

中国稀土学会

第二届学术年会论文集

中国稀土学会
1990. 10

3 分册

中国稀土学会

第二届学术年会论文集

第三分册

中国稀土学会 第二届学术年会论文集

第三分册总目录

稀土在钢中应用

1. 我国稀土处理钢的研究开发(大会发言).....陈继志等 (1)
2. 钢液喷吹REO微粒的FeCrAl合金的高温氧化.....段学章等 (7)
3. 稀土低镍耐热辊材料的研究和应用.....张庆登 (11)
4. Ca-RE复合处理对钢疲劳性能的影响.....方仲华等 (16)
5. 武钢稀土处理钢的推广应用研究.....程廷铨等 (20)
6. 稀土元素在铁基溶液中与重要元素相互作用规律的研究.....杜 挺 (24)
7. 固溶在钢中稀土的行为.....林 勤 (29)
8. 铈对Mn-Cr-V钢中先共析铁素体转变的影响.....吴承建等 (34)
9. 稀土元素对09CuP钢耐大气腐蚀性能的影响.....邵光昭等 (38)
10. 稀土RE-N-C共渗条件下稀土渗入动力学及渗入机制的研究.....刘志儒等 (42)
11. 稀土-空位集团模型及其作用机理的探索.....刘 正等 (46)
12. 稀土在硫碳氮共渗中的作用研究.....牛松圃等 (51)
13. 稀土对电沉积锌层耐蚀性的影响.....李士嘉等 (57)
14. 模具钢硼-稀土涂层分析.....陈孝伟等 (61)
15. 稀土在钢件固体渗硼中的应用研究.....钟华仁等 (67)
16. 稀土对45钢表面的多元扩散代替4Cr13的应用研究.....李成璞等 (69)
17. 对我国稀土在钢中应用的展望.....曹开麟 (73)
18. 铈和稀土对钢过冷奥氏体连续冷却转变的影响.....刘宝昌等 (78)
19. 小方坯连铸稀土加入方法及其冶金效果.....李 锐等 (83)
20. 中注管加稀土与耐火材料作用.....叶恒胜等 (87)
21. 钢中固溶稀土的分离与分析方法探讨.....朱惠华 (95)
22. 高锰钢加稀土试验.....马全元 (97)
23. 中注管喷吹稀土作用机理的研究.....叶 文等 (99)
24. 稀土对4Cr18Ni9W2钢耐磨作用的机理探讨.....汤世金等 (91)
25. 稀土对TiA钢强韧性作用规律的研究.....高鑫贤等 (97)
26. 稀土元素改善25SiMnMo钢焊接性能的研究.....韩水令等 (94)
27. Ce对40CrMn钢组织和性能的影响.....马亮华等 (95)

28. 稀土对深冲用低碳薄钢板的性能影响及其机理.....陈福兴 (96)
29. 稀土对轴承钢性能的影响.....宝 音等 (97)
30. G·I·T·T·在熔盐电解稀土表面合金化研究中的应用.....周德瑞等 (98)
31. 稀土添加剂在钢铁表面电沉积铬层中应用.....钱达人等 (99)
32. 钢丝热镀Zn-5Al-RE镀层及工艺的研究.....赵铁福等 (100)
33. 稀土软氮化对20钢亚组织和力学性能的影响.....刘志儒等 (101)
34. 气体法稀土、碳二元共渗动力学研究.....刘志儒等 (102)
35. 稀土低温高浓度渗碳技术的理论与实践.....朱法义等 (103)
36. 稀土元素在渗碳过程中的行为.....朱法义等 (104)
37. 低温稀土渗碳在拖拉机齿轮上的应用.....王成国等 (105)
38. 稀土对铸造铝合金ZL105的表面强化.....张连墨等 (114)
39. 稀土表面共渗铝合金抗腐蚀性能的研究.....刘 宏等 (115)
40. 稀土多元共渗对3Cr12W8V钢热疲劳性能影响的研究.....向 上等 (116)
41. 低温稀土高浓度碳共渗对20CrMnMo齿轮性能的影响.....单永昕等 (117)
42. 稀土对10SiMnNb钢显微组织的影响.....李文学等 (118)
43. 稀土对铸铁表面的多元共渗及性能的研究.....李连琦等 (119)

稀土铸造合金

1. 稀土在铸造合金中的应用(大会发言).....吴德海等 (121)
- 蠕 铁
2. 用冲天炉稳定生产稀土蠕墨铸铁的综合控制技术.....邱汉泉等 (134)
- 铸 钢
3. 稀土复合变质对马氏体硅锰铸钢强韧性的影响.....陈守煦等 (140)
4. 稀土对耐热铸钢抗氧化性能的影响.....周玉芝等 (146)
- 球 铁
5. 稀土镁系球化剂球化特性的研究.....曾 强等 (154)
6. 大断面稀土贝氏体球铁辊套.....钮因亿等 (160)
7. 稀土对球铁在液态下抗球化衰退的影响.....朱 谓等 (166)
- 有 色
8. 稀土对Al-5%Cu合金固液共存区蠕变及应力松弛的影响.....李庆春等 (172)
9. 纯铝及铝合金中球状稀土相的形成.....李道儒等 (178)
10. 铈对Al2O3/Al-1.5Cu合金润湿性能的影响.....李耀祥等 (184)
11. 用稀土和锰复合合金化消除活塞铝合金中针状铁相的研究.....杨留栓等 (198)
- 其 它
12. 稀土改善高铬白口铸铁韧性的研究.....张洪波等 (196)
13. 稀土在铸铁激光表面强化中的作用.....刘金斌等 (207)
14. 灰铸铁稀土孕育剂的研究.....周世康等 (213)

