

00Cr13Ni7Mo4Co4W2Ti 马氏体时效钢的时效动力学研究

姜越 甄彩霞 李彩霞

(哈尔滨理工大学应用科学学院, 哈尔滨 150080)

摘要 研究用马氏体时效不锈钢(0.007C, 13.44Cr, 7.47Ni, 4.15Mo, 4.21Co, 1.84W, 0.12Ti)由15 kg真空感应炉熔炼和真空自耗炉重熔精炼而成。试验得出经1100℃ 1 h固溶处理的Φ12 mm轧制试样450~550℃时效硬化曲线,分析了该钢的时效硬化指数和激活能。结果表明,00Cr13Ni7Mo4Co4W2Ti钢的时效析出相为六方结构的条状R相(Co-Cr-Mo金属间化合物),其尺寸为10~30 nm,R相的析出动力学可用Arrhenius方程描述,低于525℃时效存在预沉淀现象,并且时效硬化指数随时效温度升高而增加,时效过程表观激活能为156.8 kJ/mol

关键词 马氏体时效不锈钢 时效动力学 时效硬化指数 表观激活能

A Study on Aging Dynamics of Maraging Stainless Steel 00Cr13Ni7Mo4Co4W2Ti

Jiang Yue, Zhen Caixia and Li Caixia

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

Abstract Studied maraging stainless steel- 0.007C, 13.44Cr, 7.47Ni, 4.15Mo, 4.21Co, 1.84W, 0.12Ti was melted by a 15 kg vacuum induction furnace and remelt-refined by a vacuum consumable electrode furnace. The 450~550℃ aging hardening curves of Φ12 mm rolled samples solution-treated at 1100℃ for 1 h was obtained by test and the aging hardening index and activation energy of the steel was analyzed. Results showed that the aging precipitates in steel 00Cr13Ni7Mo4Co4W2Ti was R-phase (Co-Cr-Mo intermetallic compound) with bar shape and hexagonal structure, its size was 10~30 nm; the precipitating dynamics for R-phase could be described by Arrhenius equation, the pre-precipitation was found during aging at temperature less than 525℃, with increasing aging temperature, the aging hardening index increased and the calculated apparent activation energy for aging process was 156.8 J/mol.

Material Index Maraging Stainless Steel, Aging Dynamics, Aging Hardening Index, Apparent Activation Energy

马氏体时效不锈钢热处理工艺简单,通过固溶处理,组织全部奥氏体化后淬火得到马氏体,再通过低温时效,析出金属间化合物以提高硬度^[1]。本文采用硬度法等研究00Cr13Ni7Mo4Co4W2Ti马氏体时效不锈钢时效动力学。

1 试验材料和方法

试验料(0.007C, 13.44Cr, 7.47Ni, 4.15Mo, 4.21Co, 1.84W, 0.21Ti)采用工业纯Fe,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。钢锭在1523 K均匀化4 h后,再加热至1473 K 1 h后锻造开坯,热轧成直径12 mm坯料。而后在1100℃固溶1 h,水冷。

在450~550℃进行时效10~1440 min。硬度值测量采用HBRV-187.5布洛维硬度计。在试样表面取5个点测量,取其平均值作为该时效工艺下的硬度值。

在Philips CM12透射电镜上进行显微组织观察,试样在233 K电解双喷减薄,电解液为15%高氯酸酒精溶液。

2 试验结果与分析

2.1 马氏体时效不锈钢时效特征

由图1可见,随着时效温度的提高,时效硬化速率加快,出现峰值的时间缩短。时效温度较低时

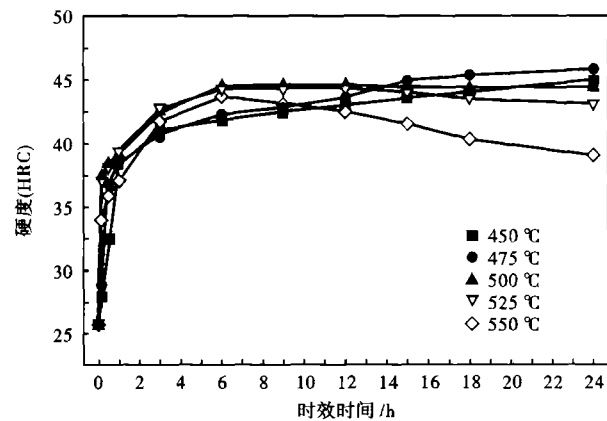


图1 1100℃固溶处理马氏体时效不锈钢00Cr13Ni7Mo4Co4W2Ti的时效硬化曲线

Fig.1 Curves of aging hardening of maraging stainless steel 00Cr13Ni7Mo4Co4W2Ti solution-treated at 1100℃

