

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20170483

## H13 钢中富钒初生碳化物的形成及影响因素

孙晓林<sup>1,2</sup>, 王 飞<sup>1,2</sup>, 毛明涛<sup>2,3</sup>, 陈希春<sup>1,2</sup>, 杜广巍<sup>3</sup>, 郭汉杰<sup>3</sup>

(1. 天津钢研海德科技有限公司, 天津 301721; 2. 钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081;  
3. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

**摘 要:** 大尺寸初生碳化物是 H13 钢冲击性能降低的重要原因, 利用光学显微镜、扫描电镜和电子探针等分析碳化物的成分、尺寸分布及形貌。结合热力学和偏析模型分析了 H13 钢中不同类型的 VC<sub>x</sub> 碳化物生成条件以及活度对碳化物生成的影响。结果表明, 液相线及以上不能生成 VC<sub>x</sub> 碳化物, 枝晶间钒、碳元素的偏析是凝固过程碳化物生成的直接因素。VC<sub>0.88</sub> 是最容易生成的富钒碳化物, 在两相区生成, 而 V<sub>2</sub>C 可通过共晶反应生成。碳化物尺寸与元素偏析程度、析出临界固相率及枝晶尺寸等有关。通过调整初始钒、碳元素质量分数及凝固冷却条件可以控制 H13 中的 VC<sub>0.88</sub> 的生成, 当初始元素质量分数满足  $w([V]_0) \leq 0.6\%$ 、 $w([C]_0) \leq 0.37\%$  时, 钢中富钒碳化物生成受到抑制, 对于开发新型无碳化物热作模具钢有指导意义。

**关键词:** 富钒初生碳化物; 偏析; 元素质量分数; 冲击性能; H13 模具钢

**文献标志码:** A **文章编号:** 0449-749X(2018)05-0068-08

## Formation and affecting factors of V-rich primary carbides in H13 steel

SUN Xiao-lin<sup>1,2</sup>, WANG Fei<sup>1,2</sup>, MAO Ming-tao<sup>2,3</sup>, CHEN Xi-chun<sup>1,2</sup>,  
DU Guang-wei<sup>3</sup>, GUO Han-jie<sup>3</sup>

(1. Tianjin Cisri-Harder Materials and Technology Co., Ltd., Tianjin 301721, China; 2. Research Institute for High Temperature Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 3. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Primary carbides have an important influence on toughness of H13 steel. Optical microscope, SEM-EDS and EMPA were used to analyze composition, indicating that the carbides was rich of vanadium, as well as size distribution and morphology of carbides. Segregation model and thermodynamics are applied to investigate the formation of different VC<sub>x</sub> carbides. And show the effects of carbides activity variation on formation stage during solidification. It is found that primary carbides can not be formed above liquidus, and vanadium and carbon aggregation mainly influences the carbides precipitation in interdendritic area. VC<sub>0.88</sub> carbides can be formed in the mushy zone firstly and easily, then eutectic reaction may be occurred for V<sub>2</sub>C precipitation. Solute segregation has an effect on primary carbides size besides critical precipitation solid fraction and dendritic size. The carbides can be controlled by adjusting initial vanadium and carbon content in steel together with cooling condition during solidification. The precipitation of primary carbides can be inhibited when  $w([V]_0) \leq 0.6\%$ 、 $w([C]_0) \leq 0.37\%$  in H13 steel, which is important for developing medium alloyed hot work die steel without primary carbides.

**Key words:** V-rich primary carbides; segregation; mass percent of element; impact property; H13 die steel

H13(4Cr5MoSiV1)热作模具钢广泛应用于热锻模、压铸模、挤压模等, 为使用最广泛的热作模具钢。H13 中的钒、钼等合金元素与碳元素结合, 一方面在热处理时由固相中析出几十纳米到上百纳米的碳化物, 提高材料的强度、硬度及耐磨性能, 另一方面凝固过程中元素偏析导致微米级碳化物生成<sup>[1-3]</sup>,

即使锻造比达到 10 仍不能确保 10~20 μm 的碳化物有效破碎<sup>[4]</sup>, 在偏析带中呈链状分布。大尺寸的微米级碳化物与基体非共格, 在变形过程中由局部应力开裂而成为损伤源<sup>[5]</sup>导致早期失效, 并成为影响材料服役性能的最重要因素<sup>[6]</sup>。大尺寸的碳化物会降低 H13 钢的塑性和冲击性能<sup>[7]</sup>, 也是制约模具

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51541402, 51274031)

**作者简介:** 孙晓林(1988—), 男, 博士, 工程师; **E-mail:** sxl20110344@126.com; **收稿日期:** 2017-09-25

使用寿命的基本因素。近年来,采用超高冷却速率的喷射成形可以消除铸态 H13 钢中的元素宏观偏析、抑制大尺寸碳化物生成,使 V 型缺口冲击韧性提高 3 倍<sup>[8]</sup>。因此,研究大尺寸碳化物的形成过程及影响因素对提高 H13 钢的使用性能和延长模具寿命有重要意义。

合金凝固过程中生成的微米级碳化物受凝固和热力学条件影响。MC(M 代表钛、钒等合金元素)型碳化物的形貌、分布及长大受凝固冷却速率影响<sup>[9]</sup>,冷却速率大、枝晶间距减小、碳化物尺寸变小。元素质量分数会改变碳化物的生成热力学条件,影响合金中碳化物的生成,如高速钢中硅、铝促进 MC 碳化物生成<sup>[10]</sup>,而钨、钼影响则很小。Thermo-calc 计算 Waspaloy 合金中含钛的 MC 相析出温度受钛和碳元素质量分数影响并不大<sup>[11]</sup>。而上述碳化物形成的研究并未考虑凝固过程元素偏析的影响。

