● 试验研究 Experimental Research ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.3222

钴含量对马氏体时效钢时效组织的影响研究

王瑞安[1],高义民[1],王怡然[1],施庆峰[2],高尚君[2],李明刚[2]

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院,金属材料强度国家重点实验室,陕西 西安 710049;2. 中铁宝桥集团有限公司,陕西 宝鸡 721006)

摘 要:马氏体时效钢以其超高的强度及优良的综合力学性能广泛应用于宇航结构钢、火箭发动机外壳等航空航天领域。该材料可以通过在中等温度下进行时效处理析出纳米级的析出相来实现组织强化,具有超高强度、高延展性和高韧性。不同钴含量对马氏体时效钢的时效组织具有较大影响,但目前钴元素在材料时效组织的作用机制目前仍存在争议,相关方面研究较少。本文设计并制备了成分为 6%~12%(质量分数)钴含量的马氏体时效钢,并对其时效组织进行测试和表征。实验结果表明,随着钴含量的升高,时效组织的马氏体板条宽度减小,位错密度升高,材料内部的纳米析出相由富 Mo 相逐渐转变为 Ni_3Ti 相。

关键词:马氏体时效钢;板条马氏体;纳米析出相;时效组织

中图分类号:TG142.24 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2023)12-1094-06

Study on the Effect of Cobalt Content on the Microstructure of Maraging Steels after Aging Treatment

WANG Ruian[1], GAO Yimin[1], WANG Yiran[1], SHI Qingfeng[2], GAO Shangjun[2], LI Minggang[2]

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. China Railway Baoji Bridge Group Co., Ltd., Baoji 721006, China)

Abstract: Maraging steel is widely used in aerospace applications such as aerospace structural steels and rocket engine casings, due to its ultrahigh strength and excellent comprehensive mechanical properties. The materials can be strengthened by precipitating nanoscale phases through aging treatment at moderate temperatures to achieve ultrahigh strength, high ductility and high toughness. Different cobalt contents have a great influence on the aging microstructure of maraging steels. However, the mechanism of cobalt in the microstructure of materials after aging treatment is still controversial at present, and there are fewer studies in this regard. In this paper, maraging steels with compositions ranging from 6% to 12%(mass fraction) cobalt content were designed and prepared, and the aging microstructures were tested and characterized. The results show that with increasing cobalt content, the martensite lath width of the aging microstructure decreases, the dislocation density increases, and the nano-precipitated phase in the material is gradually transformed from the Mo-rich phase to the Ni_3Ti phase.

Key words: maraging steel; lath martensite; nano-indentation; aging microstructure

马氏体时效钢作为超高强度钢的重要成员,以无碳或超低碳Fe-Ni马氏体为基体,通过在时效处理过程中析出纳米级析出相来实现材料的强化。1961—1962年,国际镍公司(INCO)的Decker等[1]通过在Fe-Ni马氏体合金中添加Co、Mo等元素,发现可显著提高时效硬化效果,随之通过调整合金中Co、Mo、Ti元素的比例,开发了18Ni(200)、18Ni(250)、18Ni(300)等系列钢种[2]。随后还探索出了400级和500级马氏体时效钢,屈服强度分别高达2 800 MPa和3 500 MPa,然而由于其韧性太低,并未得到广泛应用。

时效处理是马氏体时效钢重要的强化手段,进

收稿日期:2023-08-25

基金项目:国家重点研发计划(2021YFB3701204);中国博士后科学基金面上资助项目(2021M692516)

作者简介:王瑞安,1999 年生,硕士生.研究方向为马氏体时效钢的成分调控、碳纤维增强铜基复合材料.Email:RuianWang0803@163.com

通讯作者:王怡然,1989 年生,助理教授.研究方向为金属减摩耐磨材料.Email:wangyiran@xjtu.edu.cn

引用格式:王瑞安,高义民,王怡然,等.钴含量对马氏体时效钢时效组织的影响研究[J].铸造技术,2023,44(12):1094-1099.

