

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0202-05

探索强韧化机理, 创新超高强度高韧性不锈钢^①

赵振业, 李春志, 李志, 刘天琦, 马新闻
(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘 要: 评述了超高强度钢和高强度不锈钢的基本理论、成分设计、超纯净熔炼和工程应用技术发展状况、在航空、航天及其他高科技领域中的应用和重要地位、发展目标、强韧化机理和成分探索研究现状及存在问题。借助透射电子显微镜高分辨和电子选区衍射等方法, 揭示了超细马氏体板条、超细共格沉淀强化相 Laves 相、 M_2C 及逆转变奥氏体等强-韧化机理。用 VIM+VAR 双真空超纯洁熔炼、超均匀加工及控制相变热处理等技术, 获得 2 种低碳超高强度高韧性不锈钢, 其力学性能分别达到抗拉强度 1 915 MPa 和 1 862 MPa, 断裂韧度 $119 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 $120 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

关键词: 超高强度钢; 不锈钢; 强-韧化机理

Strengthen-toughening mechanisms and development of new type ultra-high strength stainless steel

ZHAO Zhen-ye, LI Chun-zhi, LI Zhi, LIU Tian-qi, MA Xin-wen
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The fundamental theory, future object, studying status and topics of ultra-high strength steel and high strength stainless steel were reviewed. The new strengthen-toughening mechanisms, such as ultrafine martensitic laths, ultrafine strengthening phases M_2C carbide and Laves phase precipitated coherence with martensitic matrix and reverse transformed austenite distributed over the effective grain boundaries were discovered with electronic microscopy. By means of VIM+VAR double vacuum melting technology secured super pure materials and by the super homogenization hotwork and controlling martensitic transformation heat treatment techniques, the new types of low carbon ultra-high strength steel in combination with high toughness were obtained. The tensile strengths reach 1 915 MPa and 1 862 MPa and the fracture toughnesses reach $119 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and $120 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ respectively.

Key words: ultra-high strength steel; stainless steel; strengthen-toughening mechanism

在航空、宇航工程领域, 超高强度钢是指屈服强度($\sigma_{0.2}$) 在 1 400~1 600 MPa 以上的高强度钢。从 20 世纪 50 年代至今, 经过半个多世纪的研究发展, 超高强度钢已成为材料科学与工程一个专门的学科领域。它是当前抗拉强度最高、韧性等综合力学性能最好的金属结构材料, 广泛地应用于航空、航天及其他高科技领域, 成为大型民用飞机、战斗机、舰载机起落架、直升机旋翼桨毂、导弹、火箭壳体、发动机及精密机械传动齿轮等主承力构件不可替代的材料。

本文作者评述了超高强度钢和高强度不锈钢的国内外研究和发展状况, 有助于进一步认识超高强度钢的强韧化机理和发展新型超高强度高韧性合金。

1 超高强度钢研究与发展

航空、航天等高科技领域对超高强度钢的要求主要包括超高强度、高韧性和耐腐蚀等, 以满足其减轻结构质量、缩小体积、延长寿命和提供可靠使用需求。除此之外, 超高强度钢研究发展的主要驱

① 作者简介: 赵振业(1937-), 男, 研究员。

通讯作者: 赵振业, 研究员; 电话: 010-62456622-2405

动力是 Kelly、Frankel 理论模型^[1]计算的体心立方铁(或钢)的理论强度。而其赖以发展的主要科学技术基础包括金属物理和金属学理论、强-韧化理论和实践、超纯熔炼技术和抗疲劳/损伤容限等工程科学理论和应用技术等。

目前, 超高强度钢已形成合金体系, 如低合金系 300M、D6AC 钢, 中合金系 H11、38Cr2Mo2VA 钢, 高合金系 AF1410、Aermet100 钢和马氏体时效钢系 Marage250、300 等。其典型力学性能如表 1 所示。这些钢已达到抗拉强度 1 800~2 100 MPa 和断裂韧性 63~145 MPa·m^{1/2}, 并已广泛应用于主承力构件。

表 1 超高强度钢的典型力学性能

合金系	钢 种	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ_5 / %	ψ / %	K_{IC} / (MPa·m ^{1/2})
低合金	300M	1 900	1 600	10	50	85
中合金	38Cr2Mo2VA	1 800	1 600	10	50	65
高合金	Aermet 100 ^[2]	1 965	1 724	14	65	115
马氏体 时效钢	Marage300	2 100	2 080	12	60	63

