

· 组织和性能 ·

镁处理对 430 铁素体不锈钢夹杂物形成和凝固组织的影响

公茂涛^{1,2} 陈兆平² 徐迎铁² 疏 达¹

(1 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240; 2 宝山钢铁股份有限公司研究院, 上海 201900)

摘 要 试验研究了 0.000 5% ~ 0.001 2% Mg 对 60 kg 真空感应炉熔炼的 430 铁素体不锈钢 (/% : 0.04C、0.25 ~ 0.32Si、0.28 ~ 0.38Mn、16.5 ~ 16.9Cr) 夹杂物形成和凝固组织的影响。结果表明, 430 钢液中添加镁合金后, 钢中形成平均粒径更小, 数量密度更大的含 MgO 复合夹杂物; 镁合金的加入可以改善 430 钢的凝固组织, 且浇铸温度越低, 改善效果越明显, 在 1 580 °C 浇铸时, 等轴晶率由常规钢的 30.8% 提高至镁处理钢的 88.5%, 相应等轴晶尺寸由 1 741.6 μm 降至 945.3 μm。含 MgO 夹杂物与 δ 相二维错配度极小, 可作为 430 钢有效异质形核剂, 促进等轴晶的形成, 抑制柱状晶的生长, 细化凝固组织。

关键词 430 铁素体不锈钢 镁处理 夹杂物 凝固组织

Effect of Magnesium Treatment on Inclusion Formation and Solidification Structure Ferrite Stainless Steel 430

Gong Maotao^{1,2}, Chen Zhaoping², Xu Yingtie² and Shu Da¹

(1 State Key Laboratory of Metal Matrix Composite, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240;

2 Research Institute, Baoshan Iron and Steel Co Ltd, Shanghai 201900)

Abstract The effect of 0.000 5% ~ 0.001 2% Mg on inclusion formation and solidification structure of ferrite stainless steel 430 (/% : 0.04C, 0.25 ~ 0.32Si, 0.28 ~ 0.38Mn, 16.5 ~ 16.9Cr) melting by a 60 kg vacuum induction furnace has been tested and studied. Results show that with adding magnesium alloy in liquid steel 430 the size of MgO compound inclusions in steel decreases while their number and density are increase; adding magnesium alloy is available to improve the solidification structure of steel 430 and the lower the casting temperature the more obvious the improved effect, for instance with casting at 1 580 °C the equiaxed zone ratio of magnesium-treated steel increases to 88.5% from 30.8% of non-treated normal steel while the correspondent equiaxed grain size decreases to 945.3 μm from 1 741.6 μm. The planar disregistry between inclusions containing MgO and δ phase is minor, it is an effective heterogeneous nucleation agent to promote the formation of equiaxed crystal and inhibit the growth of columnar crystal, finally fine the solidification structure of casting steel 430.

Material Index Ferrite Stainless Steel 430, Magnesium Treatment, Inclusion, Solidification Structure

由于铁素体不锈钢的液固两相区窄, 极易形成择优生长的 <001> 晶向柱状晶, 在后续轧制和成形过程中形成即使退火也难以消除的 {001} <110> 和 {112} <110> 织构, 导致钢板或制品表面易出现平行于轧制方向的均匀细长、凸凹不平、周期性分布的瓦楞状皱折缺陷^[1]。这种缺陷不仅影响产品的美观, 加大后续抛光的劳动强度, 也可能成为工件的裂纹源^[2]。因此, 抑制铁素体不锈钢中柱状晶生长, 提高等轴晶率是改善 430 钢抗皱性的有效手段。利用钢液自身产生的大量细小弥散分布的 TiN、Ti₂O₃、Ti₂O₃·TiN 等夹杂物作为异质形核核心, 细化 430 钢的凝固组织已为大量研究所证实^[2,4]。钢中镁处理对夹杂物的改性, 钢液深脱氧、脱硫以及固

