

# 稀土改性高锰钢中复相夹杂物多尺度表征及形成机制研究

孟倩, 琚立颖, 郭晓培, 谭敏, 谷少鹏, 李涛\*

华北理工大学冶金与能源学院, 重庆大学, 唐山 重庆 063210 400044

## Multiscale Characterization and Formation Mechanism of Composite

### Inclusions in Rare Earth Modified High Manganese Steel

Meng Qian, Ju LiYing, Guo XiaoPeng, Tan Min, Gu ShaoPeng, Li Tao\*

College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology,

College of Materials Science and Engineering Chongqing University Tangshan, Chongqing 063210, 400044, China

铁路运输是国民经济中具有基础性和战略性的重要产业, 是社会发展的关键支撑。高锰钢辙叉作为铁路运行系统的重要组成部分, 是铁路运输安全高效运行的关键部件。目前, 随着列车的不断提速、加载、大运量, 辙叉会出现各种失效形式, 这严重影响了列车的行驶安全和运输效率。研究发现, 高锰钢辙叉失效的主要原因是表面内部脆性夹杂物周围产生应力集中, 从而在夹杂物周围萌生裂纹。钢中夹杂物改性处理是降低脆性夹杂物危害的有效途径之一, 稀土是一种常见的夹杂物改性剂。研究表明, 稀土元素与氧结合能力较强, 钢中添加适量的稀土元素后, 钢中大尺寸的  $Al_2O_3$  脆性夹杂物转变为尺寸较小的稀土氧化物夹杂物, 在一定程度上减轻大尺寸  $Al_2O_3$  脆性夹杂物的负面影响。钢液凝固过程中稀土氧化物可作为稀土硫化物的形核中心, 形成塑性相对较好的复相夹杂物, 从而降低脆性氧化物类夹杂物与钢基体之间的应力集中, 提高钢的断裂韧性。因此, 研究稀土处理钢中复相夹杂物的形成机理对夹杂物的控制具有指导意义。

本研究采用实验室真空感应炉炼制稀土处理高锰钢样品, 并通过扫描电子显微镜 (SEM-EDS) 对高锰钢样中的夹杂物进行观察, 确定夹杂物形态和元素组成, 并推测其化学式, 以研究稀土处理对高锰钢中夹杂物生成的影响。并通过透射电子显微镜 (TEM) 对复相夹杂物的复相界面相结构进行纳米尺度的表征, 确定改性高锰钢中典型的复相夹杂物  $Y_2S_3$  与  $Y_2O_2S$  的晶体结构和界面取向。在实验所确定核心和包裹相晶体结构的基础上, 采用第一性原理计算, 研究了 Y 和 S 原子在  $Y_2O_2S$  三种低指数结构 ((100)、(110) 和 (111)) 的不同终端的不同吸附位点上的吸附行为。通过计算和分析 Y 和 S 原子在不同吸附路径上的吸附能和电子结构, 确定  $Y_2S_3$  在  $Y_2O_2S$  三种低指数结构 ((100)、(110) 和 (111)) 不同终端上最稳定的吸附路径, 重现其原子尺度的形成机理。

## 1 实验方案

本研究设计了 2 组实验, 研究稀土处理对高锰钢中夹杂物的影响, 表 1 列出了 2 组实验钢样的化学成分。通过 SEM-EDS 观察钢样中夹杂物的类型、组成及形貌。为了进一步确定复相夹杂物的相结构和  $Y_2S_3$  与  $Y_2O_2S$  的晶面取向。利用 FIB-SEM 制备了含有复相夹杂物的透射电镜样品, 并通过透射电镜观察复相夹杂物的微观形貌。

表1 高锰钢的化学组成 (%)

Table 1 Chemical composition of high manganese steel (%)

元素	C	Si	Mn	S	Cr	Al	Y	O
样品 1	1.00	0.41	12.20	0.01	0.14	0.04	0	0.003
样品 2	0.99	0.41	12.23	0.01	0.14	0.04	0.0319	0.0025

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观结构多尺度表征

#### 2.1.1 扫描电镜表征

图 1 所示为 2 组不同稀土 Y 含量的高锰钢样品中夹杂物的 SEM 图像和 EDS 分析。由图可知，样品 1 中典型夹杂物为以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物为核心，外层包裹着 MnS 夹杂物，尺寸较大的 MnS- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复相夹杂物。样品 2 中夹杂物主要以  $\text{Y}_2\text{S}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  为主，形状接近球形，尺寸较小。

