

稀土低合金贝氏体耐磨铸钢回火过程中的组织演变

计云萍^{1,2}, 任慧平^{1,2}, 侯敬超³, 宋艳青¹, 刘新华^{1,2}

(1. 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

(2. 内蒙古自治区白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

(3. 河北钢铁集团舞阳钢铁有限责任公司, 河南 舞钢 462500)

摘要: 针对添加镧铈混合稀土的 20MnCrNi2Mo 低合金贝氏体耐磨铸钢, 将其铸态组织分别加热到 200~650 °C 并保温 1 h 进行回火处理, 采用扫描电镜和透射电镜观察回火过程中的显微组织, 采用物理化学相分析方法对析出相进行定性与定量分析, 采用 X 射线衍射仪对不同温度回火组织中残留奥氏体量进行定量测定, 分析回火过程中的组织演变。结果表明, 实验钢的铸态组织为粒状贝氏体, 回火过程中析出的平衡相碳化物为合金渗碳体, 且其中有微量稀土固溶; 500 °C 回火时未观察到明显的回复现象, 650 °C 回火时有亚晶形成, 发生明显的回复; 200 °C 回火时 M/A 岛基本未发生分解, 随回火温度的升高, M/A 岛逐渐发生分解, 到 450 °C 回火时, M/A 岛大量分解。

关键词: 镧铈混合稀土; 粒状贝氏体; 回火; 析出; M/A 岛

中图分类号: TG142.72

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)04-1261-05

低合金耐磨铸钢合金元素含量较低 (<5%), 主要合金元素是 Mn、Si、Cr、Ni、Mo 等, 采用多元复合合金化并通过优化热处理工艺, 可实现高硬度、高韧性的合理匹配, 是一类很有发展前途和应用前景的耐磨材料^[1-4], 近年来, 稀土在低合金耐磨铸钢中的应用也备受重视^[5]。以贝氏体为主要显微组织的多元低合金耐磨铸钢是我国近年来试验研究的一个方向, 保证质量稳定性和均匀性, 是当前研究和生产控制的重点^[6]。回火处理是提高贝氏体钢综合力学性能的重要手段^[7], 贝氏体的回火转变包括碳原子从过饱和铁素体向残留奥氏体转移、贝氏体铁素体中碳化物析出、贝氏体条的合并与回复再结晶以及残留奥氏体或 M/A (马氏体/奥氏体) 岛的分解等^[8,9], 但不同成分的贝氏体组织, 回火转变过程也不尽相同, 特别是添加稀土的贝氏体钢的回火转变过程尚需要深入研究。

本研究对添加镧铈混合稀土的 20MnCrNi2Mo 低合金贝氏体耐磨铸钢经 200~650 °C 各自保温 1 h 回火过程中的组织演变进行研究, 不仅能够丰富贝氏体的回火转变理论, 为添加稀土的贝氏体钢回火工艺的制定提供实验依据, 而且能够为丰富稀土在钢中作用机理的理论体系提供一定的实验数据。

1 实验

实验材料为添加镧铈混合稀土的 20MnCrNi2Mo 低合金贝氏体耐磨铸钢, 其化学成分 (质量分数, %) 为: 0.20 C, 0.52 Si, 1.04 Mn, <0.01 P, 0.002 S, 1.04 Cr, 1.89 Ni, 0.51 Mo, 0.010 RE (La、Ce 总量)。采用非水溶液电解液通过实行低温电解, 快速将铸态试样中的稀土夹杂物分离滤去, 采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定电解液中溶解的稀土含量, 即为稀土的固溶量。将 4 mm 厚的铸态组织试样在 200~650 °C 的温度范围内分别保温 1 h 进行回火处理, 采用 QUANTA400 环境扫描电镜和 JEM-2100F 透射电镜及其配备的能谱仪对不同温度回火时的显微组织进行观察; 通过电解萃取的方法提取回火过程中析出的碳化物, 采用 X 射线衍射的方法对其进行结构分析, 将提取的碳化物溶样、定容后, 采用 ICP-AES 测定其中各合金元素的含量; 采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪对试样经不同温度回火后组织中的残留奥氏体量进行定量测定, 实验参数为铜靶、电压 40 kV、电流 40 mA、步宽 0.02°、速度 0.5°/min, 选择奥氏体 {111}、{200} 面和铁素体 {110} 面衍射峰的积分强度, 用直接比较法计算残留奥氏体的体积分数; 深入分析 20MnCrNi2Mo 低合金贝氏体耐磨铸钢回火过程中的组织演变。

