

临界回火处理对高合金铸钢组织和力学性能影响

吴自翔¹, 陈 祥^{1, 2}, 刘 源^{1, 2}, 李言祥^{1, 2}, 张华伟^{1, 2}

(1. 清华大学材料学院, 北京 100084; 2. 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 研究了临界回火处理和时效处理后高合金铸钢的显微组织与材料力学性能之间的关系。研究表明, 临界回火处理后, 奥氏体稳定性得到提高, 显微组织由铸态的铁素体和马氏体等轴晶组织转变为细长条状的马氏体、铁素体和奥氏体混合组织。随着回火温度的提高, 逆转变奥氏体的量先增大后减小, 650 °C临界回火时对应最大的逆转变奥氏体含量14.3%。临界回火处理后钢的韧性得到明显提升, 拉伸断口以等轴韧窝为主。经过时效处理, 逆转变奥氏体含量增加至23.7%, 抗拉强度达到1 046 MPa, 屈服强度提高到793 MPa, 伸长率为18.2%, 断面收缩率为27%。力学性能得到大大提高。

关键词: 显微组织; 临界回火; 残余奥氏体; 时效处理

钢中保留一定量的亚稳态奥氏体对其力学性能往往有很大提升作用, 这部分亚稳态的奥氏体可以显著提高材料韧性, 抑制裂纹萌生等^[1-2]。亚稳态奥氏体可以分为残余奥氏体和逆转变奥氏体两类^[3], 前者是在冷却过程中部分奥氏体未发生马氏体转变而留在组织中; 后者是在回火或时效过程中马氏体或贝氏体发生逆转变重新生成的奥氏体。近年来, 为了改善高强钢的塑韧性, 很多研究都采取了回火和时效处理来得到逆转变奥氏体, 从而提高钢的综合性能^[4-6]。

关于逆转变奥氏体在回火过程中由于元素扩散生成已经有了较多研究^[7-10]。其中 Song^[7]等人研究了回火温度对逆转变奥氏体形成和力学性能影响并指出: 在回火温度小于680 °C时, 逆转变奥氏体是通过扩散形成, 逆转变奥氏体量由回火温度和时间决定; 当温度超过680 °C时逆转变奥氏体的形成是非扩散的。室温下逆转变奥氏体的量对抗拉强度的影响最大。Y.Y. Song^[11]等人则对Fe-13%Cr-4%Ni-Mo马氏体不锈钢临界回火生成逆转变奥氏体展开研究, 并指出马氏体板条边界处形成的M₂₃C₆碳化物会导致板条相邻区域Ni元素富集, 并且促进逆转变奥氏体形核。而关于逆转变奥氏体对钢力学性能的影响, 也有大量的研究。Wei Hou^[12]等人利用临界回火处理得到纳米级别的逆转变奥氏体, 大大提高了钢的低温韧性。

同时逆转变奥氏体也可以在时效钢或沉淀硬化不锈钢中生成^[13-15]。Wayman^[16]等人在研究马氏体时效不锈钢时指出时效后存在团状和条状逆转变奥氏体, 并指出逆转变奥氏体的形状由时效温度和时间决定。Leandro^[17]等人则研究了不同时效温度下逆转变奥氏体形成位置和形成量。520 °C时效下逆转变奥氏体主要在界面处形成, 例如晶界及马氏体板条边界等; 当时效温度提高到560 °C, 逆转变奥氏体会在马氏体板条内部形成。同时研究还指出奥氏体逆转变的动力受时效温度的影响很大, 温度越高, 逆转变奥氏体的体积分数会越快达到平衡, 并且时效温度越高, 对应平衡时的逆转变奥氏体体积分数越高。

对于高合金钢, 常采用时效处理析出微小尺寸的第二相, 从而提高材料强度^[18-20]。Niu^[21]等人研究了含Mo、Ti和Cr对纳米级析出相和力学性能的协同效应, 其中Ni₃Ti、富Mo相和富Cr相析出是高度相互影响的, 并且对力学性能有很大的提升。Yoo^[22]等人研究了固溶和时效处理对含高温铁素体(δ-ferrite)的17-4 PH钢的组织变化以及力学性能影响, 并指出400 °C时效下高温铁素体中会析出富Cu相, 会使得钢的伸长

作者简介:

吴自翔(1994-), 男, 博士生, 主要从事耐腐蚀金属材料的研究工作。E-mail: 18716031303@163.com

中图分类号: TG142

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)10-1156-06

收稿日期:

2021-05-18 收到初稿,

2021-06-10 收到修订稿。

率大幅下降,同时也会导致材料脆化。

本文将临界回火处理与时效处理结合,通过临界回火处理提高奥氏体稳定性从而提高材料韧性。通过时效处理导致沉淀硬化析出进一步提高材料综合性能。实验同时探究了不同回火温度对奥氏体稳定性影响以及回火处理和时效处理对钢的力学性能影响。

1 试验材料及方法

采用纯金属真空感应熔炼,试验材料成分(质量分数,%)为:C 0.02~0.08、Si 1.5~3.0、Mn 0.8~1.5、Cr 10~18、Ni 4~9、Mo 0.4~1.8、Cu 0.4~1.8、Ti 0.3~0.5、Nb 0.2~0.4。利用热膨胀仪测得铸态试样(简称As-cast)奥氏体转变温度 Ac_1 为644 °C, Ac_3 为745 °C(图1)。图2是高合金铸钢热处理制度。在1 050 °C下固溶30 min,水冷至室温(简称ST1050)。临界回火的温度为630 °C(简称为IT630)、640 °C(简称为IT640)、650 °C(简称为IT650)以及660 °C(简称为IT660),均保温1 h。在此基础上,在520 °C时效4 h(简称AG520)。

采用X射线衍射仪(XRD),扫描式电子显微镜(SEM)以及万能拉伸试验机等设备,对高合金铸钢组织和力学性能进行表征。用胶木粉热镶嵌固定金相样品,用SiC砂纸(粒度为600~3 000)研磨,然后用金刚石研磨膏(2 μm)抛光。在室温下用30 mL盐酸,50 g氯化铁和70 mL蒸馏水的混合物蚀刻样品表面15 s,以便后续观察显微组织形态。采用D/max-2550型X射线衍射仪($CuK\alpha$)对高合金铸钢表面扫描分析。管电流及管电压分别为40 kV和100 mA,扫描速度3°/min,扫描范围30°~120°。利用相关分析软件寻峰处理,获得相应衍射峰角度,半高宽以及积分强度信息。采用马氏体的{110}和{211}以及残余奥氏体的{111}, {220}和{311}线,利用直接对比法计算残余奥氏体含量。计算公式为:

$$V_i = \frac{1}{1 + G(I_\alpha/I_\gamma)} \quad (1)$$

式中: V_i 表示每个奥氏体峰对应体积分, I_α 和 I_γ 表示马氏体峰和奥氏体峰积分强度, G 是对应于奥氏体晶面(hkl)和马氏体晶面(hkl)的强度因子之比,其中 h , k 和 l 是相应的晶面指数。

采用蔡司场发射扫描电子显微镜观察高合金铸钢表面形貌,加速电压为0.05~30 kV,探测器采用二次电子以及Inlens Duo,放大倍数为1 000倍和5 000倍。能谱探测范围为B4~U92。依据国家标准GB/T 228.1-2010金属材料室温拉伸试验测量样品力学性能。拉伸试样通过线切割制成,标距长度为100 mm,标距宽度为20 mm,

厚度为2 mm。使用MTS万能拉伸试验机(型号: Model 45)以0.001 s⁻¹的应变速率进行拉伸试验。硬度通过使用Rockwell硬度测试仪和150 kN的负载进行测量。在每个试验条件下,对每个样品进行五次重复试验。所有试验均在室温下进行。

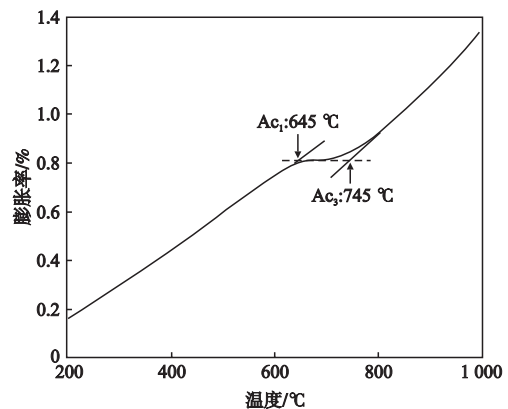


图1 高合金铸钢热膨胀曲线(60 min)

