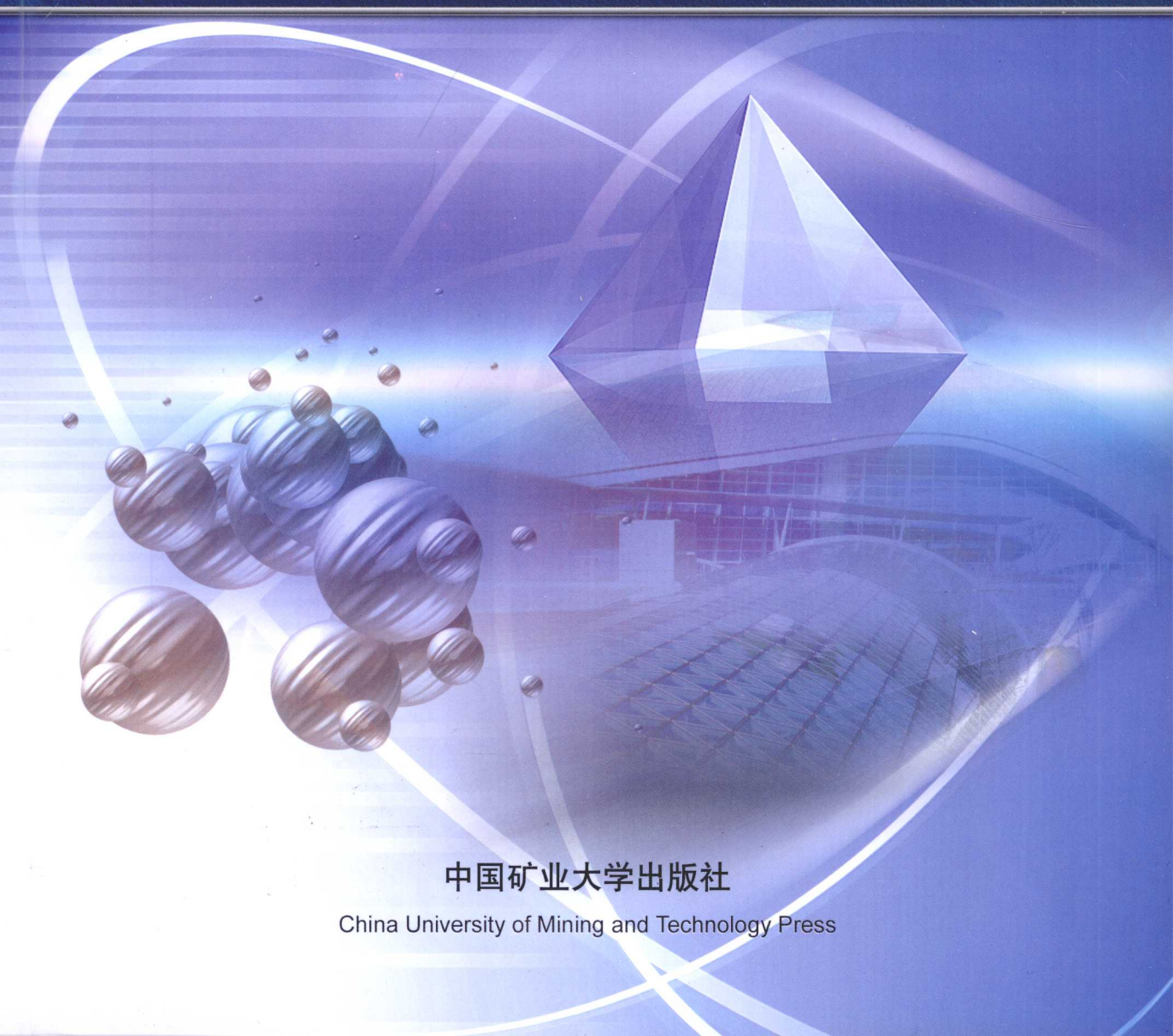


Xiandai Jinshu Cailiao Ji Yingyong

现代金属材料及应用

江 利 张太超 崔永丽 编著



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

内 容 提 要

本书按照金属材料的基本分类和使用特点,全面地介绍了现代金属材料及其工程应用。全书共分九章,内容包括钢的合金化、工程构件用钢、机器零件用钢、工模具用钢、不锈钢、耐热钢、超高强度钢与 TRIP 钢、铸铁、有色金属及其合金等。本书着重对金属材料的特点和应用进行了介绍,并对影响金属材料性能的原因和机理作了简要的说明。

本书可供机械、电子、石油、化工、建筑等领域的有关科技工作者、工程技术人员、管理人员及购销人员参考,也可作为大专院校材料专业学生的教材或教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

现代金属材料及应用/江利,张太超,崔永丽编著.

徐州:中国矿业大学出版社,2009.10

ISBN 978 - 7 - 5646 - 0464 - 6

I. 现… II. ①江…②张…③崔… III. 金属材料 IV. TG14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 156407 号

书 名 现代金属材料及应用
编 著 江 利 张太超 崔永丽
责任编辑 钟 诚
出版发行 中国矿业大学出版社(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
排 版 徐州中矿大印发科技有限公司排版中心
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
经 销 新华书店
开 本 787×1092 1/16 印张 19.75 字数 490 千字
版次印次 2009 年 10 月第 1 版 2009 年 10 月第 1 次印刷
定 价 38.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

材料是现代化建设的重要物质基础,材料、信息与能源被誉为现代文明的三大支柱。在各类材料当中,尽管这些年来高分子材料、陶瓷材料及复合材料在高速发展,但金属材料,特别是钢铁材料仍有着强大的生命力,在 21 世纪中它仍将占有重要地位。其主要原因是:

(1) 金属材料的资源丰富,在相当长时间内不会枯竭。根据目前的地质调查资料,多数金属矿物可以开采一百年到几百年,如铁矿估计仍能满足 300 年的需要。而且,在海洋中和地壳深处都还蕴藏着大量的金属矿物有待开发。

(2) 金属材料有非常成熟的生产工艺、相当大的生产规模、相当多的生产加工设施和长期的使用经验。例如,通过现代化的大型高炉、氧气吹炼、连铸连轧以及控轧控冷等技术,可以快速、经济地由铁矿石生产出价格低廉、性能可靠的成品钢材。所以说金属材料已经成为国民经济和社会发展的重要基础材料。

