含钒高锰铸钢的凝固组织

沢本章　大城桂作等

(一)　绪　言

高锰铸钢在使用过程中奥氏体组织产生加工硬化，韧性也很高，被广泛用作耐冲击磨损材料。而在不能使材料产生加工硬化的磨料磨损中，白口铸铁系材料性能比高锰铸钢的耐磨性好，但这两种材料的机械性能差异很大。为了应付磨损条件多变的实际情况，希望研制出具有以上两种材料特性的新材料。在钢中加入百分之几的V，不仅会强化基体，而且能产生高硬度粒状VC。因此，如果向高锰钢内加入适量的V，由于高硬度颗粒VC的作用，可提高钢的耐冲击磨损和耐磨料磨损性能。为了开发这样的耐磨材料，首先必须了解Fe-Mn-V-C系合金的凝固组织。但目前有关这方面的研究还未引起人们的重视。本实验研究了在Fe-12%Mn中加入1.2～1.5%C，0～7.5%V后，钢的凝固组织和凝固过程，同时将组织中各溶质浓度分布进行了E.P.M.A分析（电子探针微区分析）。

(二)　实验方法

根据磯边先生的Fe-Mn-C三元状态图，Mn含量在40%以内时，奥氏体和渗碳体二元共晶的碳浓度和共晶γ的碳浓度变化很小。因此，Mn含量为12%的Fe-12%Mn-C合金中析出的碳化物为渗碳体，其数量与从Fe-C二元状态图中预测的相近。同时，据大屋先生的Fe-V-C三元状态图，若V含量低时，将产生奥氏体加渗碳体二元共晶，V量继续增加，开始产生γ+VC二元共晶。本实验钢的化学组成为Mn 12%，C 1.2～5.0%，V 0～7.5%，以便结晶产生渗碳体+VC共晶碳化物。为了研究C,V对凝固组织的影响，在石墨电阻加热炉中将电解铁和石墨粉熔制的增碳剂与Mn-Fe合金、Fe-V合金一起溶化，冶炼成最终设计成份，并用0.1%Fe-Si脱氧。在1560℃，浇铸入φ30×70mm的发热自硬铸模中，使其单向凝固。试验材料的化学组成如表1所示。在单向凝固材料中距激冷层10 mm，20mm，50mm处、与热梯度垂直的面上，检测了结晶和析出碳化物的种类与分布状态，同时测定了初始树枝晶的大小。另外，在试样中心部距激冷层10mm，30mm，50 mm位置插入PR热电偶，测定出凝固时的冷却速度。

为了探明Fe-12%Mn-V-C系合金的凝固过程，在C-Si棒加热炉中（氩气气氛）熔解成份为表1的热分析试样45g，以7 ℃/min的冷却速度缓慢冷却，得到热分析曲线。把试样从某一特定温度下进行急冷，研究了凝固的过程。并从距单向凝固冷却面50mm位置取下试样，对先共晶γ、先共晶VC、共晶渗碳体、共晶VC中的溶质浓度分布进行E.P.M.A分析，校正测定的定量值。

试 样 化 学 成 份 (%) 表 1

试 样 号	C	Mn	V	备 注
1	1.17	10.95	—	△ ◉
2	1.93	11.60	—	△ ◉
3	2.89	11.43	—	△ ◉
4	1.23	11.88	2.81	△ ◉
5	1.97	11.83	2.70	△ ◉
6	2.98	12.21	2.37	△ ◉
7	1.23	11.68	5.90	△ ◉
8	2.01	11.72	5.81	△ ◉
9	2.93	12.01	5.85	△ ◉
10	2.91	11.32	7.50	◉
11	3.35	10.37	4.66	◉
12	3.28	10.38	1.88	◉
13	4.33	11.81	2.50	◉
14	4.72	12.07	2.88	◉
15	3.67	11.40	5.09	◉
16	3.68	10.81	1.80	◉

△：单向凝固试样 ◉：热分析试样

（三）实验结果与讨论

1。 凝固组织

为了了解在高锰铸钢中添加C及V后结晶出碳化物的种类及分布状态，研究了距单向凝固试样冷却面30mm处(先共晶结晶出的平均冷却速度为120～160℃/min)的凝固组织，见图1。采用苦味酸碳酸钠·烧碱溶液腐刻（为使渗碳体呈黑色）。如果试样中V＝0％，C＝1。2%就可认为其组织是非平衡凝固的少量莱氏体与晶界析出的先共析渗碳体。若试样的C为2。0%，则块状共晶渗碳体增加，并开始析出针状先共析渗碳体。C含量达到3。0%时，则随着共晶组织的增加出现典型的莱氏体组织，这与Fe-Mn-C三元状态图正好对应。

