

总主编 曹茂盛 李大勇 荆天辅

总主审 李庆芬 廖 波 张宝生

材料科学与工程系列教材

根据 1998 年教育部颁布本科最新专业目录编写

赵 品 谢辅洲 孙文山 主编

邢广忠 崔占全 主审

材料科学基础

哈尔滨工业大学出版社

材料科学与工程系列教材

总主编 曹茂盛 李大勇 荆天辅
总主审 李庆芬 廖 波 张宝生

材料科学基础

主编 赵品 谢辅洲 孙文山
主审 邢广忠 崔占全

ND30/14

哈尔滨工业大学出版社

哈尔滨

内 容 简 介

本书是材料科学与工程系列教材之一。主要内容有材料的结构与缺陷、纯金属的凝固与相变、变形与断裂、回复与再结晶、扩散、钢的热处理原理与工艺、工业用钢、铸铁、有色金属及其合金、高分子材料、陶瓷材料、复合材料。

本书可作为材料科学与工程各专业本科生教材,也可作为研究生、教师和工程技术人员参考书。

材料科学与工程系列教材 总编审委员会

主任委员 曹茂盛

副主任委员 张宝生 张显友 荆天辅

委 员 (委员按姓氏笔画排序)

邓启刚 王荣国 李大勇 李庆芬

孙德智 谢辅洲 陈 平 杨尚林

张德庆 姜兆华 赵 品 常铁军

戴金辉 廖 波

材料科学与工程系列教材

材料科学基础

Cailiao Kexue Jichu

赵品 谢辅洲 孙文山 主编

邢广忠 崔占全 主审

*

哈尔滨工业大学出版社出版发行

哈尔滨市工业节能印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 23 字数 526 千字

1999年8月第1版 1999年8月第1次印刷

印数 1—3 000

ISBN 7-5603-1390-6/TG·51 定价 25.80 元

序 言

材料科学与工程系列教材是由哈尔滨工业大学出版社组织国内部分高校专家学者共同编写的一套大型系列教学丛书,被列为国家新闻出版署“九五”重点图书出版计划。编写本套丛书的基本指导思想是:总结已有、通向未来、面向 21 世纪,以优化教材链为宗旨,依照为培养材料科学人才提供一个捷径的原则,确定培养目标、编写大纲、书目及主干内容。为了确保图书品位、体现国家水平,编审委员会全体成员对国内外同类教材进行了长期细致的调查研究,广泛征求各参编院校第一线任课教师的意见,认真分析国家教育部新的学科专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会第一届全体会议的基本精神,进而制定了具体的编写大纲。经过全体编审人员的共同努力,现在这套教材即将出版发行,我们热切期望这套大型系列教学丛书能够满足国内高等院校材料工程类专业教育发展的需要,并且在教学实践中得以不断充实、完善和发展。

在本书的编写过程中,注意突出了以下几方面特色:

1. 根据科学技术发展的最新动态和我国高等学校学科归并的现实需求,坚持了加强基础、拓宽专业面、更新教材内容的基本原则。
2. 注重优化课程体系,探索教材新结构,即兼顾材料工程类学科中金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料共性与个性的结合,实现多学科知识的交叉与渗透。
3. 反映当代科学技术的新概念、新知识、新理论、新技术、新工艺,突出反映教材内容的现代化。
4. 坚持体现教材内容深广度适中,够用为原则,增强适用性。
5. 在系列教材编写过程中,进行了国内外同类教材对比研究,吸取了国内外同类教材的精华,重点反映新教材体系结构特色,把握教材的科学性、系统性和适用性。

此外,本套系列教材还兼顾了内容丰富、叙述深入浅出、简明扼要、重点突出等特色,能充分满足少学时教学的要求。

参加本套系列教学丛书编审工作的单位有:哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、燕山大学、哈尔滨建筑大学、哈尔滨理工大学和齐齐哈尔大学等六所院校 50 余名专家学者,他们为本套系列教材编审付出了大量的心血,在此,编审委员会对这些同志无私的奉献致以崇高的敬意。在本套系列教材编审的过程中,得到了全国材料工程类专业教学指导委员会主任吴林教授和哈尔滨工业大学材料科学与工程学院副院长方洪渊教授的指导,中国工程院雷廷权院士应邀出席了本套系列教材的终审讨论会,并就学科建设、课程建设及教材建设提出了许多宝贵意见。在此,一并表示衷心的感谢。

限于编审者的水平,疏漏和不妥之处在所难免,欢迎同行和读者指正。

材料科学与工程系列教材
编审委员会
1999 年元月

前 言

本书是根据国家教育部 1998 年调整的最新专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会的精神编写的系列教材之一。为适应高等教育按系设置宽口径专业的改革需要,本着加强基础,淡化专业,宽口径的宗旨和各校减少教学时数的实际情况,编写了“材料科学基础”一书,作为原铸、锻、焊、防腐及热处理等专业的通用教材,以取代原“金属学原理”、“金属学及热处理”教材。

“材料科学基础”是研究材料的成分、结构与性能之间关系及其变化规律的一门应用基础科学。本书在原“金属学原理”、“金属学及热处理”的内容基础上,从材料的共性出发,注意揭示各种材料的共性及普遍规律,保留了完整的物理冶金原理,并拓宽了知识面,从金属材料扩展到无机非金属材料、高分子材料及复合材料。

本书的主要内容包括材料的结构与缺陷,材料的凝固与相图,塑变与再结晶,扩散与固态相变及有关金属材料,无机非金属材料,高分子材料,复合材料的基础知识。

作者本着改革之愿望,针对各校目前实际需求而编写,但受到各校教改进程不同的局限,故不可能一次完全突破旧框架,仅以此作为教材改革的一次尝试。

全书共分十五章,第一、二、六、七、十四章由燕山大学赵品编写。第三、四、五、八章由哈尔滨工程大学谢辅洲编写。第九至十二章由哈尔滨理工大学孙文山编写。第十三、十五章由燕山大学高聿卫编写。全书由赵品、谢辅洲、孙文山主编。燕山大学邢广忠教授,崔占全副教授主审。部分扫描电镜及透射电镜照片由燕山大学王爱荣高级工程师和张静武副教授摄制,部分金相照片由哈尔滨理工大学孙大民同志摄制。

本书在编写过程中,参考和引用了一些文献和资料的有关内容,并得到了哈尔滨工业大学出版社材料科学与工程系列教材编审委员会的有力指导,得到了哈尔滨工业大学、燕山大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨建筑大学、哈尔滨理工大学等院校的大力支持与协作,谨此一并致谢。

由于编者水平有限,编写时间仓促,书中难免存在某些错误及缺点,敬请读者批评指正。

编 者

1999 年 3 月

来信请寄哈尔滨工业大学出版社 张秀华(收)

地址:哈尔滨市南岗区教化街 21 号

邮编:150001

目 录

| | |
|--------------------------|-----|
| 第一章 材料的结构 | 1 |
| 1.1 材料的结合方式 | 1 |
| 1.2 晶体学基础 | 3 |
| 1.3 材料的晶体结构 | 9 |
| 习题 | 24 |
| 第二章 晶体缺陷 | 25 |
| 2.1 点缺陷 | 25 |
| 2.2 线缺陷 | 26 |
| 2.3 面缺陷 | 42 |
| 习题 | 46 |
| 第三章 纯金属的凝固 | 48 |
| 3.1 纯金属的结晶过程 | 48 |
| 3.2 结晶的热力学条件 | 48 |
| 3.3 形核规律 | 49 |
| 3.4 长大规律 | 53 |
| 3.5 结晶理论的某些实际应用 | 56 |
| 习题 | 60 |
| 第四章 二元相图 | 62 |
| 4.1 相图的基本知识 | 62 |
| 4.2 二元相图的基本类型 | 65 |
| 4.3 二元相图的分析和使用 | 80 |
| 4.4 铁碳相图和铁碳合金 | 85 |
| 习题 | 100 |
| 第五章 三元相图 | 102 |
| 5.1 三元相图的成分表示法 | 102 |
| 5.2 三元系平衡转变的定量法则 | 103 |
| 5.3 三元匀晶相图 | 104 |
| 5.4 三元共晶相图 | 106 |
| 5.5 三元合金相图的四相平衡转变 | 110 |
| 5.6 具有化合物的三元相图及三元相图的简化分割 | 112 |
| 5.7 三元合金相图应用举例 | 113 |
| 习题 | 116 |
| 第六章 固体材料的变形与断裂 | 119 |
| 6.1 弹性变形 | 119 |

| | | |
|------------|-------------------------|------------|
| 6.2 | 单晶体的塑性变形 | 120 |
| 6.3 | 多晶体的塑性变形 | 129 |
| 6.4 | 塑性变形对金属组织与性能的影响 | 131 |
| 6.5 | 金属及合金强化的位错解释 | 133 |
| 6.6 | 断裂 | 138 |
| | 习题 | 143 |
| 第七章 | 回复与再结晶 | 144 |
| 7.1 | 形变金属及合金在退火过程中的变化 | 144 |
| 7.2 | 回复 | 145 |
| 7.3 | 再结晶 | 147 |
| 7.4 | 晶粒长大 | 151 |
| 7.5 | 金属的热变形 | 154 |
| | 习题 | 158 |
| 第八章 | 扩散 | 159 |
| 8.1 | 扩散定律 | 159 |
| 8.2 | 扩散机制 | 162 |
| 8.3 | 影响扩散的因素 | 165 |
| 8.4 | 反应扩散 | 166 |
| | 习题 | 167 |
| 第九章 | 钢的热处理原理与工艺 | 169 |
| 9.1 | 概述 | 169 |
| 9.2 | 钢在加热时的转变 | 170 |
| 9.3 | 钢在冷却时的转变 | 172 |
| 9.4 | 珠光体转变 | 177 |
| 9.5 | 马氏体转变 | 183 |
| 9.6 | 贝氏体转变 | 190 |
| 9.7 | 淬火钢的回火转变 | 197 |
| 9.8 | 钢的退火与正火 | 203 |
| 9.9 | 钢的淬火与回火 | 206 |
| 9.10 | 钢的表面热处理 | 212 |
| 9.11 | 其它热处理与表面热处理新技术 | 222 |
| | 习题 | 226 |
| 第十章 | 工业用钢 | 228 |
| 10.1 | 钢的分类及编号 | 228 |
| 10.2 | 合金元素在钢中的作用 | 230 |
| 10.3 | 工程结构钢 | 234 |
| 10.4 | 机器结构钢 | 236 |
| 10.5 | 工具钢 | 246 |

| | |
|----------------------------|------------|
| 10.6 特殊性能钢 | 257 |
| 习题 | 270 |
| 第十一章 铸铁 | 272 |
| 11.1 概述 | 272 |
| 11.2 常用普通铸铁 | 277 |
| 11.3 特殊性能铸铁 | 287 |
| 习题 | 290 |
| 第十二章 有色金属及其合金 | 291 |
| 12.1 铝及其合金 | 291 |
| 12.2 铜及铜合金 | 301 |
| 12.3 钛及其合金与热处理 | 307 |
| 12.4 其他合金 | 312 |
| 习题 | 317 |
| 第十三章 高分子材料 | 318 |
| 13.1 概述 | 318 |
| 13.2 工程塑料 | 327 |
| 13.3 合成橡胶与合成纤维 | 334 |
| 习题 | 337 |
| 第十四章 陶瓷材料 | 338 |
| 14.1 陶瓷概述 | 338 |
| 14.2 陶瓷材料的几种典型结构 | 339 |
| 14.3 陶瓷的显微结构 | 341 |
| 14.4 陶瓷材料制造工艺 | 342 |
| 14.5 陶瓷材料的脆性及增韧 | 343 |
| 14.6 工程陶瓷材料简介 | 345 |
| 习题 | 346 |
| 第十五章 复合材料 | 347 |
| 15.1 复合材料的基本概念 | 347 |
| 15.2 复合材料的增强机制 | 348 |
| 15.3 复合材料的性能特点 | 350 |
| 15.4 常用复合材料 | 351 |
| 15.5 未来材料的发展方向 | 355 |
| 习题 | 355 |
| 参考文献 | 356 |

第一章 材料的结构

材料的成分不同其性能也不同。对同一成分的材料也可通过改变内部结构和组织状态的方法,改变其性能,这促进了人们对材料内部结构的研究。组成材料的原子的结构决定了原子的结合方式,按结合方式可将固体材料分为金属、陶瓷和聚合物。根据其原子排列情况,又可将材料分为晶体与非晶体两大类。本章首先介绍材料的晶体结构。

1.1 材料的结合方式

1.1.1 化学键

组成物质整体的质点(原子、分子或离子)间的相互作用力叫化学键。由于质点相互作用时,其吸引和排斥情况的不同,形成了不同类型的化学键,主要有共价键、离子键和金属键。

1. 共价键

有些同类原子,例如周期表 IV_A, V_A, VI_A 族中大多数元素或电负性相差不大的原子互相接近时,原子之间不产生电子的转移,此时借共用电子对所产生的力结合,形成共价键。金刚石、单质硅、SiC 等属于共价键。实践证明,一个硅原子与 4 个在其周围的硅原子共享其外壳层能级的电子,使外层能级壳层获得 8 个电子,每个硅原子通过 4 个共价键与 4 个邻近原子结合,如图 1-1。共价键具有方向性,对硅来说,所形成的四面体结构中,每个共价键之间的夹角约为 $109^\circ 28'$ 。在外力作用下,原子发生相对位移时,键将遭到破坏,故共价键材料是脆性的。为使电子运动产生电流,必须破坏共价键,需加高温、高压,因此共价键材料具有很好的绝缘性。金刚石中碳原子间的共价键非常牢固,其熔点高达 3750°C ,是自然界中最坚硬的固体。

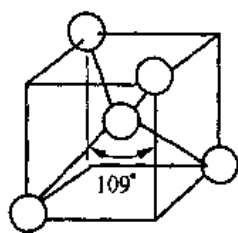


图 1-1 Si 形成的四面体

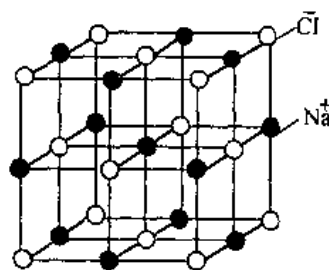


图 1-2 NaCl 晶体结构

2. 离子键

大部分盐类、碱类和金属氧化物在固态下是不能导电的,熔融时可以导电。这类化合

物为离子化合物。当两种电负性相差大的原子(如碱金属元素与卤族元素的原子)相互靠近时,其中电负性小的原子失去电子,成为正离子,电负性大的原子获得电子成为负离子,两种离子靠静电引力结合在一起形成离子键。

由于离子的电荷分布是球形对称的,因此它在各方向上都可以和相反电荷的离子相吸引,即离子键没有方向性。离子键的另一个特性是无饱和性,即一个离子可以同时和几个异号离子相结合。例如,在 NaCl 晶体中,每个 Cl^- 离子周围都有 6 个 Na^+ 离子,每个 Na^+ 离子也有 6 个 Cl^- 离子等距离排列着。离子晶体在空间三个方向上不断延续就形成了巨大的离子晶体。NaCl 晶体结构如图 1-2 所示。

离子型晶体中,正、负离子间有很强的电的吸引力,所以有较高熔点,离子晶体如果发生相对移动,将失去电平衡,使离子键遭到破坏,故离子键材料是脆性的。离子的运动不像电子那么容易,故固态时导电性很差。

3. 金属键

金属原子的结构特点是外层电子少,容易失去。当金属原子相互靠近时,其外层的价电子脱离原子成为自由电子,为整个金属所共有,它们在整个金属内部运动,形成电子气。这种由金属正离子和自由电子之间互相作用而结合称为金属键。金属键的经典模型有两种,一种认为金属原子全部离子化,一种认为金属键包括中性原子间的共价键及正离子与自由电子间的静电引力的复杂结合,如图 1-3(a),(b)。

金属键无方向性和饱和性,故金属的晶体结构大多具有高对称性,利用金属键可解释金属所具有的各种特性。金属内原子面之间相对位移,金属键仍旧保持,故金属具有良好的延展性。在一定电位差下,自由电子可在金属中定向运动,形成电流,显示出良好的导电性。随温度升高,正离子(或原子)本身振幅增大,阻碍电子通过,使电阻升高,因此金属具有正的电阻温度系数。固态金属中,不仅正离子的振动可传递热能,而且电子的运动也能传递热能,故比非金属具有更好的导热性。金属中的自由电子可吸收可见光的能量,被激发、跃迁到较高能级,因此金属不透明。当它跳回到原来能级时,将所吸收的能量重新辐射出来,使金属具有金属光泽。

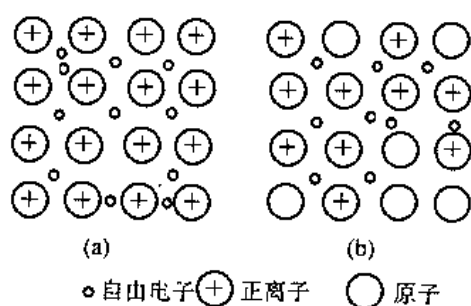


图 1-3 金属键模型

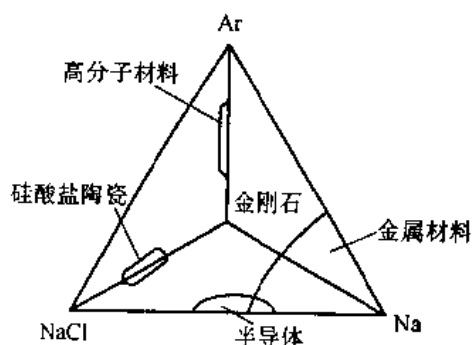


图 1-4 工程材料键性

4. 范德瓦尔键

许多物质其分子具有永久极性。分子的一部分往往带正电荷,而另一部分往往带负

电荷,一个分子的正电荷部位和另一分子的负电荷部位间,以微弱静电力相吸引,使之结合在一起,称为范德瓦尔键也叫分子键。分子晶体因其结合键能很低,所以其熔点很低。金属与合金这种键不多,而聚合物通常链内是共价键,而链与链之间是范德瓦尔键

1.1.2 工程材料的键性

在实际的工程材料中,原子(或离子、分子)间相互作用的性质,只有少数是这四种键型的极端情况,大多数是这四种键型的过渡。如果以四种键为顶点,作个四面体,就可把工程材料的结合键范围示意在四面体上,如图 1-4。

金属材料的结合键主要是金属键,但四价锡却有明显共价键特点,而 Mg_3Sb_2 这样的金属间化合物却显示出强烈的离子键特性。陶瓷材料的结合键主要是离子键与共价键。高分子材料的链状分子间的结合是范德瓦尔键,而链内是共价键。材料的键型不同,表现出不同的特性。

1.2 晶体学基础

1.2.1 晶体与非晶体

如果不考虑材料的结构缺陷,原子的排列可分为三个等级,如图 1-5。可分为无序排列,短程有序和长程有序。

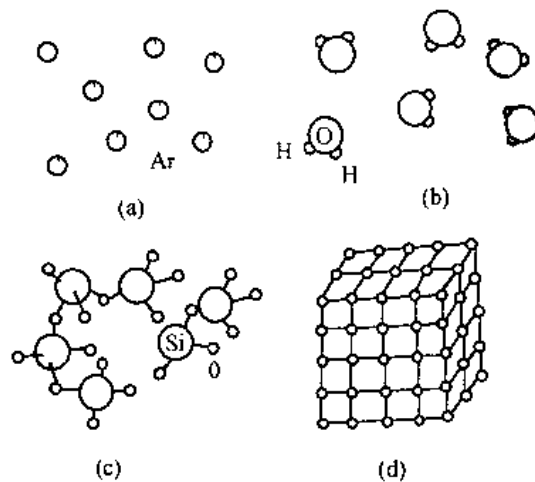


图 1-5 材料中原子的排列

(a) 惰性气体无规则排列;(b),(c) 表示有些材料包括水蒸气和玻璃的短程有序;(d) 金属及其他许多材料的长程有序排列

物质的质点(分子、原子或离子)在三维空间作有规律的周期性重复排列所形成的物质叫晶体,如图 1-5(d)。

非晶体在整体上是无序的,但原子间也靠化学键结合在一起,所以在有限的小范围内观察还有一定规律,可将非晶体的这种结构称为近程有序,如图 1-5(b)、(c)。

晶体与非晶体中原子排列方式不同,导致性能上出现较大差异。首先晶体具有一定

的熔点、非晶体则没有。熔点是晶体物质的结晶状态与非结晶状态互相转变的临界温度，对于一定的晶体其熔点是一恒定的值。固态非晶体则是液体冷却时，尚未转变为晶体就凝固了，它实质是一种过冷的液体结构，往往称为玻璃体，故液固之间的转变温度不固定。其次，晶体的某些物理性能和力学性能在不同方向上具有不同的数值称为各向异性，而非晶体则是各向同性。表 1-1 列出几种常见金属单晶体沿不同方向测得的力学性能。

表 1-1 单晶体的各向异性

| 类 别 | 弹性模量 (MPa) | | 抗拉强度 (MPa) | | 延伸率 (%) | |
|--------------|------------|---------|------------|-----|---------|----|
| | 最大 | 最小 | 最大 | 最小 | 最大 | 最小 |
| Cu | 191 000 | 66 700 | 346 | 128 | 55 | 10 |
| α -Fe | 293 000 | 125 000 | 225 | 158 | 80 | 20 |

1.2.2 空间点阵

实际晶体中，质点在空间的排列方式是多种多样的，为了便于研究晶体中原子、分子或离子的排列情况，近似地将晶体看成是无错排的理想晶体，忽略其物质性，抽象为规则排列于空间的无数几何点。这些点代表原子(分子或离子)的中心，也可是彼此等同的原子群或分子群的中心，各点的周围环境相同。这种点的空间排列称为空间点阵，简称点阵，这些点叫阵点。从点阵中取出一个仍能保持点阵特征的最基本单元叫晶胞，如图 1-6 所示。将阵点用一系列平行直线连接起来，构成一空间格架叫晶格。显然晶胞作三维堆砌就构成了空间点阵。

同一点阵，可因晶胞选择方式不同，得到不同的晶胞，如图 1-7。因此，晶胞选取应满足下列条件。

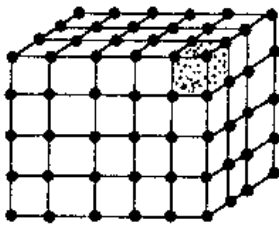


图 1-6 空间点阵及晶胞

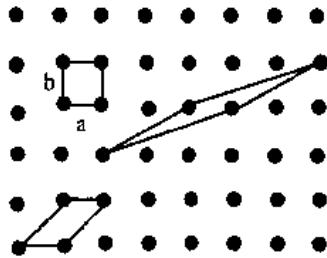


图 1-7 在点阵中选取晶胞

- (1) 晶胞几何形状充分反映点阵对称性。
- (2) 平行六面体内相等的棱和角数目最多。
- (3) 当棱间呈直角时，直角数目应最多。
- (4) 满足上述条件，晶胞体积应最小。

晶胞的尺寸和形状可用点阵参数来描述，它包括晶胞的各边长度和各边之间的夹角，如图 1-8。对于立方系，只要知道立方一边的长度，就可完全描述晶胞特征。

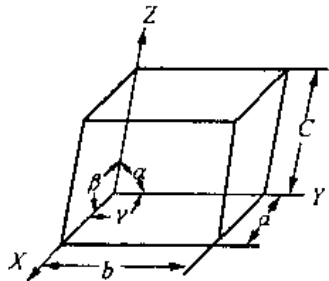


图 1-8 晶胞、晶轴及点阵参数

根据以上原则，可将晶体划分为 7 个晶系。布拉菲(A·Bravais)在 1948 年根据“每个阵点环境相同”，用数学分析法证明晶体的空间点阵只有 14 种，故这 14 种空间点阵叫做布拉菲点阵，分属 7 个晶系，如表 1-2 所

示。空间点阵虽然只可能有 14 种,但晶体结构则是无限多的。这是因为空间点阵的每个阵点上,都可放上一个“结构单元”,这个结构单元可以由各种原子、离子、分子或原子集团,分子集团所组成,由于“结构单元”是任意的,故晶体结构为无限多。 Cu , NaCl , CaF_2 具有不同的晶体结构,但都是属于面心立方点阵,如图 1-9 所示。 NaCl 结构中,每个阵点,包含一个 Na^+ 和一个 Cl^- 。而 CaF_2 可看成每阵点包含两个 F^- 和一个 Ca^{2+} 。

表 1-2 十四种布拉菲点阵

| | P | C | I | F |
|---|---|---|---|---|
| 三斜 $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $\neq 90^\circ$ | | | | |
| 单斜 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ | | | | |
| 正交 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | | | | |
| 四方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | | | | |
| 菱方 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | | | | |
| 六方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$ | | | | |
| 立方 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | | | | |

P - 不带心; C - 底心; I - 体心; F - 面心

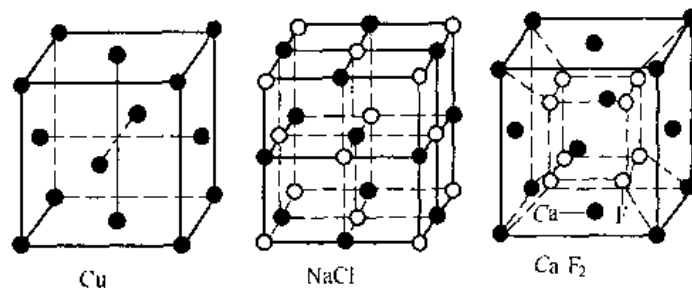


图 1-9 具有相同点阵的晶体结构

1.2.3 晶向指数与晶面指数

在分析材料结晶、塑变和相变时,常常涉及到晶体中某些原子在空间排列的方向(晶向)和某些原子构成的空间平面(晶面),为区分不同的晶向和晶面,需采用一个统一的标号来标定它们,这种标号叫晶向指数与晶面指数。

1. 晶向指数和标定

(1) 以晶格中某结点为原点,取点阵常数为三坐标轴的单位长度,建立右旋坐标系,如图 1-10。定出欲求晶向上任意两个点的坐标。

(2) “末”点坐标减去“始”点坐标,得到沿该坐标系各轴方向移动的点阵参数的数目。

(3) 将这三个值化成一组互质整数,加上一个方括号即为所求的晶向指数 $[uvw]$,如有某一数为负值,则将负号标注在该数字上方。

图 1-10 给出了正交点阵中的几个晶向指数。显然一个晶向指数代表一组互相平行的晶向。如果晶向指数数字相同而正负号完全相反,则这两组晶向互相平行,方向相反,如图 1-10 中 $[0\bar{1}0]$ 与 $[010]$ 。

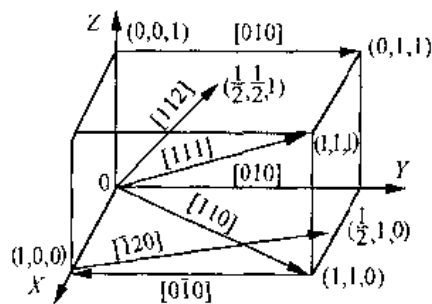


图 1-10 正交系中一些晶向指数

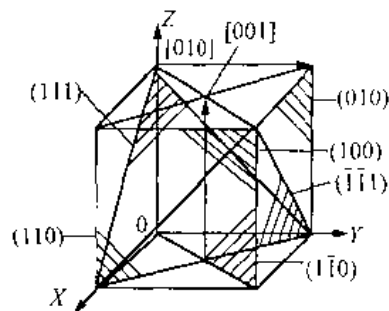


图 1-11 立方系常用晶面指数

2. 晶面指数的标定

(1) 建立如前所述的参考坐标系,但原点应位于待定晶面之外,以避免出现零截距。

(2) 找出待定晶面在三轴的截距,如果该晶面与某轴平行,则截距为无穷大。

(3) 取截距的倒数,将其化为一组互质的整数,加圆括号,得到晶面指数 (hkl) 。

与晶向指数类似, (hkl) 代表互相平行的一组晶面。晶面指数遍乘 (-1) 所表示的晶面仍与原晶面互相平行。立方系一些常用晶面如图 1-11 所示,具有相同指数的晶面与晶向必定互相垂直,如 $[010] \perp (010)$ 。但此关系显然不适用于其他晶系。

3. 晶面族与晶向族

在晶体中有些晶面原子排列情况相同,面间距也相等,只是空间位向不同,属于同一晶面族用 $\{hkl\}$ 表示。在立方系中:

$$\{100\}: (100), (010), (001)$$

$$\{110\}: (110), (101), (011), (\bar{1}\bar{1}0), (\bar{1}01), (0\bar{1}\bar{1})$$

$$\{111\}: (111), (\bar{1}\bar{1}1), (1\bar{1}\bar{1}), (11\bar{1})$$

与此类似,晶向族用 $\langle uvw \rangle$ 表示,代表原子排列相同,空间位向不同的所有晶向。

4. 六方系晶面及晶向指数标定

由于六方系的独特对称性,为它采用了一套专用的密勒-布拉维指数。坐标系使用了四轴,其中一轴是多余的。四轴制中,等同晶面及晶向属于同一晶面族和晶向族。

晶面指数的标定同前,六方系的一些晶面如图 1-12 所示。六个侧面的指数分别用: $(1\bar{1}00)$, $(01\bar{1}0)$, $(10\bar{1}0)$, $(\bar{1}\bar{1}00)$, $(0\bar{1}\bar{1}0)$, $(\bar{1}0\bar{1}0)$ 表示。各面原子排列情况相同,属同一晶面族,用 $\{1\bar{1}00\}$ 表示。由几何学可知三维空间独立坐标最多不超过三个。应用上述方法标定的晶面指数 $\{hkil\}$,四个指数中前三个指数只有两个是独立的,它们有如下关系

$$i = -(h + k) \quad (1-1)$$

采用四轴坐标,晶向指数的确定方法如下:当晶向通过原点时,把晶向沿四个轴分解成四个分量,晶向 OP 可表示为

$$OP = ua_1 + va_2 + ta + wC \quad (1-2)$$

晶向指数用 $[uv tw]$ 表示,其中 $t = -(u + v)$ 。原子排列相同的晶向为同一晶向族,图 1-12 中 a_1 轴为 $[2\bar{1}\bar{1}0]$, a_2 轴为 $[\bar{1}2\bar{1}0]$, a_3 轴为 $[\bar{1}\bar{1}20]$ 均属 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 。其缺点是标定较麻烦。可先用三轴制确定晶向指数 $[UVW]$,再利用公式(1-3)转换为 $[uv tw]$ 。采用三轴坐标系时, C 轴垂直底面, a_1 、 a_2 轴在底面上,其夹角为 120° ,如图 1-12。确定晶向指数的方法同前。采用三轴制虽然指数标定简单,但原子排列相同的晶向本应属于同一晶向族,其晶向指数的数字却不尽相同,例如 $[100]$, $[010]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$,见图 1-12。

六方系按两种晶轴系所得的晶向指数可相互转换如下

$$\begin{cases} u = \frac{1}{3}(2U - V) \\ v = \frac{1}{3}(2V - U) \\ t = -(u + v) \\ w = W \end{cases} \quad (1-3)$$

例如, $[\bar{1}\bar{1}0] \rightarrow [\bar{1}\bar{1}20]$, $[100] \rightarrow [2\bar{1}\bar{1}0]$, $[010] \rightarrow [\bar{1}2\bar{1}0]$ 。这样等同晶向的晶向指数的数字都相同。

5. 晶带

相交于某一晶向直线或平行于此直线的晶面构成一个晶带,此直线称晶带轴。立方系某晶面 (hkl) 以 $[uvw]$ 为晶带轴必有

$$hu + kv + lw = 0 \quad (1-4)$$

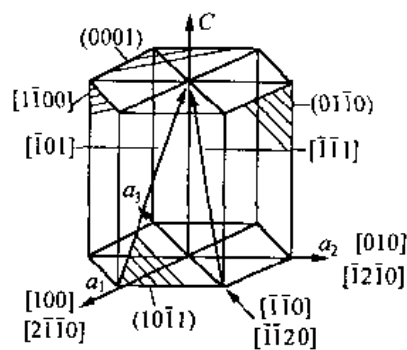


图 1-12 六方系的一些晶面与晶向指数

反之亦成立。两个不平行的晶面 $(h_1 k_1 l_1)$, $(h_2 k_2 l_2)$ 的晶带轴 $[u v w]$ 可如下求得

$$\begin{cases} u = k_1 l_2 - k_2 l_1 \\ v = l_1 h_2 - l_2 h_1 \\ w = h_1 k_2 - h_2 k_1 \end{cases} \quad (1-5)$$

6. 晶面间距

对于不同的晶面族 $\{hkl\}$ 其晶面间距也不同。总的来说,低指数晶面的面间距较大,高指数晶面的面间距较小,如图 1-13 所示。由晶面指数的定义,可用数学方法求出晶面间距,见公式(1-6)。

$$\begin{cases} d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} & \text{正交系} \\ d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} & \text{立方系} \\ d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} & \text{六方系} \end{cases} \quad (1-6)$$

此公式用于复杂点阵(如体心立方,面心立方等)时要考虑晶面层数的增加。例如,体心立方(001)面之间还有一同类的晶面,可称为(002)面,故晶面间距应为简单晶胞 d_{100} 的一半。由公式(1-6)也可看出低指数晶面的面间距大。

1.2.4 晶体的极射赤面投影

采用立体图难以做到清晰表达晶体的各种晶向、晶面及它们之间的夹角。通过投影图可将立体图表现于平面上。晶体投影方法很多,广泛应用的是极射赤面投影。

1. 参考球与极射赤面投影

设想将一很小的晶体或晶胞置于一个大圆球的中心,由于晶体很小,可认为各晶面均通过球心,由球心作晶面的法线与球面的交点称为极点,这个球称参考球,如图 1-14。球面投影用点表示相应的晶面,两晶面的夹角可在参考球上量

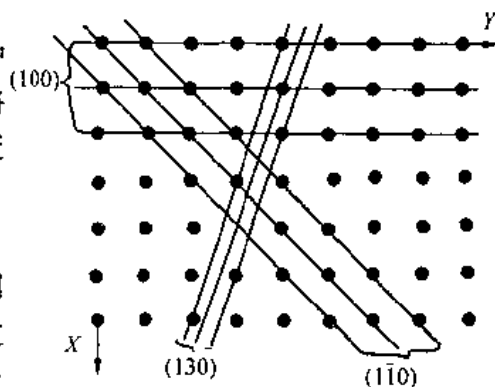


图 1-13 晶面间距

出,如图 1-14, (110) 与 (010) 夹角为 45° 。但使用上仍不方便。可在此基础上再作一次极射赤面投影。

以球的南北极为观测点,赤道面为投影面。连结南极与北半球的极点,连线与投影面的交点即为晶面的投影,如图 1-15。投影图的边界大圆与参考球直径相等叫基圆。位于南半球的极点应与北极连线,所得投影点可另选符号,使之与北半球的投影点相区分。也可选与赤道平行的其他平面作投影面,所得投影图形状不变,只改变其比例。对于立方系,相同指数的晶面和晶向互相垂直,所以立方系标准投影图的极点即代表了晶面又代表

2. 标准投影图

3. 吴氏网

图 1-16 立方系(001)标准投影图

将透明纸盖于吴氏网上,两圆圆心始终重合,转动透明纸,使所测两点落在赤道线上,子午线上,基圆上,同一经线上。两点纬度差(在赤道上为经度差)就等于晶面夹角。不能转到某一纬线去测夹角,因为此时所测得的角度不是实际夹角。

1.3 材料的晶体结构

材料的晶体结构类型主要决定于结合键的类型及强弱。金属键具有无方向性特点,因此金属大多趋于紧密,高对称性的简单排列。共价键与离子键材料为适应键、离子尺寸差别和价引起的种种限制,往往具有较复杂的结构。

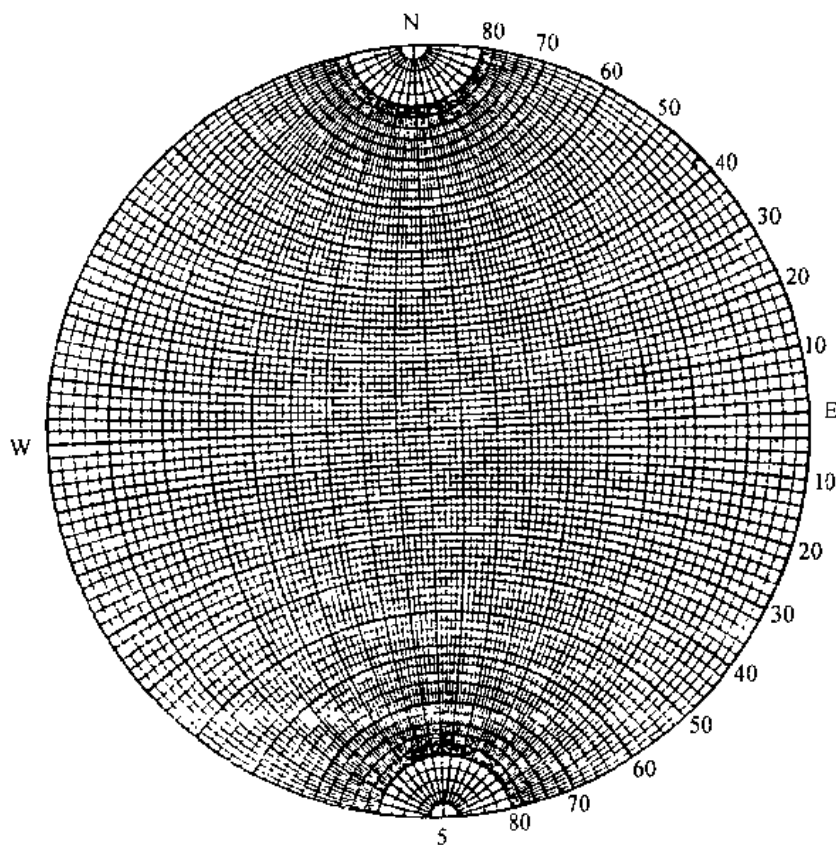


图 1-17 吴氏网(分度为 2°)

1.3.1 典型金属的晶体结构

化学元素周期表中,金属元素占 80 余种。工业上使用的金属也有三四十种,除少数具有复杂的晶体结构外,大多数具有比较简单的,高对称性的晶体结构。最常见的金属的晶体结构有体心立方、面心立方和密排立方。 α -Fe, β -Ti, Cr, W, Mo, V, Nb 等三十余种属体心立方,如图 1-18; γ -Fe, Al, Cu, Ni, Au 等二十多种属面心立方,如图 1-19; α -Ti, Be, Zn, Mg 等二十多种属密排立方,如图 1-20。下面对这三种晶体结构进行简要分析。

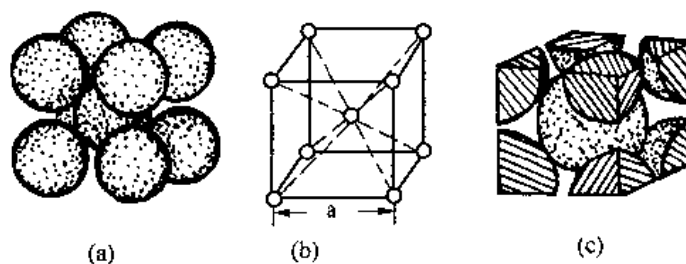


图 1-18 体心立方晶胞示意图

(a) 刚球模型; (b) 质点模型; (c) 晶胞中原子数示意图

1. 晶胞中原子数

晶体由大量晶胞堆砌而成,故处于晶胞顶角或周面上的原子就不会为一个晶胞所独有,只有晶胞内的原子才为晶胞所独有。由图 1-18(c),图 1-19(c),图 1-20(c)可清楚看出

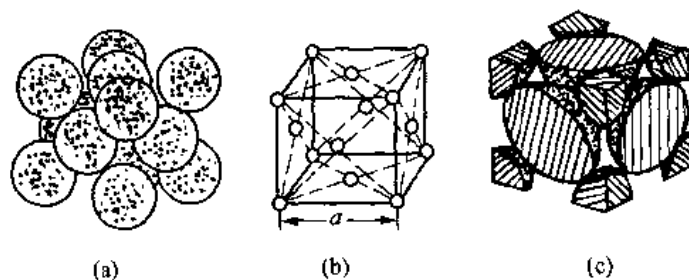


图 1-19 面心立方晶胞示意图

(a) 刚球模型; (b) 质点模型; (c) 晶胞中原子数示意图

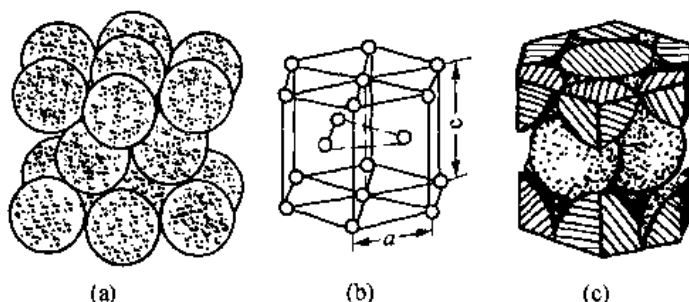


图 1-20 密排六方晶胞示意图

(a) 刚球模型; (b) 质点模型; (c) 晶胞中原子数示意图

这一点。若用 n 表示晶胞占有的原子数,则上述晶胞原子数为

$$\text{体心立方} \quad n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

$$\text{面心立方} \quad n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$\text{密排六方} \quad n = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$$

2. 原子半径

目前尚不能从理论上精确计算出原子半径,实验表明原子半径大小随外界条件,结合键,配位数等因素变化,并随价电子数的增加先减小后增加。在研究晶体结构时,假设相同的原子是等径刚球,最密排方向上原子彼此相切,两球心距离之半便是原子半径。体心立方晶胞在 $\langle 111 \rangle$ 方向上原子彼此相切,参考图 1-18(a),可推导出原子半径 r 与晶格常数 a 的关系为: $r = \sqrt{3}a/4$ 。对于面心立方与密排六方结构分别参考图 1-19、图 1-20 可计算出原子半径分别为 $\sqrt{2}a/4$ 与 $a/2$ 。

3. 配位数与致密度

晶体中原子排列的紧密程度是反映晶体结构特征的一个重要因素。为了定量地表示原子排列的紧密程度,通常应用配位数和致密度这两个参数。

配位数是指晶体结构中,与任一原子最近邻并且等距离的原子数。

致密度(K)是晶胞中原子所占的体积分数

$$K = nv/V \quad (1-7)$$

式中 n 为晶胞原子数, v 原子体积, V 晶胞体积。

由图 1-18(a), 体心立方的体心原子与 8 个原子最近邻, 配位数为 8。致密度可计算如下

$$K = \frac{nv}{V} = \frac{2 \times \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{3}}{4}a\right)^3}{a^3} \approx 0.68$$

参考图 1-21, 可求出面心立方配位数为 12。对面心立方结构致密度为

$$K = \frac{nv}{V} = \frac{4 \times \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3}{a^3} \approx 0.74$$

同理可算出理想的密排六方结构 ($c/a \approx 1.633$) 配位数也是 12, 致密度也是 0.74。

以上分析表明, 面心立方与密排六方的配位数与致密度均高于体心立方, 故称为最紧密排列。

4. 晶体中原子的堆垛方式

如前所述, 面心立方与密排六方虽然晶体结构不同, 但配位数与致密度却相同, 为搞清其原因, 必须研究晶体中原子的堆垛方式。

面心立方与密排六方的最密排面 $\{111\}$ 与 $\{0001\}$ 原子排列情况完全相同, 如图 1-22。密排六方结构可看成由 $\{0001\}$ 面沿 $[001]$ 方向逐层堆垛而成, 其刚球模型如图 1-20(a)。其堆垛顺序可参考图 1-23, 图中“●”代表 A 层原子中心, A 层堆完后, 有两种凹坑“▼”与“▲”, 如果下一层原子占 B 位置“▼”, 再下一层又占“●”位置, 即按 ABAB……顺序堆垛即为密排六方结构。

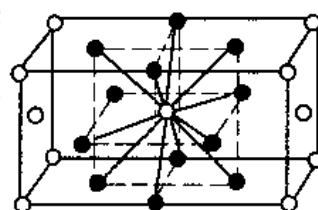


图 1-21 面心立方结构配位数

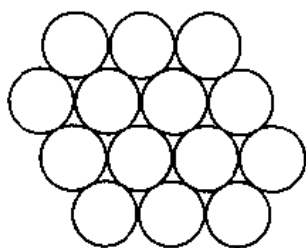


图 1-22 面心立方与密排六方密排面原子排列情况

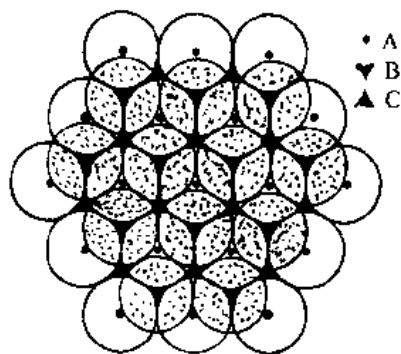


图 1-23 面心立方与密排六方原子堆垛顺序

面心立方结构堆垛方式的刚球模型与质点模型如图 1-24。它是以 $\{111\}$ 面逐层堆垛而成的, 堆垛顺序可参考图 1-23。第一层与第二层与密排六方完全相同, 第三层不与第一层重合, 而是占“▲”位置, 即按 ABCABC……顺序堆垛。显然这种堆垛顺序的差别不影响原子排列的紧密程度, 故两者都是最紧密排列。

