

国外稀土金属在钢和合金中的应用

钢铁研究院一室

1976.5

平 妙
和 奇

76.1533
810
C.2

前

言

我国稀土资源很丰富，含稀土矿物的品种繁多，分布又广，是目前世界上已知的稀土矿贮量最多的国家。充分利用这些资源，逐步建立我国稀土工业体系，发挥稀土金属在各个工业领域中的作用，对加速我国国民经济的发展，加强国防建设，实现四个现代化，赶超世界先进水平，均有很重要的意义。

早在1958年，我国机械工业部门就开始在铸造工业上应用稀土金属。经过十几年的试验和应用，证明一些机械零件采用稀土金属作为变性剂的球墨铸铁，可以达到或超过相应钢的性能，做到“以铁代钢”，“以铸代锻”，大量节省钢材，降低产品成本。目前我国机械工业部门在球墨铸铁、灰口铸铁、可锻铸铁、耐热铸铁、耐磨铸铁、合金铸铁、耐酸铸铁等中广泛使用稀土金属。用加稀土的球墨铸铁等材料，制造发动机、汽车、拖拉机、农业机械、各种机床、空压机、水轮机、汽轮机、石油化工设备和冶金矿山设备的多种部件，大量节省了钢材，降低了成本，产品性能完全符合要求。

十多年来，我国应用稀土金属试验和生

产的新钢种也很多，有的已经过国家正式鉴定、定型，正式投入了生产；有的已基本试验成功。许多钢铁企业在钢中加入适量的稀土元素，显著地提高了钢的韧性、耐磨性、抗腐蚀性，改善了钢的焊接性能和低温性能，不但在许多普通钢中可以应用，而且在一些高级合金钢中也可以应用。

遵循毛主席关于“自力更生为主，争取外援为辅，破除迷信，独立自主地干工业、干农业、干技术革命和文化革命，打倒奴隶思想，埋葬教条主义，认真学习外国的好经验，也一定研究外国的坏经验——引以为戒，这就是我们的路线。”的伟大教导，为了掌握国外在钢和合金中应用稀土金属的情况，我们进行了初步调查，按概况、稀土金属在钢中的行为、稀土金属对钢的力学性能和工艺性能的影响，稀土金属的添加量和添加方法、关于钢和合金使用稀土金属的经济效果等五方面整理成文，以供有关单位参考。由于查阅的文献不全，水平又很有限，错误一定不少，望同志们批评指正。



目 录

- 一 概 况
- 二 稀土金属在钢中的行为
- 三 稀土金属对钢的力学性能和工艺性能的影响
- 四 稀土金属的添加量和添加方法
- 五 关于钢和合金使用稀土金属的经济效果

概 况

据美国《工程和矿冶杂志》1975年3月号报导, 资本主义国家的稀土金属消费主要有四个方面, 即冶金、催化剂/化工、玻璃/陶瓷及电子工程(表1)。

资本主义国家的稀土主要消费 表1
(按消耗的稀土氧化物估算的重量)

	1970	1971	1972	1973	1974
冶金	7	16	52	45	44
催化剂/化工	60	46	28	29	31
玻璃/陶瓷	32	38	20	23	20
电子工程,	< 1	< 1	< 1	3	2

由表1可见近几年来资本主义国家应用稀土金属的主要工业部门是冶金。在冶金部门中钢铁是应用稀土金属的重要用户。现在美国在钢铁上使用的稀土硅铁已达5500吨。⁽²⁾根据文献(3)报导, 美国低合金高强度钢中的稀土金属用量, 1969年为125吨, 1970年将近200吨, 1971年增加到1500吨, 1972年增加到2500吨。刺激这一增长的主要因素是对大口径高强度、高质量输油管道钢管不断增长的需要。1970年三家日本钢厂合作提供了阿拉斯加管道所需的全部48''直径的管子, 占到大约一百万吨X65、X70和5L X60级钢。⁽⁴⁾当时北美的任何一家钢厂都不能提供所要求直径的管子。它们还为英国石油公司提供了7000吨36''直径的X65钢管, 以敷设穿过北海的115里长的海底输油管。同一期间英国钢公司生产了所有需要补充从日本订进的管子。意大利冶金公司和西德曼纳斯曼公司提供了包括苏联敷设从西伯利亚到欧洲的输油管道所需的管子。一条新

的澳大利亚煤气管道系统需要的8000哩长34''直径的管子系由日本和由布罗肯希尔(赞比亚)的当地钢厂供给; 预计1976年完成的由伊尔库茨克通向纳霍德卡全长2600哩的输油管道, 所用管子为48''直径。所有这些活动导致英国、西德、澳大利亚、法国和日本的混合稀土金属需要量大大增加。1974年加拿大省际管子和钢公司也生产了用来敷设横跨加拿大和阿尔伯塔的煤气管道用42''直径的北极级管子。⁽⁵⁾据估计, 今后十年加拿大阿拉斯加和西伯利亚将需要一千万吨以上这样的钢。文献(6)和(7)详细叙述了使用稀土金属生产上述用途钢的情况。

当日本、西德、英国等在大口径输油和煤气管道中发展含稀土金属的钢管钢时, 美国则研制成功一系列用作汽车钢板的新的含稀土低合金高强度钢。⁽⁸⁾在汽车用途中最重要的是要有良好的成形性和最大的强度。图1示出了美国共和钢公司所作的研究结果。稀土处理的好处是很明显的。文中列举了在汽车用途中使用含稀土的低合金高强度钢使重量得到减轻的明显例子。汽车高强度钢板使用稀土, 使强度增高一倍, 厚度减少一半⁽²⁾。因此在汽车制造上使用稀土金属是大有前途的,

苏联巴依科夫冶金研究所, 巴尔金中央黑色冶金科学研究院, 国立稀有金属研究所及其它科学研究机构也进行了大量的稀土金属应用研究工作。文献[9][10]及[11]分别总结了苏联在五十年代和六十年代中期以前所进行的应用研究情况。这个时期主要的是把稀土金属作为炼钢时的工艺添加剂, 以去除钢中的有害杂质及改善结晶条件。文献[12]详细总结了稀土金属对钢的变性作用。

