

## 高合金钢 Vanadis4 凝固过程及组织

颜 飞<sup>1</sup> 史海生<sup>2</sup> 樊俊飞<sup>2</sup> 徐 洲<sup>1</sup>

(1 上海交通大学教育部高温材料及高温测试重点实验室, 上海 200030; 2 宝钢技术中心, 上海 201900)

**摘 要** 通过激光扫描共焦显微镜、X 射线衍射、扫描电镜、电子探针、微区成分能谱分析和差示扫描量热法, 研究了高合金 Vanadis4 (V4) 模具钢(% :1.5C、8.0Cr、1.5Mo、4.0V) 的凝固过程及其微观组织。结果表明, V4 钢基体为马氏体和残余奥氏体, 基体中碳化物主要为 MC 与  $M_7C_3$  型。杆状、棒状或团块状 VC 分布在晶界。该钢在凝固时, 首先发生结晶过程  $L \rightarrow \gamma$  从液相中析出初生  $\gamma$  相, 随着  $\gamma$  相不断析出, 剩余液相中合金元素含量不断富集, 达到共晶成分后将先后发生  $L \rightarrow \gamma + MC$  与  $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$  共晶反应。

**关键词** Vanadis4 钢 组织 凝固过程 激光扫描共焦显微镜

## Solidification Process and Structure of High Alloy Steel Vanadis4

Yan Fei<sup>1</sup>, Shi Haisheng<sup>2</sup>, Fan Junfei<sup>2</sup> and Xu Zhou<sup>1</sup>

(1 key Laboratory for High Temperature Materials and Test of Ministry of Education, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030; 2 Technical Center, Baosteel, Shanghai 201900)

**Abstract** The solidification process and structure of high alloy steel Vanadis4 (V4) - 1.5C, 8.0Cr, 1.5Mo, 4.0V have been investigated by laser scanning confocal microscope, X-ray diffraction, SEM, electron probe micro analyzer, energy dispersive X-ray spectrometer and differential scanning calorimetry. Results showed that the matrix of steel V4 consisted of martensite and retained austenite with main carbides MC and  $M_7C_3$ . The Carbide VC with shape of pole, stick and block was distributed at grain boundary. The crystallization process  $L \rightarrow \gamma$  first occurred during solidification of the steel to precipitate primary  $\gamma$  phase, with increasing  $\gamma$  phase the alloy elements continuously were enriched in remained liquid, with liquid reaching eutectic composition, the eutectic reactions  $L \rightarrow \gamma + MC$  and  $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$  occurred in sequence.

**Material Index** Steel Vanadis4, Structure, Solidification Process, Laser Scanning Confocal Microscope

通常通过定向凝固-液淬实验<sup>[1-4]</sup>的间接方法研究高合金钢的凝固过程。激光扫描共焦显微镜(Laser Scanning Confocal Microscope, LSCM)<sup>[5-7]</sup>的研制为原位研究材料的凝固过程或高温相变<sup>[6-8]</sup>等提供了新的试验途径, 它能直观的观察材料凝固过程或高温相变过程。本研究采用 LSCM 原位观察了 Vanadis4 (V4) 钢的凝固过程, 同时结合 DSC (Differential Scanning Calorimetry 差示扫描量热法) 分析确定了凝固过程各相的析出先后顺序, 用 X 射线衍射分析确定了 V4 的相组成, 并研究微观组织特征。

### 1 试验材料与方法

试验用钢(% : 1.5C、1.0Si、0.4Mn、8.0Cr、1.5Mo、4.0V) 在 50 kg 中频感应炉中熔炼, 在砂型中浇铸成直径  $\Phi 20$  mm、长 300 mm 的棒料。铸态电解试样尺寸为  $\Phi 15$  mm  $\times$  55 mm, 组织观察和电子探针成分分析试样亦为铸态。

用于 LSCM 观察的 V4 钢试样尺寸为  $\Phi 5$  mm  $\times$  3 mm, 放入壁厚为 2 mm 的刚玉质坩埚中, 置于 LSCM 加热装置后 10 min 内从室温加热至 1 430  $^{\circ}\text{C}$  并保温 3 min, 然后以 1  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的冷速冷却至 1 000  $^{\circ}\text{C}$ 。

利用 LSCM 的成像系统原位观察其凝固过程, 同时凝固过程由电脑自动记录为视频文件。另制备质量为 0.1 g 左右的薄片试样在 NETZSCHSTA449C 热分析仪上进行差热分析。将试样加热至 1 430  $^{\circ}\text{C}$  完全熔化后, 分别以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (准平衡凝固速度) 及 50  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (仪器最大冷速) 的冷却速度冷却至 700  $^{\circ}\text{C}$ , 整个过程中通氦气对试样进行保护。

