

超纯净 18Ni 马氏体时效钢的晶粒尺寸 及其对拉伸性能的影响 *

何毅¹⁾ 苏国跃¹⁾ 曲文生¹⁾ 孔凡亚¹⁾ 贺奎²⁾ 杨柯¹⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 石家庄钢铁厂技术监督处, 石家庄 050031

摘 要 研究了不同固溶处理温度下超纯净 18Ni(2200 MPa 级) 马氏体时效钢晶粒尺寸及分布的变化, 以及原奥氏体晶粒尺寸对马氏体时效钢在固溶和时效状态下拉伸性能的影响, 初步探讨了其影响机理。结果表明, 原奥氏体晶粒随固溶温度的升高而均匀持续地正常长大; 晶粒尺寸对固溶态马氏体时效钢的强度和塑性影响微弱, 有害元素含量的大幅度降低避免了 Ti(C, N) 等夹杂物在晶界偏聚而引起的高温固溶下的“热脆”现象, 时效状态马氏体时效钢的屈服强度与原奥氏体晶粒尺寸之间符合 Hall-Petch 关系, 随着原奥氏体晶粒尺寸的增大, 马氏体时效钢出现“时效脆性”是由于时效析出相在晶界偏聚所致。

关键词 18Ni 马氏体时效钢, 固溶处理, 晶粒尺寸, 力学性能, 超纯净化冶炼

中图分类号 TG142.24

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)01-0053-05

GRAIN SIZE AND ITS EFFECT ON TENSILE PROPERTY OF ULTRA-PURIFIED 18Ni MARAGING STEEL

HE Yi¹⁾, SU Guoyue¹⁾, QU Wensheng¹⁾, KONG Fanya¹⁾, HE Lei²⁾, YANG Ke¹⁾

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Department of Technical Supervision, Shijiazhuang Iron and Steel Factory, Shijiazhuang 050031

Correspondent: HE Yi, Tel: (024)23843531-55410, Fax: (024)23891320, E-mail: yhe@imr.ac.cn

Manuscript received 2001-04-28, in revised form 2001-08-09

ABSTRACT Variations of the grain size and its distribution of an ultra-purified 18Ni (2200 MPa grade) maraging steel under different solution treatment temperatures (STT) have been investigated, and the relationships between prior austenite grain size and tensile properties in both solutions and aging conditions were examined, and the mechanism was also discussed. The results show that the prior austenite grain size normally and consistently increases with increase of STT. Effects of the prior austenite grain size on strength and ductility are nearly independent of STT for the maraging steel in unaged state, and the thermal brittle at high solution temperature resulting from the segregation of inclusions, such as Ti(C, N), at prior austenite grain boundary is avoided because trace elements were removed to extremely low level. However, the Hall-Petch relationship is obeyed in aged condition, and the increase in prior austenite grain size induced the segregation of precipitates on grain boundary and aging brittle.

KEY WORDS 18Ni maraging steel, solution treatment, grain size, mechanical property, ultra-purified melting

多晶体金属的拉伸性能与晶粒尺寸有着密切的关系。通常认为, 晶粒尺寸在 0.3—400 μm 范围内都符合 Hall-Petch 关系, 即晶粒尺寸越小, 金属强度越高, 马氏体钢也不例外^[1]。然而, 作为超高强度钢的典型代表, 马氏体时效钢的强韧性是固溶强化、相变强化、高密度位错强化、第二相沉淀强化等诸多强化因素的综合体现^[2],

其复杂的固溶及沉淀强化行为势必对晶粒尺寸与性能之间的关系产生独特影响。

迄今为止, 人们对马氏体时效钢的原奥氏体晶粒尺寸与拉伸性能的关系进行了较多研究^[3-8]。Floreen 和 Decker^[3]认为, 固溶处理温度 (1033—1423 K) 对马氏体时效钢拉伸性能没有影响; Rack^[4]则认为, 马氏体时效钢的屈服强度与原奥氏体晶粒尺寸在固溶态和时效态下都遵循经典的 Hall-Petch 关系, 而塑性和断裂韧性却不能用这种关系来描述^[5]; Sinha 等^[6]的研究表明, 固溶处理仅仅对时效态下拉伸塑性和断裂韧性产生影响; 罗

* 收到初稿日期: 2001-04-28, 收到修改稿日期: 2001-08-09

作者简介: 何毅, 男, 1974 年生, 博士生

鸿等^[7]认为, 细化晶粒可同时提高固溶态与时效态的强度和塑性; 添野 浩等人^[8]的研究证明, 马氏体时效钢在 1023—1123 K 固溶处理时, 拉伸强度在固溶态和时效态下均持续降低, 韧性在 1073 K 时存在峰值. 可见这些研究尚未达成一致结果, 马氏体时效钢晶粒尺寸对拉伸性能的影响机理也有待进一步澄清.