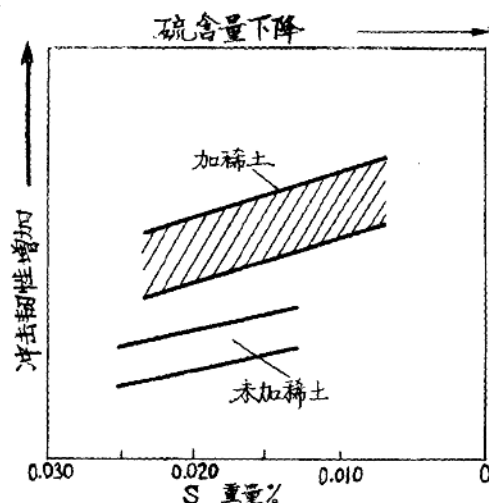


图1 稀土对冲击韧性的影响

1965年以后，苏联开始把稀土金属作为机械制造结构钢，铸造热强钢等的合金元素而加以广泛的研究和应用，^{[13][14]}苏联应用稀土金属的钢种是十分广泛的，从碳钢、低合金钢、中合金钢一直到高合金钢。

由此可见，无论是美国、西欧、日本还是苏联，对稀土金属的研究和应用都十分重视。

国外在炼钢中采用的稀土金属形式，美国、西欧、日本等国家为混合稀土，苏联则为铈铁、混合稀土及铈钨合金。但由于它们的收得率低以及成本高等原因，近几年来苏

联和其它国家都进行了以含30%以下稀土金属的中间合金的形式做稀土金属生产钢和合金的试验。^{[15][16][17]}用含稀土元素的中间合金代替铈铁、混合金属或铈钨合金在经济上是合算的。中间合金中的稀土金属收得率，比使用高百分含量的稀土金属合金高1至2.5倍。由于大大提高了收得率而使稀土金属的用量约降低2/3，而变性处理的效果一样。从文献中看出，鉴于稀土中间合金价格便宜，生产工艺简单，使用又方便，国外在钢和合金中推广使用稀土中间合金有日益增多趋势。

二、稀土金属在钢中的行为

(一) 稀土金属及其化合物的物理化学性能

重要的一些稀土金属物理性能表示于1。表1数值表明，稀土金属具有比铁、铬、镍明显低的熔点，然而其沸点却相当高，所以

铁、铬、镍和稀土金属的物理性能 表1

元素	原子序数	原子量	密度	温度 (°C)	
				熔点	沸点
Ce	58	140.13	6.67	1077	3200
La	57	138.92	6.18	1193	3640
Na	60	144.27	6.98	1297	3360
Pr	59	140.92	6.80	1208	3290
Fe	26	55.85	7.876	1539	2880
Cr	24	52.01	7.19	1845	2500
Ni	28	58.69	8.90	1455	2730

往钢水内添加稀土金属不会发生特殊困难。再根据表2氧化物和硫化物的物理性能数值看出,稀土金属与硫的亲合力明显高于铝和铁的亲合力。稀土金属氧化物和硫化物具有很高的熔点,而纯稀土金属(表1)的熔点却低于铁,以至往钢水内添加稀土金属后很快就生成氧化物和硫化物。此外,稀土金属氧化物和硫化物的密度却比铁、锰、铝的氧化物、硫化物高,因此难于从钢水内清除掉。有关稀土金属氢化物和氮化物的生成热示于表3。

稀土金属、铝、铁的氧化和硫化物生成热、熔点和密度

表2

元 素	氧化物或 硫化物	生成热 ($-\Delta H^{\circ}_{298}$ 千卡/克分 子)	熔点	密 度 克/厘米 ³	元 素	氧化物或 硫化物	生成热 ($-\Delta H^{\circ}_{298}$ 千卡/克分 子)	熔点	密 度 克/厘米 ³		
氧 化 物	La	La ₂ O ₃	428.57	2250	6.58	La	LaS	—	2200	5.66	
	Ce	Ce ₂ O ₃	435.0	1690	6.867		La ₂ S ₃	281	2100	5.44	
		CeO ₂	260.8	1950	7.067	硫 化 物	Ce	CeS	118	2200	5.88
	Pr	Pr ₂ O ₃	435.8	2200	7.067			Ce ₂ S ₃	300	2450	5.18
	Nd	Nd ₂ O ₃	432.15	2272	7.308		Pr	Pr ₂ S ₃	—	1795	5.27
	Al	Al ₂ O ₃	393	2050	2.87		Nd	Nd ₂ S ₃	282	2200	5.50
Fe	FeO	64	1420	5.7	Al		Al ₂ S ₃	168	1100	2.02	
						Fe	FeS	28	1193	4.6—4.84	

稀土金属和一些钢中含有的其它元素的氢化物和氮化物的生成热值

表3

元素	氢化物	生成热 ($-\Delta H^{\circ}_{298}$ 千卡/克分子)	元素	氮化物	生成热 ($-\Delta H^{\circ}_{298}$ 千卡/克分子)
Li	LiH	42.68	Ti	TiN	80.4
Ca	CaH ₂	46.60	Zr	ZrN	76.3
Ba	BaH ₂	40.96	Nb	NbN	56.8
Ti	TiH _{1.75}	36.0	Al	AlN	76.5
Zr	ZrH _{1.92}	40.5	Cr	CrN	28.2
Ce	CeH _{2.69}	42.26	Fe	Fe ₂ N	0.9
La	LaH _{2.46}	40.09	La	LaN	71.5
Pr	PrH _{2.81}	39.52	Ce	CeN	78.0
			Y	YN	71.5

氢化物在加热时易于分解,然而在很大的温度范围内对氢呈现很高的吸收能力。稀土金属对氢具有与钛、铝以及其它氢化物生成元素相同的亲和力。在加热到850~900℃温度时生成铈镧氢化物(12)。由稀土金属化合物生成热值可看出,化合物生成热以下列顺序降低,即氧化物、硫化物、氮化物和氢化物。

文献[18]报导,铈在600℃下α铁中的溶解度为0.35~0.4%。文献[12]指出,稀土金属在液态铁中的溶解度处于0.10~0.5%范围。其中溶解度以镧到铈顺序增强。但另一方面当钢由α→γ转变时,其溶解度明显降低。文献[18]在无温度数据下推测,铬镍钢中的溶解度范围为0.22~0.31%。

