



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1514887 B

(45) 授权公告日 2013.05.15

(21) 申请号 02807100.X

代理人 曾旻辉

(22) 申请日 2002.02.11

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

60/267,627 2001.02.09 US

60/323,996 2001.09.21 US

10/071,688 2002.02.08 US

G22C 38/22(2006.01)

G22C 38/30(2006.01)

G22C 38/52(2006.01)

G21D 8/00(2006.01)

G21D 9/00(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2003.09.23

(56) 对比文件

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2002/004111 2002.02.11

CN 1119878 A, 1996.04.03, 权利要求 1 — 6 及摘要.

(87) PCT申请的公布数据

W02003/018856 EN 2003.03.06

US 6117388 A, 2000.09.12, 说明书第 5 — 6 栏, 表 1 和第 8 栏第 16 — 27 行及摘要.

(73) 专利权人 奎斯泰克创新公司

US 6176946 B1, 2001.01.23, 全文.

地址 美国伊利诺伊州

CN 1075172 A, 1993.08.11, 全文.

CN 85102387 A, 1986.04.10, 全文.

(72) 发明人 查尔斯·J·库曼

US 6030469 A, 2000.02.29, 说明书第 11 —

格雷戈里·B·奥尔森 周恒正

12 栏, 表 1 和第 9 栏第 40 — 65 行及摘要.

US 5061440 A, 1991.10.29, 全文.

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

审查员 马娜

权利要求书1页 说明书16页 附图7页

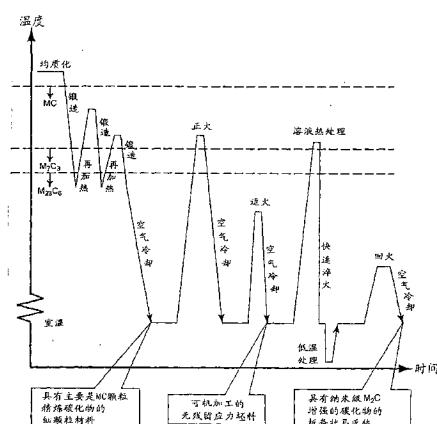
(54) 发明名称

纳米碳化物沉积增强的超高强度的、耐腐蚀的结构钢

(57) 摘要

一种纳米碳化物沉积增强的超高强度、抗腐蚀的结构钢, 具有强度和抗腐蚀的结合能力, 以组合形式, 以重量计, 含有 0.1 ~ 0.3% 碳 (C)、8 ~ 17% 钴 (Co), 0 ~ 5% 镍 (Ni), 6 ~ 12% 铬 (Cr), 小于 1% 硅 (Si), 小于 0.5% 锰 (Mn), 和小于 0.15% 铜 (Cu), 具有选自以下的添加物: 小于 3% 钼 (Mo), 小于 0.3% 铌 (Nb), 小于 0.8% 钒 (V), 小于 0.2% 钽 (Ta), 小于 3% 钨 (W), 及它们的组合, 并具有选自从以下中的另外添加物: 小于 0.2% 钛 (Ti), 小于 0.2% 镧 (La) 或稀土元素, 小于 0.15% 锆 (Zr), 小于 0.005% 硼 (B) 及它们的组合, 小于以下杂质: 0.02% 硫 (S)、0.012% 磷 (P), 0.015% 氧 (O), 和 0.015% 氮 (N), 其余主要是铁 (Fe), 偶存元素和其他杂质。合金由在很细

的板条马氏体基体中的纳米级 M_2C 碳化物增强, 由此增强了 Cr 对表面的化学分配, 提供了抗腐蚀能力的稳定的氧化物钝化膜, 具有 UTS 超过 280ksi 的合金, 对诸如航空着陆的起落架中的使用是有利的, 用于恶劣环境中的机械部件和工具, 及其中需要超高强度、抗腐蚀的结构钢合金的其他应用。



1. 一种合金组合物,其特征在于:以组合形式,以重量计,含有 0.1 ~ 0.3% 碳 C、8 ~ 17% 钴 Co, 0 ~ 5% 镍 Ni, 6 ~ 11% 铬 Cr, 小于 1% 硅 Si, 小于 0.5% 锰 Mn, 和小于 0.15% 铜 Cu, 具有选自以下中的一种或多种: 小于 3% 钼 Mo, 小于 0.3% 铌 Nb, 小于 0.8% 钒 V, 小于 0.2% 钽 Ta, 小于 3% 钨 W; 并具有选自从以下中的一种或多种: 小于 0.2% 钛 Ti, 小于 0.2% 镧 La 或其他稀土元素, 小于 0.15% 锆 Zr, 小于 0.005% 硼 B; 主要以铁 Fe 平衡, 偶存元素和其他杂质, 其中, 以重量计: 硫 S 小于 0.02%, 磷 P 小于 0.012%, 氧 O 小于 0.015%, 和氮 N 小于 0.015%; 所述合金含有板条马氏体相为主相, 并所要求地保持板条马氏体具有小于 2.5 体积% 的存留奥氏体, 所述碳的存在形式为平均直径小于 10nm 的纳米级 M_2C 碳化物分散体, 其中 M 选自 Mo、Nb、V、Ta、W、Cr 中的一种或多种元素。

纳米碳化物沉积增强的超高强度的、耐腐蚀的结构钢

[0001] 相关申请的交叉参考文献

[0002] 本申请基于以下美国临时和非临时申请,这里一起列入作参考,并提出优先权:美国序列号 60/267627,2001. 2. 9 申请,题为“纳米沉积增强的超高强度耐腐蚀的结构钢”,美国序列号 60/323996,2001. 9. 21 申请,题为“纳米沉积增强的超高强度耐腐蚀的结构钢”,和美国序列号(待定),2002. 2. 8 申请,题为“纳米碳化物沉积增强的超高强度,耐腐蚀的结构钢”。

[0003] 发明背景

[0004] 主要方面,本发明是关于钴、镍、铬、不锈钢的马氏体钢合金,具有超高强度和耐腐蚀能力,其特征是纳米大小的碳化物沉积物,尤其是 M_2C 沉积物。

[0005] 在航空航天和其他高性能构件中的主要构成成分几乎完全是由超高强度钢制成,因为重量、尺寸,和某些情况下,涉及其他材料的使用的费用受到了限制。然而,具有至少 240-300ksi 抗拉强度的超高强度钢一般其耐腐蚀性能差,而且对氢敏感,并环境下易脆裂。

[0006] 因此,在航天航空和其他钢构件中具有一般抗腐蚀性的,主要是使用镀镉构件,而且当需要抗磨损时,主要是使用镀硬铬件。从费用、加工、环境和可靠性方面看,这些镀层具有很多缺点。所以,在超高强度钢合金的设计或开发中,目标是排除对镉和铬镀层的需要性,而没有机械性缺乏或者强度的减小。对于本发明合金的一个特性目的是用具有大于 240ksi 抗拉强度的不锈钢或耐腐蚀的钢取代非不锈钢的结构钢,这不需要镉镀层,并证明没有镀铬或其他保护性的抗磨性镀层,仍具有抗磨性。

[0007] 在用于航天航空构件的一种最广泛使用的超高强度钢为 300M。这种合金主要是改进的 4340 钢,提供了稍高级 I 的回火温度,因而,在处理过程中可以使引入的脆性氢气加热除气。航天航空材料说明书 AMS 6257A[SAE International, Warrendale, PA, 2001],列入本文作参考,它涉及在航天航空应用中的 300M 的多种使用。在这说明书中,最小拉伸特性是 280ksi 的极限抗拉强度 (UTS), 230ksi 的屈服强度 (YS), 8% 的延伸率和 30% 的面积减小率。平均平面应变模式 I 断裂韧性为 $52\text{ksi}\sqrt{\text{in}}$ [Philip, T. V. 和 T. J. McCaffrey, 超高强度钢, Properties and Selection: Irons, Steels and High-Performance Alloys, Materials Park, OH, ASM International, 1:430-448, 1990], 列入本文作参考。报导了在 3.5wt% 的氯化钠水溶液中抗应力腐蚀裂纹性为 $10\text{ksi}\sqrt{\text{in}}$ 。

[0008] 300M 的高抗拉强度可设计航天航空系统内轻质构件,诸如着陆起落架。然而,一般缺乏抗腐蚀性,要求镉镀层,由于环境下脆化,低的抗应力腐蚀裂纹性,导致重要方面出现故障。

[0009] 沉积硬化不锈钢的钢,主要是 15-5PH, [AMS 5659K, SAE International, Warrendale, PA, 1998], 列入本文作参考,也可以用作航天航空构件,但主要是仅用于轻负载应用,由于其强度低,所以重量损失不大。对于这种合金,抗腐蚀性要足以排除镀镉,然而,在最大强度为 H900 的条件下,15-5PH 的最小的拉伸特性只有 190ksi UTS 和 170ksi YS, 这就限制了不受强度限制的构件的应用。

[0010] 另一种沉积增强不锈钢的钢, Carpenter Cusform 465TM[Alloy Digest, SS-716,

Materials Park, OH, ASM International, 1998], 列入本文作参考, 使用金属间沉积并达到稍低于 270ksi 的最大 UTS。在那种强度水平, Cusfom465™ 具有约为 5ft-Ib 的低夏氏 V 形缺口试件冲击动能 [Kimmel, W. M., N. S. Kuhn, 等人, Cryogenic Model Materials, 39th AIAA Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, Keno, NV, 2001], 列入本文作参考。对于多数结构应用, 为了保持适当的抗夏氏 V 形缺口试件冲击, Cusfom 465™ 必须在限定其 UTS 到适当低的 270ksi 的条件下使用。

[0011] 已开发研制出了许多二次硬化不锈钢的钢, 它们都达到了至多 270ksi 的极限强度水平。这些公开在美国专利号 Re 26225、3756808、3873378 和 5358577 中。这些不锈钢的钢使用较高量的铬, 以保持抗腐蚀性, 而且兼顾了强度。这些合金的主要特征是在二次硬化期间形成并保有大量的奥氏体。奥氏体改进了合金的流动性能, 并同时它们可以获得高达 270ksi 的 UTS, 它们的屈服强度不大于 200ksi。这种屈服和极限之间的极大差距, 限制了可以使用这些钢的应用。因此, 仍然存在需要超高强度、非腐蚀性的钢合金, 具有至少约 230ksi 的屈服强度, 和至少约 280ksi 的极限抗拉强度。

