



[12] 发明专利申请公开说明书

C22C 38 / 30

C22C 38/58

C22C 38/38

B23K 35/30

[11] CN 85 1 04938 A

[43] 公开日 1987年1月7日

[21] 申请号 85 1 04938

[22] 申请日 85. 6. 27

[71] 申请人 海德罗·奎贝克

地址 加拿大H2L 1A4蒙特利尔(奎贝克)西
多切斯特大街75号

[72] 发明人 雷纳尔德·西蒙娜

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 顾柏棣 辛敏忠

[54] 发明名称 高抗空化侵蚀性能含钴奥氏体的不
锈钢

[57] 摘要

一种软的奥氏体不锈钢合金, 它显示出高的抗空化侵蚀性能, 使得它特别适用于制造和修理水力机械的元件。该合金包含有以重量计为8至30%的钴、13至30%的铬、0.03至0.3%的碳, 以重量计高至0.3%的氮、3%的硅、1%的镍、2%的钼和9%的锰, 其余的基本上是铁。上面所述元素的数量, 都是熟知的分别为铁素体形成元素(Cr、Mo、Si)和奥氏体形成元素(C、N、Co、Ni、Mn), 在奥氏体和铁素体形成元素中, 每个元素的数量分别具有增加或降低堆垛层错能。

权 利 要 求 书

1.一种具有高的抗空化侵蚀作用的不锈钢合金，其特征在于，该合金由下列成分组成：

- 以重量计8至30%的Co；
- 以重量计13至30%的Cr；
- 以重量计0.03至0.3%的C；
- 以重量计高至0.3%的N；
- 以重量计高至3%的Si；
- 以重量计高至1%的Ni；
- 以重量计高至2%的Mo；
- 以重量计高至9%的Mn；
- 其余是Fe，

在以上所提到元素的用量，分别都是熟知的铁素体形成元素(Cr, Mo, Si)和奥氏体形成元素(C, N, Co, Ni, Mn)，在奥氏体和铁素体形成元素中，每种元素的用量，众所周知是分别用来增加或降低堆垛层错能量，相应地选择和平衡，使以重量计至少60%的合金，在环境温度下处于亚稳态，面心立方相，有足够低的堆垛层错能，在空化爆裂作用下转变成细的形变双晶，六角密集 ϵ 相或 α 马氏体相。

2.根据权项1所述的不锈钢合金，其特征在于该合金的专有成分是：

- 以重量计10至30%的Co；
- 以重量计8至30%的Cr；
- 以重量计0.25至0.3%的碳；和
- 以重量计高至2%的Mo；
- 其余是Fe，

在以上所提到的元素的用量，分别都是熟知的铁素体形成元素和奥氏体形成元素，在奥氏体和铁素体形成元素中，每种元素的用量，众所周知是

分别用来增加或降低堆垛层错能，相应地选择和平衡，使以重量计至少60%的合金，在环境温度下处于亚稳态，面心立方相，有足够低的堆垛层错能，在空化爆裂作用下能转变成细的形变双晶，六角密集 ϵ 相或 α 马氏体相。

3. 根据权项2 所述的不锈钢合金，其特征在于该合金的成分有：

以重量计约为10% 的 Co；

以重量计约为18% 的 Cr；和

以重量计约为0.3 % 的 C ；

其余是 Fe 。

4. 一种根据权项2 所述的不锈钢合金，其特征在于该合金的成分有：

以重量计约为15% 的 Co；

以重量计约为28% 的 Cr；和

以重量计约为0.3 % 的 C ；

其余是 Fe 。

5. 一种根据权项2 所述的不锈钢合金，其特征在于该合金含有：

以重量计约为15% 的 Co；

以重量计约为18% 的 Cr；和

以重量计约为0.3 % 的 C ；

其余是 Fe 。

6. 一种根据权项2 所述的铁合金，其特征在于该合金包含有：

以重量计约为20% 的 Co；

以重量约为至13% 的 Cr；和

以重量计约为0.3 % 的 C ；

其余是 Fe 。

7. 一种根据权项2 所述的不锈钢合金，其特征在于该合金包含有：

以重量计约为至20% 的 Co；

以重量计约为28% 的 Cr；

以重量约为至0.3 % 的 C ；和

以重量计约为1 % 的Mo;

其余是 Fe 。

8.一种根据权项2 所述的铁合金，其特征在于该合金包含有：

以重量计约为20% 的 Co;

以重量计约为18% 的 Cr ；

以重量计约为0.3 % 的 C；和

以重量计约为1 % 的Mo;

其余是 Fe 。

9.一种根据权项2 所述的不锈钢合金，其特征在于，该合金包含有：

以重量计约为30% 的 Co;

以重量计约为25% 的 Cr ；

以重量计约为0.25% 的 C；和

以重量计约为2 % 的钼；

其余是 Fe 。

10.一种根据权项2 所述的不锈钢合金，其特征在于该合金包含有：

以重量计约为30% 的 Co;

以重量计约为13% 的 Cr;

以重量计约为0.25% 的 C，和

以重量计约为2 % 的Mo;

其余是 Fe 。

11.一种具有高抗空化侵蚀性能的不锈钢合金，其特征在于该合金包含有：

以重量计8 至30% 的 Co;

以重量计13至30% 的 Cr;

以重量计0.03至0.3 % 的 C;

以重量计3 至9 % 的Mn;

以重量计高至0.3 % 的 N;
以重量计高至3 % 的 Si;
以重量计高至1 % 的 Ni;和
以重量计高至2 % 的 Mo;
其余是 Fe,

以上提到元素的用量，分别都是熟知的铁素体形成元素 (Cr, Mo, Si) 和奥氏体形成元素 (C, N, C, Ni, Mn), 而奥氏体和铁素体形成元素中，每一个元素的用量，众所周知分别是用来增加或降低堆垛层错能，相应地选择和平衡，使得以重量计至少60% 的合金，在环境温度下处于亚稳态，面心立方相，有足够低的堆垛层错能，在空化爆裂作用下能够转变成细的形变双晶，六角密集 ϵ 相或 α 马氏体相。

12. 一种根据权项11所述的不锈钢合金，其特征在于该合金的专有成分有：

以重量计约为12% 的 Co;
以重量计约为19% 的 Cr;
以重量计约为0.2 % 的 C;
以重量计约为3 % 的 Mn;和
以重量计约为0.05% 的 N;
其余是 Fe

13. 一种根据权项11所述的不锈钢合金，其特征在于该合金包含有：

以重量计约为8 % 的 Co;
以重量计约为13% 的 Cr;
以重量计约为0.1 % 的 C;
以重量计约为9 % 的 Mn;
以重量计约为0.05% 的 N; 和
以重量计约为3 % 的 Si;
其余是 Fe 。

14. 一种根据权项11所述的奥氏体不锈钢合金，其特征在于该合金包含有：
以重量计约为12% 的 Co；
以重量计约为13% 的 Cr；
以重量计约为0.2 % 的 C；
以重量计约为9 % 的Mn；和
以重量计约为0.05% 的 N；
其余是 Fe 。

15. 一种根据权项11所述的奥氏体不锈钢合金，其特征在于该合金包含有：
以重量计约为12% 的 Co；
以重量计约为19% 的 Cr；
以重量计约为0.2 % 的 C；
以重量计约为9 % 的Mn；和
以重量计约为0.05% 的 N；
其余是 Fe 。

16. 一种根据权项11所述的奥氏体不锈钢合金，其特征在于该合金包含有：
以重量计约为至12% 的 Co；
以重量计约为至19% 的 Cr；
以重量计约为至0.2 % 的 C；
以重量计约为至1 % 的 Si；
以重量计约为至1 % 的Mn；和
以重量计约为至0.2 % 的 N；
其余是 Fe 。

17. 一种用于水力机械制造或修理的不锈钢零件，其特征在于所说的零件是用权项1 所述的奥氏体不锈钢合金制造或包镶的。

18. 一种用于水力机械制造或修理的不锈钢零件，其特征在于，所说的零件是用权项2 所述的奥氏体不锈钢合金制造或包镶的。

19. 一种用于水力机械制造或修理中的不锈钢零件，其特征在于，该

零件是用权项11所述的不锈钢合金制造或包镶的。

20. 一种在水力机械制造或修理中采用的焊丝，其特征在于，该焊丝是用权项1所述的不锈钢合金制成的。

21. 一种在水力机械制造或修理中采用的焊丝，其特征在于，该焊丝是用权项2所述的不锈钢合金制成的。

22. 一种在水力机械制造或修理中采用的焊丝，其特征在于，该焊丝是用权项11所述的不锈钢合金制成的。

高抗空化侵蚀性能含钴奥氏体的不锈钢

本发明涉及一种软的奥氏体，含钴的不锈钢合金，它对高强度空化作用有着很高的抗性，因而它特别适于制造和/或修补水力机械部件。

本发明还涉及用这种合金制造或包镶的水力机械部件。

水力机械如叶轮机，水泵，螺旋桨，阀门或交换器所遇到的空化现象，是早已为专家们所熟知的问题。空化现象被理解为这样种现象，即当局部压力降至蒸汽压力以下时，就在液体中产生了一个空穴或一个蒸汽泡。当压力再次升高到蒸汽压之上时，则气体或蒸汽泡突然破裂。这种爆炸伴有强有力的物理现象，即在气泡破裂之后有一个微喷射，其速度可达每秒几百米。

