



## 超低温压力容器用钢研究现状

曹陆军<sup>1,2</sup>, 周玉成<sup>1,2</sup>, 孙世豪<sup>1,2</sup>, 胡继康<sup>1,2</sup>

(1 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471000;

2 河南科技大学金属材料磨损控制与成型技术国家地方联合工程研究中心, 洛阳 471000)

**摘要:**超低温压力容器用钢是指专门应用于液氮(-196 °C)及以下温度的钢材,需要在极端低温条件下拥有足够的机械强度和韧性。一般来说,随着温度的降低,钢材的强度和硬度会增加,但同时伴随着脆性断裂风险的显著提升以及塑性变形能力的下降,给其在设计和应用上带来极大的困难和挑战。本研究立足于超低温压力容器在-196 °C及以下温度下高强韧的需求,针对钢材在超低温下的高韧性和高强度难以兼顾的瓶颈问题,从钢材的分类和研究现状出发,分别介绍了在超低温环境下钢材的性能特点。此外,归纳总结了钢在超低温环境下强韧化的新方法、新工艺和研发进展,重点分析了几种典型超低温用钢的低温韧性机理与强化策略,并对其韧脆转变机理进行总结,其主要包括马氏体相变、位错运动与孪晶形成等微观机制。综述了化学成分、晶体结构和晶粒尺寸等因素对钢材低温韧性的影响。最后,基于现有研究成果,对超低温压力容器用钢的制备和强化进行了展望。

**关键词:**超低温压力容器; 低温钢; 低温韧性; 韧-脆转变; 低温相变; 力学性能

DOI:10.20057/j.1003-8620.2024-00149 中图分类号: TG142.79

## Research Status of Ultra-low Temperature Pressure Vessel Steel

Cao Lujun<sup>1,2</sup>, Zhou Yucheng<sup>1,2</sup>, Sun Shihao<sup>1,2</sup>, Hu Jikang<sup>1,2</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, China;

2 Engineering Research Center of Tribology & Materials Protection Ministry of Education Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, China)

**Abstract:** Steel for ultra-low-temperature pressure vessel is steel specifically applied to liquid nitrogen (-196 °C) and below, and requiring sufficient mechanical strength and toughness under extreme low-temperature conditions. In general, the strength and hardness of steels increase as the temperature decreases, but at the same time this is accompanied by a significant increase in the risk of brittle fracture and a decrease in plastic deformability, creating significant difficulties and challenges in their design and application. Based on the demand for high strength and toughness of ultra-low-temperature pressure vessels at temperature of -196 °C and below, and in response to the bottleneck problem that it is difficult to combine high toughness and high strength of steel at ultra-low temperatures, the performance characteristics of steel in ultra-low-temperature environments are introduced from the classification of steel and the current status of the research, respectively. In addition, new methods, processes and research and development progress of steel toughening in ultra-low-temperature environments are summarized, focusing on the analysis of low-temperature toughness mechanisms and strengthening strategies of several typical ultra-low-temperature steels, as well as their tough-brittle transition mechanisms, which mainly include martensitic phase transformation, dislocation motion and twin crystal formation and other micro-mechanisms. The effects of factors such as chemical composition, crystal structure and grain size on the low-temperature toughness of steel are summarized. Finally, based on the existing research results, the preparation and strengthening of steels for ultra-low-temperature pressure vessels are prospected.

**Key Words:** Ultra-low Temperature Pressure Vessel; Low-temperature Steel; Low Temperature Toughness; Toughness-ductility Transition; Low Temperature Phase Transition; Mechanical Property

超低温压力容器是通常用在-196 °C及以下温度,专门用于贮存和运输低温液体的设备。在

-196 °C及以下的极端温度条件下,压力容器需要具备承受高压力的特性,因此,材料的选择十分重要,

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3705305)

作者简介: 曹陆军(1998—),男,硕士; E-mail: caolujun98@163.com; 收稿日期: 2024-06-05

通信作者: 周玉成(1971—),男,博士,高级工程师; E-mail: zycwlm@163.com

它要求材料在超低温环境下具有足够高的低温冲击韧性值和优异的抵抗材料变形的能力。超低温钢是一种在超低温环境下具有良好的耐低温性能和较高的屈服强度以及抗拉强度的钢材,不易发生脆断,能够在超低温下吸收和分担冲击能量,这使其在液化天然气行业、化工以及航空航天等领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。1944年美国国际镍公司研发出了最低应用温度可达-196℃的9Ni钢,这一突破性的成就极大地推动了超低温材料的应用,随后超低温钢的研究进入快速发展时期。

进入21世纪,随着我国对清洁能源需求的增加和低碳经济的重视,我国各个领域对液化天然气、液化石油气、液氧以及液氮的需求不断增大,导致贮存低温液体的压力容器的强度和韧性已经不能满足要求<sup>[2]</sup>。针对超低温钢在-196℃及以下的环境中强度和韧性难以兼顾的问题,研究人员持续开发新的钢种,目前,已经开发出的超低温钢主要包括9Ni钢、奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢和高锰钢。本研究对超低温钢的种类进行了介绍,汇总了超低温钢的新型制备工艺、韧-脆转变机制及影响钢材超低温韧性的因素,以期对超低温钢的强韧化提供参考。

## 1 超低温环境对钢材性能的影响

### 1.1 超低温对钢材冲击韧性的影响

对于具有面心立方晶格的钢材,温度对其超低温冲击韧性影响不大<sup>[3]</sup>。在超低温环境下,具有体心立方的钢材存在韧-脆转变温度,当钢材在低于韧-脆转变温度的条件下使用,其韧性会显著降低,易于产生裂纹和应力集中,从而导致疲劳损伤的产生。这是由于低温会使钢材中的晶格结构收缩,原子和晶界的运动能力转弱,导致材料的塑性变形能力下降。因此,在超低温下,体心立方结构的钢材容易发生脆性断裂。虽然在超低温环境下钢材的韧性有所下降,但屈服强度往往会增加,这是由于在低温下金属的位错移动能力降低,使其更难发生塑性变形,从而提高了金属的屈服强度<sup>[4]</sup>。

### 1.2 超低温对钢材断裂韧性的影响

在超低温的环境下,钢材会失去一部分韧性,这是由于超低温会使钢的晶体结构变脆,容易发生断裂<sup>[5]</sup>。此外,超低温环境还会减缓原子和电子的运动速度,使得钢材的塑性变形能力降低。而在常温下,钢材通常以韧性断裂的方式断裂,即先产生塑性变形,然后逐渐扩展。随着温

