



Ce 对 Q355 钢液中氧化物夹杂行为的影响

王 飞, 牛金泓, 张 涛, 吴有超, 高浩天, 景环涛, 崔建瑞
(伊莱特能源装备股份有限公司, 济南 250200)

摘 要:为提高海上风电用 Q355 钢的性能,需进一步提升钢材的洁净度,减少氧化物夹杂。本研究基于液桥理论,发现夹杂物与钢液的接触角 θ 和临界聚合间距 d_c 呈正相关,且直径 $10\ \mu\text{m}$ 夹杂物的 $d_c=0.022\theta-2.33(\mu\text{m})$;并且临界聚合间距 d_c 的大小顺序为: $\text{CeO}_2>\text{Ce}_2\text{O}_3>\text{CaO}>\text{MgO}>\text{Al}_2\text{O}_3>\text{CeAlO}_3$ 。结合热力学计算,当 Q355 钢中 $w[\text{Al}]=0.03\%$,且 $w[\text{Ce}]>0.0005\%$ 时, Al_2O_3 夹杂表面可形成 CeO_x 层,其临界聚合间距增大,促进聚合长大,加速上浮,可进一步提高钢液的洁净度。本研究采用 4 炉 80 t Q355 钢液 Ce 处理实验验证上述分析。实验结果表明,经 Ce 处理的钢中 $w[\text{T.O}]$ 和氧化物夹杂尺寸显著减小。当钢液加 Ce 量小于 $0.1\ \text{kg/t}$ 时,随着加 Ce 量的增加,氧化物夹杂尺寸减小、总量减少,其表面 CeO_x 层逐渐增厚;当加 Ce 量增至 $0.15\ \text{kg/t}$ 时,氧化物夹杂的密度偏大,影响其上浮,导致钢中残留氧化物夹杂总量增加。

关键词:液桥理论; Ce 处理; 氧化物夹杂; 聚合

DOI: 10.20057/j.1003-8620.N250584 **中图分类号:** TF142.3

Impact of Cerium on Oxide Inclusion Behavior in Q355 Molten Steel

Wang Fei, Niu Jinhong, Zhang Tao, Wu Youchao, Gao Haotian, Jing Huantao, Cui Jianrui
(IRAETA Energy Equipment Co., Ltd., Jinan 250200, China)

Abstract: To enhance the performance of Q355 steel for offshore wind power applications, it is necessary to further improve the cleanliness of the steel and reduce oxide inclusions. Based on the liquid bridge theory, this study found that the contact angle θ between inclusions and liquid steel and the critical aggregation spacing d_c are positively correlated, and for $10\ \mu\text{m}$ inclusions $d_c=0.022\theta-2.33(\mu\text{m})$; moreover, the order of critical aggregation spacing d_c is: $\text{CeO}_2>\text{Ce}_2\text{O}_3>\text{CaO}>\text{MgO}>\text{Al}_2\text{O}_3>\text{CeAlO}_3$. With thermodynamic calculations, when $w[\text{Al}]=0.03\%$ and $w[\text{Ce}]>0.0005\%$ in Q355 steel, the CeO_x layer forms on the surface of Al_2O_3 inclusion. This increases the critical aggregation spacing, accelerates the aggregation and growth of inclusions, and speeds up their floating, thereby further improving the cleanliness of the molten steel. This study used Ce treatment experiments on 4 heats of 80-ton Q355 steel melts to verify the above analysis. The experimental results show that after Ce treatment, the $w[\text{T.O}]$ and the size of oxide inclusions are significantly reduced in the steel. When Ce adding is less than $0.1\ \text{kg/t}$, as Ce adding increasing, the total amount and size of oxide inclusions in the steel decreases, and the CeO_x layer gradually thickens; when Ce adding increases to $0.15\ \text{kg/t}$, the density of oxide inclusions increases, that inhibiting inclusions floating, leading to an increase in the total amount of residual oxide inclusions in the steel.

Key Words: Liquid Bridge Theory; Cerium Treatment; Oxide Inclusion; Aggregation

Q355 钢是风电塔筒制造的主要钢材。随着深远海风电机组的大型化发展,塔筒所承受的载荷不断增加,服役环境也日益严苛。因此,需要持续提升 Q355 钢的各项性能。而提高钢的洁净度——减少钢中 Al_2O_3 等夹杂,能有效抑制点蚀及微裂纹损伤^[1-4],是提升 Q355 钢性能的重要措施。

稀土处理能有效提升钢的洁净度^[5]。稀土元素可与钢液中氧化物夹杂、氧、硫元素等发生强烈反

应,不但使钢液中氧、硫含量降至 10^{-6} ,还可以使夹杂物细小球化^[5]。例如,纯铁经 Ce 处理能将 Al_2O_3 夹杂改性为小尺寸的 CeAlO_3 夹杂^[6];低碳钢经 Ce 处理,夹杂物球化,减少了水口絮流风险^[7];TWIP 钢、20CrMnTi 钢、GCr15 钢及 345D 经 Ce 处理,夹杂物均实现了细小球化^[8-11]。而近期,基于第一性原理和形核理论对 CeAlO_3 和 Ce_2O_3 形成机理的研究^[2,6],以及新夹杂物 $\text{Ce}_{2x}\text{Al}_{2y}\text{Si}_{1-x-y}\text{O}_z$ 的发现^[12],进一步阐明了

基金项目: 济南市产业人才项目(C01661);泰山产业人才项目(tscx202312012)

