

稀 土 元 素 在 鋼 中 的 作 用

(內 部 資 料)

中 国 科 学 技 术 情 報 研 究 所

一 九 六 五 年 三 月

6.27003

94

稀土元素在鋼中的作用
(内部資料)

編輯者：中国科学技术情报研究所
出版者：中国科学技术情报研究所
印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂
发行者：中国科学技术情报研究所发行課

1965年3月出版

定价：0.45元

稀土元素在鋼中的作用

董繼屏 毕夢熊 張祖賢 白以麟編

一、稀土元素在煉鋼中应用的历史概况

用稀土元素作添加剂来改善某些金属的性质，各国早已开始研究并使用。德国在1920年初发现，将稀土加入到一种用作飞机活塞的铝合金中，能提高它的高温抗蠕变和高温抗氧化性能、细化晶粒以及改进室温机械性能。在镁基合金中加入稀土也能得到同样的效果。1922年美国开始研究稀土元素对钢的影响。Gillet⁽¹⁾、Burgese⁽²⁾等人从研究中发现，铈能降低钢中的含硫量，改变非金属夹杂物的形状，但却使杂质增多和机械性能变坏。同时期有人也研究过稀土化合物的性质。由于当时稀土的价格昂贵，以及研究后获得的结果不太满意，因此，这方面的研究工作也就停顿下来了。

第二次世界大战期间，某些国家为弥补短缺的战略合金元素的不足，而改用稀土作为合金化元素，进行了一系列工作。

战后陆续发表的许多战时研究成果，都谈到了稀土元素对黑色和有色金属的有利作用。大多数文章涉及的是铈合金，但也有提到铈可用作生铁的脱氧剂，以提高其韧性、密度和流动性的。钢中加入铈可改进其弯曲性能和抗张强度。1948年Morrogh⁽³⁾首次制成了高强度铸铁，此种铸铁由于加入少量铈而获得了球形石墨组织。

至于稀土元素在炼钢中的大量应用，开始于五十年代初期。1951年美国Post⁽⁴⁾等人用铈作添加剂改善了不锈钢的热加工性能，并由此而取得了专利权。同年年底，Berry等⁽⁵⁾发表了关于稀土元素在普通铸钢中应用的研究报告，其中论述了铈对铸钢延展性和冲击强度的良好影响。此后还出现了大量的有关文献。

据国外资料报导，美国曾将25%的稀土元素及其化合物用作钢和铸铁的添加剂。1953—1954年间，美国以试验规模生产了70万吨稀土钢，1954年曾大力增加冶金公司对稀土的定货，此后美国的一些炼钢公司开始在生产中正规采用稀土熔炼0.13—0.28%C的各种钢，估计年产稀土钢和铸铁达100万吨。用稀土处理的钢种范围也很广，计有碳钢、合金结构钢、不锈钢、耐蚀钢、军械钢和装甲钢等[53]。

近年来，苏联也正在研究稀土的应用问题，在冶金工业中已得到了应用。苏联科学工作者认为，在冶金工业中使用稀土元素是今后在工业上使用稀土元素的主要方向。

此外，其他国参加日本、波兰、西德、英国和瑞典等在用稀土改进钢质量的问题上也取得了一定成就。

冶金工作者对稀土元素发生兴趣，主要是由于它们具有很多可贵的物理化学特性，如与氧、氢、氮、硫、铝、铋、锡、锑等有较强的亲和力，能与这些元素生成稳定难熔的化合物，以及具有表面活性性能等。经大量的研究表明，稀土对钢的影响是多方面的。已发现其

主要作用为脱硫、脱气、脱氧和变性作用以及由此引起的钢的性能的改变。

稀土金属作为钢的添加剂的实际应用才不过十几年的时间，在这较短的过程中，还未能建立一套完整的理论，因此，对冶金中的稀土作用问题进行全面而深入的系统研究就显得更为重要了。

二、在炼钢生产中采用稀土元素的种类、形式、加入方法和加入量

稀土元素是元素周期表中十七个金属的总称。它们包括原子序数57~71的镧系元素和性质与之相似的钪和钇。

在炼钢中最常用的，当推镧、铈、镨、钕和钐五个元素。

由于各稀土元素的电子结构非常类似，在矿物中群居共生，不易分离，因此很难采用单一的纯稀土金属，大多数是含有杂质的“纯”金属或者是几种元素的混合物，采用的形式基本上可分为稀土混合金属、稀土化合物和稀土与其它元素的合金等三大类。

1. 各种成份的稀土混合金属

表1 常用的稀土混合金属成份

名 称	主 要 元 素 含 量 (%)					
	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Fe
米什合金 (Misch Metal, Маш Металл)	45~55	22~25	15~18	<5	及其它稀土 2	—
富镧合金 (或称镧铈合金, 镧铈林, Lanceramp)	45~50	≥30		20~24		<1
镨钕合金 (或称双迪母 Didymium)	1	及其它稀土4	78	15	2	—
镧	<0.1	及其它稀土99.9	<0.1	<0.1	<0.1	—
铈	97	及其它稀土 1.5	0.9	0.5	0.1	—

在使用稀土混合金属时，对其成分的比例应该予以重视。各稀土元素的比例（特别是镧与铈的比例）的变化会影响添加剂的作用效力。例如，有人认为，含镧量较多的混合金属对钢会产生比一般混合金属更加显著的效果。

2. 稀土化合物

(1) 稀土氧化物。这是一种由稀土氧化物、硼钙、硝酸盐、硅合金等组成的混合物。后几种成份用于还原处在钢水温度下的稀土氧化物。

(2) 稀土氟化物、硫化物等。这些化合物应用得不及氧化物普遍。

3. 稀土与其他元素的合金

(1) 稀土镁合金——Mg 10~40%，其余为混合稀土。

(2) 稀土铁合金——Fe 20~40%，其余为混合稀土。

(3) 稀土-钙-硅合金——稀土30.2%，钙14%，Fe 5%，其余为硅。

钢中加入稀土的方法正确与否不仅影响稀土的回收率而且也影响稀土的作用。特别当前稀土元素的定量分析精确度不高的情况下，很容易得出相反的结论，或不能完全反应出稀土在钢中的真实作用。因此，在应用稀土时，其加入方法是应该重视的一个问题。

