

高等学校试用教材

金属材料学

李云凯 主编

 北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

本书为高等学校金属与无机非金属材料专业教材,全书共分两篇十四章。第一篇讲述了黑色金属材料,简要介绍了钢铁材料的生产、铸铁材料,重点介绍了钢合金化的基本原理,首次引入了电子结构理论关于合金钢性能分析的内容,此外对工程构件用钢、机器零件用钢、工模具用钢、不锈钢、耐热钢和高温合金作了介绍。第二篇主要讲述了有色金属材料,包括铝及其合金、铜及其合金、钛及其合金、镁及其合金和钨合金。

本书除用作本科教材外,还可作为从事金属材料科学领域研究的科研人员、研究生、工程技术人员的参考文献。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

金属材料学/李云凯主编 北京:北京理工大学出版社,2006
ISBN 7-5640-0620-X

I Ⅰ金... II Ⅰ李... III Ⅰ金属材料 IV ⅠTG14

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第104704号

出版发行 / 北京理工大学出版社

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5号

邮 编 / 100081

电 话 / (010)68914775(办公室) 68944990(批销中心) 68911084(读者服务部)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

电子邮箱 / chiefeditor@bitpress.com.cn

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 北京圣瑞伦印刷厂

开 本 / 787毫米 × 1092毫米 1/16

印 张 / 11.75

字 数 / 262千字

版 次 / 2006年 1月第 1版 2006年 1月第 1次印刷

印 数 / 1~2000册

定 价 / 20.00元

责任校对 / 张 宏

责任印制 / 李绍英

图书出现印装质量问题,本社负责调换

前 言

金属材料学是研究金属材料的成分、工艺、组织结构与性能之间关系的一门技术科学,它对金属材料的研究、应用和发展起着重要作用。因此,金属材料学是金属材料专业一门主要的、必修的专业课程。随着教学改革的不断深入,本课程也进行了适当调整,根据新的教学大纲和学时的要求,编写了本教材。

本书着重介绍了钢合金化的基本概念和基础理论,首次引用了电子结构理论解释、分析了钢材的电子结构与其力学性能的关系。同时,对合金钢、铸铁、有色合金的成分、工艺、组织结构、性能及应用作了介绍,特别是针对国防特色,增加了重金属材料的相关内容。

本书由李云凯教授主编(除第四章以外的其余各章),苏铁健老师也参与了第四章的编写工作。

为了提高教学质量,还制作了与本书配套的课件,如有需要者请与北京理工大学出版社联系。

由于编者水平有限,书中难免有缺点和错误,恳请读者指正。

借此感谢在本书编写过程中所参考和引用的图书、文章、资料的作者。

编 者
2005年 7月

目 录

第一篇 钢铁材料

第一章 钢铁材料的生产.....	(1)
第一节 铁的冶炼.....	(1)
第二节 钢的冶炼.....	(4)
第二章 铸铁.....	(8)
第一节 铸铁中碳的石墨化.....	(8)
第二节 各种铸铁的基本特征及性能.....	(10)
第三节 铸铁的合金化及热处理.....	(14)
第三章 钢的合金化基本原理.....	(18)
第一节 钢中的合金元素.....	(18)
第二节 合金钢中的相组成.....	(22)
第三节 合金钢中的相变.....	(27)
第四节 合金元素对钢的强韧性和工艺性能的影响.....	(40)
第五节 微量元素在钢中的作用.....	(49)
第四章 合金钢的电子结构理论.....	(54)
第一节 自由原子的电子结构.....	(54)
第二节 双原子分子的电子结构.....	(55)
第三节 钢的电子结构.....	(56)
第五章 工程结构钢.....	(68)
第一节 工程结构钢的合金化.....	(69)
第二节 铁素体 - 珠光体钢.....	(72)
第三节 低碳贝氏体和马氏体钢.....	(75)
第六章 机械制造结构钢.....	(79)
第一节 机械制造结构钢的强度与韧性.....	(79)
第二节 机械制造结构钢的淬透性.....	(80)
第三节 调质钢.....	(83)
第四节 低温回火状态下使用的结构钢.....	(85)
第五节 高合金超高强度结构钢.....	(88)
第六节 轴承钢.....	(90)
第七节 渗碳钢和氮化钢.....	(92)
第八节 其他机械制造结构钢.....	(94)
第七章 工具钢.....	(98)
第一节 碳素及低合金工具钢.....	(98)

第二节 高速工具钢.....	(99)
第三节 冷作模具钢.....	(106)
第四节 热作模具钢.....	(108)
第八章 不锈钢.....	(111)
第一节 金属常见的腐蚀形式及原理.....	(112)
第二节 合金元素对不锈钢组织和性能的影响.....	(116)
第三节 不锈钢的强化与脆化.....	(119)
第九章 耐热钢.....	(123)
第一节 概论.....	(123)
第二节 铁素体型耐热钢.....	(129)
第三节 奥氏体型耐热钢.....	(131)
第四节 工业炉用耐热钢.....	(133)
第五节 镍基耐热合金.....	(134)
第六节 新型耐热合金.....	(136)

第二篇 有色金属及其合金

第十章 铝及其合金.....	(140)
第一节 概述.....	(140)
第二节 铝合金中的合金元素.....	(141)
第三节 变形铝合金.....	(144)
第四节 铸造铝合金.....	(147)
第十一章 铜及其合金.....	(149)
第一节 概述.....	(149)
第二节 黄铜.....	(150)
第三节 青铜.....	(152)
第四节 白铜.....	(155)
第十二章 钛及钛合金.....	(157)
第一节 钛及钛合金概述.....	(157)
第二节 钛的合金化.....	(160)
第十三章 镁及其合金.....	(164)
第十四章 高密度钨合金.....	(167)
第一节 W - Ni合金.....	(167)
第二节 高密度钨合金的牌号、成分、性能和应用.....	(172)
参考文献.....	(180)

第一篇 钢铁材料

通常将金属材料分成两大类,一类称黑色金属,铁、铬、锰属于此类;另一类称有色金属,即除铁、铬、锰之外的金属,如铜、铝、锌等。本篇主要介绍钢铁材料的生产及其工艺、性能和使用等方面的一些知识。

第一章 钢铁材料的生产

第一节 铁的冶炼

一、原料

(一) 铁矿石

铁矿石是由一种或几种含铁矿物和脉石组成。含铁矿物是具有一定化学成分和结晶结构的化合物,脉石也是由各种矿物如石英、长石等组成并以化合物形态存在的物质。所以,铁矿石实际是由各种化合物所组成的机械混合物。

1. 铁矿石的种类

冶金工业常用的铁矿石有以下四种:赤铁矿、磁铁矿、褐铁矿和菱铁矿。

(1) 赤铁矿石

赤铁矿石中的铁是以不含水的 Fe_2O_3 形式存在的,它的理论含铁量为 70%。自然界开采的赤铁矿石,实际含铁量一般在 30% ~ 60% 的范围内。赤铁矿多为暗红色,也有浅灰色和黑色的,密度 $5.0 \sim 5.3 \text{ g/cm}^3$,质地较松,还原性很好,硫和磷的含量都很少,是最主要的工业铁矿石。

(2) 磁铁矿石

磁铁矿石中的铁是以 Fe_3O_4 的形式存在的,其理论含铁量为 72.4%。自然界开采的磁铁矿石含铁量在 40% ~ 70% 之间,矿石中脉石为石英和各种盐类,也有少量的黏土、黄铁矿、磷灰石、黄铜矿等,硫和磷的含量较高。磁铁矿石最显著的特点是具有磁性,其颜色从灰色到黑色,并有较暗的金属光泽。其密度为 $4.9 \sim 5.2 \text{ g/cm}^3$,组织致密,颗粒微小,质地坚实,比较难还原。

(3) 褐铁矿石

褐铁矿石中的铁是以 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在的,它的理论含铁量为 59.8%,在自然界中分布很广,是由其他铁矿石风化而成的,很少成为富矿。它常和黏土及石英等杂质混在一起,

含铁量为 37% ~ 55%, 含较多的磷, 有时还含有硫、砷等杂质。褐铁矿石呈黄褐色, 密度 $3.80 \sim 4.82 \text{ g/cm}^3$, 质地比较松软, 易于开采, 在高炉中受热后组织变得很松软, 还原性好。

以上三种矿石均为含铁的氧化物, 是炼铁的主要矿石。

(4) 菱铁矿石

菱铁矿石中的铁是以 FeCO_3 形式存在的, 理论含铁量为 48.3%, 密度 3.9 g/cm^3 。在自然界中常见的菱铁矿石坚硬, 带有黄褐的灰色, 杂质较多, 必须经过焙烧才用于炼铁。

2. 对矿石的要求

为保证炼铁的质量和经济性, 对铁矿石有一定的要求: 含铁量愈高愈好(富矿含铁量大于 45%, 贫矿含铁量小于 45%), 脉石的含量应尽量少, 矿石中的杂质要少, 还原性要好。

3. 冶炼前铁矿石的处理

自然开采的矿石, 无论在化学成分、物理状态等各方面, 都很难满足高炉冶炼的要求, 必须经过各种处理才能更经济更合理地用于高炉生产。矿石的混匀是矿石冶炼前很重要的准备工作。矿石在冶炼前的处理, 常为机械处理和热处理两种。机械处理包括破碎、筛分及选矿, 热处理包括焙烧和烧结造块等。

(二) 熔剂

矿石中的脉石和燃料中的灰分, 都含有一些熔点很高的化合物(如 SiO_2 熔点为 1625, Al_2O_3 熔点为 2050), 它们在高炉冶炼的温度下, 不能熔化成液体, 因而不能使它们很好地与铁液分离, 同时也使炉子的操作发生困难。加入熔剂的目的在于其与这些高熔点的化合物形成低熔点的炉渣, 以便在高炉冶炼温度下完全液化, 并保持相当的流动性, 以达到很好地与金属分离之目的, 保证生铁的质量。

根据熔剂的性质, 可分为碱性熔剂和酸性熔剂。采用哪一种熔剂要根据矿石中脉石和燃料中灰分的性质来决定。由于天然矿石中脉石大多数为酸性, 焦炭灰分也都是酸性的, 所以通常都使用碱性熔剂, 如石灰石。酸性熔剂很少使用。

(三) 燃料

高炉冶炼所需要的热量, 主要是依靠燃料的燃烧而获得, 同时燃料在燃烧过程中, 还起着还原剂的作用, 所以燃料是高炉冶炼的主要原料之一, 常用的燃料主要是焦炭, 还有无烟煤和半焦等。

二、高炉的构造及附属设备

高炉是近似于圆柱形的炉子, 它的外面包以钢板, 内壁砌以耐火砖, 整个炉子建筑在很深的混凝土基础上。它是由炉喉、炉身、炉腰、炉腹、炉缸等五部分组成的, 如图 1-1 所示。

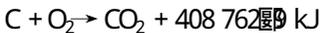
炉料自炉喉处加入, 其上部设有炉顶加料机构, 两侧有煤气导出管。炉身为一向下扩大的圆锥体, 这样的形状可使受热膨胀后的炉料容易下降, 它是高炉最长的部分, 铁矿石在其中逐渐被还原。生铁和炉渣在炉腰和炉腹区域形成并熔化, 炉腰是很矮的圆柱体, 它砌在铁制圆环上(圆环架在若干个支柱上); 炉腹为一向上扩大的倒截圆锥体, 它能支持其上面所有炉料的重量, 炉腹上部包围着环形风管, 它能将热风通过风嘴送入炉内。炉缸是积聚液态铁水和炉渣的地方, 其上部有 6~20 个风口向炉内送进热风, 风口下面有 1 或 2 个出渣口, 炉底面上有 1 或 2

个出铁口。高炉的附属设备主要包括装料设备、热风炉、铸铁机和混铁炉、除尘器等。

三、高炉冶炼的理化过程

高炉冶炼的目的,就是要把铁从铁矿石中还原出来,同时去除其中所含的杂质。所以整个冶炼过程中,最主要的是进行铁的还原反应以及造渣反应。除此之外,还伴随着其他一系列复杂的物理化学反应,如水分及挥发物的蒸发、碳酸盐的分解、铁的碳化和熔化以及其他各种元素的还原等,而这一系列的反应,都只有在一定的温度下才能实现。因此,冶炼过程还需要有燃料的燃烧来作为必要的条件。

1. 燃料的燃烧



2. 炉料的分解

水分蒸发和结晶水分解,挥发物的排除,碳酸盐的分解。

3. 高炉内的还原反应

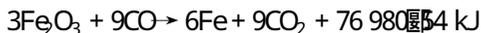
(1) 铁的还原

在高炉中,铁并不是直接从高价氧化物中还原出来的,而是要经过一个由高价氧化物还原成低价氧化物,再由低价氧化物还原出铁的过程:

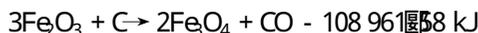


铁的还原,主要依靠一氧化碳气体和固体碳作为还原剂来实现。通常把一氧化碳的还原称为间接还原,把固体碳的还原称为直接还原。

间接还原总反应为:



直接还原总反应为:



(2) 铁的碳化

从矿石中还原出来的铁,是固体海绵状的,它的含碳量极低,通常不超过1%。由于CO在较低的温度下分解,而分解出的C具有很强的活性,当它与铁接触时,很容易形成铁碳合金。因此,固态海绵状铁在较低的温度下(400~600)就开始了渗碳作用。其化学反应如下:



4. 造渣过程

造渣过程就是矿石中的脉石和燃料中的灰分与熔剂合在一起,从高炉中被清除出去的过

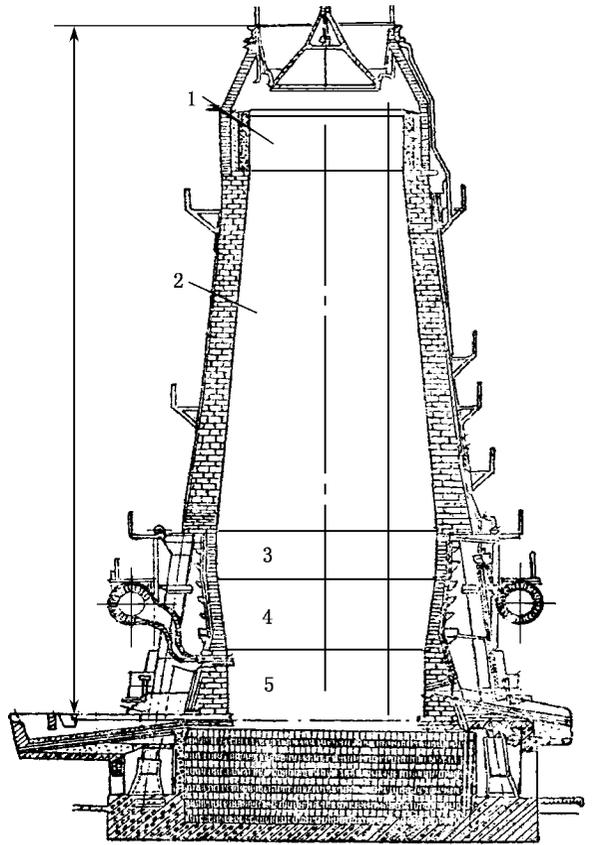


图 1-1 高炉的构造

1—炉喉;2—炉身;3—炉腰;4—炉腹;5—炉缸

程。高炉中的成渣情况常见的有以下两种：

用普通酸性矿石冶炼时，熔剂以石灰石形态装入高炉，熔剂中的 CaO 并不能与矿石中的酸性氧化物密切接触，因此最初形成的渣，主要是 SiO_2 、 Al_2O_3 与一部分已还原的 FeO 生成的 Fe_2SiO_4 。由于渣中有 FeO 存在，降低了炉渣的熔点，并有较好的流动性，在它往下降落的过程（同时也是温度升高的过程）中，所含的 FeO 逐渐被还原而失去，而 CaO 的含量随之增多，最后形成末渣流入炉缸。

用自熔性矿石冶炼时，由于矿石中含有较多的 CaO ，并且它与酸性的 SiO_2 能很好地接触，所以在冶炼开始时 CaO 就立即参加了造渣反应，尤其是采用自熔性烧结矿冶炼时，早在烧结过程中 CaO 就和 SiO_2 、 Al_2O_3 等形成了炉渣，因此在这种矿石的初成炉渣中 CaO 的含量就较高，在下降过程中炉渣的成分变化也较小。

四、高炉产品

高炉冶炼的产品主要是生铁、铁合金，副产品有炉渣、煤气和炉尘等。

1. 生铁

生铁是含碳量在 2.08% 以上的铁碳合金，其中还含有 Si 、 Mn 、 S 、 P 等杂质。根据用途和成分，可将生铁分成两大类：一类是炼钢生铁，这种生铁中的碳以化合物形态存在，其断面为银白色，也叫做白口铁；另一类是铸造生铁，直接用来制造机器零部件的。

2. 铁合金

铁与任何一种金属或非金属的合金都叫做铁合金（有的也叫它合金生铁）。铁合金的种类很多，有硅铁、锰铁、铬铁、钼铁、钨铁等。

3. 炉渣、炉气和炉尘

炉渣、炉气和炉尘是高炉的副产品，以前作为废物而抛弃，现在已经广泛用于建筑材料。

第二节 钢的冶炼

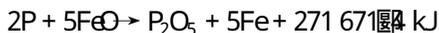
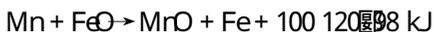
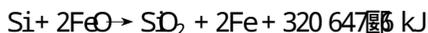
直接用矿石冶炼而得的生铁，含碳量较高（> 2.08%），而且含有许多杂质（如硅、锰、磷、硫等）。因此，生铁缺乏塑性和韧性，力学性能差，除熔化浇铸外，无法进行压力加工，因而限制了它的用途。

为了克服生铁的这些缺点，使它在工业上能起到更大的作用，还必须在高温下利用各种来源的氧，把它里面的杂质氧化清除到一定的程度，以得到一定成分和一定性质的铁碳合金——钢。这种在高温下氧化清除生铁中杂质的方法叫炼钢。

一、炼钢的基本原理

生铁中的各种杂质，在高温下，在不同程度上都与氧有较大的亲和力。因此可以利用氧化的方法使它们成为液体、固体或气体氧化物，液体和固体氧化物在高温下与炉衬和加入炉内的熔剂起作用，结合成炉渣，并在扒渣时被排除炉外，气体也在钢水沸腾时被 CO 带到炉外。

在炼钢炉内，杂质的氧化主要是依靠 FeO 的存在而实现的。在各种炼钢炉内，杂质氧化反应如下：



硅与氧有较大的亲和力,因此硅的氧化很迅速,它在冶炼初期就已经完全被氧化而生成 SiO_2 ,同时 SiO_2 又和 FeO 反应形成硅酸盐:



这种盐是炉渣中很重要的一部分,它与 CaO 作用生成稳定化合物 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 FeO ,前者牢固存在于炉渣中,后者变成了渣中的游离成分,使渣中 FeO 的含量增加,对促进杂质的氧化是比较有利的。其反应如下:



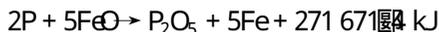
锰也是易氧化的元素,它所生成的 MnO 有较高的熔点, MnO 在金属液中并不溶解,但是它与 SiO_2 形成化合物浮在液体金属表面,成为炉渣的一部分:



硅、锰的氧化反应放出大量的热,可以使炉温迅速提高(这一点对转炉炼钢特别重要),大大加速了碳的氧化过程。

碳的氧化需要吸收大量的热能,所以必须在较高的温度下才能进行。碳的氧化又是炼钢过程中很重要的一个反应,由于碳氧化时生成了 CO 气体,它从液体金属中逸出时起强烈的搅拌作用,这种作用叫做“沸腾”。产生沸腾的结果,可以促使熔池成分和温度均匀,加速金属与炉渣界面的反应,同时也有利于去除钢中气体和夹杂物。

磷的氧化在不太高的温度下即可发生,去磷过程由几个反应组合而成,其反应如下:



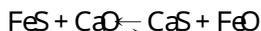
当在碱性炉渣中有足够的 CaO 时会发生如下反应:



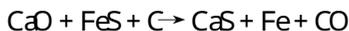
所生成的 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 是稳定的化合物,它牢固地保持在炉渣中,因而达到了去磷的目的。

必须注意,钢水在脱氧过程中,要加入硅铁、锰铁等脱氧剂,因而常常在脱氧以后,炉渣呈现酸性,而使 $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 遭到破坏,从中还原出 P_2O_5 ,而 P_2O_5 是不稳定的氧化物,它在高温下易被碳还原,产生回磷现象。这也说明了在酸性炉内去磷是十分困难的。为了防止这种现象的产生,必须适当地增加炉渣碱度和渣量,提高炉渣氧化性等。

硫是以 FeS 的形式存在。当炉渣中有足够的 CaO 时,同样也能将硫去除,反应如下:



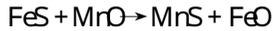
生成的 CaS 并不溶于钢水中,而形成了炉渣浮在钢水表面。上面这个反应是可逆反应,而且是在含有 FeO 的炉渣中进行的,当 FeO 与 CaS 发生作用时,会使硫重新回到钢水中,所以去硫效率随渣中 FeO 的含量减少而增高。而渣中含有足够的碳时,反应就不同了:



由于碳夺去了 FeO 中的氧,失去了 CaS 与 FeO 作用的可能性,使反应不能逆向进行,这就

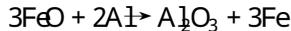
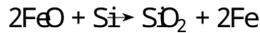
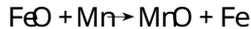
是为什么电炉炼钢时去硫要比其他两种方法来原因。

在去硫过程中,锰也起了促进去硫的作用,其过程如下:



生成的 MnS 几乎不溶于钢水而进入渣中。因此,去硫的作用随锰的氧化而加大。

通过上述一系列氧化反应以后,虽然杂质被氧化了,达到了去除的目的,但是由于氧化的结果,使钢水中含有较多的 FeO,也就是说钢水中存在着大量的氧,给钢带来很大的危害,一方面使钢带有大量气泡;另一方面也使钢出现热脆和冷脆现象,而且危害性随含碳量的增加而加大。因此,在炼钢过程的最后,还必须设法去除钢水中大量存在着的氧。通常采用的方法是在钢水中加入一些脱氧剂,如锰铁、硅铁、铝等,它们强烈地从 FeO 中夺取氧而达到脱氧的目的,其反应如下:



综上所述,整个炼钢过程不外乎是由氧化和还原两个过程所组成的,所以通常把碳、硅、锰、磷的氧化称为氧化期内的反应,而把脱硫和脱氧称为还原期内的反应。从以上各项反应式中可以看到,为了清除金属中的杂质,必须考虑多方面的因素,但是其中最主要的因素就是造渣和除渣。所以炼钢工人常说:“炼钢就是炼渣,炼好渣一定出好钢”。炉渣在炼钢过程中具有下列重要作用:

① 炉渣应保证炼钢过程按一定反应方向来进行(氧化或还原)。

② 炉渣应保证最大限度地去除金属中的有害杂质(磷和硫),以及防止炉气中的气体(氮气和氢气)进入到金属中。

③ 炉渣应保证操作过程中铁和其他有价值的元素损失最小。

二、炼钢的基本方法

1. 转炉炼钢

转炉炼钢法就是利用空气或氧气,采取底吹、侧吹和顶吹的方式,使铁水中的元素氧化到规定限度,从而得到成分合格的钢的一种炼钢方法。

2. 电炉炼钢

电炉是利用电能转变成热能来炼钢的,常用的电炉有两种:电弧炉和感应电炉。电弧炉用得最广,宜于冶炼优质钢和合金钢;感应电炉用于冶炼高级合金钢和有色合金。

3. 平炉炼钢

随着工业的发展,金属加工工业中积累了大量废钢。当时无法用转炉将它重新吹炼成钢,因此炼钢工作者们就寻找一种用废钢作原料的炼钢方法。1864年由法国人马丁发明了平炉炼钢法。

氧气顶吹转炉炼钢法的迅速发展,将要取代平炉炼钢法,我国新建的炼钢车间大都是氧气顶吹转炉和电炉。

随着科学技术的进步,新的炼钢方法不断出现,比如钢水的真空处理、电渣炉熔炼、真空感应电炉熔炼等方法,这些在此就不详细介绍了。

三、钢锭

铸锭是炼钢生产过程中很重要也很复杂的一道工序。很可能从炼钢炉出来的钢水质量很好,但由于浇铸不良而生产出带有各种缺陷的钢锭来,而这种钢锭在轧制过程中又不可避免地要产生或多或少的废品,所以必须十分重视浇铸工作。

从炼钢炉中得到的钢水,除小部分浇成铸件以外,绝大部分都浇成钢锭,以便轧、压成材。只有良好的钢锭,才能轧、压出合格的钢材。

用来铸锭的钢水一般有两种,即镇静钢和沸腾钢。镇静钢是经过良好脱氧的钢水,它在注入锭模时放出气体很少,不沸腾,凝固后可以得到坚实的钢锭,缩孔集中于上部。沸腾钢在浇铸时放出大量的一氧化碳气体,使钢水沸腾。沸腾钢锭中没有集中缩孔,只有很多分散的和形状不同的气泡存在于钢锭内部,因此钢锭体积的收缩是比较小的。

钢水的凝固过程可分为三个阶段:表面形成细小等轴晶粒;中部是棒状(或柱状)结晶带;较大、形状粗短的等轴晶粒。

钢锭各部分的冷速是不同的,中心结晶比较慢,而表面结晶比较快,因而容易产生缩孔、偏析等缺陷。这些缺陷的来源可分成两类,一类是钢水本身所带来的,如非金属夹杂物等;另一类是由浇铸工艺所产生的,如缩孔、偏析等。

第二章 铸 铁

铸铁是以铁和碳为主的合金,其化学成分一般为: $w(C) 2\% \sim 4\%$, $w(Si) 1\% \sim 3\%$, $w(Mn) 0.1\% \sim 1\%$, $w(S) 0.02\% \sim 0.25\%$, $w(P) 0.05\% \sim 0.1\%$ 。所以,铸铁实际上是一种以 Fe-C-Si 为主要成分的且在结晶过程中具有共晶转变的多元铁基合金。

铸铁是人类使用最早的金属材料之一。到目前为止,铸铁仍是一种被广泛应用的金属材料。从整个工业生产中使用金属材料的数量来看,铸铁的使用量仅次于钢材。例如按重量统计,在机床中铸铁件约占 60%~90%,在汽车、拖拉机中,铸铁件约占 50%~70%。

铸铁之所以获得广泛的应用,主要是由于它的生产成本低廉和具有优良的铸造性、耐磨性和减震性。另外,随着铸造技术的进步,球墨铸铁和蠕墨铸铁的研制成功以及对铸铁进行合金化和热处理等强化手段的采用,已经可以制取各种性能优异的铸造合金。所以,尽管有来自其他新材料的激烈竞争,但铸铁仍不失为一种最经济、适用的材料。

第一节 铸铁中碳的石墨化

一、铸铁中石墨的形态与分类

1. 铸铁中碳的存在形式及石墨的形态

铸铁中的碳主要有三种分布形式:固溶于铁中形成间隙固溶体,如铁素体和奥氏体中的碳;与铁作用形成 Fe_3C ;以游离的石墨(G)形式析出。

2. 铸铁的分类

根据碳在铸铁中存在的形式及石墨的形态,可将铸铁分为下列五类。

灰口铸铁:碳全部或大部以游离的片状石墨形态存在。断口处呈浅灰色。

球墨铸铁:碳全部或大部以游离的球状石墨形态存在。

蠕墨铸铁:碳全部或大部以游离的蠕虫状石墨形态存在。

可锻铸铁:碳全部或大部以游离的团絮状石墨形态存在。与灰口铸铁相比,有较好的韧性和塑性,因此而得名,但实际上并不可锻造。

白口铸铁:碳全部或大部以化合态的 Fe_3C 形式存在,断口呈白亮色,故称白口铸铁。

各类铸铁中石墨的形态如图 2-1 所示。为了保证铸件有一定的韧性,一般很少铸成全白

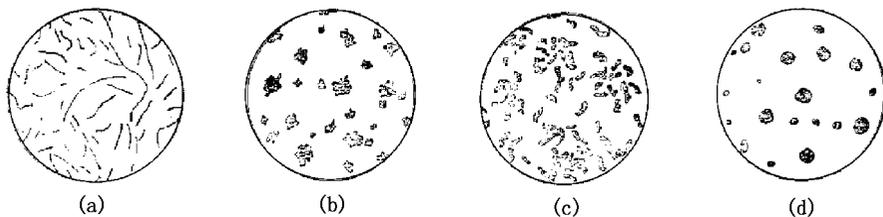


图 2-1 铸铁中石墨的形态

(a) 灰铁;(b) 可锻铸铁;(c) 蠕墨铸铁;(d) 球墨铸铁

口组织,而是采用表面激冷的办法,使铸件仅形成一定厚度的白口表面层,而心部仍保持为灰口组织,这种铸铁叫冷硬铸铁。

二、铸铁的石墨化

铸铁(除白口铸铁外)的组织都是由金属基体和石墨两部分组成的。石墨的形态、大小、数量和分布状态对铸铁的性能有着重要的影响。那么,铸铁中的石墨是怎样形成的呢?如何获得所需要的金属基体呢?这些都与铸铁的石墨化过程有关。

石墨化就是铸铁中碳原子析出和形成石墨的过程。究竟在什么情况下,碳以石墨形式析出?大多数人的看法是石墨既可由铁液中析出,也可以由奥氏体中析出,还可以由渗碳体分解得到。灰口铸铁、球墨铸铁、蠕墨铸铁中的石墨都是由铁水冷却时通过结晶过程而得到的,而可锻铸铁中的石墨则是由白口铁中的 Fe_3C 在高温下的分解而得到的。

(一) 热力学条件和动力学条件

1. 热力学条件

图 2-2 为铸铁中各种组织的自由能随温度而变化的曲线。由图 2-2 可以看出,液体处在高于 T_C ($1154^\circ C$) 时,由于共晶液体的自由能 F_L 最低,因此不会发生任何相变。当合金过冷到 $T_C - T'_C$ ($1148^\circ C$) 范围时,由于共晶液体的自由能 F_L 高于(奥氏体 + 石墨)两相组成物的自由能 $F_{\gamma+G}$,而低于(奥氏体 + 渗碳体)两相组成物的自由能 $F_{\gamma+Fe_3C}$,因而此时只能发生

$L \rightarrow \gamma + G$ 的共晶转变,而不能发生由液态向莱氏体的共晶转变。当合金过冷到 T_C ($1148^\circ C$)

温度以下时,虽然共晶液体的自由能值均高于(奥氏体 + 石墨)和莱氏体的自由能值,但共晶液体和(奥氏体 + 石墨)之间自由能差值要大于它与莱氏体之间的自由能差值,因而,当共晶液体结晶时,从热力学条件来说,对石墨化过程总是有利的。

将白口铁在 $900^\circ C$ 以上长期保温时,莱氏体中的渗碳体所以能够自动分解成(奥氏体 + 石墨)的混合物,就是由于符合热力学条件,即在这种条件下渗碳体的自由能高于(奥氏体 + 石墨)的自由能。

2. 动力学条件

实践表明,当共晶成分的铁水快速冷却到 T_C 温度以下时,铁水将发生共晶转变,得到莱氏体,而不是结晶出(奥氏体 + 石墨)混合物。其主要原因是形成石墨和形成渗碳体的动力学条件不同。

由液体形成石墨的过程是通过石墨的成核和长大进行的。但石墨的成核,需很大的浓度起伏条件(碳需从 4.3% 集中到 100%);石墨的长大,需要铁原子从晶核处做反向长距离的扩散。而渗碳体的成核则只需比石墨成核小得多的浓度起伏条件,而且由于渗碳体是间隙型金属间化合物,碳原子只是在铁原子的间隙处存在,不需要铁原子从晶核处做长距离的迁移。因而从动力学条件来看,有利于渗碳体的形成。

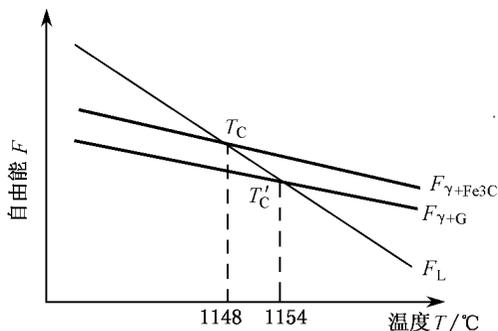


图 2-2 铸铁中各种组织的自由能与随温度关系

由此看来,要从铁水中结晶出(奥氏体 + 石墨)的共晶体,就必须使液体不要过冷到 T_C 温度以下。只有这样,原子的扩散条件比较充分,铁水中的浓度起伏条件得以实现,才能使动力学条件较差的(奥氏体 + 石墨)的共晶转变获得充分的时间成核和长大。

(二) 铸铁的石墨化过程

铸铁中的石墨是通过铁水结晶时的石墨化过程获得的。

① 共晶铸铁 ($w(C) = 4.26\%$) 的石墨化过程按 Fe - C 系状态图进行结晶,其过程如下:



② 亚共晶铸铁 ($w(C) = 3.0\%$) 的石墨化过程如下:



③ 过共晶铸铁 ($w(C) = 4.5\%$) 的石墨化过程如下:



三、影响铸铁石墨化的因素

铸铁的组织取决于石墨化进行的程度,为了获得所需要的组织,关键在于控制石墨化进行的程度。实践证明,铸铁的化学成分和结晶时的冷却速度是影响石墨化和铸铁显微组织的主要因素。综合铸铁中较为常见的化学元素,并按其对石墨化的不同影响,可分为促进石墨化元素和阻碍石墨化元素两大类。其中 Nb 是中性的,它左侧的元素是促进石墨化的元素,它右侧的元素是阻碍石墨化的元素。距离 Nb 越远,其作用越强烈。

促进石墨化的元素:

阻碍石墨化的元素:

(Al C Si Ti Ni Cu R Co Zr) Nb (W Mn Mo S Cr V Fe Mg Ce B)

铸件的冷却速度对石墨化过程也有明显的影响,一般来说,铸件冷却速度越缓慢,即过冷度较小时,越有利于按照 Fe - C 系状态图进行结晶和转变,即越有利于石墨化过程的充分进行。反之,当铸件冷却速度较快时,即过冷度增大时,原子扩散能力减弱,有利于按照 Fe - Fe₃C 系状态图进行转变,即不利于石墨化的进行。尤其是在共析阶段的石墨化,由于温度较低,冷却速度增大,原子扩散更加困难,所以在通常情况下,共析阶段的(即第二阶段)石墨化难以完全进行。

铸件冷却速度是一个综合的因素,它与浇注温度、造型材料、铸造方法以及铸件壁厚均有关系。

第二节 各种铸铁的基本特征及性能

一、灰口铸铁

(一) 灰口铸铁的分类、牌号及其表示方法

灰口铸铁根据组织可分为普通灰铁和孕育灰铁两大类,共有七个牌号。牌号中用“HT”表示灰铁二字的汉语拼音符号的字头,在“HT”后面有一组数字代表最低抗拉强度,如 HT150。

(二) 灰口铸铁的组织

灰口铸铁的显微组织是由片状石墨和金属基体组成,石墨镶嵌在金属基体内。基体组织可分为铁素体基体(普通灰铁)、铁素体加珠光体基体和珠光体基体(孕育灰铁)三种。石墨片的立体形貌如图 2-3 所示。

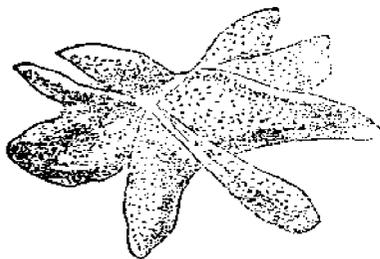


图 2-3 铸铁中片状石墨

(三) 灰口铸铁的性能及其与组织的关系

1. 灰口铸铁的力学性能

(1) 抗拉强度

灰口铸铁的抗拉强度比同样基体的钢要低得多,例如正火状态的 T8 钢(其组织为 100% 的珠光体),其抗拉强度为 900MPa, HB 为 230 左右,而珠光体基体的灰口铸铁 HT200 的抗拉强度仅为 200MPa, HB 为 197~269。灰口铸铁抗拉强度低的原因,归于交错的石墨片网。一般说来,石墨数量越多,其共晶团越粗大,强度越低。

灰口铸铁的抗拉强度还与基体的强度有密切关系,基体中珠光体数量越多,珠光体中 Fe_3C 片层愈细,则抗拉强度越高。

(2) 延伸率

灰口铸铁在拉伸试验中测出的延伸率是很小的,大致都在 0.2%~0.7% 之间,这说明灰口铸铁是一种脆性材料。其原因在于组织中片状石墨尖端的应力集中效应。

(3) 硬度和抗压强度

测试灰口铸铁的硬度,常用布氏硬度法,测抗压强度采用压缩试验法。在静压试验的应力状态下,片状石墨对金属基体所起的分割作用和引起的应力集中现象不像在拉伸试验时那么厉害,因此,灰口铸铁的硬度和抗压强度主要取决于组织中基体本身的强度和数量。灰口铸铁的抗压强度一般比其抗拉强度高出 3~4 倍,灰口铸铁的布氏硬度值与同样基体的正火钢相近。

2. 灰口铸铁的工艺性

(1) 铸造性

由于灰口铸铁的化学成分接近于共晶点,所以铁水的流动性好,可以铸造形状非常复杂的零件。另外,灰口铸铁件凝固后,既不易形成集中缩孔,也较少形成分散缩孔,仅有长度方向的线收缩。总之,灰口铸铁的铸造性是优良的。

(2) 切削加工性

由于灰口铸铁组织中的石墨可以起断屑作用和对刀具的润滑减摩作用,所以灰口铸铁的切削加工性是优良的。

(3) 焊接性

灰口铸铁的焊接性很差,这是因为铸铁中的 C、Mn 含量高,淬透性好,在焊缝凝固时,极易出现硬而脆的马氏体和 Fe_3C ,造成焊缝脆裂。因此,在进行铸铁件的焊接时,必须采用特制的焊条并精心操作,也可采用铜焊办法进行焊接。

(4) 热处理性

由于采用热处理的办法不能改变石墨片的大小和分布状况,而片状石墨的大小和分布对

灰口铸铁的抗拉强度有很大影响,因而很少对灰口铸铁进行以提高力学性能为目的的热处理。

(四) 铸铁的孕育强化

在铁水中加入一种物质以促进外来晶核的形成或激发自生晶核的产生,使晶核数目大量增加的过程称为孕育,这种工艺叫孕育处理,经孕育处理的灰口铸铁,叫孕育铸铁。常用的孕育剂为硅铁(含 75% Si)和硅钙合金。硅铁的粒度一般为 3~10mm,对于壁厚为 20~50mm 的铸件,硅铁加入量为铁水重量的 0.03%~0.07%。

孕育剂的加入方法最常用的为冲入法,即将孕育剂均匀撒入铁槽的铁水流中,冲入铁水包,经充分搅拌后扒渣,即可浇注。

一般认为加入孕育剂后 100 s 时孕育作用最强烈,称为饱和孕育状态。随着孕育后铁水保留时间的延长,孕育效果显著变小,出现孕育衰退现象,表现出共晶团数目减少,白口深度增加,石墨数量减少。与之相应,铸铁力学性能下降。因此,目前出现了许多瞬时孕育方法,如包外孕育、深杯孕育和型腔孕育等,其目的都是为了缩短自孕育处理到铸件凝固的时间间隔。

由于孕育处理,使灰口铸铁的组织变细(细密的珠光体加均匀分布的细小片状石墨),所以抗拉强度提高,可达 250~400MPa, HB 170~HB 270,比普通灰铁高。

二、球墨铸铁

将普通灰口铸铁的铁水,在浇注前进行球化处理,结晶后其石墨的形态发生了显著的变化,由原来的片状变为球状。石墨形态的这种改变,不仅极大地减弱了应力集中效果,而且使金属基体的作用得以充分发挥,因此可以说,球化强化及球墨铸铁的问世,是铸铁发展历史上的一次飞跃。

目前,我国球墨铸铁的生产已达到世界先进水平。例如,我国已能生产抗拉强度为 1200~1600MPa 的高强度球墨铸铁及延伸率为 17%~24% 的高韧性球墨铸铁。我国在利用自己富有稀土资源的研究和发展新的球化剂方面也走在世界前列。

球墨铸铁是将铁水经过球化处理及孕育处理而获得的一种铸铁。球化剂常用的有 Mg 稀土或稀土镁。孕育剂常用的是硅铁和硅钙合金。球墨铸铁的大致化学成分如下:

$w(C) = 3.0\% \sim 4.0\%$, $w(Si) = 2.0\% \sim 2.8\%$, $w(Mn) = 0.5\% \sim 0.8\%$, $w(S) < 0.04\%$, $w(P) < 0.01\%$, $w(Re) < 0.03\% \sim 0.05\%$ 。

我国标准(GB 1348—1988)中列有七个球墨铸铁牌号。球墨铸铁牌号的表示方法是用“QT”符号及其后面的两组数字组成,“QT”表示球墨铸铁二字的汉语拼音字头,第一组数字代表最低抗拉强度值(单位为 kgf/mm^2),第二组数字代表最低延伸率值。

球墨铸铁的显微组织是由球形石墨和金属基体两部分组成,根据成分和冷却速度的不同,球墨铸铁在铸态下的金属基体可分为铁素体、铁素体加珠光体、珠光体三种。如果将铸件进行调质或等温淬火处理,金属基体组织可转变为回火索氏体或下贝氏体。

在光学显微镜下,所观察到的石墨外观接近于圆形。在电子显微镜下观察,可看到球形石墨的外表面实际上是一个多面体,并且在表面上存在着许多小的包状物。球形石墨的内部结构具有辐射状和年轮层状的特征(如图 2-7)。即球墨的中心有一个核心,从核心开始,呈辐

射状向四面发展。最终构成由许多角锥体组成的多晶体。每一个角锥体皆由垂直于半径方向、相互平行的石墨层面堆积而成。

球墨铸铁的力学性能同灰铁相比,具有较高的抗拉强度和弯曲疲劳极限,也具有相当良好的塑性及韧性。这是因为球墨铸铁中石墨呈球状的缘故,与片状石墨相比,球形石墨对金属基体截面削弱作用减小,引起应力集中的效应减弱,使得基体比较连续,基体的作用可以从灰口铸铁的30%~50%利用率提高到70%~90%。由于球墨铸铁中的金属基体组织是决定其力学性能的主要因素,所以像钢一样,球墨铸铁也可以通过合金化及热处理的办法进一步提高它的力学性能。例如加入 $w(\text{Cu}) \leq 0.08\%$ 、 $w(\text{Mo}) \leq 0.05\%$ 的稀土铜钼球墨铸铁经正火热处理后,其 σ_b 为975MPa, δ 为30%, a_k 为300 J/m²,HB 269

与钢相比,球墨铸铁的屈强比(σ_s/σ_b)高,约为0.7~0.8,这有很大的实际意义,因为我们知道,在机械零件设计时,许用应力都是按屈服强度来确定的。另外,球墨铸铁的耐磨性比钢好,这是因为石墨球嵌在坚强的基体上,基体可以承受载荷,石墨可以充当润滑剂,当石墨剥落后,留下的孔洞可以储存润滑剂。但应指出,球墨铸铁的韧性仍较钢差,球墨铸铁的韧、脆转折温度也较高。

目前,球墨铸铁已可以部分代替锻钢、铸钢及某些合金钢来制造气缸套、气缸体、气缸盖、活塞环、连杆、曲轴、凸轮轴、机床床身及破碎机床身、压缩机外壳和齿轮箱等。

三、蠕墨铸铁的基本特征

蠕墨铸铁是近几十年来发展的一种新型铸铁材料。所谓蠕墨铸铁是将铁水经过变质处理和孕育处理后所获得的一种铸铁。通常采用的变质元素(又称蠕化剂)有稀土硅铁镁合金、稀土硅铁合金等。近年来采用的孕育剂正向多元复合孕育的方向发展,即除了选用硅铁合金外,在孕育剂中还可含有相当数量的Ca、Al、Be、Sr、Zr等元素。

将普通灰口铸铁的铁水,在浇注前进行变质处理,凝固后石墨的形态不再呈片状,而呈蠕虫状。一般把长/宽比值在2~10范围内的石墨称为蠕虫状石墨。由于蠕虫状石墨长/宽比值较小,且端部变圆变钝,因而引起应力集中的效应要较片状石墨减轻,故铸铁的力学性能得到明显提高。

往铁水中加入某些元素,就能获得蠕虫状石墨铸铁,这些能使石墨改变形状的变质元素,称为蠕化剂。蠕化剂一般同时包括有球化元素和反球化元素,球化元素主要是镁和稀土元素;反球化元素主要有S、O、Pb、Bi、Sn、As、Sb、Ti、Al等。

蠕化剂一般有两类,一类是以镁为主的蠕化剂,一类为以稀土元素为主的蠕化剂。

稀土元素和Mg加入铁水后,能与铁水中S、O发生作用,加强脱硫去氧反应。反应产物进入渣中,使铁水净化。残余稀土和残余Mg对石墨产生变质作用。因此,蠕化剂必须加入到一定数量后才能产生变质效果,该数量称为临界加入量,它与原铁水含S量有密切关系,也与铁水温度、铸件厚度、变质处理方法等有关。

采用优良的蠕化剂是获得优质蠕墨铸铁的关键和重要条件,所以蠕化剂的研究与发展是促进蠕墨铸铁生产技术进步的重要环节。

蠕墨铸铁的显微组织由金属基体和蠕虫状石墨组成。金属基体比较容易获得铁素体基体。在大多数情况下,蠕虫状石墨总是与球状石墨共存。通过对蠕虫状石墨微观结构的分析,发现其结晶位向和球状石墨有较多的相似性。

蠕墨铸铁的抗拉强度、延伸率、弹性模数、弯曲疲劳强度均优于灰口铸铁,接近于铁素体基体的球墨铸铁。

蠕墨铸铁的导热性、铸造性、切削加工性均优于球墨铸铁,与灰口铸铁相近。因此,蠕墨铸铁是一种具有良好综合性能的铸铁。

由于蠕墨铸铁综合性能好,组织致密,所以它主要应用在一些经受热循环载荷的铸件(如钢锭模、玻璃模具、柴油机缸盖、排气管、刹车件等)和组织致密零件(如一些液压阀的阀体、各种耐压泵的泵体等)以及一些结构复杂、而设计又要求高强度的铸件。

四、可锻铸铁的基本特征

我国可锻铸铁共分两类八个牌号(强度从 300 ~ 700 MPa),其中铁素体可锻铸铁的代号为“KT”,代号后边的第一组数字表示最低抗拉强度(单位为 kgf/mm^2),第二组数字表示最低延伸率。珠光体可锻铸铁的代号为“KTZ”,其后边数字的含义同上。必须指出,可锻铸铁各牌号的性能指标都是以 $\phi 16\text{mm}$ 的试棒为依据的。如果试棒直径改变,或铸件壁厚小于 12mm,其性能指标均应做相应改变。

可锻铸铁是由含碳、硅量($w(\text{C}) 2.0\% \sim 2.7\%$, $w(\text{Si}) 1.0\% \sim 1.8\%$)不高的白口铸铁件经长时间石墨化退火而制得的。在退火过程中主要是发生石墨化。当把白口铁加热到高温(900 ~ 950)保温时,莱氏体中的渗碳体将分解成(奥氏体 + 石墨),若从 900 ~ 950 以较快速度(100 /h)冷却,使奥氏体转变为珠光体,就得到以珠光体为基体的可锻铸铁。若继续在 720 ~ 760 进行低温阶段的石墨化,使共析体中的渗碳体也发生分解,形成铁素体和团絮状石墨,则最终可以得到以铁素体为基体的可锻铸铁。

一般可锻铸铁的退火周期长达 60 ~ 80 h。为了缩短退火周期和提高力学性能,通常对铁水进行孕育处理。常用的孕育剂元素有 Si、B、Bi、Al 等,孕育剂的作用在于:一方面能强烈地阻止液体结晶时的石墨化过程,防止白口铸件中出现片状石墨;另一方面又能在退火过程中形成极大量的石墨化晶核,最终得到具有细小石墨团的可锻铸铁。石墨团愈细小,所需的退火时间愈短。例如,加入含 $w(\text{B}) 0.001\%$ 、 $w(\text{Bi}) 0.006\%$ 、 $w(\text{Al}) 0.006\%$ 的孕育剂,其退火周期可缩短至 32 h。

如果白口组织在退火过程中第一阶段石墨化和第二阶段石墨化都能充分进行,则退火后得到铁素体加团絮状石墨的组织,其断口颜色为:心部由于石墨析出呈黑色,表面因退火时有些脱碳而呈白亮色。这类可锻铸铁称为铁素体可锻铸铁或黑心可锻铸铁。如果退火过程中使第二阶段石墨化不进行,则退火后的组织为珠光体加团絮状石墨的组织,称为珠光体可锻铸铁。可锻铸铁的强度和韧性均比灰铁高,尤其是珠光体基体可锻铸铁,强度可与铸钢比美。珠光体可锻铸铁的切削加工性在铁基合金中是最优良的,可进行高精度切削加工。另外,珠光体可锻铸铁还可以通过火焰加热或感应加热进行表面淬火,以提高其耐磨性能。

第三节 铸铁的合金化及热处理

一、铸铁的合金化

铸铁的合金化目的主要有两个,一个是为了强化铸铁组织中金属基体部分并辅之以热处

理,以获得高强度铸铁;另一个目的是赋予铸铁以特殊的性能,如耐磨性、耐蚀性、耐热性等,以获得特殊性能铸铁。铸铁的合金化既适于灰口铸铁,也适于球墨铸铁和蠕墨铸铁。下面仅将一些特殊性能铸铁作一简单介绍。

(一) 耐热铸铁

1. 铸铁在高温下的损坏形式

将铸铁在 650~950 范围内反复加热、冷却共九次,发现每次加热冷却后其体积都发生膨胀,这种现象叫做铸铁的生长。生长的结果,铸铁强度降低,组织变松发脆,从而引起微裂纹形成,导致铸件损坏。

铸铁在加热时会发生渗碳体分解的过程,使体积增加,但铸铁石墨化并不会使组织松散发脆,所以铸铁的生长破坏主要不是由于石墨化的缘故,而是由于铸铁的内氧化引起的。所谓内氧化是指氧气通过小裂纹或石墨间隙进入到铸铁内部,与铁和石墨发生化学作用。氧与铁作用生成不致密的氧化皮(FeO),氧与石墨作用会产生气体。实践证明,工作温度越高,冷热变化越大以及在有水蒸气等条件下,都会加速铸铁的生长破坏。

2. 提高铸铁耐热性的途径

(1) 合金化

在铸铁中加 Si、Al、Cr 等合金元素,通过高温下的氧化,可在铸铁的表面形成一层致密的、牢固的、匀整的氧化膜,阻止氧化气氛进一步渗入铸铁内部产生内氧化,从而抑制铸铁的生长。

(2) 提高铸铁金属基体的连续性

对于普通灰口铸铁,由于石墨呈片状,外部氧化气氛容易渗入铸铁内部,产生内氧化。因此灰口铸铁仅能在 400 左右温度下工作。通过球化处理或变质处理的铸铁,由于石墨呈球状或蠕虫状,提高了铸铁金属基体的连续性,减少了外部氧化气氛渗入铸铁内部的现象,有利于防止铸铁产生内氧化,因此球墨铸铁与蠕墨铸铁的耐热性比灰口铸铁好。

3. 常用耐热铸铁

常用耐热铸铁有中硅耐热铸铁、高铝耐热铸铁、含铬耐热铸铁等。

(二) 耐磨铸铁

根据工作条件的不同,耐磨铸铁可以分成两类。一类是像导轨、缸套等铸件,希望摩擦系数要小,这类铸铁称为减摩铸铁。另一类是像轧辊、抛丸机叶片等铸件,要求摩擦系数要大,这类铸铁称为抗磨铸铁。

1. 减摩铸铁

普通灰口铸铁具有较好的耐磨性,但对机床的床身、导轨、托板和发动机的气缸和缸套等零件来说,这还远远满足不了要求。提高减摩类耐磨铸铁的途径主要是合金化和孕育处理,常用的合金元素为 Cu、Mo、稀土、Mn、Si、P、Cr、Ti 等,常用的孕育剂为硅铁。常见的合金孕育铸铁有磷铜钨铸铁、铬铝铜铸铁、铬铜铸铁、钨钢铸铁、铜钨钨铸铁、稀土钨钨铸铁。

2. 抗磨铸铁

抗磨铸铁在干摩擦条件下工作,要求它的硬度高且组织均匀。通常金相组织应为莱氏体、贝氏体或马氏体。抗磨铸铁包括普通白口铸铁、高韧性白口铁、中锰球墨铸铁、高铬白口铁、铬钒钨白口铁和激冷铸铁等。

(三) 耐蚀铸铁

普通铸铁的耐蚀性是很差的,这是因为铸铁本身是多相合金,在电解质中各相具有不同的电极电位,其中以石墨的电位最高(+0.37V),渗碳体次之,铁素体最低(-0.04V)。电位高的构成阴极,电位低的构成阳极,这样就形成了一个微电池,于是阳极(铁素体)不断被消耗,一直深入到铸铁内部。

提高铸铁耐蚀性的办法有三种,在铸铁表面形成致密牢固的氧化膜,提高基体的电极电位,改善铸铁的组织。其中加入合金元素是提高耐蚀性的主要途径。

目前应用较多的为高硅耐蚀铸铁、高铬耐蚀铸铁、铝耐蚀铸铁和抗碱球墨铸铁。

高硅铸铁耐蚀性优良的原因是:Si可溶入 α -Fe中形成单一的固溶体,使基体电极电位升高;Si与O作用,在表面形成致密的SiO₂保护膜。

高铬铸铁耐蚀性优良的原因是由于Cr赋予铸铁以高耐磨性和抗氧化性。

二、铸铁的热处理

铸铁热处理的主要目的是通过改善铸铁的基体组织,从而提高铸件的性能。热处理一般不能改善原始组织中石墨的形态和分布状况。对于灰口铸铁来说,由于片状石墨所引起的应力集中效应是对铸铁性能起主导作用的因素,因此对灰口铸铁施以强化型热处理,其强化效果远不如钢和球墨铸铁那样显著。故灰口铸铁的热处理形式主要有退火、正火和表面热处理。其他类型的热处理,如调质、等温淬火等采用的较少。对于球墨铸铁来说,由于石墨呈球状,对基体的割裂作用大大减轻,基体组织可以充分发挥作用,因此通过热处理,可以显著地改善球墨铸铁的力学性能。故球墨铸铁像钢一样,其热处理形式有退火、正火、调质、等温淬火、感应加热淬火和表面化学热处理等。

1. 消除应力退火

由于铸件壁厚不均匀,在冷却及发生组织转变过程中,会产生热应力和组织应力,这些内应力的存在将导致铸件在机械加工后发生变形,从而不能保证加工精度。另外,大型零件在机械加工之后,其内部也易残存应力。所有这些铸件都需在粗加工后进行消除应力退火。消除应力退火通常是将铸件以50~100/h的速度加热到500~550℃,保温2~8h(按每25mm保温1h估算),然后炉冷(灰口铸铁采用)或空冷(球墨铸铁采用)。这种工艺,可以消除铸件内应力达90%~95%,但其组织不发生变化。若温度超过550℃或保温时间过长,反而会引起石墨化,使铸件硬度和强度降低。

2. 消除铸件白口的退火

铸件在冷却时,表层及一些薄截面处,往往产生白口。白口组织硬而脆,不好切削,同时也易剥落,因此,必须采用退火(或正火)的方法消除这种白口组织。其退火工艺一般为:将铸件加热到850~950℃,保温2~5h,随后炉冷到500~550℃,再出炉空冷。在高温保温期间,游离渗碳体和共晶渗碳体分解为奥氏体和石墨,在随后炉冷过程中,二次渗碳体和共析渗碳体也分解,发生石墨化过程。由于渗碳体的分解,导致硬度下降,从而提高了可切削加工性。

3. 球墨铸铁的正火

正火的目的是为了获得珠光体基体组织,并可使晶粒细化,组织均匀,以提高铸件的力学性能。有时正火是为表面淬火作组织上的准备,正火工艺不完全相同,根据加热温度可分为高

温正火(又称完全奥氏体化正火)和中温正火(又称不完全奥氏体化正火)。

在正火时,除了空冷以外,还常采用风冷和喷雾冷却等方法来加快冷却速度,以提高珠光体量。

正火之后,一般还需进行回火,以消除正火时产生的内应力。

正火加热温度越高,保温时间越长,冷却速度越大,则基体组织中珠光体数量越多。

应当指出,正火温度一般不应超过 950~980,否则会引起奥氏体晶粒长大。吹风或喷雾等强制冷却方式也仅限于在相变阶段使用,随后的冷却无需吹风或喷雾,不然会增加铸件的内应力。

4 球墨铸铁的淬火及回火

为了提高球墨铸铁件的力学性能,挖掘球墨铸铁的内在潜力,可将这类铸铁件进行淬火和回火。淬火是将铸件加热到 $A_{f_1}^c$ 以上 30~50 ($A_{f_1}^c$ 代表加热时由铁素体和石墨转变为奥氏体的终了温度),使铸铁基体在高温下转变为均一的奥氏体,然后淬入油中,得到马氏体组织。回火是把淬火后的球墨铸铁件重新加热到共析温度以下某一温度,其目的是适当地降低硬度和强度,从而提高塑性和韧性,并消除淬火后的残余应力。

根据加热温度的不同,回火可分为三种。

低温回火:回火温度为 150~250,回火后得到的组织为回火马氏体、残留奥氏体和球状石墨。这种组织耐磨性很好。用于要求高耐磨性、高强度的零件。

中温回火:回火温度为 350~500,回火后的组织为回火屈氏体加球状石墨。有较高的弹性和韧性,适于要求耐磨和一定热稳定性、弹性的零件。

高温回火:回火温度为 500~600,回火后的组织为回火索氏体和球状石墨。具有良好的塑性、韧性和强度相结合的综合性能,因此在生产中应用较广。

5 表面淬火

为了提高某些铸件的表面硬度、耐磨性以及疲劳强度,采用表面淬火。灰口铸铁和球墨铸铁件均可进行表面淬火。

高(中)频感应加热表面淬火是目前生产中应用较广的方法。这种方法的优点是加热时间短、氧化脱碳少、变形小、质量好、操作简单。

球墨铸铁件在进行高(中)频感应加热表面淬火前必须进行正火(预先热处理),以保证基体组织中珠光体量达 75%以上,这样可以达到表面淬火的良好效果。

球墨铸铁件进行感应加热表面淬火的操作是,把铸件表面层快速加热到 900~1000,然后喷水冷却或将铸件淬入冷却槽中冷却。冷却时间应仔细掌握,既要保证表面加热层能充分完成马氏体转变,又不致产生淬火裂纹,一般不应冷透。

6 化学热处理

对于要求表面耐磨或抗氧化、耐腐蚀的铸件,可以采用类似于钢的化学热处理,如气体硬氮化、气体软氮化、渗硼和渗硫等。

铸铁的化学热处理工艺与钢的化学热处理工艺没有原则区别,这里就不一一叙述了。但应注意,在进行以提高表面耐磨性为目的的氮化或渗硼前,为了保证基体有足够强度以支撑表面高硬度的渗层,应对基体进行预先热处理。若原始组织中有白口组织,应首先进行消除白口的退火,然后进行正火或调质处理,使其基体能获得 90%以上的珠光体组织或回火索氏体组织。对于以提高表面耐蚀性的氮化来说,氮化前应对基体进行石墨化退火,以获得铁素体基体组织。

第三章 钢的合金化基本原理

第一节 钢中的合金元素

一、基本定义与概念

合金元素是指为了保证获得所要求的组织、结构、物理-化学性能和力学性能,而特别添加到钢中的化学元素。

钢中常见的化学元素有周期表中第三周期的 Al、Si;第四周期的 Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu;第五周期的 Nb、Mo;第六周期的 W。近 30 年来,又研究了第二周期的 B、N;第五周期的 Zr 以及第六、七周期的稀土元素和 Ta 等作为微合金化元素,加入钢中。此外 H、O、S、P、As、Bi 也可能作为气体或杂质存在于钢中。

冶炼时由原料以及冶炼方法和工艺操作等带入钢中的化学元素,称为杂质。钢中杂质的含量一般限制在下列范围: $w(\text{Mn}) \leq 0.05\%$ 、 $w(\text{Si}) \leq 0.05\%$ 、 $w(\text{Cr}) \leq 0.03\%$ 、 $w(\text{Cu}) \leq 0.03\%$ 、 $w(\text{Mo}) \leq 0.01\%$ 、 $w(\text{W}) \leq 0.02\%$ 、 $w(\text{P}) \leq 0.025\% \sim 0.04\%$ 、 $w(\text{S}) \leq 0.015\% \sim 0.05\%$ 。这样,一种合金元素既可能作为杂质又可能作为添加元素。若属于前者,则影响钢的质量;若属于后者,则决定钢的组织与性能。

合金钢可以定义为:为了保证一定的生产和加工工艺以及所要求的组织与性能,在化学成分上特别添加合金元素的铁基合金。

合金钢中所添加的个别元素量将高于这种元素作为杂质时的含量。若干合金元素(如 V、Nb、Ti、Zr 和 B)当其含量在 0.01% 时,就可能显著地影响钢的组织与性能,这类钢则称为微合金化钢。

当钢中合金元素质量分数小于或等于 5% 时,称为低合金钢;合金元素质量分数在 5% ~ 10% 范围内时,称为中合金钢;合金元素质量分数超过 10% 时,称为高合金钢。但这种划分并没有严格的规定。

二、合金元素的分类

合金元素可以相对地分为下面几类:

铁族金属:属于这一类的是 Co、Ni 和 Mn

难熔金属:属于这一类的金属,熔点高于铁,即高于 1500。这类金属作为合金元素加入钢中的是 W、Mo、Nb;以及 V 和 Cr

轻金属:属于这一类的合金元素,最常用的是 Ti 和 Mg

稀土金属:属于这一类的是 La(镧)、Ce(铈)和 Nd(钕)等稀土元素。

在 Fe-C 合金中,可以将合金元素按与碳亲和力的大小分为碳化物形成元素和非碳化物形成元素两类。碳化物形成元素(如 Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn)在钢中形成碳化物。而非碳化物形成元素(如 Cu、Ni、Co、Si、Al)在钢中不能形成碳化物。合金元素形成碳化物的倾向与

其原子的电子结构有关。

三、铁基二元合金相图的类型

合金元素可以改变铁的同素异构转变温度,从而改变 Fe - Me二元合金相图。合金元素对铁的二元相图的影响,主要可以分为扩大和缩小 γ 相区两类,每一类又可以进一步划分为两个次类,如图 3 - 1所示。

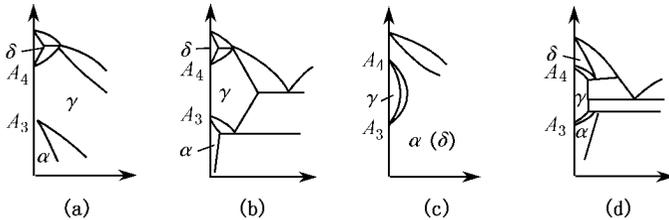


图 3 - 1 铁基二元合金相图的类型

1. γ 相稳定化元素

使 A_3 降低, A_4 升高,在较宽的成分范围内,促使奥氏体形成,即扩大了 γ 相区。根据铁与合金元素构成相图的不同,又分为如下两种情况:

(1) 开启 γ 相区

如图 3 - 1 (a)所示,当合金元素超过某一限量后, α 相及 δ 相分别处于被封闭的区域内,可以在室温得到稳定的 γ 相。这一类合金元素就称为开启 γ 相的合金元素。用Ni和Mn合金化的重要钢种属于这一类。如果加入足够量的Ni或Mn,可完全使体心立方的 α 相从相图上消失, γ 相保持至室温。所以Ni和Mn可使铁的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变抑制到较低温度,即 A_1 和 A_3 点降低,故由 γ 区淬火到室温较易获得亚稳的奥氏体组织,它们是不锈钢中常用作获得奥氏体的元素。

(2) 扩展 γ 相区

如图 3 - 1 (b)所示,虽然 γ 相区也随合金元素的加入而扩大,但由于固溶度不大,不能使之完全开启。这类元素称为扩展 γ 相区的元素。碳和氮是这种类型的最重要元素。Cu、Zn和Au具有相同的影响。 γ 区借助碳及氮而扩展,当碳含量达到2.0%,可以获得均匀化的固溶体(奥氏体),它构成了钢的整个热处理的基础。

2. α 相稳定化元素

使 A_4 下降, A_3 升高,在较宽的成分范围内,促使铁素体形成,即缩小 γ 相区。同样也存在两种情况:

(1) 封闭 γ 相区

许多元素限制 γ -Fe的形成,使相图中 γ 相区缩小到一个很小的面积,形成了相圈(图 3 - 1 (c))。这意味着这些元素促进了体心立方铁(铁素体)的形成,其结果使 α 相与 δ 相区连成一片。在生成 α 相的区域内合金不能用正常热处理制度(即通过 γ/α 转变区冷却进行热处理)。Si、Al和强碳化物形成的元素Ti、V、Mo、W、Cr均属于这一类元素。

(2) 缩小 γ 相区

如图 3 - 1 (d)所示。这类合金元素虽然也使 γ 相区缩小,但由于固溶度小,不能使之完全

封闭,故称为缩小 γ 相区元素。硼是这一类型中最有影响的元素,还有碳化物形成的元素 Zr Nb Ta均使 γ 相区显著缩小。

四、合金元素对钢的临界点和 Fe - C相图的影响

Fe - C合金相图是对碳素钢进行热处理时选择加热温度的依据。钢中加入了合金元素以后,Fe - C相图有哪些变化,这是热处理过程十分重要的一个问题。合金元素的加入使 Fe - C相图发生了变化,如图 3 - 2所示。

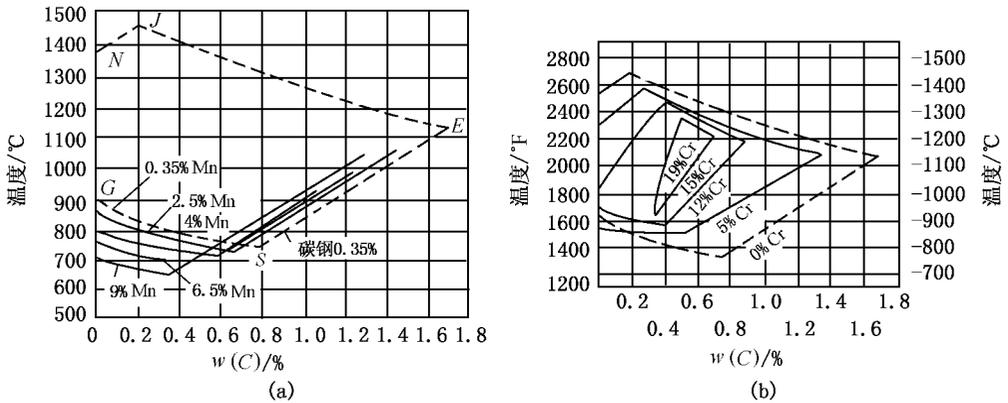


图 3 - 2 合金元素对 Fe - C相图中奥氏体区的影响

1. 改变了奥氏体相区的位置

Fe - C相图中的奥氏体区即 NESC区。合金元素以下列两种方式对奥氏体区(图 3 - 2(a)和(b))发生影响。Ni Co Mn以及其他扩大 γ 相区的元素,均使 S点左移,而 GS线下沉。Cr W Mo V Ti Si以及其他缩小 γ 相区的元素,均使三元系中的 γ 相逐渐呈楔形,如图 3 - 2(b)所示。由图可知,大多数元素均使 ES线左移, E点左移,这就意味着钢中含碳量不到 2%就会出现共晶莱氏体(例如高速钢和高碳高铬模具钢的铸态组织中就可能出现合金莱氏体)。

2. 改变了共析温度

共析反应涉及 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 同素异晶转变和碳化物的析出或溶解。由于合金元素的存在,提高或降低 A_3 改变了 GS线的斜度,例如 Mn Ni降低 A_3 使 GS线斜度变得比较平稳, S点左移, A_1 温度降低。而 Cr Mo W V Si等提高 A_3 ,使 GS斜度增大,也使 S点左移,而 A_1 却升高。因此,合金元素对共析温度的影响,多半与对铁的同素异晶转变温度的影响相一致,即降低 A_3 的元素也降低 A_1 ,反之亦然。

一般来说,钢的临界点是通过实验测定的,然而合金元素对临界点的影响,已经通过大量实验数据的回归分析获得若干经验公式。例如 Andrews给出了 A_3 和 A_c (以摄氏度为计量单位)在数值上与各元素含量间的关系:

$$A_3 = 910 - 203C^{1/2} - 15\%Ni + 44\%Si + 104V + 31\%Mo + 13\%N$$

$$A_c = 723 - 10\%Mn - 16\%Ni + 29Si + 16\%Cr + 290As + 6\%B + 8W$$

这些公式从另一角度描述了合金元素对 Fe - C相图和钢的相变行为的影响。稳定奥氏体的元素降低 A_3 和 A_c ,可以从其对方程式的负贡献得到证实,而稳定铁素体或碳化物形成元

素升高 A_{C_2} 和 A_{C_1} 。

①改变了共析体的含碳量

如图 3-2 所示,所有合金元素均使 S 点左移,这就是说在钢中含碳量不到 0.8% 时,钢就会变为过共析而析出二次渗碳体。也就是说合金元素使 S 点左移,降低了共析体中的含碳量。这样,合金钢加热至略高于 A_1 时,所得到的奥氏体的含碳量总比碳钢低。

由此可见,要判断一个合金钢是亚共析还是过共析钢,不能单纯根据 Fe-C 相图,而应根据 Fe-C-X 三元相图和多元铁基合金系相图来进行分析。

五、合金钢的分类与编号

①合金钢的分类

钢的种类很多,为了便于学习、管理和使用,根据某些特性,从不同角度出发,可以把它们分成若干具有共同特点类别。

(1) 按用途分类

按用途可以将合金钢分成以下几类:

① 工程构件用钢。这类钢应用范围很广,在建筑、车辆、造船、桥梁、石油、化工、电站、国防等国民经济各部门都广泛使用。这类钢有普通碳素钢、低合金高强度钢和微合金化高强度钢。

② 机械零件用钢。用做各种机器零件,包括轴类零件、弹簧、齿轮、轴承等。

③ 工模具用钢。工模具用钢可分为量具刀具钢、冷变形模具钢、热变形模具钢等。

④ 特殊性能钢。特殊性能钢可分为抗氧化钢和热强钢、不锈钢耐酸钢、耐磨钢、低温用钢(或称耐寒钢)、无磁钢、易切削钢等。

(2) 按金相组织分类

按平衡或退火状态的组织分类,可以分为亚共析钢、共析钢、过共析钢和莱氏体钢。

按正火组织分类,可以分为珠光体钢、贝氏体钢、马氏体钢和奥氏体钢。

按加热冷却时有无相变和室温组织分类,可分为铁素体钢、马氏体钢、奥氏体钢和双相钢(如 $\alpha + \gamma$ 不锈钢)。

除以上分类方法外,还可以按化学成分分为碳素钢和合金钢(又可以按合金元素分为铬钢和锰钢);按质量分为普通质量钢、质量钢、优质钢、高级优质钢。

②合金钢的编号

我国合金钢的编号,化学元素采用元素中文名称或国际化学符号;化学成分(即含量)表示方法如下:

(1) 含碳量

一般以平均含碳量的万分之几表示之。例如平均碳的质量分数为 0.05%、0.10%、0.5%... 写成 5 10 50...。不锈钢、耐热钢、高速钢等高合金钢,含碳量一般不标出,但如果几个钢的合金元素含量相同,仅含碳量不同,此时含碳量用千分之几表示。合金工具钢平均碳质量分数大于或等于 1.00% 时,碳含量不标出,碳质量分数小于 1.00% 时,以千分之几表示。

(2) 合金元素含量

除铬轴承钢和低铬工具钢外,合金元素一律按以下原则表示其含量(以平均含量计):

① 平均碳质量分数小于 1.0% 时,钢号中仅标明元素,一般不表明含量。

② 平均碳质量分数在 $1\% \sim 2.49\%$ 、 \dots 、 $2.50\% \sim 2.99\%$ 等时,应相应地写为 $2\dots$ 、 23

③ 为了避免铬轴承钢与其他合金钢表示方法的重复,其含碳量不标出,铬含量以千分之几表示,并冠以用途名称,例如平均铬含量为 1.5% 的铬轴承钢,其牌号写为 滚铬 15 或 GCr15,低铬合金工具钢的铬含量也以千分之几表示,但在含量之前加个“0”,例如平均铬含量为 0.5% 的合金工具钢,其牌号写为“铬 06”或“Cr06”。

易削钢在钢号前冠以汉字“易”或符号“Y”,各种高级优质钢则在钢号之后加“高”字或符号“A”。

第二节 合金钢中的相组成

加入钢中的合金元素,只有个别元素如 Pb、Be 和 Cu,当其含量超过其溶解度后,将以自由态形式存在于钢中,而绝大多数元素都要在钢中形成各种相。这些相可能是固溶体和中间相(如碳化物、氮化物和金属间化合物等),也可能是非金属相和非金属夹杂物。一般来说,非金属夹杂物,并不参与钢中的组织转变,因而对组织转变的影响不大,但在相当程度上影响钢的力学性能和物理、化学性能。钢的组织与性能主要取决于相的成分和结构以及它们在组织中的分布和本身之间的交互作用。下面讨论合金钢中的各种相。

一、铁基固溶体

1. 置换固溶体的形成规律

铁基置换固溶体的形成规律,遵循 Hume - Rothery 所总结的一般经验规律。决定组元在置换固溶体中的溶解条件是:溶剂与溶质的点阵相同,原子尺寸因素以及组元的电子结构,即组元在周期表中的相对位置。运用这些条件分析合金元素在铁中的溶解度时,必须考虑纯铁具有两种同素异构体—— α -Fe 和 γ -Fe,所以,以 α -Fe 和 γ -Fe 为基的固溶体的形成条件,将是不相同的。

Ni、Co、Mn、Cr 与 V 与铁形成无限固溶体。其中 Ni、Co 和 Mn 形成以 γ -Fe 为基的无限固溶体,而 Cr 和 V 则形成以 α -Fe 为基的无限固溶体。这里符合溶剂与溶质点阵相同的第一个条件。如果组元的点阵不同,则不能形成无限固溶体。但对形成无限固溶体来说,这个条件是必要的,但不是充分的。即不是所有相同点阵的元素,都能得到无限固溶体。比如 α -Fe-Mo 和 α -Fe-W 均系体心立方点阵,以及 γ -Fe-Cu、 γ -Fe-Al 均为面心立方点阵。虽然铁与合金元素的点阵相同,但在这些合金系中只形成有限固溶体。

形成固溶体的第二个必要条件是所谓原子尺寸因素。当形成无限固溶体时,溶质与溶剂的原子半径差应不大于 $\pm 8\%$;当形成有限固溶体时,溶质与溶剂的原子半径差,应不大于 $\pm 15\%$ 。尺寸因素对于形成置换式固溶体也是必要的条件,但不是充分条件。合金元素在铁中的溶解度还取决于原子的电子结构,电子结构相近的元素有最大的溶解度。

必须指出:上述铁基固溶体的形成规律,是对 Fe-Me 二元系而言的,在实际钢和合金中将可能形成多元的固溶体。对具体的多元系固溶体形成规律需要根据相应的合金钢的资料进行具体分析。

2. 间隙固溶体的形成规律

铁的间隙固溶体是 Fe 与原子尺寸较小的间隙元素所组成的。间隙元素 B、C、N、O、H 其

原子半径依次为 0.091 nm 0.077 nm 0.071 nm 0.063 nm 0.046 nm 。间隙固溶体总是有限固溶体,其溶解度取决于溶剂金属的晶体结构和间隙元素的原子尺寸。间隙固溶体的有限溶解度决定了它保持溶剂金属的点阵,而间隙原子仅占据溶剂金属点阵的八面体或四面体间隙,部分间隙总是没有被填满。体心立方、面心立方点阵的四面体和八面体间隙尺寸如下:在 α -Fe 中,八面体间隙能容纳的最大球半径和四面体间隙能容纳的最大球半径分别为 $0.0154 r_{\text{Me}}$ 和 $0.0091 r_{\text{Me}}$;在 γ -Fe 中,八面体间隙能容纳的最大球半径和四面体间隙能容纳的最大球半径分别为 $0.041 r_{\text{Me}}$ 和 $0.022 r_{\text{Me}}$; r_{Me} 为溶剂金属的原子半径。而图 3-3 示出了在 α -Fe 和 γ -Fe 中八面体和四面体间隙的位置。

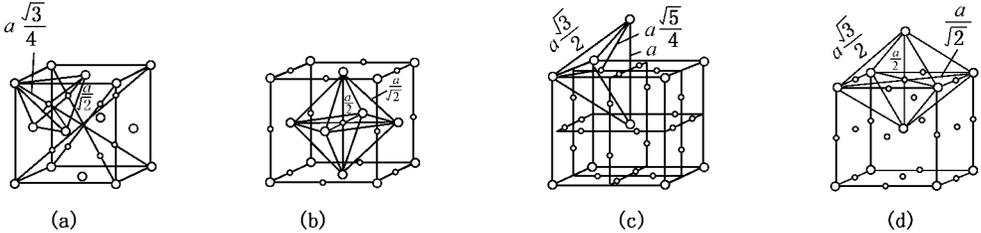


图 3-3 面心立方 (a)(b)和体心立方 (c)(d)中八面体 (b)(d)和四面体 (a)(c)间隙

通常,间隙原子在固溶体中优先占据的位置,在 α -Fe 中为八面体间隙,在 γ -Fe 中为八面体或四面体间隙。比较碳、氮原子尺寸与上述点阵中间隙的大小以后,十分清楚,碳、氮原子进入到铁的点阵中必将引起晶格畸变。因而,碳或氮在 α -Fe 中并不占据比较大的四面体间隙,而是位于八面体间隙中更为合适。这是由于间隙原子溶入以后相邻两个铁原子移动引起的应变比较轻。对四面体间隙来说,有四个相邻铁原子,移动这四个原子需要更高的应变能。因此,四面体间隙位置对碳和氮原子来说,并不是优先占据的位置。

间隙原子的溶解度随其尺寸的减小而增加,即按 B C N Q H 的顺序而增加。氮具有比碳小的原子半径,因此,它在 α -Fe 中的溶解度较大;在 γ -Fe 中氮的最大溶解度也高于碳(相应地为 2.8% 和 2.0%)。碳和氮在 γ -Fe 中的最大溶解度显著地高于 α -Fe 中的。这是由于面心立方晶格间隙大于体心立方晶格间隙,而间隙的数目正相反。

间隙固溶体与所有的间隙相一样,其形成条件必须满足 Haggard 定则: $r_x / r_{\text{Me}} < 0.09$, r_x 为间隙原子半径(非金属), r_{Me} 为溶剂原子半径(金属)。

二、碳化物与氮化物

碳化物、氮化物以及碳、氮化合物是钢中的基本强化相。这些相的物理本质和性能很大程度上决定其在钢中的作用。

1. 一般规律

碳化物和氮化物属于间隙相,它是过渡族金属与碳或氮作用而成的。在碳化物与氮化物中,金属原子与碳、氮原子间的结合强度,取决于金属的电子构造。d 层电子愈未填满,则金属 (Me) 与碳、氮的结合力愈增强。在每一周期中,随着过渡族金属原子序数的增加(从左到右,即从 T 到 N),金属 3d 电子层填满程度增大,因而 Me-碳、氮的结合力或结合强度将逐步下降。