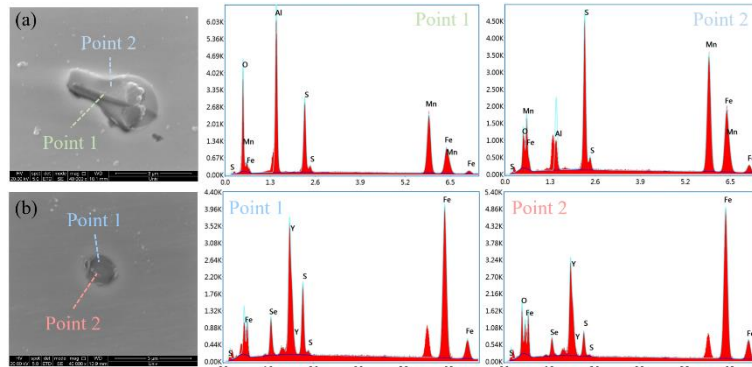


图 1 样品中典型夹杂物的 SEM 图像及 EDS 分析

Fig. 1 SEM image and EDS analysis of typical inclusions in samples

#### 2.1.2 透射电镜表征

为研究稀土 Y 处理高锰钢中复相夹杂物  $\text{Y}_2\text{S}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  的晶面取向关系，对复相夹杂物的复相界面相结构进行 TEM 分析，如图 2 所示。图中可以清楚地观察到两种不同类型的晶格条纹，其中，右侧为  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  相的晶格条纹，晶格间距  $d$  为  $3.273 \text{ \AA}$ ，对应  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  立方结构中的  $(1\ 0\ 0)$  面。左侧为  $\text{Y}_2\text{S}_3$  相的晶格条纹且晶格间距  $d$  为  $2.248 \text{ \AA}$ ，对应  $\text{Y}_2\text{S}_3$  相的  $(5\ 0\ 3)$  面。根据两种物相交界面区域的电子衍射分析确定， $\text{Y}_2\text{S}_3$  相与  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  相之间的晶面取向关系为  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} (1\ 0\ 0) // \text{Y}_2\text{S}_3 (5\ 0\ 3)$ 。

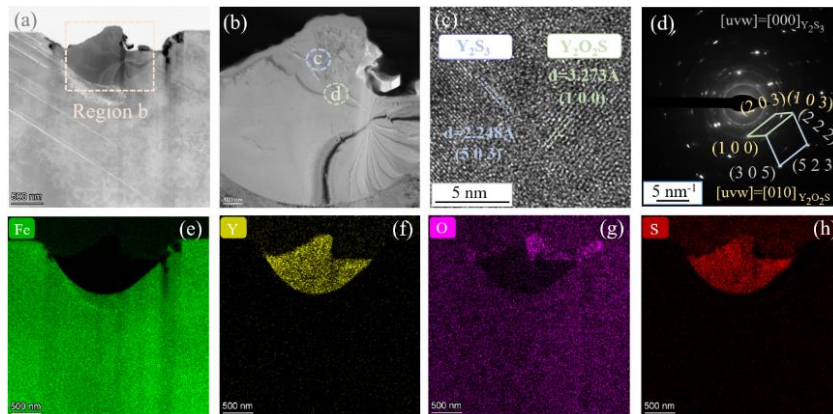


图 2 TEM 分析  $\text{Y}_2\text{S}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  复相夹杂物及 Fe 基体的 STEM 明场像、能谱面分布图及物相

Fig. 2 STEM field image, energy spectrum profile and phase of  $\text{Y}_2\text{S}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  complex inclusions and Fe matrix were analyzed by transmission electron microscopy

### 2.2 模拟结果

#### 2.2.1 吸附基底 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 的表面稳定性

在实验所确定  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  的晶体结构的基础上，研究 Y 和 S 原子在其表面的吸附行为。根据  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  三种低指数结构  $((1\ 0\ 0)$ 、 $(1\ 1\ 0)$  和  $(1\ 1\ 1)$ ) 表面原子的类型及排列顺序，考虑 8 种不同终端结构。图 3 显示了 8 种终端板块模型结构的层数与表面能的关系。为了更好地研究 Y 和 S 原子在  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  三种低指数面不同终