Fig. 1 Thermal expansion curve of high alloy cast steel

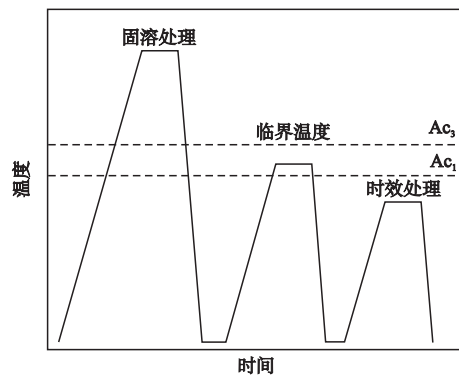


图2 热处理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of heat treatment

2 试验结果与分析

2.1 残余奥氏体含量与显微组织

图3是高合金铸钢不同热处理后X射线衍射谱。铸态以及1 050 °C固溶条件下,奥氏体特征峰强度低,表明对应试样残余奥氏体稳定性较差,因此淬火至室温后残余奥氏体含量很少。经过临界回火后在X射线衍射图中出现奥氏体特征峰,利用直接对比法计算残余奥氏体含量为14.3%。520 °C时效4 h后各奥氏体峰有增强,残余奥氏体含量达到23.7%。

分别探究了不同的回火温度对高合金铸钢中残余奥氏体含量影响,如图4所示。随着回火温度的提高,残余奥氏体含量先升高后降低,在650 °C保温1 h后含量最高。在 Ac_1 附近回火处理是扩散机制控制的过程。随着温度升高,扩散过程加剧,逆转变奥氏体含量逐

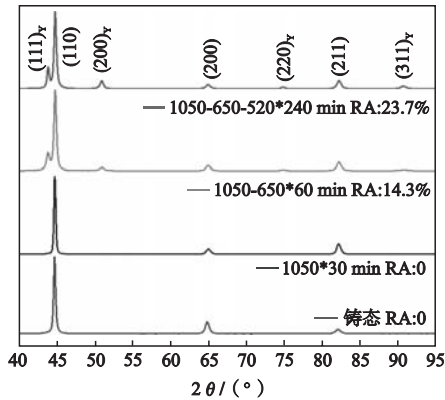


图3 高合金铸钢不同热处理下X射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction spectrum of high alloy cast steel after different heat treatments

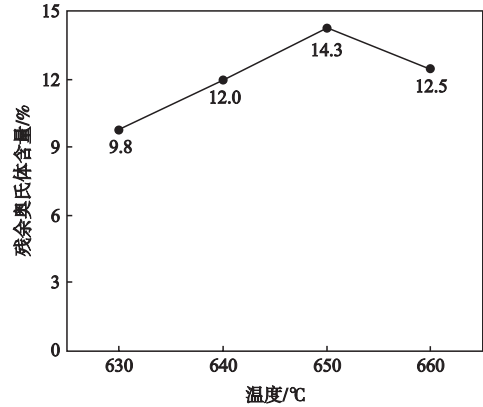


图4 不同回火温度对奥氏体含量影响

Fig. 4 The influence of different tempering temperature on the austenite content

渐升高，而Ni含量逐渐降低，导致奥氏体稳定性下降^[17, 23]。图5所示为Thermo_Calc模拟的在临界回火温度区间内，Ni元素在奥氏体中变化情况，可以看到随着温度上升，Ni含量逐渐降低，因此其稳定性相对降低。同时由于回火处理温度的升高，淬火空位浓度的增加也会降低奥氏体的稳定性^[24]。因此650 °C保温逆转奥氏体含量存在最大值。

图6a为高合金铸钢的铸态组织，铁素体晶内分布着板条状的马氏体，晶粒之间存在高温铁素体。由于凝固时高温铁素体先从液相中析出，随后奥氏体从高温铁素体晶界析出，并逐渐向铁素体晶内生长，当奥氏体晶粒生长不充分时，便会在晶界残留一定量高温铁素体^[25]。图6a中在铁素体晶界上分布着较明亮的铌和钛的碳化物（圈中所示），其对应的EDS能谱如图6e所示。文献中报道了铌和钛形成的碳化物比较稳定，它

