

高碳马氏体不锈钢 8Cr13MoV 钢铸态组织及碳化物

于文涛[✉], 李 晶, 史成斌, 朱勤天, 宋惠东, 石昌民

北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: ywt82@163.com

摘 要 利用 Thermo-Calc 软件对 8Cr13MoV 马氏体不锈钢的凝固过程进行计算, 利用光学显微镜、扫描电子显微镜和 X 射线衍射分析仪对铸态组织和碳化物形貌以及类型进行观察与分析, 利用 Gleeble 热模拟试验机测定材料的静态连续冷却转变曲线。结果表明 8Cr13MoV 在平衡凝固条件下组织为铁素体和 $M_{23}C_6$ 型碳化物, 而在实际的凝固条件下, 组织为铁素体、马氏体、残余奥氏体、 M_7C_3 型和 $M_{23}C_6$ 型碳化物, 由于偏析导致最终组织中碳化物以 M_7C_3 型为主, 少量 $M_{23}C_6$ 以薄片或树枝状分布在晶界上。由于较高的 C 和 Cr 含量, 以 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 的冷却速率冷却时, 奥氏体也会发生马氏体转变。

关键词 马氏体不锈钢; 显微组织; 碳化物; 凝固

分类号 TG142.71

Microstructure and carbides of as-cast high carbon martensitic stainless steel 8Cr13MoV

YU Wen-tao[✉], LI Jing, SHI Cheng-bin, ZHU Qin-tian, SONG Hui-dong, SHI Chang-min

State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: ywt82@163.com

ABSTRACT The solidification process of 8Cr13MoV martensitic stainless steel was calculated by using Thermo-Calc software. The solidification microstructure, morphology and type of carbides were analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The static continuous cooling transformation curve was measured by Gleeble thermal simulator. The results indicate that the microstructure of 8Cr13MoV includes ferrite and $M_{23}C_6$ under the equalized solidification condition, while ferrite, martensite, retained austenite, M_7C_3 and $M_{23}C_6$ in the practical solidification condition. The main carbides are M_7C_3 , and a small number of $M_{23}C_6$ with lamellar or dendritic morphology distribute on the grain boundaries, which can be attributed to element segregation. Because of high C and Cr contents, austenite can transform to martensite at a cooling rate of $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

KEY WORDS martensitic stainless steel; microstructure; carbides; solidification

8Cr13MoV 钢是近年开发的一种新型马氏体不锈钢^[1-2], 其具有硬度高和耐磨性好的优点, 多应用于精密弹性储能元件、剃须刀片和高档医用刀剪材料^[3-4]。由于该钢碳及铬元素含量较高, 铬又是强碳化物形成元素, 在凝固过程中会析出大量的碳化物, 碳化物在组织中可以起到析出强化的作用, 可以有效地提高基体硬度和耐磨性^[5-7], 但如果控制不佳也会造成材料的综合力学性能恶化^[8-10], 所以掌握该钢种中碳化物类型和析出规律尤为重要。可见, 研究 8Cr13MoV 中碳化

物的相成分、类型等对进一步掌握该钢种的强化机制, 改善马氏体不锈钢的综合力学性能, 具有十分重要的意义。本文主要研究该钢中各析出相的析出规律, 为这类材料进一步研究提供必要的理论支持。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验材料为真空感应炉冶炼的 8Cr13MoV, 浇注到铸铁模中, 浇注温度为 $1520\text{ }^{\circ}\text{C}$, 直接空冷。采用 Agilent

7000 B 电感耦合等离子质谱仪分析化学成分, 具体见表 1。取铸锭中心部分制成 12 mm × 12 mm 金相试样, 经过机械打磨和抛光后, 采用 FeCl_3 盐酸乙醇溶液腐蚀, 显微组织观察和能谱分析在 BRUKER MLA250 型扫描电子显微镜上进行。用 HF 酸双氧水溶液深腐蚀在扫描电子显微镜下观察碳化物的三维形貌。机械抛光后的试样再经电解抛光进行 X 射线衍射分析确定相组成, X 射线衍射分析仪型号为 Rigaku D_{MAX}-RB。用 Kalling 试剂进行腐蚀, 在 Lica DM750P 型光学显微镜下观察辅助确定组织中各相类别。

