

超高强度钢耐腐蚀性能研究进展

柳木桐¹, 刘建华¹, 钟平²

1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083
2. 北京航空材料研究院结构钢、功能材料及热处理工艺研究室, 北京 100095

摘要 钢是应用最早、用量最大的重要结构材料, 在航空工业领域, 钢主要用于制造重要承力结构件、连接件、紧固件和传动系统零件等。一般认为凡室温屈服强度超过 1300MPa, 抗拉强度超过 1400MPa, 并具有较高的比强度(强度/密度)和一定韧性的钢称为超高强度钢。超高强度钢是在普通结构钢的基础上发展起来的一种超高强度、高韧性的合金钢, 是制造国防尖端武器的关键材料, 在航空、航天领域也得到广泛的应用。本文分别介绍了低合金超高强度钢和高合金超高强度钢耐蚀性能方面的研究进展。低合金超高强度钢 300M 等对腐蚀疲劳及应力腐蚀开裂往往非常敏感; 高合金超高强度钢 Aermet100 具有优良的抗应力腐蚀开裂能力。新型超高强度不锈钢在耐蚀性能方面的优越性使其受到人们越来越多的关注。新一代航空用超高强度钢的未来发展方向应为: 开发超高强度、内在耐蚀的钢以取代现有电镀层防护工艺, 达到良好的耐蚀效果。

关键词 超高强度钢; 耐蚀性能

中图分类号 TG142

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)09-0112-04

Research Development of Corrosion Resistance of Ultra-high Strength Steel

LIU Mutong¹, LIU Jianhua¹, ZHONG Ping²

1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China
2. Laboratory of Structural Steel, Functional Material and Metal Heat Treatment Technology, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China

Abstract The ultra-high strength steels, a kind of alloy steels with ultra-high strength and high toughness, were developed based upon common alloy steels. They are widely used in sophisticated weapons and in the field of aeronautics and astronautics. The ultrahigh-strength stainless steel is a median and low carbon content steel with Co, Cr, Ni, Mo and V elements. It enjoys quite high strength and high toughness, therefore, can be widely used in the fields for ultrahigh load capacity, such as landing gear and component crust to replace the existing cadmium plating process, thus to reduce the pollution. The research developments of corrosion resistance of low and high alloy ultra-high strength steels are reviewed in this paper. 300M, a low alloy ultra-high strength steel, is usually susceptible to corrosion fatigue and stress corrosion cracking. High alloy ultra-high strength steels, such as Aermet 100, show excellent resistance to stress corrosion cracking. A new type of ultra-high stainless steels is recently developed, with its superior corrosion resistance.

Keywords ultra-high strength steel; corrosion resistance

0 引言

钢是飞机上应用最早、用量最大的结构材料之一, 主要用于制造重要承力结构件、连接件、紧固件和传动系统零件等。近些年来, 由于比重较轻的高强度铝、钛合金、复合材料

的迅速发展, 钢的用量有所减少, 但高强度钢具有高的比强度、良好的疲劳性能和工艺性能, 且价格低廉, 仍在航空产品上得到广泛应用, 其中超高强度钢的使用是一大亮点^[1-2]。

超高强度钢的主要特点是具有很高的强度和足够的韧

收稿日期: 2009-12-02

作者简介: 柳木桐, 硕士研究生, 研究方向为结构钢、不锈钢的腐蚀与防护, 电子信箱: liumutong@163.com; 刘建华(通信作者), 教授, 研究方向为材料腐蚀与防护, 电子信箱: liujh@buaa.edu.cn

300M 钢是新型飞机起落架等重要结构件用材,其腐蚀疲劳及应力腐蚀断裂性能方面已有广泛的研究^[21-22]。研究表明,300M 钢在 3.5% NaCl 水溶液和蒸馏水中均对 SCC 敏感,随温度增加和拉伸应变速率的降低,钢的 SCC 敏感性增加,并且阴极极化和阳极极化均提高钢的 SCC 敏感性,除氧和降低溶液 pH 值均提高钢的 SCC 敏感性。300M 钢在盐水、盐雾介质中裂纹扩展规律是不同的,盐雾介质下 $da/dN-\Delta K$ 曲线出现一个“低谷”,这主要是裂尖腐蚀产物引起裂纹闭合、液相传质受阻、裂纹分叉等因素造成的。

