

钢包精炼炉精炼与加热对稀土螺纹钢夹杂物演变及粗化抑制的作用

陆晓杰¹, 陆恒昌^{1,2}, 雷 凯^{1,2}, 贾来辉³, 范建文⁴, 谢 立³, 董 瀚^{1,2*}

(1. 上海大学(浙江)高端装备基础件材料研究院, 浙江 嘉兴 314000;

2. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800;

3. 中天钢铁集团(南通)有限公司, 江苏 南通 226100;

4. 安泰环境工程技术有限公司, 北京 100081)

摘 要: 为探究稀土添加 HRB400E 螺纹钢连铸坯在加热过程中夹杂物的演变规律, 本研究通过扫描电镜 (SEM) 和夹杂物自动分析系统 (OTS), 对比分析了未精炼直接加稀土与过钢包精炼炉 (Ladle furnace, 简称 LF) 精炼再加稀土的连铸坯中夹杂物的类型、尺寸、分布及加热后的变化行为。结果表明, LF 精炼显著降低了钢中硫含量 (从 0.032% 降至 0.007%), MnS 面积占比 (夹杂物面积/扫描视场面积) 由 0.092% 下降至 0.010%; 加热后, 未精炼加稀土的钢中 MnS 上升显著, 过 LF 精炼再加稀土的钢中 MnS 略微上升, 表明 LF 精炼可有效缓解 MnS 的粗化趋势。加热过程中, 未精炼试样中氧化物类夹杂物 (如稀土氧化物、硅酸盐) 显著粗化, 而精炼试样中夹杂物长大倾向降低。LF 精炼通过优化夹杂种类、细化尺寸及均匀分布, 可提升稀土螺纹钢的综合性能。

关键词: 非金属夹杂物; 精炼; 稀土; 连铸坯; 加热工艺

中图分类号: TG113

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2025)06-0001-12

HRB400E 螺纹钢是一种具有高强度和抗震性能的热轧带肋钢筋, 广泛应用于建筑结构中, 其屈服强度 (R_{el}) 要求 400 MPa 以上, 且具有良好的延性和抗震性能。然而, 在 HRB400E 螺纹钢的生产过程中, 夹杂物的存在对钢的质量产生显著影响。夹杂物不仅会影响螺纹钢的力学性能, 还可能诱发表面缺陷, 如折叠、裂纹等^[1~4]。

螺纹钢的生产通常包括炼钢、连铸和轧制等多个环节^[5]。在连铸过程中, 钢水在结晶器中凝固形成连铸坯, 这一阶段是夹杂物生成与分布的关键时期。由于钢水在连铸过程中的快速冷却和凝固, 夹杂物的形态、尺寸和分布特征会受到多种因素的影响, 如钢水的化学成分、温度、结晶器的流场、保护渣的性能等^[6~8]。这些因素共同作用, 决定了夹杂

收稿日期: 2025-07-24

基金项目: 国家科技重大专项 (2025ZD0617902)

作者简介: 陆晓杰 (1996-), 男, 浙江嘉兴人, 硕士研究生, 主要从事稀土螺纹钢中夹杂物的研究, E-mail: 1046313717@qq.com

* 通信作者: 董 瀚, 教授, E-mail: 13910077790@163.com

DOI: 10.3724/S1004-0277.202506001

物在连铸坯中的初始状态。

然而,连铸坯在后续的加热和轧制过程中,夹杂物状态并非一成不变。坯料加热是螺纹钢生产中一个重要的环节,不仅为轧制提供必要的温度条件,还会影响夹杂物的形态、尺寸和分布^[9,10]。钢坯加热温度升高,夹杂物与基体金属之间的相互作用加剧,夹杂物可能会发生溶解、聚集或长大等变化^[11,12]。这些变化对螺纹钢的最终性能有着重要影响。例如,夹杂物的聚集可能导致局部应力集中,从而降低螺纹钢的韧性;夹杂物的长大可能会影响螺纹钢的疲劳性能^[13];而夹杂物的变形则可能改变其在钢中的分布特征,进而影响螺纹钢的微观结构和力学性能^[14]。

稀土加入到螺纹钢中,可显著细化晶粒、改善夹杂物形态,从而提升钢材的强韧性和耐腐蚀性能^[15]。稀土处理过程中易形成高熔点稀土氧硫化物,控制不当容易损害钢材性能。LF 精炼(Ladle Furnace,钢包炉精炼)作为关键工序,可有效降低

钢中氧和硫的含量、促进细小弥散稀土夹杂物生成^[16]。

稀土螺纹钢连铸坯加热过程中夹杂物演变机制尚存多重挑战:钢种成分差异导致夹杂物行为分化;加热工艺参数(温度/时间/速率)影响机制不明;夹杂物多相性、尺寸分布及其与金属基体交互作用等复杂因素增加研究难度。针对稀土螺纹钢,本研究通过实验与理论分析,揭示夹杂物尺寸、分布在加热中的演变规律。

1 实验材料与方法

实验材料为某钢厂生产的无精炼直接加稀土钢(以下称为 RE 钢)、精炼后再加稀土钢(LF+RE 钢)的横截面尺寸为 165 mm×165 mm 的连铸坯。生产流程为:转炉→出钢脱氧合金化→吹氦非金属夹杂物上浮→LF 精炼→连铸。镧、铈均在连铸结晶器中加入,与工业生产过程的连铸工艺(包括过热度 and 拉速等)一致,化学成分如表 1 所示。

表 1 试验钢的化学成分/% (质量分数)
Table 1 Chemical composition of test steel/% (Mass fraction)

Sample	C	Si	Mn	P	S	O	La	Ce
RE	0.2288	0.4431	1.3721	0.0391	0.0322	0.0074	0.0063	0.0116
LF+RE	0.2462	0.5110	1.3913	0.0323	0.0071	0.0031	0.0070	0.0133

用线切割切去连铸坯样品上火焰切割取样形成的 25 mm 热影响区。平行于铸坯表面,沿铸坯中心线,使用线切割从铸坯内弧边部到外弧边部连续取 8 块 15 mm×20 mm×10 mm (厚×长×宽)样品,取样示意如图 1 所示。对每个试样依次用 80 目、180 目、400 目、800 目、1200 目、1500 目、2000 目的 SiC 砂纸进行预磨,用 W2.5 的金钢石抛光膏和清水进行抛光。用扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)分析夹杂物的形貌和化学成分;采用夹杂物自动分析系统(OTS)统计夹杂物的数量、尺寸、成分、分布情况,夹杂物扫描面积为 60 mm²~100 mm²,尺寸小于 1 μm 的夹杂物绝大多数对钢材性能影响