2 结果与分析

收稿日期: 2017-04-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51261018)

作者简介: 计云萍, 女, 1972 年生, 博士, 教授, 内蒙古科技大学材料科学与冶金学院, 内蒙古 包头 014010, E-mail: jiyunpingpp@163.com

2.1 不同温度回火时的组织观察与分析

图 1 是添加稀土的 20MnCrNi2Mo 低合金贝氏体耐磨铸钢的铸态 SEM 组织, 可见, 形状各异的岛状物分布于贝氏体铁素体基体上, 为粒状贝氏体组织。

图 2 是实验钢铸态组织经 200 °C 保温 1 h 回火后的显微组织, 其中图 2a 是 SEM 照片。可见, 经 200 °C 保温 1 h 回火后显微组织形貌相比铸态组织形貌没有明显变化; 图 2b 是 TEM 照片, 可以看出, 贝氏体条中存在高密度位错。此外, TEM 观察未发现 200 °C 回火时有碳化物析出, 但因贝氏体铁素体中碳含量是过饱和的^[10], 因此, 回火温度升高将会析出 θ -渗碳体。

图 3 为实验钢经 300 和 400 °C 各自保温 1 h 回火的 SEM 组织。从图 3a 可见, 经 300 °C 回火, 贝氏体铁素体基体已经变得不平整, 并可以观察到 M/A 岛已经发生分解; 从图 3b 可见, 当回火温度升高到 400 °C

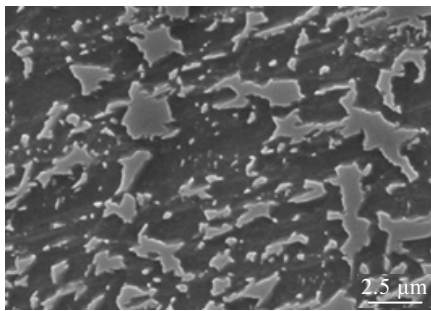


图 1 实验钢铸态 SEM 组织

Fig.1 SEM microstructure of the tested steel as cast

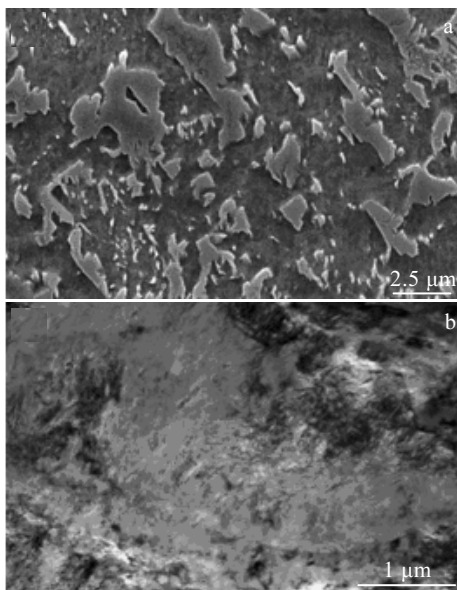


图 2 实验钢 200 °C 回火的显微组织

Fig.2 SEM (a) and TEM (b) images of the tested steel after tempering at 200 °C

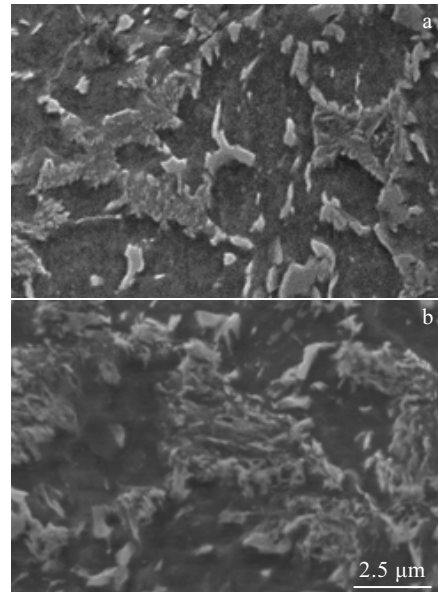


图 3 实验钢 300 与 400 °C 回火的 SEM 组织

Fig.3 SEM microstructures of the tested steel after tempering at 300 °C (a) and 400 °C (b)

