

时效处理对 05Cr17Ni4Cu4Nb 马氏体沉淀硬化不锈钢力学性能及组织的影响

卫争艳^{1,2} 徐梅^{1,2} 谭国华^{1,2}

(1 太原钢铁(集团)有限公司先进不锈钢材料国家重点实验室,太原 030003;

2 山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心,太原 030003)

摘要 试验研究了1 040 ℃固溶的马氏体沉淀硬化不锈钢 05Cr17Ni4Cu4Nb 在 480 ~ 620 ℃时效 5 h 的组织、强度和硬度。结果表明,随时效温度升高,马氏体基体逐渐分解,碳化物析出而降低;在时效处理过程中,随时效温度升高,富 Cu 相最初以球形析出,逐渐发展成椭圆形及杆状,尺寸增大,与基体共格界面消失,强化效果减弱;05Cr17Ni4Cu4Nb 钢经1 040 ℃固溶,480 ℃ 5 h 时效后,其 HRC 硬度值 44.3,满足钢材 HRC 硬度值 43 的要求。

关键词 沉淀硬化马氏体不锈钢 05Cr17Ni4Cu4Nb 时效处理 富 Cu 相 析出相

Effect of Aging Treatment on Mechanical Properties and Microstructure of 05Cr17Ni4Cu4Nb Martensitic Precipitation Hardening Stainless Steel

Wei Zhengyan^{1,2}, Xu Mei^{1,2} and Tan Guohua^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials, Taiyuan Iron & Steel (Group) Co Ltd, Taiyuan 030003;

2 Technology Center, Shanxi Taiyuan Stainless Steel Co Ltd, Taiyuan 030003)

Abstract The microstructure, strength and hardness of martensitic precipitation hardening stainless steel 05Cr17Ni4Cu4Nb solid solution at 1 040 ℃ and aged at 480 ~ 620 ℃ for 5 h have been tested and studied. The results show that with the increasing aging temperature, the decomposition of martensitic matrix structure gradually and the precipitation of carbide decrease. During the aging treatment, with increasing aging temperature the copper-rich phase is precipitated as a sphere at first and then gradually developed to oval and rod shape, the size of precipitates are increased, the number decreased and the coherent interface with the matrix disappears, the strengthening effect decreases. With solution-treated at 1 040 ℃ and aged at 480 ℃ for 5 h, the HRC hardness number of 05Cr17Ni4Cu4Nb steel is 44.3, to meet the requirement of product HRC hardness number 43.

Material Index 05Cr17Ni4Cu4Nb Martensitic Precipitation Hardening Stainless Steel, Aging Treatment, Copper-rich Phase, Precipitates

05Cr17Ni4Cu4Nb 钢是一种马氏体型沉淀硬化不锈钢,因碳含量较低、铬含量较高,其耐大气腐蚀、耐酸腐蚀和焊接性均优于普通的马氏体不锈钢,甚至接近于某些奥氏体不锈钢。该钢种的另一个重要特点是可以根据用户的使用需求,通过在较大范围内调整时效处理的温度和时间,从而获得不同的综合力学性能,特别是强度指标^[1]。该材料在热压模板行业应用时,用户期望时效处理后的 HRC 硬度值不低于 43,因此本试验就时效处理对其力学性能及微观组织的影响进行研究。

1 试验材料与方法

试验所用 05Cr17Ni4Cu4Nb 钢采用中试车间 50 kg 非真空感应炉冶炼,550 mm 热轧机和 450 mm 冷轧机轧制,成品厚度 1.5 mm。主要成分见表 1。

室温拉伸和洛氏硬度采用《ASTM A370 钢制品机械试验的标准试验方法和定义》标准进行制样及

表 1 05Cr17Ni4Cu4Nb 钢化学成分/%

Table 1 Chemical compositions of 05Cr17Ni4Cu4Nb steel / %

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Nb	N
0.026	0.19	0.36	0.007	0.005	15.12	4.00	3.27	0.22	0.027

