

# La 对 FeCrAl 合金中非金属夹杂物的影响

文佳航<sup>1,2</sup>, 亓捷<sup>1,2\*</sup>, 刘承军<sup>1,2</sup>

(1. 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:**为研究稀土 La 对 FeCrAl 合金中夹杂物类型及分布的影响,在热力学分析的基础上,借助 SEM-EDS 观察分析了夹杂物三维形貌及其成分,统计分析了夹杂物尺寸及数量。结果表明,1 600 °C 时 FeCrAl 合金中只存在单一  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂。凝固过程中,随着体系中固相率的增大,AlN 在凝固前沿析出。加入质量分数为 0.009 3% 的 La 后,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  被变质为  $\text{LaAlO}_3$ 。La 添加量为 0.037 8% 时,主要夹杂物类型为  $\text{LaAlO}_3+\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ ,夹杂物数量明显增多,且随着保温时长的增加,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  比例逐渐增加。La 添加量为 0.096 4% 时,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  比例进一步增加,保温 60 min 后,钢中只有单一  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  夹杂稳定存在。夹杂物聚合特性对夹杂物粒径影响显著。1 600 °C 下保温 60 min,仅含单一  $\text{LaAlO}_3$  的试样中,  $\text{LaAlO}_3$  在保温前期呈现较强的聚合趋势,夹杂物平均粒径先由 2.34  $\mu\text{m}$  增大至 3.31  $\mu\text{m}$ ,随后减小至 1.93  $\mu\text{m}$ 。  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  聚合趋势较弱,含有  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  的试样中,夹杂物平均粒径较小且变化稳定,在保温前期,夹杂物平均粒径稳定在 1.8 ~ 2.0  $\mu\text{m}$ 。

**关键词:** FeCrAl 合金; La; 夹杂物; AlN 析出; 聚合

中图分类号: TF704.7

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)01-0131-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.01.019

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音  
与作者互动  
聊科研

## Effect of La on non-metallic inclusions in FeCrAl alloy

Wen Jiahang<sup>1,2</sup>, Qi Jie<sup>1,2\*</sup>, Liu Chengjun<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallurgical Mineral (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

**Abstract:** In order to study the influence of rare earth La addition on the type and distribution of inclusions in FeCrAl alloys, based on thermodynamic analysis, the three-dimensional morphology and composition of inclusions were observed and analyzed by SEM-EDS, and the size and quantity of inclusions were statistically analyzed. The results show that single  $\text{Al}_2\text{O}_3$  only inclusion exists in FeCrAl alloy at 1 600 °C. During the solidification process, with the increase of the solid fraction in the system, AlN precipitates at the solidification front. After adding 0.009 3% La,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  transforms into  $\text{LaAlO}_3$ . When the addition amount of La is 0.037 8%, the type of inclusions is  $\text{LaAlO}_3+\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ , and the number of inclusions increases significantly. As holding time prolongs, the proportion of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  gradually increases. When the addition amount of La is 0.096 4%, the proportion of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  is further increased. After 60 min of heat preservation, single  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  only inclusion exists stably in the steel. The particle size of the inclusions is significantly affected by the aggregation properties of the inclusions. In the

收稿日期: 2022-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(U1908224, 51904064); 中央高校基本科研业务专项资金资助(N2125013)。

作者简介: 文佳航, 1998 年出生, 男, 甘肃平凉人, 硕士研究生, 主要从事钢中夹杂物控制工作, E-mail: 2992022322@qq.com;

\* 通讯作者: 亓捷, 1987 年出生, 男, 山东莱芜人, 博士, 讲师, 主要从事特色冶金渣系设计和高品质钢开发工作, E-mail: qij@smm.neu.edu.cn。

samples containing single  $\text{LaAlO}_3$  only at 1 600 °C for 60 min,  $\text{LaAlO}_3$  shows a strong tendency to aggregate in the early stage of the incubation, and average particle size of the inclusions firstly increases from 2.34  $\mu\text{m}$  to 3.31  $\mu\text{m}$ , and then decreases to 1.93  $\mu\text{m}$ . The tendency of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  to aggregate is weak. In the samples containing  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ , average particle size of inclusions is small and uniform, in the early stage of heat preservation, average particle size of inclusions remains in the range of 1.8–2.0  $\mu\text{m}$ .

**Key words:** FeCrAl alloy, La, inclusions, AlN precipitates, agglomeration

## 0 引言

FeCrAl 合金由于具有高 Al、高 Cr 的成分特性,在其表面能够形成一层致密的氧化膜,这赋予了 FeCrAl 合金优良的抗氧化性、抗腐蚀性以及高温稳定性<sup>[1-4]</sup>。因此,FeCrAl 合金广泛应用于电加热、高温催化、核燃料包壳等高温领域<sup>[5-8]</sup>。

钢中非金属夹杂物的类型及分布规律是影响钢材性能的重要因素。目前,普遍认为高铝钢中夹杂物为 AlN 以及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[9-11]</sup>。然而 Jung<sup>[12]</sup> 等在研究了 Fe-Cr-Al-N 体系中 Al 与 Cr 的相互作用后指出,随着熔体中 Cr 含量的增加,N 的溶解度显著增加。因此,提高 Cr 含量在热力学上不利于钢液中形成 AlN, FeCrAl 合金中夹杂物类型需要进一步验证。同时,相关研究<sup>[13-14]</sup>表明,在连铸过程中, $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂容易堵塞水口,影响生产顺行。Wang<sup>[15]</sup> 研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂在钢锻造、轧制过程中的行为,认为硬度较高的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在轧制过程中容易造成冲压裂纹等缺陷,影响产品性能。因此,针对 FeCrAl 合金中存在的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 对其进行变质及有效去除同样需要得到重视。

