

稀土 Ce 对 C-Mn 低温钢强韧性的影响机制

武利平^{1,2,3}, 刘妍^{2,3}, 智建国^{2,3}, 张江山¹, 刘青¹

(1. 北京科技大学 钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083)

(2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司, 内蒙古 包头 014010)

(3. 内蒙古自治区稀土钢产品研发企业重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 针对工业生产的 C-Mn 低温钢, 研究稀土 Ce 加入量 0、6、9 和 13 $\mu\text{g/g}$ 对钢材强度和低温韧性的影响。通过拉伸试验和冲击试验, 并结合扫描电镜对不同稀土 Ce 含量下试样断口形貌-夹杂物进行分析观察。结果表明: 随着稀土 Ce 含量的增加, C-Mn 低温钢的屈服强度和抗拉强度呈缓慢增加的趋势, 而延伸率先增大后减小的趋势, 并且发现当稀土 Ce 为 9 $\mu\text{g/g}$ 时, 产品的强-塑性最佳。当稀土 Ce 加入量为 9 $\mu\text{g/g}$ 时, 获得了最优的低温韧性, 主要原因为适量稀土 Ce 的加入, 有效改质夹杂物, 形成细小含 Ce 稀土夹杂物, 增强低温环境下钢的抗断裂能力。此外, 还对比了添加 9 $\mu\text{g/g}$ ($\pm 1 \mu\text{g/g}$) Ce 与 0 $\mu\text{g/g}$ Ce 工业规模化生产同规格钢带 -40 $^{\circ}\text{C}$ 的低温韧性, 发现含 9 $\mu\text{g/g}$ Ce 钢带的冲击功比 0 $\mu\text{g/g}$ Ce 的能提高 10 J 左右。

关键词: 稀土 Ce; C-Mn 低温钢; 强度; 低温韧性; 夹杂物

中图分类号: TG142.74

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)12-4561-09

随着低温钢的服役工况越来越复杂, 对钢材质量控制和性能提出了更高要求^[1-4]。低温韧性作为低温钢最重要的一个性能指标, 更应得到优化改善。因此, 许多研究者致力于添加稀土合金元素, 通过细化组织、改变夹杂物形貌和尺寸等手段来改善强韧性^[5-10]。

稀土元素与钢中氧、硫元素具有很强的结合力, 提高钢液的洁净度。Ce 在所有稀土元素中储量最丰富, 可作为首选合金元素加入钢中。其中, Liu 等^[11]研究指出在 4Cr5MoSiV1 模具钢中加入大量稀土元素对碳化物进行改性, 使共晶组织和粗大的碳化物均得到细化, 通过扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 仪观察到经退火处理后碳化物形貌由条状转变为椭球状形貌, 链状的碳化物形貌逐渐消失, 拉伸试验结果表明材料抗拉强度较未加稀土元素略有提升。Chu 等^[12]研究指出在 Q420q 钢中加入 La+Ce 混合稀土元素与 Al、Nb、S、O 相互作用, 形成稀土夹杂物可以诱导晶内铁素体的形成, 使晶粒细化到理想尺寸, 发现含稀土钢板的冲击功比不含稀土的冲击功高 50 J 左右。Kasińska^[13]通过研究混合稀土金属化合物对铸钢 G20Mn5 组织及性能的影响关系表明, 加入混合稀土金属元素可以改质夹杂物, 显著细化材料的组织, 提高材料的低温抗冲击韧性, 对其他力学性能起到积极的促进作用。刘承军等^[14]研究得出, 低洁净度钢的稀

土最佳加入量为 0.020% (质量分数), 高洁净度钢的稀土最佳加入量为 0.010% (质量分数) 时, 钢的塑性和冲击韧性得到显著改善。Lan 等^[15]研究表明加入 La+Ce 混合稀土元素后, AISI H13 模具钢的枝晶组织得到改善, 合金元素的偏析率大大降低, 含稀土 AISI H13 钢中的晶界碳化物也得到抑制, 断口处存在更多的塑性韧窝, 冲击韧性得到了很大的提高。稀土 Ce 元素储量多、应用最广泛, 在碳素结构钢中加入稀土 Ce 元素可以提高屈服强度、延伸率和冲击性能^[16], 在 CrNiMnMo 合金钢中加入稀土 Ce 元素后抗冲击韧性提高 22% 左右^[17]。

目前, 这些研究取得的成果仅限于添加大量 La、Ce 或 La+Ce 混合稀土, 且处在实验室探索阶段。对于工业规模化生产应用研究鲜有报道, 仅在实验室高稀土含量下研究表明材料获得了优良的性能。因此, 本研究针对 C-Mn 低温钢, 致力于研究工业化稳定生产条件下加入不同微量稀土 Ce 元素对其强韧性的作用机制, 以期加快稀土钢工业应用的步伐, 大力推动稀土合金元素工业规模化生产的进程。

1 实验

在工业规模化生产过程, 加入特制 Ce-Fe 合金, 目标含量达到 20 $\mu\text{g/g}$ 左右时, 易导致连铸过程水口结

收稿日期: 2021-12-07

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目 (2020ZY0034); 内蒙古自治区自然科学基金项目 (2020MS05017)

作者简介: 武利平, 男, 1991 年生, 博士生, 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083, E-mail: 1520024546@qq.com

瘤，影响浇铸顺行。本实验用钢取自包钢工业生产的 C-Mn 低温钢带，生产工艺流程为：转炉→LF 精炼→RH 精炼→连铸，RH 精炼钢水过程将 Ce-Fe 合金（其中 Ce 的质量分数为 30%）加入钢包处理，然后再复压 5 min，保证 8 min 以上的软吹时间使成分均匀，夹杂物充分上浮。采用 ARL-4460 直读光谱分析仪检测中间包样品的化学成分，采用 ICP-MS 化学法测定稀土 Ce 含量。表 1 为实验钢的化学成分，试样 B、C 和 D 分别代表 C-Mn 钢中加入不同含量稀土 Ce 元素，A 为未添加稀土的实验钢用于对比研究。连铸坯采用相同的控轧控冷工艺在 2250 mm 轧线上进行轧制生产，最终成品厚度为 12 mm。