不大^[17],扫描分析的最小夹杂物尺寸为 1 μm。

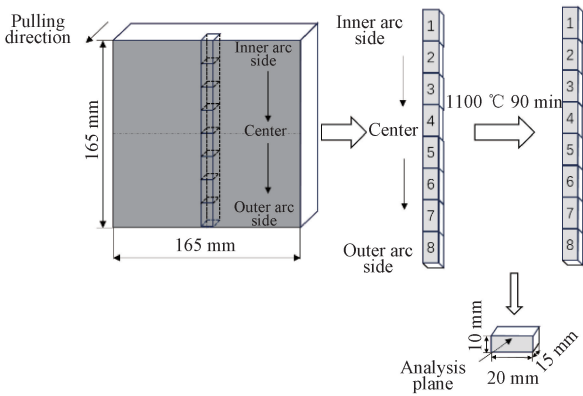


图 1 取样流程示意图

Fig. 1 Flowchart of the sampling procedure

将分析完成的连铸坯样品在 1100 ℃ 加热炉中保温 90 min 后水冷,以模拟工业生产的均热过程,经过重新加热的试样标记为 RE1100 和 LF + RE1100,分别对应原标记为 RE 和 LF+RE 的试样,重复上述步骤。

2 结果与分析

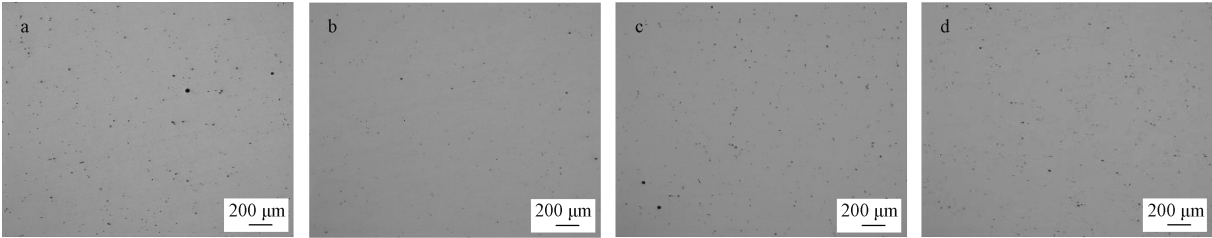
2.1 夹杂物金相变化

图 2 为 3 号取样位置夹杂物的金相,图 2a 和 2b 分别为 RE 和 LF+RE 的夹杂物金相,LF 后夹杂物的数量显著减少,图 2c 和 2d 为 RE1100 与 LF+RE1100 经加热后的夹杂物金相,可以看到连铸坯在加热后,RE1100 中的夹杂物变化不大,LF +

RE1100 中夹杂物略微增多,相比于 RE1100,夹杂物尺寸略小。

2.2 加热对夹杂物种类和占比的影响

图 3 展示了不同连铸钢坯样品中 8 个部位的结果合并后,单类夹杂物面积占总扫描面积的情况。根据夹杂物元素的组成将夹杂物分为以下主要几类,硫化锰(MnS)、稀土硫化物(RES)、稀土氧化物(REO)、硅酸盐(Silicate)。由图可见,RE 中 MnS 的占比约为 0.092%,精炼过后 LF+RE 中 MnS 下降显著,约为 0.010%,RES 和 REO 上升明显,Silicate 下降明显;经过 1100 ℃ 加热炉中保温 90 min 后,RE1100 和 LF+RE1100 中 MnS 的面积占比均上升,RE1100 中出现了 RES 类夹杂物。



a: RE; b: LF+RE; c: RE1100; d: LF+RE1100

图 2 夹杂物金相

Fig. 2 Metallography of inclusions

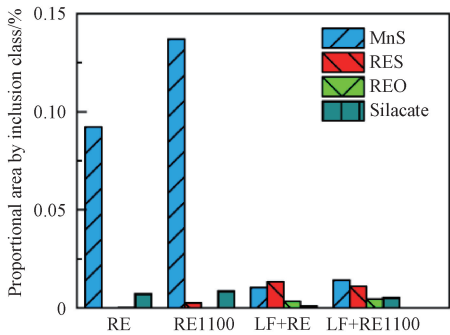


图 3 连铸坯中主要夹杂物的面积占比

杂物面积的占比。可以看到,RE 在各个位置的夹杂物面积占比均比 LF+RE 高,在 20 mm 位置有一个较高的面积占比,这应与该位置接近坯料中心有关,在连铸坯边部夹杂物面积占比较小,约为 0.1%,LF+RE 面积占比分布相对均匀。加热后,RE1100 边部位置夹杂物面积占比升高,中心部位保持不变或降低,LF+RE1100 内弧部分夹杂物面积占比提升,外弧部分夹杂物面积占比降低。-20 mm 处(3 号取样位置)的夹杂物面积占比与夹杂物金相结果相符。

2.4 加热对不同种类夹杂物尺寸的影响

表 2 为不同种类夹杂物等效直径,从表 2 可以看出,RES 在 RE 和 LF+RE 中的等效直径最小分别为 1.42 μm 和 1.7 μm;MnS 其次,分别为 2.56 μm

2.3 加热对夹杂物面积占比在连铸坯上的影响

以连铸坯中心为坐标 0,内弧方向为负方向,外弧为正方向,图 4 展示了连铸坯上从内弧到外弧夹

Fig. 3 The area proportion of the main inclusions in the continuous casting billets

和 2.07 μm;REO 分别为 3.65 μm 和 4.86 μm;Silicate 分别为 3.72 μm 和 6.66 μm。经加热后,未经过精炼的稀土钢坯,MnS 长大不明显,RES 尺寸增大,REO 尺寸显著增大,Silicate 尺寸增加幅度最大。可见,所有类型的夹杂物尺寸都不同程度增加。与之相对应的经过精炼的稀土钢坯,加热后,夹杂物尺寸变化很小,其中 MnS、RES、REO 不同程度减小,只有 Silicate 小幅度增加。由此可见,经过精炼的钢坯在加热后夹杂物更不容易长大。

