

高 Co-Ni 超高强度钢强化析出相的微观分析

Analysis of Strengthening Precipitates of High Co-Ni

Ultra-high Strength Steel

李 杰, 孙 枫, 李春志, 郭 峰, 李 志, 颜鸣皋
(北京航空材料研究院, 北京 100095)

LI Jie, SUN Feng, LI Chun-zhi, GUO Feng, LI Zhi, YAN Ming-gao
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 使用透射电子显微镜(TEM)观察了高 Co-Ni 超高强度钢 AerMet100 在 510℃, 5h 回火后的强化析出相, 并利用选区电子衍射方法(SAD)确定了强化相。结果表明, AerMet100 钢在超细板条马氏体基体上同时存在两种不同形态的细小强化析出相且尺寸相当: 一种是已为很多试验研究所报道过的棒状 M_2C 碳化物, 长轴沿基体 $\langle 001 \rangle_M$ 三个方向互相垂直分布, 长度约 17.5nm, 直径约 6nm, 与基体的取向关系为 $(011)_M // (001)_{M_2C}$, $[100]_M // [100]_{M_2C}$; 另一种是椭球状 Fe_2Mo 金属间化合物(Laves 相), 直径约 11.5nm, 与基体的取向关系为 $(\bar{1}1\bar{2})_M // (001)_L$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_M // [100]_L$ 。
关键词: AerMet100 钢; 强化相; M_2C ; Laves 相; TEM 观察
中图分类号: TG142.1; TG113.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2009)07-0001-04

Abstract: TEM was used to investigate the precipitates in ultra-high strength steel AerMet100 after overaging at 510℃, and the nature of these precipitates was identified by using SAD analysis. The results show that the precipitates are mainly consisted of two types of particles, one is the well-known rod-like M_2C carbide with 17.5nm in length and 6nm in diameter, well aligned in the three normal directions which are parallel to the $\langle 001 \rangle_M$ family of directions of martensitic matrix, and the orientation relationship with martensitic matrix is $(011)_M // (001)_{M_2C}$, $[100]_M // [100]_{M_2C}$. The other kind of precipitate is ellipsoidal Fe_2Mo intermetallic compound (Laves phase) with 11.5nm in diameter, and orientation relationship is $(\bar{1}1\bar{2})_M // (001)_L$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_M // [100]_L$. Both of them are dispersed within the matrix of fine lath martensite and equivalent in size.
Key words: AerMet100; strengthening precipitate; M_2C ; Laves phase; TEM

研究表明^[1-5], 以 HY180, AF1410 以及 AerMet100 钢为代表的高 Co-Ni 二次硬化超高强度钢具有的优异高强度和高韧度综合性能, 是由于在极细的板条马氏体基体上弥散析出纳米级 M_2C 碳化物($M = Cr, Mo, Fe$)而获得的。Cohen 和 Koh^[1] 首先把钢的回火过程分成四个阶段, 并认为二次硬化来自复杂的合金碳化物的析出。Irani 和 Honeycombe^[2] 建立了一个 Mo_2C 沉淀最初阶段原子偏聚的模型。Speich 等^[3] 发现, 当二次硬化钢中粗大的渗碳体完全被细小的 M_2C 取代后, 可获得很高的强度。这一研究为发展高 Co-Ni 超高强度钢奠定了坚实的基础。Ayer 和 Machmeier^[4] 详细研究了 AerMet100 钢在回火过程中的组织演变。Ayer 强调^[5]: 碳化物共格析出(在使用 TEM 观察时只见到黑白应变衬度)一定阶段时, 强度达峰值, 而出现 M_2C 碳化物条纹时已显示“过时效”。上述研究清楚地表明, M_2C 的弥散共格析出是二次硬

化钢获得成功应用的保证, 并且已经得到公认和广泛的研究。
AerMet100 是美国 Carpenter 公司于 20 世纪 90 年代初发明的一种高合金二次硬化超高强度钢^[6]。作者^[7] 在利用 HRTEM 对 AerMet100 钢在 482℃/5h 回火后析出相的研究中发现同时存在两种强化相, 分别为 M_2C 碳化物和 Fe_2Mo 金属间化合物, 且这两种强化相尺寸相当。本工作利用透射电子显微镜对该钢 510℃/5h 回火后的试样进行了显微组织观察, 使用选区电子衍射方法对造成二次硬化现象的强化析出相进行了研究, 旨在研究在更高温度回火时是否也同时存在两种强化析出相, 并评价所发现析出相的强化作用。本研究结果有助于进一步丰富对超高强度二次硬化钢强化机理的认识, 在更大回火温度范围内研究析出相与基体的相互关系, 为进一步发展这类钢从强化理论上提供了参考依据。