度的降低,钢的堆垛层错能随之下降,从而产生了孪晶和平面滑移位错,塑性变形能力下降,容易产生裂纹并迅速扩展,从而导致钢材发生脆性断裂<sup>[6]</sup>。

## 2 超低温钢分类及研发现状

### 2.1 9Ni钢

Ni系低温钢在国际上应用广泛,其中9Ni钢是一种可以在-196℃的超低温环境下使用的铁素体型钢。随着我国冶金技术和生产设备的快速发展,目前,我国对9Ni钢的研究已经非常深入。Zhou等<sup>[7]</sup>采用多级临界间热处理的方法,对Ni合金钢的残余奥氏体的特性进行了研究,探讨了残余奥氏体对超低温韧性的作用。经过该热处理方法处理,其在-196℃的屈服强度达到了920MPa,低温冲击韧性为95J,伸长率为19.1%,具有优异的超低温综合力学性能。李荣斌等<sup>[8]</sup>探究了两相区淬火温度对9Ni钢组织和性能的影响,发现最佳两相区淬火温度为640℃,淬火温度过高导致奥氏体稳定元素和逆转变奥氏体的含量下降,并且逆转变奥氏体的稳定性变差,在之后的水冷过程中大部分转化成马氏体,从而使9Ni钢的超低温冲击功下降10%左右。研究表明,当对9Ni钢进行QLT(两相区淬火+回火)处理时,两相区淬火温度为670℃,保温10~20min时,9Ni钢的低温综合力学性能达到最佳<sup>[9]</sup>。Zhao等<sup>[10]</sup>认为9Ni钢进行QLT处理时,在540~580℃回火可以得到较高的强度和低温韧性,并提出了9Ni钢在不同回火温度下的两种韧性机制:其一是9Ni钢中的C通过渗碳体的析出而减少,C的含量越高,钢的低温韧性越差。渗碳体的特殊分布和层状结构扩大了回火温度范围,层状结构限制了渗碳体析出的位置,使裂纹的形核和扩展减少。其二是逆转变奥氏体的生成会吸收9Ni钢基体中的合金元素,达到净化基体的作用,这在Zhang等<sup>[11]</sup>的研究中也有所体现。何应玲等<sup>[12]</sup>在QLT热处理工艺的基础上进行改善,对9Ni钢进行RLT(两次淬火+双相区淬火+回火)处理。与QT和QLT热处理工艺进行对比,经过RLT处理的9Ni钢在-196℃的冲击吸收能量更高,逆转变奥氏体含量增多,这表明对9Ni钢进行循环淬火可以提升其低温性能。杨跃辉等<sup>[13]</sup>研究了C、Ni含量对9Ni钢的影响,发现Ni有利于逆转变奥氏体的形成,其在奥氏体中的富集程度决定了逆转变奥氏体的稳定性。C虽然是奥氏体稳定元素,但由于

在热处理过程中形成了渗碳体,所以,C基本上不影响逆转变奥氏体的稳定性。顾开选等<sup>[14]</sup>将深冷处理与QLT工艺进行了结合,结果表明,与QLT相比,经过-196℃的深冷处理,9Ni钢中的逆转变奥氏体含量有所增加,从9.48%提升到10.77%,晶粒尺寸更加细小,这是因为沿着马氏体板条及板间分布的超细碳化物和深冷处理后内应力的增加为后续回火中生成的逆转变奥氏体提供了更多的形核点,从而提升9Ni钢的低温冲击韧性。

## 2.2 奥氏体不锈钢

奥氏体不锈钢是一种在室温下具有奥氏体组织的不锈钢,具有面心立方晶体结构,在低温下不存在韧-脆转变温度,不会发生韧-脆转变。此外,奥氏体不锈钢具有稳定的奥氏体组织,表现出优异的超低温韧性,现已被广泛应用于低温压力容器的制造领域<sup>[15]</sup>。但奥氏体不锈钢强度较低,在退火状态下通常为150~300 MPa,无法满足超低温工程装备高强高韧的要求。但奥氏体不锈钢在塑性变形下会发生马氏体相变,显著提高其强度和韧性,被称为相变诱导塑性(TRIP)效应<sup>[16]</sup>。虽然奥氏体不锈钢不属于相变诱导塑性钢,但利用这种效应进行形变强化可以开发出在超低温下具有高延展性和高强度的奥氏体不锈钢。

陈勇等<sup>[17]</sup>对奥氏体不锈钢进行10%~20%应变量的形变强化处理,以研究不同应变变量对其低温冲击韧性的影响,发现随着应变量的增加,奥氏体不锈钢的低温冲击韧性逐渐减小,当温度低于-196℃时,其冲击吸收能量逐渐平缓。Lu<sup>[18]</sup>采用温成形技术对亚稳态S03408不锈钢进行变形,研究温成形技术对该钢的组织 and 低温力学性能的影响。结果表明,通过温成形技术使应变诱导马氏体含量和位错密度降低,与20℃下预应变的冷成形材料相比屈服强度下降,但在-196℃的超低温延展性和冲击性能的综合力学性能得到增强。其基本思路是通过温成形技术抑制应变诱导马氏体相变,相较于20℃预应变,温成形技术的温度上升,层错能增加,导致应变诱导马氏体含量降低。

对奥氏体不锈钢进行预应变是提高亚稳态奥氏体不锈钢超低温强度的有效方法,但这种方法会使钢材的伸长率明显降低<sup>[19]</sup>,较低的冲击韧性会使钢材在超低温环境下容易发生脆性断裂,从而影响其可靠性和安全性。Wang等<sup>[20]</sup>为了解决这个问题,提出一种低温循环塑性增强的方法,该

方法采用拉压循环小变形代替单轴拉伸大变形。结果表明,低温循环塑性增强使部分马氏体相变发生较早,TRIP效应显著减弱,使材料在经历大量相变的同时保留了相当多的形核点,使相变诱导塑性效应在拉伸过程中发挥的更充分,材料表现出优异的超低温综合力学性能。董宇昂<sup>[21]</sup>对冷轧过后的022Cr17Ni12Mo2奥氏体不锈钢在液氮环境进行电脉冲处理,使形变过后的不锈钢的组织 and 性能产生变化。拉伸试样电脉冲处理前后的显微组织如图1所示<sup>[21]</sup>,图1(a)为90%冷轧过后的022Cr17Ni12Mo2奥氏体不锈钢微观组织,主要由平行排列的高密度位错的纳米板条组成。从EPT-7 LN(在液氮温度下电脉冲放电电压为7 KV)电脉冲处理后的微观组织图1(b)发现,试验钢仍然存在原始的变形组织,但细小、等轴的再结晶晶粒已经出现在了大部分区域,比例达到71.42%。图1(c)显示电脉冲电压增加到EPT-7.5LN时,样品的微观组织完全转变为等轴的再结晶组织,相较于EPT-7 LN晶粒尺寸明显增大,并且在再结晶区域范围内产生了大量的退火孪晶,图1(e)~(f)表明不同电脉冲电压处理后的晶粒尺寸分布,相关性能参数见表1<sup>[21]</sup>。

