低碳马氏体不锈钢显微组织和碳化物演变 对刀具使用性能的影响

李国庆¹,卢广义¹,提 唱¹,林思围¹,刘文乐¹,王学林¹, 尚成嘉^{1,2},关文杰³,郭福建^{1,4*}

(1. 阳江合金材料试验室, 广东 阳江 529500; 2. 北京科技大学, 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083; 3. 广东百创源科技股份有限公司, 广东 阳江 529500; 4. 广东海洋大学材料科学与工程学院, 广东 阳江 529500)

摘 要:为研究碳化物的分布、种类与刀具锋利度之间的关系,分别对 30Cr13 材料刀具的淬火态和回火态进行了锋利度测试和显微组织表征。结果分析表明,经过 300 ℃、30 min 回火处理后的刀具,其初始锋利度下降了 34.6%,累计切割厚度下降了 26.4%。但回火态的刀具单次切割下损失的锋利度值更小,有更好的耐用性。其原因是回火后 M23C6 型碳化物大量析出,通过弥散强化增强了耐磨性,而淬火马氏体中的碳减少,硬度下降,刀具锋利度降低。

关键词:低碳马氏体不锈钢; 30Cr13; 刀具锋利度; 碳化物; 热处理; 耐磨性

中图分类号: TF76, TG711 文献标志码: A

献标志码:A 文章编号:1004-7638(2023)06-0167-05

Influence of microstructure and carbide evolution of low-carbon martensitic stainless steel on tool performance

Li Guoqing¹, Lu Guangyi¹, Ti Chang¹, Lin Siwei¹, Liu Wenle¹, Wang Xuelin¹, Shang Chengjia^{1, 2}, Guan Wenjie³, Guo Fujian^{1, 4*}

(1. Yangjiang Branch, Guangdong Laboratory for Materials Science and Technology (Yangjiang Advanced Alloys Laboratory), Yangjiang 529500, Guangdong, China; 2. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. Binovo Manufacturing Co., Ltd., Yangjiang 529500, Guangdong, China; 4. School of Material Science and Engineering, Guangdong Ocean University, Yangjiang 529500, Guangdong, China)

Abstract: In the current study, the sharpness test and microstructure characterization for the 30Cr13 cutter under the regime of quenching and tempering processes was performed to investigate the relationship between distribution and type of carbides and sharpness of cutting tools. After the tempering process (300 °C, 30 min), the initial sharpness and cumulative thickness cuts of the cutter decrease by 34.6% and 26.4%, respectively. However, the tool under the state of tempering have a less loss of sharpness in single cutting and a better durability, and the following reasons should be considered for these results: (i) the increase of the M23C6 carbide precipitates after tempering enhances wear resistance of tools through dispersion strengthening and (ii) the reduction of carbon in the quenched martensite leads

基金项目:阳江市科技项目 (阳江市企业科技特派员项目 RCZX2021015);广东省重点研发项目 (高端刀剪用钢铁材料集成计算工程及其在新材料新技术研发中的应用 2021 B0707050002)。

作者简介: 李国庆, 1996 年出生, 男, 黑龙江人, 硕士, 主要研究方向刀剪用马氏体不锈钢的性能调控, E-mail: liguoqingyj@163.com; ^{*}通讯作者: 郭福建, 1990 年出生, 男, 河北省人, 博士, 主要从事高品质低合金钢和马氏体不锈钢组织调控技术研究, E-mail: guofj@gdou.edu.cn。

收稿日期:2022-10-18

to lower hardness and sharpness of the cutter.

Key words: low-carbon martensitic stainless steel, 30Cr13, sharpness, carbide, heat treatment, abrasion resistance

0 引言

刀具是日常生活中最常使用的一种工具。无论 是厨房内切割肉类、蔬菜的厨刀还是户外野营切割 绳索的匕首,其锋利度都是最基本的性能,也是对使 用者来说感受最直观的性能。在较高锋利度的基础 之上,提高刀具的耐用性、耐磨性,才能制作真正的 较为高端的刀具。

