

## 含氮 Cr-W-Mo-V 半高速钢回火过程中的沉淀析出行为

王明家 王 艳 孙菲菲

(燕山大学材料学院, 亚稳材料制备技术与科学重点实验室, 秦皇岛 066004)

**摘 要** 进行了 Cr-W-Mo-V (%: 4~6Cr-2~4W-2~4Mo-1.5~2.0V) 系和 Cr-W-Mo-V + N(0.05%~0.10%) 系半高速钢(Semi-HSS) 1 050 °C 淬火后分别在 100~600 °C 两次回火沉淀析出行为的研究。采用透射电镜、扫描电镜及能谱仪和能量损失谱对碳化物形貌和成分进行分析, 用 X 射线衍射法测定残余奥氏体的体积分数。结果表明, 氮有增强钢的二次硬化的效果, 氮促进碳氮化物在 425~475 °C 回火析出, 在 550 °C 回火碳化物依附在氮化物表面而沉淀形成复合碳氮化物。Semi-HSS + N 在淬火及 400 °C 以下回火, 残余奥氏体为 15%~17%; 随回火温度增加, 残余奥氏体量急剧降低, 在 525 °C 回火残余奥氏体小于 3%。

**关键词** 半高速钢 回火 氮 析出 残余奥氏体

## Precipitation Behavior in Tempering of Cr-W-Mo-V Semi- High Speed Steel Containing Nitrogen

Wang Mingjia, Wang Yan and Sun Feifei

(Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004)

**Abstract** The precipitation behavior in double tempering between 100 °C and 600 °C of 4~6Cr-2~4W-2~4Mo-1.5~2.0V and Cr-W-Mo-V + 0.05~0.10N serious semi- high speed steel (HSS) quenched at 1 050 °C has been studied, in which the morphology and composition of carbides are analyzed by Transmission and scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and electron energy loss spectroscopy, and the volume fraction of retained austenite are measured by X-ray diffraction method. The results indicated that the secondary hardening effect of steel was reinforced with addition of nitrogen, the precipitation of carbo-nitrides in tempering between 425 °C and 475 °C were attributed to nitrogen, and large amount of compound carbo-nitrides deposited and formed by tempering carbides at 550 °C touched to surface of nitride. The amount of retained austenite in semi-HSS + N tempered below 400 °C was 15%~17%, and decreased obviously with tempering temperature increasing and was less than 3% in steel tempered at 525 °C.

**Material Index** Semi- High Speed Steel, Tempering, Nitrogen, Precipitation, Retained Austenite

通用高速钢合金总量一般大于 15%, 铸态存在大量连续网状或鱼骨状共晶碳化物, 由于其高脆性不适合作为铸件使用。近年正在发展的合金总量在 8%~15% 的 Cr-W-Mo-V 型半高速钢 Semi-HSS(low alloy high speed steel) 碳含量在 0.6%~1.2%, 合金元素 W、Mo、V 含量相对降低, 主要是因为凝固时一次共晶碳化物量减少, 并呈不连续分布, 具有较高的韧性, 是一种很有发展前景的铸造高速钢材料。

关于高氮马氏体不锈钢回火转变, 曾有研究者<sup>[1-3]</sup>研究了马氏体不锈钢中氮马氏体和高 N/C 比的碳氮马氏体在低于 450 °C 的回火转变过程。

本试验是在低 W 当量的半高速钢中添加 (500~1 000) × 10<sup>-6</sup> 的氮进行合金化, 研究在低 N/C 比钢中氮元素的添加对马氏体回火时沉淀相的析出及二次硬化现象的影响, 以及对残余奥氏

体热稳定性的影响规律。

### 1 试验材料及试验方法

用 25 kg 感应炉在 1 600 °C 冶炼半高速钢, 试验材料主要成分见表 1。经铝和硅钙合金充分脱氧后, 添加氮化铬铁进行氮合金化, 控制含氮量在 (500~1 000) × 10<sup>-6</sup>, 在卧式离心浇注机上采用内衬树脂砂涂层的金属模型离心铸造 Φ80 mm/Φ40 mm × 140 mm 试验件。

