

冶金科技消息

# 国外耐热不锈钢

(内部资料·注意保存)

26

---

上海钢铁研究所技术情报资料室

一九七七年五月

## TRIP (相变诱发塑性) 钢在耐蚀方面的应用前途

### 一、引言

TRIP (相变诱发塑性) 钢从发展开始就在高强度、高韧性方面着眼, 因此, 人们习惯上把它看成是高强度钢。其实不完全是这样, TRIP 钢含有相当数量的 Cr、Ni 和 Mo, 其耐蚀能力是非常好的。根据最近国外的试验报导, 其耐蚀能力可以与 18-8 钢或 18-12+Mo 钢比美, 甚至超过他们, 因此, 应该把它同时列为不锈钢的范畴。TRIP 钢用作防弹钢板是最合适的; 既然具有耐蚀能力它在舰艇方面的使用必然有很大的潜力, 我们认为应该引起从事金属研究和使用部门的注意。

### 二、TRIP 现象的由来

众所周知, 当奥氏体冷却至  $M_s$  点时, 就开始马氏体相变。如果在  $M_s$  点以上施加压力, 就会引起马氏体相变。略高于  $M_s$  点时, 只要稍加应力也会产生多量的马氏体; 温度愈上升则产生马氏体的量就愈少, 所需应力也愈大。当温度上升到一定程度时, 无论施加多大的应力也不发生马氏体相变, 这个临界温度即称之为  $M_d$  点, 而这种现象即称之为加工诱发相变或应变诱发相变 (Strain-induced transformation)。此时呈现出具有极大的塑性, 称之为相变诱发塑性, 取其英文 “Transformation induced plasticity” 三个词的头字语即成为英文技术用语 TRIP。所谓 TRIP 钢 (也有叫 Self-healing steel 即“自身愈合的钢”, 因为它具有消除在裂纹尖端处应力集中的性能) 是使钢通过奥氏体的温变形强化作用 (形变热处理), 把原先较稳定的奥氏体变成亚稳定的奥氏体组织。然后, 在  $M_d$  点以下, 钢在使用过程或拉伸时发生变形而使奥氏体转变为马氏体组织, 从而藉助这种马氏体相变过程, 使钢

的塑性得到显著的改善。并且由于形变热处理具有高的位错密度、弥散的碳化物析出及随后马氏体的转变，保持了高的强度。其所以能极大地提高塑性的原因是由于钢中的某个局部地区形成马氏体转变时，该部分的强度升高，使该部位钢的加工变形得到阻止，与此同时该马氏体周围的奥氏体体积依此继续受到载荷应力产生应变而形成马氏体，这样一来，把变形向其它部位移动，起到被均匀拉伸的作用，从而推迟了缩颈破裂的出现，提高了塑性。虽然对TRIP现象的研究已经广泛地进行了许多年〔1〕，但仅在1967年TRIP钢问世之后，才有了突破。Zackay等〔2〕把此现象用于9Cr-8Ni-4Mo-2Si-2Mn-0.28C的钢种上，此钢经形变热处理为残存亚稳定奥氏体后，获得抗拉强度 $200\text{kg}/\text{mm}^2$ 和延伸率25~30%，把这样的钢称之为TRIP钢。

近几年来，人们发现TRIP现象，不仅为TRIP钢所特有，而且对任何有残存亚稳定奥氏体材料，只要掌握适当成分及热机械工艺，都会发生，从而取得了更进一步发展。从人们历来进行研究的奥氏体不锈钢以至在引起Cu-Zn、Ti-Al-CO等的马氏体的有色铁合金中也能看到。还有人提出如利用逆相变，使之制成浓缩奥氏体，那末，不仅是高Cr高Ni合金钢，即使低合金钢将也可利用此现象了〔2〕。这就使TRIP现象对材料的作用具有更重大与深远的现实意义。