元素偏析是一次碳化物形成的关键因素<sup>[12]</sup>,即使在快速凝固的粉末合金 FGH96 中,在粒度为数十微米的颗粒中仍存在显微偏析<sup>[13]</sup>。MIAO Z J 等<sup>[14]</sup>根据 Scheil 偏析模型,指出 IN718 合金凝固时枝晶间铌元素的偏析是形成 MC 一次碳化物重要原因。但 Scheil 偏析模型假设固相中无扩散,Clyne-Kurz 偏析模型<sup>[15]</sup>考虑元素逆扩散,更准确预测凝固前沿元素质量分数,已被广泛应用<sup>[16-17]</sup>。本文对 H13 钢中的初生碳化物(无特殊说明后文提及碳化物为初生碳化物)成分、尺寸、分布等进行了研究,通过 Clyne-Kurz 偏析模型分析 H13 钢凝固过程中碳化物的生成及元素质量分数变化对碳化物生成的影响。

## 1 试验方法

试样取自某厂生产的直径为 250 mm 的 H13 钢,主要成分为(质量分数,%):C 0.40, Si 0.93, Mn 0.38,

V 1.04, Mo 1.55, Cr 5.17, P 0.012, Al 0.04, O 0.001 0。

在棒材芯部和边部分别取 7 mm × 10 mm × 55 mm 无缺口横向冲击试样,经 1 030 °C 保温后进行油冷淬火,然后在 590 °C 回火。使用 THR-150S 测定热处理后的洛氏硬度,在 JB-300 型冲击试验机上测试冲击性能。在棒材芯部和边部分别切取 15 mm × 15 mm × 10 mm 的金相试样,用 5% 硝酸酒精溶液侵蚀,在金相显微镜(OP)上观察试样组织,并统计初生碳化物尺寸。使用装有能谱仪的扫描电镜(SEM-EDS)和场发射扫描电子探针(EMPA)对碳化物成分进行分析。

## 2 试验结果

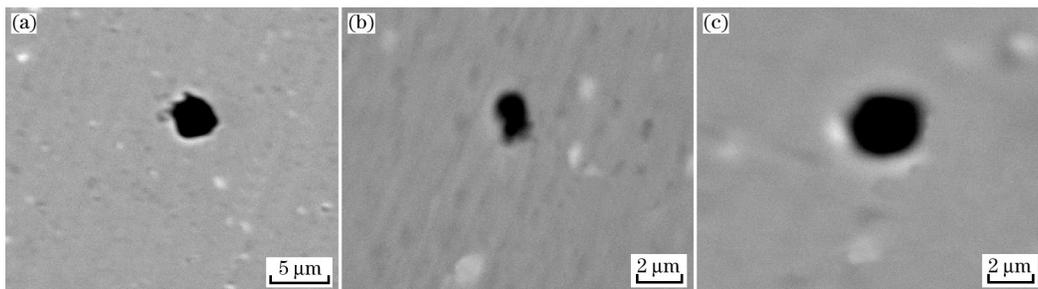
### 2.1 边部和芯部性能差异

H13 钢的性能见表 1,试样芯部和边部热处理后的硬度相差不大,在 45~45.5HRC 之间,而芯部 7 mm × 10 mm × 55 mm 无缺口冲击性能为 49 J,仅为边部的 1/3,远低于一般 H13 钢对韧性的要求。试验用 H13 热作模具钢纯净度较高,氧、磷等有害元素质量分数低,在光镜和扫描电镜下均未发现硫化物,氧化物夹杂主要为近球形 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,部分呈不规则形貌,大部分夹杂物控制在 5 μm 左右,如图 1 所示,故本试验中纯净度不是影响冲击性能的决定因素。

表 1 H13 热作模具钢芯部和边部性能比较

Table 1 Performance comparison between center and edge of H13 steel

试样位置	最大碳化物长度/μm	冲击功/J	硬度(HRC)
芯部	35	56、42、50	44.8、45.0、45.3
边部	15	132、170、154	44.9、45.2、45.8



(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b)、(c) MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

图 1 H13 钢中的夹杂物形貌及成分

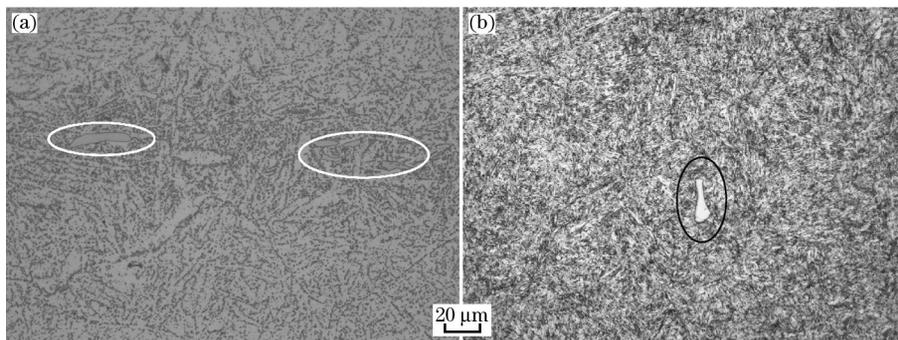
Fig. 1 Inclusion morphology and chemical composition in H13 steel

为分析芯部和边部冲击性能差异原因,对 H13 钢组织进行分析,如图 2 所示。芯部试样中存在较多初

生碳化物,部分沿变形方向呈链状分布(图 2(a)),由表 1 可知,芯部最大碳化物长度为 35 μm,边部最大

碳化物长度为 15  $\mu\text{m}$ , 热处理时未能去除(图 2 (b))。碳化物割裂基体, 在外力下容易成为裂纹源<sup>[5]</sup>引起开裂, 并使材料塑性降低、芯部和边部

