

Cu 含量对马氏体沉淀硬化不锈钢 0Cr17Ni4Cu4Nb 组织和性能的影响

王剑星^{1,2} 杨钢³ 张忠模^{1,2} 赵彦^{1,2} 唐光明^{1,2} 魏小明^{1,2} 申超^{1,2} 黄河^{1,2}

(1 重庆材料研究院有限公司,重庆 400707;2 国家仪表功能材料工程技术研究中心,重庆 400707;

3 钢铁研究总院特殊钢研究所,北京 100081)

摘要 试验 0Cr17Ni4Cu4Nb 钢(% : 0.016 ~ 0.017C, 0.31 ~ 0.35Si, 0.79 ~ 0.85Mn, 0.009 ~ 0.012P, 0.008 ~ 0.010S, 15.29 ~ 15.43Cr, 4.10 ~ 4.15Ni, 3.34 ~ 4.92Cu, 0.25 ~ 0.27Nb) 由 25 kg 真空感应炉冶炼, 锻造成 $\Phi 18$ mm 棒材。通过力学性能测试和组织分析, 试验研究了 3.34% ~ 4.92% Cu 含量对 0Cr17Ni4Cu4Nb 钢相变点, 1040 °C 1 h 油冷, 460 ~ 610 °C 2 h 空冷时效的力学性能和组织的影响。结果表明, 钢中 Cu 含量增加, 对该钢 A_{c3} 无显著影响, A_{c1} 下降, M_s 点上升, M_f 点下降; 钢中 Cu 含量高时, 钢的强度、硬度较高, 塑性略低; 当 Cu 含量为中下限时, 可满足技术条件力学性能的要求, 即 460 ~ 500 °C 时效后 $R_m \geq 1315$ MPa, $R_{p0.2} \geq 1175$ MPa, $A \geq 10\%$, $Z \geq 40\%$ 。

关键词 0Cr17Ni4Cu4Nb 马氏体沉淀硬化不锈钢 Cu 含量 力学性能 富 Cu 相

Effect of Cu Content on Structure and Properties of Maraging Stainless Steel 0Cr17Ni4Cu4Nb

Wang Jianxing^{1,2}, Yang Gang³, Zhang Zhongmo^{1,2}, Zhao Yan^{1,2}, Tang Guangming^{1,2}, Wei Xiaoming^{1,2}, Shen Chao^{1,2} and Huang He^{1,2}

(1 Chongqing Materials Research Institute Co Ltd, Chongqing 400707;

2 National Instrument Functional Materials Engineering Technology Research Center, Chongqing 400707;

3 Institute for Structural Materials, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract The tested steel 0Cr17Ni4Cu4Nb (% : 0.016 ~ 0.017C, 0.31 ~ 0.35Si, 0.79 ~ 0.85Mn, 0.009 ~ 0.012P, 0.008 ~ 0.010S, 15.29 ~ 15.43Cr, 4.10 ~ 4.15Ni, 3.34 ~ 4.92Cu, 0.25 ~ 0.27Nb) is melted by a 25 kg vacuum induction furnace and forged to $\Phi 18$ mm bar. The 3.34% ~ 4.92% Cu content on phase transformation point of steel 0Cr17Ni4Cu4Nb, mechanical properties and structure of steel oil-quenched at 1040 °C for 1 h and oil-colling aged at 460 ~ 610 °C for 2 h is tested and studied by mechanical properties measurement and structure analysis. Results show that with increasing Cu content in steel the effect of Cu content on A_{c3} is not obvious but the A_{c1} decreases in some extent, and the M_s point of steel moves up while the M_f point of steel comes down; with higher Cu content in steel the strength and hardness of steel is higher, but plasticity of steel is slightly lower; with control the Cu content in steel being minimum to middle of standard permissible variations, it is able to meet the mechanical properties requirement of specification, i. e. with aged at 460 ~ 500 °C the steel $R_m \geq 1315$ MPa, $R_{p0.2} \geq 1175$ MPa, $A \geq 10\%$ and $Z \geq 40\%$.

