

钢中稀土硫化物、稀土硫氧化物及 稀土氧化物的测定

刘钢耀^{1,2}, 袁晓鸣^{1,2}, 李智丽^{1,2,3}, 杨翰泉^{1,2}, 王宴秋^{1,2}, 张鑫¹

1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古自治区稀土钢产品研发重点实验室, 内蒙古 包头 014010;
3. 北京包钢钢铁技术有限公司, 北京 100083)

摘要: 稀土钢样品通过电解, 将钢中稀土夹杂物与基体分离。分别通过不同溶剂、水浴时间及化学实验研究稀土硫化物、稀土硫氧化物及稀土氧化物的分离, 建立科学可靠的分析方法。验证试验表明, 样品检测的精密度结果良好, 相对标准偏差小于10%; 等离子体质谱法与光度法比照实验两种方法的检测结果吻合。分析方法为稀土在钢中的机理研究提供重要的技术支撑。

关键词: 稀土硫化物; 稀土硫氧化物; 稀土氧化物; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O652

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2025)04-0083-04

Determination of Rare Earth Sulfides, Rare Earth Sulfur Oxides and Rare Earth Oxides in Steel

Liu Gangyao^{1,2}, Yuan Xiaoming^{1,2}, Li Zhili^{1,2,3}, Yang Hanxiao^{1,2},
Wang Yanqiu^{1,2}, Zhang Xin¹

1. Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;
2. Inner Mongolia Key Laboratory of Rare Earth Steel Products Research & Development, Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;
3. Beijing Baotou Steel Technology Co., Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: The rare earth inclusions in rare earth steel sample are separated from the matrix by electrolysis. The separations of rare earth sulfides, rare earth sulfur oxides and rare earth oxides are studied through different solvents, water bath time and chemical tests so that the scientific and reliable analytical method is established. The verification tests indicated that the results of precision for sample detection were good and relative standard deviation was less than 10%; for the comparative experiment of inductively coupled plasma mass spectrometry and spectrophotometry, detection results of the two methods were consistent. The analytical method could provide important technical supports for mechanism studies of rare earths in steel.

Key words: rare earth sulfides; rare earth sulfur oxides; rare earth oxides; inductively coupled plasma mass spectrometry

稀土在钢中以夹杂物、固溶态和金属间化合物的形态存在,其在炼钢过程中具有变质夹杂、净化钢液、微合金化等作用。与此同时,它还可以减少钢中条状硫化物夹杂的数量,改善钢的机械性能,尤其是耐磨性能、耐蚀性能,同时在提高冲击韧性方面作用尤为明显。稀土钢的成分和冶炼工艺固会影响夹杂物的类型、组成和形态等,其不容忽视的是稀土与氧和硫等亲和力强的非金属元素的结合。由于稀土元素具有很强的金属性,因此极易与这些非金属元素结合,从而改变钢中夹杂物的种类,使其转变为稀土氧化物、稀土硫氧化物、稀土硫化物等稀土类夹杂物。稀土含量的变化会对夹杂物的类型、组成和形态产生影响,也会对炼钢的连铸工艺产生直接影响。除此之外,在钢中添加稀土还可以明显改变钢中夹杂物的分布,当钢中稀土总含量较低时,稀土大部分以氧化物、硫化物或硫氧化物存在,很难形成金属间化合物,其夹杂物具有分布弥散和颗粒细小的特点。

本文梳理了关于钢中稀土夹杂物检测分析的研究报道。文献^[1]以试样为阳极,不锈钢为阴极,在外加电流和非水电解液中,进行阳极电化学溶解,从基体中分离碳化物和夹杂物,由稀土夹杂物与碳化物等组成的阳极残渣,经化学处理,转化成溶液,最后用 DBC-偶氮胂显色剂直接分光光度测定稀土夹杂物的总量。文献^[2]采用电化学法对稀土夹杂物、固溶稀土分离及测定进行系统研究。在稀土钢化学检测领域,包钢自研完成钢中稀土分量、稀土夹杂总量和固溶稀土检测分析的作业指导书。开展稀土在钢中的作用机理研究,了解稀土夹杂物的种类和含量的变化及其相关物理性能的关系,有助于优化钢中稀土加入工艺,合理调控稀土夹杂物组成,拓展稀土钢的研究内容,大力推动稀土钢的开发。

本文主要围绕加入钨铁和铈铁合金的稀土钢中稀土硫化物、稀土硫氧化物及稀土氧化物的分离和检测进行研究,采用等离子体质谱法完成了稀土类夹杂物的检测,夹杂物含量以钨和铈含量表征,填补了包钢在稀土夹杂物分离及检测领域的空白。

