稀土镧对低合金高强钢微观组织及冲击韧性的影响

瞿 伟[1,2]，任慧平[1,2]，金自力[2]，计云萍[1,2]，李兵磊[2]，王朝毅[2]

(1. 上海大学，上海 200444)

(2. 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用省部共建国家重点实验室，内蒙古 包头 014010)

摘 要：为研究稀土微合金化对低合金高强钢冲击韧性的影响机理，利用仪器化冲击试验机对实验钢进行了示波冲击试验。并通过扫描电镜(SEM)、电子背散射衍射(EBSD)和 X 射线衍射(XRD)分析了稀土对低合金高强钢微观结构的影响及组织、晶界特征和残余奥氏体的量。同时，采用物理化学相分析和 X 射线小角度散射技术分析了稀土元素的固溶量及对低合金高强钢中铌钒钛元素析出量及其第二相粒子粒度分布的影响。结果表明，稀土镧增加了低合金高强钢中残余奥氏体的量、增加了大角度晶界尤其是低Σ值晶界的量、减少了第二相粒子析出量并细化了第二相粒子的尺寸。因此，增加了裂纹扩展的阻力，提高了冲击韧性。

关键词：稀土镧；低合金高强钢；冲击韧性；微观结构；第二相粒子

中图法分类号：TG142.33^{+}1 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2018)07-2087-06

低合金高强钢由于有着良好的强韧性配合和优良的焊接性能，使其在汽车、压力容器和管线工业中已经有了广泛的研究与应用[1-4]。作为结构材料的低合金高强钢不仅对强度有一定的要求，而且对韧性同样有较高的要求，同时韧性作为一项重要的力学性能指标，在当今的结构材料研究中引起了广泛的关注[5-8]。合金设计作为得到材料最终性能的一个重要的影响因素，已经有了广泛的研究，如锰、铌、钒、钛和钼等合金元素对低合金高强钢性能的影响[4]。稀土元素作为包头地区的特色资源，其对钢铁冲击韧性的影响也有大量的研究，郭峰等[9]研究得到稀土可以改善夹杂物的形态和净化晶界，提高晶界的强度，减少裂纹通过缺陷的贯通而扩展的可能，从而提高冲击韧性。姜茂发等[10]指出稀土可以细化奥氏体晶界从而改善冲击韧性。严春莲等[11]认为稀土镧可以改善晶界中有害元素的存在状态，从而改善冲击韧性。但是目前的研究多限于阐明稀土变质夹杂或者强调稀土元素的单独作用，然而在冶金质量以及钢的纯净度大大提高的前提下，为稀土在钢中的微合金化作用提供了有利的条件，而且痕量的稀土元素难以单独发挥作用。同时，稀土元素在钢中的存在状态、稀土元素及其与其他重要合金元素的交互作用以及痕量稀土存在下对低合金高强钢微观组织结构的影响则鲜有报道。另外，由于包钢的钢铁生产时有一部分铁矿石的来源依赖于白云鄂博铁矿，因此在最后的产品中总会残留痕量的稀土元素[12]。

因此，本研究从痕量稀土元素对最终性能产生直接影响的微观组织结构的影响出发，研究了对冲击韧性的影响，包括了组织、晶界特征和与合金元素交互作用相关的第二相析出行为。对探索稀土元素在钢中的微合金化作用机理具有重要的意义，同时，为包钢钢铁产品中不可避免地残留的稀土元素成为钢铁产品中的优势资源提供一定的理论支撑。

1 实 验

实验钢 A 和 B 取自包钢生产现场，样品编号为 A，B，其成分如表 1 所示。其中稀土元素在 RH 真空炉中加入。连铸坯在 1250 ℃下保温 1 h，1100 ℃开轧，890 ℃终轧，层流冷却至 600 ℃卷取。

根据相关国家标准[13]，将实验钢切成尺寸为：55 mm×10 mm×5 mm 的 V 型口试样，如图 1 所示，其中数字 1 表示垂直于轧向取样（横向试样），数字 2 表示平行于轧向取样（纵向试样），利用时代 JBW-300H 仪器化冲击试验机在室温下对实验钢进行冲击试验，得到冲击功和力-位移曲线。冲击断口用 FEI QUANTA 400 扫描电镜进行观察分析。