在实践中采用的主要加入方法有四种：炉内加入，出钢时钢流中加入，钢包中加入和浇注系统（下注时的中注管和上注时的锭模内或中间漏斗）中加入。

文献〔6〕报导了在炉中加入稀土的研究。研究钢种为1.6%锰结构钢，富钨合金的加入量为0.1%。在不同时间加入稀土所获得的钢在正火后的机械性能列于表2。

表2 不同时间炉内加入稀土对机械性能的影响

加入稀土的时间	σ_s 公斤/毫米 ²	σ_b 公斤/毫米 ²	δ %	ψ %	a_k 公斤米/厘米 ²	
					室 温	-40°C
1. 装料时	50	73.1	24	49	4.2	2.1
2. 爐料化清时	47.8	73.1	25.5	53.7	4.6	2.3
3. FeSi-稀土-Al-CaMn Si	52.7	71.7	26.5	56.8	5.8	2.7
4. Al-稀土	48.4	70.3	27.5	60.2	6.8	3.0
5. CaMnSi-稀土	49	72.5	25.5	56.4	5.7	2.6

从机械性能看来，后三种的加入时间似乎比较适当，尤其是当加入铝以后，再追加稀土，所得的塑性和冲击韧性值为最高，这表示加入稀土混合金属时，熔池必须已经得到相当良好的脱氧。

表3表明在电弧炉中生产高速钢并采用不同的加入方法时，稀土金属在钢中的回收率情况〔54〕。从所列数据来看，稀土的回收率以加入中间漏斗及加入钢包中者较高，但这些加入方法往往易引起非金属夹杂物的聚集，就钢的纯洁度说，远不如加在钢流中好。

表3 采用不同加入方法时稀土混合金属在高速钢中的回收率

爐 号	稀土加入方法	稀土加入量 %	分 析 结 果	回 收 率 %
5-1951-1	加于中间漏斗	0.15	0.053	35.25
5-1952-1	加于中间漏斗	0.15	0.060	40.0
5-2278	加于钢包中	0.15	0.0582	~40.0
K-245	加于钢流	0.2	0.0372	~15.8
K-289	加于钢流	0.2	0.0485	25
K-292	加于钢流	0.2	0.044	22.2

一般讲来，在炉中加入，稀土的烧损较大，回收率低；稀土加入后，钢水在炉内停留时间愈短，稀土回收率愈高；加入数量愈多，回收率亦愈低；加入块度愈大，损失愈少。为了避免过多的烧损，有人提议将稀土金属放入铁匣内于出钢前加入炉中。

在钢包内加入，一般效果较好，稀土金属烧损少，但夹杂物不易上浮至钢锭顶端，所得钢的纯洁度较差。

在浇注系统内加入，稀土回收率较高，但因夹杂物不易上浮，因而夹杂物会增多，各钢锭间成份呈不均一性现象。

稀土元素在钢中的回收率波动范围很大，一方面是由于微量稀土元素分析上的困难，以

致很难取得准确的分析结果，另一方面是由于加入时的各种物理化学因素的影响（如加入方法，钢水本身温度，脱氧情况，稀土添加剂的沸点与块度，与钢水的混合状况以及与炉渣接触情况等等）。但文献〔7〕表明，当加入稀土混合金属时，钢中的稀土含量较高，而加入稀土氧化物，钢中的含量很少，甚至分析不出来。值得注意的是那些含稀土量极低的钢，在组织和性能上，同样得到了改进。

稀土加入物，特别是稀土氧化物，在加入前必须很好烘烤，否则会使钢锭出现大量气泡或白点等缺陷，这与稀土元素易吸收大量的氢有关。

各种形式的稀土的加入量需视具体要求而定。对于不同的钢种和为达到不同的目的（如脱硫、变质作用或改善热加工性能等），稀土加入量都不尽一致。因此，关于加入量问题将在以后谈到稀土的各种作用时，再加以具体讨论。目前在炼钢生产中加入量范围在0.5~2公斤/吨钢之间，最高可达5公斤/吨钢以上。

必须指出，在使用稀土添加剂时，不应该认为任何稀土元素都具有互换性的模糊概念。稀土虽然都是金属元素，电子结构彼此又极为相似，但其某些物理化学性质却相差悬殊（例如，熔点、沸点、硬度、氧化稳定性等），各个元素对钢的影响不是完全相同的，因此，利用不同的稀土添加剂，所得到的结果往往难以比较。

三、稀土元素的脱硫作用

稀土对硫有强烈的亲和力，它们的反应产物具有稳定、高熔点、不溶于钢水的特性，这一点可从下列各元素硫化物的生成热和熔点数据中看到（表4）。

表 4

硫化物	FeS	MnS	SiS ₂	CaS	Al ₂ S ₃	La ₂ S ₃	CeS	Ce ₂ S ₃	Ce ₃ S ₄	Nd ₂ S ₃
生成热 仟卡 克分子	21.76	48.75	32.02	129.81	168.75	317.33	138.5	—	—	282.61
熔 点 °C	1186	—	—	—	—	2100~2150	2450	2000~2200	2050	2204.5

稀土的脱硫作用在于，生成了不溶于钢水的硫化物，这些硫化物上浮进入渣中或钢锭顶部而使含硫量降低。

加稀土后钢的脱硫程度和最终含硫量主要决定于下面五个因素：（1）加稀土时的钢水温度；（2）钢中的原始含硫量；（3）稀土加入量；（4）熔炼方法或炉渣化学成分；（5）钢的化学成份〔9〕〔10〕。

1. 钢水温度与脱硫率的关系

A. C. Точинский等认为1540~1590°C是加入稀土最适当的温度范围〔8〕。这时能保证形成不溶解的硫化物，并且钢水的粘度也有利于硫化物的上浮。低于此温度（~1500°C），加入的稀土虽然能与硫发生作用生成硫化物，然而因钢水粘度提高了，以致硫化物无法及时上浮，大部份散布在整个铸锭内部。倘若温度过高，则无法保证不溶性硫化物的生成及其上浮，同时在过高温下（>1640°C）稀土金属有可能蒸发掉。

Б. Б. Гуляев也肯定了上述意见〔9〕。对于30ХНЗМЛ和40Л钢，不论它们原始含硫

量和稀土加入量多寡，最高的脱硫率都在1540~1590°C之内出现（见图1）。Berger等在研究了稀土的脱硫作用后也获得相似的结论^[10]。以铝脱氧的碳钢在1550~1600°C（由插入式热电偶测得）时加入0.4%稀土混合金属，尽管各炉钢的原始含硫量和含磷量都不相同，而脱硫率皆高达84~89%，在个别情况下甚至更高一些。超过这个温度范围加入稀土，脱硫率稍有下降。因此，1550~1600°C被认为是加入稀土的理想温度。

