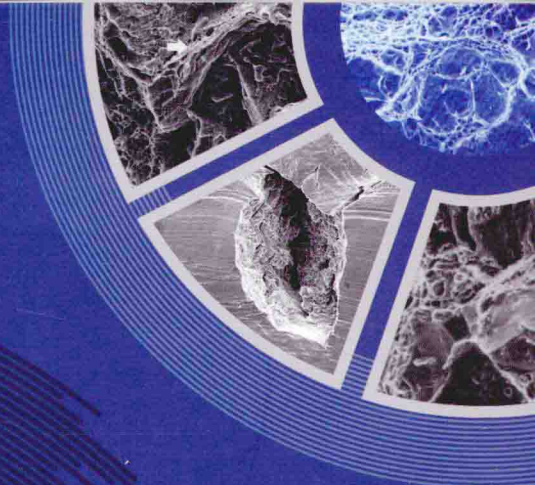




材料腐蚀丛书



超高强度钢组织、 性能与腐蚀行为

钟平 肖葵 董超芳 钟锦岩 孙敏 李晓刚 著



科学出版社

材料腐蚀丛书

超高强度钢组织、性能与腐蚀行为

钟 平 肖 葵 董超芳 著
钟锦岩 孙 敏 李晓刚



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书全面、系统地对超高强度钢的组织、性能和腐蚀行为进行研究、总结和阐述,反映我国近年来在超高强度钢强韧性原理、疲劳断裂行为和腐蚀机理等方面研究的最新进展。全书共5章,主要内容包括低合金超高强度钢、高合金超高强度钢和超高强度不锈钢的组织结构、力学性能、腐蚀行为等性能特征,以及生产工艺、防护技术和应用前景。

本书可供从事钢铁材料生产和研究的工程技术人员和科研人员阅读,也可作为高等院校相关专业高年级本科生及研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

超高强度钢组织、性能与腐蚀行为/钟平等著. —北京:科学出版社, 2014. 11

(材料腐蚀丛书)

ISBN 978-7-03-042395-5

I. ①超… II. ①钟… III. ①超高强度钢-组织性能(材料)-研究②超高强度钢-腐蚀-研究 IV. ①TG142.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 256990 号

责任编辑:牛宇锋 刘志巧 / 责任校对:郭瑞芝

责任印制:张 倩 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年11月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014年11月第一次印刷 印张:15

字数:286 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《材料腐蚀丛书》编委会

顾 问:曹楚南 侯保荣

主 编:李晓刚

编 委:(按姓氏汉语拼音字母顺序排列)

董超芳 郭兴蓬 韩 冰 何业东

李双林 林昌健 齐慧滨 乔利杰

王福会 张鉴清 张伦武 张三平

郑玉贵 左 禹

《材料腐蚀丛书》序

材料是人类社会可接受的、能经济地制造有用器件(或物品)的物质。腐蚀是材料受环境介质的化学作用(包括电化学作用)而破坏的现象。腐蚀不仅在金属材料中发生,也存在于陶瓷、高分子材料、复合材料、功能材料等各种材料中。腐蚀是“静悄悄”地发生在所有的服役材料中的一种不可避免的过程,因此,认识材料腐蚀过程的基本规律和机理非常重要。

材料腐蚀学是一门认识材料腐蚀过程的基本规律和机理的学科,其理论与材料科学、化学、电化学、物理学、表面科学、力学、生物学、环境科学和医学等学科密切相关;其研究手段包括各种现代电化学测试分析设备、先进的材料微观分析设备、现代物理学的物相表征技术和先进的环境因素测量装备等;其防护技术应用范围涉及各种工业领域,以及大气、土壤、水环境甚至太空环境等自然环境。

对材料腐蚀过程的机理和规律的探索是材料腐蚀学科的灵魂。多学科理论的交叉,即材料科学、化学、电化学、物理学、表面科学和环境科学等学科的进一步发展及渗透促进了材料腐蚀学科基础理论的发展。其另外一个特点是理论研究与应用实际的结合,工程实际应用的需求是其理论研究发展的最大推动力。

