

马氏体时效不锈钢合金化 设计与组织性能

姜越 著

哈尔滨工业大学出版社

马氏体时效不锈钢合金化 设计与组织性能

姜越 著

哈尔滨工业大学出版社

内容简介

本书是一本较全面、系统介绍超高强度不锈钢——马氏体时效不锈钢显微组织结构与性能关系以及合金化设计研究成果的著作。本书从金属学与热处理的基础理论知识开始,详细介绍了马氏体时效不锈钢的组织与性能、热处理工艺、强韧化机理,给出了新型马氏体时效不锈钢不同热处理下的显微组织、性能及相互关系,重点介绍了利用模糊辨识方法对马氏体时效不锈钢的性能预测以及马氏体时效不锈钢合金成分的优化设计,最后给出了 Thermo-Calc 热力学计算软件在马氏体时效不锈钢中的应用实例。本书融入作者多年来的科研成果与国内外研究成果的最新进展。

本书可供高等院校的师生及相关专业的研究人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

马氏体时效不锈钢合金化设计与组织性能/姜越著.

哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2007.6

ISBN 978-7-5603-2527-9

I. 马… II. 姜… III. ①马氏体时效钢:不锈钢-合金化-设计 ②马氏体时效钢:不锈钢-性能分析

IV. TG142.24

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 065661 号

责任编辑 许雅莹

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂

开 本 850mm×1168mm 1/32 印张 9.875 字数 256 千字

版 次 2007 年 6 月第 1 版 2007 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-2527-9

印 数 1~1 000 册

定 价 28.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

序 言

超高强度钢以其超高强度和优良综合性能成为航空、航天等高科技领域,如飞机起落架、机翼大梁、火箭、导弹壳体和高精密传动等主承力构件的首选材料。近些年来,海洋、潮湿等环境腐蚀对构件服役寿命和可靠性影响日益受到重视,现有的超高强度钢难以满足使用要求,因此,研究和发展超高强度不锈钢成为超高强度钢学科发展的重要课题。马氏体时效不锈钢以其优异的高强度、高韧性和良好的加工性能而应用在军事及诸多商业领域。海洋开发、宇宙开发等对不锈钢的使用可靠性要求日益严格,同时也对马氏体时效不锈钢的耐腐蚀性能提出了更高的要求。改善马氏体时效不锈钢的耐蚀性,研究开发具有优异耐蚀性的新型马氏体时效不锈钢是国际上高强度不锈钢领域的热点之一。

作者长年从事马氏体时效不锈钢的研究,具有深厚理论知识和丰富的生产实践经验。在钢铁设计、组织性能优化等方面取得了大量创新性成果,即将出版的这本《马氏体时效不锈钢合金化设计与组织性能》系统总结了作者在马氏体时效不锈钢方面所取得的大量有意义的研究成果。作者首先系统地介绍了材料学的基本原理,以及马氏体时效不锈钢的发展现状,如合金化特点、组织结构、强韧化机理、马氏体时效不锈钢的发展趋势等;又从“材料设计”的概念出发,建立了马氏体时效不锈钢力学性能预测的模糊模型,这是一种新的合金钢设计方法;并应用模糊模型提出了一种新型马氏体时效不锈钢,同时利用现代物理及力学方法研究了新型马氏体时效不锈钢的组织结构、热处理工艺、力学性能以及抗腐蚀性能;最后详细介绍了 Thermo-Calc 热力学计算软件在马氏体时效不锈钢中的应用。

关于不锈钢方面的专著已经不少,但关于马氏体时效不锈钢的

专著则不多见。《马氏体时效不锈钢合金化设计与组织性能》填补了这方面的空白,不但对从事钢铁材料研究的材料工作者有重要的参考价值,同时对从事材料设计的科研人员,也会有较大的帮助。这本书的出版,必将对我国超高强度不锈钢领域的发展,起到推动作用。

为此,我感谢本书作者为国家材料科学技术的发展所作出的贡献!