[0012] 发明简要

[0013] 简单地说, 本发明的不锈钢的钢合金含有, 以重量计, 约 0.1~0.3% 的碳 (C), 8~17% 的钴 (Co), 小于 5% 的镍 (Ni), 大于 6% 小于 11% 的铬 (Cr), 和小于 3% 的钼 (Mo), 与其他元素添加剂, 包括少量的 Si、Cu、Mn、Nb、V、Ta、W、Ti、Zr, 稀土类和 B, 余量为铁 (Fe), 和偶存的元素和杂质, 加工时主要是马氏体相, 具有超高强度和非腐蚀的物理特性, 这是由于成分的选择和定量以及加工规程的结果。

[0014] 本发明的合金可以获得约 300ksi 的极限抗拉强度 (UTS) 和约 230ksi 的屈服强度 (YS), 而且, 用大于 6%, 小于 11%, 最好小于 10% (以重量计) 的铬, 提供了抗腐蚀能力。本发明的合金提供了多种结构钢的组分的观测机械特性, 这些结构钢普遍是镉镀层, 并用于航天航空应用中, 没有专门涂布或电镀, 该不锈钢的钢仍具有腐蚀特性。高效纳米级碳化物 (M_2C) 增强, 以较低的碳和合金含量提供了超高强度, 同时, 由于纳米级碳化物的氧化能力并提供的铬, 作为纯化氧化物膜, 从而改进了抗腐蚀性。这种超高强度和抗腐蚀特性在单一材料中的结合, 排除了对镉镀层的要求, 而没有涉及目前结构钢的重量损失。此外, 由于本发明的合金不再依赖于防护环境的不可靠镀层, 所以不会因环境脆化而导致均失效。

[0015] 因此, 本发明的一个目的是提供一种新型的超高强度, 抗腐蚀性的结构钢合金。

[0016] 本发明的另一个目的是提供一种不需要电镀或涂层以抗腐蚀的超高强度, 耐腐蚀性的结构钢合金。

[0017] 本发明的再一个目的是提供一种具有钴、镍和铬合金元素, 与其他元素结合的超高强度, 抗腐蚀性的结构钢合金, 由此该合金是耐腐蚀性的。

[0018] 本发明还有一个目的, 就是提供一种超高强度、抗腐蚀性的结构钢合金, 它具有大于 240ksi, 优选大于 280ksi 的极限拉伸强度 (UTS), 和大于 200ksi, 优选大于 230ksi 的屈服强度 (YS)。

[0019] 本发明还有一个目的, 就是提供一种超高强度、抗腐蚀性结构钢合金, 其特征是板条状马氏体显微组织, 和由 M_2C 纳米级大小沉积的粒状结构, 并且其中, 其他的其中 $X > 2$ 的 M_XC 沉积物, 一般已溶解。

[0020] 本发明仍有一个目的, 是提供一种超高强度, 抗腐蚀的结构钢合金, 它易于加工以

形成部件和制品,同时仍保持其超高强度和不腐蚀的特性。

[0021] 本发明仍有一个目的,是对已公开的不锈钢钢合金组成提供一种加工规程,这使形成的合金显微组织具有所要求的高强度和不腐蚀特性。

[0022] 在下面详细的描述中将列出这些和其他目的,优点和特征。

[0023] 附图的简要描述

[0024] 如下的详细描述中,将参照以下图构成的附图。

[0025] 图 1 是方框流程图,体现出本发明合金的设计概念特征。

[0026] 图 2A 是平衡相图,描绘本发明合金实例中各种温度下的相和碳化物组成。

[0027] 图 2B 是本发明合金的典型加工过程相对于现有平衡相的曲线图。

[0028] 图 3 是对改变碳 (C) 含量,峰硬度和 M_2C 传动力之间的相关图,其值以重量%表示。

[0029] 图 4 是表示对不同钼 (Mo) 和钒 (V) 的含量 M_2C 传动力 (ΔG) 和比例速率常数的等值线图,其中,温度设定为 482°C ,其他合金元素的量,设定为 0.14wt% 的碳 (C)、9wt% 的铬、13wt% 的钴 (Co)、和 4.8wt% 的镍 (Ni)。

[0030] 图 5 是在 1000°C 下,对于 0.14wt% 的碳 (C) 含量,用以确定最终钒 (V) 含量的相图,其中其他合金元素设定为 9wt% 的铬 (Cr)、1.5wt% 的钼 (Mo)、13wt% 的钴 (Co)、和 4.8wt% 的镍 (Ni)。

[0031] 图 6 是表示本发明的一个实施方案中,改变钴 (Co) 和镍 (Ni) 含量时, M_s 温度和 M_2C 传动力 (ΔG) 的等值线图,其中,温度设定为 482°C ,其他合金元素的量设定为 0.14wt% 的碳 (C)、9wt% 的铬 (Cr)、1.5wt% 的钼 (Mo)、和 0.4wt% 的钒 (V)。

[0032] 图 7 是本发明的一个最佳热处理的优选实施方案和实施例, M_2C 碳化物的 3 维原子探针图像。

[0033] 本发明的详细说明

[0034] 本发明的钢合金呈现各种物理特性和加工能力。确定这些特征和能力作为总体标准,随后,证明元素组合和加工步骤适于制造这种满足这些标准的钢合金。图 1 是系统流程方块图,说明了用于本发明合金的加工 / 结构 / 特性 / 性能之间的关系。对应用所要求的性能 (例如,航天航空构件、着落起落架等) 确定了所要求的一组合金特性。本发明的合金呈现出组织特征,能获得所要求的特性组合,并能通过图 1 左图中所示顺序加工步骤进行评价。以下是合金的物理特性、加工能力或特征的标准,随后通过合金有关发现和实例的分析和实验技术的描述,总体是限定本发明的元素、物理特征和加工特征的范围和程度。

[0035] 物理特征

[0036] 本发明最佳实施方案的物理特征或特性一般如下:

[0037] 通过线性极化技术测量,抗腐蚀能力相当于 15-5PH(H900 条件)。

[0038] 强度相当于或好于 300M 合金,即:

[0039] 极限拉伸强度 (UTS) $\geq 280\text{ksi}$,

[0040] 屈服强度 (YS) $\geq 230\text{ksi}$,

[0041] 延伸率 (EL) $\geq 8\%$,

[0042] 面积减小 (RA) $\geq 30\%$,

[0043] 抗应力腐蚀裂纹能力 (K_{Isc}) $\geq 15\text{ksi}\sqrt{\text{in}}$,

[0044] $\frac{K_{Ic}}{YS} \geq 0.21$

[0045] 对于抗磨和抗疲劳,表面可硬化到 ≥ 67 Rockwell C(HRC)。

[0046] 对于最大的抗疲劳 / 抗腐蚀疲劳的最佳显微组织特征。

[0047] 加工性能的特征

[0048] 本发明的主要目的是提供一种具有上述真实的物理特性和具有使合金有用和实践的加工性能的合金。具有许多与制造规模和给定使用得到的清洁度和质量的可加工途径,要求本发明的合金与广泛的加工具有兼容性,因此这也是本发明的一个特征。

[0049] 主要的目的是使合金的特性与熔融技术相兼容,如真空感应熔融(VIM)、真空电弧再熔融(VAR)、和电炉渣再溶融(ESR)和其他类型,如真空电炉渣再溶融(VSR)。本发明的合金也可以利用其他方法生产,像空气熔融和粉末冶金。最重要的是在以上各方法的凝固条件下,合金的性状呈现有限的凝固微观偏析。本发明的合金中,通过选择适当的元素含量,加工整个二次枝晶期间,可以减少由凝固产生的组合物变化。可允许的变化导致合金在工业中的合理温度下,能够使其均质化的,通常在超过 1100°C 的金属温度下,并达到合金的初熔温度,并适当的加工时间,基本上小于72小时,最好小于36小时。

[0050] 本发明的合金也具有适当的热延续性,致使均质化后的处理可以在目前工业实践的温度和降低限制条件下进行。对本发明合金的典型热加工实施,能够使截面减小比率超过3:1,优选超过5:1。此外,坯锭的初始热加工可降低到 1100°C 以下,对于所要求产品尺寸的最后热加工可在 950°C 以下进行。

[0051] 关于溶液热处理的目的,包括将所有原合金的碳化物(即 M_xC ,其中 $x > 2$)充分溶解的目的,同时保持细小颗粒的精炼分散(即,MC)和小的颗粒大小,按照ASTM E112[ASTM, ASTM E112-96, West Conshohocken, PA, 1996],一般等于或小于ASTM颗粒大小号5,列入本文作参考。因此,用本发明的合金,在溶液热处理过程进入奥氏体相区时,在早期加工期间形成的粗级合金碳化物被溶解,溶液中产生的碳,然后在回火期间便于增强沉积。然而,在同样的处理期间,奥氏体粒子能粗化,由此,降低了强度、韧性和延展性。本发明的合金,通过MC沉积可减慢这种颗粒粗化,这牵制晶界,当溶液热处理温度增加时,要求这种颗粒精炼分散的量要避免或减小颗粒粗化增加。本发明的合金能彻底溶解所有粗级碳化物,即 M_xC ,其中 $x > 2$,而在适当的溶液热处理温度下,即 $850 \sim 1100^{\circ}\text{C}$,优选 $950-1050^{\circ}\text{C}$ 同时保持足够的颗粒精炼分散。

[0052] 在溶液热处理后,由本发明合金制造的构件通常迅速冷却,或在低于形成马氏体的温度下淬火。这一过程的优选结果是显微组织,它基本上全部由马氏体构成,而完全不含有奥氏体,其他转变形式的产品,像贝氏体或铁氧体,或者处理期间保留的或形成的其他碳化物产品。被冷却构件的厚度和冷却介质诸如油、水或空气,都决定了这种处理形式的冷却速度。当冷却速度增加时,形成其他非马氏体产品的危险性降低,但构件的变形可能增加,因此被处理部分的截面厚度减小。本发明的合金在以中等速度冷却或淬火后,基本上完全是马氏体,当冷却到低温时,或优选冷却到室温时,断面尺寸小于3英寸,优选小于6英寸。

[0053] 利用本发明合金制造的构件,冷却或淬火后,可在这样的温度范围内和时间周期中进行回火处理,其中合金中的碳将形成共格纳米级 M_2C 碳化物,同时避免形成其他碳化物产品。在这老化或二次硬化处理期间,以通过炉子的功率和构件断面的尺寸确定的速度将

