

Cr17Ni4Cu3铸造合金的研究

周士乾 赵国清 黄志康 卫仪来

一、前言

Cr17Ni4Cu3铸造合金,相当于美国的17-4pH沉淀硬化不锈钢,它不仅具有奥氏体不锈钢耐腐蚀的能力,而且还具有合金结构钢强度高的特性,因而引起了人们的广泛重视和研究。早在第二次世界大战期间,美国阿姆柯钢铁公司(Armco Steel Corporation)研究和生产的这种合金已经在飞机上得到应用,随后英国、法国、日本等国家也都纷纷仿制和研究。目前该合金不仅在各种类型的飞机上已广泛使用,而且在石油、化工、核电站和造船等工业部门也都获得了广泛应用。

七十年代初期,北京航空学院曾研制过Cr17Ni4Cu3铸造合金,并成功地将该合金生产的轴流转子及导风轮应用在飞机上。随着飞机结构设计的不断改进,相应对材料性能也提出了更高的要求。我们研制的Cr17Ni4Cu3铸

造合金的性能可满足运输机零件的使用要求。

图1为该运输机使用的Cr17Ni4Cu3合金铸件。本文就该合金的熔炼工艺、合金组织与性能之间的关系作一简要介绍。

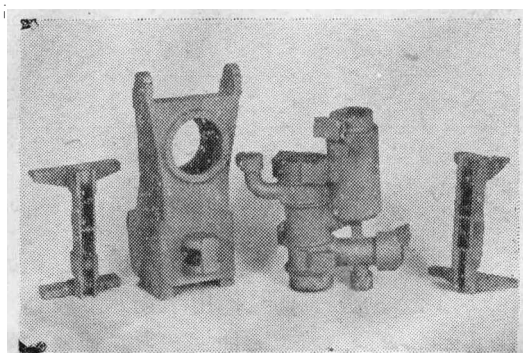


图1 Cr17Ni4Cu3合金铸件

二、化学成份和机械性能

Cr17Ni4Cu3铸造合金的化学成份和机械性能应符合表1、2的要求。

表1 Cr17Ni4Cu3铸造合金化学成份

合金牌号	化 学 成 份, %									
	碳	锰	硅	磷	硫	铬	镍	铜	铌	氮
Cr17Ni4Cu3	≤0.06	≤0.70	0.50~1.00	≤0.04	≤0.03	15.5~16.7	3.6~4.6	$\frac{2.8}{\sim 3.5}$	0.15~0.40	≤0.05

表2 Cr17Ni4Cu3铸造合金机械性能

试样状态	机 械 性 能				
	σ_s	σ_b	δ_5	ψ	HRc
	公斤/毫米 ²	公斤/毫米 ²	%	%	公斤/毫米 ²
固溶+时效	≥105	≥126	≥6	≥15	≥40

等奥氏体形成元素为一类;而以硅、铬、铌等铁素体形成元素为另一类。前者是为了使合金能获得良好的塑性和切削加工性能添加的元素。在后者中添加铬是为了保证合金具有足够的耐腐蚀性能,添加铌是为了因热处理温度控制不当而留有过时效的余地以及稍许提高合金的强度。铜是沉淀硬化析出相——富铜的 ϵ 相的主要组成元素,在标准成份范围内,随着铜

Cr17Ni4Cu3铸造合金化学成份中所含的诸元素通常分为两大类:即以锰、镍、铜、氮

含量的增加，合金将呈现出强度略有提高而塑性略有降低的倾向，同时也使合金的焊接性能变差。硫、磷是有害杂质，应尽可能地减少到最低限度。

三、铸造合金的熔注

1. 母合金的熔炼

众所周知，熔炼工艺的选择是根据合金的成份与性能是否得到满足这两条基本原则而取

舍，其次还应考虑生产率和生产成本。从表 1 看出，合金所含元素的活性是不大的，为了预防合金中的氮含量可能超出规范要求，故选用了 150 公斤真空感应炉熔炼母合金工艺。

