

微量稀土 Ce 对 IF 钢高温力学性能的影响

杨吉春¹ 杨昌桥¹ 王少军²

(1 内蒙古科技大学材料与冶金学院,包头 014010;2 首钢京唐钢铁联合有限责任公司炼钢部,唐山 063000)

摘要 试验用无间隙原子钢-IF(成分:0.003 6~0.004 9C,0.005~0.007Si,0.11~0.12Mn,0.007P,0.005S,0.007~0.011Al,0.047~0.051Ti,0.003 ON,0~0.003 7Ce)由 10 kg 真空感应炉熔炼,锻成 30 mm×25 mm 方坯,终锻 950 ℃,空冷。通过 Gleeble-1500D 热模拟试验机对试验钢在 750~1 150 ℃进行应变速率 0.1 s⁻¹的拉伸试验,研究微量稀土 Ce 对该 IF 钢高温拉伸性能的影响。与不含 Ce 的 IF 钢相比,含 0.003 7% Ce 的 IF 钢的热塑性(Z 值)和热强性(R_m 值)有明显提高,但随温度提高,增加值减少;IF 钢和 IF-Ce 钢的高温断面收缩率、抗拉强度分别为 750 ℃:(IF)77.62%-110 MPa 和 (IF-Ce)88.65%-160 MPa;950 ℃:(IF)87.35%-85 MPa 和 (IF-Ce)92.88%-100 MPa;1 150 ℃:(IF)85.68%-55 MPa 和 (IF-Ce)90.62%-58 MPa。稀土元素改善钢的组织、细化晶粒、偏聚于晶界提高晶界强度是其提高 IF 钢热塑性和热强性的主要原因。

关键词 稀土元素 Ce IF 钢 高温力学性能 组织

Effect of Micro Rare Earth Element Ce on High Temperature Mechanical Properties of IF Steel

Yang Jichun¹, Yang Changqiao¹ and Wang Shaojun²

(1 School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010;
2 Steelmaking Department, Shougang Jingtang Iron and steel Co Ltd, Tangshan 063000)

Abstract The test interstitial-free steel IF (composition: 0.003 6~0.004 9C, 0.005~0.007Si, 0.11~0.12Mn, 0.007P, 0.005S, 0.007~0.011Al, 0.047~0.051Ti, 0.003 ON, 0~0.003 7Ce) is melted by a 10 kg vacuum induction furnace, and forged to 30 mm×25 mm billet, finishing forging at 950 ℃, air cooling. With using Gleeble-1500D thermal simulation testing machine the tensile test on the testing steel with strain rate 0.1 s⁻¹ at 750~1 150 ℃ has been carried out to study the effect of micro rare earth (RE) element Ce on high temperature tensile properties of the IF steel. As compared with IF steel non-containing Ce, the hot plasticity (reduction of area-Z value) and hot tensile strength (R_m value) of IF-Ce steel containing 0.003 7% Ce increase obviously, but with increasing temperature the increment decreases; the reduction of area and tensile strength at elevated temperature of IF steel and IF-Ce steel respectively are 77.62%-110 MPa for IF and 88.65%-160 MPa for IF-Ce at 750 ℃; 87.35%-85 MPa for IF and 92.88%-100 MPa for IF-Ce at 950 ℃; and 85.68%-55 MPa for IF and 90.62%-58 MPa for IF-Ce at 1 150 ℃. The main reasons to increase hot plasticity and hot tensile strength of IF steel by adding RE element are that the element Ce improves structure of steel, fines grain size, and segregates and clusters at grain boundary to increase the strength of grain boundary.