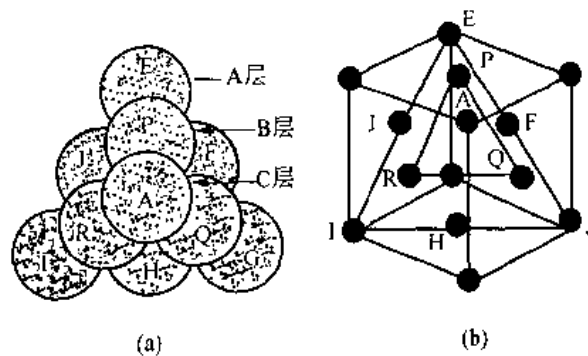


图 1-24 面心立方结构密排面堆垛方式
(a) 刚球模型 (b) 质点模型

5. 晶体结构中的间隙

由原子排列的刚球模型可看出球与球之间存在许多间隙,分析间隙的数量、大小及位置对了解材料的相结构、扩散、相变等问题都是很重要的。

金属的三种典型晶体结构的间隙,如图 1-25、图 1-26、图 1-27 所示。由图可清晰判定间隙所处位置。按计算晶胞原子数的方法可算出晶胞所包含的间隙数目,得出晶胞原子数与间隙数之比。通过几何方法可算出各种间隙的间隙半径 r_B ,得出间隙半径与原子半

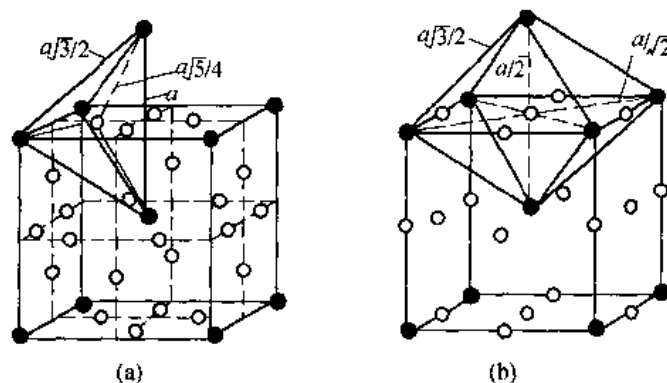


图 1-25 体心立方结构的间隙
(a) 四面体间隙 (b) 八面体间隙

径之比 r_B/r_A 用以表示间隙的大小。三种典型晶体结构中的间隙类型,数量及 r_B/r_A 值列于表 1-3 中。由表 1-3 可知面心立方八面体间隙比体心立方中间隙半径较大的四面体间隙半径还大,因此面心立方结构的 γ -Fe 的溶碳量大大超过体心立方结构的 α -Fe。密排六方的间隙类型与面心立方相同,同类间隙的形状完全相同,仅位置不同,如图 1-26、图 1-27 所示。在原子半径相同的条件下这两种结构同类间隙的大小完全相同。

表 1-3 三种典型晶体结构中的间隙

| 晶体结构 | 间隙类型 | r_B/r_A | 单胞中间隙数比原子数 |
|----------------|-------|----------------------------------|------------|
| 体心立方 | 四面体间隙 | 0.291 | 6 |
| | 八面体间隙 | 0.154($\langle 001 \rangle$ 方向) | 3 |
| 面心立方 (密排六方) | 四面体间隙 | 0.225 | 2 |
| | 八面体间隙 | 0.414 | 1 |

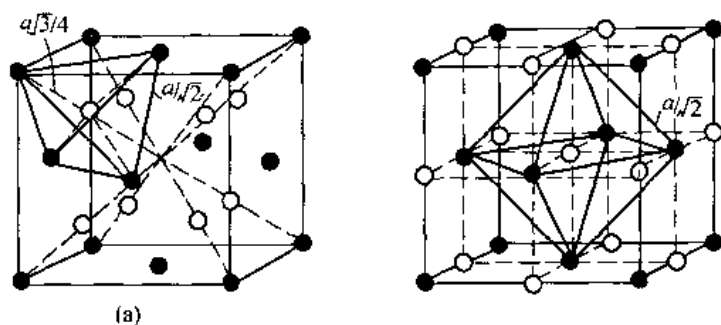


图 1-26 面心立方结构的间隙
(a) 四面体间隙 (b) 八面体间隙

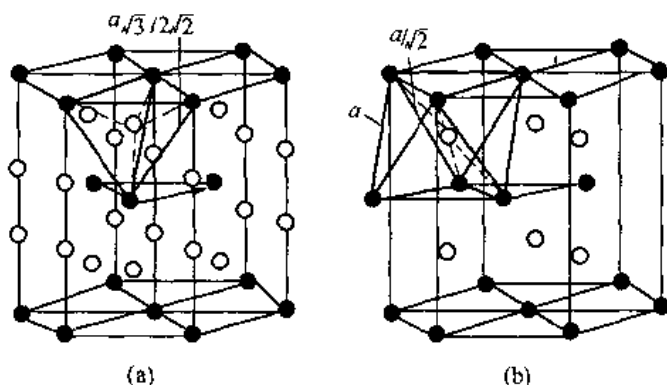


图 1-27 密排六方结构的间隙
(a) 四面体间隙 (b) 八面体间隙

1.3.2 共价晶体的晶体结构

周期表中 IV_A, V_A, VI_A 元素大多数为共价结合, 配位数等于 $8 - N$, N 是族数。这是因为为使外壳层填满必须形成 $8 - N$ 个共价键。

Si, Ge, Sn 和 C 具有金刚石结构, 依 $8 - N$ 规则, 配位数为 4。它们的原子通过 4 个共价键结合在一起, 形成一个四面体, 这些四面体群联合起来, 构成一种大型立方结构, 属面心立方点阵, 每阵点上有 2 个原子, 每晶胞 8 个原子, 如图 1-28(a), 8 个原子坐标如图 1-28(b)。

As, Sb, Bi 为第 V_A 族元素, 具有菱形的层状结构, 配位数为 3, 如图 1-29。层内共价结合, 层间带有金属键。因此这几种亚金属兼有金属与非金属的特性。

Se, Te 为 VI_A 族元素, 呈螺旋分布的链状结构, 依 $8 - N$ 规则, 配位数为 2。链本身为共价结合, 链与链间为范德瓦耳键, 如图 1-30 所示。

共价晶体的配位数很小, 其致密度很低。对金刚石结构, 原子沿 $\langle 111 \rangle$ 晶向相邻接, 如无原子, 则看成有与原子大小相同的空洞存在, 原子半径 $r = a\sqrt{3}/8$, 故致密度为

$$K = \frac{nv}{V} = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi (a\sqrt{3}/8)^3}{a^3} \approx 0.34$$

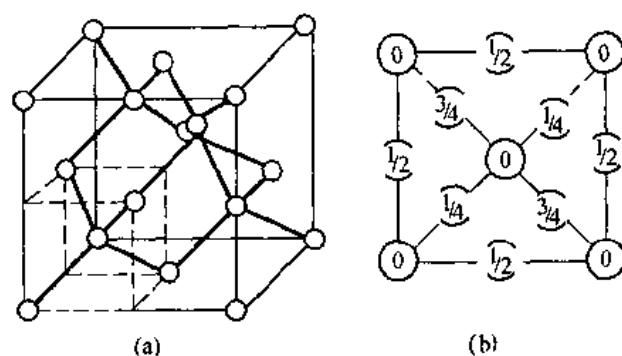


图 1-28 金刚石结构
(a) 晶胞; (b) 原子在底面的投影

比面心立方结构致密度低得多,这是由于共价键所造成的。

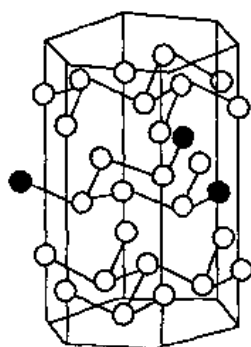


图 1-29 砷的层状结构

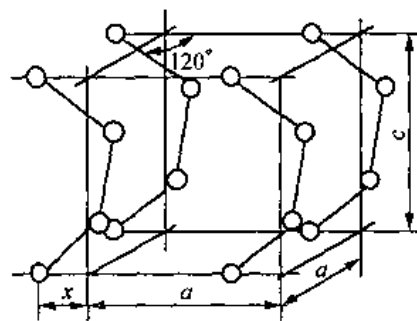


图 1-30 砷的链结构

1.3.3 离子晶体的晶体结构

离子键化合物的晶体结构必须确保电中性,而又能使不同尺寸的离子有效地堆积在一起。离子半径比的大小,决定了配位数的多少,并显著影响晶体结构。

正、负离子的电子组态与惰性气体原子的组态相同,电子云的分布是球面对称的。因此可以把离子看作是带电的圆球。在离子晶体中正、负离子间的平衡距离为 R_0 ,等于球状正离子的半径 R^+ 与球状负离子的半径 R^- 之和。利用 X 射线结构分析,求得 R_0 后,再把 R_0 分成 R^+ 和 R^- 。通常正离子因失去电子离子半径较小,负离子离子半径较大。所要说明的是离子半径并不绝对,同一离子随价态、配位数不同,离子半径将发生变化。表 1-4 给出部分离子半径。

表 1-4 部分离子半径

| 元素 | 价 | 离子半径(nm) | 元素 | 价 | 离子半径(nm) |
|----|----|----------|----|----|----------|
| O | -2 | 0.132 | K | +1 | 0.133 |
| S | -2 | 0.184 | Na | +1 | 0.097 |
| Se | -2 | 0.191 | Ca | +2 | 0.099 |
| F | -1 | 0.133 | Mg | +2 | 0.066 |
| Cl | -1 | 0.181 | Ti | +4 | 0.071 |
| I | -1 | 0.220 | Si | +4 | 0.042 |
| H | -1 | 0.154 | Zn | +2 | 0.074 |
| | | | Al | +3 | 0.051 |

离子晶体的配位数主要决定于正、负离子的半径比 R^+/R^- 。表 1-5 给出了离子半径比与配位数的关系。

表 1-5 离子半径比 R^+/R^- 与配位数关系

| 正离子配位数 | 间隙位置 | 半径比 | 示意图 |
|--------|-------|---------------|---|
| 2 | 线 性 | 0 ~ 0.155 |  |
| 3 | 三角形间隙 | 0.155 ~ 0.225 | |
| 4 | 四面体间隙 | 0.225 ~ 0.414 | |
| 6 | 八面体间隙 | 0.414 ~ 0.732 | |
| 8 | 立方体间隙 | 0.732 ~ 1.000 | |

对于复杂的离子晶体结构将在陶瓷材料中加以介绍。这里仅介绍几种简单的结构型。图 1-31 给出了典型的离子晶体的晶体结构。

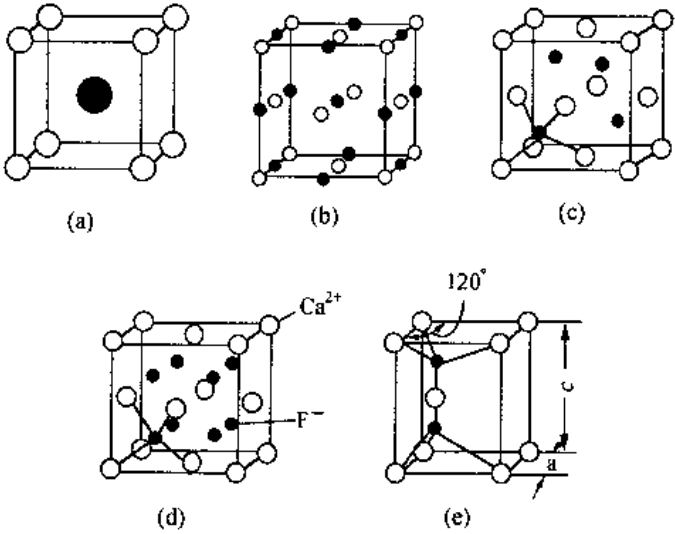


图 1-31 典型的离子化合物的晶体结构

(a) CsCl 结构型; (b) NaCl 结构型; (c) 闪锌矿结构型;
(d) CaF_2 结构型; (e) 纤锌矿结构型

图 1-31(a)为 CsCl 结构型,属简单立方点阵,负离子占阵点位置,正离子占立方体间隙位置。离子配位数为 8,如 CsCl, CsBr 等。图 1-31(b)为 NaCl 结构型,属面心立方点阵,负离子占阵点位置,正离子占八面体间隙,配位数为 6。每晶胞有 4 个负离子,4 个正离子,如 NaCl, KCl, MgO, CaO 等。图 1-31(c)为闪锌矿结构,也属面心立方点阵,负离子占阵点位置,正离子占 1/2 四面体间隙,相当于将金刚石结构中处在四面体间隙位置的原子换成异类原子而得到的,离子配位数为 4。

ZnS, BeO, SiC 等具有这种结构。图 1-31(d)为萤石结构即 CaF_2 结构,属面心立方点阵。负离子位于所有四面体间隙位置上,正离子占阵点位置。正离子配位数为 8,负离子配位数为 4。分子式 AX_2 ,如 $\text{CaF}_2, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2$ 等。若金属与非金属互换则叫反萤石结构,如 $\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ 等。图 1-31(e)为纤锌矿结构,负离子占密排六方的结点位置,正离子占四面体间隙的 $1/2$,如 ZnS, ZnO 等。如果负离子排成密排六方,正离子占其间隙,还可产生以密排六方为基础的其他结构,如砷化镍结构等。

由以上分析可知,离子晶体中,一般离子半径较大的负离子堆积成骨架,可以是面心立方,密排立方,简单立方等,正离子按自身的大小居于相应的负离子的空隙中。其配位数由半径比所决定,见表 1-5。然而有时要保证电荷平衡,就要修正离子半径效应。下面举几个实例加以说明。

对于 MgO ,由表 1-4 查出 $\gamma_{\text{Mg}}^{2+} = 0.066 \text{ nm}$, $\gamma_{\text{O}}^{-} = 0.132 \text{ nm}$,则 $\gamma_{\text{Mg}}^{2+}/\gamma_{\text{O}}^{-} = 0.5$,由表 1-5 其配位数为 6,所以是 NaCl 结构型。其晶格常数为 $a = 2\gamma_{\text{Mg}}^{2+} = 0.396 \text{ nm}$,每晶胞有 Mg^{2+} 和 O^{-} 各 4 个,可算出离子堆积因子

$$K = \frac{4\left[\frac{4}{3}\pi(\gamma_{\text{Mg}}^{2+})^3\right] + 4\left[\frac{4}{3}\pi(\gamma_{\text{O}}^{-})^3\right]}{a^3} \approx 0.696$$

对于萤石结构的 CaF_2 ,如果按半径比决定离子配位数,应是 8,此时显然电荷没保持平衡,为保证电价规律,围绕 Ca^{2+} 的 F^{-} 一定是围绕 F^{-} 的 Ca^{2+} 的两倍。由图 1-31(d),可以看出正离子配位数为 8,负离子配位数为 4。

1.3.4 合金相结构

纯金属的强度较低,所以工业广泛应用的是合金。合金是两种或两种以上金属元素,或金属元素与非金属元素,经熔炼、烧结或其他方法组合而成,并具有金属特性的物质,如黄铜是铜锌合金,钢、铸铁是铁碳合金。

组成合金最基本的独立物质叫组元,一般是组成合金的元素,也可以是稳定化合物。组元间由于物理的和化学的相互作用,可形成各种“相”。“相”是合金中具有同一聚集状态,成分和性能均一,并以界面互相分开的组成部分。由一种相组成的合金叫单相合金,如含锌 30% Wc 的 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 合金是单相合金。而含锌 40% Wc 时则是两相合金,除生成了固溶体外,还形成了金属间化合物。合金中的相结构多种多样,但可将其分为两大类:固溶体和化合物。

1. 固溶体

凡溶质原子完全溶于固态溶剂中,并能保持溶剂元素的晶格类型所形成的合金相称为固溶体。固溶体的成分可在一定范围内连续变化,随异类原子的溶入,将引起溶剂晶格常数的改变及晶格畸变,致使合金性能发生变化。通常把形成固溶体使强度、硬度升高的现象叫固溶强化。

根据溶质原子在溶剂中是占结点位置,还是占间隙位置,可将其分为置换固溶体与间隙固溶体;若溶质与溶剂以任何比例都能互溶,固溶度达 100%,则称为无限固溶体,否则为有限固溶体;若溶质原子有规则地占据溶剂结构中的固定位置,溶质与溶剂原子数之比为一定值时,所形成的固溶体称为有序固溶体。

(1) 置换固溶体

形成置换固溶体时,溶质原子置换了溶剂点阵中的一些溶剂原子。许多元素之间能形成置换固溶体,但溶解度—固溶度差异甚大。形成无限固溶体时,两组元原子连续置换示意图,如图 1-32。

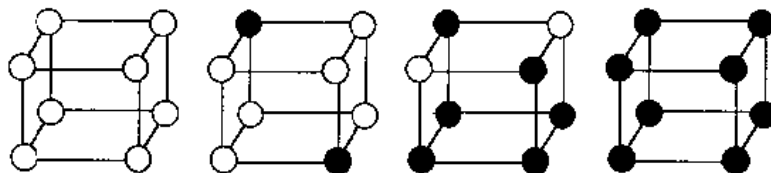


图 1-32 无限固溶体中两组元原子置换示意图

影响溶解度的因素很多,大量实验证明主要受以下因素影响。

(a) 组元的晶体结构类型

晶体结构类型相同是组元间形成无限固溶体的必要条件。溶质与溶剂晶格结构相同则固溶度较大,反之较小。

(b) 原子尺寸因素

溶剂原子半径 r_A 与溶质原子半径 r_B 的相对差 $(r_A - r_B)/r_A$ 对固溶体的固溶度起重要影响。当相对差不超过 $\pm 14\% \sim 15\%$ 有利于大量固溶,反之固溶度非常有限。以铁为基的固溶体中,当相对差小于 8% ,且其他因素满足也较好时,才能形成无限固溶体。这是因为溶质原子的溶入,将引起点阵畸变,如图 1-33。原子尺寸相差越大,点阵畸变越严重,结构也越不稳定,当相对差大于 30% 时,则不易形成置换固溶体。

(c) 电负性因素

两元素的电负性相差越大,化学亲和力越强,所生成的化合物也越稳定。若两元素间的电负性相差越小,越易形成固溶体,所形成的固溶体的固溶度也越大。所以可由化合物稳定性大致判定形成固溶体时固溶度的大小。镁与铅、锡、硅组成合金时, Mg_2Pb 熔点 $550^\circ C$, 稳定性低,故铅在镁中的固溶度最大; Mg_2Si 熔点 $1102^\circ C$, 稳定性高,硅在镁中固溶度很小; Mg_2Sn 熔点 $778^\circ C$, 稳定性居中,固溶度也居中。

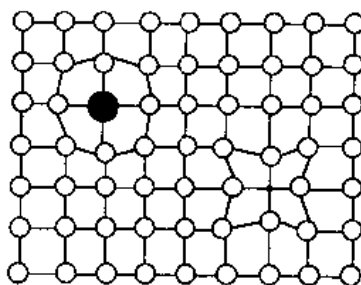


图 1-33 形成置换固溶体时的点阵畸变

(d) 电子浓度因素

在研究贵金属铜、银、金与大一价的一些元素形成的合金时发现,在尺寸有利的情况下,溶质原子的价越高,固溶度越小。若以电子浓度表示固溶度,几乎一致,如图 1-34。电子浓度定义为合金中价电子数目与原子数目的比值。理论计算表明,极限电子浓度还与晶体结构类型有关。对大一价金属的每种晶体结构都有一极限电子浓度,面心立方为 1.36,体心立方为 1.48,密排六方为 1.75。锌溶入铜中,溶入量为 $36\% \text{ at}$ 时达到极限电子浓度 1.36,超过 $36\% \text{ at}$ 将出现新相。这种电子浓度概念推广到过渡族金属时,由于过渡族金属元素 d 层电子未被填满,形成合金时既可失去电子,又可获得电子,原子价难以确定,近似认为原子价为零。

对以上各因素均能很好满足的 $Ni - Cu$, $Fe - Cr$, $Au - Ag$ 等可形成无限固溶体。

(2) 间隙固溶体

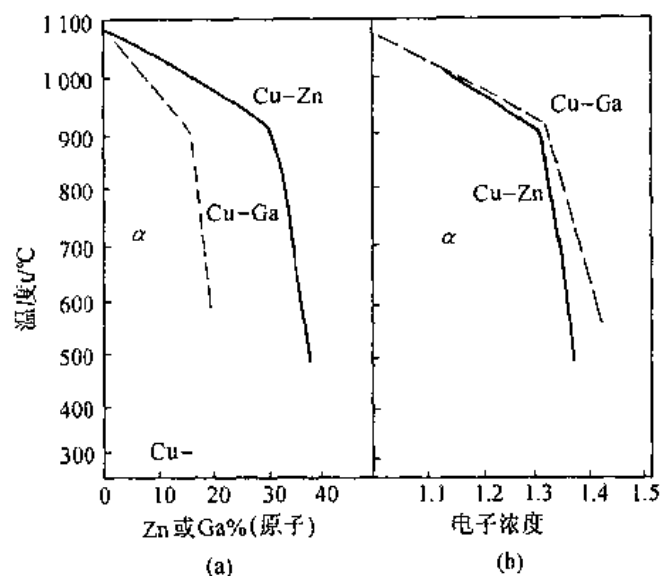


图 1-34 Cu-Zn, Cu-Ga 固溶度曲线与成分及电子浓度的关系
(a) 与成分的关系; (b) 与电子浓度的关系

一些原子半径小于 0.1 nm 的非金属元素如 H, O, N, C, B 等受原子尺寸因素的影响, 不能与过渡族金属元素形成置换固溶体, 却可处于溶剂晶格结构中的某些间隙位置, 形成间隙固溶体。一般间隙半径较小, 非金属原子溶入时, 将使晶胞胀大, 造成点阵畸变, 故固溶度受到限制。例如, 面心立方的 γ -Fe 在 1148 $^{\circ}\text{C}$ 时八面体间隙半径为 0.0535 nm, 而碳原子半径为 0.077 nm, 碳原子的溶入, 需推开周围的铁原子, 造成严重的点阵畸变, 故固溶受到限制, 仅为 9% at。间隙固溶体的固溶度与溶剂的间隙形状等因素有关。虽然体心立方的 α -Fe 致密度低于 γ -Fe, 但由于 α -Fe 的两种间隙的间隙半径均小于 γ -Fe 的正八面体间隙, 故其最大溶碳量仅为 0.095% at。此外碳在 α -Fe 中占间隙半径较小的扁八面体间隙更容易。

(3) 固溶体的微观不均匀性

固溶体的溶质原子分布情况如图 1-36。可分为无序分布、偏聚分布、短程有序分布。

对于某些合金, 当其成分接近一定原子比时, 较高温度时为短程有序, 缓冷到某一温度以下, 会转变为完全有序状态称为有序固溶体, 这一转变过程称为固溶体的有序化。有序固溶体的点阵常数与无序固溶体不同, 在 X 射线衍射图上, 会产生附加的衍射线, 称超结构线, 所以有序固溶体又称超结构或超点阵。

超结构的类型较多, 主要形成于面心立方, 密排立方或体心立方结构的固溶体中。例如面心立方结构中的 Cu_3Au , CuAu , AlTi 等, 体心立方结构中的 CuZn , FeTi , Fe_3Al 等, 密排六方结构中的 Mg_3Cd , MgCd , Co_3W , MoCo_3 等。

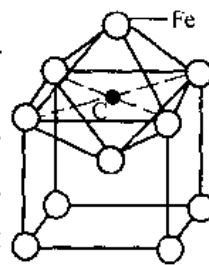


图 1-35 碳原子溶入 α -Fe 所占位置

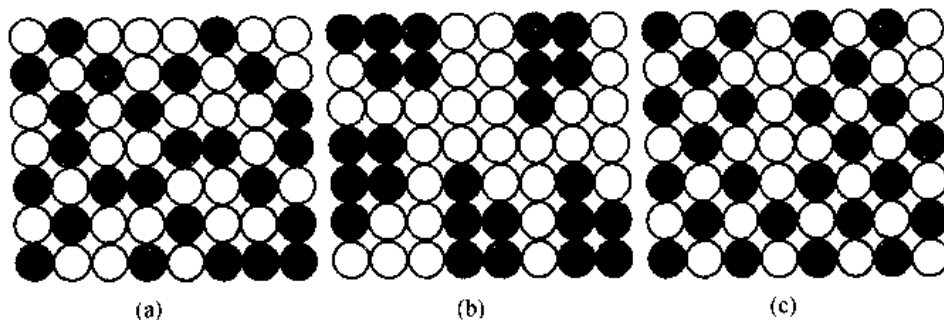


图 1-36 固溶体中溶质原子分布情况示意图

(a) 无序分布; (b) 偏聚分布; (c) 短程有序分布

图 1-37 给出了 50% Cu + 50% Au 合金晶体结构。(a) 为无序固溶体; (b) 为 CuAu I 型超结构。CuAu I 型超结构为四方点阵, $c/a = 0.93$, 在 385℃ 以下形成。在 385℃ ~ 410℃ 之间, 形成 CuAu II 型超结构, 如图 1-38。这是一个长周期的结构, 相当于 10 个 CuAu I 晶胞沿 b 方向并列在一起, 但经过 5 个小晶胞后, (001) 面上原子类别发生变化, 即 Cu, Au 原子对调, 在长周期的一半产生了一个界面称反相畴界, 相当于点阵沿着 (010) 而作 $(a+c)/2$ 的位移。

固溶体有序化时, 许多性能发生突变, 如强度、硬度升高, 电阻率急剧降低, 这与点阵畸变和反相畴界的存在增加了塑变阻力和形成超结构时伴随电子结构的变化有关。

2. 中间相

两组元组成的合金中, 在形成有限固溶体的情况下, 如果溶质含量超过其溶解度时, 将会出现新相, 其成分处在 A 在 B 中和 B 在 A 中的最大溶解度之间, 故叫中间相。中间

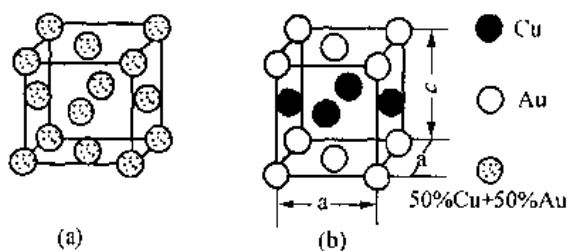


图 1-37 50% Au + 50% Cu 合金晶体结构
(a) 无序固溶体; (b) CuAu I 型超结构

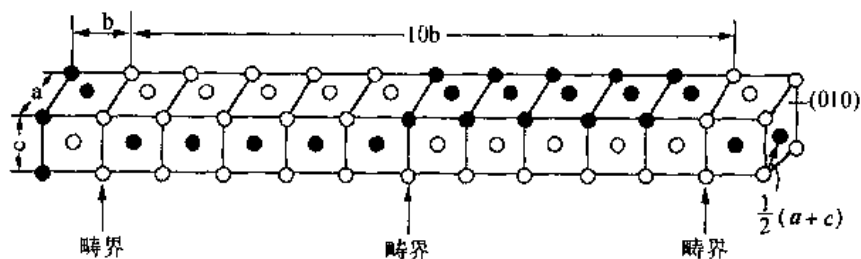


图 1-38 CuAu II 超结构, 半周期 $M = 5$

相可以是化合物, 也可以是以化合物为基的固溶体。其晶体结构不同于组成化合物的组元, 结合键主要为金属键, 兼有离子键, 共价键。因此中间相具有金属的性质, 又称金属间化合物, 通常具有高熔点、高硬度, 常作合金中的强化相, 其种类很多, 简单介绍如下。

(1) 正常价化合物

金属与周期表中 IV_A, V_A, VI_A 族的一些元素形成的化合物为正常价化合物, 符合化学

上的原子价规律,常具有 AB, AB_2, A_2B_3 分子式,主要受电负性控制的一种中间相。电负性差越大,化合物越稳定,越趋于离子键结合。电负性差越小,化合物越不稳定,越趋于金属键结合。所以正常价化合物包括从离子键,共价键过渡到金属键为主的一系列化合物。例如 Mg_2Si 主要为离子键,熔点高达 $1102^{\circ}C$, Mg_2Sn 为共价键,熔点 $778^{\circ}C$, Mg_2Pb 以金属键为主,熔点仅为 $550^{\circ}C$ 。

正常价化合物常见于陶瓷材料,多为离子化合物。正常价化合物的结构与相应分子式的离子化合物晶体结构相同。分子式具有 AB 型为 $NaCl$ 型结构,闪锌矿结构和纤锌矿结构,如图 1-31(b),(c),(e)。 $MgSe, CaSe, MnSe, SnTe, PbTe$ 等为 $NaCl$ 型结构。 $ZnS, CdS, MnS, ZnSe, MnSe, ZnTe, SiC$ 等具有闪锌矿结构(立方 ZnS 结构)。 $ZnS, CdS, MgTe, CdTe, MnSe, AlN, GaN$ 等具有纤锌矿结构(六方 ZnS 结构)。分子式 $AB_2(A_2B)$ 为 CaF_2 结构(反 CaF_2 结构),如图 1-31d。例如 $PtSn_2, AuAl_2, PtIn_2$ 具有 CaF_2 结构。反 CaF_2 结构化合物较多如 $Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Sn, Mg_2Pb, Cu_2Se$ 等。

正常价化合物一般具有较高硬度和脆性,在合金中弥散分布在基体上,常可起弥散强化作用。

(2) 电子化合物

休姆-罗塞里(W·Hume - Rothery)在研究贵金属 Cu, Ag, Au 与 Zn, Al, Sn 所形成的合金时发现:在它们中,随成分变化所形成的一系列中间相具有共同规律即晶体结构决定于电子浓度,称为休姆-罗塞里定律。随后在许多过渡族元素形成的合金系中也发现上述规律。常见的电子化合物及其结构类型参见表 1-6。

表 1-6 合金中常见的电子化合物

| 合金系 | 电 子 浓 度 | | |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------|--|
| | $\frac{3}{2}(\frac{21}{14})\beta$ 相 | $\frac{21}{13}\gamma$ 相 | $\frac{7}{4}(\frac{21}{12})\epsilon$ 相 |
| | 体心立方 | 复杂立方 | 密排六方 |
| $Cu - Zn$ | $CuZn$ | Cu_5Zn_8 | $CuZn_3$ |
| $Cu - Sn$ | Cu_5Sn | $Cu_{31}Sn_8$ | Cu_3Sn |
| $Cu - Al$ | Cu_3Al | Cu_9Al_4 | Cu_5Al_3 |
| $Cu - Si$ | Cu_5Si | $Cu_{31}Si_8$ | Cu_3Si |

决定电子化合物结构的主要因素是电子浓度,但并非唯一因素,其他因素,特别是尺寸因素仍起一定作用。例如当电子浓度为 $3/2$ 时,如果尺寸因素接近于 0,倾向于形成密排六方结构;尺寸因素较大时倾向于形成体心立方结构。

电子化合物的成分也可在一定范围内变化,因此电子浓度也并非是一个确切的比值。例如 $AlNi$ 晶体中,原子半径较大的铝原子大于 50%时,原来镍原子的位置上出现了空位,形成缺位固溶体。而当镍原子多于 50%时,则形成以化合物 $AlNi$ 为溶剂的,溶有镍的置换固溶体。

电子化合物的结合键为金属键,熔点一般较高,硬度高,脆性大,是有色金属中的重要强化相。

(3) 间隙相与间隙化合物

过渡族金属可与 H, B, C, N 等原子半径甚小的非金属元素形成化合物。当金属(M)

与非金属(X)的原子半径比 $r_X/r_M < 0.59$ 时,化合物具有简单的晶体结构称为间隙相。当原子半径比 $r_X/r_M > 0.59$ 时,其结构复杂,通常称为间隙化合物。

(a) 间隙相

在间隙相中,金属原子总是排成面心立方或密排六方点阵,少数情况下也可排列为体心立方及简单六方点阵,非金属原子则填充在间隙位置。

间隙相可用简单化学式表示,并且一定化学式对应一定晶体结构,见表 1-7。图 1-39

表 1-7 间隙相举例

| 分子式 | 间隙相举例 | 金属原子排列类型 |
|--------|---|----------|
| M_4X | Fe_4N, Mn_4N | 面心立方 |
| M_2X | $Ti_2H, Zr_2H, Fe_2N, Cr_2N, V_2N, W_2C, Mo_2C, V_2C$ | 密排六方 |
| MX | TaC, TiC, ZrC, VC, VN, TiN, CrN, ZrH | 面心立方 |
| | TaH, NbH | 体心立方 |
| | WC, NbN | 简单六方 |
| MX_2 | TiH_2, ThH_2, ZrH_2 | 面心立方 |

为 VC 的晶体结构。金属钒为体心立方结构,在 VC 中却排成面心立方点阵,碳原子占全部八面体间隙,故钒、碳原子之比为 1:1,构成 NaCl 型结构。 Fe_4N 晶体结构如图 1-40,常温铁为体心立方,在 Fe_4N 中铁原子排成面心立方点阵,氮原子占 1/4 的八面体间隙,故铁、氮原子比为 4:1。实际上,间隙相的成分也可以在一定范围内变化。例如,VC 中碳原子所占原子百分比为 43%~50%, Fe_4N 中氮原子占 19%~21%。这是因为间隙相可以溶解组元元素,形成以化合物为基的固溶体。同理间隙相之间也可互相溶解,具有相同结构的间隙相甚至可形成连续固溶解,例如 TiC - ZrC, TiC - VC 等。

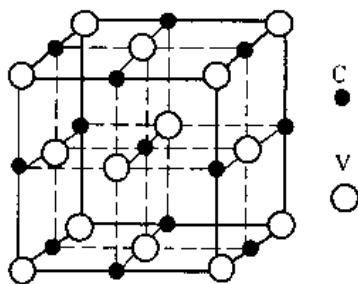


图 1-39 VC 晶体结构

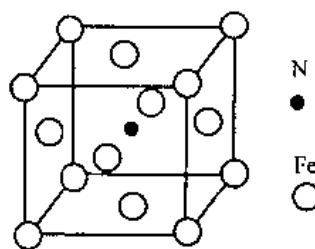


图 1-40 Fe_4N 晶体结构

间隙相具有极高硬度和熔点,见表 1-8。虽然间隙相中非金属原子占的比例很高,但多数间隙相具有明显的金属性,是合金工具钢及硬质合金的主要强化相。

表 1-8 一些间隙相的熔点及硬度

| 相的名称 | W_2C | WC | VC | TiC | Mo_2C | ZrC |
|--------|--------|------|------|------|---------------|------|
| 熔点(℃) | 3130 | 2867 | 3023 | 3410 | 2960 ± 50 | 3805 |
| 硬度(HV) | 3000 | 1730 | 2010 | 2850 | 1480 | 2840 |

表 1-9 一些间隙化合物的熔点及硬度

| 相的名称 | Fe_3C | Cr_3C_2 | Cr_7C_3 | Cr_{23}C_6 | $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ | $\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{C}$ |
|--------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 熔点(℃) | 1650 | 1890 | 1665 | 1550 | 1400 | 1400 |
| 硬度(HV) | 1340 | 1300 | 1450 | 1060 | 1350 | 1070 |

(b) 间隙化合物

间隙化合物种类较多,具有复杂的晶体结构。一般合金钢中常出现的间隙化合物为 Cr, Mn, Mo, Fe 的碳化物或它们的合金碳化物,主要类型有 M_3C , M_7C_3 , M_{23}C_6 等。

间隙化合物晶体结构十分复杂,例如 Cr_{23}C_6 具有复杂立方结构,包含 92 个金属原子,24 个碳原子。现仅以结构稍简单的渗碳体(Fe_3C)为例说明之,其晶体结构如图 1-41。属正交晶系,晶胞中共有 16 个原子,其中铁原子 12 个,碳原子 4 个,符合 $\text{Fe}:\text{C}=3:1$ 关系。铁原子接近密堆排列,碳原子位于其八面体间隙。

间隙化合物的熔点及硬度,见表 1-9。均比间隙相略低,是钢中最常见的强化相。

(4) 拓扑密堆相是由大小不同的原子适当配合,得到全部或主要是四面体间隙的复杂结构。其空间利用率及配位数均很高,由于具有拓扑学特点,故称之为拓扑密堆相,简称 TCP 相。

TCP 相种类很多,常见的有拉弗斯(Laves)相, σ 相,R 相及 P 相等。拉弗斯相的分子式为 AB_2 ,A 原子的原子半径大于 B 原子,理论上 $r_A/r_B \approx$

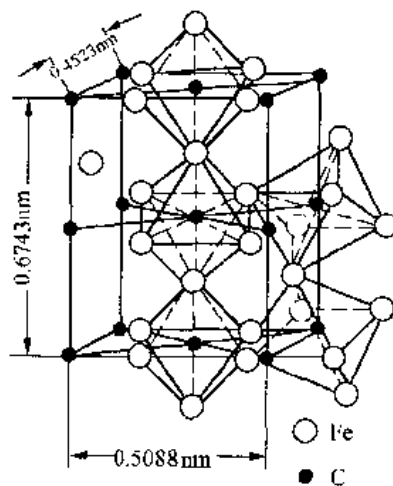


图 1-41 Fe_3C 晶体结构

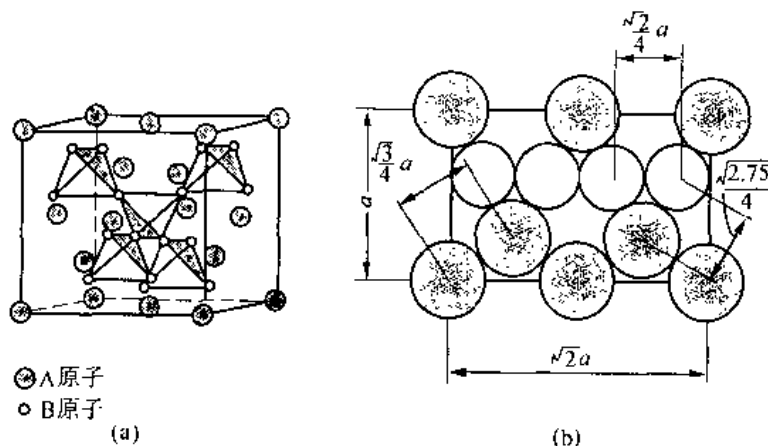


图 1-42 MgCu_2 型结构

(a) 晶胞;(b) (110)面原子排列情况

1.225,见图 1-42(b)。实际上比值可在 1.05 ~ 1.68 范围内变化。有人分析了 164 个拉弗斯相,其中 138 个比值在 1.1 ~ 1.4 范围内。大多数金属元素之间形成的化合物属拉弗斯相,其结构型有 3 种: M_3Cu_2 结构, M_6Zn_2 结构, MgNi_2 结构。下面以 MgCu_2 为例说明其结构

特点。由图 1-42(a), MgCu_2 应属复杂的立方结构, 每晶胞有 16 个铜原子, 8 个镁原子。半径小的铜原子组成小四面体, 这些小四面体顶点互相连成网格, 半径大的镁原子位于铜原子所组成的小四面体之间的空隙, 本身又组成金刚石结构。这种结构中, 只存在四面体间隙, 故致密度高于等径刚球组成的面心立方结构。

许多合金系能形成拉弗斯相, 常见拉弗斯相如 ZrFe_2 , TaFe_2 , TiFe_2 , MoFe_2 , NbCo_2 , TiCo_2 , TiCr_2 , ZrCr_2 等。一般讲拉弗斯相往往呈针状析出于基体, 有时是有害的, 但也有个别耐热铁基合金以其为强化相。

习 题

1. 解释以下基本概念

空间点阵、晶体结构、晶胞、配位数、致密度、金属键、缺位固溶体、电子化合物、间隙相、间隙化合物、超结构、拓扑密堆相、固溶体、间隙固溶体、置换固溶体。

2. 氯化钠与金刚石各属于哪种空间点阵? 试计算其配位数与致密度。

3. 在立方系中绘出 $\{110\}$, $\{111\}$ 晶面族所包括的晶面及 (112) , $(\bar{1}20)$ 晶面。

4. 作图表示出 $\langle 2\bar{1}10 \rangle$ 晶向族所包括的晶向。确定 $(11\bar{2}1)$ 及 (0001) 晶面。

5. 求金刚石结构中通过 $(0,0,0)$ 和 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ 两碳原子的晶向, 及与该晶向垂直的晶面。

6. 求 (121) 与 (100) 决定的晶带轴与 (001) 和 (111) 所决定的晶带轴所构成的晶面的晶面指数。

7. 试证明等径刚球最紧密堆积时所形成的密排六方结构的 $c/a \approx 1.633$ 。

8. 绘图说明面心立方点阵可表示为体心正方点阵。

9. 计算面心立方结构的 (111) , (110) , (100) 晶面的面间距及原子密度(原子个数/单位面积)。

10. 计算面心立方八面体间隙与四面体间隙半径。

11. 计算立方系 $[321]$ 与 $[120]$ 夹角, (111) 与 $(1\bar{1}1)$ 之间的夹角。

12. FeAl 是电子化合物, 具有体心立方点阵, 试画出其晶胞, 计算电子浓度, 画出 (112) 面原子排列图。

13. 下列合金相属于何种类型, 指出其结构特点。VC, Fe_3C , CuZn , ZrFe_2 。

第二章 晶体缺陷

所有的材料都包含着原子排列缺陷。通过控制点阵中的缺陷,可获得性能更优异和有实用价值的材料。本章将介绍三种基本的点阵缺陷——点缺陷、线缺陷(位错)和面缺陷。

2.1 点缺陷

2.1.1 点缺陷的类型及形成

在结晶过程中,在高温下或由于辐照等,晶体中就会产生点缺陷。其特点是三维方向上尺寸都很小,仅引起几个原子范围的点阵结构的不完整,亦称零维缺陷。

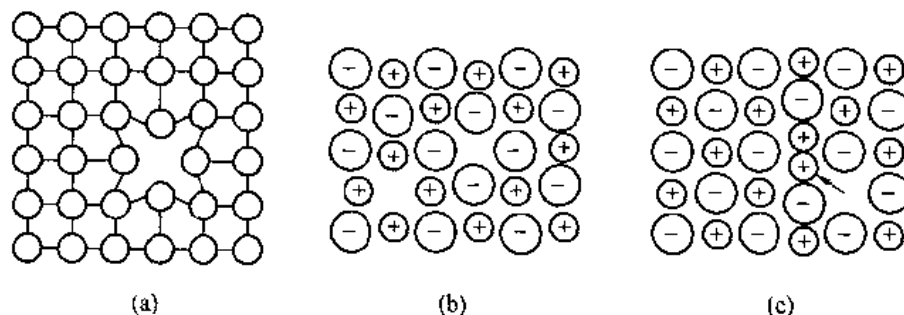


图 2-1 晶体中的点缺陷
(a)(b)Schottky 空位;(c)френкель 空位

当某些原子获得足够高的能量,就可克服周围原子的束缚,离开原来的平衡位置。离位原子跑到晶体表面或晶界就可形成肖脱基空位,如图 2-1(a)(b)。如果跳到晶体间隙中,就形成了弗伦克尔空位,与此同时还形成了相同数目的间隙原子,如图 2-1(c)。对于离子晶体,为维持相等的电荷,正离子与负离子必须同时从点阵中消失,如图 2-1(b)。置换原子的原子半径与溶剂不同时也将扰乱周围原子的完整排列,故也可看成是点缺陷。当点阵中存在空位或小的置换原子时,周围原子就向点缺陷靠拢,将周围原子间的键拉长,产生拉应力场。当有间隙原子或大的置换原子时,四周的原子将被推开些,因此产生压应力场。

2.1.2 点缺陷的运动及平衡浓度

晶体中的点缺陷并非固定不动,而是处在不断改变位置的运动状态。例如,空位四周的原子由于热振动的能量起伏,有时可获得足够高的能量,离开原来的平衡位置而跑到空位,于是这个原子原来的位置就形成了空位。这一过程也可看作是空位向邻近结点的迁移。此外在点缺陷运动过程中,若间隙原子与空位相遇,则两者都消失,这一过程称为复

合或湮灭。

由于原子的热运动,空位和间隙原子将不断产生,不停地由一处向另一处迁移,同时也将发生点缺陷的复合。应用热力学和统计力学原理不但可以证明,空位等点缺陷是热力学稳定缺陷,而且可计算出晶体在一定温度下空位或间隙原子的平衡浓度 C 与 C' 。

$$C = \frac{n}{N} = A \exp(-\Delta E_v / KT) \quad (2-1)$$

式中 n 为平衡空位数; N 为阵点总数; ΔE_v 每增加一个空位的能量变化; K 玻尔兹曼常数; A 是与振动熵有关的常数,一般约为 $1 \sim 10$ 之间。

由公式(2-1),空位平衡浓度对温度十分敏感。例如,铜在 1300K , $C = n/N \approx 10^{-4}$,而室温仅为 10^{-19} ,两者相差达 15 个数量级。

同样可求出间隙原子的平衡浓度 C' ,其表达式与(2-1)式相似,但由于间隙原子的形成能大约是空位形成能的 $3 \sim 4$ 倍,因此同一温度下,晶体中间隙原子的平衡浓度比空位平衡浓度低得多。例如, 1300K 时,铜中,间隙原子的平衡浓度仅为 10^{-15} 左右。此结果说明一般晶体中主要的点缺陷是空位,而产生弗伦克尔空位的几率极小。

2.1.3 点缺陷对性能的影响

金属中点缺陷的存在,使晶体内部运动着的电子发生散射,使电阻增大。点缺陷数目增加,使密度减小。此外过饱和点缺陷(如淬火空位,辐照产生的大量间隙原子-空位对)还可提高金属屈服强度。

2.2 线缺陷

晶体中的线缺陷是各种类型的位错。其特点是原子发生错排的范围,在一个方向上尺寸较大,而另外两个方向上尺寸较小,是一个直径为 $3 \sim 5$ 个原子间距,长几百到几万个原子间距的管状原子畸变区。虽然位错种类很多,但最简单、最基本的类型有两种:一种是刃型位错,另一种是螺型位错。位错是一种极为重要的晶体缺陷,对金属强度、塑变、扩散、相变等影响显著。

