

白云鄂博矿稀土在钢中的传承与作用

任慧平^{1,2}, 计云萍^{1,2}, 高雪云^{1,2}, 瞿伟^{1,2}, 刘香军^{2,3}, 金自力^{1,2}

- 内蒙古科技大学材料科学与工程学院, 内蒙古 包头 014010;
- 内蒙古自治区新金属材料重点实验室, 内蒙古 包头 014010;
- 内蒙古科技大学稀土产业学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要:白云鄂博矿是世界上最大的稀土资源储量共生矿, 搞清稀土在钢中的传承规律, 清晰认识稀土在钢中的作用及机理, 是有效利用稀土资源的关键。文章总结作者团队多年的研究成果, 围绕白云鄂博矿稀土在钢中的传承、稀土对钢冶金质量的影响和稀土在钢中的微合金化作用进行了综述。相关基础研究工作, 能够丰富稀土在钢中作用的认识, 也能够为白云鄂博矿稀土资源在钢中的高质高效利用提供理论和技术支撑。

关键词:白云鄂博矿; 稀土; 钢; 传承; 冶金质量; 微合金化

中图分类号: TG146.4

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2024)04-0027-10

Inheritance and Roles of Rare Earth of Baiyuneboite in Steel

*Ren Hui - ping^{1,2}, Ji Yun - ping^{1,2}, Gao Xue - yun^{1,2},
Qu Wei^{1,2}, Liu Xiang - jun^{2,3}, Jin Zi - li^{1,2}*

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;

2. Inner Mongolia Key Laboratory of New Metal Material, Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;

3. School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

Abstract: The baiyuneboite is the largest paragenic ore of rare earth resource reserve in the world. It is the key of effectively utilizing rare earth resources to figure out the inheritance rules of rare earth in steel as well as clearly understand roles and mechanisms of rare earth in steel. In the paper, it is summarized the years of research achievements of authors' team as well as inheritance of rare earth of baiyuneboite in steel, effects of rare earth on metallurgical quality of steel and microalloying of rare earth in steel. The related fundamental research work can enrich the understanding of roles of rare earth in steel as well as provide theoretical and technical supports for high-quality and efficient utilizations of rare earth resources of baiyuneboite in steel.

Key words: baiyuneboite; rare earth; steel; inheritance; metallurgical quality; microalloying

白云鄂博矿是世界上最大的稀土资源储量共生伴矿,亦为包钢铁矿石的重要来源^[1-3]。稀土在钢中作用的研究开始于 20 世纪 50 年代,有关稀土的共识性作用主要包括净化钢液、夹杂物改性、微合金化。随着先进材料表征方法和技术及现代材料模拟计算方法的出现,加上冶金技术的进步发展,对于稀土在钢中的作用也有了新的认识。作者团队多年来一直从事稀土在钢中作用的基础研究、技术攻关和产业化应用工作,本文针对作者团队多年来的基础理论研究工作进行综述,主要从白云鄂博矿稀土在钢中的传承、稀土对钢冶金质量的影响和稀土在钢中的微合金化作用三个方面进行总结,以期丰富科研工作者对于稀土在钢中作用的认识,并为稀土在钢中的高质高效利用提供理论和技术支撑。

1 白云鄂博矿稀土在钢中的传承

作为世界上最大的铁、稀土和铈共伴生的矿床,白云鄂博矿在选矿过程中,由于稀土元素难以与铁精矿完全分离,因而会伴随铁精矿进入钢铁冶金各流程。20 世纪 90 年代末,余宗森先生等^[4]研究发现,使用白云鄂博铁矿为原料的钢材产品中稀土镧、铈的总量约为 0.000 5% ~ 0.001 0%。然而,铁矿

石中共伴生的稀土元素是如何在钢铁冶金过程中从料到材进行传承,整个行为过程的关键影响因素及作用机理等科学问题尚待明晰。直至 2014 年,团队针对上述问题进行了系统的研究^[5]。

研究发现,稀土在铁精矿中主要以氟碳铈镨矿和独居石两种状态存在。在烧结矿和球团矿中主要以稀土氧化物和少量未分解的独居石两种状态存在。高炉炼铁过程中,熔渣中可以自由移动的 La_2O_3 可以被碳逐渐脱氧,最终还原成 LaC_2 , 部分 LaC_2 可以溶入到铁水中,铁水中的 La 被焦炭石墨化,最终以石墨相的形式存在于生铁中,从而完成稀土镧在高炉炼铁过程中的传承。铁水中的多孔状石墨及其官能团吸附机制如图 1 所示^[5]。在转炉炼钢后的脱氧和 LF 精炼过程,熔渣中的稀土元素主要以可以自由移动的 RE_2O_3 形式存在。钢包中加入 Al 等脱氧剂时,先是铝热还原氧化硅过程: $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si} \rightarrow \text{Si}$; 然后是硅热还原氧化钙和稀土氧化物的过程: $\text{CaO}、\text{RE}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaSi}_2、(\text{Ca}_{0.8}\text{RE}_{0.2})\text{Si}_2$ 。熔渣中热还原反应产物分析如图 2 所示^[5]。在整个钢铁冶金流程中,高炉炼铁和转炉炼钢完成后的脱氧还原过程是控制传承行为的关键工序。

