

高强不锈钢的发展与应用技术

梁剑雄 刘振宝 杨志勇

(钢铁研究总院,北京 100081)

文 摘 结合国内外高强度不锈钢的发展情况,介绍国内此类钢种研发最新成果及其强韧化机理,综合评价了其发展趋势和应用前景。

关键词 高强度不锈钢,沉淀硬化不锈钢,相变控制,耐海洋环境腐蚀

Development and Application of High Strength Stainless Steel

Liang Jianxiong Liu Zhenbao Yang Zhiyong

(Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract Recent development and status in domestic and abroad on high strength stainless steel are introduced. The properties and the mechanism of strengthening and toughening of high strength stainless steel reviewed. And the developing trend and application prospect is evacuated in this paper.

Key words High strength stainless steel, Precipitation hardening stainless steel, Phase transformation control, Resistant to corrosion of marine environment

0 引言

高强度不锈钢的发展已近多半个世纪,采用了低碳马氏体相变强化和时效强化效应叠加的手段,以获得最高的强韧性和优异的综合性能,是强度与韧性匹配最好、耐腐蚀性能最佳的金属结构材料,广泛应用于航天、航空、海洋等高科技领域^[1]。近些年的发展中,该类钢无论从其合金成分设计、冶炼工艺及强度级别均上升了一个新的水平;现如今,长寿命、抗疲劳、耐腐蚀、结构减重等设计理念使该类钢的优势在不同的应用领域得到充分展现,并成为了国内外学者共同关注和深入研究的热点。高强度不锈钢中最具代表性的是沉淀硬化不锈钢,具有较高的或超高的强度,并具有良好的韧性,加之优越的耐腐蚀性能,已逐渐成为金属结构材料中重要的钢种^[2]。由于该钢具有高强度可以实现结构上的减重,具有优良的耐蚀性能可以实现结构件的长寿命,又具有高纯洁度的马氏

体板条组织和精细的强化相可以实现抗疲劳,因而在国防武器装备的关键部件上得到了广泛使用^[3]。

1 高强不锈钢国内外发展情况

1.1 国外高强度不锈钢的发展

沉淀硬化不锈钢可以分为马氏体型、半奥氏体型、奥氏体型等,美国对马氏体沉淀硬化不锈钢的研究一直处于世界领先水平,其他国家的超高强度不锈钢的钢号,大部分由此派生而来。从1934年Foloy获得了第一个沉淀硬化不锈钢专利开始,美国Carnegie Illinors公司于1946年研发了第一个马氏体沉淀硬化不锈钢Stainless W,1948年Armco Steel公司开发了沉淀硬化不锈钢17-4PH和17-7PH,1965年开发了15-5PH,在1968年通过降低铬含量,增加镍含量研发了强度更高的PH13-8Mo马氏体沉淀硬化不锈钢^[3]。Martin等人分别于1997年和2003年获得了Custom465^[4]和Custom475^[5]的发明专利。法国有本

收稿日期:2012-08-28

作者简介:梁剑雄,1975年出生,高级工程师,主要从事高强度不锈钢领域研发工作。E-mail:liangjianxiong@necast.com

国高强度不锈钢标准(7个钢号),此外还研究了Cr12Ni7Mo2TiAl、0Cr14Ni4Cu3Mo、0Cr14Ni4Cu3等钢号。英国研发的钢种有FV448、520、520(B)、520(S)、535、566、D70以及S/SAV、S/SJ2、12Cr-8Ni-Be等^[6]。德国于1967、1971年研制发表了Ultrafort401、402等钢种^[7]。前苏联除仿制、改进美国钢号外,还独立研究了一系列新钢号,常见的钢有0X15H8IO、0X17H5M3、1X15H4AM3、07X16H6等以及大量含钴钢号,如00X12K14H5M5T、00X14K14H4M3T等^[8]。

2003年,美国总审计局报告估计所有军事系统

和基础设施每年有大约200亿美元的腐蚀直接费用,是武器系统全寿命周期费用中最大的部分,该报告引起了美国国防部的高度重视,因而将研制既能替代防护涂覆工艺,又能作为结构载体的不锈钢作为本世纪发展的战略方向,近年来,美国QuesTek公司成功研制高强度不锈钢FerriumS53,其抗拉强度超过1900MPa,断裂韧性 K_{IC} 超过 $60\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ^[9]。

表1、表2为国外高强度不锈钢典型钢种的化学成分及力学性能^[9-20]。

表1 典型的国外高强度不锈钢成分

Tab.1 Chemical compositions of overseas typical high strength stainless steels

wt %

材料牌号	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Co	其他
17-4PH	≤0.07	≤1.0	≤1.0	15.0~17.5	3.0~5.0			Nb:0.15~0.45 Cu:3.0~5.0
15-5PH	≤0.07	≤1.0	≤1.0	14.0~15.5	3.5~5.5			Cu:2.5~4.5 Nb:0.15~0.45
PH13-8Mo	≤0.05	≤0.1	≤0.1	12.2~13.2	7.5~8.5	2.0~2.5		Al:0.90~1.35
Custom455	≤0.05	≤0.50	≤0.50	11.0~12.5	7.50~9.5			Ti:0.80~1.40 Cu:1.50~2.50 Nb:0.10~0.50
Custom465	≤0.02	≤0.25	≤0.25	11.0~12.5	10.8~11.2	0.75~1.2		Ti:1.5~1.8
Pyromet X-23	≤0.02	≤0.25	≤0.25	9.5~10.5	6.5~7.5	5.0~6.0	9.5~11.0	
Custom475	≤0.015	≤0.50	≤0.50	10.5~11.5	7.5~8.5	4.5~5.5	8.0~9.0	Al:1.0~1.5
D70	≤0.03			11.5~12.5	4.0~5.0	4.0~5.0	12.0~14.0	
03Kh11N10M2T	≤0.03	0.08	0.02	11.0~12.0	4.0~6.0	5.5~6.5	11.0~13.0	Ti:1.31
VNS25	≤0.03	0.25	0.25	11.5~12.5	9.0~10.5	0.5~0.8		
VNS65	≤0.02	0.03		13.4~13.6	2.2~2.6	3.9~4.0	16.1~16.3	N:0.08
VNS49	≤0.03	0.25	0.25	8.5~9.5	8.8~9.5	2.3~3.0	4.2~5.2	
VNS59	≤0.03	0.25	0.25	9.5~10.5	8.8~9.8	3.2~3.6	6.5~7.5	
0Kh16AN4B	≤0.04	0.54	0.4	16.3	5.4	-	-	N:0.13 Nb0.07
0Kh12N8MTYu	0.03	0.23	0.05	12.2	7.8	0.88	-	Ti:1.2,Al:0.8
FerriumS53	0.2	-	-	10.0	5.5	2.5	14	W:1.0,V:0.3

