

国外超高强度钢

上海钢铁研究所主编

上海科学技术情报研究所

编 者 的 话

超高强度钢是泛指强度约高于 150 公斤/毫米²、并具有较好的塑性与韧性的钢。这类钢用于宇航工业、机械制造业、造船工业等方面，它对发展社会主义科学技术和国民经济有着重大的意义。

为了贯彻伟大领袖毛主席关于“洋为中用”的方针，我们曾在 1972 年选编了一册“超高强度钢”专辑，介绍了国外各类超高强度钢的概况等。近年来，国外超高强度钢的研究和使用仍在不断发展，而且在宇航结构上的使用也较前几年成熟。我们本着毛主席关于：“应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化”的教导，选译了 25 篇有关资料，汇编成册，作为前一册“超高强度钢”的继续，供有关部门参考。由于我们编译水平有限，译文中难免有错误之处，希读者批评指正。

编 者 1975 年 1 月

目 录

新 钢 种

1. 高强度马氏体时效钢..... 1
2. 强度大于 200 公斤/毫米² 级的马氏体时效钢.....11
3. 超高强度马氏体时效钢的进展.....17
4. 一种马氏体时效不锈钢的研制.....21
5. 当作火箭用材料的高强度钢.....32
6. 低钴高强度马氏体时效钢.....41

冶 炼

7. 在电炉中冶炼超低碳无硅马氏体时效钢.....43
8. 18Ni 马氏体时效钢的电渣重熔.....47

组 织 研 究

9. 400 级马氏体时效钢的结构研究.....55
10. 13Ni (400) 马氏体时效钢的显微组织, 强度与韧性.....58
11. 马氏体时效钢的电子显微镜研究.....66
12. 四种 18% Ni 马氏体时效钢在连续冷却时的相变动力学.....79
13. 一种新的高强度马氏体时效不锈钢的组织与性能.....85

性 能

14. 火箭燃烧室用 18% Ni 马氏体时效钢的强度与韧性.....92
15. 马氏体时效不锈钢的机械性能103
16. 合金元素对马氏体时效不锈钢低温性能的影响107
17. 碳对 18Ni 9Co 5Mo Ti 马氏体时效钢机械性能的影响112
18. 含锰、钼、钴马氏体时效钢的机械性能114
19. 钴、钼、钛及铬合金元素对马氏体时效钢焊缝金属性能的影响118

应 用

20. 马氏体时效钢的应用122

21. 英国航空工业中的马氏体时效钢131

基体钢与其他

22. 高强度镍钢148

23. 概论基体151

24. 基体钢158

25. 工具钢的电渣重熔162

1. 高强度马氏体时效钢

近几年来,在机器制造业中,使用高强度材料的趋势猛烈增长,从而使得提高结构钢强度的新方法的探索工作获得了进展。尽管可以拟制出使结构钢强度达到260~280公斤/毫米²的方法,但是,目前对于严重受力条件下使用的金属制品而言,暂时还只能采用强度低于170~180公斤/毫米²的钢。通常,较高强度的钢塑性低,并且抗裂纹扩展功能甚小。因此在目前生产水平的条件下,在金属制品表面上所不可避免地产生的一些微小缺陷常常会引起过早的破坏。所以采用这些高强度材料制成的产品往往在使用过程中是不可靠的。

如果采用具有足够韧性、塑性余量的材料制造产品,则在使用时可达到最大的结构强度。并且这种材料具有消除局部应力集中的可能性及防止脆性破坏的危险性。

综上所述,无碳马氏体时效钢是一种新型的高强度材料,它引起了人们巨大兴趣(其强化由马氏体的时效结果而实现)^[1~6]。看来,马氏体时效钢是目前独一无二的结构材料,它们在190~220公斤/毫米²强度及良好塑性和冲击韧性($\delta=8\sim 10\%$, $\psi=40\sim 50\%$, $\alpha_k=5\sim 7$ 公斤·米/厘米²)的条件下,具有很高的抗裂纹扩展功。这些钢大约含有20%Ni以及钛、钼、铝等其他元素的添加剂。

合金元素对铁镍合金 $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ 转变的影响

如果认为马氏体相变乃是使钢具有高强度的首要和最重要的环节时,则研究这些钢的相变就具有颇大意义。除此以外,为了选择马氏体时效钢的最佳化学成分也必须具有合金元素(引起时效的)对铁镍合金之正逆

$\gamma \rightleftharpoons \alpha$ 转变的开始和终了温度影响的数据。在淬火*后的钢中或时效后的钢中均不容许有残余奥氏体存在(前者由于低的马氏体转变的开始温度的结果,后者由于在时效温度下产生可逆的 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变),因为它降低钢的强度。

文献[7~10]对含有各种不同添加剂的铁镍合金的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变动力学进行了专门的研究。一般合金元素对马氏体点接近或高于室温的合金的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变动力学影响不大,在低于 M_s 点温度时,这些合金的相变动力学具有使单一相变得到发展的特点。当钢中镍含量大于30% (M_s 低于 -20°C) 时 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变具有“爆破型的”特点:在极短时间内产生大量马氏体^[4,9]。某些钢在室温^[7]及较高温度(150~200°C以上)下^[8,10]出现等温马氏体。对于大多数所研究的含12~20%Ni的三元合金,马氏体转变发生在一个相当窄的温区(60~120°C)内^[10]。

合金元素对铁镍合金马氏体转变的开始温度具有不同的影响。含22.5%Ni的合金采用铬、钼、硅合金化会引起 M_s 点显著下降^[11]。钴提高 M_s 点,而铝对 M_s 点温度并无影响。曾确定以少量钛、铌和硅(0.2~1.0%)合金化会提高马氏体转变的开始温度,而大量的上述元素的合金化却降低马氏体转变的开始温度(图1)。

文献[9]曾获得类似的数据,其中研究了钴和钼对20%Ni合金马氏体转变点的影响。

少量碳可对 M_s 点发生重大的影响,含22.4%Ni的合金碳含量从0.008增至

* 本文中的淬火术语即为固溶(译注)