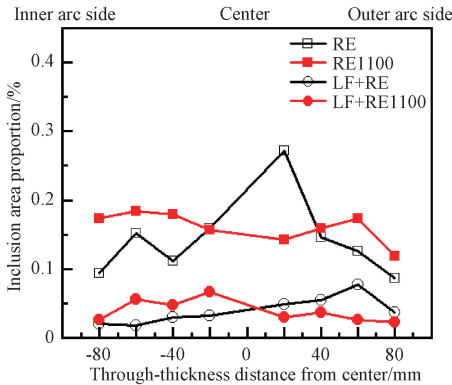


图 4 夹杂物面积占比在连铸坯上的分布
Fig. 4 Distribution of the area proportion of inclusion on continuous casting billets

表 2 不同种类夹杂物等效直径/μm

Inclusions	Equivalent diameters in various inclusion types/μm			
	RE	LF+RE	RE1100	LF+RE1100
MnS	2.56	2.07	2.64	1.95
RES	1.42	1.70	2.42	1.46
REO	3.65	4.86	8.34	4.30
Silicate	3.72	6.66	12.55	7.02

2.5 稀土夹杂物的形成规律

从实验结果可以看到,未经过精炼的稀土钢坯中稀土夹杂物主要是 REO,夹杂物面积占扫描视场约 $1.39 \times 10^{-4} \%$,经过精炼后的稀土钢坯中各夹杂物占比发生了明显的变化。

Huang 等^[18]使用 FactSage 计算了 1600 ℃ ~

1100 ℃ 硅锰脱氧的 HRB400E 螺纹钢中夹杂物的平衡析出量。在 1600 ℃ 时,SiO₂ 和 MnO 首先在钢液中形成,随着温度的降低,析出物的数量增加。当温度降至 1330 ℃ 时,SiO₂ 的析出量达到最大值 0.0064%。当温度降至 1240 ℃ 时,MnO 达到沉淀平衡,其含量为 0.011%。最后,MnS 开始形核。MnO 和 SiO₂ 在凝固初期优先形核,结合并不断长大,形成 SiO₂、MnO 和 MnO-SiO₂ 夹杂物。在凝固后期,MnS 夹杂物开始大量析出,并在形核的 SiO₂、MnO 和 MnO-SiO₂ 复合夹杂物周围非均匀析出一些 MnS,形成 SiO₂-MnS、Silicate-MnS 等复合夹杂物。

稀土很容易与钢中的硫和氧反应生成稀土氧化物、硫氧化物和硫化物。因此,在 HRB400E 钢中加入稀土元素后,稀土与钢中的氧硫反应,可能以 REO₂、RE₂O₃、RE₂O₂S、RES、RE₂S₃ 等化合物的形式存在。计算了连铸 1520 ℃ (1793 K) 时夹杂物吉布斯自由能,以分析试验钢中稀土夹杂物的析出顺序。用式 (1) 至式 (3) 计算各反应式的吉布斯自由能。

$$\Delta G = \Delta G^{\theta} + RT \ln K \tag{1}$$

$$\alpha_i = f_i w[i] \tag{2}$$

$$\lg f_i = \sum_j^j e_i^j [j] \tag{3}$$

式中,ΔG 为吉布斯自由能,J·mol⁻¹;ΔG^θ 为标准吉布斯自由能,J·mol⁻¹;R 为气体常数,J·mol⁻¹·K⁻¹;T 为温度,K;K 为平衡常数,mol·K⁻¹,与化学反应的生成物、反应物的活度相关;α_i 为元素 i 在钢液中的活度;f_i 为元素 i 的活度系数;w[j] 为元素 j 的质量分数;e_i^j 为钢水中元素 j 对元素 i 的相互作用系数。

1600 ℃ 时的 e_i^j 数值如表 3 所示。

温度 T 时的 e_i^j 可由式 (4)^[19] 求得。

$$e_i^j = \left(\frac{2538}{T} - 0.355 \right) e_{i(1873\text{ K})}^j \tag{4}$$

各元素的活度系数可通过式 (3) 计算得到。根据各元素的反应和活度系数,求出式 (1) 中的 lnK 数值,从而获得主要稀土夹杂物的标准生成吉布斯自由能计算公式,如表 4 所示。

表 3 1873 K 时钢水中各元素的相互作用系数^[20]

e_i^j	C	Si	Mn	P	S	O	Cr	Mo	Ti	Ce	La
O	-0.450	-0.131	-0.021	0.070	-0.133	-0.200	-0.040	0.004	-0.600	-0.570	-
Si	0.180	0.110	-0.015	0.090	0.066	-0.230	-	-	-	-	-
S	0.112	0.063	-0.026	0.029	-0.028	-0.270	-0.011	0.003	0.072	-1.880	-1.510
Mn	-0.070	-0.033	-	-0.004	-0.048	-0.083	-	-	-	-	-
La	0.030	-	0.280	-	-82.000	-105.000	-	-	-	-	-0.013
Ce	-0.430	-	-	1.770	-8.390	-5.030	-	-	-3.620	-0.004	-

表 4 1520 ℃ 下稀土夹杂物的标准吉布斯生成自由能^[21, 22]

Reaction	$\Delta G^0 = A + BT(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	A	B
$[\text{Ce}] + [\text{S}] = \text{CeS}(\text{s})$	-721130	294.0
$2[\text{Ce}] + 3[\text{O}] = \text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1888944	676.9
$[\text{Ce}] + 2[\text{O}] = \text{CeO}_2(\text{s})$	-852720	249.9
$2[\text{Ce}] + 3[\text{S}] = \text{Ce}_2\text{S}_3(\text{s})$	-1340000	497.0
$2[\text{Ce}] + 2[\text{O}] + [\text{S}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s})$	-791096	142.9
$[\text{La}] + [\text{S}] = \text{CeS}(\text{s})$	-637900	227.0
$2[\text{La}] + 3[\text{O}] = \text{La}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1443880	337.0
$2[\text{La}] + 3[\text{S}] = \text{La}_2\text{S}_3(\text{s})$	-1201018	425.0
$2[\text{La}] + 2[\text{O}] + [\text{S}] = \text{La}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s})$	-1341200	301.0
$\text{Ce}_2\text{O}_3 + [\text{O}] = 2\text{CeO}_2(\text{s})$	-276680	140.4
$[\text{Ce}] + \text{CeS}(\text{s}) + 2[\text{O}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$	-929300	210.6
$\text{Ce}_2\text{S}_3(\text{s}) + 2[\text{O}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s}) + 2[\text{S}]$	-278560	3.3

