

固溶温度对新型无钴马氏体时效钢 00Ni14Cr3Mo3Ti 冲击性能的影响

任艳茹¹ 刘周利² 杨维宇² 赵卫东³

(1 鄂尔多斯职业学院,鄂尔多斯 017000;2 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心,包头 014010;
3 包钢(集团)公司,包头 014010)

摘要 研究了固溶温度 750 ~ 1 050 °C 对 00Ni14Cr3Mo3Ti 新型马氏体时效钢冲击性能和硬度的影响,并用扫描电镜观察试验钢冲击断口的形貌和固溶态显微组织。试验结果表明,钢的固溶温度低于 900 °C 时,随着固溶温度的升高,基体中未溶的 Laves 相逐渐溶解,固溶态和 510 °C 5 h 时效态的冲击性能均随着固溶温度的上升而提高;固溶温度高于 900 °C,固溶态冲击性能随着固溶温度的上升而提高,该钢固溶态冲击功由 900 °C 的 215 J 增加至 1 050 °C 固溶的 226 J,但时效态冲击性能随着固溶温度上升而降低,510 °C 5 h 时效钢的冲击功由 900 °C 最大值 62 J 降至 1 050 °C 固溶的 25 J。

关键词 马氏体时效钢 00Ni14Cr3Mo3Ti 固溶处理 时效处理 冲击性能 Laves 相

Effect of Solution Temperature on Impact Property of New Co-free Maraging Steel 00Ni14Cr3Mo3Ti

Ren Yanru¹, Liu Zhouli², Yang Weiyu² and Zhao Weidong³

(1 Ordos Vocational College, Ordos 017000; 2 Technical Center of Steel Union Co Ltd of Baotou Steel (Group) Corp of Inner Mongolia, Baotou 014010; 3 Baotou Steel (Group) Corp, Baotou 014010)

Abstract The effect of solid-solution temperature 750 ~ 1 050 °C on impact property and hardness of 00Ni14Cr3Mo3Ti new maraging steel has been studied, the morphology of impact fracture and microstructure of unaging tested steel are observed by SEM. The results show that as solution temperature of steel is below 900 °C, with increasing solution temperature the undissolved Laves phase in matrix gradually dissolves and impact properties increase with the increase of solution temperature of unaging and 510 °C 5 h aging. As solution temperature is higher than 900 °C, the impact property of solid solution increase with the increase of solution temperature, the impact energy of steel solid-solution treated increases from 215 J at 900 °C to 226 J at 1 050 °C solution treated, but the aging impact property decrease with the increase of solution temperature, the impact energy of steel solution + 510 °C 5 h aged decreases from max 62 J solution treated at 900 °C to 25 J solution treated at 1 050 °C.

Material Index Maraging Steel 00Ni14Cr3Mo3Ti, Solution Treatment, Aging Treatment, Impact Properties, Laves Phase

马氏体时效钢因其具有强韧性匹配好,热处理工艺简单,可焊性和冷、热加工性能好等优点,广泛应用于航空航天压力容器等领域。20 世纪 80 年代,由于战略元素 Co 资源的短缺和价格上涨,各国开始研制无 Co 马氏体时效钢,其成分中不含 Co 元素,增加 Ti 含量,降低 Mo 含量,而力学性能与相应级别的含 Co 马氏体时效钢相当。

化学成分和纯净度对马氏体时效钢的冲击性能极其敏感,尤其含钛无钴马氏体时效钢,Ti 极易与 C、S、N、O 等形成 (Ti, Mo)C 颗粒、Ti₂S、TiCN、TiO₂ 等夹杂物,该类颗粒及夹杂物在内部形成微裂纹或者裂纹源进而恶化钢的强韧性,此外,固溶温度对冲击性能也有极大的影响,Haynes^[1] 认为 M350 马氏体时效钢固溶温度在 760 ~ 980 °C,时效后冲击韧性 (CVN) 随着固溶温度的升高而降低。何毅^[2] 认为

