

混合稀土对 18MnCr 石油套管钢中夹杂物的影响

孟宇翔¹, 田嘉治², 张玉玲³, 邓叙燕¹, 高 辉¹, 田青超^{3*}

(1. 达力普石油专用管有限公司技术中心, 河北 沧州 061113; 2. 上海材料研究所, 上海 200434; 3. 上海大学省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444)

摘 要: 为了研究稀土 RE 在炼钢及连铸过程的含量及稀土在夹杂物中分布的变化, 通过电弧炉熔炼制备了 18MnCrRE 钢。经炉外精炼及真空脱气(VD)后在钢液中添加混合稀土(La 和 Ce), 之后连铸制坯以及热轧制管。采用光谱仪、金相显微镜和扫描电子显微镜对试验过程中钢样内稀土质量分数和分布等进行了检测分析。结果表明, 加入稀土后, 稀土质量分数在 VD 炉和中间包钢水中的衰减特征相似。稀土对夹杂物的改性变形作用体现在以原有夹杂物为质点在其周围富集稀土夹杂物, 连铸时钢液中的稀土夹杂物易于聚集而串联在一起; 轧制后稀土夹杂物以圆球状颗粒存在, 变形性能较好的稀土氧硫化物实现了对硬质夹杂物 Al_2O_3 等的包裹与改性。

关键词: 18MnCr 钢; 稀土; 水口; 连铸坯; 夹杂物改性

中图分类号: TF76

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)03-0140-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.03.020

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

The effect of mixed rare earth additions on inclusions in 18 MnCr petroleum casing steel

MENG Yuxiang¹, TIAN Jiazhi², ZHANG Yuling³, DENG Xuyan¹, GAO Hui¹, TIAN Qingchao^{3*}

(1. Technology Center, Dalipu Petroleum Special Pipe Co., Ltd., Cangzhou 061113, Hebei, China; 2. Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200434, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: In order to study the changes of RE content during the process of steelmaking and continuous casting and the RE distribution in inclusions, 18MnCrRE steel was prepared by electric arc furnace melting. After ladle furnace refining and vacuum degassing (VD), mixed rare earth RE was added to the steel liquid followed by continuous casting of billets and hot rolling of pipes. The mass fraction and distribution of rare earth in the steel specimen during the experimental process were determined and analyzed by spectrograph, metallographic microscope and scanning electron microscope. Based on the research, it has found out that after adding rare earths, the attenuation characteristics of rare earth mass fraction in tundish is similar to that in VD furnace. The effect of rare earth on the inclusion nature and morphology is reflected by the enrichment of rare earth inclusions around the original inclusions that act as anchor point. During continuous casting, the rare earth inclusions in the steel are easy to be assembled and connected together. After hot rolling, rare earth inclusions exist in form of spherical particles, and rare earth oxide sulfides with good deformation performance achieve the encapsulation

收稿日期: 2024-07-06

作者简介: 孟宇翔, 1986 年出生, 男, 江苏徐州人, 硕士研究生, 研究方向: 高等级钢管生产技术, E-mail: myx@dalipal.com;

* 通讯作者: 田青超, 1970 年出生, 男, 江苏邳州人, 教授, 研究方向: 先进特殊钢产品研发, E-mail: tctian@shu.edu.cn.

and modification of hard inclusions such as Al_2O_3 .

Key words: 18MnCr steel, rare earth, nozzle, continuous casting billet, inclusion modification

0 引言

对于 18MnCr 中低碳低合金石油套管钢, 需主要关注钢中的非金属夹杂物 Al_2O_3 和 MnS 等^[1-2]。 Al_2O_3 是一种形状不规则的脆硬性夹杂物, 其热膨胀系数小于钢基体, 在热加工过程中易于造成应力集中, 严重恶化钢的接触疲劳性能, 降低其使用寿命; 塑性的 MnS 夹杂物在轧制或锻造后沿变形方向呈条带状分布, 容易破坏基体的连续性, 使钢的横向冲击韧性和各向同性降低^[3]。在钢液中添加稀土元素 (RE) 能够与钢中的非金属夹杂物, 如 Al_2O_3 和 MnS 等发生反应, 重新生成形状各异的稀土氧化物和稀土硫化物, 或以 CaO、CaS 等质点为核心在其周围富集成复杂组态的稀土夹杂物^[4]。稀土不仅对非金属夹杂物具有变质、改性作用, 还具有变形作用, 可以使钢液中链状、尖角状、长条状等有害的非金属夹杂物变形为等轴状, 或趋近于纺锤状、球状的稀土复合夹杂物。已有大量文献表明, 稀土对非金属夹杂物的改性变形过程为: 首先, 稀土化合物包裹不规则的非金属夹杂物; 然后, 稀土离子如 Ce^{3+} 等和非金属夹杂物中如 Al^{3+} 等在夹杂物中发生扩散, 从而将不规则的非金属夹杂物完全改性变形为接近于球状的稀土夹杂物^[5-6]。因此, 稀土能够通过改变钢中非金属夹杂物的成分、形态和分布, 从而有效提高钢的耐腐蚀性能、力学性能等^[7], 显著改善钢的冲击韧性和各向异性^[8]。

稀土在钢中除影响夹杂物外, 还有改善组织和微合金化提升性能等作用。钢液中添加的稀土, 因其化学性质活泼, 易与 O、S 等有害元素相互作用, 生成熔点高、密度小、直径较大的夹杂物, 并通过上浮排出钢液, 达到净化钢液的作用^[9-11]; 稀土对组织的影响主要是在钢液凝固时作为形核核心, 并在凝固界面处偏聚而阻碍晶粒长大, 从而起到细化晶粒的作用^[12-15]。

伴随对稀土合金化的重新认识, 近年来国内开始重新关注稀土钢的技术开发^[16], 然而, 稀土对低碳低合金石油套管钢在炼钢、连铸以及轧管过程中夹杂物的形成及演化的研究鲜有报道。文中主要研究了 18MnCr 石油套管钢熔炼过程稀土含量的变化, 分析了稀土钢制备过程中夹杂物生长和演变过程, 为工业生产及相关研究提供参考。