构件加热到处理温度,并保持适当时间,然后,冷却或淬火到室温。

[0054] 如果早期溶液处理在避免保留奥氏体中无效的话。可以将回火处理分成多步进行,每个回火处理后,紧接着冷却或淬火到室温,并优选相继冷却到低温,以形成马氏体。回火处理的温度基本上在 200 ~ 600℃之间,优选在 450 ~ 540℃之间,并持续时间小于 24 小时,优选是 2 ~ 10 小时。理想处理的结果是由纳米级 M_2C 碳化物分散增强的马氏体基体(基本上没有奥氏体),避免了早期处理阶段形成的瞬变态的渗碳体,如果处理时间太长,也没有其他合金碳化物沉积。

[0055] 本发明合金的一个显著特征是关于所使用的高回火温度,以获得它的二次硬化应答。虽然特有的目的是避免为抗腐蚀的镀镉,由本发明合金制造的许多构件,在制造或检修期间,可以要求电镀处理,诸如镍或铬。电镀处理会向显微组织中引入氢,这导致脆化,并在电镀后,必须将该部分暴露于高温下烘焙。本发明的合金可以在接收它最初回火温度的高温下进行烘焙。而不会降低合金强度。与通常使用的 4340 和 300M 合金比较,本发明合金的回火温度明显地高,所以烘焙处理能更迅速并可靠地完成。

[0056] 对抗磨损、抗腐蚀、和装饰的某些表面改性技术,诸如物理蒸汽沉积(PVD),或表面硬化技术,诸如气体或等离子体氮化,都是在约 500℃的温度下,约几小时完成。本发明合金的另一个特征是热处理过程与这些表面涂层或硬化处理的温度和程序是相兼容的。

[0057] 由本发明合金制造的构件在溶液热处理的老化之前,可以加工或机加工。当去除材料时,加工或机加工作业要求材料是软的,并具有合适的切屑形成。因此,本发明的合金,在将它们提供给加工者之前,热加工处理后,最好实施退火处理。退火处理的目的是降低本发明合金的硬度,而不会促使过多的奥氏体。通常退火处理是通过加热合金而完成,该温度为 600 ~ 850℃,优选为 700 ~ 750℃,时间小于 24 小时,优选 2-8 小时,并慢慢冷却到室温。在某些情况下,多步退火处理可获得更佳的结果。在这种处理中,本发明的合金可以以系列的温度在不同的时间进行退火,通过中间冷却步骤或多步骤可进行分离或不分离。

[0058] 在机加工,溶液热处理和老化之后,本发明合金制造的构件要求研磨步骤,以保持该部件所要求的最终尺寸。表面研磨是通过高速陶瓷轮的研磨作用而从该部件去除材料。需要避免因该部件表面过热而对构件造成危害和因粘附材料而对研磨轮造成危害。通过降低合金中保留的奥氏体含量基本上可以避免这些复杂问题。对于上述这种和其他原因,本发明的合金在溶液热处理后,呈现非常少的存留奥氏体。

[0059] 由本发明合金制造的许多构件可以通过各种焊接方法而接合,诸如,气弧焊、埋弧焊、摩擦-搅拌焊、电子束焊,等等。这些方法要求材料在加工后,在熔融区或在要延展焊接的热影响区内进行固化,可使用预热和后热以控制合金在焊接中和热影响区内促进焊接延展性中所经受的热过程。延展焊接的主要传动装置是材料中的低碳含量,然而,这也限制了强度。本发明的合金使用非常有效的纳米级 M_2C 碳化物可达到它们的强度,因此使用比诸如 300M 钢要低的碳含量可获得规定水平的强度,并由此促进了焊接性。

[0060] 显微组织和组合物特征

[0061] 合金设计,通过减少 Cr 含量而获得所要求的抗腐蚀性,因为高 Cr 含量以几种方式限制了其他所要求的特性。例如,较高 Cr 的一个结果是降低马氏体 M_s 的温度,依次又限制了其他要求合金元素如 Ni 的含量。高 Cr 量也促进了过度凝固微观偏析,这难以用高温均质化处理消除。高 Cr 也限制了碳化物沉积增强所需的 C 的高温溶解性,造成使用高温溶液

热处理,为此,颗粒大小的控制变得困难。因此,本发明合金的一个特征是 Cr 的用量范围,以重量计,大于 6%,小于 11% (最好小于 10%),并正如上所述,与其他元素结合可获得具有结构强度的抗腐蚀性。

[0062] 本发明合金的另一特征是用最少的碳含量获得所要的碳化物增强。如 Cr、C 可极大地降低 Ms 温度并提高溶液温度。高 C 含量也限制焊接性,并能引起涉及 Cr 碳化物在晶界沉积的腐蚀问题。高 C 也限制了通过退火提高机加工性能而获得的软化程度。

[0063] 刚刚讨论的两个主要特征可通过使用 Co 提高。Co 和 Cr 的热动力学相互反应提高了 Cr 对腐蚀钝化期间形成氧化物膜的分配,因此提供的防腐能力相当于更高 Cr 的钢。在回火期间,Co 通过提高沉积热动力传动力也能催化碳化物沉积,并通过延缓位错复原以促进碳化物在位错处的非均匀成核。因此,以重量计,0.1 ~ 0.3% 的 C 范围,与 8 ~ 17% 范围的 Co 相结合,并与 Cr 一起,如上所述,和其他少量的构成元素,提供的合金具有抗腐蚀性和超高强度。

[0064] 通过碳化物精炼,增强分散降低到纳米结构水平,即,直径小于 10nm,优选小于 5nm 的程度,也可以促进抗腐蚀性和超高强度的理想组合。与其他增强沉积比较,如马氏体时效型钢中所使用的金属间相, M_2C 合金碳化物的相当高的剪切模量降低了用于增强粒径仅约 3 纳米的最佳颗粒大小。精炼碳化物沉积尺寸到这一程度提供了高效的增强分散,这是通过进行合金获得足够高的热动力的传动力而达到的。这种精炼提供了额外的好处,就是使碳化物达到像钝化氧化物膜一样长的规模,以致于碳化物中的 Cr 能沉积在形成的膜中。因此,碳化物形成没有明显地降低抗腐蚀性。纳米碳化物分散的另一个优点是在碳化物的界面上有效地捕获氢,从而提高了抗应力腐蚀裂纹的能力。有效的纳米级碳化物增强也使得体系能很好地适于在回火期间通过渗氮的表面硬化,以产生相同尺寸级的碳氮化物 $M_2(C, N)$,可额外地有效增强,而不会明显损失抗腐蚀性。这种渗氮可以使表面硬度高达 1100 维氏硬度 (VHN),相当于 70HRC。

[0065] 通过对精炼 MC 碳化物分散的颗粒的最佳分散,而通过精炼颗粒可进一步提高韧性,在正火和溶液处理期间仍保持颗粒牵住,在韧性断裂期间仍能抗拒微孔核化。为此目的,控制熔融脱氧实践以有助于形成富 Ti 的 MC 分散,以及减少氧化物和硫氧化物夹杂颗粒的数量密度,这些在断裂期间形成主要的孔隙。在最佳条件下,根据存在的 Ti 含量,由质量平衡确定的 MC 量,计算小于 10% 的合金 C 含量。在其他要求的限制中,增加 Ni 含量可提高抗脆性断裂的能力。通过沉积传动力控制而精炼的 M_2C 颗粒大小,在完成 M_2C 沉积时能保持超高强度,以便充分溶解 Fe_3C 渗碳碳化物,这种碳化物沉积早于 M_2C ,并通过微孔核化限制了断裂韧性。认为当 M_2C 的量达到合金 C 含量的 85% 时,可有效完成渗碳溶解,正像通过由 Montgomery 描述的技术测量 M_2C 相所评价的, [Montgomery, J. S. 和 G. B. Olson, M_2C Carbide Precipitation in AF1410, Gilbert R. Rpeich Symposium: Fundamentals of Aging and Tempering in Bainitic and Martensitic Steel Products, ISS-AIME, Warrendale, PA, 177-214, 1992], 列入本文以作参考。可限制韧性的其他相沉积,如其他碳化物 (例如, $M_{23}C_6$, M_6C 和 M_7C_3) 和拓扑学上的密闭包装 (TCP) 金属间相 (例如, σ 和 μ 相),对于它们的形成,通过强烈热力学传动力而可以避免。

[0066] 此外,由纳米级 M_2C 碳化物而有效捕集氢以降低氢的迁移,通过控制杂质的偏析和将合金化元素控制到早期奥氏体晶界以抵制氢辅助的晶间断裂,可进一步提高抗氢应力腐

蚀的能力。通过控制不需要的杂质的含量诸如 P 和 S,降低水平,并使合金中的残留量吸收进稳定的化合物中,诸如 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ 或 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$,可促进这一结果。在热处理期间,通过有意识偏析提高粘着力的元素,诸如 B、Mo 和 W,可进一步提高晶界粘着力。这些促进抗应力腐蚀断裂能力的因素也能提高抗腐蚀疲劳的能力。

[0067] 通过所探查合金的类型可获得所有这些条件,同时保持溶液热处理温度不会过高,通过淬火膨胀测量法和 1% 转变份额而测定马氏体 Ms 温度,也可以保持足够的高以确立板条马氏体的显微组织,并减少存留奥氏体的含量,它另外可限制屈服强度。

[0068] 优选的处理技术

[0069] 通过各种处理途径生产合金,例如,铸造法,粉末冶金或坯锭冶金。使用任何普遍的熔融法可熔融合金成分,诸如,空气熔融。但通过真空感应熔融 (VIM) 更优选。而后,合金可以均质化和热加工,但是,优选是二次熔融法,例如电渣再熔融 (ESR) 或真空电弧再熔融 (VAR),以便获得改进的断裂韧性和疲劳特性。为了获得更高的断裂韧性和疲劳特性,在均质化和热加工之前,可使用额外的再熔融作业。在任何情况下,都是通过在熔融步骤中组合成分而开始形成合金。

[0070] 在热加工之前可以将合金均质化。或可以加热和直接热加工。如果使用均质化,可通过将合金加热到金属温度而完成,该温度范围为 1100°C 或 1110°C 或 1120°C 到 1330°C 或 1340°C 或 1350°C ,也可达到 1400°C 之高,时间期限,至少 4 小时,以溶解可溶的元素和碳化物,并也可以均化结构。一种对合金的设计标准是低的微观偏析,因此,合金均匀所需要的时间要短于其他不锈钢合金。在金属均化金属温度范围内,适宜时间是 6 小时或更多。即,在均化温度下的均热时间不可扩展到大于 72 小时,发现在均化温度范围内 12 ~ 18 小时最为适宜,代表性的金属均化温度约为 1240°C 。

