

原始铸态组织对 Cr13Ni4Mo 钢逆变奥氏体形成的影响

李克晴, 刘波池, 李青春, 赵 帅, 陈淑英

(辽宁工业大学材料科学与工程学院, 辽宁锦州 121001)

摘要: 采用扫描电子显微镜、X射线衍射分析仪、电子背散射衍射研究了原始铸态组织对 Cr13Ni4Mo 马氏体不锈钢回火过程中逆变奥氏体形成的影响。浇注厚度为 40 mm、60 mm、80 mm 的阶梯形铸件, 以获得凝固速度不同的原始等轴晶铸态组织, 经正火+二次回火处理后, 随铸件厚度的减小, 组织中逆变奥氏体的含量增加, Cr13Ni4Mo 钢的抗拉强度和伸长率均提高。采用定向凝固方法, 改变下拉速度为 1 $\mu\text{m/s}$ 、5 $\mu\text{m/s}$ 和 50 $\mu\text{m/s}$, 以获得原始柱状晶铸态组织, 结果发现随着下拉速度的提高, 定向生长的柱状晶细化, 逆变奥氏体的含量增多, Cr13Ni4Mo 钢的抗拉强度和强塑积增大。Cr13Ni4Mo 钢综合力学性能的提高源于细晶强化和逆变奥氏体 TRIP 效应的双重效果。

关键词: 低碳马氏体不锈钢; 逆变奥氏体; 原始铸态组织; 定向凝固

ZG0Cr13Ni4Mo 低碳马氏体不锈钢凭借其优良的抗腐蚀性、高强韧性和良好的焊接性能, 广泛应用于核电、水电、石油、机械等领域。Cr13Ni4Mo 钢的淬透性高, 在 AS 温度以上回火时马氏体转变成具有高热稳定性的块状或片状逆变奥氏体。逆变奥氏体可以在不降低强度的前提下提高材料的塑韧性^[1-7], 通过调控钢中逆变奥氏体的形貌与含量来提高其综合力学性能具有重要意义。

近年来, 研究人员更多地采用热处理工艺来调控逆变奥氏体的形貌与含量, 如调整回火温度^[8]、降低淬火温度^[9]、提高回火时升温速度^[10]、过冷处理^[11-12]等。还有部分研究者通过控制 N 的含量^[13]和合金元素^[1]增加逆变奥氏体的形核位置, 或通过促进 Ni 元素的扩散实现对逆变奥氏体形貌与含量的调控。关于原始组织对逆变奥氏体形成的影响, Yan 等人^[14]研究发现, 当 Fe-6.1Mn-1.47Si-0.12C 钢的原始组织为淬火马氏体时, 逆变奥氏体在原奥氏体晶粒内形核并长成晶体取向相同的针状形貌。而原始组织经冷轧预变形后, 再结晶过程为逆变奥氏体创造了更多形核位置, 导致逆变奥氏体的含量增多, 形态呈粒状 (平均直径约 344 nm)。

对于水电领域厚大型水轮机叶片, 由于铸件厚度不均, 原始铸态组织中含有晶粒尺寸大小不一的等轴晶和柱状晶。在相同的热处理工艺下, 不同的原始组织会导致逆变奥氏体的形成规律不同, 致使铸件厚薄不均部位的力学性能存在较大差异。为此, 本文研究原始铸态组织对 Cr13Ni4Mo 钢中逆变奥氏体形成的影响规律, 为优化厚大 Cr13Ni4Mo 钢件的热处理工艺奠定理论和试验基础。

1 试验方法

采用真空感应炉熔炼成分为 Cr13Ni4Mo 的钢液, 采用砂型铸造制备阶梯试样 (厚度分别为 40 mm、60 mm、80 mm), 获得具有不同尺寸等轴晶组织的试样。按照图 1 尺寸制作泡沫模具, 将粗细石英砂按 1:1 混合, 在 2 kg 石英砂中加入 200 mL 水玻璃、80 g 膨润土制作砂型, 对制作好的砂型进行烘干处理后, 涂抹涂料, 使砂型具有一定强度, 避免浇注时型砂掉落影响铸件质量。采用高真空定向凝固炉制备拥有

作者简介:

李克晴 (1998-), 男, 硕士生, 主要研究方向为低碳马氏体不锈钢、铝单晶。E-mail: 996071978@qq.com

中图分类号: TG142.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2023) 07-0800-05

收稿日期:

