



稀土 Ce 对 20MnTiB 冷镦钢中夹杂物演变的影响

郑安民¹, 樊轩宇², 黄增鑫¹, 毛旺旺², 于彦冲², 张金玲², 王社斌²

(1 山西新泰钢铁有限公司, 介休 032000; 2 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 工业化实验生产不同稀土(Ce)含量的20MnTiB冷镦钢,通过实验观察和热力学计算,研究了在Ca处理的基础上,Ce对20MnTiB冷镦钢生产过程中夹杂物演变的影响。结果表明,经Ce处理后,大尺寸类球状 $Al_2O_3 \cdot MgO \cdot CaO \cdot CaS$ 夹杂物被变质分解为 $1 \mu m$ 左右类球状的 $CeAlO_3 \cdot MgO \cdot CaO \cdot CaS$ 夹杂物, $2 \mu m$ 左右不规则状的该类型夹杂物被变质球化。热轧后,0Ce试样盘条中夹杂物沿轧制方向拉长,夹杂物尺寸更大,形状愈发不规则,此外,还发现长条状MnS夹杂物。而在27Ce试样中,经Ce处理后 $w[S]$ 降低40%,抑制了凝固过程中MnS夹杂物的形成,且经轧制后,盘条中夹杂物小尺寸、类球状的特性并未发生改变。热力学计算结果与实验结果相吻合。Ce处理后,大尺寸、不规则夹杂物的变质分解、小尺寸、不规则夹杂物的变质球化以及MnS夹杂物的消失,避免了在冷镦过程中由于夹杂物不规则形貌引起的应力集中,从而有利于实验钢冷镦性能的提升。研究结果可为进一步开发新型稀土微合金化冷镦钢提供技术和理论支撑。

关键词: 20MnTiB冷镦钢; Ca处理; Ce处理; 夹杂物演变; 热力学计算

DOI:10. 20057/j. 1003-8620. 2024-00138 **中图分类号:**TG142. 1

Effect of Rare Earth Ce on the Evolution of Inclusions in 20MnTiB Cold Heading Steel

Zheng Anmin¹, Fan Xuanyu², Huang Zengxin¹, Mao Wangwang²,
Yu Yanchong², Zhang Jinling², Wang Shebin²

(1 Shanxi Xintai iron and Steel Co., Ltd., Jiexiu 032000, China; 2 College of Materials Science and Engineering, Taiyuan university of technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Industrialized tests were carried out to produce 20MnTiB cold heading steel with different rare earth (Ce) contents, the effect of Ce on the evolution of inclusions during the production of 20MnTiB cold heading steel based on Ca treatment was investigated through experimental observations and thermodynamic calculations. The results show that after Ce treatment, the large-size spheroidal $Al_2O_3 \cdot MgO \cdot CaO \cdot CaS$ inclusions were metamorphosed and decomposed into about $1 \mu m$ spheroidal $CeAlO_3 \cdot MgO \cdot CaO \cdot CaS$ inclusions, and irregular inclusions of this type around $2 \mu m$ were metamorphosed and sphericalized. After hot rolling, the inclusions in the 0Ce specimen wire rod elongated along the rolling direction, the inclusions were larger in size and more irregular in shape, in addition, long strips of MnS inclusions were found. However, in the 27Ce specimen, the S element content was reduced by 40% after Ce treatment, which inhibited the formation of MnS inclusions during the solidification process, and the small-sized, spherical-like characteristics of the inclusions in the wire rods did not change after rolling. The thermodynamic calculations are in agreement with the experimental results. After Ce treatment, the metamorphic decomposition of large-sized and irregular inclusions, the metamorphic spheroidization of small-sized and irregular inclusions, and the disappearance of MnS inclusions avoided the stress concentration caused by the irregular morphology of inclusions in the process of cold heading, which is conducive to the enhancement of the cold heading performance of the test steel and the reduction of the possibility of cold heading cracking. The results can provide technical and theoretical support for the further development of new rare earth microalloyed cold heading steels.

Key Words: 20MnTiB Cold Heading Steel; Ca Treatment; Ce Treatment; Inclusion Evolution; Thermodynamic Calculation

ML20MnTiB冷镦钢作为高强度螺栓用钢的主要材料之一,具有优良的强韧性以及冷变形性能^[1]。此外,由于此钢种淬火变形时开裂倾向小,通过水淬后可得到具有较好综合力学性能的产品。由于

20MnTiB冷镦钢的这些特性,其被广泛应用于海洋船舶、精密仪器等各种领域,同时,随着应用领域的不断扩展,市场对其塑性变形能力提出了更高的要求。而夹杂物的不规则形貌易使冷镦钢在冷镦过

基金项目: 国家自然科学基金(52004180),中国博士后科学基金(2020M683706XB),山西省回国留学人员科研资助项目(2023-080)

作者简介: 郑安民(1979—),男,工程师; **E-mail:**13934097372@139.com; **收稿日期:** 2024-05-28

通信作者: 于彦冲(1985—)男,博士,副教授; **E-mail:**yuyanchong0205@163.com

程中产生应力集中而引发冷镢开裂,从而恶化冷镢性能,因此,可通过变质钢中夹杂物来改善实验钢冷镢性能,让其拥有更加广阔的应用领域^[2-3]。

中国拥有非常丰富的稀土资源,随着冶金领域技术的不断发展,稀土在冶金领域得到了广泛的应用^[4-10]。研究表明,稀土在钢中具有净化钢液、变质夹杂物、细化晶粒和微合金化的作用,能够显著提高钢材的强韧性^[11-12]、耐腐蚀性能^[13-14]、抗疲劳性能^[15-16]、耐热性能^[17]等各种综合力学性能。Wang LJ等^[18]发现,添加Ce后,Al₂O₃·MgO夹杂物被稀土夹杂物包裹,在夹杂物周围形成环状富Ce带,有利于提高弹簧钢的抗疲劳和耐腐蚀性能。Yu Z等^[19]发现经Ce处理后,中锰钢中夹杂物数量减少,夹杂物尺寸<5 μm,尖晶石夹杂物转变为稀土夹杂物;加入Ce后,尖晶石夹杂物中的Mn和Mg首先被Ce取代,尖晶石结构被破坏形成CeAlO₃。当钢中O含量较低时,钢中的S取代夹杂物中的O,CeAlO₃和尖晶石夹杂物转变为Ce₂O₃S。虽然有众多的研究结果已经表明,添加Ce可以变质钢中夹杂物进而改善钢中力学性能,但是目前的研究集中在实验室中Ce对夹杂物影响,与工业化生产相结合的内容较少,且Ce对于20MnTiB冷镢钢中夹杂物的改性机制尚不明确。

因此,为提升20MnTiB冷镢钢的冷镢性能,基于Ce的有益影响,本研究选择工业化生产的20MnTiB冷镢钢作为研究对象,使用场发射扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)等手段研究添加Ce元素对钢中夹杂物演变的影响;同时进行热力学计算以阐明钢中夹杂物的变质过程,并探讨添加Ce元素后夹杂物的生成与演变机理。研究结果可为工业化生产高韧性20MnTiB冷镢钢提供技术与理论支撑。

1 实验材料及方法

在国内某钢厂内工业化试制20MnTiB冷镢钢,其生产工艺为高炉炼铁→100 t转炉→吹氩→120 t LF炉→方坯连铸机→热轧。选择一个浇次的最后

两炉开展对比实验,其中倒数第二炉为空白炉次,其在LF精炼环节首先加入铝丝来完成脱氧,而后加入适量造渣剂,待其将炉内环境调整为还原性气氛后,加入纯钙线,改变钢中的夹杂物形态。在精炼结束后,将钢水送至连铸平台进行浇注,期间要做好保护浇注和控制钢液过热度以便保证连铸工艺顺利进行。在热轧过程中,须保持钢坯轧制温度稳定和均匀,开轧温度为(1 050±20) °C,吐丝温度在(865±15) °C,最终得到φ20 mm的热轧盘条。最后一炉为添加Ce炉次,整个实验中添加Ce前冶炼工艺和化学成分与空白炉次保持一致,仅在LF环节Ca处理后加入30 kg的Al-Ce合金(Ce质量分数30%),软吹2~3 min后将钢包调运至连铸平台进行连铸,在浇注过程做好保护浇注和控制钢液过热度以保证连铸工艺顺行,其中,含Ce炉次的钢液过热度较常规炉次高约25 °C。而后两炉钢进行相同工艺热轧。