[0071] 在均质化之后,合金基本上可以热加工。可以通过但不限于热轧、热锻、或热压,或它们的任何组合方式,对合金进行热加工。通常是,为了在合金中获得已加热的利益,在均质化处理后,可立即启动热加工。重要的是,为了通过 MC 碳化物沉积确保结构的颗粒精炼,完成热加工的金属温度实质上低于开始热加工的金属温度。在第一次热加工步骤之后,合金通常再加热以继续热加工到最终所要求的尺寸和形状。再加热金属的温度范围为 950°C 或 960°C 或 970°C 到 1230°C 或 1240°C 或 1250°C ,或可高达 1300°C ,其优选范围为 1000°C 或 1010°C 到 1150°C 或 1160°C 。对于 MC 碳化物,再加热金属温度接近或高于 MC 碳化物的固溶温度,其目的是溶解或部分溶解铸造中存留的可溶成分,或者在上述热加工期间可进行沉积的。这种再加热步骤可使第一和第二相粒子减至最小或避免,并改进抗疲劳裂纹增长的能力和断裂韧性。

[0072] 当合金继续热加工和再加热时,截面尺寸减小,因此,金属冷却加快。最终不再能够使用高的再加热温度,必须使用较低的再加热温度,对于较小的截面,金属再加热温度范围为 840°C 或 850°C 或 860°C 到 1080°C 或 1090°C 或 1100°C ,或者高达 1200°C ,其优选范围为 950°C 或 960°C 到 1000°C 或 1010°C 。对于较小截面的较低再加热金属温度要低于其他 (非 -MC) 碳化物的固溶温度,目的是在再加热时减小或防止它们的粗化,以便在随后的正火或溶液热处理期间能快速地溶解。

[0073] 最终轧制产品形成为例如,棒状坯料和锻造坯料,在船运到消费者之前通常进行正火和 / 或退火。正火期间,除了 MC 碳化物外,对所有的碳化物,将合金加热到固溶温度之

上的金属温度,目的是溶解早期热加工期间可能沉积下来的可溶成分及校正粒子大小。金属的正火温度范围为 880℃或 890℃或 900℃到 1080℃或 1090℃或 1100℃,其优选范围为 1020℃到 1030℃或 1040℃。适宜时间一小时至多于一小时,在正火温度下的均热时间通常不扩大到高于 3 小时,随后将合金冷却到室温。

[0074] 正火之后,通常将合金退火到适宜的硬度或强度,以供后来的消费者加工处理,例如机加工。退火期间,将合金加热到约 600℃或 610℃到 840℃或 850℃,优选为 700℃~750℃的金属温度范围,时间为至少 1 小时以使所有碳化物粗化,除了 MC 碳化物。适宜的时间为 2 小时或更多,在退火温度下的一般均热时间不能扩大到高于 24 小时。

[0075] 在合金运送至消费者并处理到,或接近,其最终形式和形状后,优选在 850℃或 860℃到 1090℃或 1100℃,更优选 950℃到 1040℃或 1050℃的金属温度范围下经受溶液热处理,时间为 3 小时或少于 3 小时。溶液热处理的典型时间是 1 小时。除了 MC 碳化物外,对所有的碳化物,溶液热处理金属温度是在高于固溶温度,目的是溶解进行处理期间可能沉积的可溶成分。这就抑制了粒子增长,同时提高了强度,断裂韧性和疲劳强力。

[0076] 溶液热处理之后,重要的是将合金足够快地冷却到室温或更低,以使显微组织转变成主要是板条状的马氏体结构,并防止或减少初级碳化物的晶界沉积至最小。根据截面厚度使用水、油、或各种淬火气体,可获得最适宜的冷却速度。

[0077] 在淬火到室温后,使合金经受低温处理或将它直接加热到回火温度,低温处理可促使显微组织更完全的转变为板条状马氏体结构。如果使用低温处理,优选在低于 -70℃下进行。更好的低温处理应在低于 -195℃下。代表性的低温处理,是在金属温度范围为 -60℃或 -70℃到 -85℃或 -95℃。另一种代表性的低温处理,是在金属温度范围为 -180℃或 -190℃到 220℃或 -230℃,一般,在低温下的均热时间不可扩展到高于 10 小时。典型的低温处理时间为 1 小时。

[0078] 低温处理后,或者,如果省去低温处理,直接进行淬火,则将合金在适中的金属温度下进行回火。回火处理的优选金属温度范围为 200℃或 210℃或 220℃到 580℃或 590℃或 600℃,更好是 450℃到 530℃或 540℃。一般,在回火温度下的均热时间不可扩展到高于 24 小时。发现在回火温度下 2-10 小时是相当适宜的。在回火处理期间,纳米级 M_2C 增强颗粒的沉淀增加了合金的热稳定性,通过使用不同温度和时间的组合,可获得各种强度和断裂韧性的结合。

[0079] 对于具有低 MS 温度的本发明合金,通过减少存留的奥氏体的多步热处理,可进一步提高强度和断裂韧性。多步处理是如上文所述,包括低温处理后热处理的额外循环。一次额外循环可以是有利的,但多次循环就更为有益。

[0080] 图 2A 和 2B 中描绘了在个别本发明合金中,加工途径和相稳定性之间的关系实例。

[0081] 图 2A 描绘了本发明合金 2C 的平衡相,其中碳含量为 0.23wt%,如表 1 所示。

[0082] 图 2B 公开了关于所述合金 2C 所使用的加工顺序。通过熔融加工步骤形成熔体后,使合金在超过约 1220℃单相 (fcc) 平衡温度的金属温度下进行均化。在此温度下所有的碳化物被溶解。锻造以限定所要求的钢坯,棒或其他形状,导致冷却到可形成各种复合的碳化物的范围。锻造步骤通过至少再加热到金属温度范围 (980℃~1220℃) 而可以重复,其中只有 MC 碳化物处于平衡态。

[0083] 随后的冷却 (空气冷却) 一般导致最初的 MC 碳化物其他的初始合金碳化物,如

M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 的保持,并基本上形成马氏体基体。以同样的金属温度范围进行正火,接着冷却溶解 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 初始碳化物,同时保持 MC 碳化物,在金属温度范围 600℃或 610℃到 840℃或 850℃内进行退火,并冷却,使硬度降低到机加工的合理值。退火处理,通过使碳沉积进入合金碳化物中,而使马氏体软化,合金碳化物太大以致于显著增强合金,但在后来的溶液处理期间,仍有足够小的易于溶解。该处理之后,将合金产品输送到消费者以最后加工成构件,并适当热处理和精加工。

[0084] 通常消费者将合金加工成所需要的形状。随后在 MC 碳化物温度范围内进行溶液热处理,并接着迅速淬火,以保持或形成所要求的马氏体结构。然后利用上述的回火和冷却处理以获得所要求的强度和断裂韧性。

[0085] 实验结果和实施例

[0086] 准备一系列的原型合金,选择用精炼加工的熔体技术,是具有 La 和 Ce 杂质消气添加剂的双真空熔融。在制造第一批原型中,不考虑代用的晶界增粘剂,如 W 和 Re,但为此目的要添加每百万份之二十份的 B,为脱氧处理,添加 Ti 作为脱氧化剂,促使 TiC 颗粒牵制晶界,并在回火前,降低溶液处理期间的颗粒增长。

[0087] 第一批原型中的主要合金元素是 C、Mo 和 V(M_2C 碳化物的成形),Cr(M_2C 碳化物的成形物和氧化物的钝化膜成形物),和 Co 和 Ni(用于不同要求的基体特性)。考虑到其他地方描述的 [Olson, G. B, "Computational Design of Hierarchically Structured Materials", Science 277, 1237-1242, 1997] 连接和一套计算模式,通过一个总设计合成而确定实际合金组合物和材料加工参数,而该文列入本文作参考。以下是初始原型步骤的简述。图 3-6 中用星号 (★) 表明所选择的参数。

[0088] 根据要求的抗腐蚀的必要性和由 Campbell 研制的钝化热动力学模式 [Campbell, C, Systems Design of High Performance Stainless Steels, Materials Science and Engineering, Evanston, IL, Northwestern 243, 1997], 确定 Cr 的含量。该文列入本文以作参考。根据强度的要求和图 3 中说明的 M_2C 沉积 / 增强模式之间的关系确定 C 的含量,根据获得 53HRC 硬度的目的,选定 C 含量为 0.14wt%。确定回火温度和 M_2C 碳化物形成物 Mo 和 V 的量,以满足具有足够 M_2C 沉积动力学的强度要求,保持 1000℃的溶液处理温度,和避免微观偏析。图 4 和 5 说明如何确定最终的 V 和 Mo 含量。选定的最终 Mo 含量为 1.5wt%, V 含量为 0.5wt%。通过凝固冷却速度的凝固模拟和预测钢锭加工的有关枝晶臂间距,评估凝固微观偏析的水平。确定 Co 和 Ni 的量,以①保持马氏体的开始温度至少为 200℃,利用模式校正到通过淬火膨胀法和 1%转变份额而测定的 Ms 温度,所以淬火后可获得板条马氏体基体结构,②为有效增强,保持高的 M_2C 碳化物起始传动力,③通过使 Ni 含量增至最大而改进抗 bcc 分裂的能力,和④保持 Co 含量为 8wt%,以获得足够的抗位错恢复能力,以增强 M_2C 核化,并通过添加基体 Cr 的活性而增加 Cr 对氧化物膜的分配。图 6 表示以最终水平设定的其他合金元素含量和回火温度,优化以上四因素,而导致 Co 和 Ni 的选择量分别约为 13wt%和 4.8wt%。参照过去其他沉积硬化 Ni-Co 钢的研究,检测 M_2C 和其他碳化物和金属间相之间的传动力比率,而仔细调整材料组合物和回火温度。

[0089] 指定为 1 的第一批设计原型组合物与后来重复设计的一起示于表 1。初始设计包括如下加工参数:

[0090] 具有消气杂质和 Ti 脱氧的双真空熔体;

[0091] 1005℃的最小溶液处理温度,其中,按照热力学平衡,该温度受形成的碳化钒(VC)所限制;

