

马氏体时效不锈钢高温析出相的热力学计算

姜 越

(哈尔滨理工大学应用科学学院, 哈尔滨 150080)

摘 要 利用热力学计算软件 Thermo-Calc, 研究了新型马氏体时效不锈钢 0.007C-13Cr-7Ni-4Mo-4Co-2W 在 800~1200 °C 固溶温度下基体组织和析出相的变化。通过透射电镜(TEM)、选区电子衍射花样(SADP)和 X-射线能谱分析(EDS)法研究了马氏体时效不锈钢固溶态显微组织结构。结果表明,马氏体时效不锈钢高温析出 Laves-Fe₂Mo 相,固溶温度超过 1050 °C,析出相全部溶解。

关键词 马氏体时效不锈钢 热力学计算 固溶处理 Laves-Fe₂Mo 相

Thermodynamic Calculation of Precipitates in Maraging Stainless Steel at High Temperature

Jiang Yue

(College of Applied Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080)

Abstract The changes of matrix structure and precipitates of new maraging stainless steel 0.007C-13Cr-7Ni-4Mo-4Co-2W at solid solution temperature 800~1200 °C have been studied by using thermodynamic calculation software Thermo-Calc, and the structure of solid solution of maraging stainless steel was investigated by transmission electron microscope (TEM), selected area diffraction pattern (SADP) and energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). Results showed that the precipitate in maraging stainless steel at high temperature was Laves-Fe₂Mo phase, and all precipitated phases were solved as solid solution temperature was more than 1050 °C.

Material Index Maraging Stainless Steel, Thermodynamic Calculation, Solid Solution Treatment, Laves-Fe₂Mo Phase

马氏体时效不锈钢的热处理工艺一般为固溶 + 时效^[1]。固溶处理的组织为单一的奥氏体,组织中不应有未溶相,也不允许奥氏体的晶粒过于粗大或出现孪晶,以使时效处理后马氏体时效不锈钢具有较佳的综合性能^[2]。

实验采用计算软件 Thermo-Calc^[3],分析计算新型马氏体时效不锈钢 0.007C-13Cr-7Ni-4Mo-4Co-2W 固溶处理过程中各相的析出规律,确定最佳的固溶处理温度。同时,通过透射电子显微镜(TEM)、选区电子衍射(SADP)和 X 射线能量散射谱(EDS)等实验方法,对马氏体时效不锈钢固溶态显微组织进行分析,证实了热力学计算结果。

1 实验研究方法

1.1 计算方法

采用 Thermo-Calc 相平衡热力学计算软件与相应的 Fe 基合金数据库进行热力学模拟计算。对一定组元的合金系,在给定的不同温度下,以组成元素为组元,按质量百分比输入,各组元总摩尔数为 1,压力为 101.325 kPa(1 个大气压)。在平衡态条件下,对数据库中所存在的相不加任何限制条件。

1.2 实验材料与方法

实验用料采用工业纯铁和电解纯度的 Cr、Co、Mo、W 等,经过真空感应熔炼和真空电弧重熔精炼而成,钢锭重 15 kg。合金化学成分见表 1。钢锭在 1523 K 温度下均匀化处理 4 h,再降温至 1473 K 保温 1 h 后锻造开坯,热轧成 Φ12 mm 坯料,而后在不同温度下固溶处理 1 h。

表 1 实验马氏体时效不锈钢的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of test maraging stainless steel / %

C	Cr	Ni	Mo	Co	W	Ti
0.007	13.44	7.47	4.15	4.21	1.84	0.12

CM12 透射电镜试样在 233 K 电解双喷减薄,电解液为 15% 高氯酸酒精溶液。采用 TEM 电镜附件能谱仪对高温析出相进行微区成分分析。并用荷兰 PHILIPS 的 X'pert 旋转阳极 X 射线衍射仪对固溶处理后的试样进行定性分析。

