

熔体过热对 AISI 304 不锈钢亚快速凝固 薄带组织的影响 *

马建超 杨院生 童文辉

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 采用水冷铜模薄带铸造方法研究了熔体过热对 AISI 304 不锈钢亚快速凝固薄带组织的影响. 结果表明: AISI 304 不锈钢亚快速凝固薄带由外层的胞状奥氏体组织、次外层的柱状铁素体枝晶组织和中心的等轴铁素体枝晶组织组成; 随着熔体过热度增加, 奥氏体胞晶间距和柱状铁素体二次枝晶间距随之增加, 残余铁素体含量亦降低. 过热度的增加降低了熔体过冷度和冷却速率, 造成薄带凝固组织中枝晶间距的增加和残余铁素体含量的降低.

关键词 不锈钢, 过热, 枝晶间距, 残余铁素体

中图法分类号 TG142.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)08-0879-04

EFFECT OF MELT SUPERHEATING ON THE SUB-RAPIDLY SOLIDIFIED MICROSTRUCTURE OF AISI 304 AUSTENITIC STAINLESS STEEL STRIP

MA Jianchao, YANG Yuansheng, TONG Wenhui

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: YANG Yuansheng, professor, Tel: (024)23971728, E-mail: ysyang@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50434040)

Manuscript received 2007-02-12, in revised form 2007-05-15

ABSTRACT The effect of melt superheating on the sub-rapidly solidified microstructure of AISI 304 austenitic stainless steel strip cast by water-cooled copper mould casting was investigated. The results show that the solidified microstructures from surface to center of the as-cast strip are cellular austenite, columnar ferrite dendrite and equiaxed ferrite dendrite, respectively. With the increase of superheating, both the primary arm spacing of cellular austenite and the secondary arm spacing of ferrite dendrite raise, while the delta ferrite fraction decreases. As the melt superheating raises, the supercooling of melt falls, then the cooling rate of melt decreases, resulting in the increase of dendritic arm spacings of austenite and delta ferrite. The decrease of cooling rate also accelerates the transformation from delta ferrite to austenite during the subsequent cooling process after solidification, leading to the reduction of residual delta ferrite fraction.

KEY WORDS stainless steel, superheating, dendritic arm spacing, residual ferrite

双辊薄带连铸是以两个相对旋转的水冷铸辊为结晶器, 将金属熔体直接浇铸成 1—6 mm 厚的薄带, 实现金属液体一次性形成工业薄板的新型技术. 相对于传统薄板生产, 薄带连铸的一个显著特点就是具有很高的冷却速率, 通常其冷却速率范围为 10^2 — 10^3 K/s^[1-6], 属于亚快速凝固. 因此, 薄带连铸的凝固组织往往呈现非平衡凝固的特征.

为了了解非平衡凝固条件对连铸薄带组织的影响, 以

往的研究者采用模拟凝固装置来研究其凝固过程. Spinelli 等^[3] 采用激冷金属定向凝固装置模拟了 AISI 304 不锈钢薄带连铸过程, 研究了亚快速凝固条件下凝固热物性参数与凝固枝晶组织的关系; Mizukami 等^[5] 通过液滴快凝实验发现激冷铸造条件下 AISI 304 不锈钢在激冷层过冷熔体中首先形成亚稳奥氏体; Hunter 和 Ferry^[6] 采用熔体/基体接触装置研究了 AISI 304 不锈钢凝固过程中的相形成, 发现凝固开始于先析奥氏体, 随后先析奥氏体界面前沿出现铁素体向奥氏体的外延转变, 形成了骨架状铁素体组织. 这些研究通过采用不同的激冷实验对奥氏体不锈钢的高冷速下的亚快速凝固过程进行了模拟, 分析了激冷条件下 AISI 304 奥氏体不锈钢凝固

* 国家自然科学基金资助项目 50434040

收到初稿日期: 2007-02-12, 收到修改稿日期: 2007-05-15

作者简介: 马建超, 男, 1978 年生, 博士生

组织的形成以及凝固条件与凝固组织的关系,为奥氏体不锈钢的薄带连铸凝固组织的形成机理提供了理论基础,但由于金属熔体在模拟装置中的凝固方式为单向凝固,与薄带连铸中的双向凝固方式差别较大,仍不能很好地反映薄带连铸的实际凝固条件.

为更好地模拟薄带连铸的凝固过程及凝固条件对亚快速凝固组织的影响,本文采用对开水冷铜模直接铸造出奥氏体不锈钢薄带,重点研究了不同过热条件下 AISI 304 奥氏体不锈钢铸造薄带的凝固组织,探索熔体过热对亚快速凝固组织的影响.

