

## 超高强度 18Ni 无钴马氏体时效钢的力学性能\*

何毅 杨柯 孔凡亚 曲文生 苏国跃

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

**摘要** 研究了 2000 MPa 级 18Ni 无钴马氏体时效钢的热处理对微观结构和力学性能的影响, 并对无钴马氏体时效钢的强韧化机理进行了探讨。结果表明, 固溶态 18Ni 无钴马氏体时效钢的硬度几乎不受固溶温度和固溶时间的影响; 峰时效时屈服强度达到 2000 MPa 以上,  $\delta$  和  $K_{IC}$  分别为 9%, 70 MPa·m<sup>1/2</sup>, 强度和韧性达到最佳配合。TEM 观察表明, 18Ni 无钴马氏体时效钢通过在高密度位错基体中时效析出纳米尺度沉淀相 Ni<sub>3</sub>(Mo, Ti) 而实现强韧化。沉淀强化遵循 Orowan 位错绕过机制。

**关键词** 18Ni 无钴马氏体时效钢, 沉淀强化, 力学性能

中图分类号 TG113.25

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)03-0278-05

## MECHANICAL PROPERTIES OF ULTRA-HIGH-STRENGTH 18Ni COBALT-FREE MARAGING STEEL

HE Yi, YANG Ke, KONG Fanya, QU Wensheng, SU Guoyue

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

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

Manuscript received 2001-08-29, in revised form 2001-11-09

**ABSTRACT** The influence of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of a 2000 MPa grade Co-free 18Ni maraging steel has been investigated, and the strengthening and toughening mechanisms were discussed. The experimental results show that the hardness of the steel in solution condition is independent of both the solution temperature and the time. A combination of high strength and good toughness can be reached under the peak-aged condition, where the ultimate strength is over 2100 MPa, and the elongation and  $K_{IC}$  are 9% and 70 MPa·m<sup>1/2</sup>, respectively. The TEM observation revealed that a great deal of nanometer size precipitates, such as Ni<sub>3</sub>(Mo, Ti), is distributed in a high density dislocation matrix of the steel treated with peak-aged condition, which realizes a better match of strength and toughness. The precipitation strengthening in the present steel obeys the modified Orowan mechanism.

**KEY WORDS** 18Ni Co-free maraging steel, precipitation strengthening, mechanical property

马氏体时效钢以其优异的超高强度高韧和良好的加工性能应用在军事和商业等诸多领域中。目前广泛应用的马氏体时效钢是以 Co、Mo、Ti 为强化合金元素的 18Ni 型含钴马氏体时效钢, 其强度级别范围为 1300—2400 MPa<sup>[1-4]</sup>。随着强度级别的提高, 其重要强化合金元素 Co 的含量高达 13%。近 30 年来, 由于全球 Co 资源紧缺, Co 的价格高居不下, 这使马氏体时效钢的生产成本大幅度增加, 其应用和发展受到了极大的限制。因此, 发展无钴马氏体时效钢, 减少贵重的合金元素含量, 从而有效降低生产成本是目前马氏体时效钢研究的一个重要方向。无钴马氏体时效钢经过十多年的发展已取得了较大的进展, 目前研究较多的是 T200, T250 型无钴马氏

体时效钢, 其强度水平最高达到 1800 MPa 级别<sup>[3-8]</sup>, 而对于更高强度级别的无钴马氏体时效钢的相关研究, 目前国内外还少见报道。本工作将对 2000 MPa 级无钴马氏体时效钢的热处理对显微结构和力学性能的影响进行较全面的研究, 并对无钴马氏体时效钢的强韧化机理进行初步探讨。

### 1 实验方法

实验用料采用工业纯 Fe, 电解纯度的 Ni, Mo, Ti 等, 经过真空感应和真空电弧重熔精炼而成, 钢锭重 20 kg。冶炼获得的 18Ni 无钴马氏体时效钢的化学成分(质量分数, %)为: 18.0 Ni, 4.0 Mo, 1.7 Ti, C<0.03, S<0.02, P<0.02。钢锭在 1473 K 温度下均匀化处理 24 h 后, 再加热至 1473 K 保温 1 h 后锻造开坯, 之后热轧成为 14 mm×80 mm 板坯。试样在板坯中沿 L-T 取

\* 收到初稿日期: 2001-08-29, 收到修改稿日期: 2001-11-09

作者简介: 何毅, 男, 1974 年生, 博士生

向切割, 而后在不同温度下进行固溶和时效处理。

拉伸性能的测定采用标准拉伸试样,  $d_0=5$  mm,  $l_0=5d_0$ .  $K_{Ic}$  的测定采用标准三点弯曲试样, 尺寸为  $8$  mm $\times$  $16$  mm $\times$  $70$  mm. 所有实验均在室温下进行. 金相和电镜观察试样从拉伸及断裂韧性试样上切取. 显微组织观察在 Philips CM12 透射电镜上进行. 试样在  $233$  K 电解双喷减薄. 电解液为  $8\%$  高氯酸酒精溶液.