在相同工业条件下，将生产稀土 Ce 加入量分别为 0、6、9 和 13 μg/g 的 4 种同厚度规格的钢带，采用相应国家标准分别制备 4 组同规格的拉伸试样和冲击试样进行拉伸试验，在 WDW-200C 型微机控制电子万能试验机室温下试进行拉伸试验，在 TB50 冲击试验机进行-20、-40、-50 和-60 °C 冲击对比试验。将不添加稀土和最佳稀土 Ce 含量下冲击断口试样采用 LEO 50HV 型扫描电镜观察断口形貌特征并确定析出颗粒的化学组成。同时，将添加不同稀土 Ce 含量的试样经打磨、抛光和 4% 硝酸乙醇腐蚀后，利用 Sigma 500 场发射扫描电镜观察夹杂物的形貌及组成。

2 结果与分析

2.1 拉伸试验

图 1 显示，随着稀土 Ce 含量的增加，C-Mn 低温钢的屈服强度和抗拉强度呈缓慢的增加趋势，延伸率呈先增加后降低的趋势，当稀土含量为 9 μg/g 时，产品的强-塑性匹配最佳，钢材的拉伸性能最优。添加适量稀土元素有效去除钢液 O、S 等有害元素，提高了钢的洁净度，减少了 Al₂O₃ 夹杂物的形成，降低棱角状夹杂物对基体的危害，并抑制 MnS 在晶界的偏析，净化晶界，使钢发生更广泛的塑性变形，从而提高了钢材的强塑性^[18,19]。当稀土 Ce 含量继续增加到 13 μg/g 时，产品的塑性出现明显下降趋势，继续加入稀土时，更不能实现工业化稳定顺行生产。且对钢液中 P、S 等有害杂质元素未有效去除，无法起到改质夹杂物、强化晶界和异质形核细化晶粒的作用。当高于最佳稀土添加量时，工业化规模生产的 C-Mn 低温钢未获得优良强-塑性指标。

2.2 冲击试验

2.2.1 冲击功对比

系列低温冲击试验结果如图 2 所示。从图 2 可以发现，随着稀土 Ce 含量的增加，C-Mn 低温钢的系列冲击功较未加稀土的呈先升高再下降的变化趋势。添加 9 μg/g 稀土 Ce 在实验温度为-20、-40、-50 和-60 °C 温度下吸收的冲击能量最高，整体冲击功变化比较平稳，未出现明显的下降（韧脆转变）趋势。当添加 13 μg/g 稀土 Ce 时，在试验温度为-20、-40、-50 和-60 °C 下吸收的冲击最低，整体冲击功比不加稀土的还低。对比结果表明，随着稀土 Ce 含量的继续增加，未能增

表 1 实验钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of experimental steels (ω/%)

Sample	C	Si	Mn	P	S	O	Als	Ca	Ti	Ce
A	0.18	0.16	1.45	0.010	0.003	0.0008	0.040	0.0020	0.018	0
B	0.18	0.15	1.48	0.010	0.002	0.0007	0.039	0.0020	0.018	0.0006
C	0.18	0.15	1.48	0.010	0.002	0.0008	0.039	0.0020	0.018	0.0009
D	0.18	0.15	1.48	0.010	0.002	0.0009	0.039	0.0020	0.018	0.0013

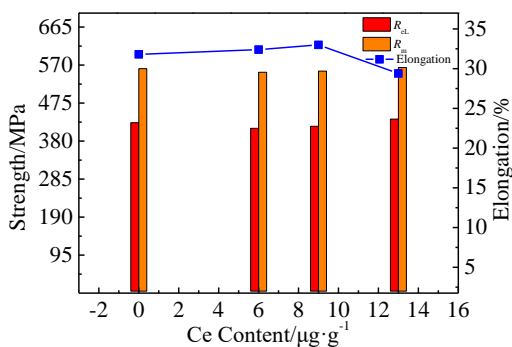


图 1 产品横向拉伸性能

Fig.1 Tensile property on transverse of product

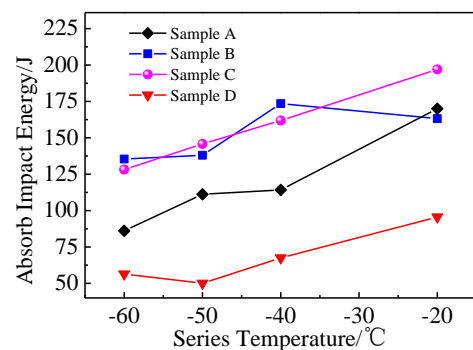


图 2 不同样品的冲击功

Fig.2 Impact energy of samples

强断裂过程裂纹形成和扩展时吸收的能量，未能进一步提升低温韧性。相反，对于 C-Mn 低温钢，过量添加稀土 Ce 会恶化低温韧性。主要原因是过量的稀土 Ce 极大地增加了夹杂物形成元素的含量，夹杂物尺寸增大，无法作为有效形核核心来细化晶粒。同时，大尺寸夹杂物与钢基体界面易产生大量位错，位错数量增加形成位错塞积，位错塞积造成基体与夹杂物产生应力集中^[20]，加速裂纹扩展-断裂，降低断裂过程吸收能量。适量稀土 Ce 能降低 S、P 等有害元素在晶界的偏聚^[21,22]，从而强化晶界，且形成高熔点稀土夹杂物作为铁素体的形核核心，细化晶粒，改善产品的强韧性。

2.2.2 冲击断口形貌

为阐明最佳稀土 Ce 含量对 C-Mn 低温钢冲击性能的作用机制，利用 SEM 观察不同温度下未添加稀土和添加 9 μg/g Ce 的试样断口形貌分别如图 3 和图 4 所示。其中，图 3a 和 3b 显示了脆性断裂形貌，由平坦的解理面组成。图 3c 显示了脆性和韧性断裂的混合模式，由平坦的解理面和少量小而浅的韧窝组成。图 3d 显示了韧性断裂形貌，由大、小不一的韧窝组成。随着试验温度的升高，小而浅的韧窝向大而深的韧窝过渡，被认为材料断裂过程抵抗裂纹扩展的能力增强，抗冲击韧性也提高。

图 4a 显示了脆性断口形貌，由平坦的解理面组成。图 4b 显示了脆性和韧性断裂的混合模式，由平坦的解理面和少量小而浅的韧窝组成。图 4c 和 4d 显示了韧性断裂形貌，由不同形状和大小的韧窝组成。对比图 3 和图 4 相同试验温度下的断口形貌可以看出，加入 9 μg/g Ce 试样的断口形貌中韧窝多，且韧窝大而深。尤其随着温度的降低，加入 9 μg/g Ce 的钢冲击断口在-50 °C 仍有小的韧窝存在，而在温度-40 和-20 °C 下，韧窝形貌较未加稀土的明显大和深，且从断口形貌中可以看出有析出颗粒的存在。