Material Index RE Element Ce, IF Steel, High Temperature Mechanical Properties, Structure

近年来,稀土在钢中的应用以及作用机制的研究都取得了显著的进步,稀土在钢中的作用可总结为净化作用、变质作用和微合金化作用等 3 方面^[1-7]。净化钢液和变质夹杂的作用已被实践广泛证实,然而随着二次精炼水平及纯净钢冶炼技术的提高,稀土在钢中的应用受到严峻的挑战,稀土在钢中的微合金化作用将成为稀土在钢中应用的主要研究方向。目前,国内外大量研究显示^[8-10],稀土元素能够明显地提高耐热合金钢的高温力学性能,试验研究大多以抗高温氧化性为主,对纯净钢高温拉伸性能的影响机制研究相对较少,试验以纯净钢为研究对象,最大化发挥稀土微合金化作用,以稀土对组织的变化为视角,探讨显微组织的变化对高温拉伸

性能的影响及作用机制。

1 试验材料及方法

试验用钢以商品 IF(全称 Interstitial-Free Steel,即无间隙原子钢)钢板为原料,采用型号 ZG-0.003A 型 10 kg 真空感应熔炼炉冶炼,单炉冶炼 7 kg 钢锭,添加微量稀土 Ce(纯度 99.98%)进行微合金处理,浇注成钢锭(模具尺寸 Φ40 mm×200 mm),试验钢化学成分见表 1,稀土 Ce 加入量为 0.016%。

钢锭加热到 1 200 ℃,保温 1 h,终锻温度维持在 950 ℃左右,用 400 kg 空气锤锻造成 30 mm×25 mm 方坯,锻后空冷,沿锻造方向制取拉伸试样,Φ10 mm×120 mm 圆柱体拉伸试样。试验在 Gleeble-1500D 型热模拟试验机上进行,试样以 20 ℃/s 的升

温速度加热到1 300 ℃,保温 5 min 后,再以 20 ℃/s 的冷却速度分别降至 1 150, 950, 750 ℃,保温 30 s,并在恒温下以 0.1 s⁻¹ 的应变速率对试样进行拉伸,拉断后空冷,采用 Quanta400 型扫描电镜对断口进行显微分析,在断口前端沿轴向剖开,截取变形区及未变形区制成金相试样,用 4% 硝酸酒精溶液显示组织,用 Axiovent25 型蔡司金相显微镜对变形前后的组织进行观察。

2 试验结果与分析

2.1 稀土对试验钢高温拉伸性能的影响

在 3 个脆性温度区中分别选取 3 个温度点

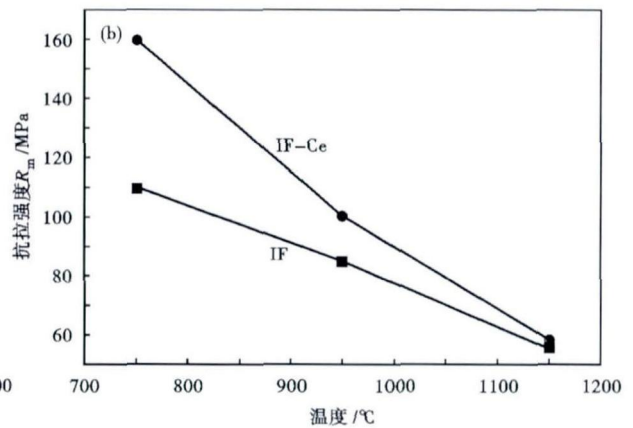
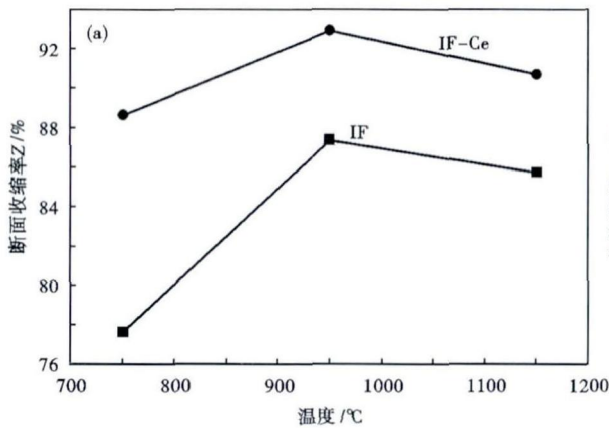


图 1 稀土元素 Ce 对试验 IF 钢高温拉伸性能的影响

Fig.1 Effect of RE element Ce on high temperature tensile properties of test IF steel

