

Ce/Ce-Zr 夹杂物诱导高强船板钢中 针状铁素体形核行为的研究

孟祥海^{1,2}, 王 伟^{3*}, 毕 胜¹, 李运刚²

(1. 唐山工业职业技术学院, 河北 唐山 063299; 2. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210; 3. 唐山学院机电工程系, 河北 唐山 063000)

摘 要:研究了 FH40 高强船板钢经稀土合金化处理后夹杂物诱发铁素体的变化行为, 利用扫描电子显微镜(SEM)和能量衍射谱(EDS)等手段观察分析了钢中稀土夹杂物的形貌特征以及诱发形成 IAF 的行为机制。研究结果表明: 经 Ce 或 Ce-Zr 复合处理后, 稀土复合夹杂物形状得到球化, 且均能诱发针状铁素体形成; 单独 Ce 处理形成的 Al-Ce-O+MnS 夹杂物诱导针状铁素体行为可用贫 Mn 区机制和惰性基底机理解释, 而 Ce-Zr 复合处理形成的 Ce-Zr-O+MnS 夹杂物诱导针状铁素体行为只能用贫锰区机制解释。

关键词: FH40 船板钢; 稀土处理; 夹杂物; 形核机制; 针状铁素体

中图分类号: TF76, TF704.2

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)02-0146-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.02.022

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Research on IAF nucleation behavior induced by Ce/Ce-Zr inclusion in high strength steel plate for shipbuilding

Meng Xianghai^{1,2}, Wang Wei^{3*}, Bi Sheng¹, Li Yungang²

(1. Tangshan Polytechnic College, Tangshan 063299, Hebei, China; 2. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China; 3. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Tangshan College, Tangshan 063000, Hebei, China)

Abstract: In this paper, the evolution behavior of ferrite induced by inclusions in FH40 ship plate steel after rare earth alloying was studied. The morphology characteristics of rare earth inclusions formed in steel and the mechanism of IAF formation were observed and analyzed by means of scanning electron microscope (SEM) and energy diffraction spectrum (EDS). The results show that the shape of the rare earth composite inclusions is spheroidized after Ce or Ce-Zr composite treatment, and both inclusions can induce the formation of IAF. Al-Ce-O+MnS inclusions formed by Ce can be explained by Mn-poor zone mechanism and inert substrate mechanism, while Ce-Zr-O+MnS inclusions formed by Ce-Zr combined treatment can only be explained by Mn-poor zone mechanism.

Key words: FH40 ship plate steel, rare earth treatment, inclusion, nucleation mechanism, intra-granular ferrite

收稿日期: 2021-09-29

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 51974129); 河北省教育厅青年基金项目(编号: QN2021316); 唐山市科技计划资助项目(编号: 20130228b)。

作者简介: 孟祥海(1983—), 男, 河北唐山人, 博士, 副教授, 长期从事大线能量焊接用船板钢开发, E-mail: 46957162@qq.com; *通讯作者: 王伟(1983—), 女, 河北唐山人, 从事焊接夹具设计及机械制造技术研究, E-mail: wwang302@163.com。

0 引言

随着船舶行业向着轻量化方向发展,高强度船板钢的开发日益成为热点。稀土作为我国广泛存在的合金元素,在改善钢中夹杂物形貌和诱导针状铁素体组织(IAF)方面起着非常重要的作用。目前, Jiang^[1]和 Milyuts等^[2]认为向低碳钢高锰钢中添加适量稀土 Ce,可使大尺寸的 Al₂O₃和 MnS 夹杂变成细小的稀土硫化物和稀土铝酸盐夹杂。杨佳林等^[3]认为向 65Mn 弹簧钢中添加少量的稀土 Ce 可使大尺寸的长条状、不规则的硫化物夹杂,变成椭球状的稀土夹杂物。杨吉春等^[4]认为 Ce 可使 A36 船板钢中不规则的夹杂物变成球状的稀土夹杂物,偏聚现象减弱、晶粒也得到明显细化;韧窝分布更加趋于均匀化,改善了断口形貌。可见,向钢中添加稀土 Ce 对钢中夹杂物形貌变化和 IAF 形成的研究较多^[5],而 Ce-Zr 复合添加对其影响的研究较少,尤其是对-60℃条件下使用的 F 级船板的研究还未见报道。

