

# 镁稀土处理超纯铁素体不锈钢凝固过程中 $\delta$ -Fe 的非均匀形核机理

周星志, 王德永\*

苏州大学钢铁学院, 苏州 215021

## Heterogeneous nucleation mechanism of $\delta$ -Fe in ultrapure ferritic stainless steel by magnesium-rare earth treatment

Xingzhi Zhou, Deyong Wang \*

School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou, 215021, China

### 1. 前言

铁素体不锈钢因其优异的综合性能, 如强磁性、大导热系数、小比电阻、低膨胀系数、耐氯化物应力腐蚀、耐点蚀及耐缝隙腐蚀等, 故在各种机械设备制造领域得到广泛应用。细化凝固组织, 促进形成高比例等轴晶是降低不锈钢表面皱褶的重要途径<sup>[1, 2]</sup>, 也是提高铁素体不锈钢表面质量的可行方案。Kimura 等<sup>[2]</sup>研究了 Ti/Mg 对铁素体不锈钢凝固组织晶粒细化的影响, Mg 处理不仅降低了 Ti 的使用量, 其脱氧产物  $MgAl_2O_4$  还加速了钢中 TiN 的形成, 细化了钢的凝固组织。Li 等<sup>[3]</sup>开发了用于铁素体钢的新型晶粒细化剂  $LaB_6$ , 在钢中引入与  $\delta$ -Fe 具有良好晶体学匹配关系的  $La_2O_3$  粒子, 并获得细小均匀的铁素体钢铸态组织。另一方面,  $Ce_2O_3$  粒子在铁素体钢中的异相形核效应在 Ji 等人<sup>[4]</sup>的研究中被详细阐明。本研究主要聚焦于镁稀土处理对超纯铁素体不锈钢凝固过程中  $\delta$ -Fe 的非均匀形核机理。

### 2. 实验材料和步骤

#### 2.1. 实验材料

选取某企业生产的超纯铁素体不锈钢 (其中, C: 0.01, Si: 0.4, Mn: 0.18, S: 0.001, Al: 0.015, N: 0.007, wt%) 作为熔炼实验原料。本研究共设计了包括空白对照组(Initial)、稀土处理对照组(R1)和镁稀土处理实验组(MR1)在内的四组平行实验, 并且实验用合金改性剂的化学组成(wt%)和加入方案见表 1 所示。

表 1. 合金改性剂的化学组成及加入方案(质量百分数, %)

Table 1. Chemical compositions and adding schemes of alloy modifiers (mass fraction, %)

样品	合金改性剂	目标加入量
Initial	—	—
R1	55La-45Ce	0.0020Ce, 0.0010La
MR1	80Ni-20Mg+55La-45Ce	0.0020Mg, 0.0020Ce, 0.0010La

#### 2.2. 实验步骤

实验在高温气氛电阻炉中进行。首先, 称取 1000g 钢样放入高纯刚玉坩埚 (H: 120mm; ID: 55mm; OD: 60mm) 中, 并置于高温气氛电阻炉恒温区。将炉内抽真空, 再以 5L/min 的流量通入高纯氩气。以 10K/min 的升温速率将样品加热至 1873K, 保温 30min, 确保钢样充分熔化。将合金改性剂用纯铁皮包裹迅速插入钢液, 并用钨棒搅拌熔池约 5s, 保温 5min 后炉底样随炉缓慢冷却至室温。

### 3. 结果与分析

表 2 所示为按上述实验方案进行操作得到的 3 种超纯铁素体不锈钢实验钢的化学组成。

表 2. 超纯铁素体不锈钢的化学组成 (质量百分数, %)

Table 2. Chemical composition of ultra-pure ferritic stainless steel (mass fraction, %)

样品	元素												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Al	Mg	Ce	La	T.O	N
Initial	0.016	0.41	0.19	0.013	0.0010	11.32	0.17	0.0074	0	0	0	0.0039	0.0071
R1	0.016	0.44	0.19	0.014	0.0010	11.32	0.17	0.0074	0	0.0025	0.0010	0.0038	0.0071
MR1	0.013	0.41	0.18	0.013	0.0008	11.25	0.19	0.0073	0.0027	0.0023	0.0011	0.0037	0.0073

