

304 奥氏体不锈钢亚快速凝固组织演化和形成机理

申丽娟^{1,2} 邢淑清¹ 麻永林¹ 白亮¹ 李德发¹ 李建飞¹

(1 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010; 2 济源钢铁集团公司, 济源 459000)

摘要 通过感应炉熔化的 304 钢 (/% : 0.053C, 0.55Si, 1.50Mn, 0.030P, 0.002S, 17.02Cr, 8.01Ni, 0.50Cu, 0.08Mo) 直接浇铸在水冷铜模上得到厚 7 mm 直径 25 mm 的圆形试样, 研究了 $Cr_{\text{eq}}/Ni_{\text{eq}}$ 和 1.5 ~ 1 000 °C/s 的冷却速率对奥氏体不锈钢铸态凝固组织形态和分布的影响。结果表明, 随冷却速率增加至 75 ~ 90 °C/s, 该钢的凝固模式由 FA (铁素体-奥氏体) 模式向 AF (奥氏体-铁素体) 模式转变, 初生相由枝晶铁素体转变成枝晶奥氏体, 但冷却为 ~ 1 000 °C/s 时, 观察到块状铁素体组织, 并且枝晶状奥氏体转变成胞状奥氏体。

关键词 304 奥氏体不锈钢 亚快速凝固 $Cr_{\text{eq}}/Ni_{\text{eq}}$ 冷却速率 组织形态

Formation Mechanism and Structure Evolution of Austenitic Stainless Steel 304 during Solidification with Near-Rapid Rates

Shen Lijuan^{1,2}, Xing Shuqing¹, Ma Yonglin¹, Bai Liang¹, Li Defa¹ and Li Jianfei¹

(1 Materials and Metallurgy School, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010; 2 Jiyuan Iron and Steel Group Co, Jiyuan 459000)

Abstract The effect of $Cr_{\text{eq}}/Ni_{\text{eq}}$ and cooling rate (1.5 ~ 1 000 °C/s) on structure morphology and distribution of as-cast solidification structure of austenite stainless steel 304 (/% : 0.053C, 0.55Si, 1.50Mn, 0.030P, 0.002S, 17.02Cr, 8.01Ni, 0.50Cu, 0.08Mo) is studied by induction furnace melting the steel and direct-casting on a water-cooling copper mold to get a sample with 7 mm thickness and 25 mm diameter. Results show that with increasing cooling rate to 75 ~ 90 °C/s, the primary solidification mode of steel transferred from FA (ferrite-austenite) mode to AF (austenite-ferrite) mode, the primary phase is modified from dendritic ferrite to dendritic austenite, as the cooling rate is ~ 1 000 °C/s, the blocky ferrite structure is observed, and the dendritic austenite is replaced by cellular austenite.

Material Index Austenite Stainless Steel 304, Near-Rapid Solidification, $Cr_{\text{eq}}/Ni_{\text{eq}}$, Cooling Rate, Structure Morphology

304(0Cr18Ni9) 不锈钢作为一种广泛应用且质优价廉的奥氏体不锈钢, 在石油、化工、能源等各方面发挥了重要的作用。奥氏体不锈钢的铸态组织通常为奥氏体和 δ 铁素体的混合组织, 由于铁素体与奥氏体之间晶体结构、化学成分及力学性能等各方面的差异, δ 铁素体的出现经常导致奥氏体不锈钢的性能下降。例如较多的 δ 铁素体会降低钢的热机械加工、抗点腐蚀等性能。其次, δ 铁素体的存在会给材料引入铁磁性, 从而限制了其最终的应用。

δ 铁素体的形成与高温阶段的包晶反应存在直接的联系, 包晶反应的生长机制是目前凝固领域研究的热门之一, 近些年来关于钢铁材料二元包晶反应的凝固研究主要集中在一些模拟合金上: 如 Pb-Bi、Sn-Cd、Ti-Al、Zn-Cu、Zn-Ag、Cu-Sn。虽然这些模拟合金在晶体结构及反应机理上与要研究的包晶合金在很大程度上保持一致, 但是由于各种因素的影

响, 模拟合金并不能准确反应高温包晶转变的实际凝固过程。因此, 直接研究材料在非平衡凝固条件下的高温凝固过程十分重要。对此, 许多研究工作者对具有包晶转变的钢种在结晶器中坯壳的生长情况进行了研究^[1-3], 获得了有关包晶钢的大量数据。很明显, 这些研究工作主要是宏观的传热控制和包晶反应对于表观特征的影响, 而对于存在有包晶反应的高温铁素体转变为奥氏体时, 三相区的反应机理及凝固模式的转变研究甚少, 因此, 直接研究材料在非平衡凝固条件下的高温凝固反应机理十分重要。