因此,笔者通过利用氧化物冶金技术制备试验钢,从改善钢中夹杂物的粒径和形貌特征角度出发,

重点研究稀土 Ce 和 Zr 的添加对 FH40 船板钢中夹杂物诱导形成针状铁素体(IAF)的行为机制,为开发低温下高韧性高强度船板钢提供理论基础。

1 试验钢的制备

参照某钢厂生产的 FH40 船板钢成分范围,设计 FH40 试验基体钢成分。首先,将配比好的原料采用真空感应熔炼炉进行熔炼获得铸坯;然后,采用高温锻造处理工艺,获得成分相对均匀、缩孔倾向较小的锻坯;最后,采用热机械控制工艺(TMCP)处理,获得 3 种不同 Ce 和 Zr 含量的 M1, M2, M3 试验钢种。为了检测钢中合金元素百分含量,采用直读光谱仪(LAB M12)、CS-800 红外碳硫分析仪和 TCH-600 氧氮氢联测仪等设备测量 C、Si、Mn、Zr、C、S、N、Ce 等元素的质量分数,具体成分如表 1 所示。在试验钢的横截面中心部位截取 10 mm×10 mm×5 mm 的试样,经热镶后开始预磨,然后使用砂纸逐级打磨、抛光,最后采用 Sigma 500 场发射扫描电镜对试样进行观察,并结合全自动夹杂物分析系统(Feature 软件)进行夹杂物成分、粒径及 IAF 形貌分析。

表 1 试验钢实际化学成分
Table 1 Chemical compositions of experimental steels

试样	C	Si	Mn	P	S	Ni	Nb	Ti	Al	N	Ce	Zr
M1	0.063	0.251	1.59	0.009 6	0.005 8	0.303	0.039 5	0.012 7	0.034	0.007 8		
M2	0.069	0.245	1.57	0.009 7	0.005 5	0.296	0.040 1	0.013 2	0.034	0.005 9	0.058 0	
M3	0.065	0.247	1.58	0.009 3	0.005 6	0.298	0.039 5	0.012 9	0.031	0.006 9	0.057 6	0.005 4

2 试验钢夹杂物形貌及特征

为了研究试验钢中 IAF 与夹杂物的关系,随机选取试验钢中典型的夹杂物进行 SEM-EDS 分析,探讨夹杂物和 IAF 形貌特征,如图 1 所示。由图 1(a)可以看出, M1 基体钢中复合夹杂物为 Al₂O₃+MnS,且呈球状,尺寸约为 1.5~2 μm,在该夹杂物周围形成的铁素体为 PF,并没有发现诱发 IAF 生成。由图 1(b)可以看出, M2 钢中的复合夹杂物为 Al₂O₃-Ce₂O₃-Ce₃S₄+MnS,尺寸约为 3.5 μm,并以其为核心形成了 4 条 IAF(a1, a2, a3, a4),两两相邻 IAF 之间的夹角约为 90°。由图 1(c)可以看出, M3 钢中复合夹杂物为 ZrO₂-CeO 氧化物,呈近球状,且以该氧化物为核心形成了 4 条 IAF(a1, a2, a3, a4),

呈 120°夹角,其中 2 条铁素体长大充分。

以上很直观地分析了夹杂物对 IAF 的作用,试验结果表明单独 Ce 和 Ce-Zr 复合处理后试验钢中的夹杂物可诱发 IAF 形成,但还需从深层次对 IAF 的形成机制进行进一步探讨。

3 试验钢中夹杂物诱导 IAF 行为的研究

目前有关夹杂物诱导 IAF 形核的机制仍然还存在争议^[6-9],每种机制都有局限性,以下分别就本试验结果对 IAF 的形核机制规律进行探讨。

3.1 贫 Mn 区机制分析

通过图 1 可以看出,试验钢中能诱导 IAF 形核的夹杂物成分绝大部分是(Al-Ce-O, Ce-Zr-O)氧化

物与 MnS 形成的复合相。这是由于在凝固过程中,冷却温度低于固相线温度时, MnS 不能单独析出,而是在氧化物表面析出^[10]。Grong 等^[11]研究表明 Ti₂O₃ 夹杂物粒子诱导 IAF 形核可用贫锰区机制来分析和解释,由于奥氏体相的稳定性会随着夹杂物周围 Mn 浓度的降低而下降,为铁素体析出创造条