由统计与调查结果发现,各工业发达国家的材料腐蚀年损失是国民经济总产值的2%~4%,我国2000年的材料腐蚀总损失是5000亿元人民币。利用材料的环境腐蚀数据和腐蚀规律与机理的研究成果,在设计中指导材料的科学使用,并采取相应的防护措施,有利于节约材料、节省能源消耗。若减少腐蚀经济损失的25%~30%,每年可为我国产生约1000亿元人民币的效益。同时,避免和减少腐蚀事故的发生,可延长设备与构件的使用寿命,有很好的社会效益和经济效益。特别是近20年来我国冶金、化工、能源、交通、造纸等工业的发展,带来了对自然环境的污染,不仅导致生态环境的破坏,还使材料的腐蚀速率迅速增加,设备、构件、建筑物等的使用寿命大大缩短。我国局部地区雨水pH已降低到3.2,导致普碳钢的腐蚀速率增大5~10倍,混凝土建筑物的腐蚀破坏也大大加速。只有充分认识材料在不同污染自然环境中的腐蚀规律,才能为国家制订材料保护政策和环境污染控制标准提供依据和对策。

因此,发展材料腐蚀与防护学科是国家经济建设和国防建设、科技进步和经济与社会可持续发展的迫切需要。持续深入开展该学科的基础性研究工作,有利于提高我国的材料与基础设施的整体水平,促进我国材料腐蚀基础理论体系和防护技术工程体系的形成与发展,对国家建设、科技进步、技术创新,以及学科的进一步

发展具有重要意义。

1949年以后,我国的材料腐蚀理论研究和防护技术受到高度重视并迅速发展。随着经济的高速增长和工业体系的日渐完备,目前,我国有关腐蚀学科理论和各种防护技术的研究成果不但完全可以解决自身出现的各种材料腐蚀问题,而且已经成为世界上该学科的重要组成部分,焕发出朝气蓬勃的活力。我国正逐渐由材料腐蚀研究与防护技术大国向材料腐蚀研究与防护技术强国转变。

值此科学出版社推出《材料腐蚀丛书》之际,本人很高兴以此序抒发感想并表示祝愿与感谢之意;祝愿这套丛书能充分反映我国在材料腐蚀学科基础性研究成果方面的进展与水平;感谢我国材料腐蚀学科研究者的辛勤劳动;感谢科学出版社对材料腐蚀学科的支持。相信随着我国经济水平的日益提高,我国材料腐蚀理论研究和防护技术的发展一定会再上一个新台阶!

曹楚南

中国科学院院士、浙江大学教授

2009年8月28日

前 言

超高强度钢是随航空、航天、舰船、核技术、兵器等领域及其产业高速度发展而发展起来的以超细组织、高洁净度、高均匀性为特征的先进金属结构材料。由于其本身的优良性能,如高强度和高稳定性、高韧性和高疲劳性能、良好的工艺加工性能以及多年积累的使用经验和较低的价格,而被寄予发展厚望。

多年来,由于对金属材料微观组织结构、相变机理及强韧性本质认识的不断深化,对腐蚀机制及应力腐蚀断裂的不断研究,以及高纯冶金技术和先进电子显微镜分析技术的不断问世,相继出现了具有超高强度、高韧性及耐腐蚀的新钢种。

本书的主要内容来源于北京航空材料研究院和北京科技大学所承担的超高强度钢科研项目及取得的科研成果,更加强调应用基础理论在超高强度钢中研究的重要性,其中超高强度钢微观结构与性能研究工作起到非常重要的作用。

本书内容还包括各类超高强度钢在潮湿大气环境中的应力腐蚀断裂的研究成果。全书分为5章,第1章主要介绍超高强度钢的组织结构、力学性能和腐蚀行为的特性,以及超高强度钢应用与发展前景;第2章详细介绍超高强度钢的强化、韧化和腐蚀机理,以及应力腐蚀的主要影响因素;第3~5章重点介绍典型低合金超高强度钢、高合金超高强度钢、超高强度不锈钢的组成与工艺、微观结构与力学性能、腐蚀行为、应力腐蚀等研究成果。

本书涉及研究工作得到了国家重点基础研究发展计划(973计划)项目“海洋工程装备材料腐蚀与防护关键技术基础研究”(2014CB643300)、国家科技基础条件平台建设项目“国家材料环境腐蚀野外科学观测研究平台”(2005DKA10400)、国家自然科学基金面上项目“先进超高强度不锈钢钝化膜稳定性及其主控机制研究”(51171023)等项目的资助,在此一并感谢!