作者简介: 王 飞(1986—),男,博士,高级工程师; **E-mail:** fei.wang@iraeta.com; **收稿日期:** 2025-12-01

Editorial Office of Special Steel. OA under CC BY-NC-ND 4.0

稀土对夹杂物形态的作用机理。

但实际应用中发现,稀土加入量是影响稀土处理的重要因素,对夹杂物的形态以及聚合行为有直接影响^[13],随着稀土加入量的增加,会导致钢中夹杂物的密度、数量和尺寸的增加^[14-16],进而引发水口堵塞^[17-20]、性能恶化^[21-23]等问题。虽然稀土对夹杂物形态的作用机理研究已较为完善,但稀土对夹杂物聚合行为的作用机理研究,目前鲜有报道。所以,优化稀土加入量仍是稀土处理的重要课题。

近期,有研究基于液桥理论^[24, 25],建立了钢液中夹杂物尺寸、间距与界面能之间的关系,能够更准确地描述夹杂物的聚合行为,如图1所示^[24]。当夹杂物在钢液中相互靠近到一定距离时,以界面能降低为驱动力,钢液会自发地从夹杂物间隙中流出,形成真空腔,如图1(a)所示(图中, θ 为夹杂物与钢液的接触角, $^\circ$); R 为夹杂物半径, μm ; R_v 为真空腔半径, μm ; d_c 为临界聚合间距, μm ; β 为接触点圆心夹角, $^\circ$)。基于液桥理论,钢液中夹杂物移动过程中,当两个夹杂物间距 d 大于临界聚合距离 d_c 时,则无法发生聚合;当两个夹杂物间距 d 小于或等于临界聚合距离 d_c ,两个夹杂物将形成真空腔并自发聚合,直至烧结,如图1(b)所示。显然,增大临界聚合距离 d_c 有助于夹杂物聚合,从而有利于其上浮去除。若将液桥理论用于稀土处理研究,则能更好地帮助我们理解稀土加入量的作用机理及其规律。

因此,本研究依据液桥理论和反应热力学,分别计算了Q355钢液中不同种类氧化物夹杂的聚合与反应条件,进而提出了Ce处理促进氧化物夹杂聚合的控制思路与要点。结合80 t级工业实验,本研

究进一步分析了不同加Ce量对氧化物夹杂尺寸、成分和数量的影响规律,相关方法和结论对稀土化洁净钢的发展具有重要意义。

1 聚合行为的计算与分析

1.1 临界聚合间距

液桥理论模型通常将夹杂物视为半径为 R 的球体,当两个夹杂物形成空腔时,总自由能变为^[24],

$$\Delta G = 2S_{pc}\sigma_L\cos\theta + \sigma_L S_{LC} + \Delta PV \quad (\text{J}) \quad (1)$$

式中, S_{pc} 为空腔占夹杂物的表面面积, m^2 ; σ_L 为钢液的比表面能,取 1.8N/m ; θ 为夹杂物与真空腔弯液面触点处,夹杂物切线与弯液面保持的接触角, $^\circ$,不同夹杂物与钢液接触角^[26-30]见表1; S_{LC} 为钢液与空腔弯液面的表面面积, m^2 ; ΔP 为钢液与空腔间的压差,取 $3\,860\text{Pa}$ ^[24]; V 为空腔体积, m^3 。

表1 夹杂物与钢液的接触角($1\,550\text{ }^\circ\text{C}$)

Table 1 Contact angle between typical inclusions and molten steel ($1\,550\text{ }^\circ\text{C}$)

CeAlO_3	MgO	Al_2O_3	CaO	Ce_2O_3	CeO_2
118	130	131	132	133.9	150

根据式(1),当 $\Delta G=0$ 时,空腔形成并达到临界聚合间距 d_c ,则夹杂物与钢液的接触角 θ 将直接影响 d_c 。以直径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 夹杂物为例,计算可得临界聚合间距 d_c 与接触角 θ 之间的关系,如图2所示。在 $118^\circ\sim 150^\circ$ 内,随着接触角的增大,夹杂物的临界聚合间距增加,可以得到接触角与临界距离的近似关系式,如式(2)。

$$d_c = 0.022\theta - 2.33 \quad (\mu\text{m}) \quad (2)$$

假设Al脱氧钢液进行Ce处理,若 Al_2O_3 夹杂表面生成 CeO_2 或 Ce_2O_3 (以下称为 CeO_x),则临界聚合

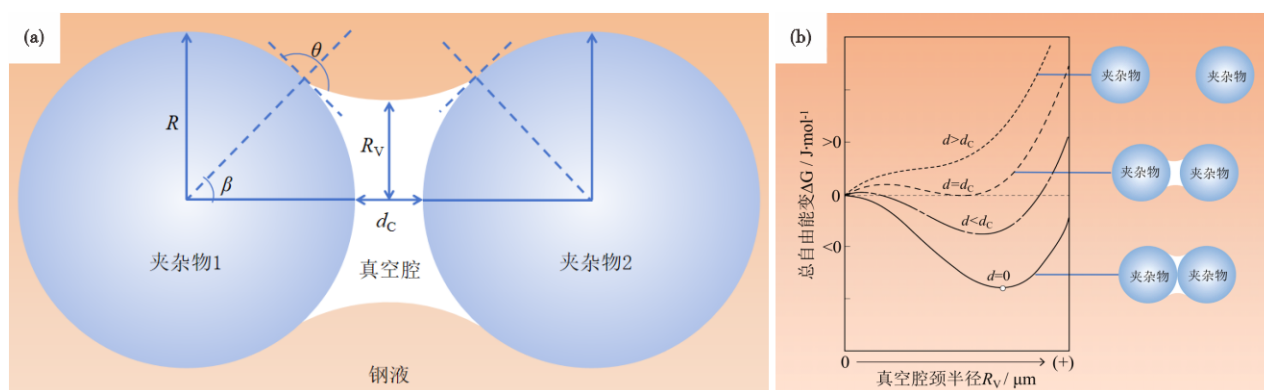


图1 钢液中夹杂物液桥模型:(a) 真空腔示意图,(b) 真空腔形成条件

Fig. 1 Liquid bridge model of inclusions in molten steel: (a) schematic diagram of vacuum chamber, (b) formation conditions of vacuum chamber