据最近文献报导，TRIP钢强化法的进一步研制，包括塑性变形（热循环，冲击波加工）等新发展，必将导致其更广泛和迅速地在工业中的应用〔3〕。

### 三、TRIP钢的耐蚀性

TRIP钢由于掌握适当成分和热机械加工工艺使之具有极高的强度与好的塑性，因此人们也习惯地把它列入高强度钢的行列中去。但早在TRIP钢问世之时，Zackay即已指出此钢耐蚀性良好，并也曾有人对制成高纯TRIP钢的研究中指出某些钢不仅有优良机械性能，而且还有耐均匀腐蚀性〔4〕。文献介绍TRIP钢还难以发生应力腐蚀裂纹〔5〕。最近S.F.Ravity等从对TRIP钢的阳极极化试验中证实，在S、P及其他杂质与商品合金钢差不多含量的TRIP钢具有与商品316不锈钢相同的耐均匀腐蚀性能，以及值得重视的是对海水中的点蚀则更佳〔6〕。

Ravity等选用四种成分的TRIP钢与商品304与316相对比，成分及性能见表1、表2。

表1 试验钢的化学成分(%)

合金	Cr	Ni	Mo	C	Mn	P	S	Si
3Mo	13	8	3	0.24	<0.01	0.001	0.012	0.04
4Mo	13	7	4	0.23	<0.01	0.002	0.008	0.02
4MoX	13	7	4	0.21	1.0	0.006	0.025	0.18
5Mo	13	6	5	0.25	<0.01	0.004	0.008	<0.02
304	20	8	0.4	0.06	1.4	0.02	0.036	0.60
316	17.5	13.5	3	0.05	1.0	0.01	0.012	0.49

表2 TRIP钢种的机械性能

合金	屈服强度 kg/mm <sup>2</sup>	抗张强度 kg/mm <sup>2</sup>	延伸率 %	断面收缩率 %	硬度 Rc
3Mo	131	162	38	38	45
4Mo	119	176	30	43	48
4MoX	136	172	32	39	51
5Mo	119	194	19	19	53

试验中所用TRIP钢是由感应熔炼并在氩气保护下浇入铜模(锭重7.3公斤),经1100°C锻成50×20mm扁坯,再在1100°C轧成13mm厚的扁钢。经1200°C×90分钟在冰盐水中固溶处理后,将扁钢反复在500°C用热的轧辊轧成2.5mm厚的成品(厚度压缩率80%)。将这四个试验的TRIP钢与304、316不锈钢的耐蚀性能进行对比。

(一)均匀腐蚀:

在1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的极化曲线示于图1。

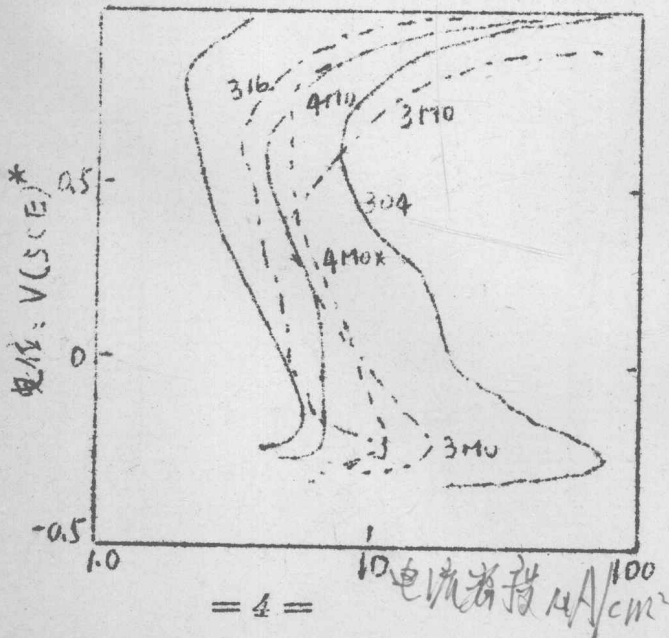


图1

钢试样在1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中(3Mo试样是2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)的动电位阳极极化曲线。