2022-11-14 收到初稿,
2023-01-09 收到修订稿。

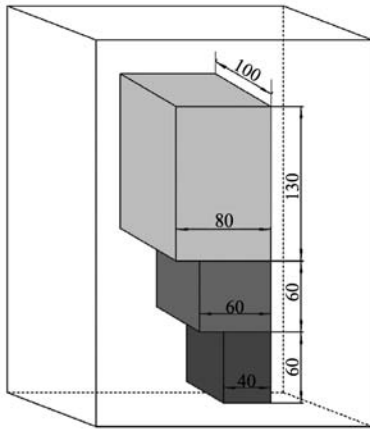


图1 阶梯试样尺寸示意图

Fig. 1 Schematic diagram of step sample size

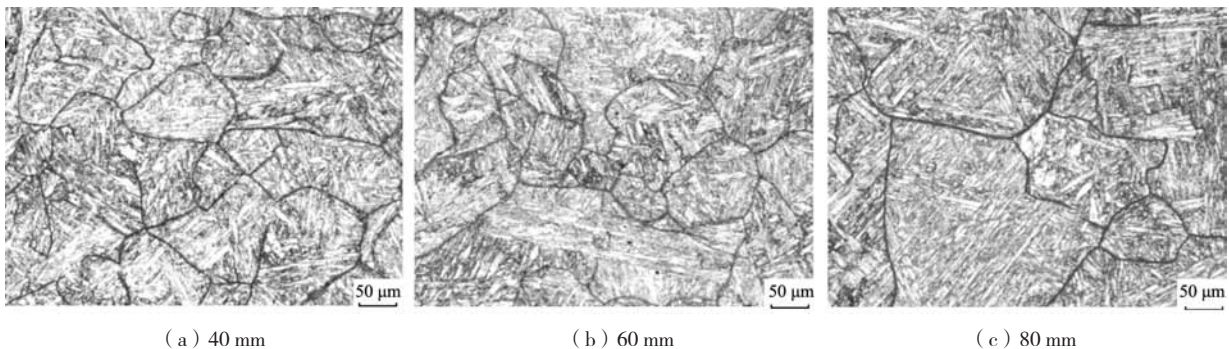
柱状晶铸态组织的Cr13Ni4Mo棒料。首先将原料加热到1 600 °C熔化, 装有钢液的坩埚分别以1 $\mu\text{m/s}$ 、5 $\mu\text{m/s}$ 、50 $\mu\text{m/s}$ 的速率下拉, 在镓铟合金冷却液中进行快速冷却, 熔体在下拉外力以及单向传热的作用下, 完成具有深过冷度的定向凝固, 获得尺寸为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ 的铸锭。将上述两种铸态试样进行如下热处理: 正火处理是在1 040 °C保温2 h后空冷, 加热到630 °C保温2 h后空冷, 完成一次回火, 再加热到590 °C保温2 h后空冷, 完成二次回火, 将上述热处理工艺简称T2处理。

将上述铸态试样经氯化铁水溶液侵蚀原始奥氏体晶界, 采用Axiovert 200 MAT型蔡司金相显微镜观察铸态组织晶粒大小。采用电子背散射衍射仪分析逆变奥氏体的形貌和形核位置, 试样经电解抛光, 其中电解液成分为70%酒精+20%高氯酸+10%丙三醇, 利用Channel 5软件收集和索引菊池带模式, 设置步长为0.1 μm , 工作电压为20 kV。采用型号为D/MAXPC-2500的X射线衍射仪进行物相分析, 电解抛光制样, 其中电解液为80%酒精+20%高氯酸, Cu-K α 辐射, 扫描范围为40~100°, 扫描速度4°/min; 采用电子万能试验机测试试样的力学性能, 拉伸试样参照GB/T 228.1—2010试验标准切样。

2 试验结果

2.1 原始等轴晶铸态组织对逆变奥氏体形成的影响

不同厚度阶梯试样的原始铸态组织如图2所示, 可以看出, 阶梯试样厚度为40 mm、60 mm、80 mm时, 铸态组织中原始等轴晶尺寸逐渐增大, 平均值分别为87.85 μm 、107.07 μm 和143.44 μm 。对阶梯型试样进行T2热处理, 厚度为20 mm、40 mm、60 mm的阶梯试样EBSD结果如图3所示, 图中红色区域为逆变奥氏体相, 黑色细线为马氏体板条界, 黑色粗线为原奥氏体晶界。从图中可以看出, 在马氏体板条内、马氏体板