在碳化物与氮化物中,金属原子与 C、N 原子之间的结合强度可以用生成热焓 ΔH_{293} (kJ/mol) 和自由能 ΔG_{293} (kJ/mol)、熔点以及对组织不敏感的弹性性能来表征,第 IV 和第 V 族中的金属的碳化物与氮化物具有上述性能的最高值。随着族数的增加,碳化物和氮化物中的原子结合强度降低。或者换句话说,碳化物和氮化物的稳定性降低。一些碳化物和氮化物的熔点、生成焓和自由能的数据如表 3-1 所示。

表 3-1 一些碳化物和氮化物的熔点、生成焓和自由能的数据

相	族数	熔点/	$\Delta H_{298}/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta G_{298}/(\text{kJ mol}^{-1})$
TiC	IV	3 140	- 183.5	- 180.0
ZrC		3 550	- 184.5	- 181.5
VC	V	2 830	- 83.5	- 83.5
Cr ₇ C ₃	VI	1 665	- 26.4	- 26.0
Cr ₂₃ C ₆		1 580	- 17.5	- 18.4
MoC			- 10.0	
Mo ₂ C		2 410	- 22.5	23.5
WC		2 755	- 35.2	- 35.2
W ₂ C		2 800	- 23.0	- 24.5
Mn ₃ C	VII	1 520	- 5.0	
Mn ₂₃ C ₆		1 010	- 0.15	
Fe ₃ C	VIII	1 650	+ 8.5	+ 6.5
TiN	IV	2 950	- 336.5	- 308.2
ZrN		2 980	- 365.4	- 337.0
VN	V	2 050	- 175.5	- 157.5
CrN	VI	1 450	- 118.0	- 85.5
Mo ₃ N		895	- 69.5	- 50.2
W ₂ N			- 35.5	- 23.0
Fe ₄ N	VIII		- 4.5	+ 7.5

因此,过渡族金属按其 与碳和氮的亲合力,碳化物和氮化物的强度和稳定性可以按如下顺序排列: Hf Zr Ti Ta Nb V W Mo Cr Mn Fe

2 金属碳化物与氮化物的类型

(1) NaC 型的面心立方点阵

第 IV、V 族的金属形成同样的单一碳化物和氮化物(即 MeC 和 MeN 形式),具有 NaC 型的面心立方点阵。金属原子以面心立方结构的方式排列,较小的碳或氮原子占据所有可以利用的八面体间隙,形成了和 NaC 相同的结构(两个穿插的面心立方点阵,见图 3-4)。这种结构的特殊性在于不是所有的八面体间隙都被间隙原子所占据,其中存在若干空位(图 3-4),因此,这种 MeC 相不具备严格的化学计算成分和化学式,一般形式将是 MeC_x 。其中 $x \leq 1$,如 TiC_{1-0.025}、VC_{0.96-0.975}。若干氮化物 MeN 可能出现 $x > 1$,这可能是由于氮的原子半径较碳原子半径小,以及氮可能分布在金属晶格的四面体间隙。

文献中常常遇到的钢中 V 或 Nb 的碳化物,表示为 V₄C₃ 或 Nb₄C₃ 时,应该视为 MeC_x 形式,

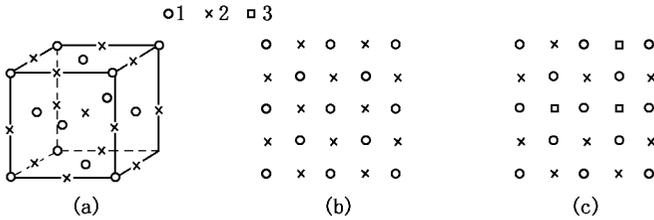


图 3-4 IV、V 族金属碳化物和氮化物的晶体结构

(a) NaC 型点阵；(b) {100} 面原子排列， $x=1$ ；(c) {100} 面原子排列， $x < 1$
 1—金属原子；2—(N)原子；3—空位

其中 $x = 0.75$

(2) VI - VIII 族金属的碳化物与氮化物

这三个族的过渡金属在钢中可以形成 2~3 种复杂晶体结构的碳化物。WC 和 MoC 以及 W_2C 和 Mo_2C 相应地具有简单和复杂的六方点阵。这些碳化物的均匀性区域不大，它们可以相互溶解。在高速钢中这些碳化物具有重要意义。

Cr_7C_3 最常在含 Cr 不太高 (3% ~ 4%) 的结构钢中出现。这类碳化物具有复杂六方点阵，每个单位晶胞有 80 个原子 (56 个金属原子和 24 个碳原子)。这类碳化物可能含 30% ~ 50% Cr，其化学式在 $Fe_4Cr_3C_3$ 和 $Fe_2Cr_5C_3$ 之间，通常这种碳化物用 $(Cr-Fe)_7C_3$ 或 Me_7C_3 表示。

$Cr_{23}C_6$ 常在含 Cr 较高 (大于 5% ~ 8%) 的高合金钢中出现。它具有复杂立方点阵，单位晶胞含 116 个原子，其中 92 个金属原子和 24 个碳原子。在钢中纯粹 $Cr_{23}C_6$ 形式的碳化物较少出现，其中部分铬原子将被钢中的 Fe-Mo-W 所替代。由于金属合金化原子的特性不同，碳化物中可以含两个或若干个元素。因为在高铬钢中碳化物中含铁量可以提高到 35%，即部分 Cr 原子被 Fe 原子所替代，这时碳化物的化学式为 $(Fe-Cr)_{23}C_6$ 。钢中含钼、钨时，它们也可能进入碳化物中。

铁可以较大数量替代这类碳化物中的铬，然而由于铁的原子尺寸略小于铬，因而在铁替代约 30% 铬以后，置换位置将逐渐变宽，为了保证点阵的稳定，必须存在原子尺寸较大的钨或钼。钨或钼原子也能占据 Me_3C_6 碳化物晶格中的一些位置，在单位晶胞中，它们的最大数目可以是 92 个金属原子中的 8 个。钢时效或回火时，析出相中的钨或钼量将继续增加而超过这个界限，将引起 Me_3C_6 向 Me_3C 的过渡，因为 Me_3C 适合容纳较大的钨和钼。

Me_3C 碳化物 (η 碳化物) 由于总是溶入若干种金属原子，所以不是一种金属的碳化物，而是复合碳化物。它具有复杂六方点阵，单位晶胞中含 112 个原子，其中 96 个金属原子，16 个碳原子，通常这种碳化物出现在高速钢中，在含钼和钨的钢中，其化学式可以相应地从 FeW_4C 变化到 FeW_2C 或从 $FeMo_4C$ 变化到 $FeMo_2C$ 。因此，在具体的情况下， Me_3C 可表示为 $(W, Mo, Fe)_6C$ 。

Fe_3C 的晶体结构为正交点阵，单位晶胞中含 16 个原子，其中 12 个铁原子，4 个碳原子。可以把 6 个铁原子构成的三角棱柱看成是 Fe_3C 的结构单元，每个三棱柱内都有一个碳原子。这样，渗碳体的结构与奥氏体的结构比较接近。因而在 Fe_3C 与 γ -Fe 之间具有较好的取向和结构的适应性。同时在 Fe_3C 与 α -Fe 之间也观察到较好的联系。当钢淬火时抑制奥氏体的扩散型转变，则可使它切变成马氏体。随后马氏体的分解，易于促进渗碳体形核，因而可以认

为马氏体是奥氏体和渗碳体的中间相。

渗碳体中的铁原子可以被若干合金元素的原子所替代。比如 Mn可以在渗碳体中无限溶解,这时碳化物可以表示成 $(\text{Fe Mn})_3\text{C}$ 。Cr在渗碳体中的溶解度约为 20%。以铬合金化的碳化物的化学式可以写成 $(\text{Fe Cr})_3\text{C}$ 。Cr和 Mn提高钢中渗碳体稳定性。Mn在渗碳体中的溶解度比较低,由于 Mn的原子尺寸较大,将促使渗碳体的稳定性的下降。V、Nb、Ti、Zr等合金元素实际上不溶于渗碳体。

三、金属间化合物

金属间化合物对奥氏体不锈钢、马氏体时效钢和许多高温合金的强化有较大的影响,其中常见的是 σ 相、拉弗斯相(AB_2)和 B_3A 型密排有序结构(例如 Ni_3Al)。

等径刚球的空间密堆,只能形成配位数为 12的晶体结构,利用大小刚球的配合,可以获得空间利用率更高以及配位数更大的拓扑密堆结构。一般以 Mn族元素为界,将长周期表内元素分为 A及 B元素,其左的为 A元素, Mn族及其右的为 B元素;由于 A与 B之间的原子半径、电负性都有一定差异,尺寸因素及电子因素均有利,可以形成各种拓扑密堆结构的金属间化合物。

在大量使用的奥氏体不锈钢中,高温长期加热时,已发现 α 、 χ 、 η 相;在高镍的奥氏体合金中,高温加热时,除了这些相外,还有 μ 、R、P相;在马氏体时效钢中,则出现 B_3A 型密排有序结构 $\text{Ni}_3\text{AlNi}_3\text{Ti}$

σ 相具有高硬度,属正方晶系,单位晶胞中有 30个原子,在含铬的不锈钢和耐热合金中易出现,拉弗斯相(AB_2)可以有两种晶体结构,复杂立方点阵和复杂六方点阵,在含钼、钨、钛和铌的耐热合金中都存在拉弗斯相(AB_2),它是一种强化相; B_3A 型密排有序结构是一种有序结构,通常是面心立方结构,是耐热合金中的主要强化相。

四、非金属相

铁及合金元素生成的氧化物、硫化物、硅酸盐等一般都不具有金属性,或者金属性极弱。正常金属生成的碳化物、氮化物也不具有金属性,例如 AlN 、 CaC 等。在钢中,这些非金属相称为非金属夹杂物,它们有着复杂的成分、结构与性能,并随钢中化学成分和一系列冶炼过程的条件而变化。可以把钢中常遇到的非金属夹杂物分为以下几类:

1 氧化物

有简单的氧化物,如 FeO 、 MnO 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 ;也有复杂的氧化物,如 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等。氧化物的特点是脆而易断裂,一般无可塑性,只有 FeO 和 MnO 有低的可塑性。所以,这些氧化物在钢材锻轧以后,沿加工方向呈链状分布。

2 硫化物

常见的有 MnS 、 FeS 等,它们具有高的可塑性,热加工时沿加工方向强烈地伸长。

3 硅酸盐

硅酸盐成分复杂,是钢中最常见的一类非金属夹杂物。硅酸盐夹杂物有易变形的,如 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 与硫化物相似,沿加工方向伸长,呈线段状;也有不易变形的,如各种不同配比的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 和 FeO 等,与氧化物相似,沿加工方向呈链状分布。定量评级时,脆性硅酸盐以氧化物评级,而塑性硅酸盐则以硫化物评级。还有一类硅酸盐夹杂,经加工后是不变形的,以点状形式存在,称为点状不变形夹杂物,如 SiO_2 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 等。

此外,AN也是一种非金属夹杂物,呈密排六方点阵,不属于间隙相,熔点为1870,在钢中有高的稳定性,只有在1100以上才大量溶于基体,在较低温度下又重新析出。有时利用AN的弥散析出以改善钢的性能,此时AN不应当看做是非金属夹杂物。

非金属夹杂物对钢的质量有重要影响,这种影响不仅和夹杂物的成分、数量有关,而且和它的形状、大小特别是分布状况有关。

当非金属夹杂物具有低的熔点(如FeS)或能生成低熔点共晶物而且沿晶界连续分布时,将引起热脆性,对性能特别有害。为了防止热脆性,可以加入适量的锰,形成高熔点的硫化物MnS,并改善其分布。无塑性的非金属夹杂物在钢进行热加工时可能引起开裂或其他缺陷,塑性的非金属夹杂物在变形后将增加钢的各向异性。非金属夹杂物在结构钢中可引起韧性、塑性和疲劳强度的降低,还会降低钢的抗蚀性和耐磨性,并影响钢的淬透性。钢中存在有氧化物和硅酸盐这类非金属夹杂物将使其切削性恶化。因此,非金属夹杂物差不多总是被看做有害的。

五、元素在晶界的偏聚

上面讨论了合金钢中可能出现的相及其形成规律与特性,这些相都是化学元素之间的组合。而化学元素与晶体缺陷(空位、位错、晶界等)之间的组合,则会出现空位与溶质金属形成的亚稳集团,碳原子与位错结合的柯氏气团以及溶质原子在晶界的偏聚,即所谓晶界吸附现象。下面着重讨论元素在晶界的吸附问题。

从金属晶体结构考虑,晶界是一个原子排列疏松的区域,比溶剂原子大或小的溶质原子将从晶内迁移到晶界;从弹性应变能考虑,这种迁移将会使体系的能量降低,达到亚稳状态。此外,晶内及晶界的原子组态不一样,从电子因素考虑的有关能量也会不同,晶界吸附也可能降低体系能量。目前对限制晶内固溶度的各项能量还难定量地估算,一般可以采用综合反映这些能量的实验数据——最大固溶度来衡量晶界吸附趋势:在相图中,最大固溶度愈小,则晶界吸附的趋向愈大。例如,在铁中固溶度很小的B和稀土元素,应该偏聚在晶界。

从热力学考虑,不仅要考虑过程的内能变化,也要分析熵的变化。很明显,溶质原子在晶内的组态数要大于在晶界的组态数,也就是前者的组态熵要大于后者。基于这种分析,可以导出晶界处溶质浓度(c_g)与温度的近似关系:

$$c_g = c_l \exp(-E/RT)$$

式中 c_l 为晶内溶质浓度; E 为溶质与晶界的结合能,为正值。温度愈高,则 c_g 愈小,终将趋近于 c_l 。

从动力学考虑,溶质原子从晶内迁向晶界或者逆向流动,也就是晶界吸附的形成与分解,需要扩散,需要一定的时间才能达到该温度的平衡状态。利用这个动力学因素,也可以控制 c_g 。

上述三个概念不断地得到实验结果的验证和发展,并可用来解释金属材料中一些现象,比如不锈钢的晶间腐蚀、硼钢淬透性问题、钢中的第一、二类回火脆性问题等。

第三节 合金钢中的相变

一、合金元素对相变基本因素的影响

钢的相变与母相和新相间自由能差、溶质原子的扩散以及碳在铁中的活度有关,因此这里

首先讨论合金元素对这些因素的影响。

(一) 合金元素对 α 、 γ 相自由能的影响

从热力学来看, γ 与 α 两相之间的自由能差(ΔF_V)愈小, 临界晶核愈难形成, 因而 γ 相愈稳定, 相变驱动力愈小。反过来, 随 ΔF_V 的增加, γ 相的稳定性降低, 从而增加相变驱动力。合金元素对 α -Fe 和 γ -Fe 自由能的影响如图 3-5 所示。其中包括三种情况:

第一种情况, 降低 ΔF_V , 如 C、Mn、Cr 和 Ni 均降低相变驱动力。

第二种情况, 对 ΔF_V 影响甚微, 如 Mo、W 等, 对相变驱动力影响不大。

第三种情况, 增大 ΔF_V , 如 Co 和 Al 会增加相变驱动力。

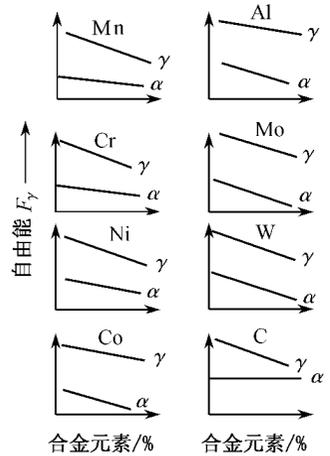


图 3-5 合金元素对 α -Fe 和 γ -Fe 自由能的影响

(二) 合金钢中的扩散和碳在铁中的活度

1. 合金钢中的扩散

钢的相变除了需要考虑热力学因素外, 还必须考虑动力学因素, 因此有必要研究合金钢中的扩散。合金钢的相变过程, 除了与碳在奥氏体和铁素体中扩散有关以外, 还要考虑合金元素本身在奥氏体和铁素体中的扩散、合金元素对碳在奥氏体和铁素体中扩散系数的影响以及合金元素对铁的自扩散的影响。

内耗方法可以用来测定碳和氮在 α -Fe 中的扩散能力 (表 3-2)。扩散能力与温度有关, 遵循标准的指数关系式:

$$D_C = (0.02 \text{ cm}^2/\text{s}) \exp(-Q/RT) \quad (Q = 80 \text{ kJ/mol})$$

$$D_N = (6.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}) \exp(-Q/RT) \quad (Q = 76 \text{ kJ/mol})$$

式中 D_C 和 D_N 是碳和氮的扩散系数; Q 是激活能。

对于置换原子的扩散, 则可采用另外一些方法, 如放射性示踪原子。比较间隙原子和置换原子 (典型金属溶质) 在 α -Fe 和 γ -Fe 中的扩散能力, 可以看出, 置换原子扩散比间隙原子慢几个数量级 (见表 3-2)。这是一个非常重要的特征, 它关系到合金钢中某些复杂的现象。

表 3-2 元素在 α -Fe 和 γ -Fe 中的扩散能力

溶剂	溶质	$Q/(\text{kJ mol}^{-1})$	$D_0/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{910}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	温度范围/
γ -Fe	C	135	0.15	1.5×10^{-7}	900 ~ 1050
	Fe	269	0.18	2.2×10^{-13}	1060 ~ 1390
	Cr	405	1.0×10^4	5.8×10^{-12}	1050 ~ 1250
	Ni	280	0.77	7.7×10^{-13}	930 ~ 1050
	P	293	2.83	3.5×10^{-12}	1280 ~ 1350
	W	376	1.0×10^3	1.2×10^{-12}	1050 ~ 1250

续表

溶剂	溶质	Q/(kJ mol ⁻¹)	D ₀ /(cm ² ·s ⁻¹)	D ₉₁₀ /(cm ² ·s ⁻¹)	温度范围/
α - Fe	C	80	6.92 × 10 ⁻³	1.98 × 10 ⁻⁵	700 ~ 750
	Fe	240	0.95		
	Cr	243	3.90 × 10 ⁴		700 - - 900
	Ni	258	9.97	3.97 × 10 ⁻¹¹	
	P	230	2.99	2.99 × 10 ⁻¹⁰	
	W	293	3.93 × 10 ²		

从表 3 - 2中还可看出另一个重要特征,在特定温度下,间隙溶质原子和置换溶质原子在铁素体中的扩散比在奥氏体中快。这是由于 γ - Fe的密排结构,而 α - Fe排列较松弛,原子更快地热激活并易于通过点阵中的空位。在所有情况下,对每一种元素,在 α - Fe中扩散的激活能必低于同一元素在 γ - Fe中的扩散激活能。

合金元素对碳在奥氏体中的扩散激活能和扩散系数的影响,与合金元素的类型有关。碳化物形成元素,如 Cr、Mo和 W等升高 Q值,降低 D_C ,而非碳化物形成元素,如 Ni、Co等降低 Q值,升高 D_C 。Si例外,它升高 Q值,降低 D_C 。这是由于碳化物形成元素降低了碳的活度,即提高了碳在奥氏体中结合力,因而使 Q值升高, D_C 下降。非碳化物形成元素 Ni和 Co提高了碳的活度,即降低了碳在奥氏体中的结合力,而使 Q值下降, D_C 升高。造成 Si例外的原因是由于 Si虽提高碳的活度,但同时降低了铁原子的活性,即增加了铁在固溶体中的结合能,因而得到与 Ni和 Co相反的结果。

合金元素 Cr、Mn、Mo、Ti和 Nb等均减慢 γ - Fe的自扩散速度。这是由于这些元素均降低铁原子的活度,从而增加了原子间的结合力,因而使 $Q_{\gamma - Fe}$ 升高, $D_{\gamma - Fe}$ 下降。而碳的存在,削弱了 γ - Fe的结合能,因而降低 $Q_{\gamma - Fe}$,升高 $D_{\gamma - Fe}$ 。

金属原子在晶界上的扩散比晶粒内部快得多,其原因在于晶界处点阵畸变较大,原子处于较高能量状态,易于跳动。故晶界扩散激活能 Q_{gb} 比晶内扩散激活能 Q_v 小得多,据测量,一般晶界扩散激活能为晶内扩散激活能的 0.65 ~ 0.85。因此,在热处理相变和以后工件服役过程中,晶界的行为应特别注意。

2. 碳在铁中的活度问题

用各种元素合金化铁素体或奥氏体,将对碳的活度产生重要影响。组元的活度与其浓度存在如下关系:

$$a_i = k_i \times c_i$$

式中 a_i 为某一组元的活度; k_i 为系数; c_i 为某一组元的浓度。

合金元素对碳在奥氏体中活度的影响,累积了大量的实验资料,而碳在合金铁素体中的活度,资料很少。这是由于碳在铁素体中的溶解度很小,实验难以确定碳在铁素体中的活度。合金元素存在于固溶体中,会改变金属原子与碳原子的结合力或结合强度。碳化物形成元素增加固溶体中碳与合金元素之间的结合力,从而使处于间隙位置的碳原子向占据点阵结点上的碳化物形成元素靠拢的几率提高,并使碳在固溶体中的活动性降低,从而降低其活度。置换了固溶体中铁原子的非碳化物形成元素,相反将排斥碳原子,提高其活动性,即增加碳的活度,同

时将出现碳从固溶体中析出的倾向。

许多研究者得出的关于合金元素对碳在奥氏体中活度系数影响的资料表明:合金元素形成碳化物的能力愈强,即在周期表中处于铁的愈左边的过渡族元素,则将愈使活度系数降低。在奥氏体中的非碳化物形成元素 Co 、 Ni 和 Si 促使活度系数提高。合金元素对碳在铁素体中活度系数的影响,只有关于 Si 的报道。

在研究碳化物、氮化物和碳、氮化合物在奥氏体中的溶解和冷却时它们从固溶体中的析出,以及热处理过程中元素在各相间的再分配这些问题时,合金元素对碳在奥氏体中的活度,具有很重大的意义。

但必须指出,合金元素对固溶体中碳活度的影响,只发生在下列情况:它们溶于固溶体。因为活度的改变可能引起这种或那种相变过程。

二、合金元素对奥氏体形成的影响

合金钢加热时的奥氏体化过程由 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变,渗碳体或特殊碳化物、氮化物或金属间化合物在奥氏体中溶解,奥氏体晶粒的再结晶所组成。

1. 合金元素对奥氏体形成的影响

加热时奥氏体的形成可以按两种相变机制进行,即晶体学无序机制和有序机制,或称无扩散和扩散机制。当按无序机制形成奥氏体 γ 时, $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变伴随着重结晶,即 γ 相新晶粒的形成相对于原始的 α 相来说,改变了大小和取向,晶型转变通过扩散完成。当按有序机制过渡为奥氏体时,不伴随着重结晶,只发生切变式的晶型转变,并促进了一次再结晶(晶体的形成与生长)的发生,重结晶要在较高的温度下进行。

决定奥氏体形成机制的主要因素是原始组织的类型以及它们之间精确的晶体学有序性。原始无序的组织(铁素体+碳化物)仅发生无序的形成机制;原始有序的组织(马氏体、贝氏体和魏氏组织铁素体)两种形成机制都可能发生,但这要取决于钢的合金化程度和加热速度。

在结构钢和工具钢的实际热处理中,常常对原始组织为无序的铁素体+碳化物($\text{F} + \text{R}$ 、 $\text{P} + \text{C}$)的钢进行加热奥氏体化。奥氏体形成的无序(正常)机制是加热高于临界点时,相过渡与再结晶过程重合,因而得到很细的奥氏体晶粒。进一步在奥氏体区加热,则引起晶粒长大(聚集再结晶,或称二次再结晶)。应该指出,原始 $\text{F} + \text{P}$ 的无序组织的相变重结晶过程,在碳素钢和合金钢中实际上没有什么区别,形成的奥氏体晶粒在所有的钢中都是很细的。诚然,加热速度愈高,则所得晶粒愈细,因为新相核心的形成速度高于其长大速度。碳素钢与合金钢之间存在的差异,表现在高温奥氏体区,这里进行着奥氏体晶粒长大及其聚集再结晶。

对于原始有序组织,研究钢的组织遗传性对合金钢具有特别重要的意义。由于它们在接受热处理时,常常具有由于轧制、锻造、铸造和焊接而形成的原始有序粗晶组织(马氏体或贝氏体)。带有原始马氏体或贝氏体组织的钢进行加热时,奥氏体形成机制明显比无序机制复杂,存在着组织遗传性。组织遗传性是指对粗晶有序组织加热温度高于 A_{C_3} ,可能导致形成的奥氏体晶粒与钢的原始晶粒具有相同的形状、大小和取向。这种情况与加热速度和合金化程度有关,合金化程度越高,加热速度越快,越容易出现组织遗传性。

2. 碳化物和氮化物在奥氏体中的溶解

热处理时,碳、氮化合物在奥氏体中的溶解决定了钢的许多性能——过冷奥氏体的稳定性、淬透性、回火时的弱化和分散强化等,因而必须研究它们在奥氏体化过程中的一些规律。

图 3-6 表示各种碳化物和氮化物在奥氏体中的溶解度与 $1/T$ 的函数关系。正如所预料的, 最稳定的化合物的溶解度最低。由图可知, $Cr-Mo-V$ 的碳化物具有最大的溶解度, 是潜在的最有用的合金碳化物, 这是因为当 $\gamma \rightarrow \alpha$ 时, 它们最终可以形成较大的体积分额。Ti-Nb-V 的碳化物或氮化物在奥氏体中的溶解度随温度的降低而下降。因此, 如果有足够数量的合金元素存在的话, 那么合金碳化物或氮化物将在随后的冷却过程中发生沉淀。

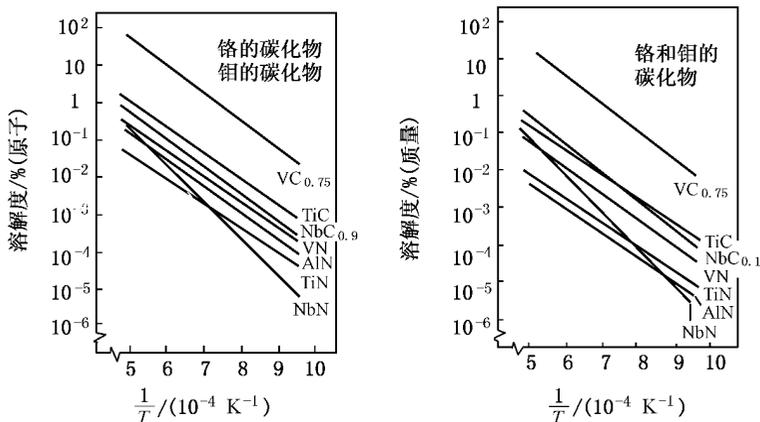


图 3-6 各种碳化物与氮化物在奥氏体中的溶解度

奥氏体中较弱的碳化物或氮化物形成元素(如 Mn Cr Mo 等)降低碳和氮的活度系数, 将增加碳化物和氮化物的溶解, 即促进这些相向奥氏体中过渡。非碳化物形成元素(如 Si Ni Co)等将增加碳和氮的活度系数, 从而阻碍碳化物与氮化物向奥氏体中的溶解。

必须强调指出, 上述碳化物形成元素的影响仅发生在下列情况, 它们处于固溶体(奥氏体)而不是处于碳化物中。

3. 奥氏体晶粒的长大

合金元素对钢过热敏感性的作用, 也就是对奥氏体晶粒长大的影响, 是长久以来与生产实践密切相关的问题, 根据对奥氏体晶粒长大的影响, 可以把合金元素的作用归纳如下:

(1) 强烈形成稳定碳化物的元素, 能显著地阻止奥氏体晶粒粗化。W 及 Mo 有同样的作用, 但其作用程度不如 Ti V Zr Nb 等。

(2) 形成间隙固溶体的元素 (C N B), 当其溶于奥氏体时, 促使奥氏体晶粒长大。

(3) Al 和 Si 当其含量极少, 仅以非金属夹杂物形式存在时, 可以阻止奥氏体晶粒粗化。但当含量足够高, 作为合金元素溶入固溶体时, 则促使奥氏体晶粒粗化。

(4) Ni Co Cu 的作用很不明显。

(5) 当钢中含碳量在中等以上时, Cr 对奥氏体晶粒有细化作用, 而 Mn 却较明显地促使晶粒长大。但在低碳钢中, Mn 对晶粒有细化作用, 因此, 在研究普通低合金钢时, 往往以锰来合金化。

粗大的晶粒自由能较低, 所以晶粒由细变粗是一个自发过程。究竟哪些元素可以细化奥氏体晶粒呢? 却是相当复杂的。例如 Al 作为夹杂物时, 可以强烈地细化奥氏体晶粒, 但作为合金元素加入时, 却又促使奥氏体晶粒长大。同一元素, 为什么会有不同的结果呢? 为此, 首先须搞清奥氏体晶粒为什么会长大, 有什么因素可以阻止其长大。

最先出现的说法叫做机械阻碍论。按照这种说法,奥氏体晶粒之所以不容易长大,是由于在晶界上有众多的高度弥散的化合物质点,这些质点机械地阻碍了奥氏体晶粒的长大。这种高弥散度的化合物,可以是一些稳定的碳化物或氮化物,甚至是其他的非金属夹杂物。未溶的、处于晶界上的高度弥散的质点,对奥氏体晶粒粗化起了机械阻碍作用,这点已为现代科学试验所证实,但这个原因绝不是唯一的,甚至也不一定是主要的,因为这种理论难解释为什么某些合金元素过多反而促进了奥氏体晶粒的粗化。

另一种理论认为合金元素对奥氏体晶粒粗化的作用,是由于合金元素溶入奥氏体之后,改变了奥氏体的界面能,因而改变了奥氏体的长大倾向。还有一种理论则认为合金元素对奥氏体晶粒长大的影响,在很大程度上取决于它们改变了原子间的结合强度,从而引起了激活能和铁的自扩散系数的变化。这两种理论分别从晶界和晶粒内部进行了探讨,与客观实际都有一定的符合,但也都有不足之处。

如果把这三种理论结合起来,则能够比较好地解释上述事实。 α -Fe的原子结合强度小于 γ -Fe的,因而 α -Fe的自扩散系数大于 γ -Fe的自扩散系数。因此,高温时, α 相晶粒比 γ 相晶粒易于长大。在生产实践中也常常观察到含缩小 γ 相区元素的钢,如高铝钢和高硅钢以及含磷的钢,晶粒易于长大。

由于碳显著地降低了 γ -Fe原子的结合力,增加了Fe原子的自扩散系数,所以碳在奥氏体中十分强烈地促进晶粒长大。氮对奥氏体晶粒长大的影响应该与碳相似,但氮在这方面的直接影响却很少显现,这是由于氮在钢中通常是与这种或那种元素或杂质结合成氮化物,因而在大多数情况下,氮相反的在化合物中起机械阻碍晶粒长大的作用。硼溶入奥氏体,与碳一样也将促进晶粒长大。

碳化物形成元素本身与 γ -Fe点阵中原子结合强度没有依赖关系,但与碳形成碳化物,使较多的碳保持在固溶体之外,从而削弱了碳降低点阵结合力的影响,所以它们阻碍奥氏体晶粒粗化,而且随着碳化物稳定性的提高,晶粒长大的温度也将增加。

研究合金元素对奥氏体晶粒长大的影响,有很重要的实际意义,因为奥氏体晶粒的大小决定着冷却时转变生成的晶粒的大小。晶粒的大小,对于钢的力学性能和物理化学性能,尤其是冲击韧性有很大影响。具有细小晶粒的钢,不仅室温冲击韧性高,而且在低温下也有较高的韧性。

三、合金元素对过冷奥氏体分解的影响

当钢在淬火、正火或退火时,过冷奥氏体的分解可能发生三种转变:珠光体、贝氏体或马氏体转变。合金元素对这些相变动力学和机理发生影响。

合金元素对过冷奥氏体稳定性的影响主要表现在合金元素对碳曲线的影响,一般分为两种类型:非碳化物形成元素Ni、Al、Si、Cu和Co属于第一种类型。钢中加入这些元素以后,碳曲线仍然保持与碳钢相同的形式,只是位置有所改变。Ni、Si、Cu等使转变孕育期延长,即使碳曲线右移;Al、Co则相反,使碳曲线左移。Cr、Mn、W、V等碳化物形成元素属于第二种类型。钢中加入这些元素以后,不仅使碳曲线位置移动,而且也使碳曲线的形状改变,出现两个鼻温,甚至使珠光体区域与贝氏体区域完全分开,出现两个过冷奥氏体极端稳定的温度区间。如图3-7所示。

碳素钢以及含非碳化物形成元素Ni、Si、Cu的低合金钢,奥氏体等温转变曲线具有碳形,

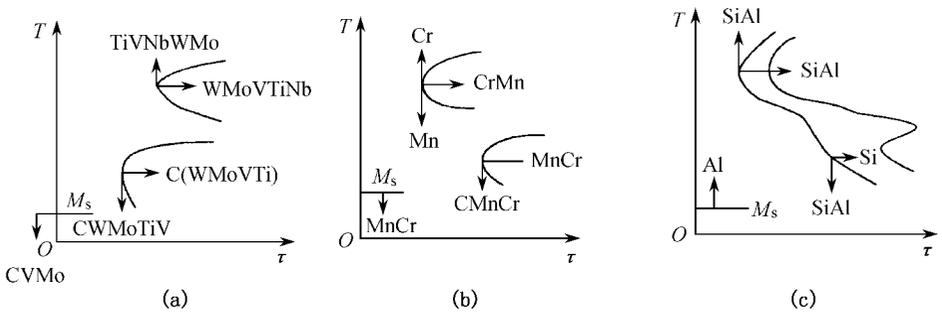


图 3-7 合金元素对碳曲线的影响

(a) 强碳化物形成元素 ;(b) 弱碳化物形成元素 ;(c) 非碳化物形成元素

并具有一个最大转变速度,珠光体和贝氏体转变没有分开。

含碳化物形成元素 Cr、Mn、W、V 等的合金钢,碳曲线分成珠光体和贝氏体转变两部分,故具有两个最大转变速度。

1. 合金元素对珠光体转变的影响

珠光体转变是典型的形核和长大过程,在合适的条件下,可以测定形核率 N 及长大速率 G 。Mehl 及其合作者的工作表明,许多合金元素同时降低 N 和 G 。例如,在共析成分的钼钢中, N 和 G 都被降低,镍钢中也如此。某些元素,特别是 Co 和 Al 同时提高珠光体转变的 N 和 G 。图 3-8 比较了含 Co 和不含 Co 的钢,在 660 时珠光体长大的速率。

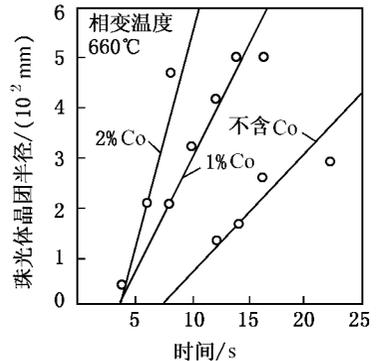


图 3-8 Co 对珠光体成长速度的影响

这样,合金元素除 Co、Al 以外,当其溶入奥氏体以后,均将延迟过冷奥氏体向珠光体的转变。但是,为了完成合金奥氏体的共析分解,除了碳的扩散以外,是否需要合金元素的扩散再分配,长期以来存在两种不同结论。目前比较公认的是,在某些钢中,在渗碳体和铁素体与奥氏体之间的界面上,合金元素确能产生再分配,但必须具有足够高的温度。1974 年 Razik 等人采用电子探针显微分析进行了实验研究,探针直径小于 $0.1 \mu\text{m}$,这样可在局部转变的合金中对珠光体内铁素体和渗碳体作原位分析,用这一方法对 Fe-Mn-C 合金进行研究,发现 1.03Mn 合金的温度高于 683 和 1.80Mn 合金的温度高于 650 以及在 Fe-Cr-C 合金中,温度高于 700 时,合金元素均发生再分配。

Coates 等人指出,珠光体转变可以分成两种长大方式,有再分配的局部平衡及无再分配的局部平衡,两者均与温度和成分有关。易于形成奥氏体的合金元素如镍,将使共析温度下降,在渗碳体中的溶解也很小,促进再分配反应。强铁素体形成元素如 Cr、Mo,使共析反应温度升高,同时能固溶于渗碳体内,容易在较高的转变温度下出现再分配方式的反应。珠光体生长的无再分配情况,可能受奥氏体中碳的体积扩散所控制,当存在其他合金元素时,这种扩散能力将降低。这说明,像镍这样的元素为什么会使珠光体长大速度下降。

不论生长界面上的合金元素如何分布,它们在铁素体与渗碳体之间随后将发生再分配,也就是在渗碳体中固溶度高的那些合金元素将扩散到渗碳体中去,而非碳化物形成元素则无此

情况。所以渗碳体的成分在较宽的范围内变化,例如 Mn无限固溶于 Fe_3C ,可以有 20%的铁原子被铬原子所替代,而钒原子的替代量为 10%,Mo原子只能替代 4%。渗碳体内合金成分的变化,虽然不影响其结构,但是影响珠光体片的层间距、精细形态和球化倾向。

一旦合金元素成分达到临界含量,则渗碳体将被其碳化物所取代。例如,铬、钨钢或钼钢。可以生成复杂的 M_{23}C_6 立方碳化物,其中 Me可以包括 Fe Cr Mo或 W,碳化物的转变不一定改变珠光体的基本形式,因此可以得到合金碳化物及铁素体的合金珠光体。这类珠光体一般在高的转变温度下只在高合金钢和中等合金含量的钢中出现。较低转变温度下,由于扩散难以进行,仍然是铁素体及渗碳体的珠光体。

更强的碳化物形成元素 Nb Ti和 V甚至当其含量低于 0.01%时,也可能优先形成合金碳化物,因此,包含这些元素的钢的组织将会发生根本性变化。由于强碳化物形成元素强烈缩小 γ 相区,使共析点显著左移及上移。结果之一是使珠光体在转变组织中全部消失,成为完全不同的另一类铁素体和碳化物两相集合体,常常具有比珠光体更细小的尺度。

2. 合金元素对贝氏体转变的影响

合金钢中的贝氏体组织与珠光体显著不同,贝氏体中的碳化物往往不是该钢在平衡状态下所具有的碳化物,而是合金渗碳体,其中合金元素含量等于或接近于奥氏体中合金元素的平均含量。由此看来,在贝氏体转变时,只有碳原子的扩散,合金元素原子的扩散几乎没有进行。

基于上述特点,可以认为,在贝氏体转变时,合金元素重新分配作用甚微,合金元素对贝氏体转变的影响,主要是通过对碳原子扩散速度以及对 α - γ 同素异晶转变速度的影响而起作用的。相比之下后者的作用尤为重要。

根据上述分析,可以认为,不论哪一个合金元素,对贝氏体转变的滞缓作用都比该元素对珠光体的作用小。根据不同合金元素的作用特点,又可分为下列几种情况:Cr Mn Ni等合金元素对贝氏体转变有较大的滞缓作用,因为这三个元素都能降低 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变温度,又都能减小奥氏体与铁素体的自由能差,从而减慢了 $\gamma \rightarrow \alpha$ 的转变速度,贝氏体转变也就被滞缓了。Cr与 Mn更能阻止碳原子扩散,故其作用尤为强烈。

Si虽是非碳化物形成元素,但对贝氏体转变有着颇为强烈的滞缓作用,其强烈的程度甚至可以与 Cr Mn等元素相比。Si的这种作用本质,目前尚无定论,但可以相信这与 Si强烈阻止过饱和铁素体的脱溶有关。因为贝氏体的形成过程,实际上是和过饱和铁素体的脱溶分不开的。

Mo W、V等元素的作用不同于 Cr Mn,因为这些元素不是降低 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变温度,而是使之升高,不是减小奥氏体与铁素体的自由能差,而是加大,所以对 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变只有加速而没有滞缓作用。但是由于其降低了碳原子的扩散速度,因而滞缓显得十分微弱。在某些情况下,甚至完全觉察不出来。例如当钢中含 Mo量由 0.017%增大到 0.07%时,珠光体的孕育期被强烈推迟,而贝氏体转变的变化很小。

加入合金元素以后,贝氏体转变温度范围也将有所变化。大致说来,凡使 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变温度降低的合金元素,也将降低贝氏体转变温度,反之亦然。例如 Mn Cr Ni将使贝氏体转变温度降低,而 Mo W、V则使之略有升高。

3. 合金元素对马氏体转变动力学的影响

除 Co Al以外,大多数固溶于奥氏体的合金元素均使 M_s 温度下降。每 1%的合金元素使 M_s 点下降量如表 3-3所列。

表 3-3 每 1%元素对 M_S 温度的影响

元素	C	Mn	Si	Cr	Ni	W	Mo	Co
温度/	474	33	11	17	17	11	21	升高

对于 Fe-X 及 Fe-C-X 系,合金元素对 M_S 的影响决定合金元素对 T_0 温度(即 γ 与 α 具有相同自由能时的温度值)的影响,这些均可由热力学计算求得。根据 Andrews 1965 年回归分析得到的计算公式为:

$$M_S = 539 - 423C - 30Mn - 12Cr - 17Ni - 7Mo \quad ()$$

Andrews 的方程是基于英、德、法、美四国钢的成分,最高含 C 量 0.8%,最高含 Mn 量 4.0%,最高含 Cr 量 5%,最高含 Ni 量 5%,最高含 Mo 量 5.0% 和 M_S 温度测定基础上进行回归分析得到的。他指出,根据线性和交互作用方程,由成分计算的 M_S 温度与实际测定的有 95% 在 ± 25 的误差范围之内。

从表 3-3 和 Andrews 公式,可以大致地看出,降低 M_S 点作用最大的元素依次是 C、Mn、Ni、Cr、Mo,而 Co 则使 M_S 点升高。根据马氏体点的变化,则可估算出马氏体的形成量和残余奥氏体的含量。

四、合金元素对淬火钢回火转变的影响

钢经淬火后,获得了两种亚稳定相,即马氏体与残余奥氏体。这种不稳定性包括碳原子在体心正方马氏体点阵中的过饱和固溶;马氏体中位错或孪生亚结构的应变能;马氏体板条或马氏体片的相界面能以及在低碳钢淬火组织中也不可避免地要存在的残余奥氏体。过饱和固溶的碳原子提供了形成碳化物的驱动力;高的应变能则是回复的驱动力;高的界面能则是铁素体晶粒长大的驱动力;而不稳定的残余奥氏体则提供了回火时转变为铁素体+渗碳体的驱动力。因此,淬火钢回火时,进行着马氏体的分解、渗碳体及特殊碳化物的形成及其聚集长大、残余奥氏体的分解以及 γ 相的回复与再结晶。

1. 马氏体的分解

马氏体的分解包括碳原子的偏聚、固溶体中合金元素在晶体缺陷上形成预析出物以及碳和合金元素向碳化物中的过渡。同时,具有体心正方点阵的马氏体,逐步向体心立方的铁素体转变。

在合金钢中,马氏体分解的初期阶段(150~200)所发生的变化和碳钢一样。回火温度达到 150~200 时,合金元素稍稍影响马氏体的分解动力学。在较高的温度下,则有显著的影响。碳化物形成元素(Cr、Mn、W、V、Nb)强烈地推迟马氏体的分解(即从其中析出碳)。在碳钢中实际上所有碳从马氏体中的析出约在 250~300 左右,而在含碳化物形成元素的钢中,这个过程移向更高的温度(到 400~500)。显然,这类元素的这些影响,与降低碳在固溶体中的活度有关,即在固溶体中提高了碳原子与碳化物形成元素之间的结合力。

非碳化物形成元素(Ni、Cu)和弱碳化物形成元素 Mn,实际上并不推迟碳从马氏体中的析出,而按一些资料的说法甚至它们还在一定程度上加速这个过程。Si 则是非碳化物形成元素中的例外,它稍能推迟马氏体的分解。

图 3-9 示意地给出了碳钢和合金钢中,碳从马氏体中析出的基本规律。由图可知,渗碳体型碳化物的形成与合金化无关,总是在一定温度(t_c)开始。但是在含碳化物形成元素的

合金钢中,在较高温度下,渗碳体的形成速度还是较慢,这是由于马氏体中仍然固溶着较多的碳。比如在温度 t_1 , 碳钢和含非碳化物形成元素的钢中,马氏体中的 C 明显地低于含碳化物形成元素的钢中的碳。在 t_k 温度时,开始从含碳化物形成元素的钢的马氏体中,强烈析出碳。从而形成特殊碳化物。温度 t_k 的数值取决于溶解于马氏体中的元素形成碳化物的能力。这种能力愈强,那么 t_k 温度将愈高。如果在马氏体中溶有两种碳化物形成元素,那么形成特殊碳化物的温度将有所不同,在曲线 3 上将可观察到从马氏体中第二次强烈析出碳的温度 t_{k2} 。在这个温度下形成较强碳化物形成元素的第二种特殊碳化物。对铬钢, t_k 温度约在 400~500, 对钒或钼钢,约在 500~550, 对铌或钨钢,约在 550~600。

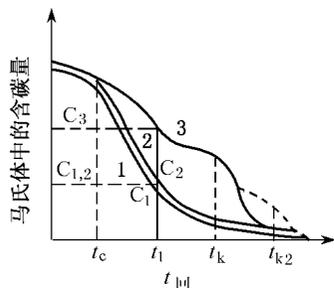


图 3-9 马氏体中析出碳的情况
1—为碳钢;2—为含非碳化物形成元素;
3—为含碳化物形成元素

2. 特殊碳化物的形成及其聚集长大

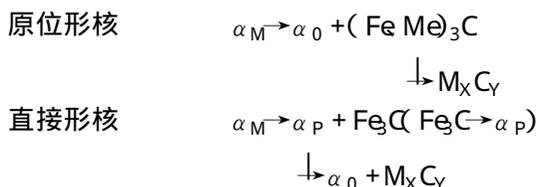
马氏体回火时,合金碳化物的形成方式一般有三种,在预先存在的合金渗碳体颗粒处原位形核(In-situ nucleation)——在渗碳体质点与铁素体的界面处形核,相邻渗碳体提供碳,使合金碳化物长大,而本身逐渐消失;在铁素体基体中直接形核——通常在从马氏体结构遗传下来的位错处形核,在晶界和亚晶界形核——包括原奥氏体晶界、原马氏体(新的铁素体)板条相界以及由于再结晶或亚晶界聚合而形成的铁素体相界上形核。

原位形核要求渗碳体中必须溶解较多的合金元素,从而保证相应特殊碳化物的形成。从所有碳化物形成元素来看,只有铬在渗碳体中具有较高的溶解度(可达 20%)。Mo、W 在渗碳体中的溶解极限一般只有 0.1%,而 IV 和 V 族元素(V、Nb、Ti、Zr 等)实际上不溶于渗碳体。因此在铬钢中合金碳化物的原位形核较常发现,钼钢和钨钢中则偶尔出现。

大量文献资料指出,淬火钢回火时,合金碳化物的原位形核可能形成 $(Fe, Cr)_7C_3$ 型铬的碳化物。高铬钢回火时按原位形核方式也可能发生 $(Fe, Cr)_7C_3$ 向 $(Fe, Cr)_{23}C_6$ 过渡。

合金马氏体回火时有多种碳化物可在铁素体基体中直接形核。因此,所有 MC 型碳化物(V、Cr、Nb、C、Ti、Zr 等)、Mo 和 W 的碳化物 $(Mo_3C, W_2C, Mo_2C, W_2C)$ 以及铬的碳化物 $(Fe, Cr)_7C_3$ 和 $(Fe, Cr)_{23}C_6$, 当 Cr 含量在 2%~4% 以上时,均可按直接形核方式形成。直接形核时,碳将会在固溶体和碳化物相之间发生复杂的再分配。低温回火下已形成的 Fe_3C 在提高回火温度时将重新溶入 α 固溶体,从而保证形成特殊碳化物所必需的含碳量,这种特殊碳化物一般在 450~600 °C 回火温度下形成。

以上述两种方式形成特殊碳化物的规律,可以用下列示意图表示:



式中 α_M 为马氏体; α_p 部分分解的马氏体;其中仍过饱和着碳和合金元素; α_0 回火马氏体;碳实际上已从其中完全析出; Fe_3C 和 $(Fe, Me)_3C$ 非合金和合金渗碳体; $M_X C_Y$ 特殊碳化物,虚线箭头则表示渗碳体向 α 固溶体中重新溶解。

一般来说,在预存合金渗碳体上原位形核,由于温度高于 500 时,质点间距较大,因而此类合金碳化物形核对强度的贡献是有限的。相反,直接形核时,原有渗碳体质点重新溶于 α 固溶体,合金碳化物直接形核于从马氏体相变遗传下来的位错处,这种类型的分散度,往往比原位形核要细得多,因而对强韧性有较大的贡献。

提高回火温度,碳化物核心开始聚集长大,对每种碳化物存在着它本身的聚集的温度-时间区间。在碳化物的周期规律中,离 F_3C 越远的碳化物聚集倾向愈小。如果说,在碳钢中,渗碳体的聚集开始于回火温度为 300~400 左右,那么在以碳化物形成元素合金化的钢中,聚集则开始于 450~600 的回火温度下。

3. 残余奥氏体的分解

降低 M_s 点的合金元素,均增加淬火钢中残余奥氏体量,而升高 M_s 点的元素,则降低残余奥氏体量。除 C 、 Al 以外,绝大多数元素使淬火钢中残余奥氏体量增加。在中碳结构钢中,残余奥氏体量一般为 3%~5%,个别的也可以达到 10%~15%;低碳马氏体的板条相界处也可以存在 2%~3% 的残余奥氏体薄膜,而高速钢中,残余奥氏体可以达到 20%~40%。

中、高碳钢淬火组织中的残余奥氏体,一般通过光学显微镜就能观察到,而低碳马氏体中的少量残余奥氏体,需要通过透射电镜暗场技术予以显示,如图 3-10 所示。从图中可以看出,残余奥氏体以极细的网状形式,围绕着板条马氏体相界分布。

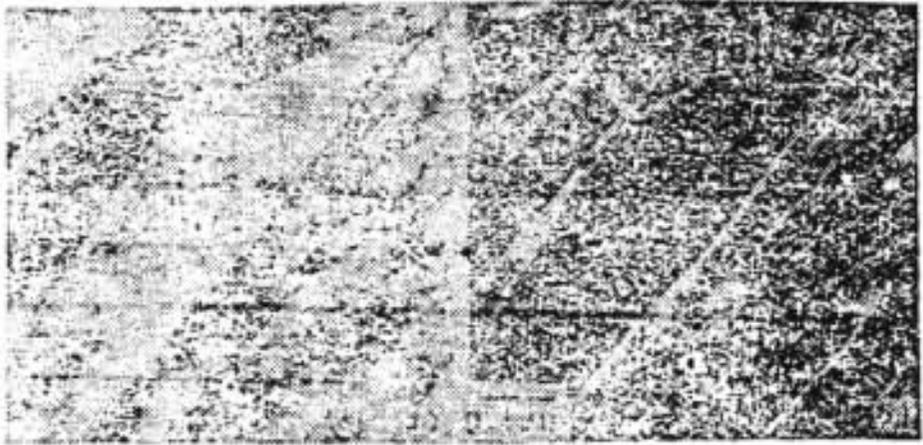


图 3-10 Fe-10Cr-0.2C 钢 1150 淬火后的马氏体板条及其间的残余奥氏体
(左边的是明场,右边的是暗场)

在低合金碳钢中,残余奥氏体的转变仅发生在高于 200 ,并且在 300 左右转变完成,300 或更高温度回火以后,渗碳体变为显微组织中的重要组成部分。

在淬火的高合金钢中,残余奥氏体可能在回火冷却过程中转变为马氏体。在回火保温过程中(一般在 500~600 左右),从残余奥氏体中析出 $M_{23}C_6$ 型特殊碳化物以及其他碳化物。残余奥氏体中碳和合金元素贫化以后马氏体点变为高于室温,因而在冷却过程中残余奥氏体转变为马氏体。通常为了使残余奥氏体较完全地转变为马氏体,例如在高速钢中,往往要求两次至四次回火。经过这样回火以后,钢的硬度将高于淬火态。因此,这种现象有时被称为二次淬火。

4. 相的回复与再结晶

淬火钢回火时所发生的回复与再结晶过程类似于冷变形钢加热时所发生的情况,其区别仅在于原始组织结构的不同。淬火钢的位错密度和冷变形钢一样,可以高达 $10^8 \sim 10^{10}/\text{mm}^2$,然而马氏体中没有织构,位错分布比较均匀,且马氏体之间存在许多界面。所有这些以及回火时碳化物相的析出,使得马氏体基体的回复与再结晶过程具有本身的特殊性。 α 相高于 400 就开始回复,高于 500 开始再结晶过程。

回火时组织结构的重组,直接与杂质和析出物对晶体缺陷聚合的影响相联系,当析出 Fe_3C 时,组织中的高密度缺陷,可以保持到 350~400 回火温度;对 $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ 可到 450~500,对 M_6C 和 VC ,可到 500~550,对 NbC 则可到 550~570。

5. 弥散(沉淀)强化

淬火合金钢回火时,有两个相反的因素影响着强度:一方面由于马氏体分解产生弱化;另一方面特殊碳化物质点的弥散析出导致强化。弥散碳化物质点提高钢的屈服强度与硬度,因为它能有效地阻碍位错运动。强化的有效性则取决于弱化和强化过程的相对比例。图 3-11 示出了含碳化物形成元素的马氏体回火时,弱化与强化两个矛盾因素的相对关系。如果回火温度从 t_1 提高到 t_2 ,弥散碳化物质点析出导致强度提高 $+\Delta\sigma_p$ (图 3-11(a) 曲线 1) 大于回火时固溶体的弱化 $-\Delta\sigma_s$ (图 3-11(a) 曲线 2),那么钢的强度的总变化(图 3-11(a) 曲线 3)将会存在强度上升的峰值。当回火从温度从 t_1 提高到 t_2 时,如果 $|+\Delta\sigma_p|$ 小于 $|-\Delta\sigma_s|$,那么,强度变化的总曲线将不会出现峰值,只能观察到缓慢的弱化过程(图 3-11(b))。

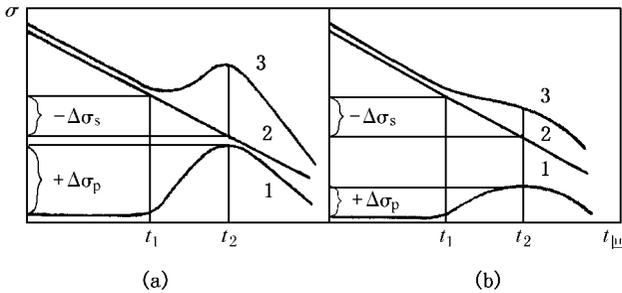


图 3-11 马氏体分解时强化作用与弱化作用

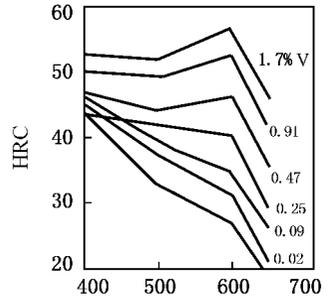


图 3-12 温度、成分对硬度的影响

对某种相组成的弥散质点,其强化与弱化的作用取决于形成弥散相所含的合金元素量。图 3-12 给出了含钒量对 40 钢淬火+回火后强度(硬度)的影响。在不含钒的钢中,不会析出钒的碳化物,即 $\Delta\sigma_{\text{VC}} = 0$ 。当含 0.25% V 时, $|+\Delta\sigma_p|$ 约等于 $|-\Delta\sigma_s|$,因而 500~600 回火后相应的曲线差不多是水平线。当含 V 量继续增加时(0.47%、0.91% 和 1.7%), $|+\Delta\sigma_p|$ 大于 $|-\Delta\sigma_s|$,因而曲线上观察到强度的上升,这种情况称为二次硬化峰。

为了保证强化超过弱化,碳化物形成元素的最小浓度取决于碳含量和形成碳化物的类型,例如低碳合金钢 ($w(\text{C}) 0.1\% \sim 0.25\%$) 二次硬化峰出现在 $w(\text{V}) 0.1\% \sim 0.2\%$ 或 $w(\text{Nb}) 0.08\% \sim 0.2\%$ 或 $w(\text{Cr}) 2.5\% \sim 3.0\%$ 。合金元素含量的影响表现在:弥散质点数量愈大,那么曲线上观察到的二次硬度越显著;而质点数量少时,强度曲线出现缓慢下降。前者一般用“弥散硬化”这个名词来表征,而后者则用“弥散强化”来表示。名词弥散强化是较普遍的名称,因为它可用于表征析出任意数量的弥散强化质点的所有过程。但弥散硬化仅用于析出质点的数量保

证出现二次硬化峰的过程。

回火时弥散硬化现象发生在含强碳化物形成元素的合金钢中,例如 Mo、V、W、Ti 和高铬钢中,均显示二次硬化效应。应该指出,二次硬化峰也与回火时残余奥氏体转变为马氏体(二次淬火)相关。这样,二次硬化峰常常可能由弥散强化和二次淬火所决定。例如在高速钢回火时,可以观察到这种现象。

低合金钢的回火脆性

回火脆性一般有两种形式。一种是在高屈服强度钢中发生的脆化,即马氏体在低温回火较短的时间后产生的,一般称为第一类回火脆性或回火马氏体脆性(TME)。另一类脆性发生在马氏体高温回火(600~700℃)后、具有低屈服强度的钢中,其中马氏体已经完全分解为铁素体+碳化物。如果这时再经受附加的等温时效处理(接近500℃)或在脆化温度范围内回火后缓慢冷却,就会发生脆化,称第二类回火脆性。

(1) 第一类回火脆性

这类回火脆性在工业用马氏体型低合金钢中经常会出现。其主要特征是:硬度随回火温度的升高而单调地下降,而在250~350℃回火温度范围内,钢的缺口冲击能量出现低谷,相反在相同温度范围内,韧-脆转折温度曲线上出现最大值(图3-13),并且这种冲击韧性的降低与韧-脆转折温度的升高及最大晶间断裂比例同步。晶间断裂沿原奥氏体晶界发生,并且原奥氏体晶粒愈大,晶间断裂的范围也愈大。

目前,对回火马氏体脆性的产生,一般归结为三个基本原因:①碳化物的消失和 Fe_3C 薄膜在原奥氏体晶界和板条相界的形成;②板条相界残余奥氏体薄膜的失稳分解;③杂质元素偏聚于原奥氏体晶界和板条相界。特别是三者的综合作用。但对给定的钢,这种脆性不能归结于一个简单的机理。不同的钢种、不同的热处理制度和不同的纯洁性则可能反映不同的机理。

总的来看,主要断裂形式有两种:一种是穿晶解理,由粗大的 Fe_3C 或 Fe_2N 的沉淀和未转变的残余奥氏体的机械失稳所加剧;另一种晶间断裂则受R、S、Pb、Sb、Bi等杂质在晶界的偏聚和碳化物沉淀二者所控制。因此,防止脆性的措施应该是:①推迟 Fe_3C 的形核与长大;②减少杂质元素的含量或改变其分布;③增加残余奥氏体的稳定性。

研究脆化的机理,最终目的是寻求消除这种脆化的方法。一般来说,晶间断裂过程,将为晶粒细化所阻止。因此,通过多次重结晶的循环加热或通过形变热处理来细化奥氏体晶粒,有可能减轻或抑止它的发生。石墨化元素Si、Ni、Al能有效地阻止 Fe_3C 的形核与长大,并稳定残余奥氏体,从而推迟这种脆性的发生。在20世纪60年代超高强度钢的发展过程中,一个较大的进展就是用S来推迟4340和4330钢的回火马氏体脆性。在测试技术上,俄歇(Auger)电子能谱分析方法的出现,已经被进一步用于研究第一类回火脆性。由于高强度水平下引起的晶间断裂,所需晶界杂质浓度是很小的(1%左右),较灵敏的表面分析技术,可更灵敏地测定微量杂质元素的偏聚。

(2) 第二类回火脆性

第二类回火脆性涉及缺口冲击韧性的降低和韧-脆转折温度的升高,当钢在375~600

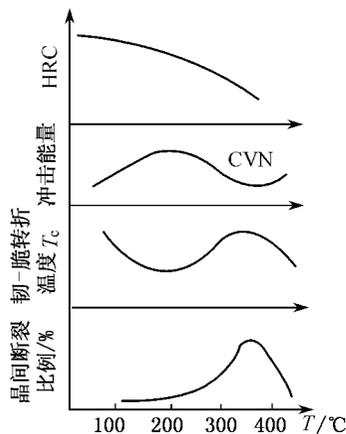


图3-13 第一类回火脆性与性能和断口特征变化的示意图

等温时效后,常可观察到这种现象:回火后缓慢冷却,也可以产生同样的效应。

这一现象与一定元素偏聚于晶界从而降低晶间结合力有关。合金元素在这方面的影响,研究得还不很深入。根据对脆性过程的影响,可以把合金元素分为四类:①产生偏聚的元素(或称脆化元素);②偏聚促进剂,它们与产生偏聚的元素一起偏聚;③本身不偏聚但促进其他元素偏聚;④与杂质结合在基体中产生阻止偏聚的清除效应。

第四节 合金元素对钢的强韧性和工艺性能的影响

钢材是最广泛使用的金属材料,它能以比较低廉的价格,按十分精确的规格进行大量生产。钢材可提供的力学性能范围,从优良的韧性和中等强度(200~300 MPa)水平到有足够韧性和极高强度(2000 MPa)水平。所以毫不奇怪,钢铁在一般工业用途中,按重量计占全部金属材料的80%以上。然而结构材料的强度和韧性,常常是一对矛盾,增加强度往往要牺牲其他性能,反过来也是如此。许多实用的通过廉价的合金化和加工工艺发展起来的钢种,常受到上述矛盾的制约。因而当前面临的问题,不是片面地追求强化,而是追求韧化(使其强度在1500~2000 MPa左右),以提高钢材的可靠性,并使强度能够反映在设计中以确保其可靠性。韧性是材料可靠性的量度,因而提高钢材的可靠性依赖于韧化。

钢材具有了优良的综合力学性能以后,下一步还需要考虑各种工艺性能(包括铸造性能、冷态成型性、压力加工性、切削性、热处理工艺性以及焊接性等)。机械制造生产过程中,为了保证制造出优良合格的产品,如果钢材的工艺性能不能满足要求,那么,虽然钢材的综合力学性能优异,也将难以得到接受。为此,有必要讨论合金元素对钢的工艺性能的影响。

一、钢的强化机理与韧化途径

(一) 强化机理

1. 概述

晶体的强化途径一般分为两种:一是尽可能地减少晶体中的可动位错,抑制位错源的开动,从而使金属材料接近金属晶体的理论强度。例如“晶须”就是这类晶体;二是大大增加晶体缺陷的密度,在金属中造成尽可能多的位错运动的障碍。钢的合金化、冷热变形和热处理及其综合运用,就是这方面的主要手段。

金属材料的基本强化机构大致分为如下几种:

- ① 晶体本身的内在摩擦力(Peierls-Nabarro力);
- ② 由位错密度和原子空位密度的增大而引起的强化;
- ③ 固溶强化与有序强化;
- ④ 细晶强化,由晶界和堆垛层错等面缺陷引起的强化;
- ⑤ 析出强化及弥散强化。

除了①以外,其余均与金属的显微组织密切相关。在强化实际金属及合金时,是通过综合上述各种基本机构来实现的。因而,复合强化是全部基本机构强化的综合表现,而合金化则与上述强化机构有密切联系。

2. 合金元素对铁素体的强化作用

在许多钢中,铁素体是基本相组成之一。在结构钢中其所占比例差不多是95%。因此了

解合金铁素体的性能,即可正确地评定钢的一般性能水平。

试验指出,定量评定合金铁素体的强化可以基于个别合金元素对 Fe 的 α 固溶体性能影响的叠加效果。这样,同时用若干种(4~5种)合金元素合金化铁素体时,其对强度的贡献可以用下式表达:

$$\Delta\sigma_s = \sum K_i C_i$$

式中 K_i 为 1% 的第 i 种合金元素固溶后引起屈服强度增量的铁素体强化系数, C_i 为第 i 种合金元素溶于铁素体中的重量百分比浓度。各种元素的 K_i 值如表 3-4 所示。

表 3-4 不同合金元素溶于铁素体后 K_i 值的变化如下

元素	C+N	P	Si	Ti	Al	Cu	Mn	Cr	Ni	Mo	V
$K_i/100\text{MPa}$	4670	690	85	80	60	40	35	30	30	10	3

必须指出,按上式评定铁素体的强化应该考虑合金元素固溶于铁素体的浓度,而不是这些元素在钢中的含量。此外,这种叠加效应没有考虑元素的交互作用,所以实际上还仅仅是定性的资料。

铁素体的屈服强度随晶粒度的减小按 Hall-Fetch 公式而增加,即:

$$\sigma_s = \sigma_i + K_y d^{-1/2}$$

式中 d 为晶粒直径; σ_i 为在晶粒中位错运动所需的应力(内摩擦力); K_y 为常数。

晶粒愈细,屈服强度愈高。0.1% C 的软钢之屈服强度与晶粒度的关系: $d = 0.025\text{mm}$ (粗晶粒)时,屈服强度约为 100MPa; 当软钢的晶粒为 $d = 0.0025\text{mm}$ (细晶粒)时,其屈服强度高达 500MPa 以上,因而软钢的最佳晶粒尺寸为 $2 \sim 10\mu\text{m}$ 。最近 20 多年来,软钢生产中添加低浓度特殊碳化物形成元素(Nb, Ti, V 等)以及轧制工艺的改进,可以细化铁素体晶粒,从而使得这类广泛应用的工程材料的力学性能有了惊人的改善。

(二) 韧化途径

钢材的韧化,意味着不发生脆化。按上述强化机构进行强化,除细晶强化以外,一般均会发生脆化,即脆性转变温度上升的同时,韧性破断的冲击值和断裂韧性值下降。因此,寻求高强度而同时有高韧性的材料,是重要的研究任务。虽然当前对韧性有良好贡献的组织因素还没有定量的描述,但指出若干提高韧性的途径是可能的。

① 细化晶粒;

② 调整合金元素,降低有害元素的含量,获得具有细微夹杂物的镇静钢和降低钢中的碳量;

③ 获得不存在粗大碳化物质点和晶界薄膜的钢材;

④ 通过细化亚结构或细微分散度达到细小的位错平均自由程;

⑤ 防止预先存在的显微裂纹;

⑥ 形变热处理;

⑦ 利用稳定的残余奥氏体来提高韧性;

⑧ 应用相变诱发塑性等。

事实上,以上 8 种韧化途径,都与合金化密切联系。

细化晶粒作为钢的主要强化机构是十分重要的,与此同时也改善了韧性和降低脆性转化温度。因此,它是既强化又韧化钢材的唯一方法。减少钢中的 P 、 S 、 N 、 H 、 O 以及其他有害元素的含量,则可减少它们在晶界的偏聚,一方面有利于抑制回火脆性倾向,另一方面也使延迟破坏和环境脆化的敏感性大大下降,从而改善钢的韧性。众所周知,钢中非金属夹杂物是断裂的裂纹源,它几乎全部取决于炼钢过程,因而真空除气、电渣重熔以及各种炉外精炼技术(如氩氧脱碳(AOD)、真空脱碳(VOD)以及喷吹冶炼(CAB)等)可以改善钢的纯度,从而提高韧性。

合金元素抑制钢的脆性断裂倾向的原因在于,改变显微组织和基体本身的韧性。前者,合金元素是通过控制淬透性、相变温度、析出物形态、晶粒度等起作用,其效果随所得组织或随不同添加量而发生复杂的变化。后者,合金元素是通过影响基体的塑性特性,即影响位错摩擦力、交叉滑移的难易程度而起作用。Jolley研究指出,镍和锰是改善钢的韧性的两个主要元素。但两种元素的作用却不相同,锰属于前者,即细化钢的组织,并能使缓冷后晶界出现的渗碳体变小从而提高钢的韧性。镍属于后者,它使基体本身在低温下易于交叉滑移,从而提高韧性。所以锰对纯铁和淬火组织没有多大作用,而对热轧和正火钢材却有较好的效果。然而,镍不论是对何种组织,均可提高其韧性。此外,在热轧钢材和正火钢材中,添加少量锰时,较为有效,但添加量到一定程度,其效果即告饱和。因此,要大幅度地提高韧性,除了添加大量镍以外,目前尚未找到更好的元素。由此可见,低温用钢的开发,常常离不开用镍来合金化。

碳是钢中必不可少的元素,然而加碳虽然强化作用很高,但却显著降低韧性,这是普遍倾向。针对这一特性,含碳量极低的(小于0.03%)、通过析出金属间化合物来强化的马氏体时效钢,具有高的韧性。

淬火碳钢回火时, Fe_3C 既可能形成晶界薄膜,又可能形成大质点,二者在低应变下对裂纹都是很敏感的,因为它们往往是铁素体中裂纹传播的核心。Gladman等人研究指出,渗碳体的临界尺寸约为 $2\sim 5\mu m$ 。大于临界尺寸,脆性转化温度显著上升。在给定的热处理条件下,以合金碳化物代替渗碳体,可降低碳化物质点的大小,也可消除形成晶界薄膜的倾向。这样,具有细小分散碳化物的合金铁素体组织,比贝氏体组织更为可取,因为贝氏体中的碳化物,仍然是渗碳体,并为大质点形式或在针状铁素体相界呈薄膜状。

细化亚结构的作用在回火合金钢中是较为显著的,由马氏体相变引起的位错增殖而得到的位错亚结构,可以被细小的合金碳化物所塞积,从而减小位错的平均自由程。

为了防止既存的显微裂纹,一方面需要在锻造和热处理上下功夫,另一方面低碳马氏体形成裂纹的倾向小于中、高碳马氏体,因此在需要与可能的条件下,采用低碳马氏体对提高韧性是有利的。

至于第⑥~⑧三项途径这里不作详细叙述,这些问题,以后各章将会讨论。

二、合金元素对钢的工艺性能的影响

钢的工艺性能,包括铸造性能、冷成型性、压力热加工性能、切削性能、热处理工艺性能以及焊接性能等,下面着重讨论冷成型性、切削性、焊接性和热处理工艺性四个方面与合金元素的关系。

(一) 合金元素对钢的冷态成型性的影响

1. 冷态成型性的主要试验参量

冷态成型包括许多不同的成型工艺,如深冲、拉伸和弯曲等,其工艺变量涉及模具和钢坯形状、变形量和润滑等,因而没有一个简单试验方法能够精确地预测其性能。常用的参量是应变硬化指数 n 和塑性应变的各向异性参数 m (或称深冲性参量)

在拉伸试验中,钢的加工硬化行为可用下列关系表达:

$$\sigma = K \epsilon^n$$

式中 σ 是真实流变应力; ϵ 是真应变; K 及 n 是常数。可以证明,均匀伸长量 ϵ_u 在数值上是与 n 相等的。因此,高的应变硬化指数 n 对于保证最佳拉伸成型性是完全必要的,故简单拉伸试验时测定的 n 值,可以作为评定材料拉伸成型能力的判据之一。

在冲压工艺上, n 值的重要性不仅由于它是抵抗缩颈的度量,而且当减薄发生时,具有高 n 值的钢和较低 n 值的钢,应变重新分布较为均匀。当冲压低合金高强度钢时,非均匀的应变分布,往往是一个问题,而普通碳素钢和双相钢,在这方面表现是很好的。

决定材料深冲性的关键参量是 m 值。

$$m = \epsilon_w / \epsilon_t$$

式中 ϵ_w 、 ϵ_t 分别为宽度真应变和厚度真应变(薄板拉伸试样)。薄板表面上沿各方向的 m 值是不相同的。通常是求出其平均值 m ,即平行于碾压方向(m_L)、垂直于碾压方向(m_T)及与碾压方向呈 45° 角方向(m_{45°)的平均值 m :

$$m = (m_L + 2m_{45^\circ} + m_T) / 4$$

m 值愈大,材料愈易于被深冲。

2. 影响上述参量的冶金因素

关于钢的成分和显微组织对 n 值的影响数据目前还不完备。但 Morrison 发现, n 值随铁素体晶粒度的增大而增大, n 与 d 在数值上有如下关系:

$$n = 5 / (10 + d^{-1/2})$$

式中 d 是晶粒的平均截距。但实践证明,上述结论不是决定性的。

置换式溶质一般都使 n 值下降,同样,弥散相使 n 值降低,而间隙式溶质对 n 值则没有明显的影响。一般地说,非金属夹杂物由于太分散(即颗粒间距太大),故对 n 值的影响不大。只有晶界、碳化物和细小弥散分布的硫化物对 n 值有明显的影响。第二相颗粒通过对晶粒度的影响而起间接作用。

n 值与实际加工硬化率的关系不那么简单。 n 增加时,在低应变量处的硬化率减小,而在高应变量处的硬化率增加。

在恒定的、低应变量条件下,各种冶金因素对加工硬化率的影响可以表达如下:

$$d_f / d = 15\% \text{ Al} + 24\% \text{ C} + 7\% \text{ Mn} + 7\% \text{ Si} + 36\% \text{ P} + 9\% \text{ Sn} + 98\% \text{ N}_f + d^{-1/2}$$

式中 N_f 为自由氮量; d 为晶粒直径。

与 n 值相反,可深冲性参量 m 是塑性应变方向性的度量,它与强度无关。 m 值大于 1,对于保证良好深冲性能以及对于一般的冷成型工艺都是很基本的。高的 m 值来源于晶体结构。当 $\{111\}$ 面平行于薄板面时, m 值达到最高,当 $\{000\}$ 面平行于板面时, m 值就降低。通常沸腾钢 m 值约在 $1.00 \sim 1.02$ 之间,用 A 稳定的钢, m 值最高可达 $1.04 \sim 1.06$

(二) 合金元素对钢的切削加工性的影响

从化学成分的角度来说,非金属夹杂物是决定钢的切削性的主要因素。非金属夹杂物的类型、大小、形状、分布和含量不同,对切削性的影响也不同,既可能有益,也可能无益。Kieserling曾指出,为了改善钢的切削性,非金属夹杂物必须满足下列四个条件:

① 在切削运动平面上,夹杂物必须作为应力集中源,从而起源裂纹和脆化切屑的作用。这样切屑与刀具间的接触长度可以减小,从而有利于切削性的改善。然而这种应力集中源,还应恰好不致使工件产生裂纹。

② 夹杂物必须具有一定的塑性,而不致切断金属的塑性流变,从而损害刀具的表面。

③ 夹杂物必须在刀具的前面与切屑之间形成热量传播的障碍。热量的大小取决于若干变量,尤其是切削速度。

④ 夹杂物必须具有光滑的表面,而不能在刀具的侧面作为磨料。

直到最近,钢的切削性的提高主要还是通过加入易削元素,例如 S、P、Bi、Sr(硒)、Te(碲)等。近年来采用以钙脱氧的方法,已经成为改善钢的切削性的有效方法。与易削添加剂不同,它不是通过增加有益的硫化物夹杂的体积份额来改善切削性的,而主要由脱氧改变氧化夹杂物形态来改善钢的切削性,因而钙脱氧提高了切削性,甚至可以在低硫钢和其易削添加剂不存在的情况下发挥作用,

1. 对切削性有益的夹杂物

(1) MnS

硫是现今了解最清楚和广泛应用的易削添加剂。当钢中含足够量的 Mn 时,硫的加入将形成 MnS 夹杂物。硫在钢中加入范围,对加硫的碳钢为 0.008%,而对加 S、P 的易削钢则可达 0.03%。加硫碳钢可以提高切削速度 25% 或更高,它取决于钢的成分和硫的加入量。

约 1% 体积份额的 MnS,可以使高速钢刀具的磨损速率迅速下降。当体积份额继续增加时,磨损速率趋于平缓。增加硫含量使 MnS 超过 1% 体积份额,也可以改善切削后的表面粗糙度,得到较薄和较小曲率半径的切屑,同时由于刀具与切屑接触面减小,将降低刀具与切屑之间的摩擦力。

一般认为, MnS 夹杂物在切削剪切区作为应力集中源,可以起裂纹源的作用,并随后引起切屑断裂。因此,随着 MnS 体积分额的增加,切屑破断能力得到改善。MnS 夹杂物还可能在切削刀具表面沉积为 MnS 薄层,这种薄层可以降低刀具与切屑的摩擦,导致切削温度和切屑力的降低,并减少刀具的磨损或成为热量传播的障碍,从而延长刀具的使用寿命。

(2) 硒化物和碲化物

1932 年发表了用 Se、Te 作为易削添加剂的第一个专利。Se 曾加入不锈钢中代替 S 改善切削性。随着这项技术的发展, Se 和 Te 已添加到碳钢和合金钢中,它既可单独使用,也可与 S、Pb 同时加入钢中,以进一步改善切削性。

Se、Te 在加 Pb 和 S 的碳钢中最高加到 0.07% 的水平。在不锈钢中, S 控制在最低值时, Se 最高加到 0.03%。

在加 Pb 和 S 的钢中,添加 Se、Te,可以提高切削加工生产率 10% ~ 30%,此外,这些元素可以改善工件表面粗糙度和促进切屑破碎。

MnSe 相与 MnS 相可以完全互溶,当 Se 加到含硫的钢中时,将形成 Mn(S, Se) 夹杂物。这

种夹杂物尺寸较大,但数量较少,热轧时与 MnS相比,较难变形。因此,经 Se处理的钢,成品中有较多的球形夹杂物,从而提高了 MnS对切削性的作用。此外,Se不显著改变钢的纵向和横向性能。

Te也能与 Mn形成 MnTe。在碳钢和合金钢中,MnTe相能与 MnS结合在一起,有时则溶于 MnS。Te对切削性的效应,也归因于降低切削力和切削温度,使切屑变薄而较易破断,从而减少刀具磨损。

Te处理的钢很易在热轧时产生热裂,因而要求严格地控制轧钢工艺。用 Te处理的钢力学性能变化不大。

(3) Pb和 Bi

Pb是仅次于硫的常用易削添加剂。含 Pb的易削钢至 1950年才普遍被采用。Pb对切削加工性的有益效应,不取决于 MnS的存在,因而可以加到低 S钢和加 S钢中。在不添加 S的钢中,Pb以分散的质点形式分布于钢中,因为在室温下,Pb的溶解度几乎是零。在加 S钢中,Pb首先与 MnS结合,这样,在轧材中,常常可以见到在硫化物尾巴上有含 Pb的质点。

与 S相似,Pb可以作为内部润滑剂降低摩擦力,并降低剪切力。净效应是得到较薄较小和较紧密的螺旋状切屑,并减小切屑与刀具的接触面积,从而降低切削温度和减少刀具的磨损。

由于 Pb的密度大和在 Fe中的有限溶解,它趋向于偏析在钢锭底部,从而导致铅的收得率难以预计,因而商用含 Pb钢中,Pb的规定范围在 0.15% ~ 0.35%。高于 0.35%,Pb偏析和粗大条状 Pb质点将成为含 Pb钢的严重质量问题,虽然 Pb量高于 0.35%仍然继续改善切削性。

由于 Pb不依赖于 MnS,故其对切削加工性的效应是叠加在 MnS夹杂的效应上。因此,含 Pb钢的切削加工生产率比加 S钢高 20%以上。

不少研究指出,Pb对钢的室温强度、塑性和韧性影响很小,然而接近 Pb的熔点时,含 Pb钢易于产生热脆。在抗拉强度 860MPa以下,缺口疲劳极限不受 Pb的影响。然而,含 Pb钢的接触疲劳性能显著地低于相同成分的不含 Pb钢。

Bi加到含 Pb钢中,与 Pb的作用相似,它与 Pb结合在一起。Bi对切削加工性的影响与 Pb相同。含 Pb钢中加 0.1%的 Bi相当于 $w(\text{Pb})$ 0.3%的效应。但不像加 0.3% Pb那样易于引起偏析和产生条状质点问题。