尹钟大

2007年4月

前 言

20世纪70年代初,高强度不锈钢的研究取得了一个重要突破,马氏体时效不锈钢由此产生并得到发展。马氏体时效不锈钢是由低碳马氏体相变强化和时效强化两种强化效应叠加而强化的高强度不锈钢。它具有马氏体时效钢的全部优点,又具有马氏体时效钢所不具备的不锈性,同时还对沉淀硬化不锈钢的某些性能进行了改进,是超高强度不锈钢最具有发展前途的钢种,现已广泛应用于航空、航天、机械制造、原子能等重要领域。近年来随着海洋开发、宇宙开发等对不锈钢的使用可靠性要求日益严格,同时也对马氏体时效不锈钢的耐腐蚀性能提出了更高的要求。改善马氏体时效不锈钢的耐蚀性,研究开发具有优异耐蚀性的新型马氏体时效不锈钢是国际上高强度不锈钢领域的热点之一。

作者有幸置身于新型钢铁材料的研究当中,特别是马氏体时效不锈钢的研究。本书包含了作者近年来的最新研究成果,重点介绍了一种钢铁材料的成分优化设计方法,以及新型马氏体时效不锈钢的组织及性能。

本书共分7章,为便于理解后面对马氏体时效不锈钢的研究介绍,本书第1章阐述了必不可少的材料学基础理论,包括金属学基础、热处理工艺基础和钢强韧化理论基础。第2章介绍马氏体时效不锈钢的发展概况,内容包括马氏体时效不锈钢的成分与力学性能、合金化特点、组织结构、强韧化机理等。第3章讲述了模糊辨识方法在马氏体时效不锈钢中的应用,建立了力学性能以及 M_s 温度预测的模糊模型,为新型钢的设计提供了基础,书后附有详细的源程序,供读者参考。第4章重点介绍了一种新的不锈钢设计方法,并对新型马氏体时效不锈钢的成分进行优化设计,开发出一种新型马氏体

时效不锈钢。第5章详细论述了新型马氏体时效不锈钢的力学性能、显微组织结构及其相互关系。第6章在介绍金属腐蚀理论基础,全面研究了马氏体时效不锈钢耐蚀性能。第7章利用 Thermo-Calc 热力学计算软件,对新型马氏体时效不锈钢高温析出相、时效析出相进行热力学计算,为马氏体时效不锈钢的热处理工艺优化与合金设计提供了理论依据。

作者希望本书能够对我国高强度不锈钢领域在知识更新和开阔视野方面起到一点促进作用,也希望能够借助本书给初涉这个领域的读者提供一个方便的入门途径。本书可供高等院校师生、研究生、材料研究人员参考使用。

在撰写和出版过程中,作者得到了哈尔滨工业大学尹钟大、朱景川教授的支持和帮助;燕山大学刘福才教授在性能预测的模糊模型建立过程中给予具体指导;尹钟大教授在百忙之中又为本书作序,在此一并表示感谢。

鉴于作者在上述领域的理论与实践方面的局限性,书中疏漏和不当之处在所难免,欢迎广大读者指正。

作者

2007年4月

目 录

第 1 章 材料学基础	1
1.1 材料的原子结构	1
1.2 铁碳合金	17
1.3 钢的热处理	22
1.4 钢强韧化理论基础	44
第 2 章 马氏体时效不锈钢概述	75
2.1 马氏体时效钢的发展概况	75
2.2 马氏体时效不锈钢的成分与力学性能	78
2.3 马氏体时效不锈钢的合金化特点	81
2.4 马氏体时效不锈钢的组织结构	85
2.5 马氏体时效不锈钢强韧化机理	87
2.6 马氏体时效不锈钢的生产工艺	94
2.7 马氏体时效不锈钢发展趋向	96
第 3 章 马氏体时效不锈钢特性预测	98
3.1 模糊系统基础	98
3.2 模糊建模	111
3.3 马氏体时效不锈钢力学性能预测的模糊模型	115
3.4 钢的马氏体转变开始温度(M_s)预测	130
第 4 章 马氏体时效不锈钢成分优化设计	139
4.1 材料设计方法概述	140
4.2 马氏体时效不锈钢优化设计思想与原则	147
4.3 马氏体时效不锈钢合金优化正交实验研究	153
4.4 马氏体时效不锈钢成分优化设计的实验验证	159