Material Index Maraging Stainless steel 0Cr17Ni4Cu4Nb, Cu Content, Mechanical Properties, Rich Cu Phase

0Cr17Ni4Cu4Nb 不锈钢, 是一种马氏体沉淀硬化不锈钢, 具有良好的综合性能, 被广泛用于尖端工业和民用工业。0Cr17Ni4Cu4Nb 不锈钢从固溶处理温度快速冷却至室温时, 产生马氏体相变; 再经过一定温度时效处理, 在马氏体基体沉淀析出富铜相, 使强度进一步得到提高^[1-3]。

Cu 是一种较弱的奥氏体形成元素, 在钢中加入少量 Cu 不致引起不锈钢组织的明显变化。Cu 在 0Cr17Ni4Cu4Nb 不锈钢的作用主要是引起二次硬化效应, 在奥氏体中的溶解度达 8.5%, 而在室温下铁素体中的溶解度小于 0.2%, 固溶处理时铜溶于基体, 在冷却转变的马氏体中有很大的过饱和度, 在随后的时效中, Cu 即富铜相从基体中弥散沉淀, 产生硬化效果^[4,6]。但是, 铜的含量过多则易产生晶界偏

析, 降低钢的塑性和韧性, 还易产生焊接裂纹。所以, 一般把 Cu 含量调整为中下限。

在 0Cr17Ni4Cu4Nb 不锈钢技术条件中 (GB/T1220-2007), 460 ~ 500 °C 强化时效后的力学性能指标要求为: $R_m \geq 1315$ MPa, $R_{p0.2} \geq 1175$ MPa, $A \geq 10\%$, $Z \geq 40\%$ (图 3 和图 6 中虚线所示)。本文将以强化时效的性能要求为基础, 通过大量实验, 研究了 Cu 含量对 0Cr17Ni4Cu4Nb 沉淀硬化不锈钢组织与力学性能的影响, 为钢厂冶炼成分控制提供技术参数。

1 试验材料与方法

采用 25 kg 真空感应炉冶炼了 4 炉含有不同 Cu 含量的试验钢 (1#, 2#, 3#, 4#), 锭重 15 kg, 锭的尺寸 $\Phi 120$ mm, 锻造成 $\Phi 18$ mm 的棒材, 其化学成分 (质量分数) 见表 1, 除 Cu 含量不同外, 其它成分含量相

表1 试验钢0Cr17Ni4Cu4Nb的化学成分/%
Table 1 Chemical composition of tested steel 0Cr17Ni4Cu4Nb /%

试验钢	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Nb
1#	0.017	0.33	0.79	0.009	0.010	4.10	15.29	3.34	0.25
2#	0.017	0.31	0.84	0.009	0.010	4.15	15.36	3.79	0.27
3#	0.017	0.34	0.84	0.012	0.009	4.11	15.38	4.16	0.26
4#	0.016	0.35	0.85	0.010	0.008	4.10	15.43	4.92	0.26
标准	≤0.07	≤1.00	≤1.00	≤0.040	≤0.030	3.00~5.00	15.50~17.50	3.00~5.00	0.15~0.45

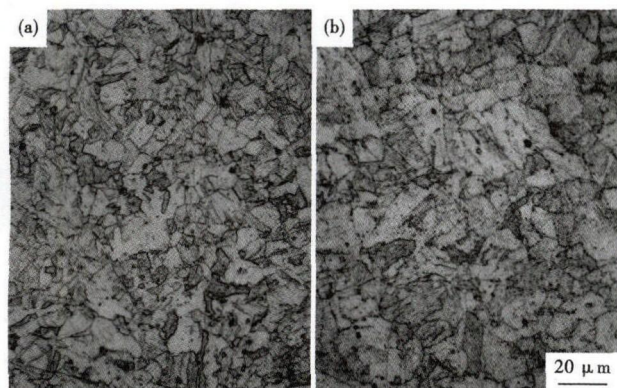


图1 试验钢0Cr17Ni4Cu4Nb的锻棒组织形貌:(a)1#,3.34% Cu;(b)4#,4.92% Cu

Fig.1 Morphology of structure of tested steel 0Cr17Ni4Cu4Nb forged bar: (a) No1, 3.34% Cu; (b) No4, 4.92% Cu

近。锻态金相组织见图1,均为马氏体组织。

室温拉伸试验依据标准 GB/T 228-2002《金属材料室温拉伸试验方法》,在 MTS 拉伸试验机上进行;常温冲击试验依据 GB/T 229-2007《金属材料夏比摆锤冲击试验》,在 JBN-300B 型冲击试验机上进行,上述试验结果均为 2 个试验值的平均值。拉伸试样采用 $d_0 = 5$ mm 标准试样,冲击试样采用夏比 V 型标准试样;其微观组织采用奥林巴斯 GX51 型光学显微镜进行观察。