扫描速度: 1.4V/hr

\* 标准电池电位

主要参数〔临界电流密度 ( $I_c$ )，纯化电流密度 ( $I_p$ ) 及初生纯化电位 ( $E_{pp}$ )〕总括于表 3。 $I_c$  及  $I_p$  的重现性是  $\pm 10\%$ ， $E_{pp}$  为  $\pm 0.01$  伏，可见在耐均匀腐蚀性能上 3Mo、4Mo 及 5Mo 比 304 不锈钢好得多，而 4Mo 及 5Mo 比 316 型还好些，S、Mn 等元素为商品含量的 4MoX 也与 316 型相近似。

表 3 在 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中钢的阳极极化参数

钢	$E_{pp}$ V(标准电池电位)	$I_c$	$I_p$
		$\mu$ A/cm <sup>2</sup>	$\mu$ A/cm <sup>2</sup>
304	0.24	76	8
3Mo(1)	0.22	17	6
4MoX	0.20	11	5
316	0.22	12	4
4Mo	0.22	6	4
5Mo	0.18	6	2

(1) 在 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中

### (二) 点蚀

在空气饱和和人工海水中的阳极极化参数示于表 4。

表 4 钢在空气饱和和人工海水中的阳极极化参数

钢	$E_{pp}$	$E_b$	$I_c$	$I_p$
	V(标准电池电位)	V(标准电池电位)	$\mu$ A/cm <sup>2</sup>	$\mu$ A/cm <sup>2</sup>
316	0.29	0.31	6	4
3Mo	0.23	0.45	10	8
4MoX	0.24	0.55	12	7
4Mo	0.25	0.68	8	4
5Mo	0.14	未击破	8	4

从这些数据所得的大多数的曲线示于图 2。表中击破电位 ( $E_b$ ) 取于电流密度上升  $40 \mu A/cm^2$  处;  $E_b$  的重现性为  $\pm 0.03$  伏。如在其他合金中所见到的一样, TRIP 钢在人工海水中的击破电位随其  $M_o$  含量的增加而增加。5  $M_o$  事实上, 没有被击破, 其曲线与在  $1N H_2SO_4$  溶液中一样, 所以它对点蚀是不敏感的。杂质含量与商品相同的 4  $M_o X$  的击破电位值比高纯度合金 4  $M_o$  略低些, 但比 316 型不锈钢都要高得多。

