

· 组织和性能 ·

稀土对 42CrMoTiB 钢夹杂物和力学性能的影响

斯庭智

(安徽工业大学材料科学与工程学院, 马鞍山 243002)

摘要 试验 42CrMoTiB 钢和稀土微合金化 42CrMoTiBRE 钢 (/% : 0.41 ~ 0.43C, 0.36 ~ 0.38Si, 0.59 ~ 0.72Mn, 0.018 ~ 0.020P, 0.005 ~ 0.010S, 1.08 ~ 1.13Cr, 0.16 ~ 0.19Mo, 0.06 ~ 0.08Ti, 0.003 ~ 0.004B, 0 ~ 0.020Ce 或 Sm, 0.0013 ~ 0.0015 T [O]) 由 150 kg 真空感应炉冶炼, 浇铸成平均断面尺寸 165 mm × 165 mm 的钢锭, 锻成 120 mm × 120 mm 钢坯。研究了 Ce 或 Sm 对 42CrMoTiB 钢锻坯夹杂物和力学性能的影响。结果表明, 与未加稀土 42CrMoTiB 钢相比, 加入 0.18RE 后 (钢中 RE 含量 0.019% ~ 0.020%) 42CrMoTiBRE 钢中的夹杂物含量大幅降低, A 类、B 类和 D 类粗系夹杂级别分别由 0.5、2.0 和 0.5 降低至 0、0 ~ 0.5 和 0, 细系夹杂分别由 0.5、1.5 和 2.0 降低至 0、1.0 和 1.0。加入 RE 改变了钢中夹杂物形貌, 形成球形稀土硫化物; 加稀土明显提高钢的塑性和韧性, 与 42CrMoTiB 钢相比 42CrMoTiBCE 钢横向断面收缩率 (Z) 和夏比冲击功 (A_{KV}) 分别由 22% 和 17 J/cm² 提高至 30% 和 28 J/cm²。

关键词 42CrMoTiB 钢 稀土 夹杂物 力学性能

Effect of RE on Inclusions and Mechanical Properties of Steel 42CrMoTiB

Si Tingzhi

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002)

Abstract The test steel 42CrMoTiB and RE microalloying steels 42CrMoTiBRE (/% : 0.41 ~ 0.43C, 0.36 ~ 0.38Si, 0.59 ~ 0.72Mn, 0.018 ~ 0.020P, 0.005 ~ 0.010S, 1.08 ~ 1.13Cr, 0.16 ~ 0.19Mo, 0.06 ~ 0.08Ti, 0.003 ~ 0.004B, 0 ~ 0.020Ce or Sm, 0.0013 ~ 0.0015 T [O]) are melted by an 150 kg vacuum induction furnace, casting average cross section 165 mm × 165 mm ingot then forged to 120 mm × 120 mm billet. The effect of Ce or Sm on inclusions and mechanical properties of steel 42CrMoTiB forged billet is studied. Results show that as compared with non-adding RE steel 42CrMoTiB, the inclusion amount in steel 42CrMoTiBRE with adding 0.18RE (RE content in steel- 0.019% ~ 0.020%) decreases obviously, the inclusion rating units of heavy series A, B and D respectively decrease from 0.5, 2.0 and 0.5 to 0, 0 ~ 0.5 and 0, and that of thin series respectively decrease from 0.5, 1.5 and 2.0 to 0, 1.0 and 1.0; The morphology of inclusions in steel is modified by adding RE to form spherical RE oxysulfide; and the plasticity and toughness of steel markedly increase by adding RE, as compared with non-adding RE steel 42CrMoTiB the transverse reduction of area (Z) and Charpy V-notch impact energy of steel 42CrMoTiBCE increase respectively from 22% and 17 J/cm² to 30% and 28 J/cm².