实验钢取样节点示意图如图1所示。在实验过程中,采用球拍取样器取常规工艺冶炼炉次的LF进站、Ca处理后、LF出站及中间包钢水样,取得的球拍试样直径35 mm,厚度15 mm,如图2(a)所示。将取得的样品分别标记为S1、S2、S3及S4,而后在其热轧盘条中取样标记为S5。采用球拍取样器取添加Ce炉次LF出站及中间包钢水样,分别标记为H3和H4,Ce炉次在热轧盘条取样标记为H5。

取10 g左右H4样品将其加工为屑状,采用电感耦合等离子体(ICP)质谱法检测其中Ce元素含量。分别在S5及H5样品中取φ5 mm×50 mm的圆柱棒,通过LECO氮氧仪测定N、O含量。C、S元素含量在S5及H5样品中取样制屑后采用红外碳硫仪分析测定。其他元素成分则利用原子发射光谱法测定。最终得到两炉次实验钢的化学成分见表1。

为研究添加Ce对钢中夹杂物变质的影响,使用线切割将S1、S2、S3、S4、H3和H4样品分别加工出一个φ10 mm×15 mm的圆柱型试样,经磨制、抛光后使

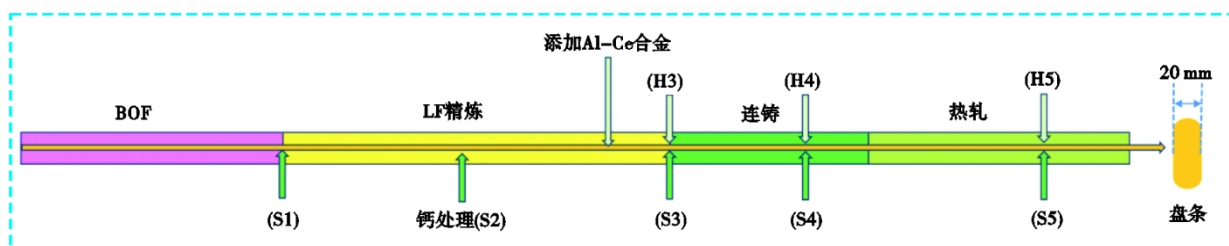


图1 取样节点示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sampling nodes

表1 实验钢化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of sample steels

实验钢	C	Si	Mn	P	S	O	N	Als	Ca	Ti	B	Cr	Ce
0Ce	0.2	0.26	1.43	0.016	0.005	0.000 8	0.004 8	0.040	0.002 1	0.049	0.002 1	0.018	0
27Ce	0.2	0.25	1.38	0.015	0.003	0.000 7	0.005 3	0.041	0.001 9	0.049	0.001 9	0.016	0.002 7

用Zeiss Sigma 300型场发射扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)分别对样品中夹杂物进行观察和表征。S5和H5样品则垂直于轧制方向切割出 $\phi 10\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ 的圆柱型试样,将其纵向剖开,磨制抛光后对纵截面夹杂物进行观测分析。样品取样示意图如图2所示。

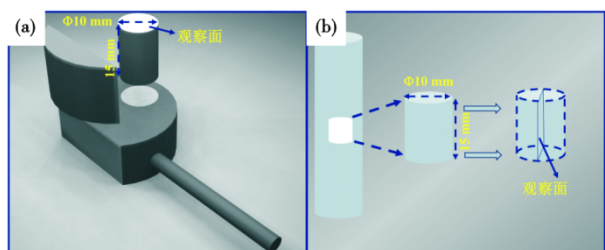


图2 样品取样示意图(mm): (a)钢水样取样, (b)热轧盘条取样

Fig. 2 Schematic diagram of sample sampling: (a) sampling of steel water samples, (b) sampling of hot rolled wire rods

2 实验结果与分析

2.1 流程中的夹杂物

2.1.1 LF进站

在0Ce试样中,LF进站钢中典型夹杂物的SEM形貌及EDS分析结果,如图3所示。可见,夹杂物主要为 $2\ \mu\text{m}$ 左右不规则状 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}\cdot\text{MnS}$ 类复合夹杂物,如图3(a)和(b)所示,此外,还发现个别大尺

寸、团簇状 Al_2O_3 夹杂物,如图3中(c)所示。

LF进站时采用铝强脱氧,钢液中产生了大量 Al_2O_3 夹杂物。经底吹氩气搅拌后,钢液中大部分夹杂物可上浮进入炉渣而排除,但仍不可避免残留少量大尺寸、团簇状 Al_2O_3 夹杂物。随精炼过程进行,炉渣或者炉衬耐材中的 MgO 被钢中酸熔铝还原生成 $[\text{Mg}]$ 进入钢液, $[\text{Mg}]$ 进一步与 Al_2O_3 夹杂物反应生成 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 存留在钢液中。另外,钢液中 $[\text{S}]$ 、 $[\text{Mn}]$ 含量较高,在凝固过程中 $[\text{S}]$ 与 $[\text{Mn}]$ 结合生成 MnS ,进而附着在 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面,从而形成如图3中(a)和(b)所示的夹杂物。

2.1.2 Ca处理后

Ca处理后钢中典型夹杂物的形貌及EDS分析结果,如图4所示。可见,经Ca处理后,钢中夹杂物主要为 $2\ \mu\text{m}$ 左右形状不规则的 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{CaS}$ 类复合夹杂物,如图4(a)、(b)所示,此外,还发现少量尺寸约 $14\ \mu\text{m}$ 的球状 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{CaS}$ 类复合夹杂物,如图4(c)所示。

经Ca处理后,钢中夹杂物成分、尺寸及形貌均发生显著变化。钢液溶解的 $[\text{Ca}]$ 与钢液中的 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 发生反应,生成了 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}\cdot\text{CaO}$ 类夹杂物,说明Ca处理将高熔点的 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物变质为低熔点的钙铝酸盐类夹杂物,可有效避免水口结瘤。同时,钢液中的 $[\text{Ca}]$ 还可以优先与S结合生成 CaS ,抑制凝固过程中 MnS 夹杂物的析出。之后,在

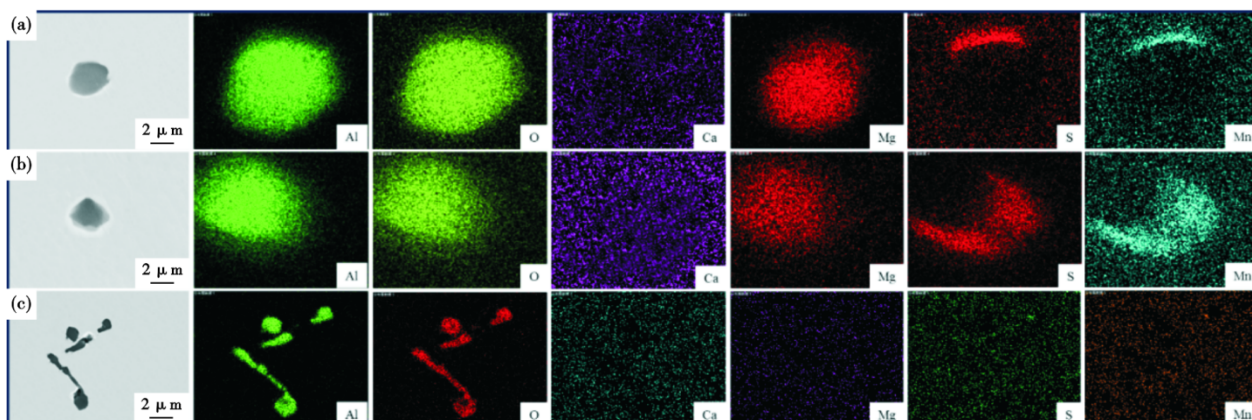


图3 LF进站钢中典型夹杂物SEM形貌及EDS分析

Fig. 3 SEM morphology and EDS analysis of typical inclusions in steel after LF inbound