稀土元素和 O、S 有很强的亲和力,能够夺取夹杂物中的 O,起到变质夹杂的作用<sup>[16-18]</sup>。近年来,学者们<sup>[18-20]</sup> 就稀土 Ce 对铝脱氧钢中夹杂物的演变规律进行了全面的研究。稀土 Ce 能够将钢中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  变质改性,最终得到细小的稀土硫化物夹杂,有利于改善水口结瘤及材料力学性能。早在 20 世纪 40 年代,国外有研究指出在 FeCrAl 合金中添加稀土可以在改善合金力学性能的同时显著提高合金抗氧化性能,20 世纪 90 年代进一步研究指出,添加 La 在降低成本的同时拥有好于其它稀土的性能改善效果<sup>[21-22]</sup>。近些年,对于含钨 FeCrAl 合金的研究逐渐深入,然而这些研究大部分集中在 La 对 FeCrAl 合金抗氧化性能和力学性能的影响上,对于 La 对 FeCrAl 合金夹杂物演变的影响鲜有报道<sup>[17,23]</sup>。此外,稀土氧化物具有较强的聚合长大趋势<sup>[24]</sup>,容易影

响材料性能。因此,为了明确不同稀土处理强度下 FeCrAl 合金中夹杂物演变行为,使用 SEM-EDS 分析了夹杂物成分及类型的变化,定量表征了夹杂物数量变化及分布规律,探究了夹杂物聚合行为对粒径的影响,研究结果可为 FeCrAl 合金中夹杂物的有效控制提供参考。

## 1 试验方法

### 1.1 试验钢制备

以国内某企业生产的 16Cr5Al 合金为基础进行试验钢成分设计,使用管式电阻炉制备三炉试样 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>,分别加入质量分数为 0.001%、0.04%、0.1% 的稀土 La。试验操作流程如下:首先,将所需量的工业纯铁、铬铁合金放入 MgO 坩埚并置于管式电阻炉的恒温加热区内,在高纯氩气保护条件下将炉内温度升至 1 600 °C 并保温 20 min,以保证钢液完全熔清。随后,按照文献 [25] 的方法用定氧仪测定钢液氧活度  $[\text{O}]_1$ ,定氧仪一端连接  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  参比电极,另一端连接钼丝,将参比电极和钼丝同时插入钢液当中,从而在两端产生电动势并计算出钢液温度。之后,向坩埚内添加相应质量的金属铝,再次定氧并记为  $[\text{O}]_2$ ,搅拌并保温 20 min 后取样。将 La-Fe 合金迅速送入钢液,在加入稀土 5、10、20、30、60 min 后用内径为 6 mm 的石英管吸取钢液并水淬。

### 1.2 夹杂物电解试验

根据文献 [26],在有机电解液中,稀土夹杂物与基体的分解电位相差 300 mV 以上时,两者可以实现分离。试验采用无水电解液低温电解法提取分离钢中夹杂物,电解液成分为 1% 四甲基氯化铵+10% 乙酰丙酮+甲醇。试样尺寸为  $\text{O}6 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ ,电解槽选用 200 mL 烧杯,直流电解且试样做阳极,不锈钢做阴极,电流密度为 25  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。控制电解槽温度为 -10 °C,电解 5 h 后取出试样,将试样上的阳极残渣用乙醇冲洗于 200 mL 烧杯里,随后使用孔径为 0.4  $\mu\text{m}$  的聚碳酸酯滤膜将含有夹杂物的酒精溶

液过滤, 将滤膜烘干后使用扫描电镜观察夹杂物三维形貌。

### 1.3 检测分析方法

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)以及 LECO 氧氮测定仪检测试验钢中元素含量。将过程试样经切割、打磨、抛光后使用 SEM-EDS 分析钢中夹杂物的二维形貌和成分。使用图像分析软件 Image-Pro Plus 6.0 统计夹杂物的粒径与数量。

## 2 结果与分析

### 2.1 热力学计算

#### 2.1.1 含镧 FeCrAl 合金中夹杂物平衡热力学分析

试验钢成分检测结果如表 1 所示。其中  $[O]_1$ 、 $[O]_2$  分别为添加 Al 前后钢液中溶解氧活度。根据表 1, 使用 Fact Sage 8.1 计算得到含镧 FeCrAl 中夹

杂物平衡析出图(图 1)。不添加稀土时, FeCrAl 合金中夹杂物为  $Al_2O_3$ , 添加少量的 La 即可将  $Al_2O_3$  全部变质为  $LaAlO_3$  夹杂, La 含量增加至 0.01% 时,  $LaAlO_3$  开始向  $La_2O_3S$  转变; La 含量为 0.094% 时  $LaAlO_3$  全部转变为  $La_2O_3S$ , 此时体系中只有单一  $La_2O_3S$  夹杂稳定存在。

#### 2.1.2 AlN 析出分析

为明确 AlN 在钢液中的形成过程, 使用 FactSage 8.1 计算了 1873 K 下 Fe-16Cr-Al-N 体系中 Al-N 平衡析出曲线, 由图 2 可知, 随着体系中 Al 含量增加, 钢液最大容 N 量减小, AlN 形成驱动力增加。然而, 即使 Al 含量达到 5% 时, 钢液中 N 的溶解度极限也达到了  $1.30 \times 10^{-5}$  左右, 远高于本试验条件中的 N 含量, 在理论上钢液中的 AlN 无法形成。

