稀土 La+Ce 对含 Nb 结构钢强度及韧性的影响

武利平^{1,2},张江山¹,智建国³,刘青¹,宿成²,王少炳²,邹雷雷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. 内蒙古包头钢铁(集团)总工室,内蒙古 包头 014010)

摘 要:为了探索稀土元素在钢中的作用机理,分别研究混合稀土(La+Ce)加入量:36、44、51 μg/g 与空白试样对含 Nb 结构钢强度及韧性的影响规律。通过拉伸试验、低温冲击试验以及 SEM 和 EDS 对材料性能和显微结构进行分析。结 果表明:在 Fe-0.07%C-0.025%Nb-x%(La+Ce)成分(质量分数)体系下,降 Nb 而添加适量混合 La+Ce 稀土化合物,随着 La+Ce 含量增加,断裂过程韧窝增大且逐渐加深,含 Nb 结构钢的屈服强度和抗拉强度呈增大趋势,且延伸率随着稀土含量和强度的增加未呈现大幅度下降趋势。说明混合 La+Ce 稀土化合物可以替代贵金属 Nb 元素来提升产品的强度指标。对于低温冲击试验,由断口形貌和 4 种成分钢带试样吸收冲击能量对比得出,在含 Nb 结构钢中,混合 La+Ce 稀土加入量为 36 μg/g 时,变质钢中的夹杂物形成有效的 LaCeO₂S 析出粒子阻碍断裂过程裂纹扩展,-40 和-60 ℃的低温冲击韧性最优。

关键词:混合稀土元素;结构钢;强度;韧性

中图法分类号: TG142.33 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2020)08	3-2800-07
---	-----------

含 Nb 结构钢因其具有优良的韧性、强度和焊接 性能广泛地应用在汽车、工程机械、船舶、焊接钢管、 长材等领域^[1-3]。特别进入 21 世纪,市场逐渐对高强 度、高韧性^[4]和产品的减量化发展提出了较高的要求。 因此,结构钢应具备承受大型建筑、船舶等在服役阶 段脆性破坏和抗震强度的能力^[5]。目前,含 Nb 结构钢 常与钒、钛等合金元素相互作用,实现微合金强化机 制来确保产品的强度及韧性。但对于稀土元素在结构 钢中的强化机理研究仍处于试验阶段,还未形成系统 理论支撑依据。

稀土元素作为一系列廉价的微合金元素,其化学活 性很强,极易形成碳化物、氯化物、氢化物等稀土类化 合物,在钢中起净化钢液、变质夹杂物和微合金化作 用,可以有效地提高钢的强度及韧性^[6],尤其微量稀土 元素加入低合金钢中可以改善钢的多种性能^[7,8]。同时 稀土元素在我国储量丰富,近年来关于其对钢铁材料强 度及韧性影响有大量研究。其中,王海燕等^[9]研究指出 稀土元素与铌的活度相互作用系数为负值,即微合金钢 中加入稀土元素,改变了铌在钢中的溶度积,彼此降低 活度,增加溶解度,提高铌的析出强化作用;瞿伟等^[10] 研究得出痕量稀土镧增加了低合金高强钢中的大角度 晶界、增加了钢中残余奥氏体量、细化了第二相粒子, 阻碍了裂纹扩展,提高了冲击韧性; 王龙妹等^[11]研究 表明加入适量的稀土元素可完全取代 MnS 夹杂, 形成 均匀细小球形和纺锤状夹杂,有效提高产品的冲击韧 性;严春莲等^[12]研究得出稀土与残余元素作用形成化 合物,减少了晶界偏聚,细化了奥氏体组织,提高了 34CrNi3Mo钢的冲击韧性;朱健等^[13]总结近年稀土研 究结果得出稀土 Ce 促进模具钢焊接热影响区的低温 脆性转变温度由-22 ℃降低到-80 ℃; Xin 等^[14]研究稀 土 Ce 对含砷 C-Mn 钢热塑性的作用机理得出,加入 0.027%~0.035% Ce 可消除有害元素砷对热塑性的影 响,进一步提升 C-Mn 钢的热塑性。这些研究说明单一 稀土元素在各类钢铁材料中可以有效改善材料的机械 性能,而混合稀土元素对钢铁材料性能影响研究处于探 索阶段,其中,肖寄光等^[15]研究了加入复合稀土元素 (Ce、Y)的船板钢,在低温服役条件下,适量复合稀 土元素(Ce、Y)会提高钢板的低温冲击功; 若超过这 一数值(Re 含量为 0.022%),低温冲击功与前者相比 明显降低。因此,进一步研究2种及以上稀土元素对钢 铁材料性能的作用机理是非常必要的。