1 试验材料与方法

试验钢牌号为 18MnCr, 化学成分设计见表 1。使用 80 t 电弧炉熔炼生产 $\varnothing 200$ mm 连铸坯, 随后热轧成 $\varnothing 177.8$ mm $\times$ 10.36 mm 经济型耐腐蚀石油套管, 具体工艺流程为: 电炉 $\rightarrow$ 炉外精炼 (LF) $\rightarrow$ 真空脱气 (VD) $\rightarrow$ 连铸 $\rightarrow$ 轧管, 在 LF 过程喂入 Si-Ca 粉进行钙处理以深脱氧。

表 1 18MnCr 钢的化学成分设计

试验钢	C	Mn	Cr	P	S	RE	Fe
18MnCrRE	0.16 ~ 0.20	0.8 ~ 1.0	0.9 ~ 1.1	<0.01	<0.005	0.008 ~ 0.01	余量

考虑到稀土的收得率, 在 VD 过程加入纯度为 99.5% 的混合稀土 RE (La 和 Ce, 杂质为氧等), 总计质量分数为 0.022 5%, La 和 Ce 的重量比为 1:1。软吹 50 s 后开始炉前取样, 使用 X 荧光光谱仪分析测量钢液中的稀土质量分数; 软吹 600 s 后进行连铸作业, 成品为 $\varnothing 180$ mm 的圆坯。取钢液转入连铸中间包后不同时间的试验钢样, 测定钢液中稀土质量分数的变化。浇铸后取连铸水口聚集物、铸坯和轧管样件, 经制样后进一步测量稀土在钢中的含量及稀土在夹杂物中质量分数的变化。水口取结瘤的聚集物, 经切割、镶嵌后制备金相试样; 铸坯切取横截面, 见图 1, 在直径方向不同位置间隔 10 mm 切割 20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 20 mm 方块试样; 钢管沿长度方向切割 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 10 mm 金相试样, 观察轧向的夹杂物形态。金相试样经磨抛后, 使用 ZEISS AXIO 金相显微镜和 ZEISS SIGMA 500 型扫描电子显微镜以及配套的能谱仪, 对夹杂成分、形貌和分布进行观察和分析。

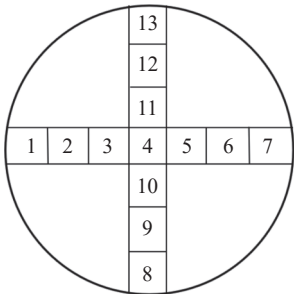


图 1 铸坯取样示意

Fig. 1 Schematic of sampling points on billet

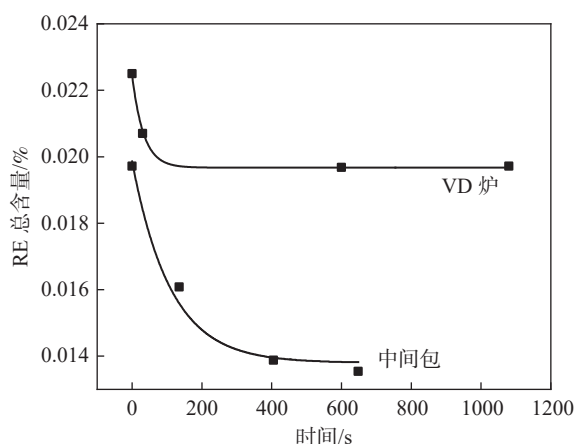
2 结果与讨论

2.1 稀土质量分数的变化

图2为炼钢过程中VD炉和中间包中钢液稀土质量分数的变化情况。可以看出,软吹50 s后,稀土质量分数 y 从理论值0.022 5%下降至0.020 7%,软吹600 s之后基本保持在0.019 7%附近。VD炉中稀土质量分数的衰减与时间的关系可根据已有数据拟合,见式(1)。

$$y = 0.0197 + 0.0028(0.970)^t, \text{拟合度 } R^2 = 0.9977 \quad (1)$$

式中 t 为时间,s。



(a)VD 炉; (b) 中间包

图2 18MnCr 钢冶炼过程中稀土质量分数的变化规律

Fig. 2 Variation of rare earth mass fraction during smelting process of 18MnCr steel

钢液转入连铸中间包后,见图2(b),钢中的稀土质量分数由VD炉的0.019 7%降低至0.016 1%,浇

铸完成后质量分数降低至0.013 5%。中间包中稀土质量分数的衰减特征可由方程式(2)拟合。

$$y = 0.0138 + 0.0061(0.991)^t, \text{拟合度 } R^2 = 0.9858 \quad (2)$$

上述两个公式 R^2 均大于0.98,拟合度较高,且均符合方程式(3)。

$$y = A + B(M)^t \quad (3)$$

式中 A 、 B 、 M 为系数, $0.95 < M < 1$ 。

图3为铸坯中1~13号取样位置稀土总含量分布情况,可以看出铸坯中心区域稀土质量分数略高,均值为0.008 8%。结合前述分析可知,从VD理论值0.022 5%至铸坯稀土质量分数降低约61%。

将铸坯轧制成管后测量钢管的化学成分,主要元素质量分数均在设计的目标范围内,见表2。其中,稀土质量分数为0.008 8%,稀土收得率为39%,和文献[17]报道结果一致。

