

马氏体不锈钢成分、工艺和耐蚀性的进展

白鹤 王伯健

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710055)

摘要 介绍了马氏体铬不锈钢、马氏体铬镍不锈钢和马氏体时效不锈钢的进展和发展动态,讨论了化学成分、热加工、热处理工艺对马氏体不锈钢组织和耐蚀性的影响。当前国内开发的新型马氏体不锈钢主要为符合给定服役条件的专用钢类。优化化学成分,提高钢的纯净度,通过热加工和热处理工艺控制钢的组织,进行表面处理是提高马氏体不锈钢耐蚀性的有效途径。

关键词 马氏体不锈钢 成分 工艺 表面处理 耐蚀性

Progress in Chemical Composition, Process and Corrosion Resistance of Martensite Stainless Steel

Bai He and Wang Bojian

(School of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055)

Abstract Progress and development status of chromium martensitic stainless steel, chromium-nickel martensitic steel and maraging (martensitic aging) steel are presented. The effect of chemical compositions, hot work and heat treatment process on structure and corrosion resistance of martensitic stainless steels is discussed. Domestic main new developed martensitic stainless steels are special steel grades to meet given service condition. Optimizing chemical composition, increasing cleanliness of steel, using hot work and heat treatment process to control structure and carrying out surface treatment are effective way to increase the corrosion resistance of martensitic stainless steels.

Material Index Martensite Stainless steel, Chemical Composition, Process, Surface Treatment, Corrosion Resistance

马氏体不锈钢是Cr含量在12%~18%范围内的低碳或高碳钢。发展至今,已有近100年的历史。凭借其较高的硬度、强度和耐磨性,广泛应用于航天、航空、医疗、原子能和机械制造等领域。近几十年,对马氏体不锈钢耐蚀性能的研究取得了很大进展。本文从化学成分、组织、热处理工艺和表面处理几方面综述了马氏体不锈钢耐蚀性能最新的研究进展和发展动态。

1 马氏体不锈钢的化学成分

一般马氏体不锈钢除具有中等水平的耐蚀性外,还可以通过淬火得到马氏体组织而具有高的强度(硬度)和耐磨性以满足使用要求,广泛地应用于刀具、汽轮机叶片、轴承、阀门、结构件和耐磨件等。

马氏体不锈钢大体上可分为马氏体铬不锈钢、马氏体铬镍不锈钢和马氏体时效不锈钢^[1-3]。

马氏体铬不锈钢的Cr含量一般为12%~18%,其中13%Cr马氏体铬不锈钢是常用的钢类,当Cr含量低于12%时,钢的耐蚀性急剧降低,钢的耐蚀性随钢中Cr含量的增加而提高,但钢中Cr含量高于18%时,钢在高温得不到稳定的纯奥氏体区,不可能通过淬火得到全马氏体组织而进行强化处理。C在常用

马氏体铬不锈钢中起重要作用,马氏体铬不锈钢一般含0.1%~1.0%C,C是奥氏体形成元素,提高C含量可扩大钢的高温奥氏体区,提高淬火后钢的硬度。但随C含量增加,钢的韧性下降,且C与钢中的Cr形成 $Cr_{23}C_6$ 等碳化物,减少钢中有效Cr,对钢的耐蚀性不利。马氏体铬不锈钢中加入 $\leq 1\%$ Mo可明显改善钢的耐点蚀性,提高钢的强度和抗回火性。

为提高低碳马氏体铬不锈钢的Cr含量,又能保持高温奥氏体区,获得淬火马氏体组织而具有良好的综合性能,在马氏体铬不锈钢中加入2%~5%Ni形成马氏体铬镍不锈钢,因Ni是奥氏体形成元素,扩大高温奥氏体(γ -)区,可使低碳13%Cr马氏体不锈钢不需要提高C含量的情况下提高钢中Cr含量仍旧为马氏体不锈钢,该类钢由于Cr含量提高,其耐蚀性明显高于13%Cr马氏体不锈钢。此外,Ni亦能提高铁-铬合金的钝化倾向,改善钢在还原介质中的耐蚀性。同样,马氏体铬镍不锈钢中亦可加入Mo以提高其回火稳定性和耐蚀性。