凝固过程时, CaS 夹杂物附着在 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO}$ 类夹杂物表面析出, 从而形成如图 4 中(a)和(b)所示的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类复合夹杂物。此外, 钢液中溶解的 $[\text{Mg}]$ 和 $[\text{Ca}]$ 还会与钢液中残存的大尺寸团簇状 Al_2O_3 夹杂物反应, 在凝固过程中, 因 CaS 附着生成大尺寸、球状的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类夹杂物, 如图 4(c) 所示。

2.1.2 LF 出站

LF 出站时, 0Ce 和 27Ce 试样中典型夹杂物 SEM 形貌及 EDS 分析如图 5 所示。其中, 图 5(a)、(b)、(c) 为 0Ce 试样中典型夹杂物, 可见, 钢中夹杂物主要为 $2 \mu\text{m}$ 左右形状不规则的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类复合夹杂物, 存在极少量 $20 \mu\text{m}$ 左右类球状 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaS}$ 类复合夹杂物。图 5(d)、(e)、(f) 为 27Ce 试样中典型夹杂物, 可见, 钢中夹杂物基本为 $1 \mu\text{m}$ 左右类球状 $\text{CeAlO}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类复合夹杂物。

LF 出站与 Ca 处理间隔时间较短, 因此, 0Ce 试样中 LF 出站时夹杂物与 Ca 处理工序中夹杂物相似, 多为 $2 \mu\text{m}$ 左右形状不规则的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类复合夹杂物, 如图 5(a)、(b) 所示。图 5(c) 所示的夹杂物主要是由于钢液中大尺寸 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 类夹杂物经 Ca 处理后改性为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO}$ 类夹杂物, 而后与凝固过程中析出的 CaS 夹杂物结合形成。但由于经 Ca 处理后, $[\text{Ca}]$ 的加入会将 $[\text{Mg}]$ 从 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 中还原出来, 使得相较于 Ca 处理后, LF 出站时夹杂物中 MgO 含量会有一定程度的降低。

在 27Ce 试样中, 相较于 Ca 处理后夹杂物, LF 出

站时, 如图 4 中(c) 所示的大尺寸类球状的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类复合夹杂物被变质分解为 $1 \mu\text{m}$ 左右类球状的 $\text{CeAlO}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类复合夹杂物; 同时, 图 4 中(a)和(b)所示的 $2 \mu\text{m}$ 左右不规则状的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类复合夹杂物变质为 $1 \mu\text{m}$ 类球状 $\text{CeAlO}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类夹杂物, 如图 5(d)、(e)、(f) 所示。此结果表明, 添加 Ce 后, 钢液中大尺寸夹杂物被分解, 小尺寸夹杂物更为细小且形状愈发趋于圆润。此外, 还可以发现 27Ce 试样 LF 出站时的夹杂物中 MgO 含量相较于 Ca 处理后也有一定程度下降, 这与 0Ce 试样规律相似。

2.1.3 中间包

0Ce 和 27Ce 试样中间包中典型夹杂物的 SEM 形貌及 EDS 分析结果如图 6 所示。其中, 图 6 中(a)、(b)、(c) 为 0Ce 试样中典型夹杂物, 可见, 中间包夹杂物多为 $2 \mu\text{m}$ 左右形状不规则 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类复合夹杂物, 同时, 还存在极少量 $10 \mu\text{m}$ 左右类球状 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类复合夹杂物。图 6 中(d)、(e)、(f) 为 27Ce 试样中典型夹杂物, 可见, 中间包中典型夹杂物依然为 $1 \mu\text{m}$ 左右类球状 $\text{CeAlO}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类复合夹杂物。

在 0Ce 试样中, 随着冶炼流程进行, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ 中的 $[\text{Mg}]$ 不断被钢液中 $[\text{Ca}]$ 还原出来, 因此, 夹杂物中的 MgO 含量在不断减少直至消失, 由此形成如图 6(a)、(b)、(c) 所示的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类夹杂物; 同时 27Ce 试样中 MgO 含量亦有相似变化。此外, 添加 Ce 后, 可将空白炉次中存在那些大尺寸夹杂物分解为小尺寸夹杂物, 且夹杂物进一步细化、形状更

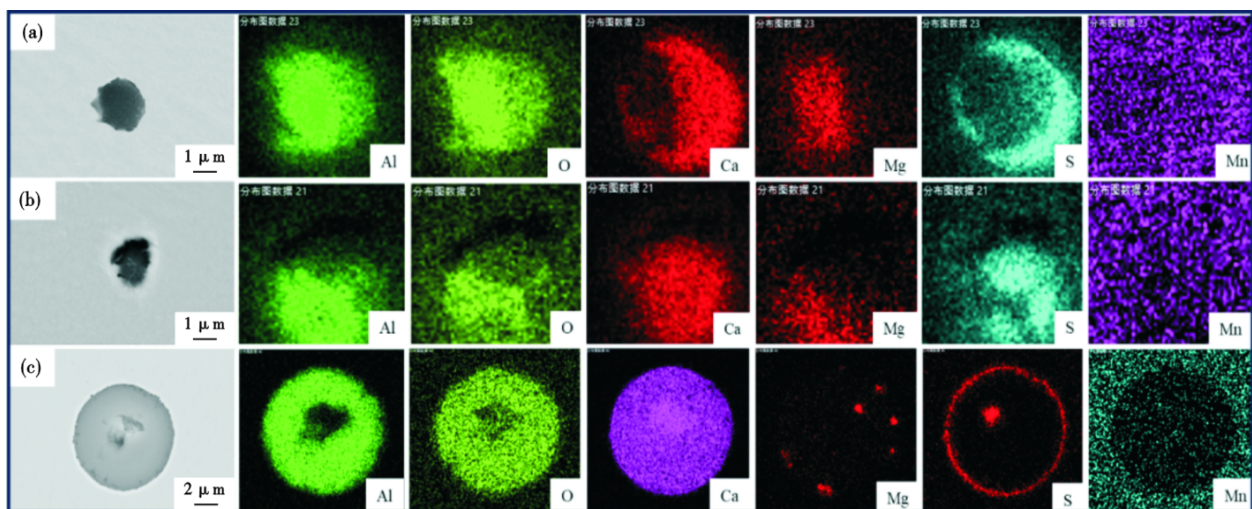


图 4 Ca 处理后钢中典型夹杂物 SEM 形貌及 EDS 分析

Fig. 4 SEM morphology and EDS analysis of typical inclusions in steel after Ca-treated

