

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20170452

超高强度不锈钢沉淀行为研究进展

张 超^{1,2}, 苏 杰¹, 梁剑雄¹, 刘振宝¹, 葛启录³

(1. 钢铁研究总院特殊钢研究所, 北京 100081; 2. 江苏科技大学冶金与材料工程学院, 江苏 张家港 215600;
3. 中国钢研科技集团有限公司人力资源部, 北京 100081)

摘 要: 超高强度不锈钢因强度高、韧性好及耐腐蚀性能优异而被广泛需求。沉淀强化是这类钢获得高强度的重要强化方式,但其析出过程复杂,作用机制尚不明确,成为制约新型超高强度不锈钢开发的关键因素。介绍了超高强度不锈钢的分类、牌号、成分及力学性能,重点阐述了马氏体型超高强度不锈钢沉淀强化相的演变过程及强化机理研究,提出材料计算科学、强化机理理论和资源节约技术等是超高强度不锈钢发展的重要方向。

关键词: 超高强度不锈钢; 马氏体; 沉淀强化相; 析出过程; 第一性原理; 热力学; 动力学

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2018)04-0048-14

Research development of precipitation behavior of ultra high strength stainless steels

ZHANG Chao^{1,2}, SU Jie¹, LIANG Jian-xiong¹, LIU Zhen-bao¹, GE Qi-lu³

(1. Institute for Special Steels, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2. School of Metallurgy and Materials Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China; 3. Human Resources Department, China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

Abstract: Ultra high strength(UHS) stainless steels have been widely demanded because of high strength, good toughness and excellent corrosion resistant. Precipitation hardening plays an important role in possessing high strength of the steels, but the complex precipitation process and unclear mechanism are the key factors to limit the exploitation of new UHS stainless steels. The classifications, marks, compositions and mechanical properties of UHS stainless steels were introduced. The evolution of precipitations and reinforcement mechanism research of martensitic UHS stainless steels were summarized. The significant directions of development of UHS stainless steels as computational materials science, strengthening theory and resource saving technology were pointed out.

Key words: UHS stainless steel; martensite; precipitation; precipitating process; the first principle; thermodynamic; kinetics

20世纪40年代末期,为适应军用飞机、火箭、导弹等需要而发展起来的超高强度不锈钢被广泛应用于航空、航天、海洋、核工业及其他高科技领域。这些材料往往承受着剧烈的机械载荷和恶劣的腐蚀环境,而普遍使用的钢都没有达到耐腐蚀要求,如300M,需要采用昂贵的电镀工艺来提高材料的耐腐蚀性能。考虑到成本、制造、环境和可靠性等因素,具有相同性能且无需涂层保护的超高强度不锈钢有着很大的发展潜力^[1]。

超高强度不锈钢按强化机制可分为冷作硬化奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢、沉淀硬化不锈钢、时效不锈钢和相变诱发塑性不锈钢,其中沉淀硬化不

锈钢可分为马氏体沉淀硬化不锈钢、奥氏体沉淀硬化不锈钢和半奥氏体沉淀硬化不锈钢,时效不锈钢可分为马氏体时效不锈钢和铁素体时效不锈钢。按组织类型可分为铁素体型、奥氏体型、半奥氏体型和马氏体型,其中马氏体型高强度不锈钢应用最为广泛^[2]。按强度级别可分为3个等级:低强度等级(1 000~1 400 MPa),如17-4PH和15-5PH沉淀硬化不锈钢,17-4PH钢为美国20世纪50年代开发的第一代高强度不锈钢,至今仍在广泛使用;中强度等级(1 400~1 800 MPa),如PH13-8Mo、Nanoflex[®]、1RK91和Custom[®]465,这些钢开发于20世纪70~90年代,属于第二代高强度不锈钢;高强度等级

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0300202)

作者简介: 张 超(1986—),男,博士生,中级实验师; **E-mail:** justzc1986@163.com; **收稿日期:** 2017-09-07

通讯作者: 苏 杰(1965—),男,博士,教授级高级工程师; **E-mail:** sujie@nccast.com

(不小于 1 800 MPa), 如 Ferrium[®]S53 和 F863 钢, Ferrium[®]S53 钢于 2006 年由美国 QuesTek 公司成功研制, F863 钢是中国自主研发并具有自主知识产权的第三代超高强度不锈钢。随着时间的推移, 马氏体沉淀硬化不锈钢最大的成分改进是把钢中的碳质量分数(不大于 0.1%)降低到超低碳不锈钢范围(不大于 0.03%), 使钢在固溶状态有良好的加工成形性, 特别是大幅度改良了钢的焊接性, 与此同时钢的化学成分进一步优化, 使马氏体沉淀硬化不锈钢逐渐变成了马氏体时效不锈钢, 两者的差异变得越来越不明显^[2]。

进入 21 世纪, 随着人们对工艺、组织、机理和性能之间关系的不断深入了解, 以及计算硬件和软件所日益表现出的优越性, 合金设计已经开始向“目标→方法”的方向发展, 许多材料设计也反应了这一趋势^[1]。2011 年, 基于综合材料计算工程(ICME)在合金研制方面取得的成果, 美国宣布了一项超过 5 亿美元的“先进制造业伙伴关系”计划, 其核心内容之一即“材料基因组计划”, 突出了材料基因数据在合金设计中的重要地位。一直以来, 欧洲在该技术领域作出了重要贡献, 主要集中在材料热力学计算及应用、量子力学计算及应用、微观组织表征技术、材料设计计算和过程控制模拟等方面。目前, 无论合金成分设计、冶炼工艺、材料性能还是高通量测试技术均上升到一个新的

水平, 而针对该类钢中析出相演变规律及强化机制等问题尚存在争议, 已成为国内外学者共同关注和深入研究的焦点。

1 沉淀析出过程

超高强度不锈钢需要得到: (1) 细小的板条马氏体基体; (2) 适量的残余(或逆转变)奥氏体; (3) 弥散分布的沉淀强化相; (4) 保护合金表面的钝化氧化膜。板条状马氏体由于其自身的高位错密度, 具有很高的强度。亚稳残余奥氏体在施加应力时会诱发马氏体相变(TRIP 效应), 在裂纹尖端应力集中区产生适量的形变马氏体, 缓和应力集中从而提高材料韧性。进一步的强化主要由纳米沉淀相来完成, 例如碳化物(MC/M₂C^[3-5])、金属间化合物(Ni-Al^[6-8]、Ni₃Ti^[9])、R 相^[10]以及 ε 相(富 Cu)^[11-13]等, 第二相的性质和结构(沉淀位置、组态以及大小分布)对材料力学性能起到至关重要的作用。典型超高强度不锈钢的化学成分和力学性能见表 1。可以看到, 第一代、第二代高强度不锈钢中, 碳质量分数普遍较低(不大于 0.1%), 主要强化方式为金属间化合物复合强化, 碳化物强化效果不明显。进入第三代高强度不锈钢研发阶段, 结合材料基因数据和计算机技术诞生的 Ferrium[®]S53 钢, 将碳质量分数增加到 0.21%, 获得碳化物与金属间化合物的多相纳米复合强化, 材料性能得到大幅度提升。

表 1 典型高强度不锈钢成分及性能

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties of typical high strength stainless steels

项目	17-4PH	15-5PH	Custom [®] 450	PH13-8	Ultrafort 401	Ultrafort 403	1RK91	Custom [®] 465	F863	Ferrium [®] S53
C	0.07	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.05	0.21
Cr	16.0	15.0	14.9	12.6	12.0	11.0	12.2	11.6	12.0	9.0
Ni	4.0	4.7	8.5	7.9	8.2	7.7	9.0	11.0	4.0	4.8
Ti	—	—	—	—	0.8	0.4	0.87	1.5	—	0.02
Mo	—	—	—	1.7	2.0	4.4	4.0	1.0	5.0	1.5
Al	—	—	—	1.0	—	—	0.33	—	—	—
Cu	4.0	3.0	1.5	—	—	—	1.95	—	—	—
Co	—	—	—	—	5.3	9.0	—	—	14.0	13.0
Mn	≤1.0	≤1.0	—	—	—	—	0.32	—	—	—
Si	≤1.0	≤1.0	—	—	—	—	0.15	—	—	—
R _{p0.2} /MPa	1 262	1 213	1 269	1 448	1 565	1 669	1 500	1 703	1 750	1 551
R _m /MPa	1 365	1 289	1 289	1 551	1 669	1 689	1 700	1 779	1 940	1 986
K _{IC} /(MPa·m ^{1/2})	—	—	—	—	103	60	58	71	100	77
A _{KU} /J	21	79	55	41	56	34	27	—	—	—
强化系统	Cu	Cu	Cu	NiAl	Ni ₃ Ti	Ni ₃ Ti	Cu/Ni ₃ Ti	Ni ₃ Ti	MC/Laves	MC/M ₂ C

