内蒙古科技大学学报

2026年**9**月　第**45**卷　第**03**期

目　　次

01　闪速烧结理论、技术与装备的发展……张新房　姚刚　周梦程（205）

02　高性能Fe-Si-Al软磁复合材料制备与结构优化研究
……李凯旋　刘力　汪俊,等（221）

03　脉冲强磁场固态处理车用6063铝合金的组织结构和力学性能
……李桂荣　田清华　曹自立,等（228）

04　五流通道式感应加热中间包温度场数值模拟研究
……马子涵　刘士瑞　曾红波,等（234）

05　稀土Ce微合金化对X80管线钢微观组织及抗氢脆性能的影响
……赵智强　蒋伟　张润东,等（243）

06　碱度对超高拉速薄板坯保护渣析晶行为影响研究
……魏然　曾亚南　李俊国,等（253）

07　硅晶片化学机械抛光液研究进展……张聪　张光莹　李佩悦,等（261）

08　石墨基吸附剂的制备及其从低浓度稀土溶液中高效吸附La^{3+}研究
……刘嘉铭　陈紫良　何世伟,等（267）

09　冶金渣制备新型微晶玻璃-发泡陶瓷复合材料研究
……李晨希　赵伟　黄晓峰,等（277）

10　轧制热处理对异构镍微观组织及力学性能的影响
……陶浩　龙洋　韩知豫,等（286）

11　锰球团对转炉脱硫冶炼的影响及智能预测……谷杰　李世健　秦振,等（293）

12　全精矿热风协同富氧强化烧结技术研究……李慧　王梁　潘建,等（300）

稿约 …… (封三)

期刊基本参数：ISSN 2095－2295＊CN 15－1357/N＊1982＊q＊16＊110＊zh＊P＊￥12.00＊1000＊12＊2026－09

JOURNAL OF INNER MONGOLIA UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

September, 2026 Vol.45, No.3

CONTENTS

01 Toward the development of flash sintering theory, technology, and equipment
……*ZHANG Xinfang, YAO Gang, ZHOU Mengcheng*（205）

02 Research on the preparation and structural optimization of Fe-Si-Al soft magnetic composite materials with low loss and high heat dissipation performance ……*LI Kaixuan, LIU Li, WANG Jun, et al.*（221）

03 Microstructure and mechanical properties of 6063 aluminum alloy for automobiles subject to solid-state treatment by pulsed strong magnetic field……*LI Guirong, TIAN Qinghua, CAO Zili, et al.*（228）

04 Numerical simulation study on temperature field of five-strand tundish with induction heating
……*MA Zihan, LIU Shirui, ZENG Hongbo, et al.*（234）

05 The Effect of Ce microalloying on the microstructure and hydrogen embrittlement resistance of X80 pipeline steel ……*ZHAO Zhiqiang, JIANG Wei, ZHANG Rundong, et al.*（243）

06 Influence of basicity on the crystallization behavior of mold flux for ultra-high speed thin slab casting
……*WEI Ran, ZENG Yanan, LI Junguo, et al.*（253）

07 Research progress on chemical mechanical polishing slurries for silicon wafers
……*ZHANG Cong, ZHANG Guangying,LI Peiyue, et al.*（261）

08 Preparation of graphite-based adsorbents and study on their high-efficiency adsorption of La^{3+} from low-concentration rare earth solutions ……*LIU Jiaming, CHEN Ziliang, HE Shiwei, et al.*（267）

09 Research on novel glass-ceramic-foamed ceramic composites prepared from metallurgical slag
……*LI Chenxi, ZHAO Wei, HUANG Xiaofeng, et al.*（277）

10 The influence of rolling heat treatment on the microstructure and mechanical properties of heterogeneous nickel
……*TAO Hao, LONG Yang, HAN Zhiyu, et al.*（286）

11 Impact of manganese pellets on desulfurization smelting in converters and its intelligent prediction
……*GU Jie, LI Shijian, QIN Zhen, et al.*（293）

12 Synergistic strengthening process of hot air and oxygen enrichment for all-concentrates sintering
……*LI Hui, WANG Liang, PAN Jian, et al.*（300）

闪速烧结理论、技术与装备的发展

张新房[1,2*],姚刚[1],周梦程[1]
(1. 内蒙古科技大学 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室、稀土产业学院、材料科学与工程学院,内蒙古 包头 014010;2.北京科技大学 冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘 要:烧结是粉末冶金材料制备过程中实现粉体向块体转变的关键工序,其过程涉及复杂的热力学与动力学耦合行为,直接决定材料的显微结构与宏观性能。传统烧结技术普遍存在烧结温度高、烧结时间长、能源消耗大等问题,亟需开发出节能增效的烧结技术。闪速烧结作为一种典型的电场辅助烧结技术,可在外加电场作用下,于秒级至分钟级时间尺度内实现材料的快速致密化,其相较传统烧结所需的十余小时工艺周期显著压缩一至两个数量级,为粉末冶金材料的低能耗、短流程制备提供了新的技术路径。本综述首先概述了烧结的基础理论与外场辅助烧结技术的发展,重点关注了闪速烧结的技术原理、实验方法及典型特征。随后,总结了闪速烧结在陶瓷材料、金属基复合材料和能源相关材料中的应用最新进展,强调了其在微观结构调控方面的独特优势。同时,结合闪速烧结装备由实验室装置向压烧一体化及工程化成套装备发展的趋势,讨论该技术在工艺可控性、尺寸放大化及规范标准化方面所面临的挑战。最后,对闪速烧结技术在材料低碳短流程制备与工程应用中的未来发展进行了展望。

关键词:粉末冶金;闪速烧结;多物理场耦合;快速致密化;烧结装备
中图分类号:TF124.5 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2026)03-0205-16 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.001

Toward the development of flash sintering theory, technology, and equipment

ZHANG Xinfang[1,2*], YAO Gang[1], ZHOU Mengcheng[1]
(1.Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare Earth Resources, Ministry of Education, School of Rare Earth Industry, School of Materials Science Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 0l4010, China; 2.School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Sintering is a key process in the preparation of powder metallurgy materials to achieve the transformation from powder to bulk. The process involves complex thermodynamic and kinetic coupling behaviors, which directly determine the microstructure and macroscopic properties of the material. Traditional sintering techniques commonly suffer from problems such as high sintering temperature, long sintering time, and high energy consumption, and there is an urgent need to develop energy-saving and efficient sintering technologies. Flash sintering, as a typical electric field assisted sintering technology, can achieve rapid densification of materials under an applied electric field within extremely short period from seconds to minutes. Compared with the processing cycles of conventional sintering that typically require more than ten hours, flash sintering can shorten the overall densification time by one to two orders of

* **基金项目:**2024年重大创新平台(基地)建设科技支撑项目(XM2024XTGXQ16);科技"突围"工程"揭榜挂帅"项目(2025KJTW0003);高校青年教师科研创新能力支持项目(SRICSPYF-BS2025063);学科群联合科研项目资助。
作者简介:张新房,男,二级教授,E-mail:xfzhang@ustb.edu.cn
收稿日期:2026-01-31

magnitude, providing a promising pathway for low-energy and short-process fabrication of powder metallurgy materials. This review first outlines the fundamental theory of sintering and the development of field assisted sintering technology, with a focus on the technical principles, experimental methodologies, and characteristic features of flash sintering. Subsequently, the latest developments in the application of flash sintering in ceramic materials, metal matrix composites, and energy related materials were summarized, emphasizing its unique advantages in microstructure control. At the same time, considering the ongoing evolution of flash sintering equipment from laboratory devices to integrated pressure-assisted and engineering-scale equipment, the challenges faced by this technology in terms of process controllability, size amplification, and standardization are discussed. Finally, the future development of flash sintering technology in low-carbon short process material preparation and engineering applications was discussed.

Key words: powder metallurgy; flash sintering; multiphysics field coupling; rapid densification; sintering equipment

1 引言

在粉末冶金的传统工艺体系中,制粉、压制与烧结构成产品制造的3大核心工序。其中,烧结过程导致材料产生粉体到块体的物相转变,是决定材料显微组织结构与宏观服役性能的关键环节,其工艺水平与粉末冶金产品的质量和成本直接关联。若烧结工艺参数控制不当,极易导致致密化不足、晶粒粗化等问题,进而造成原材料与能源的显著浪费,因此烧结工序在整个粉末冶金产品生产流程中具有极其重要作用[1-3]。当前,烧结研究已由早期以宏观致密化为目标的经验探索,发展到以显微组织结构调控为核心的深入解析,并进一步延伸至微纳尺度烧结行为的机制明晰[4]。基于工程应用角度,烧结过程涉及烧结温度、保温时间、升降温速率以及烧结气氛等多种相互耦合的工艺变量,是粉末冶金工艺流程中工艺复杂性高,参数不确定性大,能耗和周期最长的关键工序[5]。以常规真空/气氛烧结为例,材料的致密化通常需要在高温下保温数小时,整个周期往往长达数十小时,成为制约碳排放控制的核心瓶颈之一。因此,面对材料的高性能、低成本和绿色制造的发展需求,亟需突破传统烧结方式技术局限,发展高效率、低能耗的先进烧结技术,并建立对关键烧结变量的精确调控策略,从而在保证材料性能稳定可控的同时有效降低制造成本和能源消耗。烧结工艺参数的合理选择,依赖于对烧结致密化机理与物相演化规律的系统认知。因此本文围绕烧结过程中材料致密化行为及物相转变机制进行论述,并结合课题组在闪速烧结方面相关研究基础,对该领域的发展现状进行了总结分析,在此基础上对未来技术发展方向和应用前景加以展望。

2 烧结基础理论

烧结技术及其工艺变量的合理选择,本质上依赖于对烧结机理的系统认知。传统烧结过程通常可划分为若干具有不同物理内涵的阶段,其核心科学问题集中体现在致密化行为及相应的物质传输机制。烧结致密化本质上是粉末生坯中孔隙逐步消除、颗粒间持续缩短的过程,该过程主要依赖于固态扩散机制,即物质在粉末颗粒之间的迁移与重排。生坯体系总界面能的降低为致密化提供热力学驱动力,而高温条件则为物质传输过程提供必要的动力学保障。

对于绝大多数材料体系,当烧结温度达到其熔点约一半(~0.5 T_m)时产生明显烧结致密化,其进程受粉末颗粒尺寸的制约。随颗粒尺寸减小,其比表面积和表面能升高,使体系处于更高的自由能状态,从而增强了通过烧结过程降低自由能的热力学驱动力,因此更易在较低温度下发生致密化过程。烧结过程中体系界面能的变化可由式(1)表示[4]:

$$\triangle(\gamma A)=\triangle\gamma A+\gamma\triangle A. \tag{1}$$

式中:γ是生坯的比表面(界面)能,而A是生坯的总表面(界面)面积,$\triangle(\gamma A)$是粉末生坯在致密化和晶粒 长大过程中的总界面能的变化。如图1所示,$\triangle(\gamma A)$主要反映颗粒-孔隙界面向晶界转变所引起的界面能降低,而$\gamma\triangle A$则对应于晶粒粗化导致界面面积减少所产生的界面能下降。这2种界面能降低方式分别主导不同阶段的烧结行为,并对应不同的物质传输机制,进而决定烧结过程演化特征与最终组织状态。

在烧结过程中,物质迁移遵循着从化学势较高的区域(源)向化学势较低的区域(阱)迁移规律。根据物质传输路径的不同,可将扩散机制划分为多种类型,如图1(b)和表1所示。由颗粒表面向颈部发生的表面扩散或晶格扩散,仅引起颈部生长而不导致颗粒中心间距的缩短,因此不产生实际致密

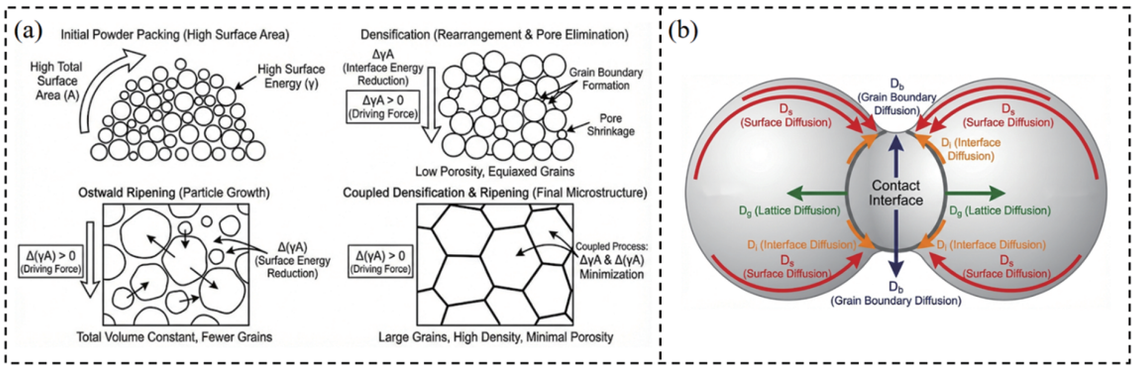


图1 烧结过程

Fig.1 During sintering

(a)烧结过程颗粒形态以及表面能变化过程；(b)烧结过程中的物质扩散路径[4]。

化；而由晶界向颈部的晶界扩散、晶格扩散和由位错参与的塑性流动以及颗粒整体尺度上的粘性流动等机制，则能够有效缩短颗粒间距，从而推动材料致密化。此外，在一定条件下，粘性流动对烧结后期的快速致密度起到促进作用。

表1 烧结过程中的物质传输机制[4]

Table.1 Mass transport mechanisms during sintering

物质传输机制	物质源	物质阱	相关参数
晶格扩散	晶界	颗粒颈部	晶界扩散系数，D_l
晶界扩散	晶界	颗粒颈部	晶界扩散系数，D_b
粘性流动	整个颗粒	颗粒颈部	粘度，η
塑性流动	位错	颈部	塑性流动应力，σ
表面扩散	颗粒表面	颗粒颈部	表面扩散系数
晶格扩散	颗粒表面	颗粒颈部	晶格扩散系数，D_l
蒸发/凝聚	颗粒表面	颗粒颈部	蒸汽压差，$\triangle p$
气体扩散	颗粒表面	颗粒颈部	气体扩散系数，D_g

如图2所示，传统烧结过程通常可分为初期(Initial Stage)、中期(Intermediate Stage)和后期(Final Stage)3个阶段。在假设晶粒动态生长可忽略前提下，这3个阶段分别可采用双球模型、通道孔隙模型和孤立孔隙模型进行近似描述，以分析不同阶段显微结构特征及致密化行为。烧结初期以粉末颗粒颈部的快速形成为主要特征，材料整体致密化程度较低，通常仅为2%~3%，主要发生在较低温度区间(对应传统烧结的升温阶段)，物质传输以表面扩散和气相传输机制为主，该阶段常被称为低温粗化阶段。进入烧结中期后，材料伴随晶粒长大并形成连续孔隙网络，致密度可提高至约93%，此阶段是烧结过程中实现体积收缩和性能提升的关键阶段，物质传输机制由表面扩散逐步转向晶界扩散和体扩散，致密化速率明显提高。当孔隙逐渐由连通状态转变为孤立状态时，烧结进入后期阶段。随着体系界面能进一步降低，致密化速率显著下降，且在多数情况下，孔隙趋于形成能量平衡结构或聚合为大孔隙，使材料难以通过常规烧结完全达到理论密度。同时，孔隙数量的减少削弱了其对晶界的钉扎作用，从而加速烧结后期的晶粒长大。

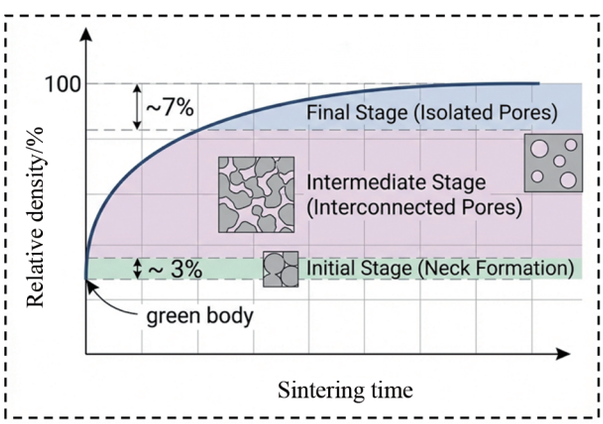


图2 材料烧结3个阶段对应的典型致密化曲线[4]

Fig.2 Typical densification curves for three stage of material sintering

在不同烧结阶段中，主导致密化行为的驱动力和物质传输机制存在显著差异。由颗粒表面曲率差异引起的毛细管压力差、体系内体积空位浓度差以及蒸汽压差在烧结过程中同时存在且相互独立，相应诱发的多种物质传输机制亦可并行发生，不同驱动力和传输机制的相对贡献，随温度、时间及粉末特征参数的变化而动态变化[4]。基于上述机制，Ashby构建了经典的烧结图[4,6-7]，在忽略显著晶粒长大的假设条件下，用于判定特定工艺条件下主导烧

结机制，并定量描述多种机制协同作用下的烧结速率。如图3所示，在给定烧结温度、保温时间及粉末颗粒尺寸等条件下，可利用 Ashby 烧结图判断主导颈部生长和致密化的扩散机制。例如，对于半径约 38 μm 的球形银粉，在 0.8 T_m 条件下烧结，其颈部生长将依次经历表面扩散、晶界扩散和晶格扩散主导的变化过程。通过烧结图中的等时间线，还可预测在固定烧结时间下不同温度条件对烧结颈部生长速率和致密化行为的影响[4]。

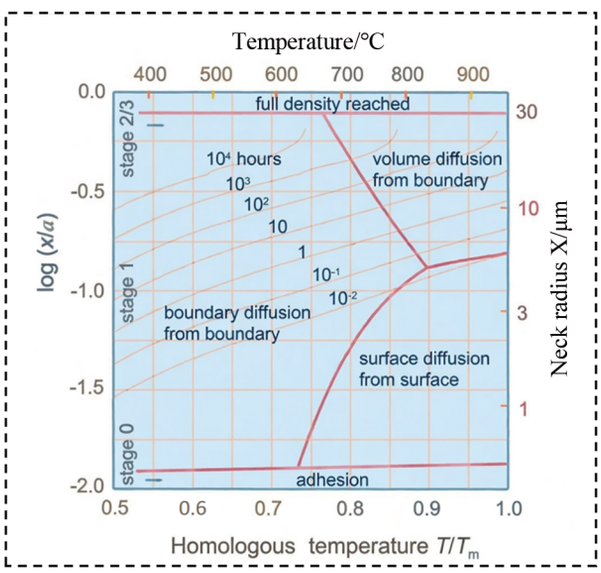


图3 半径为38 μm的银粉团聚体烧结图[4]

Fig.3 Sintering diagram of 30 μm radius siver power agglomerates

在实际工程应用与前沿基础研究中，烧结过程已不再局限于温度、时间、加热速率、颗粒尺寸及气氛等传统工艺参数。通过在烧结过程中引入压力、电场、磁场或超声场等外场变量，可显著改变材料内部的能量分布和物质传输路径，进而调控烧结过程中的主导扩散机制，有效加快致密化进程。正因如此，外场辅助烧结及其变量控制策略已成为当前烧结技术研究的重要方向，并在高效烧结、节能降耗以及新型材料制备等方面展现出广阔的应用前景[8-9]。

3 烧结技术发展概述

3.1 电流辅助烧结技术的发展

传统烧结方法主要依赖炉体辐射传热方式对样品进行由外向内加热，其升降温速率受限，烧结周期较长，是粉末冶金制备流程中耗时最长，耗能最高的关键环节之一。在该条件下，烧结过程中物质传输主要由表面能驱动，致密化速率较低，且对显微结构的调控能力有限，难以兼顾高致密化速率与组织性能协同优化。为突破传统烧结技术在烧结效率和组织调控方面的局限，自20世纪以来，研究人员开始探索在烧结过程中引入外场的新型烧结方法，包括电场辅助烧结、微波烧结和热压烧结等。这类新技术通过引入额外能量输入或场效应，改变烧结过程中的能量输入方式和物质传输行为，从而提高材料的致密化速率并改善其综合性能。按照 GRASSO 等人的定义[10]，凡是在烧结过程中引入外加物理场的技术，均可统称为场辅助烧结技术（Field Assisted Sintering Techniques，FAST），其涵盖微波场、电场、磁场、超声场及等离子体等多种形式。其中，电场辅助烧结（Electric Current Assisted Sintering，ECAS）是目前除热压烧结外发展最为成熟、应用范围最为广泛的一类场辅助烧结技术。

GRASSO 等人[10-11]依据放电持续时间的不同，将 ECAS 技术划分为超快速电流辅助烧结（Ultrafast ECAS，放电时间 < 0.1 s）和常规 ECAS（放电时间 > 0.1 s）2类。Ultrafast ECAS 技术通过高压电容放电产生高能电脉冲，直接作用于粉末生坯实现瞬时烧结，主要适用于导电性能良好的金属材料。该技术通常伴随极端工艺条件，如烧结压力可达 10 GPa、放电电压高达 30 kV、瞬时电流密度可达 100 kA·cm^{-2}、功率密度高达 10^9 mW·mm^{-3}。在放电过程中，能量高度集中于颗粒接触区域，使局部温度在极短时间内急剧升高，从而实现颗粒间的瞬时连接。尽管该技术在实现极限快速烧结方面具有显著优势，但受制于高电压操作带来的安全风险及设备系统复杂性，目前仍主要停留在实验室研究阶段，商业化设备数量有限，仅有少数研究团队开展相关探索[9-10,12]。放电时间大于 0.1 s 的 ECAS 技术则以放电等离子烧结（Spark Plasma Sintering，SPS）和闪速烧结（Flash Sintering，FS）为代表[10]。其中，SPS 在工艺形式上与热压烧结具有一定相似性，在石墨模具中装入粉末，在外加压力条件下完成烧结。不同之处在于，热压烧结主要依赖加热元件对模具和样品进行辐射传热，而 SPS 过程中高强度脉冲直流电流直接通入石墨模具并产生焦耳热，通过热传导方式对粉末进行快

速加热，其烧结时间通常缩短至数分钟以内，升温速率可高达1 000 K·min^{-1}[13]。当粉末生坯具备良好导电性时，脉冲电流还可直接通过样品本体，在产生焦耳热的同时引入额外的电场效应，从而有效降低烧结温度、加速致密化进程，并对材料的微观结构与宏观性能产生积极影响。自SPS技术于20世纪60年代提出以来，其在粉末冶金材料制备领域得到快速发展，已成为高校和科研机构广泛采用的重要烧结手段，在各类烧结新技术中相关文献数量占比最高[9-10]。但同时，受限于其装备结构复杂，制造和维护成本较高等因素，其在大规模工业化生产中的应用推广仍面临一定制约。

3.2 闪速烧结技术的发展

闪速烧结是由COLOGNA和RAJ等人于2010年提出的一种新型电场辅助烧结技术[14-15]，首先应用于陶瓷烧结领域。如图4所示[16-17]，在常规闪速烧结工艺中，陶瓷生坯首先在一定的炉温条件下进行预热，随后通过电极在生坯两端施加恒定或渐增的电场强度。在经历一段相对平稳的孕育期后，体系会突发性地进入闪速烧结。在闪速烧结发生过程中，通常伴随着多种几乎同时出现典型特征：(1) 生坯内部发生焦耳热失控，局部温度在极短时间内急剧升高，并伴随快速致密化过程；(2) 生坯电导率显著提高，功率密度迅速攀升并达到峰值；(3) 在样品表面或内部内可观察到明显光辐射现象[17]。正是由于上述过程的突发性、高速率和强非线性特征，该类ECAS技术被形象地称为闪速烧结，亦简称为“闪烧”。从工艺效果对比，如图4(b)所示[17]，与传统烧结方法及常规ECAS技术相比，闪速烧结技术能够在显著更低的炉温条件下实现极为快速的致密化。例如，对于部分陶瓷材料体系，闪速烧结可使所需的炉温降低超过1 000 ℃，并将烧结时间由传统的数小时(乃至十余小时)大幅缩短至数秒至数分钟的量级[18-22]，致密化主要过程往往集中在闪烧触发后的几十秒内完成，上述特点使得闪速烧结在提升烧结效率，降低能耗方面展现出突出优势。

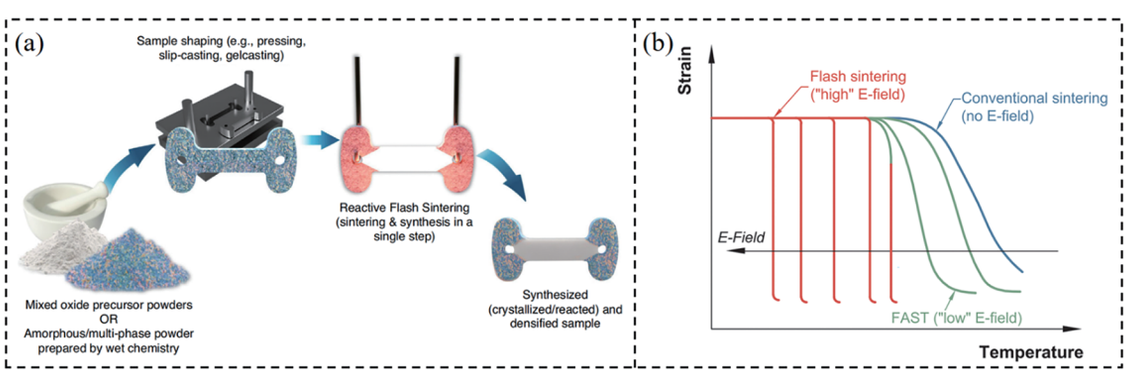


图4 烧结试验过程与电场

Fig.4 Sintering test process and eleetric field

(a)常规闪速烧结试验过程；(b)致密化速率与炉温和电场强度的关系[16-17]

与SPS等模具辅助烧结技术不同，传统闪速烧结通常无需使用模具体系，使得烧结系统整体热容极小，仅需较低的能量输入即可实现高达10^3~10^4 K·min^{-1}的等效升温速率，使材料在极短时间内跨越扩散受限区间并进入高效致密化窗口。相比之下，SPS过程中电流主要流经导电性良好的石墨模具，加热区域热容较大，即使SPS的输入功率通常高于闪速烧结，其升温速率仍多低于1 000 ℃·min^{-1}。基于此，越来越多的研究认为，闪速烧结过程中所表现出的超高升温速率是其实现超快速致密化的重要原因之一[23-27]。此外，闪速烧结与SPS在工艺控制变量方面亦存在本质差异。闪速烧结过程的主要控制参数包括炉温、外加电场强度及电流密度；而SPS及传统热压烧结的核心变量则为烧结压力、温度和升温速率，其电流和电压通常依据模具温度与升温速率进行自适应调节。闪速烧结过程中所涉及的一系列非平衡物理化学行为，如反常的物质传输速率以及非平衡相变等，这些特征显著区别于传统烧结过程，已成为当前烧结机理研究中的热点问题[24, 28-31]。当前闪速烧结相关研究主要集中在以下3个方向：(1)闪速烧结过程中快速物质传输的微观机理解析；(2) 可诱发或调控闪速烧结行为的新策略与新技术的开发；(3)

利用闪速烧结过程远离热力学平衡态的特点，制备具有新颖物理化学性能和显微结构特征的新型材料。

3.3 闪速烧结的技术特征及机理

(1)闪速烧结实验装置与方法

闪速烧结过程中，材料在外加电场作用下于极短时间内发生电导突变和快速升温，并在秒级至分钟级时间尺度内完成显著致密化，其中闪烧发生后的快速收缩阶段通常在数秒到几十秒内完成，其烧结过程明显区别于传统热烧结中依赖长时间高温保温(通常为数小时)的致密化模式。2种典型的传统闪速烧结实验装置构型如图5(a)、(b)所示，相关实验通常采用恒流直流电源作为闪速烧结电源，其输出范围一般为0~1 000 V、0~10 A[17]，以满足闪速烧结过程中对烧结参数调控的基本需求。图5(a)左图所示装置采用铂丝作为电极，将狗骨状或矩形条状样品悬挂于加热炉腔内，并在样品下方布置CCD相机以实时记录烧结过程中的形变行为，该装置是最早用于闪速烧结实验研究的经典构型之一[14]，在闪速烧结烧结机理探究中得到广泛应用。图5(a)右图所示为另一种广泛应用于圆片或圆柱形样品的闪速烧结装置，通常由热膨胀仪改装而成，可在烧结过程中同步记录样品的轴向应变[4]，适用于对材料致密化过程进行定量分析。采用上述2类装置开展闪速烧结实验时，通常需要对样品进行成型、预烧结以及电极焊接等前处理步骤，以保证电接触的稳定性及电流分布的均匀性，否则难以实现稳定的闪速烧结行为。此外，这2种闪速烧结装置在样品尺寸和电学性质方面均存在一定限制，通常仅适用于电阻温度系数为负的陶瓷材料。其中，狗骨状或矩形条状样品的长度一般小于20 mm、横截面积不超过约(3.5 × 2.0) mm^2；圆片或圆柱形样品的直径和厚度通常均不超过10 mm[11]。当采用上述装置对更大尺寸样品进行烧结时，往往容易出现电流分布不均，局部热点形成，甚至局部熔化等问题，导致烧结样品显微结构及性能不均匀等问题。BIESUZ等[8]亦指出，传统闪速烧结技术工程应用方面仍面临一定局限性，主要包括电极材料及导电浆料的成本，及烧结过程中局部热点现象难以规避等问题。尽管如此，由于其类装置结构相对简单，易于在实验室搭建，并且便于实时获取电源参数和样品尺寸变化等关键信息，这类闪速烧结装置仍然是目前进行机理研究和方法探索过程中使用最为广泛的实验方案之一[8]。

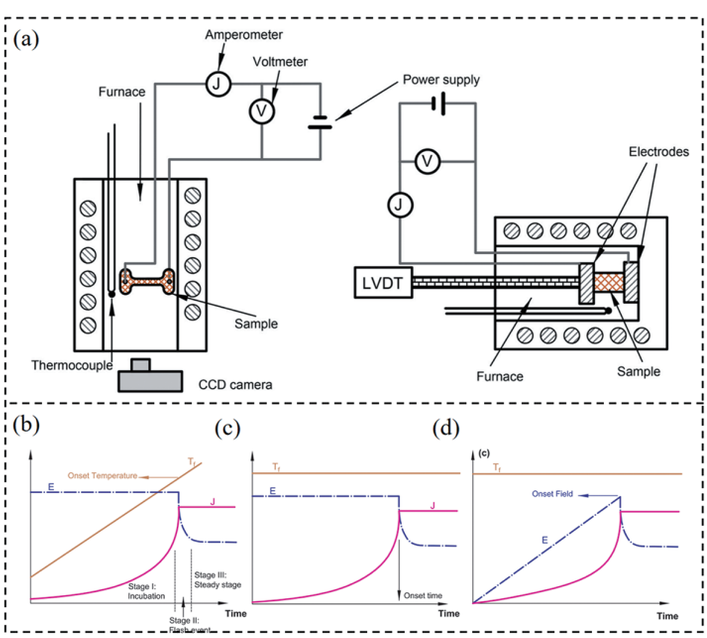


图5 闪速烧结试验装置

Fig.5 Flash sintering equipment

(a)闪速烧结实验装置示意图；(b~d)传统闪速烧结装置中的3种电参数设置方法[17]。

在传统闪速烧结实验中，如图5(b)~(d)所示，电源参数加载方式主要包括3种形式[8]。图5(b)为在恒定电场强度(E)条件下，逐步升高炉温(T)的闪速烧结过程。在较低炉温下，陶瓷材料通常表现为近似绝缘

体，电流密度（J）极小，电源处于电压控制模式。随着炉温升高，样品电导率逐渐增强，电流随之增大，该阶段被称为闪速烧结的第一阶段或孕育期[32]。当温度进一步升高时，电源由电压控制模式快速切换为电流控制模式，这是采用商用直流电源开展闪速烧结实验的典型特征。随着电流继续上升并达到设定上限，电压迅速下降，在电压和电流剧烈变化的过程中，功率密度达到峰值，从而引发样品内部的热失控及快速致密化，该过程被定义为闪速烧结的第二阶段。随着电流和电压趋于稳定，闪速烧结进入第三阶段，即稳态阶段，此时电源输出功率基本恒定，样品温度相较于第二阶段明显降低，致密化速率显著放缓，表现出与传统烧结相似的烧结特征[8]。

图5（c）为另一种常用的参数加载方式，在保持炉温和电场强度恒定的条件下，同样可观察到上述3个典型阶段。研究表明，提高炉温或电场强度均可有效缩短孕育期。然而，需要指出的是，上述2种参数加载方式通常未对电流或电压的变化速率加以限制，容易产生功率和温度尖峰，进而引发局部熔化、热应力开裂以及烧结不均匀等问题，制约着烧结过程的可控性与重复性。为此，如图5（d）所示，相关研究人员提出通过限制电流变化速率以抑制功率峰值的方法，即“控制电流速率的闪速烧结”（Current-rate Flash Sintering）[8,33-36]。该方法能够显著提高烧结过程的稳定性和均匀性，但同时也会使实现致密化所需时间由数十秒延长至数分钟甚至更长，在一定程度上削弱了闪速烧结在快速致密化方面的优势[37]。除电源参数设置外，样品尺寸、几何形状、生坯密度、粉末粒径以及烧结气氛等因素亦会显著影响闪速烧结过程[8]。因此，从工程应用和材料设计角度出发，为获得具有理想显微结构和服役性能的材料，需对上述因素进行系统分析和协同优化。

针对传统闪速烧结技术在样品尺寸受限，预处理流程复杂及材料体系适用有限等方面存在不足，近年来国内外相关研究团队相继提出了多种闪速烧结新策略和新型实验装置。例如，通过对SPS进行功能拓展而发展出的闪速放电等离子烧结（Flash Spark Plasma Sintering，FSPS）技术[36,38-40]，可实现对电阻温度系数为正的金属和陶瓷材料以及大尺寸样品的制备。FSPS装置通常基于商用SPS设备改造而成，在烧结过程中，预烧样品被石墨毡包覆，并在压力辅助条件下通电加热。烧结初期，电流主要作用于石墨毡产生焦耳热，实现样品的快速升温；当温度达到闪速烧结触发条件后，电流逐渐转移至样品内部并诱发闪速烧结现象[41]。部分研究人员提出采用等离子体作为电极的非接触式闪速烧结技术，有望从根本上消除对传统电极材料的依赖，但其仍面临等离子体分布难以精准控制的问题[40,42-43]。总体而言，上述方案在不同层面上针对传统闪速烧结技术的瓶颈问题提出了有针对性的解决思路，为拓宽闪速烧结的材料体系，样品尺寸及应用潜力提供重要技术支撑。

（2）闪速烧结机理

围绕闪速烧结过程展现的快速致密化行为，国内外研究学者从热效应，电效应及非平衡缺陷等多方面提出不同机理解释。目前普遍认为，闪速烧结并非由单一机制主导，而是多种物理化学效应在特定条件下协同作用的结果。

1）焦耳热效应

以电阻温度系数为负的陶瓷材料为例，在传统闪速烧结过程中，样品经历孕育期后开始出现明显电流。由于焦耳热作用，样品温度逐渐升高，其电导率随之增加，从而进一步增大电流并强化焦耳热效应，形成典型的正反馈回路，最终可能触发热失控现象。在功率和温度随时间演化曲线上，通常可观察到明显峰值，如图6（a）所示[26]。部分研究认为，由热失控引起的瞬时温度过冲是导致闪速烧结过程中实现快速致密化的主要原因之一[8,26,44-45]。但由于热失控持续时间极短，样品真实温度难以准确测量，单纯依靠焦耳热效应是否足以解释闪速烧结的快速致密化行为仍存在争议[11,17,46]。

2）快速升温促进致密化机制

大量研究表明，即使在不加电场条件下，快速升温本身亦可促进材料的烧结致密化。通过将生坯快速加热至烧结温度，可有效抑制低温阶段的表面扩散等粗化机制，使材料在高温阶段仍保持较小晶粒尺寸和较高表面能，从而增强致密化驱动力[27]。该机理与焦耳热诱导的热失控效应存在一定重叠，但后者通常伴随瞬时温度过冲特征[47-51]。如图6（b）所示，JI等[26,45]通过系统对3YSZ在不同电场与热场条件下的快速烧结行为进行对比发现，只要升温速率足够高，即使不施加电场，样品同样可实现加速致密化过程；电场的主要作用更多体现在对晶粒生长的调控上。需要指出的是，不同材料体系中电场对晶粒生长的影响存在差异，这与缺陷迁移特性及电场对晶界结构的调控密

切相关。ZHANG 等[44]对 ZnO 陶瓷的对比研究亦表明，高升温速率（约 200 K·s^{-1}）和高峰值温度是闪速烧结快速致密化的关键因素。

3）晶界局部过热效应

晶界或颗粒接触点处的局部焦耳热效应，被认为可能在闪速烧结快速致密化过程中发挥重要作用。如图6（c）所示[8,52]，由于颗粒接触面积小、电阻较高，闪速过程中接触点可能产生显著局部温升，甚至伴随微放电现象，从而促进界面迁移和致密化。基于此，CHAIM 等[51-54]提出晶界局部熔化假说，认为瞬时液相的形成可能触发类似液相烧结的致密化机制。然而，HOLLAND 等[55]的理论计算表明，对于微米或亚微米粉末，晶界与晶内的温差通常小于 10 ℃，晶界局部熔化的可能性较低。考虑到模型假设与实际烧结条件之间的差异，部分实验研究仍在闪速烧结或 SPS 样品中观察到类似局部熔化凝固后的显微结构特征[47,56-57]。因此，晶界局部过热效应可能仅在特定材料体系和工艺窗口内发挥作用。

4）缺陷生成与扩散效应

为解释闪速烧结过程中观察到的快速致密化现象，早期的研究人员提出了电场诱导弗伦克尔缺陷形成的理论[14,58]。该模型认为，外加电场可促进间隙原子-空位对的生成，其中间隙原子向孔隙迁移、空位在晶界富集，从而加速致密化。同时，点缺陷形成伴随电子和空穴产生，可降低材料电阻，其复合过程被认为是闪速烧结中强光发射的来源，即电致发光[8]。然而，近期针对氧化铝及含玻璃相氧化铝的研究表明，闪速烧结过程中的光发射主要源于热辐射，与缺陷机制关联有限[8]。此外，RAJ 等[24-25]通过实验与分子动力学模拟对比闪速烧结与超快超高温烧结（Ultra-fast High-temperature Sintering，UHS）过程发现，即使不施加电场，仅依靠快速加热亦可通过声子增殖诱导弗伦克尔缺陷的形成，从而引发与闪速烧结相似的电导率跃迁和快速致密化行为。然而，弗伦克尔缺陷诱导电子-空穴对形成的具体微观机理仍有待深入研究。

5）电化学效应

在采用直流或低频交流电场（<10 Hz）的氧化物陶瓷闪速烧结过程中，电化学还原效应亦可发挥重要作用[17,59]。在外加电场作用下，阳极附近晶格氧离子发生解离，生成电子、氧分子和氧空位。电子和氧分子逸出样品，氧空位向阴极迁移并参与逆反应。当阴极反应速率不足以维持电流时，氧空位可能捕获电子并导致局部还原，从而引起材料价态变化和电导率显著提高。该过程可部分解释某些氧化物陶瓷在闪速烧结过程中由离子导电向电子导电转变的现象。NIE 等[60]以 ZnO-Bi_2O_3 体系为模型，揭示了外加电流通过电化学还原作用诱导晶界由无序向有序转变，从而显著提高晶界扩散率和迁移率（如图6（d）所示），为理解闪速烧结过程中阴极附近异常晶粒长大行为提供了新的依据。

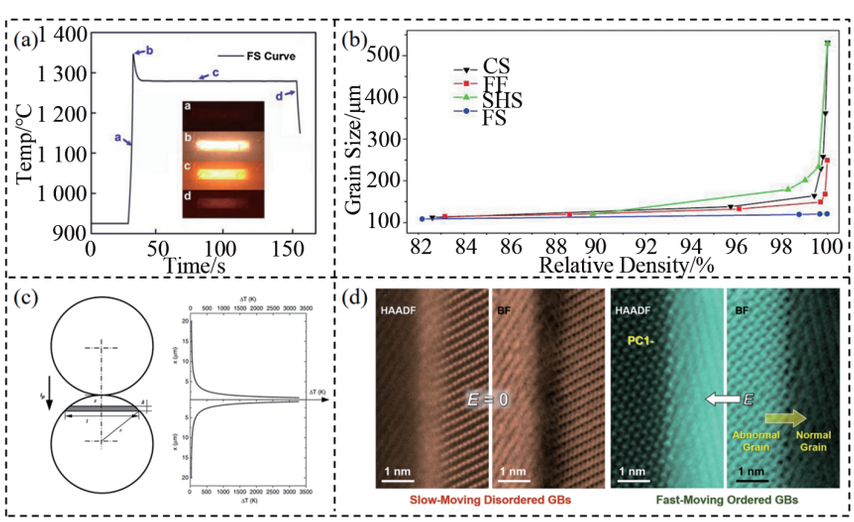


图6 陶瓷闪速烧结热失控、晶粒演变及晶界无序-有序转变示意图

Fig.6 Schematic of thermal runsway, denstification behavior and grain-boundy disorder-order transition during flash sintering of ceramic

（a）陶瓷闪速烧结热失控过程示意图；（b）3YSZ在四种电场和热场作用下的快速烧结过程中的晶粒尺寸与致密度的关系；（c）晶界局部过热示意图；（d）电化学还原效应诱导晶界从无序到有序的转变[26,57,60]。

4 闪速烧结技术在材料制备中的应用

随着闪速烧结机理研究的不断深入及实验装置形式的持续拓展，其应用对象已由最初的简单氧化物陶瓷逐步扩展至金属基复合材料、热电功能材料及核能与电子器件关键材料等关键材料体系。相较于传统烧结技术，闪速烧结通过多场耦合，在显著降低烧结温度与缩短烧结时间的同时，实现对材料致密化、晶粒生长及界面结构演化的非平衡调控，从而展现出独特的材料制备优势。基于上述特点，闪速烧结在高性能结构功能材料的快速制备方面展现出广阔应用前景。下文将基于课题组前期研究工作，按照陶瓷材料、金属基复合材料及能源材料3类，对闪速烧结技术的典型应用进展进行阐述。

4.1 闪烧烧结在陶瓷材料中应用

陶瓷材料是闪速烧结最早开展系统研究、且机理认知相对最为成熟的应用领域。对于多数氧化物陶瓷而言，传统烧结通常依赖长时高温，易导致材料晶粒粗化、能耗显著提升等问题。闪速烧结通过在中低炉温下引入电场/电流诱导的焦耳热失控及缺陷非平衡演化，为陶瓷材料的快速致密化提供了新的技术路径[61]。

以ZnO陶瓷为例，其常规烧结往往需长时间高温处理，易致晶粒异常长大与致密化不足现象，使其性能受限。针对能耗与显微结构控制瓶颈，课题组对未预处理ZnO粉体，设计出感应加热–碳钢电极加压辅助闪速烧结新装置，在压力26 MPa、脉冲直流150 A条件下仅用30 s即获得致密度高达95.1%的ZnO陶瓷（对比常规烧结通常需数小时保温）。电学与力学耦合表征发现，闪速烧结初期（约3 s）热失控完成主要致密化行为，且外加压力通过增强颗粒接触、降低局域温度梯度，有效抑制烧结后期晶粒长大。整个烧结过程无需保温环节，亦不依赖气氛控制[62]。

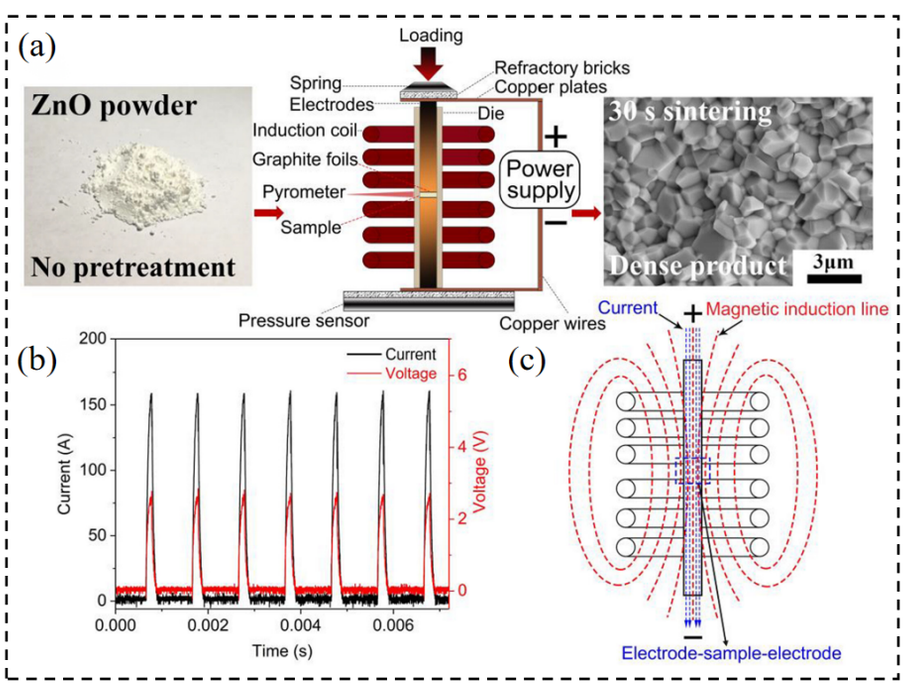


图7 压力辅助闪速烧结装置、ZnO烧结脉冲电信号及磁感应-电流分布示意图

Fig.7 Schematic of pressure-assisted flash sintering setup, pulse electrical waveforms and magnetic-current distribution for ZnO powder

（a）压力辅助闪速烧结过程及装置示意图；（b）闪速烧结ZnO粉体过程中脉冲电流和电压波形图；（c）实验装置中磁感应线和电流分布的示意图[62]。

针对易挥发或在空气中难以稳定烧结的氧化物体系，UHS等衍生策略进一步拓展技术边界。该类方法利用导电发热体在空气环境中产生的超高升温速率，使ZnO陶瓷生坯在秒级时间内完成致密化，并通过快速升温–受控冷却策略实现致密度与晶粒尺寸的协同优化[63]。相关研究表明，闪速烧结

及其变式技术在突破陶瓷材料传统高温-长时烧结模式方面具有显著潜力。此外，对于ZnO陶瓷，闪速烧结过程中引入的高浓度非平衡缺陷（如氧空位和金属间隙原子）可显著提升载流子浓度，而快速热循环过程有效抑制晶界受主缺陷的持续偏聚，从而在无需掺杂或气氛烧结的条件下实现高电导率[64]。研究结果表明，闪速烧结不仅是一种高效的致密化技术，同时也是实现陶瓷材料功能调控的重要手段。

4.2 闪速烧结在金属基复合材料中应用

在金属基复合材料领域，闪速烧结的研究重点主要集中于解决传统烧结难以克服的界面润湿性差、致密化不足及组织粗化等问题，为高性能金属基复合材料的短流程制备提供新的技术路径。

以典型的Cu-TiC复合材料体系为例，由于TiC与Cu之间润湿角>90°，界面结合弱，传统烧结难以兼顾高强与高导。针对这一关键瓶颈问题，课题组提出闪烧瞬态液相策略[65-66]：先将TiC与Ti高能球磨转化为$TiC_{0.6}$亚稳碳空位相，再与Cu粉共混，在1 500 A、30 kHz电脉冲作用下40 s内完成致密化，将传统液相/固相扩散烧结所需的长时间保温过程压缩至分钟以内。研究表明，$TiC_{0.6}$在熔融Cu中部分分解，释放活性Ti并富C于界面处，Ti溶入Cu晶格诱发晶格膨胀，使润湿角降至约20°，从而形成无反应产物、无位错塞积的共格界面；同时纳米TiC_x对晶界产生有效钉扎作用，Cu晶粒细化至亚微米级。所得质量分数为10%$TiC_{0.6}$/Cu复合材料硬度由124 HV提升至280 HV，抗拉强度由347 MPa提高到580 MPa，导电率保持纯Cu的80%以上。该工艺以毫秒级液相烧结替代长时间高温扩散，通过缺碳-溶解-再析出机制实现陶瓷/金属界面冶金级结合，为高强高导铜基复合材料的低成本制备提供了新思路。

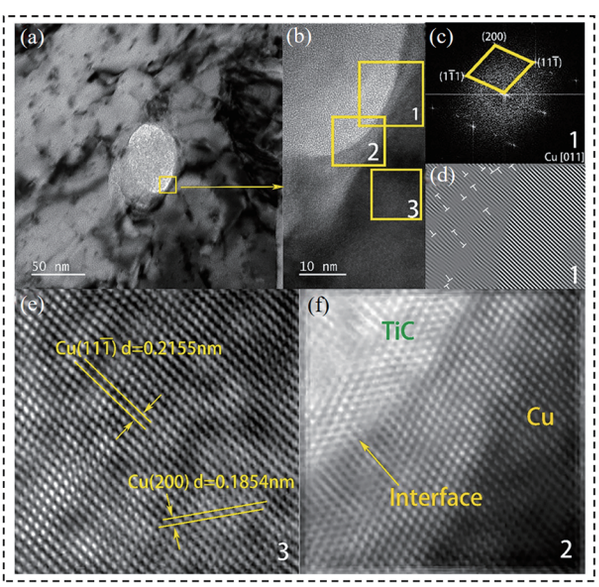


图8 400 ℃退火10 min后TiC0.6-450-30-B材料TEM图像[65]

Fig.8 TEM micrographs of TiC0.6-450-30-B

对于钨铜等传统工艺难以实现高致密的难熔金属基复合材料体系，闪速烧结同样展现出显著优势[67]。电脉冲诱导的瞬态液相可在极短时间内完成孔隙填充、气体排出及快速凝固过程，使传统方法中需要数十小时才能实现的致密化过程缩短至秒级至分钟级。该方法制备的W-Cu复合材料致密度可接近理论值，其力学、电学及热学性能均显著优于传统工艺[68]。综上所述，闪速烧结通过瞬态液相诱导与界面非平衡调控，为金属基复合材料实现低能耗、短流程、高性能制备提供了具有工程应用潜力的新途径。

4.3 闪速烧结在能源材料中应用

能源材料通常具有复杂的缺陷化学行为与相稳定性问题，在中高温或长期服役过程中易发生相分解、离子迁移或界面退化等失效行为，严重制约其性能稳定性及使用寿命。闪速烧结在非平衡态条件下对缺陷与相结构的快速重构能力，使其在热电材料等能源体系中展现出独特优势。

以Cu1.8S热电材料为例，该体系在550~700 K长期服役时，因S挥发诱发Cu1.8S分解生成Cu1.96S与S相分解，导致电导率骤降、热稳定性丧失，器件性能严重退化。为确保中温余热发电关键构件的安全可靠并延长其寿命，开发快速抑制分解与氧化失效的方法极其重要。课题组对475 ℃老化1 h的Cu1.8S进行Se合金化-电脉冲闪烧处理，利用30 kHz、800 A脉冲电流在40 s内完成烧结，并原位引入高速钢电极微量Fe、Mn元素。原子探针、TEM与电阻实时监测结果表明，Se进入S亚晶格后显著升高体系的分解势垒，同时表面自发形成200 nm厚的致密Fe-Mn-Cu-O韧性氧化膜，二者协同阻断O_2扩散与S蒸汽逃逸；使材料在450 ℃空气中电阻连续10 min无漂移，分解行为被完全抑制。闪速烧结诱导形成的纳米晶结构（约10 nm）与Se引起的晶格畸变增强了声子散射，使热导率降至1.43 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，功率因子达1 002 $\mu W\cdot m^{-1}\cdot K^{-2}$，ZT值为0.51，比传统SPS纯Cu1.8S提高47%，性能恢复90%以上，预期服役寿命延长近1倍[69]。

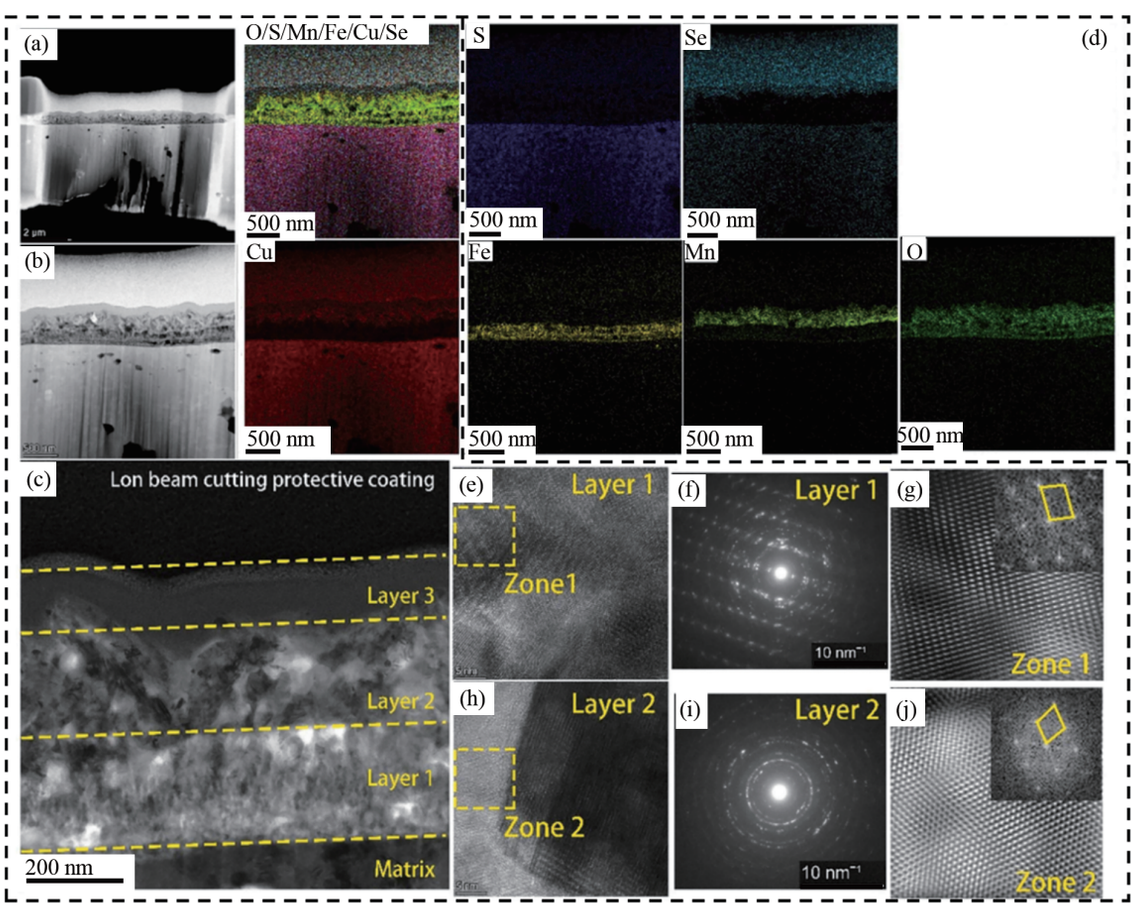


图9　475 ℃加热1 d获得的$Cu_{1.8}S_{0.8}S_{0.2}$表面氧化物层的TEM图像[69]

Fig.9　TEM images of surface oxide layers on $Cu_{1.8}S_{0.8}S_{0.2}$ obtained by heating at 475 ℃ for 1 day

进一步研究表明，结合合金化与电脉冲烧结过程，还可在能源材料表面原位构建致密抗氧化膜，从而同步抑制挥发性元素流失与环境氧化，在不引入额外图层工艺前提下，显著提升材料的热稳定性与服役寿命[70-71]。上述工作表明，闪速烧结在能源材料领域已由单纯的快速烧结技术，逐步发展为一种集材料制备、组织重构与寿命延长于一体的综合调控技术。

总体而言，闪速烧结技术在陶瓷材料、金属基复合材料及能源材料中的成功应用表明，其核心优势并不仅限于快速烧结本身，而在于通过多场耦合诱导的非平衡过程，实现传统烧结难以获得的显微组织结构与优异性能。随着对闪速烧结物理本质和工艺可控性的进一步认识，其在高性能结构材料、功能材料及极端服役材料制备中的应用仍有广阔的拓展空间。

5 闪速烧结装备研发进展

5.1 早期闪速烧结实验装置及其局限性

闪速烧结技术提出初期，主要依托传统高温炉体与外加直流电源相结合的简易实验装置实现，其典型形式包括悬挂式样品结构与热膨胀仪改装结构。该类装置通常采用恒流或恒压直流电源，在空气或弱控制气氛条件下对陶瓷条状或圆片样品施加电场，从而在远低于传统烧结温度下实现材料对的快速致密化[72]。

上述装置结构简单，在闪速烧结现象验证，基础烧结理论探索等相关研究中发挥了重要作用。然而，从工程应用角度，早期闪速烧结装备存在明显局限性：一是装备结构以电场加载为核心，缺乏对压力场与温度场的主动调控能力；二是样品尺寸小、重复性和稳定性依赖人工操作，难以满足系统机理研究和规模化制备需求；三是装置主要面向低导电陶瓷材料设计，在金属及金属基复合材料体系中易出现电流失控、界面烧蚀及电极失效等问题。上述不足在一定程度上制约了闪速烧结技术由实验室研究向工程化落地的转化。

5.2 多场耦合驱动下的闪速烧结装备发展趋势

随着对闪速烧结热失控本质及多物理场耦合作用认识的不断深化，仅依赖单一电场驱动难以实现烧结过程的可控性与可重复性。近年来，电–热–力多场协同调控逐步成为闪速烧结装备发展的核心方向，尤其是在金属材料与金属基复合材料领域，压力场的引入被证明对抑制电流失稳、促进致密化及界面演化具有关键作用。

在此背景下，压烧一体化闪速烧结装备逐步发展。该类装备通过将粉体压制与闪速烧结过程在同一工位内完成，使压力场、电场与温度场在时间和空间尺度上实现高度耦合，从而显著缩短材料制备流程、降低能耗，并为材料显微结构的非平衡调控提供了更大的工艺自由度。这一发展趋势标志着闪速烧结装备开始由现象验证型向过程调控型和工程化应用型转变。

5.3 低碳短流程压烧一体化闪速烧结成套装备的工程化探索

针对传统闪速烧结装备自动化程度低、环境适应性差以及难以满足连续化制备需求等问题，课题组开展低碳短流程压烧一体化闪速烧结成套装备的系统研发，形成具有明确工程应用导向的新型装备方案。该成套装备以压制烧结协同为核心设计理念，强调全过程参数可控，多模块化集成与短流程运行。在系统架构上，如图10所示，通常由装模、石墨铺设、装粉预压、供电、压烧、冷却、脱模与清洁等多个功能模块组成，各模块在同一工位内顺序衔接，实现除加粉与取样外的全流程自动化运行。装备在设计之初即针对高真空环境，避免复杂气氛控制系统引入的不确定性，为高洁净烧结提供基础条件[73-77]。

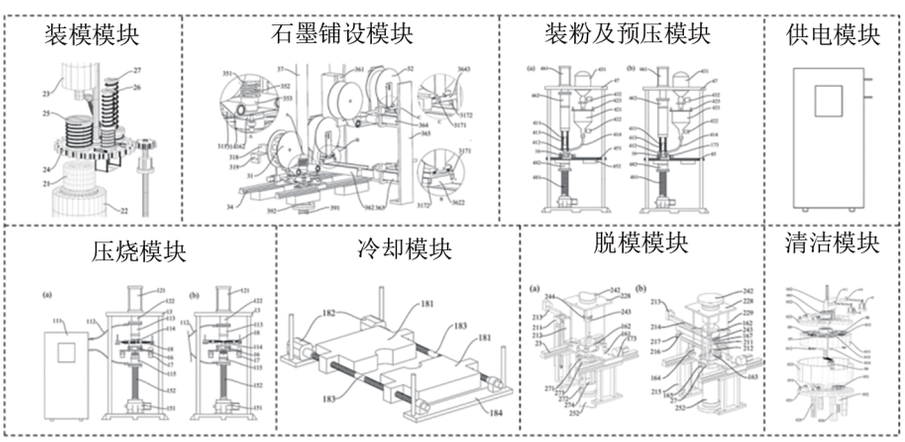


图10 低碳短流程压烧一体化闪速烧结成套装备模块图解

Fig.10 Module diagram of integrated flash-sintering complete equipment for low-carbon short-process pressure-assisted sintering

随着装备的持续改进，其载荷能力与环境适应性不断提升：由早期10 t级、10^{-4} Pa条件下的非自动化装置，逐步发展至引入伺服液压系统和可视化压力控制的半自动化设备，并进一步向50 t级、多工位、分区电流密度可控的自动化与连续化方向扩展。使单件制备周期由小时级压缩至分钟

级甚至百秒级。这一系列技术改进显著提升了闪速烧结装备在运行稳定性、工艺重复性及工程放大方面的可行性。同时，在装备研发与迭代过程中，依托不同功率等级、电流加载模式及多场耦合调控策略，已成功制备并验证了多类典型材料体系的闪速烧结可行性与工艺适应性，涵盖钨铜复合材料、高熵合金、硫化亚铜功能材料、钐钴合金、钕铁硼永磁材料以及铁基与铜基结构材料等。相关样品在致密化效率、组织均匀性及性能一致性方面均表现出良好水平，进一步从材料多样性和应用广度层面验证了所研制闪速烧结装备的通用性与工程应用潜力。

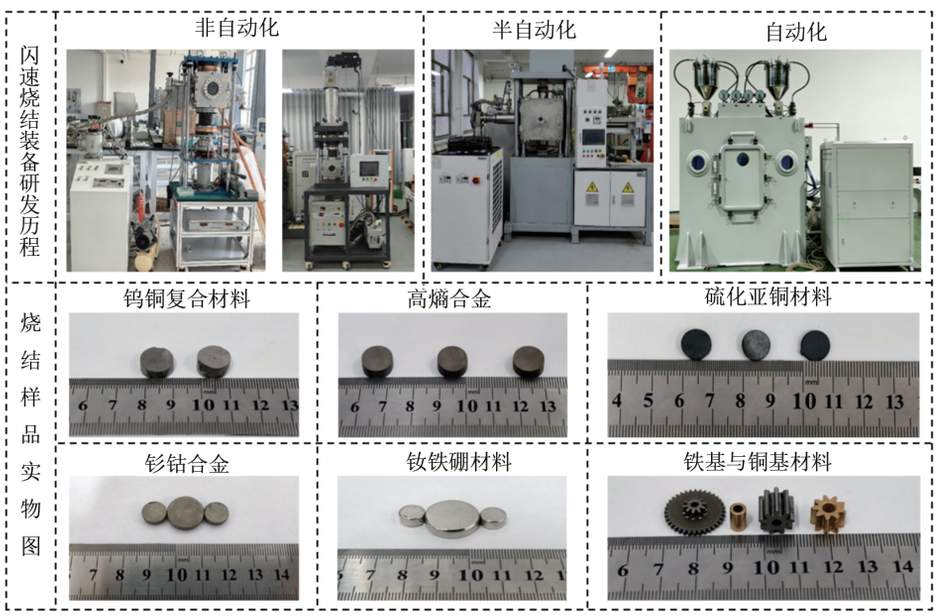


图11 低碳短流程压烧一体化闪速烧结成套装备研发历程及烧结样品实物图

Fig.11 Developmen history of integrated low-carbon short-process pressure-assistant flash sintering complete equipment ang physical photos of sinterd samples

总体而言，闪速烧结装备的发展经历了由简单电场加载装置向多场耦合、压烧一体化和工程化成套装备的研发过程。以低碳短流程压烧一体化闪速烧结装备为代表的新一代装备体系，不仅显著提升了烧结过程的可控性与稳定性，也为复合材料的快速、低能耗制备提供了切实可行的技术路径。未来，随着智能控制、多工位连续化及可靠性设计的进一步引入，闪速烧结装备有望在先进结构材料与功能材料制造领域展现更广阔的应用前景。

6 闪速烧结技术的挑战与问题

尽管闪速烧结技术在实现材料快速致密化、降低烧结温度和缩短制备流程等方面展现出显著优势，但其非平衡、多物理场耦合本质决定了该技术在机理认知，过程控制及工程放大方面仍面临一系列亟待解决的问题。

首先，闪速烧结过程中主导致密化行为的物理机制尚未形成统一认识。现有研究多从焦耳热、电场效应、缺陷生成等单一角度进行解读，难以形成统一的理论框架。针对这一问题，有必要从力-热-电多场耦合的整体视角出发，结合先进表征手段，厘清不同物理场在闪速烧结过程中的主导区间与作用机制，为烧结窗口预测和工艺设计提供统一的理论基础。

其次，闪速烧结过程具有显著的非线性和突发性特征，对初始条件和局部扰动高度敏感，容易引发电流失控、局部过烧及组织不均匀等问题，进而影响工艺稳定性和实验重复性。为缓解这一问题，有必要由传统依赖电场触发的被动模式，转向多参数协同的主动调控路径，通过引入分阶段加载策略及电流闭环反馈控制手段，削弱单一电场驱动带来的不确定性，实现烧结过程可控。

此外，闪速烧结在样品尺寸放大及复杂构件制备方面仍面临显著挑战。随着构件尺寸增大，电流分布和温度梯度的不均匀性被进一步放大，使闪速烧结窗口显著收窄。未来需对装备进行针对性改造，实现对复杂几何结构和功能梯度材料的协同烧

结,为工程化应用提供支撑。

最后,闪速烧结领域尚未建立统一工艺体系,不同研究之间在参数定义和结果对比方面存在较大差异,制约了技术体系的系统化发展与工程推广。针对这一问题,有必要逐步建立面向闪速烧结的标准化工艺参数体系和性能评价方法,以支撑该技术的进一步推广和工程应用。

总体而言,闪速烧结技术当前面临的挑战可归结为机理认知不足、过程可控性有限以及工程适配性和规模化能力不足。通过深化多场耦合机理研究、发展主动调控型烧结装备与工艺路径,并逐步建立标准化与工程化技术体系,闪速烧结有望由一种高效实验方法发展为具备实际工程应用价值的先进制造技术。

7 总结与展望

闪速烧结技术通过多物理场协同作用,在实现材料快速致密化、抑制晶粒粗化及缩短烧结流程等方面展现出传统烧结方法难以比拟的优势。随着对关键物理过程认识的不断深化以及压烧一体化等装备体系的逐步成熟,闪速烧结正由实验室快速烧结手段向具备明确应用指向的材料制备技术发展。

在应用层面,闪速烧结技术在陶瓷材料、金属及金属基复合材料以及能源与功能材料等体系中展现出广泛潜力。该技术有望突破传统烧结工艺的性能与能效瓶颈,为高性能金属材料、功能结构一体化材料等的快速制备提供新的技术解决方案。随着装备能力的持续提升,闪速烧结在大尺寸样品与复杂构件一体化成形方面亦展现出进一步拓展的可能性。

需要指出的是,闪速烧结的工程化应用仍有赖于机理认知统一、工艺参数标准化和装备运行可靠性的协同提升。短期内,该技术更适合面向特定材料体系和性能需求开展定制化应用探索;从中长期看,随着多场耦合理论、智能控制方法及连续化装备技术的协同发展,闪速烧结有望成为粉末冶金与先进材料制造体系中的重要补充,为高效、绿色和高附加值材料制备提供技术支撑。

参考文献:

[1] 李祖德著.粉末冶金的兴起和发展[M].北京:冶金工业出版社,2016.

