

时效处理对冷锻 Co-Cr-W-Ni-Mo 合金组织演变及强韧性影响

王中琳^{1,2}, 龚志华¹, 李权², 包汉生²

(1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010)

(2. 钢铁研究总院 特殊钢研究院, 北京 100081)

摘要: 对冷锻 Co-Cr-W-Ni-Mo 合金进行了 400~900 °C 时效处理, 结合扫描电镜、透射电镜、XRD 及化学相分析等手段研究了 Co-Cr-W-Ni-Mo 合金在时效过程中碳化物、亚结构、hcp 相及层错演变, 并分析了其变化对强韧性的影响。结果表明: 合金经 600 °C 时效 2 h 具有高的强度及硬度、同时保持较好的塑性及韧性, 时效后析出 $M_{23}C_6$ 及 M_6C 两种碳化物, $M_{23}C_6$ 的析出温度范围为 600~800 °C, M_6C 开始明显析出的温度为 700 °C, 碳化物的析出导致强度硬度升高, 但 900 °C 大量 M_6C 呈网状沿晶界和变形带析出会同时降低强度及塑性。600 °C 时效时 fcc 相通过形成层错降低能量保持稳定性从而使层错密度增加而提高强度及塑性。hcp 相在 800 °C 时效后逆转变为 fcc 相使应变诱导马氏体转变强化效果消失, 同时在此温度下发生再结晶导致冷变形组织消失使强度进一步下降, 该合金的再结晶形核机制为凸出机制、亚晶界迁移及亚晶合并 3 种形核机制共同作用。

关键词: 钴基高温合金; 时效处理; 力学性能; 亚结构; 层错

中图分类号: TG146.1⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)08-2223-09

马氏体不锈钢^[1-2]由于具有良好的热强性而被用于制作控制棒驱动机构相关零件, 但随着第 4 代反应堆运行温度的提高, 对控制棒驱动机构使用材料的高温力学性能提出更高要求。之前高温合金被广泛应用于航空发动机零部件^[3-4], 但近年来发现钴基合金在高温下因具有优异的强度、硬度及耐磨性能, 可作为控制棒驱动机构相关零件的候选材料。符合 ASTM F90 的 Co-Cr-W-Ni 合金 (L605) 及 ASTM F75 的 Co-Cr-Mo 合金为两种典型的商用钴基合金, 因具有优异的强度、生物相容性而被用于支架材料^[5-7], 合金由于具有较低的层错能在室温变形过程中会发生应变诱导马氏体转变 (SIMT) 及形变孪晶^[8-9], 这会显著提高耐磨性能。Co-Cr-Mo 合金虽然具有良好的强度、硬度, 但塑性韧性较差, 室温下塑性仅为 10% 左右, 而 Co-Cr-W-Ni 合金虽然具有更高的塑性, 但强度、硬度相对较低, 因此本课题组对 L605 合金进行 Mo 合金化以及冷锻变形, 实现了强度、硬度的提高, 同时保持良好的塑性。对于 Co-Cr-W-Ni 合金及 Co-Cr-Mo 合金, 学者们对其室温拉伸过程中的内部微观组织变化进行了大量研究^[10-14], 对其热处理工艺也进行了大量研究^[15-18], 像固溶处理及时效处理, 但大多数均

集中于对固溶态的样品进行时效热处理研究, 对于冷锻变形后时效热处理的相关研究较少。Ueki^[19-20]等人研究认为对于 L605 合金及 Co-Cr-Mo 合金, 在 400~700 °C 低温热处理可以同时提高强度及塑性。

Co-Cr-W-Ni-Mo 合金冷锻后组织中存在应变诱导马氏体转变的 ϵ -hcp 相、形变孪晶及层错, 在时效过程中这些变形组织会发生改变, 同时会析出不同类型的第二相, 这对其力学性能具有重要影响, 但对于该合金冷锻后的时效组织变化及力学性能还未见报道, 为此, 本研究对冷锻加 Mo 的 L605 合金进行不同温度的时效处理, 研究时效温度对 Co-Cr-W-Ni-Mo 合金强韧性及微观组织演化的影响, 为开发出一种在高温下具有高硬高韧性能的钴基合金提供参考。

1 实验

通过真空感应+电渣重熔二联工艺冶炼了成分 (质量分数, %) 为 C 0.13, Si 0.25, Mn 1.50, P \leq 0.04, S \leq 0.03, Cr 20, Ni 10, W 15, Fe 0.19, Mo 1.2, 其余为 Co 的 Co-Cr-W-Ni-Mo 合金。将其在 1010~1230 °C 热锻成 Φ 25 mm 圆棒后进行 1230 °C \times 30 min 水冷固溶处理, 之

收稿日期: 2023-08-29

基金项目: 内蒙古自然科学基金 (2022MS05039); 内蒙古自治区高等学校青年科技英才支持计划 (NJYT23115)

作者简介: 王中琳, 男, 1996 年生, 硕士, 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010, E-mail: 1239485333@qq.com

后进行 24% 的冷锻变形。将合金放入热处理炉中进行 400~900 °C×2 h 的时效处理。对热处理后的试样进行电火花线切割, 经砂纸机械研磨抛光后在 5% H_2SO_4 -95% CH_3OH 溶液中进行 6 V、1.5 A 的 30 s 电解腐蚀, 用 JSM-7200F 扫描电子显微镜进行显微组织观察。TEM 样品在砂纸上研磨到 50 μm 后冲成直径 3 mm 的圆片, 在 10%高氯酸-90%乙醇溶液中双喷后在 FEI Tecnai G2 F20 透射电镜下观察微观形貌。对经电解萃取的第二相粉末及块状样品在德国布鲁克 D8 ADVANCE X 射线衍射仪上进行物相测试。热处理后样品被加工成 $\Phi 5 mm \times 65 mm$ 的拉伸试样后在 WE300B 拉伸试验机上进行测试, 测试标准采用 GB/T228.1-2010, 试样经 0.2% 塑性变形时所受应力为屈服强度, 试样直至断裂为止所受的最大拉伸应力为抗拉强度。尺寸为 10 mm×10 mm×55 mm 的 V 型缺口冲击试样在 JBN-300B 冲击试验机上进行冲击功测试, 拉伸及冲击性能测试结果为 3 个样品的平均值。采用 TH300 洛氏硬度计在载荷 150 kg, 加载时间 10 s 的条件下进行 HRC 硬度测试, 测试 5 点取平均值。