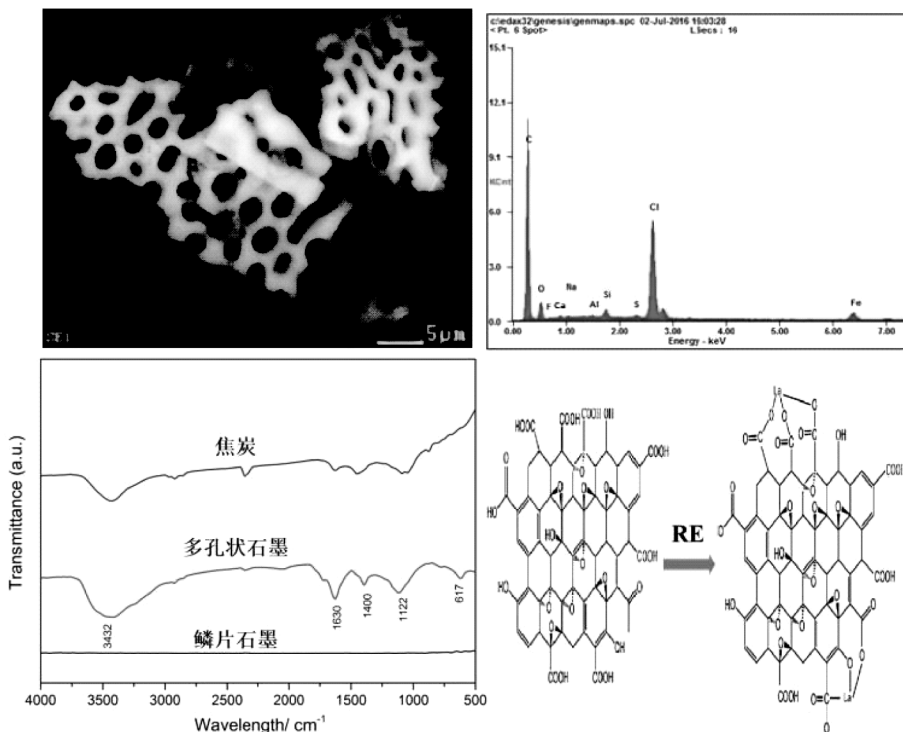
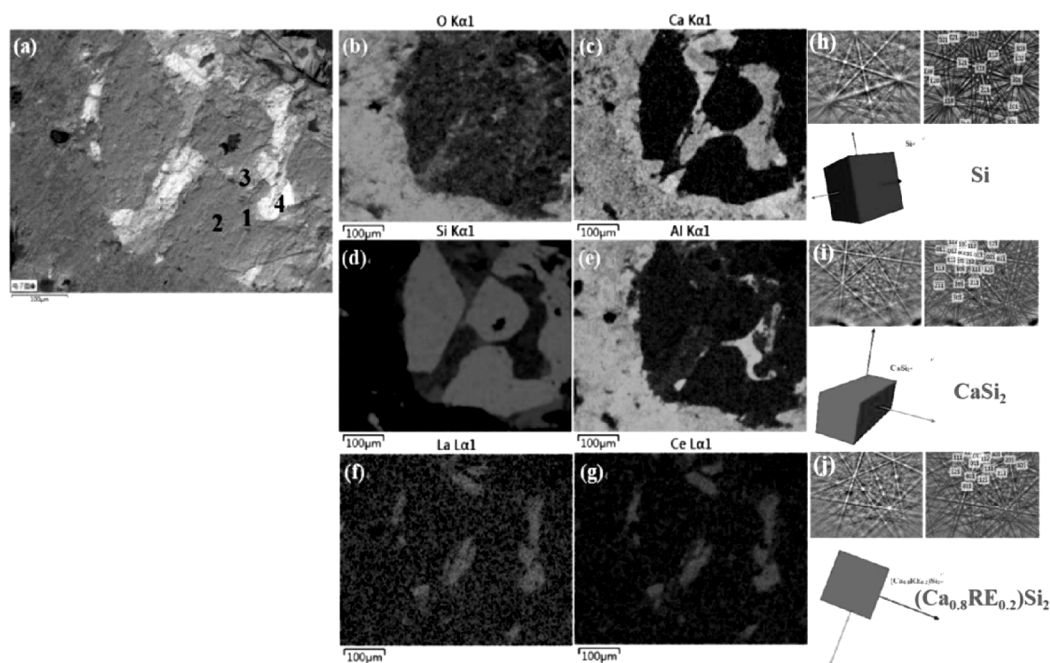


图 1 铁水中的多孔状石墨及其官能团吸附机制

总之,白云鄂博矿中稀土元素在钢铁冶金过程中“有来源”“能传承”“可还原”和“保得住”。铁精矿中的稀土在高炉炼铁过程中绝大部分进入到高炉渣中,但仍然有少量稀土可以存在于铁水中,铁水预脱硫对其中稀土含量影响不大。在转炉吹氧后钢水

中的稀土几乎全部以氧化物形式存在,经过脱氧反应后,部分稀土氧化物会被还原成微合金化状态存在于钢水中,最终以固溶态存在于连铸坯中,从而完成稀土在钢铁冶金流程中的传承过程。



(a) 还原产物 SEM 形貌; (b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g) 氧、钙、硅、铝、镧、铈的 EDS 元素分布;

(h)、(i)、(j) 图(a)中区域 2、3、4 的 EBSD 菊池花样

图 2 熔渣中热还原反应产物分析

2 稀土对钢冶金质量的影响

2.1 稀土改性夹杂物对钢性能的影响

稀土元素有独特的物理和化学性质,能显著改善钢材的冶金质量,有效改善钢中非金属夹杂物的性质,进而提高钢的力学性能和耐腐蚀性能。

稀土元素具有高熔点和强氧化性,在钢中主要以氧化物、硫化物和氧硫化物形式存在^[6]。从稀土夹杂物物理化学性质的视角研究其改善钢材性能的内在机制,结果表明, TiN、Al₂O₃ 夹杂物的体积模量、剪切模量、杨氏模量以及维氏硬度较大,呈现出较大的刚性和硬度,表现为脆性特征,而 Ce₂O₃ 和 Ce₂O₂S 夹杂物表现为韧性特征。与 Al₂O₃ 和 TiN 相比, Ce₂O₃、CeAlO₃ 夹杂物的热膨胀系数与铁基体接近,而 Ce₂O₂S 夹杂物的热膨胀系数比铁基体稍大, Ce 夹杂物与基体在不可压缩性、刚性、硬度、韧性及热膨胀性等方面的差异较小,钢基体塑性变