本工作则主要研究不同含量混合 La+Ce 稀土化合物的加入量对含 Nb 结构钢强度与韧性的影响,同时 探索稀土元素替代贵金属 Nb 元素的可行性,进而为

收稿日期: 2019-08-14

基金项目:内蒙古自治区人才开发基金;中央高校基本科研业务费(FRF-GF-18-007B)

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

稀土钢的研究提供理论指导。

1 实 验

采用降低铌、添加 3 种不同含量混合 La+Ce 稀土 化合物的设计理念。同时,为精准稀土元素收得率, 冶炼时钢水 S 和 O 控制在极低含量,保证钢水具备较 高的洁净度。本实验钢冶炼时要求转炉终点 ω(C)> 0.04%,目标钢水 ω(S)≤0.002%,钢液真空循环脱气 法(RH)精炼后期加入稀土合金,经过环流-复压-软吹 操作供连铸进行浇铸。连铸坯在 1210 ℃温度条件下控 制均热在 30~35 min 之间,精轧入口温度(FET)≤1030 ℃,精轧出口温度(FDT)≤850 ℃,层流冷却后卷取温 度(CT)在 550~570 ℃,生产厚度规格为 14.0 mm 的热 轧钢带,2、3、4 号试样目标添加混合 La+Ce 稀土化 合物分别为 30~40 μg/g、40~50 μg/g 和 50~60 μg/g, 采用型号为 XRF-1800 荧光光谱仪测得成品试样实际 化学元素含量如表 1 所示。

将上述 4 种不同成分的试样依据拉伸试样标准和 冲击试样标准进行制样,具体为:分别在沿钢带轧制 方向(lengthways,简称 L)和垂直于轧制方向 (transverse,简称 T)取样,拉伸试样的尺寸:50 mm (标距)×25 mm(宽),采用型号为Z 600 的万能试 验机在室温下进行拉伸试验;冲击试样的尺寸 10 mm×10 mm×55 mm,V 型断口,采用型号为 ZBC 2752-C 摆锤式冲击试验机分别在-40和-60 ℃进行冲 击试验。将拉伸断口试样和冲击断口试样经超声波清 理后,采用 LEO 50HV 型扫描电镜观察拉伸断口和冲 击断口形貌特征,由韧窝的微观形貌判断混合 La+Ce 稀土化合物对含 Nb 结构钢断裂的影响机理。

2 结果与分析

2.1 拉伸实验结果分析

将表1中4种不同元素组成的含Nb结构钢沿垂直 于钢带方向(T)和沿钢带轧制方向(L)试验得出屈 服强度(*R*_{eL})、抗拉强度(*R*_m)和延伸率(*A*₅₀)随混 合 La+Ce 稀土化合物含量变化的趋势线如图1、图2 所示。由图中屈服强度、抗拉强度和延伸率的曲线变 化规律可以看出,采用降Nb 而添加适量混合La+Ce

表 1 试验材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of the samples ($\omega/\%$)								
Sample	С	Si	Mn	Alt	Nb	Ce	La	Fe
1	0.07	0.03	1.44	0.032	0.030	0	0	Bal.
2	0.07	0.02	1.50	0.035	0.025	0.0024	0.0012	Bal.
3	0.07	0.03	1.48	0.038	0.024	0.0032	0.0012	Bal.
4	0.07	0.02	1.49	0.040	0.024	0.0037	0.0014	Bal.







稀土化合物可以补偿减少 Nb 而损失的强度。如图 1 和图 2 所示,钢带屈服强度和抗拉强度随着混合稀土 化合物含量的增加略呈现缓慢递增趋势,横向(T) 强度的增加趋势较纵向(L)更为明显,延伸率随着 稀土含量增加、强度的提升而未出现大幅度下降趋势, 且由图 2 横向延伸率变化规律判断,随着复合稀土含 量的增加,延伸率有上升趋势。

综上所述,添加混合 La+Ce 稀土化合物代替贵金 属 Nb 元素,既保证了结构钢强度及韧性指标,又证 明了添加适量廉价稀土元素可以替代一定量的 Nb 合 金,降低了原料成本,提升含 Nb 结构钢的经济效益。

2.2 拉伸断口形貌

对比横向和纵向不同混合稀土含量的 SEM 断口 形貌如图 3、图 4 所示。可以看出,图 3 断口形貌呈 韧窝状,为微孔束集型断裂,是韧性断裂典型形貌, 随着混合 La+Ce 稀土化合物含量提升,韧窝数量和深 度逐渐增加,塑性变形消耗能量增加,说明稀土元素 增加断裂变形阻力。