相组织细化具有良好效果^[5-7], 向低碳钢中添加微量镁可显著细化其凝固组织^[8]。

1 实验过程

图 1 是实验设备示意图。钢液的准备以电解铁、铬铁、硅铁、锰铁和镁合金 (镍镁合金和铝镁合金) 为原料, 在真空感应炉真空环境下熔炼钢水约 60 kg。待钢液完全熔化, 添加 Si、Mn 合金至成分达到要求后稳定 30 min, 经镁合金处理 (常规方法则无需镁处理), 钢液浇入规格为 50 kg 的铸铁模中, 浇铸成近圆柱形铸锭, 待凝固完成后空冷至室温。表 1 中 No1、No3、No5 为不经过镁处理的常规铸锭, No2、No4、No6 分别为与前面对应的经过镍镁合金

通讯作者: 陈兆平, 教授级高工, 宝山钢铁股份有限公司研究院冶金工艺研究所, 上海 201900

E-mail: zpchen@baosteel.com

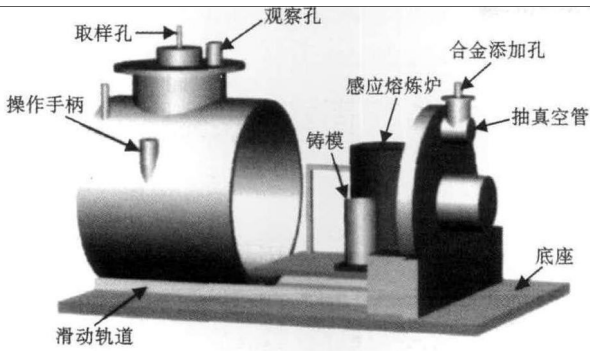


图 1 实验设备示意图

Fig. 1 Schematics of experimental apparatus

表 1 实验过程 430 钢铸锭的化学成分和添加合金及浇铸温度

Table 1 Analysis of ingot, adding alloy and casting temperature for steel 430

炉次 No	钢的化学成分/%									添加 合金	浇铸温 度/°C
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Mg	O	N		
1	0.04	0.31	0.38	16.9	<0.10	-	-	0.004 1	0.042 0	-	1 580
2	0.04	0.32	0.32	16.7	<0.10	-	0.001 0	0.007 1	0.041 0	Ni-Mg	1 580
3	0.04	0.30	0.32	16.5	<0.10	-	-	0.007 2	0.043 0	-	1 590
4	0.04	0.29	0.32	16.6	<0.10	-	0.000 5	0.006 4	0.042 0	Ni-Mg	1 590
5	0.04	0.25	0.28	16.5	<0.10	-	-	0.013 0	0.042 0	-	1 605
6	0.04	0.25	0.29	16.5	<0.10	-	0.001 2	0.013 0	0.042 0	Ni-Mg	1 605
7	0.04	0.29	0.32	16.6	<0.10	0.006	-	0.007 4	0.041 0	Al	1 590
8	0.04	0.29	0.32	16.7	<0.10	0.006	0.000 5	0.007 8	0.041 0	Al-Mg	1 590

(含镁 34.9%) 处理的铸锭; No7 为添加少量铝的铸锭, No8 为添加铝镁合金 (含镁 52%, 含铝量与 No7 等量) 的铸锭。

用图像处理软件 Image-Pro Plus (IPP, Media Cybernetics, Inc., Silver Spring, MD) 对宏观组织等轴晶比率及等轴晶区晶粒平均当量直径 D 进行测定。钢中夹杂物的成分及形貌用扫描电镜以及能谱分析仪 (SEM-EDS) 进行分析; 夹杂物平均直径 d 及空间分布借助 IPP 软件和 DeHoff 方程^[9] 测量计算得到。

2 实验结果与分析

2.1 镁处理对夹杂物的影响

由图 2 中 No1 和 No2 可知, 常规 Si/Mn 脱氧的 430 钢中夹杂物主要是形状不规则的 SiO_2 。经镍镁合金处理后, 钢中夹杂物则以 MgO 和 SiO_2 为主的复合氧化物, 形成原因是镍镁合金加入到钢液中后, 溶解镁与 SiO_2 发生液固反应, 但受钢液溶解镁含量、原子扩散以及反应时间等因素限制, 无法完全将 SiO_2 转变为成分单一的 MgO 夹杂。由图 2 中加入 Al 的 No7 显示, Al/Si/Mn 脱氧的 430 钢中夹杂物主要是 Al_2O_3 ; 铝镁合金处理后的 No8 钢样中则为 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 的复合夹杂物。图 2 中的 SEM 夹杂物周围灰色区域相为固态下析出的 MnS , 依附

