

超低碳马氏体时效不锈钢 00Cr13Ni7Co5Mo4W 的组织 and 性能

姜 越 贾 强 黎 士 强

(哈尔滨理工大学应用科学学院, 哈尔滨 150080)

摘 要 试验用 00Cr13Ni7Co5Mo4W 钢(/% : 0.007C, 13.23Cr, 7.02Ni, 5.06Co, 3.72Mo, 0.96W) 由 50 kg 真空感应炉熔炼, 铸成 10 kg 锭, 锻成 55 mm × 55 mm 方坯并轧成 3 mm × 60 mm 带材。利用热力学计算软件 Thermo-Calc 分析该钢的析出行为, 并采用金相显微镜、透射电镜和动电位极化法, 研究了该钢的组织结构、力学性能和腐蚀性能。结果表明, R 相是马氏体时效不锈钢在时效处理过程中的主要强化相; 为获得细小、弥散的 R 相和良好的强韧性配合, 确定最佳热处理工艺为 1 100 °C 固溶 + 490 °C 时效, 钢的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 1 320 MPa、1 450 MPa 和 10.8%; 马氏体时效不锈钢 00Cr13Ni7Co5Mo4W 点蚀击穿电位为 230 mV, 人工海水中年平均腐蚀率为 1.51 μm/a, 具有较好的耐腐蚀性能。

关键词 马氏体时效不锈钢 00Cr13Ni7Co5Mo4W R 强化相 热力学计算 力学性能 极化曲线

Structure and Properties of Ultra-Low Carbon Maraging Steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W

Jiang Yue, Jia Qiang and Li Shiqiang

(College of Applied Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080)

Abstract The test steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W (/% : 0.007C, 13.23Cr, 7.02Ni, 5.06Co, 3.72Mo, 0.96W) is melted by a 50 kg vacuum induction furnace, cast to 10 kg ingot, forged to 55 mm × 55 mm billet and rolled to 3 mm × 60 mm strip. The precipitating behavior of the steel is analyzed by thermodynamic calculation software Thermo-Calc, and the structure, mechanical properties and corrosion performance of the steel are studied by optical, transmission electron microscope and potentiodynamic polarization method. Results show that R phase is main strengthening phase in the maraging stainless steel during aging process; in order to get fine, dispersed R phase and better combination of strength-toughness of steel, the optimum heat treated process is defined that is solid-solution treating at 1 100 °C + aging at 490 °C, and the tensile strength, yield strength and elongation of the steel are respectively 1 450 MPa, 1 320 MPa and 10.8%; the breakdown potential and the annual corrosion rate in artificial sea water of maraging stainless steel 00Cr13Ni7CoMo4W are respectively 230 mV and 1.51 μm/a, it has better corrosion resistance.

Material Index Maraging Stainless Steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W, R Strengthening Phase, Thermodynamic Calculation, Mechanical Property, Polarization Curve

马氏体时效不锈钢以其优异的高强度、高韧性和良好的加工性能而应用在军事及诸多商业领域^[1-2]。作为超高强度材料, 以往的研究都是针对如何提高马氏体时效不锈钢的强韧性, 而对马氏体时效不锈钢的耐腐蚀性能的研究一直没有引起足够的重视^[3]。海洋开发、宇宙开发等对不锈钢的使用可靠性日益要求严格, 同时也对马氏体时效不锈钢的性能提出了更高的要求, 研究开发具有优异力学性能和耐腐蚀性能的马氏体时效不锈钢是国际上高强度不锈钢领域的热点之一^[4-7]。本文对新型马氏体时效不锈钢 00Cr13Ni7Co5Mo4W 的组织 and 性能进行了研究。

1 试验研究方法

1.1 热力学计算方法

利用 Thermo Calc 软件及其 Fe 基数据库对马氏

体时效不锈钢析出相进行热力学计算。以组成元素为组元, 按摩尔质量分数比输入, 各组元总摩尔数为 1。在给定的温度下, 输入条件完全相同, 压力为一个大气压。

1.2 试验材料和方法

试验用料 (/% : 0.007C, 13.23Cr, 7.02Ni, 5.06Co, 3.72Mo, 0.96W) 采用工业纯 Fe, 电解纯度的 Cr、Co、Mo、W 等, 经过容量为 50 kg 真空感应炉熔炼而成, 钢锭重 10 kg。钢锭在 1 523 K 温度下均匀化处理 3 h 后, 再加热至 1 473 K 保温 1 h 后锻造开坯, 热锻成 55 mm × 55 mm 的方坯, 然后热轧成 3 mm × 60 mm 带材, 再进行热处理。

