

薄带连铸因瓦合金的组织、织构及力学性能研究

宋红宇, 刘海涛, 王国栋
(东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 将薄带连铸技术引入因瓦合金的制备流程, 利用金相显微镜、XRD、EBSD、微观硬度计、拉伸实验机等设备, 围绕薄带连铸因瓦合金的组织织构演化及力学性能开展研究。结果表明: 在钢液过热度较高的条件下, 因瓦合金凝固组织以粗大的柱状奥氏体晶粒为主, 织构为强烈的 λ 纤维织构 ($\langle 100 \rangle // \text{ND}$)。冷轧过程中形成大量的变形亚结构, 使硬度 (HV) 由铸态的 165 提高至 230 ~ 240, 冷轧织构以典型的铜型织构 ($\{112\} \langle 111 \rangle$) 及 S 型织构 ($\{123\} \langle 634 \rangle$) 为主。0.7 mm 厚冷轧板经 900 °C 退火 10 min, 形成包含大量退火孪晶的再结晶组织, 织构较漫散, 其屈服强度、抗拉强度和断后延伸率分别达 293 MPa, 433 MPa 和 33.4%, 与传统流程制备的 0.7 mm 厚因瓦合金的性能相当。

关 键 词: 薄带连铸; 因瓦合金; 冷轧; 组织; 织构; 力学性能
中图分类号: TG 132.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2020)05-0723-06

Study on Microstructure, Texture and Mechanical Properties of Strip Casting Invar Alloy

SONG Hong-yu, LIU Hai-tao, WANG Guo-dong
(State key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China.
Corresponding author: SONG Hong-yu, E-mail: songhongyu@ral.neu.edu.cn)

Abstract: The twin-roll strip casting technology was introduced into the process of manufacturing invar alloy. Using optical microscope, XRD, EBSD, micro hardness (HV) and tensile testing instruments, the evolution of microstructure, texture and mechanical properties of the strip-casted invar alloy were investigated. The results show that the solidification microstructure of the strip-casted invar alloy is dominated by the coarse columnar grains of austenite and the associated texture is mainly the strong λ -fiber texture ($\langle 100 \rangle // \text{ND}$). Thereafter, a large amount of deformation substructures are formed during a cold-rolling process, which increase the hardness (HV) from 165 to 230 ~ 240, and the cold-rolled texture is mainly composed by the typical copper texture ($\{112\} \langle 111 \rangle$) and S texture ($\{123\} \langle 634 \rangle$). A recrystallization microstructure containing numerous annealing twins together with a weak texture is observed in the 0.7mm-thick sheet after annealing at 700 °C for 10 min. The yielding strength, tensile strength and final elongation are 293 MPa, 433 MPa and 33.4%, respectively, which are similar to those of the 0.7mm-thick annealed sheet produced by the conventional process.

Key words: strip casting; invar alloy; cold rolling; microstructure; texture; mechanical properties

因瓦合金 (invar alloy) 是一种含 Ni 约 36% (质量分数) 的 Fe - Ni 合金, 具有极低的平均线膨胀系数^[1-3], 在低温下仍有良好的强度、塑性和韧性匹配, 因此主要用于制造精密仪器仪表, 更被用作 GTT NO96 薄膜型液化天然气 (LNG) 运输船液货舱的核心材料, 在支撑国家经济建设和社

会发展中发挥重要作用. 因瓦合金的传统生产流程十分冗长, 主要包括: 真空感应熔炼→铸锭→扒皮→加热→锻造→修磨→加热→热轧→固溶处理→酸洗→修磨→拼卷→冷轧→连续光亮热处理→冷轧→连续光亮热处理→冷精轧. 而且, 采用传统生产流程, 因瓦合金从铸锭到冷轧薄带的收得率仅为 50% 左右, 造成大量的资源、能源浪费. 生产实践和研究表明, 这主要是因为因瓦合金凝固后始终处于奥氏体单相区, 在铸锭的缓慢凝固、冷却以及锻造/热轧的重新加热过程中, 夹杂元素易偏聚至晶界并与从外表面扩散进来的氧结合, 引起严重的晶界氧化和晶内氧化, 极大恶化因瓦合金的热加工性, 导致在锻造和热轧时发生严重的表面开裂^[4-5]. 因此, 必须通过修磨彻底去除表面氧化层及裂纹, 极大地降低了瓦合金的成材率和生产效率.