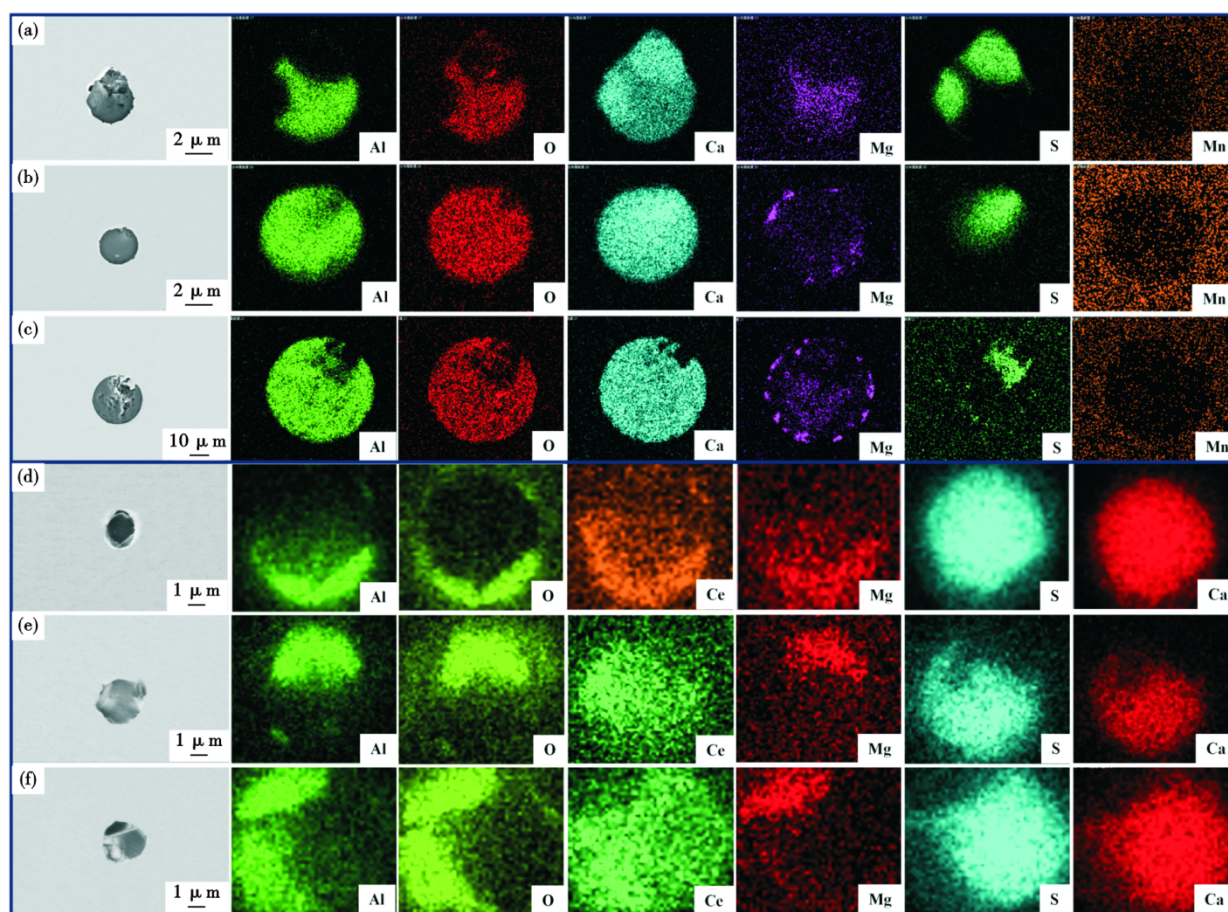


图5 LF出站钢中典型夹杂物SEM形貌及EDS分析:(a)~(c) 0Ce;(d)~(f) 27Ce

Fig. 5 SEM morphology and EDS analysis of typical inclusions in LF outbound steel: (a) – (c) 0Ce; (d) – (f) 27Ce

加趋于类球状。

2.1.4 热轧盘条

0Ce和27Ce试样热轧盘条纵截面典型夹杂物的形貌及EDS分析,如图7所示。在0Ce试样中,盘条中夹杂物主要为 $3\ \mu\text{m}$ 左右不规则状的 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}\cdot\text{CaS}$ 类复合夹杂物,如图7(a)、(b)所示,同时,存在少量 $10\ \mu\text{m}$ 左右长条状MnS类夹杂物以及个别 $20\ \mu\text{m}$ 左右长条状 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}\cdot\text{CaS}$ 类复合夹杂物;27Ce试样盘条中夹杂物主要为 $1\ \mu\text{m}$ 左右、类球状的 $\text{CeAlO}_3\cdot\text{CaO}\cdot\text{CaS}$ 类复合夹杂物。

0Ce试样中,热轧盘条中夹杂物的类型、尺寸及形貌较中间包均有了较大变化。中间包阶段由于钢液中[Ca]含量较高,MnS夹杂物的析出过程被抑制;而在铸坯凝固过程中,由于温度的降低,钢液中[S]偏析造成部分区域[S]浓度升高,其与钢液中的[Mn]结合形成MnS在凝固过程中析出,因此,在盘条中发现了少量如图7中(d)所示的MnS夹杂物。此外,热轧盘条中夹杂物均有沿轧制方向拉长的趋势,因此,相较于中间包,热轧盘条中夹杂物的尺寸

更大,形状愈发不规则。27Ce试样中,添加Ce后,钢液中S含量相对于空白炉次试样降低了40%,较低的S含量抑制了凝固过程中MnS夹杂物形成,因此,在27Ce试样中未发现长条状MnS夹杂物的存在。此外,在27Ce试样中,相较于中间包,热轧盘条中夹杂物的尺寸及形貌均未发生明显改变,此结果表明,热轧工序并未改变含Ce类夹杂物尺寸较小、形状类球状的特性。

综合所述,经Ce在钢液中的变质作用,空白盘条中原来的大尺寸、长条状 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}\cdot\text{CaS}$ 类复合夹杂物转换成小尺寸、类球状的 $\text{CeAlO}_3\cdot\text{CaO}\cdot\text{CaS}$ 类复合夹杂物,且使MnS夹杂物消失。小尺寸、类球状的含Ce夹杂物在热轧过程中形态、尺寸不发生变化,此类夹杂物对提升冷镦钢的冷镦性能和冲击性能有重要的影响^[20-23]。

2.2 夹杂物成分、尺寸和数量变化

将试样中复合夹杂物成分投影到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ 及 $\text{CeAlO}_3\text{-MgO-CaO}$ 三元相图上,具体如图8所示。LF进站时,钢中夹杂物成分以 Al_2O_3 和MgO为

