

超纯净化 18Ni(350) 马氏体时效钢的研究 *

何毅 杨柯 曲文生 孔凡亚 苏国跃

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 采用超纯净化冶炼工艺将 18Ni(350) 型马氏体时效钢中的主要有害元素降低到 10^{-5} 的极限低水平, 并适当调整了主要强化合金元素含量, 达到了有效提高马氏体时效钢强韧性的目的. 实验结果表明, 超纯净化马氏体时效钢的断裂韧性在同一强度级别下较现有普通马氏体时效钢提高 10%—30%, 最高达到 $61 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. 显微组织结构分析表明, 在超纯净化条件下, TiN 是钢中的主要夹杂物, 其体积和数量都大幅度降低. 同时钢中 Ti 等合金元素的利用率也显著提高, 有助于提高马氏体时效钢的强韧化水平.

关键词 18Ni 型马氏体时效钢, 超纯净化冶炼, 夹杂物, 断裂韧性

中图分类号 TG146.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)08-0852-05

STUDY OF ULTRA-PURIFIED 18Ni(350) MARAGING STEEL

HE Yi, YANG Ke, QU Wensheng, KONG Fanya, 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: yuhe@imr.ac.cn

Manuscript received 2001-01-16, in revised form 2001-04-10

ABSTRACT The main damaging elements in 18Ni(350) maraging steel were removed to exceeding low level (10^{-5}) by ultra-purifying refining process and the influences of ultra-purifying and a little change of some main elements on the strength and fracture toughness of maraging steel were examined. It was found that the toughness can be improved up to $61 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 10%–30% times higher than that of normal maraging steel with the same strength grade, on the other hand the strength can also be kept at normal grade even though titanium was cut down. It was also found that the category and volume of inclusions are greatly reduced in the ultra-purifying steel, and most inclusions may contain titanium and nitrogen. The improvement of toughness and the maintenance of strength owe to decreasing the inclusions and increasing the availability of main alloy elements.

KEY WORDS 18Ni maraging steel, ultra-purified melting, inclusion, fracture toughness

18Ni(350) 型马氏体时效钢在强度达到 2400 MPa 级别时, 其断裂韧性 (K_{Ic}) 急剧下降到 $50 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以下^[1-6], 如何提高该强度级别马氏体时效钢的韧性和塑性是一个重要的研究方向. 多年来, 人们通过各种途径以提高马氏体时效钢的韧性塑性, 并取得了一定的效果. 例如, 采用双真空冶炼工艺减少钢中有害元素及气体含量、控制夹杂物形态^[1]; 采用特殊加工和热处理工艺调整晶粒度及组织结构^[2,3]; 加入微量合金元素(如 B、Nb、Zr 等)与未再结晶固溶处理相结合^[4-7]; 加入微量稀土元素(La 等)控制夹杂物形态^[8]等.

在以上各种强韧化措施中, 纯净化冶炼是提高马氏体时效钢韧塑性的有效途径. 实践证明, 当冶炼工艺由常压与真空相结合时, 可使同一强度级别的马氏体时效钢的 K_{Ic} 提高约 30%; 如果采用双真空冶炼, 可使其 K_{Ic} 提高近 70%^[9]. 但目前由于真空冶炼技术及工艺水平的限制, 马氏体时效钢中各有害元素含量仍然在 0.003%—0.005% 的较高范围水平^[5,6,8]. 这些有害元素易形成各种夹杂物, 严重危害马氏体时效钢的断裂韧性.

本文工作利用中国科学院金属研究所开发的超纯净化冶炼工艺, 将 18Ni(350) 型马氏体时效钢中各有害元素降低到极限低水平, 同时调整其主要强化元素含量以提高强韧性, 并对超纯净状态下的夹杂物特点、热处理工艺及组织结构进行研究, 分析了超纯净化马氏体时效钢的强韧化机制.

* 收到初稿日期: 2001-01-16, 收到修改稿日期: 2001-04-10

作者简介: 何毅, 男, 1974 年生, 博士生

1 实验方法

实验用料采用工业纯铁、电解 Ni, Co, Mo, Ti 等, 经真空感应和真空电弧重熔精炼而成, 钢锭重 20 kg. 冶炼所得到的 18Ni(350) 型马氏体时效钢的化学成分(质量分数, %)为: 18.1 Ni, 11.3 Co, 4.96 Mo, 0.96 Ti, 0.001 C, 0.0008 S, 0.0009 P, 0.0013 O, 0.0008 N, 其余为 Fe. 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 的拉伸坯料和 20×15 mm 的断裂韧性坯料. 试样在不同温度下进行固溶处理后, 在 753 K 进行时效处理.