为了解非平衡凝固条件对凝固组织的影响, 研究者们通常将冷却速率划分为 3 个区域^[4]: (1) 慢速, 冷却速率小于 10⁰ K/s; (2) 亚快速, 冷却速率为 10⁰ ~ 10³ K/s; (3) 快速, 冷却速度大于 10³ K/s。亚快速凝固的冷却速率处于接近平衡的慢速凝固和远离平衡的快速凝固之间。

实验过程中,研究者们通常利用模拟凝固装置来实现非平衡凝固过程的研究,包括熔体/基体接触装置^[5]、液滴快凝技术以及激冷金属定向凝固装置^[6]等,金属熔体在模拟装置中的凝固方式均为单向凝固,通过这些装置模拟和研究了奥氏体不锈钢薄带连铸过程及亚快速凝固条件下的凝固热物性参数与枝晶组织的关系。这些研究虽然模拟了亚快速凝固条件下奥氏体型不锈钢的凝固过程,并且通过不同的激冷实验研究了高冷速条件下奥氏体不锈钢凝固组织的形成机理以及不同的凝固条件对凝固组织产生的影响,为奥氏体不锈钢铸态凝固组织的形成及演化机理提供了较好的理论基础,但是,由于金属熔体的凝固方式比较复杂,有必要对非单向凝固条件下熔体的生长状况进行研究。

本文将熔体直接置于自制水冷铜模上冷却,从凝固组织形态方面重点研究了不同冷却速率和 Cr_{eq}/Ni_{eq} 对奥氏体不锈钢亚快速凝固组织的影响,以丰富奥氏体不锈钢凝固理论。

1 实验材料和方法

实验用 304 奥氏体不锈钢薄带取自太原钢铁公司,其化学成分见表 1。

表 1 实验用 304 奥氏体不锈钢的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of test austenite stainless steel 304/%

| C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cu | Mo |
|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 0.053 | 0.55 | 1.50 | 0.030 | 0.002 | 17.02 | 8.01 | 0.50 | 0.08 |

主要仪器有可控硅中频电源加热炉(型号 KGPS),红外测温仪(型号 QQT/A-H1 T2AOB ISIVO),石墨坩埚(直径 45 mm、高 95 mm),水冷铜模,蔡司金相显微镜(型号 xioLabA1)。

实验时将实验材料放入石墨坩埚中,将坩埚置于感应炉中重熔,熔化后直接浇于通有循环水的水冷铜模上,熔体凝固成直径约 25 mm,厚度约 7 mm 的圆形试样。

将试样沿垂直于厚度方向切开制成金相样品,观察平行于水冷铜模方向的纵切面凝固组织。样品经预磨、抛光、侵蚀后用金相光学显微镜进行组织观察。

2 结果与讨论

2.1 304 奥氏体不锈钢的熔化和凝固过程研究

奥氏体不锈钢作为一种复杂的多元多相合金,铸态凝固组织为各种形态的奥氏体-铁素体整合组织,其凝固过程不仅受化学成分和凝固条件的影响,

而且与之后进行的固态相变密切相关^[7]。由于绝大多数工业用不锈钢铁的含量通常都不超过 80%,研究者一般都以固定铁含量截面图的形式来讨论其凝固过程。针对奥氏体不锈钢等复杂成分的钢种,研究者们常把其他元素折算为 $Cr_{当量}$ 和 $Ni_{当量}$,从而简化为 Fe-Cr-Ni 三元合金处理。研究不锈钢的熔化和凝固过程时,一般采用以下 $Cr_{当量}$ 和 $Ni_{当量}$ 的计算公式^[8,9]:

$$Cr_{eq} = Cr + 1.37Mo + 1.5Si + 2Nb + 3Ti$$

$$Ni_{eq} = Ni + 22C + 14.2N + 0.31Mn + Cu$$

计算得到试验用 304 不锈钢的 Cr_{eq} 、 Ni_{eq} 和 Cr_{eq}/Ni_{eq} 分别为 17.96、10.13 和 1.77。由 Fe-Cr-Ni 三元相图垂直变温截面图^[10]可知,其平衡凝固模式为 FA 型,凝固顺序为: $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \gamma + \delta$ (δ 、 γ 分别为铁素体和奥氏体)。熔体平衡凝固时,首先从液相析出 δ 铁素体,从而使周围成为富 Ni、贫 Cr 的区域。温度下降到 1 420 °C 左右时,组织中含有少量的剩余液相;然后剩余的液相与 δ 相发生包晶反应 $L + \delta \rightarrow \gamma$,之后 γ 相开始由 δ 相析出, δ 铁素体周围形成 γ 相,然后 γ 、 δ 同时向液相内生长。当温度下降到 1 400 °C 左右液相逐渐消失。当温度降至 1 325 °C 左右时, δ 铁素体到奥氏体的相变结束。