15. 稀土过冷石墨铸铁初探.....丁 森等(220)
16. 用稀土耐磨钢提高颗粒饲料压粒模寿命的研究.....边建学等(226)
17. 稀土孕育处理对钢锭模灰铸铁材质性能的影响.....汤世金等(233)

稀土理化检验

1. 80-90年代的稀土元素分析(大会发言).....程介克 (235)
2. 等离子质谱(ICP-MS)在高纯稀土分析中应用的可能性.....倪德植 (245)
3. 聚乙烯塑料膜中稀土元素的光谱分析.....许树国等(249)
4. ICP-AES测定高纯氧化钇中十四个稀土元素.....陈旺琴等(250)
5. P204萃取富集ICP-AES法测定荧光纯 Y_2O_3 中微量稀土杂质.....陈凤翔等(256)
6. 高纯氧化镨中非稀土元素的原子发射光谱测定.....陈见激等(260)
7. 高纯氧化钆中14个稀土杂质光谱测定.....李全福等(264)
8. 碱式邻苯二甲酸氢铈的制备及结构分析.....孙聚堂等(266)
9. 同时含有稀土元素La、Ce、Pr、Nd的材料电子探针定量分析方法.....邱巨峰等(270)
10. 氧化钇中九个稀土元素的X射线荧光光谱分析.....刘 燕 (276)
11. 同位素X荧光谱线解析法获取单一稀土元素含量的研究.....李增强等(280)
12. 射线法快速测定稀土合金品位的研究.....刘化民等(284)
13. 脉冲-红外法测定稀土金属中的氧.....王国满 (288)
14. 稀土样品中稀土、钪、铝和铁分离及其连续测定.....李永绣等(292)
15. 混合稀土氧化物中微量钪的光度测定法.....杨志斌等(296)
16. 7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸-溴化十六烷基
三甲胺荧光光度法测定痕量镨.....贺立敏等(299)
17. 流动注射差动力学分光光度法同时测定
Gd、Y混合稀土中的单一稀土.....符连社等(303)
18. Tb(III)-BPMPPD-CTMAB体系荧光性质的研究及应用.....阎 兰等(307)
19. 导数荧光光度法测定 Gd_2O_3 固体试样中Eu和Tb.....刘文华 (311)
20. La_2O_3 的不稳定现象.....程敏杰等(315)
21. 稀土氧化物的吸湿性对测定15个稀土元素配分的影响.....沈文雷等(317)
22. 用同位素源激发X荧光技术测定放射化学流程中
稀土元素的化学产额.....张闾世等(321)
23. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 高温超导体中钇、钽、铜的测定.....汤宝珍等(325)
24. 稀土金属中钨的测定
——水杨基荧光酮-溴化十六烷基三甲基铵分光光度法.....陈伟莉 (329)
25. 钪-铬天青S-氯化十六烷基吡啶显色反应的研究.....魏 坤等(331)
26. Tb(III)-BMPBD-CTMAB体系荧光性质的研究及应用.....阎 兰等(335)
27. 光声谱在稀土化学中的应用研究.....赵贵文等(339)
28. 光声光谱对稀土离子能级的研究.....赵贵文等(342)

~ III ~

我国稀土处理钢的研究开发

陈继志

陈希颖

(中国科学院金属研究所) (冶金部包头稀土研究院)

1. 形势与挑战

近十年来,稀土在钢中应用的研究和开发,在我国经历了一个曲折的过程。对在我国发展稀土处理钢的前途,一直存在着争议。产生这种情况是有理由的,主要有两点:一是,国际上稀土在钢中应用从七十年代的颠峰状态逐步回落。以世界发达国家稀土在冶金主要是钢中的年消耗量占总消耗量的比重来看,七十年代初接近1/2,七十年代后半期降到1/3,八十年代前半期,再降到1/4~1/5(表1)。二是,喷射冶金的挑战。八

表1 世界和美国各年生产稀土消耗的分布

消耗 RE 领域	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85
世界 冶金,%	15	51	45	44	45	32	34	32	43	33	32	22	20	22	25
石、化,%	46	28	29	34	36	38	39	32	26	34	30	31	45	43	33
玻、陶,%	38	20	23	20	17	28	26	35	30	30	35	44	31	31	37
发、电子,%	1	1	3	2	2	2	1	1	<1	3	3	3	4	4	5
美国 冶金,%	27	44	45	34	33	35	38	35	36	37	34	30	20	23	
冶金耗量 100t				48	38	43	63	55	57	67	68	51	39	49	

十年代初期,西欧研究在钢包中喷入含钙粉剂的技术获得成功,使钢中硫量脱除到0.005%以下,所生产的钢材的韧性和某些其他性能达到甚至超过稀土处理钢的水平。这一方法还进一步形成了从设备、工艺到物料的整套技术,以商品的形式向世界各地推销,西欧等一些国家特别是缺乏稀土资源的国家,纷纷发展喷钙技术,并全部或部分地放弃稀土处理技术。1983年前后,我国的许多工厂也购进或建立了喷射冶金的设备和技术,并成功地用它生产出性能良好的超低硫钢。因此有人对发展稀土处理钢的前途产生疑问,也有人认为在钢中应用稀土是“过时了”,“走下坡路”。

应该承认,稀土在钢中应用在近十年中确实遇到了实际的困难,但如果透过以上两方面的表象仔细考察一下内容,有一些问题还是值得商讨的。

例如,以美国稀土在冶金中的消耗为例,84年所占的比重比74年减少了1/3,但实

际耗用的稀土量却相近并略高。另外,据公开发表的材料可知,74年前后美国处理钢液的稀土用量为0.15~0.20%左右,而八十年代以来,由于加入方法和有关的应用基础研究的进展,取得同样效果所需要的稀土用量已降到0.1%以下。这就是说,虽然稀土用量减少,但稀土处理钢的量并未减少。美国实际年产稀土处理钢没有正式统计,但据一些刊物的资料推算,在400万吨到800万吨之间。