### 3.1. 镁稀土处理对夹杂物的数量特征的影响

根据 ASPEX 数据分析统计了钢中总的夹杂物的数量密度和包括纯 TiN、TiN+TiC、Oxide+TiN 和 Oxide+TiN+TiC 在内的 TiN 夹杂的数量密度。Initial 样中总的夹杂物的数量密度为  $73.46\text{mm}^{-2}$ ，其中 TiN 夹杂的数量密度为  $59.23\text{mm}^{-2}$ 。添加稀土改性剂后，R1 样中总的夹杂物和 TiN 夹杂的数量密度分别提高至  $591.67\text{mm}^{-2}$  和  $316.37\text{mm}^{-2}$ 。对于 MR1 样，钢中总的夹杂物的数量密度为  $481.23\text{mm}^{-2}$ ，比 R1 样降低了 18.67%，但 TiN 夹杂的数量密度为  $318.77\text{mm}^{-2}$ ，略高于 R1 样。

### 3.2. 镁稀土处理对超纯铁素体不锈钢凝固组织及凝固过程的影响

#### 3.2.1. 对宏观组织的影响

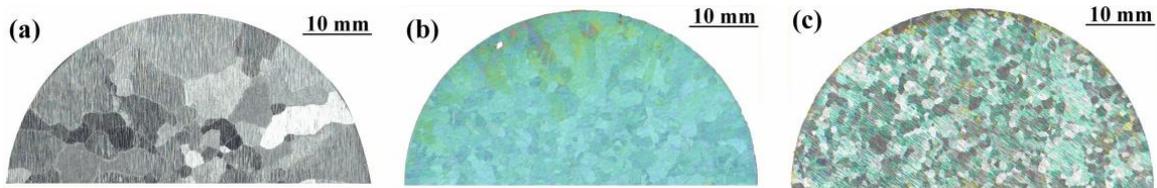


图 2. 炉底样宏观组织(a) Initial, (b) R1, (c) MR1

Fig. 2 Macrostructures of each ingot (a) Initial, (b) R1, (c) MR1

图 2(a)所示，在 Initial 样中，我们观测到了明显的大面积的自边缘向中心发展的粗大的柱状晶组织以及小面积的晶粒粗大的中心等轴晶组织。在添加稀土改性剂后，R1 样的中心区域出现了面积较大的均匀且晶粒细小的等轴晶组织，同时周围的柱状晶因发展受到抑制而变得较为细小，见图 2(b)。镁稀土处理后，我们在 MR1 样中得到了相对完美的等轴晶组织，晶粒细小且均匀，见图 2(c)。稀土处理后 R1 样的等轴晶率分别为 68.82%，相较于 Initial 样，提高了 53.55%。相较于 Initial 样和 R1 样，镁稀土处理后，MR1 样的等轴晶率提高至 100%，分别提高了 84.73%和 31.18%。相反地，稀土和镁稀土处理后，钢的等轴晶平均晶粒尺寸均有所减小。稀土处理后，R1 样的等轴晶平均晶粒尺寸为  $1.535\pm 0.176\text{mm}$ ，晶粒细化效率为 41.81%。镁稀土处理后，MR1 样的等轴晶平均晶粒尺寸降至  $1.172\pm 0.042\text{mm}$ ，晶粒细化效率提高至 55.57%。

#### 3.2.2. 对凝固过程的影响

有关金属液体凝固的研究<sup>[5]</sup>表明，总体上，凝固区间 $\Delta T^*$ 可以划分为两个主要阶段：(i)金属液体过冷阶段，该阶段需克服临界形核过冷度 $\Delta T_c^*$ ，其通常被定义为熔点  $T_m^*$ 与形核起始温度  $T_\delta^*$ 的差值<sup>[6]</sup>；(ii)初晶相的形核及长大阶段 $\Delta T_\delta^*$ ，该阶段形核与长大同时进行直至金属液体完全凝固，通常定义为  $\delta\text{-Fe}$  的形核起始温度  $T_\delta^*$ 与固相线温度  $T_s^*$ 的差值。为便于比较三种钢样的熔融凝固过程，本研究采集 DSC 测得的关键参数绘制成表 3。