表 2 高强度不锈钢的典型力学性能

Tab.2 Mechanical properties of typical high strength stainless steels

材料牌号	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A /%	Z /%	A_{KU} /J	K_{IC} /MPa·m ^{1/2}
17-4PH	1365	1262	15	52	21(V)	
15-5PH	1378	1276	14	50	20(V)	90
Custom455	1724	1689	10	45	12(V)	48
Custom465	1779	1703	14	51		71
Custom475	1979	1827	6			
Pyromet X-23	1779	1634	15	58		96 ~ 104
OKh16AN4B	1490	1140	16	67		
PH13-8Mo	1620	1500	10	60	68	80
VNS65	1800	1600	12		125	
VNS25	1000	930	14	70	200	
VNS49	1200	1170	14	68	180	
VNS59	1400	1300	13	67	180	
D70	1656	1617	9.5		17	
OKh12N8MTYu	2097	1568	7.3	26.5		
FerriumS53	1958	1500	12.0	55	-	75

1.2 我国高强度不锈钢的发展

从 1958 年开始,我国开展了沉淀硬化不锈钢、冷作硬化奥氏体不锈钢的研制工作,20 世纪 70 年代开始马氏体时效不锈钢的研制工作^[21],1998 年开始超高强度不锈钢研发工作。

研制的典型马氏体沉淀硬化不锈钢为 0Cr17Ni4Cu4Nb,提高该钢的强度是通过马氏体相变和时效处理的沉淀硬化来实现的。由于这类钢低碳、高铬、高铜,其耐蚀性优于 Cr13、9Cr18、1Cr17Ni2 等马氏体不锈钢,但较难于进行深度的冷成型。当时由于生产设备的限制该钢一般不用来生产薄板及带产品,该钢热加工温度区间窄,热加工困难,可以用焊接不锈钢的任何一种焊接的方法来进行焊接,当要求焊接效率大于 90% 时,焊后需要重新固溶再沉淀硬化处理,该钢的钎焊温度要和固溶温度一致,以免影响钢的性能,该钢用于制造 400℃ 以下工作的高强耐蚀承力构件,例如宇航用的紧固件、发动机承力构件、船

用螺旋桨、阀门、泵部件、大型火电机组汽轮机用长叶片等。除上述典型钢号以外我国还研制和应用的主要的钢号有: 00Cr12Ni8Cu2AlNb^[22]、00Cr10Ni10Mo2Ti1、0Cr14Ni5Mo2Cu、0Cr15Ni5Cu2Ti、0Cr13Ni8Mo2Al、1Cr15Ni4Mo3N、0Cr17Ni5Mo3、0Cr17Ni4Cu4Nb 等^[23]。2002 年以来,钢铁研究总院成功设计并研制出新型的超高韧性与超高强度马氏体沉淀硬化不锈钢(F863 钢),该钢是我国自主研发并具有自主知识产权的 Cr-Ni-Co-Mo 系马氏体时效不锈钢,其强度为 1 940 MPa, K_{IC} 大于 100 MPa·m^{1/2}^[24-25]。

进入 21 世纪,我国研制的系列沉淀硬化不锈钢从强度上可以分为 1 200、1 400、1 700、1 900 MPa 等 4 个级别,它以最高的强度、满意的不锈性和良好的综合性能已经成功应用于航天、航空、先进机械制造、核能等高科技领域,特别是飞机、火箭、导弹壳体等关键设备的主承力耐蚀(或中温)部件的首选材料^[8]。

从上世纪 50 年代末,钢铁研究总院开始研发高强不锈钢,总计研制出三大系列几十个牌号的高强不锈钢,笔者所在的高强度不锈钢研发团队一直在从事着高强度不锈钢材料方面的研究工作,在不锈钢的冶金原理、合金设计、高强不锈钢的强韧化机理、基础理论研究、系列高强度不锈钢的科研开发等方面取得了系列科研和创新性成果。发现并证明了在板条马氏体基体上析出大量细小、弥散分布的金属间化合物是使钢获得超高强度的关键,常见的强化析出相有圆球状 Fe_2Mo 型 Laves 相、R 相,细长棒状的 $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ 、 Ni_3Mo ,不规则形状 χ 相等^[24-29]。近些年来,我们运用高强度不锈钢合金化原理及超高纯洁度的冶炼技术,通过全流程的微单元细化及相变控制等工艺,成功设计并研制出一系列新型的高强度不锈钢。本文结合国内外高强度不锈钢的发展情况,并更多的介绍国内对该类钢种研制的最新成果及动态,来综合评价该类钢的应用前景。

2 高强度不锈钢的技术研发

一般来讲,高强不锈钢按照强度可以划分为三个等级:低强度等级在 1 000 ~ 1 400 MPa,如 17-4PH, 15-5PH 沉淀硬化不锈钢;中强度级别 1 400 ~ 1 700 MPa,如 PH13-8Mo, Custom465;超高强度等级大于 1 800 MPa,如 F863 钢, FerriumS53 钢。本章节将结合近些年来高强不锈钢的技术研发情况,对三个强度等级的典型钢种的冶金技术及强韧化机理进行相应的探讨,并试图来探讨高强不锈钢的发展趋势和应用前景。

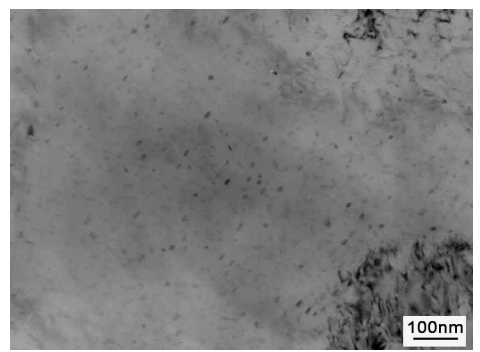
2.1 低强度等级的 15-5PH 沉淀硬化不锈钢

2.1.1 合金化原理

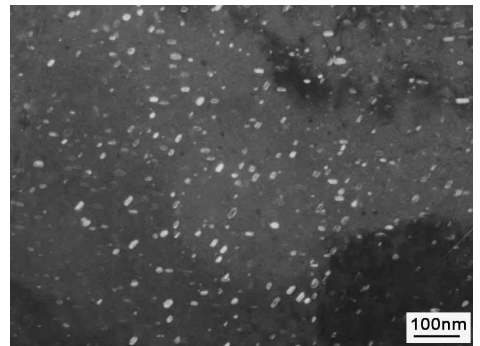
15-5PH 沉淀硬化不锈钢近似于国内牌号 05Cr15Ni5Cu4Nb 钢,其化学成分见表 1 所示,合金化的特点是采用 15% 左右的铬来保证钢的耐腐蚀性能,5% 左右的镍含量可以起到平衡相图,使钢在室温得到马氏体组织,同时降低钢中 δ -铁素体,加入 4% 左右的铜,起到了强化作用,少量的铌可以与碳形成 MC 相,起到了钉扎晶界,细化晶粒的作用。