表 1 8Cr13MoV 钢的主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical composition of 8Cr13MoV steel %

C	Cr	Mo	Mn	Si	V	Ni	P	S
0.775	14.68	0.213	0.458	0.333	0.182	0.157	0.031	0.004

1.2 Thermo-Calc 软件的热力学计算

为了研究钢中碳化物相的析出规律, 在凝固温度范围内, 用 Thermo-Calc 热力学软件进行凝固模拟计算, 得到碳化物相析出量随温度变化的情况和 8Cr13MoV 平衡凝固相图。同时也计算得到 C 在液相中的偏析曲线和 C 偏析后各相析出随温度的变化情况。

1.3 钢中碳化物的电化学萃取

通过阳极电解的方法萃取钢中碳化物, 用扫描电子显微镜对碳化物的形貌进行观察, 并用扫描电镜所带的能谱仪确定碳化物成分。通过 Ultima IV 型 X 射线

衍射分析仪确定碳化物的类型。电解时将试样加工成 $\phi 15 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 。电解液采用的配比是柠檬酸 16 g、盐酸 40 mL 和甲醇 500 mL。电解时间为 6 h。

1.4 静态连续冷却转变曲线测定

将试样加工成 $\phi 4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆柱形试样, 利用 Gleeble3500 热模拟试验机进行测定静态连续冷却转变曲线, 冷却速率分别设定为 0.03、0.1、0.5、1、1.8、3.5、10 和 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 析出相随温度的变化

利用 Thermo-Calc 软件进行热力学计算, 得到 8Cr13MoV 的铁碳相图如图 1(a) 所示, 图中虚线为其所对应的碳质量分数。可以看出该钢从液态到固相所经历的所有相变过程。通过软件计算还得到各析出相随温度变化的数据和相应关系图, 如图 1(b) 所示。结合相图分析可知凝固过程如下: 温度 1440 $^{\circ}\text{C}$ 以上钢为全液相, 温度低于 1440 $^{\circ}\text{C}$ 开始析出高温铁素体 ($\delta\text{-Fe}$)。1415 $^{\circ}\text{C}$ 时发生包晶反应 ($\delta\text{铁素体} + \text{L} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$)。1400 $^{\circ}\text{C}$ 包晶反应结束, 液相继续向奥氏体转变, 1310 $^{\circ}\text{C}$ 时完全凝固为单一的奥氏体组织。温度降低到 1240 $^{\circ}\text{C}$ 奥氏体中开始析出 M_7C_3 型碳化物, 并在 928 $^{\circ}\text{C}$ 碳化物 M_7C_3 析出量达到峰值, 随后 M_7C_3 向 M_{23}C_6 型碳化物转变, 于 760 $^{\circ}\text{C}$ 完全转变为 M_{23}C_6 。同时, 温度降到 810 $^{\circ}\text{C}$ 后奥氏体向 α 铁素体转变, 最终凝固组织主要为 α 铁素体和 M_{23}C_6 , 质量分数分别为 84.67% 和 12.97%。