又如,喷射冶金钙处理技术的兴起,虽然是生产超低硫钢的有效途径,但并不是取代稀土处理或其他方法的唯一方法。用同一套设备和适当的工艺,同样可以喷吹稀土硅铁粉剂,或在喷钙处理的基础上,再在浇铸过程中利用稀土处理对残余的硫化物夹杂进行形态控制。国内外还发展了一些其他深脱硫的新技术,如铁水预处理,合成渣加吹氩搅拌等,这些方法既可以单独使用,也可以相互配合使用,这要由生产单位的设备条件,产品结构和一些其他因素来决定,并不会由一种方法普遍取代另一种方法,这是近些年炼钢发展的实际情况。

2.我国稀土处理钢的发展

我国在近十年中稀土处理钢有明显的进展,表现在以下方面:

2.1 年产量不断增加

近十年中稀土处理钢的年产量变化情况表示在图1。

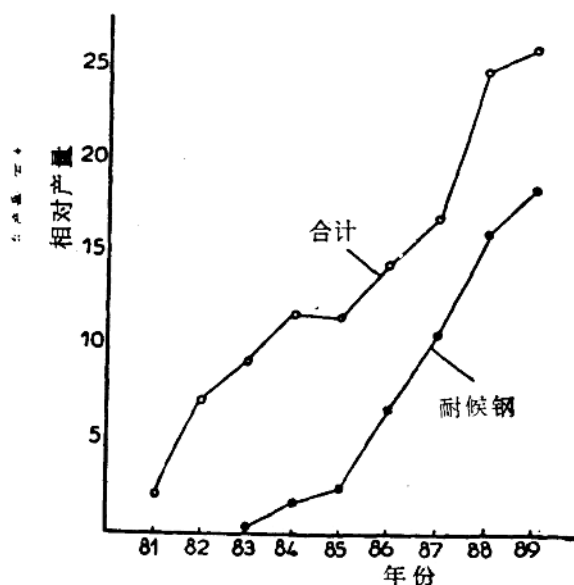


图1 稀土处理钢年产量的增长

稀土处理钢年产量的持续增长,主要是铁道部门要求提供车厢用耐候钢板。值得注意的是,这种情况与七十年代初美国的情况很相似。1971年以前,发达国家主要是美国稀土在钢中应用量不大,整个冶金中用量占总稀土消耗量的比例不到15%。七十年代初,由于铺设阿拉斯加输油气管线,采用稀土处理的X60系管线用钢,69-71年进行研制,1972年正式订货,使稀土在冶金中用量比例突增到51%以上。我国生产稀土处理耐候钢,是铁道部在八十年代初提出的,83-85年进行研制,86年后即大量供货,其中主要由武汉钢铁公司生产,攀钢和鞍钢也供应少部分,目前它的年产量约占稀土处理钢总数的70%。这一事实表明,由于钢的用量很多是由大型工程或工业决定的,所以,一种真正为用户接受的量大面广的稀土处理钢推广应用,即可使稀土的总应用分配发生明显的变化。除了铁路车厢用钢以外,稀土在桥梁钢、齿轮钢、石油套管和铸钢中的应用也有一定增长,仿制的管线用钢X60也以批量供货。

2.2 继续研究改进加入方法

加入方法是稀土在钢中应用的最关键的问题。为了提高稀土的利用率,减少烧损,降低成本,并稳定稀土的处理效果,避免发生稀土夹杂物的聚集所带来的不利影响,必须不断改进加入方法。这就是稀土在钢中应用的研究者不断寻求更好的加入方法的原因。

按照这种意图,国内从1976年开始到现在,已经研究和推广应用了一些新的加入方法,列如表2,示意图见图2。

表2 我国研究和应用的钢中稀土加入方法

1976-1980	模内吊挂稀土混合金属棒(图2a)
1979-1981	包中压入稀土硅铁合金块(图2b)
1981-1984	连铸结晶器加稀土混合金属丝(图2c)
1982-1984	中注管加稀土混合金属丝(图2d)
1982-1984	包中喷吹稀土硅铁粉(图2e)
1983-1987	浇铸钢流加入稀土硅铁粉(图2f)
1986-1988	大型锭模内吊挂稀土混合金属棒(图2a)
1987-1990	中注管喷入稀土硅铁粉(图2g)
1988-1990	稀土硅铁粉包芯线(图2h)

这里列出的是常规炼钢生产中的加入方法,某些特定场合下的加稀土方法如电渣熔炼和表面共渗等不包括在内。

目前,由于稀土加入方法的改进,已经达到了如下的水平:

- ① 稀土加入量能降到0.05%左右,成本显著降低;
- ② 可以比较准确地控制稀土残留量和RE/S比值,使作用效果稳定;
- ③ 可以在不建立专用大型设备的情况下,在未曾进行过稀土处理操作的车间,迅速建立起稀土处理技术;
- ④ 可以与其他精炼技术和处理技术方便地结合。

