

高铁扣件弹簧钢中含 Ce 夹杂物生成的热力学分析

刘延强^{1,2}, 王丽君^{1,2}, 郭俊波^{1,2}, 胡晓军^{1,2}, 周国治^{1,2}

(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. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要:通过热力学计算研究稀土 Ce 夹杂物在高铁扣件弹簧钢中生成的热力学条件,并分析加入稀土 Ce 对 Al_2O_3 夹杂的变质作用及条件。由稀土 Ce 硫化物、氧化物和氧硫化物的标准吉布斯生成自由能构建了稀土 Ce 夹杂物的空间析出图,并将其应用在预测高铁扣件弹簧钢中加入稀土 Ce 后夹杂物的生成顺序,并确定其存在形式及热力学转换条件。计算结果表明:钢液中加入稀土最容易生成的是 CeAlO_3 夹杂,其次是 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$;在本计算所用钢种的氧活度和硫活度分别为 0.000 639 和 0.005 845 的条件下,钢液中首先会析出 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$;当钢液中 Al 含量为 0.013% 时,稀土变质 Al_2O_3 夹杂的理论加入量为 0.001 9%。

关键词:热力学;稀土;夹杂物;弹簧钢;高铁扣件

中图分类号: TF769

文献标志码: A

Thermodynamic analysis of cerium inclusion formed in spring steel used in fastener of high-speed railway

LIU Yan-qiang^{1,2}, WANG Li-jun^{1,2}, GUO Jun-bo^{1,2}, HU Xiao-jun^{1,2}, CHOU Kuo-chih^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Thermodynamic condition of rare earth cerium inclusion formed in spring steel used in fastener of high-speed railway was studied by the thermodynamic calculation. In addition, the effect and condition of rare earth cerium on modifying Al_2O_3 inclusion were analyzed. Through the standard Gibbs free energies of formation of the sulfides, oxides and oxysulfides of cerium, the precipitation diagram in space was built. And it was applied to predict the sequence of rare earth inclusion formed the spring steel. Finally, the ultimate state of rare earth inclusions and their thermodynamic transformation condition were determined. The computation results show that the most easily formed inclusion is CeAlO_3 when rare earth element Ce is added to the molten steel, with $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ following. In this work, when the activities of oxygen and sulfur in the steel are 0.000 639 and 0.005 845, respectively, the first precipitated inclusion is $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$. Moreover, when the aluminum content in the steel is 0.013%, the theoretic amount of added rare earth Ce is 0.0019%, which can realize Al_2O_3 deformation.

Key words: thermodynamics; rare earth; inclusion; spring steel; fastener of high-speed railway

随着我国高速铁路技术的发展,对高铁用弹簧件的强度及疲劳寿命提出了严格的要求。影响弹簧寿命的主要因素是钢中的夹杂物,尤其是变形率较小的夹

杂物^[1-2],如 Al_2O_3 被认为是最有害的。而在钢中添加稀土,不仅可以改变夹杂物的形态,还能起到净化钢液和微合金化的作用。稀土元素跟氧和硫的结合能力

较强, 前人已经对稀土与[O]、[S]之间的平衡做了大量的研究, 稀土在钢中可深度降低氧和硫的含量, 降低磷及部分低熔点元素的有害作用^[3-8]。稀土元素能使 Al_2O_3 变质生成硬度较低的 REAlO_3 , 但是也有可能带来水口堵塞等问题^[9]; FARRAR 和 DOLBY^[10]研究了稀土对硫化物的变性作用, 认为稀土可以提高钢材的热加工性。随着钢的洁净度不断提高, 稀土元素的微合金强韧化作用也日益突出, 其强韧化程度决定于微量稀土元素的固溶强化和其他溶质元素的交互作用、稀土的存在状态(原子、夹杂物或化合物的大小、形状和分布, 特别是在晶界的偏聚)、以及稀土对钢表面和基体组织结构的影响等^[11-16]。