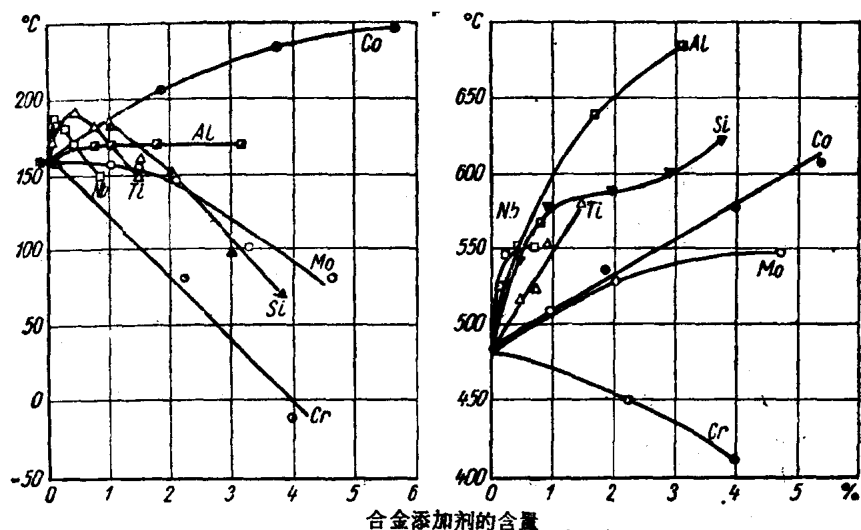


图1 合金元素对 22.5% Ni 合金 $\gamma \rightarrow \alpha$ (a) 和 $\alpha \rightarrow \gamma$ (b) 转变的开始温度的影响

0.09% 会使水淬时的 M_s 点从 118°C 降至 82°C, 而空冷时的 M_s 点从 165°C 降至 104°C^[7]。

因为马氏体时效钢 Ni 含量大于 10~12%, 所以保证试样或不同截面的制品在空冷时由 γ -相存在的地方得到马氏体组织。

文献[11]和[13~16]分别探讨了三元合金及较复杂的马氏体时效钢中可逆的 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变, 对于含 22.5% Ni 的合金, 采用钛、铝、铌、钴和钼合金化将会提高可逆 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变的 A_s 点, 而铬元素降低 A_s 点^[11] (图 1)。

奥氏体形成的开始与加热速度有关。这与温度超过 450°C 时, 根据平衡图镍元素在 α 和 γ -相间可能进行的重新分布的扩散过程有关。在一些复杂合金化的钢中, 加热速度从 1 增加 30 度/秒, 则 γ -相开始形成温度提高 100°C。当加热速度超过 200~250 度/秒时, 马氏体时效钢的 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变按位移作用原理进行。在加热速度较慢时, 在按位移作用原理进行的可逆转变之前有可能进行扩散的过程。文献[16]根据奥氏体居里点的变化 (以 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变力距的差异来说明), 曾指出在 18% Ni 钢中会发生扩散过程。

合金元素对时效的影响

合金元素对时效的影响, 只有在采用如

下某个元素: 钛、铌、铝、钽、铌、钨、钼和硅加以合金化的情况下, 才能在 350~550°C 下发生无碳铁镍合金马氏体的时效作用^[16, 17]。早在 1931 年就得出结论: 添加镍会减少钛在 α -Fe 中的溶解度及在加热时会发生马氏体时效过程^[18]。但是隔了 30 年以后, 当人们探索用新方法进一步提高过渡型 (奥氏体-马氏体) 钢强度的时候, 才开始对铁镍马氏体的时效进行详细的研究^[19]。苏联由于有可能利用铁镍钛合金的可逆马氏体转变 (奥氏体相加工硬化) 作为补充提高马氏体强度方法的研究结果, 研制了一些类似的钢种^[21]。

上述合金元素, 对马氏体时效强度具有不同程度的影响^[16, 17]。以各种元素 (2% 原子重量) 合金化的 18% Ni 合金, 在马氏体时效后的硬度值 (原始马氏体在合金化时, 硬度变化不大) 如下:

合金元素 %	H _v
Ti	585
Be	525
Al	465
Ta	460
Nb	445
W	440
Mn	417

Mo

385

Si

340

钛、铍合金化能引起最大的时效强化, 钼和硅引起的时效强化最小。镍对时效强化产生很大影响。在同等数量的钛、铝合金元素添加剂情况下, 马氏体时效强化随着镍含量的增加而增加(图2)。对于镍含量小于2~

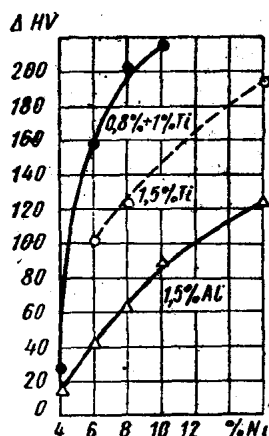


图2 镍含量对时效后硬度增加的影响

4% 的合金(在具有1.5~2.0%合金添加剂时), 在加热时并不发生马氏体的时效。

钴和铬不会引起铁镍合金马氏体的时效。然而, 如同实验所示, 在以钼、钛合金化的合金中, 它们的存在将提高时效时的强化程度。文献[20、21]曾证实过, 钴提高含钼合金的时效强化, 而铬提高含钛合金的时效强化。同时指出, 钴降低钼在 α -Fe中的溶解度, 从而增加时效时第二相的析出数量, 及减小第二相的弥散性。

时效动力学的研究

淬火以及淬火加80%冷变形量的8%Ni-4%Mn-0.8%Ti合金试样硬度变化动力学的研究结果示于图3。

380、430、480和500°C的等温线硬度具有连续增加的特征(在120分钟的保温时间范围内)。

在较高温度的等温线具有最大的硬度值^[22]。马氏体预先的塑性变形对改变强化程度及等温线的特征均不太显著。380~

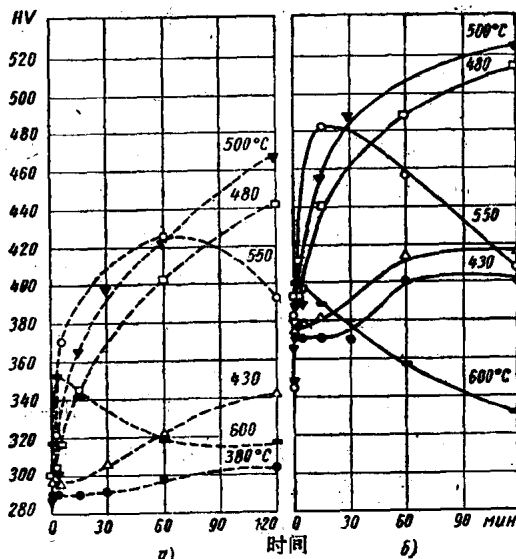


图3 时效时钢硬度变化的动力学

a—淬火钢; b—淬火及80%冷变形钢;
曲线上的数字表示时效温度

500°C时效后大体上仍保持由冷变形所造成的组织缺陷。而在550°C和600°C较高的加热温度下, 大部分的变形缺陷已被消除, 变形和未变形试样的硬度差异亦减少。