固溶处理使用 10 kW 高温箱式炉, 时效处理采用 4 kW 中温箱式炉。拉伸试验在 Instron-1186 电子万能试验机进行, 测试采用标准矩形试样。

显微组织观察在 Philips CM12 透射电镜上进行,试样在 233 K 电解双喷减薄,电解液为 15% 高氯酸酒精溶液。金相试样抛光后用 15% CrO₃ 水溶液电解腐蚀,在 PMG3 OLYMPUS 金相显微镜下进行金相组织观察。

动电位极化曲线采用 Model273 恒电位仪进行测试。均匀腐蚀全浸实验试样规格为 Φ30 mm × 2 mm 圆片,试验介质为人工海水。

2 试验结果与分析

2.1 热处理工艺优化

马氏体时效不锈钢固溶与时效析出的热力学计算结果如图 1、图 2 所示。由图 1 可见,在 800 °C 固溶时,钢的基体组织为奥氏体,同时有 Laves 相析出;当固溶温度达到 950 °C 时,Laves 相全部溶解到奥氏体中。

由图 2(a)可见,在 400 ~ 560 °C,钢的基体组织为马氏体,但逆转变奥氏体开始形成,使奥氏体数量逐渐增加。时效温度 400 °C,奥氏体的数量约为 4.5%,时效温度 560 °C 时,奥氏体的数量已达 21.2%。由图 2(b)可见,在 400 °C 时效时,钢中析出了金属间化合物 R 相和 δ-MoNi 相,时效温度升高到 430 °C 时,δ-MoNi 相全部溶解;与此同时 R 相析出量达到最大,而后随着时效温度升高逐渐回溶,其析出量在 4% ~ 5%。另外,在整个温度区间内,有少量约 0.03% 的 M₆C 碳化物析出,其数量并不随时效温度的升高发生变化,表明已全部析出。

由此可见,00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢时效析出强化相为 R 相,R 相是 Cr-Co-Mo 的金属间化合物,属六方晶系,其晶格常数为 $a = 1.09 \text{ nm}$ 、 $c = 1.9342 \text{ nm}$,是马氏体时效不锈钢中最主要的强化相^[8]。

从热力学计算结果来看,00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢的固溶温度不能低于 950 °C,低于 950 °C 固溶处理会析出 Laves-Fe₂Mo 相,Laves 相的存在,

不可避免地恶化钢的韧性^[9]。但固溶温度也不能过高,虽然固溶温度升高会使时效强化元素充分地均匀地固溶,有利于时效沉淀相大量而弥散地析出,

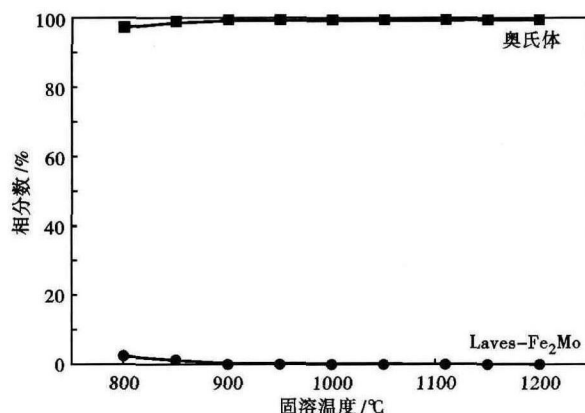


图 1 固溶温度对 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢 Laves 相析出量和奥氏体含量的影响,热力学计算曲线
Fig. 1 Effect of solid solution temperature on Laves phase precipitation and austenite content in maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W, thermodynamic calculated curves