当这样的微喷射遇到一个障碍面时，其动能就转化成为局部振动波，这种波能使最硬的金属表面变形，从而产生严重的机械侵蚀。这种爆炸所生成的局部应力强度可以根据液体，温度和外界气体的存在，压力的变化率和液体的流速等自然条件而使播到很宽的范围。这些重复振动由于扩大了疲劳裂纹（弹性变形）或由于塑性变形，导致小的范围的颗粒的剥落，从而腐蚀了金属表面。

包括本发明人在内的众多专家们所观察到的许多水力机械部件的损害情况，及从它们所进行的加速超声空化试验的结果，已经显示出水力机械部件，特别是水力叶轮机部件，通常都受到很宽范围强度的空化作用，可以把它们分为两类而分别给以解决，解决方法之一是适用于低强度的空化作用，而另一方法则适用于高强度空化作用。

水力机械，特别是水力叶轮机部件的低强度的空化作用，已被证实是大面积发生的，并且是主要侵袭碳素钢而不侵袭不锈钢。这种空化作用缓慢地侵蚀碳素钢，这种侵蚀会由于溶蚀和贵重合金如不锈钢产生的电耦合

而加速。

为了克服这一部分的问题，最好的解决方法就是使用全不锈钢制成的部件。另一解决方案，就是对易受低强度空化作用的碳素钢部件，整个包上数层不锈钢的焊层，以防止空化侵蚀与电腐蚀的协作效应。另一方面，已经证明高强度的空化作用发生在高落差及高流速处工作的水力机械部件或组件上，并只发生在很小的局部区域，例如发生在叶轮机叶片的背面部分。这种空化作用甚至对奥氏体不锈钢这样的高抗性材料也产生很快的侵蚀，其速率为每年0.1 至10毫米。

为了克服这个问题，需要高抗性材料。硬的合金，如钴基，STELLITE* -1或-6合金，铝青铜，或高恢复性聚合材料，如尼龙66等成功的经受了考验，并且已用于某些特殊的用处。然而，应当指出的是这些特殊的用处在实际上是很有限制的，因为大多数已知的高抗性材料，除了价格昂贵之外，还难以磨光。

近来发现，某些合金对于高抗空化作用而言，高硬度并不是必须的。安东尼等人(K. C. Antony et .al)在1977年9月于英国剑桥举行的第3次固体及液体冲击侵蚀国际讨论会上的第67篇论文提出《组分及显微结构对于抗空化侵蚀性的影响》，已经表明，钴基STELLITE-合金，在将其含碳量由1.3 降至0.3,并且硬度由40降至25 R C时，并不影响其抗空化的侵蚀性。这个惊奇的结果，对于在磨削操作很困难的地方受空化侵蚀所造成的损害进行修补时，是很重要的，并且已经促使了用软的低碳钴基合金，如STELLITE-21,修补水力叶轮机中空化损害，进行了广泛的试验。这些试验已经证实，对于作为修补受局部高强度空化侵蚀的外焊层材料来讲，软的钴基合金比奥氏体不锈钢308 或301 更为有效的多。特别是，试验用的合金已被证实为是易于磨削的，虽然其价格较高，但实际使用是更为经济的，因为它们的寿命比不锈钢长10倍，因而节省了许多修理时的停机时间。

上述的软的合金，特别是软的钴基合金，具有很高的抗空化性能这一

种现象，至今还没有令人满意地解释清楚。起初，钴合金，如 STELLITE-6 的抗侵蚀表现，是归因于应变引起马氏体转变，从而吸收大部分入射空化能量。然而，以后的试验已表明，这种马氏体的转变对抗侵蚀的贡献，如果有的话，也是很微小的（见伍德福德 D. A. Woodford, 合金中空化侵蚀诱导相转变《Cavitation-Erosion-Induced Phase Transformation in Alloys》, Met. Trans. Vol,3, P1137, May 1972, 和瓦德, S. Vaidya 等人, “钴单晶在空化侵蚀中双晶的作用”《The Role of Twinning in the Cavitation Erosion of Cobalt Single Crystals》, Met. Trans. A, Vol,11 A, P. 1139, July 1980)。同样的试验进一步表明，在侵蚀性方面的任何改善都伴随着堆垛层错能量 (SFE) 的下降。因而提出低堆垛层错能量 (SFE) 材料中的平面滑移模式，推迟了发展开始裂口所需的局部应力，因此，改善了高速循环的疲劳强度。

S. Vaidya 等人在它们的上述的文章中还提出，细小的双晶反映出六角密集形态（下文称为 H. C. P. 或 ϵ -相）的钴的良好的抗侵蚀性，这种特殊的形态，是钴的一种低温稳定形态，是原来为面心立方形态（下文称 F. C. C. 或 γ -相）的纯钴，在 420 °C 发生同素异形转变而形成的。

本发明是基于这样的发现，即含钴量高达 65% 的合金所具有的杰出的抗空化侵蚀性，用含钴量低至 8% 的软的不锈钢合金也能获得，只需 60% 的这种低钴不锈钢合金在环境温度时为亚稳态，F. C. C. γ -相，具有足够低的堆垛层错能量，使其在空化爆炸作用下，能转化成 H. C. P. ϵ -相和 / 或显示细的形变双晶的 α -马氏体相。

更具体地讲，本发明是基于这样的发现，即软的 Fe-Cr-Co-C 合金，显示出了细小的空化作用诱导形变的双晶，这种双晶是具有低的堆垛层错能量 (SFE) 的特殊晶体，并通过以下机理以非常有效的方式，令人惊奇地抵抗着空化作用。

高应变硬化及应变调整，推迟疲劳裂缝的出现；
在潜伏期内将平面双晶扩展到整个表面，并使其保持十分光滑与平整；
产生高位错密度和非常细微的被侵蚀颗粒来连续吸收入射空化能量，
从而使侵蚀率很低。

本发明的第一个目的，即直接从上述的发现派生出来的，就是要提供一种具有高度抗空化侵蚀的，软的含钴奥氏体不锈钢合金，该合金包括：

以重量计8至30%的Co；

以重量计13至30%的Cr；

以重量计0.03至0.3%的C；

以重量计高至0.3%的N；

以重量计高至3%的Si；

以重量计高至1%的Ni；

以重量计高至2%的Mo；

以重量计高至9%的Mn 其余基本是Fe

上述各元素的数量，都是熟知的铁素体形成元素(Cr, Mo, Si)和奥氏体形成元素(C, N, Co, Ni, Mn)，在这些铁素体及奥氏体形成元素中，在上述元素中有的是提高堆垛层错能量的(例如C和Ni)和有的是降低堆垛层错能量(例如Co, Si, Mn和N)，这些材料是这样选择和平衡的，使以重量计至少60%的合金在环境温度中为亚稳态，面心立方相(F. C. C.)，具有足够低的堆垛层错能量(SFE)，使其能在空化爆炸作用时转变六角密集(HCP) ϵ -相或显示出细的形变双晶的 α -马氏体相。

可从以上的系统阐述中了解到，本发明合金的含碳量低(低于0.3%)。

这一特殊表现是与K. C. 安东尼(K. C. Anthony)等人所作的上述观察相一致的，即STELLITE-6合金的高抗空化侵蚀性，在含碳量由1.3%降至0.25%时还依然保持着。

正如以上指出的，以重量计至少60%的本发明的合金，必须是奥氏体 γ -相，它是亚稳态，在环境温度具有低的堆垛层错能。

γ - 相的亚稳定性是本发明的关键，因为在空化爆炸作用下，合金能转变成细的形变双晶，六角密集 ϵ - 相或 α - 马氏体相是强制性的。为了达到 γ - 相所需要的亚稳定性，合金中的铁素体形成元素和奥氏体形成元素的数量必须这样的选择和平衡，即特别是在速冷情况下，仅仅是稳定奥氏体（即 γ - 相），并促使在空化诱导下， γ - 相转变成 ϵ - 相和马氏体。

又如以上所指，本发明的合金也必须是由空化- 诱导形成的细的双晶，具有低的堆垛层错能的特殊晶体。

为了获得的堆垛层错能（SFE），必须考虑各种元素降低或增加晶体的堆垛层错能的能力，并为了完善本发明给定合金的成分，选定各种元素的相应数量应根据其特有能力和进行调节，使整体组成的堆垛层错能量降低到这样水平，即在空化爆炸作用下可以诱导出细的形变双晶。用在本发明合金中的上述元素，已知镍和碳是增加 S. F. E. 的，而钴、硅、锰和氮是降低 S. F. E.。后述的元素应当择优选，使其尽可能降低组份的 S. F. E.。在这些后述的元素中，钴是最重要的，它除了能降低 S. F. E. 外，还可以在很大的浓度范围内，保持合金的奥氏体处在亚稳态。

