

Ce对Fe-Ni膨胀合金凝固组织的影响

杨晓华^{1,2)} 陈伟庆¹⁾ 郝占全¹⁾

1) 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083 2) 北京矿冶研究总院金属材料研究所, 北京 100044

摘要 Ce对Fe-Ni膨胀合金凝固组织的影响研究表明: 经Ce处理后, Fe-Ni膨胀合金中形成了大量的高熔点 Ce_2O_3 包壳 Al_2O_3 复合物, 尺寸约为 $2\mu\text{m}$ 。错配度理论计算表明, Ce_2O_3 的某些低指数面与Fe-Ni膨胀合金的低指数面具有7.1%的较低错配度, 因此 Ce_2O_3 作为非均匀形核核心使膨胀合金凝固组织由完全的柱状晶变为完全的等轴晶组织。Ce在凝固组织的等轴晶晶界上以 Ce_2O_3 、 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 和CeS形式存在, 具有阻止晶粒长大的作用。

关键词 膨胀合金; 铈; 凝固组织; 错配度

分类号 TF777

Effect of Ce on the solidification structure of Fe-Ni base Invar expansion alloys

YANG Xiao-hua^{1,2)}, CHEN Wei-qing¹⁾, HAO Zhan-quan¹⁾

1) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Sub-institute of Metal Materials, Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100044, China

ABSTRACT An investigation on the effect of Ce on the solidification structure of an Fe-Ni base Invar expansion alloy shows that great amount of high-melting compounds (Ce_2O_3) with a size of $2.0\mu\text{m}$ form in the alloy after Ce addition. Based on the theory of lattice misfit, the lattice misfit of low-index surfaces between Ce_2O_3 and the alloy is 7.1%, which is relatively low; with Ce_2O_3 as heterogeneous nucleation, therefore, the solidification structure of the alloy changes from complete dendrite grains to complete equiaxed grains. There are Ce_2O_3 , $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ and CeS in the interface of equiaxed grains, which prevent from the growth of crystal grains.

KEY WORDS Invar alloy; cerium; solidification structure; lattice misfit

通常情况下, 生产Fe-Ni膨胀合金主要采用非真空冶炼、模铸及热锻、热轧工艺, 制成 $\phi 8 \sim 10\text{mm}$ 盘元, 再将盘元拉拔成 $\phi 0.2 \sim 0.8\text{mm}$ 的成品丝材。这种生产工艺具有成材率低、产品表面热裂纹严重等缺点。为了解决这一问题, 笔者提出了用近终形水平连铸工艺生产 $\phi 8.0 \sim 10.0\text{mm}$ Fe-Ni膨胀合金线坯, 再将线坯拉拔成 $\phi 0.2 \sim 0.8\text{mm}$ 的成品丝材的新工艺, 已在半工业试验中获得成功, 所研制的 $\phi 8.0\text{mm}$ 膨胀合金线坯经退火后多道次拉拔成丝材, 这样既可避免热锻、热轧过程中锻坯、盘元表面产生的热裂纹缺陷, 又可大幅度提高盘元成材率, 降低生产成本。

文献报导^[1-3], 采用近终形连铸工艺生产Fe-Ni膨胀合金薄带坯(厚度为 $3 \sim 10\text{mm}$), 在连铸过

程中, 当冷却速率较低(小于 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)时, 出辊带坯柱状晶发达, 冷轧性能很差; 采用冷却速率很高(大于 $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)时, 带坯可转变为完全等轴晶, 冷轧性能较好, 但带坯表面很容易出现冷裂纹。笔者经过实验研究表明, 采用近终形水平连铸工艺生产Fe-Ni膨胀合金圆线坯($\phi 8.0 \sim 10.0\text{mm}$)时线坯表面存在的问题同生产薄带坯(厚度为 $3 \sim 10\text{mm}$)类似。因此, 采用近终形水平连铸工艺生产Fe-Ni膨胀合金线坯时, 既要避免因较大冷却强度而引起的表面冷裂纹问题, 又要尽可能控制线坯凝固组织为等轴晶, 使其具有良好的冷加工性能。本文主要研究Fe-Ni膨胀合金凝固组织的细化方法, 考察了稀土Ce对Fe-Ni膨胀合金铸态组织细化的影响, 并分析其细化机理, 以便为近终形水平连铸+直接冷加工

成材的 Fe-Ni 膨胀合金生产新工艺提供理论依据.

