

23CoNi 钢中有序相的形成及其对力学性能的影响

Formation of Order Phase in 23CoNi Steel and Its Effects on Mechanical Properties

王俊丽¹,王 瑞²,李 志¹,钟 平¹
(1 北京航空材料研究院, 北京 100095;
2 东北特殊钢集团有限责任公司 技术中心, 辽宁 抚顺 113001)
WANG Jun-li¹, WANG Rui², LI Zhi¹, ZHONG Ping¹
(1 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;
2 Technic Centre, Dongbei Special Steels Group Co., Ltd,
Fushun 113001, Liaoning, China)

摘要: 利用 TEM 观察到 23CoNi 钢基体中析出 B2 型有序相, 细小而弥散, 其点阵常数与马氏体基体相近。在 485~600 回火, 有序相随回火温度升高而长大。有序相的析出主要与 Ni, Al, Ti 合金元素的含量有关。该炉次钢在 440~490 回火保持高的拉伸强度, 应与有序相的析出有关。
关键词: 23CoNi 钢; 有序相; 力学性能
中图分类号: TG111.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)05-0007-04

Abstract: The small and dispersed order phase B2 was observed in 23CoNi steel by TEM. The lattice parameters of the phase were close to that of matrix in the alloy. Tempering at 485-600 , the size of order phase grew up as tempering temperature going up. The main reason of the formation of the order phase was related to the content of Ni, Al and Ti. High tensile strength was kept as tempered from 440 to 490 in the heat, this phenomenon may be attributed to the formation of the order phase.

Key words: 23CoNi steel; order phase; mechanical property

23CoNi (0.23C-14Co-12Ni-3Cr-1Mo) 钢属高合金超高强度钢, 具有强度高、韧性好、耐腐蚀等优点, 其抗拉强度在 1930MPa 以上, 断裂韧度最低为 110MPa·m^{1/2}, 可用于制造飞机起落架、着陆钩等重要部件, 也可用作防弹材料。它主要依靠在马氏体中析出细小的 M₂C 碳化物进行二次强化; 同时在中高温回火后, 有逆转奥氏体生成, 可获得高的韧性。在利用 23CoNi 钢板材进行微观组织分析的过程中, 可以观察

到一种 B2 型有序相, 本工作分析了它的形成原因及其对力学性能的影响。

1 实验材料与方法

实验用料采用真空感应加真空自耗熔炼, 热轧而成厚度为 6mm 的板材。化学成分见表 1。
试样坯先经 900 正火, 680 高温回火预备热处理

表 1 实验用料的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Composition of steel(mass fraction/%)

C	Si	Mn	Al	Ti	S	P	Co	Ni	Cr	Mo	Fe
0.24	< 0.1	< 0.1	0.017	< 0.01	0.001	0.0054	13.2	11.26	2.90	1.17	Bal

理, 而后进行 885 真空气冷, -70 冰冷处理, 不同温度回火 6h 最终热处理后进行实验。拉伸试样为板材拉伸试样。5mm×5mm 的 U 型缺口冲击试样。利用透射电镜观察显微组织。

2 实验结果及讨论

2.1 回火温度对有序相的影响

利用 TEM 进行微观组织分析时, 电子束沿基体

的 $[100]^*$ 方向入射,在获得的选区电子衍射谱上,观察到因结构消光而不应存在的基体(100)超点阵斑点。超点阵斑点的存在说明钢中出现有序结构。为此观察了不同温度回火后(100)超点阵斑点暗场像。

图 1 为 485 回火后的有序相 TEM 照片。沿基体 $[100]^*$ 方向衍射时,可以观察到马氏体基体的

(100)有超点阵衍射斑存在。进行暗场观察,看到由基体析出的弥散而细小的点状相,尺寸约 2~3nm,与基体保持共格,取向关系为 $(100)_M // (100)_{B2}$, $100_M // 100_{B2}$ 。证明该有序相在 485 ,6h 回火后已析出,点阵常数与基体相近,结构为 B2 型。