2.1.2 强韧化机理

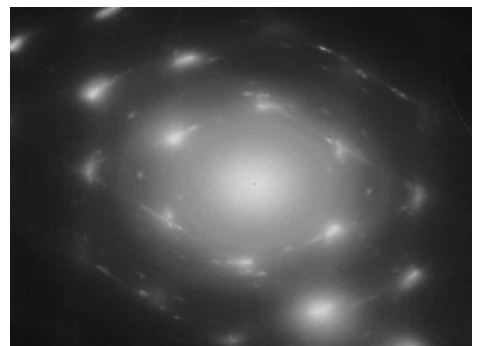
图 1 为经过 550℃ × 4 h 处理后试验钢的 TEM 组织,可以看出,经过时效后析出了大量的面心立方结构的富铜相,富铜相与马氏体基体间满足如下关系: $(111)_{\text{Cu}} // (011)_{\text{M}}$, $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Cu}} // [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\text{M}}$, 关系满足 K-S 关系,该钢的主要强化方式主要是依靠富铜相来实现的^[30]。



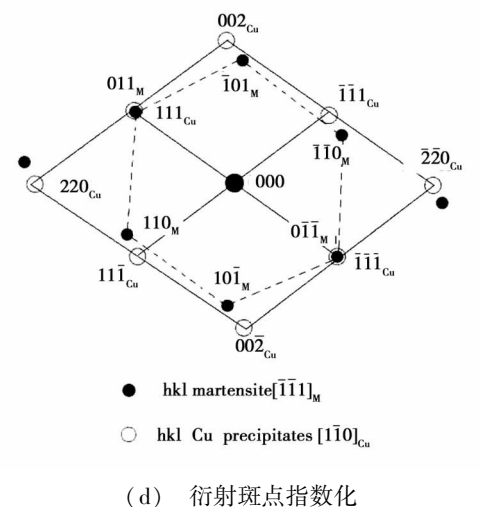
(a) 明场像



(b) 暗场像



(c) 衍射谱



(d) 衍射斑点指数化

图 1 经 550℃ 时效 4 h 后试验钢的 TEM 组织
Fig. 1 TEM micrographs of the specimen aging at 550℃ for 4 h

图 2 为经过时效处理后钢中逆转变奥氏体与富 Cu 相的 TEM 组织。

图2可知,经过时效处理后钢中生成逆转变奥氏体,这结果显示逆转变奥氏体与马氏体基体间有如下关系: $(111)_\gamma // (011)_M, [\bar{1}10]_\gamma // [\bar{1}00]_M$,该关系满足K-S关系,该钢的韧化方式主要是依靠逆转变奥氏体来实现的^[30]。

2.1.3 15-5PH 沉淀硬化不锈钢的应用推广

15-5PH 钢用于环境温度 300℃ 以下或腐蚀环境下的零件,以更高的材料强度实现减重。国内曾在 20 世纪 90 年代初对 15-5PH 钢进行过相关的研究和试制工作,研制的棒材作为 8 号工程的重要配套材料,用于调节器活塞、气缸、杯筒、分解器基座、舵轴、节流孔衬套、阻尼轴、月牙块等部件。由于该钢成本低廉,耐蚀性好,而且可以通过改变热处理工艺获得 6 种不同强度,为设计选材提供了更加宽泛的空间,因此在国内外飞机上应用最为广泛,例如波音 737-600 型机翼梁、机身框架等采用 15-5PH 不锈钢制造,波音 757 用件号为 311N5217-1 的发动机吊架中梁保险销,波音 767 主起落架前轴颈支架的钢销,F-15 舱盖锁闩、高强度螺栓、弹簧等各类零配件等均大量采用 15-5PH 不锈钢制造,我国成功首飞的 ARJ21 飞机选用了一些 15-5PH 不锈钢零件。目前,钢铁研究总院对该材料在航天领域及矿山挖掘探测机械上的应用正在进行探索性的研究和推广,例如目标飞行器控制力矩陀螺、大角动量飞轮高速轮体、挖掘机探测装置等。

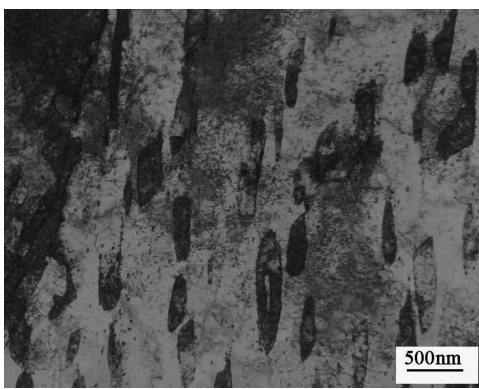
2.2 中强度等级 PH13-8Mo 沉淀硬化不锈钢

2.2.1 合金化原理

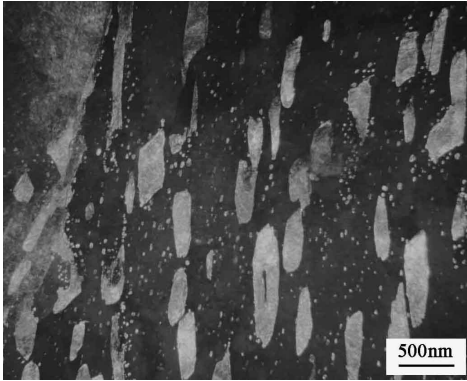
PH13-8Mo 沉淀硬化不锈钢近似于国内牌号 0Cr13Ni8Mo2Al 钢,该钢采用低碳的合金化设计,特点是采用 13% 左右的铬来保证钢的耐蚀性,8% 左右的镍可以弥补由于低碳而引起相图的不平衡,降低 δ -铁素体含量,可使钢得到板条马氏体组织,加入 2% 钼和 1% 铝,可在钢中形成 NiAl 相和 Ni₃Mo 相起到强化作用。

2.2.2 强韧化机理

图 3 为 PH13-8Mo 钢的板条马氏体组织和大量的位错线 STEM 组织,纤细的马氏体板条不但可以保证钢的强度,还起到了韧化作用,图 4 为钢中 NiAl 析出相的一个颗粒的高分辨形貌,在钢中有大量的 NiAl 相弥散的析出,并钉扎位错线,起到强化作用。