形的一致性得到提高,这有助于延缓微孔洞和微裂纹的萌生^[7]。相关研究结果如图 3 和图 4 所示^[7]。此外,稀土处理后,夹杂物的形态从原先大而规则转变为细小且圆润的颗粒,稀土夹杂物形态和物化性质的共同作用减小了应力集中,从而提高了钢材在受到冲击载荷时的抗裂纹扩展能力^[8]。另一方面,均匀分布的细小夹杂物在材料疲劳过程中起到了显著的缓冲作用,延缓了疲劳裂纹的萌生和扩展,提高了钢的冲击韧性和疲劳寿命。

在腐蚀性能方面,稀土元素能够提高钢材的化学均匀性,特别是在晶界区域,这有助于减少腐蚀敏感区域的形成,从而提高钢材的抗腐蚀能力^[9]。在含氯环境中,稀土能够有效抑制点蚀的发生。高温环境下,稀土元素能够在钢材表面形成稳定的氧化膜,这种氧化膜具有优异的抗氧化性和耐热性,能够显著提高钢材在高温下的使用寿命。稀土夹杂物与 TiN、Al₂O₃、MnS 夹杂物诱发局部腐蚀的机制不同,

所表现出来的腐蚀行为也不同^[10-11],如图 5 所示^[11]。TiN、Al₂O₃、MnS 这几类夹杂物与钢基体之间存在微电偶腐蚀,同时这几类夹杂物由于呈现出硬脆性,且与钢基体的热膨胀系数差值很大,因此夹杂物周围存在明显的应力集中现象,点蚀的发生主要是由电化学腐蚀和应力腐蚀主导的,而稀土夹杂物由于其自身电化学性质的原因,表现出不同的腐蚀行为,如图 6 所示^[12]。由于稀土夹杂物均不导电^[12],因此,Ce 夹杂物与 Fe 基体之间不构成电偶腐蚀,稀土夹杂物诱发点蚀萌生的主要原因是由于其自身溶解而导致的。稀土夹杂物降低了点蚀敏感性,有效改善了钢基体的腐蚀性能。

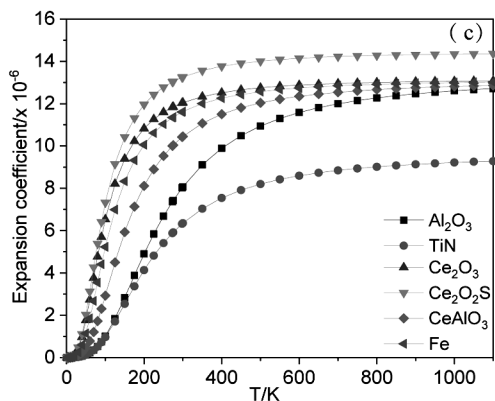


图 3 热膨胀系数与温度的关系

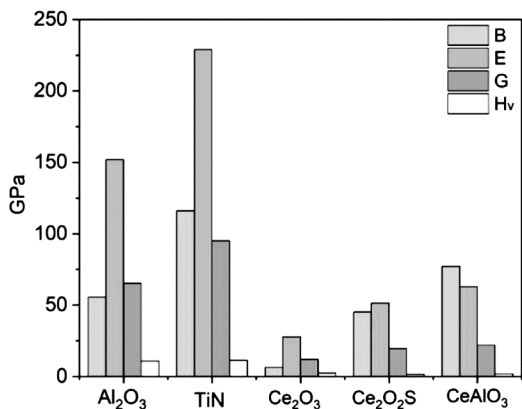


图 4 夹杂物与铁基体弹性模量及维氏硬度的绝对差值

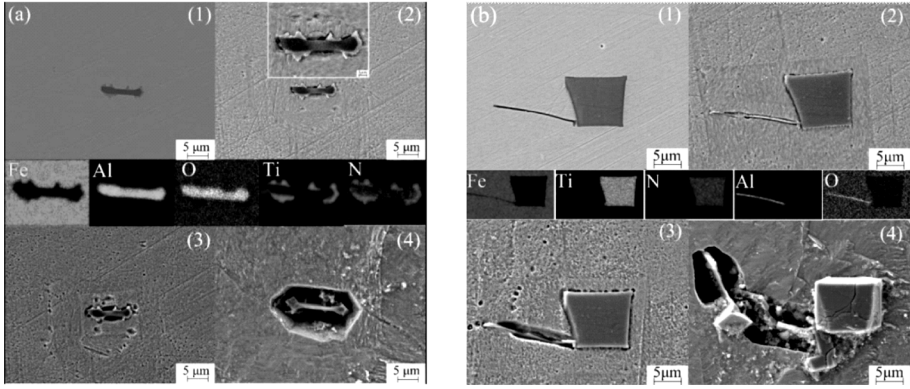
总之,冶金质量在决定钢材性能中起着至关重要的作用,稀土元素在提高冶金质量方面表现出了极高的有效性。稀土处理后,钢中非金属夹杂物得