Cr17Ni4Cu3 铸造母合金炉料可采用一般工业纯金属按通常熔炼工艺进行生产。合金成份按规范中限进行控制。表 3 列出了三十个炉号母合金的平均成份与配入成份和控制成份值。

表 3

合金元素	化 学 成 份, %								
	碳	锰	硅	磷	硫	铬	镍	铜	铌
配入成份	0.057	0.65	0.70	—	—	16.20	4.20	3.10	0.25
控制成份	0.04~0.05	0.58~0.62	0.70~0.75	—	—	15.9~16.1	4.20~4.30	2.90~3.00	0.20~0.25
三十个炉号母合金的平均成份	0.045	0.60	0.77	<0.01	<0.01	16.00	4.26	3.02	0.24

由表 3 可见，真空感应炉熔炼的母合金成份比较稳定。应强调的是，由于铜元素在真空条件下极易挥发，所以添加铜必须在通氩气的情况下进行。

2. 母合金的重熔浇注

Cr17Ni4Cu3 铸造母合金采用非真空感应炉重熔。为了减少钢液氧化和控制氮含量，应尽量缩短合金的熔化时间，并且在熔炼过程中采用造渣制度，当炉容量为 40 公斤时，精炼时间不得少于 15 分钟，以保证获得良好的脱氧和杂质得以充分上浮。脱氧用的 Ca-Si 粉量应适当控制，以避免硅含量超出规范。

重熔浇注时模壳(填砂)焙烧温度为 900℃，保温时间不少于 3 小时。为减少铸件中的夹杂等冶金缺陷，钢包使用次数不宜超过六次。浇注温度(钢包内测温)控制在 1560±10℃。只要母合金成份符合表 1 要求，一般在重熔过程中不需要进行成份调整。

3. 重熔浇注工艺对合金性能的影响

我们曾对真空和非真空感应炉两种重熔 Cr17Ni4Cu3 铸造合金工艺作了对比，采用工作直径为 5 毫米的试样测量机械性能。试验结果

表明，非真空感应炉重熔浇注的合金性能要比真空感应炉重熔浇注的合金性能稳定得多。我们分析认为这是由于浇注操作条件的不同而引起的。因为在真空感应炉中进行浇注时，流钢咀和模壳之间的相对位置是随坩埚绕着一个固定的轴心转动而变化着(图 2)。因此它们之间的相对位置就无法根据实际浇注操作的需要进行调整。同时在浇注过程中还因模壳位置安放得不正确而导致钢液在浇口杯内产生漩涡或飞溅，从而恶化了铸件的结晶条件。

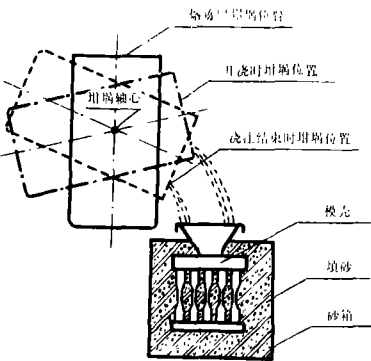


图 2 真空重熔浇注时坩埚和模壳之间相对位置的变化

在非真空感应炉重熔时，由于采用倒包浇注，操作灵活性大，它可根据出钢温度、铸件大小和壁厚等情况采取快速浇注和变速浇注；也可提高钢包位置来增加浇注冲力，这些措施有效地改善了铸件的结晶条件，因此合金性能也就随之明显提高。

四、热处理工艺及合金性能

1. 热处理工艺

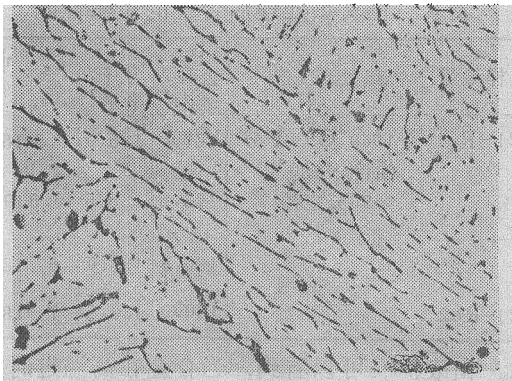
Cr17Ni4Cu3 铸造合金的热处理工艺为：均匀化+固溶处理+时效处理。

(1) 均匀化处理：是将合金加热到1160℃左右，保温2小时后出炉油冷或空冷，其目的是减低或消除合金元素(例如铜)的枝晶偏析，使合金的成份趋于均匀化，从而改善合金的组织性能。