Material Index Steel 42CrMoTiB, RE, Inclusion, Mechanical Properties

42CrMo 钢具有较高的强度和硬度, 无明显的回火脆性。因此其不但是一些重要轴和连接件, 还广泛应用于大、中型塑料模具和折弯模具的制造。折弯模具不但要求材料具有高强度、硬度, 而且要求材料具有良好的韧性以提高模具的抗冲击能力和使用寿命。前期成功开发了多元微合金化的 42CrMoTiB 折弯模具钢, 该钢的强度和冲击韧性较 42CrMo 钢分别提高 15% 和 40%^[1]。然而, 在目前的强硬度级别下客户对模具抗冲击和使用寿命的要求越加苛刻, 在此背景下开发高强高韧的折弯模具钢尤为重要。

稀土元素活性极高, 与 O、S 有很强的亲和力, 脱氧能力比 Al、Mg、Ti 强, 与 Ca 相近^[2], 钢中加入稀土可以起到净化的作用。钢中的 O、S 等与加入

的稀土作用优先生成球状稀土硫化物或硫氧化物, 从而起到夹杂物变质的作用。稀土的净化和变质作用可以显著地提高钢材的韧塑性, 有利于提高钢的疲劳性能^[3]。因此, 近年来稀土微合金化钢得到了长足的发展^[4-6]。根据斯托克斯公式^[7], 在夹杂物尺寸一定时, 液态金属中金属夹杂物的上浮速度随夹杂物的重度的增加而降低, 从而造成残留在钢中的夹杂增多。在镧系稀土中 Ce (密度为 6.78 g/cm³) 和 Sm (密度为 7.54 g/cm³) 的重度相差较多, 这可能对钢中的夹杂物造成影响。为了进一步提高 42CrMoTiB 折弯模具钢的韧性, 本文重点研究了稀土 Ce 和 Sm 添加对钢中夹杂物特征及其组织性能的影响。

1 试验材料及方法

试验钢在150 kg真空感应炉中冶炼,每炉装入量控制在 (100 ± 1) kg。在冶炼的过程中真空感应炉的真空度为0.67 Pa,高温精炼温度为1600 ℃,熔化时间为60 min。冶炼时首先按42CrMoTiB折弯模具钢的熔炼方法加入合金元素。铝脱氧、钛铁进行合金化和固氮并加入硼铁。冶炼稀土微合金化42CrMoTiB钢时,在加入硼铁后,将由铝箔包好的单一稀土金属块瞬时从喂料口插入到钢液中,其中单一稀土金属加入量按100 kg钢水加入0.180 kg的Ce或Sm加入。每次加入合金元素后都要使用大功率搅拌2 min,试验钢最终浇注成小头横断面尺寸为140 mm×140 mm,大头横断面尺寸为190 mm×190 mm的锭坯。在加入单一稀土金属前实时测量钢液中的全氧含量(T[O]),钢坯上取样由ARL3460光谱仪进行化学成分分析。

钢坯首先经过锻造消除冶炼缺陷、细化组织和均匀成分。锻造工艺为:加热温度1150 ℃,始锻温度为1130 ℃,终锻温度大于850 ℃。钢坯被锻成横断面为120 mm×120 mm的锻坯,在锻坯的长度和宽度方向的1/3处截取试样,然后分别制成纵向金相试样、横向拉伸和夏比V型缺口标准试样。其中标准拉伸试样尺寸为: $\Phi 16$ mm×150 mm,标准夏比V型缺口试样尺寸(mm)为10×10×55。标准试样采用42CrMo钢折弯模具的热处理工艺进行热处理:860 ℃加热30 min后油冷淬火,油冷后立即于280 ℃下2 h回火。

用Olympus金相显微镜对热处理后试样的夹杂物进行观察和评级(评级标准为:GB/T10561-2005),对苦味酸和硝酸酒精腐蚀的试样分别进行晶粒度和显微组织观察。用Nova NanoSEM430高分辨扫描电子显微镜对夹杂物形貌和成分进行分析。用DSS-25T型电子万能材料试验机测量拉伸性能,用HR-150A型洛氏硬度计测量材料洛氏硬度,用ZBC-300型摆锤冲击试验机测量横向试样夏比冲击韧性 A_{KV} 。

