

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20180100

铈对新型超级双相不锈钢 2707HD 夹杂物变性的影响

高建兵¹, 常朋飞², 张彬彬², 姜周华², 李花兵²

(1. 山西太钢不锈钢股份有限公司, 山西 太原 030003; 2. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 为了提高钢的洁净度, 实现夹杂物无害化控制, 研究了稀土铈对新型超级双相不锈钢 2707HD 中夹杂物变性行为的影响。通过热力学计算, 初步判定了加入铈后钢液中可能生成夹杂物的类型。利用金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 Image-Pro6.0 软件对钢中夹杂物的尺寸、形貌和类型进行表征和分析。结果表明, 当铈的质量分数为 0.03% 时, 钢中尺寸小于 1 和 1~2 μm 夹杂物的比例均增加, 而大于 2 μm 夹杂物的比例下降; 当铈的质量分数为 0.06% 时, 小于 2 μm 夹杂物的比例下降, 并且有大于 5 μm 的夹杂物生成。铈使不规则的 Al_2O_3 夹杂物变性为规则的 Ce_2O_3 和 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ 稀土夹杂物, 并伴有 Ce_2O_3 - $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ 和 CeAlO_3 - $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ 复合夹杂物的生成, 有效减少了钢中不规则夹杂物的数量。

关键词: 超级双相不锈钢; 铈; 夹杂物变性; 热力学计算

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2018)09-0037-08

Effect of Ce on inclusion modification in a new type super duplex stainless steel 2707HD

GAO Jian-bing¹, CHANG Peng-fei², ZHANG Bin-bin², JIANG Zhou-hua², LI Hua-bing²

(1. Shanxi Taigang Stainless Steel Co., Ltd., Taiyuan 030003, Shanxi, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: In order to improve the cleanliness of the steel and realize the harmlessness control of the inclusions, the effect of Ce on inclusion modification behavior of a new type super duplex stainless steel 2707HD was researched. The possible inclusions generate type in super duplex stainless steel with Ce was preliminary determined by thermodynamics calculation. The sizes, morphology and type of inclusions were characterized and analyzed by metallographic microscope, scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer and Image-Pro6.0. The results showed that the tiny inclusions (less than 1 μm) and 1-2 μm inclusions increase, while the proportion of inclusions larger than 2 μm decrease in the super duplex stainless steel with mass percent of 0.03% Ce. The proportion of inclusions smaller than 2 μm decreased, and inclusions larger than 5 μm were formed with mass percent of 0.06% Ce. Ce can transform irregular Al_2O_3 inclusions into regular Ce_2O_3 and $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ rare earth inclusions and accompanied by the formation of Ce_2O_3 - $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ and CeAlO_3 - $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ composite inclusions. Moreover Ce element can effectively decrease the amount of irregular inclusions.

Key words: super duplex stainless steel; cerium; inclusion modification; thermodynamics calculation

超级双相不锈钢包含相同体积分数的铁素体(α)和奥氏体(γ), 具有优异的力学性能和耐腐蚀性能, 广泛应用于石油、化工、天然气、航空等行业^[1-2]。而新型超级双相不锈钢 2707HD 含有的铬、钼和氮质量分数更高, 展现出更为优异的耐腐蚀性能和良好的综合力学性能, 在潮汐发电、烟气脱硫、深海油气开采、海水淡化等极端苛刻环境中具有更广阔的发展前景^[3-4]。钢中夹杂物类型、尺寸、分布和数量

等因素均会严重影响钢的耐腐蚀和力学性能^[5-7], 因此在生产过程中必须对夹杂物进行严格控制。研究表明, 稀土铈能变性夹杂物, 使形状不规则的夹杂物变为规则、高熔点的球形或纺锤形夹杂物, 显著提高钢的耐腐蚀和力学性能^[8-9]。贺磊等^[10]研究了稀土铈对低碳高强度钢液夹杂物变性的研究, 发现稀土铈使钢中条状的 MnS 和 Al_2O_3 - SiO_2 夹杂物转换成了椭球状的 MgO - Al_2O_3 - $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ 夹杂物, 夹杂物

基金项目: 国家高技术研究发展(863)计划资助项目(2015AA034301)

作者简介: 高建兵(1976—), 男, 硕士生, 高级工程师; **E-mail:** gaojb@tisco.com.cn; **收稿日期:** 2018-03-14

通讯作者: 李花兵(1978—), 男, 博士, 教授; **E-mail:** huabing_li@163.com

的尺寸由 7 减小到 1 μm , 达到了很好的变性效果。傅绪鑫和王晓峰等^[11-12]研究了铈对超级双相不锈钢夹杂物变性的影响, 发现稀土铈使长条状的硫化物夹杂变成了球状的稀土夹杂物, 并且有效控制了夹杂物的尺寸, 起到了很好的变性作用。然而, 结合目前国内外的研究现状来看, 稀土铈对含合金质量分数更高的新型超级双相不锈钢 2707HD 夹杂物变性行为及相关机理鲜有报道。

针对上述情况, 本文以新型超级双相不锈钢 2707HD 为研究对象, 利用热力学计算, 结合金相显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)分析钢中夹杂物的微观组织和成分, 揭示铈对钢中夹杂物尺寸、分布、类型和形貌的影响规律, 阐明铈对新型超级双相不锈钢 2707HD 夹杂物的变性行为及影响机制。该研究可为新型超级双相不锈钢 2707HD 的高洁净度冶炼提供理论指导, 对该钢的工业化制备具有重要意义。

