

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.05.017

含铈耐热钢凝固过程中的夹杂物行为

李言栋¹, 刘承军¹, 李春龙², 姜茂发¹

(1. 东北大学 多金属共生矿生态利用教育部重点实验室, 沈阳 110819;

2. 包头钢铁集团公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要:建立了稀土耐热钢凝固过程中夹杂物析出与溶质元素微观偏析的耦合热力学模型,并通过工业试验与高温模拟实验验证了模型的准确性。利用该模型,依次考察了铈添加量,初始氧含量,初始硫含量对 253MA 耐热钢凝固过程中夹杂物析出行为的影响作用规律。在本模型条件下,随着铈添加量的增加,钢中的 SiO_2 与 MnS 消失,且凝固过程中开始析出 CeN ;随着初始氧含量的增加,钢中开始析出 Ce_2O_3 , SiO_2 及 MnS ,其中 SiO_2 与 MnS 在凝固过程中析出;随着初始硫含量的增加,钢中的 Ce_2O_3 消失,钢中开始析出 Ce_3S_4 与 MnS ,在凝固过程中析出的 Ce_3S_4 逐渐在液相线温度以上析出。研究工作对于稀土耐热钢连铸水口结瘤问题的解决具有理论指导意义。

关键词:稀土;耐热钢;凝固;夹杂物;热力学模型

中图分类号:TF769.2

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2015)05-112-07

Behavior of inclusions during solidification of heat-resistant steel containing cerium

LI Yandong¹, LIU Chengjun¹, LI Chunlong², JIANG Maofa¹

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral, Education of Ministry, Northeastern University, Shenyang 110819, P.R.China; 2. Baotou Iron and Steel (Group) Company, Baotou 014010, Inner Mongolia, P.R.China)

Abstract: A coupled thermodynamic model of inclusions precipitation and microsegregation of solute elements during solidification of heat-resistant steel containing cerium is achieved. Then the validation of this model is conducted through commercial test and physical simulation experiment at high temperature in laboratory. The effect of cerium adding, oxygen content and sulfur content on the inclusions behavior during solidification of 253MA steel is studied. The results are concluded as follows. As the increase of cerium adding, SiO_2 and MnS disappear, and CeN begins to form during solidification. Ce_2O_3 , SiO_2 and MnS are formed as the oxygen content increases, and the latter two are precipitated during the solidification. As the sulfur content increases, Ce_3S_4 and MnS are formed while Ce_2O_3 disappears, and the precipitation temperature of Ce_3S_4 develops from liquid-solid area to above the liquidus. All the work will indicate the theoretical direction to solve nozzle clogging problem of heat-resistant steel containing rare earth elements.

Key words: rare earth; heat-resistant steel; solidification; inclusions; thermodynamic model

收稿日期:2015-05-15

基金项目:国家自然科学基金项目(51374059;51374060)。

Supported by National Natural Science Foundation of China(51374059;51374060).

作者简介:李言栋(1986-),男,东北大学博士研究生,主要从事洁净钢冶炼工艺及控制方面的研究,(E-mail)andydlee@gmail.com。

刘承军(联系人),男,东北大学教授,博士生导师,主要从事洁净钢冶炼工艺及控制方面的研究,(E-mail)liucj@smm.neu.edu.cn。

253MA 钢是一种含稀土的奥氏体型耐热不锈钢,钢中加入稀土元素可明显改善其高温抗氧化性及热塑性等^[1-2],稀土质量分数要求为 0.03%~0.08%。由于大量稀土元素的加入,钢中产生大量的高熔点稀土夹杂物,如 Ce_2O_3 、 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 等。在连铸过程中,此类夹杂物极易粘附在水口内壁造成结瘤^[3-4],从而影响连铸工艺顺利进行及产品质量。某钢厂在生产 253MA 耐热钢时,仅能进行单炉生产,根本无法实现连续浇铸。目前,关于该钢种中夹杂物引起的水口结瘤问题研究甚少。Kojola 等^[5-6]曾通过改变合金添加顺序与时机,研究了 253MA 钢水口结瘤率的变化规律。但对夹杂物的析出计算未考虑钢中各元素相互作用。

现有热力学模型大多针对 Ca、Al、Ti、Mg 系夹杂物的计算,未发现有关稀土钢中夹杂物的系统分析。商业化热力学计算软件(FactSage 等)有关稀土化合物的热力学数据明显缺失^[7],且并未考虑凝固过程的溶质元素偏析。