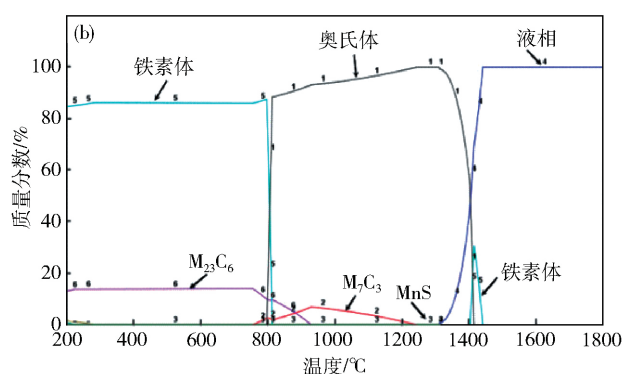
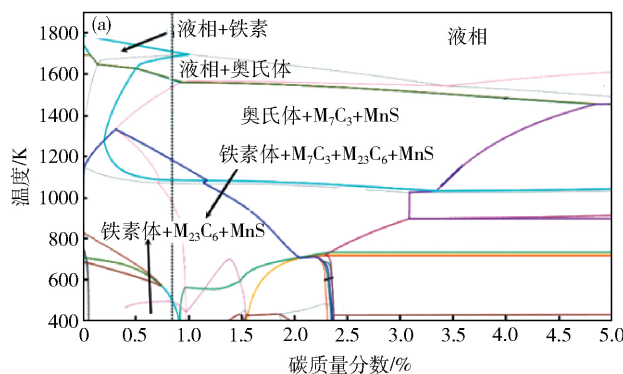


图 1 8Cr13MoV 热力学计算结果。(a) 平衡相图; (b) 各析出相质量分数随温度变化

Fig. 1 Thermodynamic calculation results of 8Cr13MoV: (a) equilibrium phase diagram; (b) each phase amount as a function of temperature

一般来说, 在 Fe-C-Cr 组成的三元合金中: 低铬钢中碳化物为 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$; 中铬钢中出现 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$; 高铬钢中碳化物为 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$; 而碳含量则影响铬钢 α 相中的铬含量^[11]。根据文献 [11] 所得到 Fe-C-Cr 三元相图 8Cr13MoV 凝固组织由 α 相、 M_7C_3 和 M_{23}C_6 组成。

2.2 显微组织

试样经 FeCl_3 盐酸乙醇溶液腐蚀后, 显微组织如图

2(a) 所示, 在光学显微镜下可以观察到三种组织, 白色的铁素体和一种暗灰色组织, 后者上面还有片状的白色组织, 颜色比铁素体要亮一些。试样的扫描电镜照片可以明显观察到大块的碳化物与铁素体相接, 如图 2(b) 中箭头所示。

用 Kalling 试剂对试样进行腐蚀, 这种腐蚀剂可以使铁素体染成黑色, 马氏体变暗, 而奥氏体不被腐蚀呈白亮色, 碳化物也不被腐蚀呈白色。腐蚀后的试样如

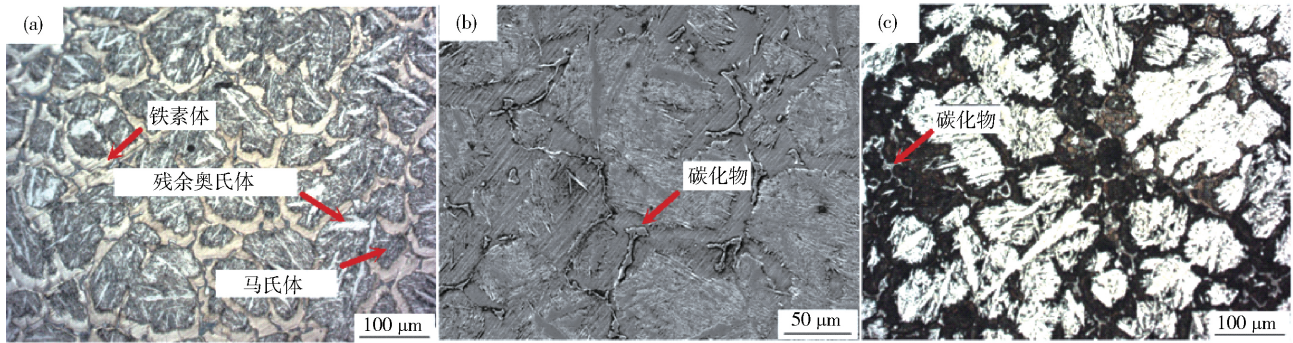


图 2 8Cr13MoV 试样显微组织照片. (a) 光学显微镜金相; (b) 扫描电镜照片; (c) Kalling 腐蚀剂腐蚀光学显微镜金相

Fig. 2 Microstructures of 8Cr13MoV: (a) OM microstructure; (b) SEM microstructure; (c) metallograph of samples etched by Kalling etchant

图 2(c) 所示. 通过与光学显微镜照片对比, 光学显微镜下暗灰色即为马氏体组织, 而上面的白色组织就是残留奥氏体. 与扫描电镜照片对比可以看出, 白色碳化物呈不连续网状分布在晶界位置.