2 试验结果与分析

2.1 Cu 含量对相变点的影响

马氏体转变是无扩散型转变,形核和长大速度极快,合金元素对马氏体转变动力学影响小,合金元素的作用表现在对马氏体点 M_s - M_f 温度的影响。Cu 作为弱的奥氏体形成元素,起到扩大 γ 相区的作用,对临界点有一定的影响^[6]。由图 2 可见,随着 Cu 含量的增加, Ac_3 几乎没有变化, Ac_1 有所下降, M_s 点上升, M_f 点下降,同时, Ac_3 和 Ac_1 之间的宽度有所增加, M_s 点和 M_f 点之间的宽度也不断增加。

2.2 Cu 含量对不同时效温度下试验钢组织与力学性能的影响

在 1040 °C 1 h 固溶后油冷处理,不同 Cu 含量

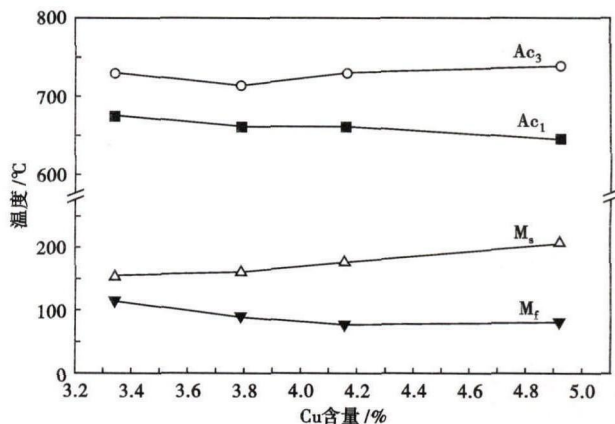


图2 Cu含量对试验钢0Cr17Ni4Cu4Nb相变点的影响

Fig.2 Effect of Cu content on phase transformation point of tested steel 0Cr17Ni4Cu4Nb

的试样钢在 460 ~ 610 °C 2 h 时效空冷后,力学性能如图 3 所示。随着时效温度的提高,强度、硬度降低,塑性、韧性增加。在整个时效温度的范围内,Cu 含量高的试验钢的强度、硬度较高,塑性略低,韧性也略高。

由图 3(a,b)可见,随时效温度的提高,强度降低,其中,抗拉强度呈直线下降趋势,而屈服强度在 460 ~ 525 °C 降低缓慢,并且 Cu 含量处于中上限的 3# 和 4# 试验钢下降速度低于 1# 和 2# 试验钢。而且可以看出,Cu 含量高的试验钢,强度较高,但对于 610 °C 时效,Cu 含量高于 3.79% 的试验钢强度差别不大。

由图 3(c,d)可见,时效温度低于 525 °C,2# 试验钢的塑性高于 3# 和 4# 试验钢,延伸率略高于 1# 试验钢,断面收缩率与 1# 试验钢接近。在时效温度范围内,4# 试验钢塑性最差,480 °C 时效,勉强达到技术条件的要求。

由图 3(e)可见,时效温度小于 525 °C,合金保持脆化状态,冲击功都较小,Cu 含量对冲击功影响较小。时效温度大于 525 °C,冲击功开始迅速提高,Cu 含量高的试验钢冲击功略高。由图 3(f)可见,Cu 含量高的试验钢,其硬度略高,随着时效温度的提高,硬度降低,460 ~ 525 °C 时效,下降较缓慢,高于 525 °C 时效,降低显著。