试样经打磨、抛光和 4%硝酸乙醇腐蚀后，利用 FEI QUANTA 400 扫描电镜观察组织。利用 LePera 溶

收稿日期：2017-07-12

基金项目：国家自然科学基金（51261018）

作者简介：瞿 伟，男，1989 年生，博士生，上海大学材料科学与工程学院，上海 200444，E-mail: qwandzls@126.com

液[14]腐蚀试样后，利用 FEI QUANTA 400 扫描电镜观察残留奥氏体的分布，用 BRUKER D8 ADVANCE Cu 靶测量实验钢中铁素体的(200)α 和(211) α 面和奥氏体的(200) γ、(220) γ 以及(311) γ 面的衍射强度，计算残余奥氏体的体积分数。用 FEI QUANTA 400 扫描电镜上的 EBSD 附件分析了裂纹扩展经过的轧面上的晶界取向差和重合位置点阵的分布，扫描的步长为 0.2 μm，测量范围为 50 μm×50 μm。

利用电解萃取分离方法分离固溶和第二相形式存在的稀土元素，电解制度为：5%氯化钾+0.5%柠檬酸水溶液，恒电流电解，电流密度为 25 mA/cm^2。电解 1 h 后将电解液经过 0.02 μm 有机微孔滤膜在砂芯过滤器上抽滤分离后，利用 PerkinElmer350X ICP-MS 测量溶液中稀土元素的浓度，经过公式（1）换算得到稀土元素的固溶度。将第二相析出粒子收集 2 份，在 5%盐酸乙醇溶液浸泡 30 min 后，收集残留下的颗粒，即铌、钒、钛的碳化物相(*M*C 相)。将上述粉末试样一份用王水消解，定容后用 PerkinElmer350X ICP-MS 测量溶液中铌、钒和钛元素的浓度，经过公式（1）换算得到 *M*C 相中铌、钒和钛元素析出量。另一份粉末试样经过烘干后，利用 PAN Analytical X'pert powder XRD 上的小角散射(SAXS)附件进行粒度分布的测量。

$$\omega = \frac{CV}{M_1 - M_2} \quad (1)$$

式中，ω 是质量比，μg/g；C 为待测元素的浓度，μg/mL；V 为待测液的体积，mL；M_1 为试样电解前的质量，g；M_2 为试样电解后的质量，g。

2　结果与分析

2.1　仪器化冲击试验

实验钢的冲击功如表 2 所示，加入了痕量稀土元素的实验钢在垂直于轧向取样时，冲击功提高了 3 J，变化不大。而在平行于轧向取向时冲击功提高了 24 J，有了较大的提高。其力-位移曲线如图 2 所示。可以看出，在达到最大载荷之前，各曲线差别不大；而达到了最大载荷之后，载荷-位移曲线下降的速率由低到高为：B-2、A-2、B-1 和 A-1，冲击功越大的试样，其曲线下降的越缓慢。仪器化冲击试验机是一种能够反映材料动态撕裂过程的一种试验机，理论上认为裂纹在最大力时形成[13]，载荷力-位移曲线可以分为 2 个阶段，达到最大力之前为裂纹的形核阶段，达到最大力后为裂纹的稳态扩展阶段。因此，2 种实验钢冲击功的差别主要来自于裂纹的稳态扩展阶段，裂纹在试样中扩展的阻力越大，所消耗的功就越大。所以，在冲击载荷下，裂纹在试样中扩展的难易程度由大到小为：B-2、A-2、B-1 和 A-1。由于铸坯在浇注时，会形成偏析和杂质，在轧制过程中，这些不均匀部分和杂质会顺着金属延伸方向形成纤维状组织，从而使钢板平行于轧制方向的性能要高于垂直方向的力学性能[15]。故本研究中纵向取样的冲击功要高于横向取样的冲击功以及横向取向的冲击功的变化没有纵向取样的明显，是由轧制时形成的纤维状组织造成的。

