

稀土对 20MnCrNi2Mo 耐磨铸钢过冷奥氏体转变的影响及机理

计云萍^{1,2}, 任慧平^{1,3}, 刘新华^{2,3}, 侯敬超², 金自力²

(1. 上海大学, 上海 200072)

(2. 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

(3. 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘要:采用 L78 RITA 淬火热膨胀仪、QUANTA400 扫描电镜和 JEM-2100 透射电镜研究镧铈混合稀土对 20MnCrNi2Mo 耐磨铸钢过冷奥氏体连续冷却转变动力学及显微组织的影响, 采用电感耦合等离子体质谱仪测定稀土的固溶量, 通过透射电镜探索固溶稀土在钢中的存在状态, 结合对 La 的界面扩散系数的测定、计算, 综合分析镧铈混合稀土的作用机理。结果表明, 镧铈混合稀土使 20MnCrNi2Mo 耐磨铸钢 CCT 曲线整体向右下方移动, 促进了连续冷却转变过程中下贝氏体的形成, 提高了淬透性, 使得板条马氏体组织中孪晶亚结构增加。分析认为, 固溶于钢中的稀土原子富集于晶界等晶体缺陷处, 降低晶界能、阻塞扩散通道, 推迟新相的形核-长大过程, 进而影响组织转变。

关键词: 镧铈混合稀土; 固溶; 20MnCrNi2Mo 耐磨铸钢; CCT 曲线; 孪晶

中图分类号: TG111.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-0997-06

稀土具有独特的物理和化学性能, 中国历来把稀土在钢铁材料中的应用作为稀土资源综合利用的重点内容之一, 多年来已开展了大量的研究工作, 并取得了重要的成果^[1-7]。目前公认的稀土在钢中的作用主要包括净化钢液、变质夹杂物和微合金化, 但是, 由于稀土元素极其活泼, 在钢中的固溶量非常微小, 难以检测, 使得许多研究工作仅仅停留在定性和宏观的阶段, 稀土在钢中的微合金化作用机理还有待于进一步完善与丰富。

低合金耐磨铸钢是目前一类很有发展前途的耐磨材料, 近年来, 稀土在低合金耐磨铸钢中的应用也备受重视, 研究发现, 添加稀土可以改善低合金耐磨铸钢的韧性、提高耐磨性, 进一步扩大其应用范围^[8]。低合金耐磨铸钢一般经淬火加回火后使用, 因此, 研究稀土对低合金耐磨铸钢过冷奥氏体连续冷却转变的影响, 不仅能够为稀土在钢中应用的理论研究提供有用的实验数据, 而且具有重要的工程应用价值。

本研究针对 20MnCrNi2Mo 耐磨铸钢, 研究镧铈混合稀土对其连续冷却转变动力学及不同冷速下显微组织的影响, 通过探索固溶稀土的存在状态进而揭示稀土的作用机理。

1 实验

实验材料为未加稀土及添加镧铈混合稀土的 20MnCrNi2Mo 耐磨铸钢, 其化学成分(质量分数)为: 0.19%~0.20% C, 0.49%~0.56% Si, 1.02%~1.04% Mn, <0.005% S, <0.01% P, 1.10%~1.16% Cr, 1.89%~1.90% Ni, 0.52%~0.54% Mo, 添加稀土的实验钢中稀土的残留量为 0.0027% La 和 0.0300% Ce, 其余为 Fe。采用 L78 RITA 淬火热膨胀仪, 结合金相观察与显微硬度分析, 测定未加稀土与添加稀土的实验钢的连续冷却转变(CCT)曲线; 采用 QUANTA400 扫描电镜和 JEM-2100 透射电镜及其配备的能谱仪对不同冷速下试样的显微组织进行观察; 采用非水溶液电解液通过实行低温电解, 快速将稀土夹杂物分离滤去, 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定电解液中溶解的稀土含量, 即为稀土的固溶量; 采用 JEM-2100 透射电镜及其配备的能谱仪对实验钢铸态组织中不同位置处稀土含量进行多位置、多视场测定, 以探索实验钢中稀土的存在状态; 通过设计扩散偶, 测定了稀土 La 在铁素体中的界面扩散系数; 综合分析镧铈混合稀土对 20MnCrNi2Mo 耐磨铸钢过冷奥氏体连续冷却转变的影响。