2.2.1 位错的基本概念

1. 位错学说的产生

人们很早就知道金属可以塑性变形,但对其机理不清楚。本世纪初到 30 年代,许多学者对晶体塑变做了不少实验工作。1926 年弗兰克尔利用理想晶体的模型,假定滑移时滑移而两侧晶体象刚体一样,所有原子同步平移,并估算了理论切变强度 $\tau_m = G/2\pi$ (G 为切变模量),与实验结果相比相差 $3 \sim 4$ 个数量级,即使采用更完善一些的原子间作用力模型估算, τ_m 值也为 $G/30$,仍与实测临界切应力相差很大。这一矛盾在很长一段时间难以解释。1934 年泰勒(G. I. Taylor),波朗依(M. Polanyi)和奥罗万(E. Orowan)三人几乎同时提出晶体中位错的概念。泰勒把位错与晶体塑变的滑移联系起来,认为位错在切应力作用下发生运动,依靠位错的逐步传递完成了滑移过程,如图 2-2。与刚性滑移不同,位错的移动只需邻近原子作很小距离的弹性偏移就能实现,而晶体其他区域的原子仍处在正常位置,因此滑移所需的临界切应力大为减小。在这之后,人们对位错进行了大量研究工作。

1939 年柏格斯(Burgers)提出用柏氏矢量来表征位错的特性的重要意义,同时引入螺型位错。1947 年柯垂耳(A. H. Cottrell)利用溶质原子与位错的交互作用解释了低碳钢的屈服现象。1950 年弗兰克(Frank)与瑞德(Read)同时提出了位错增殖机制 F-R 位错源。50 年代后,透射电镜直接观测到了晶体中位错的存在、运动、增殖……。这一系列的研究促进了位错理论的形成和发展。

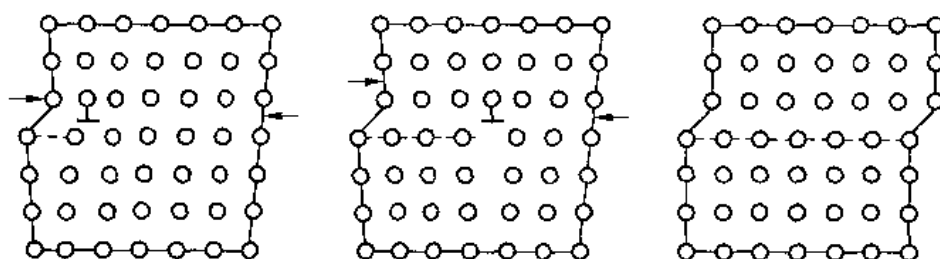


图 2-2 刃位错的滑移

2. 位错的基本类型

刃型位错如图 2-3 所示。设有一简单立方结构的晶体,在某一水平面($ABCD$)以上多出了垂直方向的原子面 $EFGH$,它中断于 $ABCD$ 面上 EF 处,犹如插入的刀刃一样, EF 称为刃型位错线。位错线附近区域发生了原子错排,因此称为“刃型位错”。由图 2-3(b)可看出位错线的上部邻近范围受到压应力,而其下部邻近范围受到拉应力,离位错线较远处原子排列正常。通常称晶体上半部多出原子面的位错为正刃型位错,用符号“ \perp ”表示,反之则为负刃型位错,用“ \neg ”表示。

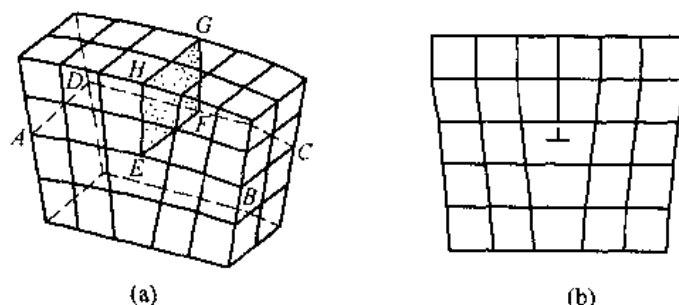


图 2-3 含有刃型位错的晶体

(a) 立体模型;(b) 主视图

螺型位错如图 2-4 所示。设想在简单立方晶体右端施加一切应力,使右端滑移面上下两部分晶体发生一个原子间距的相对切变,于是在已滑移区与未滑移区的交界处, BC 线与 aa' 线之间上下两层相邻原子发生了错排和不对齐现象,如图 2-4(a)。顺时针依次连结紊乱区原子,就会画出一螺旋路径,如图 2-4(b),该路径所包围的呈长的管状原子排列的紊乱区就是螺型位错。以大拇指代表螺旋面前进方向,其他四指代表螺旋面的旋转方向,符合右手法则的称右旋螺型位错,符合左手法则称左旋螺型位错。图 2-4 为右旋螺型位错,图 2-6 为左旋螺位错。

3. 柏氏矢量(Burgers vector)

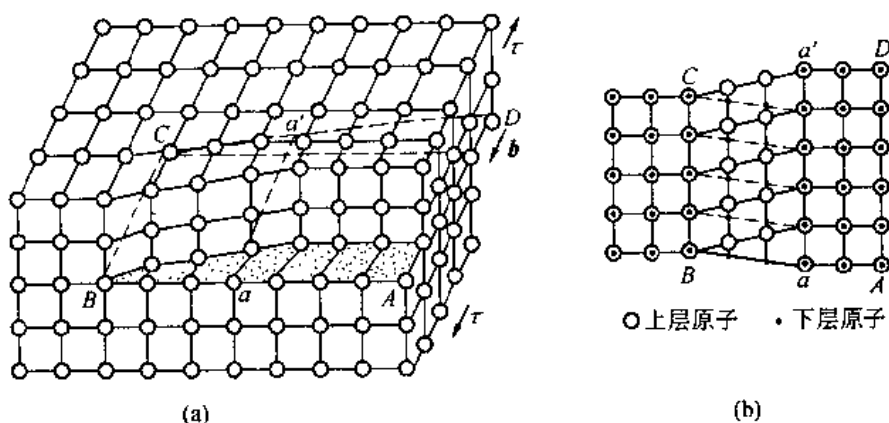


图 2-4 螺型位错示意图

(a) 立体图; (b) 俯视图

(1) 柏氏矢量的确定方法

先确定位错线的方向(一般规定位错线垂直纸面时,由纸面向外为正向),按右手法则做柏氏回路,右手大拇指指位错线正向,回路方向按右手螺旋方向确定。从实际晶体中任一原子 M 出发,避开位错附近的严重畸变区作一闭合回路 $MNOPQ$,回路每一步连接相邻原子。按同样方法在完整晶体中做同样回路,步数,方向与上述回路一致,这时终点 Q 和起点 M 不重合,由终点 Q 到起点 M 引一矢量 QM 即为柏氏矢量 b 。柏氏矢量与起点的选择无关,也于路径无关,图 2-5、图 2-6 示出刃位错与螺位错柏氏矢量的确定方法及过程。

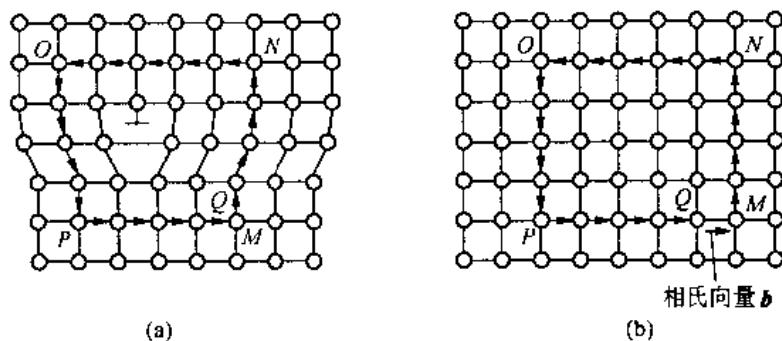


图 2-5 刃型位错柏氏矢量的确定

(a) 有位错的晶体; (b) 完整晶体

(2) 柏氏矢量的物理意义及特征

柏氏矢量是描述位错实质的重要物理量。反映出柏氏回路包含的位错所引起点阵畸变的总积累。通常将柏氏矢量称为位错强度,位错的许多性质如位错的能量,所受的力,应力场,位错反应等均与其有关。它也表示出晶体滑移的大小和方向。

柏氏矢量具有守恒性,柏氏回路任意扩大和移动中,只要不与原位错线或其他位错线相遇,回路的畸变总垒积不变,由此可引伸出一个结论:一根不分叉的任何形状的位错只有一个柏氏矢量。

利用柏氏矢量 b 与位错线 t 的关系,可判定位错类型。若 $b \parallel t$ 则为螺型位错,其中

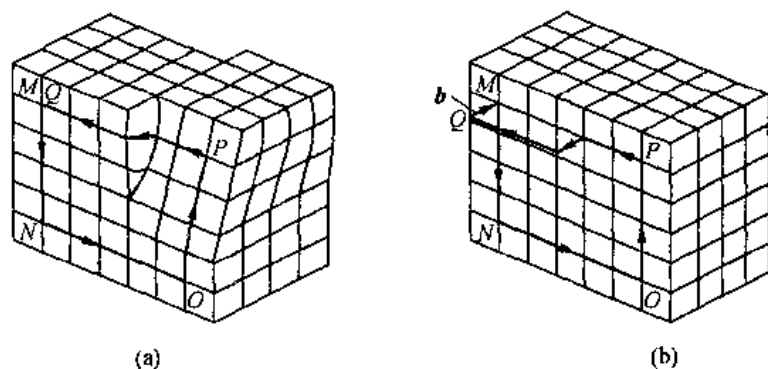


图 2-6 螺型位错柏氏矢量的确定
(a)有位错的晶体;(b)完整晶体

同向为右螺,反向为左螺,如图 2-4,图 2-6。若 $b \perp t$ 为刃型位错,其正负用右手法则判定,右手拇指、食指与中指构成一直角坐标系,以食指指向 t 方向,中指指 b 正方向,则拇指代表多余半原子面方向,多余半原子面在上称正刃型位错,反之为负刃型位错。

总之柏氏矢量是其他缺陷所没有,位错所独有的性质。

(3) 混合位错

混合位错如图 2-7 所示,有一弯曲位错线 AC (已滑移区与未滑移区的交界), A 点处位错线与 b 平行,为螺型位错, C 点处位错线与 b 垂直,为刃型位错。其他部分位错线与 b 既不平行,也不垂直,属混合位错,如图 2-7(b),混合位错可分解为螺型分量 b_s 与刃型分量 b_r , $b_s = b \cos \phi$, $b_r = b \sin \phi$ 。

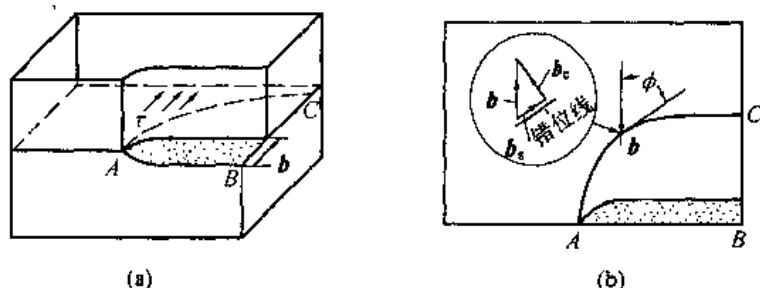


图 2-7 混合位错
(a) 立体图;(b) 俯视图

4. 位错密度

晶体中位错的数量通常用位错密度来表示

$$\rho = S/V (\text{cm}/\text{cm}^3) \quad (2-2)$$

式中 V 是晶体的体积, S 是该晶体中位错线总长度。有时为简便,把位错线当成直线,而且是平行地从晶体的一面到另一面,这样(2-2)式变为

$$\rho = \frac{n \times l}{l \times A} = \frac{n}{A} (1/\text{cm}^2) \quad (2-3)$$

式中 l 为每根位错线长度,近似为晶体厚度, n 为面积 A 中见到的位错数目。位错密度可用透射电镜、金相等方法测定。一般退火金属中位错密度为 $10^5 \sim 10^6/\text{cm}^2$, 剧烈冷变形金

属中位错密度可增至 $10^{10} \sim 10^{12}/\text{cm}^2$ 。

2.2.2 位错的运动

晶体中的位错总是力图从高能位置转移到低能位置,在适当条件下(包括外力作用),位错会发生运动。位错运动有滑移与攀移两种形式。

1. 位错的滑移

位错沿着滑移面的移动称为滑移。位错在滑移面上滑动引起滑移面上下的晶体发生相对运动,而晶体本身不发生体积变化称为保守运动。

刃位错的滑移如图 2-8 所示,对含刃位错的晶体加切应力,切应力方向平行于柏氏矢量,位错周围原子只要移动很小距离,就使位错由位置“1”移动到位置“2”,如图 2-8(a)。当位错运动到晶体表面,整个上半部晶体相对下半部移动了一个柏氏矢量,晶体表面产生高度为 b 的台阶,如图 2-8(b)。刃位错的柏氏矢量 b 与位错线 t 互相垂直,故滑移面为 b 与 t 决定的平面,它是唯一确定的。由图 2-8,刃位错移动的方向与 b 方向一致,和位错线垂直。

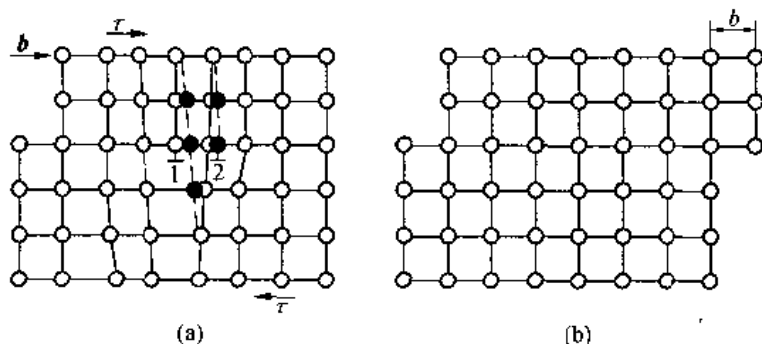


图 2-8 刃型位错的滑移

螺位错沿滑移面运动时,周围原子动作情况如图 2-9。虚线所示螺旋线为其原始位置,在切应力 τ 作用下,当原子做很小距离的移动时,螺位错本身向左移动了一个原子间距,到图中实线螺旋线位置,滑移台阶(阴影部分)亦向左扩大了一个原子间距。螺位错不断运动,滑移台阶不断向左扩大,当位错运动到晶体表面,晶体的上下两部分相对滑移了一个柏氏矢量,其滑移结果与刃位错完全一样。所不同的是螺位错的移动方向与 b 垂直。此外因螺位错 b 与 t 平行,故通过位错线并包含 b 的所有晶面都可能成为它的滑移面。当螺位错在原滑移面运动受阻时,可转移到与之相交的另一个滑移面上去,这样的过程叫交叉滑移,简称交滑移。

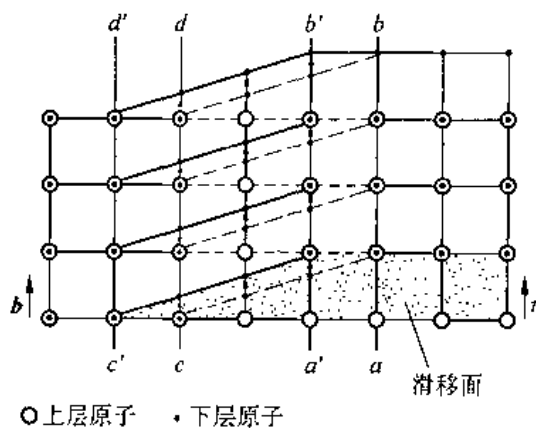


图 2-9 螺位错的滑移

混合型位错沿滑移面移动的情况,如图 2-10。沿柏氏矢量 b 方向作用一切应力 τ ,位

错环将不断扩张,最终跑出晶体,使晶体沿滑移面相对滑移了 b ,如图 2-10(b)。

由此例看出,不论位错如何移动,晶体的滑移总是沿柏氏矢量相对滑移,所以晶体滑移方向就是位错的柏氏矢量方向。

实际晶体中,位错的滑移要遇到多种阻力,其中最基本的固有阻力是晶格阻力——派纳力。当柏氏矢量为 b 的位错在晶体中移动时,将由某一个对称位置(图 2-8(a)中 1 位置)移动到图中 2 位置。在这些位置,位错处在平衡状态,能量较低。

而在对称位置之间,能量增高,造成位错移动的阻力。因此位错移动时,需要一个力克服晶格阻力,越过势垒,此力称派-纳力(Peierls-Nabarro),可表示如下

$$\tau_p \approx \frac{2G}{1-\nu} e^{-\frac{2\pi a}{b(1-\nu)}} \quad (2-4)$$

其中 G 为切变模, ν 为泊桑比, a 为晶面间距, b 为滑移方向上原子间距。由公式(2-4)可知 a 最大, b 最小时 τ_p 最小,故滑移面应是晶面间距最大的最密排面,滑移方向应是原子最密排方向,此方向 b 一定最小。除点阵阻力外,晶体中各种缺陷如点缺陷、其他位错、晶界和第二相粒子等对位错运动均会产生阻力,使金属抵抗塑性变形能力增强。

2. 位错的攀移

刃型位错除可以在滑移面上滑移外,还可在垂直滑移面的方向上运动即发生攀移。攀移的实质是多余半原子面的伸长或缩短。通常把多余半原子面向上移动称正攀移,向下移动称负攀移,如图 2-11。当空位扩散到位错的刃部,使多余半原子面缩短叫正攀移,如图 2-11(a)。当刃部的空位离开多余半原子面,相当于原子扩散到位错的刃部,使多余半原子面伸长,位错向下攀移称为负攀移,如图 2-11(c)。

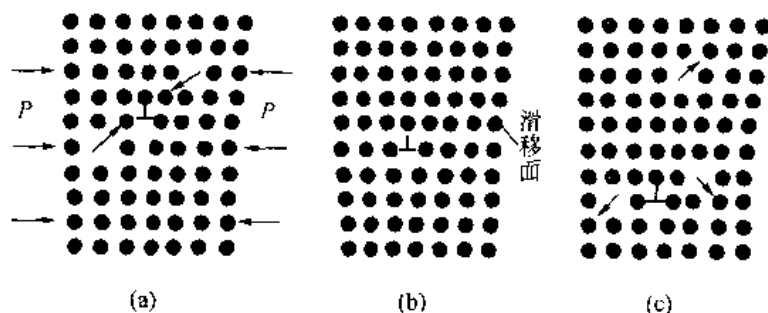


图 2-11 刃型位错的攀移

(a) 正攀移;(b)原始位置;(c) 负攀移

攀移与滑移不同,攀移时伴随物质的迁移,需要空位的扩散,需要热激活,比滑移需更大能量。低温攀移较困难,高温时易攀移。攀移通常会引起体积的变化,故属非保守运动。此外作用于攀移面的正应力有助于位错的攀移,由图 2-11(a)可见压应力将促进正攀移,拉应力可促进负攀移。晶体中过饱和空位也有利于攀移。攀移过程中,不可能整列原

子同时附着或离开,所以位错(即多余半原子面边缘)要出现割阶,如图 2-12。割阶是原子附着或脱离多余半原子面最可能的地方。刃型位错通过割阶沿图中箭头方向运动实现攀移,如图 2-12。

2.2.3 位错的弹性性质

1. 位错的应力场

晶体中存在位错时,位错线附近的原子偏离了正常位置,引起点阵畸变,从而产生应力场。在位错的核心区,原子排列特别紊乱,超出弹性变形范围,虎克定律已不适用。中心区外,位错所形成的弹性应力场可用各向同性连续介质的弹性理论来处理。

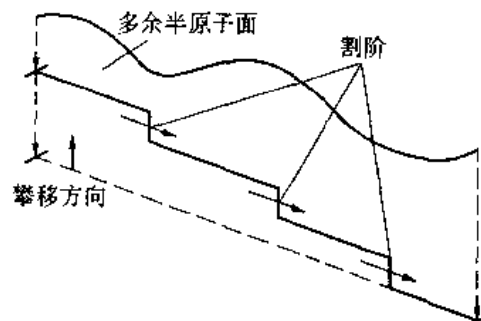


图 2-12 位错、割阶的运动

取外半径为 R , 内半径为 r_0 的各向同性材料的圆柱体两个。圆柱中心线选为 Z 轴, 将圆柱沿 XOZ 面切开, 使两个切面分别沿 Z 轴方向和 X 轴方向相对位移 b , 再把切面胶合起来, 这样在圆柱体内分别产生了螺位错, 刃位错的弹性应力场, 如图 2-13。

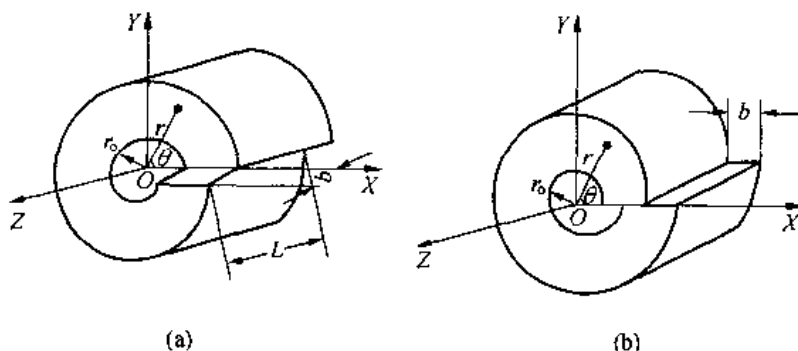


图 2-13 位错的连续介质模型

(a) 螺位错; (b) 刃位错

(1) 螺位错的应力场

采用圆柱坐标系, 坐标选取如图 2-13(a)。在离开中心 r 处的切应变为

$$\epsilon_{\theta z} = b/2\pi r \quad (2-5)$$

其相应切应力

$$\sigma_{\theta z} = \sigma_{z\theta} = G \cdot \epsilon_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (2-6)$$

式中 G 为切变模量。由于圆柱只在 Z 方向有位移, X, Y 方向无位移, 所以其余应力分量为零。

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = \sigma_{r\theta} = \sigma_{\theta r} = \sigma_{rz} = \sigma_{zr} = 0 \quad (2-7)$$

如果采用直角坐标系表示

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -\sigma_{zz} \sin \theta &= -\frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = \sigma_{zx} \cos \theta &= \frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \\ \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yx} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-8)$$

由(2-6), (2-7)式, 螺位错应力场中不存在正应力分量。切应力分量只与 r 有关, 与 θ 无关, 所以螺位错应力场是径向对称的, 即同一半径上的切应力相等。当 $r \rightarrow 0$, $\sigma_{\theta z}$ 与 $\sigma_{z\theta}$ 趋于无限大, 显然不符合实际情况, 这是由于线弹性理论不适用于位错中心的严重畸变区。

(2) 刃位错应力场

刃位错应力场比螺位错复杂, 按图 2-13(b), 根据弹性理论可求得

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -D \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{yy} &= D \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ \sigma_{xy} = \sigma_{yx} &= D \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{xz} = \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-9)$$

由公式(2-9), 可看出刃位错应力场有如下特点。正应力分量与切应力分量可同时存在, 各应力分量与 z 无关, 即与刃位错线平行的直线各点应力状态相同。 $y > 0$, 即滑移面以上, $\sigma_{xx} < 0$ 为压应力, $y < 0$ 即滑移面以下为拉应力。 $y = 0$ 无正应力, 此时切应力最大。此外对于应力场中任一点 $|\sigma_{xx}|$ 总是大于 $|\sigma_{yy}|$ 。显然同螺位错一样, 上述公式也不适于刃位错中心区。刃位错周围的应力场如图 2-14。

2. 位错的应变能

位错的存在引起点阵畸变, 导致能量增高, 此增量称为位错的应变能, 包括位错核心能与弹性应变能。其中弹性应变能约占总能量 9/10, 以下主要讨论弹性应变能。

由弹性理论可知: 弹性体变形时, 单位体积内的应变能 (W/V) 等于 $\frac{1}{2} \sigma \epsilon$, 如果应力有若干分量, 则总的单位体积应变能等于这些应力分别乘以其相应的应变分量总和的二分之一。对于螺位错, 只有切应力分量数

$$dw = \frac{1}{2} \sigma_{\theta z} \cdot \epsilon_{\theta z} dV \quad (2-10)$$

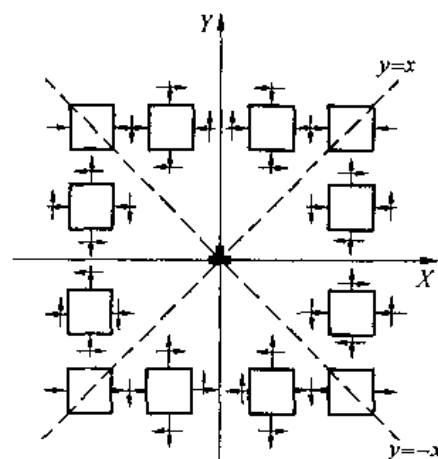


图 2-14 刃型位错周围的应力场

由图 2-13(a), $dV = 2\pi r dr \cdot L$, 其中 L 为位错线长度。若位错中心区为 r_0 , 应力场作用半径 R 。

$$\int_0^{\frac{W}{L}} \left(\frac{dW}{L} \right) = \int_{r_0}^R \frac{1}{2} \sigma_{\theta z} \cdot \epsilon_{\theta z} \cdot 2\pi r \cdot dr \quad (2-11)$$

将(2-5), (2-6)式代入(2-11), 整理后得到

$$\int_0^{\frac{W}{L}} \left(\frac{dW}{L} \right) = \int_{r_0}^R \frac{Gb^2}{4\pi} \frac{dr}{r} \quad (2-12)$$

单位长度螺位错的弹性应变能 W , 为

$$W_s = \left(\frac{W}{L} \right)_s = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (2-13)$$

刃位错的弹性应变能计算较为复杂, 结果如(2-14)式所示, 其中 ν 为泊松比, 一般金属 $\nu = 1/3$ 。

$$W_E = \left(\frac{W}{L} \right)_E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} \quad (2-14)$$

上述分析表明单位长度的位错的应变能大致可表示为

$$W/L = \alpha \cdot Gb^2 \quad (\text{J/m}) \quad (2-15)$$

其中 α 是与几何因素有关的系数, 约为 0.5 ~ 1.0。此式表明由于应变能与柏氏矢量的平方成正比, 故柏氏矢量越小, 位错能量越低。

混合位错可将其分解为螺型分量和刃型分量, 然后按(2-13), (2-14)式计算后相加。

3. 外力场中位错所受的力

在切应力作用下, 晶体中的位错将发生运动, 由于位错移动的方向总是与位错线垂直, 故可设想有一个垂直于位错线的力, 造成了位错的移动, 这就是“作用在位错线上的力”, 常用虚功原理求得。

由图 2-15 可知, 切应力 τ 使一小段位错线 dl 移动了 ds 距离。此段位错线的移动使晶体中 dA 面积上下两部分, 沿滑移面产生了滑移量为 b 的滑移, 故切应力作的功为

$$dW = (\tau dA) \cdot b = \tau dl \cdot ds \cdot b \quad (2-16)$$

另一方面, 此功相当于作用在位错上的力 F 使位错线移动 ds 距离所作的功为

$$W = F \cdot ds \quad (2-17)$$

由(2-16), (2-17)式相等可求出 $F = \tau b \cdot dl$, 作用在单位长度位错线上的力用 F_d 表示则有

$$F_d = F/dl = \tau b \quad (2-18)$$

由(2-18)式, 作用在单位长度位错线上的力与外加切应力 τ 和柏氏矢量模 b 成正比, 方向处处垂直于位错线, 并指向未滑移区, 如图 2-16。需指出的是 F_d 与 τ 的方向往往不同。

4. 位错线张力

由于位错线具有应变能, 所以位错线有缩短的趋势以减小应变能, 这便产生了线张力 T 。线张力数值上等于单位长度位错的应变能。

$$T = \alpha \cdot Gb^2 \quad (\text{J/m}) \quad (2-19)$$

其中 $\alpha \approx 1$ 是直线位错, 弯曲位错 $\alpha = 1/2$ 。其单位为 J/m(单位长度上的能量)。

图 2-16 表示有一 ds 长, 曲率半径为 r 的位错线, 若有外加切应力 τ 存在, 则单位长度

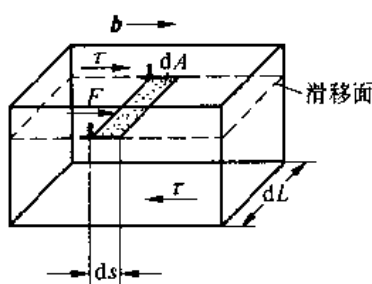


图 2-15 作用在位错线上的力

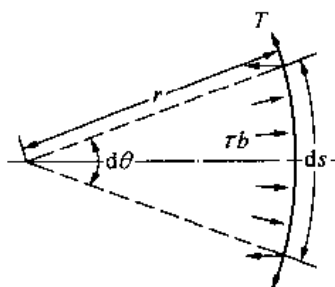


图 2-16 位错的线张力

位错线所受的力为 τb , 它力图使位错线变弯。同时存在线张力 T , 力图使位错线伸直。线张力在水平方向的分力为 $2T \sin \frac{d\theta}{2}$ 。平衡时两力相等, 故有

$$\tau b \cdot ds = 2T \sin \frac{d\theta}{2} \quad (2-20)$$

因为 $ds = r d\theta$, $d\theta$ 较小时, $\sin \frac{d\theta}{2} \approx \frac{d\theta}{2}$, $T = \frac{Gb^2}{2}$ 所以 $\tau = \frac{Gb}{2r}$ (2-21)

(2-21)式表明, 假如切应力产生的作用在位错线上的力 τb , 作用于不能自由运动的位错上, 则位错将向外弯曲, 其曲率半径 r 与 τ 成反比。

5. 位错间的交互作用力

实际晶体中, 有许多位错同时存在, 每个位错周围都有一个应力场。位错之间的作用力是它们的应力场互相作用的结果。此交互作用力随位错类型, 柏氏矢量大小, 位错线相对位向的不同而变化。现以两个平行的直线位错为例讨论之。

(1) 两根平行螺位错的交互作用

设两条螺位错平行于 Z 轴, 相距为 r , 柏氏矢量为 b_1, b_2 , 如图 2-17。因为螺位错应力场具有径向对称性, 平行于 Z 轴, 相距为 r 的两个螺位错之间只有径向作用力 F_r 存在。

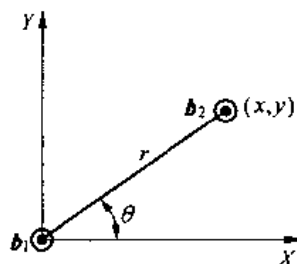


图 2-17 两平行螺位错的相互线图

$$F_r = \sigma_{\theta z} b_2 \quad (2-22)$$

由(2-6)式, $\sigma_{\theta z} = \frac{Gb_1}{2\pi r}$, 将 $\sigma_{\theta z}$ 代入(2-22)式得

$$F_r = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r} \quad (2-23)$$

换成直角坐标

$$\begin{aligned} F_x &= \frac{Gb_1 b_2}{2\pi} \cdot \frac{x}{(x^2 + y^2)} \\ F_y &= \frac{Gb_1 b_2}{2\pi} \cdot \frac{y}{(x^2 + y^2)} \end{aligned} \quad (2-24)$$

其中异号位错相互吸引, 同号位错相互排斥。

(2) 两平行刃位错的交互作用

两个柏氏矢量平行的平行刃位错位置关系如图 2-18。位错 I 位于坐标原点, 位错 II

在点 (x, y) 处。由(2-9)式,可求得位错 I 作用于 (x, y) 处的各应力分量,其中只有 σ_{yx} 与 σ_{xx} 对位错 II 起作用。由于位错 II 的滑移面与 Y 轴垂直,故 σ_{yx} 可使位错 II 滑移。 σ_{xx} 可使位错 II 沿 Y 方向发生攀移,因为压应力,引起正攀移,故 F_y 与 σ_{xx} 反号。由公式(2-18)可求得沿 X 轴的分力 F_x ,沿 Y 轴的分力 F_y 。

$$\begin{aligned} F_x &= \sigma_{yx}b_2 = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} \\ F_y &= -\sigma_{xx}b_2 = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2} \end{aligned} \quad (2-25)$$

由于刃位错只能在位错线与柏氏矢量构成的滑移面上滑移,故 F_x 是决定位错行为的作用力, F_x 的正负由 $x(x^2-y^2)$ 项决定。

当 $x=0$ 时, $F_x=0$,作用力倾向于使同号位错垂直于滑移面排列起来,这样的位错组态构成了小角度晶界。

当 $x=y$ 时, $F_x=0$,此时位错 II 处在不稳定平衡状态。

当 $x>0, x>y, F_x>0$ 两位错互相排斥。

当 $x>0, x<y, F_x<0$ 两位错吸引,位错 II 受到吸向 Y 轴的力。

以上讨论的是两同号位错的作用力,可形象地表示在图 2-19 中。当两位错为异号时,它们的受力方向和同号位错相反,稳定平衡与不稳定平衡位置互换。

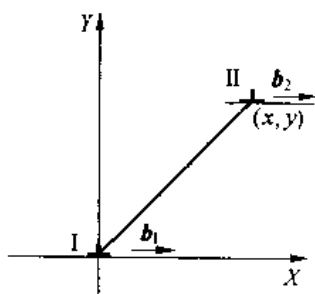


图 2-18 两平行刃位错的交互作用

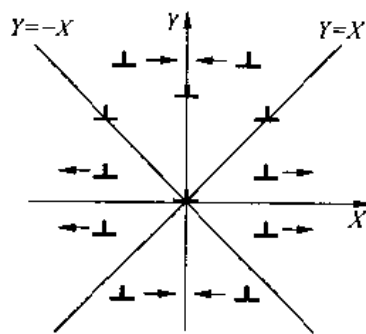


图 2-19 两平行同号刃位错的作用力

2.2.4 实际晶体中的位错

前面介绍位错的一般性质时,都是结合简单立方点阵讨论的,没考虑实际的晶体结构。实际晶体中的位错决定于晶体结构和能量条件。

1. 实际晶体结构中的单位位错

柏氏矢量表示位错运动后晶体相对的滑移量,因此它只能由原子的一个平衡位置指向另一个平衡位置。在某种晶体结构中,力学平衡位置很多,故柏氏矢量可取很多。但从能量条件看,由于位错能量正比于 b^2 ,故柏氏矢量越小,位错能量越低。能量高的位错不稳定,因此实际晶体中存在的位错的柏氏矢量限于少数最短的平移矢量(即最邻近的两个原子间距),具有这种柏氏矢量的位错称单位位错。

例如,面心立方的单位位错应是 $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$,体心立方的单位位错应为 $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$,密排六

方的单位位错是 $\frac{a}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 。显然单位位错的柏氏矢量平行于晶体的最密排方向,当其扫过之后,滑移面上下的原子排列整齐如旧,所以单位位错又称全位错或完整位错。

2. 不全位错

柏氏矢量小于最短的平移矢量的位错称为部分位错;柏氏矢量不等于最短的平移矢量的整数倍的位错叫不全位错。一般两者不严格区分。不全位错沿滑移面扫过之后,滑移面上下层原子不再占有原来位置,产生了错排,形成了层错。

第一章曾讲过原子的堆垛方式,面心立方与密排六方的最密排面原子排列情况完全相同。如果按 ABCABC...顺序堆垛则是面心立方,如果按 ABABAB...顺序堆垛则是密排六方。如果正常的堆垛顺序被扰乱,便出现了堆垛层错。在密排面上,将上下部分晶体作相对滑移,如:

A B C A B C A B C

↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓

A B C B C A B C A

或将正常堆垛次序中抽出一层,或插入一层均可形成层错。层错破坏了晶体中正常的周期性,使电子发生额外的散射,从而使能量增加。层错不产生点阵畸变,因此层错能比晶界能低得多。表 2-1 给出若干面心立方金属的层错能。

表 2-1 部分面心立方金属的层错能

| 金属晶体 | Ag | Au | Cu | Al | Ni | 不锈钢 |
|------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| 层错能(J/m ²) | 0.02 | 0.06 | 0.04 | 0.20 | 0.25 | 0.013 |

金属出现层错的几率与层错能 γ 的大小有关,层错能越高出现层错的几率越小。铝的层错能很高,就看不到层错;奥氏体不锈钢, α 黄铜层错能很低,可现察到大量层错。

晶体中的层错区与好区的交界便是不全位错。面心立方晶体,存在两种不全位错。图 2-20 为肖克莱不全位错,图 2-21 为弗兰克不全位错。

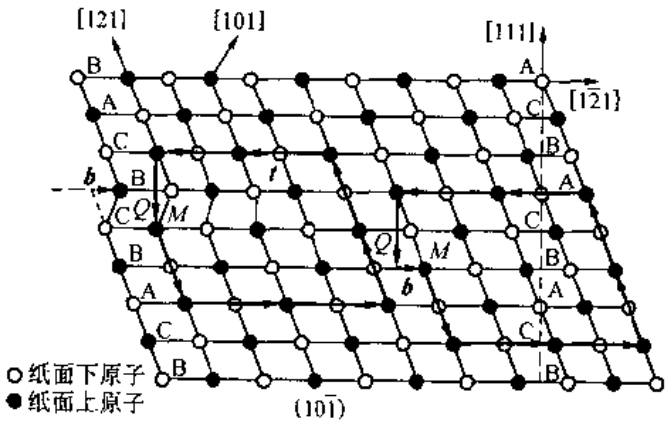


图 2-20 面心立方晶体中的 shockley 不全位错

图 2-20 是肖克莱不全位错(刃型)的结构。纸面为 $(10\bar{1})$ 面,位错线 t 垂直于纸面,柏氏矢量为 $\frac{a}{6}[\bar{1}21]$ 。层错在全位错的左侧,密排面 (111) 堆垛顺序为 ABCBCABC...,位错

线以右这部分晶体按 ABCABC… 正常顺序堆垛。这相当于左侧原来 A 层的原子沿 $[1\bar{2}1]$ 方向, 由 A 位置滑移到 B 位置所形成, 位错的柏氏矢量即是滑移矢量 $b = \frac{a}{6}[1\bar{2}1]$ 。因为 b 与位错线垂直, 因此图 2-20 是刃型不全位错。根据 b 与位错线 t 的关系还可以有螺型和混合型的肖克莱不全位错。因为肖克莱不全位错位错线与柏氏矢量所决定的平面是 $\{111\}$ 面, 故可以滑移, 其滑移相当于层错面的扩大或缩小。

弗兰克不全位错结构如图 2-21, 相当于在完整晶体中抽去半层 B 层原子而形成的。

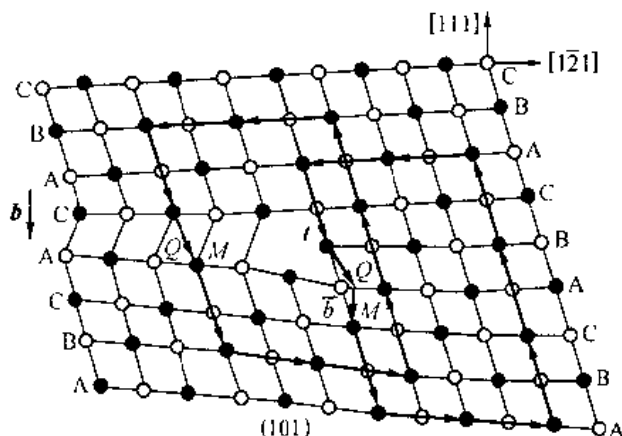


图 2-21 面心立方晶体中的 Frank 不全位错

左边的堆垛顺序变为 ABCACABC… 产生了层错, 层错与好区的交界是弗兰克不全位错, 位错线与纸面垂直与 $[10\bar{1}]$ 方向平行。柏氏矢量为 $\frac{a}{3}[111]$ 。 b 和 t 所决定的平面不是面心立方的密排面, 故是固定位错。由于 b 与位错线 t 垂直故为纯刃型。弗兰克不全位错虽然不能滑移, 但可通过攀移进行运动。

和全位错一样, 不全位错的特性亦由柏氏矢量来表示。确定其柏氏矢量的方法与全位错类似, 只是柏氏回路的开始点 M 须从层错面上出发如图 2-20、图 2-21。图中 QM 为柏氏矢量。

密排六方结构也可通过滑移形成肖克莱不全位错, 通过插入或抽出半层原子面形成弗兰克不全位错。对于体心立方, 密排面 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 的堆垛顺序只能是 ABAB…, 故不可能产生层错, 但它的 $\{112\}$ 面堆垛顺序是周期性的, 其顺序为 ABCDEFABCDEF… 如图 2-22, 当 $\{112\}$ 面堆垛顺序出现差错时, 也可产生层错, 从而形成不全位错。

3. 位错反应及汤普逊四面体

前面介绍过位错的应变能与 b^2 成正比, 位错的能量越低, 越稳定。所以柏氏矢量较大的位错往往可以分解为柏氏矢量较小的位错, 或者两个位错也可合并为一个位错等。位错之间的互相转化称为位错反应。

位错反应能否进行决定于以下二个条件:

(1) 必须满足几何条件即柏氏矢量的守恒性, 反应前后诸位错的柏氏矢量和相等, 即

$$\sum b_{\text{前}} = \sum b_{\text{后}} \quad (2-26)$$

(2) 必须满足能量条件,即反应后诸位错的总能量应小于反应前诸位错的总能量,即

$$\sum b_{前}^2 > \sum b_{后}^2 \quad (2-27)$$

下面以面心立方晶体为例讨论位错反应。面心立方晶体中所有重要位错的柏氏矢量和位错反应可用 Thompson 提出的参考四面体和一套标记清晰而直观地表示出来,如图 2-23。

在面心立方晶胞中取 $A(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $B(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $C(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $D(0, 0, 0)$, 连成一正四面体,如图 2-23(a)。四面体各面中心为 $\alpha(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{3})$, $\beta(\frac{1}{6}, \frac{1}{3}, \frac{1}{6})$, $\gamma(\frac{1}{3}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6})$, $\delta(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$, 如

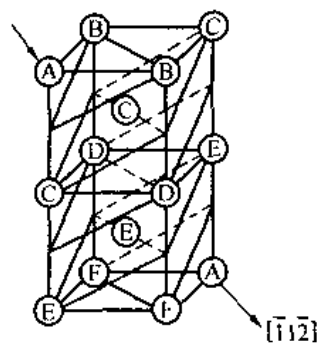


图 2-22 体心立方结构 $\{\bar{1}1\bar{2}\}$ 堆垛顺序

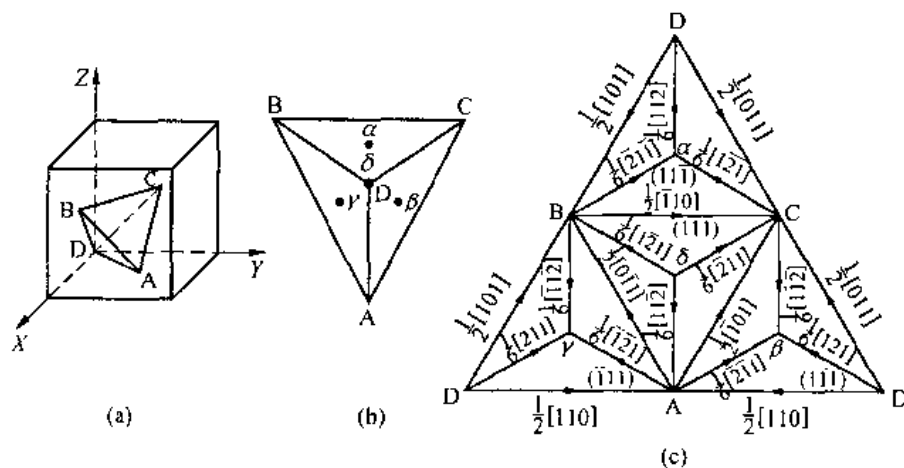


图 2-23 Thompson 四面体及记号

图 2-23(b), 将四面体以三角形 ABC 为底展开, 如图 2-23(c)。则四面体的六条棱边是 $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ 单位位错的柏氏矢量。四个面中点与顶点的连线 $\delta A, \delta C, \delta B, B\alpha, C\alpha, D\alpha$ 等共 12 个连线代表 $\frac{a}{2} \langle 112 \rangle$ 型肖克莱不全位错的柏氏矢量。 $A\alpha, B\beta, C\gamma, D\delta$ 是四面体顶点到它所对的三角形中点的连线, 构成弗兰克不全位错的柏氏矢量 $\frac{a}{3} \langle 111 \rangle$ 。 $\beta\gamma, \gamma\delta, \beta\delta, \alpha\beta, \alpha\gamma, \alpha\delta$ 共 6 个是压杆位错的柏氏矢量。所有的向量均很容易计算出来, 为使用方便, 便做出图 2-23(c)。对于图上没有的矢量也可方便算出。例如, shockley 不全位错和 Frank 不全位错相合, 反应变成单位位错, 用 Thompson 记号, 这种位错反应方程式为

$$A\alpha + \alpha C = AC \quad (2-28)$$

由各点坐标, 可算出 $A\alpha = \frac{a}{3} [\bar{1}\bar{1}1]$, $\alpha C = \frac{a}{6} [\bar{1}21]$, $AC = \frac{a}{2} [\bar{1}01]$, 于是(2-28)式变为

$$\frac{a}{3} [\bar{1}\bar{1}1] + \frac{a}{6} [\bar{1}21] \rightarrow \frac{a}{2} [\bar{1}01] \quad (2-29)$$