针对耐热钢水口结瘤与现存热力学模型的不足,笔者建立了稀土耐热钢凝固过程中夹杂物析出与溶质元素偏析的耦合热力学模型,并通过工业试验及高温模拟实验,验证了该模型的准确性。利用该模型,系统地考察了不同实验条件下 253MA 耐热钢冷却及凝固过程中夹杂物的析出类型及其转变行为,研究工作将为 253MA 钢连铸生产过程中水口结瘤问题的有效解决提供理论依据。

1 模型的建立与验证

1.1 模型的建立

根据钢的凝固过程,本模型主要由三部分构成。在液相线温度以上,模拟液相中夹杂物的析出;在液相线与固相线温度之间,进行液相、固相中夹杂物同时析出与溶质元素微观偏析的耦合模拟;在固相线温度以下,模拟固相中夹杂物的析出。这里计算范围主要从炼钢温度到钢液完全凝固,液相线与固相线温度由式(1)、(2)计算得出^[8],单位为 K。

$$T_L = 1\ 809 - 83[\%C] - 31.5[\%S] - 32[\%P] - 5[\%Mn + \%Cu] - 7.8[\%Si] - 3.6[\%Al] - 1.5[\%Cr] - 2[\%Mo] - 4[\%Ni] - 18[\%Ti] - 2[\%V], \quad (1)$$

$$T_S = 1\ 809 - 344[\%C] - 183.5[\%S] - 124.5[\%P] - 6.8[\%Mn] - 12.3[\%Si] - 4.1[\%Al] - 1.4[\%Cr] - 4.3[\%Ni]. \quad (2)$$

经计算,本实验钢的液相线温度为 1 440 °C。液相中夹杂物析出热力学选择以亨利定律为基础,假想质量分数 1% 溶液为标态,各反应的生成物为纯物质,活度为 1。反应物的活度系数采用瓦格纳近似式计算,且计算至二阶相互作用系数,以保证模型的计算精度,根据稀土钢的成分特点,液相中夹杂物析出计算所涉及反应及其标准吉布斯自由能,如表 1 所示。固相中夹杂物主要为碳化物,氮化物及 MnS ,以奥氏体钢中的浓度积为标准进行计算。在固液两相区,本模型采用液相中完全扩散,固相中有限反扩散的 Clyne-Kurz 修正的 Brody-Flemings 微观偏析模型与夹杂物析出反应进行耦合计算^[9]。

表 1 主要反应式及吉布斯自由能^[10-15]

Table 1 The Gibbs free energy of reactions

主要反应式	$\Delta G^\ominus = A + B \times T, \text{ J/mol}$	
	A	B
$2[\text{Ce}] + 3[\text{O}] = \text{Ce}_2\text{O}_{3(s)}$	-1 431 090	360.06
$[\text{Ce}] + 2[\text{O}] = \text{CeO}_{2(s)}$	-854 274.7	249.11
$[\text{Ce}] + [\text{S}] = \text{CeS}_{(s)}$	-422 783	120.58
$[\text{Ce}] + 2[\text{S}] = \text{CeS}_{2(s)}$	-131 000	121.4
$2[\text{Ce}] + 3[\text{S}] = \text{Ce}_2\text{S}_{3(s)}$	-1 074 584	328.24
$3[\text{Ce}] + 4[\text{S}] = \text{Ce}_3\text{S}_{4(s)}$	-1 493 010	438.9
$2[\text{Ce}] + 2[\text{O}] + [\text{S}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}_{(s)}$	-1 353 592.4	331.6
$[\text{Ce}] + [\text{Al}] + 3[\text{O}] = \text{CeAlO}_{3(s)}$	-1 366 460	364
$[\text{Ce}] + [\text{N}] = \text{CeN}_{(s)}$	-401 200	153
$[\text{Ce}] + 2[\text{C}] = \text{CeC}_{2(s)}$	-202 790	125.3