2 结果分析与讨论

2.1 热力学计算

新型马氏体时效不锈钢固溶态 Thermo-Calc 热

力学计算结果在图1中给出。由图1可见,新型马氏体时效不锈钢 0.007C-13Cr-7Ni-4Mo-4Co-2W 在固溶处理过程中,有两种析出相析出。在 800 °C 固溶处理时,钢的基体组织为奥氏体以及有约 0.03% 未溶的 TiC 存在,同时有 Laves-Fe₂Mo 相析出,其数量为 6.79%;随着固溶温度的升高,TiC 以及 Laves 相的数量逐渐减少,TiC 在 950 °C 以上、Laves-Fe₂Mo 相在 1 050 °C 以上相继全部溶解到奥氏体中。

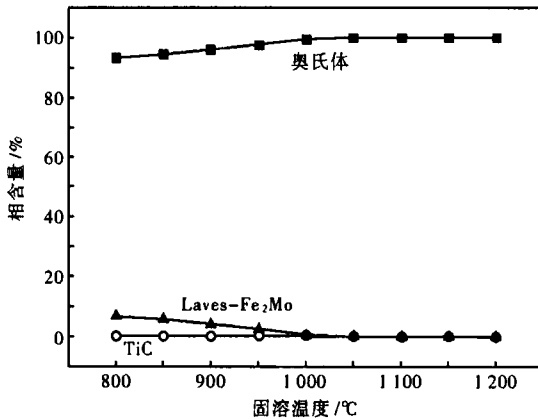


图1 马氏体时效不锈钢各相析出量与固溶温度的计算曲线
Fig.1 Calculated curves of solid solution temperature vs each precipitation phase in maraging stainless steel

从热力学计算结果来看,马氏体时效不锈钢高温析出 Laves-Fe₂Mo 相,Laves-Fe₂Mo 相的存在,不可避免地恶化钢的韧性。因此,马氏体时效不锈钢的固溶处理温度不能低于 1 050 °C,但固溶处理温度也不能过高。虽然固溶温度升高会使时效强化元素充分而均匀地固溶,有利于时效沉淀相大量而弥散地析出,从而提高钢的强韧性;但固溶温度过高,会导致奥氏体晶粒长大,也会导致淬火组织中出現孪晶马氏体^[2],同样损害钢的强韧性。因此,固溶温

度应选择在 1 100 °C 左右为宜。

2.2 实验研究

为验证高温析出相的 Thermo-Calc 热力学计算结果,分别对马氏体时效不锈钢在不同固溶温度处理后的组织进行了透射电镜观察。图2给出了在 900 °C、1 000 °C 固溶 1 h 后,马氏体时效不锈钢的显微组织 TEM 图。明显可见微观组织中存在高温析出相。900 °C 固溶处理时,在马氏体板条界和板条内均有析出相析出,呈条状或颗粒状。随着固溶温度的升高,部分析出相重新溶解到奥氏体中,析出数量明显减少。当固溶温度达到 1 050 °C 时,析出相已全部溶解,如图 3(a) 所示。由图 3(a) 的 [011]_M 衍射花样可见,除马氏体衍射斑点外无其它衍射斑点存在,马氏体衍射斑点均是明锐的圆点状,没有发现衍射斑点分裂现象或条纹出现。表明在此温度固溶处理后,马氏体时效不锈钢冷却到室温时由纯净的板条马氏体组成,且基体中未发现残余奥氏体和第二相析出物。图 3(b) 的 X 射线衍射相结构分析结果也证明了这一点。

图 4(a) 为图 2(a) 中高温析出相的 STEM 能量分散 X 射线谱。表 2 为对 5 个析出相粒子进行能谱分析得到的平均化学成分。由图 4(a) 和表 2 可见,高温析出相中 Fe、Mo 和 Cr 的含量较高,而 Ni、Co 的含量较少,其组成化学式可以写成 (Fe, Ni, Co)₂ (Mo, Cr), 非常接近 Fe₂Mo, 可以看成是 Fe₂Mo 中 Ni、Co 代替部分 Fe, Cr 代替部分 Mo 而形成的金属间化合物。图 4(b) 给出了图 2(a) 中高温析出相衍射谱的标定结果,结果显示这种高温析出相就是 Laves-Fe₂Mo, 晶带轴为 [102], Laves-Fe₂Mo 与马氏体的取向关系为 (101)_M // (200)_{Fe₂Mo}, 这与前面热力学计算的结果相同。