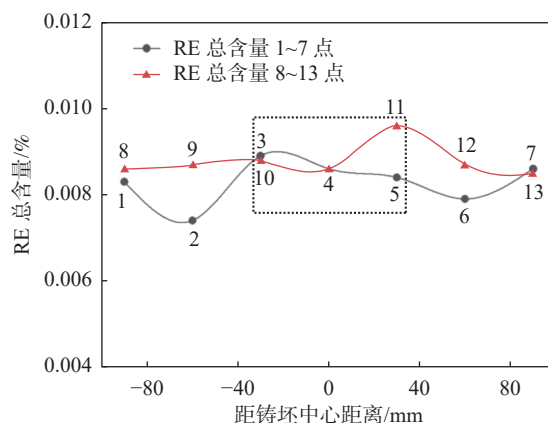


图3 铸坯稀土分析

Fig. 3 RE analysis results of different points on billet

表2 18MnCr 钢的化学成分
Table 2 Chemical compositions of 18MnCr steel

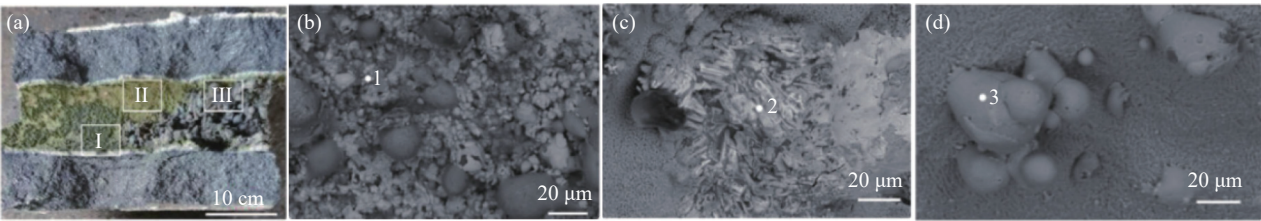
钢种	C	Mn	Cr	P	S	RE	Fe
18MnCrRE	0.184	0.852	0.996	0.009	0.002	0.008 8	余量
设计成分	0.16 ~ 0.20	0.8 ~ 1.0	0.9 ~ 1.1	<0.01	<0.005	0.008 ~ 0.01	余量

2.2 稀土在夹杂物中的分布

2.2.1 水口结瘤形貌

水口耐火材料主要是 Al_2O_3 ,还含有 MgO 、 ZrO 及 SiO_2 等。连铸完成后更换水口,打开水口中间部位,断面见图4(a),可以看到水口从下到上结瘤情况逐渐严重,水口上部堵塞区域较大。图4(b)~(d)为打开的水口表面区域I、II及III等不同位置的形貌,可以看出水口表面黏附着形态各异、大小不一的夹杂物,有小颗粒状、大颗粒状和板条状等。采用EDS对其进行分析,主要成分为O、Si、

RE(La和Ce)、Ca、Al、S等,由原子比可知,点1和2处夹杂物的成分主要为 SiO_2 、 CaO 和 RE_2O_3 ,说明稀土已经开始侵蚀水口。而点3处夹杂物的成分更为复杂,除了含有大量的FeO外,还含有Si、Al、Ca、S等成分,说明水口表面形成了复合夹杂物,如稀土铝氧化物、稀土氧硫化物和稀土氧化物等。浇铸过程钢液中的稀土与耐火材料反应形成稀土铝酸盐,可以作为粗糙附着层起衬底作用,继而捕获钢液中的非金属夹杂物,凝结成块而堵塞水口,影响浇铸。



位置	y/%								
	C	O	Si	Al	S	Ca	Fe	La	Ce
点 1	10.84	54.72	17.59	0.28	0.49	3.71	1.3	5.05	6.02
点 2	12.57	49.46	17.57	1.03	0.88	4.27		6.38	7.84
点 3	24.11	43.65	4.15	2.43	0.79	2.03	17.43	2.26	3.15

(a) 水口纵向断面; (b) 检测区域 I; (c) 检测区域 II; (d) 检测区域 III

图 4 水口表面形貌及夹杂物成分

Fig. 4 Surface morphology and inclusion compositions of ladle nozzle

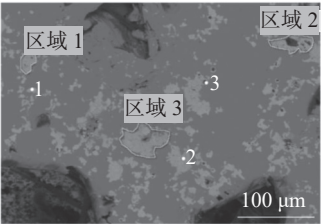
从中间包到连铸坯, 部分稀土夹杂物随熔渣上浮而排出钢液; 同时, 稀土在此过程中与水口中耐火材料反应生成稀土铝酸盐作为衬底而捕获非金属夹杂物, 因此稀土质量分数从 0.013 5% 显著降低到 0.008 8%。另外, 在粗糙附着层作用下, 钢液中所携带的高熔点稀土夹杂物在边界层中流速很小, 极易黏附聚集在衬底上, 导致钢流逐渐变细, 浇注温度不断下降, 最终导致钢液在水口处凝结堵死^[18]; 另一方面, 水口处钢水接触界面增加, 钢水表面张力随稀土质量分数增加而降低, 钢水凝固所需过冷度随之显著降低, 更容易凝结而聚集, 导致堵塞发生^[19-21]。

2.2.2 夹杂物在水口聚集物中的形态

取水口结瘤处的聚集物镶嵌后抛光, 观察其夹

杂物形貌见图 5, 灰色区域为钢基体, 而灰白色区域为夹杂物。夹杂物形状大小各异, 呈团絮状, 且具有逐渐聚集的趋势。结合夹杂物成分点分析结果, 可以看出夹杂物主要成分为 O、S、RE(La 和 Ce)、Ca、Al、Si 等。由原子比可知为复合夹杂物, 含稀土氧化物、稀土铝氧化物、稀土硫化物等复合而成。

图 5 不同区域夹杂物的成分分布见图 6。图 6(a) 为水口聚集物夹杂区域 1 的面扫描结果, 可以看出, 稀土(Ce、La)在整个夹杂物中分布较为均匀, 而 S 元素则聚集在夹杂物边缘, 贫 S 的近中心区富 Ca、O。C 元素在部分区域聚集明显, 是未溶解的碳粉。这说明稀土与原有夹杂物 CaO、CaS 以及钢液中 O、S 等发生反应, 生成稀土硫化物、稀土氧化物等。



位置	y/%								
	C	O	Si	Al	S	Ca	Fe	La	Ce
点 1	23.52	47.85		0.27	7.60	0.56	2.00	5.91	12.29
点 2	21.61	37.26		2.46	11.04	0.34	6.17	7.99	13.12
点 3	27.81	50.74	1.92		0.79	2.99	13.54	0.76	1.45

