

N 含量对 17-4PH 马氏体时效不锈钢铁素体相和性能的影响

史咏鑫 马胜斌 才丽娟 李青 张欣杰 冯文静

(中航上大高温合金材料有限公司, 邢台 054000)

摘要 试验用 17-4PH 不锈钢($\% : 0.02 \sim 0.03\text{C}, 0.40 \sim 0.54\text{Si}, 0.41 \sim 0.60\text{Mn}, 0.018 \sim 0.026\text{P}, 0.001\text{S}, 15.56 \sim 15.75\text{Cr}, 4.31 \sim 4.50\text{Ni}, 3.21 \sim 3.40\text{Cu}, 0.20 \sim 0.25\text{Nb}, 0.013 \sim 0.067\text{N}$)采用 20 t EAF + LF + VOD + ESR 的工艺冶炼, 锻造成 $\Phi 150$ mm 棒材。试验结果表明: 钢中 N 含量由 0.013% 增加至 0.067% 时, 钢中铁素体含量由 0.5% 增至 6%, 钢的强度、硬度升高, 塑性降低。当 N 含量控制在 0.020% ~ 0.045%, 钢中铁素体含量为 1% ~ 3%, 经 1 040 °C 1 h 水冷 + 480 °C 2 h 空冷后, 钢的力学性能合格; 固溶态钢的 HB 硬度值 ≤ 325 , 优化了该材料的加工性能。

关键词 17-4PH 马氏体时效不锈钢 N 含量 时效性能 固溶硬度 铁素体

Effect of N Content on Ferrite Phase and Properties of Maraging Stainless Steel 17-4PH

Shi Yongxin, Ma Shengbin, Cai Lijuan, Li Qing, Zhang Xinjie and Feng Wenjing
(Shangda High Temperature Alloy Materials Co Ltd, Aviation Industry of China, Xingtai 054000)

Abstract The tested stainless steel 17-4PH ($\% : 0.02 \sim 0.03\text{C}, 0.40 \sim 0.50\text{Si}, 0.41 \sim 0.60\text{Mn}, 0.018 \sim 0.026\text{P}, 0.001\text{S}, 15.56 \sim 15.75\text{Cr}, 4.31 \sim 4.50\text{Ni}, 3.21 \sim 3.40\text{Cu}, 0.20 \sim 0.25\text{Nb}, 0.013 \sim 0.067\text{N}$) is melted by 20 t EAF + LF + VOD + ESR process and forged to $\Phi 150$ mm bar products. Test results show that with increasing N content in steel from 0.013% to 0.067%, the ferrite content in steel increases from 0.5% to 6%, the strength and hardness of steel increase and the plasticity of steel decreases. As to control the N content in steel 0.020% ~ 0.045%, the ferrite content in steel is 1% ~ 3% and the mechanical properties of steel quenched at 1 040 °C for 1 h, water cooling + 480 °C for 2 h, air cooling, the mechanical properties of test steel are qualified; and the HB hardness value of solid-solution-treated steel is ≤ 325 , so the workability of steel is improved.

Material Index Maraging Stainless Steel 17-4PH, N Content, Ageing Performance, Solid Solution Hardness, Ferrite

17-4PH 作为马氏体沉淀硬化不锈钢, 具有多种热处理工艺, 如“固溶 + 时效”、“固溶 + 中间处理 + 时效”等, 且热处理工艺不同, 材料的强度和韧性也有较大的差异^[1], 被广泛应用在航空、核电和民用等各个领域。一般来说, 17-4PH 钢时效态硬度高, 最高可达 400HB 以上, 而固溶态的硬度较低, 一般在 363HB 以下。故为了减小机加工的难度, 降低制造成本, 通常的加工工艺是在固溶态先把零件加工至基本尺寸, 时效处理后只进行微量的磨削加工^[2]。为进一步优化 17-4PH 钢的机加工性能, 客户提出在保证时效性能的前提下, 将 17-4PH 钢的固溶态硬度控制在 325HB 以下, 且铁素体含量不大于 5%。

为保证材料满足需求, 合理且严格的成分内控是必不可少的。C、Cr、Ni、Cu 和 Nb 对 17-4PH 钢性能和组织的影响均有研究^[3-7], 但有关 N 含量对材料的作用研究较少。N 作为强奥氏体形成元素, 也是较强的固溶强化元素, 对材料组织及性能影响极

大。通过大量实验, 研究了 N 含量对 17-4PH 不锈钢力学性能和组织的影响, 并为钢厂大规模生产提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 成分内控设计

