



稀土 Ce 对 430 铁素体不锈钢等轴晶率的影响机理

黄宇¹, 韩玉梅¹, 成国光², 肖丙政¹

(1 南京钢铁股份有限公司特钢事业部, 南京 210035;

2 北京科技大学绿色低碳钢铁冶金全国重点实验室, 北京 100083)

摘要:以 430 铁素体不锈钢的深加工性能为背景, 研究了稀土 Ce 对 430 铁素体不锈钢等轴晶率的影响机理。通过研究稀土夹杂物的位置、数量密度、尺寸与等轴晶率之间的关系, 得出了稀土 Ce 对于 430 铁素体不锈钢等轴晶率的影响机理。结果表明:随着 Ce 含量从 0% 增加到 0.039%, 含 Ce 夹杂物的数量密度 0 个/mm² 增加到 194.37 个/mm², 各试样中含 Ce 夹杂物的尺寸 85% 以上在 1~2 μm 之间, 等轴晶率从 28.3% 增加到 84.4%, 相应的等轴晶尺寸从 1 910 μm 降低到 310 μm。结合热力学计算结果, 随着 Ce 含量的增加, SiO₂ 夹杂物逐渐被改质为 Ce-O, 含 Ce 夹杂物对于铁素体的异质形核作用是导致 430 铁素体不锈钢等轴晶率提高的主要原因。PROCAST 的 CAFE 计算模型也表明, 随着形核剂粒子数量密度的增加, 等轴晶率逐渐增加, 理论计算结果和实际观察结果基本相吻合。

关键词:稀土 Ce; 430 铁素体不锈钢; 等轴晶率; 异质形核

DOI:10.20057/j.1003-8620.2025-00012 **中图分类号:**TG14

Influence Mechanism of Elemental Ce on the Equiaxed Crystal Ratio of 430 Ferrite Stainless Steel

Huang Yu¹, Han Yumei¹, Cheng Guoguang², Xiao Binzheng¹

(1 Department of Special Steel Division, Nanjing Iron and Steel Co., Ltd., Nanjing 210035, China; 2 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Taking the deep processing properties of 430 ferritic stainless steel as the background, the influence mechanism of rare earth Ce on the equiaxed crystal ratio of 430 ferritic stainless steel was studied. By studying the relationship between the number density, size of rare earth inclusions and equiaxed crystal ratio, the mechanism of the increase of the equiaxed crystal ratio by the rare earth Ce is obtained. The results show that with the increase of Ce content from 0% to 0.039%, the number density of Ce-containing inclusions increases from 0 per/mm² to 194.37 per/mm², the equiaxed crystal ratio increased from 28.3% to 84.4%, and the corresponding equiaxed grain size decreased from 1 910 μm to 310 μm. Based on thermodynamic calculations, with the increase of Ce content, SiO₂ inclusions are gradually modified to Ce-O, and the heterogeneous nucleation of Ce inclusions on ferrite is the main reason for the increase in equiaxed grain rate of 430 ferritic stainless steel. The CAFE calculation model of PROCAST also indicates that as the number density of nucleating agent particles increases, the equiaxed grain rate gradually increases, and the theoretical calculation results are basically consistent with the actual observation results.

Key Words: Elemental Ce; 430 Ferrite Stainless Steel; Equiaxed Crystal Ratio; Heterogeneous Nucleation

铁素体不锈钢是一种铬系不锈钢, 与奥氏体不锈钢相比, 铁素体不锈钢具有成本低、耐应力腐蚀强等优点, 被广泛应用于深冲压产品加工^[1]。但是, 铁素体不锈钢在深加工过程中, 当变形量较大时, 会在制品表面形成皱折缺陷, 影响了产品的表面质量, 制约了 430 铁素体不锈钢的使用场景^[2-4]。

铁素体不锈钢产生皱折的主要原因之一是凝固过程中由于柱状晶过于发达, 导致成分偏析严重, 随着应变量的增加, 成分偏析沿轧向呈现带状分布, 使得材料的变形能力不均匀, 最终导致了皱

