



冷却速率对 60Cr13 马氏体不锈钢微观组织影响规律

张剑桥^{1,2}, 李筱^{1,2}, 孙铭山^{1,2}, 付金柱^{1,2}

(1 太原钢铁(集团)有限公司先进不锈钢材料国家重点实验室, 太原 030003;

2 山西太钢不锈钢股份有限公司 技术中心, 太原 030003)

摘要:采用激光共聚焦显微镜对 60Cr13 马氏体不锈钢进行冷却速率为 5~60 °C/min 的凝固试验, 并使用金相显微镜对二次枝晶间距、碳化物析出形态进行观察, 采用图像处理软件对共晶莱氏体的面积比进行测量。结果表明, 与 Thermo-Calc 计算的热力学平衡状态不同, 凝固过程中并未发现液相中析出铁素体相及随后铁素体相与液相形成奥氏体相的包晶反应, 而是直接从液相析出奥氏体相, 在奥氏体逐渐长大的同时排出富溶质液相, 在凝固末期, 富溶质液相发生共晶转变, 形成莱氏体; 二次枝晶间距与冷却速率存在 $y = 402x^{-0.58}$ 关系。另外, 随冷却速率的提高, 共晶莱氏体的尺寸逐渐减小, 数量逐渐增加, 整体面积占比逐渐减小。

关键词:60Cr13; 马氏体不锈钢; 冷却速率; 组织

DOI:10. 20057/j. 1003-8620. 2023-00170 **中图分类号:**TF777. 1; TG111. 4

Effect of Cooling Rate on Microstructure of 60Cr13 Martensitic Stainless Steel

Zhang Jianqiao^{1,2}, Li Xiao^{1,2}, Sun Mingshan^{1,2}, Fu Jinzhu^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials, Taiyuan Iron and Steel (Group) Co., Ltd., Taiyuan 030003, China; 2 Technology Center of Shanxi Taigang Stainless Steel Co., Ltd., Taiyuan 030003, China)

Abstract: The solidification test of 60Cr13 martensitic stainless steel was carried out by laser confocal microscope at the cooling rate of 5-60 °C/min, and the secondary dendrite spacing and carbide precipitation morphology were observed by metallographic microscope, the area ratio of eutectic letensite was measured by image processing software. The results show that different from the thermodynamic equilibrium state calculated by Thermo-Calc, no ferritic phase is found to precipitate in the liquid phase during the solidification process, and then the peritectic reaction between the ferrite phase and the liquid phase form austenite phase. Instead, the austenite phase is precipitated directly from the liquid phase, and the rich solute liquid phase is excreted as the austenite gradually grew. Eutectic transformation occurs in the rich solute liquid phase to form Letenite. The secondary dendrite spacing is related to the cooling rate by $y = 402x^{-0.58}$. In addition, with the increase of cooling rate, the size and quantity of eutectic letenite decrease gradually, and the overall area proportion decreases gradually.

Key Words: 60Cr13; Martensitic Stainless Steel; Cooling Rate; Microstructure

60Cr13 钢作为一种马氏体不锈钢, 具有淬硬度高, 耐腐蚀性好的特点, 主要用于制造剃须刀片^[1-4]。由于碳含量较高, 在凝固过程中会出现成分偏析, 导致局部碳化物数量过大或过多, 这些碳化物均会对材料的加工使用性能造成不利的影 响。申利凤等^[5]对 60Cr13 不锈钢板冷轧后出现的微裂纹进行了研究, 认为是碳化物中的铬含量过高, 周边出现贫铬区域而导致; 王珂等^[6]研究发现 60Cr13 不锈钢碳偏析会导致塑性不一致, 从而导致热轧出现边部裂纹。这些缺陷均由凝固过程产生的碳偏析引起。

作为影响成分偏析最重要的因素, 冷却速率对凝固后的组织有明显的影 响。本研究采用激光共

聚焦显微镜对 60Cr13 马氏体不锈钢的凝固过程进行模拟及观察, 并使用光学显微镜等对冷却后的组织进行观察, 确认了凝固组织的演化规律, 从而为该钢种的生产加工提供参考。

