

混合稀土 La、Ce 对铸造高锰钢组织及夹杂物变性的影响

石 帅^{1, 2}, 赵燕青^{1, 2}, 高云哲^{1, 2}, 王娇娇^{1, 2}, 武晓龙^{1, 2},
弓俊杰^{1, 2}, 赵林林^{1, 2}, 郭瑞华^{1, 2}, 赵 楠^{1, 2}

(1. 河钢材料技术研究院, 河北石家庄 050023; 2. 河北河钢材料技术研究院有限公司, 河北石家庄 050023)

摘要: 采用微量稀土La-Ce微合金化对高锰铸钢进行变质处理, 借助金相显微镜、扫描电镜、能谱仪、冲击试验机、显微硬度计等检测手段, 研究了La-Ce混合稀土对铸造高锰钢显微组织、夹杂物和力学性能影响。结果表明: 微量的稀土La-Ce使高锰钢铸态组织柱状晶区缩短, 等轴晶区扩大, 二次枝晶间距减小, 晶界碳化物细化; 同时钢中夹杂物变性, 由原来多边形的TiN、Al₂O₃与MnS复合夹杂转变为椭球状或球状的含稀土复合夹杂。稀土La-Ce改善了铸态高锰钢的冲击韧性及显微硬度, 在0℃、-20℃、-40℃试验温度下横向冲击功分别提升32.3%、67.5%、170.0%, 低温韧性提升更加显著; 显微硬度HV10由221提升至238。

关键词: 高锰钢; 稀土; 夹杂物; 冲击功

近年来耐磨材料发展迅速, 各种新型耐磨材料层出不穷, 高锰钢作为一种韧性与加工硬化性能优异的耐磨钢, 广泛应用于冶金、建筑、煤炭工业等高强度冲击载荷磨料磨损工况条件下的部件, 目前为止, 尚无一种材料可以完全替代高锰钢^[1-3]。高锰钢在工业生产中长时间受到强烈冲击或稳定冲击载荷作用, 由于其锰含量较高, 而硫和锰的亲合力较强, 因此在高锰钢中极易形成粗大的MnS夹杂物, 由于其热膨胀系数、弹性模量与钢基体不同, 在冷热循环服役的环境下容易产生应力集中, 导致高锰钢铸件在使用过程中产生剥落、裂纹等缺陷, 同时高锰钢铸件晶粒容易粗大, 极易导致元素在枝晶间偏析, 从而降低其韧性和耐磨性, 降低其服役寿命。因此, 提高高锰钢使用寿命的重要途径是改质夹杂物和细化铸态组织^[4-6]。稀土具有较活泼的化学性质, 电子层结构独特, 对于高锰钢具有净化钢液、抑制碳化长大、细化晶粒、减少晶间夹杂物的数量等作用^[7-9]。利用其变质作用可以消除粗大且不均匀铸态组织在铸-轧界面的遗传性, 优化钢坯热加工、从而成为提升轧材性能的重要手段^[8]。霍文霞利用Si-Fe-RE细化了高锰钢铸态组织, 有效改善夹杂物形态与分布^[10]。本文通过在高锰钢中添加微量的La和Ce对其铸锭件进行微合金化处理, 研究La和Ce对高锰钢铸锭组织形貌、夹杂物的形成与分布的影响, 为获得高性能的高锰钢提供一种技术途径。

1 试验材料及方法

试验高锰钢采用50 kg真空感应炉冶炼, 共冶炼2炉, 冶炼完成后浇注成截面尺寸为150 mm × 150 mm的钢锭, 试验钢锭化学成分如表1所示。首先将纯铁棒、硅(99.5%, 质量分数, 下同)、铬铁(56.9%Cr和43.1%Fe)、海绵钛(99.8%)和硼铁(16.4%B和83.5%Fe)放入氧化铝坩埚中加热熔化, 熔化后在1 580℃保温5 min使之成分均匀化, 之后加入金属锰(99.7%), 待完全熔化后1 560℃保温10 min, 最后加入铝稀土中间合金, 5 min后浇注到铸铁模具中。将冶炼得到的

作者简介:

石帅(1992-), 男, 工程师, 从事钢铁能源材料开发与应用工作。E-mail: 18232538992@163.com

通讯作者:

赵燕青, 男, 高级工程师。E-mail: zyqzyq200@126.com

中图分类号: TG142

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

05-0653-07

收稿日期:

2023-07-24 收到初稿,

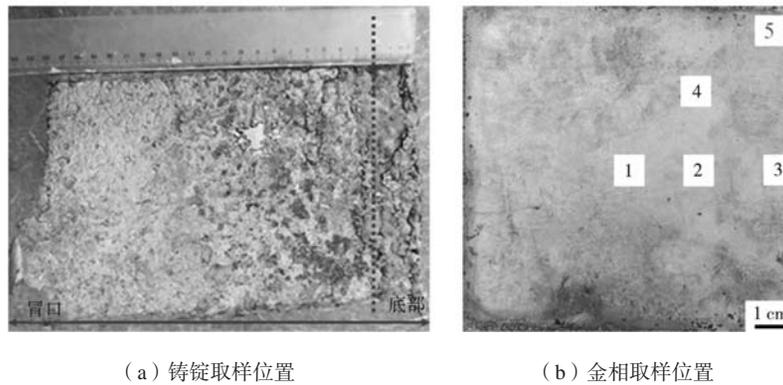
2023-09-25 收到修订稿。

表1 试验钢的检测成分
Table 1 Chemical compositions of the tested steels

钢样	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	B	Al	La	Ce	$w_B/\%$
1号	1.05	0.3	14.0	0.007 4	0.004 9	0.4	0.017	0.002 4	0.42	-	-	
2号	1.06	0.3	13.8	0.008 2	0.000 4	0.4	0.016	0.002 5	0.39	0.009 5	0.037	

钢锭在距离底部20 cm处切开,如图1a所示,共取5个10 mm×10 mm×10 mm的正方体试样,试样

经过研磨和抛光后在金相显微镜下观察组织形貌和夹杂物。



(a) 铸锭取样位置

(b) 金相取样位置

图1 铸锭及金相取样位置图

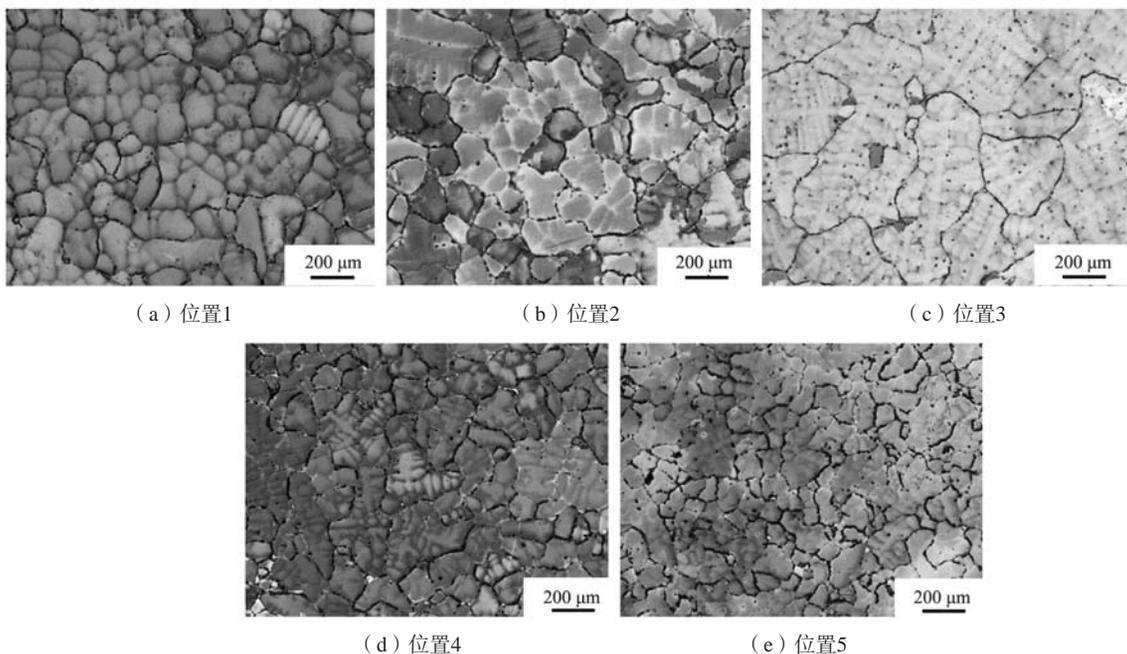
Fig. 1 Location of ingot and metallographic sampling

2 试验结果与讨论

2.1 合金的组织

从图2及图3金相组织可以看出,2种试验钢均为奥氏体组织,在组织中存在较明显的粗大柱状树枝晶,提高对比奥氏体的晶粒度评级,其评级结果为0~1级。由于高锰钢的热导率较低并且在铸造过程中冷速较