2 试验结果和分析

2.1 化学成分和夹杂物分析

稀土Ce和Sm微合金化42CrMoTiB钢试样的化学成分如表1所示。由表1可知,42CrMoTiBCe和42CrMoTiBSm钢中剩余的Ce和Sm含量分别为0.019%和0.020%(质量分数)。根据钢中稀土加入量和钢中稀土剩余含量可知42CrMoTiBCe和42CrMoTiBSm钢的Ce和Sm的回收率大约都为11%。这说明大部分稀土以熔渣的形式被排出。

稀土钢中的P含量较42CrMoTiB钢的相比有所降低,稀土起到了一定的降低晶界偏聚元素含量的作用。而稀土钢中的S含量较42CrMoTiB钢的相比有明显降低,对应的Mn含量也相应降低。钢中的S主要以MnS夹杂的形式存在于钢基体中,钢中加入稀土后,在1550~1600 ℃温度下熔融钢液中的氧化铝、二氧化硅、硫化锰等夹杂物与稀土进行化学反应,生成密度小、熔点高的稀土化合物^[7]。稀土夹杂物的上浮速度远大于其它的夹杂物并大部分上浮进入渣中^[7,8],因此,稀土的加入降低了钢中的夹杂物形成元素的含量。

表2为稀土Ce和Sm微合金化42CrMoTiB钢纵向试样的夹杂物级别。由表2可知,稀土钢中的夹杂物含量大幅降低,这与化学成分检测的结果一致。图1为稀土Ce和Sm微合金化42CrMoTiB钢纵向试样中夹杂物形貌特征和相应的能谱图。图1(a)所示为42CrMoTiB钢的硫化物夹杂的形貌,其为长条状(A类);由能谱分析可知其主要为含Fe、Mn和Ti的复合硫化物。42CrMoTiB钢中除含有较多的氧化物夹杂(B类)外,还含有较多的D类夹杂物(图1b),由能谱图可知其为方形的TiN夹杂。42CrMoTiB钢中的Ti主要以细小的TiC和Ti(C,N)弥散分布在晶粒内部,起到细晶和弥散强化的作用^[1]。由图1(a,b)可知,42CrMoTiB钢中的Ti还以Ti的硫化物和氮化物夹杂的形式存在钢基体中。由于Ti的硫化物和氮化物夹杂脆性大并且带有尖角,这将大大降低TiC和Ti(C,N)细晶改善韧性的效果。

表1 试验42CrMoTiB、42CrMoTiBCe和42CrMoTiBSm钢的化学成分
Table 1 Analysis of test steel 42CrMoTiB, 42CrMoTiBCe and 42CrMoTiBSm

试样	化学成分/%										RE/%		T[O]/ 10 ⁻⁶
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Als	P	S	Ti	B	设计	剩余	
42CrMoTiB	0.41	0.36	0.72	1.10	0.19	0.042	0.020	0.010	0.08	0.004	0	0	13
42CrMoTiBCe	0.42	0.38	0.59	1.13	0.19	0.056	0.018	0.005	0.06	0.004	0.18	0.019	15
42CrMoTiBSm	0.43	0.36	0.62	1.08	0.16	0.015	0.018	0.006	0.06	0.003	0.18	0.020	13

表 2 42CrMoTiB, 42CrMoTiBCe 和 42CrMoTiBSm 钢锻造中的夹杂物级别

Table 2 Inclusion rating units of forged billet of steel 42CrMoTiB, 42CrMoTiBCe and 42CrMoTiBSm

试样	夹杂物类型(级别)							
	A		B		C		D	
	细	粗	细	粗	细	粗	细	粗
42CrMoTiB	1.0	0.5	1.5	2.0	0	0	2.0	0.5
42CrMoTiBCe	0	0	1.0	0	0	0	1.0	0
42CrMoTiBSm	0	0	1.0	0.5	0	0	1.0	0