1520 ℃ 时,形成稀土夹杂物的化学反应过程中吉布斯自由能的变化如图 5 所示。从图 5a 中 RE 样品的计算结果来看,从钢液中优先析出 Ce_2O_3 、 La_2O_3 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$,随后会析出 CeS 、 CeO_2 、 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 Ce_2S_3 , LaS 和 La_2S_3 的吉布斯自由能 ΔG 大于 0,在凝固过程中难以生成。稀土夹杂物的形成不仅受吉布斯自由能的影响,还受稀土夹杂物之间相互转化的影响。由计算得出,反应 $\text{Ce}_2\text{O}_3 + [\text{O}] = 2\text{CeO}_2(\text{s})$, $\Delta G = 57.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $[\text{Ce}] + \text{CeS}(\text{s}) + 2[\text{O}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, $\Delta G = -307.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{Ce}_2\text{S}_3(\text{s}) + 2[\text{O}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s}) + 2[\text{S}]$, $\Delta G = -211.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算结果表明, CeS 和 Ce_2S_3 有向 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 转变的倾向,因此,1520 ℃ 时,RE 样品中稳定存在的稀土夹杂物为 Ce_2O_3 、 La_2O_3 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 。

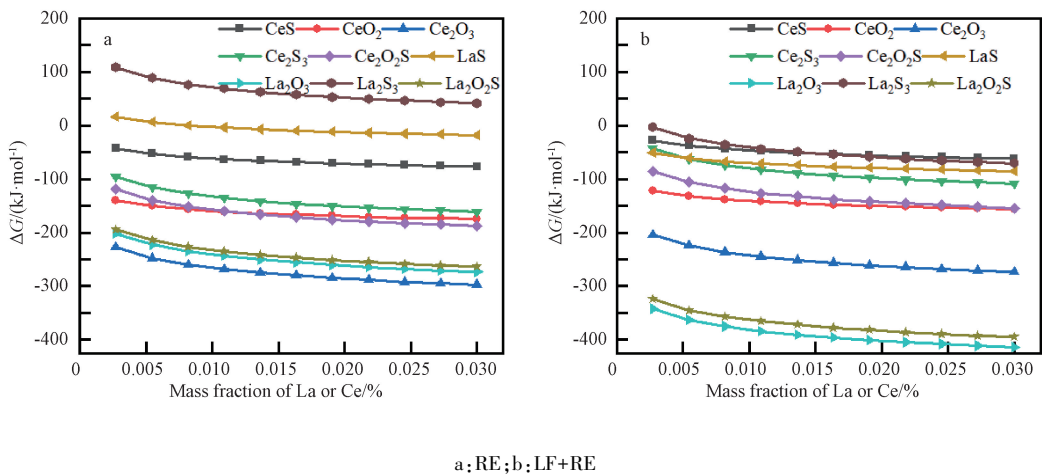


图 5 试验钢中 1520 ℃ 时钢液中稀土夹杂物的吉布斯生成自由能

Fig. 5 Gibbs free energy of formation of rare earth inclusions in liquid steel at 1520 °C in the test steel

从图 5b LF+RE 样品中稀土夹杂物的化学反应过程中吉布斯自由能的变化来看,从钢液中优先析出 La_2O_3 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 Ce_2O_3 ,随后会析出 CeO_2 、 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 Ce_2S_3 、 LaS 、 CeS 和 La_2S_3 ,所有稀土夹杂物 ΔG 均小于 0,都有生成的可能。 $\text{Ce}_2\text{O}_3 + [\text{O}] = 2\text{CeO}_2(\text{s})$, $\Delta G = 70.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $[\text{Ce}] + \text{CeS}(\text{s}) + 2[\text{O}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, $\Delta G = -291.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Ce}_2\text{S}_3(\text{s}) + 2[\text{O}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s}) + 2[\text{S}]$, $\Delta G = -230.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算结果表明, CeS 和 Ce_2S_3 有向 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 转变的倾向。因

此,1520 ℃时,LF+RE 样品中稳定存在的稀土夹杂物为 Ce_2O_3 、 La_2O_3 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 Ce_2S_3 、 LaS 、 CeS 和 La_2S_3 。

结合 Huang 等^[18] 热力学的计算结果来看,HRB400E 在不加入稀土元素时, MnO 和 SiO_2 首先在钢液中析出,其中有一部分结合形成 MnO-SiO_2 复合夹杂物。加入稀土合金后,稀土元素与钢中夹杂物发生反应,具体反应公式和吉布斯自由能计算结果列于表 5。

表 5 稀土化合物生成的化学反应及吉布斯自由能
Table 5 Chemical reaction and Gibbs free energy for the formation of RE compounds

Reaction	$\Delta G^0 = A + BT(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$		$\Delta G(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	A	B	RE	LF+RE
$2[\text{Ce}] + \text{SiO}_2 + [\text{O}] = \text{Ce}_2\text{O}_3 + [\text{Si}]$	-852320	141.28	-366.67	-371.15
$2[\text{Ce}] + 3\text{MnO} = \text{Ce}_2\text{O}_3 + 3[\text{Mn}]$	-574060	-23.44	-447.35	-464.67
$2[\text{Ce}] + \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{Ce}_2\text{O}_3 + [\text{Mn}] + [\text{Si}]$	-537407	18.66	-350.53	-367.36
$2[\text{Ce}] + \text{SiO}_2 + [\text{S}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} + [\text{Si}]$	-774960	112.8	-371.14	-365.99
$2[\text{Ce}] + 2\text{MnO} + [\text{S}] = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} + 2[\text{Mn}]$	-781600	75.72	-428.95	-424.28
$4[\text{Ce}] + \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 + [\text{O}] + 2[\text{S}] = 2\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} + [\text{Mn}] + [\text{Si}]$	-1811447	321.18	-738.20	-716.03
$2[\text{La}] + \text{SiO}_2 + [\text{O}] = \text{La}_2\text{O}_3 + [\text{Si}]$	-867440	118.8	-212.35	-382.70
$2[\text{La}] + 3\text{MnO} = \text{La}_2\text{O}_3 + 3[\text{Mn}]$	-589180	-45.92	-293.03	-476.22
$2[\text{La}] + \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{La}_2\text{O}_3 + [\text{Mn}] + [\text{Si}]$	-552527	-3.82	-196.20	-378.92
$2[\text{La}] + \text{SiO}_2 + [\text{S}] = \text{La}_2\text{O}_2\text{S} + [\text{Si}]$	-764760	82.80	-204.98	-365.71
$2[\text{La}] + 2\text{MnO} + [\text{S}] = \text{La}_2\text{O}_2\text{S} + 2[\text{Mn}]$	-771400	45.72	-262.79	-424.00
$4[\text{La}] + \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 + [\text{O}] + 2[\text{S}] = 2\text{La}_2\text{O}_2\text{S} + [\text{Mn}] + [\text{Si}]$	-1791047	261.18	-405.88	-715.47