T300 马氏体时效钢中,固溶温度低于 1 200 °C 时,固溶态冲击性能基本不变,时效后韧性迅速下降,但有关固溶温度对不同状态下的影响研究较少,特别是固溶态硬度,一般认为马氏体时效钢固溶态硬度较低,机械加工难度小,但是随着成分的变化,马氏体时效钢固溶态硬度可能会有变化,并为此研究了固溶温度对钛含量为 1.35% 的 00Ni14Cr3Mo3Ti 新型无钴马氏体时效钢不同热处理态下硬度和冲击韧性的影响。

1 试样材料及方法

试验用钢采用真空感应冶炼,钢锭质量为 25 kg,钢锭最大直径 120 mm,化学成分为(/%): 0.002C, 0.065Si, 0.037Mn, 0.002S, 0.002 3 P, 14.18Ni, 3.07Cr, 3.12Mo, 1.35Ti, 0.13Al。钢锭在

1 200 °C × 6 h 均质化处理, 1 170 °C 均热保温后进行轧制, 终轧温度 ≥ 850 °C, 轧制成 20 mm 棒材。冲击试样坯料最终按照国家标准 GB/T229-2007 加工成 10 mm × 10 mm × 55 mm 的标准“U”型缺口冲击试样, 试样在 930 °C × 1 h 正火后, 进行不同温度的固溶处理和 510 °C 时效处理, 固溶处理: 750、800、850、900、950、1 000、1 050 °C × 1 h, 空冷; 时效处理: 510 °C × 5 h, 空冷。根据 GB/T229-2007 在 JBD-300A 低温冲击试验机进行冲击试验, 用 LC-200RB 全自动洛氏硬度计测量固溶、时效态洛氏硬度值 (HRC), 用 S-4300 冷场发射扫描电镜观察冲击断口形貌和固溶态组织变化。

2 试验结果与分析

2.1 固溶温度对固溶态冲击韧性和硬度的影响

马氏体时效钢热处理工艺简单, 一般为高温固溶处理加低温时效处理。固溶处理的目的是使合金元素充分溶解, 获得高位错密度、高韧性的单相 Fe-Ni 板条马氏体组织, 为随后的时效处理做好组织准备。图 1 为固溶温度对试验钢固溶态冲击韧性和硬度的影响。随着固溶温度的升高, 试验钢冲击吸收功 KU_2 逐渐升高, 洛氏硬度 (HRC) 逐渐降低。固溶

温度为 750 °C 时冲击吸收功为 153 J, 900 °C 时升到 215 J, 1 050 °C 达到最大值 226 J。750 °C 固溶处理后, 试验钢的洛氏硬度值为 33.5, 为整个固溶温度范围内的最大值, 固溶温度在 900 ~ 1 050 °C, 洛氏硬度值降低到 29.5 左右, 所以为了降低制造成本, 减少机加工的难度, 建议该试验钢机械加工时固溶处理最低温度不得低于 900 °C。图 2 为不同固溶温度下试验钢固溶态冲击断口形貌。

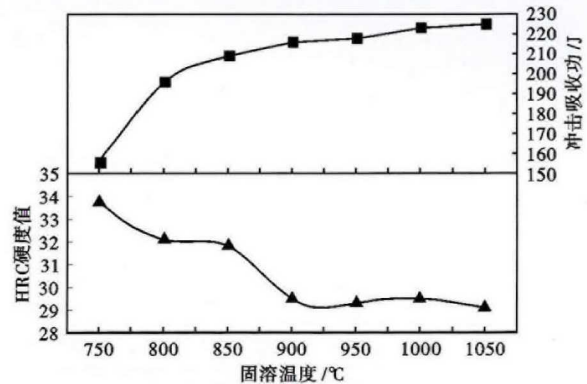


图 1 固溶温度对固溶态 00Ni14Cr3Mo3Ti 钢冲击韧性和硬度的影响

Fig. 1 Effect solution temperature on impact toughness and hardness of solid-solution treated steel 00Ni14Cr3Mo3Ti