2 结果与分析

收稿日期: 2016-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(51261018); 内蒙古自然科学基金(2012MS0805); 内蒙古科技大学创新基金(2011NCL037)

作者简介: 计云萍, 女, 1972 年生, 博士生, 教授, 内蒙古科技大学材料科学与冶金学院, 内蒙古 包头 014010, 电话: 0472-5951572, E-mail: jiyunpingpp@163.com

2.1 稀土对 CCT 曲线的影响

实验钢的 CCT 曲线如图 1 所示。可见，未加稀土与添加稀土的实验钢的 CCT 曲线均只有贝氏体转变区和马氏体转变区，贝氏体转变区呈扁平状，且延伸的范围较宽，淬透性较好；添加稀土对 CCT 曲线的形状基本没有影响，但使得 B_s 、 M_s 、 M_f 及不同冷速下的相变温度均降低；另外，添加稀土降低了实验钢的淬火临界冷却速度，未加稀土时淬火临界冷却速度为 $9\text{ }^\circ\text{C/s}$ ，添加稀土时淬火临界冷却速度为 $4\text{ }^\circ\text{C/s}$ 。总之，镧钕混合稀土元素使得 20MnCrNi2Mo 耐磨铸钢的 CCT 曲线整体向右下方移动，提高了其过冷奥氏体的稳定性。

2.2 稀土对不同冷速下组织转变的影响

图 2 是未加稀土的实验钢以 $0.05\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速度冷却到室温时获得的贝氏体组织，其中图 2a 是 SEM 照片，可见形状各异的岛状组织分布于贝氏体铁素体基体上；图 2b 是岛状组织的 TEM 照片及箭头所指位置的选区电子衍射花样，衍射花样表明其为孪晶，说明岛状组织中存在精细孪晶，证明有马氏体形成，这是因为在冷却转变过程中，形状各异的富碳奥氏体有一部分会转变成马氏体，即形成 M/A 岛，分布于贝氏体基体上。另外，TEM 观察未发现组织中有碳化物析出，所

以未加稀土的实验钢以 $0.05\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速度冷到室温时得到典型的粒状贝氏体组织。

图 3 是添加稀土的实验钢以 $0.05\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速度冷却到室温时获得的贝氏体组织，其中图 3a 是 SEM 照片，图 3b 是 TEM 照片，图 3c 为图 3b 中位置 1 处的能谱图，能谱分析表明贝氏体铁素体中有合金渗碳体析出，且合金渗碳体中检测到稀土 La、Ce，说明组织中有下贝氏体形成。比较图 2a 与图 3a，可见添加稀土细化了岛状组织。

图 4 是实验钢以不同速度冷却到室温时的显微组织，其中，图 4a 为未加稀土的实验钢以 $0.1\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速度冷却到室温时得到的粒状贝氏体组织的 SEM 照片，图 4b 为未加稀土的实验钢以 $1\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速度冷却到室温时得到的粒状贝氏体+下贝氏体整合组织的 SEM 照片，图 4c 为未加稀土的实验钢以 $1\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速度冷却到室温时得到的下贝氏体组织的 TEM 照片，图 4d 为未加稀土的实验钢以 $1\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速度冷却到室温时得到的板条马氏体组织的 TEM 照片，图 4e 为添加稀土的实验钢以 $1\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速度冷却到室温时得到的下贝氏体+板条马氏体整合组织的 TEM 照片。