550 回火后,超点阵的衍射斑点较 485 回火清

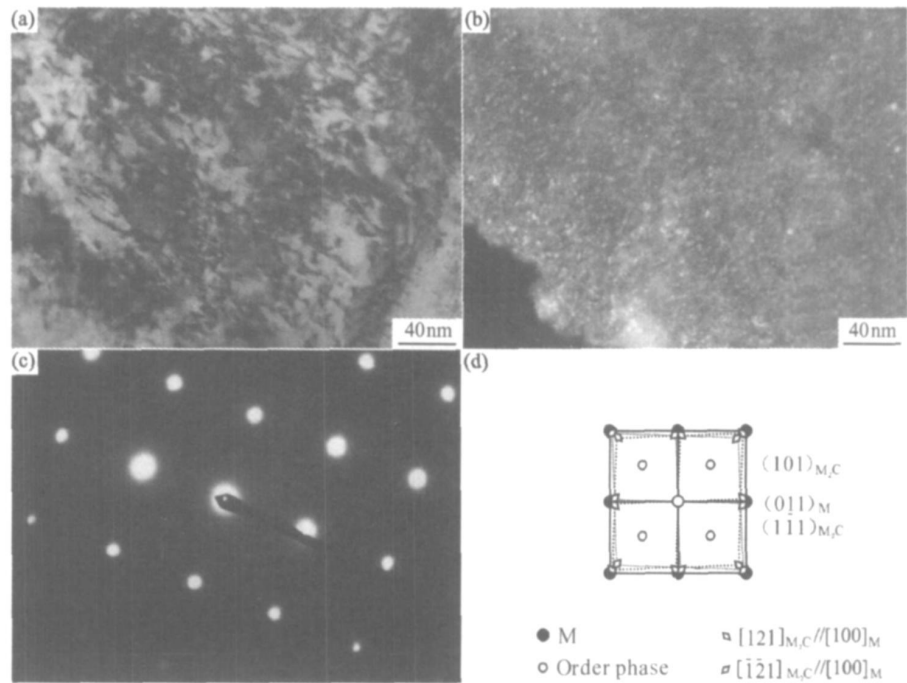


图 1 485 回火有序相的 TEM 照片 (a) 明场像; (b) 暗场像; (c) 衍射谱; (d) 衍射斑标定图

Fig. 1 TEM images of order phase after tempering at 485

(a) bright-field image; (b) dark-field image; (c) diffraction pattern; (d) indexing of the pattern

晰,同时可以较清楚地观察到有序相的暗场形貌,示于图 2,此时有序相存在两种形貌,一种为细小的棒状,长度方向为 $[100]$ 和 $[010]$,宽 2nm,长 10nm;另一种