添加3％V时，用苦味酸碳酸钠·烧碱溶液腐刻出的粒状或带状VC，主要析出在先共晶树枝晶间，从而减少了渗碳体的量。V添加至6％时，VC大量增加，形成的渗碳体量更少。而在3～6％V试样中，多数人认为除粒状VC以外还有树枝状发达的先共晶VC。另外，如图2所示，含V试样的奥氏体基体内也析出了极其微细的碳化物。

为了确定在添加C，V后结晶出碳化物的种类和数量，在单向凝固试样中距冷却面30mm处，采用面积方法测定了渗碳体（M_3C）和VC的量，如图3所示。由于测定莱氏体中渗碳体的量比较困难，把莱氏体共晶量加先共析渗碳体量作为渗碳体的总量（M_3C）。另外，由于不可能测定γ基体中微细碳化物的量，把先共晶VC的

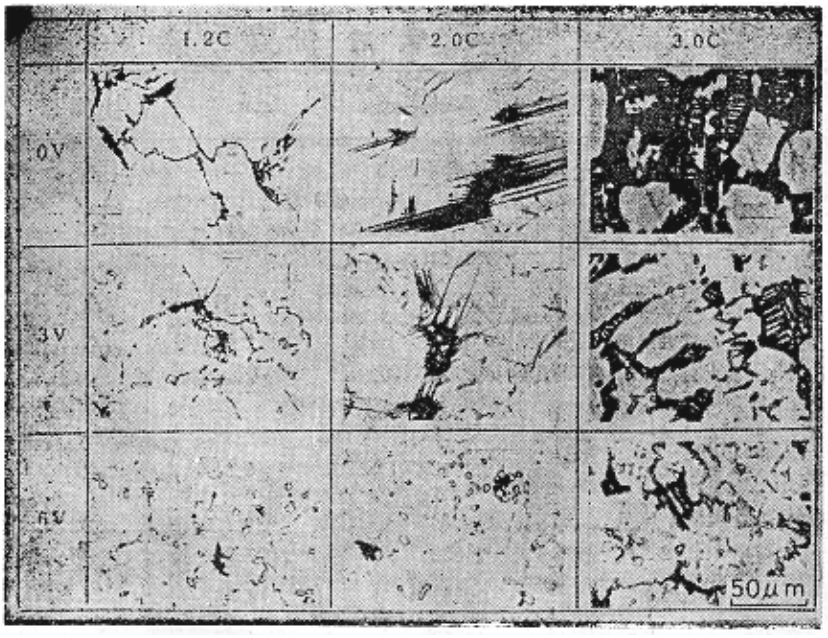

图 1　单向凝固试样的凝固组织　× 400 ×1/2
（距冷却面30mm的横断面，用苦味酸碳酸钠·烧碱溶液腐刻）

图 2　添加V试样铸态基体中的微细碳化物
（2.01%C－11.72%Mn－5.81%V，大碳化物是结晶出的VC）

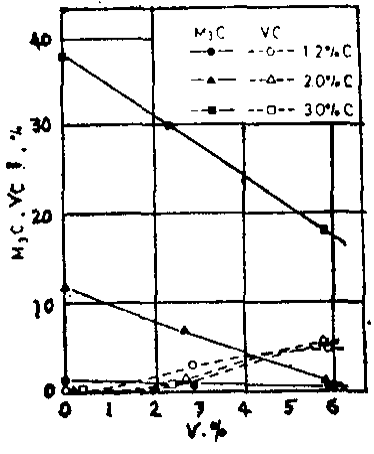

图 3　渗碳体（M_3C）和VC量与C，V量的关系
测定位置：距冷却面30mm处

量与γ＋VC共晶中VC量的总和作为VC的量。如图 3 所表明的那样，随着C含量的增加渗碳体量也增大。不管含C量多少，随着V量增加，渗碳体量减少，其减少量也像高碳试样一样大。VC量随V量增加而增加，C量对其影响不大。对距冷却层 10 mm，20mm，50mm处的断面作了同样的检验。随着距冷却面距离的增加，冷却速度减小，则凝固组织应该变粗大，但所得到的结果说明，上述几处结晶和析出碳化物的种类和数量与距冷却层30mm处的相似。

为了研究C，V对先共晶莱氏体大小的影响，测定了莱氏体二次枝晶间距(D_S)，在冷却曲线上得到莱氏体先共晶凝固时的平均冷却速度（$\overline{V}$）及其与D_S的关系，整理结果示于图 4 。每个试样的$\log D_S$都随