检测;金相试样以轧制方向为观测面,经过粗磨、精磨和抛光处理后,使用“HCl + FeCl₃”混合溶液进行腐蚀,采用光学显微镜观测其显微组织;采用蔡司 EVO18 钨灯丝扫描电镜及牛津 INCA X-MAX20 X 射线能谱仪对析出相进行形貌及成分分析;采用 JEM-2100 型透射电镜在 200 kV 的条件下对纳米级析出相进行观察,其样品制备方法为用线切割制取 0.5 mm 厚样品,砂纸打磨减薄至 0.05 mm,在“6% HClO₄ + 94% C₂H₅OH”的混合溶液中于 -30 ℃ 的条件下采用电解双喷技术获得用于 TEM 观察的薄区。

2 试验结果

2.1 力学性能

试验材料在 1 040 °C 充分固溶、冷却至室温后,分别在 480 ~ 620 °C 四个温度下各时效 5 h,时效结束后在空气中冷却。材料固溶态的性能见表 2。时效后材料的力学性能及硬度随时效温度的变化见图 1。

从试验结果可以看出,材料在 480 °C 时效具有

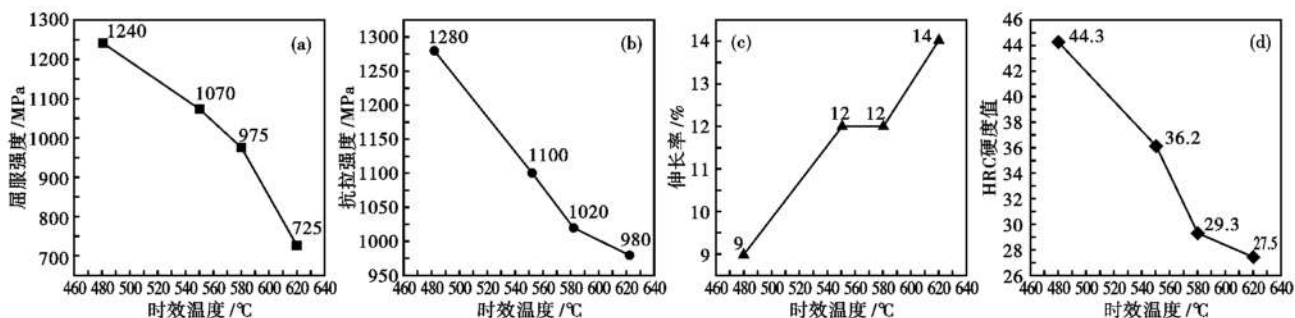


图 1 时效温度对 05Cr17Ni4Cu4Nb 钢屈服强度 (a), 抗拉强度 (b), 伸长率 (c) 和 HRC 硬度值 (d) 的影响

Fig. 1 Effect of aging temperature on yield strength (a), tensile strength (b), elongation (c) and HRC hardness number of 05Cr17Ni4Cu4Nb steel

最高的强度和硬度,此时的 HRC 硬度值为 44.3,可以满足热压模板行业要求;随着时效温度的升高,屈服强度、抗拉强度和硬度呈下降趋势,延伸率逐渐增大。时效温度超过 580 °C 时,无论是强度还是硬度均已低于固溶状态,此时时效强化的效果消失,处于过时效状态。

2.2 金相组织

材料固溶态的金相组织如图 2 所示,基体为板条马氏体,同时观测到点状析出相,经扫描电镜能谱检测,确认为 Nb(C,N) 和 $M_{23}C_6$, 见图 3。

4 种时效态的金相组织如图 4 所示。同样观测到马氏体基体组织及部分细小点状析出相,经电镜确认析出相仍为 Nb(C,N) 和 $M_{23}C_6$ 。其中 Nb(C,N) 无论从数量还是尺寸(50 ~ 200 nm)与固溶态相差不大,