2 结果与分析

2.1 力学性能

图 1 为样品经 400~900 °C 时效 2 h 后的强度变化, 可以看出冷锻后的合金经 400 °C 时效后强度明显增加, 随着时效温度的升高, 强度呈先上升后下降趋势, 在 600 °C 时抗拉强度到达最大值 2111 MPa, 相比未时效的合金提高了 409 MPa, 在 500~650 °C 之间时效, 强度变化不明显, 而在 650 °C 以上时效, 强度开始下降, 800 °C 时强度已经低于原始合金。硬度随时效温度的变化趋势与强度相同, 在 600 °C 达到最大值 56.6 HRC 后开始下降。在图 2、图 3 中可以看出, 延伸率及冲击功总体呈先下降后上升趋势, 600 °C 时效的冲击功为 11 J。

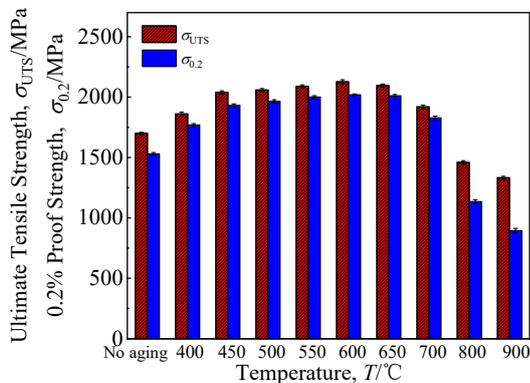


图 1 不同温度时效后合金的抗拉强度及屈服强度

Fig.1 Tensile strength and yield strength of the alloy after aging at different temperatures

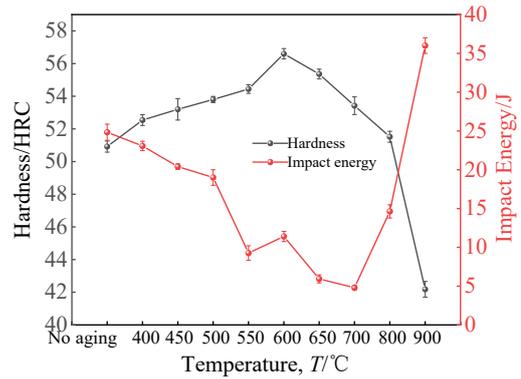


图 2 不同温度时效后合金的硬度及冲击功

Fig.2 Hardness and impact energy of the alloy after aging at different temperatures

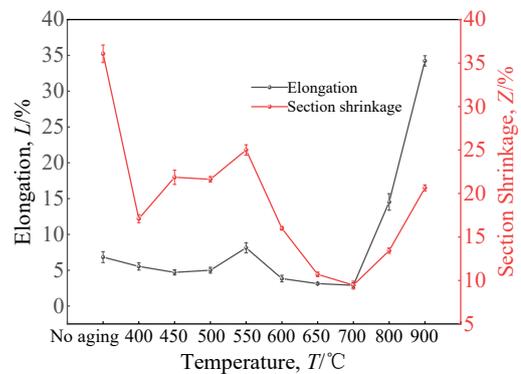


图 3 不同温度时效后合金的延伸率及断面收缩率

Fig.3 Elongation and section shrinkage of the alloy after aging at different temperatures

700 °C 时效时延伸率及冲击功分别达到最低值 3.5% 和 4.9 J。值得注意的是: 相比在 700 °C 及以下温度时效合金的力学性能, 经 550 °C 时效后强度、硬度及延伸率均得到提升, 而 600 °C 时效后强度及硬度均得到提高, 冲击功相比 650 和 700 °C 时效后得到改善, 即 550 和 600 °C 时效处理对强度及塑性均会产生较大贡献。600 °C 时效具有最高的强度、硬度, 并且塑性也较好, 这主要与时效过程中碳化物形成、位错孪晶层错等亚结构转变及 hcp 相状态相关。

2.2 微观组织演变

2.2.1 碳化物析出行为

图 4 为合金在不同时效温度下的 SEM-BSE 组织, 从图中可以看出, 在 600 °C 及以下温度时效时, SEM 组织没有产生明显变化, 组织中存在均匀分布的白亮球状 M_6C 型碳化物, 这些尺寸较大 (约为 1 μm) 的 M_6C 分布在晶界或晶内, 由于 M_6C 的稳定性较高, 在固溶处理时未被完全分解而保留下来。当时效温度为 650 和 700 °C 时, 组织中出现了分布不均匀的细小第二相, 这