时, M/A 岛已经大量分解, 岛状组织形貌已经改变, 其边缘变得更加紊乱。

图 4 是实验钢经 500 °C 保温 1 h 回火的 TEM 照片及析出相的能谱图。从 4a 可以看出, 贝氏体铁素体条中存在条片状或颗粒状的碳化物。图 4b 是图 4a 中颗粒 1 的能谱图, 结合能谱分析, 认为该碳化物可能为合金渗碳体, 其中的稀土原子则可能是由于碳化物析出的位置处原来就存在稀土原子。从图 4c 可以看出, 在位错线上有碳化物析出, 同时可以观察到, 500 °C 回火时仍有较高密度的位错存在。从图 4d 可以看出, 500 °C 回火时未发现贝氏体铁素体条有明显的合并现象。

图 5 是实验钢经 650 °C 保温 1 h 回火的 TEM 照片及析出相的能谱图, 其中, 图 5a 是析出相的 TEM 照片, 图 5b 是图 5a 中颗粒 1 的能谱图。可见, 在位错及界面处存在碳化物颗粒, 能谱分析表明碳化物中含有合金元素及稀土原子, 且 650 °C 回火时碳化物颗粒尺寸变大。图 5c 是观察到的位错迁移形成的位错墙及亚晶块, 表明 650 °C 回火时已经发生明显的回复现象。图 5d 是位错墙的进一步放大, 可见清晰的位错网络。分析认为, 由于贝氏体铁素体中过饱和的碳原子容易偏聚于位错处, 从而会增大其稳定性^[11], 只有在很高温度回火时才会使碳化物大量析出, 而贝氏体铁素体内碳化物的大量析出会使得固溶碳的含量大大减少, 位错密度也才会大大降低, α 相才可能发生再结

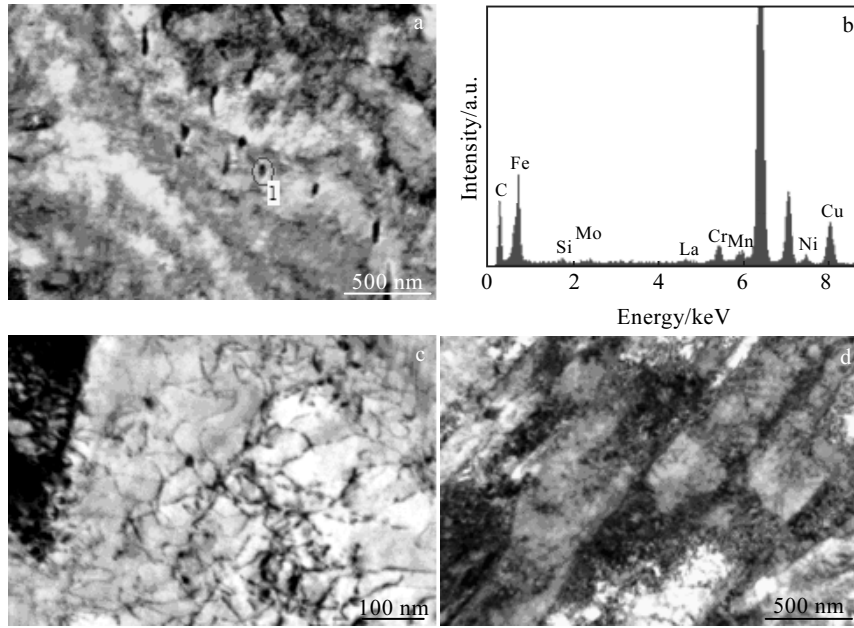


图 4 实验钢 500 °C 回火的 TEM 像及颗粒 1 的 EDS 谱

Fig.4 TEM images (a, c, d) of the tested steel after tempering at 500 °C and EDS spectrum (b) of the particle 1 in Fig.4a

