

· 组织和性能 ·

## 稀土元素 Ce 对 409L 不锈钢退火组织和热疲劳性能的影响

董 方 杨 洋

(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010)

**摘 要** 试验用 409L 不锈钢(质量分数: 0.01C, 0.82 ~ 0.86Si, 0.26Mn, 0.002 ~ 0.006S, 0.034 ~ 0.041P, 11.44 ~ 11.51Cr, 0.24 ~ 0.27Ti, 0 ~ 0.09Ce) 由 10 kg 真空感应炉熔炼, 锻成 30 mm × 30 mm 方坯, 冷轧成 2 mm 钢板, 1 100 °C 5 min 退火。研究了 Ce 对 409L 钢 900 °C 30 min 退火组织的影响和 900 °C-室温热疲劳性能的影响。结果表明, 当钢中含 0.03% Ce 时 409L 钢退火晶粒细化, 热疲劳性能最佳, 当进一步增加 Ce 含量, 退火晶粒粗化, 钢的热疲劳性能逐渐降低。添加稀土元素 Ce 后, 钢中 TiN 和 TiN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合夹杂物基本消除, 形成细小球形含 Ce 的钛氮复合夹杂物和含 Ce 的 Al-O-Ti 复合夹杂物, 添加过多的 Ce, 使晶界夹杂物增加, 降低热疲劳性能。

**关键词** 409L 不锈钢 Ce 退火组织 热疲劳性能

## Effect of Rare Earth Element Ce on Annealed Structure and Thermal Fatigue Performance of Stainless Steel 409L

Dong Fang and Yang Yang

(School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010)

**Abstract** The tested stainless steel 409L (mass fraction: 0.01C, 0.82 ~ 0.86Si, 0.26Mn, 0.002 ~ 0.006S, 0.034 ~ 0.041P, 11.44 ~ 11.51Cr, 0.24 ~ 0.27Ti, 0 ~ 0.09Ce) is melted by a 10 kg vacuum induction furnace, forged to 30 mm × 30 mm square billet, cold rolled to 2 mm plate and annealed at 1 100 °C for 5 min. The effect of Ce on structure annealed at 900 °C for 30 min and on thermal fatigue performance between 900 °C and ambient temperature in steel 409L has been studied. Results show that as the steel contains 0.03% Ce, the annealed grain of steel 409L is fined and the thermal fatigue performance is best, as the Ce content in steel further increases, the annealed grains coarsen and the thermal fatigue performance of steel gradually decreases. With adding RE element Ce the TiN and TiN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compound inclusions basically eliminate and the fined spherical titanium-nitrogen compound inclusions bearing Ce and Al-O-Ti compound inclusions bearing Ce form, and adding excessive Ce, the amount of inclusions at grain boundary increases led to decrease the thermal fatigue performance of steel.

**Material Index** Stainless Steel 409L, Ce, Annealed Structure, Thermal Fatigue Performance

409L 不锈钢作为一种汽车排气系统用钢, 使用量逐年增加<sup>[1-2]</sup>。但由于新的环保法规的实施, 汽车排气温度升高, 有的已经达到 900 °C, 对汽车排气系统用钢的耐热疲劳性有了更高的要求<sup>[3]</sup>。稀土在钢中的应用都是以稀土对显微组织的变化及钢中夹杂物的变性作用为研究重点, 分析其对钢材性能的影响<sup>[4-6]</sup>。

### 1 试样制备与测试方法

试验用钢以纯铁, 钛铁, 硅铁(75#), 低碳锰铁, 微碳铬铁, 采用真空感应炉冶炼, 添加微量 Ce (纯度 99.98%) 进行微合金处理。试验钢冶炼步骤: 烘干 → 装料 → 抽真空 → 钢料完全融化后 → 加入 Ce → 搅拌 → 浇注。Ce 加入量分别为 0.05%、0.1%、0.2%、0.3%。得到锭重 5 kg 的钢锭。