快,铸锭的不同部位冷速差异较大,因此促进了粗晶粒及树枝晶的形成。从图3及图4中可以看出,添加稀土后柱状晶区缩短,等轴晶区扩大,这是由于高锰钢中的残留稀土量超过一定数值后,会在凝固的胞晶前沿富集,减小了胞晶在凝固方向的生长速度,使柱状晶区缩短,等轴晶区扩大,由于稀土Ce形成的化合物



(a) 位置1

(b) 位置2

(c) 位置3

(d) 位置4

(e) 位置5

图2 1号钢不同位置金相

Fig. 2 Metallography at different positions of No.1 steel

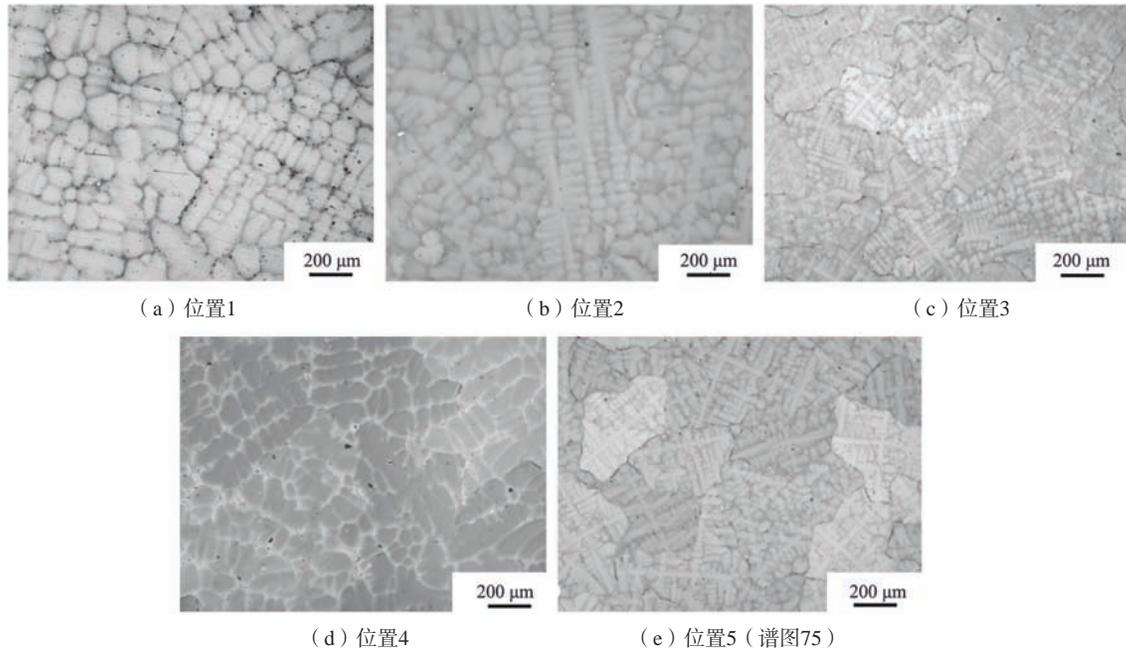


图3 2号试验钢不同位置金相

Fig. 3 Metallography of experiment steel No. 2 at different positions

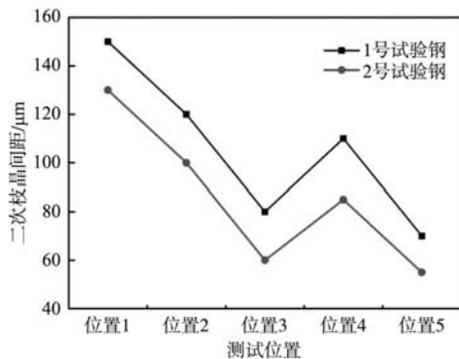


图4 试验钢变质前后等轴晶二次枝晶间距

Fig. 4 Equiaxed grain secondary dendrite spacing before and after modification of experimental steel

粒子的非均质形核及钉扎，能够细化凝固组织，且固溶Ce引起的成分过冷引发枝晶熔断进而促进枝晶间距缩小。稀土元素在一次枝晶之间富集引起的成分过冷抑制了二次枝晶向液相的发展，对细化二次枝晶间距做出了一定贡献，使二次枝晶间距减小。稀土加入高锰钢中形成高熔点的氧化物及氧硫化物两大类非金属夹杂，这些夹杂与奥氏体的错配度非常低，在钢液凝固前析出，呈细小的质点分布在钢液中作为结晶时的异质晶核，可以细化高锰钢的凝固组织，减少偏析^[11]。同时稀土为表面活性元素，在结晶过程中，通过在液-固两相界面上富集，从而阻碍了原子的扩散并且阻碍固相从液相中获得相应的原子，实现抑制柱状晶的长大、细化等轴晶粒的效果，因此对力学性能产生明显的影响。