金相和电镜观察试样从拉伸及断裂韧性试样上切取. 首先在光学显微镜下观察夹杂物并进行统计分析. 然后在 Cambridge S360 型扫描电镜中进行夹杂物的形貌观察和成分确定. 显微组织观察在 Philips CM12 透射电镜上进行, 试样在 233 K 下双喷减薄, 电解液为 8% 高氯酸酒精溶液.

2 实验结果

2.1 夹杂物及形貌特征

在光学显微镜下对试样纵向、横向截面进行金相分析, 放大倍数为 100 倍时, 在光学显微镜下较难发现夹杂物, 其数量极少, 尺寸细小. 在 5 个试样上对 50 个放大倍数为 100 倍的随机视场进行统计分析, 夹杂物总个数为 68 个, 体积分数为 0.0002%, 平均直径为 1.5 μm , 夹杂物颗粒平均间距为 11.4 μm . 这与常规马氏体时效钢中的夹杂物相比^[8,10], 其体积分数和尺寸都有大幅度下降, 而平均间距显著增大.

观察到的夹杂物从形貌上主要有以下几种: (1) 角状夹杂物, 如图 1a 所示. 通过 X 射线能谱面分析可知, 该夹杂物为 MgO 和 TiN 的复合型夹杂物, 夹杂物中不含 TiS; (2) 四边形 TiN 夹杂物, 如图 1b 所示. 夹杂物中不含 TiC; (3) CaS 和 TiN 的复合球形夹杂物, 如图 1c 所示, 该类夹杂物中碳含量极少. (4) 变形夹杂物, 如图 1d 所示, 该夹杂物为 CaO, MgO, TiN 复合型夹杂物, 不存在 (Ti, Mo)C 夹杂物.

由此可见, 在所有夹杂物中 TiN 是主要夹杂物, 依其形态或独立存在, 或依附于其他夹杂物存在. 与普通马氏体时效钢相比^[10,11], 试验中没有观察到 TiS, TiC 或 (Ti, Mo)C 夹杂物的存在.

2.2 性能测试结果

2.2.1 时效硬化 图 2 是超纯净 18Ni(350) 型马氏体时效钢在不同固溶状态下, 在 753 K 温度下的时效硬化曲线. 结果表明, 在时效过程的最初 30 min 内, 硬度急剧增加到最大硬度的 70%—80%, 因此很难从实验中将时效形核阶段区分出来. 随后在达到时效峰值硬度之前, 时效硬化速率逐渐下降. 达到时效硬度峰值的时间随

固溶状态的不同而有差别, 在不同固溶条件下, 峰值时效都存在 10—20 h 的较宽时间范围. 随着时效时间的进一步延长, 硬度缓慢下降. 在不同固溶条件下, 随着固溶温度的降低, 时效硬度增加. 试样经 1473 K, 1 h 高温固溶处理后, 时效硬度峰值最低. 高温固溶处理未能显示其强化作用, 这可能与晶粒过度长大有关. 由时效硬化曲线可见, 试样经 1073 K, 1 h 固溶处理后具有最佳硬度.

2.2.2 力学性能 根据时效硬化曲线, 试样的最佳热处理工艺为: 1073 K, 1 h 固溶处理, 753 K 时效处理, 在不同热处理状态下的力学性能见表 1. 当时效时间为 3 h 时, 屈服强度为 2245 MPa, K_{Ic} 达到 61 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. 随着时效时间的延长, 在强度继续增加的同时, K_{Ic} 有一定程度的降低(见图 3), 而表征材料塑性的延伸率几乎不受影响, 断面率却明显增加. 当时效时间延长到 20 h 时, 屈服强度和抗拉强度分别增加到 2410 MPa 和 2430 MPa 时, K_{Ic} 仍然保持在 55 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

表 1 超纯净 18Ni(350) 马氏体时效钢的力学性能
Table 1 Mechanical properties of ultra-purified 18Ni(350) maraging steel solution-treated at 1073 K for 1 h and aged at 753 K for different times

Aging time	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ_5 %	ψ %	K_{Ic} $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
3 h	2280	2250	7.6	44.0	61
12 h	2380	2360	7.5	50.1	58
20 h	2430	2410	7.3	52.0	55

从图 3 可以看出, 超纯净 18Ni(350) 型马氏体时效钢的韧性较同强度级别普通马氏体时效钢的韧性^[5,10-14]有大幅度提高, K_{Ic} 值提高约在 15%—30%.