[2] 曲选辉.新材料的发展趋势与粉末冶金技术的作用[J].粉末冶金材料科学与工程,1998(2):98.

[3] MARINCA T F, NEAMtU B V, POPA F, et al. Powder metallurgy and advanced materials[M]. Materials Research Forum LLC, 2018.

[4] KANG S J L. Sintering: densification, grain growth and microstructure[M]. Elsevier, 2004.

[5] ROBERT W C. Powder metallurgy: new techniques, new applications[J]. Nature,1978, 276(5685): 209.

[6] ASHBY M F. A first report on sintering diagrams [J]. Acta Metallurgica, 1974, 22(3): 275.

[7] SWINKELS F B, ASHBY M F. A second report on sintering diagrams [J]. Acta Metallurgica,1981,29(2):259.

[8] BIESUZ M, SGLAVO V M. Flash sintering of ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019,39(2-3):115.

[9] ORRÙ R, LICHERI R, LOCCI A M, et al. Consolidation/synthesis of materials by electriccurrent activated/assisted sintering [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports,2009,63(4-6):127.

[10] GRASSO S, SAKKA Y, MAIZZA G. Electric current ac - tivated/assisted sintering (ECAS): areview of patents 1906-2008 [1]. Science and Technology of Advanced Materials, 2009,10(5): 053001.

[11] YU M, GRASSO S, MCKINNON R, et al. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling [J]. Advances in Applied Ceramics, 2017, 116(1): 24.

[12] YURLOVA M, DEMENYUK V, LEBEDEVA L Y, et al. Electric pulse consolidation: analternative to spark plasma sintering [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49 (3): 952.

[13] MUNIR Z A, QUACH D V, OHYANAGI M. Electric current activation of sintering: a reviewof the pulsed electric current sintering process [J]. Journal of the American CeramicSociety, 2011,94(1): 1.

[14] COLOGNA M, RASHKOVA B, RAJ R. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in's at 850℃ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(11): 3556.

[15] TODD R I. Flash sintering of ceramics: a short review[C] Proceedings of the IV advanced ceramics and applications conference. Atlantis Press, 2017: 1.

[16] YOON B, AVILA V, LAVAGNINI I R, et al. Reactive flash sintering of ceramics: a review[J]. Advanced Engineering Materials, 2023, 25(5): 2200731.

[17] BIESUZ M, SGLAVO V M, Flash sintering of ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019,39(2-3):115.

[18] DOWNS J A, SGLAVO V M. Electric field assisted sintering of cubic zirconia at 390° C[J]. Journal of the American Ceramic Society,2013,96(5):1342.

[19] SPIRIDIGLIOZZI L, BIESUZ M, Dell'Agli G, et al. Microstructural and electrical investigation of flash-sintered

Gd/Sm-doped ceria [J]. Journal of materials science, 2017.52:7479.

[20] GAUR A, SGLAVO V M. Flash-sintering of MnCo2O4 and its relation to phase stability [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(10): 2391.

[21] GAUR A, SGLAVO V M. Densification of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ ceramic by flash sinteringat temperature less than 100°C[J]. Journal ofmaterials science, 2014, 49: 6321.

[22] RAFTERY A M, DA SILVA G P, BYLER D D, et al. Onset conditions for flash sintering of UO_2[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017,493: 264.

[23] WANG C, PING W, BAI Q, et al. A general method to synthesize and sinter bulk ceramicsin seconds[J]. Science, 2020,368(6490): 521.

[24] RAJ R, KULKARNI A, LEBRUN J-M, et al. Flash sintering: A new frontier in defect physicsand materials science[J]. MRS Bulletin, 2021, 46(1): 36.

[25] RAJ R, WOLF D E, YAMADA C N, et al. On the confluence of ultrafast high -temperaturesintering and flash sintering phenomena[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023,106(7):3983.

[26] JI W, ZHANG J, WANG W, et al. The microstructural origin of rapid densification in 3YSZ during ultra-fast firing with or without an electric field[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020,40(15):5829.

[27] KERMANI M, HU C, GRASSO S. From pit fire to Ultrafast High-temperature Sintering (UHS): A review on ultrarapid consolidation [J]. Ceramics International, 2023, 49(3):4017.

[28] REEJA-Jayan B, LUO J. Far-from-equilibrium effects of electric and electromagneticfields in ceramics synthesis and processing [J]. MRS Bulletin, 2021, 46(1): 26.

[29] PHUAH X L, CHO J, TSAKALAKOS T, et al. Defects in flash-sintered ceramics and theireffects on mechanical properties [J]. MRS Bulletin, 2021, 46(1): 44.

[30] GUILLON O, DE SOUZA R A, MISHRA T P, et al. Electric-field-assisted processing ofceramics: Nonthermal effects and related mechanisms [J]. MRS Bulletin, 2021, 46(1):52.

[31] VIKRANT K S N, PHUAH X L, LUND J, et al. Modeling of flash sintering of ionie ceramics[J]. MRS Bulletin, 2021, 46(1): 67.

[32] JHA S K, TERAUDS K, LEBRUN J M, et al, Beyond flash sintering in 3 mol% yttria stabilizedzirconia [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2016,124(4):283.

[33] MISHRA T P, NETO R R I, RAJ R, et al. Current-rate flash sintering of gadolinium dopedceria: icrostructure and Defect generation [J]. Acta Materialia, 2020,189:145.

[34] PHUAH X L, WANG H, CHARALAMBOUS H, et al. Comparison of the grain growth behaviorand defect structures of flash sintered ZnO with and without controlled current ramp [J]. Scripta Materialia, 2019,162:251.

[35] CHARALAMBOUS H, JHA S K, CHRISTIAN K H, et al. Flash sintering using controlled current ramp [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018,38(10): 3689.

[36] TYRPEKL V, COLOGNA M, HOLZHÄUSER M, et al. Power-controlled flash spark plasmasintering of gadolinia-doped ceria [J]. Journal ofthe American Ceramic Society, 2021.104(2):793.

[37] INGRACI NETO R R, MCCLELLAN K J, BYLER D D, et al. Controlled current-rate AC flash sintering ofuranium dioxide [J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, 547: 152780.

[38] XIANG S, REN S, LIANG Y, et al, Fabrication of titanium carbide-reinforced iron matrix composites using electropulsing-assisted flash sintering [J]. Materials Science and Engineering: A, 2019,768:138459.

[39] MANIÈRE C, LEE G, OLEVSKY E A. All-materials-inclusive flash spark plasma sintering[J]. Scientific reports, 2017, 7(1): 1.

[40] DONG J, WANG Z, ZHAO X, et al. Contactless flash sintering based on cold plasma [J]. Scripta Materialia, 2020,175: 20.

[41] GRASSO S, SAUNDERS T, PORWAL H, et al. Flash spark plasma sintering (FSPS) of a and β SiC [J], Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(5): 1534.

[42] WANG C, WU D, GRASSO S, et al. Growth of SiC platelets using contactless flash technique[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2016,124(9): 845.

[43] SAUNDERS T, GRASSO S, REECE M J. Ultrafast-contactless flash sintering using plasma electrodes [J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 27222.

[44] ZHANG Y, NIE J, CHAN J M, et al. Probing the densi - fication mechanisms during flashsintering of ZnO [J]. Acta Materialia, 2017, 125: 465.

[45] JI W, PARKER B, FALCO S, et al. Ultra-fast firing: Effect of heating rate on sintering of 3YSZ, with and without an electric field [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017,37(6): 2547.

[46] DANCER C E J. Flash sintering of ceramic materials [J]. Materials Research Express, 2016,3(10): 102001.

[47] ZHANG Y, JUNG J I, LUO J. Thermal runaway, flash sintering and asymmetrical microstructural development of ZnO and ZnO-Bi_2O_3; under direct currents[J]. Acta Ma - terialia. 2015.94:87.

[48] TODD R, ZAPATA-SOLVAS E, BONILLA R, et al, Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway

of Joule heating [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015,35(6):1865.

[49] DA SILVA G P, AL-QURESHI H A, KEIL F, et al. A dynamic bifurcation criterion for thermalrunaway during the flash sintering of ceramics [J]. Journal of the European CeramicSociety, 2016,36(5):1261.

[50] DONG Y, CHEN I W, Thermal runaway in mold-assisted flash sintering [J]. Journalof the American Ceramic Society, 2016,99(9): 2889.

[51] CHAIM R, ESTOURNÈS C. On thermal runaway and local endothermic/exothermic reactions during flash sintering of ceramic nanoparticles [J]. Journal of Materials Science, 2018,53(9):6378.

[52] CHAIM R. On the kinetics of liquid-assisted densification during flash sintering of ceramic nanoparticles [J]. Scripta Materialia, 2019, 158: 88.

[53] CHAIM R. Effect of the liquid fragility on flash sintering behavior of oxide nanoparticles [J]. Scripta Materialia, 2020, 178:261.

[54] CHAIM R. Electric field-Flash temperature relationship in liquid-film assisted flashsintering of ceramic nanoparticles [J]. Scripta Materialia, 2020, 187: 4.

[55] HOLLAND T B, ANSELMI-TAMBURINI U, QUACH D V, et al. Effects of local Joule heating during the field assisted sintering of ionic ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012,32(14):3667.

[56] PHUAH X L, RHEINHEIMER W, AKRITI, et al, Formation of liquid phase and nanostructures in flash sintered ZnO [J]. Scripta Materialia, 2021, 195: 113719.

[57] SONG X, LIU X, ZHANG J. Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006,89(2):494.

[58] RAJ R, COLOGNA M, FRANCIS J S C. Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(7):1941.

[59] ZHOU H, LI X, ZHU Y, et al. Review of flash sintering with strong electric field [J]. High Voltage, 2021,7(1): 1.

[60] NIE J, HU C, YAN Q, et al. Discovery of electrochemically induced grain boundary transitions [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 2374.

[61] 张新房,梁艺涵, 刘学兵. 一种脉冲放电室温闪速烧结纳米陶瓷材料的方法: CN108558398B[P]. 2021-04-16.

[62] LIANG Y H, XIANG S Q, LI T Y, et al. Pressure-assisted flash sintering of ZnO ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(12): 6131.

[63] LIANG Y H, XIANG S Q, ZHANG X F. Ultrafast high-temperature heating in air [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(9): 4030.

[64] LIANG Y H, XIANG S Q, ZHANG X F. Fabrication of highly conducting undoped ZnO ceramics by flash sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(10): 5989.

[65] XIANG S Q, HU H Z, LIANG Y H, et al. Fabrication of sub-stoichiometric titanium carbide-reinforced copper matrix composites using electropulsing-assisted flash sintering[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 151: 106664.

[66] XIANG S Q, DU X J, LIANG Y H, et al. Optimizing phase interface of titanium carbide-reinforced copper matrix composites fabricated by electropulsing-assisted flash sintering[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 819: 141506.

[67] 张新房, 杜行健. 多场耦合下快速制备超细晶纯钨材料的粉末冶金方法: CN113523273B[P]. 2022-10-21.

[68] ZHANG D D, XIANG S Q, LIANG Y H, et al. Ultrafast fabrication of W/Cu composites using flash sintering [J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 321: 129501.

[69] XIANG S Q, LIANG Y H, ZHOU M C, et al. Altering the high-temperature stability and thermoelectric properties of Cu1.8S thermoelectric materials by Se incorporation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 910: 164812.

[70] XIANG S Q, ZHANG D D, LIANG Y H, et al. Enhancing the thermal stability of S/Se based thermoelectric materials using self-generated oxide films[J]. Ceramics International, 2023, 49(19): 31325-31332.

[71] XIANG S Q, LIANG Y H, ZHANG X F. Thermoelectric properties and thermal stability of metal-doped cuprous sulfide thermoelectrics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(16): 7468.

[72] 张新房,梁艺涵. 基于感应加热的多场耦合闪速烧结系统:CN110577399B[P]. 2020-10-23.

[73] 张新房,张涛,周梦程. 一种石墨纸自动压铺及更换装置: CN121017544B[P]. 2026-01-06.

[74] 张新房,张涛,张润畦. 一种浮动式烧结平台脱模及取样装置: CN121025804B[P]. 2026-01-13.

[75] 张新房,张涛,周梦程. 一种流水线式闪速烧结系统及烧结方法: CN121025797B[P]. 2026-01-06.

[76] 张新房,向思奇,梁艺涵. 用于烧结的复合电极、制备工艺、烧结装置及烧结方法: CN115740442B[P]. 2024-11-19.

[77] 张新房,梁艺涵. 电流辅助成型、烧结一体化的连续生产系统及生产方法: CN114101669B[P]. 2023-01-03.

(责任编辑:张利萍)

高性能Fe-Si-Al软磁复合材料制备与结构优化研究*

汪俊[1],刘力[1],李凯旋[1],李阳[2],王锐[1],吴朝阳*,[1]
(1.安徽工业大学 冶金流程与系统科学-安徽省国际联合研究中心,安徽 马鞍山 243002;2.内蒙古科技大学 稀土产业学院,内蒙古 包头 014010)

摘 要:针对Fe-Si-Al软磁复合材料在高频服役条件下面临的损耗增加与局部热积聚问题,本研究采用球磨包覆工艺在Fe-Si-Al粉末表面构筑AlN绝缘层,系统研究了球磨转速对复合材料微观结构、软磁性能、损耗行为及热传导特性的影响。结果表明:AlN可均匀包覆于Fe-Si-Al粉末表面,且未改变合金基体原有晶体结构。随着球磨转速提高,包覆层逐渐增厚,材料的饱和磁化强度和有效磁导率有所下降,而绝缘性和导热能力明显改善。综合比较发现,当球磨转速为800 rpm时,复合材料综合性能最佳,体积电阻率达到29.2 Ω·m,总损耗低至242.8 kW/m^3(50 mT、100 kHz),饱和磁化强度为137.2 emu/g,1 MHz下有效磁导率和品质因数分别为55.1和69.2。与此同时,AlN包覆层的引入有效提升了材料的热传输与散热能力,其中更高球磨转速条件下样品表现出更优的导热能力,说明不同工艺参数在高频低损耗应用与强化散热应用中具有不同的选型潜力,为低损耗、高散热Fe-Si-Al软磁复合材料的设计提供了实验依据与理论支撑。

关键词:软磁复合材料;绝缘包覆;AlN;磁性能
中图分类号:TM271.2;TB333 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2026)03-0221-07 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.002

Research on the preparation and structural optimization of Fe-Si-Al soft magnetic composite materials with low loss and high heat dissipation performance

WANG Jun[1], LIU Li[1], LI Kaixuan[1], LI Yang[2], WANG Rui[1], WU Zhaoyang*,[1]
(1. Anhui University of Technology, Anhui International Joint Research Center for Metallurgical Processes and Systems Science, Ma'anshan 243002, China; 2. School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: To address the challenges of increased core loss and localized heat accumulation in Fe-Si-Al soft magnetic composites (SMCs) under high-frequency operating conditions, this study employs a ball milling coating process to construct an AlN insulating layer on the surface of Fe-Si-Al powders. The influence of ball milling speed on the microstructure, soft magnetic properties, loss behavior, and thermal conductivity of the resulting composites was systematically investigated. The results indicate that a uniform AlN layer was successfully coated on the Fe-Si-Al powder particles without altering the original crystal structure of the alloy matrix. As the ball milling speed increased, the coating layer thickened progressively. While this led to a slight decrease in saturation magnetization

* **基金项目:**安徽省自然科学基金青年项目(2508085Y031)。
作者简介:李凯旋,男,博士研究生。
通讯作者:吴朝阳,男,教授,E-mail:ahutwzy@ahut.edu.cn
收稿日期:2026-03-20

and effective permeability, it significantly enhanced the electrical insulation and thermal conductivity of the composites. A comprehensive comparison revealed that the composite fabricated at a ball milling speed of 800 rpm exhibited optimal overall performance. At this parameter, the composite achieved a volume resistivity of 29.2 Ω·m, a low total core loss of 242.8 kW/m^3 (measured at 50 mT, 100 kHz), and a saturation magnetization of 137.2 emu/g. At a frequency of 1MHz, its effective permeability and quality factor were 55.1 and 69.2, respectively. Meanwhile, the introduction of the AlN coating effectively enhanced the heat transfer and dissipation capability of the material. In particular, samples prepared at higher ball milling speeds exhibited superior thermal conductivity, indicating that different processing parameters may offer distinct selection potential for high-frequency low-loss applications and thermally demanding applications. This work provides experimental evidence and theoretical support for the design of Fe-Si-Al soft magnetic composites with low loss and high heat dissipation capability.

Key words: soft magnetic composites; insulation coating; AlN; magnetic properties

随着新能源汽车、高频电力电子及通信技术的快速发展,磁性器件正不断向高频化、高效率和高功率密度方向演进[1-3]。Fe-Si-Al软磁复合材料通常以Fe-Si-Al合金粉末为基础,经绝缘包覆后压制成形而得,因兼具高电阻率、低涡流损耗、3D磁路设计灵活以及近净成形等优势,已成为高频磁性器件领域的重要候选[4-5]。

然而,Fe-Si-Al软磁复合材料仍面临损耗升高与热积聚并存的问题。交变电磁场易诱发趋肤效应[6],降低磁化效率,导致铁芯损耗增加;与此同时,损耗所产生的热量若不能及时传导与耗散,则会引起局部温升升高,并进一步劣化材料的磁性能与服役稳定性。因此,构筑兼具优异绝缘性能和热管理能力的功能包覆层,是提升Fe-Si-Al软磁复合材料综合性能的关键途径之一。氮化铝(AlN)兼具高电阻率、高热导率和良好热稳定性,为Fe-Si-Al软磁复合材料表面功能包覆层的设计提供了新的思路。将AlN引入Fe-Si-Al粉末表面,不仅有助于提高颗粒间绝缘电阻、抑制涡流损耗,而且能够促进热量快速传导与扩散,缓解局部热积聚,从而实现电磁性能与热管理性能的协同提升[7]。

基于此,文中在Fe-Si-Al粉末表面构筑AlN包覆层,系统研究其对材料微观结构、磁性能、损耗行为及热传导特性的影响规律,以期为低损耗、高散热Fe-Si-Al软磁复合材料的设计与制备提供实验依据和理论支撑。

1 实验

1.1 材料

研究所用Fe-Si-Al合金粉末采用气雾化法制备,由鞍钢(鞍山)冶金粉材有限公司提供,其Fe化质量分数为85.0 %,Si质量分数为9.6 %,Al质量分数为5.4%,平均粒径约为89.4 μm。绝缘相原料为分析纯AlN粉末,购自深圳宏源化工新材料科技有限公司,其中位粒径为0.5 μm。为去除粉末表面吸附水,所有原料粉末在实验前均置于80°C真空干燥箱中预处理4 h。

1.2 Fe-Si-Al@AlN软磁复合材料的制备

Fe-Si-Al@AlN软磁复合材料的制备主要包括复合粉末制备以及压制成型与退火2个步骤。

首先,称取总质量为20 g的Fe-Si-Al粉末,并添加质量分数为1 %的AlN配入AlN粉末,混合后置于200 mL球磨罐中,同时加入1 mL无水乙醇和1 000 g不锈钢磨球。在通入N_2保护气氛后,将球磨罐抽真空至0.01 MPa。设定球磨时间为8 h,并在500~1 000 rpm范围内调节球磨转速,以研究转速对包覆效果及材料性能的影响。球磨结束后,将所得产物于80°C下干燥4 h,得到系列Fe-Si-Al@AlN复合粉末样品。

随后,称取3 g Fe-Si-Al@AlN复合粉末,与质量分数为0.5 %硬脂酸锌和质量分数为0.5 %硅树脂粘结剂充分混合均匀,在1 600 MPa单轴压力下压制成外径20.1 mm、内径14.5 mm、高度1.6 mm的环形生坯。最后,将生坯置于管式炉中,在Ar保护气氛下于500 °C退火1 h,以消除压制内应力并固化硅树脂,最终获得用于性能测试的环形Fe-Si-Al@AlN软磁复合材料。

1.3 结构与性能表征

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,TESCAN Mira3 XMU)及其配套能谱仪(EDS)对原始粉末和复合粉末的表面形貌及元素分布进行表征。采用X射线衍射仪(XRD,Rigaku SmartLab)对粉末样品的物相组成进行分析,测试条件为Cu Kα辐射,扫描范围为20°~90°,扫描速率为2°/min,步长为

0.01°。采用X射线光电子能谱仪（XPS，Thermo Scientific K-Alpha，以 Al Kα 为辐射源）对样品表面化学状态进行分析，结合能测试范围为0-1 300 eV。

磁性能测试方面，采用振动样品磁强计（VSM，Lake Shore 7404）在室温及±20 kOe（约±1.6 T）磁场条件下测定样品的磁滞回线。采用阻抗分析仪（HIOKI IM3570）在1 kHz~1 MHz频率范围内测量样品电感，并据此计算其有效磁导率。采用B-H分析仪（Iwatsu SY-8218）测量样品在磁通密度10~100 mT、频率50~500 kHz条件下的总损耗。采用四探针法（SY-8219）测试磁芯体积电阻率。

热性能测试方面，依据 ISO 22007-2：2008 标准，采用瞬变平面热源法（Hot Disk TPS 2500S 热常数分析仪）测量样品的体导热系数。为进一步评价样品的实际散热能力，将样品置于铝质均热板上，并放置于100 ℃恒温加热板上，在20 ℃初始环境温度下进行外部均匀加热，记录样品表面的动态升温过程。测试过程中，利用红外热像仪以1 s为时间间隔采集样品表面温度场的时空分布，总测试时长2 000 s。

2 结果与讨论

2.1 复合粉末的微观结构与分析

图1（a）给出了原始Fe-Si-Al粉末与球磨包覆后Fe-Si-Al@AlN复合粉末的表面形貌及能谱分析结果。原始Fe-Si-Al粉末呈典型片状形貌，且表面较为平整光滑。经球磨包覆后，粉末整体仍保持片状特征，表面附着有较为均匀的细小颗粒，如图1（b）所示。EDS面扫描结果表明，Fe、Si、Al和N元素均匀分布于片层表面，未见明显元素偏聚现象。与原始Fe-Si-Al粉末相比，复合粉末表面Al和N元素信号明显增强，证明表面附着相主要为AlN，说明AlN已成功包覆于粉末表面。

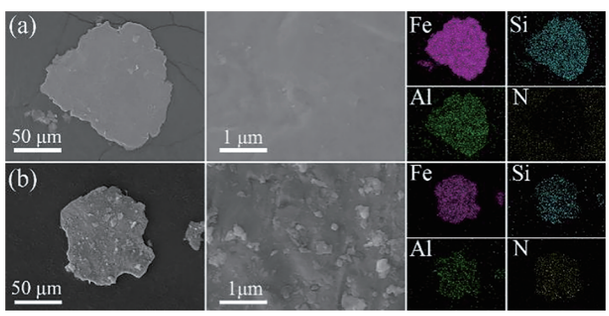


图1 SEM图像及EDS面扫图谱

Fig 1 SEM image and EDS elemental mapping

（a）片状Fe-Si-Al粉末；（b）经800 rpm球磨包覆处理的Fe-Si-Al@AlN复合粉末。

图2（a）为原始Fe-Si-Al粉末及Fe-Si-Al@AlN复合粉末的XRD谱图。可以看出，所有样品在27.1°、31.4°、44.9°、65.4°和82.9°处均出现明显衍射峰，分别对应Fe-Si-Al合金的（111）、（200）、（220）、（400）和（422）晶面（ICDD 00-045-1206），表明球磨包覆过程未改变合金基体原有晶体结构。值得注意的是，包覆后复合粉末在33.8°和38.7°处出现了较弱的衍射峰，分别对应AlN的（100）和（002）晶面（ICDD 01-070-2545），说明AlN已成功引入粉末表面，且具有一定的结晶性。

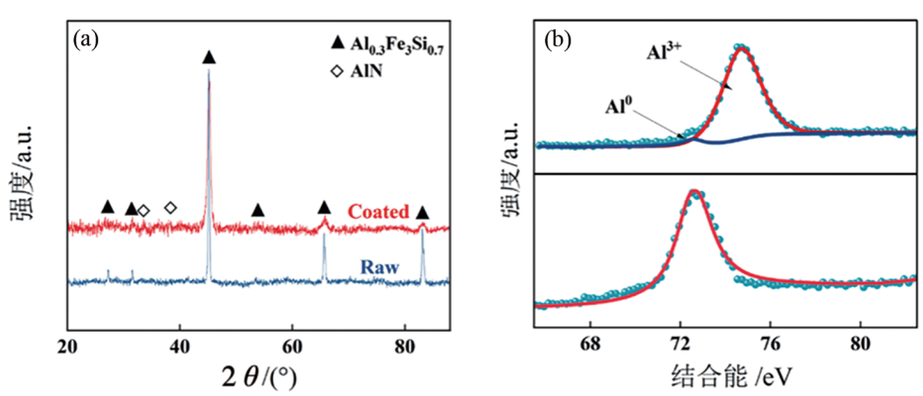


图2 片状Fe-Si-Al粉末与经800 rpm球磨包覆处理的Fe-Si-Al@AlN复合粉末的对比表征

Figure 2 Comparative characterization of flaky Fe-Si-Al powder and Fe-Si-Al@AlN composite powder after ball-milling coating treatment at 800 rpm

（a）XRD图谱；（b）XPS图谱。

为进一步揭示粉末表面的化学状态，对原始Fe-Si-Al粉末及Fe-Si-Al@AlN复合粉末进行了XPS分析，并以C1s(284.8 eV)为结合能校正基准[8]。如图2(b)所示，原始粉末表面的Al元素主要以合金基体中的金属态Al^0形式存在；而包覆后复合粉末中，Al元素则主要以Al-N键中的Al^{3+}形式存在，同时伴有少量金属态Al^0信号。该结果进一步证明了AlN包覆层的成功构筑。

2.2 球磨转速对软磁复合材料磁性能的影响

图3给出了不同球磨转速下制备的Fe-Si-Al@AlN软磁复合材料在室温下的磁滞回线。可以看出，所有样品均表现出典型的软磁特征，即具有较高的饱和磁化强度和较低的矫顽力[9]。随着球磨转速由500 rpm提高至1 000 rpm，样品的饱和磁化强度由150.3 emu/g逐步降低至125.8 emu/g。这主要归因于随着球磨转速升高，非磁性AlN包覆层逐渐增厚，其引发的磁稀释效应增强，从而导致材料整体磁化强度下降。值得注意的是，各样品矫顽力变化不大，未出现明显升高，表明AlN包覆层的引入未显著增加磁畴钉扎作用，说明包覆层与基体之间具有较好的界面结合状态[10]。

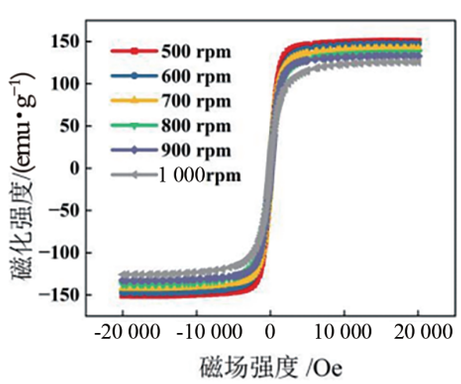


图3 不同球磨转速下制备的Fe-Si-Al@AlN软磁复合材料的磁滞回线

Fig 3 Hysteresis loops of Fe-Si-Al@AlN soft magnetic composites prepared under different ball-milling speeds

有效磁导率的频率响应特性是评价软磁复合材料高频应用潜力的重要指标。如图4所示，不同球磨转速下制备的样品均表现出较好的频率稳定性，磁导率未出现明显衰减。这主要得益于AlN绝缘层的引入有效阻断了颗粒间导电通路，抑制了高频条件下的涡流损耗，从而减弱了涡流屏蔽效应[11]。随着球磨转速由500 rpm增至1 000 rpm，样品的有效磁导率由约64.5逐渐下降至40.1，其原因同样在于非磁性AlN包覆层增厚所带来的磁性稀释效应。

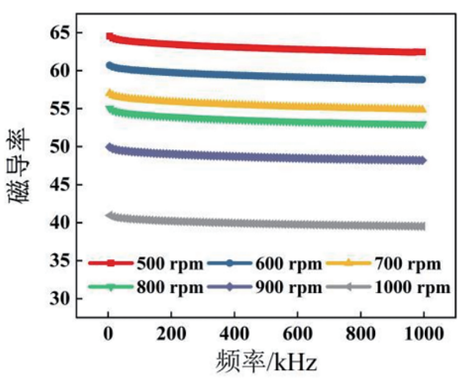


图4 不同球磨转速下制备的Fe-Si-Al@AlN软磁复合材料的磁导率

Fig 4 Permeability of Fe-Si-Al@AlN soft magnetic composites prepared under different ball-milling speeds

绝缘性能是影响软磁复合材料涡流损耗的关键因素。如图5所示，Fe-Si-Al@AlN复合材料的体积电阻率随球磨转速由500 rpm增加至800 rpm而显著提高，并在800 rpm时达到最大值，约为29.2 Ω·m；当球磨转速进一步提高至1 000 rpm后，电阻率增幅明显减缓。这表明在适宜球磨转速下形成的连续、致密且结合牢固的AlN绝缘层能够有效增大颗粒间绝缘间距，阻断电子传输路径，从而显著提高材料电阻率[12]。相比之下，过高球磨转速可能导致包覆层局部开裂、厚度不均甚至部分剥离，进而引入局部导电薄弱区，使电阻率提升趋于饱和[13]。

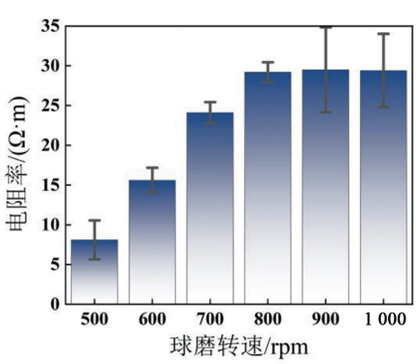


图5 不同球磨转速下制备的Fe-Si-Al@AlN软磁复合材料的电阻率

Fig 5 Resistivity of Fe-Si-Al@AlN soft magnetic composites prepared under different ball-milling speeds

绝缘性能的改善进一步带来了磁损耗的显著降低。如图6(a)所示，在50 mT/100 kHz条件下，随着球磨转速由500 rpm提高至800 rpm，材料总损耗由416.0 kW/m³降至242.8 kW/m³；但当球磨转速由800 rpm进一步增至1 000 rpm时，总损耗反而回升至261.5 kW/m³。为明确各类损耗机制的贡献，依据经典Bertotti理论将总损耗分解为磁滞损耗、涡流损耗和剩余损耗，结果如图6(b)~(d)所示。分析表明，在测试范围内，磁滞损耗和剩余损耗所占比例相对较小，其中磁滞损耗随球磨转速增加略有升高，这主要与非磁性AlN相对磁性基体连续性的轻微削弱有关[14]。相比之下，涡流损耗随球磨转速增加呈现先显著降低后趋于平缓的变化规律，表明高电阻AlN包覆层对涡流通路的阻断作用是总损耗降低的主导因素。当球磨转速为800 rpm时，包覆层结构最为完整，绝缘效果最佳，对涡流的抑制作用显著。进一步结合品质因数(如图7所示)的变化可知，随着包覆层厚度增加，品质因数呈现先升高后趋于稳定的变化趋势，这与磁导率和损耗行为的演变规律相一致。

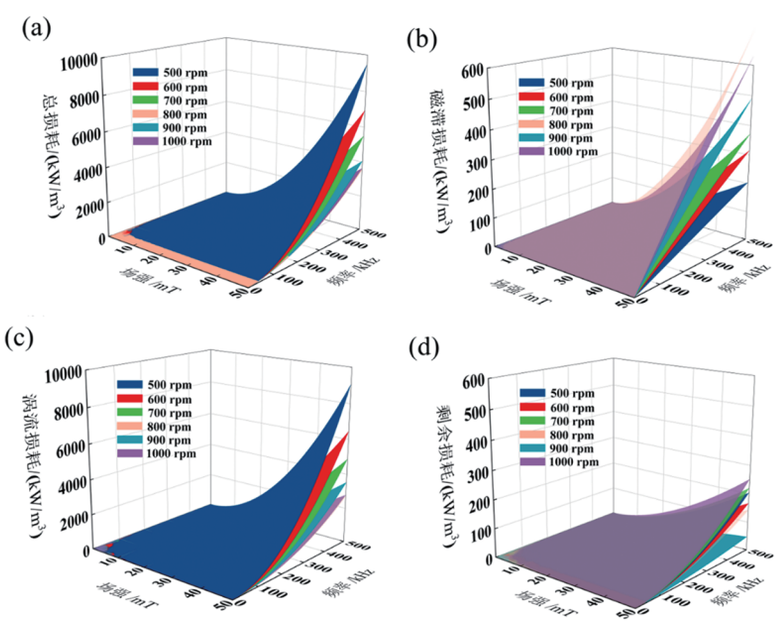


图6　不同球磨转速下制备的Fe-Si-Al@AlN软磁复合材料

Figure 6　Fe-Si-Al@AlN soft magnetic composites prepared under different ball-milling speeds

(a) 总损耗；(b) 磁滞损耗；(c) 涡流损耗和；(d) 剩余损耗。

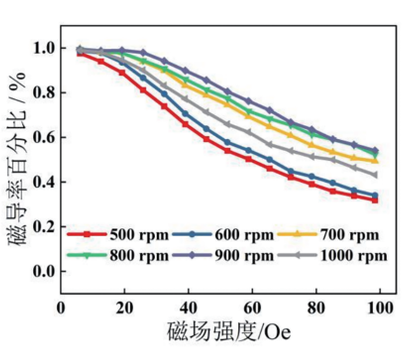


图7　不同球磨转速下制备的Fe-Si-Al@AlN软磁复合材料的品质因数

Fig 7　Quality factor of Fe-Si-Al@AlN soft magnetic composites prepared under different ball-milling speeds

综上可知，当球磨转速为800 rpm时，Fe-Si-Al@AlN复合材料在软磁性能、绝缘性能与损耗控制之间实现了较优平衡，表现出较高的体积电阻率(29.2 Ω·m)、较低的总损耗(242.8 kW/m³@50 mT，100 kHz)、较高的饱和磁化强度(137.2 emu/g)以及良好的高频磁导率稳定性和品质因数。其中，1 MHz下有效磁导率和品质因数分别达到55.1和69.2。由此可见，800 rpm更有利于获得较优的高频电磁综合性能。

在此基础上，图8(a)给出了不同球磨转速下Fe-Si-Al@AlN复合材料的体导热系数。结果表明，随着球磨转速提高，复合材料导热系数整体呈

上升趋势，并在800 rpm时达到14.1 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$；当球磨转速进一步增至1 000 rpm时，导热系数提升至20.6 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$。该结果表明，AlN包覆层的引入有助于改善复合材料的热传输能力。这主要归因于在Fe-Si-Al颗粒表面构筑了连续且具有较高本征热导率的AlN包覆层，其在相邻颗粒之间形成了相对有效的热传导通路，从而促进了热量在磁芯内部的传输[15]。然而，当球磨转速进一步升高后，导热系数提升幅度趋于减缓，说明过高转速下包覆层结构劣化可能导致界面缺陷增多，声子散射增强，从而削弱AlN层作为高效导热通路的连续性[16]。

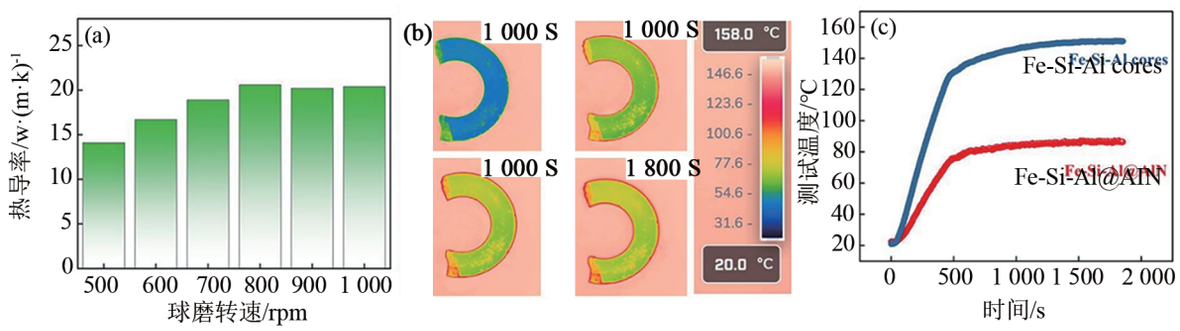


图8 Fe-Si-Al@AlN软磁复合材料的热管理性能

Figure 8 Thermal management performance of Fe-Si-Al@AlN soft magnetic composites

(a) 热导率随球磨转速的变化；(b) Fe-Si-Al@AlN软磁复合材料在加热过程中的表面红外热像图；(c) Fe-Si-Al@AlN软磁复合材料在加热过程中的其温升曲线。

为直观评价复合材料在实际服役条件下的散热表现，采用红外热成像技术记录了样品在相同热源条件下的动态升温过程。结果如图8(b-c)所示，800 rpm样品表面温度分布更为均匀，表明其内部热传导与热扩散能力更强；同时，其稳态温度低于纯Fe-Si-Al样品，说明优化后的AlN包覆层不仅提高了材料的本征导热能力，而且增强了整体散热效率，从而有助于缓解高频工作条件下的局部热积聚。

综合电磁性能与热管理结果可以看出，不同球磨转速对应的材料性能优势具有一定应用侧重。800 rpm样品在保持较低损耗、较高饱和磁化强度、较好磁导率稳定性和品质因数的同时，也表现出较为均衡的热扩散与散热能力，更适用于高频电感、磁粉芯等对低损耗和电磁性能稳定性要求较高的应用场景。相比之下，1 000 rpm样品具有更高的体导热系数，说明其在热流密度较高、对散热能力要求更严格且允许损耗小幅增加的应用条件下同样具有潜在应用价值。因此，球磨转速的选择应结合器件对电磁性能与热管理能力的不同需求进行针对性优化设计。

3 结论

本研究通过球磨包覆工艺，成功实现了Fe-Si-Al软磁复合材料表面AlN绝缘导热层的构筑，明确了球磨转速是调控包覆层厚度、完整性及界面结合状态的关键工艺参数。随着球磨转速提高，AlN包覆层逐渐增厚，颗粒间绝缘性和热传输能力得到增强，但过高转速会导致包覆层局部缺陷增加，从而影响其综合性能。AlN包覆层的引入显著改善了Fe-Si-Al软磁复合材料的高频电磁性能。非磁性AlN相在一定程度上引起了磁稀释效应，使材料的饱和磁化强度和有效磁导率随球磨转速增加而有所下降；但与此同时，连续致密的AlN绝缘层能够有效阻断颗粒间导电通路，显著提高体积电阻率并抑制涡流损耗，从而保证材料在高频条件下仍具有较好的磁导率稳定性和较低损耗。当球磨转速为800 rpm时，复合材料表现出最佳综合性能，其体积电阻率达到29.2 Ω·m，总损耗低至242.8 kW/m^3(50 mT，100 kHz)，饱和磁化强度为137.2 emu/g，1 MHz下有效磁导率和品质因数分别达到55.1和69.2。此外，选用兼具高电阻率和高热导率的AlN作为包覆相，使复合材料

兼具优异的热管理能力。AlN 包覆层在颗粒间构建了有效的热传导通路,提高了材料的体导热系数,并改善了样品在实际工况下的热扩散与散热行为。红外热成像结果表明,优化包覆后的样品表面温度分布更加均匀,稳态温升明显降低,表明其能够有效缓解高频工作条件下的局部热积聚问题。综上,AlN 包覆实现了 Fe-Si-Al 软磁复合材料电磁性能与热管理性能的协同优化。其中,800 rpm 是获得较优高频电磁综合性能与损耗控制能力的适宜球磨转速;而 1 000 rpm 样品则表现出更高的体导热系数,在对散热能力要求更高且允许损耗小幅增加的应用场景中具有潜在优势。本研究为低损耗、高散热软磁复合材料的工艺选型与应用设计提供了新的实验依据与研究思路。

参考文献:

[1] PÉRIGO E A, WEIDENFELLER B, KOLLÁR P, et al. Past, present, and future of soft magnetic composites [J]. Applied Physics Reviews, 2018, 5(3).

[2] RODRIGUEZ-SOTELO D, RODRIGUEZ-LICEA M A, ARAUJO-VARGAS I, et al. Power losses models for magnetic cores: A review [J]. Micromachines, 2022, 13(3): 418

[3] 秦健峰,邓志钢,安静,等.软磁复合材料绝缘包覆研究进展[J].金属功能材料,2025,32(4):67.

[4] 汪俊,李凯旋,何豪,等.宽厚比调控下 FeSiAl 软磁复合材料的绝缘结构设计与性能优化[J].过程工程学报,2026,26(2):170.

[5] LI W C, ZHENG Y, KANG Y, et al. Magnetic behavior of soft magnetic composites constructed by rapidly quenched flake-like FeSiAl alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 819: 153028.

[6] POŠKOVIĆ E, FRANCHINI F, FERRARIS L, et al. Recent advances in multi-functional coatings for soft magnetic composites [J]. Materials, 2021, 14(22): 6844.

[7] GUO R D, QIN J X, WU G H, et al. Effect of AlN coating on the electromagnetic properties of FeSiAl soft magnetic composites [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2025, 58.

[8] 邹洋春,周永川,孙久勋,等.退火温度对 Fe-Si-Al 合金结构及其磁性能的影响[J].磁性材料及器件,2025,56(4):1.

[9] TAN S H, CUI C Y, MA S W, et al. Introducing nanocrystalline/amorphous heterostructures on laminated FeSiBCr to synchronously enhance absorption, expand absorption bandwidth and reduce matching thickness [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2026, 42(7).

[10] WU Z Y, JIANG Z, FAN X A, et al. Facile synthesis of Fe-6.5wt%Si/SiO_2 soft magnetic composites as an efficient soft magnetic composite material at medium and high frequencies [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 742: 90.

[11] ZHONG X X, CHEN J C, WANG L, et al. Properties of FeSiAl-based soft magnetic composites with AlN/Al_2O_3 and hybrid phosphate-silane insulation coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 1603.

[12] LIU Y, FENG B, ZOU R Y, et al. Oxygen vacancy-engineered interface reactions through controlled roasting temperature for enhanced performance of FeSiCr-based soft magnetic composites [J]. Materials & Design, 2025, 257: 114444.

[13] WANG J, QIU Z Z, XU J, et al. Evolution of coating layers during high-temperature annealing and their effects on magnetic behavior of Fe(Si) soft magnetic composites [J]. Advanced Powder Technology, 2022, 33(12): 103876.

[14] DOBÁK S, FÜZER J, KOLLÁR P, et al. Interplay of domain walls and magnetization rotation on dynamic magnetization process in iron/polymer-matrix soft magnetic composites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 426: 320.

[15] POLANCO C A, LINDSAY L. Phonon thermal conductance across GaN-AlN interfaces from first principles [J]. Physical Review B, 2019, 99(7): 075202.

[16] HWANG T, CHO T. Thermal phonon mechanism of amorphous AlN and thermal transport of thin amorphous layers at the interface [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2025, 13: 9042.

(责任编辑:张利萍)

脉冲强磁场固态处理车用6063铝合金的组织结构和力学性能*

李桂荣,田清华,曹自立,廖家琦,王宏明,李锋,罗杨婷
(江苏大学 材料科学与工程学院,江苏 镇江,212013)

摘 要:研究了不同参数下脉冲强磁场固态处理6063车用铝合金的微观结构、组织和拉伸性能。结果表明,磁场处理合金中晶粒发生了择优取向,4T、30脉冲对应的优化试样中存在高密度纳米Mg_2Si强化析出相,平均晶面间距低于母样。磁场促进了位错的增殖和运动,使位错缠结区域解塞,位错分布均匀性提高。晶粒尺寸从母样的25.2 μm下降到19.2 μm,晶粒类型以再结晶和亚晶为主,晶粒细化源于大角度晶界含量增加和动态再结晶加剧。此时合金力学性能最优,抗拉强度和延伸率为326.29 MPa和31.76%,较母样分别提升了4.97%和43.97%,实现了强度和塑性的同步显著提升,原因在于织构强化、析出强化、位错强化、细晶强化等多元强韧化机制。

关键词:6063铝合金;脉冲强磁场;微观结构;力学性能
中图分类号:TG146.2 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2026)03-0228-06 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.003

Microstructure and mechanical properties of 6063 aluminum alloy for automobiles subject to solid-state treatment by pulsed strong magnetic field

LI Guirong, TIAN Qinghua, CAO Zili, LIAO Jiaqi, WANG Hongming, LI Feng, LUO Yangting
(School of Materials Science & Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: This paper investigates the microstructure, texture and tensile properties of 6063 automotive aluminum alloy subjected to solid-state processing under pulsed strong magnetic fields with different parameters. The results show that the grains in the magnetic field treated alloys exhibit preferred orientation. In the optimized samples corresponding to 4T and 30 pulses, there are high-density nano-sized Mg_2Si strengthening precipitates, and the average interplanar spacing is lower than that of the parent sample. The magnetic field promotes the proliferation and movement of dislocations, unblocks the dislocation entanglement regions, and improves the uniformity of dislocation distribution. The grain size decreases from 25.2 μm of the parent sample to 19.2 μm, and the grain types are mainly recrystallized and subgrains. The grain refinement is attributed to the increase in the content of high-angle grain boundaries and the intensification of dynamic recrystallization. At this time, the mechanical properties of the alloy are optimal, with tensile strength and elongation of 326.29 MPa and 31.76%, respectively, which are 4.97% and 43.97% higher than those of the parent sample. A significant simultaneous improvement in strength and plasticity is achieved, which is attributed to the multiple strengthening and toughening mechanisms such as texture strengthening, precipitation strengthening, dislocation strengthening, and grain refinement.