## 2.3 高锰钢

高锰钢因其良好的低温韧性作为液化天然气(LNG)的应用材料而备受关注。与9Ni钢相比,高锰钢成本较低,并且基本上不存在韧-脆转变温度,是LNG储存和运输的理想材料<sup>[22]</sup>。Li等<sup>[23]</sup>采用可控热机械处理,将纳米沉淀和晶粒细化相结合引入多级双峰晶粒诱导塑性钢中,在低温下具有较高的强度和断裂韧性。Zhong等<sup>[24]</sup>通过非对称轧制退火设计一种不同晶粒尺寸等级的异质结构高锰钢,其屈服强度和极限拉伸强度分别提升至983、1330 MPa,在液氮温度下伸长率提高64.9%,冲击韧性值提高到183 J/cm<sup>2</sup>。研究发现,屈服强度的差异主要来源于晶界强化程度的不同,伸长率的增强可归因于变形子结构的不同演化和非均质结构之间的应变分配。王玉辉<sup>[25]</sup>采用轧制和退火相结合的工艺获得超细晶结构和层状符合微观结构,通过该方法可以获得晶粒尺寸为3.8 μm的样品,在-180℃伸长率为20%,拉伸强度为750 MPa。随着晶粒尺寸的增大,拉伸变形时形成的马氏体由不连续到逐渐增厚,断口形貌由韧窝+解理+沿晶断裂转变成沿晶和穿晶断裂特征,其在低温下的性能显著降低。Ren等<sup>[26]</sup>

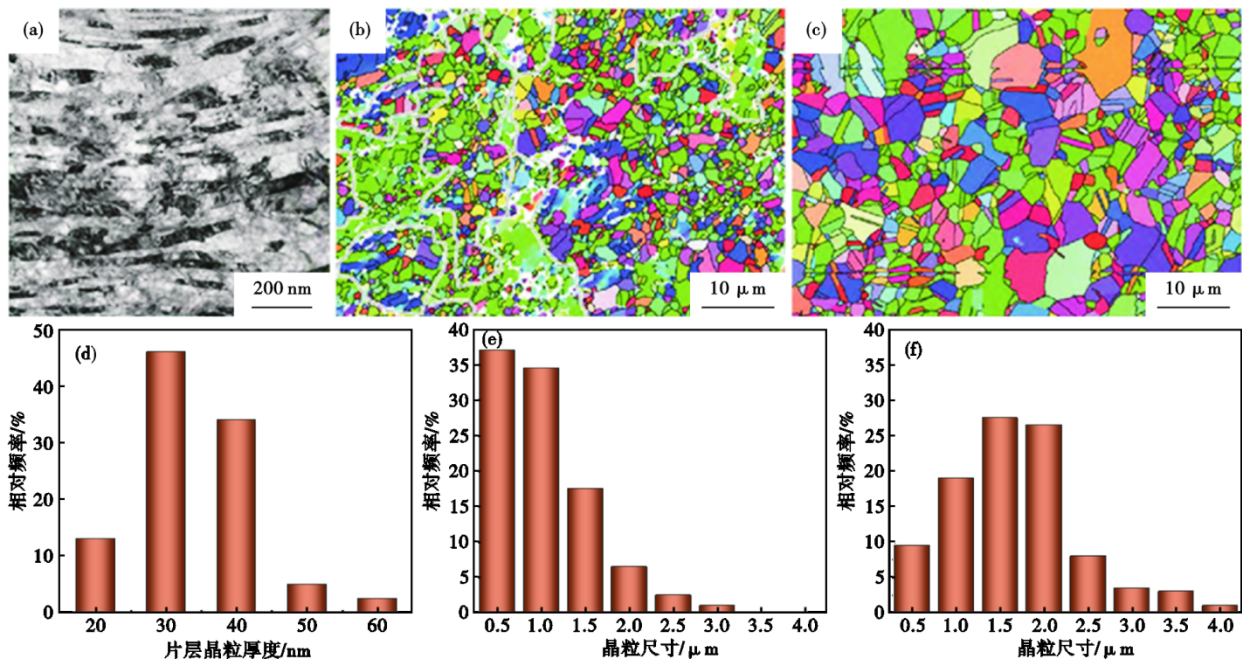


图1 拉伸试样EPT前后的显微组织:(a)冷轧试样的TEM图像;(b)(c)EPT-7 LN和EPT-7.5 LN样品的EBSD反极图(IPF)图;(d)片层晶粒厚度分布图;(e)EPT-7.5 LN样品晶粒尺寸分布图;(f)EPT-7 LN样品晶粒尺寸分布图  
 Fig. 1 Microstructure of tensile specimens before and after EPT : (a)TEM images of cold-rolled specimens ; (b)(c)EBSD inverse pole figure ( IPF ) of EPT-7 LN and EPT-7.5 LN samples ; (d) distribution of lamellar grain thickness ; (e) grain size distribution of EPT-7.5 LN sample ; (f) grain size distribution of EPT-7 LN sample

表1 不同电脉冲处理后的022Cr17Ni12Mo2不锈钢样品在不同温度下的拉伸力学性能

Table 1 Tensile mechanical properties of 022Cr17Ni12Mo2 stainless steel samples treated by different electric pulse at different temperatures

试验条件	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
Cold-rolled-293 K	1 463	-	7.1
EPNT-7 LN-293 K	543	936	19.1
EPNT-7.5 LN-293 K	448	808	38.7
Cold-rolled-293 K	1 665	1 816	37.8
EPNT-7 LN-77 K	1 184	1 836	55.2
EPNT-7.5 LN-77 K	912	1 617	65.5

发现较高的时效温度会促进C和V的带状偏析,并产生纳米级VC析出物,导致微裂纹沿偏析带萌生和扩展,降低了高锰钢的低温冲击韧性。

### 2.4 马氏体不锈钢

马氏体不锈钢具有高强度和高硬度的特点。研究表明,亚稳态的残留和逆转变奥氏体可以有效改善马氏体不锈钢的低温韧性,逆转变奥氏体在较大的塑性变形下会产生DIMT(应变诱发马氏体转变)行为,以防止裂纹的萌生和扩展<sup>[27]</sup>。通过合理的热处理工艺控制残留/逆转变奥氏体的含量,有效提升材料的低温韧性。刘入杰等<sup>[28]</sup>对

00Cr12Ni10MoTi 马氏体不锈钢进行不同的固溶处理,研究不同固溶温度对其组织和性能的影响。结果表明,固溶温度为1 000 °C时,逆转变奥氏体含量急剧下降,同时低温韧性也显著下降,固溶温度为750 °C时,逆转变奥氏体含量最高,强度最低,但低温韧性最高。对马氏体不锈钢进行重复固溶处理可以提升残留、逆转变奥氏体的含量,同时,重复固溶处理使奥氏体内的高密度位错遗传到马氏体内,达到提升马氏体不锈钢低温综合力学性能的目的<sup>[29]</sup>,这种现象在其他文献中也有所体现<sup>[30]</sup>。邱旭扬帆等<sup>[31]</sup>在马氏体时效不锈钢进行深冷处理之前加入热稳定化处理,发现热稳定化处理可以抑制之后深冷处理过程中奥氏体的转变,基体中具有更多的残留奥氏体。在400 °C热稳定化处理后,马氏体时效钢在-196 °C的U型冲击功提升了3.7倍,抗拉强度降低了7%~11.5%。Peng等<sup>[32]</sup>采用实验和晶体塑性有限元模拟研究回火温度对马氏体不锈钢低温冲击韧性的影响,发现马氏体基体随着回火温度的升高而逐渐细化,低温冲击韧性随回火温度的升高呈非线性变化。通过双重回火可以产生更多的逆转变奥氏体,一次回火产生的马氏体增加了逆转变奥氏体的形核