表 1 试验钢化学成分  
Table 1 Chemical compositions of experimental steels

| 编号             | Cr    | Al   | La      | C     | N       | S        | O       | $[O]_1$ | $[O]_2$  |
|----------------|-------|------|---------|-------|---------|----------|---------|---------|----------|
| 1 <sup>#</sup> | 15.96 | 5.07 | 0.009 3 | 0.156 | 0.005 2 | 0.000 5  | 0.001 9 | 0.003 0 | <0.000 1 |
| 2 <sup>#</sup> | 16.03 | 4.96 | 0.037 8 | 0.132 | 0.006 8 | 0.000 7  | 0.002 3 | 0.005 5 | <0.000 1 |
| 3 <sup>#</sup> | 15.92 | 5.05 | 0.096 4 | 0.128 | 0.004 6 | <0.000 5 | 0.001 3 | 0.005 6 | <0.000 1 |

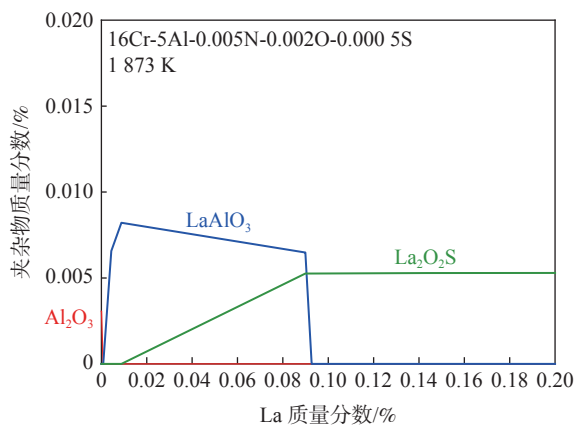


图 1 16Cr5Al 中夹杂物平衡析出示意

Fig. 1 Equilibrium precipitation diagram of inclusions in 16Cr5Al

为了进一步研究高铝体系中 AlN 的临界析出条件, 根据 Brody-Flemings 模型<sup>[27]</sup>和 Clyne-Kurz 方程<sup>[28]</sup>, 采用式 (1)~(3) 计算钢水凝固过程中溶质元素的偏析浓度。

$$w([M]) = w([M]_0) [1 - (1 - \beta k) f_s]^{(k-1)/(1-\beta k)} \quad (1)$$

$$\beta = 2\alpha \left[ 1 - \exp\left(-\frac{1}{\alpha}\right) \right] - \exp\left(-\frac{1}{2\alpha}\right) \quad (2)$$

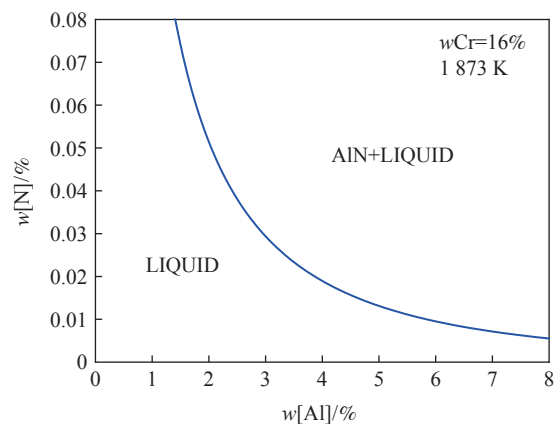


图 2 16Cr5Al 中 Al-N 平衡析出(1873 K)

Fig. 2 Al-N equilibrium precipitation diagram in 16Cr5Al (1873 K)

$$\alpha = 2 \cdot \left[ \frac{4D_s(T_L - T_s)}{\lambda C_R} + 0.1 \right] \quad (3)$$

式中,  $w[M]$  为组元 M 在钢液中的偏析浓度, %;  $w([M]_0)$  为组元 M 在钢液中的初始浓度, %;  $\beta$  为反向扩散系数;  $k$  为溶质元素平衡分配系数;  $f_s$  为固相率;  $D_s$  为溶质元素 M 在固相中的扩散系数,  $m^2/s$ ;  $\alpha$  为反向扩散系数;  $C_R$  为冷却速率,  $K/s$ ;  $\lambda$  为二次枝晶间距,  $\mu m$ ;  $T_L$  为液相线温度,  $K$ ;  $T_s$  为固相线温度,  $K$ 。

对于碳含量小于 0.15% 的钢种, 二次枝晶间距  $\lambda$  可用 Won 等人<sup>[29]</sup> 提出的关系式(式(4))计算。

$$\lambda = (169.1 - 720.9\omega(C))C_R^{-0.4935} (\mu\text{m}) \quad (4)$$

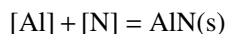
根据热力学计算软件 Fact Sage 8.1 计算得到该合金固、液相线分别为 1 523 °C 以及 1 537 °C。FeCrAl 合金为单一的铁素体组织, 凝固过程为液相向  $\delta$  铁素体转变。Al、Cr、N 在铁素体和液相间的平衡分配系数及在固相中的扩散系数<sup>[30-31]</sup> 由表 2 给出。

表 2 溶质元素的平衡分配系数及扩散系数

Table 2 Equilibrium partition coefficient and diffusion coefficient of solute elements

| 溶质元素 | $k^{\delta/L}$ | $D_s/(m^2 \cdot s^{-1})$                       |
|------|----------------|------------------------------------------------|
| Al   | 0.96           | $5.9 \times 10^{-4} \times \exp(-241\,417/RT)$ |
| Cr   | 0.95           | $2.4 \times 10^{-4} \times \exp(-239\,785/RT)$ |
| N    | 0.25           | $8 \times 10^{-7} \times \exp(-79\,078/RT)$    |