973计划项目首席科学家李晓刚教授对本书的出版给予了大力支持,对全书进行了细致的审核,提出了非常宝贵的意见。参加相关研究工作的有钟平、钟炳文、肖葵、李晓刚、董超芳、钟锦岩、孙敏、刘丽玉、吴俊升、胡亚博、骆鸿等。

本书是在总结钟炳文先生研究成果及作者正进行的新一代钢研究工作基础上完成的。钟炳文先生一生致力于超高强度钢微观结构的研究工作,深入研究了低合金超高强度钢、高合金超高强度及高强不锈钢的微观组织结构,揭示了超高强度钢强韧化机制。本书给出的各类超高强度钢微观结构图,不但具有典型性,而且非常清晰,这些都是钟炳文先生一生研究超高强度钢微观结构的成果,可以说是不可多得的。出版本书一是作为对钟炳文先生的纪念,二是希望青年科研工作者

掌握各类超高强度钢微观结构与性能的关系,借鉴前人在超高强度钢研究与应用方面的思路,继续新材料微观结构的研究工作,推动新一代超高强度、高韧性钢的开拓。

限于作者水平,本书难免存在不妥之处,希望读者赐教与指正。

目 录

《材料腐蚀丛书》序

前言

第 1 章 引言	1
1.1 超高强度钢发展背景	1
1.1.1 低合金超高强度钢	2
1.1.2 高合金超高强度钢	4
1.1.3 超高强度不锈钢	6
1.2 超高强度钢组织结构	10
1.2.1 低合金超高强度钢	10
1.2.2 高合金超高强度钢	11
1.2.3 超高强度不锈钢	12
1.3 超高强度钢力学性能	15
1.3.1 低合金超高强度钢	16
1.3.2 高合金超高强度钢	16
1.3.3 超高强度不锈钢	18
1.4 超高强度钢腐蚀行为	19
1.4.1 电化学腐蚀	19
1.4.2 应力腐蚀	21
1.5 超高强度钢应用与发展前景	25
参考文献	26
第 2 章 超高强度钢强韧化和腐蚀原理	29
2.1 超高强度钢强化原理	29
2.1.1 形变强化	29
2.1.2 固溶强化	29
2.1.3 脱溶强化	32
2.1.4 马氏体相变及马氏体强化	33
2.1.5 组织细化强化	34
2.1.6 形变-相变强化	34
2.1.7 位错与亚结构强化	35
2.2 超高强度钢韧化原理	36

2.2.1 细化晶粒韧化	36
2.2.2 合金化韧化	37
2.2.3 位错板条马氏体的韧化	37
2.2.4 高温形变热处理韧化	38
2.2.5 奥氏体组织韧化	38
2.2.6 超高洁净度韧化	39
2.2.7 纳米沉淀相韧化	39
2.3 超高强度钢腐蚀机理	39
2.3.1 超高强度钢应力腐蚀特征	39
2.3.2 超高强度钢的阳极溶解机理	43
2.3.3 超高强度钢氢致开裂机理	45
2.4 超高强度钢应力腐蚀的影响因素	48
2.4.1 材料因素的影响	48
2.4.2 应力因素的影响	51
2.4.3 环境因素的影响	52
参考文献	56
第3章 超高强度钢的组织结构	59
3.1 低合金超高强度钢的组织结构	59
3.1.1 合金元素的作用	59
3.1.2 热处理工艺	59
3.1.3 组织结构	62
3.1.4 力学性能	82
3.2 高合金超高强度钢的组织结构	89
3.2.1 合金元素的作用	89
3.2.2 热处理工艺	91
3.2.3 组织结构	93
3.2.4 力学性能	107
3.3 超高强度不锈钢的组织结构	113
3.3.1 合金元素的作用	113
3.3.2 热处理工艺	115
3.3.3 组织结构	116
3.3.4 力学性能	126
参考文献	135
第4章 超高强度钢腐蚀电化学行为	137
4.1 低合金超高强度钢的腐蚀电化学特性	137

