

DOI: 10.7512/j.issn.1001-2303.2025.03.03

稀土在低合金高强钢焊缝金属中的应用与研究现状

李春剑^{1,2}, 徐 锴^{1,2*}, 冯 伟¹, 刘满雨¹, 李佳楠¹

1. 哈尔滨威尔焊接有限责任公司, 黑龙江 哈尔滨 150000

2. 中国机械总院集团哈尔滨焊接研究所有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150028

摘 要: 综述稀土元素对低合金高强钢焊缝金属的影响, 包括其对焊接工艺性和焊缝金属组织性能的影响, 总结了稀土元素对焊丝、焊条和焊剂的工艺性改善作用, 以及对焊缝金属中夹杂物和固溶态的影响。并探讨了不同焊材制备方法下稀土元素的引入方式, 以及目前常用的焊缝金属中稀土元素的检测方法。结果表明: 稀土元素能改善焊丝、焊条和焊剂的工艺性, 主要体现在增强电弧稳定性、改善熔滴与熔渣性能、实现超低飞溅、减少焊接缺陷及优化焊缝成形等方面; 通过复杂冶金反应形成复合夹杂物及固溶态, 可以净化焊缝、细化晶粒、诱导针状铁素体形核, 从而提高焊缝强度、韧性和耐腐蚀性; 根据不同焊材制备方式, 稀土的添加方式和存在形式对其过渡率有明显影响; 相较于传统分析方法, 电感耦合等离子体分析技术在检测焊缝中稀土元素的含量方面的优势更加明显。当前稀土元素在焊缝金属中的作用机理尚不完全清楚, 添加方式与检测方法也限制了其在焊材中的进一步应用和发展。未来需要加强对稀土元素在焊缝金属中作用机理的研究, 优化稀土元素的添加量和添加方式, 并建立完善的检测标准, 以推动稀土在低合金高强钢焊材中的应用。

关键词: 低合金高强钢; 焊缝金属; 组织性能; 焊接工艺性; 稀土添加; 化学检测

中图分类号: TG457.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-2303(2025)03-0015-13

Research Status of Rare Earth Elements in High-Strength Low-Alloy Weld Metals

LI Chunjian^{1,2}, XU Kai^{1,2*}, FENG Wei¹, LIU Manyu¹, LI Jianan¹

1. Harbin Well Welding Limited Company, Harbin 150028, China

2. Harbin Welding Institute Limited Company, CAM, Harbin 150028, China

Abstract: The passage reviews the impact of rare earth elements on the weld metal of low-alloy high-strength steel, including their effects on welding processability and the microstructure and properties of the weld metal. It summarizes the role of rare earth elements in improving the processability of welding wires, electrodes, and fluxes, as well as their impact on inclusions and solid solutions in the weld metal. The paper also discusses the methods of introducing rare earth elements under different welding material preparation methods and the commonly used detection methods for rare earth elements in weld metal. Results indicate that rare earth elements can enhance the processability of welding wires, electrodes, and fluxes, primarily by enhancing arc stability, improving droplet and slag properties, achieving ultra-low spatter, reducing welding defects, and optimizing weld formation. Through complex metallurgical reactions, they form composite inclusions and solid solutions, which can purify the weld, refine the grain, and induce needle-like ferrite nucleation, thereby enhancing the strength, toughness, and corrosion resistance of the weld. Depending on the method of preparing the welding materials, the way and form in which rare earths are added significantly affect their transition rate. Compared to traditional analysis methods, inductively coupled plasma analysis technology has a more pronounced advantage in detecting the content of rare earth elements in the weld. The current understanding of the mechanisms by which rare earth elements operate in weld metal is still not entirely clear, and the methods of addition and detection also limit their further application and development in welding materi-

收稿日期: 2024-06-03 修回日期: 2024-11-18

基金项目: 黑龙江省重点研发计划项目(2022ZX04A01)

作者简介: 李春剑(1996—), 男, 硕士研究生, 主要从事新一代水电高强钢焊接强化性能研究。

通讯作者: 徐 锴(1973—), 男, 研究员, 博士, 主要从事特种焊接材料、工艺研究及工程应用的开发。E-mail: xkwelding@163.com。

als. Future efforts need to focus on researching the functioning mechanisms of rare earth elements in weld metal, optimizing the amount and methods of adding rare earth elements, and establishing comprehensive detection standards to promote the application of rare earths in low-alloy high-strength steel welding materials.

Keywords: high strength low alloy; welding metallurgy; microstructure property; weldability; rare earth addition; chemical testing

引用格式:李春剑,徐锴,冯伟,等. 稀土在低合金高强度焊缝金属中的应用与研究现状[J]. 电焊机, 2025, 55(3): 15-27.

Citation: LI Chunjian, XU Kai, FENG Wei, et al. Research Status of Rare Earth Elements in High-Strength Low-Alloy Weld Metals[J]. Electric Welding Machine, 2025, 55(3): 15-27.

0 引言

低合金高强度钢作为现代工程结构的关键材料,通过在碳钢中添加微量合金元素(如S、Mn、P、Ti、Nb和V等)实现强度和韧性的提升,被广泛应用于水电、桥梁、建筑、船舶、车辆、压力容器等领域。然而,这类钢材在焊接过程中会因高热输入导致韧性降低,因此需要采用特殊的焊接材料进行焊接^[1-4]。

自20世纪50年代初美国Carpenter公司的高合金不锈钢和American Steel Foundries的铸钢冶炼以来,稀土元素引起了世界的极大兴趣^[5-6]。目前,低合金高强度钢中添加稀土元素增强其韧性和焊接性的应用已被大量研究^[7-11],相比之下稀土元素在焊材中的应用鲜有报道。研究表明,稀土元素在低合金高强度钢及焊缝中都能通过细化晶粒、净化材料、提高韧性和耐磨性等多个方面发挥积极作用^[12]。鉴于稀土元素在低合金高强度钢中的积极作用,将其应用于焊材设计中亦具有重要理论价值和工程意义。通过借鉴稀土元素在钢中的作用机理,研究者在焊接工艺优化过程中针对稀土的添加量与添加方式进行合理调整,从而显著改善焊缝的综合性能。此外,基于纯净化与低碳化的设计理念,采用稀土元素对焊材进行改性,具有显著的技术可行性和经济潜力。

我国拥有丰富的稀土资源,将稀土资源与钢铁工业深度结合,研发高性能焊材,具有巨大的经济效益和重要的战略意义。然而,目前稀土元素在焊缝金属中的作用机理尚不完全清楚,其合理的添加形式与精准化检测方法也制约了稀土元素在焊材中的进一步应用和发展。因此,系统梳理现在研究中的关键问题与技术难点,并在此基础上提出未来研究的改进方向和技术研发策略,具有重要的学术

价值和工程指导意义。

1 稀土对焊材工艺性的影响

1.1 焊丝

稀土元素对焊丝工艺性能的改善主要体现在三个方面。第一,提高电弧稳定性。根据国际焊接学会的分类,自由过渡分为滴状过渡和喷射过渡,传统CO₂保护焊多采用焊丝接直流正极的短路滴状过渡,电弧稳定性差,会导致飞溅产生。Kataoka^[13]的研究报告指出了飞溅量与稀土焊丝之间的关系,关系曲线如图1所示,并且发现在直流负极的Ar气体保护焊中将稀土元素涂覆在焊丝表面可有效提高电弧稳定性。Matsunawa等人^[14]的研究认为,由于直流负极点电弧集中,稀土元素的热稳定性优于Fe和Al,其在焊接电弧中能够降低阴极电子逸出功,提高阴极电子发射效率并增大电流密度,从而形成稳定的阴极光斑,显著改善电弧稳定性。