钢液中形成 AlN 的平衡反应方程式和标准吉布斯自由能  $\Delta G^0$  由式 (5)<sup>[32]</sup> 给出。



(5)

$$\Delta G^0 = -247\,000 + 107.5T$$

根据 Wagner 方程<sup>[33]</sup>, 平衡常数 K 和 Al、Cr 的活度系数由式 (6) ~ (8) 表示。

$$\log\left(\frac{1}{K}\right) = \log f_{Al} + \log f_N + \log C_{Al} C_N \quad (6)$$

$$\log f_{Al} = e_{Al}^{Al} C_{Al} + r_{Al}^{Al} C_{Al}^2 + e_{Al}^{Cr} C_{Cr} + r_{Al}^{Cr} C_{Cr}^2 + e_{Al}^N C_N + r_{Al}^N C_N^2 \quad (7)$$

$$\log f_N = e_N^{Al} C_{Al} + r_N^{Al} C_{Al}^2 + e_N^{Cr} C_{Cr} + r_N^{Cr} C_{Cr}^2 + e_N^N C_N + r_N^N C_N^2 \quad (8)$$

计算所用到的一阶和二阶活度相互作用系数<sup>[12]</sup> 见表 3。基于上述条件, 计算得到钢液凝固过程中 Al、N 活度积随固相率的变化关系如图 3 所示, 整体上, Al 跟 N 的活度积随着钢液固相率或者局部固相率  $f_s$  的增加而增加。当固相率低于 0.25 时,  $a_{Al}a_N$  小于  $K_{AlN}$ , 理论上 AlN 在钢液中无法析出, 然而当固相率大于 0.3 时, Al、N 在凝固前沿的液相中进一步富集, 元素局部浓度增大, 此时该体系中  $a_{Al}a_N$  大于  $K_{AlN}$ , AlN 存在析出可能性。

表 3 钢中元素相互作用系数

Table 3 Coefficient of interaction of elements in steel

| $e_{Al}^{Al}$ | $r_{Al}^{Al}$ | $e_{Al}^{Cr}$ | $r_{Al}^{Cr}$ | $e_{Al}^N$ | $r_{Al}^N$ | $e_N^{Al}$ | $r_N^{Al}$ | $e_N^{Cr}$ | $r_N^{Cr}$ | $e_N^N$ | $r_N^N$ |
|---------------|---------------|---------------|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------|---------|
| 0.043         | -0.001        | 0.012 2       | 0             | 0.033      | 0          | 0.017      | 0          | -0.06      | 0.000 7    | 0       | 0       |

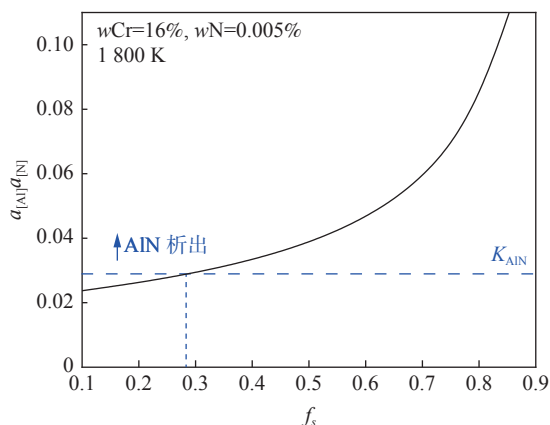


图 3 Fe-16Cr-5Al-0.005N 体系中 AlN 析出曲线 (1 800 K)  
Fig. 3 Thermodynamics of AlN formation in the Fe-16Cr-5Al-0.005N at 1 800 K

## 2.2 稀土对 FeCrAl 合金中夹杂物类型的影响

### 2.2.1 未添加稀土合金中夹杂物类型

根据 SEM-EDS 检测分析结果, 未添加稀土的 FeCrAl 合金中主要夹杂物为 AlN(图 4(a)) 和少量

的  $Al_2O_3$ (图 4(b))。图 5 为试样中典型夹杂物三维形貌, 结合图 4、5 可知, AlN 呈棱角分明的多边体状, 尺寸在 5 ~ 10  $\mu\text{m}$ ;  $Al_2O_3$  为不规则形状、纺锤状, 尺寸在 0.5 ~ 5  $\mu\text{m}$ 。

### 2.2.2 添加 La 合金中夹杂物类型

稀土处理后试样中存在四种夹杂物分别为: AlN、 $Al_2O_3$ 、 $LaAlO_3$  以及  $La_2O_3S$ 。典型稀土夹杂物元素分布及三维形貌分别如图 6、7 所示, 同时通过夹杂物二维形貌观测结果统计了单个稀土夹杂物的长宽比值, 如图 8 所示。由图 8 可知,  $La_2O_3S$  夹杂物长宽比多在 1.0 ~ 1.3, 平均长宽比为 1.19, 这说明  $La_2O_3S$  更接近球形。结合图 7(a)~(b) 可知,  $La_2O_3S$  形状为球形, 尺寸为 0.5 ~ 2  $\mu\text{m}$ 。此外, 钢中还存在部分空心形状的  $La_2O_3S$  夹杂物, 如图 7(b), 这是导致统计中  $La_2O_3S$  长宽比较大的主要原因。结合夹杂物二维形貌分析, 该夹杂物为中心含有铁相的  $La_2O_3S$ 。