图 5 水口聚集物夹杂扫描观察及成分分析

Fig. 5 SEM image and compositions analysis of inclusion in nozzle conglomeration

图 6(b) 为区域 2 夹杂的面扫描结果, 稀土(Ce、La)富集区和 O、S 的富集区存在明显的对应性, 其元素贫乏区对应 Ca 的富集区, 说明为 CaO 夹杂物, C 元素聚集区是未溶解的碳粉。图 6(c) 为区域 3 夹杂的面扫描结果, 稀土(Ce、La)富集区和 O、S 的富集区亦存在明显的对应关系, 贫稀土区富 Ca, C 集中在夹杂物中心区域, 说明稀土与原有夹杂物

CaO、CaS 反应生成稀土夹杂物, 在浇铸过程以碳粉为中心在其周围聚集。

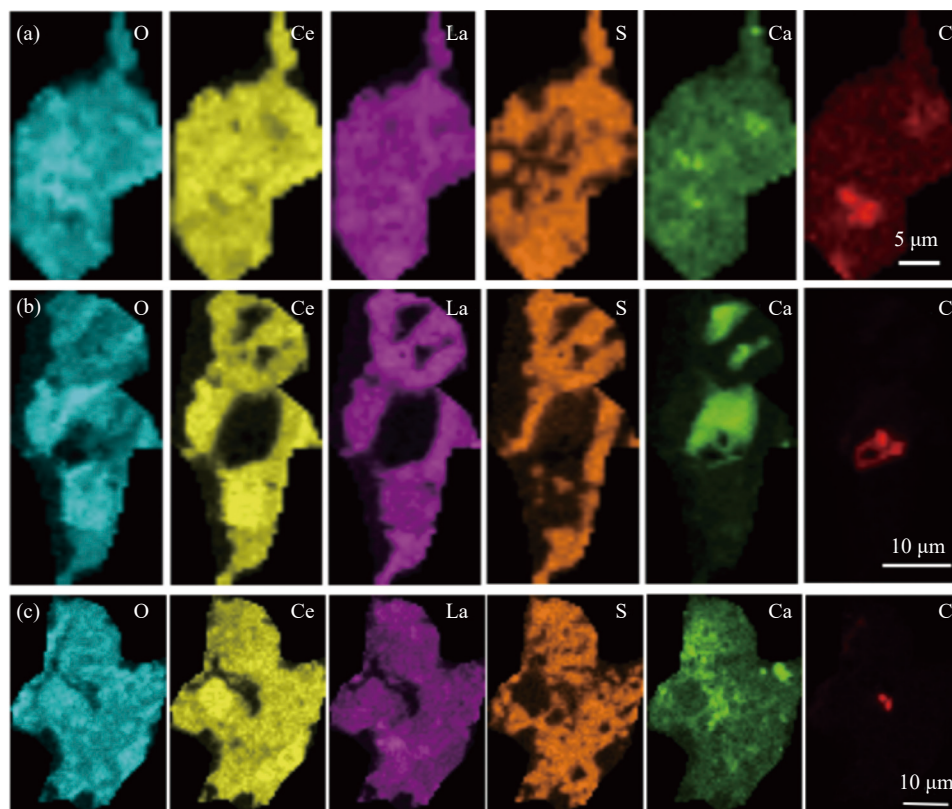
2.2.3 铸坯中夹杂物特征

取图 1 所示铸坯不同位置的样品观察其夹杂物的分布, 见图 7, 可见夹杂为圆球状、块状或长条状, 大小不一。如图中箭头所示, 球状夹杂物聚集成链状。靠近铸坯外圆 1[#]位置夹杂物较少, 见图 7(a); 铸

坯中部 2[#]试样有链状夹杂, 见图 7(b); 靠近中心区域 3[#]和 4[#]试样存在较多的夹杂, 见图 7(c)(d)。

图 8 为铸坯不同位置试样中的球状夹杂物的面扫描结果。从图 8(a) 的 1[#]试样可以看出, Ca 元素集中分布在夹杂物近中心区域, 外围则为稀土 (Ce、

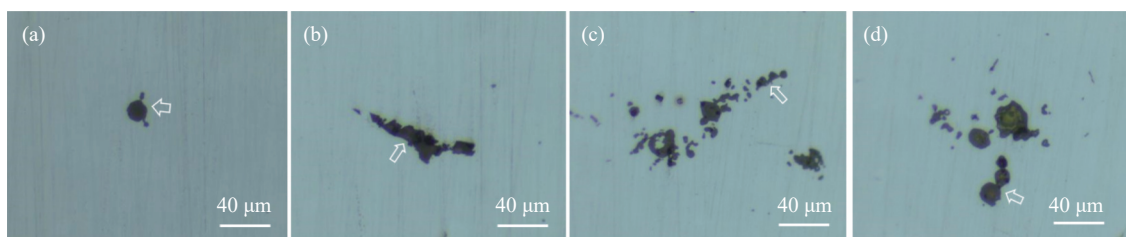
La)、S 富集区; 在整个夹杂物上 O 的分布较为均匀, 而 C 在 Ca 富集区下以点状富集。稀土和 S 元素则围绕 Ca 元素富集, 这表明稀土氧化物以 CaO/Ca 和 C 为质点在其周围聚集, 反映了该圆球状夹杂物的形成与生长过程。



(a) 区域 1; (b) 区域 2; (c) 区域 3

图 6 图 5 中夹杂分布面扫描结果

Fig. 6 Mapping results of inclusion of distribution in Fig. 5



(a) 1[#]; (b) 2[#]; (c) 3[#]; (d) 4[#]

