H13 钢中的碳化物分析及其演变规律研究

宋雯雯, 闵永安, 吴晓春

(上海大学材料科学与工程学院,上海 200072)

摘 要:通过 OM、SEM 及 TEM 分析了 HI3 钢在电渣锭退火、锻后退火及淬回火过程中的显微组织变化,利用电解法萃取 HI3 钢 在三种状态下的碳化物,通过 XRD 对其进行物相分析,并与 JMatPro 热力学相图计算结果进行比较。研究表明:HI3 钢电渣锭中的伪共晶碳化物主要为 V₈C₇ 与 Fe₃Mo₃C;在锻造加热过程中,Fe₃Mo₃C 溶于基体,并在锻后退火和淬回火的过程中重新从基体中 析出,大部分 V₈C₇ 溶于基体,少量未溶颗粒保留于锻后退火组织及淬回火组织中;淬回火过程中大量析出以 V₈C₇、Mo₂C 为主的 二次硬化型碳化物,上述结果与 JMatPro 计算结果基本符合。

关键词:H13 钢; 伪共晶碳化物; 二次硬化

中图分类号: TGl42.45 文献标识码: A 文章编号: 1009-6264 (2009) 05-0122-05

Study on carbides and their evolution in H13 hot work steel

SONG Wen-wen, MIN Yong-an, WU Xiao-chun

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Carbides and microstructure in H13 steel under three different states (i. e. annealed electroslag remelt (ESR) ingot, annealing and tempering) were studied by means of OM, SEM and EDS. The carbides are extracted by electrolysis process and analyzed by XRD and TEM. The results show that pseudo-eutectic carbides are mainly V_8C_7 and Fe₃Mo₃C in annealed H13 ESR ingot. All of Fe₃Mo₃C carbides dissolve into austenitic matrix, while V_8C_7 carbides partly dissolve during the reheating of the ESR ingot for hot forging. Some V_8C_7 carbides remaine in the steel during forging and hardening processes and keep in the final hardened and tempered state, in which the secondary hardening carbides of V_8C_7 and Mo_2C are dominant. Besides, JMatPro software is also used to study the evolution of the carbides and the calculated results are in aggrement with experiments.

Key words: H13 steel; pseudo-eutectic carbide; secondary hardening

H13 钢是一种国内外广泛应用的空冷硬化型热 作模具钢,具有良好的热强性、韧性和淬透性,以 Cr、 Mo、V 等为主要合金化元素^[1]。H13 钢中的碳元素一 部分进入基体中引起固溶强化,另一部分将与合金元 素结合形成碳化物。淬火过程中,大部分碳化物溶于 基体,并在回火过程中从马氏体基体上弥散析出,产 生二次硬化现象,回火马氏体基体及其上分布的碳化 物是决定 H13 钢力学性能的本质因素^[23]。

在热加工、热处理等工艺过程中,HI3 钢中碳化物的种类、大小、含量及分布状态等变化,对钢最终服役时的热强性、热稳定性、冲击韧性及热疲劳性能都会产生很大影响。目前,关于 HI3 钢中二次硬化形

作者简介: 宋雯雯(1983 →),女,硕士研究生,主要从事特殊钢的研 究和开发工作, E-mail:ww19830215 @shu.edu.cn。 成的碳化物国内外学者已做大量研究^[+7],对 H13 钢 铸态组织的分析却鲜有报道。本文对 H13 钢电渣 锭、锻后退火及淬回火三个不同状态下的碳化物进行 分析,研究钢中碳化物的演变规律。

1 试验材料及方法

采用中频感应炉熔炼 H13 钢,经电渣重熔制成 直径 160mm,质量 80kg 的钢锭,电渣锭经 860 完 全退火后,在其头部中心取得电渣锭铸态试样。在电 渣锭上取部分料,加热后锻造成 15mm 的棒料,而 后同样进行 860 完全退火。取部分 15mm 退火棒 料进行 1020 淬火 + 600 二次回火工艺处理。H13 钢退火态棒料取样分析,化学成分如表 1 所示。

表1	HL3 试验用钢的化学成分(wt	%)
	THE PROMINICAL INVISION		/9

Table 1 Chemical	composition of	of H1	3 steel(wt %)
------------------	----------------	-------	----------------

С	Si	Mn	Cr	Mo	V	Р	S	Fe
0.37	0.99	0.33	5.48	1.23	0.99	0.015	0.005	Bal.