4.1.1	Cl^- 浓度对 300M 钢的腐蚀行为影响	137
4.1.2	300M 钢在含 Cl^- 环境中的腐蚀行为	142
4.1.3	300M 钢在含 Cl^- 环境中的腐蚀电化学机理	146
4.2	高合金超高强度钢腐蚀电化学特性	147
4.2.1	pH 对 AerMet100 钢电化学行为的影响	147
4.2.2	Cl^- 对 AerMet100 钢电化学行为的影响	153
4.2.3	AerMet100 钢在含 Cl^- 环境中的腐蚀行为	155
4.2.4	AerMet100 钢在含 Cl^- 环境中的腐蚀机理	160
4.3	超高强度不锈钢腐蚀电化学特性	161
4.3.1	pH 对超高强度不锈钢腐蚀行为的影响	161
4.3.2	Cl^- 对超高强度不锈钢腐蚀行为的影响	172
4.3.3	超高强度不锈钢在含 Cl^- 环境中的腐蚀行为	175
4.3.4	超高强度不锈钢在含 Cl^- 环境中的腐蚀机理	181
	参考文献	182
第 5 章	超高强度钢应力腐蚀行为	184
5.1	低合金超高强度钢的应力腐蚀性能	184
5.1.1	300M 在含 Cl^- 溶液中的应力腐蚀开裂电化学机制	185
5.1.2	300M 钢在含 Cl^- 溶液中的应力腐蚀开裂敏感性	187
5.1.3	300M 钢在阴极电位作用下的应力腐蚀开裂敏感性	190
5.2	高合金超高强度钢的应力腐蚀行为	193
5.2.1	pH 对 AerMet100 钢在不含 Cl^- 溶液中应力腐蚀开裂敏感性的影响	193
5.2.2	AerMet100 钢在含 Cl^- 溶液中的应力腐蚀开裂敏感性	195
5.2.3	AerMet100 钢氢脆敏感性研究	196
5.2.4	AerMet100 钢在模拟酸性大气介质中氢渗透行为	199
5.3	超高强度不锈钢的应力腐蚀	206
5.3.1	Cr9Ni5MoCo14 钢在含 Cl^- 溶液中的应力腐蚀开裂电化学机制	206
5.3.2	Cr9Ni5MoCo14 钢应力腐蚀开裂敏感性的影响因素	209
5.3.3	Cr9Ni5MoCo14 钢在含 Cl^- 溶液中的应力腐蚀开裂敏感性	210
5.3.4	Cr9Ni5MoCo14 钢在阴极电位作用下的应力腐蚀开裂敏感性	213
5.3.5	Cr12Ni5MoCo14 钢在模拟酸性大气介质中的应力腐蚀行为	215
	参考文献	225

第 1 章 引 言

1.1 超高强度钢发展背景

为了克服钢铁结构材料强度和耐蚀性差的缺点,从 20 世纪中期,发展了一系列高强度和超高强度钢,以及一系列耐蚀钢和铁镍基耐蚀合金。这些材料包括低合金超高强度钢、二次硬化超高强度钢、马氏体时效钢、高强度不锈钢、超高强度不锈钢等。

超高强度钢是在普通合金结构钢的基础上发展起来的一种超高强度、高韧性合金钢,是为了提高钢的比强度以达到适应小型化、轻量化和高功能化目标而开发研制的一类钢型。超高强度钢的屈服强度超过 1380MPa,飞机以及机械结构用材料为其主要使用对象。在飞机中使用超高强度钢的理由是它不仅仅具有高的强度和韧性,而且还具有高的疲劳强度。另外它在滑动磨损方面有很强的优势,是其他轻量化材料不能代替的。这类材料虽然强度高、耐蚀性好,但是由于成本偏高,20 世纪仅在国防军工方面得到广泛使用,在民用方面未得到普遍推广。

根据超高强度钢中合金元素的含量,可以将超高强度钢分为三类^[1]:①低合金超高强度钢(合金元素含量小于 5%);②中合金超高强度钢(合金元素含量为 5%~10%);③高合金超高强度钢(合金元素含量大于 10%)。

低合金超高强度钢合金元素含量少、经济性好、强度高、屈强比低,但其韧性相对较低,典型的低合金超高强度钢有 30CrMnSiNi2A、40CrMnSiMoVA(GC-4)、4340、300M 等。

中合金超高强度钢是从热锻模钢改进后发展起来的。中合金超高强度钢与低合金超高强度钢有类似的缺点,即断裂韧性不高和抗应力腐蚀能力差,不能完全满足现代航空航天材料的要求^[2]。HY180、H11 和 38Cr2Mo2VA 是典型的二次硬化型中合金超高强度钢。