第 5 章 新型马氏体时效不锈钢组织结构与力学性能	164
5.1 固溶温度对马氏体时效不锈钢力学性能的影响	164
5.2 时效处理对马氏体时效不锈钢力学性能的影响	170
5.3 新型马氏体时效不锈钢的组织结构	178
5.4 马氏体时效不锈钢强韧化机理分析	194
第 6 章 新型马氏体时效不锈钢抗腐蚀性能	197
6.1 金属腐蚀的基本原理	197
6.2 新型马氏体时效不锈钢的抗腐蚀性能	236
6.3 马氏体时效不锈钢的钝化	244
6.4 马氏体时效不锈钢钝化膜表面 XPS 分析	246
第 7 章 Thermo-Calc 系统在马氏体时效不锈钢中的应用	270
7.1 相图计算方法	271
7.2 马氏体时效不锈钢析出相的热力学计算	285
7.3 马氏体时效不锈钢热处理工艺优化	294
附录	296
参考文献	304

第 1 章 材料学基础

随着海洋开发、石油化工以及航空、航天工业的迅速发展,增加了对高强高韧、具有较高耐腐蚀性、易加工成型和焊接以及综合性能良好的高强度不锈钢的需求。

高强度不锈钢一般泛指强度高于通用奥氏体铬镍不锈钢,特别是高于双相不锈钢强度的不锈钢,一般包括沉淀硬化不锈钢、马氏体时效不锈钢、铁素体时效不锈钢。沉淀硬化不锈钢的强度高、耐蚀性一般不低于 18Cr-8Ni 不锈钢,但韧性及冷成型性较差;马氏体时效不锈钢的冷热加工性、低温韧性以及强韧性配合均较好,但耐蚀性较差;铁素体时效不锈钢具有较高的耐蚀性,但强度一般不超过 1 000 MPa。因此,改善马氏体时效不锈钢的耐蚀性,是发展高强度不锈钢的重要方向。

众所周知,材料的性能主要取决于其内部组织结构,而改变组织结构的有效方法是热处理,因此,原有钢种性能的改善或者新钢种的研究开发,有赖于对钢的成分、组织结构与性能关系的认识,有赖于对合金强韧化理论及物理本质的深刻理解。考虑到物理、化学专业出身现从事钢铁材料研究的读者,在没有系统学习材料专业基础理论的情况下能够理解本书出现的基本概念和基本理论知识,同时为使本书具有一定的完整性、可读性,本书第 1 章对金属学及热处理原理和合金强韧化原理的基础知识做扼要介绍。

1.1 材料的原子结构

不同的材料具有不同的性能,同一材料经不同加工工艺后也会有不同的性能,这些都归结于材料内部的结构。物质通常具有三种

存在形态:气态、液态、固态,而在使用状态下的材料通常都是固态,所以,要研究材料结构与性能之间的关系,首先必须弄清楚材料在固态下的结合方式及结构特点。

1.1.1 材料的结合方式

1. 原子结合键

在固态下,当原子(离子或分子)聚集为晶体时,原子(离子或分子)之间产生较强的相互作用,这种相互作用力就称为结合力,也叫做结合键,材料的许多性能在很大程度上取决于这种结合键,它使固体具有强度和相应的电学、热学性能。

结合键分为化学键和物理键。化学键结合力较强,包括离子键、共价键和金属键;物理键结合力较弱,包括分子键和氢键。

(1) 离子键

大部分盐类、碱类和金属氧化物主要以离子键的方式结合。这种结合的实质是金属原子将自己最外层的价电子给予非金属原子,使自己成为带正电的正离子,而非金属原子得到价电子后使自己成为带负电的负离子,这样,正负离子由于静电引力相互吸引,当它们充分接触时会产生排斥,引力和斥力相等时即形成稳定的离子键。

一般离子晶体中正负离子静电引力较强,结合牢固,因此,其熔点和硬度均较高,强度大,热膨胀系数小,但脆性大。另外,离子键中很难产生自由运动的电子,故离子晶体都是良好的绝缘体。

(2) 共价键

共价键是由两个或多个电负性相差不大的原子通过共用电子对而形成的化学键。

通常两个相邻原子只能共用一对电子。一个原子的共价键数,即与它共价结合的原子数,最多只能等于 $8 - N$ (N 表示原子层外层的电子数),所以共价键具有明显的饱和性。另外,共价晶体中各个键之间都有确定的方位,最近邻原子数比较少。