1.1 第一代高强度不锈钢

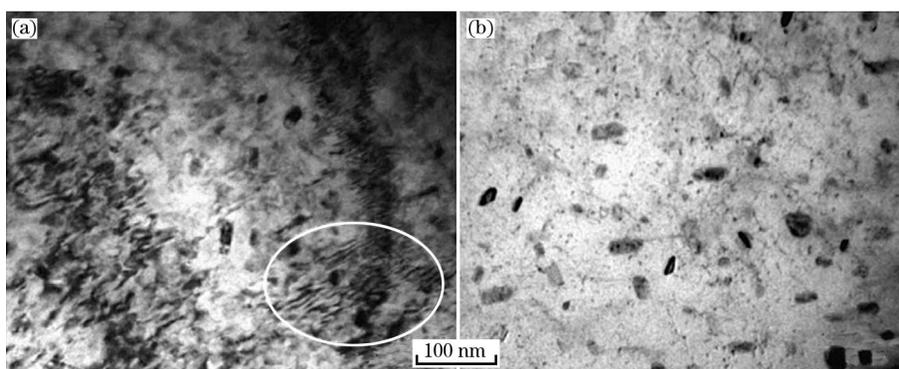
15-5PH 马氏体沉淀硬化不锈钢经过 1 040 °C 均匀化处理,可以得到等轴状奥氏体晶粒组织,晶粒大小约为 20 μm。Laurent Couturier^[14]等研究发现,淬火基体由板条状马氏体和少量残余奥氏体组成,板条与板条间被大角度晶界所分割,残余奥氏体体积分数约为 0.2%±0.2%。505 °C 时效后,基体中奥氏体呈细长岛形态,厚度为 10~100 nm,长度为 1 μm,主要分布在晶粒和马氏体板条边界,体积分数为 1.5%±0.34%,与马氏体基体符合以下关系: $(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha}, [1\bar{1}0]_{\gamma} // [\bar{1}00]_{\alpha}$,表明时效后存在于基体中的奥氏体主要为逆转变奥氏体。时效过程中,富铜相在控制合金强度方面起到重要作用,该析出相呈球状,半径约为 5 nm,体积分数为 3%,与富镍相构成核壳结构,壳状相主要由镍、锰和硅元素组成,该析出相也称为 G 相。G 相是 Gemperle A 等^[15]在研究含钛马氏体时效不锈钢时所发现而命名的,是含镍和硅的一种金属间化合物,化学组成为 $M_6Si_7Ni_6$ (M 为铁、锰、钒和铌等元素),FCC 晶体结构呈球状,主要在晶界处沉淀析出,强化效果较差。G 相通常从未定义的先驱相中独立形成,该先驱相相对材料获得峰值硬度起到重要的作用,到目前为止,还没有关于该先驱相的详细研究。

彭新元等^[16]在 15-5PH 钢时效过程中发现,固溶后基体由高位错密度板条状马氏体和球状 NbC 相组成,NbC 相具有 FCC 晶体结构,大小为 150 nm,晶格常数 $a = (0.447\ 0 \pm 0.02)\text{nm}$,分布在马氏体板条内。450 和 480 °C 时效 4 h,通过 TEM 和 EDS 分析,证实了富铜相的存在,且颗粒尺寸很小。550 °C 时效 4 h,纳米级富铜颗粒大量析出,平均尺寸约为 $(10 \pm 2)\text{nm}$,该富铜相为 FCC 晶体结构,与基体满足 K-S 关系。580 °C 时效 4 h,富铜相发生粗化并呈椭

圆形态,长轴约为 18 nm,短轴约为 12 nm,与基体位向关系逐渐转变为半共格或者非共格。620 °C 时效 4 h,析出相长轴为 22 nm,短轴为 15 nm。时效时间选取 8 h,当时效温度低于 450 °C,富铜相的析出显著提高材料硬度,从固溶态的 26HRC 增加到 40HRC,呈单调上升趋势,未出现峰值硬度。当时效温度为 450~520 °C,材料在 1~3 h 内达到峰值硬度,约为 44HRC,并在后续时效过程中保持恒定,性能的稳定主要得益于共格富铜颗粒的充分析出,时效温度越高,达到峰值硬度的时间越短。当时效温度为 550~620 °C,材料硬度达到峰值后迅速降低,主要是因为富铜颗粒的粗化和逆转变奥氏体的形成。

17-4PH 钢经 1 038 °C 固溶处理后,通过调整时效工艺可以获得较大范围的综合性能。典型的时效工艺为:(1)482 °C 时效 1 h,材料的强度和硬度最高;(2)593 °C 时效 4 h,能够有效提高材料塑性和韧性。从 Fe-Cr 二元相图可知,17-4PH 钢中铬位于溶解度间隙区域,在 300~550 °C 时效,马氏体调幅分解为 α' 相(富铬)和 α 相(富铁)。因此,17-4PH 钢中显微组织达到平衡状态的途径有两种,即形核长大与调幅分解。

王均等^[17-18]研究 17-4PH 不锈钢时发现,350 °C 时效 10 800 h 过程中,第二相析出顺序为: ϵ 相(富铜)→ α' 相(富铬) / $M_{23}C_6$ 碳化物→G 相,析出过程包括 3 个阶段:(1)350 °C 时效 0~6 500 h。在时效初期,基体由板条状马氏体和 ϵ 相组成, ϵ 相呈椭圆状,与基体间满足 K-S 关系,尺寸小于 20 nm。时效 4 500 h, ϵ 相尺寸长大到 40 nm,同时,在晶界处发生 α - α' 相的调幅分解,如图 1(a)所示,调幅分解区域呈平行条纹图案,调幅分解波长 λ 约为 6 nm,调幅分解产物弥补了 ϵ 相粗化而导致的硬度下降,材料硬度从 40.8HRC 增加到 42.1HRC。(2)350 °C 时效 6 500~



(a) 调幅分解组织; (b) ϵ 强化相。

图 1 17-4PH 钢 350 °C 时效 4 200 h 后显微形态

Fig. 1 Morphology of the 17-4PH SS after aging at 350 °C for 4 200 h

8 400 h。 α' 相形成, $M_{23}C_6$ 碳化物析出, 材料硬度值显著提高, 达到 46.5HRC。(3) 350 °C 时效 8 400~10 800 h。G 相在 ε 相附近析出长大, 逆转变奥氏体大量形成, 认为碳化物的溶解增加了基体中的碳质量分数, 促进逆转变奥氏体转变, 奥氏体体积分数达到 17.4%, 材料硬度值迅速降低。

595 °C 时效 20 min, 材料硬度达到峰值 42.5HRC, 峰值硬度所对应的 TEM 图像表明, 在板条马氏体基体中存在细小 FCC 晶体结构的球状 ε 相(富铜)和纤维状二次碳化物 $M_{23}C_6$, ε 相与基体保持共格关系, 半径小于 20 nm, 位向关系为: $(101)_M // (111)_{Cu}$, $[111]_M // [110]_{Cu}$, $M_{23}C_6$ 碳化物与基体的位向关系为: $(101)_M // (511)_{Carbide}$, $[111]_M // [149]_{Carbide}$ 。随时效时间延长, ε 相粗化, 与基体失去共格关系^[19-20], $M_{23}C_6$ 相粗化消耗基体中的碳, 导致基体硬度降低。

2017年, Guma Yeli^[21]等在原子尺度范围内研究了该合金在沉淀强化过程中第二相的连续析出行为, 选取的时效温度为 480 和 590 °C, 时效时间为 1 000 h。1 040 °C 固溶油淬后, 基体由高位错密度板条状马氏体组成, 元素分布均匀, 不存在偏析现象^[22-23]。两种时效温度下, 材料硬度变化存在较大差异, 480 °C 时效 1 h, 材料硬度达到峰值 470HV, 直至 360 h 之前, 硬度值仍维持在稳定状态, 随后降低。590 °C 时效 10 min, 材料硬度达到峰值 410HV, 然后呈快速下降趋势。

480 °C 时效 1 000 h 过程中, 基体始终由马氏体组成, 表现出很高的稳定性。第二相析出顺序为: NbN/CrN \rightarrow CRPs 相(富铜)/富铌相 \rightarrow α' 相(富铬) \rightarrow MNS 相(富锰、镍和硅), 具体过程如下。

(1) 时效 10 min。原子尺度范围内化学分配开始发生变化, 氮元素扩散到位错和基体缺陷位置, 形成复杂的 NbN⁺和 CrN⁺离子。

(2) 时效 2 h。NbN⁺/CrN⁺离子出现偏聚现象, 同时, 高数量密度的 CRPs 相(富铜)和富铌相开始形成。镍和锰在铜元素附近偏聚, 降低界面自由能促进 CRPs 相在晶体缺陷处以非均匀形核方式析出。富铌相尺寸较 CRPs 相小得多, 可能是因为铌在 α -Fe 中的扩散系数小于铜在 α -Fe 中的扩散系数, 使得 CRPs 相的沉淀过程优先于富铌相, 而且铌在铜和基体铁中的溶解度较低, 形核位置主要集中在 CRPs 相和基体界面处。

(3) 时效 120 h。观察到 α' 相(富铬)的出现, 尺寸为 1~3 nm。大部分 α' 相位于 CRPs 和富铌相附近, 或者分布在 NbN⁺和 CrN⁺离子偏聚区域, 以非均匀形核方式析出长大, 时效时间越长, α' 相析出数量越多。富铌相中主要元素成分随时间变化情况见表 2。可以看出, 在 2~120 h 时效范围内, 沉淀相中铌原子数分数保持在 10% 左右, 镍所占比例随时效时间延长呈递增趋势。

表 2 480 °C 不同时效时间富铌相元素成分(原子数分数)

时效时间/h	Nb	Ni	Fe	Cr	Si	Mn	%
2	10.8 \pm 1.0	10.4 \pm 1.0	42.7 \pm 1.9	20.0 \pm 1.6	3.6 \pm 1.0	0.9 \pm 0.4	
24	9.5 \pm 0.5	12.1 \pm 1.6	56.5 \pm 2.4	16.5 \pm 1.7	3.1 \pm 0.9	0.2 \pm 0.2	
120	9.5 \pm 0.5	17.1 \pm 0.9	36.3 \pm 1.1	20.2 \pm 1.0	6.9 \pm 0.6	1.4 \pm 0.3	
260	7.8 \pm 0.1	29.8 \pm 0.3	26.0 \pm 0.2	14.5 \pm 0.2	12.1 \pm 0.2	3.9 \pm 0.1	
360	4.8 \pm 0.1	44.9 \pm 0.2	9.9 \pm 0.1	7.3 \pm 0.9	18.4 \pm 0.1	10.2 \pm 0.1	

(4) 时效 260 h。铌、铁和铬元素在富铌相中的原子数分数降低, 而硅和锰的原子数分数增加, 镍、硅和锰成为富铌相中的主要组成元素。锰和镍原子不仅随铜原子形成共偏聚, 而且与硅原子结合生成 MNS 沉淀强化相。