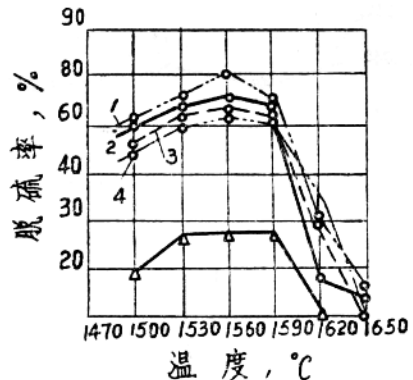


图1 用米什合金处理的钢的脱硫率与温度的关系

曲线	钢 号	原始 S 量 %	米什合金加入量 %
1	30XH3MLH	0.08	0.8
2	40Л	0.08	0.8
3	40Л	0.02	0.8
4	40Л	0.02	0.4
5	40Л	0.02	0.1

2. 与原始含硫量的关系

研究证实，钢的脱硫和原始含硫量有一定关系。Russell往钢锭模和钢包内加入富钪合金、稀土镁合金和稀土氧化物，观察了碳钢中含硫量的变化情形^[11]。事实上不论在模内或包内加入稀土，都有良好的脱硫效率。脱硫率的大小与钢水中原始含硫量有关，原始含硫量愈高，则脱硫率也愈高（图2）。最高脱硫率达65~75%。

文献[12]的实验结果表明，如果310不锈钢中原始含硫量已经较低，那末，不论加入多少稀土添加剂，也不会发生脱硫现象[图3（20~165），（18~165）和（19~165）]；若原始含硫量较高，则脱硫率决定于稀土的加入量（图3、4、5）。

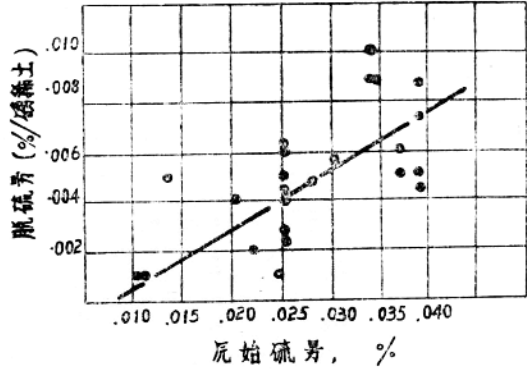


图2 原始硫量与脱硫量的关系
● 稀土在模内加入
○ 稀土在包内加入

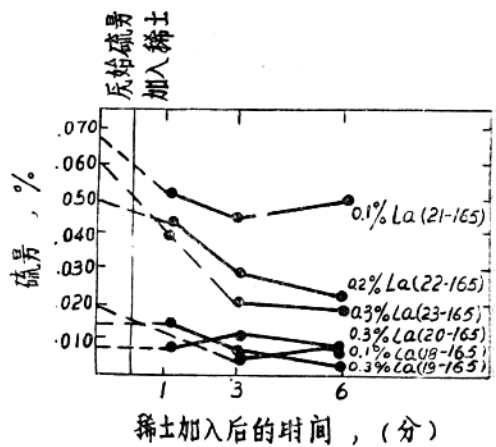


图3 钪对含硫量的影响

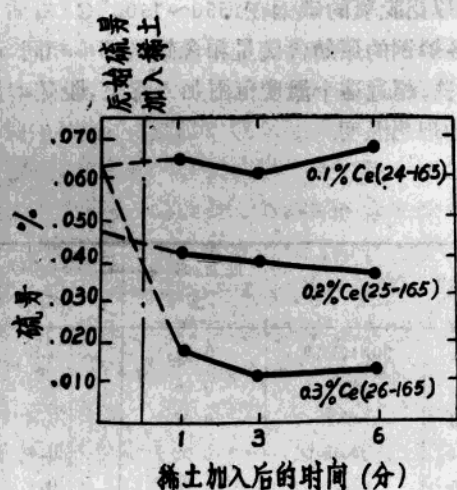


图4 铈对含硫量的影响 (10磅容量)

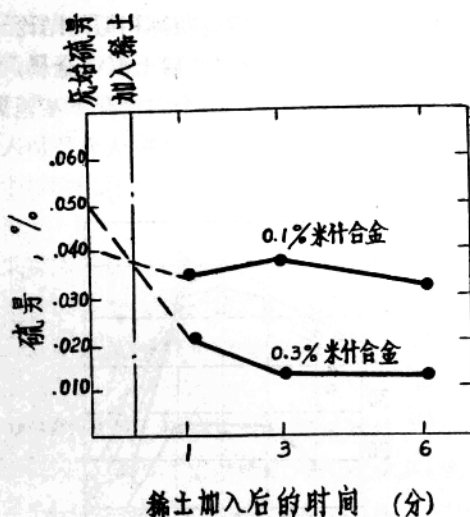


图5 米什合金对含硫量的影响

Е. М. Савицкий等^[13]也认为一定量的稀土, 其脱硫效果与原始含硫量确实存在正比关系, 在含硫低于0.02~0.03%的钢锭中加入铈后, 看不到脱硫效应。若含硫量高达0.1%左右时, 加入0.2~0.5%稀土金属后, 脱硫非常成功。

Б. Б. Гуляев等用分别含有0.02、0.05、0.06%原始含硫量的30XH3M铸钢进行了实验。从图6中可看出, 在整个0.4~0.8%的FeCe加入量范围内, 第一个铸锭(0.02% S)脱硫率约为65%, 而后两个铸锭(0.06和0.05% S)达80%左右。对于40号铸钢这种影响不太明显(参阅图1曲线2和3, 两根曲线几乎重合)。这可能是由于大量稀土添加剂(0.8%米什合金)引起的强烈脱硫作用所致。在这种情况下决定脱硫率的主要因素, 不再是原始含硫量而是稀土的加入量了。

3. 稀土加入量与脱硫率的关系

稀土添加剂的加入量是研究其脱硫和其它作用时最受重视的问题之一。适当的加入量不仅使脱硫完全, 而且也使钢的性能得到改善。一般讲来, 在任何加入温度和使用任何炉衬材料时, 脱硫率随着稀土加入量的增加而提高。