试样经 1 100 °C × 3 600 s 油淬, 然后分别在

表 1 试验半高速钢的主要化学成分/%  
Table 1 Main chemical compositions of test semi- HSS /%

| 钢种                     | C             | Cr  | W   | Mo  | V           | N             |
|------------------------|---------------|-----|-----|-----|-------------|---------------|
| 半高速钢<br>(Semi-HSS)     | 0.75~<br>0.90 | 4~6 | 2~4 | 2~4 | 1.5~<br>2.0 | -             |
| 半高速钢<br>(Semi-HSS) + N | 0.75~<br>0.90 | 4~6 | 2~4 | 2~4 | 1.5~<br>2.0 | 0.05~<br>0.10 |

(100 ~ 600) °C × 7 200 s 二次回火, 测定 HRC 硬度。X 射线衍射仪(XRD)测定残余奥氏体体积分数, 扫描电镜(SEM-EDS)观察碳化物形貌及微区成分。透射电镜(TEM)观察微观形貌, 借助能量损失谱(EELS)分析碳化物及氮化物成分。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 氮对二次硬化现象的影响

两种试验材料均出现了二次硬化现象(图 1), 低于 400 °C 回火, Semi-HSS + N 硬度比 Semi-HSS 低, 425 °C 以上温度回火, Semi-HSS 硬度则比 Semi-HSS + N 硬度低, 这充分证明氮促进了二次沉淀强化且二次硬化峰值硬度提高, 峰值温度从 550 °C 前移到 525 °C。

### 2.2 含氮半高速钢回火过程中的沉淀行为

Semi-HSS 在 550 °C 回火析出的  $M_2C$  和 MC 合

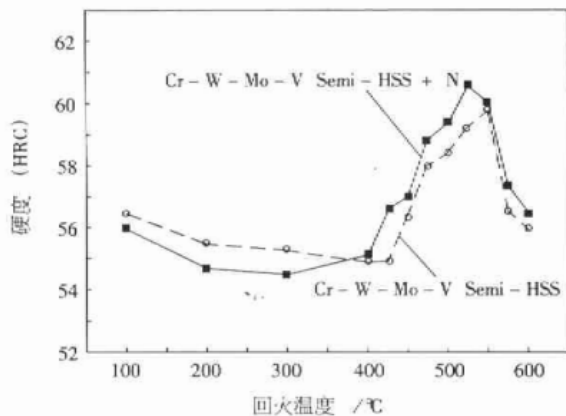


图 1 Semi-HSS 和 Semi-HSS + N 钢两次回火温度对硬度的影响

Fig. 1 Effect of double tempering temperature on hardness of steel Semi-HSS and Semi-HSS + N

金碳化物, 呈不规则颗粒状。Semi-HSS + N 在 425 °C 回火开始有沉淀相析出, 沉淀相细小, 虽然数量还不是很多, 但已在宏观硬度上有反映, 即回火硬度曲线开始上扬, 出现硬化趋向, 在此温度相应 Semi-HSS 的硬度还没有变化; 475 °C 回火时, Semi-HSS 开始析出  $\theta$  碳化物时, Semi-HSS + N 中已有大量方形的颗粒(图 2)析出, 导致硬度明显跃升; Semi-HSS + N 在 525 °C 回火达到硬度峰值温度, 发现有两种沉淀相, 一种是方形颗粒相, 一种是圆形的复合碳氮化物(图 3a), EELS 谱线上存在 C 和 N 峰, 这是一种以氮化物为核心, 依附其外析出一层碳化物形成的复合碳氮化物。由于两者晶格常数相近, 这种依附析出机制析出的自由能较低, 即易于析出。

### 2.3 碳氮化物化学成分分析

表 2 列出两种材料铸态及淬、回火碳化物(碳氮化物)的能谱分析(EDS)结果。先共晶形成的颗粒状的 MC(M(CN))是富 V(50% ~ 70%)的面

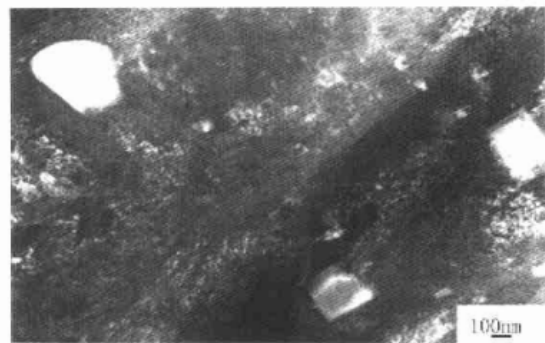


图 2 含 N 半高速钢 475 °C 回火沉淀相的形貌, TEM  
Fig. 2 Morphology of precipitates in steel Semi-HSS + N tempered at 475 °C, TEM