图 7 铸坯夹杂物形貌金相图

Fig. 7 Metallographic morphology of inclusion in billet

图 8(b) 为铸坯 2[#]试样夹杂扫描观察及成分面扫描结果, 可以看出, 稀土 (Ce、La) 富集区明显对应 O 的富集区, S 局部区域分散分布, 而 Al 和 Ca 在夹杂的近中心富集, 说明该处夹杂在铝酸钙周边富集长大。选取 2[#]试样不同位置的夹杂物进行成分点分析, 结果亦列于图中, 可以看出夹杂物主要成分为 O、RE (La 和 Ce)、S、Ca、Al、Si, 为复合夹杂物,

其组成可能为稀土氧化物、稀土氧硫化物, 以及 CaS、CaO 和 Al₂O₃ 等。图 8(c) 为铸坯 3[#]试样夹杂扫描观察及成分面扫描结果, 可以看出, 稀土 (Ce、La) 富集区和 O、S 的富集区明显对应, 主要为稀土氧硫化物, 另外局部区域分散分布 CaO 和 C 的颗粒。铸坯 4[#]试样的夹杂物和上述特征基本相似, 见图 8(d), 主要为稀土氧硫化物和 CaO 颗粒, 从成分

分布看, 稀土氧硫化物颗粒之间连接的痕迹很明显。

2.2.4 钢管中夹杂物成分分布

钢管中的夹杂物较为细小。图 9 给出球状夹杂的面扫描成分分布, 可见稀土(Ce、La)在整个夹杂物中趋于均匀分布, Ca 分布区域与 Al 或 S 重合呈

框架结构, 该夹杂的中心区域富含 Al, 被富 S 的区域包围, C 元素在夹杂物左下方呈点状分布。表明稀土在炼钢及连铸过程中与原夹杂物 CaS、CaO 和 Al_2O_3 反应生成 $REAlO_3$ 、稀土氧化物和稀土氧硫化物, 而在轧制过程中, 变形性能较好的稀土氧硫化物实现了对硬质夹杂物 Al_2O_3 等的包裹与改性。

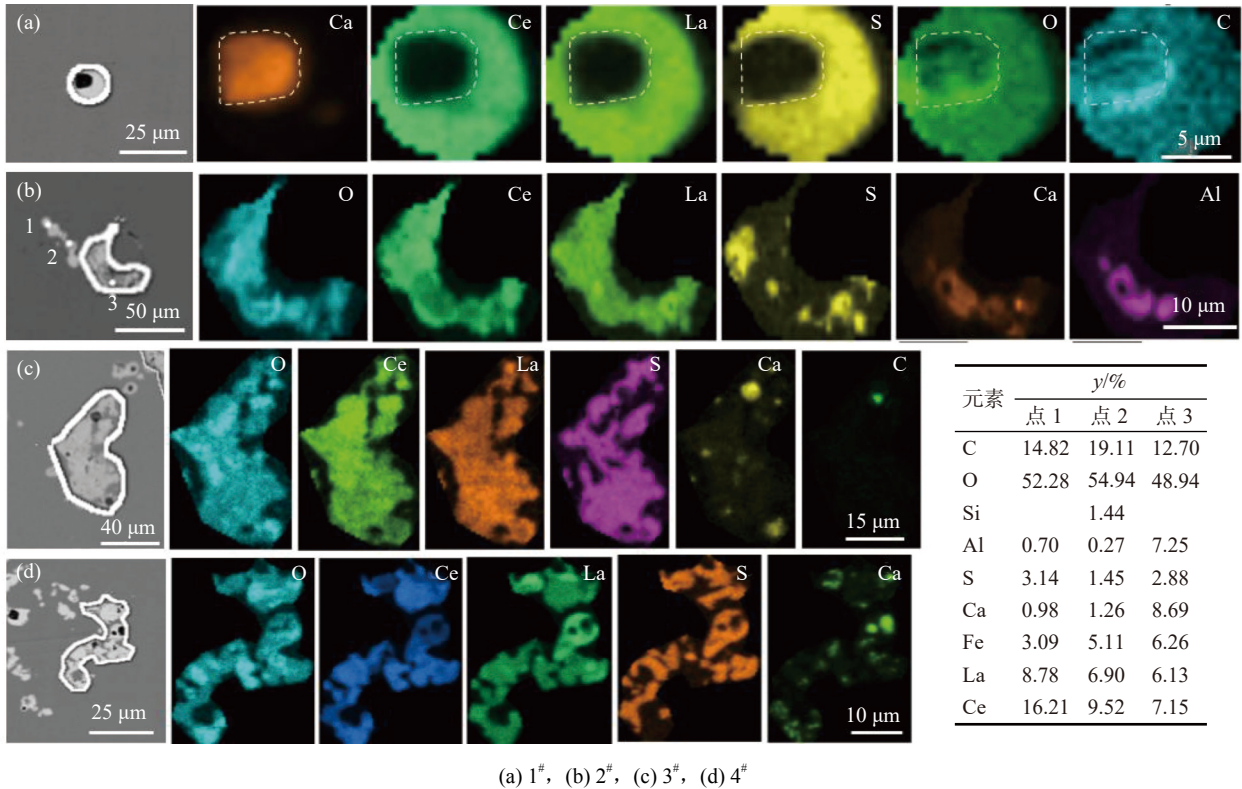


图 8 铸坯夹杂面扫描结果及成分分析
Fig. 8 Mapping results and composition analysis of the inclusion in the billet