(2-29)式显然满足几何条件。分别计算反应前后的能量

$$\sum b_{\text{前}}^2 = \frac{1+1+1}{9} + \frac{1+4+1}{36} = \frac{1}{2}$$

$$\sum b_{\text{后}}^2 = \frac{1+1}{4} = \frac{1}{2}$$

其能量并不增高,故 Frank 不全位错和 Shockley 不全位错相遇,有可能反应生成单位位错。

4. 扩展位错

面心立方晶体的滑移过程可参考图 2-24。

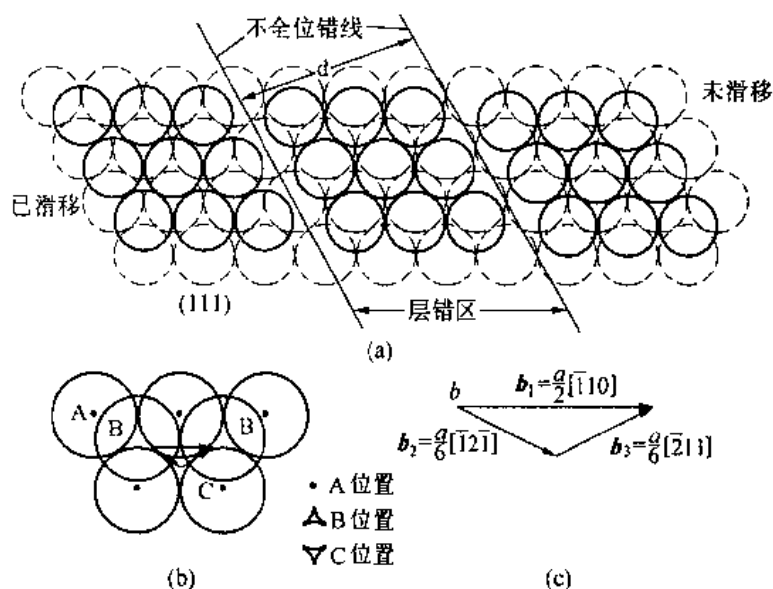


图 2-24 面心立方晶体的滑移

如前所述面心立方由(111)面按 ABCABC 顺序堆垛。图 2-24(a)中虚线所画的圆表示 A 层原子,实线表示坐落在 A 层“△”凹坑的 B 层原子。当发生滑移时,应由一个 B 位置“△”凹坑滑移到下一个 B 位置“△”凹坑,其滑移矢量(柏氏矢量)为 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$,但此时要经过 A 层原子的“高峰”,滑移所需能量较高,如果 B 层原子作“之”字运动可从 A 层原子低谷中滑过,就比较省力,如图 2-24(b),即用 b_2 加 b_3 两个位错的运动代替 b_1 的位错的运动,如图 2-24(b)(c)。由图 2-23(c),可找到(111)面,其上的 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 单位位错可分解成两个肖克莱不全位错其位错反应可表示为

$$BC = B\delta + \delta C \quad (2-30)$$

$$\text{即} \quad \frac{a}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{2}11] \quad (2-31)$$

反应前后的能量计算表明反应可以进行,因为此时, $b_1^2 = \frac{a^2}{2} > b_2^2 + b_3^2 = \frac{a^2}{6} + \frac{a^2}{6} = \frac{a^2}{3}$ 。

显然 B 层原子移到 C 位置“▽”时,在(111)面上将产生堆垛层错,层错与好区的交界就是两个肖克莱不全位错,如图 2-24(a)。通常把两个不全位错夹住一片层错的组态称为扩展位错。当 $b_3 = \frac{a}{6}[\bar{2}11]$ 的不全位错扫过滑移面,就产生了层错,若 $b_2 = \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ 的不全位错也扫过后,晶体回复正常 ABCABC... 的顺序排列,故图 2-24(a)左边为已滑移区,右

边为未滑移区,中间为层错区。

两肖克莱不全位错夹角 ϕ 可由 $b_2 \cdot b_3 = |b_2| |b_3| \cos \phi$ 求得,其夹角为 $60^\circ < \frac{\pi}{2}$,所以它们之间具有同符号的分量,故互相排斥,排斥力近似地为

$$F = \frac{G(b_2 \cdot b_3)}{2\pi d} \quad (2-32)$$

式中 d 为两个不全位错之间的距离如图 2-24(a)。形成层错时增加的能量叫层错能,以 γ 表示单位面积的层错能。为了降低不全位错间的层错能,力求把两个不全位错的间距缩小,这相当给予两个不全位错一个吸力,其数值等于 γ ,故得

$$F = \gamma = \frac{G(b_2 \cdot b_3)}{2\pi d} \quad (2-33)$$

即

$$d = \frac{G(b_2 \cdot b_3)}{2\pi\gamma} \quad (2-34)$$

可见扩展位错宽度与层错能 γ 成反比,因此 γ 大的金属 d 很小,实际不易形成扩展位错,例如铝。而 γ 小的金属则 d 甚大,易形成扩展位错,例如奥氏体不锈钢层错能很低,扩展位错的宽度可达几十个原子间距,因此扩展位错对低层错能金属及合金的塑变起重要作用。

5. 位错的增殖

塑变最常见的方式是滑移,当一个位错扫过滑移面,只在表面留下高度为 b 的滑移台阶,大量塑变时需要很多位错扫过,所以随塑变的进行,位错数目应不断减少,但这与事实不符。实验证明,充分退火的金属位错密度 $\rho \approx 10^6 \text{cm}^{-2}$ 左右,剧烈冷变形的金属 $\rho = 10^{11} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$,这表明位错增殖了。增殖机制有多种、最常见的是弗兰克-瑞德源,如图 2-25。

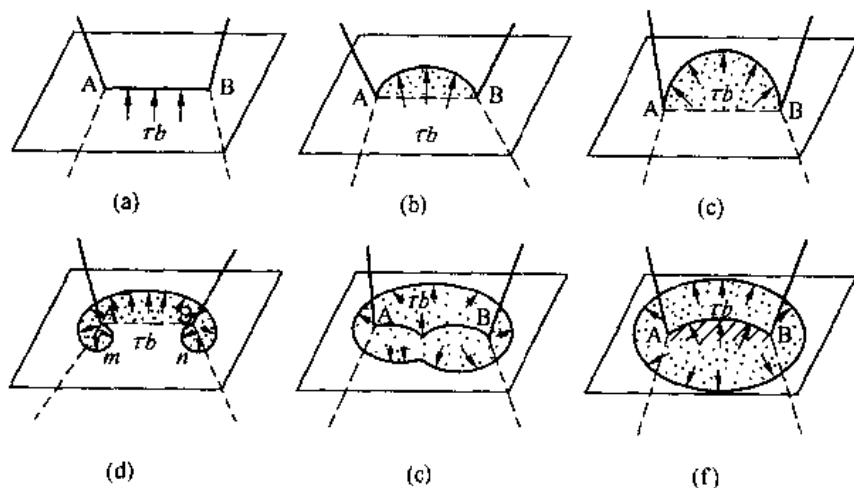


图 2-25 弗兰克-瑞德源(Frank-Read)

退火状态位错以三维网络状存在于晶体中,有一两端钉扎的位错线段 AB,在外加切应力 τ 作用下,位错线 AB 受力 τb ,方向垂直于位错线,使之克服位错线张力,产生弯曲,

如图 2-25(a)(b)。由公式(2-21) $\tau = \frac{Gb}{2r}$ 可见外加应力的_{大小和位错线曲率半径成反比, r 越小阻力越大,当位错线弯曲成半圆时,曲率最小,切应力为最大,如图 2-25(c)。故位错增殖的临界切应力为 $\tau = Gb/L$, L 为位错线段 AB 长度。由于位错线上各点线速度相同,在位错线两个端点附近要保证相同的线速度,必须增加角速度,使位错线形成卷曲状,如图 2-25(d)。在图 2-25(d)中规定位错线的正方向,由于一根位错线只有一个柏氏矢量,在 m, n 处位错线方向相反,若 AB 原来是刃型位错,则 m, n 处为反号螺位错。在切应力作用下,位错线继续扩张,当两端点相遇时,互相抵消,如图 2-25(e)。位错环在切应力 τ 作用下继续扩展,图 2-25(e)中弯曲的 AB 段位错在线张力作用下复原后,在切应力作用下又重复上述过程,又可放出新的位错环,如图 2-25(f)。位错增殖机制很多,如双交滑移增殖机制,攀移增殖等,这里不再讨论了。}

2.3 面缺陷

固体材料的界面有如下几种:表面、晶界、亚晶界、相界。它们对塑性变形与断裂,固态相变,材料的物理、化学和力学性能有显著影响。

2.3.1 外表面

晶体表面结构与晶体内部不同,由于表面是原子排列的终止面,另一侧无固体中原子的键合,其配位数少于晶体内部,导致表面原子偏离正常位置,并影响了邻近的几层原子,造成点阵畸变,使其能量高于晶内。晶体表面单位面积能量的增加称为比表面能,数值上与表面张力 σ 相等以 γ 表示。由于表面能来源于形成表面时,破坏的结合键,不同的晶面为外表面时,所破坏的结合键数目不等,故表面能具有各向异性。一般外表面通常是表面能低的密排面。对于体心立方 $\{100\}$ 表面能最低,对于面心立方 $\{111\}$ 表面能最低。杂质的吸附会显著改变表面能,所以外表面会吸附外来杂质,与之形成各种化学键,其中物理吸附是依靠分子键,化学吸附是依靠离子键或共价键。

2.3.2 晶界与亚晶界

多晶体由许多晶粒组成,每个晶粒是一个小单晶。相邻的晶粒位向不同,其交界面叫晶粒界,简称晶界,如图 2-26。多晶体中,每个晶粒内部原子排列也并非十分整齐,会出现位向差极小的亚结构,亚结构之间的交界为亚晶界,如图 2-27。晶界的结构与性质与相邻晶粒的取向差有关,当取向差约小于 10° 时,叫小角度晶界,当取向差大于 10° 以上时,叫大角度晶界。晶界处,原子排列紊乱,使能量增高,即产生晶界能,使晶界性质有别于晶内。

1. 小角度晶界

最简单的小角度晶界是对称倾侧晶界,图 2-28 是简单立方结构晶体中的对称倾侧晶界,由一系列柏氏矢量互相平行的同号刃位错垂直排列面成,晶界两边对称,两晶粒的位向差为 θ ,柏氏矢量为 b ,当 θ 很小时,求得晶界中位错间距为 $D = b/\theta$ 。若 $\theta = 1^\circ$, $b = 0.25\text{nm}$,则位错间距为 14nm 。当 $\theta = 10^\circ$ 时,位错间距仅为 1.4nm ,此时位错密度太大,此模型已不适用。对称倾侧晶界中同号位错垂直排列,刃位错产生的压应力场与拉应力场可互相抵消,不产生长程应力场,其能量很低。

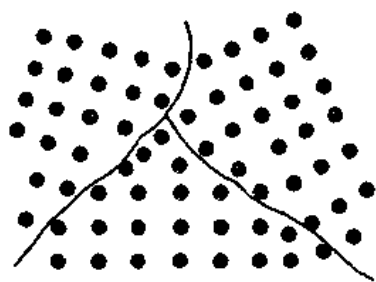


图 2-26 大角度晶界示意图

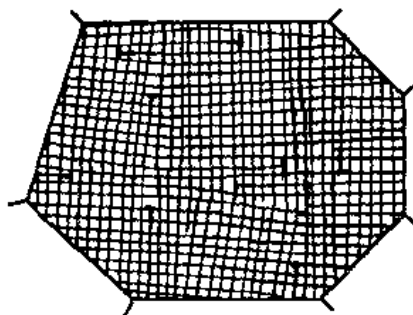


图 2-27 亚结构与亚晶界

扭转晶界也是一种类型的小角度晶界,其形成模型如图 2-29,将一晶体沿中间切开,绕 Y 轴转过 θ 角,再与左半晶体会合在一起。

图 2-30 表示两个简单立方晶粒之间的扭转晶界,是由两组相互垂直的螺位错构成的网络。

以上介绍了小角度晶界的两种简单模型,对于一般小角度晶界也都是由刃型位错和螺型位错组合构成。小角度晶界的能量主要来自位错的能量,位向差 θ 越大,位错间距越小,位错密度越高,小角度晶界面能 γ 也越大。

2. 大角度晶界

大角度晶界示意图,如图 2-26 所示,每个相邻晶粒的位向不同,由晶界把各晶粒分开。晶界是原子排列异常的狭窄区域,一般仅几个原子间距。晶界处某些原子过于密集的区域为压应力区,原子过于松散的区域为拉应力区。与小角度晶界相比,大角度晶界能较高,大致在 $0.5 \sim 0.6 \text{ J/m}^2$,与相邻晶粒取向无关。但也发现某些特殊取向的大角度晶界的界面能很低,为解释这些特殊取向的晶界的性质提出了大角度晶界的重合位置点阵模型。

应用场离子显微镜研究晶界,发现当相邻晶粒处在某些特殊位向时,不受晶界存在的影响,两晶粒有 $1/n$ 的原子处在重合位置,构成一个新的点阵称为“ $1/n$ 重合位置点阵”, $1/n$ 称为重合位置密度。表 2-2 以体心立方结构为例,给出了重要的“重合位置点阵”。图 2-31 为二维正方点阵中的两个相邻晶粒,晶粒 2 是相对晶粒 1 绕垂直于纸面的轴旋转了 37° 。可发现不受晶界存在的影响,从晶粒 1 到晶粒 2,两个晶粒有 $1/5$ 的原子是位于另一晶粒点阵的延伸位置上,即有 $1/5$ 原子处在重合位置上。这些重合位置构成了一个比原点阵大的“重合位置点阵”。当晶界与重合位置点阵的密排面重合,或以台阶方式与重合位置点阵中几个密排面重合时,晶界上包含的重合位置多,晶界上畸变程度下降,导致晶界能下降。在图 2-32 中,大角度晶界中的一些特殊位向,具有 $1/7$ 重合晶界和 $1/5$ 重合

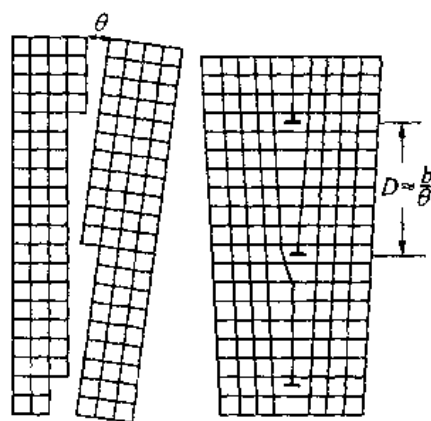


图 2-28 对称倾侧晶界

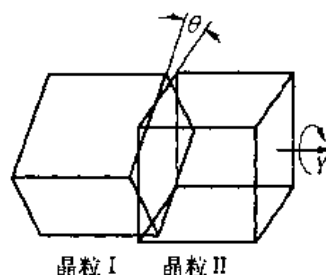


图 2-29 扭转晶界形成模型

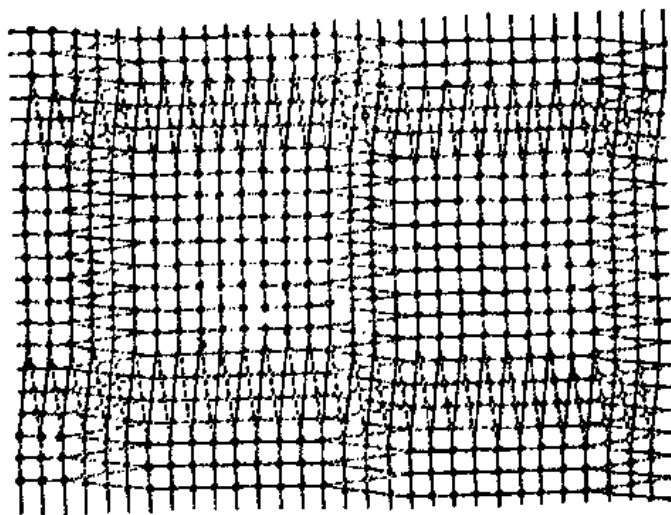


图 2-30 扭转晶界的结构

晶界,其界面能明显低于普通的大角度晶界的界面能。

表 2-2 体心立方结构中的重合位置点阵

| 晶体结构 | 旋转轴 | 转动角度 | 重合位置 |
|------|-------|-------|------|
| 体心立方 | [100] | 36.9° | 1/5 |
| | [110] | 70.5° | 1/3 |
| | [110] | 38.9° | 1/9 |
| | [110] | 50.5° | 1/11 |
| | [111] | 60.0° | 1/3 |
| | [111] | 38.2° | 1/7 |

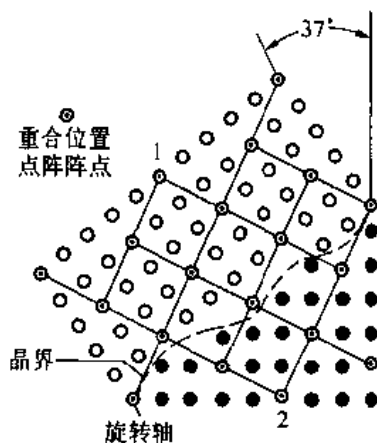


图 2-31 位向差为 37° 时存在的 1/5 重合位置点阵

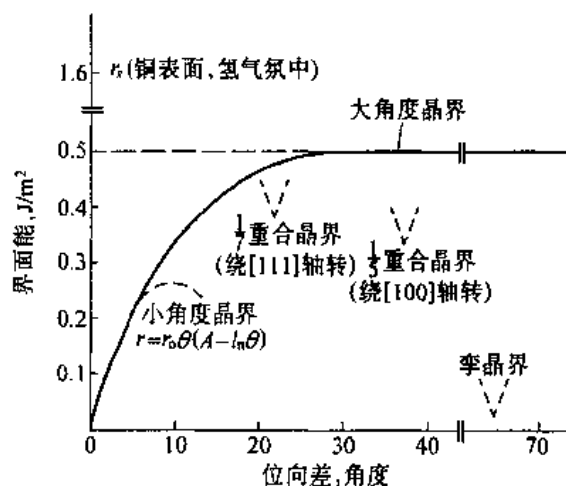


图 2-32 铜的不同类型界面的界面能

尽管两晶粒间有很多位向出现重合位置点阵,但毕竟是特殊位向,为适应一般位向,人们认为在界面上,可以引入一组重合位置点阵的位错,即该晶界为重合位置点阵的小角度晶界,这样两晶粒的位向可由特殊位向向一定范围扩展。

3. 孪晶界

孪晶界是晶界中最简单的一种,如图 2-33。孪晶关系指相邻两晶粒或一个晶粒内部相邻两部分沿一个公共晶面(孪晶面)构成镜面对称的位向关系。孪晶界上的原子同时位于两个晶体点阵的结点上,为孪晶的两部分晶体所共有,这种形式的界面称为共格界面。

孪晶的形成与堆垛层错有密切关系。面心立方按 ABCABCABC... 顺序堆垛起来,如果从某一层开始其堆垛顺序发生颠倒,如图 2-33。按 ABCABCACBACBA... 堆垛,则上下两部分晶体形成了镜面对称的孪晶关系。共格孪晶界即孪晶面上原子没发生错排,不会引起弹性应变,故界面能很低,如图 2-32。例如 Cu 的共格孪晶界的界面能仅为 0.025J/m^2 。但非共格孪晶界的能量较高,接近大角度晶界的 $1/2$ 。

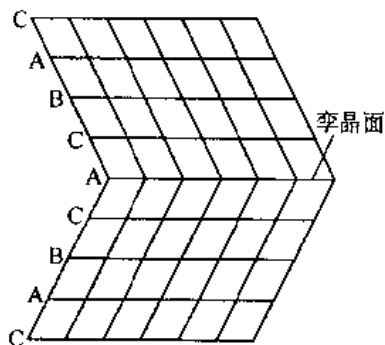


图 2-33 面心立方晶体的孪晶关系

4. 相界

具有不同晶体结构的两相之间的分界叫相界。相界结构有三种:共格界面、半共格界面和非共格界面。三种类型的相界如图 2-34。

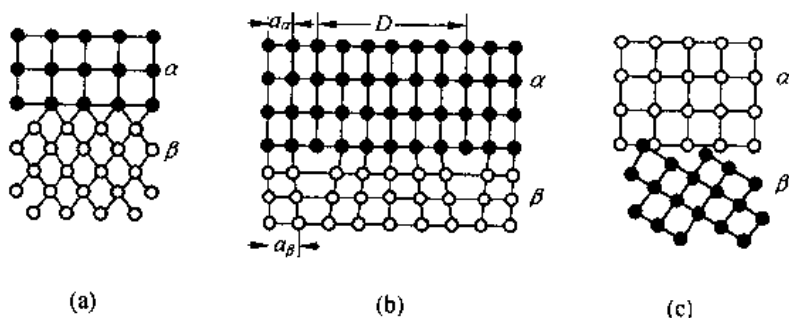


图 2-34 各种相界结构示意图

如果两相的界面上,原子成一一对应的完全匹配,即界面上的原子同时处于两相晶格的结点上,为相邻两晶体所共有,这种相界称为共格界面,如图 2-34(a)。显然此时界面两侧的两个相必须有特殊位向关系,而且原子排列,晶面间距相差不大。然而大多情况必定产生弹性应变和应力,使界面原子达到匹配。

若两相邻晶粒晶面间距相差较大,界面上原子不可能完全一一对应,某些晶面则没有相对应的关系,则形成半共格界面,如图 2-34(b)整个界面由图示的位错和共格区所组成,存在一定失配度,以 δ 表示。

$$\delta = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha} \quad (2-35)$$

失配度 $\delta < 0.05$ 为完全共格。 $\delta = 0.05 \sim 0.25$ 为半共格界面,失配度越大,界面位错间距 D 越小。

当失配度 $\delta > 0.25$,完全失去匹配能力,成为非共格界面,如图 2-34(c)。

共格界面界面能最低,非共格界面界面能最高,半共格界面界面能居中。

5. 晶界特性

由于晶界的结构与晶内不同,使晶界具有一系列不同于晶粒内部的特性。

(1) 由于界面能的存在,当晶体中存在能降低界面能的异类原子时,这些原子将向晶界偏聚,这种现象叫内吸附。

(2) 晶界上原子具有较高的能量,且存在较多的晶体缺陷,使原子的扩散速度比晶粒内部快得多。

(3) 常温下,晶界对位错运动起阻碍作用,故金属材料的晶粒越细,则单位体积晶界面积越多,其强度,硬度越高。

(4) 晶界比晶内更易氧化和优先腐蚀。

(5) 大角度晶界界面能最高,故其晶界迁移速率最大。晶粒的长大及晶界平直化可减少晶界总面积,使晶界能总量下降,故晶粒长大是能量降低过程,由于晶界迁移靠原子扩散,故只有在较高温度下才能进行。

(6) 由于晶界具有较高能量,固态相变时优先在母相晶界上形核。

习 题

1. 解释以下基本概念

肖脱基空位、弗伦克尔空位、刃型位错、螺型位错、混合位错、柏氏矢量、位错密度、位错的滑移、位错的攀移、弗兰克-瑞德源、派-纳力、单位位错、不全位错、堆垛层错、汤普森四面体、位错反应、扩展位错、表面能、界面能、对称倾侧晶界、重合位置点阵、共格界面、失配度、非共格界面、内吸附。

2. 指出图 2-35 各段位错的性质,并说明刃型位错部分的多余半原子面。

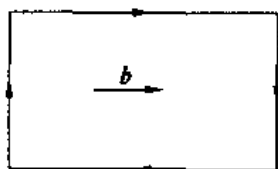


图 2-35

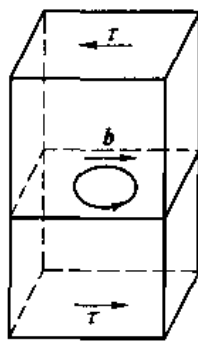


图 2-36

3. 如图 2-36,某晶体的滑移面上有一柏氏矢量为 b 的位错环,并受到一均匀切应力 τ 。

(1) 分析该位错环各段位错的结构类型。

(2) 求各段位错线所受的力的大小及方向。

(3) 在 τ 的作用下,该位错环将如何运动?

(4) 在 τ 的作用下,若使此位错环在晶体中稳定不动,其最小半径应为多大?

4. 面心立方晶体中,在(111)面上的单位位错 $b = \frac{a}{2} [\bar{1}10]$,在(111)面上分解为两个

肖克莱不全位错,请写出该位错反应,并证明所形成的扩展位错的宽度由下式给出:

$$d_s \approx \frac{Gb^2}{24\pi\gamma}$$

(G 切变模量, γ 层错能)

5. 已知单位位错 $\frac{a}{2}[\bar{1}01]$ 能与肖克莱不全位错 $\frac{a}{6}[12\bar{1}]$ 相结合形成弗兰克不全位错,试说明:

(1) 新生成的弗兰克不全位错的柏氏矢量。

(2) 判定此位错反应能否进行?

(3) 这个位错为什么称固定位错?

6. 判定下列位错反应能否进行? 若能进行,试在晶胞上作出矢量图。

(1) $\frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}1] + \frac{a}{2}[111] \rightarrow a[001]$

(2) $\frac{a}{2}[110] \rightarrow \frac{a}{6}[12\bar{1}] + \frac{a}{6}[211]$

(3) $\frac{a}{3}[112] + \frac{a}{6}[11\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{2}[111]$

7. 试分析在(111)面上运动的柏氏矢量为 $b = \frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 的螺位错受阻时,能否通过交滑移转移到 $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}11)$ 面中的某个面上继续运动? 为什么?

8. 根据晶粒的位向差及其结构特点,晶界有哪些类型? 有何特点属性?

9. 直接观察铝试样,在晶粒内部位错密度为 $5 \times 10^{13}/\text{m}^2$,如果亚晶间的角度为 5° ,试估算界面上的位错间距(铝的晶格常数 $a = 2.8 \times 10^{-10}\text{m}$)。

第三章 纯金属的凝固

物质由液态到固态的转变过程称作凝固。如果液态转变为结晶态固体,这个过程又叫结晶。了解物质的凝固过程,掌握其规律,对控制铸件质量,提高制品性能有重要意义。由于凝固是由液相变为固相的相变过程,掌握凝固过程的规律可为今后研究固态相变打下基础。

3.1 纯金属的结晶过程

3.1.1 液态金属的结构

现代液体金属结构理论认为,液体中原子堆集是密集的,但排列不那么规则。从大范围看,原子排列是不规则的,但从局部微小区域来看,原子可以偶然地在某一瞬间内出现规则的排列,然后又散开。这种现象称为“近程有序”。大小不一的近程有序排列的此起彼伏(结构起伏)就构成了液体金属的动态图像。这种近程有序的原子集团就是晶胚。在具备一定条件时,大于一定尺寸的晶胚就会成为可以长大的晶核。

3.1.2 纯金属的结晶过程

液态金属的结晶过程是一个形核及核长大的过程。小体积的液态金属的形核、长大过程可以用图 3-1 示意地表示。如图所示,当液态金属缓慢地冷到结晶温度以后,经过一定时间,开始出现第一批晶核。随时间推移,已形成的晶核不断长大,同时,在液态中又会不断形成新的晶核并逐渐长大,直到液体全部消失为止。单位时间内,单位体积液体中晶核的生成数量 N 叫作形核率($\text{个}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$)。单位时间内晶核生长的线长度叫作长大线速度 $G(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$ 。由晶核长成的小晶体叫作晶粒。晶粒之间的界面叫作晶粒间界,简称为晶界。

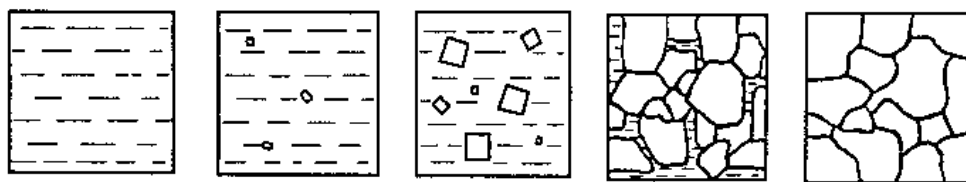


图 3-1 纯金属结晶过程示意图

3.2 结晶的热力学条件

3.2.1 结晶的过冷现象

在纯金属液体缓慢冷却过程中测得的温度-时间关系曲线(冷却曲线)如图 3-2 所示。从冷却曲线可见,纯金属液体在平衡结晶温度 T_m 时,不会结晶。只有冷却到显著低

于 T_m 后,才开始形核,而后长大并放出大量潜热,使温度回升到略低于 T_m 温度。结晶完成后,由于没有潜热放出,温度继续下降。平衡结晶温度 T_m 与实际结晶温度 T_n 之差称为过冷度,写作 ΔT 。
 $\Delta T = T_m - T_n$ 。

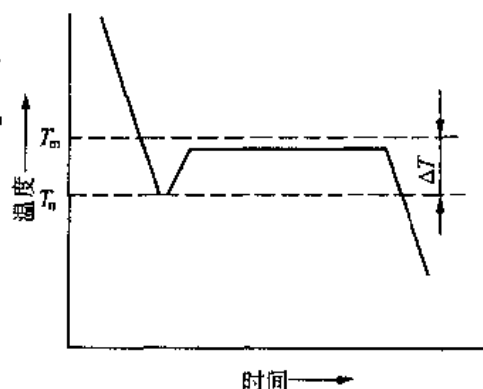


图 3-2 纯金属的冷却曲线

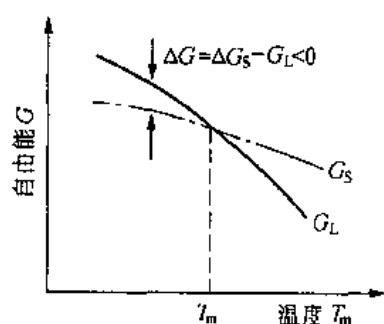
3.2.2 凝固的热力学条件

什么是平衡结晶温度,为什么形核必需在过冷条件下才能发生,这类问题需用热力学来解释。

由热力学第二定律,在等温等压条件下,一切自发过程都朝着使系统自由能降低的方向进行。液、固金属自由能 G 与温度 T 的关系曲线如图 3-3

所示。由曲线可知 $G_L = G_S$ 对应的温度 T_m 被称为平衡结晶温度,只有 $T < T_m$ 时,才有 $G_S < G_L$,结晶才有驱动力,即结晶必需在过冷条件下才能发生。

由热力学可证明在恒温、恒压下,单位体积的液体与固体的自由能差 $\Delta G_v = \frac{-L_m \Delta T}{T_m}$ 。式中 ΔT 是过冷度, L_m 为熔化潜热。该式表明过冷度越大结晶的驱动力也越大。



3.3 形核规律

3.3.1 均匀形核

金属结晶时,形核方式有均匀形核和非均匀形核两种。图 3-3 液相和固相自由能随温度变化示意图
 实际结晶时,大多以非均匀形核方式进行。然而只有研究了均匀形核之后才能从本质上揭示形核规律,更好地理解非均匀形核。

均匀形核(均质形核)是指在均匀单一的母相中形成新相结晶核心的过程。

1. 均匀形核的能量条件

在液态金属中,时聚时散的近程有序原子集团是形成晶核的胚芽,叫晶胚。

在过冷的条件下,晶胚形成时,系统自由能的变化包括转变为固态的那部分体积引起的自由能下降和形成晶胚与液相之间的界面引起的自由能(表面能)的增加。设单位体积自由能的下降为 ΔG_v ($\Delta G_v < 0$);单位面积的表面能(比表面能)为 σ ;设晶胚为球体,其半径为 r ,则过冷条件下晶胚形成时,系统自由能的变化为

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad (3-1)$$

由(3-1)式表示的 $\Delta G-r$ 关系见图 3-4。

根据热力学第二定律,只有使系统的自由能降低时晶胚才能稳定地存在并长大。当 $r < r^*$ 时,晶胚的长大使系统自由能增加,这样的晶胚不能长大。当 $r > r^*$ 时,晶胚的长大使系统自由能下降,这样的晶胚可以长大。 $r = r^*$ 时,晶胚的长大趋势等于消失趋势。这样的晶胚称为临界核, r^* 为临界核半径。

令 $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$, 则求出 r^* 的值

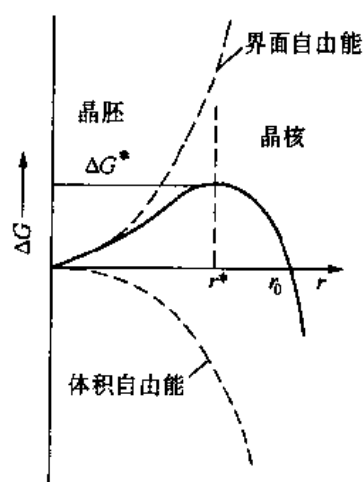
$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (3-2)$$

将 $\Delta G_v = \frac{-L_m \Delta T}{T_m}$ 代入(3-2)式可得

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} \quad (3-3)$$

由(3-3)式可见 $r^* \propto \frac{1}{\Delta T}$ 。这意味着随过冷度增加, 临界晶核半径减小, 这意味着形核的几率增加。

由图 3-4 可看出, $r > r^*$ 的晶核长大时, 虽然可以使系统自由能下降, 但形成一个临界晶核本身却要引起系统自由能增加 ΔG^* 。这说明, 临界晶核的形成是需要能量的。图 3-4 晶胚形成时系统自由能的变化与半径的关系



将(3-2)式代入(3-1)式

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (3-4)$$

将 $\Delta G_v = -\frac{L_m \Delta T}{T_m}$ 代入(3-4)式

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3(L_m \Delta T)^2} \quad (3-5)$$

(3-5)式表明 $\Delta G^* \propto \frac{1}{\Delta T^2}$, 过冷度增加, 形核功减小。由于临界晶核表面积

$$A^* = 4\pi(r^*)^2 = \frac{16\pi\sigma^2}{\Delta G_v^2}$$

所以

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} A^* \cdot \sigma \quad (3-6)$$

(3-6)式表明, 形成临界晶核时, 液、固相之间的自由能差只能供给所需要的表面能的三分之二, 另外的三分之一则需由液体中的能量起伏来提供。所谓能量起伏是指系统中各微小体积所具有的能量, 短暂偏离其平均成分的现象。

综合起来, 均匀形核必需具备的条件为: 1) 必须过冷, 过冷度越大形核驱动力越大; 2) 必须具备与一定过冷度相适应能量起伏(ΔG^*)和结构起伏(r^*)。当 ΔT 增大时, ΔG^* , r^* 都减小, 这时液相的形核率增大。

2. 形核率 N

形核率 N 受两个矛盾的因素控制。一方面随过冷度增大, r^* , ΔG^* 减小, 有利于形核; 另一方面, 随过冷度增大, 原子从液相向晶胚扩散的速率降低, 不利于形核。形核率可以用下式表示:

$$N = N_1 \cdot N_2 = K e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3-7)$$

式中, N 为总形核率; N_1 为受形核功影响的形核率因子; N_2 是受扩散影响的形核率因子; ΔG^* 是形核功; Q 是扩散激活能; R 为气体常数。

图 3-5 为 N_1 , N_2 , N 与 ΔT 关系曲线。由这些曲线可以看出, 在过冷度不很大时, 形核率主要受形核功因子的控制, 随过冷度增大, 形核率增大; 在过冷度非常大时, 形核率主要受扩散因子的控制, 随过冷度增加, 形核率下降。后一种情况只有在某些盐、硅酸盐、有机物的结晶过程中才能观察到。液体金属不易达到如此大的过冷度。

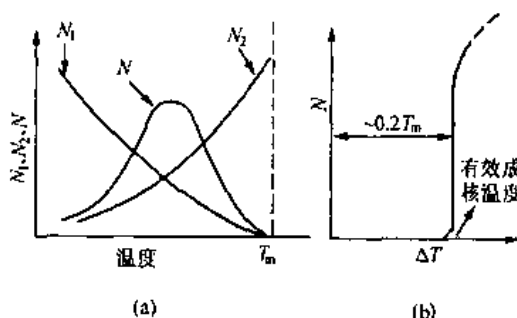


图 3-5 形核率与温度及过冷度的关系
(a) 与温度的关系 (b) 与过冷度的关系

金属的结晶倾向很大, 不可能在非常大的过冷度时结晶, 其 $N - \Delta T$ 关系如图 3-5 (b)。由图可见, 在达到某一过冷度时, 形核率 N 由很小急剧上升。 N 急剧上升的温度称为有效形核温度。对应的过冷度值约为 $0.2T_m$ (K)。对于 Fe, 均匀形核所需的过冷度为 295°C , Ni 为 319°C , 可见均匀形核需要大的过冷度。

3.3.2 非均匀形核

实际金属结晶时常常依附在液体中的外来固体表面上(包括容器壁)形核。这种形核方式称为非均匀形核(非均质形核)。

如图 3-6 所示, 设一个晶核 α 在型壁平面 W 上形成, 又设 α 的形状为截自半径为 r 的球的球冠, 设球冠底圆半径为 R , L 为液相。

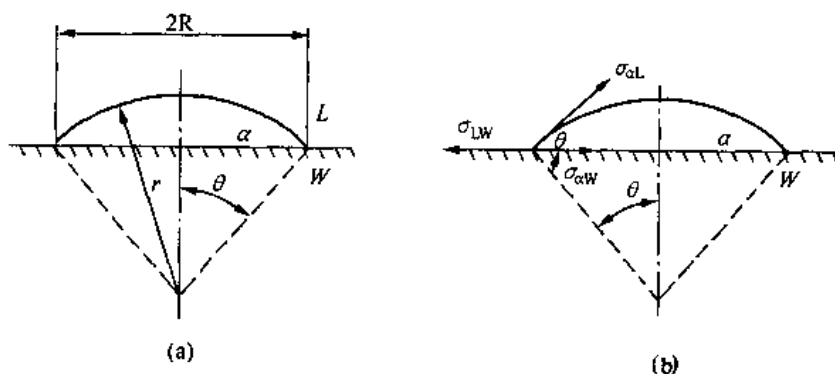


图 3-6 非均匀形核示意图

若晶核形成时, 体系增加的表面能为 ΔG_s , 则

$$\Delta G_s = A_{\alpha L} \cdot \sigma_{\alpha L} + A_{\alpha W} \cdot \sigma_{\alpha W} - A_{LW} \cdot \sigma_{LW} \quad (3-8)$$

式中, $A_{\alpha L}$, $A_{\alpha W}$ 分别为晶核 α 与液相 L 及壁 W 之间的界面积; $\sigma_{\alpha L}$, $\sigma_{\alpha W}$, σ_{LW} 分别为 α - L , α - W , L - W 界面的比表面能(用表面张力表示)。在三相交点处, 表面张力应达到平衡

$$\sigma_{LW} = \sigma_{\alpha L} \cos \theta + \sigma_{\alpha W} \quad (3-9)$$

式中, θ 为晶核 α 与型壁 W 的接触角。由几何学

$$A_{\alpha W} = \pi R^2 \quad (3-10)$$

$$A_{\alpha L} = 2\pi r^2(1 - \cos\theta) \quad (3-11)$$

$$V_{\alpha} = \pi r^3 \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{3} \right) \quad (3-12)$$

$$R = r \cdot \sin\theta \quad (3-13)$$

式中, V_{α} 为晶核 α 的体积。将(3-9), (3-10), 代入(3-8)

$$\Delta G_{\alpha} = A_{\alpha L} \cdot \sigma_{\alpha L} - \pi R^2 (\sigma_{\alpha L} \cdot \cos\theta) \quad (3-14)$$

晶核形成时, 体系总的自由能变化 ΔG 应为

$$\Delta G = V_{\alpha} \Delta G_v + \Delta G_{\alpha} = V_{\alpha} \Delta G_v + (A_{\alpha L} - \pi R^2 \cos\theta) \sigma_{\alpha L} \quad (3-15)$$

式中, ΔG_v 为单位体积的固、液两相自由能之差。将(3-11), (3-12), (3-13)代入(3-15)则

$$\Delta G = \pi r^3 \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{3} \right) \cdot \Delta G_v + [2\pi r^2(1 - \cos\theta) - \pi r^2 \sin^2\theta \cos\theta] \sigma_{\alpha L} \quad (3-16)$$

由于 $\sin^2\theta = 1 - \cos^2\theta$, 代入(3-16)并整理

$$\Delta G = \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{\alpha L} \right) \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \quad (3-17)$$

把(3-17)与均匀形核的表达式(3-1)比较, 可以看出, 两者仅差一个系数 $\left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right)$ 。用讨论均匀形核的方法, 可求出非均匀形核的临界晶核半径 r^* 。

$$r^* = - \frac{2\sigma_{\alpha L}}{\Delta G_v} \quad (3-18)$$

可见, 非均匀形核时, 临界球冠曲率半径公式与均匀形核时临界球形晶核的半径公式相同。应指出, 均匀形核的临界晶核是半径为 r^* 的球体, 而非均匀形核的临界晶核是半径为 r^* 的球上的一个球冠。显然, 非均匀形核的临界晶核的体积要比均匀形核的小得多。

把(3-18)代入(3-17)

$$\Delta G_{\#}^* = \frac{16\pi\sigma_{\alpha L}^3}{3(\Delta G_v)^2} \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \quad (3-19)$$

把式(3-19)与(3-4)比较

$$\Delta G_{\#}^* = \Delta G_{\text{均}}^* \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \quad (3-20)$$

由图3-6可以看出 θ 只能在 $0 \sim \pi$ 间变化, $\cos\theta$ 相应可在 $1 \sim -1$ 之间变化。当 $\theta < \pi$ 时, $(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta/4)$ 恒小于 1。因此

$$\Delta G_{\#}^* < \Delta G_{\text{均}}^*$$

这表明非均匀形核比均匀形核所需要的形核功要小, 所以它可以在较小的过冷度下发生, 形核容易。

由(3-20)可以看出, θ 角越小则 $(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta/4)$ 越小, $\Delta G_{\#}^*$ 越小, 形核越容易。因为 $\cos\theta = (\sigma_{LW} - \sigma_{\alpha W})/\sigma_{\alpha L}$, 所以 $\sigma_{\alpha W}$ 越小则 θ 角越小。显然, $\sigma_{\alpha W}$ 决定于晶体与杂质粒子的结构相似性, 这被称为点阵匹配原理。但近来实验证明, 这种理论在很多场合不完全适

合。目前在形核剂的选用上,基本还是靠实践经验来决定。

3.4 长大规律

3.4.1 液-固界面的微观结构

晶核长大是液-固界面两侧原子迁移的过程。界面的微观结构必然影响晶核的长大方式。液-固界面按微观结构可分为两种,即光滑界面和粗糙界面。

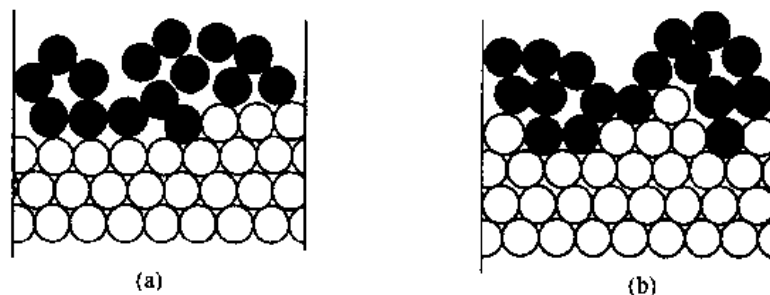


图 3-7 液-固界面的微观结构示意图
(a) 光滑界面;(b) 粗糙界面

所谓光滑界面是指在界面处固液两相是截然分开的。固相表面为基本完整的原子密排面,所以从微观来看是界面是光滑的(图 3-7(a))。但从宏观上看,它往往是由若干曲折的小平面组成,是不平整的(图 3-8(a)),因此光滑界面又称小平界面。

所谓粗糙界面是指在微观上高低不平,存在厚度为几个原子间距的过渡层的液-固界面。这种界面在微观上是粗糙的(图 3-7(b))。由于界面很薄,所以从宏观上看界面反而是平整光滑的(图 3-8(b)),这种界面又称非小平界面。

常见金属的液-固界面为粗糙界面,一些非金属、亚金属、金属间化合物的液-固界面多为光滑界面。

3.4.2 晶核的长大机制

晶核长大也需要过冷度。长大所需的界面过冷度被称为动态过冷度,用 ΔT_k 表示。具有光滑界面的物质,其 ΔT_k 约为 $1 \sim 2^\circ\text{C}$ 。具有粗糙界面的物质,其 ΔT_k 仅为 $0.01 \sim 0.05^\circ\text{C}$ 。这说明不同类型的界面,其长大机制不同。

1. 具有粗糙界面的物质的长大机制

具有粗糙界面的物质,界面上有一半的结晶位置空着,液相中的原子可直接添加到这些位置使晶体整个界面沿法线方向向液相中长大。这种长大方式叫垂直长大。垂直长大时生长速度很快。

2. 具有光滑界面的物质的长大机制

具有光滑界面的物质的长大机制可能有以下两种长大机制。

(1) 界面上反复形成二维晶核的机制

这种方式,每增加一个原子层都需形成一个二维晶核,然后侧向铺展至整个表面。形成二维晶核需要形核功,这种机制下晶体长大速率很慢。这种理论的实验根据还不多。

(2) 依靠晶体缺陷长大

液体中的原子不断添加到晶体缺陷的台阶上使晶体长大。如可沿螺型位错的露头形成的台阶不断添加原子,没有能量障碍。但由于界面上提供的可添加原子的位置有限,在这种机制下,晶体生长速率也很小。

