

## 高镧稀土添加剂在 16Mn 钢中的应用

陈冬火<sup>1)</sup> 林勤<sup>1)</sup> 郭锋<sup>1)</sup> 高平祥<sup>2)</sup> 王跃华<sup>2)</sup> 万恒瑜<sup>2)</sup>

1) 北京科技大学冶金与生态学院, 北京 100083 2) 武钢铁路工程器材厂, 武汉 430083

**摘要** 针对高镧稀土添加剂对 16Mn 钢的夹杂物、力学性能的影响进行分析研究, 并与富铈稀土添加剂进行对比. 实验表明, 高镧稀土添加剂能有效变质 16Mn 钢中的夹杂物, 减少夹杂物的数量, 改善钢的力学性能. 当 La/S (质量比) 为 2.5 时, 综合力学性能达到最佳值. 高镧稀土添加剂能有效替代富铈稀土添加剂进行稀土钢的开发.

**关键词** 16Mn 钢; 夹杂物; 力学性能; 高镧混合稀土; 添加剂  
**分类号** TG 142.1

含有 La, Pr, Nd 的富铈混合稀土添加剂由于生产原料及价格的原因在钢中得到了广泛的应用, 在改善钢的各种性能方面取得了良好的效果. 现在由于混合稀土中的铈和钆被提取应用, 产生了大量的高镧混合稀土金属(镧含量达 90% 以上)且价格便宜. 研究表明, 高镧混合稀土金属在钢铁<sup>[1]</sup>及其他材料中有着广泛应用前景<sup>[2]</sup>. 目前, 已生产出外观质量、力学性能和杂质含量均符合要求的高镧混合稀土金属丝和棒<sup>[3]</sup>, 能满足作为钢中稀土添加剂的要求, 并且高镧金属丝棒比富铈丝棒有更好的韧塑性.

La 和 Ce 作为同族的两种元素, 既有共性, 又有个性, 它们的外层电子结构、原子半径、电负性存在差异. Fe-La 和 Fe-Ce 相图不同, 铁镧系不存在化合物, 而铁铈系存在两种金属间化合物; 另外, 它们的金属活性也不同, La 的金属活性比 Ce 强. 这些物理、化学性质的差异, 使得高镧和富铈两种稀土添加剂在钢中的作用存在差异. 如在对 3Cr24Ni7N 耐热合金的研究中发现<sup>[4]</sup>, 添加镧比铈好, 添加高镧也比富铈好. 因此, 研究两者在不同钢中的不同作用, 对于合理的使用添加剂, 合理地利用稀土资源有着重要的意义.

## 1 研究方法

本实验选用两种稀土添加剂纯 La (纯度为 99.9%) 和高 La. 高镧稀土添加剂的成分见表 1.

收稿日期 2004-01-10 陈冬火 男, 28 岁, 硕士

\* 国家“十五”攻关项目(No.2002BA315A-5)

实验材料采用 10 kg DZG-0.01 型 MgO 坩锅真空感应炉, 抽真空后充氩进行熔炼. 稀土采用投入法, 加入稀土至出钢的时间控制在 3 min 左右. 钢锭锻造、机加工成  $\phi 10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  拉伸试样和  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$  V 型冲击试样, 分别进行常规拉伸实验和在 20, 0, -20, -40 和 -60 °C 下冲击实验, 用 S250MK3 型扫描电子显微镜和 Link NA10000 能谱仪对金相试样、拉伸和冲击试样的断口进行夹杂物和形貌分析.

表 1 高镧稀土添加剂成分

Table 1 The component of the high-La RE additive

元素	La	Ce	Pr	Fe	Ca	Ti	Si
质量分数/%	90.2	5.2	3.5	0.2	0.028	≤0.01	0.014

实验钢的基本成分为 C 0.16%, Mn 1.43%, Si 0.38%, P 0.021%, O 0.0054%, Al 0.071%, S, La, La/S 如表 2 所示.

表 2 实验钢成分(质量分数)

Table 2 Composition of the experimental steel %

炉号	S	La	La/S(质量比)
1 <sup>#</sup> -空白	0.0170	0	0
2 <sup>#</sup> -高 La	0.0140	0.0010	0.07
3 <sup>#</sup> -纯 La	0.0110	0.0050	0.45
4 <sup>#</sup> -纯 La	0.0019	0.0048	2.52
5 <sup>#</sup> -高 La	0.0060	0.0280	4.67

## 2 夹杂分析

夹杂物对合金钢材料的多个方面的性能<sup>[5]</sup>有

着重要的影响,如力学性能、焊接性能、抗腐蚀性能等.因此,对夹杂物的种类、大小、分布、数量的研究也就成为合金钢性能研究的一个重要的方面.用富钕稀土添加剂进行净化钢液、变质夹杂(尤其是MnS夹杂)的研究,取得了许多的成果<sup>[5]</sup>.