续表

主要反应式	$\Delta G^\ominus = A + B \times T, \text{ J/mol}$	
	A	B
$2[\text{Ce}] + 3[\text{C}] = \text{Ce}_2\text{C}_{3(s)}$	-224 000	205.8
$[\text{Mn}] + [\text{S}] = \text{MnS}_{(s)}$	-172 676.1	56.07
$[\text{Mn}] + [\text{O}] = \text{MnO}_{(s)}$	-284 420	122.75
$[\text{Si}] + 2[\text{O}] = \text{SiO}_{2(s)}$	-580 550	221.03
$2[\text{Cr}] + 3[\text{O}] = \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$	-797 190	349.72
$3[\text{Cr}] + 4[\text{O}] = \text{Cr}_3\text{O}_{4(s)}$	-94 439.9	416.79
$[\text{Cr}] + [\text{O}] = \text{CrO}_{(s)}$	-236 320	113.6
$2[\text{Cr}] + [\text{N}] = \text{Cr}_2\text{N}_{(s)}$	-141 300	116.82
$[\text{Cr}] + [\text{N}] = \text{CrN}_{(s)}$	-136 250	96.2
$[\text{Ni}] + [\text{O}] = \text{NiO}_{(s)}$	-125 000	136.29

1.2 模型的验证

表 2 为 253MA 耐热钢的国标成分。经 EAF→AOD→LF→CC 工艺,获得符合标准成分的耐热钢。在喂稀土线后,LF 炉过跨前取样分析,进行工业试验验证。在高温管式硅钼炉中采用 MgO 坩埚熔炼 Fe-Cr-Ni 合金,然后进行 Si→Ce 合金化,在 1 600 ℃利用 $\phi 4$ mm 的石英管取样分析,进行高温模拟实验验证。将试样加工成 $\phi 4$ mm×10 mm 的圆柱,打磨、抛光后,利用扫描电镜观察夹杂物形貌并进行成分分析,然后与模型计算结果进行比较,以验证模型的准确性。

表 2 253MA 耐热钢成分

Table 2 The chemical components of 253MA heat-resistant steel

元素	C	Si	Mn	S	P	N	Ni	Cr	Ce
含量/%	0.05~0.10	1.40~2.0	≤ 0.80	≤ 0.030	≤ 0.040	0.14~0.20	10.00~12.00	20.00~22.00	0.03~0.08

图 1 为 253MA 耐热钢标准成分范围内本模型的计算结果,纵坐标表示冷却及凝固过程中夹杂物的总量,以下略同。由图可知,钢中的夹杂物主要为 Ce_2O_3 、 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 及 CeN 。 Ce_2O_3 、 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 在炼钢温度(1 600 ℃)已经析出,且在凝固过程中析出量不再增加, CeN 夹杂在凝固末期析出。

图 2 为工业试验(图(a),(b))及高温模拟实验(图(c),(d))取样分析的扫描电镜结果。从图中可知,工业试验的凝固试样中的夹杂物主要为 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 Ce_2O_3 及 CeN ,其中, CeN 与 Ce_2O_3 共生,应为凝固过程中在 Ce_2O_3 夹杂上析出。高温模拟实验则发现,在 1 600 ℃时,钢中的夹杂物主要为 2 μm 及以下的 Ce_2O_3 与 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 夹杂物。

工业试验及高温模拟实验取样的 SEM 分析与本模型计算结果对比可知,在炼钢温度及凝固期,模型计算结果与实验结果均能吻合较好。本文所建立的耦合热力学模型计算结果相对准确,可以用来评价 253MA 耐热钢凝固过程中夹杂物的析出行为。

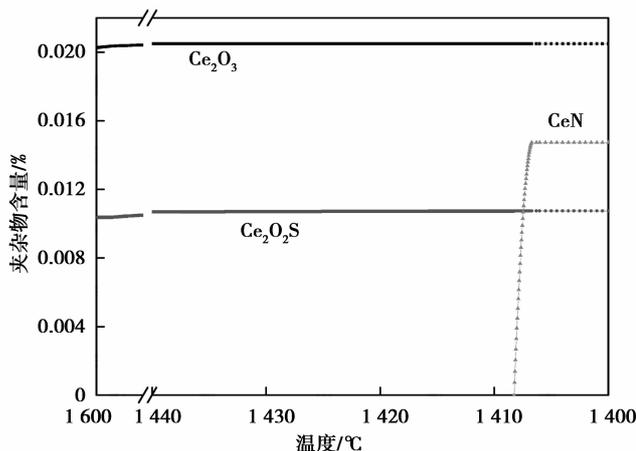


图 1 253MA 耐热钢凝固过程中夹杂物的析出行为
Fig.1 The precipitation of inclusions during solidification of 253MA heat-resistant steel
($w(\text{Ce})=0.04$; $w(\text{O})=0.004$; $w(\text{S})=0.001$)

工业试验及高温模拟实验取样的 SEM 分析与本模型计算结果对比可知,在炼钢温度及凝固期,模型计算结果与实验结果均能吻合较好。本文所建立的耦合热力学模型计算结果相对准确,可以用来评价 253MA 耐热钢凝固过程中夹杂物的析出行为。