(4) 含 Ca夹杂物

近年来许多注意力已经转到通过 Ca脱氧生产易削结构钢上。改善切削性的 Ca脱氧钢的第一个专利是 1963年前西德发表的。随后不少专利和出版社发表了这方面的文章。

通过用 Ca-Si和 Si-Fe合金控制脱氧,可以形成特定的 $\text{CaO} - \text{MnO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 四元非金属夹杂物,它在机加工时,将在刀具磨损表面沉积为一个薄层(约 $20\mu\text{m}$)。这种薄层是磨损的障碍,因而可延长碳化物刀具的使用寿命。为此,要求切削温度(即切削速度)高到足以软化这种氧化夹杂物,对碳化物刀具来说,车削加工最佳切削速度在 $100 \sim 350\text{m/min}$ 之间。

2. 损害切削性的夹杂物

Al_2O_3 、 SiO_2 复杂氧化物 - 硅酸盐夹杂物、氮化物或碳氮化合物,由于硬度很高,往往限制剪切和阻碍剪切区的塑性变形,从而提高切削温度并降低刀具的寿命,在低、中切削速度下,这些夹杂物与刀具摩擦,加剧刀具磨损。

(三) 合金元素对钢的焊接性的影响

钢的焊接性是一个很复杂的工艺性能,因为它既与焊接裂纹的敏感性有关,又与服役条件和试验温度下所要求的韧性有密切联系。这里着重讨论在电弧焊情况下,合金元素对几个重要的焊接性参量的影响。这些参量是氢诱发裂纹、焊缝金属的凝固裂纹、热影响区(HAZ)的韧性和焊缝金属的韧性。

1 焊缝金属和热影响区的氢诱发裂纹

氢诱发裂纹既可在焊缝金属中也可以在热影响区中发生。在焊接中出现这类裂纹的必要条件是:存在一定的应力,温度在 100~200 之间,有氢源和敏感的显微组织。

一般认为,高强度低合金钢的焊接性是良好的,并且随含碳量的降低,焊接性得到改善。这是因为普遍存在着这样一种观点,随着碳当量的降低,在热影响区氢诱发裂纹的倾向减小。为此,国际焊接协会根据统计数据,采用碳当量为比较的基础,由加入的各元素来计算和评定钢材的焊接性能,其近似公式如下:

$$\text{碳当量} = C + \text{Mn}/6 + (\text{Ni} + \text{Cu})/15 + (\text{Cr} + \text{Mo} + \text{V})/5$$

式中元素符号代表质量分数。碳当量越低,焊接性能越好。一般认为碳当量在 0.05% 以下,焊接性能最好。碳当量大于 0.40%~0.5% ,焊接就困难,母材需预热,焊后需进行热处理。然而碳当量虽然是成分对淬透性和 M_s 温度影响的综合表达式,但公式本身是根据碳含量较高的钢种(碳的最高质量分数为 0.8%)推导出来的。因此,对低含碳量的钢($w(\text{C})$ 0.07%~0.22%),人们推荐了下列公式,称为焊接裂纹敏感组成公式:

$$P_{cm} = C + \text{Mn}/20 + \text{Si}/30 + \text{Ni}/60 + \text{Cr}/20 + \text{Cu}/20 + \text{Mo}/15 + \text{V}/10 + 5\text{B}$$

一般认为, P_{cm} 值要求在 0.2 以下,低于此值,氢诱发裂纹可降低至最低值。然而实际生产中,由于焊接接头位置及焊接工艺的不同,裂纹数量与上述说法并不完全一致。在微量元素中, Nb 、 Ti 、 Zr 看来与氢诱发裂纹没有影响,而 V 、 B 和 N 则增加这类裂纹的危险性。这种危险性通常用降低碳含量来消除。

2 焊缝金属的凝固裂纹

这种形式的裂纹常常意想不到地作为中心线缺陷存在于埋弧焊根部,为了有效地降低这种裂纹倾向,一般应尽可能地降低钢中的碳和硫的含量。

3 热影响区和焊缝金属的韧性

这方面的研究信息还很少,但人们已经注意到微量元素改变相变后的显微组织,细化晶粒和促进析出强化的影响。一般地说,减少先共析铁素体和形成细小、紧密连接的显微组织,可以显著改善韧性。而合金元素(如 V 、 Nb 、 Ti)细化铁素体晶粒的同时往往也促进析出强化,因而对韧性的影响常出现相反的效应。这方面还存在很大的知识空白。

(四) 合金元素对钢的热处理工艺性的影响

热处理工艺性主要表现在淬透性和淬裂倾向两个方面,下面讨论合金元素对这两方面的影响规律。

1 合金元素对马氏体淬透性的影响

各种合金元素对淬透性的影响如图 3-14 所示。由图可知, Mn 、 Mo 、 Cr 对增加淬透性的作用最强,硅与镍次之。为了提高结构钢的淬透性,不仅要提高过冷奥氏体在珠光体区的稳定

性,而且也要提高钢在贝氏体区的稳定性,换句话说,为了保证过冷奥氏体在低温下转变成马氏体,必须使珠光体转变和贝氏体转变都有相应的推迟。这种淬透性严格说来应称为马氏体淬透性(另外还有一种淬透性,为贝氏体淬透性,即仅需提高珠光体区的稳定性。从而保证一定截面的钢件在一定冷却速度下获得贝氏体组织,这将在下面讨论)。

采用提高奥氏体稳定性的碳化物形成元素(如 Cr Mo 等)与强化铁素体的元素(如 Ni Mn Si 等)的配合,可以在很大程度上提高马氏体的淬透性。几种元素同时加入钢中的效应,由于它们相互制约和相互影响的效果,往往比单个元素作用的总和要大好多倍。如果仅用碳化物形成元素 Cr 或

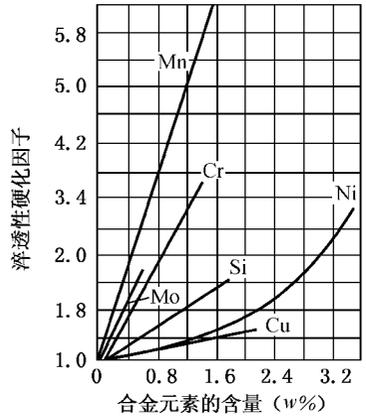


图 3-14 合金元素对淬透性的影响

Mo 来合金化,则在珠光体转变区(600~650 左右)和贝氏体转变区(300~350 左右)都各有一个奥氏体不稳定区域。相反,如果用 Ni 或 Mn 来合金化,在珠光体转变区(450~550 左右)也有一个奥氏体不稳定区域。但是如果采用上述两种元素的配合,将使奥氏体不论在 650~600 的温度范围还是在 350~300 的温度范围都有极高的稳定性。因此,在结构钢中,一方面含有 Cr Mo 等碳化物形成元素,另一方面含有非碳化物元素(如 Ni Si)及弱碳化物元素(Mn)这种配合可以大大提高过冷奥氏体的稳定性,从而显著的提高淬透性。

2. 对贝氏体淬透性的影响

淬透性通常是指马氏体淬透性,即希望过冷奥氏体在珠光体区域和贝氏体区域都有很大的稳定性,从而保证过冷奥氏体在 M_s 点转变成马氏体。但另外一些场合,却希望仅提高钢在珠光体区域的稳定性,从而保证一定截面的钢件,在一定冷却速度下,获得贝氏体组织,以适应金属构件和机械制造上某些综合性能的需要。为了能使较大截面的钢件在空气冷却(正火)条件下获得单一的贝氏体组织,应该如何考虑合金化方向呢?根据前面讨论的合金元素对珠光体和贝氏体转变影响的规律,这个问题是不难解决的。

钢中含 0.05% Mo 就能显著地推迟珠光体转变,而对贝氏体转变的影响却很小,因此要得到贝氏体,Mo 是不可缺少的元素。但是为了使较大截面的钢在空气冷却条件下,获得单一的贝氏体,还必须加入能够强烈阻止多边形铁素体析出,而对贝氏体转变影响不大的元素,显然最有效的是加 B。最后,在含碳量的考虑上,钢中含碳量较低时,最大转变速度在贝氏体区域发生。根据这些理论分析,在生产上研制了 $w(C) 0.015\%$ 、 $w(Mo) 0.05\%$ - B 贝氏体型低合金钢,由于铁素体转变的滞缓,使贝氏体转变能在一个宽广的冷却速度范围内进行,从而保证正火获得单一的贝氏体组织。关于这种贝氏体型低合金钢的性能,将在工程构件钢中讨论。

此外,在 $w(Mo) 0.05\%$ - B 的基础上适当提高碳含量,再加进适量的 Mn 或 Cr,还可以保证正火后得到各种不同综合力学性能的中碳贝氏体钢,这对于发展贝氏体型大截面用钢,有着较大的实际意义。

3. 钢的淬透性与零件的受力方式和所产生的残余应力的关系

如果说,材料工程的基本矛盾是产品对材料性能的要求与材料本身所能达到的性能之间的矛盾,那么,机器零件用材的矛盾特殊性主要表现在淬透性问题上。考虑机器零件的淬透性要求,首先必须与零件的受力方式联系起来。其次还要考虑淬透性与残余应力之间的相互关

系,这样才能合理地解决这一特殊矛盾。

由于在拉伸和压缩载荷下,弹性应力分布是沿截面均匀分布的,而在弯曲和扭转载荷下弹性应力分布是表面最大,中心为零。因此对受拉、压和弯、扭的零件,淬透性应有不同要求。通常,在工件表面没有应力集中的情况下,一般对受拉、压的零件,淬透性要求以心部达到 95% 的马氏体为标准。而对受弯、扭的零件,心部达到 50% 马氏体或距表层 $1/4R$ 部位达到 80% 马氏体为标准。这就是说,承受拉、压的零件,对淬透性要求较高,希望尽可能使整个截面全部淬透,而承受弯、扭的零件,并不要求整个截面全部淬透。这是用材选材时首先要考虑零件受力形式的原因所在。此外,承受弯、扭的零件,还要进一步考虑淬透性与残余应力的关系。图 3-15 为钢的淬透性 (a) (c) 和可能的残余应力 (b) (d) 分布的关系。图中 σ_L 、 σ_T 和 σ_R 分别表示轴向、切向和径向的残余应力。如果考虑合金钢整体淬火和碳钢薄壳淬火两种极端情况,则图 3-15 (b) 相当于合金钢整体淬火后的残余应力分布情况, σ_L 、 σ_T 表层均为拉应力,心部则为压应力。而碳钢薄壳淬火则如图 3-15 (d) 所示, σ_L 、 σ_T 表层均是压应力,心部为拉应力。这样,这两种情况下的试样在弯曲负荷下的应力变化将如图 3-16 所示。这里假定二者表层强度相同,且薄壳淬火的碳钢,淬硬层至少是直径的 10%。讨论在弯曲负荷下两种情况的裂纹起源问题。试样受弯曲时,凸面受拉,凹面受压,裂纹易于在拉应力层中起源(图 3-16)。为了平衡薄壳淬火试样凸面中的拉应力,必须加一定的弯曲负荷。如果这个弯曲负荷加到整体淬透的试样上,将简单地引起凸面拉应力的增加,继续增加弯曲负荷,凸面引起附加拉应力,从而首先引起断裂。因而具有足够硬化层深的薄壳淬火,将保持较高的疲劳和冲击抗力。然而必要的条件是所有工作表面,均已淬上火。由此可见,考虑零件的淬透性问题,既要与零件的受力形式联系起来,又要考虑热处理后的残余应力状态,从而根据不同情况选择钢材和制订合适的

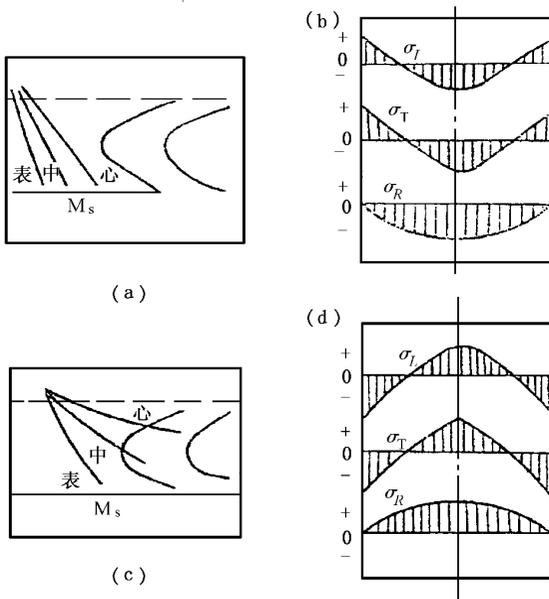


图 3-15 钢的淬透性 (a) (c) 和可能的残余应力 (b) (d) 分布的关系

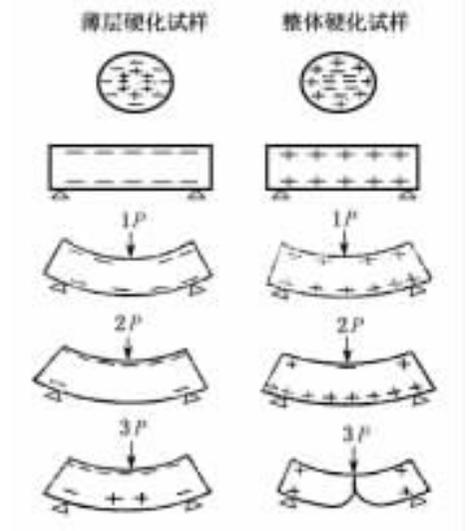


图 3-16 碳钢薄层淬火和合金钢整体淬火试样在弯曲载荷下的应力变化

热处理工艺,将有可能较大幅度地提高零件使用寿命。

合金元素与钢的淬裂倾向的关系

大多数合金钢均可以用油甚至空气介质进行淬火,因而变形、开裂问题比碳钢要小得多。合金元素与淬裂倾向的关系,主要考虑钢的 M_s 点,如果加入钢的碳和合金元素使 M_s 点降得太低,那么组织应力太大,即使在油中淬火也有可能造成淬裂现象。钢中含 C Mn Mo Cr Ni 愈高,则 M_s 下降愈强烈,因而设计或开发新钢种时,在保证必要的强韧水平的前提下,应该尽可能减少上述元素的含量,特别是碳含量。

第五节 微量元素在钢中的作用

一、微量合金元素

钢中常用的微量合金元素在周期表中的位置如表 3-5 所示,其中①为常用微合金化元素;②为偶用微合金元素;③为净化、变质和控制夹杂物形态的元素;④为改善切削性的元素;⑤为微量有害元素。

表 3-5 钢中常用微量合金元素在周期表中的位置

B/①③ 2/Ⅲ _A	N/① 2/V _A	P/⑤ 3/V _A	S/④ 3/Ⅵ _A	Ca/④③ 4/Ⅱ _A	Sc/② 4/Ⅲ _B	Ti/①③ 4/Ⅳ _B	V/① 4/V _B	As/⑤ 4/V _A	Se/④ 4/Ⅵ _A	Y/② 5/Ⅲ _B
Zr/①③ 5/Ⅳ _B	Nb/① 5/V _B	Sn/⑤ 5/Ⅳ _A	Sb/⑤ 5/V _A	Te/④ 5/Ⅵ _A	Hf/② 6/Ⅳ _B	Ta/② 6/V _B	Pb/④⑤ 6/Ⅳ _A	Bi/④⑤ 6/V _A	镧系/① 6/Ⅲ _B	铪系/① 7/Ⅲ _B
注:2 3 4 5 6 7代表周期数,Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ表示族数,A表示主族,B表示副族。										

二、微量元素对钢的有害影响

微量元素在钢中的作用既有有害的一面,也有有益的一面。一些有害的微量元素在钢中的总量约在 0.01%左右,它们不是有意加入的,而是在炼钢过程中由原材料(矿石、陶瓷、合金元素、废钢)带入的。

影响较大的集中在周期表中Ⅳ_A、Ⅴ_A和Ⅵ_A族的一系列金属微量元素上,如 Pb Bi Sb和 Sn这些元素在 ppm^①数量范围对钢的热塑性、蠕变强度、焊接性和耐腐蚀性等产生有害的影响,而且可能导致钢的不同形式的脆性(如回火马氏体脆性)。

当前对微量元素有害影响的研究主要集中在晶界的行为和成分上。其动态再结晶能力看来是至关重要的。如果有有害微量元素存在水平高于 ppm范围,那么即使在低变形下,晶界也会断裂。这些效应可以通过完全去除有害微量元素或者添加一定的有益微量元素来抵消。俄歇分析技术对了解微量元素和晶界的交互作用,将作出重大贡献。

① ppm = 10⁻⁶

三、微量元素对钢的有益效应

微量元素在钢中的有益效应,可以归纳为四个方面:净化作用,变质作用,控制夹杂物形态,微合金化作用。

1. 净化作用

硼、稀土元素对 O、N 有很大的亲和力,并形成比重小的(易上浮)难熔化合物。所以它们有脱氧、去氮、降低合金中气体含量,减少非金属夹杂物,改善夹杂本质及改善夹杂物分布的作用。此外,B、Zr、Hf、Ce、Mg 和稀土元素加入钢中,与低熔点的 As、Sb、Sn、Pb、Bi 等元素作用,形成高熔点的金属间化合物,从而可以消除由这些元素所引起的钢的热脆性,提高钢的热塑性和高温强度。

2. 变质作用

硼和稀土元素通过在钢液中复杂的物理化学过程,改变钢的凝固过程和铸态组织。它们与钢液反应,形成微细质点,在凝固过程中促进非自发形核,降低形核功,增大形核率。它们都是表面活性元素,吸附在正在长大的固态晶核表面,形成薄膜,阻碍了晶体生长所需的原子供应,从而降低了晶体长大率。由于这些原因,加硼和稀土元素可以抑制柱状晶的成长,细化铸态组织,进而减少枝晶偏析和区域偏析,提高钢化学成分的均匀性。另外,稀土元素增大钢液的流动性,改进钢锭的致密度,减少热裂等,其结果将有效地改善铸锭的冶金质量以及变形后的钢材质量。

3. 控制夹杂物形态

(1) 夹杂物的分布与形态的重要性

夹杂物对韧性断裂过程的影响程度,并不是它们体积分数的简单函数,而是显著地取决于它们的分布和状态。当夹杂物的分布不均匀时,决定此因素影响大小的是夹杂物密集区的局部体积百分比,而不是平均体积百分比。链状夹杂物的有害影响是众所周知的,但是对性能产生重要影响的是夹杂物形态。这一点也反映在夹杂物所影响的性能的各向异性上。研究不同形状微孔周围的应力场,得出如下结论:以球状微孔为起源的韧性裂纹扩展是最困难的。但是,当微孔在 X 方向进一步拉长,并在 Z 方向压平时,它在 XY 平面的 Y 方向上就较易扩展了。因此,长的带状体是最危险的形状。

(2) 夹杂物形态控制

夹杂物最理想的形态是呈球状,最坏的是共晶体杆状。但在轧钢时,由于塑性变形,它们都被拉长。夹杂物的塑性是温度和成分的函数。因为操作条件和其他冶金因素决定了轧制温度,故控制塑性的唯一方法就是改变夹杂物的成分,使它变硬,所有夹杂物形态控制元素都是这样起作用的。在讨论各种硬化夹杂物元素之前,值得考虑的是硫化物夹杂形成的方式,因为在成品中除了无铝钢中的硅酸盐以外,拉长的硫化锰是降低断裂强度的基本原因。

MnS 有三种不同形态:Ⅰ型 MnS 呈球状(图 3-17 a),当钢中含氧量大于 0.002% 时形成,即一般在沸腾钢中具有这种形态。Ⅱ型 MnS 呈枝晶间共晶形态(图 3-17 b),当钢中含氧量小于 0.001% 时形成,即一般镇静钢中具有这种形态。Ⅲ型 MnS 呈不规则的角状质点形态(图 3-17 c),在完全脱氧钢中形成这种形态。

Ⅰ型和Ⅲ型 MnS 在轧钢时将变成椭圆形状,而Ⅱ型共晶团在轧制时将转动到轧制平面方向上,引起钢材横向的塑性和韧性急剧下降。这种类型的 MnS 是十分有害的,因而需要控制

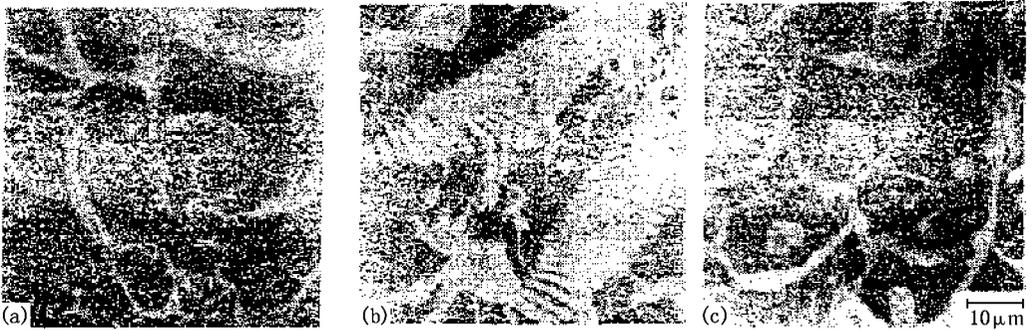


图 3-17 MnS的三种不同形态

含氧量,并加入强硫化物形成元素来控制其形态。

(3) 硫化物形态控制方法

在上一世纪,当炼钢成为可能时,锰就是历史上第一个被加入钢中、通过控制夹杂物来改善性能的元素。钢的热脆性主要与晶界出现硫化铁薄膜有关。人们很快就认识到加锰的意义,并且首次实现了硫化物形态控制。锰与硫结合形成高熔点相,这种相的表面能使硫不会再沿铁的晶界分布。这种形式的硫化物控制,至今仍用于铸钢件中。

虽然第Ⅰ类硫化锰的塑性较低,但在热轧后,钢的性能并不比Ⅲ型 MnS夹杂物差。这样,硫化物的形状可通过控制脱氧来控制,以保持含氧量在 0.02%以上。在沸腾钢中,单独用碳脱氧就可以实现这一点。此时 O/S比较高,足以保证大部分的夹杂物是双相的 MnO-MnS。由于氧化物很硬,轧制时能防止较软的硫化物被压扁。

控制硅铁的加入量,使最终硅的质量分数小于 0.05%,则能获得半镇静钢。这种钢的氧含量保持在 0.02%以上,形成Ⅰ型硫化锰。在不要求用 Al来改善晶粒度和冲击性能的情况下,半镇静钢是一种很好的冶炼方法,其钢锭收得率很高。通过半脱氧控制硫化物形态的钢,有一个大的用途就是在机加工方面。因为易切削钢含硅的质量分数达 0.2%,并尽可能去除了铝酸盐和硅酸盐,故在轧制产品中最后得到的Ⅰ型 MnS夹杂物是分散的大的椭圆球,而好的机加工性能正与 MnS夹杂的这种形状有关。

用铝脱氧的直接后果是使硫化物形态变成Ⅱ型,并使所有存在的氧都变成固态 Al_2O_3 。用铝脱氧的目的是控制晶粒大小,改善冲击韧性,但也带来一个副作用,即产生高度可塑性的硫化物。只有通过进一步的硫化物形态控制技术,才能改变这一作用。加 Zr可以实现这一目的。Zr除了是硫化物、氧化物的形成元素以外,也是强氮化物和碳化物形成元素。Zr的加入量至少要达到下列数值: $Zr_{最佳值} = 6[N] + 1[S]$ 因为它既与 N也与 S结合。Zr能溶于 MnS,形成 (Mn Zr)S相,降低其塑性。这个相能够溶解 Zr直至达到下列成分: $Mn_{0.8}Zr_{0.2}S$ 含 Zr量超过了 $Zr_{最佳值}$,则过剩的 Zr将形成 ZrC 和 $Zr_2C_2S_2$ 相。这些化合物使钢材变脆,降低冲击性能。

稀土添加剂是一种混合物,大约含 w(Ce) 50%、w(La) 25%、w(Nd) 16%和 9%的其他镧系元素,它们的化学性能都很相似。稀土不是强的氮化物或碳化物形成元素,因此用稀土改善硫化物形态时,不会干扰氮化物和碳化物强化机理。稀土只产生三种类型夹杂物,即 $Re_2O_2S_2$ 、 $Re_3O_2S_4$ 和 Re_3S_4 三个相。这些相在钢水温度为固态,在热轧时能抗变形。用稀土控制夹杂物形态是当前最受欢迎的一种工艺。

与 Ce 和稀土一样, Ca 和 Mg 是钢中强的氧化物和硫化物形成元素, 而它们的氮化物或碳化物形成倾向不强。虽然 Mg 已用在 Ca 包工艺中进行铁水脱硫, 但只有 Ca 作为硫化物形态控制剂加入成品钢中。15ppm 这样低的含量, 就能消除链状的铝酸盐和第 II 类硫化锰, 代之出现熔融氧化物和第 III 类硫化锰。加 Ca 的主要困难是由于它的蒸气压高和在钢中的溶解度低(在 1600 °C 时为 0.03%), 在一般炼钢时, 它的效果难以控制。

1969 年联邦德国 Thyssen Niederrhein 公司首次以通气为载体向 120 t 吨钢水深处喷射硅钙合金粉末, 进行脱氧和脱硫试验, 取得良好效果, 提高了钢的纯净度, 改变了夹杂物形态, 使钢材力学性能明显改善, 这种方法被命名为 TN 法。由于其设备简单操作便利, 效果显著, 很快受到各国冶金工作者的重视。自 1973 年转让专利以来, 各国纷纷引进。

4. 钢的微合金化

(1) 微合金化的一般规律

微合金添加剂在钢中的分布形式不同, 对钢的性能的影响也不同。可能的几种分布形式是:

- ① 微量合金元素均匀地分布在基体固溶体中;
- ② 微量合金元素原子与固溶体中其他原子之间发生交互作用;
- ③ 偏聚于位错和空位上;
- ④ 偏聚于晶界和表面;
- ⑤ 集中在相界面上;
- ⑥ 与一个或更多的主合金元素形成独立相。这些相可以均匀地分布在晶粒中或者优先在位错、晶界或相界面上形核。

如果元素是均匀地分布在基体中, 可以论证它是最有效的形式, 例如在铁中观察到的内耗峰, 由于在应力作用下, 间隙碳原子移动到择优点阵位置上。显然, 溶剂金属和溶质微量添加剂的原子尺寸是重要的。如果溶质原子很小, 像碳在铁中的例子那样, 它形成间隙固溶体, 并强烈地与位错发生作用。如果溶质原子较大, 则它将形成置换固溶体, 引起大的畸变, 从而强烈地与位错和空位发生作用。间隙和置换溶质影响相变, 既影响新相的形核率, 也影响新相的长大速率。

微量合金元素偏聚于晶界是由于有关的溶质原子降低晶界能。在一些情况下, 这将导致力学性能的恶化, 但在另一些情况下, 会产生强化作用。

微合金化最有益的效应之一是细小分散的新相在晶内和晶界的形成。这种沉淀可以通过在位错列阵上形核, 产生钉扎, 从而推迟回复与再结晶过程。类似的钉扎在晶界上发生, 限制晶粒成长, 进一步推迟再结晶。在许多情况下, 这些分散物, 不仅在室温而且在高温蠕变条件下, 均可显著地提高合金的强度。

最后, 相变时的沉淀可以在相界面上发生。这样, 质点的钉扎常常对相变发生的速率产生间接影响。在相界面上细小沉淀物的重复形核, 引起最终组织中的细小分散度, 常常导致强化。

(2) 钢的微合金化技术的发展

钢的微合金化技术在最近 20 多年来有了很大进展, 一方面是使用少量(小于 0.1%)强碳化物形成元素, 如 Nb, Ti, V 加入低碳 C-Mn 钢中, 通过控制轧制与控制冷却, 研制出了适应不同用途的多种微合金化高强度低碳结构钢, 广泛用于各类构件上。这是一个量大面广的钢种,

有着极大的经济效益,受到各国的普遍重视。但是微合金化并不能仅仅理解为局限于上述钢上,事实上,合金结构钢、工具钢和耐热钢及耐热合金中也都存在微合金化问题。例如在合金结构钢中加 B 或稀土元素,在高速钢中加 Hf Zr Nb Ti Al N B 和稀土元素,以及在耐热钢和耐热合金中加 Nb Zr B 等,可改善高温强度。此外,发展各种易削钢也都离不开研究微量元素的作用。

第四章 合金钢的电子结构理论

材料的各种物理、化学及力学行为,从根本上讲与材料中的电子(主要是价电子)的行为密切相关(除放射性等少数物理现象)。可以说,材料的价电子结构几乎决定了材料所有的物理、化学和力学性能。从这个意义上,价电子结构是材料的“基因”。本章将在电子结构的层次上讨论合金元素对钢的相变和性能的影响。

第一节 自由原子的电子结构

近代物理的发展证明,微观粒子的运动具有波粒二象性。它的粒子性用能量 E 和动量 p 来表征。它的波动性用频率 ν 和 k 来表征。其粒子性和波动性可以用普朗克常数 \hbar 联系起来,即:

$$E = \hbar \nu \quad (4-1)$$

$$p = \hbar k \quad (4-2)$$

电子的运动具有波粒二象性。它的运动状态可以用一个函数 $\psi(r, t)$ 来描述。这个函数是电子的空间坐标 r 和时间 t 的函数。如果电子的运动状态是不随时间变化的定态,也可以用不含时间的函数 $\psi(r)$ 来描述。 $\psi(r)$ 描述的是这个电子在各个空间位置出现的几率幅。它的平方值描述的是这个电子在各个空间位置出现的几率密度。 $\psi(r)$ 被称为波函数或者态函数,而围绕原子核运动的单个电子的态函数有时称为原子轨道(它和经典意义上的宏观物体的轨道已经完全不同。在本章中,运动状态、波函数、态函数和轨道可以认为是同义词)。例如描述氢原子核外电子的基态的态函数或者 $1s$ 轨道是:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \quad (4-3)$$

式中 r 是电子与原子核的距离; a_0 是波尔半径 ($a_0 = 0.0529 \text{ nm}$)。

在空间坐标系 $r=(x, y, z)$ 中绘制 ψ_{1s}^2 的函数图像, ψ_{1s}^2 的大小用点的疏密程度表示。其函数图像称为电子云(如图 4-1 所示),反映了电子在空间各处出现的几率密度。电子的态函数不仅可以揭示电子在空间的分布几率,还可以计算电子的能量和动量。由电子的态函数推导出电子的能量和动量的过程可以参阅量子力学教材。

电子的态函数可以通过解薛定谔方程来获得。例如在一维情况下,电子处于稳定的势场 $U(x)$ 时,其态函数 $\psi(x)$ 将满足定态薛定谔方程:

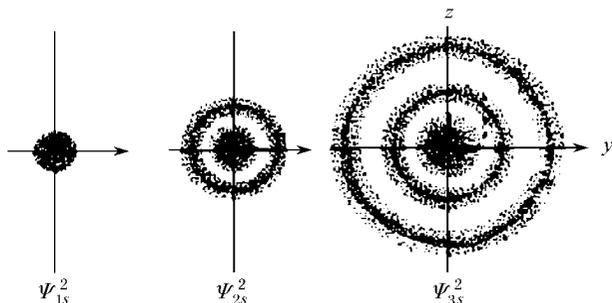


图 4-1 $1s, 2s, 3s$ 轨道的电子云 $x=0$ 的截面的分布, s 轨道的电子云在三维空间是球对称的

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (4-4)$$

式中 E 是电子的能量, \hbar 也叫普朗克常数, $\hbar = h/(2\pi)$ 。当电子的运动受到约束时, 为了遵从薛定鄂方程以及满足其具有物理意义的标准条件(单调、有限、连续、归一), 电子的定态态函数 $\psi(r)$ 的表达式中除了含有连续性的空间变量 r 还将出现 1 个或者多个整数型(或者不连续分数型)的变量, 称之为量子数。量子数取不同的值, 对应的态函数 $\psi(r)$ 表示电子运动的不同状态。即电子的运动状态是量子化的, 相应的能量和动量(对于绕核运动则是角动量)也是量子数的函数, 因而也是不连续的、量子化的。例如氢原子核外电子的能量 E 的可能取值为:

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{eV} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4-5)$$

对于量子数变量, 一般习惯于写在函数符号的下标位置。如 $\psi_{2,1,0}, E_1$ 等。这种表示类似于晶体的晶面间距, 如 d_{hkl} 。晶面间距的这种表示也意味着由于晶体中原子的排列在三维空间受到周期性条件的约束, 而出现晶面间距的量子化(例如对于立方体, $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ 。 a 是晶格常数, h, k, l 是 ≥ 0 的整数)。

原子核外电子的运动状态(原子轨道)可以用态函数 ψ_{n,l,m_l} 来描述。 n, l, m_l 为三个整数型的量子数。 n 是主量子数, 决定电子的主要能量($E_n \propto -1/n^2$), 也决定电子云的形状。习惯上用大写字母 K, L, M, \dots 表示 $n = 1, 2, 3, \dots$ 不同壳层的轨道。 l 是轨道量子数, 决定电子绕核轨道运动的角动量 p 的大小($p = \sqrt{l(l+1)}\hbar$), 也决定电子云的形状。电子绕核运动的角动量的重要意义是产生磁矩 μ , 它的大小与角动量的大小成正比, 方向与角动量的方向相反($\mu = -e(2m_e)^{-1} p$, e 和 m_e 分别是电子的电荷量和质量)。 l 的取值范围与 n 有关($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$)。习惯上用小写字母 s, p, d, \dots 表示 $l = 0, 1, 2, \dots$ 不同亚壳层的轨道。 m_l 是轨道磁量子数, 决定电子绕核轨道运动的角动量 p 的方向(p 的方向用 p 在磁场方向的分量大小 p_m 来表示。 $p_m = m_l \hbar$), 也决定电子云在空间的伸展方向。 m_l 的取值与 l 有关($m_l = \pm l, \pm(l-1), \pm(l-2), \dots, 0$)。电子的量子数 n, m, m_l 确定, 其绕核轨道运动的状态即确定, 它的能量和角动量也就确定下来。

对于多电子原子, 由于电子之间的相互作用, 情况会比较复杂。但各个电子的运动状态之间也是量子化的, 也可以用如 $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 等量子化的符号表示其轨道。其中第一个数字符号 1 或者 2 表示主量子数, 第二个符号 s 或者 p 表示轨道量子数, 下标符号 x 表示电子云的空间伸展方向。相应的态函数可以用 $\psi_{1s}, \psi_{2s}, \psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}, \psi_{2p_z}$ 等来表示。 $\psi_{1s} = \psi_{100}, \psi_{2s} = \psi_{200}, \psi_{2p_x} = \psi_{211}, \psi_{2p_y} = \psi_{210}, \psi_{2p_z} = \psi_{210}$ 。对于 s 态, 由于 m_l 只能取 0 值, 所以在 ψ_{1s}, ψ_{2s} 中 m_l 不用表示出来。多电子原子在基态时的电子排布遵循泡利不相容原理、能量最低原理和洪特法则。例如基态自由 Fe 原子核外 26 个电子的排布为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 。

第二节 双原子分子的电子结构

当两个原子相互靠近形成分子时, 每个原子外层的价电子将感受到另一个原子核的库仑作用而作围绕两个原子核的运动。描述其运动状态的态函数称为分子轨道。分子轨道可以近似的认为是这两个原子的价原子轨道(如 Na 原子的 $3s$ 轨道)的线性组合。两个原子结合成分子时, 参与组合成分子轨道的价原子轨道有多少, 组合成的分子轨道的数目就有多少。组合成

的分子轨道有一部分要比原来的价原子轨道的能量要低,原价电子将优先占据这些低能量的分子轨道,使整个分子体系的能量比原来的两个自由原子的能量之和要低,这是分子之所以形成的原因。例如,氢原子 a 的价原子轨道为 ψ_{1s}^a , 氢原子 b 的价原子轨道为 ψ_{1s}^b 。氢原子 a 和 b 结合成氢分子 H_2 时,两个轨道 ψ_{1s}^a 和 ψ_{1s}^b 通过线性组合形成两个分子轨道:

$$\psi_1 = c_a \psi_{1s}^a + c_b \psi_{1s}^b \quad (4-6)$$

$$\psi_2 = c_a \psi_{1s}^a - c_b \psi_{1s}^b \quad (4-7)$$

其中常数项 c_a 和 c_b 可以由线性变分法计算出来; c_a^2 和 c_b^2 分别是原子轨道 ψ_{1s}^a 和 ψ_{1s}^b 在新的分子轨道中所占的比例; $c_a^2 + c_b^2 = 1$ 。分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 具有不同的能量,其中前者的能量比 ψ_{1s}^a 或 ψ_{1s}^b 要低,后者的能量比 ψ_{1s}^a 或 ψ_{1s}^b 要高。氢分子中的两个电子将填充到 ψ_1 中,这样使整个分子体系的能量降低。有关线性变分法的具体介绍可以参阅量子化学或者结构化学教材。

原子结合成分子时,主要是各原子的外层价电子的运动状态发生变化,内层电子仍然束缚在各自的原子核周围而基本不发生改变。

第三节 钢的电子结构

同分子的形成类似,当两个金属原子靠近时,两个金属原子的价原子轨道将重新线性组合形成两个分子轨道。达到平衡时,其中一个分子轨道的能量比原价原子轨道的能量低,另一个分子轨道的能量则比原价原子轨道的能量高。这也被称为原价原子轨道能级的分裂。这种能级分裂的宽度决定于两个原子中心的间距。图 4-2 (a) 表示两个钠原子的 3s 轨道的能级的分裂随两原子中心间距 r 的变化情况,图中 r_0 为原子平衡间距。

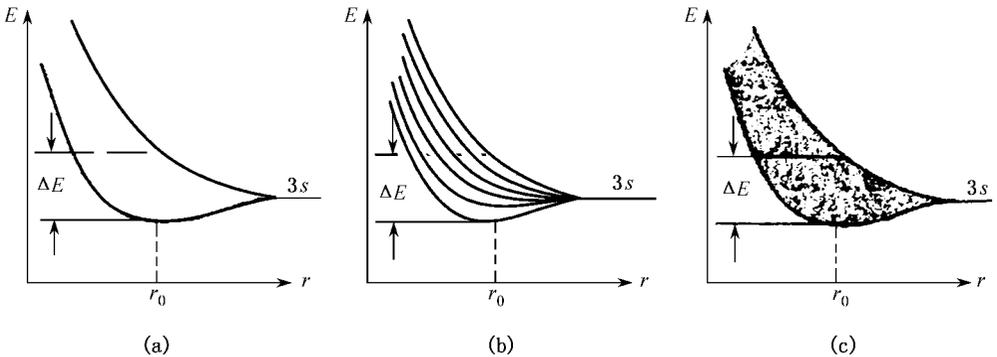


图 4-2 钠原子 3s 能级的分裂

如果更多的金属原子聚集在一起时,类似的能级分裂现象也会发生。图 4-2 (b) 表示 6 个钠原子相聚时,原来 6 个孤立原子的 6 个 3s 轨道就会按照类似于 (4-6) 式、(4-7) 式的方式(但组合项有 6 项)线性组合成 6 个新的能量不同的分子轨道,即原来孤立原子的 3s 能级分裂成 6 个能级。如果 N 个原子聚集形成晶体,则孤立原子的 1 个能级分裂成 N 个能级。由于能级分裂的总宽度 ΔE 决定于原子的间距,而晶体中原子的间距是一定的,所以 ΔE 与原子数无关。实际晶体中原子数是非常大的(10^{23} 量级),所以一个能级分裂成的 N 个能级的间距(能

量差)就非常小,以至于可以认为这 N 个能级形成一个能量连续的区域,这样的能量区域就叫一个能带(图 4-2c)。

对于过渡族金属,如铁,能带结构要复杂一些。自由的过渡族金属原子价层除了 s 轨道外,还具有未填满的 d 轨道。当过渡族金属原子互相靠近形成晶体时, d 壳层的电子云互相重叠较少,而较外层的 s 价电子壳层重叠特别多。因此 s 能带的特点是很宽,能量上限高,可容纳的电子少(共可容纳 $2N$ 个, N 为组成晶体的原子数)相比之下, d 带又低又窄,可容纳的电子数多(共可容纳 $10N$ 个),能级密度(单位能量范围内的电子数)比 s 带大得多。图 4-3 为金属铁的能带结构以及外层价电子在能带中的分布(斜线区域)。由于过渡族金属的 d 带不满,且能级低而密,可容纳较多的电子,夺取较高的 s 带中的电子,降低费密能级(忽略热激发的情况下,电子填充的能量最高的能级)。这种能带结构是过渡族金属普遍具有结合能高、高热容、高电阻率、铁磁性等特点的重要原因。

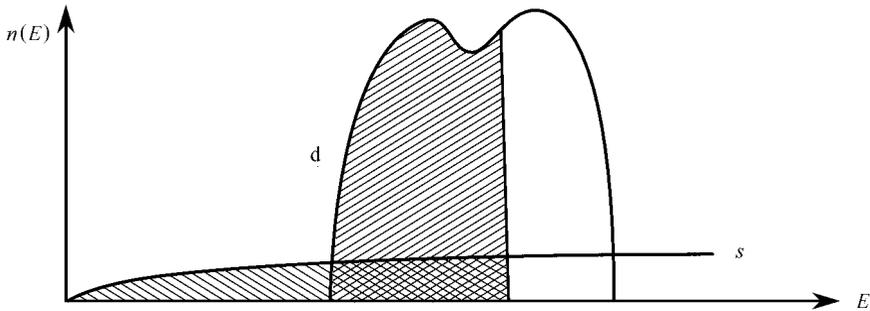


图 4-3 铁原子 3d 和 4s 能带
斜线区域—填充电子的能带区域。 $n(E)$ —能级密度

一、钢的电子结构参数

金属的能带结构提供了金属固体中各电子的能量分布状况。金属中各电子的空间分布状况可以用固体与分子经验电子理论(EET)来描述。EET理论根据能带中价层电子在金属中的分布和作用特点,将其分为四类:

共价电子:是指原子间相互结合形成共价键时,为两个成键原子所共有的电子,分布在两个原子共有的轨道上。形成共价结合的分子或固体中原子的价数就是原子的共价电子数,用 n_c 表示。

晶格电子:晶格电子是指在晶格中,处于 3 个、4 个甚至 6 个以上的原子围绕的空间内的价电子。在晶体中它们即不分布于所属的原子内,也不处于成键两原子的连线上,而是在晶格间隙内比较自由的分布。晶格电子来自价电子中的 s 电子。它在单键半距、结合能、导电性能方面起一定作用。晶格电子数用 n_l 表示。

磁电子:磁电子是指在价层的一种半满轨道(单占据轨道)中,在原子间相互结合时保持在原来的原子内而不发生公有化的电子。由于这种电子是原子磁矩的主要来源,故称为磁电子。磁电子数用 n_m 表示。

哑对电子:在价电子层中,两个自旋相反而占据同一轨道,在原子结合时仍保持在原来的

原子内不发生公有化的电子称为哑对电子。哑对电子数用 n_d 表示。

金属中分布在两原子间的共价电子对数对金属的相变和强韧性有重要的影响。共价电子对数与晶体结构、两原子的元素种类以及两原子的间距有关。图 4-4 显示 γ -Fe 的晶胞及其共价键结构。以 O 为参考原子,它与处于最近邻的面心位置的 A 原子形成 A 键,与次近邻的角上的 B 原子形成 B 键,与更远的面心位置的 C 原子形成 C 键。各个键上的共价电子对数如表 4-1 所示:

表 4-1 γ -Fe 晶胞中各共价键上的共价电子对数

键名	A	B	C
键长	0.2517	0.3560	0.4360
共价电子对数	0.299	0.060	0.003

表 4-2 α -Fe 晶胞中各共价键上的共价电子对数

键名	A	B
键长	0.2482	0.2866
共价电子对数	0.835	0.878

可以看到金属中共价键上的共价电子对数并不是整数,并且随着原子间距的减小而急剧减少。图 4-5 与表 4-2 分别显示了体心立方的 α -Fe 晶胞及共价键和各主要共价键的共价电子对数。

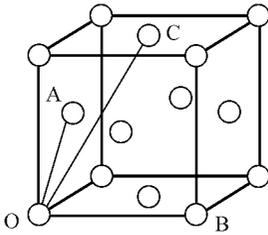


图 4-4 γ -Fe 的晶胞及其主要共价键结构

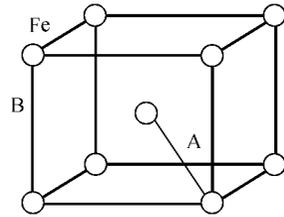


图 4-5 α -Fe 的晶胞及其主要共价键结构

定义 n_A 为某相处于稳定状态时最强共价键上的共价电子对数。对于 γ -Fe 和 α -Fe, n_A 分别为 0.299 和 0.835。它表示了相结构中最强共价键的强弱。 n_A 值越大,键越强。 n_A 值的大小表征着相结构分解或重构的难易。

碳元素加入到钢中对 γ -Fe 和 α -Fe 的 n_A 有很大的影响。碳在 γ -Fe 晶胞中将位于 6 个面心铁原子 (Fe^f) 围成的八面体的中心,如图 4-6 所示, A B C 分别表示碳原子 (C)——面心铁原子 Fe^f , 面心铁原子 Fe^f ——顶角铁原子 Fe^c , 面心铁原子 Fe^f ——面心铁原子 Fe^f 之间形成的共价键。其主要共价键上的共价电子对数如表 4-3 所示。

可以看到,碳的加入,不但使 n_A 有很大的增加,同时使晶胞中的

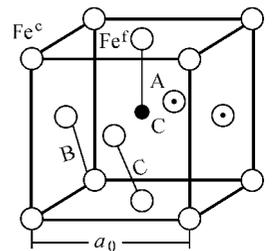


图 4-6 含碳 γ -Fe 晶胞及其主要共价键结构

各次近邻键的共价电子对数增加。结合图 4-6 可以看出,碳原子与它周围的 6 个 Fe 原子形成了含碳八面体,八面体内是 $n_A = 0.9285$ 的强共价键,使中间的碳原子与周围的 6 个 Fe 原子牢固的联系起来,形成一些“坚硬的小团”。这显然是含碳量越高,奥氏体越难热加工(如轧、锻)的原因之一。

表 4-3 含碳 γ -Fe 晶胞(碳质量分数 $> 1.563\%$)中各共价键上的共价电子对数

键名	A	B	C
键长	0.189 2	0.267 5	0.267 5
共价电子对数	0.928 5	0.234 4	0.229 4

表 4-4 马氏体含碳晶胞(碳质量分数 = 0.80%)中各共价键上的共价电子对数

键名	A	B	C
键长	0.185 1	0.190 6	0.265 7
共价电子对数	0.903 1	0.41 7	0.24 1

碳元素进入 α -Fe 将形成体心正方的马氏体。图 4-7 为马氏体含碳晶胞。其主要共价键上的共价电子对数如表 4-4 所示。马氏体含碳晶胞 n_A 的增加也使得马氏体是一种高硬度、难加工的材料。

定义 F_C 为含碳键的总成键能力。含义为相结构中 与碳原子所成共价键上的共用电子对数 n_k 与该键上的两原子的成键能力 F_k 乘积的总和,其表达式为:

$$F_C = \sum n_k F_k \quad (4-8)$$

式中 n_k 为与碳原子所成的 α 键上的共用电子对数; F_k 为 α 键上的两原子成键能力 f 的算术平均值。 F_k 的具体计算方法见文献^[1]。

F_C 是一个与 C 原子扩散相联系的电子结构参数。某元素的原子与碳原子的成键能力越强,含碳键上的共价电子对数越多,则对碳原子的扩散阻力就越大。因此 F_C 的大小将影响奥氏体化的均匀性,影响过冷奥氏体分解的孕育期及转变完成的时间,从而影响 C 曲线的位置和形状,对马氏体来说, F_C 的大小将是回火稳定性的度量,选择不同 F_C 的组元合金化可控制马氏体的力学性能。

合金元素原子 M 溶入 Fe-C 奥氏体或者马氏体中, M 将进入含碳晶胞,形成 Fe-C-M 固溶体。在 Fe-C-M 奥氏体或者马氏体晶胞中,为满足结构对称性的要求,两个 M 原子将取代一对位于面心的 Fe 原子,如图 4-8 所示。这种取代将影响到电子结构参数 n_A 和 F_C 的大小。表 4-5 列出了添加各种合金元素 M,碳质量分数为 0.8% 的合金钢中奥氏体和马氏体的电子结构参数。

低碳低合金钢的奥氏体和马氏体中将同时包含 γ -Fe 或 α -Fe 晶胞、含碳晶胞(Fe-C)以及合金含碳晶胞(Fe-C-M)。含碳晶胞以及合金含碳晶胞为了减小对基体的内应力,往往形成偏聚集团。因此这些晶胞又称为偏聚结构单元。

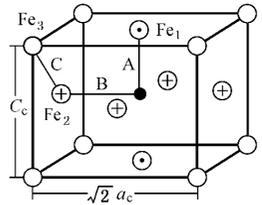


图 4-7 马氏体晶胞及其主要共价键结构

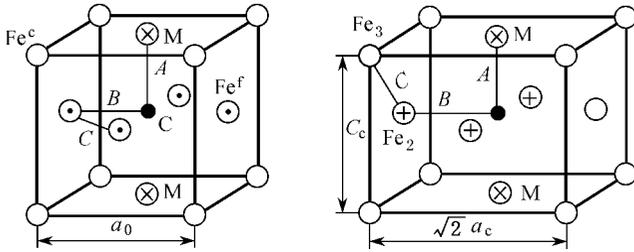


图 4-8 合金奥氏体晶胞

(a) 与合金马氏体晶胞 ; (b) 及其主要共价键结构

表 4-5 添加不同合金元素 M 的钢中

Fe - C - M 奥氏体和马氏体的电子结构参数(碳质量分数 = 0.80%)

结构单元	奥氏体		马氏体	
	n_A	F_C	n_A	F_C
Fe - C	1.0075	2.4912	0.9051	4.0876
Fe - C - Cr	0.9777	4.4076	1.5012	5.2404
Fe - C - V	0.9815	4.5815	2.6237	6.7659
Fe - C - Mo	1.0045	5.0771	2.4112	7.3438
Fe - C - W	1.0445	5.5008	2.1413	7.2731
Fe - C - Ni	1.2244	5.2864	1.8626	5.0300
Fe - C - Si	1.2339	4.8223	1.8076	4.8360
Fe - C - Mn	1.2792	5.4085	1.2696	4.8083

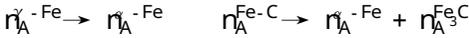
二、电子结构参数对钢的相变和性能的影响

1. 奥氏体的 n_A 和 F_C 决定 C 曲线的位置和形状

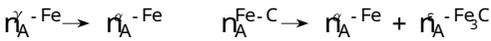
如前所述,奥氏体的 n_A 越大,奥氏体中最强共价键越强,奥氏体的分解将越困难,所需要的驱动力越大,那么 C 曲线鼻尖所对应的温度越低;奥氏体的 F_C 越大,碳原子的扩散阻力就越大,过冷奥氏体分解的孕育期及转变完成的时间就会越长。 n_A 、 F_C 以及各种偏聚结构单元的权重共同演构成合金的 C 曲线。

(1) 40 钢的 C 曲线

40 钢奥氏体只有 γ -Fe 和 Fe - C 偏聚结构单元。 γ -Fe 偏聚结构单元的 $n_A = 0.9299$, Fe - C 偏聚结构单元的 $n_A = 1.0075$, $F_C = 2.4912$ 。过冷奥氏体的分解除有 γ -Fe \rightarrow α -Fe 的同素异构转变外,还要拆散 Fe - C 偏聚结构单元中用 n_A 表示的最强键络重构成 α -Fe 和 Fe_3C 的键络。 n_A 和 F_C 与 C 曲线的关系可用图 4-9 表示。 γ -Fe \rightarrow α -Fe 的同素异构转变在 912 完成, Fe - C \rightarrow α -Fe + Fe_3C 的转变显然应出现在 912 以下,且由于 F_C 对碳原子扩散的阻力,不仅相变需要孕育时间,转变开始和完成还需要一定的时间。此外, Fe - C 偏聚结构单元



分解为下贝氏体时,电子结构(n_A)的变化为:



与 Fe - C 结构单元比较, $n_A^{\text{Fe-C-M}} > n_A^{\text{Fe-C}}$ 的那些合金偏聚结构单元在贝氏体形成温度下将阻碍过冷奥氏体向贝氏体的转变。当形成温度较高时,相变驱动力相对较小,如果相变驱动力不足以克服 Fe - C - M 偏聚结构单元对相变的阻力,已形成的贝氏体、铁素体和未转变的 Fe - C - M 偏聚结构单元的过冷奥氏体将处于介稳平衡状态,在随后的冷却中,或形成粒状贝氏体,或形成无碳化物贝氏体而造成上贝氏体变体。

当形成温度较低时,尽管相变驱动力较大,但如果有些偏聚结构单元的 n_A 更大(例如 Fe - C - Si 偏聚结构单元),以至于相变驱动力无法克服 Fe - C - M 偏聚结构单元对相变的阻力,在随后的冷却过程中就会将奥氏体陈留在贝氏体铁素体的板条边界或内部而造成下贝氏体变体。

由于 Fe - C - M 偏聚结构单元对相变的阻力,在含碳量较低的合金钢中,贝氏体铁素体的亚结构可能是孪晶。

对于 $n_A^{\text{Fe-C-M}} < n_A^{\text{Fe-C}}$ 的偏聚结构单元,由于 F_C 较大(表 4 - 5),珠光体的鼻子显著右移,在贝氏体相变时,Fe - C - M 偏聚结构将首先形成过饱和的马氏体型 Fe - C - M 固溶体,之后在继续转变的过程中析出 ϵ - (Fe,M)₃C 或者合金碳化物。马氏体型 Fe - C - M 结构单元的 n_A 比马氏体型 Fe - C 大的多(表 4 - 5), ϵ - (Fe,M)₃C 或者合金碳化物的析出将按 Mn, Si, Ni, Cr, W, Mo, V 的顺序依次滞后或不析出,这是碳化物析出较少或不析出的下贝氏体变体。

(2) 贝氏体形态预测

合金奥氏体中,由于 Fe - C - M 偏聚结构单元的 n_A 和 F_C 各不相同,所以在 Fe - C 结构单元形成的典型的贝氏体形态的过冷度下,各种 Fe - C - M 偏聚结构单元都不形成典型的贝氏体形态。它们将依照相变驱动力和电子结构参数 n_A 、 F_C 的交互作用,形成不同数量、不同大小及形状的贝氏体铁素体、碳化物及残余奥氏体的混合体组织,贝氏体铁素体的亚结构(位错或孪晶)也不相同,这就是合金钢贝氏体形态千差万别的原因。控制奥氏体中各种 Fe - C - M 偏聚结构单元的电子结构参数及各偏聚结构单元的权重,可以预测和控制过冷奥氏体分解的产物及形态,从而控制力学性能。

3 马氏体的 n_A 和 F_C 对马氏体的回火过程及力学性能的影响

(1) 马氏体的 n_A 和 F_C 越大,抗回火能力越强

Fe - C 合金(碳质量分数为 0.80%)马氏体回火时, n_A 的变化为:

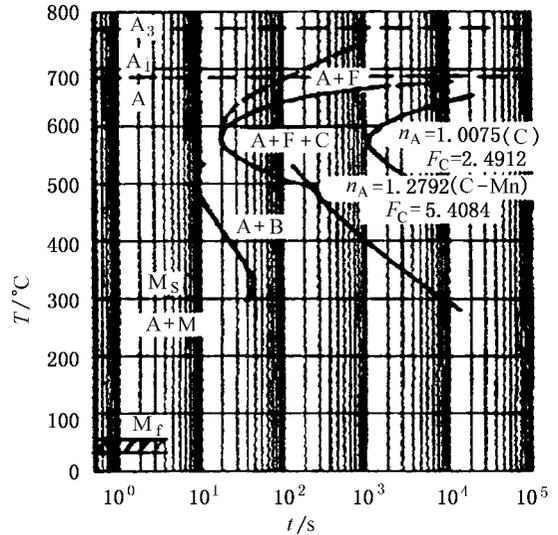
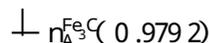
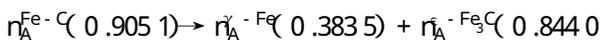


图 4 - 11 40Mn2 钢奥氏体的 n_A 和 F_C 与 C 曲线的关系图

ϵ - Fe_3C 的 n_A 值较 Fe_3C 的小,因此,马氏体回火时 ϵ - Fe_3C 先于 Fe_3C 析出。由于马氏体分解时必须拆散含碳偏聚结构单元的键络重构成 ϵ - Fe_3C 或 Fe_3C 的键络,而合金元素加入到钢中,形成的 $\text{Fe} - \text{C} - \text{M}$ 偏聚结构单元的 n_A 和 F_C 均高于 $\text{Fe} - \text{C}$ 偏聚结构单元,因而推迟碳化物的析出、提高钢的抗回火能力、增加 α 相再结晶温度。

(2) 马氏体的强度

马氏体的强度为马氏体中各种偏聚结构单元的电子结构参数的联合贡献。表 3-5 所列举的常用合金元素在马氏体中的电子结构参数 n_A 和 F_C 各不相同,因此同一温度回火后获得的强韧性也不相同。 n_A 、 F_C 越大,同一温度回火后的强度越高。表 4-5 中(碳质量分数为 0.8%) $\text{Fe} - \text{C}$ 偏聚结构单元和 α - Fe 偏聚结构单元(表 4-2)的电子结构参数合起来是 40 钢的电子结构参数;偏聚结构单元 α - Fe 、 $\text{Fe} - \text{C}$ 、 $\text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 合起来是 40Cr 钢的电子结构参数;偏聚结构单元 α - Fe 、 $\text{Fe} - \text{C}$ 、 $\text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 、 $\text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 合起来是 40CrMn 钢的电子结构参数。依此还可以组成 40Mn、40Mo、40CrMo、40CrV、40CrMnMo、40CrMnSiMoV 等钢的电子结构参数。40Cr、40Mn、40Mo 等钢是普通调质钢;40CrMo、40CrV、40CrMnMo 等钢是高强度钢;40CrMnSiMoV 则是超高强度钢。这里不难理解电子结构参数在强度上的贡献。

(3) 合金钢的红硬性

n_A 、 F_C 越大,红硬性越高。比较表 4-5 中马氏体的 n_A 可以发现,高速钢的合金化所以用 Cr、W、Mo、V 做主加合金元素,正是由于它们在马氏体中的 n_A 和 F_C 很大,以至于在 500 以上回火还保持基体硬度。

附：EET 理论有关电子结构参数计算方法概述

固体与分子经验电子理论(EET 理论)根据以下三个假设和键距差(BLD)法计算合金钢的电子结构参数。

关于分子和固体中原子状态的假设

假设 1:在固体与分子中,每一个原子的状态一般由两种已知的原子状态杂化而成,称为原子的杂化状态。这两种原子状态分别叫做 h 态(头态)和 t 态(尾态)。两个状态都有它们自己的共价电子数 n_c 、晶格电子数 n_l 和单键半距 $R(1)$ 。单键半距的概念见后文。

在分子轨道理论和能带理论中所说的杂化都是指原子轨道的杂化,它的含义一般是指在同一原子状态下(一种确定的价电子组态)各个价层原子轨道的线性组合,形成的新轨道称为杂化轨道。杂化轨道也是描述核外电子运动状态的原子轨道。如一个 N 原子和三个氢原子形成氨分子 NH_3 时,此氮原子的一个 $2s$ 轨道(ψ_{2s})和三个 $2p$ 轨道(ψ_{2p_x} 、 ψ_{2p_y} 、 ψ_{2p_z})共四个价原子轨道将线性组合成四个杂化轨道:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= 0.557\psi_{2s} + 0\psi_{2p_x} + 0\psi_{2p_y} + 0.831\psi_{2p_z} \\ \psi_2 &= 0.480\psi_{2s} + 0.817\psi_{2p_x} + 0\psi_{2p_y} - 0.321\psi_{2p_z} \\ \psi_3 &= 0.480\psi_{2s} - 0.480\psi_{2p_x} + 0.707\psi_{2p_y} - 0.321\psi_{2p_z} \\ \psi_4 &= 0.480\psi_{2s} - 0.480\psi_{2p_x} - 0.707\psi_{2p_y} - 0.321\psi_{2p_z}\end{aligned}\quad (1)$$

其中 3 个杂化轨道 ψ_2 、 ψ_3 和 ψ_4 (仍然是氮原子的原子轨道)在形成氨分子的时候与三个氢原

子生成 σ 键(一种共价键),并被原基态氮原子的五个价电子(2个 $2s$ 电子和 3个 $2p$ 电子)中的 3个和三个氢原子中的 3个原 $1s$ 电子占据,原基态氮原子另外 2个价电子将占据 ψ_1 成为孤对电子。

对于多电子原子,原子状态与原子轨道(单电子态函数)所描述的原子核外运动的单个电子的状态不同。如果原子中有 N 个电子,其中第 i 个电子的状态或轨道是 ψ_i (它是原子轨道,如 ψ_{2s}, ψ_{2p_x}),那么这个原子状态用态函数 ψ_0 描述为:

$$\psi_0 = \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N = \prod \psi_i \quad (2)$$

ψ_0 描述的是整个原子体系的运动状态,显然它和原子中所有各个电子的运动状态 ψ_i 有关。但是原子在各种化学环境中,内层芯电子相当稳定,只有外层价电子的运动状态容易发生变化,所以原子状态主要与价电子的运动状态有关。原子中各个价电子的运动状态 ψ_i 的组合称为价电子的组态。EET中所说的原子状态杂化是指不同原子状态(一般对应着这个原子的不同的价电子组态)间的线性组合。如 Fe原子可能具有某种价电子组态 $3d^6 4s^2$,对应的 Fe原子状态用态函数 ψ^a ($\psi^a = \psi_{4s} \psi_{4s} \psi_{3d_1} \psi_{3d_2} \cdots \psi_{3d_6}$,下标 1,2等表示 $4s$ 或 $3d$ 电子的序号)表示; Fe原子可能具有另一种价电子组态 $3d^8$,对应的 Fe原子状态用态函数 ψ^b ($\psi^b = \psi_{3d_1} \psi_{3d_2} \cdots \psi_{3d_8}$)表示。另外,Fe的原子状态还可能是上述两种原子状态的线性组合,用态函数 ψ_0 (C_a, C_b 是比例系数)表示:

$$\psi_0 = C_a \psi^a + C_b \psi^b \quad (3)$$

EET中采用类似于(3)式描述的双态杂化,即在某种化学环境中,每一个原子由两种已知的原子状态杂化而成。这两种原子状态是这种原子的两个极端状况。各种原子的 h 态和 t 态见文献[1]附录二。

另外,在 EET理论中还有一个重要概念是原子的单键半距 $R(1)$,它是两个相同的原子形成的共价单键(A—A)的键距的一半长度。对于某种元素的原子,当它与其他原子形成共价键时,不论在哪种分子或者晶体中,它的单键半距都是确定不变的定值,因此单键半距可以作为表征原子尺度的一个特征量。

假设 2:在一定情况下,稳定的原子杂化状态是不连续的,若用 C_t 和 C_h 分别表示 t 态和 h 态在杂化态中的成分,则在多数结构中, C_t 将近似的由下式给出:

$$C = \frac{1}{1+k^2} \quad C_h = 1 + C_t \quad (4)$$

$$k = \frac{\tau \frac{1+m+n}{\tau 1+m+n}}{\tau \frac{1+m+n}{\tau 1+m+n}} \times \sqrt{\frac{1+m+n}{1+m+n}} \times \frac{1 \pm \sqrt{3m} \pm \sqrt{5n}}{1 \pm \sqrt{3m} \pm \sqrt{5n}} \quad (5)$$

式中 l, m, n 和 l, m, n 分别表示 h 态和 t 态的 s, p, d 轨道上的价电子数(见文献[1]附录二)。当 s 电子是晶格电子时,取 $\tau(\tau) = 0$,否则 $\tau(\tau) = 1$ 。当 h 态的价电子全部是晶格电子时,式(5)不适用,此时应用下式:

$$k = \frac{1+m+n}{1} \times \frac{1+m+n}{1 \pm \sqrt{3m} \pm \sqrt{5n}} \quad (6)$$

由上式中的“ \pm ”符号可知, k 和 C_t 最多可以有 $2^4 = 16$ 种取值(l, m, n 和 l, m, n 都不为零的情况),每种取值对应一种稳定的原子杂化状态,加上纯 h 态($C_h = 1$)和纯 t 态($C_h = 0$),因此

在某种确定的 h 态和 t 态的线性组合情况下, 每种原子最多可以有 18 种稳定杂化状态。

按杂化轨道理论的一般原理, 参与杂化的各个原子轨道在杂化原子轨道中的成分(等于线性组合系数的平方)可以为任意值, 只要所有成分之和等于 1 即可。类似的, 对于原子双态杂化来说, h 态的原子状态 ψ_h 和 t 态的原子状态 ψ_t 在杂化的原子状态 ψ_σ ($\psi_\sigma = a_h\psi_h + a_t\psi_t$) 中的成分也是可以任意取值的, 只要 $a_h^2 + a_t^2 = 1$, 并且 $a_h > 0, a_t > 0$ 。由此可知, 原则上, 在杂化的原子状态中, 参与杂化的 t 态和 h 态是可以连续变化的, 这将相应地给出原子杂化状态的连续变化。但是对于在分子和晶体结构中的原子来说, 为使该原子的成键轨道是稳定的(即在给定周围配位原子的空间配置时, 该原子的成键轨道电荷密度峰位于键轴上), 原子的杂化状态应该是某种确定的成分, 即在无限多的可能的原子杂化状态中, 对于某种具体结构来说只有一种是稳定的状态。

同一种原子在不同结构中或者同一结构的不同性质的位置上, 由于周围环境的不同, 它可能处于具有不同杂化成分的状态下, 即原子具有不同的稳定杂化状态。这种稳定的杂化状态称为杂阶, 用“ σ ”表示。根据(4)~(6)式, 一对确定的 h 态和 t 态最多可以组成 18 个稳定的杂化状态或者杂阶。描述原子处于某杂阶 σ 的共价电子数 n_σ 、晶格电子数 n_σ 、价电子总数 n_σ 以及单键半距 $R(1)_\sigma$ 可以按下面各式求出:

$$n_\sigma = n_h C_{h\sigma} + n_t C_{t\sigma} = (1 + m + n) C_{h\sigma} + (1 + m + n) C_{t\sigma} \quad (7)$$

$$n_\sigma = n_h C_{h\sigma} + n_t C_{t\sigma} = (1 - \tau) C_{h\sigma} + (1 - \tau) C_{t\sigma} \quad (8)$$

$$n_\sigma = n_h C_{h\sigma} + n_t C_{t\sigma} = (\tau + 1 + m + n) C_{h\sigma} + (\tau + 1 + m + n) C_{t\sigma} \quad (9)$$

$$R(1)_\sigma = R(1)_h C_{h\sigma} + R(1)_t C_{t\sigma} \quad (10)$$

各种元素原子的 h 态的单键半距 $R(1)_h$ 和 t 态的单键半距 $R(1)_t$ 见文献[1]附录二。 $C_{h\sigma}$ 表示在 σ 杂阶中 h 态的成分, $C_{t\sigma}$ 表示在 σ 杂阶中 t 态的成分, 计算方法见(4)~(6)式。

假设 3: 在结构相近的两个原子 u 和 v 之间总是有共价电子对存在。共价电子对的数目用 n_{uv} 来表示, 而这两个原子间的距离叫做共价键距, 用 D_{uv}^{u-v} 表示。 D_{uv}^{u-v} 和原子 u 的单键半距 $R_u(1)$ 、原子 v 的单键半距 $R_v(1)$ 、 n_{uv} 之间有下列关系:

$$D_{uv}^{u-v} = R_u(1) + R_v(1) - \beta \lg n_{uv} \quad (11)$$

式中, u 和 v 可以是同类原子, 也可以是不同的原子; n_{uv} 可以是整数也可以是分数; α 代表不同的键, $\alpha = A, B, C, D, \dots$, 它们代表结构中所有不可忽略的键。所谓不可忽略的键是指由上式算出的 n_{uv} 与该结构中最大的可能误差相比是不可忽略的。 β 值的选择按下列条件决定:

$$\beta = \begin{cases} 0.0710 \text{ m} & r_d^M < 0.25 \text{ 或 } r_d^M > 0.75 \\ 0.0600 \text{ m} & 0.0000 \leq r_d^M \leq 0.00700 \\ 0.00710 - 2\epsilon \text{ (m)} & r_d^M = 0.250 + \epsilon \text{ 或 } r_d^M = 0.750 - \epsilon \end{cases} \quad (12)$$

式中 $0 \leq \epsilon < 0.0050$

键距差 (BLD) 分析法

由假设 3 可知, 晶体或分子中的原子间距与成键的两个原子的单键半距是相关的。BLD 的基本思想便是: 从实验测得的键距 D_{uv}^{u-v} 值推导出原子的单键半距及 n_{uv} 值, 确定出分子或晶体中的原子杂阶及键络, 从而建立起它的价电子结构。由指定的原子状态(杂阶)根据式(11)

计算出的各个相应键距称为“理论”键距,键距差(BLD)分析法便是通过循环地比较实验键距和各个理论键距之差来确定各原子状态的,若这差值的绝对值小于 0.0050 nm 便认为所指定的原子状态符合实际。

由已知的分子或晶体的结构资料,可以用立体几何的两点间距离公式直接计算结构中任意两个原子的键距值,即所谓的“实验键距”值。当两个原子的间距比两个原子的单键半距大很多时,两者不会形成共价键,经验上两原子的间距超过 0.15 nm 时它们之间的成键便可以忽略了。

由键距方程式(11),设最短键距 $\alpha = A$ 即

$$D_{r_A}^{u-v} = R_u(1) + R_v(1) - \beta \lg r_A \quad (13)$$

其他任一键 $\alpha = B, C, D, \dots, N$, 有

$$D_{r_\alpha}^{s-t} = R_s(1) + R_t(1) - \beta \lg r_\alpha \quad (14)$$

$$D_{r_A}^{u-v} - D_{r_\alpha}^{s-t} = R_u(1) + R_v(1) - R_s(1) - R_t(1) - \beta \lg \frac{r_A}{r_\alpha} \quad (15)$$

令

$$r = \frac{r_A}{r_\alpha} \quad (16)$$

则

$$\lg \frac{r_A}{r_\alpha} = \lg r = [D_{r_A}^{u-v} - D_{r_\alpha}^{s-t} - R_u(1) - R_v(1) + R_s(1) + R_t(1)] / \beta \quad (17)$$

称上式为 r 方程,它是包含 $N - 1$ 个方程的方程组。实验键距 $D_{r_A}^{u-v}$ 和 $D_{r_\alpha}^{s-t}$ 可由晶体结构资料(晶格类型、晶格常数等)求出。上式中上标 u, v, s 和 t 指的是成键原子 α 的标志符号。

在分子和晶体内,由同样的原子形成的键距相同的各键称为等同键。在一个分子或晶体的结构单元(晶胞)内,键序为 α 的键的等同键的总数用符号 I_α 表示,且

$$I_\alpha = I_M I_S I_K \quad (18)$$

式中, I_M 表示在一个分子或一个晶体结构单元内包含的参考原子数目; I_S 表示形成的 α 键的等同键的数目; I_K 表示成键原子的异同引起的多重性,当成键的两个原子为同类原子时其值为 1,为不同原子时其值为 2。

EET认为在一个结构单元内的全部共价键上的总共价电子数目等于该结构单元内全部原子的总共价电子数。用数学式子可表示为:

$$r_A \sum I_\alpha r = n_f n_j \quad (19)$$

$$r_A = \frac{\sum_j \sum_j}{\sum_\alpha I_\alpha r} \quad (20)$$

上式中, α 是结构单元中的共价键序号 ($\alpha = A, B, C, \dots$), j 是结构单元中的原子序号, $\sum_j n_j$ 为结构单元内全部 j 个原子提供的共价电子总数。 r 的定义见(16)式,其中 $r_A = 1$ 。此式即为 r_A 方程。

在设定各原子杂阶的前提下,由 r_A 方程和 $N - 1$ 个 r 方程便可求出 N 个 r 值。它们分

别代入 N 个键距方程中去,就可求出各键的理论键距 D_{α}^{u-v} 值。将理论键距和实验键距的差值

$$|\Delta D_{\alpha}^{u-v}| = |\bar{D}_{\alpha}^{u-v} - D_{\alpha}^{u-v}| \quad (21)$$

称为键距差,以

$$|\Delta D_{\alpha}^{u-v}| < 0.005 \text{ nm} \quad (22)$$

判断所设原子状态是否与实际符合。若所有各键都满足式(22),则认为一级近似下所选的原子杂阶与实际情况是一致的,否则需另设原子杂阶,重新计算。

第五章 工程结构钢

工程结构钢是指专门用来制造各种工程结构的一大类钢种,如制造桥梁、船体、油井或矿井架、钢轨、高压容器、管道和建筑钢结构等。它主要是承受各种载荷,所以要求有较高的屈服强度、良好的塑性和韧性,以保证工程结构的可靠性。由于工作环境是暴露在大气中,温度可低到零下 50℃,故要求低温韧性,并要求耐大气腐蚀。此外,还需要有良好的工艺性能,包括经受剧烈的冷变形,如冷弯、冲压、剪切,以及良好的焊接性等。

工程结构钢包括碳素工程结构钢和高强度低合金钢。前者属于非合金钢,后者属于低合金钢。1995年我国钢产量中,高强度低合金钢占 20%左右,碳素工程结构钢占了 70%,故工程结构钢占总钢产量的 90%左右。

随着工业和科学技术的发展,碳素工程结构钢难以满足重要机械构件的需要,因而近 20~30年来,世界各国均在大力进行低合金高强度钢和微合金化钢的开发与生产。因此,这类钢的发展历程大体上经历了以下几个阶段:

① 最初,设计依据是抗拉强度,较少考虑屈服强度、韧性和焊接性,普遍的连接构件的工艺是铆接,因此,钢的含碳量较高,质量分数约为 0.25%,钢材供货状态是热轧,几乎不控制轧制温度。

② 采用焊接作为连接构件的方法,因此要求降低钢中含碳量,为了保持强度,钢中含锰量增高,但是并未注意到锰对钢的韧性的有利作用。

③ 焊接构件的脆性断裂,使人们认识到冲击韧性和断裂韧性的重要性,要求钢的韧-脆转折温度低些,同时也认识到高屈服强度更重要。因此,钢中含碳量进一步降低,但锰量仍保持高水平。人们认识到高的 Mn-C 比对冲击韧性的好处以及“晶粒度”的重要意义。

④ 用晶粒细化剂,如 AlN 细化晶粒。细化晶粒的结果,屈服强度从 225 MPa 提高到 300 MPa,韧-脆转折温度降到 0℃ 以下。但是这种细化晶粒的方法只能在正火状态下使用。

⑤ 在保持低碳、高锰、细化晶粒的条件下,利用析出强化进一步提高钢的屈服强度。细化晶粒的方法是加 Nb 或 Ti。当时,加入的主要元素是 Nb,因为它使热轧状态的钢材有较高的强度。但是早期轧钢的终轧温度很高,因而钢材晶粒粗大,冲击韧性较差。

⑥ 降低终轧温度,以解决热轧钢材晶粒粗化问题。这种工艺既细化晶粒又有一定的析出强化。钢的屈服强度达到 450 - 525 MPa,韧-脆转折温度降低到 -80℃。这类钢称为微合金化、控轧、低碳、低合金高强度钢,简称微合金化钢。

⑦ 为了改善钢材的成型性,特别是改进钢板的全厚度上的塑性与韧性,人们认识到控制钢中夹杂物形态的重要性。非金属夹杂物沿钢板的某些部位呈平面列状排列不仅对韧性、塑性有害,而且易于造成焊接缺陷和层状撕裂。为了解决这个问题,往钢中加入 Zr 稀土元素和 Ca 等,以控制夹杂物形态。

这个简单的回顾表明,在低合金高强度钢发展的后期,Nb 或 Ti 已进入了历史舞台,微合金化的概念也开始形成。

微合金化低合金高强度钢与普通碳素钢相比,屈服强度约高 50% - 100%。根据国外计

算,普通碳素钢每吨的价格为 300 美元,加微合金元素以后成本增加 5~10 美元,而微合金化的低合金高强度钢材售价可达 310~315 美元,因此生产这类钢材可增加钢厂的利润。与此同时,采用这类钢材制造的机械构件的重量可减轻 20%~30%,可为机械工业节约许多钢材。

第一节 工程结构钢的合金化

常用的工程结构钢是热轧态或正火态使用的低碳钢,显微组织是铁素体-珠光体。为了能承受更大的载荷并减轻结构的重量,要求钢材有较高的强度和良好的塑性。因此,通过对铁素体-珠光体组织加入合金元素提高强韧性。

一、工程结构钢的强化

在铁素体-珠光体钢中,合金元素对强化的贡献有:① 溶入铁素体起固溶强化;② 细化晶粒起细晶强化;③ 析出弥散的碳化物、碳氮化物,起沉淀强化;④ 增加珠光体含量。

1 固溶强化

主要利用锰、硅、铜、磷等元素溶入铁素体来提高强度。磷的强化作用最大,由于低碳钢的塑性储备大,加入一定量磷不致过多降低韧性和塑性,磷作为强化元素质量分数一般不超过 0.01%。锰和硅为常用的固溶强化元素,一般锰质量分数不超过 2%,硅质量分数不超过 0.03%,否则对塑性、韧性、冷弯性能和焊接性不利。例如,锰和硅每增加屈服强度 10MPa,使伸长率分别下降 0.03%和 0.05%。铜作为钢中的残余元素加以利用,一般含 0.025%~0.05%。微量铜可提高钢的耐大气腐蚀性能。国际上有的工程结构钢主要加入少量铬和镍,铬不超过 0.03%,镍不超过 0.07%,它们不产生固溶强化作用。

2 细晶强化

从图 5-1 的 Hall-Petch 关系可见,C-Mn 钢和 C-Mn-Nb 钢晶粒愈细小,钢的屈服强度呈线性上升。细化晶粒的途径有多种,其中重要的是用铝脱氧和合金化。用铝脱氧生成的细小弥散的 AlN 质点,用钛、铌、钒的微合金化生成弥散的氮化物、碳化物和碳氮化物,这些弥散相都能钉扎晶界,阻碍奥氏体晶粒长大,转变后细化铁素体晶粒和珠光体。钛、铌、钒和铝对钢中加热时奥氏体晶粒长大倾向的影响见图 5-2。曲线上阴影斜线区为各种钢的奥氏体晶粒

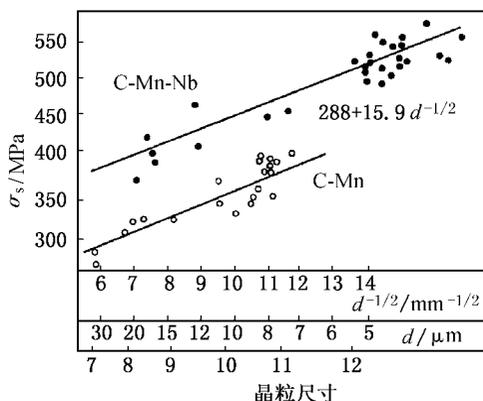


图 5-1 C-Mn 钢和 C-Mn-Nb 钢实测的 Hall-Petch 关系

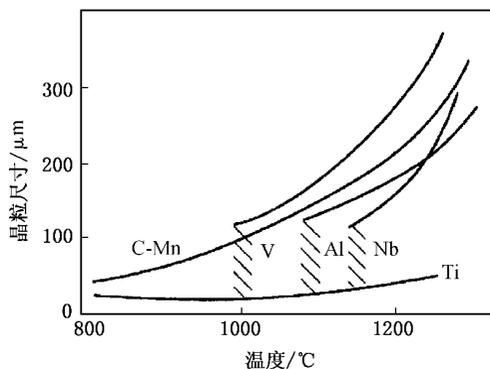


图 5-2 微量合金元素对奥氏体晶粒长大特征的影响

粗化温度范围,低于此温度范围,这些弥散相对晶界有足够的钉扎力以阻止奥氏体晶粒长大。钽的作用最强,铌次之,铝又次之,而钒较弱。溶质原子偏聚于奥氏体晶界,产生对奥氏体晶界的拖曳作用,抑制晶粒长大,如铌、钼等元素。