(750, 950, 1 150 ℃) 进行测试。表 2 为试验钢高温拉伸试验结果, I 区:在 750 ℃ 拉伸试样, 2[#] (IF-Ce) 钢的断面收缩率明显比 1[#] (IF) 钢高, 提高了 14%; II 区:随温度的升高到 950 ℃ 时, 二者的塑性都在增加, 1[#] 和 2[#] 钢的断面收缩率分别达到了 87.35%、92.88%, 2[#] 比 1[#] 钢增加了 6%; III 区:当温度升高到 1 150 ℃ 时, 二者的断面收缩率较 950 ℃ 时有所减小, 但大于 750 ℃ 时的断面收缩率, 2[#] 钢仍比 1[#] 钢高出 5%。综合分析可得, 添加稀土 Ce 的 2[#] 钢在 3 个温度区间里的热塑性均优于未添加稀土的 1[#] 钢, 且随着温度的升高, 稀土提高钢材的热塑性趋缓, 如图 1 所示。

试验钢的抗拉强度均随温度的升高而降低, 3 个测试温度点的试验结果显示, 2[#] 钢 (IF-Ce) 的抗拉强度均高于 1[#] 钢 (IF), 750 ℃ 时抗拉强度由 110 MPa 增加到 160 MPa, 增幅明显, 但随着温度的升高, 增幅减小, 在 1 150 ℃ 时, 二者的抗拉强度接近,

表 1 试验 IF 和 IF-Ce 钢化学成分 / %

Table 1 Analysis of test steel IF and IF-Ce / %

| 编号 | 钢种 | C | Si | Mn | P | S | Alt | N | Ti | Ce [*] |
|----------------|-------|---------|-------|------|-------|-------|-------|---------|-------|-----------------|
| 1 [#] | IF | 0.004 9 | 0.007 | 0.12 | 0.007 | 0.005 | 0.011 | 0.003 0 | 0.051 | 0 |
| 2 [#] | IF-Ce | 0.003 6 | 0.005 | 0.11 | 0.007 | 0.005 | 0.007 | 0.003 0 | 0.047 | 0.003 7 |

注: Ce^{*} - 钢中总 Ce 量。

表 2 试验 IF 和 IF-Ce 钢高温拉伸性能

Table 2 High temperature tensile properties of test IF and IF-Ce steel

| 编号 | 钢种 | 750 ℃ | | 950 ℃ | | 1 150 ℃ | |
|----------------|-------|-------|---------------------|-------|---------------------|---------|---------------------|
| | | Z/% | R _m /MPa | Z/% | R _m /MPa | Z/% | R _m /MPa |
| 1 [#] | IF | 77.62 | 110 | 87.35 | 85 | 85.68 | 55 |
| 2 [#] | IF-Ce | 88.65 | 160 | 92.88 | 100 | 90.62 | 58 |
| 增值 | | 11.03 | 50 | 5.53 | 15 | 4.94 | 3 |

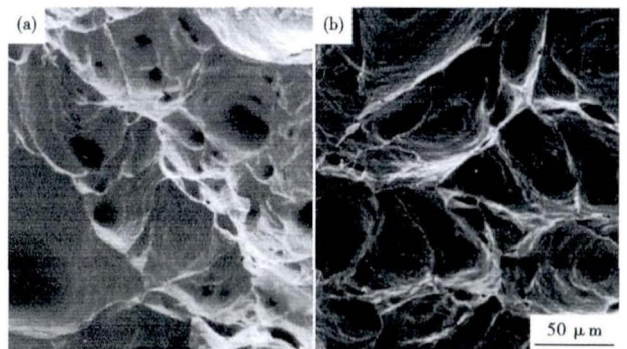


图 2 试验 IF 钢 (a) 和 IF-Ce 钢 (b) 950 ℃ 拉伸断口形貌

Fig.2 Morphology of tensile fracture of test IF steel (a) and IF-Ce steel (b) at 950 ℃

如图 1 所示。

2.2 稀土对断口显微组织的影响

图 2 为试验钢 950 ℃ 拉伸断口显微组织照片。试验钢种为 IF 钢, 具有极优异的深冲性能, 二者都为延性断裂, 1[#] 钢 (IF) 既存在数量少且浅的韧窝, 又