(3) 金属材料具有优越的综合性能,其弹性模量比高分子材料高得多,其韧性比陶瓷材料高得多。许多金属材料特别是钢铁,在性能价格比方面具有优势。

(4) 金属材料仍具有很大的改进和发展空间,金属材料的新技术和新产品在不断增加,材料质量在不断提高。

随着科学技术的发展,我国在金属材料的研究和开发领域取得了长足的进步,特别是改革开放的三十多年来,金属材料的新品种、新技术和新工艺不断涌现,因此,掌握和了解现代金属材料及其应用的发展概况是十分必要的。为此,本书作者根据多年的教学经验和科技文献资料编著了本书,以期较全面系统地介绍常用金属材料及其应用现状。本书可供有关科技工作者、工程技术人员参考,也可作为大专院校材料专业学生的教材或教学参考书。

全书共九章,第一、第二、第三、第四、第七章由中国矿业大学江利编著,第五、第六、第八、第九章由中原工学院张太超和中国矿业大学崔永丽共同编著。

在本书的编写过程中,作者参考和引用了许多专著和论文,在此特向专著和论文的作者表示深深的感谢。

由于作者水平有限,疏漏和错误之处恳请读者指正。

作者

2009. 3. 1

目 录

第一章 钢的合金化	1
第一节 钢中的合金元素	1
第二节 合金元素与铁和碳的相互作用	2
第三节 合金钢中的相组成	8
第四节 钢的强韧化机制	10
第五节 合金元素在晶界的偏聚	13
第六节 钢中微量合金元素的作用	14
第七节 钢的分类和编号方法	16
第二章 工程构件用钢	23
第一节 碳素结构钢	23
第二节 低合金高强度钢	27
第三节 工程构件用钢的研究发展趋势	49
第三章 机器零件用钢	52
第一节 调质钢	52
第二节 渗碳钢、氮化钢及低淬透性钢	59
第三节 低碳马氏体型结构钢	70
第四节 冷锻冷镦用钢	73
第五节 易切削钢	76
第六节 非调质钢与贝氏体钢	78
第七节 弹簧钢	83
第八节 轴承钢	89
第九节 特殊用途钢	99
第四章 工模具用钢	113
第一节 刀具钢	113
第二节 冷作模具钢	129
第三节 热作模具钢	136
第四节 塑料模具钢	142
第五节 模具材料的进展	145
第六节 其他类型的工具钢	156
第五章 不锈钢	159
第一节 概述	159
第二节 不锈钢的合金化原理	162
第三节 铁素体不锈钢	163

第四节 马氏体不锈钢·····	165
第五节 奥氏体不锈钢·····	169
第六节 奥氏体—铁素体不锈钢·····	174
第七节 沉淀硬化型不锈钢·····	177
第八节 不锈钢的选用·····	179
第九节 不锈钢的进展·····	183
第六章 耐热钢 ·····	188
第一节 概述·····	188
第二节 抗氧化钢·····	191
第三节 珠光体型热强钢·····	193
第四节 马氏体型热强钢·····	197
第五节 奥氏体型热强钢及铁基高温合金·····	200
第六节 镍基高温合金·····	202
第七节 耐热钢的进展·····	203
第七章 超高强度钢与 TRIP 钢 ·····	207
第一节 超高强度钢·····	207
第二节 TRIP 钢·····	214
第八章 铸铁 ·····	218
第一节 概述·····	218
第二节 灰口铸铁·····	222
第三节 可锻铸铁·····	225
第四节 球墨铸铁·····	226
第五节 蠕墨铸铁·····	230
第六节 特种铸铁·····	232
第七节 铸铁和铸造技术的发展·····	237
第九章 有色金属及其合金 ·····	239
第一节 铝及其合金·····	239
第二节 铜及其合金·····	264
第三节 钛及其合金·····	281
第四节 镁及镁合金·····	290
第五节 滑动轴承合金·····	297
参考文献 ·····	303

第一章 钢的合金化

随着社会的发展和科学技术的进步,碳钢的性能已不能满足越来越高的使用要求。为了弥补碳钢的某些不足之处,在碳钢中加入一些合金元素,从而达到改变其使用性能和工艺性能的目的,以满足在现代各种高新技术和特殊要求条件下的应用。例如,可以使钢具有较好的强度与韧性的配合;或有高的耐磨性能;或具有良好的耐腐蚀性能;或在高温下有较高的强度;或具有良好的工艺性能,如热塑性、冷变形性、淬透性和可焊接性;等等。这主要是由于合金元素的加入改变了钢的内部组织结构的缘故。因此,一个国家合金钢生产的能力和水平,代表着这个国家科学技术的发展水平,是衡量国力的一个重要标志。

为了保证获得所要求的金属内部组织结构及物理、化学和力学性能而特别添加的化学元素称为合金元素;加入适量的合金元素达到改变金属性能的方法叫做合金化;加入合金元素的钢叫合金钢。

一般来说,当钢中的合金元素总含量小于或等于 5% 时,叫做低合金钢;合金元素总含量在 5%~10% 范围内的称为中合金钢;合金元素总含量超过 10% 时,叫做高合金钢。但是这种划分并没有严格的规定。

第一节 钢中的合金元素

钢是以铁为基的合金,即使是纯净的钢,也常常含有一些其他元素,它们是由冶炼时所用的原材料带入到钢中的。除碳以外,钢中可能还含有少量的或微量的 S、P、Si、Mn、Cu、Cr、Ni 等,一般在工程上将 S、P 作为杂质元素看待,而其他则作为残留元素对待,不认为是合金元素。

Mn 是由生铁带入钢中的,Mn 与 Si 还以脱氧剂的形式进入钢中。S、P 均是由原料带入,并在炼钢时由于去除不净而被保留下来。在某些矿区,由于矿石和原料的因素,使某些元素被带入到钢中。例如,我国大冶铁矿中含有 Cu,攀枝花铁矿是含有 V、Ti 的磁铁矿,用这些矿石冶炼的钢便会含有 Cu 或 V、Ti。使用废钢回炉冶炼也能带入一些元素。例如,国外大量使用 Cr、Ni 作为合金元素,而且炼钢中废钢的回炉比例较大,所以钢中常常含有一定量的 Cr 和 Ni。残留元素的存在既有有益的作用,也有不利的影响。例如,钢中残留的 Cr 和 Ni 元素可以提高钢的淬透性,但也会对钢的焊接性和冷压力加工性产生不利的影响,所以,对优质钢材和某些特定用途的钢材都规定了残留元素的最高允许含量。

在钢中经常加入的合金元素(按其在元素周期表中的位置)有:

第二周期: B、C、N;

第三周期: Al、Si;

第四周期: Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu;

第五周期:Zr、Nb、Mo;

第六周期:W;

第七周期:稀土元素。

S、P 等元素通常被认为是有害元素而加以限制,但为了提高钢的被切削加工性能,在易切削钢中又特意把含 S 的量提高;P 在耐大气腐蚀钢中具有良好的作用,故其含量也比较高。这时也可以认为它们是合金元素。