收稿日期: 2008-09-16; 修订日期: 2009-01-09

基金项目: 上海市重点学科建设项目(70101);上海市科委登山项 目(065211028)

用光学显微镜对 H13 钢组织进行观察,用 SEM 对 H13 钢的电渣锭组织进行观察,并对碳化物进行 EDS 能谱分析。利用电解法分别萃取三种状态下 H13 钢中的碳化物,并对萃取出的碳化物进行 XRD 物相分析及 TEM 观察。电解液选择 3 % FeSO₄ + 1 % NaCl + 1 %酒石酸^[8],电流密度为 0.025A/cm²,电解时 间为 6h,试样尺寸为 ϕ 10mm ×80mm。

JMatPro 是一种基于热力学基本原理的相图计算 软件,适用于计算平衡相图、各种温度下相的种类及 其相对含量^[9]。利用JmatPro4.1 对 平衡条件和亚稳 条件下 H13 钢中所存在的相、其相对含量以及碳化 物中各元素的相对含量进行计算。

2 试验结果与分析

2.1 显微组织观察

H13 钢的电渣锭退火组织如图 1(a) 所示,由图可 见,电渣锭退火组织偏析严重,组织不均匀,黑色合金 元素偏析区中存在着大颗粒亮白色伪共晶碳化物。 经 SEM 观察及能谱分析(如图 1(b)、图 2(a)、(b) 所 示)可知,伪共晶碳化物中的合金元素主要为 V、Mo 和少量的 Cr,并且由图 1(b)中 ⑧点的 EDS 分析结果 可知,从液态中析出的伪共晶碳化物可能会以 Mo、Cr 碳化物混合共生的形式存在。

H13 钢经过锻造、退火后,铸态组织中粗大的柱 状晶及树枝晶被破碎,伪共晶碳化物也被打碎且部分 溶入于基体中。在温度和压力的作用下,原子扩散速 度加快,偏析得到了有效地改善,长时间保温后化学 成分均匀。然而,H13 钢中仍有少部分伪共晶碳化物 无法消除,在锻后退火(见图 3(a))及最终的淬回火 组织中依然存在(见图 3(b))。

2.2 电解法萃取碳化物与 TEM 观察

H13 钢电渣锭退火组织和锻后退火态组织中的 碳化物 XRD 分析分别如图 4(a)、4(b) 所示,由结果可 见,两种状态下组织中的碳化物类型相同,主要为富 Cr 的 M₂₃ C₆ 型、M₇C₃ 型碳化物和 V₈C₇,以及少量的 Fe₃Mo₃C和 V₂C。经能谱分析,H13 钢中伪共晶碳化 物所含的合金元素主要为 V 和 Mo,辅以少量的 Cr, 因此结合 XRD 物相分析结果可以认为,H13 钢中伪 共晶碳化物主要为 V₈C₇ 和 Fe₃Mo₃C,从奥氏体中析出 的二次碳化物则以 Cr₂₃C₆ 和 Cr₇C₃ 为主。

H13 钢淬回火组织中碳化物 XRD 分析如图 5 所 示,图中峰强最强的衍射峰 2 峰位为 43.4°,即 V₈C₇



图 1 H13 钢电渣锭退火显微组织 (a) OM 观察; (b) SEM 观察

Fig. 1 Microstructure of H13 steel after electroslag remelting (a) OM micrograph; (b) SEM micrograph



(440) 晶面的衍射峰,峰值为 1133,可见,淬回火后钢 中的碳化物主要为以 V₈C₇ 为主的二次硬化碳化物。



remelting and annealing (a) electroslag remelting; (b) annealing

此外,淬回火碳化物中还含有富 Cr 的 M23 C6 型、M7 C3 型碳化物以及 Mo 的 MC、M2 C、M2 C 型碳化物。

H13 钢在上述三种状态下的碳化物质量分数 (wt%)如图 6 所示,电渣锭退火态下的碳化物最多, 为 7.02%,锻后退火态居中,淬回火状态下最少,为 4.44%。其原因在于电渣锭退火态的 H13 钢中含有 较多的伪共晶碳化物,这些伪共晶碳化物在随后的热 加工和热处理过程中大部分得到消除,溶入基体中, 淬火时大部分碳化物都溶于基体中并在回火后重新 析出,并且处于亚稳态的淬回火碳化物含量较少。