在实际应用中,超高强度钢均需一定的镀层保护,因此,研究带镀层超高强度钢的应力腐蚀开裂敏感性具有重要意义。金石等^[23]对覆有镀层的 GC-4 钢的应力腐蚀性能进行了研究,发现经标准除氢处理的阴、阳极镀层均使 GC-4 钢应力敏感性进一步增高, K_{ISCC} 降低,裂纹扩展速率加快,不仅阳极镀层促使高强度钢因阴极极化而氢脆,阴极镀层表面还原的氢也可透过镀层渗入钢中。刘道新等^[24]研究了带镀层 300M 钢应力腐蚀开裂行为机制,发现电镀 Cr、Cd-Ti 镀层均使 300M 钢的 SCC 敏感性增加。对 300M 钢光滑试样 SCC 抗力的影响,Cr 镀层较 Cd-Ti 层显著;对 300M 钢缺口预裂纹试样 SCC 敏感性的影响,Cd-Ti 层较 Cr 层大。离子镀 Al 层使 300M 钢光滑试样的 SCC 寿命有所提高,而对缺口预裂纹试样 SCC 敏感性则稍有所增加。阴极镀层加速的电偶腐蚀,对镀 Cr 的 300M 钢的 SCC 过程有明显的促进作用;阳极镀层促进氢致开裂(HIC),是镀 Cd-Ti 和镀 Al 300M 钢的 SCC 失效机制;应力协同电极反应动力学过程与氢扩散,对带镀层 300M 钢的 SCC 行为也有重要影响。P. Prevey 等^[25]介绍了一种 300M 钢起落架应用的新型表面强化技术:低塑性滚光(LPB),相比于喷丸强化工艺,它可以有效地减少盐水环境下的外物损伤(FOD)、腐蚀疲劳和应力腐蚀开裂。

N. Eliaz 等^[26]进行 4340 钢回火马氏体脆性、氢脆以及应力腐蚀开裂研究,发现镀覆硬铬镀层试样的氢脆敏感性远高于镀覆镍镀层试样。Z. F. Lodhi 等^[27]通过比较 4340 钢上电镀层的耐蚀性能,认为 Cd 镀层和 Co 含量较高的 Zn-Co-Fe 镀层的耐蚀性远优于 Zn 镀层。

Gurrappa 等^[28]比较研究了在工业环境条件下低合金超高强度钢 DMR-1700 与其他钢材在耐点蚀与缝隙腐蚀性能方面的差异,认为在工业环境条件下,低合金超高强度钢 DMR-1700 会发生点蚀和缝隙腐蚀,但其点蚀敏感性远小于 316L 不锈钢。

2 高合金超高强度钢

与低合金超高强度钢相比,高合金超高强度钢的主要优点为断裂韧性及疲劳性能的提高。高强和高韧的 Aermet100 钢具有优良的抗应力腐蚀开裂能力,而 300M 和 4340 钢对应力腐蚀开裂高度敏感。Aermet100 合金提供了临界应力强度因子 $K_{ISCC}=35\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,显示了比 300M 钢 ($K_{ISCC}=16\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) 大得多的抗力,但是小于较低强度的 AF1410 钢 ($K_{ISCC}=$

$71\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)。

刘建华等^[29]研究了 AF1410 钢的耐蚀性能,发现在中性盐雾环境下,AF1410 钢发生严重的全面腐蚀,其在 3.5% NaCl 水溶液中存在 SCC 敏感性。杨东方等^[30]比较了 AF1410 与 300M 钢的腐蚀冲击疲劳行为,300M 与 AF1410 钢的冲击疲劳寿命在空气介质中相近,而在盐水介质中前者比后者低 1/3;盐水环境与冲击载荷交互作用,仅使 AF1410 钢冲击疲劳萌生寿命降低,而不影响疲劳裂纹扩展。徐良等^[31]发现,预腐蚀会造成 AF1410 钢疲劳性能的下降,并得到经验公式: $N_{50}=142744.84-13203.562t+477.518t^2$ 。

D. Figueroa 等^[32]研究了超高强度钢及其镀层的氢脆倾向,提出 Aermet100 超高强度钢产生氢脆的倾向小于 300M 钢,这是因为 Aermet100 超高强度钢的马氏体板条边缘存在逆转变奥氏体,其吸收了吸附的氢,从而避免了马氏体内发生氢的严重聚集,产生氢脆。

Eun U. Lee 等^[33]考查了喷丸强化对 Aermet100 钢腐蚀性能的影响,发现经过喷丸强化后,Aermet100 钢对于应力腐蚀开裂敏感的特征并没有改变,但降低了其耐周浸和耐盐雾腐蚀的性能,这是表面层的冷加工及表面暴露面积增大的结果。