材料在外加载荷断裂过程中吸收的能量主要包括裂纹萌生功和裂纹扩展功。未添加稀土 C-Mn 钢断口存在着一定量微米级的棱角状大尺寸夹杂物，在冲击载荷的作用下，这些大尺寸夹杂物周围会产生更高的应力集中，是裂纹形成的主要源头。加入适量的稀土 Ce 元素，大尺寸夹杂物消失以及晶界析出相所带来的裂纹萌生功的增加，形成的细小弥散夹杂物作为异质形核核心，细化晶粒，增加裂纹扩展阻力，有效提高抗冲击韧性。

2.2.3 断口析出物分析

进一步，利用扫描电镜及能谱仪观察未加稀土断口中典型析出颗粒相形貌及 EDS 成分分析如图 5 和图 6 所示。从图 5 可以看出，未加稀土试样的断口形貌处存

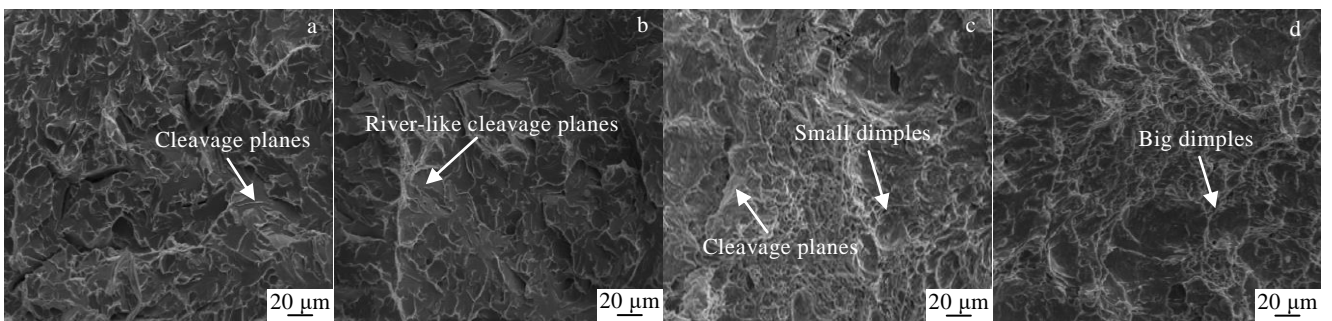


图 3 未加 Ce 试样在不同温度下的冲击断口形貌

Fig.3 SEM fracture morphologies of samples without Ce addition at different temperatures: (a) -60 °C, (b) -50 °C, (c) -40 °C, and (d) -20 °C

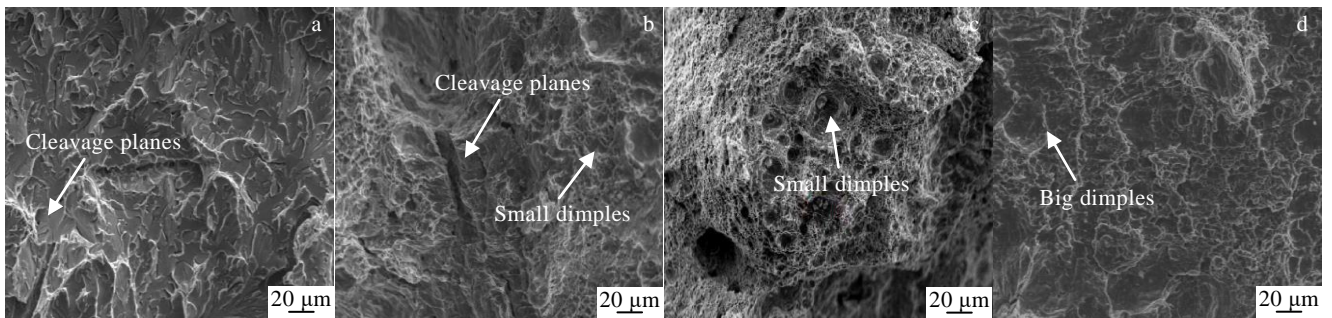


图 4 添加 9 μg/g Ce 在不同温度下冲击断口形貌

Fig.4 SEM fracture morphologies of samples with 9 μg/g Ce addition at different temperatures: (a) -60 °C, (b) -50 °C, (c) -40 °C, and (d) -20 °C

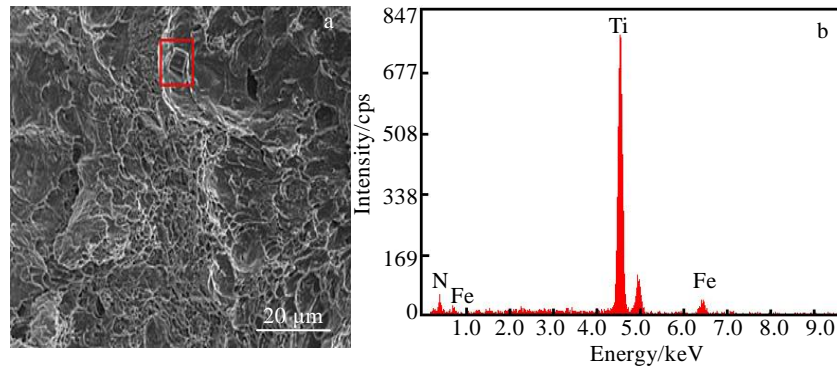


图 5 未添加 Ce 试样断口 TiN 析出形貌及 EDS 能谱

Fig.5 SEM morphology (a) and EDS spectrum (b) of TiN precipitated particles on the fracture of sample without Ce addition

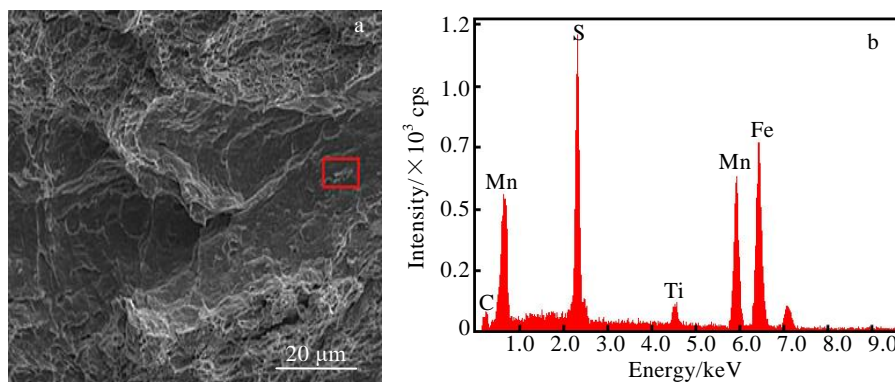


图 6 未添加 Ce 试样断口上 MnS 析出形貌及 EDS 能谱

Fig.6 SEM morphology (a) and EDS spectrum (b) of MnS precipitated particles on the fracture of sample without Ce addition