Key words: 6063 aluminum alloy; high pulsed magnetic field; microstructure; mechanical properties

* **基金项目:**国家自然科学基金(51371091);整车先进设计制造技术全国重点实验室开放基金(32115015);江苏省研究生科研创新实践训练项目(SJCX24_2417)。
作者简介:李桂荣,女,博士,教授。E-mail:liguirong@ujs.edu.cn
收稿日期:2026-04-09

6063铝型材具有轻质、比强度高、耐蚀性强和良好的导热性能等优点，在制造汽车、火车和飞机等交通工具的结构和部件等得到广泛应用。然而，现代工业对材料的性能要求越来越高，因而材料的性能提升就愈显重要。目前，铝合金常见的性能提升方式主要有成分优化、热处理及外加物理场处理等3种，前2种方法已相对成熟，而磁场处理等外场处理方法则是近年来才开始探索和研究的新方法，且具有良好的发展前景。GUO等通过强脉冲磁场处理2024铝合金的研究表明磁场处理有助于改善组织和同步提高强韧性。LI等通过调节磁感应强度和脉冲数，研究了强脉冲磁场处理对TiAl-4822钛合金组织性能的影响，提出了磁致塑性效应，发现磁场处理可以增加位错灵活性，减少位错形核所需的能量，从而提高位错密度来实现合金强韧化的提升。

本研究中以某先进铝企的工业级6063铝合金轧制板材为研究对象，探讨其力学性能与微观组织之间的内在关系，研究磁场处理对组织改性和强韧性提升的优化机制。

1 研究方法

以6063铝合金轧制薄板为实验材料，购自嘉示金属制品有限公司。采用线切割法将试样加工成标准拉伸试样和10 mm×10 mm×3 mm方块扫描试样。每种工艺处理4个试样，其中3个试样用于拉伸性能测试，1个试样用于其它性能及微观检测。

本实验采取的实验方法是直接将试样放入脉冲磁场发生装置中，主要是由充磁机、磁场线圈和耐火砖组成。装置作用时通过施加电源，在充磁机内部充电来调控电压，达到对应电压时，线圈释放电能产生不同磁感应强度的脉冲磁场。强脉冲磁场的试样标记为PMT（Pulsed Magnetic Field Treatment），实验的具体实验参数为：脉冲数为30，磁感应强度分别为0、1、2、3、4、5 T，试样编号分别为PMT0、PMT1、PMT2、PMT3、PMT4、PMT5。试样处理完成以后，使用不同粗糙的砂纸（从400#到3000#）对方块试样进行粗磨和精磨，抛光完成后用科勒试剂（1% HF + 1.5% HCl + 2.5% HNO_3 + 95% H_2O）腐蚀20~30 s，用与观察6063铝合金的显微组织。通过透射电子显微镜和EBSD观察相的分布、位错密度和晶粒尺寸大小。最后将拉伸试样在AGX-10KN型电子万能试验机上进行拉伸，每个参数取3个试样以减小误差。

2 结果与讨论

2.1 磁场处理6063合金的微观结构

图1是6063Al合金在不同磁感应强度下的XRD图谱，此时脉冲数固定为30。经不同B值的磁场处理后，合金各晶面的衍射峰强度呈现此起彼伏的状态，且在4 T时，出现了新的铝相衍射峰（222），说明磁场对试样中晶粒的择优取向产生了显著的影响。

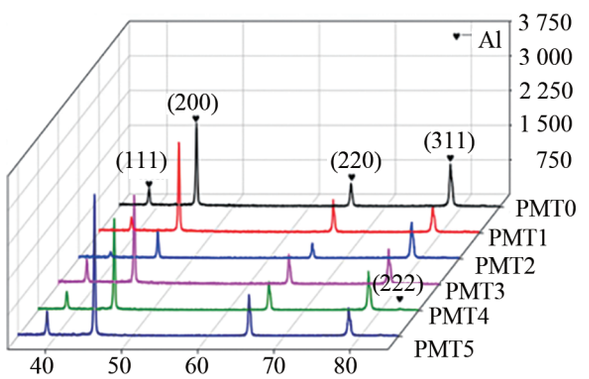


图1 不同磁感应强度下6063Al合金的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of 6063 Al alloy under differevit magnetic induction intensities

为了进一步研究α（Al）相各晶面择优取向程度，采用公式（1）计算各晶面的择优取向指数T_C（hkl）：

$$T_C(hkl)=\frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\sum_{i-1}^{n}[I(hkl)/I_0(hkl)]}\times 100\%. \quad (1)$$

式中：$T_C(hkl)$为计算的晶面择优取向指数；I(hkl)是实验中实际测定的XRD强度；$I_0(hkl)$是标准PDF卡中的XRD强度；n为衍射峰个数，所取晶面分别为（111）、（200）和（220）。可知，$T_C(hkl)$越大，表示其择优取向程度越高。晶面取向指数的计算结果如表1所示。

表1 不同磁感应强度下6063Al合金晶面择优取向指数

Table 1 Texture coefficients of crystal planes for 6063 Al alloy under differeut magnetic flux densities

试样Samples	T_C(111)	T_C(200)	T_C(220)
PMT0	5.62	61.41	32.98
PMT1	3.86	56.58	39.56
PMT2	3.97	46.08	49.94
PMT3	6.61	56.52	36.87
PMT4	5.14	59.45	35.41
PMT5	4.85	63.76	36.24

从结果上来看，经过不同磁感应强度的脉冲磁场处理后，各晶面的择优取向指数产生了显著改变，总的来说，磁场处理后试样各晶面取向指数与初始样相比，(111)、(200)晶面取向指数明显降低，而(220)晶面取向指数明显升高，说明磁场处理强化了(220)方向的晶粒取向，弱化了(111)、(200)方向的晶粒取向，表明了6063Al合金的试样内部发生了明显的晶粒转动效应。晶体材料在磁场处理过程中，受磁应力的作用，材料内部产生大量的位错区和亚晶结构，这些新生的细小亚晶晶粒会发生明显的择优取向转动。

2.2 磁场处理合金的微观组织

基于力学性能数据可知，PMT4试样具有最优的抗拉强度和延伸率值，因此着重对比分析母样和PMT4试样的微观组织，以明确磁场处理试样的组织特征，同时分析磁场作用机制。

图2是PMT0和PMT4试样的析出相分布图。如图2(a)所示，PMT0试样中析出相的量较小，尺寸范围为50~100 nm，但数量较少。而PMT4试样中，如图2(b)所示，发现试样中存在密集分布的纳米沉淀物，这种类型的颗粒分布均匀，一般被认为是Mg_2Si强化相。分析认为：由于脉冲磁场的作用，大量定向移动的电子为溶质原子提供了部分扩散激活能，增加了溶质原子的扩散速率，形核时所克服的热力学能垒越低，促进了Mg_2Si析出相的形核和长大过程。此外，在拉伸试验中，高度分散的析出相可以作为其周围位错积累的场所，这也是导致合金强韧化提升的原因。

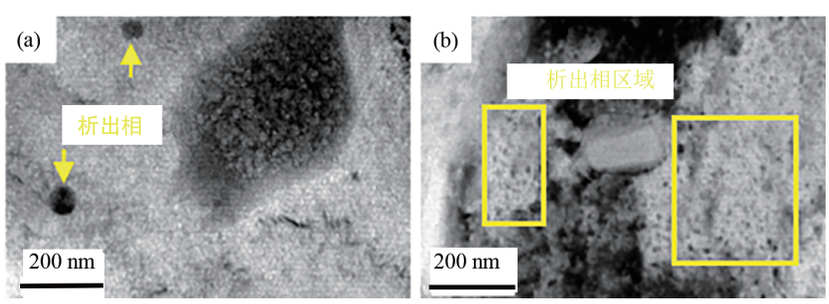


图2 磁场处理前后6063Al合金中析出相特征

Fig.2 charaiteristics of precipitates in 6063 AL alloy before and after magnetic field tkeatment

(a)母样；(b)PMT4。

图3是6063Al合金经4 T、30脉冲强磁场处理前后的TEM图像，图3(a)是PMT0试样的位错形貌图，箭头位置存在部分位错，位错网格相互纠缠，还有一些位错堆积在一起；经磁场处理后的PMT4试样中，如图3(b)所示，缠结的位错与细胞壁重新排列，位错向外滑动和爬升，显著降低了塞积区域的位错密度，在铝基体上的位错分布变得丰富。这说明脉冲磁场为位错运动提供了足够的能量，为位错运动提供驱动力，使塞积区域的位错更容易滑移或爬升，位错的移动降低了局部位错密度。同时发现在临界值4 T以内时，位错运动随B值增加而加剧，位错分布更加均匀，减缓了各位错区域的应力集中，有助于塑性改善[3-4]。图3(c)和3(d)分别是PMT0试样和PMT4试样的高分辨图及反向傅里叶变化图(IFFT图)，发现磁场处理的平均晶面间距是0.241 6 nm，磁场处理后的平均晶面间距为0.211 1 nm，有一定程度的下降。结果表明，磁场处理减小了晶格中的原子间距，增强了晶体中原子或离子之间的相互作用，对材料的综合力学性能起到了促进作用[5-6]。

图4是PMT0和PMT4试样的晶粒组织形貌、晶粒种类及含量图。其中，蓝色区域表示完全再结晶的晶粒，黄色和红色区分别表示亚晶粒和变形晶粒。从图4(a)和图4(c)可以看出，PMT0试样中再结晶晶粒、亚晶粒及变形晶粒占比分别为0.5%、1.6%和97.9%，而PMT4试样中3种晶粒占比分别为12.5%、31.6%和55.9%，可见施加磁场后，变形晶粒锐减，再结晶晶粒和亚晶增加。观察发现：再结晶晶粒多位于原始粗晶晶界处，在优化磁场参数下再结晶进行充分，再结晶晶粒增加且新产生的再结晶晶粒尺寸较小，且整体表现为均匀分布的特征。从图4(e)可以看出，PMT0试样的晶粒尺寸集中在10~80μm范围内，平均晶粒尺寸为25.2 μm。从图4(b)可以看出，PMT4试样的晶粒尺寸主要集中在0~20 μm范围内，平均晶粒尺

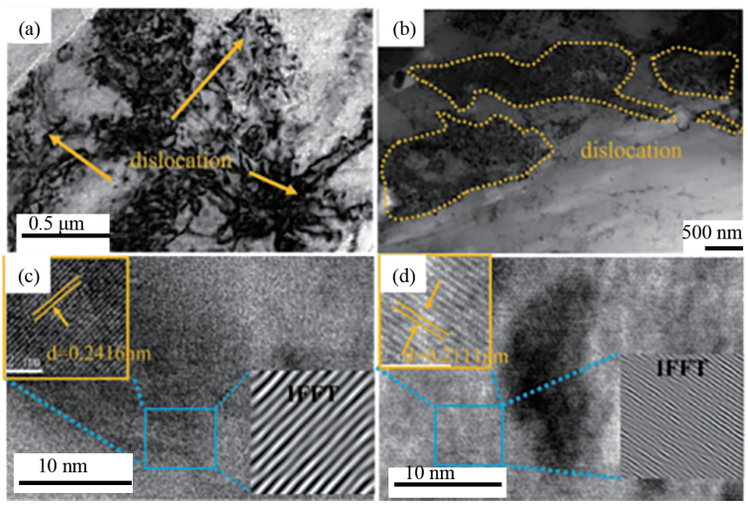


图3　磁场处理前后6063Al合金中的位错特征图

Fig.3　Dislocatiun characteristics in 6063 Al ulloy before and afler magnelic field treatment

(a)母样位错形貌；(b)PMT4位错形貌；(c)母样高分辨和IFFT图；(d)PMT4高分辨和IFFT图。

寸为19.5 μm，与母样晶粒相比，晶粒尺寸明显减小。认为磁场处理促进了形变晶粒再结晶过程的发生，诱发亚晶组织增加，这些都是晶粒细化的重要原因[7-8]。

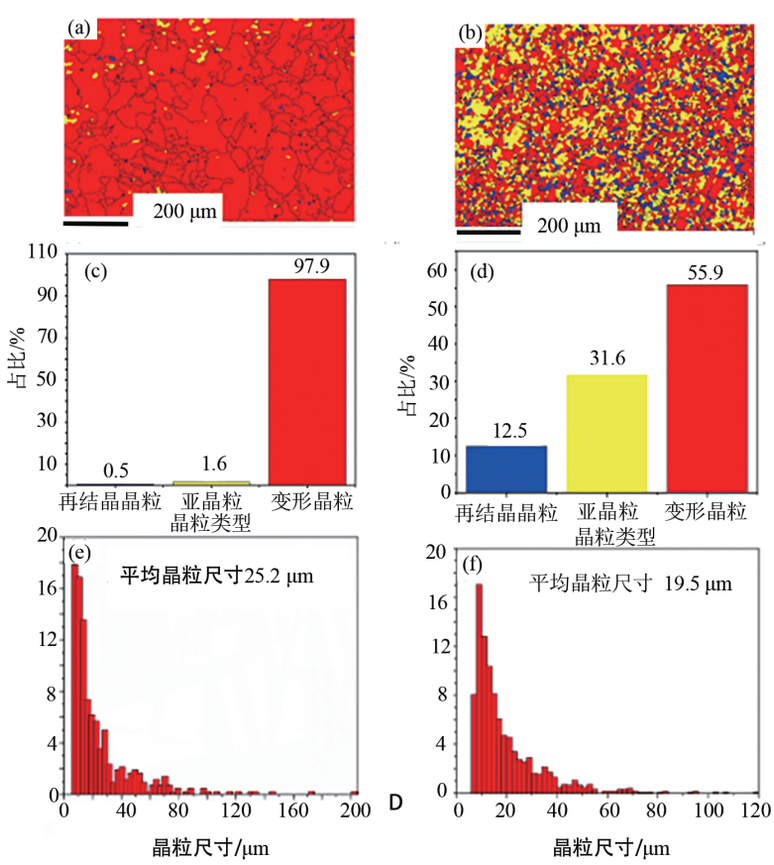


图4　母样和PMT4试样的晶粒形貌、晶粒种类及含量

Fig.4　Grain morpholog graintype. and content of the us-releived sarmple and PMT4

母样：(a)晶粒形貌；(b)晶粒形貌；(c)晶粒种类及含量；(d)晶粒种类及含量；(e)晶粒尺寸和分布；(f)晶粒尺寸和分布。

图5是PMT0试样和PMT4试样的晶界形貌和取向差角分布图。其中，图5(a)和5(c)是样品EBSD晶界取向分布图，绿线代表小角度晶界(LAGBs:2°-15°)，黑线代表大角度晶界(HAGBs:>15°)。图5(b)和5(d)是6063Al合金磁场处理前后的取向差角分布，发现处理前后样品的晶界角度分布趋势相似，其中都含有较高比例的小角度晶界，但是经过脉冲磁场处理的试样的LAGBs含量较未处理前降低了5%。LAGBs可视为是由一系列的刃型位错、螺型位错或混合位错所组成的位错墙等缺陷，LAGBs含量降低表示位于小角度晶界区的位错可能发生运动而进入或脱离晶界区域，LAGBs作为位错的源头和吸收点，通过同号位错塞积来加大晶界角度，异号位错相遇湮没从而降低晶界角度。在脉冲磁场处理过程中，瞬时释放的高强度磁场会显著地作用在这一类缺陷聚集处，强磁场处理过程中为试样提供能量，试样的内能增加，导致变形过程中发生了动态再结晶现象，这使得再结晶晶粒增多(与图4吻合)，大角度晶界数量增多，导致小角度晶界分布的频率有所减小。

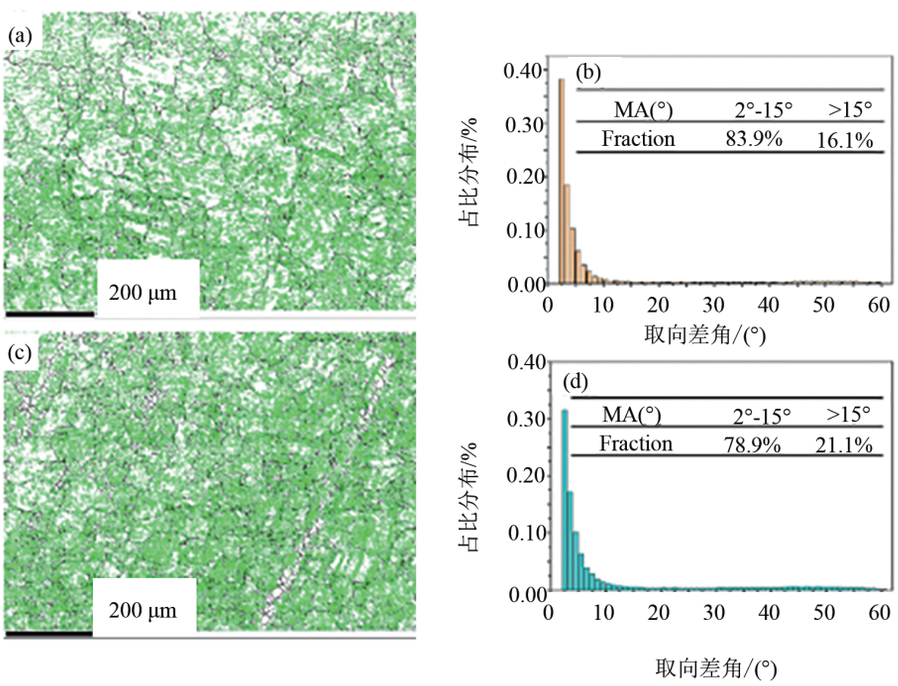


图5 磁场处理前后晶界形貌和取向差角分布

Fig.5 Grain boundary morphology and misorientain angly distribution before and affter magnetic field treatment

(a)母样晶界形貌；(b)母样取向差角分布；(c)PMT4晶界形貌；(d)PMT4取向差角分布。

3.3 磁场处理合金的拉伸性能

图6是不同B值时磁场处理6063Al合金的拉伸性能图。与PMT0样相比，磁场试样的强度和延伸率都有提升，延伸率的改善更为显著。当B=4 T时综合力学性能最好，抗拉强度达到326.29 MPa，相比于母样增量15.45 MPa，增幅4.97%；延伸率达到了31.76%，比母样增加9.7%，增幅43.97%。

分析强韧化机制认为：在磁场作用下，促进了细小尺度Mg_2Si强化相的析出，细化了晶粒，试样的平均晶粒尺寸由25.2 μm减小到19.5 μm，发挥了析出强化和细晶强化机制。脉冲磁场促进了位错钉扎点的电子能态转变，使得位错钉扎点能量升高，钉扎阻力减小，位错在原有应力场作用下，更易产生脱钉扎，从而发生运动，即通过位错特征的改善(磁致塑性效应)提高了合金塑性。位错的运动引起了大角度晶界数量的增加，推动了动态再结晶过程，能量同时残余应力降低，体系趋于稳定，有助于强韧性提高[9-10]。当B=5 T时，此时磁场强度超过临界值，磁致塑性效应弱化，位错脱钉并迁移到晶粒表面湮灭，丧失强化作用，降低材料的力学性能，这与本实验的结果相契合。

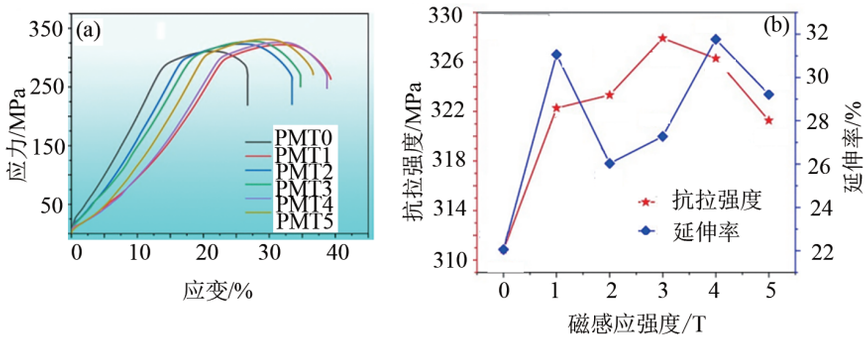


图6　不同B值时磁场处理合金的应力

Fig.6　Alloys treated by maynetic maynefic field under different magnetic flux densities

(a)应变曲线；(b)拉伸性能。

4　结论

研究了不同B值条件下磁场处理6063Al合金的结构组织和性能变化，得出以下结论：

1)脉冲磁场作用下晶粒发生了择优取向，(220)晶向的取向强度增加。这增加了交叉滑移的难度，有助于提升材料塑性。

2)PMT4试样中存在高密度纳米Mg_2Si强化析出相，平均晶面间距低于母样。PMT4平均晶粒尺寸比母样下降23.8%，以再结晶和亚晶晶粒类型占优。

3)从性能上看，所有磁场处理试样的性能均优于母样，在4 T、30脉冲强磁场处理条件，合金的力学性能最优，其抗拉强度和延伸率较母样分别提升了4.97%和43.97%，实现了强度和塑性的同步显著提升。

参考文献：

[1] GUO R, SHUAI S, ZHAO R, et al. Enhanced degradation in grain refinement of inoculated 2024 Al alloy in steady magnetic field[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020, 51(9): 4584.

[2] LI G R, ZHAO B W, WANG H M, et al. Microstructure and properties of TiAl-4822 alloy subject to the solid-state treatment with pulsed magnetic field[J]. Materials Characterization, 2024, 211: 113919.

[3] WANG Y, XING Z, HUANG Y, et al. Effect of pulse magnetic field treatment on the hardness of $20Cr_2Ni_4A$ steel[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials: Metals & Corrosion, 2021, 538: 168248.

[4] Li G R, Cao Z L, Wang H M, et al. Effect of deep cryogenic treatment on microstructures and mechanical properties of automotive 6063Al alloy[J]. Journal of materials Science: Metals & Corrosion, 2024, 59: 5558.

[5] 苏怡卉，李涛，鲍鑫宇，等. 6005铝合金在DC铸造中脉冲磁场细化晶粒工艺研究[J]. 内蒙古科技大学学报，2021，40(04)：341.

[6] LI G R, TIAN Q H, WANG H M, et al. Effects of pulsed magnetic field treatment on microstructural characteristics and strength-toughness of TIG-TC4 weld zones[J]. Metals and Materials International, 2025: 1.

[7] LI G R, LI F, WANG H M, et al. Effects and mechanisms of pulsed strong magnetic field pretreatment on the strength-toughness enhancement of age-hardened HIP-ZTC4 alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1044: 184345.

[8] LI G R, GUO S Z, WANG H M, et al. Effect of cryogenic and electropulsing coupling treatment on microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2025, 36: 3072.

[9] 杨雪峰，李慧琴，刘宝志，等. 磁场热处理对无取向硅钢二次退火过程的影响[J]. 内蒙古科技大学学报，2022，41(03)：210-213.

[10] HOU T P, LI Y, WU K M. Effect of high magnetic field on alloy carbide precipitation in an Fe-C-Mo alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 527: 240.

（责任编辑：　张利萍）

五流通道式感应加热中间包温度场数值模拟研究*

马子涵,刘士瑞,曾红波,徐靖博,刘铮,关锐,刘海啸,艾新港*
(辽宁科技大学 材料与冶金学院,辽宁 鞍山 114051)

摘 要:以五流通道式感应加热连铸中间包为研究对象,采用Fluent软件开展数值模拟研究,探究挡墙与入水口间距、液面高度、拉速及电磁加热功率对中间包温度场分布和各流温度一致性的影响。结果表明:电磁加热功率105 kW、挡墙与入水口间距750 mm、液面高度350 mm、拉速1.37 m/min显著提升温度场均匀性与各流温度一致性,中间包各流出口间最大温差为2.8 K,各流出口平均温度为1 882.3 K。

关键词:中间包;通道式感应加热;温度场;数值模拟;热补偿
中图分类号:TF777 **文献标识码**:A
文章编号:2095-2295(2026)03-0234-09 **DOI**:10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.004

Numerical simulation study on temperature field of five-strand tundish with induction heating

MA Zihan, LIU Shirui, ZENG Hongbo, XU Jingbo, LIU Zheng, GUAN Rui, LIU Haixiao, AI Xingang*
(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: In this paper, a five-strand channel-type induction heating continuous casting tundish was taken as the research object, and numerical simulation was carried out using Fluent software to investigate the effects of the dam-to-inlet distance, molten steel level, casting speed, and electromagnetic heating power on the temperature field distribution and inter-strand temperature consistency of the tundish. The results show that the combination of an electromagnetic heating power of 105 kW, a dam-to-inlet distance of 750 mm, a molten steel level of 350 mm, and a casting speed of 1.37 m/min significantly improves the uniformity of the temperature field and the temperature consistency among different strands, with the maximum temperature difference among the strand outlets being 2.8 K and the average outlet temperature of each strand reaching 1882.3 K.

Key words: tundish; channel-type induction heating; temperature field; numerical simulation; thermal compensation

连铸作为钢铁生产的核心工序,其工艺稳定性直接决定铸坯质量与生产效率,而中间包作为钢液从钢包到结晶器的关键过渡容器,承担着分流、保温、净化等多重冶金功能[1-5]。钢液在中间包内的温度场均匀性是保障连铸顺行的核心指标之一,温度波动过大会导致铸坯凝固组织不均、裂纹缺陷产生,甚至引发漏钢事故[6-7],各流温度不一致会导致过热度过大,使成材率与产品性能下降。随着高端钢材对铸坯质量要求的不断提升,传统中间包已难以满足精确控温需求,通道式感应加热技术凭借热效率高、加热均匀、响应迅速等优势,成为中间包温度补偿的主流方案[8-9]。

* **基金项目**:国家自然科学基金(52574382,52304352);辽宁省创新联盟重大项目(2023JH1/11200012)。
作者简介:马子涵,男,本科生。
通讯作者:艾新港,男,教授.E-mail:aixingang@126.com
收稿日期:2026-03-23

近年来，国内外学者围绕中间包温度场调控开展了大量研究。代传民等[10]模拟了通道式感应加热中间包内夹杂物与温度场的耦合行为，发现加热功率对夹杂物上浮去除有显著影响。王家辉等[11]通过数值模拟对比不同挡墙方案下四流感应加热中间包的温度场，发现八字型挡墙可使钢液平均温升值达6 K，有效改善包内温度均匀性；国外相关研究则进一步向参数耦合与多场协同延伸，PIEPRZYCA等[12]通过物理模拟验证了数值模型在中间包温度场预测中的可靠性；SHENG等[13]建立了五流中间包流动与停留时间分布模型，为多流温度均匀性调控提供了理论基础。YANG等[14]以通道式感应加热中间包为研究对象，采用数值模拟方法，系统探究了电磁场与钢液流体力学行为之间的耦合关系。所以温度场对于中间包出钢质量影响至关重要，通道式感应加热中间包优化至关重要。

基于此，以五流通道式感应加热中间包为研究对象，通过数值模拟方法，系统探究挡墙与入水口间距、液面高度、拉速及加热功率对中间包温度场分布与各流一致性的影响规律，优化工艺参数匹配方案，为五流中间包感应加热技术的工程应用提供理论依据与技术支撑。

1 研究方法

1.1 数学模型

文中模拟中主要应用了连续性方程、湍动能与湍动能耗散率方程（即k-ε方程）、传热方程。相关方程如式(1)~(4)所示，可参考文献[15-19]

根据动量守恒，可以推导出运动方程，如式(1)：

$$\frac{\partial(\rho u_i u_j)}{\partial x_j}=\frac{\partial P}{\partial x_i}+\frac{\partial}{\partial x_j}\left[\mu_{\text{eff}}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j}+\frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)\right]+\rho g_i+F \tag{1}$$

式中：ρ为钢液密度，kg/m^3；x_i和x_j为i和j方向的坐标值，m；u_i和u_j为i和j方向的速度，m/s；P为压力，Pa；g_i为重力加速度，m/s^2；F为热浮力，N；μ_{eff}为有效黏度系数，Pa·s，可用湍流模型确定，文中采用k-ε双方程模型来确定。

湍动能与湍动能耗散率双方程（k-ε方程）如式(2)、(3)：

$$\rho u_i\frac{\partial k}{\partial x_i}=\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\mu_{\text{eff}}}{\delta_k}\times\frac{\partial k}{\partial x_i}\right)+G-\rho\varepsilon . \tag{2}$$

$$\rho u_j\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}=\left(\frac{\mu_{\text{eff}}}{\delta_\varepsilon}\times\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varepsilon}\right)+\frac{c_1\varepsilon G}{k}-\frac{c_2\rho\varepsilon^2}{k} . \tag{3}$$

式中：k为湍动能，m^2/s^2；ε为湍动能耗散率，m^2/s^3；G为平均速度梯度与浮力产生的湍动能之和，W/m^3；c_1、c_2、c_μ、δ_k、δ_ε等为计算流体力学的相关系数，采用Launder和Spalding的推荐值。

描述中间包钢液湍流换热的微分方程，即能量传递方程为，如式(4)：

$$\rho Cp\frac{\partial(u_j T)}{\partial x_j}=\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\lambda_{\text{eff}}\frac{\partial T}{\partial x_j}\right). \tag{4}$$

式中：c_p为钢液的比热容，J/(kg·K)；T为钢液温度，K；λ_{eff}为有效导热系数，W/(m·K)。

2.2 几何模型

通过Solidworks软件按照模型与原型1∶1的比例进行建模，使用ANSYS软件中ICEM模块划分网格，如图1，图2展示了本研究的控流结构与液面高度参数设计方案：左侧为挡墙结构示意图，标注了挡墙与入水口间距s，选取390、480、570、660、750 mm共5组参数，用于探究挡墙与入水口间距对钢液流场分布与温度均匀性的调控作用；右侧为液面高度示意图，标注了液面高度h，选取200、250、300、350、400 mm共5组参数，用于分析液面高度对中间包温度场及多流温度一致性的影响。清晰呈现了核心工艺参数的变量设计，为后续数值模拟与规律分析提供了直观的结构与参数定义。

图1为网格划分示意图，该网格为五流通道式感应加热连铸中间包整体网格，覆盖本文所有研究变量相关结构，包括挡墙安装区域、感应加热通道、各流出口等，为后续挡墙与入水口间距、液面高度、拉速及电磁加热功率4个核心研究变量的数值模拟提供基础网格支撑。

图2为控流结构和液面高度设计方案，左侧为挡墙结构示意图，标注挡墙与入水口间距s，选取390、480、570、660、750 mm共5组参数，对应本文核心研究变量之一“挡墙与入水口间距”；右侧为液面高度示意图，标注液面高度h，选取200、250、300、350、400 mm共5组参数，对应核心研究变量之一“液面高度”；该方案与本文另外2个核心研究变量“拉速”“电磁加热功率”协同，共同构成本次数值模拟的4个关键调控变量，为探究各变量对中间包温度场的影响提供结构与参数依据。

1.3 边界条件设置

中间包入口为速度入口，根据拉速进行设置，浇铸过程中拉速视为常数；中间包出口设为自由出口，在出口处，所有变量的法向梯度设为0；中间包钢液液面，设为剪切力为0的自由表面；在传热过程中忽略钢液凝固相变与辐射传热，仅考虑对流与传导传热；中间包壁面为无滑移壁面边界，固体壁面上的速度为零，壁面为无滑移界面。数学模型中其他设置情况与参数如表1所示：

模拟计算聚焦某钢厂现场连铸生产，其铸坯断面

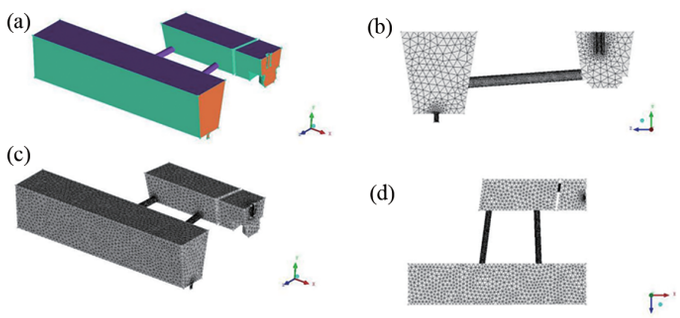


图1 网格划分示意图

Fig 1 Schematic diagram of mesh generation

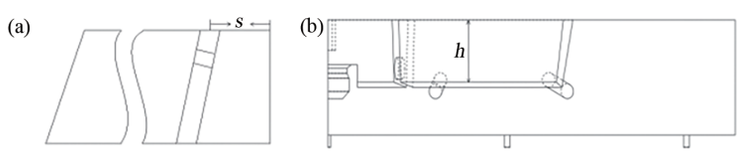


图2 控流结构和液面高度设计方案

Fig. 2 Design scheme of flow control structure and liquid level height

(a)挡墙结构示意图s=390、480、570、660、750 mm；(b)液面高度示意图h=200、250、300、350、400 mm。

表1 数值模拟参数设置[20-22]

Table 1 Parameter settings for numerical simulation

参数	值
Model	Non-isothermal steady state flow，turbulence and heat transfer
湍流模型	Standard k-ε
钢液物性参数	
密度	8 523~0.835 8 T/K
比热(液态)	822 J/(kg·K)
层流粘度	0.005 3 kg/(m·s)
入口边界条件	
钢液入口温度	1 883 K
入水口直径	Φ 80 mm
出口边界条件	
出水口内径	Φ 40 mm
壁面边界条件	
壁面换热系数	1.25 W/(m^2·K)
底部换热系数	2.76 W/(m^2·K)
渣层换热系数	11.4 W/(m^2·K)

尺寸为250 mm×250 mm，拉速原始值为1.37 m/min，中间包原始液位高度350 mm，挡墙原始距离入水口位置570 mm，经换算，中间包钢液原始入口速度为1.42 m/s。

1.4 基本假设

在数值模拟中，对钢液的流动状态做如下假设：(1)中间包内流动的钢液为稳态、不可压缩的牛顿黏性流体，流动状态符合湍流特性；(2)忽略钢液表面波动对内部流动的影响，将中间包钢液上表面视为剪切力为零的自由表面；(3)忽略钢液在中间包内的化学反应，仅聚焦流体流动、传热及夹杂物迁移行为；(4)忽略钢液的凝固相变，传热过程仅考虑对流与传导作用，不计辐射传热的影响。(5)工艺参数波动引起的水平截面最大温差≤10 K、出流通道间最大温差≤10 K，处于工程上出钢温度可调整范围，不影响稳态模拟的合理性。

2 结果分析

2.1 不同挡墙与入水口间距对中间包温度的影响

如图3所示为液位高度350 mm、拉速1.37 m/min，挡墙距离入水口位置分别390、480、570、660、750 mm条件下中间包通道水平截面温度分布图。数值分析结果表明，挡墙间距对中间包通道水平截面温度均匀性及多流温度一致性具有显著调控作用：当间距为390 mm时，钢液混合不充分，通道水平截面最大温差为6.2 K，通道水平截面温度梯度较大，各出流通道温度差异突出，两出流通道间最大温差为2.8 K，多流温度一致性差；间距增至480 mm时，通道水平截面最大温差为5.8 K，两出流通道间最大温差为2.5 K，均匀性改善有限；570 mm时，热交换过程更充分，通道水平截面最大温差为4.1 K，两出流通道间最大温差为1.8 K，多流温度一致性明显提升；660 mm时，通道水平截面最大温差回升至6.2 K，两出流通道间最大温差为2.2 K，整体均匀性出现恶化；750 mm时，钢液混合与热交换达到最优状态，通道水平截面最大温差为3.2 K，两出流通道间最大温差仅为0.8 K，多流温度一致性达到最优，为理想挡墙间距。

如图4所示，不同挡墙与入水口间距下中间包通道水平截面温度分布云图显示，390 mm间距时，1.2.3各流出口间最大温差为3.5 K，各流出口平均温度为1 877.2 K，温度梯度较大，多流温度一致性差；480 mm间距时，各流出最大温差为3.4 K，各流出口平均温度为1 877.5 K，均匀性提升有限；570 mm间距时，各流出口温度差异显著减小，出口间最大温差为2.2 K，各流出口平均温度为1 877.8 K，多流温度一致性有效提升；660 mm间距时，各流出口间温差为2.0 K，各流出口平均温度为1 877.3 K，但分布不均，部分流口温度偏低，整体均匀性有所恶化；750 mm间距时，钢液混合与热交换达到最优状态，各流出口温度高度一致，出口间最大温差仅为0.8 K，各流出口平均温度为1 877.1 K。温度分布最为平缓均匀，多流温度一致性达到最佳。

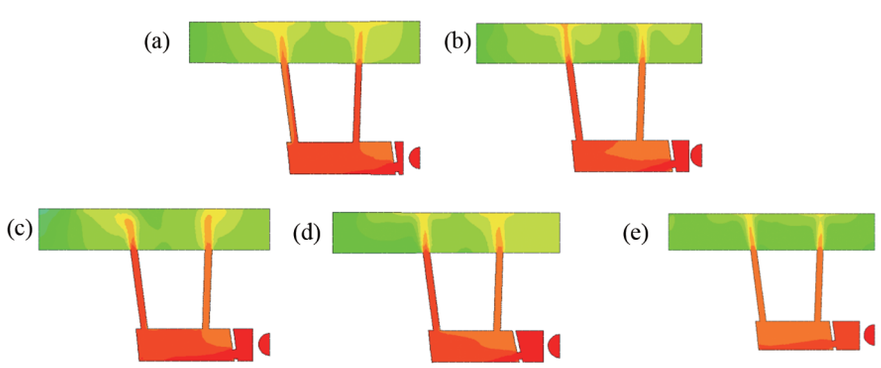


图3 不同挡墙与入水口间距的中间包通道水平截面温度分布图

Fig. 3 Temperature distribution in the horizontal cross-section of the tundish channel at different distances between the dam and the inlet

(a)390 mm；(b)480 mm；(c)570 mm(d)660 mm；(e)750 mm。

3.2 不同液面高度对中间包温度的影响

如图5所示为挡墙与入水口间距750 mm、拉速1.37 m/min,液面高度分别200、250、300、350、400 mm条件下中间包通道水平截面温度分布图。当钢液高度为200 mm时,钢液混合不足,通道水平截面最大温差为8.2 K,两通道温差为2.8 K,温度梯度大,多流一致性差;250 mm时,通道水平截面最大温差为7.3 K,两通道温差为2.6 K,温度梯度有所减小;300 mm时,通道水平截面最大温差为5.2 K,两通道温差为2.3 K,温度梯度显著降低;350 mm时,通道水平截面最大温差为4.6 K,两通道温差为1.3 K,温度分布最平缓,一致性最优;400 mm时,低温区重现,通道水平截面最大温差升至8.2 K,两通道温差为2.2 K,均匀性恶化,350 mm为保障铸坯质量稳定的理想液面高度。

图6为液面高度分别为200、250、300、350、400 mm条件下五流中间包后腔通道水平截面温度分布云图。数值分析结果表明,当液面高度为200 mm时,通道水平截面低温区范围大,各流出口温度差异突出,各流出口间最大温差为4.8 K,各流出口平均温度

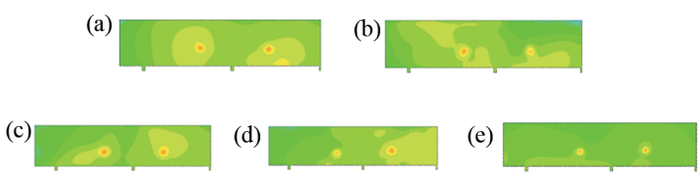


图4 不同挡墙与入水口间距的中间包后腔纵向温度分布云图

Fig. 4 Temperature distribution nephogram in the longitudinal section of the tundish rear cavity at different distances between the dam and the inlet

(a)390 mm;(b)480 mm;(c)570 mm;(d)660 mm;(e)750 mm。

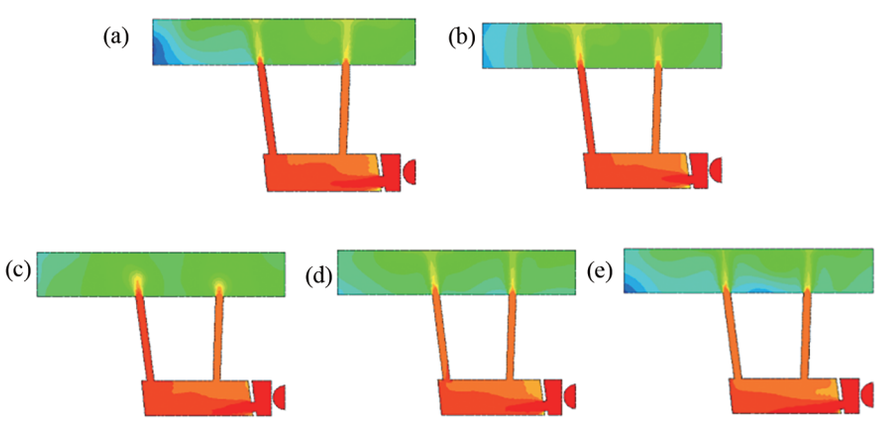


图5 不同液面高度的中间包通道水平截面温度分布图

Fig 5 Temperature distribution in the horizontal cross-section of the tundish channel at different liquid levels

(a)200 mm;(b)250 mm;(c)300 mm;(d)350 mm;(e)400 mm。

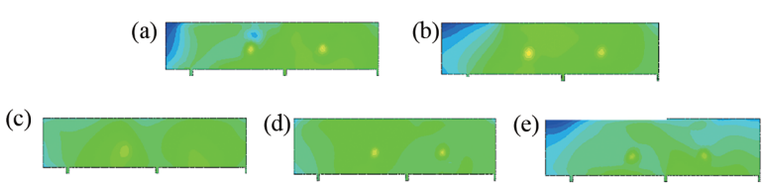


图6 不同液面高度的中间包后腔通道水平截面温度分布图

Fig 6 Temperature distribution in the horizontal cross-section of the tundish rear cavity channel at different liquid levels

(a)200 mm;(b)250 mm;(c)300 mm;(d)350 mm;(e)400 mm。

为1 878.1 K，多流温度一致性差；液面增至250 mm时，各流出口间最大温差为3.8 K，各流出口平均温度为1 878.3 K，均匀性小幅改善；300 mm时，钢液混合更充分，通道水平截面温度梯度显著降低，各流出口间最大温差为2.6 K，各流出口平均温度为1 878.5 K，多流温度一致性明显提升；350 mm时，通道水平截面温度分布最为平缓均匀，无明显温度波动，各流出口间最大温差为1.2 K，各流出口平均温度为1 878.9 K，多流温度一致性达到最优；液面进一步增至400 mm时，流场结构失衡，通道水平截面温度梯度增大，各流出口间最大温差为4.3 K，各流出口平均温度为1 878.2 K，整体均匀性出现恶化，表明350 mm为理想液面高度。

2.3 不同拉速大小对中间包温度的影响

如图7所示为挡墙与入水口间距750 mm、液面高度350 mm，拉速分别为0.91、1.37、1.82、2.15、2.73 m/min条件下中间包通道水平截面温度分布图。数值分析结果表明，当拉速为0.91 m/min时，钢液停留时间过长，上腔散热充分导致低温区明显，通道水平截面最大温差为9.2 K，通道水平截面温度梯度较大，两流通道间最大温差为2.8 K；拉速提升至1.37 m/min时，钢液停留时间与热交换匹配合理，通道水平截面最大温差为8.2 K，两流通道间最大温差为0.9 K，温度分布平缓均匀，多流温度一致性最优；拉速进一步提升至1.82 m/min时，钢液停留时间缩短，混合不充分加剧，通道水平截面最大温差为6.1 K，两流通道间最大温差为1.7 K，均匀性开始恶化；拉速为2.15 m/min时，钢液混合不足导致局部温度集中，通道水平截面最大温差为4.4 K，通道水平截面温度分布不均，两流通道间最大温差为1.9 K；拉速达2.73 m/min时，通道水平截面最大温差为3.3 K，通道水平截面温度场紊乱，两流通道间最大温差为2.5 K，均匀性最差。

图8为不同拉速大小的中间包后腔通道水平截面温度分布图。数值分析结果表明，当拉速为0.91 m/min时，各流出口间最大温差为2.8 K；拉速提升1.37 m/min时，钢液停留时间与热交换匹配合理，温度分布平缓均匀，各流出口间最大温差为1.2 K，各流出口平均温度为1 876.3 K，多流温度一致性优异；拉速进一步提升至1.82 m/min时，钢液停留时间缩短导致混合不充分，各流出口间最大温差为3.3 K，各流出口平均温度为1 878.3 K，温度梯度显著增大，均匀性开始恶化；拉速为2.15 m/min时，各流出口间最大温差为3.5 K，各流出口平均温度为1 878.5 K多流温度差异突出；拉速达2.73 m/min时，温度场紊乱，各流出口间最大温差为4.2 K，各流出口平均温度为1 879.3 K均匀性最差。

2.4 加热功率对中间包内部钢液温度变化的影响

通过前文分析可知，当挡墙与入水口间距为750 mm、液面高度为350 mm、拉速为1.37 m/min时，中间包内部温度分布最为均匀，各流温度一致性达

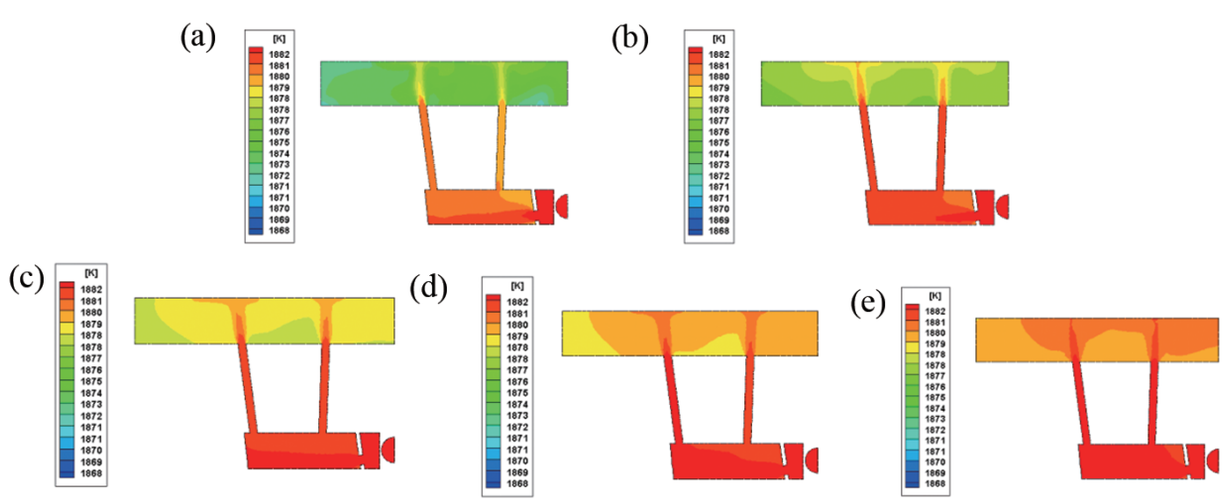


图7 不同拉速大小的中间包通道水平截面最大温度分布图

Figure 7 Maximum temperature distribution in the horizontal cross-section of the tundish channel under different casting speeds

(a)0.91 m/min；(b)1.37 m/min；(c)1.82 m/min；(d)2.15 m/min；(e)2.73 m/min。

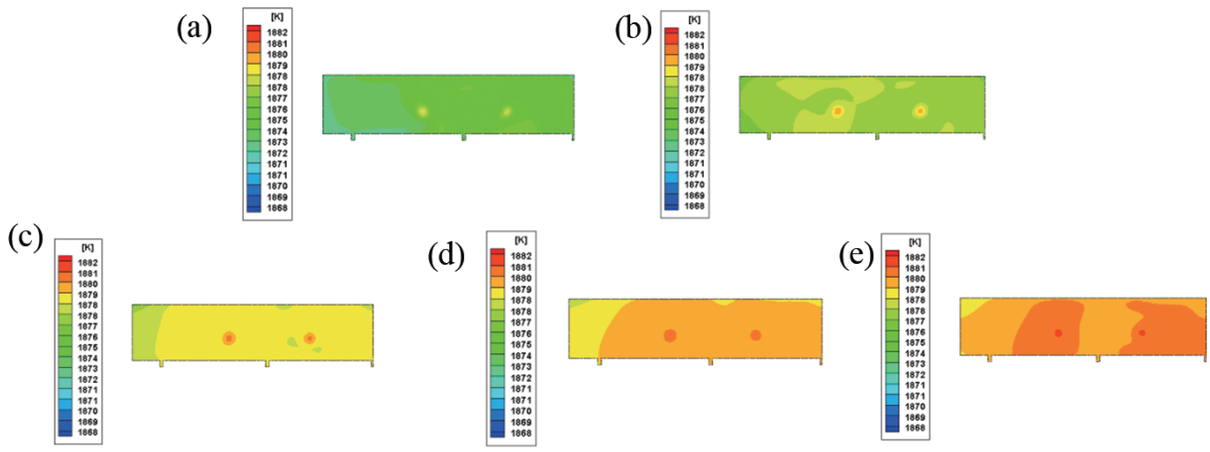


图8 不同拉速大小的中间包后腔通道水平截面温度分布图

Fig. 8 Temperature distribution in the horizontal cross-section of the tundish rear cavity channel under different casting speeds

(a)0.91 m/min;(b)1.37 m/min;(c)1.82 m/min;(d)2.15 m/min;(e)2.73 m/min。

到最优,但中间包前后腔仍存在较为明显的温度差,受钢液热量散失影响,后腔温度显著低于前腔。为有效补偿钢液传输过程中的热量损失,缩小前后腔温度差异,在中间包前后腔之间的通道位置设置电磁加热装置,并选取75、85、95、105 kW,4种加热功率开展数值模拟研究。

图9为不同感应加热功率下五流中间包通道水平截面温度分布云图,数值分析表明,不加热工况下,温度梯度显著,多流差异突出,难满足浇注要求;75 kW时补热初步显现,上腔低温区缩小,温差为6.8K,均匀性有所改善;85 kW时上腔低温区明显减小,温差为5.2 K,梯度显著降低,多流一致性提升;95 kW时热输入与热损失匹配优化,上腔低温区基本消失,温差为4.8 K,分布更平缓,一致性持续优化;105 kW时热输入充分补偿热损失且无局部过热,温差为3.6 K,分布最均匀,多流一致性最佳,为理想加热功率,可抑制温降、提升连铸稳定性,利于铸坯质量控制。

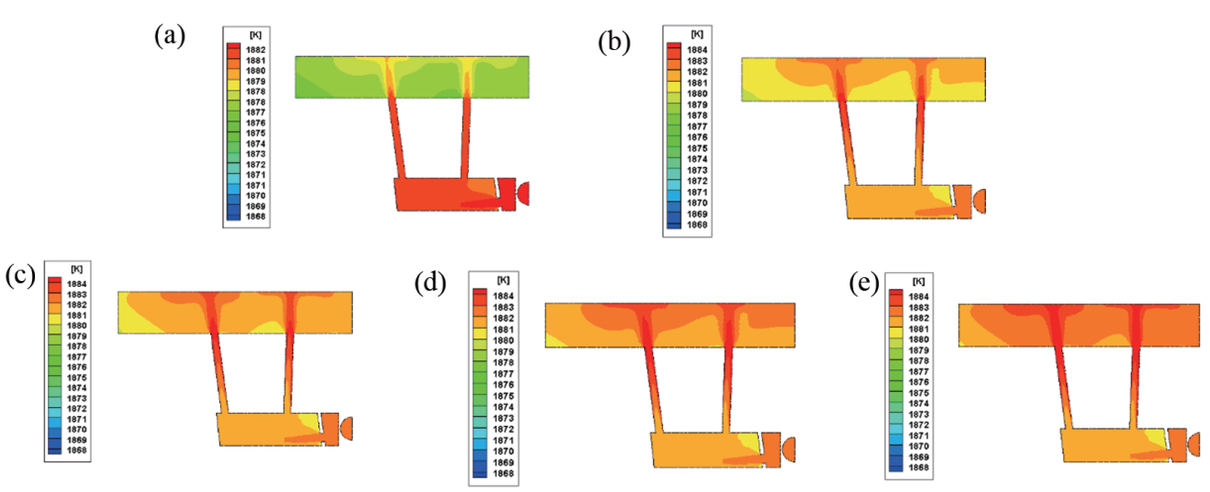


图9 不同加热功率的中间包通道水平截面温度分布图

Fig. 9 Temperature distribution in the horizontal cross-section of the tundish channel under different heating powers

(a)不加热;(b)75 kW;(c)85 kW;(d)95 kW;(e) 105 kW。

图10为不同加热功率的中间包后腔通道水平截面温度分布图，数值分析表明，不加热工况下，包体散热无有效补偿，各流出口间最大温差为5.2 K，各流出口平均温度为1 878.3 K，低温区范围大、温度梯度明显，多流温度差异突出，难以满足浇注质量要求；75 kW时补热初步显现，各流出口间最大温差为4.8 K，各流出口平均温度为1 881.1 K，低温区缩小，均匀性有所改善；85 kW时补热与散热逐步匹配，各流出口间最大温差为4.2 K，各流出口平均温度为1 881.3 K，温度梯度显著降低，多流一致性有效提升；95 kW时热输入与热损失匹配度进一步优化，各流出口间最大温差为3.8 K，各流出口平均温度为1 881.8 K，高温区分布更均匀，一致性持续优化；105 kW时热输入可充分补偿热损失且避免局部过热，各流出口间最大温差为2.8 K，各流出口平均温度为1 882.3 K，温度分布最均匀平缓，多流一致性最佳，为理想加热功率。

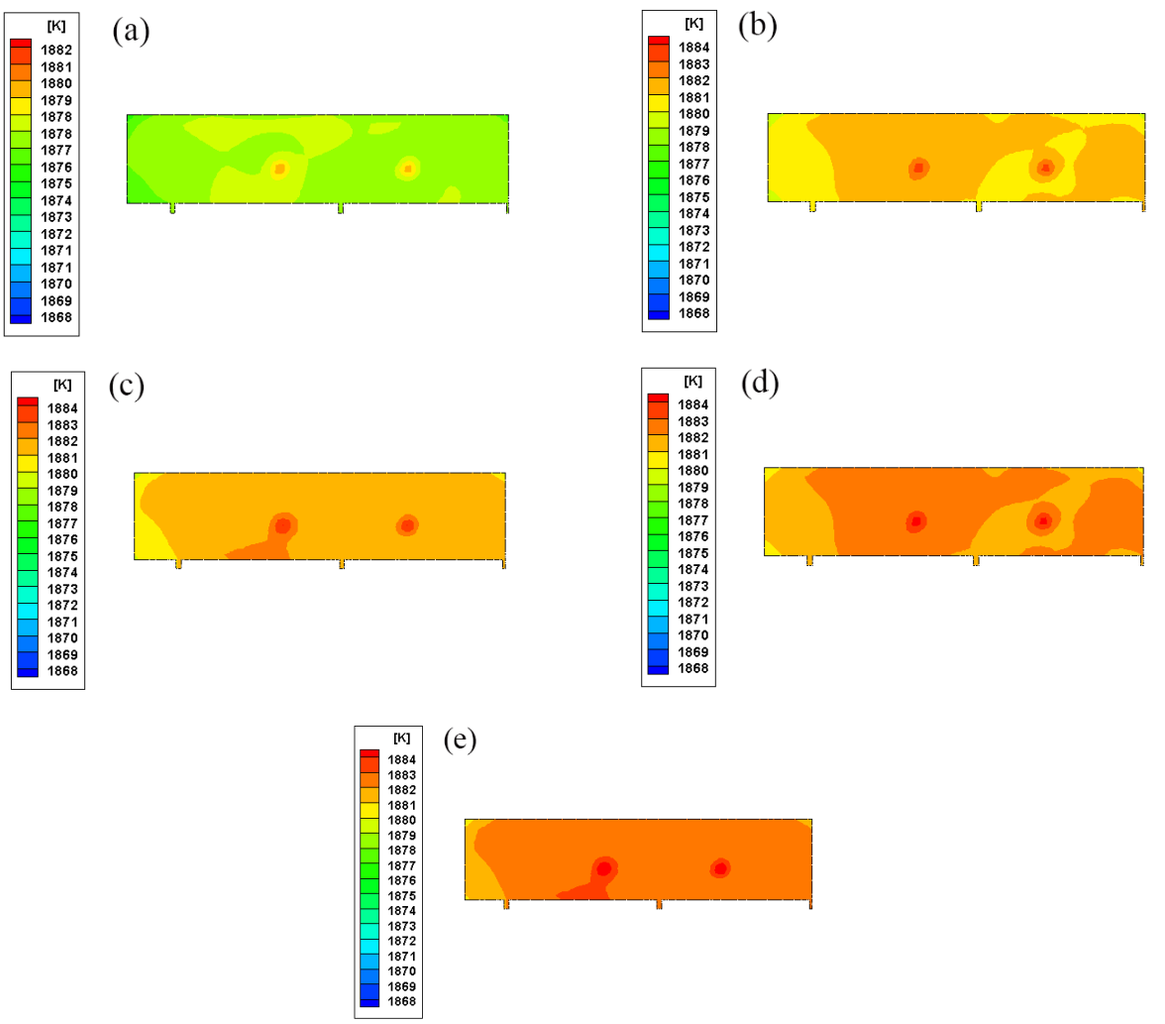


图10 不同加热功率的中间包后腔通道水平截面温度分布图

Fig. 10 Temperature distribution in the horizontal cross-section of the tundish rear cavity channel under different heating powers

(a)不加热；(b)75 kW；(c)85 kW；(d)95 kW；(e)105 kW。

3 结论

1)当挡墙与入水口间距为750 mm时，钢液混合充分、温度梯度最小，多流温度一致性最优，各流出口平均温度为1 877.1 K，各流出口最大温度差为0.8 K，为挡墙与入水口间距的最佳工况。

2)液面高度为350 mm时，钢液停留时间与热交换效率匹配合理，后腔低温区范围最小，温度均匀性与多流一致性最佳，各流出口平均温度为1 878.9 K，各流出口最大温度差为1.2 K。

3)拉速为1.37 m/min时,可在保障生产效率的同时,使中间包温度梯度最小、多流温度一致性优异,各流出口平均温度为1 876.3 K,各流出口最大温度差为1.2 K。

4)电磁加热功率105 kW,750 mm挡墙间距、350 mm液面高度与1.37 m/min拉速为最优组合,各流出口平均温度为1 882.3 K,各流出口最大温度差为2.8 K。

参考文献:

[1] 包燕平,王敏.中间包冶金技术发展趋势[J].连铸,2021(5):2.

[2] 唐海燕,李小松,张硕,等.基于恒过热控制的感应加热中间包内钢水的流动与传热[J].金属学报,2020,56(12):1629.

[3] 董文利,李春艳,黎才庆,等.电磁感应加热对连铸大圆坯中间包内流场及温度场的影响[J].炼钢,2025,41(6):67.

[4] WANG Z M, LI Y, WANG X Z, et al. Channel-type induction heating tundish technology for continuous casting: A review[J]. Materials, 2023, 16(2): 493.

[5] SIDDIQUI M I H, MAURYA A., ASIRI F, et al. Mathematical modeling of continuous casting tundish: A review[J]. VW Applied Sciences, 2021, 3(1): 92-103.

[6] 谢文新,包燕平,王敏,等.特殊钢连铸生产中30t中间包感应加热的应用[J].特殊钢,2014,35(6):28.

[7] 冯璐,解西东,巨建涛,等.八机八流中间包流场温度场数值模拟[J].铸造技术,2017,38(4):881.

[8] 邓伟,牛帅,杨恩蛟,等.特殊钢大方坯连铸中间包各流冶金效果一致性研究[J].钢铁研究学报,2021,33(11):1144.

[9] 高章光.通道式感应加热中间包内钢液的流场及温度场模拟[D].重庆:重庆大学,2017:25.

[10] 代传民,雷洪,毕乾,等.通道式感应加热中间包的数值模拟[J].炼钢,2015,31(4):54.

[11] 王家辉,方庆,赵鹏,等.四流感应加热中间包冶金行为优化模拟[J].炼钢,2023,39(5):57.

[12] PIEPRZYCA J, WARZECHA P, MERDER T, et al. Experimental methods of validation for numerical simulation results on steel flow through tundish [J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2017, 61(4): 2057.

[13] SHENG D Y, YUE Q. Modeling of fluid flow and residence-time distribution in a five-strand tundish[J]. Metals, 2020, 10(8): 1084.

[14] YANG B, DENG A Y, LI Y, et al. Exploration of the relationship between the electromagnetic field and the hydrodynamic phenomenon in a channel type induction heating tundish using a validated model[J]. ISIJ International, 2022, 62(4): 677.

[15] 李新,李浩,陶承岗,等.四流中间包结构优化的物理和数值模拟研究[J].连铸,2025,44(1):93.

[16] SHENG D Y, CHEN D. Comparison of fluid flow and temperature distribution in a single-strand tundish with different flow control devices[J]. Metals, 2021, 11: 43.

[17] YANG B, LIU K, LEI H, et al. Structure optimization of continuous casting tundish with channel-type induction heating using mathematical modeling[J]. High Temperature Materials and Processes, 2022, 41(1): 68.

[18] CHEN X Q, XIAO H, WANG P, et al. Magnetic-flow-thermal characteristics of an innovative four-channel induction heating tundish[J]. Steel Research International, 2022, 93(7): 73.

[19] YANG B, DENG A Y, KANG X L, et al. Numerical study on the influence of distributing chamber volume on metallurgical effects in two-strand induction heating tundish[J]. Metals, 2022, 12(3): 24.

[20] AI X G, HAN D, LI S L. Optimization of flow uniformity control device for six-stream continuous casting tundish[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2020, 27(9): 1035.

[21] 龙云贺,郑淑国,朱苗勇.中间包感应加热与吹氩协同控制工艺数值模拟[J].炼钢,2023,39(6):59.

[22] 何小芳.双通道式电磁感应加热中间包磁场、流场和W温度场的数值模拟研究[D].沈阳:东北大学,2017.

(责任编辑:张利萍)

稀土Ce微合金化对X80管线钢微观组织及抗氢脆性能的影响*

赵智强,蒋伟,张润东,艾松元*,李一帆,陈登福,龙木军*
(重庆大学 材料科学与工程学院连铸数智化与资源利用团队,重庆 400044)

摘 要:探明稀土Ce微合金化对X80管线钢显微组织与氢脆性能的影响,对制备高性能抗氢脆管线钢具有重要意义。以X80管线钢为研究对象,采用热力学计算、显微组织表征与电化学充氢慢应变拉伸实验,研究探明了稀土Ce微合金化对夹杂物、晶界特征及抗氢脆性能的影响。热力学计算与显微组织表征表明:随着Ce含量增加,X80管线钢中夹杂物类型逐渐由Al_2O_3和MnS转变为Ce_2O_2S。同时,平均晶粒尺寸由4.09 μm细化至3.87 μm,大角度晶界占比由48.33%提高至52.58%。慢应变速率拉伸实验结果表明,质量分数为0.007 1 %的Ce添加可使X80钢抗拉强度提升106.8 MPa。尽管稀土Ce微合金化后X80钢的塑性略有降低,但抗氢脆性能提高,氢脆指数下降约16.5%。研究为高性能抗氢脆管线钢的设计提供了理论和技术基础。

关键词:稀土Ce微合金化;X80管线钢;夹杂物;晶界特征;氢脆
中图分类号:TF777,TG161 **文献标识码**:A
文章编号:2095-2295(2026)03-0243-10 **DOI**:10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.005

The effect of Ce microalloying on the microstructure and hydrogen embrittlement resistance of X80 pipeline steel

ZHAO Zhiqiang, JIANG Wei, ZHANG Rundong, AI Songyuan*, LI Yifan, CHEN Dengfu, LONG Mujun*
(Laboratory of Continuous Casting Digital-Intelligence and Resource Utilization, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: It is of great significance to explore the effect of rare earth Ce microalloying on the microstructure and hydrogen embrittlement of X80 pipeline steel for the preparation of high performance hydrogen embrittlement resistant pipeline steel. In this paper, X80 pipeline steel was taken as the research object. The effects of rare earth Ce microalloying on inclusions, grain boundary characteristics and hydrogen embrittlement resistance were studied by thermodynamic calculation, microstructure characterization and electrochemical hydrogen charging slow strain tensile test. Thermodynamic calculation and microstructure characterization show that with the increase of Ce content, the type of inclusions in X80 pipeline steel gradually changes from Al_2O_3 and MnS to Ce_2O_2S. At the same time, the average grain size is refined from 4.09 μm to 3.87 μm, and the proportion of high-angle grain boundaries is increased from 48.33% to 52.58%. The slow strain rate tensile test results show that the addition of The mass fraction is 0.007 1% Ce can increase the tensile strength of X80 steel by 106.8 MPa. Although the plasticity of X80 steel decreases slightly after rare earth Ce microalloying, the hydro-

* **基金项目**:重庆市自然科学基金创新发展联合基金项目(CSTB2024NSCQ-LZX0106);重庆市自然科学基金面上项目(CSTB2025NSCQ-GPX0757)。
作者简介:赵智强,男,硕士研究生。
通讯作者:艾松元,E-mail:ASY@cqu.edu.cn;龙木军,E-mail:longmujun@cqu.edu.cn
收稿日期:2026-03-31

gen embrittlement resistance is improved, and the hydrogen embrittlement index decreases by about 16.5%. This study provides a theoretical and technical basis for the design of high performance hydrogen embrittlement resistant pipeline steel.

