

镧铈混合稀土和开轧温度对 HRB400E 钢组织及耐蚀性的影响

陆斌^{1,2}, 黄飞³, 李晶³

1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古 包头 014010;
2. 北京包钢钢铁技术有限公司, 北京 100083;
3. 北京科技大学绿色低碳钢铁冶金全国重点实验室, 北京 100083)

摘要: 为了改善 HRB400E 钢的耐蚀性能, 在精炼过程向钢中加入镧铈混合稀土合金, 控制开轧温度对试验钢进行轧制。采用扫描电镜、能谱仪和光学金相显微镜对夹杂物和显微组织进行表征, 结合中性盐雾腐蚀试验, 分析稀土和开轧温度对试验钢耐蚀性的影响。结果表明, 经镧铈混合稀土处理后, Mn-Si-O 夹杂物被完全转变为 (Ce, La)₂O₃ 和 (Ce, La)₂O₂S, 部分 Mn 和 S 在其周围形核生成稀土复合夹杂物, 仍有少量单独 MnS 析出。在试验条件下, 开轧温度为 900 °C、混合稀土含量为 0.011 6% 的 2[#] 试验钢腐蚀速率为 1.577 g/(m²·h), 耐蚀性能最佳。

关键词: 镧铈混合稀土; 开轧温度; HRB400E 钢; 夹杂物; 显微组织; 耐蚀性能

中图分类号: TG142.1

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2024)05-0082-07

Effects of Lanthanum - cerium Mischmetal and Rolling - start - temperature on Microstructure and Corrosion Resistance of HRB400E Steel

Lu Bin^{1,2}, Huang Fei³, Li Jing³

(1. Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;

2. Beijing Baotou Steel Technology Co., Ltd., Beijing 100083, China;

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

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of HRB400E steel, test steel is rolled by adding lanthanum - cerium mischmetal into it in refining process and controlling rolling - start - temperature. The inclusions and microstructure are characterized with scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer and optical metallographic microscope as well as the effects of rare earth and rolling - start - temperature on corrosion resistance of test steel are analyzed combining with neutral salt spray test. The results showed that the Mn - Si - O inclusions were completely transformed into (Ce, La)₂O₃ and (Ce, La)₂O₂S after treatment with lanthanum - cerium mischmetal as well as part of Mn and S were nucleated

收稿日期: 2024-06-01

基金项目: 中央引导地方科技发展计划(2024ZY0158)。

作者简介: 陆斌(1977-), 男, 山西省大同市人, 博士, 正高级工程师, 现从事稀土钢新材料研究工作。

around them to form complex inclusions of rare earth, but a small amount of individual MnS inclusion was still precipitated. Under the experimental conditions, the corrosion resistance of 2[#] test steel is optimal when rolling – start – temperature is 900 °C, content of mischmetal is 0.011 6% and corrosion rate is 1.577 g/(m² · h).

Key words: lanthanum – cerium mischmetal; rolling – start – temperature; HRB400E steel; inclusions; microstructure; corrosion resistance

钢筋混凝土结构广泛应用于高层建筑、铁路和桥梁公路等诸多领域,是基础设施建设的主导结构^[1]。钢筋耐蚀性对钢筋混凝土结构服役寿命有重要影响^[2]。中国是一个海洋大国,环境中大量 Cl⁻ 的侵蚀会降低钢筋的耐蚀性,破坏混凝土结构。因此,需要采取措施来有效增强普通碳钢钢筋的耐蚀性能,确保其在各种复杂环境下都能保持优异的性能和长久的耐用性。

目前,主要通过微合金化工艺生产 HRB400E 钢,利用添加的微合金元素铌、钒和钛等^[3-4]的细晶强化和析出强化作用提高钢筋的综合性能。郭湛等^[5]在低合金耐蚀钢筋的基础上,向钢筋中加入适量的稀土元素,稀土的加入能够变性夹杂物,改进锈层的组分结构,改善钢筋的耐蚀性能。尽管稀土加入对钢筋夹杂物改性和性能影响的研究很多^[6-7],但是针对稀土和开轧温度对 HRB400E 钢显微组织

和耐蚀性影响的研究却鲜有报道。

本文以 HRB400E 钢为研究对象,通过添加镧铈混合稀土合金和调控开轧温度,在分析钢中夹杂物和显微组织的基础上,结合中性盐雾腐蚀试验,阐述镧铈混合稀土和开轧温度对钢筋耐蚀性的影响机理,为 HRB400E 钢的工业化生产提供一定的参考。