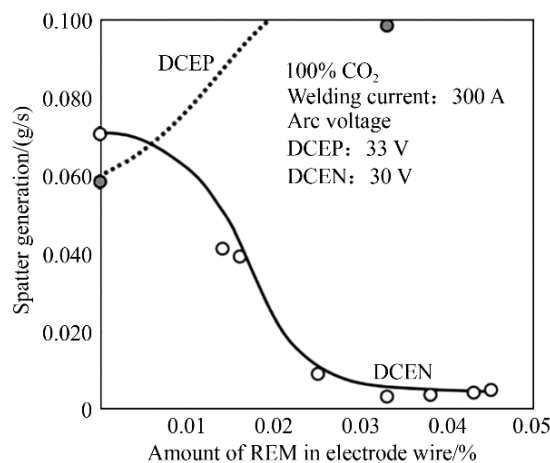


图1 飞溅量与添加稀土元素焊丝之间的关系^[13]

Fig. 1 Relationship between spatter generation and amount of REM in electrode wire^[13]

第二,通过改变电磁力和熔滴表面特性,优化熔滴过渡形态及受力分布。一方面,稀土元素的添加可以扩大阴极斑点面积,增强熔滴间的相互作用力,使合力稳定向下,促进熔滴的稳定过渡;另一方面,稀土元素可以改变熔滴过渡形态,从传统的非轴向排斥滴状过渡转变为轴向喷射过渡,提高熔滴过渡频率,使熔滴细小且均匀。Kataoka^[13]绘制的CO₂焊接模型如图2所示,通过添加稀土使直流负极焊丝下端的电弧集中,形成圆锥状的细熔滴。孙咸^[15]通过对比传统低合金焊丝MG-50和添加稀土的KC-500的熔滴过渡形态,证实了稀土可以改善过渡形态,参数见表1。Methong^[16]的研究也指出稀

土元素对电磁力产生重要影响,通过改变电磁力的方向和大小,影响熔滴的受力状态。

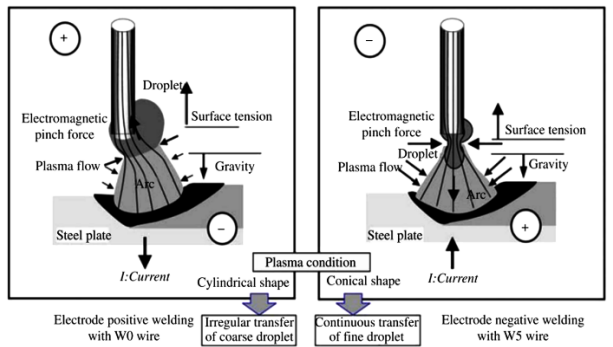


图2 CO₂气保焊弧光现象^[13]
Fig. 2 Arc phenomena in CO₂ gas shielded arc welding^[13]

表1 稀土金属改变熔滴过渡形态^[15]

Table 1 Rare earth metals change the droplet transition ^[15]					
焊丝	电源极性	极点面积变化	电磁力F及其方向	熔滴尺寸及过渡频率	熔滴过渡形态
MG-50	DCEP	阳极斑点面积小,集中在电弧轴附近	电磁力F轴向分量方向朝上,阻碍熔滴过渡	熔滴粗大,过渡频率低	非轴向排斥滴状过渡
	DCEN	阴极斑点面积小,且活动飘逸不稳定	电磁力F轴向分量方向朝上,阻碍熔滴过渡	熔滴粗大,过渡频率低	非轴向排斥滴状过渡
KC-500	DCEP	阳极斑点面积略宽,仍集中在电弧轴附近	电磁力F轴向分量方向朝上,阻碍熔滴过渡	熔滴粗大,过渡频率低	非轴向排斥滴状过渡
	DCEN	阴极斑点面积扩展(爬升)	电磁力F轴向分量方向朝下,促进熔滴过渡	熔滴细小,过渡频率高	轴向喷射过渡

第三,改变转变电流与实现超低飞溅。稀土元素能够减小熔滴的表面张力,增大电磁力,使熔滴在焊接电流增大时能够快速挤压分离,形成高速流动的金属流,进而实现超低飞溅。通过结合电流波形控制,稀土元素使CO₂保护焊接过程中熔滴由传统短路过渡模式等效转化为喷射过渡模式,从而实现超低飞溅焊接。Lesnewich^[17]的研究进一步验证了上述结论:稀土元素添加量的增加可以有效减少直流负极条件下的飞溅现象。

1.2 焊条

稀土元素如镧(La)、铈(Ce)、钇(Y)等具有低电离势和较大的原子半径,这些元素的最外层电子在焊接电弧的高温作用下极易失去,从而发生电离,可瞬间改善电弧的导电性。因此,加入稀土的焊条在焊接过程中电弧燃烧更加稳定,易于引弧,不易断弧。刘尧等人^[18]使用混合轻稀土氧化物对焊条性能影响的试验表明,稀土氧化物能明显增加焊条的断弧长度(见表2),特别是当稀土氧化物含量小

表2 混合轻稀土氧化物对断弧长度及脱渣性的影响^[18]
Table 2 Effect of mixed light rare earth oxides on arc break length and slag detachability^[18]

稀土含量/%	断弧长度/mm	脱渣率/%
0	29.93	44.67
0.4	32.67	91.33
0.8	34.13	60.83
1.2	33.1	76.33
1.6	37.07	74

于1.6%时,焊条的断弧长度随稀土含量的增加而增加。

稀土元素的加入还可以改善焊条的熔渣性能,使其流动性适中,对焊缝表面的覆盖性更好,从而有利于焊缝的成形。在焊接完成后,熔渣从焊缝表面的脱离能力是决定焊接效率和焊接质量的重要因素之一。稀土元素通过改善熔渣与焊缝金属间的界面张力,显著提升焊条的脱渣性能。研究表明,稀土元素易与熔渣中的氧结合,降低氧化性并减少FeO生成,提高脱渣效率;混合轻稀土氧化物增大熔

渣表面张力,与熔敷金属表面张力差变大,赋予良好脱渣性^[18]。乌日根^[20]通过试验也提出稀土具有提高碱性焊条的电弧稳定性和脱渣率及降低飞溅率的作用。其中添加0.7%氧化镧、0.7%氧化铈和1%氧化钇添加剂的焊条综合工艺性能相对最好,其断弧长度、脱渣率及飞溅率分别为21.25 mm、27.7%和2.85%。

1.3 焊剂

稀土元素在焊剂中的应用主要表现在提高焊剂的稳弧性、改善焊缝脱渣性、优化焊缝成形及减少焊缝缺陷等方面。试验表明,当焊剂中的稀土氧化物质量分数为3%~8%时,焊接工艺性能可获得明显改善^[21]。尽管目前针对稀土元素对埋弧焊焊剂工艺性能的研究较少,但借鉴其在钎焊焊剂和铸造保护渣中的研究成果,可以进一步探索其在埋弧焊剂中的适用性。在钎焊焊剂领域,尹彩流等人^[22]研究了稀土元素La的加入使焊料的表面张力减小,增加其Cu基材上的润湿铺展面积,提高焊料的润湿性能,并提出在Sn-Zn-Al-La系焊料中,稀土La的最佳添加量为0.04%。王龙妹^[12]发现在保护渣中溶解适量 Re_xO_y (多种稀土氧化物混合物)可以降低粘度,增加渣膜均匀性,增加渣壳传热效率,当稀土含量小于14%时还可以降低保护渣熔点,起到一定的助溶作用。

1.4 小结

稀土元素对焊接工艺性的影响主要体现在焊丝、焊条和焊剂三方面。在焊丝工艺性上,稀土能提高电弧稳定性,改善熔滴受力与过渡形态,并实现超低飞溅。对于焊条工艺性,稀土元素能增强电弧稳定性,改善熔渣性能,提高脱渣性,减少焊接缺陷。在焊剂工艺性方面,稀土元素通过提高稳弧性、改善脱渣性和焊缝成形等方式优化焊接工艺性能,且相关研究为埋弧焊剂添加稀土提供了可行性方向。