1 实验过程

1.1 主要仪器

实验仪器为美国 PE 公司生产的 ELAN DRC-e

四级杆等离子质谱仪,配置动态反应池,工作参数见表 1。选用干扰少、丰度高的^{138, 906}La 和^{139, 905}Ce 作为实验用同位素。

表 1 等离子质谱仪工作参数

项目	参数
功率/W	1 100
等离子气流量/(L·min ⁻¹)	15
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	1.2
载气流量/(L·min ⁻¹)	0.85
进样速度/(L·min ⁻¹)	1.5
透镜电压	自动
采样锥/mm	Φ1.1
截取锥/mm	Φ0.9
扫描方式	跳峰
重复次数	3

1.2 主要试剂及试样

主要试剂包括电解液:1%氯化锂+5%三乙醇胺+5%乙二醇的乙醇溶液;盐酸:ρ约1.19 g/mL;硝酸:ρ约1.42 g/mL;高氯酸:ρ约1.68 g/mL;30%过氧化氢;5%碘-甲醇溶液;1%醇钠;1.00 mg/mL 钨标准溶液;1.00 mg/mL 铈标准溶液;实验用水为去离子水。

试样取自现场生产的 Q355BRE(加入稀土 La)钢样、26CrMo47VRE(加入稀土 Ce)钢样,全部机加工为 Φ8 mm×100 mm 的电解用柱状试样。

1.3 实验方法

250 mL 玻璃烧杯中加入 250 mL 电解液,放入不锈钢阴极,将其放在冷藏柜中冷却至 -15 ℃。用导线将称量过的电解试样(作为阳极)和不锈钢阴极与硅整流器连接,接通电源,电流调节为 0.3~0.6 A,电解约 1 h,取出试样,用胶皮擦棒将试样上的附着物(稀土夹杂物)擦洗至烧杯中,洗净试样,过滤掉烧杯中的残渣,试样干燥后称量。

稀土硫化物的分离:将残渣转移到烧杯中,加入 40 mL 碘-甲醇溶液和 1 mL 甲醇钠溶液,于 50 ℃水浴中静置 1 h,然后过滤,滤液蒸干后,加入 5 mL 硝酸直至近干后,再加 2 mL 高氯酸,加热至冒烟,冷却转移至 100 mL 容量瓶中,定容,采用质谱仪测定稀土硫化物中的稀土含量。

稀土硫氧化物的分离:将分解稀土硫化物的残渣置于烧杯中,加入 50 mL 硝酸溶液(2%)于 50 °C 水浴中静置 30 min,过滤,洗涤残渣,收集滤液,转移至 100 mL 容量瓶中,定容,采用质谱仪测定稀土硫氧化物中的稀土含量。

稀土氧化物的分离:将分解稀土硫氧化物残渣转移至 250 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸分解残渣,然后分别再加入 5 mL 盐酸和 5 mL 过氧化氢,待反应溶液澄清后,转移至 100 mL 容量瓶定容,采用质谱仪测定稀土氧化物中的稀土含量。

2 实验结果与讨论

2.1 稀土硫化物的分离和测定

表 2 碘 - 甲醇浓度的影响

%

稀土含量	1%	3%	5%	7%
稀土硫化物中分离出来的 La	0.000 71	0.000 85	0.000 91	0.000 90
稀土硫化物中分离出来的 Ce	0.004 8	0.006 5	0.006 8	0.007 0

表 3 水浴时间的影响

%

稀土含量	30 min	60 min	90 min	120 min
稀土硫化物中分离出来的 La	0.000 41	0.000 87	0.000 90	0.000 85
稀土硫化物中分离出来的 Ce	0.000 31	0.006 8	0.006 5	0.007 0

由表 2 和表 3 的实验结果可知,随着碘 - 甲醇浓度的增加和水浴时间的增加,稀土硫化物中分离出来的稀土含量逐渐趋于一致。当碘 - 甲醇浓度在 3% ~ 7%,水浴时间在 60 min ~ 90 min 的条件下,实验结果的标准偏差均小于 10%。在实际测定中,由于碘 - 甲醇溶液水浴时挥发较快,溶液容易蒸干,会影响下一步稀土硫氧化物的分离,所以确定稀土硫化物分离采用“5% 浓度的碘 - 甲醇溶液 + 60 min 水浴”的检测方法。