WANG R A, GAO Y M, WANG Y R, et al. Study on the effect of cobalt content on the microstructure of maraging steels after aging treatment[J]. Foundry Technology, 2023, 44(12): 1094-1099.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

行时效处理后的马氏体时效钢的强度可提升1 000~1 300 MPa[3]。时效处理前,经过固溶处理所得到的板条马氏体内部存在高密度位错,可为之后析出相的析出提供形核条件。时效处理后,所得到的马氏体是碳在α-Fe中的过饱和固溶体,以马氏体为基体可使材料获得较高的硬度和耐磨性[4]。时效阶段合金元素从基体中析出,并以金属间化合物的形式存在于晶内、晶界、相界或位错线上[5]。

时效处理所选取的参数,如时效保温时间以及时效温度,均对基体组织和析出相含量有重要影响。Yin等[6]同样研究了时效时间对18Ni-300马氏体时效钢的影响,发现在490 ℃时效时,随着时效时间从1 h增加到7 h时,基体内马氏体含量由97.1%减少到85.6%,奥氏体含量由2.7%增加到14.4%。Zhu等[7]在对激光熔覆制备的马氏体时效钢进行研究时发现,当马氏体时效钢在500 ℃时效时,随着时效时间由1、3、6及9 h逐次增加时,基体内逆转变奥氏体含量由7.41%、8.45%、12.68%、29.40%依次递增。Mei等[8]研究了时效温度对C300基体组织和析出相的影响,发现随着时效温度从450 ℃升高到550 ℃,马氏体时效钢内位错胞结构逐渐分解,逆转奥氏体沿着板条界生成,当时效温度高于490 ℃时,开始析出η-Ni_3Ti相和Laves-Fe_2Mo相。厉鑫洋等[9]研究了时效温度对马氏体时效钢低周疲劳性能的影响,发现18Ni-250马氏体时效钢在480 ℃时效处理时具有最佳的力学性能和低周疲劳性能,循环应力响应行为呈现出软化特性,塑性应变量很小。

Raghavan等[10]发现,Co是提高M_s点的关键元素,1%(质量分数)的Co可以使M_s点提高10 ℃。此外,Co元素虽然固溶于基体中,但是并不以金属间化合物的形式析出。Co元素的作用与Mo元素的含量有关。当Mo元素含量较高时,Co能够降低Mo在基体中的固溶度,从而促进富Mo相的析出,当Mo含量较低时,Co元素在基体中几乎无强化作用[11]。Vasudevan等[12]在研究中发现逆转变奥氏体的生长速度及含量随Co元素的增加而降低,并且Co能够抑制马氏体中位错亚结构的回复,可以为析出相的析出提供更多的形核位点,提高析出相密度,降低析出相尺寸。钴元素含量对马氏体时效钢时效组织的影响目前尚不明确,相关方面研究较少。因此,本文设计并制备了成分为6%~12%(质量分数)钴含量的马氏体时效钢,并对其时效组织进行表征和分析,探究马氏体时效钢中钴含量的影响机制,对低成本马氏体时效钢的开发具有重要意义。

1　实验材料与方法

本实验共设计了5种不同Co含量的马氏体时效钢,材料的具体成分如下:Co-1~Co-5的Co含量依次递增,Co的质量分数(下同)分别为7%,8%,9%,11%,12%。其余主要元素的含量均相同,分别为18% Ni,4.5% Mo,0.5%Ti,0.1% Al,<0.01% C,<0.1% Si,<0.1% Mn,<0.01% P,<0.01% S。采用真空感应熔炼的方式制备样品,每种成分的坯锭均为10 kg,并对各成分的材料铸态坯锭进行热处理,包括均匀化处理(1 300 ℃×10 h)、固溶处理(800 ℃×2 h)和时效处理(480 ℃×5 h),3种热处理所采用的冷却方式分别为炉冷、水冷及空冷,在真空管式炉中进行热处理,并使样品处在氩气气氛中,防止样品在热处理过程中被氧化。通过预磨、抛光和腐蚀后,在光学显微镜下对时效态的试样进行组织表征,采用直线截取法对板条束以及单个板条尺寸进行测量并统计。使用的腐蚀剂成分为150 mL H_2O+50 mL HCl+25 mL HNO_3+1 g $CuCl_2$。在场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)及透射电子显微镜(TEM)下对时效态试样的纳米析出相进行表征并分析。