点,在回火过程中产生的碳化物会引起应力集中,导致裂纹沿马氏体边界萌生和扩展。研究发现<sup>[33-34]</sup>,在时效处理过程中,Ni和Mn等稳定奥氏体元素的偏析往往会促进马氏体边界处的逆转变奥氏体的形成,提升马氏体不锈钢的低温韧性。

Liu等<sup>[35]</sup>为了克服马氏体时效钢的低温强度-韧性问题,设计一种新型的具有双相显微结构的马氏体时效不锈钢,通过对该马氏体时效钢进行均质化、低温固溶、冷处理、时效等处理获得了具有特定体积分数的由核心区块状的残余奥氏体和壳区高Ni含量的还原奥氏体层组成的核壳结构的高热稳定性的奥氏体,图2给出了热处理工艺和热处理过程中的微观组织演变图以及核壳奥氏体在拉伸和冲击过程中的变形行为<sup>[35]</sup>。在奥氏体和纳米析出物的共同作用下,马氏体时效钢的屈服强度大于1 200 MPa,在77 K低温下冲击韧性大于90 J。“奥氏体回归机制”是提高马氏体时效钢韧性的重要机制,在低温固溶处理过程中,奥氏体从马氏体基体中反转并具有高位错密度,在时效过程中马氏体时效钢中发生奥氏体转变,元素的扩散使奥氏体生长,获得了板条奥氏体,由于元素在BCC和FCC中的扩散系数不同形成了具有核壳结构的奥氏体,在低温拉伸和冲击过程中发生阶梯状转变,提高了钢材的低温韧性。

Anoop C.R等<sup>[36]</sup>对12Cr-10Ni马氏体不锈钢在不同热处理条件下的力学性能变化进行了研究,发现试验钢中的沉淀元素含量和间隙原子含量较低,在77k下表现出优异的韧性。金属间的沉淀物随着时效温度的升高而粗化,12Cr-10Ni钢在较高的时效温度下冲击韧性急剧下降,在250℃时效时试验钢可以获得最佳的低温强韧性组合。Zhang等<sup>[37]</sup>研究了不同时效温度对Fe-10Cr-10Ni钢的逆转变奥

氏体形成和力学性能的影响,发现在500℃下时效的钢具有高强度和出色的低温冲击韧性。在500℃时效过程中,由于Ni的偏析和扩散,呈膜状的逆转变奥氏体更倾向于位于马氏体基体的高角度晶界处。还发现,Ni3Ti的析出位点不仅分布在马氏体基体中,还位于位错处,增强了钢在500℃下时效的强度。随着时效温度升高到600℃,马氏体中形成的块状逆转变奥氏体含量增大,但是具有较低的机械稳定性,所以,不能进一步提高低温韧性。

### 3 韧-脆转变机理

钢的韧-脆转变是指在一定温度下,从韧性断裂转变为脆性断裂的一种现象。目前,国内外对超低温钢强韧化机理进行了探索,在超低温环境下,钢的断裂韧性与马氏体相变、微观结构的稳定性以及位错与孪晶行为联系紧密。

#### 3.1 微观结构的稳定性及马氏体相变

Sakurai T等<sup>[38]</sup>通过采用具有两种不同 $Md_{30}$ ( $Md_{30}$ 表示亚稳态奥氏体钢在变形过程中的奥氏体相的稳定性,其值越小,奥氏体组织越稳定)指数的316 LN钢材在液氮4.2 K下进行拉伸和断裂韧性测试,探究316 LN奥氏体不锈钢的低温断裂韧性和马氏体转变之间的关系。结果发现,316 LN不锈钢在低温高应变状态下会发生 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ 或 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 的马氏体转变, $\alpha'$ -马氏体的含量可以达到很高的水平,提升了材料的强度。与奥氏体相比, $\alpha'$ -马氏体具有更高的抗拉强度和加工硬化能力,显著增强了材料的抗拉强度和应变强化能力。低 $Md_{30}$ 材料在裂纹尖端的奥氏体晶粒内表现出更高、更均匀的塑性应变能力,有助于分散应力,减少局部应力集中造成的脆性破坏。高 $Md_{30}$ 材料中 $\alpha'$ -马氏体的体积分数

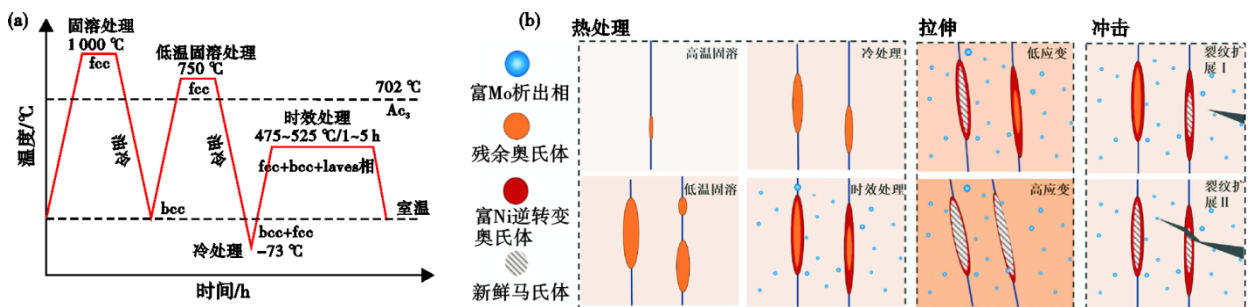


图2 (a)Fe-Cr-Ni-Co-Mo 马氏体时效不锈钢的热处理路线,(b)热处理过程中的微观组织演变以及核壳奥氏体在拉伸和冲击试验过程中的变形行为

Fig. 2 (a) The heat treatment route of Fe-Cr-Ni-Co-Mo maraging stainless steel , (b) microstructure evolution during heat treatment and deformation behavior of core-shell austenite during tensile and impact tests