双辊薄带连铸是以液态金属为原料直接生产薄带材的前沿技术, 具有亚快速凝固和短流程的特点, 已成功应用于低碳钢、电工钢及不锈钢的制备^[6-12]. 采用薄带连铸技术, 可使因瓦合金在极短时间内 ($<1\text{ s}$) 凝固, 从而有效抑制夹杂元素向晶界偏聚^[5]. 较小的铸带厚度 ($1\sim5\text{ mm}$) 也使快速二次冷却成为可能, 进一步抑制夹杂元素偏聚、减少铸带氧化. 此外, 采用薄带连铸流程, 可取消锻造及热轧工序, 从根本上避免热加工开裂问题. 更关键地, 借助薄带连铸的亚快速凝固特性, 可在铸带中固溶更多的沉淀强化元素, 有利于开发新型因瓦合金产品, 也有利于薄规格 (甚至箔材) 产品的制备. 可见, 将薄带连铸技术引入到因瓦合金的制备流程, 有望解决传统生产流程存在的工序繁琐、成材率低、生产效率低等问题, 也有利于因瓦合金新产品的开发. 然而, 由于初始凝固组织及热履历不同, 薄带连铸因瓦合金的组织结构演化可能与传统流程中的情况显著不同, 目前尚没有此方面研究的详细报道. 本文基于薄带连铸技术提出了新的因瓦合金制备流程, 针对薄带连铸因瓦合金的组织、织构演化行为及力学性能进行了研究, 有助于加深人们对薄带连铸因瓦合金的认识, 也为基于薄带连铸流程制备因瓦合金提供参考.

1 实验材料和方法

采用中频感应炉冶炼因瓦合金钢水, 随后利用双辊薄带连铸机获得 3.0 mm 厚因瓦合金铸带, 其化学成分 (质量分数, %) 为: Ni 36.2, C

0.005, 余量为 Fe 及杂质. 从铸带上截取 3 块试样, 利用盐酸去除铸带表面氧化铁皮, 分别冷轧至 1.0 mm (66.7%), 0.7 mm (76.7%) 及 0.1 mm (96.7%), 随后将冷轧板在 $700, 800$ 及 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火不同时间 (3 或 10 min) 获得退火板. 薄带连铸因瓦合金的制备流程如图 1 所示.

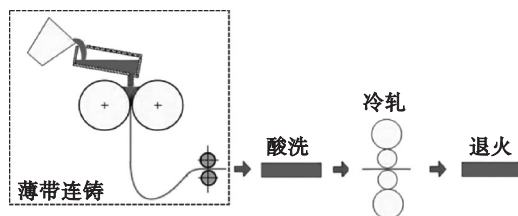


图 1 薄带连铸因瓦合金的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the strip casting route for manufacturing invar alloy

从铸带、冷轧板及退火板上切取金相试样, 经磨制、机械抛光及 10% 硝酸酒精溶液腐蚀后, 利用 Olympus 光学显微镜观察试样纵截面微观组织. 采用 Bruker D8 Discover 型 X 射线衍射仪测量冷轧样品的 $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ 三个不完整极图, 利用级数展开法计算冷轧板织构, 并用取向分布函数 (orientation distribution function, ODF) 表示. 将试样磨制及电解抛光后, 利用配备有电子背散射衍射 (electron backscatter diffraction, EBSD) 的蔡司 Ultra 55 型场发射扫描电子显微镜对试样的取向特征进行研究. 随后利用 Channel5 EBSD 软件分析铸带及退火板试样的织构. 从 0.7 mm 厚退火板上切取拉伸试样, 在 CMT5105 - SANS 电子万能试验机上检测拉伸性能. 利用硬度计检测铸带、冷轧板及退火板试样的硬度.