端的吸附过程, 获得最稳定的吸附结构和吸附路径, 分别计算 Y 和 S 原子在三种低指数面最稳定终端 C1、A2、A3 和 F3 的吸附能, 来研究 Y 和 S 原子的吸附行为。

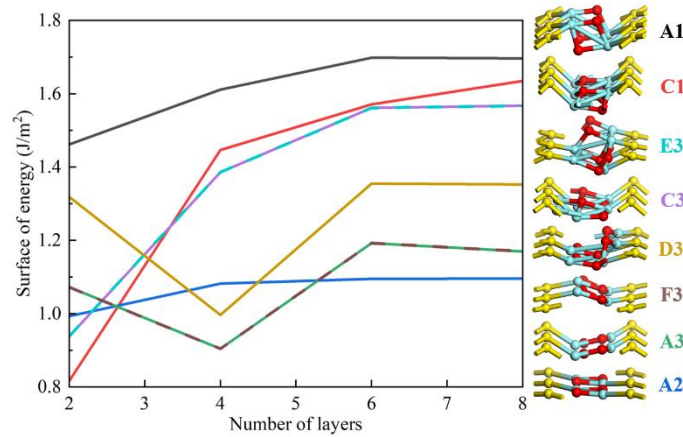


图 3  $Y_2O_2S$  ((100)、(110)和(111)) 8种终端板块模型表面能随层数的增加而增大

Fig. 4 The surface energy of  $Y_2O_2S$  ((100), (110) and (111)) 8 terminal plate models increases with the increase of the number of layers

### 2.2.2 吸附原子Y和S的吸附

从 Y 和 S 的原子角度出发讨论  $Y_2S_3$  在  $Y_2O_2S$  三种低指数结构((100)、(110)和(111))不同端部的的吸附行为, 吸附过程分为 6 个步骤。首先, 根据所选终端表面原子的类型和排列顺序, 确定初始吸附位点。然后, 计算吸附原子 Y 或 S 在终端不同吸附位点处的吸附能, 从而获得 Y 原子吸附所确定最稳定吸附结构为 G-T3。为了进一步研究  $Y_2S_3$  在  $Y_2O_2S$  表面的吸附, 在上一步吸附所确定稳定结构的基础上进行 Y 或 S 原子的下一步吸附。与上述原子吸附过程相同, 通过比较其吸附能, 得出 Y 和 S 原子相对稳定的初始吸附位点, 分别为  $B_2'$  和  $B_2'$ , 且  $R_2-B_2'$  是所有吸附条件下最稳定的结构。

### 2.3 Y和S原子共吸附的电子结构分析

图 4(a)所示为吸附体系的态密度图(DOS), 图中吸附原子  $Y_1$  和  $Y_3$  的 d 电子与 S、O 原子的 p 电子、吸附原子  $S_2$  的 p 电子与 S 原子的 p 电子、吸附原子  $S_4$  和  $S_5$  的 p 电子和 Y 原子的 d 电子及吸附原子  $Y_6$  的 d 电子与 S 原子的 p 电子在  $-10 \sim 0$  eV 处杂化, 表明 Y-S、Y-O 和 S-S 共价键的形成。图 4 (b) 和 (c) 为  $R_2-B_2'$  吸附条件下原子的差分电荷密度图(CDD), 可以看出对应点的键合电荷密度与原子电荷密度的差异。可以看出, Y、S、O 原子之间有明显的电荷积累, 则吸附原子在界面处形成了化学键。吸附原子  $Y_1$  和  $Y_3$  被周围的 S 和 O 原子吸引, 它们之间的电荷积累更接近 S 和 O 原子, 而吸附原子  $S_2$  与 S 原子之间的电荷积累更接近 S 原子, 这是典型的极性共价键。吸附原子  $S_4$  和  $S_5$  与 Y 原子之间及吸附原子  $Y_6$  和 S 原子之间的电荷积累聚集在键的中间, 形成共价键。

