

# 回火工艺对铸造马氏体不锈钢组织和性能的影响

狄崇祥<sup>1</sup>, 李克雷<sup>2</sup>, 荆 静<sup>2</sup>, 倪 钧<sup>1</sup>, 赵 平<sup>1</sup>, 于立岩<sup>1</sup>

(1. 青岛科技大学材料学院, 山东青岛 266042; 2. 山东晨钟机械股份有限公司, 山东淄博 256402)

**摘要:** 对铸造马氏体不锈钢 (MSS) 进行了退火和淬火处理, 然后在不同温度下进行回火处理。利用金相显微镜 (OM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 表征了不锈钢经不同处理后的显微组织, 借助能谱分析仪 (EDS)、硬度计检测了不锈钢的物相成分和力学性能。同时结合 JMatPro 模拟计算结果, 深入分析了组织演变过程与力学性能变化关系。结果表明: 随着回火温度升高, 板条状马氏体转变为隐针状回火马氏体, 第二相碳化物长大。针状马氏体结合紧密, 第二相钉扎晶界, 造成不锈钢硬度在一定范围内有所提升。

**关键词:** 马氏体不锈钢; 回火工艺; 硬度; 第二相碳化物

马氏体不锈钢是20世纪60年代发展起来的一种新型不锈钢, 具有较高的强度、硬度、良好的耐磨性、较高的导热系数和较低的热膨胀率, 广泛应用于轴承, 水轮机叶片和造纸制浆磨片等领域<sup>[1-3]</sup>。传统铸造工艺制备的MSS, 为获得较好的马氏体组织, 通常采用淬火+回火处理。淬火会造成组织应力集中、性能不均匀等情况。回火温度和保温时间, 对于马氏体细化和第二相的析出长大至关重要<sup>[4]</sup>, 在MSS铸件生产中尤为重要。高温回火条件下组织发生逆奥氏体化, 奥氏体体积分数增加, 导致材料强度和硬度降低<sup>[5-6]</sup>。研究表明在一定温度区间内回火, 不锈钢中的Cr、Mo和V等强碳化物元素在基体内聚集到一定程度发生转变, 形成新的碳化物, 此类碳化物硬度较高, 以高弥散度分布在基体中, 导致不锈钢硬度上升<sup>[7]</sup>。

目前, 使用在造纸制浆磨片上的MSS用量较大, 但科研投入不足, 尚未形成成熟的生产工艺, 其中回火工艺仍处在摸索阶段, 造成磨片使用寿命较短, 高端磨片市场被国外牢牢把控。由于此类材料大都应用在高端产品上, 国外技术保密严格, 因此对此类材料研究报道较少, 严重阻碍国内高端制浆装备的发展。根据对国外高质量磨片的研究分析, 磨片硬度性能是磨片使用寿命主要性能指标之一, 磨片的硬度范围在HRC35~45。由于显微组织决定力学性能, 热处理工艺对MSS组织相变和硬度变化息息相关, 所以研究回火工艺对MSS组织和力学性能的影响至关重要。因此, 本文以制浆磨片用MSS为材料, 研究不同回火工艺对其组织和性能的影响, 为制定此类材料的热处理工艺提供试验和理论数据。

## 1 试验材料与方法

本试验使用的材料为一造纸机械厂家生产的造纸制浆磨片, 是一种MSS材料。其制备工艺如下: 根据元素配比选择原材料, 原材料包含铬铁、废钢、回炉料等, 使用中频感应电炉 (型号: KGPS/2t) 熔炼, 覆膜砂砂型工艺铸造成形, 如图1a所示。采用电火花线切割机 (型号: DK7735) 将磨片切成20 mm × 20 mm × 100 mm的试块, 如图1b所示, 进行热处理试验。

热处理在实验室中进行, 使用高温马弗炉 (型号: ZH-12F) 最高温度可达1 200 °C, 温差 ± 1 °C。热处理工艺分为三步, 即退火-淬火-回火。1 050 °C高温退火2 h后炉中