冲击性能存在差异, 因此碳化物的生成机理研究以及控制碳化物的生成对于改善 H13 钢质量有重要意义。



(a) 退火态; (b) 回火态。

图 2 H13 钢芯部组织中的初生碳化物

Fig. 2 Primary carbides in H13 center position

## 2.2 碳化物尺寸分布

H13 钢中的初生碳化物以长条状为主, 部分呈不规则的方形。碳化物长度分布如图 3 所示, 芯部碳化物长度为 7~35  $\mu\text{m}$ , 57% 的碳化物长度大于 19.5  $\mu\text{m}$ , 平均长度为 21.3  $\mu\text{m}$ 。而边部碳化物长度为 10~15  $\mu\text{m}$ , 仅有 9% 大于 14.5  $\mu\text{m}$ , 平均长度为 12.7  $\mu\text{m}$ 。芯部碳化物数量更多, 碳化物呈聚集态分布。

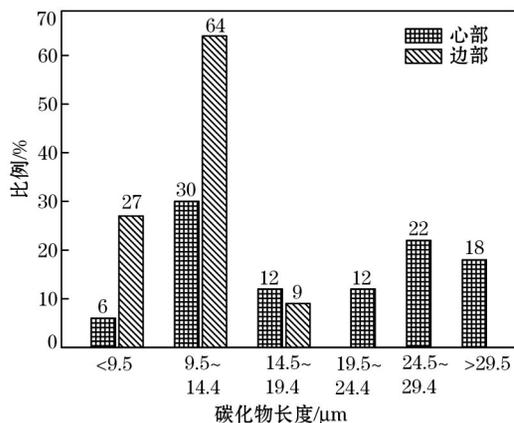


图 3 H13 钢中芯部和边部碳化物长度分布

Fig. 3 Size distribution of primary carbides in center and edge of H13 steel

## 2.3 碳化物成分

对碳化物组成进行分析, SEM-EDS 分析长条状碳化物中钒元素原子分数为 55%~70%, 并固溶有少量钼、铬元素, 如图 4 所示。通过 EMPA 线扫描分析可知, 碳化物主要含有钒、钼等合金元素, 钒/(钒+钼)摩尔比值主要为 0.75~0.95。由图 5 可知, 线扫描长度为 45  $\mu\text{m}$ , 碳化物中钒、钼质量分数分别为 45.4%、15.9%, 钒/钼原子比为 0.84/0.16。铁

在碳化物中质量分数低于 3%, 铬则为 5% 左右。XRD<sup>[18]</sup>分析此类富钒碳化物为  $\text{VC}_{0.88}$  和  $\text{VC}_{0.5}$ , V-C 二元相图<sup>[19]</sup>及 EMPA 试验表明, 该  $\text{VC}_x$  碳化物可能为 VC 型和  $\text{V}_2\text{C}$  型碳化物, 后文将对两者的生成及相互之间的关系进行说明。

EMPA 线扫描分析碳化物中钒、钼、碳元素质量分数变化趋势一致, 但各元素质量分数略有波动, 即碳化物成分不均。碳化物两侧 14  $\mu\text{m}$  的范围内, 各元素成分与 H13 钢成分相差不大。

## 3 一次碳化物生成分析

在 V-C 二元体系中, 由于空位等影响可形成不同组成的  $\text{VC}_x$ , 一定温度下 VC 区域由富钒边界的  $\text{VC}_{0.73}$  和富碳边界的  $\text{VC}_{0.88}$  组成<sup>[20-21]</sup>, 而  $\text{VC}_{0.5}$  区域中  $x$  在 0.37~0.52 变化<sup>[20]</sup>。纯物质标态下  $\text{VC}_x$  的标准生成自由能<sup>[19-22]</sup>如图 6 所示, 温度越高  $\text{VC}_x$  越难生成, 其中  $\text{VC}_{0.88}$  的标准生成自由能最低, 是最容易生成的  $\text{VC}_x$  碳化物, 而  $\text{VC}_{0.5}$  则最难生成。

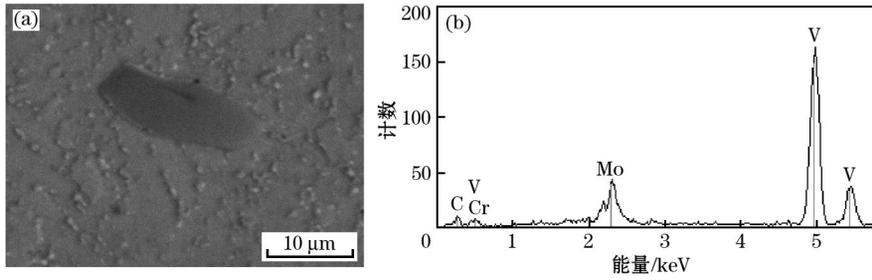
### 3.1 $\text{VC}_x$ 平衡生成热力学计算

由  $\text{VC}_x$  的生成自由能(图 6)和元素溶解自由能(式(1)和(2)), 得出 1% 溶液为标准态的摩尔生成自由能 ( $\Delta G_{m, \text{VC}_x}^0 = \Delta_f G_{\text{VC}_x} - x \text{式(1)} - x \text{式(2)}$ ), 由此可推导出式(3)的平衡溶度积公式。将表 2 中活度相互作用系数带入式(4) Wagner 模型计算元素活度系数, 最终依据式(3)求出  $\text{VC}_x$  生成的临界质量分数。