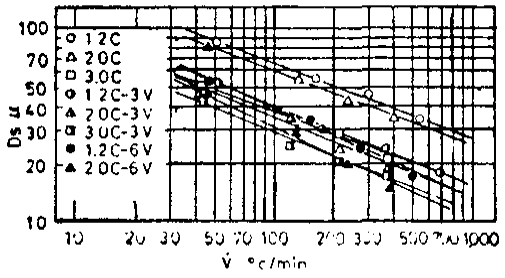

图 4 先共晶树枝晶二次枝晶间距（Ds）与先共晶结晶时的平均冷却速度($\overline{V}$)的关系

着 log $\overline{V}$的增加而直线减少。从图 4 中可找到$\overline{V}$ = 100℃/min时，D_S的大小。由于$\overline{V}$的大小随C,V量而变化，因此，D_S也随C,V量的变化而变化，如图 5 所示。图 5 中也表明了Fe-C 二元系合金的结果，各种合金的D_S都随C量增加而减少，另外，与Fe-C 二元合金比较，添加12% Mn 合金的D_S变小，在12%Mn合金中再添加V，D_S就变得更小，由含碳量不同所产生的差异也变小。因此，C量很低而先共晶量多时，莱氏体枝晶间隙结晶出的共晶 VC 容易分散均匀。

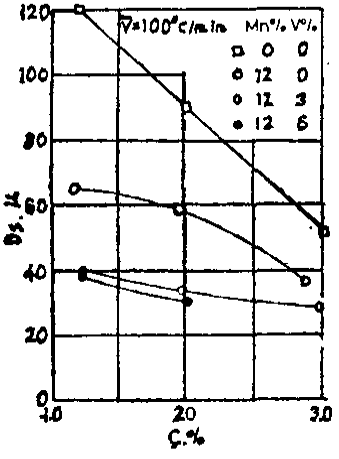

图 5 先共晶树枝晶的二次枝晶间距（Ds）与C，V量的关系。
（先共晶凝固时的平均冷却速度$\overline{V}$=100℃/min）

2. 凝固过程

为了研究图 1 所示的 Fe-12%Mn-V-C系合金凝固组织的生成机理，做了凝固过程急冷的实验。图 6 为1.97%C-11.83%Mn-2.70%V材料的实验结果。图 6 的热分析曲线中的最初冷却阶段结晶出先共晶γ，从第二阶段开始在先共晶γ枝晶间结晶出共晶γ+VC。共晶VC随着凝固的进行从粒状发展成带状，共晶γ与先共晶γ合为一体。但是，缓慢冷却到室温的试样，由于莱氏体状γ+渗碳体+VC混合物在最终凝固区域结晶，把1090℃温度区域称为γ+VC+渗碳体共晶温度。另外，从三元共晶组织周围还析出了先共析渗碳体。

对表 1 中的各材料均进行了同样的热分析及急冷实验，根据得到的有关Fe-12%Mn-V-C 合金先共晶面的组织，绘成如图 7 所示的组织图。图 7 中的编号是根据表 1 中各材料的组成排列的。虚线表示先共晶δ的结晶区域与先共晶γ的结晶区

图 6 1.97%C-11.83%Mn-2.70%V 试样的凝固过程

域的相界，而点划线表示Fe-V-C三元状态图的平面图。由试样7，8，10，16在先共晶结晶过程中急冷试样的组织和X射线衔射的结果，可以判定这些试样的先共晶组织分别为δ相、γ相，VC及渗碳体，这说明虚线是正确的。先共晶γ和先共晶VC的相界是γ+VC共晶线。沿此线大体上可从熔液中产生γ+VC共晶。线上的数字是从热分析中得到的γ+VC共晶温度，含C量越低共晶温度越高。图中的箭头大致表示了由热分析及急冷实验确定的各合金的凝固过程。例如试样5在先共晶γ结晶后，发生γ+VC共晶反应，最后剩余熔液在1090℃的共晶点产生γ+VC+渗碳体共晶凝固。试样4，5，6，8，12，13也都有同样的过程。

因此，在减少先共晶γ增加共晶VC时，使试样组成离γ+VC共晶线越近越好，而要使莱氏体状凝固的γ+VC+渗碳体共晶组织减少，则碳含量越低越好。还有图1所示的3.0%C-12%Mn-6%V材料（试样9），从图7可明显看出是过共晶组成。先共晶VC发展成粗大树枝状晶后，从其周围产生γ+VC共晶组织，最后熔液结晶出γ+渗碳体+VC共晶组织。