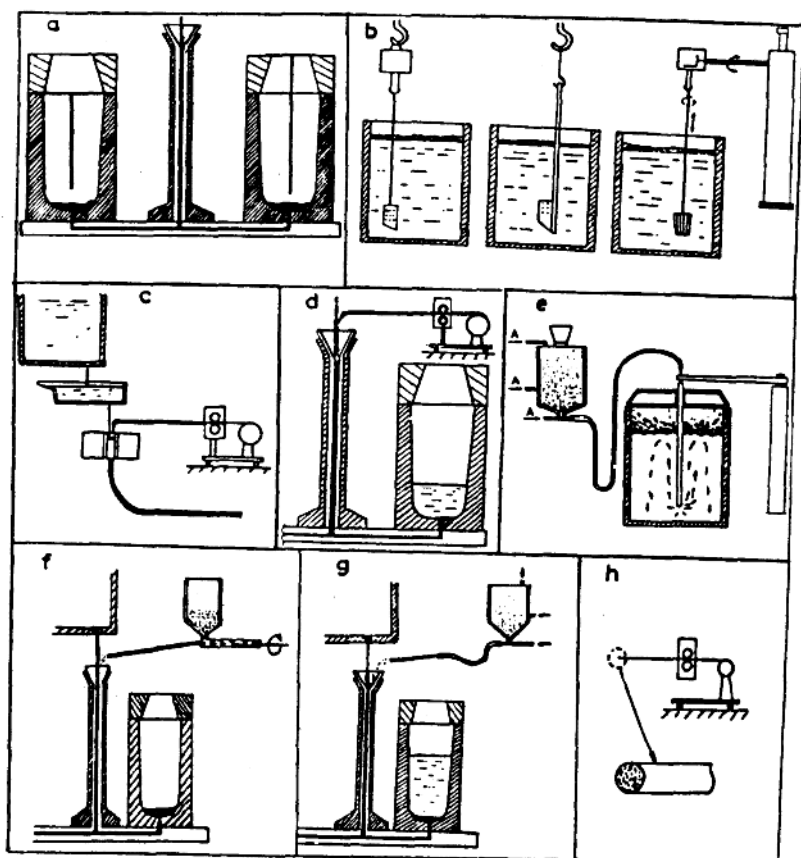


图2 加入方法示意图

这些进展,使我国的稀土处理技术奠定了建立成套工艺的基础,如能进一步研究并完善有关的配套工艺,就可望达到国外开发的喷射冶金技术那样,形成可以转让和出口的专门技术。

2.3 扩大稀土在钢中应用

已经在生产上应用的新的对象有:

- ① 稀土处理钢代替进口钢材,建造大型煤气和化工压力容器;
- ② 稀土与碳、硅、硼、氮等渗剂共渗技术的开发,提高工件表面热处理渗浸的速度,节省能源;提高渗层厚度和渗层的抗磨抗蚀性能,在固相、液相和气相介质中都发现了稀土的有利作用,正在机械行业热处理中得到推广;

③提高高碳钢热塑性和抗淬裂性,在某些耐磨高碳钢部件上开始应用;

发现有好的作用,可能转入应用的对象:

①大型结构件用钢,主要解决冷弯性能、可焊性、降低冷加工成型过程的回弹等;

②轨道用钢和磨蚀条件苛刻的用钢,有可能提高耐磨性;

③需要抗氢脆的用钢。

这里只是列出一些带有开发性质的内容,有些已经长期证实并应用的内容,如提高热轧板的韧性,提高高合金钢的热加工性,提高不锈钢耐热钢的高温抗氧化性,提高铸钢的致密度和成品率等,都有一些新的工作,不多赘述。

2.4 基础研究十分活跃

2.4.1 钢液中稀土与氧、硫反应的热力学研究

这是一个老的课题,但迄今为止,研究结果很多,存在着较大分歧。近十年来,我国进行了一些新的实验研究和计算研究,其中,在二元和三元系的热力学数据溶质活度系数,溶度积,反应产物生成的热力学条件等方面,得到的数据接近已有的最佳水平,并补充和丰富了已有的知识。

2.4.2 钢中稀土的相分析

由于改进了钢中稀土的相分析技术,并提出了一些较准确测定钢中稀土总量和稀土夹杂物量的方法,据此对稀土在钢中的固溶量作出估算。进一步的研究发现相对固溶量与 RE/S 之间存在一定关系,这对深入了解稀土在钢中的存在形态及作用规律提供了一些有益的新知识。

2.4.3 纯铁中稀土的固溶度

我国在这个尚待弄清的老大难问题上,近些年开展了一些新的研究。在试样制备和实验方法上比前人有较大改进,测得的室温下的固溶度值比以前的报导低很多,低于0.05%甚至低于0.01%。关于固溶的概念,有人认为包括晶界存在的稀土,有人则从严格的物理化学定义出发,认为只应包括晶内所含的稀土原子。从实验方法看,目前无法单测晶界含量,但后一种看法是比较科学合理的。

至于稀土在钢中的固溶度,由于涉及其他合金元素的作用,是更为复杂的问题,暂时还不能对此抱有过高的期望,有人企图从已知的热力学数据对此进行分析,但分析过程中遗漏的条件太多,结论不可靠。

2.4.4 晶界特征

很多工作研究了稀土在晶界偏聚的现象,发现稀土或偏聚在晶界,或减少其它晶界偏聚元素使之转移到晶内,或与其它晶间偏聚元素形成化合物。虽然这些结果从本质上与前人的报导一致,但内容上提出不少新事实,进一步肯定了这些现象,有较大的积极意义。

2.4.5 微合金化作用

这是近年国内对钢中稀土讨论和研究得较多的问题,目的是想寻求扩大稀土在钢中应用的途径。虽然人们对“微合金化”和“合金化”的含意认识不尽一致,但一些研究结果表明,钢中稀土在一些方面起着与某些合金元素相似的作用。已见报导的有:①抑制回火脆;②抑制晶粒长大,细化凝固时的柱状晶;细化奥氏体、贝氏体、渗碳体或铁素体和马

氏体晶粒(包括稀土夹杂物的作用);③改变溶质元素如碳、锰等在不同相(包括凝固时的固、液相和固态下的不同相)间的分配,并影响不同相的相对含量;④延滞相变,使整个或局部相变曲线向右和向下移,等等。