图 3 为冲击试样的 SEM 断口形貌。可见，所有试样的断口均由韧窝组成，在裂纹扩展过程中主要发生塑性变形，而且在同一取样方向上实验钢 B 中的韧窝明显比实验钢 A 要深和大。这说明，冲击载荷下实验钢 B 在断裂过程中发生的塑形变形要比实验钢 A 大，裂纹扩展时消耗的塑形变形功要多。综上所述，加入稀土的实验钢纵向取样时的冲击韧性要优于不含稀土的实验钢。

表 1　试验材料的化学成分

Table 1　Chemical composition of the steels (ω/%)

Sample	C	Si	Mn	S	Al	N	Ti+V+Nb	La
A	0.06	0.18	1.65	0.001	0.04	0.0074	≤ 0.2	Null
B	0.06	0.18	1.65	0.0011	0.041	0.0074	≤ 0.2	0.001

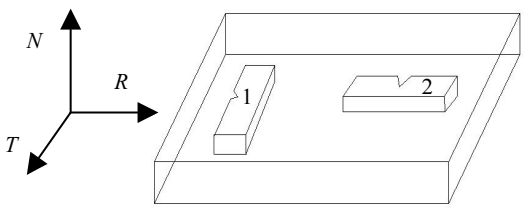


图 1　冲击试样在钢板上的取样方法

Fig.1　Schematic of the specimen orientations in the rolled plate

表 2　实验钢的冲击功

Table 2　Impact energies of the steels

Specimen No.	Impact energy/J
A-1	49
A-2	58
B-1	52
B-2	82

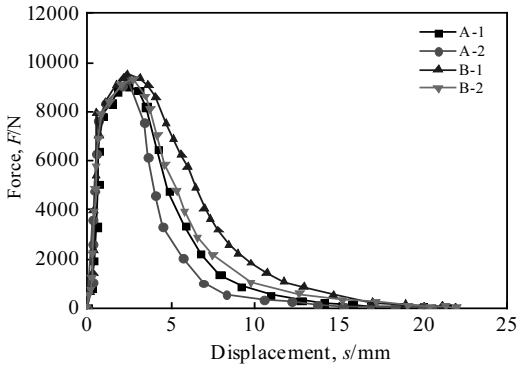


图 2　实验钢的力-位移曲线

Fig.2　Force-displacement curves of the steels

2.2　微观组织结构

实验钢 A 的组织主要为贝氏体组织，其中含有少量的珠光体片层组织，实验钢 B 的组织为贝氏体组织，如图 4a 和图 4c 所示。对比图 4b 和图 4d 可知，实验钢 B 的晶粒和显微结构较实验钢 A 的更加细小。图 5 为 EBSD 下实验钢轧面上带取向衬度的晶粒分布。文献[16-18]中指出取向差大于 15º的晶界为大角度晶界，其决定了有效的晶粒尺寸，大角度晶界越多，有效晶粒度越小。通过软件统计晶界之间的取向差，得到在相同的测量范围内实验钢 B 中大角度晶界出现的相对频率比不加稀土的实验钢要高，如图 6 所示。图 7 为实验钢中的重合位置点阵的分布，实验钢 B 中低 Σ 值晶界，特别是 Σ3 晶界含量较多，重合位置点阵的统计结果如图 8 所示。

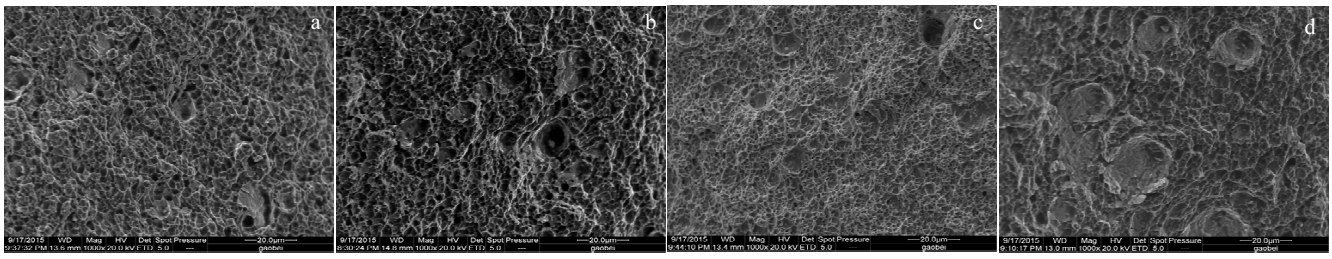


图 3　试样冲击断口的显微形貌

Fig.3　Impact fracture morphologies of specimens: (a) A-1, (b) A-2, (c) B-1, and (d) B-2