1 实验方法

实验材料为商用 AISI 304 不锈钢,成分(质量分数,%)为 Cr 17.93, Ni 8.76, Mn 0.77, Si 0.56, C 0.048, P 0.031, S 0.013, Fe 余量. 实验时在感应电炉中重熔,采用氩气作为保护气氛,熔化后分别在 50, 100, 150 和 200 K 的过热度下保温 5 min 后直接浇入图 1 所示的对开水冷铜模中,铜模间隙为 2.1 mm,熔体凝固成长度为 120 mm、宽度为 60 mm 的不锈钢薄带样品.

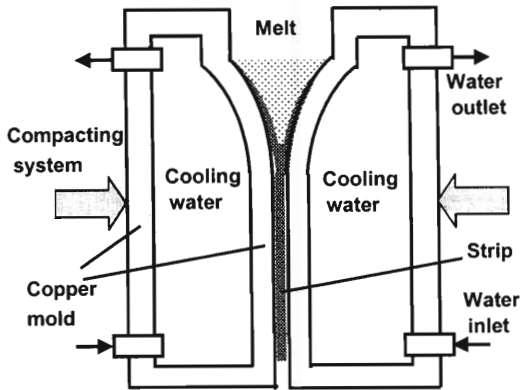


图 1 水冷铜模薄带铸造示意图

Fig.1 Schematic illustration of strip casting with water-cooled copper mold

将薄带沿垂直于宽度方向切开制成金相样品,观察平行于铸造方向的纵切面凝固组织. 样品经预磨、抛光、10%的草酸溶液电解腐蚀后利用光学显微镜进行组织观察,采用定量金相软件(Leica materials workstation)进行枝晶间距测量和残余铁素体含量测定.

2 实验结果

2.1 AISI 304 不锈钢铸造薄带的凝固组织

图 2 为铸造薄带的宏观组织. 由图可以看出,薄带由两侧的柱状晶组织和中心的等轴晶组织组成,其中柱状晶组织又分为胞状奥氏体(γ)组织和柱状铁素体(δ)枝晶组织,如图 3 所示. 图 3a 和 b 分别为对应于图 2 中 A 和 B 区域的微观凝固组织. 由图可以看出,薄带的表层为快冷形成的细小非平衡胞状奥氏体组织,随着凝固向薄带内部的进行,外层的胞状奥氏体组织逐渐演变到次外层

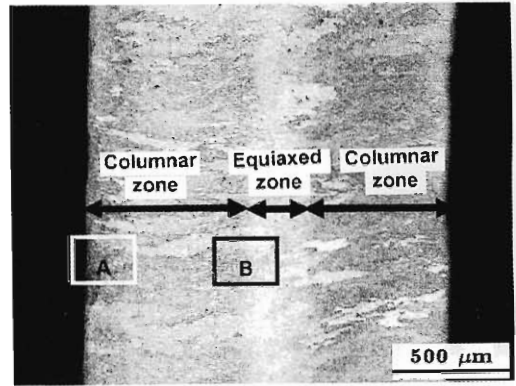


图 2 铸造薄带的宏观组织

Fig.2 Macrostructure of the as-cast stainless steel AISI 304 strip

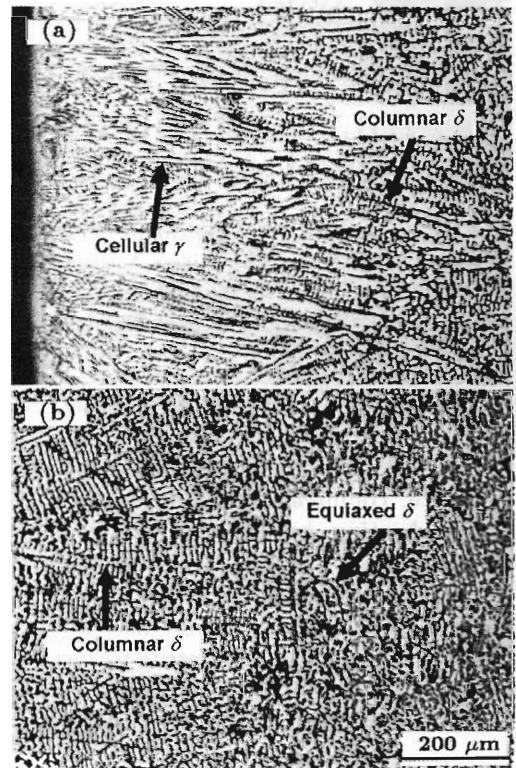


图 3 铸造薄带凝固组织中的组织演变

Fig.3 Microstructural transitions in the as-cast strip (a) from cellular γ to columnar dendritic δ (b) from columnar δ to equiaxed δ

的柱状铁素体枝晶组织(见图 3a);当达到薄带中心区时,柱状铁素体枝晶演变为中心等轴铁素体枝晶组织(见图 3b).