稀土硫化物属于不稳定稀土夹杂物,通常采用碘的甲醇溶液进行分离提取。经测定,甲醇的 pH 值约为 7.0,浓度 5% 的碘 - 甲醇溶液的 pH 值约为 3.0,可能形成 H₂O 与 HI,提高溶液的酸度,可以将稀土硫化物进行置换分离。在实际测定中,为了防止在高酸度下浸蚀其他夹杂物,在碘 - 甲醇溶液中加入适量碱性的甲醇钠溶液。甲醇的沸点为 64.7 °C,为了提高反应速率,实验方案将水浴温度设定为 50 °C,水浴时间设定为 30 min、60 min、90 min 和 120 min,碘 - 甲醇浓度分别取 1%、3%、5% 和 7%,分别以碘 - 甲醇浓度和水浴时间为研究变量进行稀土硫化物分离试验,结果见表 2 和表 3。

2.2 稀土硫氧化物的分离和测定

采用酸溶法分离钢中一些稳定的氧化物,酸溶液一般常用硝酸和盐酸。由于硝酸具有强氧化性和强酸性,可以分解钢中的渗碳体,因此在夹杂物的分离方面得到了广泛应用。文献^[3]采用浓度 2% 的硝酸溶液在 50 °C 下分离稀土硫氧化物。本文采用文献^[3]的分析方法研究水浴时间对分离结果的影响,结果如表 4 所示。

表 4 水浴时间的影响

%

稀土含量	时间				
	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
稀土硫氧化物中分离出来的 La	0.003 0	0.003 6	0.004 3	0.004 5	0.004 2
稀土硫氧化物中分离出来的 Ce	0.003 8	0.004 6	0.005 3	0.005 7	0.005 5

由表 4 可知,实验在水浴 30 min 后,稀土硫化物中分离出来的稀土含量结果趋于稳定,可以表明稀土硫化物已全部溶解。

2.3 稀土氧化物的分离和测定

稀土硫化物经过分离后,通过醋酸纤维膜进行过滤,获得稀土氧化物残渣。将残渣转移至 250 mL 玻璃烧杯中,分别加入“5 mL 硝酸、5 mL 盐酸和 5 mL 过氧化氢”与“5 mL 硝酸和 2 mL 高氯酸”混合溶液分解残渣,待溶液清亮无浑浊和高氯酸冒烟后,取下烧杯冷却后,转移溶液至 100 mL 容量瓶中,定容,通过质谱仪测定稀土氧化物中的稀土含量,结果见表 5。

表 5 不同反应体系的影响 %

反应体系	稀土氧化物中的 La	稀土氧化物中的 Ce
硝酸 + 盐酸 + 过氧化氢	0.007 1	0.003 8
硝酸 + 高氯酸	0.006 4	0.004 0

采用“硝酸 + 盐酸 + 过氧化氢”反应体系与“硝酸 + 高氯酸”反应体系均可测定稀土氧化物的夹杂物含量。高氯酸属于强氧化剂,反应前需要加入浓

硝酸破坏有机物后,才能加入高氯酸继续反应,由于二者反应剧烈存在一定的危险性,因此选择“硝酸 + 盐酸 + 过氧化氢”反应体系测定稀土氧化物的夹杂物含量。

2.4 稀土夹杂物中的稀土元素检出限和测定下限的确定

连续 10 次测定空白溶液,检测的稀土 La、Ce 空白平均值分别为 0.000 001 5% 和 0.000 001 8%,标准偏差为 0.000 007% 和 0.000 006%。以空白实验标准偏差的 3 倍计算,得到 La 和 Ce 的检出限为 0.000 021% 和 0.000 018%,以空白实验标准偏差的 10 倍计算出 La、Ce 的测定下限为 0.000 21%、0.000 18%。

2.5 精密度实验

26CrMo47VRE 稀土钢样按照上述样品处理方法,分别独立 6 次电解分离提取稀土硫化物、稀土硫化物、稀土氧化物,通过等离子体质谱仪测定各分离产物中的稀土 Ce 含量,测定结果和相对标准偏差见表 6。结果表明,以单一稀土元素含量表征微量稀土夹杂物的相对标准偏差(RSD) $\leq 10\%$,方法具有良好的精密度,满足测定要求。

表 6 精密度实验结果 %

夹杂物	Ce		RSD
	测定值	平均值	
稀土硫化物	0.007 2, 0.006 8, 0.007 2, 0.008 0, 0.008 2, 0.007 2	0.007 4	7.34
稀土硫化物	0.005 8, 0.006 0, 0.005 5, 0.005 3, 0.005 0, 0.005 4	0.005 5	6.51
稀土氧化物	0.000 44, 0.000 42, 0.000 38, 0.000 44, 0.000 36, 0.000 38	0.000 40	8.54