RE 样品中,稀土含量为 0.0179%,氧含量为 0.007%,硫含量为 0.032%,此时, MnO-SiO_2 大部分转变为 $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_3$,且反应的吉布斯自由能明显低于稀土元素与溶解氧和溶解硫的反应自由能,因此 MnO-SiO_2 转变为 $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_3$ 将优先在钢中进行; Silicate 类夹杂物也与稀土发生反应,生成稀土氧化物。LF+RE 样品中,稀土含量为 0.0203%,氧含量为 0.003%,硫含量为 0.007%,此时,几乎所有的 MnO-SiO_2 转变为 $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_3$,且反应的吉布斯自由能明显低于稀土元素与溶解氧和溶解硫的反应

自由能,因此 MnO-SiO_2 转变为 $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_3$ 将优先在钢中进行; Silicate 类夹杂物也与稀土发生反应,生成稀土氧化物。

HRB400E 在凝固末期形成密度较大的 MnS 夹杂物,这类夹杂物优先在 SiO_2 和其他氧化物表面形核长大,形成 $\text{SiO}_2\text{-MnS}$ 、 Silicate-MnS ,其次以独立的 MnS 形核长大。

在加入稀土后的 RE 样品中,加入的稀土元素在钢水中与 MnO 、 SiO_2 等夹杂物和氧、硫反应,生成 $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}$ 和稀土复合夹杂物。部

分 MnS 夹杂物在稀土夹杂物表面不均匀析出,形成细小的球形复合夹杂物,其余的以独立的 MnS 形核长大,从 OTS 检测的结果来看,仍然存在大量孤立的 MnS 夹杂物。

在 LF+RE 样品中,经过 LF 精炼后,钢液中的硫和氧大幅度降低,加入稀土后,与 MnO-SiO₂ 夹杂物和氧、硫反应优先生成 (Ce, La)₂O₃ 和 (Ce, La)₂O₂S 夹杂物,大部分稀土氧硫化物是以与其他氧化物形成复合夹杂物的形式存在的,如 Silicate 类型夹杂物等。从计算结果来看,如果所有的稀土元素都生成 (Ce, La)₂O₃ 类夹杂物,稀土与氧的比例需要超过 5.8,而实际的钢液成分稀土与氧的比例为 6.7,因此钢中的稀土是过量的,所以,更多的稀土会与硫结合生成稀土氧硫化物和稀土硫化物,如 (Ce, La)₂O₂S、(Ce, La)S 和 (Ce, La)₂S₃ 等,这与实验结果是一致的。

稀土夹杂物周围吸附有少量的 [S] 和 [Mn], 形成复合的稀土夹杂物,大部分 MnS 夹杂物在稀土夹杂物表面不均匀析出,形成细小的球形复合夹杂物。由于钢液中硫的大量消耗,硫与锰的含量急剧

下降,硫和锰的实际溶度积远小于该温度下的平衡浓度积。在冷速较快的连铸坯边部会形成较多的单独 MnS 夹杂物,在冷速较慢的连铸坯中心部位难以形成单独的 MnS 夹杂物。

2.6 加热过程稀土夹杂物的转变

图 6a 是 RE 中各类夹杂物的标准生成自由能。由图可见,1100 ℃ 时稀土夹杂物的稳定性顺序为:Ce₂O₃>La₂O₃>La₂O₂S>Ce₂S₃>Ce₂O₂S>CeS>La₂S₃>LaS, RE₂S₃ 生成自由能大于 Ce₂O₂S, Ce₂S₃ 更加稳定。因此, Ce₂O₂S 有向 Ce₂S₃、Ce₂O₃ 转变的趋势,所以在加热 1100 ℃ 保温 90 min 后,钢中的稀土氧硫化物有向稀土硫化物和稀土氧化物转变的趋势。

图 6b 是 LF+RE 中各类夹杂物的标准生成自由能。由图可见,1100 ℃ 时稀土夹杂物的稳定性顺序为:Ce₂O₃>La₂O₃>La₂O₂S>Ce₂S₃>La₂S₃>Ce₂O₂S>CeS>LaS, Ce₂S₃ 生成自由能大于 Ce₂O₂S, 因此有向 Ce₂S₃ 转变的趋势。

图 7 展示了稀土氧硫化物 (REOS) 向 RES 转变的元素变化。

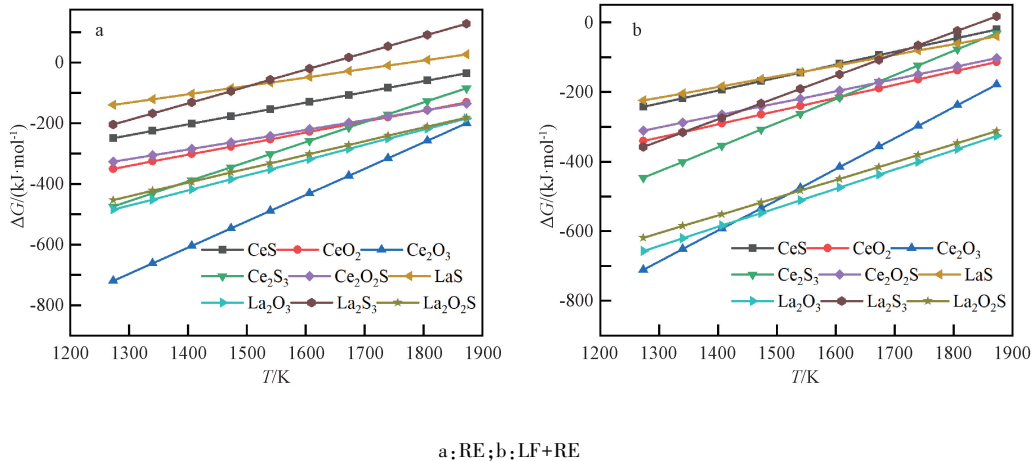


图 6 稀土夹杂物的标准生成自由能

Fig. 6 Standard free energy of formation of rare earth inclusions

2.7 引起夹杂物长大的因素

有研究表明^[23],夹杂物的长大受不同机制的影响,由再结晶引起的夹杂物粗化和由扩散引起的夹杂物长大,在本次试验中,钢坯未发生变形因此难

以发生再结晶^[24],夹杂物长大行为很可能是由扩散引起的粗化行为。

Lifshitz-Slyosov-Wagner (LSW) 理论描述了 Ostwald 的熟化过程^[25,26]:

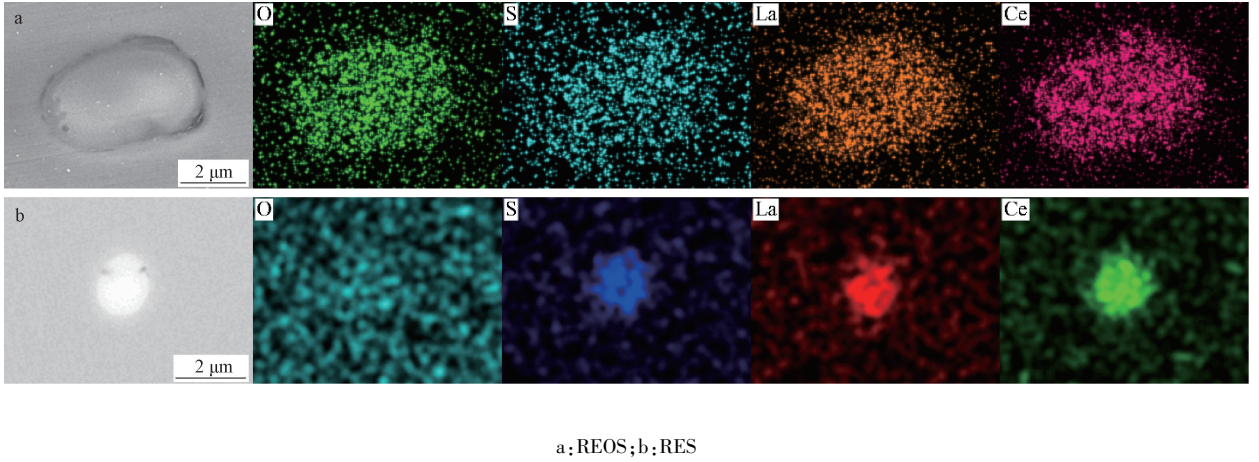


图 7 稀土夹杂物 EDS 图谱

Fig. 7 EDS spectra of rare earth inclusions

$$d^3 - d_0^3 = k \cdot t \quad (5)$$

式中, d 是加热后的平均颗粒尺寸, m ; d_0 是粗化开始时的平均颗粒尺寸, m ; t 是加热时间, s ; k 是粗化速率常数, m/s , k 取决于几个参数^[17,27]:

$$k = \frac{ADC_0\gamma V_m}{RT} \quad (6)$$

式中, A 是依赖于颗粒分布的常数; D 是溶质在基质中的扩散系数, $m^2 \cdot s^{-1}$; C_0 为元素的浓度; γ 为夹杂物与基体的界面能, $J \cdot m^{-2}$; V_m 为夹杂物的摩尔体积, $m^3 \cdot mol^{-1}$; R 是气体常数, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T 是绝对温度, K 。

使用式(6)计算了 MnS 的常数 k , 其中 $A = 8/9$ ^[28], S 的扩散系数 D ^[29,30] 在奥氏体中如式(7)所示, γ 为 MnS 与奥氏体的界面能, 如式(8)所示^[31], 气体常数 $R = 8.314 J \cdot mol^{-1}$, MnS 的摩尔体积 $V_m = 2.2 \times 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$ 。

$$D/(m^2 \cdot s^{-1}) = 2.4 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{223426}{RT}\right) \quad (7)$$

$$\gamma/(J \cdot m^{-2}) = 1.7969 - 0.8097 \times 10^{-3}T \quad (8)$$

基于上述的一些参数, 1100 °C 保温 90 min 后可以计算得到 MnS 的平均尺寸, 其中 RE、LF+RE 理论长大直径分别为 2.62 μm 和 2.09 μm, 理论长大趋势

受 S 浓度的影响, 与实际的趋势接近, 与实测的等效直径 2.65 μm 和 1.96 μm 较为接近, 但是在 LF+RE 中, 实际半径是减小的, 误差的来源可能是以下的几个原因: 首先, 最主要的原因因为实验统计的是等效直径大于 1 μm 的夹杂物, 但仍有大量等效直径小于 1 μm 的夹杂物存在于样品中, 实验结果存在一定的误差; 其次, 预测中使用的扩散系数和元素浓度是基体中的平均值, MnS 夹杂物主要在晶界析出, 受控元素的扩散速度和浓度相对较大^[32]; 最后, 一些参数(如温度)对摩尔体积的影响被忽略了。

钢中氧化物的成分较为复杂, 受多种元素的影响, 长大速率明显比 MnS 要大, 如式(9)所示, 1373 K 下钢中 O 的扩散系数为 $1.317 \times 10^{-10} m \cdot s^{-1}$, 显著比 S 扩散系数($7.583 \times 10^{-13} m \cdot s^{-1}$)高, 这可能是氧化物长大速率更大的原因。

RE 试样在加热后, 由于氧、硫及其他元素的扩散导致稀土夹杂物尺寸增大, LF+RE 试样在加热后稀土夹杂物尺寸增大并没有 RE 明显, 这可能是由于氧、硫含量的差异。

$$D/(m \cdot s^{-1}) = 2.567 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{165320}{RT}\right) \quad (9)$$

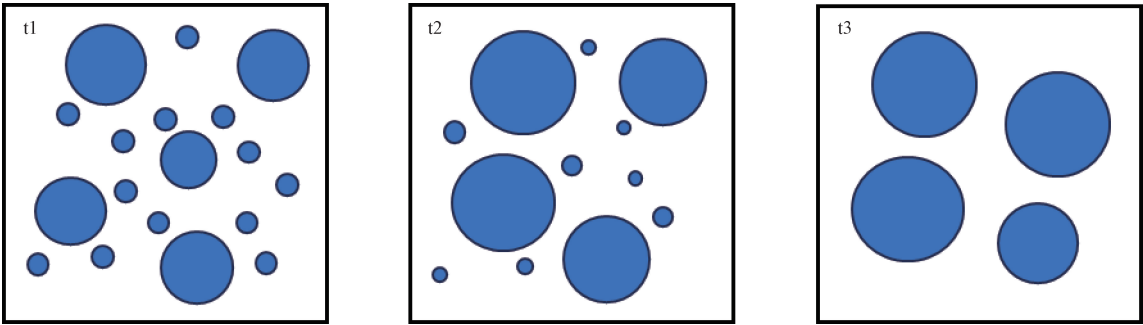


图 8 夹杂物的奥斯特瓦尔德熟化示意图(较大的颗粒以牺牲较小的颗粒为代价,通过基体将原子从后者扩散到前者; $t_1 < t_2 < t_3$)

