

Study on the Design Mix and Tissue Analysis of the Super-Strength Maraging Steel

Shi-qing Zhang, Yu-hong Ding, Wen-bo Luo, Zun-yu Nie, Fang Li,
Hong Wang, Xing-zheng Zou

(National Instrument Engineering Technology Research Center for Functional Materials, Chongqing Instrument Materials Research
Institute, Chongqing 400700, China)
Email: shiqingzhang@163.com

Abstract: In this paper, we first mix design of the chemical composition of alloys by controlling Nickel chrome equivalent. After that we manufacture the alloy by vacuum smelting and vacuum consuming, we observe the structure of the alloy steel by low microscope, metallograph and electron probe at last. The results indicated that we can get the alloy with uniform martensite in the end.

Keywords: High-intensive martensite; Nickel equivalent; Low Power Structure

一种超高强度马氏体时效钢成分设计及组织分析的研究

张十庆, 丁渝红, 洛文波, 聂尊誉, 李方, 王宏, 邹兴政

(国家仪表功能材料工程中心, 重庆仪表材料研究所, 重庆 400700)

Email: shiqingzhang@163.com

摘要: 本文通过镍铬当量的控制及合金元素的分析, 设计化学成分。合金钢锭采用低倍显微镜、金相显微镜及电子探针进行组织分析。试验结果表明, 合金通过真空熔炼+真空自耗后, 低倍组织性能良好, 能得到均匀的马氏体。

关键词: 超高强度马氏体 镍当量 低倍组织

1、前言

超高强度马氏体时效不锈钢属于沉淀硬化型不锈钢^[1-3]。沉淀硬化型不锈钢是第二次世界大战期间因战争需要发展起来的新钢种, 其中马氏体沉淀硬化型不锈钢具有马氏体不锈钢的高强度和奥氏体不锈钢的高抗腐蚀性能, 既避免了半奥氏体沉淀硬化不锈钢成分范围狭窄、热处理工艺复杂等缺点, 又比普通 18Ni 马氏体时效钢大大提高了耐蚀性, 而且价格适中, 在国外已得到较广泛地应用, 尤其以美国开发得最多。美国的马氏体沉淀硬化型不锈钢已经从 17-4PH、15-5PH、Custom 450 发展到 PH13-8Mo、Custom 455、Custom 465, Custom 475 也已经开始推广应用。美国的马氏体沉淀硬化型不锈钢产品种类齐全, 有板、带、棒、丝、管、锻件等各种规格。我国在马氏体沉淀硬化型不锈钢领域的研究水平远落后于世界先进水平, 目前应用比较成熟的只有 0Cr17Ni4Cu4Nb。

超高强度马氏体时效不锈钢兼有马氏体时效钢与不锈钢的优点^[4], 具有高强度、高韧性, 优良的横向

塑性和强度, 且屈服比极高, 工艺性和耐腐蚀性良好, 热处理和表面处理工艺简单, 非常适于制造高性能弹性元件。

2、实验

2.1 合金成分设计及制备

通过镍当量算法, 对合金镍当量进行控制。采用真空感应+真空自耗重熔冶炼 3 炉超高强度马氏体合金, 编号为 A581-A583, 其化学成分及成分分析结果列于表 1。

2.2 试验方法

锻造前实验钢在 1180℃进行保温 10 h 的均匀化处理。对于直径超过 400mm 的大规格钢锭, 必须在地坑炉里, 均匀化处理 60h 以上。锻造规格: 40×40mm 的方坯。保温温度: 1140℃。保温时间: 1.5h, 始锻温度: 1120℃~1160℃终锻温度 900℃。在低倍组织显微镜对低倍组织进行检查, 在金相显微镜下对组织进行分析。