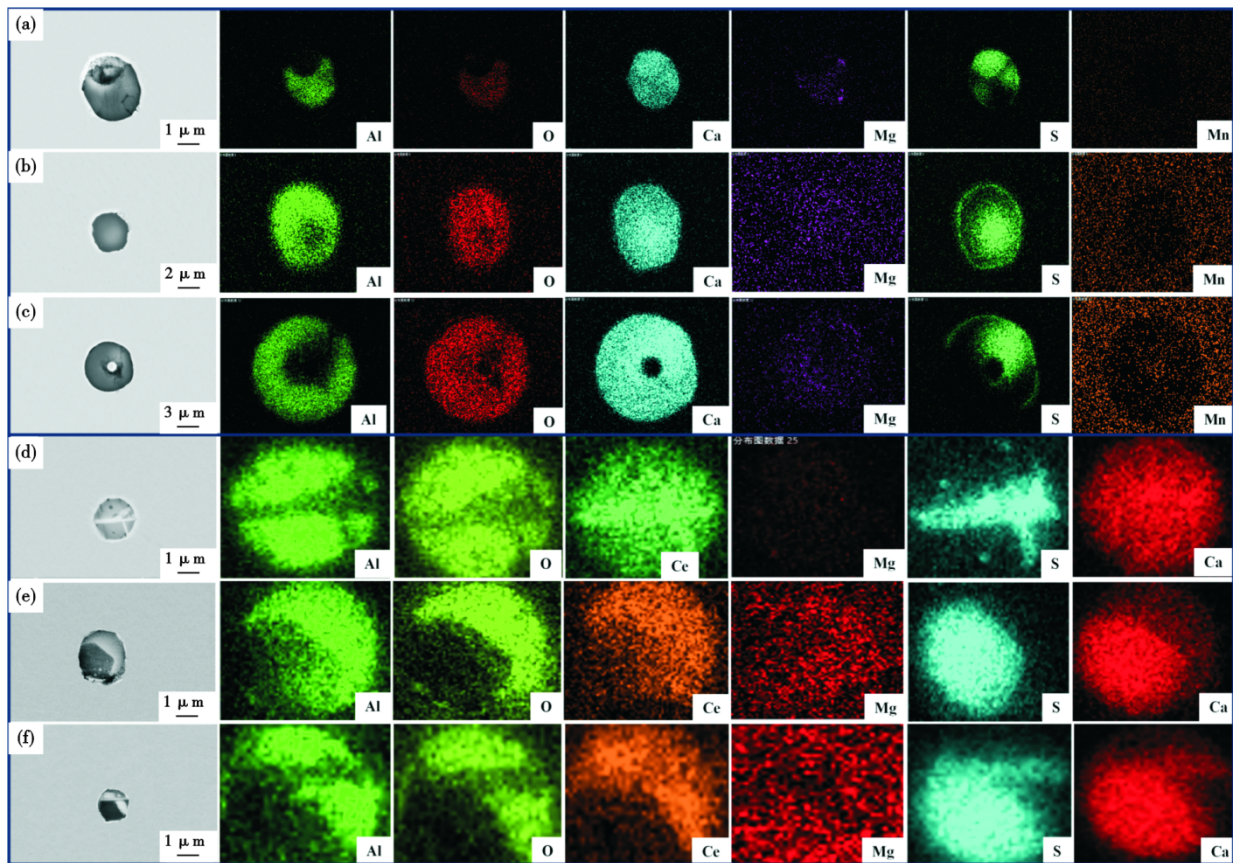


图 6 中间包中典型夹杂物 SEM 形貌及 EDS 分析: (a) ~ (c) 0Ce; (d) ~ (f) 27Ce

Fig. 6 SEM morphology and EDS analysis of typical inclusions in the tundish : (a) ~ (c) 0Ce; (d) ~ (f) 27Ce

主,质量分数分别为 60.8% 和 39.1%,此时,夹杂物中 CaO 含量几乎为零。钙处理后,夹杂物中 $w[\text{CaO}]$ 为 31.01%, $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 降低至 52.67%, $w[\text{MgO}]$ 降低至 16.32%。随冶炼过程进行, Al_2O_3 和 MgO 质量分数持续下降,直至热轧后,热轧盘条的夹杂物中 $w[\text{CaO}]$ 为 61.6%, $w[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 和 $w[\text{MgO}]$ 分别为 36.3% 和 2.1%。Ca 处理后, MgO 质量分数下降明显,这说明 Ca 主要通过还原 MgO 从而形成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ 类复合夹杂物。

添加 Ce 后, Ce 迅速与 Al_2O_3 进行反应形成了 CeAlO_3 , 在 LF 出站时夹杂物中 $w[\text{CeAlO}_3]$ 为 57.8%, $w[\text{CaO}]$ 和 $w[\text{MgO}]$ 分别为 26.3% 和 15.9%。在后续冶炼过程中, CeAlO_3 的质量分数持续上升, CaO 和 MgO 质量分数持续下降。热轧盘条夹杂物中 $w[\text{CeAlO}_3]$ 为 73.9%, $w[\text{CaO}]$ 和 $w[\text{MgO}]$ 分别为 24.3% 和 1.8%。

各取样节点钢中夹杂物的数量、尺寸分布和平均直径结果,如图 9 所示。由图 9 可知,相较于 LF 进站, Ca 处理后钢中尺寸 $\geq 3 \mu\text{m}$ 夹杂物由 3.8% 降低至 1.9%, 2~3 μm 的夹杂物占比同样有所下降,由 8.3%

减小至 3.6%。LF 出站时, 0Ce 试样中, 尺寸 $\geq 3 \mu\text{m}$ 左右夹杂物占比有所增加, 2~3 μm 夹杂物占比增加显著, 增加至 10.3%; 这可能是由于 LF 出站前软吹导致夹杂物团聚所致。然而 LF 出站时, 27Ce 试样中尺寸 $\geq 3 \mu\text{m}$ 夹杂物相较于 Ca 处理后再度下降, 下降至 0.5%, 且 2~3 μm 夹杂物占比变化不大。但相较于 0Ce 出站试样, 27Ce 试样中 2~3 μm 夹杂物占比增加, 夹杂物细化效果显著, 这主要是由于含 Ce 夹杂物不容易团聚。中间包中, 0Ce 试样中尺寸 $\geq 3 \mu\text{m}$ 的夹杂物再度增加, 增加至 4%, 且 2~3 μm 夹杂物占比同时增加至 15.3%, 而 27Ce 试样中尺寸 $\geq 3 \mu\text{m}$ 夹杂物占比进一步减小, 降低至 0.3%。0Ce 热轧盘条试样中尺寸 $\geq 3 \mu\text{m}$ 夹杂物增加至 5.56%, 而 2~3 μm 夹杂物占比增加至 21.79%, 这主要是由于夹杂物在轧制过程中发生变形的原因。而 27Ce 试样热轧盘条中夹杂物尺寸 $\geq 3 \mu\text{m}$ 夹杂物消失, 2~3 μm 夹杂物占比进一步降低至 3.7%。