研究表明,稀土添加剂主要生成的夹杂物有 $RE_2O_3$ ,  $RE_2O_2S$ ,  $RES$ ,  $RE_2S_3$ 和 $REAlO_3$ ,利用过去许多学者所测得的La在钢液中的热力学参数<sup>[6]</sup>对1<sup>#</sup>-5<sup>#</sup>材料在1873 K时可能生成的几种稀土夹杂物的Gibbs自由能进行计算,结果见表3.

表3 1873 K时的各种稀土夹杂物的生成Gibbs自由能  
Table 3 Gibbs energy of RE inclusions at 1873 K

炉号	各稀土夹杂物的生成Gibbs自由能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )						
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	LaS	LaAlO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnS
1 <sup>#</sup> -空白	—	—	—	—	—	-98.3	76.0
2 <sup>#</sup> -高La	-356.5	-347.4	-107.1	-59.2	-314.8	-93.4	80.1
3 <sup>#</sup> -纯La	-271.8	-258.3	-9.2	-11.7	-274.9	-98.3	82.9
4 <sup>#</sup> -纯La	-367.2	-327.0	-24.5	-33.5	-320.1	-93.4	111.2
5 <sup>#</sup> -高La	-386.3	-385.4	-101.2	-63.6	-325.0	-84.1	95.0

从表3中的数据可知,对钢的性能有很大影响的MnS夹杂在钢液中不能生成,仅在低于1250 K时才能生成,而稀土硫化物或硫氧化物则有很负的Gibbs自由能,因此稀土元素的加入能有效的阻止MnS夹杂的生成.

表4是用金相显微镜观测金相样及能谱仪分析的结果.可以看出,空白的1<sup>#</sup>样有较多棱角状的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>夹杂物和长条状的MnS夹杂,其长宽比

达40~50.而对于2<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>正像过去对富钕添加剂的研究结果显示的那样,较低的稀土含量也能变质长条或链状的MnS夹杂,使它转变为纺锤状的稀土夹杂物,如图1所示的2<sup>#</sup>样中的MnS夹杂,其长宽比得到很大的改善,值为5~6,且长度由约40 μm缩短为10 μm.而对于4<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>样有较高的La/S(质量比),长条状的MnS夹杂完全变质为图2和图3所示的稀土夹杂物,且从图中可以看出图3所示

表4 夹杂观测结果

Table 4 Observating results of inclusions

炉号	金相观察	原子分数/%
1 <sup>#</sup> -空白	(1)出现较多的长条状的夹杂和较多的小颗粒夹杂 (2)一些形状较大的方形夹杂	(1) Mn21, S21 (2) Al98
2 <sup>#</sup> -高La	发现长条状的MnS夹杂	Mn36.6, S42
3 <sup>#</sup> -纯La	(1)较多的点状夹杂和稍许形状较大的圆形夹杂 (2)出现纺锤状和长条状夹杂	(1) Al 64.5, La30 (2) Mn36.6, S42
4 <sup>#</sup> -纯La	发现较多的形状规则的球形夹杂但夹杂总量明显减少,长条状的MnS夹杂完全消失	S17.9, La40.1
5 <sup>#</sup> -高La	纵向、横向都有较多较大的圆形、近圆形的夹杂,但没有观测到长条状的夹杂	S17.2, La14