2.3 显微组织结构

图 4 为试样经 1073 K, 1 h 固溶处理后, 在 753 K, 20 h 的峰值时效下的板条马氏体和析出相的 TEM 像及其选区电子衍射图. 由图 4 a 的明场像可见, 马氏体时效钢的基体显微组织为具有高密度位错的板条马氏体, 不存在残余奥氏体. 由图 4 b 的暗场像可见, 在板条马氏体中, 弥散分布有大量棒状或针状时效沉淀第二相, 其平均直径为 10 nm, 平均长度为 43 nm. 在马氏体时效钢中, Fe 与 Co 不能形成金属间化合物, 而 Ni, Mo, Ti 之间可形成金属间化合物^[15]. 因此, 该时效沉淀第二相是从 Ni-Mo-Ti 富集区原位析出的 Ni_3Mo 和 Ni_3Ti 金属间化合物^[16-18], 并弥散而均匀地分布在位错和亚晶界处, 使其达到超高强度水平.

3 讨论

众所周知, 夹杂物对钢的各项性能均会产生不利影响, 特别是会严重危害钢的塑性和韧性. 这对具有体心立方结构的马氏体时效钢材料尤为明显. 这主要是由于当钢

中存在有夹杂物时,在外力作用下,由于夹杂物破坏基体的连续性,造成应力集中,微裂纹首先易在夹杂物上形核,而后聚集、长大、扩展而导致材料的断裂。对于18Ni型超高强度马氏体时效钢而言,塑性和韧性对夹杂物的存在更加敏感。这是由于18Ni型马氏体时效钢需要通过在纯净的基体上形成柔韧的板条马氏体而保持在超高强度下

具有良好的塑性和韧性。

在马氏体时效钢中,C是一种杂质元素,它易与Ti在奥氏体晶界形成TiC薄膜而导致材料发生沿晶断裂,降低了马氏体时效钢的韧性和塑性^[16],C也可能与Ti、Mo形成(Ti,Mo)C颗粒而成为断裂的裂纹源^[11],S、O、N等有害元素易与Ti等合金元素反应形成Ti₂S、