表 3 DSC 测得的关键参数比较

Table 3 Comparison of key parameters obtained by DSC

样品	参数(DSC)							
Initial	$T_{m0}^*/K$	$T_{\delta 0}^*/K$	$T_{S0}^*/K$	$\Delta T_{c0}^*/K$	$\Delta T_{\delta 0}^*/K$	$\Delta T_{\theta}^*/K$	$\Delta H_{f0}^*/(J/g)$	$\Delta H_{c0}^*/(J/g)$
	1786.5	1773.6	1762.8	12.9	10.8	23.7	119.6	109.1
R1	$T_{m1}^*/K$	$T_{\delta 1}^*/K$	$T_{S1}^*/K$	$\Delta T_{c1}^*/K$	$\Delta T_{\delta 1}^*/K$	$\Delta T_{\theta 1}^*/K$	$\Delta H_{f1}^*/(J/g)$	$\Delta H_{c1}^*/(J/g)$
	1781.6	1766.4	1756.0	15.2	10.4	25.6	140.8	147.4
MR1	$T_{m2}^*/K$	$T_{\delta 2}^*/K$	$T_{S2}^*/K$	$\Delta T_{c2}^*/K$	$\Delta T_{\delta 2}^*/K$	$\Delta T_{\theta 2}^*/K$	$\Delta H_{f2}^*/(J/g)$	$\Delta H_{c2}^*/(J/g)$
	1782.7	1781.2	1763.0	1.5	18.2	19.7	144.6	146.5

### 4.凝固过程 $\delta$ -Fe 的非均匀形核机理

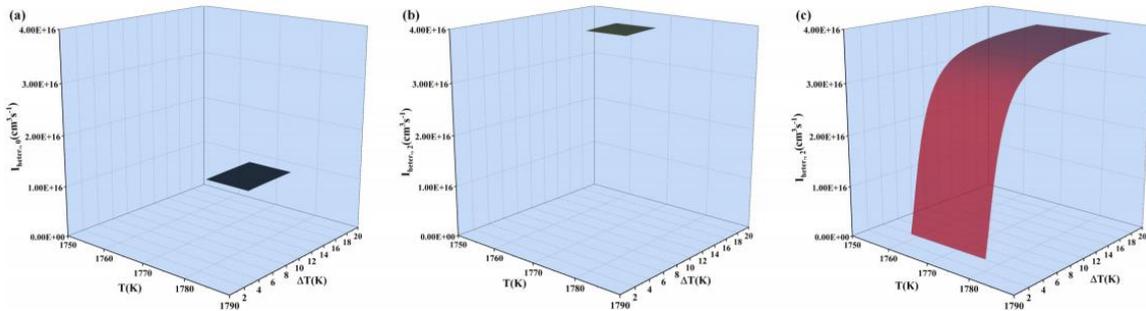


图 5 三种钢样的非均匀形核率  $I_{heter}$  关于过冷度  $\Delta T$  和温度  $T$  的变化曲面(a)Initial 样; (b)R1 样; (c)MR1 样

Fig. 5 Heterogeneous nucleation rate with respect to the undercooling and temperature (a) Initial; (b) R1; (c) MR1

本研究通过改良经典非均匀形核理论<sup>[7]</sup>首次提出了凝固过程界面润湿-晶格错配非均匀形核模型的基本构想:

$$I_{heter} = S^* \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{kT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi f(\cos\theta_2) \gamma_{LS}^3 T_m^{*2}}{3kAH_c^2 T \Delta T^2}\right) \quad (1)$$

$$f(\cos\theta_2) = \frac{1}{4} \left\{ 2 + \frac{1}{\gamma_{LS}} [(\gamma_{GT} + \gamma_{GL} \cos\theta_1) - \gamma_{TS}] \right\} \left\{ 1 - \frac{1}{\gamma_{LS}} [(\gamma_{GT} + \gamma_{GL} \cos\theta_1) - \gamma_{TS}] \right\}^2 \quad (2)$$

其中,  $I_{heter}$ : 非均匀形核速率,  $cm^{-3}s^{-1}$ ;  $S^*$ : 单位体积内 TiN 粒子的数目,  $cm^{-3}$ ;  $k$ : 玻尔兹曼常数,  $1.38 \times 10^{-23} J/K$ ;  $h$ : 普朗克常数,  $6.63 \times 10^{-34} Js$ ;  $\Delta G_A$ : 原子扩散激活能(calculated by  $\Delta H_c^*$ ),  $J/atom$ ;  $T_m^*$ : 熔点,  $K$ ;  $\Delta H_c$ : 结晶潜热(calculated by  $\Delta H_c^*$ ),  $J/cm^3$ ;  $T$ : 绝对温度,  $K$ ;  $\Delta T$ : 过冷度,  $K$ ;  $\gamma_{GT}$ 、 $\gamma_{GL}$ 、 $\gamma_{TL}$ : 分别为气-TiN、气-钢液、TiN-钢液间两相界面张力,  $J/cm^2$ ;  $\gamma_{TL}$ 、 $\gamma_{LS}$ 、 $\gamma_{TS}$ : 分别为 TiN-钢液、钢液-新生  $\delta$ -Fe 相、TiN-新生  $\delta$ -Fe 相间两相界面张力;  $\theta_1$ 、 $\theta_2$ : 分别为高温润湿角、形核接触角,  $deg$ 。