为满足某些特定的工艺性(加工成型性、焊接性)和强韧性、耐蚀性的要求,发展了马氏体时效不锈钢,该钢的C含量一般 $\leq 0.03\%$,是一种结合低

碳马氏体相变强化和时效强化的高强度不锈钢,它改进了0.06%~0.07% C 沉淀硬化不锈钢(时效析出相为碳化物和金属间相)的某些特性,其时效强化析出相为金属间相。马氏体时效不锈钢的化学成分特点为所含合金元素种类多,除含有11.5%~17.0% Cr 以外,还含有控制钢中出现 δ -铁素体的Ni、Mn、Co 等元素和Mo、Cu、Nb、Ti 等沉淀硬化元素^[3]。马氏体时效不锈钢已广泛应用于航空、机械制造、原子能等重要领域。

当前马氏体不锈钢的研究主要为针对特定腐蚀

介质和强韧性、耐磨性要求的开发专用马氏体不锈钢,如水轮机用马氏体钢^[4,5],油气管线用马氏体不锈钢^[6],耐蚀塑料模具用马氏体不锈钢^[7,8],含氮马氏体不锈钢^[9]等。马氏体时效不锈钢发展方向是解决耐磨性较差和疲劳强度较低的问题^[1],其发展趋势为进一步提高钢的洁净度,晶粒超细化,通过高弥散金相间析出相提高其耐磨性^[3]。

表1 列出上述3类马氏体不锈钢代表性钢种,本文将马氏体沉淀硬化不锈钢和马氏体时效不锈钢归为一类。

表1 典型马氏体不锈钢的化学成分和应用 / %
Table 1 Chemical composition and application of typical martensite stainless steels / %

钢号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	其他元素	主要特性和应用	
Cr 钢	1Cr13	0.08 ~ 0.15	≤1.0	≤1.0	≤0.035	≤0.030	11.5 ~ 13.5	-	-	-	较高韧性和冷变形性,用于淡水、蒸汽,湿大气和≤30 °C 弱腐蚀介质,通用工程部件。
	2Cr13	0.16 ~ 0.25	≤1.0	≤1.0	≤0.035	≤0.030	12 ~ 14	-	-	-	硬度较高,用于较高应力零部件、造纸业、汽轮机叶片、医疗器械、餐具等。
	3Cr13	0.26 ~ 0.35	≤1.0	≤1.0	≤0.035	≤0.030	12 ~ 14	-	-	-	高硬度和淬透性,用于≤300 °C 刀具、弹簧,≤400 °C 轴、螺栓、阀门等。
	4Cr13	0.36 ~ 0.45	≤0.60	≤0.8	≤0.035	≤0.030	12 ~ 14	-	-	-	硬度较3Cr13 高,外科用具、轴承、阀门等。
	2Cr13Mo	0.17 ~ 0.22	≤1.0	≤1.0	≤0.035	≤0.030	12 ~ 14	-	0.9 ~ 1.3	-	耐蚀性优于2Cr13,≤500 °C 透平叶片,400 ~ 500 °C 高压铸模等。
	3Cr13Mo	0.28 ~ 0.35	≤0.8	≤1.0	≤0.035	≤0.030	12 ~ 14	-	0.5 ~ 1.0	-	耐蚀性优于3Cr13,泵轴、阀片、轴承、医疗器械弹簧、螺栓、测量工具等。
	7Cr17	0.60 ~ 0.75	≤1.0	≤1.0	≤0.035	≤0.030	16 ~ 18	-	≤0.75	-	淬火硬度高并具有较好韧性,用于刀具、量具、轴承、轴等。
	9Cr18	0.90 ~ 1.00	≤0.8	≤0.8	≤0.035	≤0.030	17 ~ 19	-	-	-	淬火后有高硬度和耐磨性、耐大气、水及一些酸、盐类水溶液腐蚀,用于刀具、轴承、阀门等。
	9Cr18MoV	0.85 ~ 0.95	≤0.8	≤0.8	≤0.035	≤0.030	17 ~ 19	-	1.0 ~ 1.3	V0.07 ~ 0.12	刀具、剪切刀具、手术刀具、高耐磨设备部件等。
Cr-Ni 钢	1Cr17Ni2	0.11 ~ 0.17	≤0.8	≤0.8	≤0.030	≤0.030	16 ~ 18	1.5 ~ 2.5	-	-	可热处理强化,韧性好,耐氧化性酸类和有机盐类,用于硝酸、食品、醋酸等工业设备零部件。
	00Cr13Ni5Mo	≤0.03	≤0.8	0.4 ~ 1.0	≤0.035	≤0.030	4 ~ 6	0.5 ~ 1.0	-	-	通过热处理具有高的强度、较高韧性和可焊性,大型水电站转轮和下环等。
时效钢	00Cr14Ni6-Mo2AlNb	≤0.03	≤0.50	≤0.50	-	-	14	2	-	Al0.1~0.4 Nb0.4~0.7	有高的成型性,时效后具有高强度韧性和耐蚀性。
	00Cr16Ni4-Cu4Nb	0.02	0.8	0.8	-	-	16	4	-	Cu3.8 Nb0.2	用于宇航、机械制造等领域。