另外,钢中加入降低 A_3 温度的合金元素,可使奥氏体在更低温度转变而细化铁素体晶粒和珠光体区域,如加入 $1\% \sim 1.5\%$ 的锰可降低 A_3 约 50°C 。铬和镍与锰一样可增加奥氏体过冷能力,使转变温度降低,细化钢的显微组织,提高了钢的强度。

上述细化奥氏体晶粒的措施互相补充,配之以恰当的轧制和热处理工艺,就可以细化钢的晶粒。

3. 沉淀强化

应用钒、铌、钽的微合金化,使过冷奥氏体发生相间沉淀和铁素体中析出弥散的碳化物和碳氮化物,产生沉淀强化。氮化物最稳定,一般在奥氏体中沉淀,对奥氏体高温形变、再结晶和晶粒长大起抑制作用。碳化物和碳氮化物稳定性稍差,一般在奥氏体转变中产生相间沉淀和从过饱和铁素体中析出,从而产生沉淀强化。微合金钢中的相间沉淀见图 5-3,这是 VC 相间沉淀。微合金钢中主要的沉淀强化相是 VC、NbC 和 TiC,其粒子尺寸在 $2 \sim 10 \text{ nm}$ 范围具有最大的沉淀强化效应。钢中每加入质量分数为 0.01% 的铌和钽,使屈服强度增高 $30 \sim 50 \text{ MPa}$;每增加质量分数 0.01% 的钒,使屈服强度增高 $150 \sim 200 \text{ MPa}$ 。



图 5-3 V-Ti-N 钢中的相间沉淀 VC

当钢中含有一定量碳和氮时,钢中微量钽主要以 TiN 出现,细化奥氏体晶粒。钢中微量铌既可以在高温形变时析出 NbN 和铌的晶界偏聚,细化奥氏体晶粒,又可以在随后发生相间沉淀和从过饱和铁素体中析出 Nb(C,N) 产生沉淀强化。钒主要是在相变时发生相间沉淀和从过饱和铁素体中析出 VC,产生沉淀强化。

根据上述强化机制和 Hall-Petch 关系, Pickering 和 Gladman 提出了综合屈服强度表达式:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_s + \sigma_p + \sigma_d$$

式中: σ_0 为基体对强度的贡献,约 200 MPa ; σ_s 表示几种元素的固溶强化; σ_p 表示几种元素的沉淀强化; σ_d 是细晶强化。

二、铁素体-珠光体组织的冷脆性

具有铁素体-珠光体组织的工程结构钢在 -50 到 $+100^\circ\text{C}$ 范围使用,因而要求有较低的韧-脆转化温度 FATT_{50} 。影响钢的冲击韧性和韧-脆转化温度的因素有含碳量、晶粒尺寸、固溶元素、弥散析出相和非金属夹杂物等。

随含碳量的增加,钢中珠光体含量相应增加。珠光体由于有大量脆性的片状渗碳体,因而有高的韧-脆转化温度,一般在 100°C 以上。钢中每增加 1% 体积珠光体,将使 FATT_{50} 升高 20°C 。故工程结构钢的碳质量分数一般不超过 0.25% 。

钢中合金元素锰、镍和铬固溶于铁素体中可降低 FATT_{50} ,而磷、硅固溶后均升高 FATT_{50} 。锰质量分数在 $1\% \sim 1.5\%$ 范围可促进铁素体在形变时发生交滑移,使 $\{112\} < 111 \rangle$ 滑移系在低温下仍起作用,且锰还使三次渗碳体难于在铁素体晶界析出,减少了晶界的裂纹

源。故锰可改善钢的冲击韧性,稍降低 $FATT_{50}$ ()。镍和锰一样促进铁素体在形变时发生交滑移,降低其存在温度,使 $FATT_{50}$ ()降低,并提高冲击韧性。磷、锡、硅则相反,限制铁素体在形变时发生交滑移,使 $\{112\} < 111 \rangle$ 滑移系失去作用的温度升高,从而降低冲击韧性,升高 $FATT_{50}$ ()。碳、氮在铁素体中溶解量虽小,但危害最大。固溶的间隙碳、氮原子强烈升高钢的 $FATT_{50}$ (),并产生应变时效。少量铝可固定氮和脱氧,并细化晶粒,使钢的 $FATT_{50}$ ()下降。

细化铁素体晶粒和珠光体团不仅可以提高强度,而且可以提高冲击韧性和降低 $FATT_{50}$ ()。含钛和铌的钢在高温轧制时,钢中细小的 TiN 和轧制时析出的 $Ni(C, N)$ 及铌的晶界偏聚都可细化奥氏体晶粒,有效地降低钢的 $FATT_{50}$ ()。

微合金钢中的钛、铌、钒形成沉淀强化相 TiC 、 $Ni(C, N)$ 、 VC 等,产生沉淀强化,使钢的强度增加,随之钢的 $FATT_{50}$ ()也有所升高。这种对韧性的不良影响由于为细化晶粒的作用所抵消,所以用钛、铌、钒的微合金化方法是可行的。

钢中存在的非金属夹杂物降低钢的冲击韧性。塑性 MnS 夹杂物在轧制时沿轧制方向延伸成条状,割裂基体,恶化钢的横向性能,使之下降 60% ~ 70%。钢中加入稀土元素,可与硫、氧等杂质元素形成球状不变形的稀土硫氧化物 $(RE)_2O_2S$,条状的 MnS 消失,使横向与纵向冲击韧性趋于一致。

三、工程结构钢的焊接性

焊接是构成金属结构的常用方法。金属结构要求焊缝与母材有牢固的结合,强度不低于母材,焊缝的热影响区有较高的韧性,没有焊接裂纹。焊接时,焊缝被钢液填充,电弧移走后,焊缝的热量为周围的母材所吸收,焊缝的冷速很大,往往超过母材钢种的临界冷却速度而发生局部淬火,产生相变,在焊缝和热影响区产生很大的内应力。热影响区由于温度高而引起晶粒粗化。这些都促使焊接裂纹的产生。

因加入合金元素而恶化工程结构钢焊接性的因素有:增加钢的淬透性,焊后冷却时发生马氏体相变,升高内应力;钢中含碳量增高马氏体的比容和硬度,引起内应力增加;降低 M_s 点,使马氏体转变温度降低,此时钢的塑性较差;钢中含氢量高将使钢的塑性下降,引起氢脆。这些都将恶化钢的焊接性。

综合考虑钢的焊接性,是以焊缝热影响区的硬度来判断的。经验表明,当其硬度达到 350 HV时,易产生裂纹。故一般控制其硬度不超过 250 HV。钢焊接性的好坏主要决定于钢的淬透性和淬硬性,这两者取决于钢的含碳量和合金元素含量。碳是最有害的元素,其他如锰、铬、钼等提高钢的淬透性的元素也是有害的。为估价钢的焊接性,通常用碳当量,即选择适当的系数把其他合金元素对钢焊接性的影响和对热影响区硬化倾向的作用折合成碳的作用的当量系数,最后加成钢的总碳当量 $C_{当量}$,作为钢的焊接性好坏的判据。

对于抗拉强度在 490 ~ 590 MPa级的钢,其碳当量公式为:

$$C_{当量} = C + Mn/6 + Si/24 + Cr/5 + Ni/15 + Mo/4 + Cu/13 + P/2 + V/10$$

式中元素符号为各元素之质量百分数, $Cu \geq 0.05\%$ 、 $P \geq 0.005\%$ 时才计算。热影响区的最高硬度为:

$$HV = (666C_{当量} + 40) \pm 40$$

当钢的碳当量在 0.07以上时,热影响区的硬度可超过 350 HV,这是一个界限。此时为了安全,防止裂纹产生,在焊接工艺上要采取措施,如预热焊件母材,焊后退火等方法,以减少焊接内应力。

我国的高强度低合金钢是锰系的钢种,一般 Mn 在 1.5% 左右。锰能显著提高碳当量,因此钢中实际碳质量分数不能超过 0.18%。如再考虑其他合金元素的作用,钢的实际含碳量还要进一步降低。微合金钢中由于微合金化元素含量很低,一般这些微量元素对焊接性无明显的不良影响。而微量钛的加入 ($Ti = 0.01\% \sim 0.02\%$) 可形成弥散的 TiN, 细化母材晶粒, 阻止热影响区晶粒长大, 显著改善焊缝和热影响区的韧性, 提高钢的焊接性。

四、工程结构钢的耐大气腐蚀性能

工程结构多是在大气或海洋大气中服役, 在潮湿空气作用下, 会产生电化学腐蚀, 因而要求有抗大气腐蚀的能力。钢中加入少量铜、磷、镍、铬等元素, 都能提高钢抗大气腐蚀的能力。

少量铜非常有效地提高钢抗大气腐蚀的能力。钢中的铜不易发生腐蚀, 而以铜元素沉积在钢的表面, 它具有正电位, 成了钢表面的附加阴极, 促使钢在很小的阳极电流下达到钝化状态。为提高钢的抗大气腐蚀能力, 一般在钢中加入质量分数为 0.25% ~ 0.50% 的铜。有些铁矿石含铜, 故也可以作为钢中的残留元素而发挥作用。

磷也有提高钢抗大气腐蚀的能力, 为此钢中可加入质量分数为 0.06% ~ 0.15% 的磷。少量镍和铬都能促进钢的钝化, 减少电化学腐蚀。加入微量的稀土金属也有良好效果。若同时加入几种耐蚀的少量和微量元素, 则提高耐蚀性的效果更佳, 其中铜和磷共同作用最为有效。我国研制开发了 09CuPTi、08CuPV 及 10MnPNbRE 等耐候钢。美国有 Corten 系列耐候钢, 其中的 Corten A 为 Cr - Ni - Cu - P 系 ($w(Cr) = 0.30\% \sim 1.25\%$, $w(Ni) \leq 0.55\%$, $w(Cu) = 0.25 \sim 0.55\%$, $w(P) = 0.07 \sim 0.15\%$) 作为耐大气和海水腐蚀用钢。Corten B 和 C 不含磷而含铝, $w(Al) = 0.02 \sim 0.10\%$ 。

第二节 铁素体 - 珠光体钢

这类钢服役时的显微组织是铁素体 - 珠光体, 包括碳素工程结构钢、高强度低合金钢和微合金化钢。

一、碳素工程结构钢

国家标准规定, 碳素工程结构钢按屈服强度分为五级, 即 Q195、Q215、Q235、Q255 和 Q275, 其中 Q 表示屈服强度, 其后的数字表示屈服强度值, 单位为 MPa。Q235 根据质量要求分为 A、B、C、D 四个等级, 主要按钢中硫和磷的含量来区分, 其中 D 还要求加入细化晶粒元素。Q215 和 Q255 只有 A、B 两个级别, Q195 和 Q275 没有分级别。钢的屈服强度主要取决于钢中含碳量, 即珠光体含量。碳质量分数从 0.06% ~ 0.38% 范围增加, 屈服强度从 195 MPa 上升到 275 MPa, 伸长率从 33% 下降到 20%。

碳素工程结构钢中有五种常用元素, 即碳、硅、锰、硫、磷, 其中 $w(Mn) \leq 1.0\%$, $w(Si) \leq 0.5\%$, 它们是冶炼工艺中为了脱氧和稳定硫的需要而加入的。碳素工程结构钢因冶炼中脱氧程度不同而分为沸腾钢、半镇静钢和镇静钢。沸腾钢规定 $w(Si) \leq 0.07\%$, 在钢号末加 F 表示之; 半镇静钢中 $w(Si) = 0.05\% \sim 0.17\%$, 并在钢号末加 b 来表示之; 镇静钢中 $w(Si) = 0.12\% \sim 0.30\%$, 但在钢号末不加字。

碳素工程结构钢大部分以热轧成品供货, 少部分以冷轧成品供货, 如冷轧薄板、冷拔钢管、

冷拉钢丝等。用于冷轧板的钢有 08F、08A1、06Ti 等,冷轧成板后经再结晶退火,最后施以 1%~3% 平整变形,以消除上、下屈服点,保证深冲要求。08F 钢由于有自由氮存在,即使平整后仍有应变时效倾向,出现上、下屈服点,在冲压时出现板面不平整的吕德斯带。因此,可加入固定氮的元素如铝或钛,以形成 AN 或 TN,消除了钢的应变时效倾向。

二、高强度低合金钢

为提高碳素工程结构钢的强度,加入少量合金元素,利用合金元素产生固溶强化、细晶强化和沉淀强化。细晶强化使钢的韧-脆转化温度降低,来抵消由于碳、氮化物沉淀强化使钢的韧-脆转化温度的升高。

工程用高强度低合金钢中 16Mn 是典型钢种,有较高的强度、良好的塑性和低温韧性以及焊接性,是我国这类钢中产量最多、用量极广的钢种。根据产品截面厚度不同,其屈服强度在 295~345MPa 之间,如表 5-1 所示。

表 5-1 16Mn 钢的力学性能

板厚/mm	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
≤ 16	345	510	22
> 16~25	325	490	21
> 25~36	305	407	21
> 36~50	295	470	21

16Mn 中, $w(\text{Mn}) = 1.2\% \sim 1.6\%$,起着固溶强化作用,锰降低 A_3 温度,增大钢的奥氏体过冷能力,细化铁素体晶粒,降低钢的冷脆性和 FATT_{50} 。下面给出由 16Mn 钢实际的化学成分和晶粒尺寸计算强度和 FATT_{50} 的回归方程:

$$\sigma_s (\text{MPa}) = 158.33\text{C} + 2.81\text{Mn} + 5.84\text{Si} + 23\text{Nf} + 1.13d^{-1/2}$$

$$\sigma_b (\text{MPa}) = 158.33\text{C} + 1.80\text{Mn} + 5.84\text{Si} + 0.025\text{珠光体含量} + 0.5d^{-1/2}$$

$$\text{FATT}_{50} (^\circ\text{C}) = -19 + 44\text{Si} + 700\text{Nf}^2 + 2.02\text{珠光体含量} - 11.5d^{-1/2}$$

式中元素符号为该元素的质量分数, Nf 为自由氮的质量分数, d 为铁素体晶粒尺寸, μm 。

16Mn 钢广泛用于生产钢筋和建筑钢结构,也应用于多种专用钢,如桥梁、容器、造船等用钢。为进一步改善其综合性能,提高综合成材率,采用微量元素处理,如微钛处理和微铌处理 16Mn 钢。与微合金钢不同,其钛和铌的质量分数很低 ($< 0.02\%$)。微铌处理后,16Mn 钢的屈服强度增加约 40MPa, -40℃ 冲击功可达 60J,提高了一倍以上。

15MnTi、16MnNb、15MnV 钢屈服强度属于 390MPa 级别,利用加入微量钛、铌、钒起细化晶粒和沉淀强化作用。这类钢用于制造桥梁、船舶、容器。15MnVN 钢屈服强度属于 440MPa 级别,钢中加入 0.022% 的氮,以形成稳定的 VN,比 VC 更有效地起细化晶粒和沉淀强化作用。15MnVN 钢是为适应建筑和桥梁工程而开发的钢种。上述两种级别的钢一般采用正火作为最终热处理状态。

三、微合金钢

微合金钢是 20 世纪 70 年代以后发展起来的一大类高强度低合金钢,其关键是细晶和沉

淀强化。为了充分发挥微合金元素铌、铌、钒的作用,同时发展了与之配套的控制轧制和控制冷却的生产工艺。微合金元素在控制轧制和控制冷却生产过程中,对微合金钢的组织 and 性能产生很大的影响。铌、铌、钒等微合金元素有以下四方面的作用。

1 抑制奥氏体形变再结晶

在热加工过程中,通过应变诱导析出铌、铌、钒的氮化物,沉淀在晶界、亚晶界和位错上,起钉扎作用,有效地阻止奥氏体再结晶的晶界和位错的运动,抑制再结晶过程的进行。铌还偏聚在奥氏体晶界,增强晶界原子间结合力,对再结晶晶界起拖曳作用。铌、铌、钒对 C-Mn 钢再结晶终止温度的影响见图 5-4。铌在阻止形变奥氏体的回复和再结晶方面作用最强,铌次之,钒较弱。在高温区,铌以固溶原子对晶界迁移的拖曳作用为主,在低温奥氏体区,以应变诱导析出的 $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ 粒子的钉扎晶界作用为主。

2 阻止奥氏体晶粒长大

在锻造和轧制过程中,每一道次后,再结晶完了,就要发生晶粒长大。通过加铌和铌形成了 TiN 或 $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$,它们在高温下非常稳定,其弥散分布对控制高温下的晶粒长大有强烈的抑制作用,见图 5-2。微量铌 ($w(\text{Nb}) < 0.06\%$) 形成的 $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ 在 1250 也未完全溶于奥氏体,在轧制中 1150 以下又有部分铌重新以 $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ 析出,因而阻止奥氏体晶粒长大作用可达 1150。微量铌 ($w(\text{Ti}) \leq 0.02\%$) 以 TiN 形式从高温固态钢中析出,呈弥散分布,对阻止奥氏体晶粒长大很有效。

3 沉淀相与沉淀强化

铌和铌的碳化物和氮化物有足够低的固溶度和高的稳定性。钒只有在氮化物中才这样。一般微合金钢中的沉淀强化相主要是低温下析出的 $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ 和 VC 。微合金元素铌、铌、钒对钢的屈服强度的影响见图 5-5。 $w(\text{Nb}) \leq 0.04\%$ 时,细化晶粒造成屈服强度的增量 $\Delta\sigma_g$ 大于沉淀强化引起的增量 $\Delta\sigma_p$; $w(\text{Nb}) \geq 0.04\%$ 时 $\Delta\sigma_p$ 增量大大增加,而 $\Delta\sigma_g$ 保持不变。钒引起沉淀强化使钢的屈服强度增量 $\Delta\sigma_p$ 最显著,而铌的作用处于铌和钒之间。

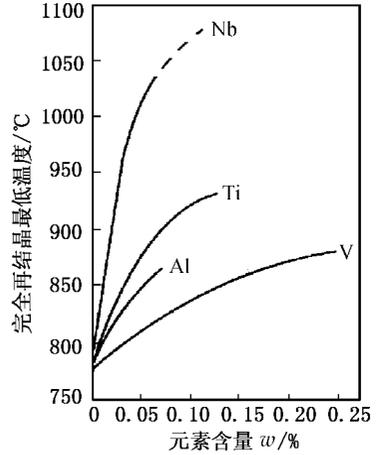


图 5-4 微合金元素对 C-Mn 钢再结晶终止温度的影响

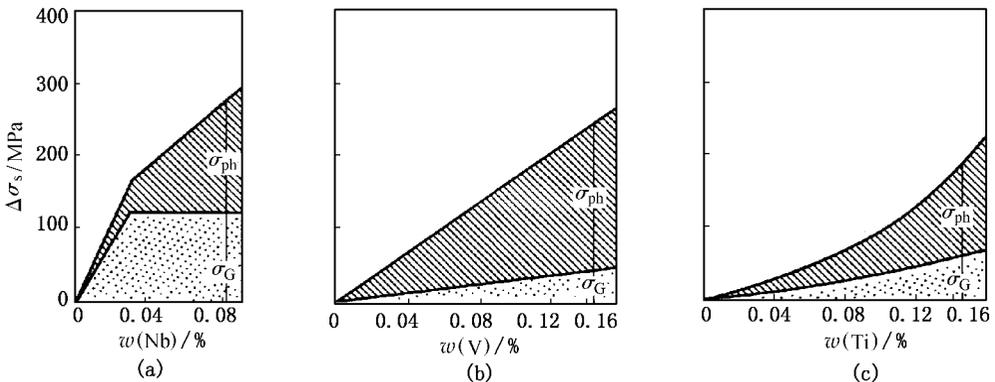


图 5-5 微合金元素对钢屈服强度的影响
 σ_g 为晶粒细化的贡献, σ_p 为沉淀强化的贡献

4 改变钢的显微组织

钛、铌、钒等合金碳化物和氮化物随奥氏体化温度升高有一定的溶解量,如 $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ 在 1150 溶于奥氏体的铌约 0.03%,而 $\text{V}(\text{C}, \text{N})$ 更易溶于奥氏体。在轧制加热时,溶于奥氏体的微合金元素提高了过冷奥氏体的稳定性,降低了发生先共析铁素体和珠光体的温度范围,低温下形成的先共析铁素体和珠光体组织更细小,并使相间沉淀 $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ 和 $\text{V}(\text{C}, \text{N})$ 的粒子更细小。

生产微合金钢时,采用控制轧制和控制冷却工艺,可以使钢的性能得到大大提高,使之具有高的强度和韧性的配合。其关键在于微合金元素使钢在转变前的奥氏体中,在热变形过程中达到了合理的组织状态,在转变后得到更细小的铁素体晶粒。

传统的控制轧制是在低于再结晶终止温度时变形,奥氏体在终了时仍保持加工状态的薄饼形晶粒。随后的控制冷却时,铁素体在奥氏体晶界和晶内滑移带上多处形核。加入微合金元素是为了在热加工时应变诱导析出,阻碍奥氏体再结晶,升高奥氏体再结晶温度。只有 $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ 是最理想的应变诱导析出相; TiN 由于沉淀温度太高,不能成为应变诱导析出相;而 VN 和 VC 沉淀的温度太低,不能用来抑制奥氏体再结晶,只能用来作为沉淀强化相。为适应传统的控制轧制工艺,发展了 $\text{Nb}-\text{V}$ 复合微合金钢,铌主要用来在高温形变时产生应变诱导析出相 $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ 细化奥氏体晶粒,而钒主要用来产生沉淀强化相 $\text{V}(\text{C}, \text{N})$ 。

再结晶控制轧制的终轧温度高于再结晶终止温度。首先要允许奥氏体发生再结晶,并抑制热变形后再结晶奥氏体的粗化和避免应变诱导析出。对此有两种微合金化方法。其一是加入微量钛($w(\text{Ti}) = 0.010\% \sim 0.020\%$)使之在钢液凝固后析出稳定弥散的 TiN 质点,抑制经反复形变再结晶细化的奥氏体晶粒长大,并以 $\text{V}(\text{C}, \text{N})$ 作为低温析出的沉淀强化相。由于在高温热变形时几乎没有应变诱导的 $\text{V}(\text{C}, \text{N})$ 产生,而在冷却到低温时产生沉淀强化 $\text{V}(\text{C}, \text{N})$,由此发展出了再结晶控轧的 $\text{V}-\text{Ti}-\text{N}$ 钢。其二是以 $\text{Nb}-\text{Mo}$ 复合微合金化,利用未溶的 $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ 质点钉扎晶界的作用和钼、铌在晶界偏聚产生对晶界迁移的拖曳作用,抑制奥氏体再结晶晶粒长大,低温析出弥散的 $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ 产生沉淀强化。

适用于传统控制轧制的 X65 管线用钢,应用在高纬度严寒地区的石油和天然气输送管线。其成分为: $w(\text{C}) = 0.010\%$, $w(\text{Si}) = 0.025\%$, $w(\text{Mn}) = 1.05\%$, $w(\text{Nb}) = 0.04\%$, $w(\text{V}) = 0.04\%$ 。钢的碳当量为 0.02, 钢坯加热温度为 1250, 粗轧的终轧温度为 1000, 第一道次终轧温度为 980, 最终终轧温度为 830, 板带卷曲温度为 630。其力学性能为 $\sigma_s = 465 \text{ MPa}$, $\sigma_b = 575 \text{ MPa}$, $\delta = 22\%$, -25°C 冲击功 129 J。我国提供产品规格厚度为 6~12mm 宽度 1050~1550mm 的热轧钢卷。为改善横向冲击韧性,加入稀土元素,按 $\text{RE}/\text{S} \geq 2 \sim 3$ 。

具有铁素体-珠光体组织的低合金钢和微合金钢的屈服强度的极限约 440MPa。若要求更高强度和韧性的配合,就需要采用进一步相变强化的方法。主要是适当降低钢的含碳量,以改善韧性,由此造成强度的损失,由加入合金元素,通过轧后形成低碳贝氏体或马氏体的相变强化的方法得到补偿。配合加入微合金元素如铌,以细化晶粒并进一步提高韧性。

第三节 低碳贝氏体和马氏体钢

一、低碳贝氏体钢

低碳贝氏体钢在轧制或正火后控制冷却,直接得到低碳贝氏体组织,与相同含碳量的铁素

体-珠光体组织相比,有更高的强度和良好的韧性。利用贝氏体相变强化,钢的屈服强度可达 490~780MPa。钢中的主要合金元素是能显著推迟先共析铁素体和珠光体转变,而对贝氏体转变推迟较少的钼和硼。钼和硼对过冷奥氏体恒温转变曲线的影响见图 5-6。在此基础上再加入锰、铬、镍等元素,进一步推迟先共析铁素体和珠光体转变,并使 B_s 点下降,以获得下贝氏体组织。与上贝氏体相比,下贝氏体有更高的强度和低得多的韧-脆转化温度,如图 5-7 所示。另外通过微合金化,充分发挥铌、钛、钒的细化晶粒和沉淀强化的作用。低碳贝氏体钢的化学成分范围为: $w(C) = 0.010\% \sim 0.020\%$, $w(Mo) = 0.03\% \sim 0.05\%$, $w(Mn) = 0.05\% \sim 0.15\%$, $w(B) = 0.001\% \sim 0.005\%$, $w(V) = 0.04\% \sim 0.10\%$, $w(Nb)$ 或 $w(Ti) = 0.010\% \sim 0.06\%$, 并经常加 $0.04\% \sim 0.07\%$ 的 $C\epsilon$ 。

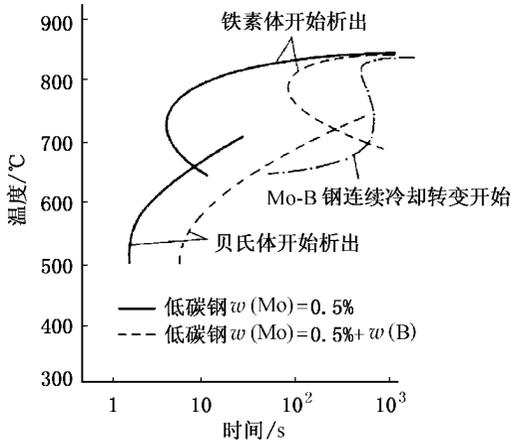


图 5-6 过冷奥氏体恒温转变开始曲线

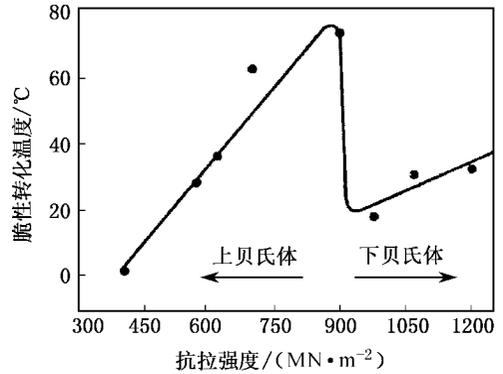


图 5-7 低碳贝氏钢的抗拉强度与韧-脆转化温度

14MnMoV 和 14MnMoVBRE 钢是我国发展的低碳贝氏体钢,用于制造容器的板材和其他钢结构,其屈服强度为 490MPa 级。板厚小于 14mm 时,在热轧态即可得到贝氏体;板厚大于 14mm 时,需要正火热处理。为消除内应力,需要高温回火。14MnMoVBRE 钢的性能见表 5-2。这类钢的焊接性不好,厚板在焊接前需预热至 150 以上,单层板焊后可用工频感应加热以消除焊缝残余应力。

表 5-2 14MnMoVBRE 钢的力学性能

板厚/mm	工艺	$\sigma_{0.2}/MPa$	σ_b/MPa	25 $\alpha_k/(J \cdot cm^{-2})$	-20 $\alpha_k/(J \cdot cm^{-2})$
6	热轧	550	765	94	71
21	900 正火 650 回火	530	645	85	58

为了提高钢的室温和低温韧性,改善焊接性,发展了超低碳贝氏体钢,钢的碳质量分数降低到 0.02%,并加入 0.01% 的 Ti,成为 Mn-Mo-Nb-Ti-B 超低碳贝氏体钢。通过传统的控制轧制和控制冷却,得到高位错密度的细小贝氏体组织。这种钢可在 0 以下服役。

二、针状铁素体钢

这类钢的显微组织是低碳或超低碳的针状铁素体,属于贝氏体,其 α 片呈板条状,具有高

位错密度,在含铌钢中 Nb(C,N)可细化晶粒和起沉淀强化作用。这类钢的低碳或超低碳 ($w(C) = 0.010\%$) 是为了改善钢的韧性;钢中加入钼和锰是为了推迟先共析铁素体和珠光体转变,降低 B_s 点,使针状铁素体在 450 以下形成。典型的钢种为 Mn-Mo-Nb 钢,其成分范围为 $w(C) \leq 0.010\%$, $w(Mn) = 1.6\% \sim 2.0\%$, $w(Mo) = 0.2 \sim 0.3\%$, $w(Nb) = 0.04 \sim 0.06\%$,有时还加 $w(V) 0.06\%$ 或 $w(Ti) 0.01\%$ 。其屈服强度高于 470 MPa,伸长率 $\geq 20\%$,室温冲击值 ≥ 80 J,并具有好的低温韧性。

这类钢进行传统的控制轧制和控制冷却后,可以达到高强韧性,保证得到极细的晶粒和针状铁素体片,高位错密度的细小的亚结构和弥散的 Nb(C,N)沉淀。超低碳的针状铁素体钢不仅有良好的低温韧性,而且有良好的焊接性,成功地应用于制造寒带输送石油和天然气的管线。

三、低碳马氏体钢

工程机械上对运动的部件和低温下使用的部件,要求有更高的强度和良好的焊接性,因而生产了低碳马氏体钢。为使钢得到好的淬透性,防止发生先共析铁素体和珠光体转变,加入钼、铌、钒、硼及控制合理含量的锰和铬与之配合,铌还作为细化晶粒的微合金元素起作用。常见的有 BHS 系列钢种,其中 BHS-1 钢的成分为 $w(C) = 0.010\%$, $w(Mn) = 1.80\%$, $w(Mo) = 0.045\%$, $w(Nb) = 0.05\%$ 。其生产工艺为锻轧后空冷或直接淬火并自动回火,锻轧后空冷得到贝氏体+马氏体+铁素体混合组织,其性能为 $\sigma_{0.2} = 828$ MPa, $\sigma_b = 1049$ MPa,室温冲击功 96 J,疲劳断裂周期 (26185 ± 4689) 千周,可用来制造汽车的轮臂托架。若直接淬火成低碳马氏体,性能为 $\sigma_{0.2} = 935$ MPa, $\sigma_b = 1197$ MPa,室温冲击功 50 J, -40 冲击功 32 J,缺口疲劳断裂大于 500 kHz。由此看来,这种钢具有极高的强度,好的低温韧性和超群的疲劳性能,可保证部件的高质量和安全可靠。BHS 钢坯用来生产车轴、转向联动节和拉杆等,也可用于冷墩、冷拔及制作高强度紧固件。

另外一种 Mn-Si-Mo-V-Nb 系低碳马氏体钢,其屈服强度可达 860~1116 MPa,室温冲击功为 46~75 J。

低碳马氏体钢具有高强度、高韧性和高疲劳强度,达到了合金调质钢经调质热处理后的性能水平,若采用锻轧后直接淬火并自动回火的工艺,最能发挥其潜力。

四、双相钢

双相钢的显微组织是通过在 $\gamma + \alpha$ 两相区加热淬火,或热轧后空冷得到 20%~30% 马氏体和 80%~70% 铁素体。马氏体呈小岛状或纤维状分布在铁素体基体上。双相钢性能的特点是:① 低屈服强度,一般不超过 350 MPa;② 钢的应力-应变曲线是光滑连续的,没有屈服平台,更无锯齿形屈服现象;③ 高的均匀伸长率和总伸长率,其总伸长率在 24% 以上;④ 高的加工硬化指数,在应力-应变关系 $\sigma = \gamma K \epsilon^n$ 中, n 值大于 0.24,使之经低应变后达到高的屈服强度增量;⑤ 高的塑性应变比(宽度应变与厚度应变之比),此值大于 1 时,冲压件厚度保持均匀。双相钢首先是为了适应汽车用薄板冲压成型时保持表面光洁,无吕德斯带,并在少量变形后就提高了强度的需要而开发的,也应用于冷拉钢丝、冷轧钢带或钢管上。

这种铁素体+马氏体组织使钢中的碳在奥氏体发生转变、析出先共析铁素体时集中在奥氏体中,最后奥氏体转变成中高碳马氏体,而铁素体中间隙碳原子贫化,并在马氏体转变时在

周围铁素体中由于相变的体积效应而激发出许多位错,这些位错是可动的,未被碳、氮间隙原子钉扎。这样,双相钢有低的屈服强度,且是连续屈服,无屈服平台和上、下屈服点,加之有强韧的马氏体岛或纤维,结合牢固的M/F界面,铁素体中又有大量可动位错,使加工硬化率增大,并且将微孔在相界面的形成及其聚集过程推迟。

根据生产工艺,双相钢可分为退火双相钢和热轧双相钢两大类,两者有不同的合金化方案。

退火双相钢又称为热处理双相钢。将板、带材在两相区($\gamma + \alpha$)加热退火,然后空冷或快冷,得到铁素体+马氏体组织。其化学成分可以在很大范围内变动,从普通低碳钢到低合金钢均可。为控制硫化物形态,可以加入稀土金属。当钢长时间在 $\gamma + \alpha$ 两相区退火时,合金元素将在奥氏体和铁素体之间重新分配,奥氏体形成元素如碳、锰等将富集于奥氏体,提高了奥氏体在过冷条件下的稳定性,抑制了珠光体转变,在空冷条件下即能转变成马氏体。这里要控制退火温度,以控制奥氏体量和奥氏体中合金元素的浓度及其稳定性。

热轧双相钢,是指在热轧状态下,通过控制冷却得到铁素体+马氏体的双相组织。这就要求钢在热轧后从奥氏体状态冷却时,首先发生适量的多边形铁素体,其体积分数约为70%~80%,然后未转变的奥氏体有足够的稳定性,避免产生珠光体和贝氏体,冷却下来后转变成马氏体。这就要求从合金元素含量和风冷速度上来控制。这类钢要求有较多的合金元素。一般热轧冲压双相钢的化学成分为: $w(C) = 0.04\% \sim 0.10\%$, $w(Mn) = 0.3\% \sim 1.3\%$, $w(Si) = 0.3\% \sim 0.5\%$, $w(Mo) = 0.3\% \sim 0.4\%$, $w(Cr) = 0.4\% \sim 0.5\%$,以及微合金元素钒等。其生产工艺为:1150~1250 加热,870~925 终轧,空冷到455~635 卷曲。加入合金元素硅和极低碳是为了提高钢的临界点 A_3 ,促使形成所要求含量的多边形先共析铁素体。加入锰、钼、铬是为了防止卷曲时剩余奥氏体转变为珠光体和贝氏体,最终冷到低温转变为马氏体。

同时,还研制出了热轧非冲压双相钢,用于冷镦钢、冷拔钢、Ⅳ级螺纹钢筋、薄壁无缝钢管等产品。钢材经热轧后控制冷却,得到铁素体加马氏体双相钢组织,然后经冷拔、冷镦等工艺制成成品。由于冷却条件良好,可以使用较少的合金元素,降低成本。如用于高速线材轧制生产散卷控制冷却得到的双相钢丝,钢种为09Mn2Si,07Mn2SiV;热轧双相冷镦钢棒材钢种为08SMn2;薄壁双相无缝钢管用钢07MnSi等。

第六章 机械制造结构钢

机械制造结构钢用于制造各种机械零件,如轴类、齿轮、紧固件、轴承和高强度结构件,广泛应用于汽车、拖拉机、机床、工程机械、电站设备、飞机及火箭等装置上。这些零件的尺寸虽差别很大,但工作条件是相似的,主要是承受拉、压、弯、扭、冲击、疲劳应力,且往往是几种载荷同时作用。可以是恒载或变载,作用力的方向是单向或反复的。工作环境是大气、水和润滑油,温度在 $-50 \sim 100$ 之间。机械零件要求有良好的服役性能,有足够高的强度、塑性、韧性和疲劳强度等。

机械制造结构钢根据钢的生产工艺和用途,可分为:调质钢、低碳马氏体钢、超高强度结构钢、渗碳钢、氮化钢、弹簧钢、轴承钢和易削钢等。

第一节 机械制造结构钢的强度与韧性

一般机械零件的主要失效形式是变形和断裂。为保证机械零件正常运转,传统设计只考虑钢的弹性和塑性,有的根据弹性来设计,在弹性范围内工作,根据比例极限 σ_p 来计算,这叫弹性设计;有些零件只允许少量塑性变形,可根据屈服强度 σ_s $\sigma_{0.2}$ 来计算,称为塑性设计。在许用应力和 σ_p $\sigma_{0.2}$ (或 σ_s) 之间引入一个安全系数。上述情况是只考虑了强度的强度设计。

对于塑性指标 δ 、 φ 及综合反映强度和塑性的韧性指标(如冲击韧性),在设计时并不用于工程计算,只是根据经验而提出要求。塑性和韧性指标是考虑到零件的安全性,避免发生突然事故、过载断裂而提出的。对于结构钢,强调了强度和韧性的配合。

多年来,人们为了减轻零件重量,在追求提高钢的强度方面取得了很大进展,使钢的强度达到了很高水平,如表 6-1 所示。这些高强度的取得,是综合应用了加工强化、细晶强化、固溶强化、沉淀强化和马氏体相变强化等方法的结果。

表 6-1 机械零件用钢的强度

中碳回火索氏体钢	$\sigma_b: 1\ 200 \sim 1\ 400\text{MPa}$
低碳马氏体钢	$\sigma_b: 1\ 200 \sim 1\ 400\text{MPa}$
中碳低合金马氏体钢	$\sigma_b: 1\ 400 \sim 2\ 000\text{MPa}$
微碳马氏体时效钢	$\sigma_b: 1\ 900 \sim 2\ 300\text{MPa}$
形变热处理中合金钢	$\sigma_b: 2\ 400 \sim 3\ 200\text{MPa}$
高碳冷拉钢丝	$\sigma_b: 3\ 000 \sim 4\ 000\text{MPa}$

钢强度的不断提高,往往带来韧性的恶化。20世纪 40年代,焊接船板的低温突然断裂,50年代火箭发射后的突然断裂,高压容器的脆裂,都是在应力远低于屈服强度下发生的。设计工作者和材料工作者对此共同探讨,除传统的强度设计外,寻求防止脆断的措施,即进行韧性设计,既要避免脆断,又要减轻质量。

韧性指标中,冲击韧性,只反映钢材脆断趋势,不能用于直接设计计算,根据经验总结,提

出了在低温下冲击韧性值的临界值。韧-脆转化温度,要求钢材的韧-脆转化温度比实际零件的工作温度低若干度。断裂韧性(断裂韧度),是从金属材料在生产过程中造成的缺陷和裂纹出发,研究这些裂纹在什么条件下突然失稳而开始扩展。断裂韧性代表材料抵抗裂纹突然扩展的能力。钢材的断裂强度 σ_f 与平面应变断裂韧性 K_{1C} 之间的关系可用下式表示:

$$\sigma_f = K_{1C}/(\pi a)^{1/2}$$

式中 a 为材料裂纹突然扩展时裂纹尺寸的一半,对于一定显微组织的钢材, K_{1C} 是一定值。当已知钢材的断裂韧性和零件中的裂纹尺寸后,便可计算零件在多大的应力下发生突然断裂。 K_{1C} 值可作为高强度结构韧性设计的依据。有了断裂韧性,其他的韧性指标仍然有用,它们主要用来检验钢的冶金质量,进行质量控制。

第二节 机械制造结构钢的淬透性

淬透性对机械制造结构钢有十分重要的意义。淬透的钢可获得高强度和高屈强比(σ_s/σ_b 为 $0.85 \sim 0.95$),而退火钢的强度仅 690MPa ,屈强比(σ_s/σ_b)为 $0.65 \sim 0.75$ 。淬火回火后淬透层的强度可达 1700MPa ,淬硬钢的屈强比值 σ_s/σ_b 远高于未完全淬硬的钢,见图6-1。淬透的钢可获得最高的断裂韧性 K_{1C} 值,最高的疲劳强度和冲击韧性,最低的韧-脆转化温度 $FATT_{50}$ ()。图6-2为淬火显微组织对26CrNi3MoV钢 K_{1C} 值的影响,淬火得到马氏体并回火后的 K_{1C} 值最高,下贝氏体次之,上贝氏体又次之。由图6-3可见转子钢调质后 $FATT_{50}$ ()与淬火组织的关系。全部淬成马氏体的 $FATT_{50}$ ()最低,贝氏体的要高于马氏体,而全部为铁素体加珠光体组织的最高。但并非所有情况下零件截面上都要求全部淬成马氏体,而要根据零件受力的情况有所区别。对零件全截面受力的高强度螺栓、销钉、飞机起落架等,要求完全淬透。对受扭转应力的轴类,表面应力大,心部应力小,只要求一定深度淬透成马氏体,心部为50%马氏体即可。

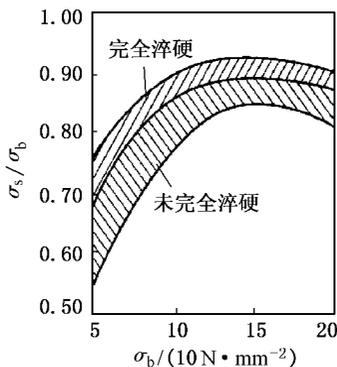


图 6-1 淬硬与未淬硬钢的 σ_s/σ_b 比值

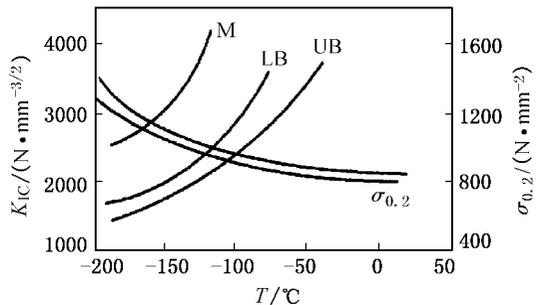


图 6-2 组织对 K_{1C} 的影响

M—马氏体;LB—下贝氏体;UB—上贝氏体

只要淬火成马氏体,碳素结构钢和合金结构钢均有相近的良好的综合力学性能。而碳素结构钢的主要弱点是淬透性低,不能用于截面较大或形状较复杂的零件,因而合金结构钢广泛应用于机械制造业。

在机械零件设计中选择合金结构钢时,广泛应用钢的顶端淬火曲线。合金钢厂在供应合

金结构钢时,也应提供有关的淬透性资料,通常是顶端淬火曲线。

钢中合金元素在增大钢的淬透性中所起的作用,可从顶端淬火曲线的比较中显示出来。图 6-4 为几种钢的顶端淬火曲线,它表明了铬、钼、锰、硅、钒、硼等元素的作用。钢中常用的合金元素对增大淬透性的能力按下列顺序依次增大:镍、硅、铬、钼、锰、硼。应该强调,碳是结构钢中最主要的元素,它决定了钢的淬硬性,即淬成马氏体的硬度,同时碳也是一个有效增加淬透性的元素。上述指钢中溶于奥氏体的合金元素,若含碳化物形成元素,钢中有未溶碳化物,则降低了奥氏体中碳及合金元素的有效浓度,同时未溶碳化物作为相变非自发形核核心,都对钢的淬透性起相反的作用。

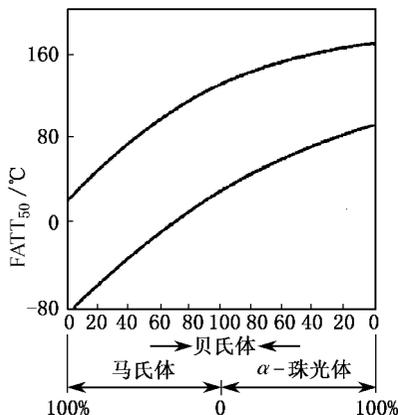


图 6-3 淬火组织与 $FATT_{50}$ 的关系

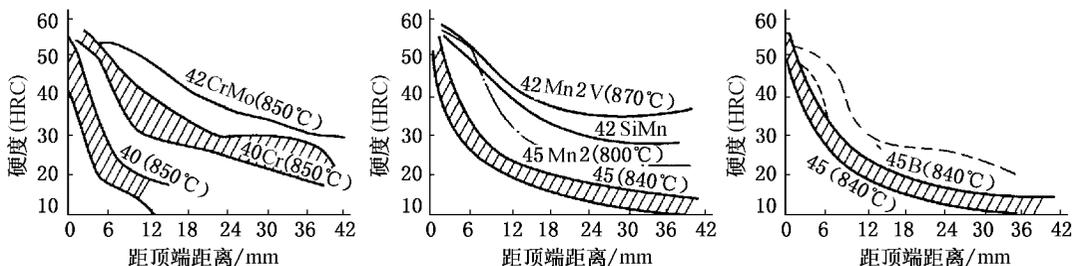


图 6-4 几种钢的顶端淬火曲线(括号内为淬火温度)

对淬透性要求不高的合金结构钢,采用单一的合金元素进行合金化,如 40Cr, 45Mn₂。对要求较高淬透性的钢,均采用多种合金元素综合合金化方法。多种合金元素对珠光体转变的作用不是加和关系,而是相互补充,相互加强。最有效的方法是将强碳化物形成元素、中强碳化物形成元素、弱碳化物形成元素和非碳化物形成元素有效地组合起来,如 Cr-Ni-Mo-V 系和 Si-Mn-Mo-V 系。

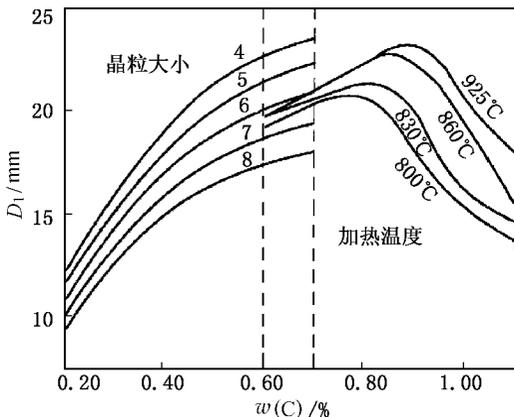


图 6-5 钢中碳和奥氏体晶粒大小对理想临界直径的影响

为研究合金元素对增大淬透性的定量作用,采用实验方法来测定各元素的“淬透性因子”。“淬透性因子”代表各合金元素增加钢淬火时临界直径尺寸的能力,并估算已知化学成分钢的淬透性。钢在理想冷却介质中淬火后,圆棒中心达到 50% 马氏体的临界直径为“理想临界直径”,用 D_1 表示。各元素增大“理想临界直径”的能力,可以用“淬透性乘子”表示。在此之前,首先要确定碳钢的“理想临界直径” D_{1C} ,即要确定碳的作用和奥氏体晶粒尺寸的作用,见图 6-5。然后在已知钢的化学成分时,可用下式来估算圆棒中心为 50% 马氏体的钢的理想临界直径:

$$D_1 = D_{1C} \cdot f_{Si} \cdot f_{Mn} \cdot f_{Cr} \cdot f_{Ni} \dots$$

这是 M. Crossmann 在 20 世纪 40 年代提出的计算式, 一直沿用至今。式中各合金元素的淬透性因子用各元素的化学元素符号作下标的 f 表示。式中各合金元素的淬透性因子并不总是与其在钢中的含量成正比, 当几种元素同时存在时, 由于元素之间存在相互作用, 单独存在时的淬透性因子也不同。因而重新修订的 Mn Si Ni Cr Mo B 的淬透性因子见图 6-6 强碳化

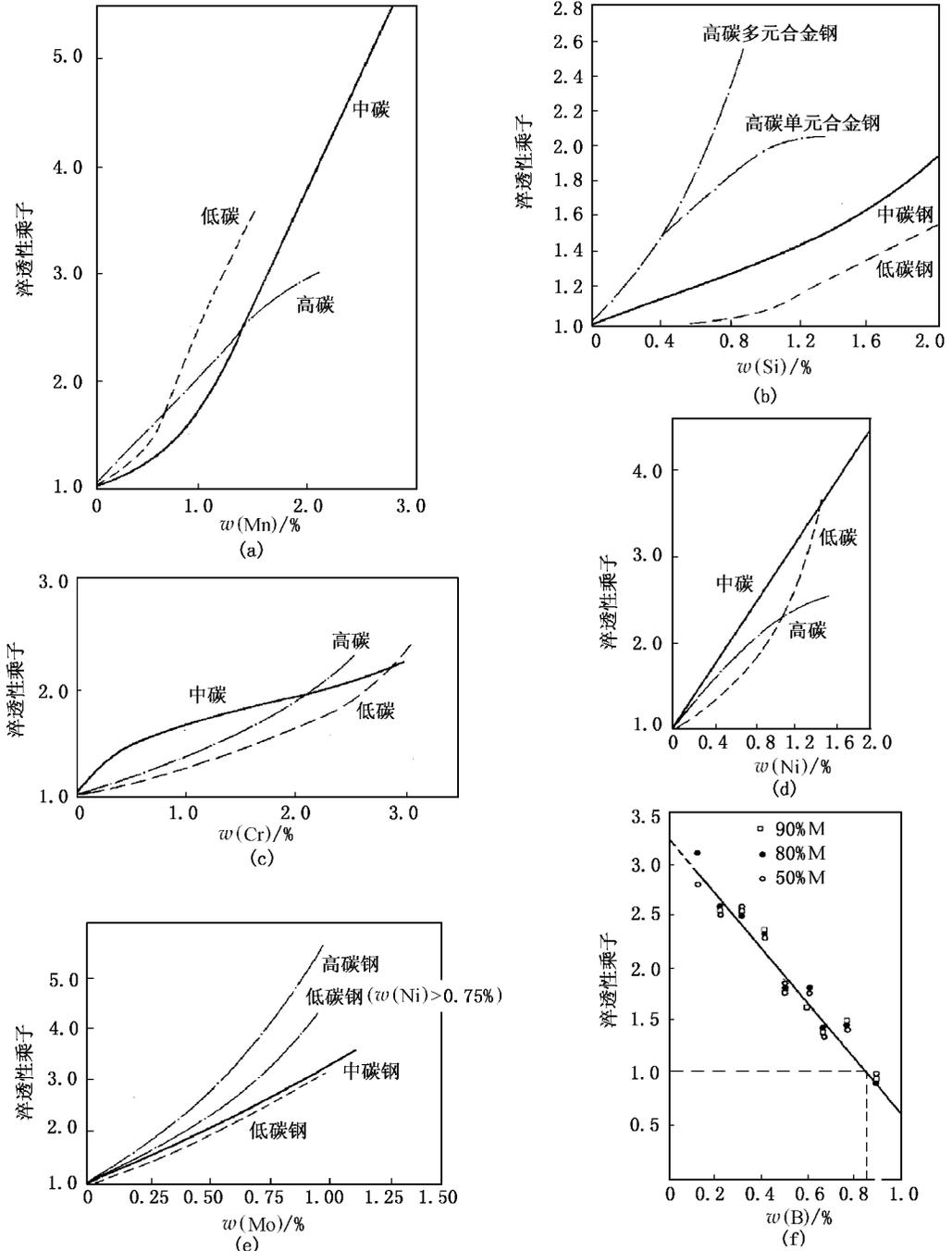


图 6-6 锰、硅、镍、铬、钼、硼等元素的淬透性因子

物形成元素钒的 f_V 与 VC 是否溶于奥氏体有关,见图 6-7,钢中含 $0.08\%V$ 时,加热到 954 时 VC 完全溶解,其 $f_V = 1.45$;若加热到 815 时,VC 仅部分溶解,其 $f_V = 1.35$ 。某元素的淬透性因子还受钢中含碳量及奥氏体成分均匀与否的影响。

实际生产中所用的是顶端淬火曲线,因此需要找到圆棒理想临界直径 $D_{(\chi_{50})}$ 与顶端淬火曲线上 50% 马氏体位置的关系,如图 6-8 所示。

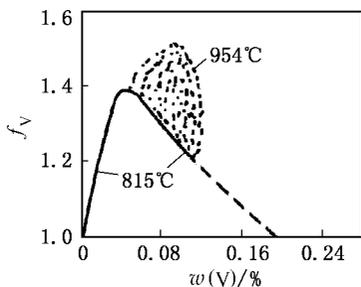


图 6-7 加热温度对 V 的淬透性因子的影响

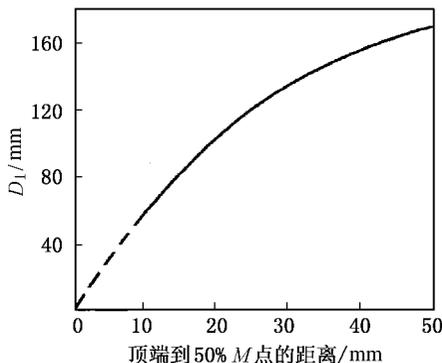


图 6-8 圆棒理想临界直径 $D_{(\chi_{50})}$ 与顶端淬火曲线上 50% 马氏体位置的关系

合金结构钢的化学成分在炼钢时引起的波动,造成成品钢的顶端淬火曲线上有较宽的淬透性带,这给机械制造工艺带来困难。严格的制造工艺要求零件截面上显微组织均一,以保证零件尺寸在热处理后的均一,变形一致,这样才有好的装配性能,使工作平稳,可以提高零件(如齿轮)的使用寿命。这就要求各炉钢材之间淬透性一致,即要求有狭窄的淬透性带,故工业上称这种具有狭窄的淬透性带的钢为“H”钢。冶金厂在生产“H”钢时,要根据对狭窄淬透性带的要求,在精炼炉内进行成分微调,以保证成品钢的淬透性合格。

第三节 调质钢

机械零件结构钢在淬火高温回火后具有良好的综合力学性能,有较高的强度,良好的塑性和韧性。适用于这种热处理的钢种称为调质钢。

淬火得到的马氏体组织经高温回火后,得到在 α 相基体上分布有极细小的颗粒状碳化物。它的显微组织根据含有不同合金元素而引起的回火稳定性的差别和回火温度的不同,可得到回火屈氏体或回火索氏体组织,其主要区别在于基体 α 相是否完全再结晶和碳化物颗粒聚集长大的程度。

调质钢的强度主要取决于 α 相的强度和碳化物的弥散强化作用。合金元素硅、锰、镍溶于 α 相,起固溶强化作用。钢中碳的质量分数在 $0.3\% \sim 0.5\%$ 之间,可保证有足够的碳化物体积分数以获得高强度。合金元素铬、钼、钨、钒可阻碍碳化物在高温回火时的聚集长大,保持钢的高强度。铬、钼、钨、钒还阻碍 α 相的再结晶,能保持细小的晶粒结构,使 α 相也能保持足够高的强度。如果把不同化学成分的调质钢经淬火得到马氏体,回火到相同的抗拉强度,可得到相近的 σ_s 、 δ 和 φ ,见图 6-9。这意味着不同成分的调质钢,只要其淬透性相当,则可以互换。

碳素调质钢与合金调质钢经淬火回火到相同强度和硬度,它们在 σ_s 、 δ 值上很相近,但在断面收缩率 ψ 上存在差别,而强度愈高,差别愈显著,碳素调质钢略逊一筹,见图6-10。尽管如此,由于碳素调质钢价格便宜,在满足淬透性条件下,仍被广泛应用于机械零件。

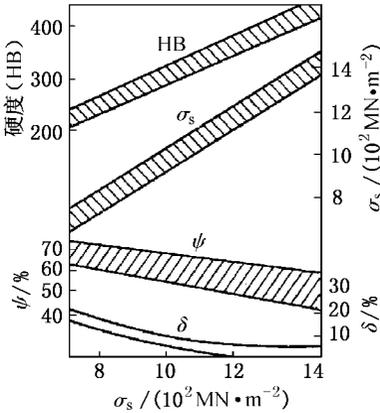


图 6-9 0.25%~0.45% C 合金结构钢调质后的室温性能之间的关系

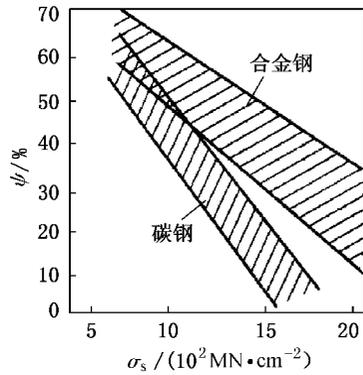


图 6-10 屈服强度相同的碳素钢和合金钢的断面收缩率

合金元素对调质钢的韧性有不同的影响,在回火后快冷不发生回火脆性的情况下,与碳素结构钢相比,钢中加入 1.0%~1.5% 的 Mn 后,钢的冲击韧性有所改善,能稍降低其韧-脆转化温度。钢中镍含量增加能使钢的韧-脆转化温度不断下降。而硅则降低回火索氏体的韧性,升高韧-脆转化温度。钢中杂质磷对韧性危害很大,升高韧-脆转化温度,降低冲击韧性,要严格限制其在钢中的含量。加入 1%~4% 的 Cr 和少量钼或钒,对回火索氏体的韧性影响不大。

合金调质钢的一个特殊问题是高温回火脆性,它表现在高温回火后的冷却速度严重地影响到钢的韧-脆转化温度,冷却速度愈慢,室温冲击韧性愈低,韧-脆转化温度愈高。一种 Cr-N 调质钢经淬火 650 回火后以不同速度冷却,其室温冲击值如表 6-2

表 6-2 一种 Cr-N 钢回火冷却速度对其冲击值的影响

冷却方式	炉冷	空冷	油冷	水冷
冲击值/J	94	235	595	745

同时,在 350~600 范围等温回火保持时间愈长,不管回火后冷却快慢,其室温冲击韧性愈恶化,韧-脆转化温度愈高。图 6-11 为 33CrNi3 钢 ($w(\text{C}) = 0.33\%$, $w(\text{Mn}) = 0.56\%$, $w(\text{Ni}) = 2.92\%$, $w(\text{Cr}) = 0.37\%$) 经 850 淬火 650 回火 1h 水冷,然后在 500 保温不同时间的系列冲击曲线。等温时间从 0.1~2 h,韧-脆转化温度不断升高。若将已经回火脆化的钢再在 650 保温后快冷,则钢的脆化倾向就可消除,这又称为可逆回火脆性。已经产生高温回火脆性的钢的

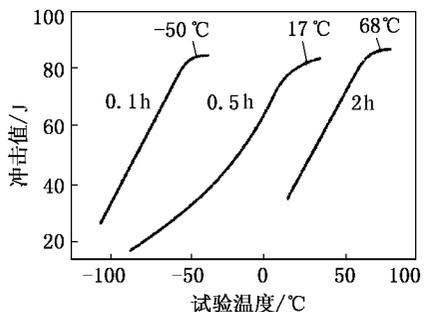


图 6-11 33CrNi3 钢的冲击曲线

冲击断口是沿晶断口。

钢中的杂质元素磷、锡、锑、砷等,在原奥氏体晶界的平衡偏聚引起晶界脆化,是产生高温回火脆性的直接因素。它们的含量超过十万分之几,就可能使钢产生高温回火脆化倾向。特别是在 450~550 范围使用的钢,对此尤为敏感。合金元素铬、锰、镍、硅等是强烈促进钢的高温回火脆化倾向的元素,碳素结构钢对高温回火脆性是不敏感的。合金元素钼、钨和钛可减轻合金调质钢高温回火脆性。稀土元素能和杂质元素形成稳定的化合物,如 LaR、LaSn、CeR、CeSb 等金属间化合物,可大大降低甚至消除钢的高温回火脆性。若稀土元素和钼进行复合合金化,则效果更佳,可解决长时间在 450~550 范围内使用的部件的高温回火脆化问题。

调质钢所具有的综合力学性能,保证有较高的强度和韧性的配合。首先要求调质钢有足够的淬透性,保证淬火后零件的截面上得到尽可能厚的马氏体层,再加上回火控制碳化物尺寸和弥散度,可保证达到性能要求。在这里发挥强化作用的元素主要是碳,它是以弥散碳化物的状态控制钢的强度。合金元素的主要作用之一是保证钢有足够的淬透性,在零件截面上得到合适的显微组织,以发挥碳的作用。合金元素的另一主要作用是改善回火索氏体的韧性。

在机械制造业中,调质钢是按淬透性高低来分级的,也就是根据合金元素含量多少来分级。在同一级内,各钢种可以互换。最普通的调质钢是碳素调质钢,如 45 钢、45B 钢,用做截面尺寸较小或不要求完全淬透的零件,其顶端淬火曲线见图 6-4。由于淬透性较低,只能用盐水淬火。要求淬透性较高的钢有 40Cr、45Mn2、40MnB、35SMn 等作为同一级,其淬透性可见图 6-4,一般可用油淬火。42CrMnQ、42MnVB、40CrMnMnQ、40CrNi、35CrMo 为要求淬透性更高一级的钢种。对大截面零件,要求高淬透性的调质钢为 40CrNiMnQ、34CrNiMnV 等。调质钢经调质热处理后,其力学性能为: $\sigma_s = 800 \sim 1200 \text{ MPa}$, $\sigma_b = 1000 \sim 1400 \text{ MPa}$, $\delta \geq 10$, $\varphi \geq 45\%$, 冲击韧性 $a_k \geq 60 \text{ J cm}^2$ 。

第四节 低温回火状态下使用的结构钢

一、低温回火钢的显微组织及力学性能

回火索氏体组织不能充分发挥碳在提高钢强度方面的潜力。淬火低温回火得到的中、低碳回火马氏体发挥了碳在过饱和 α 相中的固溶强化、 ϵ -Fe₃C 与基体共格产生的沉淀强化及马氏体相变的冷作硬化等作用。其中回火马氏体的强度主要来自固溶在马氏体 α 相中的碳。研究表明,钢中碳的质量分数在 0.2%~0.5% 范围,低温回火后钢的抗拉强度与钢中含碳量呈线性增加的关系:

$$\sigma_b = 28800C + 800 \text{ MPa}$$

当钢中 $C = 0.30\%$ 时,可获得 σ_b 约 1700 MPa 的高强度。 C 每增加 0.01%, σ_b 约增高 300 MPa。 C 的质量分数在 0.20%~0.30% 范围,回火马氏体保持较好的韧性和较低的韧-脆转化温度;当 C 的质量分数超过 0.30%,随着钢强度继续升高,钢的韧性特别是断裂韧性下降显著。

合金元素的主要作用是提高钢的淬透性,保证得到马氏体组织。在回火马氏体中,若元素质量分数分别为 $w(\text{Mn}) = 1\%$, $w(\text{Cr}) = 1.5\%$, $w(\text{Mo}) = 0.5\%$, $w(\text{Ni}) = 1\% \sim 4\%$, 都能改善钢的韧性,并降低 $FATT_{50}$ () 而镍的作用尤为显著。加入少量钒细化了奥氏体晶粒,也可改善钢的韧性。

淬火钢在 250~350 范围有低温回火脆性,在冲击功与回火温度关系曲线上出现脆性的凹谷,见图 6-12 中曲线 b 引起低温回火脆性有两个方面原因。首先,在这个温度范围内发生回火转变, ϵ - Fe_2C 溶解, Fe_3C 在马氏体板条边界和原奥氏体晶界析出,呈连续薄片状,在冲击下沿马氏体板条边界裂开,产生穿晶断裂。350 以上 Fe_3C 开始球化,韧性又开始恢复增长。第二个原因是杂质元素磷、锡、锑等在淬火加热时在奥氏体晶界偏聚,经淬火后杂质元素被冻结在原奥氏体晶界。富集杂质的原奥氏体晶界同时在这个温度范围存在 Fe_3C 连续薄膜。虽然两者单独存在不足以引起沿晶脆断,但两者叠加起来就会加重原奥氏体晶界的脆性,造成沿晶脆断,因而产生低温回火脆性。含杂质元素极低的超纯钢就不出现脆性凹谷,不产生低温回火脆性,见图 6-12 中曲线 a。

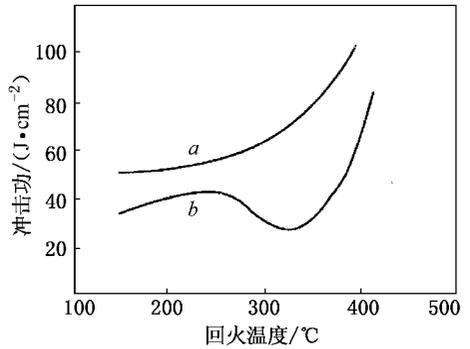


图 6-12 钢低温回火后冲击功与温度的关系(30Mn)

合金元素锰和铬加剧低温回火脆化倾向,锰的质量分数在 2%以上,淬火态也可得到沿晶脆断,其低温回火脆化倾向也将进一步加剧。这主要是淬火加热时奥氏体晶界有高浓度磷在晶界偏聚。钼能改善低温回火脆性,但不能消除。硅、铝推迟 ϵ - Fe_2C 向 Fe_3C 转变,将低温回火脆化温度范围推向 350 以上。

防止淬火钢低温回火脆性的措施是:① 避免在 250~350 温度范围回火;② 生产高纯钢,降低磷、锡、锑等杂质元素含量;③ 加入硅推迟脆化温度范围,使钢的回火温度可提高到 320 。

二、低碳马氏体结构钢

钢中碳的质量分数低于 0.30%时,淬火后马氏体的微观结构为位错型板条马氏体,具有高的强度和良好的韧性。在低温回火后,其综合力学性能优于中碳调质钢,并且冷脆倾向小,有低的疲劳缺口敏感度。中碳调质钢和低碳马氏体钢力学性能的比较见表 6-3。

表 6-3 中碳调质钢和低碳马氏体钢力学性能

钢种	热处理工艺	$\sigma_{\text{BR}}/\text{MPa}$	$\sigma_{\text{B}}/\text{MPa}$	$\delta/\%$	$\varphi/\%$	$a_{\text{K}}/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-2})$
40Cr	850 油淬 560回火油冷	≥ 800	≥ 1000	≥ 9	≥ 45	≥ 60
15MnVB	880 盐水淬 200 回火空冷	≥ 1000	≥ 1200	≥ 10	≥ 45	≥ 90
18Cr2Ni4W	880 空冷 180 回火空冷	1029	1176	12	55	108

由于低碳钢的淬透性较小,一般采用低碳低合金钢。它们在热轧后退火,具有低强度、高塑性和良好的冷变形性。例如,汽车用高强度螺栓、销钉等,过去用中碳调质钢(40Cr),需要热顶锻锻出螺栓头,表面质量差。中碳调质钢退火后硬度较高,碾压螺纹困难。若采用低碳马氏体结构钢(15MnVB)代替中碳调质钢制作上述零件,其优点在于可用冷锻成型,比热顶锻制的螺栓精度高,表面质量好,生产率高,并可减少切削量,节约钢材。

强度和韧性配合要求特别高的零件,如大马力高速柴油机曲轴等,用低碳中合金钢比中碳

合金调质钢的效果更好,可采用 18Cr2Ni4W 钢,其力学性能见表 6-3。由于钢中 $w(\text{Ni}) = 4\%$,因而改善了室温和低温韧性和断裂韧性,具有高强度、低缺口敏感性和高疲劳强度。

三、低合金超高强度结构钢

超高强度结构钢是为满足飞机、火箭等航空航天器结构上用的高比强度材料而发展起来的一类结构钢,进而应用于常规武器的零件等方面。低合金超高强度钢是以调质钢为基础发展起来的,可用作飞机起落架、飞机机身大梁、火箭发动机外壳、火箭壳体、高压容器等。为保证钢的高强度,碳的质量分数在 $0.27\% \sim 0.45\%$ 范围内。当 $w(\text{C}) = 0.30\%$ 时,钢的抗拉强度约 1700MPa;当 $w(\text{C}) = 0.40\%$ 时,抗拉强度为 2000MPa。若将 C 提高到 0.50% 时,虽然抗拉强度可接近 2300MPa,但钢的塑性和断裂韧性下降较多。

为保证零件的高强度,充分保证碳的强化作用,钢必须有足够高的淬透性,使得整个截面上得到马氏体。这就需要加入一定量的合金元素,主要是铬、锰、硅、镍、钼、钒等,进行综合合金化来有效地提高钢的过冷奥氏体的稳定性。硅还可以增加钢的抗回火稳定性,并推迟低温回火脆性, $w(\text{Si}) = 1\% \sim 2\%$ 可将其推迟到 350,使低合金高强度钢能在 300~320 回火,得到强度和韧性的最佳配合。

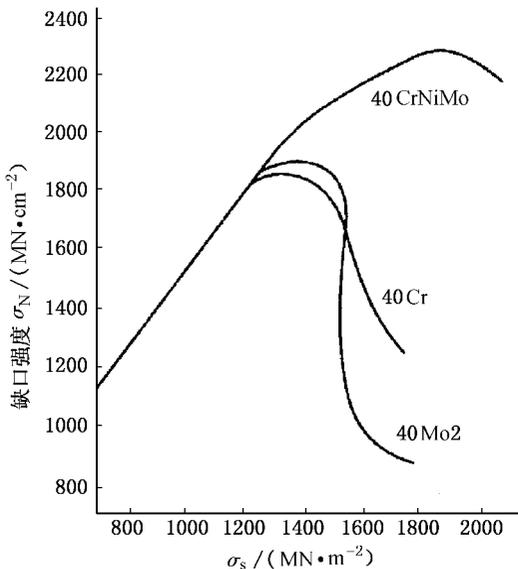


图 6-13 缺口强度与抗拉强度的关系

随着强度的提高,钢的主要问题转化为脆性倾向。如图 6-13 所示,对低、中强度钢,随着钢的强度不断升高,钢的缺口强度也随之直线上升。但在高强度钢的范围内,随着钢的强度升高,其缺口强度反而下降,缺口敏感性增大,使得疲劳强度值有所降低。钢对各种表面缺陷如刻痕、焊缝及表面加工造成的缺陷,显得十分敏感。

为了改善低合金超高强度钢的韧性,以提高其在服役条件下的安全可靠,采取的措施是提高钢的纯净度,降低钢中夹杂物、气体及有害杂质元素的含量。钢中氢溶解于基体,会引起氢脆;磷偏聚于晶界引起晶界脆性;氮、氧、硫等以夹杂物状态存在,降低韧性,提高韧-脆转化温度。采用真空熔炼、真空自耗和电渣重熔后,杂质

元素和夹杂物质量分数可显著下降。如氮可降到 20×10^{-6} ,氧为 5×10^{-6} ,氢为 0.7×10^{-6} ,有害元素锡降到 40×10^{-6} ,锑降到 10×10^{-6} 。目前广泛应用的低合金超高强度钢是 40CrNiMo、30CrMnSiNi、35SiMn2MoV 等,其化学成分见表 6-4。40CrNiMo 钢中合金元素的配合有效地提高钢的淬透性和较好的韧性,经 900 淬火和 200 回火, $\sigma_{0.2} \geq 1628 \text{MPa}$, $\sigma_b \geq 1884 \text{MPa}$, $\delta \geq 10\%$ 。钢中铬和锰主要提高淬透性,镍和铬组合可有效提高淬透性并能很好改善回火马氏体的韧性。钼除有效提高淬透性外,还可改善回火马氏体的韧性。在 40CrNiMo 钢的基础上加入钒和硅并提高钼含量的 40SiCrMoV(300M)

钢中,钒可细化奥氏体晶粒,硅可提高钢的抗回火稳定性,将回火温度由 200 提高到 300 以上,以改善韧性。故 300M 钢有高淬透性和强韧性,特别是大截面钢材。经过真空感应炉冶炼和电渣重熔成锭,再经两次镞粗拔长开坯,由于钢的纯净度大大提高,在大截面上钢的横向性能得到改善;300M 钢的热处理工艺为:927 正火,870 淬火,淬火介质为油,最后经 300 两次回火。在大截面(如 ϕ 300mm)中心的力学性能为: $\sigma_{\text{OR}} \geq 1520 \text{ MPa}$, $\sigma_b \geq 1860 \text{ MPa}$, $\delta \geq 8\%$, $\varphi \geq 30\%$, $a_{kv} \geq 39 \text{ J}$ 纵向和横向的断裂韧性基本一致,其 K_{IC} 为 $75 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。300M 钢用来制造大型飞机的起落架等重要结构材料。

表 6-4 目前国内外主要低合金超高强度钢的牌号和化学成分

钢号	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V
40CrNiMo	0.18~0.23	0.20~0.35	0.55~0.85	0.70~0.90	1.5~2.00	0.20~0.30	
35Si2Mn2MoV	0.22~0.28	1.40~1.70	1.50~1.90			0.25~0.45	0.15~0.25
30CrMnSiNi	0.27~0.34	0.90~1.20	1.00~1.30	0.90~1.20	1.40~1.80		
D6AC	0.42~0.48	0.15~0.30	0.50~0.90	0.80~1.05	0.40~0.70	0.90~1.10	0.05~0.10
300M	0.28~0.33	0.45~1.15	0.50~0.90	0.70~0.95	1.5~2.00	0.20~0.30	0.05~0.10

35Si2MoV 钢的 A_3 为 880,其热处理工艺为 920 淬火和 320 回火。其力学性能为: $\sigma_{\text{OR}} = 1500 \sim 1650 \text{ MPa}$, $\sigma_b = 1800 \sim 1950 \text{ MPa}$, $\delta = 10\% \sim 12\%$, $\varphi = 40\% \sim 50\%$, $a_{kv} = 50 \sim 60 \text{ J}$

30CrMnSiNi 钢经 900 淬火和 250 回火,其力学性能为: $\sigma_{\text{OR}} = 1370 \sim 1470 \text{ MPa}$, $\sigma_b = 1500 \sim 1765 \text{ MPa}$, $\delta \geq 9\%$, $\varphi \geq 40\%$, $a_{kv} \geq 60 \text{ J}$

低合金超高强度钢在超高强度钢中发展得最早,成本低廉,生产工艺较简单,性能已接近 2000MPa 的抗拉强度,因此其产量仍居超高强度钢总产量的首位。随着强度的升高,塑性和韧性不断下降,发生材料的早期脆性破坏。构件在工作时,必须有承受应力集中而不致发生脆性破坏的能力,防止发生突然脆性断裂事故。构件产生应力集中是不可避免的,来源于构件截面形状变化,钢材在冶金和机械加工过程中内部和外表产生的缺陷。当构件存在钝缺口时(例如应力集中系数 $K_e = 5$),抗拉强度在 1900~2000MPa 的钢种,实际破坏应力尚能与设计破坏应力相当;当构件存在尖锐缺口时(例如应力集中系数 $K_e = 10$),低合金超高强度钢的抗拉强度水平不能超过 1700MPa,否则就会发生低强度下的早期破断。钢的强度愈高,这种早期破坏现象就愈严重。除此之外,低合金超高强度钢由于是中碳钢,有较大的脱碳倾向,需要在热处理设备和工艺上采用保护措施,热处理后变形较大,不易校直,焊接性不太好。因而需要发展克服这些缺点的新型超高强度钢来弥补其不足。

第五节 高合金超高强度结构钢

由于低合金超高强度钢主要是用碳来强化,这就带来了一些先天的弱点。为此发展了无碳的马氏体时效钢,它在 Fe-Ni 合金马氏体基础上,利用时效时析出金属间化合物进一步起沉淀强化作用。根据钢的含镍量可分为 18%、20% 和 25% 三种类型,其中 $w(C) \leq 0.03\%$,并含有形成金属间化合物的钛、铝、钴、钼、铌等强化元素。

一、马氏体时效钢中合金元素的作用

由于马氏体时效钢中的强化元素都是铁素体形成元素,要能够得到马氏体基体,首先必须加入扩大 γ 相区的元素,主要是镍。为保证钢的淬透性,必须含高镍,但又不能使 M_s 点过低,以减少残留奥氏体,故要控制镍加入量。为增加钢中扩大 γ 相区的能力,还需加入一部分钴,因为钴还能升高 M_s 点。这种高镍、钴的无碳马氏体的强度并不高,而有良好的塑性和韧性,同时又有较好的低温塑性和韧性。

钢中加入形成金属间化合物的沉淀强化元素,如镍、钛、铝、钼、铌等,可形成有序相和拉维斯相。有序相为 Ni_3Al 、 Ni_3Ti 和 Ni_3Mo ,其中只有 Ni_3Ti 为 DO_{24} 型结构,属简单六方点阵;其余二者为 L_{12} 型结构,属简单立方点阵,但在时效中析出相处于亚稳态时,全部为面心立方点阵。拉维斯相为 Fe_2Mo ,具有复杂六方结构。合金元素对马氏体时效钢的强化效应见表6-5。在 $Ni=18\%$ 的马氏体钢中,钼和钴复合加入,使沉淀强化效应进一步加强。这是由于钴减小含钼强化相的溶解度,促使更多强化相在时效时析出。钼还可降低马氏体时效钢的回火脆性。为了提高马氏体时效钢的塑性和韧性,必须严格控制钢中的杂质元素含量。首先控制含碳量是关键。碳与钼、钛、铌形成稳定碳化物在晶界析出,使韧性和缺口强度 σ_N 降低,并减少其有效含量,使强化效应减少。若碳固溶于马氏体中,就会钉扎位错,降低马氏体的范性。氮在钢中形成 TiN 和 NbN ,是裂纹源。少量硅和锰虽有强化作用,但对韧性有害。硫形成硫化物,降低钢的横向韧性。由此可知,马氏体时效钢必须采用高纯原料,严格控制碳、氮、硫、磷、硅等的含量,钢的强度愈高,杂质控制愈严格。

马氏体时效钢以18N钢为主要钢种,根据强度可分为三级,即1400MPa级、1700MPa级和2100MPa级。三者基本成分相似,主要是强化元素钛含量不同。18Ni钢的基本成分为 $w(Ni)=18\%$, $w(Co)=8\%$, $w(Mo)=5\%$, $w(Al)=0.01\%$, $w(C)<0.003\%$, $w(Mn)<0.01\%$, $w(Si)<0.01\%$, $w(P)<0.001\%$, $w(S)<0.001\%$ 。钛质量分数对1400MPa级为 0.02% ,1700MPa级为 0.04% ,2100MPa级为 0.05% 。1700MPa级钢还加 $w(B)=0.003\%$ 、 $w(Zr)=0.02\%$, $w(Ca)=0.005\%$ 。

20Ni马氏体时效钢的主要成分为: $w(Ni)=20\%$, $w(Ti)=1.04\%$, $w(Al)=0.02\%$, $w(Nb)=0.04\%$ 。25Ni钢主要成分为: $w(Ni)=25\%$, $w(Ti)=1.04\%$, $w(Al)=0.02\%$, $w(Nb)=0.04\%$ 。

表6-5 18N钢中加2%的第二组元对425 时效硬度峰值的影响

合金元素	Ti	Al	Ta	Nb	W	Mn	Mo	Si	Cr
硬度峰值 HRC	52	45.5	45.5	44	44	42	39.5	39.5	38

二、马氏体时效钢的热处理和性能

18Ni马氏体时效钢的热处理工艺见图6-14。当钢加热到800 以上形成全部奥氏体后,由于合金度高,即使冷却速度较慢也能在低温下转变为马氏体,一般采用空冷。发生马氏体转变的温度范围为155~100 ,冷却到室温时,除马氏体外,只含少量残留奥氏体。此时硬度为HRC28~32。钢的时效温度为480 ,时效3h,然后空冷,此时硬度为HRC52。