三元合金的马氏体强化动力学的研究表明, 具有如下形式的硬度与时间关系式^[24]:

$$H_t - H_0 = K\tau^n$$

式中: H_t ——时间 t 时的硬度

H_0 ——原始硬度

K ——常数

τ ——加热时间

n ——取决于原始时效条件的常数;

其数值在0.19~0.30范围内变动

对一些三元合金而言, 计算的活化能为30~40 仟卡/克原子^[17, 23, 24], 这种相当小的强化作用的活化能表示, 有大的原子迁移力, 这是由于沿着高的位错密度原子容易扩散的缘故。

马氏体时效强化的机理

时效时因固溶体的分解导致宏观和亚微观成分及组织不均性的出现, 从而增大塑性变形的抗力。采用电子显微镜的透视法可得

到极其完整而可靠的马氏体时效钢组织变化的概念。

在马氏体时效研究的最初阶段, 对它的强化性质曾发表了各种各样的观点。文献[25]的作者用位错把强化同合金元素的原子偏析联系起来。在文献[26]中, 发表了强化与 Ni_3Ti 化合物析出有关的假设, 以及强化与基体有序化有关的假设^[16]。

目前积累了大量三元合金(Fe-Ni-Ti , Fe-Ni-Al , Fe-Ni-Mo , Fe-Ni-Mn) 和较为复杂合金(Fe-Ni-Co-Mo-Ti)的电子显微镜研究时效作用的资料^[27, 13, 28~32]。

8~18% Ni 钢淬火后的组织系由大量位错密度高的取向不同的马氏体晶体所组成(图4)。400~450°C 加热1小时之后, 除了



图4 16%Ni-1.3%Ti合金的淬火马氏体的结晶组织

位错密度有某些减少外, 马氏体晶体组织并无变化。其实在这些温度下加热后, 已发现合金有很大的强化。在该时效阶段, 可以视为形成偏析, 或形成作为析出相晶核的合金元素原子的富集区。然后应该注意到, 由于基体中存在着许多结晶组织的缺陷, 因而采用电子显微镜研究马氏体时效的开始阶段将遇到较大的困难。

只有在较迟的时效阶段(温度大于450~500°C)才能在三元合金中发现第二相的微粒。在这些温度下形成的40~80Å大小的微粒沿着位错线分布。因为通过这种处理后,

基体仍旧是很不完美的, 而位错反差往往较微粒反差更为强烈, 所以第二相的微粒不能很好地显示出来, 并且上述微粒尺寸也就不够精确。在较高温度下保温会使微粒变粗。

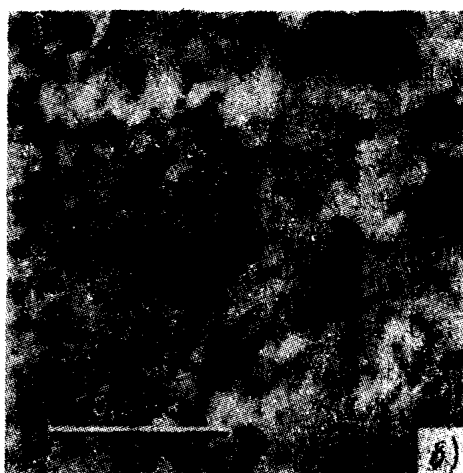
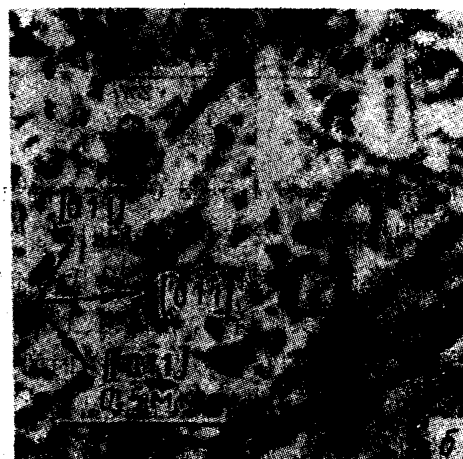


图5 在各种时效温度下16%Ni-1.3%Ti合金的马氏体的结晶组织^[32, 29];

a—500°C; b—600°C; c—650°C

图5给出了经各种加热温度处理的铁镍钛马氏体的电子显微镜图。电子图象的分析指出,三元合金时效处理时镍将与钛、铝、锰或钼形成金属间化合物的组织取决于镍和合金添加剂的含量^[29~32]。铁镍钴钼钛合金在时效时形成钼和钛的金属间化合物^[28]。表1例举了各种合金时效析出的第二相组织的特征。含钼合金的时效析出相组织存在着相当矛盾的数据。如文献[33]表示,在含钼合金中析出 Ni_3Mo 的金属间化合物,而文献[15]却认为是 Fe_2Mo (莱弗斯相)。这是因为采用电子显微镜鉴定含钼相的困难在于上述两种化合物衍射图十分相似。但是根据被萃取在覆膜上的第二相的光谱分析,有理由认为:析出相仍然为 Fe_2Mo 。

表 1

合 金	析 出 相	组 织 格 参 数
8%Ni 1.5%Ti	Ni ₃ Ti	CsCl $\alpha=2.99\div3.01\text{KX}$
8%Ni 1.5%Al	Ni ₃ Al	CsCl $\alpha=2.88\text{KX}$
8%Ni 4%Mn	β -NiMn	α -W $\alpha=2.968\text{KX}$
16%Ni 1.5%Ti*	Ni ₃ Ti	六角形 $\alpha=5.09\text{KX}$ $c=8.3\text{KX}$
16%Ni 5%Mo**	Fe_2Mo (Ni ₃ Mo)	六角形
18%Ni、5%Mo 7%Co、0.7%Ti	Ni ₃ Ti Fe_2Mo	六角形

* $(110)\mu \parallel (0001)\text{Ni}_3\text{Ti} \parallel [111]\text{M} \parallel (100)\text{Ni}_3\text{Ti}$ 。

** $(110)\mu \parallel (112)\text{Fe}_2\text{Mo}$ 。

基于已有的实验数据可以得出这样的结论;马氏体的时效是一个复杂过程,并且要通过若干个时效阶段^[84]。根据文献[15]资料,在时效时 Ni_3Ti 和 Fe_2Mo 的析出,于第一种情况下形成有序组织 $\text{Ni}_3\text{Ti}(\text{DO}_3)$ 的区,而在第二种情况下形成 ΓIIK 晶格区。