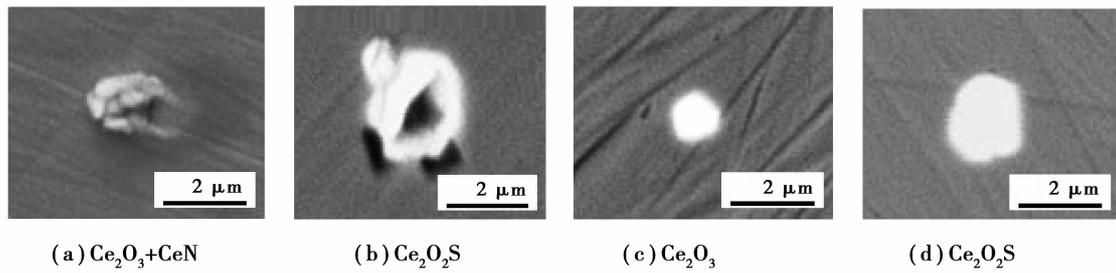


图 2 工业试验及高温模拟实验夹杂物 SEM 图片

(a)、(b)工业试验;(c)、(d)高温模拟实验

Fig.2 The SEM images of inclusions from commercial test and laboratory scale experiment sample

(a), (b)commercial test; (c), (d)experiment of laboratory scale

2 计算结果与分析

图 3 表示不同铈添加量条件下,253MA 耐热钢凝固过程中夹杂物的析出行为。铈的添加量设定为 0.01%, 0.02%, 0.03%, 0.04%, 0.05%。从图中可以看出,随着铈添加量的增加,钢中的夹杂物类型由 Ce_2O_2S 、 Ce_2O_3 、 SiO_2 、 MnS 向 Ce_2O_2S 、 Ce_2O_3 及 CeN 转变。其中 Ce_2O_2S 、 Ce_2O_3 在炼钢温度下已经析出,且在凝固过程中的析出总量不再增加; SiO_2 与 MnS 则在凝固过程中析出,并随钢液温度的降低逐渐达到析出平衡。对比图 3(a)、(b)可知, MnS 的析出温度随铈添加量的增加而降低,分析认为,钢中的 $[S]$ 参与 Ce_2O_2S 的生成反应,并且 $[Ce]$ 与 $[S]$ 的相互作用系数为负,两者同时作用降低了钢中的 $[S]$ 活度,从而 MnS 的析出温度降低。对比图 3(c)、图 1 及图 3(d)可知,由于钢中铈含量的增加, CeN 的析出量不断增加,且析出温度有升高趋势。