2　实验结果及讨论

2.1　钴元素对时效组织的基体影响

对时效后的Co-1~Co-5试样的光学显微组织进行观察,结果如图1~2所示。图1为马氏体时效钢的低倍光镜组织图,由图可知,马氏体时效钢由原奥氏体晶界(图1e中黄色虚线所示)、马氏体板条束以及马氏体板条组成,其中马氏体板条束由具有一致取向的马氏体板条形成。

由图1a~e可知,不同Co含量下的马氏体板条束的宽度并无明显差别,因此对试样进行高倍光学显微组织表征,结果如图2所示。随着Co含量的升高,马氏体板条的宽度明显降低,并且当Co含量大于9%时,可在基体中发现明显的弥散分布的白色析出相,对析出相尺寸进行测量,测量可得其白色析出相的尺寸为0.5~2.0 μm。

随后对时效态下不同Co含量试样的马氏体板条尺寸进行统计,并通过马氏体板条与位错密度的关系式计算出时效态下不同Co含量试样的位错密度,结果如图3所示。随着Co含量的升高,时效态下马氏体板条的宽度由8.46 μm下降至1.68 μm,位错密度则由3.15×10^7 cm^{-2}增加到7.98×10^8 cm^{-2}。马氏体板条宽度与基体的位错密度关系式如下[13]:

$$\rho=\frac{3E}{(1+2\nu^2)\mu}\frac{4\varepsilon^2\omega_{\text{lath}}}{d^2_{\text{lath}}b} \tag{1}$$

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

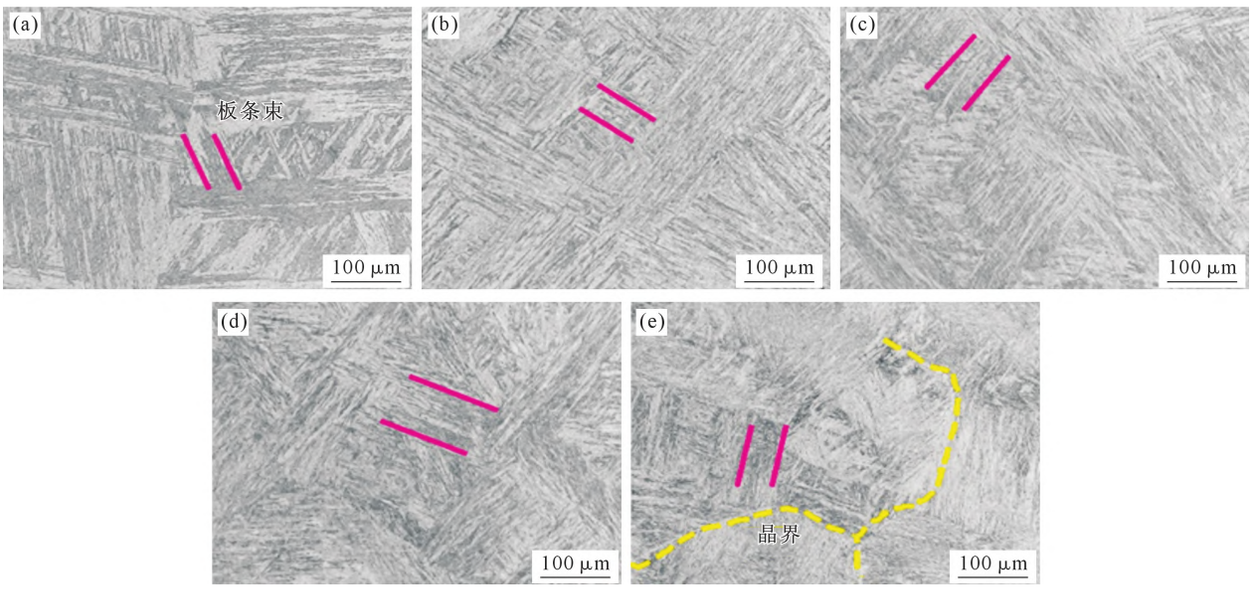


图 1 时效组织低倍光镜形貌：(a) Co-1, (b) Co-2, (c) Co-3, (d) Co-4, (e) Co-5

Fig.1 Aging microstructure under a low magnification optical microscope: (a) Co-1, (b) Co-2, (c) Co-3, (d) Co-4, (e) Co-5