件。Thewlis^[12] 和 Wakoh 等^[13] 研究表明钢中硫含量可以改变 MnS 的析出位置,当硫含量低于 100×10⁻⁶ 时, MnS 会在某些氧化物表面析出,当高于 100×10⁻⁶ 时, MnS 以氧化物为核心析出。Lee 等^[14] 和 Tomita 等^[15] 研究认为,当 S 含量大约为 50×10⁻⁶ 时,可以利用贫锰区机制解释促进 IAF 形核原因。

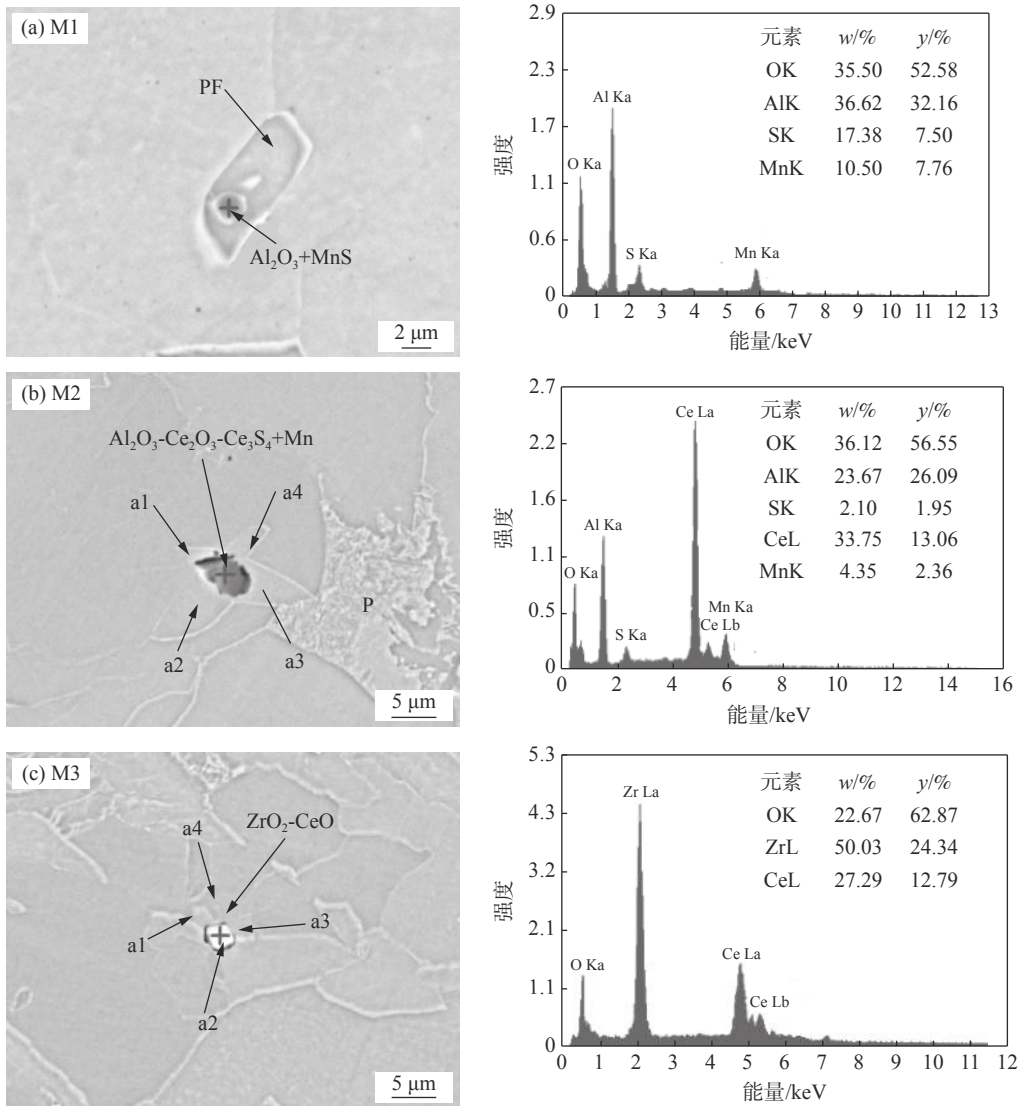


图 1 不同 Ce 和 Zr 含量的试验钢中复合夹杂物及其周围形成 IAF 的形貌

Fig. 1 Morphology of IAF formed around composite inclusions in experimental steels with different Ce and Zr contents