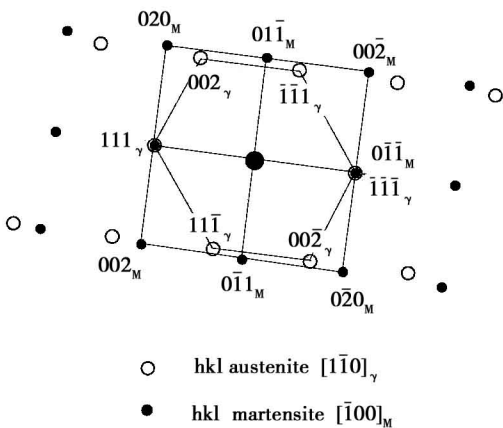
(a) 明场像



(b) 暗场像



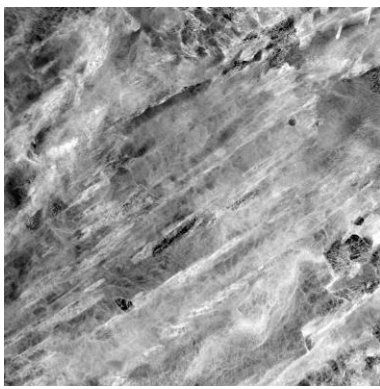
(c) 衍射谱



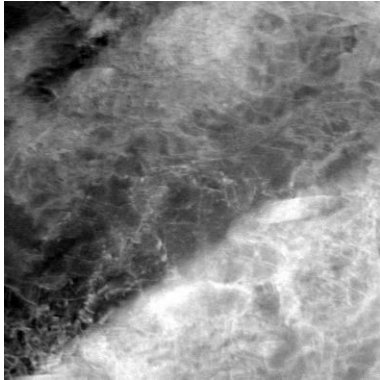
(d) 衍射斑点指数化

图2 经时效后试验钢的逆转变奥氏体与富Cu相TEM组织

Fig. 2 TEM micrograph showing reverted austenite and Cu precipitates after aging



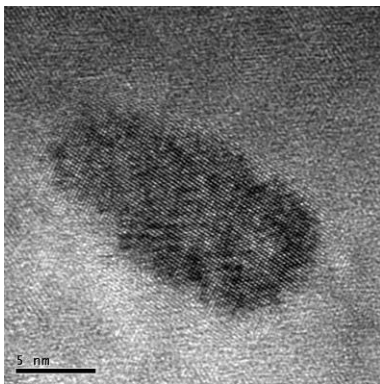
(a) 板条马氏体



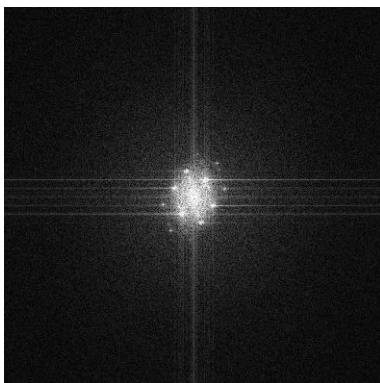
(b) 位错线

图3 钢中的板条马氏体及位错线 STEM 形貌

Fig.3 TEM micrograph showing martensitic lath and dislocation line in the specimen



(a) 高分辨 HRTEM



(b) NiAl 相衍射谱

图4 PH13-8Mo 中 NiAl 相的高分辨 HRTEM 形貌

Fig.4 HRTEM micrograph showing NiAl precipitates in PH13-8Mo

2.2.3 PH13-8Mo 沉淀硬化不锈钢的应用推广

PH13-8Mo 沉淀硬化不锈钢是应用范围广、应用部件多、用量大、强度高、断裂韧性和抗应力腐蚀性能结合好的沉淀硬化不锈钢,适合于制作要求高的屈服强度、高的韧性、无各向异性的大截面构件和高应力紧固件,已成为国外军机和民机的必选材料。例如美国 F-15 飞机上 44.2 万个紧固件中的 70% 采用该钢制造,F-16 飞机的发动机架、C17 飞机装卸货用销子、C-5 大型军用运输机的发动机装备零件、货舱材料、固定销轴类件、F111 飞机的起落架接头、MD-82 飞机的发动机吊挂螺栓、空客 A340-300 的机翼梁等亦采用该钢制造^[31-32]。国外 PH13-8Mo 沉淀硬化不锈钢的应用技术成熟、使用经验丰富,并具有国际通用的 AMS 材料规范和齐全的性能数据库。国内“枭龙”(FC-1)战机主承力机身框和机翼承力梁也采用该钢制造,并已被选定在新一代战斗机的内埋式武器弹射机构、舵面驱动机构、发动机的传力销等关键承力耐蚀结构件上采用。目前钢铁研究总院正在对该钢航天和民用领域进行应用推广,例如航天器上高速转动的轴类部件、齿轮,汽轮机上高端叶片等。

2.3 超高强度不锈钢的技术研发

2.3.1 合金化原理

在超高强度不锈钢的成分设计时,为保证钢均有不锈性,一般钢中铬的含量应大于 10%,铬也是降低马氏体相变温度 M_s 点的元素。镍可以提高不锈钢的电位和钝化倾向,增加钢的耐蚀性,可以提高钢的塑性和韧性,特别是钢在超低温下的韧性,镍还会形成强化作用的金属间相,特别是形成 η -Ni₃Ti 相。加入钼主要是增加了二次硬化效应,2% 左右的钼可使钢在不同固溶处理条件下均保持较高的硬度,在时效过程中析出富钼析出相起到了强化作用,同时能使钢保持良好的韧性,钼可以提高不锈钢耐海水腐蚀性能。钴可以抑制马氏体中位错亚结构的回复,为析出相形成提供更多的形核位置,钴可降低钼在 α -Fe 中的溶解度,促进含钼的析出相生成,起到了间接强化的作用。另外在钢中加入少量的钛会明显提高钢的强度,当过量的加入会使钢的韧性下降。

为了使钢具有良好的耐蚀性和加工的工艺性能,将钢中的 C \leq 0.05%, S、P、Si、Mn 含量尽量低,为保证室温组织为马氏体,必须使 M_s 大于室温,需要合理的铬与镍的当量配合,当 Cr \geq 12% 时,则应 Ni \geq 4.0%,因此有: C (0.02% ~ 0.05%), Cr (12.0% ~ 14.0%), Ni (4.0% ~ 5.0%), 为了充分实现钼的强化作用, Mo (5.0% ~ 6.0%) 及 Co (14% ~ 15%), 另

外加入少量的钛元素形成 MC 型碳化物强化。采用 Thermo-Calc 热力学软件计算了铬和钼分别对 13Co-5Ni-5Mo-Ti 钢和 13Co-12Cr-5Ni-Ti 钢合金系的相图影响,结果发现,钢的室温组织由 γ -Fe、 α -Fe、MC 相、Laves 相、Sigma 相组成,由于 Sigma 相极易在晶界上析出破坏钢的韧性,应尽量避免该相的析出,为了得到足够多的 Laves 相,在成分设计时避开 Sigma 与 Laves 相线交差区域,另外,选择合理的时效温度尽量避免 Sigma 相的析出,从而实现 MC 相+Laves 相的复合强化。

