

稀土 La 对 X100 管线钢夹杂物和奥氏体晶粒尺寸的影响

兴格乐图¹, 刘朋成², 邬宇轩², 郝娟娟², 冯海涛², 卢晓禹²

(1. 包钢集团节能环保科技产业有限责任公司, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 在实验室条件下, 采用真空感应炉熔炼不同 La 含量的试验钢。采用 X 射线衍射仪、场发射扫描电镜、布鲁克能谱仪、OTS 以及 EPMA 对夹杂物的形貌、大小进行研究, 结果表明, La 的加入使得 X100 管线钢中 AlN、Al₂O₃ 夹杂物变性成为 La-O-S、La-O-S-Al、LaS 夹杂物, 夹杂物尺寸由 4.37 μm 减小到 2.92 μm。La 对奥氏体晶粒尺寸具有明显的细化作用, 随着 La 含量的增加, 试验钢奥氏体的晶粒度由 5 级变成了 8.5 级。加入稀土 La 后, 钢中的夹杂物主要为尺寸约 2 μm 的 La-O-S 和 La-O-S-Al, 具有钉扎作用, 从而使得奥氏体晶粒尺寸明显降低。

关键词: X100 管线钢; 夹杂物; 奥氏体晶粒; 稀土

中图分类号: TG142.1

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2025)01-0051-05

Effects of Rare Earth La on Inclusions and Austenite Grain Size of X100 Pipeline Steel

Xing Geletu¹, Liu Pengcheng², Wu Yuxuan², Hao Juanjuan², Feng Haitao², Lu Xiaoyu²

(1. Baotou Steel Group Energy Saving and Environmental Protection Technology Industry Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;

2. Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

Abstract: The test steels with different La contents are smelted in vacuum induction furnace under laboratory conditions. The morphology and size of inclusions are studied with X-ray diffractometer, field emission scanning electron microscopy, Bruker energy spectrometer, OTS software and electron probe micro-analyzer (EPMA). The results showed that the inclusions, AlN and Al₂O₃ are modified into La-O-S, La-O-S-Al and LaS as well as inclusion size was decreased from 4.37 μm to 2.92 μm by adding La into X100 pipeline steel. The refinement effect of La on austenite grain size is obvious. With the increase of La content, austenite grain size in test steel is increased from level 5 to level 8.5. After adding rare earth La, the main inclusions in steel are La-O-S and La-O-S-Al of about 2 μm in size with the pinning effect so that austenite grain size is reduced significantly.

Key words: X100 pipeline steel; inclusions; austenite grain; rare earth

管线钢代表一个钢铁企业的综合实力。自管线钢问世以来,国内外各大钢厂一直都在探索提高管线钢的性能,有多家公司已经成功研发出 X100 管线钢^[1-9]。2002 年加拿大钢管公司采用管径为 1 219 mm、壁厚为 14.3 mm 的 X100 管线钢管在 WESTPATH 工程中铺设了 1 km 长的试验段,在全世界第一次实现了 X100 管线钢管的铺设。在我国,管线钢被成功应用于西气东输项目。国产管线钢的强度和焊接性能相比国外管线钢存在一定的差距。管线钢除了需要具有良好的力学性能外,还必须有良好的焊接性能。在焊接过程中,受材料、焊接工艺等因素的影响,管线钢焊接热影响区的韧性明显降低。为了提高焊接性能,需添加 V、Ti、Nb 等合金元素进行微合金化处理,以改善夹杂物和晶粒尺

寸,达到提高钢焊接性能的目的^[10-12]。稀土具有特殊的化学活性,钢中加入稀土会使钢中夹杂物尺寸减小,改变夹杂物的形貌。本文开展了稀土 La 对管线钢夹杂物和奥氏体晶粒尺寸影响的研究。