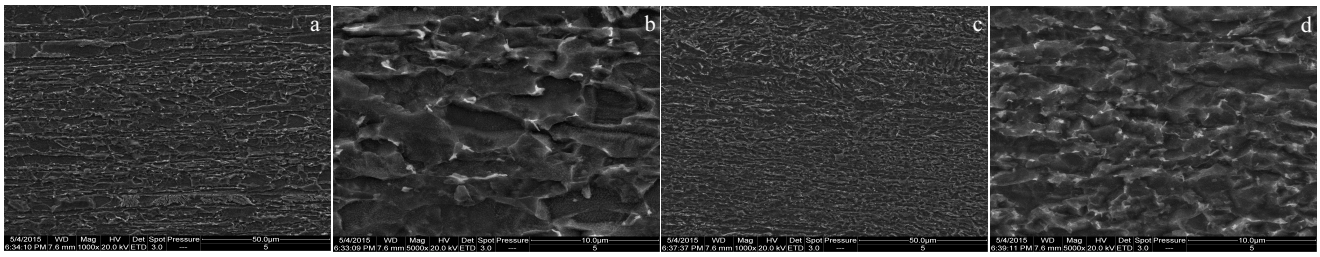


图 4　实验钢的 SEM 组织

Fig.4　SEM images of the steels: (a, b) steel A and (c, d) steel B

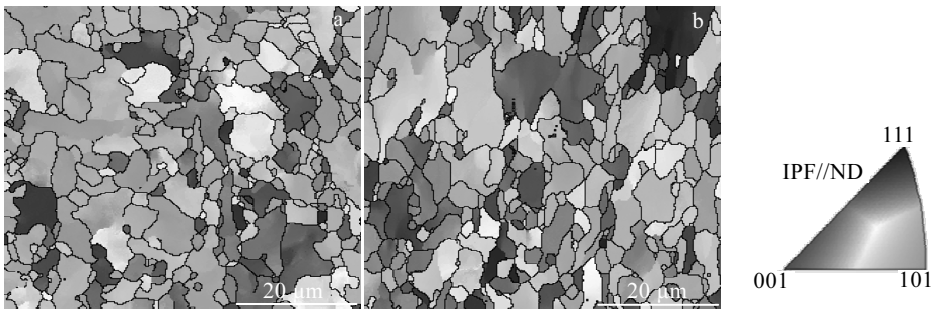


图 5　轧面上晶粒的 EBSD 取向分布

Fig.5　EBSD crystallographic orientation maps (IPF//ND) of the rolled plane: (a) steel A and (b) steel B

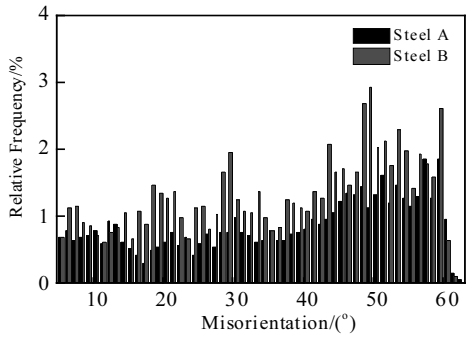


图 6　实验钢晶界取向差的分布统计

Fig.6　Distribution of grain boundary misorientation

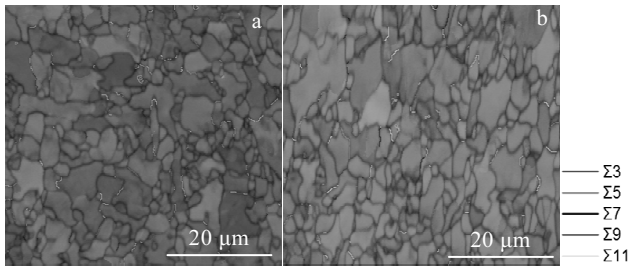


图 7　实验钢轧面上重合位置点阵的分布

Fig.7　Distribution of coincidence site lattice (CSL) grain boundaries: (a) steel A and (b) steel B