尽管目前人们对均匀化处理的看法还不一致，有的认为均匀化处理不仅是不需要的，而且可能对合金性能和组织产生不利影响。但是我们的试验结果表明：除了因均匀化处理温度较高容易引起表面氧化外，对改善合金的塑性和组织是有利的，见表4、图3和图4。

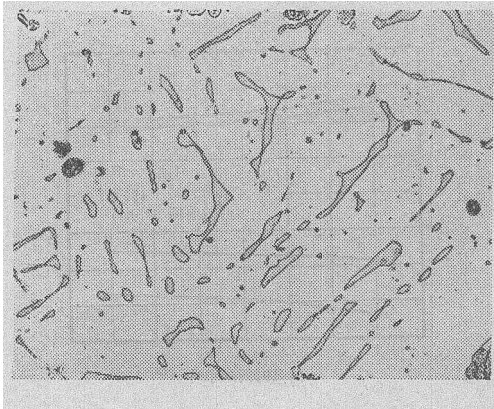
表4 均匀化处理和不均匀化处理之合金性能对比

试样编号	热 处 理 状 态	机 械 性 能			
		σ_s 公斤/毫米 ²	σ_b 公斤/毫米 ²	δ_5 %	ψ %
77—HSA—1	均匀化+固溶+时效	126 131	135 136	10.5 7.0	36 29
77—HSA—2		134 134	139 139	6.0 9.0	26.5 30
77—SA—1	固溶+时效	135 135.5	141 142.5	3.5 6.0	8.0 23
77—SA—2		135 135	142 143	4.0 6.0	19 32



× 100

图3 未均匀化处理(铸态)时的铁素体形态分布



× 100

图4 均匀化处理后铁素体形态分布

(2) 固溶处理：固溶处理可以改善合金塑性和韧性，并为进一步进行沉淀硬化处理准备条件。Cr17Ni4Cu3 合金的马氏体转变温度 (M_s 点约为 150°C ， M_z 约为 30°C) 均在常温以上，采用一次固溶处理就能引起马氏体转变。试验结果表明，Cr17Ni4Cu3 铸造合金在 $1040\sim 1060^{\circ}\text{C}$ 进行固溶处理，一般能得到具有适当韧性的马氏体组织。

(3) 时效处理：Cr17Ni4Cu3 铸造合金经时效处理后，将主要析出富铜的 ϵ 相而达到强化合金的目的。如对合金性能的要求不同，则可采用不同的时效制度。通常采用的时效温度在 $480\sim 590^{\circ}\text{C}$ 范围内。随着时效温度的提高，合金的强度将有所下降而塑性则有较大的提高。时效温度和时效时间对 Cr17Ni4Cu3 铸造合金室温性能的影响见图 5 和图 6。