为此, 本文研究了 18Ni 马氏体时效钢在超纯净状态下不同固溶处理温度时, 原奥氏体晶粒的尺寸分布, 以及原奥氏体晶粒尺寸对固溶状态和时效状态的强度和塑性的影响, 并初步探讨其影响机制.

1 实验方法

实验用料采用真空感应和真空电弧重熔精炼而成, 钢锭质量为 20 kg. 冶炼所得 18Ni 马氏体时效钢的化学成分(质量分数, %)为: Ni 18.77, Co 10.8, Mo 4.2, Ti 1.0, C 0.0015, S 0.002, P 0.0008, O 0.001, N 0.0006. 钢锭在 1473 K 均质化处理 24 h 后, 再加热至 1473 K 保温 1 h 后进行锻造, 获得直径为 20 mm 的拉伸坯料. 试样在 1083—1473 K 温度范围内固溶处理 1 h, 然后水冷, 以得到不同晶粒尺寸的拉伸试样, 最后进行 753 K, 12 h 的时效处理.

金相试样在 10% 的铬酸溶液中电解腐蚀显示晶粒, 在 Leica Mikrosysteme 光学显微镜下观察晶粒形貌, 并通过 Leica Metal Work 软件采用平面截面法测定晶粒尺寸和分布状况. 拉伸性能测试在 AG-5000A MTS 型电子万能材料试验机上进行, 拉伸位移速率为 0.2 mm/min; 拉伸试样采用标准试样, 直径 $d_0=5$ mm, 标距 $l_0=25$ mm, 实验在室温下进行.

2 实验结果

2.1 固溶温度对晶粒尺寸的影响

首先, 对 18Ni 马氏体时效钢的锻造试样采用 α/γ 两个相区之间的循环相变热处理, 以获得极细小的晶粒尺寸, 实验结果见图 1a. 由图可见, 试样经循环相变热处理后可得到均匀细小的等轴晶, 晶粒等级达到 ASTM 12.4 级的极低水平, 平均晶粒直径为 4.4 μm . 由图 2 晶粒度分布曲线可见, 晶粒集中分布在 ASTM 12—15 级, 其中直径在 3.5 μm 以下的晶粒所占面积达到 70% 以上, 最大晶粒度为 ASTM 11, 直径仅为 7.0 μm .

图 1b—f 为试样在不同固溶温度下保温 1 h 的晶粒度金相照片. 试样在 1083 K, 1 h 固溶处理下已经发生再结晶并完成晶粒均匀化, 如图 1b 所示, 晶粒平均直径为 5.2 μm , 其尺寸和分布曲线与 α/γ 循环相变热处理状态非常接近(见图 2). 实验表明在该温度下晶粒长大非常缓慢, 如当保温 2 h 时, 晶粒平均直径仅为 8.3 μm ; 随着固溶温度的升高, 晶粒逐渐长大. 由图 3 可以看出, 晶粒长大速度的拐点温度约为 1323 K. 当固溶温度为 1283 K 时, 晶粒直径仅长大到 46.6 μm , 即 ASTM 5.6 级; 当

温度超过 1323 K 时, 晶粒迅速长大到 200 μm 以上, 但由晶粒度分布曲线可以看出, 18Ni 马氏体时效钢的再结晶晶粒长大属于正常晶粒长大. 随着晶粒的长大, 在每个晶粒中仍然保持了较多的板条马氏体亚晶界, 如图 1d, e, f 所示. 实验中未观察到随着晶粒尺寸的增大, 马氏体形貌由板条状(blocky type)转变成桁条状(stringer type)的现象.