表 1 化学成分设计表及投入料分析结果 Wt %

元素 配料	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Mo	N	Fe	P	S
成分配料 范围	≤ 0.02	≤ 0.15	≤ 0.20	11.8~ 12.0	10.95 ~ 11.05	1.65 ~ 1.75	1.0 ~ 1.15	≤ 0.004	余量	/	/
A581	0.012	0.14	0.17	11.96	11.01	1.69	1.05	≤ 0.003	余量	0.003	0.0037
A582	0.013	0.11	0.18	11.98	11.0	1.71	1.10	≤ 0.003	余量	0.003	0.0037
A583	0.015	0.13	0.17	11.96	11.02	1.68	1.09	≤ 0.003	余量	0.003	0.0036

3、试验结果和分析

3.1 成分设计分析

平山俊成等人通常用镍当量来衡量奥氏体稳定性。他们的研究表明镍当量 $\geq 25.7\%$ 的钢种属于奥氏体稳定化钢种，冷变形不会诱发马氏体转变；而镍当量 $\leq 20.7\%$ 的钢种，奥氏体极不稳定，淬火即可出现热马氏体。

Ni 当量 $=\text{Ni}+0.65*\text{Cr}+1.05*\text{Mn}+0.35*\text{Si}+12.6*\text{C}$ (1)
式中元素含量均取重量百分数。

按照平山俊成镍当量的计算公式，我们设计控制成分的

镍当量 $=11.0\%+0.65*12.0\%+1.05*0.18\%+0.35*0.14\%+12.6*0.015\%=18.577\%$ (2)

这个 Ni 当量按平山俊成的理论同时也在实践中证明，钢的成分经过固溶处理后水淬，直接就可以得到马氏体。

成分设计中的元素的作用如下：

镍是奥氏体形成元素，镍的存在扩大了奥氏体区。镍可以在马氏体时效钢中形成 Ni_3Ti 、 Ni_3Mo 等强化相，保证了高强度和高硬度，这样会消耗基体中的镍，如镍含量低于 10%，则会引起韧性下降。对于无钴马氏体时效钢，为保证钢的强韧性，镍、钼、钛 3 元素含量应控制在一定含量范围之内。镍还可以提高位错密度，使螺型位错不易发生分解，保证位错的交滑移，是提高韧性的有效元素。为保证在马氏体时效钢在加热时获得单相奥氏体，冷却至室温获得的完全的马氏体，镍含量应在 10.75~11.25%之间。

Cr 是不锈钢的主要合金元素，对耐蚀性起着决定作用。其耐蚀性按照 $n/8$ 规律作跃进式的突变，随着 Cr 含量的增加，不锈钢在氧化性介质中耐腐蚀能力相应增加。铬可以提高钢的淬透性，使 C 曲线明显向右移，从而降低了淬火的临界冷却速度，使钢的淬透性提高，并在室温就可以得到马氏体组织。Cr 是强铁素体形成元素和缩小奥氏体区元素，在马氏体时效不锈钢中，Cr 含量一般在 10%~12%之间。如果 Cr 含量过高，则固溶处理后将得不到全马氏体组织(含有部分铁素体组织)，而铁素体的存在则会影响钢的热塑性，降低钢的强度并恶化钢的横向韧性和钢的耐蚀性。另一方面，Cr 是降低 Ms 点元素。因此综合前期试验工作 Cr 含量 11.70~12.0%。

钼是马氏体时效钢中对强韧性都有利的合金元素。与含钴马氏体时效钢相比，无钴时效钢中 Mo 作为析出相的强化作用减弱。Mo 每增加 1%材料的 RP0.2 会增加 14MPa，时效初期析出的富钼析出物，在强化的同时保持钢的韧性中起着重要作用。Mo 可以同时降低马氏体开始转变温度和马氏体转变结束温度，含量的增加也会生成残余奥氏体，因此不能通过增加钼含量来保持强化作用，确定 Mo 含量控制在 1.1%。

