

# 稀土变质剂对热冲压成型钢夹杂物形貌及尺寸分布的影响

杨 丽<sup>1</sup>, 孙雅平<sup>1\*</sup>, 李永亮<sup>2</sup>, 陈 彤<sup>2</sup>, 孙天昊<sup>2</sup>

(1. 唐山科技职业技术学院, 河北 唐山 063001; 2. 唐山钢铁集团有限责任公司, 河北 唐山 063016)

**摘 要:**利用光学显微镜、扫描电镜等手段研究了稀土变质剂对 1 500 MPa 级热冲压成型用钢夹杂物形貌、尺寸和分布状态的影响, 并在此基础上对钢的显微组织和常温塑性进行了对比评价。结果显示: 添加稀土变质剂后, 铸坯中心偏析现象消失; 与未进行变质剂处理的钢相比, 粗大的 D 类质点夹杂物显著降低, 但 D 类夹杂的密度并未减少; 产品的显微组织得到有效细化, 常温塑性显著提高, 对材料性能提升效果显著。

**关键词:**热冲压成型钢; 稀土; 夹杂物; 形态; 尺寸

中图分类号: TF76, TG142.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)01-0174-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.01.026

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音  
聊科研  
与作者互动

## Influence of rare earth modifier on the nonmetallic inclusion morphology and size distribution about hot stamping

Yang Li<sup>1</sup>, Sun Yaping<sup>1\*</sup>, Li Yongliang<sup>2</sup>, Chen Tong<sup>2</sup>, Sun Tianhao<sup>2</sup>

(1. Tangshan Vocational College of Science and Technology, Tangshan 063001, Hebei, China; 2. Tangshan Iron and Steel Group Co., Ltd., Tangshan 063016, Hebei, China)

**Abstract:** The influence of rare earth modifier on nonmetallic inclusion morphology and size distribution of 1 500 MPa grade hot stamping steel were investigated by optical microscope and scanning electron microscope. And the microstructure and plastic property of resulted steel at room temperature were compared. The results showed that macro segregation disappeared in the rare earth modifier treated steel. After rare earth modifier treatment, the size of D-type particle inclusion decreased obviously, however, the density of inclusion kept increasing. With the rare earth modifier treatment, the microstructure was refined apparently and the plastic property at room temperature was improved.

**Key words:** hot stamping steel, rare earth, nonmetallic inclusion, morphology, size

## 0 引言

随着汽车轻量化的进一步发展, 热冲压成型用钢逐渐引起人们的重视, 材料需求量也逐年提升<sup>[1]</sup>。截止目前全国共有 180 多条汽车零部件热冲压成型

生产线, 形成了具有多项知识产权的专利技术。但是, 由于对钢水纯净度、化学成分和显微组织均匀性要求较高, 目前仅仅有 WAMA、宝钢、河钢等少数企业具备生产能力<sup>[2]</sup>。

热冲压成型用钢主要应用于乘用车 A 柱、B 柱、

收稿日期: 2021-03-22

基金项目: 中央引导地方科技发展专项资金项目(YDZX20191400004587)。

作者简介: 杨丽(1983—), 女, 河北唐山人, 副教授, 本科, 主要从事钢铁冶金生产及分析工作, E-mail: tsyangli2009@163.com。\* 通讯作者: 孙雅平(1973—), 女, 副教授, 主要从事冶金生产工艺研究, E-mail: 425909397@qq.com。