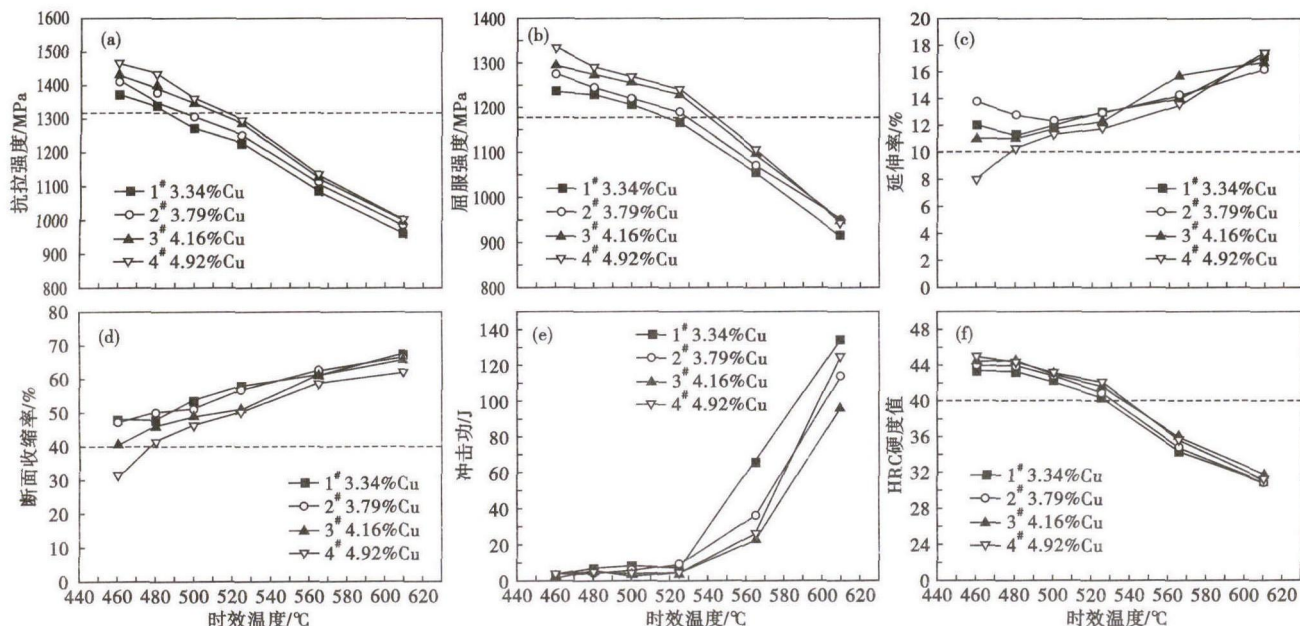


图3 时效温度和 Cu 含量对试验 0Cr17Ni4Cu4Nb 钢力学性能的影响,1 040 °C 1 h 油淬:(a) 抗拉强度;(b) 屈服强度;(c) 延伸率;(d) 断面收缩率;(e) 冲击功;(f) HRC 硬度值

Fig.3 Effect of aging temperature and Cu content on mechanical properties of tested steel 0Cr17Ni4Cu4Nb, 1 040 °C 1 h oil quenched: (a) tensile strength; (b) yield strength; (c) elongation; (d) reduction of area; (e) impact energy; and (f) value of HRC hardness

由图 4 可知,2# 和 4# 两种试验钢的金相显微组织主要为板条状马氏体,微观组织看不出明显的差异。经过 610 °C 时效的试验钢,其金相组织差别不大,组织内无法观察到富铜相,可能是在强化区时效析出的富铜相非常细小的缘故。

经 480 °C 时效的试验钢,由于富铜相析出颗粒非常细小,通过透射电镜进行观察,未观察到。图 5 为经过 610 °C 时效后的 1# 和 4# 试验钢,

通过透射电镜观察到的有大量的富铜相析出。由图 5(a₁, b₁) 和 (a₂, b₂) 中明场和暗场对比可知,4# 试验钢中析出的富铜相数量略多,但大小差别不大。

2.3 Cu 含量对时效后不同冷却速度下试验钢组织与力学性能的影响

在 1 040 °C 1 h 固溶后油冷处理,再经过 480 °C 2 h 时效后,冷却方式对不同 Cu 含量试验钢力学性能的影响见图 6。随着冷却速度的降低,强度增加,塑性降低。在各冷却速度下,Cu 含量高的试验钢的强度较高,塑性较低。