1 实验方法

实验选用的合金牌号是 4J43, 其主要化学成分是(质量分数, %): C 0.05, Si 0.20, Ni 42.50, Mn 1.0, Fe 余量. 采用碳管炉在氩气保护下熔化实验合金, 每炉实验合金的质量为 500 g, 冶炼时先将原料熔化并加热至过热温度 150 °C, 再将质量分数 0.1% 的 Ce 加入熔体中, 并进行搅拌, 随后对熔体降温, 并浇铸成 $\phi 15\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ 的圆铸坯, 浇铸模是一个特制的水冷圆线材模具; 再以同样方法浇铸一个加入质量分数 0.2% Ce 的试样.

将浇注所得圆线坯从距其底端 15 ~ 20 mm 处切割试样, 试样经磨制按下列方法腐蚀, 然后用光学显微镜和扫描电镜进行观察.

宏观晶粒组织: 用 15g CuSO₄+3.5 mL H₂SO₄+50 mL HCl 的混合溶液腐蚀.

微观晶粒组织及组织中二次相: 1 g KMnO₄+10 mL H₂SO₄+90 mL H₂O, 将抛光好的试样在腐蚀剂中腐蚀 5~60 s.

2 实验结果与分析

添加与未添加 Ce 的线坯凝固组织照片如图 1 和图 2 所示. 图 1(a)、图 2(a) 是未添加 Ce 的合金凝固组织形貌. 可以看出, 其凝固组织由自中心呈放射状的柱状晶构成. 由图 1(b)、图 1(c) 和图 2(b)、(c) 可以看出, 加入 Ce 后, 铸坯断面由柱状晶逐步变成了全部等轴晶组织. 比较以上各图可知, Ce 的加入使柱状晶区减小, 等轴晶区增大, 合金的凝固组织发生了显著变化, 实验结果分析如下.

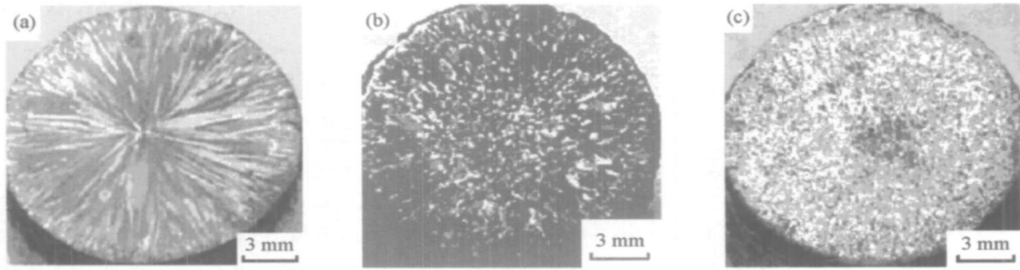


图 1 添加 Ce 前、后宏观凝固组织. (a) 未加 Ce; (b) 加 0.1% Ce; (c) 加 0.2% Ce

Fig 1 Macrostructures of Fe-Ni base Invar expansion alloys with and without Ce addition; (a) without Ce addition; (b) with 0.1% Ce addition; (c) with 0.2% Ce addition

