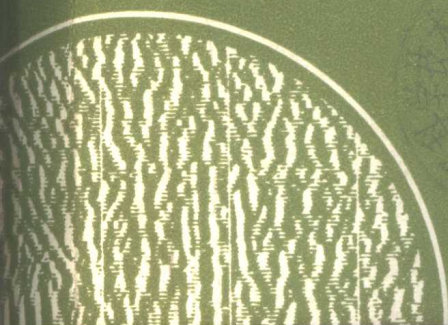


570052

5176127
2839

Mn

5700



低锰钢的锰偏析

76127

839

239

清华大学图书馆

基本馆藏

冶金工业出版社

低锰钢的锰偏析

徐 祖 耀

冶金工业出版社

内 容 简 介

本书介绍锰对低碳铁素体-珠光体结构钢组织及性能的影响。着重讨论锰偏析的形成、对钢力学性能和焊接性能的影响、以及改善的途径。

低 锰 钢 的 锰 偏 析

徐 祖 耀

*

冶金工业出版社出版
新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张 2 1/16 字数 44 千字

1979年10月第一版 1979年10月第一次印刷

印数00,001~7,400册

统一书号: 15062·3431 定价0.25元

目 录

一、绪 言	1
二、锰对珠光体-铁素体钢组织的影响	3
1. 锰在珠光体-铁素体钢中存在的状态	3
2. 锰对先共析铁素体转变的影响	5
3. 锰对珠光体相变的影响	6
4. 锰对钢内组织的影响	9
三、锰对珠光体-铁素体钢性能的影响	14
1. 锰对钢的强度的影响	14
2. 锰对钢的韧性的影响	15
3. 锰对焊接性能的影响	24
4. 锰对船用钢板性能的影响	26
四、锰偏析	29
1. 锰偏析的一般情况	29
2. 带状组织的类型及其形成	39
3. 带状组织的危害性及其防止	49
五、结 语	58
参考文献	60

一、绪 言

低锰钢主要指热轧状态（正火态）含锰0.8~1.7之间的低碳铁素体-珠光体钢。低锰钢是我国应用最为广泛的合金钢。在YB13—69中21个钢号大部分含锰在0.8~1.7之间。如果将造船工业用钢算作低锰钢，那用量就更大了。锰是最富有的合金元素之一。展望海底锰团矿的开发和利用，低锰钢将成为最普遍的工业用钢之一。

锰能提高钢的强度，更可贵的是它又能提高钢的韧性和减低硫的热脆性，这些性质适合船用钢板和结构件。日本船用钢板含锰量达0.6~1.0%，如6毫米厚的SM41B钢板含锰量在0.75~0.88%（含碳量0.11~0.16%），Mn/S比值>40。西德ST42-3船用钢板含锰较低（约0.47%），但由于含硫量很低（约0.01~0.019%），其Mn/S比值也在20以上。我国船用钢板也倾向于将含锰量增至0.7%。16Mn钢是我国自力更生所创造的钢种，大量地应用于桥梁、压力容器和汽车大梁等结构件，自行车应用低锰钢后使重量减轻，很受用户欢迎。但是事情并不一帆风顺。低锰钢板有时出现“白线”，“黑线”，严重的甚至分层开裂；16Mn钢板的严重带状组织以及焊接后（尤其经补焊后）出现裂缝；据不完全统计，含锰钢自行车件的折断率反而比普通碳钢的高得多；这些事实使人们对应用低锰钢又引起了怀疑。

制造和应用一个钢种，只了解它一般力学性质的指标是远远不够的，只有熟悉材料才能做到材尽其用。对低锰钢，也必须了解锰对钢的组织影响，对性质的影响以及其他一些特

性，才能在制造和使用中发扬它的优点，补救或避免它的缺点。迄今人们对低锰钢虽然还不可能完全了如指掌，但在长期制造、使用和研究中也积累了不少知识，掌握了一定规律。例如低锰钢普遍存在“锰偏析”，16Mn钢板的带状组织主要由此形成。因锰偏析的情况不同而出现不同的带状组织，有的对性能并无大妨碍，有的却很有害，需分别加以对待。低锰钢融焊后也将形成锰偏析，如采取一定措施，能在不影响生产率条件下使融焊部分的冷却速度减低（更不能让融焊部分在较高温度时下水）以避免脆硬组织——贝氏体和马氏体的形成，从而减少折断事故。