1 试验材料与方法

经电炉冶炼后,在精炼过程向钢液中加入镧铈混合稀土合金调控稀土含量。经连铸工序后,控制开轧温度对试验钢坯进行轧制,最终得到 3 组试验用 HRB400E 钢。利用红外碳硫分析仪、氧氮氢分析仪和电感耦合等离子体质谱仪测定钢中 C、S、O、N、Ce 和 La 的含量,剩余元素的含量经直读光谱仪测出。试验钢的化学成分见表 1。

表 1 试验钢的化学成分与开轧温度

编号	开轧温度 /°C	化学成分(质量分数)/%										
		C	Si	Mn	Cr	Mo	N	S	O	Ce	La	Fe
1 [#]	900	0.233	0.391	1.378	0.137	0.008	0.008 9	0.021	0.006 4			余量
2 [#]		0.242	0.438	1.354	0.120	0.008	0.007 1	0.021	0.005 3	0.002 9	0.008 7	余量
3 [#]	850	0.234	0.456	1.343	0.126	0.008	0.007 6	0.020	0.005 1	0.003 4	0.009 3	余量

由表 1 可知,1[#]试验钢未经稀土处理;加入镧铈混合稀土合金后,2[#]和 3[#]试验钢中混合稀土含量基本一致,分别为 0.011 6% 和 0.012 7%。此外,1[#]和 2[#]试验钢的开轧温度为 900 °C,3[#]试验钢的开轧温度为 850 °C。

利用扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)对试验钢中典型夹杂物进行表征,同时使用 FactSage 8.3 软件计算试验钢凝固及冷却过程夹杂物的质量分数变化情况。采用光学金相显微镜(OM)对试验钢侵蚀后的显微组织进行观察,并利用 Image – Pro Plus 6.0 图像分析软件对组织组成进行统计。

根据 GB/T 2423. 17—93 实施 96 h 连续中性盐

雾试验。试验结束后,根据式(1)对试验结果进行处理,计算出试验钢的腐蚀速率。

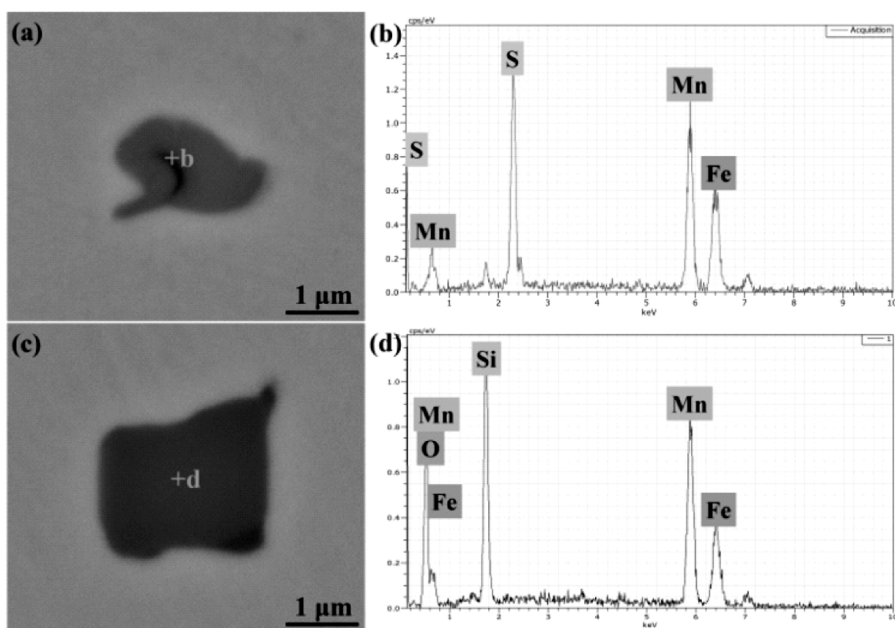
$$v = \frac{w_0 - w}{st} \quad (1)$$

式中: v 为腐蚀速率,g/(m² · h); w_0 为试样的原始质量,g; w 为腐蚀试验后试样的质量,g; s 为试样的表面积,m²; t 为腐蚀试验时间,h。