Fig. 8 Ostwald ripening diagram of inclusions(Larger particles diffuse atoms from the latter to the former through the matrix at the expense of smaller particles; $t_1 < t_2 < t_3$)

3 结论

- 1. LF 精炼有效降低硫含量(从 0.032% 降至 0.007%),减少了 MnS 生成,促进稀土硫化物(RES)的形成,抑制了加热后 MnS 占比的提高。
- 2. LF 精炼改善了稀土连铸坯上的夹杂物从内弧到外弧分布,使得等效直径降低,密度下降,且夹杂物的分布更加均匀,经过加热后,仍保留这个相对均匀的分布状态。
- 3. LF 精炼细化了连铸坯中的夹杂物,且减小了加热后氧化物类夹杂物长大的倾向。
- 4. MnS 长大符合 LSW 理论,精炼后低硫含量直接降低粗化速率;氧化物粗化受氧扩散控制,精炼试样中氧含量低且稀土扩散慢,进一步抑制长大。

参考文献:

[1] 寇雨成,张峰,潘军,王磊. 螺纹钢表面缺陷和组织性能不稳定的原因分析与控制实践[J]. 四川冶金, 2023, 45(4): 47-51,70.
Kou Y C, Zhang H, Pan J, Wang L. Cause analysis and control practice of surface defects and unstable micro-structure properties of rebar steel[J]. Sichuan Metallurgy, 2023, 45(4): 47-51,70.

[2] 朱兆顺,徐蕾药,张渊普. 螺纹钢冷弯开裂原因分析[A]. 中国金属学会炼钢分会. 第十七届(2013 年)全

国炼钢学术会议论文集[C]. 杭州:中国金属学会, 2013.

Zhu Z S, Xu Q Y, Zhang Y P. Rebar Cold Bending Crack Reason Analysis[A]. Steelmaking Committee of the Chinese Society for Metals. Proceedings of the 17th National Steelmaking Academic Conference[C]. Hangzhou: The Chinese Society for Metals, 2013.

[3] 李雪峰,王春芬,郭海霞. HRB400 螺纹钢表面缺陷形成原因分析[J]. 理化检验(物理分册), 2013, 49(6): 413-415,418.
Li X F, Wang C F, Guo H X. Causes analysis on surface defects of HRB400 rebars[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part A:Physical Testing), 2013, 49(6): 413-415,418.

[4] 雷三祥,彭其春,王友华. HRB400 螺纹钢冷弯断裂的原因分析[J]. 热加工工艺, 2017, 46(7): 246-248,257.
Lei S X, Peng Q C, Wang Y H. Cause analysis of cold bending fracture of HRB400 screw-thread steel[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(7): 246-248,257.

[5] 杨海峰. 中国螺纹钢[M]. 北京:冶金工业出版社, 2021. 176-192.
Yang H F. China Rebar[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2021. 176-192.

[6] 王雄文. 炼钢连铸中的非金属夹杂物控制与去除方法研究[J]. 冶金与材料, 2024, 44(1): 31-33.
Wang X W. Research on the control and removal methods

- of non-metallic inclusions in steelmaking continuous casting[J]. *Metallurgy and Materials*, 2024, 44(1): 31-33.
- [7] 王金印, 杜小乐, 王少军, 陈虎, 陈香, 周朝刚. 连铸过程中的提拉速工业试验研究[J]. *山西冶金*, 2024, 47(8): 13-16.
- Wang J Y, Du X L, Wang S J, Chen H, Chen X, Zhou C G. Industrial experimental study on the lifting speed of continuous casting process [J]. *Shanxi Metallurgy*, 2024, 47(8): 13-16.
- [8] 宋锦涛, 陈超, 王天扬, 耿梦姣, 戎志仁, 任德康, 王佳, 范晋平. 换包过程中间包结构对渣层行为及夹杂物影响[J]. *钢铁*, 2025, 60(3): 66-77.
- Song J T, Chen C, Wang T Y, Geng M J, Rong Z R, Ren D K, Wang J, Fan J P. Influence of tundish structure on behavior of tundish slag and inclusions during ladle changeover process [J]. *Iron and Steel*, 2025, 60(3): 66-77.
- [9] 倪志浩. 步进加热炉方坯加热特性与性能演变研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2024.
- Ni Z H. Study on the Evolution of Billet Heating Characteristics and Performance in a Step Heating Furnace [D]. Qinhaungdao: Yanshan University, 2024.
- [10] 金迪. 热轧过程加热炉综合优化控制策略及控制方法研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- Jin D. Comprehensive Optimizing Control Strategy and Control Method Study of Reheating Furnace in Hot Rolling Process[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005.
- [11] 冯广乾, 郝伟, 宋焱, 任磊, 杨吉春. 稀土与钢坯加热对 U75V 钢中夹杂物的影响[A]. 中国稀土学会第四届青年学术会议[C]. 赣州: 中国稀土学会, 2023.
- Feng G Q, Hao W, Song Y, Ren L, Yang J C. Effect of rare earths and billet heating on inclusions in U75V steel[A]. The Fourth Youth Conference of the Chinese Society of Rare Earths[C]. Ganzhou: The Chinese Society of Rare Earths, 2023.
- [12] 王中星. 轨道钢加热和轧制过程中夹杂物演变规律研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2024.
- Wang Z X. Study on Evolution of Inclusion in Rail Steel During Heating and Rolling[D]. Qinhaungdao: Yanshan University, 2024.
- [13] 惠卫军, 董瀚, 陈思联. 非金属夹杂物和表面状态对高强度弹簧钢疲劳性能的影响[J]. *特殊钢*, 1998, 19(6): 8-14.
- Hui W J, Dong H, Chen S L. Influence of non-metallic inclusion and surface condition on fatigue property of high strength spring steel[J]. *Special Steel*, 1998, 19(6): 8-14.
- [14] 魏书豪, 陆恒昌, 刘腾弑, 王长城, 谢吉祥, 董瀚. 稀土对 HRB400E 螺纹钢低温冲击韧性的影响[J]. *中国冶金*, 2022, 32(9): 16-25.
- Wei S H, Lu H C, Liu T S, Wang C C, Xie J X, Dong H. Effects of rare earth on low temperature impact toughness of HRB400E rebar [J]. *China Metallurgy*, 2022, 32(9): 16-25.
- [15] 魏书豪, 刘腾弑, 陆恒昌, 王长城, 廉心桐, 徐京, 董瀚. 稀土合金化对 HRB400E 螺纹钢耐蚀性能的影响[A]. 2020 第七届海洋材料与腐蚀防护大会暨 2020 第一届钢筋混凝土耐久性与设施服役安全大会[C]. 无锡: 中国腐蚀与防护学会, 2020.
- Wei S H, Liu T S, Lu H C, Wang C C, Lian X T, Xu J, Dong H. Effect of rare earth alloying on corrosion resistance of HRB400E rebar [A]. 2020 Seventh Ocean Materials and Corrosion Protection Conference & 2020 First Conference on Durability of Reinforced Concrete and Service Safety of Facilities [C]. Wuxi: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2020.
- [16] 周军, 孙波, 邓南阳, 解养国, 王勇, 解文中, 龚磊. 1215MS 钢 LF 精炼过程控制与分析[J]. *炼钢*, 2025, 41(4): 36-44, 73.
- Zhou J, Sun B, Deng N Y, Xie Y G, Wang Y, Xie W Z, Gong L. Analysis and control of 1215MS steel in the LF refining process [J]. *Steelmaking*, 2025, 41(4): 36-44, 73.
- [17] 张立峰. 钢中非金属夹杂物[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2021.
- Zhang L F. Non-metallic Inclusions in Steel: Fundamentals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2021.

