

# 稀土镧对 Q450NQR1 铁路车厢用钢中夹杂物生成的影响

吴伟<sup>1</sup>, 赵博<sup>1</sup>, 杨峰<sup>2</sup>, 雷鸣<sup>1</sup>, 曾加庆<sup>1</sup>, 何建中<sup>2</sup>, 梁志刚<sup>3</sup>

(1. 钢铁研究总院有限公司冶金工艺研究所, 北京 100081;

2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古包头 014010;

3. 内蒙古包钢钢联股份有限公司, 内蒙古包头 014010)

**摘要:** 文章通过采用感应炉试验和热力学计算研究钢中镧元素含量对钢中夹杂物的影响, 得出在 Q450NQR1 铁路车厢用钢的钢液热力学条件下, 首先形成的是稀土硫氧化物, 然后是稀土镧的铝酸盐、氧化物、碳化物、硫化物, 最后是反应趋势较小的镧-硅和镧-铝金属间化合物以及稀土氢化物。通过 Ohnaka 偏析模型的计算得出, LaAs 和 LaP 夹杂物可以在凝固过程中产生。

**关键词:** 铁路车厢用钢; 稀土镧; 反应吉布斯自由能; 夹杂物生成

中图分类号: U270.41; TG142.7

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2024)04-0054-06

## Effects of Rare Earth Lanthanum on Formation of Inclusions in Q450NQR1 Steel for Railway Carriage

Wu Wei<sup>1</sup>, Zhao Bo<sup>1</sup>, Yang Feng<sup>2</sup>, Lei Ming<sup>1</sup>, Zeng Jia-qing<sup>1</sup>,  
He Jian-zhong<sup>2</sup>, Liang Zhi-gang<sup>3</sup>

(1. Metallurgical Technology Institute of Central Iron and Steel Research  
Institute Co., Ltd., Beijing 100081, China;

2. Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010,  
Inner Mongolia Autonomous Region, China;

3. Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia  
Autonomous Region, China)

**Abstract:** In this paper, the effects of lanthanum content on inclusions in steel are studied by the induction furnace experiment and thermodynamic calculations. It was concluded that the rare earth oxysulfide was formed firstly, then aluminate, oxide, carbide and sulfide of rare earth lanthanum were formed as well as lanthanum-silicon and lanthanum-aluminum intermetallic compounds and rare earth hydride with smaller reaction trend were formed finally under the thermodynamic condition of molten steel of Q450NQR1 steel for railway carriage. It is obtained that the inclusions of LaAs and LaP could be generated during solidification process through the calculations with Ohnaka segregation model.

**Key words:** steel for railway carriage; rare earth lanthanum; Gibbs free energy of reaction; formation of inclusions

钢中夹杂物种类对于钢耐腐蚀性有明显的影响,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnS}$  等夹杂物会优先于基体发生腐蚀, 进而产生点蚀坑,  $\text{LaAlO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $\text{La}_2\text{S}_3$  的腐蚀电位比钢基体低, 同样容易诱发电蚀, 但是  $\text{La}_2\text{S}_3$  腐蚀后产生的游离的  $\text{La}^{3+}$  能够促进  $\alpha\text{-FeOOH}$  的产生, 促进锈层的致密性<sup>[1-2]</sup>。因此明确稀土钢的夹杂物生成顺序和机理, 对于夹杂物的调控是非常有利的。

钢中夹杂物主要分为两种, 一种是初生夹杂物, 另外一种则是次生夹杂物。稀土镧加入到钢液中, 由于其极强的化学活性, 一方面会和钢中溶解的元素反应生成夹杂物, 另一方面加入钢中会改变原有夹杂物的种类, 会和钢中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnS}$  夹杂物进行反应, 达到对夹杂物变性的效果, 两种途径在熔融状态形成初生的稀土夹杂物<sup>[3-4]</sup>。同时, 在凝固过程中由于元素的偏析, 达到夹杂物生成的浓度积, 进而会形成次生夹杂物<sup>[5-6]</sup>。

## 1 试验方法

本试验采用的金属料是某钢厂批量生产的

Q450NQR1 钢材, 试验装置为 50 kg 真空感应炉, 如图 1 所示。试验开始前, 将 Q450NQR1 金属料切割成小块, 打磨掉表面的氧化物。将真空炉通电抽真空至 60 Pa 以下, 升温至 Q450NQR1 金属料完全熔化后 (1 600 °C), 恒温 10 min, 然后向真空炉中充入氩气至炉内压力为 100 kPa。