从图5中能够看出添加稀土后能够细化高锰钢晶界共晶碳化物，减少共晶碳化物的数量。为进一步分析晶界碳化物的成分对，图5b中的点1及图5d中的点4进行能谱分析，如表2所示，主要为Fe、Mn、C等元素，结合图6中的XRD分析，确认碳化物为 M_7C_3 及 M_5C_2 。稀土(La/Ce)元素原子半径与铁原子半径相差较大，加入钢液中稀土除与氧、硫等反应形成夹杂物外，还有少量的会在钢中晶界、位错等晶体缺陷处固溶起到微合金化作用^[12]。稀土加入钢液后优先进行脱氧脱硫反应，当钢液中O、S含量足够低时加入的Ce开始大量固溶，并在超过最大固溶量后沿晶界析出金属间化合物^[13]。说明相同稀土含量下固溶度随O、S含量增高而降低，降低S、O含量有助于发挥稀土的固溶作用。尽管稀土在钢中固溶量非常低，钟雪友等^[14]试验中发现，当高锰钢中稀土含量较高时，由于较低的平衡分配系数导致其大量富集在枝晶前沿液相中，限制了枝晶界面处的溶质扩散，阻碍枝晶粗化，同时偏析引发的成分过冷造成枝晶熔断，游离枝晶有助于过热耗散且可能作为新晶粒的形核核心。由于稀土不能与奥氏体形成置换固溶体及间隙固溶体，只能在晶界空穴等缺陷中赋存，因此富集在晶界的稀土降低了晶界的界面能，导致碳化物在晶界处的形核较困难。同时在晶界上富集的稀土，填充了晶界空穴等缺陷，阻碍了原子借晶界空穴进行跃迁式扩散，阻碍碳化物沿晶界长大。其次，稀土加入后能减少铸态晶界碳化物的数量，抑制碳化物在晶界形成连续网状，减少并消除针片状碳化物在晶内出现^[9]。

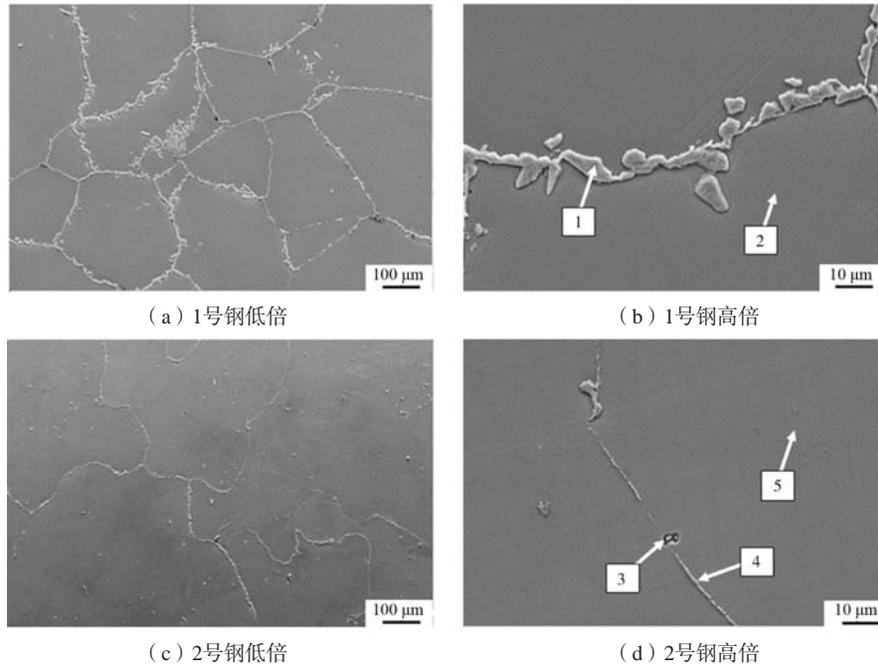


图5 1号和2号钢取样位置2的SEM形貌

Fig. 5 SEM morphology of sampling position 2 for steel 1 and 2

表2 取样位置2各点的EDS分析结果

Table 2 EDS analysis results of each point at sampling location 2

位置	Fe	Mn	Si	C	Al	Cr	La	Ce	O	S	$w_B / \%$
1	71.41	14.28	0.21	13.33	0.35	0.43					
2	79.41	12.03	0.29	7.40	0.47	0.40					
3	22.76	4.34		10.08			27.77	21.28	7.58	6.18	
4	72.31	14.12	0.21	12.52	0.38	0.46					
5	78.89	12.42	0.36	7.51	0.44	0.38					