看近似四方形,实为 4 个细小的棒平行排列,形成近似 10nm 的四方形。

图 3 为 600 回火有序相的 TEM 照片。从图 3

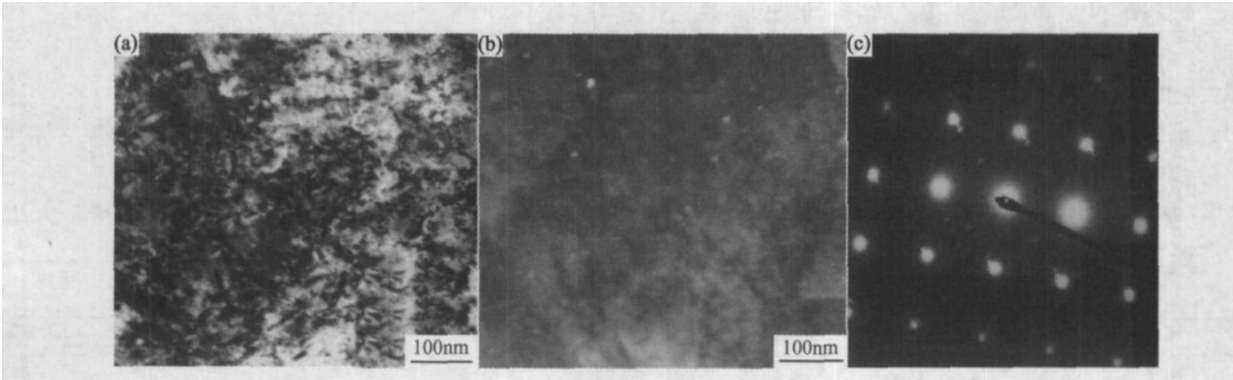


图 2 550 回火有序相 TEM 照片 (a) 明场像; (b) 暗场像; (c) 衍射谱

Fig. 2 TEM images of order phase after tempering at 550

(a) bright-field image; (b) dark-field image; (c) diffraction pattern

可以清楚地看出,600 回火后有序相依然存在,图 3b 有序相的暗场中点状形态比较明显,其尺寸为 7~

10nm 左右,同时也有一些细长棒状,长约 20nm,宽约 4~5nm。

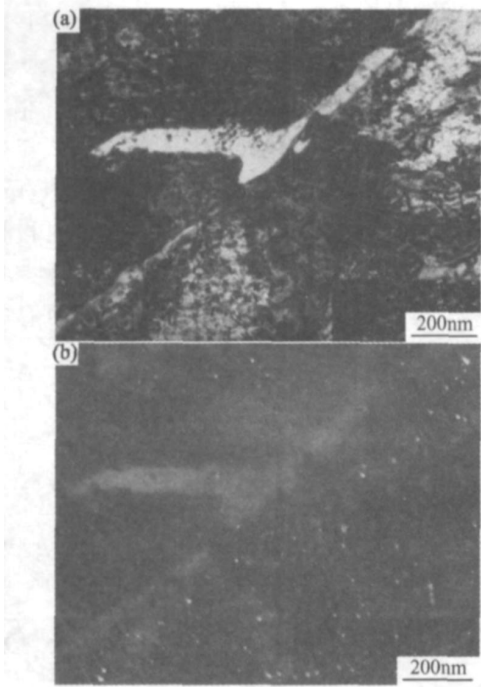


图3 600 回火有序相 TEM 照片 (a) 明场像; (b) 暗场像
Fig.3 TEM images of order phase after tempering at 600
(a) bright-field image; (b) dark-field image

2.2 有序相的析出原因分析

分析可知, 在含有 Co, Ni, Cr, Mo, Al, Ti 等化学成分的钢中与马氏体点阵常数相近的 B2 型有序相有四种^[1,2], 即 FeCo, NiAl, FeAl, FeTi。 $d_{FeCo} = 0.28504nm$, $d_{FeAl} = 0.289nm$, $d_{NiAl} = 0.288nm$, $d_{FeTi} = 0.2976nm$ 。从 Fe-Co, Ni-Al, Fe-Al, Fe-Ti 相图^[3]来看, 在 480~ 600 这三种相都有存在的可能。由于 Cr, Mo 原子在基体发生偏聚^[4], M_2C 碳化物形成, M_2C 中 M 主要为 Cr, Fe, Mo, M_2C 的析出使基体中的 Ni, Co 含量增加, 同时在回火加热过程中, 也可为 Co, Ni, Al, Ti 原子的迁移提供所需能量。当某一区域 Fe-Co, Ni-Al, Fe-Al, Fe-Ti 的原子分数达到 40% ~ 60% 左右时, 就有可能形成有序排列, 从而形成 FeCo,