2.2 不同冷却速率对凝固组织的影响

凝固试样的宏观组织为典型的穿晶组织。这是由于合金熔体在水冷铜模上凝固时,由于铜模由循环水冷却,铜模内壁温度很低,而浇铸时熔体温度非常高,在熔体和铜模之间造成很大的温度梯度,热量沿铜模壁迅速传递由循环水带走,使得熔体沿铜模产生很大的冷却速率。从而形成了如图 1 所示的发达柱状树枝晶。其中柱状晶组织又分为胞状和树枝状。

图 1(a,b)分别为试样上表面和下表面的微观凝固组织。从图 1 中可以看出,由于上下表面冷却速率不同,凝固试样的下表面为快速冷却形成的细小非平衡胞状奥氏体组织(图 1b),此区域处于试样边缘的激冷层部位,冷却速率约为 10^3 K/s。实验过程中,当高温熔体浇到水冷铜模上时,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。由于此处的冷却速率较大,枝晶奥氏体的二次晶轴退化,逐渐转变为如图 1(b)所示的胞状奥氏体组织;同时,由界面转变规律可知^[11],在定向凝固过程中,凝固界面将出现枝晶状 \rightarrow 胞状 \rightarrow 平面状反向转变。通过本实验结果可以进行预测:继续提高冷却速率,枝晶奥氏体可以完全转变为胞

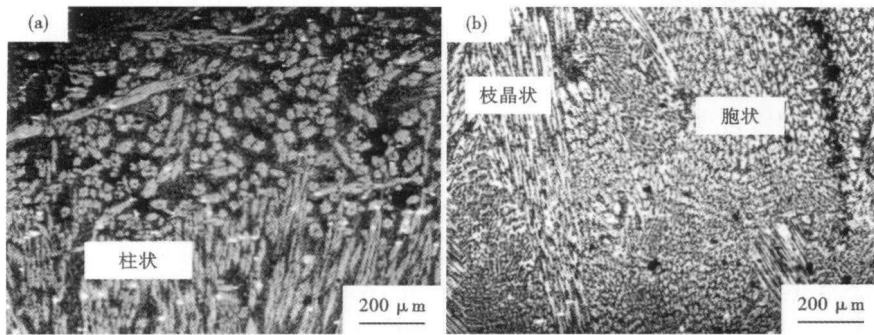


图 1 304 奥氏体不锈钢在不同冷却速度下凝固时枝晶奥氏体(a)向胞状奥氏体(b)转化:试样上表面,1.5~2.6 °C/s(a);下表面1 000 °C/s(b)

Fig. 1 Dendritic austenite (a) transfers to cellular austenite (b) in rapid cooling layer of austenitic stainless steel 304 during solidification; upper surface, 1.5~2.6 °C/s (a); bottom surface, ~1 000 °C/s (b) of sample