为了证实这一假设,分别对 Ce 处理的 M2 试验钢中夹杂物 Al-Ce-O+MnS, 以及 Ce-Zr 复合处理的 M3 试验钢中夹杂物 Ce-Zr-O+MnS 周围元素分布进行了线扫描分析。

由图 2 可以看出,典型含 MnS 的复合相夹杂物周围 Al、Ce 元素的分布较为均匀,但是出现了较窄的 Mn 元素浓度稍低于基体浓度的区域。这是由

于 Mn 峰出现在 Al、Ce 峰趋向平缓的边缘地带,而在中心区域没有发现 Mn 峰,说明 MnS 可以在 Al-Ce 的复合氧化物上析出。综上分析可得出, M2 试验钢中 Ce 处理后形成了 Al-Ce-O+MnS 的复合夹杂物,造成夹杂物周围形成贫 Mn 区域,促进了 IAF 在其表面形核。

由图 3 可以看出,典型含 MnS 的复合相夹杂物

周围 Ce 元素的分布较为均匀,但是出现了较窄的 Mn、Zr 元素,浓度稍低于基体浓度的区域。Mn 峰值出现在 Ce、Zr 峰趋向平缓的边缘地带,而不是中心区域,说明 MnS 在 Ce-Zr 的复合氧化物上析出。综上分析可得出结论,M3 试验钢中 Ce-Zr 复合处理

后,形成了 Ce-Zr-O+MnS 复合夹杂物,造成夹杂物周围形成贫 Mn 区域,促进了 IAF 的异质形核。但是,在夹杂物周围同时发现了较低浓度的 Zr 元素分布区域,这可能是 Ce 与 Zr 交互作用的结果,促进了贫 Mn 区的出现。

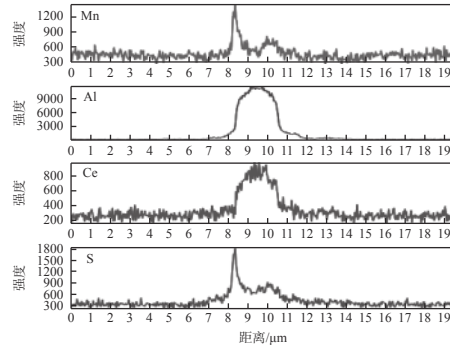
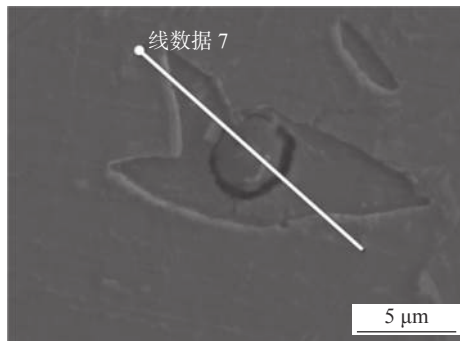


图 2 M2 钢中 Al-Ce-O+MnS 夹杂物的线扫描结果

Fig. 2 Linear scanning results of Ce-Zr-O+MnS inclusions in M2 steel

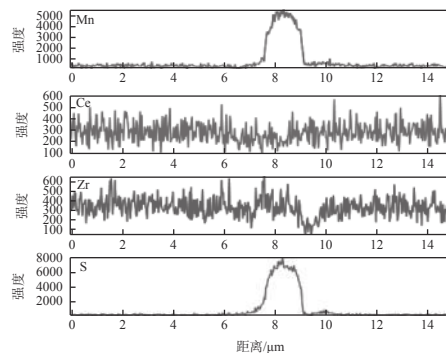
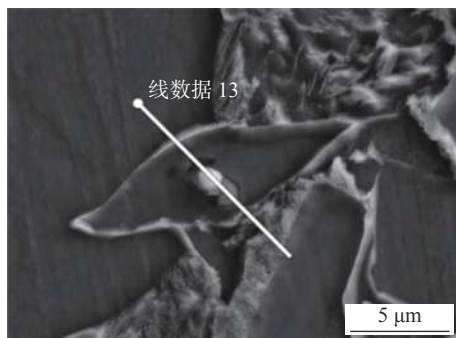