图 1(c) 为 42CrMoTiBCe 钢纵向试样中 B 类夹杂物的形貌, 由能谱分析发现其为含稀土 Ce 的硫化物。这说明稀土的加入起到了良好的硫化物和氧化物的变质作用。稀土夹杂物的热力学分析表明, 它们的自由能负值依次为: $Ce_2O_3S > Ce_2O_3 > Ce_3S_4 > Ce_2S_3 > CeS^{[9]}$ 。由此可知, Ce 的加入优先形成球状的硫化物。夹杂物评级时未发现 A 类夹杂且 B 类夹杂明显减少(表 2), 这说明钢中加入稀土的含量已能很好起到变质夹杂物形貌和净化钢液的作用。长条状的硫化物和带有尖角的 Al_2O_3 脆性夹杂变质为球状的软质稀土硫化物将有利于塑性和韧性的提高。由表 2 还可以发现, 较 42CrMoTiBCe, 42CrMoTiBSm 钢中 B 类夹杂略有上升。根据斯托克斯公式, Sm 的重度比 Ce 的大, 其稀

土夹杂物上浮速度较慢, 因此 B 类夹杂略有上升, 总体来说其对夹杂物的含量和形貌影响不大。

稀土 Ce 和 Sm 微合金化 42CrMoTiBCe 和 42CrMoTiBSm 钢纵向试样中的 D 类夹杂大为减少(表 2)。图 1(d) 是 42CrMoTiBCe 钢纵向试样中 D 类夹杂物形貌和对应区域的能谱图。稀土硫化物共生于 TiN 夹杂的尖角或外边界处[(图 1d)中椭圆圈所示区域]。TiN 的熔点极高, 钢液冷却时其首先形核长大; 由于钢中稀土与 Ti 有较强的交互作用^[10], 稀土元素易于聚集在 TiN 周围, 稀土硫化物在 TiN 外边界处易形核长大。软质稀土硫化物降低了 TiN 夹杂所引起的应力集中, 这将有利于改善钢材的冲击韧性。研究^[10]发现在奥氏体温度区间稀土抑制细小 TiC 和 Ti(C, N) 的弥散析出, 此外稀土也促进了含 Ti 夹杂的上浮, 这些都造成稀土钢中 Ti 含量下降(表 1), 从而降低细晶和弥散强化的效果。

2.2 组织和力学性能分析

42CrMoTiBCe 和 42CrMoTiBSm 钢淬火回火试样的金相组织都为回火马氏体。其奥氏体晶粒度为 42CrMoTiB 钢- 8.5 级, 42CrMoTiBCe 钢- 8.0 级, 42CrMoTiBSm 钢- 8.0 级。稀土作为表面活性元素,