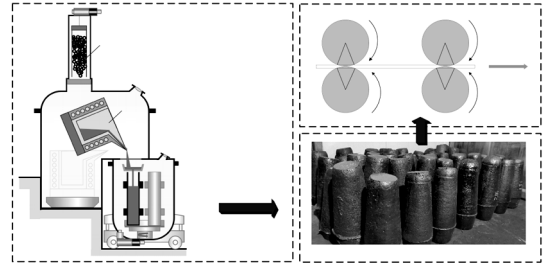


图 1 真空冶炼示意图

合金原料采用镧铁合金, 化学成分如表 1 所示。通过加料器加入镧铁合金并摇炉搅拌均匀, 5 min 后取样分别进行水冷, 试验结束后随炉冷却的金属料作为终点样, 并对其化学成分进行检测, 然后将终点样在小轧机上轧制成 7 mm 厚的钢板。

表 1 镧铁合金化学成分 (质量分数)

La	O	C	Si	Mn	S	P	Fe	%
30.75	0.005 8	0.014	0.012	0.010	<0.005 0	<0.010	69.2	

利用 ONH-5500 氧氮分析仪对终点样中 O 和 N 含量进行检测, 采用 M4 TORNADO 荧光光谱仪测定终点样中各元素的含量, 结果如表 2 所示。采用

JEOL JSM 7200F 型扫描电镜 (SEM) 及能谱仪 (EDS) 观察和分析铁路车厢用钢的夹杂物形貌。采用 Aspex 软件对钢中夹杂物成分进行统计和分析。

表 2 试验钢化学成分 (质量分数)

编号	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	La	O	Fe	%
La-1	0.16	0.28	1.33	0.007 0	0.004 1	0.028	<0.000 5	0	0.003 6	余量	
La-2	0.16	0.28	1.34	0.006 6	0.004 1	0.024	<0.000 5	0.001 3	0.003 6	余量	
La-3	0.16	0.28	1.36	0.006 8	0.004 2	0.026	<0.000 5	0.012 8	0.003 8	余量	
La-4	0.16	0.28	1.36	0.006 6	0.004 0	0.025	<0.000 5	0.020 3	0.003 0	余量	

## 2 试验结果

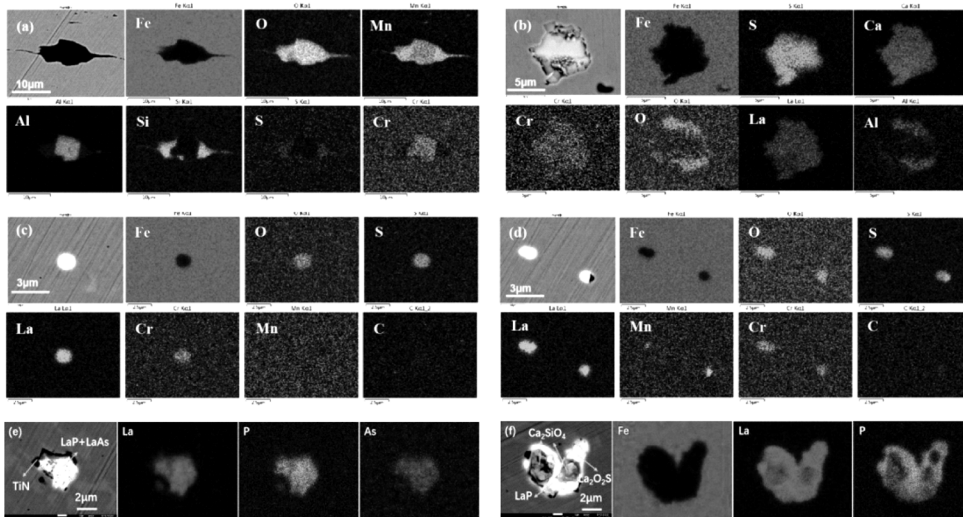
### 2.1 典型夹杂物的形貌和成分

通过扫描电镜对 Q450NQR1 钢中夹杂物形貌进行分析, 结果如图 2(a)~(d) 所示。可以看出空白组没有添加稀土的钢中夹杂物颜色为深色, 尺寸

在 10~20  $\mu\text{m}$  左右, 主要以  $\text{Mn-O-Al-Si-Cr-S}$  系夹杂物为主。当 La 含量为 0.001 3% 时, 没有发现  $\text{MnS}$  夹杂物, 稀土夹杂物主要以  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S-La}_x\text{S}_y$  为主, 大量  $\text{CaS}$  和铝酸钙在表面附着, 形成复合夹杂物包裹体, 夹杂物颜色整体呈现深色, 部分呈现亮白色。随着稀土 La 含量的进一步上升, 可以看出稀土