防撞梁等结构件。由于采用高温加热和模具冲压淬火, 钢板需要相对较高的 C、Mn 含量来保证淬火后得到全马氏体组织<sup>[3-4]</sup>。此外, 还需要添加一定量的 Cr 来提高钢板的淬透性, 保证强度。由于上述元素属于易偏析元素, 会导致钢板发生偏析, 降低显微组织均匀性, 进而影响冲压成型后零部件的性能稳定性。例如, 钢水偏析导致的带状组织无法在热轧-冷轧-退火工序有效消除, 化学成分的不均匀性会导致钢板在奥氏体相区的热强度不一致, 热冲压过程中就开裂风险而言反而比冷成型双相钢更高<sup>[5-6]</sup>。同时, 由于化学成分不均匀性和显微组织带状导致的各向异性在变形过程中产生的内应力还为使用过程中的延迟开裂、疲劳断裂埋下隐患<sup>[7]</sup>。此外, 钢板热成型工艺温度多为 900~1 000 °C, 为防止显微组织粗化, 钢中往往加入一定量的 Ti 来细化组织。但是炼钢钙处理使 TiN 提前沿着 CaS 界面析出, 形成粗大的复合夹杂物, 不仅降低了 TiN 的细化效果, 还容易作为微裂纹萌生的界面, 增加成型开裂和延迟开裂的风险<sup>[8-9]</sup>。随着钢板厚度的降低, 粗大的 TiN-CaS 复合夹杂对钢板厚度的尺寸效应越来越显

著<sup>[10]</sup>, 将极大地降低材料服役过程中承受拉-压应力时的疲劳寿命, 导致服役周期缩短<sup>[11-13]</sup>。研究发现, 向钢水中添加稀土变质剂, 对高温下形成的质点进行包裹, 可以有效降低颗粒状夹杂物的尺寸, 起到改善材料塑性的作用<sup>[14-15]</sup>, 但是目前变质剂在热冲压成型用钢夹杂物形貌领域的研究还较少。笔者以 1 500 MPa 热冲压成型钢为主要研究对象, 研究了 La-Ce 系稀土变质剂对钢中夹杂物形貌、尺寸的影响, 并对钢板的显微组织和室温塑性进行了评价, 从而对产品质量改进提供理论支撑。

## 1 试验材料和方法

国内某钢厂 1 500 MPa 级热冲压成型钢生产工艺为铁水预处理→转炉→LF 精炼→连铸→热轧至 2.5 mm→冷轧 1.0→退火。变质剂化学成分 La 1.13%、Ce 11.19%、Si 45.20%、Ca 11.34%, 为防止稀土氧化, 制备成 $\varnothing$ 13 mm 的包金线, 在 LF 精炼工序通过喂丝形式加入, 中包取样利用化学分析法检测成分如表 1 所示, 其中 1<sup>#</sup>钢未进行变质剂处理, 2<sup>#</sup>钢进行变质剂处理。

表 1 试验钢的主要化学成分  
Table 1 Main chemical compositions of experimental steels

序号	C	Mn	S	P	Si	N	Als	Cr	Ti	Ca	La	Ce
1 <sup>#</sup>	0.24	1.30	0.002 0	0.011 0	0.26	0.003 8	0.047	0.21	0.037	0.002 0		
2 <sup>#</sup>	0.22	1.35	0.003 0	0.014 0	0.28	0.004 0	0.040	0.20	0.032	0.002 1	0.001 0	0.001 6

沿垂直拉坯方向切取铸坯, 进行低倍组织观察; 切取铸坯、热轧钢卷(轧向)试样, 用线切割制成 10 mm×10 mm 试样, 经研磨、抛光后用光学显微镜、扫描电镜 (JSM-6701F) 观察钢中夹杂物尺寸和分布形态; 利用扫描电镜自带能谱仪对夹杂物的成分进行分析。

## 2 试验结果

### 2.1 铸坯低倍组织

现场跟踪显示, 稀土变质剂对铸坯表面质量无明显影响, 热态铸坯表面质量良好, 未发现裂纹和凹坑等缺陷。对 1<sup>#</sup>钢和 2<sup>#</sup>钢铸坯低倍组织(图 1)观察发现, 未进行稀土变质剂处理的 1<sup>#</sup>钢有明显的宏观偏析, 属于中碳锰钢典型低倍特征; 经稀土变质剂处理后 2<sup>#</sup>试样偏析几乎完全消失, 说明变质剂对铸坯组织均匀性影响显著。一般认为宏观偏析现象会通

过“组织遗传”行为遗传给最终产品, 造成不利影响, 降低材料成型性能。尤其是随着强度的提高, 对性能均匀性的恶化加剧。通过添加稀土变质剂改善铸坯宏观偏析, 为优化产品组织和性能均匀性提供了基础保障。

