稀土对 Gr65 钢夹杂物和性能的影响*

于彦冲，孟晓亮，康 健，王社斌

（太原理工大学 材料科学与工程学院 冶金工程系，山西 太原 030024）

摘 要：文章通过工业实验研究了向 A572. Gr65 钢中加入稀土后对其夹杂物、组织和性能的影响。结果表明，加入稀土之前，钢中夹杂物主要是 Al_2O_3 和 Al_2O_3 – CaO，尺寸约为 5 μm 左右，加入稀土之后，夹杂物变成不足 2 μm 的球状 RE_2O_2S 夹杂物。并且通过热力学、动力学计算表明，添加稀土之后，钢中最容易生成的夹杂物是 RE_2O_2S，而 RE^{3+} 和 Al^{3+} 在 $RE_2O_2S \cdot Al_2O_3$ 中间层中的扩散速率为稀土变质夹杂物的限制性环节。加入稀土后，热轧板微观组织有所细化；冲击和拉伸性能随稀土含量的增加而提高。

关键词：稀土；夹杂物；A572. Gr65；热力学；动力学；力学性能

中图分类号：TG142. 13 **文献标识码**：B **文章编号**：1009 – 5438(2019) 06 – 0050 – 05

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.06.013

Effects of Rare Earth on Inclusions and Properties of Gr65 Steel

Yu Yan – chong, Meng Xiao – liang, Kang Jian, Wang She – bin

(*Dept. of Metallurgical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan* 030024, *Shanxi, China*)

Abstract: In this paper, the effects of adding rare earth into A572. Gr65 steel on its inclusions, microstructure and properties were studied with industrial experiments. The results showed that the inclusions in steel were mainly Al_2O_3 and Al_2O_3 – CaO before add the rare earth and the size was about 5 μm as well as the inclusions were changed to spherical RE_2O_2S with the size less than 2 μm after add the rare earth. The thermodynamic and dynamics calculations showed that RE_2O_2S was the most easily formed inclusion in steel after add rare earth as well as the diffusion rate of RE^{3+} and Al^{3+} in the intermediate layer of $RE_2O_2S \cdot Al_2O_3$ was the restrictive link of modified rare earth inclusions. After add the rare earth, the microstructure of hot rolled plate was refined as well as the impact and tensile properties were increased with the increase of rare earth content.

Key words: rare earth; inclusion; A572. Gr65; thermodynamics; dynamics; mechanical property

微合金高强钢是由铌、钒、钛微合金化而成的一种新型高性能低合金高强钢[1]。采用强度高，塑性好的低合金钢可以节约钢材消耗，减少对资源、能源和环境的压力[2-3]。中国是一个稀土大国，稀土的储量非常丰富，在钢中加入稀土可以有效地变质夹杂物，提高钢的力学性能[4-6]。稀土可以与钢中的氧化物夹杂、硫化物颗粒等发生化学反应生成稀土夹杂物或稀土复合夹杂物，从而改变钢中原始夹杂物的组成、表观形貌、尺寸、数量和聚集程度，起到变性、修饰钢中夹杂物的作用并最终提高钢材的综合力学性能[7]。