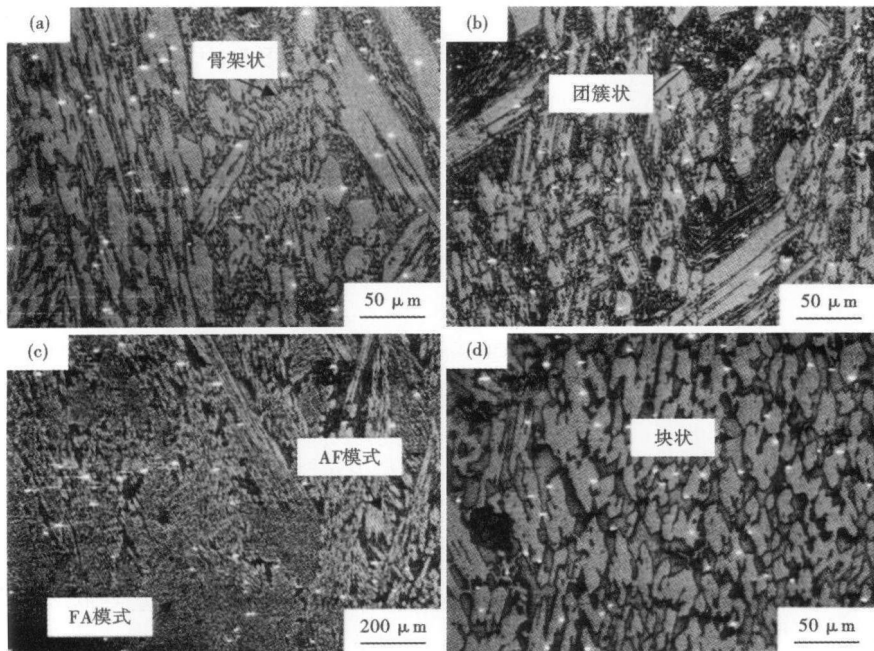


图 2 不同冷却速率下的 304 奥氏体不锈钢中铁素体形貌:冷却速率/(°C·s⁻¹)- (a) 1.5~2.6, 骨架状 δ-铁素体; (b) 40~60, 团簇 δ-铁素体; (c) 75~90, FA(铁素体奥氏体)模式向 AF(奥氏体铁素体)模式转变; (d) ~1 000 °C/s, 块状, 铁素体形成

Fig. 2 Morphology of ferrite in austenitic stainless steel 304 at different cooling rate / (°C·s⁻¹): (a) 1.5~2.6, skeletal δ ferrite; (b) 40~60, colonies of δ ferrite; (c) 75~90, FA mode transfers to AF mode; (d) ~1 000 °C/s, formed blocky ferrite

状奥氏体,如图 1(b)所示。

根据 Fe-Cr-Ni 三元相图的垂直截面变温截面图,随 Cr_{eq}/Ni_{eq} 值降低,更有利于奥氏体析出,其枝晶-胞晶转变现象也更容易出现。

图 2(a)为本实验中圆形试样纵切面上表面区域的金相组织。上表面由于远离铜模冷却速度较小,实验中通过红外测温仪(型号 QQT/A-H1 T2AOB 1SIVO)测得钢水浇铸时的温度为 1 530 °C。在试样的上表面,即冷却速率较低的阶段(1.5 ~

2.6 °C/s),发现了骨架状 δ 铁素体,如图 2(a)所示,这种骨架状组织的形成是由于凝固过程中溶质元素偏析造成铁素体枝晶中心 Cr 元素富集而 Ni 元素贫乏,在随后冷却发生的固态相变过程中,奥氏体-铁素体界面由奥氏体向铁素体推移, Ni 以及其它扩大奥氏体区的稳定化元素倾向于向奥氏体一侧偏析,而 Cr 和其它铁素体形成元素倾向于向铁素体一侧偏析,使得细小的铁素体转变为奥氏体,而枝晶中心的铁素体由于富 Cr 没有转化为奥氏体而保留下来。从而形成了如图 2(a)所示的骨架状铁素体。

Fredriksson^[12] 指出,在 304 奥氏体不锈钢发生固态相变过程中将出现两个组织转变,首先是 δ 铁素体向奥氏体的转变,此转变是因为物质的稳定状态必然是其机体自由能最低的状态,随着温度的降低,奥氏体的稳定性逐渐增加,而铁素体的稳定性逐渐降低,由热力学可知,在某种条件下,物质自发地从甲状态转变至乙状态,一定是在这种条件下,甲状态的自由能高造成不稳定,而乙状态的自由能低从而处于相对稳定状态。因此,为了增加组织的稳定性,铁素体会自发地向奥氏体转变;第二个转变是奥氏体向铁素体转变,这种转变不同于铁素体转变为奥氏

体的固态相变过程,而且这种转变通常不易观察到。它是由于在固态相变过程中,奥氏体的长大会出现局部成分偏析,造成奥氏体区域不稳定^[13],随着温度的降低其稳定性进一步降低从而在试样上下表面的过渡区域中(40~60 °C/s)析出细小的团簇铁素体,如图 2(b)所示。

在接近试样下表面的区域,随着熔体冷却速率的进一步提高(75~90 °C/s),先析出相 δ 铁素体的

析出被进一步抑制,亚稳奥氏体析出倾向明显增加。因此,奥氏体相分数逐渐增多,如图 2(c)所示。表明在此冷却速率下,不是铁素体的形态发生了变化,而是合金凝固时竞争相的析出顺序发生了改变,合金的先析出相由铁素体变为奥氏体,即发生 Fmode → AFmode。这表明,当合金熔体的冷却速率达到一定值时,即使合金成分不变,初生相也不是固定的。亚稳奥氏体可以取代稳定相的 δ 铁素体直接从熔体中析出。根据 Fe-Cr-Ni 三元相图垂直变温截面图^[10],从热力学角度进行分析可以得出,当熔体过冷到亚稳奥氏体温度以下,而此时的熔体温度明显低于铁素体析出线,即相对于铁素体来说也是过冷的。因此,随着冷却速率的提高,动力学过冷也随之增加,而亚稳奥氏体具有动力学析出优势。亚稳奥氏体逐渐取代稳定 δ 铁素体直接从熔体析出。对于实验用 304 不锈钢,熔体过冷度(ΔT)的临界值约为 11 K^[14],即当 ΔT > 11 K 时,亚稳奥氏体将直接析出。