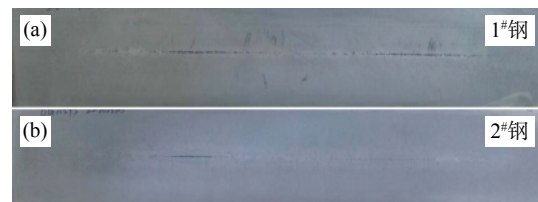


图 1 22MnB5 铸坯低倍组织

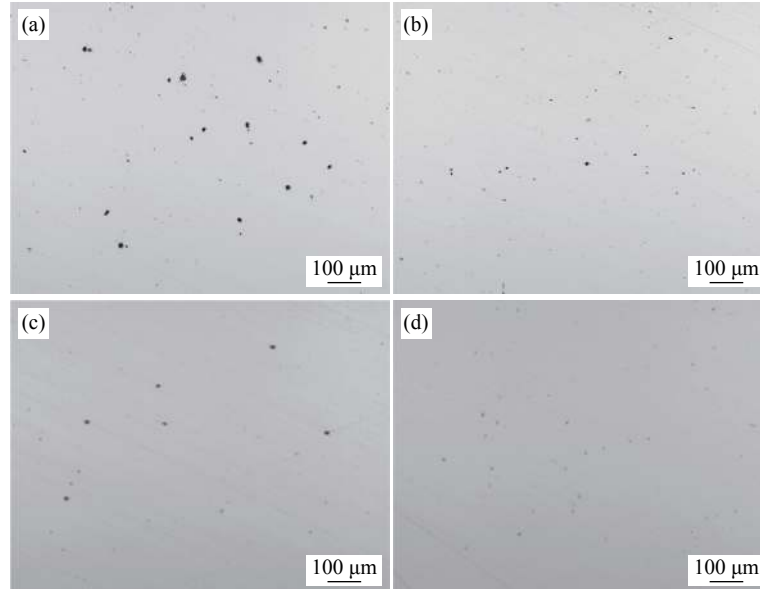
Fig.1 Macro morphology of the continuous casting 22MnB5 slab

### 2.2 夹杂物形貌及分布状态

利用光学显微镜对铸坯、热轧钢卷(轧向)试样进行观察, 结果如图 2 所示。对比图 2(a)、(b)可以

发现,添加稀土变质剂后,铸坯中夹杂物密度并未降低,但是夹杂物尺寸显著降低,变质剂使质点状夹杂物的分布状态更加均匀弥散。在100倍视场中统计

显示,未添加稀土变质剂1<sup>#</sup>钢中介于20~30 μm的夹杂物约为10~15个,而添加变质剂后2<sup>#</sup>钢种仅为1~3个。



(a) 1<sup>#</sup>钢铸坯; (b) 2<sup>#</sup>钢铸坯; (c) 1<sup>#</sup>钢热轧板; (d) 2<sup>#</sup>钢热轧板

图2 夹杂物形貌及分布状态

Fig. 2 Morphology and distribution of nonmetallic inclusion in slab and hot-rolled plate

根据 GB/T 1056—2005 对热轧钢卷(轧向)进行夹杂物级别评定,结果如表2所示。变质剂对D类夹杂物影响最为明显。添加变质剂后,直径介于

8~13 μm的D类粗系夹杂物从2.0级降低至0.5级,直径介于13~76 μm的Ds类夹杂物完全消失,部分质点状夹杂物由于尺寸<3 μm,未被定义为D类夹杂。

表2 稀土变质剂对热轧钢卷非金属夹杂物类型和评级的影响  
Table 2 Effect of rare earth modifier on the type and grade of nonmetallic inclusion

钢种	夹杂物评级/级					
	A	B	C	D-细系	D-粗系	Ds
1 <sup>#</sup>	1.0	0.5	0.5	1.5	2.0	1.0
2 <sup>#</sup>	0.5	0.5	1.0	2.0	0.5	0