间距增大,可促进夹杂物聚合长大,加速其上浮。若 Al_2O_3 夹杂表面生成 CeAlO_3 ,则临界聚合间距缩小,更加难以聚合,不利于上浮^[14]。由此可知,提高 Ce 处理钢液洁净度的关键在于促进 CeO_x 生成,同时抑制 CeAlO_3 生成。

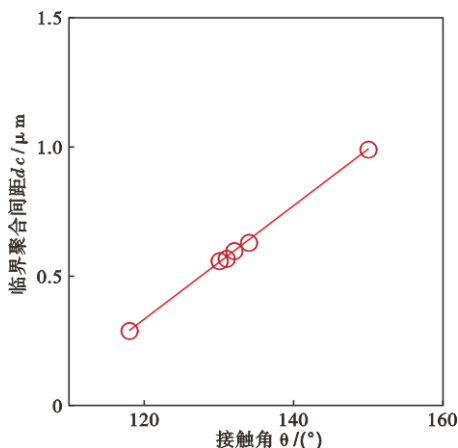


图2 接触角与聚合临界间距的关系

Fig. 2 Relationship between contact angle and critical distance of polymerization

1.2 钢液中 Ce 的反应

以 Q355 钢为例,钢液经 Ce 处理可生成 CeO_2 、 CeAlO_3 、 Ce_2O_3 等多种氧化物,钢液中 Ce-O、Al-O 反应平衡关系及反应热力学数据^[7, 14],如图 3 所示。图 3(a)中,钢液中随 $w[\text{Ce}]$ 的增加,平衡 $w[\text{O}]$ 持续减小。 $w[\text{Ce}] \geq 0.0003\%$ 时, Ce_2O_3 的平衡 $w[\text{O}]$ 均低于其他 Ce 的反应产物及 Al_2O_3 的平衡 $w[\text{O}]$,则 Ce_2O_3 是钢液中优先生成的反应产物。图 3(b)中列出了反应平衡计算依据的热力学数据。

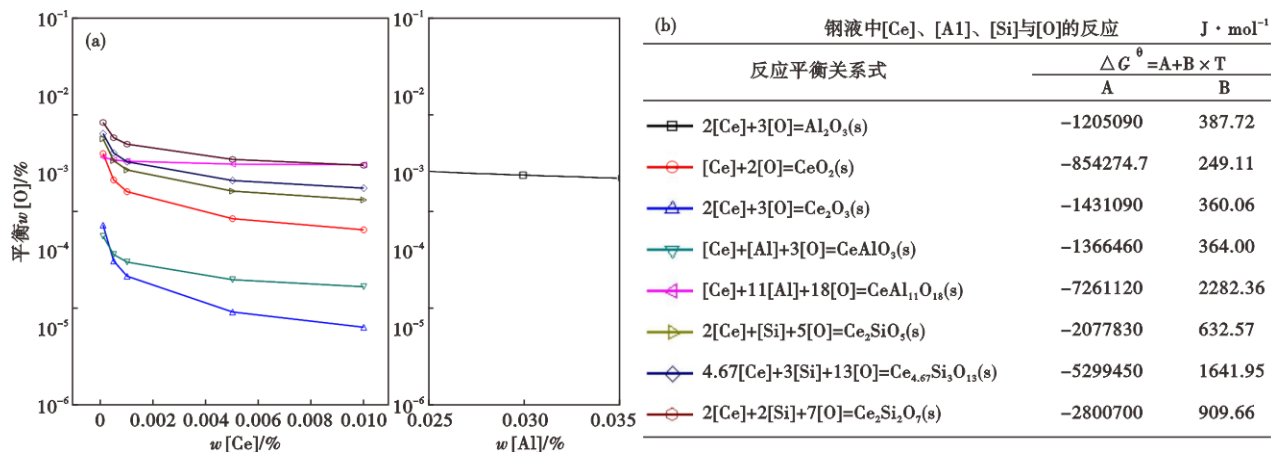


图3 1650 °C 钢液中 Ce-O、Al-O 反应平衡关系:(a) 反应平衡关系,(b) 反应热力学数据

Fig. 3 Ce-O and Al-O equilibrium reaction in molten steel at 1650 °C: (a) relationship of equilibrium reaction, (b) thermodynamic data of reaction

根据上述实验及热力学原理,钢液中 $[\text{Ce}]$ 可与 Al_2O_3 夹杂反应生成 Ce_2O_3 或 CeAlO_3 ,相关热力学数据见表 2。

表2 钢液中 $[\text{Ce}]$ 与 Al_2O_3 夹杂的反应

Table 2 Reaction between $[\text{Ce}]$ and Al_2O_3 inclusions in molten steel

分类	反应关系式	$\Delta_r G^\theta$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
反应 1	$[\text{Ce}] + (\text{Al}_2\text{O}_3) = (\text{CeAlO}_3) + [\text{Al}]$	$\Delta_r G_1^\theta = -161370 - 23.72T$
反应 2	$[\text{Ce}] + (\text{Al}_2\text{O}_3) = (\text{Ce}_2\text{O}_3) + 2[\text{Al}]$	$\Delta_r G_2^\theta = -22600 - 27.72T$