为此，在低锰钢生产（包括连铸）和检验工作的实践以及对焊接工艺进行调查研究的基础上，参照国内外有关资料，结合理论分析，写成这本小册子，供低锰钢冶金和机械制造部门有关工作者参考，使对低锰钢共同有所认识，更好地生产和使用低锰钢。其中未注明文献的数据和金相照片大多选自上钢一厂中心试验室的检验报告。

二、锰对珠光体-铁素体钢

组织的影响

1. 锰在珠光体-铁素体钢中存在的状态

锰并不改变钢的组成相,仅分配在钢内各相——铁素体、渗碳体和夹杂物之中。曾对几种钢内锰在各相的分配进行分析^[1],以低碳钢(成分如表1)为例,其分析数据列于表2;对0.13~0.15碳钢,固溶锰约为87%,溶在渗碳体中约为4%,其余形成硫化物及氧化物夹杂;对0.3~0.35碳钢,固溶锰在83~90%,溶在渗碳体中约3~6.4%。

表 1 低 碳 钢 的 化 学 成 分

钢的编号	化 学 成 分, %									
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	B	N
1	0.15	0.21	0.42	0.014	0.039	0.22	—	—	—	0.0044
2	0.13	0.19	0.48	0.013	0.029	0.24	—	—	—	0.0056
3	0.15	0.26	0.90	0.027	0.012	0.29	1.11	0.45	0.002	0.0039

表 2 锰在钢内各相的分配

钢 的 编 号	锰 在 各 相 中 百 分 数				
	固 溶	渗碳体	硫化物	氧化物	总 量
1	0.362	0.016	0.028	0.015	0.421
2	0.420	0.020	0.028	0.012	0.432
3	0.793	0.035	0.018	0.016	0.912

经分析硫在MnS中的含量，可得硫在上述三种钢中形成硫化锰的百分量，如表3。

表3 硫化锰的含量

钢 的 编 号	MnS 中的硫%(A)	钢中的硫%(B)	A/B×100
1	0.017	0.039	43.6
2	0.017	0.029	58.6
3	0.011	0.013	84.6

整理表1及表3的数据，我们可作成图1（图中△表示0.3~0.35碳钢，附列供参考）；由图可见，当钢内Mn/S比愈高时，MnS的量（百分数）愈高；这一点值得加以注意。

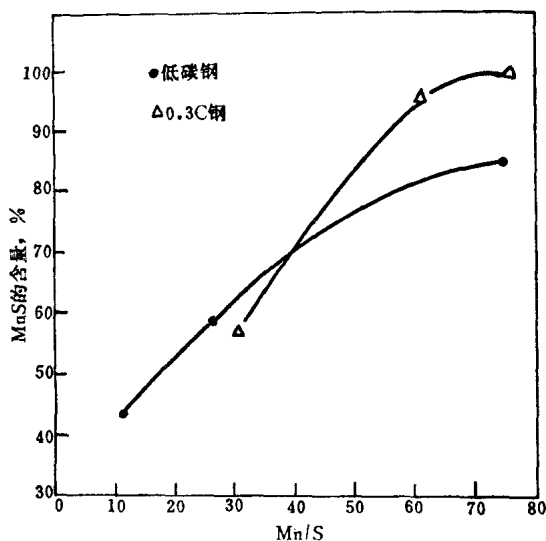


图1 低碳钢内Mn/S比对MnS含量的影响

一般钢内都含有若干数量的锰，因此硫并不以FeS形态单独存在，而形成(Fe、Mn)S。MnS在钢中的极限溶解度决定于它的含锰量，图2为MnS在钢内溶解度的示意图^[2]；例如0.6Mn-0.005S钢从1450°C快冷至1250°C时，硫已达过饱和，须呈MnS沉淀；而0.2Mn-0.005S钢内在此温度下所有硫仍能固溶在钢内。由于锰和硫在高温时扩散能力较大，因此硫在较高温度时易脱溶形成MnS；这样就成图1的情况：钢内锰、硫比的增高使MnS含量升高。钢中的氧也影响MnS的沉淀，钢内的氧降低Mn(O)S的固相线温度至低于1150°C^[3]。