共价键的结合力很大,所以共价晶体具有结构稳定、强度高、硬

度高、脆性大、熔点高等特点。由于束缚在相邻原子间的“共用电子对”不能自由地运动,因此共价键结合形成的材料一般是绝缘体,其导电能力差。

(3) 金属键

绝大多数金属均以金属键方式结合,它的基本特点是电子的“共有化”。金属原子的外层电子少,容易失去,当金属原子相互靠近时,这些外层电子就脱离原子,成为自由电子,为整个金属所共有,自由电子在金属内部运动,形成电子气。这种由金属中的自由电子与金属正离子相互作用所构成的键合称为金属键。

金属键既无饱和性又无方向性。当金属发生弯曲等变形时,正离子之间改变相对位置并不会破坏电子与正离子间的结合力,因而金属具有良好的塑性,而且,由于自由电子的存在,金属一般都具有良好的导电性和导热性。

(4) 分子键

有些物质,如塑料、陶瓷等,它们的分子或原子团往往具有极性,即分子中的一部分带正电,而另一部分带负电。一个分子带正电的部位,同另一分子带负电的部位之间就存在比较弱的静电吸引力,这种吸引力就称为范德瓦尔斯力。这种存在于中性原子或分子之间的结合力叫做分子键,又叫范德瓦尔斯键。

分子键是最弱的一种结合键,没有方向性和饱和性,分子晶体熔点很低,硬度也很低。

(5) 氢键

氢键的本质与范德瓦尔斯键一样,也是靠原子(或分子、原子团)的静电吸引力结合起来的,只是氢键中氢原子起了关键作用。氢原子很特殊,只有一个电子,C—H、O—H或N—H键端部暴露的质子是没有任何电子屏蔽的,所以,这个正电荷可以吸引相邻分子的价电子,于是形成一种库仑型的键,称为氢键。氢键是所有范德瓦尔斯键中最强的。水或冰是典型的氢键结合,它们的 H_2O 分子具有稳定的电子结构,但一个 H_2O 分子中氢质子吸引相邻分子中氧的孤对电子,

氢键使水成为所有低相对分子质量物质中沸点最高的物质。

氢键具有饱和性和方向性,可以存在于分子内或分子间,其在高分子材料中特别重要,如纤维素、尼龙和蛋白质等分子有很强的氢键,并显示出非常特殊的结晶结构和性能。

2. 材料的键性

原子间结合键的种类不同,其结合力的强弱差异较大,即使同一性质的结合键也存在强弱之别,如一些弱共价键结合的固体也会具有一定的导电性。

实际上,大多数材料往往是几种键的混合结合,其中以一种结合键为主,如果以离子键、共价键、金属键和分子键为顶点,做一个四面体,就可把材料的结合键范围示意在四面体上,如图 1.1 所示。

(1) 金属材料

金属材料的结合键主要是金属键。由于自由电子的存在,当金属受到外加电场作用时,其内部的自由电子将沿电场方向做定向运动,形成电子流,所以金属具有良好的导电性。金属除依靠正离子的振动传递热能外,自由电子的运动也能传递热能,所以金属的导热

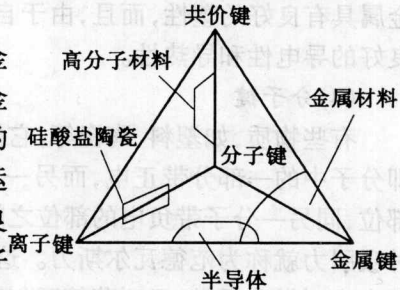


图 1.1 材料的键性

性好。随着金属温度的升高,正离子的热振动加剧,使自由电子的定向运动阻力增加,电阻升高,所以金属具有正的电阻温度系数。当金属的两部分发生相对位移时,金属的正离子仍然保持金属键,所以具有良好的变形能力。自由电子可以吸收光的能量,因而金属不透明,而所吸收的能量在电子回复到原来状态时产生辐射,使金属具有光泽。

金属中也有共价键(如灰锡等)和离子键(如金属间化合物 Mg_3Sb_2 等)。

1.1.1 (2) 陶瓷材料

陶瓷材料是包含金属和非金属元素的化合物,其结合键主要是离子键和共价键,大多数是离子键。离子键赋予陶瓷材料相当高的稳定性,所以陶瓷材料通常具有极高的熔点和硬度,但同时陶瓷材料的脆性也很大。