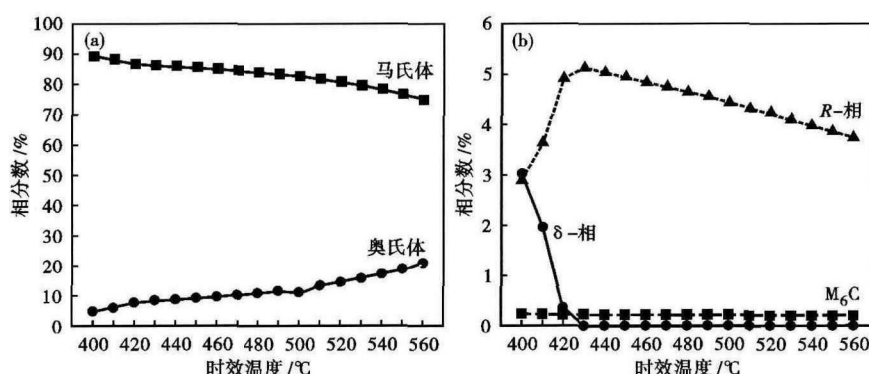


图 2 时效温度对 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢中马氏体和奥氏体含量 (a) 和 R-相、δ-相、M₆C 碳化物 (b) 析出量的影响,热力学计算曲线
Fig. 2 Effect of aging temperature on martensite and austenite content (a) and R-phase, δ-phase and M₆C carbide (b) precipitation in maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W, thermodynamic calculated curves

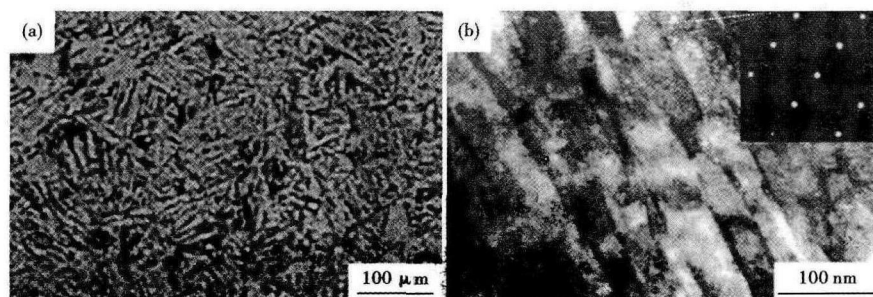


图 3 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢板条马氏体形貌:(a)光学;(b)TEM,以及选区衍射花样图
Fig. 3 Morphology of lath martensite in maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W: (a) optical; (b) TEM, and selected area pattern

从而提高钢的强韧性;但固溶温度过高,会导致奥氏体晶粒长大,也会导致淬火组织中出现孪晶马氏体^[9],同样损害钢的强韧性。因此,固溶温度应选择在1 100 ℃左右。

逆转变奥氏体对马氏体时效不锈钢的力学性能具有韧化作用^[10],但过多的逆转变奥氏体又使钢的强度降低。从韧化的角度看,时效温度应选择在 470 ~ 510 ℃,此时奥氏体数量保持在 10.5% ~ 13.8%;而从强化的角度看,R 相随着时效温度升高逐渐回溶,为保证 R 相的数量,并使 R 相保持细小、弥散分布,时效温度不宜过高,故时效温度确定在 490 ℃左右为最佳温度。据此确定 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢热处理工艺为 1 100 ℃固溶处理 + 490 ℃时效处理,在此工艺下,各相数量配比比较合理,可以使钢获得良好的强韧性配合。

2.2 马氏体时效不锈钢的显微组织与力学性能

图 3(a)为 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢经过 1 100 ℃ 1 h 固溶处理后的金相组织,可明显看到晶粒形貌均匀且等轴,马氏体组织为细小的板条,并呈现明显的表面浮凸状。

由图 3(b)固溶处理后的马氏体时效不锈钢的 TEM 像可看出,该钢的组织结构为高位错密度的板条状马氏体,在透射电镜观察下未发现残余奥氏体和残留析出相。从衍射花样可见,马氏体衍射斑点是明锐的圆点状,没有出现衍射斑点分裂现象与条纹,且只有马氏体衍射斑点存在,表明该温度固溶处理后的马氏体时效不锈钢由纯净的板条马氏体组成。

图 4 为该马氏体时效不锈钢 1 100 ℃ 1 h + 490 ℃ 8 h 处理后 TEM 像。从图 4(a)可以看出,马氏体板条中有大量的微细第二相析出,析出相细小弥散分布,由热力学计算结果得出,析出相为 R 相;从图 4(b)可以看出,在 490 ℃ 时效 8 h 后,在某些板条间已明显可见逆转变奥氏体。逆转变奥氏体沿板