大角度和小角度晶界对强度均会有所贡献，但是对于韧性来说，小角度晶界的影响就很小，而大角度晶界的存在可以有效阻碍裂纹扩展的过程，当裂纹扩展至大角度晶界时，大角度晶界会有效地协调变形，增加裂纹扩展的阻力，从而抑制裂纹的扩展[19]。通过组织的对比可以得到实验钢中加入了痕量的稀土镧后，在裂纹扩展经过的轧面上增加了大角度晶界的相对分布频率，由于在相同的信号采集范围内，大角度晶界出现的频率越高，则大角度晶界的体积分数越大。因此，实验钢 B 中大角度晶界的体积分数较实验钢 A 大，故较实验钢 A，裂纹在其中扩展的阻力更大，提高了实验钢的韧性。低界面自由能较低，晶界较为稳定，对裂纹在其中的扩展具有很大的抗力，而高自由能的晶界容易成为裂纹优先形核的地点和扩展通道[20]。因此，低自由能的晶界处不易发生断裂，高自由能晶界处断裂较为容易发生。低Σ值,如Σ3 重合位置点阵晶界处自由能较低，界面结合能较大，晶界较为稳定，不容易发生断裂，可以有效地阻碍裂纹的扩展。由图 8 可知，实验钢 B 中的低Σ值重合位置点阵晶界较多，从而韧性较好。

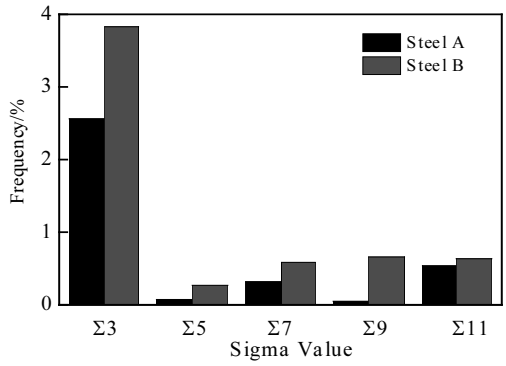


图 8　实验钢重合位置点阵的分布统计

Fig.8　Distribution of coincidence site lattice (CSL) grain boundaries

图 9 为残余奥氏体在实验钢中的分布。可以看出，2 种实验钢的残余奥氏体均为弥散质点状分布。测量了实验钢中铁素体的(200)α 和(211)α 面和奥氏体的(200)γ、(220)γ 以及(311)γ 面(2θ 角度分别为 51.8419°、65.0606°、72.9895°、82.3343°和 86.7221°)的衍射强度，根据相关国家标准[21]计算了实验钢的残余奥氏体的体积分数，得到实验钢 A 中的残余奥氏体的体积分数约为 2.3%，实验钢 B 中的残余奥氏体的体积分数约为 2.8%，加入痕量稀土元素后残余奥氏体的体积分数增加约 0.5%。文献中指出[22]，稀土可以扩大奥氏体相区，提高奥氏体的稳定性。因此，含稀土的实验钢 B 的残余奥氏体的量较实验钢 A 多。低碳贝氏体钢中的残余奥氏体被广泛认为其因能钝化裂纹的扩展而有利于低温韧性[23]。由图 9 可知，2 种实验钢中的残余奥氏体的分布均呈细小弥散状分布类型，在受到冲击载荷的作用时，发生马氏体转变，生成的马氏体硬相颗粒，可以作为第二相界面，从而有利于韧窝的形成，提高冲击过程中的裂纹扩展功。实验钢 B 中残余奥氏体的量较实验钢 A 要多，因此，在受冲击载荷时所需要的裂纹扩展功更大，冲击韧性较好。

2.3　稀土存在状态及第二相析出行为

经过理化分析后，得到含稀土镧总量为 10 μg/g 的实验钢 B，其中固溶量为 3.1 μg/g。其余的则以夹杂物形式存在。铌、钒和钛的析出量如表 3 所示，稀土镧的加入抑制了铌、钒和钛元素在实验钢中的析出，减少了铌、钒和钛的碳化物相在钢中的存在量，其中铌元素的析出量减小了 25 μg/g，钛减小了 29 μg/g，钒减小了 9 μg/g，差别不明显。