### 2.3 变质剂对夹杂物塑性的影响

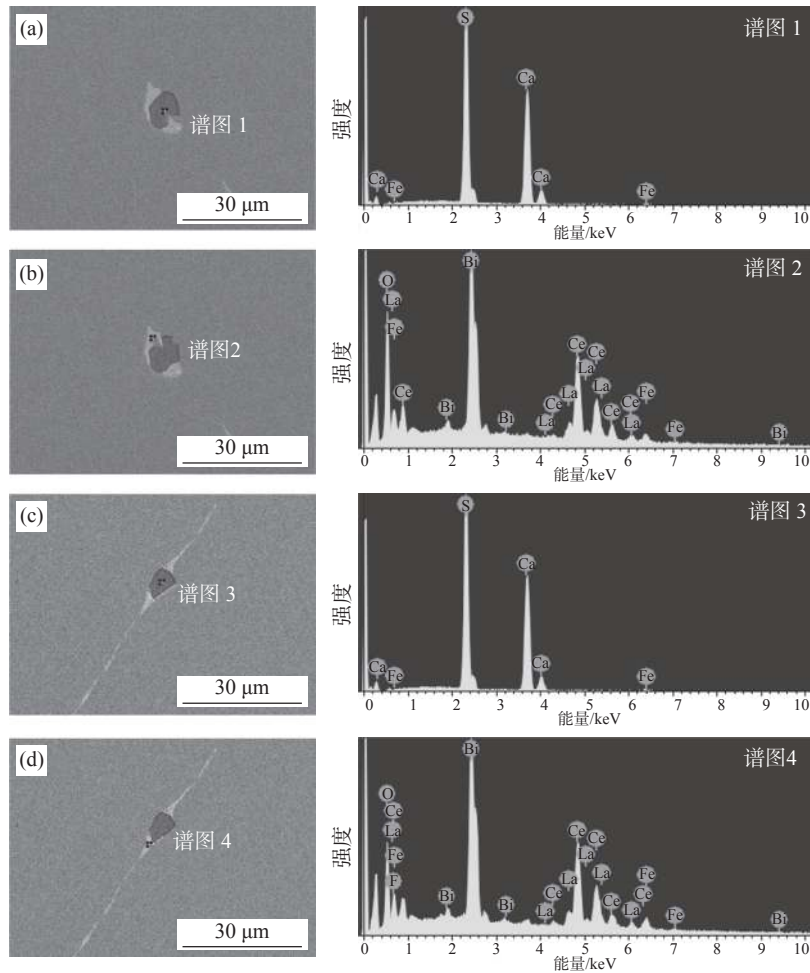
利用扫描电镜对2<sup>#</sup>钢铸坯、热轧钢板中的夹杂物形态进行了观察,结果如图3所示。铸坯中CaS表面被La、Ce的氧化物包裹,结果如图3(a)、(b)所示。一般认为,高温下形成的CaS容易促进与其晶体结构相似的TiN界面析出,形成大尺寸复合夹杂物。经过稀土变质剂处理以后,CaS质点被La-Ce氧化物包裹,阻碍了CaS进一步长大。由于La、Ce氧化物与TiN晶体结构的差异,隔断了Ti、N物质传输,避免其在CaS界面析出。同时,由于La、

Ce加入仅为0.001 0%~0.001 6%,稀土含量的控制避免了其自身夹杂物的长大。由此可以推断,上述三个因素是钢中球状夹杂物(主要为D类)尺寸变小的主要因素。

对热轧钢板中夹杂物观察发现,经过高温轧制后依附在CaS表面的La、Ce氧化物发生了明显的塑性变形,结果如图3(c)、(d)所示。一般认为,像A类MnS夹杂物的变形会恶化塑性,导致材料各向异性,尤其是宽度≥2 μm的A类夹杂对材料各向异性的影响最为显著。但是作为钢水变质剂的La-Ce

的加入不仅有效降低了大尺寸 D 类夹杂物的数量,而且并未形成大尺寸的 A 类夹杂物,其热轧后宽度

多在  $1\ \mu\text{m}$  以下。因此分析认为,热变形过程中 La、Ce 氧化物的变形对钢板塑性的影响可以忽略不计。



(a)、(b) 铸坯中夹杂物; (c)、(d) 热轧钢板中夹杂物

图 3  $2^{\#}$  钢种夹杂物随热变形行为的演化

Fig. 3 SEM observation and energy pattern of nonmetallic inclusion in  $2^{\#}$  steel