到有效改性,并改善显微组织,明显提高钢材综合性能。

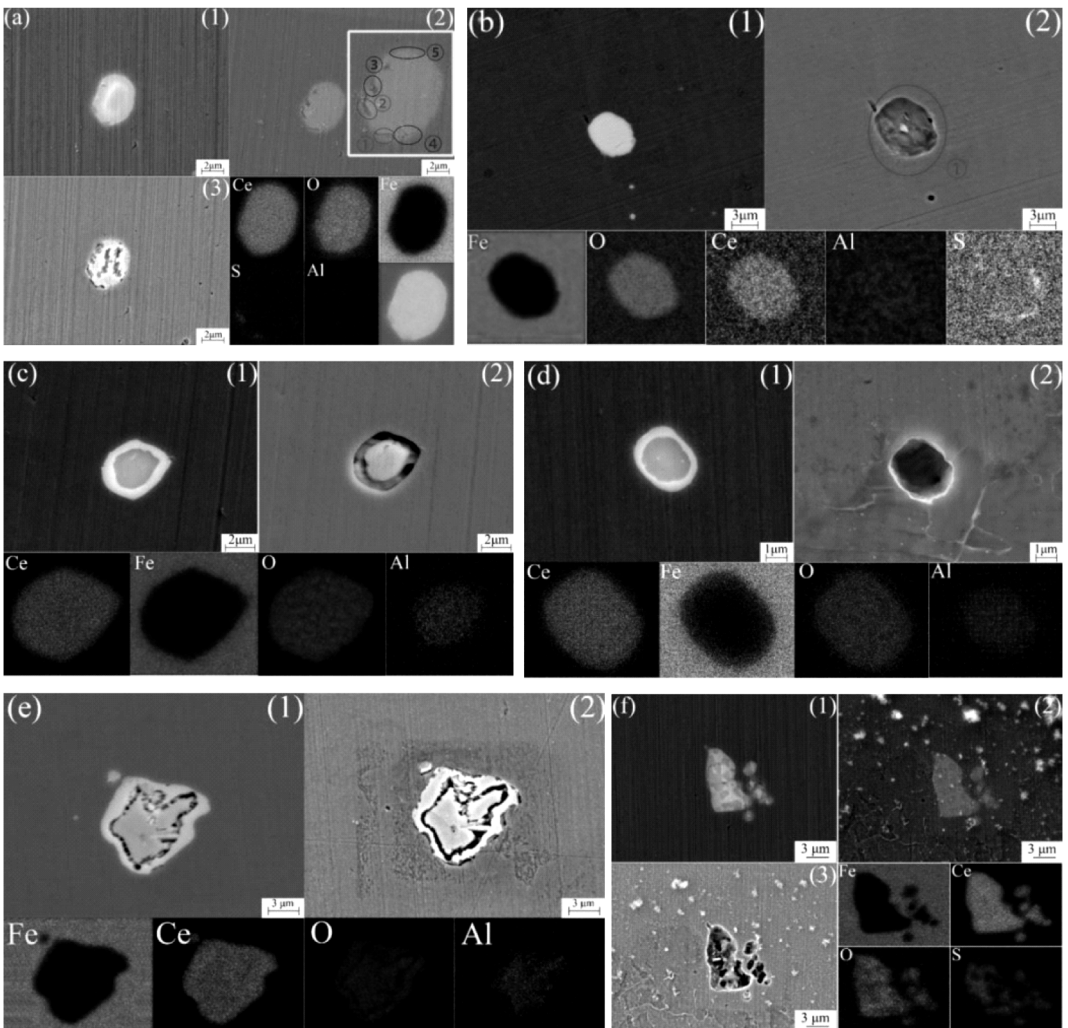
2.2 稀土对钢凝固组织的细化作用

控制凝固组织对于改善材料性能非常重要,凝固细化就是提高等轴晶率并细化晶粒。以往的研究表明稀土能够细化钢的凝固组织,有关作用机理,主要是高熔点稀土夹杂物的异质形核作用或/和稀土的溶质作用所致^[13-14]。但以往的研究报道没有形成统一认识,缺乏确凿的研究数据来支撑已有观点,所有结论都是来自间接的试验结果或理论分析。因钢液凝固后发生固态相变,特别是对于以 δ -铁素体为初生相的钢,将凝固初生相保留到室温非常困难,给稀土对凝固组织影响的微观分析带来干扰,造成试验研究困难。因此,对于以下两个问题尚需澄清^[15]:①钢中各类高熔点稀土夹杂物作为初生 δ -铁素体和 γ -奥氏体异质形核核心的可能性及效用如何?②稀土原子如何影响溶质再分配及成分过冷?此成分过冷如何影响凝固组织的晶粒尺寸?

针对凝固初生相为 δ -铁素体和 γ -奥氏体的钢,选择 Fe-4%Si^[15]/Fe-15Mn-0.6C^[16]合金作为研究对象,确保单相铁素体/奥氏体能够保持到室温,研究了添加单一镧/铈对其凝固组织的影响。采用边-边匹配(E2EM)晶体学模型^[17-18]预测了添加镧/铈形成的高熔点稀土夹杂物的异质形核效用。E2EM模型重在关注两相原子在界面上的匹配,不仅能够计算两相界面原子匹配的错配度大小,而且能够预测两相保持的晶体学位向关系;结合热力学计算,通过对夹杂物相的精确表征,研究了添加不同量单一铈/镧的合金铸锭中稀土夹杂物的形成规律;通过对稀土夹杂物与基体(δ -铁素体/ γ -奥氏体)的晶体学位向关系的表征,结合第一性原理计算^[19-20],阐明高熔点镧/铈稀土夹杂物在钢液凝固过程中的异质形核效用,并为晶体学预测提供能量学依据;通过定向凝固试验获得固-液界面,结合 EPMA 微区成分分析,对比研究 Fe-4%Si 和 Fe-4%Si-RE 合金凝固过程中固-液界面前沿液相中溶质的分布规律,揭示镧/铈对溶质再分配的影响;通过计算镧/铈的生长抑制作用^[21-22],揭示镧/铈以原子形式存在及其影响溶质的再分配进而对成分过冷的影响,探究了镧/铈以原子形式存在对初生 δ -铁素体的细化作用。



(a) Al_2O_3 夹杂物; (b) $Al_2O_3 + TiN$ 夹杂物
图5 试验钢中夹杂物腐蚀形貌图



(a)、(b) Ce_2O_3 夹杂物; (c)、(d)、(e) $Ce_2O_3 - CeAlO_3$ 复合夹杂物; (f) $Ce_2O_3 - Ce_2O_2S$ 复合夹杂物
图6 添加稀土的试验钢中夹杂物腐蚀形貌图

图 7 是添加铈对 Fe-4%Si 合金凝固组织的影响^[23],图 8 为添加 Ce 对钢液凝固细化的异质形核作用机理的代表性结果^[22-23],图 9 为 Ce 对 Fe-4%Si 合金中溶质 Si 再分配影响的典型结果^[24]。研究工作取得了如下创新性发现和突破性成果:①选择 Fe-4%Si/Fe-15Mn-0.6C 合金作为研究载体,方便研究镧/铈对钢液凝固初生相的细化作用。研究表明,镧/铈能够细化 δ-铁素体和 γ-奥氏体。②通过采用 EBSD 对位向关系的测定,首次从晶体学角度证实了 Ce₂O₂S/La₂O₂S 能够作为 δ-铁素体、CeS/LaS 能够作为 γ-奥氏体的异质核心而细化晶粒。研究工作澄清了以往的混乱报道。③考虑到实际钢中以原子形式存在的稀土极少,凝固细化主要取决于高熔点稀土夹杂物的异质形核作用。④提出了镧/铈对钢液凝固细化的可靠作用机理,掌握