图 5 H13 钢淬回火组织中碳化物 XRD 图谱







采用电解法萃取 H13 钢中的碳化物后,经 TEM 进行观察(如图 7(a)、7(b)所示)可见,电渣锭退火组 织中的碳化物颗粒较粗大,多数粒子已超过 300nm, 而锻后退火组织中的碳化物颗粒较细小,多数粒子在 200nm 以下。淬回火后的碳化物颗粒更加细小,利用 超声振荡和加入 BOXAD30 等化学表面活性剂的方法 都未能将其分散开,在 TEM 放大 200000 倍的条件下 也难以清晰辨认,这是由于淬回火后析出的碳化物颗 粒细小,萃取后碳化物粉末的分子间范德华力大而趋 于团聚状态。图 7 (a)、7 (b) 所示的退火态 H13 碳化物颗粒中,大小不一的规则及不规则球状碳化物居 多。据 Delagnes 等人的观点^[10],球状碳化物为 M₂₃ C₆ 和 MC 型碳化物,棒状碳化物多为 M₆C 型碳化物, M₇C₃ 型碳化物的长宽比介于 1~1.5 之间,淬回火后 析出的二次硬化碳化物平均粒径在 10nm 左右,小颗 粒甚至只有 2~3nm。



图 7 H13 钢电渣锭退火与锻后退火态组织中碳化物 TEM 观察 (a) 电渣锭退火态; (b) 锻后退火态 Fig. 7 TEM images showing morphology of carbides in H13 steel after electroslag remelting and annealing (a) electroslag remelting; (b) annealing

2.3 理论计算

利用 JMatPro 计算平衡条件下 H13 钢在各温度下 的各组成相及其相对含量(如图 8(a)所示),钢中主 要含有 MC 和 M₂₃ C₆ 两类碳化物。MC 相在高于 1100 的温度下才能完全溶于基体中,M₂₃ C₆ 相存在 于 900 以下的温度区间内。采用 JMatPro 软件计算 亚稳条件下各组成相的相对含量(如图 8(b)所示), 亚稳相 M₇ C₃ 在 870 开始从钢中析出,M₆C 相存在 于 770 以下的温度区间内,这两种亚稳相不稳定, 经长时间保温后会向 M₂₃ C₆ 转化。结合 MC 相和 M₆C 相中各元素的相对含量计算结果(如图 9(a)、9(b)所 示)可见, MC 中合金元素以 V 为主,还有 Cr、Mo;M₆C 相以 Mo、Fe 为主,少量 Cr、V;而 M₂₃ C₆ 和 M₇ C₃ 以 Cr



图 8 平衡条件与亚稳条件下 H13 钢中各组成相的 相对含量 (a) 平衡条件下;(b) 亚稳条件下

Fig. 8 Relative amount of different phases in H13 steel under equilibrum and metastable state (a) equilibrum state; (b) metastable state



in H13 steel (a) MC carbide; (b) M₆C carbide

为主。上述结果与能谱分析和电解萃取碳化物的 XRD 物相分析结果相符。

3 讨论

综合上述分析结果可知,电渣锭退火与锻后退火 H13 钢中的碳化物类型相同,但是数量、大小、形态有 所不同,电渣锭中的大块液析伪共晶碳化物主要由含 Cr、Mo 的 V₈C₇ 和含 Cr、V 的 Fe₃Mo₃C 以单独或混合 共生的形式存在。V₂C、Cr₂₃C₆ 和 Cr₇C₃ 则主要是铸锭 或锻件冷却及退火过程形成的二次碳化物。

锻造加热过程中,由于合金元素的高温扩散,成 分偏析程度的降低,促进了电渣锭中大部分伪共晶碳 化物 V_8C_7 和 Fe_3Mo_3C 的溶解,而 $Cr_{23}C_6$ 和 Cr_7C_3 将完 全溶入基体。在锻后冷却及退火过程中重新形成 V_8C_7 、 Fe_3Mo_3C 、 $Cr_{23}C_6$ 和 Cr_7C_3 等碳化物。与电渣锭 不同,上述碳化物都是固相转变产物,碳化物颗粒也 得到细化。