## 2 实验结果

### 2.1 热处理对硬度的影响

18Ni 无钴马氏体时效钢在不同固溶温度处理下, 硬度随时间的变化曲线如图 1 所示. 在同一固溶温度下, 随着固溶时间的延长, 固溶态硬度下降幅度很小, 基本保持在  $24$ — $26$  HRC 范围内. 如在  $1073$  K 保温  $10$  h 后, 硬度仅由  $26$  HRC 下降到  $25$  HRC. 当固溶温度由  $1073$  K 逐渐升高到  $1473$  K 时, 在同一保温时间下, 硬度亦有轻微下降, 但下降幅度仍在  $2$  HRC 的极小范围内. 可以看出, 在  $1073$  K 固溶处理时, 无钴马氏体时效钢的硬度最高, 保持在  $26$  HRC 左右. 其屈服强度为  $850$  MPa.

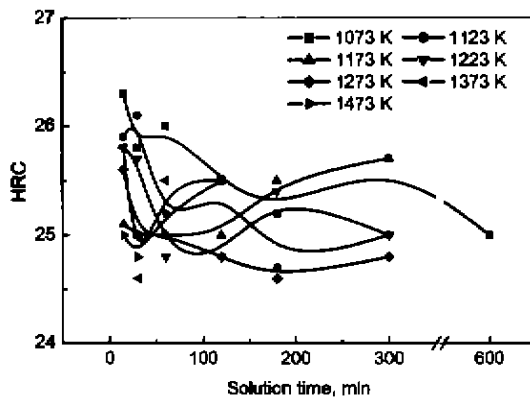


图 1 固溶处理对 18Ni 无钴马氏体时效钢硬度的影响

Fig.1 Effect of solution treatment on hardness of the Co-free 18Ni maraging steel

18Ni 无钴马氏体时效钢经以上固溶处理, 随着固溶温度的升高和固溶时间的延长, 尽管原奥氏体晶粒平均尺寸由  $20$   $\mu$ m 长到  $800$   $\mu$ m, 但并不影响其固溶态的硬度值. 因此, 晶界强化作用在马氏体时效钢中的作用不明显, 固溶强化作用在马氏体时效钢中比晶界强化更为重要.

图 2 是 18Ni 无钴马氏体时效钢经  $1073$  K,  $60$  min 固溶处理后, 在不同时效温度下的时效硬化曲线. 硬度曲线显示出在各时效温度下, 时效硬化速率极高, 在时效过程的最初  $30$  min 内, 即使在  $713$  K 的较低时效温度下, 硬度也急剧增加到最大硬度的  $60\%$ . 这与 18Ni 含钴马氏体时效钢的时效行为非常相似, 即很难从实验中将时效形核阶段区分出来. 在  $713$  K 时效时, 在  $3000$  min 内, 硬度相对缓慢地持续增加, 最高硬度达到  $55$  HRC. 在  $753$  K 和  $773$  K 时效温度下, 硬度分别约在  $540$  和  $120$  min 达

到时效峰值; 超过峰时效后, 硬度缓慢下降; 到  $3000$  min 时, 硬度分别下降到  $54$  和  $52$  HRC. 在  $813$  K 温度下时效, 硬度在  $15$ — $30$  min 内达到该时效温度下的最高值  $53.5$  HRC, 随后便急剧下降, 在  $3000$  min 时已下降到  $35$  HRC.