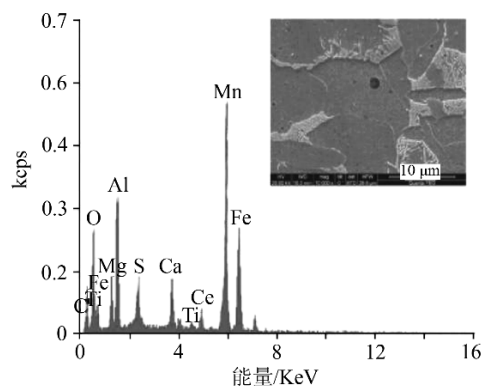
2 稀土对焊缝金属组织性能的影响

受到焊接工艺条件及稀土含量的影响,稀土元素在低合金高强钢焊缝金属中的主要存在形式为化学反应产物和固溶态。根据熔敷金属的成分和

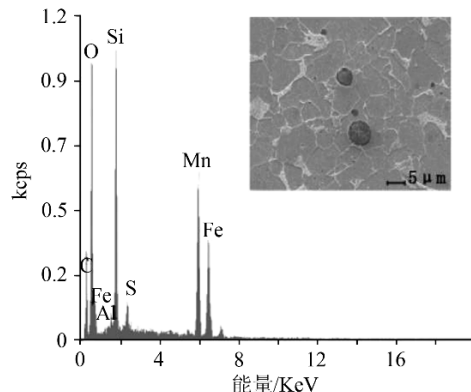
焊接工艺的差别,化学反应产物以稀土氧化物、稀土硫化物、稀土氢化物以及复合夹杂物的形式存在。稀土元素在低合金焊缝金属中的溶解度通常较低,但在特定条件下,如适当的温度和成分控制,它们仍能以一定浓度固溶。焊缝中的稀土元素主要以以下两种存在形式对组织性能产生影响。

2.1 夹杂物

稀土元素可以通过置换等复杂冶金反应来改变夹杂物的类型、分布和形态,用更加细小均匀、弥散分布、更接近球形的复合夹杂物替代原有的大尺寸长条或多边形夹杂物。周继烈等人^[23]在添加稀土Ce的Q420熔敷金属中发现,经稀土处理后,大部分夹杂物呈球形,尺寸在1 μm 以下且分布均匀(见图3a)。相比之下,未引入Ce的焊缝夹杂物更多呈不规则块状,尺寸较大且分布不均(见图3b)。Thewlis^[24]提出铈族氧化物在高温下发生化学反应,使熔池内含有铈并聚集在Ti、Al、Mn、Si的氧化物表面,细化球化硅酸盐夹杂物,在高温熔池及随后的



(a)含铈的焊缝



(b)无铈的焊缝

图3 焊缝夹杂物及能谱图^[23]

Fig. 3 Weld inclusions and energy spectrum^[23]

冷却过程中,当这些氧化物附近的 $[S]/[O]$ 适当时,会生成低密度高熔点的稀土氧化物、硫化物,在熔池凝固前进入熔渣,净化焊缝。而未进入熔渣的复杂稀土夹杂物则可作为异质形核核心,增强焊缝的强度和韧性,这些细小夹杂物减小了应力集中,增加了裂纹扩展能,减小了腐蚀电流和腐蚀坑尺寸,降低开裂倾向,从而增强了焊缝的耐腐蚀性。

稀土夹杂物可诱导针状铁素体形核。余圣甫等人^[25]结合扫描电镜和能谱分析结果,指出由稀土组成的包裹体形的非金属复合夹杂物中小尺寸的残留在焊缝金属中作为非均质形核核心,通过表面的 Ce_2O_3 、 Ce_3S_4 、 CeS 诱导针状铁素体的产生。Bramfitt^[26]通过试验总结出式(1)并提出最小错配度原理,在非均质形核时, $\delta < 6\%$ 的形核最有效, $\delta = 6\% \sim 12\%$ 的形核中等有效, $\delta \geq 12\%$ 的形核无效。

$$\delta_{(hkl)_n}^{(hkl)_s} = \sum_{i=1}^3 \frac{[(d_{[uvw]_s} \cos \theta) - d_{[uvw]_n}]}{3d_{[uvw]_n}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 $(hkl)_s$ —原子核的低折射率平面; $[uvw]_s$ — $(hkl)_s$ 的低折射率平面; $[uvw]_n$ — $(hkl)_n$ 的低折射率平面; $(hkl)_n$ —成核相的低折射率平面; $[uvw]_n$ — $(hkl)_n$ 的低折射率平面; d —原子间间距; θ — $[uvw]_s$ 与 $[uvw]_n$ 的夹角。

经多位学者^[27-29]计算, α -Fe与 Ce_2O_3 、 Ce_3S_4 、 CeS 的错配度均小于12%,针状铁素体形核产生的畸变能较小,因此复合夹杂物在某一晶面族时会促进针状铁素体的形核与长大。如图4所示,针状铁素体在原奥氏体晶内形核并围绕核心呈放射状生长,其位向与在晶界处形核连续生长的先共析铁素体和侧板条铁素体的位向完全不同,因此可明显抑制以上两种非等轴铁素体晶粒的形成及长大。由于针状铁素体尺寸细小,且大多为大角度晶界,因此高密度的针状铁素体可以使晶粒形状分布更加合理,很好地阻止裂纹扩展。此外,针状铁素体内部的高密度位错在保证焊缝塑韧性的同时,进一步提升了焊缝的抗拉强度和屈服强度。

稀土夹杂物可以细化晶粒。王子荣^[30]经计算后发现奥氏体的(110)面和夹杂物 La_2O_3 的(001)面错配度仅为8.7%,根据最小错配度原理, La_2O_3 可以作为液相中析出奥氏体的中等有效异质形核核心,从而细化奥氏体晶粒,弥散分布的细小夹杂物也为

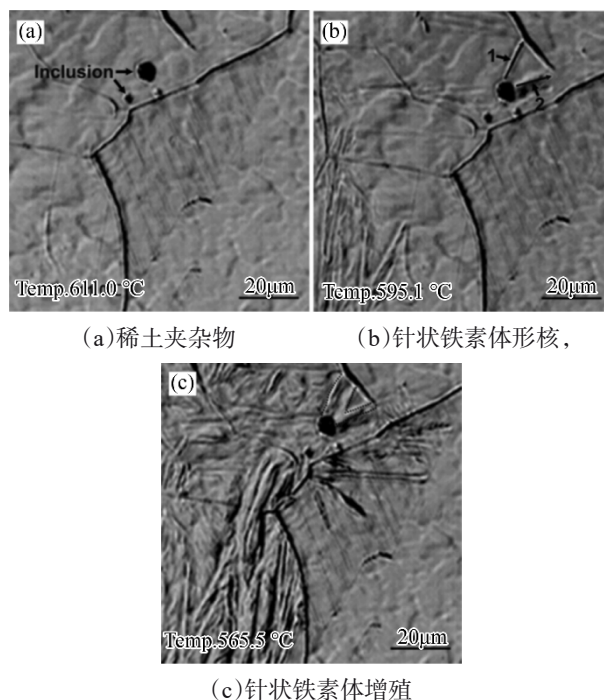


图4 对针状铁素体形成的高温金相观察^[31]

Fig. 4 High temperature metallographic observation of acicular ferrite formation^[31]

晶粒形核提供了更多点位。Cao等人^[31]通过对稀土细化晶粒过程进行高温金相观察发现了稀土夹杂物对晶界的钉扎作用,高温金相图如图5所示。

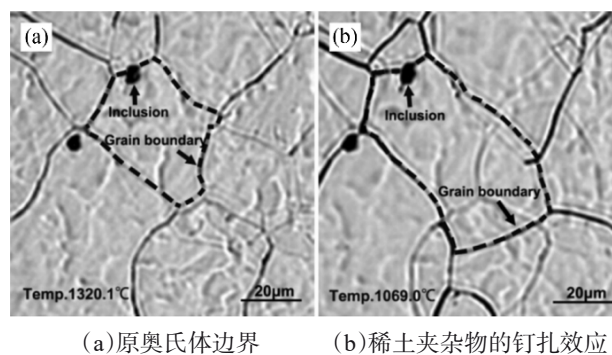


图5 对晶界移动的高温金相观察^[31]