1.1.1 Ni、Cr

17-4PH 钢组织为马氏体和少量的铁素体。铁素体含量过高, 会破坏材料组织的均匀性, 降低材料的塑性, 导致材料在加工过程中开裂^[8]。结合生产成本, 将奥氏体形成元素 Ni 内控为标准的中上线, 铁素体形成元素 Cr 内控在标准的下限。

1.1.2 Cu

Cu 是一种较弱的奥氏体形成元素, 在材料中增加少量 Cu 不会明显的引起组织变化^[7]。Cu 的主要作用是材料在时效时析出富铜相并弥散分布, 产生二次硬化, 提高材料的强度和硬度。但 Cu 含量过高则会产生晶界偏析, 降低 17-4PH 钢的塑性和韧性, 是导致 17-4PH 钢开裂的原因之一^[9]。所以, Cu

含量不宜过高,内控为标准的下限。

1.1.3 Nb

Nb 是强碳化物形成元素,其形成的碳化物具有极强的高温稳定性,有助于细化晶粒且可以提高不锈钢的耐腐蚀性能。但 Nb 为铁素体形成元素,且 Nb 的偏析也是导致 17-4PH 钢开裂的原因之一^[9]。故 Nb 含量不宜过高,内控为标准的下限。

1.1.4 C

C 是较强的固溶强化元素,C 含量增加,材料硬度升高。因材料的固溶硬度要求不大于 325HB,故 C 元素控制为下限。

1.2 试验材料与方法

采用 20 t EAF-LF-VOD 冶炼出 6 炉不同 N 含量的试验钢(A~F),浇铸 $\Phi 250$ mm 电极坯,锭重 1 t,之后经保护气氛电渣炉重熔为 $\Phi 360$ mm 电渣锭,其成分如表 1 所示。除 N 外,其他元素含量相近。后将试验钢 A~F 分别锻造为 $\Phi 150$ mm 棒材,经热处理后,力学性能满足表 2 要求。

1.3 实验与检测方法

试验钢经 1 040 °C 1 h 固溶,水冷;480 °C 2 h 时效,空冷。

根据 GB/T 228-2010《金属材料拉伸试验方法》制备拉伸性能试样,采用 UTM 5305 电子万能试验机测试拉伸性能。采用 HB-3000 布氏硬度计和 HR-150A 洛氏硬度计分别测试材料的布氏硬度和洛氏硬度。并在 ZEISS Scope. A1 金相显微镜下观察其金相组织。

2 试验结果与分析

2.1 N 对 17-4PH 钢铁素体的影响

N 是强奥氏体形成元素,可有效扩大 γ 相区。随着氮含量的升高,17-4PH 钢中铁素体的含量减少,如图 1 所示。经测试,A~F 炉次的铁素体含量分别为 6%、3%、3%、2%、1% 和 0.5%,故 17-4PH 钢 B~F 炉均能满足客户提出的铁素体含量不大于 5% 的要求。

2.2 N 对 17-4PH 钢力学性能的影响

A~F 炉次的试样经固溶和时效后,分别测试其硬度和拉伸性能,其结果如图 2 和表 3 所示。由图 2 可知,随 N 含量升高,17-4PH 钢的抗拉强度、屈服强

表 1 试验 17-4PH 钢的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of tested steel 17-4PH

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Nb	N	
标准	≤ 0.07	≤ 1.00	≤ 1.00	≤ 0.045	≤ 0.030	15.5 ~ 17.5	3.00 ~ 5.00	3.00 ~ 5.00	0.15 ~ 0.45	-	
内控	≤ 0.03	0.35 ~ 0.65	0.35 ~ 0.65	≤ 0.035	≤ 0.003	15.55 ~ 15.85	4.30 ~ 4.60	3.20 ~ 3.50	0.18 ~ 0.28	-	
炉次	A	0.024	0.41	0.51	0.021	0.001	15.65	4.31	3.25	0.22	0.013
	B	0.025	0.54	0.60	0.025	0.001	15.75	4.50	3.36	0.25	0.022
	C	0.030	0.48	0.49	0.020	0.001	15.60	4.44	3.40	0.20	0.038
	D	0.020	0.40	0.49	0.018	0.001	15.56	4.43	3.21	0.23	0.045
	E	0.026	0.44	0.42	0.026	0.001	15.65	4.41	3.38	0.24	0.054
	F	0.023	0.47	0.41	0.021	0.001	15.58	4.38	3.25	0.23	0.067