折的产生^[5]。目前提高凝固组织等轴晶比例的方法主要有低过热度浇注、电磁搅拌以及异质形核的方法^[6]。通过研究连铸工艺参数对于 430 铁素体不锈钢等轴晶率的影响发现, 浇注的过热度从 40 °C 降低到 20 °C, 中心等轴晶率提高了 14%^[7]。电磁搅拌的方法主要是通过打断粗大的柱状晶, 提高凝固前沿的形核粒子数量, 进而提高等轴晶比例^[8]。目前, 实际生产过程中发现, 即使使用低过热度浇注和电磁搅拌的方法, 在铁素体不锈钢的深加工过程中仍然能够发现皱折缺陷。

异质形核的方法主要是利用有效的形核粒子

作为铁素体的形核核心,进而提高铁素体不锈钢的等轴晶率。利用 Ti_2O_3 -TiN复合夹杂物显著地提高了18Cr铁素体不锈钢的等轴晶率^[9-11]。 Ce_2O_3 和 Ce_2O_2S 也可以作为铁素体的形核核心提高铁素体不锈钢的等轴晶率^[12-14]。但是目前研究者没有表征形核剂粒子数量密度、尺寸等相关特征和等轴晶率之间的关系^[15-17],基于此本文系统分析了稀土夹杂物粒子的特征与等轴晶率之间的关系,同时,利用PROCAST软件结合实际统计结果模拟了430铁素体不锈钢的凝固组织。

1 试验方法

实验试样通过实验室2 kg的真空感应炉熔炼得到,按照430铁素体不锈钢的化学成分进行配料,首先将高纯铁($w[Fe]=99.6\%$)、高纯硅($w[Si]=99.5\%$)、高纯锰($w[Mn]=99.25\%$)、高纯铬($w[Cr]=99.69\%$)的合金原料在MgO坩埚中完全融化,当合金完全融化后,在1 550 °C保温5 min,使钢液成分均匀,随后在保护气氛条件下通过小吊桶加入不同含量的Ce元素,同样在1 550 °C保温5 min后,将钢液浇到铸铁模具中,10 min后取出,水冷到室温。各试样的化学成分见表1, $w[Ce]$ 在0%到0.039%之间,Ce元素质量分数的检测在钢研纳克检测,随着Ce含量的增加,O和S逐渐降低。

首先将钢锭从中间剖开磨光,随后利用体积比为硝酸:盐酸:水=1:3:6的溶液侵蚀9~15 min得到430铁素体不锈钢的凝固组织,在距离锭子底部30 mm处的中心线两边各取两个10 mm×10 mm×10 mm的小试样进行微观组织和夹杂物的观察。利用10%的草酸溶液进行电解,电解电压6 V,电解时间6~12 s,得到430铁素体不锈钢的微观组织。进一步利用EPMA对微观组织的组成进行面扫描分析。利用扫描电镜在500倍放大倍数下拍40张照片,随后利用ImageJ软件统计稀土夹杂物的数量密度和尺寸。最后利用PROCAST软件计算了不同数量密度形核剂粒子对于430铁素体不锈钢凝固组织的影响,Fact-sage8.0软件计算了不同Ce含量对于夹杂物的改质

过程。

2 试验结果

2.1 低倍组织

不同Ce含量试样的低倍组织如图1所示,没有添加Ce的试样(Ce-0)中柱状晶比较发达,仅在钢锭心部发现少量的柱状晶,随着Ce含量的逐渐增加,钢锭中等轴晶区域逐渐增加,在Ce-3试样中几乎全部为等轴晶区域。等轴晶率定义为等轴晶区域的线段长度和整个线段长度的比值。

为了定量表征Ce含量对于430铁素体不锈钢低倍组织的影响,统计了Ce含量与等轴晶率和等轴晶尺寸之间的关系,如图2所示。随着Ce含量从0%增加到0.039%,等轴晶率从28.3%增加到84.4%,相应的等轴晶尺寸从1 910 μm 降低到310 μm 。当Ce含量从0.02%增加到0.039%时,等轴晶率的增加幅度和等轴晶尺寸的降低幅度减缓。