JMatPro 计算表明,亚稳态下 M₆C 型碳化物在 770 时已全部溶入,而 MC 型碳化物要在 1100 以 上才能全部溶入。因此,可以推测保留于锻后退火组 织及淬回火组织中的伪共晶碳化物主要为 V₈C₇。采 用比锻造加热温度更高的高温扩散才能将铸态伪共 晶碳化物完全消除^[4],而且实践表明,铸态下存在的 伪共晶碳化物未完全消除而保留在锻态组织中后,即 便采用更高的温度进行高温扩散也难消除。其原因 可能在于高温扩散过程中 Cr、Mo 元素先扩散出 V₈C₇ 点阵,未溶 V₈C₇ 中 V 元素浓度更高而提高了其稳定 性,铸态高温扩散时这一过程中止,到了锻态,由于钢 材致密度的提高,富 V 的 V₈C₇ 更难溶入。

经 XRD 物相分析知,淬回火态 H13 钢中的碳化 物以 V₈C₇ 为主,V₈C₇ 中不仅包括在锻造加热中未能 溶于基体而保留下来的伪共晶碳化物,还包括在回火 中从马氏体中脱溶的二次硬化碳化物,二次硬化碳化 物颗粒细小、弥散析出、是热作模具钢中的主要强化 相。此外,还有 M₂C、M₆C 和 M₇C₃ 等类型碳化物的析 出,结合 JMatPro 计算结果,亚稳态碳化物 M₆C 和 M₇C₃ 具有较低稳定性,在加热和长时间保温过程中 逐渐向 M₂₃C。型碳化物转化,从而发生回火软化。

4 结论

1) 电渣锭退火与锻后退火 H13 钢中的碳化物类 型相同,但是数量、大小、形态有所不同,电渣锭中的 大块液析伪共晶碳化物主要由含 Cr、Mo 的 V₈C₇ 和含 Cr、V 的 Fe₃Mo₃C 以单独或混合共生的形式存在,电 渣锭加热时部分液析伪共晶碳化物将溶入基体,锻后 冷却及回火过程中将主要以 Cr₂₃C₆ 和 Cr₇C₃ 析出,该 过程中,其它碳化物 V₂C、Cr₂₃C₆ 和 Cr₇C₃ 也将发生溶 入和析出,碳化物颗粒得到细化;

2) 锻造加热过程中,部分 V₈C₇ 伪共晶碳化物不 能完全溶于基体,保留于之后的锻后退火组织及淬回 火组织中;

3) 淬回火态 H13 钢中的碳化物以 V₈C₇、Mo₂C 为 主,V₈C₇ 主要是回火过程中从马氏体中脱溶的二次 硬化碳化物,也包括在锻造加热的过程中未能溶于基 体而保留下来的伪共晶碳化物。

参考文献

[1] Unterweiser PM, Boyer HE, Kubbs JJ. Heat treater's guide standard practices and procedures for steel[M]. ASM Metals Park, Ohio USA, 1982:493.

- [2] 潘晓华,朱祖昌. HI3 热作模具钢的化学成分及其改进和发展的研究[J]. 模具制造,2006(4):78-85.
- [3] 杜志伟,刘宗昌,朱文方,等. HI3 钢淬火、回火过程中相变的研究[J].包头钢铁学院学报,2001,20(1):34-36.
- [4] 唐文军,吴晓春,闵永安.高温均匀化对 H13 钢强韧性的影响[J].上海金属,2002,24(2):14-17.
- [5] 胡心彬,李麟,吴晓春.4Cr5MbSiV1 热作模具钢热疲劳中碳化物粗化动力学分析[J].材料热处理学报,2005,26(1):58-61.
- [6] 任慧平.碳化物对 H13 钢退火软化的影响[J].钢铁研究学报,1997,9(5):66-68.
- [7] 冶金工业部钢铁研究总院编. 钢和铁、镍基合金的物理化学相分析[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1981:65-78.
- [8] 拉施柯 H Φ,等. 钢和合金的物理 化学相分析[M]北京:国防工业出版社,1982:67 70.
- [9] Saunders N, Guo Z, Midownik A P, et al. Using JmatPro to model materials properties and behavior[J]. Industrial Insight, 2003, 12:60 65.
- [10] Delagnes D, Lamesle P, Mathon M H, et al. Influence of silicon content on the precipitation of secondary carbides and fatigue properties of a 5 %Cr tempered martensitic steel [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 394: 435 - 444.