

马氏体热作模具钢热稳定性的内耗研究

闵娜¹, 石楠楠², 沈赟靓², 吴晓春^{1,2}

(1. 上海大学微结构重点实验室, 上海 200444; 2. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 采用内耗法研究了两种马氏体热作模具钢在高温服役过程中的弹性模量及内耗特征, 结合 JMA 方程探讨了时效前期的动力学过程。结果表明: 620 °C 热稳保温过程中 4Cr2Mo2W2MnV 钢的软化主要以马氏体基体回复为主, 而 3Cr2W8V 钢基体中大量的 W、C 脱溶及合金碳化物的沉淀, 导致材料力学性能明显下降。4Cr2Mo2W2MnV 钢在 620 °C 工作温度下的热稳定性比传统热作模具钢 3Cr2W8V 好, 主要是由于基体中的较多的 Mn 和相对稳定细小的 Mo、V 系 MC 型碳化物对马氏体热作模具钢的热稳定性有贡献作用。

关键词: 热稳定性; 马氏体热作模具钢; 内耗; 弹性模量; JMA 方程

中图分类号: TG142.45 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2012)02-0096-04

Internal friction investigation on thermal-stability of martensitic hot work tool steel

MIN Na¹, SHI Nan-nan², SHEN Yun-liang², WU Xiao-chun^{1,2}

(1. Laboratory for Microstructure, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

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

Abstract: Kinetics of thermal aging of two martensitic hot work tool steels were investigated by JMA equation and measurements of elastic modulus and internal friction. The results indicate that the recovery of martensite phase leads to the softening in 4Cr2Mo2W2MnV steel during the initial stage of high temperature aging. Desolution of W and V atoms from the matrix and precipitation of carbides result in the sharp decrease of mechanical properties of 3Cr2W8V steel aged at 620 °C. The 4Cr2Mo2W2MnV steel has better thermal stability compared with 3Cr2W8V steel. Mn element and (Mo, V) C carbides in the matrix is responsible for the better thermal stability of 4Cr2Mo2W2MnV steel.

Key words: thermal-stability; martensitic hot work tool steel; internal friction; elastic modulus; JMA equation

马氏体热作模具钢在服役过程中不断的接触温度较高的金属, 同时受到较大的冲击力, 工作温度最高可以达到 650 ~ 680 °C, 远高于一般的回火温度 530 ~ 620 °C, 所以材料的内部组织变化将导致模具钢的软化^[1-2]。为了保证材料在使用过程中不因硬度下降而发生变形, 这就要求热作模具钢具有高的热稳定性, 来降低材料在使用过程中的软化程度, 回火马氏体基体及其上分布的碳化物是决定热稳定实验过程中材料力学性能的本质因素^[3-4]。回火马氏体中高的位错密度和弥散相给组织分析带来了困难, 然而运动位错与马氏体及微细碳化物之间的交互作用, 以及

由此引起组织的变化是决定含有 Cr、Mo、Si 和 V 合金元素的马氏体热作模具钢热稳定性的主要因素, 这些都与 C 原子的微扩散行为有关, 包括 C 原子向点阵缺陷偏聚, 与 Cr、Mo 和 V 等合金元素结合成碳化物沉淀等。有研究表明, 马氏体热作模具钢 4Cr2Mo2W2MnV 钢相对于我国传统的高热强性热作模具钢 3Cr2W8V 钢具有更好的热稳定性。然而对于长期高温加热过程中, 其高的热稳定性原因并不明确。本文采用内耗谱法并结合 JMA 方程研究两种马氏体热作模具钢的高温时效动力学过程, 并借助透射电子显微镜和 JmatPro 软件分析了在 620 °C 高温时效后的亚稳组织和稳态组织。在分析材料各种结构改变的过程中, 内耗是结构敏感性能, 常用于研究金属内部的结构、溶质原子的浓度、特别是位错与溶质原子的交互作用等有关问题, 是一种很有效的方法^[5], 本文即借助内耗动态分析热作模具钢中热稳定过程中材料组织演化。

收稿日期: 2011-07-12; 修订日期: 2011-10-12

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划课题(2007BAE51B04); 上海市重点学科建设项目资助(S30107)

作者简介: 闵娜(1978—)女, 博士, 从事金属材料强化等方面研究, 发表论文 20 余篇。电话: 021-66135067 E-mail: minnacy@shu.edu.cn.