$$\text{C(s)} = [\text{C}]_{1\%}$$

$$\Delta_{\text{sol}} G_{\text{C}}^0 = 22\,572 - 42.22T^{[23]} \quad (1)$$

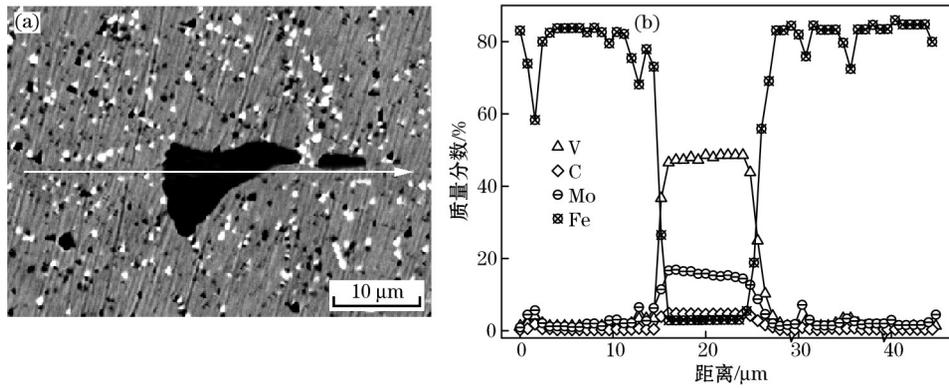
$$\text{V(s)} = [\text{V}]_{1\%}$$



(a) SEM 图像; (b) 能谱。

图 4 SEM-EDS 分析 H13 钢中碳化物形貌及成分

Fig. 4 SEM-EDS analysis of carbide morphology and composition in H13 steel



(a) EMPA 图像; (b) EMPA 线扫描结果。

图 5 EMPA 线扫描分析碳化物元素分布

Fig. 5 Element distribution of carbide by EMPA line scanning

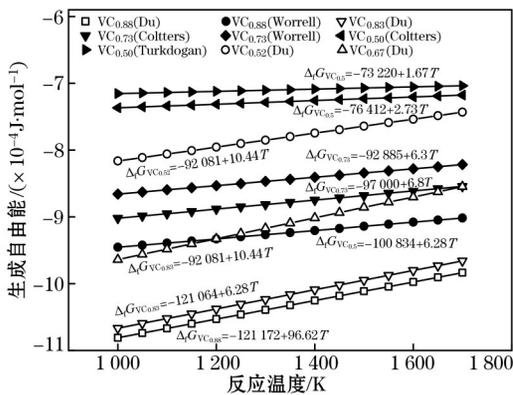


图 6  $VC_x$  的标准生成自由能  $\Delta_f G_{VC_x}$

Fig. 6 Standard Gibbs energy  $\Delta_f G_{VC_x}$  of  $VC_x$  carbide

$$\Delta_{sol} G_V^0 = -20691 - 45.56T^{[23]} \quad (2)$$



$$\lg(w([V]_e) \times w([C]_e)^x) = \quad (3)$$

$$\Delta G_{m, VC_x}^0 / (2.303RT) - \lg f_V - x \lg f_C + \lg a_{VC_x}$$

$$\lg f_i = \sum_{j=2}^n e_i^j w([j]) + \sum_{j=2}^n r_i^j w([j])^2 \quad (4)$$

式中:  $\Delta_{sol} G_i^0$ 、 $\Delta G_{m,i}^0$  分别为 1% 溶液标准态的溶解吉布斯自由能和摩尔生成自由能, J/mol;  $w([i]_e)$  为平衡时  $i$  元素质量分数, %;  $a_i$  为  $i$  元素的活度;  $e_i^j$ 、 $r_i^j$  分别为一阶和二阶活度相互作用系数;  $f_i$  为  $i$  元素活度系数, 可由表 2<sup>[23-24]</sup> 中的参数求出。

表 2 钢液中各元素活度相互作用系数

Table 2 Wagner interaction coefficients in liquid steels

元素	C	Si	Mn	P	S	V	Mo	Cr
C	0.14	0.08	-0.012	0.051	0.046	-0.038 <sup>[24]</sup>	-0.008 3 <sup>[24]</sup>	-0.024 <sup>[24]</sup>
V	-0.17 <sup>[24]</sup>	0.042	0.005 7	-0.041	-0.028	0.015	—	0.012

注: 二阶相互作用系数见参考文献[2]。

假设碳化物活度为 1, 以生成自由能最小的  $VC_{0.88}$  为例, 不同温度下 H13 钢液相中  $VC_{0.88}$  平衡生

成的临界 [V]、[C] 元素质量分数如图 7 所示。随碳质量分数增加, 平衡钒质量分数降低, 析出温度升

高。H13 钢液中 VC<sub>0.88</sub> 的析出温度与碳质量分数密切相关,当 T=1 600 K 时, w([C])>1.5% 才能满足 VC<sub>0.88</sub> 生成条件。当 T=1 550 K 时 w([C])>1.1% 碳化物即可生成,而此时 w([C])>16%, 远高于 H13 中元素质量分数。在 H13 钢成分范围,只有当温度降至 1 435 K 时 VC<sub>0.88</sub> 才能由液相直接生成,低于固相线温度。通过 JMatPro 软件计算 H13 钢的平衡凝固过程,在 1 445 K 时才能生成 MC 型碳化物,如图 8 所示,此时已降至固相线温度以下,因此 H13 钢平衡凝固时不能由液相生成富钒碳化物。

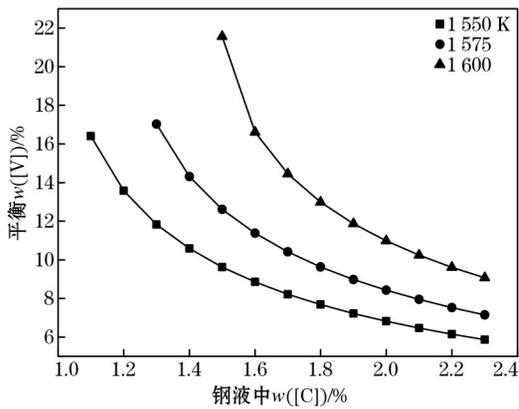


图 7 VC<sub>0.88</sub> 平衡析出时的临界元素质量分数

Fig. 7 Critical mass percent for VC<sub>0.88</sub> formation under equilibrium condition