2 试验结果与讨论

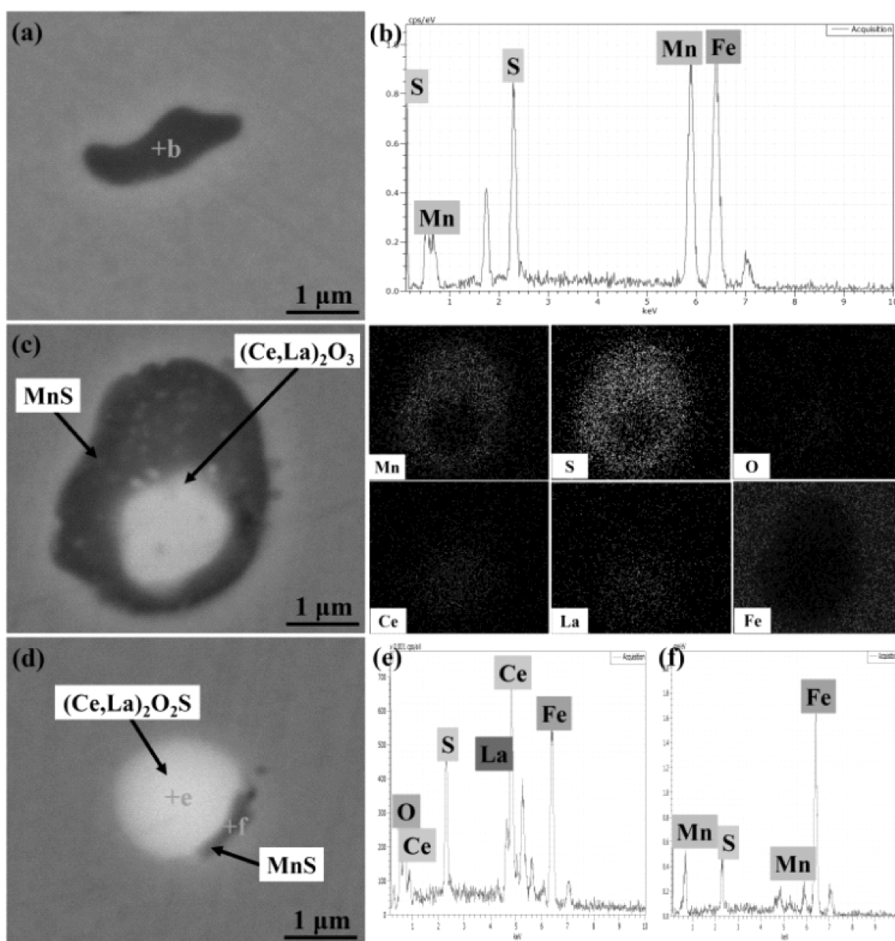
2.1 HRB400E 钢中夹杂物分析

图 1—图 3 分别为 1[#]—3[#]试验钢中典型夹杂物的类型和形貌。



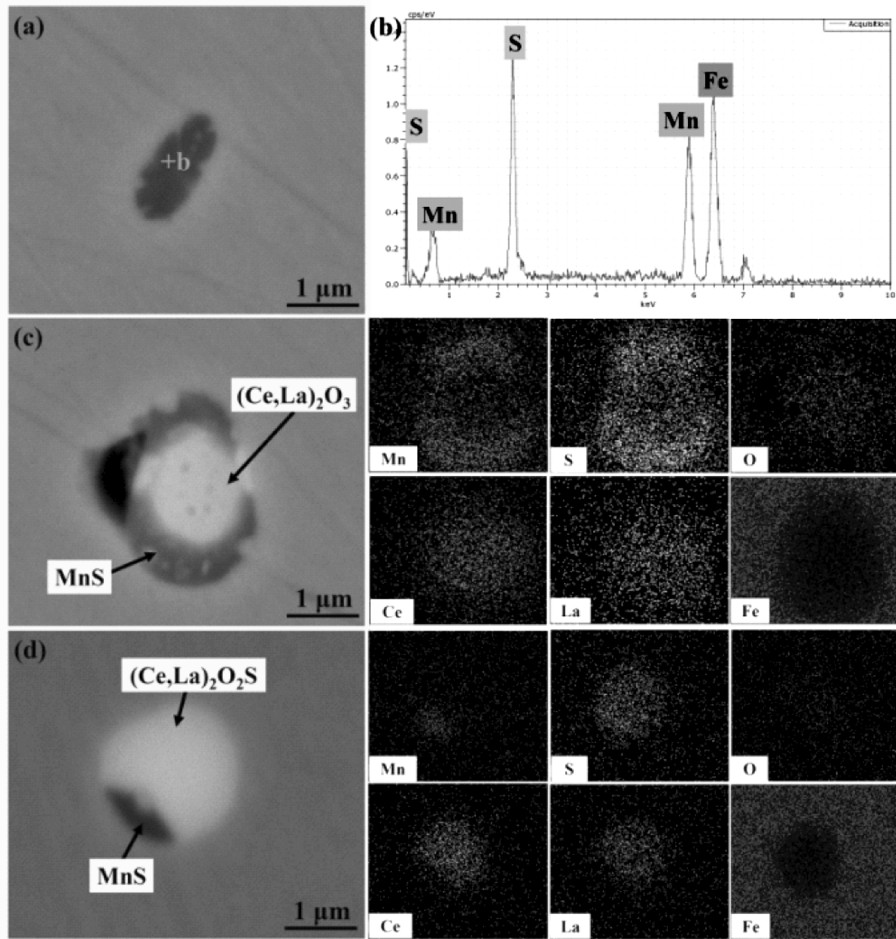
(a)、(b) MnS; (c)、(d) Mn - Si - O

图 1 1# 试验钢中典型夹杂物



(a)、(b) MnS; (c) $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_3 + \text{MnS}$; (d)、(e)、(f) $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S} + \text{MnS}$

图 2 2# 试验钢中典型夹杂物