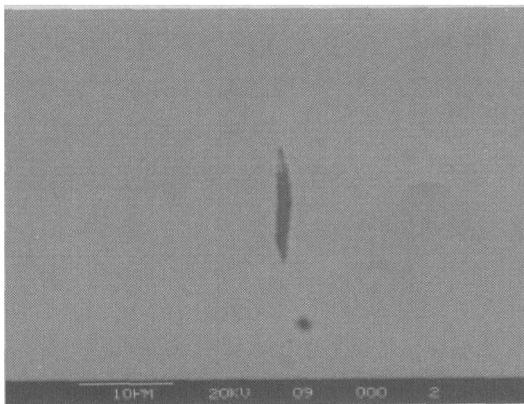


图1 2<sup>#</sup>金相样中的MnS夹杂

Fig.1 MnS inclusion in 2<sup>#</sup> metallographic sample

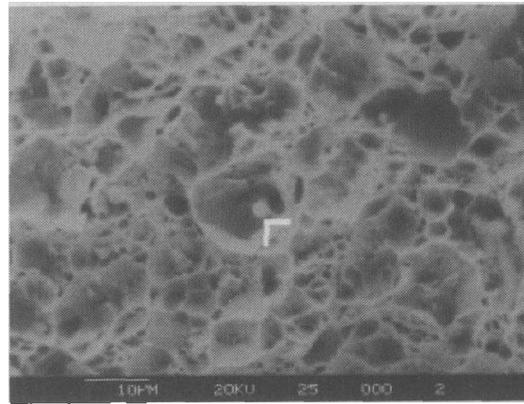


图2 4<sup>#</sup>拉伸断面中的稀土夹杂

Fig.2 RE inclusion in the fracture of the 4<sup>#</sup> extended sample

的5#拉伸样断口的夹杂物比图2中的多.在4#,5#中没有发现棱角状的 $Al_2O_3$ 夹杂.通过上面的分析可知,高铈稀土添加剂能有效的净化钢液,变质夹杂,当La/S值为2.5左右时,如4#,钢中的MnS和 $Al_2O_3$ 夹杂完全变质为 $La_2O_2S$ 夹杂物,且钢中的夹杂物数量得到减少,这与文献[5]的研究结果非常一致.

### 3 力学性能分析

在WE600 kN 万能材料试验机上进行拉伸试验,实验结果如表5.

表5 拉伸实验结果

Table 5 Result of tensional test

炉号	$\sigma_s/MPa$	$\sigma_b/MPa$	$\delta_s/\%$	$\sigma_s/\sigma_b$	$\psi/\%$
1#-空白	402	551	32.7	0.73	75.9
2#-高La	406	569	32.6	0.71	74.2
3#-纯La	398	553	30.9	0.72	74.7
4#-纯La	452	585	32.6	0.77	75.6
5#-高La	369	540	33.1	0.68	75.2

从表5可以看出,当有La/S较低时,反而使16Mn钢的屈服、拉伸性能降低;随着La/S的增大,屈服、拉伸性能得到明显的改善;当La/S过高时,性能下降,如5#试样.4#,5#试样具有非常典型的意义.相对于空白的1#试样,5#屈服强度降低6%;4#其抗拉强度增加6.2%,而屈服强度增加9.1%.4#试样有最佳的屈强比,这也意味着它有更强的抗屈服失效.两者在性能上的这种差异,通过上面夹杂的讨论,已经得到了初步的说明.

从4#拉伸试样断口和5#拉伸试样断口(图3,图4所示)中可以看出:两者都是介于脆断与韧断之间,图3有许多脆断的地方,脆断的面积约占50%以上,而图4则大部分是韧断;图4中的夹杂物间距明显小,这就使材料更容易断裂,使5#试样性能急剧降低;图4显示的韧窝明显多且深,而图3则出现大的脆断表面,其韧窝数量相对少和浅;图3韧窝中的 $La_2O_2S$ 夹杂数量比图4中多.4#试样的性能得到很大的提高,且屈强比升高.屈服强度与珠光体的片层间距有关<sup>[7]</sup>,稀土的加入,能减小珠光体的片间距,而片间距对拉伸强度的作用相对要小,因此稀土使屈服强度提高得更多,从而导致屈强比的增加.4#试样的拉伸性能高于16MnREL, 16MnR等规定的标准力性值,且能达到或超过用富铈稀土添加剂对16Mn钢性

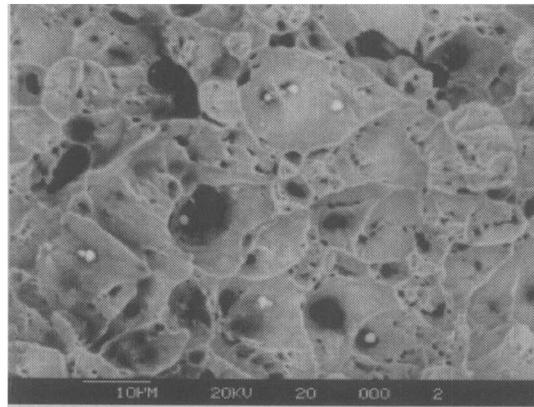


图3 5#拉伸试样断面SEM扫描照片

Fig.3 SEM picture of the fracture of 5# tensional sample

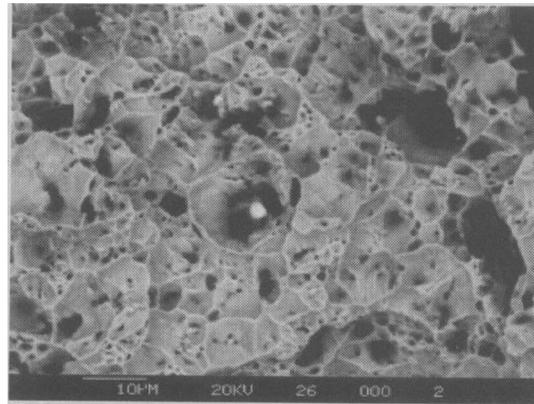


图4 4#拉伸试样断面SEM扫描照片

Fig.4 SEM picture of the fracture of 4# tensional sample

能的改善<sup>[8]</sup>.