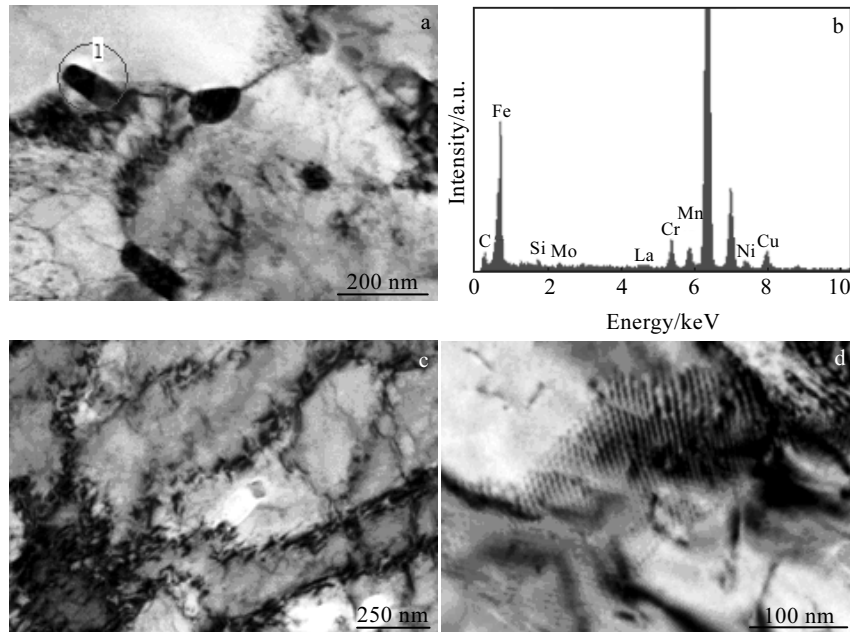


图 5 实验钢 650 °C 回火的 TEM 像及颗粒 1 的 EDS 谱

Fig.5 TEM images (a, c, d) of the tested steel after tempering at 650 °C and EDS spectrum (b) of the particle 1 in Fig.5a

晶。另外，因 20MnCrNi2Mo 低合金贝氏体耐磨铸钢采用多元复合合金化，合金元素及稀土元素的综合作用将推迟回火过程中 α 相的回复和再结晶过程。因此，在 650 °C 回火时才观察到明显的回复现象。

2.2 回火过程碳化物析出的定量分析

将实验钢经 650 °C 保温 1 h 回火的试样通过电解

萃取碳化物析出相，采用 XRD 进行结构分析，结果如图 6 所示，可见，碳化物的类型为正交晶系的 M_3C ，测定结果表明，其点阵常数为 $a=0.4523\sim 0.4530$ nm， $b=0.5088\sim 0.5180$ nm， $c=0.6743\sim 0.6772$ nm。因此，650 °C 回火时的观察到的碳化物析出相为合金渗碳体。

定量分析结果表明，经 650 °C 回火析出的合金渗

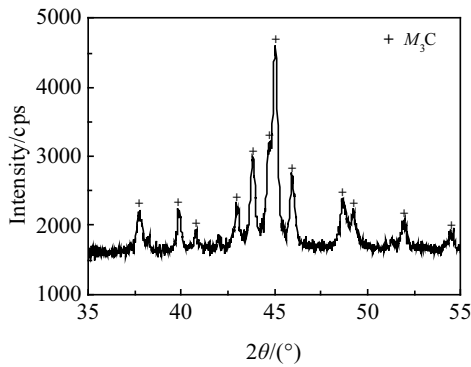


图 6 实验钢 650 °C 回火时析出相的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of the precipitate phases from the tested steel after tempering at 650 °C

碳体中各合金元素的含量(质量分数, %)为: 0.131 Mn, 0.314 Cr, 0.011 Ni, 0.108 Mo, 0.0011 RE (La、Ce 总量)。可见, 实验钢在 200~650 °C 的回火过程中, 当 θ -渗碳体析出之后, 随回火温度的继续升高, 当合金元素具备扩散能力之后, 将发生合金元素向渗碳体的扩散富集过程, 例如, 温度高于 450 °C, Cr 在 θ -渗碳体中会大量富集^[12], 最终形成的平衡相碳化物为合金渗碳体, 且合金渗碳体中有微量稀土固溶。经测定, 实验钢铸态组织(粒状贝氏体)中钼和铈的固溶量分别为 3.5×10^{-6} 和 5.5×10^{-6} ; 在 650 °C 回火时析出的合金渗碳体中稀土的含量为 0.0011% RE (即 11×10^{-6}), 与铸态组织中稀土的固溶量基本一致; 表明在 650 °C 回火时钢中固溶的微量稀土原子重新分配而溶入到合金渗碳体中。另外, 郭峰和林勤的研究也表明^[13], 稀土钼能够在渗碳体中以代位铁原子的形式固溶存在而形成合金渗碳体。