表 2 17-4PH 钢的力学性能要求

Table 2 Requirement for mechanical properties of tested steel 17-4PH

480 °C 时效态					固溶态
抗拉强度/ MPa	屈服强度/ MPa	断后伸长 率/%	断面收缩 率/%	HRC 硬度值	HB 硬度值
≥1 310	≥1 180	≥10	≥40	≥40	≤325

表 3 17-4PH 钢 A~F 炉次 $\Phi 150$ mm 锻材的力学性能
Table 3 Mechanical properties of $\Phi 150$ mm forgings of steel 17-4PH A~F heats

炉次	1 040 °C 1 h 固溶 + 480 °C 2 h 时效				时效态 (HRC) 硬度值	固溶态 (HB) 硬度值
	抗拉强度/ MPa	屈服强度/ MPa	断后伸长 率/%	断面收缩 率/%		
A	1 302	1 196	17.88	61.14	41.6	287
	1 335	1 208	16.20	62.28	39.5	291
B	1 357	1 235	17.56	56.91	43.9	296
	1 356	1 228	16.20	57.20	42.2	311
C	1 354	1 236	17.00	55.75	44.0	305
	1 345	1 247	16.44	56.20	43.5	300
D	1 373	1 231	16.48	55.27	43.5	324
	1 382	1 264	16.32	55.61	43.1	322
E	1 410	1 258	14.80	51.01	45.0	336
	1 435	1 280	12.48	49.04	45.5	325
F	1 429	1 262	12.48	48.20	45.1	347
	1 427	1 279	13.28	50.16	45.1	353

度、时效态硬度和固溶硬度呈上升趋势,而断后伸长率和断面收缩率下降。即随着 N 含量的升高,钢的强度、硬度增加,但塑性、韧性下降。

相对于 Fe 原子来说,N 原子直径很小,以间隙原子的方式存在于晶格之内。随着氮含量的增加,氮原子大量挤入金属晶格内,造成晶格的畸变,并与位错产生交互作用,形成“柯氏气团”或“snock 气团”。这些气团对位错的运动起到阻碍和钉扎作用,对材料产生强化。故随着氮含量的升高,17-4PH 钢的强度和硬度增加,韧性塑性下降。另外,当试验钢进行时效处理,N 的加入可以细化马氏体不锈钢中析出的碳化物尺寸,改善碳化物的分布,更有利于材料获得高的强度和硬度^[10]。

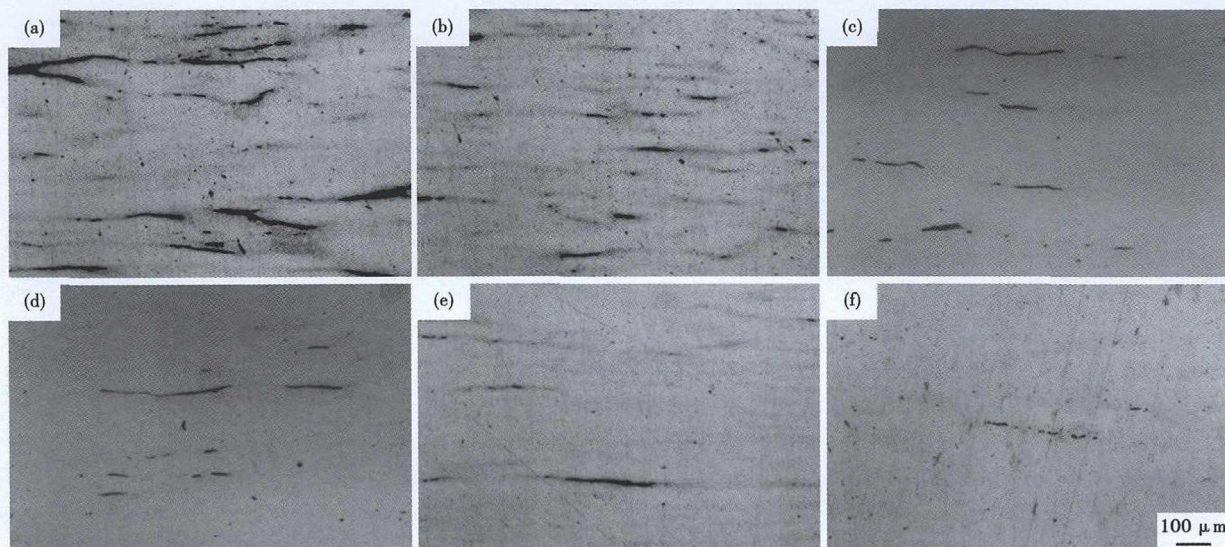


图 1 17-4PH 钢 A 炉,0.013% N(a), B 炉,0.022% N(b), C 炉,0.038% N(c), D 炉,0.045% N(d), E 炉,0.054% N(e) 和 F 炉, 0.067% N(f) 中的铁素体相