众所周知,合金钢和普通碳钢中,任何合金元素必然在一定场合对钢的某一种或几种性能起着不可缺少的作用。在微合金化钢中,通常的微合金化元素如钒、钛、铌、硼等,都通过它们与碳、氮的化合物在钢中的固溶、析出和弥散分布等行为,显著提高钢的综合力学性能。遗憾的是,稀土至今没有表现出类似的功能。要使稀土具有这种效果,还有待今后作出努力,但无论如何,已有的工作结果是令人鼓舞的。例如,若稀土延滞相变的作用能得到控制,则有可能与控冷控轧工艺相结合,研究出新的低合金高强度钢的新工艺。

3. 差距和问题

我国稀土在钢中应用虽然取得了进展,与追求的目标相比,有较大的差距:

3.1 数量上的差距

过去的主要稀土处理钢 16MnRE 和 09MnRE 和现在的主要稀土处理钢耐候钢,都是通过稀土改善韧性和冷、热加工成型性,类似的成功例子还有 D08 等,但需要优良韧性和加工成型性的钢种很多,都还没有应用稀土改善性能提高成材率,就以最成熟的稀土处理钢 16MnRE 为例,只占 16Mn 钢总产量的一小部分,而同时有些普通低碳或低合金钢制作的大型构件,因冷弯性能不良大量钢材报废的例子依然存在。这说明已肯定效果的稀土处理钢推广应用还大有可为。

其次,美国稀土处理钢据估计约占总钢产量的 4%,我国仅 0.4%,相差十倍。

3.2 工艺上的差距

如前所述,我国在加入方法上作了很多工作,但必须指出,由于订货量和产量的限制,有些试验的炉数不多,效果还不能作到稳定不变,另一方面,与加入方法密切相关的配套工艺,基本上未作过系统研究,比如在包中喷吹稀土硅铁粉,国外对喷吹含钙粉剂时包上复盖渣的研究十分注意,形成了专利诀窍,我们则从未进行探索。喷吹稀土硅铁粉剂时,喷吹深度本应比喷钙处理时浅得多,对减少喷溅,减少喷嘴系统物料消耗,减少增氮都有好处,但我们则完全套用了喷钙处理的工艺。

这些问题,妨碍我们形成独特系统的加入方法,更不能象喷钙技术那样,进行技术出口。

3.3 基础研究上的差距

只提一点,就是指导实践,推动稀土在钢中应用的基础研究比较薄弱。

3.4 问题

由于目前我国对超低硫钢的要求不迫切,订货量很少,我国的稀土处理钢与喷钙处理钢或进口的超低硫钢之间的真正较量并没有发生。将来的竞争将迫使稀土处理钢更好地检查自己的优势和缺点,用实际效果来证明自己存在和发展的理由。

钢液喷吹 REO 微粒的 FeCrAl 合金的高温氧化*

段学章 白林祥 李铁藩

胡纯玉 金潮

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 沈阳)

(北京钢丝厂)

钢液中喷吹稀土金属氧化物微粒弥散强化钢, 以提高钢的强韧性能^[1,2,3]。合金中加入少量活性金属氧化物微粒, 可以改善合金的氧化性能^[4,5]。前人研究的是形成 Cr_2O_3 氧化膜的 NiCr 和 FeCr 二元合金在温度低于 1000℃ 时的氧化行为^[6,7]。本文主要研究形成 Al_2O_3 氧化膜的 Fe-23Cr-5Al 合金在 1000-1250℃ 空气中的高温氧化行为, 文中讨论了合金氧化机理。

1. 实验方法

真空感应炉熔炼三炉 Fe-23Cr-5Al 合金, 添加 0.14wt.%Ti。浇注时利用特殊喷粉装置^[8], 往钢液中喷吹 0.04wt.% Y_2O_3 、0.20wt.% CeO_2 微粒。钢锭 1150℃ 锻造。氧化样品尺寸为 $10 \times 20 \times 3.0\text{mm}$ 。

采用坩埚法, 在马弗炉中进行长期高温氧化实验。

用金相显微镜、扫描电镜、电子探针和 X 光衍射仪等手段, 进行氧化膜形貌观察和结构及成分分析。

2. 实验结果

2.1 氧化动力学

三种 FeCrAl 合金样品在 1000、1150 和 1250℃ 马弗炉中经 100 小时氧化, 氧化动力学曲线如图 1a、1b 和 1c。

2.2 表面形貌

三种合金样品经 1000℃ 100 小时氧化后, 用扫描电镜观察, 氧化膜表面形貌, 结果表明, 含 Y_2O_3 和 CeO_2 的合金, 氧化膜剥落减轻。

2.3 氧化膜金相形貌

三种 FeCrAl 合金样品经 1250℃ 100 小时氧化后, 氧化膜截面金相图 2。

2.4 电子探针分析

Fe-23Cr-5Al 和 Fe-23Cr-5Al- Y_2O_3 合金样品经 1250℃ 空气中氧化 100 小时后, 电子探针分析氧化膜截面金相抛光样品, 元素 X 光特征图像表明, 三种合金氧化膜主要由氧化铝、氧化铁组成, FeCrAl 和 FeCrAl- Y_2O_3 合金, 在氧化膜/基体界面处有氧化铬