(5) 时效 360 h。合金中铬的分布并不完全均匀, 有小部分的富铬相在位错区域沉淀析出, 在该区域能观察到铌和氮的偏聚现象。同时, MNS 相体积分数增大, 并表现出稳定的原子比(锰:镍:硅), 该比值与 G 相($Mn_6Ni_6Si_7$)理论成分相一致。目前, 针对 G 相的研究还存在较大争议, 普遍认为, 该相

在低温时效时产生, 且 CRPs 相对 G 相的析出过程起到促进作用, 大部分研究也表明^[22, 24], G 相与富铜相之间存在某种联系, 如在辐射反应堆压力容器钢中, G 相为壳状, 环绕分布在 CRPs 相周围, 形成核壳结构。也有研究认为, G 相的析出与调幅分解有关^[25]。该研究发现, G 相中含有一定数量的铌元素, 提出富铌相主导 G 相形成理论, 认为其析出过程为: (1) 时效初期, 富铌相在 CRPs 相周围析出并长大; (2) 时效中期, 富铌相中镍、锰和硅元素原子数分数增加; (3) 时效后期, 富铌相中各元素原子比趋于定值, 逐渐转变为 G 相($Mn_6Ni_6Si_7$)。

590 °C 时效 20 min, 基体中析出 CRPs、富铌和 NbN/CrN 相, 与 480 °C 对比发现, CRPs 相均匀分布程度降低, 大部分 CRPs 和富铌相以非均匀形核方式在 NbN 离子偏聚区域(位错、晶体缺陷)形核析出。时效 24 h, 基体中形成 25% 的逆转变奥氏体, CRPs 相尺寸长大到几十纳米, 没有观察到 α' 相(富铬)的存在, 从 Fe-Cr 相图可知, 铬在 590 °C 具有一定的溶解度, 因此, 该温度下铬固溶于基体中并未发生调幅分解。

1.2 第二代高强度不锈钢

1RK91 钢在 475 °C 时效 1 000 h 过程中表现出复杂的沉淀强化特征, 析出顺序可表示为: 富铜团簇 \rightarrow 富镍/钛/铝相 \rightarrow 准晶体 R' 相(富钼) \rightarrow L 相。其中, 富镍/钛/铝相在时效初期形成, 呈球状, 但晶体学结构尚不明确, L 相是富镍/钛/铝相长时间时效后的产物, 晶体结构为有序 L1₀ 型, 呈片状。这两种析出相虽然组成元素种类相同, 但元素原子数分数存在较大差异, 是完全不同类型的强化相。

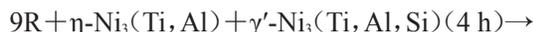
(1) 时效 0.1~2 h。富铜团簇最先形成, 主要是由于 500 °C 以下, 铜元素在马氏体中的溶解度较低, 能够快速沉淀析出。随后, 富镍/钛/铝相在铜团簇附近形成, 使材料硬度显著增加, 关于富镍相在铜簇附近形核的具体机制还有待进一步研究。一方面, 可能铜与基体的相界面提供了合适的形核位置, 另一方面, 可能铜的析出提高了周围基体中镍、钛和铝的质量分数, 使得这些元素在铜簇附近富集。所以, 铜在沉淀初期阶段起到至关重要的作用。

(2) 时效 2~40 h。钼元素在镍/钛/铝相和基体界面处开始富集, 时效 4 h, R' 相沿马氏体板条边界形核并开始长大。整个时效过程中, 材料硬度随时效时间延长持续增大, 通过测量析出相密度发现, 时效 40 h 之前, 富镍/钛/铝相能有效提高材料硬度, 硬度值从 540HV 增加到 660HV, 晶体学形态由球状(2 h) 逐渐转变为片状(40 h), 尺寸从 4 nm(2 h) 长大到 20 nm(100 h)。随后, R' 相的强化作用越来越显著, 在板条马氏体边界和内部都能观察到 R' 相的存在。

(3) 时效 40~100 h。R' 相尺寸达到 10~50 nm, 相组成为 40Fe-17Cr-2Ni-34Mo-7Si(原子数分数, %), 尺寸小于 10 nm 的 R' 相中不含有镍元素, 但硅的原子数分数较高, 相组成为 18Fe-33Cr-33Mo-16Si(原子数分数, %)。直至时效 1 000 h, 没有观察到该相的粗化现象。1RK91 钢中 R' 相的析出, 首次

在钢铁材料中印证了谢赫特曼发现。

针对 R' 相的具体形态及分布, Mattias Thuvander 等^[20] 在研究 Nanoflex[®] 钢时效过程中元素偏聚和沉淀行为时给予了表征。Nanoflex[®] 钢是 20 世纪 90 年代由 Sandvik 公司开发的马氏体沉淀硬化不锈钢, 线材抗拉强度达到 3 000 MPa, 具有较高的塑性和断裂韧性。超高强度的获得归因于准晶体 R' 相(富钼)的存在, 基体中沉淀析出过程为:



475 °C 时效过程中, 9R 相和 η 相沉淀析出, 形核位置在马氏体板条内部和板条边界, 而 γ' 、G 和 α' 相只在板条内沉淀析出。随时效时间延长, 钼、硅和磷在板条边界处的偏聚程度增大。时效 100 h 后, 观察到有 5 nm 厚的准晶体 R' 相存在, 如图 2 所示。该薄膜相并没有完全覆盖板条边界区域, η 相和 9R 相穿透该薄膜并占据孔洞位置, 板条边界沉淀析出相的粗化受到偏聚元素硅和 R' 薄膜的有效抑制。

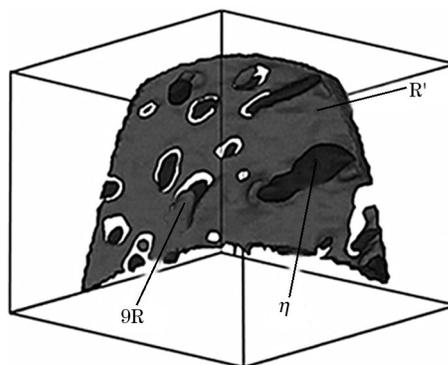


图 2 Nanoflex[®]合金 475 °C 时效 100 h 板条边界沉淀情况
Fig. 2 Precipitation at a lath boundary in Nanoflex[®] alloy aged at 475 °C for 100 h

准晶体具有完全有序的结构, 然而又不具有晶体的空间周期性。R' 相具有二十面体准晶结构, 如图 3 所示, 由一宽一窄的两种四边形(内角分别为 72°、108° 和 36°、144°) 镶嵌而成, 两种四边形的数量之比以及四边形的边长之比恰好是黄金分割数 1.618。准晶体具有坚硬、耐磨、耐蚀和耐热等特性, 特别适合用做超高强度钢的沉淀强化相。目前, 对准晶体的物理性能研究, 无论是试验还是理论方面都还处于初始阶段, 还没有办法应用“准晶体”来改善钢的性能。

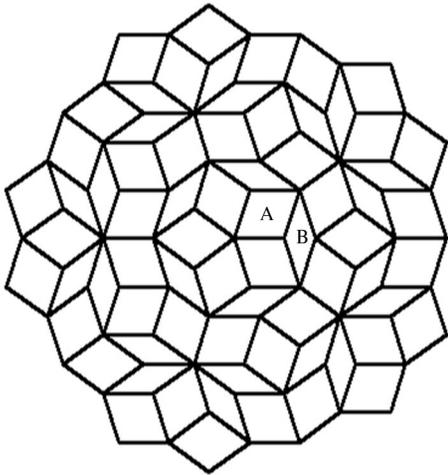


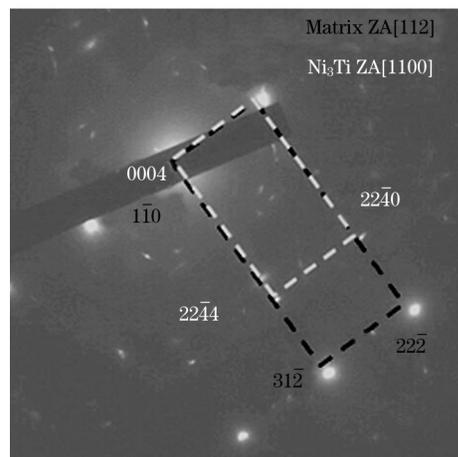
图3 二十面体准晶显微结构

Fig. 3 Microstructure of icosahedral quasicrystal

Custom[®]455 钢在时效初期, 形成富铜、钛和镍的团簇, 该团簇被认为是 η -Ni₃Ti 相的先驱相, 随时效进行, 富镍相、富铜团簇和 η 相会相互脱离。Fe-Cr-Ni-Al-Ti 系不锈钢在 525 °C 时效初期^[27], 从未定义的先驱相中形成球状 NiAl 相和杆状 Ni₃(Ti, Al) 相, 并未分裂为 G-Ti₆Si₇Ni₁₆ 相和 η -Ni₃Ti 相。Leitner H 等^[28] 采用 APT 技术研究了 Fe-Cr-Ni-Al-Ti-Si-Cu 合金系中第二相沉淀机理, 在 525 °C 时效过程中, 0.25 h 后可以观察到富镍、铝、钛和铜元素的共团簇, 该团簇化学成分与已知金属间化合物相差较大, 无法给出具体的晶体学信息, 不过, 团簇的形成使材料硬度在短时间内从 295HV 增加到 430HV。时效 3 h 后, 有两种不同类型的沉淀相析出, 这两种相与 NiAl 相 (B2 结构) 和 G 相近似, 材料硬度达到 460HV。B2 型超晶体结构 β' -NiAl 相可以有效地提高材料强度^[6,29], 该相由两个相互交叉的立方晶胞组成, 其中铝和镍原子分别占据第一个和第二个亚点阵顶角位置, 晶格常数为 0.288 7 nm, 与基体晶格常数 0.286 64 nm 相近, 因此, 长时间时效后 NiAl 相仍能与基体保持共格关系, 具有很高的稳定性。普遍认为, β' 相在过饱和团簇处析出并呈均匀分布, 铜元素可以加速该相的沉淀过程, 对 β' 相的形核长大具有促进作用。在该合金系中, 一般能够得到 G 相和 η 相, 然而, 铜的加入改变了沉淀析出相的类型, 促进了 β' 相的形核, 虽然作用机制尚不明确。可能是由于铜降低了 NiAl 相的形核势垒和活化能, 因为铜属于 BCC 晶体结构, 时效初期可以快速地参与到 NiAl 相的沉淀过程, 另外, 铜能够减小 NiAl 相在 Ni-Al-Ti 三元合金中的晶格常数, 从而降低 NiAl 相和 BCC 基体的晶格错配度。

