

Fe-20Cr-5Al 不锈钢加稀土元素 La 合金化工艺对 La 收得率的影响

余晓艳 刘建华 杨波锋 郭军儒 韩志彪
(北京科技大学冶金工程研究院,北京 100083)

摘要 研究了 50 kg 真空感应炉 + 电渣重熔工艺冶炼 Fe-20Cr-5Al 不锈钢(/% : 0.004 ~ 0.006C, 0.18Si, 0.08Mn, 20.25 ~ 20.28Cr, 5.06 ~ 5.17Al) 时的加 La 合金化方法对 La 回收率的影响。结果表明,采用真空感应炉熔炼(VIF) Fe-20Cr-5Al 母合金 + 稀土氧化物 La₂O₃ (/% : 50CaF₂-20CaO-30La₂O₃) 电渣重熔(ESR) La 合金化时,钢中 La 的平均含量为 0.003%,加稀土氧化物电渣重熔 La 合金化不明显;真空感应炉母合金 La 合金化(含 0.38% La) + 70% CaF₂-30% Al₂O₃ 电渣重熔后钢中平均 La 含量为 0.066%;真空感应炉母合金 La 合金化(含 0.34% La) + 50% CaF₂-20% CaO-30% La₂O₃ 电渣重熔后钢中平均 La 含量为 0.032%,说明含 La 母合金在电渣重熔过程 La 烧损较大,但 30% Al₂O₃ 较 30% La₂O₃ 更利降低母合金在电渣重熔过程中 La 的烧损。

关键词 Fe-20Cr-5Al 不锈钢 稀土元素 La La₂O₃ Al₂O₃ 电渣重熔 合金化

Effect of Adding Rare Earth Element La Alloying Process for Stainless Steel Fe-20Cr-5Al on Yield of La

Yu Xiaoyan, Liu Jianhua, Yang Bofeng, Guo Junru and Han Zhibiao
(Engineering Research Institute, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract The effect of adding La alloying methods on yield of La in stainless steel Fe-20Cr-5Al (/% : 0.004 ~ 0.006C, 0.18Si, 0.08Mn, 20.25 ~ 20.28Cr, 5.06 ~ 5.17Al) melting by 50 kg vacuum induction furnace + electroslag remelting process has been studied. Results show that with vacuum induction furnace (VIF) melting Fe-20Cr-5Al electrode (parent alloy) + rare earth (RE) oxide La₂O₃ (/% : 50CaF₂-20CaO-30La₂O₃) electroslag remelting (ESR) for La alloying, the average La content in steel is 0.003%, indicated it is not obvious to La alloying by adding RE oxide during ESR; with VIF La alloying melting ESR electrode (0.38% La in steel) + 70% CaF₂-30% Al₂O₃ electroslag remelting, the average La content in ESR steel is 0.066%, and with VIF La alloying melting ESR electrode (0.34% La in steel) + 50% CaF₂-20% CaO-30% La₂O₃ electroslag remelting, the average La content in ESR steel is 0.032%, It is indicated that during ESR process of containing La parent alloy the oxidizing loss of La is larger, but as compared 30% La₂O₃ remelting slag the 30% Al₂O₃ remelting slag is more favorable to decrease the oxidizing loss of La in parent alloy during ESR process.

Material Index Fe-20Cr-5Al Stainless Steel, Rare Earth Element La, La₂O₃, Al₂O₃, ESR, Alloying

通过汽车尾气净化器来净化废气是处理汽车尾气的最成熟方法,而 Fe-20Cr-5Al 不锈钢是最适合汽车尾气净化器载体的材料之一。

目前生产 Fe-20Cr-5Al 不锈钢主要采用不加稀土熔炼加工的方式。但是,不加稀土熔炼加工生产的 Fe-20Cr-5Al 不锈钢存在很多缺点^[1],总结起来主要有 3 方面:

(1) 高温强度不够,容易产生蠕变变形。例如在接近 900 °C 时,Fe-20Cr-5Al 不锈钢的强度只有十几到几十兆帕,不能承受汽车尾气的高温冲击。

(2) 韧性和塑性较差,不利于加工,容易造成裂纹或者脆性断裂。

(3) 高温条件下晶粒长大严重,使用时间越长,温度越高,Fe-20Cr-5Al 不锈钢发生的脆化越严重,

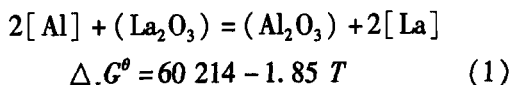
使用寿命短,不能重复使用,更换频率高。

许多研究表明,在 Fe-20Cr-5Al 不锈钢中加入稀土可以有效改善上述问题,能明显提高钢材的抗高温氧化性,延长钢材的使用寿命^[2-3],细化晶粒^[4],同时还能对氧化物夹杂进行变质,使基体净化^[5]。目前生产含稀土的 Fe-20Cr-5Al 不锈钢大多在熔炼过程中直接加入稀土金属。该工艺生产的 Fe-20Cr-5Al 不锈钢中稀土元素分布不均匀。有一些文献提出,可以利用钢中较高含量的 Al 还原稀土渣系中的稀土氧化物对 Fe-20Cr-5Al 不锈钢进行合金化^[6-7],从而解决这一问题。实验采用真空感应炉 + 稀土电渣重熔合金化;真空感应炉合金化 + 普通电渣重熔;真空感应合金化 + 稀土电渣重熔合金化这三种工艺对 Fe-20Cr-5Al 不锈钢进行 La 合金化。对钢锭

中各元素,主要是 La 元素和 Al 的含量及分布结合工艺过程进行综合分析。

1 电渣重熔稀土合金化的热力学计算

首先利用热力学分析钢中 Al 还原渣中 La_2O_3 可能性及进入钢中的 La 元素含量,还原的化学式为:



$$\text{而 } \Delta_r G^\theta = -RT \ln K^\theta = -RT \ln \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot a_{[\text{La}]}}{a_{[\text{Al}]^2} \cdot a_{\text{La}_2\text{O}_3}} \quad (2)$$

式中: $\Delta_r G^\theta$ - 反应(1)式的吉布斯自由能; R - 热力学常数,值为 8.314; T - 反应温度/K; $a_{[\text{La}]}$, $a_{[\text{Al}]}$, $a_{\text{La}_2\text{O}_3}$, $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ - 分别为钢中溶解的镧和铝活度,渣中的氧化镧和氧化铝活度。要解得钢中镧的活度,先计算钢中铝的活度,渣中氧化铝和氧化镧的活度。

实验设计生产 Fe-20Cr-5Al 不锈钢的主要成分为(%) : 0.01C, 0.10Si, 0.07Mn, 20Cr, 5Al, 0 ~ 0.3La。

钢中 Al 元素与其他溶质元素相互作用系数^[8]如表 1 所示。只考虑一阶相互作用,计算得钢液中 Al 的活度为 8.4。

利用离子理论分析实验采用的稀土渣系(假设渣中只含有 1% Al_2O_3 , 渣系成分为 1% Al_2O_3 + 49% CaF_2 + 20% CaO + 30% La_2O_3), 则渣中 Al_2O_3 的活度为 0.03, La_2O_3 的活度为 0.000 8。将 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.03$, $a_{\text{La}_2\text{O}_3} = 0.000 8$, $a_{[\text{Al}]} = 8.4$ 代入式(2)中,解得: $a_{[\text{La}]} = 0.221$

查文献可知,钢中 La 与各元素的相互作用系数严重缺失,只知镧与镧的相互作用系数为 -0.008^[9]。那么由 matlab 计算得:

$$[\text{La}] = 0.22\%$$

表 1 钢液中溶质元素活度相互作用系数(1873 K)