收稿日期：2019 – 09 – 16

作者简介：于彦冲(1985 –)，男，河北省石家庄市人，博士研究生，讲师，现从事教学科研工作。

中国知网 https://www.cnki.net

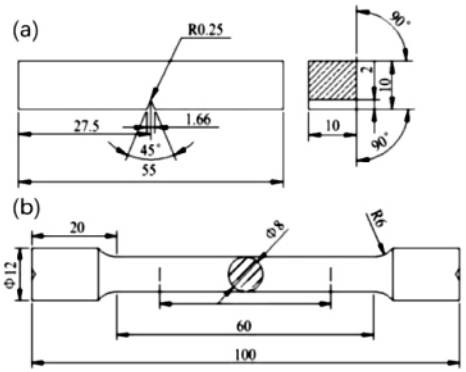
1　实验方法

本次实验在某钢厂进行，生产流程按照 KR－BOF－LF－RH－CC进行，在 RH 精炼过程加入稀土合金，化学成分如表 1 所示。

表 1　A572. Gr65 微合金钢的化学成分(质量分数)　　%

编号	C	Si	Mn	P	S	O	Nb	Als	Alt	Ca	Ti	RE
A	0.07	0.03	1.44	0.012	0.003	0.004	0.030	0.028	0.029	0.000 8	0.025	
B	0.06	0.02	1.52	0.015	0.001	0.001 5	0.025	0.033	0.035	0.000 1	0.027	0.004 3
C	0.08	0.02	1.52	0.013	0.001	0.001 0	0.024	0.037	0.040	0.000 4	0.026	0.005 7

中包取样，随后镶样、打磨、抛光。利用扫描电镜配合能谱分析对试样进行夹杂物分析。在热轧板轧制方向 1/4 处取样，用于微观组织的观察并进行力学性能实验。对微观组织试样打磨抛光，随后用 4% 浓度硝酸酒精腐蚀数秒，之后用酒精对其进行反复冲洗，用吹风机吹干后，置于光镜下进行观测，并用相关软件进行晶粒度统计。用冲击试验机测定了冲击试样在低温(－40 ℃和－60 ℃) 下的冲击韧性，试样如图 1(a) 所示。另外，拉伸试样按 GB/T228. 1—2010标准加工，试样如图 1(b) 所示，用拉伸试验机进行室温(20 ℃) 拉伸试验。试样的长度方向与轧制方向垂直。



(a) 冲击试样; (b) 拉伸试样

图 1　冲击和拉伸试样的尺寸示意图

2　结果与讨论

2.1　夹杂物的种类及尺寸

试样 A 中夹杂物的 SEM 图像和 EDS 分析如图 2(a) 、图 2(b) 所示。由结果可知，试样 A 中的夹杂物主要是 Al_2O_3 和 (Al_2O_3 － CaO) 复合夹杂物，其形状不规则，尺寸 5 ~ 10 μm 不等。试样 B 中夹杂物的 SEM 图像和 EDS 分析如图 2(c) 、图 2(d) 所示，可见试样 B 中的夹杂物是 RE_2O_2S 夹杂物，其形状为球状，尺寸不足 2 μm。试样 C 中夹杂物的 SEM 图像和 EDS 分析如图 2(e) 、(f) 所示，可见，试样 C 中的夹杂物是 RE_2O_2S 夹杂物，其形状为球状，尺寸不足 2 μm。

2.2　夹杂物变质的机理分析

2.2.1　热力学分析

钢中主要的脱氧元素是 Si、Mn、Al、RE，它们脱氧能力的大小顺序为 RE > Al > Si > Mn[8－9]。当金属料完全熔化之后，Si、Mn 首先被氧化为 SiO_2 和 MnO。而 Al 被加入之后，因为 Al 的还原能力更强，之前残存的 SiO_2 和 MnO 会被后加入的 Al 还原成 [Si]和 [Mn]，同时会生成 Al_2O_3[10]。加入稀土之后，[RE]与 [O]、[S]的亲和力较强，所以必须研究 [RE]与 [O]、[S]之间的反应。

钢液中 Al－RE－O－S 控制着稀土夹杂物的形成种类，因此通过计算对应反应的吉布斯自由能，便可以判断钢液中最有可能形成的夹杂物种类，计算结果如表 2 所示。

由表 2 可知，RE_2O_2S 的吉布斯自由能的绝对值最大。由此可以推断，在钢液中添加稀土之后，最容易形成的稀土夹杂物就是 RE_2O_2S。以上的热力学计算结果与图 2 中典型夹杂物的能谱分析结果一致。