2 实验结果与讨论

2.1 凝固组织

图 2 为因瓦合金铸带的凝固组织. 薄带连铸因瓦合金的凝固组织主要由外层的粗大柱状奥氏体晶粒及中心层的细小等轴奥氏体晶粒组成. 由于采用 10% 硝酸酒精进行腐蚀, 可观察到凝固组织的一次枝晶及二次枝晶 (图 2a 及图 2c). 观察发现, 一次枝晶宽度为 $20\sim40\text{ }\mu\text{m}$, 可分为胞状枝晶 (cellular dendrite) 和柱状枝晶 (columnar dendrite), 它们的形成与凝固过程中固/液界面的迁移率及温度梯度变化有关^[2,13]. 需要指出, 得益于薄带连铸的亚快速凝固特性及铸后的快速二次冷却, 铸带表面未出现晶界氧化, 这与传统生产流程中铸坯、锻造坯及热轧板表面出现严重的晶界氧化显著不同.

由图 2d 可知,因瓦合金铸带的织构为强烈的 λ 纤维织构 ($<100> // ND$),这与具有 BCC 结构的薄带连铸硅钢及铁素体不锈钢的凝固组织相似^[7-8]. 通常认为,图 2 所示的这种典型凝固组织及组织的形成与薄带连铸时熔池内较高的钢液过

热度有关,这是因为高钢液过热度提高了固/液界面前沿的温度梯度,从而促进 $<100>$ 取向晶粒的优先生长,最终形成了具有粗大柱状晶粒的凝固组织^[14].

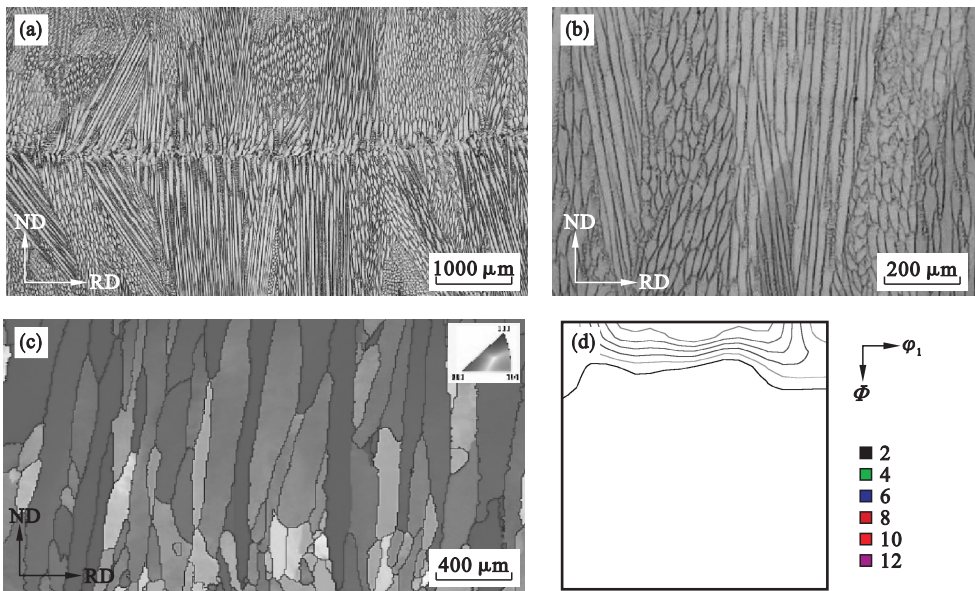


图 2 因瓦合金铸带的组织及织构
Fig. 2 Microstructure and texture of the as-cast strip
(a)(b)—金相显微组织; (c)—(IPF)图; (d)— $\varphi_2 = 45^\circ$ 截面 ODF 图.

2.2 冷轧、退火组织及织构

图 3 为薄带连铸因瓦合金的冷轧组织及织构. 由图 3a 可知,1.0 mm 厚冷轧板(冷轧压下率

为 66.7%)中初始粗大的柱状晶粒沿厚度方向被压扁、沿轧制方向伸长,初始光滑的奥氏体晶界变为弯曲(锯齿)状,晶粒内形成大量变形亚结构.