高合金高强度钢获得发展和应用的主要有马氏体时效钢、超高强度不锈钢和 Co-Ni 系列高合金超高强度钢。马氏体时效钢是以 Fe-Ni 为基础的高合金钢, Ni 含量为 18%~25%,钢中添加产生时效硬化的 Mo、Ti、Al、Co 和 Nb 等合金元素。超低碳、高纯度和高镍量使其具有良好的韧性。马氏体时效钢主要用做火箭壳体等。该钢的优点是具有良好的强度与韧性配合,缺点是弹性模量较低,刚性不足,化学成分微小变化会引起性能的较大波动,这大大制约了其在航空上的应用。Speich^[3]对 Co-Ni 马氏体钢进行了开创性研究,在此基础上发展了高强高韧钢

AF1410、AerMet100 等。

上述典型超高强度钢的主要合金化学成分如表 1.1 所示。

表 1.1 典型超高强度钢的化学成分 (质量分数/%)

钢号	C	Si	Cr	Mn	Ni	Co	Mo	V
30CrMnSiNi2A	0.26~0.33	0.90~1.20	0.90~1.20	1.00~1.30	1.40~1.80			
4340	0.38~0.43	0.20~0.35	0.70~0.90	0.60~0.80	1.65~2.00		0.20~0.30	
300M	0.41~0.46	1.45~1.80	0.65~0.95	0.65~0.90	1.60~2.00		0.30~0.40	0.05~0.10
HY180	0.10~0.14	≤0.10	1.80~2.20	0.05~0.25	9.50~10.50	7.50~8.50	0.90~1.10	
AF1410	0.15~0.19	≤0.10	1.80~2.20	≤0.10	9.50~10.50	13.50~14.50	0.90~1.10	
AerMet100	0.21~0.25	≤0.10	2.90~3.30	≤0.10	11.0~12.0	13.00~14.00	1.10~1.30	
Ferrium S53	0.21	≤0.10	10.0	≤0.10	5.50	14.0	2.0	0.30

1.1.1 低合金超高强度钢

在超高强度钢的发展过程中,首先得到发展和应用的是低合金超高强度钢。与普通结构钢相比,低合金超高强度钢具有相当高的强度和一定的韧性,由于其合金元素含量低、热加工工艺简单、成本相对低廉,而被广泛用于航天、航空和常规武器等领域。

低合金超高强度钢中的合金元素总量不高于 5%,碳含量为 0.25%~0.45%,钢中添加的合金元素主要有 Ni、Cr、Mo、Si、V 等,用以提高钢的淬透性、增加回火稳定性和改善力学性能。4340 钢是最早问世的低合金超高强度钢,1955 年正式用于飞机起落架。1952 年美国国际镍公司在 4340 钢基础上添加 Si 和 V,研制出 300M 钢。300M 钢研制成功后的 20 多年,美国几乎所有的飞机起落架都用其制造。4340 和 300M 是低合金超高强度钢的代表。我国从 20 世纪 50 年代开始自行设计并研制低合金超高强度钢,经过多年的研究和发展,研制出 30CrMnSiNi2A、35Cr2Ni4MoA、40CrMnSiMoVA、40CrNi2Si2MoVA 等多种合金,这些材料在飞机上都得到了成功的应用。

目前国内外常用的低合金超高强度钢的化学成分见表 1.2。该系钢以 Cr-Mo 合金系为基础,其中有些加入 V 以细化晶粒,或加入 Si、Mn 以节约 Cr、Ni。其抗拉强度小于 2060MPa。随着强度的增加,其伸长率和冲击功下降。

表 1.2 常用低合金超高强度钢的化学成分 (质量分数/%)

钢号	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V
30CrMnSiNi2A	0.26~0.33	0.90~1.20	1.00~1.30	0.90~1.30	1.40~1.80		
35Si2Mn2MoVA	0.32~0.38	1.40~1.70	1.60~1.90			0.35~0.45	0.10~0.20
4130	0.28~0.33	0.20~0.35	0.40~0.60	0.80~1.10		0.15~0.25	

