铈对IF钢全流程夹杂物的转变机理研究*

高 帅[1],王 敏[1],郭建龙[1],王 皓[1,2,3],智建国[2,3],包燕平[1]

(1. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083;
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. 内蒙古自治区稀土钢产品研发企业重点实验室,内蒙古 包头 014010)

摘 要:通过工业试验,在IF钢冶炼过程RH阶段中添加铈铁合金,以改善汽车板钢的综合性能。对试验结果进行工业取样,通过SEM-EDS电镜、ASPEX夹杂物自动扫面、XRD以及热力学计算对冶炼全流程稀土型夹杂物类型、尺寸以及显微组织进行系统分析。结果表明从RH到铸坯再到轧材,稀土Ce会对Al_2O_3以及MnS等夹杂物进行变性,优先生成Ce_2O_3、Ce_2O_2S、CeO_2等稀土型夹杂物,稀土类夹杂物从Al-O-Ce类逐渐转变为Al-O-Ce、Ce-O-S、Al-O-Ce-S类夹杂物,形状趋于球形和椭球形,尺寸在5 μm以下。

关键词:铈铁合金;夹杂物;形貌和类型;尺寸;转变机理
中图分类号:TG142.13 **文献标识码**:B **文章编号**:1009-5438(2019)06-0062-04
DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.06.016

Study on Transformation Mechanism of Inclusions in Entire Process of IF Steel with Ce

Gao Shuai[1], *Wang Min*[1], *Guo Jian-long*[1], *Wang Hao*[1,2,3], *Zhi Jian-guo*[2,3], *Bao Yan-ping*[1]

(1. *State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing* 100083, *China*;
2. *Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
3. *Inner Mongolia Enterprise Key Laboratory of Rare Earth Steel Products Research & Development, Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: The Ce-Fe alloy is added at the stage of RH in the process of smelting IF steel to improve the overall performances of automobile sheet steel through industrial tests. The industrial sampling was carried out for the test results so that the type, size and microstructure of rare earth inclusions in the entire process of smelting were systematically analyzed with the SEM-EDS electron microscope, ASPEX automatic scanning of inclusions, X-ray diffraction(XRD) and thermodynamic calculation. The results showed that such inclusions as Al_2O_3 and MnS could be modified with rare earth Ce from RH to slab and rolled products so that such rare earth inclusions as Ce_2O_3, Ce_2O_2S and CeO_2 were preferentially formed, rare earth inclusions were gradually transformed from Al-O-Ce to such inclusions as Al-O-Ce, Ce-O-S and Al-O-Ce-S as well as the shape tended to be spherical and ellipsoidal and the size was below 5 μm.

Key words: Ce-Fe alloy; inclusions; morphology and type; size; transformation mechanism

收稿日期:2019-09-16

作者简介:高 帅(1993-),男,安徽省临泉县人,硕士,现从事钢的洁净度控制方面工作。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

稀土元素具有独特的电子层结构，包括可变价态和较大尺寸 4f 层原子，被广泛应用于冶金、化学等领域。稀土元素在钢液中起到改性夹杂物，净化钢液以及合金化等冶金作用，最终会提高最终产品的机械性能以及耐腐蚀性[1,2]。近些年来，IF 钢由于具有良好的深冲性能以及无时效性，广泛应用于汽车、家电等领域，逐渐成为一个国家汽车用钢生产水平的标志，随着需求的不断提升，因此对 IF 钢洁净度也提出了越来越高的要求[3-5]，因此稀土在 IF 钢中的应用有待进一步研究。

本文以包头 DC03、DC04 系列 IF 钢为研究对象，进行工业加稀土试验，对冶炼全流程(RH—铸坯—热轧板—冷轧板) 稀土型夹杂物形貌、类型、尺寸以及显微组织进行系统分析，探寻稀土 Ce 对 IF 钢中夹杂物演变机理，为生产高品质稀土型汽车板钢提供理论指导。

1　试验过程

该厂的 IF 钢的冶炼工艺为“BOFRHCC”，Ce－Fe合金的具体加入位置为 RH 破空前的一个循环，如图 1 所示，取样位置为正常浇次的第三炉第二流第二块铸坯，具体位置为垂直铸坯拉速方向，距离连铸坯宽度 1/4 处沿铸坯厚度方向，取样规格为 100 mm × 100 mm × 230 mm，铸坯成分见表 1，从铸坯内弧表面到外弧表面每隔 1/8 取一个样品进行加工处理，加工规格为: 金相样(10 mm × 10 mm × 10 mm) ，如图 2 所示。

