

高 CoNi 合金钢中二次碳化物的析出与转化*

胡正飞 吴杏芳 梨秀球
(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

王春旭
(钢铁研究总院, 北京 100081)

摘 要 高 CoNi 超高强度合金钢是典型的淬火回火马氏体钢, 等温回火处理产生的针状合金碳化物沉淀即二次硬化反应使材料达到高的强韧性. 针状合金碳化物 M_2C 从马氏体基体 α -Fe 中以共格形态析出, 该共格关系随时效而失去. 回火温度较高时 M_2C 转化为稳定的合金碳化物 $M_{23}C_6$ 和 M_7C_3 . 利用微衍射技术唯一地确定了可能的合金碳化物沉淀相的晶体结构

关键词 高 CoNi 合金钢, 二次硬化, 合金碳化物, 回火

中图分类号 TG142.24, TG113.12 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)04-0381-05

PRECIPITATION AND TRANSFORMATION OF THE SECOND CARBIDES IN ISOTHERMAL TEMPERED HIGH CoNi ALLOY STEEL

HU Zhengfei, WU Xingfang, LI Xiuqiu

Department of Materials Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

WANG Chunxu

Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081

Correspondent: HU Zhengfei, Tel: (010)62932516, Fax: (010)629327283, E-mail: jwl128@ustb.edu.cn

Manuscript received 2000-10-13, in revised form 2001-01-02

ABSTRACT High Co-Ni alloy steel is a typical aging martensitic steel, and its superior performance can be achieved by precipitation of fine carbides during isothermal tempering. The needle-like carbides precipitated in the coherent way with martensite matrix, and this coherent relationship will be lost when overaged. With coursing of needle-like carbide M_2C , it changed into cubic carbides of $M_{23}C_6$, and the precipitating granular shaped carbide M_7C_3 promoted M_2C dissolution. The crystal structures of all the probable kinds of precipitating carbides were determined by micro-diffraction.

KEY WORDS high CoNi alloy steel, secondary hardening, carbide, tempering

几十年来, 人们对钢的二次硬化反应进行了广泛而深入的研究, 尤其是集中于对二次硬化的反应机理和合金碳化物沉淀的研究, 在合金钢回火二次硬化反应中由合金碳化物取代渗碳体的现象已取得广泛共识^[1,2]. 许多人致力于二次硬化过程中产生合金碳化物沉淀现象的研究^[3,4], 一般认为二次硬化反应是与析出细小弥散的 M_2C 合金碳化物紧密相关的. 在二次硬化反应过程中, 形成针状的、具有六方结构的 M_2C (Mo 的碳化物), 并且其长方向沿基体 α -Fe 的 $\langle 100 \rangle$ 方向^[5].

70 年代, 为满足快速发展的航空事业对材料的需要, 提出开发新型高强度合金钢目标, 要求达到所应用的 Ti

合金强度水平 (即可焊接的合金钢强度达到 1600 MPa, 断裂韧性超过 $125 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$). 为满足大型构件的要求, 达到此高强度韧性只能通过热处理方法. 仅从强韧性来看, 已有的马氏体时效钢和高强度不锈钢能够满足要求, 但它们的损伤容限和耐久性却无法达到航空等材料的使用要求, 所以在 70 年代末进行了对高强度钢 HY180^[6] 的改进工作. 由 Speich 等对 Fe10Ni 合金系的合金钢进行了较深入的研究^[7,8], 对合金元素 Co, Ni, Mo, Cr 的作用和二次强化反应的析出行为进行了较细致的工作. 实验说明了通过控制钢的组分, 时效温度可使其具有较高的韧性, 明确指出材料在时效处理过程中微结构表现为渗碳体转化成细小弥散的合金碳化物相而达到高强度韧性. Little 等人在 1978 年开发了 AF1410 超高强度高合金钢^[9]. 该钢 510 °C 下时效屈服强度达到 1600 MPa, 断裂韧性超过 $150 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$. 该钢以其极高的强韧性、良好的加工和焊接性能而成为航空界不可多得的材料. 为进一步提高材料