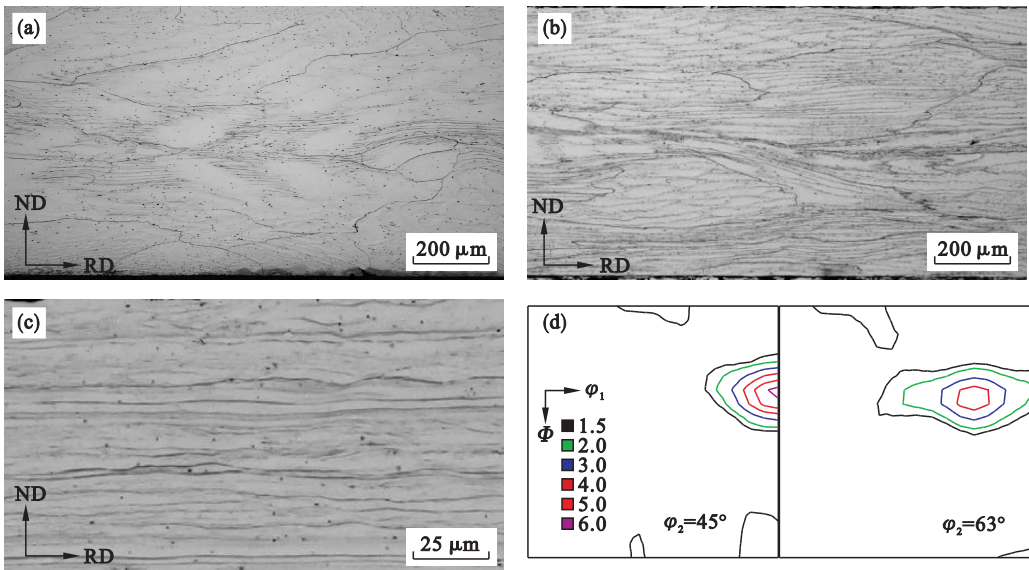


图 3 薄带连铸因瓦合金冷轧组织及织构
Fig. 3 Microstructure and texture of the strip-casted invar alloy sheets after cold rolling process
(a)—1.0 mm 厚冷轧板金相显微组织; (b)—0.7 mm 厚冷轧板金相显微组织;
(c)—0.1 mm 厚冷轧板金相显微组织; (d)—0.7 mm 厚冷轧板 $\varphi_2 = 45^\circ$ 及 $\varphi_2 = 63^\circ$ 截面 ODF 图.

随着冷轧压下率的提高,奥氏体晶粒进一步被压扁、沿轧向伸长,晶粒内形成更多的变形亚结构,

如图 3b 及图 3c 所示. 由图 3d 可知,0.7 mm 厚冷轧板(冷轧压下率为 76.7%)的织构主要为强烈的铜型织构($\{112\} \langle 111 \rangle$)及 S 型织构($\{123\} \langle 634 \rangle$),此外还观察到较弱的立方织构($\{100\} \langle 001 \rangle$)及 Goss 织构($\{110\} \langle 001 \rangle$),这与 FCC 金属的典型冷轧织构相似. 观察发现,随着冷轧压下率的提高,铜型织构、S 型织构及 Goss 织构进一步增强,且形成了较强的黄铜型织构($\{110\} \langle 112 \rangle$).

图 4a~图 4d 为 0.7 mm 厚薄带连铸因瓦合金板的退火组织及织构. 可见,0.7 mm 厚冷轧板

在经过 900 ℃退火 10 min 后,形成完全再结晶组织,由等轴晶粒组成,取向较漫散. 由于含有 36.2% 的 Ni,因瓦合金的层错能较低,在退火过程中形成大量的退火孪晶,如图 4b 所示. 经计算,0.7 mm 厚退火板中 $60^\circ \langle 111 \rangle$ 孪晶界的相对频率达到 0.35,如图 4c 所示. 利用 Channel5 EBSD 软件将数个扫描区域的数据集合到一起,计算得到退火板的织构. 如图 4d 所示,该退火织构非常漫散,显著区别于图 2d 所示的凝固织构及图 3d 所示的冷轧织构.