(a)、(b) MnS; (c) $(\text{Ce,La})_2\text{O}_3 + \text{MnS}$; (d) $(\text{Ce,La})_2\text{O}_2\text{S} + \text{MnS}$

图3 3[#]试验钢中典型夹杂物

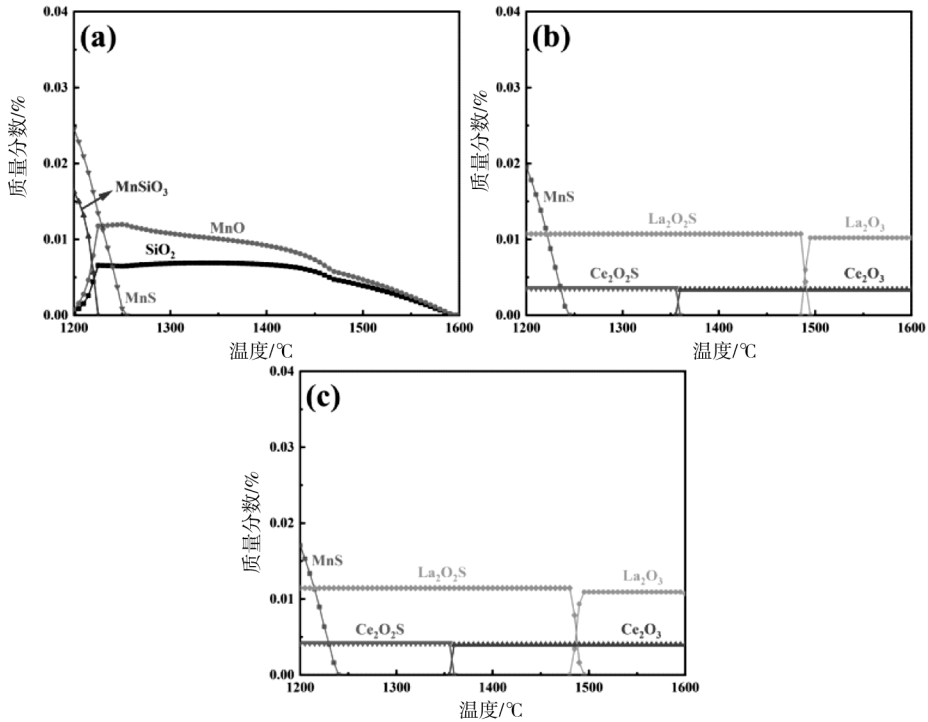
由图1可知,1[#]试验钢中典型夹杂物为灰色条状的 MnS 夹杂物和大块状的 Mn-Si-O 夹杂物。从图2和图3中可以看出,2[#]和3[#]试验钢中出现较多球形或椭球形的 $(\text{Ce,La})_2\text{O}_3 + \text{MnS}$ 夹杂物和 $(\text{Ce,La})_2\text{O}_2\text{S} + \text{MnS}$ 稀土复合夹杂物,复合夹杂物中心为白色的 $(\text{Ce,La})_2\text{O}_3$ 和 $(\text{Ce,La})_2\text{O}_2\text{S}$ 夹杂物,外围包裹着少量 MnS 夹杂物;此外,钢中仍存在单独的 MnS 夹杂物。