钢锭加热到 1 150 °C, 保温 1 h, 终锻 950 °C 左右, 锻造成 30 mm × 30 mm 方坯, 空冷。取样进行显微组织观察和夹杂物分析。

409L 铁素体不锈钢 2 mm 冷轧板, 经 1 100 °C 退火 5 min 空冷后切取热疲劳试样, 热疲劳实验根据 HB6660-1992《金属板材热疲劳试验方法》标准进行, 如图 1 所示。试样在箱式电阻炉中保温 5 min, 水淬 1 min。疲劳实验上限温度是 900 °C, 下限温度均为室温。每 20 个周期取出试样。采用多组试样法, 按预定循环次数由低到高的顺序分成 7 组测试点, 每组试样对应一个测试点, 每个测试点使用 3 个

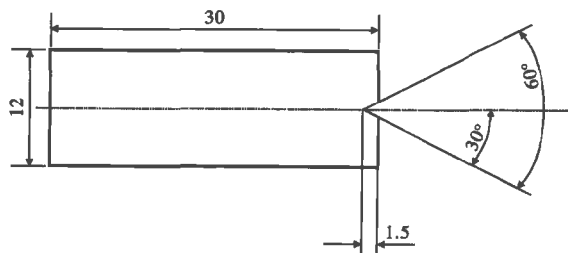


图 1 热疲劳试样尺寸

Fig. 1 Size of specimen for thermal fatigue test

平行试样,测出每组试样在相应循环次数时的断口裂纹长度,裂纹长度值为 3 个试样 6 个面主裂纹长度的平均值,得出裂纹长度和循环次数的关系曲线(即 L-N 曲线)<sup>[7]</sup>。热疲劳试样经砂纸研磨,进行抛光处理和化学腐蚀后,使用 CARL ZEISS 型金相显微镜和扫描电镜进行裂纹形貌观察。

## 2 结果与分析

### 2.1 试验钢成分分析

试验钢化学成分如表 1 所示,Ce 的收得率偏低,最大仅为 28.8%,稀土元素其独特的外层电子 4f 壳层结构,使其具有极强的化学活性,易与钢中杂质元素反应,如作为脱硫剂、脱氧剂等净化剂,在净化钢液的过程中大量消耗掉。试验钢中硫含量已经很低,但 Ce 仍能够进一步深度脱硫,当 Ce 含量较小时,硫含量未见减少,由稀土化合物热力学分析得知稀土先脱氧后脱硫,当氧脱到最低后,稀土开始脱硫<sup>[8]</sup>。

稀土元素除以脱氧产物、脱硫产物等稀土复合夹杂物形式存在钢中外,由于 Ce 原子半径比铁原

子半径约大 50%,所以部分稀土以固溶形式存在于钢中,根据 Hume-Rothery 判断,Ce 在钢中只能是微量固溶,这部分微量固溶的 Ce 在钢中也不是均匀分布的,Ce 原子有强烈的晶界偏聚倾向<sup>[9]</sup>,优先以空位机制偏聚在晶界等缺陷处,溶解在晶体点阵中的极少。溶质原子产生晶界偏聚的驱动力是溶质原子分布在晶内和晶界所引起的点阵畸变能之差,溶质和溶剂的原子半径差值越大,畸变能差越大<sup>[10]</sup>,故稀土原子优先偏聚在晶界附近。

### 2.2 Ce 对 409L 不锈钢显微组织的影响

图 2 为试验钢经 900 °C 30 min 退火组织照片。可以看出,添加 Ce 和不添加 Ce 的 490L 试验钢均为多边形铁素体组织,图 2(a)为 1# 试样,组织粗大,分布不均匀,图 2(b)为 2# 试样,沿大晶粒晶界边缘分布有细小的铁素体晶粒,但仍有粗大的铁素体晶粒;图 2(c)为 3# 试样,组织细化最明显,细小的等轴铁素体晶粒最多,分布也最均匀。由于 Ce 加入钢中后,其极强的化学活性能与钢中各杂质元素反应,生成细小的高熔点稀土夹杂并弥散分布于钢中,可作为异质形核核心,增大形核率,细化晶粒。另一方面,钢中微量固溶的 Ce,诱发晶格畸变,存储能增大,再结晶驱动力增大,再结晶温度降低,促进再结晶发生<sup>[11]</sup>。可以得出,409L 不锈钢加一定量 Ce,能够起到细化晶粒的作用。但当 Ce ≥ 0.05% 时,试验钢的晶粒随着稀土含量增加而逐渐变大,如图 2(d, e)4#、5# 试样。