夹杂物的“形态控制”是稀土在钢中的主要作用之一, 稀土可以控制硫、氧夹杂物的形态。如果用少量的 Al 终脱氧并加入稀土, 则会形成高熔点的在晶内任意分布的球形夹杂, 取代沿晶界分布的第二类硫化物, 这种夹杂物全部为灰黑色的 $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$, 外层为浅灰色的稀土硫化物, Al_2O_3 可作为稀土硫化物的结晶核心, 从而使群聚的 Al_2O_3 消失^[17]。稀土化合物在钢的热加工变形时, 仍保持细小的球形或纺锤形, 较均匀地分布在钢材中。控制硫化物为主的夹杂形态所带来的好处明显地表现在改善钢的横向韧性、高温塑性、焊接性能、疲劳性能、耐大气腐蚀性能等方面, 稀土夹杂物的热膨胀系数和钢的近似, 可以避免钢材热加工冷却时在夹杂物周围产生大的附加应力, 有利于提高钢的疲劳强度。夹杂的变质能增加夹杂物和晶界抵抗裂纹形成及扩展的能力。稀土对钢质量的影响在国内外已经有人做了大量的工作, 而关于在高铁扣件弹簧钢中加稀土的研究工作还未见报道。本文作者通过加入稀土元素 Ce, 研究稀土夹杂物的生成、转化条件及在钢中的最终存在形式, 从而控制夹杂物的形态, 改善扣件钢的性能, 提高其使用寿命, 为稀土在高铁扣件弹簧钢中的应用提供一些理论依据。

1 弹簧钢中稀土夹杂物生成的热力学规律

向钢液加入稀土元素后, 由于 Ce 与钢中[O]、[S]的亲合力强, 故本研究主要考察上述元素与稀土之间的反应。具体弹簧钢成分如表 1 所列。有文献报道^[12], 当 $w(\text{RE})/(w[\text{O}]+w[\text{S}])=3.9$ 时, 稀土的作用最优, 因此, 根据该钢种成分在后续计算中, Ce 含量(质量分数)按 0.02%计。为了获得不同稀土氧化物的析出顺序, 以 1mol 稀土为比较标准来判断稀土夹杂物在实际条件下生成自由能的大小。通过式(1)可得到各生成物的吉

布斯生成自由能。

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln J \quad (1)$$

式中: J 为产物活度积与反应物活度积的比值; ΔG 为生成物的吉布斯生成自由能; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度。

表 1 弹簧钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of spring steel (mass fraction, %)

C	Si	Mn	Cr	Ni
0.37	1.53	0.64	0.18	0.039
Mo	Cu	S	P	Al
0.007 1	0.05	0.004 5	0.006 5	0.013
O	N	Ce		
0.001 8	0.006 2	0.02		

其中, 各元素的活度系数通过 Wagner 模型(式(2)和(3))计算获得:

$$\lg f = \sum_j e_i^j w[j] \quad (2)$$

$$\alpha_i = f_i w[i] \quad (3)$$

式中: f 为活度系数; e_i^j 为 j 元素与 i 元素的相互作用系数; $w[j]$ 为 j 元素的质量分数; $w[i]$ 为 i 元素的质量分数; α_i 为 i 元素的活度。

利用表 2 中 1 873 K 下钢液中各元素的相互作用系数^[18-19], 可计算获得该钢种中的各元素的活度系数以及相应活度, 见表 3。相应地, 根据各种稀土夹杂物的标准吉布斯生成自由能^[8-9, 20], 可以得到 1 873 K 条件下稀土夹杂物的生成自由能, 列于表 4。

图 1 所示为 1 837 K 下 Ce_2O_3 在钢液中的析出图。由图 1 可以看出: 在 1 873 K 下, 向钢液中加入稀土 Ce 不会与[C]和[N]反应, 但很容易与钢液中的[O]、[S]生成稀土夹杂物, 最容易生成的是 CeAlO_3 , 其次是生成 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$, 而[Ce]与[O]或[S]分别生成氧化物和硫化物的趋势明显弱于生成 CeAlO_3 和 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ 的趋势。由热力学计算可知, Ce 变质钢液中的 Al_2O_3 夹杂生成 CeAlO_3 反应的自由能较大, 故不容易生成。

2 稀土夹杂物的空间析出图^[20]

由稀土夹杂物的标准吉布斯生成自由能通过计算

表 2 1 873 K 下钢液中各元素间的相互作用系数 e_i^j Table 2 Interaction coefficient e_i^j of various elements in liquid steel at 1 873 K

Element (i, j)	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	S	P	Al	O	N	Ce
Ce	-0.077	—	0.13	—	—	—	-0.486	-39.8	1.746	-2.25	-5.03	-6.599	-0.003
O	-0.45	-0.131	-0.021	-0.04	0.006	0.0035	-0.013	-0.133	-0.07	-3.9	-0.2	0.057	-0.57
S	0.11	0.063	-0.026	-0.011	0	0.0027	-0.0084	-0.028	0.029	0.035	-0.27	0.01	-0.231
Al	0.091	0.0056	0.012	0.025	0.008	—	0.008	0.03	0.05	0.045	-6.6	-0.058	-0.043
C	0.14	0.08	-0.012	-0.024	0.012	-0.0083	0.016	0.046	0.051	0.043	-0.34	0.11	-0.0026
N	0.13	0.047	-0.02	-0.047	0.01	-0.011	0.009	0.007	0.045	-0.028	0.05	0	—