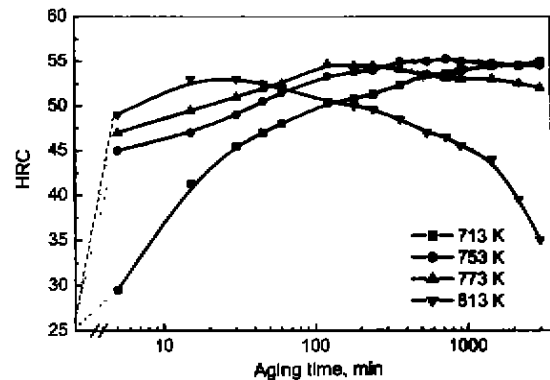


图 2 时效处理对 18Ni 无钴马氏体时效钢硬度的影响

Fig.2 Effect of aging treatment on hardness of the Co-free 18Ni maraging steel

可见, 在  $773$  K 以下温度时效时, 时效硬度能在不同时间内达到最高值, 约  $55$  HRC. 时效硬化曲线显示出在不同温度下, 峰时效都存在较宽的时间范围. 在高温 ( $813$  K) 时效时, 由于存在马氏体向奥氏体的转变, 时效硬度最高只能达到  $53.5$  HRC, 且随着时间的延长, 残余奥氏体量增多, 硬度急剧降低.

### 2.2 力学性能

18Ni 无钴马氏体时效钢经  $1073$  K/ $60$  min 固溶处理后在  $753$  K 进行时效处理, 其拉伸性能随时效时间的变化如图 3 所示. 当时效时间只有  $180$  min 时, 抗拉强度 (UTS) 和屈服强度 (YS) 即可分别达到  $1960$ ,  $1880$  MPa.  $720$  min 时效后的抗拉强度和屈服强度达到最高值  $2135$ ,  $2078$  MPa, 这与时效硬度随时间的变化规律相吻合. 在峰时效时, 无钴马氏体时效钢仍保持了良好的塑性, 其延伸率和面缩率分别达到  $9.0\%$ ,  $51.0\%$ . 由图 3 还可以看出, 尽管峰时效强度与欠时效和过时效强度之间相差约  $200$  MPa, 但面缩率几乎没有改变, 而延伸率有轻微增加.

图 4 为 18Ni 无钴马氏体时效钢在  $753$  K 时效处理后, 断裂韧性  $K_{Ic}$  随时效时间的变化曲线. 随着时效时间的增加,  $K_{Ic}$  呈逐渐下降趋势, 但在峰时效下,  $K_{Ic}$  仍然达到了  $69.3$  MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ . 这已接近同强度级别的 18Ni(300) 型含钴马氏体时效钢的断裂韧性<sup>[4]</sup>. 在过时效状态下, 随着强度的降低,  $K_{Ic}$  逐渐增加. 可见, 在峰时效状态下, 强度和断裂韧性可以达到良好配合.

### 2.3 微观组织

图 5 为 18Ni 无钴马氏体时效钢在  $1073$  K,  $60$  min 固溶处理后, 在 TEM 下的微观组织及其衍射图. 由图 5a

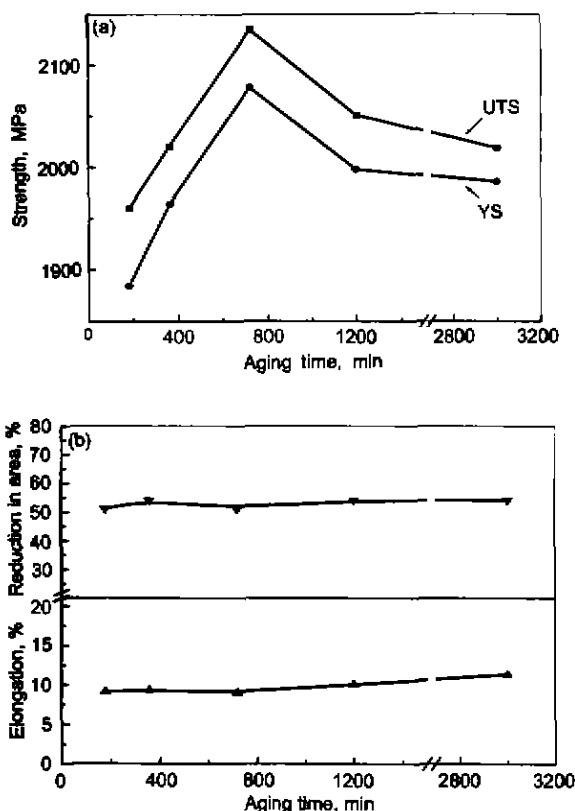


图3 753 K 下时效时间对 18Ni 无钴马氏体时效钢强度和塑性的影响  
Fig.3 Effects of aging time at 753 K on strength (a) and ductility (b) of the Co-free 18Ni maraging steel