### 2.3 Ce 对 409L 不锈钢夹杂物的影响

表 1 试验 409L 不锈钢化学成分 / %

Table 1 Chemical composition of tested stainless steel 409L / %

编号	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ti	Ce
1#	0.01	0.83	0.26	0.006	0.041	11.50	0.25	0
2#	0.01	0.84	0.26	0.006	0.036	11.51	0.26	0.01
3#	0.01	0.86	0.26	0.005	0.034	11.64	0.28	0.03
4#	0.01	0.82	0.26	0.004	0.035	11.44	0.24	0.05
5#	0.01	0.85	0.26	0.002	0.036	11.48	0.27	0.09

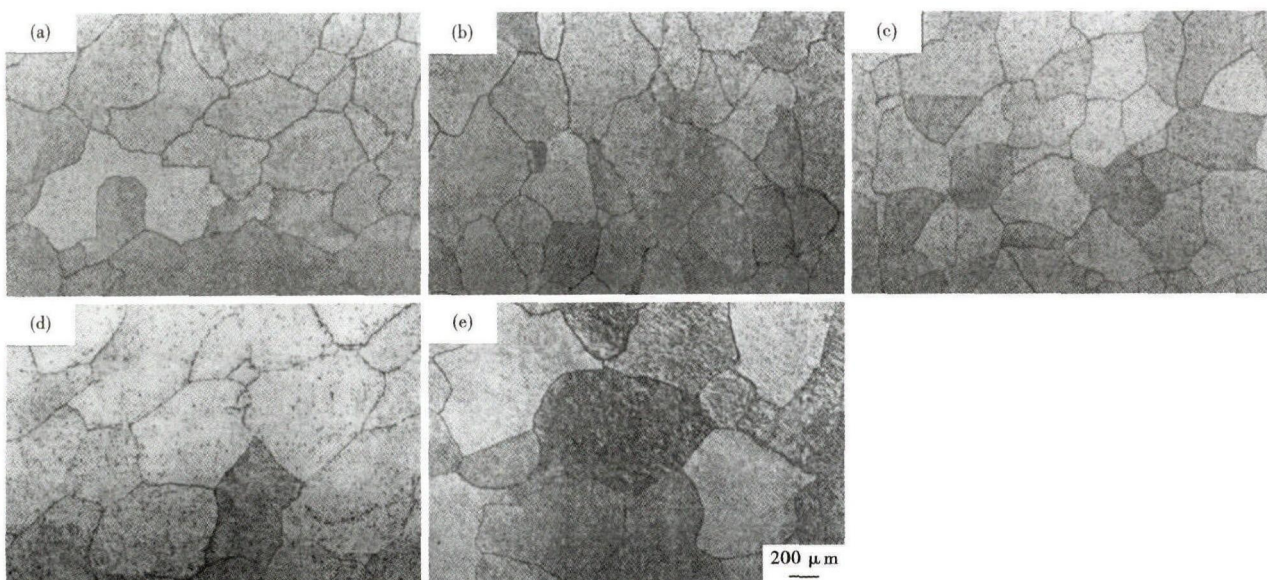


图 2 900 °C 30 min 退火的 409L 不锈钢组织形貌: Ce / % ; 0(a); 0.1(b); 0.03(c); 0.05(d); 0.09(e)

Fig. 2 Morphology of structure of stainless steel 409L annealed at 900 °C for 30 min: Ce / % ; 0(a); 0.1(b); 0.03(c); 0.05(d); 0.09(e)

未加稀土 Ce 图 3(a) 夹杂物为方形,从能谱分析得出,夹杂物中 Ti 和 N 的含量很高,所以长条状的夹杂物为 TiN。图 3(b) 夹杂物为不规则的棱角状,通过能谱图的分析测定,夹杂物中主要含有 Ti、Cr、S、Mn 等元素,可知未加稀土试样中的夹杂物是有硫化物组成的。加入稀土试样中夹杂物的形态接近于球状[图 3(c)