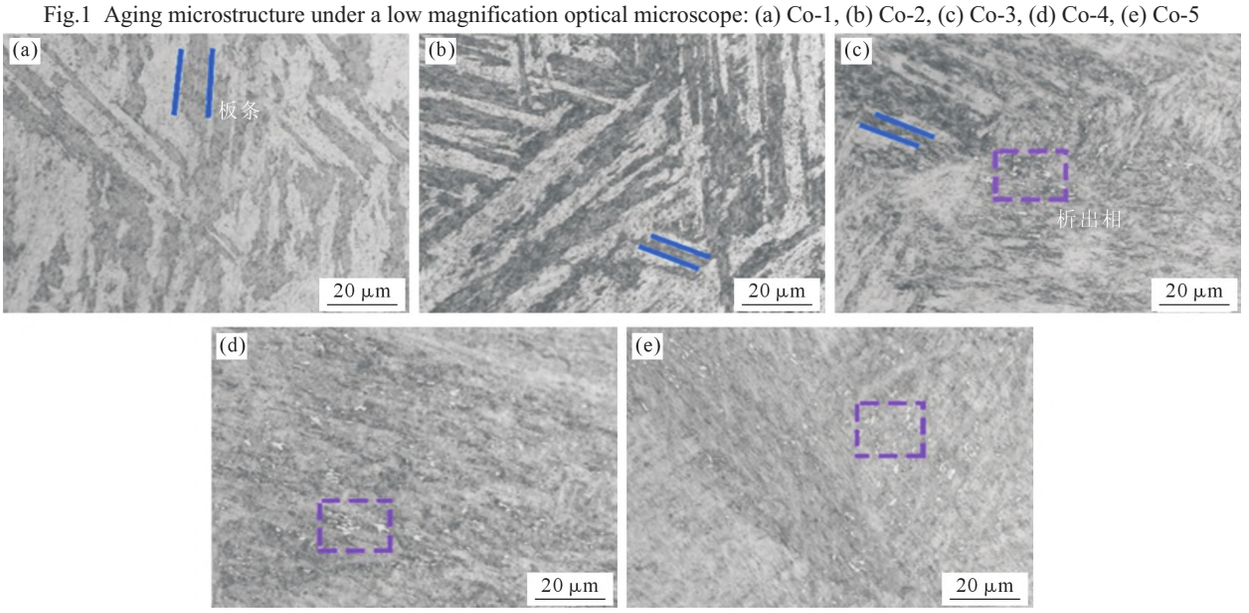


图 2 时效组织高倍光镜形貌：(a) Co-1, (b) Co-2, (c) Co-3, (d) Co-4, (e) Co-5

Fig.2 Aging microstructure under a high magnification optical microscope: (a) Co-1, (b) Co-2, (c) Co-3, (d) Co-4, (e) Co-5