3.4.3 纯金属的生长形态

纯金属凝固时的生长形态,取决于固-液界面的微观结构和界面前沿的温度梯度。

1. 在正温度梯度下

在正温度梯度下,结晶潜热只能通过固相散

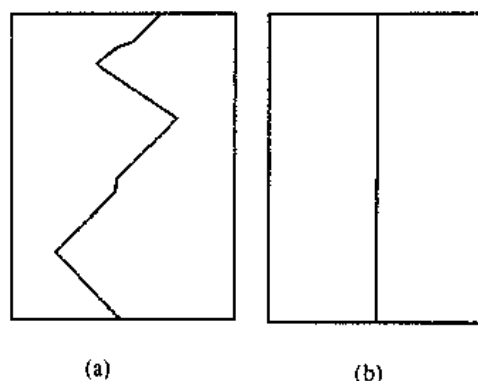


图 3-8 液-固界面的宏观结构示意图
(a) 光滑界面; (b) 粗糙界面

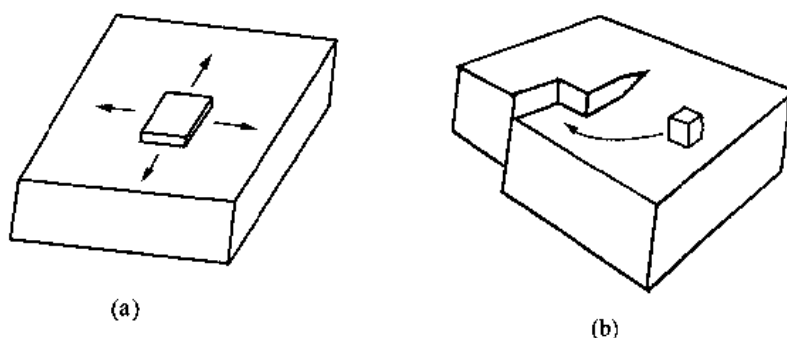


图 3-9 光滑界面的生长机制示意图

(a) 二维晶核机制; (b) 螺型位错台阶机制

出,界面推移速度受到固相传热速度的控制。晶体生长以平面状向前推进。晶体的生长形态,按界面类型有两种情况。

1) 粗糙界面时

因为 $\frac{dT}{dx} > 0$, 所以当界面上有偶尔凸起而进入温度较高的液体中时,晶体生长速度就会减慢甚至停止,周围部分会长上来使凸起消失。固液界面为稳定的平面状。因为这类物质其 ΔT_k 很小,所以界面几乎与 T_m 等温面重合(图 3-10(c))。

2) 光滑界面时

因为光滑界面向液体推进时,原子必须通过台阶的侧向扩展而生长,所以界面是台阶状,小平面与 T_m 等温面呈一定角度。在 $\frac{dT}{dx} > 0$ 时,这些小平面也不能过多地凸向液体,所以界面从宏观上看也是平行于 T_m 等温面的(图 3-10(b))。

2. 在负的温度梯度下

当 $\frac{dT}{dx} < 0$ 时,界面的热量可以从固、液两相散失,界面移动不只受固相传热速率控制。

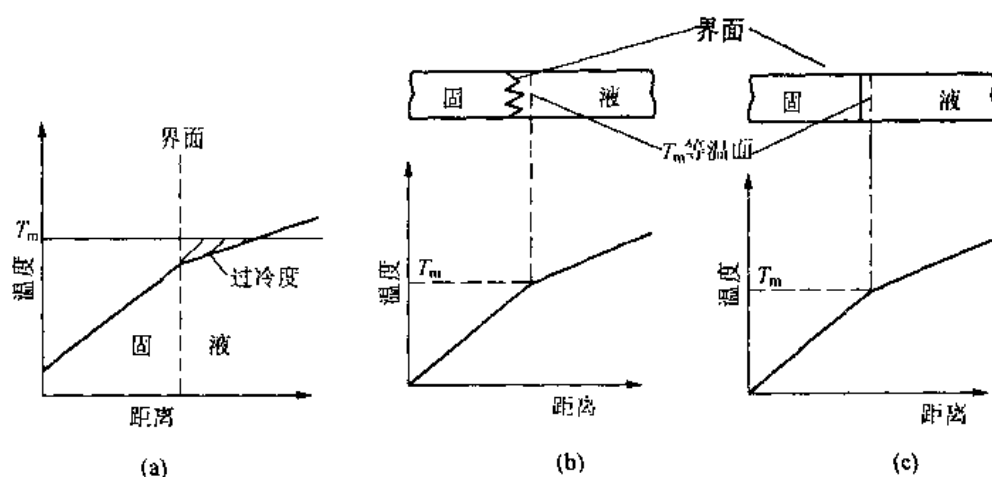


图 3-10 在正温度梯度下的两种界面形状

(a) 正温度梯; (b) 台阶状(光滑界面晶体); (c) 平面状(粗糙界面晶体)

如界面某处偶然伸入液相,则进入了 ΔT 更大的区域,可以更大的速率生长,伸入液相中形成一个晶轴。由于晶轴结晶时向两侧液相中放出潜热,使液相中垂直于晶轴的方向又产生负温度梯度,这样晶轴上又会产生二次晶轴。同理二次晶轴上又会长出三次晶轴等

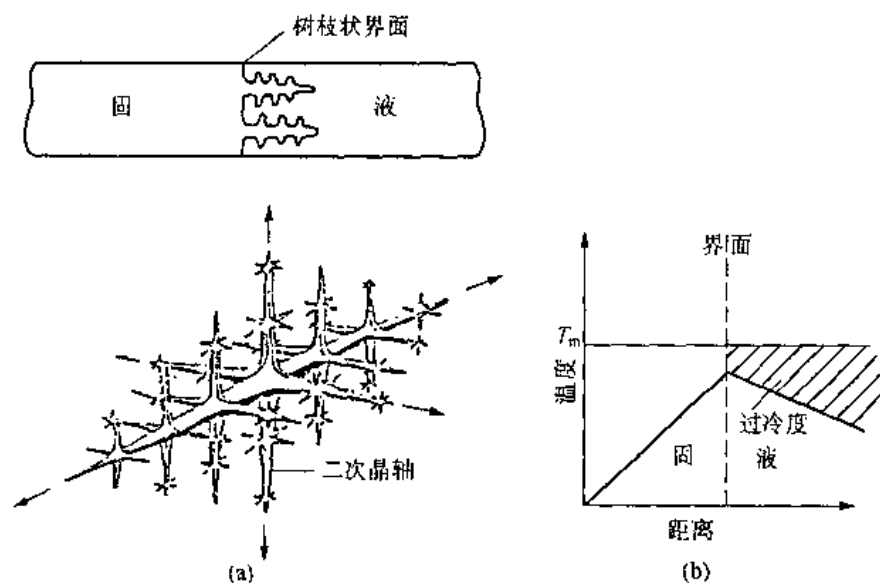


图 3-11 树枝状晶体生长示意图

(a) 负温度梯度下纯金属的生长; (b) 负温度梯度

等(图 3-11(a))。这种生长方式称为树枝状生长。树枝生长时,伸展的晶轴具有一定的晶体取向。例如面心立方为 $\langle 100 \rangle$; 体心立方 $\langle 100 \rangle$; 密排六方为 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$; 体心四方为 $\langle 110 \rangle$ 。物质以树枝方式生长时,最后凝固的金属将树枝空隙填满,使每个枝晶成为一个晶粒。图 3-12 为锑锭表面上带有小平面的树枝晶。

树枝状生长在粗糙界面的物质中最明显,在光滑界面物质中往往不甚明显。

3.5 结晶理论的某些实际应用

3.5.1 细化金属铸件晶粒的一些方法

细化晶粒不仅能提高材料的强度和硬度,还能提高材料的塑性和韧性。工业上将通过细化晶粒来提高材料强度的方法称为细晶强化。

控制铸件的晶粒大小,是提高铸件质量的一项重要措施。细化铸件晶粒的基本途径是形成足够多的晶核,使它们在尚未显著长大时便相互接触,完成结晶过程。

1. 提高过冷度

金属结晶时的形核率 N 、长大线速度 G 与过冷度 ΔT 的关系如图 3-13 所示。过冷度增加,形核率 N 与长大线速度 G 均增加,但形核率增加速度高于长大线速度增加的速度,因此,增加过冷度可以使铸件的晶粒细化。

在工业上增加过冷度是通过提高冷却速度来实现的。采用导热性好的金属模代替砂模;在模外加强强制冷却;在砂模里加冷铁以及采用低温慢速浇铸等都是有效的方法。对于厚重的铸件,很难获得大的冷速,这种方法的应用受到铸件尺寸的限制。

2. 变质处理

外来杂质能增加金属的形核率并阻碍晶核的生长。如果在浇注前向液态金属中加入某些难熔的固体颗粒,会显著地增加晶核数量,使晶粒细化。这种方法称为变质处理,加入的难熔杂质叫变质剂。变质处理是目前工业生产中广泛应用的方法。如往铝和铝合金中加入锆和钛;往钢液中加入钛、锆、钒;往铸铁铁水中加入 Si-Ca 合金都能达到细化晶粒的目的。往铝硅合金中加入钠盐虽不起形核作用却可以阻止硅的长大,使合金细化。

3. 振动、搅拌

在浇注和结晶过程中实施搅拌和振动,也可以达到细化晶粒的目的。搅拌和振动能向液体中输入额外能量以提供形核功,促进晶核形成;另外,还可使结晶的枝晶碎化,增加晶核数量。

搅拌和振动的方法有机械、电磁、超声波法等。



图 3-12 纯铋锭表面的树枝晶

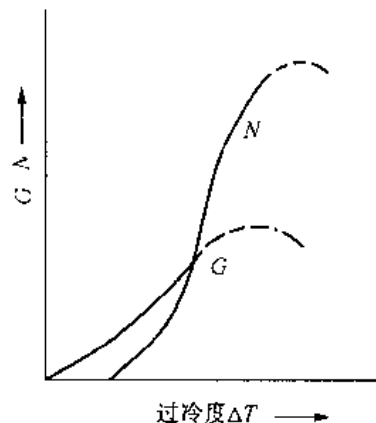


图 3-13 形核率、长大线速度与过冷度的关系

3.5.2 定向凝固技术

定向凝固技术是通过单向散热,使凝固从铸件一端开始,沿陡峭的温度梯度方向逐步发生,获取方向性的柱状晶或层片状共晶的一种凝固技术。定向凝固方法有下降功率法和快速逐步凝固法。

下降功率法(见图 3-14(a))是将金属液体注入带水冷底板的铸模中,然后,切断下部感应圈的电流,再进行上部感应圈的功率调节,使铸模内获得陡峭的温度梯度,在这种冷却条件下得到垂直于水冷底板的柱状晶。

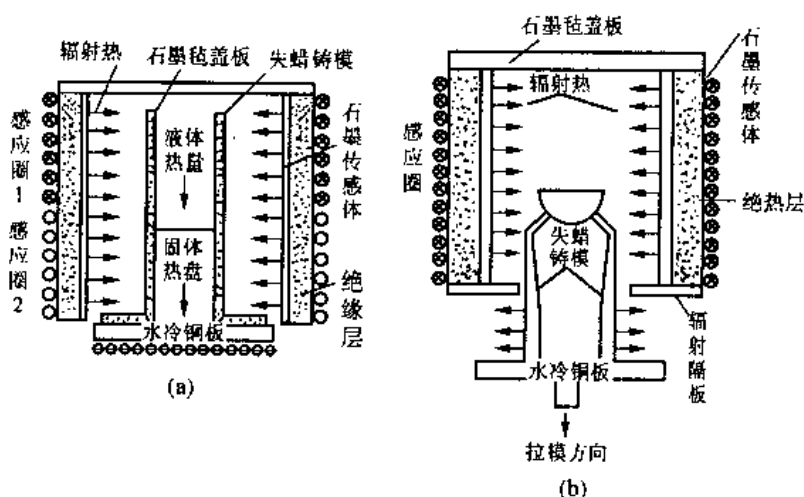


图 3-14 定向凝固示意图

(a) 下降功率法; (b) 快速逐步凝固法

快速逐步凝固法(图 3-14(b))是将金属液浇入带水冷底板的铸型后,保持数分钟以达到热稳定,在这段时间内沿铸型轴上形成一定的温度梯度,当水激冷铜板一端开始凝固后,将铸型从炉内以一定速度牵出,使底端形核的晶体生长成垂直于水冷底板方向的柱状晶。

柱状晶致密并具有各向异性。利用定向凝固技术生产的涡轮叶片使柱状晶的晶柱方向与叶片的最大承载方向保持一致,显著地提高了叶片的使用寿命。又如磁性铁合金沿 $[100]$ 方向具有最大的导磁率,用定向凝固技术制取柱状晶晶轴为 $[100]$ 方向的磁性铁合金;可制成优良的磁性材料。

3.5.3 单晶体的制备

单晶体就是由一个晶粒组成的晶体。单晶硅、锗是制造大规模集成电路的基本材料。近百种氧化物单晶体如 TeO_2 , TiO_2 , LiTiO_3 , LiTaO_3 , PbGeO_3 , KNbO_3 等可用于制造磁记录、磁贮存原件、光记忆、光隔离、光变调等光学和光电元件和制造红外检测、红外传感器。目前,单晶材料已成为计算机技术、激光技术及光通讯技术、红外遥感技术等高技术领域不可缺少的材料。制取单晶体的基本原理就是保证液体结晶时只形成一个晶核,再由这个晶核长成一整块单晶体。下面介绍单晶体制备的两种方法。

1. 垂直提拉法

如图 3-15(a)所示,先用高频或电阻加热方法熔化坩埚中的材料,使液体保持稍高于

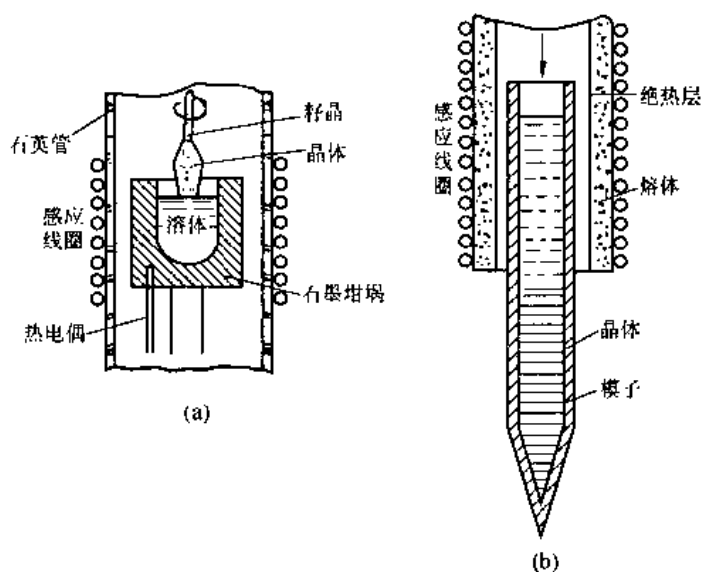


图 3-15 单晶制备原理图
(a) 垂直提拉法; (b) 尖端形核法

熔点的温度,然后将夹有一个籽晶的杆下移,使籽晶与液面接触。缓慢降低炉内温度,将籽晶杆一边旋转一边提拉,使籽晶作为唯一的晶核在液相中结晶,最后成为一块单晶体。

2. 尖端形核法

如图 3-15(b)所示,将材料装入一个带尖头的容器中熔化,然后将容器从炉中缓慢拉出,尖头首先移出炉外缓冷,在尖头部产生一个晶核,容器向炉外移动时便由这个晶核长成一个单晶体。

3.5.4 急冷凝固技术

急冷凝固技术是设法将熔体分割成尺寸很小的部分,增大熔体的散热面积,再进行高强度冷却,使熔体在短时间内凝固以获得与模铸材料结构、组织、性能显著不同的新材料的凝固方法。采用急冷凝固技术可以制备出非晶态合金、微晶合金及准晶态合金,为高技术领域所需的新材料的获取开辟了一条新路。

急冷凝固方法按工艺原理可分为三类,即模冷技术、雾化技术和表面快热技术。

模冷技术是将熔体分离成连续和不连续的,截面尺寸很小的熔体流,使其与散热条件良好的冷模接触而得到迅速凝固,得到很薄的丝或带。如平面流铸造法(图 3-16),熔体拖拉法(图 3-17)。

雾化技术是把熔体在离心力、机械力或高速流体冲击力作用下,分散成尺寸极小的雾状熔滴,并使熔滴在与流体或冷模接触中凝固,得到急冷凝固的粉末。常用的有离心雾化法(图 3-18)、双辊雾化法(图 3-19)等。

表面快热技术即通过高密度的能束如激光或高能电子束扫描工件表面使工件表面熔

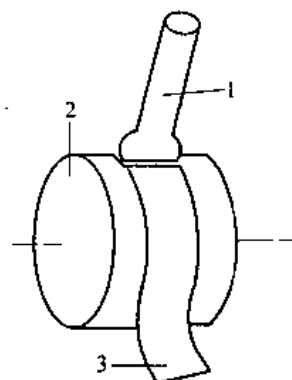


图 3-16 平面流铸造法示意图
1. 石英管; 2. 辊轮;
3. 薄带

化,然后通过工件自身吸热散热使表层得到快速冷却。也可利用高能电子束加热金属粉末使之熔化变成熔滴喷射到工件表面,利用工件自冷,熔滴迅速冷凝沉积在工件表面上,如等离子喷涂沉积法。

由模冷技术和雾化技术所得的制品多为薄片、线体、粉末。要得到尺寸较大的急凝固材料的制品用于制造零件,还需将粉末等利用固结成型技术如冷热挤压法、冲击波压实法等使之在保持快冷的微观组织结构条件下,压制成致密的制品。

1. 非晶态合金

在特殊的冷却条件下金属可能不经过结晶过程而凝固成保留液体短程有序结构的非晶态金属。非晶态金属又称为金属玻璃。

熔体冷凝成晶体或是非晶体的情况如图 3-20 所示。图中 T_m 代表结晶温度, T_g 代表玻璃化温度(T_g 与冷速等因素有关)。当液体发生结晶时,其比容发生突变,而液体转变为玻璃态时比容连续变化。材料的 $T_m - T_g$ 间隙越小,越容易转变为玻璃态。往金属中加入某种元素可以降低 T_m 提高 T_g ,使 $T_m - T_g$ 减小。如在钨中加 20% 硅后 T_m 由 1825K 降至 1100K, T_g 由 550K 提高到 700K。提高冷速、增大过冷度也是缩小 $T_m - T_g$ 的有效方法。对纯金属而言,临界冷速一般为 10^3K/s ,而合金一般为 10^6K/s 。

非晶态金属具有一系列突出的性能,如具有很高的室温强度、硬度和刚度,具有良好的韧性和塑性。由于非晶态无晶界、相界、无位错、无成分偏析,所以有很高的耐蚀性及高电阻率、高导电率、低磁损和低的声波衰减率等特性,广泛用于高技术领域。

2. 微晶合金

利用急冷技术可以获得晶粒尺寸达微米(μm)和纳米(nm)的超细晶粒合金材料,我们称之为微晶合金和纳晶合金。急凝固的晶态合金的晶粒大小一般随冷速增加而减小。

作为结构用的微晶合金制备都是由急冷产品通过冷热挤压、冲击波压实法来制取的。微晶结构材料因晶粒细小,成分均匀,空位、位错、层错密度大,形成了新的亚稳相等因素而具有高强度、高硬度、良好的韧性、较高的耐磨性、耐蚀性及抗氧化性、抗辐射稳定性等优良性能。如 Fe-Ni 微合金硬度 $H_v = 700$,而同成分的一般晶态合金淬火后硬度才达 $H_v = 250$; Al-17% Cu 微晶合金具有超塑性 $\delta = 600\%$ 。微晶合金还具有良好的物理性能,如高的电阻率、较高的超导转变温度、高的矫顽力等。微晶合金的开发正日益受到重视。

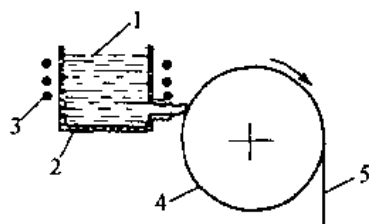


图 3-17 熔体拖拉法示意图

1. 熔体; 2. 石英管;
3. 感应线圈; 4. 辊轮;
5. 薄片

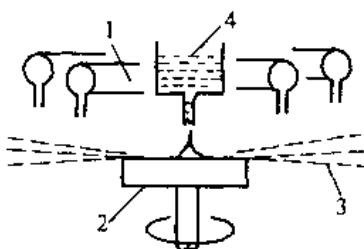


图 3-18 快速凝固雾化法示意图

1. 冷却气体; 2. 旋转雾化器;
3. 粉末; 4. 熔体

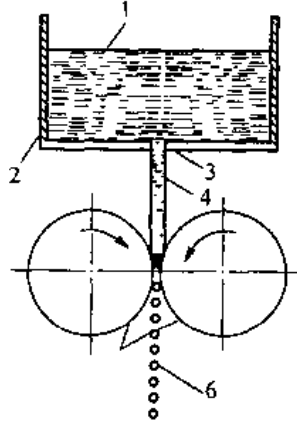


图 3-19 双辊雾化法示意图

1. 熔体; 2. 石英管;
3. 喷嘴; 4. 熔体质;
5. 辊轮;
6. 雾化熔滴

3. 准晶合金

晶体物质的点阵具有周期性和对称性。对称性是指晶体经某种对称操作后能复原的一种属性。例如在晶体中取一直线令晶体绕该轴转动,若晶体转 360° 能复原一次则称该晶体具有一次对称轴,复原两次则称具有二次对称轴…。理论证明晶体物质只能具有 1, 2, 3, 4, 6 五种对称轴, 没有 5 次和高于 6 次的对称轴, 否则晶胞不能填满空间并形成空隙从而破坏了晶体的周期性(图 3-21)。随着急冷技术的发展和研究的深入, 人们在 1984 年发现了

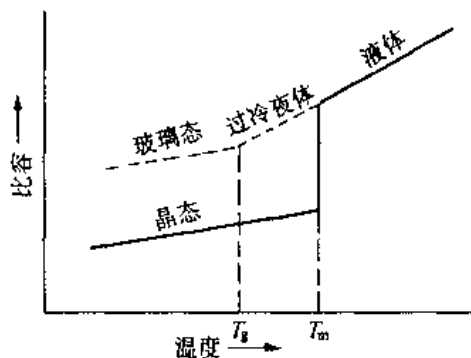


图 3-20 液态金属凝固时的比容变化

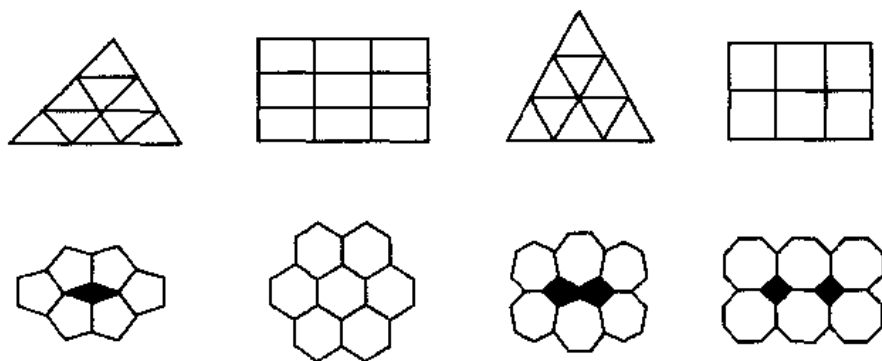


图 3-21 二维晶胞的密排图形

具有五次对称轴的晶体, 其原子在晶体内部是长程有序的具有准周期性, 是介于晶体与非晶体之间的一类晶体, 称其为准晶。准晶不同于非晶态, 它遵循形核长大规律完成液固转变, 相变受原子扩散控制。准晶必须在一定的冷速范围内形成。目前已在 Al-Mn, Al-Co, Al-Mn-Fe, Al-V, Pd-U-Si, Al-Mn-Si 等合金中发现了准晶, 并测试了它们的一些物理性能。由于尚未制成大尺寸的准晶材料, 其力学数据和实际应用尚未见报导, 理论研究尚需完善。

习 题

1. 说明下列基本概念

凝固、结晶、过冷、过冷度、结构起伏、能量起伏、均匀形核、非均匀形核、临界晶核半径、临界晶核形核功、形核率、生长线速度、光滑界面、粗糙界面、动态过冷度、柱状晶、等轴晶、树枝状晶、单晶、非晶态、微晶、准晶。

2. 当球状晶核在液相中形成时, 系统自由能的变化为 $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$, (1) 求临界晶核半径 r^* ; (2) 证明 $\Delta G^* = \frac{1}{3} A^* \sigma = -\frac{V^*}{2} \Delta G_v$ (V^* 为临界晶核体积); (3) 说明上式的物理意义。

3. 试比较均匀形核与非均匀形核的异同点, 说明为什么非均匀形核往往比均匀形核

更容易进行。

4. 何谓动态过冷度？说明动态过冷度与晶体生长的关系。在单晶制备时控制动态过冷度的意义？

5. 分析在负温度梯度下，液态金属结晶出树枝晶的过程。

6. 在同样的负温度梯度下，为什么 Pb 结晶出树枝状晶而 Si 的结晶界面却是平整的？

7. 实际生产中怎样控制铸件的晶粒大小？试举例说明。

8. 何谓非晶态金属？简述几种制备非晶态金属的方法。非晶态金属与晶态金属的结构和性能有什么不同。

9. 何谓急冷凝固技术？在急冷条件下会得到哪些不同于一般晶体的组织、结构？能获得何种新材料？

第四章 二元相图

物质在温度、压力、成分变化时,其状态可以发生改变。相图就是表示物质的状态和温度、压力、成分之间的关系的简明图解。利用相图,我们可以知道在热力学平衡条件下,各种成分的物质在不同温度、压力下的相组成、各种相的成分、相的相对量。因为相图表示的是物质在热力学平衡条件下的情况,所以又称之为平衡相图。由于我们涉及到的材料一般都是凝聚态的,压力的影响极小,所以通常的二元相图是指在恒压下(一个大气压)物质的状态与温度、成分之间的关系图。

对材料的理论研究及生产工艺的制定往往都是以相图为依据或以其为出发点的,所以相图是材料工作者的重要工具。

本章首先介绍二元相图的一般知识,然后结合几种基本相图深入讨论合金凝固过程的基本规律并对铁碳合金相图作较详细的介绍。

4.1 相图的基本知识

4.1.1 相图的表示方法

下面以 Pb-Sb 合金相图为例(图 4-1)来说明相图的表示方法。

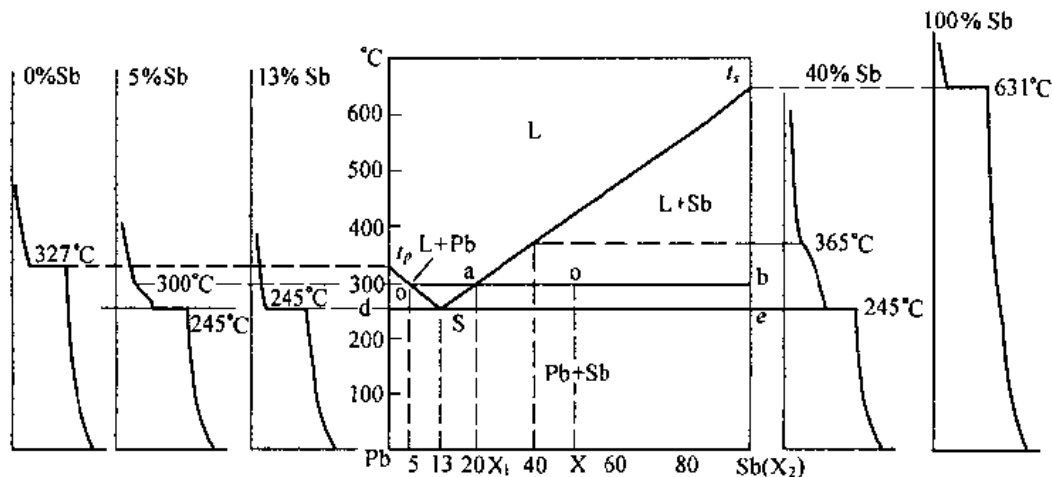


图 4-1 Pb-Sb 相图的建立

图中纵坐标表示温度,横坐标表示成分。成分可用重量百分数表示,也可用原子百分数表示。一般情况下,如果没有特别注明,都指重量百分数。图中的字母表示相区,如 L 为液相区, L + Sb 为液相和锑共存的两相区等等。

相图中的线是成分与临界点(相变温度点)之间的关系曲线,也是相界线。图中 t_p-s 为液相线, $d-s-e$ 为固相线。

在相图中,任意一点都叫“表象点”。一个表象点的坐标值反映一个给定合金的成分和温度。在相图中,由表象点所在的相区可以判定在该温度下合金由哪些相组成。如图中 O 点,其成分坐标值为 50% Sb,温度坐标为 300℃,它位于 $L + Sb$ 相区,表明在铅-锡合金系中,50% Sb 的合金 300℃ 时处于液相与固相锡共存状态。

二元合金在两相共存时,两个相的成分可由过表象点的水平线与相界线的交点确定。如 50% Sb 的 Pb-Sb 合金在 300℃ 时,液相成分由 a 点确定为 22% Sb,固相成分由 b 点确定为纯锡。

二元系合金在两相区内,两相的质量比可以用“杠杆定理”求得。

如图 4-1 中,设成分为 X 的合金,在 T 温度时,表象点为 O ,则 L 相成分由 a 点确定为 X_1 ,固相成分由 b 点确定为 X_2 。设液相重为 W_L 、固相重为 W_S 、合金总质量为 W_0 则

$$\begin{aligned} W_L + W_S &= W_0 \\ W_L \cdot X_1 + W_S X_2 &= W_0 X \end{aligned}$$

由上两式可得

$$\frac{W_L}{W_S} = \frac{X_2 - X}{X - X_1} = \frac{Ob}{Oa} \quad (4-1)$$

(4-1)式好像力学中的杠杆定律,故称之为“杠杆定理”。(4-1)式可写成

$$\begin{aligned} \frac{W_L}{W_0} &= \frac{Ob}{ab} \times 100\% \\ \frac{W_S}{W_0} &= \frac{Oa}{ab} \times 100\% \end{aligned} \quad (4-2)$$

“杠杆定理”只适合于二元系两相区,对其他区域不适用。

4.1.2 相图的建立

相图都是根据大量实验建立起来的。建立相图的关键是要准确地测出各成分合金的相变临界点(临界温度)。测临界点的方法通常有热分析法、硬度法、金相分析、X 射线结构分析、磁性法、膨胀法、电阻法等。通常是几种方法配合使用以保证测试的精度。

由于合金凝固时的结晶潜热较大,结晶时冷却曲线上的转折比较明显,因此常用热分析法来测合金的结晶温度,即测液相线、固相线。下面以 Pb-Sb 合金为例说明用热分析法测定临界点及建立二元相图的过程(如图 4-1)。

1. 配制几组成分不同的合金;
2. 测出上述合金的冷却曲线;
3. 根据各条曲线上的转折点确定合金的临界点;
4. 将各临界点引入相图坐标的相应位置上,然后把各相同意义的临界点联起来,就得到了 Pb-Sb 合金相图。

4.1.3 相平衡与相律

1. 相平衡条件

在指定的温度和压力下,若多相体系的各相中每一组元的浓度均不随时间而变,则体

系达到相平衡。实际上相平衡是一种动态平衡,从系统内部来看,分子和原子仍在相界处不停地转换,只不过各相之间的转换速度相同。

若体系内不发生化学反应,则相平衡的条件是各组元在它存在的各相中的化学位相等。

2. 相律

相律是表示在平衡条件下,系统的自由度、组元数和平衡相数之间的关系式。自由度是指在不改变系统平衡相的数目的条件下,可以独立改变的,不影响合金状态的因素(如温度、压力、平衡相成分)的数目。自由度数的最小值为零。

相律的表达式为

$$f = c - p + 2 \quad (4-3)$$

式中: f 为系统的自由度; c 为组元数; p 为平衡相数。

对于凝聚态的系统,压力的影响极小,一般忽略不计,这时相律可写成

$$f = c - p + 1 \quad (4-4)$$

利用相律可以解释金属和合金结晶过程中的很多现象。如纯金属结晶时存在两个相(固、液共存) $p = 2$,纯金属 $c = 1$,代入(4-4)式得 $f = 1 - 2 + 1 = 0$ 。这说明纯金属结晶只能在恒温下进行。对于二元合金,在两相平衡条件下 $p = 2, c = 2, f = 1$ 。这说明此时还有一个可变因素。因此二元合金,一般是在一定温度范围内结晶。在二元合金的结晶过程中,当出现三相平衡时 $f = 2 - 3 + 1 = 0$,因此这个过程在恒温下进行。图 4-1 温度为 245°C 时为 $\text{Sb}, \text{Sb}, \text{L}$ 三相平衡,结晶只能在 245°C 进行。相图上的该三相区为 $d-s-e$ 水平线。

4.1.4 二元相图的一些几何规律

根据热力学基本原理,可以推导出相图所遵循的一些几何规律,掌握这些规律可以帮助我们理解相图的构成,判断所测定的相图中可能存在的错误。

如图 4-2 为铁-碳合金相图的一部分。我们用它作为例子来认识二元相图的几何规律。

1. 两个单相区之间必定有一个由这两个相组成的两相区,而不能以一条线接界。两个两相区必须以单相区或三相水平线隔开。由此可以看出二元相图中相邻相区的相数差一个(点接触除外)。这个规律被称为相区接触法则。

如:铁-碳相图中 γ 区、 L 区之间为 $L + \gamma$ 区。 α 区、 γ 区之间为 $\alpha + \gamma$ 区。 $L + \gamma$ 区与 $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ 区之间是 $L + \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ 三相水平线 EC 等。各相区之间的相数都符合相区接触法则。

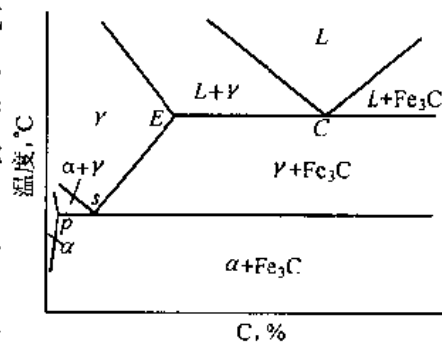


图 4-2 铁碳相图的一部分

2. 在二元相图中,若是三相平衡,则三相区必为一水平线,这条水平线与三个单相区的接触点确定了三个平衡相及相浓度。每条水平线必与三个两相区相邻。铁碳相图中的 EC 、 PS 水平线都是三相平衡线。如 PS 水平线表示 $\alpha + \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ 三相区。 α 相成分由 P 点确定, γ 相的成分由 S 点确定而 Fe_3C 的成分由三相水平线与 Fe_3C (为一垂线,图中未画出)的交点决定。

3. 如果两个恒温转变中有两个相同的相,则这两条水平线之间一定是由这两个相组成的两相区。如铁-碳相图中 $L + \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ 区 (EC 线)和 $\gamma + \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 区 (PS 线)的共同相为 γ 、 Fe_3C , EC 线与 PS 线之间为 $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ 两相区。

4. 当两相区与单相区的分界线与三相等温线相交,则分界线的延长线应进入另一两相区,而不会进入单相区(图 4-3)。

4.2 二元相图的基本类型

二元相图都是以一种或几种基本类型的相图组成的。掌握了基本类型的相图,就可以看懂复杂相图并可以用相图来分析物质的加热和冷却过程。本节较详细介绍匀晶型相图、共晶型相图、包晶型相图,对其他类型的二元相图也作简要介绍。

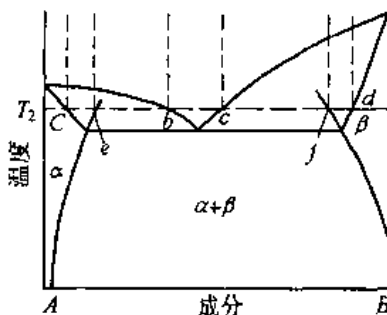


图 4-3 两相区与单相区分界线的走向

4.2.1 匀晶相图

1. 相图分析

由液相结晶出单相固溶体的过程被称为匀晶转变。匀晶转变可用下式表示



表示匀晶转变的相图称为匀晶相图。大多数合金的相图都包含匀晶转变部分。也有一些合金如 Cu-Ni 、 Si-Be 等只发生匀晶转变。这类合金在液态时,二组元无限互溶,在固态时也无限互溶,我们称这类系统为匀晶系。

Cu-Ni 合金是典型的匀晶系合金,其相图如图 4-4。匀晶转变在 $L + \alpha$ 两相区内完成,自由度为 1,结晶在一个温度范围内完成。

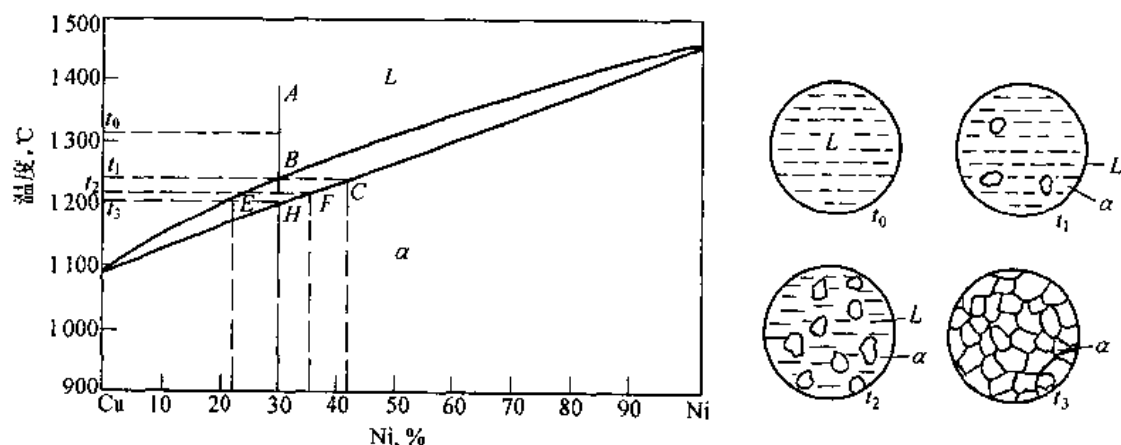


图 4-4 Cu-Ni 合金相图及固溶体平衡凝固时组织变化示意图

2. 固溶体合金的平衡凝固及组织

平衡凝固是指凝固过程中每个阶段都能达到平衡,因此平衡凝固是在极其缓慢的冷却下实现的。现以 30% Ni 、70% Cu 的铜镍合金为例来说明固溶体的平衡冷却过程及其组织。

在 30%Ni 处作垂线与液相交于 B , 与固相线交于 H 。由相图可见 $t > t_1$ 时, 合金为单一液相。在 t_1 温度, 表象点在液相线上, 这时液相 L_B 与固相 α_c 平衡, 结晶即将开始。继续冷却, 发生匀晶转变(表象点进入 $L + \alpha$ 区), 液相中析出固相 α 。这时液相成分沿液相线变化, 固相成分沿固相线变化。在 t_2 温度, 液相成分和固相成分分别为 E, F 点对应的成分。这时, 两相的重量百分数可由杠杆定理求出。继续冷却, 固相 α 不断析出。在 t_3 温度, 表象点落在固相线上, 液相全部凝固为合金成分(30%)的 α 相, 匀晶转变结束。

匀晶转变时, 固相和液相的成分是不同的, 所以, 在形核时不但要求溶液中有结构起伏, 还要有浓度起伏。平衡凝固得到成分均匀的 α 相是因为冷却速度极为缓慢, 液、固相中的溶质原子有足够的时间充分扩散。

3. 固溶体合金的非平衡凝固及其组织

实际上, 达到平衡凝固的条件是极为困难的。在实际冷却过程中, 凝固常常在几分钟甚至数小时内完成, 固溶体成分来不及扩散至均匀。先结晶的部分含高熔点的组分多, 后结晶的部分含低熔点的组分多, 溶液只能在固态表层建立平衡。因此, 实际生产中的凝固是在偏离平衡条件下进行的, 这种凝固过程被称为不平衡凝固。下面我们以 Cu - Ni 合金为例来分析不平衡凝固过程及其组织。

如图 4-5, 成分为 C_0 的合金在实际结晶过程中可能要过冷到 t_1 才能开始结晶。这时

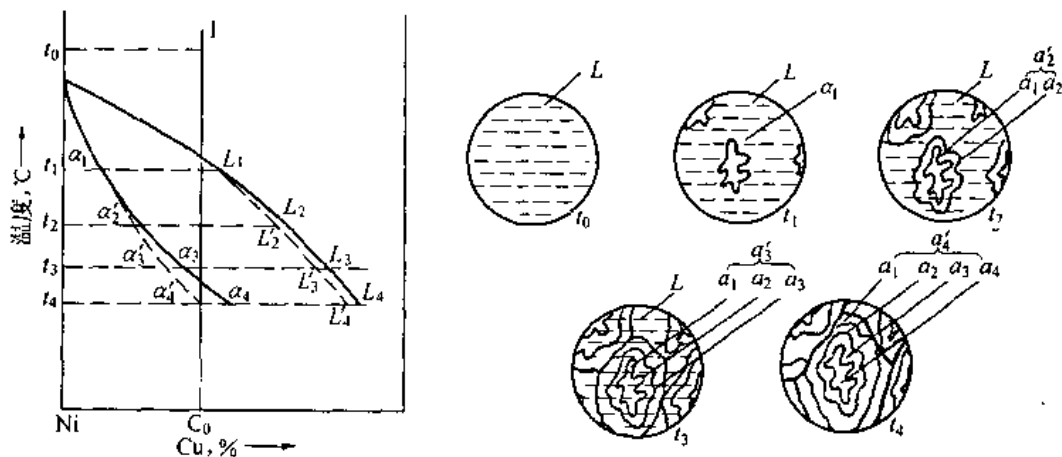


图 4-5 Cu - Ni 合金不平衡凝固及组织示意图

结晶出来的固相成分为 α_1 。 t_2 温度下固相的成分应该是 α_2 , 但由于冷速较快, 先结晶出来的 α_1 来不及通过扩散使其成分达到 α_2 。这样, t_2 温度下固相心部的成分仍为 α_1 , 固相的平均成分则为介于 α_1, α_2 之间的 α'_2 。同样, 冷却到 t_3 温度时, 固相的成分从心部到外缘依次为 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, 而平均成分则为介于 α_2, α_3 之间的 α'_3 。继续冷却表象点落在固相线上, 如果是平衡凝固, 结晶本应结束, 但实际上, 这时固相平均成分小于 C_0 , 说明凝固尚未完成。只有当温度降低到 t_4 时合金的平均成分才达到 C_0 , 凝固才结束。这时合金的成分由内到外依次为 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ 。很明显在不平衡凝固时, 固相的平均成分线偏离了平衡成分线(固相线)。同样的道理, 液相的平均成分线也偏离了平衡成分线(液相线), 只不过液相中原子扩散较容易, 液相平均成分线偏离较小罢了。冷却速度越快, 平均成分线的偏离越大。

不平衡凝固的组织心部含高熔点组元多(如镍的浓度 $\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3 > \alpha_4$),使得晶粒内成分不均匀。合金内部成分不均匀的现象被称为“偏析”,而晶粒内部成分不均匀的现象被称为“晶内偏析”,树枝晶内的偏析被称为“枝晶偏析”。枝晶偏析对铸件的性能影响很大。生产中常把铸件放在稍低于固相线的高温下长时间保温进行扩散退火(均匀化退火)来消除枝晶偏析。热轧和锻造也可使枝晶偏析降低。

由上分析可见,不平衡凝固时合金的固、液相平均成分线已经偏离了相图中的固相线和液相线。因此,不能用相图来准确的说明不平衡结晶过程。我们同样可以看到,即使在不平衡结晶时,固液界面上固、液相的平衡仍是符合相图所表示的平衡关系,因此在分析不平衡凝固时,相图仍有重要的参考价值。

4. 固溶体合金凝固时的溶质质量分布

合金凝固时溶质要重新分布,这将产生宏观偏析和微观偏析并对晶体的生长形态产生很大影响。

图 4-6 为匀晶合金的两种情况。设合金的浓度为 C_0 ,当合金冷却到温度 T_0 时,液相的浓度为 C_L ,固相的浓度为 C_S ,那么这两种浓度的比值 K_0 被称为平衡分配系数。

$$K_0 = C_S / C_L \quad (4-5)$$

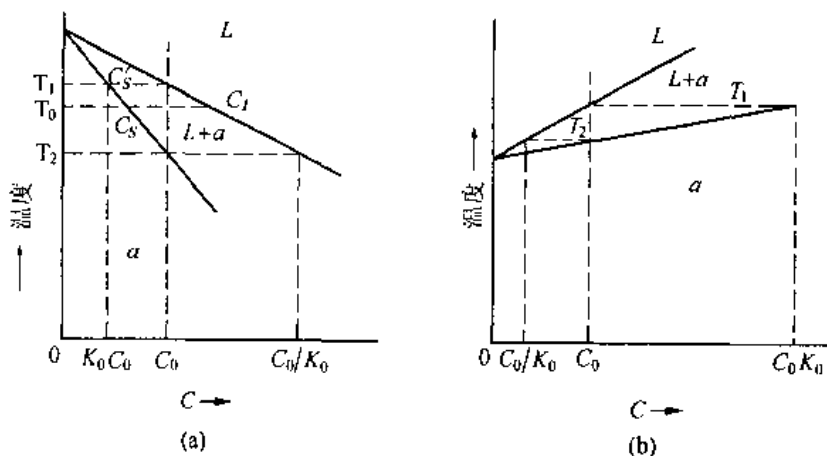


图 4-6 两种 K_0 情况

(a) $K_0 < 1$; (b) $K_0 > 1$

图 4-6 中(a)为 $K_0 < 1$ 的情况,(b)为 $K_0 > 1$ 的情况。为使问题简化我们粗略认为液、固相线为直线,这样 K_0 是常数。多数合金为 $K_0 < 1$ 情况。