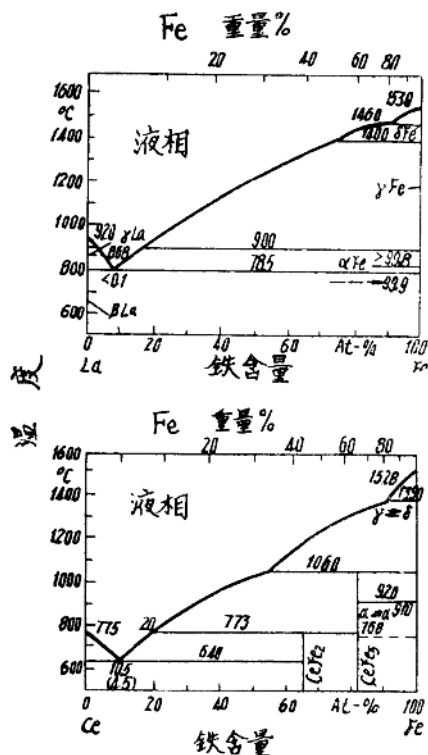
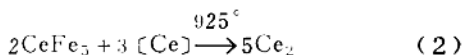
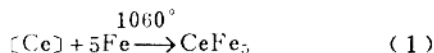


图2 Fe-Ce和Fe-La系平衡相图

在稀土金属与铁的平衡相图中,只有Fe-Ce系和Fe-La系平衡相图,然而两图却有明显的差别(图2)⁽¹⁸⁾。

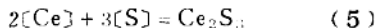
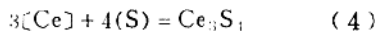
在Fe-Ce系平衡相图中有两个金属间化合物,化学式为CeFe₂和CeFe₃。两者是固液异成分熔化,通过下列包晶反应而形成:



CeFe₂的结晶属面心立方系,CeFe₃为六方系。铈还和贫铁的铈化物CeFe₂形成共晶体,约含93%Ce,熔点为592℃。Fe-La系平衡相图的特点是没有金属相化合物;在96.4%镧处有一共晶体,熔点为780°±5℃。在液态可以完全互溶,铁中的溶解度为≤0.15%或≤0.1%(18)。

(二)稀土金属对钢脱硫、除去气体和非金属夹杂物的影响

稀土金属对硫有很大的亲和力。但可以认为硫化物和氧化物的形成是相似的。无论如何,硫对稀土金属的亲和力要比对锰、钛、和铁大得多。根据文献(18)计算,%(Ce)·%(S)乘积为 2.8×10^{-3} 。Ce和La数据同上述数值差1~2个数量级。这可能是由于试验条件不同以及所用的铁的纯度不同的原因所造成。各类型的硫化物,按下列反应式进行



由于化学性质相似,这些式子也适用于镧。元素铝、钛、锰、锆和铈只要溶解在钢中的量不超过1%,就使1600℃钢液中的硫溶解度依照上述元素顺序降低。

但除铈以外,不能利用这一情况在钢厂中实现充分的脱硫。这是因为这些元素含量

高，硫平衡浓度的数量级也远远高于铁或钢一般存生的数量级（图3）。不但如此，文献（18）进一步证实，在钢液温度下，铝、钛和锆在通常存在的浓度下不能形成稳定的硫化物相，只有凝固过程中才能析出这些硫化物。这样，稀土金属就有了特殊意义，因为稀土金属在液态时就能形成稳定的硫化物，从而大大降低硫的溶解度。

关于稀土金属对钢脱硫的影响，文献（19）作者认为，由于稀土金属硫化物呈比较高的密度，因此，在稀土金属添加

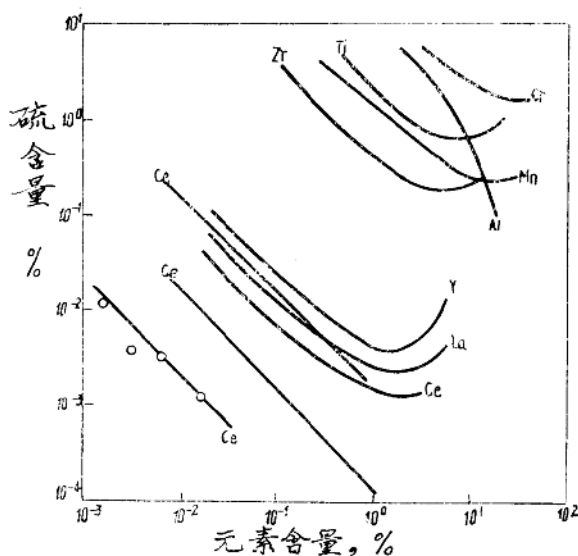


图3 各元素对1600℃钢中硫溶解度的影响

稀土金属的净化作用与不同硫含量和不同铈添加量的关系

表4

硫添加量 计算%	铈添加量 计算%	硫含量		脱硫 %	与锰结合 的硫量 %	非金属夹杂物总量 %	金属中的			液温相变线℃
		炉内	盛钢包内				氧含量%	氮含量%	氢含量%	
0.02	—	0.026	0.025	—	12.0	0.032	0.0179	0.0033	2.78	1511
	0.05	0.017	0.018	—	25.1	0.025	0.0156	0.0043	5.79	1510
	0.1	0.017	0.016	—	31.8	0.011	0.0134	0.0041	3.36	1513
	0.3	0.020	0.017	15	30.0	0.010	0.0107	0.0067	6.21	1510
	0.5	0.019	0.015	21	24.2	0.011	0.0115	0.0069	4.56	1511
0.05	—	0.041	0.040	—	14.8	0.033	0.0210	0.0035	3.45	1510
	0.05	0.047	0.048	—	20.3	0.028	0.0191	0.0041	5.48	1510
	0.1	0.048	0.047	—	15.2	0.016	0.0147	0.0042	4.45	1513
	0.3	0.044	0.036	18	16.6	0.015	0.0142	0.0056	7.03	1509
	0.5	0.044	0.033	25	14.0	0.017	0.0140	0.0059	6.13	1510
0.1	—	0.10	0.10	—	20.8	0.035	0.0256	0.0029	3.86	1510
	0.05	0.11	0.11	—	4.87	0.031	0.0234	0.0034	2.75	1512
	0.1	0.11	0.10	—	11.9	0.022	0.0205	0.0036	3.00	1515
	0.3	0.98	0.068	30	7.32	0.022	0.0196	0.0045	4.16	1510
	0.5	0.89	0.055	38	4.37	0.021	0.0201	0.0043	3.12	1516