目前世界上的刀具行业中,德国的双立人、WMF,日本的藤次郎、具良治四大品牌凭借着过硬的产品质量,牢牢地占据着高端刀具市场。日本和德国生产的刀具,初始锋利度较高,食物的切割面光滑如镜,使用数年后依旧十分锋利。而国产的刀具初始锋利度就有所不如,长时间使用后锋利度更是会有所下降,需要复磨^[1],相较国外的刀具品牌还有一定的差距。如何提高刀具的锋利度,并同时使其拥有较好的保型性,是五金刀剪产业和企业长期以来较为关注的一个问题,其实也是材料组织调控与刀具使用性能之间关系的问题。

为了定量地评价刀具的锋利度与耐用度,国标GB/T40356-2021 对刀具的锋利度定量表征和要求做出了规定。用待测的刀具切割规定介质,测量每一刀切割的厚度,统计前三刀的锋利度作为初始切割厚度,用来评价刀具的初始锋利程度。完成 30 刀(国产测量设备、国产砂纸)或 60 刀(进口测量设备、进口砂纸)的切割后,统计总的切割厚度值作为累计切割厚度,用来评价刀具在高强度使用过程中的耐用程度。陈家欣等人^[2] 通过对市面刀具的大量采样调查,研究了锋利度和耐用度的影响因素,结果表明,随着刀刃角度的增大,锋利度和耐用度都有明显的下降趋势,并且耐用度的下降趋势更大。而随着材料的硬度提高,锋利度及耐用度虽然有所上升,但是趋势较为缓慢,并且硬度(HRC)在 55~57 的刀具其锋利度和耐用性都偏高。

目前的刀具生产过程中大部分采用冲压成型技术,将轧制的不锈钢板冲压成刀坯,经过淬火、回火等热处理流程,最后打磨、抛光、开刃。在热处理过程中,不锈钢材料内部的基体组织从马氏体转变为奥氏体,碳化物向基体组织回溶,又在淬火过程中发生马氏体相变,最终在回火后转变为回火马氏体,同时也有部分碳化物析出。整个过程中碳化物的析出

行为较为复杂,并且将碳化物与锋利度建立关系的研究较少。笔者研究了淬火、回火过程中碳化物的析出、回溶行为,以及对刀具使用性能的影响,在一定程度上填补了空白,并且为刀具的热处理工艺设计提供理论和技术指导。

1 试验方法

试验采用的刀具为某生产厂商直接提供,其外观形状如图 1 所示,材料为 30Cr13 不锈钢,由薄板直接冲压而成,之后经过淬火+回火两道工序后进行开刃。



图 1 试验刀具宏观图片 Fig. 1 Macroscopic picture of experimental tool

刀具的淬火温度为 $1050 \, ^{\circ}$ 、保温时间 $10 \, \text{min}$,水冷,回火工艺为 $180 \, ^{\circ}$ 、保温 $3 \, \text{h}$ 。分别取三把淬火状态和三把回火状态的刀,在开刃角度相同的情况下进行试验,刀具的具体化学成分如表 $1 \, \text{所示}$ 。

表 1 试验刀具的化学成分

Table 1 The chemical composition of the experimental steel blade %

C	Mn	Si	P	S	Cr
0.30 ~ 0.36	0.50 ~ 0.70	0.50 ~ 0.70	≤0.028	≤0.008	12.50 ~ 13.50

采用国产 LX01 型测试仪测量回火态和淬火态刀具的锋利度和耐用度,并用线切割设备在相同位置切割出 10 mm×10 mm 的金相样品,经过砂纸打磨、机械抛光后用 5% 的盐酸-氯化铁溶液侵蚀10~15 s,置于徕卡 DMi8 显微镜和 TESCAN Clara 扫描显微镜下观察微观组织。

2 结果与讨论

试验首先对淬火态和回火态两种状态下刀片的洛氏硬度进行了测量,测量点选择为纯随机选择以求获得更加真实的数据,试验结果如表 2 所示。

刀片在 $1\,050$ $^{\circ}$ 淬火后, 硬度(HRC)平均值为 49.54, 经过回火后硬度(HRC)降低为 45.96。刀片 的锋利度试验测试结果如图 $1\,$ 所示。

表 2 淬火态和回火态刀片的洛氏硬度(HRC)测试 Table 2 Rockwell hardness (HRC) test of quenched and tempered steel blade

	硬度(HRC)							
	点1	点2	点3	点4	点5	平均值		
回火态	44.1	46.1	46.3	45.5	47.8	45.96		
淬火态	49.7	48.1	48.9	49.5	51.5	49.54		

