

# 不同洁净度条件下 253MA 钢中夹杂物的析出行为

李言栋, 刘承军, 姜茂发

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 基于多相多组元反应平衡原理及凝固过程固液相界面的溶质再分配理论, 建立了 253MA 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, 并验证了模型预测的准确性. 在本模型计算条件下, 253MA 耐热钢中析出的夹杂物主要为  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Ce}_3\text{S}_4$ ,  $\text{CeS}$ ,  $\text{CeN}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnS}$ . 当氧的质量分数低于 0.006% 时,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  夹杂析出的条件为  $[\% \text{O}]/[\% \text{S}] > 1$ ; 当氧的质量分数高于 0.006% 时,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  夹杂析出的条件为  $[\% \text{O}]/[\% \text{S}] > 2$ . 当氧的质量分数低于 0.004 6% 时, 若  $[\% \text{O}] + [\% \text{S}] > 0.009$ , 则耐热钢中可以析出  $\text{Ce}_3\text{S}_4$ , 而  $\text{CeN}$  夹杂无法析出; 若  $[\% \text{O}]/[\% \text{S}] < 1$ , 则钢中可以析出  $\text{CeS}$  夹杂, 且随着硫的质量分数的增加,  $\text{CeS}$  逐渐向  $\text{Ce}_3\text{S}_4$  转变. 当氧的质量分数高于 0.004 6% 时,  $\text{CeN}$  夹杂析出的条件为  $2[\% \text{O}] + [\% \text{S}] < 0.014$ .

**关 键 词:** 耐热钢; 稀土钢; 夹杂物; 洁净度; 热力学模型

中图分类号: TF 769.2

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)11-1552-05

## Precipitation Behavior of Inclusions in 253MA Steel with Different Cleanliness

LI Yan-dong, LIU Cheng-jun, JIANG Mao-fa

(Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Minerals, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Yan-dong, E-mail: andyydlee@gmail.com)

**Abstract:** A coupled thermodynamic model of inclusion precipitation and solute elements microsegregation during solidification of 253MA steel was established on the base of the reaction equilibrium principle of multiphase and polycomponent, and the redistribution theory of solute elements in the interface of liquid and solid during solidification. The accuracy of this model was validated through the commercial test and scanning electron microscope (SEM) analysis of inclusions formed in the samples. Under the rated condition, the inclusions in 253MA steel are mainly  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Ce}_3\text{S}_4$ ,  $\text{CeS}$ ,  $\text{CeN}$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{MnS}$ . And the precipitation principles of these inclusions are obtained by this model. When oxygen content in 253MA steel is higher 0.006%,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  can precipitate if the ratio  $[\% \text{O}] / [\% \text{S}]$  is greater than 1. When oxygen content is lower than 0.006%,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  can precipitate if the ratio is greater than 2. When the oxygen content is lower than 0.004 6%,  $\text{Ce}_3\text{S}_4$  precipitates and  $\text{CeN}$  disappears if  $[\% \text{O}] + [\% \text{S}] > 0.009$ ;  $\text{CeS}$  exists in steel when  $[\% \text{O}]/[\% \text{S}] < 1$  and transfers to  $\text{Ce}_3\text{S}_4$  with the increase of the sulfur content. When the oxygen content is higher than 0.004 6%,  $\text{CeN}$  can precipitate if  $2[\% \text{O}] + [\% \text{S}] < 0.014$ .

**Key words:** heat-resistance steel; rare earth steel; inclusions; cleanliness; thermodynamic model

253MA 耐热钢为典型含氮的稀土合金钢. 氮元素为奥氏体区扩大元素, 可提高耐热钢在高温下的组织稳定性, 并且可以改善耐热钢的强度

等<sup>[1-2]</sup>. 钢中添加稀土元素可明显提高耐热钢的高温抗氧化性、热塑性等<sup>[3-5]</sup>. 但在稀土耐热钢的生产过程中, 产生的高熔点稀土夹杂物极易导致

收稿日期: 2013-11-25

**基金项目:** 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB626812); 国家自然科学基金资助项目(51104039); 教育部新世纪人才计划项目(NCET-11-0077).

**作者简介:** 李言栋(1986-), 男, 山东聊城人, 东北大学博士研究生; 刘承军(1974-), 男, 河南新乡人, 东北大学教授, 博士生导师; 姜茂发(1955-), 男, 山东栖霞人, 东北大学教授, 博士生导师.

水口结瘤<sup>[6]</sup>,从而降低生产效率,并最终影响产品的质量.