图 3 M3 钢中 Ce-Zr-O+MnS 夹杂物的线扫描结果

Fig. 3 Linear scanning results of Ce-Zr-O+MnS inclusions in M3 steel

Deng 等^[16]和 Song 等^[17]研究表明,钢中加入合金元素形成的 TiN+MnS 和(Ti, Si, Mn, Al, La, Ce) O+MnS 复合夹杂物能促进 IAF 形核,在夹杂物表面析出的 MnS 周围会出现局部的贫锰区。由此表明,该类含 MnS 的复合夹杂物周围出现贫锰区是合理的,贫锰区也将成为其促进 M2 和 M3 钢中 IAF 形核的重要原因。

3.2 最低形核激活能计算

在一般的凝固过程中,过冷度越高,越容易从液相中生成大于临界尺寸的晶核;但是如果液相中存在某种第二相粒子,该粒子可以作为异质形核的基底,不仅可以降低形核激活能,降低过冷度,还能增加形核密度,起到细化晶粒的效果。

为了深入研究夹杂物对 IAF 形核的影响机制,探讨第二相粒子对形核激活能的影响程度,用 $f(\theta) = (1 - \cos\theta) \cdot (2 + \cos\theta) / 4$ 公式进行计算, $f(\theta)$ 为第

二相粒子对形核激活能的影响程度, θ 为晶核与第二相粒子间平衡接触角。如果晶核与第二相粒子间润湿程度越好,接触角 θ 越接近 0。 $f(\theta)$ 值越小,形核所需激活能越低,越容易促进 IAF 形核。Ohashi 等^[18]通过分析纯铁中加入不同氧化物对凝固过冷度的影响,计算出了各种氧化物与铁液间的润湿角大小。其中 Al 脱氧形成的 Al_2O_3 氧化物形核所需过冷度高达 13.9 °C,晶核与 Al_2O_3 间的平衡接触角为 18.3°,而加入适量的稀土后过冷度降至 3 °C,晶核与 Ce_2O_3 间平衡接触角的计算值仅为 8.5°,说明加入稀土元素后形核所需激活能降低,容易促进 IAF 异质形核。黄诚等^[19-20]根据形核热力学和动力学建立了预测铁液中常见第二相粒子润湿角的数学模型,计算稀土氧化物(RE_2O_3)与钢液晶核的平衡接触角仅为 9.4°,远低于 Al_2O_3 氧化物与晶核的平衡接触角 20.5°,同样说明加入稀土后形核所需激活能

降低,容易促进 IAF 异质形核。以上均说明稀土氧化物与钢液之间具有较好的润湿性和较低的过冷度。于是,IAF 在 Ce_2O_3 氧化物上的形核激活能较低,有易于促进 IAF 在其表面形核。

因此,单独 Ce 处理的 M2 钢中形成的 Al-Ce-O+MnS 夹杂物诱导 IAF 形核的原因可以用最低形核激活能(惰性基底机理)机制解释。

3.3 热应变能理论对比分析

热应变能机理即应力应变机理,夹杂物与钢基体之间由于热膨胀系数存在差异,在结晶过程中膨胀系数差就会导致它们之间产生应力应变,进而产生应变能,这部分应变能可为 IAF 形核提供额外的能量,使铁素体更容易在该夹杂物表面形核。因此,一般用夹杂物与钢奥氏体(γ -Fe)基体间的热膨胀系数差值来判断夹杂物诱导 IAF 形核的能力。