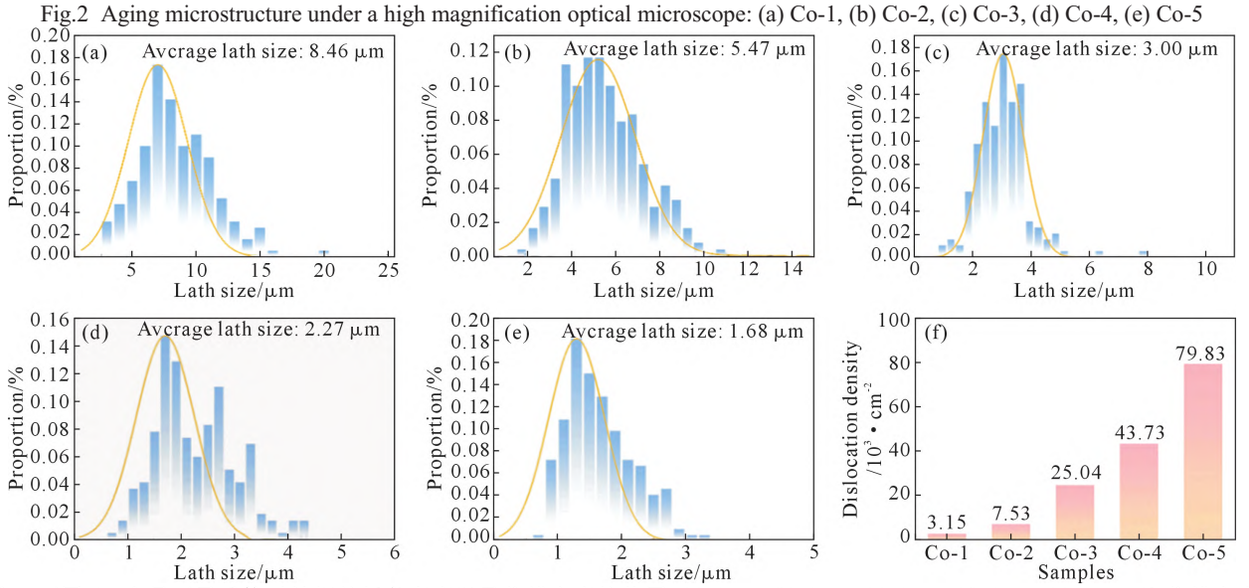


图 3 不同 Co 含量下马氏体时效钢的板条宽度以及位错密度柱状图：(a) Co-1, (b) Co-2, (c) Co-3, (d) Co-4, (e) Co-5, (f) 位错密度

Fig.3 Histograms of lath width and dislocation density of the maraging steels with different Co contents: (a) Co-1, (b) Co-2, (c) Co-3, (d) Co-4, (e) Co-5, (f) dislocation density

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

式中，ω_{lath}为位错畸变场的厚度，约为4 nm；b为柏氏矢量，取b=0.286 nm；μ为切变模量，取μ=80 GPa；E为杨氏模量，取E=211 GPa；ε为平均微应变，取ε=0.245；ν为泊松比，取ν=0.3；ρ为位错密度；d_{lath}为板条尺寸。

2.2　钴元素对时效组织析出相的影响

随后对Co含量最低和最高的Co-1及Co-5试样的表面析出相进行SEM分析表征，结果如图4所示。由图4可知，在低倍SEM下，Co-1与Co-5试样的析出相分布并无明显差别，均呈现出在马氏体基体中均匀分布的特点，在高倍SEM(图4a~b)下，Co-1及Co-5试样的析出相尺寸约为60~330 nm之间，并未观察到显著的析出相随Co含量的变化规律，因此对Co-1及Co-5试样进行TEM试样，表征其析出相变化规律。

图5为Co-1试样的TEM表征结果，由TEM结果可知CO-1试样中存在两种析出相，分别是椭球状析出相以及针状析出相，椭球状析出相尺寸大约在15~20 nm之间，针状析出相的尺寸在5 nm左右，并且椭球状在基体中的分布更为密集，仅在少部分椭球状析出相旁观察到棒状析出相，其分布密度较椭球状析出相更低，因此在Co含量最低的Co-1试样