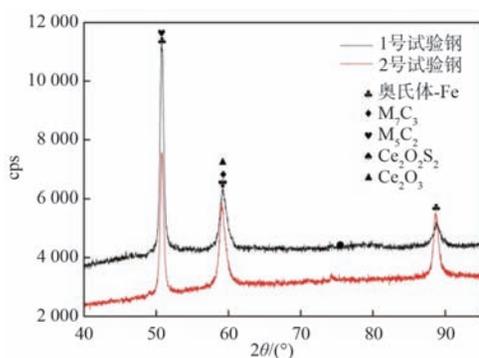


图6 2种试验钢XRD

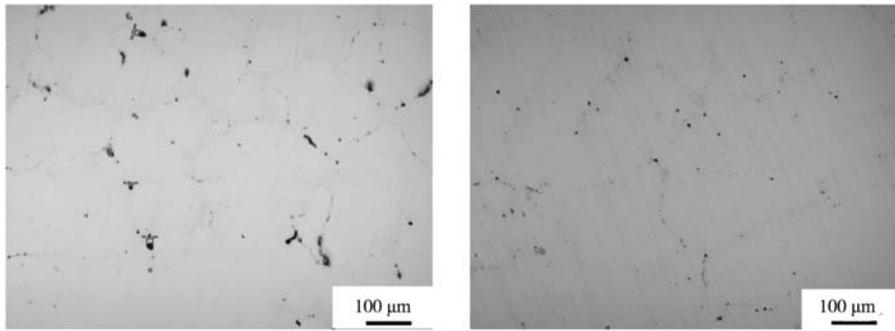
Fig. 6 XRD patterns of two experimental steels

2.2 夹杂物分析

图7为2种试验钢试样中的夹杂物形貌及分布。可以看出,添加稀土后,钢中夹杂物的数量减少尺寸减小。从每个试样中选取100个视场对钢中夹杂物的尺寸和分布进行统计,结果如表3所示。可以看出,1号试验钢中小于 $4 \mu\text{m}^2$ 占比较少, $10\sim 50 \mu\text{m}^2$ 占比较多,存在

少量大于 $100 \mu\text{m}^2$ 的大颗粒夹杂物。添加稀土的2号试验钢中面积小于 $4 \mu\text{m}^2$ 的夹杂物所占的比例明显增加,大于 $4 \mu\text{m}^2$ 夹杂物的比例下降,特别是大于 $100 \mu\text{m}^2$ 的大颗粒夹杂物完全消失,夹杂物尺寸相对分布较均匀。

图8及图9为1号试验钢中夹杂物的SEM形貌及能谱,未添加稀土的高锰钢,夹杂物主要为TiN及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnS}$ 复合夹杂,图8中呈现出典型的TiN夹杂,其形貌为规则的多边形,尺寸约为 $3 \mu\text{m}$ 。图9是以 Al_2O_3 与MnS的复合夹杂,尺寸约 $10 \mu\text{m}$,通过面扫描分析可知,夹杂外围为MnS夹杂,中心为 Al_2O_3 ,可以认为 Al_2O_3 是MnS异质形核核心,钢液凝固过程中,以 Al_2O_3 为核心,生成和长大,最后形成内含 Al_2O_3 核心的粗大MnS夹杂。加入稀土Ce之后,钢中的夹杂物主要为稀土氧化物、稀土氧硫化物及稀土与TiN共存的夹杂,如图10及图11所示。从图10夹杂物的SEM形貌及能谱可以看出该夹杂物为稀土氧化物夹杂,成球形,尺寸 $3\sim 5 \mu\text{m}$,无明显的棱角。从图11中可以看出,在Ti和N分布的区域同时有稀土,该类夹杂的形貌未发生明显变化与



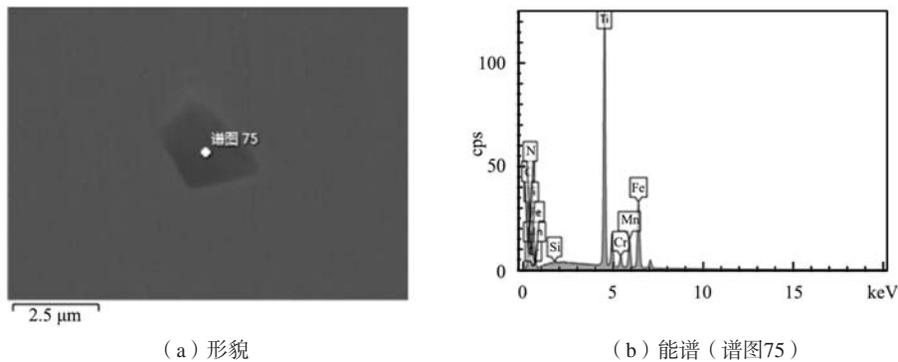
(a) 1号试验钢 (b) 2号试验钢

图7 1号和2号钢夹杂物的金相照片

Fig.7 Metallographic photos of inclusions in No.1 and No.2 steel

表3 两种试验钢中不同面积的夹杂物占比
Table 3 Proportion of inclusions with different areas in two experimental steels