2.2 固溶处理对拉伸性能的影响

固溶处理温度对固溶态 18Ni 马氏体时效钢拉伸性能的影响如图 4 所示. 由图可见, 在固溶态状态下, 18Ni 马氏体时效钢的强度随固溶温度的升高变化较小, 同时, 延伸率 δ 和面缩率 φ 也并未随着固溶温度的升高而减小, 即分别保持在 16% 和 70% 以上. 试样经 1083 K 固溶处理后平均晶粒尺寸为 5.2 μm , 强度保持较高值. 当试样经 α/γ 循环相变处理后, 晶粒进一步细化到 4.4 μm 时, 强度进一步升高 ($\sigma_b=1055$ MPa, $\sigma_{0.2}=937$ MPa), 延伸率和面缩率也分别达到最高值 ($\delta=18\%$, $\varphi=77\%$). 可见当晶粒尺寸非常细小时, 在固溶态下马氏体时效钢才表现出一定的细晶强韧化作用.

2.3 时效处理对拉伸性能的影响

18Ni 马氏体时效钢经不同温度的固溶处理和 753 K, 12 h 时效处理后的拉伸性能如图 5 所示. 时效处理使马氏体时效钢的强度成倍提高, 即由 1000 MPa 级急剧增加到 2100 MPa 以上. 由图可见, 当固溶温度降低(即随着晶粒尺寸的减小), 马氏体时效钢的屈服强度和抗拉强度都持续增大, 屈服强度约增加了 150 MPa, 增加幅度约为 7%. 时效处理后, 马氏体时效钢的塑性随着固溶温度的升高(即随着晶粒尺寸的增加)而急剧降低, 这与固溶态未时效马氏体时效钢的塑性与固溶温度或晶粒尺寸的关系截然不同. 由延伸率变化曲线可见, 塑性恶化的临界晶粒尺寸约为 50—100 μm . 值得注意的是, 虽然马氏体时效钢经过 1383 及 1483 K 高温固溶处理, 晶粒尺寸已经非常粗大(达 443 μm), 但在固溶状态下并没有表现出脆性, 而经过时效处理后, 虽然塑性几乎降低到零 ($\delta=2\%$, $\varphi=3.3\%$), 但屈服强度 ($\sigma_{0.2}=2112$ MPa) 和抗拉强度 ($\sigma_b=2191$ MPa) 仍然达到了设计强度水平. 可见, 18Ni 马氏体时效钢在时效状态下晶粒度对塑性的影响程度远大于对强度的影响.

马氏体时效钢经 α/γ 循环相变晶粒细化处理后, 试样在时效状态下具有最佳拉伸性能, 屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 和抗拉强度 σ_b 分别达到 2250 和 2300 MPa, 同时延伸率 δ 高达 10.4%. 比晶粒尺寸为 5.2 μm 的试样的延伸率提高了 25%. 可见, 在时效状态下晶粒极度细化时才具有较明显的细晶强韧化作用.

