同时还有链状夹



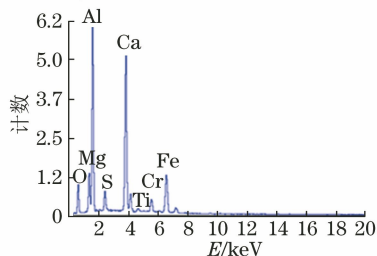
a) 不规则夹杂物的 SEM 形貌



c) 球状夹杂物的 SEM 形貌



b) 不规则夹杂物的能谱分析结果



d) 球状夹杂物的能谱分析结果

图 2 不锈钢试样中夹杂物的 SEM 形貌及其能谱分析结果

Fig.2 SEM morphology and EDS analysis results of inclusions in stainless sample:

a) SEM morphology of irregular inclusions; b) EDS analysis result of irregular inclusions;

c) SEM morphology of spherical inclusions; d) EDS analysis result of spherical inclusions

杂。可见利用扫描电镜结合能谱仪能直观有效地分析出钢中夹杂物的尺寸、形状、分布、成分等特征,鉴于扫描电镜的视域有限而钢材试样尺寸通常较大以及夹杂物分布不均匀等,在扫描电镜的观察过程中无法实现试样全视域连续无遗漏的观察,因而只通过扫描电镜和能谱仪并不能全面体现出待测试样中全部夹杂物的真实情况。

2.2 MLA 系统测试

使用 MLA2.9 矿物参数自动分析软件对同一待测不锈钢试样进行测试,按 GB/T 30834—2014《钢中非金属夹杂物评定和统计 扫描电镜法》的技术要求在测试开始前对测试条件进行设置,通过调整束斑实现能谱计数满足死时间 30% 左右,图像像素选择 512×512 。同时使用 MLA 系统自带标识设置图像灰度上限,使用树脂设置图像灰度下限,以保证不同批次试样的测试条件相同,同时图像的灰度与对比度可呈现更多样的成分衬度。自动测试的过程中,MLA 系统根据灰度自动识别出 4 种不同的夹杂物物相,在自动测试结束后,通过精确定位获取不同灰度物相的能谱结果,然后用不同颜色进行标识。标识后的伪彩图如图 3 所示,颜色 1 为蓝色,表示钢基体;颜色 2 为绿色,表示钙铝酸盐夹杂 1;颜色 3 为亮蓝色,表示钙铝酸盐夹杂 2;颜色 4 为红色,表示钙铝酸盐夹杂 3;颜色 5 为褐色,表示氧化铝夹杂。4 种夹杂物的能谱分析结果如图 4 所示。分析夹杂物的形成是铝基脱氧不锈钢应用钙处理夹杂物改性的过程中,钢中的 Al_2O_3 逐渐转变为钙铝酸盐,随着钙的加入量不断增加,出现了 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的顺序转变,最终形成了 4 种夹杂物,夹杂 1 是一种高熔点铝酸钙 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物,夹杂 2 为低熔点铝酸钙 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物,夹杂 3 为低熔点铝酸钙 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物,夹杂 4 为 Al_2O_3 夹杂,试样中未发现 CaO 夹杂与镁铝尖晶石夹杂。

色 3 为亮蓝色,表示钙铝酸盐夹杂 2;颜色 4 为红色,表示钙铝酸盐夹杂 3;颜色 5 为褐色,表示氧化铝夹杂。4 种夹杂物的能谱分析结果如图 4 所示。分析夹杂物的形成是铝基脱氧不锈钢应用钙处理夹杂物改性的过程中,钢中的 Al_2O_3 逐渐转变为钙铝酸盐,随着钙的加入量不断增加,出现了 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的顺序转变,最终形成了 4 种夹杂物,夹杂 1 是一种高熔点铝酸钙 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物,夹杂 2 为低熔点铝酸钙 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物,夹杂 3 为低熔点铝酸钙 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物,夹杂 4 为 Al_2O_3 夹杂,试样中未发现 CaO 夹杂与镁铝尖晶石夹杂。