* 国家九五科技攻关资助项目 97060900

收到初稿日期: 2000-10-13, 收到修改稿日期: 2001-01-02

作者简介: 胡正飞, 男, 1964 年生, 博士生

抗海水腐蚀能力和提高强度, 在 1991 年开发了 AM100 钢^[10], 482 °C 下时效屈服强度达到 1900 MPa, 断裂韧性超过 $125 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$. 在此期间, 对高 CoNi 钢进行了广泛的研究^[10,11], 主要关注于沉淀相的形态、结构和硬化机理. 如对 AM100 的研究认为, 合金碳化物以富 Mo 原子簇团方式存在于 $\alpha\text{-Fe}$ 基体中或具有独立的晶体结构, 并认为合金碳化物的结构可能为畸变的正交结构或六方结构, 但尚未有实验结果予以证实. 原子探针或选区衍射 (SAD) 方法无法给出合金碳化物明确结构. 对 AM100 二次硬化行为的研究^[12] 显示, 合金在 482 °C 下经 5 h 时效后力学性能达到最佳配合, 渗碳体全部回溶, 析出的合金碳化物仍保持细小弥散, 而且与基体 $\alpha\text{-Fe}$ 间建立起共格相平衡. 随着回火时间的增加或回火温度的提高, 共格关系将失去. Ayer 等人观察时效峰值及以前的合金碳化物, $M_2\text{C}$ 显现出典型的明暗应变衬度, 表明 $M_2\text{C}$ 与 $\alpha\text{-Fe}$ 基体界面间存在共格应变, 而达到过时效时这种应变衬度就会失去. 他们认为 $M_2\text{C}$ 在时效峰值及以前尚未有自己的结构, 而在过时效才有独立的结构, 并与基体间失去共格关系.

本文主要是对与 AM100 成分相当的高 CoNi 合金在不同时效条件下合金的组织结构和可能的合金碳化物沉淀相及结构进行了研究.

1 实验方法

分析样品经真空感应 + 真空自耗双真空熔炼后, 轧制成直径为 200 mm 的圆棒, 其成分 (质量分数, %) 为: C 0.23, Co 13.7, Ni 11.58, Cr 3.12, Mo 1.23, Mn 0.06, Si 0.05, 余为 Fe.

热处理工艺为: 在氩气保护气氛中于 885 °C 固溶处理 1 h, 油淬至室温后迅速放入 -70 °C 液氮 + 酒精溶液中深冷 15 min. 将经上述固溶处理的样品切割成数小块, 分别在 450—540 °C 范围内氩气氛中进行不同温度下 5 h 时效处理, 空冷.

透射电镜样品的制备: 利用钼丝线将经热处理的试样切割成厚度为 0.3 mm 的薄片, 用金相砂纸研磨至 50—60 μm , 冲制成直径为 3 mm 的小圆片, 在电解双喷仪上制备. 电解液为 15% 的高氯酸酒精溶液, 利用液氮调至 -30 — -40 °C 使用. 由于存在基体的干扰, 很难应用薄膜样品分析出碳化物的结构, 所以制作复型样品分析材料中沉淀的合金碳化物. 复型样品的制备: 将经金相抛光的试样在 5% 硝酸酒精溶液中腐蚀, 然后在表面喷涂一层厚约为 20 nm 的碳膜, 最后在 10% 硝酸酒精溶液中萃取, 用铜网捞取制成复型电镜样品.

所有样品均在 JEOL FX2000 电子显微镜上观察, 加速电压为 160 kV. 采用微衍射技术对细小的合金碳化物析出相结构进行鉴定, 实验中使用的束斑尺寸为 20 nm.

2 实验结果与讨论

2.1 组织结构形态

淬火态材料为典型的板条马氏体组织, 如图 1 所示. 一般板条宽度为 0.1—0.4 μm , 长度在 0.5—3.0 μm 之间, 板条内存在微孪晶. 图 2a,b 分别为淬火态残留的 $M_{23}\text{C}_6$ 复型形貌及其 [111] 衍射谱. 从图可见, 淬火态组织中