图 2 为锋利度测试试验中累计切割厚度随着切割刀数的变化趋势。为求普适性,分别取了三把淬火状态的刀和三把回火状态的刀。可以看出,随着切割刀数的增加,刀刃迅速发生磨损,累计切割厚度的增加逐渐放缓。其中淬火态和回火态相比,相同刀数下切割介质的厚度有明显优势。以前三刀的累计切割厚度作为初始锋利度,三把淬火刀的初始锋利度平均值为 118.7 mm,而三把回火刀平均值仅有 77.6 mm,即回火后刀具的初始锋利度下降了34.6%。全部 30 刀完成后,淬火刀的累计切割总厚度平均值为 373.8 mm,回火状态刀的累计切割总厚度平均值为 275.3 mm,下降了 26.4%。由此可见,刀具经过 300 ℃,30 min 的回火处理,无论是初始锋利度还是累计切割厚度都有所下降。

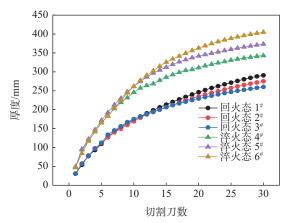


图 2 淬火、回火状态下刀片的锋利度测试结果
Fig. 2 Sharpness test results of steel blades under quenched and tempered conditions

试验过程中观察到,两种状态刀片的单刀切割厚度随着切割的进行不断下降,但在切割循环的后半段,有时会出现回火态的刀片单刀切割厚度大于淬火刀片的情况。因此分别取三把淬火态、回火态刀片单刀切割厚度的平均值,绘制曲线如图 3 所示。

可以观察到,淬火状态下的刀片前两刀锋利度极高,大约是回火状态下的 1.5 倍,第三刀的锋利度呈断崖式下降,由 43 mm 下降至 27 mm,并且在后续的切割过程中迅速下降,一直到第 19 次切割,二者的单刀切割厚度已经几乎相同,并且在此之后,回

火刀的单次切割厚度已经高于淬火状态的刀。这说明回火状态下的刀具有更好的保型性,即以同样的力切割同样的介质,单次切割下回火刀片损失的锋利度比淬火刀片更小,这也意味着回火状态下的刀具有更好的耐用度。

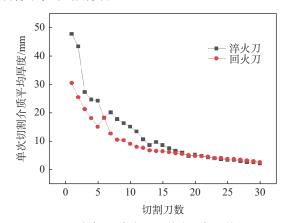


图 3 淬火、回火态刀具单次切割平均值 Fig. 3 Average value of a single cut of tool in the quenched and tempered states

根据国标 GB/T 13298-2015(金属显微组织检验方法),在两种状态下刀片的同一位置取 10 mm×10 mm 的金相样品,砂纸打磨、抛光后用浓度为5%的盐酸—氯化铁侵蚀液进行表面侵蚀,然后在徕卡 DMi8 显微镜下观察其显微组织,如图 4 所示。

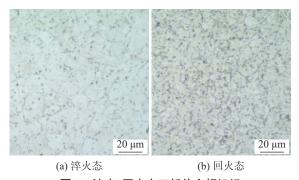
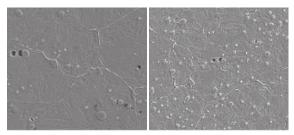


图 4 淬火、回火态刀低倍金相组织

Fig. 4 Low metallographic structure of tool under quenched and tempered states

从金相图片中可以看出,30Cr13 刀片的基体组织包括马氏体和碳化物析出相,并且在回火处理后,碳化物明显增多。其原因是在回火过程中,亚稳态的板条马氏体转变为稳定的回火马氏体,并且马氏体中的碳发生有序性转变,以碳化物的形式析出^[3],因而碳化物数量大大增加,马氏体中的碳原子脱溶,固溶强化作用大大降低^[4],材料的硬度下降,导致刀片的锋利度降低。采用 TESCAN/CLARA GMH 扫描电子显微镜以更高的倍数观察两种状态的刀片组织,其扫描图像如图 5 所示。