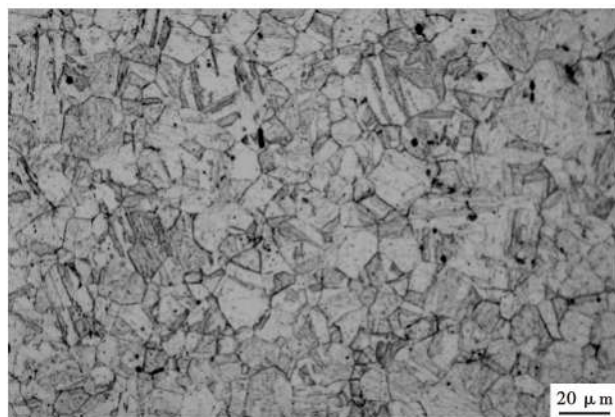


图 2 1 040 °C 固溶 05Cr17Ni4Cu4Nb 钢的组织形貌

Fig. 2 Morphology of structure of 05Cr17Ni4Cu4Nb steel solution-treated at 1 040 °C

表 2 05Cr17Ni4Cu4Nb 钢 1 040 °C 固溶的力学性能
Table 2 Mechanical properties of 05Cr17Ni4Cu4Nb steel solution-treated at 1 040 °C

$R_{p0.2}$ / MPa	R_m / MPa	A_{50} / %	HRC 硬度值
990	1 090	8	30.5

可以认为其在时效过程中基本无变化。

如图 4 所示,在 480 °C 时效,基体为淬火马氏体,较固溶态变化较小,仍可以比较清楚地看到不同位相的马氏体束和马氏体块,从 550 °C 开始,随着时效温度的升高,马氏体基体开始分解并逐渐增强,出现大量的碳化物析出。其中,550 °C 时效后,马氏体已经分解,细小的碳化物沿晶界析出,组织为回火索氏体;580 °C 时效后,较粗的碳化物颗粒沿晶界及马

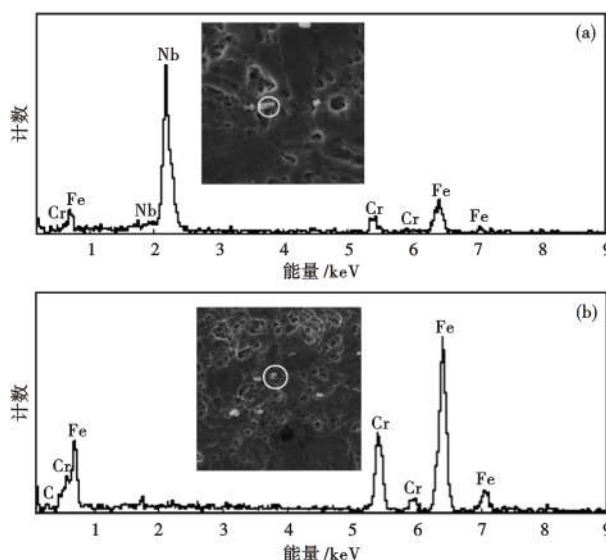


图 3 05Cr17Ni4Cu4Nb 钢固溶组织中析出相 Nb(C,N) (a) 和 $M_{23}C_6$ (b) 能谱分析

Fig. 3 Energy spectrum analysis of precipitated phase Nb(C,N) (a) and $M_{23}C_6$ (b) in solid-solution structure of 05Cr17Ni4Cu4Nb steel