1 试验材料和方法

采用 25 kg 真空感应炉冶炼制得 3 炉铈质量分数不同的新型超级双相不锈钢 2707HD, 其化学成分见表 1。冶炼过程为: 以纯铁、工业硅、金属钴、金属锰、金属钼、电解镍、电解铜为主要原料, 用氮化铬进行氮合金化, 并用铝进行终脱氧, 在出钢前加入稀土铈(纯度 99.99%)。铸锭经 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h 后锻造成 110 mm $\times$ 30 mm 的板材。锻板经 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h 后轧制成厚度为 5 mm 的板材。在轧板的不同部位切取 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 5 mm 的试样若干。

试样湿磨到小于 6.5 μm (2 000 目)后进行抛光, 利用金相显微镜(OM)观察试样的金相组织, 利用 SEM 和 EDS 对试样中典型的夹杂物形貌和成分进行观察分析, 并用 Image-Pro6.0 软件对夹杂物的尺寸及分布进行统计。

表 1 新型超级双相不锈钢 2707HD 的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of new type super duplex stainless steel 2707HD															%
项目	C	Cr	Ni	Mo	Cu	Mn	N	Co	Si	P	S	Ce	O	Al	Fe
Ce0	0.004 4	26.83	7.14	4.88	0.98	1.11	0.39	0.97	0.42	0.005	0.003	0	0.003 9	0.047	其余
Ce0.03	0.004 6	26.85	6.73	4.61	0.96	1.09	0.39	1.01	0.40	0.009	0.002	0.03	0.003 6	0.053	其余
Ce0.06	0.004 3	26.75	7.19	4.77	1.00	1.17	0.40	0.96	0.41	0.006	0.001	0.06	0.002 5	0.055	其余

注: Ce0 表示无铈; Ce0.03 表示铈质量分数为 0.03%; Ce0.06 表示铈质量分数为 0.06%。

2 结果与讨论

2.1 铈对新型超级双相不锈钢 2707HD 夹杂物影响的热力学分析

稀土铈与钢液中的氧、硫具有较强的结合能力, 其脱氧能力大于铝和镁, 脱硫能力大于镁。铈在 1 873 K 下加入到钢液中后, 可能与非金属

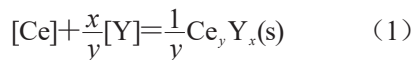
元素氧、硫等发生化学反应, 形成含铈夹杂物。其中可能发生的化学反应及标准吉布斯自由能见表 2^[13-15]。以 1 mol 铈作为标准, 计算钢液在实际条件下各反应的生成吉布斯自由能, $\Delta G_1 \sim \Delta G_9$ 分别为在 1 873 K 下表 2 中的 9 个化学反应的生成吉布斯自由能, 根据生成自由能的大小确定反应发生的可能性。

表 2 1 873 K 时钢液中与铈有关的主要化学反应及其标准生成自由能

Table 2 Main reactions between Ce and other element in molten steel and standard free energy generated at 1 873 K

反应式编号	反应方程式	标准生成吉布斯自由能 ΔG° 计算公式/J	标准生成吉布斯自由能 ΔG° (1 873 K)/J
①	$[\text{Ce}] + 3/2[\text{O}] = 1/2\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-714\,380 + 179.74T$	-377 726.98
②	$[\text{Ce}] + [\text{O}] + 1/2[\text{S}] = 1/2\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s})$	$-675\,700 + 165.50T$	-365 718.5
③	$[\text{Ce}] + 3/2[\text{S}] = 1/2\text{Ce}_2\text{S}_3(\text{s})$	$-536\,420 + 163.86T$	-229 510.22
④	$[\text{Ce}] + [\text{S}] = \text{CeS}(\text{s})$	$-422\,100 + 120.38T$	-196 628.26
⑤	$[\text{Ce}] + [\text{N}] = \text{CeN}(\text{s})$	$-72\,890 + 161.09T$	228 831.57
⑥	$[\text{Ce}] + 2[\text{C}] = \text{CeC}_2(\text{s})$	$-131\,000 + 121.4T$	96 382.2
⑦	$[\text{Ce}] + 3/2[\text{C}] = 1/2\text{Ce}_2\text{C}_3(\text{s})$	$-112\,000 + 102.9T$	80 731.7
⑧	$[\text{Ce}] + [\text{Al}] + 3[\text{O}] = \text{CeAlO}_3(\text{s})$	$-1\,366\,460 + 364.3T$	-684 126.1
⑨	$[\text{Ce}] + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CeAlO}_3(\text{s}) + [\text{Al}]$	$-102\,119 - 25.7T$	-150 255.1

稀土铈与钢液中非金属元素反应的一般反应式见式(1)。



式中: $[\text{Ce}]$ 为溶解在钢液中的铈元素; $[\text{Y}]$ 为溶解在钢液中的其他元素; Ce_yY_x 为固相物质, 活度为 1。

不同含铈钢液在实际条件下各种稀土夹杂物的生成吉布斯自由能计算式见式(2)。

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln J \quad (2)$$

$$J = \frac{\text{生成物活度积}}{\text{反应物活度积}} = \frac{a_y^{\frac{1}{y}} \text{Ce}_y \text{Y}_x}{a_{\text{Ce}} \times a_{\text{Y}}^{\frac{x}{y}}} \quad (3)$$

式中: ΔG^0 为钢液中稀土夹杂物的标准生成吉布斯自由能; R 为理想气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T 为试验绝对温度; a 为活度。