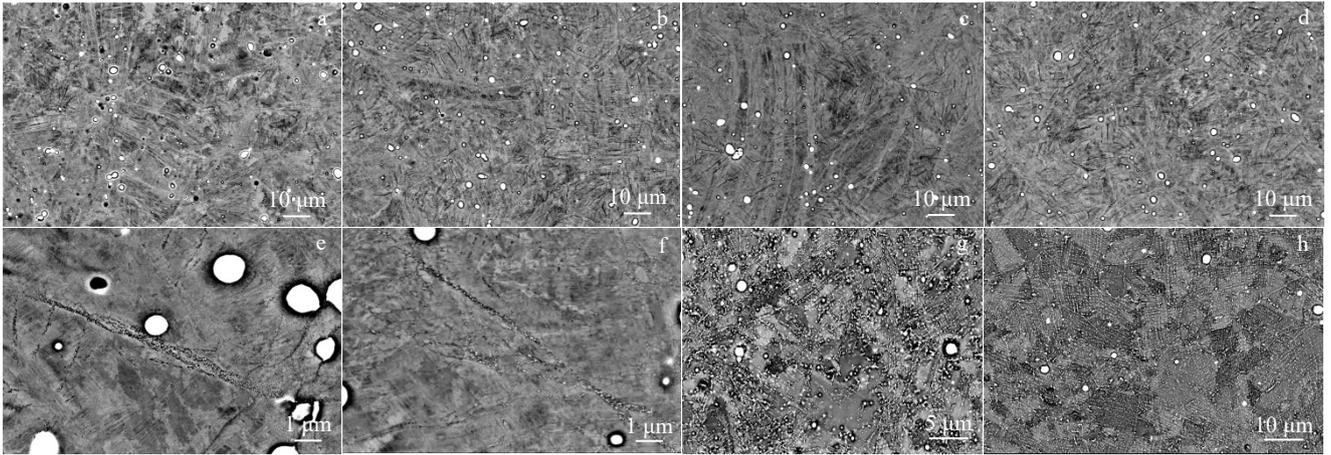


图 4 不同温度时效后组织的 SEM-BSE 照片

Fig.4 SEM-BSE images of the alloy after aging at different temperatures: (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 550 °C, (d) 600 °C, (e) 650 °C, (f) 700 °C, (g) 800 °C, and (h) 900 °C

些第二相大部分沿着晶界析出, 另一部分沿着变形过程产生的滑移带析出, 晶界处能量高, 滑移带附近具有冷锻过程中产生的储存能^[21], 这会促进第二相在此处形核。文献[22]中报道, 在 400~900 °C 之间时效, 还会存在 $M_{23}C_6$ 型碳化物, 因此认为 650 和 700 °C 时效在晶界及变形带处形成的析出相可能为 $M_{23}C_6$, 但由于析出的第二相尺寸较小, SEM 的 EDS 并不能确定具体的析出相类型, 为进一步确定合金在此温度区间时效后的析出相类型, 对经不同温度时效处理后的样品进行电解萃取第二相分析。

图 5a 为合金在不同温度下时效 2 h 后电解萃取第二相的 XRD 图谱, 对其进行衍射峰标定可知, 不同时效温度下均存在 M_6C 型碳化物的衍射峰, 但在 700 及 800 °C 时效出现了 $M_{23}C_6$ 型碳化物的衍射峰, 说明 $M_{23}C_6$ 可在 600~900 °C 之间时效时析出。为研究时效温度对碳化物析出量的影响, 将电解萃取的第二相粉末进行分离称重, 确定不同类型碳化物的析出量。图 5b 为不同温度下时效

处理后电解萃取第二相的质量分数, 从图中可知, 合金在时效前只存在 M_6C 一种碳化物, 初始含量为 0.7%。随着时效温度升高, M_6C 含量逐渐增多, 在 700 °C 时效时, M_6C 才会明显析出, 正如图 4 中 SEM 组织观察到的, 800 °C 时效, 碳化物沿着晶界及滑移带大量形核, 继续提高时效温度, M_6C 发生长大, 900 °C 时效, M_6C 析出量已达到 5.98%。而 $M_{23}C_6$ 在 600 °C 及以下温度时效的相分析结果中并未发现, 600 °C 时效可能析出了少量的 $M_{23}C_6$, 700 °C 时效时 $M_{23}C_6$ 大量形成, 析出量最多为 1.10%。继续提高时效温度, 由于 $M_{23}C_6$ 的热稳定性较低, 因此析出量减少, 在 900 °C 时效时, 并未检测到 $M_{23}C_6$, 说明 $M_{23}C_6$ 的析出温度区间为 600~900 °C。钴基高温合金中 $M_{23}C_6$ 的稳定存在温度区间为 600~900 °C^[15,23], 因此对 600、700 和 800 °C 时效的样品进行 3 个不同位置 TEM 对比观察, 了解本合金中 $M_{23}C_6$ 的析出行为。

图 6 为经 600、700 和 800 °C 时效组织后的 TEM 照片及相应的 SAED 花样。在图 6a 中 600 °C 时效后的样

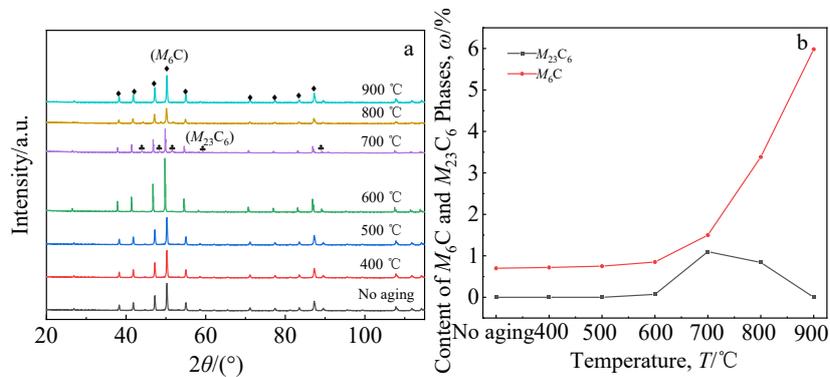


图 5 合金经不同温度时效后电解萃取第二相的 XRD 图谱及第二相的质量分数统计结果

Fig.5 XRD patterns (a) and mass fraction (b) of the second phases of electrolytic extraction in the alloy after aging at different temperatures