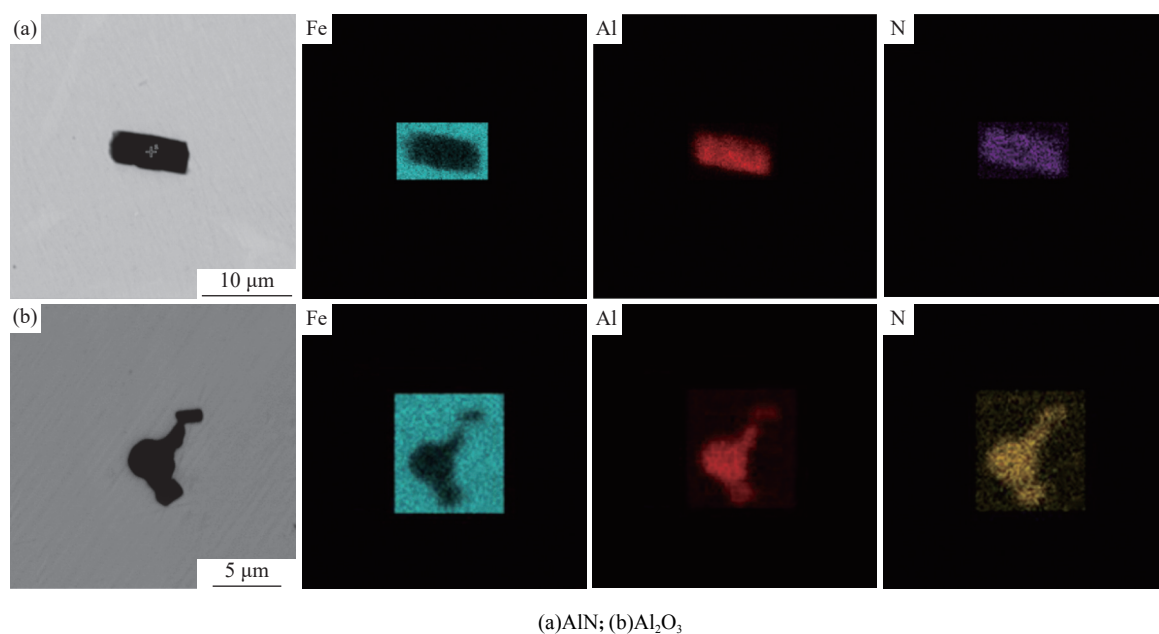


图 4 不含稀土试样中典型夹杂物形貌及能谱分析结果

Fig. 4 Morphology and energy spectrum analysis results of typical inclusions in steel without RE addition

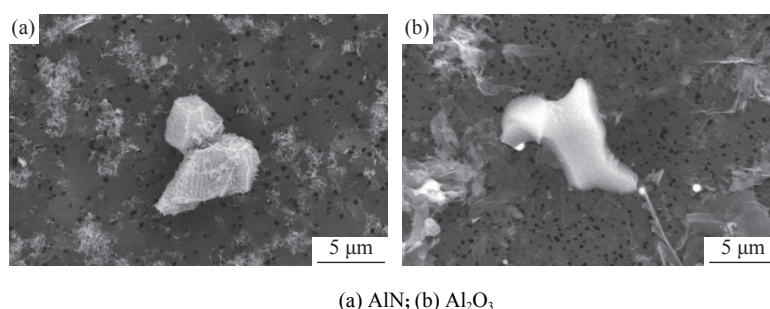


图 5 不含稀土试样中典型夹杂物三维形貌

Fig. 5 Three-dimensional morphology of typical inclusions in steel without RE addition

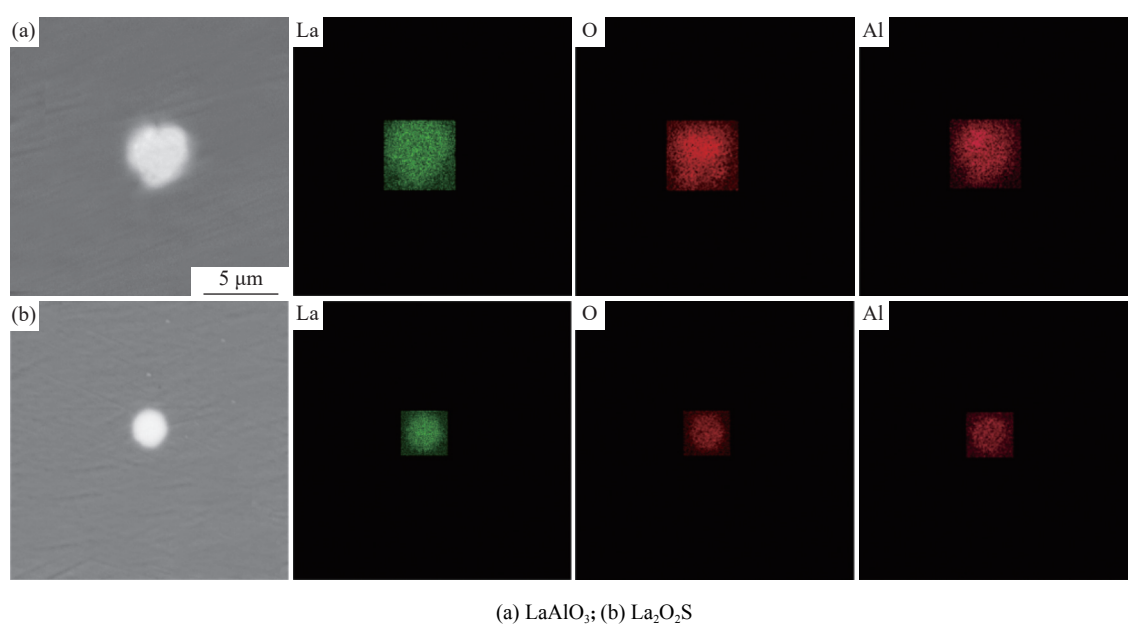


图 6 典型稀土夹杂物形貌及能谱分析结果

Fig. 6 Typical rare earth inclusion morphology and energy spectrum analysis results