### 作者简介:

狄崇祥 (1997-), 男, 硕士研究生, 主要从事马氏体不锈钢成型及其热处理工艺研究。E-mail: 867061448@qq.com

中图分类号: TG142.71

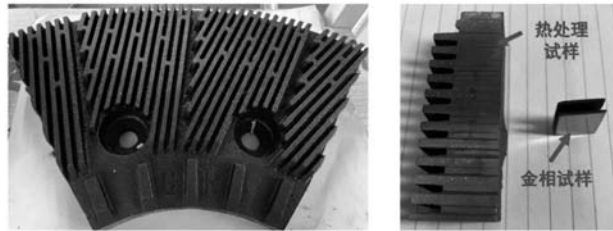
文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)12-1499-06

### 收稿日期:

2022-08-04 收到初稿,

2022-08-25 收到修订稿。



(a) 制浆磨片实物图 (b) 热处理试样和金相试样

图1 制浆磨片实物图, 热处理试样和金相试样

Fig. 1 Product photo of the pulping mill blade, heat treatment specimen and metallographic specimen

冷却至室温; 升温至1 050 °C保温2 h后, 采用浸没式油淬冷却到室温; 冷却后除去油污, 进行不同温度下的回火实验, 具体工艺如图2所示。

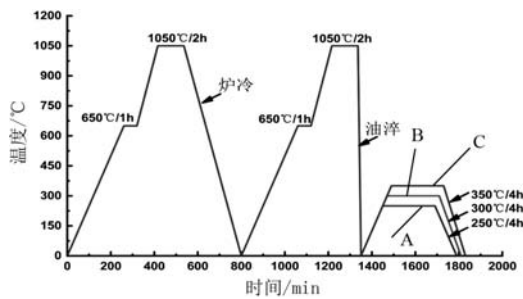


图2 不同回火温度下热处理工艺图

Fig. 2 Heat treatment process diagram at different tempering temperatures

使用意大利的火花直读光谱仪(型号: GNR S3 MiniLab 300)对磨片成分进行测定, 测定成分如表1所示。

表1 MSS化学成分  
Table 1 Chemical composition of MSS  $w_B/\%$

C	Cr	Si	Mo	Mn	V	Ni	Fe
0.5	17	0.67	0.44	0.84	0.09	1.11	余量

热处理完毕后, 使用金相磨抛机(型号: ZYP-2X)制备金相试样, 使用正置金相显微镜(型号: XTL-16)对不同回火温度下的金相试样予以表征; 用SEM(型号: JSM-7900F)对基体组织和第二相碳化物进行观察。使用EDS对不锈钢基体和第二项碳化物成分进行测定。不锈钢试样的硬度检测均使用触摸屏数显洛氏硬度计(型号: MHRS-150)。借助JMatPro软件计算不同温度下的物相组成及各物相中元素含量随温度的变化趋势。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 物相计算分析

根据MSS的元素组成使用JMatPro进行热力学计算如图3所示, 对0~1 600 °C温度区间内试验MSS组织中各相的含量进行了计算, 计算温度间隔10 °C。如图3所

示。由图可知, 在900~1 270 °C奥氏体体积分数较高, 最高达到99.98%, 在温度低于820 °C后奥氏体含量急剧降低, 同时铁素体含量急剧增加, 在750~800 °C温度区间内大量的 $\gamma$ -Fe与 $\alpha$ -Fe共存, 冷却至710 °C后不锈钢各相体积分数趋于稳定。因此热处理工艺中常采用淬火处理, 阻断奥氏体( $\gamma$ )向铁素体( $\alpha$ )转变来提高材料强度。

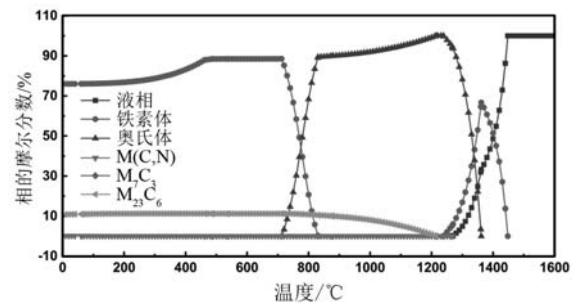


图3 根据不锈钢化学成分进行热力学计算

Fig. 3 Thermodynamic calculations based on the chemical composition of stainless steel