活度系数 f_i 与活度 a_i 的计算公式为

$$\lg f_i = \sum_{j=1}^n e_i^j w([j]) \quad (4)$$

$$a_i = f_i w([i]) \quad (5)$$

式中: e_i^j 为本体系中 i 与 j 元素的相互作用系数^[16], 具体见表 3。

利用表 1 和表 3 的数据, 通过式(4)和式(5)计算钢液在 1873 K 时试样各组元的活度及活度系数, 结果见表 4。

由式(1)~式(5)可计算出 1873 K 时不同含铈钢液实际条件下稀土夹杂物的生成吉布斯自由能, 结果如图 1 所示。

表 3 1873 K 钢液中各元素的活度作用系数
Table 3 Activity coefficient of each element in liquid steel at 1873 K

e_i^j	O	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Co	Al	Ce
O	-0.20	-0.45	-0.133	0.070	-0.131 0	-0.021	0.006	-0.040	0.003 5	-0.013 0	0.057	0.008 0	-3.900	-0.570
S	-0.27	0.11	-0.028	0.029	0.063 0	-0.026	0	-0.011	0.002 7	-0.008 4	0.010	0.002 6	0.035	-1.910
Ce	-5.03	0.35	-8.360	1.770	—	—	—	—	—	—	-6.560	—	-2.250	0.003
Al	-6.60	0.09	0.030	—	0.005 6	—	—	—	—	0.006 0	-0.053	—	0.045	-0.430
C	-0.34	0.14	0.046	0.051	0.080 0	-0.012	0.012	-0.024	-0.008 3	0.016 0	0.110	0.007 6	0.043	-0.024
N	0.05	0.13	0.007	0.045	0.047 0	-0.021	0.010	-0.047	-0.011 0	0.009 0	—	0.011 0	-0.028	—

表 4 1873 K 钢液中各组元的活度及活度系数
Table 4 Activity and activity coefficient of each element in liquid steel at 1873 K

$w([\text{Ce}])/\%$	f_i						a_i						
	f_o	f_s	f_{ce}	f_{Al}	f_c	f_N	a_o	a_s	a_{ce}	a_{Al}	a_c	a_N	
0	0.054	0.518	0.724	0.921	0.308	0.059	2.14×10^{-4}	1.55×10^{-3}	7.24×10^{-9}	4.32×10^{-2}	1.35×10^{-3}	2.30×10^{-2}	
0.03	0.050	0.453	0.730	0.898	0.305	0.058	1.79×10^{-4}	9.07×10^{-4}	2.19×10^{-2}	4.76×10^{-2}	1.40×10^{-3}	2.29×10^{-2}	
0.06	0.047	0.397	0.736	0.886	0.310	0.059	1.19×10^{-4}	3.97×10^{-4}	4.41×10^{-2}	4.87×10^{-2}	1.33×10^{-3}	2.38×10^{-2}	

稀土夹杂物生成吉布斯自由能的大小表明反应发生的可能性, 数值越负, 则反应发生的可能性越大^[17]。从图 1 可以看出, 当铈的质量分数为 0.03% 时, ΔG_1 、 ΔG_2 、 ΔG_3 、 ΔG_8 、 ΔG_9 都为负数, 这说明即使在 $[\text{O}]$ 、 $[\text{S}]$ 质量分数很低的情况下, 铈仍能与其结合生成稀土氧、硫夹杂物。铈的质量分数为 0.06% 时, ΔG_1 、 ΔG_2 、 ΔG_3 、 ΔG_8 、 ΔG_9 也都为负数, 其数值与铈质量分数为 0.03% 时的生成吉布斯自由能类似。从计算结果可以看出, ΔG_8 比 ΔG_2 的数值负, 这说明稀土铈在钢液中先脱氧再脱硫, 只有在氧质量分数降到一定程度且硫质量分数较高时, 铈才会与硫反应生成铈的硫化物, 这与刘香军等^[18]的研究结果一致。综上所述, 可以确定在反应初期可能生成的夹杂物有 CeAlO_3 、 Ce_2O_3 、 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 。

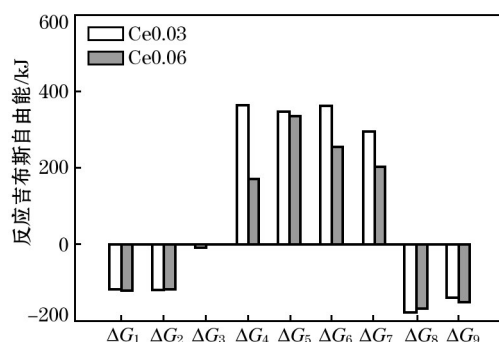


图 1 不同铈质量分数的新型超级双相不锈钢 2707HD 中稀土夹杂物生成吉布斯自由能

Fig. 1 Formation free energy of rare earth inclusions in new type super duplex stainless steel 2707HD with different Ce mass percents

稀土夹杂物的形成不仅与生成吉布斯自由

能有关,还与稀土夹杂物之间的相互转化反应有关^[19]。含铈夹杂物之间可能发生的转化反应及其标准生成吉布斯自由能见表 5^[20],结合表 4 中各组元的活度系数,对含铈夹杂物之间转化反应的吉布斯自由能进行计算,结果见表 6。可以看出,Ce0 钢中无稀土夹杂物生成,因此不涉及稀土夹杂物之间的转化。

Ce0.03 钢和 Ce0.06 钢的 ΔG_3 、 ΔG_4 均为负值,这说明当有 CeAlO_3 生成时, CeAlO_3 还会与钢液中溶解的铈和硫发生反应,生成 Ce_2O_3 和 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 夹杂物。因此,仅从热力学条件分析,本体系中最终生成的夹杂物可能是 Ce_2O_3 、 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 及 Ce_2O_3 - $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 CeAlO_3 - $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 复合夹杂物。

表 5 含铈夹杂物之间可能发生的转化反应式及其标准生成吉布斯自由能

Table 5 Possible transformation reaction among inclusions containing Ce and standard free energy generated