了一套铸态金属及合金晶粒细化的科学研究思路和控制技术,实现“控制柱状晶生长、促进等轴晶生长并细化晶粒”,旨在解决制约相关应用的瓶颈问题及派生问题。

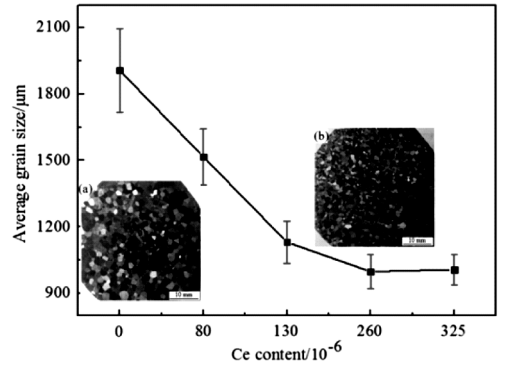


图 7 铈对 Fe-4%Si 合金凝固组织的影响

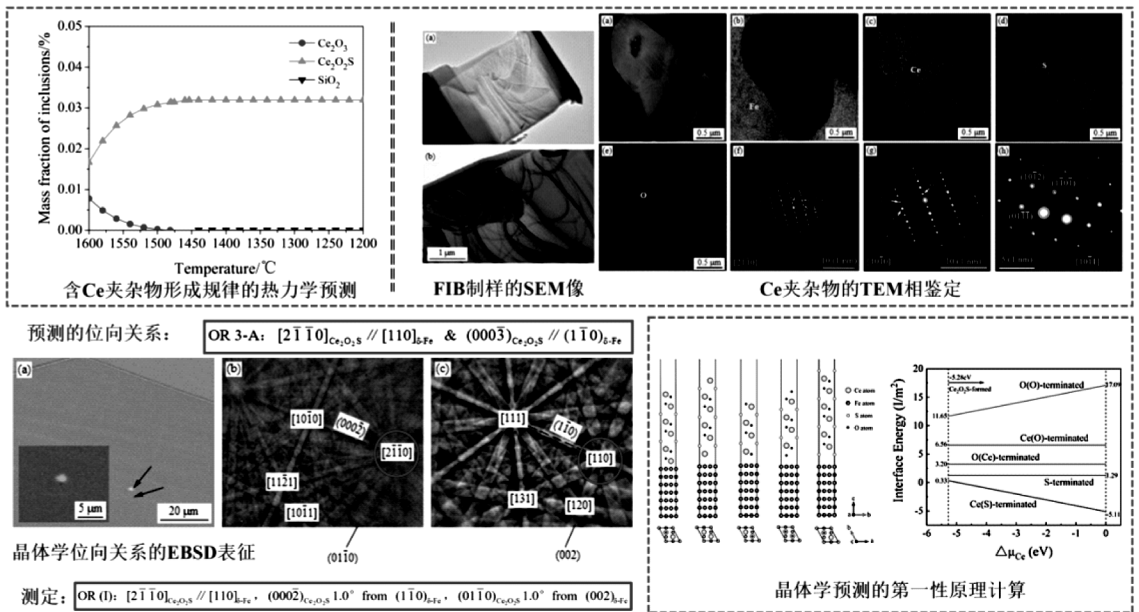


图 8 Ce 对钢液凝固细化的异质形核作用机理

3 稀土在钢中的微合金化作用

通过元素的固溶作用和固态反应,改变钢中微结构及其结构、组分和组织,使其性能达到所需是合金化的物理本质。钢中微合金化程度受到微量稀土的固溶作用、稀土与其他溶质元素或化合物之间的相互作用和稀土在钢中的存在形式、分布、数量和尺寸等

因素的影响^[25]。然而微合金化钢体系十分复杂,同时稀土分析表征手段存在不足,目前尚缺乏精确表征稀土存在的直接证据。以往的研究对稀土在钢中作用机理的解释还存在较多争议,相关理论研究尚需深入开展。团队相关研究表明,固溶稀土能够促进 NbC 溶解,对形变诱导析出产生影响,并影响再结晶,从而可调控组织组成物、细化组织,对于稀土微合金高强钢的开发具有重要的理论支撑作用。