图5是2#试样横向冲击实验的实验值与富铈添加剂的实验值<sup>[9]</sup>的对比:通过图5可以看出,添加高铈稀土添加剂与添加富铈添加剂具有同样的效果,且在低温下变化平缓,高于用富铈添加剂处理的冲击值.

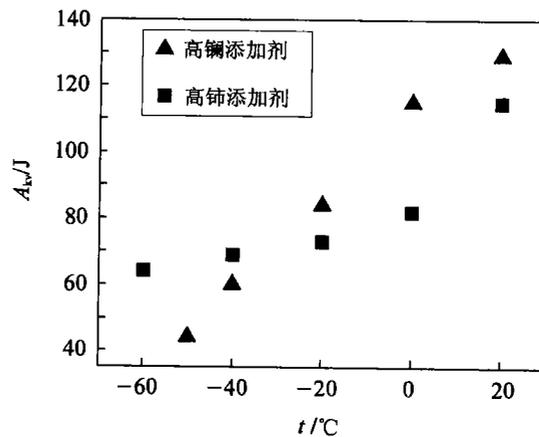


图5 高铈和富铈稀土添加剂对16Mn横向冲击性能的对比

Fig.5 Comparison of  $A_{kv}$  of 16Mn added high-La or rich-Ce RE additive

## 4 结论

(1)高镧稀土添加剂能有效地净化钢液、变质钢中夹杂物,减少钢中夹杂物的数量。

(2)高镧稀土添加剂能有效地改善16Mn钢的拉伸强度、屈服强度,提高屈强比,当La/S值为2.5左右时,16Mn达到最佳的综合力学性能。

(3)16Mn钢中高镧稀土添加剂作用效果与富铈稀土添加剂相当,完全能用于代替富铈稀土添加剂。

### 参 考 文 献

- 林勤,宋波,张梅,等. 新型高镧混合稀土添加剂的开发与应用[J]. 稀土,2001,22(4):50
- 李华基,谭会辛,祝阵超,等. 富镧混合稀土对ZL101 A合金组织和机械性能的影响[J]. 中国稀土学报,1996,14(4):321
- 林勤,高平祥. 用于铁基,镍基合金的含铝、钡、钙、镁的稀土合金添加剂 [P]. 中国专利:00116000.1,2000-09-05
- 余宗森,褚幼义. 钢中稀土[M]. 北京:冶金工业出版社,1982. 200
- 林勤,叶文,杜桓胜,等. 稀土在钢中的作用规律与最佳控制[J]. 北京科技大学学报,1992,11(2):225
- 杜挺,韩其勇,王常珍. 稀土碱土等元素的物理化学及在材料中的应用[M]. 北京:科学出版社,1995. 61
- 林勤,宋波,郭兴敏,等. 钢中稀土微合金化作用与应用前景[J]. 稀土,2001,22(4):32
- 余景生,余宗森,章复中. 稀土处理钢手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1993. 292

## Effect of High-La Rare Earth Additives on Properties of 16Mn Steel

CHEN Donghuo<sup>1)</sup>, LIN Qin<sup>1)</sup>, GUO Feng<sup>1)</sup>, GAO Pingxiang<sup>2)</sup>, WANG Yuehua<sup>2)</sup>, WAN Heyu<sup>2)</sup>

1) Metallurgy School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Railway Engineering Equipment and Material Works, Wuhan 430083, China

**ABSTRACT** A technique for treating 16 Mn steel with high-La mischmetal additives was proposed. The effect of the additives on the inclusion and mechanical properties of 16Mn steel was investigated and compared with that of Ce-rich additives. It is shown that high-La rare earth additives play a role in modifying inclusion and improving properties of the steel. The optimum effect of RE occurs when the mass ratio of RE/S=2.5. The high-La mischmetal can replace Ce-rich mischmetal with RE additives for treating 16 Mn steel.

**KEY WORDS** 16Mn; inclusion; mechanical properties; La-high RE compound; additive