2.3 物相分析

2.3.1 试样的物相分析

试样处理后进行 X 射线衍射分析, 结果与金相观察相符. 如图 3 所示, 衍射图谱显示组织存在马氏体和奥氏体. 碳化物的衍射峰相对较低, 在图中没有标出. 8Cr13MoV 中 C 和 Cr 元素大大提高材料的淬透性, 即使在空冷状态下奥氏体也可发生马氏体转变, 而马氏体转变并不完全, 还有部分残留奥氏体存在.

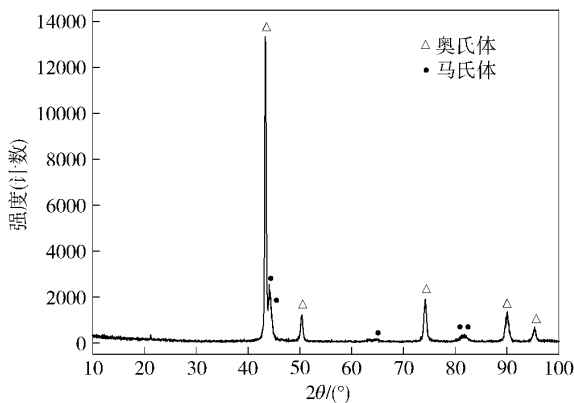


图 3 试样 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD pattern of the steel

2.3.2 碳化物的物相分析

将电解萃取得到的碳化物粉末进行 X 射线衍射分析, 经过标定得到结果如图 4 所示. 碳化物有 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 两种类型. 从衍射峰的强度判断, 碳化物主要以 M_7C_3 为主. 按照平衡凝固计算, 最终凝固组织中只有 $M_{23}C_6$ 型碳化物; 但根据文献 [11] 8Cr13MoV 钢种成分所对应的碳化物应为 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$. 这与本次实验结果相吻合.

2.4 碳化物的形貌及分析

图 2(b) 中观察到碳化物呈不完全闭合的网状分

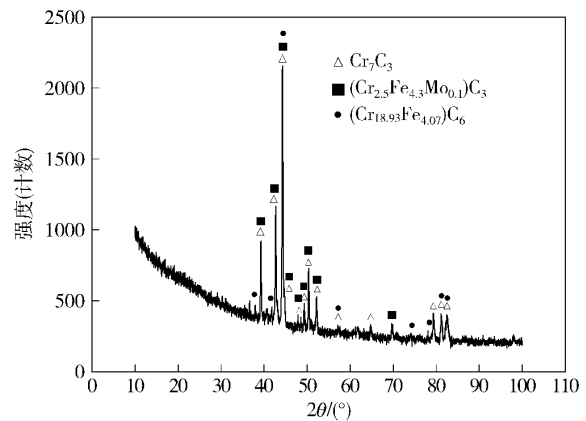


图 4 碳化物粉末的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD pattern of the carbides powder