续表

钢号	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V
4140	0.38~0.43	0.20~0.35	0.75~1.00	0.80~1.10		0.15~0.25	
AMS6434	0.31~0.38	0.20~0.35	0.60~0.80	0.65~0.90	1.65~2.00	0.30~0.40	0.17~0.23
4340	0.38~0.43	0.20~0.35	0.60~0.80	0.70~0.90	1.65~2.00	0.20~0.30	
300M	0.41~0.46	1.45~1.80	0.65~0.90	0.65~0.95	1.60~2.00	0.30~0.40	≥0.05
D6AC	0.42~0.48	0.15~0.30	0.60~0.90	0.80~1.05	0.40~0.70	0.90~1.10	0.05~0.10
6150	0.48~0.53	0.20~0.35	0.70~0.90	0.80~1.10			
8640	0.38~0.43	0.20~0.35	0.75~1.00	0.40~0.60	0.40~0.70	0.15~0.25	

当钢中碳含量超过 0.6% 时,低合金超高强度钢的韧性很差,强度很高,无法应用,而碳含量小于 0.25% 时,钢的韧性较高,强度达不到超高强度钢要求,因此,该系钢碳含量通常为 0.25%~0.6%。1950 年研究成功的 4340 钢是第一种超高强度钢,被成功应用于波音 707 客机和宇航火箭结构件,作为重要承力构件使用。4340 钢采用电渣重熔可降低钢中硫含量,提高纯净度,改善各种回火温度下的断裂韧性 K_{IC} 。与空气熔炼钢相比,电渣重熔钢尽管每平方毫米夹杂物的数量增加,但夹杂物尺寸显著降低,最大尺寸减小 33%,夹杂物的体积分数减小。与真空电弧重熔工艺相比,电渣重熔脱硫和去除夹杂物更为有效。Tomita 在 4340 钢中加入钙对硫化物夹杂进行改性,用喂钙-硅丝的工艺方法可使硫化物从带状 MnS 变成颗粒状 CaS,使 K_{IC} 提高约 $37\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,并可改善冷脆转变温度。另外,还使 4340 钢热轧变形量从 98% 降低到 80%,热轧后 MnS 由带状变成椭球状,从而使横向 K_{IC} 提高约 $16\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。横向冲击吸收功提高约 9J。

冶炼方法对钢中气体含量有较大的影响。空气熔炼的 4340 钢的氢含量为 1.4mg/kg,氧含量为 25mg/kg,氮含量为 100mg/kg;而真空电弧重熔的 4340 钢的氢含量为 0.9mg/kg,氧含量为 4mg/kg,氮含量为 53mg/kg。因氧、氮含量大幅度降低,钢中的氧化物、氮化物夹杂含量也会大幅降低。因此,钢的断面收缩率、断裂韧性和疲劳极限明显提高而强度变化不大。

300M 钢是在 4340 钢的基础上发展起来的另一种低合金超高强度钢。300M 钢比 4340 钢增加了 Si 含量。由于元素 Si 具有稳定 ϵ -碳化物的作用,抵抗低温回火时发生软化的能力得以提高,从而获得更高的强度和更好的韧性。1952 年,美国国际镍公司开发的 300M 钢的抗拉强度可以达到 $2000\text{MPa}^{[4,5]}$,广泛应用于制作飞机起落架构件(如图 1.1 所示)。飞机起落架在使用过程中往往要承受较大的冲击载荷,且对疲劳性能的要求较高,往往因韧性不高而使其使用寿命缩短,或容易发生脆性断裂而影响安全。300M 低合金超高强度钢成分简单、价格低廉、工艺方便,且具有较高的强度和一定的韧性,因而初期在美国的飞机结构件中逐步占有 90% 的市场份额。低合金超高强度钢中的合金元素含量较少,为高位错密度的