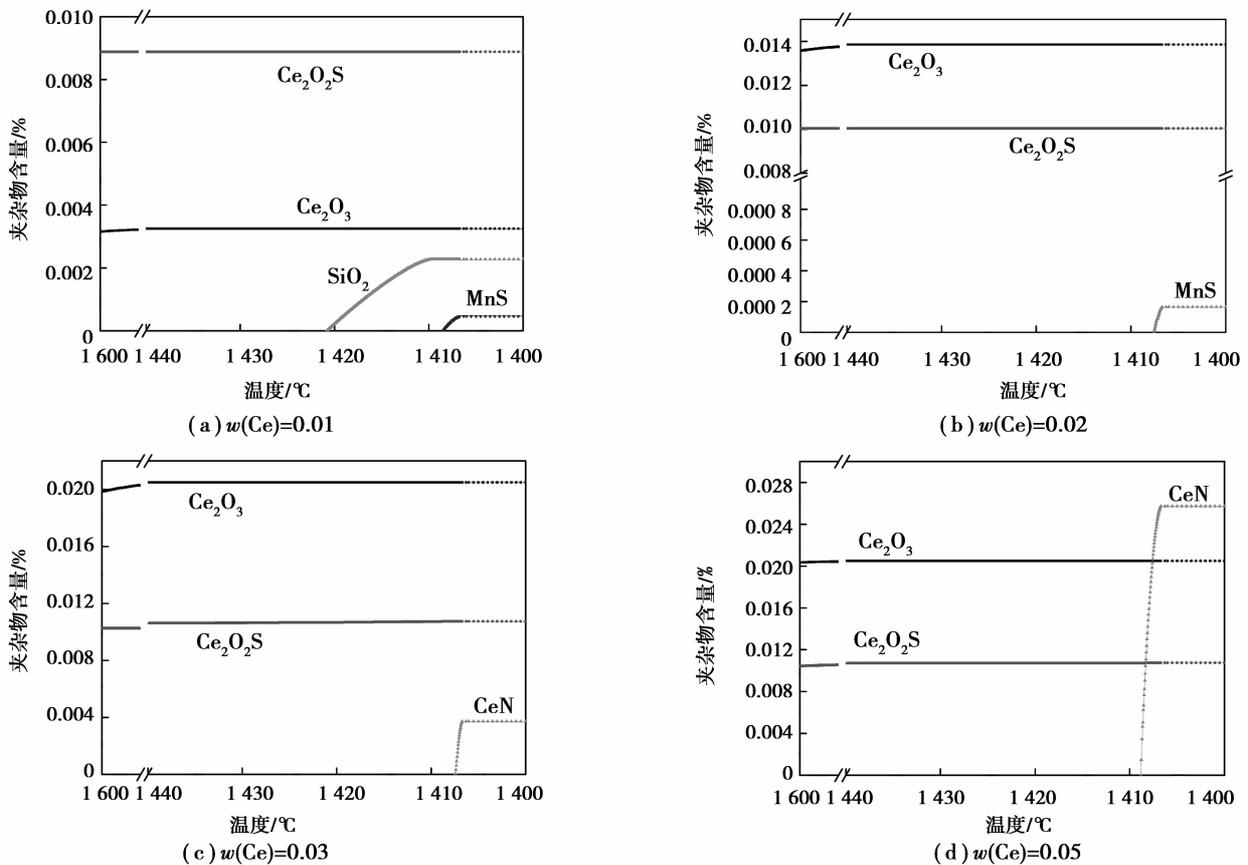


图 3 铈含量对 253MA 钢中夹杂物析出行为的影响

Fig.3 The effect of cerium content on the inclusions precipitation in 253MA heat-resistant steel

($w(O)=0.004$; $w(S)=0.001$)

图 4 表示不同氧含量条件下, 253MA 耐热钢凝固过程中夹杂物的析出行为。初始氧含量设定为 0.000 5%, 0.002%, 0.004%, 0.007%, 0.01%。从图中可以看出, 随着氧含量的增加, 钢中的夹杂物类型由 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, CeS , CeN 向 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, Ce_2O_3 , SiO_2 及 MnS 转变。随着氧含量的增加, CeN 的析出总量降低并最终消失; 当初始氧含量增加至 0.01% 时, 钢中开始析出 SiO_2 与 MnS 。伴随着 Ce_2O_3 的不断析出, 钢中的 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 析出量逐渐降低, 从而钢中有更多的自由 $[\text{S}]$ 释放, 并参与到 MnS 的生成反应。从图 4(a) 可以看出, CeS 在 1 530 °C 开始析出, 当钢液降低到液相线温度 1 440 °C 时, 由于溶质元素在固液相界面的不平衡扩散, 主要受 $[\text{S}]$ 在液相中的正偏析作用, CeS 的析出量出现转折, 析出总量进一步增加。