布, 在晶界位置, 将碳化物和晶界局部进行放大如图 5 所示. 从图 5(a) 中碳化物的形貌判断, 该碳化物即为一次碳化物 M_7C_3 , 与奥氏体以共晶的生长方式直接从液相中析出. 图 5(b) 中除一次碳化物外, 还有沿晶界呈薄片状的析出物, 它与一次碳化物相连, 但形貌却不同. 经能谱仪分析, 该析出物成分接近一次碳化物, 但与一次碳化物比较, Cr 含量较低. 将试样采用深侵的方法腐蚀后, 扫描电镜照片如图 6(a) 所示. 一次碳化物内部有大量成簇状的棒形碳化物组成, 棒形碳化物之间存在间隙, 实际上这些碳化物是与奥氏体以共晶的形式生长, 间隙中的基体组织已经被腐蚀掉. 图中白框内的碳化物与一次碳化物相连, 呈薄片状或树枝状, 而该处表面基体被腐蚀掉, 正是晶界位置. 将另一处晶界位置放大, 如图 6(b) 所示, 可以明显观察到晶界面上生长的树枝状的碳化物, 而且极其纤薄. 这种树枝状的形态符合 $M_{23}C_6$ 型二次碳化物特征, 而这种特征在正常腐蚀状态下无法观察到.

取少量碳化物粉末采用扫描电镜观察, 结果如图 7 所示. 碳化物的形貌更加立体, 整体形貌呈骨骼状, 内部由大量短棒状碳化物构成, 有少量薄片状的与之相连或单独存在. 碳化物个体尺寸多在 $20\mu\text{m}$ 以上, 个别达到 $60\mu\text{m}$. 这种大尺寸的碳化物在后续的加工和

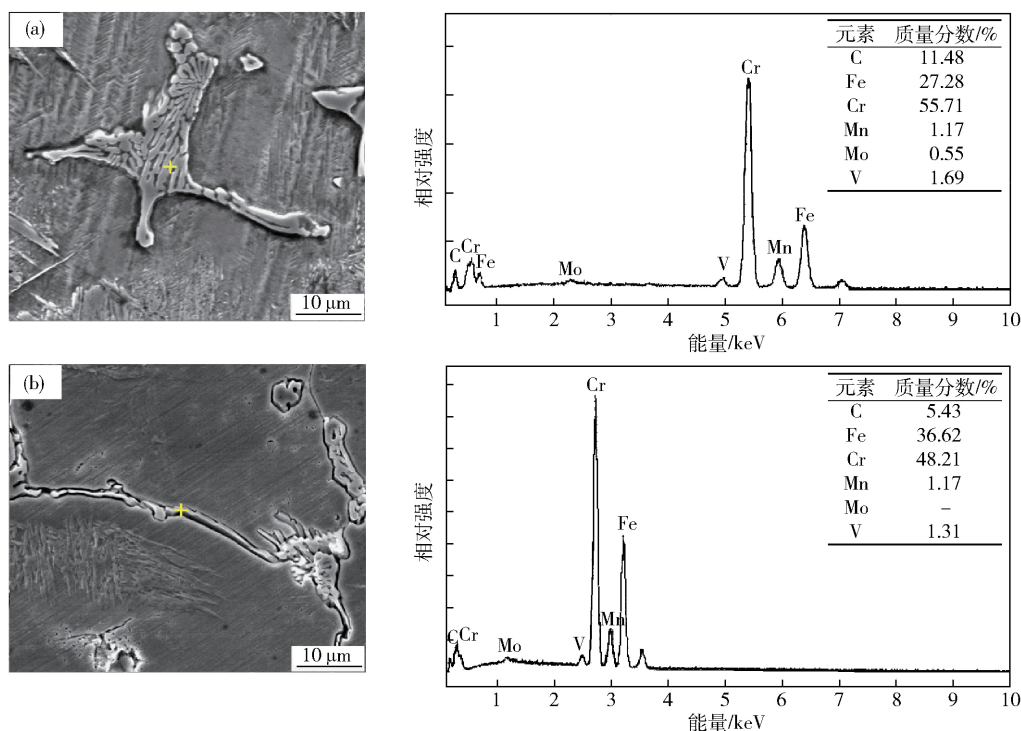


图5 用 FeCl_3 腐蚀的碳化物扫描电镜照片及能谱分析图. (a) 一次碳化物; (b) 二次碳化物

Fig.5 SEM images and EDS spectra of carbides revealed by FeCl_3 : (a) primary carbide; (b) secondary carbide