马氏体时效强化取决于形成第二相微粒

的开始阶段,中子结构的分析资料并未证实文献[16]所发表的,关于钴(含10%左右)会引起基体的强化并从而促使钢强化的假定。

时效时物理性能的变化

马氏体的时效将使弹性模数,热膨胀系数,矫顽力增加,及特性温度电阻的降低。18%Ni-0.6%Ti-5%Mo-9%Co 马氏体时效钢的物理性能如下:

密度,克/公分 ³	8.05
弹性模数,10 ³ 公斤/毫米 ²	18.6
剪切模数,10 ³ 公斤/毫米 ²	7.6
泊桑系数	0.3
在20~480°C时的热膨胀系数10 ⁻⁶ 度	10.1
时效时长度的变化	0%
电阻,毫欧/公分	
淬火后	60~61
时效后	38~39

时效马氏体机械性能的变化

通常加入能引起 Fe-Ni 基合金马氏体时效的合金添加剂对非时效的马氏体强度($\sigma_B=90\sim110$ 公斤/毫米²)影响不大。时效过后的机械性能主要取决于合金添加剂的类型及在钢中的含量以及镍含量的多寡。从图6可以看出,经最佳工艺时效后各种合金元素浓度对18%Ni 钢马氏体强化程度的影响。当以钛、铍、铝合金化时,能达到最大的强化,少量钼和硅的含量(2~3%)在时效时马氏体强化不显著,文献[20]例举了合金元素对马

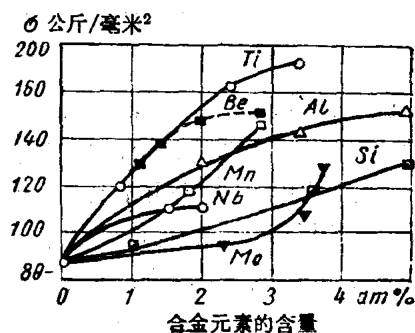


图6 各种合金元素含量对18%Ni合金时效后的屈服强度的影响[116]

氏体时效钢试样冲击韧性影响的数据。该文献研究了以钛、铍、铌、钼、锰和硅等元素进行合金化的 18%Ni-8%Co 合金。随着合金强度的提高冲击功将降低。各种合金冲击韧性的降低程度是不同的,在同等强度下,含钼合金具有最大的冲击韧性值,而含锰、硅、钛和铝的合金为最小(图 7a),在 140~150 公斤/毫米² 强度下,这些合金具有最低的冲击功,因此具有脆性破坏的倾向。

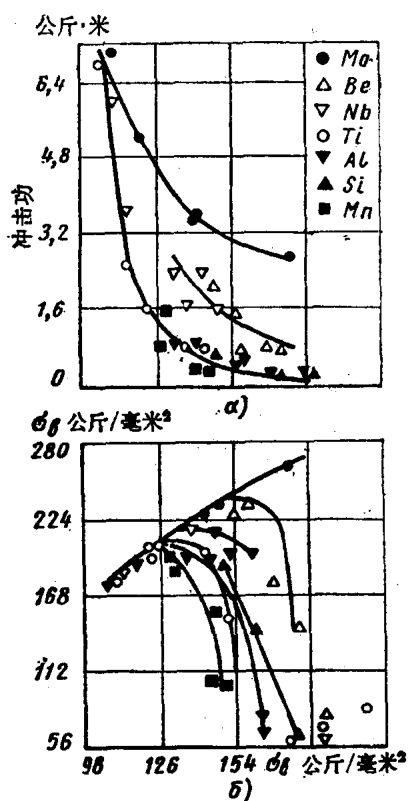


图 7 以不同元素合金化的 18%Ni-8%Co 合金的冲击功与强度的关系 (a) 及缺口试样强度与光滑试样强度的关系 (b) [30]

分析了合金元素对缺口试样强度影响的数据后,可以得到相似的结论,这种试验形式(不同于光滑试样的试验)由于其塑性变形的局限性,在试样中造成三向应力状态。因而这种试验接近于制品材料的工作条件。大量三元合金经不同时效制度处理后所进行的试验表明,采用各种元素进行合金化的合金强度性能具有一定的规律性:假如由于某个处

理的结果光滑试样强度极限得到提高,那末缺口试样强度的提高与合金添加剂的种类或者时效处理的工艺无关。但是这种规律性仅在 $\sigma_B < 140 \sim 150$ 公斤/毫米² 出现,在较大强度极限的情况下,缺口试样强度急剧下降(图 7b),这意味着这些钢的塑性显著降低,脆性破坏的倾向明显增加。但钼合金化的合金却例外。

研究不同钼含量在低塑性马氏体时效钢(钼、铝含量大于 0.5%)中的作用曾指出,添加 2%Mo 几乎不会改变钢的强度,并且在很大程度上提高钢的塑性。

钼这种良好作用的原因何在? 各种高强度合金的金相研究表明,在原先奥氏体晶界处具有不同的腐蚀性^[35]。对以硅、铝和钛合金化的低塑性合金而言,晶界腐蚀严重,相反含钼的塑性合金晶界腐蚀较弱。严重的晶界腐蚀可能是由于具有偏析或析出的结果。

在研究从断口表面萃取的碳覆膜时也曾发现它们有区别。根据这些资料的分析表明,含钼合金带有穿晶破坏的特征,而含铝和钛合金具有晶间破坏的特征且在其表面曾发现硫化钛的夹杂物。

晶界偏析或析出物的存在是由于沿着晶界原子的迁移率较晶内大得多。这不仅导致第二相微粒沿着晶界优先析出,而且使它们较快的聚集。因为钼对铁而言,是一个表面活性元素,所以它减少沿着晶界的原子迁移率,从而也就减少第二相微粒和其他夹杂物沿着原先奥氏体晶界优先析出的或然率。

虽然钛能引起马氏体最大的时效强化,可是为了保持有足够的塑性和韧性,建议钛在钢中的加入量不得超过 0.9~1.1%。

大量的研究曾表明,含有 17~19%Ni、7~9%Co、4~6%Mo、0.5~1.0%Ti 的复杂合金化的钢具有最佳强度、塑性和韧性的配合^[1~3, 13, 23~27]。自 800~850°C 淬火(无时效)后这些钢具有如下机械性能: $\sigma_{0.2} = 95 \sim 110$ 公斤/毫米², $\sigma_B = 110 \sim 120$ 公斤/毫米², $\delta =$