Table 1 Interaction activity coefficient of solute elements in liquid steel at 1873 K

$e_i^j(j \rightarrow)$	Al	Cr	Si	Mn
Al	0.045	0.025	0.005 6	0.035

表 2 真空感应生产 Fe-20Cr-5Al 不锈钢的化学成分和电渣重熔渣系

Table 2 Analysis of stainless steel Fe-20Cr-5Al melting by VIF and slag series for ESR

编号	Fe-20Cr-5Al 母合金成分/%							渣系/%
	C	Si	Mn	Cr	N	Al	La	
1*	0.004	0.18	0.08	20.28	0.017 0	5.06	0	50CaF ₂ + 20CaO + 30La ₂ O ₃
2*	0.005	0.18	0.08	20.25	0.008 2	5.17	0.38	70CaF ₂ + 30Al ₂ O ₃
3*	0.006	0.18	0.08	20.28	0.008 0	5.16	0.34	50CaF ₂ + 20CaO + 30La ₂ O ₃

即通过钢中的 Al 还原渣系中的氧化镧进行合金化的方案可行,且钢中 La 的含量理论上可以达到 0.22%。

2 实验材料与方法

在上述热力学计算可行的基础上设计了本实验,采用容量为 50 kg 真空感应炉熔炼 3 炉质量为 32 kg 左右的 Fe-20Cr-5Al 不锈钢,分别编号为 1*、2* 和 3*,熔炼工艺如下:以工业纯铁、金属 Cr、Al 为主要原料按比例配制熔化料 30 kg,在真空条件下熔化升温至 1600 °C,保温 5 min;1* 钢再保温 5 min 后浇铸成直径为 $\Phi 80$ mm 的圆柱形铸锭,2* 和 3* 钢通过二级料仓向熔体中加入 150 g 稀土 La,保温 5 min 后浇铸,破空脱模后立刻放入缓冷沙坑中进行缓冷。3 炉钢的浇铸和冷却条件相同,其主要成分见表 2。

将 3 炉钢脱模后去除氧化皮,分别采用表 2 中的渣系进行电渣重熔,本实验采用的是 0.5 t 气氛保护电渣炉。渣料在配料混匀之后放入箱式炉内烘烤至 900 °C,保温 5 h,充分去除 H₂、O₂ 等气体,取出后先破碎再进行电渣。为了防止电渣重熔过程钢中 Al 的烧损严重,在 3 炉钢实验过程中将 150 g Al 粉平均分 4 次加入钢中。最后生产出尺寸为 $\Phi 125$ mm,高 250 mm 重约 30 kg 的 3 个圆柱形钢锭。

如图 1 所示,将电渣锭沿纵轴线从中间切开成为 A、B 两部分。在钢锭 B 切面中心的上部、中部和下部分别取碎屑样,进行 La 和 Al 的成分分析。并在钢锭 A 的中心部位取一个 $\Phi 5$ mm \times 50 mm 的棒样,进行 N 和 O 含量的分析。

3 实验结果与分析

在 3 个电渣锭的上、中和下部分别取样,测得钢中 La 元素含量的分布情况如图 2 所示。

3.1 真空感应炉熔炼母合金 + 稀土氧化物 La_2O_3 电渣重熔 La 合金化

在以上热力学理论计算可行的基础上进行了真空感应炉熔炼母合金 + 稀土氧化物 La_2O_3 电渣重熔 La 合金化实验,在电渣重熔前后分别取样分析钢和渣成分,其结果如表 3 所示。

如图 2 所示,1* 钢电渣锭上、中和下部的 La 含量分别为 0.000 6%、0.002 1%、0.007 9%,钢中 La 的平均含量为 0.003 1%,远远低于理论值 0.22%,表明采用单一的稀土电渣重熔合金化效果有限。同时

