

· 工艺材料进展 ·

稀土元素在铁素体不锈钢中的作用和应用前景

李亚波¹ 王福明¹ 朱宝晶²

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2 莱芜钢铁股份有限公司品质保证部, 莱芜 271104)

摘要 铁素体不锈钢(11% ~ 30% Cr)的抗点蚀、抗应力腐蚀和抗高温氧化性能均优于奥氏体不锈钢。但普通铁素体不锈钢晶间腐蚀敏感性较高,塑性和韧性较低,焊接裂纹倾向较大。经分析得出,铁素体不锈钢加稀土元素可改善钢的凝固组织,影响碳、氮化物析出形态,细化晶粒,改变钢中硫化物形态和夹杂物成分,从而改善钢的横向韧性、焊接性能和疲劳性能。因此,稀土元素在铁素体不锈钢中的应用研究工作有广阔的前景。

关键词 稀土元素 铁素体不锈钢 应用前景

Application Prospect and Effect of Rare Earth Elements in Ferritic Stainless Steels

Li Yabo¹, Wang Fuming¹ and Zhu Baojing²

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083;
2 Quality Insurance Department, Laiwu Iron and Steel Co Ltd, Laiwu 271104)

Abstract The anti-pitting corrosion, anti-stress corrosion and high temperature anti-oxidizing properties of ferritic stainless steels (11% ~ 30% Cr) are better than that of austenitic stainless, but normal ferritic stainless steels have higher intergranular corrosion sensitivity, lower plasticity and toughness, and greater tendency to welding crack. It is obtained by analysis that addition of rare earth elements in ferritic stainless steels may improve solidification structure of steel, effect precipitating morphology of carbon-nitride, fine grain size, change morphology of sulphide and composition of inclusion in steel, in order to improve transverse toughness of steel, weldability and fatigue property. Therefore the research work of application for rare earth elements adding in ferritic stainless steel has promising prospect.

Material Index Rare Earth Elements, Ferritic Stainless Steel, Application Prospect

铁素体不锈钢(11% ~ 30% Cr)因为不含或含有少量的镍,成本较低,在实际中获得了广泛的应用^[1],也是不锈钢品种开发的一个重要方向。但是铁素体不锈钢性能存在着许多不足之处,如:晶粒粗大、低温韧性差、晶间腐蚀敏感、耐点蚀性能差、加工性能较差等。稀土在钢中的作用可以归纳为以下几点:深度净化钢液,变质夹杂物,凝固组织控制,微合金化^[2-8]。稀土元素在钢铁产品中已有大量应用,如铸钢、齿轮钢、轴承钢、模具钢、低碳微合金深冲钢、耐候钢等,但在不锈钢尤其是铁素体不锈钢中的应用研究比较少。本文对稀土元素在铁素体不锈钢中的作用及应用前景进行讨论。

1 稀土元素在铁素体不锈钢中的作用

1.1 细化晶粒

一般来说,铁素体不锈钢晶粒比较粗大,影响了许多相关的性能,如机械、加工^[9]、抗腐蚀性能等。究其原因,是因为铁素体不锈钢组织为单一的铁素体组织,而且在凝固、加工过程中,不存在相变,其晶粒不能和其他钢一样通过共析反应产生晶粒细化。

所以要获得晶粒较细的铁素体不锈钢,必须细化钢的凝固组织,并控制钢加工过程中的动态再结晶及晶粒长大。

添加稀土,可细化钢的凝固组织。由于稀土元素原子半径比较大,容易在晶界偏聚,并能起到钉扎、拖拽晶界的作用,阻止晶粒长大,从而细化晶粒。

文献[10,11]介绍了用热模拟机研究14MnNb低合金结构钢、X60管线钢等钢种加入稀土后的动态再结晶情况,通过对文献的分析,可以看出稀土的作用具有某些共同点:

(1)在同一应变速率下,钢中加入稀土后变形抗力变大。由于变形过程中的再结晶会松弛加工硬化,使变形抗力降低,所以加入稀土后变形抗力增大,就意味着稀土对动态再结晶有抑制作用。

(2)稀土延迟了再结晶的开始时间,也推迟了动态再结晶的终止时间,并且扩大了动态再结晶的时间间隔,即降低了动态再结晶的速率。

(3)稀土使动态再结晶的激活能发生变化,以14MnNb低合金结构钢为例,不添加稀土时再结晶激活能为375 kJ/mol,而加入稀土后增加为442

kJ/mol, 由此证明了稀土对动态再结晶的抑制和延缓作用。

1.2 提高材料韧性

C、N、O 等间隙元素在钢中的存在, 显著影响着铁素体不锈钢的脆性转变温度和缺口敏感性。原因是这些间隙元素的化合物以及它们的复合物, 通常以夹杂物和析出相的形式在钢中沉淀, 往往是应力集中处和裂纹源。稀土降低碳、氮的活度, 增加碳、氮的溶解度, 降低其脱溶量, 使它们不能脱溶进入内应力区或晶体缺陷中去, 减少了钉扎位错的间隙原子数目, 因而提高了钢的塑性和韧性。此外, Cr13 型不锈钢加入稀土元素, 不但改变钢中硫化物夹杂形态, 亦改变夹杂物成分, 形成的稀土球状硫化物改善了钢的横向韧性、焊接性能和疲劳性能^[12]。