18~20%, $\psi=70\sim80\%$, $a_k=20\sim25$ 公斤·米/厘米², $a_p=9\sim12$ 公斤·米/厘米²。这些钢之非时效马氏体的冷脆性的临界温度低于-40°C^[86]。然而,甚至在-196°C温度下冲击韧性不小于10~15 公斤·米/厘米²。

被研究的合金系列的马氏体的优秀性能(不同于碳钢的淬火马氏体)是有高的塑性和小的强化系数,这种性能的配合允许钢不采用中间软化退火,具有高的变形量(甚至在室温下)。

480~500°C 时效将提高钢的强度,降低钢的塑性和韧性($\sigma_{0.2}=180\sim200$ 公斤/毫米², $\sigma_B=190\sim210$ 公斤/毫米², $\delta=8\sim12\%$, $\psi=40\sim60\%$, $a_k=4\sim6$ 公斤·米/厘米²) 随着试验温度降至20°C以下,强度显著提高,塑性和韧性变化较小。在-196°C时的性能如下: $\sigma_B=240$ 公斤/毫米², $\delta=9\%$, $\psi=48\%$, $a_k=3$ 公斤·米/厘米²,而在500°C时 $\sigma_B=120$ 公斤/毫米², $\delta=15\%$, $\psi=80\%$ (图8)。

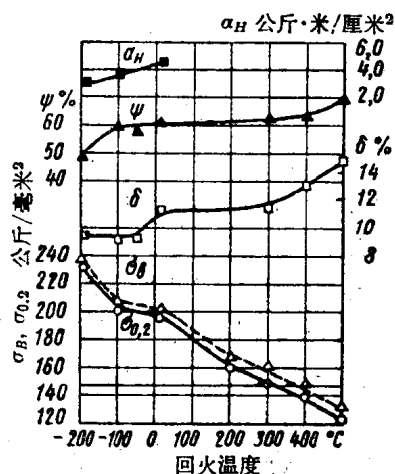


图8 试验温度对18%Ni-5.2%Mo-9%Co-0.6%Ti合金时效试样机械性能变化的影响

但必须注意,当加热温度超过850°C时,马氏体时效钢具有增加奥氏体晶粒长大的倾向,它降低时效后钢在最高强度下的塑性,因此,必须在900°C以下结束轧制或锻造的热加工变形。

为了评价钢的脆性破坏的倾向,测定了预先刻有裂纹的试样的冲击韧性(a_p),在强

度为190~210 公斤/毫米²的时候,马氏体时效钢的 $a_p=2\sim2.5$ 公斤·米/厘米²,比其他结构钢大得多^[37]。表2为不同时效制度对真空熔炼的马氏体时效钢(18.5%Ni~7.5%Co~5.2%Mo~1.1%Ti)性能的影响。

表 2

在各种温度下 时效4小时	$\sigma_{0.2}$	σ_B	$\delta\%$	a_k	a_p
	公斤/毫米 ²			公斤·米/厘米 ²	
热轨后没有时效	98	110	16	—	10.5
400	142	152	14	—	—
450	190	202	11	9.3	3.6
500	196	218	8	6.1	2.5
550	192	196	13	8.2	3.3
600	156	174	16	6.8	—

同时可以使用评定破断韧性的 K_{IC} 参数作为脆性破坏倾向标准, K_{IC} 的测定法有多种^[38]。表明在同样的屈服强度下,马氏体时效钢的破断韧性 K_{IC} 与具有同样性能而被广泛推广的高强度钢4340比较要大得多(图9)。图10给出了Ni-Co-Mo-Ti马氏体时效的机械性能。

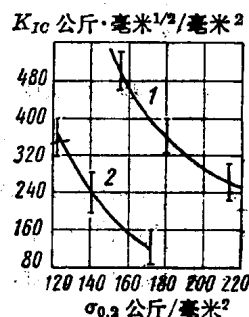


图9 K_{IC} 参数(破断韧性)与强度的关系
1—马氏体时效钢 2—4340 钢

320~425°C的重复时效处理,可以使480°C时效处理的试样得到补充强化^[39]。480°C9小时+425°C8小时的双时效处理曾获得234 公斤/毫米²的最大强度值(图11)。可以假设:通过这种处理能得到补充强化,主要与不同时效温度下形成各种不同的析出物有关^[39]。

加热温度超过500°C后所发生钢的软化

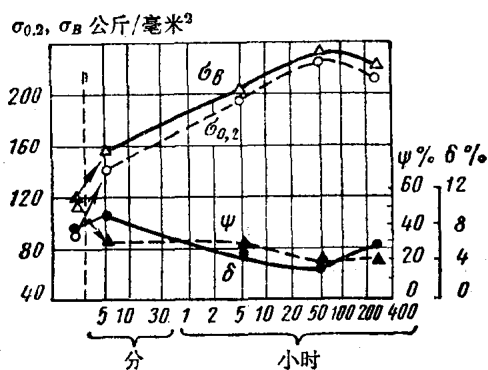


图10 500°C时效,时效时间对钢机械性能的影响

是由于某些过程的结果而引起的。很明显, 原先析出的第二相微粒的聚集和部分溶解以及富镍的奥氏体(在以后的冷却过程中不会发生转变)乃是其中最主要的过程。

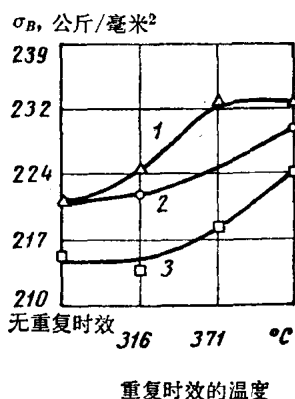


图11 双时效对马氏体时效钢强度极限的影响

其中每个过程对钢软化的影响由 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变的开始温度及中间相化合物在 α -相中溶解度的变化所决定。至于后者, 在文献中暂还缺乏可靠的实验数据(由于X-射线干涉的模糊, 较难精确测量马氏体的晶格常数, 而在 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变的温度范围及合金元素对它的作用方面已拥有大量的实验资料, 其中得出镍急剧地降低奥氏体形成的开始温度。因此有根据认为, 含8~10%Ni的马氏体时效钢于550~600°C加热时的软化主要是由于金属间化合物的聚集和溶解。在这种镍含量下面, 当加热温度超过600~650°C时将形成奥氏体, 这时钢处于完全软化状态。