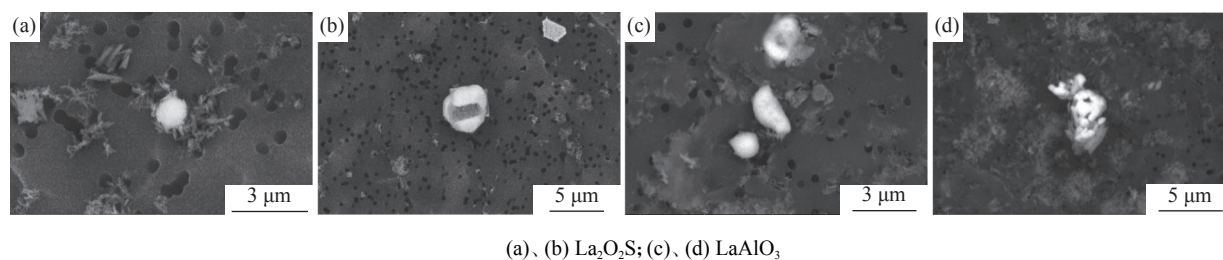
(a)、(b)  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ; (c)、(d)  $\text{LaAlO}_3$ 

图7 典型稀土夹杂物三维形貌

Fig. 7 Three-dimensional morphology of typical rare earth inclusions

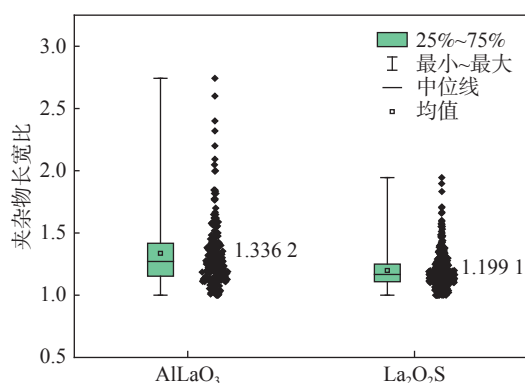


图8 单个稀土夹杂物长宽比值

Fig. 8 Length-width ratio of single rare earth inclusion

同时,根据图8,单个  $\text{LaAlO}_3$  夹杂物长宽比多在 1.0~1.5, 平均长宽比为 1.33, 这说明大部分  $\text{LaAlO}_3$  为近似球形,结合图7(c)~(d),  $\text{LaAlO}_3$  呈圆滑的椭球状或条状,尺寸为 1~3  $\mu\text{m}$ 。此外,部分  $\text{LaAlO}_3$  长宽比值较大,最大达到了 2.85,说明仍有一部分夹杂物为条形(如图7(c))或不规则形状,容易影响材料性能。

通过夹杂物二维形貌观测结果,得到加入稀土后试样中夹杂物类型变化,见表4,三组不同稀土处理强度的试样中均含有  $\text{AlN}$ 。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  仅存在于保温前期的试样中,在保温 30 min 以后,三组试样中很难找到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的存在。在 1<sup>#</sup> 试验试样中仅存在  $\text{LaAlO}_3$  一种稀土夹杂物,表明少量的添加稀土可将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  变质为  $\text{LaAlO}_3$ 。随着稀土处理强度提高,2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 试验中试样稀土夹杂物类型为  $\text{LaAlO}_3$ + $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 。在 3<sup>#</sup> 试验中,保温 60 min 后试样未检测到  $\text{LaAlO}_3$  夹杂物。

### 2.3 La 对 FeCrAl 合金夹杂物尺寸及数量的影响

在本研究中,由两个及以上夹杂物组成的团聚体被称为聚合状夹杂,如图7(b)为 10 个以上规模的  $\text{LaAlO}_3$  形成的大尺寸聚合状夹杂。图9为通过统计夹杂物二维形貌得到的不同试样稀土夹杂物存在状态及数密度统计,由图9(a)可知,  $\text{LaAlO}_3$  在钢

中大部分以聚合状存在,保温前期聚合状  $\text{LaAlO}_3$  比例达到 70% 以上,保温 10 min 时达到最大,增幅为 83%,随后比例逐渐降低,保温 60 min 时聚合状  $\text{LaAlO}_3$  比例明显降低,降幅为 53%。同时,夹杂物数密度逐渐降低,由 660 个/ $\text{mm}^2$  降低至 308 个/ $\text{mm}^2$ 。

表4 试样中不同夹杂物类型

Table 4 Different inclusion types in steel samples

| 编号             | 夹杂物类型                           | 不同稀土处理时间夹杂物类型变化 |        |        |        |        |
|----------------|---------------------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|
|                |                                 | 5 min           | 10 min | 20 min | 30 min | 60 min |
| 1 <sup>#</sup> | $\text{AlN}$                    | √               | √      | √      | √      | √      |
|                | $\text{Al}_2\text{O}_3$         | √               | √      | √      |        |        |
|                | $\text{LaAlO}_3$                | √               | √      | √      | √      | √      |
|                | $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ |                 |        |        |        |        |
| 2 <sup>#</sup> | $\text{AlN}$                    | √               | √      | √      | √      | √      |
|                | $\text{Al}_2\text{O}_3$         | √               | √      |        |        |        |
|                | $\text{LaAlO}_3$                | √               | √      | √      | √      | √      |
|                | $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ | √               | √      | √      | √      | √      |
| 3 <sup>#</sup> | $\text{AlN}$                    | √               | √      | √      | √      | √      |
|                | $\text{Al}_2\text{O}_3$         | √               | √      |        |        |        |
|                | $\text{LaAlO}_3$                | √               | √      | √      | √      |        |
|                | $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ | √               | √      | √      | √      | √      |

图10为通过统计夹杂物二维形貌得到的稀土夹杂物粒径分布统计,稀土夹杂物聚合特性对夹杂物平均粒径有显著影响。由图10(a)可知,夹杂物平均粒径表现出同聚合状态相对应的变化规律。保温初期  $\text{LaAlO}_3$  聚合长大趋势较强,聚合类夹杂物比例高、粒径大,因此夹杂物平均粒径较大,10 min 时,夹杂物平均粒径达到了最大,为 3.31  $\mu\text{m}$ ,随后 0.5~1.5  $\mu\text{m}$  的小尺寸夹杂物比例增加,大于 1.5  $\mu\text{m}$  的夹杂物比例降低,夹杂物平均粒径降低。