1 试验材料与方法

1.1 化学成分

采用 X100 管线钢为冶炼原料,采用 25 kg 真空感应炉添加稀土元素 La 冶炼试验钢。不加稀土 La 的试样编号为 M0,加 0.002 5% 稀土 La 的试样编号为 M1,加 0.005 0% 稀土 La 的试样编号为 M2。通过 JQ-8 型化学成分分析仪分析试验钢成分,具体化学成分见表 1。

表 1 试验钢的化学成分(质量分数)

编号	C	Si	Mn	P	S	Nb	Mo	Ni	Cu	Ti	Al	La(加入量)
M0	0.058	0.32	2.08	0.011 7	0.002 0	0.048	0.226	0.24	0.19	0.023	0.012	0
M1	0.054	0.31	2.03	0.011 5	0.002 0	0.044	0.224	0.24	0.18	0.022	0.010	0.002 5
M2	0.056	0.32	2.05	0.011 8	0.001 8	0.042	0.222	0.23	0.20	0.021	0.011	0.005 0

1.2 夹杂物

借助 XRD、SEM 和能谱仪观察夹杂物的形貌和类型,采用夹杂物分析软件(OTS)分析夹杂物的占比及尺寸,同时利用场发射电子探针(EPMA)定量分析夹杂物的元素组成。

1.3 奥氏体晶粒度

将配置好的腐蚀液在水浴锅中加热到 94 ℃后保持恒温,将试样抛光好的一面浸到腐蚀液中,100 s 后取出用清水洗净,再放入腐蚀液 60 s 后,取出先用清水洗净,再用酒精冲洗,吹风机吹干,将腐蚀后的试样在 Axiovert 25 蔡司金相显微镜上测定晶粒度,采用评级图对不同稀土含量的试样进行晶粒度评定。

2 试验结果与分析

2.1 夹杂物的成分和尺寸

将试样磨抛后,采用扫描电镜观察形貌,并测定化学成分;在低倍电镜视野下,利用 OTS 软件分析夹杂物的占比及尺寸。为了进一步研究 La 元素对夹杂物尺寸的影响,在 500 倍视野下随机选取 10 个视域,利用 Image-J 软件对视域内衬度程度较深的

夹杂物进行尺寸统计,同时利用场发射电子探针(EPMA)定量分析夹杂物的元素组成。图 1 是三种不同稀土含量试样夹杂物的形貌及成分图,图 1(a)是不加稀土元素 La 的 X100 试验钢中夹杂物,主要以 AlN 和 AlN 与 Al₂O₃ 复合的形式存在。图 1(b)和图 1(c)分别是添加 0.002 5% 稀土 La 和 0.005 0% 稀土 La 的试验钢夹杂物的形貌。由于稀土元素 La 化学性质活泼,可以将钢中不规则的 Al₂O₃ 夹杂物和部分棱形、多边形的 AlN 夹杂物变质为圆形或椭圆形的稀土夹杂物。稀土夹杂物主要以稀土硫化物和稀土硫氧化物为主,且稀土夹杂物在 AlN 上形核,虽并不能完全改性 AlN,但是可以将 AlN 夹杂物的棱角钝化,从而起到一定的改性效果。

表 2 为试验钢夹杂物的平均尺寸。随着 La 含量的增加,试验钢中夹杂物的尺寸逐渐减小,同时钢中的夹杂物种类变多。不添加稀土元素的试验钢夹杂物主要为 $\geq 4 \mu\text{m}$ 的大尺寸夹杂物。加入 0.002 5% 稀土元素 La 的试验钢夹杂物尺寸集中于 2~4 μm 之间,添加 0.005 0% 稀土元素 La 的试验钢夹杂物尺寸 $\leq 3 \mu\text{m}$ 。