### 3 机理分析

#### 3.1 异质形核机理

添加稀土改质剂后,大颗粒 D 类夹杂物数量降低的机理可以通过图 4 进行说明。由于 CaS 的形成温度约为  $2\ 200\ ^{\circ}\text{C}$ ,高温下钢水中 Ca、S 扩散速度快,极易长大,造成 CaS 自身粗化;粗化后的 CaS 作为异质形核的界面,还可以促进 TiN 的界面析出,这在经过钙处理的含 Ti 钢中是最常发生的现象,也是 TiN 粗化的主要原因之一<sup>[16]</sup>;当添加稀土变质剂以后,La、Ce 迅速消耗钢水中的 O,形成 La-Ce-O 系夹杂,在 CaS 界面析出,阻碍了 Ca、S 物质的传输,从而可以有效降低 CaS 等高温质点的粗化,同

时也避免了 CaS-TiN 类复合夹杂物的过渡长大。钢液中形成的大量细小、弥散的高温质点细化了铸态组织,对改善铸坯宏观偏析具有促进作用。同时,稀土变质剂的添加还降低了含 Ti 钢冶炼过程中钢水钙处理的工艺要求,对在改善水口结瘤方面具有显著效果<sup>[17]</sup>。此外,由于 La-Ce-O 系夹杂自身非氯化钠结构,因此 TiN 无法在其界面上形核, TiN 只能在更低的温度下独立形核,也进一步避免了 TiN、CaS-TiN 系大尺寸复合夹杂的产生,提高了微合金元素钛的利用效率和钢水的纯净度。

#### 3.2 材料性能评价

利用光学显微镜和折弯试验机对连退后钢板的显微组织和塑性进行了观察和测试,结果如图 5 所

示。由图 5 可知,添加稀土变质剂以后,显微组织得到了明显的细化。分析认为,这主要与大颗粒夹杂物的降低有关。随着 D 类大尺寸夹杂物的从 10 μm 级别降低至 1 μm 以内,对铸坯显微组织的细化作用将显著提高,由于铸坯组织的遗传性,使连退钢板的显微组织得到有效细化。同时,由于钢板的显微组织细化与大颗粒夹杂物的降低使得钢板塑性变形过程中晶界协调变形的能力提高,微观裂纹在大颗粒夹杂物界面萌生的几率降低,折弯性能也获得了极大的提升,从而改善塑性。对比 1#、2#钢冷弯可以发现,未经稀土变质剂处理的 1#沿轧向折弯有轻微隐裂,塑性明显低于 2#钢板。室温塑性的改善,对高温热冲压过程中塑性的改善以及随后的延迟开裂均具有一定的促进作用。