本发明的合金必须是细的空化- 诱导的形变双晶，这是和由 S. Vaidya 等人的见解（见前述）相一致的，他把高钴合金的抗空化作用归因于合金具有的低的堆垛层错能和细的平面形变双晶。然后，本发明的合金含钴量低于30% 和含铁量高达70% 却显示出与高钴合金相同的低 S. F. E. 和细的形变双晶，这种事实若是根据 D. A. Woodford 等人发表的文章来说是相当惊奇的，他们的文章《四层顺序堆积 Co- Fe 合金的变形- 诱导相转变》《A Deformation- Induced Phase Transformation Involving a Four- layer Stacking Sequence in Co- Fe Alloy》. Met. Trans., 1971, Vol. 2, P. 3223) 指出：在钴- 铁合金中，只要有15% 的铁就足以使空化诱导 γ - ϵ 转变完全消失。这种特性的可能解释，就是本发明合金中的铬与钴有强烈的相互作用，铁促使形成低的 S. F. E 晶体。

本发明的 Fe- Cr- Co- C合金的表面层在空化爆炸作用后，H. C. P. ϵ -相或 α - 马氏体中显示出非常细的形变双晶网络。在空化爆炸作用后，出现了这些连续的细的双晶解释了合金的高抗空化性能。这些细的双晶确实是吸收入射的空化冲击能量的有效手段。这些细的双晶也是一种应变调节的有效手段，从而避免了高度应力集中和推迟疲劳破裂的开始和传播。与细的双晶有关的局部的应变硬化，在空化爆炸的初期（潜伏时期），促使双晶扩展至整个暴露面，这就解释了为什么在潜伏时期这些表面保持得如此平坦和光滑而不是波纹状变形材料所产生的高度表面起伏不平。的确，表面越光滑受到空化爆炸作用产生的局部切向流的侵蚀就越小。这样在潜伏时期，本发明的合金上只有起伏地方才有细的双晶表面阶梯。最终，这些非常细的双晶导致非常低的侵蚀速度，仅是剥落掉双晶交界处的非常细的颗粒。给定金属的损耗量所产生的大量新表面，是吸收初始期空化能量的另一种有效方法。

按本发明优选的具体化内容，奥氏体含钴不锈钢合金包含有：

- 以重量计10至30% 的 Co；
- 以重量计13至28% 的 Cr,和
- 以重量计0.25至0.3 % 的 C；
- 其余基本上是 Fe

上述每一种元素的用量是按上面的解释选择和平衡。在这个优选的具体内容中，一种特别合适的合金含有：以重量计为10% 的 Co,18% 的 Cr 和0.3 % 的 C，其余基本上是 Fe 。确实，这个特殊合金是非常有用的，又是廉价的。顺便指出，这个特殊合金的组份，基本上相当于300 系列不锈钢标准的组份，唯一不同的是没有镍（增加 S F E），由增加钴（降低 S F E）的数量来取代。

按本发明的另一优选的具体内容，奥氏体含钴不锈钢合金有：

- 以重量计8 至30% 的 Co；
- 以重量计13至30% 的 Cr；

以重量计0.03至0.3 % 的 C;

以重量计3 至9 % 的Mn;

以重量计高至0.3 % 的 N;

以重量计高至3 % 的 Si;

以重量计高至1 % 的 Ni;和

以重量计高至2 % 的Mo;

其余基本上是 Fe 。

当然，上述的每个元素的含量是按上面的解释选择和平衡。

如前面所提到的，本发明的不锈钢是软的。它们比常规的高钴合金，如 STELLITE-6或 STELLITE-21 便宜，并且和这些高钴合金一样，实质上具有同样杰出的抗空化作用。因此，本发明组成的合金是 STELLITE-21 类型合金的廉价代用品，用来保护水力机械防止空化侵蚀。用这样合金制作的焊丝或焊条可以热轧和冷轧，并可用来修补空化损坏区。为了研制高性能的抗空化的水力机械，可以用这样的合金直接铸造它的部件。

本发明的第二个目标是提供水力机械制造和修理用的不锈钢零件，这些零件是用本发明的不锈钢合金制造或包镶的。

本发明的不锈钢零件所具有的抗空作用，至少等同于硬的 STELLITE-1或-6合金制造的零件。因为本发明的合金是软的，易于磨削。实际上，本发明的合金具有由软的高钴合金，如 STELLITE-21 类型制造零件的全部优点，但造价低。

本发明的其它的优点和特征，将从发明人所进行的测试和实验结果的附图，清楚地表达了。

图1;显示出各种钢和钴合金的空化重量损失与时间的关系比较。

图2;显示了超声空化实验中测量的本发明钴合金的平均侵蚀速率。

图3;显示了各种钴合金的空化- 侵蚀诱导相变的 X- 射线衍射图谱。

图4;显示了各种钴合金的空化侵蚀速率，诱导相变和硬化程度的比较。

图5;比较了各种钢和钴合金样品的表面显微硬度对空化作用时间的关系;横断面的显微硬度对试样的侵蚀深度的关系。

<

由本发明者进行的测试及试验简述

<

试验过程

<

下面是得到的试验结果和数据

a)耐高强度空化侵蚀

按照 A S T M- G32超声空化实验测量了耐高强度空化侵蚀。用16mm圆柱体样品,在22℃的蒸馏水中,用50 μ m的双振幅,振动频率为20 K H z,在全过程6小时中,每间隔半小时用精确度为0.1mg的电子天平称量样品所损失的重量。受试验的材料连同它们的常规组分、制造方法,硬度和原来的晶体结构一起列在表1中。

表 1
试验合金的成分及特性

分类	组分 (% 重量)						相	硬度	空化侵蚀率 毫米/ 每年 洛氏	
	Co	Cr	Fe	C	Other					
1020 steel (1)	-	-	99	,2	Ni	Mo	-	75α - 25 pearlite	89 RB	280
308 steel (2)	-	18	72	,04	9	-	-	99γ - 1α	89 RB	115
301 steel (2)	-	17	75	,1	7	-	-	77γ - 23α	94 RB	41
STELLITE 21 (2)	60	25	11	,25	-	4	-	99γ - 1c	30 RC	3,2
STELLITE 21 (3)	39	23	35	,2	-	3	-	99γ - 1c	24 RC	9,3
Co # 1 (4)	30	25	40	,25	-	2	-	100γ	94 RB	1,8
Co # 2 (4)	30	13	55	,25	-	2	-	100γ	25 RC	7,2
Co # 3 (4)	20	28	51	,3	-	1	-	97γ - 3c	23 RC	2,2
Co # 4 (4)	20	18	61	,3	-	1	-	88γ - 12c	22 RC	4,5
Co # 5 (4)	10	28	62	,3	-	,5	-	16γ - 84α	21 RC	98
Co # 6 (4)	10	18	72	,3	-	-	-	93γ - 6α	28 RC	3,6
Co # 7 (4)	20	23	50	,15	6	-	-	100γ	85 RB	10,2
Co # 8 (4)	15	28	56	,3	-	-	-	99γ	27 RC	4,0
Co # 9 (4)	15	18	66	,3	-	-	-	95γ	24 RC	3,7
Co #10 (4)	20	13	66	,3	-	-	-	60γ - 40α	32 RC	6,7
Co #11 (4)	8	18	74	,3	-	-	-	2γ - 98α	37 RC	63
Co #12 (4)	5	18	77	,3	-	-	-	100α	30 RC	99
Co #13 (4)	15	13	72	,3	-	-	-	100α	42 RC	42
Co #14 (4)	10	13	77	,3	-	-	-	100α	44 RC	37
Co #15 (4)	5	13	82	,3	-	-	-	100α	43 RC	38
Co #16 (4)	12	19	70	,2	Si	Mn	N	50γ - 50α	38 RC	15
Co #17 (4)	12	19	69	,2	1	-	-	85γ - 15α	28 RC	12
Co #18 (4)	12	19	68	,2	1	1	-	92γ - 8α	24 RC	14
Co #19 (4)	12	19	68	,2	1	1	,2	99γ - 1α	20 RC	6,6
Co #20 (4)	12	19	68	,1	1	1	,2	98γ - 2α	20 RC	多孔
Co #21 (4)	12	19	66	,2	-	3	,05	99γ - 1α	21 RC	4,8
Co #22 (4)	12	19	60	,2	-	9	,05	100γ	95 RB	8,1
Co #23 (4)	8	13	57	,1	3	9	,05	100γ	26 RC	2,4
Co #24 (4)	12	13	66	,2	-	9	,05	100γ	21 RC	4,2
Co #25 (4)	12	19	66	,2	3	-	,1	100γ	21 RC	14,2

- (1) : 热轧
- (2) : 焊两层复盖层
- (3) : 焊一层复盖层
- (4) : 在小型铜冷却的实验室电弧炉内熔化出来

在上表中列出的1号至25号钴合金是由若干下列组份：碳钢,304不锈钢、STELLITE21、铬铁、电解钴、锰铁和硅铁，适当的混合，在小型实验室用的电弧炉的水冷铜板上重新熔化制取的。应当指出，这些试验合金的成分，除了7、12和15号钴合金是以参考方式做实验以外，其余的都落在上述的本发明含钴不锈钢合金成分的范围內。

b)其它的测量

金相观察，显微硬度试验和X-射线衍射都在空化爆炸作用的不同持续时间中进行。

在空化爆炸作用的不同时间之后，用光学显微镜和扫描电镜对被侵蚀材料的表面进行金相观察。这些表面原先经过电化学抛光和腐蚀。

在空化爆炸作用的不同时间之后，用棱锥状金刚石在实验材料的侵蚀面上进行显微硬度测量，直到这个表面过分粗化到不允许测量为止。

X-射线衍射是选择较长的 $CuK\alpha$ 波长，以便仅仅使表面层($\sim 10\mu m$)有衍射。空化爆炸作用时间选择在潜伏期的最后阶段以内，使表面的侵蚀刚好开始。