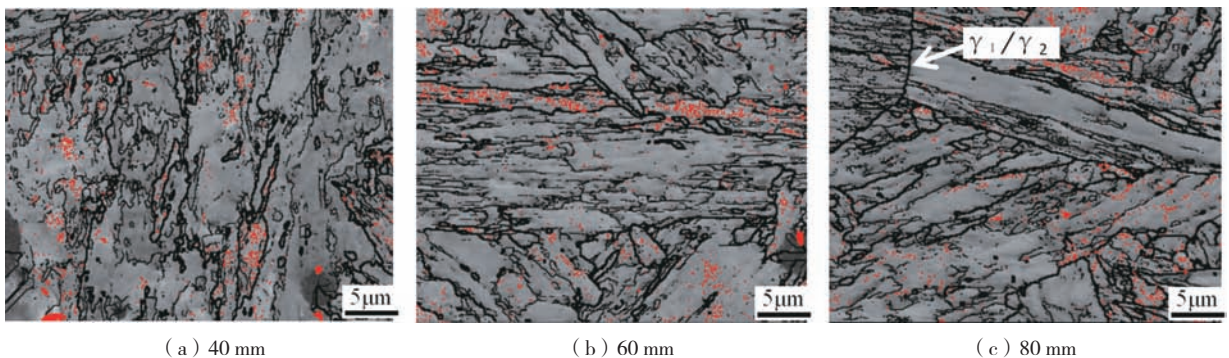
(a) 40 mm

(b) 60 mm

(c) 80 mm

图2 不同厚度试样的铸态组织

Fig. 2 Microstructure of as-cast samples with different thickness



(a) 40 mm

(b) 60 mm

(c) 80 mm

图3 回火处理后试样的EBSD特征图

Fig. 3 EBSD characteristic diagram of samples after tempering

条界和原奥氏体晶界均有逆变奥氏体形成,其中大量逆变奥氏体在马氏体板条内形核。图4的XRD测试结果表明,在相同热处理工艺下,随着试样厚度的增加,逆变奥氏体含量减少,当阶梯型试样厚度为40 mm,逆变奥氏体的含量最大。试样厚度增加,钢液的凝固速度降低,原始铸态组织中中等轴晶晶粒尺寸增大,淬火处理后马氏体板条束变粗变长,在马氏体板条束之间逆变奥氏体形核位置减少,因此,原始组织中粗大等

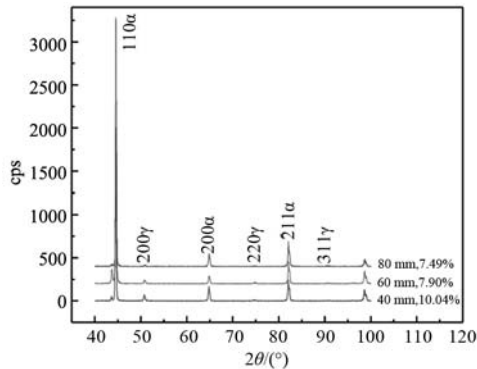


图4 回火处理后XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of the samples after tempering

轴晶不利于逆变奥氏体的形核。

2.2 原始柱状晶铸态组织对逆变奥氏体形成的影响

采用定向凝固的方法制备含有柱状晶的试样,通过改变下拉速度 $1\ \mu\text{m/s}$ 、 $5\ \mu\text{m/s}$ 和 $50\ \mu\text{m/s}$ 调整凝固速度,铸态组织如图5所示。可以看出,随下拉速度的增加,柱状晶与轴向的偏转角度逐渐减小,且相互平行排列的柱状晶宽度逐渐细化,下拉速度 $1\ \mu\text{m/s}$ 、 $5\ \mu\text{m/s}$ 和 $50\ \mu\text{m/s}$,偏转角度分别为 14.4° 、 6.9° 和 2.6° 。由于柱状晶生长方向与热流方向平行且相反,当下拉速度慢时,枝晶受横向导热影响,与轴向偏转角度增大;当下拉速度快时,枝晶受横向导热影响减小,与轴向偏转角度减小。