1 试验材料及方法

试验材料采用山西太钢生产的热轧板, 其主要化学成分见表 1。钢水连铸为 200 mm×1 240 mm 的铸坯, 然后热轧为 5 mm 厚的钢板。从钢板上切取试样, 然后机加工成直径 7 mm, 高度 3 mm 的试样, 试样高度方向与钢板轧制方向垂直。试样表面抛光后放入激光共聚焦显微镜, 然后以 40 °C/min 升温到 1 490 °C, 保温 10 s, 然后以 5~60 °C/min 冷却速率冷

却至1 000 °C,随后空冷。试验完毕后对金相组织进行观察,金相组织侵蚀液组成为:氢氟酸:酒精:硝酸=1:90:10,观察面为试样的纵截面方向。采用牛津INCA X-MAX20 X射线能谱仪对析出相进行成分分析;采用JEM-2100型透射电镜在200 kV的条件下对析出相进行观察,其样品制备方法为用线切割制取0.5 mm厚试样,砂纸打磨减薄至0.05 mm,在“6% HClO_4 +94% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ”的混合溶液中于-30 °C的条件下采用电解双喷技术获得透射电镜(TEM)观察样品。

表1 60Cr13马氏体不锈钢的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of 60Cr13 martensitic stainless steel

%						
C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
0.63	0.43	0.51	0.025	0.004	13.82	余量

2 试验结果与讨论

采用Thermo-Calc计算的60Cr13钢平衡相图如图1所示,由图1可以看出,液相温度为1 450 °C,随温度的降低,铁素体从液相中析出,在1 420 °C时达到最大值,随后与液相发生包晶反应,生成奥氏体相,1 410 °C时全部转变为奥氏体,组织为液相加奥氏体,温度继续下降,液相转变为奥氏体,当温度降低至1 358 °C时,液相全部消失,组织全部为奥氏体;其中 M_7C_3 析出温度范围为740~1 194 °C,温度为813 °C时析出最大,此时, M_{23}C_6 开始析出,在729 °C达到最大值,比例为12%。

由于实际凝固过程中,存在合金元素偏析的行为,根据Gulliver-Scheil模型计算60Cr13钢非平衡凝固相图,如图2所示。Gulliver-Scheil模型假设凝

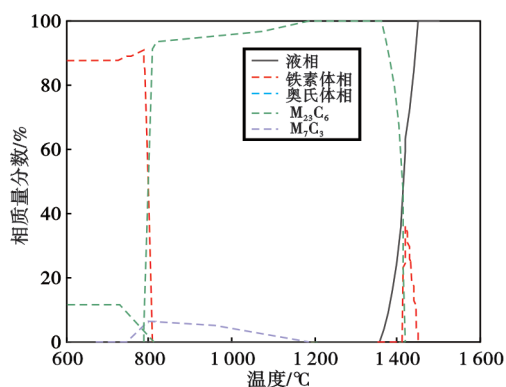


图1 60Cr13钢不同温度下各平衡相的析出量

Fig. 1 The precipitation amount of each equilibrium phase at different temperatures in 60Cr13 steel

固过程中固相中溶质无扩散,而液相中完全扩散,方程表达为^[7-8]:

$$C_L = C_0 f_L^{(k-1)} \quad (1)$$

式中: C_L 为液相溶质浓度, C_0 为初始溶质浓度, f_L 为液相体积比例, k 为溶质分配系数。由图2可以看出,温度降低到1 423 °C开始发生包晶反应,由L相与 δ 相生成 γ 相,在1 419 °C时全部转变为 γ 相,组织为L相与 γ 相两相共存,当温度降低至1 300 °C时,开始由液相析出 M_7C_3 型碳化物,1 284 °C时,转变完毕,液相全部消失。