表 2 为钢中夹杂物与 γ -Fe 的热膨胀系数^[1]。从表 2 可以发现 SiO_2 、硅酸盐及硅铝酸盐夹杂与 γ -Fe 的热膨胀系数差值约为 20×10^{-6} ,而 Ce_2O_3 和 Ce_3S_4 等稀土夹杂物与 γ -Fe 的热膨胀系数差值约为 10×10^{-6} ,仅为 SiO_2 、硅酸盐及硅铝酸盐夹杂等与 γ -Fe 的热膨胀系数差值的 50%。根据图 1 所示,M1 基体钢中含锰的硅铝酸盐夹杂物并没有诱发形成 IAF,而 M2 试验钢中形成的 Ce_2O_3 和 Ce_3S_4 稀土夹杂物与 γ -Fe 间的热膨胀系数差值是硅铝酸盐夹杂与 γ -Fe 间的热膨胀系数差值的 50%。如果根据应力应变机理,该钢中夹杂物并不能诱发形成 IAF,而上述 3.2 分析证明所形成的夹杂物可以有效促进 IAF 形核,因此热应变能机理不能解释稀土夹杂对 IAF 的诱导形核过程。综上所述,单独 Ce 处理的 M2 钢诱导 IAF 形核机制不能用应力应变机理解释。

表 2 夹杂物的热膨胀系数(α)值(273~1 273 K)
Table 2 Thermal expansion coefficient (α) values of inclusions (273~1 273 K)

物质	热膨胀系数 $\times 10^6$	物质	热膨胀系数 $\times 10^6$
γ -Fe	20.0 ~ 23.0	Ce_2S_3	12.7
TiN	10	Ce_3S_4	12.5
SiO_2	0.5	La_2O_3	13.6
Ti_2O_3	≤ 10	CeO_2	13.2
$MnO \cdot Al_2O_3$	8	Ce_2O_3	13.6
$2 MnO \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 5 SiO_2$	2.0	LaS	11.5
莫来石 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$	5.3	Ce_2O_2S	12.0
La_2S_3	10.4	La_2O_2S	12.0
La_3S_4	11.4	$CeAlO_3$	10.0
CeS	12.3	$LaAlO_3$	10.0

4 结论

1) 基体钢中 Al-O+MnS 复合夹杂物周围形成了 PF,并没有 IAF 生成;试验钢经单独 Ce 或 Ce-Zr 复合处理后,形成的稀土夹杂物均得到球化,且均能以该夹杂物为核心诱导 IAF 形成;单独 Ce 处理试验钢中的 Al-Ce-O+MnS 夹杂物周围诱发形成了 4 条 IAF,Ce-Zr 复合处理试验钢中的 Ce-Zr-O+MnS 夹杂物也诱发形成了 4 条夹角为 120° 的 IAF。

2) 单独 Ce 处理后形成的 Al-Ce-O+MnS 和 Ce-Zr 复合处理后形成的 Ce-Zr-O+MnS 复合夹杂物诱导 IAF 行为均可通过贫锰区机制解释。另外,根据形核热力学和动力学建立的第二相粒子润湿角的数

学模型,对 Al-Ce-O+MnS 夹杂物进行了理论计算,发现铁素体在 Ce_2O_3 氧化物表面的形核激活能大大降低,易于促进 IAF 在其表面形核。

3) 单独 Ce 处理后形成的夹杂物可以通过贫 Mn 区机制和最低形核能机理两种机制解释 IAF 在其表面形核原因,而 Ce-Zr 复合处理形成的夹杂物只能通过贫 Mn 区机制解释 IAF 在其表面形核原因。

致谢

感谢国家自然科学基金(编号:51974129),河北省教育厅青年基金(编号:QN2021316),唐山市科技计划资助项目(编号:20130228b)的资金支持;感谢唐山学院和河北理工大学提供的试验检测方面的支持。