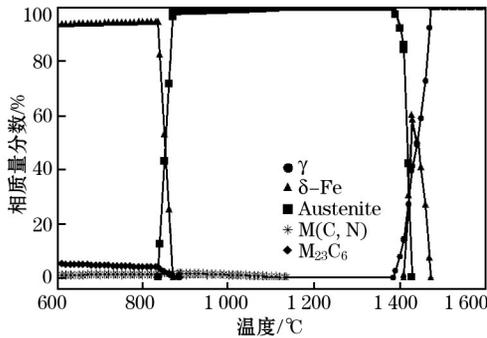


图 8 H13 钢平衡凝固过程

Fig. 8 Equilibrium solidification of H13 steel

### 3.2 VC<sub>x</sub> 非平衡析出热力学计算

#### 3.2.1 偏析模型

凝固时当温度降至两相区后,元素不断在固-液界面富集。假设液相完全扩散,考虑固相逆扩散,基于 Clyne-Kurz 偏析模型<sup>[15]</sup>分析凝固前沿液相中元素质量分数,模型表达见式(5)~式(7),根据二次枝晶间距和局部凝固时间分析 H13 钢凝固前沿元素质量分数。

$$w([i]_L) = w([i]_0) [1 - (1 - 2\Omega(\alpha)k)f_s]^{-\frac{k-1}{1-2\Omega(\alpha)k}} \quad (5)$$

$$\Omega(\alpha) = \alpha [1 - \exp(-\frac{1}{\alpha})] - \frac{1}{2} \exp(-\frac{1}{2\alpha}) \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{D_s t_f}{(0.5\lambda)^2} \quad (7)$$

式中: w([i]<sub>0</sub>)、w([i]<sub>L</sub>) 分别为初始及凝固时固-液界面 i 元素的质量分数,%; f<sub>s</sub> 为固相率; k 为元素平衡分配系数<sup>[16]</sup>; Ω(α) 为修正参数; α 为傅里叶数; D<sub>s</sub> 为元素在固相中的扩散系数, m<sup>2</sup>/s<sup>[16]</sup>; λ 为二次枝晶间距<sup>[25]</sup>, m。

#### 3.2.2 凝固过程元素质量分数

基于偏析模型凝固前沿元素质量分数、界面温度的变化如图 9 所示,左侧纵坐标为界面温度,右侧纵坐标为前沿液相中元素质量分数与初始质量分数比值 w([i]<sub>L</sub>)/w([i]<sub>0</sub>), 表示元素的偏析程度。温度降至 1 745 K 时 H13 钢开始凝固,假设固相率达到 0.99 时凝固结束。随凝固过程进行,固-液界面温度逐渐降低,凝固前沿碳元素质量分数增加,[V]、[Mo] 等合金元素质量分数变化平缓。在临界固相率 f<sub>sc</sub>=0.3 时完成包晶反应,包晶反应结束温度为 1 733 K,即 δ 铁素体仅存在 1 745~1 733 K 温度区间内,较图 8 平衡凝固时 δ 铁素体存在的温度区间变窄。相比铁素体,奥氏体中合金元素扩散慢、分配系数小、元素偏析加剧,因此固相率大于 0.3 后残余液相中合金元素质量分数开始明显增加。固相率 f<sub>sc</sub><0.92 时残余液相中碳偏析程度大于 [V] 和 [Mo], 当 f<sub>sc</sub>>0.92 后 [V]、[Mo] 合金元素偏析程度大于碳。凝固终点时前沿液相中 [Mo]、[V]、[C] 等元素均明显聚集,分别为起始质量分数的 5.8、4.4 和 3.2 倍,此时界面温度低于 1 600 K, 低于图 8 平衡凝固时的固相线温度。

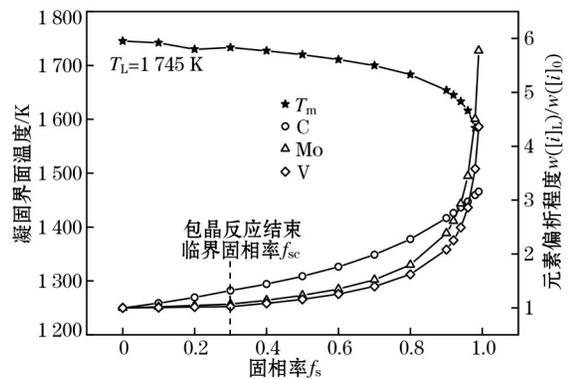


图 9 凝固前沿元素偏析程度与界面温度变化

Fig. 9 Variation of element segregation ratio and interface temperature in solidification front

#### 3.2.3 H13 凝固过程中富钒碳化物析出

当凝固前沿富集的 [V]、[C] 质量分数大于平衡质量分数时 VC<sub>x</sub> 析出,图 10 表示非平衡凝固时界面

前沿碳化物的生成。假设  $VC_x$  活度为 1, 温度为液相线温度(1 745 K)以上时,  $VC_x$  不能由液相析出。随界面温度降低,  $VC_{0.88}$ (VC 型区域)和  $VC_{0.83}$ (VC 型区域)、 $VC_{0.67}$ 在固相率  $f_s$  接近 0.99 时由两相区的界面前沿液相生成。根据计算  $VC_{0.88}$  先于  $VC_{0.83}$  析出,

$VC_{0.67}$  最后生成,  $VC_{0.5}$  区域的  $VC_{0.52}$  不能满足析出热力学条件, 故  $VC_{0.88}$  是 H13 钢凝固时最容易析出的  $VC_x$  碳化物。EDS 和 EMPA 分析碳化物中含有钒、钼等多种合金元素, 为富钒的复合碳化物  $(V_y, Mo_{1-y})C_x$ 。