Fig. 5 High-temperature metallographic observation of grain boundary movement^[31]

2.2 固溶态

稀土元素在焊接过程中的固溶规律及作用研究多集中于钢基体,尽管焊接过程中焊缝金属的稀土固溶量随着温度变化而有所不同,但稀土含量和硫、氧含量对固溶规律的影响规律仍具有一定参考价值。稀土元素与氧、硫具有较强的结合能力,在钢中加入少量稀土后,这些元素会优先与氧、硫结

合形成稀土夹杂物,而以固溶形式存在的稀土量相对较少。一旦钢中的夹杂物完全被改性为稀土夹杂物后,若继续增加稀土的加入量,则会有更多的稀土固溶于钢基体中。因此,钢中氧、硫的含量水平直接决定了钢中固溶稀土的含量。耿如明^[32]对低合金高强度钢中固溶铈含量的分析结果如表3所示,表明稀土钢存在一定量的固溶稀土。

表3 实验钢稀土赋存状态分析(质量分数,%)^[32]

实验编号	S	O	Ce总量	夹杂物Ce	固溶Ce
0Ce	0.005 1	0.002 2	0	0	0
65Ce	0.005 9	0.001 6	0.006 5	0.005 2	0.001 3
110Ce	0.004 3	0.001 5	0.011 0	0.008 8	0.002 2
670Ce	0.002 7	0.001 7	0.067 0	0.033 5	0.033 5

固溶态稀土通过固溶强化与影响晶粒生长各阶段的方式改善组织性能。以Ce为例,大尺寸的铈原子会在铁晶格中取代Fe原子形成置换固溶体,由于原子半径差较大($Fe \approx 0.124 \text{ nm}$, $Ce \approx 0.182 \text{ nm}$),会引起严重的晶格畸变。晶格畸变引起的高能量显著影响合金元素的原子扩散速率,尤其是碳和氮等间隙原子,由于碳原子与铁原子的亲和力较强,其吉布斯自由能较低,易于结合形成 Fe_3C 渗碳体。稀土原子还会少量替换碳原子形成间隙固溶体,在位错开动时引起交互作用形成柯氏气团钉扎位错,使屈服强度有较大程度提高^[33]。

凝固过程中,固溶态稀土在固液界面上的富集促使枝晶熔断和游离,增加等轴晶区宽度并使等轴晶细化^[12]。在晶粒长大阶段,耿如明^[32]通过热力学计算说明Ce在晶界处的偏聚倾向非常强烈,显著高于S、P、B等元素的偏聚。这种强烈偏聚会导致大量缺陷的发生,同时显著降低晶界张力和晶界能,从而削弱了晶粒长大的驱动力,限制了晶粒长大的行为,导致晶粒细化。在再结晶阶段,高铈钢较高的储能降低了再结晶成核的阈值,提高了再结晶过程的成核率。铈原子通过对原有奥氏体晶界的钉扎作用,抑制了细化再结晶晶粒的均匀生长^[34]。

铈的存在还促进了纳米级析出相的形成。Xiao等人^[34]的试验结果表明,当铈的加入量达到一定阈值时, Fe_3C 在晶界处析出,由于Ce提高了晶界能,促进了低活性碳原子的扩散,降低了渗碳成核的能

垒,诱导析出 Fe_3C ,同时抑制或减少了晶内M-A组元的生成。由于渗碳体的强度和硬度远高于铁素体和贝氏体,在晶界处均匀分散的纳米渗碳体颗粒有利于阻止位错跨越晶界,从而提高焊缝的强度。

2.3 小结

稀土通过置换等复杂冶金反应可以改变夹杂物的类型、分布和形态,生成更加细小均匀、弥散分布、更接近球形的复合夹杂物。这些夹杂物在高温熔池及随后的冷却过程中,可以生成低密度高熔点的稀土氧化物、硫化物,净化焊缝,同时未进入熔渣的复杂稀土夹杂物可以成为异质形核核心,增加焊缝的强度和韧性,并增强焊缝的耐腐蚀性。稀土夹杂物(如 Ce_2O_3S 、 Ce_3S_4 、 CeS)还可以诱导针状铁素体的形核,细化晶粒,阻止裂纹扩展,增加焊缝的抗拉强度和屈服强度。此外,稀土元素还可以通过固溶强化与影响晶粒生长各阶段的方式改善组织性能。

3 不同焊材制备方法下稀土元素的引入方式

稀土作为强化学活性的元素,极易与空气中多种元素反应生成稳定化合物,实验室和工业上多用煤油浸泡或充入稀有气体对单质进行保护,因此如何合理且稳定地将稀土元素过渡至焊缝金属是一项重要的研究课题。稀土在焊接过程中均以液态形式随熔敷金属过渡至焊缝中,其引入方式随焊接材料制备方法的不同而有所差异。目前常用的引入方式主要包括冶炼方式、粉料方式以及其他创新制备方式(如激光技术)。

3.1 冶炼方式引入

实心焊丝中的稀土添加流程与炼钢类似,需要在熔炼与精炼阶段引入,随着RH精炼技术的发展,稀土在钢中的添加形式已从早期的硅铁合金或混合稀土金属改为高纯稀土化合物。

如Garrison等^[35]发现Ce会与 Fe_3C 形成中间相,因此使用纯镪块制成稀土添加剂,在铁及其他合金元素熔炼完成后加入冶炼坩埚中。Wang等人^[36]为了保护铈(纯度99.9%)不被氧化,将其包裹在还原铁粉中并压入金属圆柱体中,然后将金属圆柱体包裹在纯铁屑中并加入钢水中。Torkamani等

人^[37]将7 g含有37.8%La和62.1%Ce的稀土合金用Fe包裹后提前置于坩埚底部,再浇注100 kg事先配好的钢液,成功得到预想成分。也有学者尝试将三种元素混合引入合金,但重稀土Y的原子序数和密度较大,与氧、硫结合形成夹杂物的能力较La、Ce等轻稀土差,会影响稀土在焊缝中的过渡率和作用效果,因此常单独使用^[38]。周宏^[39]研究指出,在加入稀土的同时加入Si-Ca合金,利用Ca的氧化作用保护稀土,可增加收得率。

因为稀土对氧的亲合力大于硫,且只有在硫含量较低时形成的稀土硫化物才有诱导针状铁素体形核的作用,添加稀土要保证低氧的情况下尽量低硫。稀土易在铸锭底部形成锥形聚集,为使反应产物小且分布均匀,加入稀土时要强烈搅拌。为防止二次氧化,最好采用保护浇注^[39]。

3.2 粉料方式引入

无论是药芯还是焊剂,粉料配置过程中不可避免与空气接触,因此氧化、吸潮等问题必须被考虑。稀土的添加方式需要替换为能稳定存在的氧化物 La_2O_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 粉末,同时搭配Al、Si、Ti等元素进行脱氧,有助于形成复合夹杂物。配粉制丝前都要进行烘干,尽可能减少因吸潮引入杂质H、O导致韧性下降^[39-40]。

Ning等人^[41]在药芯中以TGF-55E为主,添加不同含量的氧化铈用于EH36船板钢焊接。张占伟等人^[42]在 BaF_2 -Al-Mg渣系配方基础上加入适量 CeO_2 ,将药芯填充率控制在 $(22\pm0.2)\%$,成功制备出直径2.0 mm的焊丝。余圣甫等人^[25]在药芯粉中分别加入1%、3%和5%高纯度的 CeO_2 ,填充率为25%,使用双丝埋弧自动焊进行焊接,得出适量的 CeO_2 可代替传统使用的 Al_2O_3 、 MgO 等黏渣性物质进行造渣,能够得到物化性能合适的熔渣,使得焊接飞溅小,熔渣覆盖均匀,易脱渣。胡强等人^[43]在 BaF_2 渣系配方的基础上设计了四种稀土元素加入量梯度,制备出用于16Mn焊接的直径1.6 mm的药芯焊丝。