2.2 夹杂物形貌

对于不同Ce含量试样中夹杂物的特征进行了电镜观察,试验结果如图3所示。无Ce添加试样中,夹杂物主要以小尺寸的 SiO_2 为主,随着Ce含量的增加,试样中开始检测到Ce-S夹杂物和Ce-O夹杂物,由于稀土元素的原子数比较重,稀土夹杂物在电镜观察下为亮白色,尺寸较小,2 μm 左右。

进一步对于稀土夹杂物的分布进行了分析,如图4所示。EPMA对显微组织的组成进行扫描分析,发现明显的C元素富集和Cr元素贫瘠的现象,不锈钢中奥氏体的C含量要高于铁素体中的C含量,所以基体为铁素体组织,沿晶界析出一定量的奥氏体组织,稀土夹杂物(红色圆圈)都位于铁素体基体中,说明稀土夹杂物能够作为铁素体的异质形核核心。

2.3 夹杂物的数量密度和尺寸

Ce含量和稀土夹杂物的数量密度之间的关系如图5所示,随着Ce含量从0%增加到0.039%,稀土夹杂物的数量密度从0个/ mm^2 增加到194.37个/ mm^2 。当夹杂物的尺寸在1 μm 左右时才能成为有效的形核

表1 430铁素体不锈钢不同Ce含量试样的化学成分(质量分数)

试样号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ce	O
Ce-0	0.066	0.42	0.30	0.006 2	0.004 6	16.5	0.002	0	0.006 3
Ce-1	0.062	0.40	0.30	0.004 4	0.002 3	15.9	0.004	0.005 1	0.004 8
Ce-2	0.060	0.43	0.33	0.004 0	0.000 8	15.9	0.002	0.023 0	0.002 7
Ce-3	0.069	0.42	0.31	0.005 4	0.001 1	16.0	0.009	0.039 0	0.000 8

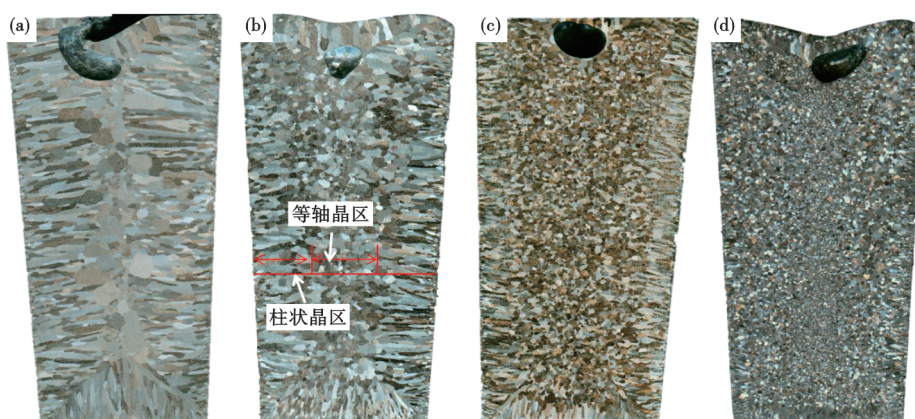


图 1 430 铁素体不锈钢不同 Ce 含量试样的低倍组织: (a)Ce-0 试样; (b)Ce-1 试样; (c)Ce-2 试样; (d)Ce-3 试样;

Fig. 1 Macrostructure of samples with different Ce content of 430 ferroite stainless steel : (a) Ce-0, (b) Ce-1 sample, (c) Ce-2 sample, (d) Ce-3 sample

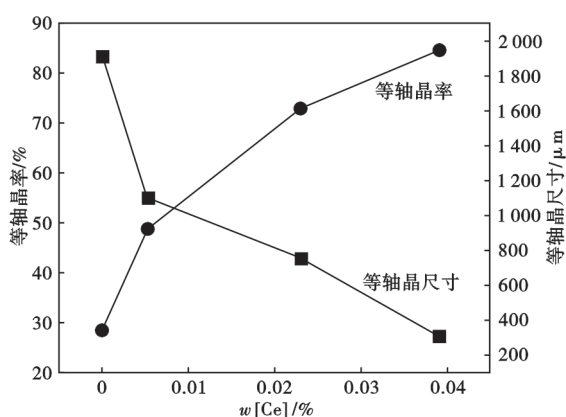


图 2 430 铁素体不锈钢 Ce 含量与等轴晶率和等轴晶尺寸之间的关系

Fig. 2 Relationship between 430 ferroite stainless steel Ce content and equiaxed crystal ratio and size of equiaxed grains