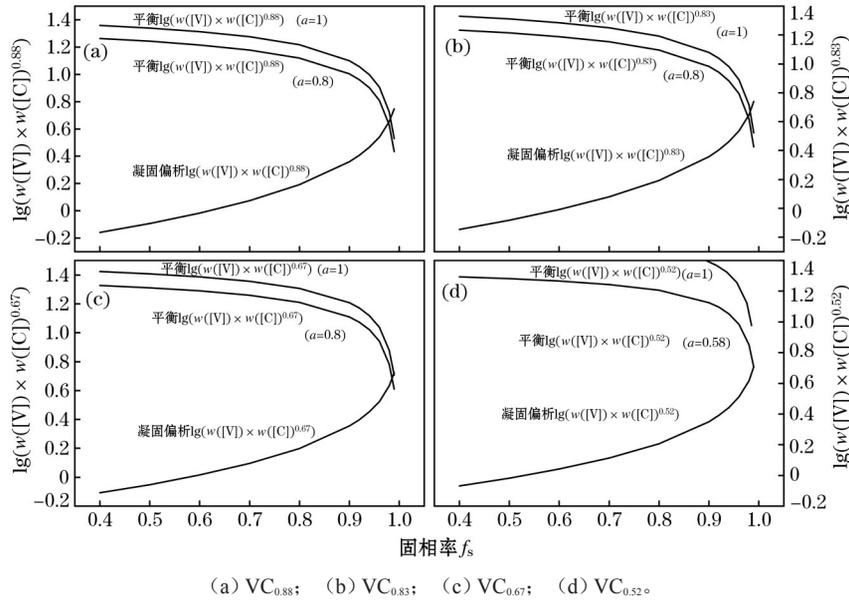


图 10 不同活度时凝固前沿液相中  $VC_x$  的生成

Fig. 10  $VC_x$  carbide formation in retained liquid under different supposed activity

根据理想溶液模型,  $(V_y, Mo_{1-y})C_x$  中钒在合金元素中的摩尔分数  $x_v$  为  $VC_x$  的活度<sup>[2]</sup>, 即  $a_{VC_x}$  在 0.75~0.95 之间。图 10 表明  $a_{VC_x}$  降低时, 碳化物生成时的临界固相率  $f_p$  降低、生成温度升高。图 10(a) 和 (b) 表明当  $a_{VC_{0.88}}$  和  $a_{VC_{0.83}}$  为 0.8 时,  $VC_{0.88}$  和  $VC_{0.83}$  由凝固前沿生成的临界固相率均小于 0.98; 而  $a_{VC_{0.67}} = 0.8$  和  $a_{VC_{0.67}} = 1$  时  $VC_{0.67}$  生成临界固相率均非常接近 0.99, 当  $a_{VC_{0.52}} \leq 0.58$  时  $VC_{0.52}$  可由液相中析出, 如图 10(c) 和 (d) 所示。本研究中碳化物中钒元素摩尔分数(代表碳化物活度)大于 0.75, 故  $MC_{0.5}$  型富钒碳化物在凝固时不能由凝固前沿直接生成。

根据 Fe-V-C 三元相图<sup>[26-27]</sup>,  $VC_x$  可通过包晶反应、共晶反应等生成。如图 11 所示, 初始成分 A 点凝固生成固相( $\delta$ -Fe 或  $\gamma$ -Fe)后沿 AB 线移动与 VC 型区域相交, 随元素消耗  $w([V])/w([C])$  比值发生变化, 液相成分由 B 点向 C 点变化并发生二元共晶反应  $L \rightarrow VC + \gamma$ , 最后移动至 C 点发生  $L \rightarrow \gamma + VC + VC_{0.5}$  的三元共晶反应。由热力学和相图分析 H13 钢中的富钒的 MC 型碳化物包括先于共晶反应生成的一次碳化物 MC 型以及二元共晶 MC 型和三元共晶 MC 型, 当生成温度相接近时, 共晶碳化物会以一

次碳化物为核心<sup>[27]</sup>, 3 种 MC 型碳化物可相互依附而生。而富钒的  $MC_{0.5}$  型通过三元共晶反应生成, 可在 MC 型附近生长。由图 5 电子探针检测可知, 碳化物成分存在变化, 这可能与生成碳化物的种类及生成方式等有关。

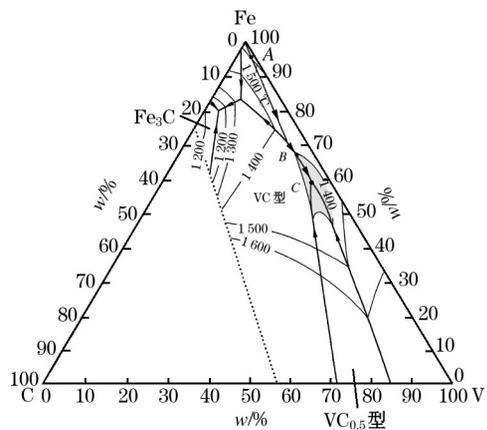


图 11 Fe-V-C 三元相图

Fig. 11 Phase diagram of Fe-V-C system

### 3.2.4 钒、碳元素质量分数对 $VC_{0.88}$ 析出的影响

根据热力学原理, 当平衡溶度积满足  $\lg(w([V]_e) \times w([C]_e)^r) < \lg(w([V]_l) \times w([C]_l)^r)$  时  $VC_x$  析出, 图 12 表示不同初始成分时  $VC_{0.88}$  的生成情况。当初始质