3． 各组织成份的溶质浓度

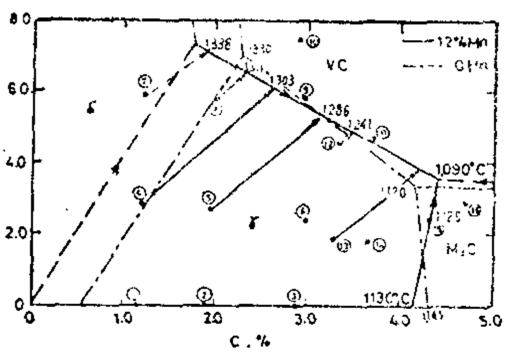

图7　与Fe-12%Mn-V-C合金的先共晶面相关的组织图

在研究增加C，V含量后的含钒高锰铸钢的加工硬化特性时，重要的是了解组织成份中的溶质浓度，特别是起加工硬化作用的先共晶γ的溶质浓度。于是，在单向凝固试样距冷却层50mm处切取了试样，测出了先共晶γ、共晶渗碳体（M_3C）、先共晶VC及共晶VC中Mn,V的浓度，如图8所示。由于在先共晶γ内有多处Mn，V微偏析，因此图8中的浓度是在先共晶γ中心测定的溶质浓度。先共晶γ中心部份Mn浓度大约8～11%，V浓度与试样中C，V含量相对应，大约在1～3%范围内。而共晶渗碳体中Mn浓度为15～21%，比添加量高，V的浓度为1.5～5%。另外，先共晶VC及共晶VC中的V含量多达75～80%，而Mn含量却为0.4～0.7%。

为了确切说明C，V量对在高锰铸钢中起加工硬化作用的γ基体溶质浓度的影响，将先共晶γ内最先结晶出的树枝晶枝晶中心部的溶质浓度与试样的平均溶质浓度之比，作为溶质元素对先共晶γ的分配系数(K^{Mn}，K^{V})，示于图9。K^{Mn}随C，V量的增加，呈降低的趋势。C，V量在0.7～0.8%范围内增加时，γ基体中Mn量变化很小。K^{V}值比K^{Mn}值小，而且受C含量影响较大，随C含量的增加，K^{V}从0.55减少到0.3。

由于在1.2%C-12%Mn-6%V（试样7）中，δ作为先共晶析出，所以存在溶质对先共晶δ的分配系数，而3.0%C-12%Mn-6%V（试样9）是过共晶试样，也具有溶质对共晶γ的分配系数，它们的数值与溶质对先共晶γ的分配系数相近。在含6%V的试样7～9的铁基体中析出了微细VC，对VC和铁基体分别进行E,P,M,A分析是不可能的。因此，将测定的平均溶质浓度作为铁固溶体中的溶质浓度。由于先共晶VC及共晶VC中的Mn浓度

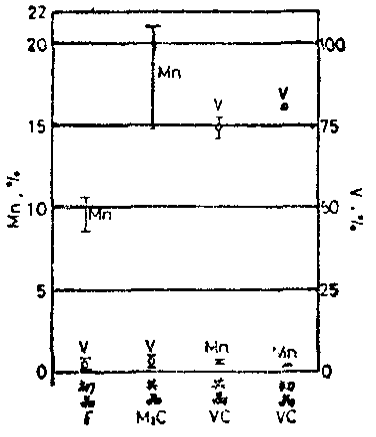

图8 含V高Mn铸钢中各组织间V，Mn的分配

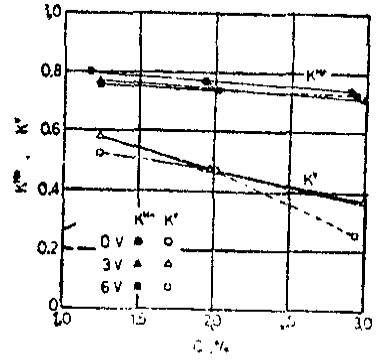

图9 Mn，V对先共晶γ的分配系数K^{Mn}，K^{V}与V，C量的关系

比基体Mn浓度小得多。可以推测，凝固后从固溶体中析出的VC中的Mn浓度也很低，从而可以认为VC析出后，铁基体中V的浓度降低，而Mn的浓度却不减少。

（四）结 论

在搞清楚Mn12%，C 1.2～5.0%，V 0～7.5%的Fe-12%Mn-V-C系合金中有关先共晶面的组织基础上，研究了凝固组织及各组织中的溶质浓度，明确了以下几点：

1. 在本合金系中，通过C和V的组合作用，结晶出了γ+渗碳体共晶及γ+VC共晶。共晶VC与共晶渗碳体相比较，呈微细粒状或带状组织，而且极易在先共晶树枝状晶的枝晶间析出。

2. 从本合金系的有关相图可以看出，要使莱氏体共晶量减少和使VC量增加，最好减少C量，增加V量。

3. 先共晶树枝状晶的二次枝晶间距（D_S）随C量及V量的增加而减小。

4. 先共晶VC及共晶VC中V含量特别多，为75～80%，Mn含量非常少，为0.4～0.7%。在共晶渗碳体中的溶质浓度，受先共晶种类和数量的影响，Mn量在15～21%，V量在1.5～5%范围内变动。Mn对于先共晶γ及共晶γ的分配系数是0.8～0.7，只是由于C量的增加，其值略有降低。另外，V对先共晶γ的分配系数，随C量增加从0.55减少到0.3。

杨为勇 译自《铸物》，第54卷，第3号，P167～172
郝玉文 校