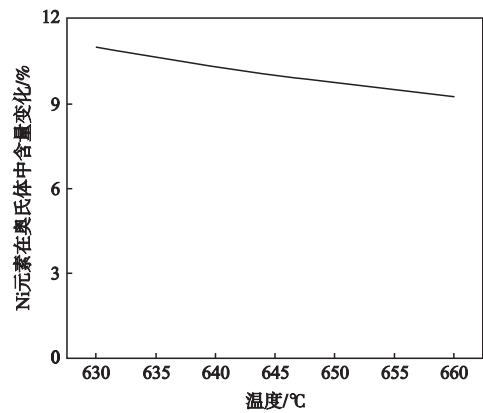
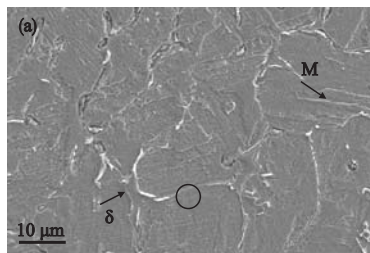
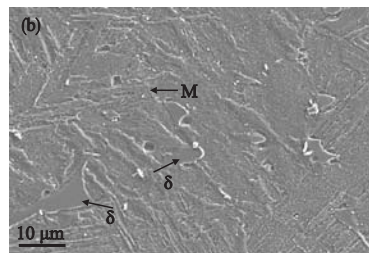


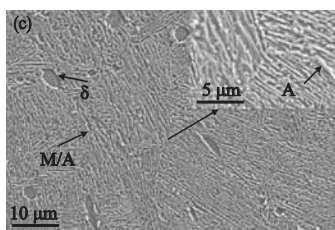
图5 Thermo_Calc模拟不同温度下Ni元素在奥氏体中含量变化
Fig. 5 Thermo_Calc simulates the change of Ni content in austenite at different temperatures



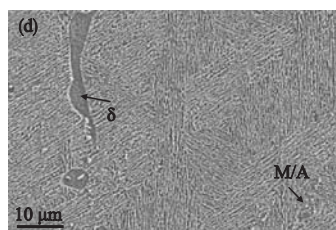
(a) 铸态



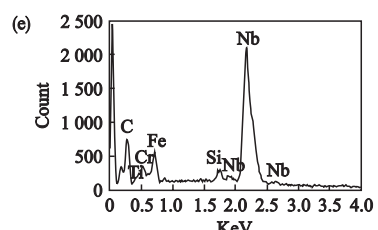
(b) ST1 050



(c) IT650



(d) AG520



(e) 析出相EDS能谱图

图6 高合金铸钢不同热处理后的显微组织及析出相EDS能谱图

Fig. 6 High alloy cast steel microstructure after different heat treatments and EDS energy spectrum of precipitates

们可以钉扎晶界，阻碍界面移动，产生溶质拖曳效应，从而起到细化晶粒的作用^[26-28]。图6b是经过1 050 °C固溶后迅速淬火至室温的组织，铸态等轴晶晶界消失，组织主要由马氏体组成。同样在晶粒之间有残留的高温铁素体，形貌上分为粒状和条状。铌和钛的化合物分布在高温铁素体和马氏体之间。由X射线衍射结果可知，临界回火后奥氏体稳定性大大提高。在随后淬火转变为马氏体过程中有较多残留，形成M/A复合的细条状组织，如图6c所示。小图中可看到马氏体与晶界具有一定的位向关系。图6d所示为临界回火试样在520 °C保温4 h时的时效组织。其组织由铁素体、板条马氏体以及M/A复合的细条状组织组成，XRD显示经过时效后残余奥氏体含量提高至23.7%，这与文献报道的经过时效处理后逆转变奥氏体含量增加的结果相吻合^[14-15, 17]。

2.2 拉伸试验及断口形貌

图7为高合金铸钢不同热处理后的工程应力-应变曲线。表1是高合金铸钢不同热处理后力学性能汇总。铸态和固溶处理后的抗拉强度超过900 MPa，但伸长率都比较低，断面收缩率分别为20.3%和25.4%，这是由于组织主要由铁素体和马氏体组成，其洛氏硬度值分别为31.7和32.6，强度高但韧性差。其断口形貌也可以显示这一点，如图8a，b所示主要分布着解理平面和撕裂棱。经过临界回火处理后，试样的屈服强度略微降低，抗拉强度提高到1 058 MPa，而伸长率为12.2%，断面收缩率为26%，对比铸态试样有明显提高。这是因为