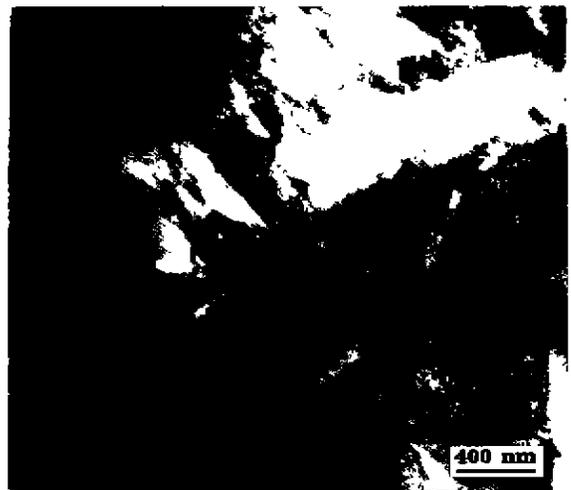


图 1 淬火态的板条马氏体形貌

Fig.1 Morphology of as-quenched martensite laths

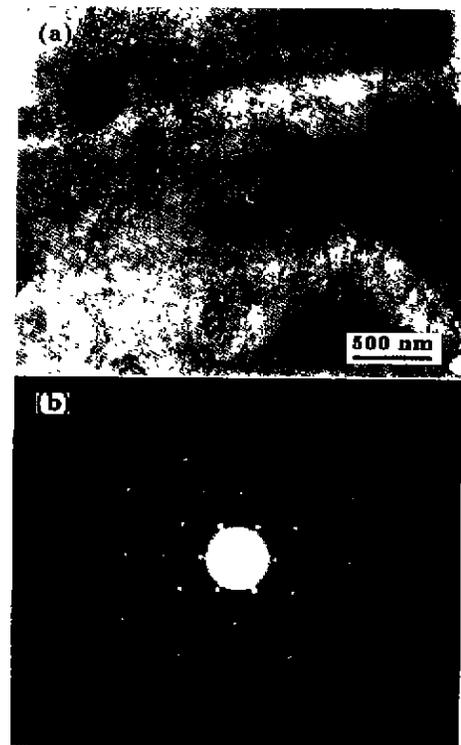


图 2 淬火态残留的 $M_{23}\text{C}_6$ 复型形貌及其 [111] 衍射谱

Fig.2 Morphology (a) and [111] EDP (b) of $M_{23}\text{C}_6$ in carbon extraction replica from the same sample as in Fig.1

存在着少量呈球状, 在固溶处理中未溶解的 $M_{23}C_6$, 尺寸在 100—300 nm 之间.

从 454 °C 回火处理开始, 在低温回火过程中析出的渗碳体开始回溶并析出针状合金碳化物. 尺寸在 8 nm 左右, 其长轴方向沿基体的 $\langle 001 \rangle$ 方向, 而且显现出典型的明暗应变衬度, 表明针状相与基体间存在共格关系. 直至回火温度提高到 482 °C, 针状相仍保持这种形态. 图 3 为沿基体的 $\langle 001 \rangle$ 方向拍摄的 482 °C 回火后针状相的形貌像. 经 482 °C 回火处理后, 材料达到硬化峰值, 析出较均匀的针状合金碳化物. 至此, 材料组织仍保持板条马氏体组织. 而随着回火温度的升高, 针状合金碳化物向其它更稳定的碳化物转化, 但未发现重结晶现象.

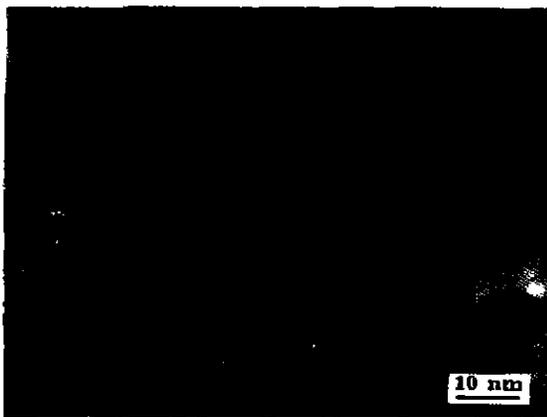


图 3 经 482 °C 回火处理, 在接近 $[001]_{\alpha}$ 方向的针状合金碳化物形貌

Fig.3 Bright field image taken near $[001]_{\alpha}$ orientation of specimen tempered at 482 °C for 5 h, showing the long axis direction of carbide with white-black contrast along $[100]_{\alpha}$

经 510 °C 回火处理后, 针状合金碳化物开始失去应变衬度, 显示与基体间失去共格关系, 如图 4a 也是在接近基体 α -Fe 的 $\langle 001 \rangle$ 方向的形貌像. 从图中还可以看出, 除有针状析出相以外, 另有方形和不规则的球状合金碳化物析出, 而且两者析出的区域不同, 有些区域以方形碳化物为主, 有些区域以不规则球状碳化物为主, 相邻的板条就可能不同. 随回火温度的进一步升高, 针状碳化物粗化或回溶, 向方形和不规则球状的合金碳化物转化, 图 4b 为 538 °C、5 h 热处理条件下的复型形貌像, 与较低温度下得到的形貌像比较, 图中方形析出相附近的针状相明显粗化, 间距变大 (图 4b 中 A 处); 而球状析出相附近的针状相消失或变得很细小且大小不一 (图 4b 中 B 处), 随回火温度的进一步升高, 这种变化趋势更明显.