加入钛元素进行合金化后, PH13-8Mo 钢主要靠 η 相进行沉淀强化。 η 相为密排六方结构, 晶格常数 $a = 0.255 \text{ nm}$, $c = 0.42 \text{ nm}$, 与基体的位向关系为 $(011)_M // (0001)_\eta$; $[\bar{1}\bar{1}]_M // [1\bar{1}20]_\eta$ 。目前, 就 η 相的形成机理还存在较大争议, 大部分研究认为, η 相在位错区以非均匀形核方式析出, 随后沿位错线扩散长大^[30]。也有研究认为, 在板条马氏体基体中, 位错区形成的第一个共格区域为 η 相的形核位置。同样, 针对该钢种的强化机理也存在较大分歧, 多数研究将材料的强化归因于 Ni₃Ti 的形成, 有些则认为, 基体中铁和镍原子经有序排列组成的 B2 型结构起到强化作用^[31]。

Sigalit Ifergane 等^[32] 在研究 Custom[®]465 马氏体时效不锈钢时发现, 在 482~648 °C 范围内时效 4 h, 出现 3 个重要阶段: 第 1 个阶段是在 480~510 °C 之间出现硬化峰值, 硬度值为 56HRC, 发生 η 相的沉淀析出和奥氏体的逆转变; 第 2 个阶段是在 538 °C 以上过时效, 沉淀强化相尺寸和逆转奥氏体体积分数略微增加, 材料硬度降低到 52HRC; 第 3 个阶段是在 593 °C 以上持续过时效, 出现硬度的急剧下降, 硬度值仅为 39HRC, 主要是因为沉淀析出相尺寸及逆转奥氏体体积分数的显著增大。图 4 所示为 560 °C 时效 $[112]_M$ 晶带轴透射电子衍射图像, η 相与马氏体基体符合以下关系: $\{011\}_M // \{0001\}_{\text{Ni}_3\text{Ti}}$; $\{111\}_M // \{1120\}_{\text{Ni}_3\text{Ti}}$ 。不同时效温度下, 通过暗场图像可以观察到 3 种不同类型的 η 相, 呈棒状形态, 各相之间呈 60° 夹角, 暗场拍摄位置选取 η 相 $(22\bar{4}0)$ 晶面, 该晶面平行 η 相的长轴方向。

图4 $[112]_M$ 晶带轴透射电子衍射图像Fig. 4 TEM electron diffraction pattern at zone axis $[112]_M$

为了进一步分析不同时效温度下的相转变过程, Sigalit Ifergane 利用 Thermo-Calc 软件和 TCFE7

数据库对 Custom465 钢进行了热力学平衡计算。结果表明, 648 °C 时效时, 基体中平衡相为 FCC_A1 (奥氏体) 和 Laves_C14 相 (富铁、钛和镍)。随时效温度降低, 预测到 η 相会沉淀析出, 试验中也确实观察到这一现象。随后, 出现富铬、富铁相的溶解度间隙和 P 相 (富钼、镍和铬)^[33]。最近, Moshka O 等^[34] 在马氏体时效钢中证实了上述强化相的析出过程, 其中, P 相分子式为 Ni_3Mo , 在时效初期阶段与 Ni_3Ti 相同时析出。热力学计算表明, P 相的形核驱动力很小, 它能够在基体中快速析出, 很大程度上取决于较小的形核势垒。

1.3 第三代高强度不锈钢

2002 年以来, 钢铁研究总院成功设计并研制出新型超高韧性与超高强度马氏体沉淀硬化不锈钢 (F863), 采用 Thermo-Calc 热力学软件分别计算了铬和钼对 13Co-5Ni-5Mo-Ti 和 13Co-12Cr-5Ni-Ti 合金的相图影响, 钢的室温组织由 γ -Fe、 α -Fe、MC 相、Laves 相和 Sigma 相组成, 由于 Sigma 相极易在晶界上析出破坏钢的韧性, 所以在成分设计时避开了 Sigma 与 Laves 相线交差区域, 通过选取合理的时效温度避免 Sigma 相的析出, 从而实现 MC 相 + Laves 相的复合强化^[35], Laves 相为密排六方结构 Fe_2Mo 型 Laves ($a = 0.474 \text{ nm}$, $c = 0.772 \text{ nm}$), 材料抗拉强度为 1 940 MPa, K_{IC} 大于 $100 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ^[36-39]。Ferrium®S53 属于二次硬化超高强度不锈钢, 为满足性能设计指标, 共进行 5 轮数据迭代运算, 总研发时间为 8.5 a, 该合金依靠 M_2C 碳化物及金属间化合物进行复合强化, 抗拉强度达到 1 986 MPa, 屈服强度为 1 551 MPa, K_{IC} 为 $77 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。在 Ferrium®S53 成功研制基础上, 2010 年, 舰载机起落架用高强度高韧性 Ferrium®M54 钢随即问世, M54 钢在第 1 轮数据迭代中就达到设计指标要求, 研发时间缩短到 5 a。抗拉强度为 2 020 MPa, 屈服强度为 1 731 MPa, 断面收缩率为 61%, 断后伸长率为 15%, K_{IC} 为 $127 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 并具有优异的抗应力腐蚀断裂性能, 而且合金成本较 S53 钢大大降低。

Xu W^[40]等在热力学和物理冶金基础上, 结合基因优化手段, 提出合金设计标准, 并研究了一种多相纳米沉淀强化的新型超高强度马氏体不锈钢, 命名该合金为 CAR。1 150 °C 固溶处理 60 min 后淬火, 合金基体中几乎全部由马氏体组成, 只存在很小部分的碳化物。500 °C 时效处理 24 h, 合金抗拉强度达到 1.6 GPa, 断后伸长率为 9%。时效过程中, 合金表现出复杂的沉淀特征: (1) 均匀分布的 TiNbC 碳化物, 尺寸在 100~300 nm 范围; (2) 细小的球状

Ni_3Ti 沉淀相, 尺寸为 10 nm; (3) 具有孪晶结构的富铜颗粒, 大小为 10 nm, 热力学计算结果与试验数据表现出很好的吻合性。

2015 年, 中国科学院金属研究所、南京航空航天大学以及美国 Boeing 公司联合开发了 13Cr-13Co-4.5Ni-3.5Mo-0.5Ti (原子数分数, %) 新型超高强度马氏体时效不锈钢^[41]。钴的加入促进 R' 相的沉淀析出和铬钝化膜的形成。该合金抗拉强度可达 1.9 GPa, 屈服强度为 1.6 GPa, 断面收缩率为 30%, 断后伸长率为 10%, K_{IC} 为 $85 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 超高的强度得益于 3 种不同类型沉淀相的析出。采用 APT 和 TEM 技术, 表征材料在 500 °C 时效过程中析出相的演变过程。3 种析出相为 η - $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ 相、R' 相 (富钼) 和 α' 相 (富铬), 分别从镍/钛/铝、钼和铬团簇中析出, 而且, 在析出相和基体交界处还观察到钼和铬的偏聚现象, 认为元素偏聚阻碍了 η 相的粗化。一般来说, 铬的分解需要在长时间时效后发生, Ping D H^[42]研究了 13Cr-8Ni-2.5Mo-2Al 马氏体沉淀硬化不锈钢中铬的偏析情况, 同样认为, 该相在 450 °C 时效 500 h 后发生分解。而在时效 0.5 h 就观察到大量富铬团簇的形成, 可能是由于钴元素在 Fe-Cr 二元系中产生了溶解度间隙, 从而提高铬的活动能力^[42]。同样, R' 相也在时效初期形成, 在 1R91 钢中, 经过长时间时效, γ' 相的溶解为 R' 相提供足够的硅, 然而, 该研究中硅原子数分数低不足以支撑该理论。所以认为, 钴的加入降低了钼在基体中的溶解度, 时效过程中可以获得更多的钼, 这一现象称为钴和钼的协同效应, 因此, R' 相能在时效初期形成很可能是由于钴的作用。

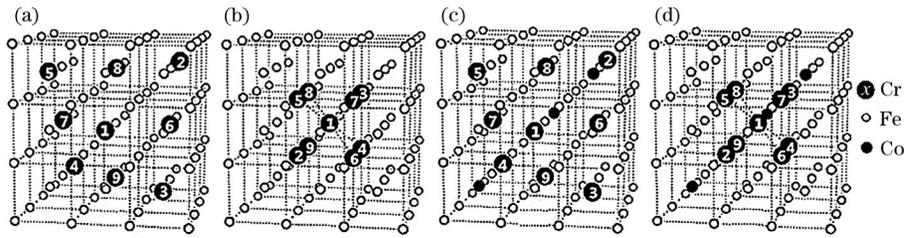
田家龙等通过三维原子探针技术 (3DAP) 和第一性原理计算, 研究了含钴马氏体时效不锈钢中铬的调幅分解行为^[43]。钴的加入降低钛和钼在基体中的溶解度, 增加沉淀强化相 (富钛和钼) 的体积分数, 提高材料强度, 同时抑制位错回复, 减小沉淀相和马氏体尺寸, 产生二次强化。当钴质量分数为 13% 时, 材料抗拉强度可达 1 928 MPa, 但腐蚀性能呈下降趋势, 钴质量分数多, 材料强度越高, 抗腐蚀性能越差, 降低材料腐蚀性能的主要原因是贫铬区的产生。

通过 3DAP 表征铬原子空间分布情况, 然后在铬原子浓度分布基础上, 采用最大近似法 MLM 计算铬原子的调幅分解幅。结果显示, 随时效时间延长, 调幅分解幅增大, 而且, 13% 钴试样的铬分解驱动力要高于 5% 钴试样, 这说明钴扩大了调幅分解