以后,要保证钢液在盛钢包内有一定的静置时间,一般是10吨盛钢包静置10分钟,60吨盛钢包静置18分钟,稀土脱硫就能达到最佳效果。由表4(12)可看出,稀土金属添加量高于0.1%,才能有效脱硫。

文献(19)作者认为,稀土金属对氧的亲合力比硫高。所以0.05%~0.1%稀土金属最初添加量用于与氧的结合以及用于以氧化物夹杂物形式由钢液脱氧,以降低氧含量和减少非金属夹杂物。在1540~1950℃范围钢水温度下具有脱硫的最佳影响;在1500~1530℃的较低温度下固然会强化形成稀土金属硫化物,然而由于钢水的高粘度的原因而难于由钢水中将其清除。添加稀土后,于1600~1650℃范围钢水温度下则未发生脱硫。

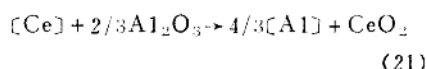
类型111硫化物夹杂主要是锐边的,为此,可能成为形成裂纹的中心。添加最佳量稀土金属可使硫化物夹杂向类型1转变并使其达到球状和细化。

表2表明,稀土金属的大多数氧化物和硫化物熔点高于钢水的凝固温度。为此,必须尽早地将它们由钢水析出并使其分布在钢结晶的内部。缓慢冷却时硫不会扩散到初次晶粒边界以及不会富集到枝晶间范围,这样,往钢内添加稀土金属,由于稀土金属高熔点化合物的原因,在一定程度上也会引起钢中析出物细化分散。对硫的偏析,稀土金属起阻碍作用并能显著改变在结晶体积内均匀分布的硫的分布特性。由此可看出,稀土金属的作用不仅是脱硫还会改变钢锭或铸件中的硫的分布。

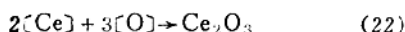
关于稀土金属对钢气体含量的影响,从铈夹杂物的等级看,似乎接近铝氧土夹杂(19)。铈夹杂物与 Al_2O_3 夹杂物一样具有不好的溶态金属润湿性(12),然而稀土金属氧化物和硫化物的密度却比 Al_2O_3 夹杂高2~2.5倍(表2),从而可以期望,在实践中创造稀土金属脱氧能力的条件。(18)作者认为,

氧化物的生成热与硫化物的生成热约处于同一数量级,在炼钢时加入稀土金属之前,必须进行充分脱氧。(19)作者也认为,用铝预脱氧是有益的。另外,要是将铈添加量提高到高于0.1%,不仅不会降低氧含量,相反会由于钢二次氧化而使氧含量升高。

另外,由于强烈的脱氧作用,耐火材料会提前蚀损。文献(20)研究发现,加稀土时 Al_2O_3 坩埚不但被强烈还原,使熔池铝含量显著增高,而且还形成 SiO_2 和 Zr_2O_3 之类的脱氧产物。坩埚和盛钢包耐火材料的还原问题,应引起注意,如所含的氧化物与氧化铈相比,在化学上较不稳定,则发生如下反应:



铁液中氧活度与溶解度的关系(18)表明,如果予先将氧含量显著降低,就能提高硫的活度,使脱硫进行得更完全而且更快。就氧溶解度问题,将各元素作一比较,可断定,脱氧效应是按铝、锆、稀土元素、镁、钙顺序增强的。氧化物按下式形成:



形成的稳定氧化物具有强烈的碱性,对钢和某些其他稀土金属的情况也是这样。此外,还有一类氧化物 CeO_2 等,其计算的脱氧常数为 $1.0 \sim 2.0 \times 10^{-12}$ 。(23)还可以确定,关于 Me_2O_3 (Me为稀土金属)的常数,理论和试验中应用的数值分别可达数量级15。

稀土金属对氮具有很大的亲和力,这有助于形成氮化物。与稀土金属结合的氮量随着温度的降低而增高(19)。这样就有可能使金属附加吸收氮。要是未能在结晶过程由钢中清除稀土金属氮化物,则会提高氮的总含量。当金属中含有钛、锆和其它等形成氮化物元素时,则要使最佳稀土含量有所降低(12)。

稀土元素对钢中氢的良好影响只有在冷却时才起作用。

对于脱氧、脱硫反应完成后,还有二次氧化。文献(23)作者认为,这是由于盛钢包内耐火材料的反应、盛钢包内渣以及浇注时钢流带入空气等原因所造成。至于二次氧化对硫化物形态控制的影响,(22)作者假设,二次氧化时的熔体成分为图4的E点,吸收氧时将发生以下反应:

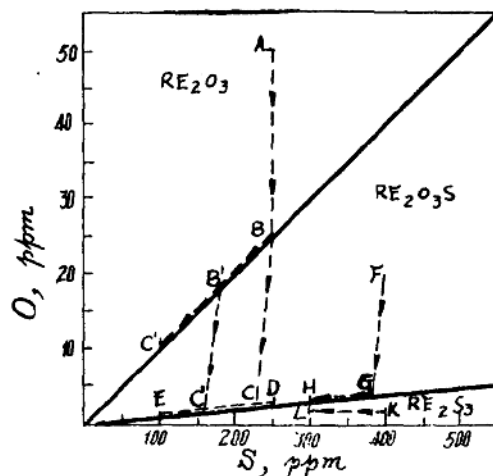
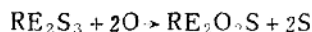
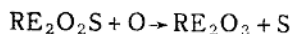


图4 脱氧、脱硫反应的途径

熔体成分在反应时将沿氧硫化物—硫化物线变化,直到硫化物全部转变为氧硫化物或者在硫化物核心上形成固体的氧硫化物层,使它与熔体分隔开。此时熔体成分将穿过氧硫化物区到达氧化物平衡线。因而任何留下来的氧硫化物将完全或部分转变为氧化物,而使硫回入熔体:

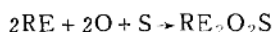
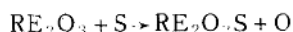


同时,稀土将按下式被消耗:



由此可看出,如熔体最后成分位于氧化物—氧硫化物线上,则对某给定的残留硫量来说,稀土残留量要小一个数量级。此时似乎有可能用加入稀土元素和稀土氧化物的混合物办

法来控制硫化物形态。加稀土氧化物的目的,仍是要将熔体成分保持在氧化物—氧硫化物线上



但在同一硫含量与熔体和氧硫化物—硫化物相平衡时相比,残留稀土比较少,所以在熔体二次氧化时立刻会发生回硫,使形态失去控制。上述办法适用于下注。至于在盛钢包内添加稀土时,与氧硫化物—硫化物平衡相伴的高残留稀土量,能提供较好的保护作用,对防止二次氧化时的形态失去控制是有利的。

在冷却和凝固过程中发生熔质的偏析,而稀土元素对氧和硫的亲合力都有增加。因此有可能使稀土氧化物、氧硫化物和硫化物析出。另一方面如由于二次氧化而使残留稀土大部分失去,而且还发生显著回硫,则很可能形成硫化锰,结果使硫化物形态失去控制。

往钢水内添加稀土金属后,形成非金属夹杂物机理是,在加入稀土金属后,首先形成稀土氧化物,氧化物在热力学上比上述元素的硫化物稳定。只有在钢水氧含量很低时才产生稀土金属硫化物。由此形成由稀土金属硫化物包着的氧化物芯的复合夹杂物。为能最大可能地利用添加的稀土金属,宜将稀土金属添加到已预脱氧的钢水内。力求使稀土金属不要大部分用于脱氧,而要用于改变硫化物的分布和形态或作为微量合金添加剂使用(19)。

文献(19)还认为,只有通过非金属夹杂物性质的变化才能阐明添加稀土金属对钢机械性能的改变作用。其先决条件是,要消除非金属夹杂物原始含量的40~60%(12)。

稀土金属对非金属夹杂(不包括稀土金属夹杂物)数量和成分的影响示于表5。再从表4可看出,添加0.05%稀土金属降低低碳钢氧化物非金属夹杂数量不大。将稀土金

属添加量增加到0.1% 夹杂物数量降低 30~60%，而且大部分数字是在钢中最小硫含量时得出。

表 5 综合了不同研究者的研究结果。由

于试验条件不同、稀土金属添加量不同以及各钢种的化学成分不同，很难将所得结果进行比较。但可以看出，去除的夹杂物数量变动于20~80%范围内，而大部分数据则在40~

稀土金属对非金属夹杂（不包括稀土金属夹杂物）数量和成分的影响 表 5

钢	稀土金属 添加量 %按计算	非金属夹 杂物总量 %	去除夹 杂物数 量 %	化 学 成 分 %						资料 来源
				SiO ₂	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	Al ₂ O ₃	
15X1M1φ	—	0.024	—	6.50	2.68	2.54	1.64	—	86.64	(12)
	0.1	0.010	59	3.00	3.71	3.66	痕迹	—	62.63	
X27	—	0.025	—	11.40	5.62	4.85	痕迹	—	77.13	
	0.3	0.014	44	64.31	0.40	0.37	痕迹	—	34.92	
X11B2M	—	0.065	—	2.15	5.16	5.52	1.43	—	85.74	
	0.3	0.051	21	15.30	6.45	1.07	6.11	—	71.07	
Г13Л	—	0.010	—	6.04	7.00	2.57	—	—	84.34	
	0.3	0.008	20	11.10	12.10	2.04	—	—	74.76	
X15H25	—	0.055	—	痕迹	12.40	—	4.80	—	82.80	
	0.5	0.011	80	痕迹	13.70	—	10.72	—	75.57	
X15H20C2	—	0.05	—	10.5	10.5	3.05	4.93	—	71.03	
	0.1	0.027	45	15.5	2.93	1.00	8.68	—	71.80	
X15H25M3B3-TiO	—	0.031	—	15.3	1.40	1.03	1.85	0.22	80.2	
	0.05	0.014	—	16.59	3.21	2.77	2.57	1.00	73.82	
	0.1	0.010	70	20.32	5.49	3.37	2.63	0.57	67.62	
	0.3	0.011	—	14.44	4.90	4.11	2.73	0.53	73.28	
	0.5	0.008	—	20.48	5.36	6.55	3.46	痕迹	64.14	
45Л	—	0.011	—	42.8	1.5	5.6	—	—	50.0	
	0.3	0.004	—	18.7	4.7	—	—	—	75.0	
	0.5	0.002	60	23.0	5.7	—	—	—	76.2	
40	—	0.0117	—	16.2	11.2	—	—	—	73.6	
	0.07	0.0038	—	39.4	21.2	—	—	—	39.4	
	0.12	0.0025	80	60.0	24.0	—	—	—	16.0	
20	—	0.0067	—	36.2	8.8	—	—	—	55.0	
	0.12	0.0028	58	60.7	25.0	—	—	—	14.3	
08KП	—	0.006	—	27.3	16.5	13.5	34.7	—	8.0	
	0.1	0.004	30	21.3	13.0	15.2	33.8	—	15.0	
	0.2	0.003	50	18.0	10.0	12.2	27.0	—	—	

60%范围。

文献(22)对稀土金属脱氧产物析出动力学作了充分说明并认为,氧化物夹杂的析出主要决定于熔池的运动。稀土金属脱氧产物大多具有复杂的组成(如氧硫化物),其密度只比铁液小0.6~0.7克/毫升,在静止的熔池中较难析出。作者还证实,在感应搅拌作用下,形成的反应产物很容易被钢流带动,经常被带到钢—渣和钢—坩埚界面。夹杂在界面上被渣吸附或吸收或粘在坩埚壁上。还认为,夹杂粘在氧化物耐火材料上是分子间粘附力的结果。对于 Al_2O_3 和 SiO_2 夹杂可