表 3 钢液中各组元的活度系数

Table 3 Activity coefficients of different elements in liquid steel

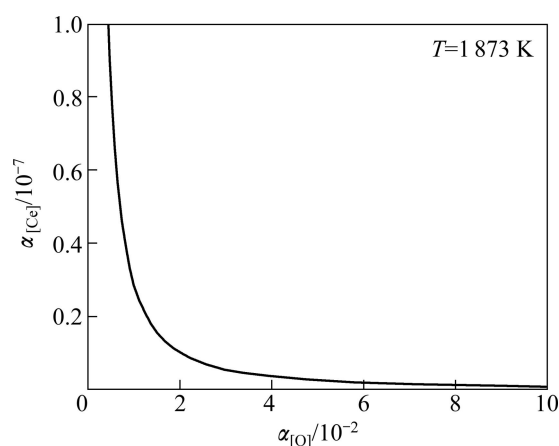
f_{Ce}	f_{O}	f_{S}	f_{C}	f_{N}	f_{Al}
0.607	0.355	1.299	1.461	1.258	1.104

表 4 1 873 K 时钢液中稀土夹杂物的生成自由能

Table 4 Free energies of formation of rare earth inclusions in liquid steel at 1 873 K

Reaction equation	$\Delta G^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$[\text{Ce}]+[\text{N}]=\text{CeN}(\text{s})$	$\Delta G^\ominus=-172\,890+81.09T$	123.269
$[\text{Ce}]+2[\text{O}]=\text{CeO}_2(\text{s})$	$\Delta G^\ominus=-852\,720+249.96T$	-86.738
$[\text{Ce}]+2[\text{C}]=\text{CeC}_2(\text{s})$	$\Delta G^\ominus=-131\,000+121.40T$	184.226
$[\text{Ce}]+3/2[\text{O}]=1/2\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\Delta G^\ominus=-714\,380+179.74T$	-137.196
$[\text{Ce}]+[\text{O}]+1/2[\text{S}]=1/2\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s})$	$\Delta G^\ominus=-675\,700+165.50T$	-142.438
$[\text{Ce}]+3[\text{O}]+[\text{Al}]=\text{CeAlO}_3(\text{s})$	$\Delta G^\ominus=-136\,6460+364.3T$	-205.705
$[\text{Ce}]+[\text{S}]=\text{CeS}(\text{s})$	$\Delta G^\ominus=-422\,100+120.38T$	-47.875
$[\text{Ce}]+3/2[\text{S}]=1/2\text{Ce}_2\text{S}_3(\text{s})$	$\Delta G^\ominus=-536\,420+163.86T$	-40.712
$[\text{Ce}]+4/3[\text{S}]=1/3\text{Ce}_3\text{S}_4(\text{s})$	$\Delta G^\ominus=-497\,670+146.30T$	-48.206
$[\text{Ce}]+3/2[\text{C}]=1/2\text{Ce}_2\text{C}_3(\text{s})$	$\Delta G^\ominus=-112\,000+102.90T$	163.799
$[\text{Ce}]+\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})=\text{CeAlO}_3(\text{s})+[\text{Al}]$	$\Delta G^\ominus=-423900-247.30T$	-36.689

得到稀土氧化物、硫化物和氧硫化物在 Fe-Ce-O-S 体系中的空间析出图, 该曲线的上部分表示在炼钢温度下钢液中[Ce]、[O]和[S]的过饱和溶解量, 下部分则表

图 1 在 1 873 K 下 Ce_2O_3 在钢液中的析出图Fig. 1 Precipitation diagram of Ce_2O_3 in melted steel at 1 873 K

示钢液中的固溶量。

2.1 空间析出图的获得

由表 4 的热力学数据, 当生成 Ce_2O_3 的反应平衡时, 可以得到活度 $a_{[\text{Ce}]}$ 和 $a_{[\text{O}]}$ 的关系式,

$$a_{[\text{Ce}]}=2.92 \times 10^{-11} \times (1/a_{[\text{O}]})^{3/2} \quad (4)$$

这个关系如图 1 所示, 表示在 1 873 K 下, Ce_2O_3 在钢液中的饱和和非饱和区域, 其中曲线上方为 Ce_2O_3 的过饱和区域, 下方为非饱和区域。