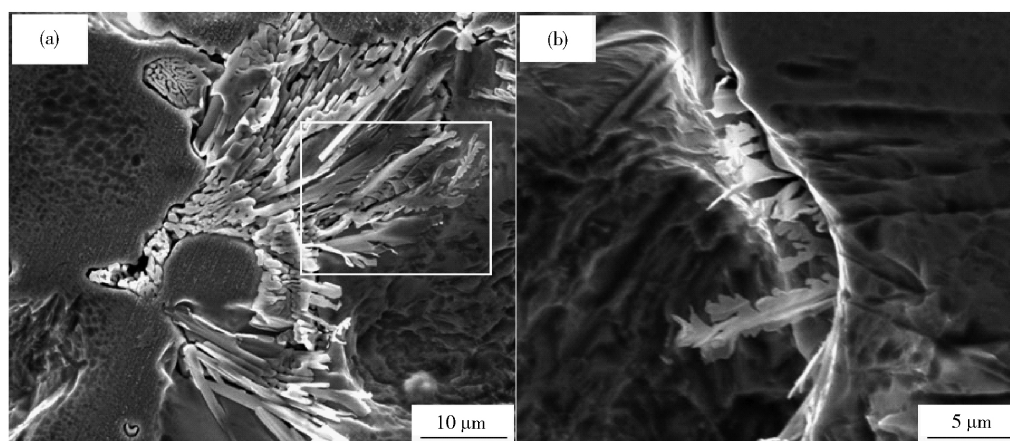


图6 HF 酸侵蚀后试样中碳化物的扫描电镜照片

Fig.6 SEM images of carbides in samples revealed by HF acid

热处理过程中都很难被消除,容易导致成品的力学性能恶化^[10]. 深腐蚀下树枝状的碳化物没有被发现,可能是过于纤薄,在电解萃取过程中没有被保留下来,这种碳化物一般是可以通过热处理工艺加以控制的.

2.5 分析与讨论

根据软件计算得到相图,在平衡凝固条件下,8Cr13MoV 最终凝固组织应为铁素体和 M_{23}C_6 型碳化物,而实际的凝固组织除铁素体外,还有马氏体和残余奥氏体. 较高的 Cr 含量降低了奥氏体向铁素体的转变速度,提高了材料的淬透性,使奥氏体转变曲线明显右移,大幅降低了钢的淬火临界冷却速度^[12]. 利用

Gleeble 热模拟试验机测得静态连续冷却转变曲线如图8所示. 即使以 $0.1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度冷却,仍会发生马氏体转变,所以在空冷状态下是有大量马氏体生成的;但这种转变并不完全,会有部分残留奥氏体被保留下来. 此外,通过测量静态连续冷却转变曲线还得到8Cr13MoV 的 Ac_1 点和 Ac_m 点温度分别为 $841\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $892\text{ }^\circ\text{C}$,这是制定材料热加工和热处理工艺的重要参考数据. 材料在加热过程中, Ac_1 点温度之前碳化物主要以析出为主,当达到该点温度以后,碳化物开始向奥氏体中溶解. 在高合金材料淬火热处理工艺中,为了提高碳化物的溶解速度,加热温度一般会大幅高于 Ac_m 点

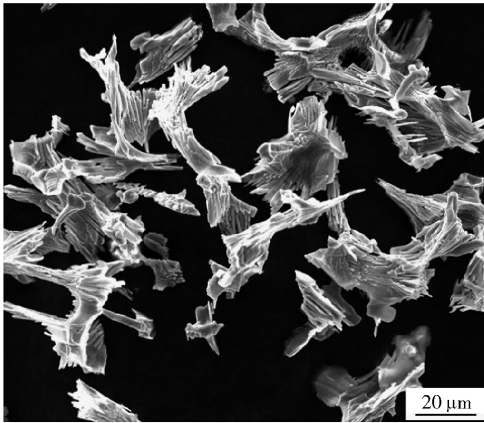


图7 电解萃取碳化物电镜照片

Fig. 7 SEM image of the carbide powder extracted by electrolysis

温度,但由于温度过高会使晶粒长大速度增加,所以要综合考虑加热时间和加热温度两个因素^[2].