以定量计算,氧化铝对金属的粘附力比对氧化物低。文献(18)还认为,稀土金属是表面活性的元素,会使液态铁表面张力大大降低。

在钢液粘度与硫化物上升之间有一个关系。对上升过程最有利的温度是1500~1550℃,铁液与纯硫化物之间的密度差约为2~3克/毫升。低于1500℃时,由于粘度增大,不能浮出。但未指出温度上限。

看来,稀土金属脱氧和脱硫产物表面张力的改变,对其迅速和充分的析出具有决定性作用。

三、稀土金属对钢的力学性能 和工艺性能的影响

稀土金属对铸钢的力学性能具有很大的影响,使其达到变形钢的性能水平。稀土金属对某些铸钢力学性能的影响见图5-12(24)。

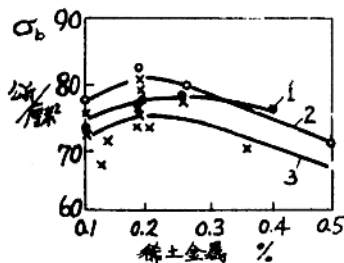


图5 稀土金属对35ГП酸性钢强度性能的影响
1—退火；2—碎火和回火；3—正火

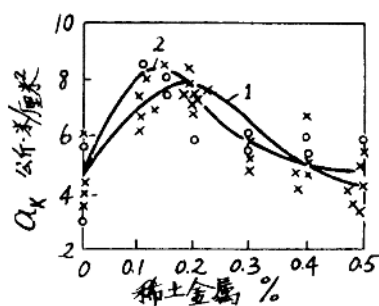


图6 稀土金属对35ГП酸性钢冲击韧性的影响
1—正火；2—调质

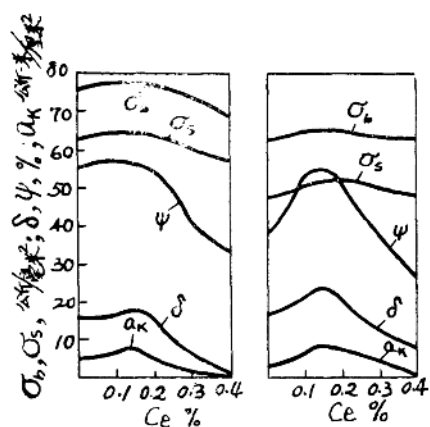


图7 铈(计算含量)对 15X1M1 Φ 钢性能的影响
左—酸性感应炉; 右—碱性电弧炉

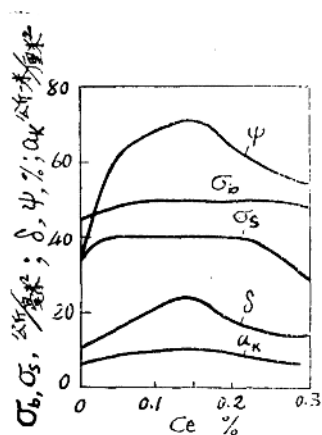


图8 铈(计算含量)对 15X1M1 Φ 钢在565 °C
试验温度下的性能的影响

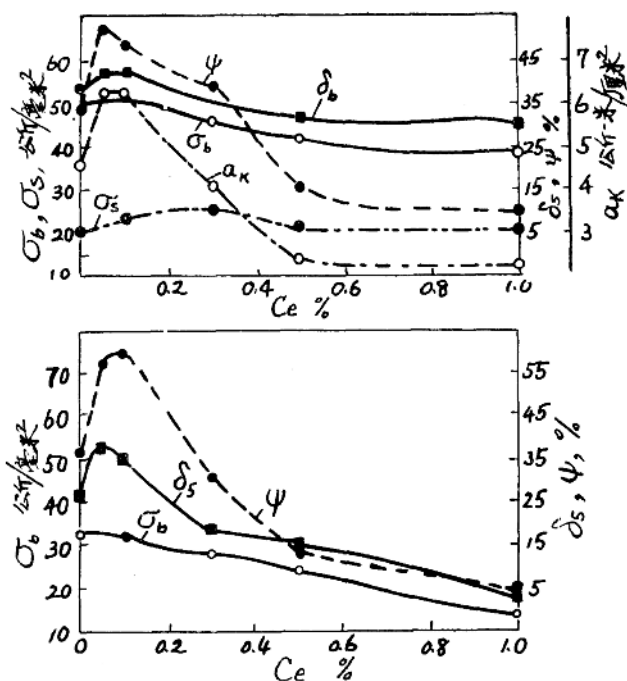


图9 铈(计算含量)对 X15H15 钢力学性能的影响

上图—在20 °C时; 下图—在650 °C时

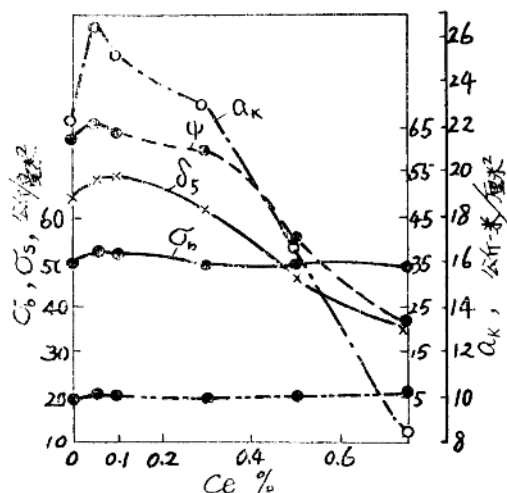


图 10 铈(计算含量)对25Cr2Ni2Mo钢力学性能的影响。热处理制度: 1100℃水淬, 750℃时效 5 小时

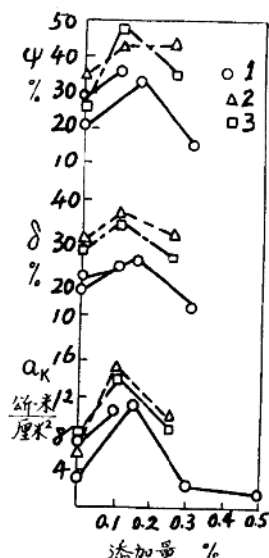


图 12 稀土金属对X15H25B6TiO₂钢塑性的影响

1—混合稀土金属; 2—铈; 3—钇

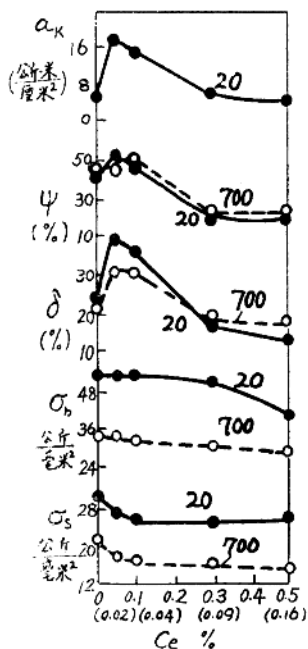


图 11 铈(计算含量)对X15H25MB3TiO钢性能的影响。曲线边上的数字—温度, °C

从所有关系曲线的分析中可见, 当稀土金属的添加量增加时, 所有钢的塑性和冲击韧性曲线均有一个明显的最大值。低合金钢和碳素钢的强度性能最大值变化不大; 高合金钢X15H25M3B3TiO(图11)和X15H25B6TiO₂的强度性能用稀土金属处理后没有提高。

在所有情况下当稀土金属的添加量超过最适宜的量时, 钢的力学性能便变坏。这是由于金属达到溶解度极限并在晶界析出含稀土金属的易熔型脆性相所致。曲线上的最大值的各点直接由非平衡结晶条件下稀土金属在钢中的溶解度极限表示。