利用 FactSage 软件计算了试验钢在 1 200 ~ 1 600 °C 范围内夹杂物的析出和转变行为,计算结果如图4所示。

由图4(a)可知,1[#]试验钢在凝固过程中,钢液中首先析出 MnO 和 SiO₂,析出量随温度降低不断增加;1 225 °C 时,MnO 和 SiO₂ 开始转变为 MnSiO₃;温度降低到 1 255 °C 时,MnS 开始析出。1[#]试验钢中优先形核的 MnO 和 SiO₂ 在凝固过程中易于结合成

Mn-Si-O 复合夹杂物,钢中稳定存在的夹杂物为 Mn-Si-O 和 MnS,这与图1的观察结果一致。

由图4(b)和(c)可知,2[#]和3[#]试验钢在凝固过程中, La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 依次从钢液中析出,凝固末期仍有 MnS 析出;随混合稀土含量提高,稀土夹杂物析出量不断提高,MnS 的析出量随之降低。Ce 和 La 易与钢液中的 O 和 S 反应,将 Mn-Si-O 夹杂完全转变为 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 。由于 Ce 和 La 的离子比相近,形成 $(\text{Ce,La})_2\text{O}_3$ 和 $(\text{Ce,La})_2\text{O}_2\text{S}$ 的固溶体^[8]。部分 Mn 和 S 在已经形核的稀土氧化物和硫化物周围结合成 MnS^[9],剩余的 Mn 和 S 以单独的 MnS 形式析出。最终,钢中稳定夹杂物为 $(\text{Ce,La})_2\text{O}_3 + \text{MnS}$ 、 $(\text{Ce,La})_2\text{O}_2\text{S} + \text{MnS}$ 和 MnS,与图2和图3的结果相符。



(a) 1[#] 试验钢; (b) 2[#] 试验钢; (c) 3[#] 试验钢

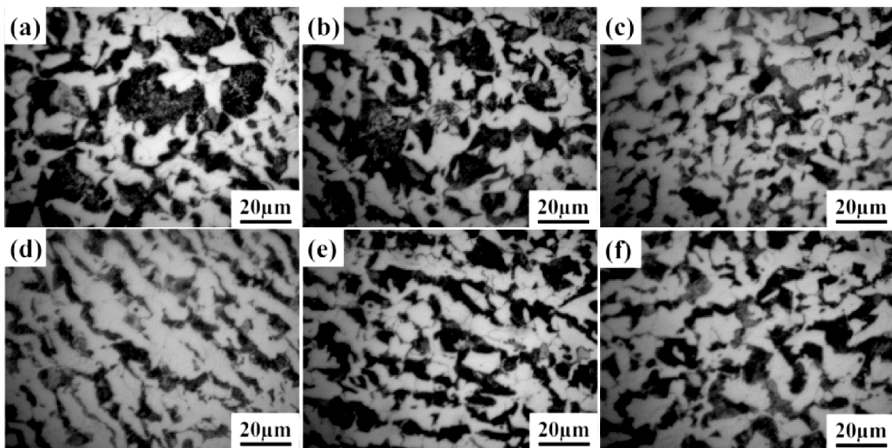
图 4 1 200 ~ 1 600 °C 范围内试验钢中夹杂物的析出和转变行为

2.2 HRB400E 钢的显微组织分析

图 5 为试验钢中显微组织的形貌。

从图 5 中可以看出, 试验钢中显微组织均为白色的铁素体和黑色的珠光体。1[#] 试验钢中铁素体分布不均匀, 珠光体尺寸较大, 存在较多大块状的珠光

体。2[#] 试验钢中铁素体占比提高, 且分布较为均匀; 珠光体尺寸变得细小, 大块状的珠光体消失。然而, 相较于 2[#] 试验钢, 3[#] 试验钢中铁素体比例又有所降低, 出现少量粗大的珠光体。根据显微组织图像统计了试验钢中各组织的面积分数, 结果如图 6 所示。