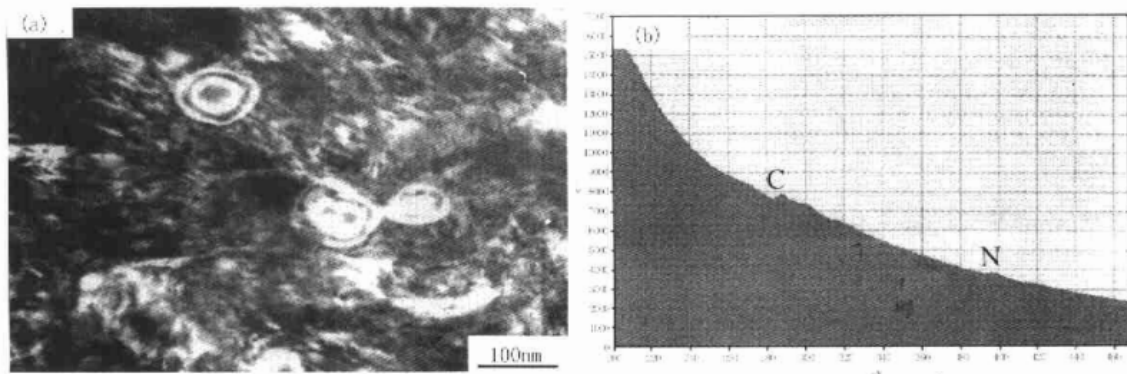


图 3 Semi-HSS + N 在 550 °C 回火的碳氮化物的形貌(TEM) (a) 和能损谱(b)

Fig. 3 TEM Morphology (a) and EELS (b) of carbo-nitrides of steel Semi-HSS + N tempered at 550 °C

表 2 Semi-HSS 和 Semi-HSS + N 钢中碳(碳氮)化合物成分,EDS/%

Table 2 Chemical compositions of carbides and carbonitrides in steel Semi-HSS and Semi-HSS + N, EDS/%

| 试样           | 状态      | $M_2C(M_6C)$ |    |    |   |    | MC(MCN) |    |    |    |    |
|--------------|---------|--------------|----|----|---|----|---------|----|----|----|----|
|              |         | Cr           | W  | Mo | V | Fe | Cr      | W  | Mo | V  | Fe |
| Semi-HSS     | 铸态      | 16           | 14 | 12 | 4 | 54 | 12      | 11 | 12 | 55 | 10 |
| Semi-HSS + N |         | 10           | 18 | 15 | 6 | 51 | 10      | 4  | 8  | 71 | 7  |
| Semi-HSS     | 淬火 + 回火 | 12           | 17 | 21 | 8 | 42 | 9       | 10 | 17 | 53 | 11 |
| Semi-HSS + N |         | 11           | 21 | 17 | 7 | 44 | 12      | 7  | 12 | 43 | 26 |

心立方晶体,其中含有约 30% 的 Cr, W, Mo 等元素。凝固后期形成的角状(条状)的  $M_2C(M_6C)$  含 W, Mo 元素较多(各占 12% ~ 18%)。铸态时,在 Semi-HSS 钢中碳化物为亚稳的  $M_2C$ <sup>[4]</sup>, 热处理加热到高温时发生  $M_2C \rightarrow M_6C + MC$  分解<sup>[5]</sup>, 而在 Semi-HSS + N 钢中直接得到  $M_6C$ , 这是因为 N 提高了共晶转变后残留液体的 W、Mo 浓度,既提高了钨当量,促进  $M_6C$  形成。 $M_2C(M_6C)$  加热到高温时所含的 Fe 元素部分回溶到基体中(降低约 10%), 则 W、Mo 的相对百分含量有所升高。