3.2 合金碳化物析出相的鉴定

由于析出的合金碳化物过于细小, 而且复型样品中碳化物失去原有的取向关系, 复型样品的选区衍射谱为环形, 分析表明针状相为六方结构 (见图 5), 经标定图中由

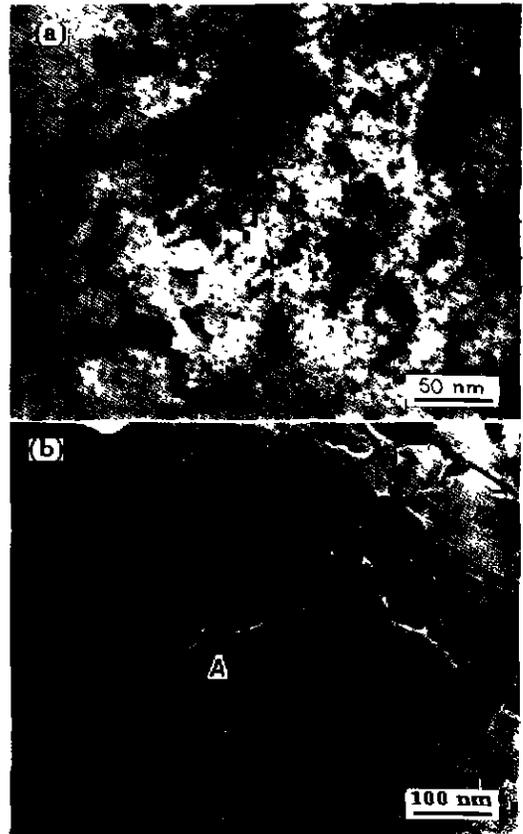


图 4 经 510 °C、5 h 回火处理后沿基体 $[001]_{\alpha}$ 方向观察的针状合金碳化物形貌以及经 538 °C、5 h 回火处理后的复型形貌

Fig.4 Bright field images taken near $[001]_{\alpha}$ orientation for specimen tempered at 510 °C for 5 h (a) and from extraction replica of specimen tempered at 538 °C for 5 h (b)



图 5 510 °C 回火后复型样品中针状合金碳化物 M_2C 选区衍射谱

Fig.5 EDP of needle like precipitates from extraction replica of the specimen tempered at 510 °C for 5 h

里至外各环分别为 M_2C 的 010、011、012、111、020 和 021 面衍射.

由于析出的合金碳化物相过于细小, 常规的选区衍射 (SAD) 方法无法给出对称性好的衍射斑. 为唯一地确定析出相的结构, 采用微衍射方法分别对可能的析出相作衍射分析. 图 6 为单一的针状合金碳化物微衍射谱, 经标定

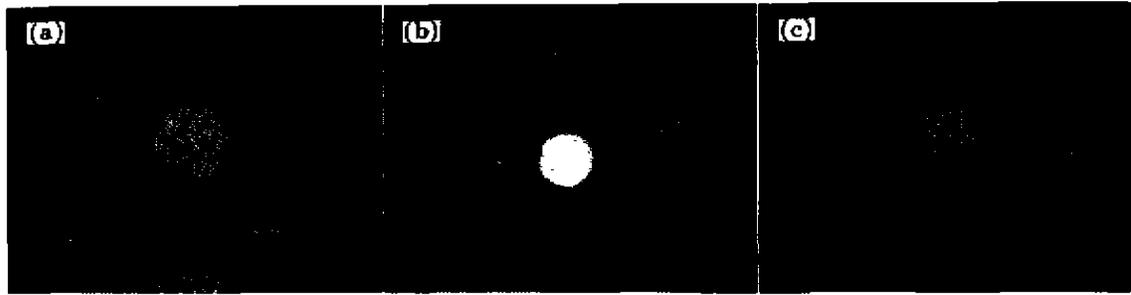


图6 针状相合金碳化物 M_2C 微衍射谱

Fig.6 Micro-beam diffraction patterns of a single needle-like carbide in the extraction replica from the same specimen as in Fig.1

(a) $[30\bar{3}1]$ zone (b) $[\bar{1}10\bar{1}]$ zone (c) $[\bar{1}10\bar{2}]$ zone

为六方结构的 M_2C , 图 6a, b, c 的晶带轴分别为 $[30\bar{3}1]$, $[\bar{1}10\bar{1}]$ 和 $[\bar{1}10\bar{2}]$. 此结果验证了公认的高 CoNi 合金钢中二次硬化的针状强化相为 M_2C 的结论^[11,12].