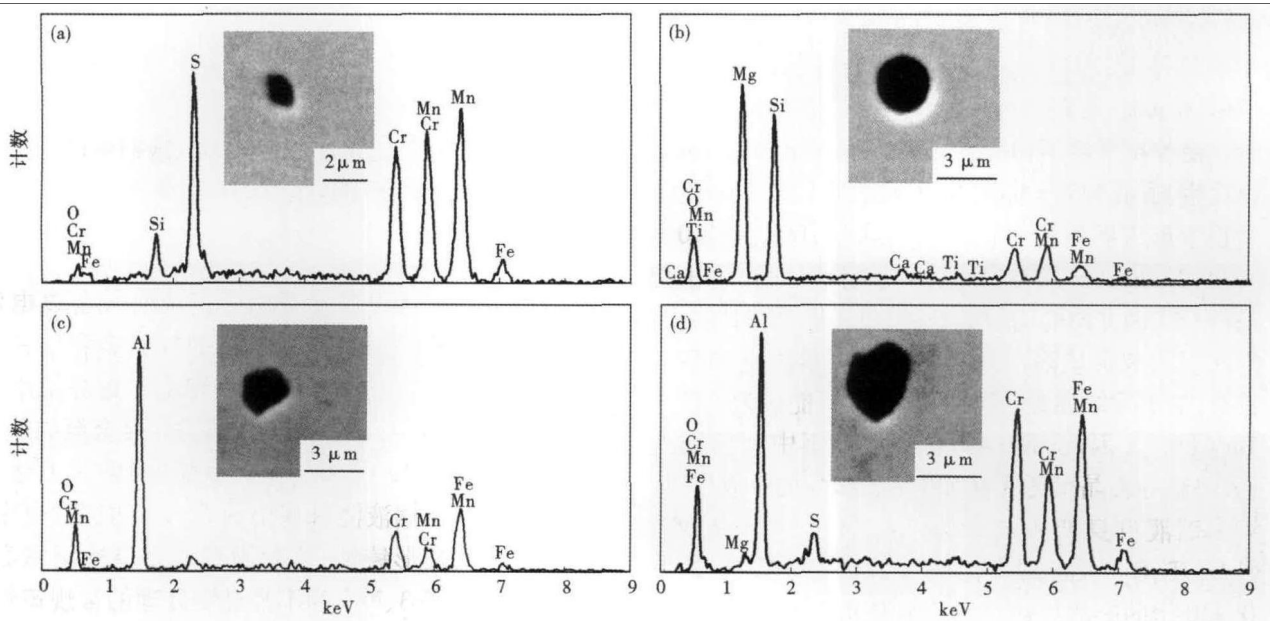


图 2 430 钢锭中夹杂物形貌及成分: (a) No1, 未加 Mg, SiO_2 夹杂; (b) No2, 0.001 0% Mg, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 复合氧化物; (c) No7, 未加 Mg, 0.006% Al, Al_2O_3 夹杂; (d) No8, 0.000 5% Mg, 0.006% Al, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 复合氧化物

Fig. 2 Morphology and ingredient of inclusion in ingot of steel 430: (a) No1, non-adding Mg, inclusion SiO_2 ; (b) No2, 0.001 0% Mg, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ compound oxide; (c) No7, non-adding Mg, 0.006% Al, Al_2O_3 inclusion; (d) No8, 0.000 5% Mg, 0.006% Al, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ compound oxide

表 2 430 钢锭的夹杂物尺寸、分布及等轴晶率、等轴晶尺寸
Table 2 Size and distribution of inclusions, equiaxed zone ratio and size of equiaxed crystal in ingot of steel 430

炉次 No.	夹杂物平均 直径 $d/\mu\text{m}$	夹杂物数量密度/ ($10^4 \cdot \text{mm}^{-3}$)	等轴晶率/ %	等轴晶平均晶粒 尺寸 $D/\mu\text{m}$
1	2.16	2.73	30.8	1 741.6
2	1.87	6.90	88.5	946.3
3	2.09	5.81	22.9	1 760.3
4	1.97	8.17	58.9	1 118.5
5	2.50	7.76	8.3	1 487.9
6	1.85	15.38	13.5	1 106.1
7	2.48	4.45	20.5	1 490.1
8	1.82	9.09	54.8	1 399.4