通过控制耐热钢中的夹杂物,可以不同程度地改善其水口结瘤率<sup>[7]</sup>. 稀土元素具有较强的脱氧、脱硫能力<sup>[8-9]</sup>,故在稀土合金加入前,钢液的洁净度(本文主要涉及对夹杂物影响较大的氧含量、硫含量)必将最终影响凝固组织中夹杂物类型及含量. 基于此,本文通过构建热力学模型,考察不同钢液洁净度条件下,253MA 耐热钢中夹杂物的类型及含量. 以期通过调整钢液洁净度,改变耐热钢中析出的夹杂物,并为水口结瘤的改善提供理论依据.

## 1 模型的建立

本文所建模型为液相、固相中夹杂物同时析出与凝固过程中溶质元素微观偏析的耦合热力学模型. 当体系温度高于液相线温度时,仅考虑液相中夹杂物的析出;当体系温度低于固相线温度时,仅考虑固相中夹杂物的析出;当体系温度介于液相线与固相线温度之间时,考虑液相、固相中夹杂物同时析出及溶质元素的微观偏析. 图 1 给出了所建模型耦合热力学部分的计算流程图.

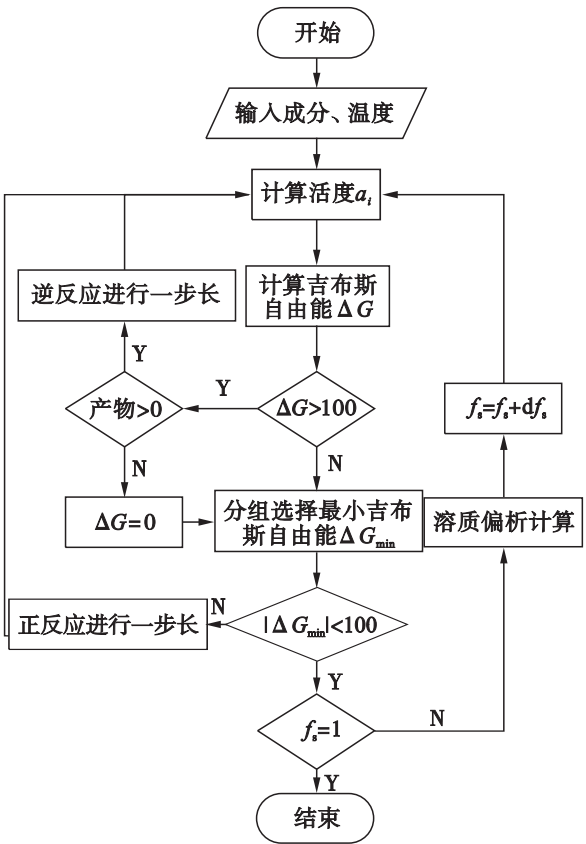


图 1 模型计算流程图  
Fig. 1 The flow chart of this model

根据稀土钢的特点,本模型计算共涉及 11 种组元,液相中化学反应 42 个,固相中化学反应 8 个. 其中液相中主要为含 Ce 氧化物、硫化物、氧硫化物及其他组元的氧化物、硫化物、碳化物、氮化物等的生成反应. 固相中化学反应主要为碳化物、氮化物及 MnS 的析出反应.

液相中夹杂物的析出模型中,选择以亨利定律为基础,假想质量分数 1% 溶液为标态,具有最小吉布斯自由能的反应优先进行,反应终点设定为吉布斯自由能的绝对值小于  $100\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 各溶质元素的活度系数采用 Wagner 近似式计算,为保证模型计算精度,计算至二阶相互作用系数.

固相中夹杂物的析出模型中,则将奥氏体中溶质元素的浓度积转化为标准吉布斯自由能的形式,以方便模型计算统一标准.

溶质元素的偏析模型采用 Clyne - Kurz 修正的 Brody - Flemings 微观偏析模型<sup>[10-11]</sup>. 溶质元素偏析计算以固相率增加为步长,夹杂物的析出计算以温度降低为步长.

## 2 模型的验证

表 1 为 253MA 耐热钢的国标成分. 经电炉冶炼→AOD 精炼→LF 吹炼→连铸工艺,获得符合标准成分的耐热钢. 冶炼过程中,在 LF 炉吹炼末期取样,并将试样加工成  $\Phi 1\text{ mm}\times 1\text{ mm}$  的圆柱. 打磨、抛光后,利用扫描电镜对试样中的夹杂物进行成分分析,并与模型计算结果相比较,以验证模型的准确性.