不同冶炼工艺对18Ni马氏体时效钢的力学性能有不同的影响,经真空熔炼后,钢的韧性

和缺口强度明显提高。与低合金超高强度钢相比,18Ni马氏体时效钢不仅有高强度,而且有更好的范性、韧性和缺口强度。即在高强度状态下工作时,仍有良好的安全可靠性。

马氏体时效钢的高强度来源于合金元素的固溶强化、马氏体相变的冷作硬化和时效析出金属间化合物的沉淀强化。工业纯铁的强度约 215 MPa,由于时效析出强化相后,基体中合金元素含量不高,固溶强化对钢的强度的贡献不大,约 200 MPa。对这种无碳马氏体,相变冷作硬化使强度的增加值约 500 ~ 600 MPa。沉淀强化使强度增加最高,约 1 100 MPa。在高位错密度的马氏体中,强化相呈高度弥散析出,贡献出很高的强度增量。马氏体时效钢的高韧性、高范性和高断裂韧性来源于存在大量可动位错,没有受到碳、氮间隙原子的钉扎,加之在 400 ~ 500 °C 间时效时,相变引起的应力被松弛。此外,马氏体时效钢还有良好的工艺性能。

马氏体时效钢的优异性能是其他类型超高强度结构钢所无法比拟的。但是,它的不足之处在于高的合金度和生产工艺严格,钢的成本很高,因而其使用范围受到限制,一般只限于用在航空、航天和武器制造业的重要构件。

第六节 轴承钢

滚动轴承是各种机械传动部分的基础零件之一,其工作条件极苛刻。由于滚动体和套圈滚道之间接触面积很小,因而接触压应力可高达 3 000 ~ 5 000 MPa,循环力次数每分钟可高达数万。滚珠在转动时还受到离心力引起的附加载荷,它随转数增加而加大。轴承滚珠和内外套圈之间还发生滑动而产生摩擦。在这几种载荷作用下,运转一定时间后将产生接触疲劳破坏,或者受磨损而失效。

根据最大切应力理论计算结果,切应力在接触表面下 0.086 b 处达到最大(b 为滚动体和套圈接触带宽度)。在高应力下长时间运转,将在这个区域产生剧烈的塑性变形,显微组织由回火马氏体转变为回火索氏体,因而强度降低,比容减小,在这个区域周围引起附加张应力。若这些部位恰好存在非金属夹杂物或粗大碳化物时,它们就成了疲劳裂纹的发源地。疲劳裂纹一般沿切应力方向发展,其扩展方向与表面呈 45° 夹角,当裂纹露出表面,就会引起表面剥落。切应力在接触表面下一定深度(1 mm)内的非金属夹杂物和组织缺陷的危害最大,它将促使接触疲劳裂纹形成和扩展。

对轴承钢的基本要求是纯净和组织均匀。纯净就是杂质元素及非金属夹杂物要少,组织均匀是钢中碳化物要细小,分布要均匀。轴承钢经热处理后要求高而均匀的硬度和耐磨性,高的弹性极限和高的接触疲劳强度。

常用的钢种是高碳铬轴承钢系列(如 GCr15、GCr15Mn 等)。此外,根据不同工作条件,还有渗碳轴承钢(20CrNi2Mo、20Cr2Ni4 等),不锈钢轴承钢(9Cr18 等),高温轴承钢(Cr4Mo4V、Cr15Mo4V2 等)。

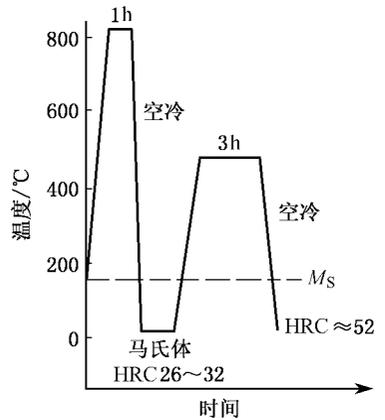


图 6-14 18Ni 马氏体时效钢的热处理工艺

一、轴承钢的冶金质量

轴承钢由冶金质量缺陷造成的失效占总失效的 65%。这里是指非金属夹杂物和碳化物不均匀性所造成的冶金质量缺陷。

1 非金属夹杂物

非金属夹杂物根据化学成分,可分为:

- ① 简单氧化物,如 Al_2O_3 、 SiO_2 等;
- ② 复杂氧化物,包括尖晶石和钙的铝酸盐,尖晶石如 $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 钙的铝酸盐如 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 等,其成分不固定;
- ③ 硅酸盐和硅酸盐玻璃,其成分复杂,可用 $\text{FeO} \cdot m\text{MnO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{SiO}_2$ 表示;
- ④ 硫化物,如 MnS ($\text{Mn} \cdot \text{Fe}$) S 、 CaS 等;
- ⑤ 氮化物,如 AlN 等。

在检验时,往往根据金相形态(热变形能力)来分类:

- ① 脆性夹杂物,如刚玉(Al_2O_3)、尖晶石,沿轧制方向排列呈点链状分布;
- ② 塑性夹杂物,在热变形过程中有良好的塑性,沿轧向呈连续条状分布,属这类的有 MnS 和铁锰硅酸盐;
- ③ 球状不变形夹杂物,主要是钙的铝酸盐;
- ④ 半塑性夹杂物,主要是复相铝硅酸盐,含 Al_2O_3 或尖晶石氧化物,轧后呈纺锤状。

轴承钢按三项夹杂物评级,即脆性夹杂物、塑性夹杂物和球状不变形夹杂物。

轴承钢的接触疲劳寿命随钢中氧化物级别增加而降低,氧化物主要是指刚玉和尖晶石,其尺寸愈大,危害程度也愈严重。实验表明,产生危害的临界尺寸为 $6 \sim 8 \mu\text{m}$,夹杂物的类型对降低轴承的接触疲劳寿命有不同的影响,其危害程度按刚玉、尖晶石、球状不变形夹杂、半塑性铝硅酸盐、塑性硅酸盐、硫化物依次递减。非金属夹杂物可破坏基体的连续性,引起应力集中。特别是刚玉、尖晶石和钙的铝酸盐,它们的膨胀系数比钢小,淬火后周围基体承受附加张应力,并叠加在外力引起的应力集中造成的应力上,可达很高数值。另外,上述三种硬的氧化物在钢变形时不能随之发生塑性变形,在钢发生热塑性流动时会划伤基体,造成夹杂物边缘上的裂口或空洞。塑性硅酸盐夹杂物在室温下不能变形,在基体受外力变形时它就与基体脱开,为裂纹形成创造条件。而硫化物在高温和室温都呈塑性,且膨胀系数大于基体,故其危害程度最小。若在一定含硫量下,硫化物与氧化物共存,并包覆于其外,这将减少氧化物的有害作用。因此,钢中含硫量不要求越低越好。

钢中非金属夹杂物的主要来源是钢在冶炼时产生的脱氧产物,钢液凝固时氧和硫因在固态钢中的溶解度很低而析出氧化物和硫化物。另外,出钢过程中钢液与渣混出时残留在钢中的渣,冶炼和浇注时钢液对耐火材料的侵蚀,出钢时钢液的二次氧化等,也是夹杂物的来源。

综上所述,彻底脱氧是获得高纯净钢的必要条件,利用真空脱气、炉外精炼和电渣重熔,可极大提高钢的纯净度。

2 轴承钢的碳化物不均匀性

高碳铬轴承钢的使用组织,是回火马氏体基体上分布有一定量细小而均匀分布的颗粒状碳化物及少量残留奥氏体。实验表明,马氏体中 $w(\text{C}) = 0.45\% \sim 0.5\%$ 时,钢既有高硬度,又有一定韧性,具有最高的接触疲劳寿命,见图 6-15。碳化物的尺寸和分布对轴承的接触疲劳

寿命也有很大的影响,大颗粒碳化物和密集的碳化物带都是极为有害的。上述碳化物的缺陷根据其产生条件可分为三类:

① 碳化物液析和带状碳化物,二者起因于钢锭结晶时产生的树枝状偏析。液析碳化物属于偏析引起的伪共晶碳化物,带状碳化物属于二次碳化物偏析,这种碳化物偏析区沿轧向伸长呈带状分布。

② 网状碳化物,高碳铬轴承钢为过共析钢,网状碳化物是由二次碳化物析出于奥氏体晶界所造成的。

③ 大颗粒碳化物,在正火消除网状碳化物时加热未溶解的碳化物颗粒,在正火保温和随后退火时继续长大而形成大颗粒。

消除液析碳化物可采用高温扩散退火。当加热到钢的共晶温度(1130 ± 10)以上,一般为 1200 进行扩散退火即可。要消除带状碳化物偏析,则需要很长的退火时间。消除网状碳化物可采用控制轧制,终轧温度控制在 A_m 和 A_1 之间,网状碳化物被破碎,得到未再结晶的奥氏体晶粒。冷却后得到细小的索氏体组织,成为球化退火的原始组织。

二、高碳铬轴承钢的热处理

轴承钢的球化退火是准备好淬火前的原始组织。高碳铬轴承钢的 A_1 为 $735 \sim 765$,其球化退火加热温度为 $780 \sim 800$,索氏体中片层状碳化物已断开,残存一定量细小未溶碳化物质点,奥氏体成分不均匀,成为冷却时获得许多碳化物形核的颗粒状非自发形核核心,得到球状珠光体组织。轴承钢球化退火的冷却方式有两种,一种是连续冷却,按冷却速度 $20 \sim 30$ /h冷到 650 出炉,或者在 700 等温 $2 \sim 4$ h,再炉冷到 650 出炉。

轴承钢的淬火温度为 $770 \sim 840$,经油淬后,可获得马氏体上分布细小均匀分布的粒状碳化物,其含量为 $7\% \sim 9\%$,并含有少量残留奥氏体。在性能上可得到最高硬度、弯曲强度和韧性。为防止氧化脱碳,一般采用保护气氛加热或真空加热。

轴承钢回火一般采用 160 保温 3 h或更长,回火后硬度在HRC62~66,对精密轴承,为保证尺寸稳定,要求消除残留奥氏体,一般采用淬火后立即进行冷处理,然后低温回火。轴承在磨削加工后要进行消除磨削应力的回火,一般用 $120 \sim 150$ 保温 $3 \sim 5$ h,对精度要求特别高的,在粗磨、细磨和精磨后各进行一次回火,时间在 $15 \sim 24$ h。

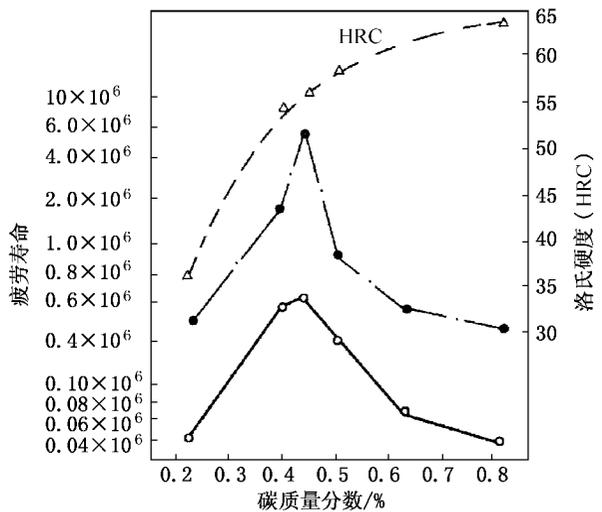


图 6-15 含碳量与疲劳寿命的关系

第七节 渗碳钢和氮化钢

不少机械零件要求表面有高的疲劳强度和耐磨性,这就需要进行表面化学热处理。渗碳钢和氮化钢是为适用于渗碳热处理和氮化热处理的需要而发展起来的钢种。

一、渗碳钢

零件通过表面渗碳、整体淬火,得到表面是高碳马氏体,沿截面过渡到心部是低碳马氏体或半马氏体,可以使表面有高的弯曲和疲劳强度及耐磨性,而心部又有高强度和韧性。

1. 渗碳钢的合金化

渗碳钢的含碳量决定了渗碳零件心部的强度和韧性,从而影响到零件整体的性能。心部过高的含碳量将使零件整体的韧性低,不能在有冲击载荷的状态下使用。一般渗碳钢都是低碳钢, C 的质量分数不超过 0.25%, 个别钢种可到 0.28%。

加入合金元素的主要作用之一是提高渗碳钢的淬透性。根据零件承受负荷大小不同,心部需要的显微组织也有差别。承受负荷从大到小,要求心部由低碳马氏体到铁素体加珠光体,这就要求钢的淬透性有所不同。常用的合金元素有锰、铬、钼、镍、钨、硅、钒、钛、硼等。钛和钒还可以阻止奥氏体晶粒在高温渗碳时长大。

合金元素对钢的渗碳工艺性能也有重要的影响。合金元素对渗碳层表面含碳量和渗碳层深度的影响,见图 6-16。碳化物形成元素将增大钢表面吸收碳原子的能力,增加渗碳层表面碳浓度,有利于增加渗碳层深度;另一方面又阻碍碳在奥氏体中扩散,因而不利于渗碳层增厚。就总的效果来看,铬、锰、钼有利于渗碳层增厚,而钛能减小渗碳层厚度。非碳化物形成元素则相反,降低钢表面吸收碳原子能力,减少渗碳层浓度,加速碳在奥氏体中扩散。总的效果是镍、硅等元素不利于渗碳层增厚。钢中碳化物形成元素含量过高,将在渗碳层中产生许多块状碳化物,造成表面的脆性,所以碳化物和非碳化物形成元素在钢中的含量要适当。锰是一个较好的合金元素,它既可以加速渗碳层增厚,又不过多增高渗碳层含碳量。

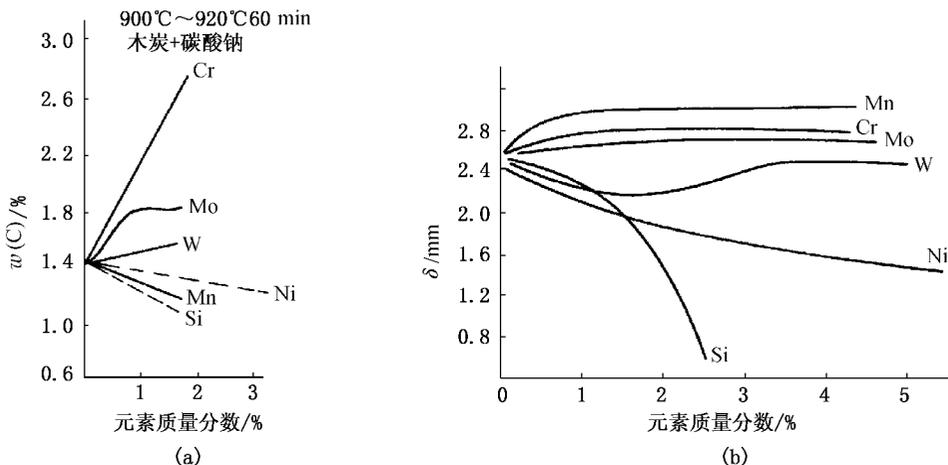


图 6-16 合金元素对渗碳层表面含碳量 (a) 和渗碳层厚度 (b) 的影响

2. 渗碳钢钢种

渗碳钢都是低碳钢,应根据零件对淬透性的要求,并考虑合金元素对渗碳工艺的影响,进行综合合金化。活塞销等小件,采用低淬透性的 15 号和 20 号钢,制作齿轮、小轴等要求一定淬透性的零件,用 20Cr、20MnV,制作汽车、拖拉机上承受高速中载荷并要求抗冲击和耐磨的齿轮、后桥和轴,用中淬透性的渗碳钢,如 20MnVB、20CrMnTi、25MnTiB、RE 以及淬透性较高的 20CrMnMo;高淬透性渗碳钢有 20Cr2Ni4、18Cr2Ni4W、20CrNi2Mo 等,用于制作大型齿轮和轴类。

一般渗碳零件的渗碳热处理温度为 930 , 20CrMnTi 钢齿轮在 930 渗碳后可以预冷到 870 直接淬火, 预冷中渗碳层析出部分二次渗碳体, 油淬后可减少渗碳体层中残留奥氏体, 提高耐磨性和接触疲劳强度, 而心部有较高的强度和韧性。20Cr2Ni4 和 18Cr2Ni4W 等中合金渗碳钢, 经渗碳后直接淬火, 渗碳层将存在大量残留奥氏体, 可以在淬火前增加一道 650 较长时间回火工序, 使残留奥氏体分解, 形成颗粒状合金渗碳体。它在重新加热淬火时不会充分溶解于奥氏体, 减少了渗碳层中的合金度, 淬火后减少了残留奥氏体量。

实际生产中, 渗碳钢的淬透性常因炉次、浇锭首盘和末盘而发生很大的波动, 具有宽的淬透性带。对生产齿轮用渗碳钢来讲, 成批生产的齿轮要求从表面到心部显微组织和硬度分布完全一致, 才能保证产品变形一致及尺寸精确度, 这样配对的齿轮啮合程度好, 齿面受力均匀, 运转中平稳、噪音小, 从而提高了齿轮寿命。因此, 需要对钢的淬透性水平及波动严格控制, 这种钢称为 H 钢, 即保证淬透性钢。实际生产中, 20CrMnTi 钢的淬透性带距顶端 9mm 处, 淬透性带波动范围宽达 $\pm 9\text{HRC}$, 其中熔炼炉次成分波动造成的淬透性波动占总波动的 85%, 同炉次成分波动造成的淬透性波动占总波动的 15%。实际齿轮要求这种波动越小越好。为此, 在熔炼时, 要根据淬透性带的要求, 在精炼炉内进行钢的最终成分微调, 达到目标后才能出钢。

二、氮化钢

机械零件经表面氮化处理, 可显著提高其疲劳强度和耐磨性, 还具有抗水、油等介质腐蚀的能力。氮化层在较高温度下仍能保持其硬度。零件在氮化前, 要经过调质热处理, 得到稳定的回火索氏体组织, 保证使用过程中尺寸稳定。氮化温度低, 零件变形小。常用的氮化温度为 510~570 , 表面形成 γ 相 (Fe_4N) 和 ϵ 相 ($\text{Fe}_3\text{-}_2\text{N}$)。

钢中加入氮化物形成元素后, 氮化层的组织有很大变化, 在 α 相中形成含有铬、钼、钨、钒、铝等合金元素的合金氮化物, 其尺寸在 5 nm 左右, 并与基体共格, 起着弥散强化作用。钢中最有效的氮化元素是铝、钼、钒, 所形成的合金氮化物最稳定, 其次是铬、钼、钨的合金氮化物。合金元素对氮化层深度和表面硬度的影响见图 6-17。

要求高耐磨性的零件要有高硬度的氮化层, 一般采用含强氮化物形成元素——铝的钢种, 如 38CrMoAl。经调质和表面氮化后, 38CrMoAl 钢表面可获得最高氮化层硬度, 达到 HV900~1000。仅要求高疲劳强度的零件, 可采用不含铝的 Cr-Mo 型氮化钢, 如 35CrMo、40CrV 等, 其氮化层的硬度在 HV500~800。不同氮化钢经氮化后截面上硬度分布见图 6-18。

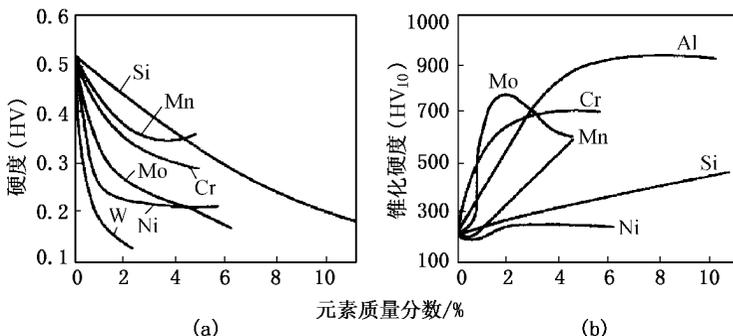


图 6-17 合金元素对氮化层深度 (a) 和表面硬度 (b) 的影响

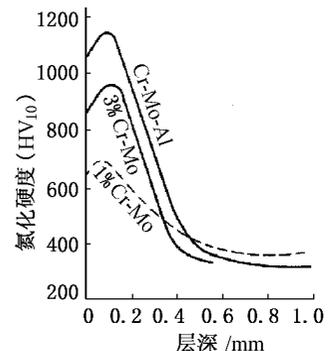


图 6-18 氮化层硬度分布

氮化处理提高零件疲劳强度和耐磨性的原因,首先在表面形成高硬度的 γ -Fe₄N ϵ -Fe₃-₂N层;其次是渗入的氮原子与氮化物形成元素形成弥散的合金氮化物,提高表面氮化层的强度和硬度。另外,表面渗入氮原子后体积膨胀,因而在表面产生了残留压应力,能抵消外力产生的张应力,减少表面疲劳裂纹的产生。

第八节 其他机械制造结构钢

一、弹簧钢

弹簧是机械上的重要部件,它利用其弹性变形来吸收和释放外力,所以要有高的弹性极限;为防止在交变应力下发生疲劳断裂,弹簧应具有高的疲劳强度和足够的塑性和韧性;在某些环境下,还要求弹簧具有导电、无磁、耐高温和耐腐蚀等性能。

常用的弹簧材料是碳素钢或低合金钢。碳素弹簧钢中C的质量分数在0.50%~0.95%范围;低合金弹簧钢中C的质量分数在0.40%~0.74%范围,加入硅、锰、铬、钒等合金元素,铬和锰主要是提高淬透性,硅提高弹性极限,钒提高淬透性和细化晶粒;为保证弹簧有高的疲劳寿命,要求钢的纯净度高,非金属夹杂物少,表面质量高。

弹簧钢的热处理工艺是淬火和中温回火,得到回火屈氏体,渗碳体以细小的颗粒分布在 α 相的基体上,由马氏体分解产生的 α 相已发生回复,高碳马氏体孪晶结构已经消失,相变引起的内应力已经大幅度下降。一般弹簧钢经淬火回火后的力学性能见表6-5。由于加入了提高回火稳定性合金元素,弹簧的工作温度可以提高。如60Si2Mn可以在250℃以下使用,50CrV可以在300℃以下使用,而55SiMnMnV可以在更高一些温度下使用。在制造高强度板簧时,可采用形变热处理工艺。钢材在热加工温度下进行大变形量轧制,然后趁热成形,待温度降到淬火温度时及时油淬。这样可以进一步提高板簧的强韧性。弹簧钢在热轧和热处理时,要防止表面脱碳,防止损害其疲劳强度和使用寿命。

表 6-5 弹簧钢经淬火回火后的力学性能

钢号	热处理工艺	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta_{10}/\%$	$\varphi/\%$
75	820 油淬 480 回火	880	1080	7	30
65Mn	830 油淬 480 回火	780	980	8	30
60Si2Mn	870 油淬 460 回火	1180	1270	5	25
55SiMnMnV	880 油淬 520~580 回火	1270	1370	7	35
50CrV	850 油淬 520 回火	1080	1270	10	45

二、易削钢

自动车床的广泛使用,要求发展易削钢以提高切削速度,延长刀具寿命。为改善钢的切削性,非金属夹杂物或金属间化合物起了主要作用,但它又必须满足下列条件:

- ① 夹杂物是应力集中源,从而成为裂纹源和细碎化切削,但又不致使工件产生裂纹;
- ② 夹杂物要有一定塑性,不致阻断切削时被加工金属的塑性流变;

- ③ 夹杂物阻碍在切削物和刀具间的热传导,减小刀具温升;
 ④ 夹杂物有光滑表面,与刀具间摩擦系数较低,不致划伤刀具。

钢中加入一定量的硫、碲、铅、硒或钙等元素,形成 MnS CaS $MnTe$ $PbTe$ $CaO \cdot SiO_2$ $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 等,或 Pb 的金属夹杂物。在热轧时,这些夹杂物沿轧向伸长,呈条状或纺锤状,破坏钢的连续性,减少切削时对刀具的磨耗,而又不会显著影响钢材纵向力学性能。

钢中硫含量增加时,硫以 MnS 夹杂物存在,热轧时沿轧向伸长呈条状,钢的横向性能随之下降。强调切削性甚于力学性能的低碳含硫易削钢,硫的质量分数可达 $0.024\% \sim 0.03\%$ 。要求冷镦或焊接的低碳易削钢,硫控制在 $0.014\% \sim 0.013\%$ 范围。而中碳易削钢中的硫不应超过 0.018% 。在含硫易削钢中 Mn/S 一般控制在 $2.5 \sim 4.5$ 之间,过高的 Mn/S 使 MnS 夹杂长宽比增高,对性能不利。钢中含有适量氧有利于 MnS 夹杂的均匀分布,并在热加工中呈纺锤状。钢中高硅或铝使 MnS 夹杂的长宽比增加,因而低碳易削钢不用铝硅脱氧而用锰脱氧。含铅易削钢用来制作要求力学性能方向性小的零件。加入碲后可进一步提高钢的切削性,可形成 $MnTe$ MnS 及金属 Pb 三者的复合夹杂物。 $S - Te - Pb$ 易削钢能降低刀具磨耗,提高刀具寿命和零件表面光洁度。由于熔炼时铅蒸气造成的公害,其应用受到限制。

发展钙易削钢受到普遍关注。钢用 $Ca - Si$ 脱氧时,钢中非金属夹杂物为 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 。机加工时,在刀具工作面沉积一层薄的熔点较低的铝酸钙保护膜,可延长刀具的使用寿命。单纯用钙处理的易削钢,只有用硬质合金刀具高速切削时才有易削性,而 $Ca - S$ $Ca - S - Pb$ 等易削钢,在用高速钢刀具切削时也有易削性。

含硫、碲、铅、钙等的易削钢,由于这些元素处于夹杂物中,因而热处理工艺与相同成分的非易削钢相似,淬透性不变,热处理后的力学性能不变,而横向塑性和韧性有所降低。

三、高锰钢

高锰钢是一类高锰奥氏体铸钢,它在强力冲击载荷下发生冷作硬化,具有高抗冲击磨损性能,用于制作各式碎石机的衬板、腮板、挖掘机斗齿、坦克履带板等。

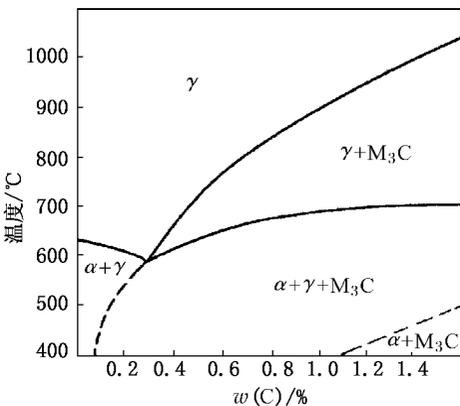


图 6-19 Fe-Mn-C三元相图中 13%Mn的垂直截面

高锰钢的基本成分为高锰高碳, $w(Mn) = 10\% \sim 14\%$, $w(C) = 0.9\% \sim 1.4\%$ 。其铸态组织可参看 Fe-Mn-C三元状态图中 13%Mn的垂直截面(图 6-19)。由于合金度高,在铸造条件下共析转变难以充分进行,铸态组织是奥氏体加碳化物,固溶处理后的显微组织是单相奥氏体,软而韧,硬度为 $HB180 \sim 220$,冲击韧性 $> 150 J/cm^2$,并有低的屈服强度,其 $\sigma_{0.2} = 250 \sim 400 MPa$, $\sigma_b = 800 \sim 1000 MPa$, $\delta_5 = 35\% \sim 55\%$, $\varphi = 40\% \sim 50\%$, $\alpha_{ku} = 180 J/cm^2$ 。

研究表明,高锰钢冷作硬化的本质,是通过大形变在奥氏体基体中产生大量层错、形变孪晶、 ϵ -马氏体和 α -马氏体,成为位错运动的障碍。

经强烈冲击后,耐磨件表面硬度极大地提高到 $HB500$ 左右,而心部仍保持韧性的奥氏体,所以

能承受强有力的冲击载荷而不破裂。

高锰钢中加入 2% ~ 4% 的铬或适量的钼和钒,能形成细小的碳化物,提高屈服强度、冲击韧性和抗磨性。加入稀土金属可以进一步提高钢液的流动性,增加钢液充填铸型的能力,减少热裂倾向,显著细化奥氏体晶粒,延缓铸后冷却时在晶界析出碳化物。稀土金属还能显著提高高锰钢的冷作硬化效应以及韧性。加入稀土提高了使用寿命。

高锰钢的牌号有 ZGMnB 和 ZGMnBRE。铸态组织中沿晶界析出的网状碳化物显著降低钢的强度、韧性和抗磨性。为此,必须经过热处理,将钢加热到单相奥氏体温度范围,使碳化物充分溶入奥氏体,然后水冷,获得单一奥氏体组织。这种热处理称为水韧处理。ZGMnB 钢的加热温度为 1050 ~ 1080 。加稀土的 ZGMnBRE 钢因稀土显著减少晶界的网状碳化物,其加热温度可降低到 1000 ~ 1030 。细化 ZGMnB 钢的奥氏体晶粒的热处理工艺,首先在 610 ~ 650 保温 12 h,让奥氏体发生共析分解,然后再加热到 1050 水韧处理,通过相变细化奥氏体晶粒。

此外,适用于冲击磨料磨损的耐磨钢种 ZGMn6Cr2RE,其铸态组织为奥氏体、碳化物和马氏体。水韧处理为加热到 1100 水淬,得到单一奥氏体组织。如欲细化奥氏体晶粒,可将铸件在 650 保温,让奥氏体发生共析分解,然后加热到 1100 水淬,通过相变细化奥氏体晶粒。ZGMn6Cr2RE 钢的力学性能为: $\sigma_{0.2} = 340 \sim 460 \text{ MPa}$, $\sigma_b = 430 \sim 650 \text{ MPa}$, $\delta_5 = 3\% \sim 14\%$, $a_{ku} = 100 \sim 170 \text{ J/cm}^2$ 。由于 ZGMn6Cr2RE 钢合金度稍低,奥氏体稳定性较低,冲击变形的加工硬化能力强,可在受冲击力的条件下有广泛的用途。

第七章 工具钢

对各种材料进行加工,需要使用各种工具,主要是各种刀具和模具,随着加工工业的飞速进步,刀具和模具负荷不断加大,因而要求更耐用的材料来制造各种工具和模具。

工具钢按其用途可分为刀具钢、模具钢和量具钢。

刀具钢在切削过程中受到弯曲、剪切、冲击、扭转、震动、摩擦等力的作用,产生一定的热量,可使刀刃升到 600 甚至更高的温度,同时刃部也发生磨耗。要求刃具有高硬度、高耐磨性、一定的韧性和塑性,有的还要求热硬性。

模具钢根据工作状态可分为热作模具钢、冷作模具钢和塑料模具钢。热作模具用于加工赤热金属或液态金属,使之凝固成形。模具温度周期升降,受到“热疲劳”作用,还受到巨大压力、冲击、摩擦和冲刷,要求高温下有较好的硬度和强度,抗热疲劳和良好的韧性。冷作模具如冷冲模、冷镦模、剪切片和冷轧辊等,要求高硬度、耐磨性和一定的韧性。塑料制品大部分用模压成形,塑料模具钢也逐渐发展成专用钢系列。

量具钢用来制作量规、卡尺、样板等,用来测量工件尺寸和形状,要保证其测量的准确性,要求高硬度、耐磨性和尺寸稳定性。

第一节 碳素及低合金工具钢

工具钢可分为碳素工具钢和合金工具钢两大类。高速工具钢因其成分和组织的特殊性以及产量大,而自成一类。

碳素工具钢中碳的质量分数在 0.65% ~ 1.35%, 钢号从 T7(T7A)到 T13(T13A), 经不完全淬火和低温回火, 硬度在 HRC58 ~ 64 范围, 可以作低速切削的刀具和简单的冷冲模。因其成本低、加工性能好, 热处理简单而被广泛使用。其不足之处在于淬透性低, 必须用盐水或碱水淬火, 淬火变形、开裂倾向大, 工作温度低于 200 。

为弥补碳素工具钢的不足而加入合金元素, 如铬、锰、硅、钨、钼、钒等元素。主要钢种有 Cr2, 9SiCr, CrMn, CrWMn 等, 可做刀具和量具。合金元素的加入提高了钢的淬透性, 可用油淬, 减少了变形开裂。这些碳化物形成元素细化了显微结构, 使合金渗碳体均匀分布且易于球化。在淬火加热时, 合金渗碳体较稳定, 阻碍奥氏体晶粒长大, 改善了钢的韧性。其中硅能提高抗回火稳定性及刀具的使用寿命。

碳素及低合金工具钢在淬火前必须经过球化退火, 得到粒状珠光体的原始组织, 以利于切削加工, 并且淬火过热倾向小。球化退火一般采用等温退火, 由退火温度以 30 ~ 40 /h 的速度冷至 700 左右, 等温 4h, 再炉冷到 600 出炉。

碳素及低合金工具钢淬火温度一般为 $A_1 + 30 \sim 50$, 此时显微组织为奥氏体加细小未溶粒状碳化物。这些剩余碳化物阻碍奥氏体晶粒长大, 奥氏体中 $w(C) = 0.65\% \sim 0.95\%$, 既保证了基体硬度, 又使淬火时变形开裂倾向减小。淬火介质可用油, 也可以用熔盐(分级淬火), 来减小工件变形和开裂, 分级温度对 9SiCr 和 CrWMn 钢为 180, Cr2 钢为 160, 停留时间一般

为 2~5 min,视工件尺寸而定。回火温度为 160~200 ,回火后得到回火马氏体基体上分布均匀细小的粒状碳化物。还可以采用等温淬火,9SiCr钢通常在 M_5 点附近等温 0.5~1.0 h,使工件的强度和塑性得到提高。

9SiCr钢适于制作形状较复杂的小形工件,如丝锥、板牙、钻头、铰刀等。CrMn钢有较高淬透性,淬火后变形小,适于制作形状复杂的工件,如拉刀、板牙、量具及形状较复杂的高精度冲模。Cr2钢即 GCr5钢,只在非金属材料要求不严格时,制作切削工具、量具及冷轧辊等。CrW5钢由于加入了较多的钨,形成 M_6C 碳化物,在淬火温度下(820)溶于奥氏体中量少,淬透性低,须用水淬,淬火后剩余碳化物多,回火后硬度 HRC64~65,而且耐磨性好,适用于制作慢速切削较硬金属的刀具,如铣刀、刨刀和雕刻用刀具。

第二节 高速工具钢

高速工具钢适用于高速切削刀具,由于合金元素含量高,可保证刃部在 650 时实际硬度仍高于 HRC60,从而具有优良的切削性和耐磨性。根据钢中主要合金元素含量,高速钢可分为三类,即钨系高速钢、钼系高速钢和钨钼系高速钢。其中钨系的 W18Cr4V 和钨钼系的 W6Mo5Cr4V2 应用最普遍,属于通用型高速钢;而高碳高钒、高钒高钴和超硬高速钢属于特殊性能高速钢。主要高速钢的成分见表 7-1。

表 7-1 高速钢的化学成分

钢号	w(C)/%	w(W)/%	w(Mo)/%	w(V)/%	w(Cr)/%	w(Co)/%	美国	日本
W18Cr4V	0.70~0.80	1.75~1.90	≤0.30	1.0~1.4	3.80~4.40		T1	SKH2
W12Cr4V4Mo	1.20~1.40	1.15~1.30	0.90~1.20	3.8~4.4	3.80~4.40			
W6Mo5Cr4V2	0.80~0.90	5.50~0.75	4.50~5.50	1.75~2.20	4.00		M2	SKH9
W6Mo5Cr4V2Co8	0.80	6.00	5.00	2.00	4.00	8.00	M36	SKH56
W6Mo5Cr4V3	1.20	6.50	5.00	3.00	4.00		M3	SKH53
高C-W-Mo系	1.00	6.00	5.00	2.00	4.00		CM12	
W7Mo4Cr4V2Co5	1.00	6.75	3.75	2.00	4.25	5.00	M41	SKH55
W2Mo9Cr4VCo8	1.00	1.50	9.50	1.5	3.75	8.00	M41	

一、高速钢中的组成相和碳化物的不均匀性

在普通型钨系和钨钼系高速钢中,含有高钨、钼和铬、钒等元素,平衡态下存在合金铁素体和合金碳化物。合金碳化物为 M_6C 、 $M_{23}C_6$ 及 MC 三种类型。

M_6C 型碳化物是以钨或钼为主,并且含铁的碳化物,其成分为 Fe_2W_4C - FeW_2C 或 Fe_2Mo_4C - $FeMo_2C$ 。在 W-Mo 系中为 $Fe_2(W, Mo)_4C$ - $Fe(W, Mo)_2C$ 。钨钼可互换,并溶有一定量铬、钒、钴等元素。 $M_{23}C_6$ 是以铬、钨、钼为主,并溶有铁等元素的 $(Cr, Fe, Mo, W, V)_{23}C_6$ 。 MC 是以钒为主的 VC ,也能溶解少量钨、钼、铬等元素。在热处理过程中,还存在含钨、钼的 M_2C 介稳碳化物,即 W_2C 或 Mo_2C 。

高速钢属于高合金莱氏体钢,其相图较复杂,图 7-1(a)为 Fe-W-Cr-V 系的变温截面,图 7-1(b)为 Fe-6W-5Mo-4Cr-2V 的变温截面。当 W₁₈Cr₄V 的钢液凝固时,发生下列反应:

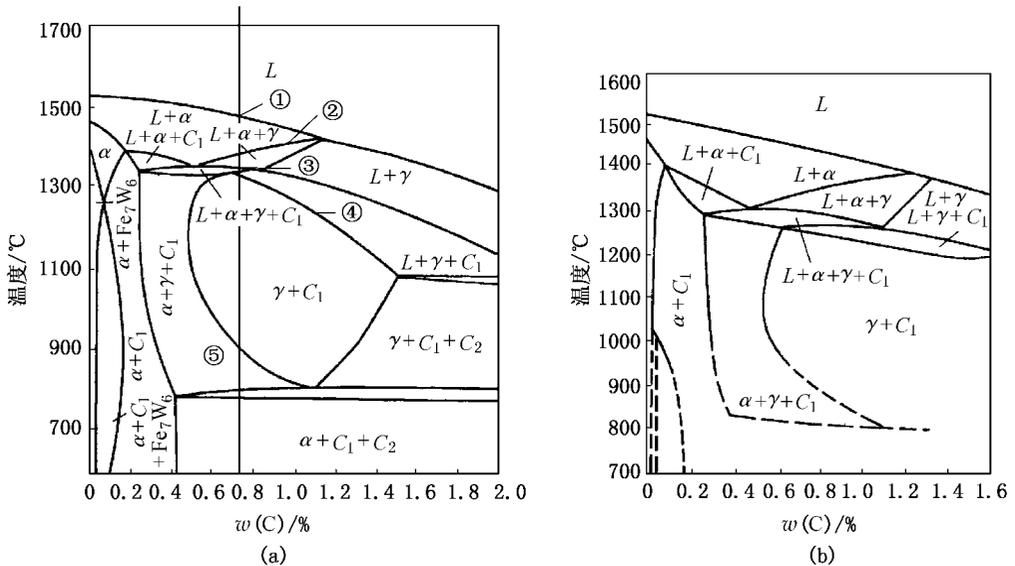


图 7-1 高速钢的相图

(a) Fe-W-Cr-C 系 18% w(W)、4% w(C) 的变温截面, C_1 — M_6C , C_2 — Fe_3C

(b) W₆-Mo₅Cr₄V₂ 的变温截面, C_1 — $MC + M_6C + M_{23}C_6$

- ① 开始结晶时析出 δ (高温 α) 固溶体;
- ② 冷到 1400 发生 $L + \delta \rightarrow \gamma$ 的包晶反应;
- ③ 在 1345 附近很窄的温度范围进行 $L + \delta \rightarrow \gamma + M_6C$ 的包共晶反应;

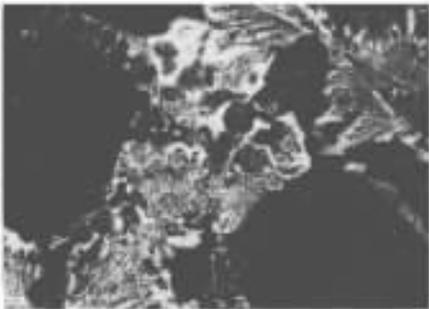


图 7-2 W₁₈Cr₄V 的铸态组织

④ 继而在 1330~1300 之间发生 $L \rightarrow \gamma + M_6C$ 的共晶反应,一直到完全凝固,形成由奥氏体和碳化物组成的共晶莱氏体,存在于奥氏体晶粒之间,其中碳化物呈鱼骨状,骨络之间为 γ 相,见图 7-2

⑤ 凝固后继续冷却时,由奥氏体中析出过共析合金碳化物,在 870~800 间发生 $\gamma + M_6C \rightarrow \alpha$ 的包析反应,冷到 800 左右发生共析反应 $\gamma \rightarrow \alpha + M_6C + Fe_3C$ 。实际上 W₁₈Cr₄V 钢中在共晶时还出现 VC,并在随后冷却时,由奥氏体中还析出 VC 和 $M_{23}C_6$

型碳化物,在低温下未发现 Fe_3C 存在。

W₆Mo₅Cr₄V₂ 钢的变温截面与 W₁₈Cr₄V 钢基本相似,只是前者的结晶温度略低,但其共晶碳化物与 W₁₈Cr₄V 钢不同,其形态呈鸟巢状,见图 7-3。其共晶碳化物为 M_2C 型的 $(W, Mo)_2C$ 而非 M_6C 型的 Fe_3W_3C ,高温长时间保温后,可以转变为 M_6C 。由图 7-3 可以看出,这种鸟巢状的共晶碳化物 M_2C 比鱼骨状的共晶碳化物 M_6C 较为细小。

实际铸锭凝固时的冷却速度大于平衡冷速,其包晶反应不能进行完全,仍有部分 δ (高温 α)相被保留下来,在继续冷却时发生共析分解 $\delta \rightarrow \gamma + M_6C$ 。随后 α 相再发生共析反应。这种转变产物金相形态呈黑色,称为“黑色组织”。 γ 相的共析反应也可能被抑制而过冷到低温,转变为马氏体和残留奥氏体,形成“白亮组织”。



图 7-3 W6Mo5Cr4V2的铸态组织

铸态高速钢组织中粗大的共晶碳化物必须经过锻轧将其破碎,使其尽可能成为均匀分布的颗粒状碳化物。在锻轧变形量不足时,仍存在粗的碳化物网和密集的带状碳化物。这种碳化物的不均匀性对高速钢工具的质量和使用寿命有极大影响。淬火加热时,碳化物稀少区奥氏体晶粒易粗化,淬火开裂倾向大,碳化物密集区脆性大,易引起崩刃。粗大碳化物在淬火加热时溶解少,使附近奥氏体合金元素的含量降低,热处理后刃具的硬度、热硬性和耐磨性都降低,抗弯强度、韧性等因碳化物不均匀而降低。因此,碳化物的均匀分布程度是考核高速钢的主要质量指标之一。

改善碳化物不均匀性的措施有:①采用200~300 kg小锭型,使钢锭凝固快,减少结晶时宏观偏析,莱氏体共晶也细小;②采用扁锭加快凝固,一般用630 kg型,减少集中偏析和使莱氏体共晶细小;③增大钢锭锻压比,反复拉拔和墩粗;④大尺寸钢材可采用电渣重熔,钢液在水冷结晶器中径向结晶,共晶莱氏体细小。

二、高速钢的热处理

高速钢经锻轧后,需要退火。高速钢的 A_1 在820~860℃范围,故退火温度为870~880℃,保温2~3 h,大部分合金碳化物未溶入奥氏体,此时奥氏体中合金元素含量不多,冷却时易转变成粒状珠光体和剩余碳化物。一般冷却速度 ≤ 30 ℃/h,冷到600℃出炉空冷。退火后W18Cr4V钢中碳化物体积分数约为30%,其中 M_6C 为16%~19%, $M_{23}C_6$ 为9%,MC为15%~2%。

高速钢淬火加热时先获得高合金的奥氏体,淬火后获得高合金的马氏体,这种马氏体具有高的回火稳定性,在高温回火时析出弥散合金碳化物产生二次硬化,使高速钢具有高的硬度和红硬性。

高速钢中的合金碳化物 M_6C 、 $M_{23}C_6$ 和MC比较稳定,必须在高温下才能将其溶解。三者中 $M_{23}C_6$ 稳定性最差,在900℃以上大量溶解,到1090℃溶解完毕; M_6C 在1037℃以上开始溶解,对W18Cr4V钢,1250℃以上溶解量逐渐减小;MC在1100℃以上逐渐溶解,溶解速度比 M_6C 缓慢。W18Cr4V钢在900℃以上不同温度加热时,奥氏体中合金元素含量见图7-4。正常淬火温度1280℃下,W18Cr4V钢奥氏体中合金元素质量分数为: $w(C) = 0.85\%$, $w(W) = 7\% \sim 8\%$, $w(Cr) = 4\%$, $w(V) = 1.05\% \sim 1.15\%$,剩余碳化物体积分数总量约9%~10%,其中 $w(M_6C) = 7.5\% \sim 9\%$, $w(MC) = 1.55\% \sim 1\%$ 。W6Mo5Cr4V2钢正常淬火温度为1220℃,奥氏体中合金元素含量与W18Cr4V钢相当,其中碳和铬相同,钨当量相近,约7%(即 $W_{\text{当量}} = W + 2Mo$)。钒含量稍高,约1%~1.05%。剩余碳化物体积分数约8%~9%。这些未溶碳化物阻碍奥氏体晶粒长大,在1280℃得到9级左右的奥氏体晶粒度。

W₁₈Cr₄V钢过冷奥氏体转变曲线见图 7-5 由于奥氏体合金度高,分解速度较缓慢,珠光体转变区间在 $A_1 - 600$ 间,转变开始到终了时间最快为 $100 \sim 10$ h 从 $600 - B_s(360)$ 间为过冷奥氏体中温稳定区, B_s 到 175 间为贝氏体转变区间,但转变进行不彻底。 $M_s(220)$ 以下为马氏体转变区间。淬火后约含有 70% 的隐晶马氏体,还有 20% ~ 25% 的残留奥氏体。在冷却过程中中温停留或慢冷,将发生奥氏体热稳定化,使 M_s 点下降,残留奥氏体量增多。

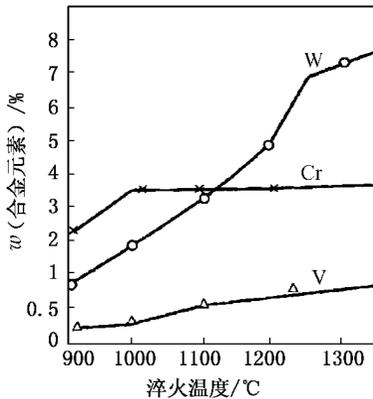


图 7-4 W₁₈Cr₄V奥氏体成分与淬火温度的关系

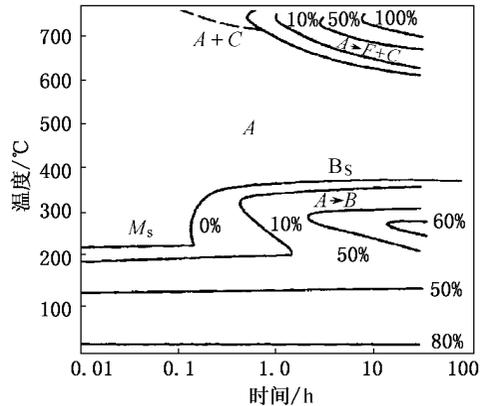


图 7-5 W₁₈Cr₄V过冷奥氏体恒温转变曲线

高速钢的正常淬火温度范围见表 7-2 具体的淬火温度视工件的几何形状、碳化物不均匀度和对综合力学性能的要求而定。对薄片铣刀和细长拉刀,在 $1260 \sim 1270$ 淬火,奥氏体晶粒度为 10 级;要求强度的钻头在 $1270 \sim 1280$ 淬火,获得 9 ~ 9.5 级奥氏体晶粒度,简单车刀在 $1290 \sim 1300$ 淬火,获得 8 ~ 9 级奥氏体晶粒度。

表 7-2 高速钢的淬火温度范围及常用淬火温度

钢号	W ₁₈ Cr ₄ V	W ₁₂ Cr ₄ V ₄ Mo	W ₆ Mo ₅ Cr ₄ V ₂	W ₆ Mo ₅ Cr ₄ V ₂ C ₅	W ₆ Mo ₅ Cr ₄ V ₃
淬火温度范围/	1260 ~ 1310	1240 ~ 1265	1210 ~ 1245	1210 ~ 1230	1200 ~ 1230
一般淬火温度/	1280	1250	1230	1220	1220

高速钢导热率低,为减少工件在加热时变形开裂和缩短高温保温时间,减少脱碳,可采用预热。一次预热制度在 $800 \sim 850$,两次预热制度在 $800 \sim 850$ 前加一次 $500 \sim 600$ 预热。淬火温度采取在高温盐浴炉中短时保温,防止刃部脱碳和过热。淬火方式一般用油淬或空冷,对细长件和薄片刀具采用分级淬火,一般用 $580 \sim 620$ 一次分级或再在 $350 \sim 400$ 做第二次分级。

高速钢正常淬火后的显微组织见图 7-6,具有细晶粒组织,奥氏体晶界因淬火时有微量二次碳化物析出而易于侵蚀。W₁₈Cr₄V钢淬火温度超过 1300 时,碳化物显著减少,晶粒粗化。淬火后可见粗大马氏体针,这是过热的特征。加热温度超过 1320 将发生过烧现象,晶界局部熔化,碳化物全部溶解,晶内出现 δ 相。W₁₈Cr₄V钢的过烧组织见图 7-7。

淬火钢回火的目的是从马氏体中析出弥散 M_2C 和 MC 碳化物,产生二次硬化效应、消除残留奥氏体和淬火内应力。在 400 以下回火时,仅从马氏体中析出少量 M_3C 合金渗碳体;大于 450 时,基体中钨、钼、钒等原子开始扩散, M_3C 溶解。钨、钼 M_2C 型碳化物和钒的 MC 型碳化

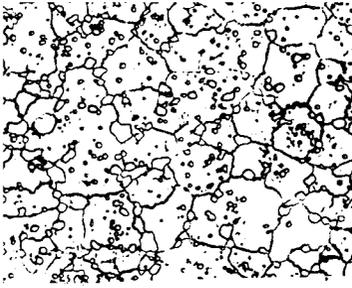


图 7-6 高速钢正常淬火温度下的淬火组织(500x) 图 7-7 W18Cr4V钢 1350 油淬的过烧组织(670x)

物弥散析出产生二次硬化,并在 560 达到硬度最高值,硬度为 HRC63~65 同时,马氏体基体中仍保持有质量分数为 0.25%左右的碳和较高含量的钨(钼)、钒和铬,有很高的抗回火软化能力。图 7-8 为 W18Cr4V钢回火时的硬度变化。在 675 以上 M_2C 开始溶解,析出 M_6C 、 M_7C_3 、 M_7C_3 又进一步转变为 $M_{23}C_6$,基体中碳已贫化,合金度不断降低,高速钢已显著软化。

淬火后的残留奥氏体合金度高,稳定性大,在回火加热过程中不分解,在 500~600 间保温时也仅从中析出合金碳化物,使残留奥氏体合金度有所降低,因而 M_s 点升高,在冷却到低温时,部分残留奥氏体发生马氏体转变,残留奥氏体量由 20%~25%减少到约 10%。但还需要进一步降低,并且要消除新产生马氏体引起的内应力,所以高速钢需要在 560 三次回火。钢的硬度不降低,保持在 HRC62~64,抗弯强度和韧性进一步增高。W18Cr4V钢回火次数与残留奥氏体量和性能的关系见图 7-9 回火后的显微组织为回火马氏体加碳化物。

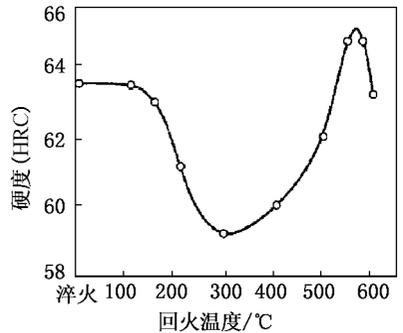


图 7-8 W18Cr4V钢回火时硬度变化

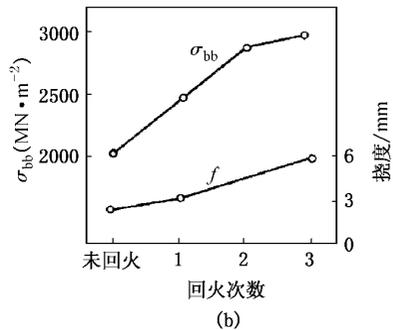
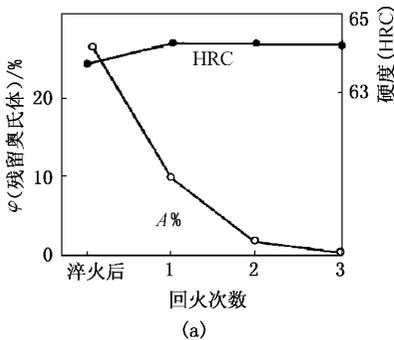


图 7-9 W18Cr4V钢回火次数与残留奥氏体量和性能的关系

为改善和提高高速钢刀具的切削效率和耐用度,广泛采用表面强化方法,通过表面化学热处理或在刀具表面覆层。高速钢工件表面化学热处理有表面氮化(如辉光离子氮化,气体软氮

化)、表面硫氮共渗或硫氮硼等多元共渗、蒸气处理等。这些处理温度均不超过 560 ,工件的显微组织和性能均未改变。工件表面覆层是采用物理气相沉积(PVD)法,在工件表面沉积 TiC 或 TiN覆层,具有高硬度、优异的耐磨性、抗黏着性和抗咬合性,显著提高工件使用寿命。

三、高速钢中合金元素的作用

碳化物是高速钢的主要合金相,钢加热时碳化物的变化反映了奥氏体中合金成分的变化和淬火后回火时马氏体的次硬化情况和热硬性好坏。

钢的热硬性表示抗回火软化能力。测定高速钢热硬性是在 600、625、650 等温度加热四次后测定其室温硬度,能保持 HRC60的最高温度即表示该钢的热硬性。或者在高温硬度计上加热到 600~650 保温 4h后直接测定其高温硬度。

1. 钨和钼的作用

钨是高速钢获得热硬性的主要元素,在钢中形成 M_6C 型碳化物,是共晶碳化物的主要成分,它还以二次碳化物由奥氏体中析出。在锻轧材中 M_6C 以颗粒状碳化物存在,淬火加热时大量未溶 M_6C 阻碍奥氏体晶粒长大,改善钢的韧性,同时溶在奥氏体中约 7%~8%的 W 淬火后保留在马氏体中,提高马氏体抗回火稳定性。在 560 回火时析出 W_2C ,产生弥散强化。

钼和钨属于同族,可互相取代,由于二者原子量的差别,1%的 Mo可取代 2%的 W。含钼共晶碳化物由粗鱼骨状变为细鸟巢状,减小了碳化物不均匀性,锻轧后含钼 M_6C 颗粒也较细小。钼系高速钢 Mo8Cr4V热硬性稍逊于 W系,因为回火时 Mo_2C 比 W_2C 析出温度稍低,且易聚集长大。热处理时,钼系脱碳倾向大。但钼系高速钢的抗弯强度和冲击韧性远高于 W系,钨钼系高速钢 W6Mo5Cr4V2具有钨系和钼系的优点,又克服两者的缺点,其使用量已超过 W18Cr4V钢。

2. 钒的作用

钒在钢中主要是以 VC存在,也溶于其他类型碳化物中。淬火加热时,VC部分溶于奥氏体中,淬火后使马氏体抗回火稳定性增高,阻碍马氏体分解,并析出弥散 VC产生二次硬化。淬火加热时未溶的 VC起阻止晶粒长大作用。高速钢中加钒是使钢具有良好热硬性的重要因素,含钒量的提高使热硬性有明显提高,如 W18Cr4V钢中钒的含量从 1.8%提高到 1.9%,其热硬性由 610 提高到 628 。

高速钢中 $w(V) = 1\% \sim 2\%$ 属于低钒高速钢。高钒高速钢将 V提高到 3%~5%。在高钒高速钢中,合金相组成相对量发生很大变化,其中 MC型碳化物量与 M_6C 型碳化物量相当,并且是共晶碳化物的主要组成。高钒高速钢的共晶碳化物形貌为鸟巢状。MC的大量存在提高了钢的耐磨性,但也使可切削加工性降低。因为 MC型碳化物硬度高,为 HV2800,而 M_6C 硬度为 HV500~1800。高钒高速钢属于高热硬性高耐磨高速钢,如 W12Cr4V4Mo钢,退火后 MC型碳化物的体积分数占 10%, M_6C 型碳化物的体积分数占 12%, $M_{23}C_6$ 型碳化物的体积分数占 10%,总碳化物的体积分数为 32%。一般在 1250 淬火,560 回火三次,热处理后硬度在 HRC64~66。

3. 铬的作用

铬在高速钢中主要存在于 $M_{23}C_6$ 中,也溶于 M_6C 和 MC型碳化物,促使其溶于奥氏体,增加奥氏体中合金度。淬火加热时,铬几乎全部溶于奥氏体,主要起增加钢的淬透性作用。高速钢中若只含 1%的铬,则必须用水淬,而 2%的铬钢在分级淬火时会出现少量贝氏体,所以一般

高速钢中 Cr的质量分数为 4%左右。铬也增加高速钢耐蚀性和增大抗氧化能力,减少黏刀现象,改善刀具切削能力。

4 碳的作用

碳对高速钢的硬度影响很大,是高速钢的主要强化元素。随着含碳量进一步增高,淬火回火后硬度和热硬性都增高。若碳和碳化物形成元素满足合金碳化物中分子式的定比关系,可以获得最大的二次硬化效应。定比碳经验关系式为:

$$C = 0.033W + 0.063Mo + 0.020V + 0.060Cr$$

W6Mo5Cr4V2钢 C的质量分数为 0.85%,若提高到 1.0%,淬火后硬度和 600 热硬性如表 7-3

表 7-3 含碳量对淬火硬度和 600 处理后硬度的影响

钢号	淬火后的硬度	600 处理后的硬度
85W6Mo5Cr4V2	HRC63~66	HRC60~61
110W6Mo5Cr4V2	HRC67~68	HRC64~64

碳量的提高也带来一些问题。由于碳量增高使钢中碳化物总量增加,碳化物不均匀性加重,淬火后残留奥氏体量增多,需要多次回火才能消除,钢的固相线温度降低,使淬火温度下降,钢中 C的质量分数增加 0.10%,晶界熔化温度下降 11。另外对钨系高速钢,增加碳量将使钢抗弯强度和韧性明显下降,而钼钨系这种变化不大。

5 钴的作用

钴在钢中为非碳化物形成元素,淬火加热时溶于奥氏体,淬火后存在于马氏体中,提高马氏体回火稳定性,加强二次硬化效果,有较好的热硬性。钴与钨、钼原子间结合力强,可减低钨钼原子扩散速率,减慢合金碳化物析出和聚集长大,增加热硬性。钴对热硬性的影响见图 7-10。一般钢中含钴量主要为 5%、8%和 12%三个级别,都是高热硬性高速钢。另外钴对高速钢性能也有不利影响,如降低韧性、增大脱碳倾向。

6 微量合金元素的作用

为了改善高速钢的性能,人们研究了微量合金元素对钢组织和性能的影响。在高速钢中加入微量氮。氮可溶于碳化物,形成合金碳氮化物,使 M_6C 碳化物稳定性增高,减小聚集倾向。氮可细化奥氏体晶粒,提高晶界开始熔化温度,因而提高了淬火温度和合金元素溶解量,增加淬火回火硬度和热硬性。同时也提高了抗弯强度和韧性。一般高碳超硬高速钢中可加入质量分数为 0.05%~0.10%的氮。

稀土元素加入高速钢中,可明显改善其在 900~1150 间的热塑性。高速钢的热塑性由于微量硫存在于奥氏体晶界而恶化,在 S降低到 0.002%亦不可避免,并引起热扭转试样的沿晶断口。当钢中加入稀土元素后,降低了硫在晶界的偏聚。我国生产的含稀土高速钢有

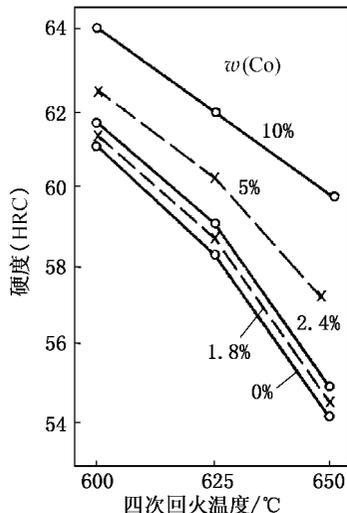


图 7-10 钴对 W6Cr4V钢红硬性的影响

W₁₈Cr₄VRE, W₁₂Mo₂Cr₄VRE。由于有较高的热塑性,可适应刀具的热扭轧工艺。

第三节 冷作模具钢

冷作模具钢是用来制作使金属冷变形的模具,如冷冲、冷镦、冷挤压、冲裁、拉丝等模具。其工作温度不高,主要要求具有高硬度和耐磨性,也要有一定韧性。在热处理时要求淬透性高,淬火变形小。

一般中小型模具常用碳素及低合金工具钢制作,如 T12、9Mn2V、Cr2、CrWMn等,另一类是高淬透性、高耐磨的高碳高铬钢、高速钢的基体钢。常用的冷作模具钢化学成分见表 7-4。

表 7-4 常用冷作模具钢的化学成分

钢号	w(C)/%	w(S)/%	w(Mn)/%	w(Cr)/%	w(Mo)/%	w(W)/%	w(V)/%
Cr12	2.00 ~ 2.30	≤ 0.030	≤ 0.040	11.05 ~ 13.05			
Cr12MoV	1.85 ~ 1.90	≤ 0.030	≤ 0.040	11.00 ~ 12.05	0.40 ~ 0.50		0.015 ~ 0.030
Cr6WV	1.80 ~ 1.85	≤ 0.030	≤ 0.040	5.50 ~ 7.00		1.00 ~ 1.05	0.050 ~ 0.070
Cr5Mo1V	0.95 ~ 1.05	≤ 0.030	≤ 1.00	4.75 ~ 5.50	0.90 ~ 1.00		0.015 ~ 0.03
Cr4W2MoV	1.85 ~ 1.95	0.030 ~ 0.070	≤ 0.040	3.50 ~ 4.00	0.80 ~ 1.00	2.00 ~ 2.50	0.030 ~ 1.00
50Cr4Mo3W2V	0.95			4.50	2.75	2.00	1.00
65Cr4W3Mo2VNb	0.60 ~ 0.70	≤ 0.035	≤ 0.040	3.80 ~ 4.00	2.00 ~ 2.50	2.50 ~ 3.00	0.030 ~ 1.00
60Cr4Mo3Ni2WV	0.65 ~ 0.64	≤ 0.030	≤ 0.040	3.80 ~ 4.00	2.00 ~ 3.00	0.90 ~ 1.00	0.030 ~ 1.00
55Cr4Mo3WVCo	0.65			4.00	5.00	1.00	1.00

一、高铬和中铬模具钢

高铬钢是含 w(Cr) = 12% 的高碳亚共晶莱氏体钢,退火态含有体积分数为 16% ~ 20% 的 Cr₇C₃ 碳化物。在铬碳化物中, Cr₇C₃ 型碳化物具有最高硬度,为 HV2100,可增加模具钢的耐磨性。随钢中碳量的增高,共晶碳化物增多,碳化物不均匀性也加大。在高碳 Cr₂ 钢基础上适当降碳,增加钼和钒以减少并细化共晶碳化物,细化晶粒,改善韧性,形成 Cr₁₂MoV 等钢种。

Cr₁₂MoV 钢具有高淬透性,截面 300 ~ 400mm 以下可以完全淬透。淬火加热温度一般采用 980 ~ 1030,然后 150 ~ 170 低温回火,硬度为 HRC61 ~ 63,残留奥氏体量少,组织中有占体积 12% 左右的未溶 Cr₇C₃ 碳化物。随加热温度升高,碳化物溶解量增加,奥氏体合金度的增加使淬火后残留奥氏体增加,硬度下降。在 1130 以上温度淬火, Cr₇C₃ 碳化物仅剩 5% (体积分数) 左右,组织中绝大部分为残留奥氏体。要消除这些残留奥氏体,要采用 500 ~ 520 多次回火,可使硬度回升到 HRC60 ~ 61。

高碳中铬模具钢通常是 Cr6WV 和 Cr4W2MoV 和 Cr5Mo1V。由于碳量相对低、铬量低,属于过共析钢。由于凝固时偏析,故仍有部分莱氏体共晶。这类钢中的碳化物也是以 Cr₇C₃ 型为主,并有少量 M₆C 和 MC 型。这类钢的碳化物分布较均匀,退火态含有 15% 左右的碳化物。这类钢具有耐磨性好和热处理变形小的特点,适用于制造既要求有耐磨性,又具有一定韧性的模具。

Cr6WV钢的淬火温度通常采用 960~980℃,未溶碳化物约 5%,具有细小的奥氏体晶粒,在热油中淬火和 150~200℃回火,硬度为 HRC58~62。若采用高温淬火 990~1010℃,可获得最高的淬火硬度和淬透性。空淬时可在 $d=40\text{mm}$ 棒心部淬硬到 HRC60以上。Cr6WV钢的耐磨性稍低于 Cr12钢,但有较好的强韧性。

Cr4W2MoV钢由于含有较多的钨、钼和钒,能细化奥氏体晶粒,提高钢的淬透性和回火稳定性。Cr4W2MoV钢的淬火温度有两个温度范围,在较低温淬火(960~970℃)和低温回火(260~300℃)两次,钢具有较高的硬度、强度和韧性,并具有最好的耐磨性。对大动载条件下工作的模具,可采用较高温淬火(1020~1040℃)和高温回火(500~540℃)三次,每次 1~2h。

Cr5MoV钢可在两个温度区间加热淬火,低温淬火在 940~960℃,高温淬火在 980~1010℃,淬火后硬度可达 HRC63~65。钢从 950℃空淬时,可使 50mm×152mm×245mm的工件淬硬。Cr5MoV钢淬火和不同温度回火时,在 200℃和 400℃有两个韧性峰值,在每一韧性峰值之后的回火温度下,韧性降低。这是由于残余奥氏体分解的结果,因此模具在回火时应避免在脆性温度区回火。

二、基体钢和低碳高速钢

基体钢是根据通用高速钢淬火后基体成分而设计的钢种,它既有高速钢基体的强度和热硬性,又不含有由过多的未溶碳化物带来的脆性。低碳高速钢也常用于高冲击负荷下的模具,由于碳化物少,韧性和工艺性能也明显改善。

低碳高速钢应用较多的是 6W6Mo5Cr4V钢,碳与钒都降低,碳质量分数为 0.05%~0.055%,钒质量分数为 0.70%~1.0%,仍属莱氏体钢。其淬火后的硬度与淬火温度的关系见图 7-11。适宜的淬火温度为 1180~1200℃,在油、空气或盐液中冷却,淬火后经 560~580℃回火三次,硬度为 HRC60~63。由于有较好的加工性、较高的强度和韧性,以及耐磨性,用做冷挤压模,比高铬冷作模具钢寿命长。

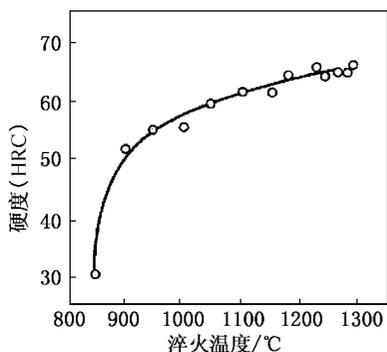


图 7-11 6W6Mo5Cr4V钢淬火后硬度与淬火温度的关系

50Cr4Mo3W2V和 55Cr4Mo5WVC08相当于常用的 W6Mo5Cr4V2和 W2Mo9Cr4VC08高速钢的基体成分,属于过共析钢。经 1110~1120℃淬火后未溶碳化物的体积分数约 5.0%,还有较多的残留奥氏体,回火温度在 510~620℃范围,多次回火产生二次硬化和消除残留奥氏体,硬度在 HRC61~65。在热处理到相同硬度时,基体钢比起相对应的高速钢做的模具具有较长的使用寿命。加铌的 65Cr4W3Mo2VNb钢中含质量分数 0.20%~0.35%的铌,并稍提高碳量,以改善钢的韧性、塑性和疲劳抗力。钢的淬火温度为 1080~1180℃,然后在 520~580℃回火两次,其抗弯强度和韧性比通用高速钢高,适宜制作形状复杂、受冲击负荷较大和尺寸较大的冷作模具。

加镍的 60Cr4Mo3Ni2WV钢含镍 2.00%。为改善钢的韧性和疲劳抗力,经 1120℃淬火,520~560℃回火后硬度为 HRC59~62,冲击韧性可达 15~20 J/cm²,适宜做要求变形小、韧性高的冷作模具。此钢亦可用于热作模具,但需将回火温度升至 620~650℃两次回火,硬度为

HRC50 ~ 54

三、新型冷作模具钢

为适应冷墩模和厚板冲剪模的工作要求,既要有良好的耐磨性,又有较高的韧性,先后发展了一系列高韧性、高耐磨性的冷作模具钢。代表性的钢有 8Cr8Mo2V2Si、Cr8Mo2V2WSi 等。我国常用的是 7Cr7Mo2V2Si 钢,其主要成分的质量分数为: $w(C) = 0.75\%$, $w(Si) = 1.0\%$, $w(Cr) = 7.0\%$, $w(Mo) = 2.5\%$, $w(V) = 2.0\%$ 。这类钢的总合金元素含量为 12% 左右,有较好的淬透性,热处理变形小。在退火状态,钢中碳化物以 VC 为主,还有少量 $M_{23}C_6$ 和 M_6C 。随淬火温度升高,碳化物逐渐溶于奥氏体。当温度超过 1180 °C,奥氏体晶粒明显长大,故淬火温度应在 1100 ~ 1150 °C。此时剩余碳化物量为 3% VC,由于 VC 的硬度高达 HV2093,提高了钢的耐磨性。由于剩余碳化物总量不高,钢的韧性较好。经 1150 °C 淬火,奥氏体晶粒度为 8 级,并不含有不超过 15% (体积分数) 的残余奥氏体。淬火回火时在 500 ~ 550 °C 间出现二次硬化峰,这是由于 VC 析出和残余奥氏体分解产生的。对要求强韧性好的模具,采用低淬火温度 1100 °C 加热,550 °C 回火 2 ~ 3 次。若要求高耐磨性和冲击负荷下工作的模具,用高温 1150 °C 淬火,560 °C 回火 2 ~ 3 次。这类钢用来制造冷墩模、冷冲模及冲头、冲剪模、冷挤压模等。

粉末冶金冷作模具钢是另一种新型冷作模具钢,采用粉末冶金法,用水雾化法将钢水雾化成细小粉末,通过快速凝固,每颗粉末中的高合金莱氏体得到细化,显著改善烧结后钢的韧性。同时这种方法还可以生产用传统冶金方法难以生产的高碳高合金冷作模具钢。使钢中含有更多的硬质碳化物 VC,如 V 为 10% 的高碳高钒粉末冷作模具钢 CRM10V: $w(C) = 2.45\%$, $w(V) = 10\%$, $w(Cr) = 5\%$, $w(Mo) = 1.0\%$, 具有更高的耐磨性。

第四节 热作模具钢

金属的热成型有两种途径:一种是对红热的固态金属施加压力,使之在模具型腔内热变形成型,如锤锻、挤压等;另一种是在压力下使熔融金属注入模具型腔内凝固,即压铸。模具在红热金属作用下升温,锤锻模具型腔表面可达 600 °C,局部可高于 650 °C;压铸模具表面温度可达 800 °C。温度交替地升高和降低产生热疲劳,模具工作部位产生塑性变形和型腔坍塌。工作条件对模具钢提出的要求有高抗热塑性变形能力、高韧性、高抗热疲劳、良好的抗热烧蚀性。我国常用的热作模具钢成分见表 7-5。

表 7-5 常用热作模具钢的化学成分

钢号	$w(C)/\%$	$w(Si)/\%$	$w(Mn)/\%$	$w(Cr)/\%$	$w(Mo)/\%$	$w(W)/\%$	$w(V)/\%$
5Cr1Mo	0.50 ~ 0.60	0.25 ~ 0.50	1.20 ~ 1.60	0.50 ~ 0.90	0.15 ~ 0.30		
5Cr1Mo	0.50 ~ 0.60	≤ 0.40	0.50 ~ 0.80	0.50 ~ 0.80	0.15 ~ 0.30		
3Cr2W8V	0.30 ~ 0.40	≤ 0.40	≤ 0.40	2.20 ~ 2.70		7.50 ~ 9.00	0.20 ~ 0.50
4Cr5MoSiV1	0.32 ~ 0.42	0.30 ~ 1.20	≤ 0.40	4.50 ~ 5.50	1.00 ~ 1.50		0.80 ~ 1.10
4Cr4Mo2SiV	0.35	1.00	0.50	5.00	1.70		1.00
4Cr5W2SiV	0.32 ~ 0.42	0.30 ~ 1.20	≤ 0.40	4.50 ~ 5.50		1.50 ~ 2.40	0.80 ~ 1.00

续表

钢号	w(C)/%	w(Si)/%	w(Mn)/%	w(Cr)/%	w(Mo)/%	w(W)/%	w(V)/%
3Cr3Mo3VNb	0.30	0.40	0.40	3.00	3.00		0.70
45Cr2NiMoSi	0.45	0.55	0.50	1.85	1.00		0.40
3Cr2MoWVNi	0.30	0.20	0.25	2.80	1.80	0.50	0.50

一、锤锻模钢

锤锻模具钢种应具有高强度、高热稳定性、高的淬透性、高的冲击韧性和低的回火脆性倾向,因而模具的显微组织应是中碳($w(C) = 0.30\%$ 左右)回火索氏体。回火温度应稍高于模面工作温度,可根据模具尺寸来选择不同淬透性的钢种。对模高小于 400mm 的中、小型锤锻模具,要求有中等淬透性的 5CrMnMo 等钢种;模高大于 400mm 的大型锤锻模具,适用高淬透性的 5CrNiMo 钢及新型钢种 3Cr2MoWVN 和 45Cr2NiMoSi。后两种钢性能全面达到性能要求,具有高温下的高强度和韧性。

锻模由型腔和燕尾两部分组成,大中型模的型腔部位要求硬度在 HRC36~42。对低合金元素的 5CrNiMo、5CrMnMo 钢,经 830~860 加热,空气中预冷到 760 左右油淬后,可在 520~580 范围回火,燕尾部分承受冲击,要求硬度 HRC30~35,燕尾部分可在 600~660 范围补充回火。

对热稳定性高的 3Cr2MoWVN 和 45Cr2NiMoSi 钢,回火温度将提高。3Cr2MoWVN 钢经 1000 淬火后经两次回火,第一次回火 640,第二次回火 620。回火后硬度 HRC35~41。45Cr2NiMoSi 钢经 980 淬火后两次回火,第一次回火 650,第二次回火 660,回火后硬度为 HRC39~40。

二、挤压及压铸模具钢

钢及非铁金属热挤压和压铸时,模具与热金属接触时间长,温度高,承受应力大。对热挤压模,首要性能要求是 700 的 $\sigma_{0.2} \geq 350\text{MPa}$ 。目前采用中铬加入钼、钨、钒、硅等元素的中碳系列钢种。我国及世界各国常用的钢有 45Cr5MoSi(美、英、德等国)、5Cr5MoSi(美、英、德等国)、4Cr5W2Si(前苏联)、3Cr3Mo3VNB 及 4Cr3Mo2NiNbB 等。钢中碳化物类型有 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 及 MC。钒在钢中起回火时二次硬化作用;铬、钼、钨、钒能提高钢抗回火软化能力,保持高温下的强度、韧性;硅提高钢的回火稳定性和抗热疲劳能力。铬和硅还能提高抗氧化和抗烧蚀性。

中合金铬系热作模具钢从室温到 650 既具有较高强度,又保持较高的韧性,并具有良好的抗热疲劳性能和热稳定性,在中温下有好的抗氧化和耐液态金属冲蚀性能。

4Cr5MoSi 钢的过冷奥氏体等温转变曲线见图 7-12,可以看出在 450 以上,有析出先共析碳化物的 C 曲线。应以较快速度迅速冷到 400~450,以防止先共析碳化物的析出。4Cr5MoSi 钢有较高的临界点, A_1 为 875, A_{cm} 为 935。由于含较多的钒,钢有良好的抗过热敏感性。淬火硬度随淬火温度升高而增高,到 1050~1070 时达到最高值。超过此温度范围硬度很少增加,而奥氏体晶粒开始长大。所以 4Cr5MoSi 钢的淬火温度为 1020~1050,

奥氏体晶粒度为 8 ~ 10 级,含有少量剩余 M_6C 和 MC 型碳化物和一定量的残余奥氏体。 $4Cr5MoSiV$ 钢淬火后回火温度与硬度的关系见图 7-13。钢的次硬化峰在 550 左右,进一步升高回火温度,硬度迅速下降。当回火温度为 620 ~ 630 时,仍能保持 HRC45 左右的硬度。钢的回火温度为 580 ~ 600,硬度为 HRC48 ~ 50, σ_b 为 1600 ~ 1800 MPa, σ_s 为 1400 ~ 1500 MPa, δ 为 9% ~ 12%, φ 为 45% ~ 50%, 冲击韧性为 40 ~ 50 J/cm²。

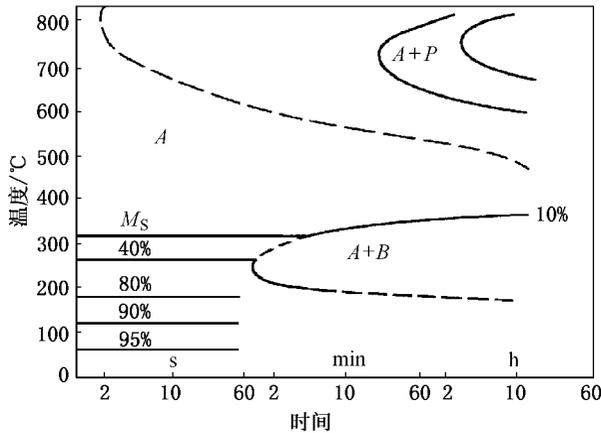


图 7-12 $4Cr5MoSiV$ 钢过冷奥氏体等温转变曲线

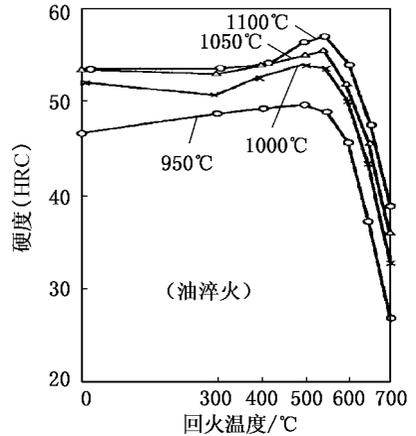


图 7-13 $4Cr5MoSiV$ 钢回火温度与硬度曲线

进一步降低中铬系热作模具钢的杂质含量,可以显著改善钢的抗热疲劳性能和韧性。 $4Cr5MoSiV$ 钢中磷的质量分数从 0.003% 降到 0.001%, 冲击值提高 1 倍,若进一步降至 0.0001%, 则可提高冲击值 2 倍。另外,提高钢的横向韧性和塑性,提高其等向性,使其与纵向性能接近,则可大幅度提高模具的使用寿命。

中合金铬系模具钢广泛用在铝合金压铸模、热挤压模、热剪切模、精密锻造模及各种冲击和急冷条件下工作的模具,成为主要的热作模具钢钢种。

第八章 不 锈 钢

在自然环境或一定工业介质中具有耐腐蚀性的一类钢称为不锈钢。具体地讲,不锈钢一般指不锈钢和耐酸钢的总称。不锈钢指耐大气、水气和水等弱介质腐蚀的钢,而耐酸钢则指耐酸、碱、盐等化学侵蚀性介质腐蚀的钢。

