

# 稀土在洁净重轨钢中的应用

APPLICATION OF RARE EARTH IN CLEAN HEAVY RAIL STEEL

刘承军 姜茂发 著

Liu CJ, Jiang MF



东北大学出版社  
Northeastern University Press

# 稀土在洁净重轨钢中的应用

APPLICATION OF RARE EARTH IN CLEAN HEAVY RAIL STEEL

刘承军 姜茂发 著

Liu C J, Jiang M F

东北大学出版社

· 沈 阳 ·

© 刘承军, 姜茂发 2008

**图书在版编目 (CIP) 数据**

稀土在洁净重轨钢中的应用 / 刘承军, 姜茂发著. — 沈阳: 东北大学出版社, 2008.7  
ISBN 978-7-81102-525-5

I. 稀… II. ①刘… ②姜… III. 稀土金属—应用—钢轨 IV. TF762

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 048778 号

---

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024—83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真: 024—83680180 (市场部) 83680265 (社务室)

E-mail: neuph @ neupress.com

http: // www. neupress. com

印 刷 者: 沈阳中科印刷有限责任公司

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 184mm×260mm

印 张: 11.75

字 数: 301 千字

出版时间: 2008 年 7 月第 1 版

印刷时间: 2008 年 7 月第 1 次印刷

责任编辑: 冯素琴

责任校对: 王艺菲

封面设计: 唐敏智

责任出版: 杨华宁

---

ISBN 978-7-81102-525-5

定 价: 28.00 元

## 前 言

我国是稀土大国，稀土资源占世界的 43%，稀土产量居世界首位；同时我国是钢铁大国，钢铁产量高居世界第一，今后应该着重提高钢的品种和质量。如何充分利用我国现有的冶金资源，把稀土的资源优势转化为钢铁行业的质量优势和品种优势，是钢铁行业实现可持续发展的关键方向之一。

稀土在钢中的作用可归纳为净化钢液、变质夹杂物和微合金化。其在钢中的作用机制与钢的成分和洁净度、稀土的种类、加入量和加入工艺等密切相关，而上述钢液条件和生产工艺决定了稀土在钢中的赋存状态和存量，从而直接影响着稀土的有效利用率、钢的组织 and 性能。随着钢铁冶金新工艺、新技术的应用以及各行各业对钢铁品种、质量多样化的需求，稀土在钢中的作用及其机制也需要重新审视。

稀土在钢中的应用虽然已有半个多世纪的历史，但无论在理论研究方面还是应用实践方面都有许多尚未清晰的问题。本书汇集了作者近几年的研究成果，虽尚有不足之处，然可供借鉴或批判，恳请广大读者斧正。

姜戎俊

2007 年 8 月

# 目 录

## 前 言

1 稀土钢发展概述 .....	1
1.1 引 言 .....	1
1.2 国外稀土在钢中的应用 .....	2
1.3 我国稀土在钢中的应用 .....	3
1.4 稀土处理与钙处理 .....	3
1.5 稀土在钢中的应用前景 .....	4
2 稀土在洁净重轨钢中的作用机制 .....	6
2.1 稀土在钢中的作用机制概述 .....	6
2.1.1 稀土在钢中的赋存状态 .....	6
2.1.2 稀土对钢中夹杂物的影响作用 .....	7
2.1.3 稀土对钢的组织与相变的影响作用 .....	11
2.1.4 稀土与钢中合金元素的相互作用 .....	13
2.1.5 稀土对钢的性能的影响作用 .....	14
2.2 稀土在洁净重轨钢凝固过程中行为的热力学模型 .....	16
2.2.1 模型建立 .....	16
2.2.2 实验验证 .....	22
2.2.3 钪在重轨钢凝固过程中的行为 .....	26
2.2.4 铈在重轨钢凝固过程中的行为 .....	35
2.2.5 铈在重轨钢凝固过程中的行为 .....	39
2.2.6 小结 .....	46
2.3 不同洁净度条件下稀土在重轨钢中的作用机制 .....	46
2.3.1 研究方案 .....	46
2.3.2 稀土在重轨钢中的赋存状态及存量 .....	51
2.3.3 稀土对重轨钢中硫化物夹杂的影响 .....	53
2.3.4 稀土对重轨钢微观组织的影响 .....	56
2.3.5 稀土对重轨钢性能的影响 .....	65
2.3.6 小结 .....	69
2.4 不同类型稀土在洁净重轨钢中的作用机制 .....	70
2.4.1 研究方案 .....	70