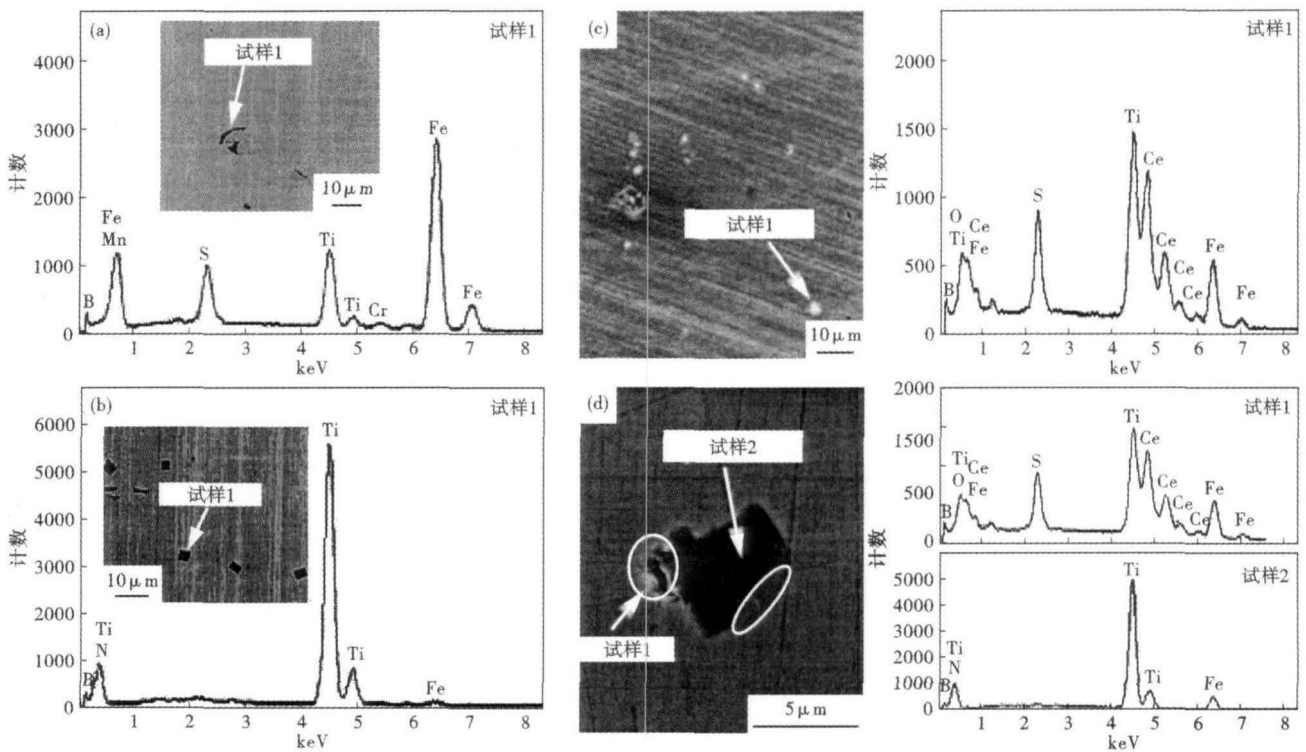


图 1 42CrMoTiB 钢硫化物(a)和 TiN(b)以及稀土 Ce 微合金化 42CrMoTiBCe 钢稀土氧硫化物(c)和 TiN(d)形貌和分析
Fig. 1 Morphology and energy spectrum analysis of inclusions in steel 42CrMoTiB: (a) sulfide and (b) TiN; rare earth Ce microalloying steel 42CrMoTiBCe: (c) oxysulfide and (d) TiN

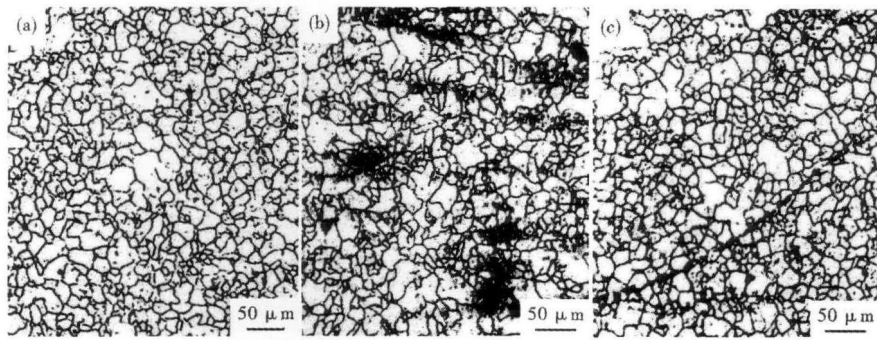


图2 (a)42CrMoTiB;(b)42CrMoTiBce和(c)42CrMoTiBSm钢的晶粒形貌

Fig. 2 Morphology of grain in steel 42CrMoTiB (a), 42CrMoTiBce (b) and 42CrMoTiBSm (c)

表3 42CrMoTiB、42CrMoTiBce和42CrMoTiBSm钢横向力学性能

Table 3 Transverse mechanical properties of steel 42CrMoTiB, 42CrMoTiBce and 42CrMoTiBSm

试样	R_r / MPa	R_m / MPa	A / %	Z / %	A_{KV} / ($J \cdot cm^{-2}$)	HRC
42CrMoTiB	1 680	1 900	6	22	17	52
42CrMoTiBce	1 630	1 840	8	30	28	50
42CrMoTiBSm	1 650	1 870	8	28	25	51

可以使表面张力降低,因此降低了临界形核功,使结晶核心增加,从而细化晶粒^[11]。然而,Ti、B微合金化42CrMoTiB钢的细晶粒主要得益于细小析出TiC和Ti(C,N)的细化晶粒作用。分析可得,稀土的加入减少了钢中的Ti含量并抑制Ti的碳化物和氮化物的析出,从而减弱了TiC和Ti(C,N)的细化晶粒作用。因此,42CrMoTiBce和42CrMoTiBSm钢中并未观察到晶粒的进一步细化,与42CrMoTiB钢相比稀土钢的奥氏体晶粒度反而略有下降。图2为42CrMoTiB、42CrMoTiBce和42CrMoTiBSm钢的晶粒形貌,其与评级结果基本一致。