* 国家自然科学基金、中国科学院腐蚀科学开放实验室资助

分布, FeCrAl 合金, 在界面处还有氧化钛分布。

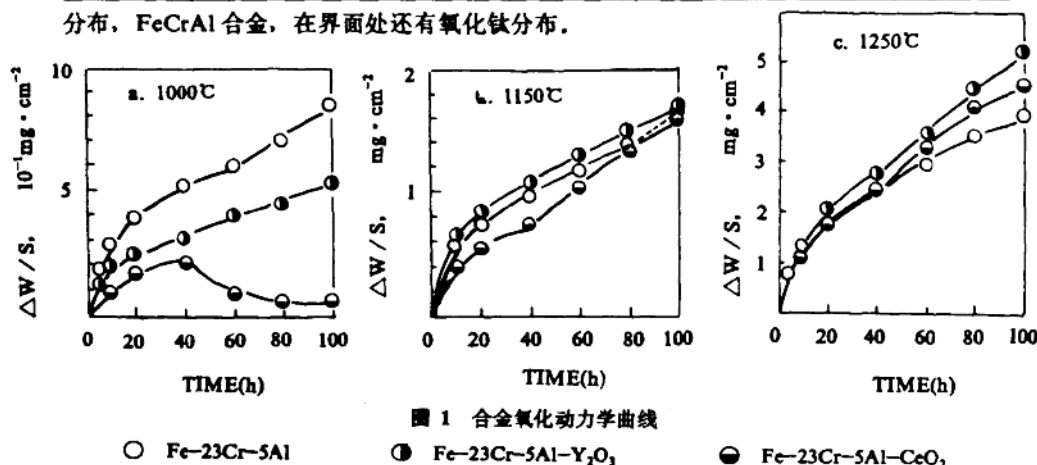


图 1 合金氧化动力学曲线



FeCrAl 400X

FeCrAl-Y₂O₃ 400X

FeCrAl-CeO₂ 500X

图 2 三种合金氧化膜截面金相(1250°C, 100 小时)

2.5 X 光衍射仪分析

X 光衍射仪分析三种 FeCrAl 合金 1000 和 1250°C 空气中氧化 100 小时后氧化膜相组成如表 1。

3. 讨 论

3.1 高温氧化动力学

三种合金在 1000、1150 和 1250°C 空气中氧化 100 小时, 氧化动力学服从抛物线或分段抛物线规律。含 CeO₂ 微粒的合金, 1000°C 氧化 40 小时后, 开始逐渐减重。计算三种合金在 1000—1250°C 氧化时年平均氧化速率 $V'(\text{mm/a})$ 如表 2。

1000°C 氧化时, 含 Y₂O₃ 或 CeO₂ 微粒合金, 年平均氧化速率减小一个或二个数量级, 显著提高了 Fe-23Cr-5Al 合金抗氧化性能。这与内氧化物(CeO₂)微粒作用相似^[6,7]。1250°C 氧化时, 钢液喷吹 Y₂O₃ 或 CeO₂ 微粒, 合金氧化速率增加, 降低了合金抗氧化性

能(图1、表2)。

表1 三种合金氧化膜相组成

样 品	1000℃			1250℃		
FeCrAl	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂
FeCrAl-Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	
FeCrAl-CeO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	

表2 平均氧化速率 $V'(\text{mm/a})$

样 品	1000℃	1150℃	1250℃
FeCrAl	1.05×10^{-1}	2.01×10^{-1}	4.80×10^{-1}
FeCrAl-Y ₂ O ₃	6.50×10^{-2}	2.05×10^{-1}	6.39×10^{-1}
FeCrAl-CeO ₂	7.33×10^{-3}	2.21×10^{-1}	6.21×10^{-1}

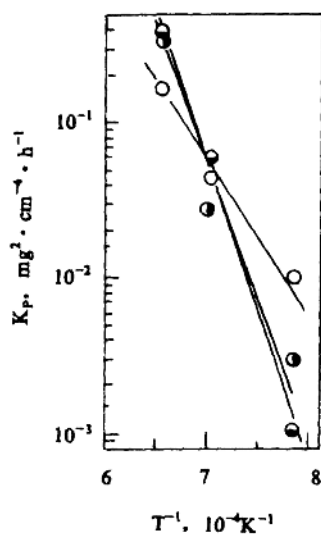


图3 $\lg K_p \sim 1/T$ 作图

3.2 氧化过程激活能

三种 FeCrAl 合金高温氧化动力学(图1)表明, 它们的氧化过程受原子扩散控制, 氧化速率常数 K_p 满足 Arrhenius 方程, 即

$$K_p = A \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

由此推导出求氧化过程激活能公式:

$$Q = -191.5K' (\text{KJ} \cdot \text{mole}^{-1}) \quad (2)$$

式中 K' 为 $\lg K_p \sim 1/T$ 作图(图3)直线斜率。

根据图3和公式(2)计算出 FeCrAl 合金在 1000—1250℃ 温度范围氧化过程激活能 Q 如表3。

3.3 氧化机理

不添加稀土元素或稀土氧化物的 FeCrAl 合金氧化时, 氧原子向合金内扩散, 氧化膜向合金内生^[4]。钢液喷吹 Y₂O₃ 或 CeO₂ 微粒合金的氧化过程激活能分别提高 1.7、2.0 倍(表3); 1000℃ 氧化速率大

大降低(图1、表2); 它们的氧化膜都是由 Al₂O₃、FeO 和 TiO 相组成(表1); 说明氧化过程激活能越大, 氧原子向合金内扩散阻力越大, 氧化速率越小, 这时氧化膜向合金内

生长, Al、Ti 原子向氧化膜/基体界面扩散, 因此, 三种合金 1000℃ 氧化过程本质是相同的。Y₂O₃、CeO₂ 改善了氧化膜粘附性, 氧化膜剥落减轻。

表 3 合金氧化过程激活能 Q (KJ · mole⁻¹)