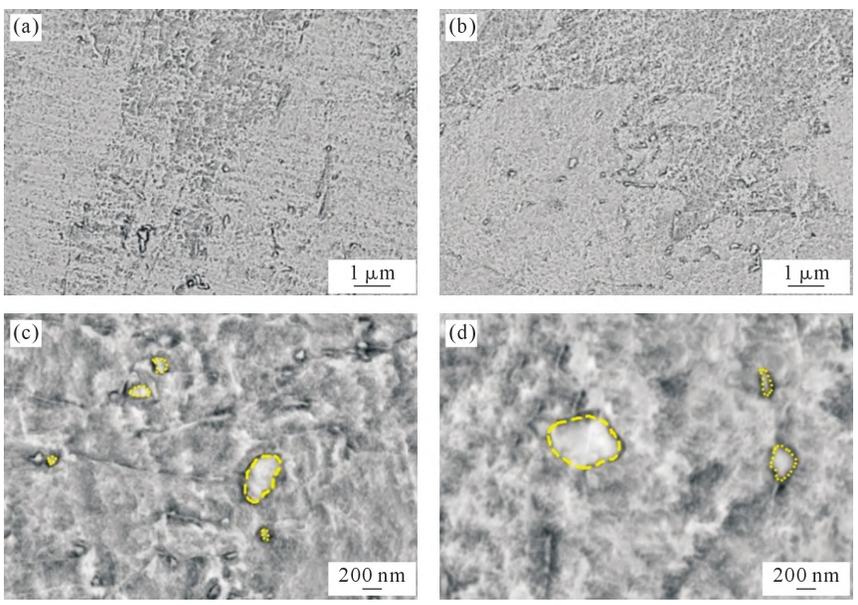


图 4　析出相的 SEM 表征结果：(a) Co-1 试样–低倍，(b) Co-5 试样–低倍，(c) Co-1 试样–高倍，(d) Co-5 试样–高倍

Fig.4　SEM images of precipitated phases: (a) Co-1 specimen-low magnification, (b) Co-5 specimen-low magnification, (c) Co-1 specimen-high magnification, (d) Co-5 specimen-high magnification

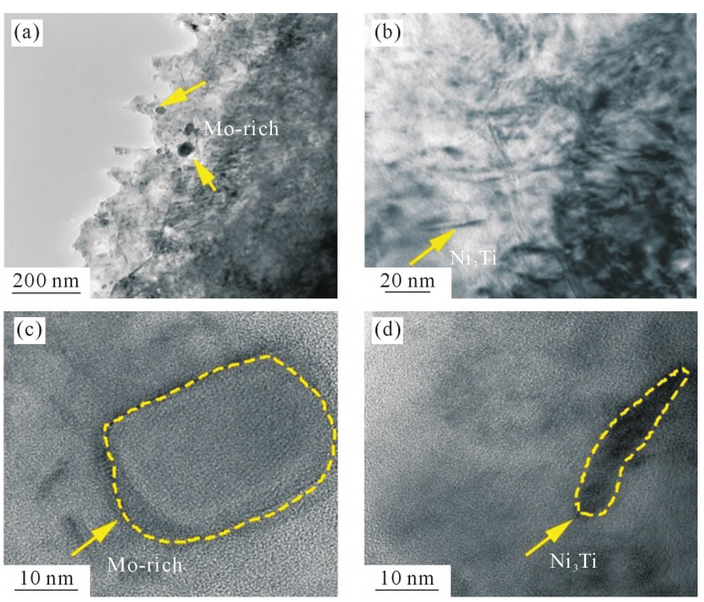


图 5　Co-1 试样的析出相 TEM 表征结果：(a) 富 Mo 相低倍形貌，(b) Ni_3Ti 相低倍形貌，(c) 富 Mo 相高分辨图，(d) Ni_3Ti 相高分辨图

Fig.5　TEM images of precipitated phases of Co-1 specimen: (a) low magnification morphology of Mo-rich phase, (b) low magnification morphology of Ni_3Ti phase, (c) high-resolution image of Mo-rich phase, (d) high-resolution image of Ni_3Ti phase

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

中，材料主要依靠这种弥散分布的椭球状析出相来实现强化。

对Co含量最高的Co-5试样TEM表征并进行分析，其结果如图6所示。图6a为基体的板条马氏体在TEM下的形貌图，蓝色框处即为板条马氏体以及板条界，板条宽度约在250 nm左右。图6a黄色框处为马氏体板条末端的缠结位错，位错除过在马氏体板条的末端聚集外，在板条界处也存在少量的的聚集。图6b为基体中弥散分布的针状Ni_3Ti的低倍形貌，可观察到Ni_3Ti析出相在基体内部聚集分布且密度较高，图6c为在Ni_3Ti析出相周围观察到的椭球状的富Mo相，富Mo相在马氏体基体中分布较少，且尺寸较大，约为15~20 nm。图6d为针状Ni_3Ti的高分辨图，其尺寸为3 nm左右。由以上实验结果可知，Co含量最高的Co-5试样的析出相主要是密集分布的Ni_3Ti，仅存在少量椭球状富Mo相，因此Co-5试样主要依靠Ni_3Ti析出相来实现材料的强化。