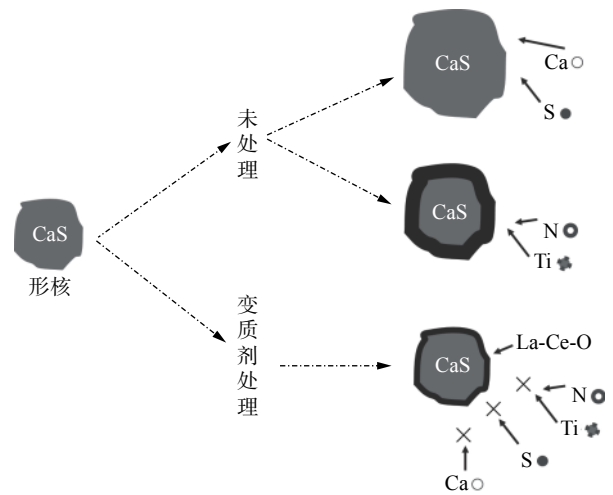
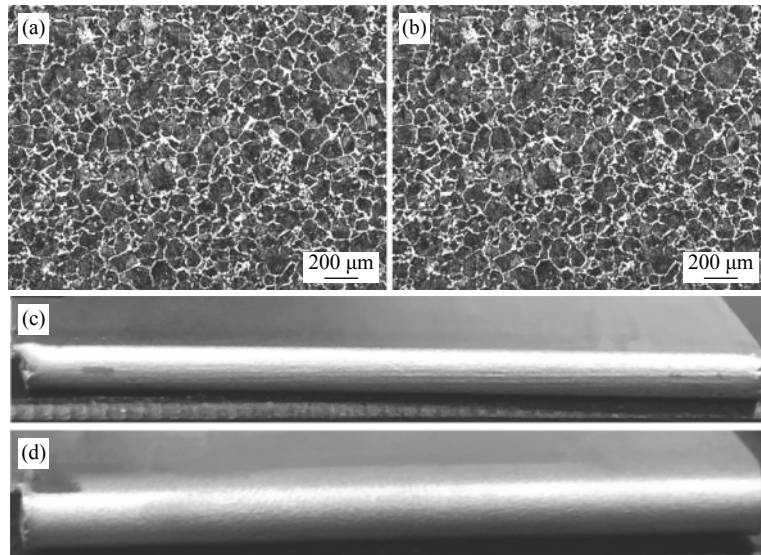


图 4 稀土变质剂对 D 类夹杂物尺寸的影响机理示意  
Fig. 4 Mechanism for the size change of D-type inclusion by rare earth modifier treatment



(a) 1#钢显微组织; (b) 2#钢显微组织; (c) 1#钢折弯; (d) 2#钢折弯

图 5 稀土变质剂对连退钢板显微组织和塑性的影响

Fig. 5 Influence of rare earth modifier on the microstructure and plastic property

#### 4 结论

研究了 La-Ce 系稀土变质剂对 1 500 MPa 级热冲压成型钢中夹杂物形貌、尺寸的影响,并对最终产品的显微组织和塑性进行了评价,得到如下结论:

1) 添加稀土变质剂以后,铸坯低倍偏析得到显著改善。

2) 与未添加稀土变质剂的钢板相比, D 类夹杂物的数量并未降低,但是尺寸明显变小,主要与稀土氧化物对钢水中高温质点的包裹并阻碍其长大相关。

3) 通过稀土变质剂的添加,钢板的显微组织得到显著细化,室温塑性得到了极大改善,冷弯隐裂现象消失。

#### 参考文献

[ 1 ] Jiang Haitao, Tang Di, Mi Zhenli, *et al.* Influence of processing parameters of hot stamping to mechanical properties of martensite steel and segregation of boron[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2010, 52(2): 69-73.