根据各文献所载, 用稀土作脱硫剂时加入量大致可划分为三个使用范围。

某些研究工作者认为, 少量稀土已能使钢中含硫量降低。Sims和Briggs^[14]主张一般加入量应在0.1~0.2%范围内, 超过这一范围, 在钢中会出现所谓第五类硫化物夹杂, 使钢的纯洁度和延性下降。

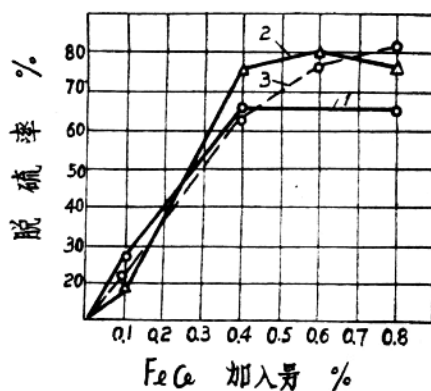


图6 30XH3M铸钢中的原始硫量和米什合金加入量对脱硫率的影响

原始硫量%: 1 — 0.02
2 — 0.06
3 — 0.08

Lilliequist等^[5]在高强度铸钢中加入0.2%富钨合金,使硫从0.018~0.019%降低到0.015%,脱硫率为21%,在金相检查中没有发现第Ⅳ类夹杂物。钢的机械性能有了改进。

Berry等^[5]的实验表明,低合金钢中加入0.2%米什合金后,含硫量从0.031%下降到0.018%,脱硫效果甚为显著。

第二种加入量范围为0.2~0.4%,即中等加入量。有人认为在这个范围内,稀土的脱硫作用最为显著,同时钢的机械性能也有提高。

Б. Б. Гуляев等曾用30XH3M铸钢来研究稀土加入量和脱硫率之间的关系^[9]。钢中原始含硫量为0.02、0.06和0.08%,米什合金加入量为0.1、0.4、0.6和0.8%,加入温度1570°C~1590°C,钢在15公斤酸性感应炉内炼制。图6系在不同原始含硫量条件下,加入量与脱硫率的关系。实验结果表明,加入少量稀土(0.1%)时,不管原始含硫量怎样,都不可能发生脱硫作用;中等加入量(0.3~0.4%)能保证去硫60~80%;如果加入量继续增加(0.5~1.0%),则脱硫率不再提高。金相检查后发现,加入大量米什合金时,形成晶粒间的夹层组织,从而使钢的机械性能下降。

在Точинский和Навзорова的研究中也可看到相似的情形。不论钢中原始含硫量的高低,当稀土(钪)加入量增加到0.2%,脱硫率就大大提高。超过0.4%时,脱硫效果不再增加。他们研究了热处理过的铸钢试样,发现当加入的钪量与原始含硫量之间的比值大于15时,则尽管可能得到较低的最終含硫量,但是钢的塑性和强度大大下降。在试样断口上可看到初次晶粒间存在夹层组织。如果比值降低到8~10,则塑性比不加稀土的提高约50%以上。

据文献[15]报道,在镍铬钼铸钢中加入0.2~0.3%米什合金能使含硫量显著下降,并且加入0.3%产生的效果比加0.2%更为显著。从表5中可看到,不论在普通冶炼或真空冶炼条件下,加入米什合金都比加入铝具有较好的脱硫效果。特别是在真空冶炼时,前者的脱硫效果更好。

表 5

脱氧剂 %	真 空 冶 炼 法		普 通 冶 炼 法	
	爐 号	含 硫 量 %	爐 号	含 硫 量 %
0.07Al	212	0.030	03	0.026
	222	0.030	06	0.024
0.2米什合金	232	0.012	010	0.016
	242	0.010	013	0.017
	162	0.007		
	172	0.0085		
0.3米什合金	182	0.0070	019	0.0055 (另加0.02%Al)
	192	0.0060		
	72	0.0029		

文献[12]记载,在含硫量较高的310不锈钢中加入0.3%稀土(钨、钪或米什合金)可获得最佳脱硫效果;加入量降到0.2%时,脱硫作用大为降低;加入0.1%不起脱硫作用(图3、4和5)。

Л. П. Копп 等指出, 在 $1560\sim 1580^{\circ}\text{C}$ 时往X23H18钢中加入 $0.02\sim 0.15\%$ 铈, 实际上并不会使含硫量降低, 加入量增至 0.20% , 则含硫量从 0.0145% 降到 0.007% , 如果再提高加入量到 0.30% , 脱硫率并不继续上升。看来 $0.20\sim 0.30\%$ 的稀土加入量最为理想^[16]。这个加入量范围与他们在研究镍铬钼结构钢时所获得的结果相符^[8]。

在某些研究工作中, 只有在第三种加入量范围才观察到显著的脱硫作用, 即稀土加入量超过 0.5% 时才发生脱硫作用。据早期的文献记载, 在100磅已经扒了渣的间接电弧炉钢水里, 炉内加入 $0.5\sim 1.0\%$ 的米什合金后含硫量降低将近 50% , 但若加入 0.5% 以下的米什合金, 则脱硫作用就显得很小^[1]。文献[9]称, 加了 1.0% 米什合金, 使100磅钢包内的酸性转炉钢的平均含硫量从 0.085% 降低到 0.037% , 脱硫率达 57% 左右。

从Berger等^[10]的资料中可以看到, 在碱性感应电炉低碳钢水中加入 0.4% 混合稀土金属后, 发生不同程度的脱硫效应(脱硫率 $43\sim 91\%$), 值得注意的是加入 0.8% 混合稀土金属竟能进一步提高脱硫率(95%)。当然这不能仅仅看作是稀土加入量的增加所引起的, 可能还有其他促进脱硫的各种因素存在。

Я. Е. Гольдштейн等^[18]在研究40Л酸性钢脱硫问题时发现, 钢水中加入 $0.1\sim 0.3\%$ 铈铁, 其脱硫作用不甚明显, 而主要促使硫重行分布, 当铈铁增加到 0.5% , 并且使钢水缓慢冷凝, 则脱硫较多; 加入量高于 0.5% , 对钢水的脱硫影响更为显著。实验证明, 酸性钢大幅度的脱硫($40\sim 80\%$)是从稀土加入量增加到 $0.5\sim 0.6\%$ 开始的, 然而, 此时铸钢的塑性和韧性往往会变坏, 显然, 后者已与硫的存在无关而与过多的稀土的存在有关了。金相检查也表明, 加入如此多的稀土, 会使稀土以特殊的第二相形式沿晶界析出, 这是降低塑性和韧性的原因。