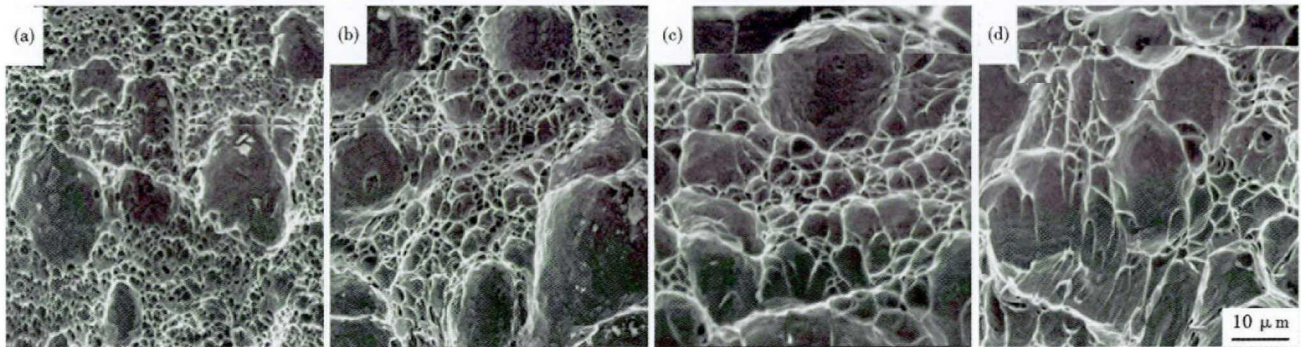


图 2 试验钢 00Ni14Cr3Mo3Ti 固溶态冲击断口形貌, 固溶处理: (a) 750 °C; (b) 800 °C; (c) 900 °C; (d) 1 000 °C

Fig. 2 Impact fracture morphology of unaging test steel 00Ni14Cr3Mo3Ti; solid-solution treated at 750 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c) and 1 000 °C (d)

由图 2 可知, 冲击断口均为韧性断裂形貌, 900 °C 以下, 主要以大而浅的韧窝 + 细小的韧窝形貌, 继续升高固溶温度, 大而浅的韧窝逐渐演变成均匀韧窝, 撕裂棱越来越明显, 裂纹扩展过程中裂纹尖端的钝化和扩展中吸收了较大的能量。

2.2 固溶温度对固溶态组织的影响

图 3 为试验钢不同固溶温度下固溶态 SEM 形貌, 固溶温度在 750 ~ 850 °C, 基体中有未溶的第二相, 900 °C 几乎完全溶解。用扫描电镜 (S-4300) 能谱分析未溶相的化学成分如表 1 所示。可以看出未

溶相中 Ni、Cr 含量与基体中的相当, 而 Mo、Ti 元素的含量比基体中的高, 经 X 射线衍射分析该未溶相为 Laves-Fe₂(Mo、Ti) 相。在 00Kh11N10M2T 马氏体时效不锈钢 α → γ 转变过程中, Laves 相沿着奥氏体和马氏体边界析出, 并且奥氏体化后仍保持原来形貌, 该相中主要含有 Fe、Mo、Ti 元素, 随着合金中 (Mo + Ti) 含量的增多, Laves 相析出增多^[3]。固溶处理的目的是使 Laves 相完全溶解, 合金元素充分固溶到基体中, 有利于时效时强化相的析出。从图 1 可见固溶温度低于 850 °C 时, 固溶态洛氏 HRC 硬