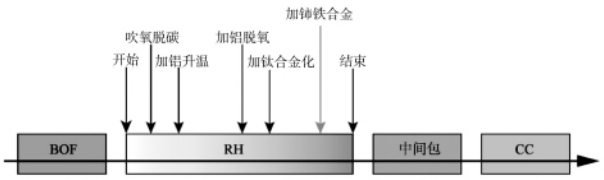


图 1　Ce－Fe 合金添加示意图

表 1　试验铸坯化学成分(质量分数)　　%

C	Si	Mn	P	S	Al_s	Ti	T. O	N	Ce
0.001 3	0.005 0	0.130 0	0.011 0	0.005 0	0.045 0	0.060 0	0.002 2	0.002 5	0.002 0

通过镶样机将试样(共七块) 进行镶样，再用自动磨样机对每块试样进行打磨、抛光，制样后采用 ASPEX 扫描电镜对钢中非金属夹杂物进行数量、尺寸分析。在电镜下放大 12 000 倍观测稀土型夹杂物二维形貌、尺寸、种类以及分布情况，见图 2。

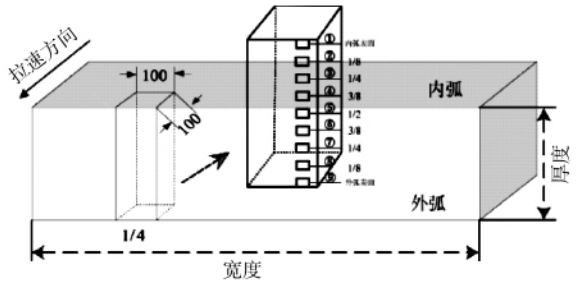


图 2　试样加工示意图

2　IF 钢中稀土型夹杂物热力学计算

表 2 为稀土加入钢液中发生的化学反应以及标准吉布斯自由能，由于 IF 钢中各元素含量较低，并且温度变化对钢液中各元素之间的活度相互作用系数影响较小，因此统一使用 1 873 K 温度下的各组元活度相互作用系数，具体如表 3 所示。

表 2　稀土型夹杂物反应方程式[6,7]

反应式	标准基吉布斯自由能/(J · mol^{-1})
$2[Ce]+3[O]=Ce_2O_3(s)$	$\Delta G_\theta=-1\,431\,090+360.06T$
$[Ce]+2[O]=CeO_2(s)$	$\Delta G_\theta=-854274.7+249.11T$
$[Ce]+[S]=CeS(s)$	$\Delta G_\theta=-422,783+120.58T$
$2[Ce]+3[S]=Ce_2S_3(s)$	$\Delta G_\theta=-1074584+328.24T$
$3[Ce]+4[S]=Ce_3S_4(s)$	$\Delta G_\theta=-1493010+438.9T$
$2[Ce]+2[O]+[S]=Ce_2O_2S(s)$	$\Delta G_\theta=-1353592.4+331.6T$
$[Ce]+[Al]+3[O]=CeAlO_3(s)$	$\Delta G_\theta=-1366460+364T$

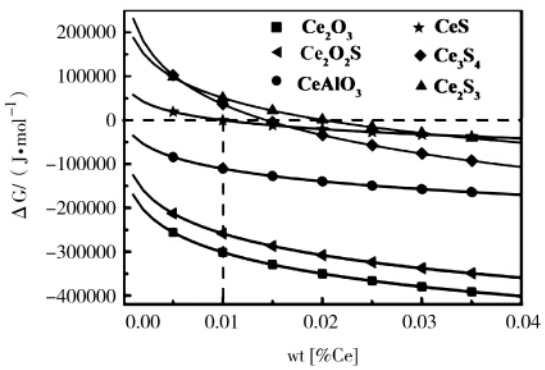


图 3　稀土型夹杂物热力学析出计算

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

通过该反应以及钢液中各元素之间的活度系数，带入 Wagner 模型中，见式(1)，计算出1 873 K下各稀土型夹杂物的生产吉布斯自由能，如图3所示，从图中可以看出稀土中 wt[%Ce]小于0.01时，钢液中只有 Ce_2O_3、Ce_2O_2S、CeO_2 生成，当wt[%Ce]大于0.01时，才会依次析出 CeS、Ce_3S_4、Ce_2S_3 等夹杂物。

$$\lg f_i = e_i^i\%i + e_i^j\%j + e_i^k\%k + e_i^n/n \quad (1)$$

表3 钢中各元素的相互作用系数[7]