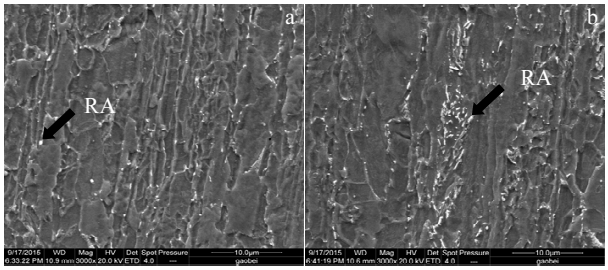


图 9　实验钢的残余奥氏体

Fig.9　Retained austenite of the steel A (a) and steel B (b)

表 3　铌、钒和钛元素的析出量

Table 3　Precipitation quantity of Nb, Ti and V elements (μg/g)

Steel No.	Nb	Ti	V
A	519	271	14
B	494	242	5

铌、钒和钛碳化物的粒度分布如表 4 和表 5 所示。从表中可知，2 种实验钢析出物粒度分布主要集中在小于 36 nm 的范围内，但是加入稀土的实验钢在小于 10 nm 的析出物较不加稀土的实验钢体积分数提高了 1.36%。析出物的平均尺寸较不加稀土的实验钢中的析出物约细化了 15 nm。

固溶的稀土元素可以与钢中的铌、钒和钛元素产生交互作用，降低了铌、钒、钛以及碳元素在钢中的活度[24]，抑制了以第二相形式的析出，同时细化了析出碳化物。第二相的析出量及尺寸对材料的韧性有着重要的影响，析出量增加，冲击韧性下降，析出物的尺寸越大，冲击韧性下降[25]。第二相析出作为硬相质点可以成为裂纹产生的源头，但是第二相质点可以阻碍位错的运动，增加位错运动时消耗的能量，根据位错运动绕过机制，会在第二相质点周围留下位错环，从而成为韧窝形成的源头，提高裂纹的扩展功，第二相质点越细小弥散，对位错运动的阻碍越强烈[26]。从冲击试验的结果和断口的形貌可以推断出，本实验钢中第二相的尺寸分布对韧性的影响更加显著。

表 4　实验钢 A 中析出物的粒度分布

Table 4　Size distribution of precipitation particles of steel A

Size interval /nm	$f(D)$/%·nm^{-1}	Mass fraction/%	Cumulative/%
1~5	2.09	8.3	8.3
5~10	1.82	9.1	17.4
10~18	2.37	19.0	36.4
18~36	1.13	20.3	56.7
36~60	0.15	3.5	60.3
60~96	0.22	8.1	68.3
96~140	0.14	6.1	74.4
140~200	0.22	13.1	87.5
200~300	0.13	12.5	100.0

Mean size: 77.8 nm

表 5　实验钢 B 中析出物的粒度分布

Table 5　Size distribution of precipitation particles of steel B

Size interval /nm	$f(D)$/%·nm^{-1}	Mass fraction/%	Cumulative/%
1~5	2.89	11.6	11.6
5~10	2.48	12.4	24.0
10~18	1.88	15.0	39.0
18~36	0.74	13.3	52.3
36~60	0.30	7.2	59.5
60~96	0.34	12.4	71.9
96~140	0.22	9.5	81.4
140~200	0.31	18.6	100.0
200~300	0.00	0.0	100.0

Mean size: 62.8 nm

3　结　论

1) 痕量的稀土镧加入增加了轧面的大角度晶界和低Σ值晶界的量，尤其是Σ3 晶界的统计量残余奥氏体的体积分数提高了 0.5%。

2) 铌元素的析出量减小了 25 μg/g，钛减小了 29 μg/g，钒减小了 9 μg/g，同时使第二相粒子的平均尺寸细化了 15 nm，小于 10 nm 的析出相的体积分数增加了 1.36%；增加了裂纹在低合金高强钢中扩展的阻力，改善了冲击韧性。

参考文献　References

[1] Li Y X, Lin Z Q, Jiang A Q *et al. Materials & Design*[J], 2003, 24(3): 177

[2] Zhang Weihua (张卫华), Liu Xinpei (刘鑫培), Tao Yan(陶燕). *Sci & Technol Innov Herald* (科技创新导报)[J], 2012, 34: 88