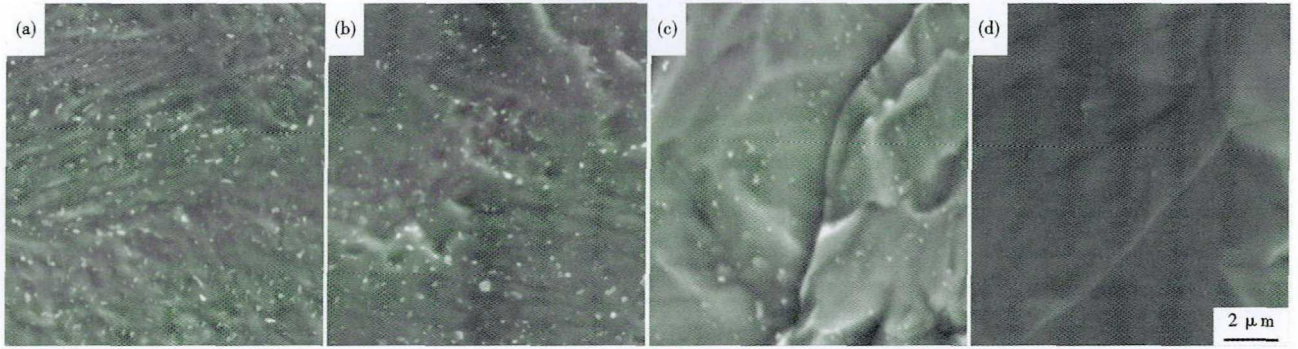


图 3 试验钢 00Ni14Cr3Mo3Ti 固溶态组织形貌, 固溶处理: (a) 750 °C; (b) 800 °C; (c) 850 °C; (d) 900 °C, SEM

Fig. 3 Morphology of structure of unaging test steel 00Ni14Cr3Mo3Ti; solid-solution treated at 750 °C (a), 800 °C (b), 850 °C (c) and 900 °C (d), SEM

表 1 未溶相的组成, SEM

Table 1 Composition of undissolved phase, SEM

项目	Fe	Ni	Cr	Mo	Ti
质量百分数/ %	72.75 ~ 75.31	12.38 ~ 13.78	2.99 ~ 3.31	5.86 ~ 7.52	1.98 ~ 2.59
原子百分数/ %	76.65 ~ 77.22	12.11 ~ 13.45	3.40 ~ 3.64	3.50 ~ 4.52	2.38 ~ 2.71

度值在 32 ~ 34, 这是因为未溶的 Laves-Fe₂(Mo, Ti) 相弥散分布在基体上, 使固溶态硬度值升高, 固溶温度大于 900 °C, 未溶相完全溶解, HRC 硬度值降低到 29.5 左右。

2.3 固溶温度对时效态冲击韧性和硬度的影响

图 4 为固溶温度对试验钢时效态冲击韧性和硬度的影响。随着钢的固溶温度的升高, 冲击吸收功

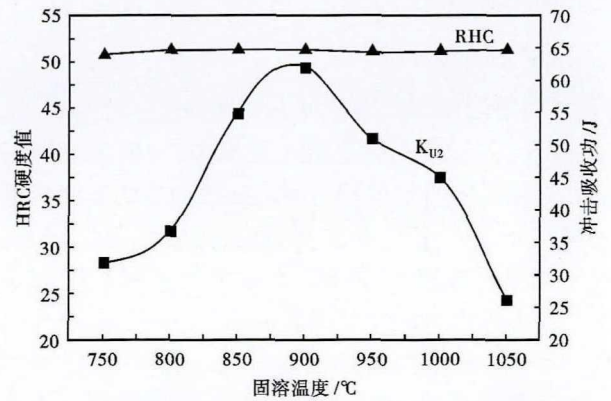


图 4 固溶温度对固溶 + 510 °C 5 h 时效的 00Ni14Cr3Mo3Ti 钢冲击韧性和硬度的影响

Fig. 4 Effect of solution temperature on impact toughness and hardness of steel 00Ni14Cr3Mo3Ti solid-solution + aged at 510 °C to 5 h