2.2 熔体过热对 AISI 304 不锈钢薄带凝固组织的影响

不同过热度时不锈钢薄带外层的凝固组织如图 4 所示. 由图可以看出,过热度为 200 K 时薄带中胞状奥氏体间距和柱状铁素体枝晶间距相对于过热度为 50 K 时均有所增加,而残余铁素体含量则有所降低. 图 5 为熔体过

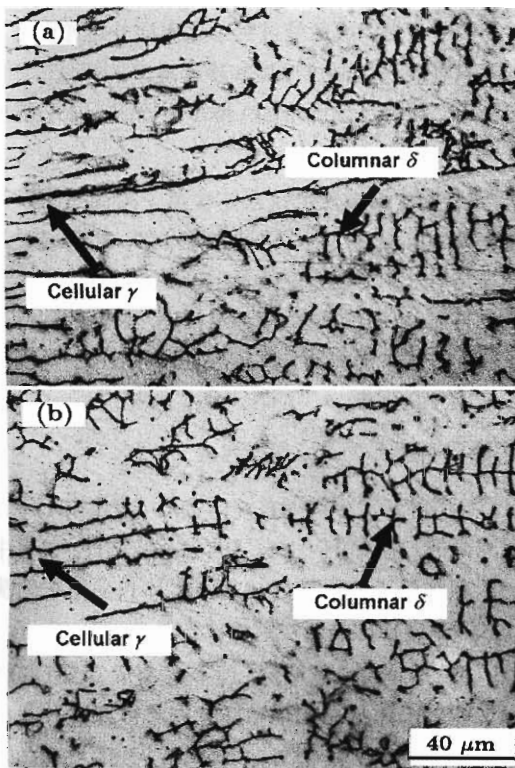


图 4 不同过热度时薄带表层的凝固组织

Fig.4 Microstructures in surface layer of the strip with melt superheating of 50 K (a) and 200 K (b)

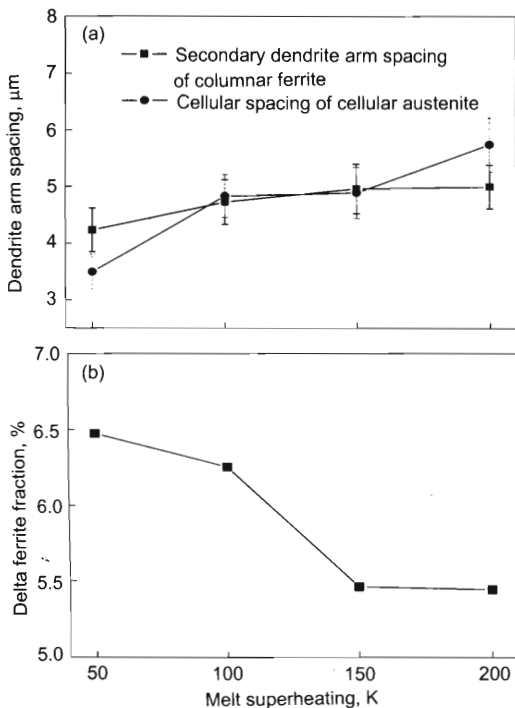


图 5 薄带凝固组织中枝晶间距和 δ 铁素体含量与熔体过热度的关系

Fig.5 Effect of melt superheating on the dendrite arm spacing (a) and the delta ferrite fraction (b) in the strip

热与凝固组织中平均枝晶间距和铁素体含量的关系。由图可见，随着熔体过热度增加，奥氏体胞晶间距和柱状铁素体二次枝晶间距均增加，且前者增加幅度更大；而残余铁素体的平均含量则随过热度增加而降低。

3 讨论

3.1 AISI 304 不锈钢薄带凝固组织的形成

不锈钢的凝固组织类型与钢中合金元素的种类和数量有关，等效铬镍当量比 Cr_{eq}/Ni_{eq} 不同时，Fe-Cr-Ni 不锈钢的平衡凝固具有不同的凝固模式 [7-13]。计算得到实验用 304 不锈钢的 Cr_{eq} 、 Ni_{eq} 和 Cr_{eq}/Ni_{eq} 分别为 18.77、10.59 和 1.77，其平衡凝固模式应为 FA 模式，即凝固序列为 $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \gamma + \delta$ 。在此凝固模式下，铁素体为平衡先析相。