Key words: rare earth Ce microalloying; X80 pipeline steel; inclusions; grain boundary characteristics; hydrogen embrittlement

1 引言

《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》中明确氢能是未来国家能源体系的组成部分[1]。氢能运输作为连接氢气生产端与需求端的核心环节,是构建氢能"制-储-输-用"全产业链的重要支撑[2-4]。在众多运输方式中,管道运输凭借规模化与成本优势成为氢能运输的首选方案[5-7]。为满足氢气低成本、高效率的长距离输送的需求,能够实现大口径、高压力输送高强度管线钢也成为管道管材选择的必然方向[8-10]。然而,高强度管线钢在服役过程中极易氢脆,不仅会直接威胁输氢管道的运行安全,还可能造成严重的国家财产损失[11-14]。因此,探索有效改善高强度管线钢抗氢脆性能的方法,对保障氢能输送系统安全、推动氢能规模化应用具有关键意义。

现有研究中,主要通过热处理技术改善高强度管线钢的抗氢脆性能。YADAV等[15]通过不同热处理技术提高了X70管线钢的大角度晶界分布,从而提高了钢材的抗氢脆性能。DAVANI等[16]采用淬火-回火处理调控X100管线钢中析出相的类型与分布,进而提高材料的抗氢脆性能。上述研究表明,析出相与晶界是调控高强度管线钢抗氢脆性能的核心组织。然而,热处理方式面临工艺复杂、控制窗口窄、精准控制困难等技术难题。相比之下,微合金化技术通过直接添加合金元素,可在材料设计源头实现对析出相形貌与类型的优化,并同步细化晶粒、提高晶界密度,从而改善管线钢的力学性能[17]。KIM等[18]研究发现,随着夹杂物数量、面积及体积分数的增加,钢材的抗氢脆性能显著降低,主要原因是大尺寸夹杂物更易诱导氢在夹杂物-基体界面处富集,并成为氢致裂纹的起始位置。XIAO[19]等基于Mg复合脱氧处理的研究表明,通过合理调控冶金脱氧工艺,可使夹杂物由粗大、不规则形态转变为细小、弥散的夹杂物,有效改善抗氢脆性能。此外,QIN等[20]进一步指出,在高强管线钢中,MnS、Al_2O_3等典型夹杂物的界面性质及尺寸形貌对氢致断裂行为具有显著调控作用,从而直接影响材料的抗氢脆性能。GUO等[21]研究发现,稀土Y能够将长条状MnS和不规则Al_2O_3夹杂物转化为球状Y_2O_2S,降低了夹杂物附近的应力集中,进而改善了抗氢脆性能。YANG等[22]针对轴承钢的研究指出,适量稀土可将Al_2O_3和MnS转化为更规则的稀土夹杂物的同时实现晶界密度的增加。以上研究表明,通过添加稀土元素实现对夹杂物与晶界的调控,是改善钢材抗氢脆性能的有效途径。在众多稀土元素中,Ce不仅具备类似的夹杂物改性能力[23-25],还兼具资源储量丰富、经济成本低等优势[26-28],有望成为调控X80钢氢脆性能的优选元素。但目前,稀土Ce改善X80钢抗氢脆性能的效果与作用机制尚不清晰,因此有必要针对稀土Ce添加后X80钢的显微组织变化及抗氢脆性能展开研究。

基于此,本研究以X80管线钢为研究对象,开展稀土Ce微合金化对管线钢组织性能的影响研究。结合热力学计算与显微组织表征,研究Ce微合金化对X80钢中夹杂物演化行为与晶界特征的影响。通过预充氢慢应变拉伸测试与断口形貌分析,明确Ce对高强度管线钢抗氢脆性能的影响作用,以期为高性能抗氢脆管线钢的设计开发提供理论和技术基础。

2 试样制备与实验方法

2.1 试样制备与样品加工

本研究采用300 g真空电弧炉熔炼实验用钢,未添加稀土与添加稀土的实验钢分别编号1#、2#,测得实际成分如表1所示。

表1 实验所用钢化学成分(质量分数,%)

Table 1 chemical composition of the steel used in the experiment

编号	C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	Ce	Fe
1#	0.048	0.350	1.850	0.015	0.014	0.025	0.041	0	Bal.
2#	0.051	0.340	1.830	0.015	0.012	0.023	0.036	0.007 1	Bal.

实验钢锻造和控轧控冷工艺路线如图1所示。本研究以300 g规格熔炼获得圆球铸锭,对铸锭去头尾后进行锻造,开锻温度为1 150 ℃,锻造温度下降到900 ℃以下立即返炉,锻后剪去头尾得到厚度为

12.5 mm 的中间坯。锻造后进行热轧，轧制前将样品置于 1 200 ℃均热 2 h。轧制方向为铸锭轴向，粗轧的开轧温度为 1 100 ℃，终轧温度为 950 ℃，进行四道次轧制，粗轧总压下量为 60%。精轧的开轧温度为 920 ℃，终轧温度为 820 ℃，同样进行四道次轧制，精轧总压下量为 40%，轧后厚度控制在 3 mm。随后将样品以 20 ℃/s 的速度从终轧温度 820 ℃水冷到 520 ℃，最终空冷至室温。

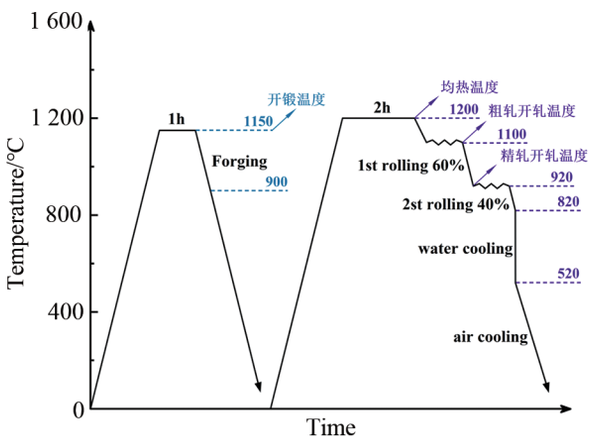


图 1　实验钢锻造和控轧控冷工艺示意图

Fig.1　Schematic illustration of forging and TMCP process of experimental steel

根据实验所需试样的尺寸对实验钢进行加工。显微组织表征所需试样尺寸为 10 mm×5 mm×2 mm，拉伸试样制为 56 mm×10 mm×2 mm 的板状样，所有样品尺寸如图 2 所示。

2.2　实验方法

2.2.1　热力学计算方法

为明确实验钢中夹杂物的演变行为，本文采用 Factsage 8.3 软件中的 Equilib 模块进行计算，分析 1 600 ℃条件下不同 Ce 添加量对夹杂物类型的影响规律，并计算不同 Ce 添加量下夹杂物含量随温度变化的规律。计算过程中调用 FactPS、FToxid、FSstel 及 Ce 夹杂物数据库，计算过程中体系化学成分设置根据实验钢的实际成分。

2.2.2　显微组织表征

实验钢试样采用 600#~2000#的金相砂纸打磨至表面光滑，用粒度为 1.5 的金刚石抛光剂将试样机械抛光至镜面无划痕，随后立即用纯水冲洗，再用丙酮擦拭除油、乙醇擦拭除水，最终冷风吹干备用。使用浓度为 4% 的硝酸酒精溶液侵蚀金属试样 10 s，并迅速用纯水与无水乙醇依次冲洗干净样品，吹风机吹干。使用 SOPTOP-XD3OM 倒置式金相显微镜观察两种实验钢试样的金相组织。

本研究采用场发射扫描电子显微镜（JSM-7800F）对实验钢中夹杂物进行观察，并利用其配备的能量色散谱仪（EDS）对夹杂物的元素组成进行半定量分析。试样尺寸及表面处理过程与金相样品制备方法一致。

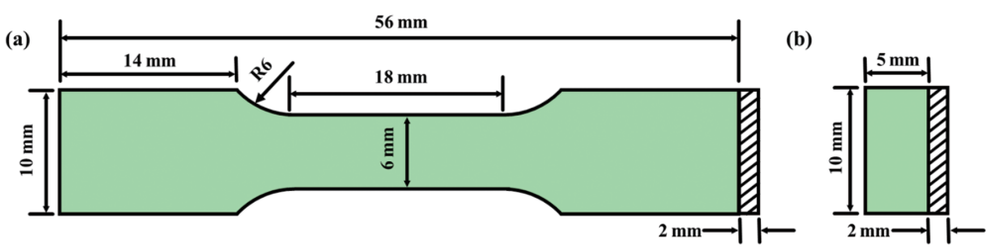


图 2　样品制备与加工处理图

Fig.2　Schematic diagram of sample preparation and machining treatment

（a）慢应变拉伸试样尺寸；（b）显微组织表征试样尺寸。

本研究采用场发射扫描电镜（JSM-7800F）及其中搭配的 EBSD 探头观察实验钢的晶粒尺寸与晶界类型。具体工作条件为：工作距离 15 mm，电流 12 A，电压 15 V，样品台倾斜 70°。试样尺寸与金相样品制备方法一致，为进一步消除表面残余应力并提高 EBSD 花样质量，对打磨到 2000#的试样进行电解抛光处理。电解抛光过程中电解池阳极为试样，阴极为惰性电极，电解液为 8% 高氯酸酒精溶液，电压为 30 V，抛光时间为 65 s。

2.2.3　抗氢脆性能测试

电化学充氢试验能够在较短的时间进行高效充氢。将不同试样在常温下置于 0.5 mol/L H_2SO_4 与

1 g/L硫脲溶液中进行充氢。实验所需电流密度为5 mA/cm²。基于本团队前期研究，充氢时间定为6 h[29]。

慢应变拉伸试验是判断金属材料抗氢脆性能的重要手段[30]。在本研究中，利用电子万能拉伸试验机对实验钢的抗氢脆性能进行测试。实验过程中应变速率设置为5×10^{-5} 1/s[31-32]。为保证实验结果准确，每组样品被反复拉伸3次，并取数据的平均值以减少实验误差。最终使用电子显微镜观察拉伸试样的断口形貌。

3 结果与讨论

3.1 稀土Ce微合金化改性夹杂物的热力学计算

3.1.1 Ce添加量对X80钢中夹杂物的影响研究

不同Ce添加量下X80钢中的夹杂物演变如图3所示，1 600 ℃条件下夹杂物随Ce含量增加呈现明显的阶段性演变特征。未添加Ce时，体系以Al_2O_3为主；少量Ce加入后，Al_2O_3迅速被改性并转变为$AlCeO_3$；当Ce含量增加质量分数约0.01%时，$AlCeO_3$逐渐消失，稳定的Ce_2O_3开始生成并成为主导夹杂相；随着Ce含量进一步提高至质量分数为0.018%以上，Ce_2O_3逐步向Ce_2O_2S转化并在较宽成分范围内保持稳定，同时在高Ce含量条件下出现少量CeS。总体来看，Ce的加入显著改变了钢中夹杂物的热力学稳定性，使原有Al_2O_3夹杂逐渐转变为稀土氧化物及氧硫化物夹杂。

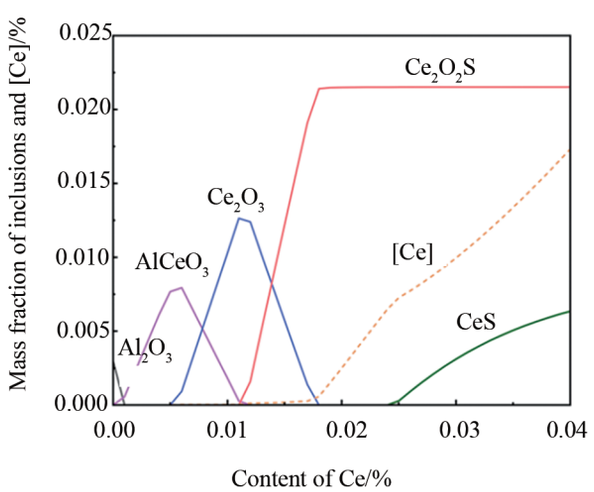


图3 1 600 ℃时钢液中不同Ce添加量下夹杂物和[Ce]的质量分数

Fig. 3 Mass fractions of inclusions and cerium in liquid steel under various Ce contents at 1 600 ℃

3.1.2 冷却过程夹杂物演变的热力学计算

上述热力学计算结果揭示了1 600 ℃钢液条件下Ce含量对钢中夹杂物改性的演变规律。然而，在实际冶金过程中钢液还需经历凝固及冷却过程，温度变化将进一步影响夹杂物的稳定性，因此仅基于钢液温度的分析难以准确预测Ce添加量对最终夹杂物类型的影响。因此，本研究进一步计算了不同Ce添加量下夹杂物在凝固及冷却过程中的演变规律，如图4所示。其中图4(a)结果表明，在未添加Ce时，X80钢中夹杂物主要由Al_2O_3和MnS组成，在高温钢液中以Al_2O_3为主，而MnS在冷却过程中逐渐析出，并在1 350 ℃时开始占据主导地位。因此，在稀土Ce改性过程中，高温钢液中优先参与反应的主要为Al_2O_3夹杂物，这也是Ce改性夹杂物以Al_2O_3为主要对象的重要原因之一。图4(b~e)分别为50×10^{-6}、100×10^{-6}、150×10^{-6}、200×10^{-6} Ce添加量下夹杂物在凝固及冷却过程中的演变行为。当Ce添加量为50×10^{-6}时，高温钢液阶段Al_2O_3已被完全改性为$AlCeO_3$，随着钢液温度逐渐降低，$AlCeO_3$在1 200 ℃以下逐渐失去稳定性并逐渐转变为Ce_2O_2S，最终形成以Ce_2O_2S为主、少量Al_2O_3共存的夹杂体系。当Ce添加量增加至$100\sim200\times10^{-6}$时，高温区域夹杂物主要以稀土氧化物和氧硫化物为主。随体系温度逐渐降低，夹杂物逐渐由稀土氧化物向稀土氧硫化物转变，使Ce_2O_2S在较宽温度范围内保持稳定并逐渐成为体系中的主导夹杂相，最终在低温区域体系中形成Ce_2O_2S和少量Al_2O_3的夹杂相。值得注意的是Ce含量为200×10^{-6}时，低温区域的Al_2O_3夹杂物已完全转化至Ce_2O_2S。此外，图4(f)进一步比较了不同Ce添加量下MnS含量随温度变化的规律。结果表明，MnS含量随Ce添加量增加显著降低并逐渐被稀土硫化物所取代。其原因主要归结于Ce对S具有更强的化学亲和力，使钢中S优先与Ce反应生成稳定的稀土氧硫化物，从而抑制了MnS的形成。

综上所述，稀土Ce的加入不仅能够在高温钢液阶段实现Al_2O_3夹杂物的改性，而且在凝固及冷却过程中促进形成以Ce_2O_2S为主的稳定稀土夹杂体系。这一结果为实验钢中稀土夹杂物的形成及其对后续组织与性能调控机制提供了重要的热力学依据。

3.2 稀土Ce微合金化对管线钢微观组织的影响

3.2.1 夹杂物改性分析

上述研究结果表明，稀土Ce能够显著改变钢中

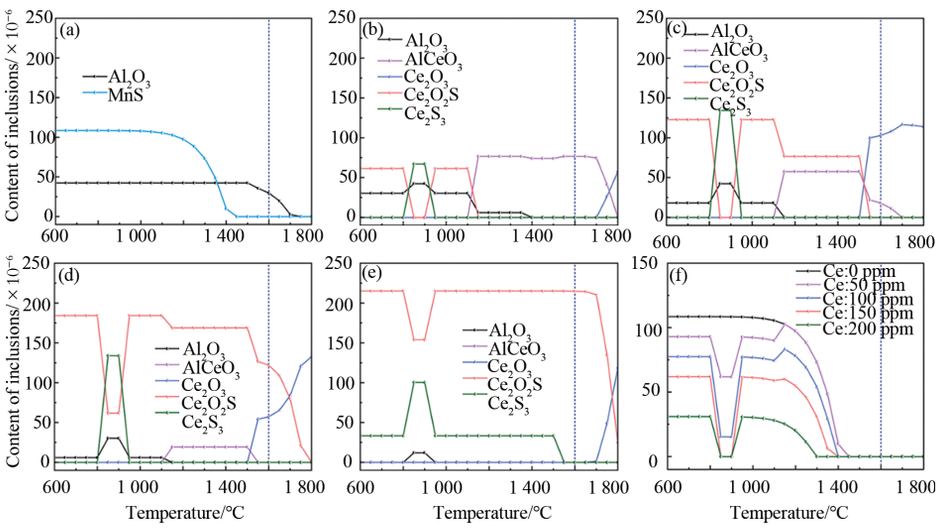


图 4　不同 Ce 添加量下钢中夹杂物在冷却过程中的热力学演变规律

Fig.4　Thermoclynamic evolution of Inclusions in steel during cooling with diffevent Ce addition

(a)0×10⁻⁶ Ce；(b)50×10⁻⁶ Ce；(c)100×10⁻⁶ Ce；(d)150×10⁻⁶ Ce；(e)200×10⁻⁶ Ce；(f)MnS 含量随温度变化。

夹杂物的类型及其稳定性。为进一步验证热力学计算结果并揭示在实际情况下夹杂物的形貌与化学成分，本研究对钢中常见夹杂物进行了 SEM-EDS 分析，结果如图 5 所示。未添加 Ce 的 X80 钢中夹杂物为近球状 Al_2O_3 以及长条状或椭圆状的 MnS（图 5(a)、(b)）。对于 Ce 添加质量分数为 0.0071 %的 X80 钢，其典型夹杂物以球状的 Ce-O-S 为主，Ce-Al-O-S 复合夹杂为辅（图 3(c)、(d)）。研究发现该类复合夹杂物通常表现为以 Ce-O-S 相作为核心，Al_2O_3 相以附着或包裹。结合热力学计算结果可知，Ce 添加促使原有 Al_2O_3 和 MnS 夹杂转变为以 Ce_2O_2S 为主的稀土夹杂物，实验结果与热力学计算结果一致。此外，稀土改性后夹杂物尺寸明显减小，形貌趋于球化，表明 Ce 在夹杂物形貌调控过程中发挥了显著作用。

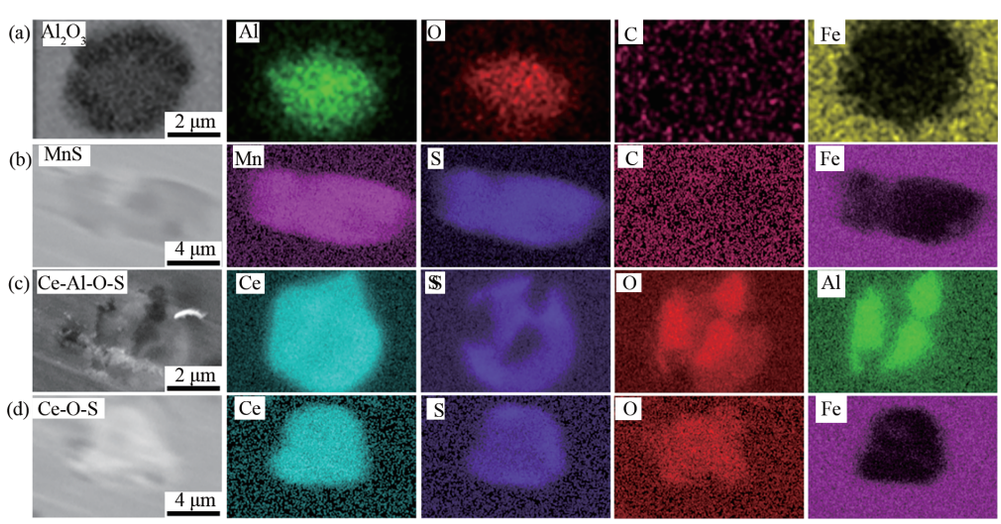


图 5　实验钢中典型夹杂物

Fig.5　Typical inclusions in experimental steel

(a)~(b)1#钢；(c)~(d)2#钢。

3.2.2　金相组织分析

图 6 为实验钢光学显微组织图，其中(a)为未添加 Ce 的 X80 钢显微组织，(b)为添加质量分数为 0.007 1% Ce 的 X80 钢显微组织。2 种钢组织均以准多边形铁素体（Quasi-Polygonal Ferrite，QF）和粒状贝氏体（Granular Bainite，GB）为主，并伴有针状铁素体

(Acicular Ferrite, AF)。对于未添加Ce的X80钢,显微组织多以准多边形铁素体为主,整体晶粒尺寸分布相对不均匀,部分区域晶粒尺寸较大。相比之下,稀土Ce添加的X80钢中针状铁素体数量明显增加,晶粒细小,组织分布更加均匀。上述现象归因于过冷奥氏体在连续冷却过程中,粒状贝氏体与针状铁素体相变温度范围和相变机理相似,两者之间存在竞争,即针状铁素体的形成会抑制粒状贝氏体的生成[33]。

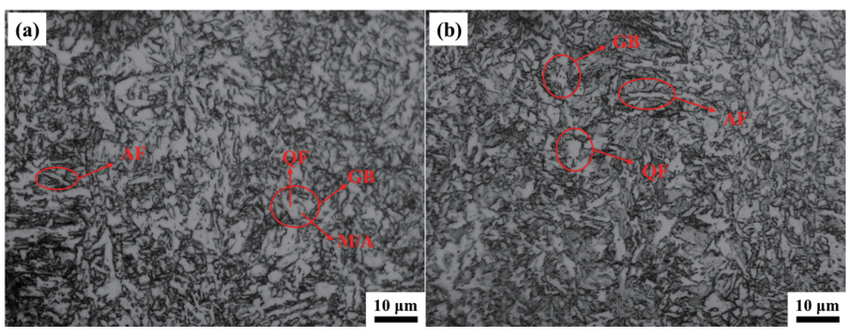


图6 实验钢金相显微组织

Fig.6 Microstructure of the tested steel

(a)1#钢;(b)2#钢。

3.2.3 晶粒尺寸与晶界类型分析

上述结果从宏观尺度上反映了组织形貌的变化趋势,但难以对晶粒尺寸进行精确量化。因此,本研究采用EBSD技术对晶粒尺寸进行了量化分析。图7为1#钢与2#钢的EBSD晶粒取向图、晶粒尺寸及晶界类型分布结果。晶粒尺寸统计结果表明,1#钢与2#钢的平均晶粒尺寸分别为4.09 μm和3.87 μm。该现象表明添加稀土元素能够细化晶粒。这主要是由于稀土Ce在钢中形成的细小弥散夹杂物能够对晶界迁移产生钉扎作用,从而有效抑制热加工过程中的晶粒长大[34-36]。大小角度晶界统计结果如图7(c、f)所示。根据晶界错配角大小,晶界通常可分为小角度晶界(LAGBs, $2^\circ<\theta<15^\circ$)与大角度晶界(HAGBs, $\theta\geq15^\circ$)。研究结果表明1#钢中LAGBs与HAGBs的比例分别为51.67%和48.33%,而2#钢中分别为47.42%和52.58%。添加稀土后,X80钢中的大角度晶界占比提升。

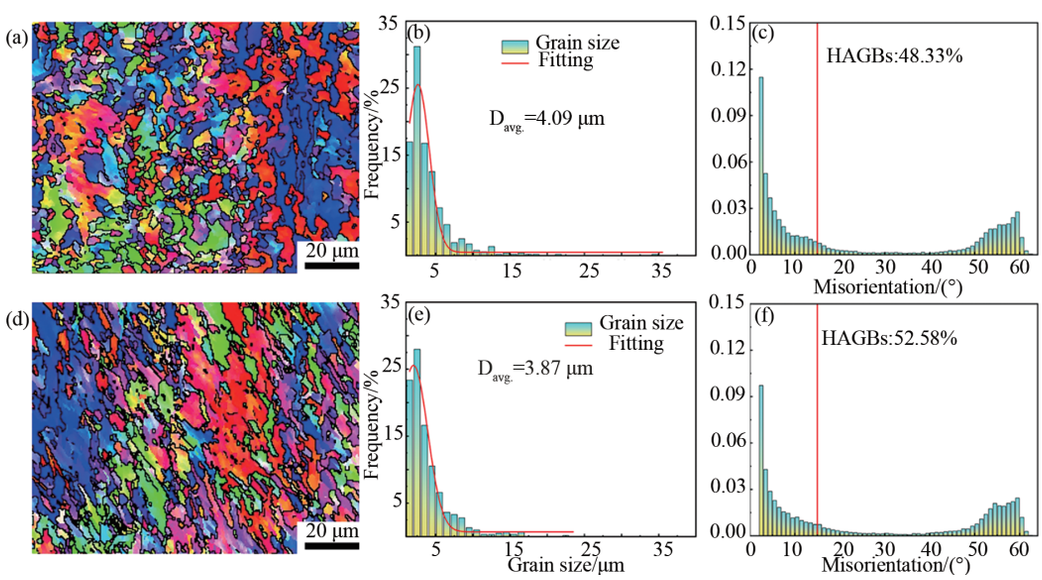


图7 实验钢的IPF、晶粒尺寸分布与晶界角度分布图

Fig.7 Distributions of IPF grain size and grain boundary angle for test steel

(a)~(c)1#钢;(d)~(f)2#钢。

3.3　稀土 Ce 微合金化对管线钢力学性能及抗氢脆性能的影响

3.3.1　力学性能及抗氢脆性能分析

为明确添加稀土 Ce 对 X80 管线钢力学性能的调控效果，本研究对 Ce 质量分数含量分别为 0 %、0.007 1 % 的试样进行了慢应变拉伸实验。结果如图 8(a)~(b)所示，未添加 Ce 元素的样品平均抗拉强度与断后伸长率分别为 882.1 MPa、21.8%。当添加 Ce 元素后，样品的平均抗拉强度与断后伸长率分别为 988.9 MPa、19.6%。相较于未添加 Ce 的样品，抗拉强度提高了 106.8 MPa，断后伸长率降低了 2.2%。此外，为明确添加稀土 Ce 对 X80 管线钢抗氢脆性能的调控效果，研究对上述两 2 种试样进行了预充氢慢应变拉伸实验。结果表明，1#钢试样平均断后伸长率为 4.7%，2#钢试样平均断后伸长率为 7.9%，充氢后断后伸长率提高了 3.2%。为量化评估试样抗氢脆性能的提升效果，本研究进一步对比分析了不充氢/充氢样品的断后伸长率，并计算了样品的氢脆指数，如下述公式所示[37]：

$$UE = 100\% \times \frac{L_0 - L_1}{L_0}, \tag{1}$$

$$HE_{\text{index}} = 100\% \times \frac{UE_{\text{uncharged}} - UE_{\text{charged}}}{UE_{\text{uncharged}}}. \tag{2}$$

式中：$UE_{\text{uncharged}}$为未充氢试样断后伸长率，%；UE_{charged}为充氢试样的断后伸长率，%；HE_{index}为试样的氢脆指数，%。

经计算可得到 1#钢与 2#钢试样的氢脆指数如图 8(c)所示，稀土 Ce 微合金化后 X80 管线钢的氢脆指数由 77.5% 下降至 61.0%，下降约 16.5%，抗氢脆性能显著提升。结合显微组织表征分析，稀土 Ce 的添加显著改变了钢中夹杂物的类型与形貌特征，使原有的 Al_2O_3 和 MnS 夹杂物转变为以 Ce_2O_2S 为主的稀土夹杂物。与长条状 MnS 相比，Ce_2O_2S 等稀土夹杂物形貌被改变为球形且尺寸更小，这使得其与基体界面结合更加稳定，从而降低了夹杂物处的应力集中程度。同时，细小的稀土夹杂物可作为有效的氢陷阱位点，优先捕获扩散氢并减少可扩散氢含量，从而抑制氢在局部区域的富集并降低抑制了氢致裂纹形核[38-39]。此外，夹杂物的细化与分布能够影响基体组织演化，一方面促进针状铁素体的形成并细化晶粒，提高晶界密度；另一方面提高大角度晶界比例，实现晶界结构优化。晶粒细化所带来的晶界密度提高能够有效阻碍氢的长程扩散，而大角度晶界占比提升提高了氢致裂纹扩展需要的能量。综上所述，稀土 Ce 通过“夹杂物改性-晶界调控”的协同作用，抑制了氢致裂纹的形核与扩展，从而显著提高 X80 钢的抗氢脆性能。

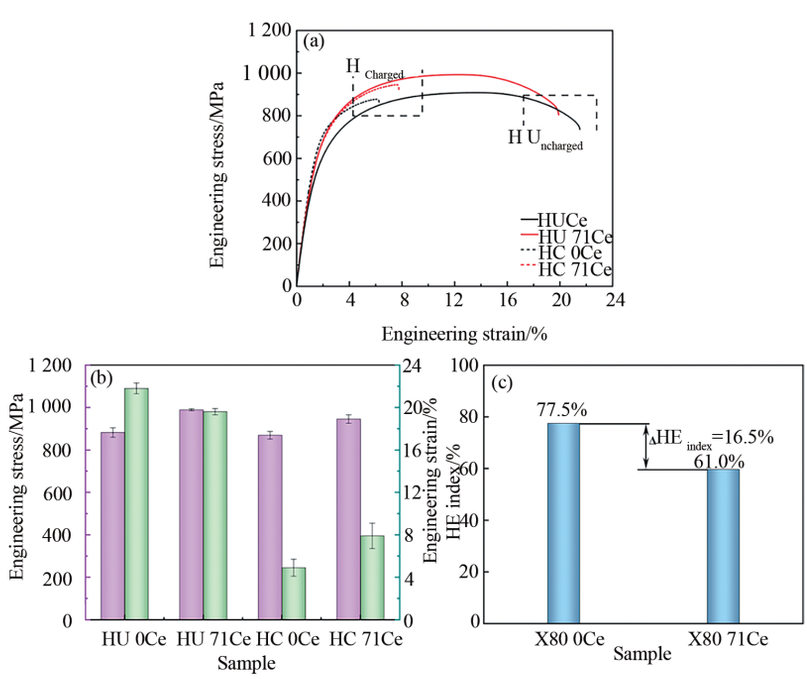


图 8　实验钢的抗氢脆性能测试

Fig.8　Hydrogen embrittlement resistance test of experimental steel

(a)应力-应变曲线；(b)平均抗拉强度与断后伸长率统计；(c)氢脆指数。

3.3.2 拉伸断口形貌分析

为进一步揭示稀土Ce对X80管线钢氢致断裂行为的影响机制，本研究对未充氢与充氢条件下试样的拉伸断口形貌进行表征，如图9所示。对于未充氢条件下的1#钢（图9(a)）与2#钢（图9(c)），断口表面主要由大量韧窝组成，表现出典型的微孔聚集型断裂特征。高倍形貌显示无论是否添加稀土元素，X80钢的韧窝尺寸较大，这种断裂模式反映了材料在拉伸过程中经历了较为充分的塑性变形。在充氢条件下（图9(b)），1#钢断口形貌发生明显变化。韧窝数量显著减少，断口表面出现较为平整的解理台阶以及河流花样等特征，局部区域呈现准解理断裂特征。这表明氢的存在削弱了晶体间结合力并促进裂纹沿特定晶面快速扩展。相比之下，2#钢在充氢后（图9(d)），虽断口韧窝形貌减少，但整体仍以细小韧窝为主，并未出现大面积的解理或准解理特征，表明材料仍保持以微孔聚集为主导的韧性断裂模式。结合前文夹杂物分析结果可知，稀土Ce微合金化能够促使X80钢中MnS与Al_2O_3夹杂物转变为尺寸更小的球形稀土氧硫化物夹杂，从而降低了夹杂物尖角引起的应力集中效应。同时，稀土夹杂物可作为氢陷阱位点，优先捕获扩散氢并降低材料中的可扩散氢含量，从而抑制氢的局部富集并延缓氢致裂纹的萌生与扩展。正因如此，2#钢（图9(d)）在充氢条件下仍保持以韧窝断裂为主的断裂模式，与其较高的抗氢脆性能相一致。

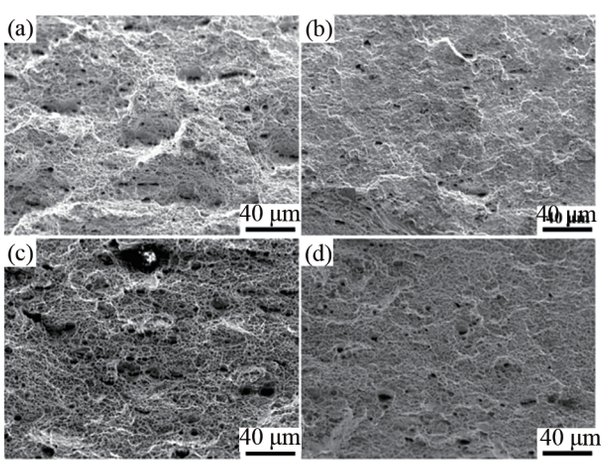


图9 慢应变拉伸实验的断口形貌SEM

Fig. 9 SEM images of fracture morphology from slow strain tensile tests

(a)1#钢试样未充氢；(b)1#钢试样充氢；(c)2#钢试样未充氢；(d)2#钢试样充氢。

4 结论

本研究开展了稀土Ce微合金化对管线钢组织性能的影响研究。采用热力学计算的方法，探明了X80钢中夹杂物的演化行为；利用显微组织表征，明晰了Ce对夹杂物、晶界特征的影响；通过预充氢慢应变拉伸测试与断口形貌分析，明确了Ce对高强度管线钢抗氢脆性能的影响作用。主要结论如下：

1）热力学计算结果表明，随着Ce质量分数含量由0 %增加至0.04 %，X80钢中夹杂物由Al_2O_3逐步向Ce_2O_3及Ce_2O_2S转变，当Ce质量分数含量达到约0.018 %以上时，Ce_2O_2S成为稳定主导相。同时，在凝固与冷却过程中，Ce_2O_2S在低温区域占据主导地位。MnS主要在1 200 ℃以下析出且其含量随Ce添加显著降低并逐渐被取代。结果表明，Ce的加入显著改变了夹杂物的热力学稳定性及演变路径。

2）显微组织与夹杂物表征结果表明，添加质量分数约0.007 1 % Ce后，钢中夹杂物由MnS和Al_2O_3转变为细小弥散的Ce-O-S类稀土氧硫化物，形貌趋于球化且分布更加均匀。同时，光学显微组织显示晶粒分布均匀性提高，EBSD分析表明平均晶粒尺寸由4.09 μm细化至3.87 μm，大角度晶界比例由48.33%提高至52.58%。

3）力学性能测试结果表明，添加质量分数0.007 1 %的Ce后，实验钢的平均抗拉强度由882.1 MPa提高至988.9 MPa，平均断后伸长率由21.8%降低至19.6%。在充氢条件下，断后伸长率由4.7%提高至7.9%，氢脆指数由77.5%下降至61.0%，下降约16.5%，抗氢脆性能显著提升。综合微观组织表征分析，稀土Ce通过“夹杂物改性-晶界调控”的协同作用，同时抑制氢致裂纹的形核与扩展，进而提高了X80钢的抗氢脆性能。

参考文献：

[1] 国家发改委发布《氢能产业发展中长期规划（2021-2035年）》[J]. 稀土信息，2022（4）：26.

[2] 赵赏鑫. “双碳”目标下氢能产业高质量发展的管输战略与关键技术突破[J]. 油气储运，2026，45（1）：1.

[3] 张明扬. 电解水制氢-储氢-输氢多环节联合规划[D]. 大连理工大学，2024.

[4] HUSSAIN M，ZHANG T，DWIGHT R，et al. Energy pipeline degradation condition assessment using predictive analytics-challenges，issues，and future directions[J]. Journal of Pipeline Science and Engineering，2024，4(3)：100178.

[5] 朱凯，董国庆，曲彦东，等. 输氢管道技术发展现状及挑战[J]. 油气与新能源，2025，37(5)：125.

[6] 张淇. 山东省氢能制储运技术选择及发展路径研究[D]. 北京：中国矿业大学(北京)，2023.

[7] BUSCH T, DERICHS J, KLÜTZ T, et al. The hydrogen supply chain—A comprehensive literature review incorporating purity analysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 164: 149367.

[8] 张倩，刘丰收，许鑫，等. 低温回火对 U20Mn 高强贝氏体钢轨氢脆敏感性的影响[J]. 材料热处理学报，2023，44(12)：78.

[9] 张玮玮. 油气管道用高性能管线钢的研发现状及发展[J]. 冶金信息导刊，2022，59 (3)：62.

[10] LI Y, AI S, ZHANG R, et al. Enhancing the microstructure and mechanical properties of API 5LB pipeline steel using deep cryogenic treatment[C]//The minerals, metals & materials society. TMS 2025 154th annual meeting & exhibition supplemental proceedings. Cham: Springer, 2025: 1343.

[11] 刘婉颖，李磊，朱鑫宇，等. 掺氢天然气管线钢氢脆的多维因素与检测防护技术综述[J/OL]. 中国腐蚀与防护学报：1-35[2025 12-20].

[12] 夏明，赵莉萍，杨礼林，等. 稀土 Ce 对 4Cr5MoSiV1 钢热变形行为的影响[J]. 内蒙古科技大学学报，2023，42 (3)：243.

[13] CHOWDHURY M, TAPIA-BASTIDAS C, HOSCHKE J, et al. A review of influence of hydrogen on fracture toughness and mechanical properties of gas transmission pipeline steels [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 102: 181.

[14] SHUAI K, LIU H, LI M, et al. Hydrogen Embrittlement Sensitivity of X70 Welded Pipe Under a High-Pressure Pure Hydrogen Environment[J]. Materials, 2024, 17(23): 5818.

[15] YADAV S, JACK T, DAVANI R, et al. Effect of post-processing heat treatment on hydrogen embrittlement susceptibility of API 5L X70 pipeline steel[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2022, 199: 104762.

[16] DAVANI R, MOHTADI-BONAB M, YADAV S, et al. Effect of quench tempering on hydrogen embrittlement and corrosion behavior of X100 pipeline steel[J]. Metals, 2023, 13(5): 841.

[17] 孙晓斌，张乐，陈彦孜，等. 稀土 Y 及 Al-5Ti-B 细化剂复合添加对 A356 铝合金组织和力学性能的影响[J]. 内蒙古科技大学学报，2024，43 (2)：119.

[18] KIM M, LYU A, JEONG H, et al. Effect of inclusions on the hydrogen embrittlement of martensitic medium-Mn steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26: 2724.

[19] XIAO H, HUANG F, PENG Z, et al. Sequential kinetic analysis of the influences of non-metallic inclusions on hydrogen diffusion and trapping in high-strength pipeline steel with Al-Ti deoxidisation and Mg treatment[J]. Corrosion Science, 2022, 195: 110006.

[20] QIN W, SZPUNAR J. Uncovering the origin of critical hydrogen concentration for initiation of hydrogen-induced cracking and its relation to inclusion type and size[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27:3797.

[21] GUO Z, LI X, LIU Y, et al. Effect of Rare Earth Yttrium on Inclusion Characteristics of Grain-Oriented Silicon Steel[J]. Crystals, 2023, 13: 896.

[22] YANG C, LUAN Y, LI D, et al. Effects of rare earth elements on inclusions and impact toughness of high-carbon chromium bearing steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35: 1298.

[23] AABAVAZEH Z, HWANG W, SU Y. Effect of Adding Cerium on Microstructure and Morphology of Ce-Based Inclusions Formed in Low-Carbon Steel [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1).

[24] CHENG W, SONG B, YANG Z, et al. Effect of Rare Earth Ce on Modifying Inclusions in Al-killed X80 Pipeline Steel [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2022, 75 (11): 2837.

[25] PAN F, CHEN H, SU Y, et al. Inclusions properties at 1673 K and room temperature with Ce addition in SS400 steel [J]. Scientific reports, 2017, 7(1): 2564.

[26] OMODARA L, PITKÄAHO S, TURPEINEN E, et al. Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications-A review [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 236: 117573.

[27] ZHAO T, LI W, KELEBEK S, et al. A comprehensive review on rare earth elements: Resources, technologies, applications, and prospects [J]. Rare Metals, 2025, 44 (10): 7011.

[28] 王晋，雷凯能，武小燕，等. 典型稀土矿区土壤微生物碳循环功能基因组成特征及影响因素研究[J]. 内蒙古科技大学学报，2024，43 (3)：205.

[29] AI S, WAN L, LONG M, et al. Quantitative investigation on hydrogen embrittlement susceptibility of typical pipeline steel through hydrogen permeation and slow strain rate tensile tests [C]//The minerals, metals & materials society. TMS 2025 154th annual meeting & Exhibition Supplemental Pro - ceedings. Cham: Springer, 2025: 1527.

[30] ZHANG R, AI S, LONG M, et al. Quantitative study on hydrogen concentration—hydrogen embrittlement sensitivity of X80 pipeline steel based on hydrogen permeation kinetics

[J]. Metals, 2024, 14(7): 763.

[31] LI J, ZHOU E, XIE F, et al. Accelerated stress corrosion cracking of X80 pipeline steel under the combined effects of sulfate-reducing bacteria and hydrostatic pressure [J]. Corrosion Science, 2025, 243: 112593.

[32] LIU C, YANG H, WANG C, et al. Effects of CH4 and CO on hydrogen embrittlement susceptibility of X80 pipeline steel in hydrogen blended natural gas [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(71): 27766.

[33] 陈燕, 张哲平, 张传友, 等. 含Nb管线钢针状铁素体相变动力学研究[J]. 钢管, 2020, 49 (02): 14.

[34] 刘振. Mg-Ti-Ce/Ca复合处理对EH36船板钢夹杂物、组织和性能的影响研究[D]. 北京科技大学, 2022.

[35] ADABAVAZEH Z, Hwang W, Dezfoli A. Pinning effect of cerium inclusions during austenite grains growth in SS400 steel at 1300℃: A combined phase field and experimental study[J]. Crystals, 2017, 7(10):308.

[36] ZHOU W, ZHU J, ZHANG Z. Austenite grain growth behaviors of La-microalloyed H13 steel and its effect on mechanical properties [J]. Metallurgical and Materials Transctions. A, 2020, 51(9): 4662.

[37] PARK C, KANG N, LIU S, et al. Effect of Prestrain on Hydrogen Embrittlement Susceptibility of EH 36 Steels Using In Situ Slow-Strain-Rate Testing[J]. Metals and Materlals International, 2019, 25(3): 584.

[38] LIU H, LI X, YANG C, et al. Effect of rare earth La on hydrogen diffusion and hydrogen embrittlement susceptibility of 42CrMo martensitic steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2025, 35: 4805.

[39] LIU D, ZHENG W, HU S, et al. Improvement of deep hydrogen traps induced by modified inclusions and optimized microstructure in pipeline steel with cerium treatment[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 111: 524.

（责任编辑：张利萍）

碱度对超高拉速薄板坯保护渣析晶行为影响研究*

魏然,曾亚南*,李俊国,王一同,王亚军,郭文婧
(华北理工大学 冶金与能源学院,河北 唐山 063210)

摘 要:针对超高速薄板坯实际生产的过程中薄板坯表面质量难以保证,“冷齿”现象也容易频繁出现的问题,结合某企业超高拉速薄板坯$CaO-SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$基保护渣渣系相关材料进行了研究。对保护渣结晶行为的研究通过结合热力学模拟和单丝热电偶方法,通过分析TTT曲线来预测和控制冷却过程中的晶体析出;同时采用Avrami方程研究保护渣的等温结晶过程并进行动力学分析。结果表明,增加碱度会提高保护渣的结晶能力,促进保护渣析晶。碱度对$CaO-SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$基保护渣的结晶形核过程有促进作用,可以加快析出晶体的生长过程。为了实现保护渣较好的传热性能,超高拉速薄板坯$CaO-SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$基保护渣碱度控制在1.35左右。

关键词:薄板坯; 保护渣; 析晶; 碱度; 动力学分析
中图分类号:TF777.7 **文献标识码**:A
文章编号:2095-2295(2026)03-0253-08 **DOI**:10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.006

Influence of basicity on the crystallization behavior of mold flux for ultra-high speed thin slab casting

WEI Ran, ZENG Yanan*, LI Junguo, WANG Yitong, WANG Yajun, GUO Wenjing
(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: In response to the practical challenges encountered in ultra-high-speed thin slab production, where surface quality is difficult to guarantee and the cold tooth phenomenon frequently occurs, this study investigated the $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$ based mold flux system employed in ultra-high casting speed thin slab continuous casting at a certain steel enterprise. The crystallization behavior of mold flux was investigated by combining thermodynamic simulation and the single-wire thermocouple method. The TTT curve was analyzed to predict and regulate crystal precipitation during the cooling process. Meanwhile, the Avrami equation was used to explore the isothermal crystallization process of mold flux and carry out crystallization kinetic analysis. The results indicate that increasing basicity enhances the crystallization ability of the mold flux and promotes crystal precipitation. Basicity facilitates the nucleation process of crystallization in the $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$-based mold flux and accelerates the growth of precipitated crystals. To achieve favorable heat transfer performance, the basicity of the $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$-based mold flux for ultra-high drawing speed thin slab production is recommended to be controlled at around 1.35.

Key words: mold flux; thin slab; crystallization; basicity; kinetic analysis

为推动实现碳达峰与碳中和的国家战略目标,降本增效与节能环保已成为钢铁冶炼产业发展的趋势[1-2]。超高拉速薄板坯连铸技术因其高拉速、薄坯壳及强结晶器冷却等优势而受到关注,但同时也面临铸

* **基金项目**:国家自然科学基金(52274333);区域创新联合基金(U21A20112);河北省杰出青年基金(E2023209128);中央引导地方科技发展资金项目(254Z1005G)。
作者简介:魏然,男,华北理工大学硕士研究生。
通讯作者:曾亚南,E-mail:zengyanann@126.com
收稿日期:2026-03-16

坯质量提升与连铸工艺稳定性的双重挑战[3-5]。在拉速提升的情况下,薄板坯连铸过程经常出现“冷齿”现象,是薄板坯连铸高拉速条件下冷却不均匀的直观表现,这可能导致黏结报警,甚至黏结漏钢,对生产的流畅性和最终产品质量产生严重影响[6-9]。而保护渣作为连铸过程的关键介质,其化学成分直接决定了结晶性能,其对结晶器的传热与润滑效果而备受重视[10-13]。

保护渣的CaO、SiO_2及Al_2O_3在保护渣中占据的比例是十分大的,使得保护渣成为一种易于结晶的硅酸盐材料[14]。在结晶器内,当温度达到一定时,保护渣便会在其中形成晶体结构,这个温度点被称为析晶温度,它对于判定保护渣在结晶器内的热量传递与润滑表现具有至关重要的影响[15]。相关研究表明,Li_2O对保护渣结晶行为的影响具有温度依赖性:在高温结晶区间,提升Li_2O含量可抑制晶体析出;而在低温区间,Li_2O过量易生成$LiAlO_2$,进而提高熔渣的结晶效率[16]。同时,Li_2O能够降低保护渣的黏度、熔化温度、凝固温度及析晶温度,适量提高其含量可更好地平衡传热控制与润滑保障效果[17]。张江浩等[18]在Li_2O对$CaO-Al_2O_3$基础保护渣结晶特性的影响中,发现Li_2O含量的增加会使保护渣的临界冷却速率和初始结晶温度出现先下降后上升的变化趋势。此外,Al_2O_3可降低保护渣的结晶温度,作为双性氧化物,其对保护渣传热特性具有显著调控作用[19]。

碱度作为影响保护渣性能的核心因素,一直是研究重点。徐鹏等[20]针对薄板坯中碳钢高拉速连铸中使用传统高碱度保护渣铸坯易产生表面纵裂纹的问题,开发了碱度1.75~1.85的超高碱度保护渣并优化其成分与生产工艺,有效解决了传热和润滑的矛盾。赵和明等[21]针对薄板坯高拉速连铸时结晶器热流不均易引发铸坯表面纵裂纹,研究了三种不同碱度保护渣对薄板坯结晶器平均热流量的影响,得出随碱度增加结晶器平均热流量降低,高碱度保护渣可实现弱冷却,有效避免薄板坯表面裂纹。袁志鹏等[22]针对高速薄板坯连铸高拉速下坯壳表面纵裂纹,研究了碱度1.60~1.80保护渣结晶行为,发现碱度提升使保护渣结晶温度区间增大,结晶活化能降低。

基于以上研究,尽管已有一些关于碱度和保护渣结晶的研究成果,但从热力学、动力学的角度系统地研究碱度对保护渣析晶行为和析出晶体的演变规律较少。本研究基于$CaO-SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$基保护渣,采用热力学模拟和单丝热电偶方法,对不同碱度条件下连铸保护渣的恒温冷却结晶行为进行了系统研究,通过结晶温度检测进一步阐明不同组分对结晶过程的影响规律,最终确定能有效缓解“冷齿”现象的保护渣碱度范围。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

本文采用某厂中碳钢保护渣作为研究对象,钢种及保护渣成分如表1、2所示。通过检测原厂渣的成分,根据其成分确定基础保护渣的化学成分,高拉速薄板坯保护渣组分主要有CaO、SiO_2、Al_2O_3、Na_2O、MgO、CaF_2、Li_2O和C等,其成分范围如表3所示。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

以基础保护渣的化学成分为基础,分别加入不同CaO与SiO_2分析纯化学试剂进行制备,如表4所示,碱度为单因素变量,保护渣的碱度分别为1.15、1.20、1.25、1.35,编号分别为R1~R4。

表1 Q235B中碳钢钢组分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of Q235B medium carbon steel

元素	C	Si	Mn	P	S
含量	0.185 0	0.120 0	0.200 0	0.015 0	0.001 5

表2 保护渣主要成分及含量(质量分数,%)

Table 2 Main components and contents of mold flux

保护渣	碱度	Na_2O	Al_2O_3	MgO
原厂渣	1.29	8.77	5.40	4.08

表3 薄板坯保护渣的化学成分及含量[23](质量分数,%)

Table 3 Chemical composition and contents of thin slab mold flux

化学成分	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	CaF_2	Li_2O
含量	38~41	28~31	7~9	7~9	5~7	12~14	0.9~1.2

表4 预熔后的保护渣成分(质量分数,%)

Table 4 Chemical composition of pre-melted mold flux

Sample 含量	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	CaF_2	Li_2O
R1	32.29	28.08	5.41	4.08	8.78	19.77	1.59
R2	32.93	27.44	5.41	4.08	8.78	19.77	1.59
R3	33.54	26.83	5.41	4.08	8.78	19.77	1.59
R4	34.68	25.69	5.41	4.08	8.78	19.77	1.59

1.2.2 研究方法

利用热力学计算FactSage软件对不同温度下的析晶过程、晶体析出的转化规律，晶体析出量的变化进行研究。主要采用的模块为Equilib模块与Figure模块，设置条件为：温度选择，℃；质量，g；热量，J；物质的量，mol。数据库选择FToxid、FTsalt，冷却方式选择Slag-liq cooling，开始温度 T=1 400 ℃，结束温度 T=900 ℃，P=1 atm，T_{step}=10 ℃。

将预熔、粉碎、研磨至200目以下的保护渣样品装入垫有钼片的刚玉坩埚内，设置好升温程序放入管式炉中进行加热，并在1 400 ℃下保温1 h后随管式炉降低至室温，取出备用，将样品进行研磨至200目以下，采用具有Cu Kα辐射的X射线衍射实验，以10 °/min的收集速度在2θ = 10 °~90 °的范围内得到XRD图谱，并通过Jade软件对其中的矿相进行检索绘图分析。

采用热丝法来研究超高拉速薄板坯保护渣的结晶行为。实验过程利用摄像头捕获保护渣随温度变化而发生的动态转变过程，同时确保温度数据与视频动态同步采集，以便确立时间、温度与保护渣结晶行为间的相互关系[24]。具体操作如下：取15 mg干燥的保护渣粉末样品，经酒精处理后置于铂铑丝上，调整好样品位置，设置好升温程序。按以下程序进行测试：以15 ℃/s升温速率至1 500 ℃，保温60 s以消除气泡并实现成分均匀化，再以30 ℃/s降温速率降至目标等温温度，目标温度分别为1 300、1 250、1 200、1 150、1 100、1 050、1 000、950、900 ℃，通过高清相机实时记录结晶过程。初始结晶温度定义为结晶分数为5%时，完全结晶温度定义为结晶分数为95%时。基于30 ℃/s冷却速率下的等温冷却转变（TTT）曲线分析保护渣结晶行为，可实现对冷却过程中晶体析出的预测与调控，进而优化保护渣使用性能。

使用LZ-Ⅲ型全自动炉渣熔化特性测试仪，将水淬烘干后的保护渣进行研磨至200目以下，从处理完成且粒径小于200目的保护渣中取约15 g样品，经制样器制成F3·3 mm的小渣柱，将制备完成的小渣柱放在小刚玉片上放入加热炉中进行实验，测量3次计算其平均值作为最终结果。利用数字图像处理技术监测小渣柱的高度变化，系统将自动追踪并记录其软化温度、半球形温度及流动温度。

保护渣结晶行为的研究采用了同步热分析仪和单丝热电偶技术。由于不透明的渣系难以进行原位观察，研究采用同步热分析仪来探究保护渣的结晶行为。差热分析（DTA）则通过观察样品在加热或冷却时的温度变化来实现。

2 结果与讨论

2.1 不同碱度对保护渣析晶影响研究

使用热力学计算模拟了保护渣系在不同碱度时各物相的析出温度、析出量的变化趋势。发现随着体系中温度的降低，1 400 ℃时存在的物质与不同碱度下存在的物质是不同的，都有$Na_2CaAl_4O_8$，随着碱度的增加$Ca_3MgSi_2O_8$晶体析出的温度由1 400 ℃降低至1 100 ℃，硅酸盐类矿物在1 250~1 300 ℃区间内开始析出，并随着保护渣中碱度的增加，其析出温度有所降低、析出量有所减少；该渣系在1 350~1 260 ℃时，$Ca_4Si_2F_2O_7$开始从渣中析出，当冷却到1 110~950 ℃时，Na_2CaSiO_4和Na_2MgSiO_4开始析出，其析出温度变化变化不大，且两者总的析出量随碱度增加变化不大。当碱度为1.35时保护渣完全转变为固相时，其矿相组成为$Na_2CaAl_4O_8$、$Ca_3MgSi_2O_8$、$Ca_4Si_2F_2O_7$、$Ca_5Si_2F_2O_8$、Na_2MgSiO_4、$Li_2Ca_2Si_2O_7$，其析出温度分别为1 400、1 100、1 078、1 020、980、920 ℃。

图1为不同碱度保护渣析晶变化过程，保护渣析出晶体主要有以下5种：$Ca_3MgSi_2O_8$、$Ca_4Si_2F_2O_7$、Na_2MgSiO_4、$Ca_5Si_2F_2O_8$、$Li_2Ca_2Si_2O_7$。随着碱度的增加，$Li_2Ca_2Si_2O_7$所占比例逐渐降低，$Ca_4Si_2F_2O_7$和$Ca_5Si_2F_2O_8$所占比例逐渐增加，为了较好地控制传热，要求析出矿相中枪晶石和$Ca_5Si_2F_2O_8$所占比例越高越好。

在晶体析出的过程中各个矿相的含量如表5所示。随着碱度增加，$Na_2CaAl_4O_8$、Na_2MgSiO_4含量没有变化；$Ca_3MgSi_2O_8$矿物含量略有升高再降低，变化幅度不太大；$Li_2Ca_2Si_2O_7$矿物的质量分数整体有所下降，但变化量较小；而$Ca_4Si_2F_2O_7$的含量变少，$Ca_5Si_2F_2O_8$的含量持续上升，总体析晶比例增大。

将样品进行研磨至200目以下，采用具有Cu Kα辐射的X射线衍射实验以10 °/min的收集速度在2θ=10 °~90 °的范围内得到XRD图谱，并通过Jade软件对其中的矿相进行检索绘图分析。R1~R4的XRD分析结果如图2所示，随着碱度的升高，$Ca_4Si_2F_2O_7$的峰值强度有些许的升高，$Na_2CaAl_4O_8$、Na_2MgSiO_4含量维持平稳，与热力学计算结果相吻

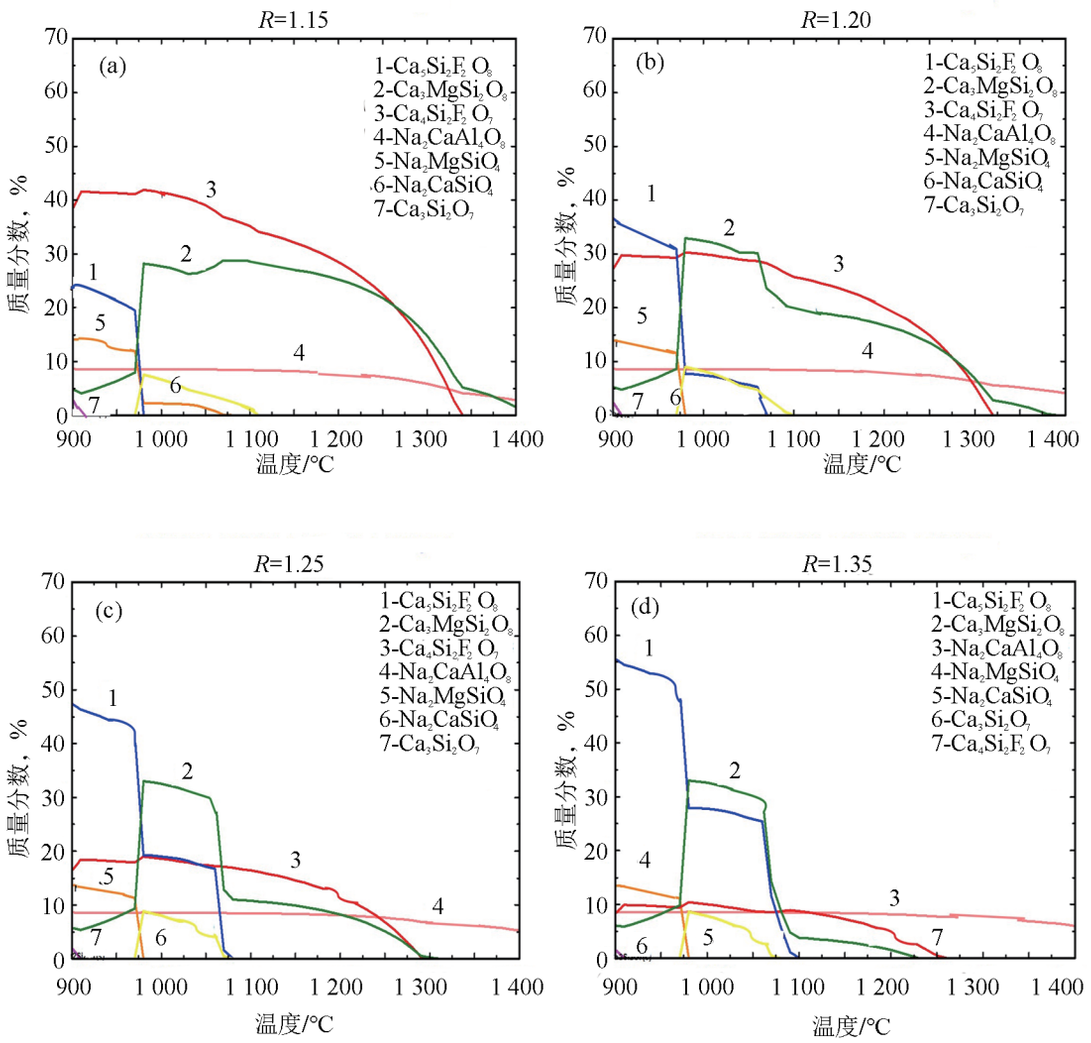


图1 不同碱度保护渣析晶过程

Fig.1 Crystallization process of mold fluxes with different basicity

(a)R=1.15;(b)R=1.20;(c)R=1.25;(d)R=1.35。

表5 不同碱度下的保护渣物质成分(质量分数,%)