经过临界回火处理后，材料中保留了一定量残余奥氏体，在拉伸过程中残留奥氏体提高了韧性，而洛氏硬

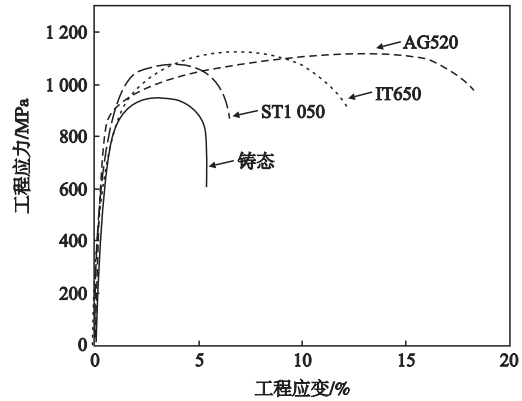


图7 高合金铸钢各状态下工程应力-应变曲线

Fig. 7 Engineering stress-strain curves of high alloy cast steel after different heat treatment

表1 高合金铸钢不同热处理条件下各力学性能测量值
Table 1 Values of various mechanical properties of high alloy cast steel after different heat treatment

项目	屈服强度 / MPa	抗拉强度 / MPa	伸长率 /%	硬度 HRC	断面收缩率 /%
铸态	672	945	5.0	31.7	20
ST1050	677	1 010	6.5	32.6	25
IA650	644	1 058	12.0	31.4	26
AG520	793	1 046	18.0	38.1	27

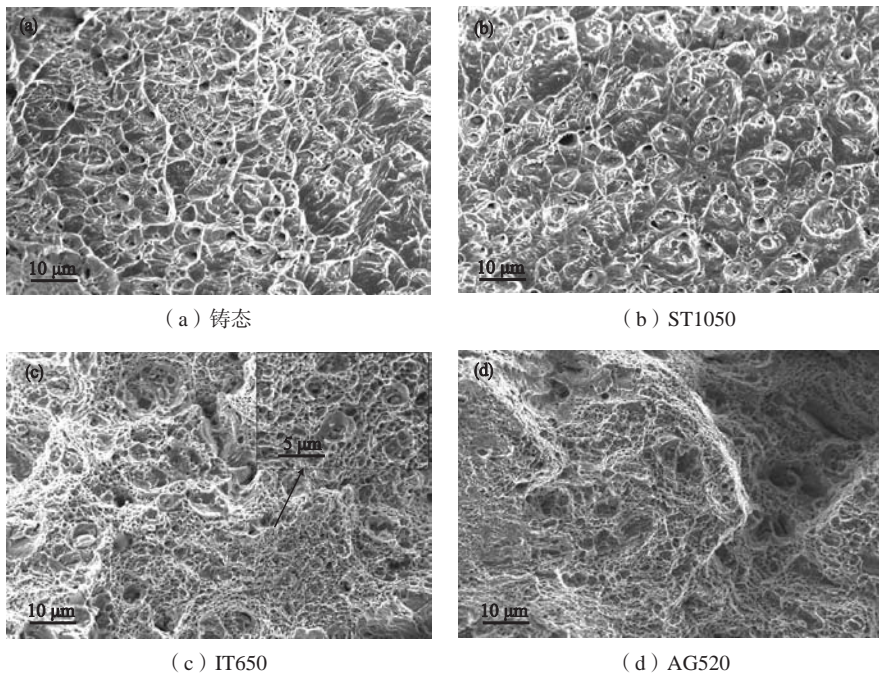


图8 高合金铸钢不同热处理后断口形貌

Fig. 8 Fracture morphology of high alloy cast steel after different heat treatment

度值没有太大变化,为HRC 31.4。图8c所示为临界回火处理后的断口形貌,对比铸态和固溶后的断口可以发现,临界回火处理后解理平面和撕裂棱明显降低,断口以韧窝状为主。小图所示是典型的韧性断口的等轴韧窝形貌,在韧窝中还可以看到第二相颗粒。经过时效处理后,材料的抗拉强度基本保持不变,而屈服强度提高到了793 MPa,伸长率提高到了18.3%,洛氏硬度提高到HRC 38.1,断面收缩率为27%。时效后的试样有最佳的综合力学性能。研究发现,时效后析出的纳米级的Cu、Ni等第二相可以增强基体,因此造成了屈服强度提高的现象^[19, 29]。而XRD显示时效后残留奥氏体含量为23.7%,导致材料韧性得到进一步提高。图8d对应时效处理后的断口,断口也是以韧窝为主。