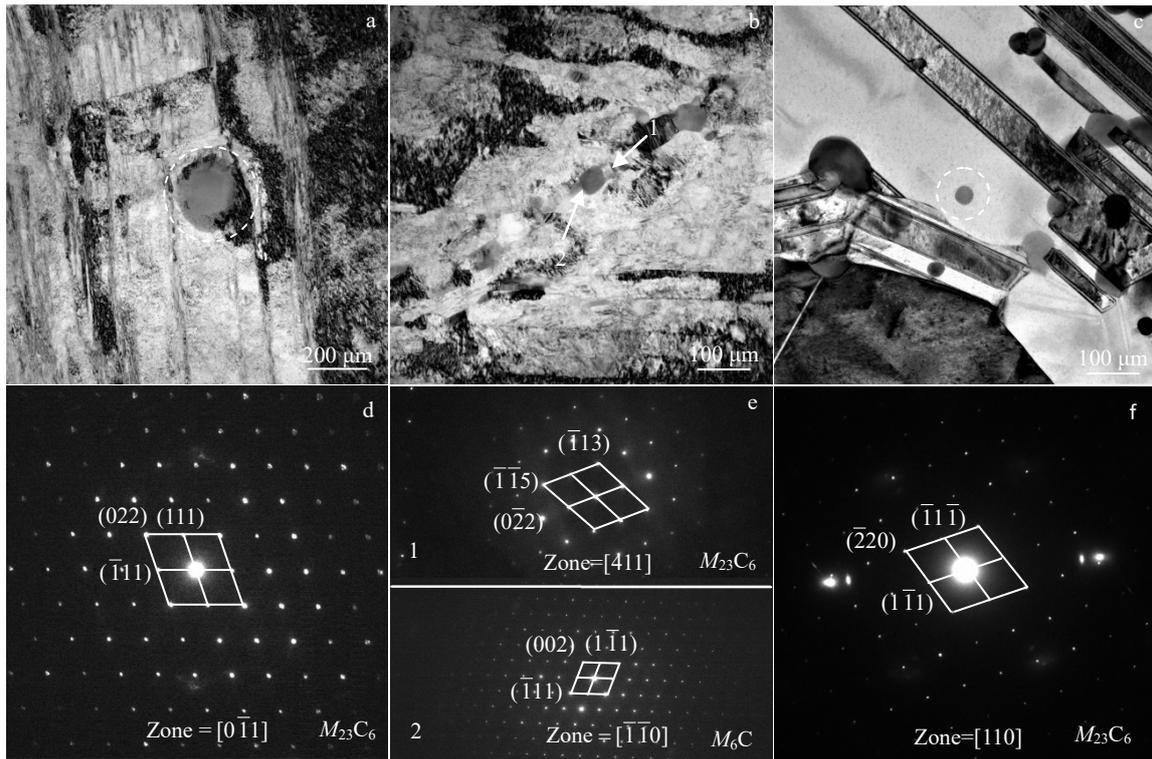


图 6 不同温度时效后析出相 TEM 照片及 SAED 花样

Fig.6 TEM images of precipitated phase after aging at different temperatures: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C; SAED patterns of the marked area in Fig.6a (d), Fig.6b (e), and in Fig.6c (f)

品中观察到在滑移带之间析出了少量的灰色球状析出相，其周围存在大量位错，对其进行选区衍射花样标定后确认为 $M_{23}C_6$ 型碳化物，其尺寸约为 200 nm，说明 $M_{23}C_6$ 在 600 °C 时即开始析出，由于在 600 °C 时效时， $M_{23}C_6$ 的析出量较少，因此在相分析 XRD 测试时没有被检测到。 $M_{23}C_6$ 的形成会阻碍位错运动，起到第二相强化作用，提高合金的强度及硬度。因此，结合相分析测试结果认为：图 4e SEM-BSE 照片中 650 °C 沿晶界及滑移带分布的析出相为 $M_{23}C_6$ 。700 °C 时观察到碳化物沿晶界形成，经衍射斑标定确认为 M_6C 及 $M_{23}C_6$ ， $M_{23}C_6$ 的数量相对较少，并且部分 M_6C 沿着 $M_{23}C_6$ 的边缘析出。本合金中含有大量的 W、Cr 元素，且存在少量的 Mo 元素， M_6C 为一种富 W、Mo 元素的碳化物。在 700 °C 时效时， $M_{23}C_6$ 大量析出，但由于时效温度较高，部分析出的 $M_{23}C_6$ 不稳定而发生分解， $M_{23}C_6$ 中的 W、Mo 元素被分解出来向周围扩散，但 700 °C 下 W、Mo 原子扩散速度较慢，在 $M_{23}C_6$ 的周围可能形成富 W、Mo 区，这为 M_6C 形核创造了化学成分条件，因此出现 M_6C 沿 $M_{23}C_6$ 周围析出现象。同时，从相分析结果可知 M_6C 含量也明显增加，因此推断 700 °C 时既发生 $M_{23}C_6$ 的大量形成，又发生部分 $M_{23}C_6$ 原位分解转变为 M_6C ，这与 Zhu^[15] 等人的研究一

致，故推断图 4f 中晶界及变形带内的析出相为 $M_{23}C_6$ 及 M_6C 。800 °C 时效后，二次析出的 M_6C 尺寸增大，分布在晶内及晶界， $M_{23}C_6$ 析出量减少，主要分布在晶内。

由力学性能可知，700 °C 时效的延伸率及冲击功最低，可能为 M_6C 及 $M_{23}C_6$ 大量形核且分布不均匀导致塑性韧性的降低。当时效温度达到 800 °C 时，图 4g 中观察到大量的二次 M_6C 沿晶界及变形带形成并长大，形貌呈球状或者短棒状，固溶时未被分解的初始 M_6C 也发生粗化，尺寸略微增加，900 °C 时效 M_6C 析出量继续增多，沿滑移带及晶界呈网状分布，网状分布的 M_6C 会割裂晶界之间的连续性，使晶界处释放应力、减少应力集中的效果减弱，同时使碳化物与基体界面的应力集中更加严重，这会造成强度、塑性韧性同时降低。

2.2.2 亚结构转变

冷锻变形后产生大量的变形带，这些变形带相互交割细化组织，产生高的加工硬化，并且储存了高的畸变能，经时效处理后，内部亚结构发生变化会影响力学性能。由图 4 可知，在 600 °C 及以下温度时效，亚结构并未产生明显变化，依然为原始的变形组织。合金内部亚结构变化主要发生在 600 °C 以上，因此对 600、700 和 800 °C 时效的样品进行 TEM 观察。图 7a 为 600 °C 时效