定向凝固试样经T2处理后,EBSD检测结果如图6所示。可以看出,在不同下拉速度下,逆变奥氏体均弥散分布在马氏体板条内、马氏体板条界或原奥氏体晶界。下拉速度较慢时(如 $1\ \mu\text{m/s}$),马氏体板条内部是逆变奥氏体的主要形核位置,下拉速度较快时(如 $50\ \mu\text{m/s}$),马氏体板条明显细化,有大量逆变奥氏体在马氏体板条界形核。XRD检测结果如图7所示,下拉

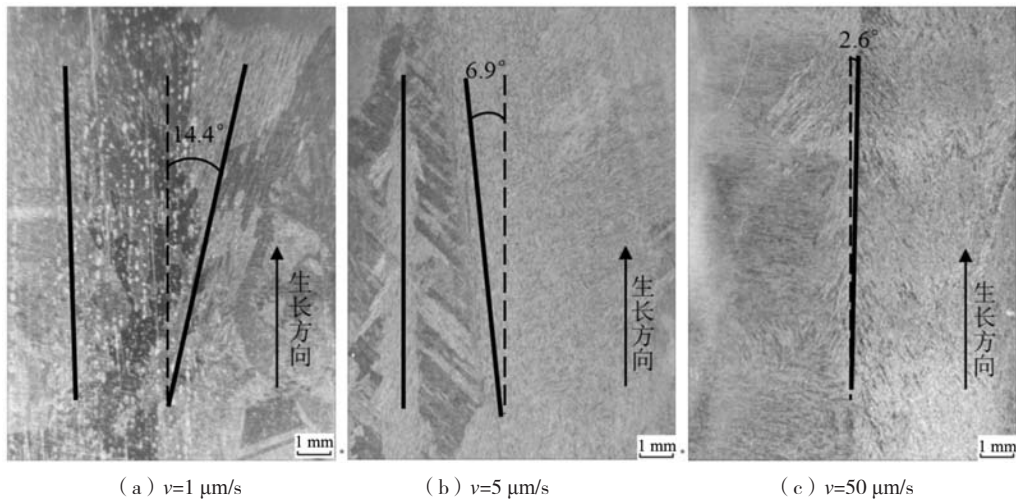


图5 不同下拉速度下的定向凝固组织

Fig. 5 Structure of directional solidification at different pull-down speed

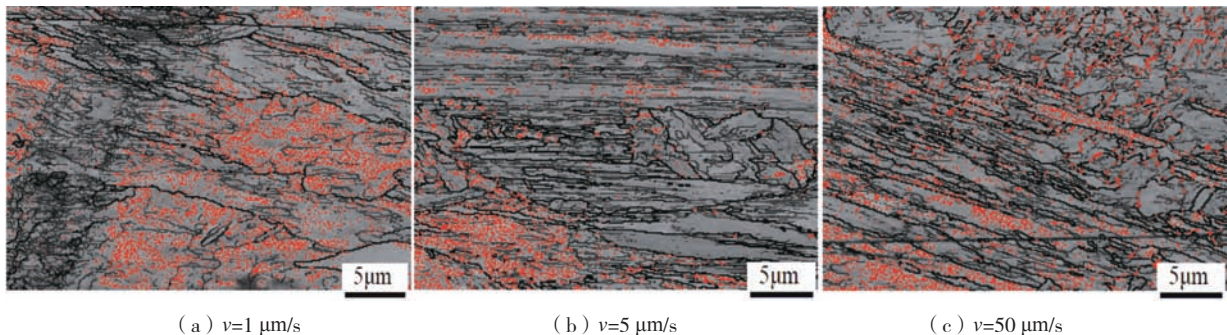


图6 不同下拉速度下试样的EBSD特征图

Fig. 6 EBSD characteristic diagram at different pull-down speed

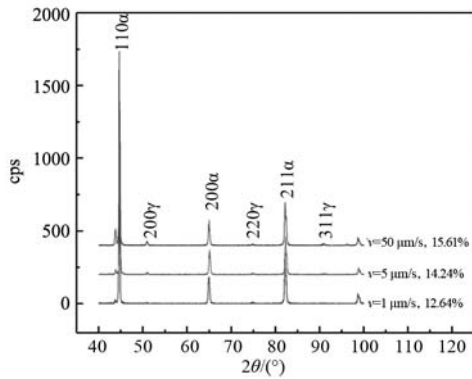


图7 XRD图谱
Fig. 7 XRD patterns

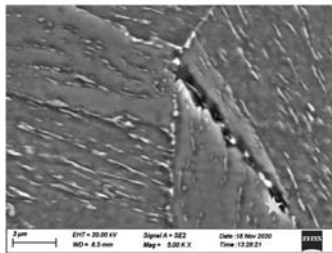


图8 不同位置合金元素含量
Fig. 8 Content of alloy elements in different positions

位置	wt/%			
	Fe	Cr	Ni	Mo
基体	82.70	12.92	4.08	0.30
马氏体板条间	79.46	13.23	6.81	0.51
奥氏体晶界	79.23	13.01	7.42	0.35