由图9(b)可知,随着稀土处理强度提高,2<sup>#</sup> 试样保温初期夹杂物数密度明显提高,这是由于体系中生成了  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  的缘故。 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  在钢中的分布更加

均匀且大部分以单个夹杂物的形态存在, 试样中聚合类夹杂物比例较 1<sup>#</sup>试样明显降低。总体上, 随着保温时间的增加,  $\text{LaAlO}_3$  的比例逐渐减少,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  的比例逐渐增加。而保温 30 min 试样中  $\text{LaAlO}_3$  比例较 20 min 略有增加, Wang<sup>[34]</sup> 在对含钕钢中夹杂物的原位生成行为进行研究后指出, 由于密度小的

原因,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  更容易上浮至钢液表面。 $\text{LaAlO}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  的密度分别为  $6.52 \text{ g/cm}^3$  和  $5.8 \text{ g/cm}^3$ , 因此, 保温后期  $\text{LaAlO}_3$  比例略有增加的原因在于  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  上浮减少的趋势比  $\text{LaAlO}_3$  更为显著。同时, 由于  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  更容易上浮至钢液表面, 2<sup>#</sup>试验试样夹杂物数密度随保温时长的增加而快速降低。

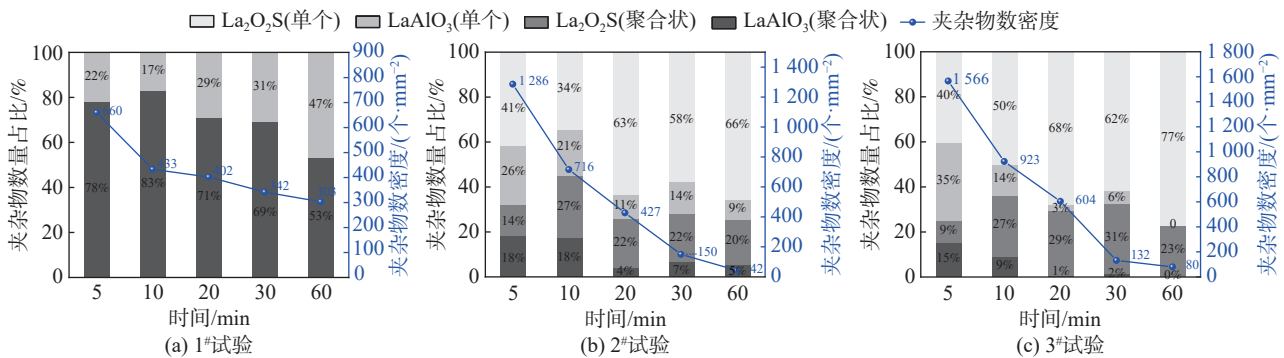


图 9 稀土夹杂物存在状态及数密度变化

Fig. 9 Existence state and number density change of rare earth inclusions in steel under different conditions

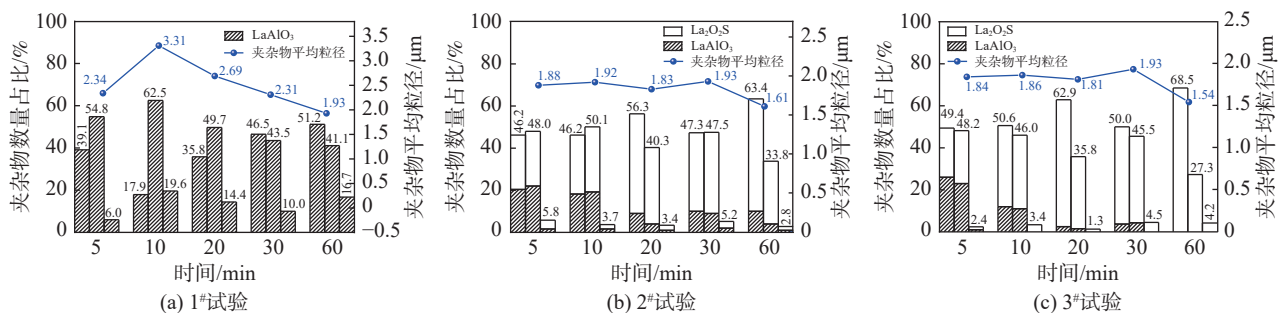


图 10 稀土夹杂物粒径统计

Fig. 10 Statistics of particle size of rare earth inclusions in steel under different conditions

提高稀土处理强度, 可将  $\text{LaAlO}_3$  变质为细小的  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ , 夹杂物平均粒径较 1<sup>#</sup>试验减小(见图 10(b))。与此同时, 由于  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  聚合趋势较弱, 保温前 30 min 夹杂物粒径变化也较为稳定, 平均粒径在  $1.8 \sim 2 \mu\text{m}$ , 60 min 时由于单个  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  进一步增加, 夹杂物平均粒径减至最小, 为  $1.61 \mu\text{m}$ 。

由图 9(c)可知, 保温前期, 3<sup>#</sup>试验试样中夹杂物为  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S} + \text{LaAlO}_3$ , 随着时间延长,  $\text{LaAlO}_3$  比例迅速减少; 保温 60 min 时, 试样中仅存在单一  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  夹杂。相比 2<sup>#</sup>试验试样, 3<sup>#</sup>试样中各保温时段稀土夹杂物数密度增加,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  比例增加, 单个稀土夹杂比例随之增加。因此, 夹杂物平均粒径减小, 保温 60 min 时, 夹杂物平均粒径为  $1.54 \mu\text{m}$ 。

通过对三组试验夹杂物类型及数量的统计分析, 可以得出, 随着稀土处理强度的增加, FeCrAl 合金

中典型夹杂物演变路径为:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LaAlO}_3 \rightarrow \text{LaAlO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\text{S} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ 。