Fig. 1 Ferrite phase in A heat, 0.013% N (a); B heat, 0.022% N (b); C heat, 0.038% N (c); D heat, 0.045% N (d); E heat, 0.054% N (e) and F heat, 0.067% N (f), steel 17-4PH

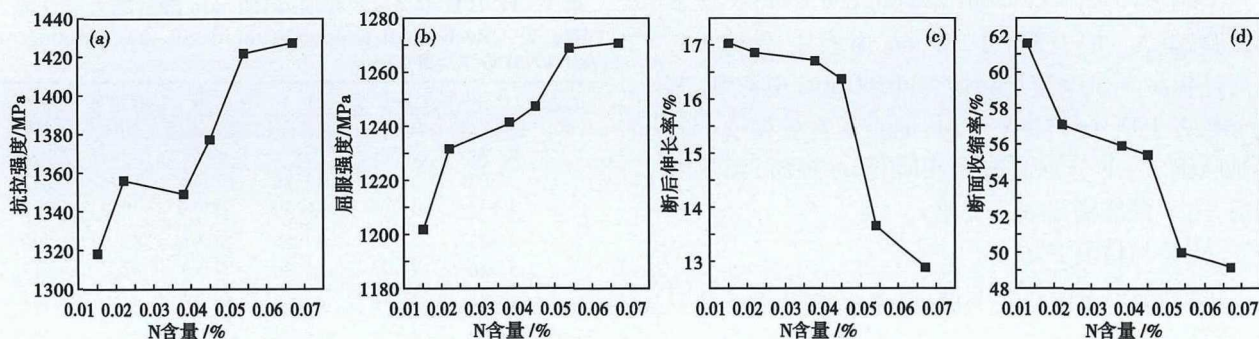


图 2 N 含量对 17-4PH 钢 1 040 ℃ 1 h 固溶,480 ℃ 2 h 时效力学性能的影响:(a)抗拉强度;(b)屈服强度;(c)断后伸长率;(d)断面收缩率

Fig. 2 Effect of N content on mechanical properties of steel 17-4PH solid-solution-treated at 1 040 ℃ for 1 h and aged at 480 ℃ for 2 h: (a) tensile strength, (b) yield strength, (c) elongation and (d) reduction of area

由表 3 可已看出, A 炉次经时效后抗拉强度和硬度均处于标准要求的下限, 且出现个别低于标准的情况。E、F 炉次固溶硬度超出 325HB, 机加工难度大。且 E 和 F 炉次经时效后, 断后伸长率和断面收缩率虽然符合标准, 但与其他材料相比明显偏低。而 B、C、D 炉次的固溶硬度为 296 ~ 324HB, 且时效后的强度、硬度及塑性均较好, 符合客户要求。

2.3 N 对 17-4PH 钢实际生产过程的影响

在实际生产中, F 炉次 Φ150 mm 锻材在固溶后 10 天出现了部分材料炸裂的情况, 炸裂形貌如图 3 所示。而 A ~ E 炉次固溶后均无此问题。

从宏观形貌上看, 该裂纹较直, 周围没有分枝的小裂纹, 裂纹两侧没有脱碳氧化现象, 属于典型的应

力开裂。对于 17-4PH 钢来说, 其应力开裂主要动力来源于马氏体转变过程中的残余应力。17-4PH 钢的 M_f 点接近室温, 约为 30 ℃。在大生产中, 很难将试验钢的固溶温度直接降低到 30 ℃ 以下, 所以试验钢在固溶后, 组织除了马氏体和少量铁素体外, 还存在一部分残余奥氏体。材料在长时间放置时, 残余奥氏体会转化为马氏体, 形成组织应力, 最终导致材料开裂。氮含量越高, 奥氏体越稳定, M_f 点下降越明显, 所以 F 炉次在固溶后存在较多的残余奥氏体。如图 4 所示, F 炉次的残余奥氏体比例与 C 炉次相比明显偏高。且 F 炉次的固溶硬度最高, 相应韧性较差, 经检验 C 炉次固溶态的冲击性能为 250 J, 而 F 炉次只有 165 J, 相差近 1/3。



图3 17-4PH钢0.067% N的F炉次Φ150 mm锻材表面炸裂形貌

Fig.3 Surface cracks morphology of Φ150 mm forgings of steel 17-4PH, F heat, 0.067% N