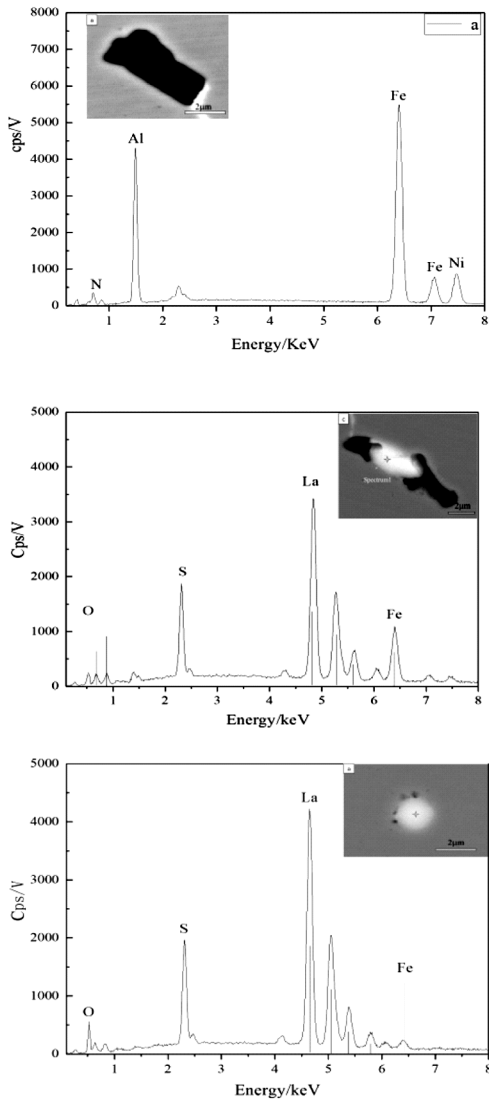


图 1 夹杂物的形貌及成分

Element	Weight/%	Atomic/%
N	7.82	15.15
Al	77.53	78.03
S	1.06	0.89
Fe	8.73	4.24
Ni	1.49	0.69
Nb	3.38	0.99

Element	Weight/%	Atomic/%
Al	1.92	5.37
S	16.21	38.13
Fe	12.88	17.39
Ni	2.64	3.39
La	66.35	35.71

Element	Weight/%	Atomic/%
O	0.34	1.40
S	22.13	46.15
Fe	18.68	22.37
Ni	2.64	3.01
La	56.21	27.06

表 2 试验钢夹杂物的平均尺寸 μm

M0	M1	M2
4.37	3.27	2.92

不添加稀土试验钢的 AlN 多以棱形和多边形的形貌出现,尺寸在 1 ~ 7 μm 之间, Al_2O_3 多为不规则长条状的形貌, 并且还有少量的硫化物夹杂。氮化物夹杂硬度高, 不易变形。由于基体与夹杂物之间的硬度和热膨胀系数的差异, 这两种夹杂物均会对 X100 管线钢的性能造成不利的影 响。添加稀土后的试验钢中还存在少量游离的 AlN 夹杂物, 但是

AlN 夹杂物的数量和尺寸相较不加稀土的试验钢小, 一部分的 AlN 夹杂物被稀土夹杂物固定。试验钢中出现较多球状和椭球状的稀土硫化物和稀土硫氧化物, 尺寸在 1 ~ 5 μm 之间。添加 0.005 0% 稀土 La 的试验钢中的 AlN 夹杂物还出现了较为明显的棱角钝化现象。稀土夹杂物的硬度和热膨胀系数与基体相差不大^[10], 且稀土夹杂物形貌规则, 尺寸细小, 分布均匀, 保证了基体的连续性和均匀性, 从而降低了夹杂物对 X100 管线钢性能的不利影响。