于氧化物上形核生长。

由表 2 可见,钢中添加镁合金后,夹杂物的粒径都不同程度减小,数量、密度都显著增加。在钢液中镁系夹杂物间的相互吸引力很小,发生碰撞聚集长大的倾向减小,故钢液中加入镁合金所产生的镁系氧化物会更为细小^[10]。钢液过热度对镁系夹杂物尺寸影响较小,但随过热度的增大,钢中夹杂物的密度呈现增大趋势,可能是钢液温度越高,平衡体系中的溶氧量越高,导致温度降低后析出的氧化物夹杂越多。

2.2 430 不锈钢凝固组织变化

由图 3 和表 2 可见,钢中添加镁合金后其等轴晶率相对不经镁合金处理的常规钢明显增大,等轴晶区晶粒尺寸也显著细化。在 1 580 °C 的浇铸温度下,经镁处理后 No2 铸锭的等轴晶率达 88.5%,等轴晶的平均晶粒尺寸是 946.3 μm ,而常规钢 No1 的等轴晶率是 30.8%,等轴晶的平均晶粒尺寸是 1 741.6 μm 。提高浇铸温度至 1 590 °C 时,经镁处理的铸锭 No4、No8 等轴晶率分别是 58.9% 和 54.8%,相应等轴晶粒平均尺寸分别为 1 118.5 μm 和

1 399.4 μm ,而常规钢铸锭的 No3、No7 等轴晶率则分别是 22.9% 和 20.5%,相应等轴晶粒平均尺寸分别为 1 760.3 μm 和 1 490.1 μm ,故钢中添加镍镁合金和铝镁合金在改善组织方面起到的作用基本相同。在 1 605 °C 下浇铸的 No5 和 No6 钢样,等轴晶率分别是 8.3% 和 13.5%,相应等轴晶尺寸分别为 1 487.9 μm 和 1 106.1 μm ,此时,镁处理效果不明显,浇铸温度将成为影响凝固组织的主导因素。

分别对比在不同浇铸温度下且未经任何处理的 No1、No3、No5 铸锭和经过镍镁合金处理的 No2、No4、No6 铸锭,当浇铸温度提高后,凝固组织的等轴晶率都出现下降趋势。由此说明浇铸温度与钢液中的夹杂物共同作用于钢的凝固过程,且当过热度足够大时夹杂物对凝固组织的影响将大大弱化。

2.3 镁系夹杂物作为异质形核剂机理分析

异质形核剂与形核晶胚间的润湿角越小则晶胚临界半径越小,形核功越小^[11]。若钢液中所形成的高熔点镁系夹杂物与基体晶格结构相似,在某些低指数晶面具有较小的错配度,且达到临界尺寸要求,那么此类夹杂物即可作为钢液凝固的有效核心。

利用 Bruce^[12] 二维晶面错配度方程表征钢中夹杂物的异质形核能力。夹杂物与 δ 相基体的晶格常数^[5,12-13] 及其晶面错配度计算结果列于表 3。

由表 3 夹杂物与基体晶面错配度结合图 2 夹杂物 EDS 能谱图,常规 Si/Mn 和 Si/Mn/Al 脱氧 430 钢中形成的 SiO_2 、 Al_2O_3 因不能作为 δ 相的有效形核剂,故对钢凝固组织改善不起作用。而 MgO 和 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\delta\text{-Fe}$ 的晶面错配度很小,可作为 δ 相形核的强异质形核剂,虽然镁处理钢中难以形成成分单一的 MgO 和 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 镁系夹杂物,但以