2.3.2 高纯洁度的合金制备

采用真空感应炉+真空自耗重熔双真空熔炼工艺得到高纯洁度的 F863 钢,该钢是我国自主研发,具有独立自主知识产权的。钢经 1050℃×1 h AC+负温处理后(-72℃×8 h),在不同温度时效,240 min AC,试样的力学性能测试按照 GB/T228—2002、GB/T229—2007 标准执行。采用透射电镜(H-800)、Philips F20 高分辨电子显微镜观察和分析了钢的微观组织结构。

2.3.3 钢的力学性能

图 5 为时效温度对钢力学性能的影响(保温 4 h)。

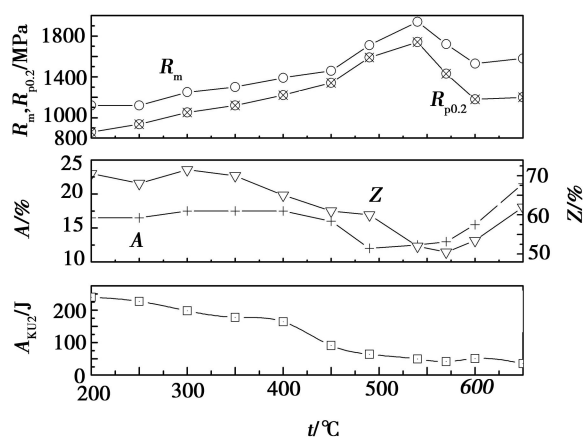


图 5 时效温度对力学性能的影响

Fig. 5 Effects of aging temperature on the mechanical properties

图 5 可知,随着时效温度的升高钢的抗拉强度 R_m 、屈服强度 $R_{p0.2}$ 逐渐上升, R_m 在 540℃ 强度增加到最大值(1 940 MPa),测得该时效温度下钢的室温断裂韧性 K_{IC} 为 90 ~ 100 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (L-R 方向)。随着时效温度的升高强度下降,首先在 600℃ 下降到最低点,然后在 650℃ 时效强度有所提高;冲击功 A_{KU2} 随着时效温度的升高而逐渐下降,在 570℃ 下降到最低点,之后又随着温度的升高逐渐上升,塑性指标(A,Z)均随时效温度的升高有不同程度的下降,延伸率 A 在 490℃ 降低到最低点 12%,断面收缩率 Z 在

570℃ 降低到最低点,之后两者均随着时效温度的升高而逐渐升高。

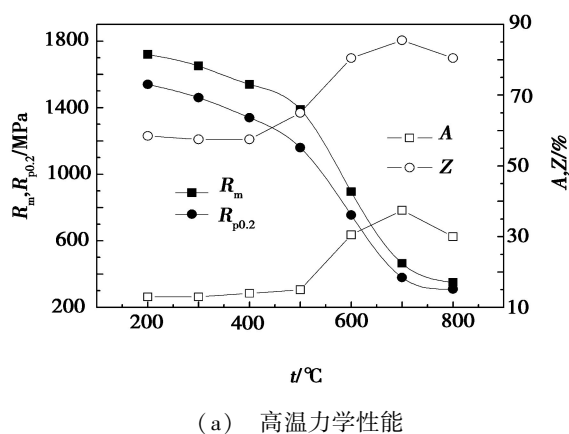
表 3 为不同时效温度处理后得到钢的 K_{IC} 值,由表 3 可见,钢的断裂韧性实测值在 90 ~ 100 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 区间。

表 3 钢的 K_{IC} 数据(L-C 方向)

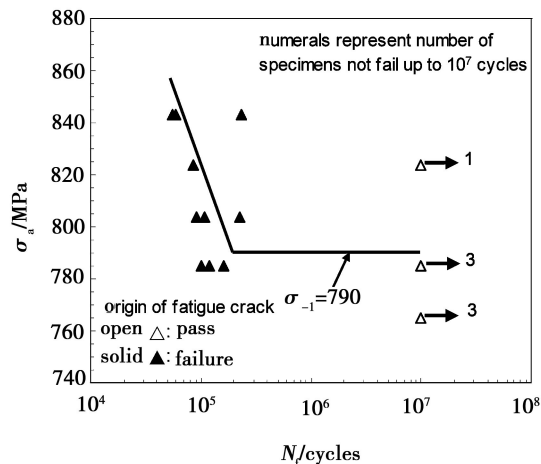
Tab. 3 K_{IC} of F863 high strength stainless steel(L-C)

热处理	K_q / $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	P_{max}/P_q	K_{IC} / $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
1050℃/1h AC+	-	1.09	95.0
-72℃/8h+ 530℃/4h AC	89.0	1.12	-
-	-	1.00	93.0
-	-	1.00	101.0
-	-	1.00	98.0
1050℃/1h AC+	-	1.00	91.0
-72℃/8h+ 540℃/4h AC	-	1.00	104.0
-	-	1.00	94.0
-	-	-	-

图 6 为经峰时效处理后钢的高温力学性能与纵向往弯曲疲劳性能。



(a) 高温力学性能



(b) 旋转弯曲疲劳性能

图 6 钢的高温力学性能与疲劳性能

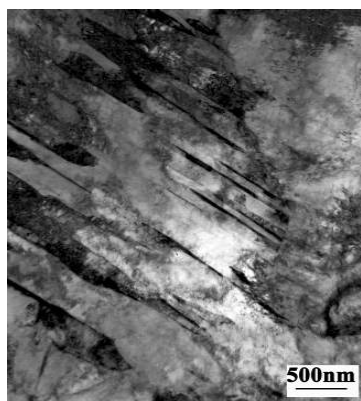
Fig. 6 High temperature properties and fatigue strength of F863 stainless steel

图 6(a)可以看出,随着测试温度的升高钢的强度下降,延伸率与断面收缩率逐渐升高,图 6(b)显示了钢纵向的疲劳极限 $\sigma_{-1} = 790$ MPa。疲劳特征参数: $R = -1$, $N_c = 10^7$ cyc, $\Delta\sigma = 20$ MPa。

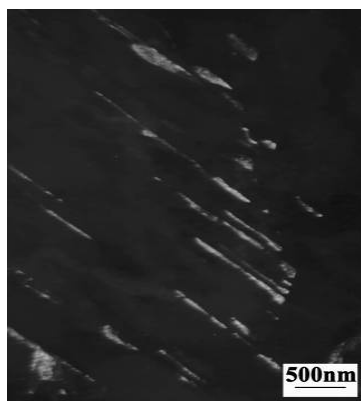
2.3.4 钢的微观组织及强韧化机理

经过 1 050℃ AC 固溶处理后钢的基体为精细的板条马氏体组织,宽度小于 200 nm 的 M 板条约占 70%,平均板条宽度约为 197 nm,可见钢中纤细的马氏体板条所构成纳米尺度的微单元是保证钢具有良好韧性的基础。