在很明显方形状 TiN 夹杂物，该夹杂物为典型的脆性夹杂物，会成为裂纹源，极易引起断裂过程裂纹的加速扩展直到断裂，显著降低材料的韧性。图 6 为不规则状 MnS 夹杂物，此类夹杂物为塑性夹杂物，在冲击过程沿着受力方向延伸，出现在断口的解理面处，破坏了基体的连续性，不仅增大钢材横纵向性能差异，而且恶化断裂过程的冲击功吸收。钢中出现上述不同类型夹杂物和钢基体界面处形成应力集中，且界面的结合强度要比夹杂物本身及金属基体强度小^[10,23]，也是造成裂纹扩展到断裂的主要原因。这些大尺寸夹杂物热膨胀系数与钢基体不同，在特殊工况服役环境下会增加应力集中形成的概率，易成为钢材裂纹产生的扩展源，也会造成组织粗大，有害元素大量集聚到晶界，恶化晶界性能，使钢的冲击韧性下降。

当钢中添加适量的稀土 Ce 元素能有效改质夹杂物，通过扫描电镜及能谱仪观察试样断口位置析出颗粒形貌并进行 EDS 成分分析见图 7 和图 8。在添加 Ce 之后，Al 与 O 以及 Ce 与 O 的亲合力比较高，溶解 O 含量非常低，所有的稀土 Ce 都对夹杂物进行改性，

能有效抑制 MnS、Al₂O₃ 和 TiN 等夹杂物的形成。其中，图 7 为 Ce-Ca-S 类夹杂物，形貌为近似球状。图 8 为 Al-O-Ce-S 类夹杂物，形貌为细小椭球状。在冲击试验中，冲击载荷较小使得细小的椭圆状或近似球状的稀土夹杂物与基体之间不会产生明显的应力集中，只有在更高的应力下夹杂物才可能会与基体发生分离，裂纹在扩展过程中遇到弥散细小的稀土夹杂物时，会使裂纹尖端的应力减小，增大裂纹扩展阻力。当裂纹绕过此类夹杂物时，裂纹的扩展途径增加，裂纹扩展功也增加，明显提高钢的低温韧性。含 Ce 的稀土夹杂物代替了含 Al 和含 Ti 夹杂物，其硬度、韧脆性和热膨胀系数与基体较为接近，减弱了在受外力情况下夹杂物与铁基体界面的应力集中程度，避免形成裂纹源，进而提升钢材的力学性能。材料中不规则的大尺寸夹杂物周围处于高应力集中状态，是裂纹的优先萌生点，导致材料裂纹萌生功的大幅降低。而稀土的加入可以将夹杂物改质成为细小弥散分布的球状颗粒，降低应力集中程度，延缓裂纹萌生。适量稀土 Ce 的加入，可以起到净化晶界作用，抑制大颗粒含 S

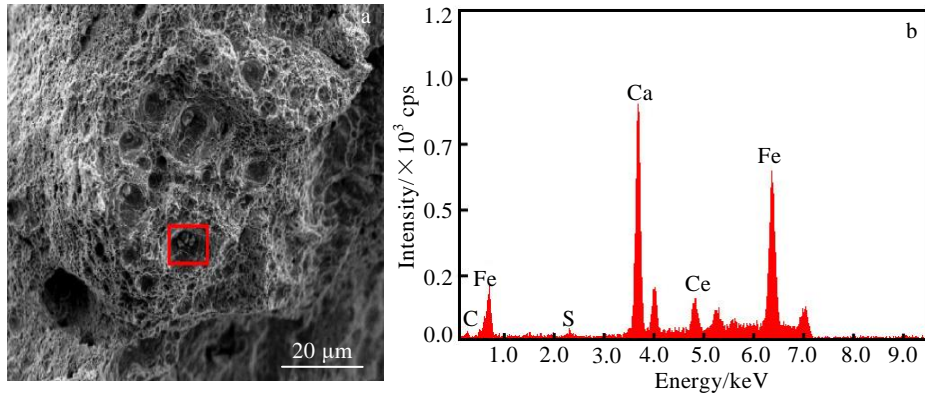


图 7 添加 9 μg/g Ce 试样断口 Ce-Ca-S 析出相形貌及 EDS 能谱

Fig.7 SEM morphology (a) and EDS spectrum (b) of Ce-Ca-S precipitated particles on the fracture of sample with 9 μg/g Ce addition

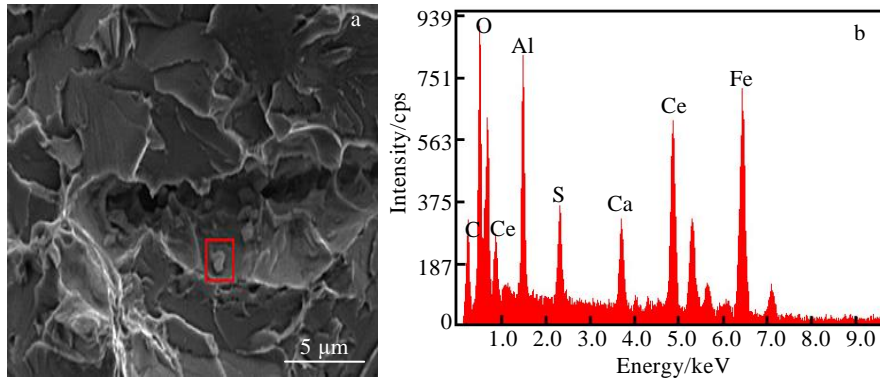


图 8 添加 9 μg/g Ce 试样断口 Al-O-Ce-S 析出相形貌及 EDS 能谱

Fig.8 SEM fracture morphology (a) and EDS spectrum (b) of Al-O-Ce-S precipitated particles on the fracture of sample with 9 μg/g Ce addition

或者含 Ti 大颗粒夹杂物的形成^[24], 降低 C-Mn 钢在低温环境下沿晶或穿晶断裂的风险。

2.3 稀土 Ce 对低温韧性的作用机制

根据 Rice 等^[25]提出的弹性断裂理论热力学模型可知, 溶质偏析引起的界面脆化, 杂质原子或者夹杂物极易导致晶界脆化到断裂。通过杂质界面形成能 (ΔE_{GB}) 和表面杂质形成能 (ΔE_S) 关系式进行表征:

$$2\gamma_{int} = 2\gamma_{int0} - (\Delta E_{GB} - \Delta E_S)\Gamma \quad (1)$$

