

不同脱氧制度条件下高品质钢中稀土夹杂物聚合特征的在线检测分析

王野光*, 刘承军, 张波

东北大学冶金学院, 沈阳 110819

In-situ observation of agglomeration characteristics of rare earth inclusions in high-quality steel with different deoxidation conditions

Wang Yeguang*, Liu Chengjun, Zhang Bo

School of Metallurgy, Northeastern University, Shengyang, 110819, China

1. 前言

稀土是高品质钢中重要的合金元素之一, 能够显著提升钢材的力学性能、耐腐蚀性及抗氧化性[1,2]。然而, 稀土因其与氧、硫等元素之间存在极强的亲和力, 加入钢中后易形成大量高熔点、高密度、大尺寸的稀土夹杂物, 严重危害浇注工艺及钢材质量[3,4]。铝和硅是钢常用的脱氧剂, 研究表明稀土能够将铝镇静钢中的 Al_2O_3 变质为稀土铝酸盐、稀土氧化物及稀土氧硫化物[5,6]。高温共聚焦显微镜技术具有成像清晰、升温迅速及控温精准等优势, 能够对高温钢液中夹杂物的动态行为进行原位观察[7]。然而, 不同脱氧制度条件下钢液中稀土夹杂物聚合特征的在线观测分析仍然鲜有报道。

本研究以 Fe-21Cr-11Ni 的不锈钢合金体系为研究对象, 首先通过模拟实验探讨不同脱氧制度条件下稀土处理钢中夹杂物的演变行为。随后利用高温激光共聚焦显微镜在线观测夹杂物在钢液中的聚合行为, 结合扫描电镜及能谱分析 (SEM-EDS), 揭示不同类型稀土夹杂物的尺寸变化规律。研究结果能够为高品质钢中稀土夹杂物的控制提供理论指导。

2. 实验方法

试验钢成分参考稀土耐热钢 253MA 合金体系, 其成分质量分数的范围是: C (0.05%~0.10%)、Cr (20.00%~22.00%)、Ni (10.00%~12.00%)。试验过程中通过加入不同质量的铝粒和硅粉模拟不同的脱氧制度。首先, 将配制好的母料放入 MgO 质坩埚 (外径为 80mm、高度为 140mm、壁厚为 5mm), 并置于管式电阻炉的恒温加热区内, 在高纯氩气保护下升温至 1600°C, 恒温 0.5h 至母料完全熔化。单独加入铝粒或将铝粒和硅粉一同加入钢液 (记为 t1 时刻), 充分脱氧 30min 后取样记为 S1。随后, 将铁皮包裹的 Ce-Fe 合金由铁棒固定迅速送入钢液中 (记为 t1 时刻), 在此后的 60min 取样, 处理后为后续的在线观测实验做准备。

在线观测实验在高温激光共聚焦显微镜 (Lasertec VL2000DX) 中进行, 该装置主要由气体控制系统、控温系统及成像系统组成。将装有试样的 MgO 坩埚 (外径为 6mm、高度为 4mm、壁厚为 0.5mm) 置于红外加热炉内。封闭炉腔后, 利用高纯氩气与真空泵反复 3 次将炉腔中空气排净。随后, 在氩气流量为 50~60 ml/min 的条件下, 开始加热升温, 设备与控温制度如图 1 所示。首先, 在试样缓慢加热至 200°C 后, 迅速升温至 1400°C, 试验钢的固相线约为 1415°C, 此时试样未开始熔化。随后, 缓慢升温至 1600°C, 并在保温 10min 内进行在线观测并以图像和是视频的方式记录实验现象。观测结束后, 使试样以 100°C/s 的速度快速冷却至室温。