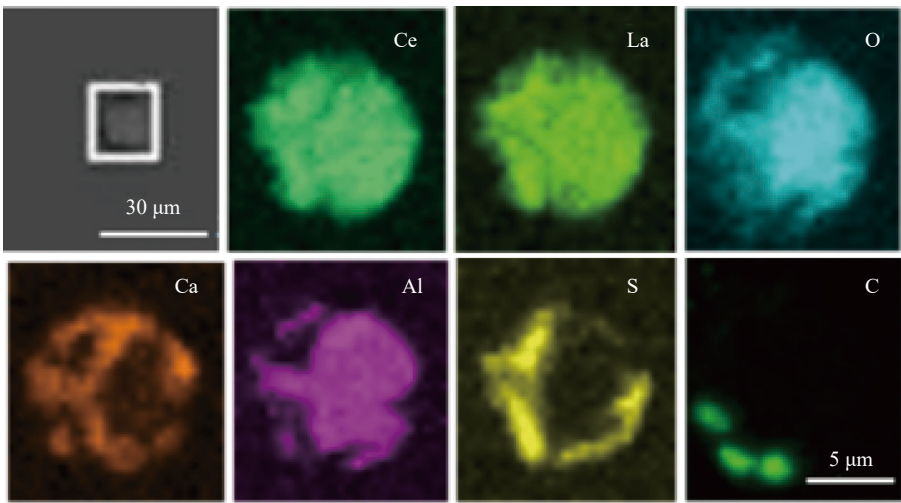


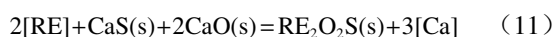
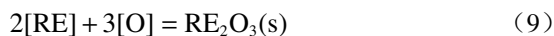
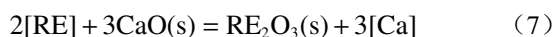
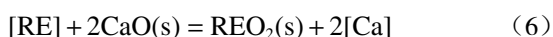
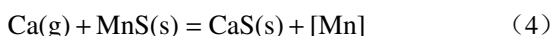
图 9 钢管夹杂面扫描结果
Fig. 9 Mapping results of inclusion in rolled pipe

2.3 稀土对钢中夹杂物的改性

钢液中初始非金属夹杂物主要是 MnS 和 Al_2O_3 ,

在 LF 过程中进行钙处理, 利用 Ca 与 S 的较强结合能力使硫化物改性, 将长条状 MnS 夹杂变为球形的

高熔点的 CaS; 同时将 Ca 加入到钢中, 能够将脆性的 Al_2O_3 变成低熔点的钙铝酸盐, 减轻水口堵塞。稀土元素十分活泼, 加入后能够深度脱硫脱氧, 进一步改性夹杂物, 故夹杂物演变过程分为两个阶段: 第一阶段, 初始夹杂物经过钙处理后演变为钙铝酸盐、CaS、CaO 等; 第二阶段, 加入稀土后夹杂物的演变, 即以原有夹杂物 CaO、CaS、C、 Al_2O_3 等为质点在其周围富集稀土夹杂物, 或对原有夹杂物进行改性, 与原有夹杂物发生反应。涉及到的化学方程式如下:



以 Ce 为例, 计算钢中稀土夹杂物分别在 VD 炉(1 612 ℃, 精炼温度)、中间包(1 550 ℃, 浇铸温度)以及连铸液相线(1 512 ℃)等温度的标准生成自由能, 见表 3^[22-25]。按其由负到正的规律, 在这些温度下, 稀土与 O、S 元素的析出顺序均为: $\text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Ce}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{Ce}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{CeO}_2 \rightarrow \text{CeS}$ 。

表 3 钢中稀土 Ce 夹杂物标准生成自由能^[22-25]
Table 3 Standard formation free energy of RE inclusion

化学反应式	$\Delta G^\theta/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	公式	1 512 ℃	1 550 ℃	1 612 ℃
$[\text{Ce}] + 2[\text{O}] = \text{CeO}_2(\text{s})$	$-854\,274.7 + 249.11T$	-409 613.35	-400 147.17	-384 702.35
$2[\text{Ce}] + 3[\text{O}] = \text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1\,431\,090 + 360.06T$	-788 382.9	-774 700.62	-752 376.9
$[\text{Ce}] + [\text{S}] = \text{CeS}(\text{s})$	$-422\,783 + 120.58T$	-207 547.7	-202 965.66	-195 489.7
$2[\text{Ce}] + 3[\text{S}] = \text{Ce}_2\text{S}_3(\text{s})$	$-1\,074\,584 + 328.24T$	-488 675.6	-476 202.48	-455 851.6
$3[\text{Ce}] + 4[\text{S}] = \text{Ce}_3\text{S}_4(\text{s})$	$-1\,493\,010 + 438.9T$	-709 573.5	-692 895.3	-665 683.5
$2[\text{Ce}] + 2[\text{O}] + [\text{S}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s})$	$-1\,353\,592.4 + 331.6T$	-761 686.4	-749 085.6	-728 526.4
$[\text{Ce}] + 3[\text{O}] + [\text{Al}] = \text{CeAlO}_3(\text{s})$	$-1\,366\,460 + 364T$	-716 720	-702 888	-680 320
$[\text{Ce}] + 2[\text{C}] = \text{CeC}_2(\text{s})$	$-202\,790 + 125.3T$	20 870.5	25 631.9	33 400.5
$2[\text{Ce}] + 3[\text{C}] = \text{Ce}_2\text{C}_3(\text{s})$	$-224\,000 + 205.8T$	143 353	151 173.4	163 933

然而, 稀土加入钢中一般先进行脱氧作用, 当 O 质量分数及其活度较低时, 才会进行脱硫作用。稀土同时进行脱氧、脱硫作用时, 以稀土氧硫化物形式析出, 因此一般析出顺序为 $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \text{Ce}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Ce}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{CeS}$ ^[26-27]。结合前文图 5、图 8 夹杂物点成分分析结果, La 元素以稳定的 La_2O_3 存在, 估算 Ce 和 O 的原子比结果接近于 CeO_2 , 这里 Ce 应以 CeO_2 形式析出, 说明稀土夹杂物析出受浓度、扩散和活化控制, 并不严格按自由能大小顺序析出。

铸坯夹杂主要涉及夹杂物的形成和生长过程。在连铸过程中, 几十微米尺寸的夹杂物很容易被钢液流带到结晶器的深处。在随后的凝固过程中, 夹杂物向液固前沿集聚, 随着夹杂物数量的增加, 夹杂物发生碰撞和团聚的几率增大。钢液中当接触的固体颗粒黏附在一起并生长时, 就会发生聚集。两个中心接近的球形稀土夹杂物粒子的聚集可由式(13)表示^[28]。

$$\left(\frac{x}{r}\right)^5 = \frac{80\gamma a^3 D_v t}{r^3 k T} \quad (13)$$

式中 x 为稀土夹杂物颗粒接触位置颈部半径, m; r 为稀土夹杂物颗粒半径, m; γ 为表面能, J; a 为原子半径, m; D_v 为自扩散系数; t 为聚集时间, s; k 为玻尔兹曼常数; T 为温度, K。