较高,在低温下更容易发生马氏体相变,降低材料的韧性。尽管 $\alpha'$ -马氏体通常在低温下表现出脆性,而形变诱导马氏体相变后的 $\alpha'$ -马氏体经历了塑性变形与加工硬化,为材料提供了良好的延展性。颈缩前沿的硬度和局部应变随 $\alpha'$ -马氏体含量增加而增长,表明此处的 $\alpha'$ -马氏体通过塑性变形和加工硬化对材料强度做出了重要贡献<sup>[39]</sup>。如图3所示<sup>[40]</sup>, $\alpha'$ -马氏体的形核位置和形态和奥氏体不锈钢的加工硬化行为联系密切,随着晶粒尺寸的增加, $\alpha'$ -马氏体的形核位置由晶界转变到剪切带及其交叉点,块状 $\alpha'$ -马氏体在晶界处形核,薄膜状 $\alpha'$ -马氏体在剪切带及其交叉点形核,膜状 $\alpha'$ -马氏体比块状 $\alpha'$ -马氏体具有更高的加工硬化率。

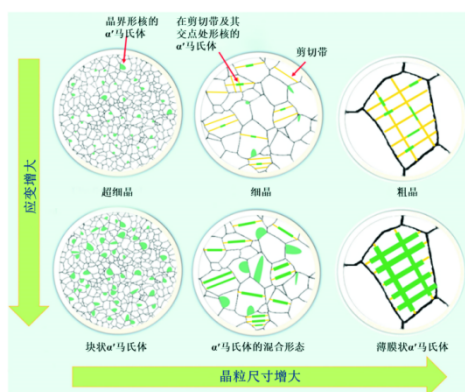


图3  $\alpha'$ -马氏体随奥氏体晶粒尺寸形核变化示意图

Fig. 3 The schematic diagram of  $\alpha'$ -martensite nucleation change with austenite grain size

### 3.2 位错及孪晶行为

堆垛层错能(SFE)的大小不仅影响马氏体转变过程,还是影响面心立方结构的钢材力学性能和变形机制的关键因素<sup>[41]</sup>。SFE随着温度的降低而下降,钢的变形机制发生了变化,改善了超低温的力学性能。在15、50 K时,由于较低的SFE,马氏体相变主导变形机理,在173 K时,变形机理结合了马氏体相变和孪晶的形成,应变诱导的 $\alpha'$ -马氏体对强度的增强有很大贡献。还发现,在173 K时延展性与孪晶的形成、 $\epsilon$ -马氏体含量低和马氏体相变速率稳定有关。Han等<sup>[42]</sup>研究了316 LN奥氏体不锈钢在超低温下的变形行为,发现在超低温且低应变的条件下,其主要通过孪晶方式进行塑性变形,形成的孪晶将位错剪切转化形成滑移障碍,如图4所示<sup>[42]</sup>。此外,孪晶有效地将局部应力分散到基体内,降低了局部应力集中程度,抑制微裂纹的萌生

与扩展,增强材料的抗裂纹扩展能力和韧性。此外,孪晶界的形成以及孪晶界间的相互作用会消耗大量的塑性变形能量,这一过程有助于材料在低温下吸收和耗散更多的外部加载能量,提高其抗冲击和抗疲劳性能。

## 4 低温韧性影响因素

### 4.1 化学成分

调整合金的化学成分是改善合金力学性能常用方法,合金化通过多种机制,如固溶强化、沉淀强化和晶粒细化等,对钢材在超低温条件下的力学性能和组织稳定性产生了显著的影响。Ren等<sup>[43]</sup>通过研究不同C含量对高锰奥氏体钢组织和超低温力学性能的影响,发现在高碳(0.8%C)设计下,奥氏体钢具有624 MPa的屈服强度和123 J的低温冲击能量。这是因为C原子作为间隙元素进入奥氏体基体中,阻碍了位错的运动,提高了材料抵抗塑性变形的能力。另外C元素促进了碳化物的析出,这些细小、均匀分布的纳米级碳化物能有效的阻碍位错的滑移,进一步增强合金的强度。研究发现<sup>[44]</sup>,N作为合金元素在钢中具有显著的固溶强化作用,在奥氏体钢中以溶解态存在,与位错、层错等缺陷有强烈的交互作用,增加了位错运动的阻力,提升了材料的屈服强度。Li等<sup>[22]</sup>在Fe-Mn-xAl-C钢中分别加入0、3%和5%的Al来获得不同的SFE,随后进行热锻、热轧和固溶处理,通过电子背散射衍射和透射电子显微镜对试验钢的微观结构进行详细的研究,发现在77 K冲击吸收能量、在相同固溶温度下高锰钢的晶粒尺寸和SFE随着Al含量的增加呈现上升趋势,如图5(a)~(f)所示<sup>[22]</sup>,这与文献中的具有相同的结论<sup>[45-46]</sup>。图5(g)表明,试验钢在77 K下的冲击吸收能量由裂纹萌生吸收能量( $A_I$ )和裂纹扩展吸收能量( $A_P$ )组成,不同铝含量的钢有着相似的裂纹萌生吸收能量( $A_I$ ),但是具有明显差异的裂纹扩展吸收能量( $A_P$ ),裂纹扩展吸收能量( $A_P$ )随着Al含量的增加而增加。Al的添加促进了裂纹扩展吸收能量的增加,有利于增强抗裂纹扩展的能力,提升低温韧性。添加硼的N50不锈钢在77、4.2 K的冲击韧性可达到200 J,比未添加硼的N50不锈钢高出约2.5倍<sup>[47]</sup>。合金冲击韧性提高主要表现在两个方面:一方面硼的添加抑制 $Cr_2N$ 沿晶界和晶内析出,阻碍 $Cr_2N$ 的成核和生长,合金冲击韧性增加;另一方面硼在晶界处高度偏析以