图 7 为方形析出相的微衍射谱, 经标定为面心立方结构, 图 7a, b 的晶带轴分别为 $[12\bar{7}]$ 和 $[111]$. 根据郭可信等^[14] 对合金碳化物的衍射强度比较的研究结果, 如 $M_{23}C_6$ 的强衍射有 200, 420, 531, 600 和 620, 而相应

的 M_6C 衍射极弱, M_6C 的强衍射有 400, 331, 551 和 733 等. 由衍射斑的强弱比较可以看出, 此方形碳化物结构为 $M_{23}C_6$, 排除了该析出相是 M_6C 的可能性.

不规则球状物析出相的微衍射谱如图 8, 经标定为正交结构的 M_7C_3 , 图 8a, b 的晶带轴分别为 $[2\bar{3}1]$ 和 $[40\bar{1}]$.

由以上看出, 经回火处理的材料在过时效状态下合金碳化物发生变化, 针状的 M_2C 失去与基体间的共格关系, 随回火温度的升高, 不同的合金碳化物间发生转化或

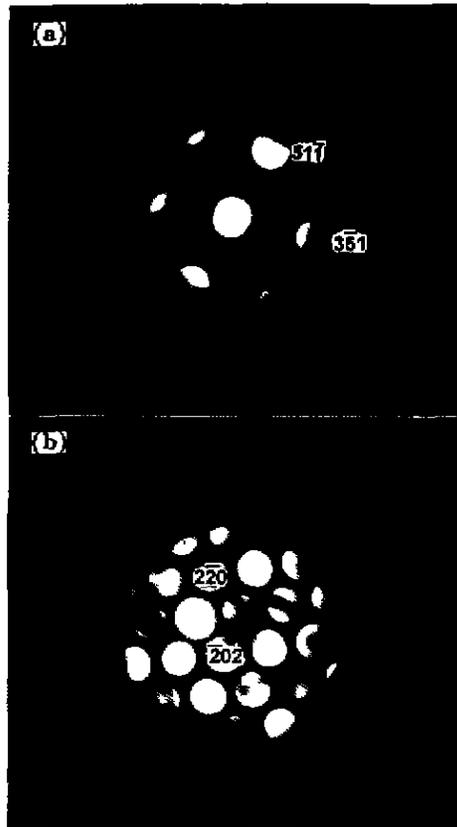


图7 方形合金碳化物析出相 $M_{23}C_6$ 的微衍射谱

Fig.7 Micro-beam diffraction patterns of square-like carbide $M_{23}C_6$

(a) $[12\bar{7}]$ zone (b) $[111]$ zone

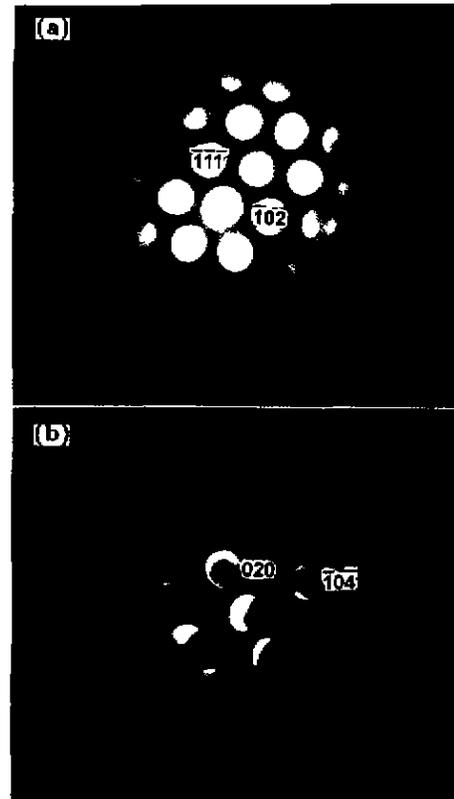
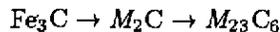


图8 不规则球状合金碳化物析出相 M_7C_3 的微衍射谱

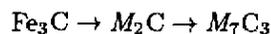
Fig.8 Micro-beam diffraction patterns of irregularly sphere carbide-like M_7C_3