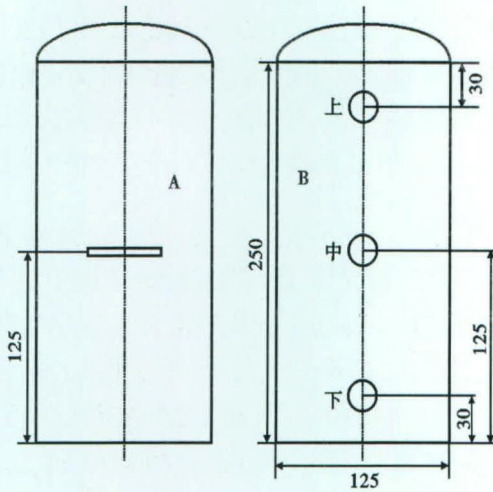


图 1 电渣锭取样图

Fig. 1 Schematics of sampling for analysis in ESR ingot

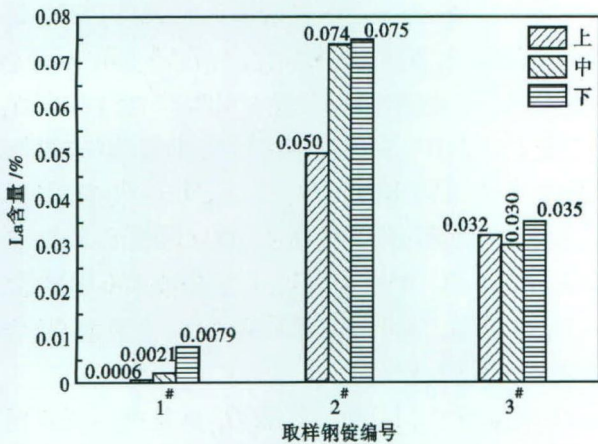


图 2 Fe-20Cr-5Al 不锈钢电渣锭中 La 元素的含量分布

Fig. 2 Distribution of La content in ESR ingot of Fe-20Cr-5Al stainless steel

表 3 1# 钢电渣重熔前后的钢和渣成分

Table 3 Analysis of steel No1 and ingredient of slag before and after ESR

项目	钢成分/%				渣成分/%			
	La	Al	N	O	CaF ₂	CaO	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
电渣前	-	5.06	0.017	-	50	20	30	-
电渣后	0.003 1	5.27	0.005	0.000 8	50.78	26.75	14.68	7.79

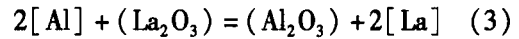
从图 2 可知,该工艺生产的钢中 La 元素的分布非常不均匀。由于在电渣重熔初始时渣中的 La₂O₃ 含量最高,浓度最大,反应的速度较快,进入钢中的 La 元素也较多。而随着电渣重熔过程的进行,渣中的 La₂O₃ 含量越来越少,反应的速度也相应降低,进入钢中的 La 元素也就越来越少。最终导致了钢锭中 La 元素的分布上少下多。

电渣重熔后渣中的 La₂O₃ 由最初的 30% 减少至 14.68%, 并且多了 7.79% Al₂O₃, 这是由以下反应引起的:

表 4 2# 钢电渣重熔前后的钢和渣成分

Table 4 Analysis of Steel No2 and ingredient of slag before and after ESR

项目	钢成分/%				渣成分/%		
	La	Al	N	O	CaF ₂	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
电渣前	0.38	5.17	0.008 2	-	70	-	30
电渣后	0.066	5.87	0.003 4	0.000 8	61.67	5.61	33.12



随着该反应的进行,钢中的 Al 含量会相应降低,但是由于电渣重熔过程中加入的 150 g Al 粉,最终钢锭中的 Al 含量并没有降低,反而从最初的 5.06% 升高至 5.27%。