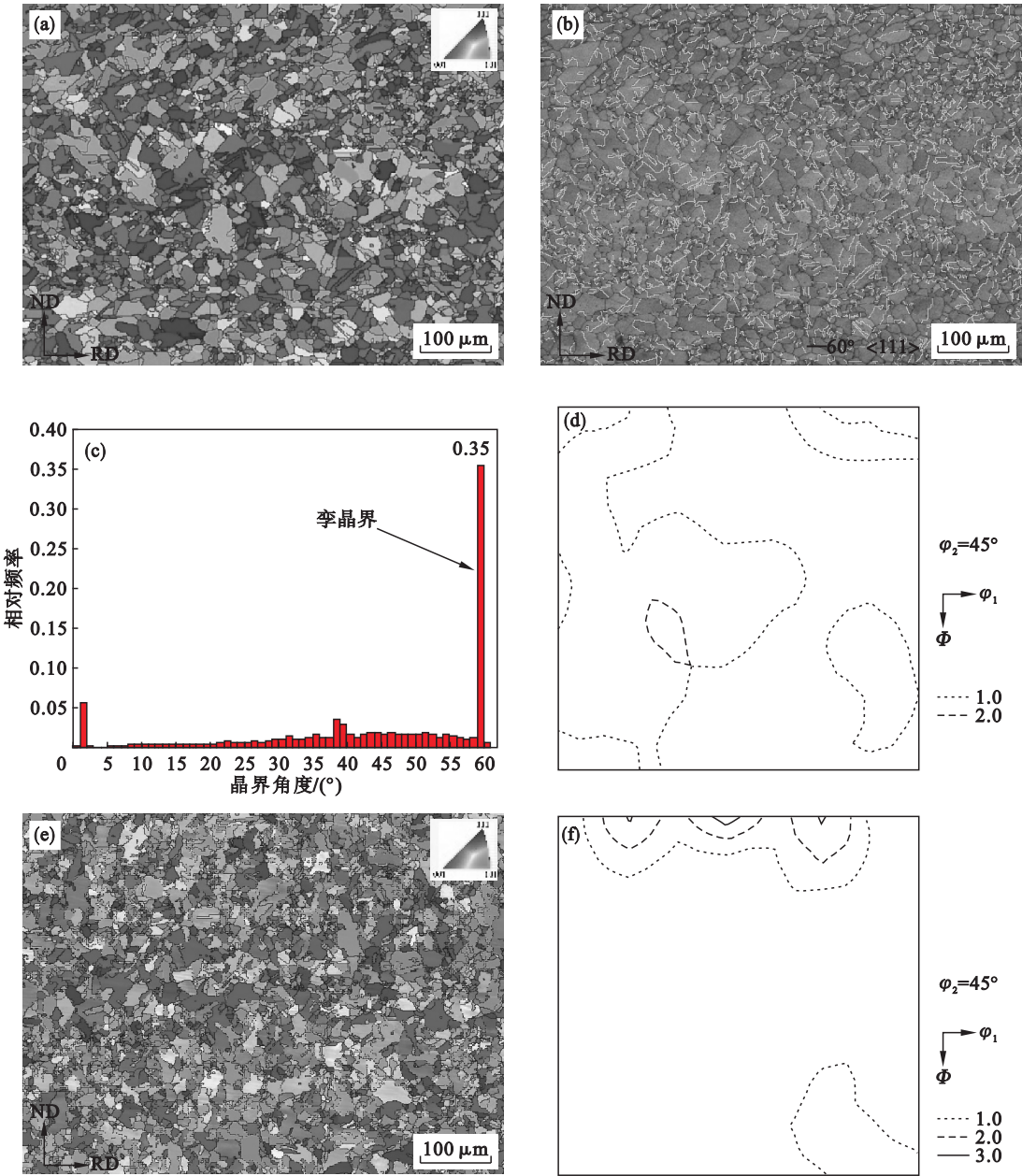


图 4 退火组织、织构及晶界分布特征

Fig. 4 Microstructure, texture and grain boundary characteristic distribution of the annealed sheets

(a)—0.7 mm 厚退火板 IPF 图; (b)—0.7 mm 厚退火板孪晶界; (c)—0.7 mm 厚退火板晶界分布特征; (d)—0.7 mm 厚退火板 $\phi_2 = 45^\circ$ 截面 ODF 图; (e)—0.1 mm 厚退火板 IPF 图; (f)—0.1 mm 厚退火板 $\phi_2 = 45^\circ$ 截面 ODF 图.