钢种	$\leq 2 \mu\text{m}^2$	$2\sim 4 \mu\text{m}^2$	$4\sim 10 \mu\text{m}^2$	$10\sim 50 \mu\text{m}^2$	$50\sim 100 \mu\text{m}^2$	$\geq 100 \mu\text{m}^2$	%
1号试验钢	5	10	25	30	15	15	
2号试验钢	32	28	20	10	10	0	



(a) 形貌 (b) 能谱 (谱图75)

图8 1号钢中TiN夹杂物形貌及能谱

Fig. 8 Morphology and energy spectrum of TiN inclusions in No.1 steel

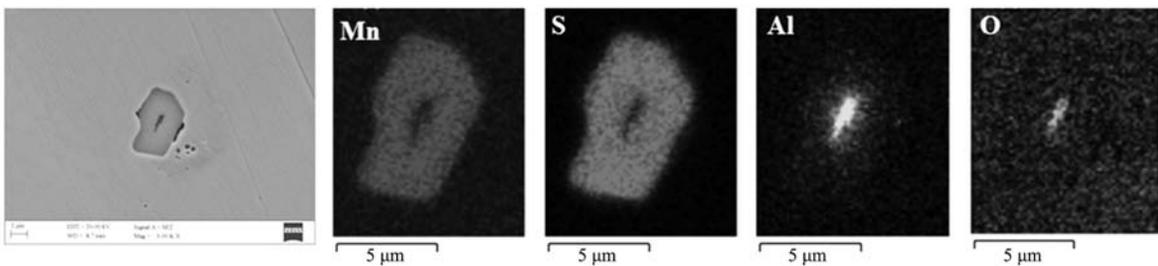


图9 1号钢中MnS-Al₂O₃夹杂物形貌及面扫

Fig. 9 Morphology and surface scanning of MnS-Al₂O₃ inclusion in No.1 steel

TiN极为相似, 刘香军^[15]利用第一性原理计算方法辨别Ce能够固溶在TiN夹杂物中, Ce掺杂后TiN的刚性、不可压缩性以及硬度都降低了, 但韧性得到了很好的改善。固溶态Ce可将硬脆性的TiN夹杂物改变为韧性夹杂物, 从而提高钢材力学性能。稀土改变了夹杂物尺寸、形貌、成分, 改善了在外力作用下夹杂物棱角处