为了满足构件安全寿命、损伤容限和耐久性设计的要求, 超高强度钢的近期发展目标设想如图 1 所示^[3]。对确定的临界裂纹长度(a_c)来说, 在提高抗拉强度到 2 400 MPa 时, 应相应提高断裂韧性到 130 MPa·m^{1/2}以上, 并应提高其应力腐蚀门槛值 K_{ISCC} 到接近 K_{IC} 值。为发展更高性能的超高强度钢, 正在广泛地进行强-韧化机理和合金成分探索研究。其中, Co 元素的良好作用使 NiSiCrCoM^[4] 低合金钢获得抗拉强度 1 980 MPa 和 K_{IC} = 120 MPa·m^{1/2} 的综合性能; 在 Aermet 100 基础上提高碳含量得到的高合金超高强度钢 Aermet310^[5] 抗拉强度和断裂韧性分别达到 2 170 MPa 和 71 MPa·m^{1/2}; 采用 M₂C 和 NiAl 共同强化的添加 Al 的 AF1410^[6] 钢达到抗拉强度 2 125 MPa 和冲击韧性(CVN) 31 J 的力学性能; Marage400 钢的抗拉强度达到 2 800 MPa; 利用 Mo、V 元素在钢中的有序化倾向和条纹分解造成的调制组织和热机械处理+冷变形等方法使 35.7Co-8.9Mo-3.7V^[7] 钢的抗拉强度达到 4 000 MPa; 而用特种热机械处理(STMT)+冷变形使 10Ni-18Co-12Mo-1Ti 钢^[8] 的抗拉强度达到 4 295 MPa。更令人鼓舞的是研究者们^[8] 开始注意到用 Ni 元素提高钢的本征韧性, 并和 <100> 解理强度高达 14 GPa 的体心立方 Fe 相结合, 试图发展接近理论强度的新型钢种。

超纯净熔炼得到的纯净有效晶界对提高超

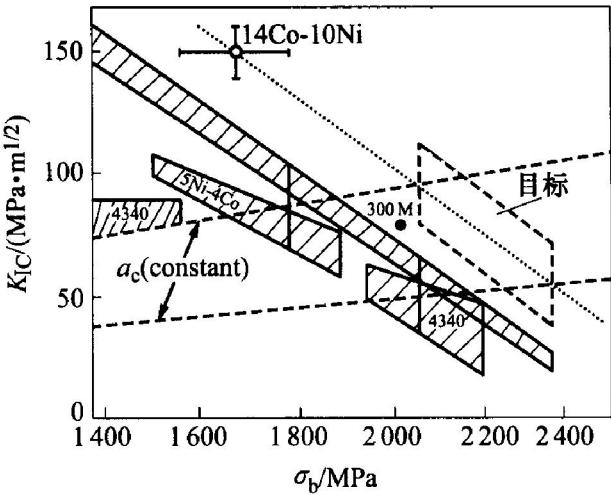


图 1 超高强度钢发展目标

高强度钢的韧性十分显著。随着强度提高, 对纯净度的要求不断提高, 如 VIM + VAR 高纯净熔炼 300M 钢中控制 S、P 含量分别不高于 10⁻⁴, 而超纯净熔炼的 Aermet100 钢中不仅控制 S + P 总含量不高于 10⁻⁴, 而且 O、N、Si、Mn、Al、Ti 均被列为杂质元素并予以控制, 以致在稍提高其强度的同时, 断裂韧性 K_{IC} 提高到 115 MPa·m^{1/2} 以上, 显著优于 300M 钢。10Ni-8Co-2Cr-1Mo 钢用 Ti 处理改变 MnS 夹杂为 Ti₂CS, 在相同强度下, 钢的冲击韧性 A_{KV} 值由 174 J 提高至 267 J, K_{IC} 值由 254 MPa·m^{1/2} 提高至 474 MPa·m^{1/2}。类似的结果在很多钢中也得到验证。纯净度指标不断提高, 控制杂质元素种类增加和夹杂物含量不断减少是超纯净熔炼技术的基本特征, 并使超高强度钢的强-韧性能不断提高。