图4为试验MSS不同温度下物相组成, 随温度的升高, 有更多碳化物溶解到奥氏体晶格中, 使碳化物含量明显减少。碳化物第二相的析出可以起到增强MSS的耐磨性, 提高其使用稳定性和使用寿命。奥氏体化温度在1 050 °C时奥氏体含量为94.29%,  $M_{23}C_6$ 含量为5.67%,  $M(C, N)$ 含量为0.03%, 根据各相含量, 我们选用1 050 °C时进行油淬处理。

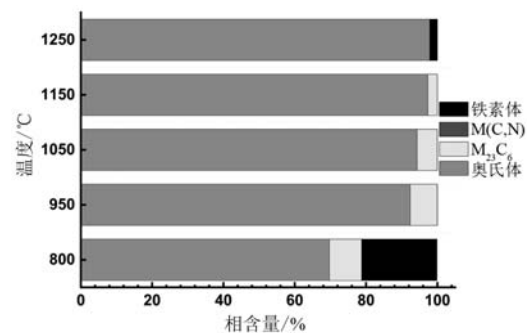
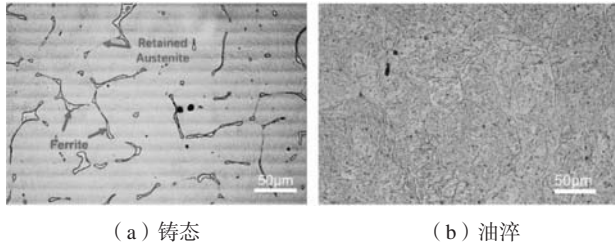


图4 计算不同温度下各物相组成

Fig. 4 Calculation of the composition of each phase at different temperatures

### 2.2 显微组织及性能

图5a为MSS铸态金相组织, 主要的组成为马氏体+铁素体+少量残余奥氏体+碳化物。其中铁素体主要沿奥氏体晶界分布, 呈网状状遍布整个材料, 分布较为广泛。图5b为1 050 °C油淬后金相组织, 图中铁素体含量明显减少。在同等倍数下的金相图片可观察到铸态组织较为粗大, 没有第二相碳化物析出。油淬后晶粒细化, 晶界处的铁素体基本上消失, 并在晶界出现少



(a) 铸态 (b) 油淬

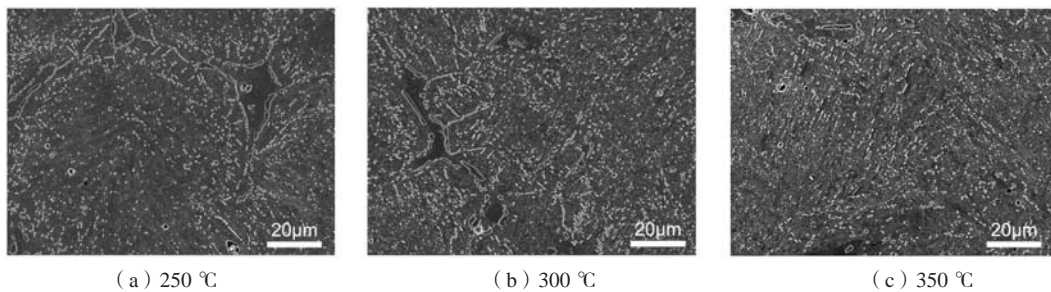
图5 MSS不同状态下的金相组织

Fig. 5 Metallograph of martensitic stainless steel in different states

量残余奥氏体。根据热力学计算(图3),升温过程中1 210 ℃时基体中碳化物和大量合金元素溶解在高温奥氏体内,奥氏体稳定性提高,促进不锈钢的高温奥氏体化过程。均匀的高温奥氏体组织热处理中对第二相析出碳化物弥散分布影响较大。图5a中析出碳化物沿着铁素体边界分布,油淬处理后图5b中铁素体减少,碳化物呈颗粒状均匀分布在不锈钢中。合适的淬火温度,使马氏体基体和碳化物等各相含量处在合适区间<sup>[8]</sup>。