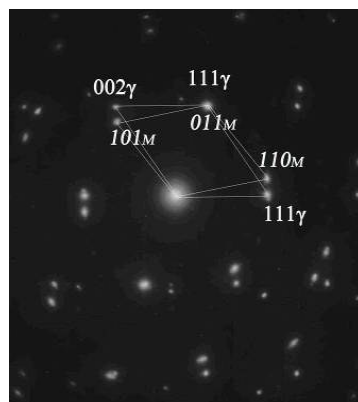
如图 7 所示,经 1 050℃ × 1 h AC + -72℃ × 8 h 处理后得到的 TEM 组织为高密度位错的板条马氏体+残余奥氏体组织,相邻板条之间的取向差较小,细小的板条及高密度的位错分布为析出相形核提供了更多的场所,这种微观组织结构是提高韧性和强度的基础。从图 7(b)观察到,在马氏体的板条界面上有少量的残余奥氏体,沿界面呈不连续分布,残余奥氏体的膜厚度大约 4 ~ 10 nm,图 7(c)衍射谱显示了残余奥氏体(γ)与马氏体基体(M)的取向关系: $(111)_\gamma // (011)_M$, $[\bar{1}10]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_M$, 该位向满足 Kurdjumov-Sachs 关系,在马氏体板条界上少量的残余奥氏体降低了由于裂纹尖端的应力集中而导致钢的脆性断裂的可能性,对钢的韧性起到了重要的改善作用。



(a) 明场像



(b) 暗场像

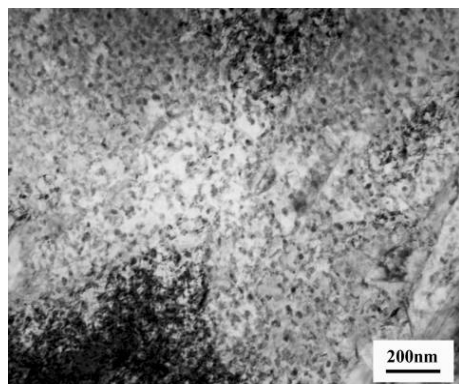


(c) 选区电子衍射斑指数化

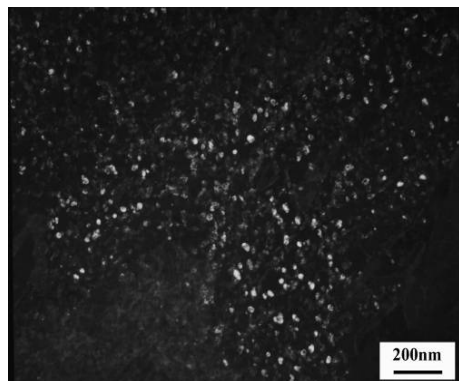
图 7 钢中 M+ γ 的 TEM 组织

Fig. 7 TEM micrograph showing martensiten and austenite of F863 stainless steel

图 8 为电子束沿马氏体 $[112]_M$ 方向入射得到的 1 050℃ × 1 h AC + -72℃ × 8 h + 540℃ × 4 h AC 时效析出相的 TEM 组织,图 8(a)、(b)可知,析出相细小、弥散,由于它们之间的位向关系不同,故析出相的衬度即明暗程度也不同,图 8(c)、(d)指数化结果表明: $[112]_M // [\bar{5}92]_{L1} // [354]_{L2} // [331]_{L3}$, $(\bar{1}10)_M // (\bar{1}12)_{L1} // (\bar{1}12)_{L2} // (\bar{1}03)_{L3}$ 。析出相与基体保持良好的共格关系,并绝大多数析出相在位错线附近生成,析出相阻碍位错的运动,是大幅度提高钢的强度的重要因素。



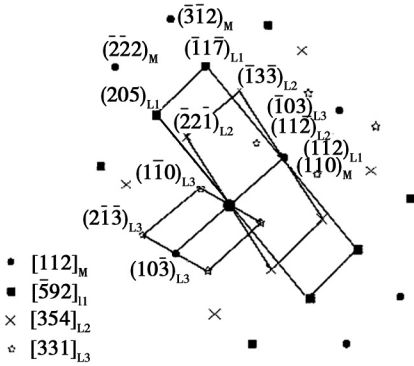
(a) 明场像



(b) 暗场像



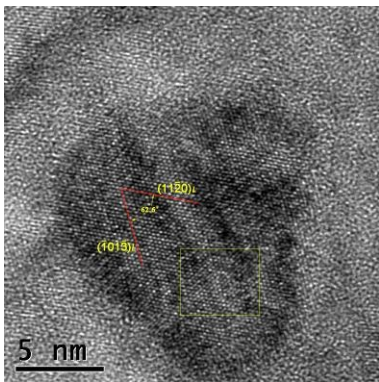
(c) 衍射谱



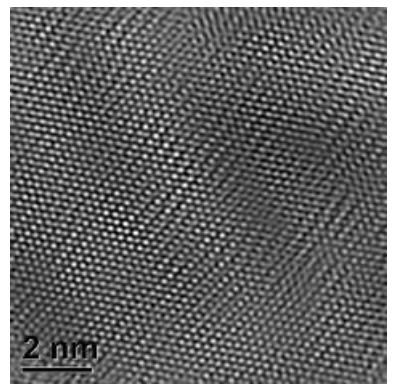
(d) 衍射斑点指数化
图 8 峰时效 TEM 组织

Fig. 8 TEM micrographs of F863 stainless steel after peak-aging

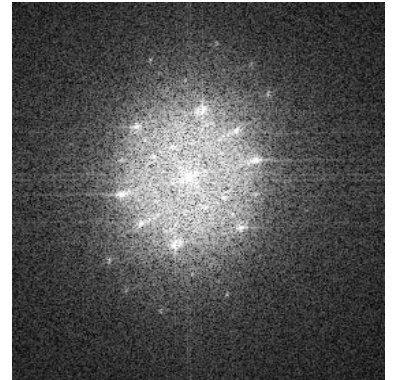
图 9 为采用高分辨电子显微镜观察到的 Laves 相的 HRTEM 形貌,图 9(a)为 Laves 相的二维高分辨相,Laves 相是密排六方结构 Fe_2Mo 型的 Laves ($a = 0.474 \text{ nm}, c = 0.772 \text{ nm}$)。Irvine 等曾研究了在 12% Cr-8Mo-15Co 钢等不锈钢时,发现在 600°C 以上回火时也有 Laves 相的析出^[33]。Kasak 等人研究表明^[34], 650°C 以上温度回火有 Laves 相沉淀,并推断 Laves 相与 565°C 回火时出现的硬化峰相关,本研究借鉴了前人研究,并在新型的 Cr-Ni-Co-Mo 高强度不锈钢中观察到了 Laves 相,验证了该析出相对钢具有很强的硬化效果。