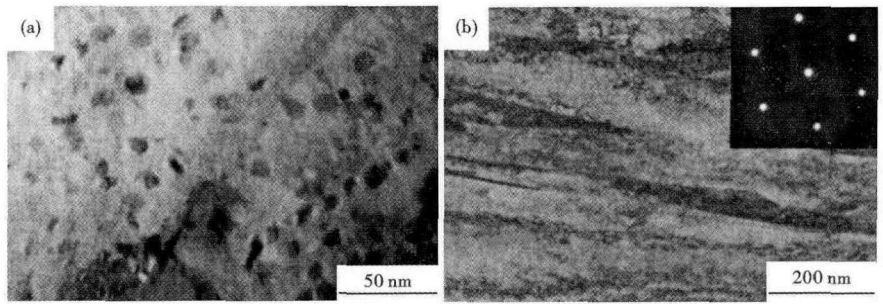


图 4 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢析出相(a)和逆转变奥氏体形貌及选区衍射花样图(b),490 ℃ 8 h 时效,TEM

Fig. 4 Morphology of precipitation phase (a) and reverse transformed austenite, and selected area pattern (b) of maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W, TEM, aged at 490 ℃ for 8 h

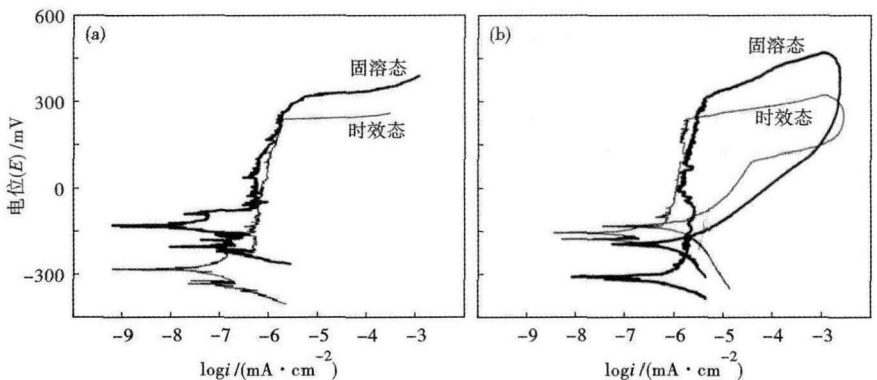


图 5 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢极化曲线(a)和循环极化曲线(b)

Fig. 5 Polarization curves (a) and cycle polarization curves (b) of maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W

条马氏体束之间周围呈薄片状分布,这对改善材料的韧性十分有利,不仅可阻止裂纹在马氏体板条间的扩展,还可以减缓板条间密集排列时位错前端引起的应力集中^[10]。Thomas 在对 Fe-Cr-C 系马氏体钢研究中也观察到断裂韧性与残余奥氏体膜有关^[11],认为稳定的残余奥氏体薄膜存在于板条马氏体之间对韧性有利。

1 100 ℃ 1 h + 490 ℃ 8 h 处理后,马氏体时效不锈钢的屈服强度 (σ_s) 为 1 320 MPa、抗拉强度 (σ_b) 为 1 450 MPa、伸长率 (δ) 为 10.8%,具有良好的强韧性配合。

2.3 马氏体时效不锈钢腐蚀性能

热处理后的 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢试样的动电位极化曲线如图 5(a)所示,固溶态和时效态试样的极化曲线均出现明显的钝化区,说明不锈钢在人工海水中能形成致密的钝化膜。相应的腐蚀电位 E_{corr} 和击穿电位 (E_b) 数据见表 1。时效态试样的击穿电位为 230 mV,比固溶态低 90 mV,

表1 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢点蚀特性参数
Table 1 Pitting erosion characteristic parameters of maraging stainless steel 00Cr13Ni7Co5Mo4W

热处理工艺	腐蚀电位 (E_{corr})/mV	击穿电位 (E_b)/mV	腐蚀电流 (i_{corr})/ μA
1 100 °C 1 h	-130	320	0.53
1 100 °C 1 h + 490 °C 8 h	-290	230	0.42