从钢锭中的 N、O 含量变化来看,真空感应炉 + 稀土电渣重熔合金化的工艺对控制钢中的氧氮含量具有一定的效果。钢中含有 5% 左右的 Al 含量,会与 N 反应生成 AlN,并在电渣重熔的过程中被吸附去除一部分,将钢中的 N 含量从 0.017% 降低至 0.005 0%。钢中的 La 元素和 Al 元素都是很强的去 O 元素,能够与钢中的 O 反应生成氧化物夹杂,在电渣重熔的过程中被去除,O 含量因此被降低至 0.000 8%。

3.2 真空感应炉母合金 La 合金化 + 70% CaF₂-30% Al₂O₃ 电渣重熔

与单一稀土电渣重熔合金化相对应,实验还研究了真空感应炉母合金 La 合金化 + 70% CaF₂-30% Al₂O₃ 电渣重熔的效果,在实验过程的电渣重熔前后分别取样分析钢和渣的成分,具体情况如表 4。

从图 2 看出,2# 钢锭的上部、中部和下部 La 元素含量分别为 0.050%、0.074%、0.075%, 平均含量为 0.066%, 在电渣重熔的过程中的烧损率为 82.6%, 烧损率较高。从钢锭中不同部位 La 元素的含量来看,与单一稀土合金化工艺相比较,该工艺生产的钢锭中 La 的分布较均匀。

从表 4 可知,普通电渣重熔后渣的主要成分增加了 5.61% 的 La₂O₃, 主要是钢中的 La 元素在电渣重熔的过程中被氧化烧损造成的。由于普通渣系本身含有 30% 的 Al₂O₃, 有效控制了电渣重熔过程中 Al 的烧损,此外电渣重熔过程中加入的 150 g Al 粉使钢锭中 Al 的含量提高至 5.87%。

在真空感应炉合金化后,由于工艺本身的特点以及 La 和 Al 元素的作用,钢中的 N、O 含量已经处于较低的水平。经过电渣重熔后,钢中固定的 N 和 O 在电渣重熔过程中被渣吸附,钢中的 N、O 被进一步去除,元素含量降低。

表 5 3[#]钢电渣重熔前后的钢和渣成分变化

Table 5 Analysis of steel No3 and ingredient of slag before and after ESR

项目	钢成分 / %				渣成分 / %			
	La	Al	N	O	CaF ₂	CaO	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
电渣前	0.34	5.16	0.008	-	50	20	30	-
电渣后	0.032	5.06	0.025	0.0004	49.98	19.56	21.11	9.35

3.3 真空感应炉母合金 La 合金化 + 稀土氧化物 La₂O₃ 电渣重熔 La 合金化

上述实验证明单一采用稀土电渣重熔合金化或者真空感应炉合金化生产的 Fe-20Cr-5Al 不锈钢中 La 含量均不高,希望通过复合合金化工艺,利用稀土渣系中较高的 La₂O₃ 含量减少已经进入钢中的 La 元素的烧损,从而提高钢中 La 的含量。实验结果如表 5。

从图 2 可知,3[#]钢电渣锭上、中和下部的 La 含量分别为 0.032%, 0.030%, 0.035%, 分布非常均匀,平均 La 含量为 0.032%。在电渣重熔合金化的过程中 La 的损失率为 90.6%,与单一真空感应炉合金化相比较,烧损率更高,没有达到提高钢中 La 含量的预期效果,但是钢中 La 元素的分布更加均匀。

真空感应炉合金化生产的钢中含有 0.34% 的 La 元素,导致自耗电电极的熔点降低,与稀土渣的熔点更接近,在其他条件相同的情况下,渣的流动性变差,冶炼效果也随之变差,导致钢中 La 和 Al 的烧损率显著增加。电渣重熔过程中加入的 150 g 铝粉不足以弥补钢中 Al 元素的烧损,电渣重熔合金化后,钢中的 Al 含量从 5.16% 降低到 5.06%。烧损的 Al 元素进入渣中,导致渣中 Al₂O₃ 含量增加至 9.35%。