根据 Fe-Cr-Ni 三元合金相图 (图 6)，当熔体过冷到亚稳奥氏体 $T_0(\gamma)$ 温度以下，亚稳奥氏体将取代稳定 δ 铁素体直接从熔体析出。对于实验用 AISI 304 不锈钢，熔体过冷度 ΔT 的临界值约为 11 K [7]，即当 $\Delta T > 11$ K 时，亚稳奥氏体将直接析出。

对于 AISI 304 奥氏体不锈钢，其凝固组织中枝晶间距与对应区域凝固时冷却速率的关系可以通过一定的经验公式来表示，Löser 等 [2] 得到柱状铁素体二次枝晶间距 λ_2 与平均冷却速率 R 的关系为 $\lambda_2 = 68R^{-0.45}$ ；Schubert 等 [7] 则近似得出奥氏体一次枝晶间距 $\lambda_1 = 80R^{-0.33}$ 。另外，根据 Mizukami 等 [5] 的模型实验结果，AISI 304 不锈钢熔体过冷度 ΔT 又是冷却速率 R 的函数，两者存在近似线性关系： $\Delta T \approx kR$ ，其中 $k \approx 7.5 \times 10^{-3}$ s。因此，由枝晶间距可以反推出凝固过程中的对应区域的近似冷却速率和熔体过冷度。

在对开水冷铜模薄带铸造过程中，高温熔体浇入水冷铜模时，与铜模接触的表层熔体在水冷铜模的激冷作用下产生大的冷却速率和熔体过冷。图 7 为不同过热条件下表层胞状奥氏体区和次外层柱状铁素体区所对应的平均冷却速率和过冷度。由图可以看出，表层奥氏体区平均冷

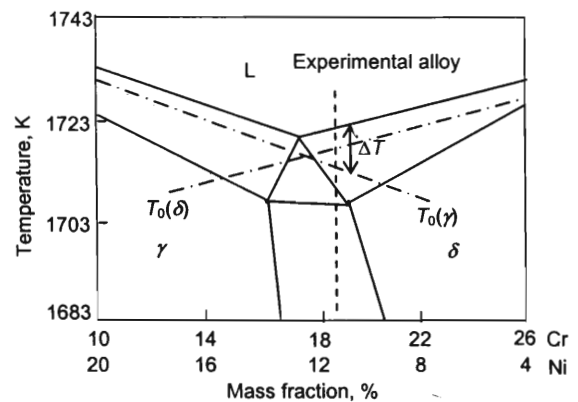


图 6 Fe-Cr-Ni 三元相图中 70%Fe 截面图 [7,14]

Fig.6 Vertical section of the Fe-Cr-Ni ternary phase diagram at 70%Fe [7,14]

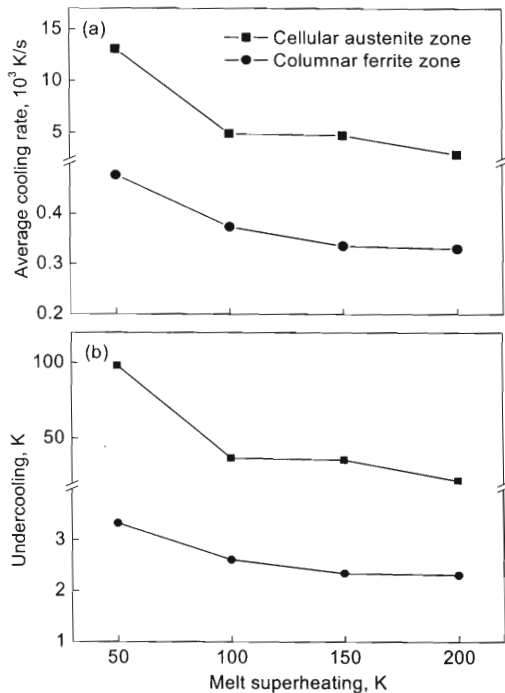


图 7 不同凝固组织区冷却速率和熔体过冷度与熔体过热度的关系

Fig.7 Relationships between melt superheating and the average cooling rate and the melt undercooling of different structural zone