### 2 试验结果和分析

#### 2.1 V4 钢的相组成

V4 钢铸态组织基体主要由马氏体和少量残余奥氏体组成, X 射线衍射定量分析表明, 残余奥氏体含量为 12.5%, 基体谱图中碳化物的衍射峰较弱, 只观测到 MC 碳化物的衍射峰。萃取碳化物粉末的衍射谱图表明, V4 钢中的碳化物相主要由 MC 和  $M_7C_3$  组成。

#### 2.2 V4 钢的凝固过程

如图 1 所示, 冷速为 50  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的曲线上在 1 380、1 267、1 213  $^{\circ}\text{C}$  处出现了 3 个明显的放热峰, 表明 V4 钢凝固过程中存在 3 个结晶反应。结合上述 V4 钢组成相分析结果与 LSCM 原位观察结果来

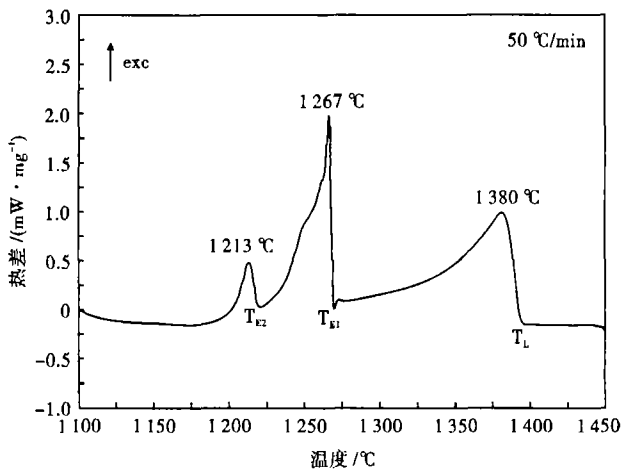


图 1 V4 钢冷却过程的差示扫描量热法(DSC)热差曲线 (冷却速度 50 °C/min)  
 Fig.1 Differential scanning calorimetry curve of steel Vanadis4 during cooling process with cooling rate 50 °C/min

确定该钢凝固过程 3 个结晶反应。

Barkalow 认为<sup>[9]</sup>,对于 Fe-Cr-W-Mo-V-C 的高合金钢而言,凝固过程中  $\delta$  相为领先相首先析出。而当碳含量增加, $\gamma$  相会成为领先相。Fischmeister 等人认为<sup>[10]</sup>,此类钢若碳含量增加至 1.4% 以上时,

凝固过程中首先发生的结晶反应为  $L \rightarrow \gamma$ , 比如 Fe-6W-5Mo-4Cr-2V(%)。本研究中的 V4 钢碳含量为 1.5%, 与 Fischmeister 所研究钢种碳含量较为类似, 其凝固过程领先相也为  $\gamma$  相。通过 LSCM 可原位观察到  $\gamma$  相枝晶从溶液中析出, 如图 2 为 LSCM 系统记录的 V4 钢凝固过程视频截图, 冷速为 60 °C/min。在一定的过冷度下, 凝固过程从  $L \rightarrow \gamma$  转变开始, 即首先从溶液中结晶出初生奥氏体, LSCM 的坩埚提供了固相异质形核的基体<sup>[11]</sup>, 初生相从坩埚底部生长, 被隔离的液体保持在顶部, 直到固体枝晶出现在表面。约在 1377 °C 观察到了长出液面的  $\gamma$  枝晶, 温度稍微降低便可观察到  $\gamma$  枝晶总量明显增加, 如图 2(a)、(b) 所示。因此图 1 中 1380 °C 所在的峰应该对应结晶反应  $L \rightarrow \gamma$ 。当温度继续降至 1324 °C 左右时,  $\gamma$  相不断向液相中长大, 剩余液相逐渐被  $\gamma$  枝晶分割为多个区域, 如图 2(c) 所示。

随温度继续降低,  $\gamma$  相枝晶一边向液相中排出合金元素, 一边长大, 剩余液相中的 C 和合金元素浓度则不断增加。由于共晶凝固过程中 V 的分配系数最小<sup>[12]</sup>, 被排出的最多, 因而液相中的 V 将首