钢中加入合金元素之后,对钢的固态相变、组织结构、理化性能和力学性能均产生一定的影响,这些影响一般取决于合金元素与铁和碳的相互作用。

第二节 合金元素与铁和碳的相互作用

一、合金元素在钢中的存在形式

合金元素加入到钢中之后,它们或是固溶于钢中原有的相(铁素体、奥氏体、渗碳体),或是形成新的相。一般概括起来有以下四种存在形式:

(1) 溶入铁素体、奥氏体或马氏体当中,作为固溶体的溶质原子存在。它们可以是置换型固溶原子,也可以是间隙型固溶原子,这取决于合金元素的原子半径。

(2) 形成强化相。如合金元素溶入渗碳体,与铁和碳一同形成合金渗碳体;或与碳形成特殊碳化物;合金含量比较高时还可以形成金属间化合物。这些碳化物或金属间化合物构成了金属中的强化相。

(3) 形成非金属夹杂物。例如合金元素可与 O、N、S 作用形成氧化物、氮化物和硫化物,还可以形成成分复杂的硅酸盐类夹杂物。

(4) 以自由状态存在。个别元素如 Cu、Pb 及 Be(铍)等,当其含量超过溶解度以后,将以游离状态呈细小分散的颗粒形式存在于钢中,碳有时也以自由状态,即石墨的形式存在。

合金元素究竟以何种形式存在,主要取决于合金元素的种类、含量及冶炼方法和热处理过程等,也与其他元素的存在有关。

二、合金元素的分类

合金元素在钢中的存在形式以及对钢的影响,首先表现在与钢中的两个主要元素铁和碳的相互作用上,所以一般将钢中的合金元素按以下方法进行分类。

1. 按照与铁相互作用的特点分

(1) 奥氏体形成元素,如 C、N、Mn、Ni、Cu、Co 等;

(2) 铁素体形成元素,如 Cr、Mo、W、V、Ti、Si、Al 等。

一般情况下,奥氏体形成元素易于优先分布在奥氏体中,铁素体形成元素易于优先分布在铁素体之中。而合金元素的实际分布状态还与其加入量和热处理过程有关,有时还受其他元素存在的影响。

2. 按照与碳相互作用的特点分

(1) 碳化物形成元素,如 Cr、Mo、W、V、Ti、Nb、Zr 等;

(2) 非碳化物形成元素,如 Ni、Si、Al、Cu、P 等。

非碳化物形成元素一般易于溶入铁素体或奥氏体之中,而碳化物形成元素则易存在于碳化物当中。但当含量较少时,碳化物形成元素也可溶入固溶体或渗碳体。

另外, Ni、Cu、C 等能提高奥氏体层错能;而 Mn、Cr 等则是降低奥氏体层错能的元素。

上述分类方法反映了钢中合金元素所具有的特性,这对深入了解合金元素在钢中的基本作用具有重要意义。下面我们将具体介绍合金元素与铁和碳的相互作用。

三、合金元素与铁的相互作用

合金元素可以改变铁的同素异构转变温度 A_3 点和 A_4 点,从而改变合金元素与铁构成的二元合金相图的类型。合金元素对铁的二元相图的影响,主要可以划分为扩大奥氏体相区(即 γ 相区)和缩小奥氏体相区两大类,每一大类中又可根据合金元素影响程度的不同分为两个小类。

1. γ 相稳定化元素

(1) 能无限扩大 γ 相区的元素(如图 1-1 所示)。合金元素使 γ 相区扩展,即使 A_3 点降低, A_4 点升高,它们能与 γ -Fe 形成无限互溶的固溶体,与 α -Fe 形成有限互溶的固溶体。此类合金元素有 Ni、Mn、Co 等。

(2) 能有限扩大 γ 相区的元素(如图 1-2 所示)。合金元素使 A_3 点降低, A_4 点升高,与 γ -Fe 形成有限固溶体,也与 α -Fe 形成有限固溶体。此类合金元素有 C、N、Cu 等,其中 C、N 与 Fe 形成间隙型固溶体, Cu 形成置换型固溶体。

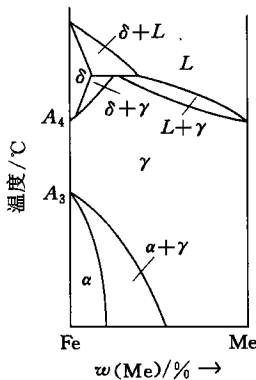


图 1-1 稳定 γ 相及与 γ -Fe 形成无限固溶体的 Fe-Me 相图

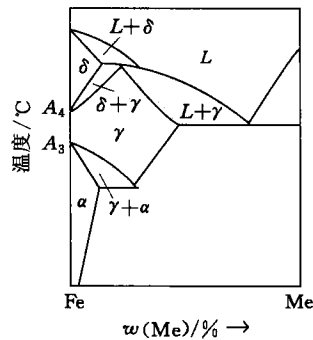


图 1-2 稳定 γ 相及与 γ -Fe 形成有限固溶体的 Fe-Me 相图

2. α 相稳定化元素

(1) 能封闭 γ 相区的元素(如图 1-3 所示)。合金元素使 A_3 点上升、 A_4 点下降,在达到一定含量时, A_3 点与 A_4 点重合, γ 相区被封闭;超过此含量时,合金中不再有 α - γ 相变,它们与 α -Fe 形成无限固溶体。这类合金元素有 Cr、Mo、W、V、Ti、Si、P、Al、Be 等。但 Cr 的含量只有大于 7% 时, A_3 点才上升;而 Cr 含量小于 7% 时, A_3 点下降。这是一个特殊情况。

(2) 能缩小 γ 相区的元素(如图 1-4 所示)。合金元素使 A_3 点上升, A_4 点下降,使 γ 相区缩小,但不封闭 γ 相区。此类元素有 Nb、B、Zr、Ta(钽)等。

合金元素与铁相互作用所产生的上述这些影响,还没有一个比较全面的理论解释。一般认为这与合金元素的点阵类型、合金元素与铁的原子的半径之比、原子的电子结构及其相互作用(即电化作用)有关。