图1(a)显示, M_7C_3 型碳化物并非直接从液相中析出,而是由奥氏体中析出的.然而,从显微组织中可以看到,只有少部分 M_7C_3 是镶嵌在基体中的,更多的 M_7C_3 型碳化物是以共晶生长的形态分布在晶界周围,这是由凝固过程中偏析所导致的.8Cr13MoV属于过共析合金,凝固时先析出初生奥氏体,由于成分偏析,当凝固前沿液相中碳质量分数达到1%左右时,液相成分即符合亚共晶合金.奥氏体继续在液相中析出,

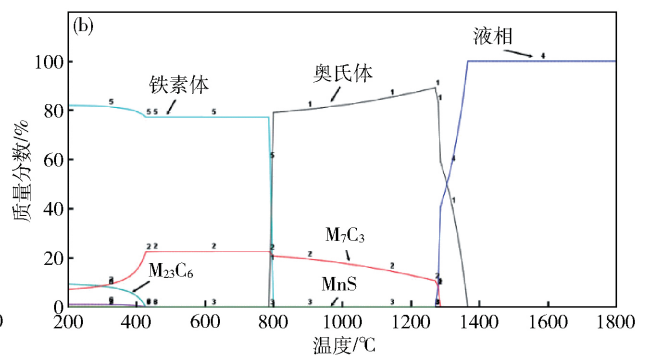
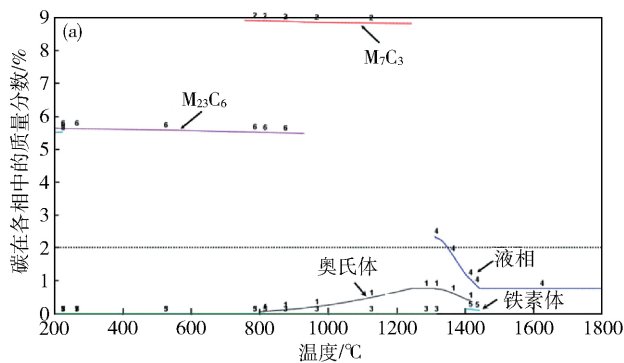


图9 8Cr13MoV的性质图。(a)各相中C随温度变化关系;(b)C为2%时各析出相质量分数随温度变化关系

Fig. 9 Property diagrams of 8Cr13MoV: (a) carbon content in each phase as a function of temperature; (b) phase content as a function of temperature when the carbon content is 2%

3 结论

(1) 根据 Thermo-Calc 软件计算,8Cr13MoV 平衡凝固组织为铁素体和 $M_{23}C_6$ 型碳化物,而实际凝固组织则由铁素体、马氏体、残余奥氏体、 M_7C_3 型和 $M_{23}C_6$ 型碳化物组成。

(2) 由于较高的 C 和 Cr 含量,8Cr13MoV 在即使在 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 的冷却速率下仍然可以发生马氏体转变。