我们考虑图 4-7 中的一个水平放置的圆棒容器中的合金液体的定向凝固问题。合金 $K_0 < 1$,凝固自左向右进行。

(1) 平衡冷却时固相的溶质分布

这种情况下,冷速极其缓慢,固体、液体中溶质原子都能充分扩散。这样凝固结束时,各部分成分都为 C_0 ,无偏析产生。如图 4-7 中 C_0 水平线所示。

实际凝固过程中,固相中扩散几乎不能进行而液相中溶质可以通过扩散、对流、搅拌,有不同程度的混合。这种凝固过程叫作正常凝固。一般的实际凝固过程均可视为正常凝固过程。下面讨论正常凝固过程的几种情况。

(2) 液体中溶质完全混合的情况

如凝固过程是缓慢的,液体通过扩散、对流、甚至搅拌充分混合。其定向凝固时液、固相成分见图 4-8(b)。凝固结束后,棒中的溶质分布见图 4-7 中虚线。

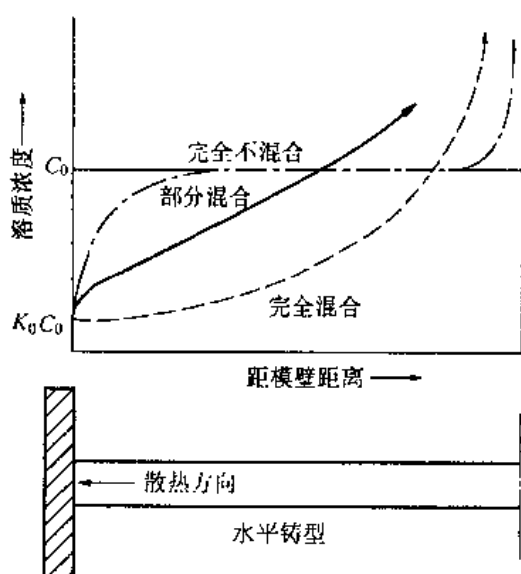


图 4-7 不同条件下定向凝固得到的溶质分布曲线

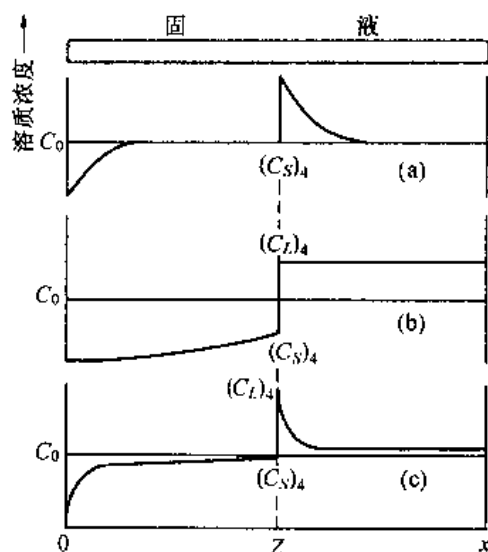


图 4-8 三种混合状态的溶质分布

设 C_0 为合金的原始浓度, L 为合金棒的长度, K_0 为平衡分配系数, Z 为固相的长度, 则可以证明

$$C_S = C_0 K_0 \left(1 - \frac{Z}{L}\right)^{K_0-1} \quad (4-6)$$

$$C_L = C_0 \left(1 - \frac{Z}{L}\right)^{K_0-1} \quad (4-7)$$

由(4-6)式及图 4-7 可知, $K_0 < 1$ 时, 如凝固从左到右进行则左端得到纯化, 溶质富集于右端。 K_0 越小这种效应越明显。因推导时作了一些假设所以 $\frac{Z}{L} \rightarrow 1$ 时公式无意义。

(3) 液体中仅通过扩散而混合的情况(液相完全不混合)

当凝固速度很快, 无搅拌时, 固体中无扩散而液体中仅靠扩散而混合。这种情况比较符合实际凝固情况。这种情况下的凝固过程可见图 4-8(a)。

由图可见, 成分为 C_0 的合金开始凝成的固体成分为 $K_0 C_0$ 。因为 $K_0 C_0 < C_0$, 所以有一部分溶质原子排到界面上液相中, 在界面处的液相中形成溶质原子的堆积。以后界面推移过程中, 因为固相是由浓度较高的液相凝固成的, 所以固相浓度也逐渐增加。当界面液相浓度为 C_0/K_0 时, 界面处固体浓度为 C_0 (见图 4-6(a)), 这时, 从固相中排到界面液相中的溶质原子数等于从界面扩散出去的溶质原子数, 凝固达到稳定态。这以后, 界面上及界面附近的条件不变, 即凝固进入稳定状态。在稳定态 $C_S = C_0$, $C_L = C_0/K_0$ 。直到凝固快要结束时由于所剩液体很少, 堆集在界面的溶质已无地方扩散, 于是液相中浓度迅速增高, 凝固出的固相浓度也迅速增高。在稳定阶段, 固相的浓度始终为 C_0 。这种情况下,

凝固后棒中的浓度分布见图 4-7 中点划线。

在稳定态,液相的溶质成分分布可用 4-8 式表示。

$$C_L = C_0 \left\{ 1 + \frac{1 - K_0}{K_0} e^{-\frac{RZ}{D}} \right\} \quad (4-8)$$

式中, R 是界面移动速度, D 是溶质在液体中的扩散系数。

(4) 液体中溶质部分混合的情况

这种情况下凝固过程的溶质分布见图 4-8(c), 凝固后棒中的浓度分布见图 4-7 中实线。 $K_0 > 1$ 时与上述三种情况类似, 只不过溶质富集于始端, 末端得到提纯。

(5) 区域熔炼

从上节的讨论中我们知道, 固溶体合金定向凝固时, 溶质要重新分布。对 $K_0 < 1$ 的合金, 溶质富集于末端, 始端得到提纯, 对 $K_0 > 1$ 的合金, 溶质富集于始端, 末端得到提纯。50 年代以来人们利用这个原理发展了区域提纯技术。区域提纯装置如图 4-9 所示。将待提纯的金属棒放在一个长容器(如石墨盘)中, 用一个可移动的电炉局部熔化该金属棒。当电炉从一端移动到另一端, 金属棒得到一次提纯。如将这一过程重复多次则可以把不纯的金属棒的一端提炼得很纯(见图 4-9)。例如, 对于 $K_0 = 0.1$ 的材料。只需经五次区域熔炼, 就可将前半段的杂质平均含量降低至原来的 $1/1000$ 。区域熔炼常被用来提炼超纯的硅、锗等半导体材料及高纯的金属材料、有机材料等。

5. 成分过冷

第二章已经指出, 凝固必须在有过冷的情况下才能发生。对纯金属, 由于凝固过程中熔点始终不变, 过冷度完全决定于实际温度分布, 这样的过冷叫做热学过冷或简称热过冷。在液态合金的凝固过程中, 即使溶液的实际温度分布一定, 由于溶液中溶质分布的变化(4-8 式), 改变了熔点, 此时过冷是由成分变化和实际温度分布两个因素来决定的。这种过冷, 称为成分过冷。如图 4-10, 有一个 $K_0 < 1$ 的合金, 其相图为(a), 液相的溶质分布如(c), 分布曲线由 4-8 式表示。利用相图可知液相的熔点为 $T_L = T_A - mC_L$ (m 为液相线的斜率)。

液相中熔点的分布可通过将 4-8 式代入 $T_L = T_A - mC_L$ 中求出

$$T_L = T_A - mC_0 \left(1 + \frac{1 - K_0}{K_0} e^{-\frac{RZ}{D}} \right) \quad (4-9)$$

式中 T_A 为纯溶剂的熔点。(4-9)式的曲线见图 4-10(d)。

将实际温度分布曲线(b)与液相熔点分布曲线(d)叠加在一起可以得到固-液界面前的成分过冷区(图(e)中阴影部分)。下面我们分析界面前沿出现成分过冷的条件。

设液相中实际温度梯度为 G , 由 4-9 式, 界面处液相熔点温度的梯度应为 $\frac{dT_L}{dZ} \Big|_{Z=0} = mC_0 \frac{1 - K_0}{K_0} \frac{R}{D}$ 。由图 4-10(e)可知出现成分过冷的条件应为

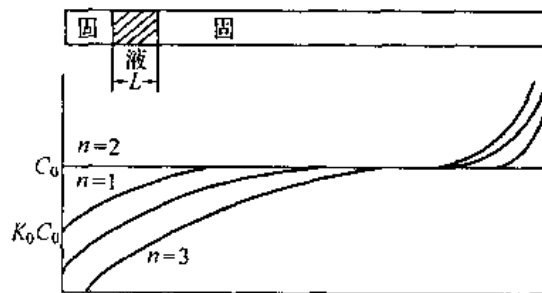


图 4-9 由区域熔炼而得到的沿金属棒的成分变化, n 为区域熔炼次数

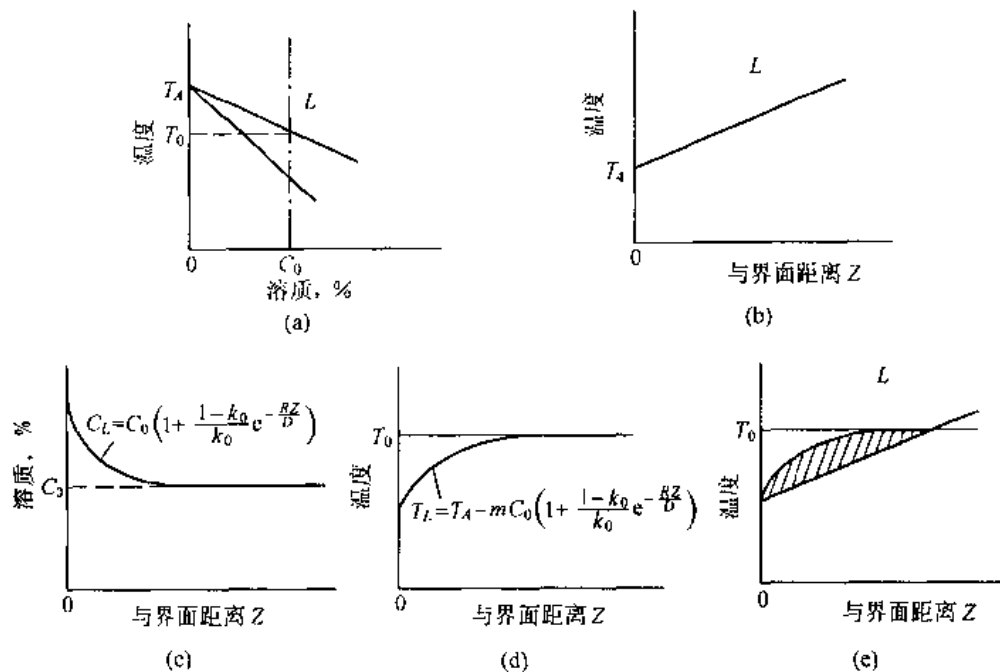


图 4-10 $K_0 < 1$ 合金的成分过冷示意图

$$G \leq mC_0 \frac{1 - K_0 R}{K_0 D}$$

或

$$\frac{G}{R} \leq m \frac{C_0}{D} \left(\frac{1 - K_0}{K_0} \right) \quad (4-10)$$

(4-10)式左边是外界条件,右边是合金本身的参数。由此可看出影响成分过冷的因素为:

(1) 合金的液相线越陡(m),合金含溶质浓度越大(C_0),液体的扩散系数越小(D), $K_0 < 1$ 时, K_0 越小, $K_0 > 1$ 时 K_0 越大则成分过冷倾向越大。

(2) 液相中实际温度分布(G)越平缓,凝固速度(R)越快,成分过冷倾向越大。

成分过冷是合金凝固时的普遍现象,它对于晶体的生长形态,铸锭的宏观组织和凝固方式都有重要影响。

6. 固溶体合金凝固时的生长形态

在第二章我们知道纯物质在正温度梯度下,只能以平面方式生长。在合金凝固过程中由于成分过冷,界面前沿存在一个从界面到液相内部过冷度增大的区域。因此,在正温度梯度下,根据成分过冷区大小不同,合金也可以生成胞状组织,胞状树枝晶、柱状树枝晶,在界面前液相中某些区域,成分过冷度大到形核所要求的过冷度时,在液相中甚至可生成等轴状树枝晶。有人通过实验总结出 G/\sqrt{R} , C_0 与固溶体生长形态之间的关系图(图 4-11)。典型的胞状组织见图 4-12,树枝状组织见图 3-11。

研究晶体生长形态及其影响因素在生产中有实际意义。铸件及焊缝组织都常出现胞

状晶和树枝晶。控制 G/\sqrt{R} ，可以控制其组织，改善铸件和焊缝的性能。

4.2.2 共晶相图

1. 共晶相图分析

很多合金，当冷却到某个温度时，会在该温度下同时结晶出两种成分不同的固相。我们把液相在恒温下同时结晶出两个固相的转变称为共晶转变，其表达式为： $L \xrightarrow{t_E} \alpha + \beta$ 。

共晶转变的生成物为两个相的机械混合物，我们把它称为共晶体。具有共晶转变的合金被称为共晶合金。

很多重要的工业合金如铸铁、Al-Si, Al-Cu, Pb-Sn, Pb-Sb, Ag-Cu 等都是共晶合金。共晶合金具有优良的铸造性能，在工业中得到广泛应用。

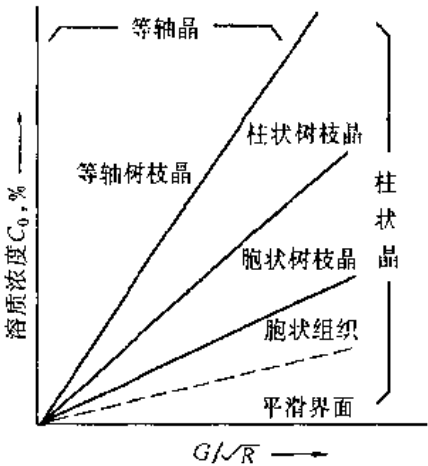


图 4-11 G/\sqrt{R} 和 C_0 对固溶体晶体生长形态的影响

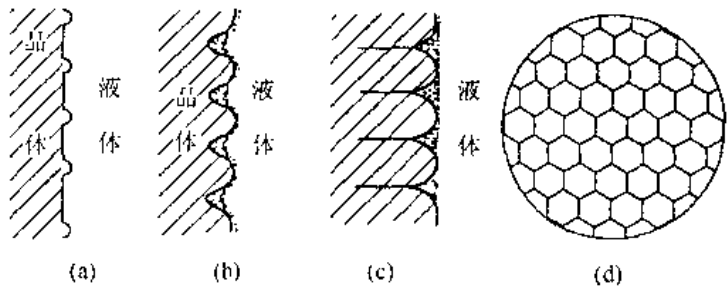


图 4-12 胞状界面的形成过程及胞状偏析

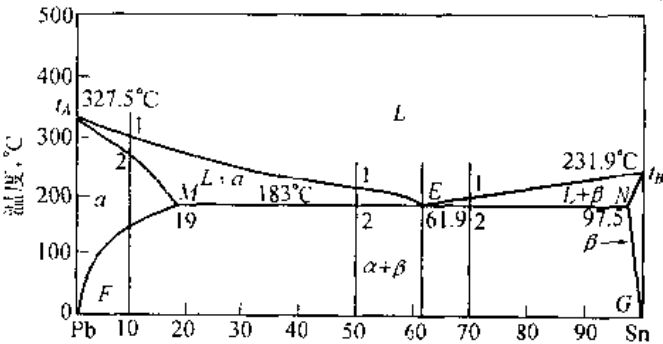


图 4-13 Pb-Sn 合金相图

图 4-13 为 Pb-Sn 合金系相图。图中， t_A, t_B 分别为 Pb, Sn 的熔点。 t_A-E-t_B 为液相线， $t_A-M-E-N-t_B$ 为固相线。其中 MEN 为共晶线，E 点为共晶点。成分为 E 的液相在 MEN 温度发生共晶转变 $L_E \xrightarrow{t_E} \alpha_M + \beta_N$ 。共晶转变时是 L_E, α_M, β_N 三相平衡。由相律 $f = C - P + 1 = 0$ 可知共晶转变必然在恒温下进行。图中 α 是 Sn 溶于 Pb 形成的固溶体， β 是 Pb 溶于 Sn 形成的固溶体。MF 是 Sn 在 Pb 中的固溶度线，NG 是 Pb 在 Sn 中的固

溶解度线。

相图中成分在 M 点以左的合金为 α 固溶体合金,成分在 N 点以右的合金为 β 固溶体合金。成分为 E 点的合金为共晶合金, ME 之间的合金为亚共晶合金, EN 之间的合金为过共晶合金。

2. Pb-Sn 合金的平衡凝固

(1) α 固溶体合金及 β 固溶体合金

由图 4-13 可以看出,含 10% Sn 的合金缓冷到 1 点时,开始从液相中结晶出 α 相。随着温度的下降, α 相的量不断增多,液相的量不断减少,两相成分分别沿 $t_A M$ 和 $t_A E$ 变化。当合金冷却到 2 点时,全部结晶成 α 固溶体。这一过程就是上节讲过的匀晶转变。

继续冷却时,在 2-3 点之间 α 不发生变化。当温度下降到 3 点以下时,Sn 在 α 相中呈过饱和,过剩的 Sn 以 β 固溶体的形式从 α 固溶体中析出。这时, α 和 β 的成分分别沿固溶度线 MF 和 NG 变化。这种从 α 固溶体中析出的 β 固溶体称为次生 β 固溶体,记作 β_{II} ,以与从液相直接析出的初生 β 固溶体区别。

该合金的组织为 $\alpha + \beta_{II}$, β_{II} 常分布在晶界上,有时也分布在晶内。图 4-15 为该合金的显微组织照片。黑色基体为 α 相,白色颗粒为 β_{II} 。

所有成分位于 F 、 M 之间的合金的平衡结晶过程都与上述合金类似,其显微组织都是 $\alpha + \beta_{II}$,只不过两相的相对量不同,合金成分越靠近 M 点, β_{II} 越多。

图 4-14 为 10% Sn 合金的平衡冷却示意图。

β 固溶体合金的平衡冷却过程与 α 固溶体合金类似,只不过生成的是初生 β 固溶体及在低温下脱溶出的次生 α_{II} 。室温组织为 $\beta + \alpha_{II}$ 。

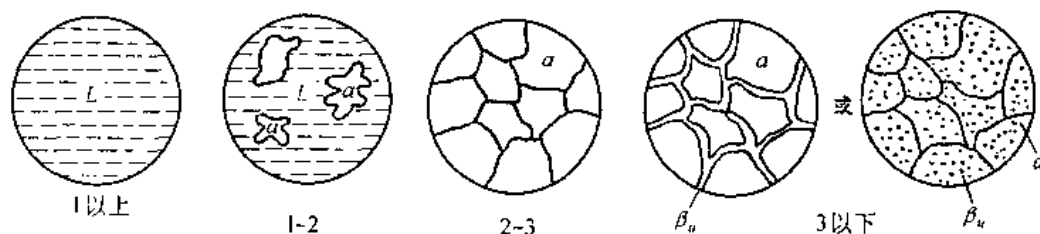


图 4-14 含 10% Sn 的 Pb-Sn 合金平衡冷却示意图

(2) 共晶合金(含 61.9% Sn)

该合金的平衡冷却示意图见图 4-16。缓冷时,该合金在 t_E 温度发生共晶转变: $L_E \xrightarrow{t_E} \alpha_M + \beta_N$ 。这一过程在 t_E 温度下一直进行到液相完全消失。该合金的显微组织为 100% 的共晶体(见图 4-17)。 t_E 温度以下析出的 β_{II} 和 α_{II} 与共晶体中的 α 、 β 相混在一起,难以分辨。共晶体中两相的相对量可在稍低于 t_E 的 $\alpha + \beta$ 两相区用杠杆定理求得

$$\alpha_M\% = \frac{EN}{MN} = 45.4\%; \beta_N\% = \frac{ME}{MN} = 54.6\%$$

(3) 亚共晶合金及过共晶合金

成分在 E 点以左、 M 点以右的合金是亚共晶合金。现以成分为 50% Sn 的 Pb-Sn 合金为例分析其平衡凝固过程(图 4-18)。

在温度 1~2 之间, α 固溶体从液相中不断析出,此时液相的成分沿液相线 $t_A E$ 变化。

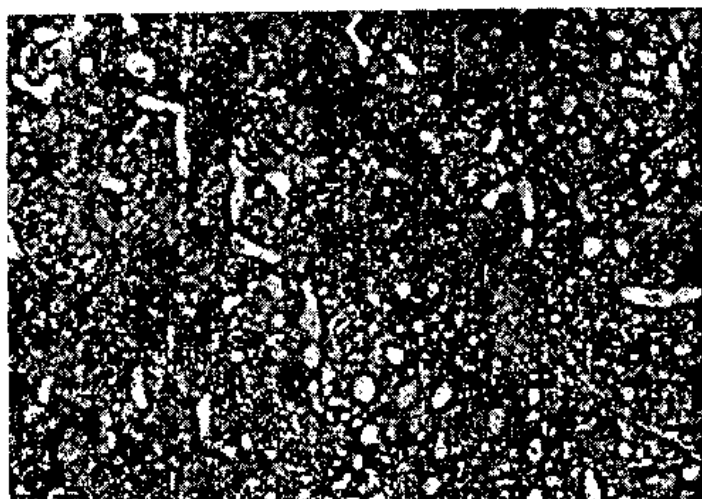


图 4-15 10% Sn-Sb 合金的室温组织

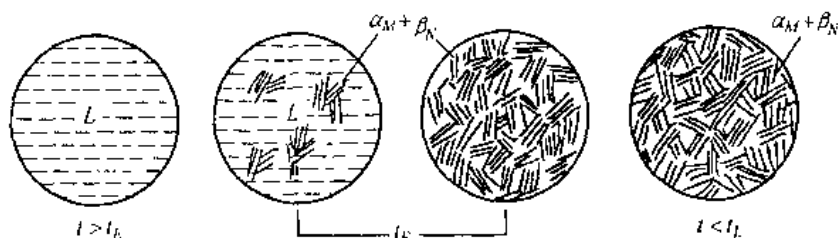


图 4-16 Pb-Sn 共晶合金平衡冷却示意图

随温度的下降 α 相不断增加,液相不断减少。这一阶段生成的 α 相称为初生 α 相或先共晶 α 相。当温度达到 2 点时,表象点落在 MEN 水平线上,剩余液相成分达到共晶成分 E 。在共晶温度 2, 剩余液相发生共晶转变,生成共晶体。到此,合金由初生 α_M 相和共晶体组成。在 t_2 以下,合金继续冷却时从初生 α 相和共晶中的 α 相中不断析出 β_{II} , 从共晶体中的 β 相中不断析出 α_{II} , 直至室温。由于 α_{II} , β_{II} 析出不多,除了在初生 α 固溶体中可看到 β_{II} 外,共晶组织保持不变。亚共晶合金的室温组织为 $\alpha_{初} + (\alpha + \beta) + \beta_{II}$ (图 4-19(a))。

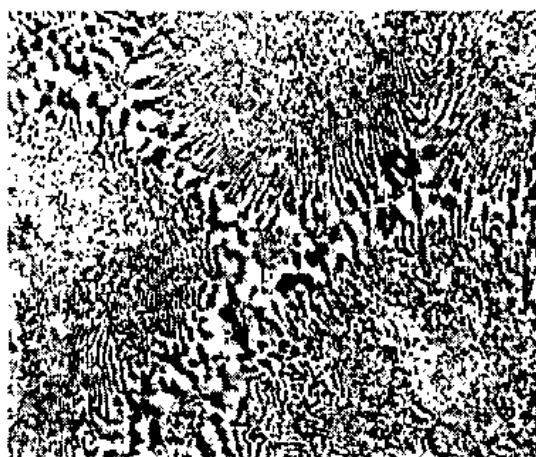


图 4-17 Pb-Sn 共晶合金的显微组织

相图中成分在 EN 之间的合金被称为过共晶合金。其平衡凝固过程与亚共晶合金类似,只是初生相为 β 固溶体。室温时的组织为, $\beta_{初} + (\alpha + \beta) + \alpha_{II}$ (见图 4-19(b))。

由上分析可见,所有 Pb-Sn 合金室温下的相都是 α 、 β 相,但不同成分的合金组织中相的聚集方式和分布不同。在金相分析中,相的分布和聚集方式十分重要。我们把初生 α 相、共晶体、 α_{II} 、 β_{II} 各作为一种“组成体”来对待称为“组织组成体”。今后我们在研究其他合金时将会看到还有很多别的组织组成体。二元合金中相的相对量及组织组成体的相

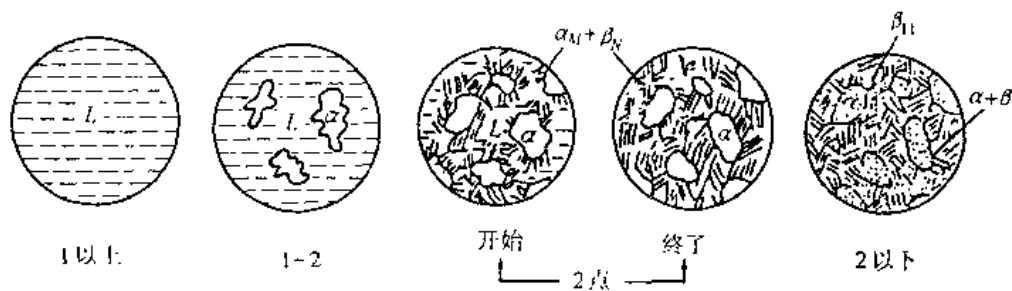
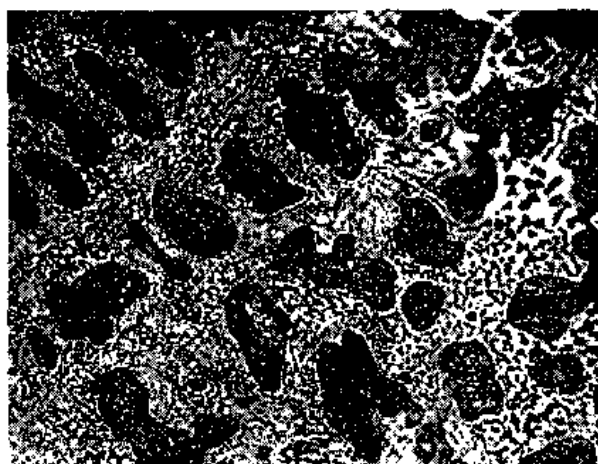
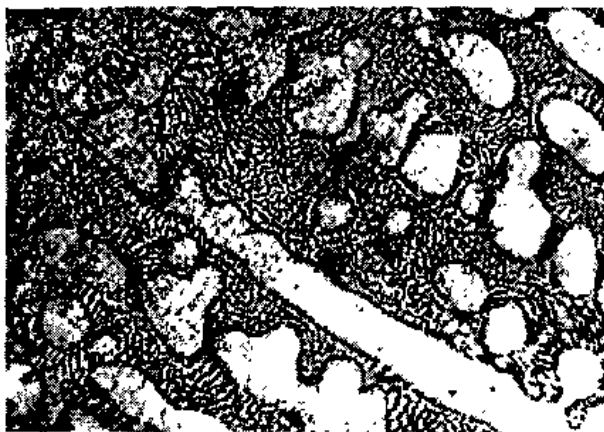


图 4-18 亚共晶合金平衡凝固过程示意图



(a)



(b)

图 4-19 (a) Pb-Sn 亚共晶合金组织; (b) Pb-Sn 过共晶合金组织

对量都可用杠杆定律求得。如 50% Sn 的亚共晶合金在稍低于 183℃ 温度下相的相对量及组织组成物的相对量为：

相的相对量

$$\alpha\% = \frac{2N}{MN} = \frac{97.5 - 50}{97.5 - 19} \approx 60\%$$

$$\beta\% = \frac{M2}{MN} = \frac{50 - 19}{97.5 - 19} \approx 40\%$$

组织组成体的相对量

$$\alpha_{初}\% = \frac{2E}{ME} = \frac{61.9 - 50}{61.9 - 19} \approx 27.7\%$$

$$(\alpha + \beta)\% = \frac{M2}{ME} = \frac{50 - 19}{61.9 - 19} \approx 72.3\%$$

3. 共晶组织的形态

共晶组织的基本特征是两相交替分布。根据合金组元的不同,共晶组织形态各异。图 4-20 为共晶组织的几种形态。按组成相在它们自身熔体中长大时的固-液界面分类,共晶组织可分为三大类:(1)金属-金属型(粗糙-粗糙界面);(2)金属-非金属型(粗糙-光滑界面);(3)非金属-非金属型(光滑-光滑界面)。

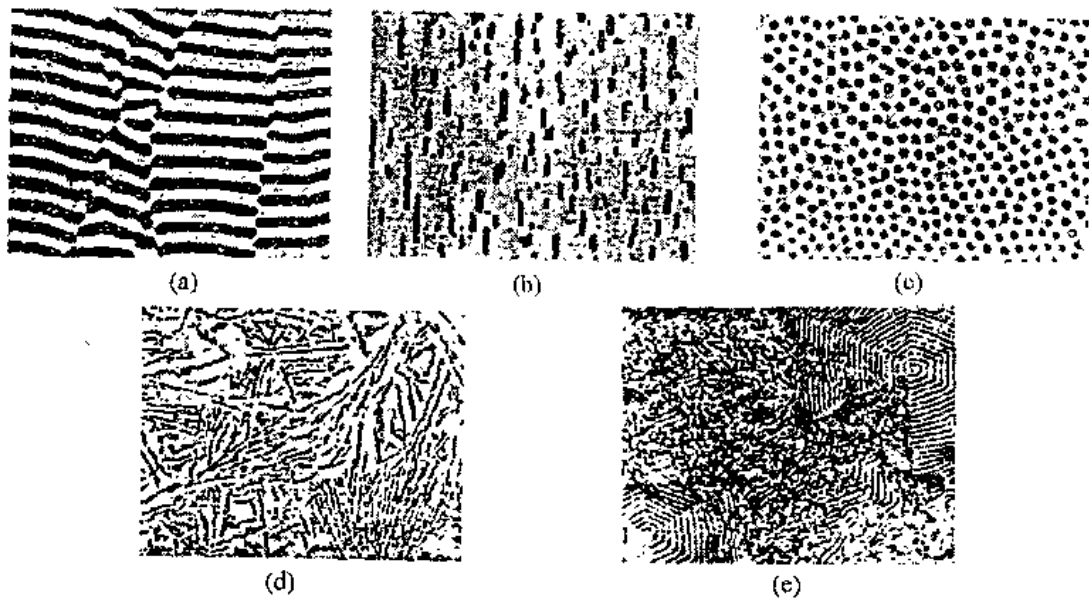


图 4-20 典型的共晶合金组织

(a) 层片状;(b) 棒状(条状或纤维状);(c) 球状(短棒状)(d) 针状;(e) 螺旋状

所有金属-金属共晶及许多金属-金属间化合物共晶为第一类共晶。它们的显微组织形态大多呈层片状、棒状或纤维状。形成层片状还是棒状共晶,在某些条件下会受生长速率、结晶前沿温度梯度的影响,但主要受界面能控制。

近代研究表明,在大多数粗糙-粗糙界面共晶合金的过冷液体中,总是有一相首先形核,它被称为领先相。第二相往往以领先相为基底析出。在共晶增殖期间,两个组成相不是独立地重新形核,而是通过所谓横向的“搭桥”使各片层连在一起。每一层片不是一个单独的晶粒,而是高度分叉的单个长大单元的一部分。图 4-21 示意地表示了在共晶合金中层片相邻形核和增殖的情况。这种形核和增殖机构称为“搭桥机构”。X 射线和电子衍射证明一个共晶团中相同相各片层基本上具有相同的位向。

下面我们分析粗糙-粗糙界面共晶团的长大。

由于金属-金属型共晶的固-液界面是粗糙界面,所以其界面向前生长不取决于结晶

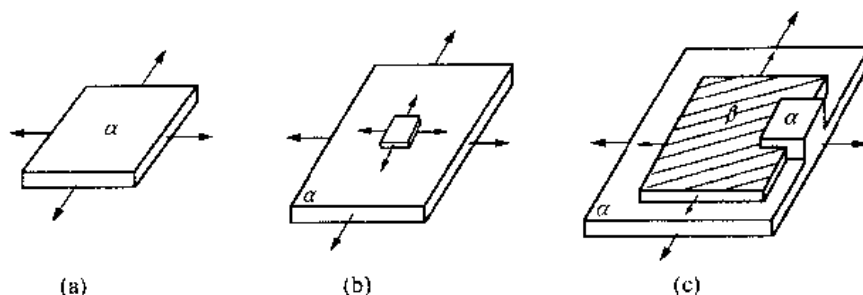


图 4-21 在共晶合金中层片的相邻形核和增殖的搭桥机构

(a) 领先相 α 相; (b) β 相在 α 相上的形核; (c) 在相边缘上“搭桥”增殖

的性质,而取决于热流的方向。两相并排长大方向垂直于固-液界面。由于两相之间的片层间距很小,在长大过程中横向扩散是主要的。由图 4-22 可知, α 相前沿是富 B 组元的, β 相前沿是富 A 组元的。在长大过程中, B 原子从 α 相前沿横向扩散到 β 相前沿, A 原子从 β 相前沿横向扩散到 α 相前沿,这就保证了同时结晶出两个不同成分的相,而液相仍维持原来的成分 C_E ,结晶出来的两相的平均成分也是原来的共晶合金成分 C_E 。

层片间距越小,组元的横向扩散越有利,但层片间距减小意味着层片数增多,使界面积增大,增加了界面能。因此,在一定的条件下具有一定的层片间距。

共晶形成时,结晶前沿的过冷度越大,则凝固速度 R 越快。层片间距 λ 与 R 的关系为

$$\lambda = KR^{-n} \quad (4-15)$$

式中 K 为系数,对一般合金来说 $n=0.4 \sim 0.5$ 。

可见,过冷度越大,凝固速度越快,共晶的层片间距越小。减小层片间距,可以提高共晶合金的强度。

金属-非金属(粗糙-光滑界面)型共晶合金有 Fe-C、Al-Si 等系合金,许多金属-金属氧化物、金属-金属碳化物系也属于此类共晶。

这类共晶常呈复杂形态如树枝状(见图 4-23 Fe-石墨共晶)、针状(见图 4-20)、骨骼状等。并非所有的金属-非金属型共晶都有复杂的形态,如 Al-Bi, Al-NiAl₃ 等共晶体便是层片状或棒状。

4. 伪共晶

平衡凝固时,任何偏离共晶成分的合金都不可能得到百分之百的共晶组织。在非平衡凝固条件下,成分接近共晶成分的亚共晶或过共晶合金,凝固后的组织却可以全部是共晶

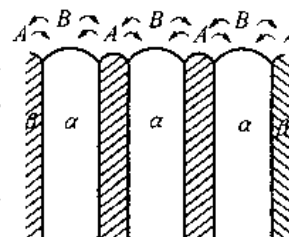


图 4-22 层片状共晶前沿液相中原子扩散示意图



图 4-23 Fe-石墨的共晶组织

体。这种非共晶合金得到完全的共晶组织称为伪共晶。

由热力学考虑,合金液体过冷到平衡相图的两条液相线的延长线所包围的区域时,合金液体对于 α 相和 β 相都是过饱和的,这时,液相中可同时析出 α 相和 β 相形成伪共晶。事实上情况要更复杂。考夫莱的工作证明,至少对于有机物来说可以存在四种伪共晶区(图4-24)。

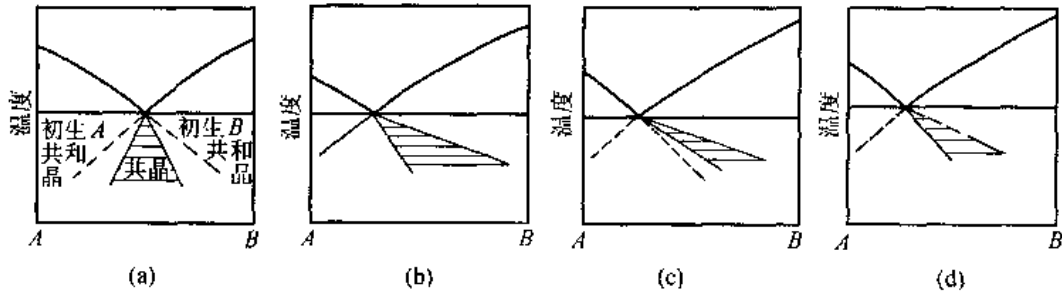


图4-24 可能出现的四种伪共晶区

在两组成相熔点相近的情况,一般出现对称的伪共晶区(图4-24(a))。当两组元熔点相差悬殊时,伪共晶区往往偏向高熔点组元(图4-24)。因为在这种情况下,共晶成分 C_E 往往与低熔点相(A)更接近,而与B相差很大,当共晶合金过冷到共晶温度以下时,由于液相成分 C_E 与B相差很大,很难通过扩散达到形成B的要求,而 C_E 与A却较接近,这样往往先形成初晶A。这样共晶合金的组织却类似亚共晶组织。对于过共晶合金则因其液相浓度与A,B的差别较为接近,反而易形成完全是共晶的组织。

对Sn-Bi、Al-Si共晶系的研究还发现,伪共晶区常偏向非金属(或金属性低)的组元一侧。金属或其固溶体为粗糙界面以垂直方式长大,生长速度快,非金属或亚金属为光滑界面依靠缺陷生长,生长速度慢。要实现两相配合长大,合金成分必须含有更多的非金属组元,即伪共晶区偏向非金属一侧。

5. 不平衡共晶体

由图4-25可以看出,合金II在不平衡凝固时,由于固相线偏离平衡位置,不但冷到固相线上凝固不能结束,甚至冷到共晶温度以下,还有少量液相残留,最后这些液相转变为共晶体,形成所谓不平衡共晶组织。

6. 离异共晶

当合金成分偏离共晶成分很远时,如图4-25合金II,在不平衡凝固时其形成的共晶组织所占的体积分数很小,而先共晶相所占体积分数很大,这时与先共晶相相同的组成相就会依附于先共晶相长大,把另一相孤立出来,结果形成了以先共晶相为基体,另一组成相连续地或断续地分布在先共晶相晶粒的边界上(见图4-26)。这种两相分离的共晶组织叫离异共晶。

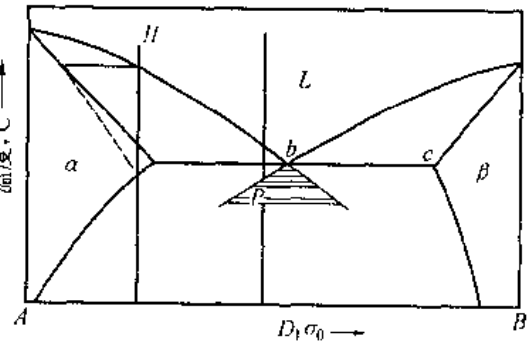


图4-25 热力学考虑的伪共晶区及不平衡共晶体

4.2.3 包晶相图

1. 包晶相图分析

一个液相与一个固相在恒温下生成另一个固相的转变被称为包晶转变。其表达式为 $L + \alpha \xrightarrow{T_D} \beta$ 。工业上很多重要的合金的相图中都含有包晶转变。

图 4-27(a) 的 Pt - Ag 相图是典型的包晶转变相图。图 3-27(b) 表示包晶相图的特征。

在这个相图中, PDC 水平线是包晶线, 它的上方为 $L + \alpha$ 相区, 右下方为 $L + \beta$ 相区左下方为 $\alpha + \beta$ 相区。包晶线左、右两端分别与 α 相区和 L 相区相接, D 点



图 4-26 Al - Cu 合金的高异共晶, 晶界上的相为 Al_2Cu

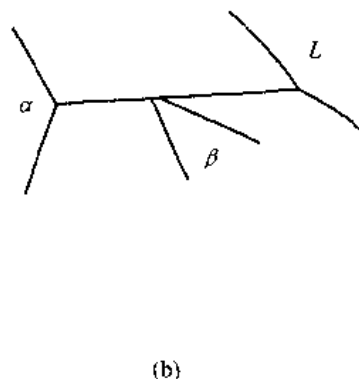
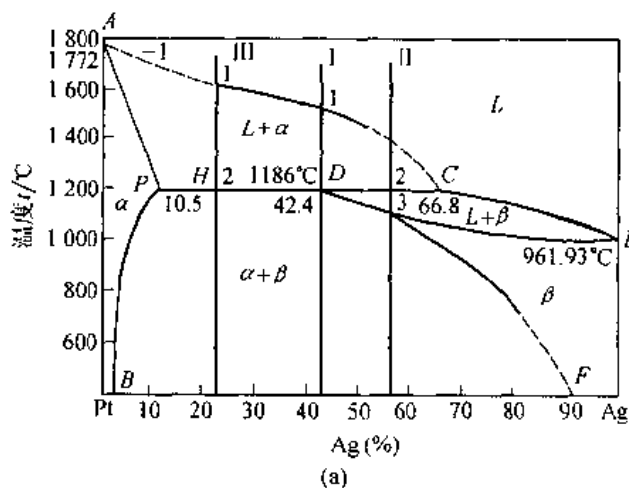


图 4-27 (a) Pt - Ag 相图; (b) 包晶转变相图的特征

与下方的 β 相区相接。成分在 PC 范围的所有合金在包晶线温度都要发生包晶转变。

2. Pt - Ag 合金的平衡凝固

(1) 含 42.4% Ag 的 Pt - Ag 合金(合金 I)

合金 I 在 1 以上温度为液相。从 1-D 液相中不断结晶出初晶 α 相, 随温度下降 α 相成分沿固相线 AP 变化, 液相成分沿液相线 AC 变化。在 D 点温度 α 相成分达到 P 点, L 相成分达到 C 点, 这时发生包晶转变 $L_c + \alpha_p \xrightarrow{T_D} \beta_D$ 。转变结束后, L 相和 α 相全部转变为 β 相。继续冷却, β 相的固溶度沿其固溶度线 DF 变化, 不断析出 α_{II} 。合金 I 在室温下的平衡组织为 $\beta + \alpha_{II}$ 。图 4-28 为合金 I 的平衡凝固过程示意图。

(2) 42.4% < Ag < 66.8% 的 Pt - Ag 合金(合金 II)

合金 II 冷却到 1 点时, 开始结晶出初晶 α 相, 在 1-2 温度, 液相不断析出初晶 α 相。在 2 点温度发生包晶转变 $L_c + \alpha_p \xrightarrow{T_D} \beta_D$ 。由杠杆定律并与合金 I 比较可知包晶转变后

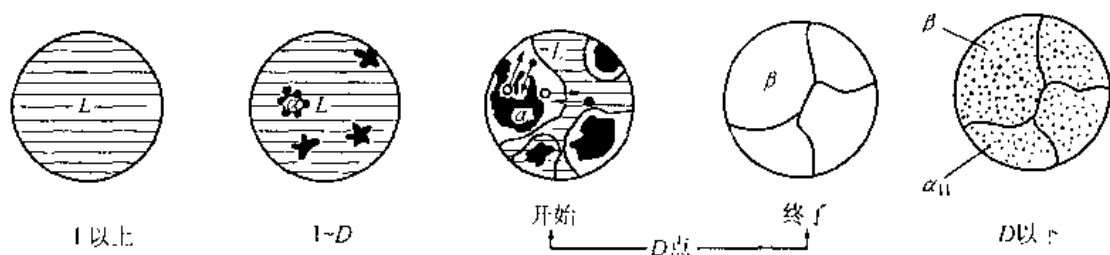


图 4-28 合金 I 的平衡凝固示意图

必有液相剩余。在 2-3 温度冷却, 剩余液相按匀晶转变全部转变为 β 相。在 3 点以下冷却, β 相中不断析出 α_{II} 。合金 II 在室温下的平衡组织为 $\beta + \alpha_{II}$ 。图 4-29 为合金 II 的平衡凝固示意图。

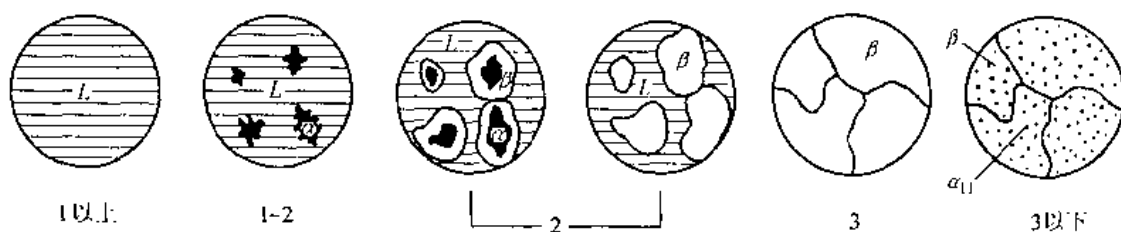


图 4-29 合金 II 的平衡凝固示意图

(3) $10.5\% < Ag < 42.4\%$ 的 Pt-Ag 合金 (合金 III)

合金 III 冷却到 1 点时, 开始结晶出初晶 α 相, 在 1-2 温度, 液相不断析出初晶 α 相。在 2 点温度发生包晶转变 $L_c + \alpha_p \rightarrow \beta_D$ 。由杠杆定理并与合金 I 比较可知包晶转变后必有 α 相剩余。继续冷却 α 相中不断析出 β_{II} , β 相中不断析出 α_{II} 。合金 III 的室温平衡组织为 $\alpha + \beta + \beta_{II} + \alpha_{II}$ 。图 4-30 为合金 III 的平衡凝固示意图。