3 讨论

在马氏体时效钢中, 当有害元素含量过高, 如 C, N,

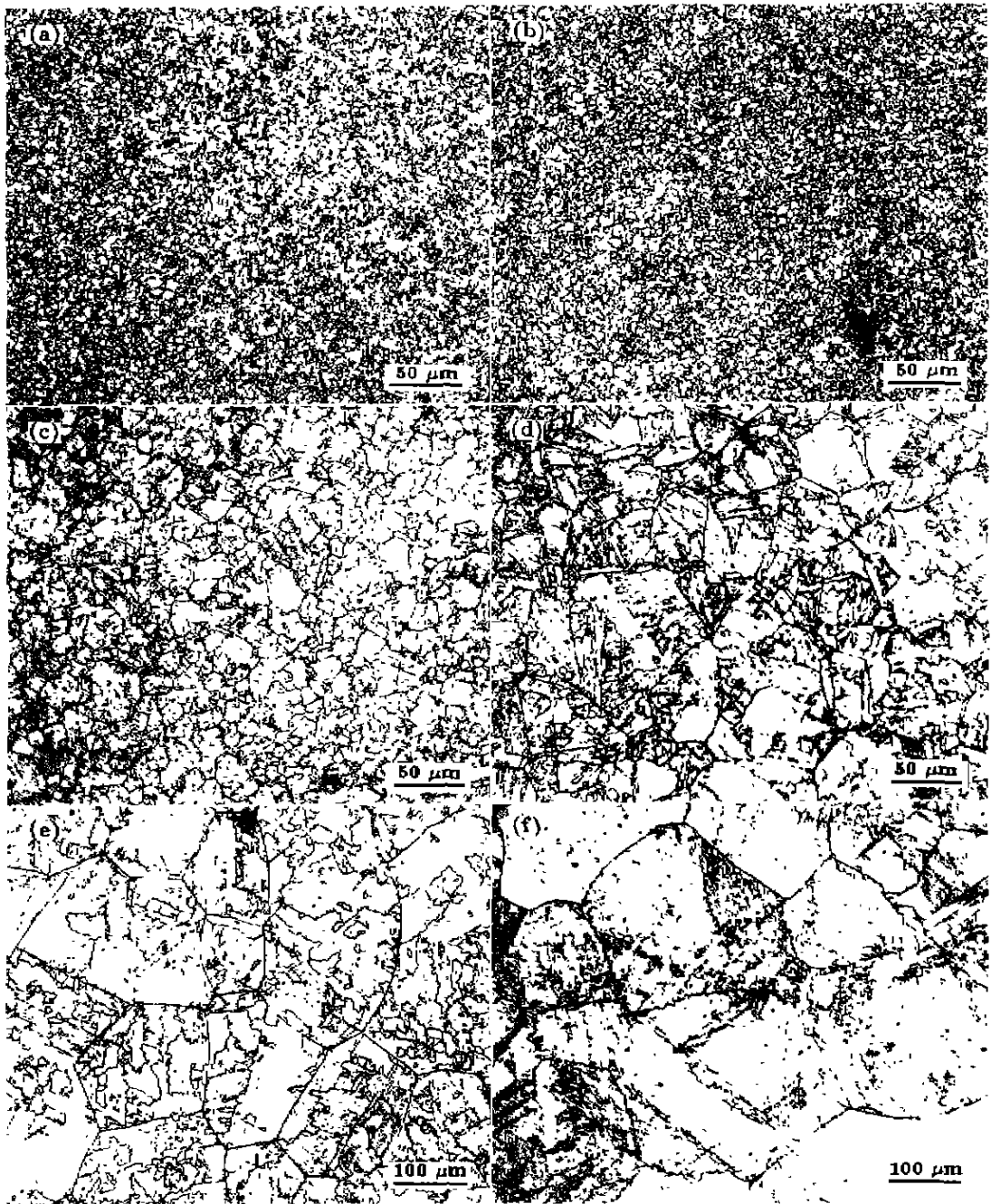


图 1 18Ni 马氏体时效钢经不同热处理后的晶粒度金相照片

Fig.1 Typical optical micrographs showing grain growth and microstructure changes of 18Ni maraging steel after solution treatment

(a) α/γ cycle heat treatment (b) 1083 K, 1 h (c) 1183 K, 1 h (d) 1283 K, 1 h (e) 1383 K, 1 h (f) 1483 K, 1 h

O, S 和 P 等含量分别大于 4.0×10^{-5} 时, 在高温固溶处理下 Ti(C, N) 等片状夹杂物易在晶界偏聚导致“热脆”现象发生^[9]。但在超纯净化马氏体时效钢中, 即当各有害元素降低到 1.0×10^{-5} 量级时, 夹杂物含量大幅度降低, 主要夹杂物为 TiN, 其存在形状有球形, 角形或四边形等, 而没有发现片层状, 同时也很难发现有 TiC 及 TiS

夹杂物的存在^[10]。本实验的 18Ni 马氏体时效钢中各有害元素含量也降低到超纯净化水平。因此, 在高温固溶处理时, 即使发生夹杂物在原奥氏体晶界的偏聚, 但由于其数量有限而很难形成网状, 从而避免了高温固溶处理时强度、塑性和韧性的急剧降低, 即发生“热脆”现象。