图6为不同回火温度下的不锈钢金相显微组织图片。在低温回火时,组织中各相类型没有改变。观察三个温度梯度下的铁素体区域,在250 ℃下回火不锈钢组织经计算铁素体含量较350 ℃回火组织铁素体含量增加近3%。随着回火温度的升高,钢中碳化物含量增加,以颗粒状形貌沿回火马氏体板条呈链条状分布,碳化物的弥散分布效果较好;在350 ℃较250 ℃回火试样,碳化物含量增加0.012%;对比不同回火温度下的表征图片,随着回火温度的升高碳化物的弥散程度提升。

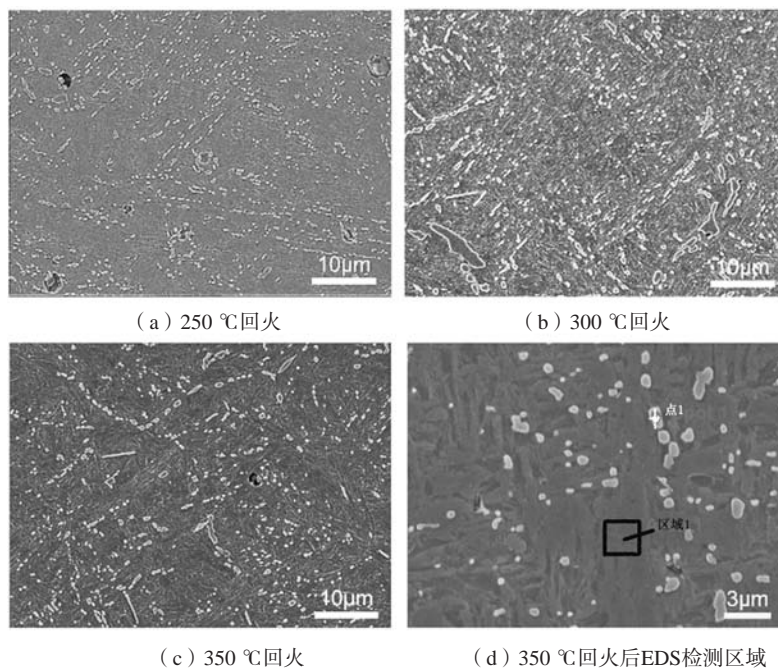
将MSS分别在250 ℃、300 ℃、350 ℃进行回火,保温时间4 h,升温速率150 ℃/h。该材料为马氏体不锈钢,其马氏体形貌决定材料性能,油淬后回火工艺对于马氏体形貌和碳化物含量有一定影响,本文回火温度较低对于碳化物尺寸影响可控制在一定范围内。图7a为250 ℃保温4 h的显微组织,马氏体呈现为粗大的板条状,碳化物细小颗粒状。图7b为300 ℃回火后的显微组织,其马氏体边界更加清晰且马氏体板条边缘处



(a) 250 ℃ (b) 300 ℃ (c) 350 ℃

图6 不同回火温度下铸造MSS的SEM图片

Fig. 6 Metallographic pictures of as-cast martensitic stainless steel at different tempering temperatures



(a) 250 ℃回火 (b) 300 ℃回火 (c) 350 ℃回火 (d) 350 ℃回火后EDS检测区域

图7 不同热处理工艺下的SEM图片

Fig. 7 SEM pictures under different heat treatment processes



出现针状特征。碳化物沿晶界析出，呈链状分布。残余奥氏体和板条状马氏体分解转变为回火马氏体和下贝氏体，两种组织交错分布，工况条件下具有较大宽度的贝氏体可打断组织磨损开裂途径，提高不锈钢综合性能。图7c为350℃回火后的显微组织，出现隐针状回火马氏体，其组织细小、结合紧密，同时碳化物在此温度下有长大现象，多晶体边界处此类情况尤为明显。作为钉扎晶界的物相，碳化物的长大对材料稳定性起到积极作用。