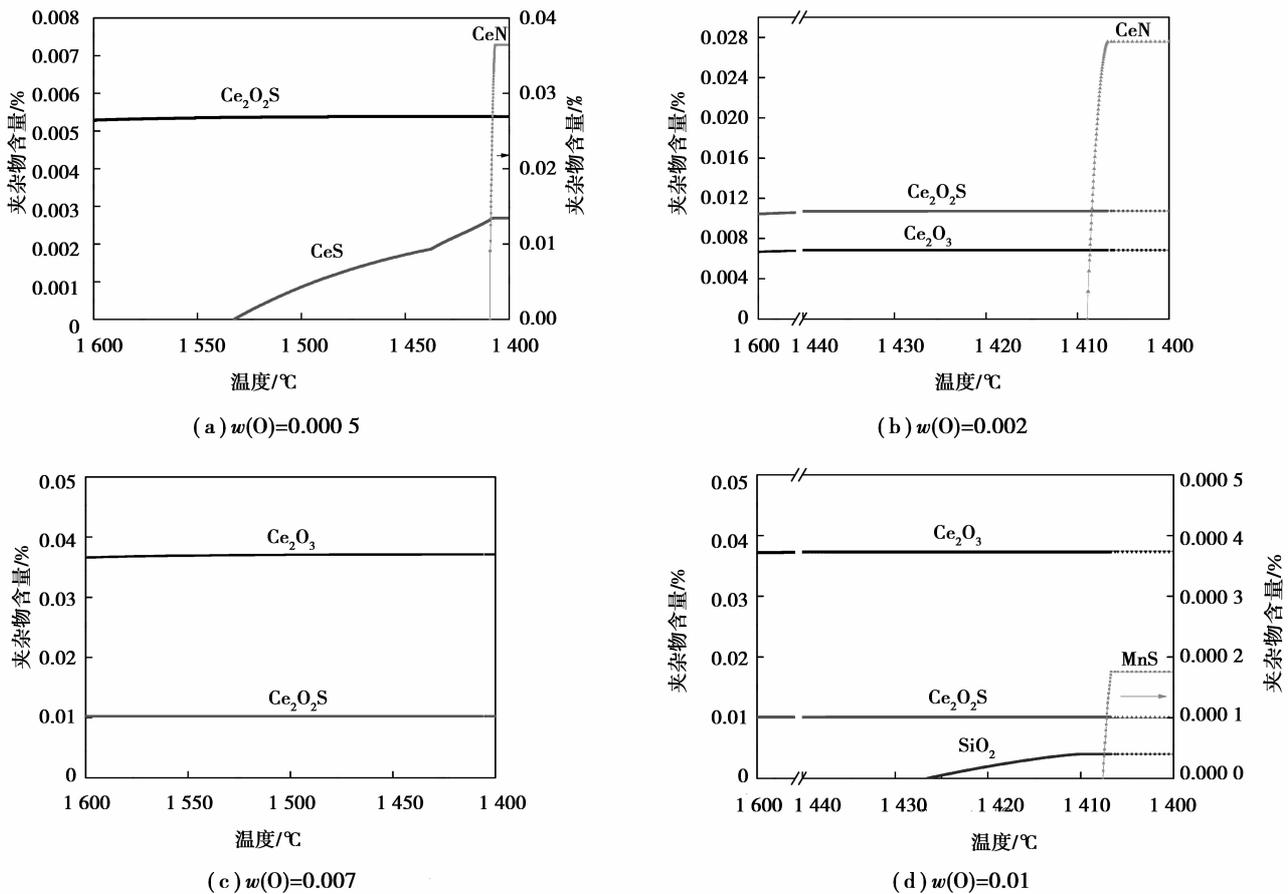


图 4 氧含量对 253MA 钢中夹杂物析出行为的影响

Fig.4 The effect of oxygen content on the inclusions precipitation in 253MA heat-resistant steel

($w(\text{Ce})=0.04$; $w(\text{S})=0.001$)

图 5 表示不同硫含量条件下, 253MA 耐热钢凝固过程中夹杂物的析出行为。初始硫含量设定为 0.001% (图 1), 0.003%, 0.005%, 0.007%, 0.01%。从图中可以看出, 随着硫含量的增加, 钢中的夹杂物类型由 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, Ce_2O_3 , CeN 向 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, Ce_3S_4 及 MnS 转变。随着硫含量的增加, Ce_2O_3 析出量不断减少并消失; $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 析出总量不断增加, 并最终受钢中 $[\text{O}]$ 活度的影响达到平衡析出量。硫含量为 0.005% 时, 钢中有 CeS 析出, 随着硫含量的进一步增加, 钢中的 CeS 消失, 析出 Ce_3S_4 。对比图 5(c)、(d) 可知, Ce_3S_4 与 MnS 的析出总量与析出温度均随硫含量的增加而增加, 其中, MnS 一直在凝固过程中析出, 而 Ce_3S_4 的析出温度由固液两相区升高至液相线温度以上。