(3) 高分子材料

高分子材料的结合键是共价键、氢键和分子键。其中,组成分子的结合键是共价键和氢键,而分子间的结合键是范德瓦尔斯键,尽管范德瓦尔斯键较弱,但由于高分子材料的分子很大,所以分子间的作用力也相应较大,这使得高分子材料具有很好的力学性能。

(4) 复合材料

复合材料是由两种或两种以上材料结合在一起得到的材料,可以有两种或两种以上的键结合,具体取决于组成物的结合键。非均质多相复合材料一般具有高的比强度和比模量、良好的抗疲劳性能、优良的高温性能、减震性好、破断安全性好等特点。

1.1.2 金属及合金的结构

金属材料是指以金属键来表征其特性的材料,包括金属及合金。金属在固态下一般都是晶体,所以要研究金属及合金的结构就必须首先研究晶体结构,而晶体结构是指晶体中原子(或离子、分子)在三维空间的具体排列方式。材料的性质通常都与其晶体结构有关,因此研究和控制材料的晶体结构,对制造、使用和发展材料均具有重要的意义。

1. 晶体结构的基本概念

晶体结构指晶体内部原子规则排列的方式。晶体结构不同,其性能往往相差很大。为了便于分析研究各种晶体中原子或分子的排列情况,通常把原子抽象为几何点,并用许多假想的直线连接起来,这样得到的三维空间几何格架称为晶格,如图 1.2(b)所示。晶格中各连线的交点称为结点;组成晶格的最小几何单元称为晶胞,晶胞各

边的尺寸 a 、 b 、 c 称为晶格常数,其大小通常以 nm 为计量单位 ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$);晶胞各边之间的相互夹角分别以 α 、 β 、 γ 表示。图 1.2(c)所示的晶胞为简单立方晶胞,其 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。由于晶体中原子重复排列的规律性,晶胞可以表示晶格中原子排列的特征。在研究晶体结构时,通常以晶胞作为代表进行考察。

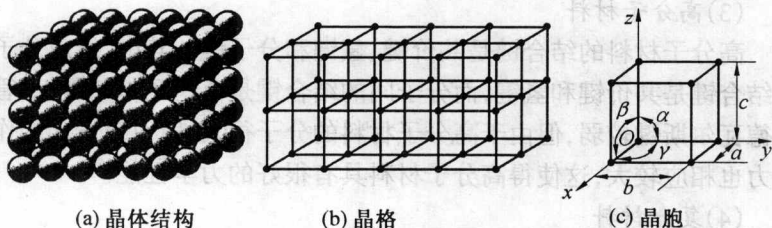


图 1.2 简单立方晶体

为了描述晶格中原子排列的紧密程度,通常采用配位数和致密度 (K) 来表示。配位数是指晶格中与任一原子处于相等距离并相距最近的原子数目;致密度是指晶胞中原子本身所占的体积分数,即晶胞中所包含的原子体积与晶胞体积 (V) 的比值。

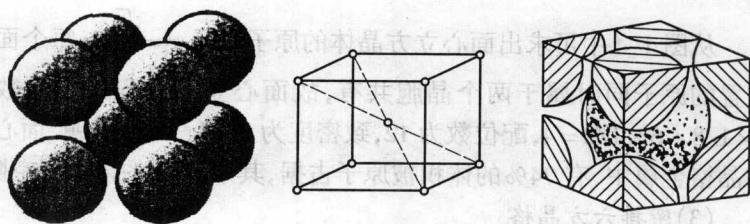
2. 常见纯金属的晶格类型

金属晶体中的结合键是金属键,由于金属键没有方向性和饱和性,使大多数金属晶体都具有排列紧密、对称性高的简单晶体结构。最常见的典型金属通常具有体心立方 (bcc)、面心立方 (fcc) 和密排六方 (hcp) 三种晶格类型。

(1) 体心立方晶格

体心立方晶格的晶胞如图 1.3 所示。晶胞呈立方体,其晶格常数 $a = b = c$,所以只要一个常数 a 即可表示;其 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。在体心立方晶胞中,原子位于立方体的 8 个顶角和中心,属于这类晶格的金属有 α -Fe、Cr、V、W、Mo、Nb、 β -Ti 等。