参考文献

- [1] Jiang M Z, Yu Y C, Li H, *et al.* Effect of rare earth cerium addition on microstructures and mechanical properties of low carbon high manganese steels[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2017, 36(2): 145–153.
- [2] Milyutsa V G, Tsukanova V V, Malykhinab O Y, *et al.* Effect of complex inoculation of a high-strength shipbuilding steel on the composition and morphology of nonmetallic inclusions[J]. *Inorganic Materials:Applied Research*, 2014, 5(6): 554–561.
- [3] Yang Jialin, Jiang Mingzhen, Cui Zilong, *et al.* Effect of Ce addition on microstructures and properties of 65Mn steel[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2015, 36(6): 141–149.
(杨佳林, 姜名贞, 崔子龙, 等. 微量Ce对65Mn钢微观组织和力学性能的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2015, 36(6): 141–149.)
- [4] Yang Jichun, Yu Haicun, Gao Jianjun. Effects of Ce on the microstructure and mechanical mproperties of A36 ship plate steel[J]. *Chinese Rare Earths*, 2015, 36(5): 43–48.
(杨吉春, 余海存, 高建军. Ce对A36船板钢显微组织和力学性能的影响[J]. *稀土*, 2015, 36(5): 43–48.)
- [5] Meng Xianghai, Wang Zhe, Bi Sheng, *et al.* Research progress on microstructure and properties of high strength ship plate steel treated by rare earth Ce[J]. *Hot Working Technology*, 2021, 50,(1): 1–5.
(孟祥海, 王哲, 毕胜, 等. 稀土Ce处理的高强船板钢的组织与性能研究进展[J]. *热加工工艺*, 2021, 50,(1): 1–5.)
- [6] Byun J S, Shim J H, Cho Y W, *et al.* Non-metallic inclusion and intra-granular nucleation of ferrite in Ti-killed C-Mn steel[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(6): 1593–1606.
- [7] Madariaga I, Gutierrez I, Andres C G, *et al.* Acicular ferriteformation in a medium carbon steel with a two stage continuous cooling[J]. *Scripta Materialia*, 1999, 41(3): 229–235.
- [8] Kivio M, Holppa L, Iung T. Addition of dispersoid titanium oxide inclusions in steel and their influence on grain refinement[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2010, 41(6): 1194–1204.
- [9] Sarma D S, Karasev A V, Jonsson P G. On the role of non-metallic inclusions in the nucleation of acicular ferrite in steels[J]. *ISIJ International*, 2009, 49(7): 1063–1074.
- [10] Liu Y Q, Wang L J, Chou K C. Effect of cerium on the cleanliness of spring steel used in fastener of high-speed railway[J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(8): 759.
- [11] Grong Q, Kolbeinsen L, Casper Van Der Eijk, *et al.* Microstructure control of steels through dispersoid metallurgy using novel grain refining alloys[J]. *ISIJ International*, 2006, 46(6): 824–831.
- [12] Thewlis G. Effect of cerium sulphide particle dispersions on acicular ferrite microstructure development in steels[J]. *Materials Science and Technology*, 2006, 22(2): 153–166.
- [13] Wakoh M, Sawai T, Mizoguchi S. Effect of content on the MnS precipitation in steel with oxide nuclei[J]. *ISIJ International*, 1996, 36(8): 1014–1021.
- [14] Lee J L, Pan Y T. Effect of sulfur content on the microstructure and toughness of simulated heat-affected zone in Ti-killed steels[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1993, 24(6): 1399–1408.
- [15] Tomita Y, Saito N, Tsuzuki T, *et al.* Improvement in HAZ toughness of steel by TiN-MnS addition[J]. *ISIJ International*, 1994, 34(10): 829–835.
- [16] Deng X X, Jiang M, Wang X H. Mechanisms of inclusion evolution and intra-granular acicularferrite formation in steels containing rare earth elements[J]. *Acta Metallurgica Sinica(English Letters)*, 2012, 25(3): 241–248.
- [17] Song M M, Song B, Hu C L, *et al.* Formation of acicular ferrite in Mg treated Ti-bearing C-Mn steel[J]. *ISIJ International*, 2015, 55(7): 1468–1473.
- [18] Ohashi T, Hiromoto T, Fujii H, *et al.* Effect of oxides on nucleation behaviour in supercooled iron[J]. *Tetsu-to-Hagane*, 1976, 62(6): 614–623.
- [19] Huang Cheng, Song Bo, Mao Jinghong, *et al.* Study on the mathematical model of inhomogeneous nucleation wetting angle[J]. *Science In China-Ser. Engineering & Materials Science*, 2004, 34(7): 737–742.
(黄诚, 宋波, 毛境红, 等. 非均质形核润湿角数学模型研究[J]. *中国科学: E辑*, 2004, 34(7): 737–742.)
- [20] Jiao X Y, Fu W T, Shao W, *et al.* First-principles calculation on β -Fe/La₂O₃ interface properties and austenite refinement mechanism by La₂O₃[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 259: 124194.