分析上述各资料后, 能得出如下印象: 单纯的良好脱硫效果, 可借高的稀土加入量获得, 然而, 与此同时, 钢的机械性能反而有下降的趋势, 换言之, 能获得显著脱硫效果的稀土加入量, 并不就是达到最佳机械性能的加入量。因此, 很多人推荐采用稀土的中等加入量 $0.2\sim 0.3\%$, 虽然此时钢的脱硫率不太高, 但对改进钢的质量最为适宜。此外, Б. Б. Гыляев等对脱硫和机械性能的提高作了综合考虑后, 提出了一个计算加入量的公式: 稀土加入量 $= (8\sim 10)$ 原始含硫量, 这值得在实践中作进一步验证, 鉴定其使用价值。

4. 冶炼方法或炉渣成份与脱硫的关系

早期发表的文献表明, 各研究工作者在使用何种炼钢方法才能有效地脱硫问题上也有分歧。例如文献[6、19]认为, 在碱性炉衬高频电炉中加稀土添加剂熔炼时, 钢中的含硫量总的来说不会降低, 而另一资料[10]又表明有脱硫效果。此外, 认为在碱性感应炉中不能脱硫的作者却发现在碱性平炉中能脱硫 $0.004\sim 0.005\%$ 。尽管如此, 目前绝大多数研究工作者仍是观察到和肯定了适当条件下稀土添加剂在碱性钢中的脱硫作用。

过去稀土应用在酸性钢中不多, 而且获得的有限的研究结果不够稳定, 因此对于稀土在酸性钢中的脱硫作用似乎存在着疑问。

Knapp等^[20]发表的资料记载, 曾向酸性平炉钢和酸性电炉钢加富钨合金进行脱硫, 没有获得成功。这是因为酸性炉渣不能保留住硫化物。如果用碱性渣炉外处理酸性钢, 则其脱硫率虽然不及碱性钢, 但终究能收到相当的效果。

据文献[6]报导, 在生产条件下, 在酸性电炉上所得到的脱硫结果很不稳定, 加富钨合金后通常能脱硫 0.004% , 偶尔也能去除 0.017% 。

茲將上述各作者的研究結果匯總於表 6：

表 6

煉 鋼 方 法	文 獻	稀 土 的 脫 硫 作 用
碱 性 平 爐	[6]	降低0.004~0.005%
	[11]	降低0.004~0.005%
	[20]	降低0.013~0.015%
碱 性 電 爐	[20]	降低0.004~0.006%
感 應 爐	[6], [19]	沒有作用
	[10]	有作用
電 弧 爐	[6]	有作用
酸 性 平 爐	[20]	沒有作用
酸 性 電 爐	[20]	沒有作用
電 弧 爐	[6]	一般降低0.004~0.005%，有時降低0.017%，結果不穩定

近年來，蘇聯學者對用稀土使酸性鋼脫硫的問題作了廣泛研究。有些人認為，當溫度和加入量都相同的條件下，酸性鋼的脫硫率不如碱性鋼高^[21, 22]。但有的結果表明，酸性鋼和碱性鋼的脫硫率基本上相等^[9]。總之，酸性鋼用稀土脫硫是可能的。

文獻[9]中討論了爐渣成份對回硫的影響。實驗證明，同一種40號鋼在碱性爐或酸性爐中冶煉時，加入米什合金後，所得的脫硫結果實際上是相同的。例如在碱性爐和酸性爐中，鋼水加入米什合金後，分別在碱性或酸性平爐渣（含有大量的氧化亞鐵和氧化錳）下鎮靜8~10分鐘，在酸性渣的情況下由於稀土硫化物的氧化，而使硫從渣中全部轉入鋼水中。如果加稀土後，碱性鋼和酸性鋼在合成渣（60%石灰、30%蘇打和10%螢石）下鎮靜，則並不發生回硫，硫化物全部留在渣中，鋼的含硫量降低了60~80%。

Точинский等用類似的實驗方法也觀察到了同樣的情形。

其他文獻[18、22]中也談到，酸性鋼用稀土脫硫是完全可能的。所有有利於提高鋼水流動性，鋼水中硫的活度和降低氧硫化物的比重等因素都將促進酸性鋼的脫硫。他們認為在酸性鋼中含多量碳、硅、錳、鎳、銅及用硅鈣或其他富鈣添加劑作還原劑的條件下，脫硫作用將特別顯著。

綜上所述，不同煉鋼方法中脫硫結果的不一致性或者可作如下解釋：稀土硫化物與爐渣接觸後所發生的反應決定於爐渣溫度和爐渣本身的性質。渣溫高，有利於脫硫。如果是氧化能力不大的碱性渣，稀土硫化物將變成更加穩定的硫化鈣而留在渣中，從而達到脫硫的目的；具有氧化性的酸性渣和中性渣就會氧化稀土硫化物，而硫又與鐵或錳結合，重新溶入鋼水中，這時稀土就呈氧化物形式而被渣吸收，因此在酸性爐冶煉時，必須設法使稀土不與爐渣接觸。

5. 鋼的成份與脫硫的關係

文獻[9]提到，稀土的脫硫作用與鋼的成份有很大關係，在工業純鐵中加入1%米什合金，脫硫40%，如果增加鐵水含碳量，則脫硫率會進一步提高。但也有人認為含碳量對脫硫率影響不大^[10]。在工業純鐵中加鈦，也能促使脫硫率提高，反之，Mn、Si、Cr、Ni和Cu

会减低脱硫率，其中Mn的影响最小，后面各元素的影响按顺序逐渐增强，在工业纯铁中加入1.4% Cu使脱硫率等于零。这些合金元素在钢中对脱硫的影响与在工业纯铁中相似，但表现得不大明显。值得注意的是，在文献[18、22]中却提到Mn、Si、Ni和Cu有利于酸性钢的脱硫反应，看来似乎彼此互有矛盾。

据Trombe^[23]声称，稀土脱硫的有效作用与锰硫比值有关，如果钢中锰含量很高，则稀土的作用就会受到抑止。

有人在研究用稀土脱硫问题时，也考察了不同形式的稀土添加剂的脱硫能力，各人获得的结果也不尽一致。文献[11]说，在低碳钢中稀土混合金属的脱硫能力比稀土氧化物要强。但是文献[17]认为，在低合金钢中稀土氧化物的脱硫效果最佳，混合金属次之，稀土氟化物效果最差。根据Gautschi和Lagenberg^[12]的经验，似乎纯铈（93%Ce+0.7%其他稀土元素）、纯镧（99.6%La）和米什合金三者在310不锈钢中的脱硫能力没有什么差别。