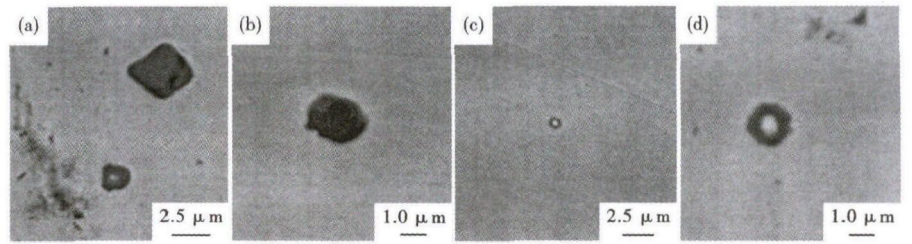


图 3 未加 Ce(a)(b)和加 Ce(c)(d)试验 409L 不锈钢中夹杂物形貌  
Fig.3 Morphology of inclusions in stainless steel 409L non-added Ce (a) (b) and added Ce (c) (d)

(d)].加入如稀土试样中没有出现长条状的 TiN 夹杂,图 3(c) 夹杂物的主要成分为 Ti、Ce、Si、P、Mn、Cr、C 等元素,图 3(d) 夹杂物的主要成分有 Ce、Ti、Cr、Mn、Si、S 等。由此可见,Ce 添加后,夹杂物变性效果显著,改变了夹杂物尺寸大小、成分、形貌,净化了钢液,改善在外力作用下夹杂物棱角处引起的应力集中现象,有利于材料综合力学性能的提高<sup>[12]</sup>。

加入 Ce 后形成稀土铝酸盐-TiN 复合夹杂物,同时在复合夹杂物中还含有 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。棱角状高硬度的氧化铝夹杂物由于铈(Ce)的加入而转变为球状铝酸铈。铈的加入使夹杂物变性,同时夹杂物数量明显下降。只有适当的稀土加入量,才能使夹杂物变性,减少夹杂物数量,并使之细化<sup>[13]</sup>。

铈的活性很大,会吸附钢液中的杂质元素,促进了杂质元素的聚集,从而净化了钢液,同时由于浓度梯度的存在,导致稀土原子在钢中扩散较均匀,从而减小了夹杂物尺寸。钢中夹杂物的状态及分布都会影响钢的性能<sup>[14]</sup>。

#### 2.4 铁素体不锈钢 409L 耐热疲劳性能

由图 4 可以看出,加入稀土后钢的耐热疲劳性先变强后变弱,可见加入适量的稀土可以改良钢的耐热疲劳性。由于稀土的净化钢液,细化晶粒,改变夹杂物的形态,使其变圆变小,都能改良钢的耐热疲劳性和耐氧化腐蚀。试验钢的热疲劳裂纹是氧化腐蚀斑与热应力综合作用在多次热循环后产生微裂纹,而后组件扩大,产生热疲劳裂纹。热疲劳试样经砂纸研磨,进行抛光处理和化学腐蚀后,使用金相显微镜和扫描电镜进行裂纹形貌观察。

由图 5 得知,由于热应力的作用,氧化往试样深度方向发展,当达到了一定的深度时,在扫描电镜下可以观察到氧化斑的内部出现了微裂纹,而且裂纹位于氧化斑的前端,有的甚至已经侵入到基体中未氧化的部分,这些微裂纹在长条形氧化斑的前端

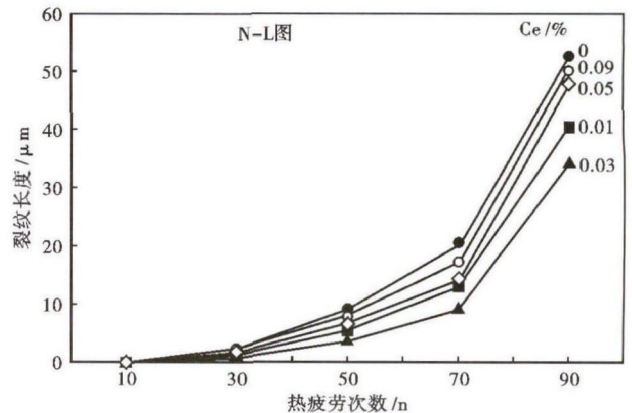


图 4 Ce 含量对 409L 不锈钢热疲劳性能的影响  
Fig.4 Effect of Ce content on thermal fatigue performance of stainless steel 409L