表1 具有不同铸态组织的试样的力学性能
Table 1 Mechanical properties of samples with different as-cast microstructure

试验条件	A逆含量/%	抗拉强度/MPa	伸长率/%	强塑积 / (GPa·%)	
阶梯试样 厚度/mm	40	10.04	935	20.8	19.4
	60	7.90	890	19.8	17.6
	80	7.49	885	19.6	17.3
下拉速度 /($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	1	12.64	858	23.22	19.9
	5	14.24	900	22.85	20.6
	50	15.61	975	21.68	21.1

40~80 mm范围时,随着铸件厚度的增加,钢液的凝固速度减慢,铸态等轴晶组织变得粗大,马氏体板条束增宽,逆变奥氏体的含量降低,热处理后试样的抗拉强度、硬度、伸长率和强塑积均降低。在拉伸变形的过程中,逆变奥氏体发生了马氏体相变,发生相变诱导塑性 (TRIP) 效应,导致材料的强度和塑性提高。当阶梯型试样厚度为40 mm时,原始等轴晶晶粒最细,逆变奥氏体的含量最多,受细晶强化和TRIP效应的共同作用,试样的抗拉强度、伸长率和强塑积最大,综合力学性能最佳。

与等轴晶原始组织相比,原始组织为柱状晶时,试样T2处理后伸长率均提高。由于定向凝固时柱状晶的生长方向与热流方向平行,横向晶界减少,如果沿

速度为1 $\mu\text{m}/\text{s}$ 、5 $\mu\text{m}/\text{s}$ 、50 $\mu\text{m}/\text{s}$ 时,逆变奥氏体的含量分别为12.64%、14.24%、15.61%。可见,随下拉速度的增加,逆变奥氏体的含量增加。

Leem等人^[15]研究发现,逆变奥氏体中存在Ni的富集。图8为不同位置Fe、Cr、Ni元素EDS点扫描结果。可以看出,原奥氏体晶界和马氏体板条界的Ni元素含量高于基体,说明Ni主要沿原始奥氏体晶界或马氏体板条界扩散而聚集,为逆变奥氏体的形成而创造条件。

2.3 Cr13Ni4Mo 钢的力学性能

表1为Cr13Ni4Mo钢不同原始铸态组织经T2处理后的力学性能。可以看出,当阶梯试样的厚度在

柱状晶方向拉伸,有利于材料伸长率的提高。随着下拉速度的增加,逆变奥氏体的含量逐渐增加。当下拉速度为50 $\mu\text{m}/\text{s}$ 时,逆变奥氏体含量达到最大值,此时试样的抗拉强度和强塑积增加,但是试样的伸长率略有降低。抗拉强度和强塑积的增加主要源于细晶强化作用,伸长率降低说明沿试样柱状晶方向拉伸时,逆变奥氏体的相变增塑效应并不明显,导致伸长率伸长率降低。

3 结论

(1) 厚度为80 mm、60 mm、40 mm的阶梯型铸件原始等轴晶铸态组织逐渐细化,经相同工艺正火+二次回火处理后,逆变奥氏体的含量逐渐增加,Cr13Ni4Mo钢的抗拉强度、伸长率和强塑积均提高。

(2) 下拉速度为1 $\mu\text{m}/\text{s}$ 、5 $\mu\text{m}/\text{s}$ 和50 $\mu\text{m}/\text{s}$ 的定向凝固原始柱状晶组织逐渐细化,经相同工艺正火+二次回火处理后,逆变奥氏体的含量逐渐增加,Cr13Ni4Mo钢的抗拉强度和强塑积均提高,伸长率略有下降。

(3) Cr13Ni4Mo钢的原始铸态组织为等轴晶时,经正火+二次回火处理后,细晶强化和逆变奥氏体TRIP效应促使该钢具有最佳综合力学性能。Cr13Ni4Mo钢的原始铸态组织为柱状晶时,经正火+二次回火处理后,该钢的综合力学性能主要受细晶强化影响。