钢液中 $[\text{Ce}]$ 与 Al_2O_3 夹杂物反应的自由能,如图 4 所示。当钢中 $w[\text{Al}] = 0.03\%$ 时, $\Delta_r G_1$ 和 $\Delta_r G_2$ 均随 $w[\text{Ce}]$ 的增加而降低;两曲线相交于平衡点 E 处, $\Delta_r G_1 = \Delta_r G_2$; 当 $w[\text{Ce}]$ 大于 E 点时, $\Delta_r G_1 < \Delta_r G_2$, 则反应产物为 Ce_2O_3 ; 当 $w[\text{Ce}]$ 小于 E 点时, $\Delta_r G_1 > \Delta_r G_2$, 反应产物为 CeAlO_3 。

当 $\Delta_r G_1 = \Delta_r G_2$ 时,平衡 $w[\text{Ce}]$ 随 $w[\text{Al}]$ 和温度的变化,如图 5 所示。随钢液中 $w[\text{Al}]$ 、温度的增加,平衡 $w[\text{Ce}]$ 也随之增加。当钢中 $w[\text{Al}] = 0.03\%$ 时,若 $w[\text{Ce}] > 0.0005\%$,则反应产物为 Ce_2O_3 。

上述分析结果表明,当钢中 $w[\text{Al}] = 0.03\%$ 且 $w[\text{Ce}] > 0.0005\%$ 时, Al_2O_3 夹杂表面可生成 Ce_2O_3 ,而研究指出^[28], Ce_2O_3 为两步法形核——先形成 $(\text{CeO}_2)_n$,再形成 $(\text{Ce}_2\text{O}_3)_n$;因此,文中仍用 CeO_x 表示 Al_2O_3 夹杂与 $[\text{Ce}]$ 的反应产物。另外,由于 CeO_x 的密度较高,夹杂物中 CeO_x 比例越高,上浮越慢,所以避免过量 Ce 处理尤为关键。为了确认合理的加 Ce 量,须进行 Ce 处理实验,确定加 Ce 量对氧化物夹杂的具体影响。

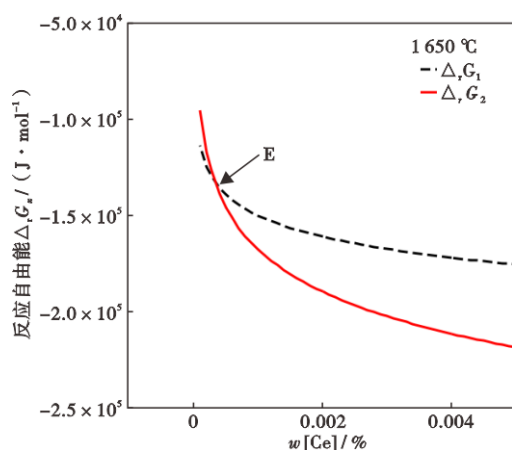
图4 钢液中[Ce]与Al₂O₃反应的自由能比较

Fig. 4 Comparison of Gibbs reaction free energy of [Ce]-Al₂O₃ reaction in molten steel

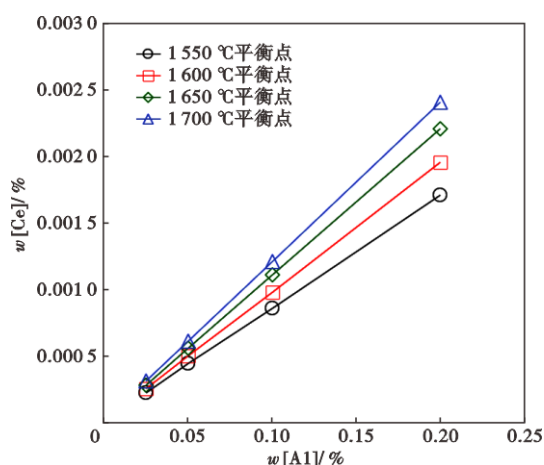
图5 平衡 $w[\text{Ce}]$ 随 $w[\text{Al}]$ 和温度的变化

Fig. 5 Variation of equilibrium $w[\text{Ce}]$ with $w[\text{Al}]$ and temperature changing

2 实验

2.1 实验过程

4组80 t级工业实验采用相同的冶炼设备、工艺、工序和原料——电弧炉熔化废钢,出80 t钢液至钢包,出钢过程中加入渣料、合金、铝块并定量底吹氩气搅拌。钢包精炼过程中,充分加热,当钢液温度为1650 °C时,取球拍样和 $\phi 5$ mm棒样确认钢液成分(试样编号分别为S-1,S-2,S-3,S-4),加入Ce金属($w[\text{Ce}] \geq 99.5\%$)且吨钢加Ce量分别为0、0.05、0.1、0.15 kg,经再次吹氩搅拌15 min后,再次取球拍样和 $\phi 5$ mm棒样(试样编号分别为M-1,M-2,M-3,M-4),如图6所示。加Ce前钢液成分见表3。可以看出,加Ce前各炉次钢液成分相近且脱硫充分。