空化侵蚀试验

表1,图1和图2总结了本发明者进行空化侵蚀试验的结果。这些结果清楚地表面308不锈钢的抗空化能力是1020碳钢的两倍，而所有试验的Co-Cr-Fe合金，除了5,7,11至15号钴合金以外，都有更好的抗空化作用，高于308不锈钢10至50倍，虽然它们仅有稍高的硬度。

X-射线衍射

本发明者实行的X-射线衍射实验结果已报告和总结在图3和图4及下面表2中。

表 2
空化侵蚀诱导相的转变

		铁素体或马氏体	奥氏体	ϵ (HCP)
		I(110) / I_T (%) , $d(110)$	I(220) + I(III) I_T (%) , $d(200)$	I(011) + I(002/ I_T) (%) , $d(011)$
1020	0	100 , 2.026	0 , -	0 , -
	1h	100 , 2.029	0 , -	0 , -
308	0	1 , 2.026	99 , 1.796	0 , -
	2h	17 , 2.030	83 , 1.796	0 , -
301	0	23 , 2.026	77 , 1.794	0 , -
	2h	100 , 2.023	0 , -	0 , -
Co #3 20 Co-28 Cr, 4h	0	0 ,	97 , 1.796	3 , 1.941
	4h	30 , 2.030	7 , 1.799	63 , 1.939
Co #4 20 Co-18 Cr, 4h	0	0 ,	88 , 1.800	12 , 1.937
	4h	83 , 2.036	14 , 1.807	3 , 1.941
Co #5 10 Co-28 Cr, 2h	0	84 , 2.033	16 , 1.797	0 , -
	2h	95 , 2.020	5 , 1.797	< 1 , -
Co #6 10 Co-18 Cr, 4h	0	6 , 2.034	93 , 1.799	1 , -
	4h	97 , 2.039	2 , -	1 , -
Stellite 21, 60 Co-28 Cr, 4h	0	0 ,	99 , 1.796	1 , 1.941
	4h	0 ,	24 , 1.799	76 , 1.939

↑ 空化爆裂作用时间

上表表明，在空化爆炸作用后，只用1020碳钢试样是不产生形变诱导转变的唯一材料。和予料的一样，308奥氏体不锈钢试样只有一部分受侵蚀的表面转变成马氏体。值得注意的是在这个合金上，空化爆炸作用改变了表面结构，侵蚀除去了(200)面的取向晶粒和呈现出有较高抗性的(111)面晶粒。

熔焊出来的301 不锈钢部分是马氏体，而在空化作用下，这个材料的表面完全变成马氏体。经过熔炼的5号钴合金(10% Co)主要是铁素体，在空化爆炸作用下，这个材料中部分奥氏体几乎完全转变成马氏体。经过熔炼的3号钴合金(20% Co)是奥氏体。经空化作用后，主要是表层转变为HCP ϵ -相和一些马氏体，而STELLITE 21合金的表面，只有局部转变成HCP ϵ -相。出人意料之外的是6号钴合金(10% Co ~ 18% Cr)，空化诱导转变成 α 马氏体而不是 ϵ -相，却显示了同样杰出的抗空化作用；与此相反，11至15号钴合金铸造后都是马氏体(见表1)，并没有显示最好的空化性能。

从上面的结果，我们可以见到，空化诱导转变的程度按下列次序增加：1020(约0%)，Co5[#](约10%)，308(约15%)，301(约75%)，STELLITE 21(约75%)，Co3[#](约90%)，Co6[#](约90%)。

按同样次序的空化诱导硬化，如图4所示。

显微硬度

本发明者进行的显微硬度测量结果展示在图5中。

图5a表明：抗空化作用较好的合金在潜伏时期表面硬度增加较大。软铁素体碳钢试样没有测量到形变硬化。试验用的3号钴合金，熔炼出来时比STELLITE 21软，但硬化性能最高，其最终硬化比STELLITE 21高。在潜伏时期的早期，这种硬化迅速增加。

横断面上的显微硬度测量展示在图5b中，说明了空化诱导形变硬化是限制在非常薄的表面层(< 50 μ m)，因此，使测量很困难。

显微照相

空化爆炸作用的后一些试验材料的表面取得各种显微照相。

在1020碳钢试样表面上，用Nomarski照明显示出空化爆炸的冲击痕迹所造成的浮凸状较粗的表面。疤痕和凹坑的密度随着空化作用时间的增长而迅速增加，仅在30秒钟后就达到 $2000/\text{mm}^2$ 。铁素体比珠光体更容易变形，在空化作用30分钟后，即从韧性较好的珠光体团中裂开分离出来。

关于同样的变粗糙的机理，在308奥氏体不锈钢试样上也观察到了，但裂纹和撕裂出现较迟，而且在这个单相材料上，裂纹的分布更为均匀。在这变形的表面上能见到极少数和非常微弱的马氏体线条。301试样，焊接堆积物上原有的粗大的马氏体条纹，由于空化的冲击作用而细化和倍增。30分钟后粗化不太显著并见到许多小的裂纹。

二种钴合金，即STELLITE21(65%Co)和3号钴(20%Co)合金上观察到了十分不同的特性。冲击凹坑是非常之小并且不会导致向表面深处粗糙。仅仅在空化爆裂作用的几秒钟之后，就出现众多的滑移线，这些线在文献中已鉴定为如同纯钴中的双晶线。空化时间增长，双晶线的密度和双晶形变增加，在1或2个小时后，产生了非常细小的，相互交叉的双晶组成的非常密的网格。然后，侵蚀就开始了，在双晶或晶界相交处开裂所产生的小的方形粒子就撕裂下来。试验的3号钴合金，形成双晶的区域被小的枝状晶之间的马氏体区域所分割，后者是极为细小的，而且具有和最细的平行双晶面一样良好的抗空化作用。如同在纯钴中，晶粒取向有利于在稠密的(0001)面形成最细的平行双晶HCP，显示出优良的抗空化性能。转变后的6号钴合金的纯马氏体中也观察到了同样细的双晶。

对1020碳钢横断面上的显微照相观察也呈现出较大的变形和裂纹区(约 $30\mu\text{m}$)在不锈钢中这个区就小得多(几个 μm)。在钴合金试样中，空化应变的表面层似乎是非常薄($<1\mu\text{m}$)。在这些横断面上未呈现出空化诱导形成的双晶。值得提出的是，观察到的表面层下面的区域未受到空化冲击作用的影响，似乎可以以为表面形成双晶是吸收和屏蔽空化冲击作用的有效

方法。一般的趋向是材料的抗空化性能越好，则在空化爆裂作用下，保持的表面越光滑。

试验结论

以上报道的试验，测量和观察清晰地指出按本发明的所有试验合金，除3,5,7和11至15号钴合金以外，都具有和高钴合金，如 STELLITE 21 一样杰出的抗空化性能。

以上报道的数据，特别从 X— 光衍射数据也指出：按本发明钴合金的优良的抗空性能应该归于因于转变成 H C P ϵ 相或 α 马氏体相相联系形变双晶的细网格，空化诱导形成的这样细的双晶是低堆垛层错能晶体所特有的。

空化爆炸作用前主要是铁素体或马氏体的5和11至15号试验钴合金抗空化性能不好，并且没有观察到细的双晶，这样事实似乎说明：为了获得高的抗空化性能，空化诱导使 F. C. γ - 相转变成细的形变双晶 H.C.P ϵ - 相或 α 马氏体相是必要的，这种要求已体现在本发明的合金，在环境温度是处在亚稳态，奥氏体相。

如果合金的奥氏体相的稳定性太好，则在空化爆炸下的相变将很少。作为例子，本发明的3号钴合金(20% Co)，具有比 STELLITE 21(65% Co) 更为明显的空化诱导相变和应变硬化，而后者非常稳定是众所周知的，3号钴合金有初始硬度较低(23 Rc 作为比较，STELLITE 21 为30 Rc)。但也有优良的抗空化性能。为此，应当指出：为了使相变保持同等程度，抗空化作用的最佳成分，可能包括某些固溶硬化添加物，如钼。

显然，正如301 不锈钢一样，本发明合金中的铁素体形成元素(Cr, Mo 和 Si)和奥氏体形成元素(C, N, Co 和 Ni)的数量应这样来平衡，即仅仅是稳定奥氏体，特别在速冷情况下，同时促使空化诱导，从 γ -相变成 ϵ -相或 α 马氏体相。提高本发明合金的抗空化作用来自这样的成分，即凡是能增加 S F E 的元素的用量，主要是碳和镍尽可能减少，由能够降低

S F E的元素(Co, Si, Mn 和 N) 来取代, 以便得到较细的形变双晶。

本发明的软的钴合金, 用作水力机械的部件, 如叶轮机、泵、接头等的制造和修理有许多好处。它也能焊接在碳钢的芯体上作保护层或作铸件。它能用冷的或热的加工成片材, 焊丝或电焊条, 用来修理受空化损害的地方, 取代一直使用的较昂贵的 S T E L L I T E 21 。