核心,尺寸过低和过高都不利于钢液形核^[17]。基于此,统计了不同 Ce 含量试样中稀土夹杂物的尺寸,结果如表 2 所示。每一个点表示统计的一个稀土夹杂物的尺寸,各试样中稀土夹杂物的尺寸主要分布在 1~2 μm 之间,Ce-1 试样中占比为 90.9%,Ce-2 试样中占比为 86.4%,Ce-3 试样中占比为 86%,所以稀

土夹杂物能成为有效的形核核心。

进一步统计了稀土夹杂物的数量密度和等轴晶率之间的关系,如图 6 所示,随着稀土夹杂物数量密度的增加,等轴晶率逐渐增加,所以,稀土夹杂物对于铁素体的异质形核作用是导致 430 铁素体不锈钢等轴晶率增加的主要原因。

3 讨论

不同 Ce 含量试样中夹杂物的形成过程如图 7 所示,当 Ce 含量为 0 时,钢液凝固前就开始生成 SiO₂ 夹杂物,由于钢液中没有其它强氧化物元素,所以主要以 SiO₂ 为主,这和图 3 中的分析结果吻合。随着 Ce 含量的增加到 0.005 1%,初始形成的夹杂物逐渐从 SiO₂ 转变为 CeS,当 Ce 含量增加到 0.023% 以上时,CeS 进一步转变为 Ce-O 夹杂物,结合 Ce 元素与 O 和 S 元素的结合能力,当 S 含量降低到较低程度时,主要以 Ce-O 为主,相关计算结果同图 3 的观察结果基本吻合。

基于广泛应用的元胞自动机有限元法(Cellular Automaton Finite Element, CAFE)模型建立了计算 430 铁素体不锈钢的凝固组织的数值模拟,锭子宏

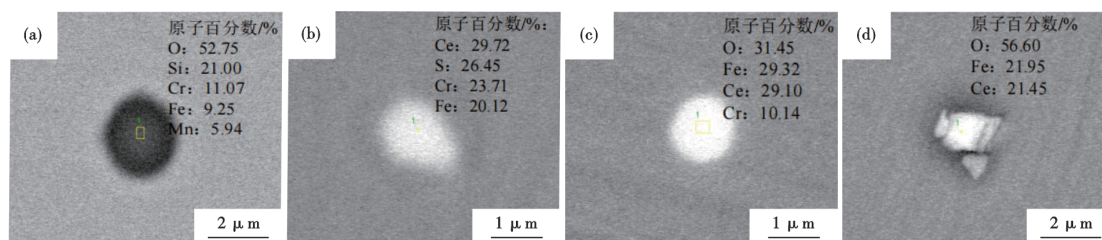


图 3 430 铁素体不锈钢不同 Ce 含量试样中夹杂物的形貌和组成: (a)Ce-0, (b)Ce-1, (c)Ce-2, (d)Ce-3

Fig. 3 Morphology and composition of inclusions in samples of 430 ferroite stainless steel with different Ce content : (a) Ce-0, (b) Ce-1, (c) Ce-2, (d) Ce-3