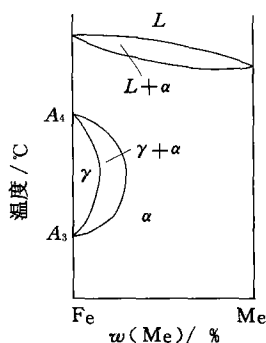


图 1-3 封闭 γ 区及与 α -Fe 形成
无限固溶体的 Fe-Me 相图

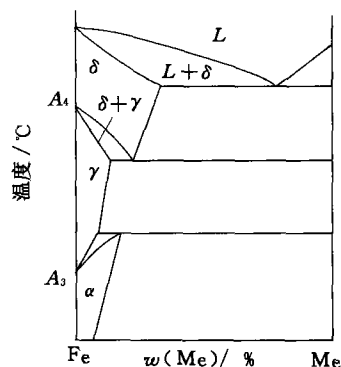


图 1-4 缩小 γ 区及与 α -Fe 形成
有限固溶体的 Fe-Me 相图

γ 相稳定化元素如 Ni、Mn、Co 的原子半径与 γ -Fe 的原子半径相差很小，它们在元素周期表中的位置很靠近，即化学性质很接近，晶体点阵相同，因此，它们可以与 γ -Fe 无限互溶，具有扩大 γ 相区的作用。

α 相稳定化元素中，除 Si、Al 之外均为体心立方结构，与 α -Fe 相同，故具有稳定 α 相的作用。其中 Cr 和 V 的原子半径与 α -Fe 原子半径很接近，因此可与 α -Fe 形成无限固溶体，而其他大多数的原子半径与 α -Fe 相差比较大，故多形成有限固溶体。

利用合金元素具有缩小和扩大 γ 相区的作用，可以通过合金化获得铁素体钢和奥氏体钢。例如，钢中加入 Cr、Si、Al、Mo、Ti 等可以得到铁素体钢，加入 Ni、Mn、N 等可使钢在室温下获得稳定的单相奥氏体组织。应当指出的是，由于合金元素之间的相互作用关系，在多元合金中也可能出现与二元合金中完全相反的情况。例如，Cr 是铁素体形成元素，但是当一定量的 Cr 和 Ni 同时加入时，反而能够促进奥氏体的形成。这些钢因其具有各种各样的特殊性能，在工程技术中得到广泛应用。

四、合金元素与碳的相互作用

碳化物是钢中最重要的强化相，对钢的组织 and 性能产生极其重要的影响。钢中的合金元素有些能与碳结合形成碳化物，有些则不能形成碳化物。这与合金元素的电子结构有关，在钢中能形成碳化物的元素都属于过渡族金属，并且其 d 层电子的未填满程度比铁要高，在周期表中它们都位于铁的左边。但其中 Co 和 Ni 虽然能形成独立的碳化物，但其稳定性比 Fe_3C 还要小，故在钢中不会出现，所以它们仍属于非碳化物形成元素。

钢中的合金元素可按其能否形成碳化物而分为两大类：

1. 非碳化物形成元素

非碳化物形成元素有：Si、Al、Cu、Ni、Co、N、P、S 等，它们或几乎完全溶于固溶体；或形成其他化合物，如氮化物、硫化物等。Si 和 Al 具有强的石墨化作用，Cu、Ni、Co 也有促进石墨化的作用。还需要指出的是，碳化物形成元素也可能有促进石墨化的作用，如 W 和 Mo 均略有石墨化的倾向，当其溶入 Fe_3C 中时，会使 Fe_3C 变得不稳定。

2. 碳化物形成元素

碳化物形成元素有：Fe、Mn、Cr、W、Mo、V、Nb、Zr、Ti 等。这些合金元素形成的碳化物

的稳定程度并不相同,其由弱到强的大致顺序是:



碳化物的稳定性是由原子键的力所决定的,在形成碳化物时,碳原子的价电子填入金属未充满的 d 层,形成强的金属键,有时也可能由碳和金属原子的部分电子生成共价键。我们可以近似地根据碳化物熔点的高低来比较它们的稳定性。表 1-1 中列出了钢中常见碳化物的一些有关数据。由表中可以看出,所形成的碳化物越稳定,其熔点越高,硬度也越高。合金元素形成的碳化物的稳定性有重要的实际意义,稳定的碳化物具有高的熔点、高的分解温度,加热时难于溶入固溶体,因而也难以聚集长大。

表 1-1 钢中常见碳化物的结构与性能

金属	原子半径比 (R_C/R_M)	碳化物	点阵类型	熔点/℃	显微硬度/HV
Fe	0.61	Fe_3C	正交晶系	1 650	~860
Mn	0.60	Mn_3C	正交晶系	1 520	—
Cr	0.60	Cr_7C_3	复杂六方	1 665	2 100
		Cr_{23}C_6	复杂六方	1 550(分解)	1 650
V	0.57	VC	面心立方	2 830	2 100
Mo	0.56	Mo_2C	密集六方	2 700	1 600
		MoC	简单六方	2 700	~1 500
W	0.55	W_2C	密集六方	2 750	3 000
		WC	简单六方	2 600(分解)	1 730
Ti	0.53	TiC	面心立方	3 200	3 200
Nb	0.53	NbC	面心立方	3 500	2 055
Ta	0.52	TaC	面心立方	3 875	1 800
Zr	0.48	ZrC	面心立方	3 550	2 700

按照碳化物点阵类型的不同,碳化物可以分成两类:

一类为间隙相,其 $R_C/R_M \leq 0.59$ (碳原子半径为 0.077 nm), Mo、W、V、Ti、Nb、Ta、Zr 属于此类元素。在间隙相中金属原子形成与纯金属不同的点阵,但一般均是简单致密的点阵结构,其间隙大于碳原子直径,可容纳 50%~60% 的非金属原子,且仍具有明显的金属性质。这些碳化物熔点都比较高,稳定性好,加热时不易溶解于奥氏体中。

另一类为复杂结构的间隙化合物,其 $R_C/R_M > 0.59$, Fe、Mn、Cr 属于这类元素,它们的熔点较低,稳定性较差,加热时较容易溶入奥氏体中。

当有两种以上的金属元素存在时,还可形成复杂的三元碳化物。如 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$, 它们属于 M_6C 型碳化物,或者形成 $\text{Fe}_{21}\text{W}_2\text{C}_6$ 、 $\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$, 属 M_{23}C_6 型碳化物。

碳化物中还可以溶入其他合金元素。 Mn_3C 与 Fe_3C 可以无限互溶,钢中尚未发现 Mn 的单独碳化物; Fe_3C 中还可以溶入一定量的 Cr、Mo、W、V、Ti,如在室温时 Fe_3C 中可溶入约 20%Cr;碳还可以被氮、氧等原子所置换,这时可以写成: $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr} \cdots)_3(\text{C}, \text{N}, \text{O} \cdots)$ 。