夹杂物的尺寸进一步减小,出现纯的  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$  和  $\text{La}_x\text{S}_y$  夹杂物,无  $\text{MnS}$  和铝酸钙在夹杂物表面沉积。

随着稀土含量的增加,钢中出现了  $\text{LaP}$  和  $\text{LaAs}$ ,如图 2(e)和(f)所示。

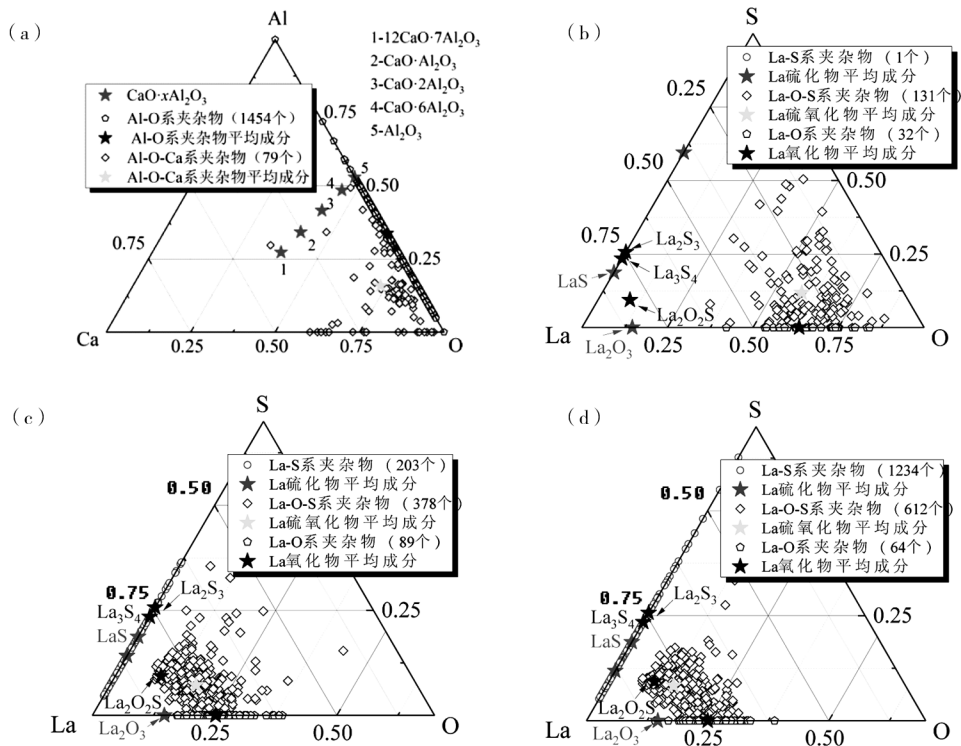


(a) La-1; (b) La-2; (c) La-3; (d) La-4; (e) TiN-LaP+LaAs; (f)  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ -LaP+ $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$

图 2 试验钢中夹杂物形貌

2.2 夹杂物平均成分和不同类型夹杂物数量变化  
利用扫描电镜自动计数软件 Aspex 对钢中

1  $\mu\text{m}$ 以上的夹杂物进行检测,结果如图 3 所示。



(a) La-1; (b) La-2; (c) La-3; (d) La-4

图 3 试验钢中夹杂物统计

在没有添加稀土的试验组,共形成 1 533 个夹杂物,主要以  $Al_2O_3$  和 Al-O-Ca 系夹杂物为主。大部分为 Al-O 系夹杂物,共 1 454 个,平均成分偏离  $Al_2O_3$  的成分比例,说明夹杂物中存在其他的氧化物,例如  $Ti_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$  等;Al-O-Ca 系夹杂物共 79 个,占到较小的部分,通过对其平均成分进行分析发现,Ca/Al 比更偏向于  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  和  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  之间,说明钢中铝酸钙的形式主要以两种夹杂物复合存在。