此外, 经 Ca 处理后, 0Ce 试样中夹杂物平均直径减小; LF 出站到热轧盘条阶段, 均呈现增加趋势, 这可能是由于 LF 出站前软吹导致夹杂物团聚所致,

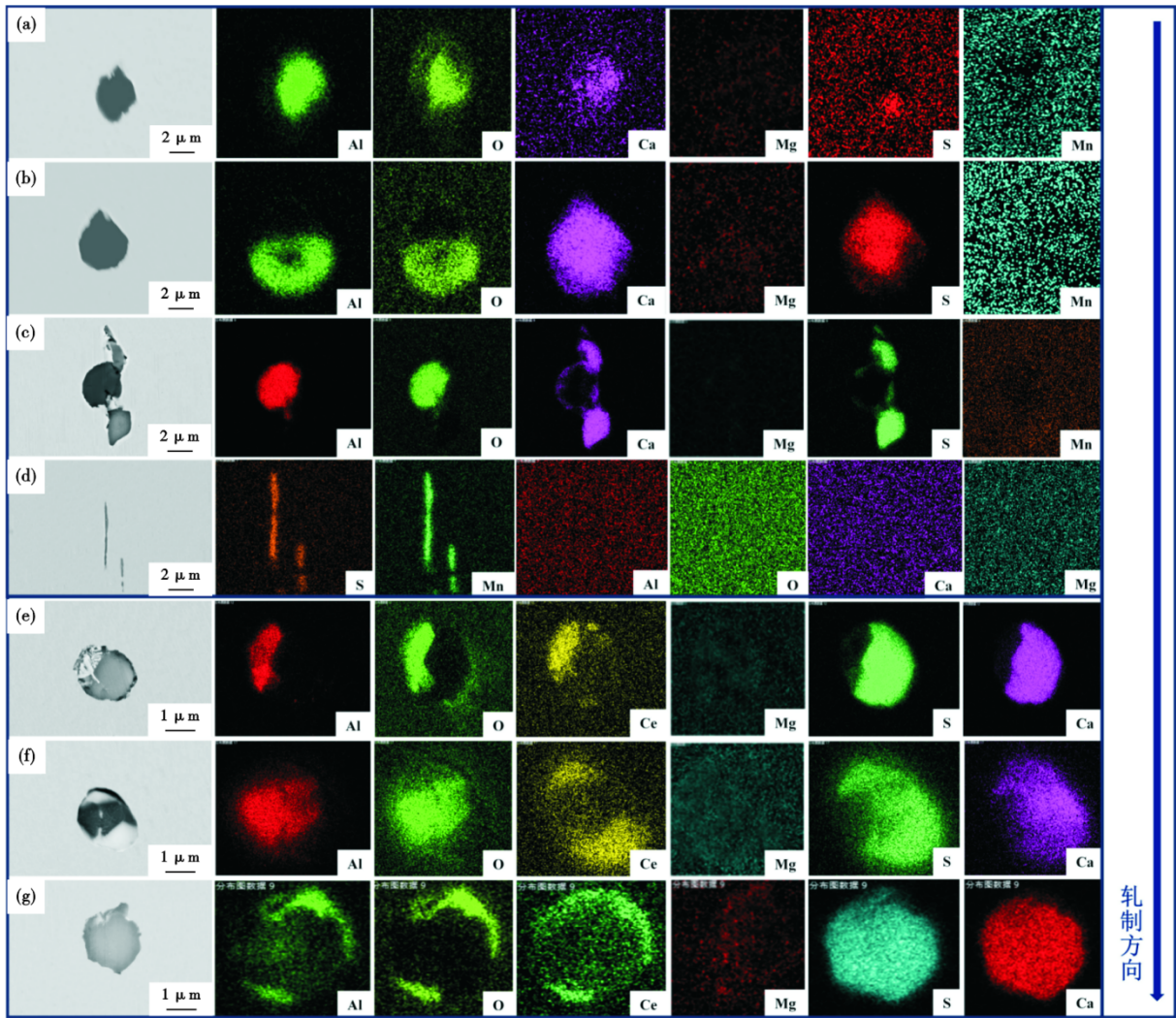


图 7 热轧盘条纵截面中典型夹杂物 SEM 形貌及 EDS 分析: (a) ~ (d) 0Ce; (e) ~ (g) 27Ce

Fig. 7 SEM morphology and EDS analysis of typical inclusions in the longitudinal section of hot rolled wire rod: (a) - (d) 0Ce; (e) - (g) 27Ce

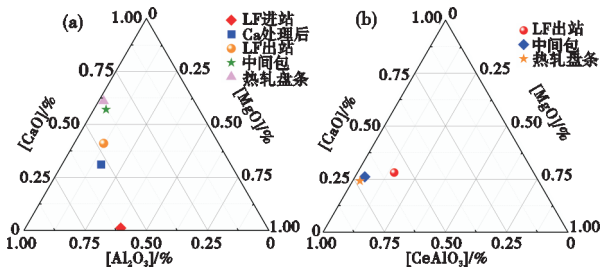


图 8 夹杂物成分分布: (a) 0Ce, (b) 27Ce

Fig. 8 Composition distribution of inclusions: (a) 0Ce, (b) 27Ce

造成钢中夹杂物平均直径有所增加。然而, 27Ce 试样中夹杂物平均直径呈现一路减小趋势, 说明添加 Ce 对钢中夹杂物有显著的细化作用。此外, 由于软吹使夹杂物上浮排出, 钢液洁净度提高, 使得 0Ce 和 27Ce 试样中夹杂物数量随流程变化呈现一路降低

的趋势, 但 27Ce 试样中夹杂物数量较 0Ce 试样略有增加, 一方面可能是由于含 Ce 类夹杂物密度较大, 不能充分上浮; 另一方面可能是由于 Ce 将大尺寸夹杂物细化为若干的小尺寸夹杂物, 使得非金属夹杂物数量增多。综合上述 0Ce 和 27Ce 试样各流程中夹杂物尺寸对比, 充分说明添加 Ce 对钢中夹杂物有显著的细化作用。

3 讨论

3.1 Ce 处理对夹杂物改性的影响

添加 Ce 后, Ce 在钢中可能以 CeO 、 Ce_2O_3 、 Ce_2O_2S 、 $CeAlO_3$ 、 CeS 、 Ce_2S_3 及 Ce_3S_4 等化合物的形式存在, 它们的标准生成吉布斯自由能见表 2^[24]。由于本研究为工业化生产实验, 在添加 Ce 炉次选取中间包温度 1 826 K 作为热力学计算温度, 计算了钢液

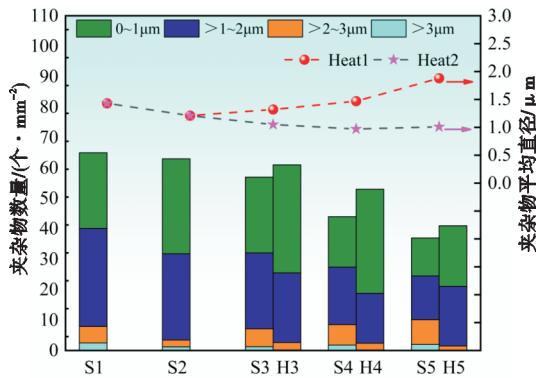


图9 钢中夹杂物数量、尺寸分布及平均直径的变化

Fig. 9 Changes in the number, size distribution, and average diameter of inclusions

表2 钢中含Ce夹杂物生成标准自由能

Table 2 Standard free energies for the generation of Ce-containing inclusions in steel

化学反应式	$\Delta G^\theta / (J \cdot mol^{-1})$	$\Delta G^\theta (1873K) / (J \cdot mol^{-1})$
$[Ce] + 2[O] = CeO_2(s)$	$-852720 + 249.96T$	-384 544.92
$[Ce] + 3/2[O] = 1/2Ce_2O_3(s)$	$-715100 + 179.5T$	-378 896.5
$[Ce] + [S] = CeS(s)$	$-394428 + 121T$	-167 795
$[Ce] + 3/2[S] = 1/2Ce_2S_3(s)$	$-536950 + 163T$	-231 651
$[Ce] + 4/3[S] = 1/3Ce_3S_4(s)$	$-498147 + 146.3T$	-224 127.1
$[Ce] + [O] + 1/2[S] = 1/2Ce_2O_2S(s)$	$-675700 + 165.5T$	-365 718.5
$[Ce] + 3[O] + [Al] = CeAlO_3(s)$	$-1366460 + 364.3T$	-684 126.1

中各种含Ce夹杂物的析出顺序。

上述表格所列的反应式都可用式(1)表示。

$$[Ce] + \frac{M}{N}[F] = \frac{1}{N}C_e F_M(s) \quad (1)$$

根据化学反应等温方程式得出吉布斯自由能 ΔG , 见式(2)。

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln K \quad (2)$$

式中, ΔG 为吉布斯自由能, ΔG^θ 为标准生成吉布斯自由能, R 为气体常数 ($8.314 J / (mol \cdot K)$), T 为热力学温度, K 为平衡常数。

其中 K 值定义见式(3)。

$$K = \frac{\text{生成物活度积}}{\text{反应物活度积}} = \frac{\alpha(C_e F_M)^{\frac{1}{N}}}{\alpha_{Ce} \times (\alpha_F)^{\frac{M}{N}}} \quad (3)$$

以质量分数 1% 为标准状态, 定义任意组分 i 的活度 α_i , 见式(4)。

$$\alpha_i = f_i \omega_i \quad (4)$$

式中, α_i 为组分 i 的活度, f_i 为活度系数, ω_i 代表钢液中组分 i 的质量分数。

$$\log f_i = \sum_j^n e_{ij}^j \times \omega_j \quad (5)$$

式中, e_{ij} 为元素 j 对溶质 i 的活度相互作用系数, ω_j 代表了钢液中组分 j 的质量分数。

以 1 mol Ce 为标准, 计算出 1 826 K 温度下钢液中含 Ce 夹杂物的生成吉布斯自由能, 从而判断反应发生的可能性。1 873 K 时钢液中的有关各元素的活度相互作用系数见表 3^[25-27]。而根据公式 $T_1 e_{T1} = T_2 e_{T2}$, 可以计算出 1 826 K 温度下各元素的活度相互作用系数, 计算结果见表 4。

而后根据式(4)及(5)计算得出 S、O、Ce、Al 各元素的活度及活度系数, 计算结果见表 5。

将表 5 所得的计算结果代入到式(2)、(3)中, 计算 1 826 K 时 Ce 类夹杂物的吉布斯自由能, 计算结果见表 6。

表 6 计算所得的吉布斯自由能的大小代表了钢中含 Ce 夹杂物在 1 826 K 时的析出顺序, 将从表 6

表3 1873 K 时钢液中有关各元素的活度相互作用系数

Table 3 Activity interaction coefficients for the elements of interest in the molten steel at 1 873 K