同理可以得到稀土硫化物 $a_{[\text{Ce}]}$ 和 $a_{[\text{S}]}$ 的关系式:

$$a_{[\text{Ce}]}=3.28 \times 10^{-6} \times (1/a_{[\text{S}]}) \quad (5)$$

$$a_{[\text{Ce}]}=5.78 \times 10^{-7} \times (1/a_{[\text{S}]})^{4/3} \quad (6)$$

$$a_{[\text{Ce}]}=3.97 \times 10^{-7} \times (1/a_{[\text{S}]})^{3/2} \quad (7)$$

这 3 个关系式如图 2 所示, 给出了用稀土脱硫时稀土夹杂物的析出条件。对于稀土氧硫化物($\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$)的 $a_{[\text{Ce}]}$ 、 $a_{[\text{S}]}$ 和 $a_{[\text{O}]}$ 的关系可以表达为

$$a_{[\text{Ce}]}a_{[\text{O}]}(a_{[\text{S}]})^{1/2}=6.32 \times 10^{-11} \quad (8)$$

这个表达式代表一个空间曲面, 如图 3 所示。曲面上方代表稀土硫化物的饱和区, 曲面下方代表非饱和区。将图 1、2 和 3 结合起来可以得到稀土元素 Ce 加入弹簧钢钢液后的夹杂物空间沉淀图, 如图 4 所示。稀土氧化物和硫化物把 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 的空间面划分为了 3 个区域: 上部的平台是由 $a_{[\text{Ce}]}=0.000\ 8$ 平面所截而成。曲面的上部表示稀土夹杂物的饱和区域, 下部是表示钢液中的 $[\text{O}]$ 、 $[\text{S}]$ 和 $[\text{Ce}]$ 的固溶量; 曲面代表平衡析出夹杂物。当钢液的成分在 Ce_2O_3 曲面上方时, 首先要析出 Ce_2O_3 夹杂; 当钢液的成分在 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 曲面上方时, 钢液中首先析出 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 夹杂。图 4 中的各点坐标值列于表 5。从表 5 中 E 和 F 两点可以看出, 如果要生成稀土硫化物需要钢液中的氧含量比较低, 但是在实际生产中钢液的氧含量不会低于这个值, 如该钢种的

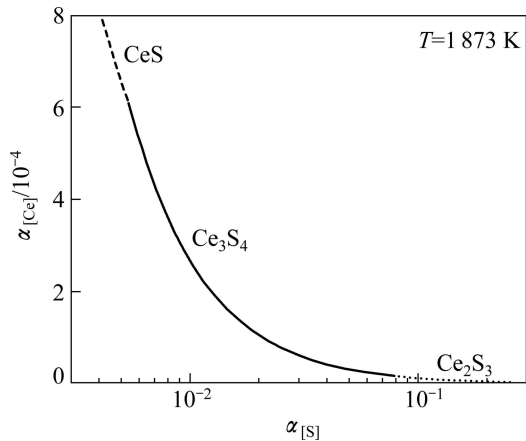


图 2 Ce 的硫化物析出图

Fig. 2 Precipitation diagram of sulfides of cerium

氧含量为 18×10^{-6} , 活度 $a_{[\text{O}]}=0.000\ 639$, 因此不会生成稀土硫化物。 DEF 这条曲线代表 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 与 3 种硫化物的平衡, E 和 F 点表示的是 3 种夹杂物的平衡点。同样, 直线 EB 和 FC 表示两种硫化物之间的平衡。

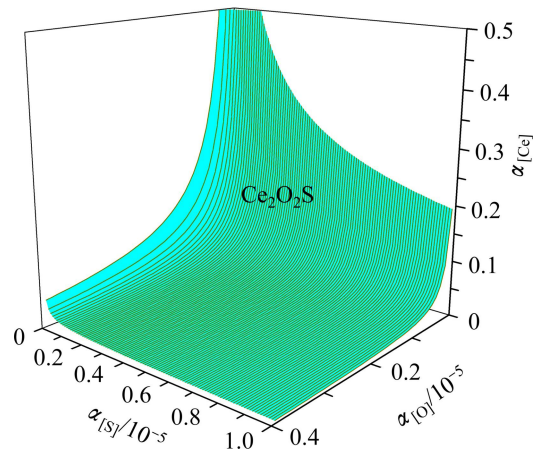


图 3 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 在空间的析出图

Fig. 3 Precipitation diagram of $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ in space

表 5 沉淀相图(图 4)中各个交点的坐标值

Table 5 Coordinates of intersection points of precipitation diagram (Fig. 4)