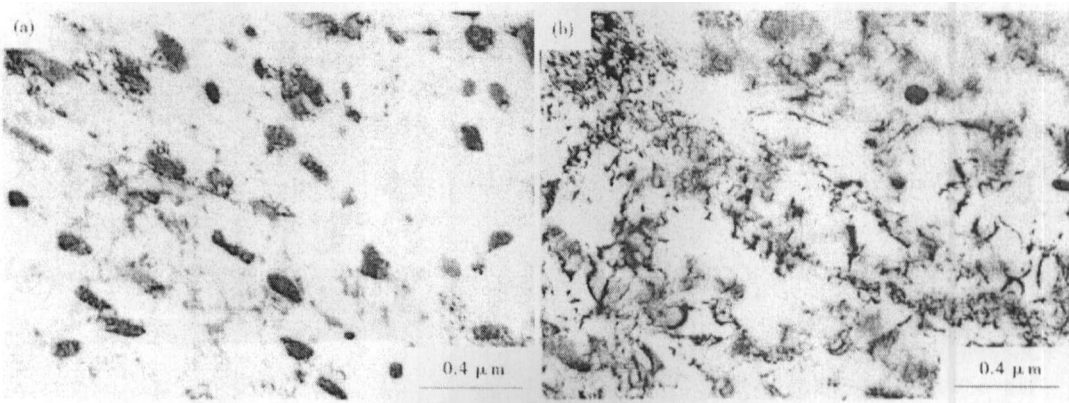


图2 马氏体时效不锈钢高温固溶处理后的组织,TEM:(a) 900 °C 1 h;(b) 1 000 °C 1 h

Fig.2 Structure of maraging stainless steel solid solution treated at high temperature, TEM: (a) 900 °C 1 h; (b) 1 000 °C 1 h

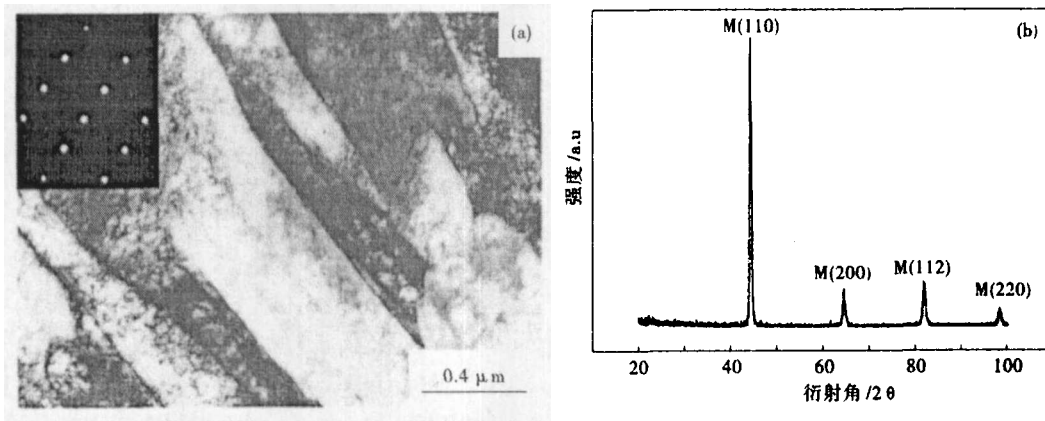


图 3 马氏体时效不锈钢 TEM 形貌及选区电子衍射花样(a)和 X 射线衍射图(b), 1 050 ℃ 1 h 固溶处理

Fig.3 TEM morphology and corresponding selected area pattern (a) and X-ray diffraction spectrum (b) of maraging stainless steel solid solution treated at 1 050 ℃ for 1 h