(a) Laves 颗粒高分辨像及位向关系



(b) 傅里叶变换



(c) 衍射谱

图 9 540°C 时效 4 h 后的高分辨组织

Fig. 9 High resolution TEM micrographs Laves phase tempered at 540°C for 4 h

2.3.5 钢的耐腐蚀性能

采用 3.5wt% NaCl 溶液,进行点蚀电位腐蚀试验,试验温度 ($30 \pm 1^\circ\text{C}$),如图 10 所示,F863 钢具有最优的自腐蚀电位和击破电位,其自腐蚀电位和击破电位远远高于 Aermet100 钢,与 17-4PH 钢对比显示了相近的自腐蚀电位和击破电位。

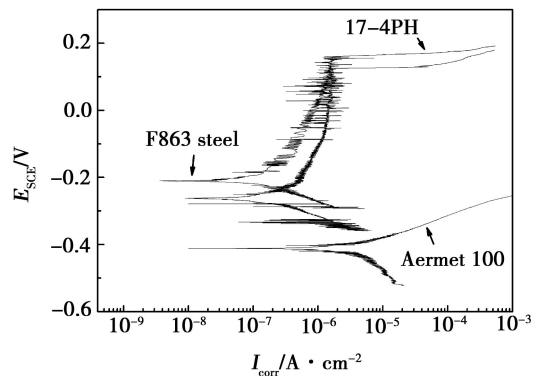


图 10 F863 钢与 17-4PH、Aermet100 钢的点蚀电位

Fig. 10 Pitting potential test of F863, 17-4PH, and Aermet100 steel

图 11 为 F863 钢、Aermet100 钢和 17-4PH 钢在 $FeCl_3$ 溶液中的盐雾腐蚀照片,可以看出,随着腐蚀时间延长,在钢的表面发生了不同程度的腐蚀,Aermet100 钢经过 72 和 480 h 的腐蚀后,钢的表面的腐

蚀较为严重, F863 钢在 FeCl_3 溶液中的耐蚀性能远

远大于 Aermet100 钢,且与 17-4PH 钢相当。

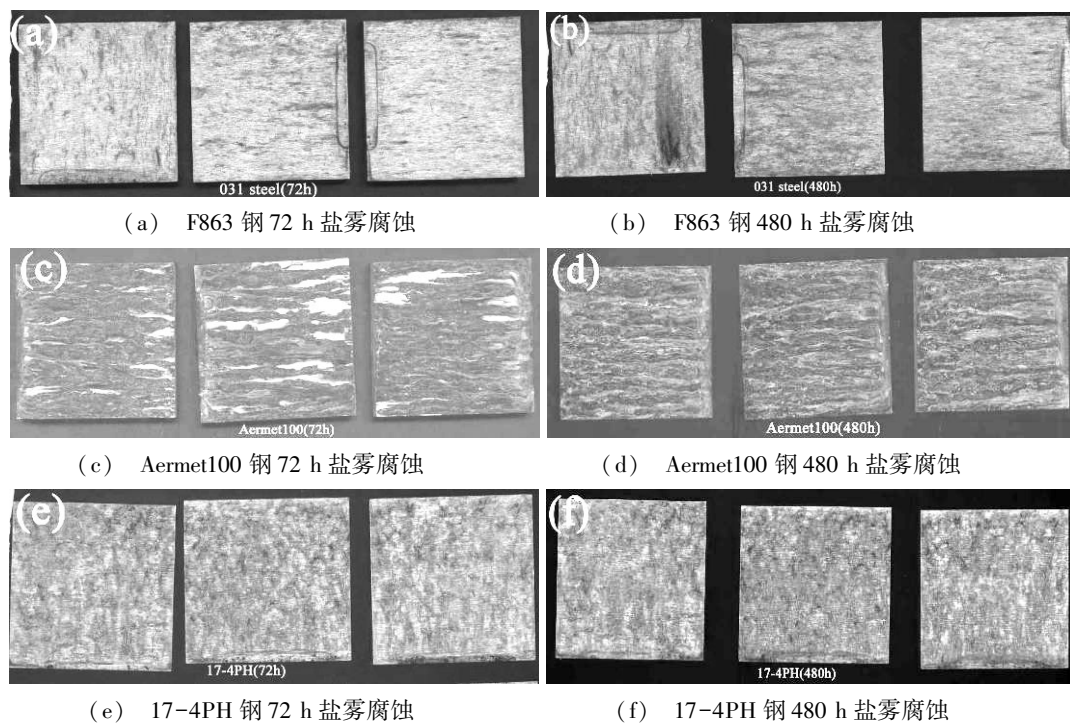


图 11 高强钢在 FeCl_3 溶液中的盐雾腐蚀照片

Fig. 11 Photo of salt spray corrosion of F863, Aermet100 and 17-4PH steel

2.3.6 F863 钢的应用推广

F863 钢是目前国内外强度级别最高的新一代超高强度不锈钢,它采用了超低碳的合金化设计,使得钢的耐蚀性、焊接性能好,同时具有较高的断裂韧性,可以为新一代武器装备更新换代、零部件的升级提供稳定的材料。由于该钢超高强度、超高韧性、耐环境腐蚀性能良好、工艺技术适应性优良,除可以成功应用于航空(舰载机、五代机、大型运输机及未来多功能战机)外,在航天大型运载火箭动力连接装置、船舶(如水翼艇、鱼雷发射装置)、潜射型巡航导弹等国防武器装备中都具有潜在的用途^[35]。

3 讨论与分析

上面提到近些年研究较为系统和深入的三个不同强度等级典型的钢种,15-5PH 和 PH13-8Mo 钢代表着目前国内外使用领域最广泛、用量最大的典型不锈钢;F863 钢是目前国内外强度最高的典型钢种之一,代表着国内外高强度不锈钢发展的前沿技术。高强不锈钢有着共同的特点,从钢的基体组织来看,要具备高位错密度的马氏体组织,同时要有足够的强化相析出,来进一步提高钢的强度;要获得更好的强度,在钢中必须加入钼元素,因为钼在钢中可以形成的强化相种类较多,而且非常细小弥散,例如, Laves (Fe_2Mo), Ni_3Mo , Mo_2C 等,都可以有效的提高钢的强度;另外在 Custom465 钢中加入少量的钛,可以生成棒球状的 Ni_3Ti ,使钢的强度可以达到 1 800 MPa。从

成分来看,这类钢属于低碳的马氏体不锈钢,这样一来可以提高钢的耐蚀性能,二来可以提高钢材的焊接性能;这类钢优越于其他钢种是因为在相同强度的情况下,钢的耐蚀性能要远远好于其他类型的钢种,从而提高了零部件的使用寿命,安全可靠。

4 结语

高强度不锈钢未来的发展趋势有如下几个方面:

(1) 高强度不锈钢的发展将采用精确控制与超高洁净度的熔炼技术,全流程特细晶控制技术及成分均匀化控制技术,在大幅提高钢的强度的同时,开发更高韧性的超级不锈钢;