四、稀土元素对非金属夹杂物的影响

钢中非金属夹杂物的存在，尤其是它们的某些形状和分布形式，往往是降低塑性、韧性和产生疲劳裂纹的根源。

非金属夹杂物主要包括硫化物（MnS、FeS）和氧化物（FeO、MnO、SiO₂、Al₂O₃等），它们或者是单独的，或者成为溶液和化合物（硅酸盐、铝酸盐、亚铁酸盐）。此外也有磷化物（Fe₃P），氮化物（TiN、ZrN₂、Si₃N₄）和碳化物，但它们所起的作用较小。

用现代炼钢法炼得的钢，它的非金属夹杂物总量可达0.1%，而且其中硫化物约占全部非金属夹杂物重量的50~80%。

稀土对钢中主要夹杂物（硫化物）的熔点、形状、大小、数量和分布情况都有不同程度的影响。

Wilson^[24]观察到稀土一般能使FeS的熔点上升16.7~150℃，这可能就是促使在稀土处理的钢水中硫化物夹杂于凝固初期就呈固相析出的原因。

众所周知，当钢中加入临界量的铝、锆、钛、镁或硅等脱氧元素或者单独用真空方法脱氧时，都有可能促使第Ⅱ类硫化物（又称晶界硫化物）形成，它是一种呈晶间薄膜式链状组织形式的细晶共晶体夹杂，是降低钢的延性和韧性的主要原因。第Ⅲ类硫化物具有不规则的尖角形状，当钢中用过量的铝脱氧时就会出现，虽然这时钢的延性稍有回升，但仍然不如用锰和硅脱氧时的水平。因此，很多研究工作者为寻找一种能使钢中第Ⅱ、Ⅲ类夹杂物变成更理想形状的脱氧添加剂做过不少工作。

经研究发现，适量的稀土能使加有铝或锆而形成的硫化物夹杂物从第Ⅱ、Ⅲ类变成圆球状的第Ⅰ类，显然这种形状的夹杂物对钢的性能不会起有害的作用（但在加钒脱氧的钢中看不到稀土的类似作用）。

有人认为，在炼钢中一般采用的稀土加入量（0.2~0.4%左右）条件下，与其说稀土起了脱硫作用，还不如说它将硫从表面活性状态转变成非表面活性状态。加了稀土后，硫不再沿晶界延续分布，而成为细小的球形夹杂物，均匀地散布在整个晶粒内部。

夹杂物形状、大小和分布情况与稀土加入量及钢水结晶速度有密切关系。过量的稀土或

较慢的结晶速度会使夹杂物变大，聚集成羣，这就是由氧化物、硫化物和氮化物组成的第Ⅳ类硫化物，它对钢的延性和韧性也有害处。如果加适量的稀土或以较高的结晶速度冷凝，可获得细小的、分散的球形夹杂物。

稀土添加剂能使夹杂物变成球状、尺寸变小、分布情况改善等效能大量的文献中都已记载^(5、8、13、14、15、17、18)。

Лившиц等⁽²⁵⁾的研究证明，稀土还有减少夹杂物数量的作用（见表7）。

根据 Singleton 的研究，在不用铝脱氧的钢中加入铈，夹杂物平均尺度显著降低了，并且夹杂物呈均匀分布，很少成群出现。在用铝脱氧的钢中，这种影响不明显⁽²⁶⁾

除了上述的稀土能消除硫化物夹杂种种有害影响外，它还能抵消钢中其他低熔夹杂物（Pb、Bi、Sn、As等化合物）的不良影响⁽¹⁸⁾，消除与有害杂质存在有关的A型偏析⁽²⁷⁾。

稀土元素对夹杂物影响的机理，一般认为，加稀土后，钢中形成高熔点、不溶于钢水的稀土硫化物等夹杂，它们在钢的结晶初期就呈固体以分散相的形式在枝晶晶轴上析出，夹杂物析出在枝晶晶轴上是加有稀土的钢在结晶时的特点。

表 7

爐 号	米什合金 (克/吨)	加 入 条 件	非金属夹杂物 (%重量)
3660-I	0.0	加SiCa后加入	0.0115
3660-II	1.5		0.00265
3661-I	0.0	加SiCa前加入	0.0073
3661-II	1.5		0.0016

五、稀 土 元 素 的 脱 气 作 用

钢水结晶时，随着温度下降，溶于其中的氢、氧和氮等气体也逐渐析出。它们在一定条件下往往会造成固态钢中气泡、发裂、内部疏松和白点的产生，以致降低钢的机械性能。因此降低钢中气体含量也是冶金工作者的一项重要任务。稀土与氢、氧和氮等元素有强烈的亲和力并能生成稳定的反应产物，因此人们开始利用它作为脱气剂。

与铁和氢的反应相反，稀土与氢的反应是放热反应。反应产物是较稳定的稀土氢化物（如CeH₃，Ce₃H₈）。在各种温度下，氢在稀土中的溶解度比在铁中高得多：1200℃时高700倍，900℃时高4,450多倍，400℃时高5,000多倍，在室温时高40,000倍。氢在稀土中的溶解度是随温度升高而降低的。

白点是大型锻件和轧件中常见的缺陷之一，一般认为白点的生成与钢中存在过量的氢及由此产生的破裂应力有关。消除白点的最重要方法是清除钢中的氢或者将它稳定在较牢固的氢化物中。钢中加入稀土元素使与氢结合，能消除氢的不良影响。

文献⁽²⁸⁾报导，加入铈能使35XH3A钢的含氢量降低，并消除了白点。该文作者在另一个实验中也观察到，0.1%铈能使X15H25钢的含氢量从11.4降低到2.3厘米³/100克⁽²²⁾。

可是根据国外其他文献报道，稀土未必能降低钢中的含氢量，但对预防白点的形成却能收到一定的效果。

Boris⁽²⁹⁾在研究各种添加剂对电炉钢含气量的影响时，没有看到加入0.1%稀土混合金属能降低低合金钢含氢量的现象。

А. М. Якушев 等的实验证明：(1) 铈、镧和钕的加入量低于 0.3% 时，实际上不会改变溶解在钢水中的氢量，也不会减少钢水结晶时氢的析出量。(2) 在 800~1000°C 时稀土金属对氢的吸附能力显著提高。这两个结论表明，一般在炼钢中采用的稀土加入量不可能消除钢水结晶时由氢析出而产生的缺陷，然而在较低温度下稀土能稳定析出的氢，防止白点的形成^[30]。