图 4e、图 4f 为 0.1 mm 厚薄带连铸因瓦合金板的退火组织及织构。可见,冷轧率提高后,退火板中形成大量的 λ 晶粒,织构也主要为强烈的 λ 纤维织构,强点集中在立方织构及 $\{001\} \langle 310 \rangle$ 织构。然而,在传统生产流程中冷轧压下率超过 90% 时,退火织构通常为强烈的立方织构^[15-16],与本文中的情况显著不同,这与本文冷轧前粗大的初始组织有关。

2.3 因瓦合金的力学性能

图 5 为冷轧压下率及退火温度对因瓦合金硬度的影响。可见,因瓦合金铸带的硬度较低,仅为 165 HV。冷轧时形成大量的变形亚结构,使硬度大幅提高至 230 ~ 240 HV。在退火过程中,变形基体被再结晶晶粒取代,硬度逐渐降低。需要指出,由于变形储能较低,1.0 mm 厚退火板的硬度降低较慢,700 °C 退火时其硬度由冷轧板的 230.6 HV 降低至 173.0 HV,幅度为 57.6 HV,而 0.7 mm 及 0.1 mm 厚退火板的降低幅度分别达到 76 HV 及 99.5 HV。观察可见,随着退火温度的提高,三个退火板的硬度差值逐渐减小。在 900 °C 退火时,三个退火板的硬度相当(133.5 ~ 138.4 HV),表明在 900 °C 条件下退火 3 min 时再结晶已基本完成。

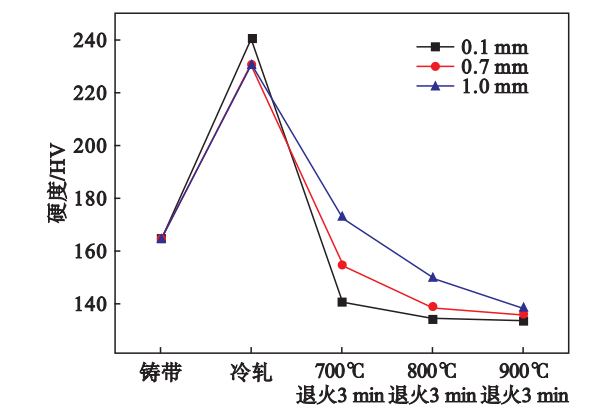


图 5 冷轧压下率及退火温度对因瓦合金硬度的影响
Fig. 5 Effects of cold-rolling reduction and annealing temperature on the sheet hardness

为保证冷轧板发生完全再结晶,制备拉伸试样时将退火时间延长至 10 min。图 6 示出退火温度对因瓦合金拉伸曲线及应变硬化率的影响。由图 6a 可知,薄带连铸因瓦合金退火板呈现出连续屈服特征。700 °C 退火板的屈服强度、抗拉强度及断后延伸率分别为 293 MPa, 433 MPa 及 33.4%, 900 °C 退火板对应的数值分别为 279 MPa, 417 MPa 及 37.6%。可见,将退火温度由 700 °C 提高至 900 °C 后,退火板强度降低、延伸率提高,这可能与 900 °C 退火时再结晶更完全有关。由图 6b

可知,与 700 °C 退火板相比,900 °C 退火板的应变硬化率稍高,因此提高了其延伸率。

需要指出,采用本文提出的薄带连铸流程,在显著简化因瓦合金制备工艺的基础上,提高了产品的成材率,获得了具有与传统生产流程产品相当的力学性能^[17],这为建立薄带连铸因瓦合金的制备流程提供了重要的基础。