其中, $2\gamma_{int}$ 代表含杂质界面断裂功, $2\gamma_{int0}$ 代表不含杂质界面断裂功, ΔE_{GB} 代表杂质原子在界面杂质形成能; ΔE_S 代表杂质原子在表面杂质形成能, Γ 代表溶质浓度。当 $\Delta E_{GB} - \Delta E_S > 0$ 时, 表示杂质元素减弱晶界结合力, 表现为脆化断裂形式, 脆性断裂起源于应力集中的微裂纹, 扩散速度非常快; 当 $\Delta E_{GB} - \Delta E_S < 0$ 时, 表示杂质元素增强晶界结合力, 表现为韧化断裂形式。

王海燕^[26]采用基于密度泛函理论的第一性原理计算研究表明, 稀土 Ce 原子在晶界杂质形成能 (ΔE_{GB}) 为 -6.428 eV, 稀土 Ce 原子在表面杂质形成能 (ΔE_S)

为 -4.174 eV。代入公式 (1) 计算出含杂质的界面功大于未含杂质的界面功, 充分表明加入适量稀土 Ce 增加了晶界的理想断裂功。本试验研究结果与公式 (1) 计算结果相一致, 验证了加入适量的 Ce 元素, 可降低 S、P、B 等有害原子在晶界的偏聚, 净化晶界, 显著抑制脆性断裂倾向, 提升钢材的低温韧性。结合图 5 和图 6 韧窝中断口夹杂物种类可知, 在断口位置存在含 S 夹杂物时易引起脆性断裂。加入适量的稀土 Ce, 在图 7 和图 8 的韧窝处只要存在含 Ce 的夹杂物, 减少 S 偏析和含 S 夹杂物的形成, 降低脆性断裂的风险。

2.4 稀土 Ce 对夹杂物的作用机制

图 9 为不同稀土 Ce 含量下 C-Mn 低温钢典型夹杂物的 SEM 形貌及 EDS 能谱, 钢中未添加 Ce 的夹杂物形貌如图 9a 所示, 能谱结果表明为 Al-O-Ti-S 夹杂物, 其形貌为不规则棱角状。钢中添加不同含量的稀土 Ce 夹杂物形貌分别如图 9b~9d 所示。图 9b、9b' 分别为添加 6 μg/g Ce 夹杂物的 SEM 形貌及 EDS 分析结果, 能谱结果确定为 Al-O-Ti-Ca-Ce 夹杂物, 可以看

出, 少量稀土 Ce 加入后, C-Mn 低温钢中的夹杂物未能充分改质形成球状稀土夹杂物; 图 9c 及 9c' 分别为添加 9 $\mu\text{g/g}$ Ce 钢夹杂物的 SEM 形貌及 EDS 分析结果, 能谱结果确定为 Al-O-Ti-Ce 夹杂物, 夹杂物为细小、球状形态; 随着稀土 Ce 含量的继续增加, C-Mn 低温钢中夹杂物呈聚合长大趋势, 具体如图 9d 所示, 根据能谱结果确定为 Al-O-Ti-Ca-S-Ce 夹杂物, 此夹杂物的存在说明过量 Ce 未能进一步改质夹杂物, 反而会使夹杂物尺寸增加, 形成大尺寸夹杂物于基体中, 破坏基体的连续性, 过量稀土 Ce 含量也不能持续与钢中有害元素结合起到深度净化钢液及改质

夹杂物的作用。

3 种不同 Ce 含量试样的典型复合稀土夹杂物的 EDS 元素面扫描结果分别如图 10~图 12 所示。图 10 中的复合夹杂物是由 Al-O-Ti-Ca-Ce 组成, 稀土 Ce 加入量为 6 $\mu\text{g/g}$, 形成的稀土夹杂物未被完全改质, 仍呈现不规则、棱角状形貌。图 11 中的复合夹杂物是由 Al-O-Ti-Ce 组成, 稀土 Ce 加入量为 9 $\mu\text{g/g}$, 夹杂物基本被稀土改质, 形成细小的球状复合夹杂物。图 12 中的复合夹杂物是由 Al-O-Ti-Ca-S-Ce 组成, 稀土 Ce 加入量为 13 $\mu\text{g/g}$, 夹杂物被完全改质, 但尺寸增大。根据面扫描结果可以推断, 继续增加稀土 Ce 的

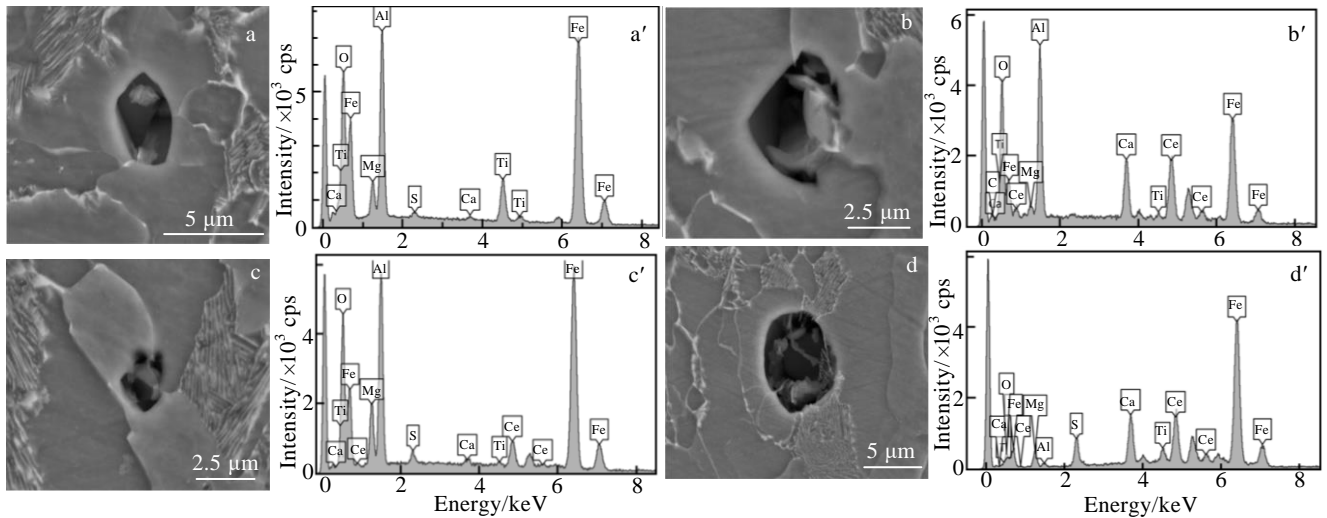


图 9 不同 Ce 添加量 C-Mn 低温钢夹杂物的 SEM 形貌及 EDS 能谱

Fig.9 SEM morphologies and EDS spectra of the inclusions in C-Mn cryogenic steel with different Ce additions: (a, a') 0 $\mu\text{g/g}$, (b, b') 6 $\mu\text{g/g}$, (c, c') 9 $\mu\text{g/g}$, and (d, d') 13 $\mu\text{g/g}$