Activity	B	E	C	F
$a_{[\text{S}]}$	5.47×10^{-3}	5.47×10^{-3}	0.10	0.10
$a_{[\text{O}]}$	—	1.42×10^{-6}	—	3.45×10^{-4}
$a_{[\text{Ce}]}$	5.99×10^{-4}	5.99×10^{-4}	5.78×10^{-7}	5.78×10^{-7}

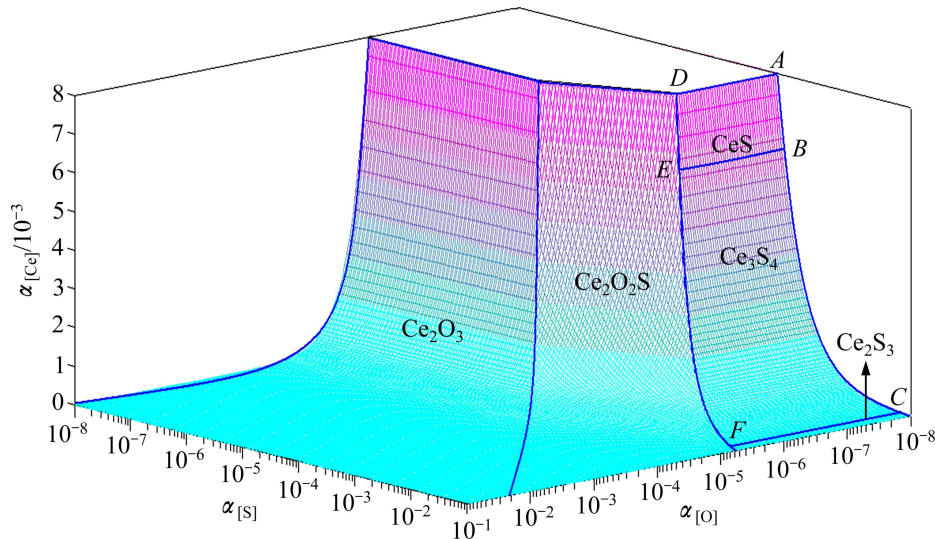


图 4 在 $a_{[\text{O}]}-a_{[\text{S}]}-a_{[\text{Ce}]}$ 空间坐标中的稀土夹杂物析出图

Fig. 4 Precipitation diagram of rare earth inclusions in $a_{[\text{O}]}-a_{[\text{S}]}-a_{[\text{Ce}]}$ space

2.2 稀土夹杂物析出图在高铁扣件弹簧钢中的应用

对于本研究所用钢种, 当 $w[\text{S}]=0.004\%$ 和 $w[\text{O}]=0.001\%$ 8% 时, 分别得到 $\alpha_{[\text{S}]}=0.005\ 845$ 和 $\alpha_{[\text{O}]}=0.000\ 639$ 时的等活度面图, 分别如图 5 和 6 所示。用不同的等活度面去切图 4 的空间曲面时, 会得到不同的析出曲线。当 $w[\text{Ce}]=0.02\%$ 时, 钢液中析出 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, 这跟表 1 的计算结果相符。通过计算还可以得出: 当 $\alpha_{[\text{S}]}/\alpha_{[\text{O}]} > 4.69 (w[\text{O}]/w[\text{S}] > 1.28)$ 时, 钢液中不会有 Ce_2O_3 析出, 正如图 5 和 6 中所示。