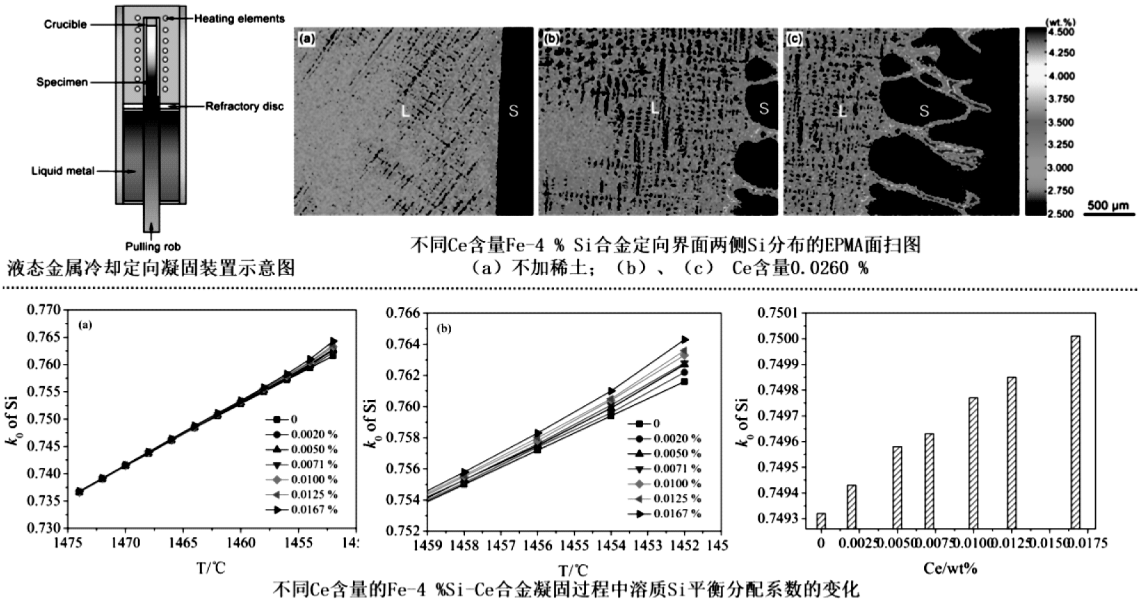


图9 Ce对Fe-4%Si合金中溶质Si再分配的影响

3.1 稀土在钢中的固溶行为

基于密度泛函理论的第一性原理,在无需试验数据的情况下能够从原子层面对合金的结构稳定性、热力学信息和电子结构等方面进行精准的预测,真实客观地显示合金的本征物性,因此在合金材料的研发中得到了广泛的应用。团队基于固溶体的稀溶液模型,分别建立含La、Ce、Y的bcc-Fe超晶胞结构,计算了La、Ce、Y原子在bcc-Fe中的形成焓与空位形成焓,由此确定了稀土元素在Fe中可能形成的稳定化合物。在此基础上,计算了稀土原子在Fe中的形成焓、形成熵和体系的空位浓度形成自由能,获得了La、Ce、Y在bcc-Fe中的固溶度变化曲线,如图10所示^[26]。

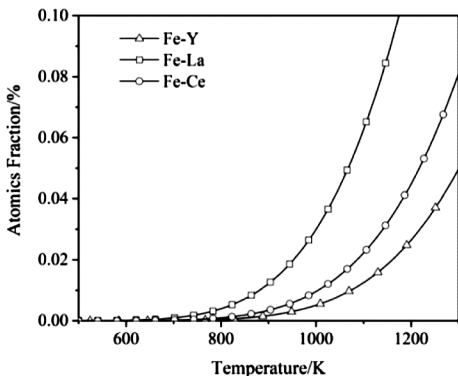


图10 La、Ce、Y在bcc-Fe中的溶解度计算结果

3.2 稀土对Nb溶析行为的影响

Nb元素在微合金钢中的存在形式影响其在钢中的作用,以析出相形式存在的Nb和以固溶形式存在于基体中的Nb对其组织和性能具有不同的影响^[27]。在实际生产过程中,微合金钢可以通过制定适宜的轧制工艺,利用Nb在析出和固溶两种存在形式下的不同作用机制,调整其热轧时的奥氏体区和最终的晶粒尺寸,同时结合Nb析出相在基体中的分布与形态调控,最终达到所需的性能目标。钢材在高温均匀化热处理时,应当尽可能使所有Nb析出相回溶。热轧时,随着轧制的进行,温度逐渐降低,NbC的固溶度积也随之减小,经过轧制变形后,NbC的析出驱动力增大,NbC逐渐析出,并延缓了再结晶的发生过程^[28]。

在高温等温试验过程中,含稀土钢中的NbC回溶速率较快,致使NbC对奥氏体晶界的钉扎作用降低,含稀土试验钢在保温不久后晶粒尺寸增大速率便较高。通过不同变形温度下的应力松弛试验,测定钢中NbC析出的开始和结束点,拟合得到了应变诱导析出NbC的PTT曲线。结果表明,La元素的添加,增大了试验钢中NbC析出的孕育时间,导致第二相颗粒的析出过程延长,同时略微降低了相同保温时间时的NbC平均尺寸。针对含稀土时钢中NbC的溶解及析出行为变化规律,从溶质的固溶度和扩散系数两方面入手进行了系统研究。

针对稀土作用下 Nb、C 原子的扩散行为,引入 Forch - Matching 方法,基于对第一性原理系列构型的计算结果,通过机器学习方法构建了 Fe - Nb - La 和 Fe - C - La 体系的 EAM 势函数。在此基础上,采用经典分子动力学并利用得到的势函数,分别探究了 Nb 元素和 C 元素在钢中的扩散行为,典型结果如图 11 所示。结果表明,La 的添加减小了 fcc - Fe 中 Nb 元素的扩散系数,而 C 元素的扩散系数略有提高^[29]。

针对 Nb 和 C 固溶度在稀土作用下的变化机理,分别计算了 bcc - Fe、fcc - Fe 中 La - Nb 和 La - C 的结合能,探索了距 La 原子不同近距壳层时,La 与 Nb 和 C 原子之间的交互作用。结果表明,在 bcc - Fe 中,不同近距壳层中 La - Nb 和 La - C 存在较大程度的排斥作用,致使 Nb 元素和 C 元素的溶解度减小、化学势升高;而在 fcc - Fe 中,不同近距壳层中 La - Nb 和 La - C 存在较大程度的吸引作用,导致 Nb 元素和 C 元素的溶解度略有增大,同时化学势稍有降低^[30]。

3.3 稀土对再结晶的影响

再结晶晶界迁移速度与析出相体积分数之间具有如下关系:

$$\frac{\partial v}{\partial f_p} = \frac{M_{GB0}}{[(1 + M_{GB0}\lambda C_{Nb}^0 - M_{GB0}\lambda C_{Nb}^p f_p)^2]} \left[M_{GB0}\lambda \left(F_D C_{Nb}^p - \frac{\varphi}{r_p} C_{Nb}^0 \right) - \frac{\varphi}{r_p} \right] = \frac{M_{GB0}}{[(1 + M_{GB0}\lambda C_{Nb}^0 - M_{GB0}\lambda C_{Nb}^p f_p)^2]} \Omega_p \quad (1)$$