参考文献:

- [1] 姜雯. 超级马氏体不锈钢组织性能及逆变奥氏体机制的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [2] BILMES P D, SOLARI M, LLORENTE C L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals [J]. *Materials Characterization*, 2001, 46 (4) : 285-296.
- [3] PARK E S, YOO D K, SUNG J H, et al. Formation of reversed austenite during tempering of 14Cr-7Ni-0.3Nb-0.7Mo-0.03C super martensitic stainless steel [J]. *Metals and Materials International*, 2004, 10 (6) : 521-525.
- [4] MAN C, DONG C F, KONG D C, et al. Beneficial effect of reversed austenite on the intergranular corrosion resistance of martensitic stainless steel [J]. *Corrosion Science*, 2019 (151) : 108-121.
- [5] LEI X W, FENG Y R, ZHANG J X, et al. Macdonald D. Impact of reversed austenite on the pitting corrosion behavior of super 13Cr martensitic stainless steel [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191 (10) : 640-650.
- [6] FAN Y H, ZHANG B, YI H L, et al. The role of reversed austenite in hydrogen embrittlement fracture of S41500 martensitic stainless steel [J]. *Acta Materialia*, 2017, 139 (15) : 188-195.
- [7] SILVA A K, INDEN G, KUMAR A, et al. Competition between formation of carbides and reversed austenite during tempering of a medium-manganese steel studied by thermodynamic-kinetic simulations and atom probe tomography [J]. *Acta Materialia*, 2018, 147 (1) : 165-175.
- [8] SONG Y Y, LI X Y, RONG L J, 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) : 4075-4079.
- [9] YANG Y H, CAI Q W, TANG D, et al. Precipitation and stability of reversed austenite in 9Ni steel [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2010, 17 (5) : 587-595.
- [10] HAN J, LEE Y K. The effects of the heating rate on the reverse transformation mechanism and the phase stability of reversed austenite in medium Mn steels [J]. *Acta Mater*, 2014 (67) : 354-361.
- [11] ZHENG S Q, JIANG W, BAI X, et al. Effect of deep cryogenic treatment on formation of reversed austenite in super martensitic stainless steel [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2015, 22 (5) : 451-456.
- [12] GU K X, WANG J J, ZHANG H, et al. Effect of minimum temperature on the mechanical properties and reversed austenite content of 9%Ni steel subjected to cryogenic treatment [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47 (11) : 3277-3283.
- [13] 马小平. 0Cr (13~16) Ni (4, 5) Mo (1, 2) 系超级马氏体不锈钢微合金化理论与技术研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
- [14] YAN S, LIU X H, LIANG T S, et al. The effects of the initial microstructure on microstructural evolution, mechanical properties and reversed austenite stability of intercritically annealed Fe-6.1Mn-1.5Si-0.12C steel [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2018 (712) : 332-340.
- [15] LEEM D S, LEE Y D, JUN J H, 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) : 767-772.

Effect of Original As-Cast Microstructure on Reverse Austenite Formation of Cr13Ni4Mo Steel

LI Ke-qing, LIU Bo-chi, LI Qing-chun, ZHAO Shuai, CHEN Shu-ying

(School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, Liaoning, China)

Abstract:

Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction analyzer (XRD) and electron backscattering diffraction (EBSD) were used to investigate the effect of the original as-cast structure on the formation of reverse austenite during tempering of Cr13Ni4Mo martensitic stainless steel. The stepped castings with the thickness of 40 mm, 60 mm and 80 mm were poured to obtain the original equiaxed crystal structure with different solidification rates. After normalizing and twice tempering treatment, the reverse austenite content in the structure increased with the decrease of the casting thickness, and the tensile strength and elongation of Cr13Ni4Mo steel increased. By the method of directional solidification, the original columnar crystal was obtained by changing the pull-down velocity to 1 $\mu\text{m/s}$, 5 $\mu\text{m/s}$ and 50 $\mu\text{m/s}$. The results showed that with the increase of pull-down velocity, the columnar crystal was refined, the reverse austenite content increased, and the tensile strength and strong plastic deformation of Cr13Ni4Mo steel increased. The improvement of mechanical properties of Cr13Ni4Mo steel was due to the double effect of fine grain strengthening and reverse austenite TRIP effect.

Key words:

low-carbon martensitic stainless steel; reverse austenite; original as-cast organization; directional solidification