元素	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	O	N	Ce
Ce	-0.077		0.130	1.770	-10.320	-2.580	-3.620	-106.00	-6.612	0.006 9
O	-0.421	-0.066 0	-0.021	0.070	-0.133	-1.170	-1.800	-0.20	-0.120	-64.000 0
S	0.111	0.075 0	-0.026	0.035	-0.046	0.041	-0.270	-0.27	0.007	-9.100 0
Al	0.091	0.005 6		0.033	0.041	0.045	0.004	-6.60	-0.010	-0.520 0

3 稀土 Ce 对夹杂物的演变规律

3.1 稀土 Ce 对钢中不同类型夹杂物的影响

稀土统计全流程：RH—铸坯—热轧板—冷轧板中加稀土和未加稀土炉次夹杂物类型、形貌以及尺寸变化情况，具体见表4。

从表中可以看出，未加稀土炉次 RH 出站夹杂物的类型主要是球形或者椭球形的 Al_2O_3，以及块状的 $Al_2O_3-TiO_x$，尺寸分别在2~5 μm 和2~3 μm之间。由于在 RH 破空前的一个循环加入的Ce-Fe合金，此时钢液中存在大量的 Al_2O_3，所以 Ce 首先会与 Al_2O_3 发生反应，生产 Al-O-Ce 类夹杂物，具体反应见式(2)。RH 出站过程中的稀土型化合物主要呈块状、椭球状以及树枝状，由于此时夹杂物还未还得及聚集长大，夹杂物的尺寸较小，在2 μm 左右。

表4 全流程夹杂物变化统计(加稀土和未加稀土)

时刻	特征	类型	形貌	尺寸
RH 出站	-Re	Al_2O_3 $A_2O_3-TiO_x$	球形 椭球形 块状	2~5 μm 2~3 μm
	+Re	Al-O-Ce	块状 椭球状 树枝状	2~3 μm
铸坯	-Re	Al_2O_3, $Al_2O_3-TiO_x$ A_2O_3-TiN TiN, MnS	球形 块状, 块状 椭球形 立方体, 长条状	3~10 μm, ±5 μm 3~5 μm 4~6 μm
	+Re	Al-O-Ce Al-O-Ti-Ce Al-O-Ce-S-Mn	椭球状 椭球状 椭球状, 长条状	4~10 μm 4~10 μm 5~10 μm
热轧板	-Re	Al_2O_3 TiN	块状 立方体	4~5 μm 2~3 μm
	+Re	Al-O-Ce Ce-O-S Al-O-Ce-S	球形 椭球形	2~3 μm
冷轧板	-Re	Al_2O_3 TiN	块状 立方体	±2 m ±1 m
	+Re	Al-O-Ce Ce-O-S Al-O-Ce-S	球形 椭球形	1~5 μm

$$[Ce]+[Al]+3[O]=CeAlO_3(s) \quad (2)$$

3.2 稀土 Ce 对钢中夹杂物的演变机理

基于以上对钢中不同种类稀土型夹杂物形貌、尺寸的分析，可以得出稀土对夹杂物的变质作用体现在：Ce 与 Al_2O_3 发生反应，会形成 Al_2O_3 包裹型稀土夹杂物，最终会形成均匀的 $CeAlO_3$ 类稀土型夹杂物，尺寸在3~5 μm 之间，呈椭圆状分布；完全反应后的 $CeAlO_3$ 类夹杂物，外层没有反应剩余的 Al_2O_3 夹杂

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

物，会吸附周围的 Al_2O_3 夹杂物；$CeAlO_3$ 类复合夹杂物包裹 MnS 型，由内到外 MnS 逐渐被变性为 Ce_2O_2S 类夹杂物；内部为成分均匀的 $CeAlO_3$ 类夹杂物，最外层被 MnS 包裹，由外到内 MnS 逐渐被变性为 Ce_2O_2S 类夹杂物。