由表3可知,与42CrMoTiB钢相比42CrMoTiBce和42CrMoTiBSm稀土钢的强度和硬度

略有降低。但强度仍大大高于折弯模具的要求。有意义的是,与42CrMoTiB钢相比稀土钢的塑韧性大幅提高。其中42CrMoTiBce钢的断后伸长率(A)、断后收缩率(Z)和夏比冲击韧性(A_{KV})分别为8%、30%和28 J/cm^2 ,较42CrMoTiB钢分别提高33.3%、36.3%和64.7%。稀土微合金化钢韧性的提高主要得益于以下原因:(1)稀土的

加入净化了钢中的S、P及其它有害元素的含量;(2)稀土的加入减少了夹杂物的含量;(3)稀土的加入变质了夹杂物的形貌,形成了球形软质的稀土硫氧化物,与TiN共生的稀土硫氧化物减轻了TiN夹杂对韧性的危害。

3 结论

(1)在同样的工艺条件下,与未加稀土的42CrMoTiB钢相比,加稀土Ce或Sm的42CrMoTiBRE钢的S、P含量和夹杂物级别有显著降低。

(2)稀土Ce或Sm的加入变质了夹杂物的形貌,形成了球形软质的稀土硫氧化物,稀土硫氧化物夹杂能与TiN夹杂共生。

(3)与未加稀土的42CrMoTiB钢相比,加稀土Ce或Sm的42CrMoTiBRE钢的塑性和韧性有显著提高,其中42CrMoTiBce钢的A、Z、 A_{KV} 分别由6%、22%和17 J/cm^2 提高至8%、30%和28 J/cm^2 。

安徽省马鞍山市2011年度市战略性新兴产业科技计划(2011-Z-09)。

参考文献

- [1] 斯庭智,吴宗双,高亚磊,等. Ti、B微合金化42CrMo钢组织与性能[J]. 金属热处理,2012,37(11):46-49.
- [2] Zhu X Y, Lin Q, Zeng J, et al. Role of Rare Earth in Low Sulphur Nb, Ti Bearing Steel[J]. Journal of Rare Earths,2003,21(1):81-84.
- [3] 刘承军,姜茂发,李春龙,等. 稀土对不同洁净度高碳钢力学性能的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版),2005,26(11):1078-1081.
- [4] 陈列,佐辉,苗红生,等. 3Cr2W8V热作模具钢的稀土合金化处理[J]. 特殊钢,2005,26(5):51-53.
- [5] 王晓丽,宋波,智建国,等. 稀土对V微合金重轨钢高温塑性的影响[J]. 特殊钢,2012,33(5):45-46.
- [6] 杨吉春,左立杰,赵丙新,等. 稀土对X70管线钢腐蚀行为的影响[J]. 特殊钢,2012,33(5):49-50.
- [7] 回春华,李廷举,金文中. 40CrMnSi多元低合金钢的稀土净化研究[J]. 铸造,2008,57(1):12-14.
- [8] 孙振岩,王荣,李凯. 不同稀土、硫含量重轨钢的组织性能[J]. 东北大学学报(自然科学版),2002,23(4):363-366.
- [9] 《热处理手册》编委会. 热处理手册[M]. 北京:机械工业出版社,1991:353-357.
- [10] 姜茂发,王荣,李春龙. 钢中稀土与铌、钒、钛等微合金元素的相互作用[J]. 稀土,2003,24(5):1-3.
- [11] 李锋,任慧平,刘宗昌,等. 稀土钨对纯净钢组织的影响[J]. 包头钢铁学院学报,2005,23(2):144-147.

斯庭智(1974-),男,博士,副教授,1998年合肥工业大学毕业,新型钢铁材料研究。

收稿日期:2012-12-12