2.3 钴元素对时效组织机理影响讨论

综合以上组织表征结果，发现Co含量的升高可使马氏体时效钢的板条宽度变小，而马氏体板条作为强化材料的基本单位，其宽度越小，材料内部的位错密度越高，可为后续高密度低尺度的纳米级析出相的析出提供更多的形核位点[14-19]。对Co-1及Co-5试样的纳米析出相的分析表明随着Co含量的升高，材料内部的析出相由低密度大尺度的椭球状富Mo相转变为高密度小尺度的针状Ni_3Ti相，析出相的这种转变同Co含量的升高所引起的板条宽度减小及位错密度升高有关。在η-Ni_3Ti析出相成核前会在成核区生成Ni-Ti团簇，Tian等[20]通过第一原理计算的结果表明，由于Co的加入，形成Ni-Ti簇的热力学驱动力更强，且Co含量越高，团簇尺寸越大，团簇密度越低。Co元素的这种影响机制可被认为是导致析出相类型转变、密度、尺寸变化的主要原因。

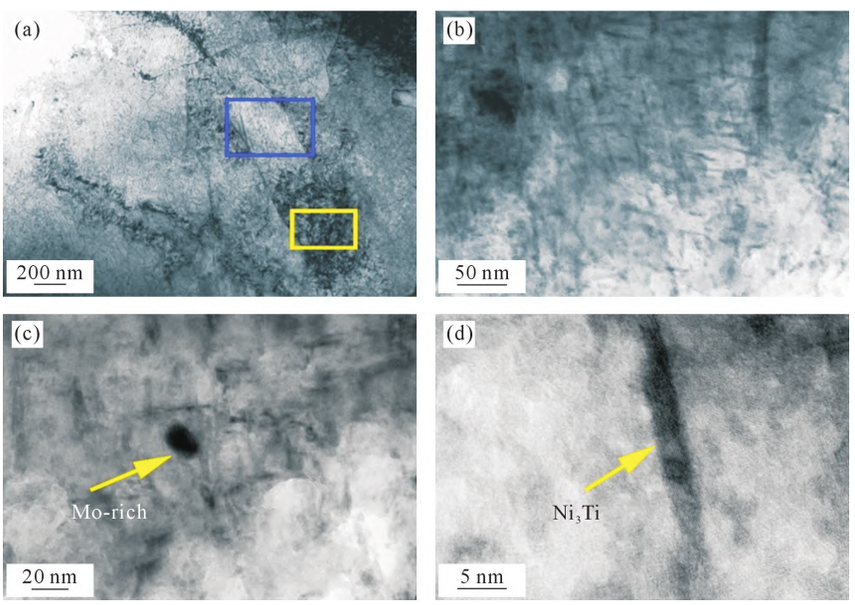


图 6 Co-5 试样的析出相 TEM 表征结果：(a) 马氏体板条低倍形貌，(b) Ni_3Ti 低倍形貌，(c) 富 Mo 相高倍形貌，(d) Ni_3Ti 相高分辨图

Fig.6 TEM images of precipitated phases of Co-5 specimens: (a) low magnification morphology of martensite lath, (b) low magnification morphology of Ni_3Ti phase, (c) high magnification morphology of Mo-rich phase, (d) high-resolution image of Ni_3Ti phase

3 结论

(1)马氏体时效钢的微观组织由原奥氏体晶界、马氏体板条束及单个马氏体板条所组成。马氏体板条宽度随着Co含量的升高由8.46 μm下降至1.68 μm。

(2)随着马氏体板条的宽度减小，板条内部的位错密度由3.15×10^7 cm^{-2}增加到7.98×10^8 cm^{-2}，材料内部的析出相由低密度大尺度的椭球状富Mo相转变为高密度小尺度的针状Ni_3Ti相。

参考文献：

[1] DECKER R F, FLOREEN S. Maraging steels: The first 30 years [A]. Maraging Steels-Recent Development and Applications [C]. Warrendale: TMS/AIME, 1988: 1-38.

[2] DECKER R F, EASH J T, GOLDMAN A J. 18% nickel maraging steel[J]. ASM-Trans, 1962, 55(1): 58-62.