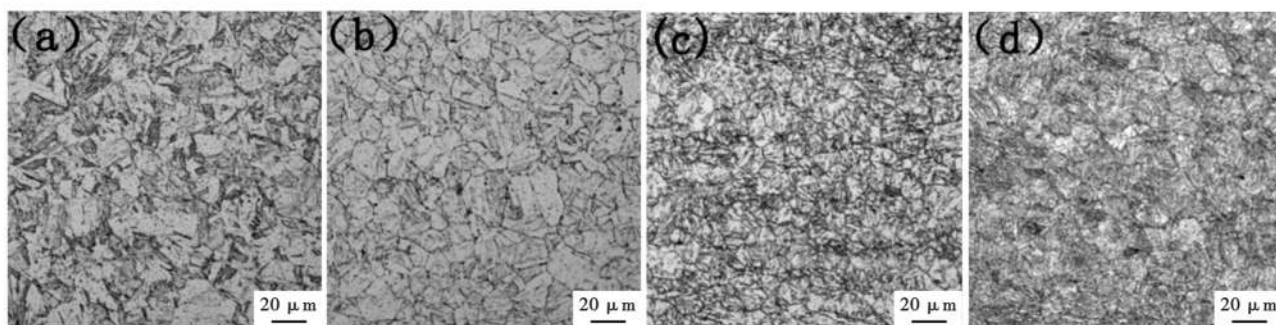


图4 05Cr17Ni4Cu4Nb钢1040 °C固溶+480 °C 5 h(a),550 °C 5 h(b),580 °C 5 h(c)和620 °C 5 h(d)时效的组织形貌
Fig.4 Morphology of structure of 05Cr17Ni4Cu4Nb steel solution-treated at 1040 °C + aged at 480 °C for 5 h (a),550 °C for 5 h (b),580 °C for 5 h (c) and 620 °C for 5 h (d)

氏体板条界析出,组织为保留马氏体位相的回火索氏体;620 °C时效后,更大量的碳化物颗粒继续沿晶界及马氏体板条界析出,组织为均匀的保留马氏体位相的回火索氏体。

2.3 富Cu析出相

从2.2节可以看出,固溶态组织中已经存在Nb(C,N)析出,且在时效后该析出相的尺寸和数量基本无变化,并不是主要的时效强化相,因此主要以时效过程中析出的富Cu相为主要研究对象。图5(a₁,b₁,c₁,d₁)是放大1万倍的TEM照片。

从图5(a₁,b₁,c₁,d₁)可以看出,550、580、620 °C时效后的试样中,有明显弥散分布的析出相,并且随着温度的升高,析出相的尺寸逐渐变大,但数量有所减少。而对于480 °C 5 h的试样来说,并未观测到析出相。

从图5(b₂,c₂,d₂)可以看出,放大4万倍后,析

出相的微观形貌更为清晰,尺寸也更易于测量:550 °C时效后的析出相以椭圆形为主,长度为10~14 nm,长宽比约1.7;580 °C时效后的试样中析出相以杆状为主,长度为18~45 nm,长宽比1.7~3.0;620 °C时效后的试样中析出相仍以杆状为主,长度为30~45 nm,长宽比2.5~3.5。同样倍数下,480 °C时效后的析出相仍不能清晰观测到。但放大至10万倍,可以观察到非常细小的球形析出相,尺寸≤3 nm(图5a₂)。

2.4 试验结果分析

05Cr17Ni4Cu4Nb属于马氏体型沉淀硬化不锈钢,其固溶态组织为板条马氏体基体上分布着Nb(C,N)和M₂₃C₆,通过时效处理,马氏体基体上均匀弥散析出富Cu相,该析出相较Nb(C,N)和M₂₃C₆尺寸更为细小,阻碍位错运动更为显著,从而起到沉淀硬化的效果,因此其强化方式为“马氏体基体强化+