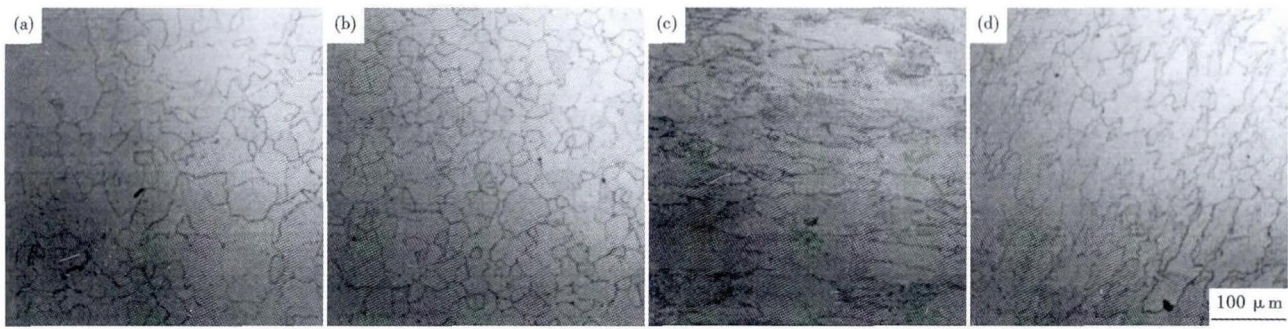


图3 950 °C拉伸试验的IF钢(a)(c)和IF-Ce钢(b)(d)未变形区(a)(b)和变形区(c)(d)的组织形貌

Fig.3 Morphology of structure of non-deformed region (a) (b) and deformed region (c) (d) of IF steel (a) (c) and IF-Ce steel (b) (d) tensile-tested at 950 °C

有深浅不一的空洞,且空洞分布不均匀,如图2(a)所示;添加稀土Ce的2[#]钢(IF-Ce),整体断口形貌更均匀,空洞现象得到缓解,韧窝分布也较均匀,高而锐的撕裂棱说明试样经历了大量的塑性变形,并且变形较均匀,如图2(b)所示。

图3分别为试验钢950 °C高温拉伸试样近断口未变形区及变形区的组织形貌,图3(a,b)分别为1[#]钢(IF)和2[#]钢(IF-Ce)未变形区的组织,可以看到,稀土Ce添加到钢中后,明显细化了钢基晶粒,晶粒分布也更均匀;图3(c,d)为1[#](IF)和2[#]钢(IF-Ce)变形区的形貌,经950 °C高温拉伸后,二者晶粒沿拉伸方向被拉长了,2[#]钢较1[#]钢晶粒均匀细小。

2.3 稀土对试验钢高温拉伸性能影响的机制分析

金属材料在高温变形时的裂纹多发生在晶界处^[11],稀土Ce添加到钢中后,细化了晶粒,则晶界面积相应增加,单位晶界面积上偏聚的杂质原子数量相应减少,有利于提高钢材的热塑性和高温强

度^[12-13]。稀土元素Ce的原子半径比Fe约大50%,固溶在基体中,产生很大的点阵畸变能,使系统能量升高,根据溶质原子平衡偏聚理论,其优先偏聚在晶界上^[14-16],把O、S、P等损害晶界强度的杂质元素推向晶内,净化了晶界,偏聚在晶界上的稀土,占据晶界上的畸变区和空位,降低基体原子的晶界扩散速率,阻碍扩散控制的晶界滑动,不易形成晶界裂纹,提高晶界强度,改善钢的热塑性、热强性。

3 结论

(1)在750~1150 °C,添加微量稀土Ce提高了IF钢的热塑性,热强性,使断面收缩率和抗拉强度分别平均提高了8.3%和22.7%。

(2)稀土元素Ce的添加明显细化了钢基显微组织,并改善了断口显微形貌,晶粒细化和晶界强化是稀土提高钢材热塑性、热强性的主要原因。

国家自然科学基金资助(51174114)