超高强度钢的主要应用是高承载构件, 这些构件已采用安全寿命、损伤容限和耐久性设计以保证在规定寿命期内可靠使用。超高强度钢的主要特征是疲劳性能高, 但对应力集中敏感, 如 300M 钢在应力集中系数 k_t 值为 3 和 5 时, 疲劳强度较光滑试样分别降低约 50% 和 80%, 而且裂纹起始寿命高于扩展寿命。因此, 为保障超高强度构件可靠使用, 工程科学理论和应用技术迅速发展。20 世纪 80 年代中期, 材料应用四要素, 即成分(组成)与组织、性能、加工和使用性能的同等重要性成为共识。作者及其同事们从“无应力集中”表面完整性抗疲劳概念出发, 发展了包括表面完整性加工、表面强化改性、表面防护和低应力集中设计等工程应用技术体系。

前面提到的各种超高强度钢和探索研究钢种的性能数据已清楚地表明, 发展超高强度钢中遇到的

重要问题之一是强-韧化机理尚未得以解决,确切地说是韧化机理尚未得到很好解决,以致在提高强度时韧性降低,而且这一相悖倾向随强度升高而增加。超高强度钢的另一个重要问题是不耐腐蚀。腐蚀现象存在之普遍、造成的危害之大和解决腐蚀问题的重要与迫切需求已达成普遍的共识,对超高强度钢来说,这一问题尤为突出。

2 高强度不锈钢研究与发展

解决超高强度钢耐腐蚀的主要途径应是发展不锈钢。但从表 2 列出的高强度不锈钢的性能数据可以看到,不锈钢至今仅处于高强度水平。

表 2 不锈钢典型力学性能

钢种	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	ψ /%
PH13-8Mo (美、中)	1 470	1 350	12	53
1Cr15Ni4Mo3N (俄、中)	1 500	1 150	17	56
Marvalx 12H (法)	1 434	1 371	9.5	64

钢种	A_{ku} / (J·cm ⁻²)	K_{Ic} / (MPa·m ^{1/2})	K_{ISCC} / (MPa·m ^{1/2})
PH13-8Mo (美、中)	70	88	80
1Cr15Ni4Mo3N (俄、中)	120		
Marvalx 12H (法)	64 (A _{KV} /J)	150	

早在 20 世纪 60 年代,美国曾研究超高强度不锈钢 AFC-77, 0.15C-14.5Cr-13.5Co-5Mo-0.5V-0.05N^[9,10], 采用二次硬化机理可使抗拉强度达到 1 980 MPa, 但 K_{Ic} 值仅为 31 MPa·m^{1/2}。在随后的 40 年中很少见到超高强度不锈钢的研究报导。超高强度不锈钢发展中遇到的主要问题是强-韧化机理,确切地说是韧化机理尚未很好地解决。

3 超高强度高韧性不锈钢的研究

3.1 合金设计与制备

实验钢设计为控制相变的低碳钢: Fe-14Cr-12Co-5Mo-Me。用 100 kg 小炉,采用提纯原材料+VIM+VAR 超纯熔炼和超均匀化加工,控制相变热处理制度为 1 000~1 050 °C 淬火+冷处理+540 °C 回火等。

3.2 强-韧化机理分析

3.2.1 回火温度—硬度曲线

图 2 给出了实验钢的回火温度—硬度曲线。可以看到,淬火后硬度较高,冷处理使硬度提高,回火时硬度继续提高,直到 540 °C 附近到达峰值,570 °C 回火后硬度降低,600 °C 硬度显著降低。

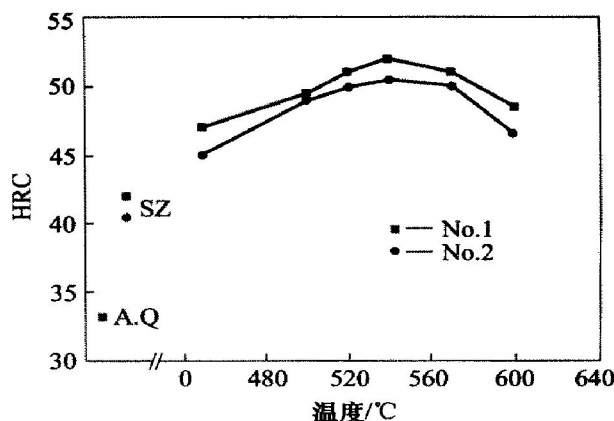


图 2 实验钢硬度—回火温度曲线

3.2.2 超细马氏体板条

图 3 所示为淬火+冷处理后的 TEM 组织。从图 3(a) 可见,组织主要为纤细板条马氏体(M)。图 3(b) 显示,宽度小于 200 nm 的 M 板条约占 69%, 平均宽度约 182 nm, 较 Aermet 100(板条平均宽度