2.4.2	不同类型稀土在洁净重轨钢中的赋存状态及存量	71
2.4.3	不同类型稀土对洁净重轨钢中硫化物夹杂的影响	74
2.4.4	不同类型稀土对洁净重轨钢微观组织的影响	78
2.4.5	不同类型稀土对洁净重轨钢性能的影响	85
2.4.6	小结	92
3	连铸中间包内稀土加入工艺及相关问题	93
3.1	钢中稀土加入工艺及其相关问题概述	93
3.1.1	钢中稀土加入工艺概述	93
3.1.2	稀土钢连铸中间包覆盖剂概述	94
3.1.3	稀土钢连铸结晶器保护渣概述	95
3.1.4	稀土钢连铸中间包水口结瘤概述	96
3.2	稀土钢连铸中间包覆盖剂	98
3.2.1	稀土钢连铸中间包覆盖剂的物化性能	98
3.2.2	稀土钢连铸中间包覆盖剂的物相分析	105
3.2.3	稀土钢连铸中间包覆盖剂的设计开发	114
3.2.4	小结	115
3.3	稀土钢连铸结晶器保护渣	116
3.3.1	稀土钢连铸结晶器保护渣的物化性能	116
3.3.2	稀土钢连铸结晶器保护渣的物相分析	129
3.3.3	稀土钢连铸结晶器保护渣的设计开发	139
3.3.4	小结	140
3.4	稀土钢连铸中间包水口结瘤机理	141
3.4.1	稀土钢与水口耐火材料之间的相互作用行为	141
3.4.2	稀土钢连铸中间包水口结瘤的工业试验	148
3.4.3	小结	155
3.5	连铸中间包内稀土加入工艺	156
3.5.1	工业试验条件	156
3.5.2	试验结果分析与讨论	156
3.5.3	小结	159
4	包钢稀土重轨钢的质量分析与评价	160
4.1	包钢稀土重轨钢的生产工艺概述	160
4.1.1	平炉—模铸生产工艺流程	160
4.1.2	转炉—连铸生产工艺流程	160
4.2	包钢重轨钢的成分分析与评价	161
4.2.1	重轨钢钢种成分设计	161
4.2.2	重轨钢的成分控制	161
4.2.3	重轨钢的洁净度控制	163

---

---

4.3 包钢重轨钢的性能分析与评价 .....	165
4.3.1 重轨钢的力学性能 .....	165
4.3.2 重轨钢的其他性能 .....	166
4.4 稀土在包钢重轨钢中的作用机制分析 .....	166
参考文献.....	167
附录：作者近年来发表的相关的代表性研究成果.....	179

# 1 稀土钢发展概述

## 1.1 引言

稀土元素是指钪、钇和镧系元素，包括钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)17个元素，其中镧、铈、镨、钕为轻稀土元素，钐、铕、钆为中稀土元素，钷为天然放射性元素，其余为重稀土元素。稀土元素多存在于共生矿物中，各种元素的分布与含量并不相同，其中最丰富的是铈，最稀少的是铥。

表 1.1 列出了几种稀土元素和铁元素的物理性质<sup>[1]</sup>。从表 1.1 可以看出，与铁元素相比，稀土元素的熔点低、沸点高。同时，稀土元素的密度与铁元素相接近，易于均匀地存在于钢液中，为稀土在钢中的应用创造了条件。与钙、镁等活泼元素相比，稀土元素具有独特的优势。

表 1.1 稀土元素和铁元素的物理性质

元 素	熔点/℃	沸点/℃	密度/ (g/cm <sup>3</sup> )	熔化热/ (kJ/mol)
铁(Fe)	1569	2859	7.860	15.5
镧(La)	920	4516	6.200	10.0
铈(Ce)	804	3599	6.800	9.2
镨(Pr)	935	3449	6.800	10.0
钕(Nd)	1024	3299	7.000	10.9

稀土元素的化学性质非常活泼，可以与氧、硫等元素形成熔点较高的化合物，对钢中氢、碳、氮、磷、砷、锑、铋等元素都会产生一定的影响作用，还会影响钢中铌、钛、钒等元素的析出行为。

从原子结构上讲，稀土原子的内层电子是填满的，且完全等同于惰性气体原子的结构，处于十分稳定的状态，其化学性质只与外层或次外层电子有关。由于外层或次外层电子存在轨道贯穿，使电子填充次序出现了反常，造成相对内层出现空位或不满，而最外层和次外层总有 3 个电子最易失去，因此在通常状态下稀土元素均呈正三价。

由于稀土元素的原子结构相同，其原子半径和离子半径相近，因而其化学性质比较接近。又因为稀土元素通常以混合状态分布于地壳中，所以稀土元素大多以混合金属状态加入钢中。



## 1.2 国外稀土在钢中的应用

国外稀土在钢中的应用研究始于 20 世纪 50 年代, Carpenter 公司在高合金不锈钢中加入 21 磅/吨钢的混合稀土金属, 显著地改善了钢的热加工性能, 钢锭可以轧制成坯, 比过去锻造开坯的成材率提高 5%。稀土在铸钢中得到应用是因为它解决了装甲铸钢所要求的高冲击韧性, 同时稀土可以改善铸钢的铸造性能和机械性能。稀土在钢中的初步应用成果促使世界钢铁行业对稀土产生了浓厚兴趣, 主要的工业国家先后都开展了稀土在钢中的应用研究。50 年代后期, 研究发现稀土的脱氧能力优于常用的脱氧剂钛、锆、铝<sup>[2]</sup>, 但是由于当时缺乏精确分析和控制钢中稀土含量的方法和手段, 同时钢铁工业片面强调脱氧工艺而忽略了对硫的控制, 对于稀土在钢中的作用也着眼于加稀土后钢中所能达到的低平衡氧含量, 因而直至 1966 年, 稀土在钢中的应用实际上仅限于少量的不锈钢。这一阶段全世界稀土在钢中的年使用量不足 100 吨。