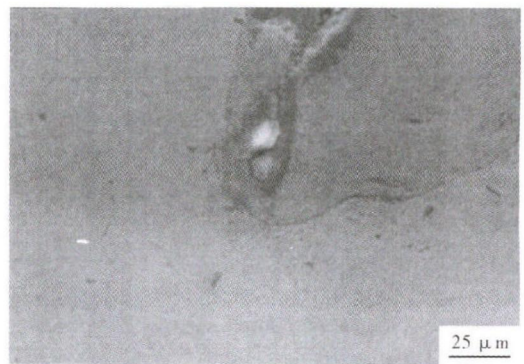


图 5 试验 409L 钢热疲劳裂纹的形貌,SEM  
Fig.5 Morphology of thermal fatigue crack of stainless steel 409L, SEM

造成应力集中,在随着热循环进行,由热应力和氧化腐蚀的共同作用,加速裂纹扩展。

在热循环初始阶段由于热循环及与氧气的作用,开始出现了许多形状为小圆片状的氧化腐蚀斑[图 6(a)].随着热循环的继续进行,氧化腐蚀逐步深入基体,并不断在往前端和深度方向扩展。圆形的氧化腐蚀斑的直径不断增大,有的相互连接,同时这些氧化斑也呈现出条状的分布[图 6(b)].随着试验钢经历的热循环次数增加,晶界也出现了氧

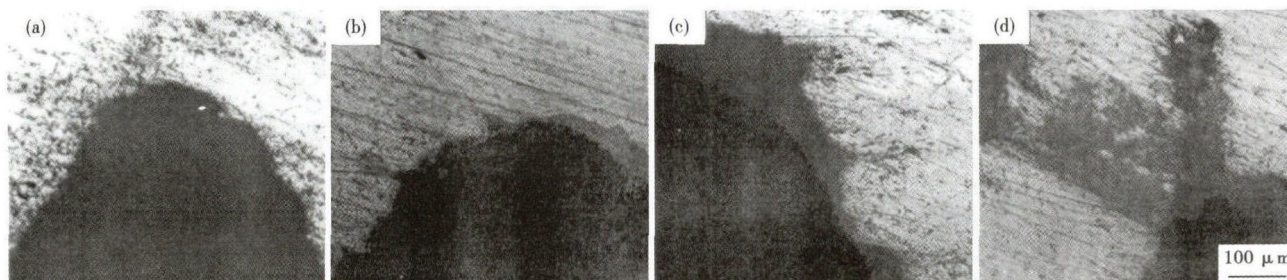


图6 409L 不锈钢热疲劳裂纹扩展的显微图片:(a)出现圆片状氧化斑;(b)氧化斑扩展;(c)晶界氧化和碳化物脱落;(d)热疲劳裂纹桥接与扩展

Fig.6 Micro figure of evolution of thermal fatigue crack in stainless steel 409L: (a) occurring round-flat oxidized spot; (b) evolution of oxidized spot; (c) oxidation of grain boundary and carbides falling away and (d) thermal fatigue crack bridged and evolving

化现象,同时因为热应力足够大沿晶界分布的碳化物发生脱落,使基体暴露在易发生氧化的氛围中而发生氧化腐蚀[图6(c)]。当裂纹的前端存在其他的热疲劳裂纹容易与前端的疲劳裂纹桥接起来,实现疲劳裂纹的扩展,而且这种疲劳裂纹的扩展方式所受的阻力比疲劳裂纹单独向基体组织中扩展要小,裂纹的长度和宽度都增长了很多,而且局部区域的裂纹出现了偏析现象[图6(d)]。