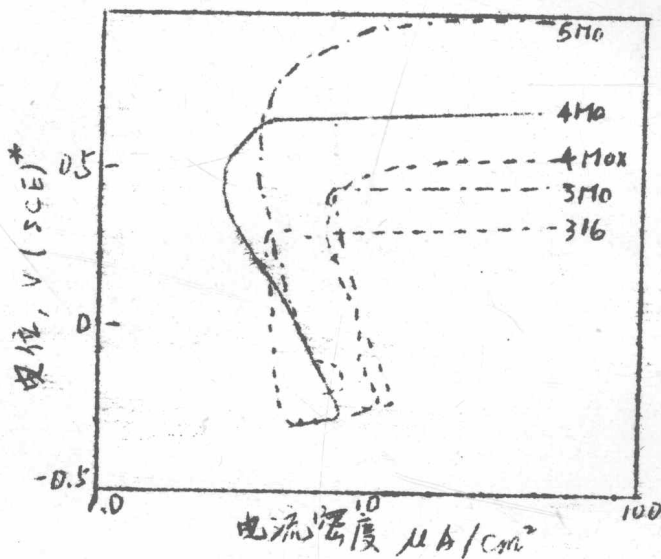


图 2 钢试样在空气饱和的人工海水中的动电位阳极极化曲线, 扫描速度:  $1.4V/hr$   
\*: 标准电池电位

3  $M_o$  在氢饱和的不同浓度  $NaCl-H_2SO_4$  溶液中的试验结果列于表 5。在  $0.25N NaCl$  溶液中甚至当酸浓度高至  $2N$  时, 也没有被击破, 而在  $0.5N NaCl$  溶液中, 即或酸浓度低于  $0.1N$  也被击破, 而且随着酸度的增加, 其击破电位迅速下降。可见其临界氯离子浓度在  $0.25N$  与  $0.5N$  之间, 这比通常所报导的  $0.1N$  (例如对  $18.6\%$

Cr, 9.9%Ni 不锈钢) 要高出许多。另外, 表5指出在试验范围内,  $E_{pp}$  与酸浓度无关, 但随 NaCl 浓度的增加急剧推向较活化的电位;  $I_c$  随着 NaCl 或  $H_2SO_4$  的浓度增加而迅速上升;  $I_p$  与 NaCl 或  $H_2SO_4$  的浓度都无关。

表5 TRIP钢 3Mo 在 NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的阳极极化参数

NaCl N*	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> N	$E_{pp}$ V(SCE)△	$E_b$ V(SCE)	$I_c$ $\mu A/cm^2$	$I_p$ $\mu A/cm^2$
0.25	0.50	0.27	未击破	43	4
0.25	1.00	0.26	同上	280	4
0.25	2.00	0.26	同上	450	4
0.50	0.10	0.37	0.66	35	4
0.50	0.50	0.36	0.41	190	4
0.50	1.00	0.37	0.38	700	4

\* N = 当量

△ SCE = 标准电池电位

综上所述, 可见:

(1) 对于耐稀硫酸或人工海水的均匀腐蚀性能, 4种TRIP钢都胜过304不锈钢, 而4Mo、5Mo及4MoX至少都比得上316型。

(2) 在人工海水中, 4种TRIP钢都比316不锈钢有较好的耐点蚀性能, 5Mo事实上在海水中对点蚀是不敏感的。



#### 四、TRIP钢生产中的几个要点

生产TRIP钢的方法很多，在目前如何设计TRIP钢的成份上，主要采用下列二种方式：〔7〕〔8〕

第一种方法——成份中不一定需要含有形成碳化物的元素，只要通过调节钢的成份，在室温保持奥氏体，而 $M_d$ 点高于室温。此种钢在 $M_d$ 点以上，再结晶温度以下进行形变热处理。它在 $250\sim 550^\circ\text{C}$ 之间变形至80%的变形量。奥氏体温度变形提高了 $M_s$ 和 $M_d$ 点，但温变形了的奥氏体冷却至室温仍是稳定的。可是它在以后的室温应变中，多数奥氏体就转变成马氏体，这种转变就诱发出塑性，形成好的延性，而由马氏体给出高的强度。此类型的处理可应用于许多钢种但在任一种范围内，成份与热机械处理可能是临界性的与关键性的。

第二种方式——需要钢种含有形成碳化物的元素，C含量一直到0.3%，调整成份使 $M_s$ 点与 $M_d$ 点都在室温以下。固溶处理后钢是奥氏体，然后在 $250\sim 550^\circ\text{C}$ 热机械加工变形到80%的变形量，这不仅使奥氏体变形，同时使碳化物析出，此两作用都提高 $M_s$ 点与 $M_d$ 点，但 $M_s$ 点仍低于室温， $M_d$ 点则高于室温。在室温变形使奥氏体转变到马氏体，结果由于相变诱发的塑性导致有高强度与高延性。

控制相变方法可进一步用 $-196^\circ\text{C}$ 深冷处理，将奥氏体转变为马氏体，以提高屈强比，此过程在热机械处理之后，继之以 $400^\circ\text{C}$ 回火或时效。事实上，此方法能认为是联合的形变热处理与控制相变行为。