引起的应力集中现象, 可大大降低非金属夹杂对高锰钢的有害作用。

2.3 试验钢性能分析

从图12中可以看出, 添加稀土改善了铸态高锰钢的冲击韧性, 在0 °C、-20 °C、-40 °C试验条件下, 添

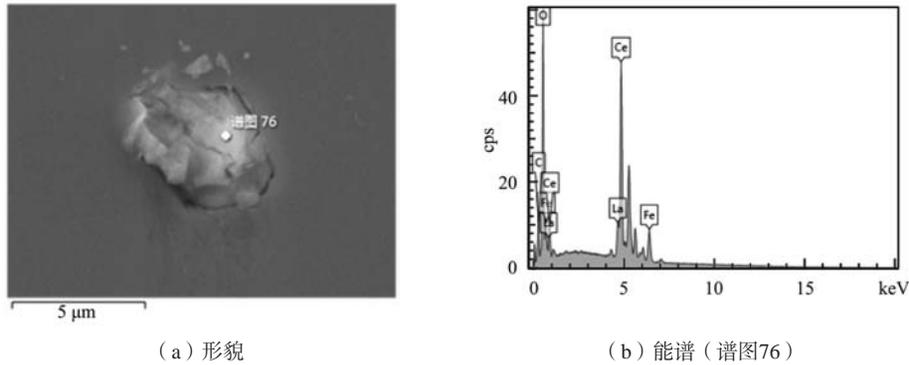


图10 2号钢中稀土氧化物
Fig. 10 Rare earth oxides in No. 2 steel

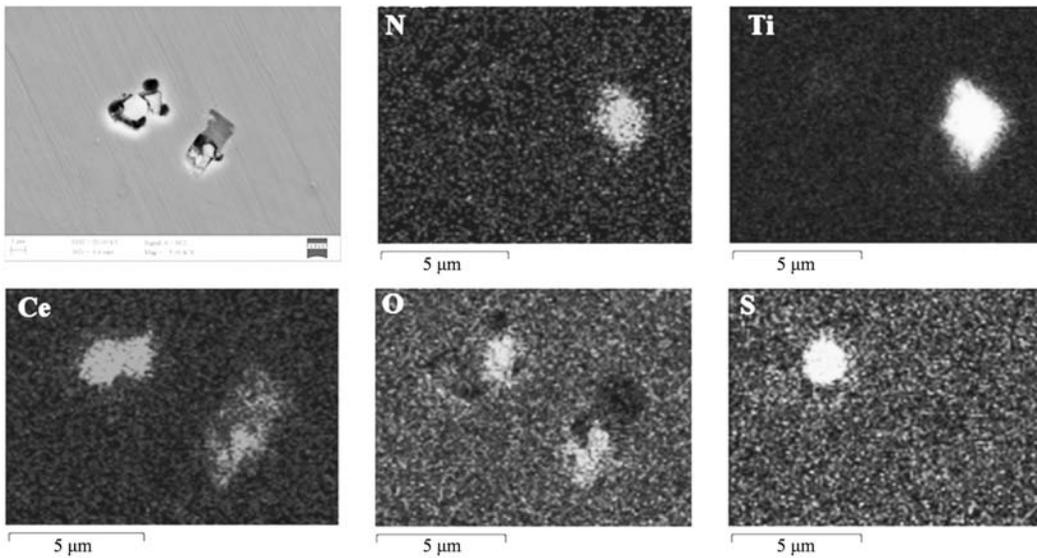


图11 2号钢中稀土复合夹杂物
Fig. 11 Rare earth composite inclusions in No. 2 steel

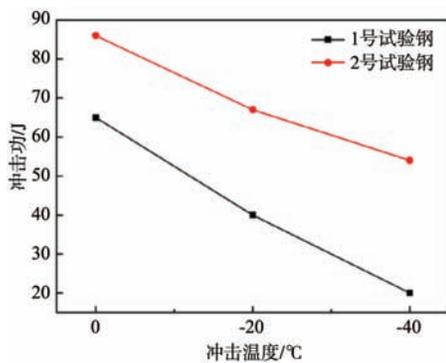


图12 2种试验钢横向冲击韧性
Fig. 12 Transverse impact toughness of two experimental steels

加稀土高锰钢的横向冲击功分别提升32.3%、67.5%、170.0%，其中低温韧性提升更加显著。其主要原因为稀土改善了非金属夹杂物的形状、大小、数量和分布。与TiN、Al₂O₃和MnS夹杂物相比，稀土氧化物及稀土氧硫化物的弹性模量、线膨胀系数与钢基体更

接近，这些小尺寸的球状夹杂物与钢基体具有很好的适配性，减小了产生的应力集中。即使在后期的热加工过程中，稀土氧硫化物仍会保持其良好的形态及分布，避免了钢材热加工冷却过程中在夹杂物四周产生的附加应力，提高了晶界抵抗裂纹形成与扩展的能力，从而提高高锰钢的韧性^[16]。

从表4中可以看出，添加稀土后的2号试验钢HV10为238，相比未添加稀土的1号试验钢增加17。这是由于添加稀土后试验钢的柱状晶区缩短，等轴晶区扩大，二次枝晶间距减小，晶界网状碳化物的分布改善。

表4 2种试验钢显微硬度 (HV10) 测试
Table 4 Microhardness (HV10) testing of two experimental steels

钢种	测试1	测试2	测试3	平均值
1号试验钢	224	222	218	221
2号试验钢	238	237	239	238

3 结论

(1) 高锰钢中添加混合稀土La-Ce后,对铸态组织有明显影响,使柱状晶区缩短,等轴晶区扩大,二次枝晶间距减小,同时细化晶界碳化物。

(2) 混合稀土La-Ce能够有效改善铸造高锰钢中夹杂物的形态与分布,减小在外力作用下夹杂物棱角处引起的应力集中现象,大大降低了非金属夹杂对高

锰钢的有害作用。

(3) 加入混合稀土改善了铸态高锰钢的冲击韧性及显微硬度,0℃、-20℃、-40℃试验条件下,添加稀土高锰钢的横向冲击功分别提升32.3%、67.5%、170.0%,其中低温韧性提升更加显著;显微硬度HV10由221提升至238。