稀土在钢中应用发展第二阶段的里程碑, 是 1968 年美国 Jones & Lawghlin 钢铁公司通过稀土处理成功地控制了 VAN80 钢 MnS 夹杂物的危害作用。稀土元素这种稳定而有效控制硫化物形态的作用, 很快地被广泛应用于油气输送管线用钢、汽车用钢等低合金高强度钢中。除日本和欧洲的少数炼钢厂外, 钢铁工业普遍采用了通过稀土处理控制钢中硫化物形态的技术路线。稀土在钢中的使用量逐步增加, 1968—1974 年期间, 稀土在钢中的年使用量至少增加了 60 倍, 1974 年的年使用量接近 6000 吨。1978—1982 年期间, 国外稀土处理钢的年产量约为 410 万吨~905 万吨, 稀土在钢中的使用量占全部稀土使用总量的 32%~51%, 居于首位。稀土处理钢的种类已由 6 个发展到 10 个(不锈钢、特殊优质棒材、低合金高强度钢、电阻焊管线用钢、高碳钢、电工钢、无缝钢管、重轨钢、大型结构用钢、装甲钢板)<sup>[3]</sup>。稀土主要用于控制钢中硫化物的形态, 同时脱氧脱硫, 提高横向性能和低温韧性。另外, 稀土原子在晶界偏聚, 并与其他元素交互作用, 引起晶界的结构和能量变化, 并影响其他元素的扩散和新相长大, 最终导致钢的组织性能发生某种程度的改变; 同时, 稀土与钢中磷、砷、锡、铋、铌、铅等低熔点杂质交互作用形成高熔点化合物, 可改善钢的热加工性能。

20 世纪 70 年代中期, 由于喷吹法(如 TN 法等)的出现, 钙处理在钢中逐渐大量应用。与稀土处理相比较, 钙处理的成本较低, 并且具有控制硫化物形态的作用。面对 70 年代初期输油管钢的大量需求, 国外迅速采用钙处理取代稀土处理应用于生产工艺, 因而造成 1974—1975 年期间欧洲稀土在钢中的应用量急剧下降。但是, 正当欧洲 1973—1976 年期间稀土在钢中的应用量下降之时, 美国稀土在钢中的应用量却稳步增加, 即使在钢铁工业衰退的 1975 年也是如此。这是由于美国开拓了稀土在电阻焊高强度油井套管和钻管中的应用领域。1976 年以来, 美国稀土在钢中的应用基本保持稳定, 混合稀土金属的年均使用量约为 1500 吨。

稀土处理可有效抑制大口径油气管道用钢的氢致裂纹, 这是稀土在钢中应用研究的第三个重大进展。研究表明<sup>[4]</sup>, 对于管道用钢或无缝钢管, 即使在低硫(质量分数 0.003%~0.007%)情况下, 稀土处理仍可明显改善钢的抗氢致应力腐蚀裂纹能力。为改善钢的性能, 必须大量加入稀土, 但大量的稀土有可能在晶界形成 RE-Fe 共晶体, 导致钢的热脆和冲击

性能下降,所以要真正在工业生产过程中实现稀土对氢致裂纹的抑制作用,还需要进行大量的研究工作,其中包括精确控制铸态组织、有效抑制晶界共晶体的危害程度。

### 1.3 我国稀土在钢中的应用

我国拥有丰富的稀土资源:包头白云鄂博铁矿中的稀土工业储量(以稀土氧化物计)达3600万吨,为西方国家已知储藏量的5倍,可以从廉价的铁精矿浮选副产品或高炉富稀土渣中提取稀土产品。此外,江西、山东、广东、湖南等地都有较多的稀土矿藏。我国稀土在钢中的应用已近50年。

我国稀土在钢中的应用研究开始于20世纪50年代后期,先后对60多个钢种进行了稀土处理试验研究<sup>[5~8]</sup>。稀土在16Mn和09Mn等低合金钢、装甲用钢板、铸钢和Fe-Cr-Al电热合金中均取得了较好的应用效果。由于过去对稀土在钢中作用的认识有限,只有3~4个稀土处理钢种实际应用于工业化生产,至今仍在继续应用。但是,由于稀土处理的效果不稳定,尤其是稀土处理钢浇注过程中的水口结瘤等问题无法得到彻底解决,大多数稀土处理钢种的工业生产无法正常进行。

自80年代以来,我国稀土在钢中的应用研究得到稳步发展,主要研究成果可归纳为:稀土在钢液中某些物理化学参数的测定;钢中稀土相的分析、鉴别和分离;稀土加入工艺;稀土处理和钙处理的比较;稀土与低熔点有害杂质的作用;稀土的微合金化作用等问题。在此基础上研究开发出一批的稀土处理钢,包括低合金高强度钢、齿轮钢、弹簧钢、高强曲轴钢、不锈钢耐热钢、化工用钢等。