其中, 聚集速率随温度升高而增大, 在连铸液相线 1 512 ℃ 附近温度较高, 完成聚集的时间相对较短, 故稀土夹杂物颗粒易于聚集在一起使得尺寸变大, 如前文图 8(c) ~ (d) 所示。由于钢液流动和凝固速度的影响, 当夹杂物团簇所在位置的液相分数低于 0.6 时^[29], 夹杂物团簇会被逐一捕获, 最终形成串型的大尺寸夹杂物。因此, 稀土对夹杂物形态的改变体现在炼钢、连铸过程易于结网而聚集长大。但在轧管过程中, 稀土夹杂被碾轧、包裹以及破碎, 夹杂物尺寸变小, 主要以圆球状颗粒存在。

3 结论

文中研究了稀土钢中夹杂物生成与演变过程, 主要结论如下:

1)炼钢过程中,稀土在钢液中的质量分数随时间呈现逐步下降趋势,经LF钙处理及VD处理后,稀土质量分数在VD炉和中间包中的衰减特征均符合方程 $y=A+B(M)^t$,其中, $0.95<M<1$ 。

2)稀土与水口耐火材料反应生成 $REAlO_3$ 作为衬底吸附稀土夹杂物,凝结钢液致使水口堵塞。从中间包到连铸坯,稀土质量分数显著降低,稀土收得率为39%。

3)稀土夹杂物主要成分为 $RE(La和Ce)$ 、O、S、Ca、Al、Si等。加入稀土后以原有夹杂物 CaO 、 CaS 、 C 、 Al_2O_3 等为质点在其周围富集稀土夹杂物,对原夹杂物起到改性、变形作用。

4)连铸时钢液中的稀土夹杂物易于聚集而串联在一起,在轧制过程中,变形性能较好的稀土氧硫化物实现了对硬质夹杂物 Al_2O_3 等的包裹与改性,轧后以圆球状颗粒存在。

参考文献

- [1] LIU N, XU X, WANG Z, *et al.* Effect of tellurium on sulfide inclusion, microstructure and properties of industrial bars of a medium-carbon microalloyed steel[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 2226.
- [2] SOUZA R, OLIVEIRA M, OLIVEIRA J, *et al.* Analysis of predictors for modification of alumina inclusions in medium carbon steel[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 2257.
- [3] YANG C Y, LUAN Y K, LI D Z, *et al.* Effect of RE on inclusions in highly clean bearing steel[J]. *Steelmaking*, 2016, 32(4): 54. (杨超云, 栾义坤, 李殿中, 等. 稀土元素对高洁净度轴承钢中夹杂物的影响研究[J]. *炼钢*, 2016, 32(4): 54.)
- [4] LONG Q, WU Y J, LING M, *et al.* Research and prospect on rare earth treated steel[J]. *Steelmaking*, 2018, 34(1): 57. (龙琼, 伍玉娇, 凌敏, 等. 稀土元素处理钢的研究进展及应用前景[J]. *炼钢*, 2018, 34(1): 57.)
- [5] LI H, YU Y, REN X, *et al.* Evolution of Al_2O_3 inclusions by cerium treatment in low carbon high manganese steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2017, 24(9): 925-934.
- [6] WANG L J, LIU Y Q, WANG Q, *et al.* Evolution mechanisms of $MgO-Al_2O_3$ inclusions by cerium in spring steel used in fasteners of high-speed railway[J]. *ISI International*, 2015, 55(5): 970-975.
- [7] HUANG M, WANG Y, CHU C, *et al.* Wear resistance of alumina-coated oil casing steel N80 via MAO with rare earth additive[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(8): 6397.
- [8] YUE L J, WANG L M, HAN J S. Effects of rare earth on inclusions and corrosion resistance of 10PCuRE weathering steel[J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28(6): 952.
- [9] LI Y, LIU C, LI C, *et al.* A coupled thermodynamic model for prediction of inclusions precipitation during solidification of heat-resistant steel containing cerium[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2015, 22(6): 457.
- [10] LI D Z. Non-metallic inclusion in steel[M]. Beijing: Science Press, 1983: 120. (李代钟. 钢中的非金属夹杂物[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 120.)
- [11] LIU X J, YANG J C, DING H F, *et al.* Study on behavior of rare earth cerium modifying inclusions in clean steel[J]. *Hot Working Technology* 2016, 45(9): 92. (刘香军, 杨吉春, 丁海峰, 等. 洁净钢中稀土铈变质夹杂物行为研究[J]. *热加工工艺*, 2016, 45(9): 92.)
- [12] LI Y B, CHENG X N, ZHU R Y. Effect of cerium on eutectic carbides in cold working die steel D6[J]. *Foundry Technology*, 2011, 32(12): 1677. (李亚波, 程晓农, 朱儒燕. 铈对D6冷作模具钢共晶碳化物的影响[J]. *铸造技术*, 2011, 32(12): 1677.)
- [13] ZHENG Q J, YE Z F, JIANG H X, *et al.* Effect of micro-alloying element La on solidification microstructure and mechanical properties of hypoeutectic Al-Si alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021, 57(1): 103. (郑秋菊, 叶中飞, 江鸿翔, 等. 微合金化元素La对亚共晶Al-Si合金凝固组织与力学性能的影响[J]. *金属学报*, 2021, 57(1): 103.)
- [14] YU J D, WU Y L. Mechanism of atmospheric corrosion resistance of 08CuPVRE steel[J]. *Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection*, 1994, 14(1): 82. (于敬敦, 吴幼林. 08CuPVRE钢耐大气腐蚀的机理[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1994, 14(1): 82.)
- [15] ZHAO W, WU Y, JIANG S, *et al.* Micro-alloying effects of yttrium on recrystallization behavior of an alumina-forming austenitic stainless steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2016, 23(6): 553.
- [16] LU X J, LI J, LU H C, *et al.* Influence of rare earth elements on inclusions of HRB400E hot-rolled rebar billet [J]. *China Metallurgy*, 2024, 25(5): 10. (陆晓杰, 李健, 陆恒昌, 等. 稀土对HRB400E热轧钢筋连铸坯夹杂物的影响[J/OL]. *中国冶金*, 2024, 25(5): 10.)
- [17] LI G P. Study of heat resistance stainless steel 253MA making (S30815)[J]. *Iron & Steel*, 2008, 43(1): 33. (李国平. 253MA (S30815)耐热不锈钢冶炼工艺研究[J]. *钢铁*, 2008, 43(1): 33.)