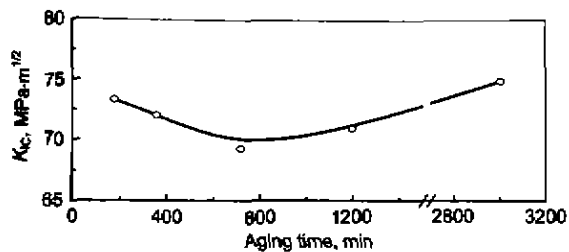


图4 753 K 下时效时间对 18Ni 无钴马氏体时效钢断裂韧性的影响  
Fig.4 Effect of aging time at 753 K on  $K_{Ic}$  of the Co-free 18Ni maraging steel

可见, 固溶处理后无钴马氏体时效钢是由高密度位错的板条马氏体组成, 衍射图中只含马氏体衍射斑点, 且都是明锐的园点状, 没有发现衍射斑点分裂; 同时, 相变实验测定该无钴马氏体时效钢的  $M_f$  约为 323 K, 这表明经固溶处理后冷却到室温下马氏体转变已基本完成, 且基体中未发现第二相析出物。

图 6 为 18Ni 无钴马氏体时效钢经 1073 K, 60 min 固溶处理和 753 K, 720 min 时效处理后的微观组织 TEM 像及其衍射图。由明场像 (图 6a) 可见, 沉淀析出相镶嵌

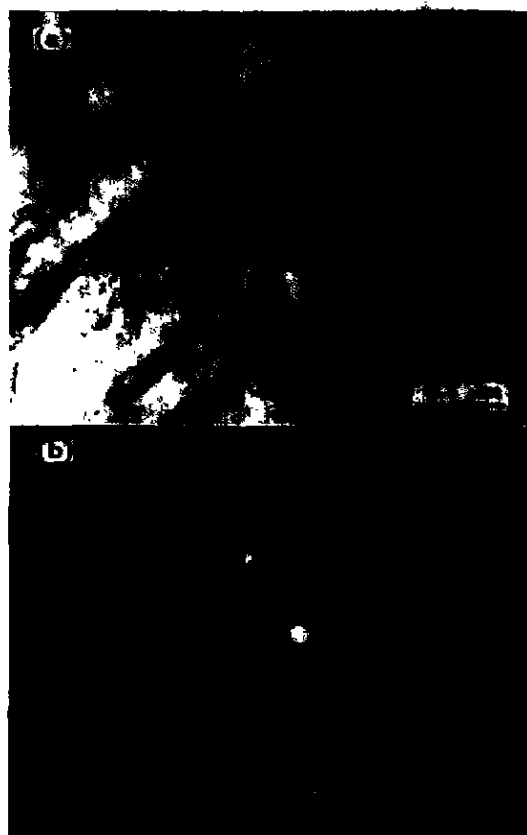


图5 18Ni 无钴马氏体时效钢经 1073 K, 60 min 固溶处理后的 TEM 像及其衍射图  
Fig.5 TEM image and corresponding diffraction pattern of the Co-free 18Ni maraging steel solution treated at 1073 K for 60 min  
(a) bright field image showing lath martensite with a high density of dislocations  
(b)  $[111]_M$  diffraction pattern

在具有大量位错团或位错亚结构的马氏体基体中, 图 6b 中暗场像更清晰地显示了大量棒状沉淀析出相, 沿一定取向在板条马氏体中弥散分布。在峰时效下, 沉淀相的平均直径和长度大约分别为 10 和 35 nm, 由沉淀相在  $[011]_M$  中的选区衍射花样及其示意图 (图 6c, d), 可以确定该析出相为六方晶体结构的  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti。  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti 与马氏体的位向关系为:

$$\begin{aligned} (011)_M &\parallel (0001)\eta\text{-Ni}_3\text{Ti} \\ [\bar{1}\bar{1}1]_M &\parallel [11\bar{2}0]\eta\text{-Ni}_3\text{Ti} \end{aligned}$$