在 0% ~ 0.02% 稀土 La 含量区间内,稀土夹杂物主要为硫化物、硫氧化物以及氧化物。随着 La 含量的增加,La-O 系夹杂物向  $La_2O_3$  的成分比例靠近,La-S 系夹杂物向 LaS 成分比例靠近,La-O-S 系夹杂物向  $La_2O_2S$  成分比例靠近,说明稀土含量的增加,促进了稀土夹杂物的纯净化。对稀土硫化物、硫氧化物以及氧化物的数量进行统计,如图 4 所示。随着稀土含量的增加,氧化物比例由 20% 降低至 3%,硫氧化物比例由 80% 降低至 32%,硫化物比例由 1% 增加至 65%。因此夹杂物会向稀土硫化物转变。

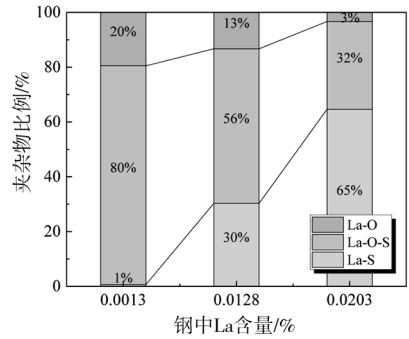


图 4 各类夹杂物比例统计

### 3 讨论及分析

#### 3.1 稀土与铁路车厢用钢中其他元素的反应热力学计算

稀土 La 元素反应性强,易与 S、O 等氧化性元素形成夹杂物,与 C、H、N、P 等元素形成相应的化合物,与 Al、Si、Fe、As 等元素形成金属间化合物。通过查询 Material Project 数据库,总结稀土可能生成的物质,然后在 FactSage 数据库中搜索相应的热力学数据。计算不同温度下镧化合物的标准反应吉布斯自由能,结果如图 5 所示。

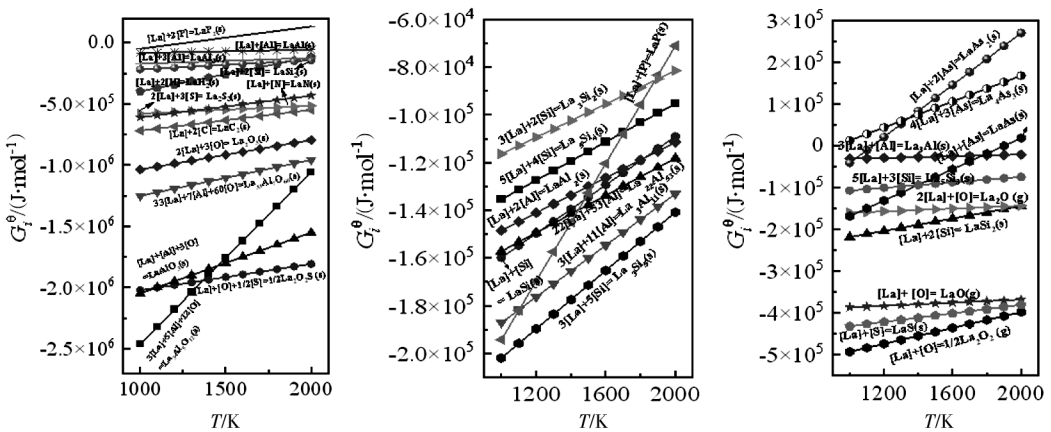


图 5 钢中稀土镧化合物标准反应吉布斯自由能

反应吉布斯自由能最小的为  $La_2O_2S$ ,其次为  $La_3Al_5O_{12}$ 、 $LaAlO_3$ 、 $La_{33}Al_7O_{60}$ ,然后是  $La_2O_3$ 、 $LaC_2$ 、 $LaN$ 、 $La_2S_3$ 、 $LaS$ 。这些是钢中常见的化合物,但可以看出稀土的氢化物、硅化物、铝化物、氧化物、砷化物在适宜的温度下均会产生。化合物整体形成顺序为:铝酸盐、氧硫化物、氧化物、硫化物、La(C、N、H)