(2) 以发展节约能源型钢种为主导,循环利用资源为核心,以新能源技术、航空航天和海洋技术为战略重点,发展资源节省型、环保型高强度不锈钢,例如,以锰、氮部分代替镍,用钛部分代钴,用钨和钛部分代钼以及多元复合微合金化及低合金化等;

(3) 发展高强不锈钢结构功能一体化,例如高强度无磁不锈钢、沉淀硬化软磁不锈钢、低膨胀不锈钢、减振阻尼不锈钢、低温高强度不锈钢等;

(4) 深化高强度不锈钢强韧化机理理论的基础,借助现代计算机技术与材料科学结合而出现的“材料微观结构设计”新型科研成果,精确设计,反复实践,逐步实现按制定性能设计高强度不锈钢的战略目标。

参考文献

- [1] 赵振业,李志,刘天琦,等. 探索新强韧化机制开拓超高强度钢新领域[J]. 中国工程科学,2003,5(9):39-42
- [2] 姜越,尹钟大,朱景川,等. 马氏体时效不锈钢的发展现状[J]. 特殊钢,2003,24(3):1-5
- [3] 杨志勇,刘振宝,梁剑雄,等. 马氏体时效不锈钢的发展与进步[J]. 材料热处理学报,2008,29(4):1-5
- [4] Martin, et al. U. S. Patents 5,681,528
- [5] Martin, et al. U. S. Patents 6,630,103
- [6] 魏振宇. 国外不锈钢、耐热材料和高强度钢的研究动向[J]. 钢铁,1981,16(4):66-71
- [7] 王正樵,吴幼林. 不锈钢[M]. 北京:化学工业出版社,1991:268-275
- [8] Liang Jianxiong, Liu Zhenbao, Xing Changjun, et al. Development of Ultra-high strength stainless steels subject to marine environment [C]//International Conference on Advanced Steels 2010 (ICAS 2010), Guilin/China, 2010
- [9] Charles J. Kuehmann, Ph D. Computational design of high-strength, high-toughness stainless steel for carrier-based aircraft
- [10] Technical data sheets, carpenter technology corporation
- [11] Bratuhin A G. Ways to increase the reliability of welded joints of high-strength steels in a new generation of aircraft [J]. Metal Science and Heat Treatment, 1997, 39(3/4):123-125
- [12] Voznesenskaya N M, Kablov E N, Petrakov A F, et al. High-strength Corrosion-resistant Steels of the austenitic-martensitic class [J]. Metal Science and Heat Treatment, 2002, 44(7/8):300-303
- [13] M. V. Kostina et al. Effect of plastic deformation and heat treatment on the structure and hardening of nitrogen-bearing steel 0Kh16AN4B [J]. Metal Science and Heat Treatment, 2001, 43(7/8):259-262
- [14] Il'inal V P. Effect of heat treatment mode on the microstructure and fracture behavior of maraging steels 03Kh11N10M2T-VD and 03Kh11N10M2T2-VD [J]. Metal Science and Heat Treatment, 2002, 44(3/4):116-123
- [15] Rundkvist N A, Grachev S V. Effect of alloying and of the austenizing temperature on the phase composition and properties of corrosion-resistant maraging steels [J]. Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, 1989(4):8-14
- [16] Hultin a stigenberg [P]. Patent SE910288-4, AB Sandvik Steel, Sandviken, Sweden, 1991
- [17] Beltyukov A A, Stepanov V P, Shein A S. Effect of carbon on the properties of corrosion-resistant maraging steels without titanium [J]. Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, 1989(11):24-26
- [18] Ping Liu, Stigenberg A H, Nilsson J O. Quasicrystalline and crystalline precipitation during isothermal tempering in a 12Cr-9Ni-4Mo maraging stainless steel [J]. Acta. Mater., 1995, 43(7):28-81
- [19] Hiroyuki E, Toshiki O, Sadayoshi F, et al. U. S. Pat. 6334817, Golf Club Head, 2002
- [20] Kim Y G, Hong S H, Suk J I. U. S. Pat No5116570, Maraging stainless steel having high strength, high toughness and high corrosion resistance and it's manufacturing process [P]. Korea, 1992
- [21] 宋为顺,赵先存. 高强度不锈钢的进展和展望 [M]. 北京:冶金部钢铁研究总院合金部, 1992:209-215
- [22] 陆世英. 我国不锈钢研究与应用的回顾和进步发展的展望 [J]. 钢铁研究学报, 1966, 8(2):64-68
- [23] 陆世英,张廷凯,等. 不锈钢 [M]. 北京:原子能出版社, 1995:19-59
- [24] 刘振宝,宋为顺,杨志勇,等. 时效对一种超高强马氏体时效不锈钢微观组织与力学性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2005, 26(4):52-55, 64
- [25] 刘振宝,杨志勇,等. 固溶处理对新型马氏体时效不锈钢力学性能影响研究 [J]. 钢铁, 2007, 42(3):47-51
- [26] 王为,陈复民,李国俊,等. 新型超高强度马氏体时效不锈钢组织及性能 [J]. 钢铁, 1989, 24(2):53-57
- [27] Seetharman V, Sundararaman M, Krishnan R. Precipitation hardening in a PH 13-8 Mo stainless steel [J]. Materials Science and Engineering, 1981, (47):1-11
- [28] Bituykov S M, Grachev S V, Rundkvist N A. Peculiarities of formation and decomposition of ferrite in stainless maraging steels [J]. Phys. Met. Metall., 1984, (58):151-156
- [29] Vzvigitsev N, Mogutnon B M, Khadyev S, et al. Features of Microstructure formation in stainless Fe-Cr-Ni-Ti maraging steels. Phys [J]. Met. Metall., 1985, (59):116-123
- [30] 刘振宝,梁剑雄,杨志勇,等. 碳含量对 15-5PH 沉淀硬化不锈钢板材的组织与性能的影响 [J]. 航空材料学报, 2011, 31(1):7-12
- [31] 中務真一. 降著装置用材料 [J]. 特殊鋼, 2006, 55(6):18-19
- [32] 二宮崇. 航空飛機和材料 [J]. 特殊鋼, 2006, 55(6):9-13
- [33] Irvine K J. The development of high strength steel [J]. J of the Iron and Steel Inst, 1962, 200:820
- [34] Kasak A, Chandhok C K, Dulis E J. Development of precipitation hardening Cr-Mo-Co stainless steels [J]. Trans. ASM, 1963, 56:455
- [35] Zhi yong, Yang jianxiong, Liang Zhenbao, et al. Exploiment and application prospects of ultra-high-strength stainless steel resistant to corrosion of marine environment [C]// 2nd International Conference SUPER-HIGH STRENGTH STEELS, Associazione Italiana di Metallurgia, Peschiera del Garda /Italy, 2010

(编辑 任涛)