该式反应了析出物的 Nb 元素含量在某一数值,且平均尺寸为 r_p 时,一定体积的第二相粒子析出后,对晶粒长大速率的影响。此外,该式考虑了 Nb 析出过程中基体中固溶 Nb 相应减少而引起的溶质拖曳作用的变化。当 $\Omega_p > 0$ 时, $\partial v / \partial f_p > 0$, 在此条件下钢中析出更多的 NbC 也不会降低晶界的迁移速率,即对阻碍晶粒长大方面,相较于 NbC 的钉扎作用,固溶 Nb 的拖曳作用效果更加明显;当 $\Omega_p < 0$ 时, $\partial v / \partial f_p < 0$, 在此条件下 NbC 数量的增加会阻碍晶界的迁移,而固溶 Nb 的拖曳作用则不明显;当 $\Omega_p = 0$ 时, $\partial v / \partial f_p = 0$, 在此条件下析出相钉扎和溶质拖曳的协同作用达到最佳,且此时晶界的迁移速率最小。不同析出尺寸的参数 Ω_p 随温度的变化如图 12 所示^[31]。

在常规热轧工艺下的温度区间内,析出相对奥氏体晶界的钉扎作用比较显著时其尺寸小于 12 nm ($\Omega_p < 0$), 此时析出相能够有效的阻碍再结晶晶粒长大,而阻碍效果减弱时其尺寸大于 12 nm ($\Omega_p > 0$)。对比图 12(a) 中两条曲线的位置可知,La 元素的添加使对应的同一大小析出相曲线向右偏移。由图 12(b) 可知,稀土 La 的添加缩小了相同温度条件下占据主导作用的析出相尺寸区间,而当析出相大小一致时,溶质拖曳作用的温度区间变大。

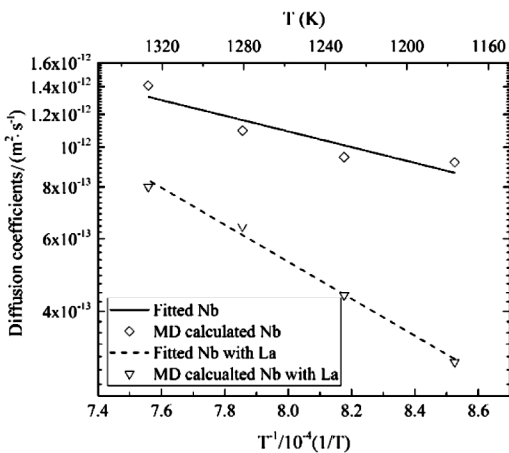
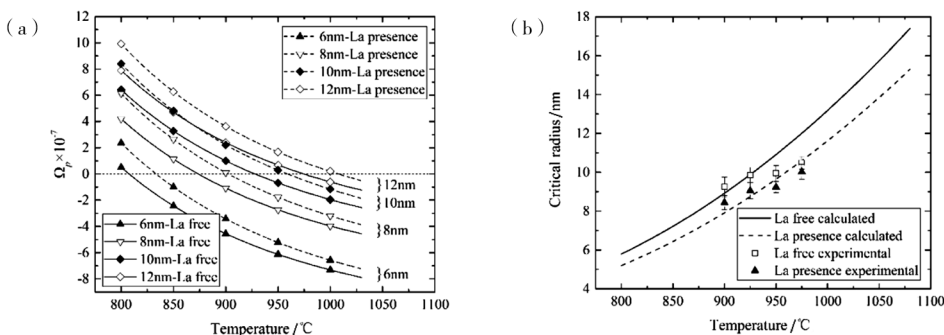


图 11 Fe - Nb 和 Fe - Nb - La 合金中 Nb 的扩散系数



(a) 参数 Ω_p ; (b) 参数 Ω_p 的临界温度

图 12 不同析出尺寸的参数 Ω_p 随温度的变化

4 结束语

团队多年来围绕稀土在钢中作用的基础研究工作,搞清了白云鄂博矿中稀土的传承规律与机理,掌握了控制传承行为的关键工艺过程;围绕稀土对钢冶金质量的影响,搞清了稀土对钢中夹杂物的改性及对钢材力学性能和耐腐蚀性能的影响,搞清了稀土细化钢液凝固组织的作用和机理,澄清了以往的混乱报道。围绕稀土的微合金化作用,针对稀土难以精确表征,采用理论计算的方法,从稀土在钢中的固溶行为、稀土对Nb溶解行为的影响、稀土对再结晶的影响等方面开展了深入系统的研究工作,取得了突破性研究结果,能够合理解释稀土在钢中的微合金化作用。

在科学研究中,团队一贯秉持“基础研究-技术攻关-产业化应用”的宗旨,在多年基础研究的基础上,结合包钢的稀土资源优势,掌握了稀土微合金化对钢材生产过程中物理冶金行为的影响规律,在国内率先提出利用稀土微合金化实现钢铁材料组织与性能控制的基本思想和技术路线,并成功应用于工业生产中,开发了“BT700”和“BT250P”两个优势资源汽车用钢板产品,填补了包钢高强度热轧及冷轧板材生产的空白,在化学成分、生产工艺和组织性能上充分体现了包钢独特优势。

总之,现代冶金技术对稀土在钢中的应用提出了挑战与新课题,也为高品质稀土微合金化钢的研发提供了机遇。有关稀土在钢中的应用,应该思考以下几点:筛选适合稀土应用的钢种;开展应用基础研究,揭示稀土在钢中的存在形式和作用规律,探索相关机理;开发关键共性和个性技术,做到“质量上得去,成本下得来”,实现稀土在钢中的高质高效利用。

参 考 文 献

[1] Lai X D, Yang X Y, Santosh M, et al. New Data of the Bayan Obo Fe - REE - Nb Deposit, Inner Mongolia: Implications for Ore Genesis [J]. *Precambrian Res.*, 2015, 263:108 - 122.

[2] Yuan Z X, Bai G, Wu C Y, et al. Geological Features and Genesis of the Bayan Obo REE Ore Deposit, Inner Mongolia, China [J]. *Appl. Geochem.*, 1992, 7:429 - 442.