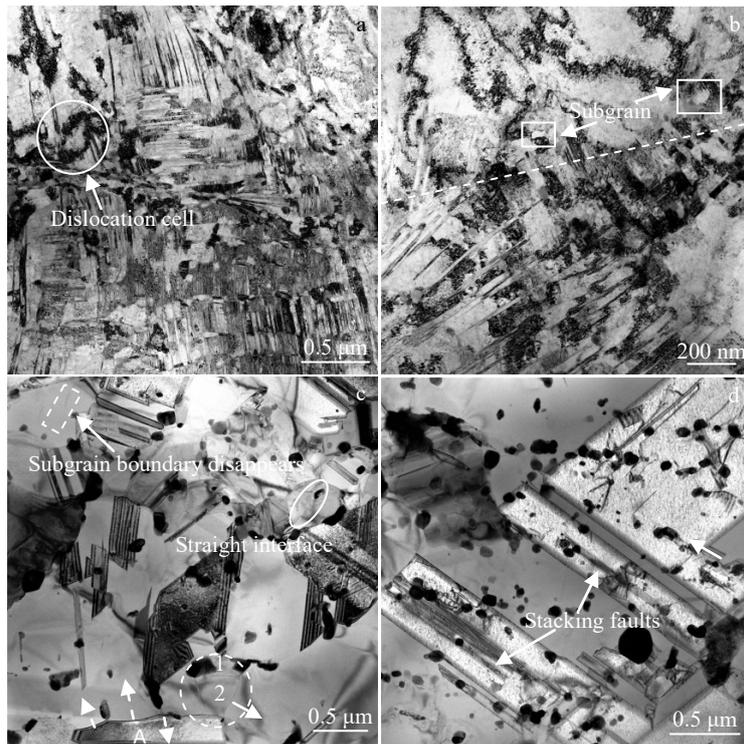


图 7 不同温度时效后亚结构形貌 TEM 照片

Fig.7 TEM images of substructure after aging at different temperatures: (a) 600 °C, (b) 700 °C, and (c-d) 800 °C

的 TEM 照片, 可以看出在 600 °C 时效, 冷变形过程中产生的高密度位错发生部分重组, 形成了少量的位错胞, 但大部分组织依然为原始的变形组织, 位错处于重组的临界状态。700 °C 时效时, 在畸变能的作用下, 热激活使位错运动和重组更加剧烈, 位错之间相互反应逐渐湮没, 部分变形带已经发生退化, 形成了大量的位错胞, 随着位错反应的不进行, 位错密度继续降低, 逐渐形成位错墙, 在已经发生回复的位错胞区域与未发生完全回复的变形区界面上发现了部分刚形成的亚晶, 见图 7b 中的白色方框。亚晶内位错密度较低, 但依然存在少量位错, 由于亚晶周围具有高位错密度的应变区, 故在畸变能的驱动下亚晶界以凸出机制向高应变区迁移, 界面位相差增大最终转变为大角度晶界, 在此温度下合金已经发生回复, 但并未发生再结晶。但在 800 °C 时效时, 图 4g 组织中可以看到大量的再结晶晶核, 大部分亚晶已通过亚晶界迁移成为再结晶晶核, 再结晶过程基本完成, 但部分亚晶界还未消失, 如图 7c 中的圆圈处, 此时亚晶界正在迁移, 由 1 位置迁移到 2 位置, 亚晶界趋于平直, 另一亚晶界凸出向高应变区生长, 见白色箭头。亚晶形成、生长的驱动力为应变畸变能, 如果亚晶界两侧的畸变能相差较小, 则亚晶界可能不会以凸出机制再向对方迁移, 形成图 7c 椭圆中的平直界面, 在这个亚晶界面上存在碳化物, 这也会阻止亚晶界的迁移, 使亚晶以合并机制进

行生长。亚晶界被认为是一种由扭转晶界和对称倾斜晶界构成的位错晶界^[24], 在回复的过程中, 亚晶界的界面位错密度继续降低转变为位错墙, 最终位错墙湮没使亚晶界消失, 如图 7c 中方框部分亚晶界正在消失, 留下一小段位错墙, 最终位错墙消失, 2 个亚晶合并成 1 个晶粒, 此过程是不连续的, 合并机制为逐步进行。

图 4 中可以看到 800 °C 的再结晶晶粒非常细小, 晶粒尺寸约为 2 μm, 并且晶内出现了退火孪晶, 而 900 °C 时效后, 由于界面能的作用, 促使大角度晶界发生迁移, 在此温度下再结晶晶粒已经开始长大, 晶粒尺寸约为 8 μm。在图 7c 中, A 晶粒已经完成再结晶, 此时晶界凹凸不平, 在界面能的作用下, 晶界会向着各自晶粒的曲率中心迁移, 迁移方向见图中白色箭头, 发生晶粒长大, 晶界迁移相互竞争的结果为大晶粒逐渐吞并周围的小晶粒, 晶界逐渐平直化。

由于钴基合金具有负的层错能, 在冷锻变形的过程中产生了层错及形变孪晶。在较高温度时效, 变形形成的层错及孪晶会在时效过程中逐渐消失, 与此同时可能形成新的层错和退火孪晶^[25]。由图 8a、8d 可知, 600 °C 时效后, 变形带依然存在, 观察衍射斑点发现: 孪晶的衍射斑点依然存在, 说明形变孪晶并未消失, 衍射斑沿中心被拉长形成条纹, 相比图 8f 中未经时效的衍射斑点, 条纹拉长更加清晰, 说明 600 °C 时效后在变形过程