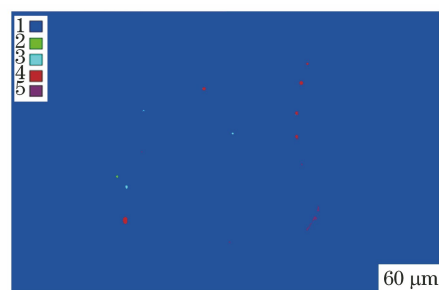


图 3 夹杂物伪彩图

Fig.3 Colorful image of inclusions

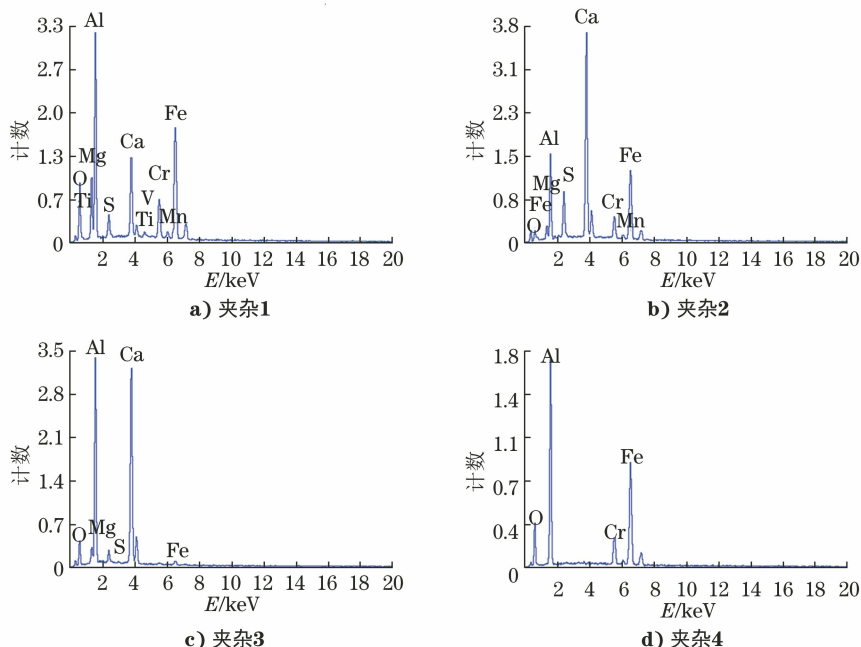


图 4 试样夹杂物的 EDS 谱

Fig.4 EDS spectrum of inclusions in sample: a) inclusion 1; b) inclusion 2; c) inclusion 3; d) inclusion 4

MLA 系统提供了一款功能强大的统计分析软件,在前期测试过程中通过获取背散射图像与能谱叠加的信息,可直接提供自定义化学分类后每种夹

杂物的数量、面积、面积百分比、粒径分布等数据,这些原始数据还可以根据研究需求进行重新归类,以实现后期数据的编程处理。该试验中的夹杂物



MLA 分析测试结果与夹杂物种类统计结果如表 1 所示,可见 4 种夹杂中数量与面积占比最多的为钙铝酸盐(夹杂 3),其次为氧化铝夹杂;试样测试面积超过 83 mm^2 ,夹杂物颗粒总数为 940 颗,每平方米夹杂物数量为 11 颗。MLA 软件可以根据夹杂物的分类对每种夹杂物分别进行粒径统计,在识别分类中针对粒径的统计结果有多种表征模式,可以根据测试对象的形态特征选择等效椭圆或最长径模式。根据前期扫描电镜观察结果,该不锈钢试样中夹杂物多数接近球形,因此在统计分析中选择等效圆模式,统计结果如表 2 所示。可见所有夹杂物中钙铝酸盐(夹杂 3)的尺寸最大,为 $27 \mu\text{m}$;夹杂物的最小尺寸为 $0.62 \mu\text{m}$,表明基于钨灯丝扫描电镜的 MLA 系统在夹杂物分析领域的检测下限可以达到 $0.62 \mu\text{m}$;钙铝酸盐(夹杂 1)粒径集中在 $2.4 \sim 3.4 \mu\text{m}$ 区间,最大为 $6.8 \mu\text{m}$;钙铝酸盐(夹杂 2)粒

径集中在 $3.4 \sim 4.8 \mu\text{m}$ 区间,最大为 $13.5 \mu\text{m}$;钙铝酸盐(夹杂 3)粒径集中在 $4.8 \sim 6.8 \mu\text{m}$ 区间,最大为 $27 \mu\text{m}$;氧化铝(夹杂 4)粒径集中在 $3.4 \sim 4.8 \mu\text{m}$ 区间,最大为 $9.6 \mu\text{m}$; $10 \mu\text{m}$ 以上夹杂大部分为钙铝酸盐(夹杂 3)。