[3] Liu Y L, Ling M X, Williams L S, et al. The

Formation of the Giant Bayan Obo REE - Nb - Fe Deposit, North China, Mesoproterozoic Carbonatite and Overprinted Paleozoic Dolomitization [J]. *Ore Geol. Rev.*, 2018, 92:73 - 83.

- [4] 余宗森,李士琦,武俊,等. 中国铁矿石留在钢中的残留痕量元素[J]. *钢铁*, 1998, 33(10): 54 - 58.
- [5] 瞿伟. 白云鄂博矿中铌在钢铁冶金过程的传承行为研究[D]. 上海:上海大学, 2018.
- [6] Karr Ulrike, Sandaiji Yusuke, Tanegashima Ryota, et al. Inclusion Initiated Fracture in Spring Steel under Axial and Torsion Very High Cycle Fatigue Loading at Different Load Ratios [J]. *International Journal of Fatigue*, 2020, 134:1 - 11.
- [7] X J Liu, J H Yang, F Zhang, et al. Experimental and DFT Study on Cerium Inclusions in Clean Steels [J]. *Journal of Rare Earth*, 2021, 39(4):477 - 486.
- [8] Medvedeva A, Bergström J, Gunnarsson S. Inclusions, Stress Concentrations and Surface Condition in Bending Fatigue of an H13 Tool Steel [J]. *Steel Research International*, 2008, 79(5):376 - 381.
- [9] Zhang Xian, Wei Wenzhui, Cheng Lin, et al. Effects of Niobium and Rare Earth Elements on Microstructure and Initial Marine Corrosion Behavior of Low - Alloy Steels [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 475:83 - 93.
- [10] Liu Chao, Revilla Reynier I, Zhang Dawei, et al. Role of Al_2O_3 Inclusions on the Localized Corrosion of Q460NH Weathering Steel in Marine Environment [J]. *Corrosion Science*, 2018, 138:96 - 104.
- [11] 刘香军. 稀土 Ce 在钢中的赋存状态及对钢力学性能和腐蚀性能的影响机理研究[D]. 包头:内蒙古科技大学, 2021.
- [12] Xiangjun Liu, Huiping Ren, Jichun Yang, et al. Origin Mechanism of Pitting Corrosion Induced by Ce Inclusions [J]. *Journal of Rare Earths*, 2023, 41(9):1448 - 1458.
- [13] Ji Yunping, Zhang Mingxing, Ren Huiping. Roles of Lanthanum and Cerium in Grain Re-

- finement of Steels during Solidification [J]. *Metals*, 2018, 8(11):884.
- [14] 计云萍,任慧平,彭军,等.铁基二元合金凝固细化中溶质的生长抑制作用[J].*稀有金属*,2020,44(8):886-890.
- [15] 计云萍.镧铈细化钢液凝固初生相 δ 铁素体的作用及机理[D].上海:上海大学,2019.
- [16] 辛浩浩,计云萍,周印,等.添加Ce对Fe-15Mn-0.6C合金中夹杂物的影响[J].*中国稀土学报*,2023,41(4):774-781.
- [17] Kelly P M, Zhang M X. Edge-to-Edge Matching: A New Approach to the Morphology and Crystallography of Precipitates [J]. *Materials Forum*, 1999, 23:41-62.
- [18] Kelly P M, Zhang M X. Edge-to-Edge Matching Model for Predicting Orientation Relationships and Habit Planes - the Improvements[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52(10):963-968.
- [19] Zhou Yin, Ji Yunping, Li Yiming, et al. Crystallographic Calculations and First-principles Calculations of Heterogeneous Nucleation Potency of γ -Fe on $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ Particles [J]. *Materials*, 2022, 15(4), 1374.
- [20] 周印,计云萍,齐建波,等.LaS/CeS与 γ -Fe异相界面性质的第一性原理计算[J].*稀有金属材料与工程*,2022,51(12):4551-4560.
- [21] Fan Z, Gao F, Zhou L, et al. A New Concept for Growth Restriction during Solidification [J]. *Acta Materialia*, 2018, 152:248-257.
- [22] Ji Yunping, Li Yiming, Zhang Mingxing, et al. Grain Refinement Mechanism of the δ -Ferrite in Steels through Cerium Addition[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2020, 51(4):1707-1718.
- [23] Ji Yunping, Li Yiming, Zhang Mingxing, et al. Crystallography of Heterogeneous Nucleation of δ -Ferrite on $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ Particles during Solidification of a Fe-4Si Alloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2019, 50(4):1787-1794.
- [24] Ji Yun-ping, Zhang Ming-xing, Hou Yuan, et al. Effect of Ce on Solute Redistribution in Liquid ahead of Solid-Liquid Interface during Solidification of Fe-4wt.% Si Alloy[J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2021, 28(10):1251-1258.
- [25] Rodewald U C, Chevalier B, Pöttgen R. Rare Earth Transition Metal Magnesium Compounds - An Overview[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180(5):1720-1736.
- [26] X Gao, H Ren, Y Li, et al. First-principles Study of Phase Stability and Solubility in Fe-RE (Y, La, Ce) Alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46(11):3188-3192.
- [27] Miao C L, Shang C J, Zhang G D, et al. Recrystallization and Strain Accumulation Behaviors of High Nb-Bearing Line Pipe Steel in Plate and Strip Rolling [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 527(18):4985-4992.
- [28] Solenthaler C, Ramesh M, Uggowitzer P J, et al. Precipitation Strengthening of Nb-Stabilized TP347 Austenitic Steel by a Dispersion of Secondary Nb (C, N) Formed upon a Short-term Hardening Heat Treatment[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 647:294-302.
- [29] X Gao, H Ren, H Wang, et al. Effect of Lanthanum on the Precipitation and Dissolution of NbC in Microalloyed Steels [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 683:116-122.
- [30] X Gao, H Ren, H Wang, et al. Effect of Lanthanum on the Precipitation of NbC in bcc-Fe [J]. *Materials Science and Technology*, 2017, 33(11):1366-1371.
- [31] 高雪云.稀土微合金钢中NbC第二相的析出机理研究[D].包头:内蒙古科技大学,2018.