Table 5 Mass percentage content of components in mold flux at different basicity

碱度	$Na_2CaAl_4O_8$	$Ca_3MgSi_2O_8$	$Ca_4Si_2F_2O_7$	$Ca_5Si_2F_2O_8$	Na_2MgSiO_4	$Li_2Ca_2Si_2O_7$
1.15	9.0	5.0	38.5	24.0	14.0	3.5
1.20	9.0	5.0	27.0	36.0	14.0	2.5
1.25	9.0	5.5	16.0	47.0	14.0	2.0
1.35	9.0	4.0	9.5	55.5	14.0	1.0

合,较高的结晶比例意味着界面热阻增加,这归因于晶界以及晶格缺陷处对热量的多次散射与反射,这样的机制有助于更有效地控制热量的传递,所以结晶比越大控制传热的效果越好。

2.2 不同碱度保护渣等温冷却研究

不同碱度保护渣等温冷却实验结果如图2所示,从图3中可以发现各碱度样品的TTT曲线均呈现出连铸保护渣典型的“C”型特征。在恒温冷却过程中,高温区结晶孕育时间较长,结晶速率较慢;低温区孕育时间显著缩短,结晶速率相对较快。随着碱度的增加保护渣的结晶温度范围扩大,等温冷却转变曲线逐步左移,表明提高碱度有助于提升保护

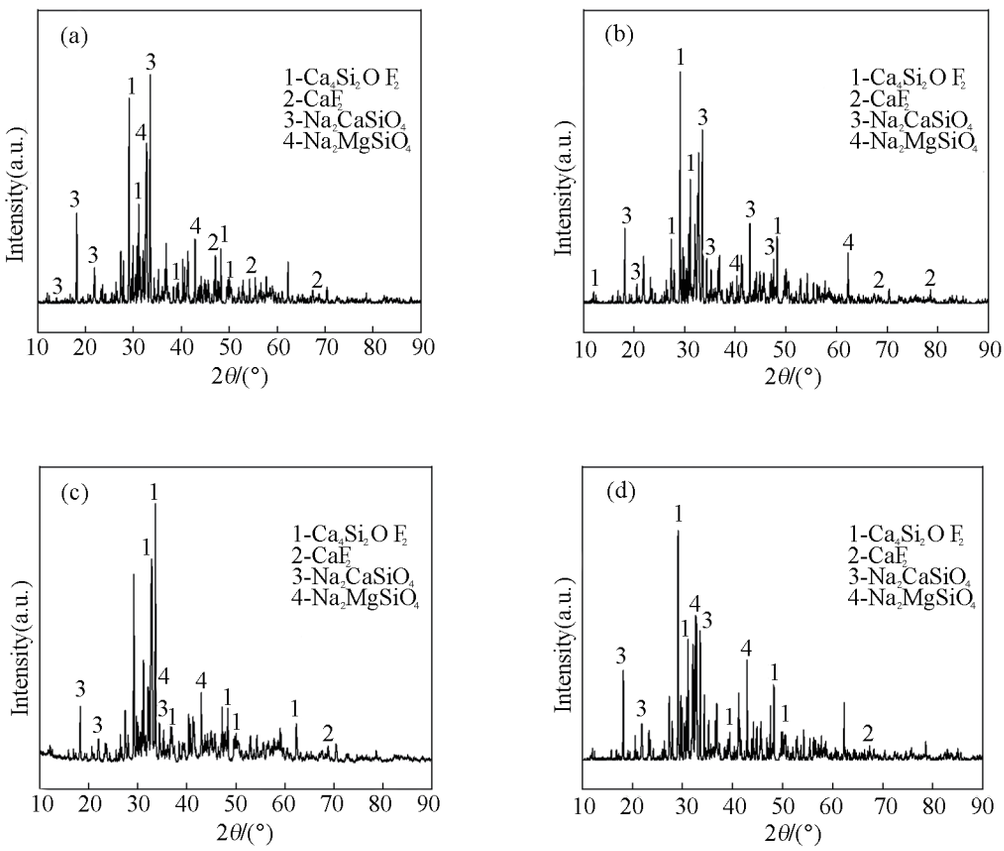


图2 不同碱度时保护渣XRD

Fig.2 XRD patterns of mold fluxes with different basicity

(a)R=1.15;(b)R=1.20;(c)R=1.25;(d)R=1.35。

渣的结晶性能，促进晶体形成。

2.3 基于Avrami方法不同碱度的保护渣动力学分析

为了进一步研究析晶的过程，对此进行了析晶动力学计算，研究熔渣的等温结晶过程使用Avrami方程，采用Johnson-Mehl-Avrami(JMA)等晶化转变动力学模型对不同组分含量保护渣的结晶过程进行了研究。根据JMA模型，保护渣的结晶分数(X)，如式(1)所示：

$$X = 1 - \exp^{(-Kt^n)}. \quad (1)$$

式(1)中：K为结晶反应速率常数；t为结晶反应时间，s；X为反应物相对结晶率，%；n为Avrami指数。

将式(1)两边取对数后，移项方可得式(2)：

$$\ln(-\ln(1-x)) = n\ln t + \ln K. \quad (2)$$

根据式(2)，通过Origin作$\ln(-\ln(1-x))$与$\ln t$的相关曲线，曲线的截距为反应速率常数K[25]；曲线的斜率为Avrami指数n。选取的10个结晶率(x)节点：10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%。

结果如图4所示。利用TTT曲线对不同碱度下的保护渣进行结晶动力学分析。通过对图中直线的拟合，相关系数线性值超过0.96，显示出实验结果之间有很好的线性相关性，这进一步证实了运用Avrami方法对保护渣等温结晶动力学进行研究的有效性。

表6列出了根据Avrami方法得到的不同碱度含量下的保护渣的结晶动力学参数。根据表6可以看出，在同一冷却速度下，随着保护渣碱度的上升，反应速度常数K先是下降，随后又上升。这表明：当R < 1.20时，K值降低，增大碱度抑制保护渣结晶；当R ≥ 1.20时，K值持续升高，增加碱度显著促进结晶。K值越大，则结晶速度越快。n、ln$K$呈现上升的趋势，因此，提升碱度有助于保护渣的结晶。提高碱度有助于促进保护渣结晶，这一现象的根本原因在

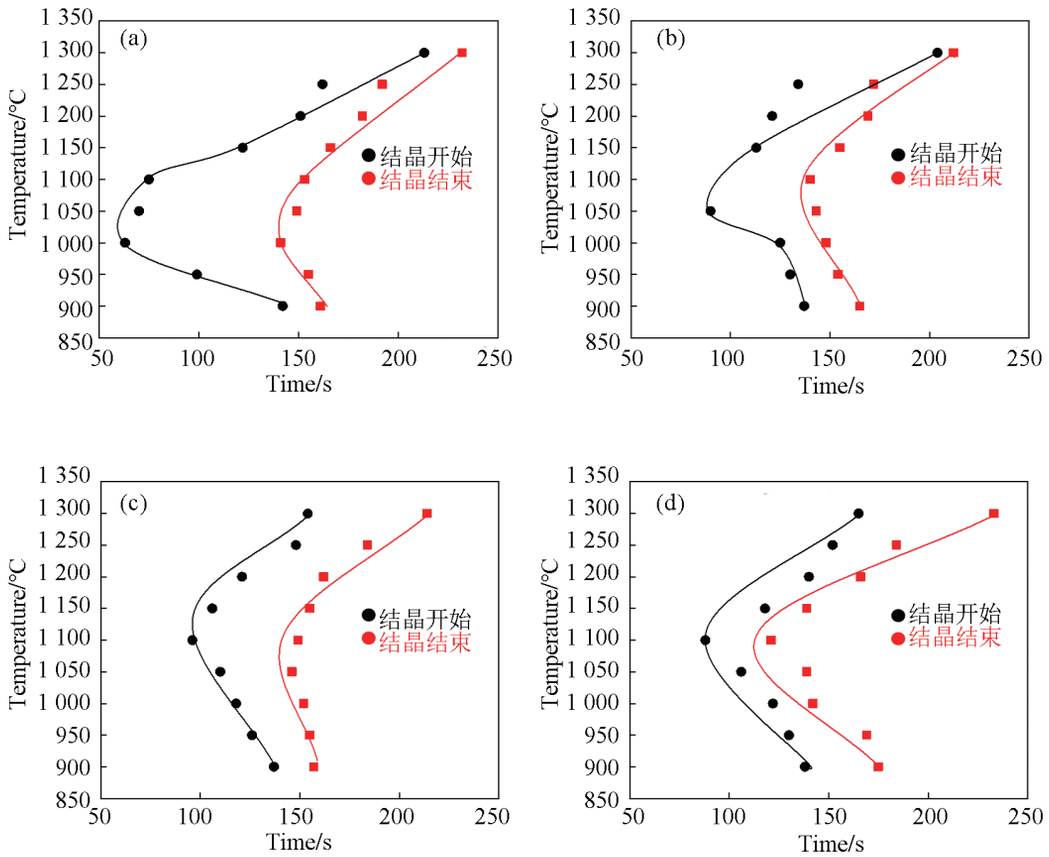


图3 不同碱度时保护渣TTT曲线图

Fig.3 TTT curves of mold fluxes with different basicity

(a)R=1.15;(b)R=1.20;(c)R=1.25;(d)R=1.35。

于碱度增加能够促进硅酸盐结构的分解,从而减少硅酸盐网络的高聚状态,使得保护渣的黏度下降,加速结晶过程。相关研究发现,n≈1对应一维生长(如针状);n≈2对应二维生长(如盘状);n≈3对应三维生长(如球状)[25-28]。本研究n的范围在1.49~2.25,这表明晶体的生长方式为二维或混合生长。

表6 基于Avrami法计算碱度对保护渣结晶动力学影响的参数值

Table 6 Parameter values of basicity effect on crystallization kinetics of mold flux based on avrami method

Sample	n	ln$K$	R^2
R1	1.55	−3.97	0.96
R2	1.49	−4.65	0.99
R3	1.65	−4.21	0.97
R4	2.25	−3.91	0.97

2.4 不同碱度对保护渣熔化温度及结晶温度的影响

熔化温度实验结果如图5所示。由图5可知,随着碱度的升高,炉渣的软化温度、半球点温度和流动温度整体升高。熔化区间呈现出先增加随后减少之后再增大的趋势。熔化区间在碱度为1.20和1.35时明显变宽,说明炉渣的熔化难度增大,熔化过程变得更复杂。在碱度为1.35时,熔化区间最大,同时熔化温度也逐渐增大。

利用分析热同步仪测试了不同碱度保护渣对于超高拉速薄板坯保护渣的结晶温度的实验所得数据如图6所示。随着碱度增加,初始结晶温度由1 297.40增加到1 353.60 ℃。完全结晶温度浮动较大,当碱度小于1.25时,完全结晶温度先降低再增加;碱度为1.25时,完全结晶温度最高,为1 270.12 ℃;随着碱度的增加,最终降低至1 208.08 ℃。这表明碱度对$CaO-SiO_2$基保护渣的结晶形核过程有促进作用,可

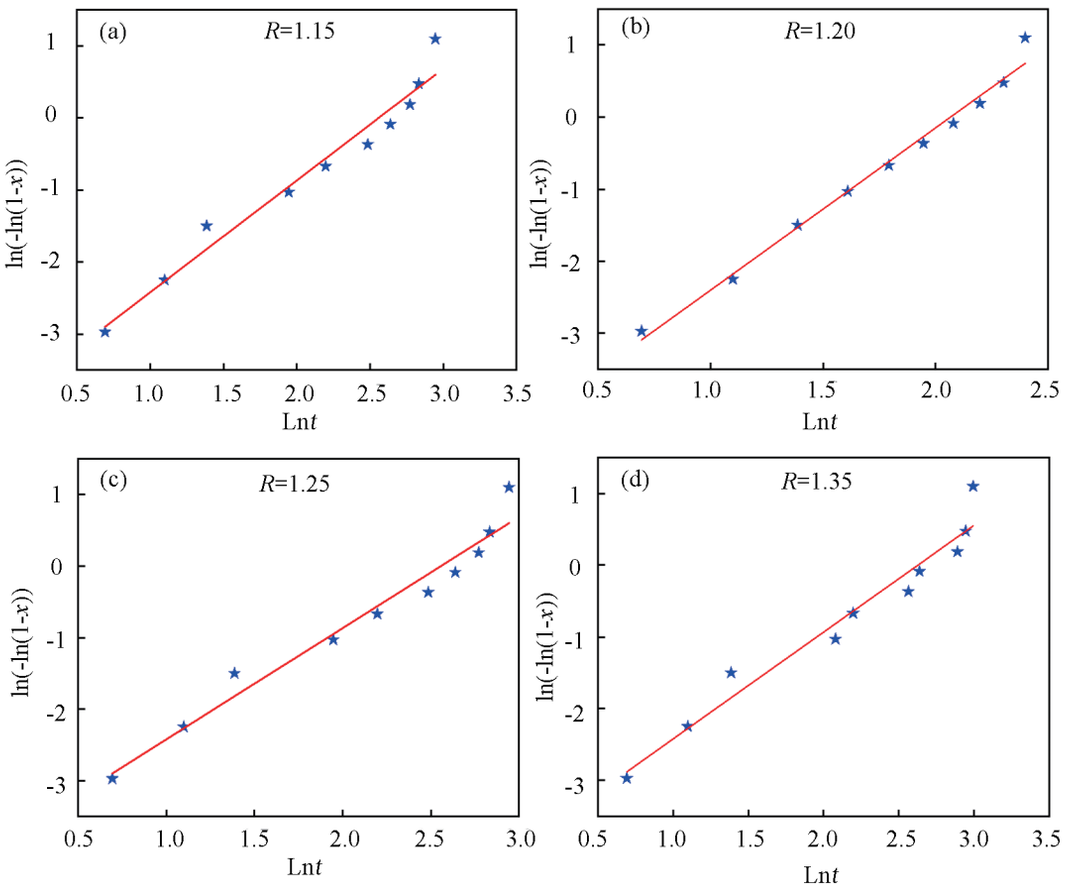


图4 不同碱度保护渣析晶动力学分析图

Fig.4 Crystallization kinetics analysis diagrams of mold fluxes with different basicity

(a)R=1.15;(b)R=1.20;(c)R=1.25;(d)R=1.35。

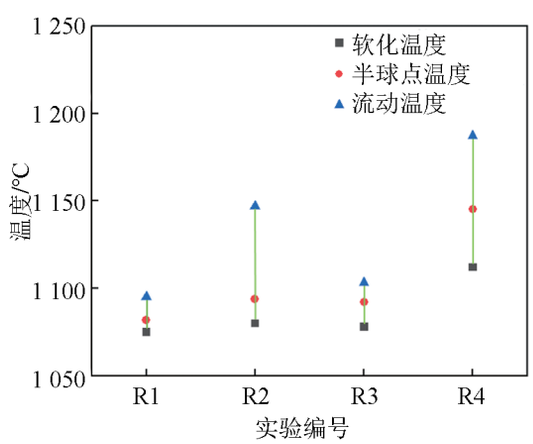


图5 不同碱度时保护渣熔化特性图

Fig.5 Melting characteristics of mold fluxes with different basicity

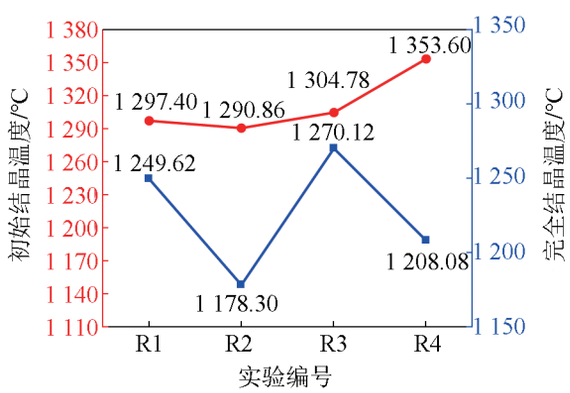


图6 不同碱度时保护渣结晶温度

Fig.6 Crystallization temperature of mold fluxes with different basicity

以加快析出晶体的生长过程。

3 结论

本文研究了不同碱度下保护渣的析晶行为以及碱度对物理性能的影响,得出以下结论:

1)保护渣结晶温度区间随碱度升高逐步增大,转变曲线逐步左移,碱度≥1.20时,增加碱度能有效提高保护渣的结晶能力,促进析晶过程。

2)保护渣结晶动力学表明,Avrami指数n与反应速率常数对数值ln$K$均呈上升趋势,其中K值的变化直接反映结晶速度的快慢,K值越大则结晶速度越快,提升碱度有助于加速保护渣结晶。

3)随着碱度升高,熔化区间增大,熔化温度逐步增加,完全结晶温度在碱度为1.25时达到峰值后逐步下降至1 208.08 ℃。

4)为实现超高拉速薄板坯连铸保护渣的良好传热性能,建议将$CaO-SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$基保护渣的碱度控制在1.35左右,保证结晶性能与热学稳定性。

参考文献:

[1] 朱苗勇,魏国,储满生.现代冶金工艺学—钢铁冶金卷[M].北京:冶金工业出版社,2022.

[2] 毛新平.钢铁工业生态化发展战略[C]//中国钢铁工业"十三五"科技创新成果展,北京:冶金工业出版社,2021:10.

[3] 杨杰,姚海明,郝占全.薄板坯连铸高拉速技术研究[J].连铸,2016,41(5):471.

[4] 邓小旋,潘宏伟,季晨曦,等.常规低碳钢板坯的高速连铸工艺技术[J].钢铁,2019,54(8):70.

[5] 杨晓江.唐钢薄板坯连铸高拉速技术优化研究[J].连铸,2016,41(5):21.

[6] 钱学成,隗和明,董伟,等.连铸结晶器用保护渣性能研究现状[J].机械工程与自动化,2025,54(2):224.

[7] 杨洪英,吕建芳,金哲男,等.含铅玻璃对高铅渣还原性能和熔渣特性的影响[J].中国有色金属学报,2018,28(7):1462.

[8] KROMHOUT J A.Mould powder development for continuous casting of steel[J].Transactions of the Indian Institute of Metals,2013,66(5):587.

[9] 吴豪,蔡兆镇,牛振宇,等.薄板坯连铸结晶器铜板热力行为[J].中国冶金,2021,31(12):79.

[10] 汪水泽,高军恒,吴桂林,等.薄板坯连铸连轧技术发展现状及展望[J].工程科学报,2022,44(4):534.

[11] 迟景灏,甘永年.连铸保护渣[M].沈阳:东北大学出版社,1992.

[12] HIRAKI S,NAKAJIMA K,MURAKAMI T.et al.Influence of mold heatfluxes on longitudinal surface cracks during high speed continuouscasting of steel slab [C]//Steelmaking Conference Proceedings,Chicago:Iron and Steel Society,1994 :397.

[13] MILLS K C,FOX A B,LI Z,et al.Performance and prop - erties of mould fluxes[J].Ironmaking and Steelmaking,2005,32(1):26.

[14] 陈剑.连铸结晶器保护渣的析晶行为及结构研究[D].武汉:武汉理工大学,2019.

[15] 邓小旋,潘映性,季晨曦,等.常规低碳钢板坯的高速连铸工艺技术[J].钢铁,2019,54(8):70.

[16] 王欢,唐萍,文光华,等.Li_2O对高铝钢保护渣结晶行为及渣膜传热的影响[J].北京科技大学学报,2011,33(5):544.

[17] LI L P,WANG X H,DENG X X,et al. Process and quality control during high speed casting of low carbon conventional slab[J].Journal of Iron and Steel Research International,2015,22(1):1.

[18] 张江浩,元捷,刘承军,等.Li_2O对$CaO-Al_2O_3$基保护渣结晶性能的影响[J].钢铁研究学报,2022,34(11):1211.

[19] CHEN J,WANG W,ZHOU L,et al.Effect of Al_2O_3 and MgO on crystallization and structure of $CaO-SiO_2-B_2O_3$-based fluorine-free mold flux[J].Journal of Iron and Steel Research International,2020,27(12):1485.

[20] 徐鹏,朱先营,包秀芝,等.超高碱度保护渣在薄板坯中碳钢连铸中的应用[C]//2014年全国炼钢—连铸生产技术会论文集,唐山:中国金属学会,2014:443.

[21] 赵和明,潘新红,袁静.保护渣碱度对薄板坯结晶器平均热流量的影响[J].连铸,2016,41(3):23.

[22] 袁志鹏,朱立光,韩毅华,等.碱度对高速薄板坯保护渣结晶性能的影响[J].中国冶金,2023,33(1):47.

[23] 袁志鹏.基于性能协同机制的高拉速薄板坯连铸保护渣的研究[D].唐山:华北理工大学,2022.

[24] 张磊.$CaO-Al_2O_3$基非反应型保护渣熔体结构与结晶行为的研究[D].长沙:中南大学,2022.

[25] 耿娜瑶.酶促厌氧污泥水解研究[D].大连:大连海事大学,2017.

[26] YANG K,GUAN R,ZENG H B H,et al. Influence of substituting CaO with SrO on the crystallization behavior of $CaO-SiO_2$ based continuous casting mold fluxes [J]. Ceramics International,2025,51(14):19449.

[27] 申慧强,张海辉,杨之焯.Y_2O_3对$CaO-Al_2O_3$基保护渣非等温结晶行为的影响[J].江西冶金,2025,45(2):83.

[28] CHRISTIAN J W. The theory of transformations in metalsandalloys[J]. Materials Today,2003,6(3):53.

(责任编辑:祁鑫)

硅晶片化学机械抛光液研究进展*

张聪[1],张光莹[2],李佩悦[3],魏奎先[1,2]
(1.昆明理工大学 云南省硅工业工程研究中心,云南 昆明 650093;2.昆明理工大学 冶金与能源工程学院,云南 昆明 650093;3.中建材玻璃新材料研究院集团有限公司,安徽 蚌埠 233010)

摘 要:化学机械抛光作为目前唯一能够实现硅晶片表面全局平坦化的技术,在芯片和晶体管、集成电路等半导体器件制造中具有非常重要的地位。化学机械抛光抛光液能够满足集成电路制造中对表面平整度、粗糙度和杂质含量等方面的严格要求。主要对国内外半导体化学机械抛光抛光液市场规模、行业发展现状和磨料的技术指标与分类进行了总结,还介绍了不同种类磨料在化学机械抛光中的应用策略,旨在为半导体制备中化学机械抛光抛光液的选择和后续研究提供参考依据。

关键词:硅晶片; 化学机械抛光; 抛光液; 磨料;添加剂
中图分类号:TN405 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2026)03-0261-06 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.007

Research progress on chemical mechanical polishing slurries for silicon wafers

ZHANG Cong[1], ZHANG Guangying[2],LI Peiyue[3],WEI Kuixian[1,2]
(1.Yunnan Silicon Industry Engineering Research Center, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. School of Melallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 3. Research Institute for Advanced Glass Materials, China National Building Material (Group) Co., Ltd., Bengbu 233010, China)

Abstract: Chemical mechanical polishing (CMP) presently stands as the exclusive technology capable of attaining global planarization on silicon wafer surfaces, thereby occupying a pivotal position in the fabrication of semiconductor devices, including chips, transistors, and integrated circuits. The CMP polishing slurry is designed to fulfill the rigorous demands concerning surface planarity, roughness, and impurity evels in integrated circuit manufacturing processes. This paper offers a comprehensive summary of the market scale, current industry development status, as well as the technical specifications and categorization of abrasives utilized in semiconductor CMP polishing slurry, both domestically and abroad. Furthermore, it elucidates the application strategies for various abrasive types within CMP, with the objective of providing a valuable reference for the selection and subsequent research endeavors pertaining to CMP polishing slurry in semiconductor preparation.

Key words: silicon wafer; chemical mechanical polishing; CMP slurry; abrasives; additives

硅晶片是制造芯片和晶体管、集成电路等半导体器件的基础衬底材料,平坦化质量是评价半导体

* **基金项目:**国家自然科学基金面上项目(52274300)。
作者简介:张聪,男,工学博士,助理研究员。
通讯作者:魏奎先,男,工学博士,教授,E-mail:kxwei@kust.edu.cn
收稿日期:2026-03-18

器件表面质量最重要的参数。目前，化学机械抛光（Chemical Mechanical Polishing，CMP）是唯一可以满足全局平面化需求的技术。在化学机械抛光（CMP）过程中，抛光液是决定加工效果的关键因素之一。其通过在硅晶片表面构建化学反应产物层，并结合磨料的机械去除作用，实现反应层的协同去除过程，从而获得低缺陷密度的高平整度及超光滑表面[1]。随着人工智能、半导体等产业的飞速发展，对硅晶片CMP抛光液性能要求也越来越严苛。本文对国内外硅晶片CMP抛光液的行业现状及其相关技术指标等进行了综述。

1 CMP抛光液的发展现状

20世纪70年代，半导体技术起步，当时需要能够有效抛光硅片等材料的新型抛光液，CMP抛光液开始进入人们的研究视野。20世纪90年代初期，光刻技术和电子束雕刻技术快速发展，半导体制造工艺达到10 μm级的制造水平，芯片表面精度要求不断提高，CMP抛光液开始在半导体制造业中得到更广泛的关注和应用。

1.1 国内政策支持

长期以来，国内CMP抛光液市场主要由国外企业主导，尤其是在8"和12"的芯片所需的高端抛光液领域，国产化程度较低，对进口产品依赖较为明显。国家为了突破“卡脖子”技术，通过出台《关于推动能源电子产业发展的指导意见》等鼓励政策，多维度构建支撑体系，为提升硅晶片抛光液国产化替代速度提供了强有力的政策保障。

1.2 国内外半导体抛光液行业现状

以美国Cabot，日本Hitachi、Fujifilm、Fujimi为代表的国际厂商，凭借先进制程工艺与专利壁垒占据主导，尤其是在先进制程所需的高端抛光液领域优势显著。当下，光电子产业加速升级，精密光学元件的需求也持续扩大，CMP抛光液从通用型向定制化、高附加值方向迭代，为市场开辟了新的增量空间。图1为全球与中国半导体抛光液市场规模及预测[2]。

从市场规模来看，2024年全球半导体抛光液市场规模达32亿美元，2025年突破35亿美元，到2028年全球市场规模有望攀升至45亿美元，2025~2028年复合年均增长率为9%，发展态势良好。

近年来，国内硅晶片厂持续扩产扩建，CMP抛光液需求持续增长，市场规模逐年提升，由2017年

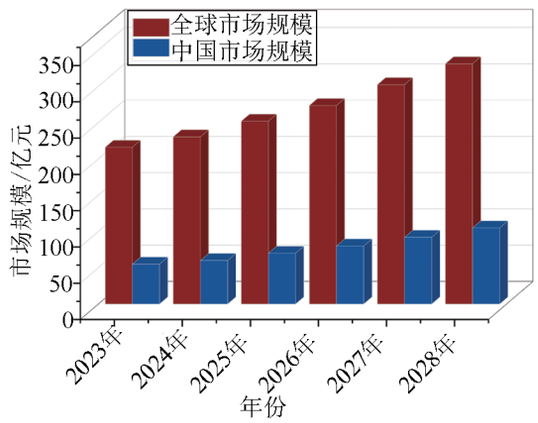


图1 2023-2028年全球与中国半导体抛光液市场规模及预测

Fig.1 Size and forecast of the global and China semiconductor polishing slurry market (2023-2028)

的14.90亿元增长至2023年的29.60亿元，2025年预计达30亿人民币，预计2028年我国半导体抛光液市场规模将达到105亿元，行业需求增速显著高于全球平均增速水平。

1.3 硅晶片抛光液技术指标和种类

硅化学机械抛光液广泛用于单晶硅和多晶硅的抛光，硅粗抛系列产品具有高稀释比，高硅去除效率以及对氧化物和氮化物良好的选择性。硅精抛液系列具有高平坦化能力、低缺陷率、高纯度低污染、选择比可调节、兼容性强、表面易清洗等优点，其技术指标如表1所示。

2 单一磨料半导体CMP抛光液

磨料是硅晶片CMP抛光液最重要的组分，其物理化学性质直接决定着抛光液的抛光性能。磨料的种类相当丰富，如SiO_2、Al_2O_3、Na_2CO_3、CeO_2、SiC等，就不同材料的平面平坦化需求而言，必须选用与之适配的不同磨料。

2.1 SiO_2磨料

SiO_2作为常见的CMP抛光液磨料，硬度与单质硅接近，对基底材料造成的刮伤、划痕较少，具备优异的分散稳定性且不引入金属离子污染。但受限于其较低的去除能力，材料去除率相对偏低。SiO_2的形状一般为球形，其粒度是影响抛光的重要因素，合理控制SiO_2的粒度分布，是提高抛光液性能的关键。当前合成制备纳米SiO_2的工艺已趋于完备，若不添加相应的稳定剂，很难制备出尺寸合适、均

表1 CMP抛光液技术指标

Table1 Technical specifications of CMP polishing slurry

技术指标	相应内容
化学成分	去离子水、磨料、pH值调节剂、氧化剂、抑制剂和表面活性剂等化学成分组成。
磨料	一般包括纳米级SiO_2、Al_2O_3粒子，磨料的粒度、形状和分布对抛光速率、表面粗糙度和抛光均匀性都有显著影响
pH值	pH值是衡量CMP抛光液酸碱度的指标，合适的pH值可以确保抛光液中的各种成分保持稳定，同时也有助于控制抛光过程中的化学反应。
粘度	粘度会影响CMP抛光液的流动性和铺展性，合适的粘度可确保抛光液在抛光过程中均匀分布在待抛光表面
稳定性	CMP抛光液需要具有良好的化学稳定性和物理稳定性，化学稳定性可防止抛光液在存储和使用过程中发生分解或变质；物理稳定性可确保抛光液在抛光过程中保持均匀和稳定的状态。
抛光速率和效果	抛光速率过快可能导致表面粗糙度增加，抛光速率过慢可能影响生产效率。

一且稳定性优异的硅溶胶。孔慧停等[3]对溶胶-凝胶法进行了改进，利用NH_3/NH_4Cl缓冲溶液获得了粒径小、均一且稳定性好的SiO_2，其粒径尺寸为(30.50 ± 1.50) nm，分散系数为0.139，与5%的H_2O_2混合配制成精细抛光液对硅片进行抛光，有效的降低了硅片表面粗糙度(R_a = 0.10 nm)。燕禾等[4]利用气相合成纳米SiO_2，粒径尺寸为(50 ± 20) nm，比表面积为(50 ± 10) $m^2 \cdot g^{-1}$，粒径均匀且具有良好的稳定性。

2.2 Al_2O_3磨料

Al_2O_3表面细腻，质地坚硬，可以有效去除硬质材料表面的突出部分。其中，α-Al_2O_3的强度、硬度、电阻率均比较高，为菱形六面体状，密排结构活性低，热稳定性优异，不易与多数化学物质发生反应，在硅晶片CMP过程中能够保持抛光液的寿命，且成本相对较低。与其他高级磨料相比，α-Al_2O_3磨料表面容易带有正电荷或负电荷，从而产生静电引力、范德华力等分子间作用力，在抛光液中较易产生团聚现象，如图2所示。

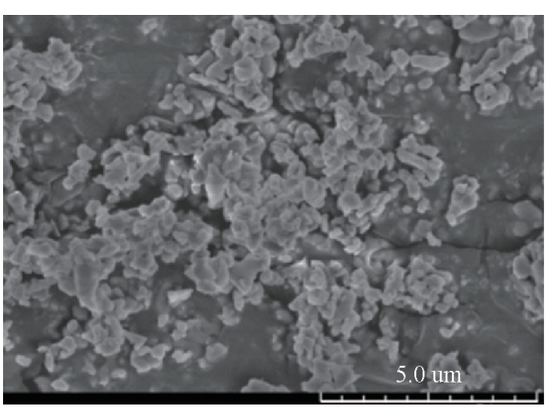


图2 α-Al_2O_3颗粒SEM图

Fig.2 SEM diagram of α-Al_2O_3 particles

围绕Al_2O_3磨料在CMP中的应用特性，相关研究已开展了多方面探讨。ZARUDI等[5]指出Al_2O_3磨料在工艺控制不当条件下易导致抛光表面产生划痕。ESTRAGNAT等[6]通过构建含Al_2O_3的抛光体系，实现了约30 nm/min的材料去除率。陈志刚等[7]对纳米CeO_2、Al_2O_3及SiO_2磨料进行了对比研究，发现三者均具有良好的抛光性能，但纳米Al_2O_3在表面粗糙度控制方面表现相对较弱。

2.3 CeO_2磨料

Ce为稀土元素，具有适中的硬度及可变价态特性，其不同价态间易转化，促进表面物质氧化或络合，抛光速率高。但其粘度大、选择性差，在硅晶片CMP制程中容易损伤表面且难以清洗。CeO_2磨粒粒径分布不均匀且随Ce^{3+}浓度升高而增大，如图3所示。

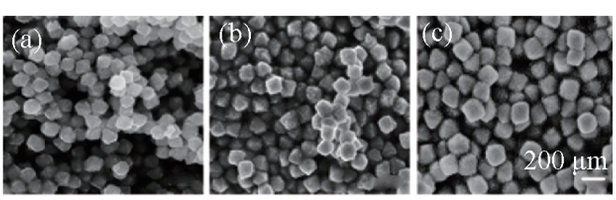


图3 不同Ce^{3+}浓度下制备样品的SEM图[8]

Fig. 3 SEM diagrams of samples prepared at different Ce^{3+} concentrations[8]

(a)0.05 mol/L；(b)0.10 mol/L；(c)0.15 mol/L。

SONG等[9]开展了含CeO_2磨料碱性浆料的硅晶片抛光实验，发现材料去除率随CeO_2浓度增加而提升，并在约3%浓度条件下达到最佳。戴蒙姣等[10]利用溶剂热法制备亚微米级CeO_2，并探讨了Ce^{3+}浓度及醇-水体积比对其性能的影响。结果表明，在Ce^{3+}浓度为0.10 mol/L、醇水体积比为3∶1时，CeO_2颗粒尺寸适中且分布均匀，从而实现了较优的抛光效果(MRR为287 nm/h，表面粗糙度为0.243 nm)。

CHEN等[11]研究了锆(Zr)和钆(Gd)掺杂的多孔纳米CeO_2颗粒,制备的复合CeO_2磨料可以获得超低的表面粗糙度(R_a=0.11~0.14 nm)。

3 CMP抛光液的添加剂

CMP抛光液想要具有优异的抛光性能,氧化剂、pH调节剂等组分的含量也十分重要。

3.1 氧化剂

氧化剂通过在硅晶片表面构建一层低结合强度的氧化反应层,并与磨料的机械去除作用协同,实现对材料的高效去除,从而获得高质量的全局平坦化效果。H_2O_2是最常见的氧化剂之一,在提高抛光效率的同时不会产生有害物质[1]。宋恩敏等[12]研究发现H_2O_2浓度在0 %~1.0 %时,硅片MRR随H_2O_2浓度的增大而增大,表面粗糙度则逐渐减小;当H_2O_2浓度高于1.0 %时,抛光效果变差。WEN等[13]通过分子动力学模拟分析了水相H_2O_2体系中SiO_2磨粒与Si基底的相互作用。结果显示,界面区域易形成Si—O—Si键,同时界面摩擦力增大,从而增强CMP过程中的材料去除能力。WANG等[14]使用Al_2O_3和CeO_2磨粒与氧化剂H_2O_2,在碱性抛光液中对硅片进行化学机械抛光,表明两种磨料下,较高的抛光液流速或氧化剂浓度都能提高MRR。

3.2 pH值调节剂

抛光液pH值的大小会对硅片表面的生成物、材料的去除以及抛光液的黏性等产生影响[15]。pH调节剂可分为无机酸类、有机酸类、无机碱类和有机碱类4种类型。酸性抛光液对设备腐蚀性强且污染环境,因此,碱性抛光液使用较多[12]。杨金波等[16]研究有机碱和无机碱KOH 2种抛光液的pH调节剂对硅片材料去除率的影响表明,当采用有机碱调节时,在pH值为10.85时得到最大的抛光速率。LIU等[17]以小尺寸SiO_2作为磨粒对硅片进行抛光时,采用多胺类有机碱调节pH值,抛光速率可达到200 nm/min且减少了表面损伤。王亮亮等[18]分别配制不同碱含量的抛光液对硅片进行CMP抛光发现,当碱含量在0.2%~0.4%时,表面质量较好;当碱含量超过0.4%时,晶片表面将会产生桔皮现象,表面质量较差。陶琴等[19]在CMP抛光液中加入了2种不同的碱,当2种碱含量分别为8%和3%时,抛光液实现了高抛光速率并得到了低粗糙度无划痕的光滑表面。

3.3 分散剂

分散剂的引入旨在降低磨料颗粒在溶液中的团聚倾向,提高其在抛光液中的分散均匀性及稳定性。按照其化学组成与作用机理,可将分散剂划分为无机分散剂、有机小分子分散剂和高分子分散剂3类。其中,无机分散剂(如六偏磷酸钠、硅酸钠及硼砂等)主要依赖表面电荷调控机制实现颗粒的稳定分散;有机小分子分散剂(聚乙二醇、烷基苯磺酸盐、季铵盐等)通过空间位阻效应和电荷平衡原理共同作用以实现分散效果;高分子分散剂(聚丙烯酸钠、聚乙烯醇及聚马来酸等)主要依赖于磨粒表面的吸附行为和空间位阻效应。在实际应用中,选择合适的分散剂至关重要,在高精度表面质量要求、多种影响因素或特殊材料抛光时,综合考虑材料的化学性质、pH值、温度以及磨粒类型等因素,混合分散剂更为合适。YANG等[20]在CMP抛光液中添加了HEC对硅晶片进行抛光,结果表明HEC降低了硅晶片抛光过程雾度,HEC浓度也会影响硅和磨料的界面。宋恩敏等[21]探究了CMP抛光液中添加GC和PEG添加剂对抛光性能的影响,添加GC可增大硅片的材料去除率,添加PEG可减小硅片的材料去除率,但会降低硅片表面粗糙度。

4 新型复合磨粒抛光液

随着抛光质量与效率要求的不断提升,单一磨料已难以同时满足相关需求,促使研究者开展新型复合磨料的开发。

4.1 混合型磨粒

混合磨粒主要利用磨粒的不同物理化学性质,在研抛过程中将2种或多种不同材质和粒径磨粒按一定比例添加进抛光液,调节提升CMP抛光液的抛光性能。

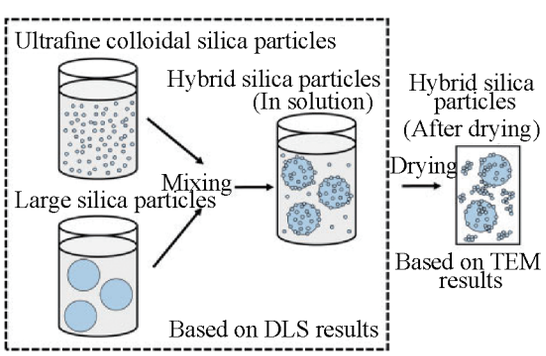


图4 混合磨粒合成示意图[22]

Fig.4 Synthetic diagram of mixed abrasive particles[22]

JINDAL 等[23-24]研究了大粒径 Al_2O_3 与小粒径 SiO_2、CeO_2 磨粒的混合体系。结果表明，小粒径磨粒可吸附于 Al_2O_3 表面形成复合结构，从而在抑制颗粒团聚的同时，发挥其较高的化学活性，进一步提升研抛性能。WANG 等[25]在配置了含 Al_2O_3 和 ZrO_2 磨料的混合抛光液抛光 SiC，当抛光液中添加的 Al_2O_3 和 ZrO_2 的质量相差无几时，可有效的提高 4H-SiC 的 CMP 抛光液性能，具有更高的材料去除率和优异的表面质量。WANG 等[26]发现将粒径分别为 10 和 60 nm 的 2 种粒径 SiO_2 磨料混合，可以提高硅片的材料去除率。混合磨粒在提高抛光效率方面具有积极作用，然而针对不同粒径、形貌及材料类型磨粒组合对抛光性能影响的内在规律，尚未形成统一且清晰的认知[8]。

4.2 掺杂型复合磨粒

掺杂型复合磨粒通过在基体磨粒中引入金属元素形成，其能够同时发挥掺杂改性与结构变化的协同作用，进而获得更优的抛光性能[27]。COOK[28]认为，利用 CeO_2 磨料进行 CMP 抛光过程中，CeO_2 磨料表面 Ce^{3+} 浓度会影响到 CMP 工艺的效率，向 CeO_2 中掺杂 3 价稀土和金属离子可以促进 Ce^{4+} 向 Ce^{3+} 的转化，Ce^{3+} 位点会产生氧空位，所形成的氧空位可与水反应并生成表面羟基，进而提高 CeO_2 的摩擦化学活性，加速抛光表面软化层的动态形成和去除。KIM 等[29]通过改进的水热合成方式，以 $CeCl_3\cdot 7H_2O$ 和 $LaCl_3\cdot 7H_2O$、$NdCl_3\cdot 7H_2O$ 为原料，NH_4OH 为沉淀剂，制备了不同掺杂浓度的 La 系元素（La 和 Nd）的 CeO_2 颗粒。抛光结果显示，该类复合磨料具有较优的材料去除性能。代三威等[30]通过在 SiO_2 表面掺杂 Y^{3+} 以此改变 SiO_2 颗粒的 Zeta 电位，增大了 SiO_2 颗粒与 ZrO_2 陶瓷之间的接触概率，有效的提高了 CMP 抛光液的材料去除率。

4.3 包覆型磨料复合抛光液

包覆型磨料是指通过粘结剂等手段将磨粒构筑于核心载体表面所形成的一类复合磨料结构。其内核多为大粒径磨粒或化合物，主要起支撑作用；外壳为附着于内核表面的细小磨粒或功能层，主导材料去除过程。该结构在物理与化学作用上表现出协同效应[27]。特别是对于硬度低、化学反应活性高，且表面形貌不规则、易团聚的磨料，往往容易造成表面损伤，因此可作为一些软质磨粒的外壳。这样既能利用内核控制磨料的形貌尺寸，提高其水溶性和分散性，又能够获得所需的表面及其高效抛光特性。

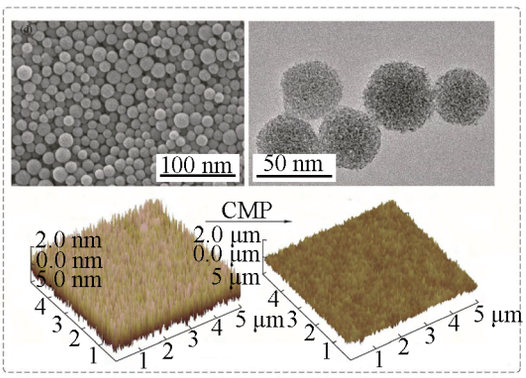


图 5 核/壳结构的 $mSiO_2$ / CeO_2 复合颗粒及其 CMP 性能[31]

Fig.5 Core / shell structured $mSiO_2$ / CeO_2 composite particle and its CMP performance[31]

GAO 等[32]通过原位预沉积方法制备了 PS/CeO_2-TiO_2 核-壳磨料。并在紫外光辅助条件下实现了显著提升的材料去除率（最高达 1.223 μm/h，为传统 CeO_2 磨料的 4 倍），但其颗粒均一性存在不足。相比之下，WANG 等[33]构建的 $mSiO_2$/CdS/CeO_2 三元复合磨料具有约 100 nm 的均匀粒径和良好的分布特性，并能够在 PCMP 过程中产生高活性氧物种，促进表面 Si—OH 及 $Si(OH)_4$ 水合层的形成，从而提高材料去除效率。

5 结论

随着集成电路制造水平的不断提升，CMP 材料在类型拓展与用量增长方面均呈现出显著上升趋势，CMP 抛光液的技术指标也需要不断更新和优化，以适应半导体行业的需求。随着平坦化要求的提高与需求的增长，对硅晶片 CMP 抛光液性能要求也越来越严苛，目前对各种组分间化学作用的影响仍然还不够深入，未来希望借助 AI 强大的学习能力和解决问题的能力，不断优化硅晶片 CMP 抛光液的性能。

参考文献：

[1] 严嘉胜，何锦梅，吴少彬，等. 硅晶片化学机械抛光液的研究进展[J]. 广东化工，2023，50(14)：68.

[2] 智研咨询. 中国半导体抛光液行业政策汇总、市场运行态势及投资前景分析[R/OL]. https://baijiahao.baidu.com/s?id=1850903775403280501&wfr=spider&for=pc.

[3] 孔慧停，王海花，陈欢，等. 均一粒径硅溶胶的可控合成及其在化学机械精抛光中的应用[J]. 当代化工研究，

2023, 21: 113

[4] 燕禾, 吴春蕾, 段先健, 等. 基于纳米二氧化硅浆料的化学机械抛光研究 [J]. 材料研究与应用, 2024, 18(4): 674

[5] ZARUDI I, HAN B S. Deformation and material removal rate in polishing silicon wafers [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 140(1-3): 641.

[6] ESTRAGNAT E, TANG G, LIANG H, et al. Experimental investigation on mechanisms of silicon chemical mechanical polishing [J]. Journal of Electronic Materials, 2004, 33(4): 334.

[7] 陈志刚, 陈杨. 纳米磨料硬度对超光滑表面抛光粗糙度的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(7): 1075.

[8] 燕禾, 吴春蕾, 唐旭福, 等. 化学机械抛光技术研究现状及发展趋势 [J]. 材料研究与应用, 2021, 15(4): 432.

[9] SONG X L, XYU D Y, ZHANG X W, et al. Electrochemical behavior and polishing properties of silicon wafer in alkaline slurry with abrasive CeO_2 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(1): 178.

[10] 戴蒙姣, 陈国美, 倪自丰, 等. 均一亚微米级氧化铈抛光粉的制备[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2022, 42(4): 428.

[11] CHEN A, WANG S R, PAN J, et al. Development of Zr-and Gd-doped porous ceria ($pCeO_2$) abrasives for achieving high-quality and high-efficiency oxide chemical mechanical polishing [J]. Ceramics International, 2022, 48(10): 14039.

[12] 宋恩敏.单晶硅化学机械抛光液组分优化及其作用机理研究[D].无锡: 江南大学,2022.

[13] WEN J, MA T, ZHANG W, et al. Atomistic mechanisms of Si chemical mechanical polishing in aqueous H_2O_2: ReaxFF reactive molecular dynamics simulations [J]. Computational Materials Science, 2017,131:230.

[14] WANG Y, ZHANG L, BIDDUT A. Chemical effect on the material removal rate in the cmp of silicon wafers [J]. Advanced Materials Research, 2011,126-128, 511.

[15] 徐嘉慧, 康仁科, 董志刚, 等. 硅片化学机械抛光技术的研究进展. 金刚石与磨料磨具工程 [J]. 2020,40(4):24.

[16] 杨金波, 刘玉岭, 刘效岩, 等. pH值调节剂对Si片CMP速率的影响[J]. 微纳电子技术, 2010, 47(10): 643.

[17] LIU Y L, ZHANG K L, WANG F, et al. Investigation on the final polishing slurry and technique of silicon substrate in ULSI[J]. Microelectronic Engineering, 2003, 66(1-4): 438.

[18] 王亮亮, 路新春, 潘国顺, 等. 硅片化学机械抛光中表面形貌问题的研究[J]. 润滑与密封, 2006(2): 66.

[19] 陶琴, 王振扬, 王同庆. 硅衬底化学机械抛光液的循环使用性能 [J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(7): 480.

[20] YANG J, LU S B, WANG H B, et al. Effects of HEC concentration on silicon polishing [J]. Silicon, 2019, 11(4): 2059.

[21] 宋恩敏, 卞达, 徐浩, 等. 碳酸胍和聚乙二醇对单晶硅片CMP的影响 [J]. 固体电子学研究与进展, 2022, 42(1): 63.

[22] BUN-ATHUEK N, TAKAZAKI H, YOSHIMOTO Y, et al. Effects of mixed ultrafine colloidal silica particles on chemical mechanical polishing of sapphire [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2018, 57(7): 07MD03.

[23] JINDAL A, HEGDE S, BABU SV. Chemical mechanical polishing of dielectric films using mixed abrasive slurries [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2003, 150(5): G314.

[24] JINDAL A, HEGDE S, BABU SV. Chemical mechanical polishing using mixed abrasive slurries [J]. Electrochem Solid State Letters, 2002, 5(7): G48.

[25] WANG W T, ZHANG B G, SHI Y H, et al. Improved chemical mechanical polishing performance in 4H-SiC substrate by combining novel mixed abrasive slurry and photocatalytic effect [J]. Applied Surface Science, 2022, 575: 151676.

[26] WANG H X, ZHAO Q, XIE S F, et al. Effect of abrasive particle size distribution on removal rate of silicon wafers [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2020, 9(12): 124001.

[27] 周兆锋, 洪捐, 黄传锦. 超精密表面研抛磨粒的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(3): 1007.

[28] COOK L M. Chemical processes in glass polishing [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990, 120(1-3): 152.

[29] KIM E C, LEE J W, BAE C W, et al. Effects of trivalent lanthanide (La and Nd) doped ceria abrasives on chemical mechanical polishing [J]. Powder Technology, 2022, 397: 117025.

[30] 代三威,雷红,付继芳. Y^{3+}掺杂二氧化硅磨料的合成及其在氧化锆陶瓷中的化学机械抛光行为[J]. 上海大学学报(自然科学版),2024,30(1):31.

[31] 马家辉,程洁,陈金池,等.芯片化学机械抛光中磨料技术研究进展[J].中国表面工程, 2025, 38(5): 34.

[32] GAO B, ZHAI W J, ZHAI Q, et al. Novel polystyrene/CeO_2-TiO_2 multicomponent core/shell abrasives for high-efficiency and high-quality photocatalytic-assisted chemical mechanical polishing of reaction-bonded silicon carbide [J]. Applied Surface Science, 2019, 484: 534.

[33] WANG M H, MU Z Y, WANG T Y, et al. Double-layered core-shell heterostructures of $mSiO_2$@CdS@CeO_2 abrasive systems toward photochemical mechanical polishing (PCMP) applications[J]. Applied Surface Science, 2023, 614: 156274.

(责任编辑:祁鑫)

石墨基吸附剂的制备及其从低浓度稀土溶液中高效吸附La^{3+}研究*

刘嘉铭[1],陈紫良[1],何世伟[2,4],冯诗晨[1],刘智勤[1],夏思雨[1],肖燕飞[1,2,3]
(1.江西理工大学 冶金工程学院,江西 赣州 341000;2.自然资源部离子型稀土资源与环境重点实验室,江西 赣州 341000;3.离子型稀土资源开发与应用教育部重点实验室,江西 赣州 341000;4.安徽工业大学 冶金工程学院,安徽 马鞍山 243002)

摘要:为高效回收低浓度稀土溶液中的镧离子,以天然鳞片石墨为原料,制备膨胀石墨(EG)与氧化石墨烯(GO),系统考察两种材料对水溶液中La^{3+}的吸附性能。结果表明:EG对La^{3+}的吸附能力极弱,15.00 mg·L^{-1}低浓度下吸附量仅2.28 mg·g^{-1},无实际应用价值;GO对La^{3+}的吸附性能优异,在98.50 mg·L^{-1}初始浓度下,最大平衡吸附量可达78.52 mg·g^{-1}。吸附过程符合Langmuir等温吸附模型,以单分子层吸附为主。15~55 ℃范围内吸附为自发吸热过程,ΔG^{o}值为-22.25~-27.13 kJ·mol^{-1},吸附机制以化学吸附为主。经5次连续吸附—解吸循环后,GO对La^{3+}的吸附效率仍保持91.90%,解吸效率达90.60%,具有优异的循环再生性能。研究证实GO在低浓度稀土离子富集回收领域具有良好的应用潜力,为稀土尾水资源化处理的高效吸附剂开发提供实验参考与理论支撑。

关键词:稀土离子吸附;膨胀石墨;氧化石墨烯;La^{3+};资源循环
中图分类号:TF845 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2026)03-0267-10 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.008

Preparation of graphite-based adsorbents and study on their high-efficiency adsorption of La^{3+} from low-concentration rare earth solutions

LIU Jiaming[1], CHEN Ziliang[1], HE Shiwei[2,4], FENG Shichen[1], LIU Zhiqin[1], XIA Siyu[1], XIAO Yanfei[1,2,3]
(1. School of Metallurgical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Key Laboratory of Ionic Rare Earth Resources and Environment, Ministry of Natural Resources, Ganzhou 341000, China; 3. Key Laboratory of Development and Application of Ionic Rare Earth Resources, Ganzhou 341000, China; 4. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: To achieve efficient recovery of lanthanum ions from low-concentration rare earth solutions, expanded graphite (EG) and graphene oxide (GO) were prepared using natural flake graphite as the raw material in this study. The adsorption performance of the two materials towards La^{3+} in aqueous solution was systematically investigated. The results show that EG has an extremely weak adsorption capacity for La^{3+}, with an adsorption amount of only 2.28 mg·g^{-1} at the low concentration of 15 mg·L^{-1}, which has no practical applica-

* **基金项目:**国家自然科学基金(52564051);江西省自然科学基金重点项目(20232ACB204014);自然资源部离子型稀土资源与环境重点实验室开放基金(2022IRERE203);江西理工大学大学生创新创业训练计划资助项目(S202510407013、S20241040705)。
作者简介:刘嘉铭,男,副教授。
通讯作者:肖燕飞,男,教授,E-mail:xiaoyanfei0906@163.com
收稿日期:2026-03-20

tion value. In contrast, GO exhibits excellent adsorption performance for La^{3+}, with a maximum equilibrium adsorption capacity of up to 78.52 $mg\cdot g^{-1}$ at the initial concentration of 98.50 $mg\cdot L^{-1}$. The adsorption process conforms to the Langmuir isotherm adsorption model, dominated by monolayer adsorption. The adsorption is a spontaneous endothermic process in the temperature range of 15~55 °C, with ΔG° values ranging from −22.25 to −27.13 $kJ\cdot mol^{-1}$, and the adsorption mechanism is mainly chemisorption. After 5 consecutive adsorption−desorption cycles, the adsorption efficiency of GO for La^{3+} remains at 91.90%, with a corresponding desorption efficiency of 90.60%, indicating excellent cyclic regeneration performance. This study confirms that GO has good application potential in the enrichment and recovery of low−concentration rare earth ions and provides experimental reference and theoretical support for the development of high−efficiency adsorbents for the resourceful treatment of rare earth tailings.