反应式编号	反应方程式	标准生成吉布斯自由能	标准生成吉布斯自由能
		ΔG^θ 计算公式/J	ΔG^θ (1 873 K)/J
①	$\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s}) + [\text{S}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s}) + [\text{O}]$	$77\,360 - 28.48T$	24 016.96
②	$\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s}) + [\text{O}] = 2\text{CeO}_2(\text{s})$	$-275\,240 + 140.92T$	-11 296.8
③	$\text{CeAlO}_3(\text{s}) + [\text{Ce}] = \text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s}) + [\text{Al}]$	$-422\,100 + 120.38T$	-196 628.26
④	$\text{CeAlO}_3(\text{s}) + [\text{Ce}] + [\text{S}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s}) + [\text{Al}] + [\text{O}]$	$15\,060 - 33.3T$	-47 310.9

表 6 含铈夹杂物之间相互转化的吉布斯自由能

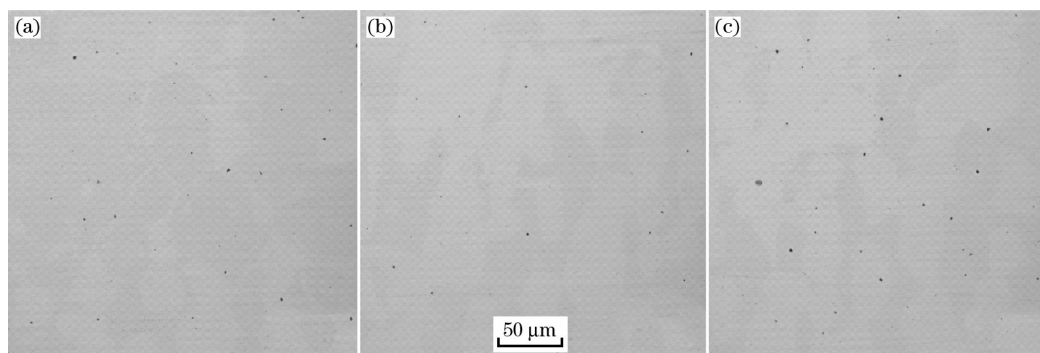
Table 6 Gibbs free energy of transformation among inclusions containing Ce

反应式编号	反应方程式	生成吉布斯自由能 ΔG (1 873 K)/J	
		$w([\text{Ce}])=0.03\%$	$w([\text{Ce}])=0.06\%$
①	$\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s}) + [\text{S}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s}) + [\text{O}]$	-1 175	5 254
②	$\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s}) + [\text{O}] = 2\text{CeO}_2(\text{s})$	122 979	129 398
③	$\text{CeAlO}_3(\text{s}) + [\text{Ce}] = \text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s}) + [\text{Al}]$	-61 572	-72 138
④	$\text{CeAlO}_3(\text{s}) + [\text{Ce}] + [\text{S}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s}) + [\text{Al}] + [\text{O}]$	-60 409	-64 544

2.2 铈对新型超级双相不锈钢 2707HD 钢夹杂物尺寸及分布的影响

图 2 所示为不同铈质量分数试样夹杂物的金相照片。从图中可以看出,添加质量分数 0.03% 铈后,钢中夹杂物的数量减少,但添加质量分数 0.06% 铈后,夹杂物尺寸明显变大且数量增多。每个试样选取 60 个视场对钢中夹杂物的尺寸和分布进行统计,结果如图 3 所示。可以看出,3 个钢中尺寸小于 2 μm

的夹杂物所占的比例较大,最大夹杂物的尺寸不超过 7 μm 。铈质量分数为 0.03% 时,钢中尺寸小于 1 和 1~2 μm 夹杂物的比例均增加,大于 2 μm 夹杂物的比例下降,尤其大于 5 μm 的大颗粒夹杂物几乎消失,夹杂物尺寸分布均匀。当铈质量分数增加至 0.06% 时,钢中小于 2 μm 夹杂物的比例下降,而大于 3 μm 夹杂物的比例增加,尤其大于 5 μm 的大颗粒夹杂物数量明显增加,尺寸分布不均匀。



(a) Ce0; (b) Ce0.03; (c) Ce0.06。

图 2 不同铈质量分数试样中夹杂物的金相照片

Fig. 2 Constitution diagram of inclusion in specimens with different Ce mass percents

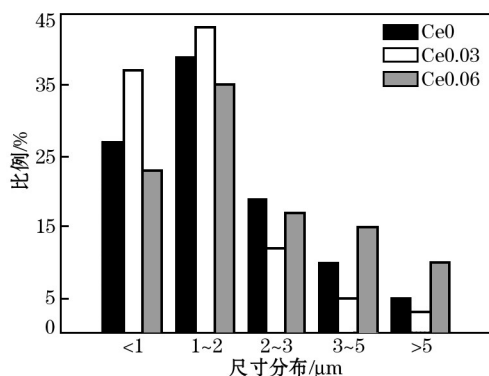


图3 不同铈质量分数试样中夹杂物的尺寸及分布

Fig. 3 Size and distribution of inclusion in specimens with different Ce mass percents

当铈的质量分数为 0.03% 时, 钢中夹杂物平均尺寸减小, 这可能归因于两个方面: 一方面铈与钢液中 [O]、[S] 反应生成高熔点、小尺寸的球形或纺锤形稀土氧硫夹杂物; 另一方面, 铈与钢中 Al_2O_3 等大尺寸夹杂物发生反应, 生成小尺寸的稀土氧硫夹杂物, 稀土铈对夹杂物的变性效果显著^[21-22]。当铈的质量分数增加到 0.06% 时, 钢中夹杂物的平均尺寸增大, 并且伴有大于 5 μm 的夹杂物生成。这可以从以下两个方面进行分析: 一方面, 过量的稀土铈会大量吸附在稀土氧硫夹杂物上, 增大了其吸收钢