图 3 不同 La+Ce 含量结构钢的横向断口形貌

Fig.3 Transverse fracture morphologies of structural steel with different La+Ce contents: (a) $36 \mu g/g$, (b) $44 \mu g/g$, and (c) $51 \mu g/g$



图 4 不同 La+Ce 含量结构钢的纵向断口形貌

Fig.4 Lengthways fracture morphologies of structural steel with different La+Ce contents: (a) 36 µg/g, (b) 44 µg/g, and (c) 51 µg/g

在图 4 纵向拉伸断口形貌中,图 4a 断口中出现了 解理台阶,但随着混合 La+Ce 稀土化合物含量的增加, 图 4b 和 4c 中解理台阶消失,断口均由不同形貌的韧 窝组成,当混合 La+Ce 稀土化合物含量为 51 μg/g 时, 断口形貌出现明显的微孔束集型韧窝。

相同条件下,若韧窝大且深,则在拉伸应力-应变 过程中塑性变形越大,裂纹扩展至断裂消耗的塑性变 形能量越多^[10],说明混合 La+Ce 稀土化合物含量越 多,在拉伸试验过程中阻碍塑性变形及裂纹扩展的能 力越强,即热轧钢带的屈服强度和抗拉强度越高。

2.3 冲击结果分析

对表 1 中 4 种不同稀土含量的含 Nb 结构钢,分 别在钢带横向和纵向取冲击试样,检验其在-40 和-60 ℃温度环境下的冲击韧性,试验结果如图 5 所示。由 图 5 中可以看出,采用降 Nb 添加不同含量混合 La+Ce 稀土化合物时,在-40 ℃冲击试验,横向吸收冲击功 与空白试样(0% RE)相比,冲击功呈先增加后降低 再升高的趋势,当 La+Ce 稀土添加量为 36 µg/g 时, 吸收的冲击功出现最高点,即产品断裂消耗的冲击能 量最多;纵向吸收冲击功与空白试样相比,冲击功呈 先增加后降低的趋势,基本当混合 La+Ce 稀土添加量 为 36 µg/g 时断裂过程吸收的冲击功达到最高点,但横 向冲击功的变化规律相比纵向的更明显。进一步在-60 ℃冲击试验时,横向冲击功呈先增加后降低再升高的 趋势,同在 La+Ce 稀土添加量为 36 µg/g 时,吸收的 冲击功出现最高点,断裂消耗的冲击功最多,但在-60 ℃冲击试验时,纵向试样在断裂过程中吸收冲击功与 空白试样相比,无明显规律。主要是由于采用铝脱氧 时,钢中 MnS 夹杂对钢的横向塑韧性危害最大,未加 入稀土元素时,钢中主要存在条状 MnS 和串状 Al₂O₃ 夹杂,当加入稀土时,钢中夹杂物转变为难变形的稀 土型硫氧夹杂物,横向冲击韧性增加^[8],即采用降低 Nb 而添加适量混合 La+Ce 稀土化合物可以提升结构 钢的低温冲击韧性。

分别采用 SEM 观察不同 La+Ce 含量在-40 和-60 ℃下横向断口形貌,如图 6、图 7 所示。由图 6 看出, 未加稀土的结构钢断口形貌主要由韧窝组成,韧窝中 出现球状夹杂物,EDS 对夹杂物分析如图 8 所示,可 以确定为 Al₂O₃夹杂;从图 6b 断口形貌可以看出,添 加 36 μg/g 的混合 La+Ce,韧窝断口处有近似椭圆状颗



图 5 不同 La+Ce 含量结构钢的冲击功变化规律

Fig.5 Impact energy of structural steel with different La+Ce contents at -40 °C (a, b) and -60 °C (c, d): (a, c) transverse and (b, d) lengthways



图 6 -40 ℃不同 La+Ce 含量结构钢的横向冲击断口形貌

Fig.6 Transverse impact fracture morphologies of structural steel with different La+Ce contents at -40 °C: (a) 0 µg/g, (b) 36 µg/g, (c) 44 µg/g, and (d) 51 µg/g

粒物质,通过 EDS 分析 (如图 9 所示),可以确定为 LaCeO₂S,该析出物有效地阻碍断裂过程的裂纹扩展;