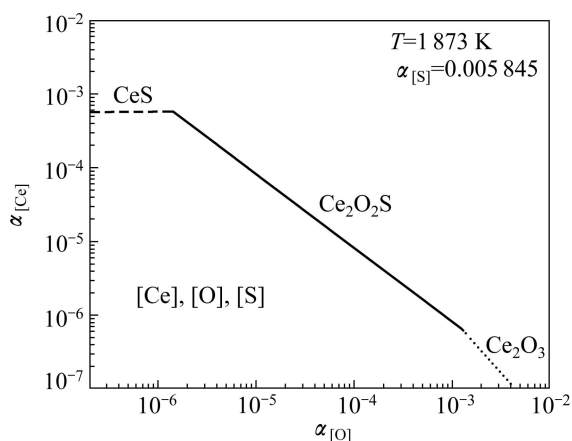


图 5 等硫面夹杂物析出图

Fig. 5 Sulfur isoactivity section of precipitation diagram

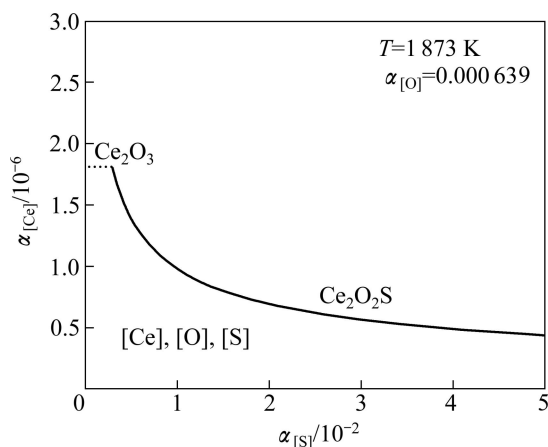


图 6 等氧面夹杂物析出图

Fig. 6 Oxygen isoactivity section of precipitation diagram

由上述计算结果可知: 钢液中首先会生成 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, 但是也可能生成其他的夹杂物, 计算的结果只是给出了一个可能性, 最终 Ce 在钢液中的存在形式由各个稀土夹杂物之间的转换条件来决定。

由表 4 中的数据可得到温度为 $1\ 873\ \text{K}$ 时 Ce 的氧化物和硫化物的优势区图, 如图 7 所示。由图 7 可得到稀土 Ce 夹杂物稳定存在的热力学条件:

1) 当 $\frac{\alpha_{[\text{O}]} }{\alpha_{[\text{S}]}} < 0.213$ 时, 生成 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, 否则 Ce_2O_3 稳

定存在;

2) 当 $\alpha_{[\text{S}]} < 0.005\ 5$ 及 $\frac{\alpha_{[\text{O}]} }{\alpha_{[\text{S}]}} < 1.92 \times 10^{-5}$ 时, 可以生

成 CeS ;

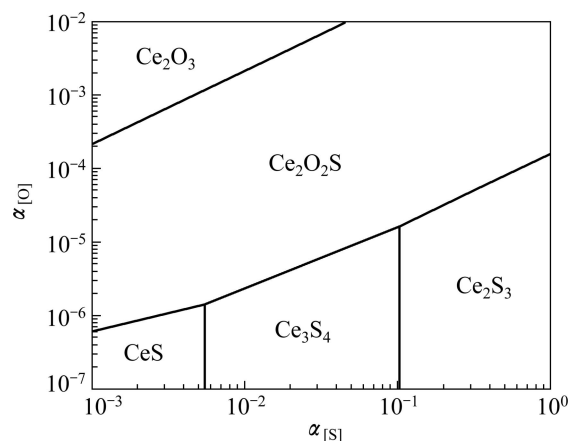


图 7 $1\ 873\ \text{K}$ 时稀土氧化物和硫化物的优势区图

Fig. 7 Predominance phase diagram of sulfides, oxides of cerium at $1\ 873\ \text{K}$

3) 当 $0.005\ 5 < \alpha_{[\text{S}]} < 0.105$ 且 $\frac{\alpha_{[\text{O}]} }{\alpha_{[\text{S}]}^{5/6}} < 1.09 \times 10^{-4}$

时, 可以生成 Ce_3S_4 ;

4) 当 $\alpha_{[\text{S}]} > 0.105$ 且 $\frac{\alpha_{[\text{O}]} }{\alpha_{[\text{S}]}} < 1.59 \times 10^{-4}$ 时, 可以生

成 Ce_2S_3 。

通过以上分析可知, 在该钢种条件下存在的夹杂物为 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, 相关文献^[21]也指出, 向钢液中加入 Ce 后, 最初主要会形成 CeAlO_3 和 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, 但是随着钢液成分及温度的降低, 其他的稀土夹杂物也会随之析出。

3 稀土对 Al_2O_3 的变质作用

由上述热力学分析可知, 要使 Ce 能变质 Al 脱氧后残留在钢液中的 Al_2O_3 夹杂, 首先要降低钢液中的 $[\text{O}]$ 和 $[\text{S}]$ 含量。由表 4 中反应 $[\text{Ce}] + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = \text{CeAlO}_3(\text{s}) + [\text{Al}]$ 的标准生成自由能可知, 当反应平衡时可以得到如下关系式:

$w[\text{Al}]/w[\text{Ce}]=6.856$ (9)