在稀土处理钢的品种方面,我国已纳入标准或曾小批量生产的品种共有40多个,主要包括16MnRE、09MnRE、25MnTiBRE、14MnVTiRE、623、603、09CuPTiRE、S20ARE、ZG20RE、18Cr2Ni4WARE、15MnMoVNRE、3Cr24Ni7NRE、55SiMnRE、60Si2MnRE、55SiMnMoBRE、犁铧钢、Fe-Cr-Al合金等<sup>[9~12]</sup>。

与国外80年代以来稀土在钢中的应用逐步减少的趋势相反,我国的稀土处理钢产量进一步增加。1980年我国的稀土处理钢的年产量只有1.7万吨,1984年达到11.4万吨,1989年达到25万吨,2000年超过80万吨。

### 1.4 稀土处理与钙处理

如前所述,稀土在钢中的应用曾迅速繁荣,但很快进入与钙处理的竞争时代。稀土元素与钙元素具有许多相同点,又有许多不同之处,二者对比分析如下:

#### (1) 稀土与钙的相同点。

稀土与钙都与氧和硫有极强的亲合力,钙和氧的亲合力与稀土相当,和硫的亲合力略大于稀土,但这只是从标准生成自由能来看,实际上由于稀土元素的沸点高,在钢液中蒸汽压低,所以稀土在钢液中的浓度远高于钙,因此稀土更易应用于钢中。

稀土与钙和氧、硫的反应产物大多为硫氧化物、硫化物和铝酸盐,都是在高温下塑性较低的高熔点化合物,在钢材中常以椭圆形、纺锤形形式存在,使钢材在横向及厚度方向上的韧、塑性大为改善,从而抑制或消除钢中原来由氧、硫夹杂物所引起的质量问题。

稀土和钙都可提高钢液的流动性，降低钢液表面张力，反应产物都可成为钢液凝固时非自发形核的晶核，因而均可细化铸态晶粒，改善铸造组织，提高使用性能。

(2) 稀土与钙的不同点。

\* 沸点：镧系元素除铈、钐、镱外，沸点均在 1700℃ 以上，其中铈、镧、钕高达 3000℃ 以上，高于一般冶炼温度。钙的沸点为 1480℃，低于钢液温度。在 1650℃ 时，钙的蒸气压为 0.129MPa，而镧、铈等则仅为 0.1Pa 左右，相差悬殊。

\* 密度：镧系元素的密度为 5.4~9.9g/cm<sup>3</sup>，而钙只有 1.54 g/cm<sup>3</sup>，比钢液轻得多。

\* 溶解度：稀土在钢液中可与铁完全互溶，而钙在钢液中几乎不溶，溶解度仅为 0.025 ± 0.008%，难以精确测定。

\* 溶解态度：两者在钢中的溶解态度均极小，稀土的溶解度比钙稍大一些。

\* 金属间化合物：稀土元素除镧外均可形成 RE<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 等金属间化合物，钙能否形成金属间化合物尚未见报道。

\* 夹杂物密度：稀土夹杂物的密度较大，为 5.0~7.0g/cm<sup>3</sup>，而钙夹杂物只有 2.5 g/cm<sup>3</sup> 左右。

\* 稀土在钢中可与低熔点有害杂质元素相互作用，从而净化晶界，而钙尚未此方面报道。

(3) 稀土与钙复合处理钢的发展。

比较可知，稀土在钢中有着钙无可比拟的作用，如捕氢、弥散硬化等微合金作用，尤其是稀土具有在钢液中与铁完全互溶、蒸气压极低等优点，使得稀土处理并不能用钙处理完全代替。而采用稀土—钙复合处理，即先钙处理后稀土处理，将是能够同时实现减少钢中氧化物夹杂、控制钢中硫化物形态的低成本、有效的处理工艺。大冶钢厂对平炉生产的 55SiMnVB 汽车弹簧钢进行稀土处理、钙处理和稀土—钙复合处理的工艺对比试验，55SiMnVB 汽车弹簧钢疲劳寿命分别提高 7.44%、14.52% 和 19.30%<sup>[13, 14]</sup>。

目前我国的稀土—钙复合处理工艺大致有如下几种方法：大冶钢厂采用模铸中注管加硅钙粉和钢锭模内吊挂稀土棒的复合处理工艺，攀钢和济钢采用大包喂硅、钙、稀土包芯线的复合处理工艺，上钢三厂采用钢包喷吹钙与稀土粉剂的复合处理工艺等。稀土—钙复合处理工艺均取得良好效果<sup>[13, 14]</sup>。

## 1.5 稀土在钢中的应用前景

稀土加入钢中以净化钢液和控制夹杂物形态为目的，对钢中的稀土含量不作具体的要求，称为稀土处理钢。稀土处理钢中 95% 以上的稀土以夹杂物形式存在。而稀土钢或稀土微合金钢，是指稀土以合金化为目的而加入钢中，钢中的稀土含量有一定的范围。稀土微合金钢中的稀土含量是根据钢的组织 and 性能来确定，含量过低稀土发挥不了作用，含量过高则给钢的性能带来不利的影响。