图7d中点1和方框内为EDS检测区域，表2为检测具体数据。白色点1主要由Cr、Fe和C三种元素组成，

表2 图7d中样品的EDS分析数据  
Table 2 EDS analysis data of sample in Fig. 7d

项目	原子分数/%										质量分数/%									
	C	Cr	Fe	Si	Mo	Co	Mn	Ni	O	V	C	Cr	Fe	Si	Mo	Co	Mn	Ni	O	V
点1	26.8	29.4	37.2	0.5	0.6	0.4	0.5	-	4.1	0.5	7.8	36.9	50.2	0.4	1.4	0.5	0.7	-	1.6	0.7
区域1	8.0	15.0	73.3	1.4	0.2	0.4	0.8	1.0	-	-	1.9	15.1	79.6	0.8	0.3	0.4	0.9	1.1	-	-

### 2.3 组织演变机理分析

奥氏体为面心立方结构，晶格间隙多，可以固溶更多C原子，且奥氏体点阵结构具备较多滑移系。在油淬急冷环境下，奥氏体转变为马氏体和残余奥氏体。晶体结构由面心立方转变为体心立方结构，析出多余的C和Nb、Co等游离态元素存在，组织中滑移面间距较大且面与面结合能低，晶格和固溶度的改变释放出游离态的原子，在滑移面内积聚，形核长大成第二相。图9a-b所示，两种元素随温度变化在奥氏体中的含量，在1241℃时，C和Cr含量均到达含量的峰值。图9c所示，Cr元素随着温度的降低在 $M_{23}C_6$ 中含量逐渐升高，在300℃以下元素含量趋于稳定，结合上述碳化物数量增加和检测数据，根据图9b模拟计算可以推测在250℃、300℃和350℃的回火工艺促进碳化物长大，但对碳化物整体影响较小。

在油淬条件下，温度变化快，在奥氏体晶粒内部来不及反应，温度已经降至 $M_s$ 点以下。因此滑移系边缘附近的晶格首先转变，在滑移面内生成碳化物起到钉扎晶界作用，同时碳化物长大会促使板条状马氏体晶体间隙增大起到分割马氏体基体的作用。残余奥氏体主要存在于滑移面之间，是在急冷条件下，晶格来不及转变或未完全转变的奥氏体晶体。奥氏体转变为马氏体与碳化物，体积增大，不锈钢体积膨胀，导致马氏体晶体大小不一。随着回火温度的升高，为晶格转变提供足够的自由能，C从残余奥氏体晶格中析出，促进碳化物的长大，同时细化了马氏体晶体。在多个晶体的交汇处碳化物聚集长大尤为明显。碳化物的钉扎晶界和隐针状马氏体的形成，使得晶体之间结合能

根据质量分数推测其碳化物为 $M_{23}C_6$ 型碳化物，且分子式为 $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 。区域1为选取的基体组织，其检测结果主要元素成分和直读光谱仪检测数据接近，侧面验证了推测结果的正确性。

硬度检测表明，油淬工艺使得层片状奥氏体转变为板条状马氏体提升MSS硬度，回火可一定程度上缓解组织内应力，一定程度上降低材料硬度，试验结果表明硬度下降HRC6。回火工艺后，生成回火马氏体，且碳化物含量增多钉扎晶界作用增强，部分残余奥氏体转变为回火马氏体提高硬度。试验结果表明，硬度性能提升了约HRC5。

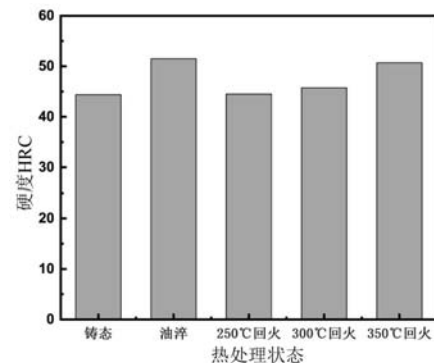


图8 MSS不同处理条件下的硬度性能变化

Fig. 8 Variation of hardness properties under different treatment conditions of martensitic stainless steel

增加，不锈钢硬度增加；由于回火温度的升高加具这一现象，因此最终表现为MSS随着回火温度升高宏观硬度增加。

图10为MSS在热处理过程中转变原理图，奥氏体组织为层片状结构，存在大量的位错滑移系，同时高温条件下奥氏体中溶解更多的奥氏体元素（如：Mn，Co）和Cr、C等元素，随着温度降低奥氏体中元素（Mn，Co，Cr，C）溶解度降低，元素析出并在结合能较低的位错滑移系内积聚。因此强碳化物元素聚集形成第二相，在位错面内长大，撕裂层片状奥氏体基体形成板条状马氏体。回火工艺给第二相碳化物创造了良好的长大条件，多晶体边界结合能较低，因此长大现象更为明显，同时板条状马氏体转变为隐针状回火马氏体。