1 材料和实验方法

实验用料为从美国 Carpenter 公司的高 C-Ni 超高强度钢 AerMet100, 该钢料经双真空 (VIM/ VAR) 熔炼并制成 $\phi 300\text{mm}$ 的钢棒, 再改锻成 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 横截面的方坯, 其化学成分见表 1。试样从方坯上切下, 然后在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 1h 正火, 空冷至室温, 在 $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 8h 后空冷, 随后在 $885\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 1h 奥氏体

化, 油淬, 在 $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 1h 深冷处理, 空气中回温到室温, 最后在 $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 5h 后空冷。用线切割从热处理后的试样上切取薄片, 经金相砂纸研磨至厚度约 $40\mu\text{m}$ 后在电解双喷设备上制备薄膜, 温度保持在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 电解液为 10% 高氯酸酒精溶液, 用 JEM-2000FX 透射电镜观察显微组织和进行选区衍射分析。SAD 花样用文献[8]提出的矩阵方法标定分析。

表 1 实验用料的化学成分(质量分数/ %)

Table 1 Chemical composition of the material tested (mass fraction/ %)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Al	Ti	Fe
0.24	0.02	0.11	0.0029	0.002	3.11	11.66	1.23	13.71	0.010	< 0.015	Bal

2 实验结果

图 1 和图 2 是 $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 回火后的强化析出相形貌及选区电子衍射分析结果, 与文献[7] 结果相似, 可以看到在马氏体基体上也有两种形貌的析出相。一种是如图 1a 明场所示的棒状析出相, 图 1b 为选区衍射花样, 图 1c 为衍射花样标定, 可以得出这种第二相为公认的二次硬化相 M_2C , 点阵常数为 $a = 0.2994\text{nm}$, $c = 0.4724\text{nm}$ 。依据图 1b 衍射图(修正了约 10° 磁转角), 在图 1a 上指明了基体的 $[100]_{\text{M}}$ 和 $[010]_{\text{M}}$ 方向, 电子

束沿基体 $[001]_{\text{M}}$ 方向入射。可以看出, 棒状析出相长轴沿相互垂直的 $\langle 001 \rangle_{\text{M}}$ 三个方向分布。测量 50 个颗粒, 长度约 $16\sim 19\text{nm}$, 直径约 $5\sim 7\text{nm}$, 平均值分别为 17.5nm 和 6nm 。由图 1b 可以看到, 在基体衍射斑 A $(\bar{1}10)_{\text{M}}$ 的两侧出现衍射斑 B $(\bar{1}11)_{\text{M}_2\text{Ca}}$ 和 C $(10\bar{1})_{\text{M}_2\text{Cb}}$, B 点沿基体 $[010]_{\text{M}}$ 方向拉长, 对应的暗场像(图 1d) 为长轴沿基体 $[100]_{\text{M}}$ 方向分布的 M_2C , 即竖直的棒状相; C 点沿基体 $[100]_{\text{M}}$ 方向拉长。此外, 未观察到析出相与基体的黑白应变衬度, 表明与基体已失去共格关系, 在过时效状态下 M_2C 已成为具有独立结构的第二相单独存在^[5]。

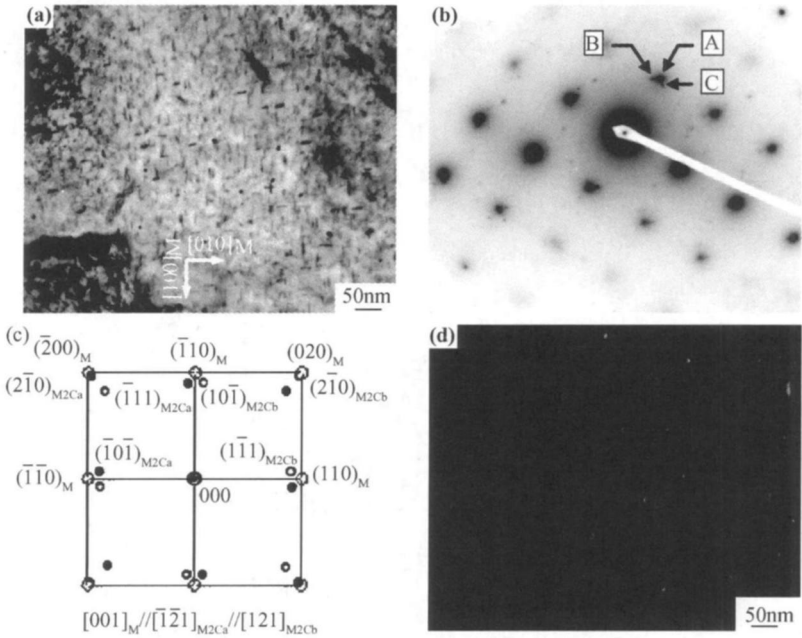


图 1 AerMet100 钢 $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 回火后棒状析出相 M_2C