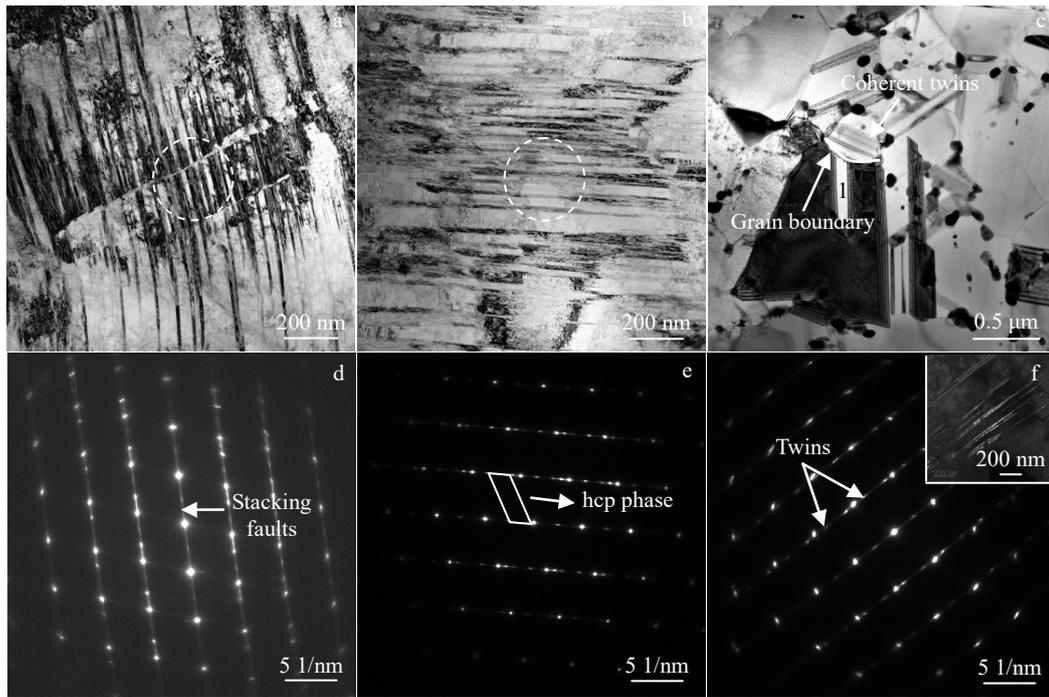


图 8 不同温度时效后变形组织的 TEM 照片及 SAED 花样

Fig.8 TEM images of deformation microstructure after aging at different temperatures: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C; SAED patterns of marked area in Fig.8a (d), Fig.8b (e), and (f) no aged sample

中生成的层错没有消失，并且有新的层错产生，在此温度下，合金的层错能较低，fcc 相处于亚稳状态，通过形成层错使其保持稳定，造成层错密度增加。而 700 °C 时效后，观察图 7b 和图 8b、8e 可知形变孪晶并未消失，但合金发生回复使层错密度明显降低，衍射斑点中已基本观察不到被拉长的条纹。当时效温度为 800 °C 时，冷变形产生的形变孪晶与层错已经基本消失，此温度下为回复的终了阶段，再结晶已经开始，并且观察到退火孪晶的形成，因此认为变形产生的层错与孪晶在回复过程中逐渐退化消失。退火孪晶的形成与层错相关^[26]，回复和再结晶时晶界迁移形成层错，层错以双极轴机制生长，位错在热激活下运动使部分层错成为退火孪晶的晶核，如图 8c 所示，退火孪晶晶核 1 生成后在长度方向随晶界迁移发生长大，晶界迁移速度高于退火孪晶长大速度，这可能起到细化晶粒的作用。在厚度方向，退火孪晶以台阶式长大，长大方向见图 7d 白色箭头。根据孪晶的生长方式不同，本合金时效过程中形成了两种类型的退火孪晶，当孪晶的生长与晶界迁移同步进行时，形成的孪晶贯穿整个晶粒，如图 8c 所示，孪晶界面为共格的。当孪晶的生长方向与共格孪晶面平行时，由于孪晶板条较薄、生长方向的界面面积较小，界面能低，因此形成的孪晶并不会贯穿整个晶粒，如图 8c 中孪晶 1 所示。

2.2.3 hcp 相逆转变

钴基合金具有较低的层错能，在室温变形的过程中会发生 SIMT 产生加工硬化，SIMT 产生的 hcp 相将直接影响合金的力学性能。合金在冷变形状态下存在 hcp 相，在一定温度时效过程中会发生 hcp 相逆转变为 fcc 相，使 hcp 相的强化效果消失^[27-28]，hcp 相对合金的力学性能具有重要影响，因此有必要对 hcp 相的逆转变行为进行研究。由于 SEM 并不能区分 fcc 相和 hcp 相，所以对不同时效温度的合金进行 XRD 分析。图 9 为不同温度时效后合金的 XRD 图谱，从中可以看出：400~700 °C 时

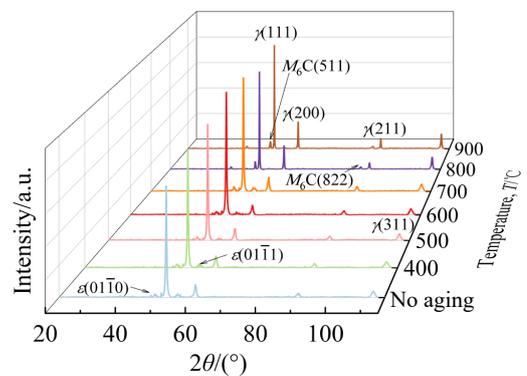


图 9 不同温度时效后合金的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of alloys after aging at different temperatures

效后 XRD 曲线中并未出现新的衍射峰, hcp 相的衍射峰依然存在, 并且强度并未减弱, 这说明在此温度区间时效的过程中 hcp 相并未逆转变为 fcc 相, 强化效果依然存在。图 8 中 600 及 700 °C 时效后的 TEM 组织也表明片状的 hcp 相依然存在。800 °C 时效 hcp 相的衍射峰已经消失, hcp 相已经逆转变为 fcc 相, 在 TEM 组织中并未观察到 hcp 相, 此时由力学性能测试结果可知, 合金的强度硬度急剧降低, hcp 相的强化效果已经消失, 其抗拉强度、硬度已经低于未时效的合金。并且产生了 M_6C 的衍射峰, 在图 4 SEM 中观察到 M_6C 的大量形成。

3 讨论

本合金在时效过程中并未发现 Laves 相及 M_7C_3 , 这是因为钴基合金中 Laves 相在 800 °C 以上长期保温才会出现^[29], 而 M_7C_3 是一种亚稳相, 为凝固时形成的一次碳化物, 在热锻或固溶处理时已经回溶^[15,30]。Co-Cr-W-Ni-Mo 合金经时效处理后组织与力学性能发生显著变化, 在 600 °C 以下时效, 亚结构并未发生明显变化, 回复过程并未开始, 冷变形后的组织依然存在, 保持高的加工硬化。合金中的碳化物主要为 M_6C , 随着时效温度升高, M_6C 的数量略微增加及层错密度增加阻碍了位错运动, 提高合金的强度及硬度, 降低塑性及韧性。600 °C 合金具有最高的强度及硬度, 并且塑性韧性也较好, 通过 TEM 分析可知, 少量的 $M_{23}C_6$ 开始形核, 在高应变区出现少量的位错胞, 但基体仍为变形组织, 处于发生回复的临界状态, M_6C 含量略微增多, 同时层错密度增加。利用 Thermo-Calc 的 TCNI 10 数据库对 600 °C 下 fcc 相及 hcp 相自由能进行计算, 结果表明 fcc 相和 hcp 相的自由能分别为 -208 及 -269 J, 可见在 600 °C 温度下 hcp 相在热力学上更稳定, 在此温度下时效时, 基体 fcc 相通过形成层错降低能量保持稳定性导致了层错密度明显增加, 高密度的层错阻碍位错运动提高了强度及硬度^[31], 同时使合金具有较好的冲击韧性及塑性, 因此推断 600 °C