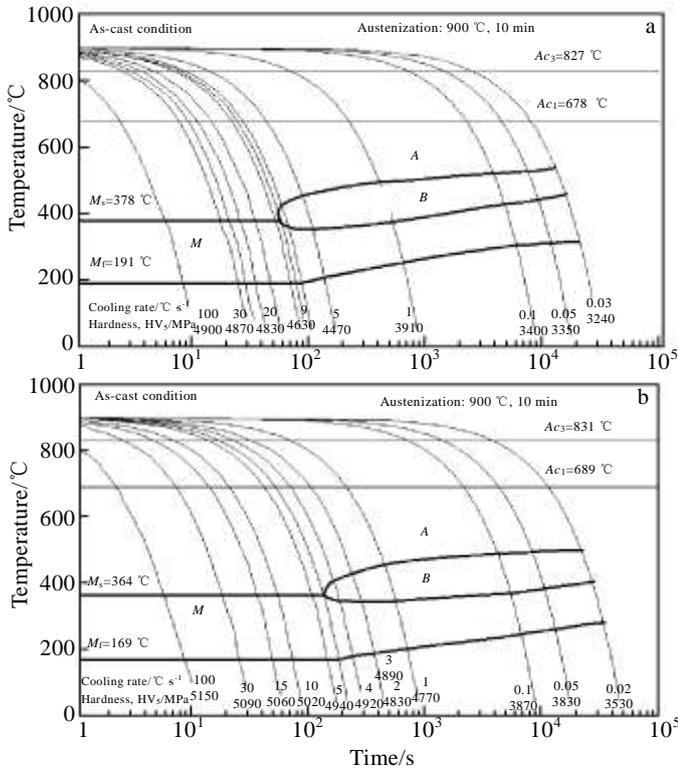


图 1 实验钢的 CCT 曲线

Fig.1 CCT curves of testing steels: (a) without rare earth and (b) with rare earth

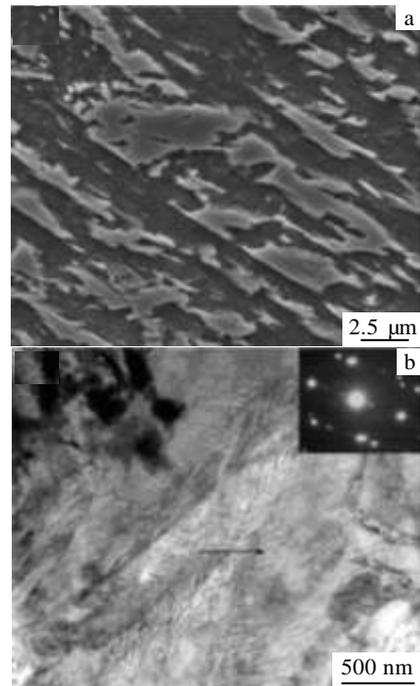


图 2 未加稀土的实验钢以 $0.05\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速度冷却到室温的显微组织及对应 SAED 花样

Fig.2 Microstructures of the testing steel without rare earth by continuous cooling at $0.05\text{ }^\circ\text{C/s}$: (a) SEM and (b) TEM image and corresponding SAED pattern of the area pointed by arrow in island structure

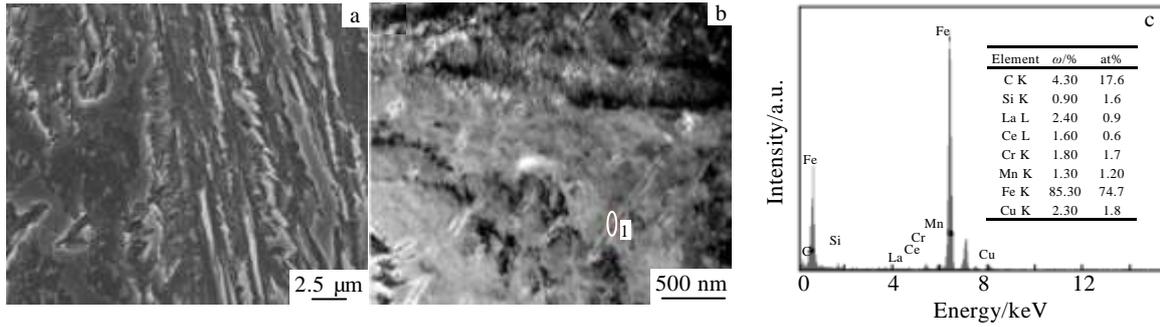


图 3 添加稀土的实验钢以 0.05 °C/s 的速度冷却到室温的显微组织及微区 EDS 分析

Fig.3 Microstructures of the testing steel with rare earth by continuous cooling at 0.05 °C/s: (a) SEM, (b) TEM image, and (c) EDS spectrum of location 1 in Fig.3b