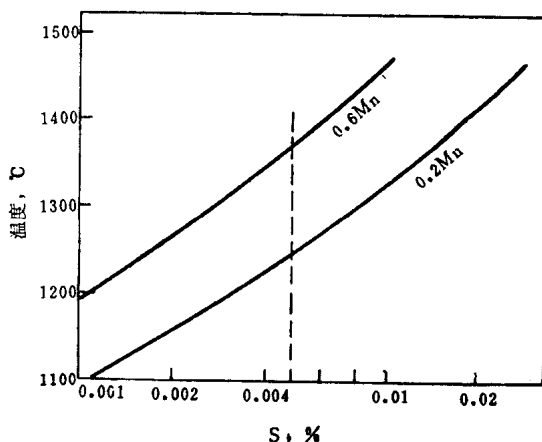


图2 MnS在钢内的溶解度示意图

2. 锰对先共析铁素体转变的影响

经测定结构钢中合金元素对钢的 Ac_3 温度的影响^[4]为：

$$Ac_3(^{\circ}C) = 910 - 203.1C - 15.2Ni - 30Mn + 44.7Si + 11Cr + 104V + 31.5Mo + 13.1W$$

可见锰降低先共析铁素体析出（铁素体与奥氏体平衡）的

温度, 1% Mn约降低30°C。

业经测定Fe-Mn系平衡图铁素体与奥氏体区域^[5], 及Fe-Mn-C系的几个等温截面^[6,7]及其中 $(\alpha + \gamma)$ 的相联结线, 并能和热力学数据符合^[7]。不论在Fe-Mn系或Fe-Mn-C系相图都表明, 当先共析铁素体形成时, 奥氏体内的含锰量比原合金的含锰量较高, 即使未转变的奥氏体部分富锰和富碳。

很多工作^[8~10]表明, 由奥氏体转变为先共析铁素体时, 在低饱和度(即小的过冷度)下, 锰需在奥氏体及铁素体两相间再分配(扩散), 转变过程受锰的扩散控制(锰在奥氏体内的扩散系数 $D_{Mn}^{\gamma} = [0.486 + 0.11(\%Mn)] \exp[-66000/RT]$ ^[11], 在1225°C时 $D_{Mn}^{\gamma} = 1.36 \times 10^{-10}$ 厘米²/秒; 铁的自扩散系数为 $D_{\gamma} = 5.8 \exp[-74200/RT]$ ^[12], 在1225°C时 $D_{\gamma} = 3.56 \times 10^{-11}$; 而锰在铁素体内的扩散率比在奥氏体内约大100倍)。在高的饱和度下, 当界面完全局部平衡时就测不出锰的再分配, 先共析铁素体转变受碳扩散的控制; 在很高饱和度下, 界面不能形成局部平衡, 但由于合金元素不进行再分配, 在转变时仅保持大体的局部平衡。

以上说明, 锰的扩散率虽小, 在大的过冷度(大的冷却速度)下, 锰不进行扩散, 因而不能阻抑先共析铁素体的析出。

3. 锰对珠光体相变的影响

测得普碳钢(共析钢)在珠光体相变时的热焓为20卡/克, 加1.85%Mn后热焓仅18卡/克^[13]; 则锰降低钢的共析温度; 和普碳钢相比, 在一定温度下减少了自由能差(ΔF)值。

合金元素改变临界温度的经验公式如下:

$$A_c, (^{\circ}\text{C}) = 723 - 10.7\text{Mn} - 16.9\text{Ni} \\ + 29.1\text{Si} + 16.9\text{Cr}^{[4]}$$

$$A_{e1}(^{\circ}\text{C}) = 723 - 13.9\text{Mn} - 14.4\text{Ni} + 22.2\text{Si} \\ + 23.3\text{Cr}^{[14]}$$