液中杂质元素的能力, 成为活性较高的稀土氧硫夹杂物, 因此, 在夹杂物长大的过程中容易与其他性质相同的夹杂物结合, 形成尺寸更大的夹杂物^[23-25]。另一方面, 过量的稀土铈促使更多元素吸附在夹杂物表面, 导致夹杂物颗粒增大; 过量的铈使钢液中的夹杂物浓度增加, 导致夹杂物之间碰撞聚合的概率显著增加, 因此, 容易形成聚合型大颗粒夹杂物^[26]。Ce0.03 钢中铈加入量相对较少, 夹杂物之间相互碰撞聚合的驱动力较弱, 夹杂物的聚合长大倾向变弱, 所以夹杂物尺寸未明显增大。

2.3 铈对新型超级双相不锈钢 2707HD 钢夹杂物类型及成分的影响

新型超级双相不锈钢 2707HD 冶炼时采用铝作为终脱氧剂, 且钢中硫质量分数很低, 所以不含铈的钢中主要以 Al_2O_3 夹杂物为主, 并伴有少量的 Al_2O_3 -MnS 复合夹杂, 如图 4 所示。图 4(a) 所示为脆性的 Al_2O_3 , 其直径约为 3 μm , 呈尖角形, 边缘的棱角较明显, 这类夹杂在锻造和轧制时容易引起应力集中, 导致工件开裂^[27]。图 4(b) 所示为 Al_2O_3 -MnS 复合夹杂物, 直径约为 5 μm , 其形状极不规则。这类夹杂是危害钢质量的裂纹源和腐蚀源, 显著降低钢的耐点蚀和横向冲击性能^[28]。

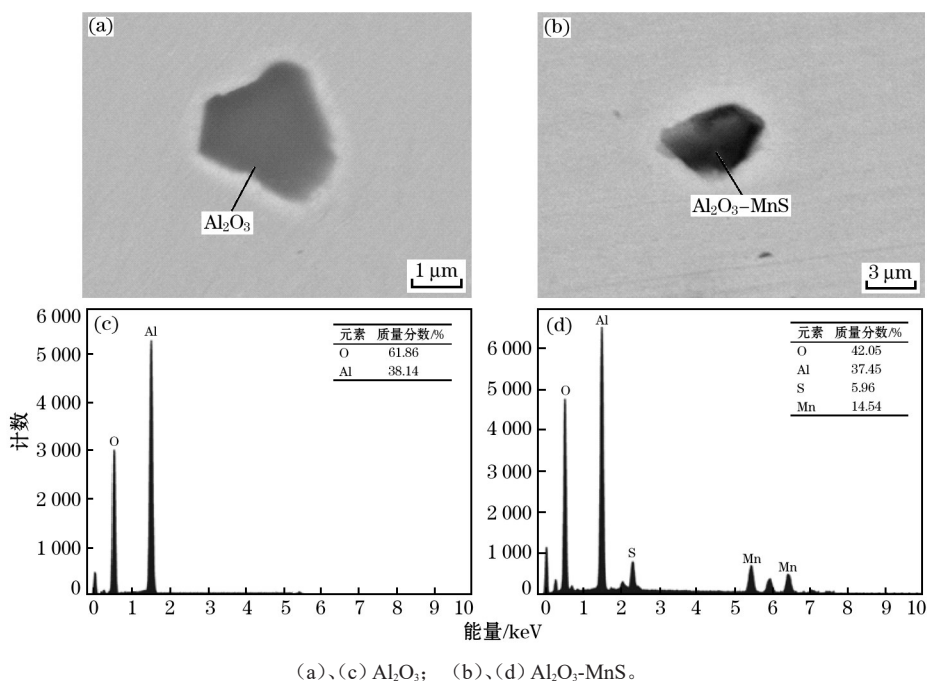
(a)、(c) Al_2O_3 ; (b)、(d) Al_2O_3 -MnS。

图4 Ce0 钢中夹杂物的典型形貌及能谱

Fig. 4 Morphologies and EDS of inclusions in Ce0 steel

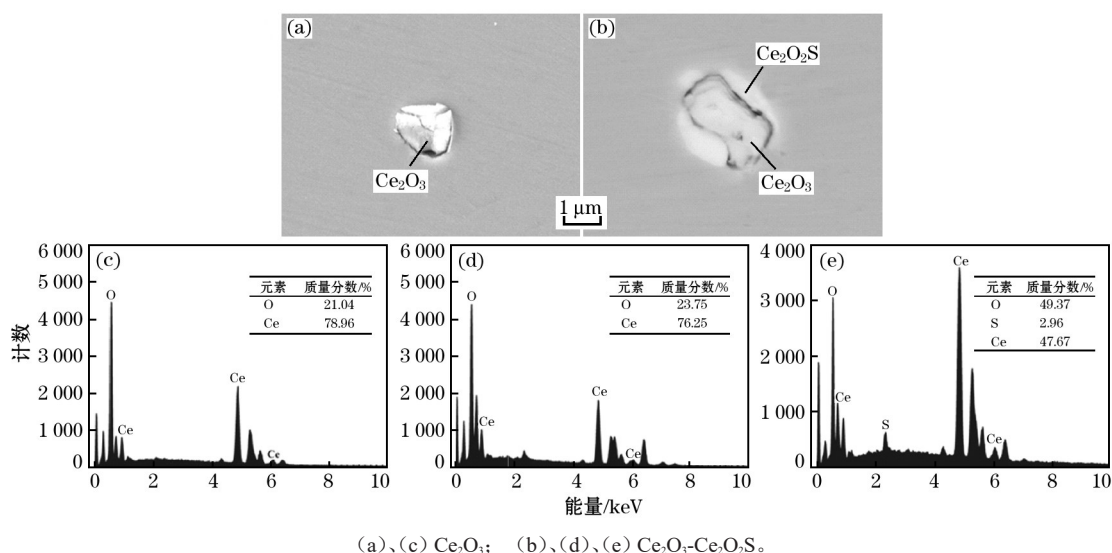
加入适量稀土铈后, 钢中尖角形的夹杂物消失, 球形或纺锤形的稀土氧硫夹杂物生成。王昕等^[29]研