区域,其他元素,比如镍和锰都会提高调幅分解驱动力,铜的作用较弱^[44]。值得注意的是,该研究中最大的铬质量分数 13%,远低于 20% 的临界调幅分解浓度,一般来说,低铬不锈钢的调幅分解只有在长时间时效后才能发生,而在时效初期就观察到铬的调幅分解现象,这说明钴促进了铬的调幅分解过程。

采用第一性原理,结合密度泛函理论框架和 Perdew-Burke-Ernzerhof 广义梯度近似理论,研究电子结构和 Fe-Cr-Co 合金在不同铬原子数分数的稳

定性,自旋化计算用来表征铁(钴)和铬原子之间的铁磁性和反铁磁性特征。为了系统地了解富铬团簇调幅分解的演变机制,建立 12 个 $3 \times 3 \times 3$ 的 BCC 超晶胞(包含 54 个原子)来代表不同铬原子数分数 Fe-Cr-Co 合金,例如,16.7% 铬的 Fe-Cr-Co 合金的 4 个模型如图 5 所示,图中 $Cr_X(X=1 \sim 9)$ 表示铬原子置换铁原子的位置。模型 A 和 C 评估 Cr-Cr 弥散结构,模型 B 和 D 评估 Cr-Cr 团簇结构,模型中钴以弥散方式添加。



(a) 模型 A; (b) 模型 B; (c) 模型 C; (d) 模型 D。

图 5 模型中铬、钴和铁的原子位置

Fig. 5 Atomic positions of Cr, Co and Fe in Models

铬元素在合金中的团簇形成能计算方程为： $\Delta E = E_C - E_D$, E_C 和 E_D 分别为铬原子团簇形成和弥散分布的总能量。当 ΔE 为负值时,表示铬原子易于聚合成团簇形态。计算结果发现,当铬原子的数量不大于 4 时, ΔE 为正值;当铬原子的数量不小于 5 时, ΔE 转变为负值。这表明在低浓度下,铬原子易于呈弥散分布。

团簇形成能还可以用来表征铬由弥散分布到团簇时的特定转变浓度(图 6),在 Fe-Cr 和 Fe-Cr-Co 合金中, ΔE 随 Cr 浓度的增加呈线性下降趋势,在 Fe-Cr 合金中, ΔE 由正值转变为负值(即由弥散分布转变为团簇聚集)的临界点所对应的铬原子数分数为 8.8%,对应 Fe-Cr-Co 合金中的值为 7.3%。这意味着钴的加入促进了富铬团簇的形成,降低了铬由弥散分布转变为团簇形态的原子数分数。该结果与 Fe-Cr-Co 合金中 α 相的溶解度间隙相一致,也就是说,钴增加了富铁相和富铬相之间的原子分数差异。

通过计算 Fe-Cr 和 Fe-Cr-Co 合金中的磁矩差 $\Delta\mu_{Fe}$,研究钴促进富铬团簇形成的转变机制,磁矩差是指铬原子在两种分布状态下(团簇和弥散)铁原子平均磁矩的差值。当 2 个或 3 个铬原子进入铁的 BCC 点阵中,磁矩 μ_{Cr} 为负值;当 5 个或 9 个铬原子进入铁的 BCC 中, μ_{Cr} 转变为正值。由于铬的反铁磁性特征,只有真正中心的铬才能以 Cr5 和 Cr9 团

簇形态存在。Fe-Cr 合金中无论铬原子以弥散还是团簇形态分布,由于钴的加入,铁原子的平均磁矩差 $\Delta\bar{\mu}_{Fe}$ 增加。如图 6 所示,Fe-Cr 和 Fe-Cr-Co 合金中随铬从 3.7% 增加到 16.7%, $\Delta\bar{\mu}_{Fe}$ 均呈线性增加趋势,从 $-0.033\mu_B$ 上升到 $0.043\mu_B$ (Fe-Cr) 和从 $-0.021\mu_B$ 上升到 $0.067\mu_B$ (Fe-Cr-Co)。 $\Delta\bar{\mu}_{Fe}$ 为正值说明铁磁性相互作用较强,使得含有铬团簇的合金具有更高的稳定性。Fe-Cr 合金中, $\Delta\bar{\mu}_{Fe}$ 从负值转变为正值所对应的铬原子数分数为 9.7%; Fe-Cr-Co 合金中, $\Delta\bar{\mu}_{Fe}$ 从负值转变为正值所对应的铬原子数分数为 7.6%。计算结果说明钴的加入增加了 Fe-Fe 之间的铁磁性作用,促进了富铬团簇的形成。

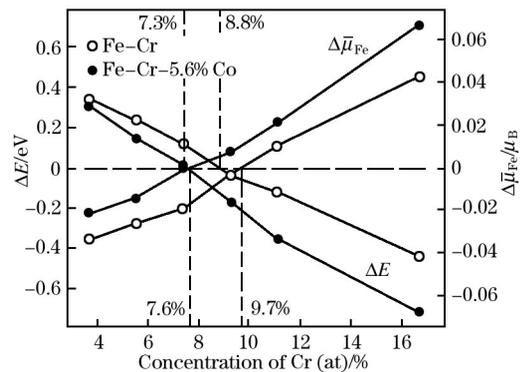
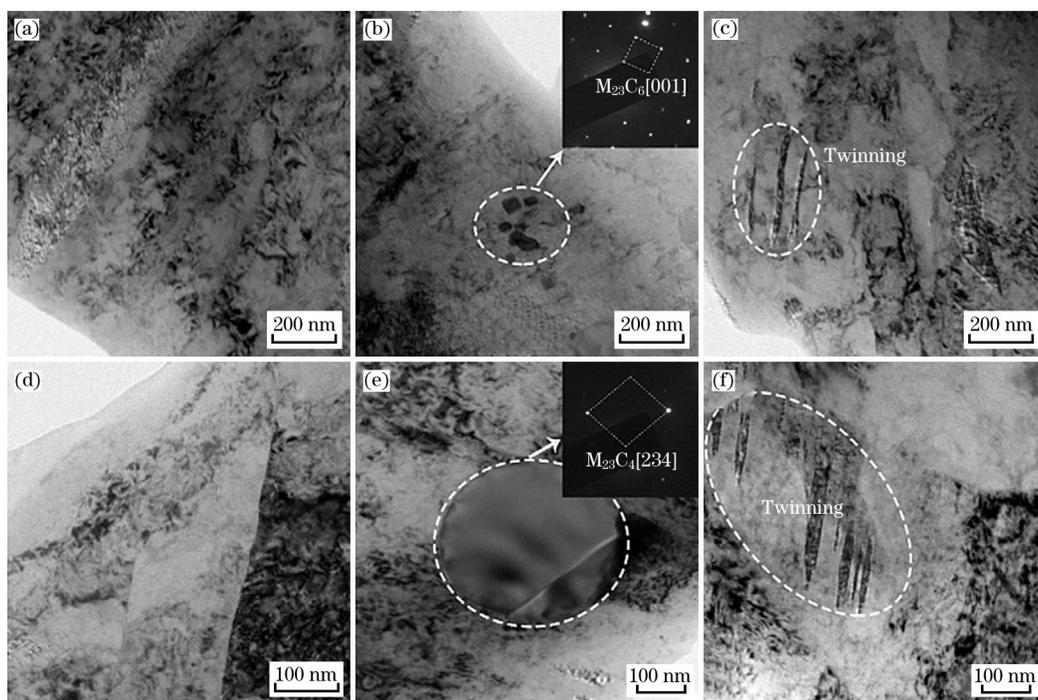


图 6 团簇形成能 ΔE 和平均磁矩差 $\Delta\bar{\mu}_{Fe}$ 曲线

Fig. 6 Cluster-formation energy and difference of averaged magnetic moments of Fe between two Cr distributions

江涛等^[45]设计并制备了 Fe-0.2Cr-15Cr-3Ni-1.5Si-1.0Mn 合金(2Cr15Ni3Si),这是一种硅质量分数为 1.5%的超高强度马氏体不锈钢,与 PH17-4 和 PH13-8Mo 合金相比,材料成本大幅度降低。980 °C 奥氏体化 30 min(水淬),200 °C 回火 2 h,合金最大抗拉强度为 1 680 MPa,屈服强度为 1 315 MPa,断后伸长率为 16.0%,冲击功为 63 J/cm²,均明显高于商用钢 AISI420 力学性能指标,而且 2Cr15Ni3Si 的抗腐蚀和焊接性能超过 AISI420 钢。对比拉伸前后 XRD 结果发现,拉伸后 2Cr15Ni3Si 试样中残余奥氏体转变为马氏体,存在 TRIP 效应,断口为典型的韧性断裂,有明显韧窝。图 7 所示为 2Cr15Ni3Si 与 AISI420 合金 200 °C 时效的 TEM 图像,两种合金基体都由典型的板条状马氏体和高密度位错组成。

2Cr15Ni3Si 的沉淀析出相尺寸较小,约为 98 nm,主要是 M₂₃C₆ 碳化物,其他类型碳化物如 M₇C₃、M₅C₂、M₃C 也可以观察到,AISI420 中 M₂₃C₆ 碳化物尺寸较大,约为 350 nm。一般当碳化物沿晶界形成到一定程度,晶界处的铬质量分数下降到 11%~13%,容易产生晶界腐蚀而影响材料抗腐蚀性能,虽然 2Cr15Ni3Si 含有质量分数为 0.2%的碳,但碳化物的沉淀受到硅的阻碍,使得碳化物析出量很少,这说明质量分数为 1.5%的硅可以有效地抑制碳化物的沉淀和粗化,而且硅可以为铬的保护层提供形核位置,因此不会降低抗腐蚀性能。从图中还观察到显微孪晶,该现象偶尔会出现在碳含量稍高的马氏体不锈钢中^[46],这些孪晶的产生可能是相邻板条间应力应变协调作用的结果。