Key words:rare earth ion adsorption; expanded graphite; graphene oxide; La^{3+}; resources recycling

稀土由17种金属元素组成,因其原子结构特殊性作为国家发展高新技术和国防工业中不可替代的重要原料[1],广泛应用于储能[2]、陶瓷[3]、永磁体[4]、合金[5]、催化[6]等领域。稀土资源在提取过程中不可避免地产生大量低浓度稀土离子尾水,导致稀土资源流失和水体污染[7]。因此,在稀土资源的开发当中,应尽量综合回收稀土废液中残留的有价值的稀土元素。针对低浓度稀土尾水的特点,研究者开发了众多处理技术,如化学沉淀法[8]、离子交换法[9]、电化学法[10]、膜分离法[11]等。相比之下,吸附法凭借操作简便、成本低廉、可再生性强及二次废物少的优势,成为低浓度稀土尾水处理的理想方案[12]。吸附法中吸附剂是关键因素,常见有天然沸石[13]、生物炭[14]、黏土矿物[15]和金属有机框架[16]等吸附剂。但这类吸附剂依然存在着吸附容量低、选择性差以及稳定性不可控等缺点。

石墨作为高稳定的碳基材料,在吸附、新能源、材料等领域得到广泛应用;膨胀石墨(EG)与氧化石墨烯(GO)作为石墨的两大核心衍生物,凭借独特的结构优势,在吸附分离领域展现出广阔的应用前景。EG经化学插层或高温膨化处理后,体积可膨胀数百倍,形成独特的蠕虫状多孔结构,具有孔隙率高、堆积密度低、传质通透性好、比表面积大等优势,早期多用于油类污染物与有机染料的吸附去除[17-18]。近年来,EG还被用于重金属的高效吸附,通过简单改性从而实现对铅、镍等金属离子的高效富集回收[19],证实了其对金属阳离子的良好吸附能力。但目前EG在稀土离子吸附富集领域的相关研究仍鲜有报道,其对稀土元素的吸附性能与作用机制尚不明确。GO是一类具有蜂窝状晶格结构的二维片状碳材料,该材料以天然石墨为原料,通过强氧化剂在酸性体系中进行插层氧化,在片层表面与边缘引入大量羧基、环氧基、羟基等含氧官能团,扩大石墨层间距后经剥离制得[20]。作为热门的二维纳米碳材料,GO具有超高比表面积、良好的亲水性与水分散性,其表面丰富的含氧官能团可与稀土离子发生配位络合作用,实现以化学吸附为主导的高效富集[21]。

为了验证氧化石墨烯能够实现对于稀土的有效吸附,CARR等[22]制备了氧化石墨烯薄膜并在不同pH下表征,结果表明在pH为9的条件下对稀土元素的吸附容量大大提升。TAO等[23]对氧化石墨烯进行羧基化改性处理,改性后材料对Nd^{3+}的最大吸附量达到143.30 $mg\cdot g^{-1}$。El-SHAZLY等[24]制备氧化石墨烯并用于从独居石矿石中回收稀土金属,Eu(III)在GO上的吸附容量为59.81 $mg\cdot g^{-1}$,反应符合化学吸附,在独居石浸出液中,稀土元素的初始浓度为1 149.57 $mg\cdot L^{-1}$,吸附效率为69.03%,最终洗脱后得到的回收率为20.32%。因此,氧化石墨烯作为吸附材料拥有对稀土元素的绿色高效回收能力,是实现低浓度稀土离子富集的有效途径。

研究分别采用化学插层法与Hummers法制备了膨胀石墨和氧化石墨烯吸附剂,并将其应用于水溶液中La^{3+}的吸附回收。通过多种表征技术系统分析了两种材料的微观形貌、物相结构与表面化学性质,系统考察了初始浓度、溶液pH、吸附时间及反应温度等关键参数对GO吸附行为的影响,并开展了吸附-解吸循环性能研究。结果表明,GO对La^{3+}的吸附效果显著优于EG,可实现低浓度镧离子的高效富集与回收。本研究可为低浓度稀土尾水的治理及高性能石墨基吸附材料的设计与应用提供试验依据与理论参考,进而推动稀土资源的绿色化、高效化与循环化利用。

1 研究方法

1.1 试验原料及设备

试验原料：试验所用天然鳞片石墨（≥99.9% metals basis，粒径325目）购自阿拉丁试剂有限公司（上海）。H_2SO_4、$La_2(SO_4)_3\cdot 9H_2O$、H_2O_2、C_2H_5OH 均购自西陇科学股份有限公司，HNO_3、$KMnO_4$、$NaNO_3$、HCl、NaOH 则购自国药集团化学试剂有限公司，上述试剂均为分析纯。试验用水为去离子水。

试验设备：电子分析天平、恒温水浴锅、IKA 搅拌器、试验室 pH 计、恒温摇床、高速冷冻离心机、冷冻干燥机、X 射线衍射仪、电感耦合等离子发射光谱仪等。

1.2 石墨基材料的制备

1.2.1 EG 的制备

采用低温化学聚合法，将 20 mL 77.50% 的 H_2SO_4 置于磁力搅拌器，加入 1.50 g $KMnO_4$ 和 1.00 g 鳞片石墨，搅拌混合物 90 min。接下来，逐滴加入 30 mL 30% H_2O_2 以完成扩增过程。24 h 后，用去离子水反复洗涤抽滤，并在室温下干燥 12 h 得到 EG。

1.2.2 GO 的制备

采用 Hummers 方法，将 1.25 g 鳞片石墨和 0.75 g $NaNO_3$ 置于 250 mL 烧瓶中，取 30 mL H_2SO_4 加入烧瓶中，在冰浴条件下搅拌 30 min。继续在低温下，添加 5 g $KMnO_4$ 分 4 次加入，添加结束后，将体系在 35 ℃下反应 2 h。在烧瓶中加入 150 mL 去离子水，将温度上升 95 ℃反应 1 h。把温度降至 70 ℃，加入 4~15 mL 30% H_2O_2。产物冷却至室温后，经 HCl 离心洗涤至 $BaCl_2$ 检测无沉淀，再用去离子水洗至中性。最后真空冷冻干燥 24 h，得到 GO 粉末样品。

1.3 吸附试验过程

1.3.1 稀土离子母溶液的配制

称取一定量的 $La_2(SO_4)_3\cdot 9H_2O$ 于 100 mL 烧杯中，加入适量去离子水搅拌至完全溶解；将溶液全部转移至 1 L 容量瓶中，采用 0.10 mol·L^{-1} 稀硫酸溶液调控体系 pH，并用对应 pH 值的稀硫酸溶液定容至刻度线，摇匀后得到质量浓度为 1 g·L^{-1} 的 La^{3+} 标准母液，后续试验均采用该母液逐级稀释配制目标浓度的稀土溶液。

1.3.2 吸附等温线

在吸附等温线研究中，将不同浓度的 10 mL La^{3+} 溶液和 5 mg GO 加入锥形瓶中，将其置于 25 ℃恒温摇床中，在 200 rpm 下振荡 30 min 以达平衡。平衡达到后，测定溶液中稀土离子的浓度，计算吸附率和吸附量方式，如式(1)和(2)所示：

$$\text{吸附率} = \frac{c_0 - c_t}{m} \times 100\% , \tag{1}$$

$$\text{吸附量} = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{m} . \tag{2}$$

c_0 和 c_t 分别为水相的初始和在时间 t 时溶液中剩余的离子浓度，mg·L^{-1}。Langmuir 模型和 Freundlich 模型计算公式，如式(3)和(4)所示：

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e}, \tag{3}$$

$$q_e = K_F c_e^{\frac{1}{n}} . \tag{4}$$

上式中，最大吸附容量为 q_e，mg·g^{-1}；La^{3+}（mg·L^{-1}）为平衡浓度，c_e；Langmuir 常数为 K_L，L·mg^{-1}；与吸附剂吸附亲和力相关的 Freundlich 常数为 K_F（mg·g^{-1}）·（L·mg^{-1}）$^{1/n}$；与吸附性能相关的 Freundlich 常数为 $1/n$（其中 $0 < n < 10$）。

1.3.3 pH 和吸附时间的影响

使用 0.10 mol·L^{-1} 的 H_2SO_4 和 NaOH 溶液调整 La^{3+} 溶液的初始 pH 值在 1.00~7.00 范围内，同时每组的 La^{3+} 浓度保持在 98.50 mg·L^{-1}。每种 pH 条件，加入 5 mg GO 到 10 mL La^{3+} 溶液中，混合液以 200 rpm、25 ℃在恒温摇床中摇晃 30 min。

将 5 mg 的 GO 掺入到 10 mL 初始浓度为 98.50 mg·L^{-1} 的 La^{3+} 溶液中，放入 25 ℃恒温摇床中，以 200 rpm 转速在 1~120 min 内分别取样，测量溶液中元素离子的浓度，利用式(2)可计算平衡吸附量。

1.3.4 吸附温度

将 5 mg GO 和 10 mL La^{3+} 溶液（初始浓度为 98.50 mg·L^{-1}）加入锥形瓶中，以 200 rpm、15~55 ℃搅拌 30 min，达到吸附平衡，热力学计算参数，如式(5)~(8)所示：

$$\Delta G^o = -RT\ln K_{eq}^o, \tag{5}$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o, \tag{6}$$

$$\ln K_{eq}^o = -\frac{\Delta H^o}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^o}{R}, \tag{7}$$

$$K_{eq}^o = 1\,000 \times K_L \times M \times \gamma_{La} . \tag{8}$$

K_L 可以通过式(8)归一化为无量纲平衡常数 K_{eq}^o 方程，从而实现无单位的热力学参数比较。温度 T，K；气体常数 R，8.314 J·K^{-1}·mol^{-1}；吸附平衡常数为 K_{eq}^o 方程；朗缪尔吸附常数 K_L，L·mg^{-1}；镧的摩尔质量 M，g·mol^{-1}，试验条件下 c_0 为 98.50 mg·

L^{-1}。La^{3+}的初始浓度足够低，使得在热力学计算中近似活度系数γ_{La}为1，因此离子间相互作用可忽略。

1.3.5 吸附-解吸循环

在每个循环中，将5 mL浓度为50 mg·L^{-1}的La^{3+}溶液以及5 mL浓度0.50 mol·L^{-1}的HCl分别与15 mg GO混合，然后在25 ℃下以200 rpm振荡30 min，振荡后将溶液离心，从而达到吸附和解吸目的。GO的吸附-解吸过程循环进行5次，解吸率如式(9)所示：

$$D = \frac{c_d V_d}{(c_0 - c_e)V} \times 100\% . \tag{9}$$

水相初始浓度c_0，mg·L^{-1}；吸附后水相浓度c_e，mg·L^{-1}；溶液体积V，mL；溶液中稀土离子残留浓度c_d，mg·L^{-1}；洗脱液体积V_d，mL。

所有试验过程中的上清液用0.22 μm水相针头过滤装置收集，并利用离心机对吸附剂进行了分离、收集进行解吸再生。上清液在含稀硝酸的条件下用规格为10 mL的试管稀释，应用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对水相中稀土离子残留浓度进行测定。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂物相表征

采用X射线衍射仪(XRD)对氧化石墨烯进行物相与晶体结构分析，结果如图1所示。GO在2θ=11.32°处出现了(001)晶面的特征衍射峰，通过布拉格衍射方程($2d \sin\theta = n\lambda$，其中n = 1)计算得到该晶面对应的层间距d约为0.78 nm。层间距变化的核心源于氧化过程中石墨片层的基面与边缘成功接枝了羟基(—OH)、羧基(—COOH)、环氧基(C—O—C)等大量含氧官能团；接枝官能团产生的空间位阻效应、片层间的静电排斥作用，以及水分子的层间共插层效应实现了石墨的氧化剥离与GO的制备。GO扩大的层间距与表面丰富的含氧官能团，可为La^{3+}等稀土离子提供大量吸附活性位点，为其优异的吸附性能奠定了结构基础[25]。

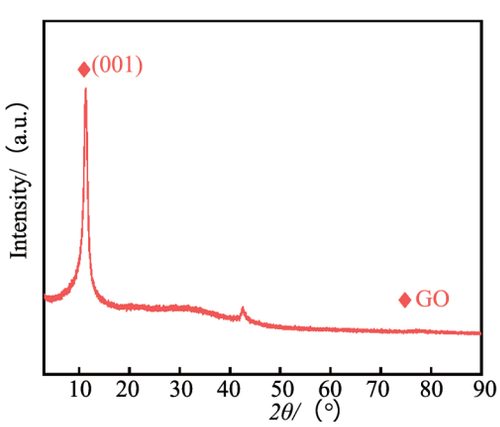


图1 GO的XRD图

Fig. 1 XRD pattern of GO

为进一步明确鳞片石墨是否成功转化为膨胀石墨和氧化石墨烯，采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对所制备的两种石墨基衍生物进行表面官能团表征，检测结果如图2所示。EG在3 696和3 424 cm^{-1}处出现的吸收峰可归因于—OH基团的伸缩振动[26]，1 625 cm^{-1}处的吸收峰则可能归因于EG中C—C双键的伸缩振动模式，1 383和1 178 cm^{-1}处的吸收峰分别对应C—H弯曲振动和C—O的伸缩振动[27-29]。证实鳞片石墨经插层氧化处理后成功膨胀为EG。GO在波数为3 600~3 300 cm^{-1}的宽强峰对应O—H的拉伸振动[30]，1 623和1 064 cm^{-1}特征峰分别由石墨骨架C—C和C—O的伸缩和振动造成。1 726和1 383 cm^{-1}处的特征峰，分别对应羧基的C—O和环氧基的C—OH的伸缩振动[31-33]。证实了鳞片石墨成功被氧化为GO。EG与GO的红外光谱差异，反映出制备工艺不同导致的表面结构与官能团组成差异，为后续吸附性能对比奠定了结构基础。

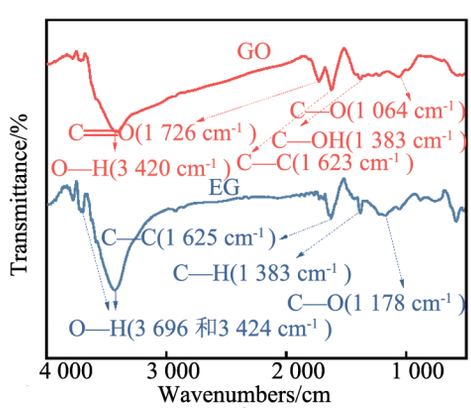


图2 EG及GO的FT-IR图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of EG and GO

采用扫描电子显微镜(SEM)对原料鳞片石墨、制备产物膨胀石墨与氧化石墨烯的微观形貌进行表征分析，结果如图3所示。从图3(a)可知，原料鳞

片石墨呈现典型的片层堆叠结构，片层之间紧密、有序堆砌，无明显孔隙与褶皱，符合天然鳞片石墨的本征形貌特征。由图3(b)可知，鳞片石墨经氧化插层处理后，硫酸分子与硫酸根离子插入石墨层间形成石墨层间化合物，致使原本的片层结构解离，整体形貌变得粗糙，层间距离变大，并且其气体产生的作用力使得石墨片层瞬间膨胀，变成了孔位更多的蠕虫状石墨。由图3(c)可知，鳞片石墨经过氧化作用后粒径大小明显变大，平均粒径都在20 μm以上，呈现为蠕虫状，表面褶皱卷曲。这种多孔且高比表面积的结构能够为吸附离子提供可观的吸附位点。

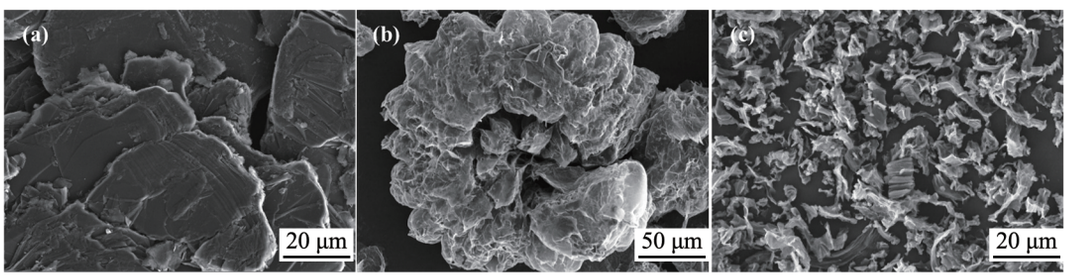


图3　不同材料的SEM图

Fig. 3　SEM images of different materials

(a) 鳞片石墨的SEM图；(b) EG的SEM图；(c) GO的SEM图。

2.2　不同条件下膨胀石墨和氧化石墨烯对 La^{3+} 的吸附性能研究

2.2.1　吸附质浓度对吸附反应的影响

使用不同初始 La^{3+} 浓度的批量吸附试验来确定EG和GO的饱和吸附容量，由图4(a)可知，EG吸附率和吸附量伴随着初始 La^{3+} 浓度的增大而下降，在15 mg·L^{-1} 浓度下，其吸附量仅2.28 mg·g^{-1}，去除率仅14.89%，表明EG对水体中的 La^{3+} 吸附富集能力极弱，无实际应用潜力，这与EG表面含氧官能团含量极低、可结合金属阳离子的活性位点不足的结构特征直接相关，与前文FTIR表征结果相呼应。GO对 La^{3+} 的吸附性能如图4(b)所示，其吸附量随 La^{3+} 初始浓度升高呈先线性增长，后趋于平稳的变化规律。低浓度范围内，固定投加量的GO表面具有充足的活性位点，可完全结合溶液中的 La^{3+}，因此吸附量随初始浓度升高呈线性增长。当初始浓度升高至临界值后，GO表面的活性位点逐渐被 La^{3+} 占据，吸附过程逐渐达到饱和，吸附量不再随浓度升高而增长，最终趋于稳定。本试验条件下，GO在 La^{3+} 初始浓度为98.50 mg·L^{-1} 时，吸附量最高可达69.19 mg·g^{-1}，性能

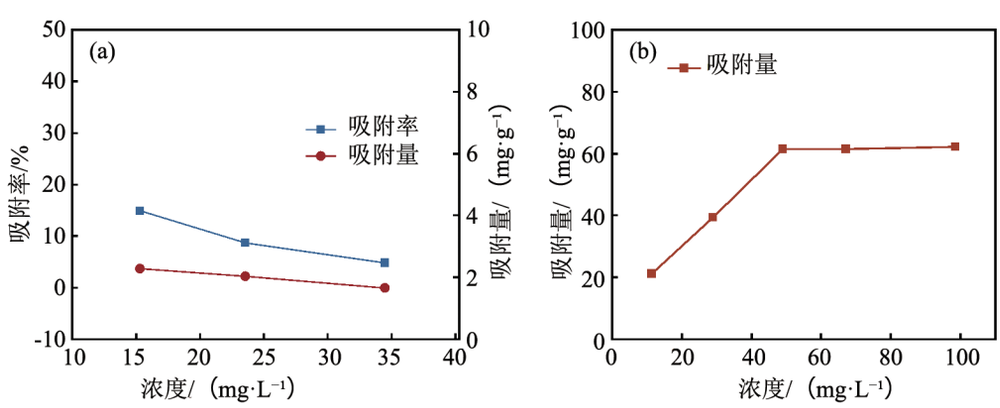


图4　不同吸附质浓度对吸附 La^{3+} 的影响

(T = 25 ℃、t = 30 min、pH = 5、V = 10 mL、m_{EG} = 10 mg、m_{GO} = 5 mg)

Fig. 4　Effect of different adsorbate concentrations on the adsorption of La^{3+}

(a) EG吸附质浓度对吸附 La^{3+} 的影响；(b) GO吸附质浓度对吸附 La^{3+} 的影响。

显著优于EG，证实了通过氧化改性将石墨转化为GO并大幅提升其稀土离子吸附性能的可行性，也表明GO在稀土废水处理领域具有良好的应用潜力。结合低浓度稀土尾水的实际处理场景，后续试验均以GO为吸附剂，选定La^{3+}初始浓度为98.50 mg·L^{-1}。

2.2.2　吸附剂质量对吸附反应的影响

为研究GO剂量对La^{3+}吸附的影响，采用不同用量的吸附剂开展批量吸附实验，结果如图5所示。由式(2)可知，随GO投加量增加，其对La^{3+}的单位吸附容量由67.77 mg·g^{-1}小幅升至69.19 mg·g^{-1}，该趋势源于吸附剂质量增多时，吸附质可以获得更多的接触表面积和活性位点，吸附剂可更高效地结合溶液中的La^{3+}；当投加量继续升高，单位吸附容量呈持续下降趋势，投加量为10 mg时，单位吸附容量降至52.12 mg·g^{-1}。这是由于La^{3+}初始浓度固定，过量吸附剂会导致大量表面活性位点无法被充分利用，进而造成单位质量吸附剂的吸附容量下降。因此，后续试验选择5 mg作为有效去除低浓度La^{3+}的最佳选择。

2.2.3　吸附等温模型拟合

为进一步研究GO与La^{3+}之间的作用机制，分别运用Freundlich和Langmuir两种吸附等温模型进行拟合，以获取相关的吸附参数，具体结果如表1所示，并在图6中展示了相应的拟合曲线图。从图6可知，GO吸附剂对La^{3+}的吸附过程适合用Langmuir模型解释：该模型对吸附数据的线性拟合相关系数R^2达0.992 46，而Freundlich模型拟合的相关系数为0.904 61，低于Langmuir吸附模型，并且Langmuir吸附模型拟合所得达到理论最大吸附饱和量为65.15 mg·g^{-1}，接近于实际吸附试验中测得的最大吸附量达78.52 mg·g^{-1}。Langmuir基于吸附剂表面活性位点均匀分布、吸附质以单分子层形式结合于活性位点、吸附质分子间无相互作用的核心假设，拟

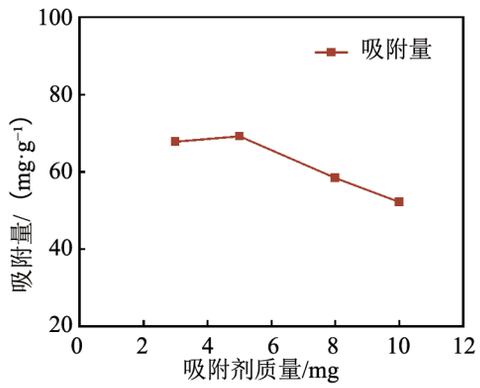


图5　GO质量对吸附La^{3+}的影响

(T = 25 ℃、t = 30 min、pH = 5、V = 10 mL、c_0 = 98.5 mg·g^{-1})

Fig. 5　Effect of GO mass on the adsorption of La^{3+}

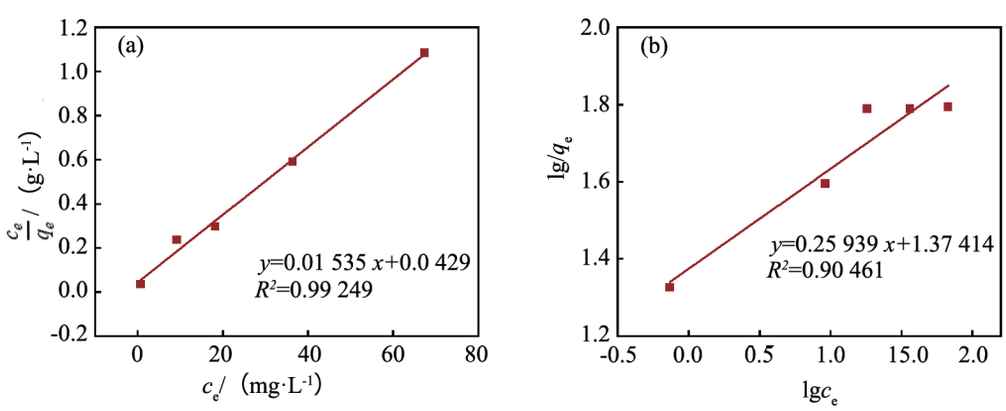


图6　GO对La^{3+}的吸附等温线及模型拟合

Fig. 6　Adsorption isotherms and model fitting of La^{3+} onto GO

(a)Langmuir模型；(b)Freundlich模型。

表1　La^{3+}在GO上的等温线参数

Table 1　Isotherm parameters for La^{3+} adsorption onto GO

	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
吸附剂	Q_m/(mg·g^{-1})	K_L/(L·mg^{-1})	R^2	n	K_F/(mg·g^{-1})·(L·mg^{-1})$^{1/n}$	R^2
GO	65.15	0.358	0.992 49	3.855	23.66	0.904 61

合结果证实，GO 对 La^{3+} 的吸附以其表面含氧官能团为活性结合位点，吸附过程符合均匀表面的单分子层吸附特征。

2.2.4　溶液 pH 对吸附反应的影响

试验探究了在 1.00~7.00 范围内不同 pH 对吸附 La^{3+} 的影响，试验条件：T = 25 ℃、t = 30 min、c_0 = 98.5 mg·L^{-1}、V = 10 mL、m = 5 mg，结果如图 7(a)所示。可以看出，GO 对 La^{3+} 的吸附量随着体系 pH 的升高而持续上升，在 pH<4 时，吸附量较低，其吸附能力较弱，分析其原因是在强酸条件下，吸附剂表面的含氧官能团被大量的氢离子质子化，使其表面呈现正电荷，与阳离子金属离子(La^{3+})相互排斥，导致其吸附效果不佳。随着溶液 pH 值升高，H^+ 与 La^{3+} 竞争吸附活性位点的强度减弱，从而吸附量上升。当 pH 大于 7 时，La^{3+} 容易发生水解，无法与吸附剂充分接触。结合稀土工业产生废水呈酸性特征，故将吸附试验 pH 设置为 5。

2.2.5　吸附时间对吸附反应的影响

为了探究吸附时间对吸附 La^{3+} 过程的影响，在初始浓度 98.5 mg·L^{-1}、吸附剂用量 5 mg、体积 10 mL、反应温度为 25 ℃、pH 为 5 和摇床转速为 200 rpm 的条件下，设置时间梯度为 1、10、20、30、40、50、90、120 min 进行吸附试验。如图 7(b)试验数据显示，GO 对 La^{3+} 的吸附量在反应初始阶段呈快速上升趋势，这是由于反应初期 GO 表面存在大量未被占据的吸附活性位点，溶液中游离的 La^{3+} 可通过静电吸引、表面络合、离子交换等作用快速结合到材料表面；反应进行至 30 min 时，吸附量基本趋于稳定，继续延长反应时间，吸附量无明显变化，表明吸附过程在 30 min 内即可达到吸附平衡。上述结果证实，GO 对 La^{3+} 具有优异的快速吸附性能，可满足稀土废水高效处理的工艺需求。

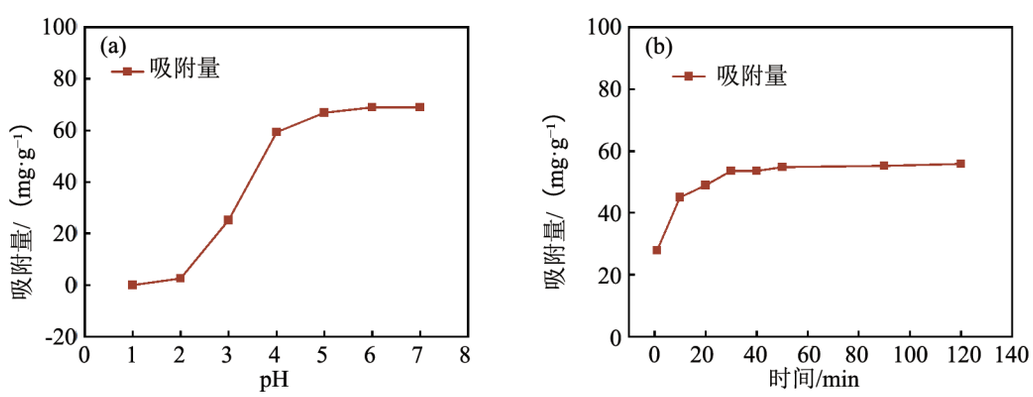


图 7　pH 与吸附时间对 GO 吸附 La^{3+} 效果的影响(T = 25 ℃、V = 10 mL、m_{GO} = 5 mg、c_0 = 98.5 mg·g^{-1})

Fig. 7　Effects of pH and contact time on La3⁺ adsorption onto GO

(a) pH 对吸附效果的影响；(b) 吸附时间对吸附效果的影响。

2.2.6　吸附温度对吸附反应的影响

为探究反应温度对 GO 吸附 La^{3+} 性能的影响，结合热力学特征明确吸附过程的热效应规律，设置 15、25、35、45、55 ℃ 5 个温度梯度开展吸附试验，La^{3+} 初始浓度 98.50 mg·L^{-1}、GO 投加量 5 mg、溶液体积 10 mL、pH = 5、吸附时间 30 min、摇床转速 200 rpm，试验结果如表 2、图 8 所示，GO 对 La^{3+} 的吸附量随反应温度升高呈持续上升趋势，在 15~55 ℃范围内，吸附量由 72.45 mg·g^{-1} 稳步升至 78.52 mg·g^{-1}。该趋势与吸附过程的热力学本质直接相关：GO 对 La^{3+} 的吸附为吸热过程(ΔH°>0)，升温可使吸附平衡正向移动，促进 La^{3+} 在材料表面的富集；同时，适当升温可加快溶液中 La^{3+} 的传质速率，降低吸附反应的活化能，有利于 La^{3+} 与 GO 表面含氧官能团之间的表面络合反应充分进行，因此吸附量随温度升高逐步提升。

但过高的反应温度不仅会提升能耗成本，还会对吸附过程产生负面效应：一方面，温度过高可能导致 GO 表面含氧官能团发生热降解，破坏吸附活性位点；另一方面，高温会削弱 La^{3+} 与活性位点之间的络合作用稳定性，不利于吸附过程的稳定进行，最终造成吸附量下降[34-35]。综合吸附性能、能耗成本与材料结构稳定性，本研究选定 25 ℃为吸附试验的标准反应温度。

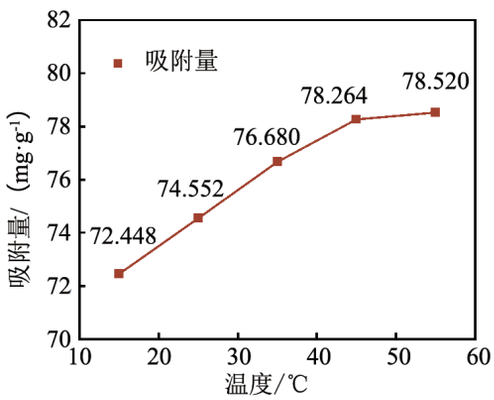


图8 GO吸附温度对吸附La^{3+}的影响

（t = 30 min、pH = 5、V = 10 mL、m_{GO} = 5 mg、c_0 = 98.5 mg·g^{-1}）

Fig. 8 Effect of temperature on La^{3+} adsorption onto GO

2.2.7 吸附后GO的SEM-EDS表征与结构稳定性分析

为探究GO吸附La^{3+}后的结构稳定性与吸附作用机制，对其进行扫描电子显微镜分析（SEM-EDS），结果如图9所示。GO吸附后的三维结构并未与吸附前的形貌有明显差异，说明了结构完整，存在再生的可能性。EDS元素面分布结果表明，C、O、S元素均匀分布于材料表面，La元素与上述元素分布高度重合，无明显团聚现象，证实La^{3+}成功被吸附并均匀负载于GO表面。

2.2.8 吸附-解吸循环试验

循环再生性能是评价吸附剂实际工程应用潜力的核心指标，本研究采用0.70 mol·L^{-1}盐酸溶液作为洗脱剂，对吸附饱和的GO进行连续5次吸附-解吸再生循环实验。结果如图10所示，经过5次连续吸附—解吸循环后，GO对La^{3+}的吸附效率仍保持在91.90%，解吸效率稳定在90.60%，与首次循环相比，吸附效率仅下降5.40%，解吸效率仅下降4.50%。吸附性能的轻微衰减，核心源于两方面原因：一是循

表2 La^{3+}在GO上的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of La^{3+} on GO

T/k	q_e	K_L	$1\cdot T^{-1}/k^{-1}$	ΔG° /(kJ·mol^{-1})	ΔH° /(kJ·mol^{-1})	ΔS°/(J·mol^{-1}·K^{-1})
288	72.45	1 080	0.003 472	−22.25		
298	74.56	1 320	0.003 356	−23.52		
308	76.68	1 660	0.003 247	−24.89	13.69	125.00
318	78.26	2 020	0.003 145	−26.21		
328	78.52	2 090	0.003 049	−27.13		

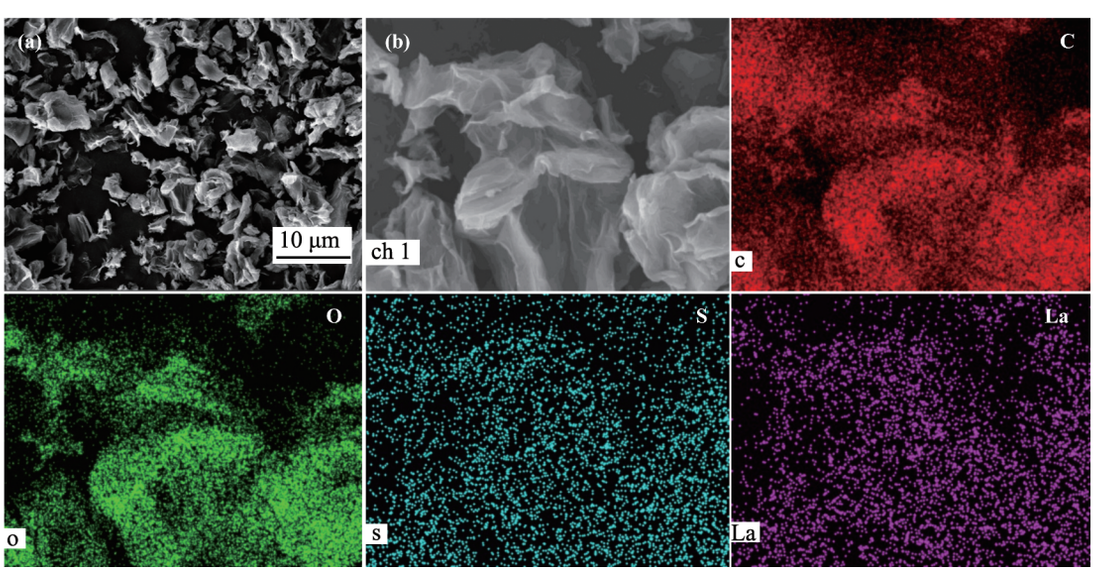


图9 GO吸附La^{3+}后的SEM-EDS图

Fig. 9 SEM-EDS images of GO after La^{3+} adsorption

（a）GO吸附后的SEM形貌图；（b）GO吸附后的EDS图。

环过程中，部分 La^{3+} 与 GO 表面的强活性位点发生化学络合，难以被洗脱剂完全解吸，从而占据了部分吸附位点；二是多次酸洗循环过程中，GO 的吸附剂量和表面含氧官能团发生轻微降解，导致有效吸附活性位点数量略有减少，最终造成吸附性能的小幅下降。上述循环实验结果证实，GO 对 La^{3+} 具有优异的循环再生性能与结构稳定性，是一类可重复利用的高效稀土吸附剂，在低浓度稀土尾水的实际工程处理中，可有效降低吸附剂的投加成本与水处理运行成本，具有良好的应用前景。

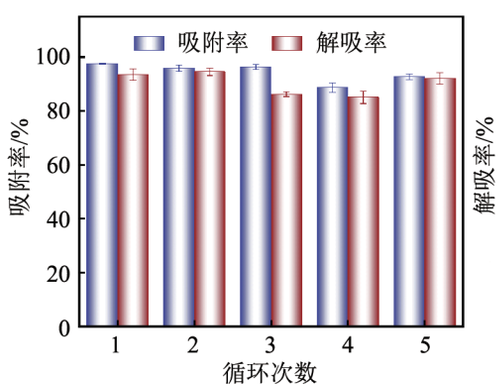


图 10　GO 对 La^{3+} 的吸附-解吸循环

Fig. 10　Adsorption-desorption cycles of La^{3+} onto GO

（T = 25 ℃、t = 30 min、pH = 5、V = 5 mL、m_{GO} = 15 mg、c_0 = 50 mg·g^{-1}、c_{HCl} = 0.7 mol·L^{-1}）

3　结论

本研究分别采用低温化学聚合法、Hummers 法制备了膨胀石墨和氧化石墨烯，并通过 XRD、SEM、EDS、FT-IR 等对其进行物相分析。结果显示，EG 对水溶液中 La^{3+} 的吸附能力极弱，饱和吸附量仅 2.28 mg·g^{-1}，无实际工程应用价值。经氧化改性得到的 GO，片层出现明显褶皱与卷曲，暴露出更丰富的活性位点与更大的比表面积，对 La^{3+} 展现出优异的吸附性能，实现了 78.52 mg·g^{-1} 的最大饱和吸附能力，且动力学快速（30 min 内达到平衡）。GO 吸附后结构保持完整，经 5 个吸附-解吸循环后保持了 91.90% 的吸附效率和 90.60% 的解吸效率，循环再生能力优异。机理分析确认了单层化学吸附，由朗缪尔等温拟合以及热力学参数支持。本研究验证了 EG 不适宜作为低浓度稀土离子的吸附材料，GO 具备结构稳定、吸附性能优异、再生能力良好的核心优势，可高效实现低浓度稀土尾矿废水中 La^{3+} 的资源化回收，在战略稀土金属循环利用与水环境修复领域具有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] 钟招煌，李新冬，于思伟，等. 氧化石墨烯基材料吸附回收稀土元素的研究进展[J]. 现代化工，2023，43(9)：61.

[2] 赵艳霞，王丽，焦智斌，等. 稀土复合陶瓷抗菌材料的结构与性能关联[J]. 佛山陶瓷，2026，36(3)：30.

[3] 张巍. 稀土氧化物在 Al_2O_3 耐磨陶瓷中的应用研究现状[J]. 矿业科学学报，2025，10(4)：760.

[4] 王昌明，王晨晨，董武章，等. 稀土永磁 M 型铁氧体的研究进展及最新应用[J]. 广东化工，2025，52(8)：58.

[5] 王高峰，顾庆典，刘鑫，等. $(La-Ce-Pr-Nd)_1Fe_{13-x}Si_x$ 合金的物相结构和磁热性能研究[J]. 内蒙古科技大学学报，2023，42(1)：10.

[6] 孟祥辉，郭瑞华，安胜利，等. 稀土氧化物的掺杂对 Pt 基催化剂性能的影响[J]. 内蒙古科技大学学报，2025，44(2)：119.

[7] 陈润艳. 稀土污染与环境保护[J]. 金属功能材料，2019，26(5)：60.

[8] YAN W，PAUL Z，AARON N.A hybrid experimental and theoretical approach to optimize recovery of rare earth elements from acid mine drainage precipitates by oxalic acid precipitation[J].Minerals，2022，12(2)：236.

[9] SOUZA C，FERREIRA S V P A P，LADEIRA Q C A. Separation of rare earth elements by Ion exchange resin：pH effect and the use of fractionation column[J].Minerals，2025，15(8)：821.

[10] 王立，张保国，张维民，等. 新型室温熔盐电化学提取稀土金属 Sm 及其过程机制[J]. 稀有金属，2023，47(4)：594.

[11] 陈涛，桂双林，姜钦亮，等. 膜分离技术处理稀土冶炼废水的研究进展[J]. 广东化工，2025，52(17)：42.

[12] LEE Y R，YU K，RAVI S，et al. Selective adsorption of rare earth elements over functionalized Cr-MIL-101[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2018，10(28)：23918.

[13] PAVOLOVA H，KHOURI S，CEHLAR M，et al.Modelling of copper and zinc adsorption onto zeolite[J].Metalurgija，2016，55(4)：712.

[14] 左华伟，刘祖文，余正旺，等. 玉米秸秆生物炭负载羟基磷灰石对稀土钇的吸附特性研究[J]. 有色金属科学与工程，2024，15(3)：457.

[15] BORST M A，SMITH P M，FINCH A A，et al. Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits[J]. Nature Communications，2020，11(1)：4386.

[16] ELSAIDI S K, SINNWELL M A, ARUN D, et al. Extraction of rare earth elements using magnetite@MOF composites [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6 (38): 18438.

[17] WANG L Q, FU X J, CHANG E, et al. Preparation and its adsorptive property of modified expanded graphite nanomaterials [J]. Journal of Chemistry, 2014, 2014 (1): 678151.

[18] NGOC B H, THI T N, TIEN S N, et al. The application of expanded graphite fabricated by microwave method to eliminate organic dyes in aqueous solution [J]. Cogent Engineering, 2019, 6(1): 1584939.

[19] QUOC C D, CHOI S, KIM H J, et al. Adsorption of lead and nickel on to expanded graphite decorated with manganese oxide nanoparticles [J]. Applied Sciences, 2019, 9 (24): 5375.

[20] RODOLFO F M, ISABEL O, BELEN G M , et al. Transformation of graphite recovered from batteries into functionalized graphene-based sorbents and application to gas desulfurization [J]. Molecules, 2024, 29(15): 3577.

[21] ASHOUR R M, ABDELHAMID H N, ABDEL-MAGIED A F, et al. Rare earth ions adsorption onto graphene oxide nanosheets [J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2017, 35(2): 91.

[22] CARR A J, LEE S E, KUMAL R R, et al. Convenient confinement: interplay of solution conditions and graphene oxide film structure on rare earth separations [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14 (51): 57133.

[23] 陶武清，张生栋，兰友世，等. 羧基化氧化石墨烯对 Nd^{3+} 的吸附[J]. 核化学与放射化学，2022，44(6)：589.

[24] EI-SHAZLY E A A, MOUSSA S I, DAKROURY G A. Recovery of some rare-earth elements by sorption technique onto graphene oxide [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022, 8(2): 715.

[25] CHEN J, YAO B W, LI C, et al. An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide [J]. Carbon, 2013, 64: 225.

[26] TORKAMANI Z S, SHAHIN M S, BAGHDADI M. Preparation of high-capacity adsorbent for removing perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) from aquatic solutions using expanded graphite-modified with iron/triethylenetetramine [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 68: 106299.

[27] LI C M. Recyclability and carbonization regeneration of oil adsorbing materials based on commercial expandable graphite [J]. Engineering Chemistry, 2024, 8: 23.

[28] ZHANG X H, GU X, WANG F L, et al. Expanded graphite-modified eicosane/paraffin composites as form-stable phase change materials with a broad temperature range [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2026, 151(2): 1467.

[29] 侯波，孙红娟，彭同江，等. 低温加热快速制备膨胀石墨[J]. 新型炭材料，2020，35(3)：262.

[30] CHEN J, LI Y R, HUANG L, et al. High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved hummers method with a simple purification process [J]. Carbon, 2015, 81(1)826.

[31] 李占国，范思大，张梁，等. 基于三氯化铁催化作用制备大尺寸氧化石墨烯薄膜[J]. 应用化学，2018，35(2)：232.

[32] BAO S Y, WANG Y J, WEI Z S., et al. Highly efficient recovery of heavy rare earth elements by using an amino-functionalized magnetic graphene oxide with acid and base resistance [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424(A): 127370.

[33] ZANCANARO L V, ROSA S T, RHODEN D S B, et al. Estrategias ecologicas para a reducao do oxido de grafeno [J]. Ciencia Natura, 2024, 46: 86374.

[34] FRANCESCO A, IRENE F, ALESSANDRO M, et al. Assessing the evolution of oxygenated functional groups on the graphene oxide surface upon mild thermal annealing in water [J]. RSC advances, 2023, 13(42): 29308.

[35] LI C, LU Y L, YAN J, et al. Effect of long-term ageing on graphene oxide: structure and thermal decomposition [J]. Royal Society Open Science, 2021, 8(12): 202309.

（责任编辑：祁鑫）

冶金渣制备新型微晶玻璃-发泡陶瓷复合材料研究*

李晨希[1],赵伟[1],黄晓峰[1],邓释禅[3],国宏伟[1],王艺慈[2],闫炳基[1]
(1.苏州大学 金属材料与先进制造学院,江苏 苏州 215006;2.内蒙古科技大学 稀土产业学院, 内蒙古 包头 014010;
3.江西科技师范大学 材料与能源学院,江西 南昌 330038)

摘 要:以铬铁渣、稀土高炉渣、萤石尾矿等内蒙古地区典型大宗固废为原料,通过一次烧结工艺制备微晶玻璃-发泡陶瓷保温装饰复合材料,探究了铬铁渣烧结制备微晶面板过程中的析晶行为和铬固化机理,优化了稀土高炉渣协同萤石尾矿制备发泡陶瓷的工艺参数并调控孔结构,明确了微晶玻璃-发泡陶瓷复合体系的烧结温度适配性与界面结合特性。结果表明:40 %铬铁渣+60 %废玻璃体系经1 580 ℃熔制、908 ℃晶化、2 h制备的微晶面板,主晶相为透辉石与硅灰石,抗弯强度达109.20 MPa,总铬浸出浓度仅0.38 mg/L;65 %萤石尾矿+35 %稀土高炉渣体系外配0.50 %SiC与0.30 %磷酸钠,经1 130℃保温90 min制备的发泡层以均匀闭孔结构为主,导热系数0.06 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$。上述微晶面板与发泡层在1 065 ℃保温60 min实现有效复合,界面粘结强度达0.72 MPa,兼具优异的力学性能、保温隔热效果与环保安全性,本研究为多元冶金固废协同制备建筑保温装饰材料提供了实验依据。

关键词:铬铁渣;稀土高炉渣;萤石尾矿;微晶面板;发泡层;复合制备
中图分类号:TQ171.73; TQ174.75; X756 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2026)03-0277-09 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.009

Research on novel glass-ceramic-foamed ceramic composites prepared from metallurgical slag

LI Chenxi[1], ZHAO Wei[1], HUANG Xiaofeng[1], DENG Shichan[3], GUO Hongwei[1], WANG Yici[2], YAN Bingji[1]
(1. School of Metallic Materials and Advanced Manufacturing, Soochow University, Suzhou 215006, China; 2. School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 3. School of Materials and Energy, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330038, China)

Abstract: Three typical bulk solid wastes generated in Inner Mongolia, namely ferrochromium slag, rare earth-bearing blast furnace slag, and fluorite tailings, were used as the main raw materials to fabricate an integrated glass-ceramic/foamed ceramic composite for thermal insulation and decoration via a single-step sintering process, during which we systematically investigated the crystallization behavior and chromium immobilization mechanism during the sintering of ferrochromium slag into glass-ceramic face sheets, optimized the processing parameters and regulated the pore structure for foamed ceramics derived from rare earth-bearing blast furnace slag synergistically with fluorite tailings, and clarified the sintering temperature compatibility and interfacial bonding characteristics of the glass-ceramic/foamed ceramic composite system. The results show that the glass-ceramic face sheet, fabricated from a batch of 40 % ferrochromium slag + 60 % waste glass via melting at 1 580 °C and subsequent crystallization at 908 °C for 2 h, presents diopside and wollastonite as its dominant crystalline phases, achieving a flexural strength of 109.20 MPa with a total chromium leaching concentration as low as 0.38 mg/L; the foamed layer,

* **基金项目:**内蒙古自治区科技成果转化专项项目(2019CG073);内蒙古自治区科技计划项目(2025YFDZ0019)。
作者简介:李晨希,女,硕士研究生。
通讯作者:赵伟,男,博士,E-mail:zhaowei0312@suda.edu.cn
收稿日期:2026-03-14

prepared from a mixture of 65 % fluorite tailings + 35 % rare earth-bearing blast furnace slag with extra additions of 0.50 % SiC and 0.30 % sodium phosphate via sintering at 1 130 °C for 90 min, features a uniform closed-pore structure with a thermal conductivity as low as 0.06 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$; and robust bonding between the as-prepared glass-ceramic face sheet and foamed layer was realized via co-sintering at 1 065 °C for 60 min, with an interfacial bonding strength up to 0.72 MPa, endowing the final composite with integrated excellent mechanical properties, superior thermal insulation performance, and reliable environmental safety. Overall, this work provides a solid experimental foundation for the co-valorization of multiple metallurgical solid wastes to fabricate high-performance building thermal insulation and decorative materials.

Key words: ferrochrome slag; rare earth blast furnace slag; fluorite tailings; microcrystalline panel; foamed layer; composite preparation

我国作为全球最大的铁合金与萤石生产国，每年产生千万吨级的铬铁渣与萤石尾矿。其中，铬铁渣因高钙硅比特性易发生自粉化，渣中铬元素存在较高的浸出风险，长期堆存不仅占用大量土地资源，还会通过土壤、地下水造成重金属污染；萤石尾矿中以硅质组分为主，同时含有能降低烧结温度的氟元素，但目前大多直接堆存，里面的可用成分没有得到有效利用，进一步加剧了环境负荷与资源浪费[1-3]；此外，稀土高炉渣作为白云鄂博矿稀土-铁共生矿冶炼后的副产物，渣中富含钙硅铝组分与微量稀土氧化物，具备制备无机非金属材料的潜力，但目前大多以堆存、低附加值回填为主，存在高值化利用率不足的问题[3]。

建筑保温装饰复合材料是建筑节能领域的重要发展方向，传统保温装饰板材多采用有机粘结剂，在常温下把装饰面板和保温层粘在一起，长期使用易出现界面老化、空鼓、脱落等安全隐患[4-5]，而高温一次烧结工艺可以有效改善界面结合效果。另外，微晶玻璃凭借优异的力学性能与重金属稳定固化能力，成为冶金固废高值化利用的重要方向[6-9]；而萤石尾矿和稀土高炉渣里的成分，刚好能满足发泡保温层的原料要求，二者协同可实现保温装饰复合材料的全固废原料匹配[10-11]。

本研究以铬铁渣、萤石尾矿为核心原料，分别开展了铬铁渣基微晶面板、萤石尾矿基发泡层的制备工艺优化，最终通过一次烧结工艺实现二者的热态复合，分析材料的物相结构、微观形貌与综合性能，阐明铬元素固化、孔结构调控与界面结合的内在机制，研究成果可为同类冶金固废的资源化利用提供借鉴。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用主要原料包括铬铁渣、稀土高炉渣、废玻璃、萤石尾矿，其中铬铁渣取自内蒙古某铁合金厂硅热法冶炼低碳铬铁副产物，废玻璃取自铁合金厂周边城市垃圾资源再生中心，萤石尾矿取自内蒙古某萤石选矿厂，稀土高炉渣取自包钢，具体化学成分，如表1所示。实验所用辅助试剂包括：SiC（发泡剂，分析纯，质量分数≥99.00%）、磷酸钠（稳泡剂，分析纯，纯度≥99.00%）。

表1 实验原料的主要化学组成（质量分数，%）

Table 1 Main chemical composition of the experimental raw materials

成分	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	TFe	Cr_2O_3	TiO_2	SO_3	K_2O	Na_2O	F
铬铁渣	30.69	46.60	8.60	9.66	0.67	—	3.78	—	—	—	—	—
废玻璃	72.31	8.47	5.10	0.70	0.15	—	—	—	—	—	13.27	—
稀土高炉渣	34.33	39.93	8.87	11.49	—	0.46	0.00	1.46	2.92	0.52	0.52	0.00
萤石尾矿	80.74	2.90	0.11	7.21	—	1.13	0.00	0.00	0.00	2.84	0.40	8.64

注：表中“-”说明该组分未检出。

1.2 样品制备方法

本研究样品制备分为3个部分：铬铁渣基微晶面板制备、萤石尾矿基发泡层制备、微晶面板-发泡层复合制备。实验采用熔融法制备微晶面板[12]，具体流程，如图1所示。按固定配方为铬铁渣40 %、废玻璃60 %（以下简称Cr40体系）精准称量原料后，经卧式行星球磨机球磨后过200目标准筛，混合均匀后置于坩埚中，在硅钼棒电炉中1 580 ℃保温2 h完成熔制；将熔融玻璃液快速浇铸至预热至600 ℃的钢制模具中成型，随即转入退火炉中600 ℃保温1 h，随炉冷

却至室温获得基础玻璃；通过差热分析（Differential Thermal Analysis，DTA）与拉曼光谱（Raman Spectra）确定基础玻璃的核化与晶化温度，采用两段式热处理制度制备最终微晶面板。

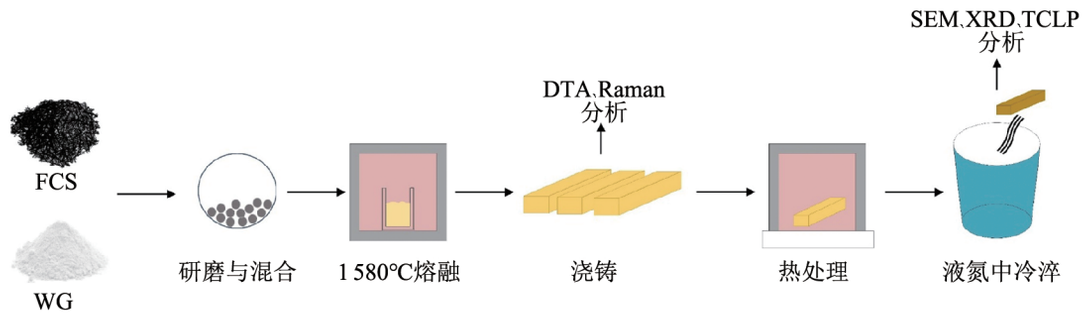


图1 微晶面板制备与分析流程图

Fig. 1 Preparation and analysis flowchart of glass-ceramic panels

采用粉末烧结法制备发泡陶瓷层，固定配方为萤石尾矿65 %、稀土高炉渣35%，混合后经球磨机球磨后过200目标准筛，外配0.50 %SiC发泡剂与0.30 %磷酸钠稳泡剂，置于混料机干混30 min至均匀；混合粉体20 MPa压力下保压1 min，压制成圆柱形生坯；将生坯置于箱式马弗炉中，以8 ℃/min的升温速率升至1 130 ℃，保温90 min完成烧结发泡，随炉冷却至室温获得发泡层样品。

本研究选定40 %铬铁渣+60 %废玻璃（微晶面板层）与65 %萤石尾矿+35 %稀土高炉渣（发泡层）的一次烧结复合方案，具体流程见图2，模具底层铺设Cr40体系微晶面板基础玻璃粉，铺设厚度10 mm作为装饰面层；上层铺设前述固定配方的发泡混合料，铺设厚度40 mm作为保温层，二者质量比控制为1.00∶0.80；将铺好的生坯置于马弗炉中，以8 ℃/min的升温速率升至1 065 ℃，保温60 min后随炉冷却，获得复合成品板。

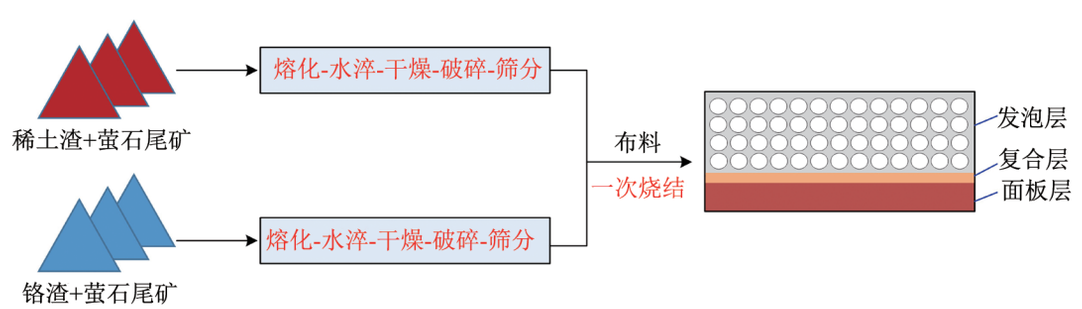


图2 微晶面板-发泡复合材料制备方案

Fig. 2 Preparation scheme of the glass-ceramic panel-foam composite

1.3 分析与表征方法

热分析测试：以Cr40体系基础玻璃、发泡体系生坯为测试对象，在空气气氛下采用差热分析仪测试，升温速率10 ℃/min，测试温度范围25～1 200 ℃，确定玻璃转变温度、析晶峰值温度与发泡适宜温度区间。

物相组成与微观形貌表征：以微晶面板、发泡层、复合界面为测试对象，采用X射线衍射仪检测物相，明确样品的晶相组成与升温过程中的相演变规律；采用扫描电子显微镜和能谱仪观察样品的微观形貌与界面结构微观形貌，分析界面元素分布，揭示晶粒生长特征、孔结构状态与界面结合效果。

网络结构与晶粒取向分析：以Cr40体系基础玻璃为测试对象，采用拉曼光谱仪测试，分析玻璃的硅氧网络结构与铬元素的配位形式；以微晶面板为测试对象，采用电子背散射衍射仪测试，明确各晶相的生长取向与异质形核关系。

力学性能测试：以微晶面板、发泡层、复合成品为测试对象，采用万能材料试验机分别测试抗弯强度、抗压强度与界面粘结强度，评价样品的承载能

力与界面结合牢固度。

环保性能测试：参照GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》的标准执行铬浸出毒性测试[13]，验证铬元素的固化效果与样品环保安全性；使用10 %H_2SO_4与10 %NaOH溶液浸泡样品72 h，计算质量损失率。

2　结果与讨论

2.1　铬铁渣基微晶面板的物相结构与性能分析

2.1.1　基础玻璃的热行为与析晶特性

基础玻璃的热行为与析晶动力学特性是热处理制度设计的核心依据。差热分析（Differential Thermal Analysis，DTA）结果如图3所示，可以看出该体系的转变温度T_g为640 ℃，起始析晶温度T_c为848 ℃，析晶峰值温T_p为873 ℃，具有较宽的析晶温度区间，可通过两段式热处理实现控制晶体析出。通过Kissinger方程对不同升温速率下Cr40体系的析晶峰进行拟合，计算得到体系析晶活化能E_c为283.55 kJ/mol，晶体生长指数n为4.24，表明该体系具有优异的体积析晶能力，可形成均匀致密的微晶结构[8,14-15]。

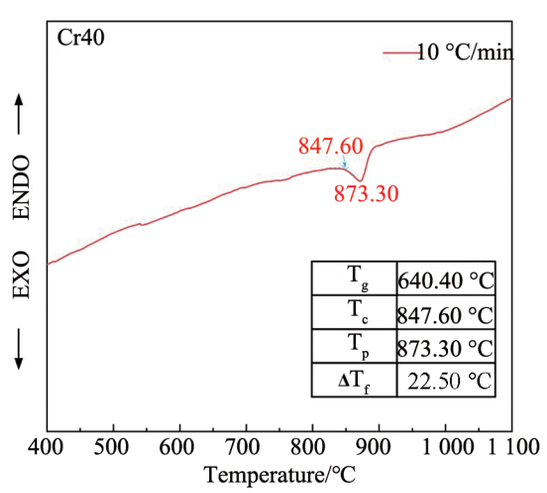


图3　Cr40样品DTA结果图

Fig. 3　DTA results of the Cr40 sample

铬元素在基础玻璃中通常以六配位的[CrO_6]八面体形式存在，易与体系中的Mg^{2+}结合形成镁铬尖晶石（$MgCr_2O_4$）。这类尖晶石能给晶体析出提供附着位点，降低体系的析晶活化能，诱导透辉石与硅灰石晶体外延生长，实现体系的可控析晶[8]。如图4所示，通过拉曼光谱分析Cr40样品的拟合结果图，结果表明该体系硅氧网络主要由Q^2与Q^3结构单元组成，其中Q^2结构单元对应透辉石的链状硅氧结构，为后续晶相析出提供了结构基础。同时如图5所示，光谱中检测到[CrO_6]八面体的特征振动峰，进一步验证了前述铬元素形核机理的合理性。

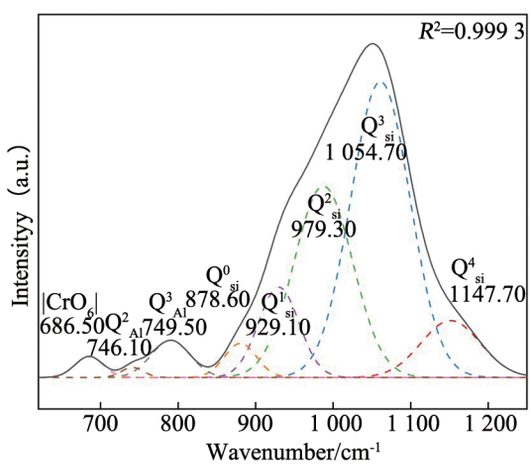


图4　Cr40样品的拉曼分峰拟合结果

Fig. 4　Raman peak fitting results of the Cr40 sample

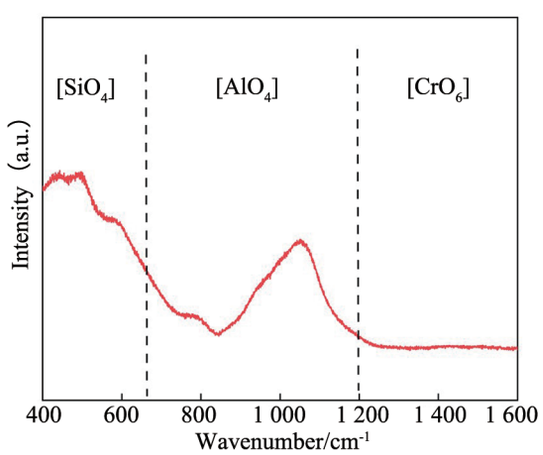


图5　Cr40样品的拉曼光谱图

Fig. 5　Raman spectrum of sample Cr40

2.1.2　微晶面板的物相组成与微观形貌

图6(a)的X射线衍射（X-ray Diffraction，XRD）图谱展示了40 %铬铁渣+60 %废玻璃体系的Cr40样品，经1 580 ℃熔制后，在700～950 ℃热处理过程中的物相演变规律以及900 ℃下样品的微观晶体形貌如图6(b)～(d)所示。在800 ℃时，该样品已经析

出透辉石（$CaMgSi_2O_6$）与硅灰石（$CaSiO_3$），同时发现了少量镁铬尖晶石相（$MgCr_2O_4$）的衍射峰，未检测到可溶性铬酸盐相，表明铬元素主要以分散状态存在于玻璃基体中，浸出风险低。扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscope，SEM）形貌图显示尖晶石存在于基础玻璃中，原有的尖晶石颗粒显著地影响了硅灰石和透辉石晶体的微观形态和分布。晶化后的微晶面板中晶体呈交错分布的树枝状结构，晶粒尺寸均匀，与玻璃相结合紧密，无明显孔隙与微裂纹，为良好的力学性能提供了结构基础。