(a) 明场像; (b) $[001]_{\text{M}}$ 衍射花样; (c) 衍射花样标定; (d) $(\bar{1}11)_{\text{M}_2\text{Ca}}$ 暗场像

Fig. 1 Rod-like precipitate M_2C of AerMet100 tempered at $510\text{ }^{\circ}\text{C}$

(a) BF; (b) $[111]_{\text{M}}$ SAD pattern; (c) indexing pattern; (d) $(\bar{1}11)_{\text{M}_2\text{Ca}}$ reflection DF image for M_2C

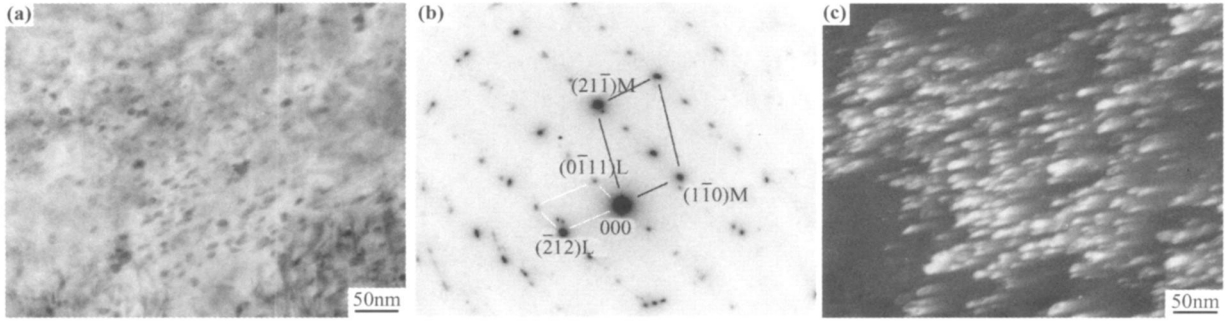
图 2 AerMet100 钢 510℃回火后椭球状析出相 Fe₂Mo (Laves 相)(a) 明场像; (b) $[113]_M // [\bar{3}22]_L$ 衍射花样机标定; (c) Fe₂Mo(011)_L 暗场像Fig. 2 Ellipsoidal precipitation Fe₂Mo (Laves phase) of AerMet100 tempered at 510℃(a) BF; (b) $[113]_M // [\bar{3}22]_L$ direction SAD pattern; (c) (011)_L reflection DF image for Fe₂Mo

图 1 中竖直的 a 类棒状相与基体的取向关系为 $(\bar{2}00)_M // (\bar{2}10)_{M_2C}$, $[001]_M // [\bar{1}21]_{M_2C}$, 这个关系式仅描述图 1a 是可以的, 但不具有普遍意义。可以将这个关系式转化为等效的具有普遍意义的表达式 $(011)_M // (001)_{M_2C}$, $[100]_M // [100]_{M_2C}$, 这是公认的 M₂C 与马氏体基体取向关系的一个典型变式。现推导如下: 依据文献[8]介绍的矩阵分析方法, 描述晶体间的指数变换矩阵为 B , B^T 为其转置矩阵。对应上述典型变式的指数变换矩阵为:

$$B = \begin{bmatrix} 0.965 & 0.394 & -0.394 \\ 0 & 0.788 & -0.788 \\ 0 & 0.433 & 0.433 \end{bmatrix},$$

$$B^T = \begin{bmatrix} 0.965 & 0 & 0 \\ 0.394 & 0.788 & 0.433 \\ -0.394 & -0.788 & 0.433 \end{bmatrix}$$

$$\text{有} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_M \approx B^T \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_{M_2C} = B^T \begin{bmatrix} -2 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}_{M_2C} \approx \begin{bmatrix} -2 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}_M, \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_{M_2C} \approx B \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}_M \approx \begin{bmatrix} -1 \\ -2 \\ 1 \end{bmatrix}_{M_2C}。$$

另一种析出相是如图 2 所示的椭球状第二相, 图 2a 为析出相的明场照片, b 为选区衍射花样及其标定, c 为对应的析出相暗场像, 经分析可知析出相为六方结构的 Fe₂Mo 金属间化合物 (Laves 相), 点阵常数为 $a = 0.4732\text{nm}$, $c = 0.7717\text{nm}$ 。同样测量 50 个颗粒, 直径约 8~15nm, 平均值 11.5nm, 在基体中弥散均匀分布。