NiAl, FeAl 的有序相。因有序相尺寸太小, 无法利用 EDS 进行成分分析, 具体是一种还是二、三种混合的有序相存在而产生的超点阵, 尚不能确定。在马氏体钢中关于 FeCo 及 FeAl 相存在的相关报道较少, 而 NiAl 作为沉淀强化相在一些钢中是存在的。马氏体沉淀硬化 PH13-8Mo 不锈钢主要依靠 NiAl 相强化^[5], NiAl 相的沉淀析出使钢的 $\sigma_{0.2}$ 较淬火态大幅提高。Warren 等人^[6] 研究将超高强度钢 AF1410 的标准 AMS6527 中作为杂质元素严格控制在 0.015% (质量分数, 下同) 的 Al 含量增加至 0.77%, 使钢中析出 NiAl 沉淀硬化相, 从而使钢在二次硬化相 M_2C 碳化物和沉淀硬化相 NiAl 相的共同强化下获得更高的强度(σ_b 达到 2100MPa)。而且, 钢中 Al 含量又较 Ti 含量高很多, 因此, 推断有序相可能为 NiAl 相。

在 Ayer^[7] 对 AerMet100 钢研究中, 510 , 5h 回火后的选区电子衍射谱中有超点阵斑点存在, 但未对其进行解释。凌斌^[4] 也曾在该钢 482 回火 10min 后观察到超点阵斑点, 而在其他温度回火或 482 更长时间回火后未观察到超点阵的存在。他认为超点阵的出现是合金元素(Cr, Mo 碳化物形成元素) 在基体中发生偏聚所致。

为了确定超点阵结构是否在其他炉次钢中存在, 对其他炉次钢进行了 TEM 观察, 不同炉号钢的化学成分见表 2。TEM 试样经 885 , 1h 油冷后- 73 , 1h+ 550 , 5h 最终热处理(550 回火后超点阵斑点较明显)。除 3[#] 在 TEM 下隐约可见外, 其他几个炉号均未观察到超点阵。从表 2 可以看出, 3[#] 钢中 Ni 含量略高于其他炉次, 本次试样用料的 Al 含量较高(0.017%), 比表 2 中所列几炉钢高。而文献[4] 中 Ni 含量为 11.73%, 同时 Al 为 0.015%。文献[7] 所用材料 Ti 含量为 0.013%, 较国内的 Ti 含量明显偏高。可以推断有序相的形成可能与 Ni, Al, Ti 含量有关。

表2 不同炉次 23CoNi 钢的化学成分(质量分数/ %)
Table 2 Composition of different heat (mass fraction/ %)

Element	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	Ref[4]	Ref[7]
C	0.24	0.24	0.24	0.24	0.23	0.23
Cr	3.1	3.1	3.11	2.94	3.13	3.04
Mo	1.19	1.18	1.23	1.18	1.25	1.2
Co	13.86	13.67	13.71	13.22	13.85	13.4
Ni	11.36	11.28	11.66	11.33	11.73	11.08
Al	< 0.015	< 0.015	0.010	0.014	0.015	0.004
Ti	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	0.01	0.013
Mn	< 0.10	< 0.10	0.02	< 0.05	< 0.10	0.02
Si	< 0.10	< 0.10	0.11	< 0.10	< 0.10	0.01

2.3 有序相的强化机制及其对力学性能的影响

有序相在钢中可以起到一定的强化作用,其作用机理如下^[2,5]:位错对在有序程度不理想的基体中的运动遇到反相畴(位错扫过有序结构时形成的错排面)界时,会造成反相畴界面的增加。随着变形的增加特别是次滑移系统动作后,反相畴界面越来越多,有序畴的尺寸越来越小。由于反相畴界的界面能较高(例如,一般共格的有序相,其与基体的界面能为 10~ 30J/m²,而反相畴界能约高一个数量级,为 100~ 300J/m²),因此会增加反相畴界能。当沉淀相为有序相,位

错切过沉淀相时,同样会造成反相畴界面的增加,从而必须附加一部分能量,而造成有序强化。

将本批次板材的拉伸强度与其他棒材进行对比,如表 3 所示,可以看出板材拉伸强度的最高值与棒材相近,但峰值位置不同(板材峰时效温度为 460~ 475 ,而棒材峰时效温度为 455 左右),同时板材在较宽的温度范围内(440~ 490)保持高的强度,440 为 2080MPa,490 时依然达到 2085MPa。而有序相有可能是造成这种情况的主要原因。