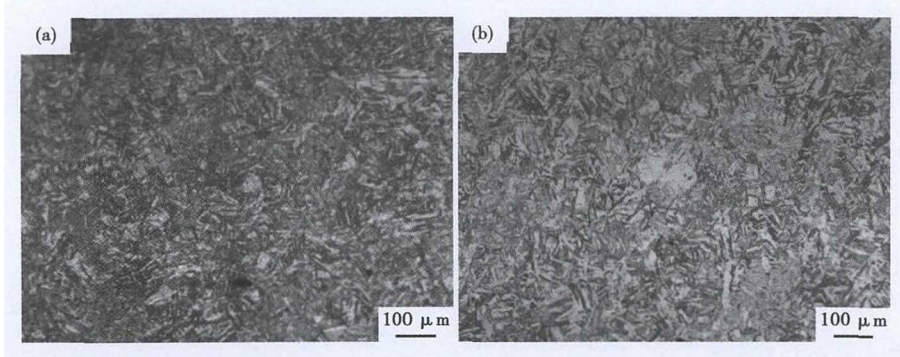


图4 17-4PH钢1040 °C 1 h固溶的C炉次,0.038% N(a)和F炉次,0.067% N(b)残余奥氏体形貌

Fig.4 Residual austenite morphology of steel 17-4PH solid-solution treated at 1040 °C for 1 h; C heat, 0.038% N (a) and F heat, 0.067% N (b)

参考文献

- [1] 张敏,褚巧玲. 17-4PH 不锈钢热处理工艺[J]. 金属热处理, 2012, 37(9): 8-11.
- [2] 孙桂华,刘彦秋. 浅谈 17-4PH 沉淀硬化不锈钢[J]. 化工设计通讯, 2013, 39(2): 83-85.
- [3] 杨刚,刘军和,冯贞伟,等. 合金元素对 0Cr17Ni4Cu4Nb 不锈钢组织与力学性能的影响-碳(1)[J]. 特钢技术, 2010, 16(3): 5-9, 17.
- [4] 李茹,杨钢,王剑星,等. 合金元素对 0Cr17Ni4Cu4Nb 不锈钢组织与力学性能的影响-镍(4)[J]. 特钢技术, 2011, 17(2): 12-17.
- [5] 杨钢,赵兴东,史凤岭,等. 合金元素对 0Cr17Ni4Cu4Nb 不锈钢组织与力学性能的影响-铬(2)[J]. 特钢技术, 2010, 16(4): 9-14.
- [6] 杨钢,王剑星,李许明,等. 合金元素-铌对 0Cr17Ni4Cu4Nb 不锈钢组织与力学性能的影响[J]. 特钢技术, 2011, 17(3): 5-9.
- [7] 王剑星,杨钢,张忠模,等. Cu 含量对马氏体沉淀硬化不锈钢 0Cr17Ni4Cu4Nb 组织和性能的影响[J]. 特殊钢, 2017, 38(3): 66-69.
- [8] 柯其棠,柳学胜,陈长西,等. EAF-VOD-2.5 t ESR-锻造流程生产 Φ350 mm 17-4PH 不锈钢[J]. 特殊钢, 2006, 27(6): 61-62.
- [9] 翟爱群,杨钢,蔡梅,等. 0Cr17Ni4Cu4Nb 沉淀硬化不锈钢锻造裂纹分析[J]. 特钢技术, 2012, 18(2): 5-9.
- [10] 郑善举,杨卯生,张启福,等. 氮元素对马氏体不锈钢组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(1): 100-105.

故一旦出现裂纹,裂纹在 F 炉次中更容易扩展。所以,N 含量偏高是导致 F 炉次固溶开裂的主要原因。

3 结论

(1)在其他元素相近的情况下,氮含量高的 17-4PH 钢,铁素体含量少。

(2)在其他元素相近的情况下,氮含量高的 17-4PH 钢,固溶态硬度高,时效态的抗拉强度和硬度高,韧性塑性较差。

(3)当 N 含量较高时,17-4PH 钢在固溶态长时间存放会有炸裂的隐患。

(4)17-4PH 钢的其他元素符合内控要求,N 含量控制在 0.020% ~ 0.045% (N 含量进行了适当放宽),材料的 480 °C 时效性能合格,固溶 HB 硬度值 ≤ 325,且铁素体 ≤ 5%,可以满足要求。

史咏鑫(1989-),男,硕士(2014 年长安大学),助理工程师,2011 年长安大学(本科)毕业,特殊钢产品开发和技术研究。
E-mail: shiyongxin198902@126.com

收稿日期:2018-08-10