图 2a 所示区域中, 电子束沿基体 $[113]_M$ 方向入射, 析出相与基体的取向关系为 $(\bar{1}10)_M // (\bar{2}1\bar{2})_L$, $[113]_M // [\bar{3}22]_L$, 对应的具有普遍意义的表达式为 $(\bar{1}1\bar{2})_M // (001)_L$, $[11\bar{1}]_M // [100]_L$ 。对应上述典型表达式的指数变换矩阵为:

$$B = \begin{bmatrix} 0.103 & -0.602 & -0.353 \\ -0.499 & -0.499 & 0 \\ -0.153 & 0.153 & -0.306 \end{bmatrix},$$

$$B^T = \begin{bmatrix} 0.103 & -0.499 & -0.153 \\ -0.602 & -0.499 & 0.153 \\ -0.353 & 0 & -0.306 \end{bmatrix}$$

$$\text{有} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_M \approx B^T \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_L = B^T \begin{bmatrix} 2 \\ -1 \\ -2 \end{bmatrix}_L \approx \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}_M, \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_L \approx B \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 3 \end{bmatrix}_M \approx \begin{bmatrix} -3 \\ -2 \\ -2 \end{bmatrix}_L。$$

3 分析与讨论

3.1 超高强度钢中的强化相

AerMet100 钢是一种典型的二次硬化钢, 一般认为是靠加入强碳化物形成元素 Mo 和 Cr 等在时效过程中析出 M₂C 碳化物而达到二次硬化。棒状 M₂C 长轴方向与 bcc 结构基体的 $\langle 001 \rangle_M$ 方向平行^[9]。本试验观察到了这一分布情况(图 1a)。关于 510℃回火 5h 后的 M₂C 尺寸, 本工作观察结果表明长度约 17.5nm, 直径约 6nm, 长度/直径比 β 约 2.9。Ayer 等^[4]测得长度和直径分别为 16.3nm 和 6.3nm, β 约为 2.6, 而 C H Yoo 等^[9]的结果分别为 16.7nm 和 5.7nm, β 约为 2.9, 并认为 β 约为 3, 不随回火时间的变化而变化。作者^[7]在研究 482℃, 5h 回火析出相时得到 β 约 3.1, 与本工作 510℃, 5h 回火后的结果相近。

所发现的另一种弥散分布的金属间化合物颗粒是作为马氏体时效钢中的强化相而被大量研究的。马氏体时效钢是在 20 世纪 60 年代发展起来的一种低 C (如 0.013%) 高强高韧钢^[10]。可以看到, AerMet100

钢与马氏体时效钢在成分方面最主要的差异是前者 C 含量高得多, 试验结果表明, 尺寸与 M_2C 相当的金属间化合物 Fe_2Mo 不仅可以作为低 C 马氏体时效钢的强化相, 在细小弥散分布的情况下也能够作为如 AerMet100 钢的高 C-Ni 二次硬化超高强度钢中的强化相存在, 而且这一现象在 $482^\circ C$ ^[7] 和 $510^\circ C$ 回火时均出现, 这一点在现有的研究中尚未报道。此外, 两个温度下析出相均有偏聚现象, 图 1 中为 M_2C 而图 2 中为 Fe_2Mo , 这可能与 C 以及合金元素的不均匀分布有关, 造成局部区域两相析出化学驱动力的差异。

3.2 析出相形貌分析

Dyson^[11] 在研究铁素体基体中 Mo_2C 的形成、长大以及与基体取向关系时指出, 析出相在形核及长大的过程中, 某一个取向优先生长和析出相与基体的晶体结构取向密切相关, 即与各个方向的点阵错配度有关。点阵错配度定义为两相晶面间距差与对应平均晶面间距的比值, 反映了第二相与基体界面本身的能量和界面附近的应变场大小。由试验结果在 $[001]_M$ 方向有 $(\bar{2}00)_M // (\bar{2}10)_{M_2C}$, 前者面间距为 $0.1445nm$, 后者为 $0.1497nm$, 它们的错配度仅为 3.5% , 而其它方向的错配都比较大, 因此长轴按此取向沿三个方向优先生长, 最终形成长轴相互垂直的棒状分布; 而 Fe_2Mo 与基体在各个方向的错配度差别不大, 因此成为椭球状, 与赵振业等^[12] 的研究结果一致。同时应该指出, 仅从明场形貌上区分两者是不严谨的, 棒状的 M_2C 在除 $\langle 100 \rangle_M$ 的其他方向也可能投影成为椭球状, 因此应当进行指数标定而加以区分。