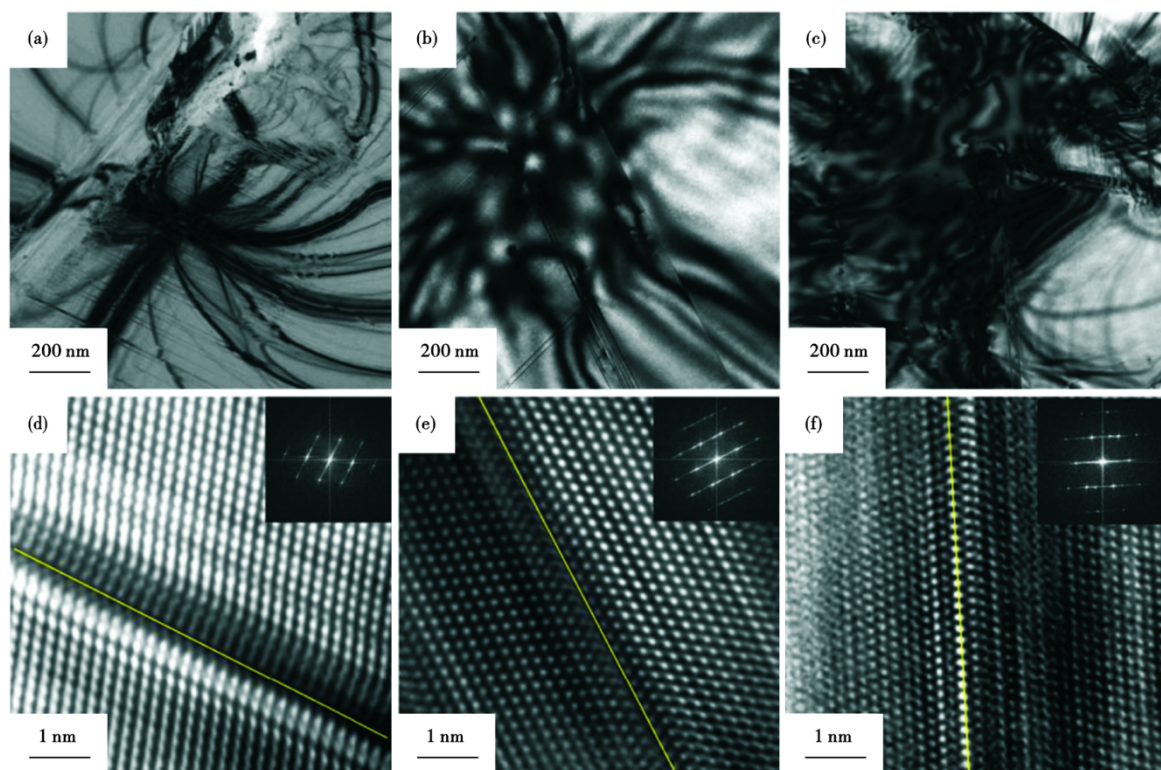


图 4 (a)25 K;(b)30 K;(c)77 K 下的低应变变形的 316 LN 奥氏体不锈钢的 TEM 图片和(d) 25 K;(e) 30 K;(f) 77 K 的相应的 HR-TEM 图片

Fig. 4 TEM images of low strain deformed 316 LN austenitic stainless steel at (a) 25 K; (b) 30 K; (c) 77 K, and corresponding HR-TEM images at (d) 25 K; (e) 30 K; (f) 77 K

及对  $Cr_2N$  析出的阻碍作用协同抑制了晶间裂纹的萌生与扩展,提高了材料的低温抗冲击性能。

#### 4.2 晶体结构

金属的晶体结构影响其超低温力学性能,具有体心立方结构的钢的强韧性与温度息息相关。钢的强度随着温度的降低而增加,在韧-脆转变温度

下,这种结构的钢,其韧性急剧下降。具有面心立方结构的钢的强韧性受温度影响较小,这种结构的钢的强度和伸长率几乎不随着温度的降低而变化,即使在超低温下,这种钢也表现出优异的延展性。一些高氮奥氏体不锈钢虽然是面心立方结构,但在低温下表现为脆性断裂。亚稳态奥氏体

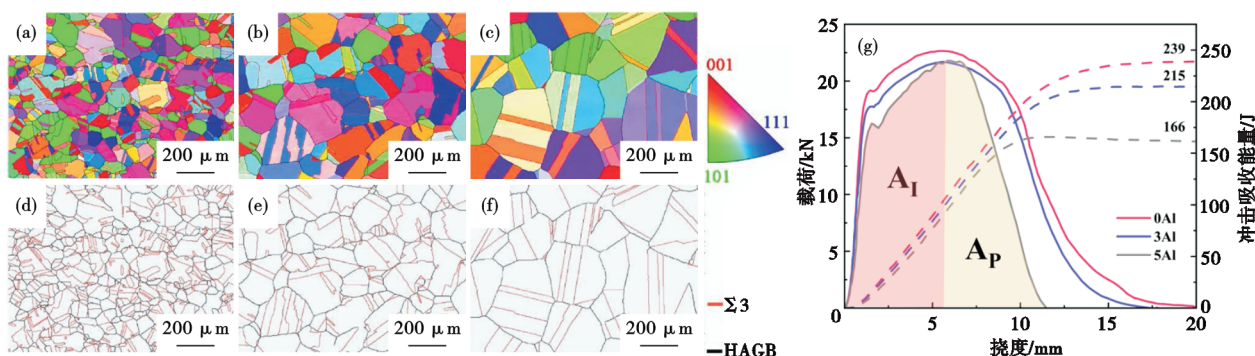


图 5 通过 EBSD 测量的试验钢样品的形貌和在 0 K 下不同铝含量样品的载荷-挠度曲线和吸收能量-挠度曲线:(a, d) 0 Al 钢、(b, e) 3 Al 钢和(c, f) 5 Al 钢的反极图(IPF)图和晶界(GB)图;(g)在 0 K 下从 3 Al、5 Al 和 77 Al 钢样品的载荷-挠度曲线和吸收能量-挠度曲线

Fig. 5 Morphology of test steel samples measured by EBSD and load-deflection curves and absorbed energy-deflection curves of samples with different aluminum contents at 0 K : (a, d) 0 Al steel, (b, e) 3 Al steel and (c, f) 5 Al steel inverse pole figure (IPF) diagram and grain boundary (GB) diagram ; (g) Load-deflection curves and absorbed energy-deflection curves from 3 Al, 5 Al and 77 Al steel samples at 0 K

不锈钢在低温下堆垛层错能一般较低,在低温下会发生塑性应变诱导相变,其组织由 FCC 结构的奥氏体转化成 BCC 结构的  $\alpha'$ -马氏体,塑性应变引起的相变是材料强化的根源<sup>[48]</sup>。

### 4.3 晶粒尺寸

晶粒细化是提升钢材强韧性的有效方法之一,可以降低钢材的韧-脆转变温度<sup>[49]</sup>。Weiss K P 等<sup>[50]</sup>将冷热处理和热处理工艺结合在一起以提高 316 LN 奥氏体不锈钢的力学性能。研究发现晶粒细化可以提高材料在低温下的屈服强度,而断裂韧性会降低。在 4.2 K 的超低温下,其平均晶粒尺寸小于 50  $\mu\text{m}$ , 316 LN 不锈钢的屈服强度可提高到 1 200 MPa,断裂韧性  $K_{Ic}$  小于 100  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。图 6 为各温度下屈服强度、极限拉伸强度、伸长率和断裂韧性随晶粒尺寸的变化关系<sup>[50]</sup>。晶粒尺寸的增加促进更多的滑移系参与变形过程,诱变形变孪晶的形核,形变孪晶含量的增加提升了低温韧性<sup>[51]</sup>。晶粒尺寸的增大有利于增加钢的低温韧性,晶粒尺寸分布越大,韧性到脆性的过渡区域越宽<sup>[52]</sup>。陈欢<sup>[53]</sup>研究了晶粒尺寸对高锰钢低温力学性能的影响,在 -196  $^{\circ}\text{C}$  的环境下,晶粒尺寸对高锰钢的冲击韧性几乎没有影响,随着温度的降低,高锰钢的层错能下降, TWIP 效应得到抑制,低温下高锰钢的细晶强化作用大于室温。