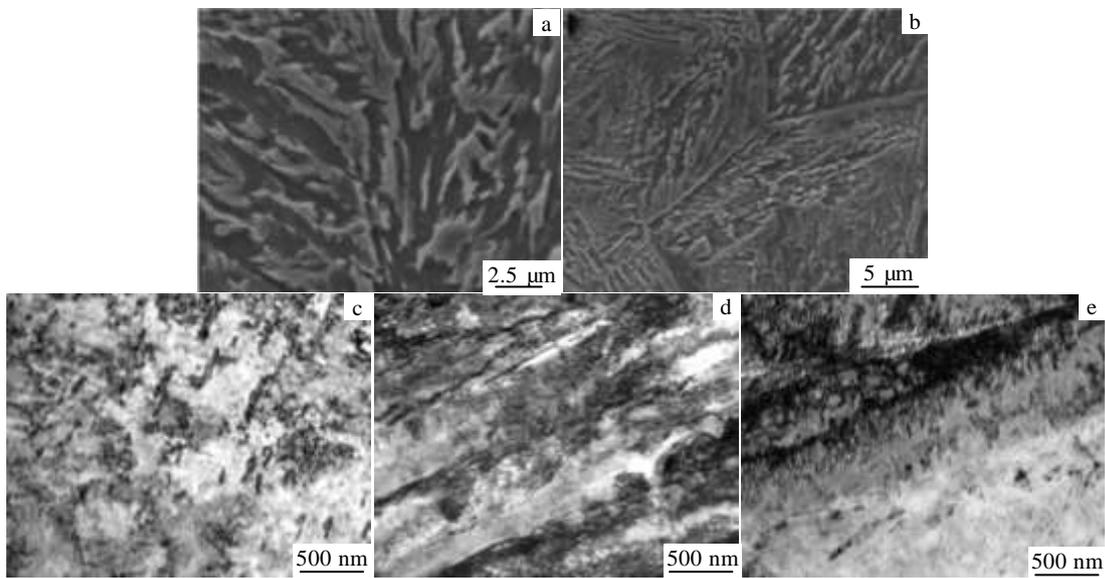


图 4 实验钢以不同速度冷却到室温时的显微组织

Fig.4 SEM (a, b) and TEM (c~e) microstructures of testing steels by continuous cooling at different velocities: (a) without rare earth, at 0.1 °C/s, (b~d) without rare earth, at 1 °C/s, and (e) with rare earth, at 1 °C/s

结合 CCT 曲线分析表明，在连续冷却过程中，未加稀土与添加稀土的实验钢以不同速度连续冷却到室温时的组织均呈现粒状贝氏体→粒状贝氏体+下贝氏体→贝氏体+板条马氏体→板条马氏体的过渡。当冷却速度在 0.05~0.1 °C/s 时，未加稀土的实验钢的室温组织全部为粒状贝氏体，添加稀土的实验钢在冷却速度为 0.05 °C/s 时就观察到有下贝氏体组织出现；当冷却速度在 0.1~1 °C/s 的范围内时，未加稀土与添加稀土的实验钢的室温组织均为贝氏体和马氏体的整合组织，但添加稀土促进了下贝氏体及马氏体的形成。

图 5 是实验钢以 30 °C/s 的速度冷却到室温得到的板条马氏体组织的 TEM 照片，可见，未加稀土与添加稀土的实验钢板条马氏体组织中均存在缠结位错和

孪晶亚结构。比较图 5a 和图 5b 发现，未加稀土的实验钢中马氏体板条尺寸较大，宽度在 400~650 nm 之间，添加稀土的实验钢中马氏体板条尺寸变窄，尺寸大多在 250~400 nm 的范围之间，表明添加稀土细化了马氏体板条的尺寸。另外可见，添加稀土使得板条马氏体组织中孪晶亚结构增加。