却速率远大于次外层铁素体区, 对应的平均过冷度也大于次外层; 表层区平均过冷度 ΔT 均大于 11 K, 即此时亚稳奥氏体将代替稳定铁素体从熔体中直接析出, 于是在单向散热条件下薄带表层形成了如图 3a 所示的胞状奥氏体组织。

薄带外层凝固成壳的同时, 凝固壳与铜模之间由于熔体收缩和凝固收缩出现了界面气隙^[3], 减小了铜模与薄带的物理接触, 使得热流由熔体向铜模的热传导受阻, 熔体冷却速率下降, 凝固前沿过冷也随之降低。当熔体过冷小于临界过冷度 $\Delta T=11$ K、不能满足亚稳奥氏体形核所需的过冷度时, 凝固先析相过渡为稳定铁素体相。在单向散热条件下, 凝固组织由表层的胞状奥氏体组织过渡到次外层的柱状铁素体枝晶组织, 如图 3a 所示。

随着凝固向薄带中心区的进行, 凝固速度进一步降低。在柱状铁素体枝晶组织生长达到中心区域之前, 热流较弱的中心区域熔体中已经出现自由晶体形核, 在薄带中心区域形成如图 3b 所示的等轴铁素体组织。

3.2 过热对 AISI 304 不锈钢薄带凝固组织的影响

AISI 304 不锈钢凝固组织中枝晶间距主要受凝固过

程中冷却速率的影响^[15,16]。随着熔体过热度增加, 过冷度减小, 熔体在凝固成薄带过程中需要向外传递更多的热量, 导致其在凝固区间过冷度和冷却速率的降低, 如图 7 所示。因此, 随着过热度增加, 薄带凝固组织中枝晶间距增加。

薄带凝固组织中残余铁素体含量受凝固过程及其后续冷却过程所影响^[17,18]。随过热度增加, 熔体过冷度和冷却速率均减小, 形核密度降低^[4], 凝固过程中铁素体的形核受到抑制; 在凝固后续冷却过程中, 较低的冷却速率有利于凝固过程中形成的铁素体向奥氏体转变, 从而导致残余铁素体含量降低。

4 结论

(1) 采用对开水冷铜模直接铸造出 AISI 304 不锈钢双向凝固薄带, 随着凝固由表层向中心的进行, 薄带中发生表层区胞状奥氏体组织向柱状铁素体枝晶组织的演变和中心区铁素体柱状晶向等轴晶演变。

(2) 随着熔体过热度增加, 亚快速凝固 AISI 304 不锈钢薄带的奥氏体胞晶间距和柱状铁素体二次枝晶间距增加; 残余铁素体含量降低。

参考文献

- [1] Kim S H, Moon H K, Kang T, Lee C S. *Mater Sci Eng*, 2003; A356: 390
- [2] Löser W, Thiem S, Jurisch M. *Mater Sci Eng*, 1993; A173: 323
- [3] Spinelli J E, Tosetti J P, Santos C A, Spim J A, Garcia A. *J Mater Process Technol*, 2004; 150: 255
- [4] Strezov L, Herbertson J. *ISIJ Int*, 1998; 38: 959
- [5] Mizukami H, Suzuki T, Umeda T, Kurz W. *Mater Sci Eng*, 1993; A173: 363
- [6] Hunter A, Ferry M. *Scr Mater*, 2002; 46: 253
- [7] Schubert T, Löser W, Schinnerling S, Bächer I. *Mater Sci Technol*, 1995; 11: 181
- [8] Siegel U, Spies H J, Eckstein H J. *Steel Res*, 1986; 57: 25
- [9] Mizoguchi T, Miyazawa K. *ISIJ Int*, 1995; 35: 771
- [10] Brooks J A, Thompson A W. *Int Mater Rev*, 1991; 36: 16
- [11] Lippold J C, Savage W F. *Weld J*, 1979; 58(Suppl.): 362
- [12] Lee J H, Kim H C, Jo C Y, Kim S K, Shim J H, Liu S, Trivedi R. *Mater Sci Eng*, 2005; A413-414: 306
- [13] Rajasekhar K, Harendranath C S, Raman R, Kulkarni S D. *Mater Charact*, 1997; 38: 53
- [14] Umeda T, Okane T. *Sci Technol Adv Mater*, 2001; 2: 231
- [15] Mallik R K, Mehrotra S P. *ISIJ Int*, 1993; 33: 595
- [16] Gupta M, Sahai Y. *ISIJ Int*, 2000; 40: 144
- [17] Baldissin D, Battezzati L. *Scr Mater*, 2006; 55: 839
- [18] Lin Y C, Chen P Y. *Mater Sci Eng*, 2001; A307: 165