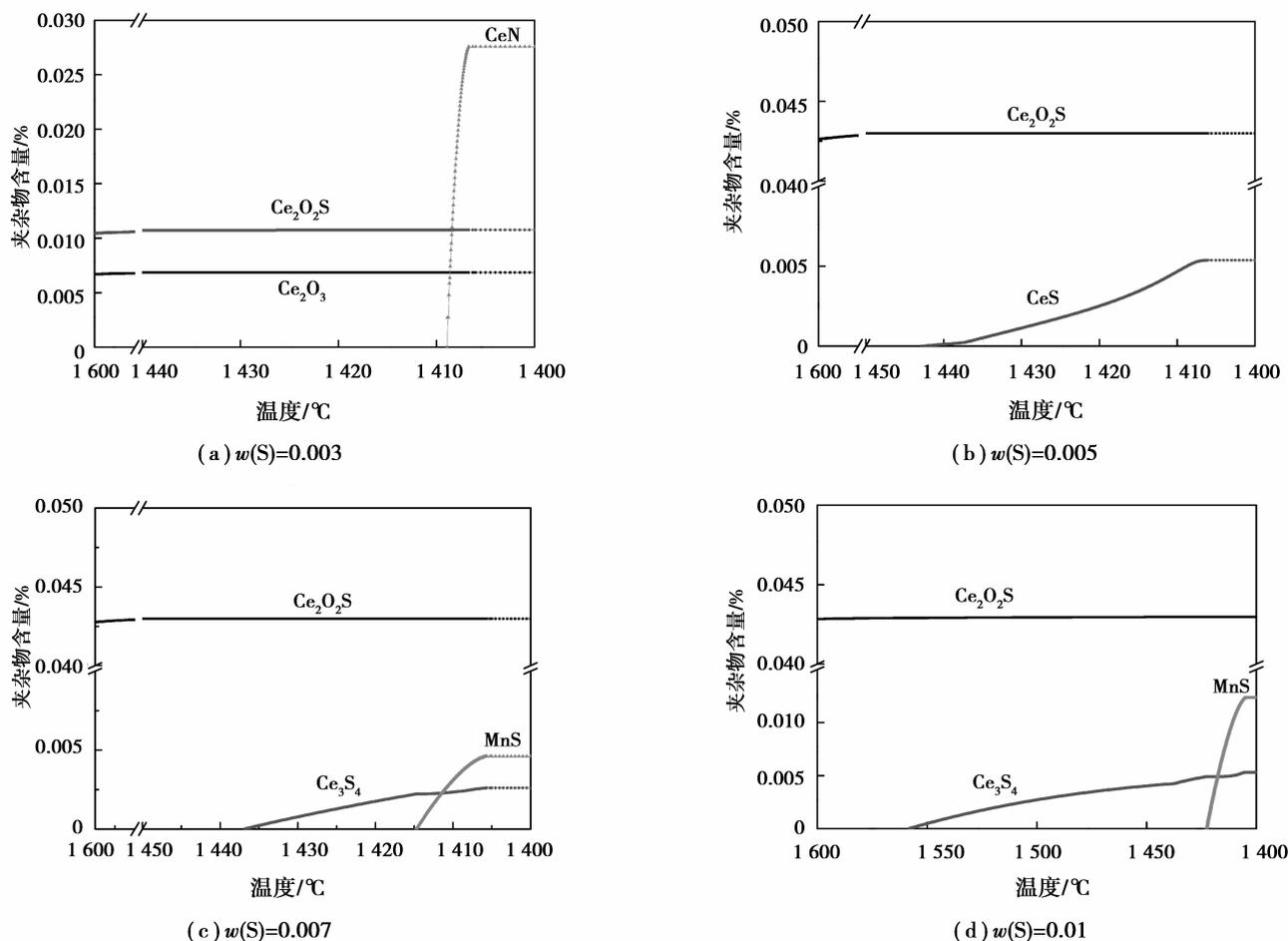


图 5 硫含量对 253MA 钢中夹杂物析出行为的影响

Fig.5 The effect of sulfur content on the inclusions precipitation in 253MA heat-resistant steel

(w(Ce)=0.04; w(O)=0.004)

3 结 论

在本模型计算条件下,得到如下结论:

- 1) 随着耐热钢中铈添加量的增加,钢中的 SiO_2 与 MnS 消失, CeN 开始在凝固过程中析出;
- 2) 随着初始氧含量的增加,钢中的 CeN , CeS 消失,并开始析出 Ce_2O_3 , SiO_2 及 MnS ,其中, SiO_2 与 MnS 在凝固过程中析出;
- 3) 随着初始硫含量的增加,钢中的 Ce_2O_3 消失, CeS 先析出后消失,钢中开始析出 Ce_3S_4 与 MnS ,在凝固过程中析出的 Ce_3S_4 逐渐在液相线温度以上析出。

参考文献:

- [1] 张晓坤. Ce 对耐热钢 253MA 中板夹杂物和性能的影响[J]. 特殊钢, 2008, 29(2): 56-57.
ZHANG Xiaokun. Effect of Ce on inclusion and properties in medium plate of heat resisting steel 253MA[J]. Special Steel, 2008, 29(2): 56-57.(in Chinese)
- [2] Chen L, Ma X, Wang L, et al. Effect of rare earth element yttrium addition on microstructures and properties of a 21Cr-11Ni austenitic heat resistant stainless steel [J]. Materials and Design, 2011, 32(4): 2206-2212.
- [3] 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, 25(5): 17-19.
YAO Yongkuan, ZHU Mingwei, WANG Deyong, et al. Investigation of nozzle blockage mechanism during feeding RE into tundish[J]. Chinese Rare Earth, 2004, 25(5): 17-19.(in Chinese)