成份、加工和晶粒度是影响TRIP钢生产的主要因素，现简述如下：

## (一) 成份:

生产 TRIP 钢的关键在于控制  $M_s$  点与  $M_d$  点, 而这二个温度主要由成份来决定。化学成份对 TRIP 钢的影响有两个方面:

I、对奥氏体的稳定作用——如 C、Mn、Ni 等对奥氏体的稳定作用非常大, 这些合金的  $M_s$  点都在室温以下, 奥氏体不锈钢是其代表性的例子, 为了使加工诱发相变在室温附近, 故  $M_s$  点必须在室温附近或其以下。人们为了要取得恰到好处的加工温度, 往往用 Ni 当量作为调整  $M_s$  点与  $M_d$  点的主要手段。例如以 18-8 不锈钢而言, 用 Ni 当量来表示奥氏体的稳定度。〔9〕

$$\text{Ni 当量}(\%) = \text{Ni}\% + 0.65 \times \text{Cr}\% + 0.98 \times \text{Mo}\% + 1.05 \times \text{Mn}\% + 0.35 \times \text{Si}\% + 12.6 \times \text{C}\%$$

Ni 当量在 25.5 ~ 26.0% 以上时,  $M_d$  点在室温以下, 如在室温加工, 就不诱发马氏体。而诱发马氏体最恰当的 Ni 当量是在 20.5 ~ 25.5%, 用室温加工就诱发出马氏体相变, Ni 当量越低则其量越多。用 20.5% 时,  $M_s$  点变成室温, 在 20.5% 以下则是普通的冷却马氏体和加工诱发马氏体的混合物。17% 时  $M_f$  点在室温附近, 17% 以下几乎全部变成冷却马氏体, 即使加工当然也不出现诱发马氏体了。

II、是对奥氏体层合缺陷能的作用——一定性地说, Ni、Cu、Nb 等都是提高奥氏体层合缺陷能的, 下降得少。Cr、Mn 有显著使之下降的倾向。

若奥氏体的层合缺陷能低, 加工时就容易生成  $\epsilon$  相, 生成了的  $\epsilon$  相会促进马氏体相变, 且不受应变速度的影响, 因之加工时就极易诱发。反之, 如层合缺陷能高, 若不非常严格地调整  $M_s$  点、 $M_d$  点, 在室温对相变诱发塑性就不起有效作用。不锈钢比起 Fe-Ni 合金来,

可说具有层合缺陷能低， $M_s$ 点与 $M_d$ 点的温度差大的性能，此性能意味着显示TRIP的温度区域宽广，因之，具有工业的应用性。

对含C量的影响说法不一，为了使由变形热处理产生大的强化，C含量必须在约0.1%以上。故一般C用在0.3%左右，C还可调整 $M_s$ 点与 $M_d$ 点、强化奥氏体、强化马氏体等优点，但有的文献指出C含量增高会引起延迟裂纹发生的倾向性大、形成性差、缺口敏感性大等缺点，星野〔10〕等建议采用低碳、低氮的不稳定奥氏体不锈钢，就会既保持TRIP钢优点又消除了上述存在的缺点。早先认为TRIP钢含C量最好在0.3%才行，但最近F. R. Pickering〔12〕研究指出即使较低含C量0.05~0.20% C也可应用。

Mn、V、Ti等发生回火二次硬化的元素，使形变热处理效果更为显著。Mn、N的添加对防止应力腐蚀裂纹极为有利〔11〕，而Mo对提高耐均匀腐蚀和点蚀方面的影响则更为有效。Mn、S在阳极极化试验中出现会导致临界电流密度升高，降低耐蚀性能。

## (二) 加工方面：

在加工时特别要注意控制 $M_s$ 点与 $M_d$ 点，如在 $M_d$ 点以下加工，诱发马氏体相变，愈是加工温度低，其相变量就愈多，（但至某一定温度可看到它逐渐地趋向一定相变量的倾向）。应变速度大后，使材料温度上升，对TRIP现象会引起影响。板厚的则比薄的更受影响。如应变速度大，相变量就变得小了，可是应变速度在 $10^4$ /分以上，相变量有再上升的倾向。〔5〕