2.2 奥氏体晶粒度

试验钢的晶粒如图 2 所示。由图 2 可以看出, 试验钢 M0 晶粒粗大, 试验钢 M1 的晶粒尺寸相对于

试验钢 M0 明显减小。将晶界上最远的两点距离作为该晶粒的尺寸,分析每个样品中大约 30 个晶粒的

尺寸,求平均值。由图 2 和表 3 可以看出,随着 La 含量的增加,试样的奥氏体晶粒尺寸明显减小。

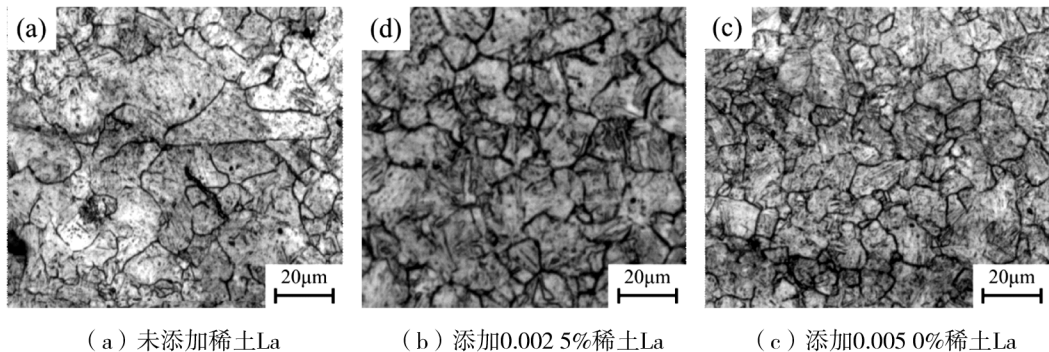


图 2 不同稀土含量试验钢晶粒

表 3 不同 La 含量试验钢晶粒度

试样编号	稀土 La 含量 /%	晶粒度 /级	平均晶粒尺寸/mm
M0	0	5	0.048
M1	0.002 5	7	0.032
M2	0.005 0	8.5	0.019

管线钢主要采用控轧控冷工艺来细化晶粒和提高强度。奥氏体发生再结晶可以细化晶粒,但并不是在任何条件下,奥氏体均能发生完全再结晶。稀土含量的不同,奥氏体的再结晶会发生一定程度的改变。钢中的碳化物和氮化物粒子均具有一定的钉扎作用,从而控制奥氏体晶粒的尺寸。本试验钢中主要的碳化物是 NbC、TiC 和 Nb(C,N),这些细小的

碳(氮)化物可成为新相的形核中心,对位错起到了钉扎作用,使位错在运动过程中受到阻碍,奥氏体在变形过程中累积了大量的位错,提高了基体的强度。添加稀土 La 的夹杂物尺寸明显降低。图 3 是加入 0.002 5% 稀土 La 后奥氏体晶界处的夹杂物 SEM-EDS 图,夹杂物的尺寸为 1 μm,这类夹杂物具有钉扎作用,能延缓奥氏体晶粒的长大。从 EDS 成分分析来看,这类夹杂物主要是 La-O-S 和 La-O-S-Al。钢中夹杂物对晶界产生钉扎作用,钉扎力可以用式(1)^[13]表示,由公式(1)可以得出,随着夹杂物尺寸的减小,钉扎力变大。

$$P = \frac{3f\sigma}{2r} \quad (1)$$

式中: f 为夹杂物的体积分数,%; σ 为晶界能,取 1.062 J/m², r 为夹杂物的半径。

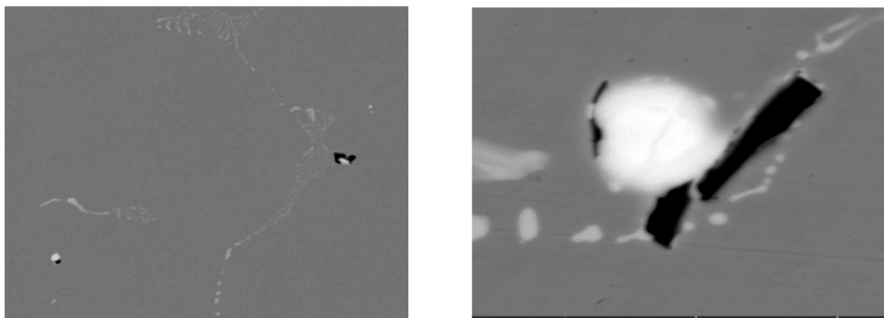


图 3 添加 0.002 5% 稀土 La 元素 X100 管线钢晶界处夹杂物

3 结论

(1) La 的加入使得管线钢中 AlN、Al₂O₃ 夹杂物变性成为 La-O-S、La-O-S-Al、LaS 夹杂物, 添加 0.005% 稀土 La 后, 夹杂物平均尺寸由 4.37 μm 减小到 2.92 μm。