对于镍含量较多(15~20%)的钢, 加热

温度超过500°C时的软化主要是由于形成镍富集的奥氏体, 因而在以后的冷却过程中不能形成马氏体。

进一步提高强度的方法

借助于钼和钴含量提高的方法, 马氏体时效钢的强度可得到进一步的提高, (强度值超过220公斤/毫米²)如业已指出的那样, 使用钴合金化将提高含钼钢的时效强化程度。

因而对含12~13%Ni的钢, 钢中钼、钨含量分别增加到12~16%和8~10%时, 时效后可以得到如下的机械性能: $\sigma_{0.2}=274$ 公斤/毫米²; $\sigma_B=280$ 公斤/毫米²; $\delta=8\%$; $\psi=42\%$; HRC=62^[40]。

当对时效过的试样采用局部塑性变形(随后于480~500补充时效)同样可使钢强度得到很大的提高。众所周知, 非时效的马氏体塑性变形不能使钢强度明显提高^[41, 42]。然而, 有理由可以认为, 时效过的试样施加局部变形, 不仅使马氏体得到较大的强化, 而且对以后的时效过程产生影响, 因而第二相的微粒达到很大的弥散性。此时钢强度可额外提高30~50公斤/毫米²。“双时效”可作为进一步提高强度的方法之一, 即它不但在马氏体状态下进行时效, 而且在奥氏体状态下进行时效。

成分为25%Ni+4%Ti+2%Al的钢在650°C时效10小时(γ -相), 随后于450°C时效1小时(α -相)曾得到HRC=62~64的硬度^[37]。

采用氮化处理能实现马氏体时效钢的表面强化。

有关马氏体时效钢高的抗脆性破坏的性质

非时效马氏体具有高的塑性和低的冷脆性临界点的属性, 这首先以镍钴存在为先决条件, 镍和钴降低位错与间隙原子(碳、氮)相互作用的能量, 降低铁晶格位错的阻力^[43~45]。必须注意到, 我们所研究的钢仅含有少量碳元素($\leq 0.03\%$), 从而亦减少间隙原子位错

稳定的可能性。因此位错在较宽温区内(在温度低于 20°C 时)具有较大的移动性,便于松弛过程的进行,从而增加材料抗脆性裂纹扩张的阻力。

由于时效的结果,形成第二相微粒,钢之强度得到增加,而塑性和韧性将被降低。然而如前所述,若干含钴、钼和钛的马氏体时效钢在时效后($\sigma_B=190\sim 210$ 公斤/毫米²)具有高的抗脆性破坏阻力。首先这说明了时效发生在具有高塑性高韧性的基体中。马氏体中高的位错密度及其他结晶组织缺陷的存在将促使马氏体在时效时拥有大量产生新相晶核的地方^[86]。除此之外,位错保证合金元素的原子有很大的扩散速度,这二个因素导致在时效过程中产生最弥散的析出物,且在马氏体晶内均匀分布。

为了保持钢在时效状态中的高韧、塑性,必须减少在原先奥氏体晶界形成第二相的微粒及其他夹杂物的可能性。

析出相结晶组织的类型、形状、大小、分布以及析出相微粒同基体相互作用的特点,对时效后保持合金的塑性有很大的影响作用。通常,铁镍钼合金高的塑性同样可以认为是由于时效析出的微粒具有圆的形状(至少在最大的强化阶段),其实,铁镍钛合金在时效时析出的金属间化合物 Ni_3Ti 是呈圆盘状或针状的,从而促进了局部应力集中的形成。在此情况下,将增加裂缝形成的可能性。

应力腐蚀

就许多制品的使用而言,除了强度和韧性外,同时应具有较大的抗应力腐蚀的稳定性。对 140~210 公斤/毫米² 强度的马氏体时效钢进行了这方面性能的研究。曾以海水、蒸馏水、工业性大气和海洋性大气等作为腐蚀介质^[46~49]。绝大多数的作者认为,含 18%Ni、Co、Mo 和 Ti 的钢与其他含碳的高强度结构钢比较具有高的抗应力腐蚀的能力。

焊接性能

绝大多数的作者表明,马氏体时效钢具有良好的焊接性能^[50~54]。焊缝强度为基体金属的 90~95%。可以看到,两向载荷的强度极限较单向载荷平均大 10%。同时常常在焊缝或熔化区首先发生破坏。因此两向拉伸强度的提高乃是焊缝的特性^[53]。

建议采用化学成分与母材金属相同的钢做焊料。但如果焊料中钴含量较母材金属略有提高,而钼含量从 5.5% 减少到 4.5% 时,则焊缝性能将被恶化^[50]。并且建议增加对焊缝有良好脱氧作用的钛和铝的含量,这样就能减少焊接时产生热裂纹的可能性。

焊缝之金相研究表明,产生狭小镍、钛和钼富集的稳定奥氏体区(腐蚀后呈光亮色),基本上是由于焊接时在焊上金属的地方被加热到 550~650°C ($\alpha\rightarrow\gamma$ 可逆转变的温区)的缘故。从马氏体形成的残余奥氏体在以后的时效过程中它的性能不会发生变化(即不发生转变),因而它的塑性高于母材金属,强度低于母材金属。并且常常在有残余奥氏体存在的地方发生破坏。

如果在焊接后对焊缝和焊缝周围区域加以最后的局部加热(480~500°C 1 小时),那末经成品热处理的马氏体时效钢可以焊接。这样一来,在许多场合下,在缺乏价格昂贵的大型热处理设备时,有可能对某些单体部件(而不是产品的整体)进行热处理。

不锈钢马氏体时效钢

与一般马氏体时效钢不同,该类型不锈钢含有 9~15%Cr。因为铬剧烈地降低马氏体转变的开始温度,所以为了保证钢中含有最低限量的残余奥氏体,必须将镍含量控制在 7~12%^[55]。这些钢的强度可达到 $\sigma_B=150\sim 170$ 公斤/毫米²。并且具有高的抗脆性破坏的特点。它们可在低温至 400~500°C 范围内使用。

如果在时效前对不锈钢马氏体时效钢加以冷塑性变形,则它们的强度可提高到 180~

190 公斤/毫米²。

马氏体时效钢的应用范围

在研究考虑关于马氏体时效钢的可能使用范围时,应注意到,工程师是比较喜欢采用热处理简便的结构材料。马氏体时效钢可满足如下要求:热处理时没有脱碳现象及变形量小,无需液体冷却就具有淬透性(即固溶软化)以及良好的焊接性能。因此有理由认为:该类型钢至少可用于制造最关键的产品的结构材料。