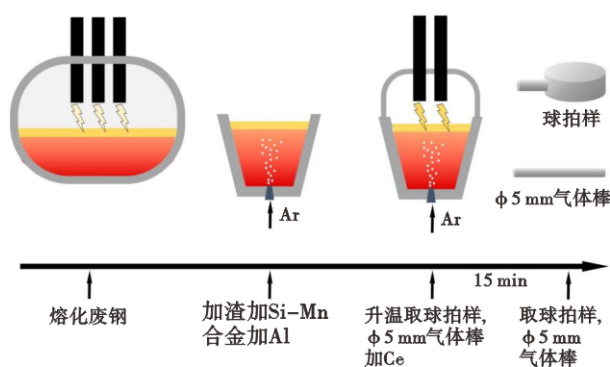


图6 实验炉次操作流程与取样

Fig. 6 Operation process and sampling of experiments

表3 加Ce前钢液成分(质量分数)

Table 3 Composition of liquid steel before Ce addition

编号	C	Si	Mn	P	S	Al	O
S-1	0.13	0.24	1.30	0.005	<0.000 4	0.027 2	0.002 5
S-2	0.13	0.26	1.32	0.006	<0.000 4	0.028 3	0.002 4
S-3	0.13	0.26	1.29	0.005	<0.000 4	0.027 7	0.002 6
S-4	0.13	0.25	1.30	0.006	<0.000 4	0.026 7	0.002 5

2.2 分析方法

Si、Mn、P等合金元素采用OBLF-750火花光谱仪检测,C、S元素采用HORIBA EMIA-20P碳硫分析仪测定。

$\phi 5$ mm棒试样采用HORIBA EMGA-830氧氮氢分析仪测定全O含量并采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(NCS-3000)分析Ce含量。

将球拍试样M-1、M-2、M-3、M-4制成10 mm×10 mm×5 mm的块状,经抛光制样,采用Explorer4 Analyzer自动夹杂物分析仪(检测下限0.2 μm ,扫描面积为50 mm²)并采用ZEISS-SUPRA55场发射扫描电子显微镜观察和EDS能谱测量氧化物夹杂。

3 结果与分析

不同加Ce量的钢中 $w[\text{T.Ce}]$ (全Ce含量)和 $w[\text{T.O}]$ (全O含量)变化情况,如图7所示。图7(a)中,随加Ce量增加, $w[\text{T.Ce}]$ 由0%逐渐增至0.003 4%,且增幅逐渐减小。图7(b)中,加Ce前,钢液 $w[\text{T.O}]$ 在0.002 4%~0.002 6%波动;加Ce量为0 kg/t时,经再次吹氩后钢中 $w[\text{T.O}]$ 降至0.001%;随着 $w[\text{T.Ce}]$ 增加,经再次吹氩的钢液中 $w[\text{T.O}]$ 先降至0.000 8%,再降至0.000 6%,最后增至0.000 7%。上述结果说明,Ce处理能显著降低钢液 $w[\text{T.O}]$,但随加Ce量增加, $w[\text{T.O}]$ 先减小后增加。

经自动夹杂物分析仪测量及电镜观察,不同加

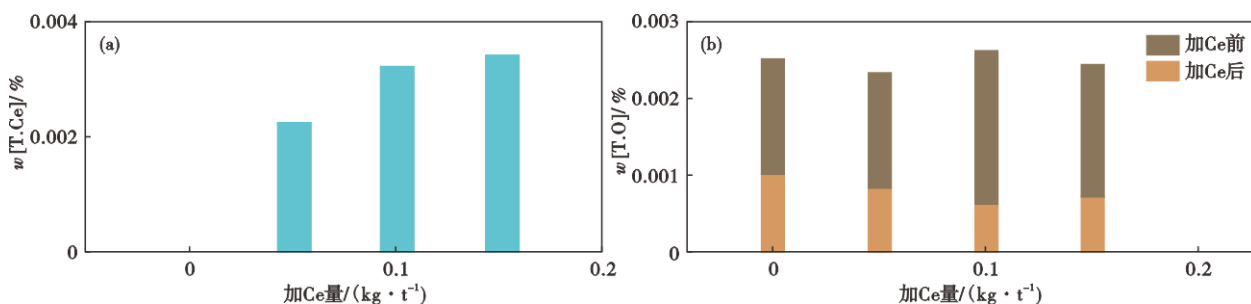


图7 加Ce量对钢中 $w[\text{T. Ce}]$ 、 $w[\text{T. O}]$ 的影响:(a) $w[\text{T. Ce}]$ 的变化,(b) $w[\text{T. O}]$ 的变化

Fig. 7 Effect of Ce addition on $w[\text{T. Ce}]$ and $w[\text{T. O}]$ in steel: (a) variation of $w[\text{T. Ce}]$, (b) variation of $w[\text{T. O}]$

Ce量的钢中氧化物夹杂的尺寸、数量、能谱峰、成分及形态,如图8所示。

加Ce量为0 kg/t时,氧化物夹杂成分为 Al_2O_3 - MgO - CaO (简称“AMC”),如图8(a1)所示;典型夹杂呈多边形,其中, Al_2O_3 : MgO : CaO 含量比例约为7:2:1,如图8(a2)所示;经统计,1 mm²有夹杂物3.1个,平均直径5.7 μm,最大直径15.4 μm。