表 1 253MA 耐热钢的国标成分(质量分数)  
Table 1 The Chinese standard compositions of 253MA steel( mass fraction) %

C	Si	Mn	S	P
0.05 ~ 0.1	1.4 ~ 2	≤0.8	≤0.03	≤0.04
N	Ni	Cr	Ce	
0.14 ~ 0.2	10 ~ 12	20 ~ 22	0.03 ~ 0.08	

图 2 为 253MA 中夹杂物的扫描电镜图片及对应的能谱图. 由图 2a 可知,253MA 凝固组织中存在  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  及 CeN 夹杂. 由图 2b 可知,钢中还析出 Ce - O - S 系夹杂,判断为  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  或  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , CeS 等夹杂. 图 3 为在标准成分范围内本模型的计算结果. 由图可知,钢中的夹杂物主要为  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  及 CeN.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  在液相中已经基本达到析出平衡, CeN 夹杂在凝固末期析出. 分析结果与模型计算结果分别为  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,

CeN,Ce - O - S 系; $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,CeN, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ . 对比后可知,工业试验钢样中的夹杂物类型与模型预测的夹杂物类型一致. 因此,本文所建模型可定性分析夹杂的类型,可用于预测与分析 253MA 耐热钢凝固过程中夹杂物的析出行为.

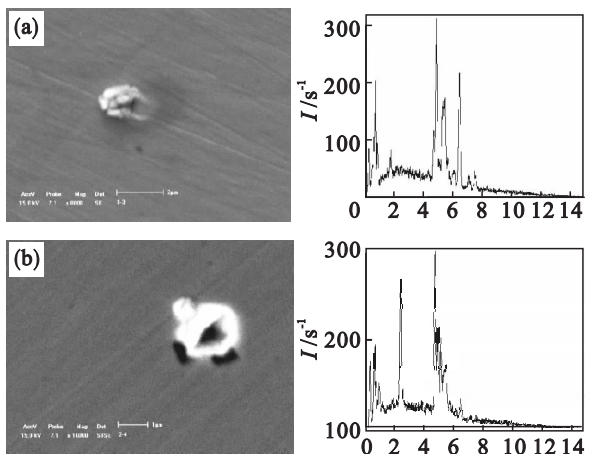


图 2 253 MA 耐热钢中夹杂物的扫描电镜图片及能谱图  
Fig. 2 The SEM images and energy spectrum analysis of inclusions in 253 MA steel  
(a)一稀土氧化物、碳化物;(b)一稀土氧硫化物.

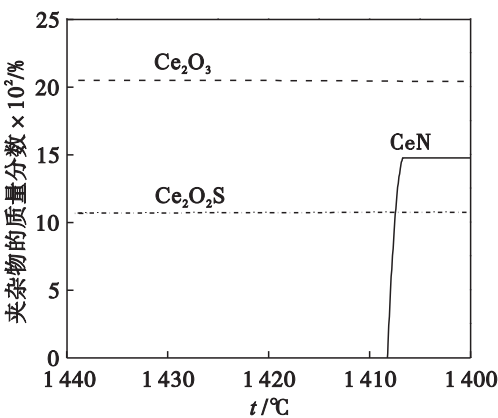


图 3 253 MA 耐热钢中夹杂物析出的模型计算结果  
Fig. 3 The inclusions in 253 MA steel calculated by this model

3 计算结果与讨论

以耐热钢的国标成分(表 1)为基础,通过调整钢中的氧含量及硫含量,利用所建模型系统分析了不同钢液洁净度条件下,253 MA 耐热钢中夹杂物的析出及转变行为,如图4 ~ 图5所示. 可