微合金钢并不以元素溶解量的多少为标准，如硼钢中硼含量就很低。在微合金钢发展过程中，如含铌钢早期就称为铌处理钢，随着铌在钢中行为的深入研究和控制水平的不断提高，逐渐发展到今日的铌微合金钢。从稀土处理钢发展到稀土微合金钢也应该有一个过程。目前，尽管稀土处理钢中的稀土含量很低，但某些稀土处理钢中的稀土已经表现出某种程度

的合金化作用。稀土在钢中的微合金化作用还处于初级研究阶段。要实现钢中稀土微合金化的有效控制，还有待于进一步深入研究。

稀土在钢中的作用主要包括净化钢液、变质夹杂物和微合金化。随着稀土在钢中的作用机制日益为人们所认知，历史上稀土的一些不良印象将不断得到纠正，稀土在钢铁工业中仍将保持重要的地位，尤其稀土在低合金高强度钢中有广泛的应用前景。

## 2 稀土在洁净重轨钢中的作用机制

随着重轨钢的洁净度的不断提高,稀土在洁净钢中的作用机制无疑也在发生改变。为进一步改善稀土重轨钢的综合使用性能,必须全面研究稀土在洁净重轨钢中的赋存状态和存量,及其对钢的夹杂物、微观组织及力学性能等的影响作用机制,深入探讨稀土在洁净重轨钢中的作用机制。

### 2.1 稀土在钢中的作用机制概述

#### 2.1.1 稀土在钢中的赋存状态

稀土和氧、硫有很强的亲合力,钢中加入稀土首先形成各种稀土夹杂物,在全氧含量大于0.005%,硫含量大于0.015%的钢中,98%以上的稀土以夹杂物形态存在,溶解态稀土仅有 $10^{-6}$ 数量级<sup>[16,17]</sup>。在更高的全氧含量条件下,加入稀土无法起到变质MnS夹杂的作用,形成大量的氧化物夹杂,溶解态稀土量更是微乎其微<sup>[18]</sup>。

对低合金钢中稀土溶解量进行测定结果表明,稀土处理钢中有少量稀土以溶解态形式存在,溶解态稀土金量为 $2 \times 10^{-6} \sim 33 \times 10^{-6}$ 。钢中溶解态稀土含量是随RE/S值的增加而逐渐增大。对于20MnVB、55SiMnVB钢,当RE/S值小于2.0时,溶解态稀土含量均小于 $5 \times 10^{-6}$ ,并且随RE/S值增加而缓慢增加;当RE/S值大于2.0时,钢中溶解态稀土含量随RE/S值增加而明显增大。对于低硫含量的SN2025、H13钢,随着钢中RE/S值的增加,溶解态稀土含量显著增大,增大的幅度相对于高硫含量的20MnVB、55SiMnVB钢要大得多<sup>[19]</sup>。

林勤等<sup>[20]</sup>测定了10余种钢中的稀土溶解态含量,在室温条件下在低硫16Mn钢中铈的溶解度为0.0092%~0.011%,在超低硫氧微合金钢中稀土溶解态含量可达到 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 数量级。随温度升高,钢中稀土溶解态含量显著增加。钢中稀土溶解态含量随RE/S的增加而增加,并且存在一个转折点,不同钢种转折点对应的稀土含量或RE/S值不同。要获得较高而稳定的稀土溶解态含量,先决条件是钢中的氧硫含量要低。

合金元素影响钢中溶解态稀土含量。钢中钙含量对稀土溶解态含量有明显的影响,在相近RE/S值(0.5~0.7)条件下,钢中稀土溶解态含量随钙含量的增大而增加<sup>[19]</sup>。在稀土处理前进行钙处理将有利于提高钢中溶解态稀土含量,可以促进稀土在钢中的微合金化作用更充分发挥。钢中铈、钒、钛均有利于提高钢中稀土溶解态含量,其中以铈作用最为显著<sup>[20]</sup>。

稀土元素的原子半径比铁元素约大50%,通常认为它们不易形成固溶体,限制了稀土的溶解态含量,然而稀土元素与典型非金属元素之间的极化作用,势必导致其原子半径的改变。以稀土元素镧为例,其原子的金属共价半径为0.1877nm,当离子化程度为60%时,半径减小至0.1277nm,此值与铁元素的原子共价半径0.1210nm相近<sup>[21,22]</sup>。因此,稀土元素可通过空位机制进行扩散,占据铁的点阵节点,在晶内形成置换固溶体。溶解在钢中的稀土

元素由于其原子半径比铁元素大得多, 往往造成晶格畸变能大而处于不稳定状态, 常常通过空位扩散机制偏聚在晶界, 使得晶内和晶界能量减小, 总体系能量降低。

离子探针分析表明, 20MnVB 钢晶界的溶解态稀土含量显著高于晶内, 而且越向晶内溶解态稀土含量越低, 其中珠光体内的稀土溶解态含量多于铁素体。溶解态稀土富集在 16Mn 钢晶界, 晶内也有稀土溶解态。远离耐热钢断口表面的稀土含量明显降低, 稀土富集于晶界而强化了晶界<sup>[23]</sup>。采用直接成像式离子质量分析仪对高速钢测定表明<sup>[24]</sup>, 铈明显富集在钢的奥氏体晶界上。