2.3 稀土固溶量及固溶稀土的存在状态

经测定添加稀土的实验钢中镧和铈的固溶量分别为 8.2 和 44.6 μg/g，可见，La、Ce 稀土在实验钢中有微量固溶。

图 6 是采用透射电镜及其配备的能谱仪对添加稀土的实验钢铸态组织中晶界与贝氏体铁素体基体处稀土含量进行分析的示例，通过多位置、多视场测定，

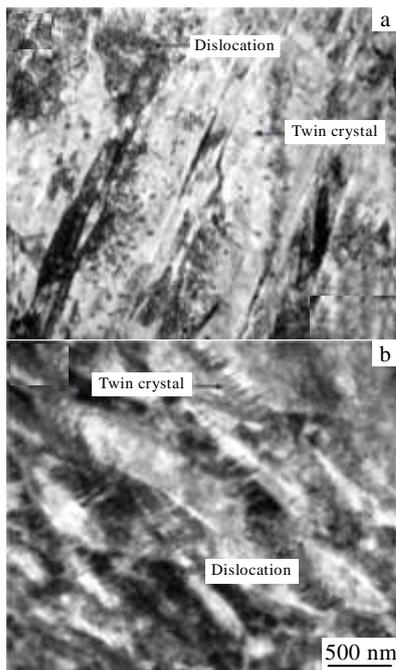


图 5 实验钢以 30 °C/s 的速度冷却得到的马氏体组织的 TEM 像
Fig.5 TEM images of lath martensite in testing steels by continuous cooling at 30 °C/s: (a) without rare earth and (b) with rare earth

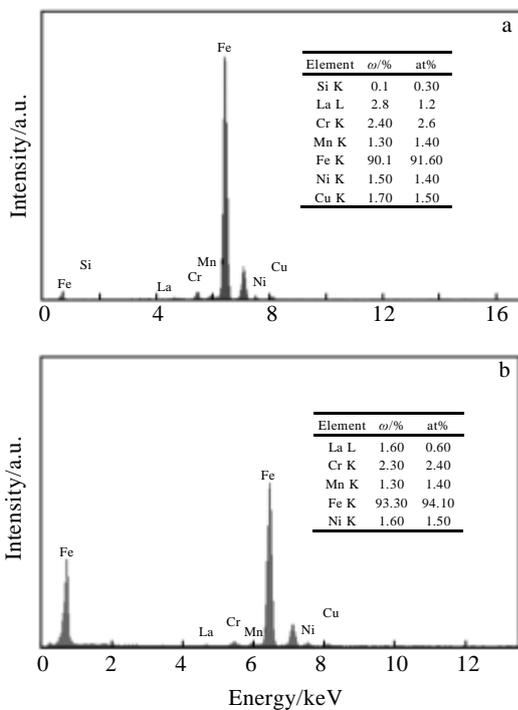


图 6 晶界和贝氏体铁素体基体的能谱
Fig.6 EDS spectra of one spot on grain boundary (a) and one spot in bainitic ferrite matrix (b)

然后求平均值，发现晶界处 La 的含量约为 2.35%（质量分数，下同），晶内 La 的含量约为 1.62%，测定结果表明，稀土原子不仅仅存在于晶界，晶内也有固溶，但晶界处稀土的含量较晶内要多一些。另外，从图 3 以及对大量碳化物的能谱分析也可以发现，稀土元素也存在于碳化物（合金渗碳体）中，这可能是在碳化物析出的位置处原来就存在稀土原子。

因铁原子共价半径为 0.1210 nm，镧和铈原子共价半径分别为 0.1877 和 0.1825 nm，稀土（La、Ce）原子半径比铁原子约大 40% 以上，因此不能形成置换固溶体。在晶界等晶体缺陷处，会有一些原子排列较为疏松的区域，在这些位置，比铁原子大得多的 La、Ce 稀土原子取代铁原子引起的畸变能较之在晶内取代铁原子引起的畸变能要小得多，即 La、Ce 稀土原子处在晶界等晶体缺陷位置比取代晶格正常阵点的可能性要大，因此稀土容易存在于晶界等晶体缺陷处。另外，王海燕等^[9]通过采用基于第一性原理赝势方法及密度泛函理论计算研究了稀土 La 元素在 α-Fe 中的占位倾向，结果表明，La 原子倾向偏聚于晶界区，且使晶界结构更加稳定。