焊剂在埋弧焊中具有稳弧、造渣、控制焊缝金属成形及隔绝空气等作用^[44-46],国内外使用焊剂,采取埋弧焊的焊接方式在焊缝金属中过渡稀土元素的研究还很少见报道。徐慧子^[47]和谢国峰^[48]分别

采用直径4 mm表面镀铜的H08MnA焊丝对E36船板钢进行焊接,以高碱度烧结焊剂为基础,设计了渣系为 MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 的3.2碱度焊剂,分别加入质量分数0%、2%、4%的 CeO_2 ,成功将铈元素过渡至焊缝金属并研究含量对性能的影响。

稀土元素还可通过制成焊条,由焊条电弧焊过渡至焊缝。Srinivasan等人^[49]以ER308L焊丝为焊芯,在药皮中添加了0.2、0.4、0.8、1.5%的 CeO_2 制成直径3.15 mm、长度350 mm的不锈钢焊条。乌日根等人^[50-51]利用正交试验,在典型碱性焊条药皮配方基础上,以 La_2O_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 作为焊条药粉添加剂, H08A作为焊芯设计用于Q345的焊条,发现三种氧化物对于焊缝性能影响程度从大到小依次为 CeO_2 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 ,焊接高温条件下,稀土氧化物的烧损量少于其稀土单质。王世亮等人^[52]采用 CaCO_3 - CaF_2 - SiO_2 渣系,加入多种铁合金复合脱氧,在二批焊条药皮中分别加入纯稀土钇粉和重稀土硅铁在相同焊接参数下对16Mn进行焊接,经测定后者在焊缝金属中过渡率远大于前者,如表4所示。

表4 焊缝金属的稀土含量^[52]

Table 4 Rare earth content of weld metal^[52]

试样号	钇加入量/%	钇化验量/ppm
12	0.15	1.7
13	0.3	1.5
14	0.4	1.6
15	0.6	2.1
16	0.9	2.9
17	1.2	2.8
18	1.8	3.6
32	0.1	2.48
33	0.2	4.19
34	0.3	7.3
35	0.4	8.4
36	0.5	8.8
37	0.6	8.76
38	0.7	15.99

总而言之,用适宜的粉料配方辅以一定类型的稀土添加剂,才可以使稀土过渡并起作用。使用焊丝引入纯稀土单质的方式反而难以控制过渡系数,加入量过少或过多会导致效果不佳甚至污染焊缝。

3.3 其他制备方式引入

激光在大量行业的成熟使用为稀土元素向焊缝金属中的过渡带来了新思路。

刘凤德等人^[53]采用自行设计的复合焊接系统,对厚8 mm的低合金高强钢薄板加工1 mm宽、4 mm深的U形槽,将纯度>99.999%的CeO₂粉末均匀撒在槽底,采用前电弧后激光的形式进行复合焊接,成功过渡预设的稀土量。

激光定向能量沉积(Laser-Directed Energy Deposition, LDED)也是制备高性能金属材料的新方法,其工艺示意图如图6所示。Zheng等人^[54]采用等离子体旋转电极雾化法和气相雾化法制备合金粉末后机械混合,在氩气环境下使用LDED工艺制备了12层GA151K合金。

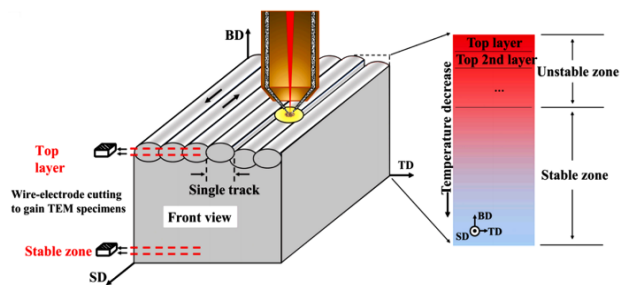


图6 LDED工艺示意^[54]

Fig. 6 LDED process diagram^[54]

3.4 小结

冶炼方式引入可以在焊丝冶炼过程中加入高纯稀土如纯镧块或混合稀土合金,再加入Si-Ca合金制成的添加剂进行保护,实现稀土与基体的均匀混合。这种方式需要专业的冶炼设备和技术,对稀土的加入时机和保护措施要求较高,以防止稀土的氧化和聚集,适用于大规模生产和高品质要求的焊接材料。粉料方式引入则相对灵活,但这种方式需要注意稀土的理化性质非常活泼,且稀土含量受到焊接过程中烧损的影响更为严重。因此稀土添加剂常用稀土氧化物或者氟化稀土制成,同时搭配Al、Si、Ti等元素进行脱氧,以形成复合夹杂物。其他制备方式,如激光焊接技术,为稀土元素的引入提供了创新手段。这种方法可以实现局部、精确的稀土添加。但激光设备成本较高,且操作技术要求严格,目前并没有大规模应用。

4 焊缝金属中稀土元素的检测方法

由图7可知^[55],适量添加稀土可以增强焊缝金

属的韧性和强度,但过度添加强度变化不再明显,甚至会严重降低其韧性。上文已综述稀土主要通过夹杂物及固溶两种存在形式改善焊缝组织性能。过度添加会导致稀土元素夹杂偏聚尺寸增大,在韧窝处堆积成为裂纹源损害性能。因为稀土晶界处的偏聚倾向非常强烈,过量稀土还会使晶界恶化,晶粒粗大,形成脆性相,使力学性能降低^[56-57]。

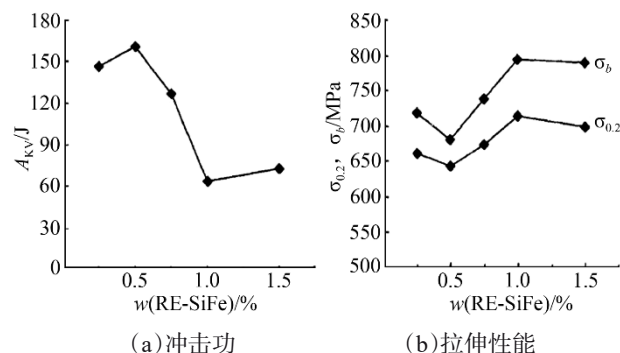


图7 焊条药皮中重稀土硅铁含量对力学性能的影响^[55]

Fig. 7 Effect of heavy rare earth ferrosilicon content in electrode cover on mechanical properties^[55]

以往大量研究囿于稀土元素的检测水平不够,对于稀土含量的控制只能停留在控制配方中稀土混合物的添加量的程度。因此,稳定有效地向焊缝过渡稀土,准确检测焊缝中的稀土元素对于深入研究稀土钢及其焊材非常重要。目前,稀土元素化学分析传统检测的方法有重量法、容量法、滴定法、分光光度法等,随着分析化学技术发展,仪器分析技术减少了分析数据的人为误差,提高了分析效率。适用于稀土元素化学分析的典型方法有电感耦合等离子体分析技术、火花放电原子发射光谱分析技术等。目前,稀土元素在焊缝金属中的检测主要有两点困难:第一,成分偏析、不易控制,导致样品均匀性差,造成了检测过程精密度差。第二,稀土元素在焊接过程中烧损率大,含量低,上述检测方法在ppm级别分析正确度方面存在误差。

4.1 电感耦合等离子体分析技术

利用电感耦合等离子体的高温电离特性衍生出的两种检测方法分别为ICP-OES(电感耦合等离子体原子发射光谱法)和ICP-MS(电感耦合等离子体质谱法)。作为新兴检测分析技术,它们具有灵敏度高、动态线性范围宽、干扰小及多元素同时测定等优点^[58]。