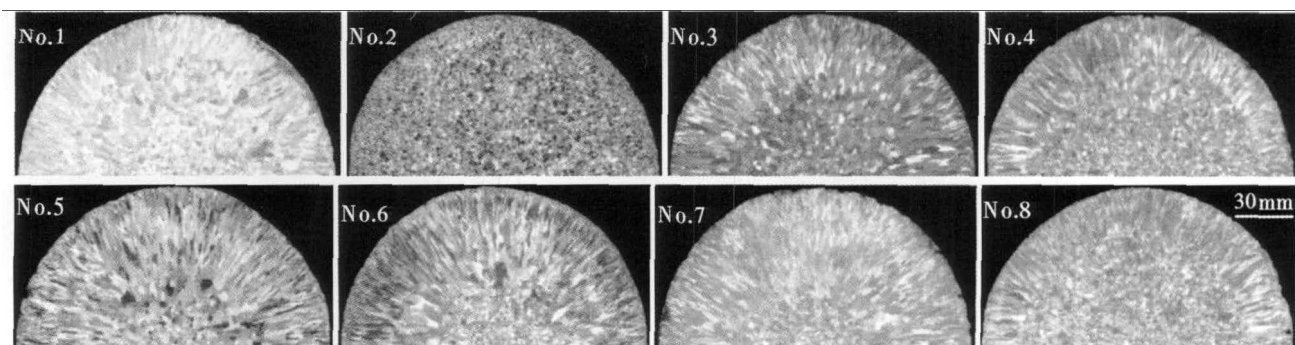


图 3 430 铁素体不锈钢凝固组织形貌 (直径 155 mm); Mg, Al /%, 浇铸温度 /°C, No1- 不加 Mg, 1580; No2- 0.001 0Mg, 1580; No3- 不加 Mg, 1590; No4- 0.000 5Mg, 1590; No5- 不加 Mg, 1605; No6- 0.001 2Mg, 1605; No7- 不加 Mg, 0.006 Al, 1590; No8- 0.000 5Mg, 0.006 Al

Fig.3 Morphology of solidified structure of ferrite stainless steel 430 ingot (diameter 155 mm); Mg, Al /%, casting temperature /°C, No1- non-adding Mg, 1580; No2- 0.001 0Mg, 1580; No3- non-adding Mg, 1590; No4- 0.000 5Mg, 1590; No5- non-adding Mg, 1605; No6- 0.001 2Mg, 1605; No7- non-adding Mg, 0.006 Al, 1590; No8- 0.000 5Mg, 0.006 Al

表3 异质形核剂与 δ 相基体的晶格常数及晶面错配度
Table 3 Lattice parameters and planer disregistry of heterogeneous nucleating agents and δ phase matrix

化合物	所属晶系	晶格常数(a_0)/nm		vs δ -Fe 晶面错配度/%
		25 °C	1 538 °C	
MgO	面心立方	0.421 0	0.431 0	3.8
MgO · Al ₂ O ₃	面心立方	0.808 4	0.819 5	1.2
β -SiO ₂	面心立方	-	0.193 6	14.3
α -Al ₂ O ₃	菱方	0.514 0	0.520 0	16.1
δ -Fe	体心立方	-	0.293 2	-

实验结果为基础推断,镁处理钢中生成的 MgO-SiO₂ 和 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 复合镁系夹杂物也可作为 δ 相的有效形核剂,促进等轴晶的形成。

第二相粒子作为形核剂还需满足一定尺寸关系。Fletcher^[14] 据经典形核理论从热力学上证明了粒子作为形核剂的必要条件是粒子与晶胚半径比大于 100, δ -Fe 均匀形核半径约为 2 nm, 则镁系夹杂物的临界半径须大于 200 nm, 镁处理钢中生成的镁系夹杂物符合作为形核剂的尺寸要求。故从镁系夹杂物与 δ 相基体晶面错配及第二相粒子尺寸要求两方面可判定 430 钢液经镁处理后形成的含镁复合夹杂物可作为 430 钢凝固过程的有效异质形核剂。

在宏观铸造组织中常发现有柱状晶向等轴晶的过度转变(CET), CET 的位置决定了柱状晶和等轴晶晶区的相对量大小。据 Hunt^[15] 提出的 CET 判据,增大凝固过程异质形核率、减小临界形核过冷度

会促进柱状晶向等轴晶的转变。镁处理所产生的镁系夹杂物粒子其作为 δ -Fe 异质形核剂的能力较 SiO₂ 和 Al₂O₃ 强,可增大异质形核密度;同时强异质形核剂可降低临界形核过冷度,降低发生 CET 的临界生长速度。在强异质形核剂镁系夹杂物作用下,柱状晶前沿钢液过冷区等轴晶数量增加,有效阻止了柱状晶的生长,发生 CET 转变。