参考文献

- [1] 宗余森. 稀土在钢铁中的应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 1987.
- [2] 杜挺. 稀土元素在金属材料中的一些物理化学作用[J]. 金属学报, 1997, 33(1): 69-77.
- [3] 金泽洪. 稀土加入工艺对钢中稀土及硫分布的影响[J]. 特殊钢, 1999, 20(2): 40-42.
- [4] 张胜军, 宋波, 王碧燕, 等. 铁液中稀土(La、Ce、Y)或Al脱氧产物的尺寸和分布[J]. 钢铁研究学报, 2002, 14(4): 16-20.
- [5] 李亚波, 王福明, 朱宝晶. 稀土元素在铁素体不锈钢中的作用和应用前景[J]. 特殊钢, 2008, 29(3): 39-41.
- [6] 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, 22(1): 48-54.
- [7] 李春龙, 王云盛, 陈建军, 等. 稀土在BNbRE重轨钢中的作用机制[J]. 钢铁研究学报, 2005, 17(3): 47-51.
- [8] 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.
- [9] Fujikawa H, Morimoto T, Nishiyama Y, et al. The Effects of Small Additions of Yttrium on the High-Temperature Oxidation Resistance of a Si Containing Austenitic Stainless Steel[J]. Oxidation of Metals, 2003, 59(2): 23-40.
- [10] Riffard F, Buscail H, Caudron E, et al. Yttrium Implantation Effect on 304L Stainless Steel High Temperature Oxidation at 1000 °C[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(18): 3925-3933.
- [11] 宋余九. 金属的晶界与强度[M]. 西安:西安交通大学出版社, 1988.
- [12] 陈雷, 王龙妹, 刘晓, 等. 稀土钕对奥氏体耐热钢高温拉伸性能影响及作用机制[J]. 钢铁, 2011, 46(3): 79-82.
- [13] Faramarz Z, Steven Y. Failure Mode Analysis and a Mechanism for Hot-Ductility Improvement in the Nb-Microalloyed Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35(12): 3823-3832.
- [14] 朱兴元, 陈邦文. 稀土微合金化作用研究现状分析[J]. 钢铁研究, 1999, 7(4): 60-64.
- [15] Cosandey F, Li D, Sczerzenie F, et al. The Effect of Cerium on High Temperature Tensile and Creep Behavior of a Superalloy[J]. Metallurgical Transactions A, 1983, 14(3): 611-621.
- [16] 郭峰, 林勤. 稀土元素对低硫氧合金结构钢冲击韧性的影响机制[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(1): 97-101.

作者简介见46页

收稿日期:2013-10-16

A36Ce 钢的耐腐蚀性高于 A36 钢。

使用分析软件 CorrView2 进行分析,分析拟合所得与塔菲尔有关的数据中腐蚀阻力 R_p ^[8],由表 2 拟合结果可以看出,A36Ce 钢的极化电阻最大,腐蚀最轻,而 A36 钢的极化电阻最小,腐蚀最严重,这与前面的失重实验测量结果相吻合。

2.5 产物分析

将浸泡实验进行 23 天后的试样,用塑料片(或

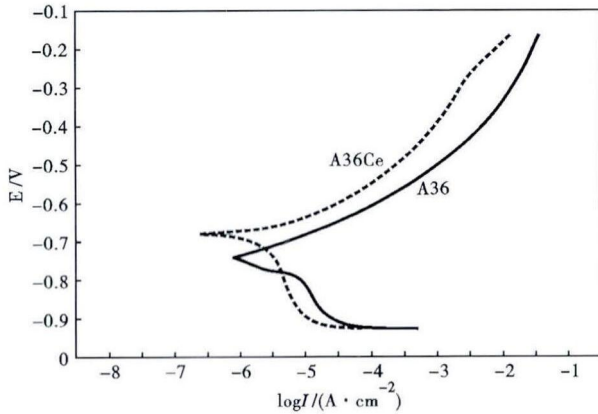


图 5 A36 钢和 A36Ce 钢在海水中的动态极化曲线
Fig.5 Dynamic polarization curves of A36 steel and A36Ce steel in seawater test

表 2 A36 钢和 A36Ce 钢极化曲线拟合 R_p 值

Table 2 Polarization curves fitting corrosion-resistance R_p value of test A36 steel and A36Ce steel

| 腐蚀时间/天 | A36 钢 | A36Ce 钢 |
|--------|---------|---------|
| 2 | 996.45 | 1 041.2 |
| 9 | 1 059.7 | 1 788.4 |
| 16 | 1 729.6 | 1 864.2 |
| 23 | 1 086.8 | 3 483.9 |
| 30 | 192.12 | 567.02 |