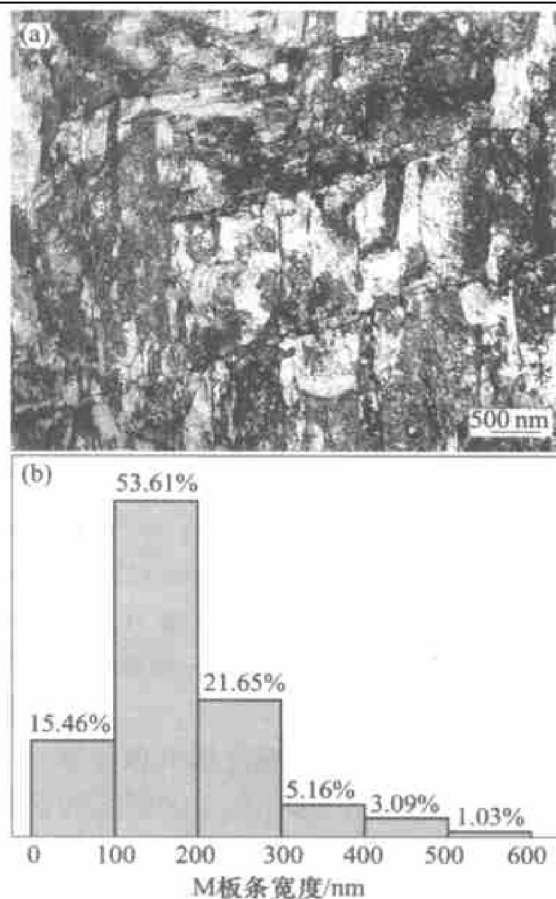


图 3 超细 M 体板条

(a) 一淬火+冷处理后的 TEM 组织;

(b) 一马氏体板条宽度的分布

280 nm) 和 1Cr15Ni4Mo3N(板条平均宽度 250 nm) 钢明显细化。按照 Hall-Petch 公式、Nalyer 修正公式等, 有效晶粒尺寸和 M 板条宽度的细化, 既是增加强度又是提高韧性的重要因子。

3.2.3 超细沉淀相

540 ℃回火后 Laves 相和 M₂C 高分辨(HREM) 相如图 4 所示。用 TEM 电子选区衍射和李春志提出的矩阵法^[11-13]分析证明了 M 板条内的两种形态沉淀相中, 椭球状相为 hcp 点阵结构的 Fe₂Mo 型 Laves 相, 与马氏体基体的取向关系为 (112)_M // (0001)_L, $[\bar{1}\bar{1}1]_M // [11\bar{2}0]_L$; 针状相为 hcp 点阵结构的 M₂C 碳化物, 与 M 基体的取向关系为 (011)_M // (0001)_{M₂C}, $[100]_M // [2\bar{1}\bar{1}0]_{M_2C}$, 如图 5 所示。Laves 相、M₂C 和马氏体基体间的错配度列于表 3 中。M₂C 和 Laves 相尺寸随回火温度变化的测量结果列于表 4 中。540 ℃回火后 M₂C 和 Laves 相的直径仅分别为 2~ 3 nm 和 1.5~ 2.5 nm。按照沉淀细质点共格应变场与位错应变场的交互作用,

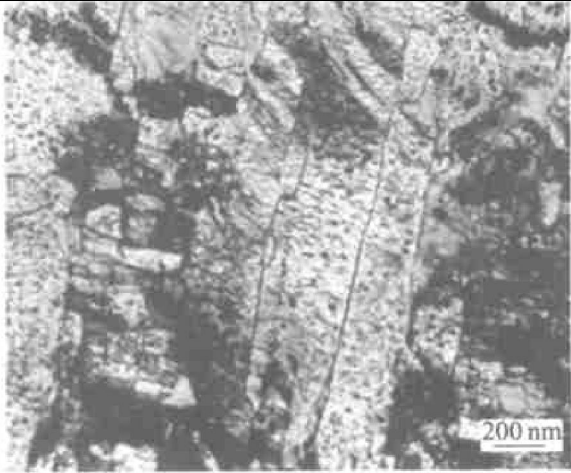


图 5 超细强化相形貌

以及切应力增量 $\Delta\tau = K\epsilon^{3/2}f^{1/2}(r_0/b)^{1/2}$ 关系, 得到小的半径尺寸可提高强度和韧性。

3.2.4 逆转变奥氏体(A)