很多点阵相同的间隙相可以形成无限互溶的固溶体,如 VC-TiC。

间隙相 VC、NbC 中碳原子常常缺位,即间隙相中碳原子是不饱和的,所以有时以近似的实际成分来表示,如 V_4C_3 、 Nb_4C_3 或 $VC_{0.75}$ 、 $NbC_{0.75}$ 。TiC 的成分可在 $TiC_{0.3} \sim TiC$ 之间波动。 Fe_3W_3C 只代表平均成分,它的实际成分可在 $Fe_2W_4C \sim Fe_4W_2C$ 之间波动,而且还可溶入其他元素,所以文献中常用 M_6C 表示,将 $Fe_{21}W_2C_6$ 表示成 $M_{23}C_6$ 。

合金元素溶入碳化物中的数量还与温度有关。例如, Cr_7C_3 在室温时可溶入 38% 的 Fe,而在 1 300 °C 时可溶入 60% 的 Fe。溶入的合金元素将对碳化物的稳定性产生影响,一般说来,若溶入的合金元素不能形成碳化物或碳化物稳定性较弱时,将降低原来碳化物的稳定性;反之则提高其稳定性。例如,合金钢中的 Fe_3C 中常溶入一些强碳化物形成元素,因而热处理时的奥氏体化温度(即碳化物分解温度)比碳钢要高。在微合金钢当中加入 0.1%~0.3% 的 Ti、Nb、V,在钢中形成稳定的碳化物 TiC、NbC、VC,这些碳化物在 900~1 000 °C 时很稳定,不溶于奥氏体,并能抑制奥氏体晶粒的长大,加速冷却过程中奥氏体的分解,但此时若有 1.5%~2.0% Mn 存在,则 Mn 部分地溶入于 TiC、NbC、VC 中,降低了它们的稳定性;在 900~1 000 °C 加热时,部分碳化物将会溶解,从而提高了冷却时奥氏体的稳定性。

当加入一种合金元素能形成几种碳化物时,究竟形成哪一种碳化物,取决于合金元素与碳的原子数量之比,在介稳状态还与热处理工艺有关。例如,Fe-Cr-C 在 700 °C 时,随着 Cr 与 C 原子数量比的增加,依次形成 $(Fe,Cr)_3C$ 、 $(Cr,Fe)_7C_3$ 、 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 型碳化物。Cr 含量在中间成分时,可形成二种碳化物的混合组织。如 Cr 含量小于 3% 时,有合金渗碳体 $(Fe,Cr)_3C$ 存在;Cr 含量为 4% 时,有 $(Fe,Cr)_3C$ 和 $(Cr,Fe)_7C_3$ 二种碳化物同时存在。再比如,V 是强碳化物形成元素,它在 Fe_3C 中的溶解度非常小,当钢中的 V 在 0.1% 及以下时便可形成 VC。

当钢中有几种能形成碳化物的合金元素存在时,能形成何种碳化物,要取决于含碳量的高低。当 C 含量较低时,强碳化物形成元素优先形成碳化物;当 C 含量较高时,弱碳化物形成元素也将形成碳化物;如钢中含有 W、Mo、Cr 时,随着 C 含量的增加,依次形成 $(W,Mo)_6C$ 、 $Cr_{23}C_6$ 、 Cr_7C_3 、 Fe_3C 。

五、合金元素对 Fe-C 相图的影响

合金元素对 Fe-C 相图的影响,关系到合金钢在热加工及热处理过程中组织和性能的变化,对于合理的热加工及热处理工艺规范是很重要的。

1. 对奥氏体相区的影响

奥氏体形成元素如 Mn、Ni、Co 等使奥氏体相区扩大(如图 1-5 所示)。铁素体形成元素如 Cr、Mo、V、Ti、Si 等使奥氏体相区缩小直至完全消失(如图 1-6 所示)。

2. 对共析成分的影响

所有合金元素均使共析含碳量降低,S 点左移(如图 1-7 所示)。一般碳钢的共析成分含碳量约为 0.8%,而当加入 4% Mn 时,共析成分的含碳量仅为 0.6%。一些高合金钢中含 0.4% C 时就已经是过共析钢了,如含碳 0.4% 的 4Cr13 钢已不是亚共析钢而是过共析钢。

大多数合金元素还使共晶莱氏体的含碳量降低,E 点左移。在一些高合金钢中,尽管含碳量不超过 1%,其铸态组织中已出现莱氏体,如高速钢的铸态组织。

3. 对共析温度的影响

合金元素可以溶入铁素体从而影响铁素体—奥氏体相变;合金元素还影响碳化物的稳定性,可以使碳化物的稳定性增加而在加热时难于分解,也可以降低其稳定性。扩大奥氏体

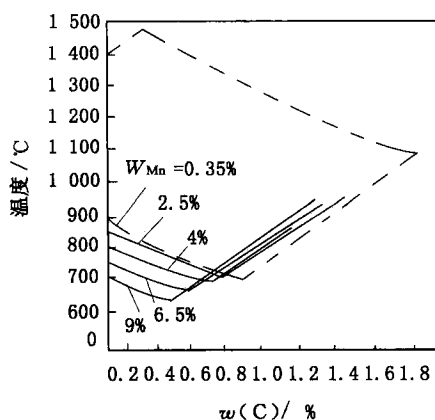


图 1-5 Mn 对奥氏体相区的影响

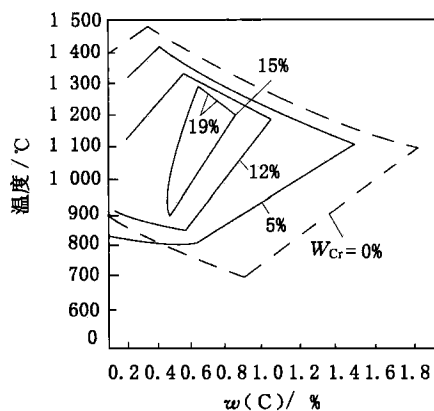


图 1-6 Cr 对奥氏体相区的影响

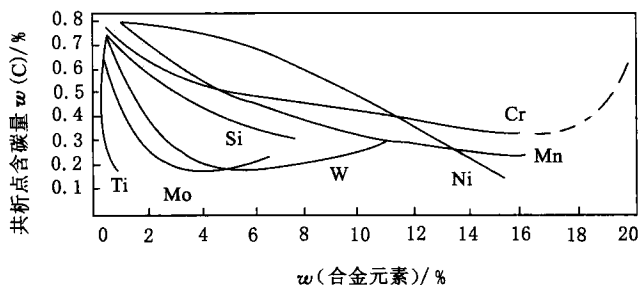


图 1-7 合金元素对共析体含碳量的影响

相区的元素如 Ni 和 Mn, 降低 A_3 点和 A_1 点; 缩小奥氏体相区的元素如 Cr, Mo, W, V, Si 等, 使 A_3 点和 A_1 点升高 (如图 1-8 所示)。应当指出, 在加入一种或几种合金元素之后, 钢的共析转变一般是在一个温度范围内进行的, 而不是在恒定温度下进行的。