[0092] 和 482℃的回火温度,估算回火时间 3 小时,获得最佳的强度和韧性。

[0093] 第一批原型的(表 1 中编号 1)评价对所有评价特性给出了有希望的结果。最明显的不足是低于所要求的 Ms 温度 25 ~ 50℃,而强度水平低于目标 15%。然后评价表 1 中第二系列设计,编号 2A、2B 和 2C。所有 3 个第二批原型都给出了满意的转变温度,合金 2C 呈现出第二批重复的最好的机械特性。根据后面的基本组合物,第三批系列合金,表 1 中定为 3A、3B 和 3C,研究了在颗粒精炼 MC 碳化物中的小变化,比较 TiC, (Ti, V)C, 和 NbC。主要参数是 MC 相部分和溶液温度下的抗粗化能力,在均化温度下,经受抑制全部 MC 的溶解性。选择 (Ti, V)C 作为最佳颗粒精炼途径,第四批设计系列,表 1 中指定为 4A ~ 4G,检测 (a) 马氏体转变动力学的精炼,以使存留的奥氏体含量减至最小, (b) 增加对照 M₂C 碳化物的稳定性,以在 M₂C 沉积增强期间,促使渗碳全部溶解,以提高断裂韧性,和 (c) 利用低温铁 (Fe) 基 M₂C 沉积增强以完全避免渗碳的沉积并提高抗分裂能力。在后 2 个系列中包括添加 W 和 Si,改性碳化物的热力学和动力学。

[0094] 以下是描述实验和合金的简述:

[0095] 表 1

[0096] 注:所有值以重量%表示

[0097]

合金	C	Co	Ni	Cr	Mo	W	Si	V	Ti	Nb
1	0.15	13.0	4.8	9.0	1.5	-	-	0.50	0.02	-
2A	0.18	12.5	2.8	9.1	1.3	-	-	0.29	0.03	-
2B	0.11	16.7	3.7	9.2	2.0	-	-	0.50	0.03	-
2C	0.23	12.5	2.8	9.0	1.3	-	-	0.30	0.03	-
3A	0.24	12.4	2.8	9.0	1.3	-	-	0.29	0.02	-
3B	0.24	12.4	2.8	9.1	1.3	-	-	0.37	0.03	-
3C	0.24	12.4	2.8	9.0	1.3	-	-	0.34	-	0.03
4A	0.24	12.5	2.0	9.0	1.3	-	-	0.30	0.02	-
4B	0.25	12.5	2.8	8.0	1.3	-	-	0.30	0.02	-
4C	0.21	12.5	2.1	8.0	1.3	-	-	0.30	0.02	-
4D	0.20	14.5	2.8	7.0	2.5	1.3	-	0.30	0.02	-
4E	0.20	12.5	2.0	8.5	1.3	2.0	-	0.30	0.02	-
4F	0.21	14.5	2.6	8.0	1.3	-	0.6	0.30	0.02	-
4G	0.27	12.5	1.7	8.0	0.25	-	-	0.30	0.02	-

[0098] 实施例 1

[0099] 将表 1 中的合金 1 真空感应熔融 (VIM) 成 6 英寸直径电极,随后将其真空电弧再

熔融 (VAR) 成为 8 英寸直径坯锭。在 1200℃ 下使该材料均化 72 小时, 根据以上述和图 2A、2B 中描绘的优选处理技术进行锻造和退火。机加工成膨胀计测量用的样品, 通过淬火膨胀测量法和 1% 转变份额, 测定 Ms 温度为 175℃。

[0100] 机加工成试验样品, 在 1025℃ 下溶液热处理 1 小时, 油淬火, 液氮中浸渍 1 小时, 加温到室温, 并在 482℃ 下回火 8 小时。测定的特性列于下表 2。

[0101] 表 2

[0102]

合金 1 的各种测定特性

特性	值
屈服强度	205ksi
极限抗拉强度	245ksi
延伸度	10 %
面积的降低	48 %
硬度	51HRC

[0103] 实施例 2

[0104] 将表 1 中的合金 2A 真空感应熔融 (VIM) 成 6 英寸直径电极, 随后将其真空电弧再熔融 (VAR) 成 8 英寸直径坯锭, 将该坯锭在 1190℃ 下均化 12 小时, 在 1120℃ 下开始锻造并轧制成 1.500 英寸的方形棒, 按照以上描述和图 2A、2B 描述的优选加工技术进行退火。机加工成膨胀计测量用的样品, 通过淬火膨胀测量法和 1% 转变份额测定 Ms 温度为 265℃。

[0105] 由方形棒机加工成试验样品, 1050℃ 下溶液热处理 1 小时, 油淬火、液氮中浸渍 1 小时, 加温到室温, 500℃ 下回火 5 小时, 空气冷却, 液氮中浸渍 1 小时。加温到室温, 500℃ 下回火 5.5 小时。测量的特性列于下表 3。在同样的条件下, 使用试验样品参照 15-5PH (H900 条件) 的腐蚀速率。对本试验, 15-5PH (H900 条件) 的平均腐蚀速率为 0.26mils/ 平 (mpy)。

[0106] 表 3

[0107]

合金 2A 的各种测定特性

特性	值
屈服强度	197ksi
极限抗拉强度	259ksi
延伸度	14 %
面积的降低	64 %
硬度	51.5HRC
K _{Ic} 断裂韧性	41ksi $\sqrt{in}$
开路电位(OCP)	-0.33V
平均腐蚀速率	0.52mpy(200 % of 15-5PH H900 条件)
K _{Isc}	25ksi $\sqrt{in}$
渗氮表的硬度	1100HV(70HRC)

[0108] 由方形棒机加工成抗拉样品, 1025℃下溶液热处理 75 分钟, 油淬火, 液氮中浸渍 1 小时, 加温到室温, 在 496℃下, 多步回火每次 4 小时或 6 小时, 在回火步骤之间, 用液氮 (LN₂) 处理 1 小时。测定的抗拉特性列于下表 4。

[0109] 表 4

[0110]

测定合金 2A 的抗拉特性

回火处理	极限			
	屈服 强度(ksi)	拉伸 强度(ksi)	延伸度(%)	面积的减小 (%)
12h	208	264	17	64
6h+LN ₂ +6h	216	261	17	65
4h+LN ₂ +4h+LN ₂ +4h	203	262	15	64

[0111] 实施例 3

[0112] 将表 1 中合金 2B 真空感应熔融 (VIM) 成 6 英寸直径电极, 随后将其真空电弧再熔融 (VAR) 成为 8 英寸直径坯锭。1190℃下将该坯锭均化 12 小时, 1120℃开始锻造并轧制成 1.000 英寸直径的圆棒, 按照上述和图 2A、2B 描绘的最佳处理技术进行退火, 机加工成膨胀计测量用的样品, 通过淬火膨胀测量法和 1%转变份额, 测定 Ms 温度为 225℃。

[0113] 由该圆棒机加工成试验样品, 1100℃下溶液热处理 70 分钟, 油淬火, 液氮中浸渍 1 小时, 加温到室温, 并在 482℃下回火 24 小时。测定的特性列于下表 5。

[0114] 表 5

[0115]

合金 2B 的各种测定特性

特性	值
屈服强度	211ksi
极限抗拉强度	247ksi
延伸度	17 %
面积的降低	62 %
硬度	51HRC

[0116] 实施例 4

[0117] 将表 1 中的合金 2C 真空感应熔融 (VIM) 成 6 英寸直径电极,随后将其真空再熔融 (VAR) 成为 8 英寸直径坯锭。1190℃下将该坯锭均化 12 小时,1120℃开始锻造成 2.250 英寸方棒,并按照上述和图 2A、2B 描绘的最佳处理技术进行退火。机加工成膨胀计测量用样品,利用淬火膨胀测量法和 1%转变份额,测定的 Ms 温度为 253℃。

[0118] 由方棒机加工成试验样品,1025℃下溶液热处理 75 分钟,油淬火,液氮中浸渍 1 小时,加温到室温,498℃下回火 8 小时。测定特性列于下表 6。

[0119] 表 6

[0120]

合金 2C 的各种测定特性

特性	值
屈服强度	211ksi
极限抗拉强度	297ksi
延伸度	12.5 %
面积的降低	58 %
硬度	55HRC
K _{Ic} 断裂韧性	42ksi√in

[0121] 由方棒机加工成试验样品,1025℃下溶液热处理 75 分钟,油淬火,液氮中浸渍 1 小时,加温到室温,498℃下回火 12 小时。测定的特性列于下表 7。

[0122] 表 7

[0123]

合金 2C 的各种测定特性

特性	值
屈服强度	223ksi
极限抗拉强度	290ksi
延伸度	13 %
面积的降低	62 %
硬度	54HRC
K _{Ic} 破裂韧性	43ksi√in

[0124] 由方棒机加工成腐蚀试验用样品, 1025℃下溶液热处理 75 分钟, 油淬火, 液氮中浸渍 1 小时, 加温到室温, 498℃下回火 8 小时, 空气冷却, 498℃下回火 4 小时, 测定的特性列于下表 8。使用试验样品在相同的条件下参照 15-5PH(H900 条件) 的腐蚀速率。对该试验的 15-5PH(H900 条件) 的平均腐蚀速率为 0.26mils/ 平 (mpy)。

[0125] 表 8

[0126]

合金 2C 的各种测定特性

特性	值
开路电位(OCP)	-0.32V
平均腐蚀速率	0.40mpy(150 % of 15-5PH H900 条件)

[0127] 由方棒机加工成抗拉样品, 1025℃下溶液热处理 75 分钟, 油淬火, 液氮中浸渍 1 小时, 加温到室温, 496℃下多步回火每次 4 小时或 6 小时, 在回火步骤之间用液氮 (LN₂) 处理 1 小时。测定的抗拉特性列于下表 9。

[0128] 表 9

[0129]

合金 2C 的测定抗拉特性

回火处理	极限		延伸度(%)	面积 减小(%)	硬度 [HRC]
	屈服 强度(ksi)	拉伸 强度(ksi)			
12h	213	293	17	63	55.5
6h+LN ₂ +6h	227	295	15	51	56
4h+LN ₂ +4h+LN ₂ +4h	223	294	18	64	55.5

[0130] 合金设计主要是获得有效增强,同时保持抗腐蚀性和有效捕集氢,以抗应力腐蚀能力。通过在完成沉积时,精炼增强的 M_2C 碳化物颗粒大小到约 3nm 的最佳尺寸而促进所有这些特性。图 7 示出了使用 3 维原子探针微量分析 [M. K. Miller, Atom Probe Tomography, Kluwer Academic/plenum Publishers, New York, NY, 2000], 在最佳热处理合金 2C 中 3nm M_2C 碳化物的原子级图像,引入本文以作参考,证明事实上已获得设定的尺寸和粒子组合物。该图像是合金板坯的原子的再组织,其中图上由一个点表示每个原子,具有相当于其元素的颜色和尺寸,图 7 中划的圈表示合金碳化物成形物和图像中确定 M_2C 纳米级碳化物的碳的聚集体。