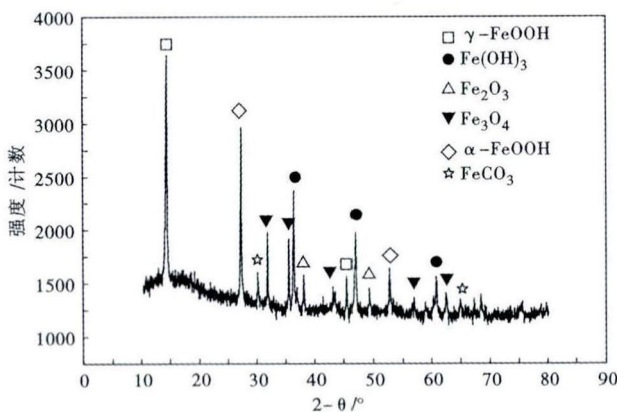


图 6 A36 钢和 A36Ce 钢的 XRD 腐蚀产物分析
Fig.6 XRD analysis of corrosion products of A36 steel and A36Ce steel

玻璃片)清除腐蚀产物后,对 A36 钢和 A36Ce 钢表面腐蚀产物刮取后做 XRD 分析结果如图 6 所示,腐蚀产物均为 $Fe(OH)_3$ 、 α -FeOOH、 Fe_2O_3 、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 、 $FeCO_3$ 。在浸泡实验初期,试样表面直接与腐蚀介质接触,此时生成大量的 γ -FeOOH、 $Fe(OH)_3$,呈团絮状,这两种腐蚀产物结构都不稳定,随着时间的延长,腐蚀产物逐渐转化为稳定的 α -FeOOH 和 Fe_3O_4 腐蚀产物。

3 结论

(1) A36 船板钢的腐蚀速率随腐蚀时间的延长而增加,而 A36Ce 船板钢的腐蚀速率随腐蚀时间延长也是逐渐增加,在相同的时间下,A36 船板钢的腐蚀程度要大于 A36Ce 船板钢。

(2) 在相同时间条件下,A36Ce 船板钢的容抗弧大于 A36 船板钢的容抗弧,说明稀土 Ce 增加了 A36 船板钢的耐蚀性。

(3) 在相同时间和相同电位下,A36Ce 船板钢的腐蚀阻力 R_p 大于 A36 船板钢的腐蚀阻力 R_p 。

(4) A36 船板钢的腐蚀存在较严重的不均匀腐蚀现象,而 A36Ce 船板钢呈现出较均匀的腐蚀形态。且两种钢的腐蚀产物皆主要为 $Fe(OH)_3$ 、 α -FeOOH、 Fe_2O_3 、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 、 $FeCO_3$ 。

国家自然科学基金资助(51174114)

参考文献

[1] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京:化学工业出版社,1994:44.
 [2] 李晓刚,杜翠薇,刘智勇. X70 钢的腐蚀行为与试验研究[M]. 北京:科学出版社,2006:49.
 [3] GB712-2000 船体用结构钢[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
 [4] 宋义全,何小琴,李晓刚. 针对 X70 钢在内蒙古伊盟土壤模拟溶液中腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2011,23(2): 159-162.
 [5] Masude H. Effect of Magnesium Chloride Liquid Thickness on Atmospheric Corrosion of Pure Iron[J]. Corrosion,2001,57(2):99-109.
 [6] 郭峰,林勤,张志平等. 稀土对碳锰钢耐蚀性能的影响[J]. 稀土,2003,24(5):29-32.
 [7] 郭兆成,苗如林,孙国新. 海底输油管道用 HYA36 船板 B 级钢无缝钢管试制[J]. 包钢科技,2001,27(8):120-124.
 [8] 夏兰廷,黄桂桥,张三平. 金属材料海洋腐蚀与防护[M]. 北京:冶金工业出版社,2003:75-80.

杨吉春(1963-),男,博士,教授,稀土在钢中应用研究。

E-mail:Yangjichun1963@163.com

收稿日期:2013-09-11