必须指出的是本发明的含钴奥氏体不锈钢具有最好的抗空化性能。铸件或焊接件不要求特殊热处理或机械处理。它们可以铸造, 因此可以作为金属焊料。如果为了成型的目的必须冷加工成板材或丝材, 则需要高温退火处理成为单一的奥氏体不锈钢。本发明的合金比钴基合金具有更好的成型性能, 用在焊丝制造上, 又添加了经济上有利因素。

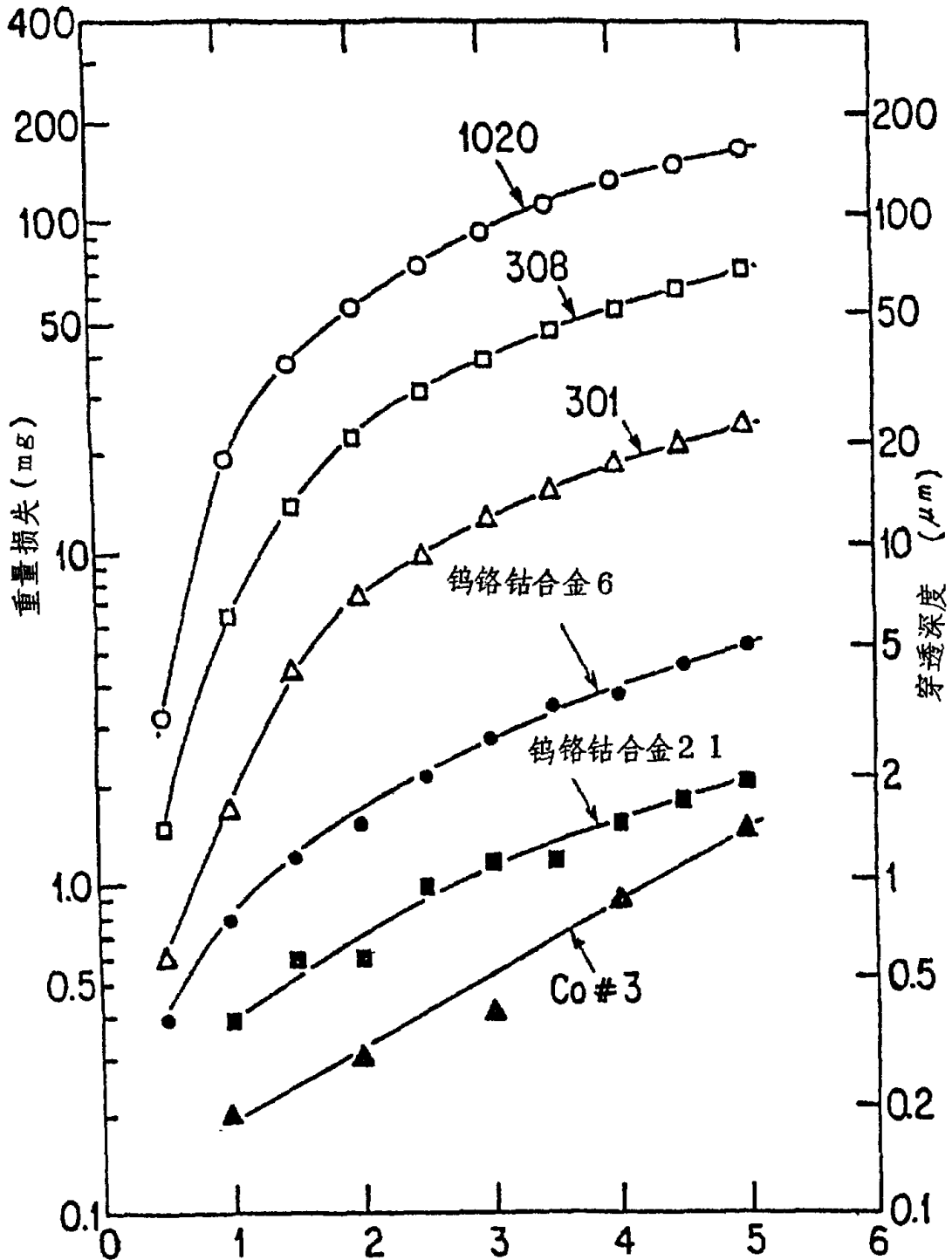
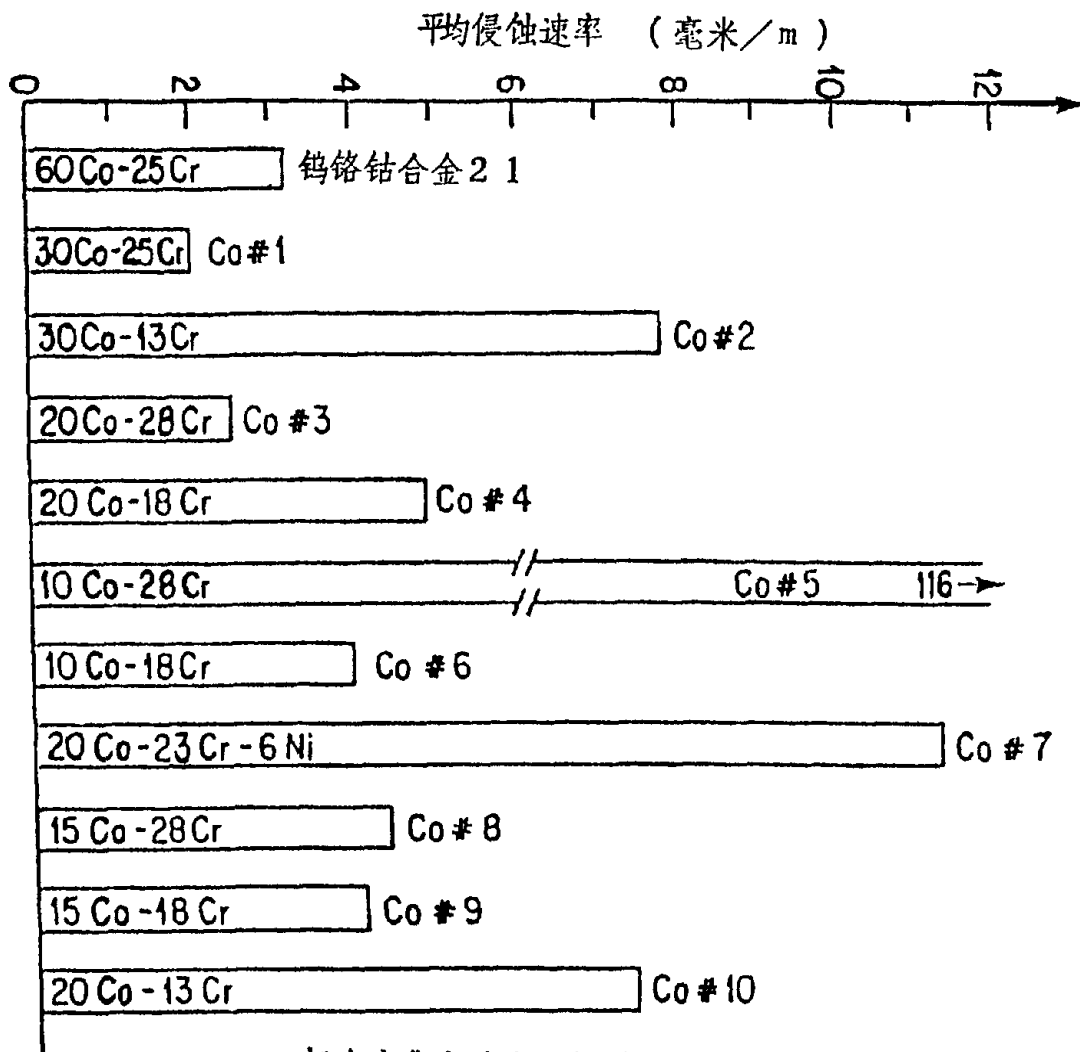