从图 1.3(a)可以看出,在体心立方晶格的晶胞中,原子沿对角线紧密地接触着,所以从图中可求出原子半径 $r = \frac{\sqrt{3}}{4} a$ 。



(a) 模型

(b) 晶胞

(c) 晶胞原子数

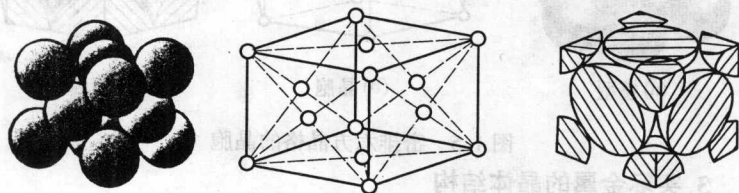
图 1.3 体心立方晶格的晶胞

从图 1.3(c)可以看出,体心立方晶格的晶胞每个角上的原子是同属于与其相邻的 8 个晶胞所共有,故只有 $1/8$ 个原子属于这个晶胞,而晶胞中心的原子则完全属于这个晶胞,所以体心立方晶胞中原子数为 $8 \times 1/8 + 1 = 2$,每个原子的最近邻原子数为 8,其配位数为 8。致密度的计算式为

$$K = \frac{2 \times \pi r^3 \times 4/3}{a^3} = 0.68$$

(2) 面心立方晶格

面心立方晶格的晶胞如图 1.4 所示,它的形状也是一个立方体。在面心立方晶胞中,每个角及每个面的中心各分布着一个原子,在各个面的对角线上各原子彼此相互接触,紧密排列,属于这类晶格的金属有 γ -Fe、Al、Cu、Ni、Au、Pt、 β -Co 等。



(a) 模型

(b) 晶胞

(c) 晶胞原子数

图 1.4 面心立方晶格的晶胞

从图 1.4 中可求出面心立方晶体的原子半径 $r = \frac{\sqrt{2}}{4} a$; 每个面心位置的原子同时属于两个晶胞共有, 故面心立方晶胞中原子数为 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$, 配位数为 12, 致密度为 0.74。此值表明, 面心立方晶格金属中, 有 74% 的体积被原子占据, 其余 26% 的体积为空隙。

(3) 密排六方晶格

密排六方晶格的晶胞如图 1.5 所示。它是一个正六面柱体, 在晶胞的 12 个角上各有一个原子, 上底面和下底面的中心各有一个原子, 上下底面的中间有三个原子, 属于这类晶格的金属有 Mg、Zn、Be、Cd、 α -Co、 α -Ti 等。

其晶格常数用正六边形底面的边长 a 和晶胞的高度 c 来表示, 两者的比值 $c/a = 1.633$; 其原子半径 $r = \frac{1}{2} a$; 密排六方晶格每个角上的原子为相邻的 6 个晶胞所共有, 上、下底面中心的原子为两个晶胞所共有, 晶胞内部三个原子为该晶胞独有。所以密排六方晶胞中原子数为 $12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6$, 配位数为 12, 致密度为 0.74。

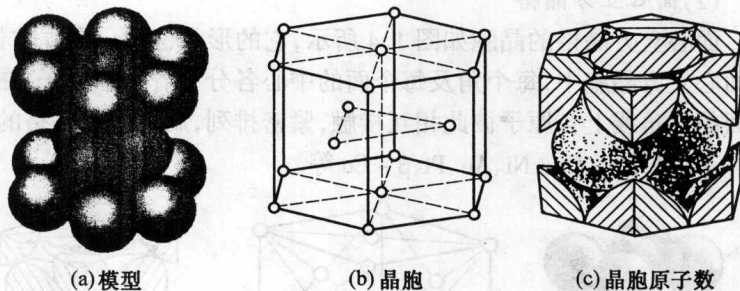


图 1.5 密排六方晶格的晶胞

3. 实际金属的晶体结构

前面介绍的各种晶体结构是理想晶体结构, 但在实际应用的金属材料中, 原子的排列不可能这样规则和完整, 总是不可避免地存在一些原子偏离规则排列的不完整性区域, 这就是晶体缺陷。金属中这些偏离其规定位置的原子数很少, 即使在最严重的情况下, 金属晶