А. М. Якушев 在生产实践中验证了上述结论^[31]。在平炉中炼制 37XC, 38XCA 和 36Г20。结果证明，加入 0.15% 米什合金的钢的白点敏感性降低了，但不能完全避免白点形成。加入 0.2% 可以部分或完全消除 37XC 钢中的白点，加入 0.27~0.28% 则可防止白点出现。

从上述实验结果看来，可以说稀土元素不能降低钢中含氢量，但有稳定氢的能力。适当的加入量可以降低白点敏感性，从而能部分或全部消除钢中的白点。

稀土元素是极强的脱氧剂，易与氧结合，生成非常稳定的高熔点氧化物（参阅表 8）。

表 8

氧化物	FeO	MnO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃
生成热 $\frac{\text{千卡}}{\text{克分子}}$	64.5	92.5	208	151.9	400	457	233	445	435	417
熔点 °C	1377	1785	1725	2570	2050	2315	2705	1650	—	—

按脱氧效果，稀土完全可以代替铝。但仅为了脱氧而使用稀土，在经济上是不合算的。所以在炼钢中，为了使它发挥其它的可贵作用（如脱硫、变质作用等），通常对钢水先用铝脱氧，以免稀土被氧化而消耗。

各国研究工作者对于稀土脱氧作用都已取得一致的意见。

曾有人用标准空隙试样评定铸钢中稀土的脱氧能力^[6]。加入 0.1% 富镧合金后，试样中的空隙完全消失，由此证明了稀土的强烈脱氧能力。

文献^[29]指出，只有足够的稀土加入量才能显示其强烈的脱氧作用，否则对氧含量影响不大。

文献^[21]称，含有 ≤0.2% Mn 的镍铬钼钢中加入 0.17~0.20% 铈铁后，在 1~2 分钟内氧量即开始降低。在温度及加入量相同情况下，在碱性坩埚中冶炼的钢的最低氧含量比在酸性坩埚中冶炼的要低。

Beaver^[19]和 Лившиц^[25]对稀土的脱氧作用进行了定量研究，获得的结果分别列于表 9 和 10：

表 9 稀土对耐酸钢含氧量的影响

爐次	米什合金加入量(%)	原始O ₂ (%)	最終O ₂ (%)
1	0.3	0.006	0.003
2		0.011	0.004
3		0.011	0.003
4		0.008	0.003
5		0.008	0.002
6		0.008	0.003

表 10 稀土对 15Г 鋼含氧量的影响

米什合金加入量(%)	含氧量(%)	附 注
0.0	0.0121	*加 SiCa 后加入米什合金
0.15*	0.0089	**加 SiCa 前加入米什合金
0.0	0.00775	
0.15**	0.0044	
0.15**	0.0044	

“Carpenter 20” 耐酸鋼，成分如下：Cr 20%，Ni 29%，Si 1%，Mo 2%，Cu 3%，C ≤ 0.07%

Singleton的资料^[26]提供了铈加入量和脱氧之间的关系(图7)及SAE 1035钢中的铈、氧平衡图(图8)。

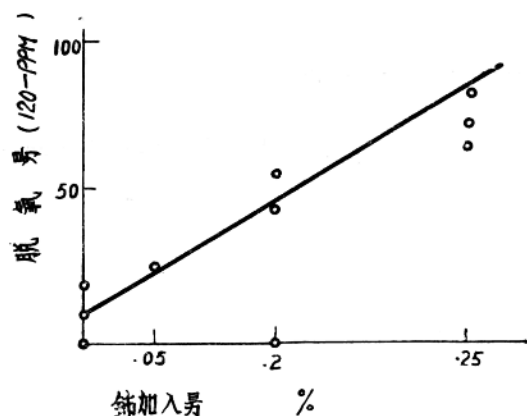


图7 SAE 1035钢中脱氧量与铈加入量的关系(未加铝)

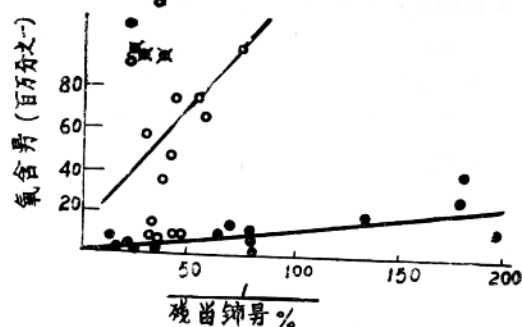


图8 SAE 1035钢中的铈 氧平衡图 ○用硅脱氧 ●用铝脱氧, ×普通冶炼炉中用铝脱氧

在高温下稀土元素也能与氮结合。有关它们反应产物的性能数据,目前还非常缺乏。许多研究工作者没有发现稀土的去氮能力,但也有些人获得相反的结果。尽管说法不一,但都认为稀土与氮的作用远不如与硫或氧的作用为强。

据文献[25、26、29]称,在实验中都未观察到稀土有去氮的迹象。

Л. П. Копн等^[16]也肯定说,在X23H18钢中加入0.020—0.30%Ce,实际上并不会使氮含量降低。

R. H. Gautschi等^[12]在三炉310不锈钢中先加元素氮、铬,然后追加稀土,结果表明只有纯铈(98%Ce+0.7%其他稀土)能使氮含量降低(见表11)。

据Schwartzbart等报导,当含氮量较低(0.006%)时,加入稀土对冲击性能没有影响,但是稀土能消除高氮(0.030%)对钢冲击性能有害作用。这可能是由于稀土与多余氮的结合所致^[32]。

据文献[22、33]报导,加入0.1%铈使X15H15和ЭН257钢的含氮量显著降低;在未加稀土的X15H25钢中,含氮量为3.45厘米³/100克,而加了0.1%铈后下降到2.2厘米³/100克

到目前为止,还无法彻底了解稀土与氮之间的作用过程,但是这个作用在炼钢中不能不予以估计,因为已发现:(1)在经稀土处理的钢中,稀土硫化物中含有大量的氮;(2)钢中存在其它强的氮化物形成剂,诸如钒、钛和锆,会降低稀土元素的功效;(3)为了改进钢的质量,在碱性电弧炉钢中要比在碱性平炉钢中加入更多的稀土添加剂。