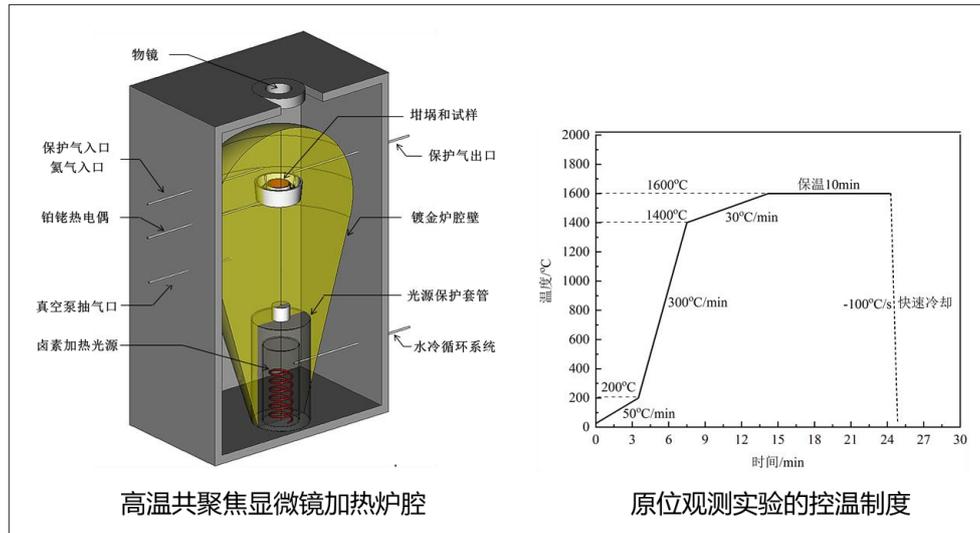


图 1 实验设备与控温制度

Fig. 1 Experimental equipment and temperature control system

3. 结果与分析

按模拟实验结束后取坩埚试样，利用电感耦合等离子发射光谱仪（ICP-OES）以及 LECO 氧氮分析仪检测钢中元素含量，结果如表 1 所示。

表 1 实验钢的化学成分（质量分数，%）

Table 3 Chemical composition of experimental steels (mass fraction, %)

| 编号 | C | Cr | Ni | Al | Si | Ce | O |
|----|------|-------|-------|-------|------|-------|--------|
| 1# | 0.07 | 20.30 | 10.50 | 0.22 | - | 0.014 | 0.0037 |
| 2# | 0.09 | 20.70 | 10.30 | 0.012 | 2.05 | 0.012 | 0.0108 |
| 3# | 0.11 | 20.80 | 11.10 | - | 2.10 | 0.013 | 0.0135 |

经过扫描电镜-能谱分析(SEM-EDS)检测，1#钢中铝脱氧后形成 Al_2O_3 ，铈处理后夹杂物变质为 CeAlO_3 。2#钢中硅铝复合脱氧产物为 $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ，铈处理后形成了 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 液相夹杂物。3#钢中硅脱氧后形成了 SiO_2 夹杂物，在铈处理后转变为了 Ce_2SiO_5 固相夹杂物。

高温激光共聚焦在线检测结果表明，钢液内不同尺寸的 Al_2O_3 、 CeAlO_3 以及 Ce_2SiO_5 夹杂物粒子通过聚合的方式形成尺寸更大的团簇，且团簇形成后保持稳定，不易发生解离。 $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 夹杂物粒子也能够彼此靠近，并发生聚合的现象，但聚合趋势较弱。球状 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子在钢液中呈现出典型的液相夹杂物特征，在整个观测时间内，即使在粒子之间距离很近的情况下，仍未发生聚合。

利用扫描电镜对原位观测后的试样进行夹杂物粒子形貌及成分检测。 $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Al_2O_3 、 Ce_2SiO_5 以及 CeAlO_3 夹杂物以典型的团簇形态分布，其是由有大量小型粒子组成的大尺寸团簇。球状 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系液相夹杂物的分布状态与上述固相夹杂物不同，粒子间的界限清晰，即使在彼此相距很近时仍未

发生聚合。结合前述夹杂物粒子动态行为的原位观测结果， Al_2O_3 、 $2\text{SiO}_2\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Ce_2SiO_5 以及 CeAlO_3 粒子易发生聚合， $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子间不发生聚合。