马氏体组织,这是该种钢具有超高强度的主要原因。



图 1.1 飞机起落架示意图

40CrMnSiMoVA 钢低温等温后的组织主要是板条马氏体,有少量孪晶马氏体和球状 ϵ -碳化物,且板条间多分布有残余奥氏体,并随着等温时间延长,残余奥氏体量略有增加。40CrMnSiMoVA 钢的疲劳性能,特别是腐蚀疲劳性能较差^[6],且缺口敏感性较高,但断裂韧性 K_{IC} 却较高。而在 M_s 点附近等温时会产生较多残余奥氏体和韧性较好的贝氏体,但强度却较低,疲劳性能较好。这是因为其有效晶粒尺寸比低温等温的要小 $23\sim 30\mu\text{m}$ 。这一事实同时也说明有效晶粒尺寸的作用大于残余奥氏体、贝氏体的作用^[7,8]。与低温等温相比,虽然高温等温能得到较好的强韧性配合,但强度较低,这种方式是通过牺牲强度来得到较好韧性的。40CrMnSiMoVA 钢高温等温淬火后,残余奥氏体形态对强韧性的影响不同。块状残余奥氏体很不稳定,在弹性变形过程中将分解成未回火的马氏体,对强度、韧性及韧脆转变温度均不利,而薄膜状残余奥氏体存在于贝氏体、马氏体片层间,对韧性有好处^[9]。薄膜状残余奥氏体作为韧性相,一方面使板条间易于相对滑移和塑性变形,缓解裂纹尖端的应力集中。应变诱发马氏体相变和相变诱发塑性变形会消耗较多能量,使疲劳性能提高,但较多的残余奥氏体也会降低疲劳裂纹起始寿命^[10]。另外,相变后的产物为脆性相,增加了应力集中的敏感性,会使疲劳性能降低。

1.1.2 高合金超高强度钢

随着航空工业的发展及人们对安全性的日益重视,对航空用材料综合力学性能的要求不断提高,低合金超高强度钢开始淡出市场,而具有较高综合力学性能的中合金及高合金超高强度钢逐渐受到重视。高合金超高强度钢的合金元素总含量大于 10%,获得发展和应用的主要有马氏体时效钢、HP9-4-X 系列,以及低碳、高钴镍二次硬化钢等。

马氏体时效钢是一种以 Fe-Ni 为基础的高合金钢,主要依靠时效过程中在基体上析出的金属间化合物(Ni_3Mo)来达到强化效果。提高镍含量可降低马氏体相变开始点 M_s , 获得细小的低碳高镍板条马氏体,再利用金属间化合物的弥散析出达到硬化作用。这种超低碳、高纯度、高镍含量保证了马氏体时效钢的良好韧性,但其弹性模量低,刚性不足,抗疲劳性能也低于 300M 钢,而且,其化学成分微小变化会引起力学性能的很大波动,限制了它在航空上的应用。

美国国际镍公司于 1959 年发布了马氏体时效钢,后来逐步优化为强度级别为 1400MPa、1750MPa、2100MPa 的 18Ni-9Co-5Mo 系列,其主要特点是在很高强度的条件下具有很好的韧性。1962 年,美国的 Republic Steel 公司在 9%Ni 低温用钢基础上成功研制出 HP9-4-X 系列钢^[11]。HP9-4-X 系列钢利用回火马氏体组织得到高强度,利用高 Ni 含量来达到固溶强化,使钢的韧脆转变温度向低温移动,具有较好的低温韧性,同时具有良好的抗应力腐蚀性能和工艺性能;利用 Co 来防止 M_s 点降得过低,从而减少残余奥氏体量,使焊缝热影响区的马氏体在高温形成。所以,这类钢具有良好的可焊接性能和断裂韧性,应用于火箭发动机壳体、飞机结构部件、船身与潜艇壳体、炮筒与装甲板等。在 9Ni-4Co 系列钢的基础上, Dabkowski^[12] 成功地研制出深海潜艇壳体用 HY180。这种钢的拉伸强度约为 1380MPa,断裂韧性达 $198\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,当时被认为是韧性与强度优良匹配的重要突破,但这一强度水平尚不能满足大多数航空构件的要求。

以 Co-Ni 马氏体钢为基础而建立的高强度和高韧度的 Ni-Co 系二次硬化型超高强度钢有 AF1410 钢和 AerMet100 钢^[13]。1978 年美国 General Dynamics 公司和 Republic Steel 公司联合开发出了一种新型高合金超高强度钢 AF1410 钢^[14]。可焊接的 AF1410 钢经 510℃ 时效后屈服强度可达到 1600MPa,断裂韧性超过 $150\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,抗应力腐蚀性能良好,断裂韧性临界值 K_{ISCC} 值高达 $80\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,可在海洋气候条件下应用。该钢以高的韧性、良好的加工性能和焊接性能而备受航空界欢迎。AF1410 钢主要用于制造飞机和飞机发动机的主要受力构件,美国已成功用它制造出可变机翼枢轴接头、平尾大轴、着陆钩和起落架等零件。但 AF1410 钢的最大拉伸强度只有 1620MPa 左右。