加Ce量为0.05 kg/t时,新增大量小尺寸含Ce夹杂物,原AMC夹杂尺寸明显减小,如图8(b1)所示;典型夹杂近似球形,其外层Ce能谱峰增加且Al能谱峰减少,而氧化物夹杂中心仍为AMC,其中 Al_2O_3 : MgO : CaO : CeO_x 含量比例约为8:1:0:1,如图8(b2)所示;经统计,1 mm²夹杂物增至6.4个,平均直径降至3.3 μm,最大直径为14 μm。

加Ce量为0.1 kg/t时,含Ce氧化物夹杂的尺寸和数量显著增加,原AMC夹杂数量明显减少且尺寸进一步减小,且 Al_2O_3 含量减少,甚至部分转变为 MgO - CaO 夹杂,如图8(c1)所示;典型夹杂呈球形,其内外层均含Ce且Ce能谱峰由外至内逐渐降低,与Al能谱峰变化趋势相反,其中, Al_2O_3 : MgO : CaO : CeO_x 比例为5:0.5:1.5:3,如图8(c2)所示。经统计,1 mm²夹杂物降至5.2个,平均直径保持3.3 μm,最大直径为18.2 μm。

加Ce量为0.15 kg/t时,含Ce氧化物夹杂的尺寸和数量进一步增加,并出现随机分布的较大尺寸夹杂物,而钢中AMC夹杂的数量和尺寸进一步减小,且 Al_2O_3 含量进一步减少,如图8(d1)所示;典型夹杂呈球形且边缘光滑,其内外层Ce能谱峰均匀、Al能谱峰进一步降低,其中 Al_2O_3 : MgO : CaO : CeO_x 比例为4:0:0.5:5.5,如图8(d2)所示。经统计,1 mm²夹杂物增至5.6个,平均直径增至3.4 μm,最大直径为16.9 μm。

上述结果表明,随着Ce量的增加,钢液中[Ce]

与 Al_2O_3 夹杂反应,形成 CeO_x 层且厚度持续增加。加Ce量小于0.1 kg/t时,氧化物夹杂数量和平均直径持续减小;加Ce量增至0.15 kg/t时,氧化物夹杂的数量和平均直径反而增加。

4 讨论

研究结果表明,Ce处理对钢中氧化物夹杂的形态、成分、数量(50 mm²范围内)及聚合行为影响显著,80吨级工业实验结果与理论预测一致——钢液中[Ce]与 Al_2O_3 夹杂反应形成 CeO_x 层,促进其聚合长大,加速上浮去除;因此,钢中 $w[\text{T. O}]$ 、夹杂物平均直径均明显减小,洁净度明显提升。当加Ce量小于0.1 kg/t时, $w[\text{T. O}]$ 、夹杂物平均直径随加Ce量的增加而减小;当加Ce量增至0.15 kg/t时, $w[\text{T. O}]$ 和夹杂物平均直径略微回升。已知钢液中夹杂物上浮能力,与体积成正比,与密度成反比^[14],应结合夹杂物密度和尺寸的变化进一步分析。

对不同加Ce量的钢中氧化物夹杂的尺寸(直径)、密度、数量进行统计,如图9所示。加Ce量为0 kg/t时,夹杂物的密度接近3.5 g/cm³,1 μm以下夹杂物数量极少,>5~10 μm夹杂物数量最多为74个,不同尺寸夹杂物密度均为3.5 g/cm³。加Ce量为0.05 kg/t时,0.5~1 μm夹杂物增至48个,>1~5 μm夹杂物陡增至230个,>5 μm夹杂物数量则明显减少,夹杂物密度仍接近3.5 g/cm³。加Ce量为0.1 kg/t时,0.2~0.5 μm夹杂物增至6个,>0.5~1 μm夹杂物保持45个,>1~5 μm夹杂物则降至184个,>5~15 μm夹杂物数量进一步降低,但发现15 μm以上夹杂物2个。夹杂物密度范围明显增加至3.5~7.1 g/cm³,且尺寸越小,其密度变化范围越大。加Ce量为0.15 kg/t时,除0.2~0.5 μm和>15 μm夹杂物数量增加外,其余尺寸夹杂物数量与加Ce量为0.1 kg/t时接近,且0.2~1 μm、>5~10 μm和>15~20 μm夹杂物的密度范围均高