[0131] 结果,显示的合金具有表 10 中设定的元素组合范围。

[0132] 表 10

[0133] 所有值以重量%表示

[0134]

C	Co	Ni	Cr	Si	Mn	Cu
0.1 to 0.3	8 to 17	0 to 5	6 to 11	< 1	< 0.5	< 0.15

[0135] 具有一种或多种的:

[0136]

Mo	Nb	V	Ta	W
< 3	< 0.3	< 0.8	< 0.2	< 3

[0137] 和一种或多种的:

[0138]

Ti	或其它稀土	Zr	B
< 0.2	< 0.2	< 0.15	< 0.005

[0139] 和平衡的铁。

[0140] 最好避免杂质,然而允许存在一些杂质和偶存的元素,并在本发明范围内。因此,以重量计,最好是 S 小于 0.02%,P 小于 0.01%,O 小于 0.015%,和 N 小于 0.015%。当进行如上处理时,显微组织主要是马氏体,并所要求地保持以板条马氏体它具有小于 2.5 体积%,优选小于 1 体积%的存留或沉积奥氏体。显微组织主要包括 M_2C 纳米级碳化物,其中 M 是选自 Mo、Nb、V、Ta、W 和 Cr 中的一种或多种元素。碳化物的分子式,大小和存在是重要的。优选地碳化物只以 M_2C 形式存在,在某种程度上存在 MC 碳化物,而不存在其他碳化物,尺寸(平均直径)小于 10nm,优选在约 3 ~ 5nm 的范围。尤其要避免他较大尺寸的不相干的碳化物,像渗碳体、 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 和 M_7C_3 。其他脆性相,如拓扑密闭包裹的(TCP)金属间相,也应避免。

[0141] 马氏体基体,其中埋入的增强纳米碳化物,含有最佳平衡的 Co 和 Ni,以保持足够高的 Ms 温度,其有足够的 Co 以增强 Cr 分配到钝化的氧化物膜中,提高 M_2C 传动力并保持纳米碳化物的错位成核。通过保持足够的 Ni 以提高抗分裂能力并通过稳定 MC 碳化物分散

而促进粒子精炼,这可以在正火或溶解处理温度下阻止粗化。使合金组合物和热处理最佳化,以使所有其他限制韧性和抗疲劳的分散粒子降至最小或排除。通过粘合增强元素,如B、Mo和W的颗粒晶界偏析并通过纳米级 M_2C 碳化物分散的捕氢效果可提高抗氢应力腐蚀的能力。在生产规模的坯锭固化条件下,强制合金组合物,以限制微观偏析。

[0142] 表1中的特定合金组合物表示在这种类型合金中是目前公知的最佳和优化的配方,可以理解配方的变化与上述的物理物性相容,处理步骤和公开的范围以及等同物都在本发明范围之内。

[0143] 这些优选的实施方案可以概括为5小类的合金组合物,列于表11中。小类1类似于表1中合金2C,3A和3B的组合物,对于在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 下沉积Cr-Mo基 M_2C 碳化物的二次固化回火是最佳的,并获得270~300ksi的UTS。小类2类似于表1中合金4D和4E的组合物,包括添加W和/和Si,以扰动渗碳,并提供更大的热稳定性,具有在约 $400\text{--}600^\circ\text{C}$ 下的二次硬化回火以沉积Cr-Mo-W基的 M_2C 碳化物。对于要求更高断裂韧性的应用,小类3类似于表1中合金1,2A和2B的组合物,并提供了一种240~270ksi的中等UTS。小类4类似于表1中合金4F和4G的组合物,并对在 $200\text{--}300^\circ\text{C}$ 的低温回火优化,以沉积Fe基的 M_2C 碳化物而不会形成渗碳体沉积。合金小类5是小类1的最佳实施方案。

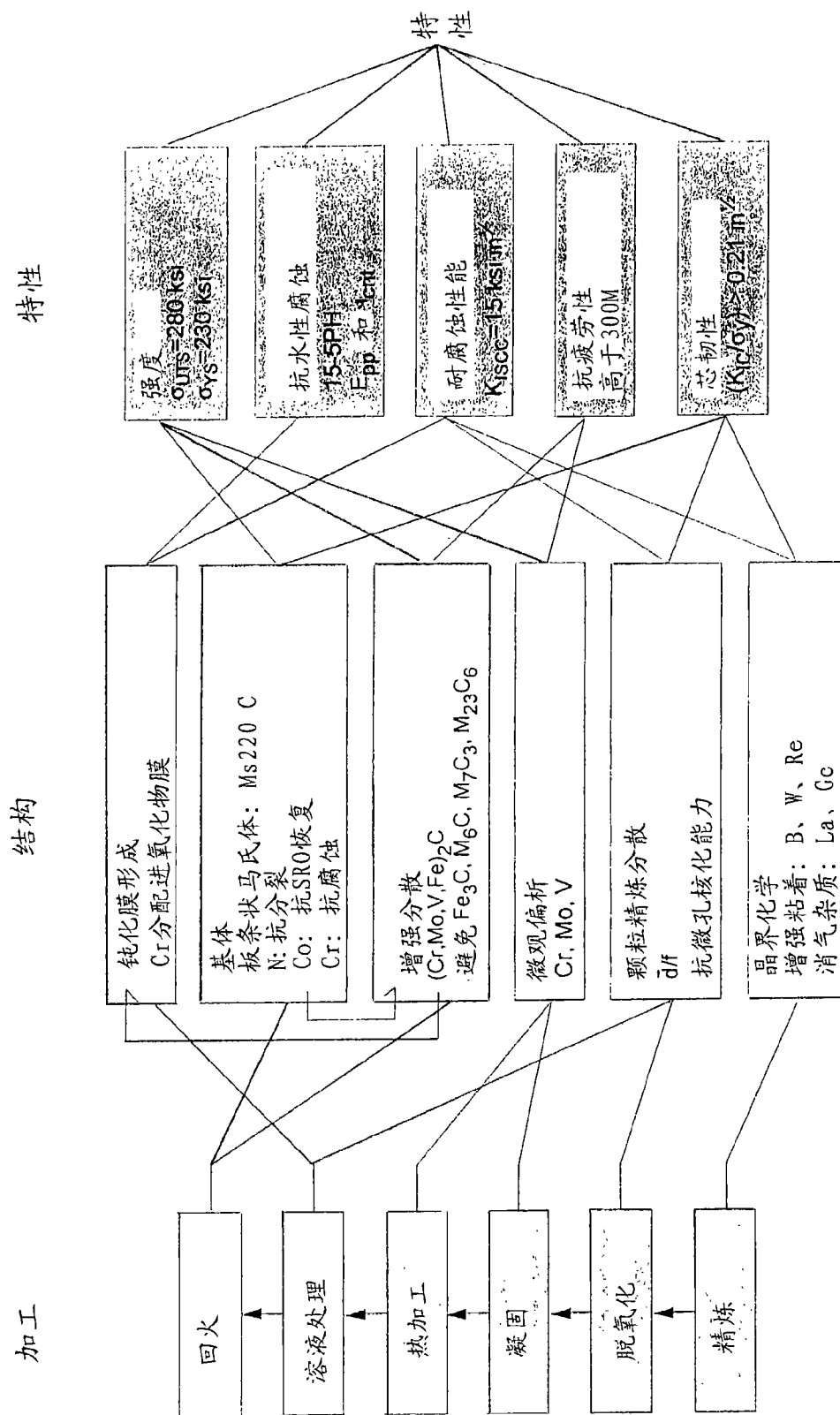
[0144] 表11

[0145] 所有值以重量%表示

[0146]

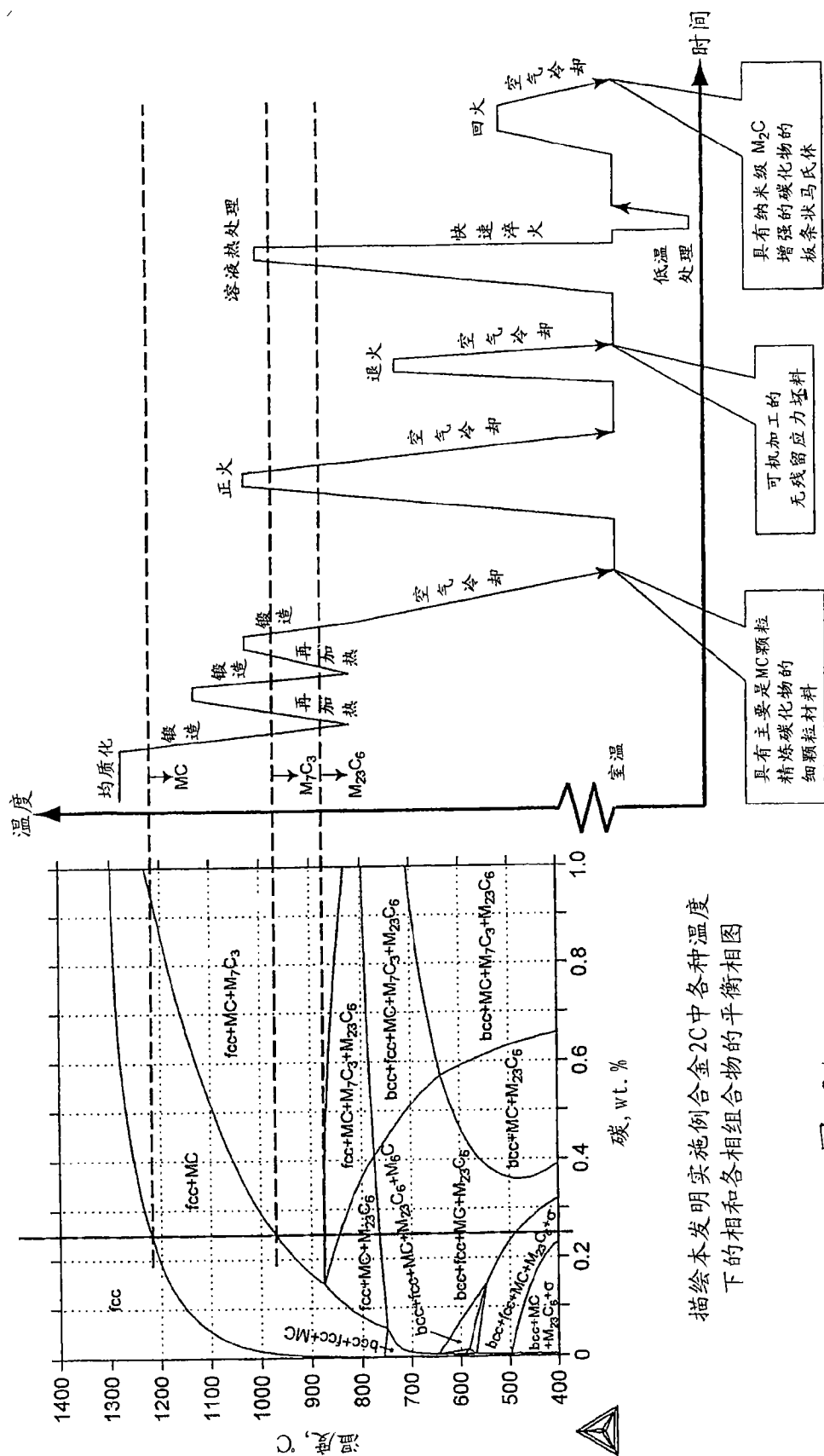
合金 小类	C	Co	Ni	Cr	Mo	W	Si	V	Ti
1	0.20 到 0.26	11 到 15	2.0 到 3.0	7.5 到 9.5	1.0 到 2.0	<0.1	<0.25	0.1 到 0.5	0.01 到 0.05
2	0.20 到 0.25	12 到 15	2.0 到 3.0	7.0 到 9.0	1.0 到 3.0	<2.5	<0.75	0.1 到 0.5	0.01 到 0.05
3	0.10 到 0.20	12 到 17	2.5 到 5.0	8.5 到 9.5	1.0 到 2.0	<0.1	<0.25	0.1 到 0.5	0.01 到 0.05
4	0.25 到 0.28	11 to 15	1.0 到 3.0	7.0 到 9.0	<1.0	<0.1	<1.0	0.1 到 0.5	0.01 到 0.05
5	0.22 到 0.25	12 到 13	2.5 到 3.0	8.5 到 9.5	1.0 到 1.5	<0.1	<0.25	0.1 到 0.5	0.01 到 0.05