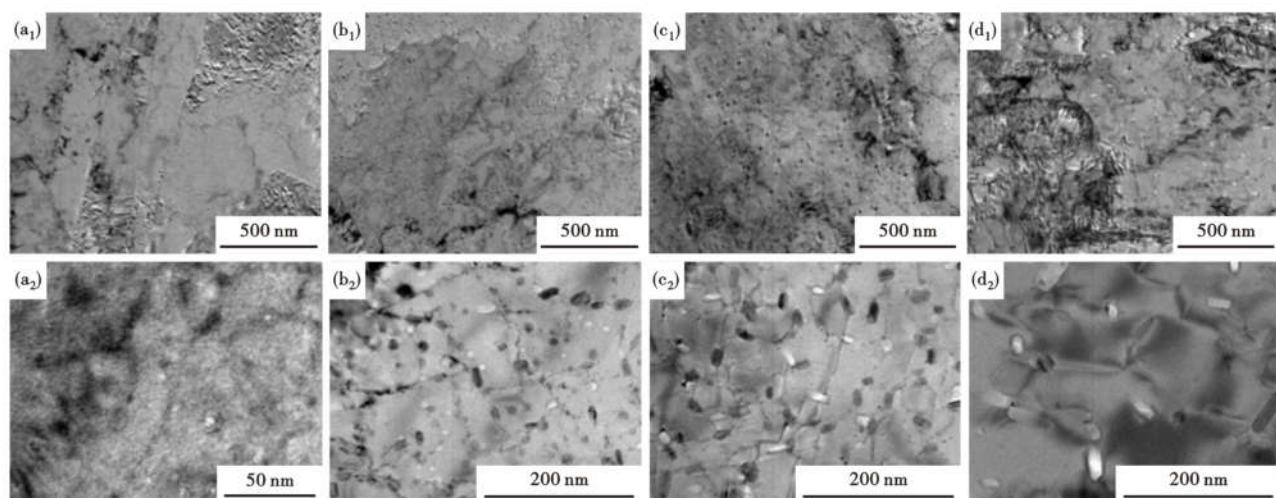


图5 05Cr17Ni4Cu4Nb钢1040 °C固溶+480 °C 5 h(a₁)(a₂),550 °C 5 h(b₁)(b₂),580 °C 5 h(c₁)(c₂)和620 °C 5 h(d₁)(d₂)时效组织中富Cu析出相形貌

Fig.5 Morphology of copper-rich precipitated phase in structure of 05Cr17Ni4Cu4Nb steel solution-treated at 1040 °C + aged at 480 °C 5 h (a₁)(a₂),550 °C 5 h (b₁)(b₂),580 °C 5 h (c₁)(c₂) and 620 °C 5 h (d₁)(d₂)

Nb(C,N)及富 Cu 相析出强化”的复合机制。由于 Nb(C,N)的析出强化在固溶态阶段已开始起作用,其尺寸及数量在时效时基本无变化,因此,时效状态材料的强度,主要由富 Cu 相的析出强化和马氏体基体的分解两者共同作用。

从基体组织来说,在 480 °C 时效时,其基体组织与固溶态组织差别较小,马氏体强化作用仍然显著,在 550 °C,特别是 580 °C 和 620 °C 时效后,碳化物逐渐从晶界、马氏体板条间析出、长大,这就导致固溶在马氏体中的 C 含量降低,基体硬度随之降低。

从富 Cu 析出相的角度来说,在 480 °C 时效时,析出相细小弥散,随着时效温度的升高,富 Cu 相的数量逐渐减少,尺寸逐渐增大,形态上由球形逐渐发展成椭圆形,在 580、620 °C 时,则发展成杆状。这种形态上的变化可以用 Ostwald 熟化理论来解释。其热力学基础是 Gibbs-Thomas 定理,它在界面的曲率半径与界面附近的平衡浓度之间建立了联系,其表达式为^[2]:

$$C_r = C_e \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{R_B T} \cdot \frac{1}{r}\right) \approx C_e \left(1 + \frac{2\gamma\Omega}{R_B T} \cdot \frac{1}{r}\right) \quad (1)$$

式中: C_r - 半径为 r 的球形第二相颗粒表面处溶质组元在基体中的平衡浓度; C_e - 半径无限大的第二相颗粒表面处溶质组元在基体中的平衡浓度; γ - 第二相/基体界面能; Ω - 溶质原子的摩尔体积; R_B - 气体常数; T - 绝对温度。