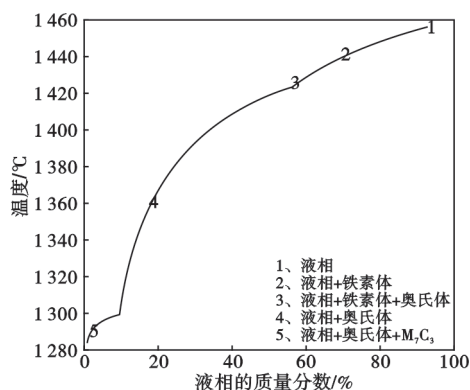


图2 Gulliver-Scheil模型计算60Cr13钢非平衡凝固相图
Fig. 2 Non-equilibrium solidification phase diagram of 60Cr13 steel calculated by Gulliver-Scheil mode

在实际观察中,随温度的下降,在5~60 °C/min冷却速率范围内,均未观察到先析出铁素体相,然后铁素体相与液相形成奥氏体相的包晶反应,而是均为先形成枝晶干(奥氏体相),然后二次枝晶(奥氏体相)在枝晶干上生长,在生长过程中逐渐排出富溶质液相,最后富溶质液相凝固,如图3和图4所示。这与图2结果有所差异,推测可能是由于铁素体相存在的温度区间较窄,根据Gulliver-Scheil计算仅为27 °C,且析出需要一定的过冷度;同时冷却速率较快,铁素体相来不及析出,从而发生液相直接析出奥氏体的析晶反应。

60Cr13马氏体不锈钢不同冷却速率下的凝固组织如图5所示,由图5可以看出,随冷却速率的增加,60Cr13马氏体不锈钢二次枝晶间距逐渐减少。

对不同冷却速率下的二次枝晶间距进行了测量,如图6所示。根据Loria等的研究^[9-11],冷却速率与二次枝晶间距成幂指数关系,通过拟合,60Cr13钢冷却速率与二次枝晶间距关系如式(2)。

$$y = 402x^{-0.58} \quad (2)$$

式中: y 为二次枝晶间距, x 为冷却速率,调整后的 R

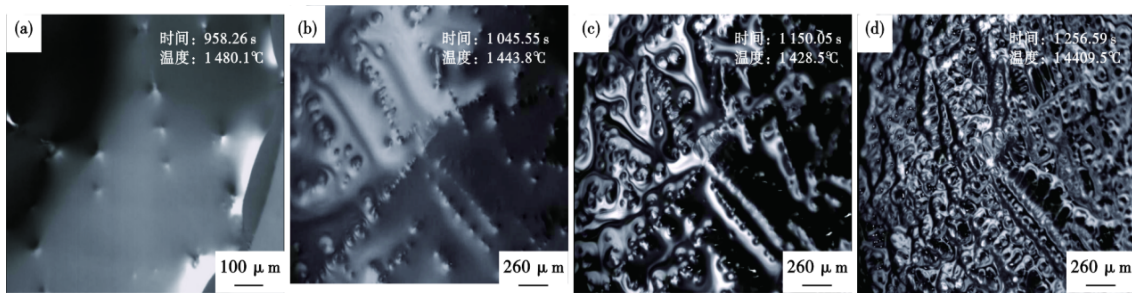


图 3 冷却速率 10 °C/min 时 60Cr13 钢凝固过程: (a)形核开始, (b)晶粒进一步长大, (c)富溶质液相在枝晶间的富集, (d)完全凝固

Fig. 3 Solidification process of 60Cr13 steel at cooling rate 10 °C/min : (a) nucleation begins, (b) further grain growth, (c) enrichment of the rich liquid phase between dendrites, (d) completely solidification