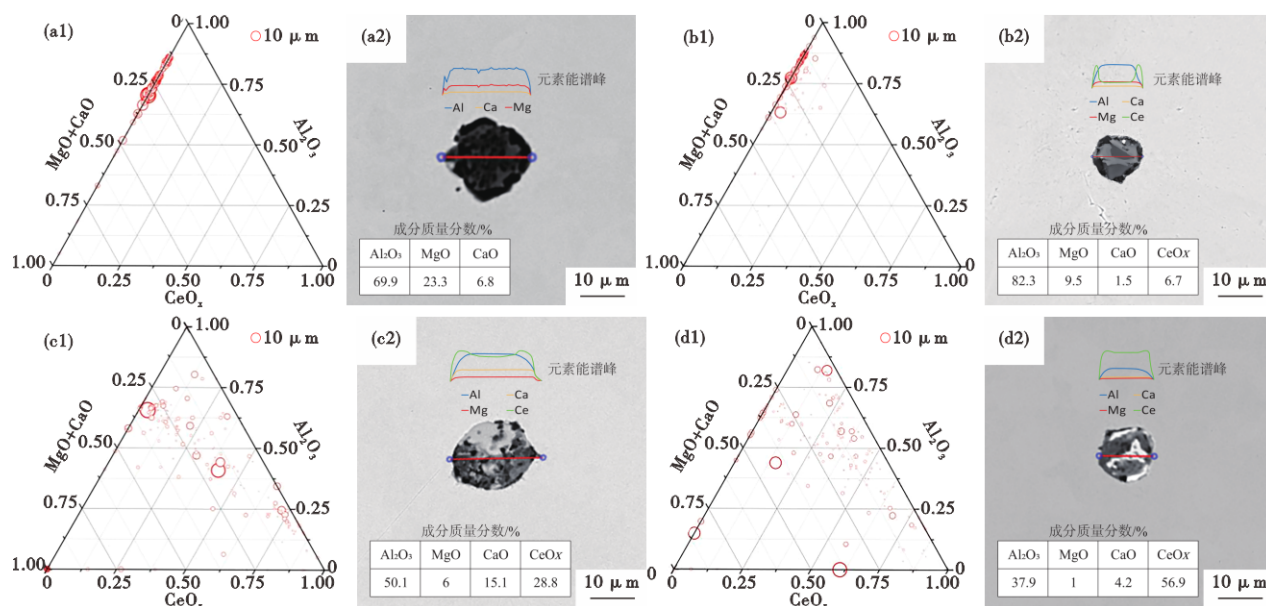


图8 氧化物夹杂成分、元素分布与形态:(a1) 试样M-1夹杂物成分分布,(b1) 试样M-2夹杂物成分分布,(c1) 试样M-3夹杂物成分分布,(d1) 试样M-4夹杂物成分分布,(a2) 试样M-1典型夹杂物形貌,(b2) 试样M-2典型夹杂物形貌,(c2) 试样M-3典型夹杂物形貌,(d2) 试样M-4典型夹杂物形貌

Fig. 8 Distribution of oxide inclusion composition and morphology : (a1) composition of inclusions in M-1, (b1) composition of inclusions in M-2, (c1) composition of inclusions in M-3, (d1) composition of inclusion in M-4, (a2) morphology of typical inclusion in M-1, (b2) morphology of typical inclusion in M-2, (c2) morphology of typical inclusion in M-3, (d2) morphology of typical inclusion in M-4

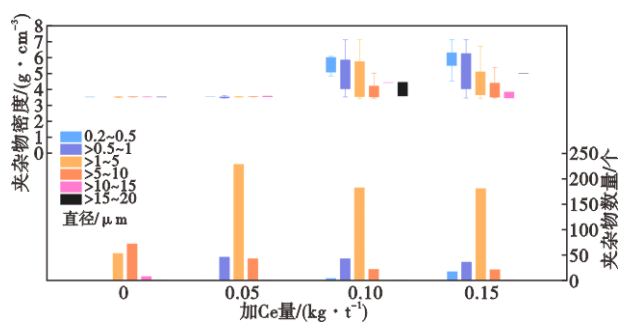


图9 不同尺寸氧化物夹杂的密度和数量分布

Fig. 9 Relationship between density and number of oxide inclusions with different size

于加Ce量为0.1 kg/t时。

由于夹杂物扫描设备的统计下限为0.2 μm,所以钢液中小于0.2 μm的夹杂物数量未统计。加Ce后,钢液中氧化物夹杂表面形成CeO_x层——小于0.2 μm夹杂物加速聚合,所以0.2~5 μm夹杂物的数量明显增加;但0.2~5 μm夹杂物上浮较慢,大部分保留在钢中。而5 μm以上夹杂物加速聚合长大后,上浮较快,所以数量明显减少。同时,随着加Ce量增加,氧化物夹杂的CeO_x层增厚,则密度增加。而加Ce量小于0.1 kg/t时,夹杂物密度对其上浮影响较小,钢中夹杂物总量持续减少。但加Ce量增至

0.15 kg/t时,夹杂物密度偏高,已明显影响其上浮去除,导致钢中残留夹杂物总量增加。

综上所述,随着钢液加Ce量的变化,氧化物夹杂的成分、形态和密度随之变化,进而影响到夹杂物聚合、长大、上浮等行为,最终决定了钢的洁净度。相关结果表明,本研究实验条件下,最佳加Ce量为0.1 kg/t,可作为后续稀土化高洁净钢的开发依据。

5 结论

本研究基于液桥理论与反应热力学,分析了钢中不同种类氧化物夹杂聚合条件,讨论了Ce处理提高钢液洁净度的控制要点,并进行了80 t级Q355钢液Ce处理实验。根据实验结果,本研究进一步讨论了不同加Ce量对氧化物夹杂尺寸、数量、成分、形貌和聚合等行为的影响。Ce对钢液中氧化物夹杂及其行为的具体影响包括:

1) 基于液桥理论计算,氧化物夹杂与钢液的接触角与临界聚合间距成正比。接触角范围在118°~150°之间,直径10 μm夹杂物的 $d_c=0.022\theta-2.33(\mu\text{m})$;为了促进Ce处理钢液中氧化物夹杂聚合,应抑制CeAlO₃生成;

2) 基于反应热力学计算,当Q355钢中 $w[\text{Al}] =$

0.03% 时, 确保 $w[\text{Ce}] > 0.000\ 5\%$, 可以使 Al_2O_3 夹杂表面形成 CeO_x 层, 促进其聚合长大, 加速上浮去除;

3) 80 t 级 Q355 钢液 Ce 处理实验表明, 加 Ce 量小于 0.1 kg/t 时, 随着加 Ce 量的增加, 钢中 $w[\text{T.O}]$ 降

低, 氧化物夹杂尺寸减小且总量减少, 氧化物夹杂表面 CeO_x 层厚度及其密度均增加。当加 Ce 量增至 0.15 kg/t 时, 氧化物夹杂密度偏高, 影响上浮, 导致钢中残留氧化物夹杂总量增加。