表 2　稀土夹杂物生的生成吉布斯自由能　J/mol

反应方程式	[% RE]	
	0.004 3	0.005 7
$2[RE]+3[O]=RE_2O_3(s)$	－418 101.29	－422 578.38
$2[RE]+2[O]+[S]=RE_2O_2S(s)$	－445 158.77	－460 082.43
$[RE]+[S]=RES(s)$	－27 996	－29 489.06
$2[RE]+3[S]=RE_2S_3(s)$	－309 646.44	－314 123.53

中国知网　https://www.cnki.net

2.2.2 *动力学分析*

根据相关的热力学计算及实验结果可知，钢液中的 Al_2O_3 转变为 RE_2O_2S 的演变过程大致分为以下几个阶段，如图3所示。

(1) 如图3(a)所示，对钢液加入Al脱氧之后，钢液中立即形成大量的 Al_2O_3 夹杂物，其反应方程式可表示为:

$$[Al] + [O] = Al_2O_3 \quad (1)$$

(2) 向钢液中加入稀土之后，RE原子扩散至 Al_2O_3 表面，发生反应:

$$2x[RE] + x[S] + yAl_2O_3 = xRE_2O_2S \cdot (y \cdot 2/3)Al_2O_3 + 4/3[Al] \quad (2)$$

(3) 如图3(b)所示，随着反应的进行，在夹杂物周围逐渐生成 $RE_2O_2S \cdot Al_2O_3$ 中间层，钢液中的 RE^{3+} 不断通过新生成的中间层向内部扩散，同时产生的 Al^{3+} 穿过中间层向钢液扩散。随着新生成的中间层不断变厚，RE^{3+} 和 Al^{3+} 在中间层的扩散阻力将不断增大，因此反应速率会有所降低。

(4) 随着钢液中的 RE^{3+} 不断向夹杂物内部扩散，$RE_2O_2S \cdot Al_2O_3$ 中间层将逐渐转变为 RE_2O_2S，其反应方程式为:

$$6[RE] + 3[S] + 2Al_2O_3 = 3RE_2O_2S + 4[Al] \quad (3)$$

如图3(c)所示，最终钢中的夹杂物将完全变质为稀土夹杂物 RE_2O_2S。

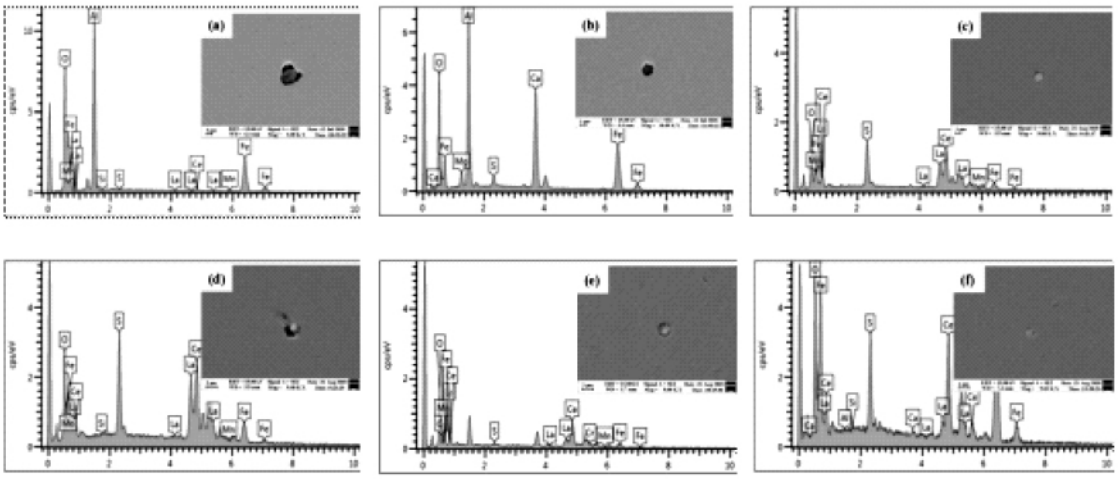


图2 夹杂物的SEM形貌及EDS分析图

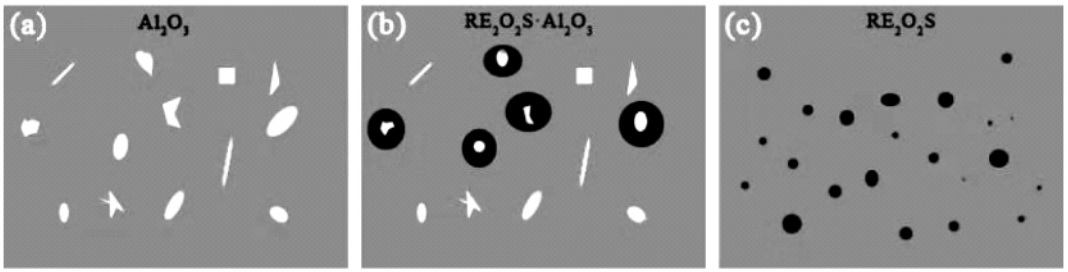


图3 $RE_2O_2S \cdot Al_2O_3$ 夹杂物演变示意图

由于反应在1 853 K高温下进行，瞬间即可完成反应。而且 RE^{3+} 和 Al^{3+} 在钢液中的扩散相对容易，所以上述演变过程中的速率限制环节一般认为是 RE^{3+} 和 Al^{3+} 在 $RE_2O_2S \cdot Al_2O_3$ 中间层中的扩散速率。

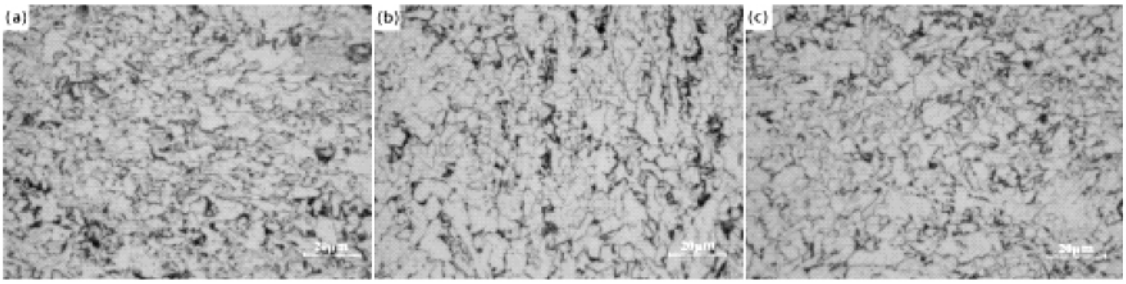
2.3 **微观组织结果及分析**

在OM下观测不同稀土含量实验钢微观组织形貌如图4所示。其微观组织皆为铁素体和珠光体，加入稀土之后，晶粒有所细化。晶粒尺寸统计如图5所示，可见晶粒尺寸由10.12 μm细化至

中国知网 https://www.cnki.net

8.19 μm。通过计算可得出稀土夹杂物和 α－Fe 在 1 185 K时的晶格错配度，计算结果如表 3 所示。

由表 3 可知，RE_2O_2S 与 α－Fe 相之间的错配度只有 1.2%，两者之间具有极为相似晶格匹配程度，因而具有较好的形核能力，因此 RE_2O_2S 可以作为 α－Fe的有效异质形核点，细化铁素体晶粒尺寸[11]。