用 X 射线衍射法测定不同温度回火后的残余奥氏体, 结果列入表 5 中。540 ℃回火后组织中逆转变奥氏体约为 3.9%。研究得出^[14], 在裂纹扩展前沿 A → M 转变可吸收大量能量, 显著松弛裂纹尖端三向应力场, 延缓裂纹扩展, 提高断裂韧性。

表 3 Laves 相、M₂C 和马氏体基体间的错配度

Laves 相		M ₂ C	
取向	错配度/ %	取向	错配度/ %
$[\bar{1}11]_M // [110]_L$	4.95	$[110]_M // [2\bar{1}\bar{1}0]_{M_2C}$	1.48
$[3\bar{1}1]_M // [010]_L$	9.06	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_M // [1210]_{M_2C}$	16.25
$[\bar{1}31]_M // [\bar{1}\bar{1}0]_L$		$[\bar{1}\bar{1}1]_M // [\bar{1}\bar{1}20]_{M_2C}$	
$[112]_M // [001]_L$	5.91	$[011]_M // [0001]_{M_2C}$	17.98
$[1\bar{1}0]_M // [210]_L$	1.08		

表 4 不同回火温度 Laves 相和 M₂C 质点的尺寸

回火温度/℃	M ₂ C		Laves
	L/nm	d/nm	d/nm
540	20~ 30	2~ 3	1.5~ 2.5
540	50~ 70	6~ 8	10~ 20
630	60~ 80	30~ 60	30~ 60