(a) 淬火态×10 000

(b) 回火态×10 000

图 5 淬火、回火态刀高倍金相组织

Fig. 5 High metallographic structure of tool under quenched and tempered states

在高倍数的扫描电镜下可以更清晰的观察材料的纤维组织。从1万倍下的扫描照片中可以看出,淬火状态下的碳化物尺寸较为粗大,在晶界上和晶界内部均有分布,回火后大尺寸碳化物的直径有所减少,并且析出大量弥散的细小碳化物。为了研究淬火态、回火态的碳化物具体组成,采用牛津 UlitimMax 能谱对析出碳化物的成分进行了分析。淬火态下刀具的能谱如图 6 所示。

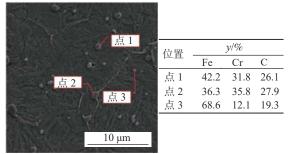


图 6 淬火态刀片能谱分析结果

Fig. 6 Energy spectrum analysis results of quenched

能谱分析结果显示, 淬火态刀具的显微组织中, 晶粒内部尺寸较大的碳化物(点 1)中碳的原子比为 26.1%, 奥氏体晶界上的碳化物(点 2)中碳的原子比为 27.9%, 都很接近 M7C3 碳化物中 C 占比的 30%。通过计算可以得出, 在仅考虑 M7C3 和 M23C6 两种较为常见的碳化物的情况下, 当 M23C6 占总原子数的 10%时, 混合碳化物中碳的原子占比会从 30%降低至 27.7%, M23C6 占总原子数 20%时, 碳 所占的原子比降低到 26.1%。由此可以大致判断, 淬火态的刀中, 大尺寸的碳化物均为 M23C6 和 M7C3 的混合物,且 M7C3 占比在 80%以上。而小尺寸的碳化物(点 3)中, 碳的原子占比为 19.3%, 十分接近 M23C6 碳化物中碳的原子占比 20.6%, 略低

的原因可能是碳化物过于细小, 探头接收到了少量 周围基体组织的信号。

回火态刀的能谱分析结果如图 7 所示。

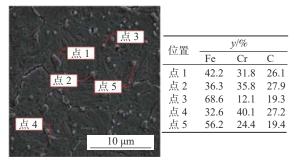


图 7 回火态刀具能谱分析结果

Fig. 7 Energy spectrum analysis results of tempered

回火刀的能谱结果显示,经过回火处理后,组织中的较大的碳化物(点 1、点 4)中 C 元素的原子比在 27%以上,根据上文中的计算,当 M23C6 占比达到 10%时,混合碳化物中碳的原子占比会从 30%降低至 27.7%,因此可以粗略推断出 M₇C₃ 所占混合物比例达到 90%以上。略小一些的碳化物中既有M7C3 型碳化物(点 2),也有纯粹 M23C6 型碳化物(点 5)。而数量最多的细小碳化物(点 3)则全部为M23C6 型碳化物。

由上述试验可以说明,在回火过程中,M23C6型碳化物大量析出,马氏体中的碳含量减少,硬度下降,进而锋利度下降。但有文献指出,大小适中、分布均匀的碳化物有助于改善材料的耐磨性^[5],因此相比于碳化物较少,平均尺寸较大的淬火态刀,回火过程中析出的细小弥散的二次碳化物大大增强了材料的耐磨性能,在单次切割时损失的锋利度值减小,刀具获得了更好的耐用性能。

3 结论

- 1)刀片的锋利程度与热处理行为有较大关联, 淬火刀片经过回火处理后,刀片的锋利程度下降,保 型性有所提高。
- 2)回火处理后刀片有大量细小弥散的 M23C6 碳化物析出,导致马氏体中的碳含量减少,硬度值下降,进而锋利度降低。
- 3)回火过程中析出的细小弥散的 M23C6 碳化物能够增强材料的耐磨性,因此回火处理后刀片获得了更好的保型性。

参考文献

[1] Zhu Qintian. Effect of the control of carbides on the sharpness of knives made of 8Cr13MoV steel[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.