稀土在钢中大多以稀土化合物的形式存在,钕能有效地变性钢中夹杂物,生成细小的球类稀土复合夹杂,在受外力作用的过程中,缓解裂纹扩展,有效改善了夹杂物棱角处应力集中<sup>[15]</sup>;钕不仅能净化钢液,还能通过与杂质元素反应来优化夹杂物存在状态,增强了钢的强度与塑性。稀土起到了钉扎、拖拽晶界的作用,阻碍了晶粒的长大,从而细化晶粒。稀土抑制晶界上有害元素的偏聚,净化了晶界,减少

了应力集中,从而提高了409L不锈钢的热疲劳性能。但当钢中的稀土增加到一定含量时,钢中的含稀土夹杂物变多,晶界上稀土夹杂物增多,使钢的热疲劳性能下降。

### 3 结论

(1)0.01%~0.09% Ce 添加入409L不锈钢中,其中的粗大晶粒明显细化,分布更均匀,随着稀土含量的增加晶粒先减小,后增大。

(2)Ce 添加对409L不锈钢的夹杂物变性效果显著,规则几何多边形的TiN及TiN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的复合夹杂基本消除,形成细小的球形稀土与钛氮复合夹杂物及含铝、氧、钛的复合夹杂物。

(3)409L不锈钢添加稀土后,试验钢的耐热疲劳性能有明显增强,但当稀土含量 $\geq 0.05\%$ 时,耐热疲劳性能随着稀土含量的增加逐渐降低。

### 参考文献

- [1] 董文卜,马力,李实,等. B443 超低碳氮铁素体不锈钢的研究[J]. 宝钢技术,2007(4):5-8.
- [2] Hua M, Garcia C I, DeArdo A J, et al. 汽车排气系统用双稳定化铁素体不锈钢[J]. 微合金化技术,2003(4):50-56.
- [3] 宫崎淳,郡司牧男,马场幸裕. 对汽车轻型化和排气净化作出贡献的加工性优良的耐热铁素体不锈钢和钢管[J]. 邹而联,译. 太钢译文,2003,13(2):14-19.
- [4] Wang R M, Song Y G, Han Y F. Effect of Rare Earth on the Microstructures and Properties of a Low Expansion Super Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 31(1):60-64.
- [5] 张振忠,黄一新,颜银标,等. 稀土对16Mn钢等温相变及显微组织的影响[J]. 稀土,2001,22(4):56-59.
- [6] 程军,张国祥,刘喆,等. 稀土对LZ50车轴钢组织和性能影响的研究[J]. 稀土,2010,31(5):59-62.
- [7] 韩增祥. 金属热疲劳 a-N 曲线测定方法的研究[J]. 材料工程,2007,32(11):45-53.
- [8] 刘晓. 稀土 Ce 对 2Cr13 不锈钢组织和性能的影响[D]. 包头:内蒙古科技大学,2007.
- [9] 朱兴元,陈邦文. 稀土微合金化作用研究现状分析[J]. 钢铁研究,1999,27(4):60-64.
- [10] 邱巨峰. 稀土在晶界存在形式及对晶界状态的影响[J]. 稀土,1983(4):58-68.
- [11] 张慧敏,赵丽萍,钦祥斗,等. Ce 对 00Cr17Mo 不锈钢组织及硬度的影响[J]. 稀土,2013,34(1):27-31.
- [12] 杨吉春,杨昌桥,周莉,等. Ce 对 IF 钢显微组织和力学性能的影响[J]. 稀土,2014,35(5):25-29.
- [13] 杨晓红,吴鹏飞,吴铖川,等. 特殊钢中稀土变质夹杂物行为研究[J]. 中国稀土学报,2010,28(5):612-918.
- [14] 王龙妹,杜挺,卢先利. 微量稀土元素在钢中的作用机理及应用研究[J]. 稀土,2001,22(4):37-40.
- [15] 陈岁元,江自应. 稀土在钢铁中的作用与机理研究[J]. 云南冶金,1998,27(3):1-4.

董方(1964-),男,硕士(1990年北京科技大学),教授,1987年东北大学(本科)毕业,钢铁冶金新工艺新技术研究。

E-mail: Dongfang9407@163.com

收稿日期:2016-06-20