- [18] YAO Y K, ZHU M W, WANG D Y, *et al.* Investigation of nozzle blockage mechanism during feeding RE into tundish[J]. Chinese Rare Earth, 2004, 25(5): 17.
(姚永宽, 朱明伟, 王德永, 等. 中间包喂稀土水口结瘤机理的研究[J]. 稀土, 2004, 25(5): 17.)
- [19] GUO H H, SONG B, HOU L S, *et al.* Effect of RE on solute redistribution of weather resisting steel[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28(3): 360.
(郭宏海, 宋波, 侯立松, 等. RE 对耐候钢溶质再分配的影响[J]. 稀土研究学报, 2010, 28(3): 360.)
- [20] HUI C H, LI T J, JIN W Z. Effect of RE on cleanliness, undercooling, structure and properties of steel 4137[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2009, 21(4): 8.
(回春华, 李廷举, 金文中. 稀土对 4137H 钢纯净度、过冷度、组织及性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2009, 21(4): 8.)
- [21] YANG F, ZHANG Y S. Research on smelting process control of rare earth steel and mechanism of nozzle clogging[J]. Science and Technology of Baotou Steel, 2019, 45(6): 27.
(杨峰, 张玉双. 稀土钢冶炼工艺控制及水口堵塞机理的研究[J]. 包钢科技, 2019, 45(6): 27.)
- [22] FRUEHAN R J. The free energy of formation of $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ and the nonstoichiometry of cerium oxides[J]. Metallurgical Transactions B, 1979, 10: 143.
- [23] KALAKOTA V R. Sulphur removal using regenerable sorbents of rare earth/transition metal oxides[M]. Louisiana State University and Agricultural & Mechanical College, 2008.
- [24] LI X, JIANG Z, GENG X, *et al.* Evolution mechanism of inclusions in H13 steel with rare earth magnesium alloy addition[J]. ISIJ International, 2019, 59(9): 1152.
- [25] WANG L M. Application of rare earth in low-alloy and alloyed steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016, 70.
(王龙妹. 稀土在低合金及合金钢中的应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016, 70.)
- [26] CHEN S, YANG F, ZHANG J H, *et al.* Applications of rare earth Ce in smelting and continuous casting processes of microalloyed steel[J]. Science and Technology of Baotou Steel, 2019, 45(6): 71.
(陈胜, 杨峰, 张嘉华, 等. 稀土 Ce 在微合金钢冶炼连铸过程的应用[J]. 包钢科技, 2019, 45(6): 71.)
- [27] WAUDBY P E. Rare earth additions to steel[J]. International Metals Reviews, 1978, 23(1): 74.
- [28] KINGERY W D, BERG M. Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation - condensation, and self - diffusion[J]. Journal of Applied Physics, 1955, 26(10): 1205.
- [29] LIU Z, LI B. Transient motion of inclusion cluster in vertical-bending continuous casting caster considering heat transfer and solidification[J]. Powder Technology, 2016, 287: 315.

编辑 张维娜

(上接第 139 页)

- [24] ZHU H H, WANG M, YAO C, *et al.* Numerical simulation of inclusion removal behavior in six strand T-type tundish[J]. China Metallurgy, 2022, 32(8): 89-97.
(祝航航, 王敏, 姚骋, 等. 六流 T 型中间包夹杂物去除行为的数值模拟[J]. 中国冶金, 2022, 32(8): 89-97.)
- [25] MADIAS J, MARTIN D, FERREYRA M, *et al.* Design and plant experience using an advanced pouring box to receive and distribute the steel in a six strand tundish[J]. ISIJ Int, 1999, 39(8): 787-794.
- [26] MORALES R, LOPEZ S, PALAFOX J, *et al.* Numerical and modeling analysis of fluid flow and heat transfer of liquid steel in a tundish with different flow control devices[J]. ISIJ Int, 1999, 39(5): 455-462.
- [27] ZHANG L, HUANG Y W, YANG S B, *et al.* Water model experimental study on turbulence controller of continuous casting tundish[J]. Iron & Steel, 2002(12): 17-18.
(张立, 黄耀文, 杨时标, 等. 连铸中间包湍流控制器水模实验研究[J]. 钢铁, 2002(12): 17-18.)
- [28] MERDER T, PIEPRZYCA J. Optimization of two-strand industrial tundish work with use of turbulence inhibitors: physical and numerical modeling[J]. Steel Research International, 2012, 83(11): 1029-1038.
- [29] WANG L, YANG J, LIU Y B. Numerical investigation for effects of polydisperse argon bubbles on molten steel flow and liquid slag entrapment in a slab continuous casting mold[J]. Metall Mater Trans B, 2022, 53(6): 3707-3721.
- [30] WANG G, YUN M, ZHANG C, *et al.* Flow mechanism of molten steel in a single-strand slab caster tundish based on the residence time distribution curve and data[J]. ISIJ Int, 2015, 55(5): 984-992.
- [31] FANG Q, ZHANG H, WANG J, *et al.* Effect of electromagnetic stirrer position on mold metallurgical behavior in a continuously cast bloom[J]. Metall Mater Trans B, 2020, 51(4): 1705-1717.

编辑 邓淑惠