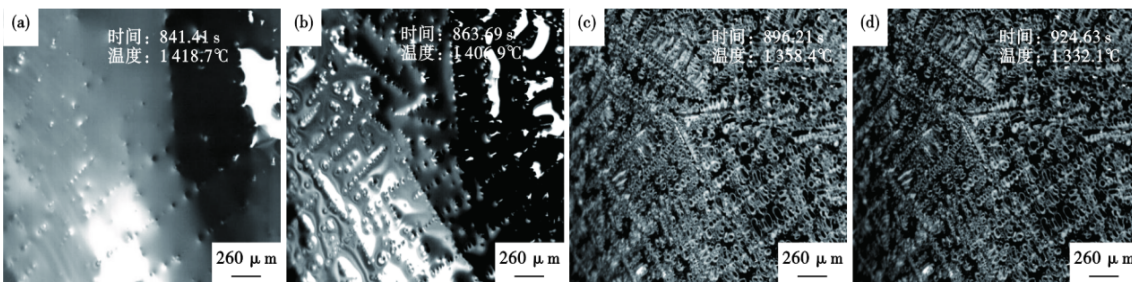


图 4 冷却速率 60 °C/min 时 60Cr13 钢凝固过程: (a)形核开始, (b)晶粒进一步长大, (c)富溶质液相在枝晶间的富集, (d)完全凝固

Fig. 4 Solidification process of 60Cr13 steel at cooling rate 60 °C/min : (a) nucleation begins, (b) further grain growth, (c) enrichment of the rich liquid phase between dendrites, (d) completely solidification

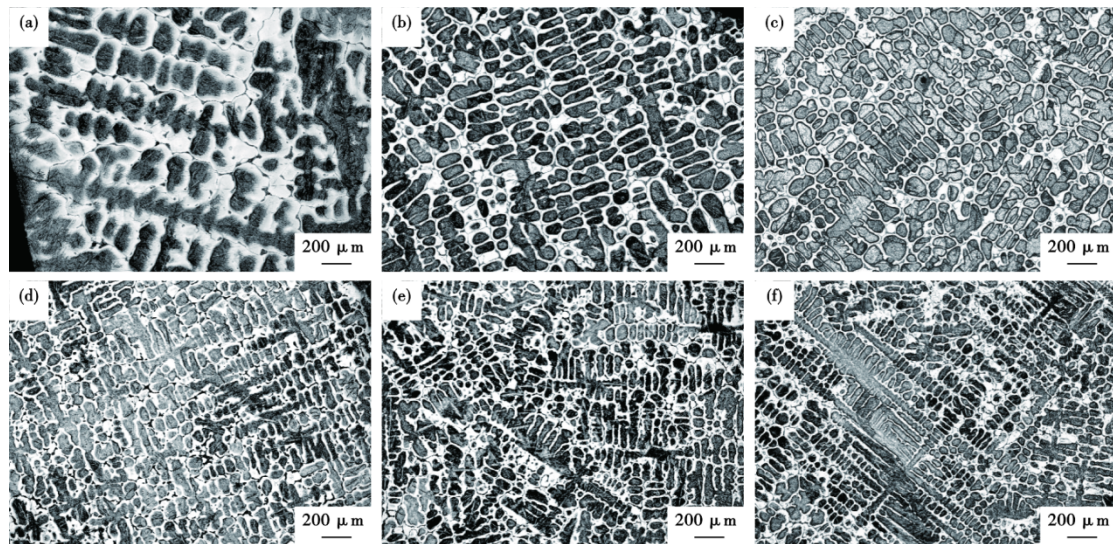


图 5 60Cr13 马氏体不锈钢不同冷却速率下的凝固组织: (a)5 °C/min, (b)15 °C/min, (c)25 °C/min, (d)35 °C/min, (e)45 °C/min, (f)60 °C/min

Fig. 5 Solidification structure at different cooling rate of 60Cr13 : (a) 5 °C/min, (b) 15 °C/min, (c) 25 °C/min, (d) 35 °C/min, (e) 45 °C/min, (f) 60 °C/min