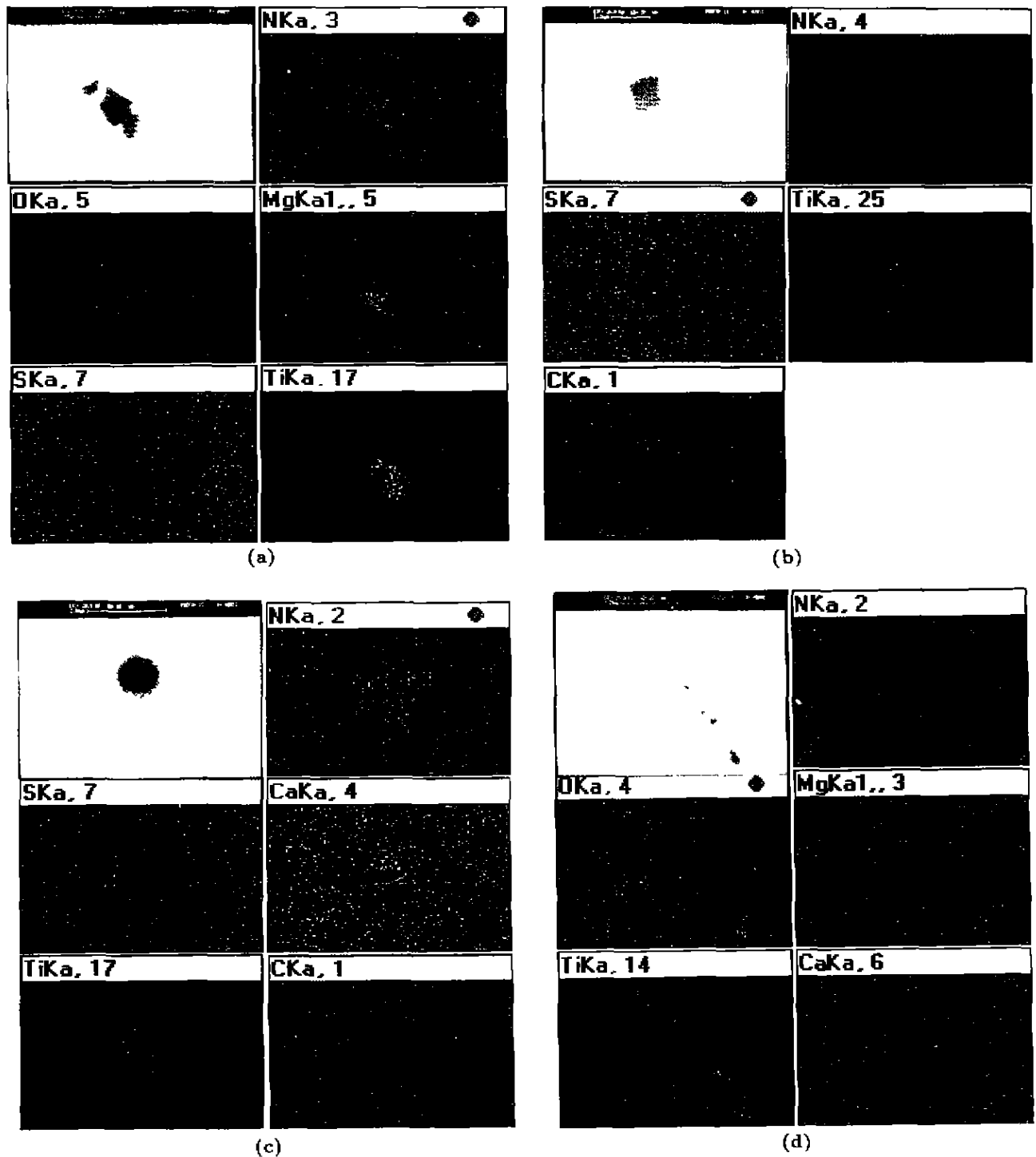


图1 各种类型夹杂物的SEM形貌及其能谱面分析相

Fig.1 SEM morphologies and corresponding EDX patterns of the typical inclusions
(a) MgO-TiN inclusions (b) TiN inclusions (c) CaS-TiN inclusions (d) (Ca, Mg)O-TiN inclusions

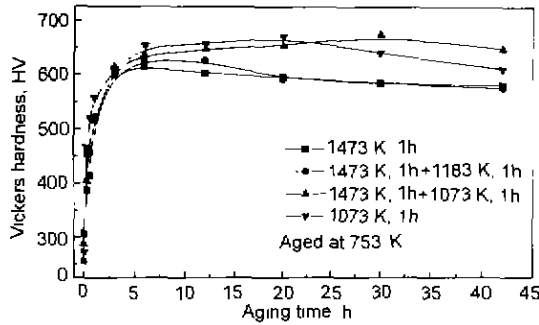


图 2 超纯净 18Ni(350) 的时效硬化曲线

Fig.2 Influence of aging time on hardness of ultra-purified 18Ni(350) maraging steel

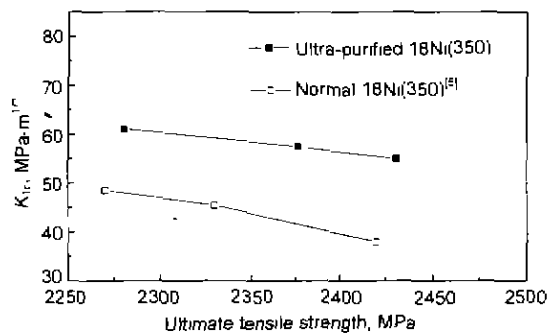


图 3 马氏体时效钢的 K_{Ic} 与抗拉强度的关系以及超纯净化的影响

Fig.3 Curves K_{Ic} vs UTS of normal and ultra-purified 18Ni(350) maraging steel

Ti(C, N), TiO_2 等夹杂物, 这些夹杂物易在材料内部形成微孔及裂纹源而严重危害马氏体时效钢的韧性^[11]. 钢的 K_{Ic} 与常规力学性能及夹杂物各种参数之间存在如下关系式^[19]