现阶段检测钢铁中镧、铈、钇含量使用最普遍的为ICP-OES法,且在测定焊缝金属中稀土含量应用广泛。如Srinivasan等人^[49]使用ICP-OES结合EDX估算多个焊缝不同CeO₂添加量下SMAW焊缝金属中的Ce含量,得到了0.02%~0.057%的结果,与其力学性能趋势相同。

相比之下,ICP-MS相较于ICP-OES检出限更低,在痕量分析方面具有优势。GB/T 223.92—2023用ICP-MS测定钢铁和合金中镧、铈已有了相应标准,但用其测定焊材中的镧、铈、钇还鲜见报道。如瞿伟等人^[59]使用ICP-MS测量稀土元素和铈、钇、钕元素的浓度,并由式(2)换算得到稀土的固溶度:

$$\omega = \frac{CV}{M_1 - M_2} \quad (2)$$

式中 ω 为质量比(单位: $\mu\text{g/g}$); C 为待测元素的浓度(单位: $\mu\text{g/mL}$); V 为待测液的体积(单位: mL); M_1 为试样电解前的质量(单位: g); M_2 为试样电解后的质量(单位: g)。

由于低合金高强钢中稀土含量通常处于较低的数量级,在焊缝中有时甚至会低于0.00X%级别,且样品均匀性不好,因此需要称取较大样品量多次试验。ICP-OES和ICP-MS虽在钢铁行业广泛应用,也是目前测试焊缝金属中稀土含量的主流方法,但因为其样品通过溶解后呈液体状态,即需要将试样在一定条件下进行溶解、定容等,整个过程耗时较长,并且钢中稀土元素的固体标准样品很少,影响了检测的准确性,因此这种检测方法仍需一定时间的积累和发展。

4.2 火花放电原子发射光谱仪法

该法具有高激发温度、稳定放电、安全灵活等优点,可同时分析多种元素,速度快、污染少、数据可靠,满足焊接连续性、快速性需求。

李杰等人^[60]利用现存的镧、铈铸铁和钢用标准样品构建完整的含量与强度比数据库,绘制了镧、铈及钇的标准分析曲线,通过对镧、铈、钇含量的测量及曲线验证,实现了焊缝金属中镧、铈、钇的测定。

需要注意的是,不同钢种间的稀土元素存在干扰,当采用铸铁标准样品绘制的火花放电原子发射光谱法标准曲线分析其他钢种时,可能导致元素检测结果偏差。对于稀土等痕量元素,需进行基体匹

配或内标法消除干扰。

4.3 其他方法

除上述两种方法外,也有学者尝试其他办法检测焊缝金属中的稀土含量。

王世亮等人^[52]采用为计算加入纯稀土钇粉和重稀土硅铁的过渡系数,使用EDAX能谱仪、高灵敏度X荧光光谱法测定并用长光栅光谱法予以校对,检测结果精确到ppm级,两者数据基本一致。

张占伟等人^[42]在使用X射线衍射仪(XRD)检测药芯焊丝的药芯粉和焊接熔渣,追踪CeO₂在施焊前后的变化,以此研究CeO₂代替Al₂O₃、MgO等粘渣性物质后对焊接工艺性的影响。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是检测物质成分的一种方法,具有样品预处理简单,实验操作简单,检测成本低,可完成实时在线分析等特点,已经在土壤分析等许多领域痕量元素分析中得到了应用^[61]。虽然目前检测焊缝中稀土元素的研究未见报道,但经国内外学者努力,已从理论和试验两方面得到不同Fe含量的Fe-Ni合金对应的谱线强度^[62],具有很大潜力。

4.4 小结

综上,ICP-OES和ICP-MS具有高灵敏度、宽动态线性范围、低干扰以及能同时测定多种元素的能力。但样品处理过程较为繁琐,需要溶解、定容等步骤,耗时较长,且钢中稀土元素的固体标准样品较少,可能影响检测准确性。适用于对精度要求较高、能容忍较长处理时间的实验室环境。火花放电原子发射光谱仪法此方法具有激发温度高、放电稳定、安全灵活等特点,能同时分析多种元素,检测速度快、污染少、数据可靠,适用于需要快速检测且对多种元素同时分析有需求的场合,特别适合焊接过程的连续性和快速性需求。利用XRD检测稀土元素适用于研究稀土元素对焊接工艺性影响的情况。LIBS技术具有样品预处理简单、操作简易、成本低且能实时在线分析的特点,尽管目前在焊缝稀土检测中应用很少,但具有很大潜力。

5 建议及展望

(1) 针对焊材的焊接工艺性,国内外目前只在

焊丝与焊条药皮方面有部分研究,应对不同稀土种类与不同焊接方法开展系统性研究,对焊接过程电弧-熔池特征和熔滴过渡形态进行更深层的研究;此外,应加强对稀土元素在焊缝金属中作用机理的研究,掌握稀土与其他合金元素间的耦合作用和夹杂物形成机理,以更准确地理解其对焊缝性能的影响,这有助于优化稀土的净化作用、夹杂物的形态和分布,从而改善焊缝性能。

(2)对不同种类的稀土形态,如氟化稀土、镧铈钇的氧化物、稀土合金等进行更加细致更加系统的研究,针对熔池内各元素的具体作用过程,优化稀土元素的添加量和添加方式,以及与其他合金元素的配合使用,期望达到稳定理想的过渡系数,为实际生产提供指导。

(3)制定焊缝中稀土的检测标准,建立完善的控制和评价体系。通过定期对焊材进行性能测试和质量评估,确保稀土焊材的稳定性和可靠性。

随着焊接技术的不断进步和稀土材料研究的深入,稀土在低合金高强钢焊材中的应用将更加广泛和成熟。同时,随着环保意识的提高和可持续发展理念的普及,其环保性和可持续性也将成为重要的研究方向。未来,稀土有望使焊材得以匹配更高强度级别的钢材,解决如 1 000 MPa 级水电高强钢高强度下韧性不足等问题,进一步提高我国高水头、大容量机组的制造水平。

参考文献:

- [1] 姚浩,任强,张立峰. 低合金高强钢中针状铁素体控制的综述[J]. 炼钢, 2022, 38(02): 1-10+24.
YAO H, REN Q, ZHANG L F. A review of acicular ferrite control in low alloy high strength steels[J]. Steel-making, 2022, 38(02): 1-10+24.
- [2] 范晨阳,包晔峰,韦尚志,等. 水电高强钢强化机制与焊接性的研究进展[J]. 电焊机, 2024, 54(02): 89-97.
FAN C Y, BAO Y F, WEI S Z, et al. Research progress on strengthening mechanism and weldability of high-strength steel for hydropower[J]. Electric Welding Machine, 2024, 54(02): 89-97.
- [3] 房务农,蒋军. 压力容器用国产化高端钢材和焊材焊接性研究概况[J]. 电焊机, 2020, 50(09): 134-146.
FANG W N, JIANG J. Research overview on weldability of domestically produced high-end steel and welding materials for pressure vessels[J]. Electric Welding Machine, 2020, 50(09): 134-146.
- [4] 李亚江,王娟,刘鹏. 低合金钢焊接及工程应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
- [5] Kippenhan N, Gschneidner Jr K A. RARE-EARTH METALS IN STEELS[R]. Iowa State Univ. of Science and Technology, Ames. Rare-Earth Information Center, 1970.
- [6] Preinfalk C, Morteani G. The industrial applications of rare earth elements [C]//Lanthanides, Tantalum and Niobium: Mineralogy, Geochemistry, Characteristics of Primary Ore Deposits, Prospecting, Processing and Applications Proceedings of a workshop in Berlin, November 1986. Springer Berlin Heidelberg, 1989: 359-370.
- [7] 李春龙. 稀土在钢中应用与研究新进展[J]. 稀土, 2013, 34(03): 78-85.
LI C L. New progress in the application and research of rare earth in steel[J]. Chinese Rare Earths, 2013, 34(03): 78-85.
- [8] 王力锋,刘凤德,张宏,等. 氧化铈对高强钢复合焊接焊缝组织与韧性的影响[J]. 机械工程学报, 2016, 52(22): 70-77.
WANG L F, LIU F D, ZHANG H, et al. Effect of cerium oxide on the microstructure and toughness of hybrid welding joints of high-strength steel[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2016, 52(22): 70-77.
- [9] 孟祥海,王伟,毕胜,等. Ce/Ce-Zr 夹杂物诱导高强船板钢中针状铁素体形核行为的研究[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(02): 146-151.
MENG X H, WANG W, BI S, et al. Study on nucleation behavior of acicular ferrite induced by Ce/Ce-Zr inclusions in high-strength ship plate steel[J]. Iron and Vanadium Titanium, 2022, 43(02): 146-151.
- [10] 臧若愚,李晶,黄飞. 稀土 Ce 对高强工程机械用钢夹杂物 and 高温塑性的影响[J]. 有色金属科学与工程: 1-9[2023-10-25].
ZANG R Y, LI J, HUANG F. Effect of rare earth Ce on inclusions and high temperature ductility of high-strength engineering machinery steel [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering: 1-9[2023-10-25].
- [11] 郜慧敏,方琪,孙伟. 稀土 La 对 C-Mn-Si 钢静态软化行为的影响[J]. 世界有色金属, 2017(11): 267-269.
GAO H M, FANG Q, SUN W. Effect of rare earth La on static softening behavior of C-Mn-Si steel [J]. World Nonferrous Metals, 2017(11): 267-269.
- [12] 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.
- [13] Kataoka T, Ikeda R, Ono M, et al. Effect of REM addition of wire on CO₂ gas shielded arc phenomenon[J]. *Welding International*, 2009, 23(7): 517-522.
- [14] Nishiguchi K, Akira M, Masaki H. Arc Characteristics in High Pressure Argon Atmospheres [J]. *Quarterly Journal of The Japan Welding Society*, 1977, 46: 553-560.
- [15] 孙咸. 焊丝中稀土金属对纯CO₂保护气体GMAW熔滴过渡形态的影响[J]. *太原理工大学学报*, 2023, 54(03): 432-442.
- SUN X. Effect of rare earth metals in welding wire on droplet transfer mode of GMAW with pure CO₂ shielding gas [J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2023, 54(03): 432-442.
- [16] Methong T, Yamaguchi T, Shigeta M, et al. Effect of rare earth metal on plasma properties in GMAW using CO₂ shielding gas[J]. *Welding in the World*, 2017, 61: 1039-1047.
- [17] Lesnewich A. Control on melting rate and metal transfer in gas shielding metal arc welding [J]. *Weld. J.*, 1958, 37(8): 343-353.
- [18] 刘尧, 官文静, 吴彬. 混合轻稀土氧化物对E5003焊条工艺性能的影响[J]. *焊接技术*, 2011, 40(11): 52-53.
- LIU Y, GUAN WJ, WU B. Effect of Mixed Light Rare Earth Oxides on the Technological Properties of E5003 Welding Rod [J]. *Welding Technology*, 2011, 40(11): 52-53.
- [19] 纪东莲, 李永莲. 稀土对焊条工艺性和熔敷金属组织性能的影响[J]. *稀土*, 1998(2): 19-22.
- JI D L, LI Y L. Effect of Rare Earth Elements on the Technological Properties and Microstructure and Properties of Deposited Metal of Welding Rods [J]. *Rare Earths*, 1998(2): 19-22.
- [20] 乌日根, 王玉荣, 郜建中. 稀土氧化物对碱性焊条工艺性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2009, 38(13): 132-133+136.
- WU RG, WANG Y R, GAO J Z. Effect of Rare Earth Oxides on the Technological Properties of Basic Welding Rods [J]. *Hot Working Technology*, 2009, 38(13): 132-133+136.
- [21] 张敏, 姚成武, 李继红, 等. X80管线钢埋弧焊用烧结焊剂的研制[J]. *焊接学报*, 2006(10): 29-32+114.
- ZHANG M, YAO C W, LI J H, et al. Development of Sintered Flux for Submerged Arc Welding of X80 Pipeline Steel [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2006(10): 29-32+114.
- [22] 尹彩流, 韩艳美, 零妙然, 等. 微量稀土La对Sn-Zn-Al无铅焊料性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2012, 32(06): 496-500.
- YIN C L, HAN Y M, LING M R, et al. Effect of Trace Rare Earth Element La on the Properties of Sn-Zn-Al Lead-Free Solder [J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2012, 32(06): 496-500.
- [23] 周继烈, 孙中浩, 戴刚平, 等. Ce对Q420钢焊缝力学性能影响的研究[J]. *稀土*, 2016, 37(02): 101-106.
- ZHOU J L, SUN Z H, DAI G P, et al. Study on the effect of Ce on the mechanical properties of Q420 steel weld [J]. *Chinese Rare Earths*, 2016, 37(02): 101-106.
- [24] Thewlis G. Effect of cerium sulphide particle dispersions on acicular ferrite microstructure development in steels [J]. *Materials science and technology*, 2006, 22(2): 153-166.
- [25] 余圣甫, 邓宇, 黄安国, 等. 稀土Ce在大热输入焊缝金属中的作用[J]. *中国科技论文*, 2012, 7(08): 612-615+626.
- YU S F, DENG Y, HUANG A G, et al. Role of rare earth Ce in weld metal with high heat input [J]. *Sciencepaper Online*, 2012, 7(08): 612-615+626.
- [26] Bramfitt B L. The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron [J]. *Metallurgical Transactions*, 1970, 1: 1987-1995.
- [27] Wang A Q, Li M, Ma D Q, et al. Effect of Lanthanum on Microstructures and Properties of ASTM A216 Steel [J]. *Kem Ind*, 2016, 65(1-2): 11-16.
- [28] Bartlett L N, Avila B R. Grain Refinement in Lightweight Advanced High-Strength Steel Castings [J]. *International Journal of Metalcasting*, 2016, 10: 401-420.
- [29] Gao J, Fu P, Liu H, et al. Effects of Rare Earth on the Microstructure and Impact Toughness of H13 Steel [J]. *Metals*, 2015, 5(1): 383-394.
- [30] 王子荣, 郭铮, 马玉华, 等. 含La₂O₃奥氏体不锈钢堆焊合金层晶粒细化机制及其耐腐蚀、磨损性能的影响[J]. *表面技术*, 2020, 49(12): 274-281+329.
- WANG Z R, GUO Z, MA Y H, et al. Grain refinement mechanism and its effects on corrosion and wear resistance of La₂O₃-containing austenitic stainless steel surfacing alloy layer [J]. *Surface Technology*, 2020, 49(12): 274-281+329.
- [31] Cao Y, Wan X, Hou Y, et al. In Situ Observation of Grain Refinement in the Simulated Heat-Affected Zone