1 试验材料及方法

试验钢 4Cr2Mo2W2MnV 钢和 3Cr2W8V 钢均采用电渣重熔冶炼, 材料的化学成分如表 1。

表 1 试验合金成分 (质量分数 %)

Table 1 Composition of test steels (mass fraction, %)

steel	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Fe
4Cr2Mo2W2MnV	0.40	0.24	1.09	2.4	1.69	0.99	1.65	Bal.
3Cr2W8V	0.37	0.24	0.25	2.50	0.13	0.27	7.9	Bal.

试验钢在 WZC-45 型真空淬火炉中 1060 °C 淬火, 并分别经 600 °C × 2 h、560 °C × 2 h 回火调至相同硬度 50 HRC。然后经电火花线切割机加工后在磨床上进行磨光至试样尺寸为 1 mm × 10 mm × 50 mm, 内耗测量采用 Nihon Techno-plus 公司产弹性模量与内耗测试系统, 采用自由衰减法模式, 在 620 °C 下保温对内耗及模量测量, 频率为 34 ~ 41 Hz。

2 试验结果及讨论

2.1 试验钢 620 °C 时效的内耗与模量

图 1 为两种钢样品在 620 °C 时效过程中, 模量和内耗值随时间的变化关系, 其变化规律大体都可以分为两个阶段, G_{max} 之前的时效为阶段 1, G_{max} 之后为阶段 2, 当两种钢样品的剪切模量 G 达到最大值时, 相应的内耗值 Q^{-1} 达到最小值。620 °C 保温 1h 后, 4Cr2Mo2W2MnV 钢的模量达到最大值 $G_{max} = 63.7$ GPa, 内耗值 Q^{-1} 达到最小值 $Q_{min}^{-1} = 0.008$, 随后 5 h 模量的变化趋势为 $G_{60min-350min} = 63.7 \sim 63.3$ GPa, 呈现平台; 而在 620 °C 保温 70 min 后 3Cr2W8V 钢的模量达到最大值, $G_{max} = 62.9$ GPa, $Q_{min}^{-1} = 0.009$, 随后近 5 h 模量的变化趋势为 $G_{70min-350min} = 62.9 \sim 61.7$ GPa, 出现明显下降趋势。

相对于传统热作模具钢 3Cr2W8V, 620 °C 高温时效的整个过程中, 4Cr2Mo2W2MnV 钢具有高的模量, 表明其内部原子间的结合力更高, 提高了材料在使用过程中的变形抗力^[6], 从而增强了材料使用过程中的力学性能, 4Cr2Mo2W2MnV 钢在阶段 2 的模量平台是其优秀热稳定性的决定因素。

2.2 时效初期的内耗分析

时效动力学一般方程 (Johnson-Mehl-Avrami 方程)^[7] 可表示为公式 (1)