由此可见,时效会降低试样的抗点蚀能力。

图5(b)是热处理后马氏体时效不锈钢试样的循环极化曲线,由图5(b)可见,试样均出现了保护电位 E_p 和封闭的滞后环,当电位低于 E_p 时,点蚀孔能够重新钝化。但时效态试样的滞后环明显小于固溶态的滞后环,前者的击穿电位与保护电位的差值较小,不到 330 mV,远小于后者的差值约为 480 mV。因此,时效态的点蚀敏感性大于固溶态,耐点蚀能力相对较差。这是由于马氏体时效不锈钢经过固溶处理后获得单相马氏体组织,提高了组织的均匀性,增强了抗点蚀能力。而时效处理过程中马氏体时效不锈钢会析出 R 相,在 R 相的周围形成贫 Cr、贫 Mo 区,造成组织的不均匀,各部分存在电位差,电位差会产生微电池作用,加快合金的腐蚀速

度,并使某些部位(晶界、滑移面等)发生优先腐蚀,从而降低试样的抗点蚀能力^[12-13]。

00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢试样在人工海水中浸泡了 90 d,固溶处理后的试样年平均腐蚀率 1.1 $\mu\text{m/a}$,时效处理后试样的年平均腐蚀率为 1.51 $\mu\text{m/a}$,具有较好的耐海水腐蚀性能。

3 结论

(1) 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢在固溶加热过程中产生高温析出现象,固溶温度在 950 °C 以上时 Laves- Fe_2Mo 相全部溶解;在时效过程中析出强化相为 R 相,其析出量在 4% ~ 5%。

(2) 经过 1 100 °C 1 h + 490 °C 8 h 处理后,00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢的屈服强度 (σ_s) 为 1 320 MPa、抗拉强度 (σ_b) 为 1 450 MPa、伸长率 (δ) 为 10.8%,具有良好的强韧性配合。

(3) 时效处理降低 00Cr13Ni7Co5Mo4W 马氏体时效不锈钢抗点蚀能力,时效处理后击穿电位为 230 mV;年平均腐蚀速率为 1.51 $\mu\text{m/a}$,耐海水腐蚀性能较好。

参考文献

- [1] 杨志勇,刘振宝,梁剑雄,等. 马氏体时效不锈钢的发展[J]. 材料热处理学报,2008,29(4):1-7.
- [2] 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.
- [3] 桂兵昌,杨卓越,蒋业华,等. 固溶处理温度对耐蚀马氏体时效钢力学性能的影响[J]. 钢铁研究学报,2012,24(7):45-48.
- [4] 邓利芬,严伟,王威,等. 新型形变诱发马氏体时效不锈钢的组织与性能[J]. 材料热处理学报,2011,32(4):92-96.
- [5] 王正阳,李铃霞,丁雅莉,等. 固溶处理温度对马氏体时效不锈钢强韧性的影响[J]. 热加工工艺,2012,41(16):200-205.
- [6] 杜乐一,王小祥. Mo 含量对 00Cr12Ni9Mo(x)Cu2Ti 马氏体时效不锈钢组织和性能的影响[J]. 材料科学与工程学报,2013,31(2):236-238.
- [7] 刘凯. 1900 MPa 级马氏体时效不锈钢的研究[D]. 沈阳:中国科学院金属研究所,2006:1-3.
- [8] 姜越. 马氏体时效不锈钢热处理工艺优化[J]. 材料科学与工艺,2010,18(4):571-574.
- [9] 丁雅莉. S-04 马氏体时效不锈钢的强韧化[D]. 北京:北京钢铁研究总院,2002:23-28.
- [10] 刘振宝,杨志勇,雍岐龙,等. 新型 Cr-Co-Ni-Mo 系马氏体时效不锈钢的强韧化机理[J]. 钢铁研究学报,2008,20(5):27-32.
- [11] Thomas G. Retained Austenite and Tempered Martensite Embrittlement[J]. Metall Trans,1978,9A(3):439-443.
- [12] 赵义,王福. 热处理工艺对 17-4PH 钢耐海水腐蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,2011,31(6):473-477.
- [13] 范君伟,何晨冲,李杰. 时效处理对 2205 双相不锈钢耐点蚀性能的影响[J]. 上海金属,2011,33(4):33-38.

姜越(1963-),男,博士,教授,1987年东北工学院毕业,特种合金的开发与应用研究。E-mail:yjiang@urbust.edu.cn

收稿日期:2014-05-05

欢迎全国各冶金机械及相关行业
在《特殊钢》杂志上刊登宣传广告