- of Al-Ti-0.05% Ce-Deoxidized Steel[J]. steel research international, 2019, 90(9): 1900084.
- [32] 耿如明. Ce对工程机械用高强钢焊接热影响区组织和性能的影响[D]. 北京:北京科技大学, 2022.
- GENG R M. Effect of Ce on the Structure and Properties of the Heat-Affected Zone in High-Strength Steel Used for Engineering Machinery[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2022.
- [33] 钟灵强,汪志刚,陈荣春,等. 稀土在汽车用先进高强钢中的研究现状[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(06): 114-123.
- ZHONG L Q, WANG Z G, CHEN R C, et al. Research status of rare earth in advanced high-strength steel for automotive applications[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2020, 11(06): 114-123.
- [34] Xiao J, Yan L, Zhang P, et al. Effects of minor Ce doping on the microstructure and mechanical performances of a EH47 grade HSLA steel for ship and ocean engineering [J]. Materials Characterization, 2023, 201: 112931.
- [35] Garrison Jr 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 (1-2): 299-310.
- [36] Wang Q, Wang L, Sun Y, et al. The influence of Ce micro-alloying on the precipitation of intermetallic sigma phase during solidification of super-austenitic stainless steels[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152418.
- [37] Torkamani H, Raygan S, Garcia-Mateo C, et al. Evolution of pearlite microstructure in low-carbon cast microalloyed steel due to the addition of La and Ce[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2018, 49: 4495-4508.
- [38] 刘治宇,冯宇轩,刘政军,等. 稀土元素Y对铁基耐磨堆焊层组织和性能的影响[J]. 电焊机, 2023, 53(05): 107-112.
- LIU Z Y, FENG Y X, LIU Z J, et al. Effect of rare earth element Y on the microstructure and properties of iron-based wear-resistant surfacing layer[J]. Electric Welding Machine, 2023, 53(05): 107-112.
- [39] 周宏,崔崑,孙培祯. 稀土在钢中的作用及加入方法[J]. 钢铁研究, 1994, (03): 47-51.
- ZHOU H, CUI K, SUN P Z. The role and addition methods of rare earths in steel [J]. Research on Iron and Steel, 1994(03): 47-51.
- [40] 朱藤辉,赵建仓,陈辉,等. 稀土对钢轨耐磨堆焊层金属组织及韧性的影响[J]. 电焊机, 2012, 42(05): 37-42.
- ZHU T H, ZHAO J C, CHEN H, et al. Effect of rare earth on microstructure and toughness of wear-resistant surfacing layer of rail [J]. Electric Welding Machine, 2012, 42(05): 37-42.
- [41] Ning Y A N, Shengfu Y U, Ying C. In situ observation of austenite grain growth and transformation temperature in coarse grain heat affected zone of Ce-alloyed weld metal [J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35(2): 203-210.
- [42] 张占伟,李午申,薛振奎,等. CeO₂对自保护药芯焊丝性能的影响[J]. 天津大学学报, 2009, 42(06): 502-506.
- ZHANG Z W, LI W S, XUE Z K, et al. Effect of CeO₂ on properties of self-shielded flux-cored wire[J]. Journal of Tianjin University, 2009, 42(06): 502-506.
- [43] 胡强,魏琪,蒋建敏,等. 稀土元素对自保护药芯焊丝的影响[J]. 焊接学报, 2001(02): 39-42.
- HU Q, WEI Q, JIANG J M, et al. Effect of rare earth elements on self-shielded flux-cored wires [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2001(02): 39-42.
- [44] Olson D L, Liu S, Frost R H, et al. Nature and Behavior of Fluxes Used for Welding [1][M]//ASM Handbook, Vol. 6, Welding, Brazing and Soldering, 1993.
- [45] Natalie C A, Olson D L, Blander M. Physical and chemical behavior of welding fluxes [J]. Annual Review of Materials Science, 1986, 16(1): 389-413.
- [46] 曹进茂,唐伯钢,王世亮,等. 熔炼型低氢高韧性焊剂的研究[J]. 焊接学报, 1989(01): 1-12.
- CAO J M, TANG B G, WANG S L, et al. Study on the low hydrogen and high toughness flux for melting [J]. Transactions of the China Welding Institution, 1989(01): 1-12.
- [47] 徐慧子,余圣甫,黄林兵,等. 焊剂中加入CeO₂对E36钢埋弧焊焊缝组织与性能的影响[J]. 机械工程材料, 2011, 35(02): 24-26.
- XV H Z, YU S F, HUANG L B, et al. Effect of CeO₂ addition to flux on microstructure and properties of E36 steel submerged arc welding weld [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2011, 35(02): 24-26.
- [48] 谢国峰. 稀土Ce在埋弧焊焊缝金属中的作用研究[J]. 中国新技术新产品, 2013(19): 129-130.

- XIE G F. Study on the role of rare earth Ce in submerged arc welding weld metal[J]. China New Technologies and Products, 2013(19):129-130.
- [49] Srinivasan G, Bhaduri A K, Albert S K. Addition of cerium oxide in the flux formulations of a basic-coated stainless steel electrode[J]. Welding in the World, 2013, 57:55-63.
- [50] 乌日根,王玉荣. 稀土氧化物对碱性焊条焊缝组织与低温韧性的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(23):234-236.
- Wu R G, WANG Y R. Effect of rare earth oxide on microstructure and low temperature toughness of basic electrode weld[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(23):234-236.
- [51] 乌日根,王玉荣. 稀土氧化物对碱性焊条焊缝耐蚀性能的影响[J]. 焊接技术, 2019, 48(11):68-71.
- Wu R G, WANG Y R. Effect of rare earth oxide on corrosion resistance of basic electrode weld[J]. Welding Technology, 2019, 48(11):68-71+6.
- [52] 王世亮,胡维平,唐伯钢. 采用重稀土改善焊缝韧性的研究[J]. 焊接学报, 1986, (02):11-19+63-66.
- WANG S L, HU W P, TANG B G. Study on improving weld toughness by using heavy rare earths[J]. Transactions of the China Welding Institution, 1986(02):11-19+63-66.
- [53] 刘凤德,汝连志,王宇琪,等. 氧化铈对高强度钢激光—电弧复合焊接接头性能影响[J]. 应用激光, 2016, 36(05):566-572.
- LIU F D, RU L Z, WANG Y Q, et al. Effect of cerium oxide on the properties of high-strength steel laser-arc hybrid welding joints[J]. Applied Laser, 2016, 36(05):566-572.
- [54] Zheng D, Li Z, Jiang Y, et al. Effect of multiple thermal cycles on the microstructure evolution of GA151K alloy fabricated by laser-directed energy deposition[J]. Additive Manufacturing, 2022, 57:102957.
- [55] 杨军,薛锦,段立宇. 稀土元素对低合金高强度钢焊缝机械性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 1999(04):58-62.
- YANG J, XUE J, DUAN L Y. Effect of rare earth elements on mechanical properties of welds in low alloy high strength steel[J]. Materials Science and Technology, 1999(04):58-62.
- [56] Chen R C, Wang Z G, Qi L, et al. The carbides, tensile properties, and work-hardening behavior of annealed H13 die steels with varied yttrium contents[J]. Materials Science & Engineering A, 2021, 806:140856.
- [57] Xie Y M, Song M M, Zhu H Y, et al. Effect of Lanthanum Content on the Formation of Acicular Ferrite[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2022, 53(3):1-11.
- [58] 刘玉芳,窦成,吴占山. ICP-AES法测定铸铁中的镧、铈、镨、钕、钆、钇[J]. 鞍钢技术, 2005(05):44-46.
- LIU Y F, DOU C, WU Z S. Determination of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, and samarium in cast iron by ICP-AES[J]. Angang Technology, 2005(05):44-46.
- [59] 瞿伟,任慧平,金自力,等. 稀土镧对低合金高强度钢微观组织及冲击韧性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(07):2087-2092.
- QV W, REN H P, JIN Z L, et al. Effect of lanthanum on microstructure and impact toughness of low alloy high strength steel[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(07):2087-2092.
- [60] 李杰. 钢中稀土镧、铈、钇快速检测技术基础研究[D]. 江西:江西理工大学, 2022.
- LI J. Basic research on rapid detection technology of lanthanum, cerium, and yttrium in steel[D]. Jiangxi: Jiangxi University of Science and Technology, 2022.
- [61] 王敬. 激光诱导等离子体原子发射光谱特性研究[D]. 河北:河北大学, 2015.
- WANG J. Study on the characteristics of laser-induced plasma atomic emission spectrometry[D]. Hebei: Hebei University, 2015.
- [62] Aragon C, Bengoechea J, Aguilera J A. Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6):619-628.