虽然马氏体时效钢合金元素含量高达 30% 以上, 但

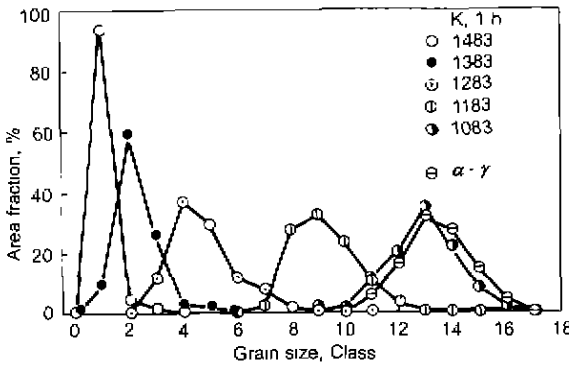


图2 18Ni 马氏体时效钢经不同热处理后的晶粒度分布曲线

Fig.2 Distribution curves of grain size of 18Ni maraging steel after solution treatment

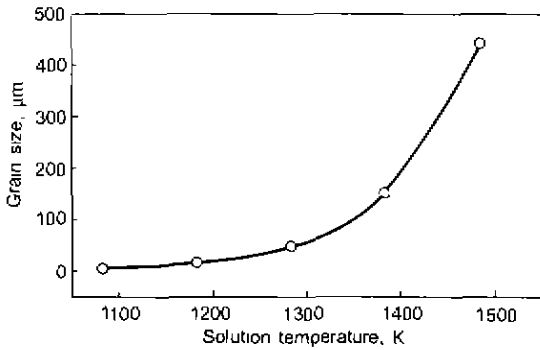


图3 18Ni 马氏体时效钢固溶温度与晶粒长大曲线

Fig.3 Curve of grain growth vs solution temperature for 18Ni maraging steel solution-treated for 1 h

固溶处理中,只存在 α/γ 转变,而没有中间产物,同时,在超纯净状态下不存在 $Ti(C,N)$ 等片状夹杂物对晶界迁移的阻碍作用,因此,晶粒随着固溶温度的升高而均匀持续的正常长大,不存在异常长大^[11]的情况,该超纯净马氏体时效钢不同固溶温度组织分布均匀,因此其对拉伸性能的影响实质上也包括原奥氏体晶粒尺寸的影响。

在固溶状态下,18Ni 马氏体时效钢的屈服强度并不受原奥氏体晶粒尺寸的影响;相反,在时效状态下屈服强度与原奥氏体晶粒尺寸 $d^{-1/2}$ 之间具有良好的线性关系(如图6所示),即完全满足 Hall-Petch 方程

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y d^{-1/2} \quad (1)$$

式中, σ_y 为屈服应力,点阵阻力 $\sigma_0 = 2095$ MPa, Hall-Petch 斜率 $K_y = 10.6$ MPa·m^{1/2}。

固溶状态马氏体时效钢的屈服强度包括马氏体基体、位错与亚结构、固溶和晶界等强化作用的贡献,马氏体时效钢经各固溶温度处理后,马氏体的宏观形貌在文献中有不同报道,如 Goldberg^[12] 及 Sinha 等^[6] 认为,随着原奥氏体晶粒尺寸的增大,马氏体板条形貌由板块状转变为桁条状;但细见広次等^[13] 认为只有在奥氏体终

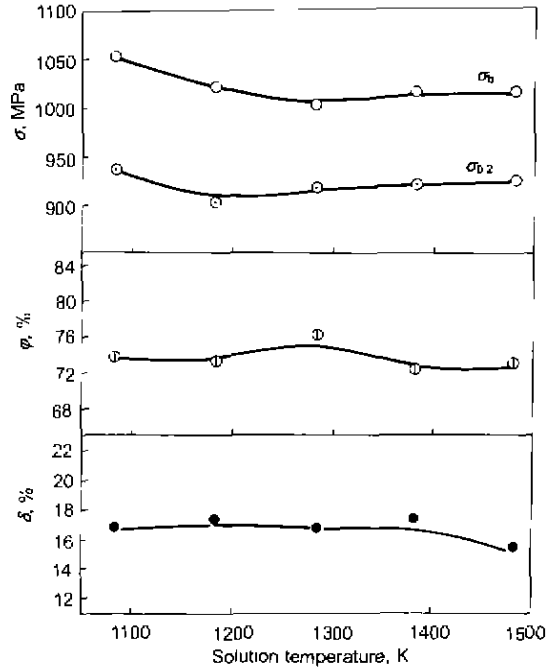


图4 固溶处理温度对固溶态 18Ni 马氏体时效钢拉伸性能的影响

Fig.4 Effect of solution treatment temperature on tensile properties of unaged 18Ni maraging steel