- [18] Huang F, Li J, Geng R M, Wang C C. Effect of rare earth on inclusion evolution and corrosion resistance of HRB400E steel[J]. *Materials and Corrosion*, 2023, 74(1): 53-67.
- [19] 张学伟, 张立峰, 杨文, 董元箴, 李扬洲. 重轨钢中 MnS 析出热力学和动力学分析[J]. *钢铁*, 2016, 51(9): 30-39.
Zhang X W, Zhang L F, Yang W, Dong Y C, Li Y Z. Thermodynamics and dynamics of MnS inclusions precipitation during solidification process in heavy rail steels[J]. *Iron and Steel*, 2016, 51(9): 30-39.
- [20] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013. 22-25.
Huang X H. Principles of Iron and Steel Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013. 22-25.
- [21] 王龙妹. 稀土在低合金及合金钢中的应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016. 74-75.
Wang L M. Application of rare Earth in Low Alloy and Alloy Steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016. 74-75.
- [22] Geng R M, Li J, Shi C B, Zhi J G, Lu B. Effect of Ce-La on inclusion evolution in Al-killed high strength steel [J]. *Metallurgical Research and Technology*, 2020, 117(6): 616.
- [23] Deng P, Song M, Yang J F, Pan Q Y, Mcallister S, Li L, Prorok B C, Lou X Y. On the thermal coarsening and transformation of nanoscale oxide inclusions in 316L stainless steel manufactured by laser powder bed fusion and its influence on impact toughness [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2022, 835(C): 142690.
- [24] 鲍青峰. 带钢热连轧加热炉建模与智能控制研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2023.
- Bao Q F. Modeling and Intelligent Control of Strip Hot Tandem Rolling Heating Furnaces [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023.
- [25] Voorhees P W. The theory of Ostwald ripening [J]. *Journal of Statistical Physics*, 1985, 38(1): 231-252.
- [26] Vengrenovitch R D. On the ostwald ripening theory[J]. *Acta Metallurgica*, 1982, 30(6): 1079-1086.
- [27] Tileý J, Viswanathan G B, Srinivasan R, Banerjee R, Dimiduk D M, Fraser H L. Coarsening kinetics of γ' precipitates in the commercial nickel base superalloy Rene' 88 DT [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(8): 2538-2549.
- [28] Calderon H A, Voorhees P W, Murray J L, Kosterz G. Ostwald ripening in concentrated alloys[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994, 42(3): 991-1000.
- [29] Ren W Q, Wang L, Xue Z L, Li C Z, Zhu H Y, Huang A, Li C, De G. A thermodynamic assessment of precipitation, growth, and control of MnS inclusion in U75V heavy rail steel[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2021, 40(1): 178-192.
- [30] Chen P J, Zhu C Y, Li G Q, Dong Y W, Zhang Z C. Effect of sulphur concentration on precipitation behaviors of MnS-containing inclusions in GCr15 bearing steels after LF refining[J]. *ISIJ International*, 2017, 57(6): 1019-1028.
- [31] Guo J, Yang W S, Shi X, Zheng Z M, Liu S, Duan S C, Wu J Z, Guo H J. Effect of sulfur content on the properties and MnS morphologies of DH36 structural steel[J]. *Metals*, 2018, 8(11): 945.
- [32] Cai D X, Li J, Ren N, Dong H B, Li J G. Interaction of MnS inclusion behaviors and macrosegregation during solidification by multi-phase modelling[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2021, 297: 117243.

Effect of LF Refining and Heating on Inclusion Evolution and Coarsening
Suppression in Rare Earth Rebar

LU Xiao-jie¹, LU Heng-chang^{1,2}, LEI Kai^{1,2}, JIA Lai-hui³, FAN Jian-wen⁴, XIE Li³, DONG Han^{1,2*}

- (1. Zhejiang Institute of Advanced Materials, Shanghai University, Jiaxing 314000, China;
- 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800, China;
- 3. Zenith Steel Group (Nantong) Company Limited, Nantong 226100, China;
- 4. AT&M Environmental Engineering Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China)

Abstract: To investigate the evolution law of inclusions in HRB400E rare earth-treated threaded steel continuous casting billets during the heating process, this study utilized scanning electron microscopy (SEM) and an automated inclusion analysis system (OTS) for comparative analysis. The research evaluated the type, size, distribution, and transformation behavior of inclusions after heating in billets produced through two different processes: direct rare earth addition without ladle refining versus rare earth addition following Ladle Furnace (LF) refining. The results show that LF refining significantly reduces the sulfur content in steel (from 0.032% to 0.007%), and the area ratio of MnS (inclusion area/scanning field area) decreases from 0.092% to 0.010%. After heating, the MnS content in the steel with direct rare earth addition without refining increases significantly, whereas in the steel subjected to LF refining before rare-earth addition, the MnS content increases only slightly. This suggests that LF refining effectively mitigates the tendency for MnS coarsening. During heating process, oxide inclusions (such as rare earth oxides and silicates) in the unrefined samples coarsen significantly, whereas the growth tendency of inclusions in the refined samples decreases. LF refining can improve the comprehensive properties of rare earth threaded steel by optimizing the types of inclusions, refining their sizes and achieving uniform distribution.

Key words: non-metallic inclusions; refining; rare earth; continuous casting billet; heating process