以下合金强度的提高主要是由层错密度增加导致的。层错密度的增加为拉伸过程中应变诱导马氏体转变提供形核位置, 这减轻了应变不均匀, 提高塑性与韧性。

650 °C 时效, $M_{23}C_6$ 开始大量沿晶界及变形带形核, 700 °C 时效时虽然形成了大量的 $M_{23}C_6$, 同时 M_6C 在晶界及变形带大量形核可以提高合金的强度, 但由于在此温度下位错运动形成位错胞, 在一些高应变区开始形成亚晶, 部分区域发生了回复, 变形带退化及层错密度降低导致冷变形强化效果减弱, 因此合金强度降低, 并且碳化物沿着晶界不均匀分布形核会严重恶化塑性韧性, 导致 700 °C 时效的合金塑韧性最差。在 800 °C 时效的合金中, 虽然大量的二次 M_6C 呈球状或短棒状沿晶界及变形带形成并长大, 如图 4g, 固溶时未被分解的初始 M_6C 也发生粗化, 尺寸略微增加, 再结晶晶核形成并且已经完成了部分再结晶使晶粒显著细化提高强度, 但再结晶导致冷变形产生的层错及孪晶已经消失, $M_{23}C_6$ 由于稳定性较低析出数量减少, SIMT 的 hcp 相已经逆转变为 fcc 相, 冷变形产生的加工硬化完全消失, 这导致合金的强度硬度急剧下降, 但塑性及韧性得到提高。而 900 °C 时效后, $M_{23}C_6$ 未析出、再结晶晶粒长大均会降低合金强度, 同时大量的 M_6C 沿晶界及滑移带呈网状分布割裂晶界的连续性致使强度进一步降低。通过对时效过程中的亚结构观察可知, 该合金的再结晶形核机制表现为凸出机制、亚晶界迁移及亚晶合并 3 种形核机制共同作用, 再结晶过程较为复杂。

此外, Sorensen^[32]等人认为 600 °C 时效 MP35N 合金中的 Mo 元素在层错及形变孪晶处偏析导致强度升高, Han^[33]等人的研究表明 Mo 元素容易在钴基合金层错及滑移带处发生偏聚, Koizumi^[34]等人对 Co-Cr-Mo 合金进行相场模拟认为 Mo、Cr 元素容易在孪晶处发生偏聚。因此, 为确定本合金在时效后是否存在 Cr、Mo 元素偏析影响力学性能现象, 故对 600 °C 时效合金的孪晶及层错区域进行 EDS 分析测试, 结果如图 10 所示。从

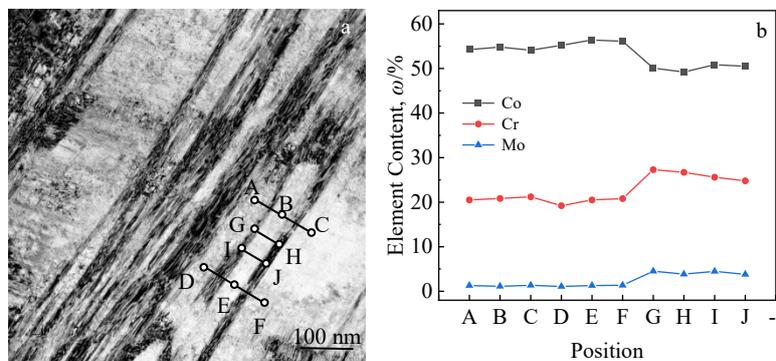


图 10 600 °C 时效后组织的 TEM 照片及 EDS 结果

Fig.10 TEM image (a) and corresponding EDS results (b) of the alloy after aging at 600 °C

图中可知,在基体上 A、B、C、D、E、F 点的化学成分与合金原始成分相似,没有发生明显变化,而位于层错及孪晶等缺陷处的 G、H、I、J 点,Co 元素含量明显降低,Cr、Mo 元素含量明显增加,这说明时效处理后合金强度的提高与 Cr、Mo 元素在层错及孪晶处的偏析有关。但之前对冷变形状态下合金的孪晶及层错处进行 EDS 面扫时,并未发现 Cr、Mo 元素偏析现象。分析认为,合金经冷锻后内部的空位浓度明显增加,由于温度较低,空位处于稳定状态,Cr、Mo 原子不易发生扩散,并未产生偏析现象。而经 600 °C 时效后,变形产生空位促进了原子的扩散,在 600 °C 下,fcc 相处于亚稳态,容易形成层错来降低能量,使稳定 hcp 相的 Cr、Mo 元素偏聚到层错及孪晶处降低自由能产生偏析现象,Cr、Mo 元素在孪晶及层错处偏析增加位错运动的势垒进而提高了强度。降低层错能使层错处更容易发生应变诱导马氏体转变而降低应力集中提高了延伸率。

4 结 论

1) 冷锻 Co-Cr-W-Ni-Mo 合金经 600 °C 时效后具有高的强度、硬度,同时具有良好的塑性及韧性,抗拉强度为 2111 MPa,硬度为 56.6 HRC,冲击功为 11 J。

2) 时效后析出 $M_{23}C_6$ 及 M_6C 两种碳化物, $M_{23}C_6$ 的析出温度范围为 600~800 °C, M_6C 开始明显析出的温度为 700 °C,碳化物的析出导致强度硬度升高,但 900 °C 大量 M_6C 呈网状沿晶界和变形带析出同时降低强度、塑性及韧性。