2 热加工和热处理对马氏体不锈钢组织和性能的影响

马氏体不锈钢可进行锻造、轧制和穿孔制管,但这些钢可空冷淬硬,所以轧后必须缓冷和退火以便进行下一步精整和冷加工作业。

δ -铁素体、夹杂物含量及材料的组织均匀性对马氏体不锈钢的耐腐蚀性能影响很大,含 δ -铁素体和夹杂物越多,越容易发生空蚀、磨蚀破坏,钢的晶粒越细小,组织越均匀,抗空蚀、磨蚀能力越强。因

此在热加工过程中应该避免或者少出现 δ -铁素体^[10~13]。热加工过程中,如果加热工艺不当,会有 δ -铁素体产生, δ -铁素体在组织中的比例可通过改进加热工艺加以控制^[14]。研究表明,提高奥氏体形成元素Ni 当量;降低铁素体形成元素Cr 当量,同时适当按中限添加Ni 元素都是保障1Cr13 组织结构中铁素体含量<5% 并获得良好机械性能和耐蚀性能的有效手段^[15]。

热处理工艺- 淬、回火和时效处理是马氏体不锈钢获得目标力学性能所必需的工序,但也同样影

响马氏体不锈钢的耐蚀性。如 1Cr13Cu3Mo 钢在经 1 050 °C 20 min 淬火, 450 °C 2 h 回火后不仅具有较好的力学性能, 而且具有较高的耐蚀性能^[16]。1 050 °C 淬火后的 2Cr13 钢若仅用 200 ~ 250 °C 消除应力退火, 其组织没有明显改变, 对耐蚀性最为有利; 若提高回火温度, 在 550 °C 左右回火后冲击韧性明显降低, 回火脆性断口呈沿晶形貌, 所以 2Cr13 钢高温回火温度为 660 ~ 770 °C。淬火时升温速度的快慢也直接影响钢中晶粒尺寸的大小和残余奥氏体的含量, 从而显著影响钢的硬度、强度和耐蚀性^[17]。

1Cr17Ni2 马氏体铬镍不锈钢在 350 ~ 550 °C 回火有晶间腐蚀倾向^[18], 所以在 900 ~ 1 050 °C 油淬, 275 ~ 350 °C 或 600 ~ 650 °C 回火, 可以使 1Cr17Ni2 钢获得良好的耐蚀性能^[19]。而此钢绝对禁止在 400 ~ 550 °C 进行回火, 这是由于中温回火时晶界上析出大量的高弥散的 Cr、Fe 碳化物, 导致碳化物周围的晶界产生贫 Cr 现象, 贫 Cr 的晶界与基体形成电位差, 在腐蚀介质中, 晶界发生腐蚀。