参考文献:

- [1] 廖畅,李卫,刘晋珩,等.钨对高锰钢显微组织和冲击韧性的影响[J].铸造,2011,60(4):390-392.
- [2] 魏世忠,徐流杰.钢铁耐磨材料研究进展[J].金属学报,2020,56(4):523-538.
- [3] 刘燕平,杨清,朱福生,等.钇稀土复合多元合金变质包芯线在高锰钢中的应用研究[J].铸造,2021,70(3):361-368.
- [4] 傅排先,康秀红,夏立军,等.微合金化对厚断面高锰钢铸件中夹杂物形成的影响[J].铸造,2010,59(12):1337-1340.
- [5] 黄宇,成国光,谢有.稀土Ce对钎具钢中夹杂物的改质机理研究[J].金属学报,2018,54(9):1253-1261.
- [6] 靳晓艳,计云萍,侯敬超,等.稀土对20MnCrNi2Mo耐磨铸钢组织及力学性能的影响[J].铸造,2015,64(4):303-306.
- [7] 杨晓红,吴鹏飞,吴铖川,等.特殊钢中稀土变质夹杂物行为研究[J].中国稀土学报,2010,28(5):612-618.
- [8] 李根,陆民刚,兰鹏,等.稀土Ce改善钢铸态组织与均质性的研究进展[J].钢铁研究学报,2018,30(2):79-90.
- [9] 郑开宏,赵四勇,林怀涛,等.稀土元素在高锰钢中的作用[J].热加工工艺,2002(1):49-50.
- [10] 霍文霞,任慧平,金自力,等.不同稀土加入量对高锰钢组织及力学性能的影响[J].热加工工艺,2012,41(7):15-17.
- [11] 王龙妹.稀土元素在新一代高强韧钢中的作用和应用前景[J].中国稀土学报,2004(1):48-54.
- [12] 计云萍,刘宗昌,王海燕,等.钢中固溶稀土对过冷奥氏体转变的影响[J].热加工工艺,2015,44(24):113-115.
- [13] 林勤,叶文.钢中稀土固溶规律及作用研究[J].中国稀土学报,1989,7(2):54-58.
- [14] 胡汉起,钟雪友,力航.铈对高锰钢奥氏体胞晶稳定性及锰的枝晶偏析的影响[J].北京钢铁学院学报,1983,11(1):64-84.
- [15] 刘香军.稀土Ce在钢中的赋存状态及对钢力学性能和腐蚀性能的影响机理研究[D].包头:内蒙古科技大学,2021.
- [16] 李豪.微量Ce对EH36船板钢夹杂物、组织和耐腐蚀性能的影响[D].太原:太原理工大学,2017.

Effect of Mixed Rare Earth La, Ce on the Microstructure and Inclusion Modification of Cast High Manganese Steel

SHI Shuai^{1,2}, ZHAO Yan-qing^{1,2}, GAO Yun-zhe^{1,2}, WANG Jiao-jiao^{1,2}, WU Xiao-long^{1,2}, GONG Jun-jie^{1,2}, ZHAO Lin-lin^{1,2}, GUO Rui-hua^{1,2}, ZHAO Nan^{1,2}

(1. Material Technology Research Institute of HBIS Group, Shijiazhuang 050023, Hebei, China; 2. Hebei HBIS Material Technology Research Institute Co., Ltd., Shijiazhuang 050023, Hebei, China)

Abstract:

The effect of La-Ce mixed rare earth elements on the microstructure, inclusions, and mechanical properties of cast high manganese steel was studied by using trace rare earth La-Ce microalloyed high manganese cast steel for modification treatment, and detection methods such as metallographic microscope, scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer, impact testing machine, and microhardness tester. The results show that a trace amount of rare earth La-Ce shortens the columnar crystal zone, expands the equiaxed crystal zone, reduces the secondary dendrite spacing, and refines the grain boundary carbides in the as-cast structure of high manganese steel. At the same time, the inclusions in the steel undergo denaturation, transforming from polygonal TiN, Al₂O₃, and MnS composite inclusions into ellipsoidal or spherical rare earth containing composite inclusions. Rare earth La-Ce improves the impact toughness and microhardness of as cast high manganese steel. The transverse impact energy increases by 32.3%, 67.5%, and 170.0% respectively at 0℃, -20℃, and -40℃ test temperatures, and the low-temperature toughness improvement is more significant. The microhardness HV10 has been increased from 221 to 238.

Key words:

high manganese steel; rare earth; inclusions; impact energy