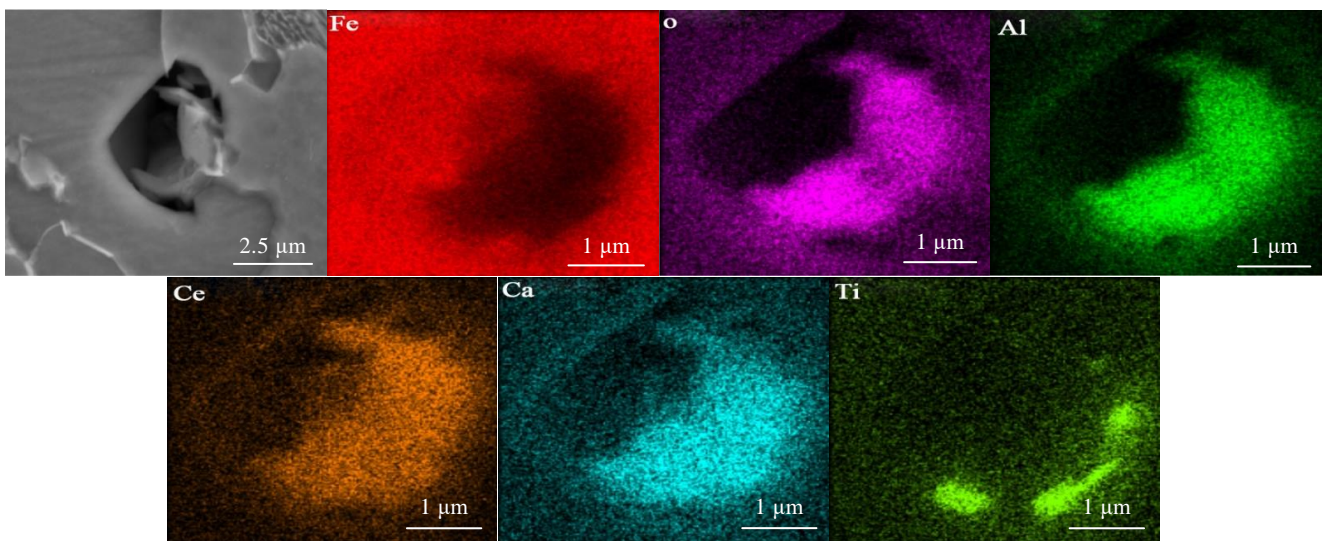


图 10 添加 6 $\mu\text{g/g}$ Ce 的 C-Mn 低温钢典型夹杂物的 EDS 元素面扫描

Fig.10 EDS element mappings of the typical inclusions in C-Mn cryogenic steel with 6 $\mu\text{g/g}$ Ce addition

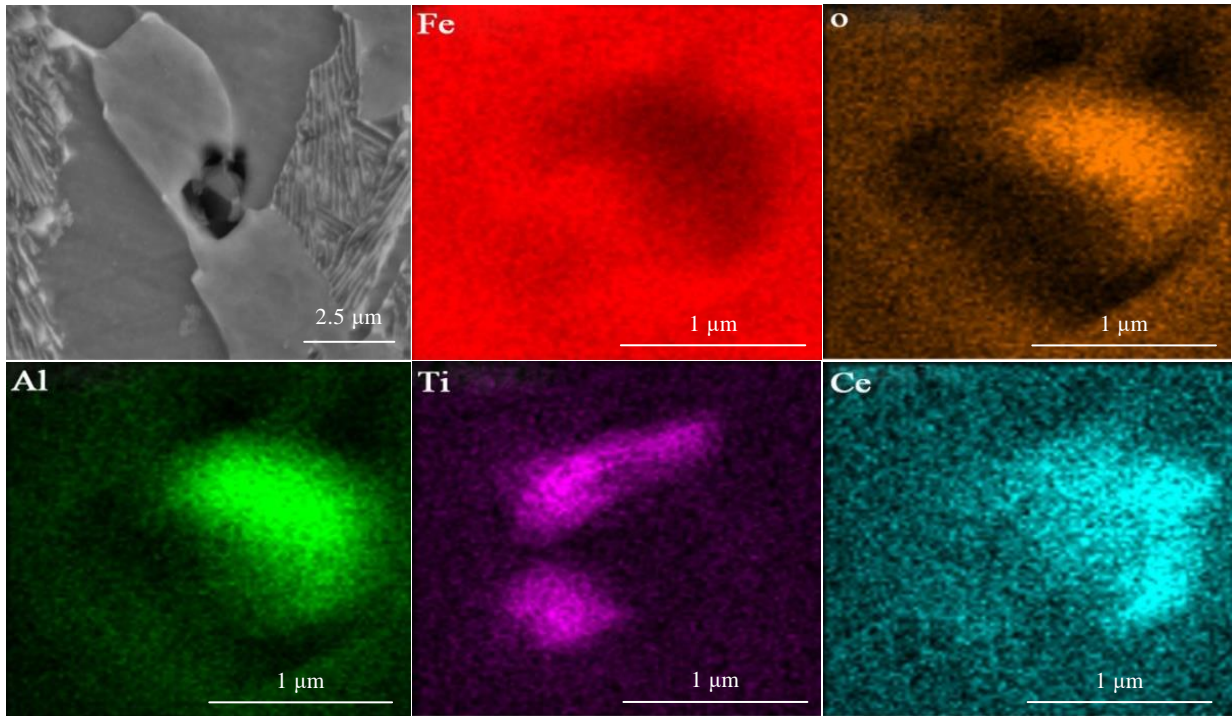


图 11 添加 9 μg/g Ce 的 C-Mn 低温钢典型夹杂物的 EDS 元素扫描

Fig.11 EDS element mappings of the typical inclusions in C-Mn cryogenic steel with 9 μg/g Ce addition