稀土在晶界的偏聚可以抑制磷、硫、锡等有害元素在晶界的偏聚, 从而起到净化晶界的作用<sup>[22~25]</sup>。晶界上硫的偏聚要比磷偏聚更易消除, 钢中稀土溶解态含量达到  $76 \times 10^{-6}$  时, 硫和磷的晶界偏聚基本消除。沿晶断口离子探针质谱分析表明<sup>[26]</sup>, 稀土处理可以明显改善硫和磷在晶界的偏聚, 并随着稀土溶解态含量的增加偏聚逐渐减少, 稀土溶解态含量为  $8.2 \times 10^{-6}$  时晶界偏析已不明显。

稀土在晶界的偏聚影响钢的金相组织和晶粒度。王福明等<sup>[27]</sup>研究了不同铈含量对重轨钢相变和组织的影响, 随着钢中稀土含量的增加, 珠光体相变开始线右移, 即产生珠光体相变的孕育期增大。铈具有明显抑制晶粒长大的作用, 且随着铈合金化量的增加, 这种抑制作用增强。

对 J55 石油套管钢进行金相分析表明<sup>[28]</sup>, 加入稀土使晶粒平均直径由  $0.045 \mu\text{m}$  减少为  $0.030 \mu\text{m}$ , 晶粒度评级提高 1 级。在 16Mn 钢中加入稀土后晶粒度从原来的 2.5 级~3 级提高到 4.5 级~5 级, 提高近 2 个级别<sup>[29]</sup>。稀土元素可以使 W9Mo3Cr4VRE 钢的晶粒细化, 晶粒度级别普遍提高了 1 级左右<sup>[30]</sup>。

经稀土处理的 20MnVB 钢的晶粒度比未经处理的晶粒度平均细化 1.0 级, 未加稀土处理的 20MnVB 钢在  $980^\circ\text{C}$  晶粒开始长大,  $1020^\circ\text{C}$  晶粒显著长大。而经稀土处理后, 晶粒开始长大温度提高到  $1080^\circ\text{C}$ , 至  $1120^\circ\text{C}$  晶粒才显著长大, 使钢的奥氏体晶粒长大温度提高  $100^\circ\text{C}$ <sup>[31]</sup>。

对 60CrMnMo 钢研究表明, 稀土能增加 60CrMnMo 钢奥氏体晶界迁移激活能, 抑制奥氏体长大倾向, 稀土加入量越多, 晶粒细化越显著<sup>[32]</sup>。在 60Si2Mn 钢中加入稀土也具有一定的细化组织和晶粒的作用<sup>[33]</sup>。

稀土在晶界处的偏聚改变了晶界状态, 降低界面张力和界面能, 使晶粒长大的驱动力减小, 从而抑制奥氏体晶粒长大, 把奥氏体晶粒长大推移到更高的温度范围; 稀土细化奥氏体晶粒, 增加了晶界总面积, 也就增加了珠光体可能形核的位置, 从而细化了珠光体组织, 使珠光体片间距减小<sup>[34~36]</sup>。另外, 稀土夹杂物可作为初生奥氏体非均质形核的外来晶核<sup>[37]</sup>, 在 Fe-C 合金系中, 作为非均质核心的稀土夹杂物, 以  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  最有效,  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  次之, 而 CeS 无效。

## 2.1.2 稀土对钢中夹杂物的影响作用

### 2.1.2.1 稀土夹杂物的标准生成自由能

前人对稀土与氧、硫之间的作用已做了很多研究<sup>[38~46]</sup>, 图 2.1 对比列出了在  $1650^\circ\text{C}$  条件下稀土氧化物与氧化钙、氧化镁等氧化物的标准生成自由能<sup>[5,41]</sup>。图 2.2 对比列出了在