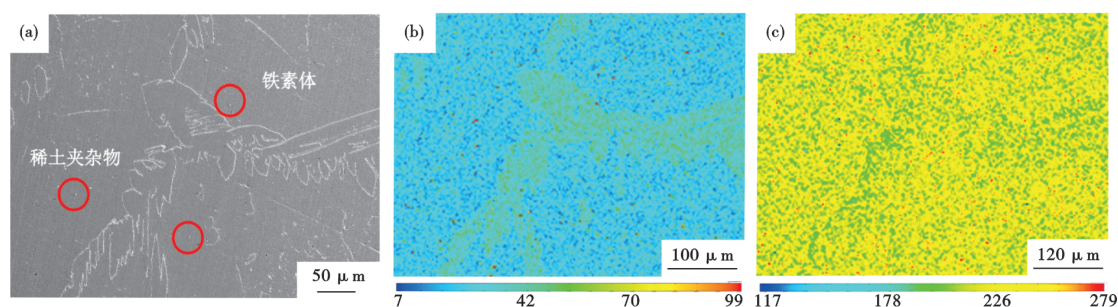


图4 430铁素体不锈钢稀土夹杂物的位置及试样的显微组织组成:(a)稀土夹杂物位置,(b)C元素,(c)Cr元素

Fig. 4 Location of rare earth inclusion and composition of microstructure of 430 ferrite stainless steel : (a) location of rare earth inclusions, (b) element C, (c) element Cr

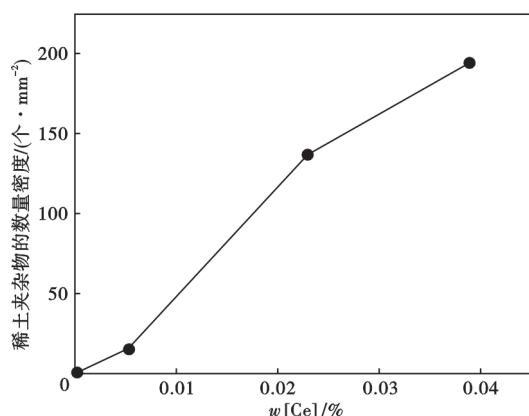


图5 430铁素体不锈钢Ce含量和稀土夹杂物的数量密度之间的关系

Fig. 5 Relationship between 430 ferrite stainless steel Ce content and number density of rare earth inclusion

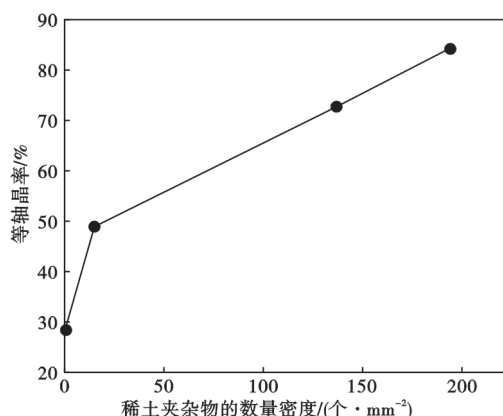


图6 430铁素体不锈钢稀土夹杂物的数量密度和等轴晶率之间的关系

Fig. 6 Relationship between equiaxed crystal ratio and the number density of rare earth inclusions of 430 ferrite stainless steel

表2 430铁素体不锈钢不同Ce含量试样中稀土夹杂物的尺寸分布

Table 2 Size distribution of rare earth inclusions in samples with different Ce content %

试样号	夹杂尺寸 1~2 μm	夹杂尺寸 >2~3 μm	夹杂尺寸 >3 μm
Ce-1	90.90	9.10	0
Ce-2	86.36	10.32	3.3
Ce-3	86.0	12.90	1.1

观温度场的计算是模型凝固组织的基础条件,利用PROCAST软件的计算结果验证了不同数量密度的稀土夹杂物对于430铁素体不锈钢凝固组织的影响机理。考虑到温度场和CAFE模型均在PROCAST中进行了集成,所以对于计算过程的公式进行简要表述。

目前,一般采用热传导的方式来计算温度场,PROCAST软件中主要是基于傅里叶定律来计算传热过程,PROCAST在凝固组织模拟过程中,模拟的晶粒过程主要包括形核和长大两个阶段,形核模型

一般采用高斯分布模拟,晶粒的生长动力学模型主要采用元胞自动机生长模型,具体的计算过程见其它研究者的研究结果^[18-20]。

在本计算模型中,Gibbs-Thompson取 $2 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{K}$;模具温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$;锭子温度为 $1550 \text{ }^\circ\text{C}$;锭子和模具之间的界面换热系数取 $1000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$;平均过冷度取 2.5 K ;过冷度方差取 0.1 K ;面形核参数 $N_{s,\text{max}} = 5.8 \cdot 10^7$ 、 $\Delta T_{s,\text{max}} = 2 \text{ K}$ 、 $\Delta T_{\sigma,s} = 0.2 \text{ K}$ 。