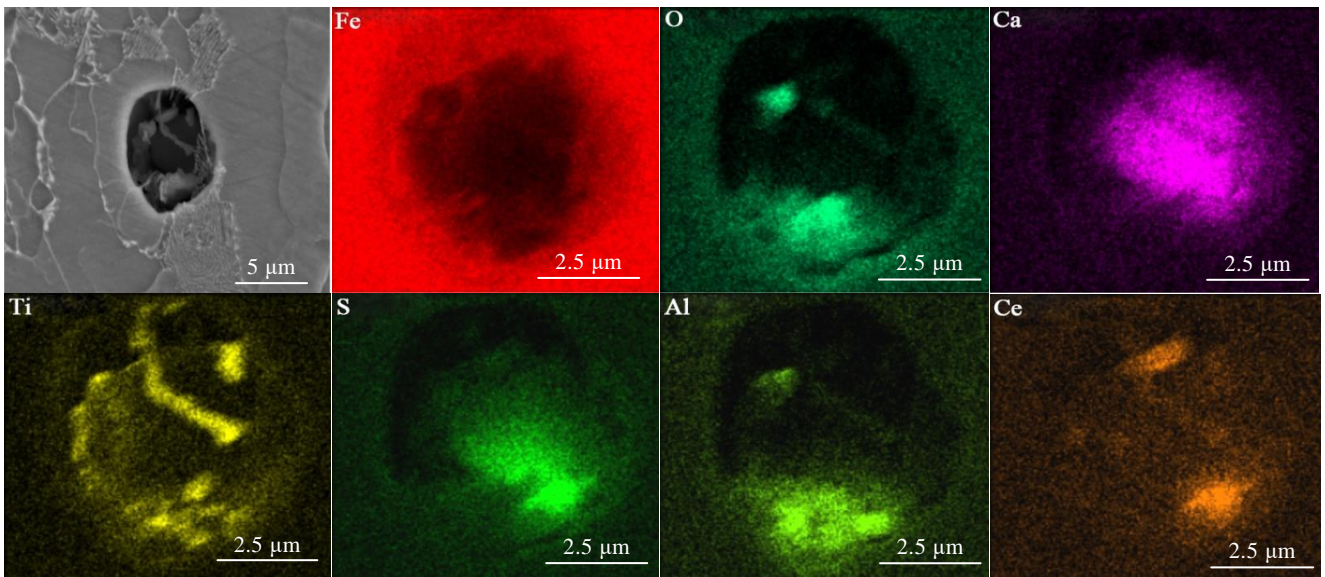


图 12 添加 13 μg/g Ce 的 C-Mn 低温钢典型夹杂物的 EDS 元素面扫描

Fig.12 EDS element mappings of the typical inclusions in C-Mn cryogenic steel with 13 μg/g Ce addition

含量，未能有效改变夹杂物形貌，减小夹杂物尺寸，且过量的稀土 Ce 会导致夹杂物聚集长大。基于当前炼钢水平的提高，钢液的洁净度控制水平较好，钢液中 S 元素控制在较低的水平，加入适量的稀土元素有效改质了钢中含 O、含 Al 或含 Ti 类的夹杂物，使棱角状夹

夹杂物的形貌有效改质为椭球状或者近似球状，大大降低了夹杂物对基体的危害。

此外，稀土可以提高微合金钢中过冷奥氏体的稳定性，降低钢的相变临界点，从而达到强韧性的良好匹配^[15]。进一步研究发现由于稀土元素的加入使夹杂

物球化、细化和弥散分布。也有研究表明,夹杂物可以影响钢材的低温韧性、疲劳性能等,只有通过减小非金属夹杂物的尺寸进而减轻非金属夹杂物对钢铁材料的影响,而稀土 La、Ce 和 Nd 在钢中可以脱氧和脱硫,使夹杂物细小、弥散分布^[27],提升了材料的综合性能。反之,由于加入大量的稀土元素使大尺寸夹杂物的体积分数迅速增大,过量的稀土元素会严重降低模具钢冲击性能和强度指标^[28]。在 C-Mn 低温钢中,较低的 S 含量下,稀土 Ce 元素将优先结合钢中的 O 和 Al 元素形成含 Ce 的稀土复合夹杂物。可以看出,夹杂形貌尺寸随稀土含量的增加呈先降低再增大的趋势,即稀土含量的增加进一步改质了钢中的夹杂物,大尺寸夹杂物比例继续减小。但钢中过量的稀土极大地增加了夹杂物形成元素的含量,夹杂物尺寸明显增大,其碰撞聚合长大的几率也相应地升高,导致夹杂物尺寸增大。钢材中的大尺寸非金属夹杂物分散在钢材中,破坏了基体成分和组织的连续性,会使钢材的内部组织产生应力集中及裂纹,降低钢的强韧性。

2.5 工业化生产对比

为了验证添加 9 μg/g 稀土 Ce 对 C-Mn 低温钢强韧性的作用,基于对白云鄂博含稀土铁矿规模化生产 C-Mn 低温钢的工业化应用及性能可行性进行评估。统计不同生产时段相同厚度、添加 9 μg/g (实际 Ce 偏差 ±1 μg/g) Ce 元素与 0 Ce 热轧钢带的-40 °C 低温冲击功对比结果如图 13 所示。可以看出,含 9 μg/g Ce 的冲击功分布在 70~164 J 之间,0 μg/g Ce 的冲击功分布在 60~156 J 之间,含稀土的冲击功整体较未加稀土提高 10 J 左右。同时,钢带屈服强度和抗拉强度均满足标准要求,表明添加适量稀土 Ce 使得工业批量生产 C-Mn 低温钢变为可行,也为稀土钢稳定化应用及推广提供了切实可行的技术支撑。

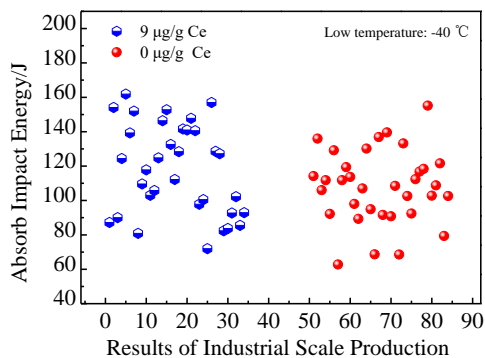


图 13 工业化生产低温韧性的对比

Fig.13 Comparisons of low temperature (-40 °C) toughness in industrial scale production