1650℃条件下稀土硫化物与硫化钙、硫化镁等硫化物的标准生成自由能<sup>[5,42]</sup>。

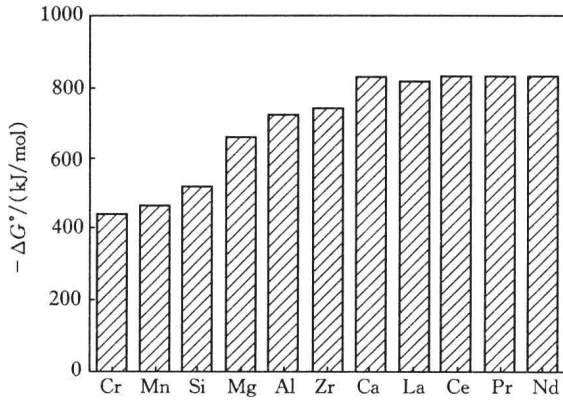


图 2.1 1650℃ 稀土氧化物及其他氧化物的标准生成自由能

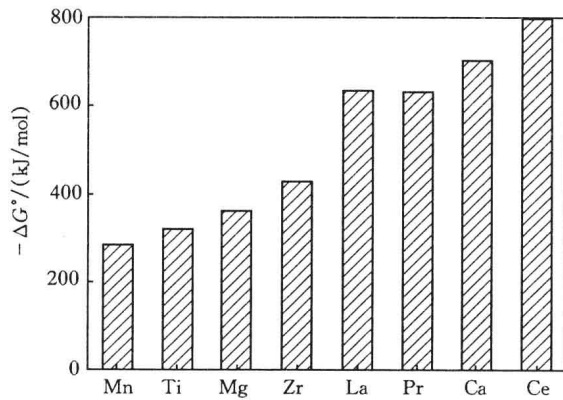


图 2.2 1650℃ 稀土硫化物及其他硫化物的标准生成自由能

从图 2.1 可以看出，在 1650℃ 条件下，稀土氧化物的标准生成自由能小于 - 800 kJ/mol，而镁、铝、锆的氧化物的标准生成自由能为 - 660 ~ - 640 kJ/mol，铬、锰、硅的氧化物的标准生成自由能为 - 460 ~ - 420 kJ/mol，都远高于稀土氧化物的标准生成自由能，只有氧化钙的标准生成自由能与稀土氧化物相近，但钙在钢液中的蒸气压为  $1.8234 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，而稀土在钢液中的蒸气压只有几百帕，钙在钢液中的浓度不会超过 0.010%，而稀土则可以在钢液中保持很高的浓度。

图 2.3 列出了稀土硫氧化物在 1650℃ 条件下的标准生成自由能<sup>[5,47]</sup>。从图 2.3 可以看出，稀土硫氧化物在 1650℃ 条件下的标准生成自由能也低于 - 800 kJ/mol，与稀土氧化物的标准生成自由能相当，因此，当钢中存在一定浓度的硫和氧时，稀土加入钢中就会生成稀土硫氧化物，可表示为  $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$  <sup>[44,45]</sup>

### 2.1.2.2 稀土夹杂物的析出顺序

稀土氧化物、稀土硫化物及稀土硫氧化物在钢液中的生成顺序，不仅与它们的标准生成自由能有关，还与钢液中这些化合物的组元活度有关，表 2.1 列出了铈脱氧、脱硫化合物的活度积常数<sup>[46]</sup>。

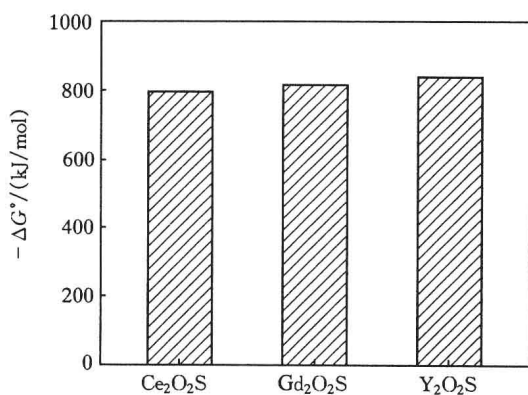


图 2.3 1650℃ 稀土硫氧化物的标准生成自由能

表 2.1 钆脱氧、脱硫化合物的活度积常数

化合物	活度积公式	1625℃ 活度积常数
$\text{CeO}_2$	$a_{\text{Ce}} \cdot a_{\text{O}}^2$	$4 \times 10^{-11}$
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	$a_{\text{Ce}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3$	$3 \times 10^{-21}$
$\text{CeS}$	$a_{\text{Ce}} \cdot a_{\text{S}}$	$3 \times 10^{-6}$
$\text{Ce}_3\text{S}_4$	$a_{\text{Ce}}^3 \cdot a_{\text{S}}^4$	$7.6 \times 10^{-19}$
$\text{Ce}_2\text{S}_3$	$a_{\text{Ce}}^2 \cdot a_{\text{S}}^3$	$3.3 \times 10^{-13}$
$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$	$a_{\text{Ce}}^2 \cdot a_{\text{O}}^2 \cdot a_{\text{S}}$	$1.3 \times 10^{-20}$

图 2.4 是 Wilson 等<sup>[45,46]</sup>根据表 2.1 的常数绘制的 Fe-Ce-O-S 体系中稀土夹杂物析出图。根据图 2.4 可以推出钢中稀土夹杂物的形成顺序。