马氏体时效不锈钢的热处理一般为固溶处理 (~1 050 °C) + 427 ~ 650 °C 时效处理^[3, 20]。有些马氏体时效不锈钢在完全硬化状态下具有最佳的耐蚀性, 如 0Cr13Ni8Mo2Al 在 ≥595 °C 时效具有最好的耐硫化物应力腐蚀破裂性能^[2]。

当马氏体时效不锈钢中 C 含量超过 0.03% 时, 在固溶处理后需进行“中间调整处理”, 再进行时效处理。中间调整处理 (~850 °C) 的目的是析出一定量的碳化物, 提高 M_s 点, 减少残余奥氏体量^[20]。

3 表面处理对马氏体不锈钢耐蚀性的影响

马氏体不锈钢有优良的机械性能, 但相对奥氏体不锈钢其耐蚀性较低, 在一些特殊领域为了提高工件的表面硬度和耐腐蚀性能, 可对马氏体不锈钢工件进行表面处理。表面处理通常有表面抛光、表面改性、表面镀镍(铬)和表面钝化等。这些表面处理技术能在不同程度上提高其硬度或者耐腐蚀能力。

3.1 表面抛光

表面抛光是改善马氏体不锈钢耐蚀性能最主要的手段之一, 马氏体不锈钢表面抛光工艺的进展有: (1) 将去除不锈钢氧化皮的粗抛、化学抛光的细抛和电化学抛光的精抛融为一体形成组合工艺, 组分简单且无铬酐、氢氟酸和硝酸等有环境污染的毒害物质, 溶液能耗低, 使用寿命长, 质量比化学抛光好; 经化学和电化学抛光的不锈钢耐蚀性能优异, 表面

洁净细腻^[21]。(2) 表面薄膜 Cr 离子的浓度是影响不锈钢耐蚀性能的主要因素^[22]。2B 抛光、纤维或布抛光、镜面抛光和光亮退火 4 种表面抛光工艺中, 通过镜面抛光处理后的 430 不锈钢, 其表面薄膜的 Cr 离子浓度最大。(3) 采用无铬酐, 加入少量的高分子聚乙二醇的磷酸-硫酸体系的抛光液, 在低电流、较高的温度下对不锈钢进行抛光, 获得光亮如镜的效果, 并显著提高不锈钢表面耐蚀性能^[23]。

3.2 表面改性

表面改性也是常用的表面处理方法之一。通常采用的方法有渗氮、离子注入、氰化、激光熔覆等: (1) 马氏体铬不锈钢 AISI 420(2Cr13) 350 °C 低温离子渗氮层由 ϵ -Fe₃N 和 N 过饱和溶体 α_N 相组成, 其化学稳定性高, 加之固溶 Cr 元素的联合作用, 明显提高了 AISI 420 不锈钢基材的耐蚀性^[24]。(2) 采用 N、Si 等离子体浸没离子注入(plasma immersion ion implantation, 简称 PIII) 法对 AISI 420 马氏体不锈钢进行处理, 结果表明 N、Si 化合物在钢表面形成硅氮化物层降低了钢的腐蚀程度和材料损失, 从而使得马氏体不锈钢的耐蚀性提高^[25]。(3) 用激光对 AISI 420 马氏体不锈钢表面进行熔覆 Ni-Al 金属间化合物, 并用 TiC 复合物进行加固, 得出, 由于 Ni-Al 金属间化合物的存在使得钢的淬透性提高, 而 TiC 增强复合物的加入使得钢的耐蚀性进一步提高^[26]。(4) 410 马氏体铬不锈钢(1Cr13) 表面渗氮处理后, 不仅表面硬度提高, 而且在 3.5% NaCl 和 1% HCl 溶液中的耐蚀性比未作渗氮处理的 410 钢好^[27]。

3.3 表面镀镍(铬)