[0147] 因此,本发明包括超高强度、抗腐蚀结构的钢合金的类型,及制备和使用这些合金的方法,这些合金仅受如下权利要求以及它们的等同物所限定。



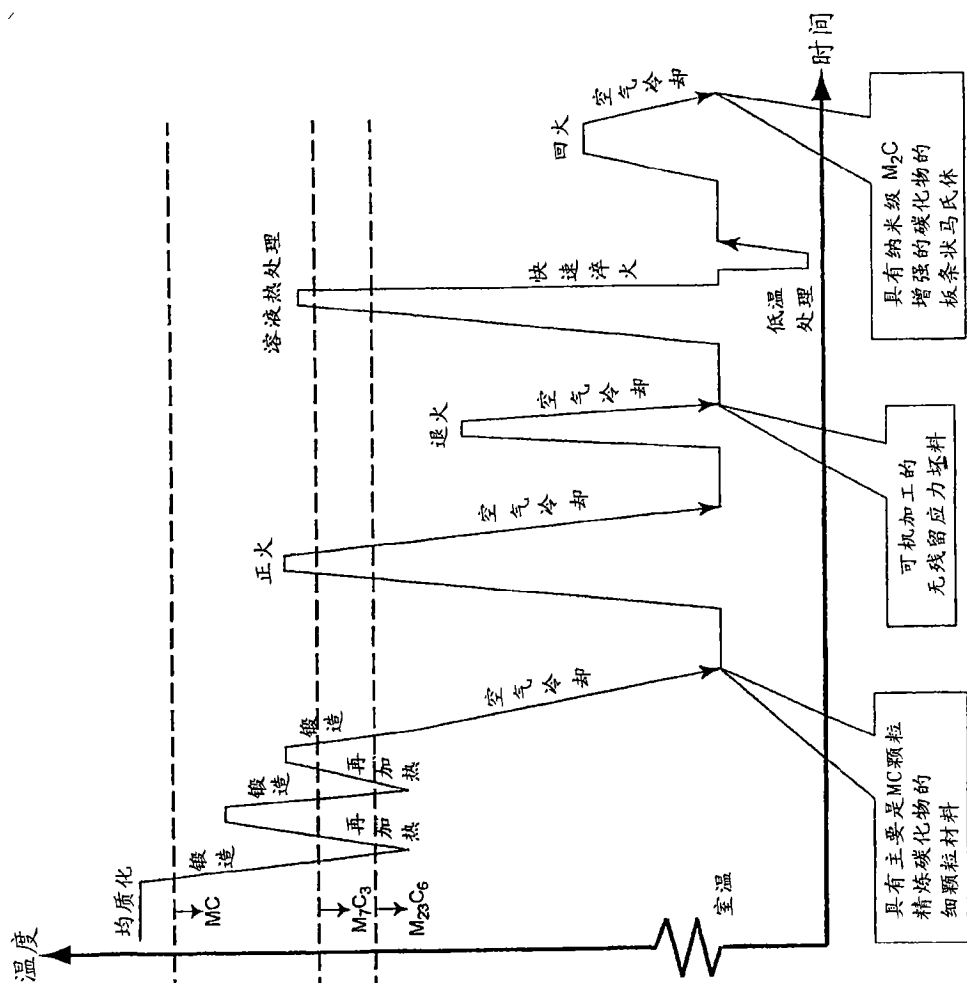
体现本发明合金的设计概念特征的方块流程图

图 1



描绘本发明实施例合金2C中各种温度下的相和各相组合物的平衡相图

图 2A



有关呈现平衡相的本发明合金的典型的加工途径过程图

图 2B

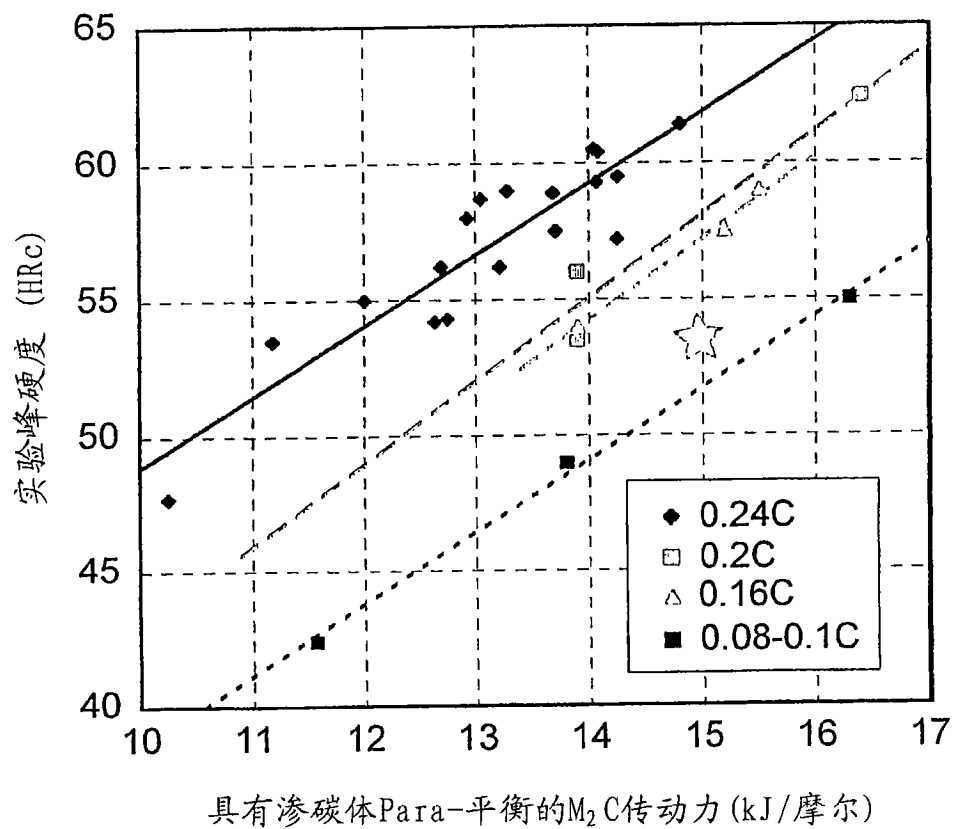


图 3

对改变碳 (C) 含量, 峰硬度和 M_2C 传动力之间的关系

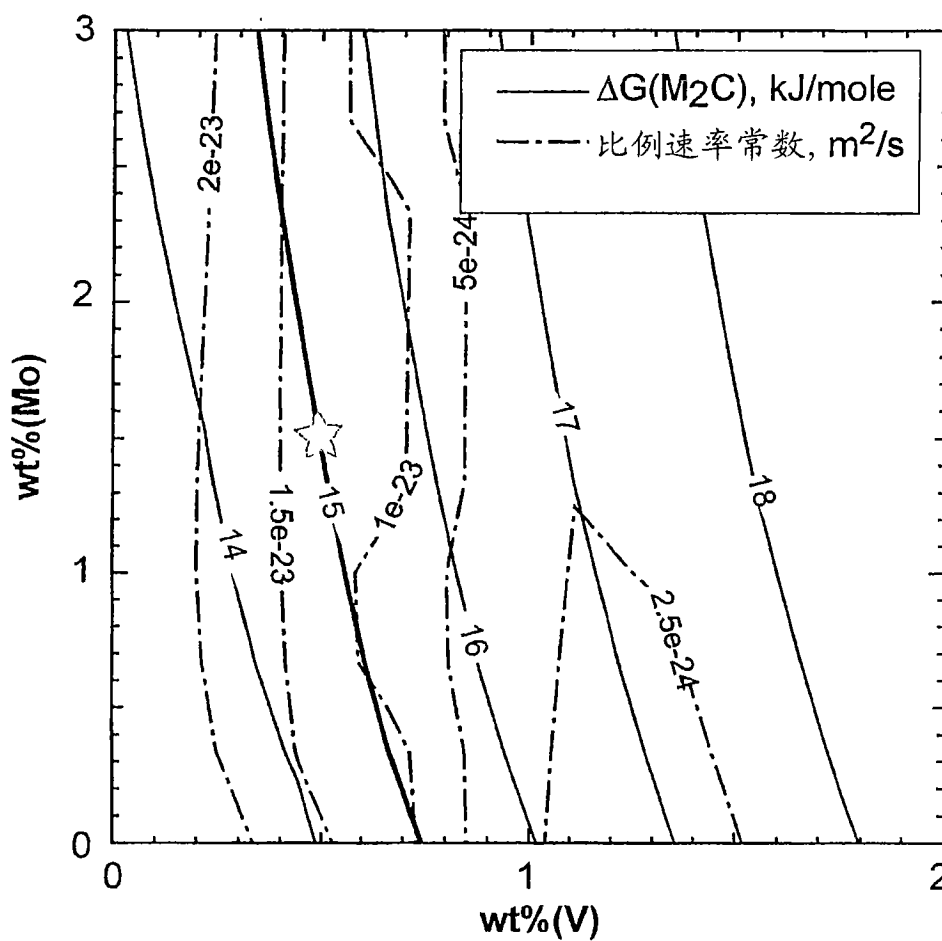


图 4

对于改变钼 (Mo) 和钒 (V) 的含量, M_2C 传动力 (ΔG) 和比例速率常数的略图, 其中温度设定为 482°C , 其他合金元素的量以重量计设定为, 0.14% C, 9% Cr, 13% Co, 和 4.8% Ni。