究了 0.05C-0.3Si-2.0Mn-xCe 系钢液的洁净度与夹杂物变性行为, 发现钢液中添加稀土铈后, 钢中带

棱角的 $\text{SiO}_2\text{-MnS}$ 夹杂物和长条状的 MnS 夹杂物转换成了球形的稀土夹杂物, 夹杂物的尺寸从 13 减小到 $1\ \mu\text{m}$ 左右, 有效改变了钢中夹杂物形貌、类型及尺寸, 起到了很好的变性作用。Seiji Nabeshima^[30]研究了稀土对高碳 Si-Mn 脱氧钢的影响, 发现钢中添加稀土后, 脆性 Al_2O_3 夹杂物变性为高熔点的稀土硫氧夹杂物, 从而抑制了钢在轧制时疲劳裂纹的产生。

稀土铈很容易与钢液中的 $[\text{O}]$ 和 $[\text{S}]$ 发生反应, 生成稀土氧硫化物。图 5 所示为 Ce0.03 钢中典型夹杂物的形貌及能谱图。图 5(a) 所示为近似球形的

Ce_2O_3 夹杂物, 直径约为 $1\ \mu\text{m}$, 这表明铈加入钢液后优先与氧发生反应, 生成 Ce_2O_3 夹杂物。图 5(b) 所示为近似球团状的 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 复合夹杂物, 尺寸约为 $2\ \mu\text{m}$, 内层为 Ce_2O_3 夹杂物, 外层为 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 夹杂物, 这说明当氧浓度降低到一定程度后, 铈才与钢液中的硫发生反应, 生成 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 夹杂物并附着在 Ce_2O_3 表面上。LIU Xiao 等^[31]研究了稀土铈对双相不锈钢 2205 夹杂物的影响, 结果表明, 钢中形成 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeS}$ 复合夹杂物, 内层为 Ce_2O_3 , 外层为 CeS , 并且钢中硅铝酸盐和硫化物包裹体被改性为 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 CeS , 与本研究结果类似。



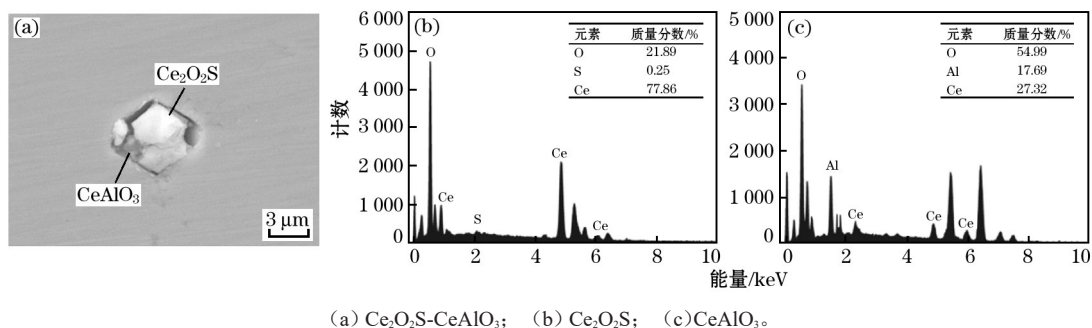
(a)、(c) Ce_2O_3 ; (b)、(d)、(e) $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 。

图 5 Ce0.03 钢中稀土夹杂物的典型形貌及能谱

Fig. 5 Morphologies and EDS of inclusions in Ce0.03 steel

图 6 所示为 Ce0.06 钢中典型夹杂物的形貌及能谱图。可以看出, 夹杂物为多边形的 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S-CeAlO}_3$ 复合夹杂物, 棱角明显, 尺寸约为 $6\ \mu\text{m}$, 其中较亮的部位为稀土氧硫夹杂物, 较暗的部位为稀土铝氧夹杂物。与 Ce0.03 钢中夹杂物的尺寸相比, 尺寸明显增大, 这是因为过量的

稀土铈会吸附在稀土夹杂物上, 变成活性较高的稀土夹杂物, 所以更容易与其他夹杂物相结合形成大尺寸夹杂物; 另一方面, 更多的稀土铈吸附在夹杂物表面上, 导致夹杂物周围形成浓度差, 增强了稀土元素的扩散过程, 从而使吸附过程持续进行^[22]。



(a) $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S-CeAlO}_3$; (b) $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$; (c) CeAlO_3 。

图 6 Ce0.06 中稀土夹杂物的典型形貌及能谱

Fig. 6 Morphologies and EDS of inclusions in Ce0.06 steel

3 结论

(1) 热力学分析表明,添加稀土铈后,钢液中可能形成 Ce_2O_3 、 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 及 Ce_2O_3 - $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 CeAlO_3 - $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 复合夹杂物。

(2) 随着铈质量分数增加,钢中小于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的夹杂物先增多后减少,而 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 的夹杂物先减少后增多,大于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的夹杂物先减少后增多。

(3) 未加铈时,钢中夹杂物主要为 Al_2O_3 ,存在少量的 Al_2O_3 - MnS 类复合夹杂物。铈元素的加入使部分形状不规则的 Al_2O_3 变性为尺寸较小的球状 Ce_2O_3 和 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 夹杂物,并且伴有 Ce_2O_3 - $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ - CeAlO_3 复合夹杂物生成。

参考文献:

- [1] 罗利阳,宁天信,张春林,等. S32760 超级双相不锈钢冷轧板的组织和性能[J]. 中国冶金, 2017, 27(3): 16. (LUO Li-yang, NING Tian-xin, ZHANG Chun-lin, et al. Microstructure and properties of super duplex stainless steel S32760 cold-rolled sheet[J]. China Metallurgy, 2017, 27(3): 16.)
- [2] 崔利民,张欣杰,才丽娟. 超级双相不锈钢生产工艺实践[J]. 中国冶金, 2017, 27(9): 44. (CUI Li-min, ZHANG Xin-jie, CAI Li-juan. Process practice of super duplex stainless steel[J]. China Metallurgy, 2017, 27(9): 44.)
- [3] ZHANG Bin-bin, JIANG Zhou-hua, LI Hua-bing, et al. Precipitation behavior and phase transformation of hyper duplex stainless steel UNS S32707 at nose temperature[J]. Materials Characterization, 2017, 129: 31.
- [4] LI Hua-bing, JIAO Wei-chao, FENG Hao, et al. Deformation characteristic and constitutive modeling of 2707 hyper duplex stainless steel under hot compression[J]. Metals, 2016, 6(9): 1.
- [5] Katsumata A, Todoroki H. Effects of rare earth metal on inclusion composition in molten stainless steel[J]. Iron and Steel Maker, 2002, 29: 51.
- [6] 周彦召,邹长东. 铝镇静特殊钢 B 类非金属夹杂物原因分析与控制[J]. 中国冶金, 2018, 28(4): 48. (ZHOU Yan-zhao, ZOU Chang-dong. Cause analysis and control of B type non-metallic inclusions of Al killed special steel[J]. China Metallurgy, 2018, 28(4): 48.)
- [7] 张欣杰,张欢欢,崔利民. 奥氏体不锈钢夹杂物控制工艺技术探讨[J]. 中国冶金, 2018, 28(1): 45. (ZHANG Xin-jie, ZHANG Huan-huan, CUI Li-min. Discussion of austenitic stainless steel inclusion control technology[J]. China Metallurgy, 2018, 28(1): 45.)
- [8] 周平,董杰,朱荣,等. Y20CaRE 易切削钢的研究[J]. 中国冶金, 2005, 15(6): 23. (ZHOU Ping, DONG Jie, ZHU Rong, et al. Study of Y20CaRE free cutting steel[J]. China Metallurgy, 2005, 15(6): 23.)
- [9] 倪瑞明,吴承建,冯松筠. 铈在低硫 16Mn 钢中的作用[J]. 钢铁, 1986, 21(5): 13. (NI Rui-ming, WU Cheng-jian, FENG Song-jun. Function of cerium in low sulfur 16Mn steel[J]. Iron and Steel, 1986, 21(5): 13.)
- [10] 贺磊,侯阳,原春阳,等. Ce 对低碳高强度钢液夹杂物变性的研究[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(3): 67. (HE Lei, HOU Yang, YU-AN Chun-yang, et al. Effect of Ce on the purifying degree and inclusion modification of low carbon and high-strength steel[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013, 34(3): 67.)
- [11] 傅绪鑫. 稀土元素 Ce 对超级双相不锈钢组织与热加工性能的影响[D]. 上海: 上海交通大学, 2009. (FU Xu-xin. Effect of Rare-Earth Element Cerium on the Microstructure and Hot-Working Properties of Super Duplex Stainless Steel[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009.)
- [12] 王晓峰,陈伟庆,郑宏光. 铈对超级双相不锈钢凝固组织的影响[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(6): 734. (WANG Xiao-feng, CHEN Wei-qing, ZHENG Hong-guang. Influence of cerium on solidification structure of super duplex stainless steel[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2008, 26(6): 734.)
- [13] 李培忠,蔡洁,马良,等. CSP 流程 3.0Si-0.8Al-0.0062Ce 无取向硅钢热轧板组织、结构及夹杂物[J]. 稀土, 2015, 36(6): 96. (LI Pei-zhong, CAI Jie, MA Liang, et al. Structure, texture and inclusion in hot rolled sheet of 3.0Si-0.8Al-0.006 2Ce non-oriented electrical steel produced by CSP process[J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(6): 96.)
- [14] 李文超. 钢中稀土夹杂物生成的热力学规律[J]. 钢铁, 1986, 21(3): 7. (LI Wen-chao. Thermodynamics of the formation of rare-earth inclusions in steel[J]. Iron and Steel, 1986, 21(3): 7.)
- [15] LIU Xiao, YANG Ji-chun, YANG Lin, et al. Effect of Ce on inclusions and impact property of 2Cr13 stainless steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2010, 17(12): 59.
- [16] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013. (HUANG Xi-hu. Iron and Steel Metallurgy Principle[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013.)
- [17] 李娜,陆勤阳,王永强,等. Ce 对 2.9%Si-0.8%Al 无取向硅钢夹杂物变质的影响[J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(7): 570. (LI Na, LU Qin-yang, WANG Yong-qiang, et al. Effect of Ce on inclusions modification in 2.9%Si-0.8%Al non-oriented electrical steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2017, 29(7): 570.)
- [18] 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. (LIU Xiang-jun, YANG Ji-chun, DING Hai-feng, et al. Study on behavior of rare earth cerium modifying inclusions in clean steel[J]. Hot Working Technology, 2016, 45(9): 92.)
- [19] 刘晓,杨吉春,高学中. 稀土 2Cr13 不锈钢中夹杂物的热力学分析及试验研究[J]. 钢铁, 2010, 45(8): 65. (LIU Xiao, YANG Ji-chun, GAO Xue-zhong. Thermodynamic analysis and observation of inclusions in RE-2Cr13 stainless steel[J]. Iron and Steel, 2010, 45(8): 65.)
- [20] 张凤林,任鸿儒,原春阳,等. Ce 对 0.2C-0.5Si-1.5Mn 钢液洁净度与夹杂物变性的研究[J]. 太原理工大学学报, 2013, 43(5): 595. (ZHANG Feng-lin, REN Hong-ru, YUAN Chun-yang, et al. Effect of rare earth Ce on the purifying degree and inclusion modification of 0.2C-0.5Si-1.5Mn molten steel[J]. Journal of