$$K_{Ic} = KE\varepsilon_f f_v^{-1/6} d_T^{1/2}$$

其中, K 为常数; E 为弹性模量; ε_f 为断裂真应变; f_v 为夹杂物体积分数; d_T 为夹杂物平均间距. 可见, 降低夹杂物的体积分数, 增大夹杂物间距可有效提高钢的断裂韧性. 在普通 18Ni 型马氏体时效钢中, 由于存在以上各种夹杂物, 且夹杂物体积分数很高, 如文献 [8] 中达 0.0014%, 夹杂物间距亦较小 ($5.4 \mu m$), 这均会有利于在夹杂物附近形成微裂纹并长大和扩展, 明显降低马氏体时效钢的断裂韧性. 当马氏体时效钢中的各有害元素含量降低到 10^{-5} 量级时, 一方面, 夹杂物种类明显减少, 主要是 TiN 类夹杂和少量氧化物夹杂, 没有明显发现严重危害韧性的 TiC, TiS, MoC 等夹杂物的存在, 减少了由于该类夹杂向晶界偏聚^[10] 而引发沿晶断裂的可能性; 另一方面, 夹杂物的尺寸和数也大幅度降低, 其平均直径降低到 $2 \mu m$ 以下, 体积分数也降低至 0.0002%, 这使裂纹在夹杂物上形核所需的临界应变 ε_f^* 增加. 即在相同应变

量下, 夹杂物开裂的数目降低. 当裂纹在夹杂上形核后, 由于夹杂物颗粒平均间距增大到 $11.4 \mu m$, 这使裂纹不易扩展和连接, 扩展速度降低, 因而, 该超纯净化 18Ni(350) 型马氏体时效钢的断裂韧性能显著提高.

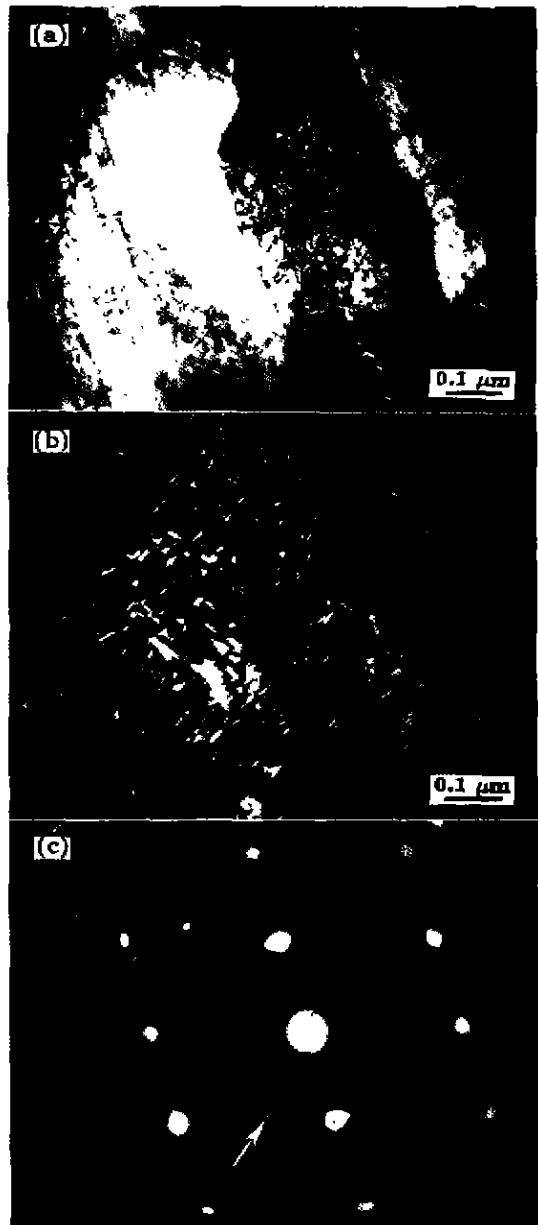


图 4 超纯净化马氏体时效钢的 TEM 像. 试样经 1073 K, 1 h 固溶处理, 753 K, 20 h 时效处理

Fig.4 TEM images of the ultra-purified maraging steel solution-treated at 1073 K for 1 h and aged at 753 K for 20 h

(a) bright field image showing lath martensite with a high density of dislocation

(b) dark field image taken from the Ni_3Ti spot indicated by the arrow in Fig.3c

(c) [113] SAD pattern containing a few of Ni_3Ti diffraction spots

通常情况下, 18Ni(350)型马氏体时效钢中的Ti含量控制在1.5%左右, 以保证其足够的强度。夹杂物分析结果表明, Ti易与有害元素形成各种形态的夹杂物, 而且还可与Mo形成(Ti, Mo)C角状夹杂物^[10], 这不仅消耗了Ti, Mo强化合金元素, 同时形成的夹杂物滞留于钢中对韧性造成严重危害。在该超净化18Ni(350)型马氏体时效钢中, Ti含量虽然仅为0.96%, 即相当于18Ni(300)马氏体时效钢的Ti含量, 但由于钢的有害元素降低到极低水平, Ti的损耗量大幅度降低, 因而提高了Ti的有效利用率; 同时, 适当提高Mo的含量以保证强度水平。试验结果证明钢的强度达到了2400MPa以上, 同时钢的韧性也大幅度提高。