无论在含钴还是无钴马氏体时效钢中，钛都是最有效的强化合金元素。增加钛含量，利用马氏体时效钢时效时析出金属间化合物 Ni_3Ti 的强化作用来发展无钴马氏体时效钢是一条有效的途径。在无钴马氏体时效钢中，每添加 0.1%的钛，强度增加 54MPa。但钛强化的 Fe-Ni 基合金在强度达到较高水平时，塑、韧性严重恶化。因此 Ti 的百分含量不超过 1.8%，最佳成分保持在 1.7%左右。

Mn 是扩大 γ 相区的元素，亦称奥氏体稳定化元素，在合金中能起到脱氧、净化合金的作用。但 Mn

等元素加入到一定量后, 可使 γ 相区扩大到室温以下, 使 α 相区消失。因此 Mn 的范围设计为 $\leq 0.20\%$ 。

Si 是缩小 γ 相区元素, 一定的硅能起到脱氧、净化合金的作用, 但 Si 含量偏高, 将增加合金材料的脆性, 使得材料的加工性能降低, 因此 Si 在不锈钢中加以控制, 本合金设计 Si 的含量控制在 $\leq 0.15\%$ 。

微量 C 的存在能显著增强奥氏体合金的强度, 但碳含量继续提高会剧烈地增加奥氏体的稳定性, 使得 Ms 急速降低, 马氏体相变变得困难。因此在马氏体时效钢中 C 要作为有害元素严格控制元素。

对于 N、S、P 等有害元素通过真空熔炼和真空自耗后要把含量控制在 40PPM 以下。

3.2 低倍组织分析

如图 7 为真空感应熔炼后取样进行低倍组织分析获得的图片。

从测试结果看, 单纯的真空熔炼, 其低倍组织级

别比较低, 在图 1 存在明显的黑斑和白斑, 径向偏析、环状花样也比较明显。

采用真空感应熔炼, 再加真空自耗双联工艺, 熔炼制得的钢锭取样进行低倍组织分析, 测试结果见图 8。

从图 2 的测试结果可以看出真空熔炼+真空自耗后低倍组织明显得到非常大的改善, 能够达到最佳状态。

马氏体时效钢材料的铸态为马氏体和少量的 δ 铁素体 (见图 2a)。970℃ 淬火后的显微组织为马氏体 (图 2b), 由于合金元素存在成分析, 为改善材料的塑性, 进行了 1150℃ 均匀化+970℃ 淬火热处理, 其显微组织为板条状马氏体 (见图 2c); 再经过 520℃ 时效热处理后, 在板条状马氏体基体上有粒状金属间化合物析出, 时效态金相显微组织见 (见图 2d)。