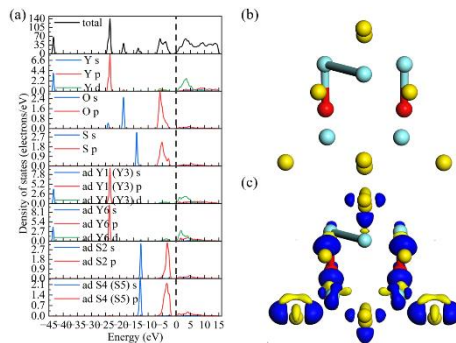


图 4 在  $R_2-B_2'$  吸附条件下, Y 和 S 原子共吸附后所得稳定晶体结构的电子结构图

## 2.4 Y和S原子的形成路径

通过分析所得最稳定结构中原子的类型和排列顺序可知， $Y_2S_3$  在  $Y_2O_2S$  三种低指数结构不同终端的吸附过程为：首先，在 G-T3 条件下先吸附 Y 原子；其次，是在 U-T2 条件下吸附 S 原子；再次，在 W-B2"条件下吸附 Y 原子；然后，在 Z-B2 条件下吸附 S 原子；接着，在 R1-B2"的吸附条件下吸附 S 原子；最后，在 R2-B2'的吸附条件下吸附 Y 原子，而形成最稳定的吸附结构。此外，所有吸附原子 Y 和 S 的稳定位置处于同一个水平面。因此，可以推测  $Y_2S_3$  是平行于  $Y_2O_2S$  (100) 表面生长的，其形成路径如图 5 所示。

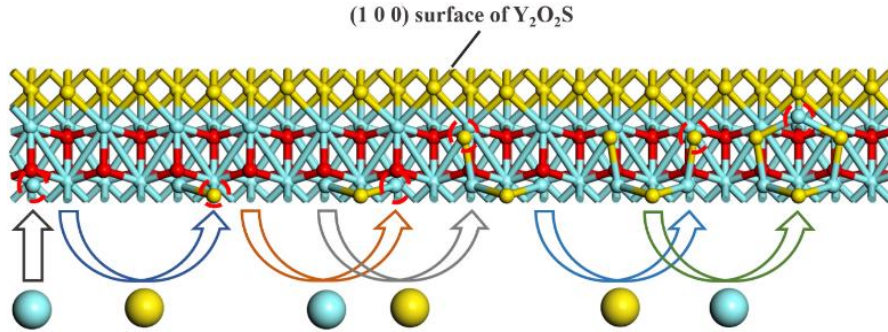


图 5 Y 和 S 原子在  $Y_2O_2S$  (100) 表面吸附的最佳吸附路径

## 3 结论

本研究基于复相夹杂物微观结构的多尺度表征和第一性原理计算的方法，明晰了高锰钢中稀土钇改性复相夹杂物界面相结构及其界面原子层面的形成机制。

1) 通过 TEM 对所制备样品中复相夹杂物的复相界面相结构及晶面取向进行 TEM 分析，确定复相夹杂物由两种物相  $Y_2O_2S$  和  $Y_2S_3$  组成，及其晶面取向关系为  $Y_2O_2S (100) // Y_2S_3 (503)$ 。

2) 根据表面能计算结果，在  $Y_2O_2S (100)$ 、 $(110)$ 和 $(111)$ 的 8 种不同的表面终端选取表面能最低的四个终端 C1、A2、A3 和 F3，来研究 Y 和 S 原子的吸附行为；

3) 根据 Y 和 S 原子在  $Y_2O_2S$  三种低指数面  $(100)$ 、 $(110)$ 和 $(111)$  8 种不同终端不同初始位置的吸附能计算结果，确定其最稳定吸附结构为 R2-B2'；

4) 通过分析 Y 或 S 原子每一步吸附所确定稳定结构的 DOS 和 CDD，表明吸附原子 Y 和 S 与基体表面的 O 和 S 原子之间存在电荷的转移及轨道的杂化，而形成 Y-S、Y-O 和 S-S 共价键。

5) 通过计算 Y 或 S 原子的六步吸附步骤，确定 Y 和 S 原子的吸附路径为  $Y_2O_2S (100) \rightarrow G-T3 \rightarrow U-T2 \rightarrow W-B2'' \rightarrow Z-B2 \rightarrow R1-B2'' \rightarrow R2-B2'$ 。根据所形成 Y-S 六环结构原子类型及排列顺序，推测  $Y_2S_3$  是平行于  $Y_2O_2S (100)$  表面生长的。