根据以上对钢液中不同类型夹杂物的演变分析，对比加稀土前后钢液中不同类型二维、三维夹杂物的演变，如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出，未加稀土炉次，脱氧前为椭球形的 MnO·FeO，尺寸在 2 ~ 5 μm 之间，RH 加铝后夹杂物转变为各种形状的 Al_2O_3 包括球形、树枝状、珊瑚状以及多面体状，该类夹杂物尺寸波动较大，大部分在 2 ~ 5 μm 之间，有的高达 10 μm，铸坯中以 Al_2O_3、TiN、CaO·xMgO 以及高 SiO_2 类夹杂物，尺寸在 3 ~ 10 μm 之间。

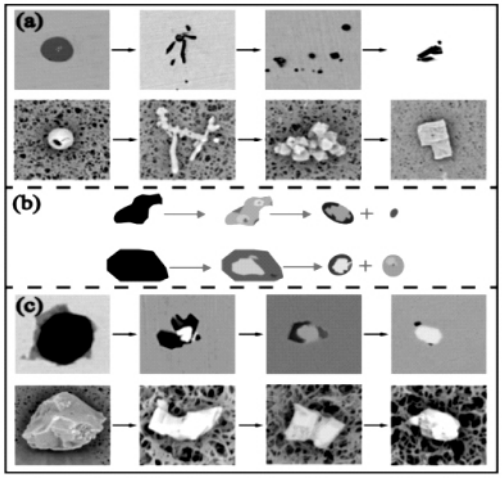


图 4　加稀土前后不同类型夹杂物

图 4(b) 为稀土加入钢液之后对夹杂物的变性示意图，夹杂物逐渐转变为椭球状，从图 4(c) 的二维、三维稀土型夹杂物的演变图可以看出，RH 过程中椭球形的 Al - O - Ce 类夹杂物，铸坯中主要以 Al - O - Ce、Al - O - Ti - Ce 以及 Al - O - Ce - S - Mn 类夹杂物，在轧材中夹杂物主要为 Al - O - Ce、Ce - O - S 以及 Al - O - Ce - S 类夹杂物，尺寸在 1 ~ 5 μm之间。

4　结论

(1) RH 过程中椭球形的 Al - O - Ce 类夹杂物，铸坯中主要以 Al - O - Ce、Al - O - Ti - Ce 以及 Al - O - Ce - S - Mn 类夹杂物，在轧材中夹杂物主要为 Al - O - Ce、Ce - O - S 以及 Al - O - Ce - S 类夹杂物，尺寸在 1 ~ 5 μm 之间。

(2) 稀土中 wt[% Ce]小于 0. 01 时，钢液中只有 Ce_2O_3、Ce_2O_2S、CeO_2 生成，当 wt[% Ce]大于 0. 01 时，才会依次析出 CeS、Ce_3S_4、Ce_2S_3 等夹杂物。

(3) 稀土 Ce 与 Al_2O_3 发生反应，会形成 Al_2O_3 包裹型稀土夹杂物，最终会形成均匀的 Ce - Al - O 类稀土型夹杂物，尺寸在 3 ~ 5 μm 之间，呈椭圆状分布。

(4) Al - O - Ce - S - Mn 的形成方式有两种：一是 Al - O - Ce 类复合夹杂物包裹 MnS 型，由内到外 MnS 逐渐被变性为 Ce - S - O 类夹杂物，二是内部为成分均匀的 Al - O - Ce 类夹杂物，最外层被 MnS 包裹，由外到内 MnS 逐渐被变性为 Ce - S - O 类夹杂物。

参　考　文　献

[1] Xu W, Wei L, Zhang Z, et al. Effects of lanthanum addition on the microstructure and corrosion resistance of galvanized coating [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784(5): 859 - 868.

[2] Waudby, P. E. Rare earth additions to steel [J]. International Metals Reviews, 1978, 23(1): 74 - 98.

[3] 王敏，包燕平，杨荃，等. IF 钢铸坯厚度方向洁净度演变 [J]. 工程科学学报，2015，(3): 307 - 311.

[4] Deng X, Ji C, Guan S, et al. Inclusion behaviour in aluminium - killed steel during continuous casting [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2018, 45(2): 1 - 7.

[5] Wang M, Bao Y P, Cui H, et al. Surface cleanliness evaluation in Ti stabilised ultralow carbon (Ti - IF) steel [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2011, 38(5): 386 - 390.

[6] Vahed A, D. A. R. Kay. Thermodynamics of rare earths in steelmaking [J]. Metallurgical Transactions B, 1976, 7(3): 375 - 383.

[7] Li Y, Liu C, Zhang T, et al. Liquid inclusions in heat - resistant steel containing rare earth elements [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(2): 956 - 965.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net