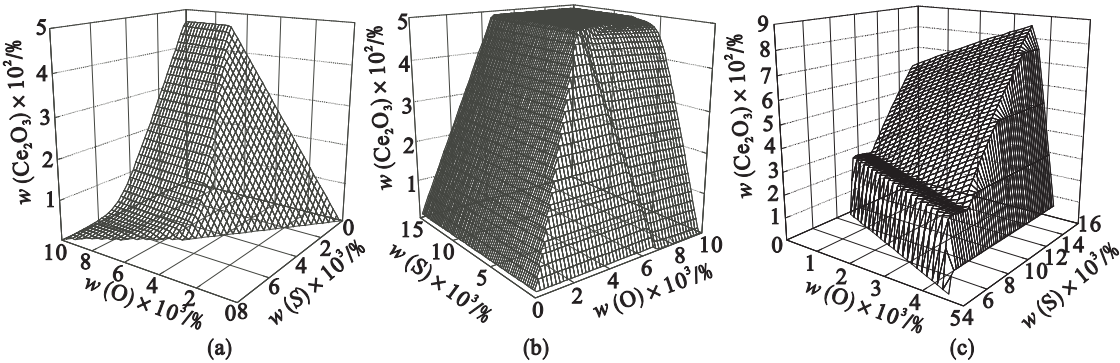


图 4 钢液洁净度对  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ , $\text{Ce}_3\text{S}_4$  的影响  
Fig. 4 Effect of steel cleanliness on  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ , $\text{Ce}_3\text{S}_4$   
(a)— $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ; (b)— $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ ; (c)— $\text{Ce}_3\text{S}_4$ .

见,随着钢液洁净度的变化,253 MA 耐热钢中析出的夹杂物主要有  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ , $\text{Ce}_3\text{S}_4$ ,CeS,CeN, $\text{SiO}_2$ ,MnS.

图 4a 为  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  夹杂物随钢中氧含量与硫含量的变化趋势图. 由图可知,随着耐热钢中氧含量的增加, $\text{Ce}_2\text{O}_3$  的析出量先增加后趋于平衡;随着硫含量的增加, $\text{Ce}_2\text{O}_3$  的析出量不断减少直至消失. 当氧含量低于 0.006%, $[\% \text{O}]/[\% \text{S}] > 1$  时,耐热钢中可以析出  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  夹杂物;当氧含量高于 0.006% 时, $\text{Ce}_2\text{O}_3$  夹杂析出的条件为 $[\% \text{O}]/[\% \text{S}] > 2$ . 这是因为此时耐热钢中将有  $\text{SiO}_2$  的析出(见图 5d),需要消耗部分  $[\text{O}]$ ,导致  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  析出需要的氧含量增加.

图 4b 表示钢液洁净度对  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  夹杂析出量的影响. 可以看出,无论随氧含量还是硫含量的增加, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  的析出量将不断增加直至析出量不再变化. 在耐热钢中硫含量较低的情况下,随着氧含量的增加, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  夹杂的析出量有所降低,这是由于钢中析出了 MnS 夹杂,将消耗钢中少量的  $[\text{S}]$  所致,见图 5c.

$\text{Ce}_3\text{S}_4$  夹杂的析出行为随钢液洁净度的变化如图 4c 所示. 可知,随着钢中硫含量的增加, $\text{Ce}_3\text{S}_4$  的析出量不断增加,期间由于 MnS 夹杂的析出(见图 5c). 其析出量出现平衡或略有降低的情况. 随着氧含量的增加, $\text{Ce}_3\text{S}_4$  的析出量也呈现不断增加的趋势,但当氧含量超过 0.004 6% 时,钢中不再析出

Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 夹杂. 当钢中氧含量低于 0.004 6% 时,Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 夹杂析出的条件为[% O] + [% S] >0.009.

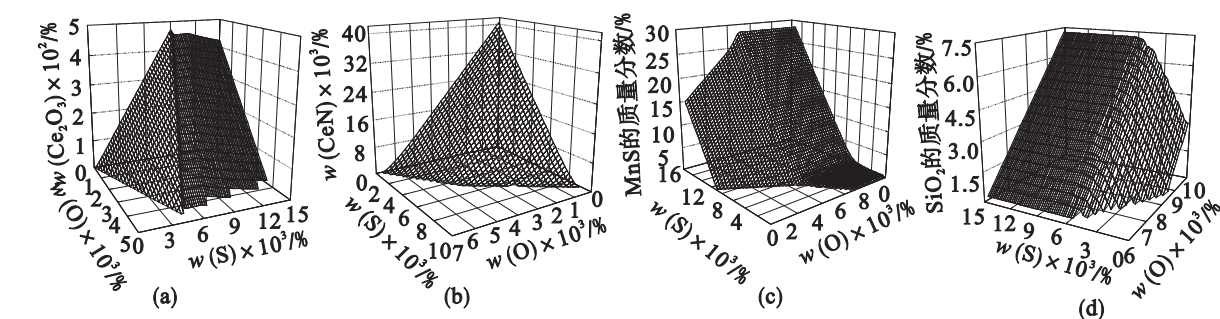


图 5 钢液洁净度对 CeS,CeN,MnS,SiO<sub>2</sub> 的影响  
Fig. 5 Effect of steel cleanliness on CeS,CeN,MnS,SiO<sub>2</sub>  
(a)—CeS; (b)—CeN; (c)—MnS; (d)—SiO<sub>2</sub>.