另一方面,液固界面前沿的温度梯度对 CET 影响也很重要。提高浇铸温度即增大钢液过热度,增大枝晶尖端前沿温度梯度,利于柱状晶的稳定生长,使等轴晶区比例降低。

3 结论

(1) 镁合金处理 430 钢中形成粒径更小,数量密度更大的镁系夹杂物,添加微量镍镁后,夹杂物由 SiO₂ 转变为 MgO-SiO₂ 为主的复合夹杂物;加入微量铝镁后则生成含 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 的复合夹杂物。

(2) 浇铸温度越低,加入镁合金改善 430 钢凝固组织越明显,在较低的 1 580 °C 浇铸时,等轴晶率由常规钢的 30.8% 提高至镁处理钢的 88.5%,相应的等轴晶区晶粒尺寸由 1 741.6 μm 降至 945.3 μm 。

(3) 镁系夹杂物与 δ 相二维晶面错配度很小,为 δ 相形核过程中的有效异质形核剂,促进等轴晶的形成,抑制柱状晶生长,细化 430 钢凝固组织。

参考文献

- [1] Hamada J, Matsumoto Y, Fudanoki F. Effect of Initial Solidified Structure on Ridging Phenomenon and Texture in Type 430 Ferritic Stainless Steel Sheets[J]. ISIJ International, 2003, 43(12): 1989-1998.
- [2] 施晓芳, 成国光, 赵沛. 钛改善 430 铁素体不锈钢凝固组织的研究[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(增刊): 396-399.
- [3] 成国光, 朱晓霞, 彭岩峰, 等. 洁净钢氮化钛凝固细化技术的基础[J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(3): 273-279.
- [4] Shan Y, Luo X, Hu X, et al. Mechanism of Solidification Structure Improvement of Ultra-Pure 17wt% Cr Ferritic Stainless Steel by Ti, Nb, Addition[J]. J. Mater. Sci. Technol, 2011, 27(4): 352-358.
- [5] Kim H S, Chang C, Lee H. Evolution of Inclusions and Resultant Microstructural Change With Mg Addition in Mn/Si/Ti Deoxidized Steels[J]. Scripta Materialia, 2005, 53: 1253-1258.
- [6] 孙文山, 丁桂荣, 罗铭蔚, 等. 35CrNi3MoV 钢液镁处理的效果[J]. 钢铁, 1997, 32(10): 662-665.
- [7] Fu J, Yu Y, Wang A, et al. Inclusion Modification With Mg Treatment for 35CrNi3MoV Steel[J]. J. Mater. Sci. Technol, 1998, 14: 53-56.
- [8] Isobe K. Effect of Mg Addition on Solidification Structure of Low Carbon Steel[J]. ISIJ International, 2010, 50(12): 1972-1980.
- [9] DoHoff R T. Quantitative Microscopy. New York, NY: Mc-Graw-Hill, 1968: 128.
- [10] Kimura S, Nakajima K, Mizoguchi S. Behavior of Alumina-magnesia Complex Inclusions and Magnesia Inclusions on the Surface of Molten Low-carbon Steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001, 32(2): 79-85.
- [11] Kurz W, Fisher D J. 凝固原理[M]. 李建国, 胡侨丹译. 北京: 高等教育出版社, 2010: 22.
- [12] Bramfitt B L. The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron[J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1(7): 1987-1995.
- [13] Fiquet G, Richet P, Montagnac G. High-temperature Thermal Expansion of Lime, Periclase, Corundum and Spinel[J]. Phys Chem Minerals, 1999, 27(2): 103-111.
- [14] Fletcher N H. Size Effect in Heterogeneous Nucleation[J]. The Journal of Chemical Physics, 1958, 29(3): 572-576.
- [15] Hunt J D. Steady State Columnar and Equiaxed Growth of Dendrites and Eutectic[J]. Materials Science and Engineering, 1984, 65: 75-83.

公茂涛(1987-), 男, 硕士研究生, 铁素体不锈钢凝固组织研究。

收稿日期: 2012-10-10