- (江海涛,唐荻,米振莉,等. 工艺参数对热冲压成型钢组织性能及硼偏聚的影响[J]. *材料工程*, 2010, 52(2): 69-73.)
- [ 2 ] Tan Hailin, Gui Zhongxiang, Zhang Yisheng. Integrity alteration of Al-Si coating morphology during hot stamping[J]. *Journal of Plasticity Engineering*, 2017, 24(4): 89-94.  
(谭海林, 桂中祥, 张宜生. Al-Si镀层在热冲压成形中的形貌完整性变化[J]. *塑性工程学报*, 2017, 24(4): 89-94.)
- [ 3 ] Wang Jiying, Zhu Shuaishuai, Li Qi, *et al.* Effect of quenching temperature on microstructure and properties of thermoformed 22MnB5 martensitic steel[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2018, 43(9): 75-79.  
(王吉应, 朱帅帅, 李琦, 等. 淬火温度对热成形22MnB5马氏体钢组织及性能的影响[J]. *金属热处理*, 2018, 43(9): 75-79.)
- [ 4 ] Qiu Xiaopan, Zhang Jie, Jiang Sheming, *et al.* Effect of stamping temperature on cracks in coating of galvanized 22MnB5 steel plates[J]. *Corrosion and Protection*, 2018, 39(4): 302-306.  
(邱肖盼, 张杰, 江社明, 等. 冲压温度对镀锌22MnB5钢板镀层中裂纹的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2018, 39(4): 302-306.)
- [ 5 ] Weimin Z, Dongxuan X, Yanhong C. Experimental investigation of the effect of the material damage induced in sheet metal forming process on the service performance of 22MnB5 steel[J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2016, 29(4): 747-755.
- [ 6 ] Yuan Changwang, Huang Jiajin, Li Shengci, *et al.* Influence of die and temperature on microstructure and properties of 1500 MPa thermoforming steel[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2020, 11(4): 37-43.  
(袁昌望, 黄加进, 李声慈, 等. 模具及温度对1500 MPa级热成形钢组织性能的影响[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(4): 37-43.)
- [ 7 ] Liu Anmin, Feng Yi, Zhao Yan, *et al.* Effect of niobium and vanadium micro-alloying on microstructure and property of 22MnB5 hot press forming steel[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2019, 43(5): 34-37,53.  
(刘安民, 冯毅, 赵岩, 等. 铌钒微合金化对22MnB5热成形钢显微组织与性能的影响[J]. *机械工程材料*, 2019, 43(5): 34-37,53.)
- [ 8 ] Jia Lihui, Li Yongliang. Effects of Nb and Ti on the impact toughness of high strength structure steel Q690D[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2020, 11(1): 34-38.  
(贾丽慧, 李永亮. Nb、Ti微合金元素对高强结构钢Q690D冲击韧性的影响[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(1): 34-38.)
- [ 9 ] Zheng Haoyong, Wang Meng, Wang Xiuxing, *et al.* Analysis of heterogeneous nucleation on rough surfaces based on Wenzel model[J]. *ACTA Physica Sinica*, 2011, 60(6): 664021-664026.  
(郑浩勇, 王猛, 王修星, 等. 基于Wenzel模型的粗糙界面异质形核分析[J]. *物理学报*, 2011, 60(6): 664021-664026.)
- [ 10 ] Sun Jing, Chen Meiling, Yang Jun, *et al.* Effects of B<sup>+</sup> steel wall thickness on mechanical properties[J]. *Hot Working Technology*, 2009, 38(23): 42-44.  
(孙晶, 陈美玲, 杨军, 等. 货车转向架用B<sup>+</sup>钢壁厚对力学性能影响的研究[J]. *热加工工艺*, 2009, 38(23): 42-44.)
- [ 11 ] Narayanasamy R, Parthasarathi N L, Narayanan C S. Effect of microstructure on void nucleation and coalescence during forming of three different HSLA steel sheets under different stress conditions [J]. *Materials & Design*. 2009, 30(4): 1310-1324.
- [ 12 ] González R, García J O, Barbés M A, *et al.* Ultrafine grained HSLA steels for cold forming[J]. *Journal of Iron & Steel Research*, 2010, (10): 53-59.
- [ 13 ] Gao B, Chen X, Pan Z, *et al.* A high-strength heterogeneous structural dual-phase steel[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(19): 66-72.
- [ 14 ] Georgy V, Hideaki S. Effect of primary deoxidation products of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO on TiN precipitation in Fe-10%Ni alloy[J]. *ISIJ International*, 2001, 41(7): 748-756.
- [ 15 ] Wen B, Song B, Pan N, *et al.* Effect of SiMg alloy on inclusions and microstructures of 16Mn steel[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2013, 38(8): 577-583.
- [ 16 ] Ge Yunzong, Yan Huicheng, Wang Jianjun, *et al.* Formation and control of CaS inclusion in gear steel 20CrMnTiH1[J]. *Steelmaking*, 2013, 29(3): 23-27.  
(葛允宗, 颜慧成, 王建军, 等. 20CrMnTiH1齿轮钢中CaS夹杂的形成与控制[J]. *炼钢*, 2013, 29(3): 23-27.)
- [ 17 ] Lv Yong, Peng Jun, Cai Changkun, *et al.* Rare earth Ce on thermodynamics of titanium containing inclusions in steel and its experimental research[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(3): 93-98.  
(吕勇, 彭军, 蔡长焜, 等. 稀土铈对钢中含钛夹杂物析出行为的研究[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(3): 93-98.)