Baldissin 等^[15]将 AISI 304 不锈钢熔体浇入一个圆锥形铜模中,研究了不同冷却速率下铁素体的

形貌,观察到了块状铁素体。本试验中在试样靠近水冷铜模的下表面(此区域的冷却速率达到最大值,约为 1 000 ℃/s)观察到了如图 2(d)所示的块状铁素体。块状铁素体是在冷却速率较高的条件下形成的,本实验条件下试样下表面靠近水冷铜模区域的热量可以迅速地被循环水带走,因此,此区域为块状铁素体的形成创造了条件,在随后的冷却过程中,固态相变(δ→γ)被高的冷却速率所抑制,从而形成了如图 2(d)所示的高温条件的块状铁素体。

3 结论

(1)冷却速率较低的区域出现骨架状铁素体,随着冷却速率的增加,其凝固模式由 FA 型向 AF 型转变,初生相由铁素体变为奥氏体,进一步提高冷却速率,枝晶奥氏体转变为胞状奥氏体。

(2)冷却速率约 10³ K/s 时,形成块状铁素体。

(3)Cr_{eq}/Ni_{eq} 越低,越有利于奥氏体的析出,奥氏体由枝晶状转变为胞状。

国家自然科学基金项目资助(51044002)、国际科技合作项目(Z010DFB70630)

参考文献

- 1 蔡开科. 连铸结晶器. 北京:冶金工业出版社,2008
- 2 荆德君,刘中柱,蔡开科. 包晶相变对连铸坯初生坯壳凝固收缩的影响. 钢铁研究学报,1999,11(3):9
- 3 卢盛意. 包晶钢的碳含量及相关的凝固收缩. 连铸,2008,9(5):31
- 4 Flemings M C. Solidification Processing at Near-rapid Rates. International Symposium on Solidification Processing, 1990
- 5 Hunter A, Ferry M. Phase Formation during Solidification of AISI 304 Austenitic Stainless Steel. Scripta Materialia, 2002, 46: 253
- 6 Spinelli J E, Tosetti J P, Santos C A, et al. Microstructure and Solidification Thermal Parameters in Thin Strip Continuous Casting of a Stainless Steel. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 150: 255
- 7 Elmer J W, Allen S M, Eagar T W. Microstructural Development during Solidification of Stainless Steel Alloys. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 1989, 20(10): 2117
- 8 Allan G K. Solidification of Austenitic Stainless Steels. Ironmaking Steelmaking, 1995, 22(6): 465
- 9 Rajasekhar K, Harendranath C S, Raman R, et al. Microstructural Evolution during Solidification of Austenitic Stainless Steelweldmetals: A Colormetallographic and Electron Microprobe Analysis Study. Mater Charact, 1997, 38(2): 53
- 10 Schinc A D, Mecozzi M G, Barteri M, et al. Solidification Mode and Residual Ferrite in Low-Ni Austenitic Stainless Steel. Journal of Materials Science and Technology, 2000, 35(2): 375
- 11 Mullins W W, Sekerka R F. Stability of Planar Interface during Solidification of a Dilute Binary Alloy. Applied Physics A, 1964, 35: 444
- 12 Fredriksson H. The Solidification Sequence in an 18-8 Stainless Steel, Investigated by Directional Solidification. Metallurgical Transactions A, 1972, 3: 2989
- 13 Brooks J A, Thompson A W. Microstructural Development and Solidification Cracking Susceptibility of Austenitic Stainless Steel Welds. International Materials Reviews, 1991, 36(1): 16
- 14 Schubert T, Löser W, Schinnerling S, et al. Alternative Phase Formation in Thin Strip Casting of Stainless Steels. Materials Science and Technology, 1995, 11: 181
- 15 Baldissin D, Battezzati L. Multicomponent Phase Selection Theory Applied to High Nitrogen and High Manganese Stainless Steels. Scripta Mater, 2006, 55: 839

申丽娟(1986-),女,硕士研究生,凝固组织的分析和研究。

收稿日期:2012-01-19

邮发代号:38-183

欢迎订阅 2013 年《特殊钢》杂志

邮发代号:38-183

定价:16.00 元/期 96.00 元/年

邮编:435001