2.6 准确度实验

目前,稀土夹杂物的分离检测方面还没有标准物质,为了验证方法的准确度,分别采用等离子体质谱法和 DBC - 偶氮胂分光光度法,选取加入铈铁合金的 26CrMo47VRE 和加入镧铁合金的 Q355BRE 钢

种进行方法比对,以 Ce 和 La 表征钢中稀土硫化物、稀土硫化物及稀土氧化物的含量,实验结果见表 7。两种方法测定结果在偏差范围内,满足检测的准确度要求。

表 7 准确度实验结果 %

样品	方法	稀土硫化物中的稀土含量	稀土硫化物中的稀土含量	稀土氧化物中的稀土含量
26CrMo47VRE (Ce)	质谱法	0.007 2	0.005 5	0.000 42
	光度法	0.007 8	0.006 0	0.000 50
Q355BRE (La)	质谱法	<0.000 2	0.004 6	0.007 2
	光度法	<0.000 2	0.004 4	0.007 8

2.6 准确度实验

选择国家标准物质钒铁 2[#] (YSBC 28637 - 2011) 溶解后, 稀释 10 倍测定钒含量, 使用未稀释的原液进行硅、锰、磷含量的测定, 测定结果见表 10。

表 10 硅、锰、磷、钒元素的准确度实验(质量分数) %

测定元素	测定值	标准值	差值
Si	1.886	1.890	-0.004
Mn	0.365	0.362	0.003
V	4.733	4.732	0.001
P	0.088	0.090	-0.002

从表 10 可以看出, 测定值与标准值之差均小于 0.005%, 满足要求。

2.7 加标回收实验

选择国家标准物质钒铁 2[#] (YSBC 28637 - 2011) 溶解后, 在稀释 10 倍的溶液中加入相应钒标准溶液, 在未稀释的原液中加入硅、锰、磷相应标准溶液, 使用 ICP - AES 测定硅、锰、磷、钒元素含量, 测定结果见表 11。

从表 11 可以看出, 测定值与标准值之差均小于 0.006%, 回收率在 99.5% ~ 110% 之间, 满足要求。

表 11 钒铁标准物质加标回收实验

测定元素	加入标准溶液量	标准值	合成标准值	测定值	差值	回收率
Si	10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 加入 10 mL	1.890	1.990	1.984	0.006	99.70
Mn	100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 加入 15 mL	0.362	1.862	1.864	-0.002	100.11
V	10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 加入 10 mL	4.732	4.832	4.828	0.004	99.92
P	100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 加入 8 mL	0.090	0.890	0.894	-0.004	100.45

3 结束语

通过绘制工作曲线并测定本方法的检出限与定量限, 选择钒碳合金、钒铁标准物质进行精密度、准确度验证, 测定结果均满足要求。本方法可实现使用电感耦合等离子体发射光谱仪联合测定钒碳合金中硅、锰、磷、钒元素, 提高了检测过程的时效性, 可以满足钒碳合金质量的验收要求。

参 考 文 献

- [1] 徐权, 梅东升, 俞梦文, 等. 钒在钢轨钢中的作用研究[J]. 钢铁, 2001, 36(6): 44 - 47.
- [2] 成勇. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钒铁中 18 种元素[J]. 冶金分析, 2011, 31(11): 48 - 53.
- [3] 杨新能, 冯宗平, 羊绍松, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒铁合金中杂质元素[J]. 冶金分析, 2014, 34(11): 37 - 41.

(上接第 86 页)

3 结束语

采用碘 - 甲醇和甲醇钠溶液分离测定稀土硫化物、2% 硝酸分离测定稀土硫氧化物与“硝酸 + 盐酸 + 过氧化氢”混合溶液分离测定稀土氧化物, 实现了稀土硫化物、稀土硫氧化物及稀土氧化物等稀土夹杂物中的单一稀土 La 含量与 Ce 含量的测定, 为钢中稀土加入工艺优化及稀土在钢中的机理研究提供了重要技术支持。

参 考 文 献

- [1] 宋月芳, 罗伟. 低合金钢中稀土夹杂物总量的测定[J]. 宝钢技术, 1994(2): 37 - 41.
- [2] 朱惠兰. 钢中固溶稀土的分离与分析方法[J]. 冶金分析, 1990, 10(1): 56 - 57.
- [3] 实用冶金分析 - 方法与基础[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1990.