从图 6c 可以看出断口出现微小的河流状解理台阶,说明该成分下添加 44 μg/g 的混合 La+Ce 稀土化合物,



图 7 -60 ℃不同 La+Ce 含量结构钢的横向冲击断口形貌

Fig.7 Transverse impact fracture morphologies of structural steel with different La+Ce contents at -60 °C: (a) 0 μg/g, (b) 36 μg/g,
(c) 44 μg/g, and (d) 51 μg/g



图 8 未添加稀土元素的结构钢断口形貌及 EDS 分析

Fig.8 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of structural steel without addition of rare earth



图 9 添加 36 µg/g La+Ce 的结构钢断口形貌及 EDS 分析 Fig.9 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of structural steel with 36 µg/g La+Ce

未能改善钢带的冲击韧性;从图 6d 可以看出,断口形 貌主要由韧窝组成,但韧窝比较小且深度较浅,说明 继续增加混合 La+Ce 不利于提升产品低温冲击韧性。 由不同稀土 La+Ce 含量冲击功变化规律和冲击断口形 貌特征得出,采用添加适量的复合 La+Ce 稀土化合物, 在含 Nb 结构钢中可以起净化钢液、细化晶粒、改善 夹杂物分布的作用^[16-19],更能起到提升产品低温冲击 韧性的效果。

从图 7 中也可以看出,在-60 ℃冲击试验时,未 添加稀土 La+Ce 的断口形貌(图 7a)发生了明显的脆 性断裂,其断口形貌主要由解理面组成,而当混合稀 土添加量为 36 µg/g 时(图 7b),其形貌主要由韧窝组 成,未因冲击试验温度的降低发生韧-脆断裂的转变, 由图 7c,7d 断口形貌可以看出随着冲击试验温度的降 低和稀土 La+Ce 含量的增加,断口形貌中出现了解理 面,表明随着混合 La+Ce 稀土含量的增加,过量混合 La+Ce 稀土未起到阻碍裂纹扩展效果,甚至添加过量 稀土元素会恶化含 Nb 结构钢低温冲击韧性,这主要 由于过量稀土元素会使原奥氏体晶界受到污染,导致稀 土夹杂物数量增加,降低材料的低温冲击韧性^[20],而 适量的混合 La+Ce 稀土化合物可以减少 S 和 P 有害夹 杂物在晶界偏聚,净化晶界而提高产品冲击韧性^[21,22]。

稀土元素加入会形成熔点较高的稀土硫氧化物, 适量稀土元素充分结合了钢铁材料中的S和O,形成 大小及数量最佳的固体颗粒,进而作为第二相析出物 均匀弥散分布在基体中,提高裂纹延伸的能量,阻碍 了裂纹扩展。第二相稀土硫化物或者稀土硫氧化物颗 粒的体积分数、尺寸和夹杂物间距对钢铁材料的冲击 韧性影响较为显著,添加适量稀土元素,可以起到改 善夹杂物间距的作用,提升产品的韧性指标;而添加 过量的稀土元素,形成了体积较大、数量较多的体心 立方形夹杂物,破坏钢铁材料的韧性^[23]。从本实验含 Nb 结构钢的低温冲击实验结果发现,适量混合 La+Ce 稀土化合物可以显著提高其低温冲击韧性。

3 结 论

1)随着混合 La+Ce 稀土化合物含量的增加,在发 生应力-应变过程中,断裂过程韧窝增大且逐渐加深, 裂纹形核、扩展消耗变形能量越多,产品的屈服强度 和抗拉强度随 La+Ce 稀土化合物含量的增加有增大趋势,且延伸率未呈现大幅下降现象。

2) 当混合 La+Ce 稀土化合物含量为 36 μg/g 时, 变质夹杂物形成 LaCeO₂S 颗粒物质阻碍断裂过程的裂 纹扩展, -40 和-60 ℃时, 产品横向和纵向的低温冲击 韧性最好。 3) 在含 Nb 结构钢中,添加适量的混合 La+Ce 稀 土化合物可以替代一定量的 Nb 元素,在含 Nb 结构钢 中起到强韧化作用。