3) 600 °C 时效时 fcc 相通过形成层错降低能量保持稳定性从而使层错密度增加而提高强度及塑性。hcp 相在 800 °C 时效后会逆转变为 fcc 相使应变诱导马氏体转变强化效果消失,同时在此温度下发生再结晶导致冷变形组织消失使强度下降,该合金的再结晶形核机制为凸出机制、亚晶界迁移及亚晶合并 3 种形核机制共同作用。

参考文献 References

- [1] He Cuizhu(何翠竹). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2022, 36(S1): 468
- [2] Shen Tiankuo(沈天阔). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2021, 35(S2): 404
- [3] Ding Yutian(丁雨田), Zhang Baobing(张宝兵), Gao Yubi(高钰璧) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(7): 2490
- [4] Wang Xingmao(王兴茂), Ding Yutian(丁雨田), Gao Yubi(高钰璧) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(1): 249
- [5] Ren Yibin(任伊宾), Yang Ke(杨柯). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(S1): 101
- [6] Manami M, Kenta Y, Shigeo S et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 43: 3108
- [7] Soh Y, Kosuke U, Kyosuke U et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2021, 52: 4137
- [8] Liu Chao, Jiang He, Dong Jianxin et al. *Materials Letters*[J], 2020, 267: 127533
- [9] Kenta Y, Manami M, Kazuo Y et al. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2016, 60: 38
- [10] Byoung S, Yuichiro K, Hiroaki M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 611: 263
- [11] Lee B S, Matsumoto H, Chiba A. *Materials Letters*[J], 2011, 65(5): 843
- [12] Cai S, Schaffer J E, Huang D et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2018, 49: 2573
- [13] Zhu Ziyi, Meng Li, Chen Leng. *Rare Metals*[J], 2020, 39: 241
- [14] Jonathan T, Ellen C, Michael S. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35: 2767
- [15] Zhu Ziyi, Chen Leng. *Materials Research Express*[J], 2019, 6(12): 126511
- [16] Gupta R K, Karthikeyan M K, Bhalia D N et al. *Metal Science and Heat Treatment*[J], 2008, 50: 175
- [17] Li C L, Park C H, Choi S W et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 732: 70
- [18] Ueki K, Yanagihara S, Ueda K et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 766: 138400
- [19] Ueki K, Abe M, Ueda K et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 739: 53
- [20] Ueki K, Ueda K, Narushima T et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2016, 47: 2773
- [21] Lu Liwei(卢立伟), Zhao Jun(赵俊), Liu Longfei(刘龙飞) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2014, 61: 2969
- [22] Sims C T, Stoloff N S, Hagel W C. *Superalloy II*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1987: 85
- [23] Ueki K, Ueda K, Narushima T. *Key Engineering Materials*[J], 2014, 616: 258
- [24] Manami M, Kenta Y, Hiroaki M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 528(2): 614
- [25] Yang Gang(杨钢), Sun Lijun(孙利军), Zhang Lina(张丽娜) et al. *Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学报)*[J], 2009, 21(2): 39
- [26] Yang Gang(杨钢), Wang Chang(王昌), Zhang Lingyi(张凌义) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2010, 31(12): 51

- [27] Wu Xueqiang(武学强). *Research on the Corrosion and Hot Deformation of the New Cobalt-Based Alloys*(新型钴基合金的耐蚀及热加工性能研究)[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2016
- [28] Ling Chen(凌 晨), Li Shangping(李尚平), Lin Jun(林 筠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(3): 815
- [29] Kenta Y, Manami M, Koji K *et al. Materials & Design*[J], 2014, 55: 987
- [30] Gui Weimin, Zhang Hongyu, Yang Min *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 1271
- [31] Kenta Y, Manami M, Shigeo S *et al. Scientific Reports*[J], 2017, 7: 10808
- [32] Sorensen D, Li B Q, Gerberich W W *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 63: 63
- [33] Han G W, Jones I P, Smallman R E. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(10): 2731
- [34] Koizumi Y, Suznki S, Yamanaka K *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(5): 1648
- [30] Gui Weimin, Zhang Hongyu, Yang Min *et al. Journal of Alloys*

Effect of Aging Treatment on Microstructure Evolution and Strength and Ductility of Cold Forged Co-Cr-W-Ni-Mo Alloy

Wang Zhonglin^{1,2}, Gong Zhihua¹, Li Quan², Bao Hansheng²

(1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(2. Institute of Special Steels, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Cold-forged Co-Cr-W-Ni-Mo alloy was aged at 400–900 °C. The carbide, substructure, hcp phase and stacking faults evolution of Co-Cr-W-Ni-Mo alloy during aging were studied by SEM, TEM, XRD and chemical phase analysis, and the influence of the changes on strength and toughness were analyzed. The results show that the alloy aged at 600 °C for 2 h has high strength and hardness, while maintaining good ductility and toughness. $M_{23}C_6$ and M_6C carbides are precipitated after aging. The precipitation temperature range of $M_{23}C_6$ is 600–800 °C, and the precipitation temperature of M_6C is 700 °C. The precipitation of carbides leads to the increase in strength and hardness, but the precipitation of a large number of network M_6C along the grain boundaries and deformation bands at 900 °C reduces the strength and ductility at the same time. When the alloy is aged at 600 °C, the fcc phase reduces the energy, so as to keep stability by forming stacking faults, which increases the density of stacking faults and which improves the strength and ductility. The hcp phase reverses to fcc phase after aging at 800 °C, which makes the strengthening effect of strain-induced martensitic transformation disappear. Meanwhile, recrystallization occurs at this temperature, which leads to the disappearance of cold deformation structure and a further decrease in strength. The recrystallization nucleation mechanism of the alloy is a combination of three nucleation mechanisms, i. e. protrusion mechanism, subgrain boundary migration and subgrain merging.

Key words: cobalt-based superalloy; aging; mechanical property; substructure; stacking faults

Corresponding author: Gong Zhihua, Ph. D., Professor, School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, Tel: 0086-29-5951572, E-mail: gzh_2001@163.com