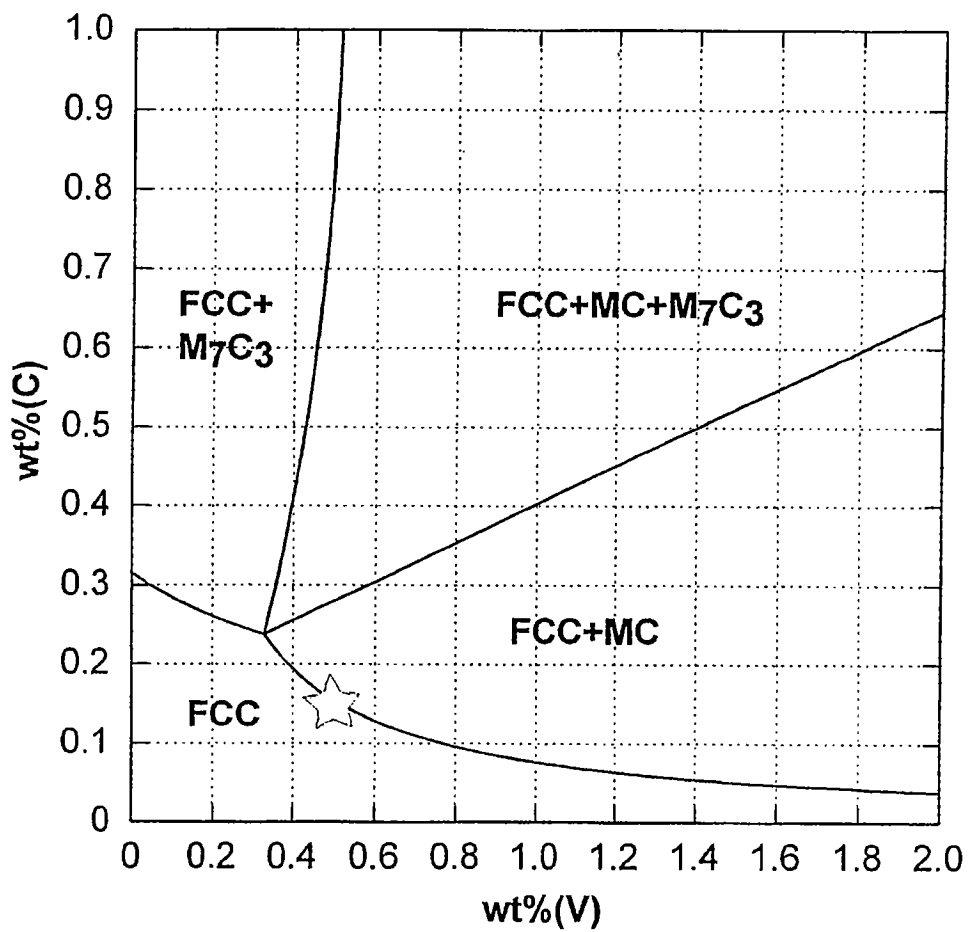


图 5

对于碳 (C) 含量为 0.14% 重量时, 在 1000°C 下用于确定最终钒 (V) 含量的相图。其中, 其他合金元素以重量计, 设定为 9% Cr, 1.5% Mo, 13% Co, 和 4.8% Ni。

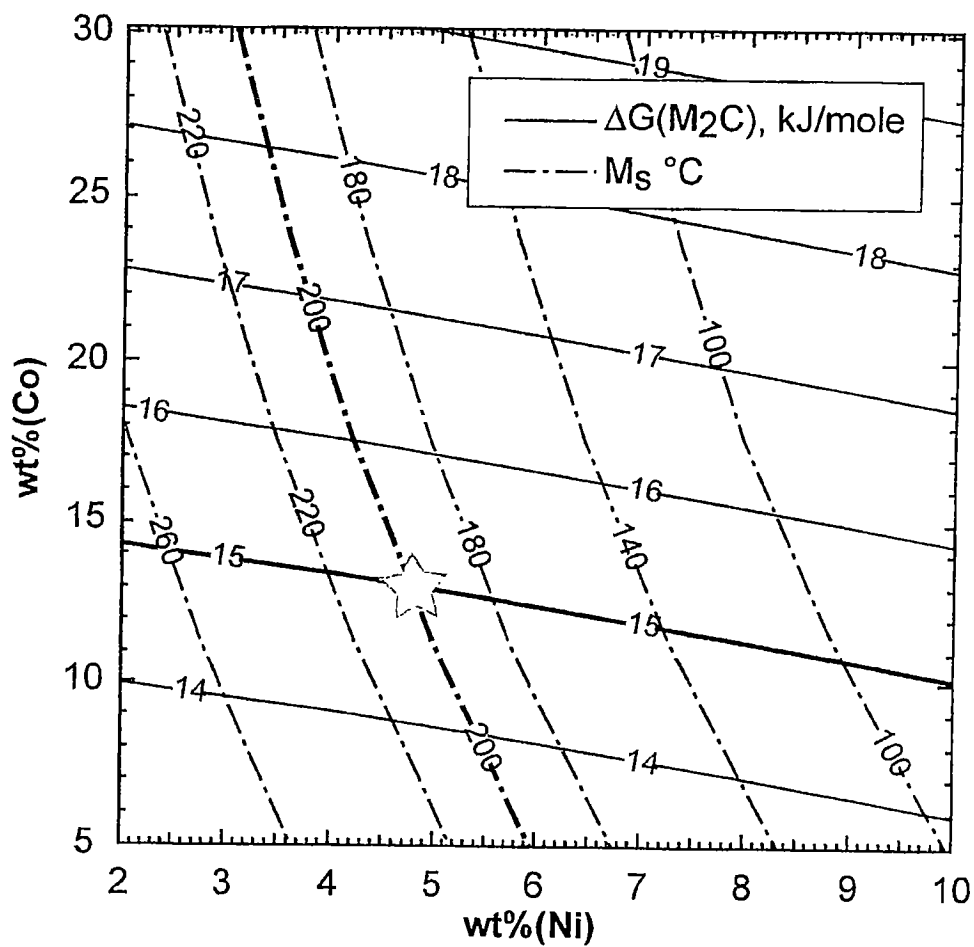


图 6

对于改变钴 (Co) 和镍 (Ni) 含量, M_s 温度和 M_2C 传动力 (ΔG) 的略图, 其中温度设定为 482°C , 其他合金元素的量以重量计设定为, 0.14% C, 9% Cr, 1.5% Mo, 和 0.5% V。

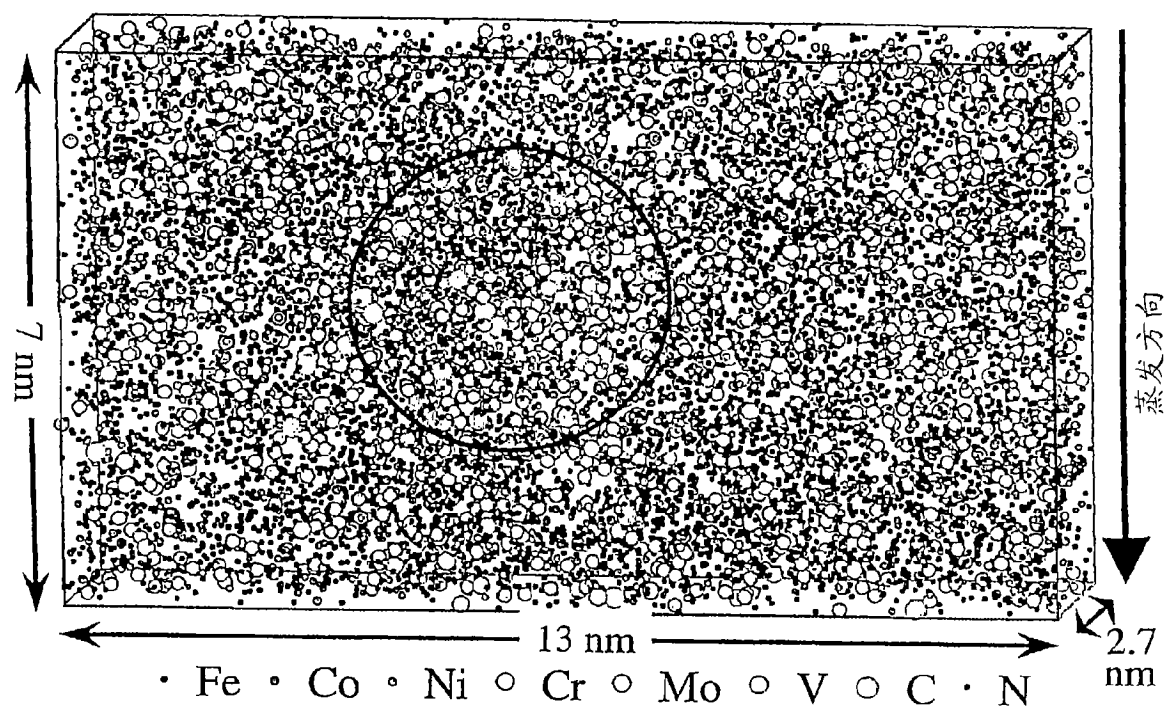


图 7

实施例合金 2C 中最佳热处理到 3nm 直径时 M_2C 碳化物的三维原子探针图像