元素	C	Si	Mn	S	P	Al	O	Ce	N
Ce	-0.007	-	0.130	-8.360	1.770	-2.250	-5.03	-0.003	-6.612
O	-0.045	-0.131 0	-0.021	-0.133	-0.070	-0.200	-0.20	-0.570	0.057
S	0.110	0.063 0	-0.026	-0.028	0.029	-0.270	-0.27	1.910	0.010
Al	0.091	0.005 6	-0.035	0.030	0.033	0.045	-6.60	-0.430	-0.058

表4 1826 K 时钢液中有关各元素的活度相互作用系数

Table 4 Activity interaction coefficients for the elements of interest in the molten steel at 1 826 K

元素	C	Si	Mn	S	P	Al	O	Ce	N
Ce	-0.007	-	0.144	-8.569	1.814	-2.306	-5.030	-0.003	-6.777
O	-0.046	-0.134	-0.022	-0.136	-0.072	-0.205	-0.200	-0.584	0.058
S	0.113	0.065	-0.027	-0.029	0.030	-0.270	-0.278	1.958	0.010
Al	0.093	0.006	-0.036	0.031	0.034	0.047	-6.765	-0.441	-0.059

表 5 1 826 K 时钢液中有关各元素的相关活度计算结果
Table 5 Calculation results of the relevant activities of the elements concerned in the molten steel at 1 826 K

参数	S	O	Ce	Al
α	0.003 02	0.000 58	0.003 13	0.037 97
$\lg f$	-0.004 0	-0.084 3	0.064 8	-0.033 3

表 6 1 826 K 时钢中含 Ce 夹杂物生成标准自由能
Table 6 Standard free energies for the generation of Ce-containing inclusions in steel at 1 826 K

化学反应式	$\Delta G^\theta / (J \cdot mol^{-1})$	$\Delta G^\theta (1873 K) / (J \cdot mol^{-1})$
$[Ce]+2[O]=CeO_2(s)$	$-852720 + 249.96T$	-82 468.63
$[Ce]+3/2[O]=1/2Ce_2O_3(s)$	$-715100 + 179.5T$	-130 078.02
$[Ce]+[S]=CeS(s)$	$-394428 + 121T$	2 154.55
$[Ce]+3/2[S]=1/2Ce_2S_3(s)$	$-536950 + 163T$	-19 630.53
$[Ce]+4/3[S]=1/3Ce_3S_4(s)$	$-498147 + 146.3T$	7 395.31
$[Ce]+[O]+1/2[S]=1/2Ce_2O_2S(s)$	$-675700 + 165.5T$	-128 766.52
$[Ce]+3[O]+[Al]=CeAlO_3(s)$	$-1366460 + 364.3T$	-224 627.33

中得到的计算结果绘制成不同 Ce 含量和不同温度下各种含 Ce 夹杂物的吉布斯自由能变化图,如图 10 所示。从图 10(a)中可以看出,1826 K 时,含 Ce 夹杂物的析出顺序受 Ce 含量的影响较小,析出顺序为 $CeAlO_3 > Ce_2O_3 > Ce_2O_2S > CeO_2 > Ce_2S_3 > CeS > Ce_3S_4$ 。当 Ce 含量为 0.002 7% 时,由图 10(b)可知,含 Ce 夹杂物析出顺序随温度的变化较大,然而 $CeAlO_3$ 的吉布斯自由能始终保持最低。由此判断在本实验条件下,最有可能生成的夹杂物为 $CeAlO_3$,这与上述的 SEM 及 EDS 分析所得结果相符合。

3.2 夹杂物的形成和演变机制

由上述实验结果以及热力学计算可知,Ca 处理及 Ce 处理对夹杂物均有明显的改性效果。为明晰 Ca 处理和 Ce 处理对夹杂物的变质机理,根据实验结果构建了夹杂物的形成与演变机理示意图,如图 11 所示。

在 LF 进站时,经铝强脱氧后钢液中 Al 含量较高,炉渣或者炉衬中的 MgO 会被钢中的酸熔铝还原生成 $[Mg]$ 进入钢液, $[Mg]$ 进一步与 Al_2O_3 夹杂物反应生成 $MgO \cdot Al_2O_3$,此外,还存在少量未及时上浮出去的团簇状 Al_2O_3 夹杂物。

经 Ca 处理后,一方面,钢液中溶解的 $[Ca]$ 与钢液中的 $MgO \cdot Al_2O_3$ 发生反应,生成了 $Al_2O_3 \cdot MgO \cdot CaO$ 类夹杂物,而后在凝固过程中由于温度降低,S 元素与 Ca 元素相结合 CaS 覆盖于已形成的 $Al_2O_3 \cdot MgO \cdot CaO$ 复合夹杂物周边;另一方面,钢液中溶解的 $[Ca]$ 与 $[Mg]$ 和残存的大尺寸团簇状 Al_2O_3 夹杂物反应,凝固过程时经 CaS 附着生成了大尺寸、球状的 $Al_2O_3 \cdot MgO \cdot CaO \cdot CaS$ 类夹杂物。

在 Ca 处理工艺节点后添加 Ce 元素,此时,随冶炼流程进行,0Ce 和 27Ce 试样中夹杂物变化趋势开始有所差异。在 0Ce 试样中,随流程进行直至中间包, $Al_2O_3 \cdot MgO$ 夹杂物中的 $[Mg]$ 不断被 $[Ca]$ 还原,使得夹杂物中 MgO 含量不断减少直至消失,因此,中间包和热轧盘条中夹杂物多为 $Al_2O_3 \cdot CaO \cdot CaS$ 类复合夹杂物。

在 27Ce 试样中, MgO 含量变化趋势与 0Ce 试样一致,但添加 Ce 后,一方面,可将 Ca 处理后不规则状 $Al_2O_3 \cdot MgO \cdot CaO \cdot CaS$ 类夹杂物变质为小尺寸、类球状的 $CeAlO_3 \cdot MgO \cdot CaO \cdot CaS$ 类复合夹杂物,从而避免大尺寸、不规则夹杂物对热轧盘条冲击韧性的

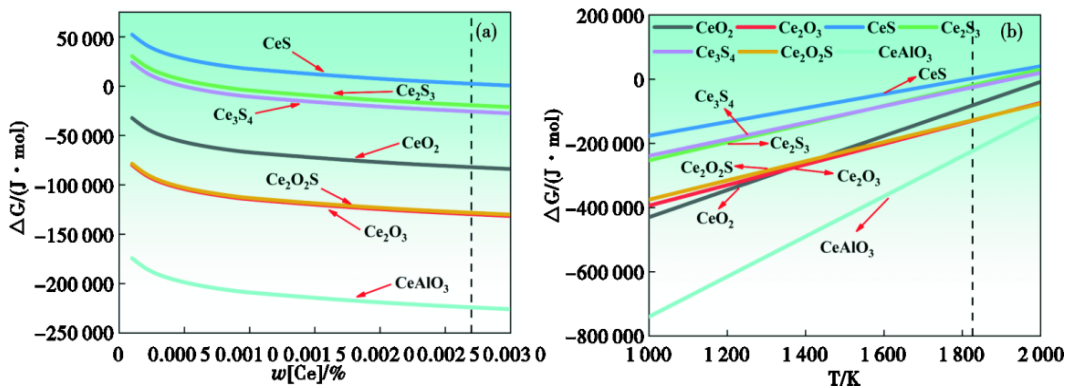


图 10 (a)不同 Ce 含量夹杂物的吉布斯自由能(1 826 K), (b)不同 Ce 含量夹杂物随温度变化的生成吉布斯自由能(0.002 7% Ce)
Fig. 10 (a) Gibbs free energy of inclusions with different Ce contents (1 826 K), (b) Generated Gibbs free energy with temperature for inclusions with different Ce contents (0.002 7% Ce)