参考文献 References

- Wang Houxin(王厚昕), Guo Aimin(郭爱民), Fu Junyan(付後 岩). World Metals(世界金属导报)[N], 2014(B08)
- [2] Ma Yuntin(马云亭), Ye Jianjun(叶建军). Wide and Heavy Plate(宽厚板)[J], 2002, 8(3): 18
- [3] Xue Zude(薛祖德), Chen Jinwen(陈进文), Lin Donghua(林冬 华). Marine Technology(造船技术)[J], 2002(6): 15
- [4] Wang Yongqiang(王永强), Zhu Guohui(朱国辉), Chen Qiwei (陈其伟) et al. Materials Review(材料导报)[J], 2018, 32(10): 3414
- [5] Hou Huoran(侯豁然), Wang Weizhe(王伟哲), Wang Houxin (王厚昕). Rare Earth Metallic Materials Niobium Microalloyed High Performance Structural Steel(稀土金属材料铌 微合金化高性能结构钢)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 3
- [6] Ma Jie(马杰), Liu Fang(刘芳). Iron and Steel Research(钢铁研究)[J], 2009, 37(3): 54
- [7] Tang Dingxiang(唐定骧), Liu Yujiu(刘余九), Zhang Hongjie (张洪杰). Rare Earth Metallic Materials(稀土金属材料)[M].
 Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 21
- [8] Wang Longmei(王龙妹). Application of Rare Earth in Low Alloy and Alloy Steel(稀土在低合金及合金钢中的应用)[M].
 Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016: 1
- [9] Wang Haiyan(王海燕). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017
- [10] 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
- [11] Wang Longmei(王龙妹), Du Ting(杜 挺), Lu Xianli(卢先利) et al. Chinese Rare Earths(稀土)[J], 2001, 22(4): 37
- [12] Yan Chunlian(严春莲), Wang Fuming(王福明), Wei Lijuan (魏利娟) et al. Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报)[J], 2004, 26(3): 277
- [13] Zhu Jian(朱 健), Huang Haiyou(黄海友), Xie Jianxin(谢建新). Iron and Steel Research(钢铁研究)[J], 2017, 29(7): 513
- [14] Xin Wenbin, Zhang Jing, Luo Guoping et al. Metallurgical Research & Technology[J], 2018, 115(419): 1
- [15] 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
- [16] Xiong Lu(熊路). Thesis for Doctorate(博士论文)[D].Chongqing: Chongqing University, 2017

- [17] Hamidzadeh M A, Meratian M, Saatchi A. *Materials Science* & Engineering A[J], 2013, 571: 193
- [18] Zhang Fang(张芳), Yang Jichun(杨吉春), Liu Yahui(刘亚辉). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报)[J], 2008, 26(6): 738
- [19] Chen Donghuo(陈冬火), Lin Qin(林 勤), Guo Feng(郭 锋) et al. Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报)[J], 2004, 26(6): 600
- [20] Lin Qin(林 勤), Ye Wen(叶 文), Chen Ning(陈 宁) et al.

Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报)[J], 1997, 15(3): 228

- [21] Lin Qin(林 勤), Guo Feng(郭 锋), Zhu Xingyuan(朱兴元). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报)[J], 2006, 24(6): 729
- [22] Wang Longmei, Lin Qin, Ji Jingwen et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2006, 408-412: 384
- [23] Garrison W M, Maloney J L. Materials Science & Engineering A[J], 2005, 403(1-2): 299

Effect of Lanthanum and Cerium on the Strength and Toughness of Niobium-Alloyed Structural Steels

Wu Liping^{1,2}, Zhang Jiangshan¹, Zhi Jianguo³, Liu Qing¹, Su Cheng², Wang Shaobing², Zou Leilei¹

(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. Chief Engineer Office, Baotou Iron and Steel Co., Baotou 014010, China)

Abstract: In order to explore the effect of rare earth (RE) element on the strength and toughness of steel, Nb-alloyed steel doped with different contents of mixed La+Ce elements, $36 \ \mu g/g$, $44 \ \mu g/g$, $51 \ \mu g/g$ and reference sample (no RE) were investigated. The mechanical properties and microstructure of the materials were analyzed by tensile test, low temperature impact test and SEM observation coupled with EDS. The results indicate that the reduction of Nb and the increase of the La+Ce influence the mechanical properties of Fe-0.07%C-0.025%Nb-x% (La+Ce) component system. With the increase of RE, dimples are enlarged and deepened, and the yield strength and tensile strength of Nb-alloyed structural steels are increased. Meanwhile, the elongation does not show a significant reduction with the increase of RE content. These results demonstrate that the mixed La+Ce rare earth compound is promising to replace the Nb element to improve the mechanical properties of the product. The comparison of fracture morphology and absorbed impact energy of different kinds of hot rolled steel belt shows that the low-temperature impact toughness maximizes at -40 and -60 °C when the content of La+Ce compounds is $36 \ \mu g/g$, due to the fact that inclusions are modified to form precipitated LaCeO₂S particles which delays the crack growth. **Key words:** mixed rare earth; structural steel; strength; toughness

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