可见锰略为降低钢的共析温度，约 $10^{\circ}\text{C}/1\%\text{Mn}$ 。

图3表示锰对钢的共析温度的影响^[15]；图4指出，锰降低共析成分的含碳量^[16]，如 $0.5\text{C}-5\text{Mn}$ 即为共析钢。

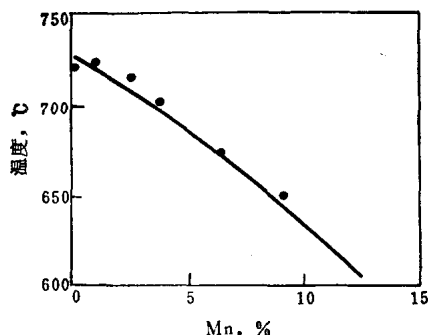


图3 锰对共析温度的影响

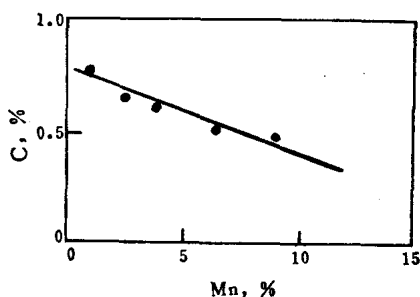


图4 锰对共析碳量的影响

锰延迟珠光体相变，使等温转变图(C曲线)往下和往右移，如图5^[17]，图中并列出加钼对C曲线的影响，以资比较；实验表明锰降低钢的 A_{c3} 温度，而钼升高 A_{c3} ；锰并不像钼使钢的等温转变图出现两个鼻子的曲线，并且锰增加钢的淬

透性也不如碳化物组成元素钼。

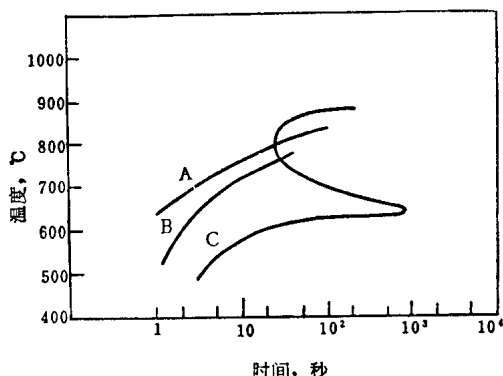


图 5 Fe-0.5a/o(原子百分数)碳钢(曲线A)中加入
1a/o锰(曲线B)和1a/o钼(曲线C)对C曲线的影响

锰减低钢在共析转变时珠光体的长大速率,以往一般认为这是由于合金元素减慢碳的扩散速率所致。经测得 Fe-C-Mn 钢珠光体的长大速率 (G) 如下^[18]:

$$0.78 \text{ C 共析钢 } G = 2.86 \Delta T \Delta F \exp[-24000/RT]$$

$$1.02 \text{ Mn 共析钢 } G = 3.75 \times 10^4 \Delta T \Delta F \exp[-40000/RT]$$

$$1.2 \text{ Mn 共析钢 } G = 2.06 \times 10^4 \Delta T \Delta F \exp[-44700/RT]$$

$$1.8 \text{ Mn 共析钢 } G = 1.46 \times 10^4 \Delta T \Delta F \exp[-48900/RT]$$

可见钢内加锰后使珠光体长大激活能由24000增大至40000,从而减低长大速率(由于加锰后使上列方程中系数增大,部分地抵销了长大激活能增大的效应);从上列长大激活能的数值来看,显然不可能是碳的扩散激活能($Q_c^{\gamma-\text{Fe}} = 30000$ 卡/克分子)。在 A_{c1} 以上,锰不进行扩散,并且已如前述,在低温时锰也不进行扩散,因此这也不是锰的扩散激活能($Q_{\text{Mn}}^{\gamma-\text{Fe}} = 66000$ 卡/克分子);这样就认为是锰阻碍 α - γ 界面上使晶体结构改变所必须的驱动力,因而减慢珠光体的长

大。

也认为由于锰降低 $\alpha-\gamma$ 界面上碳的活度^[19]，如表4；经计算与上列测定的长大速率相近；以锰降低界面碳的活度来解释长大速率仍表示锰影响碳的扩散率；但根据以上分析，这显然是很牵强的。

上节已述及，在大的过冷度下，相变时界面上合金元素可以不进行扩散，这同样适用于共析转变；这就说明锰的扩散不是延迟珠光体转变的主要因素。可见锰延迟珠光体转变的第一位因素是自由能差(ΔF)值的减小，在较小的过冷度进行转变，锰需进行扩散时，锰的较大扩散激活能也是延迟转变的一个原因。