腐蚀是许多金属零件丧失工作性能,导致多种失效事故的普遍问题。有人统计,全世界每年大约有 15%的钢铁材料在腐蚀中失效。腐蚀是金属表面直接的化学反应或电化学反应的结果。钢在高温下的氧化称为化学腐蚀,钢在液体介质作用下,不同的相之间、同一相的晶界和晶内之间构成的原电池腐蚀称为电化学腐蚀。当金属和介质相互作用时,金属表面会产生物质结构的变化或产生腐蚀产物。新的物质将改变金属的电极电位或使电位具有钝化的特征,能够减缓或阻止金属的继续腐蚀。现在人们已研究出许多提高金属耐蚀性的理论和方法。比如在钢中加 Cr Al Si等合金元素,在表面形成 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 等保护膜,使金属制成单相,减少微电池对数,提高金属电极电位,降低原电池的电位差来提高金属或钢的耐蚀性等。

几十年来,人们研究生产了一系列不锈钢,在研究和发 展这类钢中,根据其工作和制造条件,应具备下列性能要求:

(1) 对具体使用环境,应有尽可能高的耐蚀性

这里耐蚀的含义是针对具体介质而言的,在某介质中耐蚀,在另一介质中不一定耐蚀,耐蚀也是相对的,没有完全不腐蚀的钢。按照耐蚀的程度不同,可将耐蚀分为不同的耐蚀级别。现在工业上有时还将耐大气腐蚀、耐弱腐蚀介质腐蚀的一类钢称为不锈钢,而耐酸和耐一切强腐蚀介质腐蚀的钢称为耐酸钢。

(2) 良好的力学性能

不锈钢不仅要耐蚀,还要承受或传递载荷,需要有较好的力学性能。力学性能好还可减轻结构重量,节约成本。钢的屈服强度高也有利于抗应力腐蚀。

(3) 良好的工艺性

不锈钢材料有板、管、型材等各种类型,需要有很好的热加工成型性以及冲压、弯曲、切削、焊接等性能。

(4) 还要有比较好的经济性

不锈钢种类很多,性能又各异,常见的分类方法有:

① 按钢的组织结构分类,如马氏体不锈钢、铁素体不锈钢、奥氏体不锈钢和双相不锈钢等。

② 按钢中的主要化学成分或钢中一些特征元素来分类,如铬不锈钢、铬镍不锈钢、铬镍钼不锈钢以及超低碳不锈钢、高钼不锈钢、高纯不锈钢等。

③ 按钢的性能特点和用途分类,如耐硝酸(硝酸级)不锈钢、耐硫酸不锈钢、耐点蚀不锈钢、耐应力腐蚀不锈钢、高强度不锈钢等。

④ 按钢的功能特点分类,如低温不锈钢、无磁不锈钢、易切削不锈钢、超塑性不锈钢等。

目前常用的分类方法是按钢的组织结构特点和按钢的化学成分特点以及两者相结合的方法。

法来分类。例如,把目前的不锈钢分为:马氏体钢、铁素体钢、奥氏体钢、双相钢和沉淀硬化型钢等五大类,或分为铬不锈钢和铬镍不锈钢两大类。

第一节 金属常见的腐蚀形式及原理

一、钢铁材料的腐蚀类型

工程上常见的腐蚀失效形式,主要有下面几种:

1. 均匀腐蚀

均匀腐蚀又称一般腐蚀或连续腐蚀。在均匀腐蚀中,腐蚀发生在金属裸露的整个表面上或零件使用的整个工作面上,均匀腐蚀会使零件受力的有效面积不断减小,直到完全破坏。均匀腐蚀在工业设备管理中容易察觉或可预测到,故一般不致带来危险的失效事故。

2. 晶间腐蚀

晶界较晶内一般具有较大的活性,当这种活性又被夹杂物或某一合金元素的减少或增多进一步活化时,晶界的电位进一步降低,晶界、晶内电位差加大,这时则会引起晶界的深腐蚀,称为晶间腐蚀。晶间腐蚀发生后,合金碎裂或丧失强度。作晶间腐蚀检验的试样,如果产生晶间腐蚀,那么试样弯曲 90° 就产生裂纹,从高处落在水泥地面上试样会丧失金属声音。晶间腐蚀是一种危害很大的、容易造成设备事故的腐蚀破坏形式。晶间腐蚀常发生在不锈钢焊缝附近,如图8-1所示。两块18-8型不锈钢焊接后,因左边一块是加钛稳定化钢,右边一块不含钛。使用时右侧焊缝区出现严重晶间腐蚀。对晶间腐蚀区作显微分析,可看到图中所示的沿晶界的腐蚀及由于贫铬导致这种腐蚀的碳化铬沉淀。

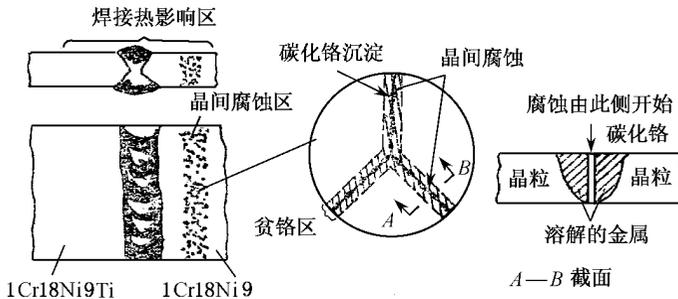


图 8-1 不锈钢焊缝附近的晶间腐蚀

3. 点蚀、缝隙腐蚀

点蚀又称孔蚀,是发生在金属物件上局部区域的一种腐蚀形式,如图8-2所示。它是由不锈钢的钝化膜局部破坏所引起的。这种破坏多数是由于溶液中含氯离子或氯化物盐引起的。蚀孔一旦形成,便迅速发展,直至穿透构件,点蚀也是危害较大和较常见的腐蚀破坏形式。

缝隙腐蚀和点蚀一样,是发生在局部区域上的腐蚀,也是多数发生在含氯化物的溶液中,在构件的缝隙或其他隐蔽的区域内,如搭接缝、垫片底面、螺帽和铆钉的缝隙内、构件表面和沉积物形成的缝隙内。如图8-3在这些缝隙内,溶液中物质迁移十分困难,当缝中溶解氧被耗尽时,则缝中局部钝化膜产生还原性溶解,使不锈钢露出活性表面,形成阳极区,导致缝隙腐蚀。



图 8-2 点蚀形貌

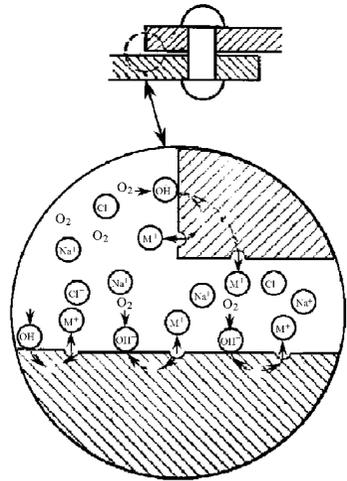


图 8-3 缝隙腐蚀

4 应力腐蚀和氢脆

应力腐蚀破裂和氢脆,指在静拉伸应力和腐蚀介质共同作用下,材料发生破裂的现象。它们的作用原理和区别如图 8-4 所示。应力腐蚀破裂是处于张应力状态下的合金在特定的腐蚀介质(主要是氯化物盐、碱的水溶液、某些硝酸盐和部分化合物的溶液以及蒸气介质)中,沿某种显微路径发生腐蚀而导致的破坏。腐蚀介质的作用是在钢内裂纹尖端处阳极溶解时促进裂纹的形成和扩展。氢脆破裂,是处于张应力状态的合金,由于腐蚀吸收阴极的析氢(或其他氢)而产生的破裂。

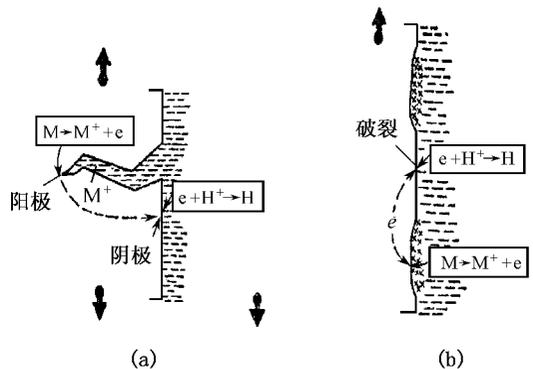


图 8-4 应力和氢脆腐蚀原理

(a) 应力腐蚀破裂; (b) 氢脆

它们的共同点是,都是在张应力和腐蚀介质作用下发生的。它们的主要区别是,应力腐蚀是由于定向阳极溶解而产生的破裂,氢脆是由于阴极析氢而产生的脆性破裂。

在各种腐蚀介质中工作的构件,总是承受负荷或制造工序留存的应力,因而应力腐蚀和氢脆是危害最大的腐蚀破坏形式。它常常是没有变形预兆的、迅速进展的突然断裂,因而容易造成严重的生产事故。

对于应力腐蚀破裂,破断应力和破断时间的关系,存在一个临界应力 σ_{kp} ,低于 σ_{kp} 不发生应力腐蚀破裂,高于 σ_{kp} 破裂的时间很短。

5 磨损腐蚀

在同时存在着腐蚀和机械磨损时,两者相互加速的腐蚀称为磨损腐蚀。这种机械磨损除机械运动引起外,腐蚀流体和金属表面间的相对运动也能引起这种作用。图 8-5 为蒸气冷凝管弯头受气流冲击的磨损腐蚀破坏,图 8-6 为冷凝器管壁受液流冲击磨损腐蚀原理。图 8-6 中示出,腐蚀产生的保护膜不断被水流冲去,成膜和去膜交替进行,腐蚀被加速。空泡腐蚀是磨损腐蚀的一种特殊形式,图 8-7 a) 为水泵叶轮的磨损腐蚀,图 8-7 b) 是空泡腐蚀破坏的

过程图。运动的螺旋桨、叶轮可使压力降低,从而使液体蒸发形成气泡。当叶轮使压力再增高时,则气泡破裂。破裂的冲击波,使金属表面的保护膜破坏,加剧了腐蚀,最后导致空泡腐蚀破坏。水轮机、水泵中的转子等部件都有这种磨损腐蚀。磨损腐蚀是这类设备失效的重要问题。



图 8-5 弯头的磨损腐蚀

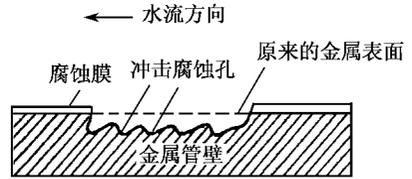
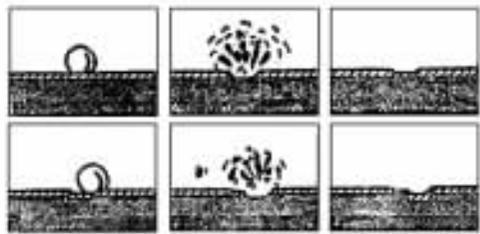


图 8-6 磨损腐蚀的原理



(a)



(b)

图 8-7 叶轮的空泡腐蚀

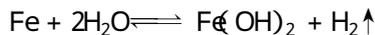
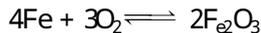
(a) 不锈钢制水泵叶轮的空泡腐蚀形式 (b) 空泡腐蚀过程示意图

二、化学腐蚀和电化学腐蚀的原理

金属材料的腐蚀按化学原理来分,可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两种类型。

1 化学腐蚀

金属和化学介质直接发生化学反应而造成的腐蚀称化学腐蚀。如铁在高温下的氧化:



这种反应不产生腐蚀电流,在反应表面形成一层化学生成物。致密的生成物能阻止进一步的腐蚀。比如,生成 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 这样的氧化物,结构致密、比容大于基体,能覆盖零件的表面,化学稳定性又高,从而有效地保护零件阻止进一步的腐蚀。

2 电化学腐蚀

电化学腐蚀是金属腐蚀更重要更普遍的形式,它是由不同金属或金属的不同相之间,电极电位不同构成原电池而产生的。用硝酸酒精侵蚀碳钢能显示珠光体就是这一原理。显示珠光体时,由于珠光体组织之间的电位差构成原电池产生了腐蚀,如图 8-8 所示。图 8-8 把 Fe_3C 和 α -Fe 比做插在电解槽中的两个电极,由于 Fe_3C 的电极电位较高, α -Fe 的电极电位较低,当有导线连通时即构成原电池,导线中有电流通过,这时在阳极上 α -Fe 的原子变成离子进入溶液:



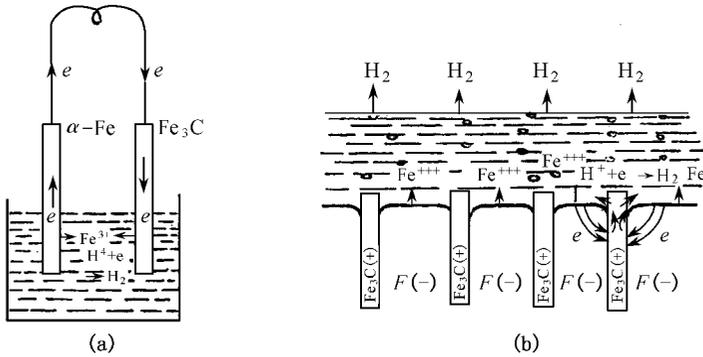


图 8-8 电化学腐蚀原理示意图

电子则通过导线到达阴极—— Fe_3C ，在阴极上 Fe_3C 将电子传导给酸中 H^+ 离子，变成氢气逸出：



原电池不断进行的结果是 $\alpha - \text{Fe}$ 被腐蚀， H^+ 离子被还原， Fe_3C 不被腐蚀。这种原电池腐蚀由于是在显微组织之间产生的，故称为微电池腐蚀。图 8-8 a) 表示在珠光体上形成的无数的这种微电池，它们虽没有导线，但因为 Fe_3C 和 $\alpha - \text{Fe}$ 是直接接触的，几乎相当于两个电极的短路状态。微电池腐蚀的结果， $\alpha - \text{Fe}$ 的条带凹陷， Fe_3C 的条带凸起，从而在光学显微镜下，可以看到清晰的珠光体条纹。电化学腐蚀的特点是：有液体介质、金属或相之间有电位差、并连通或接触、有电流产生。

工业上腐蚀速度是极为重要的，那么图 8-8 中的微电池腐蚀速度如何呢？在这种电池中，腐蚀速度应取决于单位时间从阳极上溶解的金属离子数——即等于单位时间内导线中流过的电量。按照欧姆定律，此腐蚀电量应和阴阳极之间电位差即原电池的电动势成比例。由于微电池的阴、阳极直接接触，成短路状态，根据计算，腐蚀电流将很大，腐蚀速度应很快。而实际上并没有那么快，这是什么原因呢？经过长期的研究发现，在腐蚀开始后，阴、阳极的电位会发生变化，即向着电位差缩小的方向变化，使原电池电动势减小，如图 8-9 所示。这种电极电位的变化称为极化。原电池形成后，阳极电位向正的方向变化，产生阳极极化；阴极电位向负的方向变化，产生阴极极化。产生阳极极化的原因，主要是由于腐蚀过程中形成有保护作用的钝化膜，阻碍了阳极金属和溶液的接触，使金属形成离子的速度减慢，因而降低了阳极表面的电荷密度，升高了电极电位。阴极极化的原因，主要是消耗电子的阴极过程受阻，使阴极的电子造成堆积，升高了表面电荷密度，导致阴极电位变负。如图 8-9 所示，由于阳极变正，阴极变负，两极间的电位差缩小，腐蚀变慢。

常用的铁、铬、镍、钛等金属的阳极极化过程具有独特的极化形式。通路后，阳极电位升高，阳极电流（腐蚀速度）随之变化几乎有着相同的规律，极化曲线的典型形式如图 8-10 所示。随着阳极极化电位的升高，腐蚀电流不是均匀的降低，而是先增加，然后减少到最小，并保持这个电流经一定的电位升高阶段，然后电流再增加。这类极化曲线称为具有活化钝化转变的阳极极化曲线，并把这类曲线加以标定，分为图中所示的三个区：A 活化区，P 钝化区，T 过钝化区。从活化到电流最大并开始向钝化转变时的极化电位 E_{CP} 称为初始钝化电位，最大的

电流 I_{cp} 称为临界电流强度。当极化电位升高到 E_T 时, 腐蚀电流又开始增大, 这时称为过钝化, E_T 称为过钝化电位。 $I_{最小}$ 为钝化区的腐蚀电流强度。

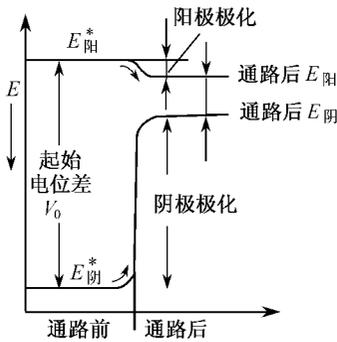


图 8-9 腐蚀过程中阳极阴极的电位变化

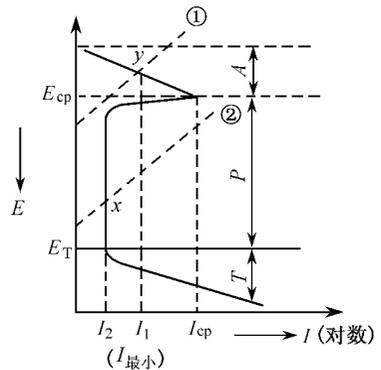


图 8-10 活化钝化的阳极极化曲线

钢在一个具体介质中如能获得有稳定钝化区的阳极极化曲线, 那么当阴极极化曲线与之交于钝化区时, 交点则为腐蚀电流, 如图 8-10 中直线 2 与阳极极化曲线的交点为 x , 这时的腐蚀电流为 I_2 最小, 钢将很耐蚀。又由于钝化区阳极电位有一个范围, 因此阴极电位又可以在一个范围内变化, 都可得到和交点 x 相同的腐蚀电流, 钢一直很耐蚀(图中阴极曲线 1 交于活化区 A 点, 则腐蚀电流为 I_1 , 腐蚀电流较大, 钢将不耐蚀)。

极化的作用对提高金属的耐蚀性意义很大, 一切增强阳极极化或阴极极化的因素, 都提高金属的耐蚀性, 一切去阳极极化或去阴极极化的因素, 都降低金属的耐蚀性。在不锈钢的研究发展中, 使钢的阳极相具有好的钝化性能, 并调节阴极相, 使之极化曲线交于钝化区, 这时钢即获得很高的耐蚀性。

以上讨论的电化学腐蚀现象, 工程上不仅以微电池形式出现, 有时还会以宏电池和浓差电池形式出现。两种不同金属材料的零件组装成部件, 如不锈钢轴和铜螺旋桨由于两种金属的电位不同, 装配接触面上即构成原电池, 这种原电池称为宏电池。其中电位低的零件会产生严重腐蚀。金属构件经过介质的不同浓度区, 如海水中的钢桩, 盐浴炉中的电极等, 因介质中不同深度的区域含氧量不同, 会导致相应构件部位的极化程度不同, 产生不同的电位, 从而产生浓差电池腐蚀。

第二节 合金元素对不锈钢组织和性能的影响

一、改善钢的耐蚀性的途径

解决工程中的腐蚀问题, 可以从提高不锈钢本身的耐蚀性、降低环境介质的腐蚀性、改进设计等方面来进行。就提高不锈钢本身的耐蚀性来说, 可以有下列途径:

- ① 使不锈钢对具体使用的介质具有稳定钝化区的阳极极化曲线;
- ② 提高不锈钢基体的电极电位, 来降低原电池电动势;
- ③ 使钢具有单相组织, 减少微电池的数量;

④ 使钢表面生成稳定的表面保护膜,如钢中加硅、铝、铬等,在许多腐蚀和氧化的场合能形成致密的保护膜,提高钢的耐蚀性。

在钢中加入合金元素是实现这四条途径的主要方法,加入不同的合金元素,可以在一条途径或同时在几条途径上产生作用,使钢耐蚀。

二、合金元素对铁的极化和电极电位的影响

合金元素直接影响钢的耐蚀性,首先是合金元素对铁的电极电位和极化性能的影响。

1. 对铁的极化性能的影响

不同合金元素对铁极化性能的影响,如图 8-11 所示。各元素的影响有以下特点:

- ① 凡扩大钝化区,即降低 C、D 点电位和升高 F、G 点电位的元素都提高耐蚀性。
- ② 凡使钝化性能增强,即 C、D、F、G 点位置左移的元素,都减小腐蚀电流,改善耐蚀性。
- ③ 凡使 B 点——初始腐蚀电位(E_x)升高或左移的元素,都提高耐蚀性。
- ④ 凡使 F 点电位(E_{PT})升高的元素都降低点蚀倾向,因为 P 点电位低时,当电位在过钝电位附近波动时,容易导致钝化膜的局部击穿,产生点蚀。

图 8-11 中的箭头 \leftarrow 表示合金元素对钝化产生有利的影响(提高耐蚀性),箭头 \rightarrow 表示对钝化不利的影响(降低耐蚀性)。从图 8-11 中可以看出,合金元素铬能强烈提高纯铁的钝化性能,它降低 C 点、D 点电位,提高 F 点电位,使 C、D、F 点左移,增强钝化性能排在首位,因此铬是改善铁的耐蚀性的最有效的元素。从图 8-11 中还可看出,对铁钝化性能有良好影响的其他元素是镍、硅、钼等,它们也能不同程度地扩大钝化区,增强钝化性能。所以镍、硅也是不锈钢中有效的提高耐蚀性的元素。钼不仅能增强钝化能力,还是升高 F 点电位的元素,说明钼的钝化能够提高抗点蚀的能力,工程上也常用钼来合金化,提高不锈钢抗氯离子点蚀的能力,就和钼的这一性质有关。

图 8-11 中的箭头 \leftarrow 表示合金元素对钝化产生有利的影响(提高耐蚀性),箭头 \rightarrow 表示对钝化不利的影响(降低耐蚀性)。从图 8-11 中可以看出,合金元素铬能强烈提高纯铁的钝化性能,它降低 C 点、D 点电位,提高 F 点电位,使 C、D、F 点左移,增强钝化性能排在首位,因此铬是改善铁的耐蚀性的最有效的元素。从图 8-11 中还可看出,对铁钝化性能有良好影响的其他元素是镍、硅、钼等,它们也能不同程度地扩大钝化区,增强钝化性能。所以镍、硅也是不锈钢中有效的提高耐蚀性的元素。钼不仅能增强钝化能力,还是升高 F 点电位的元素,说明钼的钝化能够提高抗点蚀的能力,工程上也常用钼来合金化,提高不锈钢抗氯离子点蚀的能力,就和钼的这一性质有关。

2. 对钢的电极电位的影响

一般来说,金属(固溶体)的电极电位总是比其他化合物的电极电位低,所以在腐蚀过程中,金属(固溶体)总是作为阳极而被腐蚀。提高铁的电极电位,即可提高其耐蚀性。研究表明,当铬加入铁中形成固溶体时,固溶体的电极电位能得到显著的提高,如图 8-12 所示。电

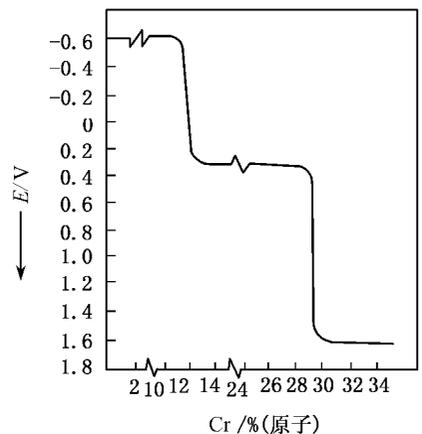
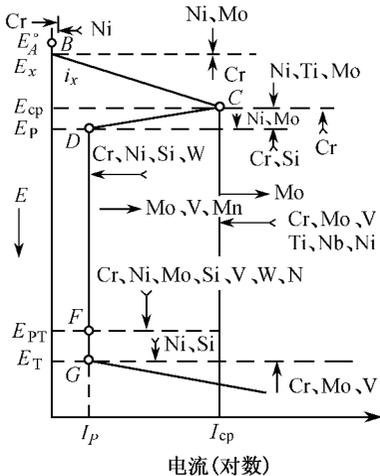


图 8-11 合金元素对铁的极化曲线的影响

图 8-12 Cr 对 Fe-Cr 合金电极电位的影响

极电位随铬含量变化的规律,是在铬含量达 12.5%原子比(即 1/8)时,电位有一个突跃升高;当铬含量提高到 25%原子比(即 2/8)时,固溶体的电位又有一次突跃升高,这一现象称为二元合金固溶体电位的 $n/8$ 规律。Tammann 首先总结和发现了这一规律,并且发现许多二元金属合金中存在这种规律,所以又称 $n/8$ 规律为 Tammann 定律。

在铬使铁电极电位第一次升高以后,其电位达到 +0.2V,正电位使钢已能耐大气、水蒸气和稀硝酸的腐蚀。如果要耐更强烈的腐蚀介质的腐蚀,则铬量还需要继续提高。应用铬在钢中的这种作用时,应注意 $n/8$ 的含量是指钢中固溶体内含有 $n/8$ 的铬量。假如钢中虽含质量分数 12.5%原子比的铬量,但因一部分铬和钢中碳化物,固溶体中实际铬质量分数低于 12.5%,则钢的耐蚀性就不能得到突跃的提高。钢也就不能成为不锈钢。

铬对铁钝化性能和提高电极电位的良好作用,使铬成为不锈钢的主要合金化元素。

三、合金元素对不锈钢基体组织的影响

不锈钢的基体组织是获得所需力学性能和工艺性能的保证,而更重要的是具有良好耐蚀性的保证。单相铁素体钢、单相奥氏体钢,是不锈钢中耐蚀性能好的两类钢。合金元素对基体组织的影响首先取决于合金元素是 α 稳定剂还是 γ 稳定剂。 α 稳定元素占优势可获得 α 单相;反之则获得 γ 单相。在获得 α 单相或 γ 单相的成分临界值附近,还可通过调整少量的 α 或 γ 稳定元素的含量来获得单相平衡的成分。比如在奥氏体钢中,因为加 α 稳定元素钛或铌就有可能出现 α 单相(铁素体),这时只要相应增加一些 γ 稳定元素,比如提高一点镍量,又可维持 γ 单相(奥氏体)。各种合金元素以及它们的含量对不锈钢基体组织的影响如图 8-13 和图 8-14 所示。图 8-13 是碳和铬的配合对形成的各类不锈钢组织的影响。图中表明,在铬不锈钢中,铬质量分数在 17%以下,随着含碳量的增加,可以获得基体为马氏体的不锈钢。当碳量较低,铬质量分数在 13%时,就可获得铁素体不锈钢。当铬质量分数从 13%增加到 27%,由于铬含量增加,稳定铁素体的能力增加,故钢中碳质量分数也可相应地增加(从 0.05% ~ 0.2%),仍能保持钢的铁素体基体。

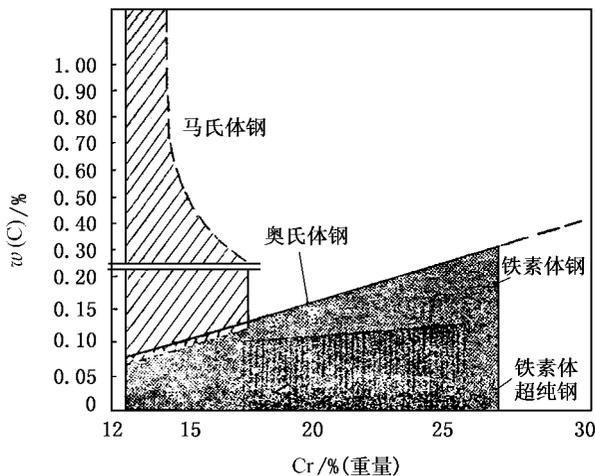


图 8-13 C 和 Cr 对不锈钢组织的影响

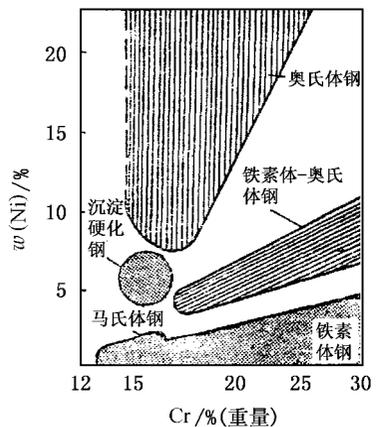


图 8-14 Ni 和 Cr 对不锈钢组织的影响

碳作为不锈钢中的合金元素,对各类不锈钢组织和性能都有重要影响。它的优点有两个,

一是它能强烈地稳定奥氏体,稳定奥氏体的能力约为镍的 30 倍。二是它能获得强度较高的马氏体不锈钢,而且它是不锈钢强化的主要元素。但它又有严重的缺点,那就是它能和不锈钢中重要元素铬形成一系列的碳化物,在铬含量低于 10% 时,形成 $(FeCr)_3C$, 含铬量高时则形成 $(FeCr)_{23}C_6$ 或 $(CrFe)_7C_3$ 。这样,含碳量越高,钢中被消耗的铬量也就越多,由于铬化合物析出,固溶体中的铬量被降低,甚至会低于 $n/8$ 要求的含量,那么钢的耐蚀性就要受到严重的影响。不仅如此,碳还会使不锈钢的加工性能和焊接性能变坏,使铁素体不锈钢变脆,所以在不锈钢的生产和开发中,碳的应用和控制是一项重要的工作。

图 8-14 是镍和铬的配合对形成各类不锈钢组织的影响。图中表明,在镍质量分数高于 8% 后,铬质量分数可以在 18% ~ 27% 的范围内变化,使不锈钢获得单相奥氏体,当镍质量分数高于 3%, 铬质量分数高于 18% 以后,铬、镍按比例地增加,不锈钢可以获得铁素体-奥氏体的双相。当镍质量分数较低,铬质量分数高于 13% 以后,不锈钢可以获得单相铁素体。在单相铁素体中,随铬量的增加,镍量也可以有相应的增加,镍和铬配合形成单相铁素体成分范围和图 8-13 中碳和铬的配合形成铁素体的成分范围具有完全相似的图形。

镍是不锈钢中三个重要元素之一,镍除提高耐蚀性外,还是 γ 稳定元素,是不锈钢获得单相奥氏体和促进奥氏体相形成的主要元素。单独使用镍的低碳镍钢,只有当镍的质量分数达到 24% 才能获得单相奥氏体,但镍和铬配合使用时,当低碳的铬钢质量分数 17% 镍质量分数 8% 时就能获得单相奥氏体,镍还能有效地降低 M_s 点使奥氏体能保持到低温 -50 以下。

其他元素对不锈钢组织的影响,可以根据 Schaeffler 早期研究焊缝区组织所建立的不锈钢组织图来分析。如图 8-15 所示,图中计算了钴、锰、碳的镍当量和钼、硅、铌的铬当量。对于更多的元素,则可由下列当量公式来计算。

铬当量,由最常见的形成铁素体的元素来确定:

$$C_{\text{当量}} = Cr + 2Si + 1.6Mo + 5V + 5Al + 1.7Nb + 1.7Ti + 0.75W$$

镍当量由形成奥氏体的元素确定:

$$N_{\text{当量}} = Ni + Co + 0.6Mn + 0.6Cu + 25N + 30C$$

根据上式算出当量数,在图中求得其交点,根据交点所在相区,确定钢的相组成。

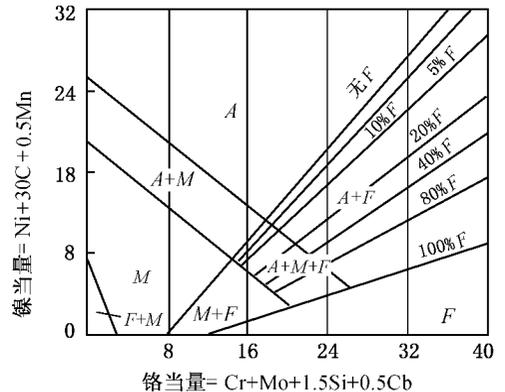


图 8-15 不锈钢组织图

第三节 不锈钢的强化与脆化

一、铁素体不锈钢

铁素体不锈钢比奥氏体不锈钢的屈服强度要高,前者为 280 ~ 460 MPa,后者约 230 MPa,但前者的冲击韧性低而韧-脆转化温度高,后者则相反。要改善铁素体不锈钢的力学性能,必须控制钢的晶粒尺寸、固溶强化、马氏体量、间隙原子含量及第二相。

铁素体由于原子扩散快,有低的晶粒粗化温度和高的晶粒粗化速率。在 600 以上,铁素体不锈钢的晶粒就开始长大,而奥氏体不锈钢相应的温度为 900 。若铁素体钢中有一定量奥氏体或 Ti(C,N) 就可以阻碍晶粒长大,提高晶粒粗化温度。细化铁素体不锈钢的晶粒,还可以提高钢的强度。增加铁素体不锈钢在高温的奥氏体量后,在冷却时将发生马氏体转变,得到铁素体加部分马氏体的组织。少量马氏体(小于 15% ~ 20%)将降低钢的屈服强度,增高均匀伸长率,对塑性有利。由于同时细化了铁素体晶粒,就消除了含有部分马氏体对冲击韧性的不利影响,降低钢的韧-脆转化温度。

铁素体不锈钢存在 475 脆性。当钢中铬质量分数高于 15% 时,随铬含量增高,其脆化倾向也增加。因而要避免在 400 ~ 500 范围停留。

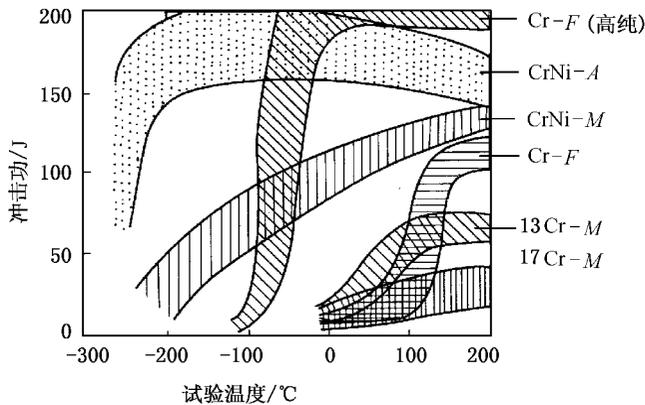


图 8-16 不锈钢的冲击功与韧脆转化温度范围

高铬铁素体不锈钢产生低温脆性的另一个原因,是钢中含有碳、氮、氧等杂质及夹杂物。若采用精炼技术,如真空感应熔炼、电子束精炼、氩氧混吹脱碳等,可大大降低高铬钢中的间隙元素和杂质元素的含量,能显著提高铁素体不锈钢的塑性和韧性,降低韧-脆转化温度。Cr26Mo1铁素体不锈钢经过精炼后,C降到 0.001%,N降为 0.010%,就是厚钢材也有很好的韧性。图 8-16展示了不同基体的不锈钢在 -273 ~ 200 范围的冲击韧性和韧-脆转化温度范围。高铬铁素体不锈钢(图中 Cr-F)的韧-脆转化温度在 100 左右,韧态冲击功为 100 J。经过精炼后的高铬铁素体钢[Cr-F(高纯)],其韧-脆转化温度降到 -50 以下,韧态冲击功上升到 200 J。与奥氏体不锈钢(图中 CrNi-A)相比,虽然其韧-脆转化温度稍高些,但韧态冲击功不低。另外,加少量铝对改善 Cr17型铁素体不锈钢的韧性也特别有效。

二、奥氏体不锈钢

奥氏体不锈钢分为组织稳定的和亚稳的两大类,后者在大变形量下要发生马氏体转变。

稳定的奥氏体不锈钢具有低的屈服强度和高的塑性、韧性,低的韧-脆转化温度,见图 8-16。影响其强度的因素之一是合金元素的固溶强化。合金元素对 Cr18Ni9型钢的强化效应见图 8-17。间隙元素碳、氮的强化效应远大于置换元素,而氮的强化效应最大。在置换元素中,铁素体形成元素的强化效应又大于奥氏体形成元素。

组织因素对 Cr18Ni9型不锈钢的影响表现在:随晶粒尺寸和孪晶间平均距离变小而强度增加;δ相和马氏体含量增加,钢的强度增加。

影响 Cr18Ni9型不锈钢强度的统计经验方程为:

$$\sigma_s / \text{MPa} = 670\delta + 493N + 354C + 20Si + 317Cr + 145Mo + 185V + 46W + 40Nb +$$

$$262Ti + 125Al + 246f + 71d^{-1/2}$$

$$\sigma_b / \text{MPa} = 447 + 847N + 539C + 37Si + 187Ni + 185Mo + 77Nb + 462Ti + 185Al +$$

$$2\sigma_f + 2\sigma_b t^{1/2}$$

式中元素符号代表各元素的质量分数；f为铁素体的体积百分数；t为孪晶间平均距离，mm；d为晶粒平均尺寸，mm

影响奥氏体不锈钢的断面收缩率的表达式为：

$$\varphi = 77 + 0.031\text{Si} + 0.094\text{Mn} + 1.03\text{Cu} + 1.05\text{Al} - 0.020\text{Ni} - 0.05\text{Nb} + 0.099t^{1/2} - 1.0d^{-1/2}$$

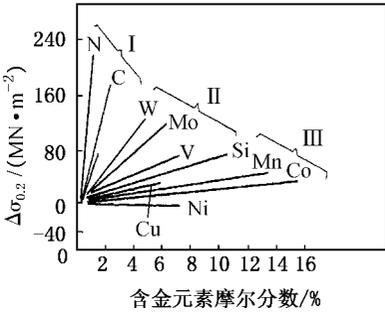


图 8-17 合金元素对 Cr18Ni9 型不锈钢的强化效果

由于超低碳奥氏体不锈钢的屈服强度过低，达不到工程设计要求，必须加以强化。通过加入少量 0.02% ~ 0.022% 氮，以提高其强度和塑性。如加入 0.021% 的氮使 Cr18Ni9 钢的 σ_s 从 200MPa 提高到大于 370MPa。在强度方面，Cr-Mn-N 和 Cr-Mn-Ni-N 奥氏体不锈钢较高。

亚稳奥氏体不锈钢在冷变形时发生部分马氏体转变，使得钢在冷作硬化基础上又加上马氏体强化。在 M_d 点以下到 M_s 点之间的塑性形变引起马氏体转变，形变马氏体的量随形变量增加而增加。越接近 M_d 点，产生马氏体转变所需的形变量也越大，超过 M_d 点，形变就不再引起马氏体转变。越接近或低于 M_s 点形变，就越能增加马氏体量。影响不锈钢 M_s 和 M_d 的统计经验方程为：

$$M_s = 1305 - 61\text{Ni} - 41\text{Cr} - 33\text{Mn} - 27\text{Si} - 166(C + N)$$

$$M_d = 413 - 9\text{Ni} - 13\text{Cr} - 8\text{Mn} - 9\text{Si} - 18\text{Mo} - 46(C + N)$$

亚稳奥氏体不锈钢用来制造不锈钢弹簧。其最佳成分质量分数为 $w(C) = 0.08\% \sim 0.10\%$ ， $w(Cr) = 17\% \sim 18\%$ ， $w(N) = 6\% \sim 9\%$ 。不同轧制温度对 $w(C) = 0.09\%$ ， $w(Cr) = 17.4\%$ ， $w(N) = 6.2\%$ 钢强度的影响见图 8-18。此钢的 M_s 点在 $0 \sim 76^\circ\text{C}$ ，采取零下温度轧制有较好的强化效果。为消除内应力，提高弹性极限和塑性，可采取 425 以下回火，一般在 400 回火，使弹性极限和抗拉强度还有所上升。回火对性能的影响见图 8-19。

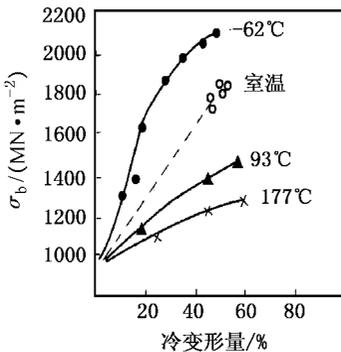


图 8-18 变形量对 Cr18Ni9 钢强度的影响

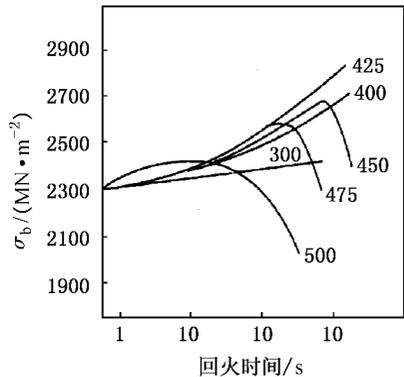


图 8-19 回火温度和时间对 18-8Mo 钢强度的影响

三、高强度不锈钢

不锈钢要获得高强度,一般采用在马氏体基体上产生沉淀强化的方法。为此加入合金元素钼、钛、铝等,形成新的沉淀强化相。如 $\text{FeMoNi}_3\text{MoNi}_3\text{Al}$ 等。沉淀硬化不锈钢分为两类:

1 马氏体型沉淀硬化不锈钢

这类钢是在 17-4PH 钢基础上通过减铬增镍以消除 δ 铁素体,并加入钼、钛、铝、铌等强化元素,经高温奥氏体区固溶处理后,冷却时发生马氏体转变,然后经 425~600 时效,从过饱和的马氏体基体中析出弥散的金属间化合物而产生沉淀强化。PH15-8Mo 钢质量分数 $w(\text{Cr}) = 13\%$ 、 $w(\text{Ni}) = 8\%$ 、 $w(\text{Mo}) = 2.0\%$ 、 $w(\text{Al}) = 1.0\%$,经奥氏体化并淬火和 510 时效 4h 后,得到的力学性能为:屈服强度 $(\sigma_s = 1450\text{MPa})$ 抗拉强度 $\sigma_b = 1550\text{MPa}$ 伸长率 $\delta = 12\%$ 、硬度为 HRC47。Custom455 钢质量分数 $w(\text{Cr}) = 12\%$ 、 $w(\text{Ni}) = 8\%$ 、 $w(\text{Cu}) = 2.5\%$ 、 $w(\text{Ti}) = 1.0\%$ 、 $w(\text{Nb}) = 0.03\%$,经高温固溶处理和 480 时效 4h 后,屈服强度 $\sigma_s = 1620\text{MPa}$ 抗拉强度 $\sigma_b = 1690\text{MPa}$ $\delta = 12\%$ 、硬度为 HRC49。这类钢存在 475 脆性和高温回火脆性。这类钢用于锻件或棒材,由于热处理温度低,变形量小,可在固溶处理后精加工,然后再时效强化。这类钢有良好的工艺性能和低的加工费用。

2 奥氏体型沉淀硬化不锈钢

这类钢是在 Cr17Ni7 钢的基础上加入强化元素发展起来的。钼、铝等形成金属间化合物,在马氏体基体上析出产生沉淀强化。钢经固溶处理后,在室温下为奥氏体及少量 δ (8%~10%) 铁素体组织。这类钢要获得马氏体,有三种热处理工艺:

(1) 两次时效,先经 1065 固溶,再在 760 保温 1.5h 的调整处理,空冷后经 510 时效 30min;

(2) 冷处理及时效,钢经 1065 固溶后再经 950 调整处理,冷到室温后再在 -73 冷处理,停留 8h,最后在 510 时效 1h;

(3) 冷加工及时效,钢经 1065 固溶处理,冷至室温进行冷加工,变形量为 60%,再在 480 时效 1h。典型钢种为 PH15-7Mo 钢,其化学成分为 $w(\text{Cr}) = 15\%$ 、 $w(\text{Ni}) = 7\%$ 、 $w(\text{Mo}) = 2.0\%$ 、 $w(\text{Al}) = 1.0\%$ 。钢经固溶及冷处理加时效后,屈服强度 $\sigma_s = 1550\text{MPa}$ 抗拉强度 $\sigma_b = 1650\text{MPa}$ 伸长率 $\sigma = 6\%$ 、硬度为 HRC48。315 的持久强度 $\sigma_{100} = 1383\text{MPa}$

这类钢经固溶处理后有同奥氏体不锈钢一样良好的冷变形能力,能承受大变形量冷轧。在冷轧和冷处理后,具有马氏体组织,经时效后产生沉淀强化。但在 315 以上使用,会继续析出金属间化合物而使钢变脆,并且仍存在 475 脆性和高温回火脆性,因而要限制其使用温度。

第九章 耐热钢

在高温下工作的钢称为耐热钢。高温工作条件与室温不同,工件会在远低于材料的抗拉强度的应力作用下破断,其原因一方面是由于高温下钢被急剧地氧化,形成氧化皮,因截面逐渐缩小而导致破坏,另一方面是由于温度升高,钢的强度急剧降低的结果。

高温条件下工作的一部分构件的主要失效原因是高温氧化,而单位面积上承受的载荷并不大。如锅炉底板、炉栅等。因而也就发展了抗氧化钢。另一种情况是构件在高温下工作,承受较大载荷,失效的主要原因是由于高温下强度不够。如高温螺栓、涡轮叶片等,因而以提高高温强度为目的发展起来的一类钢称为热强钢。

以上这两类钢统称为耐热钢。

第一节 概 论

一、耐热钢的工作条件和对其性能的要求

现代工业设备上的许多构件在 300 以上的条件下工作,有的高达 1200 以上,这些设备随工业的发展,使用温度还在逐步地提高,而这些部门还常常是科技的尖端领域或工业技术开发的前沿部分,比如,火箭发动机、燃气涡轮机、石油化工、原子能、汽轮机、电站锅炉等工业部门用的设备。耐热钢的发展和提高将直接影响这些部门,以致影响整个工业现代化的水平。比如要制造超音速飞机,只有在镍基尼莫尼克合金制成以后才能成为现实。要提高动力工业的效率和水平,只有在耐热钢的耐热温度不断提高,寿命不断延长时才成为可能。耐热钢面临上述的任务和工作条件,因而对它提出下列性能要求。

- ① 由于高温要引起表面的剧烈氧化、腐蚀,因此要有抗氧化性(耐热不起皮性);
- ② 由于高温应力、高温强化机制的变化材料会发生蠕变,因此要有高温下抗蠕变性,长期和短时的热强性,小的缺口敏感性,抗热松弛和热疲劳性等;
- ③ 由于高温会引起组织的不断变化,因此要有高温下的组织稳定性,以及强化机制在高温下的有效性;
- ④ 在高温温度场中要有大的热传导性,小的热膨胀性;
- ⑤ 好的铸造性、锻造性、焊接性,良好的成批生产性和经济性。

二、钢的抗氧化性能

1. 氧化膜

由于多数金属在高温下其氧化物的自由能低于纯金属,所以都能自发地被氧化腐蚀。在室温下, Fe_3O_4 的自由能就低于纯铁;温度高于 570, FeO 的自由能又低于 Fe_3O_4 。

氧和铁作用形成的组织,如图 9-1所示。相图表明,铁在室温下只生成 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 。温度高于 570 才生成 FeO 。所以,高温下工件表面的氧化皮有 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 的三层结构。

(图中上部画出了 800 时铁氧化皮的三层结构)。FeO层的厚度为 F₃O₄层的 10倍,为 Fe₂O₃层的 100倍。从高温冷却经过 570 FeO要发生分解,生成 F₃O₄ + α。

氧化过程的主要环节是氧离子和铁离子在氧化层中的扩散,同时也是电子传导过程。它们的传导机制如图 9-2所示。在最外层是氧离子通过阴离子空位向内扩散,在次层和内层都是铁离子向外扩散。电子由内层一直传导到表面,所以氧化腐蚀的过程,在本质上也是一个电化学腐蚀过程,这也是不锈钢和耐热钢在理论上的共同基础。

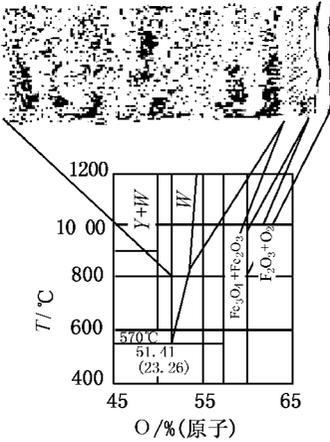


图 9-1 800 铁氧化皮结构

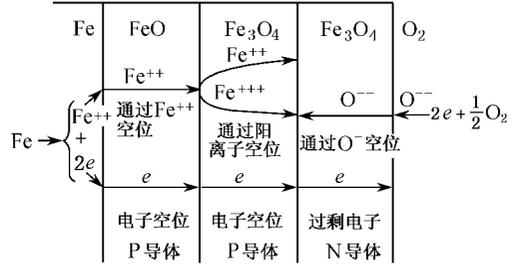


图 9-2 铁在 570 以上氧化机制

在实际工件表面上的氧化层,还有下列性质:

① 形成的氧化物的体积和被氧化消耗的金属体积比 $V_{MO}/V_{yFe} > 1$,则生成的氧化膜能够覆盖工件的表面。铁的氧化膜:

$$V_{FeO}/V_{yFe} = 1.77, V_{Fe_3O_4}/V_{yFe} = 2.09, V_{Fe_2O_3}/V_{yFe} = 2.14$$

因此都能覆盖表面,但因比体积差较大,各层的比值又不同,所以层中及层间有应力,容易破裂起皮。

② 生成的氧化物结晶结构和致密性,FeO为立方点阵,是疏松结构,铁离子在其中易于扩散。Fe₃O₄也为立方点阵。Fe₂O₃为菱形点阵。研究发现,Fe₂O₃·MnO这种复杂的尖晶石型结构的致密性较高,有较好的保护性。

③ 和基体金属的结合,如果生成的氧化物的点阵和基体金属点阵有较好的定向适应性,则氧化膜和基体金属有较好的结合,膜可起保护作用。

2. 氧化速度

根据氧化膜结构和性质的不同,氧化的速度,或者说氧化的动力学也就不同。氧化速度主要取决于化学反应的速度和扩散的速度,温度升高,化学反应速度和扩散速度将增加,但随着时间的延长、膜的增厚或膜的致密性提高而减慢。氧化速度有下列三种情况:

① 不完整、不连续时,像氧化物比体积小的镁、钾、钠、钙等,它们的氧化膜增厚和时间的关系是:

$$y = Kt + A$$

氧化速度为:

$$K = dy/dt$$

式中 y 为氧化膜厚度 ; t 为时间 ; A, K 为常数。这就是说 , 氧化速度为恒定值 , 氧化膜增厚和时间的关系属于直线型的规律 , 如图 9 - 3 中曲线 OA 。

② 氧化膜能覆盖金属表面 , 但膜中可以进行离子扩散 , 像铁、钴、镍、铜、锰等的氧化膜 , 这时的氧化速度为 :

$$dy/dt = K/y$$

膜的增长速度则为 :

$$y^2 = Kt + A$$

这就是氧化膜随时间增长的抛物线规律 , 如图 9 - 3 中曲线 OC 。

③ 膜不仅覆盖金属表面 , 而且膜中离子扩散困难 , 像铬、铝、硅等的氧化膜。这时的氧化速度 :

$$dy/dt = K/e^y$$

膜的增厚为 :

$$y = \ln Kt$$

这就是氧化膜随时间增长的对数规律 , 如图 9 - 3 中曲线 OD 。

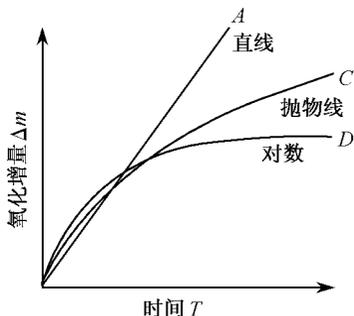


图 9 - 3 氧化增量与时间的关系

3. 提高钢抗氧化性的途径

在高温下工作的钢件 , 氧化是一定要发生的。但是氧化的速度 , 继续氧化的问题是可以改变和控制的 , 通过加入合金元素 , 降低氧化膜中的扩散 , 提高氧化膜的稳定性 , 形成致密稳定的合金氧化膜 , 提高膜的保护性 , 从而提高钢的抗氧化性。合金化是研究发展抗氧化钢的主要途径。

① 加入合金元素降低氧化膜中的扩散。加入不同的合金元素会改变钢表面氧化膜的结构和性质 , 这方面的基本概念是当加入合金元素后 , 基体金属 (A)、合金元素 (B) 在氧化时可能出现三种情况 , 形成 A 的氧化物中含有 B 离子 , 形成 B 的氧化物中含有 A 离子 ; A, B 各自形成氧化物。当这些不同结构的氧化物形成时 , 氧化膜中的空位也发生变化。

② 加入合金元素 , 提高钢氧化膜的稳定性。从物理化学原理来分析 , 根据 $Fe - O$ 相图 9 - 1, 当 FeO 开始形成的温度升高时 (即 $Fe_3O_4 + \alpha$ 相区扩大 , Fe_3O_4 稳定) , 钢的抗氧化性增加 , 使用温度提高。

③ 加入合金元素 , 形成致密、稳定的合金氧化膜。当钢中加入合金元素铬、钛、铝、硅等元素时 , 在氧化过程中 , 由于铁离子氧化消耗 , 而铬、铝、硅等氧化物稳定 , 会使氧化膜底层逐渐富集为稳定氧化物的膜 , 形成以合金元素氧化物为主的氧化膜 , 如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 (或 $Al_2O_3 \cdot FeO$) 等。当这些氧化膜形成时 , 铁、氧通过它的扩散严重受阻 , 钢的抗氧化性显著提高 , 如图 9 - 4 所示。失重实验表明 , 当铬质量分数

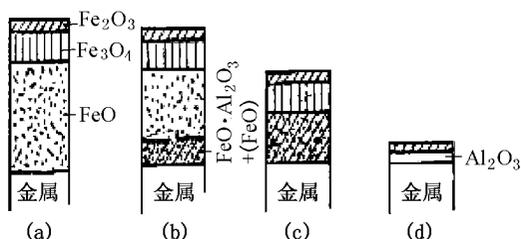


图 9 - 4 1200 时 $Fe - Al$ 合金氧化膜结构

(a) 纯铁 ; (b) $w(A)$ 1% ; (c) $w(A)$ 3% ; (d) $w(A)$ 5%。如图 9 - 4 所示。失重实验表明 , 当铬质量分数达到 18% , 硅质量分数达到 2.5% 时 , 在 1000 仍具有很好的耐蚀性 ; 在 900 时 , 铝质量分数达到 2.5% , 钢即获得很高的抗氧化性。在实际中 , 铬、铝、硅等复合加入 , 形成互溶的氧化物 , 则抗

氧化性还会更好。

当以铬合金化提高抗氧化性时,铬还能提高基体电极电位,从而提高抗氧化性。铬在提高抗氧化性的同时还提高热强性。铬质量分数高达 18% ~ 28% 时,钢仍有很好的工艺性,所以铬是抗氧化钢的主要合金化元素。

铝、硅显著提高抗氧化性能,但会严重恶化工艺性能,使钢的脆性增大,因此很少单独使用,常常配合在 Cr 钢、Cr-N 钢、Cr-Mo-Ni 钢中使用。含硅的抗氧化钢在含硫气氛中具有稳定性且抗渗碳。在水气分压较高的气氛中,含硅的钢抗氧化性不好。

镍、锰对钢的抗氧化性影响较弱,锰略降低抗氧化性。镍、锰的使用主要是为了获得工艺性良好的奥氏体,再利用奥氏体基体进行铬、铝、硅的抗氧化合金化。镍的含量高时,在含硫气氛中由于会生成 Ni_3S_2 ,而 Ni_3S_2 和 Ni 能形成共晶,共晶温度为 645。由于硫一般是沿晶界渗入形成 Ni_3S_2 的,这样,低熔点共晶将沿晶界出现,会使钢产生严重破坏,所以高镍钢不宜用于含硫气氛中。

碳、氮在抗氧化钢中,当溶于基体形成固溶体时,对钢的抗氧化性影响不大,当它们以化合物析出时,这种析出物会妨碍表面氧化膜的连续性,会降低钢中抗氧化元素的含量,从而降低钢的抗氧化性。

钼、钒由于其氧化物熔点较低, MoO_3 (795)、 V_2O_5 (658),容易挥发,都使抗氧化性变坏。

近年来的研究还指出,当钢中加入镧系稀土元素时,氧化膜和基体之间结合力会增加,有利于抗氧化性的提高。

三、钢的热强性

金属在高温下长时间承受载荷时,工件在远低于抗拉强度的应力作用下会产生破断;在工作应力远低于屈服应力的情况下,会连续地和缓慢地发生塑性变形。这就是说,高温下金属的强度与温度和时间有关。

温度和时间的对力学性能的影响

随着温度的升高,钢的强度、硬度逐渐降低,塑性逐渐升高,这种现象是普遍的,只不过对于不同的钢降低和升高的程度不同。图 9-5 表示 20 钢力学性能随温度变化的情况。当温度从室温上升到 550

时, σ_b 从 480MPa 下降到 250MPa,延伸率 δ 则从 22% 上升到 42%。从图中还可以看出,在 250 还有强度升高,塑性降低现象,这是蓝脆所造成的。除了蓝脆区外, σ_b 整个曲线都是随温度逐渐降低,塑性 δ 都是逐渐升高。这显然是由于温度升高,原子活性增加,位错易于运动的结果。但是图中的强度降低和塑性升高值,都是短时加载试验的结果,其实意义不大。因为实际上即使应力值远低于钢在该温度下的 σ_b ,载荷初加时工件虽

不会破坏,但随载荷作用时间的延长,钢会不断的降低强度,产生连续的变形,直到破断。所以高温下钢的热强性,还必须考虑另一个因素,即载荷作用时间的影响。图 9-6 表示 40 钢在不同温度下强度随载荷作用时间的变化情况。图中表明,钢在高温时的强度,随载荷作用时间的

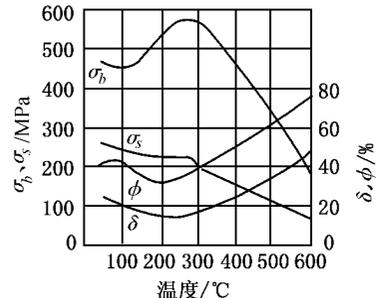


图 9-5 20 钢高温力学性能

延长在不断地降低,而且温度越高,降低愈多。钢的塑性随载荷作用时间的延长也降低。时间和温度的影响不同,温度的影响是强度降低塑性升高,而时间的影响是强度、塑性都降低。

2. 温度和时间的对断裂形式的影响

温度升高,晶粒和晶界强度都要下降,但是由于晶界缺陷较多,原子扩散较晶内快,故晶界强度下降比晶内快。到一定温度,原来室温下晶界强度高于晶内的状况,会转变为晶界强度低于晶内,如图 9-7。在某一温度下,晶内和晶界强度相等,这个温度称为等强温度。当零件在等强温度以上工作时,金属的断裂形式由低温的穿晶断裂,过渡到晶间断裂,即由韧性断裂过渡到脆性断裂。

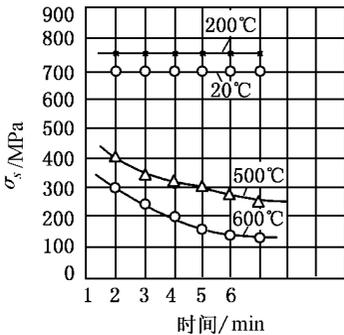


图 9-6 40钢强度与温度的关系

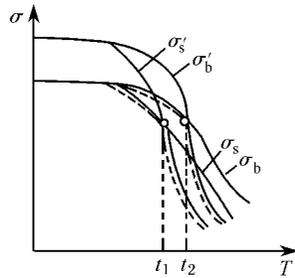


图 9-7 晶粒与晶界等强温度

3. 热强性能指标的表达式

如上所述,高温强度受到温度和载荷作用时间的影响,因此常温下的强度指标不能表达高温时强度性能,常温下 $\sigma_{0.2}$ 和 σ_b 不能作为高温零件设计的依据,必须寻求另外的符合钢在高温下变形特点的标准,即热强性能指标。根据金属在高温载荷下,会产生连续塑性变形的特点,零件的失效往往不是破断而是尺寸超过允许变形量,这种塑性变形称之为蠕变。对于一定的材料,蠕变的变形量是应力、温度和时间函数。这样,要建立的热强性能指标,应该是这三个变量的函数。因此,人们常用的热强性能指标是蠕变极限、持久强度。

(1) 蠕变和蠕变极限

金属在长时间的恒温、恒应力作用下,即使应力小于材料的屈服强度,也会缓慢地产生塑性变形,这个现象称为蠕变。蠕变极限是表示金属蠕变抗力大小的指标。蠕变极限通常有两种表示方法,一种表示法是在给定温度下,在规定时间内达到规定变形量时所能承受的应力,即 σ_{δ}^T/t ,其中 σ 为应力, T 为温度, δ 为变形量, t 为试验时间。另一种表示方法是在给定的温度下,使试样产生规定的蠕变速度的应力,即 $\sigma_{\dot{\epsilon}}$ 为规定的蠕变速度 ($\%/h$)。此种表示法和第一种方法实质相同,只是用蠕变速度代替变形量和试验时间。

(2) 持久强度

持久强度是指在一定温度下,在规定时间内材料断裂所能承受的最大应力。通常用 σ_t^T 表示,其中 σ 为应力, T 为试验温度, t 为断裂时间。在一定的温度和应力下,材料能支持不断裂的时间愈长;或一定的温度、时间条件下材料的断裂应力愈高,则材料的持久强度性能愈好。这种性能指标主要用在设计使用时间不太长(如 $10^2 \sim 10^3 h$)就可更换的零件,或者用于尺寸要求不太精确,但不允许断裂的长期工作零件。

蠕变极限是表征材料高温下对塑性变形的抗力(与常温下的屈服极限相似),而持久强度是表征材料在高温下对破断的抗力(与常温下的抗拉强度相似),两者之间并无定量关系。根据温度、载荷作用时间和材料性质等因素的不同,两者的关系,也不断改变。一般来说,对于高温塑性好的材料, $\sigma_{持}/\sigma_{蠕}$ 比值较高;而高温易于脆断的材料, $\sigma_{持}/\sigma_{蠕}$ 的比值较低。在设计中一般以选用比值较高的材料为宜。

(3) 持久寿命

持久寿命是指在某一规定温度和规定应力作用下,从作用开始到拉断的时间。持久寿命是温度和应力函数,关系比较复杂。通常温度越高、应力越大持久寿命越低。

4提高热强性的途径

提高钢和合金热强性的原理,在于提高金属和合金基体的原子间结合力,形成对抗蠕变有利的组织状态,其具体途径有:提高合金基体的原子间结合力,强化基体;强化晶界;弥散相强化等。

(1) 提高合金基体的原子间结合力和强化基体

表征金属原子间结合力大小的是金属的熔点。熔点愈高,金属原子间结合愈强。因此,耐热温度要求愈高,就要选用熔点愈高的金属作基体,工业上铁基、镍基、钼基耐热合金的熔点依次升高。

金属或合金的晶格类型也与原子间结合力有关,对铁基合金来说,面心立方晶格的原子间结合力较强,体心立方的较弱,所以奥氏体型钢要比铁素体型钢、马氏体型钢、珠光体型钢的蠕变抗力高。在提高钢的热强性时就可运用合金化获得奥氏体基体,以利用面心立方晶格中原子间结合力较高这一特点。

对于已选用的基体,还可通过固溶强化提高原子间结合力,提高蠕变极限。这是因为固溶体使原子间结合力增强,同时,由于原子尺寸的不同,在晶体中造成了局部的点阵畸变和应力场,导致溶质原子在位错附近形成气团,从而增加了位错运动阻力,提高了蠕变抗力。

合金元素使固溶体中原子间结合力的提高往往也使原子的扩散激活能提高。反映到合金的再结晶温度上,就是使其再结晶温度升高。

(2) 晶界强化

由于晶界在高温下强度低,所以在耐热钢中采用和低温下相反的措施,不是细化晶粒强化,而是适当地粗化强化,以减少薄弱的晶界数量。与此同时,对现存的晶界再进一步强化,此种强化大致有两个方面:一方面是净化晶界,钢中的硫、磷等低熔点杂质易在晶界偏聚,并和基体铁形成易熔共晶物,削弱晶界强度,使高温强度降低。若在钢中加入像硼、稀土等化学性质活泼的元素,即可与那些易熔杂质化合,形成高熔点的稳定化合物;又可在结晶过程中作为晶核,使易熔杂质从晶界转入晶内,从而使晶界得到了净化,强化晶界。另一方面是填充晶界上的空位,晶界上空位较多,是扩散易于进行、裂纹易于扩展的条件。加入适当的元素,如硼,因其原子半径比铁、铬、钼要小,但比间隙元素碳、氮要大,而晶界的空位间隙较晶内为大,硼填充在晶界上比在晶内更为合适,有助于降低晶界能量,使晶界的空位减小,扩散降低,从而提高蠕变抗力。钽、锆等活性元素,也易于在晶界富集,降低晶界扩散,提高蠕变抗力。

(3) 弥散相强化

合金中的第二相质点周围存在应力场,这种应力场对位错运动有阻碍作用,因而可强化合金。这种强化作用取决于弥散相质点的分布、性质及高温下的稳定性。实验证明,弥散相的大

小有一个最佳值,弥散相之间的距离有一个临界值,弥散相本身应具有高温强度、高温稳定性,即高温下不聚集长大,不易和基体金属作合金元素的交换。获得弥散强化相的方法有两种:一方面是时效析出弥散相强化,低温下的时效强化,利用析出较稳定的质点在高温下保持对位错运动的机械阻碍作用。对于不同的合金,弥散析出相是不同的,但它们大多数是各种类型的碳化物及金属间化合物。试验证明,在钼钢、钒钢中加入少量的铌和钽,可使 M_2C 和 V_4C_3 的成分复杂化,增强稳定性,使强化效应保持到更高的温度。在镍基耐热合金中加钴,能提高强化相 $Ni_3(Al, Ti)$ 的析出温度,延缓它的聚集长大过程。另一方面是加入难熔弥散相,在纯金属或固溶体基体中加入难熔的弥散化合物、氧化物、硼化物、碳化物、氮化物等,由于这类弥散相具有高度稳定性,故能获得相当高的效果,可将金属材料的使用温度提高到熔点温度的 80% ~ 85%。

四、耐热金属材料的分类

耐热材料可根据使用温度范围、基体组织、抗氧化的能力来分类,通常分成铁素体类和奥氏体类。

第二节 铁素体型耐热钢

铁素体型耐热钢包括铁素体-珠光体耐热钢、马氏体耐热钢和铁素体耐热钢,一般在 350 ~ 650 范围工作。

一、铁素体-珠光体耐热钢

这类钢的合金元素质量分数不超过 5%,退火后得到铁素体加珠光体组织,经过热处理使钢强化,多用于锅炉蒸气管道,在 450 ~ 620 蒸气介质中长期运转。其强化方法是固溶强化和碳化物沉淀强化。

固溶强化元素有钨、钼、铬。钨、钼溶于基体 α 相,能增强基体原子间结合强度,提高再结晶温度,因而能显著地提高基体的蠕变抗力。铬在质量分数小于 0.8% 时强化基体的作用较强,再增加则强化作用增加很少。其他元素如锰、硅、镍、钴的影响很小。

碳化物沉淀强化作用以 MC 型最高,它不易聚集长大; M_2C 型的沉淀强化作用次之; M_6C 型又次之; M_7C_3 型由于聚集长大速度快,将降低钢的蠕变强度。

强碳化物形成元素钒、钛、铌在钢中形成各自的特殊碳化物 VC、TiC、NbC。钨、钼在钢中形成 M_2C 型的 W_2C 、 Mo_2C 和 M_6C 型的 Fe_3W_3C 、 Fe_3Mo_3C 。铬在钢中的含量低时,出现合金渗碳体 $(Cr, Fe)_3C$; 当其质量分数超过 2% ~ 3% 时,出现 $(Cr, Fe)_7C_3$ 碳化物。

含钨、钼、钒、钛、铌的钢经过热处理,在 500 ~ 700 范围析出 MC 型和 M_2C 型碳化物,产生沉淀强化。当 $V/C = 4$ 符合 VC 化学式时,碳和钒几乎全部结合形成 VC,就达到最佳的沉淀强化效果,具有最高的蠕变抗力。铌和钛的作用与钒相似,当 $Nb/C = 8$, $Ti/C = 3$ 时,几乎全部形成 NbC 或 TiC,具有最高蠕变抗力。当其比例小于各自的数值时,有剩余碳存在,它就会与钨、钼形成 M_2C 或 M_6C 型碳化物。这两种碳化物,尤其是 M_6C ,其聚集长大速度快,强化效果差,同时减少了钨、钼在基体中的固溶强化作用。当钒、铌、钛与碳的比例超过各自的数值时,

过剩的钒会降低基体的蠕变抗力,过剩的铌或钛会形成 AB_2 相,如 Fe_3Nb 和 Fe_3Ti ,其聚集长大速度较高,对蠕变强度不利。

增加钢中的铬和硅含量,可以提高钢在 600℃ 抗氧化和气体腐蚀的能力。

显微组织对铁素体-珠光体耐热钢的蠕变强度有很大影响。以 12CrMoV 钢为例,经 980℃ 奥氏体化后炉冷(1~6℃/min),得到铁素体加珠光体组织;空冷(200~500℃/min)得到粒状贝氏体加少量铁素体和马氏体组织;淬火(>600℃/min)得到马氏体组织。后两者须经过高温回火。三者 580℃ 和 600℃ 长时间持久强度试验表明,马氏体高温回火的组织具有最高的持久强度,粒状贝氏体高温回火的组织次之,铁素体-珠光体组织最低。而持久塑性,则具有铁素体-珠光体组织的最高,粒状贝氏体高温回火组织的最低,马氏体高温回火组织的居中。通过热处理来改变铁素体-珠光体耐热钢的组织,是提高蠕变极限和持久强度的主要途径。由于铬、钼、钒的作用,钢经淬火后在 740℃ 回火, α 相未完全再结晶,仍具有较高的位错密度,VC 可沉淀在位错上,阻碍再结晶进行。12CrMoV 钢淬火经 740℃ 回火得到的强化组织在 600℃ 或低于 600℃ 使用时,有足够的组织稳定性,能保持较高的持久强度,可制作最高达 580℃ 的高压过热蒸气管及超高压锅炉锻件。

铁素体-珠光体耐热钢在 400~580℃ 长期运转后将发生高温回火脆性,钢中杂质元素磷、锡、锑、砷等的晶界偏聚导致钢的回火脆化倾向增大。钢中氮含量也对脆化有较大的影响。钢中虽然含有钼,但这种长时间过热后的回火脆性也难以避免。

铁素体-珠光体耐热钢的典型钢种有 12Cr1MoV、12Cr2Mo1、15CrMo 等,新发展的钢种有 12Cr2MoV、V15TiB 等。12Cr2MoV 钢中钒、钛主要起沉淀强化作用,形成 MC 型碳化物(V、Ti)C,少部分钼和钨形成 M_6C 碳化物,大部分铬、钼、钨溶于 α 相中起固溶强化作用,硼起晶界强化作用,铬和硅能提高钢在 600~620℃ 时的抗氧化性。这种钢有较高的淬透性,经 1010~1030℃ 奥氏体化后空冷,可以得到粒状贝氏体组织,再经过 770~790℃ 回火,得到的强化组织在 620℃ 有良好的组织稳定性。其在 620℃ 的持久强度 $\sigma_{10000} = 63 \sim 79 \sim 98 \text{ MPa}$

二、马氏体耐热钢

低碳的 Cr13 型马氏体不锈钢虽有高的抗氧化性和耐蚀性,但组织稳定性较差,只能做 450℃ 以下的汽轮机叶片等。Cr12 型马氏体耐热钢是通过加入钼、钨、钒、铌、氮、硼等元素来进行综合强化,可做 570℃ 汽轮机转子,并可用于 593℃ 蒸汽压 3.087MPa 的超临界压力大功率火力发电机组。

Cr12 型马氏体耐热钢中加入钨、钼后,消除了 Cr_7C_3 ,只出现单一的 $(CrMoWFe)_{23}C_6$,并具有沉淀强化作用。钢中加入钒或铌,能析出 VC 或 NbC,起沉淀强化作用。加入氮后,也能增加沉淀强化相数量,有利于加强沉淀强化效应。钨、钼除部分溶于 $M_{23}C_6$ 和 M_6C 碳化物外,大部分溶于基体起固溶强化作用。钢中钨、钼的比例影响到钢的强度和韧性,若钼高钨低,则有高的韧性和塑性,但蠕变强度较低;反之,则有高的蠕变强度而韧性和塑性较低。钢中硼起晶界强化作用。

2Cr12MoV 和 2Cr12WMoV 钢的主要强化相是 $M_{23}C_6$ 型碳化物,固溶有钨、钼和钒而提高了稳定性,高于 650℃ 才开始显著聚集长大。由于钢中合金元素含量高,因而有很高的淬透性。钢经 1000~1050℃ 淬火,650~750℃ 回火,得到回火屈氏体或回火索氏体组织,有很高的回火稳定性,适合制造 500~580℃ 工作的大型热力发电设备中大口径厚壁高压锅炉蒸气管道、汽轮

机转子和涡轮叶片等。

第三节 奥氏体型耐热钢

具有体心立方结构的铁素体型耐热钢,在 600~650 条件下的蠕变强度明显下降。而具有面心立方结构的奥氏体型耐热钢,在 650 或更高温度下有较高的高温强度。奥氏体型耐热钢可分为 Cr-Ni 型奥氏体不锈钢、固溶强化型奥氏体耐热钢和沉淀强化型奥氏体耐热钢。

固溶强化型奥氏体耐热钢如 1Cr14Ni9W2Nb、1Cr14Ni14Mo2Nb 等,以钨、钼进行固溶强化,以硼进行晶界强化。这类钢可用来制造在 600~700 下工作的蒸气过热器和动力装置的管路,680 以下燃气轮机动、静叶片及其他锻件。经 1100~1150 固溶处理,在 650~700 长时间保温后,有不大的时效硬化倾向。钢具有中等持久强度和高温塑性,在 650 时 $\sigma_{100000} = 200$ MPa, $\sigma_{100000} = 100$ MPa,伸长率为 36%。

一、碳化物沉淀强化耐热钢

这类钢的沉淀强化相为 MC 型碳化物,并含有钨、钼等固溶强化元素。以 NbC 为沉淀强化相的钢为 4Cr14Ni14Co10Mo2W3Nb3,但在实际中常用的是以锰部分代镍的 4Cr14Mn8Ni14Mo2Nb (GH36-3H481) 钢,含有 $w(V) = 1.0\%$ 、 $w(Nb) = 0.8\%$ 的沉淀强化相是 (V, Nb)C,它以 VC 为主,溶有部分铌。当钒、铌和碳的比例正好和 VC 和 NbC 的化学式相等时,具有最佳的高温强度。VC 析出的最高温度在 670~700,在此温度时效后,钢具有最高的沉淀硬化效果。另外一种碳化物是复合的 $M_{23}C_6$ 型的 $(Cr, Mn, Mo, Fe, V)_{23}C_6$,但不能成为沉淀强化相。当 $Nb > 0.8\%$ 时,钢中才会单独出现 NbC 相,它溶有不多的钒和钼。 $M_{23}C_6$ 在较低温度析出量很少,其最高析出温度在 900。钢中的钼主要起固溶强化作用。

GH36 钢的固溶温度为 1140,保温 1~2 h,然后水冷,以防止冷却时析出 VC 而造成大截面零件在时效时内外组织和性能的不均匀性。为消除零件内外差别,固溶处理后进行两次时效处理,第一次在 670 时效 16 h,第二次在 760~800 时效 14~16 h,然后空冷。第一次时效温度较低,VC 析出呈细小而弥散分布,钢的强度虽高,但塑性和韧性较低,且具有缺口敏感性。第二次时效温度高于工作温度,弥散的 VC 颗粒适当长大,这种组织在低于 750 有很好的稳定性,改善了在 670 时效后钢在性能上的缺陷。GH36 耐热钢用于工作温度在 650 的零件,如涡轮盘件。

采用微合金化方法创制了改进型 GH36 钢,加入少量钼(0.03%)以结合钢液中的氮,减少含钒和铌的碳氮化物 $M(C, N)$ 夹杂,以充分发挥钒和铌的沉淀强化作用。同时加入微量硼(0.003~0.005%)来强化晶界,提高钢的持久塑性。

二、金属间化合物沉淀强化耐热钢

合金元素钛和钼在奥氏体耐热钢时效过程中能析出金属间化合物 γ 相为主要沉淀强化相。 $\gamma - Ni_3(Ti, Al)$ 点阵常数与奥氏体基体相近,二者仅稍有差别,当 γ 相析出时,能形成共格,产生沉淀强化。

0Cr14Ni14Mo12Al(B GH132 或 A-286) 钢用来制造喷气机的发动机部件,有较高的高温强度,可以在 650~700 使用,对要求抗氧化而强度要求不高的零件,可以在 850 下长期工

作。它还具有好的热加工性和切削加工性。

铬主要是提高钢的化学稳定性,控制在 15%左右。钼主要起固溶强化作用。与这些铁素体形成元素相平衡,必须加入足够量的奥氏体形成元素镍,以获得稳定的奥氏体组织。再考虑形成 γ -Ni₃(Ti,Al)所需镍量,钢中总镍量为 26%。

钛和铝加入钢中主要是形成 γ -Ni₃(Ti,Al),经过时效处理产生沉淀强化。Fe-5Cr-26Ni 钢中钛要超过 1.8%才能产生 γ 相。含钛高而含铝极低的钢,析出的 γ 相不稳定,会逐渐转变成简单六方结构的 η -Ni₃Ti。铝控制在一定含量,主要是用来稳定含铁的 γ -Ni₃(Ti,Al)相的面心立方结构,保持沉淀强化作用。铝含量过高,除形成 γ 相外,还出现 Ni₂AlTi 相,其稳定性差,易聚集长大,不能做沉淀强化相。随钢中 Ti 提高到 2.8%, γ -Ni₃(Ti,Al)相数量增加,在 700~760 °C 时效可获得最大的强化效果。加入质量分数不超过 0.8%的 Al 是为了稳定 γ -Ni₃(Ti,Al)相,防止产生胞状沉淀(η -Ni₃Ti)。产生沉淀强化最适宜钛质量分数为 2.15%;当钛质量分数较高时,易产生缺口敏感性,除加入钼来改善外,还需加入钒和硼才能消除。硼还能产生晶界强化并提高持久塑性。硼质量分数为 0.001%~0.010%。

硅是钢中的残存元素,质量分数在 0.4%~1.0%。当含硅质量分数在上限时,钢中出现 G 相(Ni₄Ti₃Si₃),呈粗粒状,无沉淀强化作用,同时从钢中抽走了镍,提高了形成 σ 相和 Fe₂Ti 相的倾向。硅和锰稍高时,出现以 Fe₂Ti 为基础的 (Fe, Cr, Mn, Si)₂(Ti, Mo) 相。钢中是不希望出现上述两种相的,因此必须将硅和锰控制在下限范围。

通过热处理对 GH128(A-286)钢的显微组织和性能加以控制。固溶温度不能过高,防止晶粒长大,通常在 980~1000

°C 固溶,可获得合适的晶粒度,并使成分均匀,得到较高的室温伸长率、成型性和焊接性。时效温度在 700~760 °C,可达到最大的沉淀强化效果。 γ -Ni₃(Ti,Al)以极细小的球状颗粒分布在基体上,与基体保持共格。A-286 钢经 927 °C 固溶 4 h,760 °C 时效 200 h 的显微组织见图 9-8。