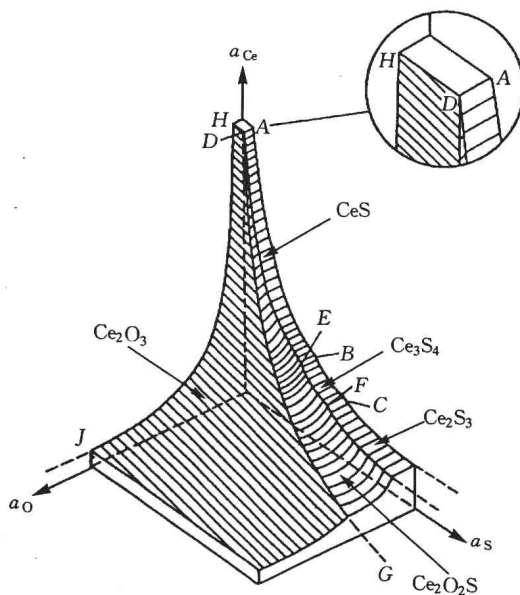


图 2.4 Fe-Ce-O-S 体系中稀土夹杂物析出

翟启杰<sup>[47,48]</sup>用透射电镜和扫描电镜研究了钢液凝固过程中形成的稀土夹杂物的结构类型及形貌。钢中稀土夹杂主要是  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$  与  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  的复合物、 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  和少量  $\text{CeS}$ 。



稀土虽然可以作为强脱氧剂和脱硫剂，但单纯地将稀土用作脱氧剂和脱硫剂是不经济的，而且由于稀土夹杂物的密度与钢液相近，在钢液中形成后上浮速度慢，加入太多的稀土还可能会污染钢液。因此，在向钢中加入稀土之前要充分预脱氧和预脱硫，使钢液中的氧、硫含量达到较低的水平，这样有利于提高稀土的利用率，有利于降低稀土处理钢的生产成本。

### 2.1.2.3 稀土对硫化物夹杂的变质作用

通过向钢中加入稀土元素，稀土和硫结合成为比 MnS 具有较高熔点的稀土硫化物和硫氧化物，这种高熔点硫化物和硫氧化物在轧制过程中不易变形，这样随着钢中稀土硫化物和稀土硫氧化物的增多，易延伸的 MnS 夹杂物逐渐减少，直至完全被取代。采用稀土对钢中硫化物进行变质处理，已经在许多钢种中取得了良好的应用效果。

定量金相分析表明<sup>[49]</sup>，P20 钢中硫化物夹杂长宽比与 RE/S 值成反比关系。当 RE/S = 3.9 时，硫化物夹杂长宽比近似为 1，表明球状稀土硫化物完全代替了原条状 MnS 夹杂物，此时钢材的各向异性基本消失。稀土在 T10 钢中的应用表明<sup>[50]</sup>，在硫含量为 0.020% 的 T10 钢中加入 0.024% 稀土，既可以降低夹杂物的数量，又可以减少夹杂物的尺寸，从而提高了 T10 钢的韧性。

60CrMnMo 钢经过稀土处理后，长条状夹杂物减少，球状夹杂物增加。当稀土加入量为 0.20% 时，钢中夹杂物几乎都是球状夹杂物，小颗粒夹杂物比未加稀土的增加了 26.73% ~ 28.62%，而大颗粒夹杂物减少了 26.71% ~ 28.59%。在 60CrMnMo 钢中的稀土最佳加入量为 0.01% ~ 0.05%<sup>[51,52]</sup>

稀土对 20MnVB 钢中硫化物的变质效果随钢中 RE/S 值增大而逐渐加强，稀土的加入使钢中长条状的硫化物转化为球状、椭球状的 RE<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S、RE<sub>x</sub>S<sub>y</sub> 及纺锤状 (RE, Mn)S 类稀土夹杂。当 RE/S = 2.5 时，钢中的条状硫化物完全消失，说明已经消除了条状硫化物的危害<sup>[31]</sup>。

在硫含量为  $50 \times 10^{-6} \sim 70 \times 10^{-6}$  的 J55 石油套管钢中，MnS 夹杂物的数量主要取决于钢中锰和稀土的活度。当钢中  $a_{\text{Mn}}/a_{\text{RE}}$  小于 270 时，MnS 将不能生成。稀土对 J55 钢中硫化物的变质作用，使钢的各向异性减小，横向冲击功显著提高<sup>[26]</sup>。

对于 W9Mo3Cr4VRE 高速钢研究表明<sup>[30]</sup>，含稀土的钢和无稀土的钢相比较，夹杂物总面积减少了 20% ~ 50%，夹杂物级别降低 0.5 级 ~ 1 级，稀土处理明显改善了 W9Mo3Cr4V 高速钢的性能。

### 2.1.2.4 稀土对氧化物夹杂的变质作用

稀土元素不仅可以变质硫化物夹杂，对钢中的氧化铝夹杂也具有变质作用。在未加稀土的钢中经常会发现成串碎块状的氧化物夹杂，这些夹杂大多数是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 FeAlO<sub>4</sub>，由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂多呈棱角状，硬度高，轧后易出现链串状分布，是造成疲劳等性能下降的主要原因。稀土加入钢中，由于稀土与氧的结合力大，可通过下列反应生成稀土铝酸盐 RE-AlO<sub>3</sub><sup>[26]</sup>。



当  $a_{\text{RE}}/a_{\text{Al}}$  大于  $8 \times 10^{-2}$  时，近球状、硬度较低的 REAlO<sub>3</sub> 将取代 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂<sup>[30]</sup>。当稀土含量