美国大力推广采用马氏体时效钢做结构材料。用这些钢生产锻件、型钢轧材、厚薄钢

板及钢管等。文献中报道了采用马氏体时效钢制造飞机零件(传动轴、飞机发动机);在火箭技术领域,制造大直径的固体燃料火箭外壳^[38];以及在冷冻和造船工业中均有应用。还应指出,该类型钢可制造高温(500°C)使用的工具(冲头和锻模等)^[58, 59]。

可以估计到,在最近几年内大于 240~250 公斤/毫米² 强度的马氏体时效钢将要在工程技术中得到使用。

(参考文献从略)

译自《ММТОМ》1968, №6, 2~14。

2. 强度大于 200 公斤/毫米² 级的 马氏体时效钢

在资料中曾详细地叙述了各种强度及不同用途的马氏体时效钢,其中包括不锈、耐热和耐寒的钢^[1~3]。在资料[3~6]中极为详尽地研究了高强度 Ni18Co9Mo5Ti 钢的生产工艺、组织与性能。

抗张强度为 $\sigma_B = 160 \sim 200$ 公斤/毫米² 级的马氏体时效钢,开始在工业上应用时是用来做各种用途的制品。

使用何种方法可以进一步提高马氏体时效钢之强度呢?

第一个方法——提高马氏体时效钢中钼与钴的含量(与 Ni18Co9Mo5Ti 钢^[10,11] 比较)。众所周知,钼能引起马氏体时效。增加钢中含钼量会导致体积增大,从而在时效过程中析出第二相,因而提高钢的强度。同时钼对于时效后降低马氏体塑性和韧性的作用亦较其他合金元素小^[7,8]。

钴(含量在 10~15%)不会引起含 18%Ni 的铁基合金的弥散硬化。但是,对含有钼或钨合金,钴能起到附加强化作用^[7,9]。曾确定,钴有这种作用的原因之一是它降低钼(或钨)在 Fe-Ni 马氏体钢中的溶解度。

第二个方法——在 Ni18Co9Mo5 基础上增加钢中钛与铝的含量——这是引起马氏体时效强化极其有效的两个元素。但是,在资料[2,3]中指出,为了钢持有高的韧、塑性,推荐钛含量控制在 0.7~0.8%,而 Al 控制在 0.1~0.2%。

看来,在杂质和气体(C、N、P、S、O)很纯的钢中可以大大地提高钛与铝的含量(分别相应为 1.5~1.8% 及 0.8~1.0%)并且同时能具有令人满意的韧、塑性。

本文列出三元素与多元素马氏体时效合金的研究结果(表 1)。

表 1

钢 号	合 金 元 素 含 量 %		
	Ni	Co	Mo
Ni12Mo10	12.2	—	10.6
Ni12Co5Mo10	12.1	5.1	10.2
Ni12Co10Mo10	12.2	10.0	10.6
Ni12Co15Mo10	12.0	15.0	10.5
Co15Mo10	—	14.7	10.2
Co10Mo15	—	10.0	14.9
Co15Mo15	—	15.0	15.0
Co20Mo15	—	20.0	15.0
Ni5Co15Mo10	5.4	15.2	10.3
Ni10Co15Mo10	10.0	16.2	10.2
Ni15Co15Mo5	16.5	5.1	5.0
Ni16Co10Mo5	16.3	10.0	5.5
Ni16Co15Mo5	16.2	14.7	5.4

注: 在所有钢中含: $<0.01\% \text{O}$; $<0.004\% \text{S}$
及 $<0.002\% \text{P}$

合金在真空感应炉中熔炼,采用高纯度羰基铁。

根据资料所知,在 500~600°C 下钼在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度大约为 6.5% (重量百分比)。钴不但降低钼在铁-镍马氏体中的溶解度,而且亦降低钼在不含镍的铁素体中的溶解度。

Mo10Co15 合金在 550~850°C 范围内进行时效,在 700°C 保温 1 小时后具有最大的强化($\Delta H_T = 200$),见图 1。

用镍合金化同样亦降低钼在铁素体中的溶解度。例如,当钢中含有 16~18%Ni 在 500~600°C 时钼的溶解度由 6.5% 降至 2.3%。这样就使产生强烈时效的温区降低,钢中镍含量越多,降得越厉害。譬如,含 5%Ni

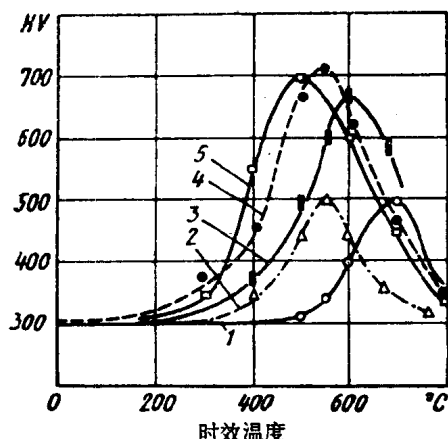


图1 时效温度对合金强化的影响

1—Fe+10Mo+15Co; 2—Fe+10Mo+12Ni;
3—Fe+10Mo+Co+5Ni; 4—Fe+10Mo+
15Co+10Ni; 5—Fe+10Mo+15Co+15Ni

的钢在 600°C 达到最大的强化, 而含 10 和 15% 的 Ni 钢分别相应地在 550 和 500°C 达到最大强化。

镍和钴对含 10%Mo 钢在时效时具有大致相同的强化作用。在有镍存在的情况下, 钴大概有可能对降低钼在 α -Fe 中之溶解度具有比较有效的影响, 因此增加时效强度。10Ni10Mo15Co 钢拥有最大的时效强化 (700HV)。含有 15%Ni 的合金在淬火时出现残余的 γ -相, 所以在以后的时效过程中发现硬度增长稍逊色于 10Ni10Mo15Co 钢。因此为了避免在 9~10%Mo 的钢中形成残余 γ -相, 镍含量不应该超过 10~12% (当含钴量为 10~15%)。

图2所示系钴对三种合金(Fe-16Ni-

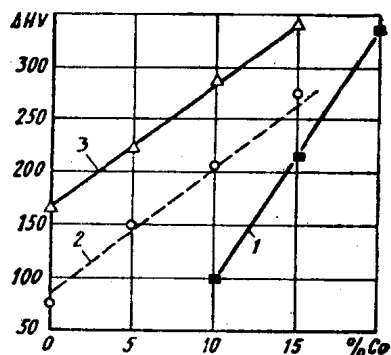


图2 钴对提高合金硬度(ΔH_V)的作用

1—15Mo; 2—16Ni5Mo; 3—12Ni10Mo

5Mo; Fe-12Ni-10Mo 和 Fe-15Mo) 强度的作用。对于所有含钴量高的试验合金, 在时效后强化得以增大。

12Ni10Mo15Co 钢的强度最高 (图3)。在 480°C 时效 3 小时后该钢种具有如下机械性能: $\sigma_B = 250 \sim 260$ 公斤/毫米²; $\delta = 4 \sim 10\%$; $\psi = 20 \sim 50\%$; $a_k = 2 \sim 3$ 公斤·米/厘米²。通常, 这些钢在锻造及进行时效后达到最高塑性。从 900°C 预淬火会降低时效试样的塑性, 这种现象在资料 [11, 13] 中亦曾同样呈现过。