1.3 提高材料抗腐蚀、高温抗氧化性能

研究表明, 铁素体不锈钢的点蚀性能同硫化物的数量、尺寸、形状有很大关系。添加稀土后, 可降低硫化物的数量, 可使硫化物尺寸降低, 并球化, 从而提高铁素体不锈钢的抗点蚀性能。钢铁研究总院的朱京希在 430 铁素体不锈钢中添加稀土^[13], 研究发现稀土的添加提高了铁素体不锈钢的点蚀击穿电位。

朱京希在研究中还发现, 稀土同样可以提高铁素体不锈钢的高温抗氧化性能。根据合金氧化理论, 稀土对高温抗氧化性能的改善有两种途径: (1) 不参与成膜, 而是促进 Cr 等元素富集, 本身也在氧化层反应界面附近的基体处富集; (2) 进入到氧化层中实际参与成膜。无论哪种途径, 稀土元素的实际运动是向氧化层运动, 同时促进 Cr 的扩散迁移, 从而促进保护性的 Cr_2O_3 膜的形成。

在奥氏体不锈钢 316 中添加稀土元素^[14], 稀土影响了材料的敏化, 降低了材料敏化率, 分析其机理, 稀土的加入影响了碳化物的分布, 影响了铬的扩散, 在回复过程中降低了敏化动力学条件。

1.4 通过凝固组织控制提高抗皱折性能

朱京希等人研究发现^[15], 在铁素体不锈钢中添加稀土元素, 可以改善不锈钢凝固组织, 扩大等轴晶区, 缩小柱状晶区并使等轴晶粒尺寸变小。朱京希等人在 430 不锈钢中添加稀土, 改善了钢的铸态组织, 扩大等轴晶区, 缩小柱状晶区并使等轴晶粒尺寸变小, 减轻了偏析。铁素体不锈钢的抗皱折性能同铸态组织有很大关系^[16], 铸态组织的改善, 使铁素体不锈钢的抗皱折性能有较大提高。

1.5 合金化作用

稀土同残余元素的作用。稀土元素通常通过扩散机制偏聚在晶界, 减少了杂质元素在晶界的偏聚, 改变了晶界的成分, 结果强化了晶界, 改善了与晶界有关的钢的性能。随着经济水平的发展, 不锈钢的回收利用也会得到加强, 由此会带来残余元素(如铜)的累积, 铜等低熔点残余元素会在钢的晶界偏聚, 导致钢的“热脆”, 而稀土可以消除或减轻铜在晶界的偏聚, 降低残余元素的危害。

稀土同其他稳定元素如钛、铌等复合使用, 提高了稳定元素在钢中的收得率, 更好地发挥稳定元素的作用。在 316L 不锈钢焊接过程中^[17], 在焊缝区加入 Ce、Nb、Ce + Nb 并对加入的效果作比较, 发现在抗氧化性能方面, $\text{Ce} + \text{Nb} > \text{Ce} > \text{Nb}$ 。研究其机理认为, Ce + Nb 的加入阻止了铬的碳化物形成, 避免了材料局部贫铬, 从而提高了其抗氧化性。

2 铁素体不锈钢中稀土的应用

2.1 稀土的添加方式

目前工业生产中稀土的添加方式主要有两种: 即中间包加入和结晶器加入。采用中间包喂丝的方法加入稀土, 中间包喂稀土工艺, 其收得率大于 50%, 稀土在钢中分布均匀, 起到变质夹杂物的作用。形成的稀土夹杂物可以作为钢液凝固的“核心”, 同时可以达到硫化物形态控制的目的。与结晶器喂丝工艺相比较, 从中间包喂入的稀土与钢液中的氧、硫结合生成的稀土夹杂有更长的时间上浮。由于中间包喂稀土工艺容易导致水口结瘤, 此工艺还在不断发展和完善。在连铸结晶器内喂稀土丝是对钢水, 特别是低硫钢水进行硫化物控制的有效方法。由于生成的稀土化合物可以作为钢液凝固时的结晶核心, 达到细化铸坯组织, 简化连铸钢水的温度调整步骤, 实现“组织控制”。此方法的稀土收得率一般在 80% ~ 90%, 最高可达 95%。但结晶器喂稀土丝工艺的缺点也是显而易见的, 由于稀土在钢液中的停留时间短, 生成的稀土夹杂物排除困难, 而且分布的均匀度不如中间包喂稀土工艺好。

此外, 稀土的加入可改变保护渣的性能, 造成连铸时卷渣, 并且稀土极其活泼, 容易引起钢液的二次氧化, 稀土夹杂物密度大, 难以排除。

随着稀土在钢中应用研究工作的深入, 上述问题有望在短时期内得到解决。

2.2 钢中稀土的研究手段

稀土是极易被氧化的元素, 含有稀土的钢种, 在试样加工时表面上的稀土容易被氧化, 稀土氧化物

也容易被水解,所以钢中稀土的研究手段和普通钢也有所不同,要求极为严格。钢中稀土的偏聚、稀土固溶量的测定,都是很难以常规手段来完成的,目前国内国外很少有直观的、具有说服力的稀土研究成果,这是稀土在钢中作用机理的研究工作的难点之一。