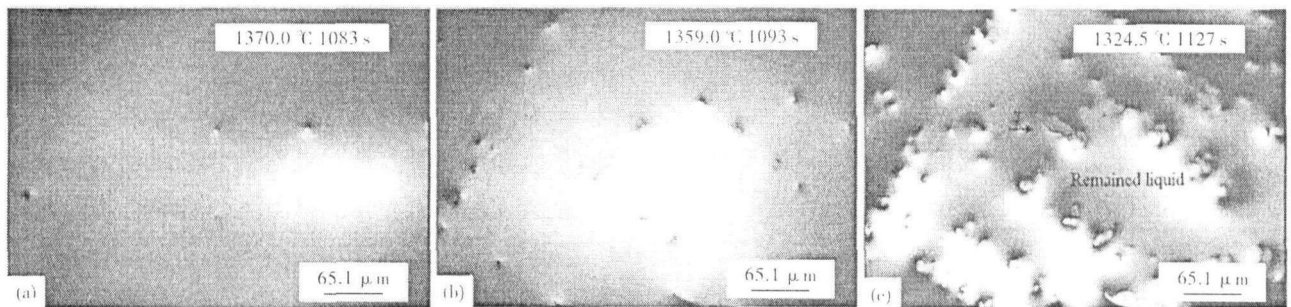


图 2 V4 钢凝固过程中  $\gamma$  相的长大过程  
 Fig.2 Growing process of  $\gamma$  phase during solidification of steel Vanadis4

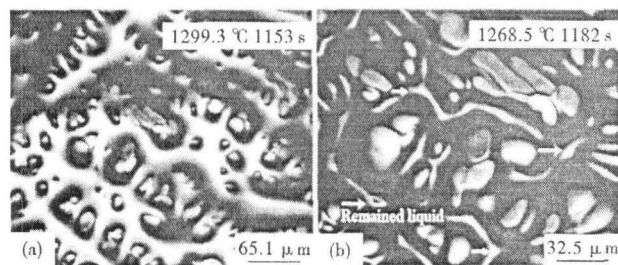


图 3 V4 钢奥氏体枝晶间液相的共晶反应  
 Fig.3 Eutectic reaction of liquid phase between austenitic dendrite in steel Vanadis4

先达到共晶成分而在  $\gamma$  相枝晶间的残余液相中发生共晶反应  $L \rightarrow \gamma + MC$ , 是图 1 中 1267 °C 处的放热峰对应该共晶反应。VC 为典型的小晶面相, 而  $\gamma$

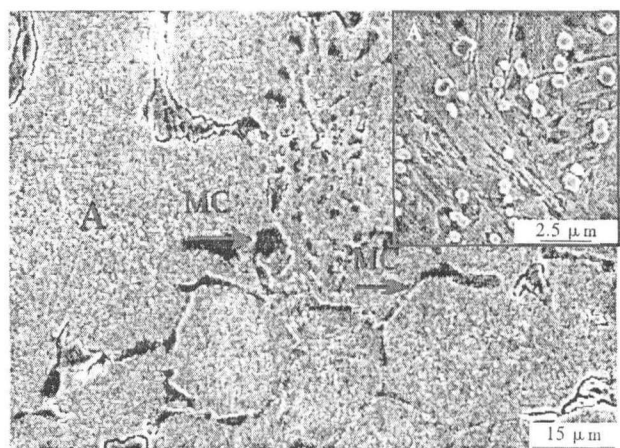


图 4 V4 钢的微观组织形貌, SEM  
 Fig.4 Morphology of structure of steel Vanadis4, SEM

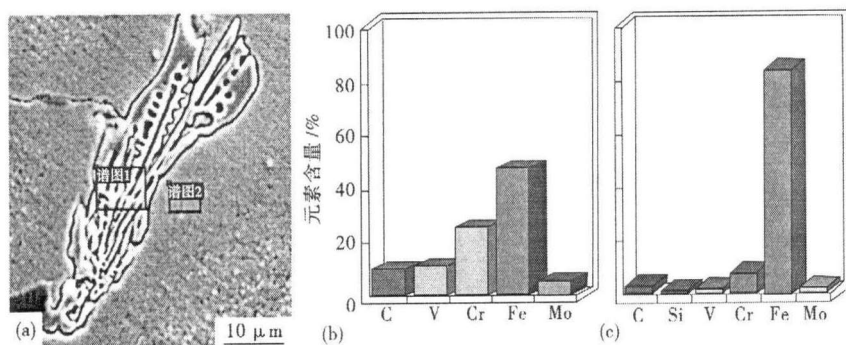


图 5 V4 钢共晶组织形貌(a)及合金元素定量分析(b)(c)

Fig. 5 Morphology of eutectic structure (a) and quantitative analysis of elements (b) (c) in steel Vanadis4

相为非小晶面相,两者有较大的离异共晶倾向,因而在共晶反应中是 VC 沿着  $\gamma$  相生长。如图 3(a) LSCM 观察结果所示,图 3 中连成网状的白色凸起部分为剩余液相,在温度  $\leq 1290$   $^{\circ}\text{C}$  时, $\gamma$  相枝晶间的残余液相形状是极不规则的,在这些液相中生成的 VC 的形貌也在一定程度上保留着残余液相形状的痕迹,因此 VC 易形成条状、杆状等沿晶分布的不规则形状。随着  $\gamma + \text{MC}$  共晶反应的进行,残余液相中的 V 不断减少, Cr、Mo 含量不断增加而达到共晶成分。根据图 1 的 DSC 曲线,在  $1213$   $^{\circ}\text{C}$  处出现的放热峰应该对应共晶反应  $L \rightarrow \gamma + \text{M}_7\text{C}_3$ 。图 3(b) 表明,最后凝固的残余液相多在三叉晶界处,如白色箭头所示,这部分最后凝固的残余液相中富集了大量 Cr、Mo、V 等合金元素而最终形成共晶组织。