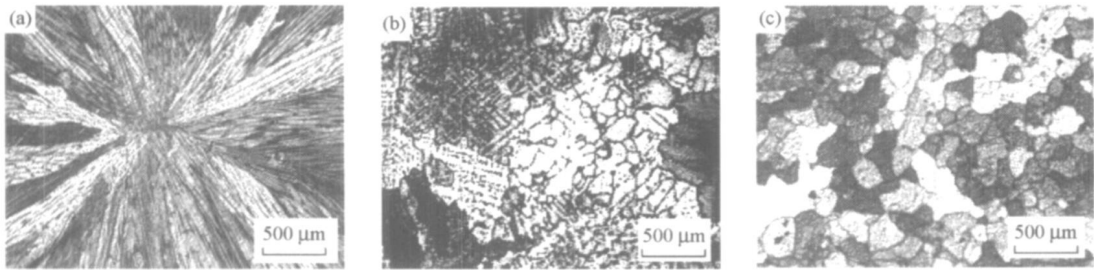


图 2 添加 Ce 前、后显微凝固组织. (a) 未加 Ce; (b) 加 0.1% Ce; (c) 加 0.2% Ce

Fig 2 Microstructures of Fe-Ni base Invar expansion alloys with and without Ce addition; (a) without Ce addition; (b) with 0.1% Ce addition; (c) with 0.2% Ce addition

2.1 稀土 Ce 对等轴晶组织的影响

利用扫描电镜和能谱分析仪对加 Ce 后凝固组织中柱状晶内第 2 相进行分析, 观察到一定量的稀土氧化物(图 3 中晶内白点), 图 4 为其中一个稀土氧化物的形貌. 可以看出, 稀土氧化物呈球形, 其能谱分析结果如表 1 所示. 该结果表明, 稀土氧化物主要由氧化铈和氧化铝组成^[4]. 这是因为一方面稀土 Ce 为表面活性元素, 加入后与钢液中的残余氧结

合, 形成稀土氧化物, 在一定条件下这些高熔点的稀土氧化物可作为液相金属的非均匀形核核心^[5]; 另一方面, 合金液用少量 Al 终脱氧并加入稀土 Ce 后, 则会形成高熔点的在晶内任意分布的球形氧化物, 这种氧化物外层为浅灰色的稀土氧化物, 内部是可作为稀土氧化物结晶核心的 Al₂O₃^[6-7]. 因此, 球形稀土氧化物为氧化铈包芯 Al₂O₃ 复合物, 在一定条件下可作为液相金属的非均匀形核核心.

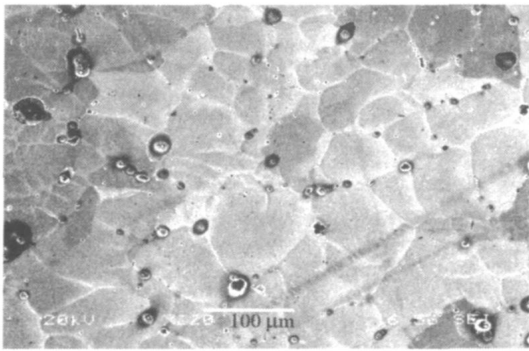


图 3 加 Ce 合金的扫描电镜组织

Fig 3 SEM image of the alloy with Ce

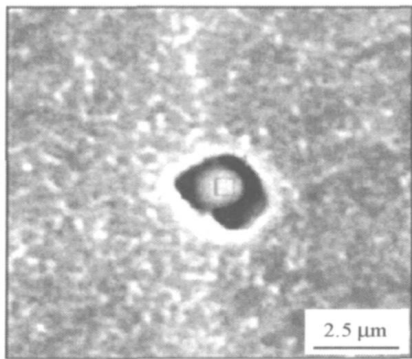


图 4 加 Ce 合金的等轴晶内粒子

Fig 4 Particle inside an equiaxed grain of the alloy with Ce

表 1 加 Ce 合金等轴晶内化合物的能谱分析结果(质量分数)

Table 1 EDX result of the compound inside the equiaxed grains after Ce addition %

O	C	Al	Fe	Ni	Ce
22.33	2.33	9.36	26.64	18.80	20.54

通过计算可知,在本实验条件下,稀土 Ce 氧化物中优先生成 Ce_2O_3 , 因此 Ce_2O_3 包芯 Al_2O_3 复合物可作为 Fe-Ni 膨胀合金的非均匀形核核心。下面从理论上对 Ce_2O_3 能否作为 Fe-Ni 膨胀合金的非均匀形核核心做一分析。

根据 Turnbull 和 Vonnegut^[8] 提出的非均匀形核理论,形核剂能否促进液相金属形核,一般来说,需具有以下两个条件:一是具有高于液相熔点的高熔点相,在液相中提供液相金属的非均匀形核界面;二是高熔点相与液相金属在某些低指数面具有很低的错配度,错配度越低,转变所需的界面能越小,结晶的形核功越小,也即过冷度越小,越易形核,故金属结晶后的晶粒也越细化。