对于冷加工程度的影响，Ravitz也作了试验，以上述4Mo合金分别在室温加工压缩10%、20%和30%，然后对比其耐均匀腐蚀和点蚀的性能影响，示于表6、表7。可见，击破电位 $E_b$ 有所增加，均匀腐蚀则略有降低，而这些效应是由于相变所致而不是冷加

工本身所造成。

表6、冷加工对在  $\text{INH}_2\text{SO}_4$  溶液中 TRIP 钢的  
阳极极化参数的影响

冷加工 %	马氏体 %	$E_{pp}$ V(标准电池电位)	$I_c$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$I_p$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
0	0	0.22	6	4
10	7	0.20	6	4
20	20	0.24	9	4
30	30	0.26	11	4

表7、冷加工对 TRIP 钢 4Mo 在空气饱和人工海水  
中阳极极化参数的影响

冷加工量 %	$E_{pp}$ V(SCE)*	$E_b$ V(SCE)	$I_c$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$I_p$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
0	-0.25	0.68	8	4
10	-0.15	0.76	14	10
20	-0.22	0.85	10	7
30	-0.22	0.80	11	9

\* SCE=标准电池电位

最后关于晶粒度的影响是：

在 Fe-Ni 系中，晶粒愈细，相变量就愈多。

## 五、结 束 语

由于TRIP钢具有高强度、高塑性的优点，填补了高强度钢塑性差的缺点，引起人们极大的兴趣。目前又进一步发现TRIP钢还有优良的耐均匀腐蚀及耐点蚀性能，使它的用途变得更广泛，也可说是一种很有发展前途的钢种。在TRIP钢的实用化方面，美国坩埚钢公司（Crucible Steel Corp）作了不少研究，解决了形变热处理对钢的变形抗力非常大，要求轧机强度高及相应的润滑剂等问题之后，已有丝、棒、板状的TRIP钢出售。

TRIP钢的用途也正在不断扩大之中，当然，最合适的是用作防弹钢板。此外，因其残余奥氏体多，难以发生低温脆性，宜于制造低温压力容器；又因难以发生应力腐蚀裂纹和氢脆，可用于化学机械装置和海洋开发用的潜水艇、建筑等结构用材料。潜在的应用范围已报导有：火箭和飞行器的蒙皮材料，高强度不锈钢紧固件，外科手术针，不锈钢装甲钢板及高强度丝或绳等等。最大的兴趣是用于特殊用途，例如高强非磁化材料。

但是由于其成份较难精确控制，对冲击、疲劳等基本性能的研究还不完全，生产成本还比较高，而产品又仅限于平轧材或丝，因之，尚有待继续努力，使之进一步扩大到工业性的生产和应用。

另外，由于TRIP现象的普遍性，所以在其他材料方面的应用，也大有发展前途。

## 参 考 文 献



- (1) 吴鸿亮 本所冶金科技消息第18期
- (2) 田村今男 日本机械学会志 1975, 683, 55
- (3) U. S. Teopmeba *Human* 1976. 3. 18
- (4) J. F. Challande 等 UCRL Report 19657 (1970)
- (5) 田村今男 铁与钢 1970, 3, 429
- (6) S. F. Ravitz 等 Corrosion 1975. 5. 182
- (7) V. F. Zackay 等 Trans ASM 1967, 60, 252
- (8) E. R. Parker 等 Sci Am 1968, 219(5)36
- (9) 田村今男 塑性加工 1975, 177, 1022
- (10) 星野和夫 " 1975, 177, 993
- (11) 横田孝三 特许公告 昭50-5646
- (12) F. B. Pickering International metals  
Reviews 1976. 12, 240