由于冶炼效果不好,冶炼过程中空气较容易进

入钢中,不能达到控制 O、N 含量的效果,因此钢中的 N 含量从电渣重熔前的 0.008 0% 升高至电渣重熔后的 0.025%。而进入钢中的 O 元素因为参与冶炼过程中 La 和 Al 的烧损反应而含量较低一些。

4 结论

(1) 真空感应炉熔炼母合金 + 稀土氧化物 La₂O₃ 电渣重熔 La 合金化生产的钢中 La 的理论含量为 0.22%。

(2) 实际在 ESR 过程加 0.5% Al 粉情况下,真空感应炉熔炼母合金 + 稀土氧化物 La₂O₃ 电渣重熔 La 合金化生产钢中 La 的平均含量为 0.003 1%,且 La 的分布不均匀;真空感应炉母合金 La 合金化 + 70% CaF₂-30% Al₂O₃ 电渣重熔生产的钢中 La 的平均含量为 0.066%,La 的烧损率为 82.6%,钢中 La 的分布较均匀;真空感应炉母合金 La 合金化 + 稀土氧化物 La₂O₃ 电渣重熔 La 合金化生产的钢中 La 的平均含量为 0.032%,在钢中的分布非常均匀,但 La 的烧损率达到 90.6%。

(3) 通过稀土氧化物 La₂O₃ (50% CaF₂-20% CaO-30% La₂O₃) 电渣重熔 La 合金化效果不明显。

(4) 使用 70% CaF₂-30% Al₂O₃ 电渣重熔,母合金中 La 的烧损明显低于 50% CaF₂-20% CaO-30% La₂O₃ 电渣重熔。Al₂O₃ 较 La₂O₃ 更有利于降低母合金 La 中的烧损。

(5) 真空感应炉熔炼母合金 + 稀土氧化物 La₂O₃ 电渣重熔 La 合金化、真空感应炉母合金 La 合金化 + 稀土氧化物 La₂O₃ 电渣重熔 La 合金化这两种工艺能够较好控制钢中 O、N 含量。

国家自然科学基金项目资助(51374023)

参考文献

- [1] 沈黎明,陆建生. 汽车尾气净化器载体研究综述[J]. 上海钢研, 2004(1):35-41.
- [2] Stela M C Fernandes, Olandir V Correa, Lalgudi V Ramanathan. Oxidation Behavior of Rare Earth Oxide-coated Fe20Cr and Fe20Cr5Al Alloys[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 106: 541-543.
- [3] Fujikawa H, Newcomb S B. High Temperature Oxidation Behavior of High Al Content Ferrite and Austenitic Stainless Steels With and Without Rare-earth Element Addition [J]. Oxidation of Metals, 2012, 77:85-928.
- [4] 王 振,刘建华,余晓艳. La、Ti 处理 FeCrAl 不锈钢的凝固组织 [J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(1):57-64.
- [5] 李文超,林 勤,叶 文,等. 稀土元素在铁铬铝合金中的作用 [J]. 中国稀土学报, 1983, 1(1):48-58.
- [6] 北京钢丝厂,北京钢铁学院. 用稀土氧化物电渣重熔 0Cr25Al5 电热合金的研究[J]. 钢铁, 1966, 10(2):46-57.
- [7] 朱元凯,洪彦若,姚学谦. 稀土渣电渣重熔高温铁铬铝的冶金特性[J]. 中国稀土学报, 1980(4):36-44.
- [8] 洪彦若,叶杏圃,郭昭信,等. 含稀土渣的性质及其在电渣重熔电热合金中的应用[J]. 钢铁, 1980, 15(9):29-36.
- [9] 王龙妹,杜 挺,卢先利,等. 稀土元素在钢中的热力学参数及应用[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(3):251-254.

余晓艳(1987-),女,硕士研究生(北京科技大学),2011 年北京科技大学(本科)毕业,洁净钢和不锈钢研究。
E-mail:xybj2008@163.com

收稿日期:2013-12-18