六、合金元素对奥氏体层错能的影响

奥氏体层错能反映了奥氏体的稳定性, 层错能越低, 奥氏体越稳定, 越有利于位错的扩展和形成新的层错, 而使位错的滑移困难, 在受力变形时导致钢的加工硬化显著。例如高 Mn 奥氏体钢中, Mn 降低层错能, 因而难于变形加工; Ni 能提高层错能, 故含 Ni 的奥氏体钢易于变形加工。一般认为, Mn、Cr 降低奥氏体层错能; Ni、Cu、C 能使奥氏体层错能提高。

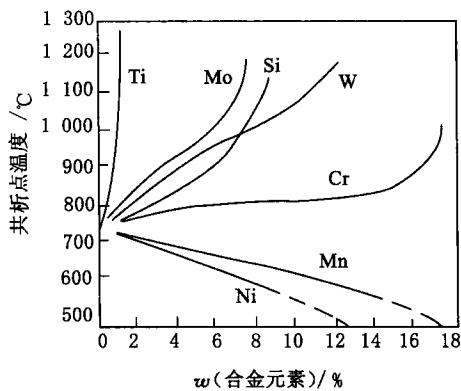


图 1-8 合金元素对共析温度的影响

第三节 合金钢中的相组成

合金元素加入钢中一般都要形成各种相。这些相可以是固溶体和中间相(如碳化物、氮化物、硼化物、金属间化合物等),也可能是非金属相(即非金属夹杂物)。钢的组织与性能主要取决于相的成分和结构,以及在组织中的分布和它们之间的相互作用。

1. 形成固溶体

绝大多数合金元素可以与铁形成以 α -Fe 或 γ -Fe 为基的固溶体,一般形成置换固溶体,而 C、N 等元素形成间隙固溶体。这两种类型的固溶体构成了各种合金钢的基体。

2. 形成具有金属性质的化合物

具有金属性质的化合物可分为二类,一类是过渡族的金属与原子半径小的非金属元素(如 C、N、B 等)生成的碳化物、氮化物、硼化物等;另一类是金属与金属之间形成的金属间化合物。关于碳化物前面已有论述,此处着重介绍氮化物、硼化物和金属间化合物。

(1) 钢中的氮化物

一般情况下,钢中的氮是由冶炼时所吸收的大气当中的氮,或者用氮进行合金化所致。钢在表面渗氮时也形成各种氮化物。氮化物与碳化物一样对钢的组织 and 性能产生重要影响。氮原子的半径为 0.071 nm,比碳原子半径(0.077 nm)要小,所以氮与过渡族金属元素形成的氮化物都是间隙相,具有简单密排结构,即 $R_N/R_M \leq 0.59$ 。氮化物与间隙相的碳化物相似,具有高的硬度、高的熔点(见表 1-2)。

表 1-2 钢中氮化物的熔点和硬度

氮化物	TiN	ZrN	NbN	Nb ₂ N	VN	AlN	Mo ₂ N	CrN	Cr ₂ N	WN
熔点/℃	2 950	2 980	2 300	2 420	2 360	2 400	895	1 500	1 650	800(分解)
硬度/HV	1 994	1 988	1 396	1 720	1 520	1 225	630	1 093	1 571	—

氮化物之间可以互相溶解,形成无限互溶或有限互溶的复合氮化物。氮化物与碳化物之间也可以互相溶解形成碳氮化合物,如含氮的不锈钢中,可生成 $(Cr, Fe)_{23}(C, N)_6$ 的碳氮化合物;含有 V、Ti、Nb 的钢中,可形成 $V(C, N)$ 、 $Nb(C, N)$ 等碳氮化合物。当钢中同时有几种过渡族金属原子时,将出现氮化物、碳化物、碳氮化合物并存的状态。

在微合金钢中,可以利用氮化物的弥散强化作用和细化奥氏体晶粒的作用来提高钢的强韧性。氮化钢在氮化以后,渗层中形成 γ' -Fe₄N 和 ϵ -Fe₂₋₃N 氮化物,还可形成合金氮化物如 Mo₂N、VN、AlN 等,起弥散强化作用,可以提高钢的疲劳强度和耐磨性。

(2) 钢中的硼化物

以硼为合金元素的钢中存在硼化物;钢在表面渗硼时,也形成铁或其他合金元素的硼化物。钢中的硼化物还能与碳化物形成复合硼碳化合物。硼的原子半径为 0.091 nm,大于碳和氮的原子半径,所以,硼化物都是复杂结构的间隙化合物,且具有高熔点、高硬度(见表 1-3)。

表 1-3

钢中硼化物的熔点和硬度

硼化物	Ti ₂ B	TiB	WB	W ₂ B	β -MoB	Mo ₂ B	Cr ₂ B	CrB	Fe ₂ B	FeB
熔点/℃	—	2 200	2 400	2 770	2 350	2 140	1 890	2 050	1 389	1 540
硬度/HV	2 750	—	3 700	2 420	2 500	2 500	1 350	1 250	1 200~1 700	1 800~2 000

钢在表面渗硼时,可以得到 FeB 相,具有很高的硬度,能显著提高耐磨性,但其脆性也比较大。硼原子具有很强的吸收中子的能力,因而在核电站反应堆中常用含 0.1%~4.5% B 的高硼钢,其主要的硼化物是 Fe₂B 相。

(3) 钢中的金属间化合物

低合金钢和中合金钢中的第二相主要是碳化物和氮化物,但在高合金钢及高温合金中,常见的第二相还有金属间化合物。金属间化合物的组元之间为金属键结合,因而保持了金属的特点。常见的金属间化合物有:

σ 相,如 FeCr、CrMn、FeCrMn 等;

AB₂ 相(即 Laves 相),如 Fe₂Mo、Fe₂W、Fe₂Nb 等;

AB₃ 相(又称有序相),如 Ni₃Al、Ni₃Ti、Fe₃Al 等;

A₆B₇ 相(又称 μ 相或 ϵ 相),如 Fe₇W₆、Fe₇Mo₆ 等;

这些相呈拓扑密排结构,是原子直径大小不同的金属元素以一定比例构成的复杂点阵结构。一些不锈钢、耐热钢、高温合金常以金属间化合物作为强化相,通过其弥散析出引起沉淀强化。在有的情况下,金属间化合物的存在或析出会产生不良影响,如增加脆性等。当形成金属间化合物的元素属于碳化物形成元素时,一般先与钢中的碳生成碳化物,只有在合金元素含量超过形成碳化物所需要的量以后,才能生成金属间化合物。