该沉淀相与马氏体可存在 12 种取向关系<sup>[6]</sup>, 因此, 高密度位错和弥散均匀地分布的时效沉淀相是实现其超高强度的主要因素

### 3 讨论

马氏体时效钢的强韧性是固溶强化、位错强化、相变

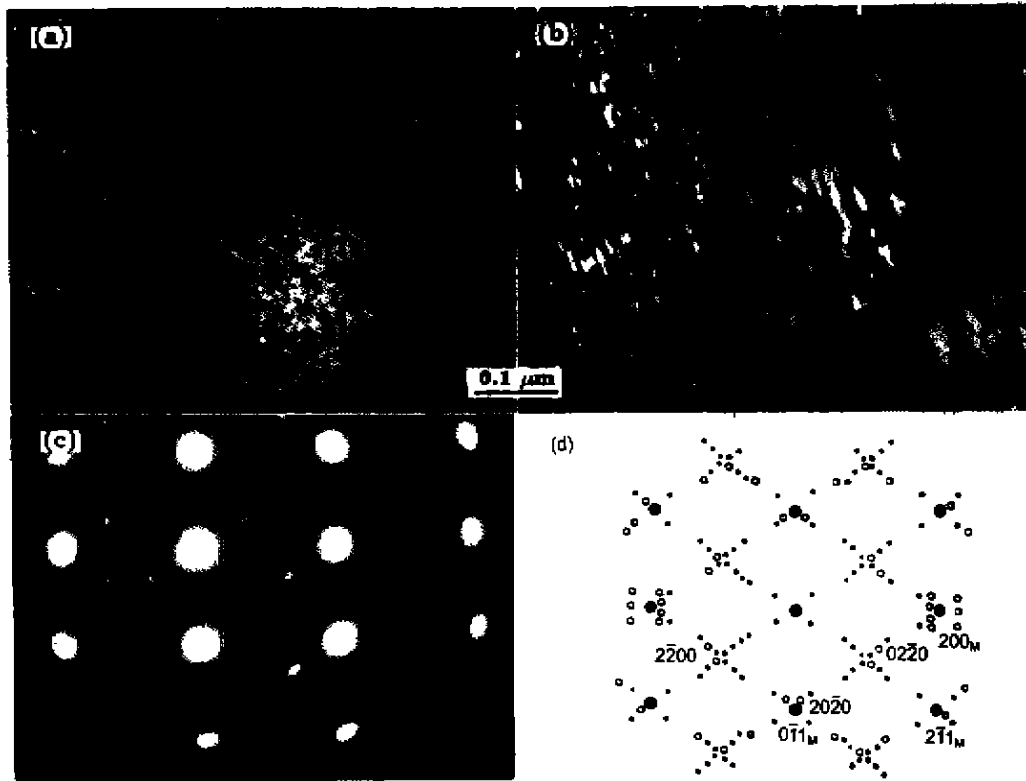


图 6 18Ni 无钴马氏体时效钢经 1073 K, 60 min 固溶处理和 753 K, 720 min 时效处理后的 TEM 像及其衍射图

Fig.6 TEM images and corresponding diffraction pattern of the Co-free 18Ni maraging steel after 1073 K, 60 min solution treatment and 753 K, 720 min aging treatment. (a) bright field image showing precipitation and high density dislocation in the martensite matrix (b) dark field image taken from  $2\bar{2}40$   $\text{Ni}_3\text{Ti}$  (c)  $[011]_{\text{M}}$  SAD pattern (d) indexing of Fig.6c, the spots with four indexes being from  $\text{Ni}_3\text{Ti}$

强化以及第二相沉淀强化等诸多强化因素的综合作用体现<sup>[9]</sup>。固溶态 18Ni 无钴马氏体时效钢是由具有高密度位错的板条马氏体组成, 其硬度达到 26 HRC, 屈服强度达到 850 MPa, 其中固溶强化、位错强化和相变强化起主要作用, 这与 18Ni(300) 含钴马氏体时效钢没有区别<sup>[4]</sup>。在不同温度固溶处理时, 马氏体时效钢的原奥氏体晶粒尺寸尽管可能变化很大, 但板条马氏体片层间距仍然保持在 0.2—2  $\mu\text{m}$  范围内, 这时固溶强化、位错及其亚结构强化占主导作用。因此, 与 18Ni 型含钴马氏体时效钢一样<sup>[10]</sup>, 固溶处理温度对 18Ni 无钴马氏体时效钢的硬度影响非常微弱。在各种强化途径中, 时效强化是马氏体时效钢获得超高强度的主要途径。本文中 18Ni 无钴马氏体时效钢经 753 K 时效处理后, 在高密度位错基体中弥散分布着纳米尺度的沉淀析出相 ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ )。时效初期, 马氏体时效钢首先发生调幅分解, 溶质原子通过上坡扩散形成 Ni—Mo—Ti 富集区, 进而原位析出细小沉淀相<sup>[11]</sup>, 强化效果与位错切过共格区和沉淀相所需应力密切相关, 此时共格应力和沉淀相内部有序化应力起主要作用<sup>[6]</sup>。随着沉淀相长大并与基体保持半共格关系, 位错切过它们所需应力逐步增加, 因此屈服强度上升。当沉淀相进一步长大, 其半径达