Ce_2O_3 及合金基体相在室温及合金基体熔点的晶格常数如表 2 所示^[9]。

表 2 形核相及 Fe-Ni 膨胀合金的晶体学数据

Table 2 Crystallographic data of effective nucleating agents and the Fe-Ni base Invar expansion alloy

形核核心	晶格类型	晶格常数/ 10^{-10} m, 25 °C		晶格常数/ 10^{-10} m, 1402 °C	
		a_0	c_0	a_{01}	c_{01}
Ce_2O_3	六方结构	3.889	6.062	3.933	6.131
Fe-Ni	立方结构	3.613	3.613	3.649	3.649

Branfitt 等^[10] 提出了适用于化合物相与新结晶相晶体结构不同时的非均质形核公式:

$$\phi_{(hkl)_n}^{(hkl)_s} = \sum_{i=1}^3 \frac{(d_{[uvw]_s}^i \cos \theta) - d_{[uvw]_n}^i}{3} \times 100 \quad (1)$$

式中, $(hkl)_s$ 为化合物相的低指数面, $(hkl)_n$ 为新结晶相的低指数面, $[uvw]_s$ 为 $(hkl)_s$ 的低指数方向, $[uvw]_n$ 为 $(hkl)_n$ 的低指数方向, $d_{[uvw]_n}$ 为沿 $[uvw]_n$ 方向的面间距, $d_{[uvw]_s}$ 为沿 $[uvw]_s$ 方向的面间距, θ 为 $[uvw]_n$ 与 $[uvw]_s$ 之间的夹角。

式(1)中 θ 的不同代表了化合物和新结晶相界面间的角度差异, θ 越大则两相界面间的错配度也越大。因此,通过式(1)能够确定两种不同结构相的界面上晶体学位向关系。

经过计算可知: Fe-Ni 膨胀合金低指数面有 (100) 、 (110) 和 (111) , Ce_2O_3 的密排面是 (0001) , 将表 2 中测得的 1402 °C 时的数据代入式(1)可得 Fe-Ni 膨胀合金 (111) 面在 Ce_2O_3 的 (0001) 面上凝固, 错配度仅为 7.1%。

Ce_2O_3 既具有很高的熔点(1799 °C), 又与 Fe-Ni 膨胀合金晶核间具有很低的错配度。一般认为, 当两相错配度小于 12%, 高熔点的化合物相能作为非自发核心促进形核, 使铸态组织细化, 而且错配度越小, 效果越明显。因此稀土氧化物 Ce_2O_3 包芯 Al_2O_3 复合物能强烈地促进形核, 可成为结晶核心, 使铸态晶粒变得细小。

2.2 稀土 Ce 对晶界组织的影响

通过扫描电镜观察加 Ce 合金组织, 发现凝固组织的晶界上含有大量的夹杂物(图 3 中晶界上的白色小粒子), 尺寸约为 $2 \mu\text{m}$ (图 5)。能谱分析表明(表 3), 此粒子中含铈化合物主要是氧化铈、硫酸铈及硫化铈^[4], 与等轴晶内相比, 晶界上的粒子中氧化铝含量较低。通过计算可知, 合金熔体中 Ce_2O_3 、 Ce_2O_2S 和 CeS 均能生成。因此, 当熔体中加入微量稀土 Ce, 在合金凝固过程中, 稀土 Ce 以 Ce_2O_3 、 Ce_2O_2S 和 CeS 形式存在于凝固组织的晶界上, 具有阻止晶粒长大的作用。

表 3 加 Ce 合金等轴晶界上化合物的能谱分析结果(质量分数)

Table 3 EDX result of the compound located at the interface of equiaxed grains after Ce addition