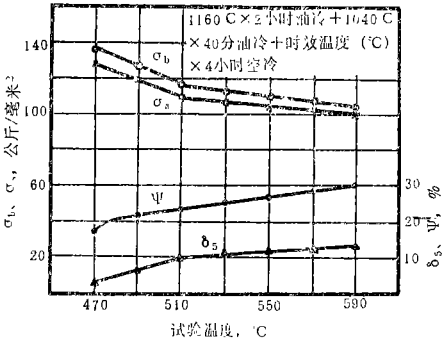


图 5 时效温度对 Cr17Ni4Cu3 铸造合金室温机械性能的影响

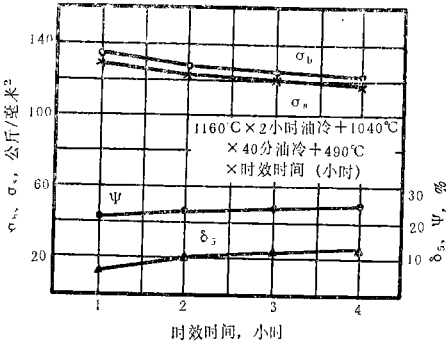


图 6 时效时间对 Cr17Ni4Cu3 铸造合金室温性能的影响

图 5 指出，Cr17Ni4Cu3 铸造合金在 470°C 下进行时效时，其强度最高，这是因为析出的强化相呈细小弥散状态分布，随着时效温度的升高，沉淀析出相发生聚集，从而导致合金塑性增加和强度相应降低。由图 6 可知，随着时效时间的增加，合金的强度下降而塑性增加，但变化趋势较为缓慢。当时效时间达 3 小时以上时，其变化更小。比较图 5 和图 6，可以明显看出时效温度比时效时间对合金性能的影响更大。

2. 重复热处理对合金性能的影响

所谓重复热处理，即合金经正常热处理或热处理工艺不当而满足不了所要求的性能时，再进行一次固溶和时效的热处理。表 5 列出了由于采用了不恰当的热处理工艺而测得的合金的机械性能数据，表 6 为同一试样经重复热处理后所测得的合金的机械性能数据。

表 5 不恰当的热处理工艺后合金的机械性能

试样编号	热处理工艺	σ_s 公斤/毫米 ²	σ_b 公斤/毫米 ²	δ_5 %	ψ %
21-R1	1160°C × 2 小时油冷 + 1040°C × 40 分油冷 + (490°C × 3 小时 + 620°C × 1 小时) 空冷	105.5	112.5	7.0	19.5
		106.0	113.0	12.0	22.5
21-R2		114.0	116.0	8.5	15.0
		113.0	116.5	13.5	26.0

表 6 重复热处理后合金的机械性能

试样编号	热处理工艺	σ_s 公斤/毫米 ²	σ_b 公斤/毫米 ²	δ_5 %	ψ %
21-Re1	1040°C × 40 分油冷 + 480°C × 90 分空冷	127.0	135.0	7.5	15.5
		125.5	135.5	10.5	19.0
		130.5	138.0	6	18.5
21-Re2		130.0	136.5	7	18.0

由表 5~6 可以看到，当合金在高温过时效后，抗张强度明显下降，此时可采用 $1040^{\circ}\text{C} \times 40$ 分油冷 + $480^{\circ}\text{C} \times 90$ 分空冷热处理工艺来

使合金的抗张强度回复到 $\sigma_t \geq 126$ 公斤/毫米²，塑性仍然较好。这对于今后的铸件生产和使用中因过热时效使强度下降时，重复热处理具有实用意义。

3. 合金的高温性能

Cr17Ni4Cu3铸造合金在600℃以下的性能见图7。由图7看出，随着试验温度的升高，总的来说合金的强度下降而塑性增加。然而应该指出的是，试验温度高于450℃时，合金的强度明显下降。而在270~330℃范围内，合金的塑性很低，这种脆性倾向区几乎在所有的沉淀硬化钢中都存在，例如17-7PH钢的脆性区温度为315~425℃。关于形成脆性的机理目前还不十分清楚，有待进一步研究。

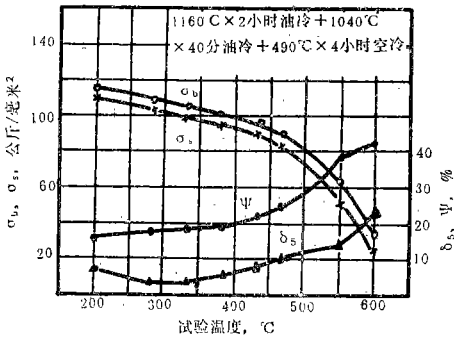


图7 Cr17Ni4Cu3铸造合金的瞬时高温性能

五、合金组织和性能的关系

Cr17Ni4Cu3铸造合金在固溶处理状态下的相组织是马氏体基体和存在着少量的δ铁素体及残余奥氏体。合金经时效处理后，在马氏体基体上析出弥散强化相（如富铜的ε相），Cr17Ni4Cu3铸造合金经1160℃×2小时油冷+1040℃×40分油冷+490℃×90分空冷热处理后合金的显微组织见图8。