量分数满足  $w([V]_0) \geq 0.8\%$ 、 $w([C]_0) \geq 0.37\%$  时  $VC_{0.88}$  可生成, 初始钒、碳质量分数减少均会使  $VC_{0.88}$  生成临界固相率增加, 初始碳质量分数为  $w([C]_0) = 0.37\%$  时, 当  $w([V]_0) = 0.7\%$  且  $a_{VC_{0.88}} < 0.89$  时仍可生成  $VC_{0.88}$ , 而当  $w([V]_0) = 0.6\%$  且  $a_{VC_{0.88}} < 0.76$  时也会满足碳化物生成条件, 当  $w([V]_0) = 0.5\%$  时为满足碳化物生成  $a_{VC_{0.88}} < 0.62$ 。综上, 为控制  $VC_x$  生成钢中初始元素质量分数满足  $w([V]_0) \leq 0.6\%$ 、 $w([C]_0) \leq 0.37\%$ 。H11(4Cr5MoSiV) 钢 ( $w([V]_0) = 0.3\% \sim 0.6\%$ ) 在 H13 钢基础上降低钒质量分数, 无大尺寸一次碳化物且塑韧性明显提高<sup>[7]</sup>。

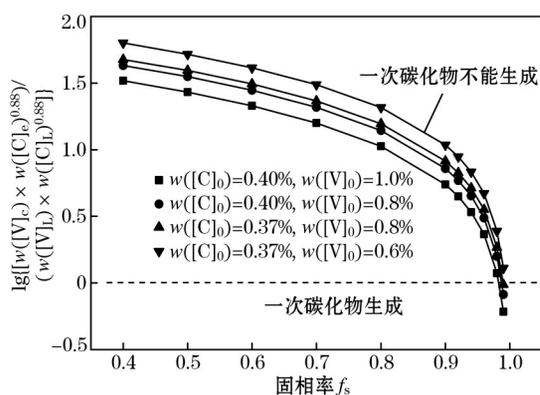


图 12 不同初始元素质量分数时  $VC_{0.88}$  碳化物的析出  
Fig. 12 Possibility of  $VC_{0.88}$  carbide precipitation under different initial solute content

凝固时边部比芯部冷却速率快, 按照文献[28]报道 H13 电渣锭芯部枝晶间距为边部枝晶间距的 2 倍, 据此计算本研究中边部  $VC_{0.88}$  析出的临界固相率大于 0.984, 钒、碳元素偏析比分别为 4.0 和 3.0, 较芯部偏析程度降低, 碳化物析出驱动力减小, 故边部碳化物数量减少、尺寸降低。综上所述, 枝晶间距和元素偏析不同使芯部和边部碳化物尺寸等存在明显差异, 控制钒、碳元素初始质量分数则可抑制富钒碳化物的生成, 改善材料塑韧性。

## 4 结论

(1) H1 钢芯部和边部均存在大尺寸初生碳化物, 主要为长条状, 扫描电镜和电子探针分析主要为富钒的复合碳化物, 固溶部分钼等合金元素, 使 H13 钢冲击性能降低。碳化物中成分不均, 电子探针分析钒/(钒+钼)原子比值为 0.75~0.95。芯部和边部碳化物长度分别为 10~35  $\mu\text{m}$  和 7~15  $\mu\text{m}$ , 边部数量更少。

(2) H13 钢液相线以上不能生成富钒碳化物, 当固相率  $f > 0.92$  时钒、钼等元素产生明显偏析, 导

致富 V-MC 型碳化物在接近凝固终点生成。V-C 二元体系中  $VC_{0.88}$  是最容易生成的  $VC_x$  碳化物, 当  $a_{VC_{0.88}} = 0.80$  时其生成临界固相率小于 0.98,  $VC_{0.88}$ 、 $VC_{0.83}$  等可在先共晶和共晶反应中生成, 而  $VC_{0.5}$  型通过共晶反应生成, 碳化物之间的相互依附可能导致成分不均。

(3) 根据理想溶液模型分析当碳化物活度减小时,  $VC_x$  析出临界固相率降低、长大尺寸增加。元素偏析为影响 H13 钢中碳化物生成的关键因素, 边部枝晶间距小、元素偏析小, 生成的富钒碳化物尺寸更小、数量更少。当控制初始质量分数为  $w([V]_0) \leq 0.6\%$ 、 $w([C]_0) \leq 0.37\%$  时, 也可抑制富钒碳化物的生成。

## 参考文献:

- [1] 孙晓林, 王飞, 陈希春, 等. 基于双亚点阵模型对 H13 钢中初生碳氮化物的研究[J]. 工程科学学报, 2017, 39(1): 61. (SUN Xiao-lin, WANG Fei, CHEN Xi-chun, et al. Study on primary carbonitrides in H13 steel based on the two-sublattice model[J]. Chinese Journal of Engineering, 2017, 39(1): 61.)
- [2] 孙晓林, 郭汉杰, 陈希春, 等. 电渣重熔 H13 钢中一次碳化物形成机制[J]. 钢铁, 2014, 49(5): 65. (SUN Xiao-lin, GUO Han-jie, CHEN Xi-chun, et al. Formation mechanism of primary carbide in H13 steel during electroslag remelting process[J]. Iron and Steel, 2014, 49(5): 65.)
- [3] 谢有, 成国光, 陈列, 等. H13 热作模具钢大尺寸析出相特征及生成机制[J]. 中国冶金, 2016, 26(4): 32. (XIE You, CHENG Guo-guang, CHEN Lie, et al. Characteristics and generating mechanism of large precipitates in H13 tool steel[J]. China Metallurgy, 2016, 26(4): 32.)
- [4] 裴悦凯, 马党参, 刘宝石, 等. 锻造比对 H13 钢组织和力学性能的影响[J]. 钢铁, 2012, 47(2): 81. (PEI Yue-kai, MA Dang-shen, LIU Bao-shi, et al. Effect of forging ratio on microstructure and mechanical property of H13 steel[J]. Iron and Steel, 2012, 47(2): 81.)
- [5] 张麦仓, 李强, 董建新, 等. GH4710 合金的相析出特征及其与热加工塑性损伤的关联性[J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(9): 1207. (ZHANG Mai-cang, LI Qiang, DONG Jian-xin, et al. Precipitation characteristics of GH4710 alloy and its relationship to plastic damage evolution during hot working process [J]. Journal of University Science Technology Beijing, 2014, 36(9): 1207.)
- [6] 谌康, 程世长, 张军战, 等. 大块含铌 MC 碳化物对 LF2 合金高温性能的影响[J]. 机械工程材料, 2012, 36(3): 18. (SHEN Kang, CHENG Shi-chang, ZHANG Jun-zhan, et al. Effect of massive MC carbide with niobium on high temperature properties of LF2 alloy[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2012, 36(3): 18.)
- [7] ZHOU J, MA D S, CHI H X, et al. Microstructure and properties of hot working die steel H13MOD[J]. Journal of Iron Steel