首先, 从已有研究获取了部分参数, 分别是  $\theta_1 = 75.25 deg$ <sup>[8]</sup>、 $\gamma_{LS} = 2.60 \times 10^{-5} J/cm^2$ <sup>[9]</sup>、 $\gamma_{GL} = 1.910 \times 10^{-4} J/cm^2$ <sup>[10]</sup> 和  $\gamma_{GT} - \gamma_{TS} = 0.48 \gamma_{LS} - \gamma_{GL} \cos\theta_1 = 3.6 \times 10^{-5} J/cm^2$ <sup>[11]</sup>。最后, 还在本研究中测得了剩余的参数。将这些参数分别代入公式(1)和(2)计算并绘制了非均匀形核率  $I_{heter}$  关于过冷度  $\Delta T$  和温度  $T$  的变化曲面, 见图 4 所示。显然, TiN 的数量密度( $N$ )越高、临界形核过冷度( $\Delta T_{c^*}$ )越小则实际的  $\delta$ -Fe 的非均匀形核率( $I_{heter}$ )越大, 最终的凝固组织等轴晶率越高、晶粒尺寸越小。

### 5. 结论

本研究主要结论如下:

(1) 超纯铁素体不锈钢中夹杂物的数量密度提高了 555.09% 至  $481.23 mm^{-2}$ 。

(2)获得了相对完美的凝固组织，其等轴晶率相较于 Initial 样提高至 100% 而等轴晶平均晶粒尺寸降至  $1.172\pm 0.042\text{mm}$ ，晶粒细化效率分别为 55.57%。

(3)相较于 Initial 样，DSC 测得在凝固过程中 MR1 样的  $\delta\text{-Fe}$  的形核起始温度提前至 1781.2K、临界形核过冷度降至 1.5K、 $\delta\text{-Fe}$  的形核和长大区间增至 18.2K、凝固区间减至 19.7K 及结晶潜热增至 146.5J/g。

(4)本研究通过改良经典非均匀形核理论首次提出了凝固过程界面润湿-晶格错配非均匀形核模型的基本构想，并基于该模型得到如下结论: TiN 的数量密度( $N$ )越高、临界形核过冷度( $\Delta T_{c^*}$ )越小则实际的  $\delta\text{-Fe}$  的非均匀形核率( $I_{heter.}$ )越大，最终的凝固组织等轴晶率越高、晶粒尺寸越小。

## 参考文献

- [1] Park J H. Effect of inclusions on the solidification structures of ferritic stainless steel: Computational and experimental study of inclusion evolution[J]. Calphad, 2011, 35(4): 455-462.
- [2] Kimura K, Fukumoto S, Shigesato G, et al. Effect of Mg addition on equiaxed grain formation in ferritic stainless steel[J]. ISIJ international, 2013, 53(12): 2167-2175.
- [3] Li M, Li J M, Zheng Q, et al. A new grain refiner for ferritic steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48: 2902-2912.
- [4] Ji Y P, Li Y M, Zhang M X, et al. Crystallography of the Heterogeneous Nucleation of  $\delta\text{-Ferrite}$  on  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$  Particles During Solidification of an Fe-4Si Alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2019, 50: 1787-1794.
- [5] Fan Z, Gao F, Jiang B, et al. Impeding nucleation for more significant grain refinement[J]. Scientific reports, 2020, 10(1): 1-11.
- [6] Nakajima K, Ohta H, Suito H, et al. Effect of Oxide Catalyst on Heterogeneous Nucleation in Fe-10mass% Ni Alloys[J]. ISIJ international, 2006, 46(6): 807-813.
- [7] Karthika S, Radhakrishnan T K, Kalaichelvi P. A review of classical and nonclassical nucleation theories[J]. Crystal Growth & Design, 2016, 16(11): 6663-6681.
- [8] Qu T, Wang D, Wang H, et al. Interface characteristics between TiN and matrix and their effect on solidification structure[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2021: 1-10.
- [9] Waseda Y, WA M. Calculation of the crystal-melt interfacial free energy from experimental radial distribution function data[J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1978, 19(10): 546-552.
- [10] OGINO K, NOGI K, HOSOI C. Surface tension of molten Fe-OS alloy[J]. Tetsu-to-Hagané, 1983, 69(16): 1989-1994.
- [11] Morohoshi T, Matsumiya T. Comparison between the Capability of MgO and that of TiN on the Heterogeneous Nucleation of delta-Fe Containing 0.05 mass% C[J]. Tetsu-to-Hagané, 2019, 105(8): 37-45.