3.3 强化机制

弥散析出的强化相在材料变形过程中通过自身应力场与位错运动的相互作用而达到强化效果。当碳化物和金属间化合物从基体中析出时经历形核与长大的过程, 析出相颗粒的尺寸不同, 其强化机制也不同, 位错切过还是绕过析出相颗粒决定于颗粒半径(R)和位错的布氏矢量(b , Vasudevan^[13] 认为 $b = 0.25nm$), 当 $R/b < 15$ 时位错切过析出相颗粒, 当 $R/b \geq 15$ 时位错绕过析出相颗粒。强化效果与位错切过共格区和沉淀相所需应力密切相关, 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 $15b$ 约为 $3.75nm$ 时, 位错会绕过沉淀相而无法切过, 此时强度达到最高值。CH Yoo 等^[9] 在研究 AerMet100 钢回火时认为 M_2C 长度和直径分别达到 $4 \sim 8nm$ 和 $1.5 \sim 2.5nm$ 时硬度达到最大值。本试验结果中的颗粒尺寸已超过这一临界尺寸, 根据 Ayer 等^[4] 的研究结果此时已处于过时效阶段, 通过位错绕过颗

粒机制强化。关于两种析出相在不同合金成分体系中的热力学及动力学问题正在进一步研究, 如析出顺序、两相偏聚现象以及析出相之间的相互作用等。

4 结论

AerMet100 钢在 $510^\circ C$ 保温 5h 后存在两种尺寸相当的弥散析出相。一种是棒状的 M_2C , 长度约 $17.5nm$, 直径约 $6nm$, 长度/直径比约 2.9, 长轴沿基体 $\langle 001 \rangle_M$ 三个方向互相垂直分布, 与基体的取向关系为 $(011)_M // (001)_{M_2C}$, $[100]_M // [100]_{M_2C}$ 。另一种是椭圆形的 Fe_2Mo (Laves 相), 直径约 $11.5nm$, 与基体的晶体学关系为 $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})_M // (001)_L$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_M // [100]_L$ 。

参考文献

- [1] COHEN M, KOH P K. The tempering of high speed steel[J]. Trans ASM, 1939, 27(4): 1015-1016.
- [2] IRANI J J, HONEYCOMBE R W K. Clustering and precipitation in iron-molybdenum-carbon alloys[J]. J Iron Steel Inst, 1965, 203(8): 826-833.
- [3] SPEICH G R, DABKOWSKI D S, PORTER L F. Strength and toughness of Fe-10Ni alloys containing C, Co, Mo, and Cr[J]. Metall Trans, 1973, 4(1): 303-315.
- [4] AYER R, MACHMEIER P M. Transmission electron microscopy examination of hardening and toughening phenomena in AerMet 100[J]. Metall Trans, 1993, 24A(9): 1943-1955.
- [5] AYER R, MACHMEIER P M. On the characteristics of M_2C carbides in the peak hardening regime of AerMet 100 steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1998, 29A(3): 903-905.
- [6] HEMPHILL R M WERT D E. High Strength, High Fracture Toughness Structural Alloy[P]. USA: 5087415, 1992.
- [7] 李杰, 李春志, 郭峰, 等. 二次硬化超高强度钢中强化析出相的 HRTEM 研究[J]. 航空材料学报, 2008, 28(4): 1-5.
- [8] 李春志. 电子衍射谱分析中的一种有效方法[J]. 物理学报, 1979, 28(3): 314-323.
- [9] YOO C H, LEE H M. M_2C precipitates in isothermal tempering of high C-Ni secondary hardening steel[J]. Metall Mater Trans, 1996, 27A(11): 3466-3472.
- [10] FLOREEN S. The physical metallurgy of maraging steels[J]. Metall Rev, 1968, 13: 115-128.
- [11] DYSON D J, KEOWN S R, AYNOR D R, et al. The orientation relationship and growth of Mo_2C in ferrite[J]. Acta Metall, 1966, 14(7): 867-875.
- [12] 赵振业, 李春志, 李志, 等. 一种超高强度不锈钢轮钢强化相的研究[J]. 航空材料学报, 2003, 23(1): 1-6.
- [13] VASUDEVAN V K, KIM S J, WAYMAN C M. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 Wt Pct nickel maraging steels[J]. Metall Trans, 1990, 21A(10): 2655-2668.

收稿日期: 2008-05-22; 修订日期: 2008-11-25

作者简介: 李杰(1979-), 男, 博士研究生, 从事航空超高强度钢研究,

联系地址: 北京 81 信箱 72 分箱(100095), E-mail: jie.li@biam.ac.cn