(450 ~ 475 °C), 时效 1 h 硬度达到峰值的 80% 左右; 而时效温度较高时 (525 ~ 550 °C), 则为 10 min 左右。此外, 时效温度越低, 硬度峰值越高, 但达到峰值时效的时间越长。如在 450 °C 时效 24 h 仍未达到峰值时效; 而在 525 °C 时效, 6 h 即达到峰值时效。有实验证明, 长时间的高温时效后, 试样的硬度约等于固溶后试样的硬度^[2]。

由图 2(a) 可见, 经 450 °C 24 h 时效, 其析出相呈条状, 分布极其均匀、弥散, 析出相 10 ~ 20 nm。

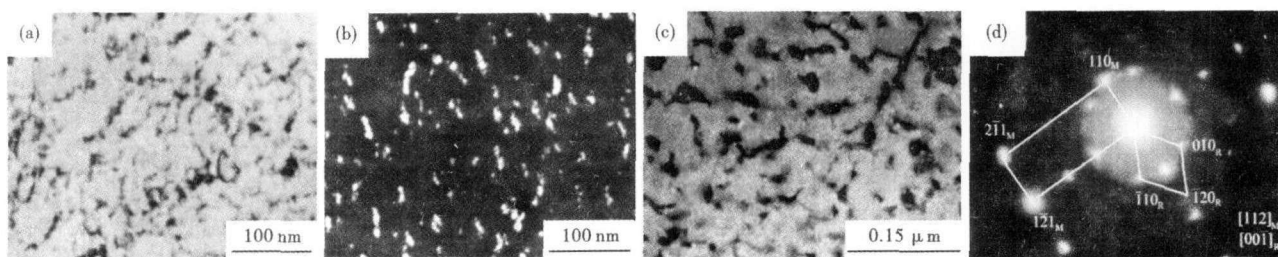


图 2 马氏体时效不锈钢 1 100 °C 1 h 固溶处理后在 450 °C 24 h, 明场(a), 500 °C 12 h, 暗场(b), 525 °C 6 h, 明场(c) 时效后析出相形貌, TEM; 及其衍射花样(d)

Fig. 2 Morphology of precipitates in maraging stainless steel solution-treated at 1 100 °C for 1 h and aged at 450 °C for 24 h, BF (a), at 500 °C for 12 h, DF (b) and at 525 °C for 6 h, BF (c), TEM; and index of diffraction pattern (d)

由此可见, 00Cr13Ni7Mo4Co4W2Ti 马氏体时效不锈钢在这些时效条件下, 在马氏体基体中弥散分布有条状沉淀析出第二相, 其大小保持在 10 ~ 30 nm。这种析出相的形态不但能够提供高的强化效果, 而且对韧性的损失较小^[4]。由图 2(d) 选区电子衍射标定结果可知, 时效析出相为 R-相, 它具有六方结构, 为 Co-Cr-Mo 金属间化合物, 是马氏体时效不锈钢中最主要的强化相^[3]。

2.2 时效硬化指数与激活能

Johnson、Mehl 和 Avrami 分别于 1939 年提出了用于描述扩散控制固态相变的转变动力学方程, 后来称之为 Johnson-Mehl-Avrami 方程。被广泛用来描述金属材料中的固态相变动力学和再结晶。前述的时效硬化曲线, 与 JMA 型方程描述的扩散固态相变中生成相的相对体积分数和相变温度与时间关系在形式上具有同样的规律。因此, 上述时效硬化动力学特征可由 Johnson-Mehl-Avrami 方程^[5]来描述, 即:

$$a = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

式中: a - 时效硬度转变百分数; t - 时效时间; n - Avrami 指数, 或时效硬化指数, 其值取决于钢的化学成分和时效前的热处理状况; k - 常数, 受时效温度控制并服从 Arrhenius 方程:

而时效温度提高到 500 °C 时(图 2b), 析出相虽有一定程度的长大, 但并未发生明显的粗化, 尺寸为 15 ~ 25 nm, 形状仍为条状, 表明在此温度下时效, 析出相的长大速度并不快, 并且具有一定的抗粗化能力。从图 2(c) 的 525 °C 时效组织的 TEM 照片来看, 随着时效温度的提高, 析出相进一步长大, 为 20 ~ 30 nm, 且有球化趋向, 部分析出相的形态由条状转变为球状, 析出相部分粗化, 使强化效果减弱^[3]。这是 525 °C 时效最大硬度降低的原因之一。

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: k_0 - 取决于钢的化学成分的常数; Q - 时效过程的表观激活能; R - 理想气体常数 [8.31 J/mol · K]; T - 时效温度。

时效硬度转变百分数 a 可以近似表示为:

$$a = (H_t - H_0) / (H_{\max} - H_0) \quad (3)$$

式中: H_0 、 H_t 、 H_{\max} - 分别表示固溶态硬度 (HRC25.7), t 时刻时效硬度和最大时效硬度 (HRC45.8)。由于合金元素种类多、含量高、内应力大, 且在时效反应中析出多种强化相, 甚至发生逆转变奥氏体, 因此马氏体时效不锈钢中沉淀反应过程非常复杂, 因此并不能通过实验方法建立起时效硬度与沉淀反应程度的精确关系^[5]。因此(3)式只能是沉淀反应程度 α 与硬度之间的近似表达式。除去 H_t 等于 H_{\max} 的情况, 综合(1)式与(2)式可得:

$$\log \log \left[\frac{(H_{\max} - H_0)}{(H_{\max} - H_t)} \right] = n \log t + \log k - \log 2.303 \quad (4)$$

此形式可看作 $\log \log \left[\frac{(H_{\max} - H_0)}{(H_{\max} - H_t)} \right]$ 、 $\log t$ 的一次线性方程表达式, n 为斜率, $(\log k - \log 2.303)$ 为截距。为此, 由(4)式可绘出不同时效温度下 $\log \log (1/(1 - \alpha))$ 与 $\log t$ 的关系, 如

图 3 所示。在 475 °C 和 500 °C 时效时,存在初始沉淀和正常沉淀两个阶段,475 °C 时效时的时效硬化指数分别为 1.10、0.332;500 °C 时效时的时效硬化指数分别为 1.36、0.351。当时效温度为 525、550 °C 时,时效硬化指数分别达到 0.365、0.44。可见,低温时效下存在初始沉淀现象,即存在潜伏期,这在马氏体时效钢中同样存在^[5],当时效温度较高时,潜伏期几乎不存在。时效硬化指数 n 随着时效温度的升高而逐渐增加。由经典的形核长大相变理论可知,合金原子在时效温度下通过空位等缺陷扩散并形核。随着时效温度的升高,原子扩散速率增加,析出相长大所需时间缩短,同时形核速率增加,因而时效硬化指数相应增加。

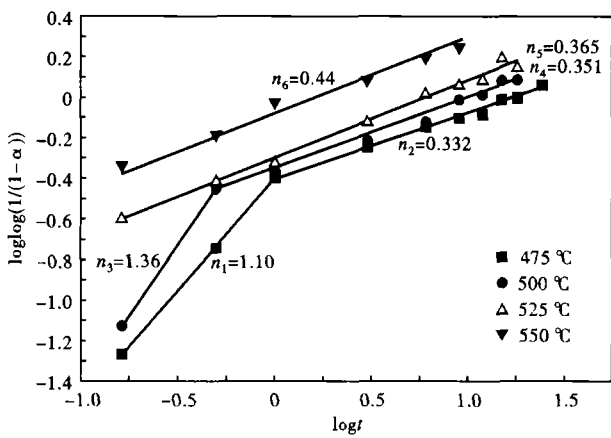


图 3 不同时效温度下 $\log\log(1/(1-\alpha))$ 与 $\log t$ 之间的关系图
Fig. 3 Chart of relation between $\log\log(1/(1-\alpha))$ and $\log t$ at different aging temperature