	FeCrAl	FeCrAl-Y ₂ O ₃	FeCrAl-CeO ₂
Q(KJ · mole ⁻¹)	197.2	333.2	398.2

1250℃ 氧化时, 三种合金表面氧化膜剥落都较 1000℃ 时严重得多。含 Y₂O₃、CeO₂ 合金比 Fe-23Cr-5Al 合金氧化膜剥落严重, 氧化增重大, 氧化性能较差 (图 1)。说明钢液喷吹 Y₂O₃ 或 CeO₂ 微粒的合金, 氧化膜向外生长。三种合金氧化膜基本组成相为 Al₂O₃ 和 FeO (表 1), 但 FeCrAl 合金氧化膜/基体界面处有 Cr₂O₃、TiO₂ 相生成 (EPMA, 表 1), 含 Y₂O₃ 合金氧化膜中也有 Cr₂O₃ 相生成。图 2 中浅灰色的区域 (Al₂O₃) 被黑色区域 (FeO) 分割破碎, 氧化膜隆起, 内应力大, 因此, 含 Y₂O₃、CeO₂ 合金氧化膜容易崩落, 氧化性能较差。

4. 结 论

4.1 Fe-23Cr-5Al 合金、钢液喷吹 Y₂O₃ 和 CeO₂ 微粒的合金, 在 1000-1250℃ 空气中氧化动力学服从抛物线或分段抛物线规律。

4.2 三种合金在 1000-1250℃ 空气中氧化时, 氧化过程激活能分别为 197.2、333.2 和 398.2 KJ · mole⁻¹。钢液喷吹 Y₂O₃、CeO₂ 微粒, 大大提高了合金氧化过程激活能。

4.3 钢液喷吹 Y₂O₃、CeO₂ 微粒, 大大提高了 Fe-23Cr-5Al 合金 1000℃ 空气中抗氧化性能, 但却降低了该合金 1250℃ 抗氧化性能。

参 考 文 献

- [1] 长谷川正义、竹下一彦, 铁と钢, 1977, 63, 294
- [2] 同上, 1978, 64, 2224
- [3] 李宪文、王毓麟、吴平森, 稀土在钢铁中的应用, 主编: 余宗森, 冶金工业出版社, 1987, 369
- [4] Nagai, H., Ishikawa, S., et al. Trans. J. Inst. Metals. 1985, 26(10), 753-762
- [5] 李铁藩、沈嘉年、李薰, 同[3], 376-381
- [6] Rhys-Jones, T.N., Grabke, H.J. and Kudielka, H., Werkstoffe und Korrosion, 1987, 38, 65-72
- [7] 同上, Corrosion Science. 1987, 27(1), 49-75
- [8] Tien, J.K. and Peltit, F.S. Metall. Trans, 1972, 3, 1587

稀土低镍耐热炉辊材料的研究和应用

张天登

(上海第三钢铁厂 200126)

含稀土低镍炉辊材料—— $3\text{Cr}24\text{Ni}7\text{SiN}\text{Ce}$ 钢, (Ce的加入量为0.3%), 由于稀土的作用, 使钢在高温下表面形成一层致密的氧化层, 降低了钢的氧化速度, 而这层氧化层与基体结合良好, 不易剥落, 防止了金属继续氧化。该钢在高温长期连续使用下, 具有优良的抗氧化性和高温热强性, 使用寿命达四年左右, 与高镍炉辊材料相当, 可以取代高镍炉辊材料, 和 $\text{Cr}25\text{Ni}20\text{Si}2$ 钢相比, 该钢的镍含量可降低65%, 且该钢种的冶炼, 铸造和加工性能较好, 具备了生产条件, 并已推广应用。

目前, 在冶金和机械工业中, 对使用温度在 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 的热处理炉用材料要求甚为苛刻, 由于长期高温连续使用, 不仅要有良好的抗氧化性和热强性, 而且还要求抗介质腐蚀, 所以国内外均采用Cr-Ni系奥氏体耐热钢, 如, $\text{Cr}25\text{Ni}20\text{Si}2$, $\text{Cr}28\text{Ni}48\text{W}5$, $\text{Cr}18\text{Ni}25\text{Si}2$, $\text{Cr}15\text{Ni}35$ 等。这类钢虽具有良好抗氧化性能, 但由于镍含量高, 故还存在因渗碳而造成脆化等缺点。又镍价格昂贵, 为节省镍和克服上述缺点, 我厂和北京钢铁研究总院等单位在原试制的 $3\text{Cr}24\text{Ni}7\text{SiN}$ 炉辊材料的基础上进行了添加稀土的试验。本文报导了研制稀土低镍炉辊材料的试验结果, 炉辊运行情况及材料的组织和性能。

1. 试验方法和结果

试验钢 $3\text{Cr}24\text{Ni}7\text{SiN}$ 的成份控制在下列范围(Wt%), C. $27 \sim 0.37$, Si $1.3 \sim 2.0$, Mn < 1.0 , Cr $23.0 \sim 26.0$, Ni $7 \sim 8.5$, N $0.22 \sim 0.30$, S ≤ 0.030 , P ≤ 0.035 , 根据这一成份, 首先在感应炉中分别添加混合稀土金属、金属La、Ce、Y其加入量均为0.3%, 从而筛选出抗氧化性最佳的试验钢。

1.1 抗氧化试验

将 $3\text{Cr}24\text{Ni}7\text{SiN}$ 与 $3\text{Cr}24\text{Ni}7\text{SiN}$ 和 $\text{Cr}25\text{Ni}20\text{Si}2$ 钢进行抗氧化对比试验。试样尺寸为 $\phi 10 \times 20\text{mm}$, 表面光洁 $\Delta 7$, 试验YB48~64进行。将试样加热到 1200°C , 保温2h, 冷却0.5h, 敲去皮后称重, 计算相对失重率, $\Delta G / G_{\text{原重}} \times 100\%$ 其中 $\Delta G = G_{\text{原重}} - G_{\text{去皮后重量}}$, 一次为一周期。由于相对失重率直观困难, 改用失重速率表示, 单位为克/米²·小时, 见表1。