这些迹象要求研究工作者对稀土与氮的反应作进一步的研究。

表 11

爐 号	加入量(%)	加入前N ₂ 量(%)	加入后N ₂ 量(%)
2-165	0.25米什合金	0.201	0.203
4-165	0.25La	0.143	0.149
5-165	0.25Ce	0.246	0.185

六、稀土元素的变质作用

稀土元素在钢中的变质作用表现为树枝状结晶组织的破坏，初次和二次晶粒的细化，钢中相的组成和其分布情况的变化。

文献〔17〕研究了稀土元素对低合金钢奥氏体晶粒度的影响。奥氏体晶粒度用Martensitic etch法和Mcquaid Ehn法测定。在用后一种方法时，钢在930℃渗碳8和12小时，以便得到珠光体的表面和珠光体铁素体混合组织。晶粒度根据ASTM标准评级，评定结果见表12。

表 12

爐次	稀 土 添 加 剂	Martensitic etch	Mcquaid Ehn	爐次	稀 土 添 加 剂	Martensitic etch	Mcquaid Ehn
6	未 加	4~5	3~4	12	稀土氟化物	3~5	2和4
7	钐和钆的氧化物	5~6	6	13	稀土氟化物	3~4	2和4
8	钐和钆的氧化物	5~6	5~6	14	稀土氟化物	3~4	3~4
9	钐和钆的氧化物	6~7	6~7	15	富钐合金23	6~7	6~7
10	钐和钆的氧化物	6~7	6~7	16	富钐合金23	7~8	6~7
11	稀土氟化物	2~3	3~4	17	富钐合金23	7~8	6~7

从表10看到，富钐合金似具有强烈的细化奥氏体晶粒的作用，氧化物次之，氟化物反而有粗化晶粒的趋向。

也有人看到加入0.05%钐（含93%La，余为其它稀土元素）就能使奥氏体晶粒细化，并提高晶粒粗化温度〔34〕。稀土元素能抑止奥氏体晶粒长大的性能，在其它文献中也有记载。0.1%富钐合金能使用铝或不用铝脱氧的钢的奥氏体晶粒粗化温度提高37.8℃~65.5℃〔20〕。对不锈钢也有相同效果（见图9）。

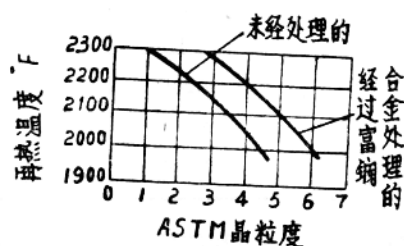


图9 富钐合金对310型不锈钢在各个温度再热一小时后晶粒度的影响

已有很多资料提供了加稀土后实际晶粒获得细化的证据。在30号和50Г酸性钢中加入0.1%钐铁就能大大改进铸态钢的显微组织：柱状结晶区域缩小了，甚至完全消失，枝晶偏析显著减弱〔18〕。

Б. Б. Гуляев等〔9〕研究了各种变质剂对X25H20钢的作用和钐在钢中的分布情况。在钢中加入0.01%米什合金已经出现低倍组织晶粒的细化，此时钐均匀分布在铸锭断面上。

加入量达0.5%时，虽然晶粒也被细化了，可是在断面上出现聚集成团的棉絮状稀土硫化物。看来较少的加入量更能发挥稀土的变质作用，加入量增大时，变质作用相对降低，而主要起脱硫作用。

观察显微组织时也发现，当米什合金加入量很低时，树枝状结晶还未遭到破坏，钐都分布

在晶轴间的空隙中。增加加入量，树枝状结晶遭到破坏，细化了晶粒，因此铈就以细小的单个凝块形式均匀分布在钢中。

各种变质剂对钢的不同作用列于表13。由表可见稀土元素是中等强度的变质剂。

表 13

钢 号	Ti	B	Zr	稀 土	Ca	V
20Л	1	0	0	0	0	0
У12	1	0	0	1	0	0
40ХЛ	2	1	1	0	0	0
30ХН3М	1	2	1	1	1	2
1Х18Н9	2	2	2	1	1	1
Х25Н20	—	—	2	2	2	—

0——无影响；1——弱的作用；2——强的作用。

各种钢号对变质处理效应的倾向性由下向上减弱。

实验表明，在未加铈的奥氏体X15H25钢的低倍组织中，可看到柱晶组织。加0.2%铈后，柱晶区缩小了，树枝状结晶也较短小。如果加0.6%铈，则柱晶区扩大到试样中心，同时树枝状结晶带有明显的晶轴分枝的特点。加稀土后 X12H25 钢的显微组织与低倍组织变化相符合；未加铈的钢是粗晶，加0.2%铈后晶粒变小，加0.6%铈后出现巨大的晶粒^[35]。在40号铸钢中铈也显示了类似的变质作用。

稀土元素在钢中能起变质作用是因为它们是表面活性物质，在钢水结晶时，被吸附在晶体与钢水的分界面上，降低钢的表面张力，阻碍了形成晶核和晶体长大时的原子扩散过程，最后导致了铸钢组织的细化^[9、22、35]。

研究表明，所有降低钢表面张力的添加剂，都能促进铸态组织晶粒的细化和柱晶区的减小；反之，提高表面张力的添加剂，就有粗化晶粒的作用，因此表达添加剂变质能力的是表面张力。

也有人认为，稀土元素之所以能改变钢锭初晶组织的作用，是由于生成了高熔点的稀土氧化物，这种高熔点微粒在钢水中作为形成新相的晶核，在一定条件下也有阻碍晶粒长大的作用。

虽然上述各文献都说明稀土的变质作用，可是在某些研究中这种作用不很明显，甚至可以说没有作用^[36、37]。所得结果不一致的原因，除了具体实验条件不同外，还可能由下列两个因素造成：

1. 不同钢的成份不同：

据文献[22]报导，添加剂对钢表面张力的影响与钢的成分有关。例如，在奥氏体镍铬钢中加入氮后，钢的表面张力就会提高，如果在铁素体铬钢中加入氮，表面张力反而降低。在前一种情况下，氮就使晶粒变大，而在后一种情况下，氮起了变质剂的作用。因此，往不同的钢种加入稀土有可能获得不一致的结果。