C	N	O	S	Mn	Fe	Ni	Ce
5.46	3.75	10.32	0.02	3.49	40.95	28.21	7.8

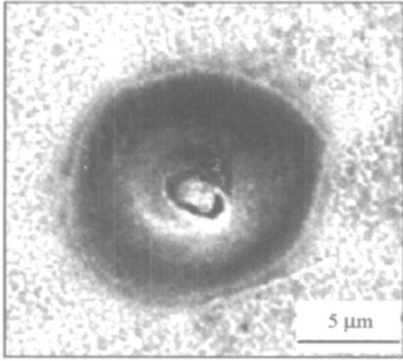


图 5 添加 Ce 合金的晶界上粒子形貌

Fig. 5 SEM image of the particle located at the interface of crystal grains

稀土 Ce 对等轴晶组织和晶界组织的影响分析表明, Fe-Ni 膨胀合金中加入一定量的 Ce, 可以使铸坯凝固组织成为完全等轴晶, 使铸坯形成良好的冷加工性能。

3 结论

(1) Ce 加入 Fe-Ni 膨胀合金中形成了大量的高熔点 Ce_2O_3 包芯 Al_2O_3 复合物, 尺寸约为 $2\mu m$, Ce_2O_3 包芯复合物在凝固过程中作为非自发形核核心, 使铸坯成为完全等轴晶组织。

(2) Ce_2O_3 的(0001)面与 Fe-Ni 膨胀合金的(111)面具有 7.1% 的错配度, 能够成为合金非均质形核的核心。

(3) Ce 在凝固组织的等轴晶晶界上以 Ce_2O_3 、 Ce_2O_2S 和 CeS 形式存在, 具有阻止晶粒长大的作用。

参 考 文 献

[1] Du F. Microstructure and properties of Fe-36%Ni Invar alloy

produced by twin-roll strip casting Process at POSCO. *Shanghai Met.*, 2001, 23(1): 42

(杜锋. 浦项用双辊薄带连铸工艺试生产 Ni36-Fe 因瓦合金. 上海金属, 2001, 23(1): 42)

[2] Guang M. Fe-Ni alloy of high strength and low ductility. *Met Funct Mater*, 1999, 6(3): 143

(光明. 高强度低膨胀镍-铁合金. 金属功能材料, 1999, 6(3): 143)

[3] Lian Q F. Fe-Ni continuous casting strips and their technologies. *Met Funct Mater*, 1996, 3(2): 58

(连奇方. 铁镍合金连铸薄带及其制造. 金属功能材料, 1996, 3(2): 58)

[4] Zhou D W, Peng P, Xu S H, et al. Research and application of rare earth in steel. *Res Stud Foundry Equip*, 2004(3): 35

(周惦武, 彭平, 徐少华, 等. 稀土元素在钢中的应用与研究. 铸造设备研究, 2004(3): 35)

[5] Mei Z, Wan T M, Lou D C. Influence of RE modifier on as cast grain refinement of super low carbon cast steel. *Spec Cast Non-ferrous Alloys*, 2002(2): 3

(梅志, 万天敏, 娄德春. 稀土变质剂对超低碳钢铸态晶粒细化的研究. 特种铸造及有色合金, 2002(2): 3)

[6] Wang L M, Du T, Lu X L, et al. Study of behaviors and application of micro-rare earth elements in steel. *Chin Rare Earths*, 2001, 22(4): 37

(王龙妹, 杜挺, 卢先利, 等. 微量稀土元素在钢中的作用机理及应用研究. 稀土, 2001, 22(4): 37)

[7] Yang Q X, Liao B, Cui Z Q, et al. Effect of freezing point on RE inclusion as heterogeneous nucleation of primary austenite in Fe-C alloys. *Chin J Mater Res*, 1999, 13(4): 353

(杨庆祥, 廖波, 崔占全, 等. 凝固温度对稀土夹杂物成为初生奥氏体非均质形核核心作用的影响. 材料研究学报, 1999, 13(4): 353)

[8] Turnbull D, Vonnegut R. Grain refining of superalloy and its alloys using inoculants. *Ind Eng Chem*, 1952, 44: 1292

[9] Chen J X. *Handbook of Charts and Data using for Steelmaking Plant*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984

(陈家祥. 炼钢厂用图表数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984)

[10] Branfitt B L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron. *Metall Trans*, 1970, 1(7): 1987