表 5 不同热处理状态的残余奥氏体量

状态	φ/ %
淬火	4.1
冷处理	2.5
500 ℃回火	2.1
520 ℃回火	3.8
540 ℃回火	3.9

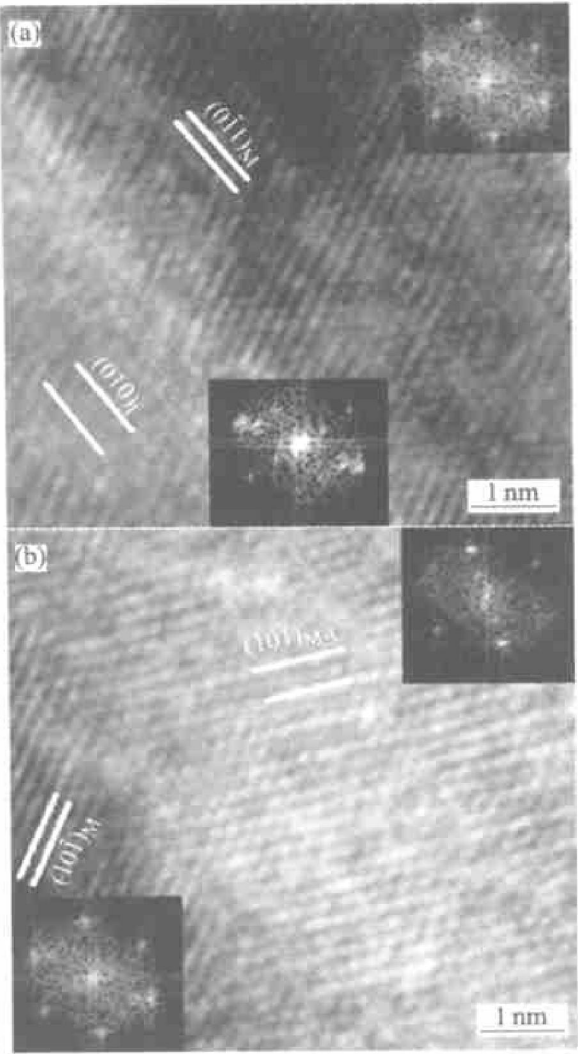


图 4 Laves 相(a) 及 M₂C 沉淀相(b) 的高分辨相

3.2.5 强-韧化机理与性能

从前面的分析研究结果得出, 实验钢中主要强-韧化机理及其对性能的贡献如图 6 所示。

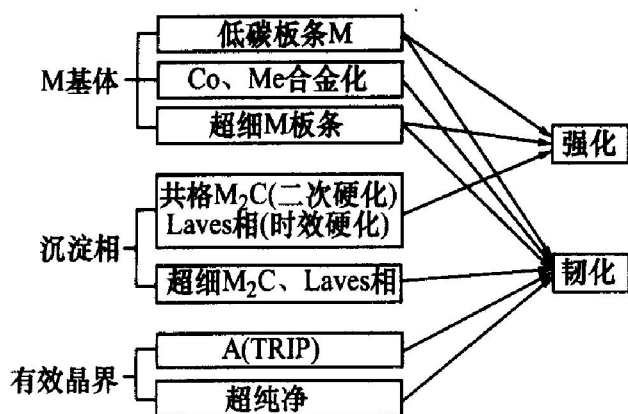


图 6 强韧化机理与性能

实验钢的力学性能列于表 6 中。可以看到, 实验钢具有超高强度以及优良的塑性和韧性。

表 6 试验钢的力学性能

钢种	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ_5 / %	ψ / %	K_{IC} / (MPa·m ^{1/2})	A_{ku} /J
No. 1	1 915	1 500	14	64	119	65
No. 2	1 862	1 422	15	67	120	69

4 结论

1) 揭示了实验钢中超细 M 板条, 超细 M_2C , Laves 沉淀相, 少量逆转变奥氏体, Co、Me 合金化等强-韧化机理。

2) 初步研究出二种低碳超高强度高韧性不锈钢, 抗拉强度达到 1 915 MPa 和 1 862 MPa, 断裂韧度达到 119 MPa·m^{1/2}和 120 MPa·m^{1/2}, 开拓了一个超高强度钢新领域。

参考文献

[1] 赵振业. 合金钢设计[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999. 57-58.

[2] Lee E U. Corrosion behavior of landing gear steels [R]. AD-A285862.

[3] Hyuch M L. Stability and Coarsening Resistance of M_2C Carbides in the Secondary Hardening Reaction [D]. MIT, Cambridge, MA, 1989. 20.

[4] Malakondaiah G, Srinivas M, Marthanda J, et al. Development of an ultra-high-strength low-alloy NiSiCrCo-Mo steel[J]. Bull Mater Sci, 1994, 17(1): 73-86.

[5] Dahl J M, Novotny P M. Airframe and landing gear alloy [J]. Advanced Materials & Processes, 1999(3): 23-25.

[6] Garrison W M Jr, Rhoads M A. An evaluation of an ultra-high strength steel strengthened by alloy carbide and intermetallic precipitates [J]. Trans Indian Inst Met, 1996, 49(3): 151-162.

[7] Miyazaki T. Development of 4 GPa ultra-high strength maraging steels by utilizing spinodal decomposition[A]. Phase Transformations During Thermal/ Mechanical Processing of Steel[C]. Vancouver, British Columbia, Canada, 1995. 473-483.

[8] ZHEN Guo. The Limit of Strength and Toughness of Steel[D]. University of California, Berkeley. 2001. 1-30.

[9] Manson S S. Aerospace Structure Metals Handbook[M]. Ferrous alloy AFC-77. 1994.

[10] Kasak A, Chandhok C K, Dulis E J. Development of precipitation hardening Cr-Mo-Co stainless steels [J]. Trans ASM, 1963, 56: 455-466.

[11] 李春志. 电子衍射谱分析中的一种有效方法[J]. 物理学报, 1979, 28(3): 314-32.

[12] 李春志. 分析几种常见电子衍射图的计算机程序 [J]. 金属学报, 1985, 21(4): B233-240.

[13] 赵振业, 李春志, 李 志, 等. 一种超高强度不锈钢齿轮钢强化相研究[J]. 航空材料学报, 2003, 23(1): 1-6.

[14] Antolovich S D, Singh B. On the toughness increment associated with the austenite to martensite phase transformation in TRIP steels[J]. Metal Trans, 1971(8): 2135-2141.

(编辑 杨 兵)