2.4 回火过程中残余奥氏体的分解

由于间隙式和置换式的固溶原子分布不同(含碳奥氏体倾向于团簇化,而含氮奥氏体则呈短程有序分布<sup>[3]</sup>),氮提高电子浓度而增加奥氏体的稳定性,使得 Semi-HSS + N 钢 CCT 曲线右移,  $M_s/M_f$  点下降,淬火后残余奥氏体较多,经 1 050 °C 淬火,其残余奥氏体体积分数为 16.3%, 而 Semi-HSS 钢为 11.7%, 前者高出后者 0.5 倍。

图 4 是残余奥氏体体积分数与回火温度关系曲线,残余奥氏体在 400 °C 以下回火稳定,在 425 °C 回火,碳原子扩散能力有限,尚不足以形成碳化物,但由于氮原子在残余奥氏体中存在短程有序,不需要长距离扩散,易于首先析出  $(FeCr)_2N$  相。残余奥氏体中 N 原子的脱溶降低了残余奥氏体的稳定性,使部分残余奥氏体发生分解,体积分数下降,曲线降至 Semi-HSS 之下,随后的分解趋势比 Semi-HSS 略快,在 550 °C 回火以大部分分解完毕( $V_\gamma$  为 2.8%)。说明在此试验条件下,氮元素没有增加残余奥氏体分解的难度,完全不象高氮马氏体不锈钢那样难以分解<sup>[3]</sup>。

3 结论

(1) 在低 N/C 比的含氮半高速钢中,(500 ~ 1 000) × 10<sup>-6</sup> 的氮元素对回火过程产生明显影

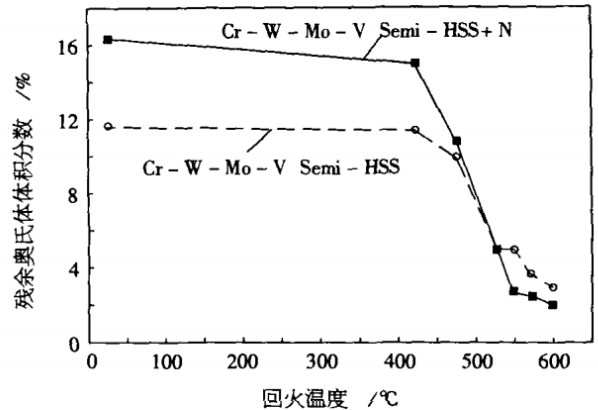


图 4 回火温度对 Semi-HSS 和 Semi-HSS + N 钢中残余奥氏体体积分数的影响

Fig. 4 Effect of tempering temperature on volume fraction of retained austenite

响,在 425 °C 回火开始产生二次硬化现象,并在 525 °C 回火达到较高的峰值硬度。

(2) 含氮半高速钢淬火马氏体在回火过程中,首先在 425 °C 沉淀析出氮化物,到达 550 °C 时,除有部分纯氮化物孤立存在,也有部分碳化物依附在氮化物上析出,生成复合碳氮化物。

(3) 含氮半高速钢淬火后残余奥氏体量较高,经两次回火后残余奥氏体量略低于不含氮的半高速钢,在 525 °C 回火残余奥氏体 ≤ 3%。

国家自然科学基金资助项目(50435010)

参考文献

- 1 Hashimoto M, Kubo O, Matsubara Y. Analysis of Carbides in Multi-component White Cast Iron for Hot Rolling Mill Rolls. ISIJ International 2004, 44(2):372
- 2 Matsubara Y, Hashimoto M. Metallurgical Aspect of Multi-component White Cast Irons for Hot Rolling Mill Roll. In: 44th MWSP Conference Proceedings. Volume XI: 1223-1232. Orlando, Florida, September 8-11; 2002
- 3 Cheng L, Mattemeijer E J. Tempering of Iron-nitrogen Martensite; Dilatometric and Calorimetric Analysis. Metallurgical Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science) 1990; 21A(1):13
- 4 Hans B, Bugiachuk, Nikolaijevitch S, et al. Phase Transformation during Tempering of the Fe-15Cr-1Mo Martensites Containing Nitrogen or Carbon. Steel Research 1994, 65(10):444
- 5 Gavriljuk V G. Carbon and Nitrogen in Iron-based Austenite and Martensite: An Attempt at Comparative Analysis. Journal De Physique. IV: JP 2003, 112(1):1155

王明家(1960-),男,高级工程师,博士研究生。从事金属材料开发及工艺技术研究工作。