由图 6(a, b) 可见,随着时效后冷却速度的降

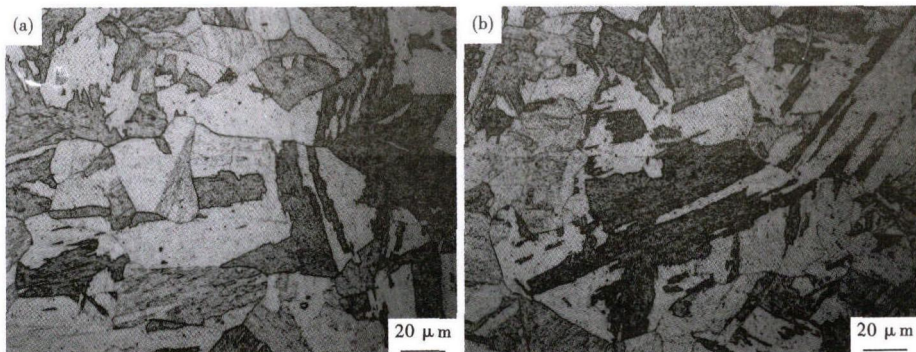


图 4 试验 0Cr17Ni4Cu4Nb 钢 1 040 °C 油淬 480 °C 时效后的组织形貌:(a) 2#, 3.79% Cu; (b) 4#, 4.92% Cu

Fig.4 Morphology of structure of tested steel 0Cr17Ni4Cu4Nb oil-quenched at 1 040 °C and aged at 480 °C: (a) No.2, 3.79% Cu; (b) No.4, 4.92% Cu

低,强度增加,Cu 含量高的试验钢强度高,所有冷却方式的试验钢,强度均能达到技术条件的要求。由图 6(c, d) 可见,2# 和 3# 试验钢的塑性相对较好,Cu 含量最高的 4# 试验钢的塑性接近技术条件要求下限,冷却速度对塑性影响不明显。

各试验钢经 1 040 °C 1 h 固溶后油冷处理,480 °C 时效后,合金内已经析出了大量的沉淀相,再按不同冷却方式处理也略有析出,而原来的析出物会有长大趋势,故其冲击功和硬度变化不大。随 Cu 含量的增加,金相显微组织无明显的变化,时效后缓冷的析出物主要是富铜相,因过于细小而观察不到。

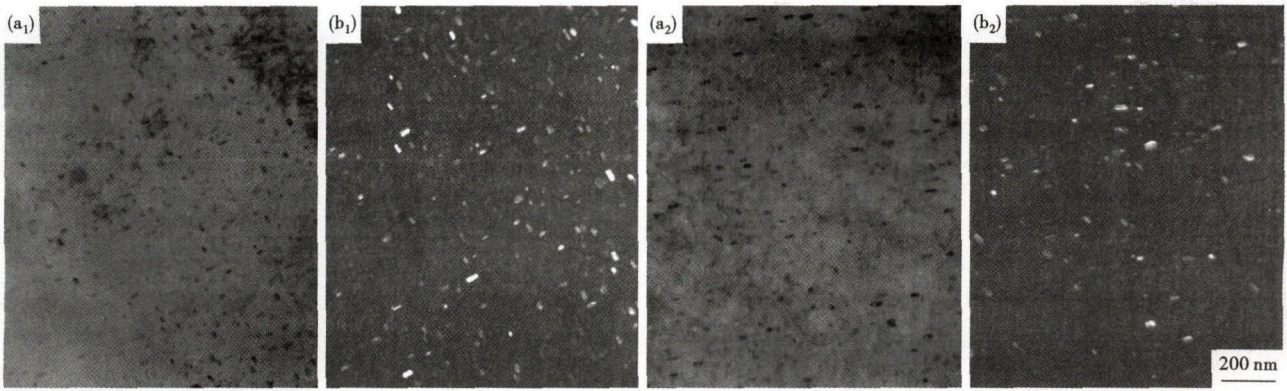


图5 1[#], 3.34% Cu (a₁) (b₁) 和 4[#], 4.92% Cu (a₂) (b₂) 试验 0Cr17Ni4Cu4Nb 钢 610 °C 时效后析出富铜相的形貌: (a₁) (a₂) 明场; (b₁) (b₂) 暗场

Fig.5 Morphology of rich copper phase precipitated in No1, 3.34% Cu (a₁) (b₁) and No4, 4.92% Cu (a₂) (b₂) tested steel 0Cr17Ni4Cu4Nb aged at 610 °C: (a₁) (a₂) BF; (b₁) (b₂) DF