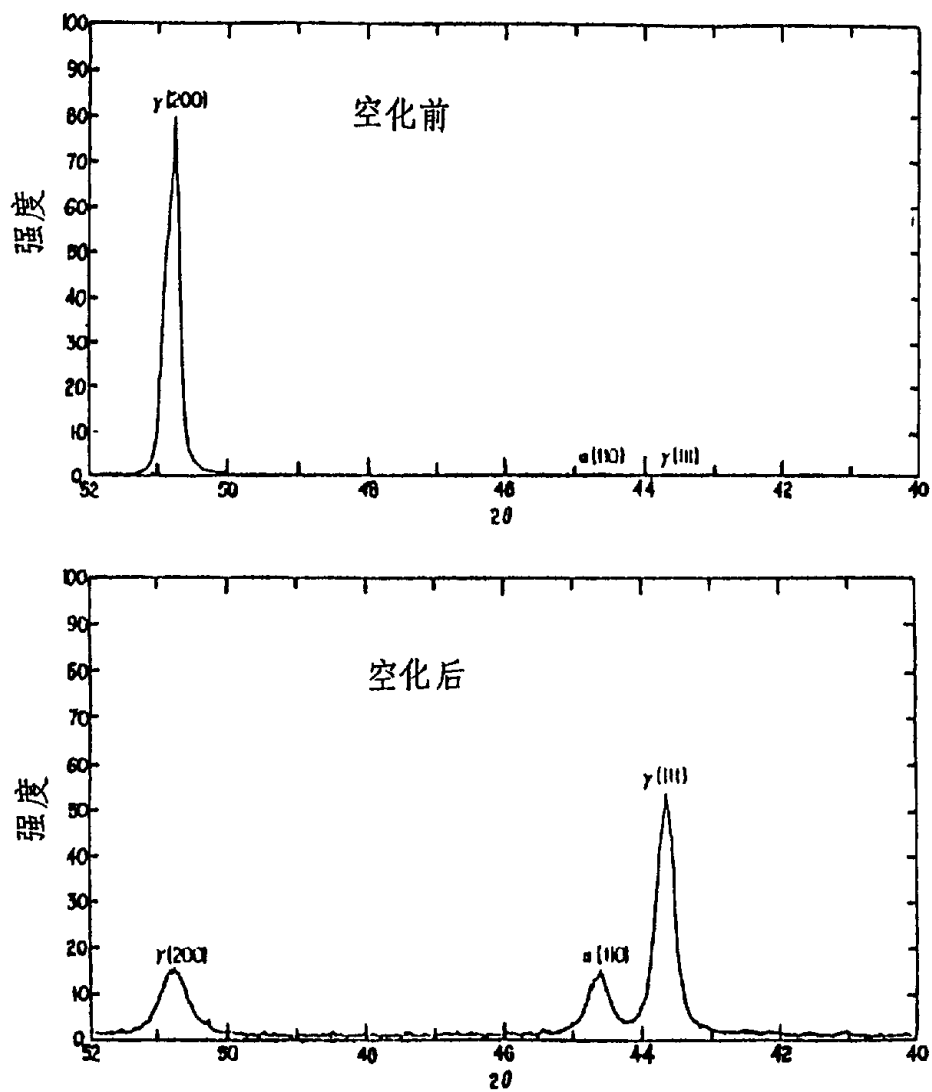
图1 各种钢和钴合金的空化 时间(h)
重量损失与时间的关系比较



超声空化实验中测量到的
本发明钴合金的平均侵蚀速率

图 2

图 3 A



各种钴合金的空化—侵蚀 导相交的 X—
射线衍射图谱

图 3 B

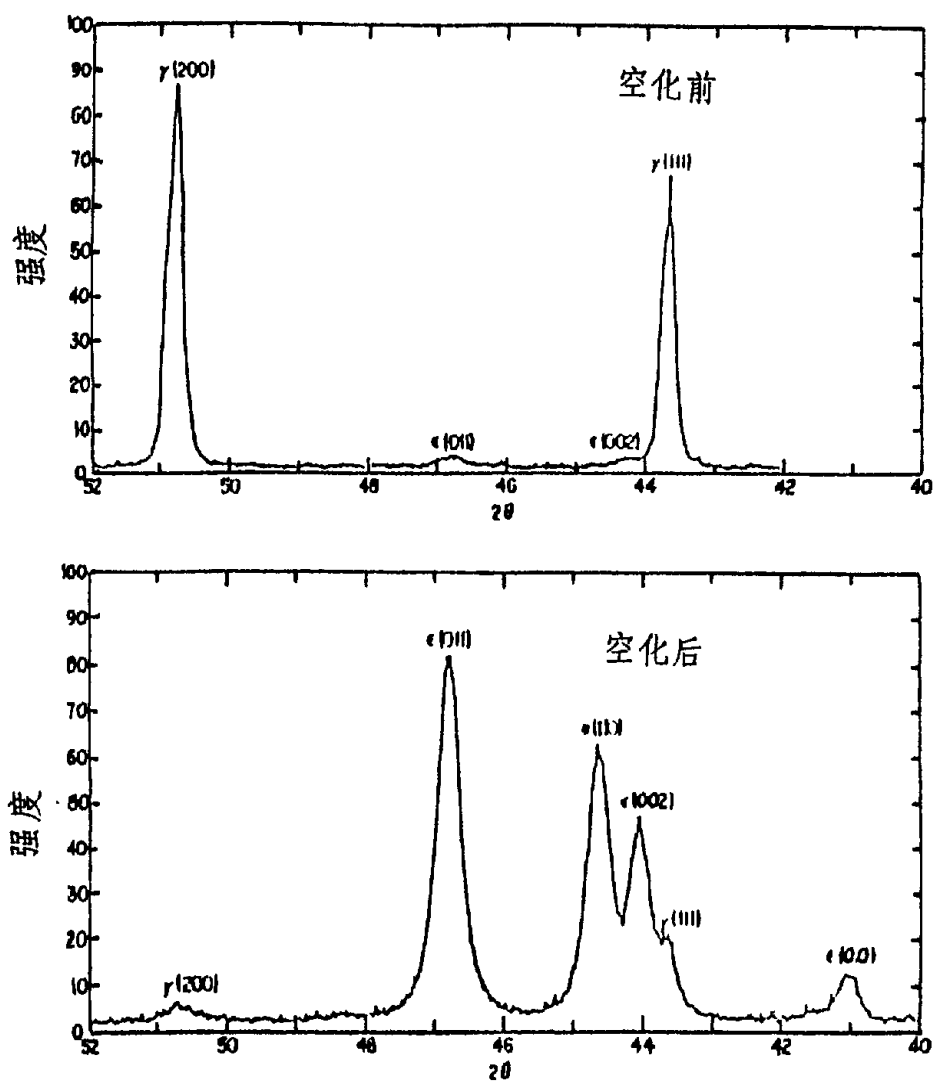


图 3 c