化合物、La(Al、Si)金属间化合物,最后是 La 和 As、P 的化合物。

钢中各元素的活度与理想溶液的活度有很大差异,因此需要计算各元素的活度,并计算非标准态下的反应吉布斯自由能,如图 6 所示。

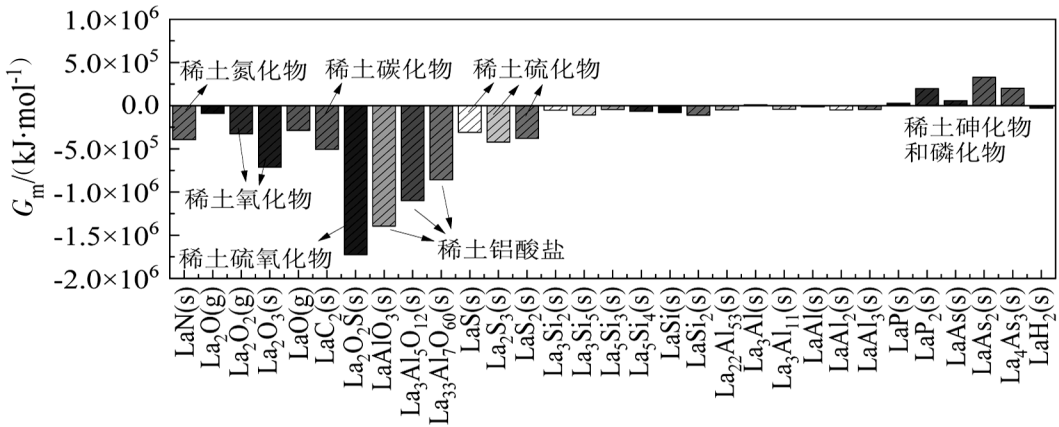


图 6 钢液条件各类稀土化合物的生成吉布斯自由能

可以看出,在 Q450NQR1 钢液成分下,首先形成的是稀土硫氧化物,然后是稀土的铝酸盐、氧化物、碳化物、硫化物,最后是反应趋势较小的 La-Si 和 La-Al 金属间化合物以及稀土氢化物。可以看出稀土砷化物和磷化物在高温熔融条件中是不能生成的。

### 3.2 凝固过程中稀土夹杂物析出的热力学分析

在钢的凝固过程中,存在元素扩散、偏析、反应和析出以及钢的凝固相变等复杂的耦合行为。在元素偏析过程中,可能为一些二次夹杂物(La-As 和 La-P)的形成提供了热力学条件。凝固过程如图 7

所示。采用 Ohnaka 偏析模型进行模拟 Q450NQR1 钢的凝固过程。该模型假定溶质在液相中完全扩散,而在固相中的反向扩散是不完全的。

溶度积与固相率分数的关系如图 8 所示。LaAs 和 LaP 可以在凝固过程中产生。在固相分数  $f_s$  为 0.8 时,达到了 LaP 的生成条件,均相成核的实际过饱和度高于临界过饱和度。在固相分数  $f_s$  为 0.999 9 时,达到了 LaAs 的生成条件,说明稀土砷化物是在凝固末端产生的。同时,LaP<sub>2</sub>、LaAs<sub>2</sub>、La<sub>4</sub>As<sub>3</sub> 由于平衡溶度积较高,在凝固过程无法产生。

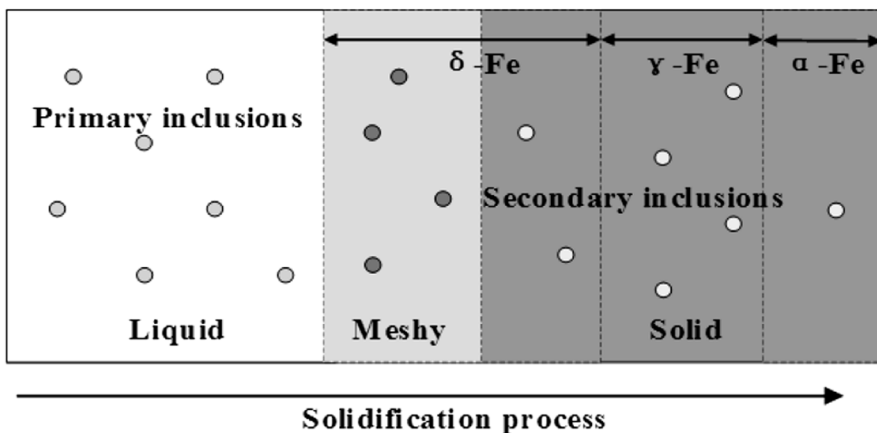
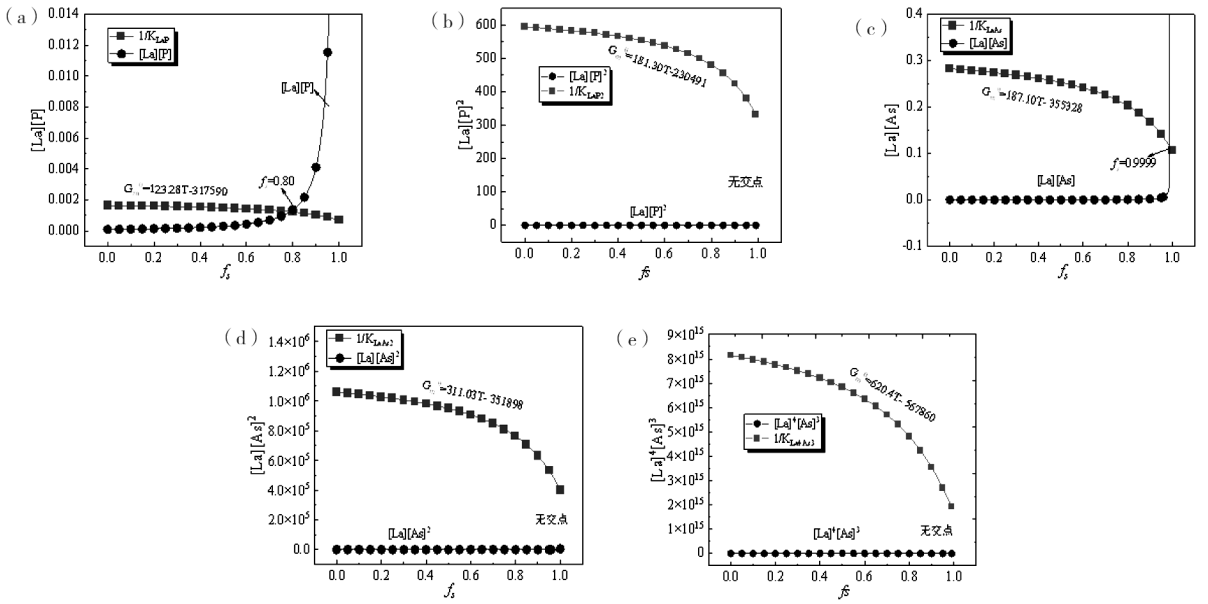