- (朱勤天. 8Cr13MoV钢碳化物控制及对刀具锋利性能的影响[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.)
- [2] Chen Jiaxin, Nie Yuesheng, Peng Zhidi, *et al.* Analysis of affecting factors of sharpness and edge retention of stainless steel kitchen knife[J]. Physics Examination and Testing, 2021, 39(2): 1–5. (陈家欣, 聂月生, 彭智迪, 等. 不锈钢厨刀锋利度和耐用度影响因素分析[J]. 物理测试, 2021, 39(2): 1–5.)
- [3] Wen Lei. Control of microstructure and mechanical properties of low carbon stainless steel ZG1Cr11Ni2WMoV[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2013. (文磊. ZG1Cr11Ni2WMoV低碳马氏体不锈钢的组织与性能控制[D]. 上海: 上海交通大学, 2013.)
- [4] Wei Gaoyang, Lu Siyuan, Li Jihui, *et al.* Effect of inclusion on corrosion resistance of 30Cr13 and StavaxESR martensitic stainless steels[J]. Ansactions of Materialsand Heat Treatment, 2019, 40(1): 125–132. (魏高洋, 鲁思渊, 李积回, 等. 夹杂物对30Cr13和StavaxESR马氏体不锈钢耐蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(1): 125–132.)
- [5] Zhang Hao, Zhou Min, Tang Jiping, *et al.* Correlation of wear resistance with carbides for Cr12MoV Steel[J]. Shanghai Metals, 2021, 43(1): 42–49. (章昊, 周敏, 唐季平, 等. Cr12MoV钢的耐磨性与其碳化物相关性研究[J]. 上海金属, 2021, 43(1): 42–49.)

编辑 唐肖

(上接第 166 页)

- [6] Li Sai. Thermal deformation behavior and microstructure analysis of GH600 [D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2012. (李赛. GH600热变形行为及显微组织分析[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2012.)
- [7] Wang Rui. Research and aplication of nickel-based high temperature alloy[J]. Modern Chemical Research, 2017, (7): 50-51. (王睿. 镍基高温合金的研究和应用[J]. 当代化工研究, 2017, (7): 50-51.)
- [8] Yang Qian, Huang Wanzhen, Kong Fanzhi. Microstructure and corrosion resistance of laser cladding TiC-H13 coating[J]. Hot Working Technology, 2016, 45(2): 117–119,122. (杨倩, 黄宛真, 孔凡志. 激光熔覆TiC-H13涂层的微结构及耐腐蚀性能的研究[J]. 热加工工艺, 2016, 45(2): 117–119,122.)
- [9] Shahmoradi A R, Talebibahmanbigloo N, Javidparvar A A, et al. Studying the adsorption/inhibition impact of the cellulose and lignin compounds extracted from agricultural waste on the mild steel corrosion in HCl solution[J]. J Mol Liq, 2020, 304: 112751.
- [10] Zou Juntao, Lei Chunjuan, Hong Bo, *et al.* Effects of melt holding time on microstructure and hardness of silicon Monel alloy[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(15): 22–25. (邹军涛, 雷春娟, 洪波, 等. 熔体保温时间对含硅蒙乃尔合金组织与硬度的影响[J]. 热加工工艺, 2013, 42(15): 22–25.)
- [11] Han Chang, Zou Juntao, Fan Zhikan. Effect of heat treatment on microstructure and hardness of monel alloy containing silicon[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(2): 105–109. (韩昶, 邹军涛, 范志康. 热处理对含Si蒙乃尔合金组织及硬度的影响[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(2): 105–109.)
- [12] Prabhu Ashwin G, Sathishkumar N, Pravinkumar K, *et al.* Heat treatment and analysis of nickel super alloy for gas turbine applications[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, (39): 1417–1421.
- [13] Zhang Zuogui, Liu Xiangfa, Bian Xiufang. Thermodynamics and kinetic of forming TiC in Al-Ti-C system[J]. ACTA Metallurgica Sinaca, 2000, 36(10): 1025–1029.

 (张作贵, 刘相法, 边秀房. Al-Ti-C系中TiC形成的热力学与动力学研究[J]. 金属学报, 2000, 36(10): 1025–1029.)
- [14] Dey G K, Tewari R, Rao P, *et al.* Precipitation hardening in nickel-copper base alloy monel K500[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1993, 24A: 2709–2719.
- [15] Yang Dongguang. Effect of Al、Si、Ti on strengthening and fluorine resistance of aging Monel alloy[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2012.
 (杨东光. Al、Si、Ti对时效Monel合金强化及抗氟性能的影响[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.)
- [16] Javidparvar A, Naderi R, Ramezanzadeh B. L-cysteine reduced/functionalized graphene oxide application as a smart/control release nanocarrier of sustainable cerium ions for epoxy coating anti-corrosion properties improvement[J]. J Hazard Mater, 2020, 389: 122–135.