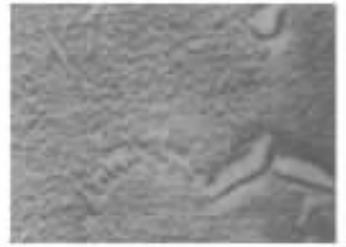


图 9-8 A-286 钢中的 γ 相

冷变形量对固溶处理后晶粒大小有重要影响。为避免临界变形量(2%)导致再结晶晶粒的异常长大,冷变形量必须超过 6%,热加工变形量必须超过 10%。冷变形加速时效时 γ 相的沉淀,并使得在服役时钢的组织稳定性差。为使冷变形量不均匀的零件在整个截面上都得到均匀的性能,采用两次时效工艺,第一次 760 °C 16 h,第二次 704 °C 16 h。薄板在固溶处理后经过冷变形,可直接进行二次时效。

为获得最佳性能,GH128 钢中碳和硅应控制在下限,锰和硼控制在中下限,钛和铝控制在上限,其余元素按中限控制。用钨、钼、钛、铝进一步强化的铁基耐热合金,如 GH135 (Cr5Ni35W2Mo2Ti2Al2)、ЭИ 787 (Cr13Ni38Mo5Ti2Al1) 等,可在 700~750 °C 工作。由于采用高钛和铝,增加了 γ 相总量,增强了沉淀强化效果。用高钨、钼和铬增加固溶强化,但合金在长时间高温后在晶界析出 σ 相、 μ 相以及 AB₂ 相,降低组织稳定性和造成脆化倾向。这需从调整成分和细化晶粒来减少其析出程度。

第四节 工业炉用耐热钢

工业加热炉和热处理炉使用大量耐热钢构件。其工作时承受的负荷不大,要求能耐工作介质的化学腐蚀,一般采用简单的奥氏体型耐热钢。

一、铁铝锰系炉用耐热钢

铁铝锰耐热钢的化学成分质量分数为 $w(C) = 0.05\% \sim 0.08\%$, $w(Mn) = 25\% \sim 30\%$, $w(Al) = 6\% \sim 10\%$, $w(Si) = 1.0\% \sim 1.5\%$, $w(Ti) = 0.01\%$, $w(RE) = 0.01\%$ 。其中铝用来提高钢抗氧化和抗渗碳性能,碳和锰用来扩大 γ 相区和稳定奥氏体。铝、锰、碳对钢组织的影响见图 9-9。碳、锰、铝的适当配合,可以得到奥氏体或含有少量 δ 铁素体的奥氏体-铁素体组织。钢中 C 质量分数若高于 0.08% ,铁铝锰钢中会在晶界发生不连续沉淀,并发生部分珠光体转变,使钢脆化,这就限制了钢的含碳量。锰对钢抗氧化性不利,若 Mn 减少 $5\% \sim 6\%$,能起到增加铝 1% 的抗氧化作用,故锰含量可适当降低。稀土元素 $w(RE) = 0.01\%$,能提高抗氧化性和钢液流动性,改善铸件表面质量,降低热裂倾向。

工作在 900°C 以下的热处理炉用构件,为获得单一奥氏体,以保持较高的高温强度,铝可选在下限 $w(Al) = 7\% \sim 8.5\%$,如 6Mn28Al17RE 钢。 950°C 以下工作的炉用构件,铝可选 $w(Al) = 8\% \sim 8.5\%$ 的 6Mn28Al18RE 钢,其显微组织为含有体积分数不超过 25% 的 δ 铁素体的奥氏体-铁素体组织。铁铝锰耐热钢的使用经济效益优于铬镍奥氏体耐热钢 Cr20Ni25Si2。

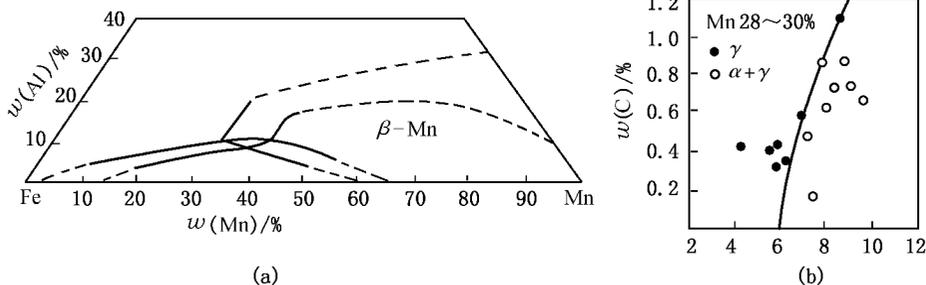


图 9-9 铝、锰、碳对 Fe-Al-Mn 钢组织的影响

(a) Fe-Al-M 三元相图 760°C 等温截面;(b) 铝、碳对钢组织的影响

二、铬锰碳氮炉用耐热钢

这类钢是以碳、氮和锰来代镍的节镍钢。比较成熟的钢种有 3Cr9Mn12Si2N、2Cr20Mn9N12Si2N 等奥氏体钢。为防止钢中出现氮气泡,钢中氮的溶解度主要取决于钢中氮化物形成元素铬和锰的含量。由公式 $N = (Cr + Mn) / 100$ 给出氮的溶解度不超过 0.030% ,一般钢中氮控制在 $w(N) = 0.020\% \sim 0.030\%$ 范围。

钢中含有氮和碳,经固溶处理后得到单相奥氏体组织,但在 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 范围工作时,将析出大量氮化物和碳化物,并产生时效脆性,使钢的室温韧性下降,但高温下仍有较高的韧性。钢中加入一定量镍后,提高了钢的韧性,固溶后在室温下屈服强度较高,约 390MPa ,伸长率为

35%。

铬锰碳氮耐热钢有较高的高温强度,可制成锻件,能承受较大负荷,适于制作高温下的受力构件,如锅炉吊挂、渗碳炉构件等,最高使用温度约 1000 。

三、铬镍奥氏体炉用钢

高铬镍奥氏体钢可在 1000~1200 范围长期工作。为提高钢的抗氧化能力,一般需加入 2%的硅。常用的钢有 3Cr18Ni25Si2、1Cr25Ni20Si2 等。为提高钢液的流动性,可适当提高碳质量分数到 $w(C) = 0.03\%$ 左右。为改善铸件的性能,采用 1100~1150 固溶处理,使碳化物溶解,消除 σ 铁素体,得到均匀的奥氏体组织,改善钢的抗氧化性和高温蠕变强度。3Cr18Ni25Si2 钢经固溶后,室温下的屈服强度约 340MPa,伸长率为 25%。1Cr25Ni20Si2 钢由于铬含量高,可用于 1200 工作温度。

为降低钢的成本,节约镍,研制了用碳氮部分代镍的高铬低镍耐热钢,如 4Cr22Ni4N、3Cr24Ni7N 等, $w(N) = 0.020\% \sim 0.030\%$ 范围。4Cr22Ni4N 钢可在 1050 以下代替 3Cr18Ni25Si2 钢,3Cr24Ni7N 钢可用到 1100 。

第五节 镍基耐热合金

铁基耐热合金的最高工作温度只能达到 750~850,在更高温度下使用的是镍基耐热合金。镍基合金是在 Cr20Ni80 基础上加入大量强化元素如钨、钼、钛、铝、铌、钴等。

镍基耐热合金中采用金属间化合物作为沉淀强化相,首先采用的是 $\gamma - Ni_3(Al, Ti)$ 相。 $\gamma - Ni_3(Al, Ti)$ 相与镍基固溶体有相同的点阵类型和相近的点阵常数, γ 相与基体形成共格,相界面能低,使其在高温长期停留时聚集长大速度小,且 γ 相本身有较好的塑性,故 $\gamma - Ni_3(Al, Ti)$ 相是理想的沉淀强化相。 γ 相的稳定性与 Al/Ti 比有关,当 Al/Ti 小于 1,就会出现 $\gamma - Ni_3Ti$ 相,这是不希望发生的。随着使用温度增高,不仅要增加铝、钛质量分数以增加 γ 相总量,而且 Al/Ti 比要增加,以增加 $\gamma - Ni_3(Al, Ti)$ 相的稳定性。铝钛总量可超过 8%, Al/Ti 比可达到 2~3。合金中铝钛质量分数越高,使用温度也越高。 $\gamma - Ni_3(Al, Ti)$ 相对合金的强化表现在两方面,其一是共格强化,其二是反相畴界强化。当镍基合金时效时,析出的 γ 相与 γ 固溶体保持共格, γ 相的点阵常数稍大于 γ 固溶体的,形成共格界面时存在匹配度差,因而在 γ 相周围的 γ 固溶体中产生畸变应力。匹配度差越大,畸变应力也越大。这种畸变应力场阻碍位错运动,提高了屈服强度,强化了合金。使用温度较低的镍基合金,短期持久强度是主要性能指标,要求高的屈服强度。此时由于温度不太高,不必担心过时效而 γ 相与基体失去共格,所以 γ 相和基体的匹配度差越大越好。钛、铌主要溶于 γ 相,能增大 γ 相的点阵常数,增大 γ 相与基体的匹配度差。故 Al/Ti 比小的镍基合金用于较低温度。较高温下工作的镍基合金要求热稳定性好,因而要求 γ 相与基体间匹配度差小,增加 γ 相的体积分数。因此,除增加铝钛总量外,重要的是要增大 Al/Ti 比,降低 γ 相点阵常数;同时要增加钨钼含量,钨钼主要溶入 γ 固溶体,增大其点阵常数,两者都降低 γ 相与基体 γ 固溶体间的匹配度差。这类高 Al/Ti 比的镍基合金中,强化相 $\gamma - Ni_3(Al, Ti)$ 的体积分数可高达 60%~70%。其沉淀强化主要靠 $\gamma - Ni_3(Al, Ti)$ 相在位错切割时形成反相畴界强化。当位错切割 $\gamma - Ni_3(Al, Ti)$ 相,使原来滑移面上下的原子改变了原来有序的相邻关系,形成了新的高能量的反相畴界,这需要施加更大

的外力才行。

钨、钼、铬在镍基合金中能提高原子间结合力,减缓扩散,起固溶强化作用。钼和钨、钼综合合金化,其固溶强化效果更高,并改善高钨、钼镍基合金的可锻性。钼可溶于 γ -Ni₃(Al,Ti)相,形成 γ -(NiCo)₃(Al,Ti)相,提高稳定性。钼能减少 γ -(NiCo)₃(Al,Ti)相的固溶度,增加 γ -Ni₃(Al,Ti)相的数量。钼降低镍基合金的层错能,促使合金中出现扩展位错,并增加扩展位错的宽度。扩展位错整体滑移不灵便,要收缩成一个全位错才能进行,故要消耗额外能量,所以表现出强度的提高。采用多元合金进行综合强化,可以大大提高镍基合金的高温强度,提高其使用温度。

铬的另一个主要作用是提高镍基合金的抗氧化性。含w(Cr)14%~20%的合金在500~700℃空气中表面生成致密的Cr₂O₃膜,有良好的保护作用。在800~1000℃合金紧贴基体的仍然是Cr₂O₃,其外层是NiO·Cr₂O₃,它具有尖晶石结构,很致密,也有良好的保护作用。

杂质元素,特别是低熔点金属,如铅、铋、锡、铟等,强烈地降低晶界的强度、高温冲击韧性和高温塑性。这些杂质元素有强的晶界偏聚倾向,富集于晶界,降低了晶界原子扩散激活能,使镍基合金的持久性能强烈降低。故镍基合金的纯净度特别重要。另外,镍基合金中加入了特殊添加剂,如碱土金属钙和钡,稀土金属铈和镧等及锆、硼等元素,在一定含量范围内可以减轻甚至消除低熔点杂质元素的有害作用。其作用由大到小的顺序为:硼、镧、铈、锆、钙、钡。硼偏聚于晶界,提高低熔点金属在晶界的扩散激活能,如把锡在晶界和晶内扩散激活能之比 $Q_{\text{界}}/Q_{\text{内}}$ 由0.58增至0.70,提高了晶界软化温度。又如镧、铈、锆能与低熔点金属形成难熔化合物,消除了它们的危害。稀土和碱土金属有良好的净化作用,去氢、氧、氮、硫,有效地改善持久塑性和热塑性。

镍基合金的牌号、化学成分和使用温度,可参考表9-1,其热处理工艺见表9-2。

表9-1 镍基合金化学成分和最高使用温度

牌号	w(C)/%	w(C)/%	w(W)/%	w(M)/%	w(Ti)/%	w(A)/%	w(C)/%	使用温度 /
GH33	≤0.06	19~22			2.2~2.7	0.05~0.05		800
GH128	≤0.06	19~22	7.5~9.5	7.5~9.0	0.4~0.7	0.05~0.07		950
K3	0.11~0.18	10~12	4.5~5.5	3.5~4.5	2.2~2.9	5.5~5.9	4.5~5.5	900~1000
K17	0.14~0.20	8.5~9.5		2.5~3.5	4.7~5.5	4.5~5.7	14~16	950

表9-2 镍基合金的热处理工艺

牌号	热处理工艺
GH33	1080℃ 固溶处理 8h空冷,750℃ 时效 6h空冷
GH128	1200℃ 固溶处理空冷
K3	1200℃ 固溶处理 4h空冷
K17	铸态不热处理

镍基合金采用二次固溶处理,比采用一次固溶处理可得到较高的持久强度和持久塑性。实验证明,碳化物在晶界的形态需要控制,如碳化物在晶界呈断续链状分布,是强化晶界的最

好组织形态。以 GH33 为例,采用一次固溶(1 080 保温 8 h) M_7C_3 溶于基体,冷却时析不出来,在其后 700 时效时, M_7C_3 在晶界大量析出,在晶界析出呈薄网状,使合金变脆,引起缺口敏感。采用两次固溶,第一次加热到 1 200 ,再冷到碳化物溶解限以下进行第二次固溶保温,让 M_7C_3 在晶界大量析出,呈断续链状分布,阻碍晶界相对滑动。在链状 M_7C_3 碳化物邻近的晶界产生贫铬区,在 M_7C_3 附近的贫铬区增大了铝钛固溶度,在时效时出现无 γ 相区,提高了晶界附近的塑性,延缓因晶粒相互滑动而造成的应力集中和裂纹的形成,提高了持久塑性和持久寿命。GH33 的两次固溶加时效采取 1 200 固溶,炉冷到 1 000 保温 16 h 空冷,再在 700 时效 16 h 与一次固溶加时效相比,在 750 、280 MPa 条件下,两次固溶加时效的试样,其持久寿命提高三倍多。其他镍基合金如 GH37、GH49 及 GH130 等,都采用二次固溶处理制度。

镍基合金采用双重时效处理,可提高其持久塑性。GH33 先在固溶后 850 时效 24 h,再经 700 时效 16 h,在同样 650 、431 MPa 下,持久塑性由 $2\% \sim 3\%$ 提高到 $7\% \sim 8\%$,持久塑性增加了两倍,同时持久寿命也增加了近两倍。高温时效析出较粗的颗粒状 γ 相,较低温时效析出细小的 γ 相。

第六节 新型耐热合金

一、定向凝固耐热合金

实验表明,大多数耐热合金的蠕变裂纹产生在垂直于主应力方向的晶界上。为减少这种薄弱环节,消除横向晶界,进而消除全部晶界,这就是定向凝固柱晶叶片和单晶叶片要达到的目标。由于采用了真空冶炼、高合金化、气冷技术、定向凝固柱晶和单晶等技术,使高温合金的使用温度获得大幅度提高。定向凝固柱晶较常规合金提高 25 ,而单晶合金至少提高 50 以上。

定向凝固方法是将合金熔液注入壳型,在底部首先遇到水冷铜板,当即形成激冷薄层。热流通过已经结晶层流向水冷铜板,在结晶层前沿合金熔液存在正温度梯度。对立方系金属及合金,在结晶过程中择优取向于 $\langle 100 \rangle$ 方向长大,排斥了激冷薄层中其他结晶取向的晶粒。只要冷却条件不变,择优晶粒继续沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长,就会在整个叶片上形成柱晶。

合金的温度梯度 G 和凝固速率 R 对晶粒类型和显微组织有极大的影响。凝固界面的形态由下式控制:

$$G/R - \Delta T_m/D$$

式中 ΔT_m 为合金凝固温度范围, D 为液态合金中元素的扩散系数。当上式为正值时,凝固界面为平滑界面;若上式为负值,凝固界面为胞状界面。合金 ΔT_m 大, R 值也大,通常是树枝状晶凝固。所以,只要控制 G/R 值在合适范围,就可以得到平面状凝固或胞状凝固的定向凝固叶片。

定向凝固的实施方法有多种,常用的是快速凝固法,如图 9-10 所示。该装置外层为感应圈,通过加热感应体用于铸型加热,下部有辐射挡板,水冷铜板和铸型可以下降。铸型以辐射挡板分为上下的热、冷两个区域,铸型在较低位置下通过水冷铜板散热。采用高温梯度的定向结晶炉,提高凝固前沿的温度梯度 G ,可减少成分偏析,枝晶变细,显微孔洞少,并有利于 $\langle 100 \rangle$ 取向的晶粒成长。

上述方法可以得到单晶,主要是铸型温度高,合金液过热,阻止合金在铸型腔内各部形核。凝固核心仅从叶片根部的单晶核心长大,单晶贯穿于整个叶片。

铸造高温合金可以用定向凝固法获得定向结晶或单晶。如 2Cr10Co5Mo3Ti5Al5V, 1Cr8Co10Mo6Ta4Al6Ti等。由于单晶没有晶界,无需添加强化晶界的微量元素如碳、硼、钎、锆等。

第一代单晶合金 PWA1480,组分质量分数 $w(\text{Cr}) = 10\%$, $w(\text{Co}) = 5\%$, $w(\text{W}) = 4\%$, $w(\text{Al}) = 5\%$, $w(\text{Ti}) = 1\%$, $w(\text{Ta}) = 12\%$, $w(\text{C}) < 0.003\%$ 。由于加入了高熔点元素钨,可以提高蠕变强度,并与铝生成致密的氧化膜。采用高固溶温度后,可溶解大量合金元素,在时效时形成了体积分数 60%~65%的 γ 相,呈弥散分布,尺寸小于 $0.05\mu\text{m}$,大大提高了使用温度。新型单晶合金中加入了难熔金属铼,进一步提高了使用温度,出现第二代单晶合金 PWA1848 ($w(\text{Cr}) = 5\%$, $w(\text{Co}) = 10\%$, $w(\text{W}) = 6\%$, $w(\text{Mo}) = 2\%$, $w(\text{Re}) = 3\%$, $w(\text{Al}) = 5\%$, $w(\text{Ta}) = 8\%$, $w(\text{Nb}) = 0.1\%$)。铼不仅能防止单晶合金中的 γ 相粗化,而且有强烈的固溶强化效果。在 982、248MPa蠕变条件下,PWA1480合金的持久寿命为 90h,而 PWA1848合金的持久寿命增加到 350h。单晶叶片已在民用和军用航空发动机上使用。

新型共晶合金定向凝固技术得到发展。实际上,该合金是两相共晶经一步工艺制成的复合材料。两相是在控制定向凝固条件下,沿着热流方向规则排列起来。两相中,一相是固溶体;另一相是高强度相,目前主要以增强纤维方式存在于定向共晶中,如 Ni_3Ta 、 Ni_3Nb 、 TaC 、 NbC 等。定向共晶合金的优点是具有很高的持久强度,且温度愈高,其性能的优越性愈显示出来。典型的合金为 NiAlCo ($w(\text{Cr}) = 4\%$, $w(\text{Co}) = 3\%$, $w(\text{W}) = 4\%$, $w(\text{Al}) = 5\%$, $w(\text{Ta}) = 9\%$, $w(\text{V}) = 5\%$, $w(\text{Re}) = 6\%$, $w(\text{C}) = 2\%$, 余为 Ni)。它在 1138 的持久强度 ($\sigma_{100} = 138\text{MPa}$)。由于增强纤维的定向生长,提高了冲击韧性,其性能高于铸造镍基合金 In-100等,并且有较好的疲劳性能。但定向共晶叶片的生产工艺在控制上有一定难度,尚待解决。

二、粉末高温合金

由于耐热合金工作温度越高,合金中加入的强化元素量也越高,合金的成分越复杂,这导致合金的热加工性变差,只能在铸态使用。由于成分复杂,凝固后偏析也严重,造成组织和性能的不均匀。采用粉末冶金工艺生产高温合金,就能完全克服上述缺点。因为粉末颗粒小,制粉时凝固快,消除了偏析,改善了热加工性,把本来只能铸造的合金变成可热加工的形变高温合金,如 In-100、Rene95等合金。我国根据 Rene95合金生产粉末合金 FGH95。FGH95合金 ($\text{Cr}3\text{Co}8\text{W}3\text{Mo}3\text{Ti}2\text{Nb}3\text{Zr}$)经预制合金粉+压实(热等静压、热压等)+热加工成型+热处理等工序,制成成品。与常规法生产相比,可节省大量机加工切削量,成材率高,节约费用。

预制合金粉末的方法有:惰性气体雾化法、旋转电极法等。惰性气体雾化法是在真空装置中熔化合金,经注口流下熔融合金液体,在高速高压惰性气流中雾化成粉末,再经筛分成 -150目可用合金粉。旋转电极法是在真空装置中将原料合金棒作为旋转自耗电极,以固定钨极起

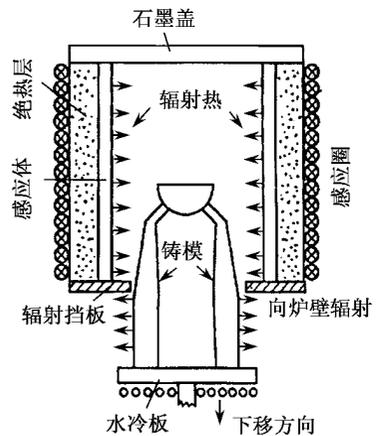


图 9-10 快速凝固装置图

电弧连续熔化自耗电极。旋转电极端部熔化的合金液滴在离心力作用下甩出,形成细小的颗粒状粉末。

粉末高温合金显著提高了室温和中温的强度和疲劳强度。如 FGH95合金在 650、1030 MPa高应力条件下,其持久寿命在 200 h以上,持久伸长率在 3%以上。粉末高温合金已用于先进型号发动机上的涡轮盘、压气机盘等重要零件上。

三、氧化物弥散强化(ODS)高温材料

采用机械方法加入氧化物 Y_2O_3 颗粒,同金属间化合物 γ 相共同强化镍基合金。这是粉末冶金中的一种新工艺。 Y_2O_3 具有高的热稳定性,能同合金中过剩的氧和合金元素铝生成极稳定的复合氧化物铝酸钇($3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$)。

材料的制作工艺是将各种金属及中间合金粉末与 Y_2O_3 粉末按规定比例置于高能球磨机中,在隔绝空气条件下球磨。粉末在高速旋转磨球的挤压下发生变形、冷焊、剥落,历经几十小时,最后得到机械合金化粉末。再将粉末装入包套,在挤压机中加热挤压成材,并通过热轧和定向再结晶热处理,制成成品。成品须经最终固溶处理和时效,以得到 γ 相沉淀强化为辅, Y_2O_3 弥散强化为主的高温材料。它综合利用了固溶强化、定向晶粒强化、 γ 相沉淀强化和氧化物弥散强化等方式,得到优异的综合强化效果。

目前这种材料广泛应用的障碍是工艺较复杂,成本过高,需要改进制作工艺。

第二篇 有色金属及其合金

通常将金属分成两大类：一类称黑色金属，铁、铬、锰属此类；另一类称有色金属，除铁、铬、锰之外的其他金属均属有色金属。有色金属的分类如下：

① 重金属

指相对密度大于 3.5 的有色金属，如铜、镍、钴、铅、锌、锡、锑、汞、镉等。

② 轻金属

指相对密度小于 3.5 的有色金属，如铝、镁、钠、钾、钙等。

③ 贵金属

指贵重或可制造货币用的金属，如金、银、铂、钯、铑等。

④ 半金属

指物理性能介于金属与非金属之间的有色金属，如硅、碲、锗、硼等。

⑤ 稀有金属

指相对较为稀缺或目前产量相对较少的有色金属，如钛、钨、钼、铌、钒、铪、铌、铪、铪、铪等。

⑥ 放射性金属

指具有天然放射性的金属，如镭、铀、钍、钷等。

与黑色金属相比，有色金属具有许多优良的特性，从而决定了有色金属在国民经济中占有十分重要的地位。例如，铝、镁、钛等金属及其合金，具有相对密度小、比强度高特点，在飞机制造、汽车制造、船舶制造等工业上应用十分广泛。又如，银、铜、铝等有色金属，导电性和导热性优良，是电气工业和仪表工业不可缺少的材料。再如，钨、钼、钽、铌及其合金是制造在 1300

以上使用的高温零件及电真空元件的理想材料。虽然有色金属的年消耗量目前仅占金属材料的 5%，但任何工业部门都离不开有色金属材料，在空间技术、原子能、计算机、电子等新型工业部门，有色金属材料则占有极重要和关键地位。

我国地大物博，有色金属矿产资源应有尽有。钨、锡、铂、锑、汞、铅、锌的储量居世界前列，稀土金属以及钛、铜、铝、锰的储量也很丰富。摆在我们面前的任务是：第一，要千方百计地开采出更多的有色金属矿产；第二，要加强科学研究，生产出具有各种使用性能和各类规格的各种有色金属型材，以满足我国经济建设的迫切需要。

第十章 铝及其合金

第一节 概 述

一、铝的主要特性

纯铝是一种具有银白色金属光泽的金属；它的相对密度小 (2.702 g/cm^3)，熔点低 (933°C)，沸点高 (2477°C)。纯铝是一种具有面心立方晶格的金属，无同素异构转变。由于铝的化学性质活泼，在大气中极易与氧作用生成一层牢固致密的氧化膜，防止了氧与内部金属的作用，所以纯铝在大气和淡水中具有良好的耐蚀性，但在碱和盐的水溶液中，表面的氧化膜易破坏，使铝很快被腐蚀。纯铝具有良好的低温性能，在 $0 \sim -253^\circ\text{C}$ 之间塑性和冲击韧性不降低。纯铝具有一系列优良的工艺性能，易于铸造，易于切削，也易于通过压力加工制成各种规格的半成品。

工业纯铝是含有少量杂质的铝，主要杂质为铁和硅，此外还有铜、锌、镁、锰、镍和钛等。杂质的性质和含量对铝的物理性能、化学性能、力学性能乃至工艺性能均有影响。一般地说，随着主要杂质含量的增高，纯铝的导电性和耐蚀性均降低，其力学性能表现为强度升高，塑性降低。

工业纯铝的强度很低，抗拉强度仅为 50MPa ，虽然可通过冷作硬化的方式强化，但也不能直接用于制作结构材料。通过合金化及时效强化的铝合金，具有 $400 \sim 700\text{MPa}$ 的抗拉强度，才能成为飞机的主要结构材料。

二、铝合金的分类

目前，用于制造铝合金的合金元素大致分为主要元素（硅、铜、镁、锰、锌、锂）和辅加元素（铬、钛、锆、稀土、钙、镍、硼等）两类。铝与主加元素的二元相图一般都具有如图 10-1 所示的形式。根据该相图可以把铝合金分为变形铝合金和铸造铝合金。相图上最大饱和溶解度（D 点）是这两类合金的理论分界线。

1. 铸造铝合金

用于直接铸成各种形状复杂的甚至是薄壁的成型件。浇注后，只需进行切削加工即可成为零件或成品，故要求合金应具有良好流动性。凡成分大于 D 点的合金，由于有共晶组织存在，其流动性较好，且高温强度也比较高，可以防止热裂现象，故适于铸造。因此，大多数铸造铝合金中合金元素的含量均大于极限溶解度 D。当

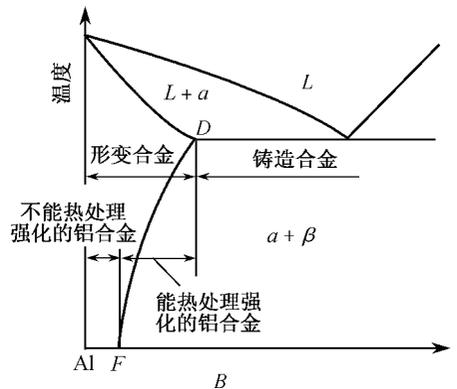


图 10-1 铝合金分类示意图

然,实际上当合金元素含量小于极限溶解度 D ,也可以进行铸造。

为了综合运用热处理强化和过剩相强化,铸造铝合金的成分都比较复杂,合金元素的种类和数量相对较多,以所含主要合金元素为标志,铸造铝合金可分为铝硅基、铝铜基、铝镁基、铝锌基四类。

2. 变形铝合金

变形铝合金通过熔炼铸成锭子后,要经过压力加工制成板材、带材、管材、棒材、线材等半成品,故要求合金应有良好的塑性变形能力。成分在 D 点左侧的合金,其组织主要为固溶体,在加热至固溶线以上温度时,甚至可得到均匀的单相固溶体,其塑性变形能力很好,适于锻造、轧制和挤压。为了提高合金的强度,合金中可包含有一定数量的第二相,很多合金中第二组元的含量超过了极限溶解度 D 。但当第二相是硬脆相时,第二组元的含量只允许少量超过 D 点。

变形铝合金又可分为两类,凡成分在 F 点以左的合金,其固溶体成分不随温度而变化,不能通过时效处理强化合金,故称为不能热处理强化的铝合金。凡成分在 F 、 D 之间的合金,其固溶体的成分随温度而变化,可以进行时效处理强化,称为能热处理强化的铝合金。

第二节 铝合金中的合金元素

对铝进行合金化,可以大幅度提高其强度。不同的合金元素在铝合金中形成不同的相,起着不同的作用。铝合金主要应用固溶强化、沉淀强化、过剩相强化、细晶强化、冷变形强化等方式来提高其力学性能。

一、铝基固溶体

合金元素与铝均形成有限固溶体,主要合金元素在铝中的极限溶解度见表 10-1,其中如锰、镁、锌等二元系均不产生沉淀强化相,主要溶于铝基固溶体,起固溶强化作用。

表 10-1 主要合金元素在铝中的极限溶解度

元素	Zn	Mg	Cu	Li	Mn	Si	Cr	V	Cd	Ti	Zr	Ca
含量	8.2%	17.4%	5.5%	4.2%	1.82%	1.65%	0.02%	0.05%	0.047%	1.15%	0.28%	0.01%

根据 Al-Mg 二元相图(图 10-2 a),在共晶温度 449℃,镁在铝中极限溶解度为 17.4%,随温度下降,溶解度迅速减小,室温下溶解度小于 1.82%。由于 $MgAl_2$ 相析出缓慢,即使在退火态,也易得到过饱和固溶体,一般在 $w(Mg) < 6\%$ 均可得到单相 α 固溶体。随着 α 固溶体中 Mg 从 2% 增高至 6%,合金的强度得到提高,而伸长率下降不大。

根据 Al-Mn 二元相图(图 10-2 b),在共晶温度 658℃,锰在铝中的固溶度为 1.82%,室温下溶解度约 0.2%。金属间化合物 $MnAl_3$ 不具有沉淀强化效果,弥散的 $MnAl_3$ 可阻止晶粒长大。锰固溶于铝中可提高合金再结晶温度,有一定的固溶强化作用。当 $w(Mn)$ 在 1.8% ~ 1.85% 时,有较高的强度和良好的塑性。

在 Al-Zn 二元合金中,不形成金属间化合物。锌在铝中有很大的溶解度,见图 10-2 c)。

固溶的锌起固溶强化作用。在铝合金中 Zn质量分数可达 13% ,在铸造冷却时不发生分解 ,可获得较大的固溶强化效果 ,能显著提高合金的强度。

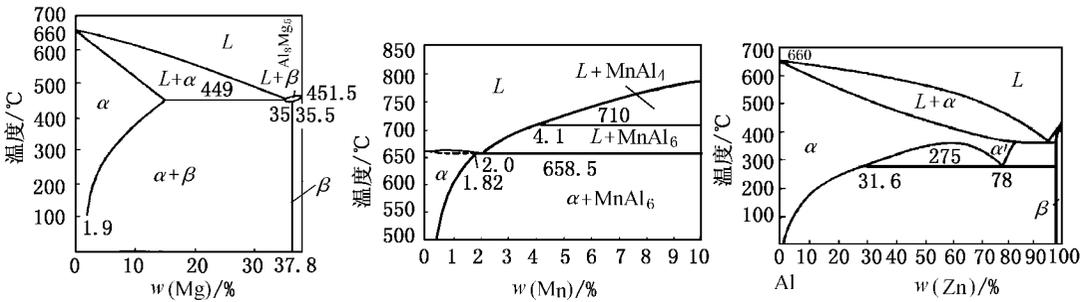


图 10-2 常用铝合金的二元相图

(a) Al-Mg二元相图 (b) Al-Mn二元相图 (c) Al-Zn二元相图

二、铝合金中的沉淀强化相

铝合金中的沉淀强化相应满足以下的基本条件：

(1) 沉淀强化相是硬度高的质点；

(2) 沉淀相在铝基固溶体中 ,高温下有较大的溶解度 ,随温度降低 ,其溶解度急剧减小 ,能析出较大体积分数的沉淀相；

(3) 在时效过程中 ,沉淀相具有一系列亚稳相 ,并且是弥散分布 ,与基体形成共格 ,在周围基体中产生较大的共格应变区。

1. CuAl₂相

Al-Cu相图见图 10-3 铜在 548℃ 共晶温度有极限溶解度(5.65%) ,而低于 200℃ 的溶解度小于 0.5% ,这就产生了沉淀硬化的条件。

在铝铜过饱和固溶体脱溶分解的过程中 ,产生一系列亚稳相。在自然时效过程中 ,首先在基体中产生铜原子的富集区(富铜区) ,其点阵类型未变 ,仅因铜原子尺寸小而使富铜区点阵产生弹性收缩 ,与周围基体形成很大的共格应变区。富铜区呈盘状 ,只有几个原子层厚 ,其直径在 25℃ 时约 5 nm ,超过 200℃ 就不再出现富铜区。合金在较高温度下时效 ,富铜区尺寸急剧长大 ,富铜区的铜原子进行有序化 ,形成 θ 相。 θ 相与基体仍然保持完全共格 ,其点阵常数 $a = 0.3564 \text{ nm}$, $c = 0.3568 \text{ nm}$,在 c 轴上较铝的 $2c = 0.7136 \text{ nm}$ 略小 ,产生 4% 的错配度 ,在基体中产生弹性应变区。随 θ 相长大 ,应变区变得很大 ,以致由一颗 θ 粒子过渡到邻近的 θ 粒子 ,使应变区在整个基体中连成一片。这种畸变区使合金的屈服强度显著提高。继续时效 , θ 相将转变成 θ' 相。 θ 相属于正方点阵 , $a = b = 0.3564 \text{ nm}$, $c = 0.3568 \text{ nm}$,成分接近 CuAl_2 。 θ 相的(001)面与基体(001)面形成共格 ,而(100)面和基体(010)面为非共格。 θ

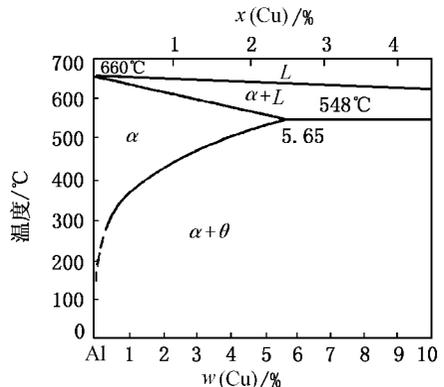


图 10-3 Al-Cu相图

相厚度为 10~15 nm,直径 10~600 nm。由于弹性应变区小,合金的强度和硬度下降,合金此时处于过时效阶段。继续时效, θ 相过渡到 θ' 相(CuAl_2), θ 相与基体完全失去共格关系。铝、铜系中 θ 、 θ' 、 θ'' 和 G.P.区的溶解度曲线见图 10-4。G.P.区和亚稳的 θ'' 相的溶解度较大,而稳定的 θ 相的溶解度较小。在时效过程中,各种沉淀相的长大都引起基体中铜原子的贫化。同时析出的亚稳相引起硬度的变化见图 10-5。在 130℃ 时效,G.P.区形成后硬度上升,然后达到稳定。长时间时效后 G.P.区溶解, θ'' 相形成使硬度又重新上升。当 θ'' 相溶解而形成 θ 相时,硬度开始下降。通常在高强度合金中采用双重热处理。时效分两步进行:首先在 G.P.区溶解度线以下较低温度进行,得到弥散的 G.P.区;然后再在较高温度下时效。这些弥散的 G.P.区能成为脱溶的非均匀形核位置。与较高温度下一次时效相比,两次时效可得到更弥散的时效相的分布。

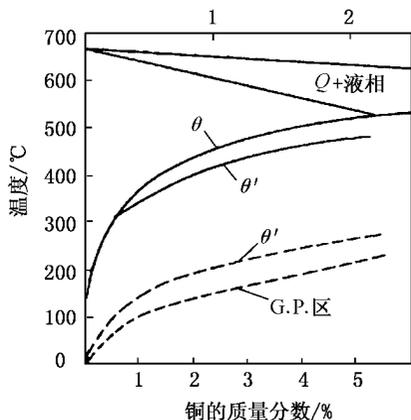


图 10-4 G.P.区与 θ 、 θ'' 溶解度线

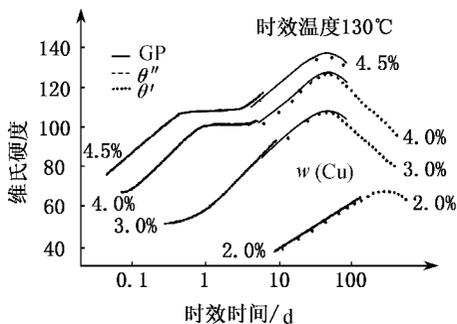


图 10-5 时效时硬度与时间的关系

2. 2. S - Al_2CuMg 相

铝铜镁合金中,当 $\text{Cu}/\text{Mg} \geq 2$ 时,出现 S相(Al_2CuMg)。在 $\text{Cu}/\text{Mg} = 2$ 时,全部为 S - Al_2CuMg 相。铝铜镁合金在固溶处理后时效时,在较低温度下铜和镁原子在(210)面上偏聚,形成 G.P.区。继续时效,由无序结构转变为有序的 S相,它沿[100]方向长大成为棒状,并与基体保持完全共格。进一步时效,S相转变为 S相,S相为斜方晶系, $a = 0.405 \text{ nm}$, $b = 0.406 \text{ nm}$, $c = 0.420 \text{ nm}$ 。S相仍与基体保持完全共格,一直长大到大于 10 nm 仍维持完全共格。S相继续长大,即与基体失去共格关系而转变成稳定的 S相。

3. η - MgZn_2 相

在铝锌镁系中,会形成 η - MgZn_2 相和 T - Al_2MgZn_3 相等一系列合金相。其中 η - MgZn_2 相和 T - Al_2MgZn_3 相在基体中有很大的溶解度,并随温度降低而急剧减小,铝锌镁系合金可产生很高的沉淀强化效果。

4. β - Mg_2Si 相

在铝镁硅合金中出现 β - Mg_2Si 相作为沉淀强化相。 β - Mg_2Si 相在铝中极限溶解度为 1.5%,随温度降低溶解度明显减小,到 200℃ 仅有 0.25%。

5. δ - AlLi 相

铝锂合金系中,锂在共晶温度 596℃ 时极限溶解度为 4.2%。随温度降低,锂在铝基固溶

体中溶解度急剧降低。从固溶体中析出平衡相为 δ -AlLi 相。若淬火到低温,过饱和固溶体中将发生 δ 相的连续沉淀。 δ 相为 Al_3Li 是一种有序共格析出介稳相,具有面心立方点阵,近似 Cu_3Au 。 δ - Al_3Li 介稳相的形状是球形,与基体保持完全共格。 δ - Al_3Li 相与基体间点阵错配应变小于 2%,连续时效时, δ - Al_3Li 相质点可长大到 $0.03\ \mu\text{m}$ 而没有破坏完全的共格界面。铝锂合金过时效将导致 δ - Al_3Li 介稳相的溶解和平衡相 δ -AlLi 的形核和长大。 δ -AlLi 相与基体保持半共格。加 Zr 后,通过快速凝固方法能得到更高 Zr 的固溶度,Zr 约 0.5%,时效时 Zr 将溶入 δ - Al_3Li 相,形成 δ - $\text{Al}_3(\text{Li},\text{Zr})$ 相获得更高的稳定性。

第三节 变形铝合金

变形铝合金是指这样一类铝合金,它需经过不同的压力加工变成型材。这些变形铝合金是机械工业和航空工业中重要的结构材料。由于密度低,比强度高,在航空工业中占有特殊的地位。

变形铝合金分为两大类,一类是非热处理强化变形铝合金,另一类是热处理强化变形铝合金。非热处理强化铝合金是防锈铝合金,它耐腐蚀,易加工成形和好焊接,强度较低,适宜制作耐腐蚀和受力不大的零部件及装饰材料。这类合金牌号用 LF 加序号表示,如 LF3、LF21 等。热处理强化铝合金通过固溶处理和时效处理,大体可分为三种:一种是硬铝,以 Al-Cu-Mg 合金为主,应用广泛,有强烈的时效强化能力,可制作飞机受力构件,牌号用 LY 加序号表示,如 LY12、LY6 等;第二种是锻铝,以 Al-Mg-Si 合金为主,冷热加工性好,耐磨蚀,低温性能好,适合制作飞机上的锻件,其牌号用 LD 加序号表示,如 LD2、LD6 等;第三种是超硬铝,以 Al-Zn-Mg-Cu 合金为主,是强度最高的铝合金,其牌号用 LC 加序号表示,如 LD4、LC6 等。此外,还有新发展的铝合金,如铝锂合金、快速凝固铝合金等。

一、非热处理强化变形铝合金

铝锰合金和铝镁合金是不能用热处理强化的变形铝合金,其化学成分和组织比较单一,没有理想的沉淀强化相,可通过形成固溶体而进行强化。这两个合金系的特点是具有优良的耐蚀性,又称之为防锈铝合金。

1. 铝锰防锈铝合金

锰在铝中的最大溶解度是 1.82%。锰和铝形成的金属间化合物 MnAl_3 的沉淀强化效应小,但其弥散析出质点可阻止晶粒长大,能细化合金的晶粒。锰溶于 α 固溶体起固溶强化作用,减慢扩散速度,提高再结晶温度。常用的铝锰合金为 LF21 合金, $w(\text{Mn}) = 1.8\% \sim 1.9\%$,其显微组织为含锰的 α 固溶体和弥散分布的 MnAl_3 质点,有较高的强度和优良的塑性。

铝锰合金有优良的耐蚀性。 MnAl_3 与基体的电极电位极相近,产生的腐蚀电流很小。铁是杂质元素,可使锰的溶解度降低,并生成脆性的 $(\text{Mn},\text{Fe})\text{Al}_3$ 化合物,使合金的塑性降低,故要限制铁质量分数, $w(\text{Fe}) = 0.04\% \sim 0.07\%$ 。弥散的 $(\text{Mn},\text{Fe})\text{Al}_3$ 相也可细化晶粒。由于锰的存在,降低了铁的危害作用。因为单独的铁可形成 FeAl_3 相,其电极电位比 α 固溶体更正,是微阴极,加速基体的腐蚀作用。锰加入后形成 $(\text{Mn},\text{Fe})\text{Al}_3$ 相,减弱了 FeAl_3 相对耐蚀性的有害作用。稀土元素可使铝锰合金的耐蚀性成倍提高,一般加入量 $w(\text{Mn}) = 0.03\% \sim 0.05\%$ 。

2 铝镁防锈铝合金

镁在铝中固溶量较大,由于镁和铝的化合物 Mg_2Al_3 相析出慢,即使在退火态也易得到过饱和固溶体,一般 $w(Mg)$ 低于 5% 的合金为单相合金。经扩散退火及冷变形后退火等热处理,组织和成分较均匀,耐蚀性良好。 $w(Mg)$ 高于 5% 的合金经退火后,在晶界连续析出 Mg_2Al_3 相。由于该相电极电位低于 α 固溶体, Mg_2Al_3 相成为阳极,使镁铝合金的耐蚀性如晶间腐蚀和应力腐蚀倾向加剧。若在退火前对高镁合金的过饱和 α 固溶体施以 2% 变形,在随后退火时促使 Mg_2Al_3 相在晶内和晶界以颗粒状析出,可以大大减轻上述腐蚀倾向。

镁固溶于 α 固溶体引起的固溶强化效果显著,铝镁合金的强度高于铝锰合金。少量硅能改善铝镁合金的流动性,减少焊接裂纹倾向。锰加入铝镁合金能增加固溶强化,改善耐蚀性。钒和钛加入铝镁合金可细化晶粒,提高强度和塑性。加入稀土金属可减少铝镁合金的偏析,增加液体的流动性,减少疏松,大大改善热塑性,特别对高镁合金的热塑性十分有效。稀土金属也能成倍地改善合金的耐蚀性。铁、铜、锌对铝镁合金的耐蚀性和工艺性能不利,应严格控制。

二、热处理强化变形铝合金

热处理强化变形铝合金通过固溶和时效使合金的强度显著提高。这类铝合金品种系列多,用途广。

1 硬铝

硬铝属于 Al-Cu-Mg-Mn 合金,其主要成分中 $w(Cu) = 2\% \sim 5\%$, $w(Mg) = 0.5\% \sim 2.5\%$, $w(Mn) = 0 \sim 1\%$ 。在 Al-Cu-Mg 合金中,总共有 4 个金属间化合物,其中有两个强化相,即 θ - $CuAl_2$ 相和 S - $CuMgAl_2$ 相,还有 T - Al_3CuMg 相和 β - $MgAl_3$ 相。 S 相有很高的稳定性和沉淀强化效果,其室温和高温强化作用均高于 θ 相。当硬铝以 S 相为主要强化相时,合金有最大的沉淀强化效应。当合金中 $Cu/Mg = 2.5/1$ 时正符合 S 相中 Cu/Mg 比。合金成分由铜高镁低改变到铜低镁高,强化相由 θ 相转变为 S 。

硬铝中还添加有一定量的锰,目的是中和铁有害影响,改善耐蚀性。同时,锰有固溶强化作用和抑制再结晶作用。锰的质量分数若高于 1%,会产生粗大的脆性相 $(Mn, Fe)Al_6$,降低合金的塑性。铁和硅是杂质。

LY12 是使用最广、强度最高的硬铝, $w(Cu) = 4.8\%$, $w(Mg) = 1.9\%$, $w(Mn) = 0.5\%$, $w(Fe, Si) = 0.5\%$, 主要强化相是 S 相, θ 相为辅。固溶处理温度为 495~503, 固溶后用水冷却以避免在 S 相和 θ 相析出的敏感区间 300~400 停留,时效采用自然时效。LY12 硬铝在淬火后 0.5 h 内保持柔软状态,可以进行校直、铆接等操作。接着合金将快速时效硬化,强度 σ_b 由初始 350 MPa 到两天后出现 G 区时上升到 460 MPa, 自然时效 4 天后可以使用,其力学性能为: $\sigma_b = 460 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 320 \text{ MPa}$, $\delta = 17\%$, $\varphi = 30\%$ 。若 LY12 硬铝用作 150 以上工作的耐热材料,则需要采用人工时效,其温度为 190, 主要是形成较稳定的 S 相。LY12 和其他硬铝一样,都有晶间腐蚀倾向。当 $CuAl_2$ 相在晶界析出,周围基体存在贫铜区,它作为阳极,能发生选择性晶间腐蚀。可采用外包纯铝层起保护作用。LY12 合金板材用于制作飞机蒙皮、壁板,型材用作飞机隔框、翼肋等。

2 锻铝

锻铝属于铝镁硅系合金,其主要强化相是 Mg_2Si 相。为保持最大的强化效果, $Mg/Si = 1/3$ 。由于能生成 $(Fe, Mn, Si)Al_3$ 相,故要额外增加硅以弥补硅的消耗,合金中的硅含量要适

当提高。

铝镁硅合金中存在较严重的停放效应,即淬火后在室温停置一段时间再经人工时效时,合金的沉淀强化效应将降低。这主要是镁和硅在铝中的固溶度不同,硅的固溶度小,先于镁发生偏聚,硅原子偏聚区小而弥散,基体中固溶的硅含量大大减少。当再进行人工时效时,那些小于临界尺寸的硅的 G.P.区将重新溶解,导致形成介稳的 β 相的有效核心数减少,从而生成粗大的 β 相。由电镜观察发现,铝镁硅合金在室温停留时间越长, β 相的颗粒越粗,因而合金的强度也低。为减少停放效应,将铜加入合金,但铜会降低其耐蚀性和工艺性能。加锰也可以减小铝镁硅合金的停放效应。锰还有固溶强化、提高韧性和耐蚀性的作用。这方面铬也可起与锰相似的作用。

3. 超硬铝

超硬铝在铝合金中是强度最高的,韧性储备也很高,又有良好的工艺性能(热塑性和焊接性),是飞机工业中重要的结构材料。

超硬铝是在铝锌镁合金系基础上发展起来的,在铝锌镁系中形成金属间化合物 η - $MgZn_2$ 相和 T - Al_2MgZn_3 相。在高温下这两个相在 α 固溶体中有较大的溶解度,固溶后在低温下有强烈的沉淀强化效应。当超硬铝中 $w(Zn+Mg) = 9\%$ 时,强度达到最高,超过这一值后,因在晶界析出呈网状分布的脆性相而使合金脆化。加入铜、锰、铬等元素,可进一步提高合金的力学性能。

超硬铝属于铝锌镁铜系合金。铜的加入主要是为了改善超硬铝的应力腐蚀倾向,提高强度和塑性。铜除了加强固溶强化外,还出现 S - $CuMgAl_2$ 相作为沉淀强化相。铜还提高沉淀相的弥散度,消除晶界网状脆性相,改善晶界腐蚀倾向。但是铜会降低超硬铝的焊接性,故一般超硬铝采用铆接或黏接。

超硬铝中常加入少量的锰(0%~0.5%)、铬(0.1%~0.25%)和微量钛(0.02%~0.1%)。铬和钛形成弥散的金属间化合物 Al_2MgCr 、 Al_3Ti 强烈提高超硬铝的再结晶温度,阻止晶粒长大。锰主要起固溶强化作用,由于提高了超硬铝的强度,也改善了应力腐蚀抗力。

4. 铝锂合金

铝锂合金系有介稳相 δ - Al_3Li 产生沉淀强化。合金经固溶处理后淬火,在过饱和固溶体脱溶分解时析出 δ - Al_3Li 与基体保持完全共格,是一种强的沉淀强化相。

由于锂是超轻元素,体积质量只有 0.53 g/cm^3 ,所以 $w(Li) = 1\% \sim 2\%$ 的铝锂合金的体积质量比其他系列铝合金轻 6%~8%,即每 1% Li 降低铝合金的体积质量约 3%,而同时增大弹性模量约 6%。所以,铝锂合金是一种既轻而强度又高的合金。然而铝锂合金因其低的延性和断裂韧性而使其应用遇到障碍。其重要原因之一是 δ - Al_3Li 相与位错相互作用,位错切割有序的 δ - Al_3Li 相,一旦在特定的滑移面上开始滑移,则在此滑移面上进一步的滑移就变得容易了。这种平面滑移出现导致位错堆积在晶界并引起晶界开裂,即具有应变局部化机制。另外,在晶界附近存在无 δ - Al_3Li 相析出区,它比基体软,成为形变集中区,导致迅速加工硬化,是引起脆性晶界断裂的另一个原因。

上述这种铝锂合金形变的模式可以通过加入合金元素和适当的热处理加以改变,从位错切割 δ - Al_3Li 相质点到形成位错环或绕过质点。合金元素镁、铜、钨被广泛用来改善铝锂合金的延性和屈服强度。镁的作用之一是产生固溶强化。镁还能降低锂在铝基固溶体中的溶解度,增加 δ - Al_3Li 相的析出量。当 $w(Mg)$ 小于 2% 时, $w(Mg)$ 每增加 1%,屈服强度增加 50

MPa, Mg 超过 2%, 还会出现与基体半共格的强化相 $S - Al_2LMg$ 介稳相。加入铜同样会产生固溶强化和 $S - Al_2CuLi$ 沉淀强化相。加入镁与铜同样可产生多量的共沉淀 $S - Al_2CuMg$, 它呈针状, 与 $\delta - Al_3Li$ 一起产生显著的沉淀强化。若在固溶和时效之间施以冷变形, 则有力地增加密集的 S 相析出并产生良好的沉淀强化效应。这种半共格的 S 相在晶界附近的无 $\delta - Al_3Li$ 相析出区沉淀, 改变了合金的断裂方式, 提高了延性。锆加入后形成金属间化合物 Al_3Zr , 它具有正方晶系点阵, 在高温下非常稳定, 起细化晶粒作用。锆也降低锂和镁在铝基固溶体中的溶解度, 增加 $\delta - Al_3Li$ 相和 S 相析出量。

另外, 粉末冶金法是改善铝锂合金性能的有效方法, 通过从熔体雾化法生产快速凝固合金粉末, 随后通过热压或热挤成锭。这样能更有效地细化晶粒, 使成分均匀, 消除偏析, 细化沉淀强化相并改善其分布, 进一步改善铝锂合金的塑性和韧性。

铝锂合金表面在加热时会形成含锂、铝、氧的粉末状复合氧化物, 合金元素锂的损失将影响强化效果。为防止在超塑性成型和热处理时锂的损失, 可在铝锂合金表面包纯铝层。

第四节 铸造铝合金

铸造铝合金应具有高的流动性, 较小的收缩性, 热裂、缩孔和疏松倾向小等良好的铸造性能。共晶合金或合金中有一定量共晶组织就具有优良的铸造性能。常用的铸造铝合金有铝硅系、铝铜系、铝镁系、铝稀土系和铝锌系合金。

一、铝硅及铝硅镁合金

铝硅系铸造合金用途很广, 其最基本的合金为 ZL102 二元铸造合金, 具有共晶组织。含硅的共晶组织能提高强度和耐磨性, 液态有良好的流动性, 是铸造铝合金中流动性最好的。由于其共晶中硅晶体含量不高, 不会使塑性降低太多。这种合金的比重轻, 焊接性良好。共晶组织中硅晶体呈粗针状或片状, 过共晶合金中还有少量初生硅, 呈块状。这种共晶组织塑性较低, 达不到实用要求, 需要细化组织。

铸造铝硅合金一般需要采用变质处理, 以改变共晶硅的形态, 使硅晶体细化和颗粒化, 组织由共晶或过共晶变为亚共晶。常用的变质剂为钠盐, 加入质量分数 1% ~ 3% 的钠盐混合物 ($2/3NaF + 1/3NaCl$) 或三元钠盐 (25% NaF + 62% NaCl + 13% KCl)。钠盐的缺点是变质处理有效时间短, 加入后要在 30min 内浇完。而锶和稀土金属都可作为长效变质剂。

这种变质作用一般认为是吸附作用。通常铝硅共晶结晶时, 硅晶体形成时易产生孪晶, 使其沿孪晶方向 $\langle 211 \rangle$ 长成粗片状, 在加入变质剂后, 钠原子在结晶硅的表面有强烈偏聚, 降低硅的生长速度并促使其发生分枝或细化。

另外, 加入变质剂也使铝硅合金变为亚共晶组织。

为提高铝硅共晶合金的强度而加入镁, 形成强化相 Mg_2Si , 并采用时效热处理以提高合金的强度。ZL104 合金 $w(Si) = 8\% \sim 10.5\%$, $w(Mg) = 0.17\% \sim 0.30\%$, $w(Mn) = 0.2\% \sim 0.5\%$ 。镁在铝硅合金的 α 相中, 其极限溶解度 $w(Mg)$ 为 $0.5\% \sim 0.6\%$, 在 ZL104 合金中, Mg 不超过 0.3% , 可保证有足够的 Mg_2Si 相产生沉淀强化。ZL104 合金在铝硅铸造合金中是强度最高的, 经过热处理 (535 ± 5) 固溶 3~5h 水冷, (175 ± 5) 人工时效 5~10h, 其力学性能为 $\sigma_b = 235$ MPa, $\delta = 2\%$ 。它可以制造高负荷复杂形状的零件, 工作温度低于 200, 如发动机气缸体、发

动机机匣等。若适当减少硅含量而加入铜和镁,可改善合金的强度和耐热性,得到铝硅铜镁系铸造合金,其强化相有 CuAl_2 、 Mg_2Si 及 Al_2CuMg 相。

二、铝铜铸造合金

铝铜铸造合金的主要强化相是 CuAl_2 , 所以有较高的强度和热稳定性, 适于铸造耐热件。但铜含量高了使合金的质量密度增大, 耐腐蚀性降低, 铸造性能变差。

ZL203合金的热处理强化效果最大, 是常用的铝铜铸造合金。为了改善其铸造性能, 提高流动性, 减少铸后热裂倾向, 需要加入一定量硅以形成一定量的三元共晶组织 ($\alpha + \text{Si} + \text{CuAl}_2$)。一般用金属模铸时, 加入 3% 的硅, 砂模铸时加 1% 的硅。加硅后有损于室温性能和高温性能。ZL203铸造合金固溶处理为 (515 ± 5) 保温 10~15 h, 在热水 80~100 中冷却, 采用自然时效, 强度虽稍低, 但有较高塑性, 其 $\sigma_b = 210 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 106 \text{ MPa}$, $\delta = 8\%$ 。若采用不完全人工时效, 在 150 保温 2~4 h, 则强度较高, 塑性稍低, 其 $\sigma_b = 240 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 144 \text{ MPa}$, $\delta = 5\%$ 。ZL203铸造合金用于制作低于 200、受中等负荷的零件。

三、铝镁铸造合金

铝镁铸造合金的优点是比重轻, 强度和韧性较高, 并具有优良的耐蚀性、切削性和抛光性。其强度和塑性综合性能最佳的镁质量分数为 9.5%~11.5%。这就是常用的 ZL301合金的镁含量。再高的镁含量因 $\beta - \text{Al}_3\text{Mg}_2$ 相难以完全固溶而使合金性能下降。ZL301合金铸态组织中除 α 固溶体外, 还有部分 Al_3Mg_2 离异共晶存在于树枝晶边界。这种 Al_3Mg_2 相性脆, 使合金强度和塑性降低。只有在固溶温度保温较长时间才能将树枝晶界的 Al_3Mg_2 相溶解, 淬火后得到过饱和固溶体, 提高了强度和塑性。固溶温度为 (430 ± 5) , 保温 12~20 h, 油冷, 经自然时效后 $\sigma_b = 343 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 167 \text{ MPa}$, $\delta = 10\%$, HB80。

为了改善铝镁铸造合金的铸造性能, 加入 0.5%~1.0% 硅及微量 Ti, 其中 Ti 形成细小的 TiAl_3 起细化晶粒作用。铝镁铸造合金适用于造船、食品及化学工业。

第十一章 铜及其合金

第一节 概 述

一、铜的性质及用途

纯铜外观呈紫红色,故习惯又称紫铜,它的相对密度为 8.9,熔点为 1083。纯铜的导电性和导热性优良,仅次于银而居于第二位。纯铜具有面心立方晶格,无同素异构转变,塑性极好,可以进行冷、热压力加工。

纯铜在常温下与干燥空气和湿空气均不起作用,但在含有二氧化碳的湿空气中,表面将产生碱性碳酸盐的绿色薄膜($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 或 $2\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$),又称铜绿。

工业纯铜中常有质量分数为 0.01% ~ 0.05% 的杂质(铅、铋、氧、硫、磷等),它们使铜的导电能力降低。另外,铅、铋等杂质能与铜形成熔点很低的共晶体($\text{Cu} + \text{Pb}$)和($\text{Cu} + \text{Bi}$),共晶温度分别为 326 和 270。当铜进行热加工时,这些共晶体发生脆化,破坏了晶界的结合,而造成脆性破裂。这种现象叫热脆。相反,硫、氧也能与铜形成($\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{S}$)和($\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$)共晶体,它们的共晶温度分别为 1067 和 1065,均高于铜的热加工温度(820 ~ 860),因此不会引起热脆性。但由于 Cu_2S 和 Cu_2O 均为脆性化合物,冷加工时易产生破裂,这种现象称为冷脆。对铜的杂质含量是有规定的,我国工业纯铜有四个牌号,它们是 T_1 (w(Cu) 99.95%)、 T_2 (w(Cu) 99.90%)、 T_3 (w(Cu) 99.85%)、 T_4 (w(Cu) 99.80%)。

纯铜只能以冷作硬化的方式进行强化。因此纯铜的热处理只限于再结晶软化退火。实际退火温度一般选在 500 ~ 700,温度过高会使铜发生强烈氧化。退火铜应在水中快速冷却,目的是为了退火加热时形成的氧化皮爆脱,得到纯洁的表面。

纯铜主要用于导电、导热及兼有抗蚀性的器材,如电线、电缆、电刷、铜管等。纯铜为配制铜合金的原料。铜合金是电气仪表、化工、造船、航空、机械等工业部门中的重要原料。

二、铜的合金化

纯铜的强度不高,抗拉强度仅为 230 ~ 240 MPa,布氏硬度约为 HB40 ~ 50,延伸率为 50%。冷作硬化虽然可以将抗拉强度提高到 400 ~ 500 MPa,布氏硬度提高到 HB100 ~ 120,但延伸率急剧下降到 2% 左右。因此,要满足结构件的要求,必须进行铜的合金化。

铜的合金化主要是为了实现固溶强化、时效强化及过剩相强化,从而获得高强度铜合金。

用于铜合金固溶强化的元素主要有锌、铝、锡、锰、镍等,它们在铜中的固溶度均大于 99.9%。最大固溶效果可以使铜的强度由 240 MPa 提高到 650 MPa

许多元素在固态铜中的溶解度随温度降低而剧烈减小,如铍、钛、锆、铬等,因而具有时效强化效果。最突出的为 Cu - Be 合金,热处理后最高强度可达 1400 MPa

过剩相强化在铜合金中应用也十分普遍。例如,黄铜和青铜中的 CuZn 相、 Cu_3Sn 相、

Cu_3Al_4 相等均有较高的过剩相强化作用。

三、铜合金的分类及编号

按照化学成分,铜合金可分为黄铜、青铜及白铜三大类。

以锌为主要合金元素的铜合金称为黄铜。按其他合金元素种类可分为普通黄铜和特殊黄铜。按生产方法可分为压力加工产品和铸造产品两类。压力加工黄铜的编号方法举例如下, H62表示含 62% Cu和 38% Zn的普通黄铜, HMn58-2表示含 $w(\text{Cu})$ 58%和 $w(\text{Mn})$ 2%的特殊黄铜,称为锰黄铜。铸造黄铜的编号方法举例如下, ZHS80-3表示含 $w(\text{Cu})$ 80%和 $w(\text{Si})$ 3%的铸造硅黄铜, ZHA166-6-3-2表示含 $w(\text{Cu})$ 66%、 $w(\text{Al})$ 6%、 $w(\text{Fe})$ 3%和 $w(\text{Mn})$ 2%的铸造铝黄铜。

以镍为主要合金元素的铜合金称为白铜。白铜分为结构白铜和电工白铜两类。其牌号表示方法举例如下, B30表示含 30% Ni的简单白铜, BMn40-185表示含 $w(\text{Ni})$ 40%和 $w(\text{Mn})$ 185%的复杂白铜,又可称为锰白铜,俗称康铜。

除锌和镍以外的其他元素作为主要合金元素的铜合金称为青铜。按所含主要合金元素的种类分为锡青铜、铝青铜、铅青铜、硅青铜、铍青铜、钛青铜、铬青铜等。青铜的牌号表示方法举例如下, QBe2表示含 2% Be的压力加工铍青铜, QA19-2表示含 $w(\text{Al})$ 9%和 $w(\text{Mn})$ 2%的压力加工铝青铜。ZQPb30表示含 $w(\text{Pb})$ 30%的铸造铅青铜, ZQSe6-6-3表示含 $w(\text{Se})$ 6%、 $w(\text{Zn})$ 6%和 $w(\text{Pb})$ 3%的铸造锡青铜。

第二节 黄 铜

铜锌合金称为黄铜,也可加入其他元素构成多元黄铜。我国应用黄铜在宋代就有明确记载,最早可以追溯到史前的龙山文化时期。

根据铜锌二元相图(图 11-1), 903 (包晶温度)时, 锌在铜的 α 固溶体中的溶解度为 32.5%; α 固溶体中有两个有序固溶体, 即 Cu_5Zn 和 Cu_7Zn_9 。 Cu_5Zn 有两个变体 α_1 和 α_2 。 α 固溶体有良好的力学性能和冷热加工性, 是常用的合金成分。

β 相为电子化合物, 其电子浓度 $e/a = 21/14$, 是以 Cu_5Zn 为基础的固溶体, 具有体心立方结构, 在 456~468 以下为 β 有序相。高温无序的 β 相的塑性好, 而有序的 β 相难以冷变形。故含 β 相的黄铜只能采用热加工成型。

γ 相是电子化合物 Cu_7Zn_9 为基的固溶体, 电子浓度 $e/a = 21/13$, 硬且脆, 难以塑性加工, 故含 γ 相的合金无实用价值。

一、二元黄铜的组织 and 性能

Zn 小于 30% 的合金为 α 黄铜, 铸态组织为单相树枝状晶, 形变及再结晶退火后得到等轴

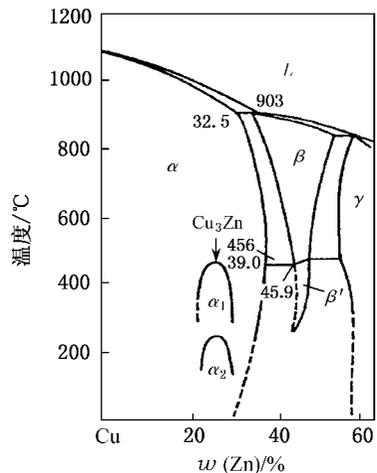


图 11-1 Cu-Zn合金相图

α 相晶粒,具有退火孪晶。 $w(\text{Zn}) = 30\% \sim 40\%$ 的合金为 $\alpha + \beta$ 黄铜。

在铸态,黄铜的强度和塑性随锌含量增加而升高,直到 $w(\text{Zn}) = 30\%$ 时,黄铜的伸长率达到最高值,而强度在 $w(\text{Zn}) = 45\%$ 时最高。再增加锌含量,则全部组织为 β 相,导致脆性增加,强度急剧下降。黄铜经变形和退火后,其性能与锌含量的关系与铸态相似。由于成分均匀和晶粒细化,其强度和塑性比铸态均有提高。

单相的 α 黄铜具有极好的塑性,能承受冷热塑性变形,但在 $200 \sim 700^\circ\text{C}$ 间存在低塑性区,有两方面影响因素:一种是存在 Cu_3Zn 和 Cu_2Zn 有序固溶体,在中温时发生原子有序化,使合金塑性下降;另一种是含有微量低熔点的铋、锑、铅等杂质元素引起的晶界脆性。由于稀土金属能与这些杂质元素结合成高熔点的稳定化合物,如 REPb_2 、 REBi_2 、 RE_3Sb_2 ;另外又可减慢黄铜中原子扩散,减慢有序化进程。故加入微量稀土金属可消除这些杂质元素的有害影响,并改善黄铜在这个温度范围的塑性。

($\alpha + \beta$)黄铜在加热到高于 500°C 时,低温有序的 β 相转变成无序的 β 相, β 相极软,但晶体结构为体心立方,原子扩散快,晶粒易长大。一般锻造温度略低于($\alpha + \beta$)/ β 相线,以保留少量 α 相,阻碍 β 相晶粒长大。

黄铜有良好的铸造性能,在大气、淡水中耐蚀,在海水中耐蚀性尚可。黄铜的腐蚀表现在脱锌和应力腐蚀。脱锌是电化学腐蚀,在中性盐水溶液中锌发生选择性溶解,可加入微量砷($w(\text{As}) = 0.02\% \sim 0.08\%$)来防止。黄铜经冷变形后放置时,可发生自动破裂,又称为“自裂”。在张应力下(包括残留张应力),由腐蚀介质氨、二氧化硫和湿空气的联合作用,发生应力腐蚀。锌质量分数高于 25% 的黄铜和H70、H68、H62对此更为敏感。黄铜中加入少量硅($w(\text{Si}) = 1.0\% \sim 1.5\%$)或微量砷($w(\text{As}) = 0.02\% \sim 0.08\%$)可减小其自裂倾向。表面镀锌或锡也能防止自裂。黄铜制品必须经过退火以消除应力,并在装配时避免产生附加张应力。

低锌黄铜H96、H90、H85有良好的导电性、导热性和耐蚀性,有适宜的强度和良好的塑性,大量用于冷凝器和散热器。

三七黄铜H70、H68强度较高,塑性特别好,用于深冲或深拉制造复杂形状的零件,如散热器外壳、导管、波纹管等以及枪弹和炮弹壳体。

四六黄铜H62、H59为($\alpha + \beta$)黄铜,可经受高温热加工。H62黄铜强度高,塑性较好,用于制造销钉、螺帽、导管及散热器零件等。

二、多元黄铜

加入其他合金元素如锡、铝、硅、铅、锰、铁、镍等后,改变了黄铜的组织,使 $\alpha/(\alpha + \beta)$ 相界发生移动,有的缩小 α 相区,有的扩大 β 相区。每 1% 的合金元素在组织上代替锌的量称“锌当量”(K),以保持 $\alpha/(\alpha + \beta)$ 相界不变。几种元素的锌当量见表11-1。锌当量小于1的都是扩大 α 相区的元素。

表 11 - 1 几种元素的锌当量

合金元素	Si	Al	Sn	Mg	Cd	Pb	Fe	Mn	Ni
锌当量 K	10	6	2	2	1	1	0.5	0.5	- 1.5

1. 铝黄铜

在黄铜中加入少量铝可在合金表面形成致密并和基体结合牢固的氧化膜,提高合金对腐

蚀介质特别是高速海水的耐蚀性。铝在黄铜中的固溶强化作用,进一步提高合金的强度和硬度。 $w(\text{Al}) = 2\%$, $w(\text{Zn}) = 20\%$ 的铝黄铜具有最高的热塑性,故 HA177 - 2铝黄铜可制成强度高、耐蚀性好、应用广泛的管材,用于海轮和发电站的冷凝器等。HA185 - 0(铝黄铜 $w(\text{Al}) = 0.5\%$, $w(\text{Zn}) = 15\%$)色泽金黄,耐蚀性极高,可做装饰材料,作为金的代用品。

2. 铜锌铝形状记忆合金

铜锌铝合金具有导热率大,电阻小,加工性特别是热加工性好,相变温度范围宽(- 100 到 100)相变滞后小,工艺简单,制造成本低,在工业上已获实际应用,制成棒状、管状和线状,制造螺旋弹簧、防火洒水器、各种安全阀、控温装置、断路器等。

3. 锡黄铜

黄铜中加入锡($w(\text{Sn}) = 1\%$)能提高其在水中的耐蚀性,抑制脱锌,并能提高强度。HSn70 - 1锡黄铜又称“海军黄铜”,用于舰船。

4. 铅黄铜

铅在 α 黄铜中溶解量小于0.3%。它作为金属夹杂物分布在 α 黄铜枝晶间,引起热脆。但其在 $\alpha + \beta$ 黄铜中,凝固时先形成 β 相,随后继续冷却,转变为 $\alpha + \beta$ 组织,使铅颗粒转移到黄铜晶内,铅的危害减轻。在四六黄铜中加入铅($w(\text{Pb}) = 1\% \sim 2\%$),可提高切削性。

第三节 青 铜

青铜是铜和锡、铝、铍、硅、锰、铬、镉、锆和钛等元素组成的合金的统称。青铜根据成分可分为锡青铜和特殊青铜。在特殊青铜中,根据主加元素又分别命名为铝青铜、铍青铜等。

一、锡青铜

(一) 二元锡青铜

锡青铜是历史上应用最早的合金。我国在公元前 16 世纪黄河中游早商遗址中就发现大量青铜器。我国应用青铜器的历史还可追溯到更远古时代,公元前 3000 年甘肃东乡马家窑文化的青铜刀($w(\text{Sn}) = 6\% \sim 10\%$),是我国迄今为止发现最早的青铜器。

铜锡合金系也是由一系列电子化合物组成。铜锡二元相图如图 11 - 2 所示。 α 相为含锡的铜基固溶体, β 相为 Cu_5Sn ,具有体心立方结构,电子浓度为 $21/14$,降温时分解。 γ 相为不稳定的高温相。 δ 相为 $\text{Cu}_{11}\text{Sn}_8$,复杂立方结构,电子浓度 $21/13$,硬而且脆。在 350 δ 相分解为 $\alpha + \epsilon$,但实际因原子扩散慢而难以进行,故一般生产中($\alpha + \epsilon$)组织难以出现。 ϵ 相是 Cu_3Sn ,电子浓度 $21/12$,具有密排六方结构。

锡青铜的显微组织与锡含量和合金状态有关。由

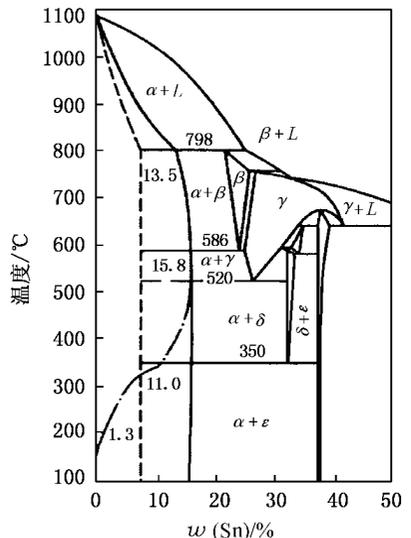


图 11 - 2 Cu - Sn合金相图

于其结晶间隔宽,偏析严重,且锡扩散慢,合金难以得到平衡组织。实际组织如图 11-2 中虚线所示。 Sn 小于 6% 的铸态组织为树枝状 α 固溶体。 Sn 大于 6% 时为 α 固溶体和 $(\alpha + \delta)$ 共析体所组成。在 700~800 退火后, $w(\text{Sn}) = 7\% \sim 14\%$ 合金中 $(\alpha + \delta)$ 共析组织消失。由于 δ 相在降温过程中析出缓慢,室温下仍为单相 α 固溶体。

锡青铜铸造的优点是铸件收缩率小,适于铸造形状复杂、壁厚变化大的器件。这是由于合金液固相线结晶间隔大,液体流动性差,锡原子扩散慢,结晶时树枝晶发达,易形成分散性显微缩孔,所以收缩率小,且不易裂。历史上曾铸造出许多精美的古青铜器。

锡青铜存在枝晶间的分散缩孔,致密性差,在高压下容易渗漏,不适于制造密封性高的铸件。同时铸件凝固时含锡高的低熔点液相易从中部向表面渗出,出现反偏析,严重时会在表面出现灰白色斑点的“锡汗”,它主要由 δ 相所组成。

锡固溶于 α 固溶体,有强的固溶强化作用。锡青铜的强度和伸长率随锡含量升高而增加,当 Sn 超过 6%,由于出现 δ 相而使伸长率急剧下降,而强度随锡含量升高而继续增加,直到 $\text{Sn} = 25\%$ 时,因 δ 相含量较高而强度随之急剧下降。所以,锡青铜中锡质量分数不超过 14%,其中 Sn 低于 7%~8% 的为变形锡青铜,有高塑性和适宜的强度; Sn 高于 10% 的锡青铜为铸造合金,用于铸件。

锡青铜在大气、海水和碱性溶液中有良好的耐蚀性,用于铸造海上船舶和矿山机械零件。

(二) 多元锡青铜

二元锡青铜的工艺性能和力学性能需要进一步改进。一般工业用锡青铜都分别加入合金元素锌、磷、铅、镍等,得到多元锡青铜。

1. 锡磷青铜

磷可作为锡青铜熔炼时的脱氧剂。溶于锡青铜的少量磷 ($w(\text{P}) = 0.02\%$) 能显著提高合金的弹性极限和疲劳极限,并能承受压力加工,广泛用于制造各种弹性元件。磷在锡青铜中的溶解度为 0.02%,过多的磷将形成熔点为 628 的 $(\alpha + \delta + \text{Cu}_3\text{P})$ 三元共晶,难以热塑性变形。故一般用于热变形的锡磷青铜中的 P 不超过 0.02%, $w(\text{P}) = 0.01\% \sim 0.025\%$ 的锡磷青铜 $\text{QSn}6.5-0.1$ 在退火后 σ_b 不小于 300 MPa, δ 不小于 38%。其冷变形硬化的带材, $\sigma_b = 550 \sim 650$ MPa, $\delta = 8\% \sim 2\%$, 用于制造导电性好的弹簧、接触片、精密仪器中的齿轮等耐磨件和抗磁元件。 $w(\text{P}) = 1\%$ 的 $\text{ZQSn}10-1$ 铸造锡磷青铜,因含有较多的 Cu_3P 和 δ 相并列为青铜轴承材料的耐磨相,可做耐磨的轴承合金。

2. 锡锌青铜

锌能缩小锡青铜液固相线结晶间隔,提高液相的流动性,减小偏析,并促进脱氧除气,提高铸件密度。锌能大量溶于 α 固溶体,改善合金的力学性能, $w(\text{Zn}) = 2\% \sim 4\%$ 时,有良好的力学性能和耐蚀性。 $\text{QSn}4-3$ ($w(\text{Sn}) = 4\%$, $w(\text{Zn}) = 3\%$) 的性能: $\sigma_b = 300$ MPa, $\delta_{10} = 38\%$, 常用于制造弹簧、弹片等弹性元件和抗磁零件等。

二、铝青铜

铝青铜有良好的力学性能、耐蚀性和耐磨性,是青铜中应用最广的一种。

铜铝二元相图见图 11-3 在共晶温度 1036 下,铝在铜基 α 固溶体中的溶解度为 7.9%; 在 565 时,铝的最大溶解度为 9.9%。铝在 α 固溶体中有很强的固溶强化作用。铝青

铜有高的强度和塑性。 β 相为 Cu_3Al 电子化合物为基的固溶体,具有体心立方点阵,在 565 发生共析分解, $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ 。若从 β 相淬火,可发生马氏体转变。 $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ 相是以 Cu_3Al_4 电子化合物为基的固溶体, γ_2 相硬而且脆,能提高合金的耐磨性。

二元铝青铜的结晶间隔小,液相有极高的流动性,缩孔集中,可获得高密度铸件,但体积收缩大,要求有大的冒口。 $w(\text{Al}) = 5\% \sim 8\%$ 的合金为单相 α 合金,有高的塑性,常做变形合金,Al 高于 8% 的合金,在高温下为 ($\alpha + \beta$) 双相合金,可经受热加工,一般用热挤压成型。

铝青铜可在表面生成含铝和铜的致密复合氧化膜,有良好的耐蚀性,在大气、海水、碳酸和有机酸中,耐蚀性优于黄铜和锡青铜。

工业中二元铝青铜有 QA1-5 QA1-7 和 QA1-10 经退火,QA1B 的 $\sigma_b = 380 \text{ MPa}$, $\delta = 65\%$; QA1D 的 $\sigma_b = 470 \text{ MPa}$, $\delta = 70\%$ 。在冷变形状态,QA1B 的 $\sigma_b = 750 \text{ MPa}$, $\delta = 5\%$; QA1D 的 $\sigma_b = 980 \text{ MPa}$, $\delta = 3\%$ 。

为进一步改善二元铝青铜的工艺性能和使用性能,可添加铁、镍、锰等元素,获得多元铝青铜。加入少量铁后,在液相中形成细小的 FeAl_3 质点,使合金在凝固时作为非自发形核核心,细化铸造组织,消除铸锭的粗大柱状晶,改善热塑性。铁阻碍铝青铜的再结晶,细化晶粒。铁还减慢 β 相共析分解。一般加入铁 2% ~ 4%。在 950 铁全溶于基体,得到 ($\alpha + \beta$) 双相组织,淬火后在 250 ~ 300 回火, β 相分解形成细小的 ($\alpha + \gamma_2$) 共析组织,使合金强化。