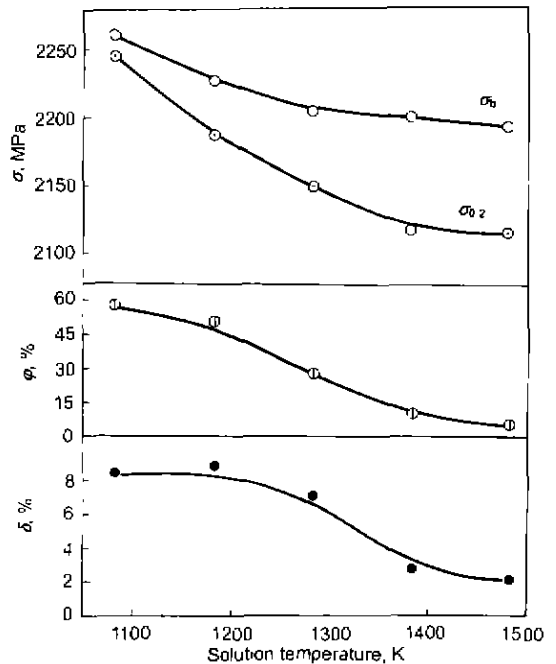


图5 固溶处理温度对时效态 18Ni 马氏体时效钢拉伸性能的影响

Fig.5 Solution treatment temperature vs tensile properties of 18Ni maraging steel aged at 753 K for 12 h

了转变温度 (A_f) 与奥氏体再结晶温度范围内进行固溶处理时才产生桁条状马氏体,尽管如此,他们都指出马氏体板条尺寸或者间距并不随晶粒尺寸的增大而改变,本实验

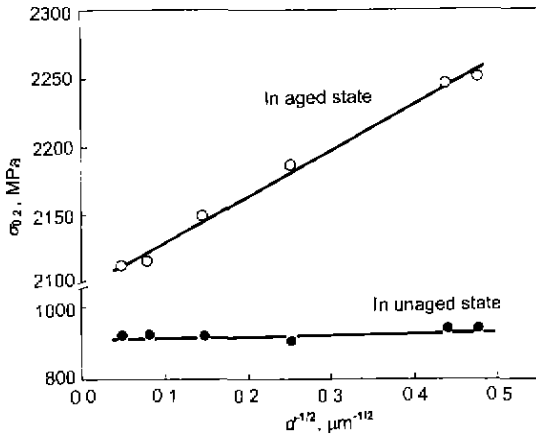


图 6 18Ni 马氏体时效钢原奥氏体晶粒尺寸对固溶态和时效态屈服强度的影响

Fig.6 Influence of prior austenite grain size on the yield strength of 18Ni maraging steel in both unaged and aged state

中, 在各固溶温度处理下马氏体的宏观形貌均为板块状 (blocky), 而未发现桁条状 (stringer) 马氏体, 因此马氏体形貌对性能的影响比较微弱。同时, 其微观结构为高密度位错小板条组成, 马氏体板条间距或板条宽度仍然保持在 $0.2\text{--}2.0\ \mu\text{m}$ 范围内, 而不受晶粒尺寸的影响。这与文献 [4, 6, 14] 的结果一致。这表明在固溶状态下, 马氏体板条界的强化作用增强, 而原奥氏体晶界对屈服强度的贡献作用可能被固溶强化、大量的位错与亚结构的强化作用所淹没, 因而在宏观上表现出屈服强度和塑性与晶粒尺寸间不存在依赖关系。但当晶粒尺寸细化到极细小 (如在 $5\ \mu\text{m}$ 以下) 时, 原奥氏体晶界面积大幅度提高而不可忽略时, 其强韧化作用开始显现。实验证明, 当试样通过 α/γ 循环相变处理将晶粒细化到 $4.4\ \mu\text{m}$ 时, 可获得最高的强度和塑性。