3 结论

(1) 临界回火处理后残余奥氏体稳定性提高,随

着回火温度提高(630~660 ℃),残余奥氏体体积分数先增大后减小,650 ℃对应最大的残余奥氏体含量14.3%。

(2) 临界回火后,高合金铸钢组织发生明显变化,由马氏体和铁素体组成的等轴晶转变为马氏体和残余奥氏体组成的细长条组织。高温铁素体比较稳定,难以去除。

(3) 铸态以及固溶后的试样抗拉强度较高,伸长率较低;临界回火处理后,残余奥氏体含量提高,伸长率有明显提高;时效处理后,高合金铸钢抗拉强度达到1 046 MPa,屈服强度提高到793 MPa,伸长率为18.2%,断面收缩率为27%,力学性能得到大大提高。

(4) 铸态以及固溶后的高合金铸钢断口形貌主要以解理平面和撕裂棱为主;临界回火以及时效处理后,韧性有明显提升,断口主要为韧窝。

参考文献:

- [1] BHANDARKAR D, ZACKAY V F, Parker E R. Stability and mechanical properties of some metastable austenitic steels [J]. Metallurgical Transactions, 1972, 3 (10): 2621-2622.
- [2] GAO Guhui, LIU Rong, WANG Kun, et al. Role of retained austenite with different morphologies on sub-surface fatigue crack initiation in advanced bainitic steels [J]. Scripta Materialia, 2020, 184: 12-13.
- [3] LI Yong, SAN Martín David, WANG Jinliang, et al. A review of the thermal stability of metastable austenite in steels: Martensite formation [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 91: 200-201.
- [4] HAN G, HU B, YU Y S, et al. Atomic-scale study on the mechanism of formation of reverted austenite and the behavior of Mo in a low carbon low alloy system [J]. Materials Characterization, 2020, 163: 4-5.
- [5] ZHANG S, PEI W, LI D, et al. Investigation of the evolution of retained austenite in Fe-13%Cr-4%Ni martensitic stainless steel during intercritical tempering [J]. Materials & Design, 2015: 387-388.
- [6] MISRA R D K, CHALLA V S A, VENKATSURYA P K C, et al. Interplay between grain structure, deformation mechanisms and austenite stability in phase-reversion-induced nanograined/ultrafine-grained austenitic ferrous alloy [J]. Acta Materialia, 2015, 84: 343-345.
- [7] SONG Yuanyuan, LI Xiuyan, RONG Lijian, et al. The influence of tempering temperature on the reversed austenite formation and tensile properties in Fe-13%Cr-4%Ni-Mo low carbon martensite stainless steels [J]. Materials Science & Engineering A, 2011, 528 (12): 4076-4077.
- [8] HAN Jeongho, LEE Young-Kook. The effects of the heating rate on the reverse transformation mechanism and the phase stability of reverted austenite in medium Mn steels [J]. Acta Materialia, 2014, 67: 357-359.
- [9] BILMES P D, SOLARI, LLORENTE M, et al. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals [J]. Materials Characterization, 2001, 46 (4): 294-295.
- [10] LEE Seawoong, LEE Seok-Jae, BRUNO C. et al. Austenite stability of ultrafine-grained transformation-induced plasticity steel with Mn partitioning [J]. Scripta Materialia, 2011, 65 (3): 226-227.
- [11] SONG Y Y, LI X Y, RONG L J, et al. Formation of the reversed austenite during intercritical tempering in a Fe-13%Cr-4%Ni-Mo martensitic stainless steel [J]. Materials Letters, 2010, 64 (13): 1412-1414.
- [12] HOU Wei, LIU Qingdong, GU Jianfeng. Nano-sized austenite and Cu precipitates formed by using intercritical tempering plus tempering and their effect on the mechanical property in a low carbon Cu bearing 7 Ni steel [J]. Materials Science & Engineering A, 2020, 780: 3-5.
- [13] ROHIT, BENJAMIN, MUKTINUTALAPATI, et al. Austenite reversion in 18% Ni maraging steel and its weldments [J]. Materials Science and Technology, 2018, 34 (3): 254-255.
- [14] LI Xiaodong, YIN Zhongda. Reverted austenite during aging in 18Ni (350) maraging steel [J]. Materials Letters, 1995, 24 (4): 239-240.
- [15] HSIAO C N, CHIOU C S, YANG J R. Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel [J]. Elsevier, 2002, 74 (2): 140-141.