镍能显著提高铝青铜的强度、热稳定性和耐蚀性。 $\text{Cu} - 14\text{Al} - 4\text{Ni}$ 合金是形状记忆合金。镍和铁同时加入,会形成 k 相。当镍和铁加入量相当时,得到细小而分散的 k 相,具有很好的力学性能,并在高温下有良好的热强度。铝铁镍青铜 QA110-4-4 的力学性能为 $\sigma_b = 650 \text{ MPa}$, $\delta = 40\%$; 在冷变形状态, $\sigma_b = 1000 \text{ MPa}$, $\delta = 12\%$ 。它用于制造受力大、转速高并要求耐热、耐磨的零件,如排气门座、齿轮、蜗杆等。QA110-4-4 铝铁镍青铜可进行淬火时效强化,根据时效温度来调整其强度和塑性之间的配合。

三、铍青铜

铍青铜有强的沉淀强化效应,经固溶淬火和时效,得到高的强度和弹性极限,且稳定性好,弹性滞后小,并具有良好的导电和导热性能,耐蚀和耐磨,无磁,冲击时无火花,可制造高级弹性元件和特殊耐磨元件,还用于电气转向开关、电接触器等。铍为强毒性金属,生产时应严格操作。

铍青铜一般 $w(\text{Be}) = 1.8\% \sim 2.5\%$ 。铍青铜最高的力学性能是在 γ 向 γ' 转变时获得的,此时 γ' 介稳相充分析出和长大,由于 γ' 与 α 固溶体比容差别大而引起的共格畸变区体积大,故强化效果非常显著。热处理时,在 760 ~ 790 进行固溶处理,快速淬火并在 310 ~ 330 时效,其强度 σ_b 可达到 1250 ~ 1500 MPa, $\sigma_{0.2}$ 为 700 ~ 780 MPa。

少量镍抑制淬火时 α 过饱和固溶体分解,使热处理效果好,降低铍在晶界的偏聚量,抑制晶界不连续沉淀。同时镍也抑制铍青铜的再结晶,并细化晶粒。故铍青铜中都含镍 0.8%。

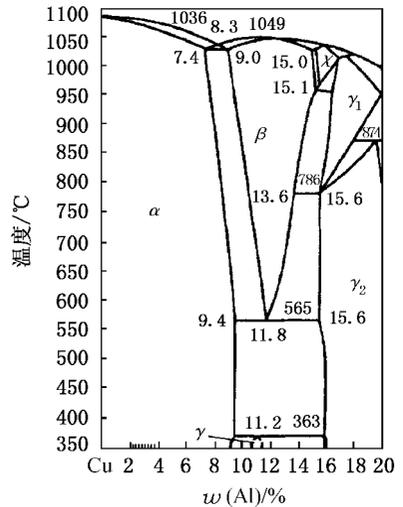


图 11-3 Cu-Al 合金相图

加入 0.8% 的 Ni 可使 Be = 1.5% 的合金达到 Be = 2% 合金的性能水平。但过高的镍会使钡在 α 固溶体中溶解量减少, 沉淀强化效应减小。

微量钛 $w(Ti) = 0.1\% \sim 0.25\%$ 可抑制过饱和固溶体脱溶, 细化铸造和再结晶晶粒, 减少晶界不连续沉淀, 改善铍青铜的力学性能。铍青铜 QBe2 的 $w(Be) = 1.9\% \sim 2.2\%$, $w(Ni) = 0.2\% \sim 0.5\%$, 经淬火和时效, 其 σ_b 大于 1150 MPa, δ 大于 2%。若经固溶、冷轧后时效, 其 σ_b 可大于 1200 MPa, δ 大于 1.5%。QBe1.9 的 $w(Be) = 1.85\% \sim 2.1\%$, $w(Ni) = 0.2\% \sim 0.4\%$, $w(Ti) = 0.1\% \sim 0.25\%$, 其性能比 QBe2 略优, 经固溶和时效后, $\sigma_{0.2}$ 为 1158 MPa, σ_b 为 1290 MPa, δ 为 4%; 固溶后经 38% 的冷变形再时效, $\sigma_{0.2}$ 为 1220 MPa, σ_b 为 1372 MPa, δ 为 3%。

第四节 白 铜

白铜是以镍为主要合金元素的铜合金, 在中国古代即得到应用。白铜按用途可分为结构白铜和电工白铜。

铜与镍由于在电负性、尺寸因素和点阵类型上均满足无限固溶条件, 因而可形成无限固溶体。其硬度、强度、电阻率随溶质浓度升高而增加, 塑性、电阻温度系数随之降低。

一、结构白铜

铜镍二元合金为普通白铜, 单相固溶体, 常用的牌号有 B10 B20 B30。由于在大气、海水、过热蒸气 and 高温下有优良的耐蚀性, 而且冷热加工性能都很好, 可制造高温高压下的冷凝器、热交换器, 广泛用于船舶、电站、石油化工、医疗器械等部门。B20 也是常用的镍币材料, 可制造高面额的硬币。

铁能显著细化晶粒, 增加白铜的强度又不降低塑性, 尤其提高在有气泡骚动的流动海水中发生冲蚀的耐蚀性。铁最高的加入量不超过 1.5%。在 B10 中加入 0.75% 的铁, 可得到与 B30 同样的耐蚀性, 加入少量锰, 可脱氧和脱硫, 能增加合金的强度。故 B10 中加入质量分数为 1.0% ~ 1.5% 的铁, 0.5% ~ 1.0% 的锰, 用来制作舰船的冷凝器等。

锌能大量溶于铜镍合金, 有固溶强化作用, 能提高耐大气腐蚀能力。应用最广的是 $w(Ni) = 15\%$ 、 $w(Zn) = 20\%$ 的锌白铜 BZn15-20, 它呈现美丽的银白色光泽, 具有高强度、高弹性, 用于仪器、医疗器械、艺术制品等。

铝在铜镍合金中能产生沉淀强化效应。铝与镍形成 $\theta - NiAl$ 相和 $\beta - NiAl_2$ 相, 高温下在 α 固溶体中有较大的溶解度。其过饱和固溶体在低温下脱溶分解, 析出 θ 相和 β 相, 产生沉淀强化。 $w(Al) = 3\%$ 的 BA13-3 铝白铜在 900 °C 固溶淬火, 经冷轧 25% 变形后于 550 °C 时效, 则强度 σ_b 达 800 ~ 900 MPa, δ 为 5% ~ 10%。铝白铜由于有高强度、高弹性和高耐蚀性, 可制作舰船冷凝器等。

二、电工白铜

1. 康铜

含 $w(Ni) = 40\%$ 、 $w(Mn) = 1.5\%$ 的锰白铜又称康铜, 具有高电阻、低电阻温度系数, 与铜、铁、银配成热电偶时, 能产生高的热电势, 组成铜-康铜、铁-康铜和银-康铜热电偶, 其热电势与温度间的线性关系良好, 测温精确, 工作温度范围为 -200 到 600 °C。

2 考铜

$w(\text{Ni}) = 43\%$ 、 $w(\text{Mn}) = 0.5\%$ 的锰白铜又称考铜,有高的电阻,与铜、镍铬合金、铁分别配成热电偶时,能产生高的热电势,其热电势与温度间的线性关系良好。考铜 - 镍铬热电偶的测温范围从 -253 (液氢沸点)到室温。

3 铂铑白铜

$w(\text{Ni}) = 0.5\%$ 的白铜 B0.5 在 100 以下与铜线配成对,其热电势与铂铑 - 铂热电偶的热电势相同,可做铂铑 - 铂热电偶的补偿导线。

第十二章 钛及钛合金

第一节 钛及钛合金概述

一、钛的基本特性

钛及钛合金是一种很有前途的新型结构材料。例如,工业纯钛是制造化工设备、船舶用零部件和化工用热交换器等的优良材料。钛合金是制造大型运输机和超音速运输机叶片、火箭发动机壳体、人造卫星外壳、载人宇宙飞船船舱等重要结构材料。钛及钛合金之所以越来越引人注目,是与它具有一系列优良的物理、化学性能和力学性能分不开的。

1. 物理性能

纯钛的相对密度为 4.507,介于铝和铁之间。钛的熔点为 1668℃,比铁的熔点还高。钛在固态下具有同素异构转变,在 882℃以上为体心立方晶格的 β 相,在 882℃以下为密排六方晶格的 α 相。 α 相的晶格常数($a=0.3523\text{nm}$)与 β 相($a=0.3511\text{nm}$)的比值小于理论值(1.033)。

2. 化学性能

由于钛的钝化电位低,钝化能力强,在常温下金属表面极易形成由氧化物和氮化物组成的钝化膜,它在大气及许多介质中非常稳定,从而使钛及钛合金具有很好的抗蚀性。实践表明,钛不仅在大气、潮气或其他含氧酸中具有优秀的抗蚀性,而且在海水和湿氯气中均有优良抗蚀性。例如,某冷凝管,在污染的海水中试验 16年之后,尚未出现腐蚀现象。

3. 力学性能

纯钛的强度不高,塑性很好,其力学性能为 $\sigma = 220 \sim 260\text{MPa}$, $\sigma_{0.2} = 120 \sim 170\text{MPa}$, $\delta = 50\% \sim 60\%$, $\varphi = 70\% \sim 80\%$ 。如此优良的塑性变形能力对于密排六方结构的金属来说是罕见的,这可能与钛的 c/a 比值低有关。在钛中,因为 c/a 值低,除了在底面 $\{0001\}$ 外,在 $\{10\bar{1}0\}$ 棱柱面和 $\{10\bar{1}1\}$ 棱锥面上,也都会产生滑移,成为有效的滑移系统。另外,孪晶对塑性变形的作用,在钛中比在其他密排六方晶格金属(如镁、锌和锆)中重要得多。钛中可利用的孪晶面较多,主要孪晶面有 $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{11\bar{2}1\}$ 和 $\{11\bar{2}2\}$ 。

钛中常见杂质(氧、碳、氮等)的存在,都会使钛的强度升高,塑性降低。其原因是它们都属于间隙元素,当溶于钛且形成固溶体后,使钛的晶格发生畸变,阻碍了位错运动。同时,使钛的晶格 c 轴增加多, a 轴增加少,致使轴比 c/a 值增大。当轴比增大到接近理论值(1.033)时,钛的有效滑移系统减少,从而失去良好塑性。

4. 高温性能

钛在 550℃以下抗氧化能力好。这是因为钛在 550℃以下能与氧形成致密的氧化膜,与基体结合紧密,有良好的保护作用。但当温度超过 550℃,基体金属开始吸收氧化膜,基体钛便能与氧、氮、碳等气体强烈反应,造成严重污染,并使金属迅速脆化,无法使用。

二、钛合金的分类及其主要合金的特征

钛合金是按退火状态的组织进行分类的。其中 TA 表示组织为 α 的钛合金, TB 表示组织为 β 的钛合金, TC 表示组织为 ($\alpha+\beta$) 两相的钛合金。TA TB TC 符号后边的数字表示顺序号。钛的二元合金相图类型如图 12 - 1 所示。

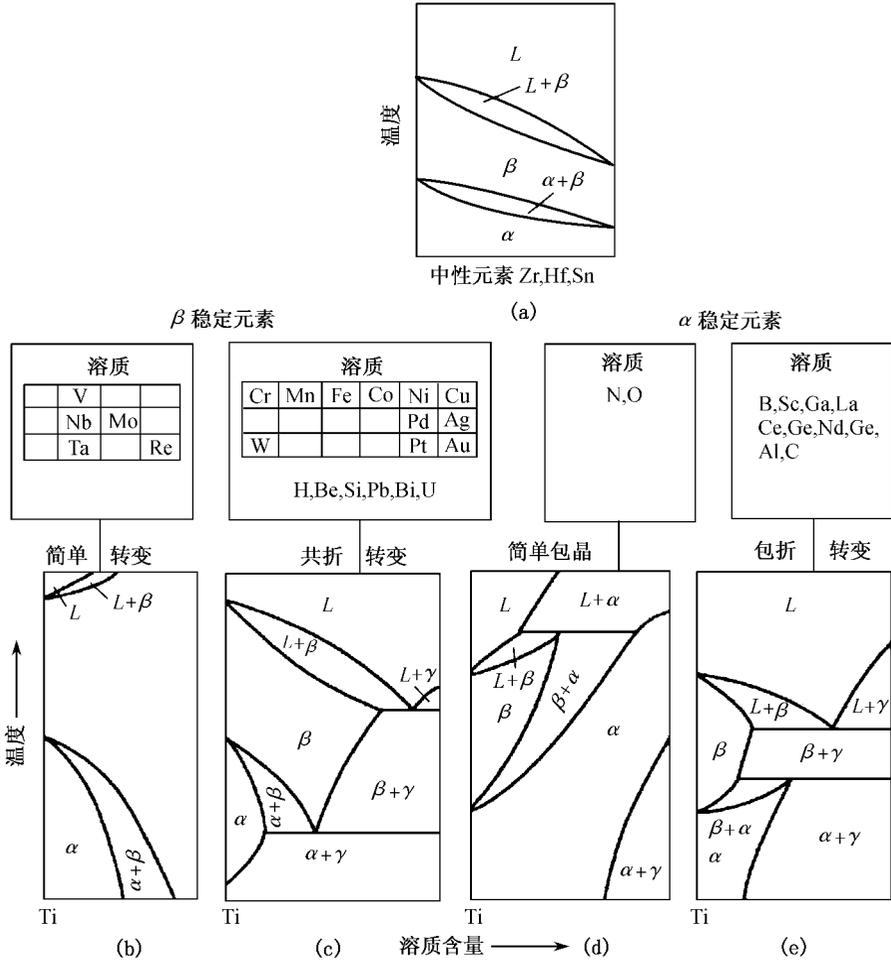


图 12 - 1 Ti - Me 二元合金相图类型

(一) 工业纯钛

工业纯钛的含钛量一般在 99.95% ~ 99.99% 范围内, 其他成分有铁、碳、氮、氧和氢。

工业纯钛的组织与冷却速度有关。从 β 相区自然冷却, 由于在进行 $\beta \rightarrow \alpha$ 同素异构转变时, α 相总是从原 β 相晶界向晶内以集束片状或针状的形式有规则地析出, 形成魏氏 α 组织, 如图 12 - 2 a) 所示。若在 T_p 或 T_p 温度以下进行塑性变形, 随后再进行退火处理, 则形成等轴 α 组织, 如图 12 - 2 b) 所示。

α 组织工业纯钛的抗拉强度受杂质氧的影响很大, 每 0.01% 的氧可使纯钛的抗拉强度提高

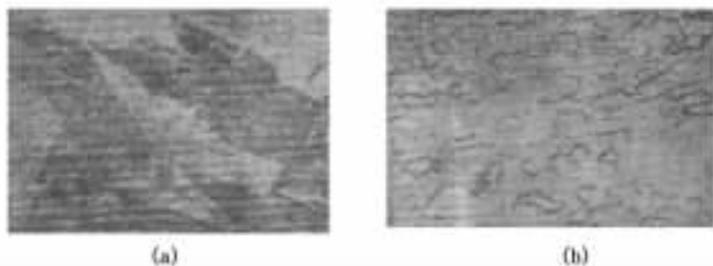


图 12-2 Ti 的显微组织
(a) 魏氏 α 组织 (b) 等轴 α 组织

117~122MPa 杂质碳、氮也有影响,由于氧是控制工业纯钛强度的主要元素。所以氧、碳、氮的强化效果可以用一种叫氧当量的术语来评价:

$$O_{\text{当量}} = O + 2.0N + 0.67C$$

元素符号表示该元素的质量分数。

工业纯钛在海水、硝酸、湿氯气、硫化物、氯化物溶液等环境中,均有优良的抗蚀性。工业纯钛已广泛应用在化学装置及防公害装置、海水淡化装置、船舶用部件、石油化工用热交换器等方面。

(二) 钛合金

1. TA7合金

TA7合金的名义成分为 Ti-5Al-2.5Sn,加入铝和锡的目的是提高室温强度和高温强度。TA7合金(低氧)具有优良的低温性能,在 -253℃ 下,其抗拉强度为 1575MPa,条件屈服极限为 1505MPa,延伸率为 12.0%。

TA7合金主要可用于制造航空发动机压气机叶片和管道。它还是制造火箭和宇宙飞船用特种高压低温容器的主要材料。

2. TC4合金

TC4合金的名义成分为 Ti-6Al-4V,是一种高强度($\alpha + \beta$)两相钛合金。

TC4合金可固溶强化。钒在 β 钛中有较大溶解度,可以强化 β 相。铝在 α 钛中有较大溶解度,可以有效地强化 α 相。由于合金中 α 相和 β 相同时得到强化,所以在退火状态下 TC4合金有满意的力学性能。

TC4合金在空冷时有三种典型的显微组织。自 β 相区(1020℃,未变形)自然冷却,形成粗晶魏氏组织。自 β 相区(1020℃)形变后自然冷却,形成网状组织。自($\alpha + \beta$)两相区(940℃)形变后自然冷却,其组织为等轴($\alpha + \beta$)。

TC4合金可通过热处理强化,其强化方式是采用淬火和时效。通过淬火和时效处理后,TC4合金的室温强度可达 1190MPa,比退火状态提高 20%~25%。

TC4合金可用于制造火箭发动机外壳,航空发动机压气机盘和叶片、压力容器、化学用泵、船舶部件等。

3. TB1合金

TB1合金名义成分为 Ti-3Al-8Mo-11Cr,是一种高强度的 β 型钛合金。

由于 TB 中含有大量 β 相稳定元素,使 M_s 点降到室温以下,故自 β 单相区进行水冷或空冷,均能将 β 相全部保持到室温。 β 相具有良好的冷成形性。

TB 合金通过淬火和时效处理后,其室温力学性能为: $\sigma_b = 1\ 300\text{MPa}$, $\delta = 5\%$ 。

TB 合金多以板材和棒材供货,可用以制造飞机结构件和紧固件等。

第二节 钛的合金化

一、钛合金中合金元素的分类

钛合金中合金元素按它们与 α 钛和 β 钛的相互作用情况,以及对同素异构转变温度的影响情况而进行分类的。可分为 α 相稳定元素、 β 相稳定元素及中性元素三类。

1. α 相稳定元素

这类元素能提高钛的同素异构转变温度,扩大 α 相区并增加 β 相在热力学上的稳定性。这类元素在 α 钛中有较大的固溶度,在 $(\alpha + \beta)$ 双相合金中优先溶于 α 相,是强化 α 相的主要组元。它们主要是铝、镓、硼,还有碳、氧、氮。其中只有铝在配制合金的生产中得到广泛应用。铝对 α 固溶体的固溶强化效果最显著,每添加 1% 的 Al 抗拉强度约增加 50MPa。

2. β 相稳定元素

这类元素能降低 $\beta \leftrightarrow \alpha$ 的转变温度,扩大 β 相区并增加 β 相在热力学上的稳定性。这类元素在 β 钛中可无限互溶或有较大的溶解度,在 $(\alpha + \beta)$ 双相合金中优先溶于 β 相内,是强化 β 相的主要组元。这类合金元素种类很多,其中钼、钒、铌、钽、钨等属于与 β 钛同晶型的,它们与 β 钛性质相似,原子半径差别较小(小于 8%),在 β 钛中可无限互溶。另一些 β 相稳定元素如钛、锰、铬、钴、镍、铜、硅等。由于它们与 β 钛的原子半径差别较大,因而在 β 钛中仅形成有限固溶体,但在同样含量时,它们的固溶强化效果大于同晶型 β 相稳定元素的固溶强化效果。

3. 中性元素

凡是在 α 钛和 β 钛中均有很大溶解度,或者都可以完全互溶,并且在实用含量的范围内,对 $\beta \leftrightarrow \alpha$ 同素异构转变温度影响不大的合金元素,称为中性元素,它们主要有锡、锆、铪等。

二、钛合金化原则

目前钛的合金化发展趋势是向高含量多元化的方向发展,主要是多元固溶强化,有时再配合时效弥散强化。

1. α 型钛合金

α 型钛合金的合金化原则是,主要加入元素为铝,其次为中性元素锡和锆,有时还加入少量 β 相稳定元素,如铜、钼、钒等。

2. β 型钛合金

β 型钛合金的合金化原则是,首先保证加入多种组元及足够数量的 β 相稳定元素,如钼、钒、锰、铬、铁、硅等,以保证合金在退火状态或淬火状态下为 β 单相组织。另外,通常还加入一定数量的 α 相稳定元素铝。

3. $(\alpha + \beta)$ 型钛合金

$(\alpha + \beta)$ 型钛合金的合金化原则是,同时加入 β 相稳定元素(如锰、铁、铬、钼、钒、硅等)和

α 相稳定元素铝,有时还加入中性元素锡和锆。加入 β 相稳定元素的目的,不仅可以提高两相合金中 β 相的强度,而且有利于进行时效弥散强化。加入铝、锡、锆等合金元素,不仅可以提高两相合金中 α 相的强度,而且可以提高时效组织的弥散度,因而显著增强时效强化的效果。

三、钛合金的热处理

(一) 钛合金的热处理原理

钛合金的热处理强化是通过淬火和时效方式进行的。因此,首先要分析钛合金在淬火和时效时所发生的组织转变。

1. 合金在淬火时的组织转变

钛合金自高温淬火冷却时,视合金成分和合金种类的不同,高温 β 相可能发生马氏体转变,也可能发生固溶转变。

(1) 马氏体转变

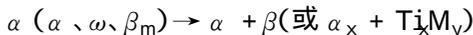
TA类钛合金和含 β 相稳定元素数量少的 TC类钛合金,自 β 相区进行淬火时,将发生马氏体转变,其转变产物有 α' 和 α'' 两种马氏体。 α' 为六方晶格,呈板条状或针状; α'' 为斜方晶格,也呈针状。不过,由于 α' 相所固溶的合金元素浓度更高,故发生马氏体开始转变的温度更低,因而 α' 相组织更细。 α' 相的强度随所固溶的合金元素的浓度升高而增加,但对于某一固定成分的合金来说, α' 相仅比退火状态的等轴 α 相具有稍高的强度。 α' 相的硬度比 α 相的还低,故 α' 相是一个性能比 α 相还软的相。钛合金中的马氏体为什么不像钢淬火后得到的马氏体那么硬呢?这是因为它所固溶的元素为金属元素,且以置换原子形式存在。由于置换原子对位错运动的阻碍能力小,因此仍保持着 α 相软而韧的性能。

(2) 固溶转变

当钛合金中含有较高的 β 相稳定元素时,例如 TB类钛合金和大部分 TC类钛合金,自高温 β 相区淬火时,将发生部分固溶转变 [$\beta \rightarrow \beta_m + \alpha$ (α') 或 $\beta \rightarrow \beta_m + \omega$] 或完全固溶转变 ($\beta \rightarrow \beta_m$)。其转变产物 β_m 是一个介稳定的固溶体, ω 相则是一个超显微过渡相, ω 相为六方晶格,其晶格常数为: $a = 0.350 \text{ nm}$, $c = 0.282 \text{ nm}$, $c/a = 0.806$ 。 ω 相与母相的取向关系为: $(111)_\beta // (0001)_\omega$, $[110]_\beta // [2110]_\omega$ 。 $\beta \rightarrow \omega$ 相变属于改组式位移型相变,即只须沿 $[111]$ 方向,原子作一微小的协调位移 u ,就可以完成 $\beta \rightarrow \omega$ 相变。 u 值小于 $1/6c$ 。形成固溶转变的条件是,合金中必须含有 β 相稳定元素且其含量应足够高。

2. 时效时的组织转变

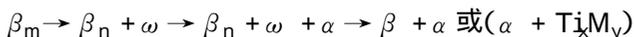
淬火获得的 α' 、 α'' 、 ω 、 β_m 相均为介稳定相,在时效时,这些相将发生分解,向平衡状态转变。分解过程比较复杂,但最终分解产物为平衡状态的 $\alpha + \beta$ 。若合金有共析反应,则最终产物为 $\alpha + \text{Ti}_x\text{M}_y$,即:



钛合金的热处理强化原理就是依靠淬火时所获得的介稳相,在随后时效时,分解成弥散的 ($\alpha + \beta$),通过弥散强化机制使合金强化。

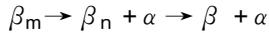
现将介稳相 α' 、 α'' 、 β_m 的分解顺序介绍如下:

在 350~500 °C 加热时,介稳 β_m 相的分解顺序为:

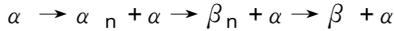
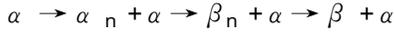


其中 β_n 是指比 β_m 相所固溶的合金元素更为富集的介稳 β 相。

在 500~650 加热时,其时效过程可不经第一和第二阶段,平衡的 α 相将直接自 β_m 中脱溶出来,其分解顺序为:



α 、 α 的分解次序为:



α_n 、 α_n 分别为比 α 、 α 更富集合金元素的介稳相。

(二) 钛合金的热处理工艺

钛合金的热处理方式有退火、淬火和时效、形变热处理、化学热处理等。下边仅介绍退火、淬火和时效的工艺。

1. 退火

钛合金的退火是为了使组织和相成分均匀,降低硬度,提高塑性和消除压力加工、焊接或机械加工所引起的内应力。退火的形式有消除内应力退火、再结晶退火、双重退火和真空退火。

消除内应力的低温退火温度选在低于该合金的再结晶温度。再结晶退火的温度高于该合金的再结晶温度,其退火保温时间取决于零件及半成品的截面。

双重退火包括高温及低温两次退火处理,其目的是为了使其合金组织更接近平衡状态,因此特别适用于耐热钛合金,保证在高温及长期应力作用下组织及性能的稳定。

真空退火是防止氧化及污染的有效措施,也是消除钛合金中氢脆的主要手段之一。

2. 淬火和时效

(1) 淬火加热温度

对于 $(\alpha + \beta)$ 型钛合金来说,淬火温度一般选在 $(\alpha + \beta)$ 两相区的上部范围,而不是加热到 β 单相区。因为这类钛合金的临界温度均较高,若加热到 β 单相区,势必晶粒粗大,引起韧性降低。对于 β 型钛合金来说,由于含有大量 β 相稳定元素,降低了临界温度,淬火温度应选在临界温度附近,既可以选择在 $(\alpha + \beta)$ 两相区的上部范围,也可选择在 β 单相区的低温范围。例如,对于 TB2 合金,可以选择在 $(\alpha + \beta)$ 两相区的上部范围,也可以选择 β 单相区的低温范围。TB2 合金的临界温度为 750,淬火温度可以选择为 740,也可以选择为 800,若淬火温度过低, β 相固溶合金元素不够充分,原始 α 相多,淬火时效后强度低。若淬火温度过高,晶粒粗化,淬火时效后强度也低。

顺便指出,淬火加热保温时间,主要根据半成品或成品的截面厚度而定。淬火冷却方式可以是水冷或空冷。

(2) 时效制度

时效过程进行的情况主要取决于时效温度和时效时间。时效温度的选取,一般应避免 ω 相脆化区,通常在 425~550 范围,若温度太低,就难于避开 ω 相,若温度过高,则由 β 相直接分解的 α 相粗大,合金强度降低。大多数钛合金在 450~480 时效之后,出现最大的强化效果,但塑性低。故在实际工作中,往往采用比较高的时效温度(500~550),对于某些合金来

说,这个温度已是过时效,但此时塑性更好些。总之,合金时效温度的选取,可根据零件性能要求在 425~550 范围选用。

时效时间对合金最终力学性能有重要影响。对于 $(\alpha + \beta)$ 型钛合金来说,淬火后的介稳相 $(\alpha'、\alpha''、\beta_m)$ 的分解过程是比较快的。对于 β 型钛合金来说,由于合金中 β 相稳定元素含量高, β 相稳定程度高,介稳 β 相的分解比较缓慢。钛合金的时效时间根据合金类型一般在 1~20 h

第十三章 镁及其合金

一、纯镁的性质

纯镁的主要物理性能数据如表 13 - 1,其特点是密度小,膨胀系数较大,弹性模量较低。

表 13 - 1 镁的主要物理性能

密度 / (g cm ⁻³)	熔点 /	再结晶温度 /	结晶收缩率 / %	固态收缩率 / %	弹性模量 / MPa
1.738	651	150	3.97 ~ 4.92	2.90	45 000

纯镁的化学性质活泼,在冶金中镁可作为脱氧剂,以制取钒、铬、钛等金属。镁在空气中即能与氧作用形成氧化膜,但由于这种膜很脆,不致密,不能起保护基体的作用,因而镁在潮湿的大气、淡水、海水及绝大多数酸和盐的溶液中均易被腐蚀。但镁对碱、煤油、汽油及矿物油具有化学稳定性,因而可用作输油管道。

纯镁的力学性能如表 13 - 2所示。镁具有密排六方晶格,在 25 °C 时,其晶格常数为: $a = 3.202 \text{ nm}$, $c = 5.199 \text{ nm}$, $c/a = 1.6235$ 。由于镁属六方晶格,主滑移面为基面 (0001),滑移系数目少,故纯镁在室温和低温时塑性较低,容易脆断。当温度提高到 150 ~ 225 °C 时,由于棱柱面 (1010)和棱锥面 (1011)也参与滑移,因而高温塑性较好,可进行各种形式的热变形加工,工业纯镁的屈服强度较低,因此一般不宜用作结构材料。

表 13 - 2 镁的力学性能

性能指标	铸态 20	变形状态				
		20	100	200	250	300
σ_b / MPa	115	20.0	9.5	5.5	4.1	2.5
δ / %	8.0	11.5	18.0	28.0	40.0	58
HB	30.0	36.0				

二、镁合金产品及其特性

镁合金可用来制造仪器仪表零件、照相机零件、望远镜零件、电影放映机零件、无线电与通讯机械零件、光学仪器零件等,镁合金还可用于制造航空工业中的各种框架、壁板、起落架轮毂和纺织工业中的卷线筒、线轴、纱管以及摩托车工业中的发动机匣、轴承体等零件。

镁合金作为结构材料,日益引人注目,这是与它具有下列基本特性分不开的。

- ① 密度小,比强度高,比刚度高。这样就可以减轻发动机和其他机器零部件的质量。
- ② 比铝合金有较大承受冲击载荷的能力,可利用镁合金来制造受猛烈碰撞的零件。
- ③ 镁合金具有优良的可切削加工性和可抛光性,并且易于铸造和热加工。

三、镁的合金化

镁合金按产品状态可分为铸造镁合金和变形镁合金两类。按含主要合金元素的种类,可分为下面几个合金系列:

Mg-Mn系,如 MB1MB8;

Mg-Al-Zn系,如 MB2 MB3 MB6 MB7 ZM5;

Mg-Zn-Zr系,如 ZM1MB5;

Mg-Re-Zr系(或 Mg-Re-Mn系),如 ZM3 MB8

镁的合金化原则与铝合金十分相近,主要是利用固溶强化和沉淀强化来提高合金性能。此外,也要考虑到晶粒细化强化和合金元素对抗蚀性和工艺性能的影响。镁合金中常见的合金元素主要是铝、锌、锰、铬、稀土和锂,各元素的作用是:

① 铝

可提高镁合金的室温强度,可改善铸造性,含铝的镁合金具有明显的时效强化效果。但含铝量大于 9%时,对塑性和铸造性反而有害。

② 锌

可提高镁合金的强度,具有热处理强化效果,并有改善耐蚀性和塑性的作用。但含锌量大于 3%时,有产生疏松和高温脆性倾向。

③ 锰

锰在镁中最大固溶度为 3.4%。随着温度下降,其固溶度迅速减小,但由于析出的是纯锰相,故热处理强化作用很小。镁合金中加入锰的主要作用是利用锰容易和有害杂质铁化合,从而清除铁对抗蚀性的有害影响。

④ 铬

加入铬的作用是细化晶粒,减小热裂倾向和提高力学性能。

⑤ 稀土元素

加入稀土元素的作用主要是提高合金的耐热性和改善合金的铸造性(减少显微疏松和热裂倾向)和焊接性。

⑥ 锂

锂的密度很小,仅为 0.534 g/cm^3 。工业 Mg-Li合金的密度约为 $1.83 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$,是目前结构金属材料中最轻的,故有超轻合金之称。加入锂的作用除降低合金密度外,还有提高合金塑性(包括低温塑性)和改善合金的工艺性和焊接性能的作用。

四、工业用镁合金

1. 铸造镁合金

铸造镁合金包括高强铸造镁合金(如 ZM5 ZM1和 ZM2)和耐热铸造镁合金(如 ZM3)两类。

铸造镁合金的热处理类型与铝合金基本相同。常用的热处理类型有:人工时效、退火、淬火、淬火和人工时效。

ZM5是应用最广泛的合金之一。ZM5合金的平衡组织为 $\alpha + \text{Mg}_2\text{Al}_3$ 。在 Mg-Al合金基础上加入少量锌,可提高合金元素在 α 中的固溶度,增强热处理强化效果,从而提高合金的屈服强度。但含锌量大于 1%时,将增加合金显微疏松和热裂的倾向。ZM5合金的特点是:铸造

流动性好,线收缩小(1.0%~1.2%),热裂倾向小。ZM5合金可进行各种类型的热处理,但以淬火和淬火加人工时效最常用。ZM5合金的淬火加热温度为415~420℃,保温时间视铸件壁厚而定。淬火冷却一般在空气下进行,可以减少零件变形和简化热处理操作。在条件允许时,可选用在热水中淬火,时效后强度可提高10%~15%,但应避免冷水淬火,以防止晶间开裂。

2. 变形镁合金

与铸造镁合金相比,为了保证良好的工艺性能,变形镁合金所含合金元素总量较少,杂质含量控制较严。

MB1属于Mg-Mn系合金,室温塑性较低,但高温塑性高,耐蚀性好。MB4合金不能热处理强化,一般在退火状态下使用。其退火状态的组织是在 α 基体上分布着少量点状 β (Mn)相。

MB8是在MB1基础上加入少量铈组成的,加入铈的作用是细化晶粒,改善室温和高温性能,特别是使压缩状态下的屈服强度有显著提高。MB8合金可在200℃下长期工作。MB8合金也是不能热处理强化的合金,一般在退火状态下使用,其退火工艺为280~320℃保温1~3h,空冷。

MB2合金的平衡组织为 $\alpha + \text{Mg}_7\text{Al}_2$,因合金化程度较低, Mg_7Al_2 相数量较少,故不能热处理强化,一般在热加工或退火状态下使用。其退火工艺为:280~350℃保温3~5h,空冷。

MB5合金有较高的强度,能制造形状复杂的大型锻件。耐蚀性良好,无应力腐蚀破裂倾向。MB5合金可进行热处理强化,有两种热处理方式,一种是挤压变形或锻造后直接在170℃时效10h,另一种是淬火+人工时效。两种处理所得的性能在强度上相差不多,在塑性上后者反而稍低,因此,实际生产中多采用前一种方式。

第十四章 高密度钨合金

高密度钨合金,其含钨量通常在 90%(质量分数,本章以下未标明者均指质量分数)以上,其密度通常在 17 g/cm^3 以上。由于纯钨粉的烧结性能不好,即使在接近其熔点的温度进行烧结也难达到理论密度。此外由于钨的性质脆,所以需要向钨中添加少量的其他金属,最早出现的高密度合金是 W - Ni 二元合金,但仍比较脆。20 世纪 30 年代发展了 W - Ni - Cu 系高密度合金,后来发现 W - Ni - Fe 系合金的强度和塑性优于 W - Ni - Cu 系合金。因此,50 年代后,除特殊用途外,主要研究、生产和应用的是 W - Ni - Fe 系合金。80 年代后,又研究了 W - Ni - Cr, W - Ni - Co 和 W - Ni - Mn 等系合金。

由于高密度合金具有密度高、强度和硬度高、导电和导热性好、热膨胀系数小、抗腐蚀和抗氧化性好、机械加工性和焊接性好等一系列优异的物理、力学性能和使用性能,因此在现代科学领域、国防工业和民用工业中都得到了广泛的应用。例如,在航天航空工业中用作陀螺转子和惯性旋转元件;在军事工业中用作穿甲弹、动能弹和导弹弹头;在医疗卫生部门中用作屏蔽材料;在电气工业中用作电热钎焊砧块材料、焊嘴材料、电极材料和触头材料;在机械工业中用作压铸模材料等。

第一节 W - Ni 合金

一、W - Ni 合金的液相烧结机制

W. J. Huppmann 和 H. Riegele 阐述了 W - Ni 合金的液相烧结机制。在烧结期间, W - Ni 合金的典型收缩曲线示于图 14 - 1。在烧结阶段 I,在加热期间发生固相收缩;当达到镍的熔点 (1452°C) 时,密度突然增加(阶段 II);在 1500°C 等温烧结期间,合金继续收缩(阶段 III)。

在烧结期间, W - Ni 合金所经历的 3 个烧结阶段中,其主要的收缩机制都是颗粒的重新排列。

在烧结阶段 I,颗粒的重新排列导致了在某些区域明显地致密化。主要是由于镍沿着钨的晶粒边界浸透,而将某些晶粒从钨的颗粒中分裂出来所致。因此,此时的颗粒尺寸实际上要比开始时的粉末颗粒尺寸小得多。

在烧结阶段 II,发生突然收缩。这主要是由于镍的熔化引起大量颗粒的重新排列。由于熔体的流动性好,该过程进行得很快,仅延续几秒钟,然后钨的颗粒互相接触,重新排列停止。该过程与 W - Cu 系中颗粒的重新排列非常相似。但与 W - Cu 系不同的是: W - Ni 系在第 II 阶段的收缩

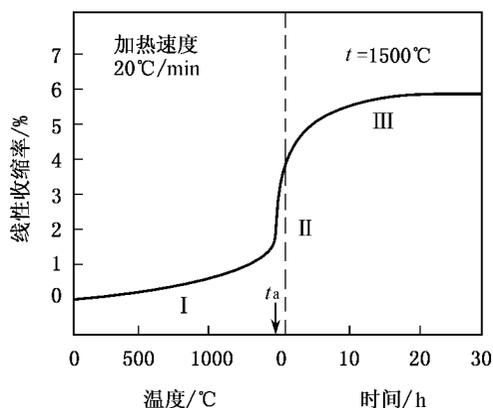


图 14 - 1 W - Ni 合金的典型收缩曲线

中,其液相的数量要比 W - Cu系大约多 10%(体积分数)。在该阶段,颗粒的瓦解可以使颗粒间达到更有效的组合,从大颗粒中分裂出来的小颗粒充填于尚未瓦解的大颗粒的间隙中,另一个作用是该阶段内由于钨在镍中的溶解而使表面较粗糙部分变得光滑化。

在经过延长的烧结阶段时,颗粒的重新排列继续进行。但这种重新排列所引起的收缩与长时间的烧结所引起的晶粒长大密切相关。晶粒长大的机制有两个:聚合和 Ostwald 粗化(也就是溶解和再沉淀——小的颗粒溶解并沉积到大的颗粒上)。问题是,在重新排列的晶粒发生粗化的情况下,对于烧结坯体所发生的体积收缩如何进行解释。应该说,材料中只要有孔隙存在,就存在力图使材料发生致密化的驱动力。

在 W - Ni合金的液相烧结期间,颗粒的瓦解、聚合和溶解——再沉淀所引起的收缩主要是借助于颗粒的重新排列,图 14 - 2 示意地表示出它们是怎样同时发生的。

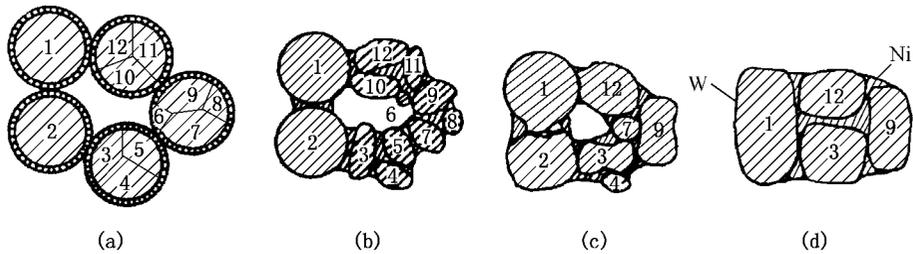


图 14 - 2 W - Ni合金液相烧结期间显微组织和密度的变化示意图

二、W - Ni合金液相烧结期间孔隙的闭合

O . J . Kwon和 D . N . Yoon对于 W - Ni合金液相烧结期间孔隙的闭合进行了研究, W - Ni合金液相烧结期间孔隙的闭合与所形成孔隙的大小、多少、组成以及液相的含量密切相关,现分述如下:

1. 大的孤立孔隙的闭合

当向钨粉中添加大颗粒镍粉时,烧结期间在材料中就会形成大的孤立孔隙。这种大的孤立孔隙的闭合过程如图 14 - 3所示。当加热到烧结温度,保温时间为零时,球状的镍颗粒已经熔化并流入钨颗粒之间的孔隙中,留下了球状孔隙[图 14 - 3(a)], 烧结 30min以后仍为球状孔隙[图 14 - 3(b)],但钨晶粒之间小的不规则的孔隙已经消失。烧结 1h以后,某些球状孔隙开始被液相所充填[图 14 - 3(c)], 烧结 8h以后,所有的孔隙均被液相所充填,并变成为液池。从图 14 - 3可以看出:在液相烧结期间,大的孤立孔隙可以被从其周围的致密区域流来的液体所充填,而大的孤立孔隙周围的钨晶粒骨架却可以保持完整。

在烧结过程中,球状孔隙周围致密区域中钨晶粒之间的液体含量随烧结时间的变化(图 14 - 4)可以通过在整个材料横断面范围内,使用计数点的方法测得。由图 14 - 4可以看出,当烧结时间接近 1h,且球状孔隙开始被液体所填满时,致密区域中的液体含量明显降低。

充填孤立孔隙的液体虽然来自其周围的致密区域,但在该致密区域并不产生新的孔隙,因为该过程是通过在致密区域内的固体晶粒的形状调整变化来实现的。

被填满的孔隙形成液池,其周围的颗粒开始向内长入[图 14 - 3(d)],待保温烧结 1h以后,由于液相含量的增加,液体由液池释放出来进入颗粒间的毛细管中,所以曲线呈上升趋势

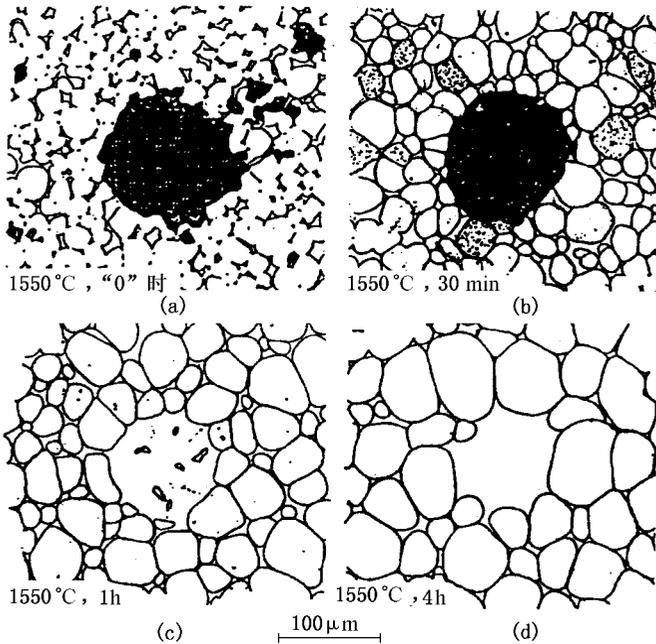


图 14 - 3 $10\mu\text{m}$ 的钨粉和 $125\mu\text{m}$ 的镍粉混合料在烧结过程中的显微组织变化

(图 14 - 4)。由液池释放出来的多余液体有利于剩余孔隙的充填,当多余的液体含量高时,剩余孔隙被充填的速度很快。在延长烧结时间以后,由于晶粒的向内长大而使液池消失,并且组织变得均匀,与典型的高密度合金组织相似。

2. 大小不等的混合孔隙的闭合

当向钨粉中添加粒度大小不等的镍粉时,在烧结期间,材料中就会产生大小不等的混合孔隙。这种混合孔隙的闭合过程如图 14 - 5 所示。在烧结温度下,当保温时间为零时,可以观察到与原始镍颗粒的粒度大小相等的两种孔隙 [图 14 - 5 a] 经 30min 的烧结后,小的孔隙被液体所填满,而液池的某些部分仍然被具有负的曲率的颗粒围绕着 [图 14 - 5 b], 经过 1 h 的烧结以后,由于颗粒的长大,小的液池也不再清晰可辨,而大的孔隙依然存在。经 2 h 的烧结以后,大的孔隙开始被充填 [图 14 - 5 c],

3. 低孔隙度情况下小孔隙的闭合

当向钨粉中添加细粒度的镍粉时,在烧结期间,材料中所形成的孔隙度降低,所产生的孔隙就小。在烧结 1h 以后将发生明显地致密化,在比较致密的中心区域和孔隙度比较高的外部

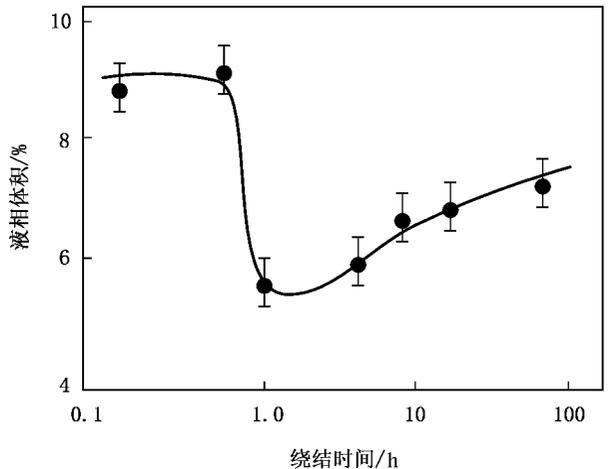


图 14 - 4 W - 4%Ni ($125\mu\text{m}$)材料烧结期间晶粒之间液体含量的变化

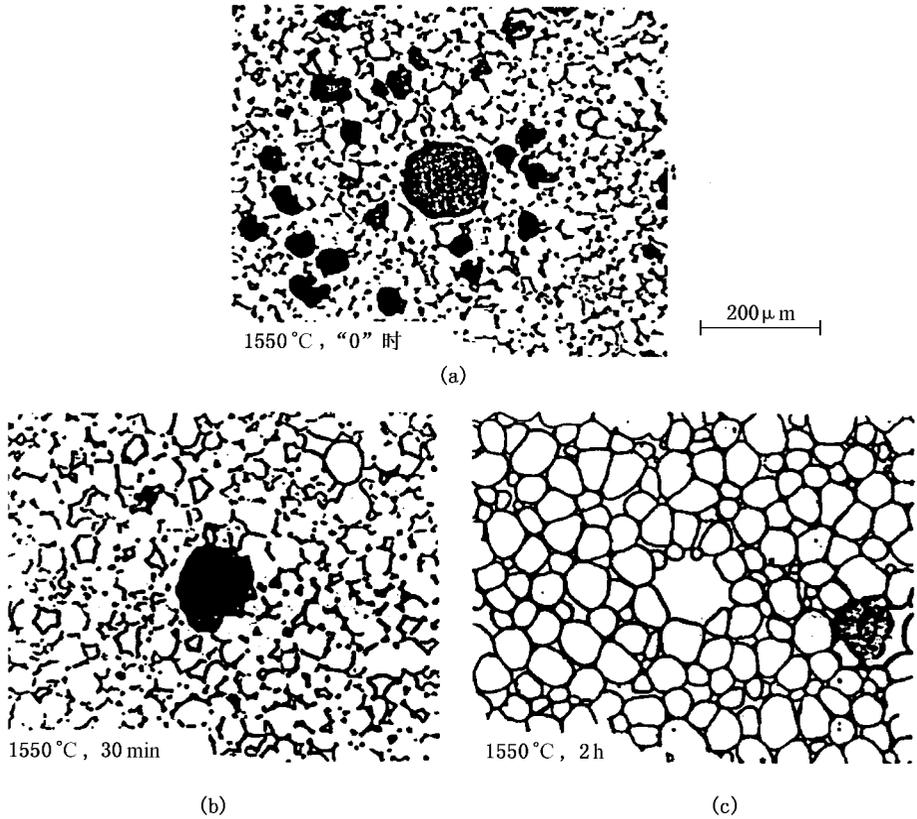


图 14-5 钨粉与 2% 的 $30\mu\text{m}$ 的镍粉以及 2% 的 $125\mu\text{m}$ 的镍粉混合料烧结时显微组织的变化

区域可以观察到某些孤立孔隙；在烧结 16 h 以后，其中心区域的显微组织示于图 14-6。由图 14-6 可以看出，在晶粒之间和在许多晶粒的凹入部分可以观察到液池，这些液池是由于液体流入了孔隙所形成的。因此，在烧结的各阶段，只要有孤立孔隙存在，就会形成这样的液池。当对试样进行更进一步地烧结，直到某些区域没有孔隙时，晶粒上曲率为负部分的液池也就消失，由于在晶粒上曲率为负的部分所发生的再沉积，该部分就发展成为球状。

4. 不同液相量下孔隙的闭合

向钨粉中添加 $125\mu\text{m}$ 的 $w(\text{Ni}) 2\% \sim 8\%$ 粉末，随着镍添加量的增加，为充填孔隙而进行的致密化速度也将增加。图 14-7 示出向钨粉中添加 6% Ni [图 14-7 a) (b) (c)] 和 $w(\text{Ni}) 8\%$ [图 14-7 d)] 所观察到的情况，液池组织的均匀化是通过图 14-7 c) 和图 14-7 d) 所示的骨架的瓦解过程而实现的。在原来为孔隙的位置形成液池以后，其周围的钨晶粒骨架瓦解并向液池

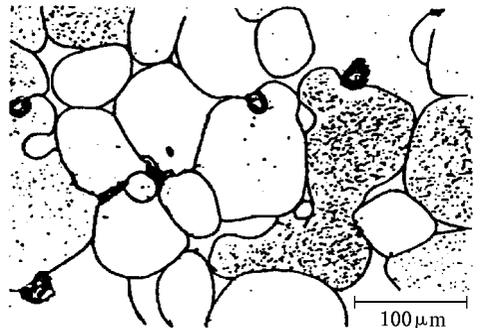


图 14-6 烧结 16h 的 $\text{W} (10\mu\text{m}) - 2\% \text{Ni} (4.6\mu\text{m})$ 混合料的显微组织

内运动。经过该过程以后,液池组织的均匀化将变得更为迅速,并且由液池流出的液体有利于剩余孔隙的快速充填。

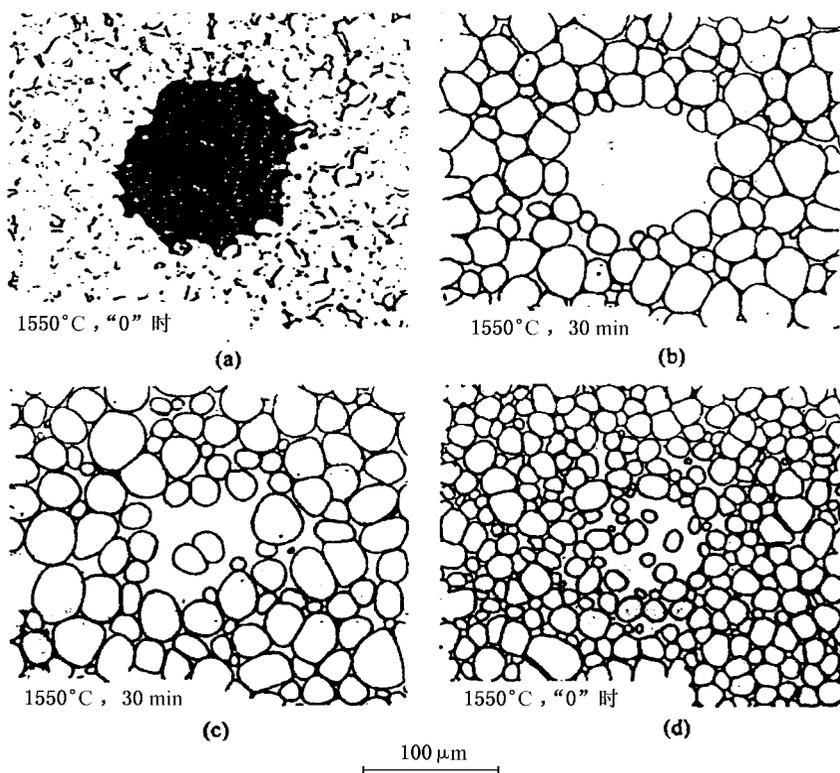


图 14-7 钨粉与 125 μm 的 $w(\text{Ni}) 6\%$ (a) (b) (c) 和 $w(\text{Ni}) 8\%$ (d) 混合料烧结时显微组织的变化

三、位错密度对于 W - Ni 合金固相和液相烧结的影响

W. Schatt 和 W. A. Kaysser 等阐述了位错密度对于 W - Ni 合金烧结的影响, 试验结果表明, 对于粉末进行机械预处理 (例如球磨) 或者烧结前进行冷压都会使粉末颗粒产生位错。在液相烧结温度低于钨的再结晶温度的合金 (例如 W - Ni 合金) 液相烧结期间, 位错对于颗粒的瓦解、粗化和聚合具有明显的影响。对于机械预处理的粉末, 在液相烧结前的固相烧结期间, 在颗粒接触区域新晶粒的形成和长大是在随后的液相烧结期间颗粒的瓦解和收缩增加的主要原因。因此, 对于那些液相烧结发生在再结晶开始以前的系统, 希望提高颗粒接触区域的位错密度。

1. 位错密度对于细钨粉 W - Ni 合金液相烧结的影响

在没有润滑剂或者黏结剂的情况下, 细钨粉球磨 0.5 h 以后的位错密度由 $10^8/\text{cm}^2$ 增加到 $10^{10}/\text{cm}^2$, 细钨粉的平均颗粒尺寸由 $14\mu\text{m}$ 减小到 $13.5\mu\text{m}$ 。镍含量和机械处理对于细钨粉的 W - Ni 压坯致密化的影响示于图 14-8。由图 14-8 可以看出以下两点: ① 增加镍含量可以提高 W - Ni 压坯在液相烧结期间的收缩率; ② 对钨粉进行机械处理, W - Ni 压坯在液相烧结期间的收缩率可以更进一步地提高。而且, 这种作用在达到液相烧结温度 (大于 1450) 以前的固相烧结期间就已经明显地表现出来。

W - 6Ni合金在固相烧结阶段的显微组织示出:钨粉中有50%经机械处理的,当在1100℃固相烧结20min时,有许多晶界已经离开其接触区域而进入了邻近的钨的晶粒中;同样的粉末压块,在1400℃固相烧结20min后,在某些钨颗粒的接触区域已经生成新的晶粒。可以得出这样的结论:当使用机械预处理粉末时,在固相烧结期间,晶界离开其接触区域的将明显增加。

W - 6Ni合金在液相烧结期间的显微组织示出:在1510℃液相烧结1min以后,使用经机械预处理的钨粉和未经机械预处理的钨粉的显微组织没有明显的差别。也就是说,对于典型的重金属合金,在高温烧结情况下,使用经机械预处理的钨粉和未经机械预处理的钨粉的显微组织很相似。同样,当延长烧结时间时,两种粉末压坯的烧结显微组织也是相似的。

2. 位错密度对于粗钨粉 W - Ni合金液相烧结的影响

位错密度对于粗钨粉 W - Ni合金液相烧结的影响更为明显。图 14 - 9 是使用 Kossel 方法测定的直径为 800 μm 的钨球的等位错密度线,它是在两个平行盘之间以 4 000 ~ 21 820 N 的压力进行强制压制所得到的。由图 14 - 9 可以看出,其最高位错发生于盘和球的接触变形区域。球内变形只是在承受 20 000 N 以上的成形压力时才能辨别出来。

对钨颗粒进行不同程度的机械预处理,即赋予钨颗粒以不同的位错密度,经短时液相烧结后的显微组织是不同的。对于钨的颗粒直径为 50 μm 的 W - Ni 压坯,使用没有经机械预处理钨粉的,仅在钨粉颗粒的接触区域示出新形成的晶粒,该接触区域是在冷压成形时所形成的,使用压制前在球磨机内进行了适度球磨钨粉的,在颗粒的边缘形成整体的新的晶粒层;使用经过充分球磨的钨粉的,所有的初始晶粒都形成了新的晶粒。

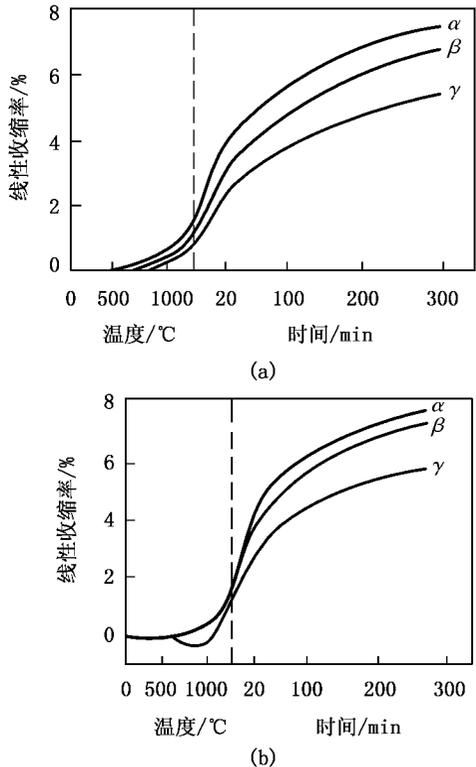


图 14 - 8 在加热到 1510℃ 和随后的等温烧结期间 W - 6Ni (a) 和 W - 15Ni (b) 压坯的收缩
加热速度为 100℃/min, 成型压力 600 MPa
 α - 100% 经机械处理的钨粉;
 β - 50% 经机械处理 + 50% 未经机械处理的钨粉;
 γ - 100% 未经机械处理的钨粉

第二节 高密度钨合金的牌号、成分、性能和应用

由于高密度钨合金具有一系列优异的物理、力学和使用性能,目前不仅在尖端科学和国防工业中,而且在民用工业中都得到了广泛的应用。特别是近 10 年来,由于制取技术的不断改

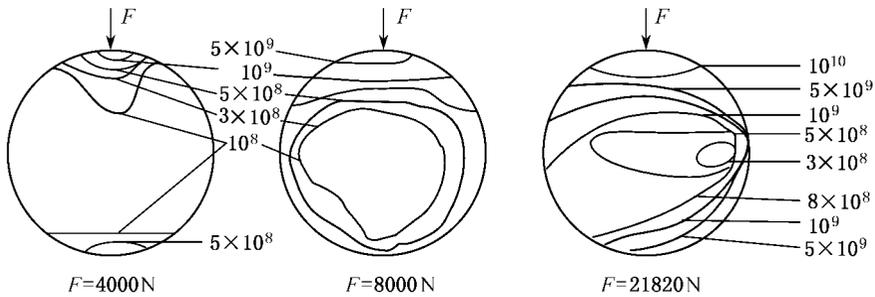


图 14-9 在两个平行盘之间分别以 4000N 8000N 和 21820N 的成型压力压制后, $\phi 800\mu\text{m}$ 钨单晶球内的等位错密度线

进和后处理技术的不断发展,使合金的性能不断提高,新型的合金牌号不断涌现。现在,高密度钨合金已形成了自己的体系,并逐步系列化。

一、高密度钨合金的国内外概况

美国是世界上最大的高密度钨合金的生产国和消费国,主要的生产厂家有华吕公司、肯纳金属公司、通用电气公司、阿马克斯公司等。肯纳金属公司是美国高密度钨合金最大的制造厂家,其产量约占美国高密度钨合金总产量的 50%,产品主要应用于宇航和核工业上。其主要牌号、成分及性能示于表 14-1。

表 14-1 肯纳金属公司高密度钨合金牌号、成分及性能

牌号	成分		密度 /(g cm^{-3})	硬度 /HRC	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%
	w(W)/%	W(Ni Cu Fe)%				
W-10	90	1(7.5Ni 2.5Cu)	17	26~30	700~950	7
W-2	97.4	2.6	18.6	27~32	700	4~8

除了美国之外,奥地利的普兰西金属公司、英国皇家武器特种金属公司(ROSM)等也是世界有名的高密度钨合金生产厂家,尤其是奥地利的普兰西金属公司,其合金的牌号、成分和密度示于表 14-2。英国皇家武器特种金属公司每年生产高密度钨合金约 550 t,其中大约有 80%用于军事装备上,该公司生产的穿甲弹最大直径为 135mm(一般穿甲弹的直径为 40mm),约 75 kg。此外,德国、瑞典、日本、法国、意大利、前苏联、韩国、印度等也有专门生产高密度钨合金的工厂和车间。德国生产的高密度钨合金多作为军事应用,特别是不来梅市的弗朗霍夫材料应用研究所进行了大量的研究工作,走在世界的前列。

中国高密度钨合金的研究和生产始于 20 世纪 60 年代初期,80 年代后的 10 多年间,是中国高密度钨合金的研制、生产和应用大发展的时期,现在中国高密度钨合金的生产技术水平已接近国外已公布的水平。目前中国公布的主要高密度钨合金的牌号有 GW1、GW2、GW3、GW4、GW5、GW6、GW7、GW8、GW9、GW10、GW11、GW12、GW13、GW14、GW15、GW16、GW17、GW18、GW19、GW20、GW21、GW22、GW23、GW24、GW25、GW26、GW27、GW28、GW29、GW30、GW31、GW32、GW33、GW34、GW35、GW36、GW37、GW38、GW39、GW40、GW41、GW42、GW43、GW44、GW45、GW46、GW47、GW48、GW49、GW50、GW51、GW52、GW53、GW54、GW55、GW56、GW57、GW58、GW59、GW60、GW61、GW62、GW63、GW64、GW65、GW66、GW67、GW68、GW69、GW70、GW71、GW72、GW73、GW74、GW75、GW76、GW77、GW78、GW79、GW80、GW81、GW82、GW83、GW84、GW85、GW86、GW87、GW88、GW89、GW90、GW91、GW92、GW93、GW94、GW95、GW96、GW97、GW98、GW99、GW100 等。

表 14-2 普兰西金属公司合金的牌号、成分和密度

牌号	w(W)/%	黏结相	密度/(g cm ⁻³)	牌号	w(W)/%	黏结相	密度/(g cm ⁻³)
D17	90	Ni-Fe	17	D176S	92.5	Ni-Fe	17.6
D17K	90.5	Ni-Cu	17	D18	95	Ni-Fe	18
D175	92	Ni-Fe	17.5	D18K	95.5	Ni-Cu	18
D175K	92.5	Ni-Cu	17.5	D185	97	Ni-Fe	18.5

二、高密度钨合金的基本性质和系列

(一) 基本性质

目前,一般生产的高密度钨合金的基本性质如下。

① 密度高。一般密度在 17.0~18.59 g/cm³ 之间变化,是钢密度的 2 倍以上,是铅密度的 1.5 倍。

② 强度和弹性模量高。通常烧结状态下的抗拉强度为 680~930 MPa,如果经热处理或加工变形之后,抗拉强度可达 1350 MPa 以上,接近和达到优质钢的水平。

③ 具有良好的塑性。它可承受一般的加工变形,可轧制成板材,也可锻压或挤压成棒材、圆板等制品。

④ 可加工性能好。全部的高密度合金切削性能类似于工具钢,稍脆,均可进行车、刨、钻、铣等的机械加工,而且表面光洁度好。

⑤ 具有良好的导电性、导热性和低的膨胀系数,还具有良好的抗电侵蚀性能。其导热系数为模具钢的 5 倍,因此散热快,膨胀系数只有钢的 1/2~1/3 左右,适用于做热加工模具材料。

⑥ 耐腐蚀性和抗氧化性能好。合金在食盐水中长期浸渍后也不会有明显的锈蚀斑痕。在硫酸、硝酸和盐酸中有良好的耐蚀性能,在温度 500 的情况下没有明显的氧化现象。

⑦ 焊接性能良好。此合金可采用铜、银焊料进行焊接,也可采用扩散焊接,其焊接处十分坚实、牢固。

⑧ 对 γ 射线和 X 射线有极好的吸收能力。其吸收能力比铅高 30%~40%,是理想的屏蔽材料。

⑨ 合金表面可进行涂镀。在表面上可涂镀耐腐蚀和抗氧化的涂层(如镀铬),以延长其使用寿命,扩大其应用范围。

⑩ 具有较高的硬度和刚性,可进行热处理。如采用快速冷却,获得细而分散均匀的组织,可进一步改善性能,由于刚性好,形状尺寸稳定,使用时不变形。

(二) 基本系列

高密度钨合金已有 50 多年的发展历史,目前已出现了许许多多的合金系列。除了表 14-3 所列之外,还出现有 W-Ni-Mo、W-Ni-Mn 等多元新系列的合金。然而用得最早、用途最广、生产供应量较大的只有 W-Ni-Cu 和 W-Ni-Fe 两个系列。现在就几个主要系列作一简单介绍。

1. W-Ni-Cu 系高密度合金

W-Ni-Cu 系高密度合金是最早出现的钨基高密度合金,此合金除具有上述基本特性

外,还具有无磁性的特性。

中国制取该系列合金应用于航空工业的主要牌号有:W142 W142-1 90W-7Ni-3Cu FGR-W-Cu-Ni W142-2 W131 W173和 W163等,各牌号的主要成分及应用如表 14-4所示。各牌号航空工业用 W-Ni-Cu系合金的性能列于表 14-5

2. W-Ni-Fe系合金

尽管 W-Ni-Cu合金开发得较早,但是由于采用 Ni-Fe黏结的高密度钨合金可获得更加好的力学性能,因此生产和应用的注意力转向W-Ni-Fe合金。W-Ni-Fe合金与W-Ni-Cu合金相比,该合金具有弱磁性,强度较高(可达 980~1274MPa),塑性好(伸长率一般在10%左右),可以进行冷变形加工。

表 14-3 目前常用高密度钨合金系列工艺与性能

系 列	合金成分/%	烧结条件			抗拉强度/MPa	伸长率/%
		气氛	温度/	时间/min		
W-Ni-Cu	90-6.66-3.33	H ₂	1410	60	798	17.9
	90-6.15-2.85		1410		730	16.5
	90-7.5-2.5		1410		700	14.2
	90-2-8		1400		480	2.2
	90-4-6		1400		566	5.7
	90-6-4		1400		700	11.0
	90-8-2		1400		580	2.1
W-Ni-Fe	90-7-3	H ₂ (93:H ₂ +Ar)	1480	60	945	27
	90-7-3		1460		733	8
	90-7-3		1445		903	29
	90-7-3		1470		850	15
	90-7-3		1460		827	20
	90-8-2		1500		860	15.4
	90-6-4		1500		810	14.2
	90-4-6		1500		730	11
	90-2-8		1500		620	4.2
	93-4.9-2.1		1460		1006	22
	95-3.5-1.5		1470		900	29
95-3.5-1.5	1475	1000	23			
W-Ni-Co	98-1-1	H ₂	1500	60	662	0.3
	90-6-4				640	5
	90-82				650	5.3
W-Ni-Cr	90-2-8	H ₂	1500	60	998	1.8
	90-4-6				893	3.8
	90-5-4				810	3.6
	90-8-2				803	4.2

表 14-4 航空工业用 W-Ni-Cu系高密度合金主要成分及应用

牌号	化学成分/%					用途
	W	Ni	Cu	Fe	Si	
W142	92.5~93.5	4.2~4.9	2.1~2.55	<0.2	<0.1	陀螺转子
W142-1	92.5~93.5	4.29~4.9	2.1~2.55	<0.2	<0.1	配重
W131	95.5~96.5	1~1.5	1~1.5	-	-	发动机用
W173	90~91	5.5~6	3.5~4	-	-	发动机用
W163	91~92.5	4.5~6	1~3	-	-	高均匀度钨合金

中国 W-Ni-Fe 合金用于航空工业的主要牌号有 95W-3.5Ni-1.5Fe 95W-2.5Ni-2.5Fe 90W-7Ni-3Fe 和 GW-1 等。它们分别相当于美国的 Mallory395Q WNI02 Mallory3000 和 SD-180 等牌号。其各牌号的化学成分列于表 14-6, 各牌号的性能列于表 14-7 中。

近年来, 由于用户要求增加密度、提高强度, 发展了许多新成分的 W-Ni-Fe 合金。采用了 97W-1.5Ni-1.5Fe, 在 1600 进行烧结, 慢冷至 1300~1400, 然后水淬, 获得了屈服强度 686MPa, 抗拉强度 940MPa, 伸长率为 11% 的较好力学性能。

表 14-5 航空工业用 W-Ni-Cu 系合金的性能

牌号	密度/(g cm ⁻³)	硬度/HB/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	弹性模量/GPa
W142	17.3~17.5	2800~3200	686~834	2~5	314
142-1	17.1~17.8	2800~3200	-	2~5	314
131	17.9~18.2	2800~3400	>588	-	314~333
173	16.9~17.2	2400~2800	>686	-	255~314
163	>17.2	>2600	>686	-	>274

为了进一步提高合金的性能, 采用了三元或多元添加剂。在 W-Ni-Fe 中加入少量的稀有元素可以改善其力学性能, 提高其强度和硬度。加入微量元素 Pd Cr 可减小两面角而获得较好性能, 加入 Re 具有强化的效果, 加入微量的 Al 和 Ti 可形成 γ 硬化相, 在热处理时会形成极细的弥散相均匀析出, 从而显著提高其强度和硬度, 而延性则降低很少。

美国加州 (Ceracon) 开发了气相沉积 Ni 包覆的 W 粉, 生产出高横向断裂强度的 W-Ni-Fe 合金。应用 Ni 包 W 粉, 由于可避免 W-W 的接触, 横向断裂强度增加到 2191MPa, 比普通的合金高出很多。

表 14-6 W-Ni-Fe 合金牌号、化学成分

牌 号	化学成分/%			
	W	Ni	Fe	Co
95W-3.5Ni-1.5Fe	95	3.5	1.5	-
95W-2.5Ni-2.5Fe	95	2.5	2.5	-
95W-7Ni-3Fe	90	7	3	-
GW-1	95.5	2	2.2	0.3

表 14-7 航空工业用 W - Ni - Fe系合金的性能

牌号	密度 / (g cm ⁻³)	硬度 / HRC	抗拉强度 / MPa	伸长率 / %	弹性模量 / GPa
95W - 3.5Ni - 1.5Fe	18 ~ 18.1	28	863	10 ~ 15	363
95W - 2.5Ni - 2.5Fe	18 ~ 18.1	26 ~ 31	863	10 ~ 15	363
95W - 7Ni - 3Fe	17	25	834	15	265
GW - 1	18	30	904	3 ~ 6	370

3. W - Ni - Co系合金

因为 Co价格昂贵,因此使 W - Ni - Co高密度合金的工业价值减少,因而研究和报道也甚少。但是有人使用了 Ni - Co涂覆的钨粉,制取了成分为 95W - 3.5(40Ni - 60Co) - 1.5Fe合金,在 1400 进行烧结具有固相和液相两者烧结的显微组织,而且获得了最佳的力学性能。日本资料报道,在 W - Ni - Fe合金中,Ni Fe比为 1.4时加入 w(Co)0.5%制取的 W - Ni - Fe - Co合金的力学性能比没有加 Co的 W - Ni - Fe合金的力学性能高,其抗拉强度增加约 2%,伸长率增加约 4%。因为适量 Co的加入,使合金中的 W - W晶粒间有较好的湿润性,从而提高了性能,W - Ni - Co合金的烧结条件和力学性能见表 14-3

4. 高密度钨基合金的新系列

在W - Ni - Fe系合金中加入少量 B₄C形成的新合金有 95W ~ 3.5Ni - 1.5Fe + (1.52 ~ 2.83)B₄C和 90W ~ 7Ni - 3Fe + (2.6 ~ 6.0)B₄C两种合金。采用冷压和烧结(1450 ~ 1470 °C, H₂中)或热压,可以制成高强度的硬质材料。含 1.52% B₄C的合金具有相当高的断裂韧性,含 w(B₄C)2.50% ~ 2.83%合金具有很高的硬度,可与 WC + Co硬质合金相比。这种材料由于生成分布均匀、晶粒细小的钨硼化物,而使其韧性、硬度、压缩强度和抗磨损性等得到改善。

美国研制出一种具有高绝热前切应力的 W - Ni - Mn新型高密度合金,该合金能在 1200 ~ 1300 范围内烧结而成。由于它具有高绝热剪切应力,因而很适用于穿甲弹材料,当作弹头使用时,具有自锐性而不会降低其穿透深度,它能与贫化铀弹头相竞争。

三、高密度钨合金的应用

高密度钨合金是采用液相烧结工艺并且加各种强化手段而制得的,由于它具有一系列十分优异的物理 - 力学性能,所以它一问世就很快得到各有关部门的重视和广泛应用,其总的应用趋势是早期以军用为主,现已逐步向民用转移,因而产量在迅速增加。其主要工业领域应用的情况概述如下。

1. 航空航天工业中的应用

陀螺仪是飞机、卫星、各种导弹和宇宙飞船的导航系统和控制系统的核心,陀螺仪转子的工作转速为 20000 r/min,需要一种既有高的密度,又有足够高够强的材料,高密度钨合金是最理想的材料。现在世界各国所研制的各种卫星、导弹的导航仪器中,转子材料已普遍采用高密度钨合金,陀螺仪中调整片、配重螺丝、导向装置平衡锤都是由高密度钨合金制成的。

在现代飞机制造工业中,为了保证飞机具有优良的性能,很多关键零部件部采用了各种类型的高密度合金。除了陀螺仪转子外,自动驾驶仪及方向平衡配重块、飞机发动机的平衡锤、高速旋转下控制分油门调节油量的质量块等都是采用高密度钨合金制成的。在飞机的减振力

面,高密度合金也起着重大的作用。在美国有些类型的飞机上,每一架飞机中用于配重的高密度合金竟达数百公斤。

2. 在军事工业中的应用

随着现代军事工业的发展,为了进一步提高武器的威力,对制造各种武器的材料提出了越来越高的要求,高密度钨合金因此而受到重视,并大量地被采用,

(1) 动能穿甲弹弹芯材料

在第二次世界大战中,曾大量使用 WC - Co合金制造各种穿甲弹头,随着坦克设计的改进和新型装甲的出现,使用 WC - Co制造的穿甲弹头已不能胜任,从而开始广泛地改用高密度合金作为穿甲弹弹芯材料,用高密度合金制造的穿甲弹弹芯可以穿透 178mm厚的装甲钢板。

(2) 聚能弹中的材料

随着坦克型式的更新,原来的装甲改为用复合结构,外形也更进一步地特殊化,用一般的穿甲弹已不能胜任,因此而研制出一种聚能弹。聚能弹用的药型罩材料采用高密度合金制造,它产生的射流集中且动能大,其穿透能力大大提高。

(3) 导弹中的材料

高密度钨合金除了用作导弹导航仪的陀螺转子、配重螺丝、调整片之外,还用来制造导弹弹体。有些类型的弹头,使用几十公斤的钨合金半球体。

3. 在机械制造、仪表及轻工业中的应用

(1) 机械制造业

在机械制造业最有代表性的应用是制造压铸模。压铸模的工作条件非常苛刻,它必须承受高温、高压和金属液流的冲刷,又必须抗氧化、抗腐蚀和耐热冲击。实践证明,与使用钢模相比,使用高密度钨合金作为压铸模材料的使用寿命可以提高数倍至数十倍,美国通用电气公司已用高密度钨合金压铸模压铸灰口铸铁、可锻铸铁、球墨铸铁、低碳钢、合金钢、不锈钢和工具钢等铸件,取得了较好的效果。使用高密度钨合金也可以制造挤压模具。在机械加工中采用高密度钨合金制作刀夹、刀杆、镗杆可以进行大的切削量,减少刀具在切削时的振动,从而大大提高零件的加工精度。电火花加工及电化学机床的电极可以选用高密度钨合金制造。在焊接领域使用 W - Ni - Cu合金制作的电焊嘴,性能优良,可以克服原来易崩裂的问题。伐木链锯用的小型发动机中使用高密度钨合金配重,可以增大惯性,减小机器体积。

(2) 仪表制造业

在仪表制造业中,高密度钨合金可以制造加速计质量块,空中摄影照相机及雷达天线的平衡器等元件。

(3) 轻工业

自动手表的摆锤使用高密度钨合金制造,可以使手表走时准确并且耐用。

4. 在电气工业中的应用

(1) 电热锻粗

采用高密度钨合金制造铆钉模和热顶锻用的电极及压制电极,其使用寿命比原来使用钢、铜、硬质合金做成的元件高出数十倍,比 80W - Cu合金也提高了 3倍。

(2) 触头材料

使用高密度钨合金制成的大电流油开关的接点和高压触头元件,耐电腐性好,在输电领域获得广泛应用。

5. 在屏蔽材料中的应用

金属吸收射线的能力与其密度成正比,过去人们常用铅作为各种射线的屏蔽材料。高密度钨合金的密度约为铅的 1.5 倍,因此是一种比铅更好的屏蔽材料。主要用在医疗器械和核燃料储存方面。

6. 其他方面的应用

使用高密度合金制作高性能比赛汽车的曲轴,可以保证其精密平衡;用于体育上使用的高尔夫球拍和网球拍镶块,以增加球拍的动量,减少球拍的振动程度;制作标枪头,使之飞行平稳、着点准确等等。

我国是钨业大国,钨资源十分丰富,作为钨产品之一的高密度钨合金,应该大力地发展和广泛地利用这一优势。目前我国高密度钨合金的市场是很大的,其潜力也是很大的,只要努力地研究、生产和推广应用,其发展前景是很乐观的。

参 考 文 献

- 1 吴培英主编 金属材料学 北京 :国防工业出版社,1981.
- 2 北方交通大学材料系主编 金属材料学 中国铁道出版社,1982.
- 3 王笑天主编 金属材料学 北京 :机械工业出版社,1987.
- 4 吴承建等编著 金属材料学 北京 :冶金工业出版社,2000.
- 5 上海材料研究所编 金属材料学 北京 :机械工业出版社,1975.
- 6 陈全明编著 金属材料及强化技术 上海 :同济大学出版社,1992.
- 7 章守华主编 合金钢 北京 :冶金工业出版社,1981.
- 8 孙珍宝编著 合金钢手册 北京 :冶金工业出版社,1984.
- 9 赵振业编著 合金钢设计 北京 :国防工业出版社,1999.
- 10 陆世英,张廷凯等编著 不锈钢 北京 :原子能出版社,1995.
- 11 王祖滨等编著 低合金高强度钢 北京 :原子能出版社,1996.
- 12 章守华,吴承建主编 钢铁材料学 北京 :冶金工业出版社,1992.
- 13 赵祖德等编 铜及铜合金材料手册 北京 :科学出版社,1993.
- 14 赵树萍等编著 钛合金及其表面处理 哈尔滨 :哈尔滨工业大学出版社,2003.
- 15 张津等编著 镁合金及应用 北京 :化学工业出版社,2004.
- 16 黄乾尧等编著 高温合金 北京 :冶金工业出版社,2004.
- 17 李浚涛主编 新材料概论 北京 :国防工业出版社,2004.
- 18 许并礼主编 材料科学概论 北京 :冶金工业出版社,2002.
- 19 刘志林,刘伟东编著 界面电子结构与界面性能 北京 :科学出版社,2002.
- 20 张瑞林 固体与分子经验电子理论[M] 长春 :吉林科学技术出版社,1993.
- 21 张三慧 量子物理 北京 :清华大学出版社,2000.
- 22 拉顿,约翰·威尔逊 著 固体物理基础 刘阳君,张宝峰 译 天津 :天津科学技术出版社,1984.
- 23 内尔 F.V著 粉末冶金原理和应用 殷声和赖和怡译 北京 :冶金工业出版社,1989.