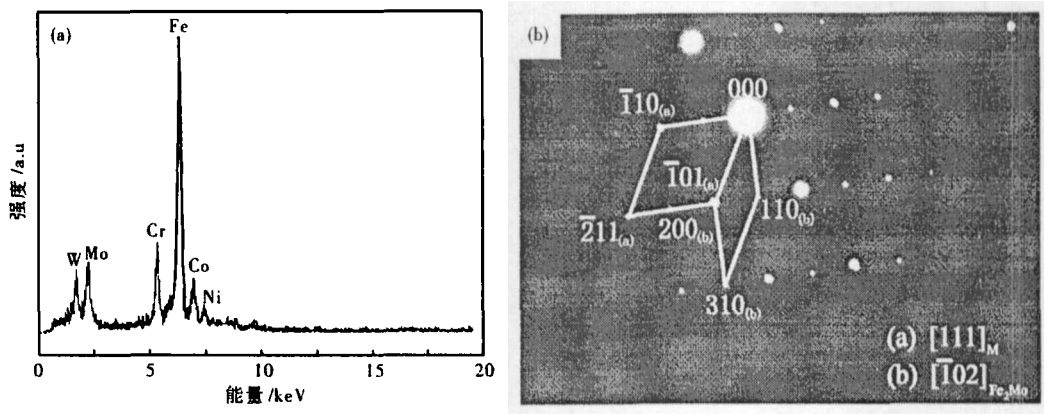


图 4 马氏体时效不锈钢高温析出相 EDS 成分分布谱线(a)和选区电子衍射谱标定(b)

Fig.4 EDS spectra distribution (a) and indexing of diffraction pattern of precipitated phase (b) in maraging stainless steel at high temperature

表 2 析出相的能谱分析结果/%

Table 2 Result of EDX analysis for precipitated phase / %

Fe	Ni	Co	Mo	Cr	W
51.92	5.34	7.54	27.12	5.22	2.86

Laves-Fe₂Mo 相的形成与合金中的 W、Mo 含量较高有关。研究表明,当合金中(W + Mo)含量在 6% ~ 7% 范围内,并且形成碳化物时,就有可能出现 Laves 相^[4]。以往的许多研究都证明了马氏体不锈钢高温回火后有 Laves 相析出,如 12% Cr 型马氏体不锈钢在 600 ℃ 以上温度长时间回火时,析出 Laves-Fe₂Mo 相并成为钢脆化的原因^[5]。

实验研究结果说明,Thermo-Calc 热力学计算软件很好地反映了马氏体时效不锈钢的强化特性。

3 结论

(1)Thermo-Calc 热力学计算结果表明,马氏体时效不锈钢 0.007C-13Cr-7Ni-4Mo-4Co-2W 高温析出 Laves-Fe₂Mo 相。固溶处理温度超过 1 050 ℃ 时,

Laves-Fe₂Mo 相全部溶解。该钢的最佳固溶处理温度为 1 100 ℃。

(2)马氏体时效不锈钢固溶态显微组织结构分析证实了热力学计算结果。

黑龙江省博士后基金资助项目(编号 LBH-Z05141)

参考文献

- 姜 越,尹钟大,朱景川,等. 超高强度马氏体时效钢的发展. 特殊钢,2004,25(2):1
- 丁雅莉. S-04 马氏体时效不锈钢的强韧化[硕士论文]. 北京:北京钢铁研究总院,2002:20
- 何燕霖,李 麟,叶 平,等. Thermo-Calc 和 DICTRA 软件系统在高性能钢研制中的应用. 材料热处理学报,2003,24(4):73
- 刘树勋,李培杰,黄相全,等. 高 Co 稀土热作模具钢析出相沉淀析出研究. 材料热处理学报,2002,23(3):15
- 伊势田敦郎,寺西洋志,古川洲彦. 高 Cr フユライト系耐热鋼の長時間加熱脆化と Laves 相に及ぼす Si および Mo 影響. 鉄と鋼,1990,76(12):132

姜 越(1963-),男,博士,副教授,精密合金的开发与应用研究。

收稿日期:2006-12-22