(a) 2Cr15Ni3Si; (b) M₂₃C₆; (c)、(f) Twinning; (d) AISI420; (e) M₂₃C₄。

图 7 2Cr15Ni3Si 和 AISI420 合金 TEM 图像

Fig. 7 TEM micrographs and corresponding selected area diffraction patterns of 2Cr15Ni3Si and AISI420 at 200 °C

2 沉淀析出强化

数十年来,人们建立了大量以材料热力学、动力学和位错理论为基础的时效强化模型,这些模型给出了过程变量之间的数学关系,如时效时间、时效温度、合金强度或硬度。沉淀强化对材料屈服强度 $R_{p0.2}$ 的贡献可以表达为

$$R_{p0.2} = R_{sub} + R_{sol} + R_{bou} + R_{dis} + R_{pre} \quad (1)$$

式中: R_{sub} 、 R_{sol} 、 R_{bou} 、 R_{dis} 和 R_{pre} 分别为基体强化值、

固溶强化值、晶界强化值、位错强化值和沉淀强化值,MPa。其中,沉淀强化对提升材料性能起到至关重要的作用^[47]。

沉淀析出相(MC 碳化物、NiAl/Ni₃Ti 金属间化合物或富铜相)在基体中呈细小弥散均匀分布,可以提高合金强度和韧性。一方面,要尽量避免析出相的粗化;另一方面,选取的形核条件要保证析出相的稳定性,也就是说,在析出相长大之前系统应达到平衡状态。沉淀析出过程取决于热力学和动

力学因素,包括基体成分、沉淀热力学驱动力和潜在形核位置数量等。

经典形核率 I 公式可表述为

$$I = \frac{dN}{dt} = N_0 \frac{kT}{h} \exp\left[\frac{-(G^* + Q^*)}{kT}\right] \quad (2)$$

式中: N 为析出相数量; t 为时间, s; T 为温度, K; N_0 为初始形核位置数量; Q^* 为原子迁移激活能, J; k 为玻耳兹曼常数, $1.380\ 650\ 5 \times 10^{-23}$ J/K; h 为普朗克常数, $6.626\ 068\ 96 \times 10^{-34}$ J·s; G^* 为克服形核势垒自由能, J。

球状形核时, G^* 自由能见式(3)。

$$G^* = \frac{16\pi \cdot \sigma^3}{3 \Delta G_V} \quad (3)$$

式中: σ 为单位面积沉淀相与基体两相之间界面能, J/m²; ΔG_V 为单位体积形核驱动力, J/m³。

从式(2)和式(3)可以看出,增加形核位置数量 N_0 或者形核驱动力 ΔG_V , 可以提高第二相形核率 I 。由于板条马氏体基体中存在高密度位错,已经为沉淀析出相提供了大量的形核位置,因此,最大化形核驱动力是提高形核率的有效方法。

球状析出相的临界形核半径 r^* 表达为

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (4)$$

式(4)表明,随形核驱动力增加,析出相半径减小。除形核率和形核尺寸外,析出相数量密度也会直接影响材料强度。

沉淀数量 NPP 公式见式(5)。

$$NPP = \frac{VF}{\frac{4}{3}\pi(r^*)^3} \quad (5)$$

式中: VF 为沉淀相平衡体积分数。

Xu W 等^[1]结合上述理论公式、Thermo-Calc 软件和 TCFE3 铁基数据库,提取出沉淀相成分和体积分数,得到沉淀相数量 NPP 。再通过驱动力计算,使杂质相形核驱动力维持在负值,抑制其析出长大,能有效降低杂质相在基体中的体积分数。

利用 Thermo-Calc 软件、TCFE6 和镍/钛数据库,在不同固溶、时效温度下对理论成分和实际成分 CAR 合金进行热力学平衡计算,数据见表 3^[40]。1 260 °C 固溶处理时,理论成分 CAR 合金中碳化物平衡体积分数为 0.5%, 满足设计指标范围。实际上,合金中碳质量分数高于理论数值,因此碳化物实际体积分数为 0.75%, 1 150 °C 固溶温度下体积分数达到 0.87%, 数据存在明显差异性,但未预测到其他杂质相的存在,如 δ 铁素体。时效过程计算表明,不同温度、不

同成分合金中碳化物的体积分数几乎相同,但是,成分和温度对 Ni_3Ti 的沉淀析出影响较大, Ni_3Ti 摩尔体积分数随温度升高逐渐降低。预测结果显示, 600 °C 温度以上,基体中不析出 Ni_3Ti 相。富铜相变化趋势与 Ni_3Ti 相似,但是受温度影响较小。

表 3 不同固溶和时效温度下相平衡体积分数

Table 3 Phase equilibrium fractions at various solutions and ageing temperatures

项目		$T_{Ans}/^{\circ}C$	MC/%	Ni_3Ti /%	Cu/%
固溶处理	设计值	1 260	0.50	—	—
	实测值	1 260	0.75	—	—
		1 250	0.87	—	—
时效处理	设计值	465	0.93	0.60	1.71
	实测值	400	0.95	0.70	1.95
		465	0.96	0.36	1.94
		500	0.96	0.21	1.91
		600	0.97	0	1.74
		700	0.97	0	1.01

Ferrium[®]S53 钢设计的关键在于获得沉淀强化相的弥散分布, M_2C 碳化物与 BCC 基体之间存在较大的模量差别,可以在纳米尺寸范围内共格析出,强化效果显著。值得注意的是,析出相与基体的共格关系会增加预测沉淀动力学的复杂性,因为必须将共格应变能考虑在内。Charles Kuehmann^[48]等采用热力学、动力学计算,给出了总沉淀驱动力和长大速率常数变化曲线(图 8),利用该曲线可以选取不同的钼和钒质量分数来获得沉淀驱动力的最大化。

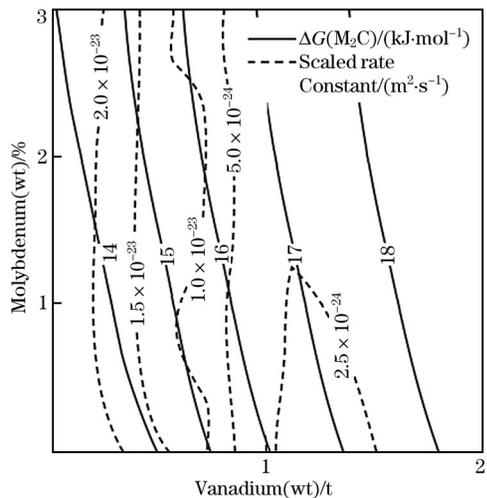


图 8 总沉淀驱动力和长大速率常数

Fig. 8 Calculated overall precipitation driving force and coarsening rate constant

时效后的平衡相,不论是碳化物、氮化物还是金属间化合物,在低温时效阶段,都是先形成尺寸较小的溶质原子偏聚区,即G.P区,G.P区与基体之间是共格的,没有明显的分界,然后由G.P区进一步发展成为过渡相,最后从过渡相发展成为平衡相。第二相颗粒的强化作用是由于它们阻碍晶体中位错的运动,位错克服障碍运动一般有两种方式:位错线切割第二相颗粒和绕过第二相颗粒(Orowan机制)。

Guma Yeli^[21]在研究17-4PH钢时认为, ϵ 和 α' 相的析出强化效果最为显著,480℃随时效时间延长, ϵ 相发生粗化,硬化作用逐渐降低,时效24h后, α' 相的硬化效果越来越显著,补偿了 ϵ 相粗化导致的硬度下降,使得材料在时效360h前能够保持稳定的硬度。G相数量密度较低,而且尺寸远大于其他析出相,所以析出强化效果不明显。 ϵ 相对应材料屈服强度的增量 $\Delta R_{p0.2}$ 可表示为^[49-51]

$$\Delta R_{p0.2} = M\Delta\tau - \Delta R_{sol} = M \frac{YGb\sqrt{f}}{1.77r} - \Delta R_{sol} \quad (6)$$

式中: M 为泰勒因子; $\Delta\tau$ 为剪切强度增量,MPa; ΔR_{sol} 为固溶强化增量,估算值为30MPa; Y 为沉淀相强度系数,对于半径为0.6~10nm的析出相, Y 系数变化范围为0.2~0.4^[49-50]; G 为基体剪切模量,取83GPa^[49]; b 为伯格矢量,取0.25nm; f 为沉淀相体积分数; r 为沉淀相平均尺寸半径,nm。其中,体积分数 f 和平均半径 r 可以通过APT测试得到。

α' 相对基体的强化作用包括模量差别强化和化学强化,模量差别强化取决于基体与沉淀相模量之差 ΔG ,模量强化增量 $\Delta\tau_{MMS}(\text{Cr})$ 为

$$\Delta\tau_{MMS}(\text{Cr}) = \frac{\Delta G}{4\pi^2} \left(\frac{3\Delta G}{Gb} \right) \left[0.8 - 0.143 \ln(r/b) \right]^{3/2} r^{1/2} f^{1/2} \quad (7)$$

式中: ΔG 为基体铁与 α' 沉淀相模量差,大小为33GPa^[52]。

当位错剪切颗粒时,会产生一个附加的颗粒/基体界面, α' 相化学强化增量 $\Delta\tau_{cs}(\text{Cr})$ 为

$$\Delta\tau_{cs}(\text{Cr}) = 2(3/\pi)^{1/2} G \left(\frac{\sigma}{Gb} \right)^{3/2} (b/r)^{1/2} f^{1/2} \quad (8)$$

式中: $\sigma = 0.4 \text{ J/m}^2$ ^[53]。

Schnitzer R等^[54]在研究PH13-8Mo马氏体时效不锈钢时,运用经典理论讨论了第二相的析出强化机制。当位错切割第二相颗粒时,产生的强度增量 $\Delta\tau_{\text{Friedel}}$ 用Friedel公式表示为

$$\Delta\tau_{\text{Friedel}} = \frac{1}{b} \cdot \frac{2S}{\sqrt{\pi\omega_q}} \left(\frac{\gamma\omega_r r}{S} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{f}}{r} \quad (9)$$