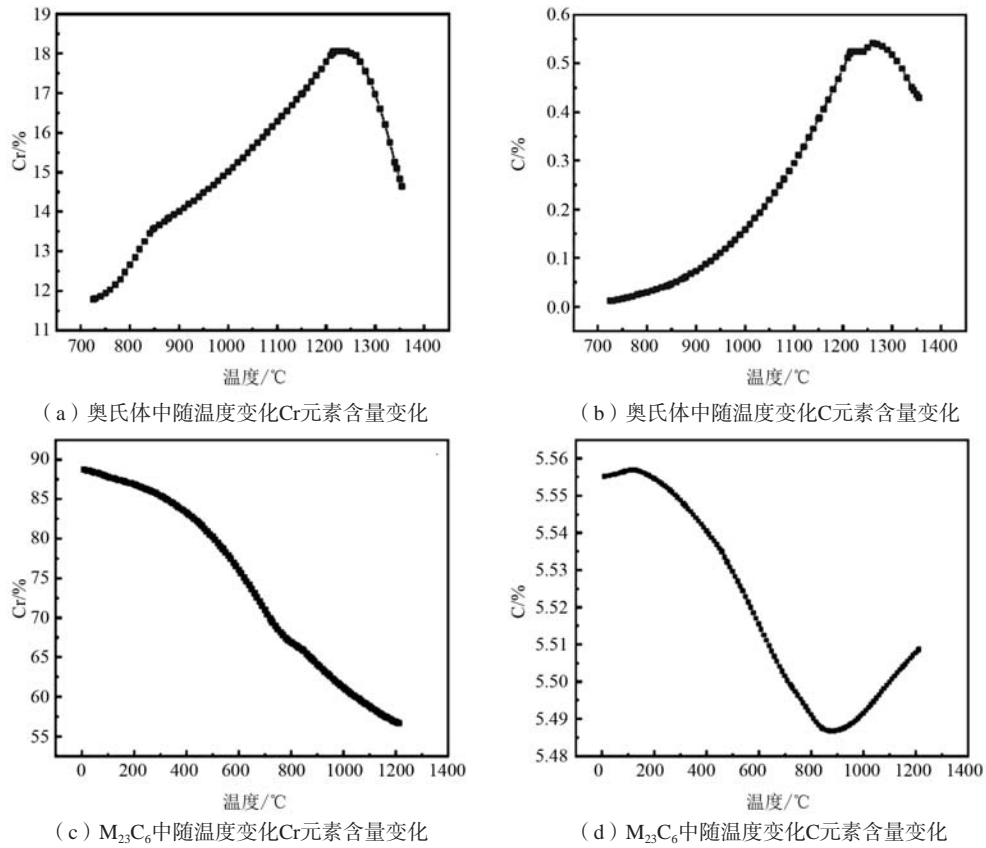


图9 JMatPro软件热力学计算

Fig. 9 Thermodynamic calculations with MatPro software

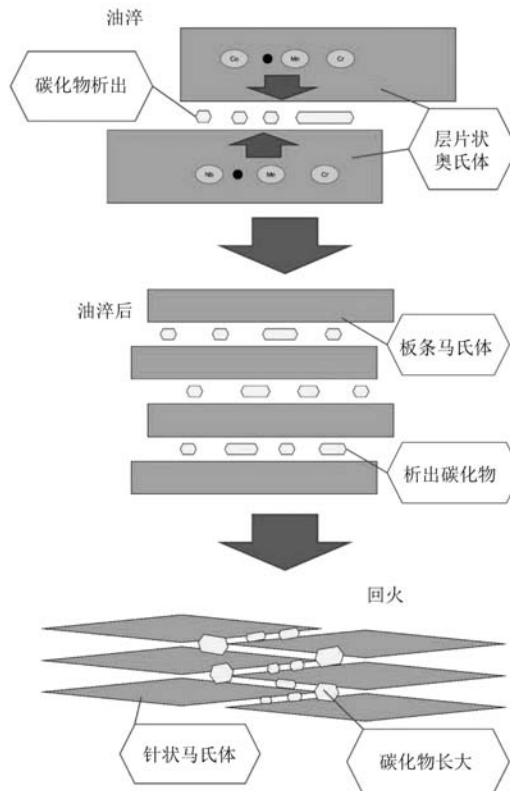


图10 MSS热处理组织演变原理图

Fig. 10 Microstructure evolution principle diagram of heat treatment of martensitic stainless steel

### 3 结论

(1) 随回火温度升高, 马氏体基体由板条状变为隐针状, 第二相碳化物逐渐长大, 在多晶界处尤其明显。隐针状马氏体和第二相碳化物钉扎晶界相互作用, 可一定程度上提高材料硬度。

(2) 进一步研究MSS在不同回火温度下的微观转

变机理, 探究不同回火温度下对材料组织性能的影响机理。

(3) MSS组织中碳化物类型主要为 $M_{23}C_6$ , 主要的存在形式为 $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 。随着回火温度的升高, 碳化物含量增加, 残余奥氏体和板条状马氏体转变为回火马氏体, 硬度性能提升约HRC5。

#### 参考文献:

- [1] JIN Y F, ZHANG T, ZANG Q Y, et al. Behavior of Nb influence on structure and properties of 30Cr13 cast martensitic stainless steel[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2019 (5): 462-471.
- [2] 胡凯, 武明雨, 李运刚. 马氏体不锈钢的研究进展 [J]. 铸造技术, 2015, 36 (10): 2394-2400.
- [3] 王国栋. 金属材料先进热处理装备、工艺和产品研发 [C]//第十一次全国热处理大会论文集. 2015.
- [4] 邓彪, 陈蓬, 王国栋. 回火温度对二次硬化马氏体不锈钢组织和性能的影响 [J]. 金属热处理, 2021 (9): 65-71.
- [5] BOJACK A, ZHAO L, MORRIS PF, et al. In situ thermo-magnetic investigation of the austenitic phase during tempering of a 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions, A. Physical Metallurgy and Materials Science, 2014: 5965-5967.
- [6] JDEA B, GAF C, ELM A, et al. Fundamentals of isothermal austenite reversion in a Ti-stabilized 12Cr-6Ni-2Mo super martensitic stainless steel: Thermodynamics versus experimental assessments [J]. Acta Materialia, 2019, 174: 246-259.
- [7] 黄少波, 盛洁, 袁甜, 等. 热处理工艺对7Cr17MoV马氏体不锈钢组织性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2015, 44 (24): 192-196.