电镀工艺是一种传统的材料保护技术, 特别是电镀铬工艺, 发展至今已有 70 多年的历史^[28]。通过对 4Cr13 马氏体铬不锈钢活塞环进行化学镀镍磷的试验得出, 该活塞环镀层表面光滑、平整, 外观质量好。经 400 °C 保温后, 其抗磨性、耐蚀性等性能都优于氮化活塞环^[29]。为了解决马氏体不锈钢的耐蚀性问题, 有必要研究其钝化工艺。不锈钢钝化是在其表层生成一层具有实际使用价值的钝化膜, 抵抗大气介质的腐蚀。

3.4 表面钝化

在自然条件下不锈钢表层可以自动生成钝化膜, 但这层膜的耐蚀性是有限的, 特别是对含铬、镍量相对较低的马氏体不锈钢。因此, 工业上对有耐蚀性要求的材料或零件都是通过化学处理使其表面生成一层钝化膜。近些年, 众多学者在这方面进行

了大量的研究:(1)采用硝酸型、铬酸型和重铬酸钾型3种钝化工艺,分别对马氏体不锈钢1Cr11Ni2W2MoV进行表面钝化,结果均满足航标规定的技术指标,并测定出在3%NaCl溶液中耐蚀性大小:铬酸型>重铬酸钾型>硝酸型^[30]。可用硝酸300~500g/L、重铬酸钠20~30g/L、室温保持30~60min这种钝化工艺对马氏体不锈钢进行表面钝化处理。由于硝酸中添加重铬酸钠,使溶液中有重铬酸的存在,使 CrO_4^{2-} 在阳极上形成了吸附性的或成相的化合物,故可大大促进金属的钝化,提高了马氏体不锈钢的耐蚀性^[31]。(2)对4Cr13马氏体不锈钢钝化工艺的研究表明:130~150g/L硝酸,60~80g/L重铬酸钠,5~10g/L硫酸亚铁,余量水,室温,