(a) 0% RE; (b) 0. 004 3% RE; (c) 0. 005 7% RE

图 4　热轧板微观组织

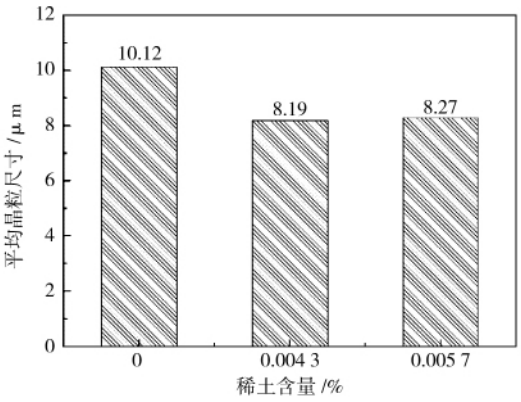


图 5　热轧板微观组织晶粒尺寸

表 3　稀土夹杂物和 α－Fe 在 1 185 K 时的晶格错配度

夹杂物	晶格结构	a/aα－Fe	错配度/%
RE_2O_2S	立方晶格	1.414	1.2

2.4　力学性能结果及分析

2.4.1　低温冲击性能

本次冲击性能实验测得结果如图 6 所示。实验钢在－40 ℃和－60 ℃下的冲击功皆随稀土含量的增加而上升。－40 ℃冲击功由 317.4 J 升至 343.6 J，提升了 8.2%；－60 ℃冲击功由 288 J 升至 328.1 J，提升了 13.9%。

由图 3 可知，未加稀土的钢中存在着一些大尺寸、不规则的 Al_2O_3 夹杂物和 Al_2O_3－CaO 复合夹杂物，这些夹杂物破坏了钢基体的连续性，同时由于夹杂物与基体的热膨胀系数及塑性变形能力不同，在夹杂物影响区存在复杂的应力场。钢中添加微量稀土后，这些夹杂物被全部或者部分改性，大尺寸、不规则的夹杂物变为弥散分布的小球形夹杂物。它们与钢基体的结合性好，有利于韧窝的形成，提高 A572. Gr65 微合金钢的韧性。此外，稀土夹杂物可以作为 α－Fe 相的有效异质形核核心，减小铁素体晶粒尺寸。细小的铁素体晶粒比粗大的铁素体晶粒具有更多的晶界，更能有效的阻止裂纹的扩展，提高 A572. Gr65 微合金钢的韧性。

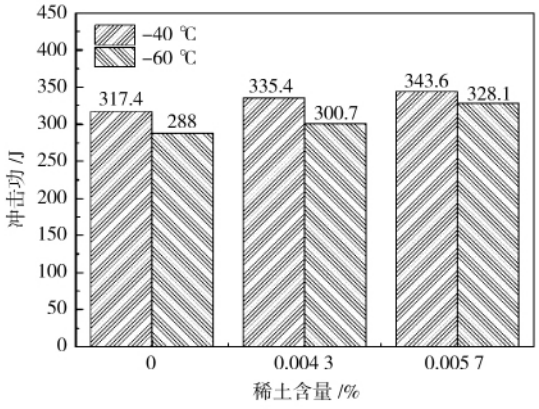


图 6　实验钢冲击功随稀土含量的变化

2.4.2　拉伸性能

本次拉伸性能实验测得结果如图 7 所示。

实验钢的屈服强度和抗拉强度皆随稀土含量的增加而上升，屈服强度由 487 MPa 升至 518 MPa，提升了 6.36%；抗拉强度由 566 MPa 升至 590 MPa，提升了 4.24%。

中国知网　https://www.cnki.net

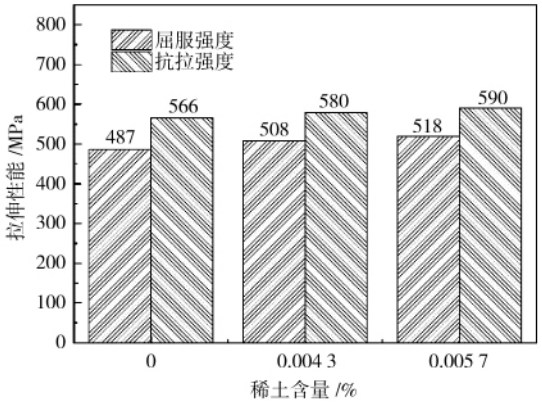


图7 各实验钢拉伸性能随稀土含量的变化

A572. Gr65 钢的屈服强度与铁素体晶粒尺寸的关系服从 Hall – Petch 关系:

$$\sigma_s = \sigma_o + kd^{1/2} \quad (4)$$

其中,σ_o、K 为常数,d 为铁素体平均晶粒尺寸。

由 Hall – Petch 公式可知,A572. Gr65 微合金钢的屈服强度与铁素体晶粒平均直径的平方根成反比,铁素体晶粒平均直径的减小,会引起晶界面积的增大,因此晶界阻碍位错运动的能力增加,最终导致 A572. Gr65 微合金钢强度的增加。

3 结论

(1) 加入 RE 可有效变质钢中夹杂物,将 Al_2O_3 – CaO 和 Al_2O_3 变质为 RE_2O_2S; 夹杂物尺寸由原来的 5 μm 细化至不足 2 μm。

(2) 热力学计算说明,钢中添加 RE 之后,最容易生成的夹杂物是 RE_2O_2S。动力学计算说明,稀土变质夹杂物的过程主要受到 RE^{3+} 和 Al^{3+} 在 $RE_2O_2S \cdot Al_2O_3$ 中间层中的扩散速率的控制。

(3) 加入 RE 可以细化热轧板晶粒组织,其晶粒尺寸由 10. 12 μm 细化至 8. 19 μm。

(4) 加入 RE 可提高 A572. Gr65 钢的低温冲击性能和拉伸性能。 – 40 ℃冲击功由 317. 4 J 升至 343. 6 J, – 60 ℃冲击功由 288 J 升至 328. 1 J,屈服强度升至 518 MPa,抗拉强度升至 590 MPa。

参 考 文 献

[1] 霍向东,夏继年,李烈军,等. 钛微合金化高强钢的研究与发展[J]. 钢铁钒钛,2017,38(4): 105 – 112.

[2] 东涛,刘嘉禾. 我国低合金钢及微合金钢的发展、问题和方向[J]. 钢铁,2000,35(11): 71 – 75.

[3] 王祖滨. 低合金钢和微合金钢的发展(续)[J]. 中国冶金,1999(4): 15 – 19.

[4] 于雅樵. 稀土对钢组织和性能的影响[J]. 稀土信息,2017(10): 30 – 33.

[5] Waudby, P. E. Rare earth additions to steel [J]. Metallurgical Reviews, 1978, 23(1): 74 – 98.

[6] CCBY. Effects of Rare Earth Metals on Steel Microstructures[J]. Materials, 2004, 9(6): 1 – 19.

[7] Wang D L, Li J W, Zhong M P. Microstructure and Property of 20CrMo Steel with the Process of Rare Earth Element Carburization[J]. Advanced Materials Research, 2011, 317(8): 479 – 483.

[8] 宋明明,宋波,杨占兵,等. 稀土处理 C – Mn 钢显微组织和夹杂物演化[J]. 工程科学学报,2015,37(12): 1564 – 1569.

[9] Ma Q, Wu, C C, Cheng, G G. Characteristic and Formation Mechanism of Inclusions in 2205 Duplex Stainless Steel Containing Rare Earth Elements[J]. Materials Today Proceedings, 2015, 2(2): 300 – 305.

[10] Yin N, Cai L J, Hai B L, Ren S C, Bin C. Effect of Rare Earth Elements on the Inclusion Behavior in Low Alloy Structural Steel [J]. Materials Science Forum, 2019, 944(2): 364 – 372.

[11] Suito H, Ohta H, Morioka S. Refinement of solidification microstructure and austenite grain by fine inclusion particles[J]. ISIJ International, 2006,46(6): 840 – 846.

中国知网 https://www.cnki.net