2.4 稀土作用机理的探讨

通过设计铁镧合金-纯铁扩散偶，实验测定表明，在 770 °C 时，La 在铁素体中的界面扩散系数为 $1.59 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 。计算表明，Fe 原子于 770 °C 在铁素体中的体扩散系数为 $2.17 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ，而其界面扩散系数约为 10^{-10} 数量级。由此看来，稀土 La 原子的扩散比铁原子扩散慢得多。

固溶于钢中的稀土原子倾向于向奥氏体中的晶界等晶体缺陷处富集，产生强烈的内吸附现象，降低晶界能；同时，比 Fe 原子半径大的 La、Ce 原子富集于晶体缺陷处，阻塞扩散通道，阻碍原子扩散或热激活过程。

近年来刘宗昌等人研究表明，贝氏体相变过程中铁原子和替换原子的位移方式是界面非协同热激活跃迁的过程^[10]。因此，在过冷奥氏体连续冷却转变过程中，稀土原子会推迟贝氏体的形核与长大过程，势必提高过冷奥氏体的稳定性，使 CCT 曲线向右下方移动，进而影响连续冷却过程中的组织转变。另外，文献^[11]也指出，随着钢中稀土原子的固溶，会提高钢中稀土原子偏聚区 γ-Fe 晶胞原子间的结合力，同时使晶格畸变增加，相结构因子升高，这些变化能够推迟晶界上的形核过程，提高过冷奥氏体的稳定性，使得 CCT 曲线向右下方移动。其他研究者的工作^[12]也表明，稀土降低合金元素的活度，促进合金元素在奥氏体内溶解，提高奥氏体的稳定性。

有关稀土对 M_s 点的影响, 文献[13]指出, 稀土降低碳在奥氏体中的活度系数, 同时细化奥氏体晶粒, 这两者都增加马氏体相变所需的驱动力, 因而使得 M_s 点降低。另外, 马氏体相变的形核也符合固态相变形核的一般规律, 即优先在缺陷处形核, 固溶于钢中的稀土原子倾向于向奥氏体中的晶界等晶体缺陷处富集, 降低界面能, 削弱马氏体形核的热激活条件, 因而阻碍转变, 降低 M_s 点。

笔者等人的研究^[14,15]表明, 钢中马氏体孪晶亚结构的形成与马氏体相变应变能有关, 马氏体转变温度越低, 弹性模量值越大, 体积应变能也就越大, 相变过程中改变马氏体长大方向, 形成精细孪晶可以降低、调节应变能。本实验中, 添加稀土使得 20MnCrNi2Mo 耐磨铸钢的 CCT 曲线整体向右下方移动, M_s 点降低, 连续冷却转变过程中, 在相同冷却速度下, 添加稀土的实验钢马氏体转变温度较低, 应变能增加更多, 因而在马氏体相变过程中, 为了减少应变能阻力, 就会形成更多的孪晶亚结构。

3 结 论

1) 20MnCrNi2Mo 耐磨铸钢的 CCT 曲线只有贝氏体转变区和马氏体转变区, 空冷时就可以获得贝氏体组织, 添加稀土对 CCT 曲线的形状基本没有影响, 但使得 CCT 曲线整体向右下方移动。

2) 在 20MnCrNi2Mo 耐磨铸钢过冷奥氏体连续冷却转变过程中, 添加稀土促进了下贝氏体的形成; 20MnCrNi2Mo 耐磨铸钢的淬火临界冷却速度为 9 °C/s, 添加稀土使淬火临界冷却速度变为 4 °C/s; 对于相同冷却速度下获得的板条马氏体组织, 添加稀土使马氏体板条尺寸减小, 马氏体中的孪晶数量增加。