### 3 结论

通过控制气氛制备了 3 组低氧含量的 FeCrAl 合金, 在钢液中添加不同质量分数的稀土 La, 通过对铸锭夹杂物演变分析, 最终得到以下结论:

1) 不含稀土的铁铬铝合金中夹杂物主要为  $\text{AlN}$  以及少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。 $\text{AlN}$  理论上无法在 FeCrAl 钢液中析出, 然而在凝固前沿随着固相率增大, 溶质元素局部富集, FeCrAl 体系中存在析出  $\text{AlN}$  的可能。

2) 少量的添加 La 可将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  变质为  $\text{LaAlO}_3$ 。La 添加量为 0.037 8% 时, 试样中稀土夹杂物类型为  $\text{LaAlO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ 。随着稀土处理强度的增加, FeCrAl 合金中典型夹杂物演变路径为:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$

$\text{LaAlO}_3 \rightarrow \text{LaAlO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\text{S} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ , 与热力学计算结果一致。

3)  $\text{LaAlO}_3$  夹杂粒径大, 且聚合趋势强。仅含单一  $\text{LaAlO}_3$  的试样, 随着保温时长由 5 min 增加至 60 min, 夹杂物平均粒径先增加后减小。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  粒

径小, 且聚合趋势弱, 含有  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  的试样, 夹杂物平均粒径随着保温时长的增加, 变化较为稳定。综上, 在 FeCrAl 合金生产中, 应适当增加稀土处理强度、延长保温时间, 从而有效变质夹杂、细化夹杂尺寸, 以期改善产品质量。

## 参考文献

- [1] Pint B A. Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect[J]. *Oxidation of Metals*, 1996, 45(1): 1–37.
- [2] Smialek J L. Invited review paper in commemoration of over 50 years of oxidation of metals: alumina scale adhesion mechanisms: A retrospective assessment[J]. *Oxidation of Metals*, 2022, 97(2): 1–50.
- [3] Pan D, Zhang R, Wang H, *et al.* Formation and stability of oxide layer in FeCrAl fuel cladding material under high-temperature steam[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 684: 549–555.
- [4] Park D J, Kim H G, Park J Y, *et al.* A study of the oxidation of FeCrAl alloy in pressurized water and high-temperature steam environment[J]. *Corrosion Science*, 2015, 94: 459–465.
- [5] Pauletto G, Vaccari A, Groppi G, *et al.* FeCrAl as a catalyst support[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7516–7550.
- [6] Kim D H, Yu B Y, Cha P R, *et al.* A study on FeCrAl foam as effective catalyst support under thermal and mechanical stresses[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 209: 169–176.
- [7] Jiang G, Xu D, Feng P, *et al.* Corrosion of FeCrAl alloys used as fuel cladding in nuclear reactors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869: 1–12.
- [8] Yamamoto Y, Pint B A, Terrani K A, *et al.* Development and property evaluation of nuclear grade wrought FeCrAl fuel cladding for light water reactors[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 467: 703–716.
- [9] Wang W, Zhu H, Han Y, *et al.* Effect of Al content on non-metallic inclusions in Fe–23Mn–xAl–0.7C lightweight steels[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2021, 48(9): 1038–1047.
- [10] Yin H. Inclusion characterization and thermodynamics for high-Al advanced high-strength steels[J]. *Iron & Steel Technology*, 2006, 3(6): 64–73.
- [11] He Y, Liu J, Qiu S, *et al.* Thermodynamic analysis of inclusion characteristics in as-cast FeCrAl-(La) alloys[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2018, 47(1): 1–9.
- [12] Jo J O, Jung M S, Park J H, *et al.* Thermodynamic interaction between chromium and aluminum in liquid Fe–Cr alloys containing 26% Cr[J]. *ISIJ International*, 2011, 51(2): 208–213.
- [13] Yuan F, Wang X, Zhang J, *et al.* Numerical simulation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deposition at a nozzle during continuous casting[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 2008, 15(3): 227–235.
- [14] Zhang L, Thomas B G. State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2006, 37(5): 733–761.
- [15] Wang H, Bao Y, Zhi J, *et al.* Effect of rare earth Ce on the morphology and distribution of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusions in high strength IF steel containing phosphorus during continuous casting and rolling process[J]. *ISIJ International*, 2021, 61(3): 657–666.
- [16] Wang L, Lin Q, Ji J, *et al.* New study concerning development of application of rare earth metals in steels[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 408: 384–386.
- [17] Yang Z, Pan J, Wang Z, *et al.* New insights into the mechanism of yttrium changing high-temperature oxide growth of Fe–13Cr–6Al–2Mo–0.5Nb alloy for fuel cladding[J]. *Corrosion Science*, 2020, 172: 1–9.
- [18] Yang Jichun, Wang Jun, Ren Lei, *et al.* Effect of cerium on microstructure and impact property of S32550 duplex stainless steel[J]. *Iron & Steel*, 2020, 55(1): 86–92, 100.  
(杨吉春, 王军, 任磊, 等. 铈对S32550双相不锈钢微观组织及冲击性能的影响[J]. *钢铁*, 2020, 55(1): 86–92, 100.)
- [19] Wang Y, Liu C. Evolution and deformability of inclusions in steel containing rare - earth element under different deoxidation conditions[J]. *Steel Research International*, 2022, 93(8): 1–11.
- [20] Ma Shuai, Li Yang, Jiang Zhouhua, *et al.* Effect of Ce on evolution of inclusions in 440C stainless bearing steel[J]. *China Metallurgy*, 2022, 32(6): 71–78.  
(马帅, 李阳, 姜周华, 等. Ce对440C不锈钢轴承钢夹杂物演变的影响[J]. *中国冶金*, 2022, 32(6): 71–78.)

(下转第 144 页)