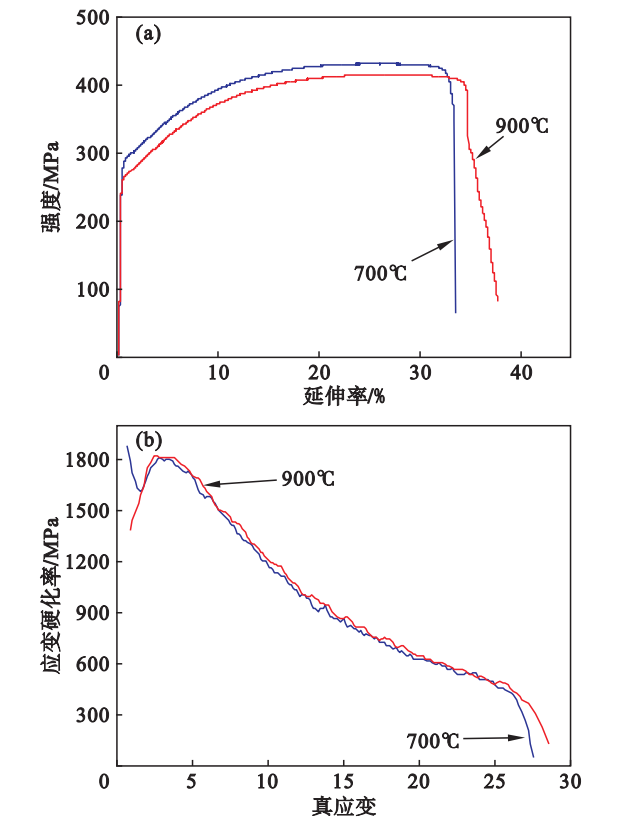


图 6 退火温度对因瓦合金退火板拉伸曲线及应变硬化率的影响
Fig. 6 Effects of annealing temperature on the stress-strain curve and strain-hardening rate
(a) —拉伸曲线; (b) —应变硬化率曲线。

3 结 论

- 1) 在较高钢液过热度条件下,薄带连铸因瓦合金的凝固组织主要由粗大的柱状奥氏体晶粒组成,硬度 (HV) 约为 165,其一次枝晶宽度约为 20 ~ 40 μm ,织构则为强烈的 λ 纤维织构。因瓦合金铸带表面未发生晶界氧化现象,与传统流程的情况显著不同。
- 2) 冷轧过程中初始的柱状晶粒沿轧向伸长,形成大量的变形亚结构,使硬度 (HV) 提高至 230 ~ 240,冷轧织构为典型的铜型织构、S 型织构。在 900 °C 退火 10 min 后形成了完全的再结晶组织,并且出现了大量退火孪晶,0.7 mm 厚退火板织构较漫散,0.1 mm 厚退火板织构以 λ 纤维

织构为主, 强点集中在立方织构及 $\{001\} \langle 310 \rangle$ 织构。

3) 在经过 700 °C 退火后, 0.7 mm 厚退火板的屈服强度、抗拉强度及延伸率分别达到 293 MPa, 433 MPa 及 33.4%, 而 900 °C 退火板相应的数值则为 279 MPa, 417 MPa 及 37.6%, 与传统生产流程制备的 0.7 mm 厚因瓦合金的力学性能相当。

参考文献:

- [1] Guillaume C E. Invar[J]. *Nature*, 1933, 131: 658.
- [2] Qiu C, Adkins N J E, Attallah M M. Selective laser melting of invar 36: microstructure and properties [J]. *Acta Materialia*, 2016, 103: 382 – 395.
- [3] Park W S, Chun M S, Han M S, et al. Comparative study on mechanical behavior of low temperature application materials for ships and offshore structures: part I-experimental investigations[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2011, 528(18): 5790 – 5803.
- [4] Gao X, Kusabiraki K, Saji S. High-temperature scale formation of Fe-36% Ni bicrystals in air [J]. *Oxidation of Metals*, 2002, 58(5/6): 589 – 605.
- [5] Park J Y, Choi J T, Kang T, et al. Microstructure and texture analysis in twin-roll strip cast Fe-36wt% Ni alloy [J]. *Materials Science Forum*, 2002, 408/409/410/411/412: 827 – 832.
- [6] Shibuya K, Ozawa M. Strip casting techniques for steel[J]. *ISIJ International*, 1991, 31(7): 661 – 668.
- [7] Liu H, Liu Z, Li C, et al. Solidification structure and crystallographic texture of strip casting 3 wt.% Si non-oriented silicon steel [J]. *Materials Characterization*, 2011, 62(5): 463 – 468.
- [8] Liu H, Liu Z, Wang G. Texture development and formability of strip cast 17% Cr ferritic stainless steel [J]. *ISIJ*

(上接第 709 页)

参考文献:

- [1] Bartosiewicz Y, Aidoun Z, Desevaux P, et al. Numerical and experimental investigations on supersonic ejectors [J]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2005, 26(1): 56 – 70.
- [2] Chen Y, Sun C. Experimental study of the performance characteristics of a steam-ejector refrigeration system [J]. *Experimental Thermal & Fluid Science*, 1997, 15(4): 384 – 394.
- [3] Riffat S B, Omer S A. CFD modelling and experimental investigation of an ejector refrigeration system using methanol as the working fluid [J]. *International Journal of Energy Research*, 2010, 25(2): 115 – 128.
- [4] Fabri J, Siestrunck R. Supersonic air ejectors[J]. *Advances in Applied Mechanics*, 1958, 5: 1 – 34.
- [5] Mazzelli F, Giacomelli F, Milazzo A. CFD modeling of condensing steam ejectors: comparison with an experimental test-case [J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2018, 127: 7 – 18.
- [6] Jeon B G, Ryu S U, Euh D J. CFD analysis of steam jet injection in a hybrid SIT [J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2018, 115: 126 – 137.
- [7] Besagni G, Inzoli F. Computational fluid-dynamics modeling

International, 2009, 49(6): 890 – 896.

- [9] Shiang L T, Wray P J. The microstructures of strip-cast low-carbon steels and their response to thermal processing [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1989, 20(7): 1191 – 1198.
- [10] Liu Z, Kobayashi Y, Nagai K. Crystallography and precipitation kinetics of copper sulfide in strip casting low carbon steel [J]. *ISIJ International*, 2004, 44(9): 1560 – 1567.
- [11] Song H Y, Liu H T, Lu H H, et al. Fabrication of grain-oriented silicon steel by a novel way strip casting process [J]. *Materials Letters*, 2014, 137: 475 – 478.
- [12] Song H Y, Liu H T, Jonas J J, et al. Effect of primary recrystallization microstructure on abnormal growth of Goss grains in a twin-roll cast grain-oriented electrical steel [J]. *Materials & Design*, 2017, 131: 167 – 176.
- [13] Zhan X, Zhang D, Wei Y, et al. Research on the microstructure and properties of laser-MIG hybrid welded joint of invar alloy [J]. *Optics & Laser Technology*, 2017, 97: 124 – 136.
- [14] Park J Y, Oh K H, Ra H Y. The effects of superheating on texture and microstructure of Fe-4.5wt% Si steel strip by twin-roll strip casting [J]. *ISIJ International*, 2001, 41(1): 70 – 75.
- [15] Zaefferer S, Baudin T, Penelle R. A study on the formation mechanisms of the cube recrystallization texture in cold rolled Fe-36% Ni alloys [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(6): 1105 – 1122.
- [16] Penelle R, Baudin T. Primary recrystallization of invar, Fe – 36% Ni alloy: origin and development of the cubic texture [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2010, 12(10): 1047 – 1052.
- [17] 孙中华, 孙道柱, 刘洁, 等. 合金元素对连轧 Fe – 36Ni 因瓦合金组织和性能的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2017, 38(4): 87 – 92.
(Sun Zhong-hua, Sun Dao-zhu, Liu Jie, et al. Influence of alloy elements on microstructure and properties of hot-rolled Fe-36Ni invar alloy [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2017, 38(4): 87 – 92.)

of supersonic ejectors: screening of turbulence modeling approaches [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 117: 122 – 144.

- [8] Varga S, Lebre P M S, Oliveira A C. CFD study of a variable area ratio ejector using R600a and R152a refrigerants [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2013, 36(1): 157 – 165.
- [9] Wu Y, Zhao H, Zhang C, et al. Optimization analysis of structure parameters of steam ejector based on CFD and orthogonal test [J]. *Energy*, 2018, 151: 79 – 93.
- [10] 李熠桥. 可调式蒸汽喷射器性能计算分析 [D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
(Li Yi-qiao. Analysis for performance of adjustable steam ejector [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.)
- [11] 张光利. 蒸汽喷射泵内部流场典型结构及抽气性能的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
(Zhang Guang-li. Investigation on the typical structure of internal flow field and pumping performance of steam ejector [D]. Shenyang: Northeastern University, 2018.)
- [12] Han Y, Wang X, Sun H, et al. CFD simulation on the boundary layer separation in the steam ejector and its influence on the pumping performance [J]. *Energy*, 2018, 167: 469 – 483.