4 结论

(1) 超净化冶炼可以显著提高18Ni(350)型马氏体时效钢的强韧性。其断裂韧性在同一强度级别下较现有的普通马氏体时效钢提高了15%—30%, 最高可达到 $61 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

(2) 当18Ni(350)型马氏体时效钢中各有害元素同时降低到 10^{-5} 量级时, 夹杂物数量和体积大幅度降低, 同时其种类也明显减少, 这是超净化18Ni(350)型马氏体时效钢断裂韧性显著提高的重要原因。

(3) TiN是超净化马氏体时效钢中的主要夹杂物, 降低有害元素含量可显著增强合金元素Ti参与时效硬化的作用。

参考文献

- [1] Decker R F, Eash J T, Goldman A J. *Trans ASM*, 1962; 55: 58
- [2] Ko S, Masatoshi T. *Tetsu-Hagane*. 1983; 7(69): 815
(藤野 浩, 土屋 正利. 铁と钢, 1983; 7(69): 815)
- [3] YIN Zhongda, ZHANG Li. *Iron Steel*, 1989; 124(7): 39
(尹钟大, 张 立. 钢铁, 1989; 124(7): 39)
- [4] Kuribayashi K, Yasuno T, *Key Eng. Mater.* 1993, 84-85, 536
- [5] Takuya Y, Kazuhiko K, Ryo H, Masahisa O. *Tetsu-Hagane*, 1991, 10(77): 1725
(安野 拓也, 栗林一彦, 屈内 良, 大冢正久. 铁と钢, 1991; 10(77): 1725)
- [6] Takuya Y, Satoshi S, Kazuhiko K, Tadashi H, Ryo H. *Tetsu-Hagane*, 1997, 10(83): 67
(安野 拓也, 铃木 理, 栗林一彦, 长谷川 正, 屈内 良. 铁と钢, 1997; 10(83): 67)
- [7] Takuya Y, Kazuhiko K, Tadashi HASEGAWA. *Tetsu-Hagane* 1998; 11(84): 55
(安野 拓也, 栗林一彦, 长谷川 正. 铁と钢, 1998; 11(84): 55)
- [8] HUI Weijun, LI Rong, WENG Yuqing. *Mater Eng.* 1996; 2: 19
(惠卫军, 李 荣, 翁宇庆. 材料工程, 1996; 2: 19)
- [9] Richard C. *Hall Steels*, 1974; Jun: 41
- [10] Boniszewski T, Elspeth Boniszewski. *JISI*, 1966; April: 360
- [11] Floreen S. *Metals and Mater and Metallurgical Review Metal. Rev. Metals and Materials*. Sept., 1968; 2(9): 115
- [12] Secker R F, Eash J T, Goldman A, *J ASM Trans Quart.* 1962; 55: 58
- [13] Farman M, A ul Haq, Q R Ali, Khan A Q. *Material Design*, 1988; 9(5), Sept /Oct
- [14] Spooner S, Rack H J, Kalish D. *Metall Trans.* 1971; 2: 2306
- [15] ZHU Jing, LI Rong, ZHANG Liping. *Acta Metall Sin.* 1986; 22: A304
(朱 静, 李 荣, 张丽萍. 金属学报, 1986; 22: A304)
- [16] YIN Zhongda, LI Xiaodong, LI Haibin, LAI Zhonghong. *Acta Metall Sin.* 1995; 31: A7
(尹钟大, 李晓东, 李海滨, 来忠红. 金属学报, 1995; 31: A7)
- [17] Miller G P, A I.M., W.I.Mitchell, M A.. *J. Iron Steel Inst.* 1965; Sept: 899
- [18] David Kalish, Rack H J. *Metall Trans.* 1971, 2(Sept). 2665
- [19] ZHANG Shusong, TONG Aijian. *The Mechanism of Strengthening and Toughening Steels and their Technical Process*. Beijing: Weapon Industry Press 1995: 400
(张树松, 仝爱莲. 钢的强韧化机理与技术途径. 北京 兵器工业出版社, 1995: 400)