为了研究各相的生长取向关系，对Cr40样品进行了电子背散射衍射（Electron Backscattered Diffraction，EBSD）分析，如图7所示。图7（a）、（b）中的背散射电子（BC）图和相分布图显示，铬镁尖晶石晶体被透辉石晶体包裹，透辉石的外围则被硅灰石围绕，三相之间可以观察到存在明显的诱导析晶和外延生长的现象，进一步验证了尖晶石相的异质形核作用。如图7（c）反极图（Inverse Pole Figure，IPF）所示，不同颜色区域代表不同的晶体取向：铬镁尖晶石仅表现为一种颜色，表明其在扫描区域内沿一个方向生长；围绕铬镁尖晶石的辉石呈现出3种生长取向。此外，在图7（d）极图（Pole Figure，PF）中观察到了诱导结晶的现象：点4处在辉石中外延生长的硅灰石，随后在玻璃基体内部形成新的界面，从而诱导点5处的二次硅灰石析出；两晶体之间的晶体取向角差为180°，表明二者存在平行且相反的关系。

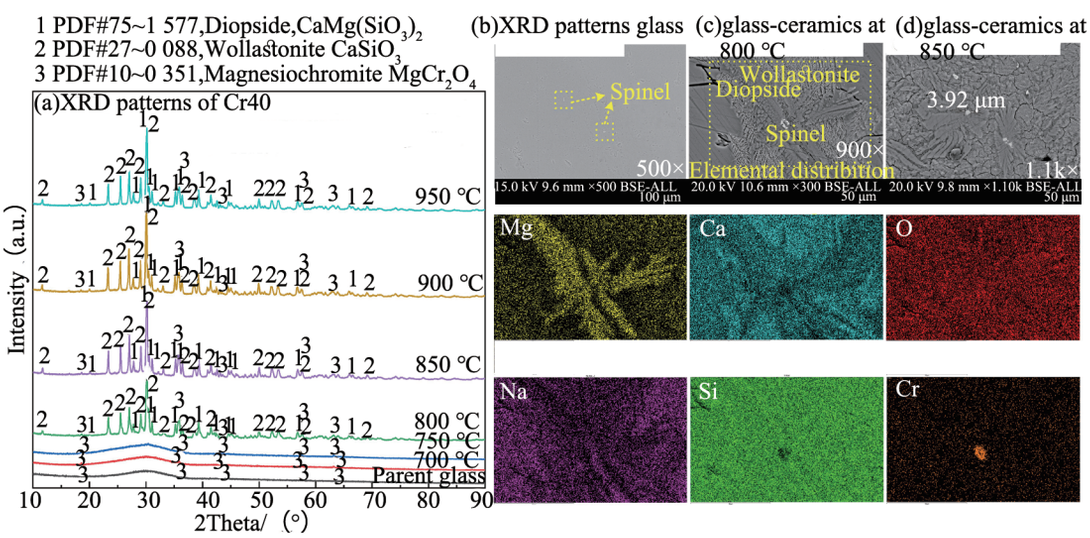


图6 微晶面板的XRD图谱与SEM形貌图

Fig. 6 XRD pattern and SEM micrograph of the glass-ceramic panel

（a）Cr40样品的XRD物相图谱；（b）~（d）SEM微观形貌。

2.1.3 微晶面板的性能与铬固化机制

如图8所示，铬元素的稳定固化通过2种途径实现：一是Cr^{3+}与透辉石晶格中的Mg^{2+}半径相近，能替换Mg^{2+}进入晶体结构里，将铬元素固定在稳定的晶体结构中；二是未进入透辉石晶体的铬元素富集于镁铬尖晶石相中，被连续的玻璃相与晶相结构包裹，无法与外界环境接触，从而降低了铬的浸出风险[8,16]。

毒性浸出测试结果表明，微晶面板的总铬浸出浓度仅为0.38 mg/L，远低于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3—2007）中1.50 mg/L的限值[13]，验证了固化机理的有效性。微晶面板的物理性能测试结果显示其体积密度为2.96 g/cm^3，抗弯强度达109.20 MPa，维氏硬度736 HV，耐碱和耐酸率均约为99%，兼具优异的力学性能与耐酸碱腐蚀性能，满足建筑装饰面板的使用要求。

2.2 萤石尾矿基发泡层的孔结构与性能分析

2.2.1 发泡体系的孔结构形成机理与热行为

发泡层孔结构形成过程可以分为3个阶段，一是室温至900 ℃的低温烧结阶段，原料颗粒被压实，密度慢慢变大，SiC和体系里的氧气缓慢发生氧化反应；二是900~1 080 ℃的中温阶段，体系开始出现连续的熔融液相，SiC的氧化反应变快，生成的CO_2气体在液相

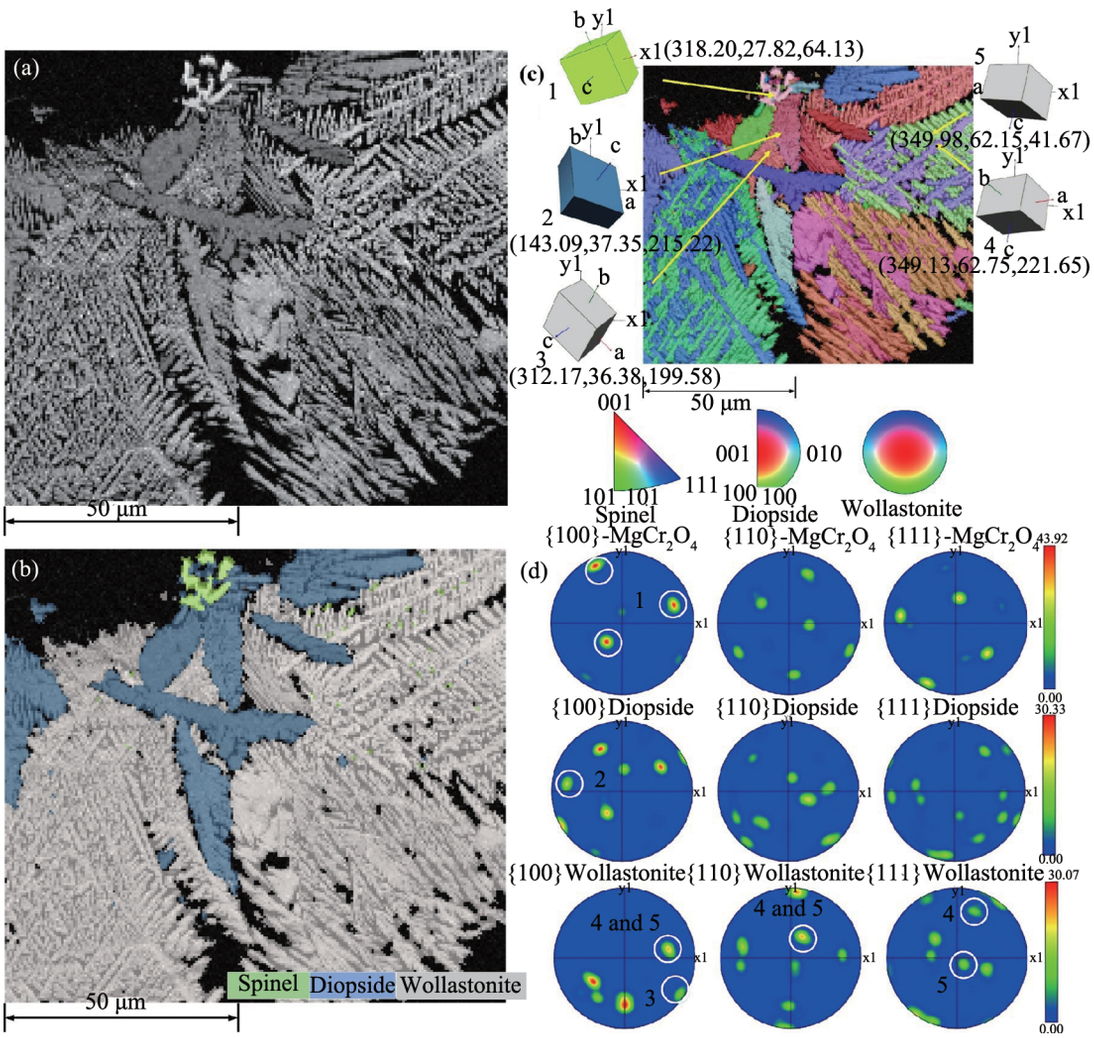


图7 Cr40样品的电子背散射衍射图谱

Fig. 7 EBSD pattern of the Cr40 sample

(a)BC;(b) BC和相分布;(c) IPF (Z0);(d) PF。

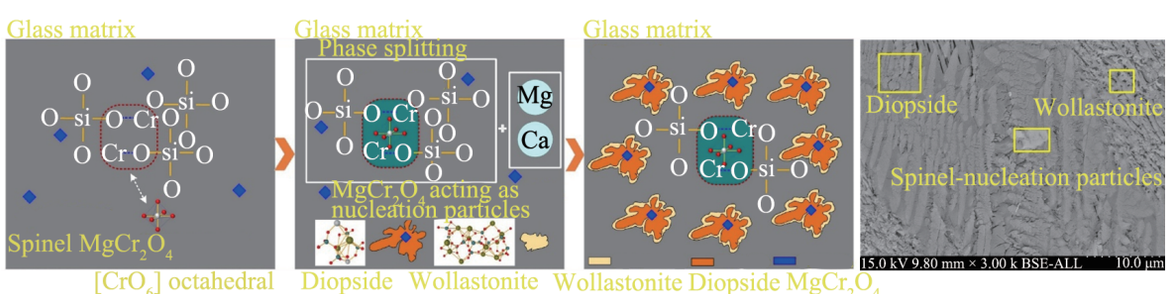


图8 铬迁移与固化机理示意图

Fig. 8 Schematic of the Cr migration and solidification mechanism

中形成大量气泡;三是1 080~1 130 ℃的高温阶段,体系里的熔融液相变多,粘度降到适合发泡的范围,微小气泡慢慢长大,磷酸钠能让气泡壁更稳定,避免气泡合并或者破裂,最后温度降低液相凝固,就形成了稳定的多孔结构[12,17]。

发泡体系的DTA分析曲线结果如图9所示。体系在1 039~1 132 ℃区间出现连续的强吸热效应,主吸热峰峰值温度为1 132 ℃,在这温度区间内体

系会形成大量低粘度的熔融液相，为SiC的氧化反应与气泡生长提供了良好的条件。

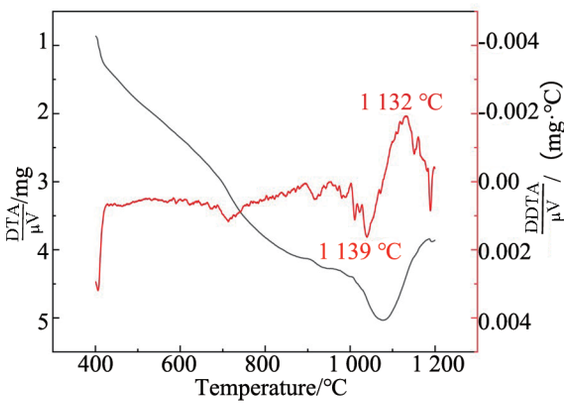


图9 发泡层的DTA分析曲线

Fig. 9 DTA curve of the foamed layer

2.2.2 发泡层的宏观形貌与物理性能

以65 %萤石尾矿与35 %稀土高炉渣为原料，外配0.50%SiC与0.30 %磷酸钠，在1 130 ℃保温90 min制备的发泡层，其宏观形貌如图10所示。发泡层整体呈均匀的多孔结构，无连通孔与塌陷缺陷，以闭气孔为主，闭孔率超过85%，平均孔径1~2 mm，孔壁完整且厚度均匀。萤石尾矿中的F元素与稀土高炉渣中的稀土氧化物协同发挥助熔作用，可精准调节体系高温粘度，在气泡生长与稳定之间实现平衡，可以避免出现孔径不均或气孔塌陷问题。



图10 发泡层的宏观形貌

Fig. 10 Macro-morphology of the foam layer

性能测试结果显示，该发泡层体积密度为0.35 g/cm^3，抗压强度1.20 MPa，导热系数0.06 W·m^{-1}·K^{-1}，兼具轻质、高强与优异的保温隔热性能，满足建筑外墙保温材料的使用要求[18-19]。

2.3 复合材料的界面结合与综合性能分析

复合成型的核心难点在于实现微晶面板烧结致密化、发泡层孔隙调控的协同匹配。如图11所示，直接烧结复合过程中，微晶玻璃面板与发泡层颗粒的共熔反应温度(Co-melt process Ⅱ)要低于发泡层颗粒之间的共熔反应温度(Co-melt process Ⅰ)，在泡沫层颗粒之间形成合适热塑性物质(Pyroplastic Ⅰ)之前，界面处已经大量析出热塑性物质(Pyroplastic Ⅱ)。其中，Co-melt process Ⅰ为发泡层内部颗粒间的共熔反应过程，Co-melt process Ⅱ为微晶面板与发泡层界面处颗粒的共熔反应过程；Pyroplastic Ⅰ为发泡层内部颗粒共熔形成的热塑性熔体，Pyroplastic Ⅱ为界面处颗粒共熔形成的热塑性熔体。当发泡层进入合适的气孔生长温度区间时，界面处的高温熔体已经过量析出，造成界面处熔体粘度过低，在复合区域处形成异常大孔，最终导致复合行为失效。

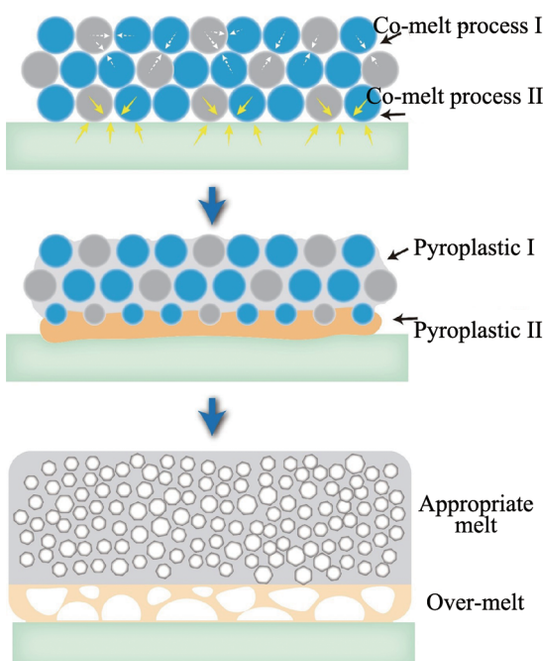


图11 直接烧结体系孔隙生成机理图

Fig. 11 Pore generation mechanism of the direct sintering system

基于前期热行为分析，微晶面板的烧结致密化温度区间为1 050~1 100 ℃，发泡体系的适宜发泡温度区间为1 080~1 150 ℃，二者在1 060~1 080 ℃区间存在重叠部分，最终确定1 065 ℃为最优复合温度。在该温度下微晶面板玻璃粉可实现充分烧结使面板致密化，同时发泡体系可形成适量液相，实现适度发泡，既避免了温度过高导致的发

泡层熔化渗透、面板变形，也解决了温度过低导致的面板致密化不足、发泡效果不佳的问题。

复合成品的发泡大样形貌图与断面结构如图12所示。成品整体外观平整，无变形、开裂缺陷，断面可清晰区分致密的微晶面板层与多孔的发泡层，二者界面处结合紧密，无分层、裂缝与发泡渗透现象，面板层结构致密均匀，发泡层孔结构完整，整体尺寸稳定性良好。



图12 复合成品板的发泡大样形貌图与断面结构图

Fig. 12 Macroscopic morphology and cross-sectional structure of the composite panel

综合性能测试结果表明，复合后微晶面板层的抗弯强度保持在100 MPa以上，维氏硬度保持700 HV以上，未受到复合的工艺影响；发泡层的导热系数为0.062 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，保持着优异的保温隔热性能；界面粘结强度达0.72 MPa，且在力学性能测试中试样断裂位置均位于发泡层内部，而非界面处，表明界面结合强度高于发泡层本体强度，有效改善了传统冷态复合界面粘结性能弱的问题[20]。同时，复合成品的总铬浸出浓度仍低于0.50 mg/L，满足GB 5085.3-2007的环保要求。

3 结论

以40 %铬铁渣与60 %废玻璃为原料，经1 580 ℃熔制、两段式热处理，可制备出主晶相为透辉石与硅灰石的微晶面板，其抗弯强度达109.20 MPa，总铬浸出浓度仅0.38 mg/L，通过晶格固溶与物理包裹双重作用实现了铬元素的稳定固化。

以65 %萤石尾矿与35 %稀土高炉渣为原料，外配0.50 %SiC与0.30 %磷酸钠，在1 130 ℃保温 90 min可制备出孔结构均匀的发泡层，其导热系数为0.06 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，满足建筑保温材料的性能要求。

通过一次烧结工艺，微晶面板与发泡层在1 065 ℃保温60 min实现有效复合，界面处形成连续过渡层，通过化学结合与物理结合实现牢固连接，界面粘结强度达0.72 MPa，复合成品兼具良好的装饰性能、力学性能与保温隔热效果。

以40 %铬铁渣、65 %萤石尾矿、35 %稀土高炉渣为核心原料，实现了三类大宗冶金固废的协同高值化利用，最终得到的复合材料同时满足建筑装饰面板的力学要求与保温层的隔热要求，适配建筑外墙保温装饰工程的应用场景。

参考文献：

[1] 苗希望，白智韬，卢光华，等. 典型铁合金渣的资源化综合利用研究现状与发展趋势[J]. 工程科学学报，2020，42(6)：663.

[2] 刘柏杨，杨玉飞，岳波，等. 铬铁渣资源化利用技术研究现状及发展趋势[J]. 环境工程，2016，34(S1)：679.

[3] 宋耀欣，兰思东，邸久海，等. 中国铁合金炉渣综合利用现状与发展趋势[J]. 中国冶金，2017，27(4)：73.

[4] 闫振滨，刘胜，迟玉凤. 严寒地区预防多层节能建筑外墙外保温薄抹灰涂料脱落技术措施[J]. 建筑技术，2011，42(1)：36.

[5] 陈永波，张君实，石方奇. 外墙保温装饰一体板施工[J]. 新型建筑材料，2009，36(3)：44.

[6] 白智韬. 高碳铬铁渣制备微晶玻璃及其性能的基础研究[D]. 北京：北京科技大学，2017.

[7] 张帅. 利用含铬固废制备微晶玻璃/铸石的应用基础研究[D]. 北京：北京科技大学，2021.

[8] DENG S C，LI C R，GUO H W，et al. Crystallization characteristics，microstructural evolution，and Cr migration mechanism of glass-ceramics synthesized entirely from low-carbon ferrochromium slag and waste glass[J]. Journal of Hazardous Materials，2023，445：130621.

[9] JIAO M P，RONG Z D，ZHANG L H. A critical review of the material characteristics，utilizations，limitations，and advanced applications of ferrochrome slag[J]. Construction and Building Materials，2024，426：136180.

[10] 巴增文，李梅，张栋梁，等. 包钢高炉渣及其应用现状[J]. 金属材料与冶金工程，2018，46(3)：45.

[11] SHANG W X，PENG Z W，HUANG Y W，et al. Production of glass-ceramics from metallurgical slags[J]. Journal of Cleaner Production，2021，317：128220.

[12] PETERSEN R R，KONIG J，YUE Y Z. The viscosity window of the silicate glass foam production[J]. Journal of Non-Crystalline Solids，2017，456：49.

[13] 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别：GB 5085.3—2007[S].

北京:中国环境科学出版社,2007.

[14] 何峰. 微晶玻璃制备与应用[M]. 化学工业出版社: 2017.

[15] WANG Z, XYU R Z. Non-isothermal crystallization kinetics of $CaO-SiO_2-B_2O_3-TiO_2$ glass studied by differential thermal analysis in the case of "site saturation" [J]. Ceramics International, 2023, 49(11): 19346.

[16] LIAO C Z, TANG Y Y, LIU C S, et al. Double-Barrier mechanism for chromium immobilization: A quantitative study of crystallization and leachability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 311:246.

[17] SAPARUDDIN D I, HISHAM N A N, AZIZ S A, et al. Effect of sintering temperature on the crystal growth, microstructure and mechanical strength of foam glass-ceramic from waste materials [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 5640.

[18] SHI X P, LIAO Q L, LIU L B, et al. Utilizing multi-solid waste to prepare and characterize foam glass ceramics[J]. Ceramics International, 2023, 49(22): 35534.

[19] JIANG Z S, HE G C, JIANG Y M, et al. Synergistic preparation and properties of ceramic foams from wolframite tailings and high-borosilicate waste glass[J]. Construction and Building Materials, 2024, 457:139367.

[20] OLIVIER T, AGOPIANG J C, PUCCI M F, et al. Optimization of interfacial adhesion and mechanical performance of flax fiber-based eco-composites through fiber fluorination treatment[J].Composites Part B: Engineering, 2025, 296:112228.

(责任编辑:祁鑫)

轧制热处理对异构镍微观组织及力学性能的影响*

陶浩,龙洋,韩知豫,赵伦,林中泽,丁彪,沈喆,钟云波
(1.核电关键材料全国重点实验室,上海 200444;2.上海大学 材料科学与工程学院,上海 200444)

摘 要:通过在纯镍基体中引入异构设计,对均质镍与异构镍进行轧制和热处理,并结合微观组织表征与力学性能测试,系统研究了不同退火温度对轧制态试样组织演变及力学性能的影响规律。结果表明,轧制态均质镍与异构镍在不同温度退火后,粗晶区与细晶区的再结晶行为存在显著差异。其中,经400 ℃退火1 h后,异构镍表现出最佳综合力学性能,其屈服强度和均匀延伸率分别达到759 MPa和9.1%。其较高的塑性主要归因于异构设计的引入能够有效分散硬域中的剪切带,缓解局部应力集中,从而抑制因应力集中引发的早期失效。该研究可为纯镍材料的组织调控与性能优化提供理论依据,并为高性能镍基材料的设计与制备提供参考。

关键词:镍基材料;异构设计;微观组织;力学性能;韧化机制
中图分类号:TF124 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2026)03-0286-07 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.010

The influence of rolling heat treatment on the microstructure and mechanical properties of heterogeneous nickel

TAO Hao, LONG Yang, HAN Zhiyu, ZHAO Lun, LIN Zhongze,
DING Biao, SHEN Zhe, ZHONG Yunbo
(1. National Key Laboratory for Critical Materials in Nuclear Power, Shanghai 200444, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 20044, China)

Abstract: To introduce heterogeneous design into pure nickel matrix, conduct rolling and heat treatment on homogeneous nickel and heterogeneous nickel, and combines microstructure characterization and mechanical property tests to systematically study the influence laws of different annealing temperatures on the microstructure evolution and mechanical properties of the rolled samples.The results show that after annealing at different temperatures, there are significant differences in the recrystallization behavior of the coarse-grained and fine-grained regions in both homogenized nickel and heterogeneous nickel during the rolling process. Among them, after being annealed at 400 ℃ for 1 hour, the heterogeneous nickel exhibited the best comprehensive mechanical properties, with its yield strength and uniform elongation reaching 759 MPa and 9.1% respectively.Its high plasticity is mainly attributed to the introduction of the heterogeneous design, which can effectively disperse the shear bands in the hard domain and alleviate local stress concentration, thereby suppressing the early failure caused by stress concentration. This research can provide a theoretical basis for the microstructure regulation and performance optimization of pure nickel materials, and offer a reference for the design and preparation of high-performance nickel-based materials.
Key words: nickel-based materials; heterogeneous design; microstructure; mechanical properties; toughening mechanism

* **基金项目:**国家自然科学基金面上项目(52474411、52274385、52574404、U25A20277);中国博士后科学基金面上项目(2025M783627);上海市科学技术委员会(13JC14025000、15520711000)。
作者简介:陶浩,男,硕士研究生。
通讯作者:林中泽,男,博士,E-mail:linzhz@shu.edu.cn
收稿日期:2026-03-21

金属材料因其优异的力学性能与导电导热性，被广泛应用于航空航天、汽车制造、电子设备及医疗器械等领域[1-2]。随着现代科学技术的发展，对其性能要求越来越高，但因金属材料的强度与拉伸塑性通常呈此消彼长的关系，已成为制约高性能金属结构材料发展的主要瓶颈[3]。近年来，金属材料异构设计的兴起，为金属材料强韧化提供了新的思路[4]。异构金属材料是基于应变梯度理论，将力学性能差异显著的软硬域（相）复合而成材料。其强化原理在于变形时软硬域的非均匀塑性变形导致几何必需位错在界面堆积，产生异变诱导应力，可同时提升材料的强度和应变硬化能力[4-5]。目前已开发了多种异构设计的形式，如梯度结构[6-9]、层状结构[10-12]、双峰结构[13-14]和谐波结构[15-16]等。FANG等[17]利用低温表面机械研磨工艺，将粗晶铜棒表层转化为纳米晶，制备出的梯度结构铜屈服强度达粗晶铜的2倍，而塑性却与之相近。ZHENG等[18]通过球磨结合放电等离子烧结技术，制备出谐波结构铝合金，其屈服强度约为265 MPa，是粗晶试样的3倍，同时仍可保持约15%的塑性。ZHAO等[14]采用球磨与热等静压工艺，制备出兼具软硬区的异构纯镍，该材料塑性近50%，但其屈服强度仅为312 MPa，难以满足工程应用的需求。

轧制和热处理工艺是调控金属材料强度和塑性的有效手段。本文以纯镍为研究对象，采用粉末冶金法设计制备异构纯镍材料，并结合轧制与热处理工艺实现强度与塑性的协同优化，可获得高强韧异构镍。系统研究了不同退火温度下轧制态试样的微观组织演变规律及力学性能响应，并通过微裂纹行为揭示其韧化机制，为高性能异构金属材料的组织设计与性能优化提供了实验基础与理论依据。

1 实验

1.1 材料制备

本实验以泡沫镍（孔隙率130PPI，益阳菲美特有限公司）与纳米镍粉（平均粒径500 nm，上海攀田粉体材料有限公司）为原料。首先将镍粉在250 rpm、球料比10∶1的条件下球磨10 h，将球磨后的镍粉填充至泡沫镍的孔隙中，按6∶4的质量比进行装配。将填充后的泡沫镍片层堆叠，在50 MPa压力下冷压10 min。采用低温高压烧结工艺对压坯进行烧结，烧结压力为650 MPa，温度为600 ℃，保温时间为1 h。原料化学成分见表1。对烧结态均质与异构镍进行变形量85%的冷轧处理，将冷轧态泡沫镍、冷轧态镍粉、冷轧态异构镍分别命名为CR-NF、CR-NP、CR-NFNP。最后对冷轧态的均质与异构镍分别在350、400和450 ℃下退火1 h，获得退火态试样，试样命名为CR-*T*-NF、CR-*T*-NP、CR-*T*-NFNP（*T*=350、400、450 ℃）。

1.2 组织表征与性能检测

将线切割制备的金相试样经砂纸打磨后，用2.5和0.5 μm金刚石抛光膏进行机械抛光。抛光后的试样用腐蚀液（4 g $CuSO_4$+10 ml HCl+10 ml 去离子水）侵蚀约5 s。采用Zeiss Axioscope 5光学显微镜（OM）观察样品的微观组织形貌。采用VEGA 3 Easy Probe扫描电子显微镜（SEM）观察未腐蚀试样的微观组织、拉伸断口及拉伸后的表面形貌。采用电子背散射衍射（EBSD）技术分析试样的晶粒尺寸、晶粒取向等。采用MH-50型维氏硬度计进行显微硬度测试，测试前确保表面光洁，测试载荷为50 gf，加载时间15 s。每个试样测量5次，取平均值作为其显微硬度值。将试样加工成标距为13.0 mm×3.5 mm×1.0 mm的狗骨状拉伸件，表面打磨光滑。在E44型万能拉伸试验机上进行拉伸测试，采用YYJ-3/25-H引伸计测量应变，试验机传感器记录应力，每个试样重复测试3次。

2 结果与讨论

2.1 微观组织演变

图1为冷轧后异构镍的形貌组织和EBSD分析。经烧结制备的异构镍，在轧制成板材后表面无裂纹，边缘光洁。由于细晶区晶界密度高，更易被腐蚀，因此在金相观察下呈深色；粗晶区则相反，呈浅色，见图1(b)。细晶区被粗晶区包围，粗细晶界面结合良好，未见明显缺陷或孔隙。由图1(c)可见，轧制后试样仍保持烧结态形成的粗细晶混合组织，且晶粒沿轧制方向明显拉长，表明样品经历了显著的塑性变形。由图1(d)可知，部分区域已出现回复及局部再结晶特征。结合KAM图与IPF图分析发现，粗晶区的局部取向差明显高于细晶区，表明粗晶区在轧制过程中累积了更高的塑性应变。其原因在于，细晶区因高密度晶界，能有效吸收和协调位错，减弱局部应力集中；而粗晶区晶内变形空间大，易累积位错，形成较高局部取向差。

表1 泡沫镍和镍粉的化学成分

Table 1 Chemical compositions of nickel foam and nickel powder

	C	S	P	Si	Mn	Cr	Fe	Al	Co	Cu	Ni
泡沫镍	0.001	0.001	0.002	0.005	0.002 9	0.000 6	0.009 3	0.000 5	0.001 5	0.009 1	Bal.
镍粉	0.002	0.001	0.004	0.005	0.002 9	0.001 3	0.008 7	0.000 5	0.000 5	0.003 1	Bal.

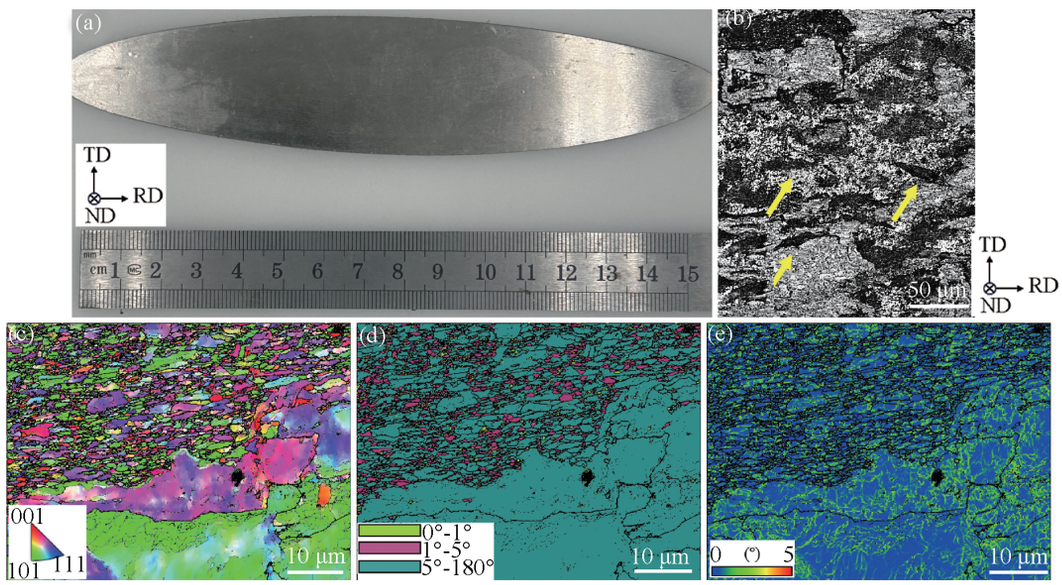


图1 轧制态异构镍

Fig. 1 As-rolled heterogeneous nickel

(a)宏观形貌;(b)微观组织;(c)IPF;(d)GOS;(e)KAM。

将轧制态样品分别在350、400和450 ℃下退火1 h并对其进行EBSD表征。由图2分析发现,350 ℃退火后,均质粗晶镍(CR-350-NF)仍以变形组织为主,占比高达98.1%,存在少量的回复组织和再结晶组织,且主要沿晶界分布。而均质细晶镍(CR-350-NP)中回复组织和再结晶组织占比分别达31.6%和6.7%,且二者呈交错分布,再结晶优先沿晶界形核。400 ℃退火后,均质粗晶镍再结晶程度仍较有限,而均质细晶镍中回复区域占比增至65.5%,再结晶组织比例显著提高至22.9%。450 ℃退火后,均质粗晶镍中回复与再结晶程度依然较低,而均质细晶镍中约90%的区域已发生回复与再结晶,且晶粒较400 ℃时明显粗化。

上述差异主要源于粗晶镍晶粒大、晶界密度较低,再结晶形核位点较少;而细晶镍晶界密度高,可为回复与再结晶提供更多有利位置,从而加快组织演化进程。对于异构镍而言,不同退火温度下粗晶区与细晶区的组织演化规律分别与均质粗晶镍和均质细晶镍对应区域基本一致。粗晶区与细晶区这种显著差异的再结晶行为,为异构镍组织的构筑与调控提供了重要基础。

2.2 维氏硬度

图3为不同温度下退火1 h后均质镍与异构镍的维氏硬度。经350 ℃退火后,均质粗晶镍与均质细晶镍硬度分别为312和265 HV。400 ℃退火后,均质粗晶镍与均质细晶镍的硬度分别为278和188 HV。与350 ℃退火相比,均质粗晶镍硬度下降10.8%,均质细晶镍硬度下降29.1%。450 ℃退火后,均质粗晶镍硬度为220 HV,较400 ℃退火时下降20.8%;均质细晶镍硬度为103 HV,与400 ℃退火相比下降45.2%。不同退火温度下,异构镍的硬区硬度与均质粗晶镍相近,软区硬度与均质细晶镍相近。

随着退火温度升高,均质粗晶镍硬度下降幅度较小,而均质细晶镍下降幅度较大。这表明,在轧制退火态异构镍中,细晶区因发生再结晶而硬度降低,成为“软域”;粗晶区仅发生部分回复和极少量再结晶,保留了轧制态积累的位错,从而维持较高硬度,成为“硬域”。因此,通过调控热处理温度,可有效调节异构镍中软硬两域的硬度差。

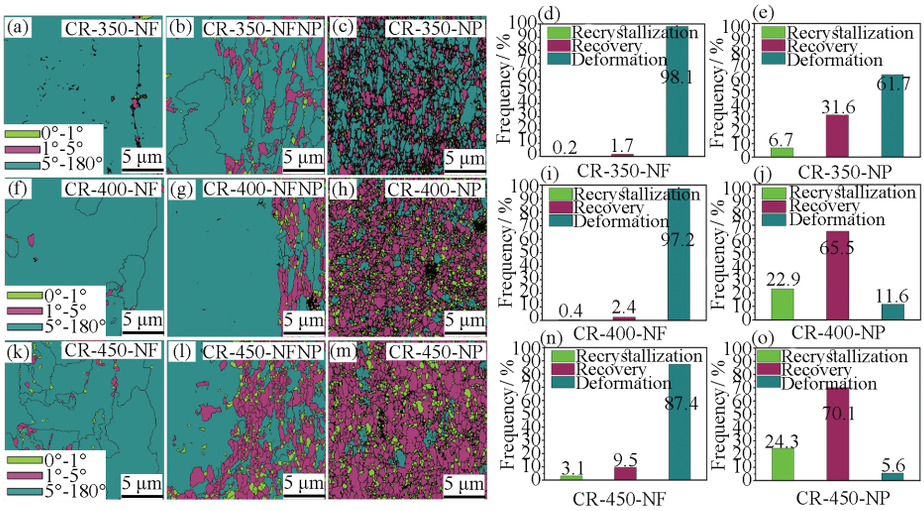


图2　不同温度退火后均质镍与异构镍的GOS图和回复再结晶统计图

Fig. 2　GOS maps and recrystallization fraction statistics of homogeneous and heterogeneous nickel after annealing at different temperatures

(a)~(e)350 ℃;(f)~(j)400 ℃;(k)~(o)450 ℃。

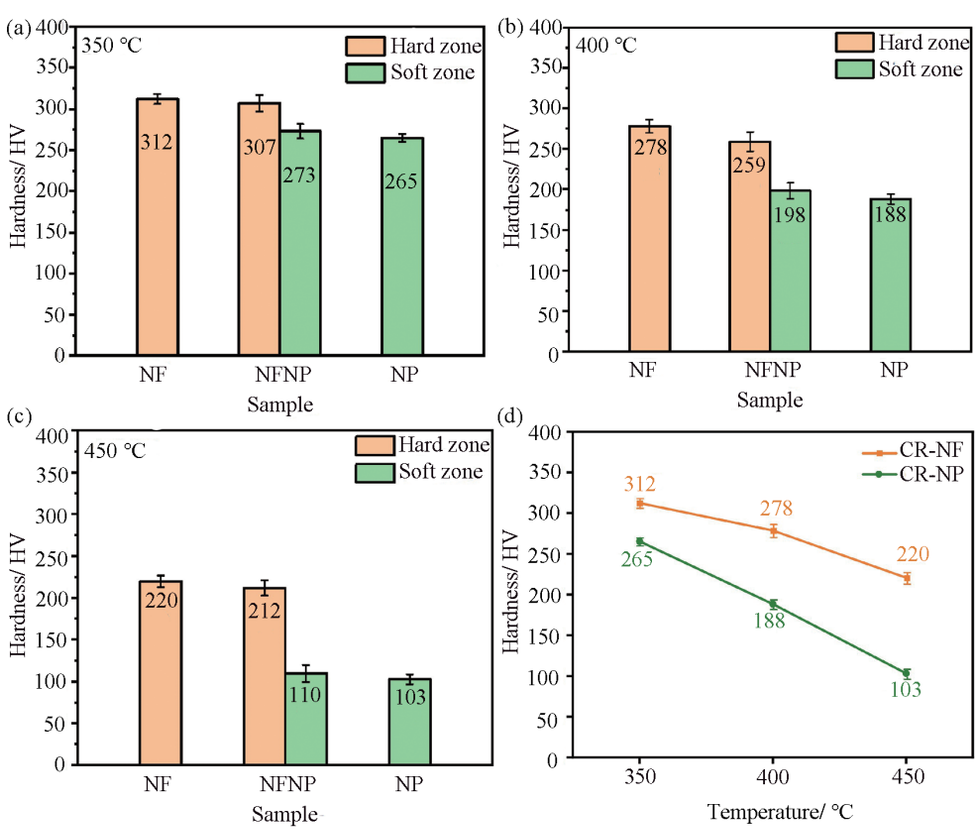


图3　不同温度下热处理的均质和异构镍的维氏硬度

Fig. 3　Vickers hardness of homogeneous and heterogeneous nickel heat-treated at different temperatures

2.3　拉伸性能

图4为不同温度退火后均质与异构镍的工程应力—应变曲线。350 ℃退火后，均质粗晶镍屈服强度为948 MPa，而异构镍为848 MPa，均质细晶镍为797 MPa，三者均匀延伸率均不足5%。400 ℃退火后均质粗晶镍屈服强度为861 MPa，均匀延伸率为

6.2%。均质细晶镍均匀延伸率为10.8%，塑性最佳但屈服强度最低为478 MPa。异构镍则实现了强度与塑性的良好平衡，屈服强度为759 MPa，均匀延伸率为9.1%。相比350和400 ℃，450 ℃退火后均质镍和异构镍的强度均下降而塑性提升。

上述现象归因于低温退火未能充分消除轧制态的高密度位错，易发生局部应变集中，从而导致裂纹早期萌生和断裂。高温退火促使回复再结晶的发生，形成的等轴晶可有效缓解应力集中，并延迟裂纹萌生。但位错密度的降低削弱了加工硬化能力，从而导致屈服强度降低。由图4(d)可知，本实验制备的异构镍，在400 ℃退火1 h后，实现了优异的强塑性匹配，屈服强度759 MPa，均匀延伸率达9.1%，综合性能优于其他文献记载情况。

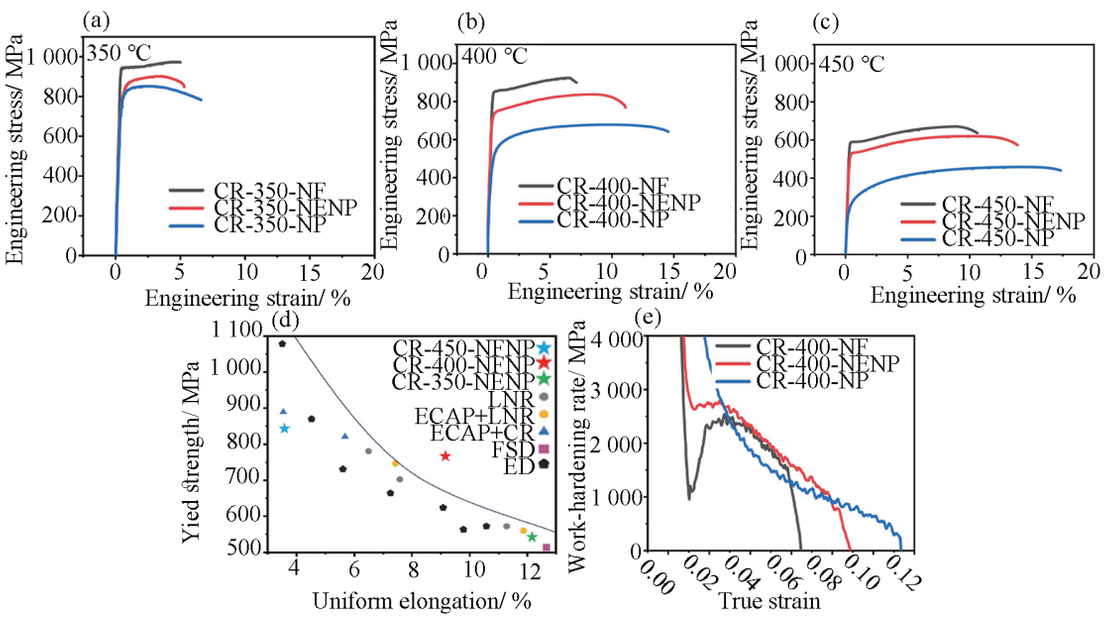


图4　不同温度下热处理的均质和异构镍的应力应变曲线

Fig. 4　Stress-strain curves of homogeneous and heterogeneous nickel heat-treated at different temperatures

(a)350 ℃;(b)400 ℃;(c)450 ℃;

(d)本实验与其他文献中纯镍试样的对比;(e)400 ℃均质与异构镍加工硬化速率曲线。

2.4　韧化机制

图4(e)为400 ℃退火后均质与异构镍的加工硬化速率与真应变关系曲线。均质粗晶镍的加工硬化率先快速下降再上升后下降，均质细晶镍的加工硬化率整体呈下降趋势。异构镍试样的硬化行为与均质粗晶镍类似，但第一阶段后的上升幅度较小，其硬化率整体优于均质细晶镍。这进一步印证了异构镍相较于均质结构镍具有更优越的综合力学性能。

图5为400 ℃退火后均质结构和异构镍的断口表面形貌。图5(a)中观察到，均质粗晶镍试样的断口表面较为平整，裂纹呈横向扩展；均质细晶镍试样的断口表面呈凹凸不平的锯齿状。而异构镍试样的断口表面呈现出明显的起伏状态，说明异构设计有效抑制了裂纹的扩展。均质粗晶镍试样断口附近分布着垂直于拉伸方向且相互平行的微沟，这些微沟由不连续的微型剪切带演化而来[19]，如图5(d)所示。在断口附近区域，剪切带更深更长，表明裂纹萌生于微沟处，并沿微沟扩展。由于微沟相互平行，裂纹扩展始终垂直于拉伸方向，最终形成较为平直的断口。与均质粗晶镍不同，均质细晶镍试样(图5(f))断口表面相交剪切带之间夹角约90°，且与拉伸方向呈45°。裂纹主要萌生于剪切带交叉区域，并沿剪切带扩展，最终形成断口。异构镍试样(图5(e))的断口表面既有与均质粗晶镍相似的微沟，也存在与拉伸方向呈45°的不明显剪切带。图5(h)中观察到，异构镍微沟处虽出现裂纹，但这些裂纹分布较为分散，且未进一步扩展。

图6对比了均质粗晶镍与异构镍试样的剪切带分布特征。在均质粗晶镍试样中，剪切带主要集中于距断口约120 μm的范围内。而异构镍试样中的剪切带分布范围更广，且在远离断口处仍存在较宽

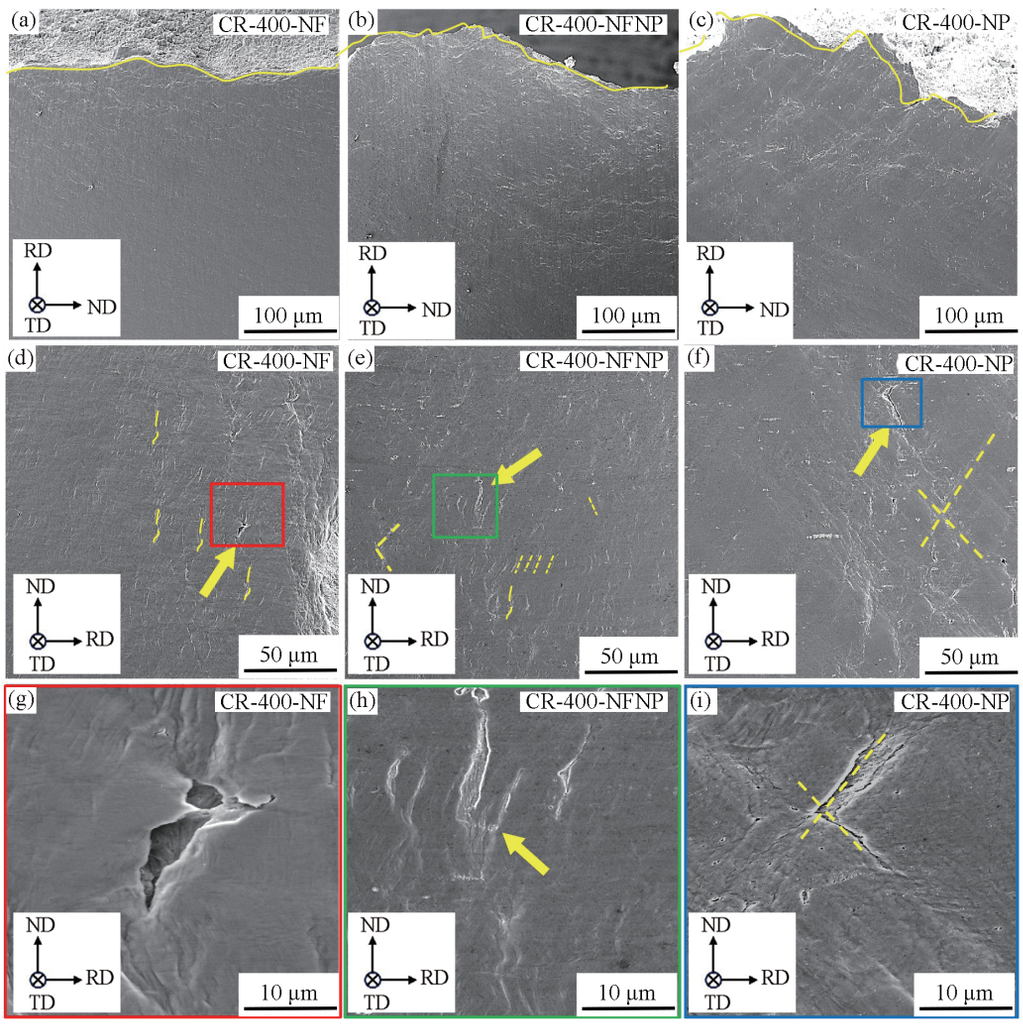


图5　400 ℃热处理下均质结构和异构镍断口表面

Fig. 5　Fracture surfaces of homogeneous and heterogeneous nickel heat-treated at 400 °C

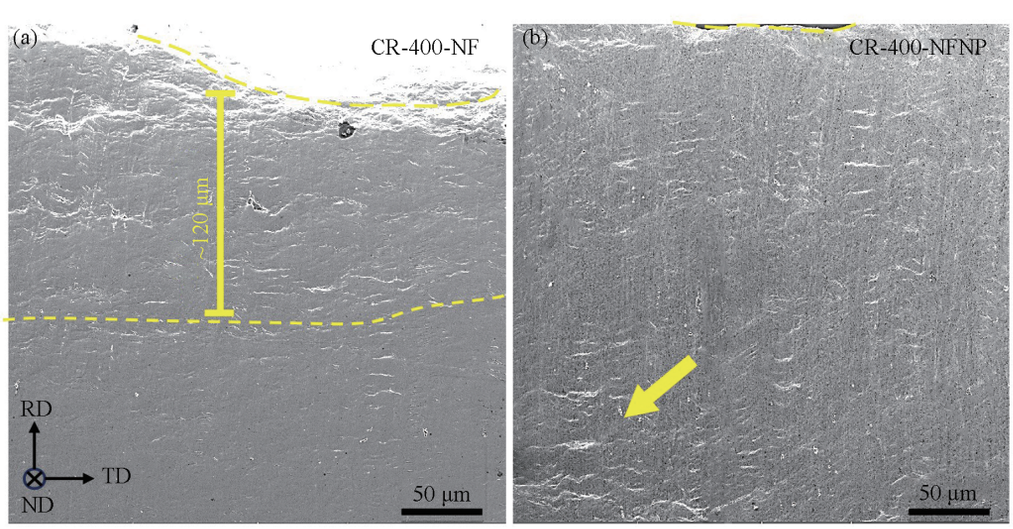


图6　CR-400-NF、CR-400-NFNP试样断口表面

Fig. 6　Fracture surfaces of CR-400-NF and CR-400-NFNP specimens

的剪切带。这表明异构设计能够使剪切带分散分布,从而延缓颈缩的发生,提升材料的塑性。这种通过分散剪切带降低应力集中的增韧机制,在其他异构材料中也有报道[20]。

3 结论

通过对轧制态均质与异构镍进行不同温度的热处理,发现粗晶与细晶的再结晶行为存在显著差异。细晶因晶界密度高,为再结晶提供了更多形核位点,故易于发生再结晶;而粗晶晶界密度低,再结晶形核困难,表现出较高的热稳定性。

通过调控热处理温度,实现了对异构镍中软硬两域硬度差异的有效控制。实验表明,在400 °C退火1 h时,材料获得最佳综合力学性能,屈服强度达759 MPa,均匀延伸率达9.1%。与均质结构镍相比,异构镍展现出更优异的强塑性匹配。

异构镍优异力学性能主要源于变形过程中产生的几何必需位错堆积,可有效提升材料的应变硬化能力,且异构设计有效分散了硬域中的剪切带,使局部应力集中程度进一步降低,韧性进一步强化。因此,应力均匀化分布能够有效延缓材料失效的问题,使综合力学性能得到进一步提升。

参考文献:

[1] LEWANDOWSKI J J, SEIFI M. Metal additive manufacturing: a review of mechanical properties [J]. Annual Review of Materials Research,2016, 46(1): 151.

[2] OVIDKO I A, VALIEV R Z, ZHU Y T. Review on superior strength and enhanced ductility of metallic nanomaterials[J]. Progress in Materials Science, 2018, 94: 462.

[3] LU K. Stabilizing nanostructures in metals using grain and twin boundary architectures[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(5): 16019.

[4] DONG X X , GAO B , XIAO L R , et al. Heterostructured metallic structural materials: research methods, properties, and future perspectives[J].Advanced Functional Materials, 2024, 34(51): 2410521.

[5] ZHU Y, WU X.Heterostructured materials[J]. Progress in Materials Science,2023, 131: 101019.

[6] JI W M, ZHOU R H, VIVEGANANTHAN P, et al.Recent progress in gradient-structured metals and alloys[J].Progress in Materials Science,2023, 140101194.

[7] YE X K, LUO Z Y, MA X K.Synergistic enhancement of strength and ductility in Ni via gradient dislocation structures induced by cyclic torsional deformation[J].Materials Today Communications, 2024, 41110863.

[8] XYV X Q, XYV J G, SHANG X T, et al. Compressive mechanical properties of gradient structured CrCoNi medium-entropy alloy under high-temperature and high-strain-rate coupling[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2024, 34(12):1

[9] CHENG Z, ZHOU H F, LU Q H, et al. Extra strengthening and work hardening in gradient nanotwinned metals [J]. Science, 2018, 362(6414): eaau1925.

[10] LI X R, LI Q, NIE M H, et al. Evading the strength-ductility trade-off dilemma in steel-nickel heterostructured material by bionic crossed-lamellar structures [J]. Virtual and Physical Prototyping, 2023, 18(1).

[11] HUANG C X, WANG Y F, MA X L, et al. Interface affected zone for optimal strength and ductility in heterogeneous laminate[J]. Materials Today, 2018, 21(7): 713.

[12] MA X L, HUANG C X, MOERING J, et al. Mechanical properties of copper/bronze laminates: role of interfaces[J]. Acta Materialia, 2016, 116: 43.

[13] HU C Y, HE C J, ZHU X X, et al.The significant role of bimodal lamellar heterostructure for Lüders deformation and TRIP effect in 18Cr-8Ni austenitic stainless steel [J]. Materials Science & Engineering A, 2023, 887.

[14] ZHAO Y H, TOPPING T, BINGERT J F, et al. High tensile ductility and strength in bulk nanostructured nickel [J]. Advanced Materials, 2008, 20(16): 3028.

[15] SHAHID R N , SCUDINO S .Strengthening of Al-Fe_3Al composites by the generation of harmonic structures [J]. Scientific Reports, 2018, 8(1):1.

[16] LUO Y F, XIE Y H, ZHANG Z, et al.Improving strain hardening capacity of high-strength Ti - 6Al - 4V alloy by a dual harmonic structure[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 261122.

[17] FANG T H, LI W L, TAO N R, et al. Revealing extraordinary intrinsic tensile plasticity in gradient nano-grained copper[J]. Science, 2011, 331(6024): 1587.

[18] ZHENG R X, LI G D, ZHANG Z, et al. Manipulating the powder size to achieve enhanced strength and ductility in harmonic structured Al alloy[J]. Materials Research Letters, 2019, 7(6): 217.

[19] WANG Y B, LI B Q, SUI M L, et al. Deformation-induced grain rotation and growth in nanocrystalline Ni[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(1): 011903.

[20] WANG Y F, HUANG C X, LI Y S, et al. Dense dispersed shear bands in gradient-structured Ni [J]. International Journal of Plasticity, 2020, 124: 186.

(责任编辑:祁鑫)

锰球团对转炉脱硫冶炼的影响及智能预测*

谷杰[1],李世健[2],秦振[1],彭成栋[1]
(1.苏州思萃熔接技术研究所有限公司,江苏 张家港 215600;2.江苏永钢集团有限公司,江苏 张家港 215600)

摘 要:针对某钢厂高硫铁水条件下转炉冶炼脱硫能力不足的问题,开展了锰球团参与转炉冶炼脱硫的工业试验研究。对比分析了配加锰球团前后转炉冶炼终点脱硫率钢水成分及渣料消耗变化规律。结果显示,配加锰球团后转炉冶炼终点脱硫率由约33%提高至50%左右,出钢硫含量稳定达标,炉况稳定性显著改善。同时,终渣硫富集能力增强,钢水残锰质量分数提高,说明含锰球团工艺可有效强化转炉冶炼阶段脱硫。另外,通过大数据分析实现目标硫含量与锰球团加入量之间的智能预测,为转炉脱硫工艺的优化与调整提供参考。

关键词:转炉;锰球团;脱硫;渣料消耗;大数据分析
中图分类号:TF704.3 **文献标识码**:A
文章编号:2095-2295(2026)03-0293-07 **DOI**:10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.011

Impact of manganese pellets on desulfurization smelting in converters and its intelligent prediction

GU Jie[1], LI Shijian[2], QIN Zhen[1], PENG Chengdong[1]
(1.Suzhou Sicui Welding Technology Research Institute Co., Ltd. Zhangjiagang 215600, China; 2. Jiangsu Yonggang Group Co., Ltd. Zhangjiagang 215600,China)

Abstract: To address the insufficient desulfurization capacity of Basic Oxygen Furnace (BOF) smelting under high-sulfur hot metal conditions at a specific steel plant, the study conducted industrial experimental research on desulfurization using manganese pellets. The variations in end-point desulfurization rate, molten steel composition, and slag consumption were comparatively analyzed before and after the addition of manganese pellets. The results indicate that with the addition of manganese pellets, the end-point desulfurization rate increased from approximately 33% to about 50%. The sulfur content at tapping consistently met the required standards, and furnace stability was significantly improved. Furthermore, the sulfur enrichment capacity of the final slag was enhanced, and the residual manganese content in the molten steel increased, demonstrating that the manganese pellet process effectively intensifies desulfurization during the BOF smelting stage. Additionally, intelligent prediction of the relationship between target sulfur content and manganese pellet dosage was achieved through big data analysis, providing a technical reference for the optimization and adjustment of the BOF desulfurization process.