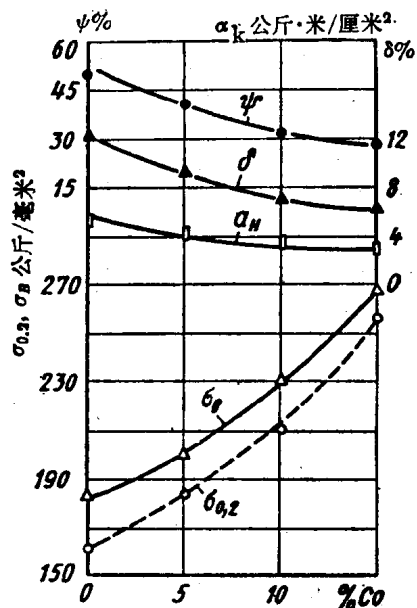


图3 钴对 Ni12Mo10 钢时效后之机械性能变化的影响

在 900°C 淬火的 Ni12Mo10Co15 钢试样组织中出现粗大的第二相析出物 (图4见插图)。对其中一个析出物的微电子图谱分析指出, 该析出相乃是金属间化合物 μ 相-(Fe, Co)₇Mo₆ (图4插图 δ), 这同资料 [11] 相符合。在锻造金属中以及 1200°C 淬火的金属中并未发现这些析出相。看来, 起初析出的第二相以及特别是沿着奥氏体晶界形成的析出相是降低时效马氏体塑性的主要原因。

表2列出了不同成分的高强度钢之机械性能, 从其中可以看出, 强度为 $\sigma_B \approx 300$ 公斤/毫米² 的 Ni12Mo10Co12TiAl 钢, 它的塑

表 2

钢 号	合金元素含量	热 处 理 工 艺	σ_B	$\sigma_{0.2}$	δ	ψ	α_k
			公斤/毫米 ²		%		公斤·米/厘米 ²
Ni12Mo10Co15	12.2%Ni; 14.1%Co	900°C 淬火 + 480°C 时效 3 小时	255	250	4	20	—
	10%Mo	锻造 + 480°C 时效 3 小时	253	250	10	50	2~3
Ni12Co12Mo7B7	11.9%Ni; 12%Co; 7.8%Mo; 6.7%W	900°C 淬火 + 500°C 时效 1 小时	260	—	6	30	2~3
Ni12Mo10Co12TiAl	12.3%Ni; 9.6%Mo; 12%Co; 0.79%Ti; 0.94%Al	锻造 + 500°C 时效 3 小时	300	295	2	4	—

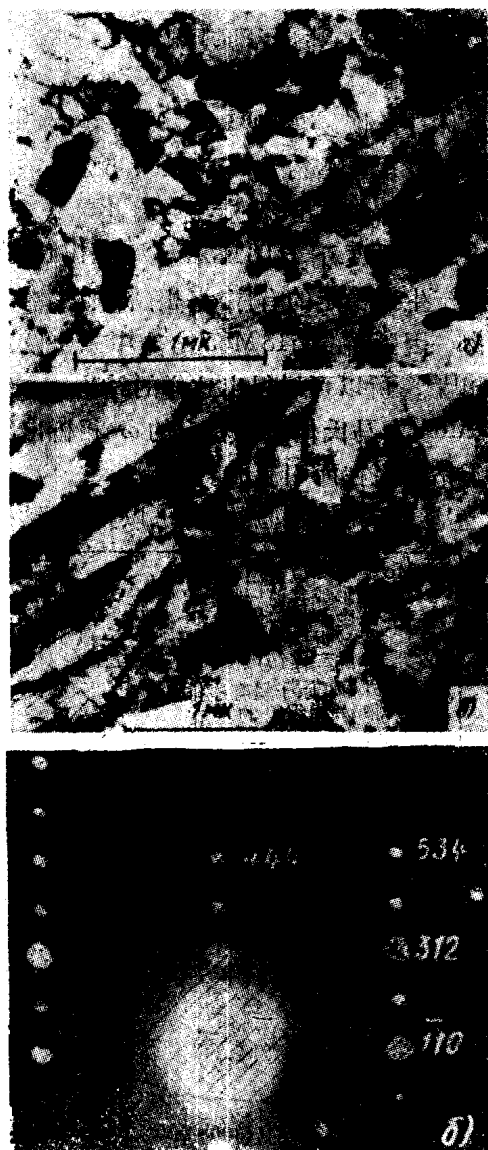


图 4 Ni12Co15Mo10 钢之组织

a—900°C 淬火 ($\times 40000$); b—微粒子 μ 相— $(Fe, Co)_7Mo$ 的电子显微图象; 晶轴 $[112]\mu$;
c—锻造后 (加热温度为 1050~1100°C)

性和韧性是很低的。

Ni16Mo5Co15 和 Ni12Mo10Co15 时效合金之电子显微镜的研究有可能表明, 在 420~460°C 时效 8~16 小时后业已能观察到马氏体组织之变化。在马氏体晶体的明场图形上呈现出大量十分弥散 ($\sim 30\text{\AA}$) 微粒 (图 5 见插图) 的特殊衍射对照。同时这些微粒是在位错时产生且远离位错, 即于合金固溶体分解产物在整个体积内均匀产生。



图 5 在 440°C 时效 16 小时后 Ni12Co15Mo10 钢之组织 $\times 130000$

在 440°C 时效的 Ni16Mo5Co15 和 Ni12Mo10Co15 试样的显微衍射图片上, 除基体的反射外, 还看到微弱型的反射系列 (图 6 见封里), 它们是等间距的基体反射矢量。如果在实际的合金晶格中发生原子的有序分布, 那末, 就发生这种相反晶格的“复杂化”, 它与扩散不同。按照电子扩散能力, 合金之合金化元素可以分为二组: 第一组是 Fe、Ni 和 Co; 第二组是 Mo。在超结构反射光的暗场图片