根据式(9), 以 $[\text{Ce}]$ 和 $[\text{Al}]$ 含量分别为横坐标和纵坐标得出 $[\text{Al}]$ 和 $[\text{Ce}]$ 含量对 Al_2O_3 变质的影响关系图, 如图 8 所示。对于计算所用钢的成分, 当 $[\text{Al}]$ 含量为 0.013%时, 对应的 $[\text{Ce}]$ 含量为 0.001 9%, 这是理论上稀土变质 Al_2O_3 所需的稀土含量。当 $[\text{Ce}]$ 含量大于此值后可使硬度为 3 000HV~4 000HV 的 Al_2O_3 开始变为硬度值为 1 100HV 的 CeAlO_3 。部分夹杂物的硬度值见表 6^[22]。但实际所需 $[\text{Ce}]$ 含量要大于理论计算值, 杨晓红等^[23]研究了稀土加入量对轴承钢中 Al_2O_3 夹杂的影响, 当 $w[\text{Al}]$ 为 0.01%~0.03%时, 理论稀土加入量为 22×10^{-6} ~ 67×10^{-6} , 而实际需要加入量需要大于 140×10^{-6} 。因为 Ce 首先与钢液中的 $[\text{O}]$ 和 $[\text{S}]$ 反应生成稀土夹杂物, 消耗一部分 Ce, 所以计算稀土加入量时

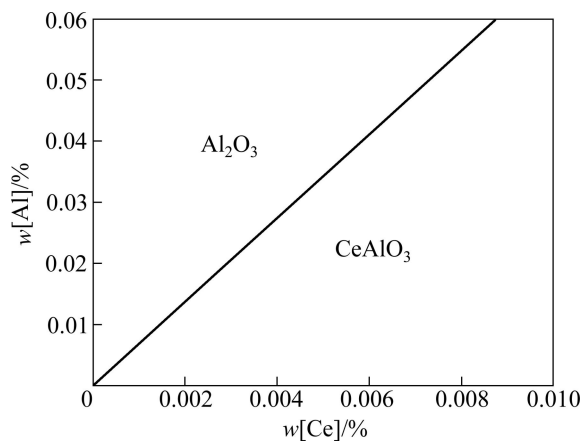


图 8 $[\text{Al}]$ 和 $[\text{Ce}]$ 含量对稀土变质 Al_2O_3 的影响
Fig. 8 Effects of $[\text{Al}]$ and $[\text{Ce}]$ contents on modifying Al_2O_3 inclusions

表 6 夹杂物的显微硬度^[22]

Table 6 Microhardness of inclusions^[22]

Inclusion	Microhardness, HV
Al_2O_3	3 000~4 000
TiC	2 640~3 100
TiN	2 100~2 400
$\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	1 800~2 300
SiO_2	1 600
REAlO_3	1 100
MgO	1 000
$\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$	750
$\text{Re}_2\text{O}_3\text{S}$	500
Re_2S_3	450

应该考虑到这一部分。这也是成分分析比理论值要高的原因, 分析的稀土含量为稀土总量。但是, 加入的稀土量不能过高, 因为稀土脱氧脱硫产物的熔点高、密度大, 由 Stokes 定律可知, 夹杂物的密度越大, 上浮速度越小, 滞留在钢液中的夹杂物越多, 会导致钢液中的夹杂物总量增加, 从而降低钢的疲劳寿命。

4 结论

1) 通过热力学计算得出高铁扣件弹簧钢中加入 Ce 后稀土夹杂物的生成热力学条件, 钢液中加入稀土首先与钢液中的 $[\text{O}]$ 、 $[\text{S}]$ 和 $[\text{Al}]$ 反应生成稀土夹杂物, 最容易生成的是 CeAlO_3 , 其次是 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$; 在炼钢温度下, Ce 不会与钢液中的 $[\text{C}]$ 和 $[\text{N}]$ 反应。

2) 由热力学数据计算得到稀土夹杂物的空间析出图, 并结合夹杂物之间的转换条件, 预测钢中稀土夹杂物的生成顺序及存在形式。本研究所用钢种的 $\alpha_{[\text{S}]}=0.005\ 845$ 和 $\alpha_{[\text{O}]}=0.000\ 639$, 钢液中首先会析出 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$, 即便是生成其他的夹杂物也会转化为 Ce 的氧硫化物。

3) 稀土 Ce 变质 Al_2O_3 夹杂的理论加入量如下: 对于本研究中的高铁扣件弹簧钢, 当 $w[\text{Al}]=0.013\%$ 时, 对应的 $[\text{Ce}]$ 含量为 0.001 9%。但实际所需的 $[\text{Ce}]$ 含量要高于理论计算值。

REFERENCES

[1] KIESSLING R, NORDBERG H. Influence of inclusions on mechanical properties of steel[C]// International Conference on Production and Application of Clean Steels. London: The Iron and Steel Institute, 1972: 179–185.