1991 年,在 AF1410 钢的基础上研发出一种由 C、Cr、Mo 通过析出与基体共格的 M_2C 析出物来达到强化效果的 AerMet100 钢,被 *Research and Development* 杂志评为 1991 年 100 项最重要的发明之一^[15]。AerMet100 钢由于其良好的力学性能和抗应力腐蚀开裂能力,在美国军方得到广泛应用。与 AF1410 钢相比,AerMet100 钢提高了 C 含量,调整了主要合金元素 Ni、Cr、Co、Mo 等的含量,同时把残留元素 S、P、N、O 的含量控制在相当低的水平。因为二次硬化型超高强度钢的高韧度与高纯度有密切关系,杂质的存在会严重影响材料的强韧度^[16]。AerMet100 钢的抗拉强度不低于 1930MPa,断裂韧性 $\geq 110\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,并且具有良好的抗应力腐蚀性

能。在抗拉强度为 1930MPa 或更高的钢中(AerMet100 钢、300M 钢和 H-11 钢), AerMet100 钢具有最高的断裂韧性,显示出优异的强度和韧性匹配。不仅如此,由于 AerMet100 钢是高合金钢,其耐一般腐蚀性能明显优于低合金超高强度钢^[17]。

表 1.3 所示为三种高钴镍钢的主要化学成分。其中,C 是碳化物沉淀强化的主要元素。有研究表明^[18],抗拉强度与钢中的 C 含量呈直线关系,当 C 含量达到 0.5%时,强度可以接近 2300MPa,但韧性、工艺性能也随之恶化;Co 一方面可以降低 Mo 在马氏体中的固溶度,另一方面还可以改变马氏体的位错结构,为碳化物的析出提供更多的形核位置,有利于在马氏体基体中形成细小而且均匀分布的沉淀相粒子。另外,Co 还能提高马氏体的稳定性,减小马氏体向逆转奥氏体的转变倾向;Mo 和 Cr 都具有强烈的碳化物形成倾向性,在回火过程中是形成二次碳化物强化相的主要因素。

表 1.3 三种高钴镍钢的主要化学成分 (质量分数/%)

钢号	C	Ni	Cr	Mo	Co	Mn
HY180	0.10~0.14	9.50~10.50	1.80~2.20	1.80~2.20	1.80~2.20	1.80~2.20
AF1410	0.15~0.19	9.50~10.50	1.80~2.20	0.90~1.10	13.50~14.50	≤0.10
AerMet100	0.21~0.25	11.0~12.0	2.90~3.30	1.10~1.30	13.00~14.00	≤0.10

1.1.3 超高强度不锈钢

美国总审计局报告估计,所有军事系统和基础设施每年有大约 200 亿美元的直接腐蚀费用,是武器系统全寿命周期费用中最大的部分。美国空军后勤中心(ALC)对 20 多种现役飞机的进行详细调查,结果表明,开裂与腐蚀各占飞机全部损伤事故的 30%和 20%,而开裂往往是由腐蚀造成的,腐蚀使裂纹在使用载荷作用下疲劳扩展。我国对一些类型现役机种的腐蚀调查同样表明,腐蚀状况也比较突出,特别是对海军使用的各型飞机,腐蚀问题更为普遍和严重^[19]。随着航空器的发展,航空器服役环境的腐蚀性更加苛刻,因而对材料耐腐蚀性的要求也越来越高。在此背景下,超高强度不锈钢得以发展。

美国对超高强度不锈钢的研发最早,于 20 世纪中叶即开发了第一种沉淀硬化不锈钢,即马氏体沉淀硬化不锈钢 Stainless W。1948 年美国 Armco 公司发布并开始生产另一种新型马氏体沉淀硬化不锈钢 17-4PH。目前,这是一种最为主要的马氏体沉淀硬化不锈钢,主要用来制造飞机紧固件、销、汽轮机长叶片、起落架部件等零件。另外,15-5PH 钢也是一种重要的钢种,其使用范围在不断扩大。马氏体沉淀硬化不锈钢具有较高的强度和一定的韧性,但由于其固溶状态是碳含量 $w(C) \leq 0.1\%$ 的马氏体,因而在冷作成形性方面难以满足复杂结构件的要求。