图8中灰黑板条状部分为马氏体（基体），它的粗细和分布取向在一定程度上影响了合金的基本性能。白色岛状、杆状或粒状部分为δ铁素体，定量金相廿个视场评定δ铁素

体的含量小于10%，少量的残余奥氏体和沉淀析出相从图8中是无法识别的，残余奥氏体的含量与合金的塑性成正比关系。

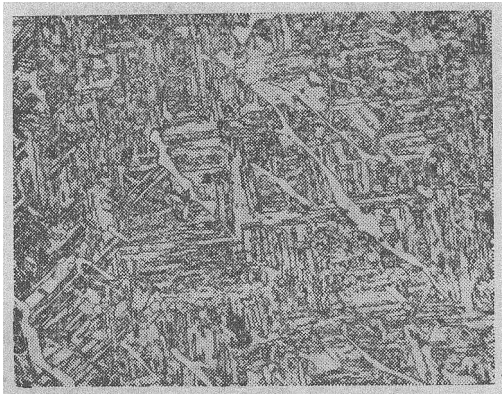


图8 Cr17Ni4Cu3铸造合金显微组织

据资料报导，随着δ铁素体含量的增加，合金性能明显变差，然而我们在生产实践中发现，这种说法并不是普遍规律。例如77HSA1拉伸试样，其显微组织中的δ铁素体含量经定量金相检验廿个视场，平均值为8%其机械性能却十分优良见图9。而77HSA2拉伸试样，平均值为2.7时，突出表现在塑性指标很差见图10。

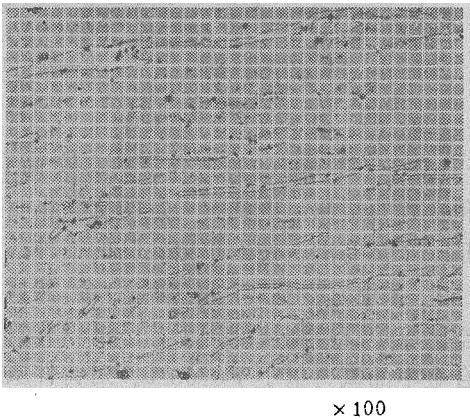


图9 77HSA1试样显微组织

Cr17Ni4Cu3铸造合金性能降低的主要原因是什么？通过扫描电镜对15根试样断口进行分析的结果表明，合金元素铜的枝晶偏析是影响合金性能的最主要因素见图11。

从图11看出，其中以断口形貌呈蜂窝状结

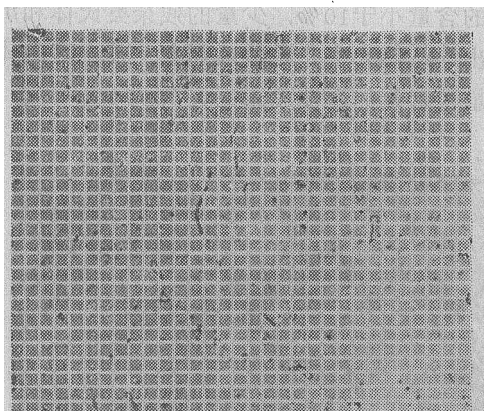


图 10 77HSA2 试样显微组织 $\times 100$

构的试样性能最好；呈混合型的试样性能次之；呈树枝状结构的试样性能最差。造成这种脆性断裂是与铸态组织因合金成份的不均匀性而出现的枝晶偏析有关。

由此看来，对Cr17Ni4Cu3铸造合金来说，为了要获得良好的合金组织和性能，除了对合金成份进行适当的控制和选择适当的热处理工艺制度外，还必须对铸造工艺给以足够的重视，尽可能地使合金的铸态组织变得更均匀些，这是保证合金性能稳定的一个必要条件。