[2] LANKFORD J. Effect of oxide inclusions on fatigue failure[J]. International Metals Reviews, 1977, 22(1): 221–228.

[3] FRUEHAN R J. The effect of zirconium, cerium, and lanthanum on the solubility of oxygen in liquid iron[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1974, 5(2): 345–347.

[4] WILSON W G, KAY D, VAHED A. The use of thermodynamics and phase equilibria to predict the behavior of the rare earth elements in steel[J]. Journal of Metals, 1975, 26(5): 14–23.

[5] FISCHER W A, BERTRAM H. The deoxidation, desulphurization and nitrogen removal of iron melts containing oxygen, sulfur or nitrogen using the rare earth metals cerium and lanthanum[J]. Arch Eisenhüttenwes, 1973, 44: 87–95.

[6] HAN Q, FENG X, LIU S, NIU H, TANG Z. Equilibria between cerium or neodymium and oxygen in molten iron[J].

- Metallurgical and Materials Transactions B, 1990, 21(2): 295–302.
- [7] LANGENBERG F C, CHIPMAN J. Equilibrium between cerium and sulfur in liquid iron[J]. Trans Met Soc AIME, 1958, 212: 290–293.
- [8] 李文超. 钢中稀土夹杂物生成的热力学规律[J]. 钢铁, 1986, 21(3): 7–12.
- LI Wen-chao. Thermodynamics of the formation of rare earth inclusions in steel[J]. Iron and Steel, 1986, 21(3): 7–12.
- [9] KATSUMATA A, TODOROKI H. Effect of rare earth metal on inclusion composition in molten stainless steel[J]. Iron and steelmaker, 2002, 29(7): 51–57.
- [10] FARRAR J, DOLBY R E. Sulfide inclusions in steel[J]. ASM, 1975, 6(2): 252–268.
- [11] GARRISON W M, MALONEY J L. Lanthanum additions and the toughness of ultra-high strength steels and the determination of appropriate lanthanum additions[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 403(1): 299–310.
- [12] LIU Y H, LIN Q, YE W. Behavior of rare earths in ultra-low-sulfur microalloyed steel[J]. Journal of Rare Earths, 1999, 17(3): 207–212.
- [13] LIN Q, GUO F, ZHU X. Behaviors of lanthanum and cerium on grain boundaries in carbon manganese clean steel[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(4): 485–489.
- [14] GUO F, LIN Q. Existing forms of lanthanum in purity steels[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(1): 405–408.
- [15] SAMANTA S K, MITRA S K, Pal T K. Effect of rare earth elements on microstructure and oxidation behavior in TIG weldments of AISI 316L stainless steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 430(1): 242–247.
- [16] CHEN X, LI Y. Fracture toughness improvement of austempered high silicon steel by titanium, vanadium and rare earth elements modification[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 444(1/2): 298–305.
- [17] 王龙妹, 杜挺, 卢先利, 乐可襄. 微量稀土元素在钢中的作用机理及应用研究[J]. 稀土, 2001, 22(4): 37–40.
- WANG Long-mei, DU Ting, LU Xian-li, LE Ke-xiang. Study of behaviors and application of micro-rare earth elements in steel[J]. Chinese Rare Earths, 2001, 22(4): 37–40.
- [18] 王龙妹, 杜挺, 卢先利, 李正邦, 盖玉春. 稀土元素在钢中的热力学参数及应用[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(3): 251–254.
- WANG Long-mei, DU Ting, LU Xian-li, LI Zheng-bang, GAI Yu-chun. Thermodynamics and application of rare earth elements in steel[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2003, 21(3): 251–254.
- [19] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 757–761.
- CHEN Jia-xiang. Handbook of common datas and graph in steelmaking[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 757–761.
- [20] VAHED A, KAYD A R. Thermodynamics of rare earths in steelmaking[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1976, 7(3): 375–383.
- [21] DIAO S, HAN Q, LIN G. Equilibria of Ce-Al-O and Nd-Al-O in molten iron[J]. Steel Research, 1997, 68(11): 469–474.
- [22] HIRATA H, ISOBE K. Steel having finely dispersed inclusions: US, 0157162[P]. 2006–07–20.
- [23] 杨晓红, 吴鹏飞, 吴钺川, 成国光. 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): 612–618.
- YANG Xiao-hong, WU Peng-fei, WU Cheng-chuan, CHENG Guo-guang. Behavior of rare earth on modifying inclusion in special steel[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28(5): 612–618.

(编辑 何学锋)