式中: S 为位错线张力($S = Gb^2/2$),其中 G 为基体剪切模量,取78GPa; b 为伯格矢量,取0.203nm; ω_r 和 ω_q 为常量, $\omega_r = 0.82$, $\omega_q = 0.75$,由颗粒统计数据中得到^[55]; γ 为剪切颗粒的反相畴界面能,依据Yoo M H^[56]的研究数据,该值为0.256J/m²。

当位错绕过第二相颗粒时,Orowan建立了屈服强度 $\Delta\tau_{\text{Orowan}}$ 和粒子间距 L 之间的关系方程,表示为^[30,57]

$$\Delta\tau_{\text{Orowan}} = \frac{2Gb\phi}{12\pi(L-2r)} \ln \frac{L-2r}{2b} \quad (10)$$

式中: L 为粒子间距, $L = [1.23(\frac{2\pi}{3f})^{1/2} - 2(2/3)^{1/2}]r$; ϕ 为常数。

Ansell G S和Lenel F V^[58]在深入研究Orowan位错理论后提出,只有在沉淀粒子发生变形或断裂时,材料才会产生屈服现象,这一假设不同于Orowan准则。该模型中包含了颗粒变形,将颗粒剪切模量考虑在内,方程表示为

$$\Delta\tau_{\text{Ansell-Lenel}} = 2/3 \times \frac{G'}{4C} \left(\frac{f^{1/3}}{0.82 - f^{1/3}} \right) \quad (11)$$

式中: G' 为剪切模量,NiAl颗粒对应的值为49.65GPa; C 为常量, $C = 30$ 。

沉淀硬化合金屈服强度 $R_{p0.2}$ 计算公式可以表示为

$$R_{p0.2} = R_{sol} + M \cdot \Delta\tau \quad (12)$$

式中:对于体心立方基体, M 约为3。

图9所示为不同模型下PH13-8Mo钢屈服强度试验值和计算值变化曲线。通过对比发现,经典剪切理论和Orowan理论均不能有效地描述材料屈服强度的真实变化情况,计算结果远远高于试验值。Ansell-Lenel模型和试验数据吻合性较好,在时效后期,预测结果中出现恒定的屈服强度,主要是由于沉淀相体积分数逐渐趋近于定值。Schnitzer R^[54]等认为,经典强化理论模型中存在不足因素,即利用平均颗粒尺寸来进行计算。实际上,沉淀相尺寸范围较大,假设位错在通过半径小于临界半径颗粒时采用剪切方式,在通过半径较大颗粒时采用绕过方式,也就是说,剪切机制和绕过机制在材料发生屈服时同时存在的可能性较大。通过迭代变换方法计算出不同时效时间所对应的临界形核半径,然后通过APT检测分析,将沉淀相分为剪切颗粒(半径小于临界形核半径)和绕过颗粒(半径大于临界形核半径)。结果表明,在时效初期,剪切机制占主导地位,但反相畴界面能对剪切强度增量有影响,长时间时效,Orowan机制起主要作用,通过两种强化方式结合,预测得到的屈服强度数据与试验数据吻合性达到最佳,进一步深化了沉淀强化模型理论。

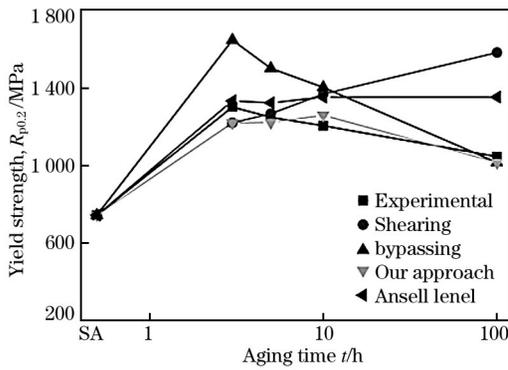


图9 不同模型下屈服强度试验值和计算值变化曲线

Fig. 9 Measured and calculated yield strength from different models and present approach

3 讨论与分析

前文提到近些年超高强度不锈钢领域较为深入和系统的研究工作,可以看到,高位错密度的板条状马氏体组织和纳米尺度的沉淀强化相是该类钢获得超高强度的关键。要得到高强度细小的板条状马氏体,必须综合考虑合金元素、原始奥氏体晶粒和固溶工艺等因素,通过提高位错密度、增加固溶强化和细化马氏体板条束等手段来强化马氏体组织。奥氏体化过程中,选取合理的固溶温度、固溶时间及加热速率不仅有助于合金元素、碳氮化物及金属间化合物溶入固溶体中,而且能够细化奥氏体晶粒。例如,加入碳、氮等小溶质原子元素,占据铁基体晶格间隙,钉扎位错形成柯氏气团和斯诺克气团,起到填隙式固溶强化作用。加入钒、铌、钼和钛等强碳化物形成元素,在奥氏体基体中以碳氮化物形式存在,钉扎原始奥氏体晶界并细化晶粒,起到细晶强化作用。淬火过程中,马氏体相变强化程度与碳质量分数有关,通过碳原子以及位错的再分布对马氏体进行强化,增加碳质量分数能够提高相变强化程度,但会降低韧性。同时,马氏体转变程度与 M_s 温度、合金元素和淬火温度有关,当 M_s 温度高于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时,可以得到体积分数大于 95% 的板条状马氏体组织, M_s 温度降低,残余奥氏体比例增加,同时板条马氏体粗化为片状,合金强度下降。可以结合热力学基础,通过计算马氏体相变驱动力解释磁性对吉布斯自由能的贡献,能够在较大合金元素范围内对 M_s 温度进行预测。此外,要得到完全由马氏体组成的基体组织,除加入镍、钼、锰和铬元素提高合金淬透性,还可以采用深冷处理工艺,如 Ferrium®S53 钢在淬火过程中进行两次深冷处理,冷却温度为 $-73\text{ }^\circ\text{C}$ 。

时效过程中,发生马氏体的逆转变以及沉淀强化相的析出,各种纳米析出相的形核、长大以及热稳定性与合金元素种类、质量分数、时效温度及时间密切相关,而多种纳米相的复合析出则更为复杂,相与相之间也存在交互作用。加入硅、铬、镍和钼元素可以改善回火马氏体的韧性和稳定性,硅质量分数为 1%~2% 时,能有效阻碍渗碳体的析出。镍、钼、铌、钒、钛、钴和铝作为沉淀强化元素,一方面与碳和氮形成碳氮化物;另一方面,形成团簇结构和金属间化合物,起到脱溶强化作用。马氏体沉淀硬化不锈钢主要依靠碳化物的析出而强化,如 NbC、TiC、VC 等简单密排结构碳化物。马氏体时效不锈钢主要依靠金属间化合物进行强化,如 ϵ 相、 η 相、 β' 相和 R' 相等金属间化合物。总的来说,提高固溶体过饱和度,可以增加析出相数量,体积比和弥散度越大,强化效果越好,且共格第二相的强化效应比非共格更为显著。

4 结语

超高强度不锈钢经过半个多世纪的研究发展,采用超高洁净熔炼技术、全流程特细晶控制技术与成分均匀化控制技术,使钢材的综合性能得到大幅度提高。结合材料热力学、动力学、量子力学分析以及计算机辅助合金设计等技术,大大简化试验研究工作、缩短研发时间。可以看到,超高强度不锈钢的发展已经进入到一个全新的阶段,未来的研究趋势体现在以下几个方面。

(1) 结合材料超级计算系统、材料性能扫描测试技术系统和材料设计性能数据库与信息平台系统,完善材料基础数据,提高预测准确性,逐步实现按制定性能设计高强度不锈钢的战略目标。

(2) 不断深化高强度不锈钢强韧化机理理论,挖掘探寻材料结构和性能之间的关系,深入研究各析出相的热力学与动力学问题,最大程度发挥多相纳米复合强化作用。

(3) 发展资源节约型、环保型高强度不锈钢。如用锰部分代替钴和镍,用钨和钛部分代替钼,降低碳质量分数改进钢的耐蚀性和工艺性能,并通过控制氮质量分数来增加钢的强度等,逐渐使材料向低合金化或微合金化方向发展。

参考文献:

- [1] Xu W, Rivera-Diaz-del-Castillo P E J, Zwaag van der S. Designing nanoprecipitation strengthened UHS stainless steels co-