### 2.3 V4 钢的微观组织

V4 钢铸态组织的 SEM 形貌如图 4 所示, LSCM 模拟凝固过程得到的组织与其非常类似。沿晶分布的大量不规则大块灰色碳化物(VC)和共晶组织,在

晶粒内部则均匀分布着大量小颗粒  $\text{M}_7\text{C}_3$  型碳化物。

图 5(a) 为晶界上共晶组织的二次电子像,通过对共晶组织与晶粒内元素含量进行定量分析对比,可明显看出合金元素在共晶组织中大量富集。图 5(b)、(c) 为分别对应图 5(a) 中的谱图 1 和谱图 2 所示方框区域内的元素质量分数的分析,结果表明,在共晶组织中元素 Cr、Mo、V 的含量与晶粒

内含量相比要高得多,与上述分析的凝固过程后期特点相符。

### 3 结论

高合金钢 V4 微观组织由马氏体、残余奥氏体、MC 和  $\text{M}_7\text{C}_3$  碳化物组成。富钒的 MC 碳化物形状极不规则,多以杆状、条状、团块状等不规则形状分布在晶界,富铬的小颗粒状的  $\text{M}_7\text{C}_3$  碳化物多均匀分布在晶粒内部,而在三叉晶界处的共晶组织中则富集了大量的 Cr、V、Mo 等合金元素。V4 钢在凝固过程中,首先从液相中结晶出  $\gamma$  相枝晶,随着温度的降低,残余液相中 V、Cr 等合金元素含量不断增加,在  $\gamma$  相枝晶间将先后发生  $L \rightarrow \gamma + \text{MC}$  与  $L \rightarrow \gamma + \text{M}_7\text{C}_3$  的共晶反应。由于  $\gamma$  相枝晶间残余液相不规则,且与  $\gamma$  相有离异共晶倾向的 VC 沿着  $\gamma$  相生长,所以易在晶界上形成不规则形状。三叉晶界处充分富集合金元素的液相为最后凝固部分,故形成的共晶组织中合金元素含量也最高。

上海宝钢集团“十五”重大项目资助(BG010102)

### 参考文献

- Boccalini M, Goldenstein H. Solidification of High Speed Steels. International Materials Reviews, 2001, 46(2): 92
- Boettinger W J, Coriell S R, Greer A L, et al. Solidification Microstructures: Recent Developments, Future Directions. Acta Materialia, 2000, 48: 43
- 魏世忠, 倪峰, 朱金华, 等. 高钒铁碳合金的凝固过程. 钢铁研究学报, 2005, 17(3): 56
- 周宏, 王金国, 贾树盛, 等. 不同钒、碳含量高速钢的凝固组织及相组成. 金属学报, 1997, 33(8): 838
- Reid M, Phelan D, Dippenaar R. Concentric Solidification for High Temperature Laser Scanning Confocal Microscopy. ISIJ International, 2004, 44(3): 567
- Dippenaar R, Phelan D. Delta-Ferrite Recovery Structures in Low-Carbon Steels. Metallurgical and Materials Transactions B, 2003, 34: 495
- Phelan D, Dippenaar R. Instability of the Delta-Ferrite/Austenite Interface in Low Carbon Steels: The Influence of Delta-Ferrite Recovery Sub-Structures. ISIJ International, 2004, 44(2): 414
- 梁高飞, 王成全, 方圆. AISI304 不锈钢熔化过程中夹杂物在固-液糊状区漂移与聚集行为的原位观察. 金属学报, 2006, 42(7): 708
- Barkalow R H, Kraft R W, Toldstein J I. Solidification of M2 High Speed Steels. Metallurgical Transaction, 1972, 3: 9191
- Fischmeister H F, Ridell R, Karagöz S. Solidification of High-Speed Tool Steels. Metallurgical and Materials Transactions A, 1989, 20A: 2133
- Valdez M E, Wang Y, Scidhar S. In-Situ Observation of the Formation of MnS During Solidification of High Sulfur Steels. Steel Research International, 2005, 76(4): 247
- 周宏, 王金国, 贾树盛, 等. 高 C、V 高速钢合金的有效分配系数与结晶过程. 金属学报, 1998, 34(3): 283

颜飞(1979-),男,博士生,2001年武汉科技大学毕业,主要从事模具钢组织性能研究。

收稿日期:2007-07-26