- [8] 黄晓琳, 贺跃辉, 张乾坤, 等. 热处理工艺对18%Cr马氏体不锈钢组织与力学性能的影响 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2017, 22 (4): 503-509.

## Effect of Tempering Process on Microstructure and Properties of Cast Martensitic Stainless Steel

DI Chong-xiang<sup>1</sup>, LI Ke-lei<sup>2</sup>, JING Jing<sup>2</sup>, NI Jun<sup>1</sup>, ZHAO Ping<sup>1</sup>, YU Li-yan<sup>1</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China; 2. Shandong Chenzhong Machinery Co., Ltd., Zibo 256402, Shandong, China)

#### Abstract:

In this paper, the as-cast martensitic stainless steels (MSS) were annealed and quenched, and then tempered at different temperatures. The microstructure of stainless steel via different treatments was characterized by metallographic microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). The phase composition and mechanical properties of stainless steel were detected by energy dispersive analyzer (EDS) and hardness tester. Then, combined with the simulation results on JMatPro, the relationship between the evolution process of the microstructure and change of mechanical properties was deeply analyzed. The results show that: as the tempering temperature increases, the lath martensite transforms into acicular tempered martensite, and the second phase carbide grows. The acicular martensite is closely combined, and the second phase pinches the grain boundaries, resulting in an increase in the hardness of stainless steel within a certain range.

**Key words:** martensitic stainless steel; tempering process; hardness; second phase carbides