Key words: BOF; manganese pellets; desulfurization; slag consumption; big data analysis

硫是钢铁冶炼体系中最主要的有害杂质元素之一,其在钢水中的存在会严重降低材料的机械性能、塑性与冲击韧性,并促进硫化物偏析及热脆性缺陷的形成[1-2]。在转炉炼钢过程中,若入炉铁水含

* **基金项目**:校企合作课题ZUR25002。
作者简介:谷杰,男,高级工程师。
通讯作者:李世健,男,博士,shijian_li@126.com
收稿日期:2026-04-15

硫量偏高，不仅会增加吹炼阶段的脱硫负担，还将对炉况稳定性、冶炼周期及钢水质量控制产生不利影响。相较于终点钢包精炼脱硫，转炉阶段的脱硫效率本身较低（一般低于30%），且受高氧位和渣体系氧化特征制约，使得钢液中硫难以有效脱除，易导致终点钢水硫含量超标甚至化废，严重制约了高品质钢材的稳定生产[3-5]。基于此，提升转炉脱硫能力对于保证钢水洁净度、提高炼钢生产效率及降低成本具有关键工程意义[6]。

转炉脱硫的高效化一直是炼钢领域的研究重点，相关探索已在多个维度取得突破，包括反应热力学、渣体系优化、脱硫剂体系设计以及过程控制策略展开[7-9]。在基础理论研究方面，有学者通过对渣金间硫分配行为的深度解析，界定了高碱度与低氧活性在热力学上的协同效应，并推导出了适用于复杂吹炼工况的反应速率常数[10-11]。有研究者通过分析金属相与渣相之间的硫分配行为及脱硫反应速率模型，为优化脱硫工艺参数提供理论指导[12-14]。在工业实践层面，优化碱性渣组成[15-16]、控制FeO及氧活性[17-18]、调整吹炼和造渣制度[19-20]等均被证明能够对硫分配比与脱硫效率产生显著影响。此外，有研究通过设计脱硫渣改性剂显著降低脱硫剂消耗和铁损，并提高预处理脱硫效率，显示了改善渣体系对提升脱硫工艺性能的重要性[21-22]。尽管如此，目前工业界对转炉脱硫过程的系统化模型、工艺参数交互作用及优化控制仍面临复杂性与不确定性挑战[23]。

锰元素作为炼钢中常见的合金元素，因其能够与硫形成稳定硫化物（MnS），在钢水洁净化过程中具有双重功能。一方面，锰参与硫化物生成有助于硫的固化反应，从而在一定条件下促进硫从金属相向渣相迁移；另一方面，锰的合金化作用对钢的强度及韧性具有正向贡献[24-27]。已有研究指出，在铁水喷吹或炉内熔炼过程中引入锰含量较高的材料可增强脱硫程度，当钢液中Mn含量提高时，脱硫程度也呈上升趋势，且当Mn含量超过一定阈值时，脱硫率显著增加[28-29]。然而，现有关于锰及锰基添加剂（如锰球团）在转炉工业规模脱硫中的具体影响机制、添加策略及对整体冶炼过程稳定性的研究仍较有限。现有工作包括理论分析或小尺度实验体系[30-31]，大规模的转炉冶炼硫含量控制研究包括不同规模无取向硅钢中的硫含量控制[32-34]以及不同喷吹方式对硫的影响[35-36]等。关于转炉大规模生产条件下锰球团对硫迁移、渣体系反应及终点钢水成分的综合影响的定量评估，目前未见相关报道。

综上，本文拟开展含锰球团在转炉冶炼过程中脱硫效果的工业试验研究，以HRB400钢筋冶炼过程为例，探究锰球团在高温条件下的反应活性及其与吹炼操作、造渣制度之间的耦合作用机制，为机理揭示和工艺优化提供参考依据。进一步基于大量工业炉次数据，对比分析加入锰球团与未加入锰球团2种条件下的终点脱硫率、渣料消耗及终渣成分变化规律，揭示锰球团对转炉脱硫行为及冶炼过程稳定性的影响规律，为高硫铁水条件下的转炉脱硫工艺优化提供工程参考。

1 转炉工艺控制

1.1 入炉料

转炉冶炼的冶炼炉数47炉，钢液温度维持在1 232±40 ℃，铁水和废钢装入总量平均值为63.35 t/炉，铁水成分及铁水装入量分布如图1所示。综合统计47炉冶炼数据得：铁水中P的质量分数均值为0.22%，S的质量分数均值为0.08%，Mn的质量分数均值为0.38%，Si的质量分数均值为0.59%。冶炼终点硫质量分数要控制在0.04%以内。由于Si对温度、渣成分和操作制度高度敏感，所得数据中Si含量误差相对较大。

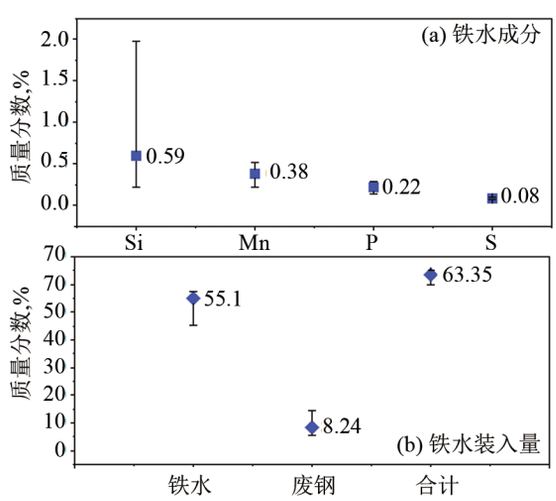


图1 铁水成分及装入量分布

Fig. 1 Distributions of hot metal composition and charging weight

（a）铁水成分；（b）铁水装入量。

冶炼过程中使用的锰球团化学成分如表1所示，锰球团的粒度范围为30~50 mm。

表1 锰球团化学成分(质量分数，%)

Table 1 Chemical composition of manganese pellets

MnO	CaO	C	P	S
57.45	15.71	2.09	0.157	0.035

注：锰球团的粒度范围为30~50 mm

1.2 冶炼工艺

(1)装入制度

相对于常规铁水，硫含量较高的铁水占铁水和废钢总装入量的比例提高4%~8%。该工况下转炉内钢液升温速度加快，为锰球团的熔化和反应创造了良好的物理环境。入炉铁水和废钢总装入量为63±0.5 t。

(2)供氧制度

冶炼过程供氧制度采用恒压变枪位法，氧压为0.8±0.4 MPa，氧气流量1.06×10^3~1.58×10^3 m^3/h。

转炉开吹时为低氧枪位，距离液面约1.2 m，吹炼时间2~2.5 min，该过程铁水中Si和Mn快速升温、氧化。当火焰明亮时，氧枪位调整至距液面约1.4~1.5 m位置，继续吹氧5~6 min炉渣呈泡沫状，说明钢液流动性较好。

(3)造渣制度

溅渣结束后炉内渣重约1 t，装入石灰800±100 kg，待均匀铺展后，在炉内加入预配比好的锰球团和废钢，最后倒入铁水。

按照供氧制度控制氧枪。当炉内温度约1 450 ℃时，提枪倒渣。结束后在炉内加入石灰、白云石和菱镁球，控制氧枪位置，实现钢渣的熔化，终点提枪倒炉取钢渣和钢水样品进行测温，符合标准后出钢。

(4)过程控制

为确保钢水质量，应合理调控钢渣粘度，控制钢渣碱度在3.5~4.0之间，渣中全铁含量保持在15%~20%。炉内终点温度应比常规出钢温度提高10~20 ℃。严格将终点碳含量控制在0.05%以上，防止钢水过氧化。过程中禁止使用轻烧白云石、生铁等高硫物料，冶炼结束后挡渣出钢。

(5)锰球团加料制度

冶炼过程中的锰球团加入制度依据铁水中的硫含量进行调整。铁水温度低于1 200 ℃，且铁水中[Si]含量低于0.2%。当铁水中的硫含量位于0.05%~0.06%，不加入锰球团；当铁水中的硫含量位于0.06%~0.07%，锰球团加入量为5.0~6.6 kg/t；当铁水中的硫含量位于0.07%~0.08%，锰球团加入量为6.6~10.0 kg/t；若铁水中硫含量高于0.08%，需进行铁水脱硫。

2 脱硫机理研究

2.1 转炉脱硫基本原理

转炉冶炼过程中，钢水中硫主要以溶解态[S]或(FeS)形式存在。脱硫的本质是通过炉渣—钢水反应，将硫由钢水转移至炉渣中，形成稳定硫化物。若以石灰为主要碱性组元的炉渣体系中，脱硫反应的化学表达式[37-38]为：

$$[S]+(CaO)=(CaS)+[O]. \quad (1)$$

若将[S]以硫化铁的形式表示，上式则可写为[38]：

$$(FeS)+(CaO)=(CaS)+(FeO). \quad (2)$$

根据式(1)和(2)可知，提高炉渣中CaO活度、降低渣中FeO含量以及减小体系氧势，是促进转炉脱硫反应进行的关键因素。

2.2 加入锰球团后脱硫原理

由表1可知锰球团的成分，其加入后在转炉内会形成MnO-CaO-C多元反应体系，脱硫机理较常规石灰脱硫更为复杂。

(1)MnO的还原与金属锰的生成

在高温钢水环境下，锰球团中的MnO可被碳或钢水中的铁还原，生成金属锰。

$$(MnO)+[C]=[Mn]+CO, \quad (3)$$

$$(MnO)+[Fe]=[Mn]+(FeO). \quad (4)$$

(2)金属锰直接脱硫

生成的金属锰在钢水中与硫具有较强的亲和能力，金属锰可与钢水中溶解硫发生反应，生成硫化锰(如式(5))[39]，生成的MnS随钢渣上浮进入炉渣，实现硫的去除。

$$[Mn]+[S]=(MnS). \quad (5)$$

(3)MnO参与的渣—钢脱硫反应

除生成金属锰外，MnO亦可直接参与渣—钢界面反应，将硫固定为MnS[40-41]，增强了炉渣对硫的吸收能力。

$$(MnO)+[S]=(MnS)+[O]. \quad (6)$$

(4)CaO的协同脱硫与硫固定

锰球团中所含CaO可显著提高炉渣碱度，强化传统CaO脱硫反应：

$$[S]+(CaO)=(CaS)+[O]. \quad (7)$$

同时，炉渣中可能发生MnS与CaO的置换反应，使硫以热力学更稳定的CaS形式存在[42]：

$$(MnS)+(CaO)=(CaS)+(MnO). \quad (8)$$

3 结果与讨论

3.1 锰球团对铁水脱硫的影响

按照上述冶炼工艺在炼钢过程中加入锰球团，分别跟踪收集了47炉未加入锰球团的钢水成分和加入锰球团的钢水成分。锰球团加入方式根据铁水中硫含量的多少依据实际情况加入：当铁水中硫含量大于0.07%时，锰球团的加入量为0.7~1.0 t；当铁水中硫含量低于0.07%且含量仍偏高时，将先进行吹炼，再视情况加入锰球团。添加锰球团和未添加锰球团时转炉冶炼终点硫含量的分布如图2所示。由图可知，未加入锰球团时终点脱硫率的平均值为33.47%，加入锰球团时终点脱硫率的平均值为50.62%，提高了17.15%。锰球团加入后氧化锰可直接与硫发生反应生成硫化锰；同时，氧化锰生成的金属锰，还可与硫发生反应生成硫化锰，并迁移至钢渣，实现硫杂质的脱除。

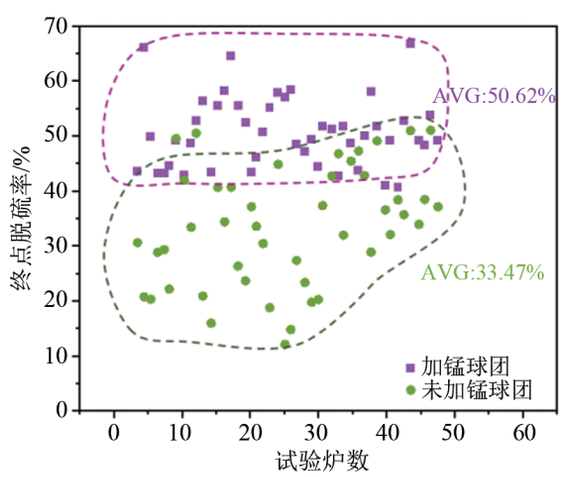


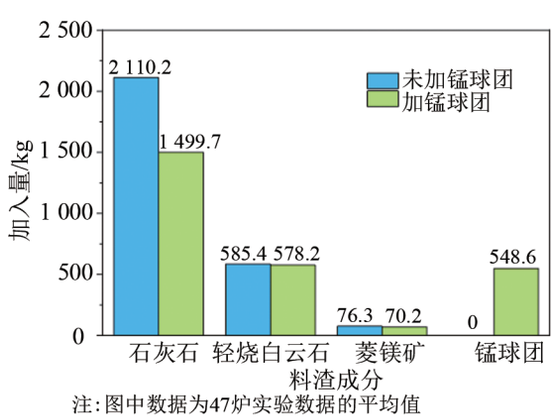
图2 添加锰球团和未添加锰球团时转炉终点脱硫率分布

Fig. 2 Distribution of converter endpoint desulfurization rate with and without adding manganese-bearlng pellets

另外，根据上述47炉钢的情况，未加入锰球团时使用的铁水中平均硫含量为0.075%，加入锰球团时使用的铁水中平均硫含量为0.068%。未加入锰球团时钢水中的C、Mn、P、S含量平均值分别为0.033%、0.065%、0.023%、0.043%；加入锰球团时的C、Mn、P、S含量平均值分别为0.036%、0.098%、0.022%、0.039%。未加入锰球团和加入锰球团时得到的钢产品中的硫含量分别为0.041%、0.036%，对应的产品最终脱硫率分别为39.71%和52.00%，升高了12.29%。

3.2 锰球团对渣料消耗的影响

汇总47炉钢的冶炼数据，对比分析了未添加锰球团和添加锰球团情况下，冶炼过程中添加的石灰石、轻烧白云石、菱镁球以及锰球团的加入量平均值，结果如图3所示。图3为转炉冶炼过程中，在未使用锰球团的情况下，石灰石、轻烧白云石及菱镁球的平均加入总量为2 771.9 kg/炉；采用锰球团脱硫后，上述渣料的平均消耗量降至2 148.1 kg/炉，单炉渣料加入量减少约623.8 kg。当铁水硫含量达到或超过0.060%时，若未配置锰球团进行预脱硫处理，则需大量增加造渣原料以强化脱硫，但整体脱硫效率仍受限制，不仅延长了转炉吹炼周期，而且容易引发明显的“拉后吹”现象，导致炉况波动加剧，出钢硫含量偏高。受原料矿石条件影响，铁水硫含量长期处于较高水平并呈现较大波动，使转炉冶炼过程的稳定性进一步下降。在未实施锰球团脱硫的生产条件下，钢坯因硫含量超出控制范围而需进行复验的比例接近30%，对质量稳定控制形成较大压力。



注：图中数据为47炉实验数据的平均值

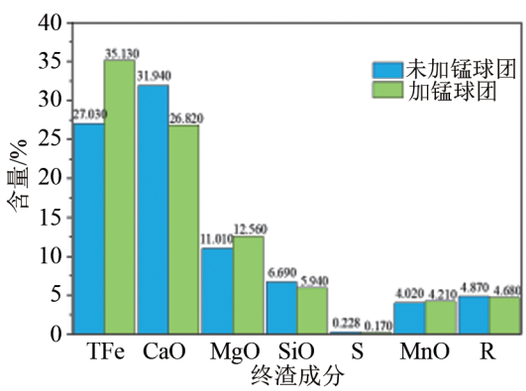
图3 添加锰球团和未添加锰球团时渣料成分加入量分布

Fig. 3 Distribution of slag-forming materials dosage with and without adding manganese-bearing pellets

采用锰球团脱硫工艺后，在保持现有工艺流程和主要操作参数基本不变的情况下，出钢硫含量均能够稳定控制在产品技术要求范围内，未出现硫超标问题。同时，拉后吹发生概率明显降低，有助于减少钢水氧含量，提高合金元素的有效回收率，从而降低合金综合消耗成本。

3.3 锰球团对终渣成分的影响

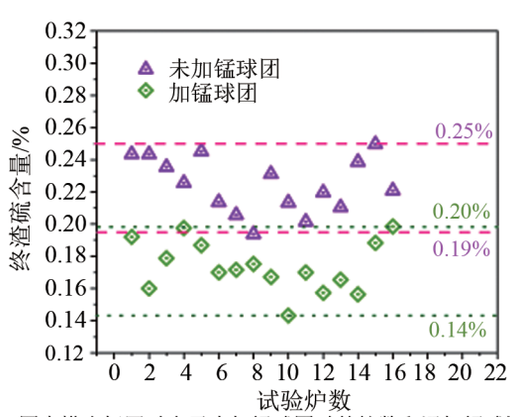
结合图4和图5可知，在转炉冶炼过程中配加锰球团后，炉次终渣中硫的平均质量分数约为0.228%，相较于未采用锰球团工艺条件下终渣硫含量水平（约0.170%）呈现出明显提高，增幅约为0.058%。从终渣硫含量的分布特征分析，配加锰球团炉次的终渣硫含量主要集中在约0.19%~0.25%区间，而未配加锰球团炉次则主要分布于约0.14%~0.20%范围内，两者在硫分配行为上表现出较为显著的差异。上述结果表明，锰球团的引入能够有效促进硫向渣相迁移，提高转炉冶炼过程中硫元素在渣相中的富集程度，从而强化冶炼阶段的脱硫效果。



注：图中数据为47炉实验数据的平均值。

图4 添加和未添加锰球团时终渣各成分含量分布

Fig. 4 Distribution of final slag composition with and without adding manganese-bearing pellets



注：图中横坐标同时表示未加锰球团时的炉数和添加锰球团时的炉数，因此横坐标范围为0~16。

图5 添加和未添加锰球团时的终渣硫含量分布

Fig. 5 Distribution of sulfur content in final slag with and without adding manganese-bearing pellets

从合金化及成分控制角度分析，锰球团中所含锰元素在冶炼过程中参与钢水成分形成，使冶炼终点钢水的平均残锰质量分数提高至约0.098%，相比未加入锰球团条件下的终点残锰水平（约0.065%）有所提升，增量约为0.033%。在满足钢水成分控制要求的前提下，较高的终点残锰水平有助于降低后续硅锰合金的补加需求，从而提高合金收得率并降低合金消耗成本。

综合试验结果表明，在本次锰球团转炉冶炼条件下，转炉脱硫能力得到明显增强，冶炼终点的平均脱硫率约为48%，验证了锰球团在强化转炉冶炼阶段脱硫效果、优化合金化控制以及改善冶炼过程稳定性方面具有良好的应用潜力。

4 锰球团加入量的智能预测

为了在未来的工业应用中进一步优化操作，高效准确的使铁水中硫含量达到目标值，将以上现场数据进行工业大数据分析。在已知铁水初始硫含量和其他相关操作参数的条件下，预测达到目标硫含量需要加入的锰球团量。

4.1 数据预处理与标准化

将现场原始记录进行异常值剔除，检查数据完整性。将锰球团加入量、石灰加入量由“kg/炉”统一换算为“kg/吨铁水”，消除炉次间铁水装入量差异的影响。操作方式包括2种：兑铁前加和双渣后加。为了便于纳入回归模型，转换为虚拟变量（1=兑铁前加，2=双渣后加）。

将现场结果按操作方式分组，计算锰球团加入量的均值和标准差，结果如图6所示。将计算得到的均值和标准差等数据用于后续模型建立。

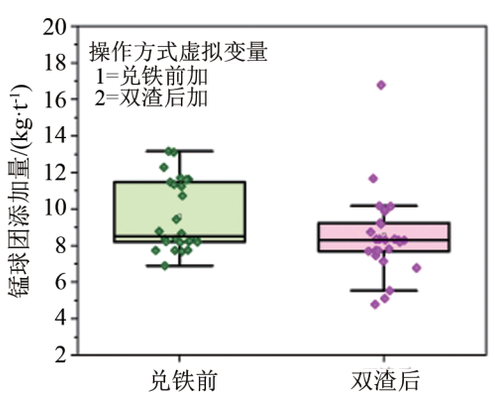


图6 2种操作方式下锰球团用量差异箱线图

Fig. 6 Box plot of manganese-bearing pellets dosage under two operating modes

4.2 锰球团加入量的预测

以锰球团单位加入量($M_{per\ ton}$)为因变量,操作方式、初始硫含量($S_{initial}$)、终点硫含量(S_{final})、铁水温度(Temp)、石灰加入量($CaO_{per\ ton}$)为自变量,建立多元线性回归模型。计算得到的残差与各自变量的散点图如7所示。标准化残差均在±3范围内,未发现强影响点。通过最小二乘法估计回归系数,计算得到的回归方程如式(9)。根据式(9)可以实现已知铁水初始硫含量、终点硫含量和其他相关参数,预测所需加入的锰球团量。

$$M_{per\ ton}=36.52-1.219\times操作方式+24.9\times S_{initial}-34.31\times S_{final}-0.022\ 9\times Temp+0.073\ 2\times CaO_{per\ ton}. \quad (9)$$

图7表明,操作方式对锰球团加入量具有显著影响($\beta=-1.219$、$P=0.038$),双渣后加比兑铁前加平均节省1.22 kg/吨铁水;温度($P=0.088$)和石灰加入量($P=0.091$)接近显著;转炉炼钢属于多相高温复杂反应过程,硫含量的微小波动极易被系统噪声淹没,且本研究收集的数据中多为$S_{initial}$和S_{final}极差较小的情况,因此硫含量变量均未通过显著性检验($P>0.5$)。本模型更适用于冶炼进入平稳时期的锰球团量预测。模型整体$F(5,46)=2.33$,$P=0.058$,调整$R^2=0.115$,残差诊断显示模型假设基本满足。分析认为,操作方式之所以成为关键因素,是因为双渣后加可减少初期渣对锰球团的裹挟,提高脱硫效率。采用双渣后加锰球团的方式可以降低锰球团消耗。

5 结论

1)转炉冶炼过程中配加锰球团可显著提高冶炼阶段脱硫效率,终点平均脱硫率由约33%提高至50%左右,钢中硫含量稳定满足产品技术要求,表明锰球团能够有效强化硫向渣相迁移与富集。

2)采用锰球团脱硫工艺后,转炉造渣原料消耗明显降低,石灰石、轻烧白云石及菱镁球等渣料单炉平均加入量减少约620 kg,同时炉况稳定性改善,“拉后吹”现象发生概率显著降低。

3)锰球团的加入提高了终渣中硫的富集水平及冶炼终点钢水残锰含量,终渣硫质量分数升至约0.230%,终点残锰提高至约0.098%,在不影响炉衬寿命的前提下,有利于降低后续合金补加量并优化合金化控制。

4)对现场数据进行工业大数据分析,预测达到终点硫含量需要加入的锰球团量,并建立了锰球团加入量与其他参数之间的预测回归方程。

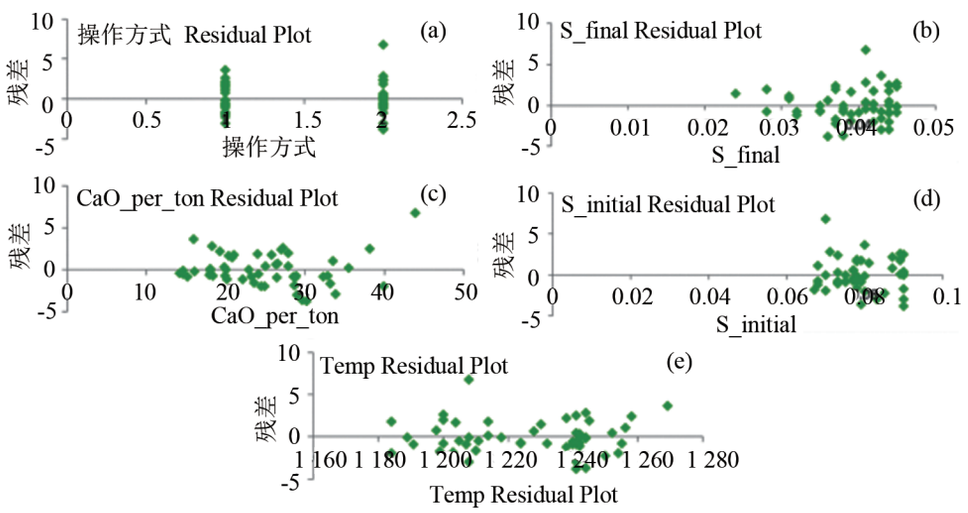


图7 残差与各自变量的散点图

Fig. 7 Scatter plots of residuals verscus independent variables

(a)操作方式;(b)终点硫含量;(c)石灰加入量;(d)初始硫含量;(e)铁水温度。

参考文献:

[1] WANG X, ZHU T, LI Y. 高炉煤气脱硫技术研究进展[J]. 过程工程学报, 2023, 23(7): 1003.

[2] 肖峰, 谢金洋, 代定明, 等. 铁水预处理高效脱硫工艺[J]. 河北冶金, 2024, (10): 59.

[3] ZHANG J, LIU H, CHEN M, et al. Modification of desulfurization slag for hot metal bearing V-Ti and industrial application[J]. Metals, 2025, 15(3): 245.

[4] 任宝鹏，王磊.热轧镀锡基板生产关键技术及质量控制[J].四川冶金，2025，47(05)：69.
[5] 汪任凭，罗果萍，张小伟.包钢特殊渣脱硫动力学研究[J].包头钢铁学院学报，2006，25(3)：214.
[6] LI X，ZHANG Y，KIM J，et al. Research progress of desulfurization refining slag：A review[J]. Steel Research International，2023，94(9)：2200837.
[7] 孙利钘，韩学义.转炉高效脱硫技术研究及应用[J].山西冶金，2024，47(8)：237.
[8] 吴耀庭，张玲，赵峥. $CaO-SiO_2-Fe_2O_3-Al_2O_3-Na_2O$ 渣系对铁水同时脱磷脱硫行为的影响[J]. 钢铁研究学报，2023，35(9)：1074.
[9] 王乐，刘浏，王品.轴承钢LF精炼深脱硫工艺的研究[J].炼钢，2017，33(4)：12.
[10] MANNING C P，FRUEHAN R J. The kinetics of sulfur removal from carbon-saturated iron by $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ slags[J]. Metallurgical and Materials Transactions B，2013，44(1)：37.
[11] YANG X，ZHANG Z. A thermodynamic model for predicting phosphorus and sulfur partition between $CaO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ slags and molten steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B，2011，42(3)：528.
[12] 王举金，张立峰，任英.炼钢过程反应热力学与动力学及其在数值模拟仿真的应用研究进展[J].工程科学学报，2024，46(11)：1960.
[13] 郝宁，王新华，王海涛，等.氧气转炉出钢脱硫-LF精炼生产超低硫钢的工艺[J].特殊钢，2006，(6)：44.
[14] 岳美娟.钢铁冶金过程中的脱磷与脱硫技术研究[J].冶金与材料，2025，45(5)：100.
[15] WANG L，LIU H，ZHOU S，et al. Influence of slag composition on desulfurization and cleanliness of silicon steel[J]. Journal of Materials Research and Technology，2025，26：4125.
[16] 姜晓东，杨乃辉，张伟，等.高碳含硫非调质连杆用钢C70S6精炼渣系热力学计算[J].钢铁，2025，60(7)：251.
[17] 陈泽民，李青，张锦文.超低硫工业纯铁的精炼深脱硫研究[J].电工钢，2023，5(5)：16.
[18] 崔鹏辉，蒋武锋，郝素菊，等.钢渣中FeO活度对硫分配比的影响[J].中国冶金，2016，26(6)：41.
[19] 李素芹，李士琦，朱荣，等.高硫容量含BaO超低硫钢精炼脱硫渣系[J].特殊钢，2004，25(2)：22.
[20] 刘宗辉，秦凤婷，任建忠，等.LF两步造渣工艺对C82DA钢中硫和铝的影响[J].钢铁，2020，55(7)：78.
[21] 李明晖，欧阳德刚，刘凯，等.脱硫液态渣改性除硫新工艺的研究与应用[J].炼钢，2014，30(1)：41.
[22] 王时松，谢兵，安昌遐，等.CaO-Mg铁水脱硫渣改性剂的实验研究[J].北京科技大学学报，2007(S1)：40.
[23] 王磊，刘强，张志强，等.铁水预处理脱硫模型研究进展与应用[J].冶金自动化，2023，47(5)：1.
[24] 马帅印，高丽丽，贺锦峰，等.基于SSA-LSTM的转炉炼钢终点锰含量预测[J].工程科学学报，2024，46(10)：1764.
[25] 杨帅.转炉高锰铁水炼钢工艺解析[J].冶金与材料，2024，44(11)：138.
[26] 刘辉.含硫钢凝固过程硫化锰析出及生长行为研究[D].上海：上海大学，2019.
[27] 谢啸宇，顾超，王敏，等.中高硫钢中硫化锰夹杂物控制技术[J].钢铁，2021，56(12)：52.
[28] NAKONECHNYI A Y，URTSEV V N，SINYAKOV R V，et al. Metal desulfurization with manganese in the course of direct alloying[J]. Russian Metallurgy (Metally)，2010，(12)：1091.
[29] 李聿军，李斌，向华，等.转炉内加锰铁脱硫的工艺探讨和实践[J].山东冶金，2008，30(2)：35.
[30] 李光强，朱诚意，刘畅，等.钢液二次精炼脱硫的基础与应用进展[J].材料与冶金学报，2025，24(5)：453.
[31] 孙云鹏，蒋昭祎，张波，等.喷射冶金技术在西昌钢钒铁水脱硫的应用[J].冶金动力，2025(1)：90.
[32] 孙波，解养国，王勇，等.120t转炉冶炼过程硫含量控制与分析[J].连铸，2022，41(1)：39.
[33] 邱在军.300 t转炉冶炼无取向硅钢硫含量控制实践[J].冶金能源，2023，42(4)：20.
[34] 张奇.100 t转炉冶炼无取向硅钢终点硫控制措施[J].山东冶金，2025，47(4)：6.
[35] 石凤丽，刘哲，于文武.CaO+Mg复合喷吹脱硫参数对转炉终点硫影响分析[J].金属世界，2022(1)：50.
[36] 邓南阳，王建军，吴坚，等.顶底复吹转炉冶炼45#硬线钢终点硫的控制[J].安徽工业大学学报(自然科学版)，2018，35(2)：99.
[37] TURKDOGAN E T. Fundamentals of Steelmaking[M]. London：The Institute of Materials，1996.
[38] DEO B，BOOM R. Fundamentals of Steelmaking Metallurgy[M]. New York：Prentice Hall，1993.
[39] FRUEHAN R J. The making，shaping and treating of Steel[M]. 11th ed. Pittsburgh：AISE，1998.
[40] HE X B，MA S L，WANG L，et al. Comparison of desulfurization mechanism in liquid $CaO-SiO_2$ and $MnO-SiO_2$ slags：An ab initio molecular dynamics simulation[J]. Journal of Alloys and Compounds，2022，893：163008.
[41] OHTA H，SANO N. Sulfide capacity of MnO-containing slags[J]. Metallurgical and Materials Transactions B，1994，25(4)：563.
[42] 周国志，张国华，著.冶金过程热力学.[M].北京：冶金工业出版社，2013.

(责任编辑：师宝萍)

全精矿热风协同富氧强化烧结技术研究*

李慧[1],王梁[1],潘建[2,3],童凌云[2,3],郭正启[2,3],朱德庆[2,3]
(1.中钢设备有限公司,北京 100080;2.中南大学资源加工与生物工程学院,湖南 长沙 410083;3.中南大学低碳与氢冶金研究中心,湖南 长沙 410083)

摘要:模拟回收环冷机中低温热风循环耦合富氧烧结,在50%A矿+50%B矿的配比下,考察热风温度、热风通入时长、富氧浓度及富氧热风协同作用时间对烧结性能的影响,并通过优化工艺参数强化全精矿烧结过程。结果表明:单独采用热风循环时,在热风温度约150 ℃、热风作用时间15 min条件下效果最佳,相比于常规烧结,烧结矿转鼓强度和产率均有所提高,固体燃耗降低;单独采用富氧时,以富氧浓度24%条件下烧结性能最佳,烧结矿强度和利用系数显著提升;富氧与热风协同作用可进一步强化烧结性能,在富氧浓度24%、热风温度150 ℃、协同作用14 min的条件下,烧结矿转鼓强度比常规烧结提高2.93个百分点,烧结利用系数提高了11.4%,固体燃耗降低1%。

关键词:全精矿烧结;热风烧结;富氧烧结;强化工艺
中图分类号:TF4 **文献标识码:**A
文章编号:2095-2295(2026)03-0300-06 **DOI:**10.16559/j.cnki.2095-2295.2026.03.012

Synergistic strengthening process of hot air and oxygen enrichment for all-concentrates sintering

LI Hui[1], WANG Liang[1], PAN Jian[2,3], TONG Lingyun[2,3], GUO Zhengqi[2,3], ZHU Deqing[2,3]
(1. Sinosteel Equipment Co., Ltd. , Beijing 100083, China 2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China; 3. Low-Carbon and Hydrogen Metallurgy Research Center, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: This study developed a novel hot-air-assisted oxygen-enriched sintering process to address the low productivity and high energy consumption associated with all-concentrate sintering. The process simulated the recycling of low-temperature hot air recovered from an annular cooler and coupled it with oxygen-enriched sintering. Using a blend consisting of 50% ore A and 50% ore B, the effects of hot-air temperature, hot-air injection duration, oxygen concentration, and the duration of the combined hot-air and oxygen-enrichment treatment on sintering performance were systematically investigated. The operating parameters were further optimized to enhance the all-concentrate sintering process. The results showed that, when hot-air circulation was applied alone, the optimum performance was achieved at a hot-air temperature of approximately 150 °C and an injection duration of 15 min. Compared with conventional sintering, both the tumbler strength and yield of the sinter were improved, while the solid fuel consumption was reduced. When oxygen enrichment was applied alone, the best sintering performance was obtained at an oxygen concentration of 24%, resulting in significant improvements in sinter strength and productivity. The combined application of oxygen enrichment and hot air further enhanced the sintering performance. Under the optimum conditions of 24% oxygen concentration, a hot-air temperature of 150 °C, and a combined treat-

* **基金项目:**湖南省湖湘青年英才计划项目(2024RC3008)。
第一作者:李慧,女,工程师。
通讯作者:郭正启,男,教授,烧结球团,guozqcsu@csu.edu.cn
收稿日期:2026-04-02

ment duration of 14 min, the tumbler strength increased by 2.93 percentage points, the productivity increased by 11.4%, and the solid fuel consumption decreased by 1% compared with conventional sintering.

Key words: full concentrate sintering; hot gas sintering; oxygen-enriched sintering; strengthening process

烧结技术是我国钢铁工业炼铁原料准备的核心工序，我国烧结矿占高炉入炉料比例70%以上。随着传统高品位铁矿石资源日趋枯竭，细粒精矿烧结技术在钢铁冶金领域的重要性日益凸显。该技术面临着粒度细、制粒水分高、透气性差等严峻挑战，严重影响烧结矿的产质量和能耗指标[1-2]。

近年来开发了诸多烧结节能降耗新技术并在工业上得到应用，如加厚料层烧结、烧结烟气循环利用等[3]。其中，烧结环冷机余热气体循环利用由于烟气成分简单、易获取且无需深度净化处理，被认为是一种很有潜力的节能措施，可在一定程度上提高料层上部温度、降低固体燃料比[4]。与此同时，富氧烧结技术也是烧结过程常用的强化手段。增加烧结空气中的氧含量可提高烧结料层氧势，促进磁铁矿氧化以及铁酸钙类黏结相的生成，并加快燃料燃烧和燃烧前沿推进，从而改善料层热状态，有利于烧结反应的充分进行[5]。

国内外众多学者针对烧结富氧和热风强化展开了探索。如FAN等[6]采用烧结杯试验研究了循环烟气温度对铁矿烧结过程的影响，结果表明，通入热循环气体能够提高料层最高温度，延长高温保持时间并降低烧结矿冷却速率；当入口气体温度为150～200 ℃时，烧结矿成品率和转鼓强度均得到改善，其中150 ℃热气条件下转鼓强度由60.98%提高至62.96%，成品率由72.68%提高至74.32%。KANG等[7]研究指出，提高烧结用风温可扩大料层燃烧带厚度，增强烧结矿中液相生成和晶体生长，显著提高烧结矿强度。近年来我国一些钢铁企业已在烧结机上实现热风循环工艺，例如河北钢铁集团在360 m^2烧结机上应用了烧结余热烟气循环，实现烧结环节CO_2减排约10%[8]。单长冬等[9]研究了烧结料层富氧条件下高比例磁铁矿精粉配比对烧结性能的影响，结果表明富氧(25%氧浓度)条件下适当提高精粉配比可显著提升烧结矿转鼓强度(由59.26%提高至76.09%)等冶金性能。另外，WANG等[10]通过在烧结混合料中引入高氧势条件，显著提高了烧结过程燃烧效率和生产率，并降低了废气中CO含量。将富氧与烟气循环结合起来也被证明可以兼顾提升烧结矿质量指标和减少CO排放。综合来看，富氧强化和热风循环工艺各有优点，如果将二者协同应用，有望进一步强化烧结过程。

基于此，本研究区别于以往单因素强化或常规配矿烧结研究，针对全精矿烧结过程中料层透气性差、热量利用不足和烧结矿强度偏低等问题，提出富氧热风协同强化工艺。通过烧结杯试验，系统考察不同富氧浓度与热风温度耦合条件下烧结过程参数、烧结矿质量指标和微观结构特征的变化规律。研究结果可为全精矿烧结过程强化、烧结矿质量提升及低碳高效烧结工艺优化提供理论依据和工艺参考。

1 原料性能与试验方法

1.1 原料性能

本研究所选用的原料包括含铁原料阿尔及利亚精矿(以下简称A矿)和加拿大精矿(以下简称B矿)，熔剂类原料包括生石灰、石灰石和蛇纹石以及燃料焦粉。原料化学成分如表1所示，由此可知，2种含铁原料均具有较高的铁品位，A矿的TFe含量为64.31%，B矿的TFe含量为65.85%。其中，A矿的FeO含量较高，达24.06%，表明其中磁铁矿比例较高，烧结过程中氧化为赤铁矿时会释放热量，促进烧结反应，改善热工条件。相比之下，B矿的FeO含量较低，仅为1.34%，其主要含铁矿物为赤铁矿，较低的FeO含量意味着其烧结过程中热量释放较少，烧结过程中更加依赖于燃料的供热。A矿的Al_2O_3含量为4.20%，较高的Al_2O_3含量会增加烧结液相的黏度，影响液相流动性，可能导致烧结矿强度下降。本次试验采用蛇纹石作为MgO调节剂，适量MgO有利于改善高炉炉料软熔性能，并对烧结矿矿物组成和还原性能产生调节作用。2种含铁原料均为选矿后精矿，其粒度组成如表2所示，由表可知，A矿~0.074 mm粒级含量超过了90%，这远小于常规烧结粉料的粒度；B矿粒度稍粗，但仍未达到烧结原料粒度要求，这对于制粒环节要求较为严苛。

1.2 试验方法

烧结实验在实验室烧结杯装置上进行。烧结杯直径Φ180 mm、高800 mm，内置可拆卸炉篦。每次试验前先在炉篦上均匀铺设1 kg粒度为10~

表1 烧结原料化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of sintering raw materials

原料	TFe	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	NaO	P	S
A矿	64.31	24.06	3.89	4.20	0.08	0.40	0.02	0.05	0.18	0.01
B矿	65.85	1.34	4.30	0.36	0.07	0.04	0.01	0.04	0.01	0.00
生石灰	0.10	—	0.64	0.70	88.63	1.54	0.06	0.03	0.00	0.06
石灰石	0.27	—	1.22	0.36	52.68	1.59	0.06	0.04	0.03	0.03
蛇纹石	5.64	—	41.23	0.42	0.83	42.56	0.02	0.05	0.01	0.00
焦粉	0.77	—	6.11	3.99	0.71	0.10	0.09	0.12	0.04	0.92

表2 铁精矿粒度组成(质量分数,%)

Table 2 Particle size distribution of iron concentrate

原料	>1mm	[1,0.5) mm	[0.5,0.25) mm	[0.25,0.125) mm	[0.125,0.074) mm	<0.074 mm
A矿	0	0	0	4.27	1.22	94.51
B矿	4.23	23.30	7.93	56.75	3.37	4.42

16 mm的烧结矿作铺底料,以防烧结时黏结炉篦条。将制粒后的烧结混合料轻轻装入烧结杯,布料高度约780 mm,用压料器轻压至750 mm。点火采用天然气烧嘴,点火温度1 050~1 100 ℃,点火时间1.5 min,点火期间负压5 kPa。烧结主抽风负压在点火后提高至12 kPa维持烧结进行。记录烧结过程废气温度随时间的变化,当废气温度达到峰值并开始下降时视为烧结结束。此时将抽风降至6 kPa,继续抽风冷却5 min,然后卸出烧结矿,在空气中自然冷却。

热风-富氧烧结设备工作原理图如图1所示。依据对烧结料层温度场和燃烧前沿迁移规律的研究,点火结束后高温燃烧区逐渐形成并开始向料层下部迁移。为避免强化气体干扰初始点火过程,热风和富氧均从点火后第3 min开始通入。通过抽风机将空气送入电加热器加热至设定温度,经耐热管道通入烧结杯上方,在管道出口处插入热电偶监控热风温度,实现热风烧结工艺强化;对于富氧条件,则根据流量计检测进入加热器气体流量,以空气O_2浓度为21%,计算得知需配入氧气量,通过氧气瓶供氧使进入烧结料层的气体氧浓度达到目标值。本研究主要采用50%A矿+50%B配比的全精矿烧结开展强化试验。首先在水分8.75%、碱度1.85、返矿外配比例25%、焦粉4.4%配料条件下,考察单一热风条件下热风温度和热风作用时间对烧结性能的影响,随后研究单一富氧条件下富氧浓度对烧结的影响,最后在单一条件优化结果的基础上,研究富氧与热风协同作用下作用时间对烧结的影响,对比不同强化工艺的作用效果。

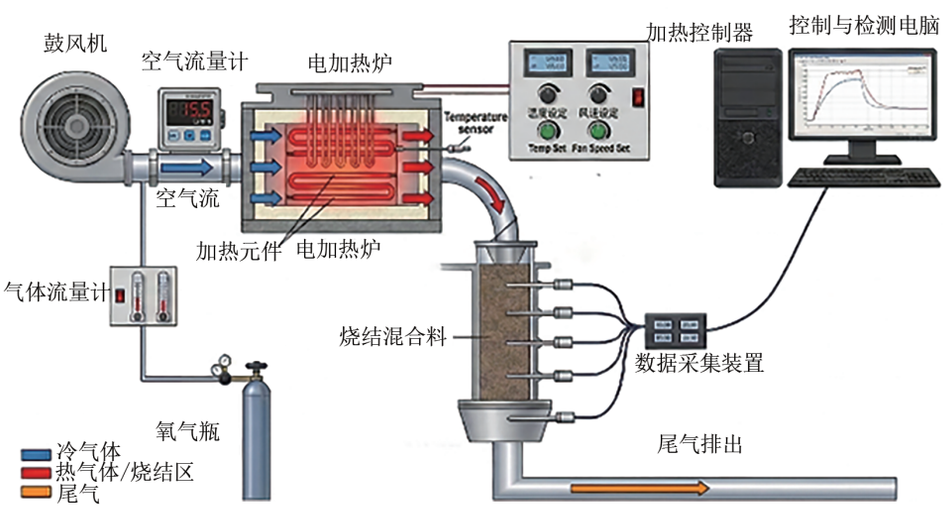


图1 热风富氧烧结设备及工作原理图

Fig.1 Equipment and working principle diagram of hot air and oxygen enriched sintering

2 结果与讨论

2.1 单一热风强化对烧结的影响

2.1.1 热风温度的影响

热风温度对烧结性能的影响如图2所示。在固定热风作用时间为15 min条件下，随着热风温度由125℃升高至150 ℃，转鼓强度由64.27%提高至64.93%，利用系数由1.49 t/(m²·h)提高至1.53 t/(m²·h)，固体燃耗由63.52 kg/t降至62.56 kg/t。说明适当提高热风温度有利于改善烧结过程热状态，提高转鼓强度，降低单位产量烧结矿的燃料消耗。而当热风温度进一步提高至175~300 ℃后，烧结指标并未继续改善，反而出现了劣化，利用系数从1.53t/(m²·h) 下降到了1.36 t/(m²·h)，同时，烧结矿转鼓强度也有所降低。这可能是因为热风温度过高加剧料层温度不均匀性，使得烧结过程的传热速率超过了燃烧速率，从而削弱综合强化效果。综合比较认为，适宜的热风温度为150 ℃。

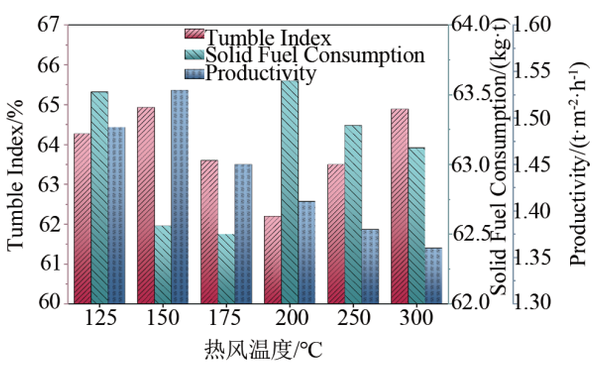


图2 热风温度对烧结性能的影响

Fig.2 Effect of hot air temperature on sintering process

2.1.2 热风作用时间的影响

热风时间对精矿烧结性能的影响如图3所示。在热风温度固定为150 ℃条件下，随着热风作用时间由9 min延长至15 min，转鼓强度由63.73%提高至64.93%，利用系数由1.45 t/(m²·h)提高至1.53 t/(m²·h)，固体燃耗由65.78 kg/t降至62.56 kg/t。这表明在一定作用时间范围内，热风能够有效补充料层热量，促进燃料燃烧和液相形成，从而改善烧结矿质量和生产效率。但当热风时间继续延长至18 min时，利用系数降至1.53 t/(m²·h)和1.44 t/(m²·h)，综合指标反而趋于恶化。说明热风作用时间并非越长越好，过长的热风干预可能导致上部料层局部热量积聚、液相生成过多，从而导致透气性变差，进而抑制烧结速度，推荐适宜的热风时间为15 min。

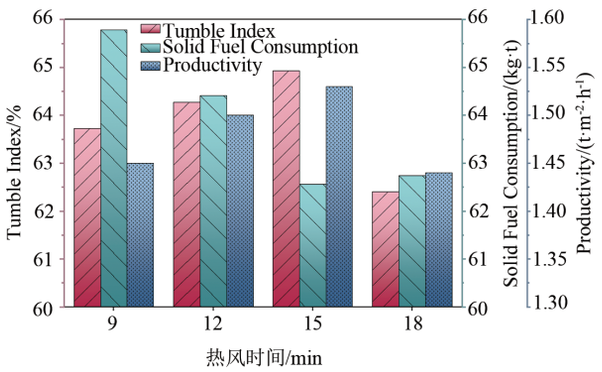


图3 热风作用时间对烧结性能的影响

Fig.3 Effect of hot air acting time on sintering process

2.2 单一富氧强化对烧结过程及技术指标的影响

在混合料条件不变、固定富氧作用时间为15 min时，考察了富氧浓度变化对烧结过程及性能指标的影响，结果如图4所示。由此可知，富氧强化工艺同样具有明显的阶段性特征，即适度富氧可改善烧结过程，过量富氧则会引起综合指标恶化。随着富氧浓度由21%逐步提高至24%，烧结矿的转鼓强度由63.07%提高至65.20%，利用系数由1.40 t/(m²·h)提高至1.52 t/(m²·h)。这说明适度提高富氧浓度能够强化焦粉燃烧和磁铁矿氧化反应，促进烧结料层放热与液相生成，从而提高烧结速度和烧结矿强度，降低固体能耗。

然而，当富氧浓度进一步提高至25%时，利用系数降至1.34 t/(m²·h)，固体燃耗反而上升至64.93 kg/t，虽然转鼓强度仍维持在较高水平，但综合技术经济指标明显变差。这表明过高氧浓度会打破烧结过程的热工平衡，使燃烧、传热之间产生失配，不利于稳定高效烧结。与常规烧结(21%)相比，在24%富氧条件下，单一富氧强化使转鼓强度由63.07%提高至65.20%，利用系数由1.40 t/(m²·h)提高至1.52 t/(m²·h)，固体燃耗由64.61 kg/t降至64.46 kg/t。富氧的提升效果更多体现在烧结矿质量改善方面，而对燃耗降低的贡献相对有限。

2.3 热风-富氧协同强化对烧结指标的影响

在固定热风温度150 ℃、富氧浓度24%的基础上，进一步考察了热风与富氧协同作用时间对烧结指标的影响，实验结果如图5所示。结果表明，协同强化条件下的综合效果明显优于单一热风和单一富氧。当热风与富氧协同作用时间由10 min延长

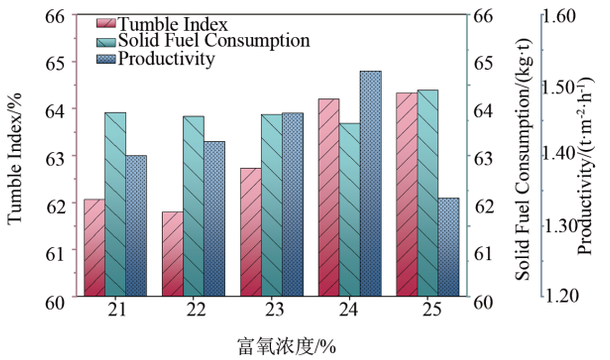


图4 富氧浓度对烧结性能影响

Fig.4 Effect of oxygen enrichment concentration on sintering process

至14 min时，转鼓强度由63.07%提高至66.00%，利用系数由1.49 t/(m²·h)提高至1.58 t/(m²·h)，固体燃耗由64.49 kg/t降至64.00 kg/t。这说明在合理的协同作用时间内，热风补热与富氧助燃可形成明显耦合效应，使烧结过程的产量、质量和能耗得到同步优化。但当协同时间进一步延长至16 min后，转鼓强度降至64.40%，固体燃耗升高至65.87 kg/t，同时由于垂直烧结速度下降，利用系数仅有1.46 t/(m²·h)。这说明协同强化作用同样存在边界条件，过长时间的热风—富氧共同作用会使料层热状态和透气状态偏离最优区间。

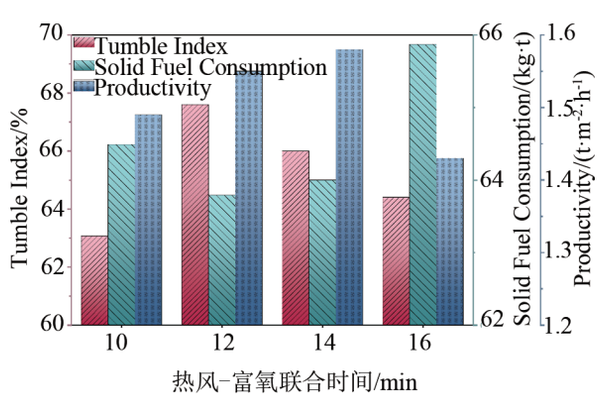


图5 热风-富氧联合作用时间的影响

Fig.5 Effect of combined action time of hot air and oxygen enrichment

2.4 热风-富氧协同强化机理讨论

表3汇总了在最佳参数条件下，常规烧结、单一热风强化、单一富氧强化及热风-富氧协同强化等不同工艺条件下烧结性能指标的对比。相较于常规烧结，单一热风强化和单一富氧强化均能不同程度地提高烧结矿强度和产量、降低燃耗。进一步比较3种工艺可以发现，单一热风强化对利用系数提升和固体燃耗降低更为有利，单一富氧强化对转鼓强度提高更为明显，而热风-富氧协同强化在强度和利用系数方面最优，但燃耗低于常规烧结、高于单一热风烧结。这表明热风与富氧之间存在显著协同机制，而并非简单的效果叠加。

表3 不同烧结技术的烧结指标对比

Table 3 Comparison of sintering indexes under different sintering technologies

烧结工艺	转鼓强度/%	成品率/%	利用系数/(t·m⁻²h⁻¹)	固体能耗/(kg·t⁻¹)
常规烧结	63.07	73.36	1.40	64.61
单一热风	64.93	74.14	1.53	62.56
单一富氧	65.20	73.51	1.52	64.46
富氧+热风	66.00	74.13	1.58	64.00

热风-富氧协同烧结与常规烧结工艺成品矿的微观结构如图6所示。其主要矿物组成为：赤铁矿(H)，磁铁矿(M)，复合铁酸钙(SFCA)及玻璃质(G)等，对比发现，热风富氧协同烧结工艺中针状SFCA黏结相增加，组织结构更加均匀。这主要是因为热风-富氧协同作用优化料层温度场、氧势及燃烧状态，促进有益矿相结晶。

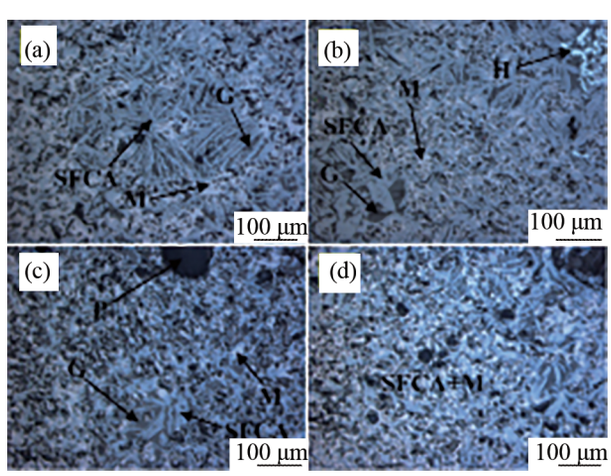


图6 热风-富氧协同烧结与常规烧结对比

Fig.6 Comparison between hot air-oxygen enriched synergistic sintering and conventional sintering

热风强化烧结的核心作用在于补偿上部料层的热损失并优化料层的温度场分布，这有效解决了传统烧结过程“上冷下热”的热量失衡难题。在常规带式烧结工艺中，由于抽风烧结自动蓄热作用明显，料层垂直方向上出现上部热量不足、下部热量

过剩的现象，造成上部料层高温保持时间短、液相生成不足，进而使上层烧结矿的成品率和转鼓强度降低[11-12]。热风烧结技术能够提高上层料温，缓解点火后表层温度迅速下降的问题，增强燃烧带稳定性并延长高温区的持续时间[13]，此外还提高了料层上部的热输送效率，使热量传递更加均匀，有利于烧结反应带向上推进，改善了传统烧结工艺上、下部之间的热量差异[14]。刘磊等[15]在研究中证实，热风输入的热量可精准被上层烧结矿捕获，有效弥补上部料层热量缺口，促进液相充分生成且分布均匀，同时减少玻璃质等有害物相，显著改善上部烧结矿的微观结构与强度。

富氧强化烧结的本质在于提高烧结料层氧分压，促进焦粉充分燃烧及磁铁矿氧化反应，增强料层内部有效热量供给，并促进铁酸钙等粘结相生成[16]。由于磁铁矿氧化反应过程伴随着放热，富氧条件下的反应更充分，有利于形成结构更加均匀、结合更为紧密的烧结矿组织。这也是单一富氧条件下转鼓强度明显提升的重要原因[17]。相关文献[18]也表明，适宜富氧条件下烧结矿中针状铁酸钙比例增加，转鼓强度、成品率和冶金性能均有所改善。

热风富氧烧结的强化机理，本质上是“热量补偿+氧势提升+成矿调控”的协同作用：一方面，循环热风将中低温废气显热重新带入料层，优先补偿上部料层热量不足，使燃烧带峰值温度升高、高温保持时间延长、冷却速率下降，从而改善上部料层原本“温度低、液相少、急冷强”的不利成矿条件。另一方面，单独热风会因气体黏度增大和料层阻力上升而降低氧势、减缓燃料燃烧，导致烧结速度下降；而适度富氧可提高料层氧分压和焦粉燃烧速率，重新匹配燃烧前沿与传热前沿，弥补热风烧结“保温有余、燃烧不足”的缺陷。郑浩翔[19]的研究表明，富氧耦合热风能够明显改善上部料层温度场，并促进更多铁酸钙粘结相生成。这与本研究中协同强化获得最高转鼓强度的结果相吻合。但需要指出的是，无论热风还是富氧，其强化效果都存在适宜范围[20]。热风温度过高或时间过长，可能导致料层局部过热、液相过多，进而增加气流阻力并降低烧结速度；富氧浓度过高则可能使燃烧反应前沿推进过快，同样不利于烧结工艺。

3 结论

基于烧结杯试验，对全精矿烧结的热风富氧强化工艺进行了研究，主要结论如下：

1）单一热风强化效果：引入适量烧结余热热风可改善全精矿烧结性能。在本实验条件下，热风温度150 ℃、通入时间15 min时，烧结综合指标最佳。与常规烧结相比，烧结矿转鼓强度由63.07%提高至64.93%，利用系数由1.40 t/(m²·h)提高到1.53 t/(m²·h)，固体燃耗由64.61 kg/t降至62.56 kg/t。

2）单一富氧强化效果：烧结料层表面富氧同样有利于提高全精矿烧结矿强度。当富氧浓度约24%时综合指标较佳，此时转鼓强度为65.20%，利用系数为1.52 t/(m²·h)，固体燃耗为64.46 kg/t。富氧浓度继续提高（25%以上）时，烧结矿强度和产量没有进一步提升，说明存在富氧浓度界限。

3）热风-富氧协同强化效果：热风-富氧协同作用，可实现对全精矿烧结的显著强化。在水分8.75%、焦粉4.4%、富氧浓度24%、热风温度150 ℃条件下，热风-富氧协同强化作用14 min时，综合指标最佳，烧结矿转鼓强度提高至66.00%，较常规烧结提高了2.93个百分点，烧结利用系数提高约11.4%达到了1.58 t/(m²·h)，固体燃耗降低1%。

参考文献：

[1] 冯焕林，贺淑珍，李强，等. 700 mm料高低硅全精粉烧结试验研究[J]. 钢铁，2005，40(8)：7.

[2] 陈平，王长秋，吴铿，等. 用赤铁细精矿生产高质量烧结矿的工业实践[J]. 钢铁，2004，39(5)：1.

[3] 徐良平，阳习端，赵玉潮，等. 基于工业生产料层解析的超高料层低碳烧结技术[J]. 钢铁研究学报，2025，37(3)：317.

[4] 李建军，邵雁，熊劲，等. 烧结工序节能减排技术研究综述[J]. 烧结球团，2022，47(5)：95.

[5] RAJAK D K，MISHRA B，DAS S K，et al. Effect of oxygen enrichment on top layer sinter properties[J]. ISIJ International，2021，61(1)：79.

[6] FAN X H，YU Z Y，GAN M，et al. Appropriate technology parameters of iron ore sintering process with flue gas recirculation[J]. ISIJ International，2014，54(11)：2541.

[7] KANG H，CHOI S，YANG W，et al. Influence of oxygen supply in an iron ore sintering process[J]. ISIJ International，2011，51(7)：1065.

[8] 阎占海. 烧结烟气循环节能减排技术及应用[J]. 中国钢铁业，2020(9)：52.

[9] 单长冬，张建良，王耀祖，等. 富氧条件下高精粉配比

对烧结指标及冶金性能的影响[J]. 钢铁, 2023, 58(1): 22.

[10] WANG Y, LIU Z, ZHANG J, et al. Study of stand-support sintering to achieve high oxygen potential in iron ore sintering to enhance productivity and reduce CO content in exhaust gas [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 252: 119855.

[11] CHEN X H, WANG W, YANG D W, et al. Mineralization characteristics of iron ore sinter and the effects of cooling rate on mineral phase structure[J]. ISIJ International, 2023, 63(2): 261.

[12] 李文琦. 优化烧结料层透气性和温度场的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.

[13] GAN M, ZHENG H X, FAN X H, et al. Influence of oxygen-rich hot air composite gas medium on sintering performance and function mechanism [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2024, 31(5): 1071.

[14] 徐国群. 烧结余热回收利用现状与发展[J]. 世界钢铁, 2009, 9(5): 27.

[15] 刘磊, 朱旺, 赵俊花, 等. 不同富氧阶段下烧结矿的矿相结构及软熔滴落性能[J]. 烧结球团, 2024, 49(1): 65.

[16] 刘杰, 周明顺, 刘会波, 等. 超高料层双层烧结富氧强化及烟气排放行为研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2024, 55(3): 851.

[17] LIU H, LIU X, HU W, et al. Stepwise oxygen-enriched sintering of vanadium-titanium magnetite: linking oxygen potential distribution, mineral phases evolution, and metallurgical properties[J]. JOM, 2026, 78: 2516.

[18] IWAMI Y, YAMAMOTO T, HIGUCHI T, et al. Effect of oxygen enrichment on mineral texture in sintered ore with gaseous fuel injection[J]. ISIJ International, 2015, 55(11): 2350.

[19] 郑浩翔. 富氧耦合热风的烧结工艺及机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2023.

[20] EISBACHER-LUBENSKY J, PICHLER S, SCHLEMMER N, et al. Effects of varying oxygen content in suction gas during sintering of iron ore [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2025, 32(10): 3150.

(责任编辑:张利萍)