对于体形核密度的参数而言,体形核的形核密度采用图5和图6中实验统计的结果进行计算,利用下式将二维数量密度转换为三维数量密度^[20],对Ce-2、Ce-3、Ce-4进行了夹杂物数量密度转换,结果见表3。

$$\bar{d}_v = \frac{\pi}{2} \cdot \bar{d}_A = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n d_{Ai}}{n} \quad (1)$$

$$N_v = \frac{N_A}{\bar{d}_v} \quad (2)$$

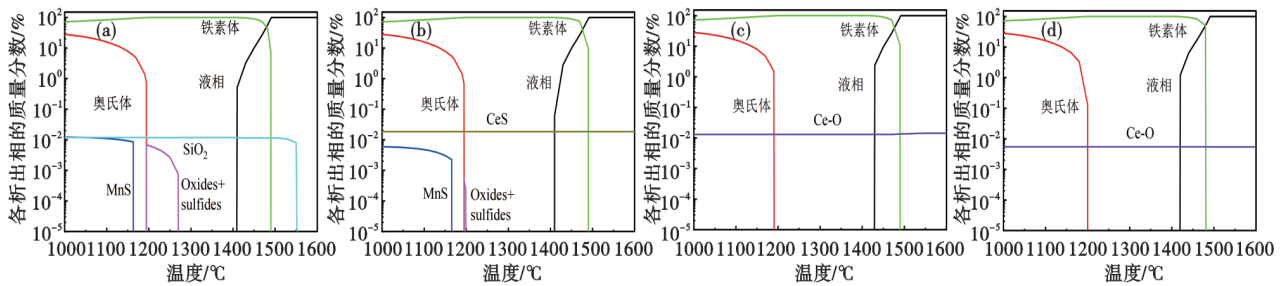


图7 430铁素体不锈钢不同Ce含量试样中夹杂物的热力学计算:(a)Ce-0,(b)Ce-1,(c)Ce-2,(d)Ce-3

Fig. 3 Thermodynamic calculations of inclusions in samples with different 430 ferrite stainless steel Ce content : (a)Ce-0,(b)Ce-1,(c)Ce-2,(d)Ce-3

其中 N_A 和 N_V 分别表示二维数量密度和三维数量密度; d_{Ai} 表示夹杂物 i 的尺寸。

表3 430铁素体不锈钢各试样中稀土夹杂物的三维数量密度

Table 3 Three-dimensional number density of rare earth inclusions in each sample of 430 ferrite stainless steel

试样号	稀土夹杂物的数量密度 (10^{10})/(个· m^{-3})
Ce-1	3.10
Ce-2	6.01
Ce-3	11.80

不同数量密度稀土夹杂物对于凝固组织的模拟结果如图8所示,通过对比标样(Ce-0)的模拟凝固组织和实际凝固组织可知,两者基本相同,同样存在发达的柱状晶区域,仅在锭子心部存在少量的等轴晶区

域,说明本计算模型选取的相关参数是合理的。

不同Ce含量试样实际的等轴晶率和模拟的等轴晶率之间的关系如图9所示,随着稀土夹杂物数量密度的增加,模拟的等轴晶率也呈现逐渐增加的趋势,理论计算结果同实际结果相吻合。此外,大量研究也表明,根据错配度理论,各类Ce-O、Ce-S或Ce-O-S与铁素体之间的错配度 $\leq 6\%$,能够作为极为有效地形核核心^[21-23],这与本试验的计算结果和实际观察结果基本一致。

4 结论

1)随着Ce含量从0%增加到0.039%,等轴晶率从28.3%增加到84.4%,相应的低倍下等轴晶尺寸从1910 μm 降低到310 μm ,夹杂物由SiO₂转变为Ce-O,稀土夹杂物主要分布在铁素体基体中,有少