(3) 8Cr13MoV 中碳化物以 M_7C_3 型一次碳化物为

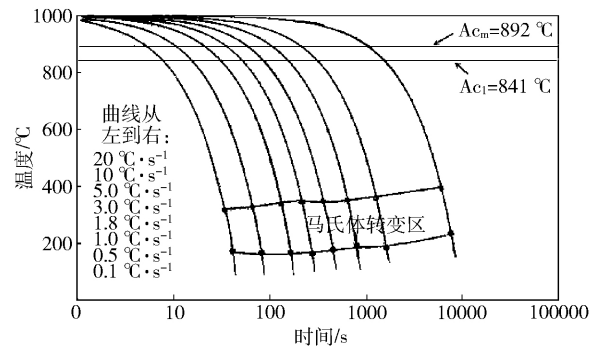


图8 8Cr13MoV 静态连续冷却转变曲线

Fig. 8 Static continuous cooling transformation curves of 8Cr13MoV

相成分则沿液相线向共晶点移动,最后到达共晶点发生共晶反应($L \rightarrow M_7C_3 + \gamma$).利用 Thermo-Calc 计算凝固过程中 C 元素的偏析情况,如图9(a)所示,C 元素在液相中偏析质量分数可达到2%以上.到 C 达到这一值时,即使 Cr 没有偏析,也可从液相中直接共晶析出 M_7C_3 型碳化物,如图9(b)所示.随着温度的降低, M_7C_3 型碳化物要向 $M_{23}C_6$ 型转变,但在非平衡条件下,冷却速度较快,大尺寸的共晶 M_7C_3 来不及完全转变.只有晶界上呈薄片状的 M_7C_3 型碳化物(从奥氏体中析出)或晶内析出的小颗粒 M_7C_3 型碳化物才有可能转变为 $M_{23}C_6$.

主,立体结构呈骨骼状,呈不连续网状分布在晶界周围.这种碳化物由偏析导致,尺寸多在 $20\text{ }\mu\text{m}$,质地硬而脆,易导致成品力学性能恶化. $M_{23}C_6$ 型碳化物呈薄片状或树枝状分布在晶界面上,只有在深腐蚀情况下才能观察到立体形貌,部分极其纤薄.这种二次碳化物一般可以通过热处理工艺进行控制。

参考文献

- [1] Zhu Q T, Li J, Shi C B, et al. Effect of remelting on carbides in 8Cr13MoV martensitic stainless steel. *Int J Miner Metall Mater*, 2015, 22(11): 1149

- [2] Zhu Q T , Li J , Shi C B , et al. Effect of quenching process on the microstructure and hardness of high-carbon martensitic stainless steel. *J Mater Eng Perform* , 2015 , 24(11) : 4313
- [3] Mesa D H , Toro A , Sinatora A , et al. The effect of testing temperature on corrosion-erosion resistance of martensitic stainless steels. *Wear* , 2003 , 255(1-6) : 139
- [4] Verhoeven J D , Pendray A H , Clark H F. Wear tests of steel knife blades. *Wear* , 2008 , 265(7-8) : 1093
- [5] Wu X J , Xing J D , Fu H G , et al. Effect of titanium on the morphology of primary M_7C_3 carbides in hypereutectic high chromium white iron. *Mater Sci Eng A* , 2007 , 457(1-2) : 180
- [6] Elias C N , Da Costa Viana C S. Effect of ausforming on microstructure and hardness of AISI H-13 tool steel modified with niobium. *Mater Sci Technol* , 1992 , 8(9) : 785
- [7] Mirzaee M , Momeni A , Keshmiri H et al. Effect of Titanium and Niobium on modifying the microstructure of cast K100 tool steel. *Metall Mater Trans B* , 2014 , 45(6) : 2304
- [8] Song Z L , Du X D , Chen Y Q , et al. Microstructure and impact toughness of 7Cr17Mo martensitic stainless steel. *Trans Mater Heat Treat* , 2011(5) : 95
(宋自力 杜晓东 陈翌庆 ,等. 7Cr17Mo 马氏体不锈钢组织和冲击韧性. 材料热处理学报 , 2011(5) : 95)
- [9] Zhou X F , Fang F , Li G , et al. Morphology and properties of M_2C eutectic carbides in AISI M2. *ISIJ Int* , 2010 , 50(8) : 1151
- [10] Chumanov V I , Chumanov I V. Control of the carbide structure of tool steel during electroslag remelting: Part I. *Russ Metall* , 2011(6) : 515
- [11] Xiao J M. *The Metallography of Stainless Steel*. 2nd Ed. Beijing: Metallurgical Industry Press , 2006
(肖纪美. 不锈钢的金属学问题. 2 版. 北京: 冶金工业出版社 , 2006)
- [12] Li Y K. *Metal Material Science*. Beijing: Beijing Institute of Technology Press , 2006
(李云凯. 金属材料学. 北京: 北京理工大学出版社 , 2006)