$$M(t) = 1 - e^{-K(t)^n} \quad (1)$$

其中 $M = Q^{-1}/Q_{max}^{-1}$, n 为与时效过程性质相关的时间

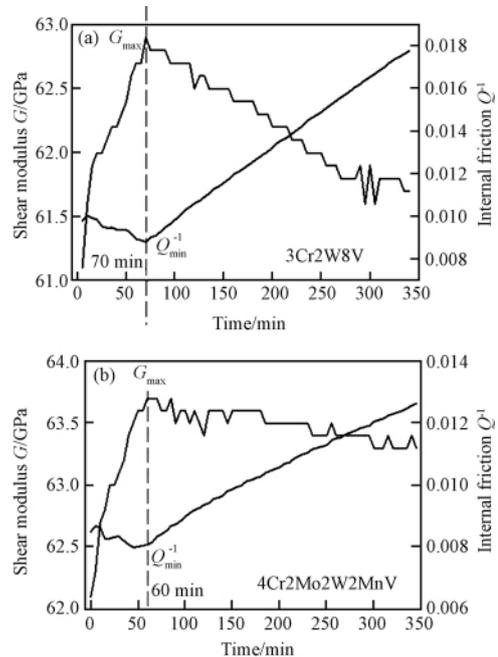


图 1 620 °C 保温过程中模量和内耗随时间变化的关系曲线 (a) 3Cr2W8V; (b) 4Cr2Mo2W2MnV

Fig. 1 Internal friction and shear modulus-time curves during aging at 620 °C

(a) 3Cr2W8V; (b) 4Cr2Mo2W2MnV

常数; $K = K_0 e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$, K_0 为常数, ΔE 为时效过程的表现激活能, R 为通用气体常数, T 为热力学温度;

对两种材料时效前期 Q^{-1} 的变化规律按照 JMA 方程进行拟合, 分别得到 4Cr2Mo2W2MnV 钢和 3Cr2W8V 钢的 n 值为 0.10141 和 1.47246。

图 1(a) 的阶段 1, 3Cr2W8V 钢的 $n = 1.47246$, 有研究表明^[8], 当析出物以已存在的核心为基生长时, JMA 方程中的 $n = 3/2$, 这与本试验的结果相近, 说明 3Cr2W8V 钢在 620 °C 等温时效前期, 间隙 C 与马氏体基体中的固溶合金原子形成碳化物, 并以缺陷处为核心而形核长大。由于 C 在高温条件下的活动能力增加并长距离扩散, 使得在较远处的碳化物可获得 C, 同时基体中的含 C 量不断下降, 马氏体基体中的 C 扩散移动是形成内耗的主要原因, 随着保温时间增加, 基体中 C 不断消耗, 使内耗值下降。图 1(b) 的阶段 1, 4Cr2Mo2W2MnV 钢的 $n = 0.10141$, 由文献指出^[9], 当间隙原子从一个相平面移向另一个相平面时 $n = 1/3$, 可见在 4Cr2Mo2W2MnV 钢时效初期, 存在基体缺陷移动的偏聚现象, 属于典型的马氏体回复现象, 不同于 3Cr2W8V 钢内耗值下降机理, 间隙原子 C 在高温时效前期, 并未长距离的扩散, 且 Mo、V 系

MC 型碳化物在高温下不易长大,故基体中的 C 及其他合金元素仍能起到固溶作用,而未出现明显的脱溶现象,C 原子的这种微扩散行为对运动位错与马氏体及微细碳化物之间的交互作用起到了作用,使得 4Cr2Mo2W2MnV 钢在长时间保温过程中模量保持稳定。

2.3 微观组织分析及讨论

马氏体基体热作模具钢 3Cr2W8V 的微观组织为马氏体基体中分布的 WC,大量 WC 高温不易于聚集长大,阻碍了马氏体的再结晶晶粒在碳化物附近形核,阻碍再结晶晶界迁移^[10],从而提高了 3Cr2W8V

钢热稳定实验中马氏体的回复再结晶温度,但在高温时效过程中,马氏体基体的 C 和合金元素 W 的脱溶沉淀现象严重,致使 3Cr2W8V 钢的力学性能明显下降。

4Cr2Mo2W2MnV 钢的淬回火组织如图 2(a) 所示,马氏体板条明显,附以弥散细小的 MC 型碳化物为主,图 2(b) 为 620℃ 保温 20 h 后的亚稳显微组织,如图可见板条马氏体开始发生回复再结晶,其中的碳化物不易长大,对高温时效过程中的力学性能有一定贡献。