[3] Liu Zhanhu (刘占户), Li Xiaona (李晓娜), Xu Xianguo (许先果) *et al*. *Elect Welding Mach* (电焊机)[J], 2008, 38(11): 39

[4] Venkatsurya P K C, Jia Z, Misra R D K *et al*. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 556(11): 194

[5] Xie H, Du L X, Hu J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 612: 123

[6] Hutchinson B, Komenda J, Rohrer G S *et al. Acta Materialia* [J], 2015, 97: 380

[7] Kim H, Ha Y, Kwon K H *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 87: 332

[8] Kim H, Kang M J, Jung H J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 571(1): 38

[9] Guo Feng (郭 锋), Lin Qin (林 勤). *Journal of Rare Earths* (中国稀土学报)[J], 2008, 26(1): 97

[10] Liu Chengjun (刘承军), Jiang Maofa (姜茂发), Li Chunlong (李春龙) *et al. Journal of Process Engineering*(过程工程学报)[J], 2006, 6(1): 135

[11] Yan Chunlian (严春莲), Wang Fuming(王福明), Wei Lijuan (魏利娟) *et al*. *Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2004, 26(3): 277

[12] Yu Zongsen, Li Shiqi, Wu Jun *et al. Iron & Steel*[J], 1998, 33(10): 54

[13] GB/T 19748-2005 [S]. 2005

[14] LePera F S. *Metallography*[J], 1979, 12(3): 263

[15] Yi Yuanchu. *Iron & Steel Technology*[J], 2008, 5(2): 36

[16] Zhong Y, Xiao F R, Zhang W J *et al. Acta Materialia*[J], 2006, 54 (2): 435

[17] Wang W, Shan Y Y, Yang K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 502 (1): 38

[18] Kim T, Hong K T, Lee K S. *Intermetallics*[J], 2003, 11(1) : 33

[19] Gutiérrez I. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 571(4) : 57

[20] Watanabe T, Tsurekawa S. *Materials Science and Engineering A* [J], 2004, 387(1): 447

[21] GB/T 8362-1987[S]. 1987

[22] Fang Qi (方 琪), Li Chunlong (李春龙) , Qin Mu (勤 牧) *et al*. *Chinese Rare Earths* (稀土)[J], 2015, 36 (1) : 35

[23] Xie Zhenjia (谢振家), Shang Chengjia (尚成嘉), Zhou Wenhao(周文浩) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(2) : 224

[24] Du Ting (杜 挺). *Journal of Iron and Steel Research* (钢铁研究学报)[J], 1994, 6(3): 6

[25] Han J, Li H J, Frank Barbaro *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 612(33) : 63

[26] Kang J, Wang C, Wang G D. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 553: 96

Effect of Lanthanum on the Microstructure and Impact Toughness of HSLA Steel

Qu Wei[1,2], Ren Huiping[1,2], Jin Zili[2], Ji Yunping[1,2], Li Binglei[2], Wang Chaoyi[2]

(1. Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(2. Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Baotou 014010, China)

Abstract: In order to research the mechanism of effect of rare earth micro-alloying on the impact toughness of HSLA steel, oscillographic impact experiments were performed by instrumented Charpy impact equipment. The microstructures, characteristics of grain boundaries and volume fractions of the retained austenite were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), electron back scattering diffraction (EBSD) and X-ray diffraction (XRD). The solid solution quantity of lanthanum and precipitates of the niobium, titanium and vanadium were quantified by physics-chemical phase analysis. Sizes of the secondary phase precipitates were measured by small angle X-ray scattering (SAXS). The results indicate that La addition increases the volume fraction of retained austenite and the quantity of high-angle, especially the low-Σ value coincidence site lattice (CSL) grain boundaries, decreases the precipitates of niobium, titanium and vanadium and refines the sizes of the secondary phase precipitates; as a result, crack propagation is prevented and the toughness of the HSLA steel is enhanced.

Key words: lanthanum; HSLA steels; impact toughness; microstructures; second phase precipitates

Corresponding author: Ren Huiping, Professor, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China, E-mail: renhuiping@sina.com