从表1可见, 加稀土试样的氧化速率均明显低于不加稀土的 $\text{Cr}25\text{Ni}20\text{Si}2$ 和 $3\text{Cr}24\text{Ni}7\text{SiN}$ 。其中以 $3\text{Cr}24\text{Ni}7\text{SiN}\text{Ce}$ 钢抗氧化性最好, 随着氧化周期数由47增加到200, 氧化速率缓慢均匀增加。添加混合稀土金属, 在47周期时初始氧化速率达6.9克/米²·小时, 当氧化皮与基体结合不牢时, 会产生氧化皮层层剥落。加Y后使钢的氧化后期速度加快。结果表明 $3\text{Cr}24\text{Ni}7\text{SiN}\text{Ce}$ 钢的失重速率为最小。

在高温时钢的氧化以增重速率表示, 表2为 1200°C 等温氧化试验, 从表中可见, 也是

加Ce的效果最佳。

*表 1. 2 在钢研总院进行试验

1. 2 炉底辊的冶炼和铸造

选择上述最佳的试验效果, 扩大到电弧炉冶炼, 添加稀土的 $3\text{Cr}24\text{Ni}7\text{SiN}$ 钢冶炼同一般耐热不锈钢的电弧炉冶炼工艺, 为确保稀土金属进入钢中, 在出钢前必须强化脱氧, 以免稀土烧损。冶炼分别在上海重型机器厂和扬州冶金机修厂进行, 共十炉, 其中 1 炉加混合稀土金属, 2 炉加金属 La, 1 炉加 Y 硅合金, 5 炉加金属 Ce 和空白 1 炉。稀土残留量为 $0.05\% \sim 0.08\%$, 均采用离心浇铸成辊套。炉辊装配后, 用 $\text{Cr}25\text{Ni}20\text{Si}2$ 焊条焊接, 焊时不需预热, 焊接性能良好, 辊套在 900°C 退火 2h, 随炉冷却至 300°C 出炉, 并在 1150°C 保温 2h 后水淬。

1. 3 炉辊使用工况

1.3.1 常化炉使用工作条件 每日 24h 连续使用, 工作温度为 $1050 \sim 1200^\circ\text{C}$, 处理钢板厚度 $0.5 \sim 5\text{mm}$, 全炉共有 69 根, 炉辊尺寸为 $\varnothing 230 \times 25 \times 1600\text{mm}$, 炉内煤气成份为: $\text{CO} > 25\%$, $\text{H}_2 13 \sim 15\%$, $\text{CH}_4 2\%$, $\text{CO}_2 5 \sim 6\%$, S 总 $1.1 \sim 1.44\text{g}/\text{M}^3$ 。

1.3.2 炉辊运行情况 $\text{Cr}25\text{Ni}20\text{Si}2$ 钢是我厂使用最多的一种炉辊材料, 使用 1~2 年后, 辊面很光滑, 辊径无减小, 抗氧化性良好, 再继续使用便开始有小块的氧化皮剥落, 辊面也变得较粗糙, 且出现很小凹坑。由于辊子长期在冷热交变的环境中受到应力的作用, 先是出现缩颈, 逐渐变细断裂, 大部分断裂在辊端, 其寿命通常可达 3~5 年, 其中近一半辊子使用寿命 1 至 2 年, 个别甚至不到 1 年, 这说明材质本身热强性较低。对 $3\text{Cr}24\text{Ni}7\text{SiN}$ 炉辊材料也曾使用过 200 根, 未发现断辊, 材料的强度和塑性比较好, 但因氧化磨损严重, 使用寿命在 2 年左右。而使用 $3\text{Cr}24\text{Ni}7\text{SiN}$ Ce 炉辊材料, 由于其抗氧化性和热强性好, 一般寿命为四年左右, 能够代替含镍量较高的 $\text{Cr}25\text{Ni}20\text{Si}2$ 材料。见图 1

1. 4 经使用的炉辊解剖分析

1.4.1 炉气对炉辊中碳、硫、氮元素的影响

在炉辊厚度方向取样, 从内层到外层碳、硫、氮元素的浓度变化见表 3。

炉辊经长期高温使用, 材料中碳、硫、氮含量表层较高, 由表及里逐渐下降, 由于高温扩散使元素发生了偏析。据分析, 炉气中含有微小煤粉炭粒, 部份粘附在辊面, 使辊子表面碳量有所增高, 特别是 $\text{Cr}25\text{Ni}20\text{Si}2$ 材料中原碳量 $\leq 0.20\%$, 由于增碳缘故, 在表面形成大量碳化物是造成炉辊脆断的原因之一。另外二种材料原碳为 0.3% 左右, 即无增碳现象, 见表 3。

煤气中含硫量为 $1.1 \sim 1.42\text{g}/\text{立方米}$, 高温下与辊面作用, 长年累月逐步渗透, 象在含镍为 $15\% \sim 30\%$ 耐热钢中, 将形成 Ni_3S_2 共晶, 发生热脆现象。稀土与氧、硫有极大亲和力, 能和渗入钢中的硫作用, 形成稳定的稀土硫化物和稀土硫氧化物, 使 Ni_3S_2 共晶不易在晶界出现, 故可减少热脆现象的发生。

长期在炉内使用的炉辊, 吸附空气中氮的作用很强, 能形成氮化物, 增加表层硬度、强度和耐蚀性, 但易在氧化皮形成气泡, 出现表面疏松。

1.4.2 热强性的鉴定分析 沿辊壁厚度方向切取试样, 经磨抛后用王水浸蚀, 可观