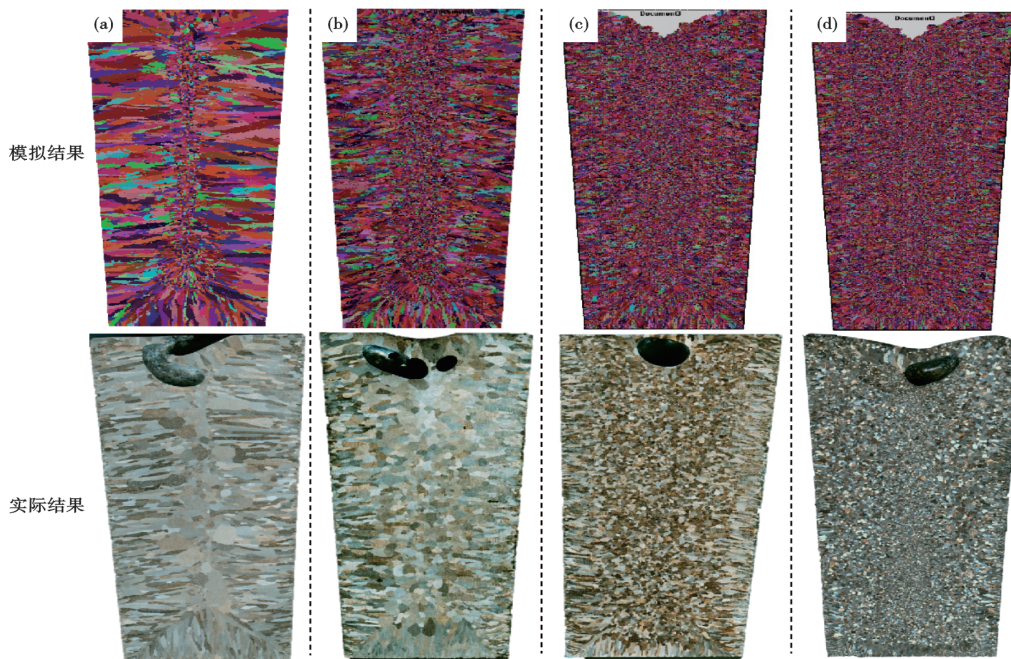


图8 各试样凝固组织的模拟结果:(a)Ce-0,(b)Ce-1,(c)Ce-2,(d)Ce-3

Fig. 8 Simulation results of solidification microstructure of samples : (a)Ce-0,(b)Ce-1,(c)Ce-2,(d)Ce-3

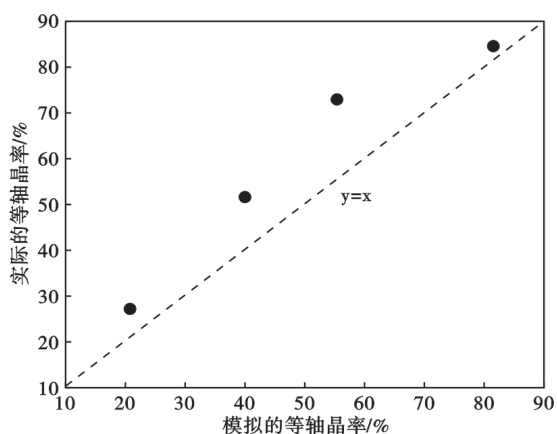


图9 模拟的等轴晶率和实际等轴晶率之间的对比

Fig. 9 Comparison between simulated equiaxed grain rate and actual equiaxed grain rate