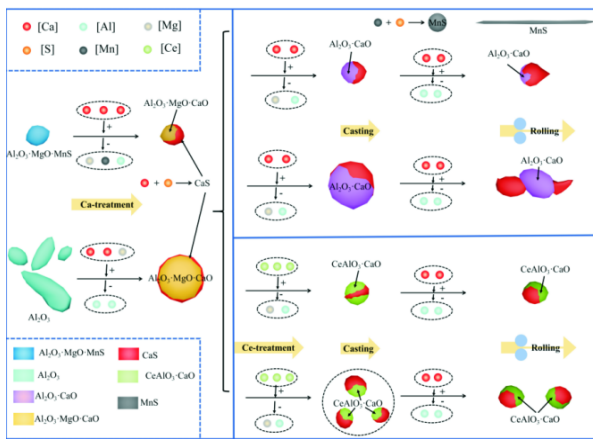


图 11 钢中夹杂物形成与演变机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of the formation and evolution mechanism of inclusions in steel

影响。另一方面,添加 Ce 后,钢液中 S 含量降低了 40%,较低的 S 含量抑制了凝固过程中 MnS 夹杂物形成,因此,在 27Ce 试样中未发现长条状 MnS 夹杂物,从而避免了 MnS 夹杂物对于热轧盘条冲击韧性的影响。

4 结论

研究了 20MnTiB 冷镦钢在 LF 精炼末期在 Ca 处

理后添加 Ce 对整个生产过程中夹杂物演变的影响,通过实验检测和热力学计算,分析了 Ca 处理及 Ce 处理对于钢中夹杂物的变质过程与演变机理,从而得出以下结论。

(1) Ce 处理可将大尺寸 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类复合夹杂物变质分解为小尺寸、类球状的 $\text{CeAlO}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类夹杂物,避免大尺寸、不规则状夹杂物对于盘条冲击韧性的影响,提升盘条冷镦性能。

(2) 添加 Ce 后,热轧盘条中 MnS 夹杂物和 $20 \mu\text{m}$ 左右不规则状 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类夹杂物消失; $3 \mu\text{m}$ 左右不规则状的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类夹杂物变质为 $1 \mu\text{m}$ 左右类球状的 $\text{CeAlO}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$ 类夹杂物。

(3) 0Ce 试样中夹杂物平均直径经 Ca 处理后减小,而在 LF 出站之后,呈现增加趋势,同时夹杂物的数量随流程变化持续降低。27Ce 试样中夹杂物的平均直径与数量随流程变化均呈现减小的趋势。

(4) 热力学计算结果表明,不同含 Ce 夹杂物在 1826 K 时的析出顺序为 $\text{CeAlO}_3 > \text{Ce}_2\text{O}_3 > \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} > \text{CeO}_2 > \text{Ce}_3\text{S}_4 > \text{Ce}_2\text{S}_3 > \text{CeS}$,由此判断,当 Ce 含量为 0.002 7% 时,最有可能生成的夹杂物为 CeAlO_3 。

参考文献

- [1] Xiao Z L, Liu H, Liu B X, et al. The effect of forming parameter on multi-stage cold forging with 20MnTiB steel [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 83 (5): 1189-1197.
- [2] 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(1): 421.
- [3] Park H, Lee C, Kim K W, et al. Effect of S addition on mechanical and machinability properties in austenitic Fe-Mn-Al-C light-weight steels [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 856: 143939.
- [4] Zhang S C, Yu J T, Li H B, et al. Refinement mechanism of cerium addition on solidification structure and sigma phase of super austenitic stainless steel S32654 [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 102: 105-114.
- [5] Du X J, Ma X Y, Ding X, et al. Enhanced high-temperature oxidation resistance of low-cost Fe-Cr-Ni medium entropy alloy by Ce-adulterated [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 16: 1466-1477.
- [6] Huang C C, Cai W H, Qi L, et al. Role of rare-earth yttrium in the hydrogen embrittlement of AISI 321 austenitic stainless steel [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(87): 37138-37152.
- [7] Tian C, Yuan L, Wen T P, et al. Interfacial reaction between La-Ce alloy and submerged entry nozzle controlled by external electric field [J]. Ceramics International, 2022, 48(5): 6799-6807.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 杨吉春, 刘 晓, 高学中, 等. 稀土元素 Ce 对 2Cr13 不锈钢中夹杂物变性的影响 [J]. 特殊钢, 2007, 28(3): 30-31.
- [11] Luo G Q, Qian Y C, Chen B, et al. Microstructure and mechanical properties of W-5Re-xSiC composites [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(1): 125-130.
- [12] Wu L P, Zhang J S, Zhi J G, et al. Effect of lanthanum and cerium on the strength and toughness of niobium-alloyed structural steels [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(8): 2800-2806.
- [13] Jia Y G, Zhou C, Gao Y H, et al. Atmospheric corrosion resistance of weathering angle steels in a simulated industrial atmosphere [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(2): 1225-1234.
- [14] Zhang T, Meng G Z, Shao Y W, et al. Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy. Part II: Effect of rare earth element neodymium (Nd) on the corrosion behavior of extruded alloy [J]. Cor-

- rosion Science, 2011, 53(9): 2934-2942.
- [15] Ostash O P, Polyvoda S L, Chepil R V, et al. Influence of rare-earth metals on the structure and properties of cast and deformed alloys of the Al-Mg-Cr-Sc-Zr system [J]. Materials Science, 2022, 57(6): 846-857.
- [16] Zhang D Y, Li Y, Du X, et al. Microstructure and tribological performance of boride layers on ductile cast iron under dry sliding conditions [J]. Engineering Failure Analysis, 2022, 134: 106080.
- [17] Yan H H, Hu Y, Zhao D W. The influence of rare earth elements on phase transformation in 25Mn steel during continuous heating [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018, 49(11): 5271-5276.
- [18] Wang L J, Liu Y Q, Wang Q, et al. Evolution mechanisms of MgO·Al₂O₃ inclusions by cerium in spring steel used in fasteners of high-speed railway [J]. ISIJ International, 2015, 55(5): 970-975.
- [19] Yu Z, Liu C J. Modification mechanism of spinel inclusions in medium manganese steel with rare earth treatment [J]. Metals, 2019, 9(7): 804.
- [20] 张慧书, 李吉航, 战东平, 等. 稀土 La 对 Ferrium S53 超高强度钢组织和性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2023, 35(12): 1569-1578.
- [21] 孟 泽, 李光强, 赵一将, 等. La-Ce 处理对 75Cr1 钢夹杂物和耐蚀性影响的工业试验[J]. 钢铁, 2023, 58(6): 110-117+133.
- [22] 李 民, 李昊泽, 王继杰, 等. 稀土 Ce 对薄带连铸无取向 6.5%Si 钢组织、高温拉伸性能和断裂模式的影响[J]. 金属学报, 2022, 58(5): 637-648.
- [23] 谢胜涛, 邵书东, 亓海燕, 等. 稀土元素对 430 铁素体不锈钢组织和性能的影响[J]. 中国冶金, 2022, 32(6): 94-100.
- [24] Li X, Jiang Z H, Geng X, et al. Evolution mechanism of inclusions in H13 steel with rare earth magnesium alloy addition [J]. ISIJ International, 2019, 59(9): 1552-1561.
- [25] Li Y, Liu C, Zhang T, et al. Inclusions modification in heat resistant steel containing rare earth elements [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2018, 45(1): 76-82.
- [26] Deng M J W X. Mechanisms of inclusion evolution and intragranular acicular ferrite formation in steels containing rare earth elements [J]. Acta Metallurgica Sinica (english Letters), 2012, 25: 241-248.
- [27] Kwon S K, Park J S, Park J H. Influence of refractory-steel interfacial reaction on the formation behavior of inclusions in Ce-containing stainless steel [J]. ISIJ International, 2015, 55(12): 2589-2596.

欢迎订阅 2025 年《特殊钢》期刊

全国各地邮局均可订阅(可破订)

邮发代号:38-183 定价:40.00 元/期、240.00 元/年 邮编:435001

地址:湖北省黄石市黄石大道 316 号、大冶特殊钢有限公司《特殊钢》杂志社

电话:0714-6297386 0510-80673212