值得注意的是稀土金属对碳钢塑性的影响和热处理制度有关。热处理制度最复杂时钢中发生相变, 这时冲击韧性值增长的最大。[25]作者只在热处理状态下使酸性36Mn钢的塑性得到提高。在铸造状态下稀土金属

使强度性能得到提高，但塑性变坏。

稀土金属对酸性钢性能的影响与其他碱性炉冶炼的钢的作用是相似的(图5-7)。但冶炼酸性钢时稀土金属的使用效果要差些。可能是由于稀土金属与 SiO_2 或碳发生特殊作用而形成铈硅化物的缘故。用X射线结构分析的方法曾在碳钢中发现有这样化合物(CeSi_2)。极其可能是弥散的稀土金属硅化物夹杂促使 $\text{X}25\text{H}20\text{C}2$ 碱性钢的强度性能有某些提高；而该钢的塑性和冲击韧性则在所研究的全部稀土金属浓度范围内均变坏。

按〔6〕的数据，添加稀土金属促使55C2钢中的非金属夹杂物有一些去除，但是力学性能，尤其是冲击韧性未能得到改善。作者还认为，没有得出良好的结果是由于钢中的硅含量提高了的缘故，但没有提出有关稀土金属与硅相互作用的机理。

比较一下各种稀土金属对钢的性能作用效果是有意义的。在工业条件下用3-5吨炉子冶炼的35ГП钢冲击韧性的最大值是在添加0.18-0.20%铈铁(图6)或0.10-0.12%钕

铁时获得。就绝对值而言，用铈铁或钕铁处理的35ГП钢的冲击韧性值基本上没有差别。详细情况从 $\text{X}15\text{H}25\text{B}6\text{TIO}_2$ 钢的塑性研究中也见到(图12)。钢中添加混合稀土金属、钕或钐，塑性值的相对增长率大致相同，然而性能的最大值是在钕和钐的量较小时获得。

(27)作者得出的结果相反。他们在实验室研究中得出的结论是，对于35ХН3П钢的最大冲击韧性，铈、钕和钐的最适宜残留量范围是一样的，并且均在0.05-0.07%范围内。钕对该钢冲击韧性的作用效果最大。

〔28〕〔29〕指出，铈、钕、钐及钐对40X和 $\text{XH}77\text{TIO}$ 合金性能的作用效果并不一样，其中钕比铈的效果要大些。

关于稀土金属对钢力学性能的作用机理归纳起来是：

碳钢和低合金钢强度性能的提高，显然是和进入固溶体中的稀土金属的强化作用有关的，高合金奥氏体钢中没有上述的这种作用是由于由 α 向 γ 过渡时稀土金属的溶解度

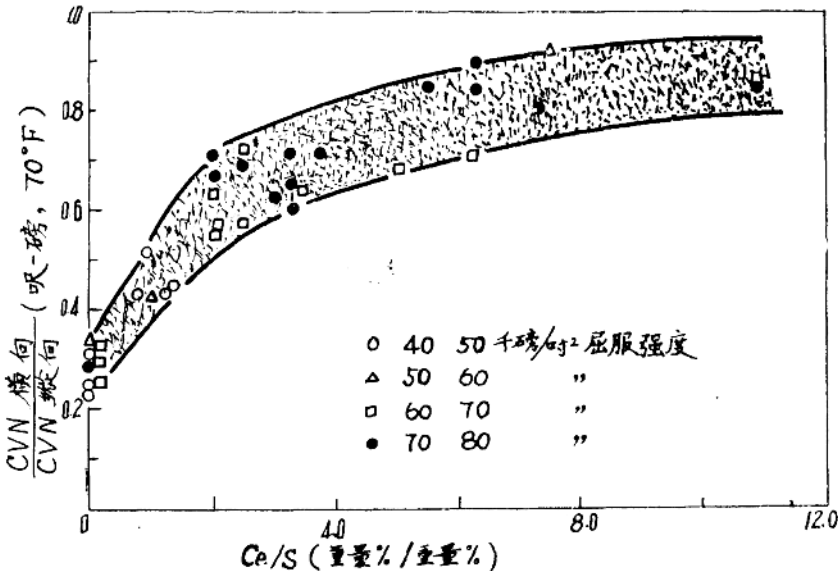


图 13

下降的缘故。

关于稀土金属对钢的塑性和冲击韧性的良好作用，研究者解释的原因很多。

美国共和钢公司研究了添加稀土对不同级别低合金高强度钢横向性能的影响。〔30〕稀土处理的钢，延伸的硫化锰夹杂被球状稀土硫化物所取代。这些硫化物含有Ce、La、Nd、及Pr等稀土元素，似乎系为 R_2S_3 或 $(R, Al)_3(O, S)_3$ 类型的硫化物。轧制方向的延伸夹杂被消除，并且为球状弥散夹杂所取代。夹杂物的这种变化势必大大改善横向性能。