3) 镧铈混合稀土总量为 0.0327% 的 20MnCrNi2Mo 耐磨铸钢中 La 的固溶量为 8.2 μg/g、Ce 的固溶量为 44.6 μg/g, 且固溶于钢中的稀土易于在晶界偏聚, 固溶于钢中的稀土原子富集于晶界等晶体缺陷处, 降低晶界能、阻塞扩散通道, 推迟新相的形核-长大过程, 使得过冷奥氏体的稳定性增大, 进而影响了连续冷却转变动力学及显微组织。

参考文献 References

- [1] Li Chunlong(李春龙). *Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2013, 34(3): 78
- [2] Wang Longmei, Lin Qin, Ji Jingwen *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 408-412: 384
- [3] Kim S T, Jeon S H, Lee I S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(6): 1897
- [4] Liu Yanqiang, Wang Lijun, Chou Kuochih. *Journal of Rare Earths*[J], 2014, 32(8): 759
- [5] Wan Yong, Chen Weiqing, Wu Shaojie. *Journal of Rare Earths*[J], 2013, 31(7): 727
- [6] Senberger J, Cech J, Zadera A. *Archives of Foundry Engineering*[J], 2012, 12(1): 99
- [7] Wang Haiyan(王海燕), Gao Xueyun(高雪云), Ren Huiping(任慧平) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2739
- [8] Peng Hongwei(彭宏伟), Gong Chenglong(龚乘龙), Zhao Lei(赵磊) *et al.* *Metal Materials and Metallurgy Engineering*(金属材料与冶金工程)[J], 2010, 38(6): 3
- [9] Wang Haiyan(王海燕), Gao Xueyun(高雪云), Ren Huiping(任慧平) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2014, 63(14): 148 101
- [10] Liu Zongchang(刘宗昌), Yuan Changjun(袁长军), Ji Yunping(计云萍) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2011, 32(10): 74
- [11] Wang Haiyan(王海燕), Ren Huiping(任慧平), Gao Xueyun(高雪云) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2011, 32(S1): 90
- [12] Liu Hongliang(刘宏亮), Liu Chengjun(刘承军), Jiang Maofa(姜茂发). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2011, 35(1): 53
- [13] Xu Zuyao(徐祖耀), Lv Wei(吕伟), Wang Yongrui(王永瑞). *Iron and Steel*(钢铁)[J], 1995, 30(4): 52
- [14] Ji Yunping(计云萍), Liu Zongchang(刘宗昌), Ren Huiping(任慧平). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2013, 34(4): 162
- [15] Liu Yuejun(刘跃军), Huang Boyun(黄伯云), Tan Yuhua(谭玉华). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2005, 26(1): 48

Effect of Rare Earth on Super-cooled Austenite Transformation of 20MnCrNi2Mo Wear-resistant Cast Steel and Its Mechanism

Ji Yunping^{1,2}, Ren Huiping^{1,3}, Liu Xinhua^{2,3}, Hou Jingchao², Jin Zili²

(1. Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(3. Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Baotou 014010, China)

Abstract: The effects of lanthanum-cerium mischmetal on the kinetics and the microstructure of the super-cooled austenite continuous cooling transformation in 20MnCrNi2Mo wear-resistant cast steel were studied by L78 RITA quenching thermal dilatometer, QUANTA-400 scanning electron microscope and JEM-2100 transmission electron microscope. The inductively coupled plasma mass spectrometry was used to measure the amount of the solid-solution rare earth and the JEM-2100 transmission electron microscope was used to probe the existential state of the solid-solution rare earth. The action mechanism of the solid-solution rare earth was analyzed combined with the measurement of the interface diffusion coefficient of La. Results show that the CCT curves are moved to the bottom right, the hardenability is improved and the twin substructure in lath martensite is increased due to the effect of the rare earth. A trace amount of solid-solution rare earth can exist in grain boundary, dislocation and other crystal defects. They can reduce the grain boundary energy, block the diffusion channels and then defer the nucleation and growth of the new phase. So the phase transformation and the microstructure are influenced.

Key words: lanthanum-cerium mischmetal; solid solution; 20MnCrNi2Mo wear-resistant cast steel; CCT curves; twin crystal

Corresponding author: Ji Yunping, Candidate for Ph. D., Professor, School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, Tel: 0086-472-5951572, E-mail: jiyunpingpp@163.com