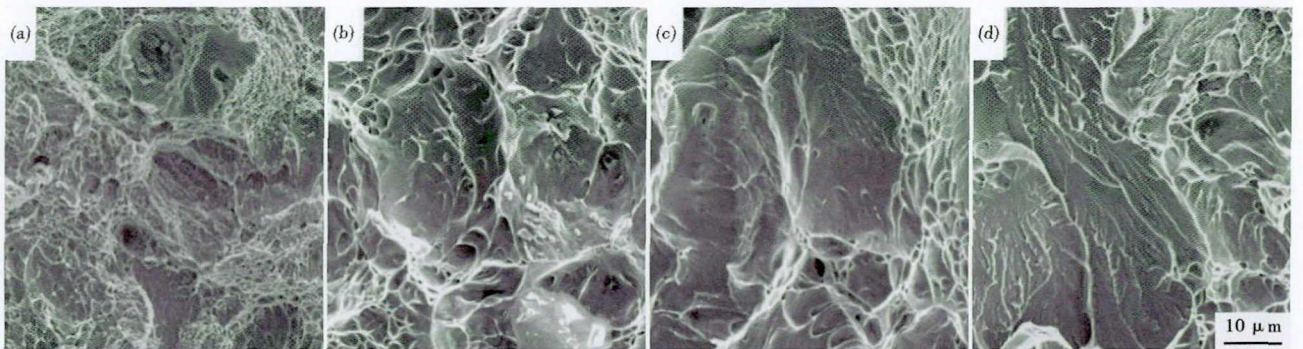


图 5 00Ni14Cr3Mo3Ti 钢 (a) 750 °C; (b) 900 °C; (c) 950 °C; (d) 1050 °C 固溶 + 510 °C 5 h 时效冲击断口形貌

Fig. 5 Impact fracture morphology of steel 00Ni14Cr3Mo3Ti solid-solution treated at 750 °C (a), 900 °C (b), 950 °C (c) and 1050 °C (d) + aged at 510 °C for 5 h

K₁₀₂ 先升高后降低, 900 °C 为峰值 62 J。时效时弥散析出纳米级的 Ni₃Ti 等金属间化合物, 使 HRC 硬度值升高到 51 左右, 且基本保持不变。图 5 为不同固溶温度下试验钢时效态冲击断口形貌。

从图 5 试验钢时效态冲击断口形貌来看, 固溶温度较低时, 时效后冲击断口没有发生明显的塑性

变形, 韧性较差。900 °C 固溶处理, 时效后冲击断口为大小不一的韧窝, 韧窝较深, 撕裂棱也较高, 为韧性穿晶断裂。当固溶温度高于 900 °C, 宏观断口较为平坦, 基本上无宏观塑性变形, 或者有极少的宏观塑性变形, 微观形貌分析其冲击断口由准解理面和小韧窝组成。随着固溶温度的升高, 断裂类型从韧

性穿晶断裂逐渐变成韧性穿晶-准解理混合断裂,冲击韧性降低。

2.4 分析讨论

从冲击试样断口形貌看,试验钢固溶态断口均为韧性穿晶断裂,且并存在大量韧窝。塑性变形时外力会使位错在第二相颗粒或夹杂物处塞积,当所积累的弹性应变能超过第二相颗粒或夹杂物与基体之间的界面能时,会形成显微孔洞,冲击试样在外力的作用下,金属内部同时形成的大量显微孔洞会瞬时长大,同时几个相邻微孔之间的基体横截面在不断缩小,最后到彼此连接而导致断裂,形成韧窝断口形貌^[4]。

通过对试验钢固溶态 SEM 组织分析得知,当固溶温度较低时,基体中有未溶的 Laves 相,增大了韧窝的形核机率,冲击试样在变形过程中显微孔洞易于连接和贯通,裂纹容易扩展,材料抵抗冲击变形的能力降低,所以试样在冲击过程中吸收的能量也低。随着固溶温度越高,各合金元素在基体中的扩散速率增大,未溶相逐渐溶解到基体中,冲击试样在断裂过程初始阶段的微孔形核位置减少,微孔在断裂过程中可以充分扩展,有利于更大韧窝的形成,所以冲击吸收功逐渐上升。杨维宇^[5]等研究了固溶温度对 00Ni14Cr3Mo3Ti 马氏体时效钢奥氏体晶粒的影响,当固溶温度小于 900 °C,奥氏体晶粒大小基本不变,未溶的 Laves 相逐渐溶解。通过图 3(d)可知,900 °C 固溶时,基体中并未检测到 Laves 相,当固溶温度继续升高,Mo、Ti 等合金元素更均匀地分布在基体中,冲击吸收功小幅上升。当固溶温度大于 900 °C 时,00Ni14Cr3Mo3Ti 马氏体时效钢的奥氏体晶粒逐渐长大^[5],但并没有出现马氏体时效钢高温固溶处理下 TiC 等片状夹杂物在晶界偏聚导致的“热脆”现象^[6]。所以试验钢固溶态冲击韧性与基体中未溶的 Laves 相有关,与奥氏体晶粒大小无关。