- Research, International, 2013, 20(9): 117.
- [ 8 ] 张金祥, 黄进峰, 王和斌, 等. 喷射成形 H13 钢的组织与力学性能[J]. 金属学报, 2014, 50(7): 787. (ZHANG Jin-xiang, HUANG Jin-feng, WANG He-bin, et al. Microstructures and mechanical properties of spray formed H13 tool steel[J]. Acta Metallurgical Sinica, 2014, 50(7): 787.)
- [ 9 ] YU Z H, LIU L, ZHAO B X, et al. Effect of solidification rate on MC-type carbide morphology in single crystal Ni-base superalloy AM3[J]. Transactions of Nonferrous Metal Society, 2010, 20: 1835.
- [ 10 ] 汤爱涛, 潘复生. 合金元素影响高速钢中 MC 碳化物析出温度的热力学计算[J]. 钢铁研究学报, 1998, 10(3): 45. (TANG Ai-tao, PAN Fu-sheng. Thermodynamic calculation of alloying elements affecting precipitation temperature of primary MC carbide in high speed steels[J]. Journal of Iron Steel Research, 1998, 10(3): 45.)
- [ 11 ] 洪成淼, 姚志浩, 张麦仓, 等. Waspaloy 合金碳化物和  $\gamma'$  相析出规律的热力学计算[J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(9): 1018. (HONG Cheng-miao, YAO Zhi-hao, ZHANG Mai-cang, et al. Thermodynamic calculation of precipitated phases in Waspaloy superalloy[J]. Journal of University Science Technology Beijing, 2008, 30(9): 1018.)
- [ 12 ] 纪元, 闵云峰, 李鹏善, 等. 钢中带状组织及其研究现状[J]. 中国冶金, 2016, 26(4): 1. (JI Yuan, MIN Yun-feng, LI Peng-shan, et al. Research status of banding phenomena in steels[J]. China Metallurgy, 2016, 26(4): 1.)
- [ 13 ] 马文斌, 刘国权, 胡本芙, 等. 镍基粉末高温合金枝晶间亚稳碳化物[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(6): 770. (MA Wen-bin, LIU Guo-quan, HU Ben-fu, et al. Non-equilibrium carbides in the interdendritic region of a nickelbased powder metallurgy superalloy[J]. Journal of University Science Technology Beijing, 2013, 35(6): 770.)
- [ 14 ] MIAO Z J, SHAN A D, WANG W, et al. Solidification process of conventional superalloy by confocal scanning laser microscope[J]. Transactions of Nonferrous Metal Society, 2011, 21: 236.
- [ 15 ] Clyne T W, Kurz W. Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1981, 12(6): 965.
- [ 16 ] Choudhary S K, Ghosh A. Mathematical model for prediction of composition of inclusions formed during solidification of liquid steel[J]. ISIJ International, 2009, 49(12): 1819.
- [ 17 ] XU J F, HE S P, JIANG X P, et al. Analysis of crack susceptibility of regular carbon steel slabs using volume based shrinkage index[J]. ISIJ International, 2013, 53(10): 1812.
- [ 18 ] 宋雯雯, 闵永安, 吴晓春. H13 钢中的碳化物分析及其演变规律研究[J]. 材料热处理学报, 2009, 10(30): 122. (SONG Wen-wen, MIN Yong-an, WU Xiao-chun, et al. Study on carbides and their evolution in H13 hot work steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 10(30): 122.)
- [ 19 ] Colters R G, Nava Z. High temperature thermodynamic properties of the vanadium carbides  $V_2C$  and  $VC_{0.75}$  determined using a galvanic cell technique[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1991, 22(3): 661.
- [ 20 ] DU S C. Standard Gibbs energies of formation of the carbides of vanadium by EMF measurement[J]. Metallurgical Transactions B, 1990, 21(2): 313.
- [ 21 ] Worrell W, Chipman J. The free energies of formation of the vanadium, niobium, and tantalum carbides[J]. Journal of Physical Chemistry, 1964, 68: 860.
- [ 22 ] Turkdogan E T. Physical Chemistry of High Temperature Technology[M]. New York: Academic Press Inc NY, 1980.
- [ 23 ] Sigworth G K, Elliot J F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys[J]. Metal Science, 1974, 8: 298.
- [ 24 ] 叶大伦. 冶金热力学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987. (YE Da-lun. Metallurgical Thermodynamics[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987.)
- [ 25 ] 上海重型机器厂. 国外电渣重熔(第二辑)[M]. 上海: 上海科学技术情报研究所, 1978. (Shanghai Heavy Machinery Factory. Foreign Electroslag Remelting(Second Edition)[M]. Shanghai: Institute of Science and Technology Information Shanghai, 1978.)
- [ 26 ] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010. (CHEN Jia-xiang. Common Chart Data Sheet for Steel-making[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.)
- [ 27 ] Amara S E, Kesri R, Valignat N, et al. Composition of vanadium carbides formed by solidification in ternary Fe-V-C alloys [J]. Mikrochim Acta, 1994, 114/115: 157.
- [ 28 ] MA D S, ZHOU J, CHEN Z Z, et al. Influence of thermal homogenization treatment on structure and impact toughness of H13 ESR steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2009, 16(5): 56.