不同钢液洁净度条件下,CeS 夹杂的析出行为如图 5a 示. 随着氧含量的增加,CeS 夹杂的析出量不断减少,直至消失;随着硫含量的增加,CeS 夹杂的析出量先增加后减少. 钢中氧含量低于 0.004 6% 时,[% O]/[% S] < 1 时,钢中将有 CeS 夹杂析出. 当钢中氧含量超过 0.004 6% 时,耐热钢中不再有 CeS 析出. 导致 CeS 夹杂析出量减少的主要原因为,在此洁净度条件下,253 MA 耐热钢中有其他硫化物 Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 及 MnS 的析出(见图 4c 与图 5c).

图 5b 表示钢液洁净度对耐热钢中 CeN 夹杂析出量的影响. 由图可知,在钢液中氧含量及硫含量较低的情况下,钢中析出大量的 CeN 夹杂. 随着氧含量或硫含量的增加,CeN 夹杂的析出量不断减少,直至无法析出. 当氧含量低于 0.004 6% 时,CeN 无法析出的临界条件为[% O] + [% S] >0.009;当氧含量高于 0.004 6% 时,CeN 无法析出的临界条件为 2[% O] + [% S] >0.014. 由于[Ce]与[O],[S]的结合能力比[N]的结合能力强,当钢中[O],[S]含量较高时,主要析出 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 夹杂,而在较低[O]与[S]条件下,钢中将析出 CeN 夹杂.

图 5c 为 MnS 夹杂的析出量随耐热钢洁净度的变化趋势图. 由图可知,随着钢中氧含量的增加,MnS 的析出量先增加后达到析出平衡. 且在硫含量高于 0.004 6% 时,MnS 均在同一氧含量达到平衡. 随着硫含量的增加,MnS 的析出量不断增加. 在较高氧含量下,由于 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 优于 Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 析出,多数[Ce]参与到 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成反应,Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 的析出量降低,从而有多余的[S]参与到 MnS 的生成反应.

图 5d 表示钢液洁净度对耐热钢中 SiO<sub>2</sub> 夹杂析出量的影响. 可以看出,随着氧含量的增加

SiO<sub>2</sub> 夹杂的析出量不断增加. 随着硫含量的增加,SiO<sub>2</sub> 夹杂的析出量先增加后趋于平衡,且在同一硫含量(0.006 %)达到析出平衡.

## 4 结 论

- 1) 253 MA 耐热钢中的夹杂物主要为 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S,Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub>,CeS,CeN,SiO<sub>2</sub>,MnS.
- 2) 当氧含量低于 0.006% 时,Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂析出的条件为[% O]/[% S] > 1;当氧含量高于 0.006% 时,Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂析出的条件为[% O]/[% S] >2.
- 3) 当氧含量低于 0.004 6% 时,若[% O] + [% S] >0.009,则 CeN 夹杂无法析出,钢中可以析出 Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub>;若[% O]/[% S] < 1,则钢中可以析出 CeS 夹杂,且随着硫含量的增加,CeS 逐渐向 Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 转变.
- 4) 当氧含量高于 0.004 6% 时,CeN 夹杂析出的条件为 2[% O] + [% S] <0.014,钢中不再析出 Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 与 CeS 夹杂.

## 参考文献:

[1] 袁志钟,戴起勋,程晓农,等. 氮在奥氏体不锈钢中的作用[J]. 江苏大学学报:自然科学版,2002,23(3):72-75.  
(Yuan Zhi-zhong,Dai Qi-xun,Cheng Xiao-nong,et al. Effect of nitrogen in austenitic stainless steels[J]. Journal of Jiangsu University:Natural Science,2002,23(3):72-75.)

[2] Nilsson J O. The influence of nitrogen on high temperature low cycle fatigue behaviour of austenitic stainless steels[J]. Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures,1984,7(1):55-64.

[3] 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 Xiao-kun. Effect of Ce on inclusion and properties in medium plate of heat resisting steel 253MA[J]. Special Steel,2008,29(2):56-57.)