参考文献

- [1] Zhang L F, Thomas B G. State of the art in evaluation and control of steel cleanliness [J]. ISIJ International, 2003, 43 (3): 271-291.
- [2] Mao W W, Yu Y C, Zhang L R, et al. Effect of La on inclusion evolution and solidification structure of 40Cr steel [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2025, 32(6): 1678-1690.
- [3] Zhang L F, Ren Y. Introduction of non-metallic inclusions in steels [M]. Handbook of Non-Metallic Inclusions in Steels. Singapore: Springer Nature Singapore, 2025: 1-35.
- [4] 段生朝, 刘珍童, 康 君, 等. 综述: 中间包钢液二次氧化对钢中非金属夹杂物的影响[J]. 金属学报, 2025, 61(10): 1485-1501.
- [5] Pan F, Zhang J, Chen H L, et al. Effects of Rare Earth Metals on Steel Microstructures [J]. Materials, 2016, 9(6): 417.
- [6] Wang J, Wang L Z, Chen C Y, et al. Modification of Al_2O_3 inclusions by cerium in steel: Mechanism at atomic scale and kinetic analysis [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2025, 32(8): 2512-2524.
- [7] Adabavazeh Z, Hwang W S, Su Y H. Effect of adding cerium on microstructure and morphology of Ce-based inclusions formed in low-carbon steel [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 46503.
- [8] Lan F J, Zhuang C L, Li C R, et al. Effect of rare-earth cerium on nonmetallic inclusions in Fe-Mn-C-Al twinning-induced plasticity steel [J]. Steel Research International, 2023, 94: 2200421.
- [9] Liu S, Yang F, Liu L X, et al. Effects of rare earth Ce on TiN inclusion modifications in 20CrMnTi steel under deoxygenation conditions of Si-Ca-Ba alloy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 30: 223-230.
- [10] 罗 钢, 隋亚飞, 刘 彭, 等. La-Ce 稀土对 Q345D 钢夹杂物和冲击性能的影响[J]. 特殊钢, 2024, 45(3): 33-39.
- [11] 邹 涛, 王 鹏, 董艳伍, 等. Ce-Mg 合金加入对 GCr15 轴承钢夹杂物和凝固组织的影响[J]. 特殊钢, 2022, 43(6): 1-7.
- [12] Li Y D, Liu C J, Zhang T S, et al. Liquid inclusions in heat-resistant steel containing rare earth elements [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(2): 956-965.
- [13] 吴翔宇, 董丙成, 王梓菲, 等. La-Ce 对 GCr15 轴承钢中夹杂物的改质效果及机理[J]. 特殊钢, 2024, 45(2): 39-45.
- [14] 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.
- [15] 牟红霞, 姜 江, 赵晓栋, 等. 钢中大尺寸稀土夹杂物的金相和透射电镜观察分析[J]. 稀土, 2008, 29(5): 68-71.
- [16] 孙明双, 李 涛, 范 静. 稀土对无取向硅钢组织与夹杂物的影响[J]. 内蒙古科技大学学报, 2018, 37(4): 349-353.
- [17] Kojola N, Ekerot S, Andersson M, et al. Pilot plant study of nozzle clogging mechanisms during casting of REM treated stainless steels [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2011, 38(1): 1-11.
- [18] Kojola N, Ekerot S, Jönsson P. Pilot plant study of clogging rates in low carbon and stainless steel grades [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2011, 38(2): 81-89.
- [19] Roos E, Karasev A, Jönsson P G. Effect of Si and Ce contents on the nozzle clogging in a REM alloyed stainless steel [J]. Steel Research International, 2015, 86(11): 1279-1288.
- [20] 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.
- [21] Ge Y M, Wang K H. Effect of rare earth Ce on the microstructure and mechanical properties of 34CrNiMo6 steel for wind turbine main shaft [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2019, 2019: 8135253.
- [22] 李春龙, 王云盛, 陈建军, 等. 稀土在洁净 BNbRE 重轨钢中的作用机制[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(5): 670-675.
- [23] 吴海斌. 稀土元素对高锰钢钢液质量的影响[J]. 热加工工艺, 2016, 45(19): 118-119.
- [24] 张立峰. 钢中非金属夹杂物——工业实践 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019: 469.
- [25] Dörmann M, Schmid H J. Simulation of capillary bridges between particles [J]. Procedia Engineering, 2015, 102: 14-23.
- [26] Wang Y G, Liu C J. Agglomeration characteristics of various inclusions in Al-killed molten steel containing rare earth element [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51(6): 2585-2595.
- [27] Triantafyllou G, Angelopoulos G N, Nikolopoulos P. Surface and grain-boundary energies as well as surface mass transport in polycrystalline yttrium oxide [J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(8): 2015-2022.
- [28] Li Y T, Wang J, Wang L Z, et al. Cerium oxide inclusion nucleation mechanism based on classical nucleation theory and two-step nucleation [J]. Journal of Rare Earths, 2024, 42 (4): 793-802.
- [29] Zouvelou N, Mantzouris X, Nikolopoulos P. Surface and grain-boundary energies as well as surface mass transport in polycrystalline CeO_2 [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 495 (1-2): 54-59.
- [30] Ni P Y, Goto H, Nakamoto M, et al. Neural network modelling on contact angles of liquid metals and oxide ceramics [J]. ISIJ International, 2020, 60(8): 1586-1595.