平方为 0.993 64, 回归拟合较好。

不同冷却速率的显微组织如图 7 所示, 可以看出, 枝晶间全部为共晶莱氏体^[7], 随冷却速率的增

加, 共晶莱氏体的大小逐渐减少, 数量逐渐增多。使用 Imagepro 软件对共晶莱氏体面积进行了分析, 其与冷却速率的关系如图 8 所示, 可以看出, 随冷却

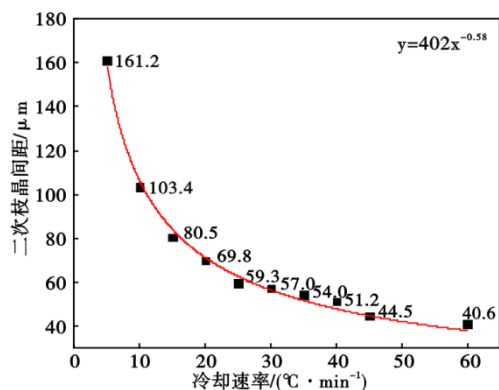


图 6 60Cr13 二次枝晶间距与冷却速率的关系

Fig. 6 Relationship between secondary dendrite spacing and cooling rate of 60Cr13

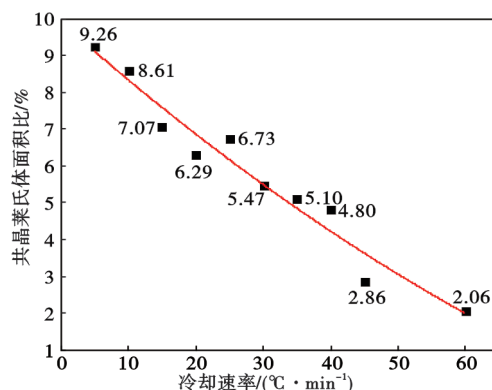


图 8 冷却速率与共晶莱氏体面积百分比的关系

Fig. 8 Relationship between cooling rate and eutectic letenite area percentage

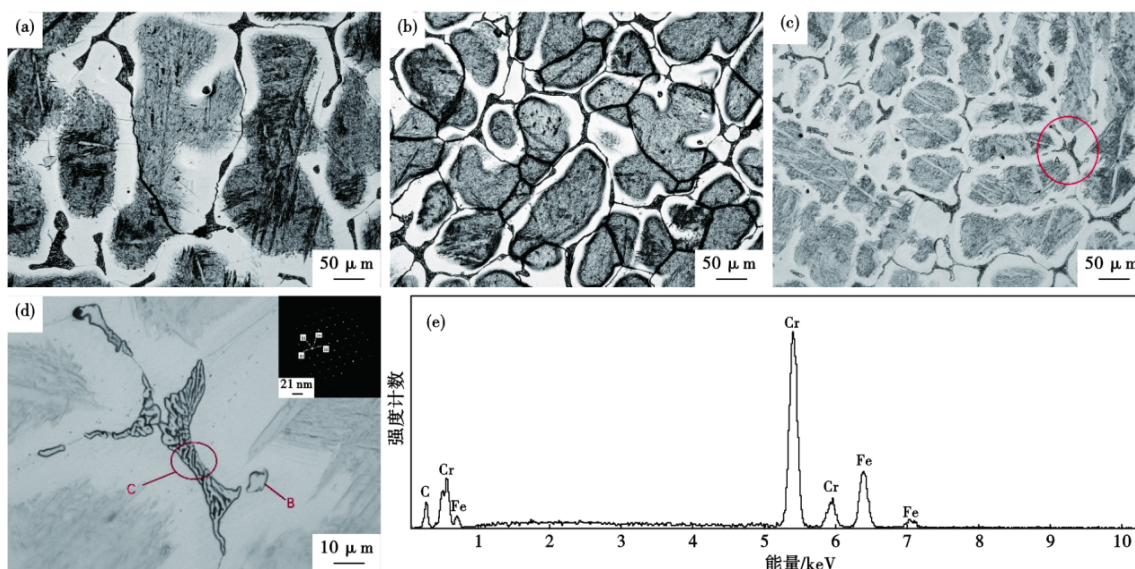


图 7 不同冷却速率下共晶莱氏体的析出形貌: (a) 10 °C/min, (b) 25 °C/min, (c) 45 °C/min, (d) 图 c 中区域 A 局部放大, (e) 图 D 中 B 区域及 C 区域白色部分能谱分析

Fig 7 Precipitation morphology of eutectic letenite at different cooling rates : (a) 10 °C/min, (b) 25 °C/min, (c) 45 °C/min, (d) area A is partially enlarged in Figure c, (e) energy spectrum analysis of the white part of region B and C in Figure D