马氏体时效钢经时效处理后在高密度位错基体中时效析出高度弥散的沉淀相^[10], 沉淀强化对屈服强度的贡献可根据图 6 计算求得, 为 $1169\ \text{MPa}$ 。可见, 沉淀相对马氏体时效钢的性能起作非常重要的影响。马氏体时效钢经不同温度固溶处理和时效处理后, 其微观结构的 TEM 观察表明, 当原奥氏体晶粒尺寸较大时, 在晶界和板条边界发生沉淀析出相的偏聚。细见広次^[13]及 Cheng 等^[14]也观察到类似结果。可以设想, 当晶粒细小时, 由于晶界面积大, 在晶界单位面积上的沉淀相数量较少, 位错滑移的阻力相对较小, 晶粒内的滑移或塑性变形容易诱发相邻晶粒的位错运动, 因此在宏观上表现出良好的拉伸塑性。相反, 当晶粒粗大时, 由于晶界面积急剧减少, 晶界上沉淀相密度大幅度增加而在位错滑移中形成壁垒, 各晶粒协

调变形受到抑制, 因此塑性明显降低, 最终表现出高强度下的拉伸脆性, 即时效脆性。另一方面, 在马氏体时效钢中起主要强化作用的是板条马氏体基体中的析出相, 当析出相在大晶粒边界偏聚时, 则板条内的析出相数量减少, 因此强度有所降低, 即屈服强度与晶粒尺寸之间表现出明显的 Hall-Petch 关系。

4 结论

(1) 在超纯净 18Ni 马氏体时效钢中, 随着固溶温度的升高, 马氏体时效钢的晶粒均匀、正常长大, 夹杂物含量和种类的降低避免了在高温固溶下的“热脆”现象。

(2) 固溶状态下, 马氏体板条形貌间距不随固溶温度的升高或原奥氏体晶粒长大而改变, 原奥氏体晶界强化作用减弱, 屈服强度和塑性一般不受晶粒尺寸的影响。当原奥氏体晶粒尺寸极度细化 (如小于 $5\ \mu\text{m}$) 时, 细晶强韧化作用开始显现。

(3) 在时效状态下, 马氏体时效钢的屈服强度与原奥氏体晶粒尺寸之间符合良好的 Hall-Petch 关系。随着原奥氏体晶粒尺寸的增大, 时效析出相在原奥氏体晶界和马氏体板条界偏聚而引起“时效脆性”现象。

参考文献

- [1] Zhao Z Y. *The Design of Alloy Steels*. Beijing: National Defence Industry Press, 1999: 84
(赵振业. 合金钢设计. 北京: 国防工业出版社, 1999: 84)
- [2] Floreen S. *Metal Rev*, 1968; 13: 115
- [3] Floreen S, Decker R F. *Trans ASM Q*, 1962; 55: 518
- [4] Rack H J. *Mater Sci Eng*, 1978; 34: 263
- [5] Rack H J. *Scr Metall*, 1979, 13: 577
- [6] Sinha P P, Tharian T, Sivakumar D, Sarma D S. *Steel Res*, 1994; 56: 494
- [7] Luo H, Yin Z D, Zhu J C, Li M W, Li H C, Guo H P, Fang H T, Lai Z H, Liu Y. *Mater Sci Technol*, 2000; 18 (1): 59
(罗 鸿, 尹钟大, 朱景川, 李明伟, 李海晨, 郭和平, 方海涛, 来忠红, 刘 勇. 材料科学与工艺, 2000; 18 (1): 59)
- [8] Soeno K, Kuroda T, Tsughiya M, Tagughi K. *Tetsu Hagané*, 1976, 62: 1009
(添野 浩, 黑田哲朗, 土屋正利, 田口和夫. 铁と钢, 1976, 62: 1009)
- [9] David K, Rack H J. *Metal Trans*, 1971; 2: 2665
- [10] He Y, Yang K, Qu W S, Kong F Y, Su G Y. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 852
(何毅, 杨柯, 曲文生, 孔凡亚, 苏国跃. 金属学报, 2001; 37: 852)
- [11] Sinha P P, Sreekumar K, Natarajan A, Nagarajan K V. *J Mater Sci*, 1991, 26: 4155
- [12] Goldberg A. *Trans ASM Q*, 1968; 61: 26
- [13] Hosomi K, Ashida Y, Hato H, Ishihara K. *Tetsu Hagané*, 1975, 61: 1012
(细见広次, 芦庄喜朗, 彼户 浩, 石原和范. 铁と钢, 1975: 61: 1012)
- [14] Cheng L, Thomas L G. *Trans ASM Q*, 1968: 61: 14