3 结 论

1) 随着稀土 Ce 含量的增加,C-Mn 低温钢的屈服强度和抗拉强度呈缓慢的增加趋势,而延伸率先增大后减小的趋势,即当稀土添加量为 9 μg/g 时,产品的强-塑性匹配最佳,钢材获得最优拉伸性能。

2) 随着稀土 Ce 含量的增加,C-Mn 低温钢的低温韧性先升高后降低。当稀土含量为 9 μg/g 时,在温度 -20、-40、-50 和-60 °C 下吸收的冲击能量最高。主要原因为适量稀土 Ce 加入,起到净化晶界作用,抑制了大颗粒含 S 或者含 Ti 不规则夹杂物的形成,降低 C-Mn 钢在低温环境下沿晶或穿晶断裂的风险,增大裂纹扩展的阻力,改善了钢的低温韧性。

3) 含 9 μg/g (±1 μg/g) Ce 与工业化生产不含 Ce 同规格钢带的-40 °C 低温韧性相比,发现含 9 μg/g Ce 钢带的冲击功比 0 μg/g Ce 的能提高 10 J 左右。

参考文献 References

[1] Chen Z, Pan J H, Jin T *et al. Theoretical and Applied Fracture Mechanics*[J], 2018, 96: 443

[2] Barsoum I, Lawal S A, Simmons R J *et al. Engineering Failure Analysis*[J], 2018, 91: 354

[3] Nakada N, Syarif J, Tsuchiyama T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 374(1-2): 137

[4] Wang B, Li Z T, Oleg I S *et al. Iron and Steel*[J], 2018, 53(2): 67

[5] Liu C, Revilla R I, Liu Z Y *et al. Corrosion Science*[J], 2017, 129: 82

[6] Yang C Y, Liu P, Luan Y K *et al. International Journal of Fatigue*[J], 2019, 128: 105 193

[7] Huang Yu(黄宇), Cheng Guoguang(成国光), Xie You(谢有). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2018, 54(9): 1253

[8] Xiao Jiguang(肖寄光), Cheng Huijing(程慧静), Wang Fuming(王福明). *Chinese Rare Earths(稀土)*[J], 2010, 31(5): 52

[9] Qu Wei(瞿伟), Ren Huiping(任慧平), Jin Zili(金自力) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(7): 2087

[10] Dong Fang(董方), Shen Guohui(沈国慧), Guo Shengle(郭升乐) *et al. Special Steel(特殊钢)*[J], 2016, 37(3): 53

[11] Liu H H, Fu P X, Liu H W *et al. Metals*[J], 2017, 7(10): 436

[12] Chu R S, Fan Y, Li Z J *et al. Metals*[J], 2018, 8(4): 240

[13] Kasińska J. *Archives of Foundry Engineering*[J], 2018, 18(3): 37

[14] Liu Chengjun(刘承军), Jiang Maofa(姜茂发), Li Chunlong(李春龙) *et al. Journal of Northeastern University(Natural Science)(东北大学学报,自然科学版)*[J], 2005, 26(11): 1080

- [15] Lan J, He J J, Ding W J *et al.* *ISIJ International*[J], 2000, 40(12): 1275
- [16] Yan H H, Hu Y, Zhao D W. *Mater Res Express*[J], 2019, 6(10): 106 596
- [17] Du X, Lei X, Wang J *et al.* *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*[J], 2020, 51: 181
- [18] Wang M J, Mu S M, Sun F F *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2007, 25(4): 490
- [19] Jiang M Z, Yu Y C, Li H *et al.* *High Temperature Materials and Processes*[J], 2016, 36(2): 153
- [20] Zhang Lifeng(张立峰). *Non-metallic Inclusions in Steel: Fundamentals*(钢中非金属夹杂物)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019: 30
- [21] Xin W B, Zhang J, Luo G P *et al.* *Metallurgical Research Technology*[J], 2018, 115, (4): 419
- [22] Wu Liping(武利平), Zhang Jiangshan(张江山), Zhi Jianguo(智建国) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 2805
- [23] Ren Q, Zhang L F. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2020, 51B: 589
- [24] Wang L M, Lin Q, Ji J W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 408-412: 384
- [25] Rice J R, Wang J S. *Materials Science and Engineering A*[J], 1989, 107: 33
- [26] Wang Haiyan(王海燕). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017
- [27] Imashuku S, Wagatsuma K. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2019, 51: 79
- [28] Liu H H, Fu P X, Liu H W *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 50: 245

Effect of Rare Earth Cerium on the Strength and Toughness of C-Mn Cryogenic Steel

Wu Liping^{1,2,3}, Liu Yan^{2,3}, Zhi Jianguo^{2,3}, Zhang Jiangshan¹, Liu Qing¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Inner Mongolia Baotou Union Co., Ltd, Baotou 014010, China)

(3. Inner Mongolia Enterprise Key Laboratory of Rare Earth Steel Products Research and Development, Baotou 014010, China)

Abstract: For industrially produced C-Mn cryogenic steel, the effects of rare earth Ce additions of 0, 6, 9 and 13 $\mu\text{g/g}$ on the strength and low-temperature toughness of the steel were investigated. The fracture morphology-inclusions of the samples with different Ce contents were analyzed and observed by the tensile experiment and impact experiment, combined with the scanning electron microscope. The research results indicate that with the increase of Ce content, the yield strength and tensile strength of C-Mn cryogenic steel increase slowly, while the elongation shows a tendency to increase and then decrease. When the Ce content is 9 $\mu\text{g/g}$, the strength-plasticity of the product is the best. When the amount of Ce added is 9 $\mu\text{g/g}$, it obtains the best low temperature toughness, which is mainly attributed to the addition of an appropriate amount of Ce, which effectively modifies the morphology of inclusions, forms fine inclusions containing Ce, and enhance fracture resistance in low temperature environment. Moreover, this paper also compared the low temperature toughness at $-40\text{ }^\circ\text{C}$ of the same specification steel strips with the addition of 9 $\mu\text{g/g}$ ($\pm 1\text{ } \mu\text{g/g}$) Ce and 0 $\mu\text{g/g}$ Ce. It is concluded that the impact energy of the steel strip containing 9 $\mu\text{g/g}$ Ce is about 10 J higher than that containing 0 $\mu\text{g/g}$ Ce.

Key words: rare earth Ce; C-Mn cryogenic steel; strength; toughness; inclusions

Corresponding author: Liu Qing, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, E-mail: qliu@ustb.edu.cn