利用牛顿运动方程对夹杂物粒子运动行为进行定量表征，综合对比 SiO_2 、 $2\text{SiO}_2\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Al_2O_3 、 CeAlO_3 以及 Ce_2SiO_5 夹杂物粒子间的吸引力。粒子间的吸引力整体上随着间距的缩短而逐渐增大。其中， Al_2O_3 粒子间的聚合能力最强，其吸引力为 $8.1\times 10^{-16}\sim 3.0\times 10^{-14}\text{N}$ 。 CeAlO_3 粒子间的吸引力为 $1.6\times 10^{-16}\sim 1.5\times 10^{-14}\text{N}$ ，其聚合能力与 Ce_2O_3 粒子相近，且弱于 Al_2O_3 粒子。稀土处理将铝脱氧钢中 Al_2O_3 变质为稀土夹杂物，可使夹杂物粒径明显减小，本文认为稀土夹杂物 CeAlO_3 的聚合能力较弱是导致夹杂物尺寸细化的主要机制之一。然而， CeAlO_3 粒子的吸引力强于 Ce_2SiO_5 、 $2\text{SiO}_2\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及 SiO_2 粒子的吸引力。其中， $2\text{SiO}_2\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子间的吸引力为 $2.3\times 10^{-17}\sim 8.1\times 10^{-16}\text{N}$ 。此外，由前述结果可知， $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系液相夹杂物粒子之间不存在自发聚合现象。一般认为，夹杂物与钢液间的接触角是影响其聚合特征的主要机制之一，由于固相粒子的接触角较大，在钢液中润湿性较差，在腔桥力或毛细引力的作用下易发生团聚，液相夹杂物与钢液之间的接触角较小，良好的界面润湿性是导致其不易发生聚合的主要原因之一。

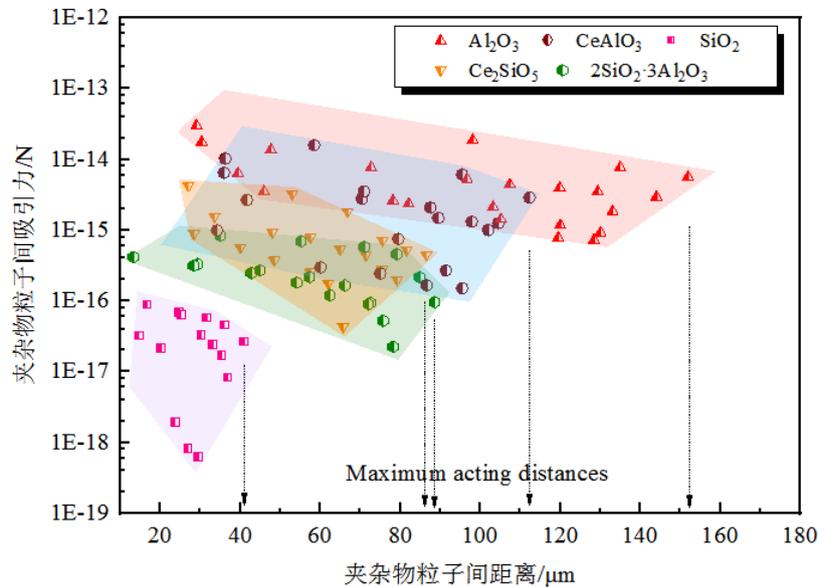


图 2 不同夹杂物粒子间的吸引力随间距的变化

Fig. 2 Variation of attractive forces of various inclusions with distance

4. 结论

(1) 固相 Al_2O_3 、 $2\text{SiO}_2\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 、 Ce_2SiO_5 和 CeAlO_3 夹杂物粒子在钢液中不断聚合形成团簇，液相 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物不易聚合；

(2) 夹杂物聚合能力的变化趋势为： $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CeAlO}_3 > \text{Ce}_2\text{SiO}_5 > 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{液相 Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，控制得到不易聚合的液相 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物，能够抑制高品质钢中大尺寸夹杂物的形成。

致谢

感谢国家自然科学基金项目（项目号：U1908224）的支持。

参考文献

- [1] 徐飙, 冯海波, 王龙妹, 等. 稀土改善 430 铁素体不锈钢冲击韧性的作用机理[J]. 钢铁, 2008,43(10): 67.
- [2] 朱健, 黄海友, 谢建新. 近年稀土钢研究进展与加速研发新思路[J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(7): 513.
- [3] 钟德惠, 韩云龙, 陈继志, 等. 两个典型结瘤水口中稀土夹杂物的聚集[J]. 钢铁, 1985(3): 1.
- [4] 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(5): 17.
- [5] 杨吉春, 栗宏伟, 周莉, 等. 微量稀土铈在超洁净 IF 钢中的作用[J]. 钢铁, 2015,50(11): 81.
- [6] 杨晓红, 吴鹏飞, 吴铖川, 等. 特殊钢中稀土变质夹杂物行为研究[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(5): 612.
- [7] 任昶宇, 张立峰, 任英. 高温共聚焦显微镜原位观察非金属夹杂物溶解行为研究进展[J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(8): 670.