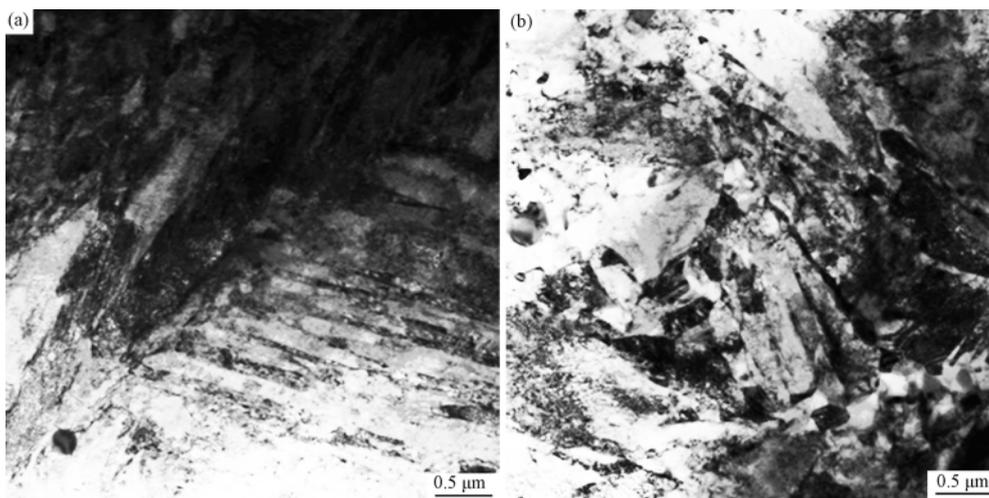


图 2 4Cr2Mo2W2MnV 的显微组织 (a) 淬回火态; (b) 620 °C 保温 20 h

Fig. 2 TEM images showing microstructure of 4Cr2Mo2W2MnV steel

(a) quenched and tempered; (b) after aging at 620 °C for 20 h

随着保温时间的延长,两种材料的组织势必向平衡热稳态演变,通过热力学计算软件 Jmatpro 对两种材料的平衡态组织进行了计算,图 3 为两种材料随温度变化的组织类型。3Cr2W8V 钢的稳态组织为铁素体及 W 系碳化物,结合上述讨论的亚稳组织,可以认为在高温时效过程中 WC 会随着保温时间的延长而不断地粗化,对基体起主要固溶作用的 W 和 C 大量

的脱溶形成合金碳化物沉淀;而 4Cr2Mo2W2MnV 钢在 620 °C 的稳态组织为铁素体 + Mo、V、Cr 系碳化物,其中以 MC 型碳化物为主,可以推测在热稳定实验过程中,即亚稳态向稳态的组织演变过程中,运动位错和组织之间的交互作用是材料热稳性的决定因素。

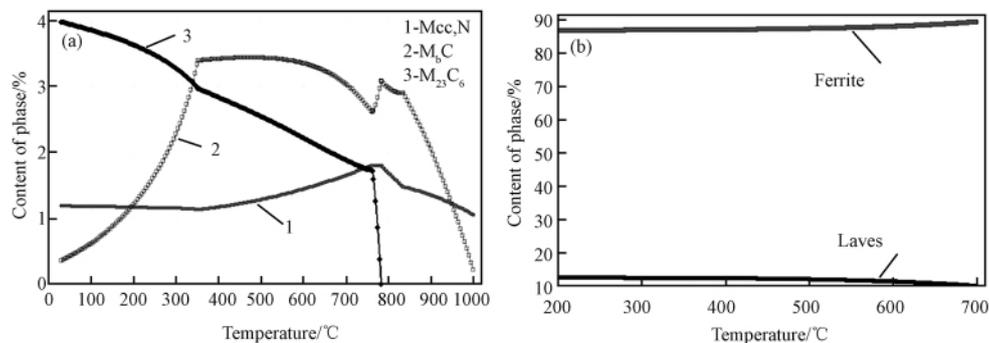


图 3 平衡条件下各组成相的相对含量 (a) 4Cr2Mo2W2MnV; (b) 3Cr2W8V

Fig. 3 Curves of equilibrium phases vs temperature of two steels (a) 4Cr2Mo2W2MnV; (b) 3Cr2W8V