马氏体时效不锈钢时效析出进程的快慢与其热力学(相变自由能差或相变驱动力)和动力学(原子扩散能力)两个因素均有关,这两个因素又都与温度有关。温度高,相变驱动力小,但原子扩散容易。反之,温度低,虽然相变驱动力大,但原子扩散困难。在时效过程中,时效析出相的形核与长大属于热激活过程,应遵循 Arrhenius 方程。根据图 3 的实验数据,求出当时效硬化转变分数 $\alpha = 0.8$ 时,在 475 ~ 550 °C 范围内的 $\ln t$ 与 $1/T$ 关系图,如图 4 所示,数据点基本落在直线上,即符合 Arrhenius 方程。通过线性回归计算得到直线的斜率后,即可求出时效激活能,时效激活能为 156.8 kJ/mol。时效激活能低于 Cr、Co、Mo 原子在 α -Fe 中的扩散激活能 203 ~ 239 kJ/mol^[6,7],这可能与马氏体时效不锈钢中高密度位错有关,合金原子可以通过位错管道快速扩散并形核长大;同时,析出相优先位错线上析出,这也会使

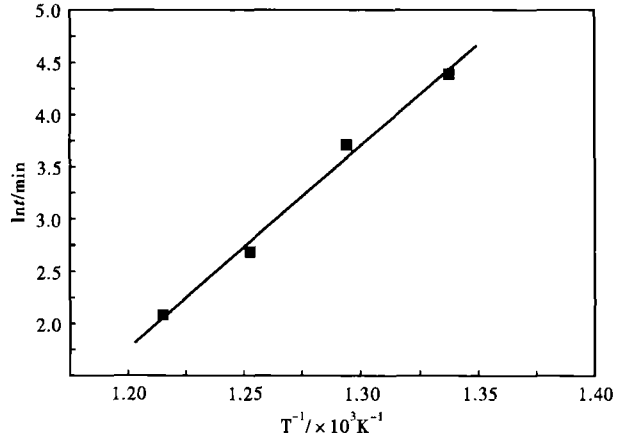


图 4 一定时效硬度转变分数下 $\ln t$ 与 $1/T$ 的关系图
Fig. 4 Chart of relation between $\ln t$ and $1/T$ at given aging hardness transformation fraction

时效析出过程的激活能降低。因此,其时效动力学可能受马氏体基体中高密度位错控制。

3 结论

(1) 00Cr13Ni7Mo4Co4W2Ti 马氏体时效不锈钢时效析出 R 相, R 相呈条状,其大小在 10 ~ 30 nm。

(2) 00Cr13Ni7Mo4Co4W2Ti 马氏体时效不锈钢在 525 °C 以下时效存在初始沉淀现象,即存在潜伏期,当时效温度较高时,潜伏期几乎不存在。并且时效硬化指数随着时效温度的升高而逐渐增加。

(3) 时效析出 R 相的动力学可用 Arrhenius 方程来描述,时效过程表观激活能为 156.8 kJ/mol。

黑龙江省博士后基金资助项目(LBH-Z05141)

黑龙江省教育厅科研项目(11531044)

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
- Yrieix B, Guttman M. Aging Between 300 °C and 450 °C of Wrought Martensitic 13-17 wt. % Cr Stainless Steel. Materials Science and Technology, 1993(9): 125
- 丁雅莉. S-04 马氏体时效不锈钢的强韧化. [硕士学位论文]. 北京: 北京钢铁研究总院, 2002
- 陈 光. 马氏体时效钢时效强化相稳定性分析及时效工艺改进研究. [硕士学位论文]. 北京: 北京钢铁研究总院, 1991
- 何 毅. 超高强度高韧化马氏体时效钢的研究. [博士学位论文]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2002
- 董文卜, 杨 让. HSLA100 钢的时效动力学. 北京科技大学学报, 1996, 18(1): 18
- 张占平, 齐育红. 钢的回火时间-温度-硬度动力学关系. 材料热处理学报, 2004, 25(1): 41

姜 越(1963-), 男, 博士, 教授, 1987 年东北工学院毕业, 精密合金的开发和应用

收稿日期: 2008-07-29