表 4 不同温度下锰对珠光体转变的影响

温度 ℃	Mn %	Mn 在 γ 相 和 α 相的 分配比	γ 中碳 浓度	碳的活度比 $a_c(\text{Mn})/a_c$	Δa_c	珠光体片 间距比 $S_0(\text{Mn})/S_0$	长大速率比 $G(\text{Mn})/G$ 计算值 测定值
680	1.0	3	4	0.60	0.0015	2	1/36 1/30
600	1.0	3.5	8	0.73	0.015	1.4	1/1.9 1/2.5
600	1.8	3.5	7	0.39	0.004	1.6	1/8.0 1/15

图 6 示近年测定的锰对珠光体长大速率的影响^[20]。

4. 锰对钢内组织的影响

(1) 对铁素体和珠光体的影响

锰较大地降低 A_3 而略为降低 A_1 温度，并且使共析含碳量减少；因此对一定含碳量的钢来说，加锰后将减少铁素体含量，而增高珠光体含量，这和早年的观察相符合^[21]。

图 7 表示近年测定的锰对珠光体片间距(S)的影响^[20]。由图可见，在一定转变温度下，含锰钢的珠光体片间距较碳钢为大。

按片间距(S)、自由能差(ΔF)、热焓(ΔH)和过冷

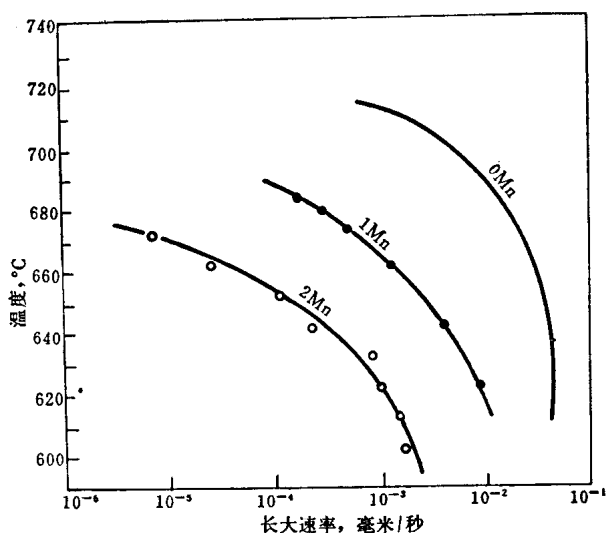


图 6 锰含量对珠光体长大速率的影响

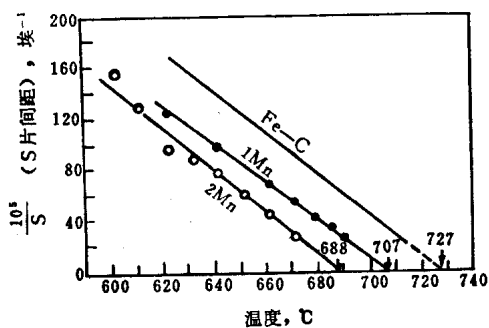


图 7 含锰量对珠光体片间距 (S) 的影响
度之间具有下列关系:

$$S = \frac{6\sigma}{\Delta F\rho}$$

其中 σ 为 $\alpha/\text{Fe}_3\text{C}$ 二相间的界面张力， ρ 为密度。此式也可表达为：

$$S = \frac{6\sigma T_e}{\rho \Delta H \Delta T}$$

式中 T_e 为珠光体转变的平衡温度。由于加锰钢的 $\Delta F(\Delta H)$ 值较低，因此在一定温度下，其珠光体片间距比Fe-C钢较大。

有些实验表明，低碳钢内加锰后使珠光体片间距变细〔22〕，以及珠光体领域细化和粒状化〔22、23〕。这主要是在奥氏体粗晶粒和饱和度较低条件下出现的，如经1225°C退火〔23〕后得到。在粗晶粒和低饱和度时因锰的扩散率较低，易使奥氏体晶粒内含锰的成分不均，其中富碳和富锰的部分需在更低温度下才转变为珠光体，使片间距较小。当不均匀奥氏体冷却时，先析出铁素体，其中分布粒状的奥氏体，以后在继续冷却时又转变为珠光体，形成粒状珠光体。锰增大贝氏体淬透性，含锰钢在较大冷却速度时，则形成粒状贝氏体，这现象已屡见不鲜〔24〕。