图 7 凝固夹杂物形成示意图



(a) LaP 溶度积变化; (b) La<sub>2</sub>P<sub>3</sub> 溶度积变化; (c) LaAs 溶度积变化;  
(d) LaAs<sub>2</sub> 溶度积变化; (e) La<sub>4</sub>As<sub>3</sub> 溶度积变化

图 8 凝固偏析模型的计算结果

## 4 结论

(1) 计算夹杂物的反应吉布斯自由能, 得出在 Q450NRQ1 钢液热力学条件下, 首先形成的是稀土硫氧化物, 然后是稀土的铝酸盐、氧化物、碳化物、硫化物, 最后是反应趋势较小的 La - Si 和 La - Al 金属间化合物以及稀土氢氧化物。随着 La 含量的增加, 会促进硫化物的增加, 抑制氧化物和硫氧化物的生成。

(2) LaAs 和 LaP 可以在凝固过程中产生, 在固相分数  $f_s$  为 0.8 时, 达到了 LaP 的生成条件, 均相成核的实际过饱和度高于临界过饱和度。在固相分数  $f_s$  为 0.999 9 时, 达到了 LaAs 的生成条件, 说明稀土砷化物是在凝固末端产生的。同时, LaP<sub>2</sub>、LaAs<sub>2</sub>、La<sub>4</sub>As<sub>3</sub> 由于平衡溶度积较高, 在凝固过程无法产生。

## 参 考 文 献

[1] Zhu T, Huang F, Liu J, et al. Effects of Inclusion on Corrosion Resistance of Weathering Steel in Simulated Industrial Atmosphere[J]. Anti - Corrosion Methods and Materials, 2016, 63(6): 490 - 498.  
[2] Huang X, Qiu W, Niu B, et al. Role of Com-

plex Nonmetallic Inclusions on the Localized Corrosion Resistance of Wire Arc Additively Manufactured Super Duplex Stainless Steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 799 - 813.  
[3] Wang L, Li Y, Yang S, et al. Study on Localized Corrosion Induced by Non - metallic Inclusions in OCTG Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53(2): 1212 - 1223.  
[4] Sun Y, Tan X, Lan R, et al. Mechanisms of Inclusion - Induced Pitting of Stainless Steels: A Review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 168: 143 - 156.  
[5] Zheng W, Yan X, Xiong S, et al. Pitting Corrosion Behavior of Cerium Treated HSLA Steel Induced by Sulfide Inclusions in 3.5wt% NaCl Solution[J]. Journal of Rare Earths, 2021, 39(3): 348 - 356.  
[6] Park I J, Lee S M, Kang M, et al. Pitting Corrosion Behavior in Advanced High Strength Steels[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 619: 205 - 210.