参考文献

- [1] 李实, 段豪剑, 张立峰. 含Ti铁素体不锈钢连铸坯表层TiN夹杂物的分布[J]. 钢铁, 2025, 60(1): 100-108.
- [2] 陈永峰, 施晓芳, 常立忠. 含钛核心提高铁素体不锈钢等轴晶率的研究[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(4): 129-136.
- [3] Porter D L. Ferrite formation in neutron-irradiated type 304L stainless steel [J]. Journal of Nuclear Materials, 1979, 79 (2): 406-411.
- [4] Wang X H, Wu Y M, Sun L, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of ferrite-austenite stainless steel bimetal fabricated *via* wire arc additive manufacturing [J]. Steel Research International, 2024, 95(3): 2300494.
- [5] Piccardo P, Gannon P, Chevalier S, et al. ASR evaluation of different kinds of coatings on a ferritic stainless steel as SOFC interconnects [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(4-7): 1221-1225.
- [6] 常镨, 王立江. 铁素体不锈钢凝固组织的影响因素[J]. 钢铁, 2012, 47(8): 27-30.
- [7] Sahoo P P, Kumar A, Halder J, et al. Optimisation of electromagnetic stirring in steel billet caster by using image processing technique for improvement in billet quality [J]. ISIJ International, 2009, 49(4): 521-528.
- [8] Madhusudhan Reddy G, Mohandas T, Sambasiva Rao A, et al. Influence of welding processes on microstructure and mechanical properties of dissimilar austenitic-ferritic stainless steel welds [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2005, 20(2): 147-173.
- [9] Hou Y, Cheng G, Kadoi K, et al. Acceleration mechanism of Ti_2O_3 on TiN formation and δ -ferrite nucleation of ferritic stainless steel [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 912.
- [10] 李亚波, 王福明, 朱宝晶. 稀土元素在铁素体不锈钢中的作用和应用前景[J]. 特殊钢, 2008, 29(3): 39-41.
- [11] Hou Y Y, Cheng G G. Effect of Nb on the As-cast structure and compactness degree of ferritic stainless steel dual stabilized by Ti and Nb [J]. ISIJ International, 2018, 58(12): 2298-2307.
- [12] 王利, 刘成宝, 李浩秋, 等. 稀土对20CrMnTi齿轮钢夹杂物和疲劳性能的影响[J]. 特殊钢, 2024, 45(6): 117-124.
- [13] Liu X, Liang J L. Effect of Rare Earth Metals on Microstructure and Impact Property of Duplex Stainless Steel [J]. Advanced Materials Research, 2013, 662: 424-427.
- [14] 赵振铎, 陈金虎, 范光伟. 稀土型铁素体不锈钢430组织及韧性研究[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(1): 97-101.
- [15] Zhang S H, Yu Y C, Wang S B, et al. Effects of cerium addition on solidification structure and mechanical properties of 434 ferritic stainless steel [J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35(5): 518-524.
- [16] 谢胜涛, 邵书东, 亓海燕, 等. 稀土元素对430铁素体不锈钢组织和性能的影响[J]. 中国冶金, 20, 32(6): 94-100.
- [17] 饶新军, 刘晓, 刘浏. 稀土在铁素体不锈钢中的研究现状及发展前景[J]. 钢铁研究学报, 20, 35(1): 11-23.
- [18] 庞瑞朋, 王福明, 王金龙, 等. 3D-CAFE法凝固参数对430不锈钢凝固组织的影响[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(12): 188-195.
- [19] Wolfe G M, Thornton J A. The chemistry of atmosphere-forest exchange (CAFE) model-part 1: Model description and characterization [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11(1): 77-101.
- [20] Jiang Z H, Wang C, Gong W, et al. Evolution of inclusions and change of as-cast microstructure with Mg addition in high carbon and high chromium die steel [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2015, 42(9): 669-674.
- [21] 邓小旋, 王新华, 姜敏, 等. 稀土处理钢中夹杂物对晶内针状铁素体形成的影响[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(5): 535-540.
- [22] 王龙妹, 朱桂兰, 徐军, 等. 稀土在430铁素体不锈钢中的作用及机理研究[J]. 稀土, 2008, 29(1): 67-71.
- [23] 宋明明. 稀土对C-Mn钢中针状铁素体形成的影响[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.

量的奥氏体组织析出,且具有明显的富C贫Cr现象。

2)随着Ce含量从0%增加到0.039%,稀土夹杂物的数量密度从0个/mm²增加到194.37个/mm²,85%以上的稀土夹杂物位于1~2 μm之间,稀土夹杂物作为铁素体的形核核心导致了等轴晶率的提高。

3)随着Ce含量的增加,SiO₂夹杂物被转变为CeS,进一步被转变为Ce-O,Factsage的理论计算结果同实际观察结果基本相吻合;随着稀土夹杂物形核粒子数的增加,PROCAST的计算结果表明,430铁素体不锈钢的等轴晶率逐渐增加,同实际观察结果同样吻合。