16Mn钢轧态组织中经常出现带状组织，将在四中详加讨论。

（2）对碳化物形态的影响

在不含锰的低碳钢中，形成珠光体时由铁素体作为领先相，渗碳体为了配合形核，便在铁素体晶粒的周围生成碳化物薄层，或在珠光体领域周围形成渗碳体薄层。而含锰钢中，却未见这种碳化物薄层〔22〕。这是由于邻近铁素体为富锰层，使渗碳体长大速率缓慢，不易形成渗碳体薄层。

（3）锰对夹杂物形态及热脆的影响

我们熟知锰能改变钢内硫化物的形态，因而能改善钢的热脆性。以往认为钢的热脆（850~1150°C所呈现的脆性）

是由于晶界上形成低熔点相^[25]及液相FeS薄膜层而引起的^[26]；当钢中加锰后，MnS就能呈球状。但扫描电子显微镜观察发现，当Mn/S比值较低时，钢仍呈晶间断裂（裂纹的扩展仅伴有少量的切变），而当Mn/S比值较高（24及38）时，断裂表面就具有塑性（局部缩颈）^[27]。图1表明，当 $Mn/S < 20$ 时，硫化物中MnS只占50%以下，而当Mn/S较高（如 > 70 ）时，则几乎全部为MnS，图2表明，当含锰量较高时MnS在较高温度析出，可期望成为球状。这些说明钢中含锰量（Mn/S比值）影响硫化物中MnS的含量，从而影响硫化物的形态和性质。

当MnS含量较低时，(Fe、Mn)S仍将沿晶界析出，成为热脆的根源；当MnS含量较高时，主要以MnS形式在较高温度时呈球状在晶内均匀析出。但是还有其他因素影响硫化物的形态。

已发现在较低Mn/S的钢内，钢经 1100°C 及 980°C 等温处理后就能恢复塑性，以及经高温（从液态或从 1430°C ）冷却时的冷却速度影响MnS或FeS的含量^[28]。

由于硫沉淀在晶界上（和锰比较）产生较低的应变能^[29]，而且硫的扩散率比锰大得多（在 1100°C 约大一千倍^[11]）；当低的Mn/S条件下，由于MnS在钢内的固溶度大（见图2），要在较低温度才能析出，如冷却很快，此时锰的扩散率又很低，硫化物就主要沿晶界析出。

如在0.15C钢内当 $Mn/S = 18$ ，由 1430°C 冷至室温时，冷却速度对形成FeS的影响如表5所示；可见由高温快冷形成较多量的FeS在晶界析出；而缓慢冷却时只形成少量的FeS；此时锰有比较充裕的时间扩散至晶界，则主要由MnS沉淀；当冷却很慢时，就更有利于MnS的弥散形核和长大。

表 5 冷却速度对 FeS 形成的影响

冷 却 速 度	硫形成 FeS, %
14℃/秒	29
14℃/秒冷至1100℃保温1000秒	25
0.56℃/秒冷至980℃再以14℃/秒冷至室温	13

等温处理使锰扩散至晶界，代替FeS形成稳定的MnS。在时间足够的条件下，MnS将聚集成为大粒。我们知道，当晶界上分布着连续细的固相粒子或液滴时，使裂纹容易扩展；而当MnS聚集时，裂纹的扩展将因塑性区域的宽广而受到阻碍；因此等温处理能改善钢的高温塑性。

只有当Mn/S很高(>60)时，即使由高温快速冷却，MnS能呈片状在奥氏体基体上共格析出^[30]；由图2也可见到，含锰量较高时，MnS在较高温度下就在基体上均匀析出。

除上述因素外，钢内含碳及硅量以及脱氧程度均对硫化物的形态具有影响。

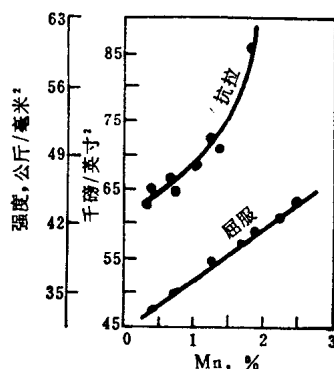


图 8 锰对铁素体强度的影响