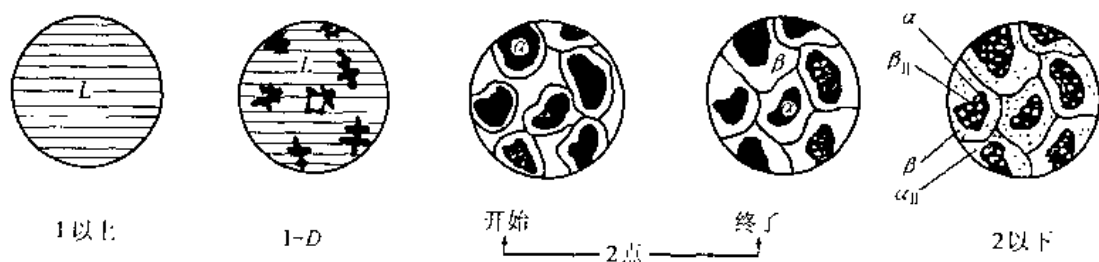


图 4-30 合金 III 的平衡凝固示意图

3. 具有包晶转变的合金的不平衡凝固

包晶转变的机构如图 4-31 所示。包晶转变产物 β 相包在 α 相外面 (这也是包晶转变名称的由来), 这样, 两个反应相 L, α 的原子必须通过 β 相来传递以维持反应的进行。原子在固相中的扩散速度比在液相中慢得多, 所以包晶转变速度往往很慢。

实际生产中, 由于冷速较快, 包晶转变不能充分进行。如 Pt-Ag 合金中的合金 I、合金 II, 平衡凝固组织中没有 α 相, 在不平衡凝固时则在 β 相中心保留残余的 α 相, 合金 III

不平衡凝固组织中的 α 相也比平衡凝固组织中的多。

此外,在不平衡凝固条件下,一些原来不应发生包晶转变的合金,如 Pt - Ag 合金系中 $\text{Ag} < 10.5\%$ 的合金,由于枝晶偏析使得在包晶转变温度下仍有少量液相并与初生 α 相发生包晶转变,这样本应为全部 α 相的合金,组织中出现了少量 β 相。

包晶转变产生的不平衡组织,可采用长时间的扩散退火来减少或消除。

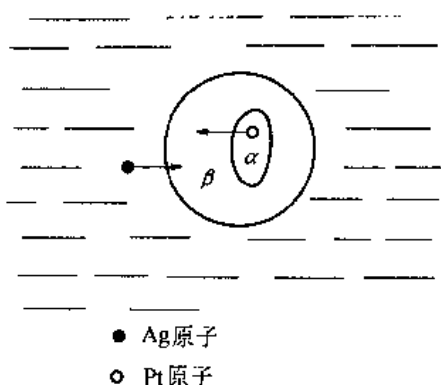


图 4-31 包晶转变的机构示意图

4.3 二元相图的分析和使用

4.3.1 其他类型的二元相图

除匀晶、共晶和包晶三种最基本的相图外还有其他类型的二元相图。

1. 其他类型的恒温转变相图

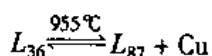
(1) 熔晶转变相图

一个固相在恒温下转变为一个液相和另一个固相的转变称为熔晶转变。图 4-32 Fe - B 相图就含有 $\delta \xrightarrow{1381^\circ\text{C}} L + \gamma$ 的熔晶转变。这种转变意味着一个固相在温度下降时可以部分熔化,所以称之为“熔晶转变”。

(2) 偏晶转变相图

有些二元系在液态时两组元只能部分溶解,甚至几乎不溶解,这类二元系可能产生偏晶转变。

偏晶转变是一个液相 L_1 分解为一个固相和另一成分的液相 L_2 的转变。图 4-33 Cu - Pb 相图在 955°C 有偏晶转变



Cu - Pb, Cu - O, Ca - Cd, Fe - O, Mn - Pb 等二元系中含有偏晶转变。

实践表明,偏晶合金在定向凝固时若适当地控制长大条件,可以控制结晶相的间距、取向和形态等,作为纤维增强复合材料。另外,已从 Hg - Te 系偏晶合金中制备出半导体化合物 HgTe 的单晶体。Cu - Pb 合金是轴承合金。

(3) 共析转变相图

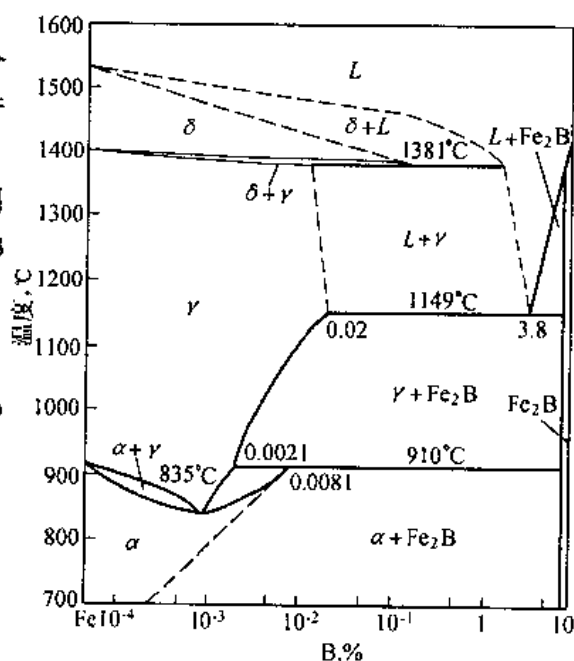


图 4-32 Fe - B 相图

一定成分的固相在恒温下生成另外两个一定成分的固相的转变叫共析转变。共析转变的相图特征与共晶转变的非常类似,所不同的是反应相不是液相而是固相。

铁-钛合金相图(图 4-34)中,大约 590℃ 发生 $\beta_{Ti} \xrightarrow{590^\circ C} \zeta + \alpha_{(Ti)}$ 的共析转变。

(4) 包析转变相图

两个一定成分的固相,在恒温下,转变为一个新的固相的转变叫作包析转变。包析转变的相图特征与包晶转变的类似,只是包析转变中没有液相,只有固相。

铁-硼合金系在 910℃ 存在包析转变(图 4-32)



2. 组元间形成化合物的相图

所谓稳定化合物,是指具有一定熔点,在熔点以下不分解的化合物。图 4-34 Fe - Ti 相图中 ϵ 、 ζ 相均为稳定化合物。稳定化合物可以作为一个组元,将相图划分为几个简单相图。Fe - Ti 相图就可以划分为 Fe- ϵ 、 ϵ - ζ 、 ζ -Ti 三个简单相图。图 4-35 为 Si - Al 相图中由稳定化合物 SiO_2 、 Al_2O_3 为组元的 $SiO_2 - Al_2O_3$ 系相图。 SiO_2 和 Al_2O_3 是成分固定的稳定化合物,在相图中相区为直线,莫来石($3Al_2O_3 \cdot SiO_2$)是成分可变的稳定化合物。(也有的资料中把莫来石视为不稳定化合物,于 1828℃ 分解)。 $SiO_2 - Al_2O_3$ 相图是陶瓷材料的重要相图。

加热至一定温度即发生分解的化合物,属于不稳定化合物。如图 4-36 K - Na 相图中的 KNa_2 。成分可变的不稳定化合物在相图上为一区域。不稳定化合物不能作为组元用于分割相图。

3. 具有异晶转变的相图

一个固相转变为另一个固相的转变称为异晶转变。异晶转变与匀晶转变的相图非常

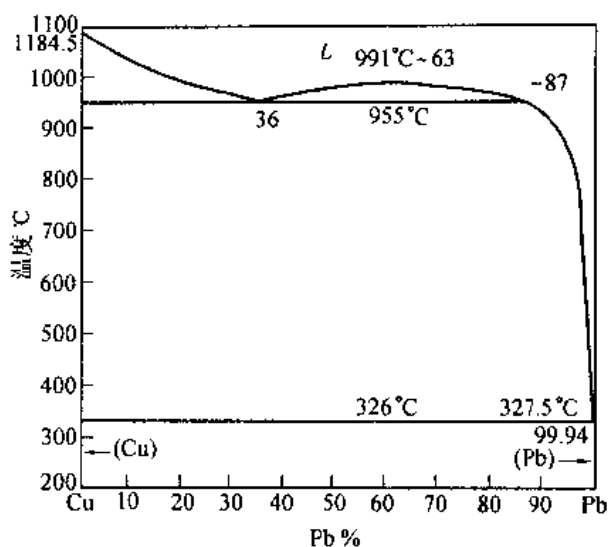


图 4-33 Cu - Pb 合金相图

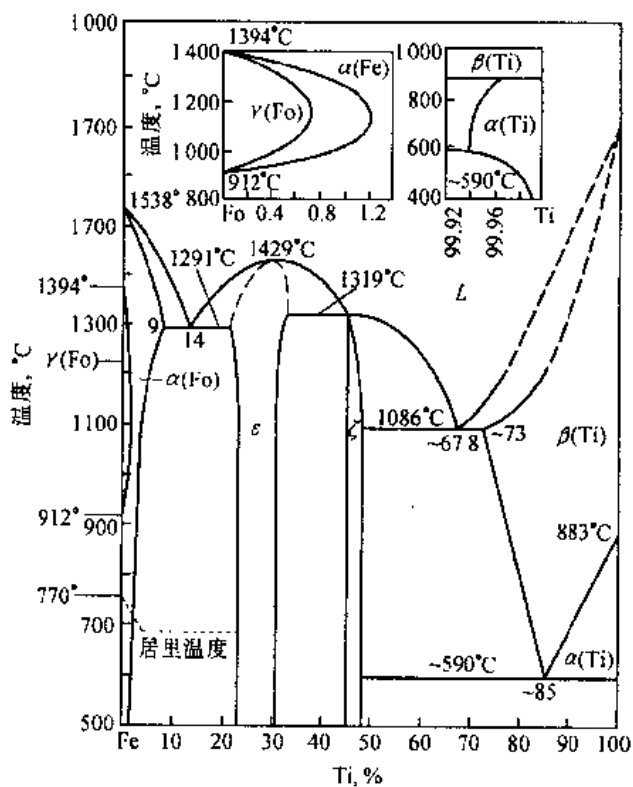


图 4-34 Fe - Ti 合金相图

相似,只不过一个反应相是固相,一个反应相是液相。在图 4-34 Fe - Ti 相图中在 Fe 一侧有 $\alpha(\text{Fe}) \rightarrow \gamma(\text{Fe})$ 的异晶转变,在 Ti 一侧有 $\beta(\text{Ti}) \rightleftharpoons \alpha(\text{Ti})$ 的异晶转变。铁-碳相图中(图 4-43) Fe 一侧有 $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ 异晶转变。

4. 具有固溶体形成中间相转变的相图

一些二元系在一定成分范围内,当低于一定温度时,原来的固溶体会转变为中间相。如图 4-37 Fe - Cr 相图中可见, $\alpha(\text{Fe, Cr})$ 固溶体转变为中间相 σ 。

5. 具有有序-无序转变的相图

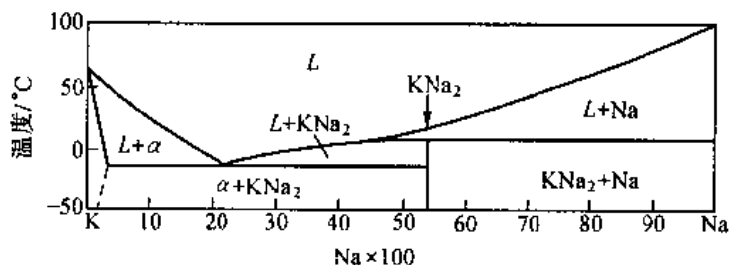


图 4-35 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相图

图 4-36 K - Na 相图

有些合金在一定成分范围和一定温度范围内会发生有序-无序转变。图 4-38 为 Cu - Au 相图,成分为 51% Au (重量)的合金,在 390℃ 以上为无序固溶体 α ,在 390℃ 以下变为有序固溶体 α' (AuCu_3)。此外,相图中的 α'_1 (AuCu I)、 α'_2 (AuCu II) 和 α'' (Au_3Cu) 也是有序固溶体。有的有序-无序转变,在相图上没有两相区间隔,而用一条虚线或细直线表示。

6. 具有磁性转变的相图

某些合金中组成相会因温度改变而发生磁性转变。图 4-37 Fe - Cr 相图中的点线为居里温度线。在居里温度以下合金为铁磁性,居里温度以上为非磁性。铁-碳合金相图中铁一侧 770℃ 处的点线也是居里温度(见图 4-42)。

4.3.2 复杂二元相图的分析方法

有许多二元相图看起来比较复杂,但实际上是一些基本相图的组合,只要掌握各类相图的特点和转变规律,就能化繁为简,易于分析。

1. 复杂二元相图的分析步骤

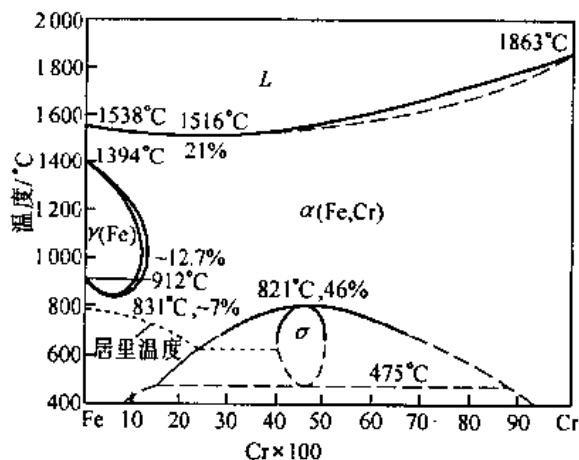


图 4-37 Fe - Cr 相图

下面我们以图 4-39 Ni - Be 相图为例来说明分析复杂相图的一般步骤:

(1) 先看相图中是否有稳定化合物, 如有稳定化合物存在, 则以它们为界把一张相图分成几个区域进行分析。如 Ni - Be 相图可用 γ 和 δ 化合物分成三个部分。

(2) 根据相区接触法则, 区别各相区。

(3) 找出三相共存水平线, 根据与水平线相邻的相区情况, 确定相变特性点及转变反应式, 明确在这时发生的转变类型。这是分析复杂相图的关键步骤。如 Ni - Be 相图中有四条水平线: I 共晶转变: $L \rightleftharpoons \alpha + \gamma$; II 共晶转变: $L \rightleftharpoons \gamma + \delta$; III 共晶转变: $L \rightleftharpoons \delta + \beta(\text{Be})$; IV 共析转变: $\beta(\text{Be}) \rightleftharpoons \delta + \alpha(\text{Be})$ 。

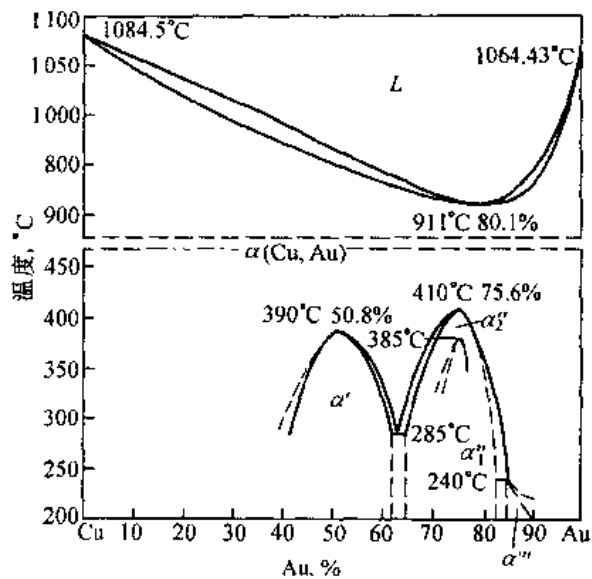


图 4-38 Cu - Au 相图

表 4-1 列出了二元系各类转变的特征, 可以帮助分析二元相图。

表 4-1 二元系各类恒温转变图型

| 恒温转变类型 | | 反应式 | 图型特征 |
|--------|------|--|------|
| 共晶式 | 共晶转变 | $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ | |
| | 共析转变 | $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$ | |
| | 偏晶转变 | $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$ | |
| | 熔晶转变 | $\delta \rightleftharpoons L + \gamma$ | |
| 包晶式 | 包晶转变 | $L + \beta \rightleftharpoons \alpha$ | |
| | 包析转变 | $\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$ | |
| | 合晶转变 | $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$ | |

(4) 利用相图分析典型合金的结晶过程及组织。这点我们在分析匀晶相图, 共晶相图时已作了详细的说明。在分析过程中要注意单相区相的成分就是合金的成分。在两相区, 不同温度下两相成分均沿其相界线变化, 两相的相对量由杠杆定理求出。三相平衡时, 三个相的成分是固定的。杠杆定理不能用于三相区, 只能用杠杆定理求转变前(水平线上方两相区)或转变后(水平线下方两相区)组成相的相对量。

2. 应用相图时要注意的问题

(1) 相图只能给出合金在平衡条件下存在的相和相对量,并不表示相的形状、大小和分布,而这些主要取决于相的特性及形成条件。因此,在应用相图来分析实际问题时,既要注意合金中存在的相及相的特征,又要了解这些相的形状、大小和分布的变化对合金性能的影响,并考虑在实际生产中如何控制。

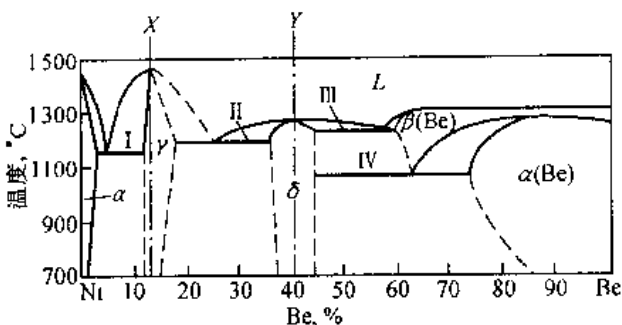


图 4-39 Ni-Be 相图

(2) 相图只表示平衡状态的情况,而实际生产条件下,合金很少能达到平衡状态。在结合相图分析合金生产中的实际问题时,要十分重视了解该合金在非平衡条件下可能出现的相和组织。

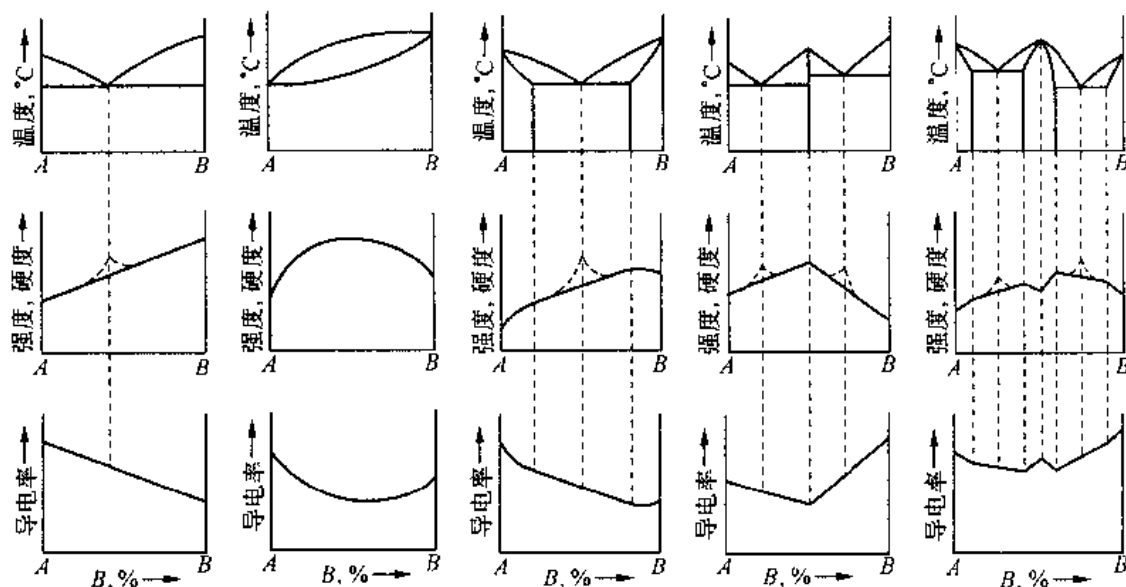


图 4-40 相图与合金硬度、强度及导电率之间的关系

3. 根据相图判断合金的性能

由相图可大致估计合金在平衡状态下的物理性能和力学性能。图 4-40 反映了这种关系。由图可见形成机械混合物的合金,其性能是组成相性能的平均值,即性能与成分呈直线关系。固溶体的力学性能和物理性能与合金成分呈曲线变化。当形成稳定化合物时,化合物的性能在曲线上出现奇点。在形成机械混合物的合金中,各相的分散度对组织敏感的性能有较大的影响。例如共晶合金,如组成相细小分散,则其强度、硬度提高,如图上虚线所示。

从铸造工艺性来说,共晶熔点低,并且是恒温凝固,故流动性好,易形成集中缩孔,热裂和偏析倾向较小。铸造合金宜选择接近共晶成分的合金。

图 4-41 表示合金的流动性,缩孔性与相图的关系。从图上可看出固溶体合金的流动性不如纯金属和共晶合金。液相线、固相线间隔越大(结晶温度范围越大),流动性也越

差,分散缩孔多。

4.4 铁碳相图和铁碳合金

4.4.1 铁碳相图

钢与铸铁是现代工业中应用最广泛的合金,由于其他合金元素的加入钢和铸铁的成分不一,品种很多。尽管如此,其基本组成还是铁和碳两种元素,因此研究钢和铸铁时,首先要了解简单的铁碳二元合金的组织与性能。

铁与碳可以形成 Fe_3C , Fe_2C , FeC 等多种稳定化合物,因此,铁碳相图可以分成四个独立的区域。因为含碳量大于5%的铁碳合金在工业上没有应用价值,所以在研究铁碳合金时,仅研究 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 部分。下面我们讨论的铁碳相图,实际上仅是 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图。

铁碳合金中的碳可以有两种方式存在即渗碳体(Fe_3C)或石墨。在通常情况下,铁碳合金是按 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 系进行转变,但 Fe_3C 实际上是一个亚稳定相,在一定条件下可以分解为铁的固溶体和石墨。因此,铁碳相图常表示为 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 和 $\text{Fe}-\text{石墨}$ 双重相图,如图 4-42 所示。本节我们仅分析 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图。

1. 铁碳合金中的组元及相

(1) 纯铁

纯铁熔点 1538°C ,温度变化时会发生同素异构转变。在 912°C 以下为体心立方,称 α 铁($\alpha-\text{Fe}$); $912^\circ\text{C}-1394^\circ\text{C}$ 之间为面心立方,称为 γ 铁($\gamma-\text{Fe}$);在 $1394^\circ\text{C}-1538^\circ\text{C}$ (熔点)之间为体心立方,被称为 δ 铁($\delta-\text{Fe}$)。

低温的铁具有铁磁性,在 770°C 以上铁磁性趋于消失。

(2) 铁的固溶体

碳溶解于 α 铁或 δ 铁中形成的固溶体为铁素体,用 α 或 δ 表示(有的书上用 F 表示)。碳在铁素体中的最大溶解度为 0.0218%。

碳溶解于 γ 铁中形成的固溶体称为奥氏体,用 γ 表示(有的书用 A 表示)。碳在奥氏体中的最大溶解度为 2.11%。

(3) Fe_3C (渗碳体)

Fe_3C 具有复杂的斜方结构,无同素异构转变。它的硬度很高,塑性几乎为零,是脆硬相。 Fe_3C 在钢和铸铁中可呈片状、球状、网状、板状。它是碳钢中主要的强化相。它的

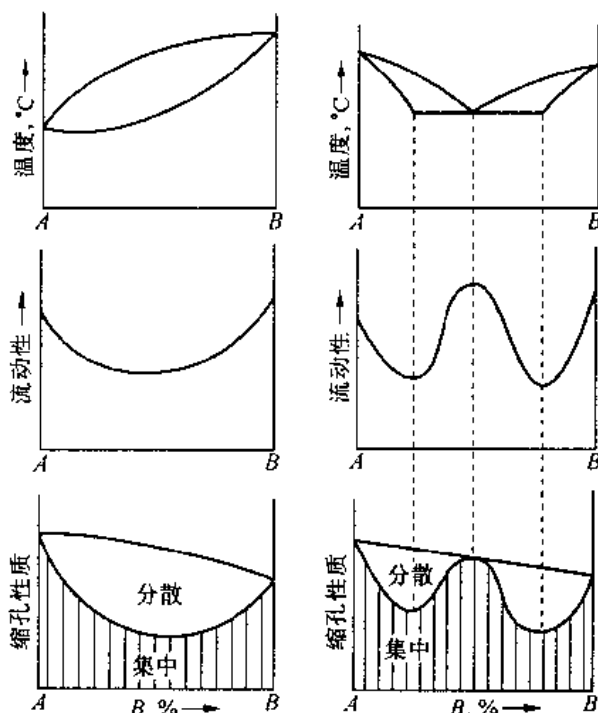


图 4-41 合金的流动性、缩孔性质与相图之间的关系

量、形状、分布对钢的性能影响很大。

渗碳体在一定条件下,可能分解而形成石墨状态的自由碳: $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}(\text{石墨})$,这种现象在铸铁及石墨钢中有重要意义。

2. Fe-Fe₃C 相图分析

ABCD 为液相线, AHJECF 为固相线。整个相图主要由包晶、共晶、共析三个恒温转变所组成。

(1) 在 HJB 水平线(1495℃)发生包晶转变: $L_{\text{H}} + \delta_{\text{H}} \rightarrow \gamma_{\text{J}}$ 。转变产物为奥氏体。含碳量在 0.09%(H 点)~0.53%(B 点)的铁碳合金发生这一转变。

(2) 在 ECF 水平线(1148℃)发生共晶转变: $L_{\text{E}} \rightarrow \gamma_{\text{E}} + \text{Fe}_3\text{C}$ 。转变产物为奥氏体与渗碳体的机械混合物,称为莱氏体(L_{d})。含碳量在 2.11%(E 点)~6.69%(Fe₃C)的铁碳合金都发生这一转变。

(3) 在 PSK 水平线(727℃)发生共析转变: $\gamma_{\text{P}} \rightarrow \alpha_{\text{P}} + \text{Fe}_3\text{C}$ 。转变产物为铁素体与渗碳体的机械混合物,称为珠光体(P)。所有含碳量大于 0.0218%的铁碳合金都发生这一转变。

Fe-Fe₃C 相图中还有四条重要的固态转变线。

(1) GS 线——奥氏体中开始析出铁素体或铁素体全部溶入奥氏体的转变线,常称此温度为 A_3 温度。

(2) ES 线——碳在奥氏体中的固溶度线。此温度常称为 A_{cm} 温度。低于此温度,奥氏体中将析出渗碳体,称为二次渗碳体记作 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 以区别液相中经 CD 线析出的一次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{I}}$ 。

(3) GP 线——碳在铁素体(α)中的固溶度线。在 $\alpha + \gamma$ 两相区、温度变化时,铁素体中的含碳量沿这条线变化。

(4) PQ 线——碳在铁素体(α)中的固溶度线(共析温度以下)。在 727℃时,铁素体含碳量为 0.0218%,在 600℃时仅为 0.008%,因此温度下降时铁素体中将析出渗碳体,称为三次渗碳体记作 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$ 。

图中(770℃)线表示铁素体的磁性转变温度(居里温度),常称 A_2 温度。230℃水平虚线表示渗碳体的磁性转变温度。

3. 典型铁碳合金的平衡凝固

通常按有无共晶转变来区分钢和铸铁。含碳量在 0.0218%~2.11%的铁碳合金无共晶转变,有共析转变,称为钢。含碳量大于 2.11%的铁碳合金有共晶反应,称为铸铁。含

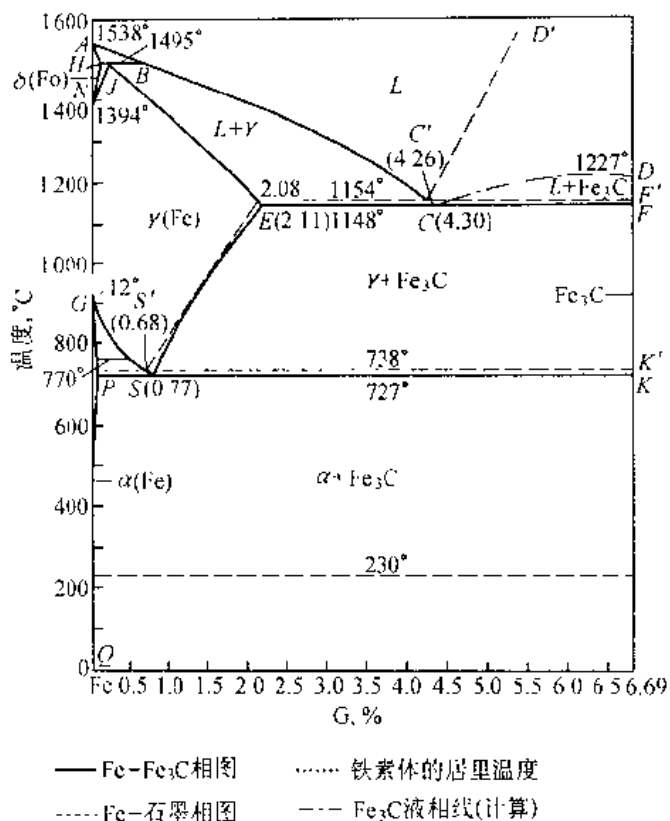


图 4-42 Fe-Fe₃C 相图

碳量小于 0.0218% 的铁碳合金则称为工业纯铁。

根据组织特征可将铁碳合金分为以下七种:① 工业纯铁 ($< 0.0218\% \text{ C}$); ② 共析钢, $0.77\% \text{ C}$; ③ 亚共析钢 ($0.0218\% \sim 0.77\% \text{ C}$); ④ 过共析钢 ($0.77\% \sim 2.11\% \text{ C}$); ⑤ 共晶铸铁 ($4.30\% \text{ C}$); ⑥ 亚共晶铸铁 ($2.11\% \sim 4.30\% \text{ C}$); ⑦ 过共晶铸铁 ($4.30\% \sim 6.69\% \text{ C}$)。

按 $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$ 相图结晶的铸铁,称为白口铸铁;按 $\text{Fe} - \text{石墨}$ 相图结晶的铸铁称为灰口铸铁。本节中涉及的铸铁都是白口铸铁。

(1) 共析钢 ($0.77\% \text{ C}$, 图 4-43 合金②)

合金在 1~2 点温度发生匀晶转变 $L \rightarrow \gamma$, 结晶出奥氏体。2 点温度结晶完成。2~3

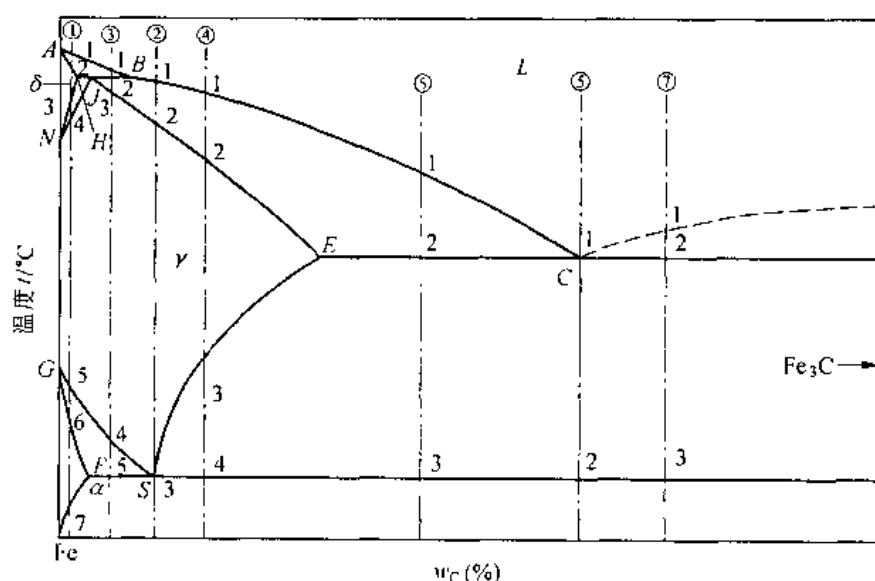


图 4-43 典型铁碳合金冷却时的组织转变过程分析

点为单相奥氏体。在 3 点温度 (727°C) 发生共析转变 $\gamma_s \rightarrow \alpha_P + \text{Fe}_3\text{C}$ 。转变产物为珠光体,

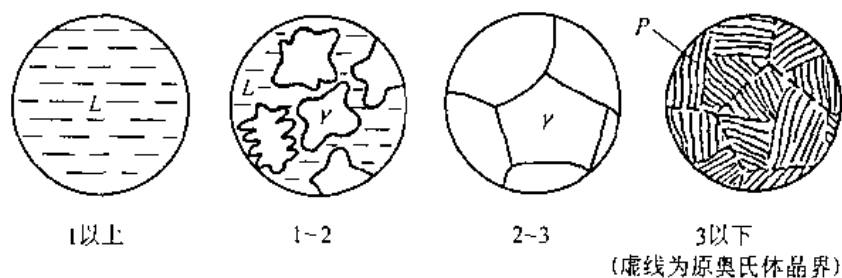


图 4-44 共析钢的结晶过程示意图

一般用 P 表示(结晶过程见图 4-44)。珠光体是铁素体与渗碳体的机械混合物。珠光体中的铁素体 α_P 称为共析铁素体,其中的渗碳体 Fe_3C 称为共析渗碳体。共析渗碳体一般为细密的片状,但经球化退火处理后可呈球状(粒状)分布在 α_P 基体上,称为球状珠光体或粒状珠光体。珠光体组织经磨制抛光及硝酸溶液浸蚀后表面可见珍珠色,这就是珠光体名称的由来。

从组织上看,共析钢的组织为 100% 的珠光体(图 4-45),从相组成看共析钢由铁素体和渗碳体两相组成。珠光体中 α_p 和 Fe_3C 的相对量可由杠杆定理求出: $\alpha\% = \frac{6.69 - 0.77}{6.69} \times 100\% \approx 88\%$; $\text{Fe}_3\text{C}\% \approx 12\%$ 。

(2) 亚共析钢(0.0218% ~ 0.77% C, 图 4-43 合金③)

合金③的结晶过程示意图见图 4-46。合金在 1~2 温度发生匀晶转变 $L \rightarrow \delta$, 结晶出铁素体。在 2 点温度(1495℃)合金发生包晶转变 $L_{0.53} + \delta_{0.09} \rightarrow \gamma_{0.17}$, 转变后有液相剩余。剩余的液相在 2~3 点温度发生匀晶转变 $L \rightarrow \gamma$ 。在 3 点温度,合金全部为奥氏体。单相奥氏体冷却到 4 点温度开始析出先共析铁素体 α 。随温度下降铁素不断增多,其含碳量沿 GP 线变化,剩余的奥氏体的成分则沿 GS 线变化。当温度达到 5 点(727℃)时,剩余奥氏体的含碳量达到 0.77%,发生共析转变 $\gamma_{0.77} \rightarrow \alpha_p + \text{Fe}_3\text{C}$ 形成珠光体。在 5 点温度以下先共析铁素体中脱溶出三次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$,但其数量很少,可以忽略。该合金的室温组织为先共析铁素体加珠光体 $\alpha + P$ 。室温下合金的相组成仍是铁素体和渗碳体两相。

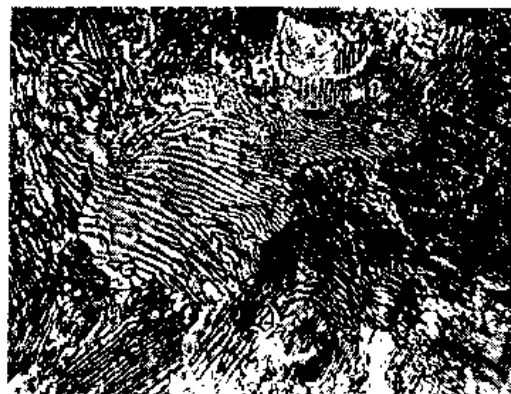


图 4-45 共析钢的平衡组织

室温下含碳量为 C% 的亚共析钢的组织相对量可用杠杆法则求出: $\alpha_{\text{先}} \approx \frac{0.77 - C}{0.77} \times 100\%$; $P \approx \frac{C}{0.77} \times 100\%$ 。

由上式可见亚共析钢的含碳量越高,组织中的先共析铁素体越少, P 体越多。图 4-47(a)、(b)、(c)分别为 0.2% C, 0.4% C, 0.6% C 的亚共析钢的组织。

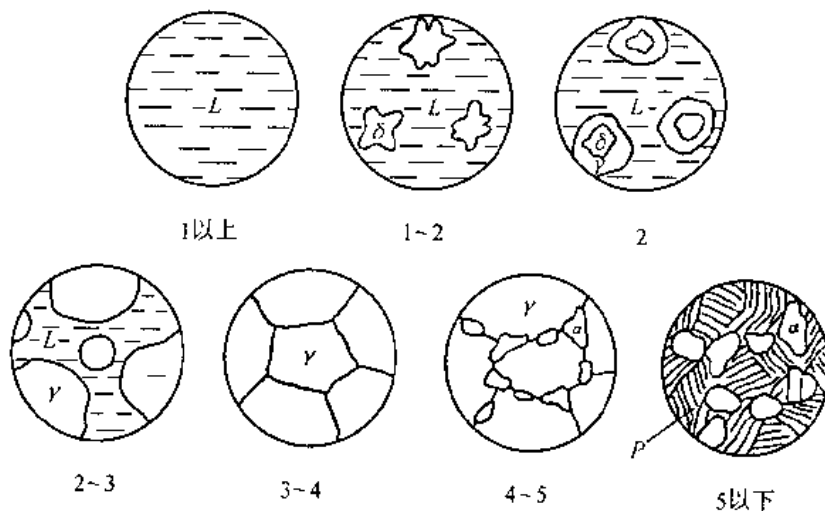


图 4-46 亚共析钢的结晶过程示意图

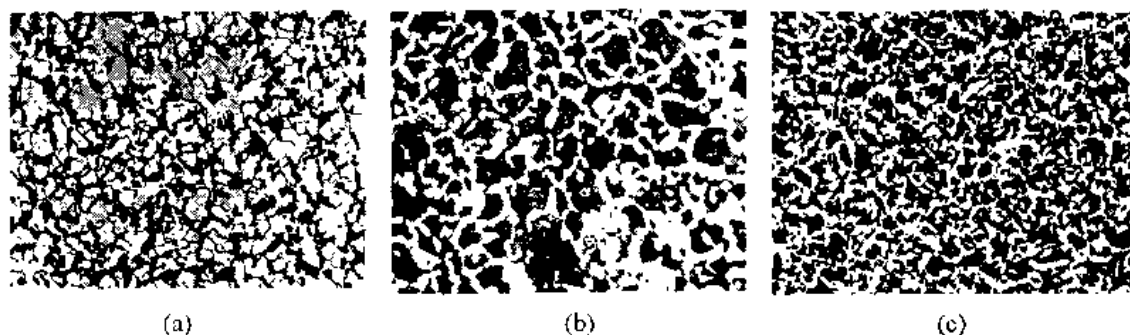


图 4-47 亚共析钢的平衡的组织

(a) 0.2% C; (b) 0.4% C; (c) 0.6% C

(3) 过共析钢(0.77% ~ 2.11% C, 图 4-43 中合金④)

合金的结晶过程示意图见图 4-48。合金在 1~2 温度发生匀晶转变 $L \rightarrow \gamma$, 结晶出奥氏体。2 点凝固完成, 合金为单一奥氏体, 直到 3 点开始从奥氏体中析出二次渗碳体, 直到 4 点为止。这种先共析渗碳体($\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$)多沿奥氏体晶界分布, 量较多时还在晶内呈针状分布。在 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 析出的同时, 奥氏体的成分沿 ES 线变化, 当温度达到 4 点(727℃)时奥氏体的含碳量降到 0.77%, 在恒温下发生共析转变, 最后得到的组织是珠光体和沿珠光体团边界分布的二次渗碳体($P + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$)。成分为 C 的过共析钢中, 二次渗碳体的量可由杠杆定律求出: $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}} = \frac{C - 0.77}{6.69 - 0.77} \times 100\%$ 。

由上式可见, 合金的含碳量越高, $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 量越大。在含碳量较低的过共析钢中, $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 断续分布在珠光体团边界上。含碳量高时, $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 呈连续网状分布, 使钢变脆。过共析钢的缓冷组织见图 4-49。

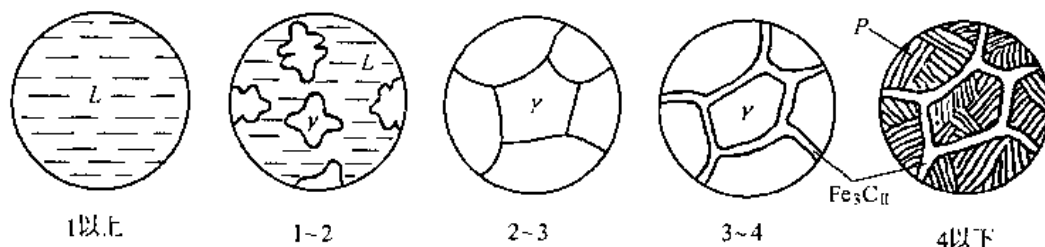


图 4-48 过共析钢的结晶过程示意图

(4) 共晶白口铸铁(4.3% C, 图 4-43 中合金⑤)

合金⑤的结晶过程见图 4-50。合金熔液冷却到 1 点(1148℃)时, 在恒温下发生共晶转变 $L_{4.3} \xrightarrow{1148^\circ\text{C}} \gamma_{2.11} + \text{Fe}_3\text{C}$, 得到奥氏体与渗碳体的机械混合物。我们把这种组织组成为莱氏体记作 L'_d 。冷到 1 点以下共晶奥氏体的成分沿 ES 线变化不断析出 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$, 它通常依附在共晶 Fe_3C 上而不易分辨。在 2 点(727℃), 共晶奥氏体成分正好为 0.77% C 发生共析转变, 奥氏体转变为珠光体。共晶白口铸铁的室温组织为珠光体与渗碳体的机械混合物, 称这种组织组成为变态莱氏体, 记作 L'_s 。显然共晶白口铸铁的相组成也是铁素体和渗碳体。其组织则为 100% 的变态莱氏体(见图 4-51)。

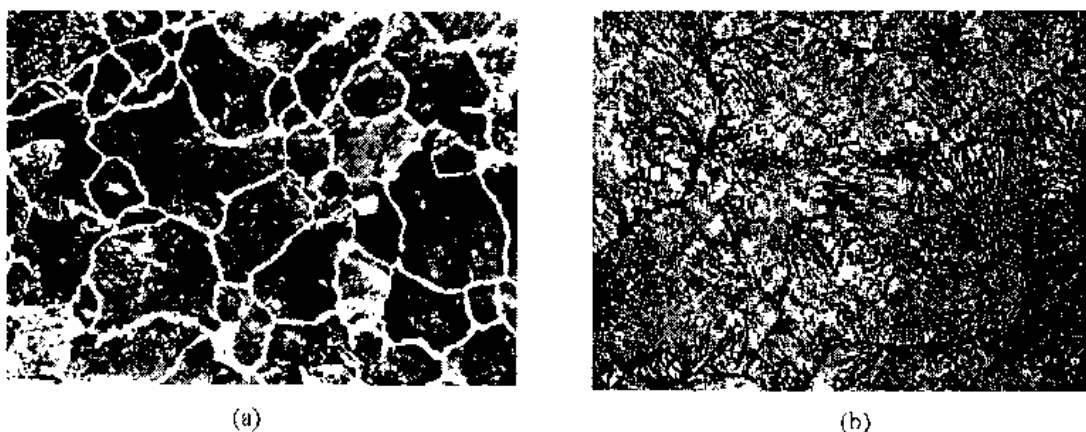


图 4-49 1.2% ω_c 的过共析钢缓冷后的组织

(a) 硝酸酒精浸蚀;白色网状为 Fe_3C_{II} ; (b) 苦味酸浸蚀,黑色网状为 Fe_3C_{II}

(5) 亚共晶白口铸铁 (2.11% ~ 4.3% C, 图 3-43 中合金⑥)

合金⑥的结晶过程见图 4-52。合金熔液在 1~2 点结晶出奥氏体 (先共晶奥氏体), 液相成分沿 BC 线变化, 奥氏体成分沿 JE 线变化。温度降到 2 点 (1148℃) 时剩余的液相成分达到共晶成分, 发生

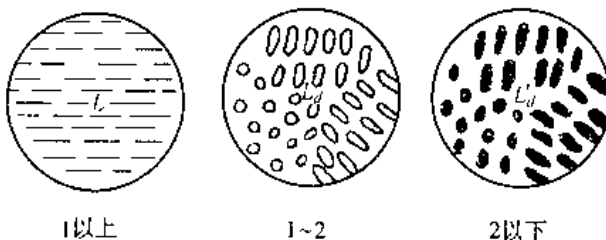


图 4-50 共晶白口铸铁的结晶过程示意图

共晶转变 $L_{4.3} \rightarrow \gamma_{2.11} + Fe_3C$ 生成莱氏体。这时的组织为 $\gamma_{先} + L_d$ 。2 点以下, 先共晶奥氏体和共晶奥氏体都析出二次渗碳体。奥氏体成分沿 ES 线变化, 当温度达到 3 点 (727℃) 所有奥氏体的成分都达到 0.77% C, 发生共析转变, 先共晶奥氏体和莱氏体中的奥氏体都转变为珠光体。合金的组织为珠光体 (由先共晶奥氏体转变的) 和变态莱氏体 (莱氏体中的奥氏体转变为珠光体), 即 $P + L'_d$ 。见图 4-53。

(6) 过共晶白口铸铁 (4.30% ~ 6.69%, 图 4-43 合金⑦)