(a)、(b) 1[#] 试验钢; (c)、(d) 2[#] 试验钢; (e)、(f) 3[#] 试验钢

图 5 试验钢的显微组织

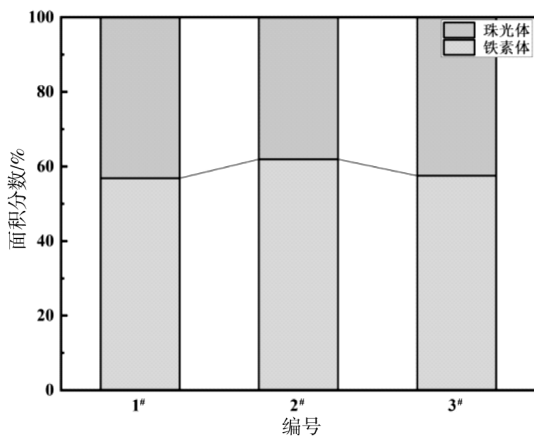


图6 试验钢中铁素体和珠光体的面积分数

由图6可知,1[#]试验钢中铁素体和珠光体的面积分数分别为56.84%和43.16%;2[#]试验钢组织中珠光体占比降低,面积分数达到38.08%;3[#]试验钢中珠光体占比比较2[#]试验钢又有所提高,提高至42.51%,但仍低于1[#]试验钢。

2.3 稀土和开轧温度对 HRB400E 钢耐蚀性的影响

根据盐雾腐蚀试验数据计算出试验钢的腐蚀速率,如图7所示。

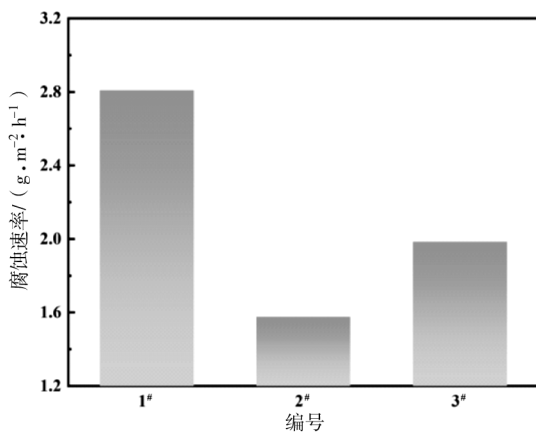


图7 试验钢的腐蚀速率

由图7可知,1[#]试验钢的腐蚀速率为2.809 g/(m²·h);相较于1[#]试验钢,2[#]试验钢的腐蚀速率明显降低,降低到1.577 g/(m²·h);3[#]试验钢的腐蚀速率较2[#]提高了25.87%,仍低于1[#]试验钢。3个试验钢中,2[#]试验钢的腐蚀速率最低,具有最佳的耐蚀性能。

夹杂物和显微组织对钢的腐蚀具有重要影

响^[10]。试验钢中典型夹杂物主要为Mn-Si-O夹杂物、MnS夹杂物、镧铈氧化物和镧铈硫氧化物。Mn-Si-O和MnS夹杂物易发生腐蚀,且腐蚀产物会恶化钢的耐蚀性能^[11-12]。稀土氧化物和稀土硫氧化物的热膨胀系数与钢基体相近,同时具有较差的导电能力,能够阻碍局部和微区电化学腐蚀的发生^[13]。试验钢显微组织由铁素体和珠光体组成,珠光体由于渗碳体易腐蚀及内部电位差较大,耐蚀性要差于铁素体^[14-15]。此外,铁素体和珠光体由于存在电位差,会形成微电池,珠光体电位较高作为阴极相,其含量增加会提高阴阳极面积比,促进钢的腐蚀^[16]。

基于此,分析稀土和开轧温度对试验钢耐蚀性的影响机理。1[#]试验钢中夹杂物为Mn-Si-O夹杂物和MnS夹杂物,均易发生溶解,加快腐蚀进程;1[#]试验钢显微组织中存在较多大块状的珠光体,珠光体本身耐蚀性较差,较大尺寸的珠光体提高了阴阳极的面积比,促进了腐蚀的发生,从而导致1[#]试验钢耐蚀性最差。加入0.0116%的混合稀土后,2[#]试验钢中Mn-Si-O夹杂物和部分MnS夹杂物被改质为与钢基体适配度较高的(Ce,La)₂O₃和(Ce,La)₂O₂S夹杂物,提高了基体的电极电位,抑制局部和电化学腐蚀产生;2[#]试验钢中珠光体比例降低,尺寸变得细小,基体本身耐蚀性提高,同时阴阳极面积比降低降低了腐蚀速率,2[#]试验钢的耐蚀性显著提高。3[#]试验钢中混合稀土含量为0.0127%,与2[#]试验钢基本一致,夹杂物类型未发生变化;但是,其开轧温度低于2[#]试验钢,组织中珠光体比例提高,抵消了部分夹杂物改性对耐蚀性的改善作用;最终,3[#]试验钢的腐蚀速率较2[#]试验钢又有所提高。