由以上分析可见,两种钢等温内耗特征不同的主要原因在于合金原子的加入使得晶体内的间隙位置不等价,合金原子附近的间隙位置与其他间隙位置的 C 跳动所需越过的势垒高度不同,且间隙 C 和空位 C 跳动的势垒也不同的结果,占据 Fe 原子点阵位置的 Mn、Cr、Mo 等合金原子成分的变化将直接影响高温区域内耗峰的变化^[11]。Mn 原子替代部分铁原子而固溶于 α -Fe 点阵,减小 α -Fe 的点阵常数和间隙尺寸,且降低碳在铁素体中的扩散速率和溶解度^[12]。基于经典扩散相变(LSW)理论^[13],碳在铁素体中的扩散速率降低,同时过饱和 bcc 的溶解度降低,促进了碳化物在回火过程中易于从母相中弥散析出,而在后期的高温时效过程中又不易聚集长大,这正是 4Cr2Mo2W2MnV 钢具有优异热稳定性的原因。

3 结论

1) 通过两种马氏体热作模具钢热稳定性的弹性

模量及内耗研究发现,4Cr2Mo2W2MnV 钢在 620 °C 工作温度下的热稳定性比传统热作模具钢 3Cr2W8V 好。其中回火碳化物为高温条件下稳定性强的 MoC 和 VC,而 Cr、Mn 元素主要固溶于基体中,起到了很好的固溶强化的作用;

2) 结合 JMA 方程分析表明,3Cr2W8V 钢在 620 °C 时效初期,间隙原子 C 与固溶合金原子 W 形成碳化物沉淀,并以此处为核心而形核长大;而在 4Cr2Mo2W2MnV 钢,间隙原子 C 相界面前沿的扩散导致板条马氏体回复,基体中的 C 及其他合金元素仍能起到固溶作用;

3) 在 620 °C 时效后期,3Cr2W8V 钢的剪切模量明显下降,而 4Cr2Mo2W2MnV 钢的模量变化并未出现明显下降,呈现平台现象,表明了其更高的内部原子间结合力以及运动位错和组织之间的交互作用是材料热稳性的决定因素。

参 考 文 献

- [1] Karagöz S, Fischmeister H F, Andrén H O, et al. Microstructural changes during overtempering of high-speed steels [J]. Metallurgical Transaction A, 1992, 23: 1631 - 1640.
- [2] Stiller K, Svensson L E, Howell P R, et al. High resolution microanalytical study of precipitation in a powder metallurgical high speed steel [J]. Acta Metallurgica, 1984, 32: 1457 - 1467.
- [3] Medvedeva A, Bergstrom J, Gunnarsson S, et al. High temperature properties and microstructural stability of hot-work tool steels [J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 523: 39 - 46.
- [4] Unterweiser P M, Boyer H E, Kubbs J J. Heat Treater's Guide Standard Practices and Procedures for Steel [M]. ASM, Metals Park, USA Ohio, 44073, 1982.
- [5] Nowick A S, Berry B S. Anelastic Relaxation in Crystalline Solids [M]. New York: Academic Press, 1972.
- [6] 束德林. 工程材料力学性能 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
- [7] Christian J. Theory of Transformation in Metals and Alloys [M]. Oxford: Pergamon Press, 1997: 433 - 489.
- [8] Verner V D. Use of the internal friction method to study aging of interstitial solid solutions with FCC lattices [J]. Metals Science and Heat Treatment, 1969, 11(6): 438 - 442.
- [9] Lement B S, Cohen M. A dislocation-attraction model for the first stage of tempering [J]. Acta Metallurgica, 1956, 4(5): 469 - 476.
- [10] 胡庚祥, 蔡珣, 等. 材料科学基础 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000.
- [11] 闵娜, 薛厂, 佟倩, 等. 高锰系奥氏体热作模具钢时效过程中的内耗研究 [J]. 上海交通大学学报, 2011, 44(5): 621 - 623.
Min Na, Xue Chang, Tong Qian, et al. Study on internal friction of ageing process of high Mn austenite hot work tool steel [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2011, 44(5): 621 - 623.
- [12] Duchateau D, Guttman M. An X-ray microanalysis study of the partition of manganese in 6 and 9% Mn cryogenic steels and its influence on the stability of austenite dispersed in a tempered martensitic matrix [J]. Acta Metallurgica, 1987, 29: 1291 - 1297.
- [13] 徐祖耀. 相变原理 [M]. 北京: 科学出版社, 1988.