超高强度不锈钢由于在耐蚀方面的优越性,受到人们越来越多的关注,中国在超高强度不锈钢研究方面,将不锈钢做到了超高强度和高韧性,研制的超高强度不锈钢拉伸强度大于 1850MPa,同时具有良好的韧性(断裂韧性 $K_{IC}\geq 100\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$),为实际应用奠定了基础。研究结果表明,在盐雾环境下,超高强度不锈钢的腐蚀速率比 300M 钢慢 2 个数量级,比 Aermet100 钢慢 1 个数量级。

3 结论

航空工业的发展,特别是新型飞机的发展需要强度高、韧性好、耐蚀性好的结构材料。虽然不断出现各类新材料,但超高强度钢在弹性模量、冲击韧性和强度等方面依然具有很大的优势,在今天和可预见的未来,仍将是一种不可替代的关键材料之一。

根据国内外的研究现状,针对超高强度钢的腐蚀问题,开发超高强度钢的目标应为:加强准备、提高性能、降低成本,开发超高强度、内在耐蚀的钢以取代现有电镀层防护工艺。

参考文献 (References)

- [1] 汤智慧,陆峰,张晓泛,等. 航空高强度结构钢及不锈钢防护研究与发展[J]. 航空材料学报, 2003, 23: 261-266.
Tang Zhihui, Lu Feng, Zhang Xiaofan, et al. *Journal of Aeronautical Materials*, 2003, 23: 261-266.
- [2] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册——结构钢, 不锈钢[M]. 北京: 中国标准出版社, 1988.
Editorial Board of China Aeronautical Materials Handbook. *China aeronautical materials handbook: Structural Steel [M]*. Beijing: Standards Press of China, 1988.

- [3] 钢铁研究总院. 国外超高强度钢[M]. 北京: 北京钢铁研究总院, 1992.
Iron and Steel Research Institute. Foreign ultrahigh strength steel [M]. Beijing: Beijing Iron and Steel Research Institute, 1992.
- [4] Decker R F, Loreen S. Maraging steels—the first 30 years[C]//Wilson R K. Maraging Steels—Recent Development and Applications. Warrendale, PA: TMS-AIME, 1988.
- [5] Garrison W M, Jr. Ultrahigh-strength steels for aerospace applications[J]. *JOM*, 1990, 42(5): 20–24.
- [6] Imrie W H. Maraging steel in the British aerospace industry [J]. *Metal Forming*, 1970 (1,2): 41.
- [7] 王瑞. 高合金超高强度钢的微观组织及强韧化机制的研究 [D]. 沈阳: 东北大学材料与冶金学院, 2001.
Wang Rui. Research on microstructure and the mechanisms of the strengthening and toughening of high alloy ultrahigh strength steel [D]. Shenyang: School of Materials, Northeast University, 2001.
- [8] 航空制造工程手册总编委会. 航空制造工程手册: 热处理 [M]. 北京: 航空工业出版社, 1993.
Editorial Board of Aeronautical Manufacturing Engineering Handbook. Aeronautical manufacturing engineering handbook: Heat treatment [M]. Beijing: Aeronautical Industry Press, 1993.
- [9] 王六定. 超高强度钢 AerMet100 力学性能及连续转变理论研究[D]. 西安: 西北工业大学材料学院, 2000.
Wang Liuding. An investigation of mechanical properties for ultrahigh strength steel Aermet100 and continuous phase transformation[D]. Xi'an: School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, 2000.
- [10] Speich G S. Overview, innovations in ultrahigh -strength steel technology[C]//Olson G B, Azrin M, Wright E S. Proceedings of the 34th Sagamore Army Materials Research Conference. Watertown, MA: US Army Materials Technology Laboratory, 1990: 671–673.
- [11] Davis J R. ASM handbook volume 01: Properties and selection: Irons, steels, and high-performance alloys [M]. Materials Park, OH: ASM International, 1990.
- [12] Lee W S, Su T T. Mechanical properties and microstructural feature of AISI 4340 high-strength alloy steel under quenched and tempered conditions [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, 87: 198–206.
- [13] Society of Automotive Engineers. AMS 6532 Steel, bars and forgings, 3.1Cr, 11.5Ni, 13.5Co, 1.2Mo, (0.21–0.25C) vacuum melted, annealed [S]. 1995.
- [14] 穆志韬, 赵霞. 航空结构材料的腐蚀失效分析及防腐控制[J]. 材料工程, 1997(3): 42–45.
Mu Zhitao, Zhao Xia. *Materials Engineering*, 1997(3): 42–45.
- [15] Brow B F. Stress corrosion cracking in high strength steel and in titanium and aluminum alloys [R]. Washington DC: Naval Research Laboratory, 1972.
- [16] Lee E U. SCC path in forged Aermet 100 steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1995, 26(5): 1313–1316.
- [17] 刘晓坤, 王建军, 金石. GC-4 超高强度钢应力腐蚀裂纹扩展特性[J]. 机械强度, 1990, 2(12): 40–43.
Liu Xiaokun, Wang Jianjun, Jin Shi. *Mechanical Strength*, 1990, 2(12): 40–43.
- [18] 刘晓坤, 王建军, 路民旭, 等. 屈服强度对 40CrMnSiMoVA 超高强度钢腐蚀疲劳裂纹扩展的影响 [J]. 材料科学与工艺, 1994, 2 (2): 1–5.
Liu Xiaokun, Wang Jianjun, Lu Minxu, et al. *Material Science and Technology*, 1994, 2(2): 1–5.
- [19] 刘晓坤, 王建军, 路民旭, 等. 热处理对 40CrMnSiMoVA 超高强度钢