从式(1)可以看出,颗粒界面曲率半径不同导致界面处母相的平衡成分(溶质溶度)不同,曲率半径较小的界面处母相具有较高的平衡成分,这就在母相基体中形成浓度梯度。在此作用下,溶质从小颗粒周围向大颗粒周围扩散,导致小颗粒缩小,大颗粒进一步长大。由于第二相和基体的界面能存在各向异性,因此,第二相在 Ostwald 熟化进程中并不总是球形^[3]。这就解释了在 550 °C 以上的温度时效时,析出相逐渐从球状发展成椭圆形,进而发展成杆状的原因。

上述现象及理论勾勒出该材料在时效过程中富 Cu 相的成长轨迹:在材料充分固溶处理后,Cu 原子均匀固溶于马氏体,在随后的时效处理中,Cu 原子逐渐在基体中聚集,形成与基体共格的 GP 区(原子簇),随后逐渐以球形从基体中析出,并继续与基体保持共格关系,随着时效温度的继续升高,发生了 Ostwald 熟化^[4],小颗粒逐渐溶解,大颗粒进一步长大,与基体的共格关系消失,逐渐从基体中脱溶^[5],它所引起的沉淀硬化效果也随之下降。

如之前分析,该材料时效态的强度由于受马氏体基体软化和富 Cu 相的析出强化共同影响。在 480 ~ 550 °C 时效时,由富 Cu 相引起的析出强化占优,材料强度及硬度远高于固溶态,在 480 °C 时处于峰值。随着时效温度升高,富 Cu 相尺寸逐渐增大、数量减少,其析出强化效果逐步减弱,导致材料强度和硬度逐渐降低。在 580 °C 时效时,由富 Cu 相引起的析出强化效果与马氏体基体分解导致的基体软化基本抵消,此时材料强度和硬度指标接近固溶状态,析出强化效果消失,处于过时效。

3 结论

(1) 05Cr17Ni4Cu4Nb 钢在 480 °C 时效具有最高的强度和硬度,随着时效温度的升高,屈服强度、抗拉强度和硬度值都呈下降趋势。时效温度超过 580 °C 时,材料处于过时效状态。

(2) 随时效温度升高,马氏体基体逐渐分解,碳化物析出,基体硬度随之降低;富 Cu 相最初以球形析出,以 Ostwald 熟化方式长大,由于各向异性的存在,逐渐发展成椭圆形及杆状。随着尺寸增大、数量减少以及与基体共格关系消失,强化效果减弱。在基体软化、富 Cu 相析出、长大两种力量的共同作用下,材料的强度、硬度随时效温度升高而逐渐下降。

(3) 对于热压模板行业来说,采用 480 °C 时效可以获得用户所需的硬度要求,此时的 HRC 硬度值为 44.3,屈服强度为 1 240 MPa,抗拉强度为 1 280 MPa,延伸率为 9%,微观组织为板条马氏体基体上均匀分布着 Nb(C,N)以及尺寸 ≤ 3 nm 的球形富 Cu 相。

山西省科技重大专项基金项目资助(20181101009)

参考文献

- [1] 藤田辉夫. 不锈钢的热处理[M]. 北京:机械工业出版社, 1983: 256.
- [2] Baldan A. Review Progress in Ostwald Ripening Theories and Their Application to Nickel-Base Superalloys Part 1: Ostwald Ripening Theories[J]. Journal Materials Science, 2002, 37: 2379-2405.
- [3] 吴志方, 刘超. 二元互不溶体系中第二相颗粒的 Ostwald 熟化[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2016, 30(3): 23-26.
- [4] Ostwald W. Über Die Vermeintliche Isomerie Des Roten Und Gelben Quecksilberoxyds Und Die Oberflächenspannung fester Körper[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1900, 34: 495-503.
- [5] 牛靖, 董俊明, 张建勋, 等. Cu 的时效行为及其对 0Cr14Ni5Mo2Cu2Nb 钢性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(增刊 2): 400-412.

卫争艳(1982-),女,硕士(2007年北京科技大学),高级工程师,2004年北京科技大学(本科)毕业,马氏体不锈钢产品开发。E-mail: Weizy@tisco.com.cn