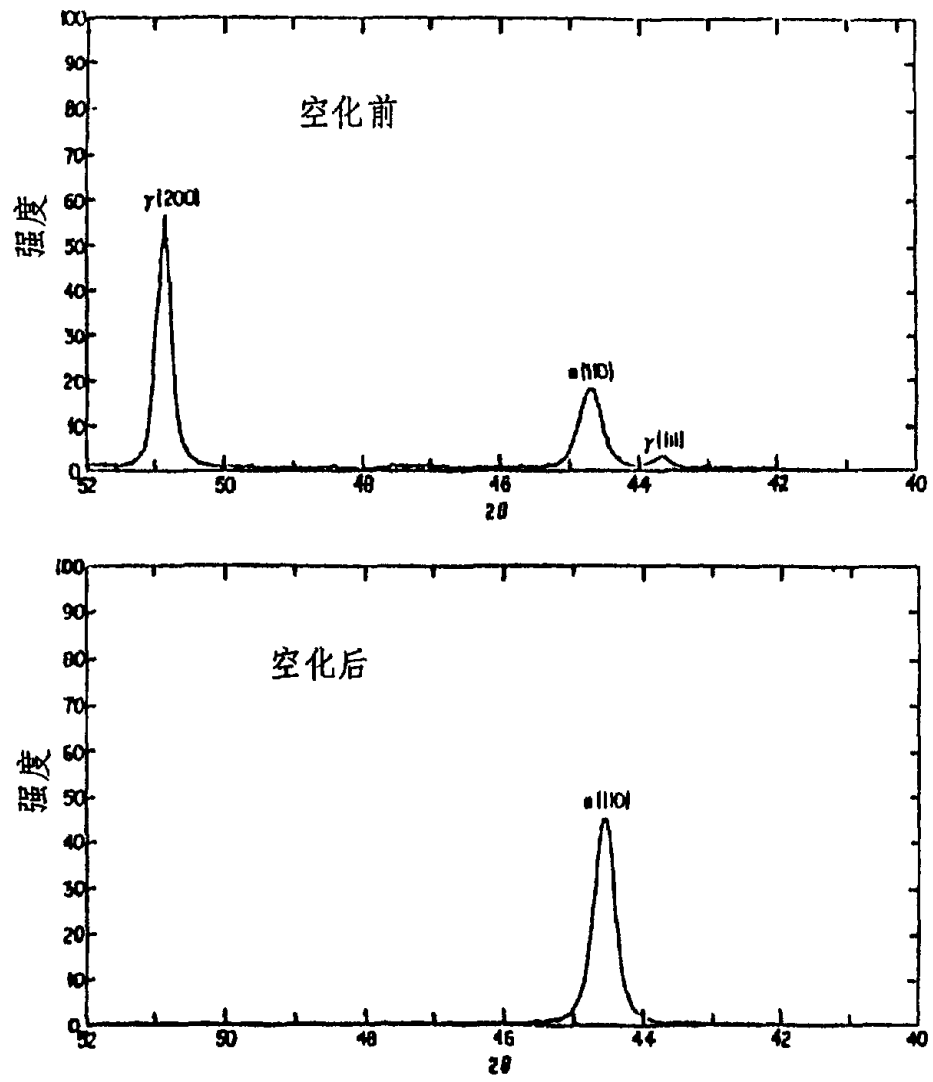


图 3 D

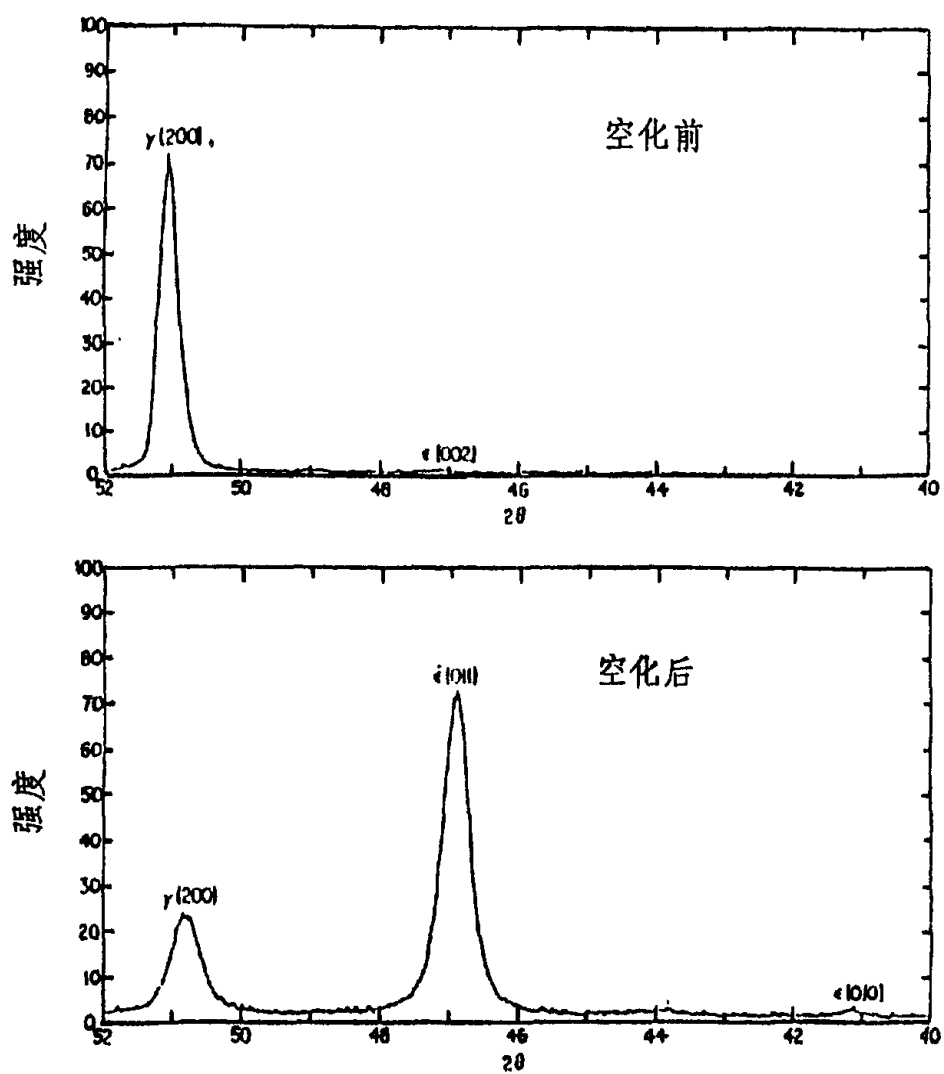


图 3 E

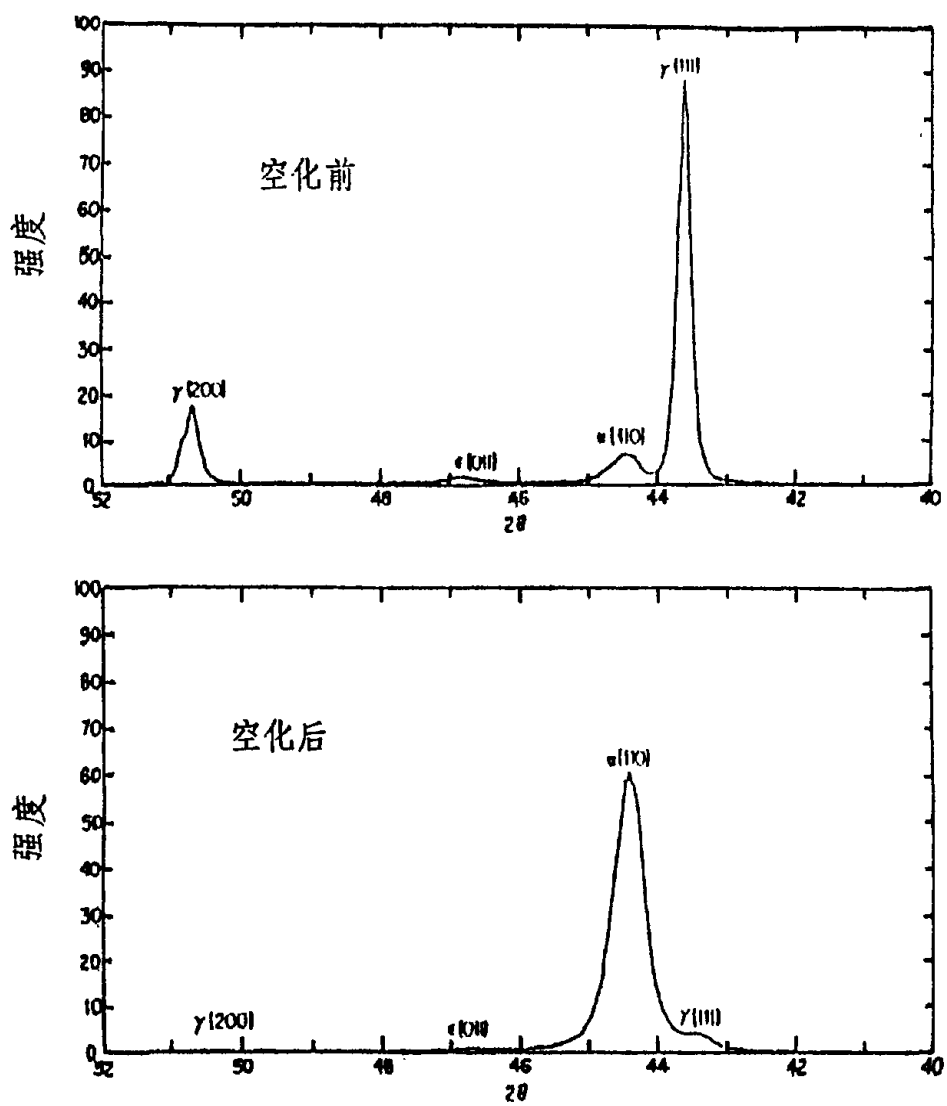


图 3 F

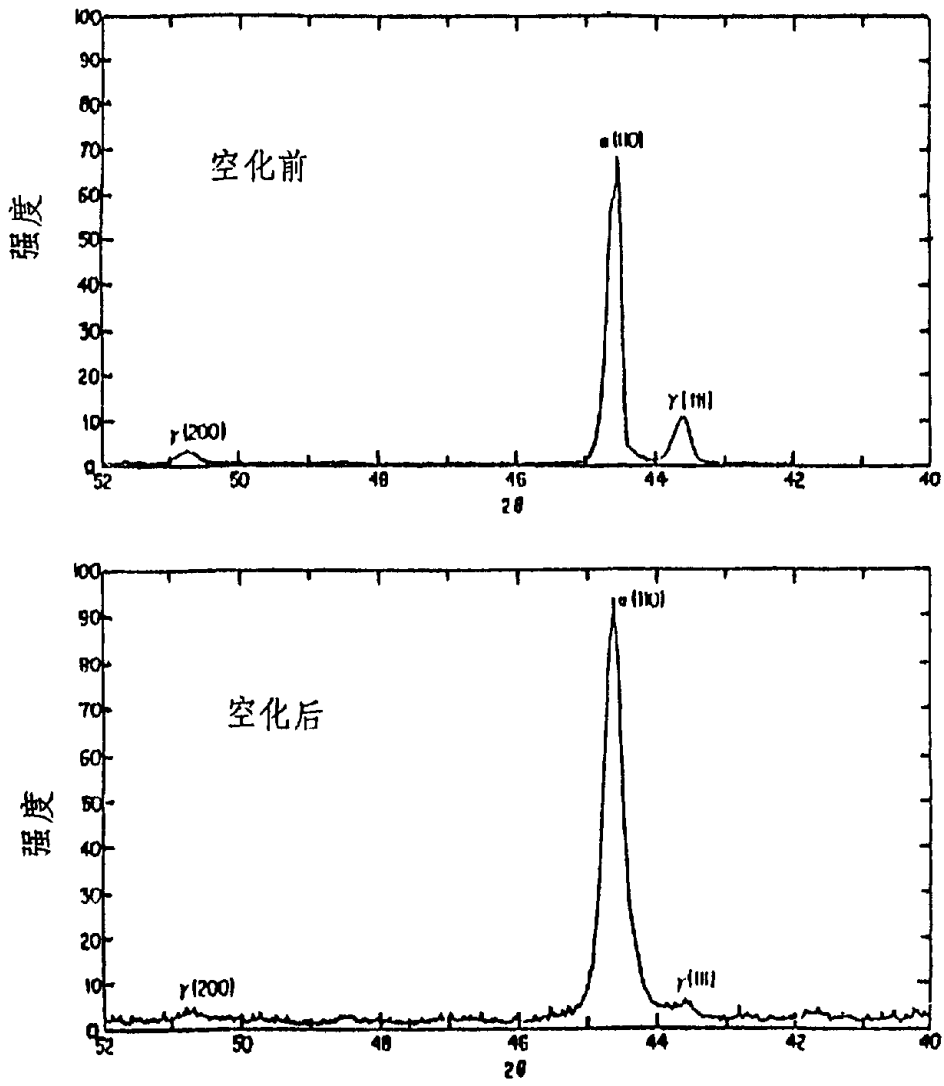