表 1 试样中夹杂物的 MLA 统计结果

Tab.1 MLA statistics results of inclusions in sample

名称	颗粒数	面积/ μm^2	面积 百分比/%	面积相对 百分比/%
钙铝酸盐(夹杂 1)	168	1 513.61	0.001 815	8.807 7
钙铝酸盐(夹杂 2)	108	1 315.95	0.001 578	7.657 6
钙铝酸盐(夹杂 3)	364	10 455.83	0.012 54	60.853 1
氧化铝(夹杂 4)	300	3 897.55	0.004 674	22.681 6
钢基体	—	83 363 221.81	99.979 392	0
合计	940	83 380 404.75	100	100

表 2 试样中夹杂物粒径分布的 MLA 统计结果

Tab.2 MLA statistics results of particle size distribution in sample

粒径/ μm	钙铝酸盐(夹杂 1)		钙铝酸盐(夹杂 2)		钙铝酸盐(夹杂 3)		氧化铝(夹杂 4)	
	含量/%	累计 ¹⁾ /%	含量/%	累计/%	含量/%	累计/%	含量/%	累计/%
27					0.00	100.00		
19					2.92	97.08		
13.5			0.00	100.00	12.50	84.58		
9.6			9.50	90.50	16.06	68.51	0.00	100.00
6.8	0.00	100.00	14.97	75.53	22.83	45.68	6.30	93.70
4.8	16.87	83.13	33.54	42.00	28.03	17.65	25.62	68.08
3.4	45.03	38.11	20.88	21.11	13.34	4.31	53.37	14.71
2.4	33.40	4.70	15.85	5.27	4.08	0.23	14.00	0.71
1.75	3.91	0.80	3.82	1.45	0.15	0.08	0.64	0.07
1.2	0.57	0.23	0.94	0.51	0.06	0.02	0.05	0.02
0.87	0.19	0.04	0.39	0.12	0.02	0.01	0.02	0.00
0.62	0.04	0.00	0.12	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00

注: 1) 累计用于统计夹杂物存在的粒级占比分布中的汇总情况,单粒级说明夹杂分布的主要粒级区间,100%累计说明夹杂全部分布于此粒级以下区间段。

3 结论及建议

(1) 利用 MLA 系统对面积超过 83.3 mm^2 不锈钢试样的夹杂物进行了粒径、成分及含量的表征。得出试样中含有 4 类不同的夹杂物,分别为 3 种不同熔点钙铝酸盐夹杂和氧化铝夹杂,其中高熔点钙铝酸盐夹杂的面积相对百分比为 8.807 7%,尺寸集中在 $5 \mu\text{m}$ 以下;氧化铝夹杂面积相对百分比为 22.681 6%,尺寸集中在 $5 \mu\text{m}$ 以下。

(2) 炼钢过程中,铝钙脱氧处理可以将有害夹杂改性为低熔点钙铝酸盐夹杂,该试样中夹杂物改

性可通过增加钙的添加量或改善生产工艺进一步降低氧化铝夹杂的含量,同时提升总夹杂中低熔点钙铝酸盐的含量,进而提高钢铁材料的洁净度。

(3) MLA 系统对钢铁材料可实现最小粒径为 $0.62 \mu\text{m}$ 的夹杂物检测;可制备标准尺寸试样或根据试样尺寸定制样品台实现连续测试;可根据能谱测试结果实现夹杂物种类、粒径、面积的统计。相对于扫描电镜结合能谱仪的直观分析,MLA 系统可高效的进行钢铁材料夹杂物分析,以促进炼钢工艺的改善。

(下转第 25 页)

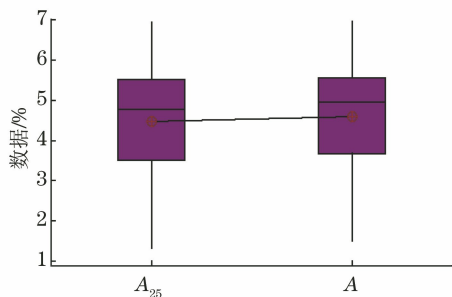


图6 A_{25} 和 A 的箱体图

Fig.6 Boxgraph of A_{25} and A

表2 两种方法测得的断后伸长率配对 T 检验结果

Tab.2 Paired T test results for the percentage elongation after fracture measured by two methods