(a) $[2\bar{3}1]$ zone (b) $[40\bar{1}]$ zone

存在制约关系。一方面随方形的 $M_{23}C_6$ 相析出, 针状相 M_2C 粗化, 相邻的 M_2C 间距变大, 显示伴随着 M_2C 的粗化, 有 $M_{23}C_6$ 的析出, 表明 M_2C 向 $M_{23}C_6$ 转化; 另一方面, 不规则球状的 M_7C_3 附近 M_2C 不断消失, 可以看出, M_2C 的溶解为 M_7C_3 的析出提供充足的 C, M_2C 快速回溶, 促使 M_7C_3 的析出和长大, 这是造成合金钢性能下降的原因之一。由以上可以看出, 高 CoNi 合金钢随回火温度的升高, 析出多种合金碳化物并且存在以下析出过程



或者



在标准热处理条件下, 材料达到时效峰值, Fe_3C 完全溶解, M_2C 充分析出并与基体处于共格关系, 显示出回火析出细小弥散的、与基体共格的 M_2C 是材料二次强化的根本原因。温度升高到 510 ℃, M_2C 与基体间的共格关系开始失去, 而随着回火温度的进一步升高, 有 $M_{23}C_6$ 和 M_7C_3 的析出, 并伴随 M_2C 的回溶。 M_2C 的溶解, 提供充足的 C, 进而使 $M_{23}C_6$ 和 M_7C_3 迅速粗化。由于 $M_{23}C_6$, M_7C_3 的晶面间距和基体 α -Fe 差距很大, 不可能有共格关系存在, 只能在位错处或晶界析出, 使材料的性能迅速下降。

3 结论

(1) 材料达到时效峰值前, M_2C 与马氏体基体间存在明暗应变衬度, 表明两者界面为共格关系, 此共格关系随时效的出现而失去。 M_2C 的长轴方向沿 α -Fe 的 $\langle 100 \rangle$ 方向。

(2) 材料在回火过程中, 随回火温度的升高, 相继有针状、方形和不规则球状等形态的合金碳化物析出, 经微衍

射方法标定分别为六方结构的 M_2C , 立方结构的 $M_{23}C_6$ 和正交结构的 M_7C_3 。

(3) 不同的合金碳化物析出相间发生转化或存在制约关系。随时效的进行, M_2C 向 $M_{23}C_6$ 或 M_7C_3 转化。 M_2C 的溶解和转化是材料性能迅速下降的原因。

参考文献

- [1] Chandhok V K, Hirsch J P, Dulis E J. *Trans ASM*, 1963; 56: 677
- [2] Simcoe C R, Nehrenberg A E, Biss V, Coldren A P. *Trans ASM*, 1968; 61: 884
- [3] Raynor D, Whiteman J A, Honeycombe R W K. *J Iron Steel Inst*, 1966; 204: 1114
- [4] Chandhok V K, Hirsch J P, Dulis E J. *Trans AIME*, 1962; 224: 858
- [5] Dyson D J, Keown S R, Raynor D, Whiteman J A. *Acta Metall*, 1966; 14: 867
- [6] Dabkowski D S, Konkol P J, Borough P, Porter L F, Borough M, Rathbone A M. *US Pat*, 3 502 462. 1970
- [7] Speich G R, Dabkowski D S, Porter L F. *Metall Trans*, 1973; 4: 303
- [8] Chandhok V K, Hirsch J P, Dulis E J. *Trans ASM*, 1963; 56: 677
- [9] Machmerier P M, Little C D, Morowitz M H, Oates R P. *Met Technol*, 1979; 6: 291
- [10] Schmidt M, Hemphill R M. *Scr Metall Mater*, 1991; 25: 239
- [11] Olson G B. In: Olson G B, Azrin M, Wright E S eds., *Innovations in Ultrahigh Strength Steel Technology, Proc 34th Sagamore Army Maternal Research Conf*, Watertown, MA: US Army Materials Technology Laboratory, 1990: 3
- [12] Ayer R, Mechmeier P M. *Metall Trans*, 1993; 24A: 1943
- [13] Ayer R, Mechmeier P M. *Metall Trans*, 1998; 29A: 903
- [14] Kuo K H (Guo K X), Ye H Q, Wu Y K. *Application of Electron Diffraction Patterns in Crystallography* Beijing: Science Press, 1983: 426
(郭可信, 叶恒强, 吴玉琨. 电子衍射图在晶体学中的应用. 北京: 科学出版社, 1983: 426)