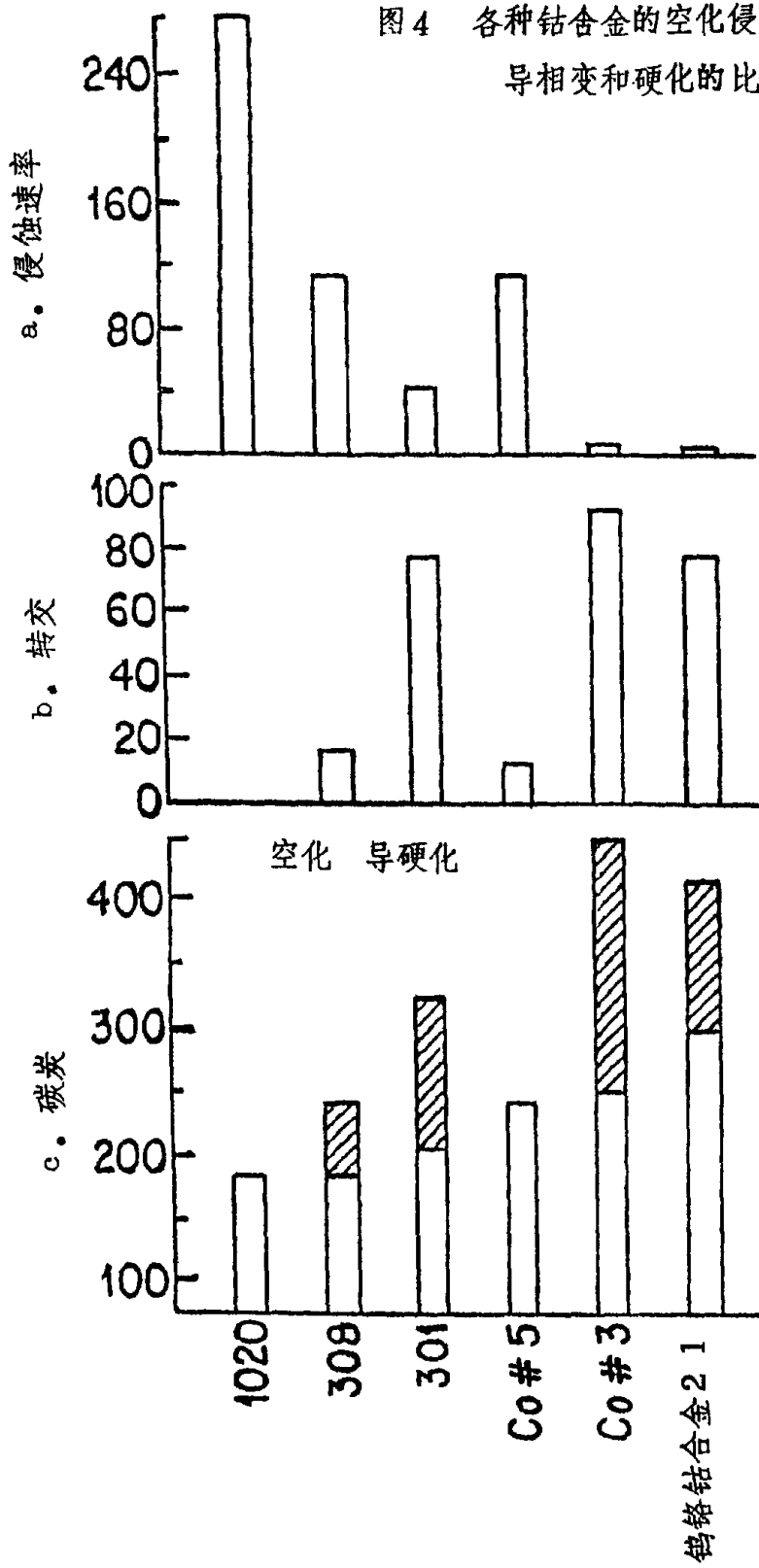


图4 各种钴合金的空化侵蚀速率
 导相变和硬化的比较



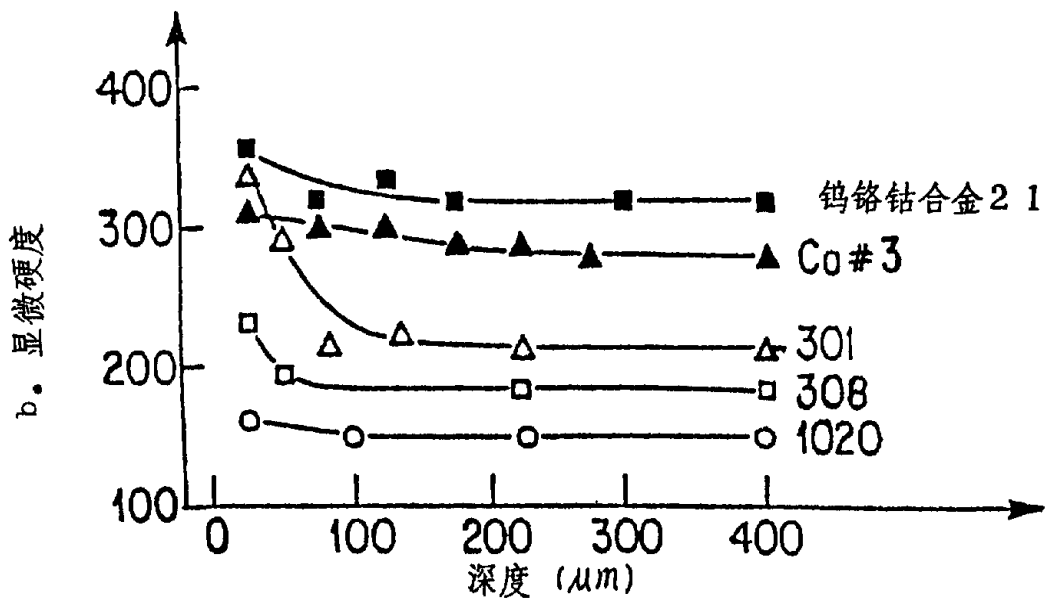
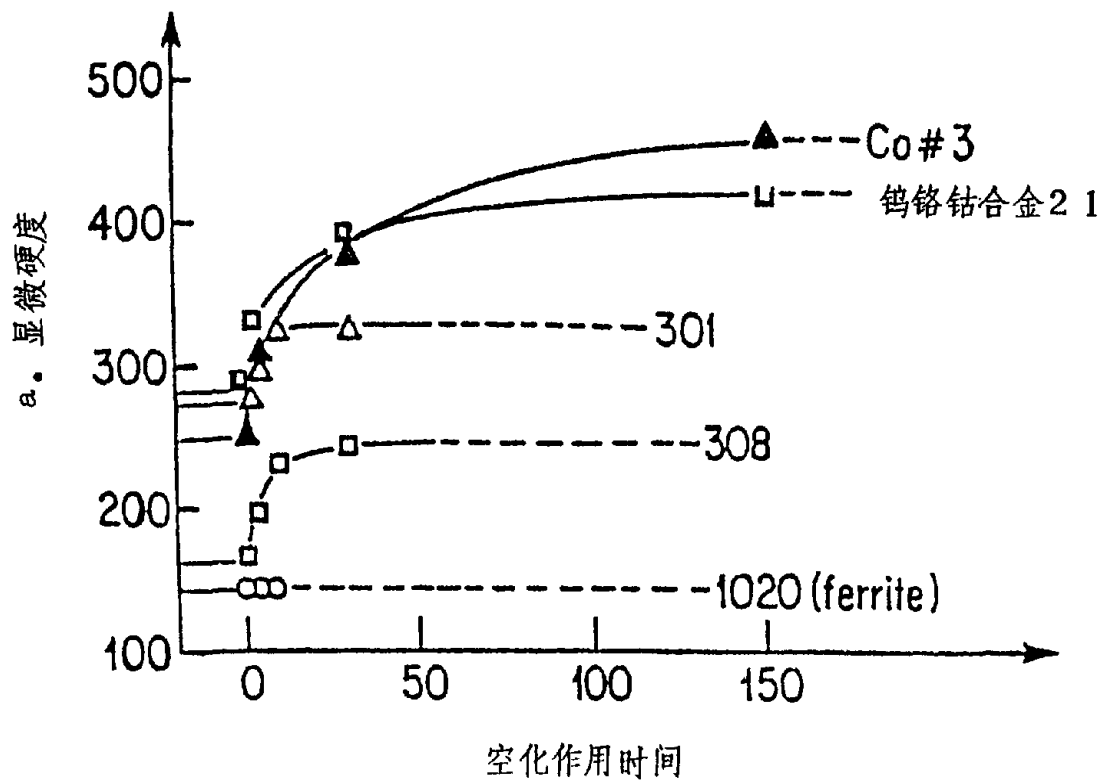


图 5 a 各种钢和钴合金的表面显微硬度与空化作用时间关系的比较
 b 各种钢和钴合金被侵蚀样品的横断面的显微硬度与侵蚀深度关系的比较