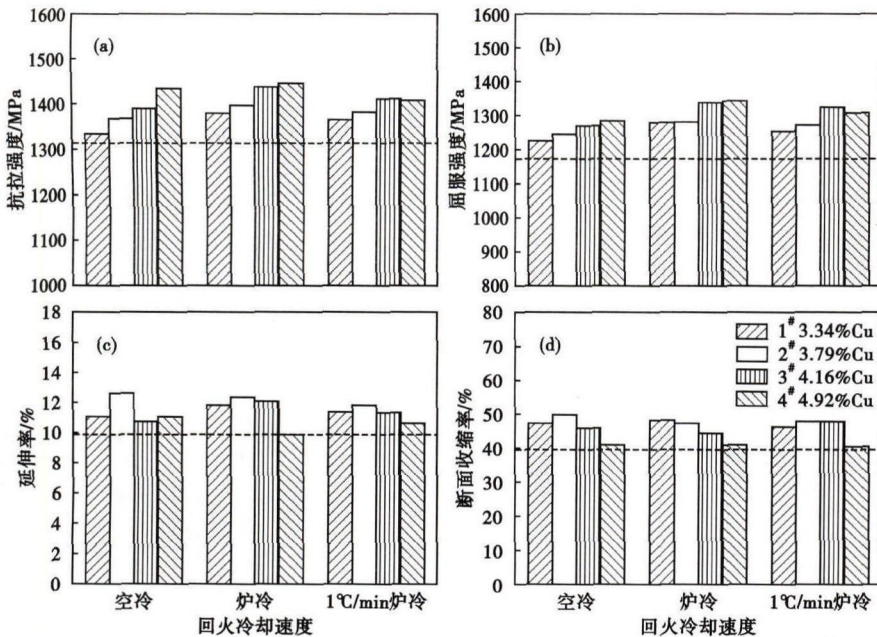


图6 1 040 °C 1 h 油淬, 480 °C 2 h 时效后空冷、炉冷和 1 °C/min 炉冷对 3.34% ~ 4.92% Cu 试验 0Cr17Ni4Cu4Nb 钢力学性能的影响: (a) 抗拉强度; (b) 屈服强度; (c) 延伸率; (d) 断面收缩率

Fig.6 Effect of air-cooling, furnace-cooling and 1 °C/min furnace-cooling after 1 040 °C 1 h oil-quenching then 480 °C 2 h aging on mechanical properties of 3.34% ~ 4.92% Cu tested steel 0Cr17Ni4Cu4Nb: (a) tensile strength; (b) yield strength; (c) elongation; (d) reduction of area

3 结论

(1) Cu 含量的增加, 对 Ac₃ 几乎没有影响, 但使 Ac₁ 有所下降, M_s 点上升, M_f 点下降。

(2) 在时效温度的范围内, Cu 含量高的试验钢的强度、硬度较高, 塑性略低, 韧性略高。随着时效温度的提高, 强度、硬度降低, 塑性、韧性增加。

(3) 在各时效冷却速度下, Cu 含量高的试验钢的强度、硬度较高, 塑性、韧性较低。随着时效后冷

却速度的降低, 试验钢的强度、硬度增加, 塑性、韧性降低。

(4) Cu 含量控制中下限比较容易满足技术条件的要求。

国家科技支撑计划 (2014BAE11B00); 2015 年工业转型升级强基工程项目 (TC150B5C0120)

参考文献

- [1] 黄根良. 17-4PH 沉淀硬化不锈钢的组织与性能研究[J]. 钢铁, 1998, 33(4): 44-46.
- [2] 杨钢, 王剑星, 李许明, 等. 合金元素-镍对 0Cr17Ni4Cu4Nb 不锈钢组织与力学性能的影响[J]. 特钢技术, 2011, 17(68): 5-9.
- [3] Hsiao C N, Chiou C S, Yang J R. Aging Reactions in a 17-4PH Stainless Steel [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 74(2): 132-142.
- [4] Wang Jun, Zou Hong, Li Cong, et al. Relationship of Microstructure Transformation and Hardening Behavior of Type 17-4PH Stainless Steel [J]. Journal of University of Science and Technology, 2006, 13(3): 235-239.
- [5] 陆世英, 张廷凯, 康喜范, 等. 不锈钢[M]. 北京: 原子能出版社, 1995: 7.
- [6] 吴承建, 陈国良, 强文江, 等. 金属材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.

王剑星 (1982-), 男, 硕士 (2010 年重庆大学), 工程师, 2007 年湖北黄冈师范学院 (本科) 毕业, 金属材料研究。

E-mail: jianxingwang@163.com

收稿日期: 2016-12-06