## 5 结论与展望

总结文献中的研究显示,超低温压力容器用钢的生产工艺、制造工艺以及性能控制不断改善,对组织演变机制的研究越来越深入,取得了一定的成果。例如,9Ni 钢作为一种典型的超低温用钢,其在 -196  $^{\circ}\text{C}$  下的屈服强度可以达到 900 MPa 左右,冲击功约 95 J;奥氏体不锈钢通过形变强化等方法可以使其在 -196  $^{\circ}\text{C}$  下的屈服强度达到 1 300 MPa 的同时冲击功达到 100 J 左右;马氏体不锈钢在超低温下通常具有较高的屈服强度和较低的冲击功,通过调整热处理工艺,可使其在 -196  $^{\circ}\text{C}$  具有 1 200 MPa 左右的屈服强度和超过 90 J 左右的冲击功的综合性能。然而,有关钢在超低温下的强韧

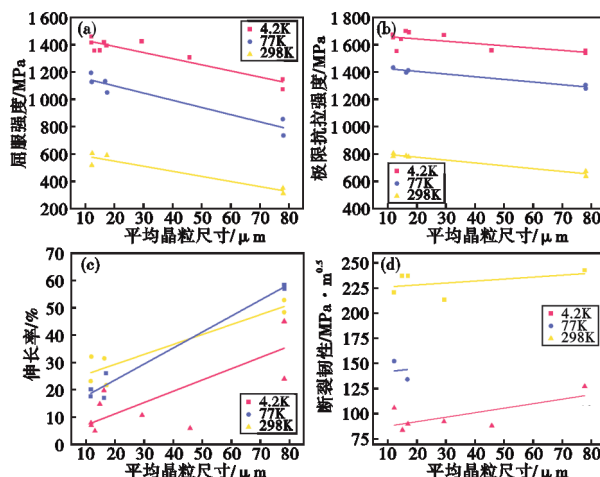


图 6 (a~d) 在室温、77 K 和 4.2 K 下屈服强度、极限抗拉强度、伸长率和断裂韧性随平均晶粒尺寸的变化  
Fig. 6 (a~d) The variation of yield strength, ultimate tensile strength, elongation and fracture toughness with average grain size at room temperature, 77 K and 4.2 K

化机理仍未完全探明,要制备出在 -196  $^{\circ}\text{C}$  下屈服强度超过 1 800 MPa, V 型缺口冲击功达到 30 J 的高强韧钢材,以达到超低温压力容器性能指标,并满足新一代超低温工程装备如新型重型火箭发动机和低温风洞的需求,仍然是一个亟需解决的问题,未来还有许多研究需要开展。

(1) 材料的设计和合金优化:通过合理的合金设计和配比,使钢材的晶粒细化,并在晶界处形成沉淀物或者固溶体,限制晶界的移动可以有效的提升钢材的强韧性,改善其力学性能。其次热处理工艺是强化钢材的重要手段之一,研究合金元素的添加量和热处理工艺对钢材性能的影响,可以调控钢材的晶粒结构和相变组织,从而提升其在超低温下的强度和韧性。

(2) 钢在超低温下强韧化机理的深入研究:研究钢在超低温下的强韧化机理虽已取得了一些进展,但仍然存在诸多挑战。因此,需要进一步研究超低温用钢在 -196  $^{\circ}\text{C}$  下的晶界行为、位错行为、相变行为以及断裂行为等内部机制,构建其强化的理论模型,通过深入理解这些机理,指导材料的设计和工艺优化,提高钢在超低温下的性能。

### 参考文献

[1] 姜颖,徐华,黄微涛,等. 压力容器用钢板 ASTM A 387M Gr. 11 CL2 的生产实践[J]. 特殊钢, 2020, 41(4): 40-42.  
[2] 李昌义,刘正东,林肇杰. 核电站反应堆压力容器用钢的研究与应用[J]. 特殊钢, 2010, 31(4): 14-17.

[3] 张天舒,黄治成,迟云广,等. 超低温压力容器用 9Ni 钢的冶炼生产实践[J]. 特殊钢, 2024, 45(1): 27-32.  
[4] 李森. 低温压力容器用钢的现状与发展概况分析[J]. 冶金与材料, 2022, 42(6): 175-177.