5~10s钝化,配合机械清理、流动冷水洗、化学除油、光亮侵蚀、活化等前期处理,可满足不锈钢卡尺的表面钝化处理^[32]。

4 结语

(1)当前国内马氏体不锈钢发展的主要趋势是通过调整化学成分,改善冶金工艺,开发符合给定服役条件的专用钢类。

(2)采用合理的热加工和热处理工艺,严格控制了钢中 δ -铁素体和夹杂物含量,可有效提高马氏体不锈钢的耐蚀性。

(3)采用合理先进的表面处理方法,能使马氏体不锈钢耐蚀性能得到明显改善。

参考文献

- 殷瑞钰. 钢的质量现代进展. 特殊钢. 北京:冶金工业出版社,1995
- 陆世英,张廷凯,康喜范,等. 不锈钢. 北京:原子能出版社,1995
- 姜越,尹钟大,朱景川,等. 马氏体时效不锈钢的发展现状. 特殊钢,2003,24(3):1
- 娄延春. 一种新型水轮机用铸造低碳马氏体不锈钢ZG06Cr10Ni4Mo. 铸造,2005,54(11):1073
- 张小彬,刘常升,朱杰,等. 大型水轮机叶片马氏体不锈钢的超声空蚀行为. 东北大学学报,2006,27(12):1335
- 方旭东,张寿禄,杨常春,等. TG0613Cr-1 超级马氏体不锈钢的组织性能. 钢铁,2007,42(8):74
- 刘建华,赵亮,马党参,等. 碳含量对Cr17Mo型耐蚀塑料模具钢组织和性能的影响. 特殊钢,2006,27(4):22
- 张洪奎,吴晓春,耿鸿明. 铜元素对耐腐蚀模具钢4Cr16Mo性能的影响. 上海金属,2008,30(2):10
- 袁晓光,鲁海龙,黄宏军. 含氮马氏体不锈钢氮含量控制的研究. 沈阳工业大学学报,2007,29(3):254
- 陈岩. 不同材料抗气蚀性能的比较. 热加工工艺,2000(3):24
- Liu W, Zheng Y G, Liu C S, et al. Cavitations Erosion Behavior of Cr-Mn-N Stainless Steels in Comparison with 0Cr13Ni5Mo Stainless Steel. Wear,2003,254(7-8):713
- Karimi A, Martin J L. Cavitations Erosion of Metals. Int Metals Rev, 1986,31(1):1
- Liu W, Zheng Y G, Yao Z M, et al. Cavitations Erosion Resistance of 20SiMn and 0Cr13Ni5Mo Steels in Distilled Water With and Without Sand. Acta Metallurg. Sinica,2001,37(2):197
- 姚连登,谢良法,张英杰. 马氏体不锈钢0Cr16Ni5Mo1加热工艺及钢中 δ 铁素体研究. 宽厚板,1999,5(4):9
- 李海生. 化学成分对1Cr13钢中铁素体含量的影响. 特钢技术,2006,12(4):25
- 王小丽. 热处理工艺对高铜马氏体不锈钢性能的影响. [学术论文]. 阜新:辽宁工程技术大学,2006
- Shao Tianmin, Hua Meng, Tam Hon Yuen. Impact Wear Behavior of Laser Hardened Hypoeutectoid 2Cr13 Martensite Stainless Steel. Wear,2003,255(1-6):444
- 刘虹,何蕴增. 1Cr17Ni2 钢晶间腐蚀试验. 热加工工艺,2003(3):55
- 文道维,宋秀凤,高秀玲. 1Cr17Ni2 马氏体不锈钢的力学性能及抗腐蚀性能的研究. 大电机技术,1997(2):33
- 乔桂英,肖福仁. 热处理对马氏体不锈钢Fv520(B)组织及耐蚀性的影响. 特殊钢,1999,20(2):17
- 曾祥德. 新型环保型不锈钢抛光工艺. 电镀与涂饰,2006,25(10):23
- Asami K, Hashimoto K. Importance of Initial Surface Film in the Degradation of Stainless Steels by Atmospheric Exposure. Corrosion Science,2003,45(10):23
- 李广武,赵芳,井涛. 不锈钢电抛光工艺的研究. 电镀与环保,2005,25(2):27
- 奚运涛,刘道新,韩栋,等. 离子渗氮AISI 420马氏体不锈钢耐蚀行为研究. 材料热处理学报,2007,28(5):109
- Ricky K Y Fu, Tang D L, Wan G J, et al. Enhancement of Corrosion Resistance of AISI 420 Stainless Steels by Nitrogen and Silicon Plasma Immersion Ion Implantation. Surface and Coatings Technology, 2007,201(9-11):4879
- Muthukannan Duraiselvam, Rolf Galun, Volker Wesling, et al. Cavitation Erosion Resistance of AISI 420 Martensitic Stainless Steel Laser-clad With Nickel Aluminide Intermetallic Composites and Matrix Composites With TiC Reinforcement. Surface and Coatings Technology,2006,201(3-4):1289
- Li C X, Bell T. Corrosion Properties of Plasma Nitrided AISI 410 Martensitic Stainless Steel in 3.5% NaCl and 1% HCl Aqueous Solutions, Corrosion Science,2006,48(8):2036
- 汤智慧,陆峰,张晓云,等. 航空高强度结构钢及不锈钢防护研究与开发. 航空材料学报,2003,23(增刊):261
- 揭晓华,谢光荣,卢国辉. 4Cr13 不锈钢活塞环化学镀镍磷的试验研究. 热加工工艺,2002(2):38
- 幸泽宽. 马氏体不锈钢化学钝化工艺的研究. 电镀与环保,2005,25(6):26
- 王林奇,毛喆. 不锈钢零件钝化变黑成因及对策. 材料保护,2003,36(11):66
- 徐宏伟. 不锈钢卡尺表面钝化工艺. 黑龙江科技信息,2008(13):38

白鹤(1983-),男,硕士研究生,从事新型马氏体不锈钢组织性能及耐蚀性能研究。

收稿日期:2008-09-05