- [16] SHIANG L T, WAYMAN C M. Maraging behavior of an Fe-19.5Ni-5Mn alloy II: Evolution of reverse-transformed austenite during overaging [J]. *Metallography*, 1988, 21 (4): 427-430.
- [17] LEANDRO Gomes de Carvalho, RONALD Lesley Plaut, NELSON Batista de Lima, et al. Kinetics of martensite reversion to austenite during overaging in a maraging 350 steel [J]. *ISIJ International*, 2019, 59 (6): 1122-1125.
- [18] STILLER K, HÄTTESTRAND M, DANOIX F. Precipitation in 9Ni-12Cr-2Cu maraging steels [J]. *Acta Materialia*, 1998, 46 (17): 6063-6064.
- [19] HABIBI Bajguirani H R. The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5 PH stainless steel [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2002, 338 (1): 153-154.
- [20] XU Yuantao, NIE Yihong, WANG Mingjia, et al. The effect of microstructure evolution on the mechanical properties of martensite ferritic steel during long-term aging [J]. *Acta Materialia*, 2017, 131: 111-112.
- [21] NIU M C, YIN L C, YANG K, et al. Synergistic alloying effects on nanoscale precipitation and mechanical properties of ultrahigh-strength steels strengthened by Ni₃Ti, Mo-enriched, and Cr-rich co-precipitates [J]. *Acta Materialia*, 2021, 209: 7-11.
- [22] WEE Do Yoo, JONG Hoon Lee, KUK Tae Youn, et al. Study on the microstructure and mechanical properties of 17-4 PH stainless steel depending on heat Treatment and aging time [J]. *Solid State Phenomena*, 2006, 690: 19-20.
- [23] CABALLERO F G, CAPDEVILA C, GARCÍA De Andrés C. Modelling of kinetics of austenite formation in steels with different initial microstructures [J]. *ISIJ International*, 2001, 41 (10): 1096-1099.
- [24] LEEM Dong-Seok, LEE Yong-Deuk, JUN Joong-Hwan, et al. Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si martensitic stainless steel [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45 (7): 769-771.
- [25] YIN H, EMI T, SHIBATA H. Morphological instability of δ -ferrite/ γ -austenite interphase boundary in low carbon steels [J]. *Acta Materialia*, 1999, 47 (5): 1526-1527.
- [26] HUTCHINSON C R, ZUROB H S, SINCLAIR C W, et al. The comparative effectiveness of Nb solute and NbC precipitates at impeding grain-boundary motion in Nb steels [J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59 (6): 635-637.
- [27] MATS Hillert, BO Sundman. A treatment of the solute drag on moving grain boundaries and phase interfaces in binary alloys [J]. *Acta Metallurgica*, 1976, 24 (8): 742-743.
- [28] CAHN John W. The impurity-drag effect in grain boundary motion [J]. *Acta Metallurgica*, 1962, 10 (9): 794-795.
- [29] XU S S, LI J P, CUI Y, et al. Mechanical properties and deformation mechanisms of a novel austenite-martensite dual phase steel [J]. *International Journal of Plasticity*, 2020, 128: 7-10.

Effect of Intercritical Tempering Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of a High Alloy Cast Steel

WU Zi-xiang¹, CHEN Xiang^{1,2}, LIU Yuan^{1,2}, LI Yan-xiang^{1,2}, ZHANG Hua-wei^{1,2}

(1. School of Materials, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Key Laboratory for Advanced Materials Processing, Ministry of Education, Beijing 100084, China)

Abstract:

The relationship between the microstructure of the high-alloy steel after intercritical tempering and the mechanical properties of the material was studied. Studies have shown that after intercritical tempering treatment, the stability of austenite is improved, and the as-cast ferrite and martensite equiaxed grains are transformed into mixed structure of elongated martensite and austenite. As the tempering temperature increases, the amount of reversed austenite first increases and then decreases, and the maximum volume fraction of reversed austenite of 14.3% is obtained after intercritical tempered at 650 °C. The toughness of the steel is obviously improved after the intercritical tempering treatment, and the tensile fracture is dominated by equiaxed dimples. After aging treatment, the volume fraction of reversed austenite increases to 23.7%, the tensile strength of high alloy cast steel reaches 1 046 MPa, the yield strength increases to 793 MPa, the elongation is 18.2% and the reduction of area is 27%. The mechanical properties are greatly improved.

Key words:

microstructure; intercritical tempering; retained austenite; aging treatment