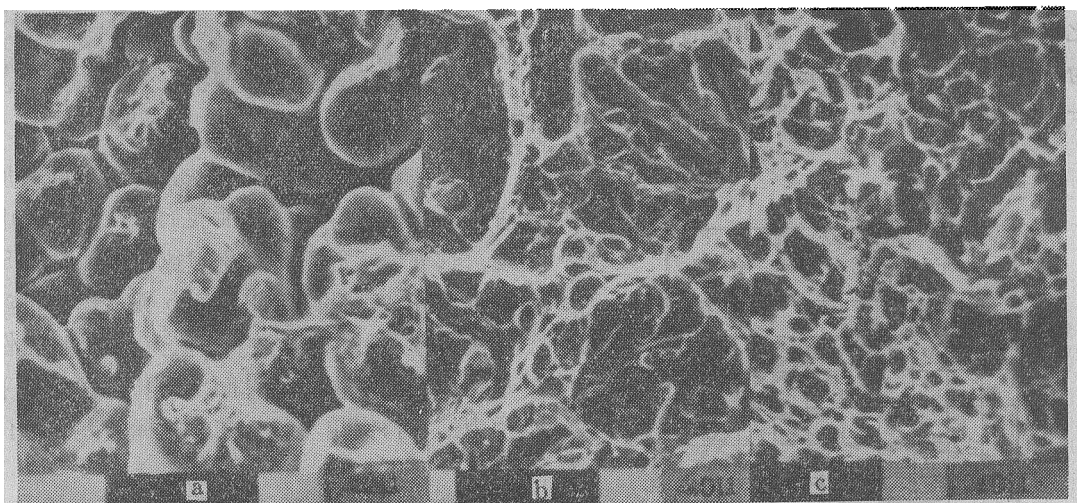


图 11 Cr17Ni4Cu3 合金试样的几种典型断口金相 $\times 500$
a—断口形貌呈树状结构； b—断口形貌呈混合型结构； c—断口形貌呈蜂窝状结构。

六、小 结

1. Cr17Ni4Cu3铸造合金具有较高的强度和良好的塑性，也具有一定的抗氧化能力，它是一个具有潜在使用价值较高的钢种。

2. 采用真空感应炉冶炼母合金，然后在非真空感应炉重熔浇注这一工艺，可以有效地控制合金中的氮含量小于0.05%。对铸件质量和合金性能最适宜的铸造工艺参数是：浇注温度为 $1560 \pm 10^\circ\text{C}$ （钢包内测温），模壳（填砂）焙烧温度为 900°C 保温3小时以上。

3. Cr17Ni4Cu3铸造合金的最佳热处理工艺制度为： $1160^\circ\text{C} \times 2$ 小时油冷+ $1040^\circ\text{C} \times 40$ 分钟油冷+ $490^\circ\text{C} \times 4$ 小时空冷。

油冷介质的温度必须控制在 25°C 以下，以

利于合金的相组织转变。

4. 通过热处理合金中的 δ 铁素体没有增加的迹象，当 δ 铁素体含量小于10%时，对合金性能无明显影响。然而，经常有可能被忽视的合金元素偏析，都是影响Cr17Ni4Cu3铸造合金塑性的主要因素。获得均匀的铸态组织是保证稳定合金性能的一个必要条件。

5. Cr17Ni4Cu3铸造合金在发生过时效而导致强度降低和塑性增加时，可采用 $1040^\circ\text{C} \times 40$ 分钟油冷+ $480^\circ\text{C} \times 1.5$ 小时空冷进行一次重复热处理，使合金的机械性能恢复到正常热处理后的性能水平。

6. Cr17Ni4Cu3铸造合金在 $270 \sim 330^\circ\text{C}$ 范围内，存在一个脆性区，至于形成脆性的机理，目前尚未弄清楚，有待今后进一步研究。