- Taiyuan University of Technology, 2013, 43(5): 595.)
- [21] 杨吉春, 贾宏伟, 周莉, 等. 微量稀土铈在超洁净 IF 钢中的作用[J]. 钢铁, 2015, 50(11): 81. (YANG Ji-chun, JIA Hong-wei, ZHOU Li, et al. Mechanism of trace cerium in ultra-clean IF steel[J]. Iron and Steel, 2015, 50(11): 81.)
- [22] 蔡国军, 董方. 稀土 Ce 对 1Cr18Mn8Ni5N 不锈钢耐均匀腐蚀性能影响[J]. 中国冶金, 2010, 20(7): 8. (CAI Guo-jun, DONG Fang. Effect of Ce on uniform corrosion properties of 1Cr18Mn8Ni5N stainless steel[J]. China Metallurgy, 2010, 20(7): 8.)
- [23] 刘靖, 姚晓乐, 贺景春. 稀土 La 和 Ce 对 25CrMoVB 钢夹杂物的影响[J]. 金属热处理, 2012, 37(10): 17. (LIU Jing, YAO Xiao-le, HE Jing-chun. Effects of rare earth element La and Ce on inclusions of 25CrMoVB steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2012, 37(10): 17.)
- [24] 牟红霞. 5CrNiMo 钢中大尺寸稀土夹杂物的形貌和形成动力学研究[D]. 济南: 山东大学, 2006. (MU Hong-xia. Studing Appearance and Kinetic of Big-Dimension Rare Earth Inclusions in 5CrNiMo Steels[D]. Jinan: Shandong University, 2006.)
- [25] 赵晓栋, 姜江, 李国宝, 等. 钢中大尺寸稀土夹杂物的形成动力学研究[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(1): 142. (ZHAO Xiao-dong, JIANG Jiang, LI Guo-bao, et al. Kinetics of formation of large rare earth inclusion in steels[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(1): 142.)
- [26] 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. (YANG Chao-yun, LUAN Yi-kun, LI Dian-zhong, et al. Effect of RE on inclusions in highly clean bearing steel[J]. Steelmaking, 2016, 32(4): 54.)
- [27] 吴斌, 陈兴润, 王建新, 等. 304 不锈钢热轧板中非金属夹杂物的研究[J]. 钢铁研究, 2015, 43(1): 16. (WU Bin, CHEN Xing-run, WANG Jian-xin, et al. Study on non-metallic inclusions in hot-rolled plate of 304 stainless steel[J]. Research on Iron and Steel, 2015, 43(1): 16.)
- [28] Ha Heon-young, Park Chan-jin, Kwon Hyuk-sang. Effects of misch metal on the formation of non-metallic inclusions and the associated resistance to pitting corrosion in 25% Cr duplex stainless steels[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(11): 991.
- [29] 王昕, 尹树春, 贺磊, 等. 0.05C-0.3Si-2.0Mn-xCe 系钢液的洁净度与夹杂物变性行为[J]. 材料工程, 2013(3): 42. (WANG Xin, YIN Shu-chun, HE Lei, et al. The cleanliness and modification behavior of nonmetallic inclusions in 0.05C-0.3Si-2.0Mn-xCe molten steel[J]. Journal of Materials Engineering, 2013(3): 42.)
- [30] Seiji Nabeshima. Effect of aluminum and rare-earth metal concentration on the composition of inclusion in Si-Mn killed steel[J]. Steelmaking Conference Proceedings, 2001, 40(8): 12.
- [31] LIU Xiao, WANG Long-mei. Effects of rare earth addition on the inclusions and mechanical properties of 2205 duplex stainless steel[J]. Advanced Materials Research, 2012, 503/504: 463.

(上接第 36 页)

- [15] Uehara M, Samarasekera I V, Brimacombe J K. Mathematical modelling of unbending of continuously cast steel slabs[J]. Iron-making and Steelmaking, 1986, 13(3): 138.
- [16] 林启勇. 连铸过程铸坯动态轻压下压下模型的研究与应用[D]. 沈阳: 东北大学, 2007. (LIN Qi-yong. Research and Application of Soft Reduction Model for Dynamic Soft Reduction in Continuous Casting[D]. Shenyang: Northeastern University, 2007.)
- [17] Jimbo I, Cramb A W. The density of liquid iron-carbon alloys[J]. Metallurgical Transactions B, 1993, 24(1): 5.
- [18] 瀬々昌文, 三隅秀幸, 長田修次, 等. 未凝固鑄片压下時の偏析挙動および変形挙動[J]. 鉄と鋼, 2001, 87(2): 71. (Zeze Masafumi, Misumis Hideyuki, Nagata Shūji, et al. Segregation behavior and deformation behavior during soft-reduction of un-solidified steel ingot[J]. Tetsu-to-Hagané, 2001, 87(2): 71.)
- [19] 刘伟. 大方坯轻压下工艺与动态控制研究[D]. 北京: 钢铁研究总院, 2009. (LIU Wei. Study on Soft Reduction Technology in Continuous Cast Bloom and Dynamic Control Model[D]. Beijing: Central Iron and Steel Research Institute, 2009.)
- [20] 李高盛. 差温轧制对厚板心部变形和组织的影响研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2017. (LI Gao-sheng. Effect of gradient Temperature Rolling on Deformation and Microstructure of Heavy Plate[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017.)