PH 13-8 Mo 钢主要依靠 B2 型有序相 NiAl 获得

表 3 不同炉次 23CoNi 钢的拉伸强度/ MPa
Table 3 The tensile strength of different heat /MPa

Tempering temperature/	200	440	450	455	460	470	475	480	482	490	510	Note
Plate	1795	2080	2083	2099	2126	2123	2125	2102	2109	2085	1846	885 ,AC
60mm square bar	1743	2127	2106	2123	2093	2015			1961		1680	885 ,OQ
300mm bar	1751		2079		2092	2084	2055	2019	2006		1725	885 ,OQ
Ref[7]	1770			2120		2070			1965		1670	843 ,OQ

The data are taken from the figure in ref [7], and certainly they are estimated.

沉淀强化而得到高强度。Seetharaman^[8]对 PH13-8Mo 钢研究得到:该钢高于 450 就获得沉淀硬化,500 左右出现峰时效。板材中存在有序相,通过对比分析,该有序相为 NiAl 的可能性大。450~ 490 回火,在 455 左右,M₂C 碳化物引起时效峰。而高于 455 回火,M₂C 碳化物引起的强化效果降低,而 NiAl 的强化作用继续升高,足以抵消引起 M₂C 碳化物的强化效果的降低程度,直到 490 回火。而后 M₂C 碳化物强化能力降低加快,NiAl 强化效果不能抵消其降低程度,板材拉伸强度降低速度加快,但在 510 依然是两相共同强化,从而在这个温度也获得比棒材(无有序相)高的强度。

在 PH13-8Mo 钢中,500 左右出现峰时效时,同时出现回火脆性^[5]。若该钢中存在 B2 型 NiAl 有序相,在 485 回火有可能对钢的韧性不利。

3 结论

(1) 23CoNi 钢中有点阵常数与马氏体基体相近的 B2 型有序相析出,细小而弥散;在 485~ 600 回火,有序相随回火温度的升高而长大。

(2) 本实验用钢中有序相的析出形成主要与 Ni, Al, Ti 含量有关。该炉钢 Ni, Al 含量较高,故有序相为 NiAl 相的可能性最大。

(3) 440~ 490 回火,有序相的存在有利于 23CoNi 钢保持高的拉伸强度,但对其韧性不利。

参考文献

[1] 孙珍宝,朱谱藩,林慧国,等.合金钢手册(上册)[M].北京:冶金工业出版社,1984.

[2] 潘金生,全建民,田民波.材料科学基础[M].北京:清华大学出版社,2002.

[3] 虞觉奇,易文质,陈邦迪,等.二元合金状态图集[M].上海:上海科学技术出版社,1987.140~ 368.

[4] 凌斌.高合金超高强度钢的微观组织及强韧化机制的研究[D].北京:北京航空材料研究院,1996.

[5] 赵振业.合金钢设计[M].北京:国防工业出版社,1999.

[6] WARREN M, GARRISON JR. An evaluation of an ultra-high strength steel strengthened by alloy carbide and intermetallic precipitates[J]. Trans Indian Inst Met , 1996, 49(3):151~ 162.

[7] AYER R, MACHNEIER P M. Transmission electron microscopy examination of hardening and toughening phenomena in Aermet100[J]. Metall Trans, 1993, 24A(9): 1943~ 1995.

[8] SEETHARAMAN V, SUNDARAMAN M, KRISHNAN R. Precipitation hardening in a PH 13-8Mo stainless steel[J]. Materials Science and Engineering, 1981, 47(1): 1~ 11.

收稿日期: 2006-07-12; 修订日期: 2007-03-05
作者简介: 王俊丽(1972-),女,工程师,主要从事结构钢不锈钢研究,
联系地址: 北京 81 信箱 72 分箱(100095)。