稀土对横向冲击韧性的作用如图13所示。图中的稀土参数是Ce/S比。添加稀土后，纵向冲击韧性没有变化，或者稍微有所

改善，但横向冲击韧性则随着微量稀土的加入而急剧增高，然后变为平缓。

从冲击韧性与屈服强度的关系曲线看出(图14)：(1)硫化物球化(即添加稀土)导致横向冲击韧性显著改善；(2)稀土处理的钢，硫含量也伴随着下降，从而使性能进一步改善。

如果稀土金属添加量适宜，只要能达到预期的稀土脱硫作用和使夹杂物球化的作用，横向冲击韧性便可增加两倍；要是只能达到使夹杂物球化的作用，韧性则只能增加一倍。图15、16及17分别示出了不同强度级别带材添加稀土以后冲击韧性明显提高的情况。

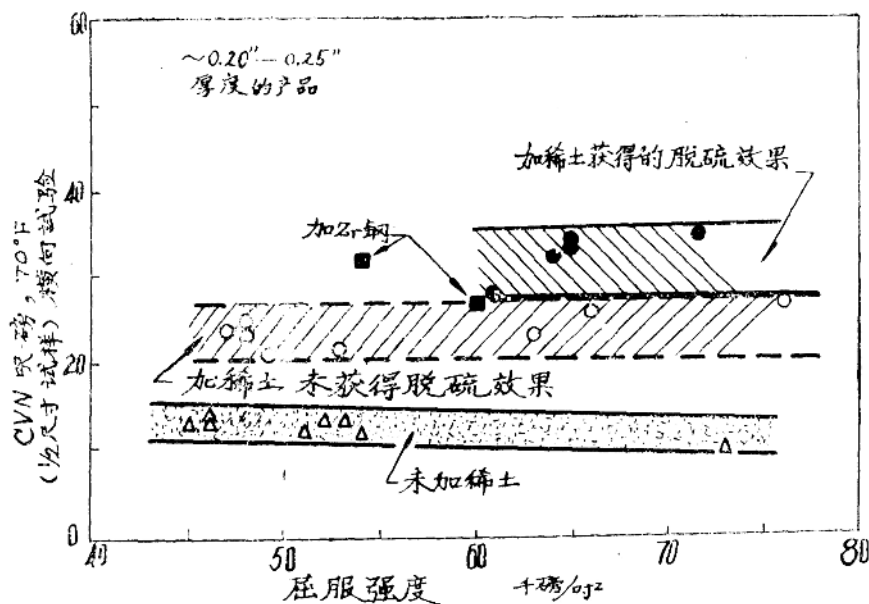


图14

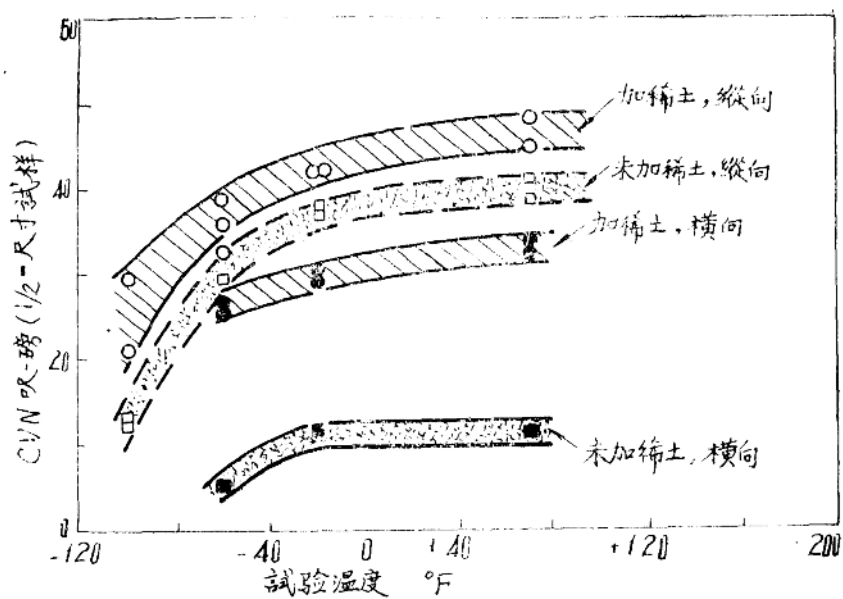


图 15

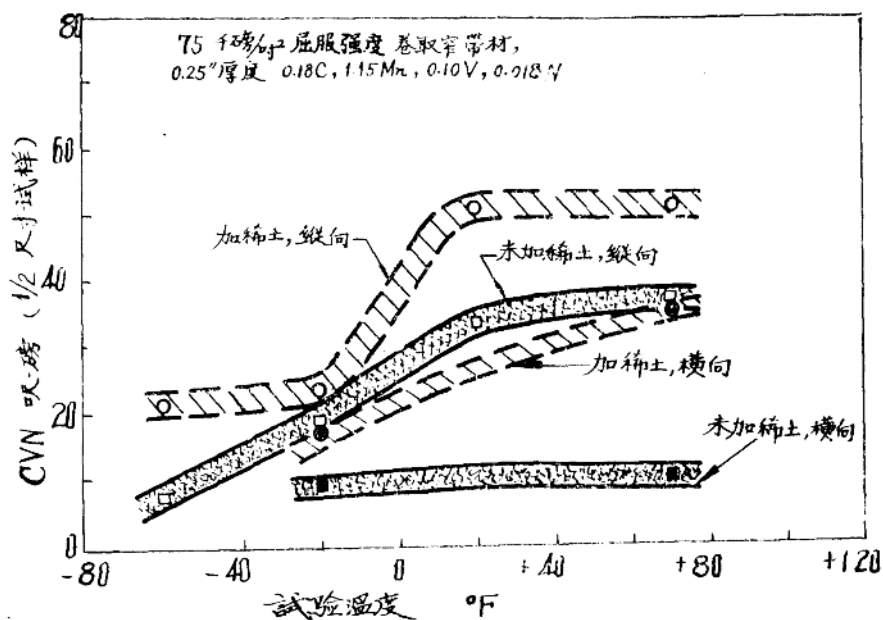


图 16