随着科技、装备水平的进展,这个问题也将得到较快的解决。稀土的研究工作也将获得快速发展。

3 结语

(1)通过对前人工作的总结和分析,稀土可在

铁素体不锈钢中起到以下的作用:细化晶粒,拖拽晶界;改善凝固组织,减轻偏析;进一步净化钢液,变质钢中夹杂物;影响碳、氮化物等析出物的形态;同其他稳定元素复合使用,提高其他元素的利用率和稳定作用。

(2)稀土可改善和提高铁素体不锈钢的多种性能:如机械、加工、抗腐蚀等性能。

(3)稀土是我国的优势资源,在不锈钢尤其是铁素体不锈钢中的应用研究工作有广阔的发展前景。

参考文献

- 游香米,姜周华,李花兵.超纯铁素体不锈钢品种和精炼技术的进展.特殊钢,2006,27(5):40
- 王龙妹.稀土元素在新一代高强韧钢中的作用和应用前景.中国稀土学报,2004,22(1):48
- Seiji Nabeshima, Keiji Ando, Hakara Nakato, et al. Effect of Al and RE Metal Concentration on the Composition of Inclusions in Si-Mn Killed Steel. Xi'an; Sino-Jap Symposium on Science & Tech. Iron & Steel, 2001; 59
- 郑志强,李载友,陈方明,等.连铸中加稀土改善方坯质量.钢铁,1995,30(1):23
- 于宁,孙振岩,戴景文,等.稀土、铈对重轨钢铸、轧态组织与性能的影响.中国稀土学报,2005,23(5):621
- 严春莲,王福明,魏利娟,等.残余元素锡、锑对34CrNi3Mo钢冲击韧性的影响及稀土镧的改善作用.北京科技大学学报,2004,26(3):277
- 陈胜,丁逊,周悠.高合金钢中稀土对晶界沉淀及力学性能的研究.湖北师范学院学报(自然科学版),2004,24(1):40
- 周兰聚,唐立东,苗钊,等.稀土微合金化及其对钒铌沉淀析出规律的影响.钢铁研究,2001,29(4):10
- 孙晓宁,张明华.冷轧工艺对SUS430铁素体不锈钢塑性应变比r值的影响.特殊钢,2003,24(5):41
- 林勤,叶文,陈宁,等.超低硫微合金钢中稀土元素的作用.中国稀土学报,1997,15(3):228
- Liu Yonghua, Lin Qin, Ye Wen, et al. Behavior of Rare Earths in Ultra-Low-Sulfur Microalloyed Steel. Journal of Rare Earth, 1999, 17(3):207
- 杨吉春,刘 晓,高学中,等.稀土元素Ce对2Cr13不锈钢中夹杂物变性的影响.特殊钢,2007,28(3):30
- 朱京希.稀土在430铁素体不锈钢中的行为及作用机理的研究.北京:钢铁研究总院[硕士论文],2005
- Watanabe Y, Kain V, Shoji T, et al. Effect of Ce Addition on the Sensitization Properties of Stainless Steels. Scripta Materialia, 2000, 42(3):307
- 朱京希,王龙妹,戚国平,等.稀土对铁素体不锈钢凝固组织的改善.稀土,2005,26(5):82
- Shin Hyung-Joon, An Joong-Kyu, Soo Ho Park, et al. The Effect of Texture on Riding of Ferrite Stainless Steel. Acta Materialia, 2003, 51:4693
- Samanta S K, Mitra S K, Pal T K. Effect of Rare Earth Elements on Microstructure and Oxidation Behavior in TIG Weldmetns of AISI 316L Stainless Steel. Materials Science and Engineering A, 2006, 430:242

李亚波(1976-),男,博士研究生,工程师,1998年北京科技大学毕业,从事铁素体不锈钢的开发、研究工作。

收稿日期:2007-10-29

下 期 要 目

- | | |
|--------------------------------------|------|
| 板坯连铸结晶器保护渣性能的高拉速适用性研究 | 朱立光等 |
| CSP 连轧过程温度和轧制力的有限元分析 | 李传瑞等 |
| 低碳钢先共析铁素体和形变诱导铁素体的相变机制、组织和性能 | 王 倩等 |
| 坩埚实验中渣组成对合金钢液洁净度的影响 | 姜 敏等 |
| Inconel 690 镍基合金平衡相的热力学计算和实验分析 | 丰 涵等 |
| 00Cr21Ni2Mn5N 双相不锈钢的高温变形 | 郭海生等 |
| 成分对高锰合金钢组织和变形特性的影响 | 马晓莉等 |
| 薄板坯连铸十字出口形浸入式水口结构优化的水模型研究 | 张 华等 |
| 真空感应炉冶炼 X120 管线钢脱氧和脱硫试验 | 姚春发等 |
| 微合金化渗碳齿轮钢的研究进展 | 马 莉等 |