(2) La 对奥氏体晶粒具有明显的细化作用, 随着 La 含量的增加, 奥氏体的晶粒度由 5 级变成了 8.5 级。

(3) 加入 0.002 5% 稀土 La 后, 钢中的夹杂物主要是尺寸约 1 μm 的 La-O-S 和 La-O-S-Al, 具有钉扎作用, 从而使奥氏体晶粒尺寸明显减小。

参 考 文 献

[1] 刘佼, 王权, 刘莉, 等. 超低碳贝氏体钢形变奥氏体静态再结晶行为研究[J]. 内蒙古科技大学学报, 2014, 33(2): 128 - 131.

[2] 王权, 孙婷婷, 白雅琼, 等. 冷却速度对超低碳微合金钢组织和性能的影响[J]. 金属热处理, 2015, 40(2): 148 - 151.

[3] 王权, 武鹏祥, 孙婷婷, 等. 控轧控冷条件下 X100 管线钢的组织转变及性能[J]. 金属热处理, 2016, 41(11): 21 - 25.

[4] 王权, 武鹏祥, 孙婷婷, 等. 回火工艺对超低碳微合金钢组织和性能的影响[J]. 金属热处理, 2017, 42(4): 91 - 94.

[5] 王壮飞, 唐帅, 刘振宇, 等. Nb 对低碳微合金钢连续冷却相变行为的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(8): 1117 - 1119.

[6] Wang Zhuangfei, Tang Shuai, Liu Zhenyu, et al. Effect of Nb on Continuous Cooling Transformation Behavior of Low Carbon Microalloyed Steel [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2014, 35(8): 1117 - 1119.

[7] 林乙丑, 张彦敏, 张广威, 等. 1.25Cr0.5MoSiNb 钢过冷奥氏体连续冷却转变[J]. 材料热处理学报, 2021, 42(1): 119 - 125.

[8] Lin Yichou, Zhang Yanmin, Zhang Guangwei, et al. Continuous Cooling Transformation of Supercooled Austenite of 1.25Cr0.5MoSiNb Steel [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2021, 42(1): 119 - 125.

[9] 谭会杰, 王海燕, 李德超, 等. X80 管线钢连续冷却相变及组织研究[J]. 金属热处理, 2015, 40(7): 91 - 94.

[10] Tan Huijie, Wang Haiyan, Li Dechao, et al. Continuous Cooling Transformation and Microstructure of X80 Pipeline Steel [J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40(7): 91 - 94.

[11] 庞庆海, 郎庆斌, 马窦琴, 等. 2.25Cr1Mo0.25V 钢连续冷却转变过程的相变行为[J]. 金属热处理, 2019, 44(2): 12 - 16.

[12] Pang Qinghai, Lang Qingbin, Ma Douqin, et al. Continuous Cooling Transformation Behavior of 2.25Cr1Mo0.25V Steel [J]. Heat Treatment of Metals, 2019, 44(2): 12 - 16.

[13] 邓鹏, 宋仁伯, 孙挺, 等. 70Mn 钢连续冷却转变曲线及其相变模型[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(4): 208 - 212.

(上接第 50 页)

[19] 石文敏, 杨光, 吴章汉, 等. 退火加热速度对高牌号无取向硅钢组织、织构及磁性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2023, 44(4): 138 - 145.

[20] 颜昌昊, 樊庆林, 马德稷, 等. 不同转速永磁同步电机非晶合金和硅钢选材分析[J]. 电

工钢, 2024, 6(1): 52 - 58.

[21] Anqi W, Baozhi T, Yulin L, et al. Transient Magnetic Properties of Non-Grain Oriented Silicon Steel under Multi-Physics Field [J]. Materials, 2022, 15(23): 8305 - 8305.