当固溶温度低于 900 °C 时,试验钢时效态冲击韧性逐渐升高,这主要是由于未溶的 Laves 相逐渐溶解,未溶的 Laves 相阻碍了塑性变形时位错的运动,促使微孔的形成和长大,所以固溶温度较低时,试验钢时效态冲击韧性较差。当试验钢在 900 °C 固溶处理,未溶的 Laves 相几乎完全溶解,00Ni14Cr3Mo3Ti 马氏体时效钢的奥氏体晶粒还没有开始长大^[5],所以试验钢时效态冲击吸收功达到峰值 62 J。900 °C 固溶处理冷却到室温时 00Ni14Cr3Mo3Ti 马氏体时效钢的组织为高密度位错结构的板条马氏体,且试验钢基体中含有

14.18% 的镍,镍可以促进位错的交滑移,基体中可动位错数目较多,同时 C、N 间隙原子含量较少,对位错的钉扎作用减弱,所以 00Ni14Cr3Mo3Ti 马氏体时效钢在 900 °C 固溶处理时效态韧性很好。在马氏体时效钢中时效时弥散析出的纳米级析出相(如 Ni₃Ti、Ni₃Mo 等)可以阻碍位错的长程运动来提高强度,但位错只要一开动,就会在基体中做短程运动,来提高钢的韧性^[7-8]。当固溶温度高于 900 °C,试验钢奥氏体晶粒逐渐长大,时效时晶界上析出相密度大幅增加,塑性变形时各晶粒变形协调能力差,使试验钢冲击吸收功下降。冲击试样的断裂类型由韧性穿晶断裂变成韧性穿晶-准解理混合断裂。

3 结论

(1) 试验钢在 750 ~ 1050 °C 固溶处理,随着固溶温度的升高,未溶的 Laves-Fe₂(Mo、Ti) 相逐渐溶于基体,基体组织更均匀,使固溶态冲击韧性升高,硬度降低。

(2) 固溶温度低于 900 °C,随着未溶的 Laves-Fe₂(Mo、Ti) 相逐渐溶解,时效后冲击韧性逐渐升高,900 °C 时冲击吸收功达到最大值 62 J,高于 900 °C,冲击韧性逐渐降低。

参考文献

- [1] Haynes A G. Development and Future Potential of Maraging Steels [J]. Journal of the Royal Aeronautical Society, 1966, 70:766-772.
- [2] He Y, Yang K, et al. Effects of Solution Treatment Temperature on Grain Growth and Mechanical Properties of High Strength 18% Ni Cobalt Free Maraging Steel [J]. Materials Science and Technology, 2003, 19(2):117-124.
- [3] Tarasenko L V, Zvigintsev N V and Titov V I, et al. Structure and Composition of Intermetallic Phases and Properties of Steel 00Kh11N10M2T [J]. Fizika Metallovi Metallovedenie, 1985, 59(3):551-558.
- [4] (美)查利 oR. 布鲁克斯(Charlie R. Brooks), (美)阿肖克 o 考霍莱(Ashok Choudhury) 著;谢斐娟,孙家骧,译. 工程材料的失效分析[M]. 北京:机械工业出版社, 2003:123-134.
- [5] 杨维宇, 丁雅莉, 杨卓越, 等. 固溶温度对马氏体时效钢 00Ni14Cr3Mo3Ti 组织和力学性能的影响[J]. 特殊钢, 2009, 30(3):61-62.
- [6] Rack H J and Holloway P H. Grain Boundary Precipitation in 18Ni Maraging Steels [J]. Metallurgical Transactions, 1977, 8A(8):1313-1315.
- [7] Rack H J and Kalish D. Strength and Fracture Toughness of 18Ni (350) Maraging Steel [J]. Metallurgical Transactions, 1971, 2A(11):3011-3020.
- [8] 高晓婷, 任卫斌, 赵金龙, 等. 固溶温度对 18NiC250 材料力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(6):198-200.

任艳茹(1984-), 女, 硕士(内蒙古工业大学), 讲师, 2008 年内蒙古工业大学(本科)毕业, 材料和机械专业方面的教学与研究。E-mail: yanru_r08@126.com

收稿日期: 2019-07-05