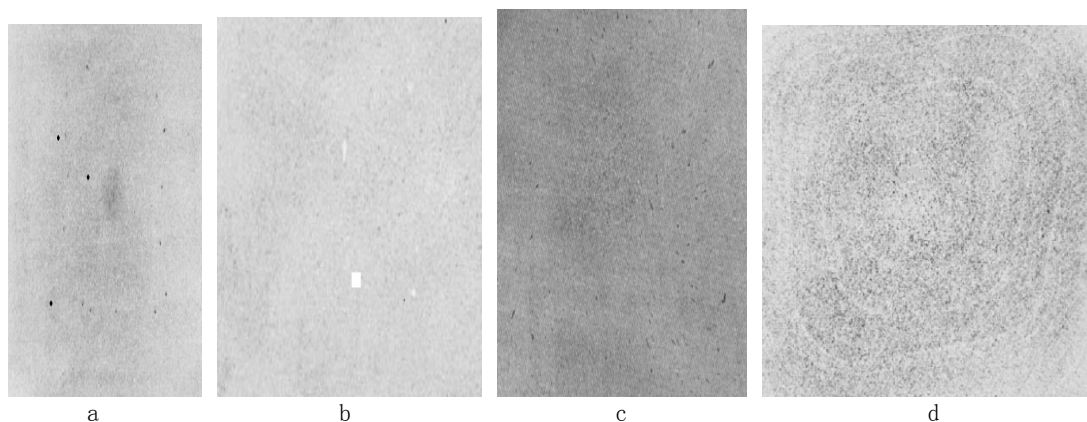


图 1 真空熔炼后低倍组织分析
a 为黑斑 b 为白斑 c 为径向偏析 d 为环状花样图片

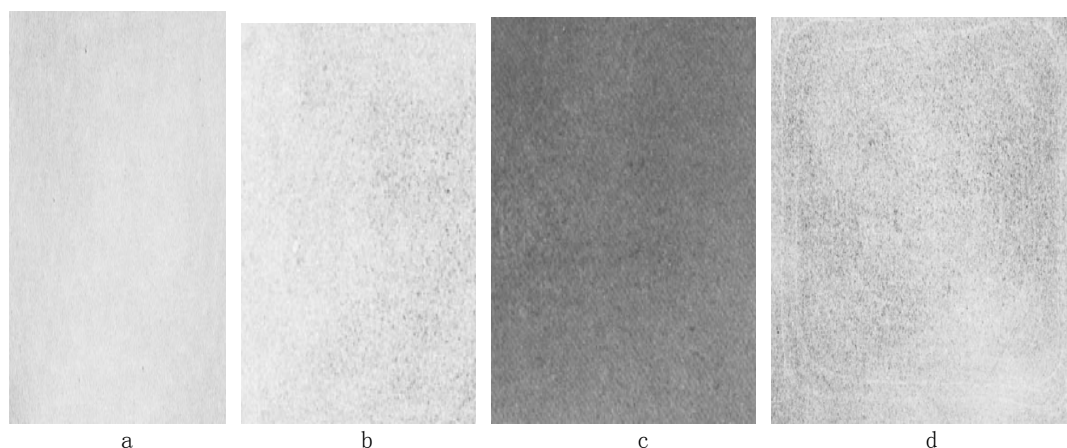


图 2 真空熔炼+真空自耗后低倍组织分析
a 为黑斑 b 为白斑 c 为径向偏析 d 为环状花样图片

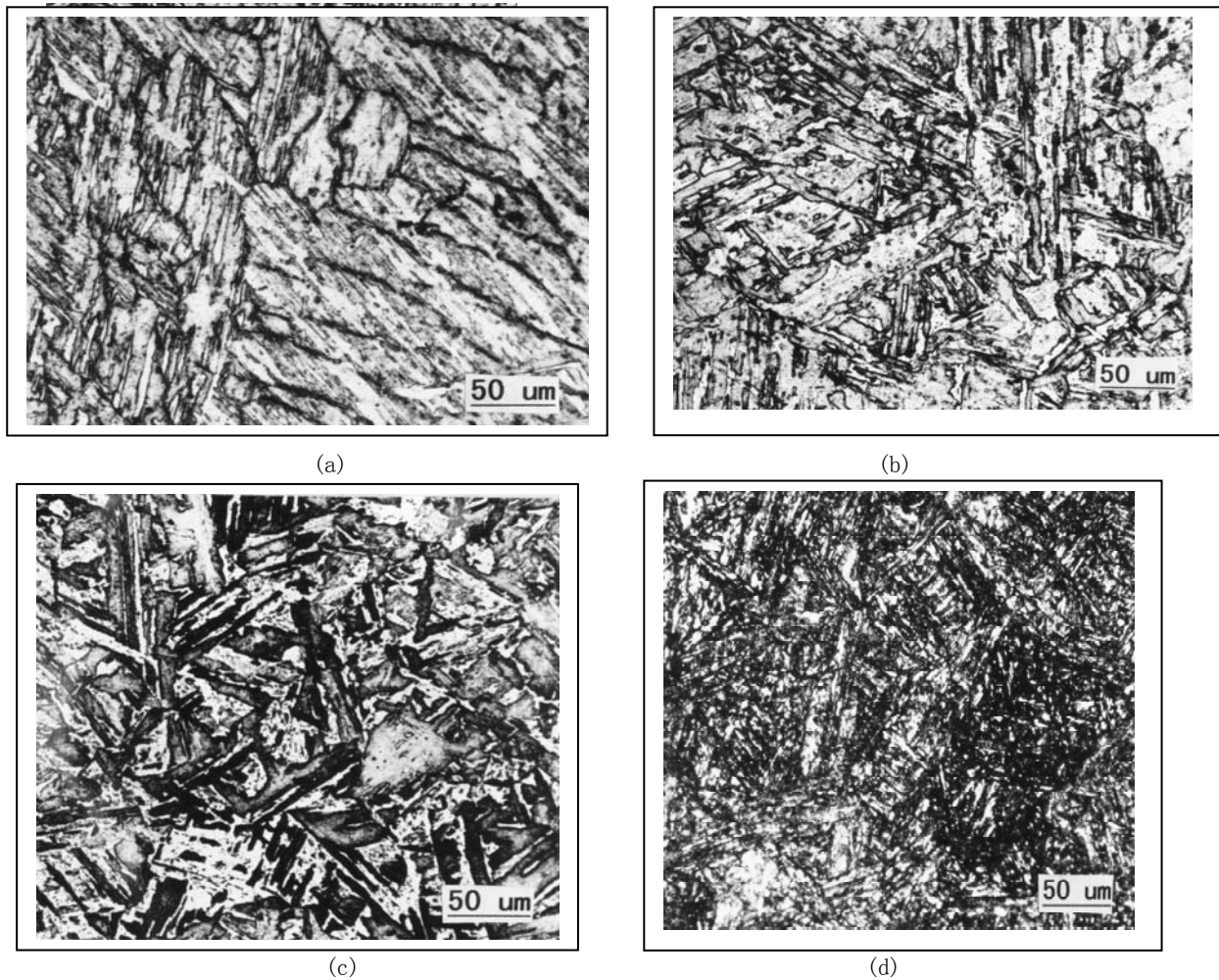


图3 材料金相显微组织

4、结论

(1)马氏体时效不锈钢经过真空感应+真空自耗熔炼双联工艺后的低倍组织远远优于单纯的真空感应熔炼的性能。

(2)金相组织显示马氏体时效钢的铸态组织含有少量的 δ 铁素体

(3)该马氏体时效钢经过均匀化处理后再淬火能提高其塑性。

(4)该合金的冶炼成分分析，能够满足超高强度不锈钢成分设计要求。

References (参考文献)

- [1] LI Fang, ZHANG Shi-qing, et. The internal materials of the scientific research report authorized by Chongqing Instrument Materials Research Institute.
李方, 张十庆等, 重材所科研报告内部资料.
- [2] XU Zu-yao. CLASSIFICATION OF THE MARTENSITIC TRANSFORMATIONS[J]ACTA METALLURGICA SINICA. January 1997: 001-005.
徐祖耀; 马氏体相变的分类[J]; 金属学报; 1997 年 01 期: 001-005.
- [3] ZHANG Qiang, WANG Ming-jian, ZHANG Li-wu, YU Da-bing, YANG Yan-tao, WU Jun. Effect of Solution Treatment on Mechanical Properties and Microstructure of T-250 Maraging Steel[J]. TRANSACTIONS OF MATERIALS AND HEAT TREATMENT. 2004. Vol. 6: 29-33.
张强, 王明鉴, 张立武, 余大兵, 杨延涛, 吴军; 固溶处理对 T-250 马氏体时效钢的组织及力学性能的影响[J]; 材料热处理学报; 2004 年 06 期: 29-33.
- [4] JIANG Yue, YIN Zhong-da, ZHU Jing-chuan, LI Ming-wei. Development of Ultra-high Strength Maraging Steel [J]. SPECIAL STEEL. 2004. No. 2: 001-005.
姜越, 尹钟大, 朱景川, 李明伟; 超高强度马氏体时效钢的发展[J]; 特殊钢; 2004 年 02 期: 001-005.