- [5] 杨晓峰, 班慧勇, 陈宏, 等. 低温钢的机理及研发进展和展望[J]. 钢结构, 2022, 37(1): 1-8.
- [6] Li Y, Li W, Wang B J, et al. Transformable nanoprecipitates induced large ductility in a metastable cryogenic steel[J]. Science Bulletin, 2023, 68(12): 1243-1247.
- [7] Zhou C, Ye Q B, Zhao T, et al. Strengthening and toughening mechanisms in Ni-alloyed steel: Enhancing the integral stability of retained austenite[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 852: 143703.
- [8] 李荣斌, 秦品强, 陈永强, 等. 不同两相区淬火温度对9Ni钢组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(7): 18-22.
- [9] 杨跃辉. 两相区保温时间对QLT处理9Ni钢组织及性能的影响[J]. 材料导报, 2015, 29(24): 83-86.
- [10] Zhao X Q, Pan T, Wang Q F, et al. Effect of tempering temperature on microstructure and mechanical properties of steel containing Ni of 9% [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2011, 18(5): 47-51.
- [11] Zhang H L, Hou J P, Zhang D Z, et al. Effect of quenching, lamellarizing, and tempering on reversed austenite and cryogenic toughness of 9Ni steels[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2024, 33(5): 2349-2357.
- [12] 何应玲, 何宜柱, 杨磊. 热处理工艺对9Ni钢组织和低温韧性的影响[J]. 金属热处理, 2017, 42(2): 119-123.
- [13] 杨跃辉. C、Ni含量对9Ni钢逆转变奥氏体体量及稳定性的影响[J]. 热加工工艺, 2016, 45(20): 221-224.
- [14] 顾开选, 王俊杰, 张红, 等. 深冷处理最低温度对9%Ni钢力学性能及逆转变奥氏体含量的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(11): 3277-3283.
- [15] 沈卫东, 施磊. 奥氏体不锈钢低温压力容器应变强化变形量影响因素研究及工艺控制[J]. 石油和化工设备, 2021, 24(3): 54-56.
- [16] 陈海云, 盛水平. S31608奥氏体不锈钢应变强化诱发马氏体相变实验[J]. 压力容器, 2013, 30(8): 7-14.
- [17] 陈勇, 陆戴丁, 孔韦海. 应变强化奥氏体不锈钢的低温冲击韧性[J]. 机械工程材料, 2015, 39(6): 73-78.
- [18] Lu Q J, Zheng J Y, Huang G, et al. Enhancing combined cryogenic mechanical properties of metastable austenitic stainless steel by warm forming[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2021, 291: 117017.
- [19] 孔韦海, 陈学东, 闫永超, 等. 应变强化对022Cr17Ni12Mo2奥氏体不锈钢显微组织和力学行为的影响[J]. 中国机械工程, 2016, 27(8): 1117-1122.
- [20] Wang Z C, Shi S W, Yu J T, et al. Enhanced cryogenic tensile properties through cryogenic cyclic plastic strengthening in a metastable austenitic stainless steel[J]. Scripta Materialia, 2023, 222: 115024.
- [21] 董宇昂, 阳华杰, 贲丹丹, 等. 液氮电脉冲处理超细晶316L不锈钢的低温拉伸性能[J]. 材料研究学报, 2023, 37(3): 168-174.
- [22] Li L L, Niu G, Gong N, et al. Influence of banded  $\epsilon$ -martensite and deformation twin on cryogenic toughness of Fe-Mn-xAl-C steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 262-271.
- [23] Li Y, Lu Y F, Li W, et al. Hierarchical microstructure design of a bimodal grained twinning-induced plasticity steel with excellent cryogenic mechanical properties[J]. Acta Materialia, 2018, 158: 79-94.
- [24] Zhong S X, Xu C, Li Y, et al. Hierarchy modification induced exceptional cryogenic strength, ductility and toughness combinations in an asymmetrical-rolled heterogeneous-grained high manganese steel[J]. International Journal of Plasticity, 2022, 154: 103316.
- [25] 王玉辉. 高锰奥氏体钢的微观组织调控及室温和低温力学性能[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2018.
- [26] Ren J K, Li Z H, Zhou X, et al. Interpretation of microstructure evolution and mechanical properties under aging treatments of a Fe-24Mn-0.6C-2Al-0.6V austenitic steel for cryogenic application[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 4661-4677.
- [27] 邱旭扬帆, 杨卓越, 丁雅莉. 残留/逆转变奥氏体对改善高强度不锈钢-196℃超低温冲击性能的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(5): 71-74.
- [28] 刘入杰, 邹海贝, 李伟, 等. 固溶温度对00Cr12Ni10MoTi马氏体时效不锈钢组织与性能的影响[J]. 中国金属通报, 2018, (4): 66-68.
- [29] 邱旭扬帆, 杨卓越, 丁雅莉. 提高Cr-Ni-Mo-Ti马氏体时效不锈钢超低温韧性的固溶处理工艺[J]. 金属热处理, 2022, 47(1): 44-48.
- [30] 吉昱睿, 杨卓越, 谭红琳, 等. 提高Cr-Ni-Co-Mo马氏体时效不锈钢超低温韧性的热处理工艺[J]. 金属热处理, 2021, 46(10): 133-136.
- [31] 邱旭扬帆, 杨卓越, 丁雅莉. 提高马氏体时效不锈钢超低温韧性的热稳定化新工艺[J]. 新技术新工艺, 2021(2): 11-14.
- [32] Peng J L, Zhou B, Li Z Q, et al. Effect of tempering process on the cryogenic impact toughness of 13Cr4NiMo martensitic stainless steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 23: 5618-5630.
- [33] Raabe D, Sandlöbes S, Millán J, et al. Segregation engineering enables nanoscale martensite to austenite phase transformation at grain boundaries: A pathway to ductile martensite[J]. Acta Materialia, 2013, 61(16): 6132-6152.
- [34] Qian F, Sharp J, Rainforth W M. Microstructural evolution of Mn-based maraging steels and their influences on mechanical properties[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 674: 286-298.
- [35] Liu G, Su J, Wang A, et al. A novel Fe-Cr-Ni-Co-Mo maraging stainless steel with enhanced strength and cryogenic toughness: Role of austenite with core-shell structures[J]. Materials Science and Engineering: A, 2023, 863: 144537.
- [36] Anoop C R, Prakash A, Narayana Murty S V S, et al. Origin of low temperature toughness in a 12Cr-10Ni martensitic precipitation hardenable stainless steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 709: 1-8.

- [37] Zhang H L, Ji X, Ma D P, et al. Effect of aging temperature on the austenite reversion and mechanical properties of a Fe - 10Cr - 10Ni cryogenic maraging steel[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 11: 98-111.
- [38] Sakurai T, Umezawa O. Fracture toughness and martensitic transformation in type 316 LN austenitic stainless steel extra-thick plates at 4.2 K [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 862: 144122.
- [39] Jiang H, Watanabe T, Watanabe C, et al. Deformation behavior of heterogeneous nanostructured austenitic stainless steel at cryogenic temperature [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 840:142871.
- [40] Sohrabi M J, Mirzadeh H, Sadeghpour S, et al. Dependency of work-hardening behavior of a metastable austenitic stainless steel on the nucleation site of deformation-induced martensite [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 868: 144600.
- [41] Li S N, Withers P J, Kabra S, et al. The behaviour and deformation mechanisms for 316 L stainless steel deformed at cryogenic temperatures [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 880: 145279.
- [42] Han W T, Liu Y C, Wan F R, et al. Deformation behavior of austenitic stainless steel at deep cryogenic temperatures [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 504: 29-32.
- [43] Ren J, Mao D S, Gao Y, et al. High carbon alloyed design of a hot-rolled high-Mn austenitic steel with excellent mechanical properties for cryogenic application [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 827:141959.
- [44] 徐桂芳, 徐文慧, 罗锐, 等. 高氮低镍奥氏体不锈钢的低温性能与组织稳定性 [J]. *金属热处理*, 2017, 42(2): 1-6.
- [45] Jin J E, Lee Y K. Effects of Al on microstructure and tensile properties of C-bearing high Mn TWIP steel [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(4): 1680-1688.
- [46] Hong S, Shin S Y, Kim H S, et al. Effects of aluminum addition on tensile and cup forming properties of three twinning induced plasticity steels [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, 43(6): 1870-1883.
- [47] Zhai R Z, Zhang H L, Pan S L, et al. Effect of boron addition on the microstructure and cryogenic mechanical properties of N50 stainless steel after aging treatment [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 881: 145372.
- [48] Sitko M, Skoczzeń B, Wróblewski A. FCC-BCC phase transformation in rectangular beams subjected to plastic straining at cryogenic temperatures [J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2010, 52(7): 993-1007.
- [49] Du J, Strangwood M, Davis C L. Effect of TiN particles and grain size on the charpy impact transition temperature in steels [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2012, 28 (10) : 878-888.
- [50] Weiss K P, Kraskowski A, Koukolíková M, et al. Mechanical properties after thermomechanical processing of cryogenic high-strength materials for magnet application [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2021, 168: 112599.
- [51] Gutierrez-Urrutia I, Zaefferer S, Raabe D. The effect of grain size and grain orientation on deformation twinning in a Fe-22wt. % Mn - 0.6wt. % C TWIP steel [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(15): 3552-3560.
- [52] Hoffman A K, Umretiya R V, Crawford C, et al. The relationship between grain size distribution and ductile to brittle transition temperature in FeCrAl alloys [J]. *Materials Letters*, 2023, 331: 133427.
- [53] 陈欢. 晶粒尺寸对高锰奥氏体低温钢强韧性和加工硬化行为的影响 [D]. 北京: 钢铁研究总院, 2018.