- 腐蚀疲劳裂纹扩展的影响[J]. 机械强度, 1994, 3(16): 74–76.
Liu Xiaokun, Wang Jianjun, Lu Minxu. *Mechanical Strength*, 1994, 3 (16): 74–76.
- [20] 谭卫东, 郭洪全, 宋军, 等. GC4 超高强度钢在腐蚀介质中的低周疲劳性能试验研究 [J]. 材料工程, 1998 (12): 29–31. Tan Weidong, Guo Hongquan, Song Jun, et al. *Materials Engineering*, 1998(12): 29–31.
- [21] 刘道新, 金石. 300M 超高强度钢的应力腐蚀开裂[J]. 特殊钢, 1997, 6 (18): 20–23.
Liu Daoxin, Jin Shi. *Special Steels*, 1997, 6(18): 20–23.
- [22] 沈承金, 秦熊浦. COD 技术及 300M 钢腐蚀疲劳 [J]. 理化检验: 物理分册, 1993, 3(29): 37–39.
Shen Chengjin, Qin Xiongpu. *Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing*, 1993, 3(29): 37–39.
- [23] 金石, 李世杰. 带镀层 GC-4 超高强度钢的腐蚀断裂 [J]. 中国腐蚀与防护学, 1989, 4(9): 297–305.
Jin Shi, Li Shijie. *Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection*, 1989, 4(9): 297–305.
- [24] 刘道新, 金石. 带镀层 300M 超高强度钢应力腐蚀行为与机理研究 [J]. 西安交通大学学报, 1998, 32(6): 49–52.
Liu Daoxin, Jin Shi. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 1998, 32(6): 49–52.
- [25] Prevey P, Jayaraman N, Ontko N, et al. Mechanical suppression of SCC and corrosion fatigue failures in 300M steel landing gear [C]// Proceedings of the USAF Aircraft Structural Integrity Program Conference. Cincinnati, OH: Lambda Technologies, 2004.
- [26] Eliaz N, Shachar A, Tal B, et al. Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2002, 9(2): 167–184.
- [27] Lodhi Z F, Mol J M C, Hovestad A, et al. Corrosion resistance of Zn-Co-Fe alloy coatings on high strength steel [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203: 1415–1422.
- [28] Gurrappa I, Malakondaiah G.. Corrosion characteristics of newly developed structural DMR-1700 steel and comparison with different steels for industrial applications [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2006, 37A: 3039–3046.
- [29] 刘建华, 尚海波, 陶斌武, 等. 0Cr18Ni5 和 AF1410 高强度钢的腐蚀行为研究[J]. 材料工程, 2004(8): 29–31.
Liu Jianhua, Shang Haibo, Tao Binwu, et al. *Materials Engineering*, 2004(8): 29–31.
- [30] 杨东方, 赵振业. AF1410 与 300M 钢的腐蚀冲击疲劳行为[J]. 材料工程, 2003(1): 3–7.
Yang Dongfang, Zhao Zhenye. *Materials Engineering*, 2003(1): 3–7.
- [31] 徐良, 于美, 刘建华, 等. 预腐蚀对 AF1410 钢疲劳寿命的影响[C]//第十四届全国疲劳与断裂学术会议论文集, 2008.
Xu Liang, Yu Mei, Liu Jianhua, et al. The influence of pre-corrosion on the fatigue life of ultra-high strength steel AF1410 [C]//14th National Fatigue and Fracture Conference, 2008.
- [32] Figueroa D, Robinson M J. The effects of sacrificial coatings on hydrogen embrittlement and re-embrittlement of ultra high strength steels [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50: 1066–1079.
- [33] Lee E U. Surface treatment effects on Aermet 100 steel: Part 1. Shot peening effect on corrosion and fatigue of Aermet 100 steel[R]. Patuxent River: Naval Air Systems Command Department of the Navy, 1994.

(责任编辑 朱宇)