3 结论

(1) 镧铈混合稀土处理后,钢中条状MnS和大块状Mn-Si-O夹杂物被改性为球状或椭球状的(Ce,La)₂O₃+MnS和(Ce,La)₂O₂S+MnS稀土复合夹杂物。

(2) 镧铈混合稀土处理和开轧温度的提高,能够有效细化珠光体组织,降低珠光体的面积分数。

(3) 在试验条件下,开轧温度为900℃,混合稀土含量为0.0116%时,HRB400E钢的腐蚀速率最低,为1.577 g/(m²·h)。

参 考 文 献

[1] 金伟良. 腐蚀混凝土结构学[M]. 北京: 科学

- 出版社,2011.
- [2] Fajardo G, Valdez P, Pacheco J. Corrosion of Steel Rebar Embedded in Natural Pozzolan Based Mortars Exposed to Chlorides[J]. *Construction & Building Materials*, 2009, 23(2): 768 - 774.
- [3] 杨才福. 钕微合金化钢的技术进展与应用[J]. *钢铁研究学报*, 2020, 32(12): 1029 - 1043.
- [4] 赵贤平, 邓深, 余轶峰, 等. 钕微合金化 HRB400E 高强钢筋 CCT 曲线测定及应用[J]. *中国冶金*, 2019, 29(8): 58 - 63.
- [5] 郭湛, 完卫国, 孙维, 等. 含稀土高强度耐腐蚀钢筋的研究[J]. *钢铁*, 2010, 45(12): 53 - 58.
- [6] 赵晓敏, 吕刚, 银志军, 等. 400 MPa 级稀土耐大气腐蚀抗震钢筋研发[J]. *包钢科技*, 2019, 45(6): 66 - 70.
- [7] 康健, 于彦冲, 刘林刚, 等. 稀土对 HRB500E 抗震钢筋夹杂物及冲击韧性的影响[J]. *中国稀土学报*, 2021, 39(4): 608 - 615.
- [8] Hamm C M, Alff L, Albert B. Synthesis of Microcrystalline Ce_2O_3 and Formation of Solid Solutions between Cerium and Lanthanum Oxides[J]. *Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2014, 640(6): 1050 - 1053.
- [9] Liu Y Q, Wang L J, Chou K. Effect of Cerium on the Cleanliness of Spring Steel Used in Fastener of High - Speed Railway[J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(8): 759 - 766.
- [10] 杨轶轩, 阳晋, 张威, 等. 夹杂物对 Q235 钢耐腐蚀行为的影响[J]. *工程科学学报*, 2020, 42(S1): 27 - 33.
- [11] 郑建超, 潘超, 张建涛, 等. Mn 对 2205 双相不锈钢耐点蚀性能的影响[J]. *工程科学学报*, 2019, 41(2): 246 - 253.
- [12] 习小军, 杨树峰, 李京社, 等. 含铈 304 不锈钢夹杂物改性及耐腐蚀性能优化[J]. *钢铁*, 2020, 55(1): 20 - 26, 33.
- [13] 董方, 闫瑞军, 杨宗佳, 等. 稀土铈对 22MnCrNiMo 钢耐腐蚀性能的影响[J]. *中国冶金*, 2019, 29(1): 30 - 37.
- [14] Cleary H J, Greene N D. Electrochemical Properties of Fe and Steel[J]. *Corrosion Science*, 1969, 9(1): 3 - 13.
- [15] Staicopolus D N. The Role of Cementite in the Acidic Corrosion of Steel[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1963, 110(11): 1121.
- [16] 李灏, 姜杉, 柴锋, 等. 流动 3.5% NaCl 溶液中显微组织及 Cr 元素含量对低合金钢腐蚀初期耐蚀性的影响[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(20): 80 - 86.