速率的增加,共晶莱氏体的数量逐渐减少。

图 7(d)为图 7 中 A 区域局部放大,并采用光谱仪对区域 B 块状及区域 C 白色片层状进行能谱分析,确定为碳化物。根据李晶等^[12]的研究,某些二次枝晶间隙处液相可能会达到共晶成分,从而在凝固前沿直接析出块状一次碳化物;当浓度梯度和温度梯度共同作用时,共晶碳化物会在温度梯度的驱动下向剩余液相中铬元素富集区域生长,此时,就会形成盘曲状一次碳化物,与本试验观察结果一致。使用透射电镜对区域 B 及区域 C 处碳化物进行分析,两种碳化物均为密排六立结构,为 M_7C_3 型碳化物,如图 7(d)所示。

3 结论

采用激光共聚焦显微镜观察了 60Cr13 马氏体不锈钢在 5 ~ 60 °C/min 不同冷却速率下凝固组织,主要研究分析了 60Cr13 马氏体不锈钢的二次枝晶间距、碳化物和共晶莱氏体的析出规律,得出如下结论。

(1) 随冷却速率的增加,二次枝晶间距逐渐减少,二次枝晶间距与冷却速率的关系式存在: $y = 402x^{-0.58}$

(2) 随冷却速率的增加,共晶莱氏体的数量逐渐增加,但面积逐渐减少。因此,在连铸过程中,可以通过提高冷却水的强度来减少共晶莱氏体的析出,从而减少一次碳化物的数量。

参考文献

[1] 陆世英. 不锈钢[M]. 北京:原子能出版社,1995.

[2] Lina ChihChung , Linb Yuli , Microstructure and Mechanical Properties of 0.63C-12.7Cr Martensitic Stainless Steel[J], Chung Hua Journal of Science and Engineering, 2009, 7: 41-46

[3] 白鹤, 王伯健. 马氏体不锈钢成分、工艺和耐蚀性的进展[J]. 特殊钢, 2009, 30(2): 30-33.

[4] 张剑桥, 王志斌, 李筱. 淬回火温度对 6Cr13 马氏体不锈钢组织的影响[J]. 金属热处理, 2013, 38(3): 107-108.

[5] 申利凤, 曹艳彬. 刀剪材料 6Cr13 不锈钢板冷轧后出现微裂纹的原因分析[J]. 理化检验(物理分册), 2017, 53(12): 904-908+911.

[6] 王珂, 李照国, 刘天增. 6Cr13 高碳马氏体不锈钢边部裂纹产生原因浅析[J]. 甘肃冶金, 2023, 45(1): 41-44.

[7] 宋维锡. 金属学[M]. 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 1989.

[8] 张威, 王旗, 王丽君, 等. S31254 超级奥氏体不锈钢凝固相转变的热力学分析[J]. 特殊钢, 2023, 44(4): 8-14.

[9] Loria E A. Formation of carbides during rapid solidification of M7 High-Speed Steel[J]. JOM, 1984, 36(9): 65-68.

[10] Halfa H. Thermodynamic Calculation for Silicon Modified AISI M2 High Speed Tool Steel[J]. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2013, 1(5): 257-270.

[11] Mohapatra S S, Ravikumar S V, Pal S K, et al. Ultra fast cooling of a hot steel plate by using high mass flux air atomized spray[J]. Steel Research International, 2013, 84(3): 229-236.

[12] 李晶. 特殊钢中碳化物控制[M]. 北京:冶金工业出版社, 2019

撤稿说明

- 1、当稿件录用前作者提出撤稿,由作者在官网留言或邮件向编辑部提出书面申请,编辑部将按作者要求进行撤稿;
- 2、当稿件在录用后印刷前作者提出撤稿,需向编辑部提交所有作者签字的书面撤稿申请,并缴纳 1000 元的审稿费。编辑部将协助办理撤稿并退回版面费;
- 3、当稿件已完成书版印刷,不允许撤稿。

《特殊钢》编辑部