

稀土元素在洁净重轨钢中存在状态的热力学模型研究

朱江波¹ 宋智芳¹ 方磊² 刘承军² 姜茂发²

(1 首钢迁安钢铁有限责任公司炼钢厂, 迁安 064404; 2 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要 建立了可以定量描述洁净稀土重轨钢凝固过程中成分偏析与夹杂物析出的耦合热力学模型, 经文献验证, 模型具有较高精度。通过模型分析了稀土加入量对洁净钢中夹杂物的析出规律与稀土存在状态的影响。得出在洁净重轨钢中加入稀土可以变质钢中 MnS、Al₂O₃ 夹杂; 钢中首先析出稀土氧硫化物(或稀土铝酸盐), 其次是稀土硫化物, 最后是稀土氮化物; 在同一稀土加入量条件下, 固溶 La 的量要大于固溶 Ce 的量。

关键词 稀土元素 洁净重轨钢 热力学模型

A Study on Thermodynamic Model for Rare Earth Element Existence in Clean Heavy Rail Steel

Zhu Jiangbo¹, Song Zhifang¹, Fang Lei², Liu Chengjun² and Jiang Maofa²

(1 Steelmaking Plant, Shougang Qian'an Iron and Steel Co, Qian'an 064404;

2 School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract A coupling thermodynamic model to quantitatively describe elements segregation and inclusions precipitation during solidification process of clean RE heavy rail steel has been established, and according to the analysis on literature data, the model has higher precision. The effect of RE adding amount on law of precipitation of inclusions and RE elements existence state in clean steel has been analyzed by the model. It is obtained that the MnS and Al₂O₃ inclusions in steel can be modified by adding RE elements in clean heavy rail steel; the RE oxysulfide (or RE aluminate) first precipitates in steel, then RE sulfide and last RE nitride; and with adding same RE elements amount, the lanthanum solute content is larger than the cerium solute content.

Material Index Rare Earth Elements, Clean Heavy Rail Steel, Thermodynamics Model

通过建立洁净稀土钢凝固过程中成分偏析及夹杂物析出的耦合热力学模型, 分析了洁净重轨钢凝固过程中稀土 Ce 的存在状态以及夹杂物的析出, 探讨了稀土在洁净钢中的作用。

1 模型的建立

加 Ce 的热力学模型已有研究^[1,2]。本模型将整个连续的夹杂物析出-溶质偏析的凝固过程分为若干个独立步骤的组合, 在每个独立步骤中, 先进行夹杂物析出的热力学模型计算, 将计算后的液相视为新体系, 在此体系中进行溶质偏析计算。从计算角度可知, 当每一独立步骤(步长)足够小时, 则可保证计算的精度。

考虑到反应过程中自由能逐步趋向零, 故在热力学模型的计算中参考平衡常数法的计算原理, 模型采用逐步减少反应物浓度的方法逼近平衡组成的近似解^[3], 计算钢液在任意条件下的体系平衡组成以及析出物数量。

溶质的偏析计算采用修正的 Brody-Flemings 微观偏析模型^[4-7]:

$$C_s^* = kC_0 [1 - (1 - 2\alpha'k)f_s]^{(k-1)/(1-2\alpha'k)} \quad (1)$$

$$\alpha' = \alpha(1 - e^{1/\alpha}) - e^{-1/2\alpha}/2 \quad (2)$$

$$\alpha = 4D_s t_s / \lambda^2 \quad (3)$$

$$t_s = (T_L - T_S) / R \quad (4)$$

式中: C_s^* - 凝固界面平衡时固相的成分/%; k - 分配系数; C_0 - 合金的初始成分/%; f_s - 固相率; D_s - 溶质在固相中的扩散系数/($m^2 \cdot s^{-1}$); t_s - 区域凝固时间/s; T_L - 液相线温度/K; T_S - 固相线温度/K; λ - 枝晶间距/m; R - 冷却速度/($K \cdot s^{-1}$)。

通过与相关模型^[1,2]对比分析可知, 本模型预测结果具有较高的精确性。

2 模型的讨论和分析

在模型基础上, 对稀土在洁净重轨钢凝固过程中的作用机制进行讨论, 成分如表 1 所示。

表 1 重轨钢的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of heavy rail steel /%