- [4] 余宗森, 赵万智, 谢逸凡, 等. 钢中稀土与耐火材料的作用和加稀土钢的水口结瘤[J]. 钢铁, 1984, 19(3): 18-24.
YU Zongsen, ZHAO Wanzhi, XIE Yifan, et al. Investigation on the reaction of refractories with rare earth metals bearing steels and nozzle blockage[J]. Iron and Steel, 1984, 19(3): 18-24.(in Chinese)
- [5] Kojola N, Ekerot S, Jönsson P. Pilot plant study of clogging rates in low carbon and stainless steel grades[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2011, 38(2): 81-89.
- [6] Kojola N, Ekerot S, Andersson M, et al. Pilot plant study of nozzle clogging mechanisms during casting of REM treated stainless steels[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2011, 38(1): 1-11.
- [7] Bale C, Bélisle E, Chartrand P, et al. FactSage thermochemical software and databases-recent developments [J]. Calphad, 2009, 33(2): 295-311.
- [8] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 257.
CHEN Jiaxiang. Common Chart Data Handbook of Steelmaking [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 257.(in Chinese)
- [9] Clyne T W, Kurz W. Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1981, 12(6): 965-971.
- [10] Vahed A, Kay D. Thermodynamics of rare earths in steelmaking[J]. Metallurgical Transactions B, 1976, 7(3): 375-383.
- [11] Fruehan R J. The free energy of formation of Ce_2O_2S and the nonstoichiometry of cerium oxides[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1979, 10B: 143.
- [12] Kalakota V R. Sulfur removal using regenerable sorbents of rare earth/transition metal oxides [D]. Baton Rouge: Andhra University, Visakhapatnam, 2008.
- [13] 王海川, 董元旻. 冶金热力学数据测定与计算方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.
WANG Haichuan, DONG Yuanchi. Measurement and calculation methods of metallurgical thermodynamic data[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.(in Chinese)
- [14] Toker N, Darken L, Muan A. Phase relations and thermodynamics of the system Fe-Cr-O in the temperature range of 1 600 °C to 1 825 °C (1 873 to 2 098 K) under strongly reducing conditions[J]. Metallurgical Transactions B, 1991, 22(5): 689-703.
- [15] Knacke O, Kubaschewski O, Hesselmann K. Thermochemical properties of inorganic substances [M]. Berlin: Springer, 1991.

(编辑 郑洁)

(上接第 111 页)

- [10] 刘福斌, 姜周华, 藏喜民, 等. 电渣重熔过程渣池流场的数学模拟[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2009, 30(7): 1013-1017.
LIU Fubin, JIANG Zhouhua, ZANG Ximin, et al. Mathematical modeling of flow field in slag bath during electroslag remelting[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2009, 30(7): 1013-1017.(in Chinese)
- [11] 刘艳贺, 贺铸, 刘双, 等. 电渣重熔过程电磁, 流动和温度场的数值模拟[J]. 过程工程学报, 2014, 14(1): 16-22.
LIU Yanhe, HE Zhu, LIU Shuang, et al. Numerical simulation of electromagnetic, flow and temperature fields in electroslag remelting process[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2014, 14(1): 16-22.(in Chinese)
- [12] 王晓花, 厉英. 电渣重熔过程渣池磁流体力学行为数值模拟[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(11): 1561-1564.
WANG Xiaohua, LI Ying. Numerical simulation of magnetohydrodynamic behavior of ESR slag[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2014, 35(11): 1561-1564.(in Chinese)
- [13] 刘双, 贺铸, 王强, 等. 电渣重熔过程中熔滴形成与滴落过程的数值模拟[J]. 过程工程学报, 2014, 14(5): 86-93.
LIU Shuang, HE Zhu, WANG Qiang, et al. Numerical simulation of the formation and dripping of the melt droplet in the electroslag remelting process[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2014, 14(5): 86-93.(in Chinese)
- [14] Hoyle G. Electroslag processes : principles and practice[J]. Applied Science Sole Distributor in the Usa & Canada Elsevier Science, 1983: 62-63.

(编辑 侯湘)