2.3 回火过程中残留奥氏体量的定量分析

将实验钢经 200~500 °C 不同温度各自保温 1 h 回火的试样进行 XRD 分析, 结果如图 7a 所示, 可以看出, 经 200、250、300、350、400 °C 各自保温 1 h 回火时均能够检测到残留奥氏体的衍射峰, 随着回火温度的升高, 衍射峰的强度逐渐降低, 到 450 °C 回火时, 残留奥氏体的衍射峰已无法检测到。图 7b 是根据图 7a 的 XRD 图谱采用直接比较法计算得到的残留奥氏体量随回火温度变化的曲线, 可见, 随着回火温度的升高, 组织中残留奥氏体的量逐渐减少, 表明回火过程中发生 M/A 的分解, 残留奥氏体发生相应转变; 400 °C 回火时, 残留奥氏体量显著减少, 表明 M/A 已大量分解, 这一结果进一步验证了图 3 的观察结果。

从 20MnCrNi2Mo 低合金贝氏体耐磨铸钢的 CCT 曲线^[14]可以看出, 实验钢的贝氏体相变区向右延伸的范围较宽, 另外, M/A 岛中的残留奥氏体是富碳、富

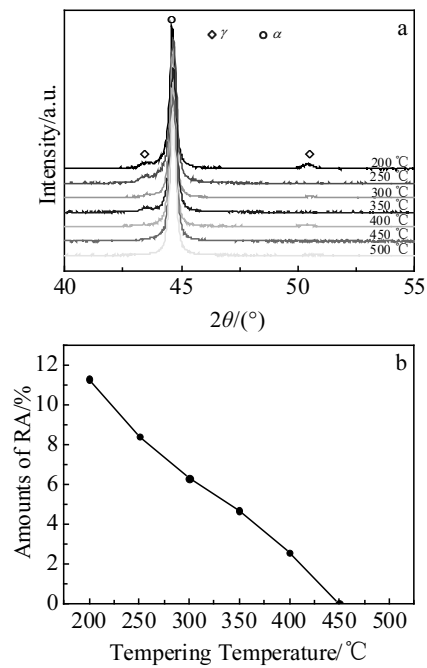


图 7 实验钢经不同温度回火后的 XRD 图谱及残留奥氏体量随回火温度变化的曲线

Fig.7 XRD patterns of the tested steel after tempering at different temperatures (a) and relationship between volume fractions of retained austenite and corresponding tempering temperature (b)

合金元素的, 其 M_s 点会更低, 因此, 回火过程中碳原子可能通过扩散作用从 M/A 岛中析出, 形成渗碳体。而回火过程中碳原子的扩散速度将显著影响粒状贝氏体中 M/A 岛的分解过程, Cr、Mo 是碳化物形成元素会阻碍碳原子的扩散, 研究认为 La、Ce 稀土原子易于偏聚于晶界等晶体缺陷处^[15,16], 也将阻碍碳原子的扩散。

3 结 论

1) 添加钼铈混合稀土的 20MnCrNi2Mo 低合金贝氏体耐磨铸钢铸态组织为粒状贝氏体, 在 200~650 °C 保温 1 h 回火的过程中, 发生碳化物的析出、 α 相的回复及 M/A 岛的分解。

2) 在 200~650 °C 保温 1 h 回火过程中, 当 θ -渗碳体析出之后, 随回火温度的升高, 合金元素向 θ -Fe₃C 扩散富集形成平衡相碳化物合金渗碳体, 且合金渗碳体中有微量稀土固溶。

3) 在 500 °C 回火时仍有高密度的位错存在, 未观察到明显的回复现象, 650 °C 回火时观察到亚晶形成, 发生明显的回复。

4) 在 200 °C 回火时 M/A 岛基本未发生分解, 随回火温度的升高, M/A 岛逐渐发生分解, 到 450 °C 回火时, M/A 岛大量分解, 残留奥氏体发生转变, 已检