- mbining genetic algorithms and thermodynamics[J]. Computational Materials Science, 2009, 44(2): 678.
- [2] 赵先存. 高强度超高强度不锈钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008. (ZHAO Xian-cun. High and Ultra High Strength Stainless Steels[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2008.)
- [3] Campbell C E, Olson G B. Systems designed of high performance stainless steels[J]. Journal of Computer-Aided Materials Design, 2000, 7(3): 145.
- [4] Ghosh A, Das S, Chatterjee S. Ultra high strength hot rolled microalloyed steel: Microstructure and properties[J]. Materials Science and Technology, 2005, 21(3): 325.
- [5] Klueh R L, Hashimoto N, Maziasz P J. Development of new nano-particle-strengthened martensitic steels[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(3): 275.
- [6] Ping D H, Ohnuma M, Hirakawa Y, et al. Microstructural evolution in 13Cr-8Ni-2.5Mo-2Al martensitic precipitation-hardened stainless steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 394(1/2): 285.
- [7] Guo Z, Sha W, Vaumousse D. Microstructural evolution in a PH13-8 stainless steel after ageing[J]. Acta Materialia, 2003, 51(1): 101.
- [8] Erlach S D, Leitner H, Bischof M, et al. Comparison of NiAl precipitation in a medium carbon secondary hardening steel and C-free PH13-8 maraging steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 429(1/2): 96.
- [9] Stiller K, Hättestrand M, Danoix F. Precipitation in 9Ni-12Cr-2Cu maraging steels[J]. Acta Materialia, 1998, 46(17): 6063.
- [10] Hitit A. Precipitation Reactions in a Martensitic Precipitation Strengthened Stainless Steel and the Effects of Nickel and Silicon on Precipitation Reactions and Toughness[D]. Pittsburgh: Carnegie Mellon University, 2002.
- [11] Hättestrand M, Nilsson J O, Stiller K, et al. Precipitation hardening in a 12%Cr-9%Ni-4%Mo-2%Cu stainless steel[J]. Acta Materialia, 2004, 52(4): 1023.
- [12] Yang J B, Enomoto M, Zhang C. Modeling Cu precipitation in tempered martensitic steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 422(1): 232.
- [13] Isheim D, Gagliano M S, Fine M E, et al. Interfacial segregation at Cu-rich precipitate in a high-strength low-carbon steel studied on a sub-nanometer scale[J]. Acta Materialia, 2006, 54(3): 841.
- [14] Laurent Couturier, Frédéric De Geuser, Marion Descoins, et al. Evolution of the microstructure of a 15-5PH martensitic stainless steel during precipitation hardening heat treatment[J]. Materials and Design, 2016, 107: 416.
- [15] Gemperle A, Gemperlova J, Sha W, et al. Aging behavior of cobalt free chromium containing maraging steels[J]. Materials Science and Technology, 2013, 8(6): 546.
- [16] PENG Xin-yuan, ZHOU Xian-liang, HUA Xiao-zhen, et al. Effect of aging on hardening behavior of 15-5PH stainless steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2015, 22(7): 607.
- [17] WANG Jun, ZOU Hong, LI Cong, et al. The spinodal decomposition in 17-4PH stainless steel subjected to long-term aging at 350 °C[J]. Materials Characterization, 2008, 59(5): 587.
- [18] WANG Jun, ZOU Hong, LI Cong, et al. Relationship of microstructure transformation and hardening behavior of type 17-4PH stainless steel[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 13(3): 235.
- [19] Hsiao C N, Chiou C S, Yang J R. Aging reactions in a 17-4PH stainless steel[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 74(2): 134.
- [20] Habibi Bajguirani H R. The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5PH stainless steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 338(1/2): 142.
- [21] Guma Yeli, Maria A Auger, Keith Wilford, et al. Sequential nucleation of phases in a 17-4PH steel: Microstructural characterization and mechanical properties[J]. Acta Materialia, 2017, 125: 38.
- [22] Murayama M, Hono K, Katayama Y. Microstructural evolution in a 17-4PH stainless steel after aging at 400 °C[J]. Metallurgical and Materials Transactions: A, 1999, 30(2): 345.
- [23] Viswanathan U K, Banerjee S, Krishnan R. Effects of aging on the microstructure of 17-4PH stainless steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 1988, 104(6): 181.
- [24] Wells P B, Yamamoto T, Miller B, et al. Evolution of manganese-nickel-silicon-dominated phases in highly irradiated reactor pressure vessel steels[J]. Acta Materialia, 2014, 80: 205.
- [25] Kuei-Chang Hsu, Chih-Kuang Lin. High-temperature fatigue crack growth behavior of 17-4PH stainless steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions: A, 2004, 35(9): 3018.
- [26] Mattias Thuvander, Marcus Andersson, Krystyna Stiller. Atom probe tomography investigation of lath boundary segregation and precipitation in a maraging stainless steel[J]. Ultramicroscopy, 2013, 132(3): 265.
- [27] Leitner H, Schober M, Schnitzer R. Splitting phenomenon in the precipitation evolution in an Fe-Ni-Al-Ti-Cr stainless steel[J]. Acta Materialia, 2010, 58(4): 1261.
- [28] Leitner H, Schnitzer R, Schober M, et al. Precipitate modification in PH13-8Mo type maraging steel[J]. Acta Materialia, 2011, 59(12): 5012.
- [29] Akre J, Danoix F, Leitner H. The morphology of secondary-hardening carbides in a martensitic steel at the peak hardness by 3DFIM[J]. Ultramicroscopy, 2009, 109(5): 518.
- [30] Pereloma EV, Shekhter A, Miller MK, et al. Ageing behavior of Fe-20Ni-1.8Mn-1.6Ti-0.59Al(wt%) maraging alloy: Clustering, precipitation and hardening[J]. Acta Materialia, 2004, 52(19): 5589.
- [31] Vasudevan VK, Kim SJ, Wayman CM. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 wt pct nickel maraging steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions: A, 1990, 21(10): 2655.
- [32] Sigalit Ifergane, Malki Pinkas, Zahava Barkay, et al. The rela-

- tion between aging temperature, microstructure evolution and hardening of Custom[®]465 stainless steel[J]. *Materials Characterization*, 2017, 127: 129.
- [33] Turchi P E A, Kaufman L, Liu Zi-Kui. Modeling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part I—phase stability[J]. *Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2006, 30(1): 70.
- [34] Moshka O, Pinkas M, Brosh E, et al. Addressing the issue of precipitates in maraging steels—Unambiguous answer[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 638: 232.
- [35] 梁剑雄, 刘振宝, 杨志勇. 高强不锈钢的发展与应用技术[J]. *宇航材料工艺*, 2013, 43(3): 1. (LIANG Jian-xiong, LIU Zhen-bao, YANG Zhi-yong. Development and application of high strength stainless steel[J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2013, 43(3): 1.)
- [36] 刘振宝, 宋为顺, 杨志勇, 等. 时效对超高强度马氏体时效不锈钢组织与性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2005, 26(4): 52. (LIU Zhen-bao, SONG Wei-shun, YANG Zhi-yong, et al. Effect of aging on the structure and properties of ultra-high strength maraging stainless steel[J]. *Transaction of Materials and Heat Treatment*, 2005, 26(4): 52.)
- [37] 刘振宝, 杨志勇, 雍岐龙, 等. 固溶处理对新型马氏体时效不锈钢力学性能影响研究[J]. *钢铁*, 2007, 42(3): 47. (LIU Zhen-bao, YANG Zhi-yong, YONG Qi-long, et al. Effect of solution treatment on mechanical properties of a new maraging stainless steel[J]. *Iron and Steel*, 2007, 42(3): 47.)
- [38] 刘振宝, 梁剑雄, 李文辉, 等. 耐海洋环境腐蚀高强度不锈钢的设计与性能[J]. *钢铁*, 2015, 50(6): 57. (LIU Zhen-bao, LIANG Jian-xiong, LI Wen-hui, et al. Development and property of a new ultrahigh-strength stainless steel for the marine service[J]. *Iron and Steel*, 2015, 50(6): 57.)
- [39] 杨哲, 曹睿, 刘振宝, 等. 热处理对 2 000 MPa 超高强度不锈钢组织和性能的影响[J]. *钢铁*, 2016, 51(10): 48. (YANG Zhe, CAO Rui, LIU Zhen-bao, et al. Effect of heat treatment on mechanical property of 2 000 MPa grade ultra-high strength stainless steel[J]. *Iron and Steel*, 2016, 51(10): 48.)
- [40] Xu W, Rivera-Dí'az-Del-Castillo P E J, Yan W, et al. A new ultrahigh-strength stainless steel strengthened by various coexisting nanoprecipitates[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(11): 4067.
- [41] Yong-can Li, Wei Yan, James D Cotton, et al. A new 1.9 GPa maraging stainless steel strengthened by multiple precipitating species[J]. *Materials and Design*, 2015, 82: 56.
- [42] Danoix F, Auger P. Atom probe studies of the Fe-Cr system and stainless steels aged at intermediate temperature: A review [J]. *Materials Characterization*, 2000, 44(1): 177.
- [43] TIAN Jia-long, WANG Wei, YIN Li-chang, et al. Three dimensional atom probe and first-principles studies on spinodal decomposition of Cr in a Co-alloyed maraging stainless steel[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 121: 37.
- [44] Hedström P, Hu Y F, Zhou J, et al. The 475 °C embrittlement in Fe-20Cr and Fe-20Cr-X(X=Ni, Cu, Mn) alloys studied by mechanical testing and atom probe tomography[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 574(7): 123.
- [45] JIANG Tao, SUN Jun-jie, LIU Hong-ji, et al. A high performance martensitic stainless steel containing 1.5wt% Si[J]. *Materials and Design*, 2017, 125: 35.
- [46] Bajguirani H R H. The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5PH stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, 338(1/2): 142.
- [47] Starink M J, Wang S C. A model for the yield strength of over-aged Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(17): 5131.
- [48] Charles Kuehmann, Brian Tufts, Paul Trester. Computational design for ultra high-strength alloy[J]. *Advanced Materials and Processes*, 2008, 166(1): 37.
- [49] Russell K C, Brown L M. A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system[J]. *Acta Metallurgica*, 1972, 20(7): 969.
- [50] Nogiwa K, Nita N, Matsui H. Quantitative analysis of the dependence of hardening on copper precipitate diameter and density in Fe-Cu alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 367/368/369/370(367): 392.
- [51] Fujii K, Fukuya K, Kasada R, et al. Effects of tensile stress on Cu clustering in irradiated Fe-Cu alloy[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 458: 281.
- [52] Terentyev D A, Bonny G, Malerba L. Strengthening due to coherent Cr precipitates in Fe-Cr alloys: Atomistic simulations and theoretical models[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(13): 3229.
- [53] Schwen D, Martinez E, Caro A. On the analytic calculation of critical size for alpha prime precipitation in FeCr[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 439(1/2/3): 180.
- [54] Schnitzer R, Zinner S, Leitner H. Modeling of the yield strength of a stainless maraging steel[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62(5): 286.
- [55] Nembach E. Particle strengthening of metals and alloys[J]. *Materials Science and Technology*, 1997, 3(5): 329.
- [56] Yoo M H, Takasugi T, Hanada S, et al. Slip modes in B2-type intermetallic alloys[J]. *Materials Transaction Jim*, 1990, 31(6): 435.
- [57] LIU Kai, SHAN Yi-yin, YANG Zhi-yong, et al. Effect of aging on microstructure and mechanical property of 1 900 MPa grade maraging stainless steel[J]. *Journal Materials Science and Technology*, 2007, 23(3): 312.
- [58] Ansell G S, Lenel F V. Criteria for yielding of dispersion-strengthened alloys[J]. *Acta Metallurgica*, 1960, 8(9): 612.