到临界尺寸  $15b$  时, 其中  $b$  为位错的 Burgers 矢量模, 位错会绕过沉淀相而无法切过<sup>[12]</sup>, 当沉淀相颗粒间距达到某一临界值时, 强度达到最高值。18Ni 无钴马氏体时效钢在峰时效时, 沉淀相平均直径和长度大约分别为 10 和 35 nm, 远大于位错绕过沉淀相的临界尺寸 3.75 nm, 因而, 其强化机制可用 Orowan 位错绕过机制来解释<sup>[8]</sup>:

$$\sigma_{\text{YS}} = \sigma_0 + \frac{Gb}{2\pi(\lambda - d)} \left( \frac{1 + 1/(1 - \nu)}{2} \right) \ln \left( \frac{\lambda - d}{2b} \right) \quad (1)$$

式中,  $\sigma_{\text{YS}}$  为马氏体时效钢时效态的屈服强度;  $\sigma_0$  为固溶态的屈服强度;  $G$  为板条马氏体基体的剪切模量;  $\nu$  为 Poisson 比;  $\lambda$  为沉淀相颗粒间距;  $d$  为沉淀相直径。为计算方便, 棒状沉淀相换算为同体积球形沉淀相, 则  $d=17.4$  nm。  $\lambda$  可根据沉淀相总体积分数 ( $f$ ) 求得, 即  $f^{1/3} = 0.82d/\lambda$ <sup>[13]</sup>。在 18Ni 无钴马氏体时效钢中, 由于合金元素 Ni, Mo, Ti 与 Fe 的密度相近, 因此, 沉淀相体积分数可近似于合金元素参与时效反应的质量分数之和。除去元素的损耗, 可近似得到  $f=18\%$ , 则沉淀相颗粒间距  $\lambda$  约为 25.3 nm。板条马氏体基体剪切模量  $G=71$  GPa<sup>[8]</sup>, 固溶态屈服强度为 850 MPa,  $b=$

0.25 nm,  $\nu=1/3$ . 因此, 根据式 (1) 可以计算出 18Ni 无钴马氏体时效钢的屈服强度为 2084 MPa. 由此可以看出, 该理论计算值与实验测定的屈服强度 2078 MPa 极其符合.

马氏体时效钢中的 Fe-Ni 基体在相变过程中产生高密度位错. 同时较低的有害元素及夹杂物含量使基体中被钉扎的位错数量减少, 因此这种具有良好塑性的基体可以抵抗较大的应力集中. 时效后, 位错绕过纳米尺度沉淀相粒子时, 不容易产生过多的位错塞积和过高的应力集中. 因而沉淀相与基体之间不易开裂. 弥散析出的沉淀相虽然使位错的阻力增加, 但一旦位错开动, 仍可在基体中作短程均匀运动<sup>[12]</sup>. 而应力集中易在夹杂物如 Ti(C, N, S) 附近形成, 从而导致孔洞的形成、连接和扩展<sup>[14]</sup>. 此外, 该 18Ni 无钴马氏体时效钢中合金元素 Mo 的存在, 似乎也可以阻止沉淀相沿原奥氏体晶界析出<sup>[15]</sup>, 从而避免了沿晶断裂, 提高了断裂韧性. 这些因素的综合结果是 18Ni 无钴马氏体时效钢在强度达到 2100 MPa 时, 仍能保持良好塑性和韧性的主要原因.