断后伸长率	样本数 N	平均值/%	标准差/%	平均值标准误差/%
A_{25}	78	4.48	1.35	0.15
A	78	4.60	1.33	0.15

果或更极端结果出现的概率,并由 FISHER R A 首先提出 P 值取 0.05 来表示发生的概率非常小,因此 P 值越大,接受原假设的理由越充分。从 MINITAB 软件分析结果可知, $P=0.565>0.05$,故接受原假设 H_0 ($A_{25}-A=0$),即认为人工测量的断后伸长率 A_{25} 与引伸计自动测量的断后伸长率 A 的均值之差为 0 的假设成立;置信区间为 $(-0.549, 0.301)$,区间包含 0,表示两个总体均值没有明显差异。

3 结论

(1) 利用改进的引伸计自动测量铍材的断后伸长率,可得到准确可靠的结果,可以替代常规的人工测量方法。

(2) 采用引伸计法无需标出试样原始标距,可以减少由于绘制标距所带来的铍粉尘危害;无需使

用显微镜测量标距,可以减少人为误差和眼部疲劳,因此可推荐应用于现场生产检验,有利于减少对试验操作人员的健康损害,降低劳动强度,提高工作效率,在一定程度上可减少检验过程中试验人员操作造成的偶然误差,使断后伸长率的测试更快捷、数据更准确。

(3) 采用改进的引伸计自动测量的断后伸长率值较人工测量的偏高,在试样断后伸长率要求余量较小的情况下,使用引伸计法可能更满足测试要求。

参考文献:

- [1] 叶宏德.对金属材料拉伸试验方法标准的几点思考[J].理化检验(物理分册),2014,50(6):394-395.
- [2] 孙红云.金属材料拉伸试验的影响因素及操作要求[J].现代测量与实验室管理,2008,16(6):27-29.
- [3] 张子富,李美岁,张健康,等.使用横梁位移测定铍材的断后伸长率[J].理化检验(物理分册),2018,54(1):15-19.
- [4] 高怡斐,赵海声,郑建平,等.两种方法测定冷轧薄板应变硬化指数、塑性应变比和伸长率的结果比较[J].理化检验(物理分册),2002,38(10):431-433.
- [5] 汤海芳,王豹,郑翠军,等.Q345R 钢板断后伸长率不合格原因分析[J].理化检验(物理分册),2016,52(4):287-290.
- [6] 王俊.金属材料室温拉伸试验的不确定度的评定[J].理化检验(物理分册),2013,49(7):448-456.
- [7] 吴伟,杨宏飞.DC03 冷轧钢板断后伸长率测试结果的影响因素及其不确定度评定[J].理化检验(物理分册),2017,53(5):314-318.
- [8] 赵彦玲.质量专业理论与实务(中级)[M].哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2010.
- [9] 马林,何桢.六西格玛管理[M].北京:中国人民大学出版社,2004.

(上接第 21 页)

参考文献:

- [1] 任英,张立峰,杨文.不锈钢中夹杂物控制综述[J].炼钢,2014,30(1):71-78.
- [2] 王克杰,王洪亮,黄港明,等.洁净钢检测新技术——钢坯镜面加工及全端面检测[J].理化检验(物理分册),2015,51(12):839-844.
- [3] 雷娜,井含文,毛峰.钢中非金属夹杂物的几种检测方法分析[J].冶金信息导刊,2017(5):13-16.
- [4] 吕建刚,肖李鹏.钢中非金属夹杂物及其金相检验[J].理化检验(物理分册),2015,51(4):229-233.
- [5] 马芳,王滨.国内外钢中非金属夹杂物检验标准解析

[J].理化检验(物理分册),2016,52(6):405-408.

- [6] 刘超,郑士健,张波,等.316F 不锈钢中 MnS 夹杂的电子显微学分析[J].电子显微学报,2008,27(4):300-305.
- [7] 张淑兰,许海峰,杜敏,等.扫描电镜测定夹杂物的影响因素探讨[J].冶金分析,2017,37(12):7-14.
- [8] 贾木欣.国外工艺矿物学进展及发展趋势[J].矿冶,2007,16(2):95-99.
- [9] GU Y. Automated scanning electron microscope based mineral liberation analysis an introduction to JKMR/FEI mineral liberation analyser[J]. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2003,2(1):33-41.