3. 非金属相

铁和合金元素生成的氧化物、硫化物、硅酸盐等,不具备金属性质或金属性极弱。在钢中将其称为非金属夹杂物。

氧化物属于脆性相,分为简单氧化物,如 FeO、MnO、TiO₂、SiO₂、Al₂O₃、Cr₂O₃;以及复杂尖晶石型氧化物,如 MgO·Al₂O₃、MnO·Al₂O₃ 等。氧化物夹杂在锻造和轧制后,沿加工方向呈破碎链状分布,图 1-9(a)。

硫化物在热加工温度下具有高的塑性。如 MnS、FeS、FeS·MnS 等,在热压力加工中,沿加工方向强烈伸长,呈纤维状分布,如图 1-9(b)所示。

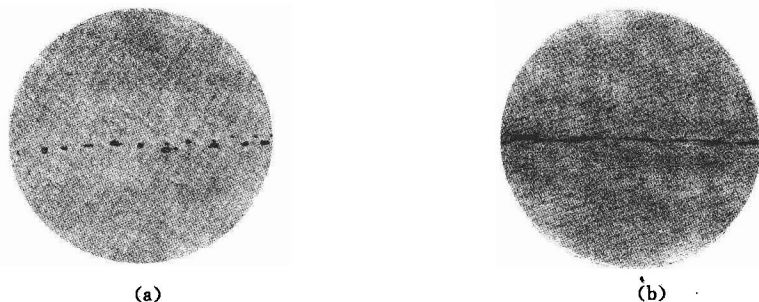


图 1-9 钢中的非金属夹杂物×100

(a)氧化物夹杂;(b)硫化物夹杂

硅酸盐是钢中常见的且成分复杂的非金属夹杂物,其中 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 等与硫化物相似,属于塑性的非金属夹杂物;不同含量的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 FeO 所组成的硅酸盐等与氧化物相似,属脆性相。在钢材质量检验中,一般将脆性的硅酸盐按氧化物评级,而塑性的硅酸盐则按硫化物进行评级。

非金属夹杂物降低钢的塑性、断裂韧性、疲劳强度,对钢的抗腐蚀能力和耐磨性也有不良的影响。

第四节 钢的强韧化机制

钢中加入合金元素的主要目的是为了提高钢的性能。对于结构钢来说,首先是提高力学性能。目前,结构钢可以提供的强度大致在 $200 \sim 2\,000 \text{ MPa}$ 之间。然而,结构材料的强度与塑性和韧性往往是矛盾的,提高强度将导致塑性和韧性的降低,反之也是如此。因此,在结构材料的选择和使用中,不能单纯片面地追求强度,而是要充分地考虑到塑性和韧性,使之达到强度与塑性和韧性良好配合。对于强度级别达到 $1\,500 \sim 2\,000 \text{ MPa}$ 的结构钢而言,韧性指标显得尤为重要。韧性是衡量结构材料可靠性的标准,提高材料可靠性依赖于韧化。

一、钢的强化机理

使钢的强度提高的过程称为强化。这里,强度一般是指屈服强度,即材料塑性变形的抗力。金属的塑性变形与位错的运动密切相关,因此一般的强化方式就是在金属中造成尽可能多的障碍以阻碍位错的运动,钢的合金化、冷热变形、热处理就是这方面强化的主要手段。阻碍位错运动的障碍是晶体中的点阵缺陷,各种点阵缺陷与位错产生交互作用,使位错运动受到阻碍。

金属材料的强化机理大致有以下几种:① 固溶强化和有序强化;② 细晶强化,由晶界和堆垛层错引起的强化,既能提高强度又能改善韧性;③ 位错强化,由高密度位错引起的强化;④ 第二相强化,由第二相的弥散分布和沉淀析出引起的强化。实际金属和合金的强化是通过综合上述各种强化机理来实现的,而合金化与各种强化机理有着密切的联系。

合金元素对铁素体的强化作用对于大多数结构钢来说具有重要意义,因为结构钢中铁素体是基本的组成相,所占比例差不多是 95% ,因此有必要了解合金化后铁素体的性能。图 1-10 所示是合金元素对低碳铁素体钢屈服强度的影响。由图可知,在低浓度范围内 C、N、P 有最大的强化效果,而 Cr 在铁素体中的强化效果很小。但需要指出,C、N 作为间隙原子是钢中重要的强化元素,然而在室温下,它们在铁素体中的溶解度十分有限,其固溶强化作用受到限制。在结构钢中置换原子的固溶强化效果不容忽视,特别是少量多元时,其强化作用可以叠加,使总的强化效果增大,尤其是当 Si、Mn 同时加入其强化效果更大。

铁素体的屈服强度随晶粒细化而增加,并遵从 Hall-Petch 公式,即

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

式中 d ——晶粒直径;

σ_i ——位错在晶粒中运动所需要的力(即派—纳力);

K_y ——常数。

含碳 0.11% 的软钢屈服强度与晶粒度的关系如图 1-11 所示。由图可知,在三种不同试

验温度下, σ_s 与 $d^{-1/2}$ 之间明显存在线性关系, 即服从 Hall-Petch 公式。由此可见, 实际晶粒越小, 屈服强度越高, 所以现代钢铁材料的生产非常重视最终铁素体的晶粒度。当低碳钢的晶粒尺寸为 0.25 mm, 即粗晶粒时, 屈服强度约为 100 MPa; 而当晶粒尺寸细化到 0.0025 mm, 即细晶粒时, 其屈服强度高达 500 MPa 以上。近 30 年来, 低碳软钢的生产就是通过加入少量强碳化物形成元素如 Ti、V、Nb、Zr 等, 并采用控制轧制和控制冷却的方法, 以细化铁素体晶粒, 从而达到强韧化的目的。