在含钴马氏体时效钢中, Co 被认为是重要的合金元素之一. 研究表明, Co 固溶于基体中并不形成金属间化合物<sup>[6,16,17]</sup>, 而与 Mo 产生协作效应<sup>[18]</sup>. Miller 和 Mitchell<sup>[19]</sup> 研究认为, Co 在马氏体时效钢中可强化基体, 同时降低 Mo 在马氏体中的固溶度, 促进细小的 Fe<sub>2</sub>Mo 析出. 而文献 [20] 认为, Co 抑制了 Fe<sub>2</sub>Mo 的形成. 搁置这些争议, 通过比较 18Ni(250) 含 Co 马氏体时效钢和同强度级别无钴马氏体时效钢的性能和合金元素含量<sup>[2,6]</sup>, 未发现 Co 对该强度级别马氏体时效钢的强度和韧性有显著贡献; 而比较 2000 MPa 级别马氏体时效钢的成分和性能可见, 18Ni 无钴马氏体时效钢强度并未损失, 而韧性仅有轻微降低. 因此, 18Ni 无钴马氏体时效钢实现 2000 MPa 级强度并保持良好的韧塑性对进一步澄清 Co 的作用机理具有重要意义.

#### 4 结论

(1) 18Ni 无钴马氏体时效钢经适宜的热处理后, 其屈服强度可达到 2000 MPa 级别, 延伸率和  $K_{IC}$  分别达到 9% 和 70 MPa·m<sup>1/2</sup>, 该性能达到了 18Ni(300) 型含钴马氏体时效钢的同等水平.

(2) 固溶处理对 18Ni 无钴马氏体时效钢的硬度影响

很小, 在峰时效时可达强度、塑性和韧性的良好配合.

(3) 18Ni 无钴马氏体时效钢通过在高密度位错基体中时效析出纳米尺度沉淀相 Ni<sub>3</sub>(Mo, Ti) 等而实现强韧化. 沉淀强化遵循 Orowan 位错绕过机制, 理论计算强度与实测值一致.

#### 参考文献

- [1] Decker R F, Eash J T, Goldman A J. *Trans ASM*, 1962; 55: 58
- [2] Floreen S. *Met Mater*, 1968; 2(9): 1
- [3] Yasuno T, Kuribayashi K, Hasegawa T. *Tetsu-Hagane*, 1998; 11(84): 55  
(安野拓也, 粟林一彦, 长谷川正. 铁と钢, 1998; 11(84): 55)
- [4] Decker R F, Floreen S, In: Richard K W ed., *Maraging Steel: Recent Developments and Applications*, Huntington: Incon Alloys International Inc, 1988: 1
- [5] Vanderwalker D M. *Metall Trans*, 1987; 18A: 1191
- [6] Vasudervan V K, Kim S J, Wayman C M. *Metall Trans*, 1990; 21A: 2655
- [7] Sinha P P, Sivakumar D, Babu N S, Tharian K T, Nataraajan, *Steel Res*, 1995; 66(11): 490
- [8] Sinha P P, Tharian K T, Sreekumar K, Nagarajan K V, Sarma D S. *Mater Sci Tech*, 1998; 14: 1
- [9] Floreen S. *Metall Rev*, 1968; 13: 115
- [10] He Y, Yang K, Qu W S, Kong F Y, Su G Y. *Acta Metall Sin*(accepted)  
(何毅, 杨柯, 曲文生, 孔凡正, 苏国跃. 金属学报, 已接收)
- [11] Yin Z D, Li X D, Li H B, Lai Z H. *Acta Metall Sin*, 1995; 31A: 7  
(尹钟大, 李晓东, 李海滨, 来忠红. 金属学报, 1995; 31A: 7)
- [12] Rack H J, Kalish D. *Metall Trans*, 1971; 2: 3011
- [13] Kelly A, Nicholson R B. *Prog Mater Sci*, 1963; 10: 149
- [14] Garrison W M. In: Richard K W ed., *Maraging Steel: Recent Developments and Applications*, Huntington: Inco Alloys International Inc, 1988: 177
- [15] Floreen S. *Trans ASM*, 1964; 57: 38
- [16] Sha W, Cerezo A, Smith G D W. *Surf Sci*, 1991; 246: 278
- [17] Spooner S, Rack H J, Kalish D. *Metall Trans*, 1971; 2: 2306
- [18] Decker R F, Eash J R, Goldman A J. *Trans ASM*, 1962; 55: 58
- [19] Miller G P, Mitchell W I. *J Iron Steel Inst*, 1965; 20: 899
- [20] Vanderwalker D M. In: Richard K W ed., *Maraging Steel: Recent Developments and Applications*, Huntington: Incon Alloys International Inc, 1998: 255