测不到残留奥氏体的衍射峰。

参考文献 References

- [1] Liu Chunming(刘春明), Miao Jun(苗隽), Wang Lijun(王立军). *Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报)[J], 2014, 13(2): 92
- [2] Li Yongtang(李永堂), Fu Jianhua(付建华), Lei Bufang(雷步芳) et al. *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2013, 49(12): 72
- [3] Jiang Zhiqiang, Du Jianming, Feng Xilan. *Journal of Iron and Steel Research*[J], 2006, 13(1): 57
- [4] Liu Tengshi(刘腾轼), Gu Xingheng(顾星恒), Yang Getao(杨戈涛). *Shanghai Metals*(上海金属)[J], 2014, 36 (6): 24
- [5] Peng Hongwei(彭宏伟), Gong Chenglong(龚乘龙), Zhao Lei(赵磊) et al. *Metal Materials and Metallurgy Engineering*(金属材料与冶金工程)[J], 2010, 38(6): 3
- [6] Duan Baiqiang(段百强). *Technology Innovation and Application* (科技创新与应用)[J], 2014(28): 137
- [7] Wan Decheng(万德成), Cai Qingwu(蔡庆伍), Yu Wei(余伟) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2013, 34(5): 143
- [8] Gao Guhui(高古辉), Zhang Han(张寒), Bai Bingzhe(白秉哲). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(5): 513
- [9] Wang Hongbin(汪宏斌), Xue Chang(薛厂), Peng Jinming(彭金明) et al. *Journal of Shanghai Jiaotong University*(上海交通大学学报)[J], 2010, 44(5): 635
- [10] Liu Zongchang(刘宗昌), Ren Huiping(任慧平). *Bainite and Bainite Transformation*(贝氏体与贝氏体相变)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 64
- [11] Kalish D, Cohen M. *Materials Science and Engineering*[J], 1970, 6(3): 156
- [12] Liu Zongchang(刘宗昌), Ren Huiping(任慧平), Ji Yunping(计云萍). *New Theory of Solid-state Phase Transformation* (固态相变原理新论)[M]. Beijing: Science Press, 2015: 343
- [13] Guo Feng(郭锋), Lin Qin(林勤). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2006, 24(S1): 501
- [14] Ji Yunping(计云萍), Liu Xinhua(刘新华), Liu Zongchang(刘宗昌) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2014, 35(11): 28
- [15] Lin Qin, Ye Wen, Du Yuansheng et al. *Chinese Journal of Materials Science and Technology*[J], 1990, 6: 415
- [16] Wang Haiyan(王海燕), Gao Xueyun(高雪云), Ren Huiping(任慧平) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2739

Microstructure Evolution of Low-Alloy Bainite Wear-resistant Cast Steel with Rare Earth in Tempering Process

Ji Yunping^{1,2}, Ren Huiping^{1,2}, Hou Jingchao³, Song Yanqing¹, Liu Xinhua^{1,2}

(1. Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(2. Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Baotou 014010, China)

(3. Wuyang Iron and Steel Co. Ltd. of Hebei Iron and Steel Group, Wugang 462500, China)

Abstract: The cast samples of low-alloy bainite wear-resistant cast steel 20MnCrNi2Mo with lanthanum-cerium mischmetal were tempered at 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 and 650 °C for 1 h. The microstructure was observed by QUANTA-400 environmental scanning electron microscope and JEM-2100 transmission electron microscope, the precipitation was qualitatively and quantitatively analyzed by physicochemical phase analysis, and the retained austenite after different temperature tempering was measured quantitatively by D8 ADVANCE X-ray diffractometer. The microstructure evolution during the tempering was investigated. The results show that the microstructure of the tested steel as cast is granular bainite. The precipitated equilibrium-phase carbide during the tempering is alloying cementite with a trace amount of solid-solution rare earth. The recovery is not been found during tempering at 500 °C. The subgrains become distinct and the recovery is observed clearly during tempering at 650 °C. The M/A islands do not decompose when tempered at 200 °C; however, with the increase of the tempering temperature, the M/A islands gradually decompose, and the amount of the M/A islands decreases so obviously that it cannot be detected when the tempering temperature is up to 450 °C.

Key words: lanthanum-cerium mischmetal; granular bainite; tempering; precipitation; M/A island

Corresponding author: Ji Yunping, Ph. D., Professor, School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, Tel: 0086-472-5951572, E-mail: jiyunpingpp@163.com