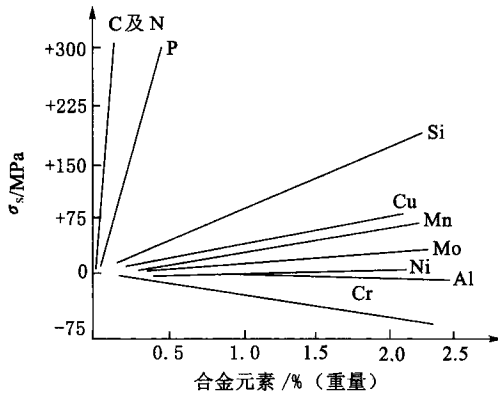


图 1-10 合金元素在低碳铁素体钢中的强化效果

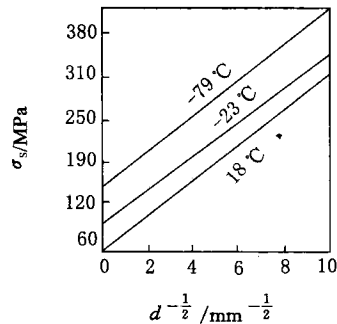


图 1-11 软钢的屈服强度与晶粒度的关系

晶粒大小对钢的韧性也产生影响, 图 1-12 是细化晶粒对低碳钢屈服强度和韧—脆转变温度的影响。可以看出, 韧—脆转变温度随晶粒细小而降低, 且与 $d^{-1/2}$ 大体上呈线性关系。

合金元素在强化铁素体的同时, 对韧性会产生不利影响。图 1-13 是几种合金元素对铁素体的断口形貌转折温度 (Fracture Appearance Transition Temperature 即 FATT) T_{50} 的影响。由图可知, 只有 Ni 能够提高韧性, 降低转折温度, 其他合金元素在含量较低时稍微降低 T_{50} , 而当其含量达到一定程度后, 将使 T_{50} 逐渐升高, 韧性降低。

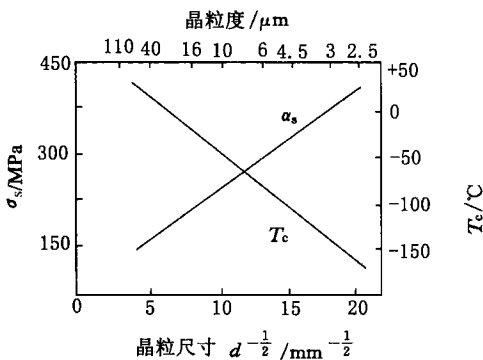
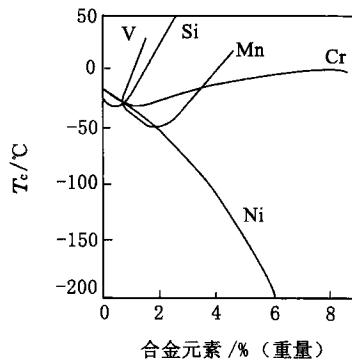


图 1-12 软钢中铁素体晶粒度对屈服强度和韧—脆转变温度的影响

图 1-13 合金元素对铁素体的断口形貌转折温度 T_{50} 的影响

二、钢的韧化途径

除了细晶强化之外, 上述几种强化机制均使钢的韧性降低, 脆性转变升高, 韧性断裂的冲击值和断裂韧性下降, 因而, 在保证高强度的前提下尽可能提高韧性是现代金属材料研究

的重要课题。提高韧性的可能途径有:① 细化奥氏体晶粒,从而细化铁素体晶粒;② 采用特殊冶炼方法和调整合金化元素,以降低有害元素的作用;③ 细化碳化物颗粒,消除晶界上的碳化物薄膜;④ 细化亚结构;⑤ 利用残余奥氏体韧化;⑥ 利用相变诱发塑性。

细化晶粒对提高材料性能是十分重要的,它能同时提高钢的强度和韧性。

钢中的非金属夹杂物是断裂的裂纹源。因此,减少钢中 P、S、N、H、O 及其他有害元素的含量,并减少其在晶界的偏聚,可有效地抑制回火脆性,还可以降低延迟破坏和环境致脆的敏感性,从而改善钢的韧性。采用特种冶炼方法可有效地减少有害元素的含量,提高钢的纯净度,例如真空除气、电渣重熔以及氩氧脱碳(AOD)、真空脱碳(VOD)、喷吹冶炼(CAB)等炉外精炼技术。

Mn 在一定条件下能细化钢的组织,使缓冷后晶界出现的渗碳体变小,从而提高钢的韧性,Mn 仅对热轧和正火钢起韧化作用,而对纯铁和淬火钢作用不大。少量加入 Mn 时,韧化作用较为明显,超过一定含量后,韧化即达到饱和。

Ni 能够改善铁素体的韧性(如图 1-12 所示),使钢的基体组织在低温下易于交叉滑移,从而提高钢的韧性。Ni 不论对何种组织,均可提高韧性,因此,若要大幅度提高韧性,只有大量加入 Ni。低温用钢常以 Ni 作为主加合金元素。

碳有很高的强化作用,但却显著降低韧性(如图 1-14 所示),所以,韧化的另一种方法是降低钢中的含碳量,使之达到极低($\leq 0.03\%$)的水平,并通过析出金属间化合物来进行强化,这是马氏体时效钢的强韧化方式。

钢淬火、回火时,渗碳体既可形成大质点,又可形成晶界薄膜,在低应变时对裂纹非常敏感。加入适当的合金元素,以合金渗碳体代替 Fe_3C ,可降低碳化物质点的尺寸,消除晶界薄膜。

由马氏体相变引起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,从而细化了亚结构,减小了位错运动的平均自由程,达到增韧的目的。

淬火钢中的残余奥氏体具有低强度,高塑性的特点,能有效地阻止裂纹扩展,减缓微裂纹前端的应力集中。研究发现,中、低碳合金钢中有适量的残余奥氏体能提高钢的韧性(冲击值和断裂韧性);高碳 Cr 钢(相当于 GCr15 钢)残余奥氏体含量在 9% 左右时,接触疲劳寿命最高。当然,残余奥氏体的作用还与其含量、分布、形态、稳定性等因素有关。

相变诱发塑性(Transformation Induced Plasticity 简称 TRIP)是能够同时提高钢的强度和塑性的一种强韧化方法。金属材料在扩散型和非扩散型的相变过程中都具有很大的塑性。20 世纪 60 年代,在含 Ni、Cr 的奥氏体不锈钢中发现 TRIP 效应。80 年代以来,研究发现铁素体—马氏体(或贝氏体)—残余奥氏体钢中,会显示出 TRIP 效应,因而导致了低合金 Si-Mn 系 TRIP 钢的研究。这是一种很有前途的而且是廉价的高强韧性材料。

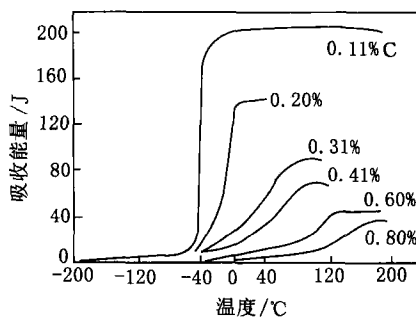


图 1-14 碳含量对钢的韧—脆转变温度的影响