C	Si	Mn	P	S	N	Al	Nb
0.76	0.75	1.15	0.02	<0.04	0.003	0.003	0.02

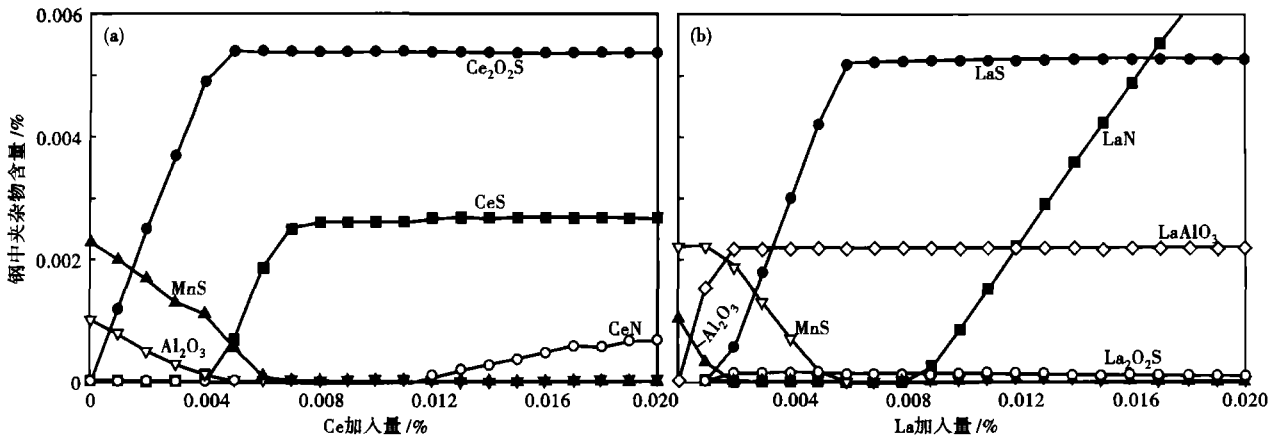


图 1 Ce(a)和La(b)加入量对洁净重轨钢中夹杂物析出量的影响

Fig. 1 Effect of adding amount of Ce (a) and La (b) on precipitation quantity of inclusions in clean heavy rail steel

由图 1 可知,在未添加稀土的情况下,钢中的主要夹杂物为 MnS 和 Al₂O₃,当 Ce 加入量为 0.005% 时,Al₂O₃ 夹杂完全消失;当 Ce 加入量为 0.007% 时,MnS 夹杂也完全发生转变,此时析出的夹杂物为 Ce₂O₂S 和 CeS。当 Ce 加入量为 0.004% 时,由于 Ce₂O₂S 的析出使钢液中 O 达到较低水平,Ce 将与 S 反应析出 CeS。Ce 加入量为 0.011% 时,由于钢液中 Ce 和 N 的偏析使 Ce 和 N 的局部浓度急剧升高,促使 CeN 夹杂的析出。而添加稀土 La 与 Ce 的情况类似,略有不同的是钢中首先析出的是 LaAlO₃ 夹杂,其次是 La₂O₂S 和 LaS 夹杂,最后是 LaN 夹杂。随着稀土加入量的增加,固溶稀土含量和进入夹杂物的稀土含量都有所增加,但增加趋势不同。

由图 2 可知,在稀土加入量较低的情况下,用于净化钢液、变质夹杂的稀土量较多;随着稀土加入量的增加,钢中固溶稀土含量逐渐大于夹杂物中稀土

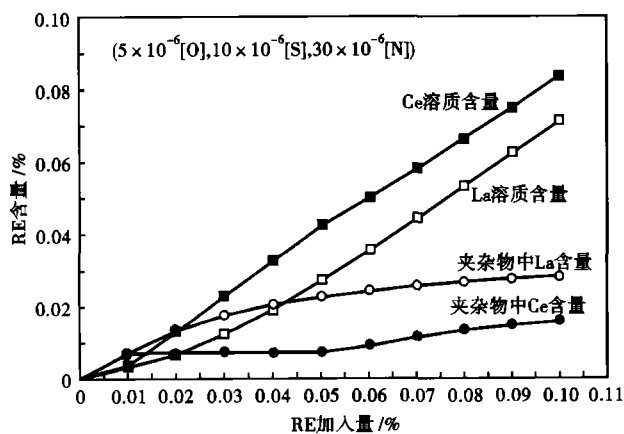


图 2 稀土加入量对洁净重轨钢中 Ce 和 La 的存在状态的影响

Fig. 2 Effect of RE elements adding amount on existence state of Ce and La in clean heavy rail steel

含量,稀土的合金化作用明显加强。在同一稀土加入量条件下,固溶 La 的量要大于固溶 Ce 的量,可见 La 的合金化能力要优于 Ce。

3 结论

(1)在洁净重轨钢中加入稀土可以变质钢中 MnS、Al₂O₃ 夹杂,形成不易发生形变的小颗粒稀土铈夹杂,使洁净钢的综合性能得到强化。

(2)稀土夹杂物的析出顺序为:稀土氧硫化物(或稀土铝酸盐),稀土硫化物,稀土氮化物。

(3)在同一稀土加入量条件下,固溶 La 的量要大于固溶 Ce 的量。

参考文献

- 1 姜德春,吴晓春,崔 昆.易切削钢中稀土夹杂物类型的预测.钢铁研究,1995,23(3):29
- 2 郭 锋,林 勤.稀土碳锰洁净钢中夹杂物形成与转化热力学计算及观察分析.中国稀土学报,2004,22(5):614
- 3 雍歧龙,裴和中,田建国.铈在钢中的物理冶金学基础数据.钢铁研究学报,1998,10(2):66
- 4 Himemiya T, Umeda T. Solute Redistribution Model of Dendritic Solidification Considering Diffusion in Both the Liquid and Solid Phase. ISIJ International, 1998, 38(7):730
- 5 Ganesan S, Poirier D R. Solute Redistribution in Dendritic Solidification with Diffusion in the Solid. Journal of Crystal Growth, 1989, 97(3-4):851
- 6 Aziz M J. Model for Solute Redistribution during Rapid Solidification. American Institute of Physics, 1982, 53(2):1158
- 7 Clyne T W, Kurz W. Solute Redistribution during Solidification with Rapid Solid State Diffusion. Metallurgical Transactions A, 1981, 12(7):965

朱江波(1981-),男,硕士,工程师,东北大学毕业,从事产品质量管理。