[3] 席莎，赵西成，杨西荣. 超高强度马氏体时效钢的研究与应用[J]. 兵器材料科学与工程，2014, 37(3): 131-134.
XI S, ZHAO X C, YANG X R. Research and application of ultra-high strength maraging steels [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2014, 37(3): 131-134.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[4] 李烨飞,李书文,王怡然. 国内铁基耐磨材料研究简述[J]. 铸造技术,2022, 43(6): 389-400.
LI Y F, LI S W, WANG Y R. Brief review on domestic research in iron-based wear-resistant materials[J]. Foundry Technology, 2022, 43(6): 389-400.

[5] 梁冬梅,朱远志,刘光辉. 马氏体时效钢的研究进展[J]. 金属热处理,2010, 35(12): 34-39.
LIANG D M, ZHU Y Z, LIU G H, et al. Development and application of maraging steels[J]. Heat Treatment of Metals, 2010, 12: 34-39.

[6] YIN S, CHEN C Y, YAN X C, et al. The influence of aging temperature and aging time on the mechanical and tribological properties of selective laser melted maraging 18Ni-300 steel[J]. Additive Manufacturing, 2018, 22: 592-600.

[7] ZHU H M, ZHANG J W, HU J P, et al. Effects of aging time on the microstructure and mechanical properties of laser-cladded 18Ni300 maraging steel[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 8835-8847.

[8] MEI X Y, YAN Y, FU H D, et al. Effect of aging temperature on microstructure evolution and strengthening behavior of L-PBF 18Ni (300) maraging steel [J]. Additive Manufacturing, 2022, 58: 103071.

[9] 厉鑫洋,厉勇,刘宪民,等. 时效温度对18Ni(250)马氏体时效钢低周疲劳性能的影响[J]. 金属热处理,2015, 40(4): 69-73.
LI X Y, LI Y, LIU X M, et al. Effect of aging temperature on low cycle fatigue properties of 18Ni(250) maraging steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40(4): 69-73.

[10] RAGHAVAN M, THOMAS G. Structure and mechanical properties of Fe-Cr-C-Co steels[J]. Metallurgical Transactions, 1971, 2: 3433-3439.

[11] SHA W, CEREZO A, SMITH G D W. Phase chemistry and precipitation reactions in maraging steels: Part IV. Discussion and conclusions[J]. Metallurgical Transactions A, 1993, 24: 1251-1256.

[12] VASUDEVAN V K, KIM S J, WAYMAN C M. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 Wt Pct nickel maraging steels[J]. Metallurgical Transactions A, 1990, 21: 2655-2668.

[13] GALINDO-NAVA E I, RAINFORTH W M, RIVERA-DIAZ-DEL-CASTILLO P E J. Predicting microstructure and strength of maraging steels: Elemental optimisation[J]. Acta Materialia, 2016, 117: 270-285.

[14] JÄGLE E A, CHOI P P, VAN HUMBEECK J, et al. Precipitation and austenite reversion behavior of a maraging steel produced by selective laser melting[J]. Journal of Materials Research, 2014, 29: 2072-2079.

[15] SHIANG L T, WAYMAN M. Maraging behavior of an Fe-19.5Ni-5Mn alloy II: Evolution of reverse-transformed austenite during overaging[J]. Metallography, 1988, 21(4): 425-451.

[16] SONG Y Y, LI X Y, RONG L J, et al. Formation of the reversed austenite during intercritical tempering in a Fe-13%Cr-4%Ni-Mo martensitic stainless steel[J]. Materials Letters, 2010, 64(13): 1411-1414.

[17] SCHNITZER R, RADIS R, NÖHRER M, et al. Reverted austenite in PH 13-8 Mo maraging steels[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 122(1): 138-145.

[18] JÄGLE E A, SHENG Z D, KÜRNSTEINER P, et al. Comparison of maraging steel micro and nanostructure produced conventionally and by laser additive manufacturing[J]. Materials, 2017, 10 (1): 8.

[19] KUČEROVÁ L, ZETKOVÁ I, JANDOVÁ A, et al. Microstructural characterisation and in-situ straining of additive-manufactured X3NiCoMoTi 18-9-5 maraging steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 750: 70-80.

[20] TIAN J L, SHAHZAD M B, WANG W, et al. Role of Co in formation of Ni-Ti clusters in maraging stainless steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(9): 1671-1675.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net