合金⑦的结晶过程见图 4-54。先共晶相是渗碳体。我们把由液相中析出的渗碳体称为一次渗碳体, 记作 Fe_3C_I 。在共晶温度 (1148℃) 剩余液相成分为 4.30% C, 在恒温下发生共晶转变形成莱氏体。在共析转变温度 727℃ 莱氏体中的奥氏体转变为珠光体使莱氏体变为变态莱氏体。过共晶白口铸铁的室温组织为一次渗碳体加变态莱氏体, 即 $Fe_3C_I + L'_d$, 见图 4-55。



图 4-51 共晶白口铸铁的室温组织变态莱氏体 (白色基体是共晶渗碳体, 黑色颗粒是由共晶奥氏体转变而来的珠光体)

由上分析可知铁碳合金不管其成分如何, 其室温下的相组成都是铁素体和渗碳体。

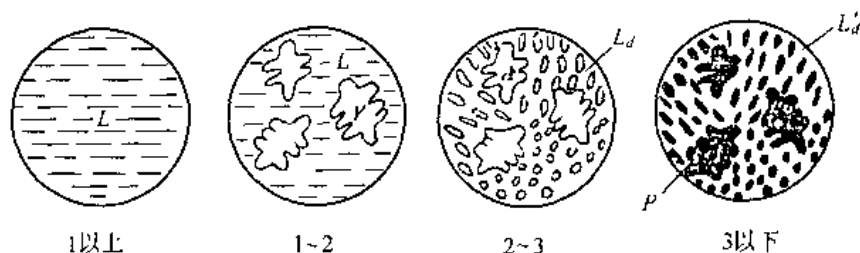


图 4-52 亚共晶白口铸铁的结晶过程示意图

但随着成分的不同,合金经历的转变不同,因而相的相对量、相的形态、分布差异很大,也就是说不同成分的铁碳合金的组织有很大的差异。因为合金的性能是由其组织决定的,所以人们更关注合金的组织。图 4-56 为用组织标注的铁碳相图。

不同成分的铁碳合金的室温组织中,组成相的相对量及组织组成物的相对含量可总结在图 4-57 中。

4.4.2 碳和杂质元素对碳钢组织和性能的影响

碳是碳钢的合金元素,它对碳钢的组织的影响上节已详述。碳钢中还不可避免地存在一



图 4-53 亚共晶铸铁在室温下的组织(黑色的树枝状组成体是珠光体,其余为变态莱氏体)

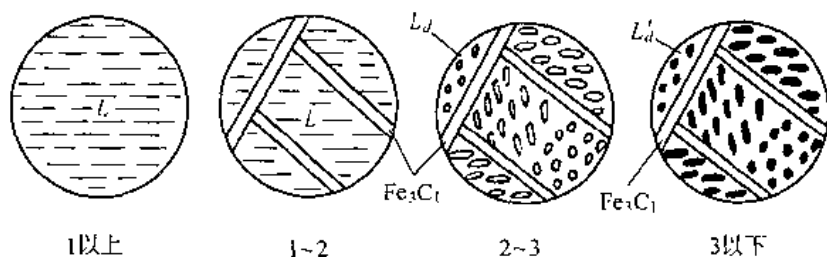


图 4-54 过共晶白口铸铁的结晶过程示意图

些杂质元素,它们对碳钢的组织 and 性能也有不可忽视的影响。

1. 碳的影响

碳钢中的相为铁素体和渗碳体。碳钢中的组织组成体有先共析铁素体、珠光体和二次渗碳体。铁素体的机械性能与晶粒尺寸有关,大体上处于以下范围: $\sigma_b = 180 \sim 230 \text{ MPa}$; $\sigma_s = 100 \sim 170 \text{ MPa}$; $\text{HB} = 500 \sim 800 \text{ MPa}$; $\delta = 30\% \sim 50\%$; $\psi = 70\% \sim 80\%$ 。珠光体的机械性能与其形态和弥散度有关,大体处于以下范围: $\sigma_b = 1000 \text{ MPa}$; $\sigma_s = 600 \text{ MPa}$; $\text{HB} = 2400 \text{ MPa}$; $\delta = 10\%$, $\psi = 12\% \sim 15\%$ 。渗碳体为脆硬相, $\text{HB} = 8000 \text{ MPa}$, $\delta = 0$ 。

图 4-58 为含碳量对热轧碳钢力学性能的影响。由图可见,亚共析钢随含碳量的增加,珠光体数量增多,因而强度、硬度上升而塑性、韧性下降。过共析钢除珠光体外还有二次渗碳体,其性能受到二次渗碳体的影响。当含碳量小于 1.0% 时,二次渗碳体一般还不

连成网状。当含碳量大于 1.0% 以后,二次渗碳体呈连续网状,含碳量越高渗碳体网越厚,这使钢具有很大的脆性。使钢受力后因渗碳体网的早期断裂而强度降低。

2. 锰的影响

锰在碳钢中的含量一般为 0.25% ~ 0.8%。锰是作为脱氧去硫的元素加入钢中的。在碳钢中锰属于有益元素。

对镇静钢(冶炼时用强脱氧剂硅和铝脱氧的钢),锰可以提高硅和铝的脱氧效果。作为脱硫元素,锰和硫形成硫化锰,在相当大程度上消除了硫的有害影响。

钢中的锰除一部分形成 MnS , MnO 夹杂物,



图 4-55 过共晶白口铸铁冷却到室温后的组织(白色条片是一次渗碳体,其余是变态莱氏体)

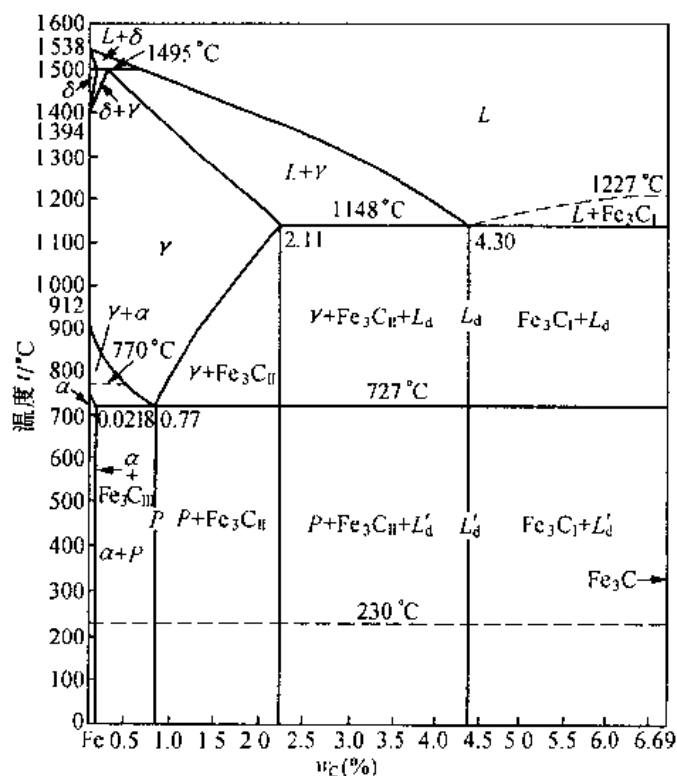


图 4-56 按组织分区的铁碳合金相图

其余的溶于铁素体和渗碳体中。锰溶于铁素体引起固溶强化并使钢材在热轧后的冷却过程中得到比较细而且强度高的珠光体,珠光体的含量也有增加。在小于 0.8% Mn 的情况下,每增加 0.1% Mn,大约使热轧钢强度增加 7.8 ~ 12.7MPa,使屈服点增加 7.8 ~ 9.8MPa,而延伸率减少 0.4%。

3. 硅的影响

硅在碳钢中含量小于 0.50%,也是钢中的有益元素。在沸腾钢(以锰为脱氧剂的钢)中硅含量很低(小于 0.05%),在镇静钢中,硅作为脱氧元素,含量较高(0.12% ~ 0.37%),

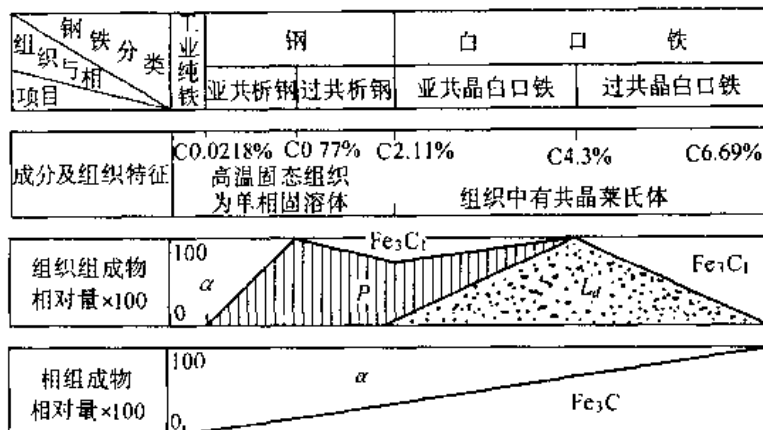


图 4-57 铁碳合金的成分相对量及组织组成物的相对量之间的关系

硅增大钢液的流动性。硅除形成夹杂物外还溶于铁素体中,提高钢的强度而塑性韧性下降不明显。但硅含量超过 0.8% ~ 1.0% 时钢的塑性和韧性显著下降。

4. 硫的影响

一般来说,硫是钢中的有害元素,它是炼钢中不能除尽的杂质。硫在固态铁中溶解度极小,它能与铁形成低熔点(1190℃)的 FeS。FeS + Fe 共晶体的熔点更低(989℃)。这种低熔点的共晶体一般以离异共晶的形式分布在晶界上。在对钢进行热加工(锻造、轧制)时,加热温度常在 1000℃ 以上,这时晶界上的 FeS + Fe 共晶熔化,导致热加工时钢的开裂。这种现象称为钢的“热脆”或“红脆”。当钢的含氧量高时将形成熔点更低的 Fe + FeS + FeO 共晶,使热脆倾向更大。含硫量高的钢的铸件,在铸造应力作用下也易发生热裂。

一般用锰来脱硫。锰与硫的亲合力比铁与硫的大,优先形成硫化锰,减少硫化铁。硫化锰熔点高(1600℃),高温下有一定塑性,不会使钢产生热脆。

工业上对钢中的硫要严格限制,规定优质钢中硫不得超过 0.04%,普通碳钢中,硫也不得超过 0.055%。硫能提高钢的切削性能。在切削加工性是主要性能要求的易切削钢中则有意提高含硫量。如我国的 Y15S25 易切削钢中,硫含量达 0.25%。

5. 磷的影响

一般来说,磷是有害的杂质元素,它来源于炼钢原料。钢的残余含磷量与冶炼方法有很大关系。侧吹转炉钢含磷量最高,达 0.07% ~ 0.12%,氧顶吹转炉钢和碱性平炉钢可将

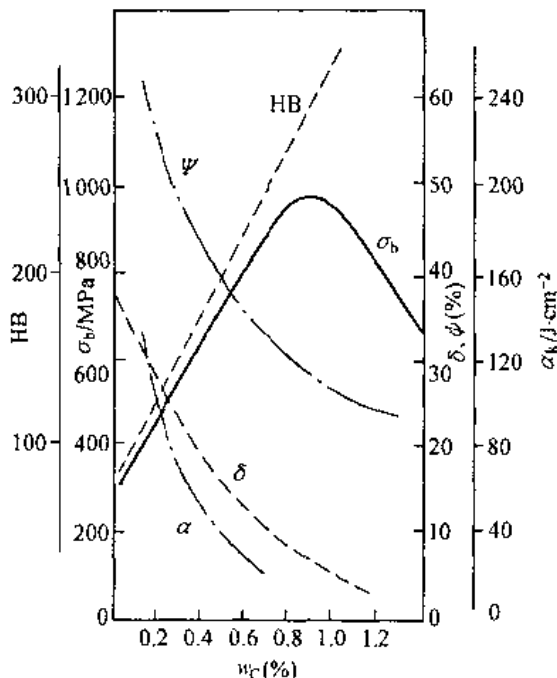


图 4-58 含碳量对热轧碳钢力学性能的影响

含磷量降至 0.012% ~ 0.04%, 电炉钢含磷量小于 0.02%。磷在纯铁中有相当大的溶解度。磷能提高钢的强度, 但使其塑性和韧性降低, 特别是它使钢的脆性转变温度急剧升高, 即提高了钢的冷脆(低温脆性)。这是磷对钢的最大危害性。由于磷的有害影响, 同时考虑磷有比较大的偏析, 对其含量要严格限制。普通碳素钢含磷量要不大于 0.045%, 优质碳素钢要不大于 0.04%, 高级优质碳素钢要不大于 0.035%。

在含碳量比较低的钢中, 磷的危害较小, 这种情况下可以利用磷来提高钢的强度。磷还可提高钢在大气中的抗腐蚀性, 特别是钢中含铜的情况下, 它的作用更显著。我国生产的 09MnCuPTi 之类的低合金高强度钢就是其中一例。由于磷和其他元素合理配合(如 Cu - P - 稀土, Cu - P - Ti, Cu - P 等), 在保证取得细晶粒组织的条件下, 磷的冷脆得到抑制, 故在 σ_s 、 σ_b 提高的同时, 低温韧性仍保持所要求的水平。

6. 氮的影响

钢中的氮来自炉料, 同时, 在冶炼时钢液也从炉气中吸收氮。

铁氮相图见图 4-59。氮在 α -Fe 中的溶解度在 590℃ 时达到最大, 约为 0.1%, 在室温下则降至 0.001% 以下。当含氮较高的钢自高温快冷, 铁素体中的溶氮量达到过饱和。如果将此钢材冷变形后在室温放置或稍为加温时, 氮将以氮化物的形式沉淀析出, 这使低碳钢的强度、硬度上升而塑性韧性下降。这种现象叫机械时效或应变时效, 对低碳钢的性能不利。长期以来, 习惯把氮看作钢中的有害杂质。近来研究表明, 向钢中加入足够数量的铝, 采用适当的工艺使铝和氮结合成 AlN, 可以减弱甚至消除氮引起的应变时效现象。弥散的 AlN 可以阻止钢在加热时奥氏体晶粒的长大, 从而获得本质细晶粒钢。另外, 在低碳钢中存在钒、铌等元素时, 可以形成特殊氮化物 VN, NbN 使铁素体基体强化并细化晶粒, 钢的强度和韧性可以显著提高。此外, 某些耐热钢也常把氮作为一种合金元素。

7. 氢的影响

在冶炼过程中, 锈蚀含水的炉料可将氢带入钢液中, 钢液也可从炉气中直接吸收氢。钢材在含氢的还原性保护气氛中加热时, 酸洗去锈时或电镀时都可使固态钢吸收氢。吸收的氢不断从表面向内部扩散。氢以离子或原子形式溶入液态或固态的钢中, 溶入固态的钢中时形成间隙固溶体。氢在铁中的溶解度见图 4-60。可以看出, 当发生结晶或固态转变时, 氢的溶解度发生突然变化。钢中的氢虽然量甚微, 但对钢的危害很大。

氢对钢的危害表现在两个方面: 一是氢溶入钢中使钢的塑性和韧性降低引起所谓“氢脆”; 一是当原子态氢析出(变成分子氢)时造成内部裂纹性质的缺陷。白点是这类缺陷中最突出的一种。具有白点的钢材其横向试面经腐蚀后可见丝状裂纹(发纹)。纵向断口则可见表面光滑的银白色的斑点, 形状接近圆形或椭圆, 直径一般在零点几毫米至几毫米或更大(图 4-61)。具有白点的钢一般是不能使用的。

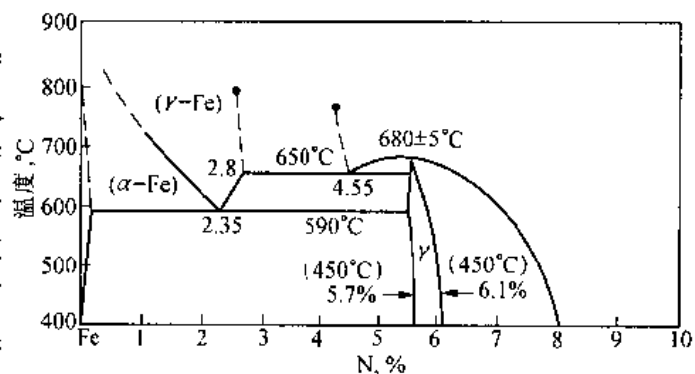


图 4-59 Fe - N 相图

为了防止氢脆、白点,应采取措施防止氢进入钢中,另一方面可对零件,特别是大件进行去氢退火处理。

8. 氧的影响

氧在钢中的溶解度很小,几乎全部以氧化物形式存在,如 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 SiO_2 、 MnO 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等,而且往往形成复合氧化物或硅酸盐。这些非金属夹杂物的存在,会使钢的性能下降,影响程度与夹杂物的大小数量、分布有关。

4.4.3 合金铸件的组织与缺陷

这里指的是合金铸件(或铸锭)的宏观组织及宏观缺陷。宏观组织的好坏,对铸件的使用性能,对铸锭的热加工性能及热变形后合金的性能都有显著影响。它是合金的冶金质量的重要标志之一。

由于凝固过程中所发生的包括液-固相变的一系列物理化学变化,造成了铸件(铸锭)在宏观范围内的不均匀。这些不均匀构成了宏观组织及缺陷的内容。依其形态通常把这种不均匀性分为三类:物理不均匀性,包括缩孔、疏松、气泡、裂纹等;结晶不均匀性,指初生树枝状晶的大小、形状、位向和分布;化学不均匀性,包括树枝状偏析(晶内偏析)和区域偏析等。下面分别予以简单介绍。

1. 铸锭(件)的三晶区

这里要介绍的是铸锭的结晶不均匀性。金属凝固后晶粒较为粗大,通常是宏观可见的。一般来说铸锭(铸件)凝固后的宏观组织具有三个性质、晶体形态不同的区域即三晶区。三个晶区为① 激冷区:紧邻型壁的一个外壳层,它由无规则排列的细小等轴晶组成;② 柱状晶区:它由垂直于型壁,彼此平行的柱状晶组成;③ 等轴晶区:它处于铸锭(件)的中心区域,由等轴晶粒组成。等轴晶区中晶粒尺寸往往比激冷区的大得多。(图 4-62)这三个区域的大小随凝固条件不同而不同,一般而言,激冷区较薄,只有数个晶粒厚。其余二个晶区则因凝固条件不同,占的比例不同,有时甚至有全部由柱晶区组成的情况(叫着穿晶,图 4-62(b))或全部由等轴晶区组成的情况(图 4-62(c))。

(1) 三晶区的形成机理

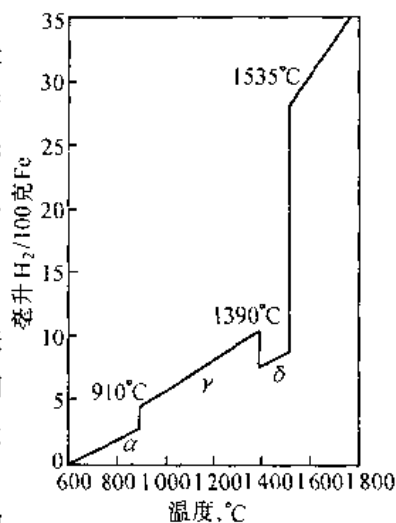


图 4-60 氢在铁中的溶解度



(a)



(b)

图 4-61 钢中的白点

(a) 横向断口的发纹;(b) 纵向断口

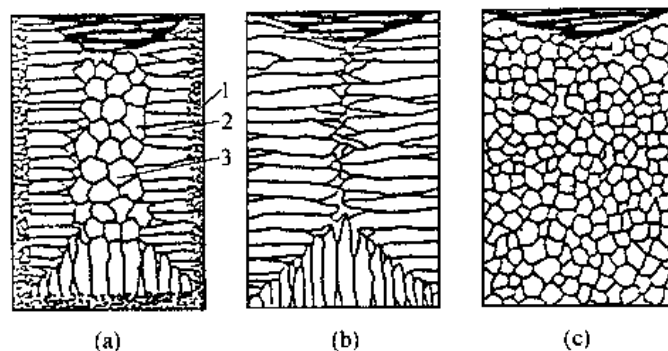


图 4-62 铸锭组织示意图

(a) 具有三晶区的铸锭 1-激冷区 2-柱晶区 3-中心等轴区;(b) 穿晶组织;(c) 全部为等轴晶组织

① 激冷区

金属熔液浇入铸型后,与较冷的型壁接触的薄层熔液会产生强烈的过冷并依附模壁产生大量的晶核,晶核迅速生长。对于纯金属,型壁上生成的晶体沿模壁长大直至互相接触为止,形成固体壳层。对于不纯的金属或合金,在型壁处先形成晶体后,溶质析出并富集于晶体根部,使此处的成分过冷降低,因而根部的生长速度比其他部分缓慢,形成颈缩状晶体。在液体对流的力学作用及温度波动等影响下,晶体与模壁分离(图 4-63)。若晶体较液体重则沿模壁下沉,反之则上浮,然后通过对流卷入铸型中。随着模壁附近的熔液因冷却而粘性增大,从模壁表面上脱离的晶体变得密集,停留在靠近冷却体表面的地方,形成了等轴激冷区。

② 柱状晶区

柱状晶区中的晶体主要起源于激冷区,只有少数晶体不是由激冷区成长起来的。

激冷区中的晶体向液体中生长时,因为晶体的成长速度是各向异性的,只有最大生长速度方向(晶向)平行于散热方向的晶体生长迅速,并挤压相邻晶体阻止它们的生长。其他晶体的生长被抑止。这样就形成了柱状晶区(图 4-64)。

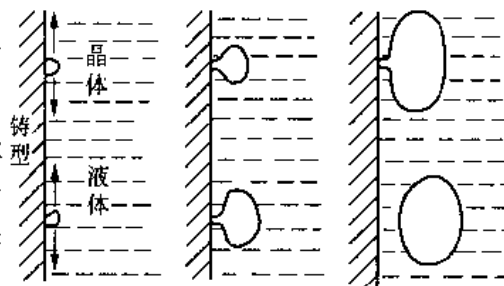


图 4-63 不纯金属或合金在型壁处形成颈缩状晶体及与型壁分离的示意图

晶体优先成长的方向随晶体类型不同而异。

例如:体心立方及面心立方晶体是 $\langle 100 \rangle$ 晶向;Sn 这样的正方晶体是 $\langle 110 \rangle$ 晶向;Zn 这样的密排六方晶体则是 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 晶向。

对给定的合金而言,在一定的浇注温度范围内,随浇注温度的增高,柱状区范围增大。

对给定的浇注条件,柱状区的范围随合金浓度的增加而减小。纯金属的铸态组织一般是完全的柱状晶并且很少产生择优位向。

柱状晶区的主要控制因素是其前沿的液体中是否出现了等轴晶区。凡不利于中心等轴晶形成的条件都促使柱状晶区发达。

③ 等轴晶区

近年来的研究表明,等轴晶区的形成有四种机制:

(a) 在激冷层形成之前在模壁上形成的颈缩晶体从模壁上脱离并通过对流被扫入铸模中心区。如果液体金属的温度不算高,这些晶体未被熔化掉,则可以成为等轴晶的萌芽晶体。

(b) 正在长大的枝状晶的枝的根部因溶质富集,成分过冷下降而颈缩,因熔体对流及温度波动而熔断,熔断的枝晶因对流而被扫进铸模中心区,亦可成为等轴晶的萌芽晶体。

(c) 铸型内液面因辐射散热而被过冷,产生晶核并成长为小晶体。这些晶核或小晶体下沉到柱状晶前的液体中并长大,可作为等轴晶的萌芽晶体。

(d) 铸锭或铸件中心的液体温度逐渐均匀并过冷到熔点以下,产生均质形核或非均质形核并长大的结果。

可以断定在铸锭或铸件凝固时,这四种机构都是存在的,它们的作用的大小决定于实际凝固条件。

(2) 铸锭(件)组织的控制

一般不希望铸锭中有发达的柱状晶区。因为相互平行的柱状晶接触面及相邻垂直的柱状晶交界较为脆弱并且常聚集易熔杂质和非金属夹杂物,所以铸锭(件)在热加工时极易沿此断裂,铸件在使用时也易沿此断裂(图 4-65)。等轴晶无择优取向,没有脆弱的分界面,同时取向不同的晶粒彼此咬合,裂纹不易扩展,故细小的等轴晶可以提高铸件的性能。

但是柱状晶区组织较为致密,不象等轴区包含那样多的气孔与疏松。对于塑性较好的有色金属及其合金及奥氏体不锈钢,有时为了得到致密的组织,在控制易熔杂质及进行除气处理的前提下,希望得到较多的柱状晶。

由上可知,控制铸态组织即控制柱状晶区和等轴晶区的比例。变更合金成分和浇注条件可以改变三晶柱的比例和晶粒大小,甚至获得只有中心等轴区或全部为柱状晶区的组织(穿晶)。通常有利于柱状晶区发展的因素有:快的冷却速度(如用金属型),高的浇注温度,定向散热等;有利于等轴晶区发展因素有:慢的冷速(如用砂型),低的浇注温度,均匀散热,变质处理(加入形核剂),采用机械振动,超声波振动、磁搅拌等均有利于生长晶体前沿的液体中形成大量非均匀形核或萌芽晶体,使铸件获得具有细小晶粒的中心等轴区。

2. 偏析

这里分析的是铸件中的化学不均匀性。所谓偏析是指合金中的化学成分不均匀的现象。

偏析一般分为宏观偏析(区域偏析)和显微偏析二种类型。宏观偏析是大范围内的成分不均匀现象,所以又称远程偏析。显微偏析则是晶粒尺度范围内的成分不均匀现象,所以又称为短程偏析。

(1) 宏观偏析

宏观偏析可分为正常偏析、反偏析和比重偏析等类型。

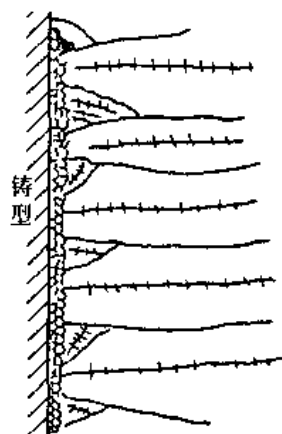


图 4-64 来自于激冷区中有利位向的晶体成长为柱状晶的示意图

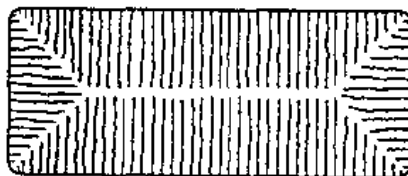


图 4-65 柱状晶区交界处的脆弱分界面

① 正常偏析(正偏析)

假定合金的分配系数 $K_0 < 1$, 则先凝固的外层中溶质元素含量较后凝固的内层低, 这就是正常偏析(图 4-7)。对于 $K_0 > 1$ 的合金, 先凝固的外层中溶质元素含量比后凝固的内层高也是正常偏析。

正常偏析的程度与 $|1 - K_0|$ 值大小有关。此值越大则偏析程度越严重。合金成分 C_0 越大偏析程度越严重。在凝固速率较小的情况, 液体中原子扩散可以进行得充分, 这种情况接近图 4-7 中液相中溶质完全混合的情况, 所以偏析程度大。

正常偏析只有当晶体完全不从型壁上脱离, 而且仅从型壁上成长为柱状晶的场合下, 才能显著地产生。对流等使晶体从型壁脱离、移动可减轻正常偏析。

在正常偏析较大的情况, 最后凝固的部分溶质浓度很高, 有时甚至出现不平衡合金相, 如碳化物等。有些高合金工具钢的铸锭, 中心部分甚至可能出现由偏析产生的不平衡莱氏体。

正常偏析一般难以完全避免, 随后的加工和处理也难根本改善, 故应在浇铸时采取措施加以控制。

② 反常偏析

反常偏析的溶质分布情况与正常偏析相反。对 $K_0 < 1$ 的合金铸锭最外层的溶质浓度反而高。而中心部分的溶质浓度低于合金的平均浓度。最典型的例子是 Cu - Sn 合金中的反常偏析。在铸造 Cu - 10% Sn 青铜铸件时, 往往在铸件表面冒出含 20% ~ 25% Sn 的所谓“锡汗”。

形成反常偏析的原因有两种观点。一种是传统的观点, 认为, 随着凝固的进行, 铸型中部残存着溶质富集的液相。由于铸件凝固时的收缩而在树枝晶之间产生空隙(负压), 加上温度降低, 使熔液中气体析出而产生压强, 把中心部分溶质浓度高的液体沿柱状枝晶间的通道吸(压)至铸件外层而形成反偏析。近年来的研究提出了解释反常偏析原因的新观点。新观点认为传统的观点是片面的, 是在不了解激冷层等轴晶颈缩脱离型壁并向熔体中移动的机制时提出的。新观点对反常偏析的解释为: 表面溶质富集层的形成是由于型壁上形成的晶体在长大过程根部颈缩, 其周围富集了熔质。这些晶体成长到相接触时, 在其根部就封闭了富集溶质的熔体。如图 4-66 那样继续成长时, 铸件表层就富集了高熔质层。在型壁上形成的等轴晶一旦从型壁上脱离, 就随熔体对流下沉(晶体比熔体比重大时)或上浮(晶体比熔体比重小时)而离开凝固界面。如下沉则在铸型底面下部的凝固壳前进面上, 沉淀堆集来自上方自由液面和侧壁下沉的溶质浓度低的晶体($K_0 < 1$)。在凝固后期这些晶粒之间的溶质富集熔液由于铸件收缩作用而被吸走, 低浓度晶体靠在一起, 中下部形成了低溶质浓度区。

Cu - Sn 合金中的“锡汗”, 就是在接近表层处被封闭的富集了 Sn 的熔体, 在凝固过程中由于铸件的收缩和内部逸出的气体的压力被挤到了表面的结果。

③ 比重偏析

比重偏析是由组成相与熔液之间比重的差别所引起的一种宏观偏析。如对亚共晶或过共晶合金来说, 如先共晶相与熔体之间比重差别较大, 则在缓冷条件下, 先共晶相可能上浮或下沉而导致铸件中的相上下分布及成分不均匀, 产生比重偏析。Pb - 15% Sb 合金

在凝固过程中,先共晶相 Sb 晶体上浮,形成比重偏析。铸铁中的石墨漂浮也是比重偏析。

防止或减轻比重偏析的方法是采用低温浇铸,使整个铸件快速冷却,结果晶体来不及上浮及下沉。热对流、搅拌也可以克服显著的比重偏析。此外加入第三种元素,形成熔点较高的,比重与液相接近的树枝状化合物,使之先结晶出来并形成枝状骨架以阻止偏析相的沉浮。例如在 Pb - Sn - Sb 轴承合金中加入少量 Cu 后先形成 Cu_3Sn 化合物骨架,可以减轻或消除比重偏析。

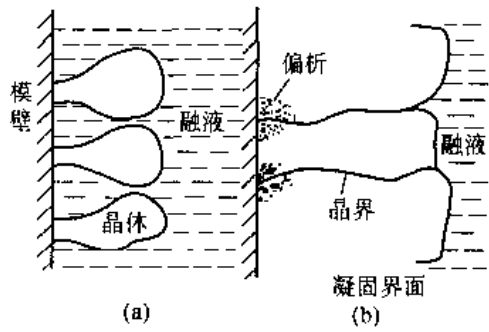


图 4-66 反偏析表面溶质富集层的形成示意图

2. 显微偏析

显微偏析是小范围内的成分不均匀现象。其范围只涉及晶粒尺度或更小的区域。显微偏析一般有胞状偏析、枝晶偏析、晶界偏析。

(1) 胞状偏析

当成分过冷小的时候,固溶体呈胞状方式生长。对 $K_0 < 1$ 的合金,溶质富集于胞壁,对于 $K_0 > 1$ 的合金则溶质富集于胞中心。这种成分不均匀现象称为胞状偏析(图 4-12)。电子探针分析发现有的合金胞壁处浓度比心部高出二个数量级。由于胞体较小,很容易通过均匀化退火消除胞状偏析。

(2) 枝晶偏析

枝晶偏析是铸造合金中最常见的一种显微偏析。当不平衡凝固时, $K_0 < 1$ 合金的树枝状晶的枝干溶质元素贫化,而溶质富集于枝间。 $K_0 > 1$ 的合金情况相反。

影响枝晶偏析的因素主要有:冷速越快,扩散越不充分,枝晶偏析越严重;偏析元素扩散能力越差偏析越严重;合金相图上固、液相线的水平距离越大,偏析越严重。枝晶偏析可以用高温扩散退火来消除。枝晶间距越小,扩散距离越小,枝晶偏析消除越容易。实际生产中不可能在极缓慢的条件下凝固,所以慢冷不能消除枝晶偏析,反而使枝晶间距增大,使扩散退火时难以均匀化。所以实际生产中可用快速凝固使枝晶间距减小,以利于在扩散退火时消除偏析。

(3) 晶界偏析

由凝固形成的晶界偏析可能有两种情况。

第一种情况,两晶粒并行生长,因表面张力平衡要求,在晶界与熔体交界处出现凹槽可深达 10^{-3}cm ,此处有利于溶质富集,凝固后形成晶界偏析。(图 4-67(a))。另一种,两晶粒彼此对面生长,晶界彼此相迁,晶界间富集大量溶质,造成晶界偏析(图 4-67(b))。

3. 缩孔、气泡等

这类缺陷属于铸件中的物理不均匀。

铸件在凝固过程中,当液体体积收缩及固体体积收缩得不到冒口补充时,在其最后凝固处将会出现孔洞,称为缩孔。

缩孔分为集中缩孔和分散缩孔,分散缩孔又称为疏松。集中缩孔有缩管、缩穴等形式,分散缩孔有一般疏松和中心疏松等(图 4-66)。

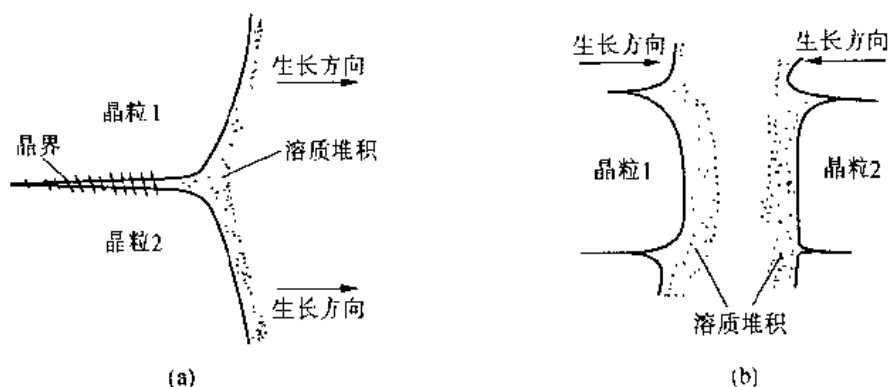


图 4-67 晶界偏析的形成示意图
(a) 两晶粒并排生长;(b) 两晶粒相对移动

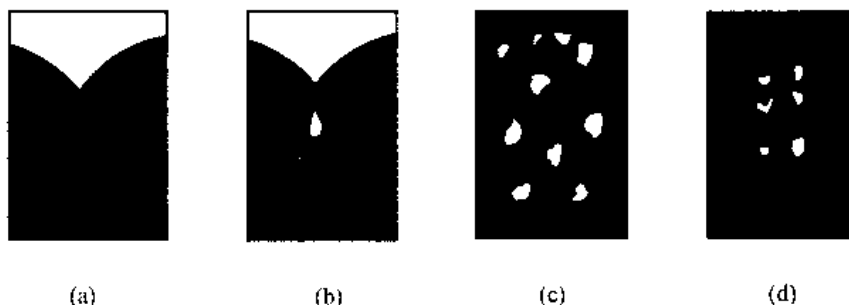


图 4-68 铸件中的缩孔(a) 缩管;(b) 缩孔;(c) 一般疏松;(d) 中心疏松

气体在液体中的溶解度随温度的下降而降低,当液体温度下降到一定程度后,液体粘度增大,这时一部分气体不能逸出而以气泡形式残留在铸锭(铸件)内。接近表面的气泡称为皮下气泡。铸锭内的气泡在热加工时可以被焊合,皮下气泡则可因加热或压力加工时铸坯表面破裂而暴露于大气之中,使气泡表面氧化,以致在压力加工时不能焊合,使工件(型材)表面出现如裂纹状的折迭。

习 题

1. 说明下列基本概念

组元、相、相图、化学位、成分过冷、平衡分配系数、正常凝固、区域熔炼、自由度、相律、匀晶转变、同素异构转变、共晶转变、共析转变、包晶转变、包析转变、脱溶、磁性转变、有序-无序转变、稳定化合物、不稳定化合物、组织、组织组成体、伪共晶、不平衡共晶、离异共晶。

2. 试述合金的相平衡条件。铜镍合金在某温度 t 时,处于 L 相与 α 相平衡状态。这时液相的含镍量 X_L^{Ni} 明显低于 α 相的含镍量 X_α^{Ni} ,问这时镍原子是否会从 α 相向 L 相扩散? 为什么?

3. 承上题,在 t 温度下如二元合金处于两相平衡,则按相律 $f = C - p = 2 - 2 = 0$,但这时合金 0 的成分在 $X_L^{\text{Ni}} < X_0^{\text{Ni}} < X_\alpha^{\text{Ni}}$ 之间变化并不改变合金相的数目与类型。这能否说合金的自由度应为 $f = 1 \neq 0$? 为什么?

4. 什么是成分过冷? 用示意图进行说明。推导发生成分过冷的临界条件, 指出影响成分过冷的因素。说明成分过冷对金属凝固时的生长形态的影响。

5. 已知 Pb-Sb 合金为完全不互溶、具有共晶转变的合金, 共晶成分为 11.2% Sb, Pb 的硬度为 HB3, Sb 的硬度为 HB30。今要用铅锡合金制成轴瓦, 要求组织是在共晶基体上分布有 5% 的硬质点 Sb, 求该合金的成分及硬度。

6. 利用相图分析含 28% Sn 的 Pb-Sn 合金的平衡结晶过程, 画出示意图; 指出室温下的相, 并求相的相对重量; 指出室温下的组织并求组织组成体的相对量。

7. 试根据下列数据绘制 Mg-Cu 相图。Mg 的熔点为 649℃, Cu 的熔点为 1084.5℃, Mg 和 Cu 可形成稳定化合物 Mg_2Cu (57% Cu 熔点 568℃) 及有一定熔解度的稳定化合物 γ 相 $MgCu_2$ (84% Cu 熔点 820℃)。室温下, α 固溶体的浓度近似为 100% Mg, β 固溶体的浓度近似为 100% Cu。Mg-Cu 合金有如下三相平衡转变: (1) $L_{(90.3\% Cu)} \xrightarrow{772^\circ C} \gamma + \beta_{(96.7\% Cu)}$; $L_{(64.3\% Cu)} \xrightarrow{552^\circ C} Mg_2Cu + \gamma$; $L_{(30.7\% Cu)} \xrightarrow{465^\circ C} \alpha_{(0.61\% Cu)} + Mg_2Cu$ 。

8. 已知 A-B 合金相图的一角如图 4-6(b), $K_0 > 1$, 定向凝固时, 固相无扩散, 液相中仅有扩散。合金成分为 C_0 , 已凝固了一部分, 固-液界面处固相成分已达到 C_0 , 试写出 (1) 界面前沿液相的溶质分布公式 ($C-Z$ 关系式), (2) 推导出界面前沿液体的熔点分布公式 (T_L-Z 关系式)。

9. 有尺寸相同、形状相同的铜-镍合金铸件, 一个含 10% Ni, 一个含 50% Ni, 铸后缓冷, 问固态铸件中哪个偏析严重? 哪个分散缩孔多? 为什么?

10. 简述铸锭的三晶区的形成原因, 用什么方法可使柱晶区更发达? 用什么方法可使中心等轴区扩大?

11. 利用 Pt-Ag 相图 (图 4-27), 分析含 20% Ag, 42.4% Ag, 60% Ag 的合金的平衡凝固过程, 画出其室温组织示意图。

12. 说明下列基本概念

α -Fe、铁素体、 γ -Fe、奥氏体、渗碳体、石墨、一次渗碳体、二次渗碳体、三次渗碳体、'光体、莱氏体、变态莱氏体、工业纯铁、亚共析钢、共析钢、过共析钢、白口铸铁、灰口铸铁、宏观偏析、正常偏析、反常偏析、比重偏析、显微偏析、胞状偏析、枝晶偏析、晶界偏析。

13. 默画出 Fe-Fe₃C 相图, 标注出 P, S, E, C 的成分, 共晶转变和共析转变温度。分别用相和组织标注相图。

14. 分析含碳量为 0.4% C, 0.77% C, 1.2% C 的碳钢从液态冷至室温时的结晶过程, 画出结晶过程示意图, 计算室温下三种钢组成相的相对量和组织组成体的相对量。

15. 分析含碳量为 3.0% C 的白口铸铁的结晶过程, 画出结晶过程示意图; 计算室温下组成相的相对量和组织组成体的相对量。

16. 计算珠光体、莱氏体中 Fe₃C 的相对重量。

17. 说明碳含量对碳钢的组织 and 性能的影响。

18. 何谓钢的热脆性? 何谓钢的冷脆性? 是怎样产生的? 如何防止?

第五章 三元相图

实际生产中应用的合金不只是二元合金,还有三元、四元、多元合金。即使是二元合金当它含有某种杂质元素,特别是发生偏析而在局部富集了第三组元时,应该把它当作三元合金来研究。

三元合金由于有三个独立参数:温度和两个成分参数,所以是空间立体图形,图形比较复杂。要测出一个完整的三元相图是相当费事的。目前测出的完整的三元相图也不很多。在实际生产和研究时常应用的是三元相图中的等温截面图、变温截面图及投影图。因此本章的任务是初步建立三元合金相图的空间概念,掌握三元相图的读图法,以便能应用三元相图的截面图、投影图等资料。

5.1 三元相图的成分表示法

三元系合金有两个独立的成分参数,所以其成分必须用一个面积来表示。通常用等边三角形来表示三元相图的成分,有些情况也用等腰或直角三角形。

5.1.1 浓度三角形

图 5-1 是一个表示合金成分的等边三角形,称之为浓度三角形。

浓度三角形的三个顶点代表 A, B, C 三个纯组元,各边表示二元合金的成分, AB 边代表 $A-B$ 二元合金的成分, BC, AC 边分别代表 $B-C, A-C$ 二元合金的成分。三角形内任一点 O ,代表一定成分的三元合金。

一般均沿着顺时针(或者逆时针)一个方向标注组元的浓度,图 5-1 是逆时针表示法。

三角形内任意一点(如 O 点)的合金成分可以用下述方法求得:先求 A 的含量,由 O 点作一平行于 BC 边(与组元 A 相对的边)的直线交 AC 边于 $a(40\%)$,即 A 组元的含量为 40% 。同样由 O 点作一平行于 AC 边(与组元 B 相对的边)的直线交 AB 边于 $b(30\%)$,即 B 组元含量为 30% 。由 O 点作平行于 AB 边的直线交 BC 于 $c(30\%)$ 得 c 含量为 30% 。 $A\% + B\% + C\% = 40\% + 30\% + 30\% = 100\%$ 。为了便于找到合金成分,可先在三角形内画出格子。

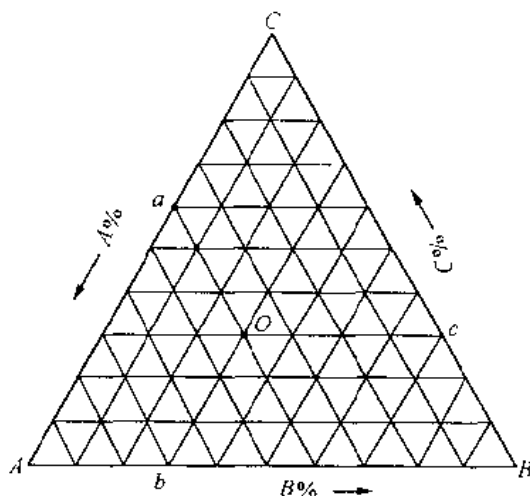


图 5-1 浓度三角形

5.1.2 浓度三角形中具有特定意义的线

在浓度三角形中有两条具有特殊意义的线。了解其意义对分析相图有帮助。

1. 平行于浓度三角形某一条边的直线

凡成分位于这条线上的合金,它们所含的,这条边相对的顶点代表的组元的浓度是一定的。如图 5-2 中 cd 线上所有合金 c 组元的含量都等于 BC 。

2. 通过三角形顶点的任一直线

凡成分位于该直线上的合金,它们所含的,由另两个顶点所代表的两组元的浓度比是一定的。如图 5-2 中成分位于 CP 直线上的所有合金, A 、 B 组元的比值: $X_A/X_B = PB/AP$ (证明略)。由此可推知,成分位于浓度三角形的中垂线上的所有合金,另外两个顶点代表的组元含量相等。

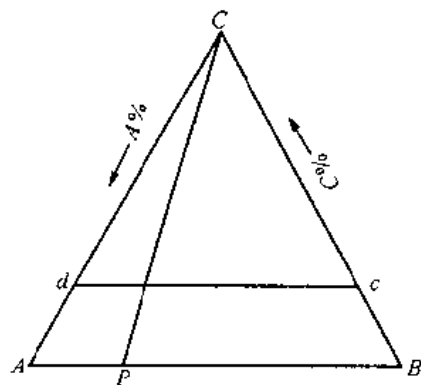


图 5-2 浓度三角形中具有特殊意义的线

5.2 三元系平衡转变的定量法则

在三元系相图分析时,用直线定律确定二相区平衡相的相对量,用重心定律确定三相区平衡相的相对量。

5.2.1 直线定律

直线定律可叙述为:如图 5-3,三元系中某一浓度 c 的合金分解为 a 、 b 两相时, a 、 b 、 c 三个浓度点必位于同一直线上。两相的重量比为 $\frac{W_a}{W_b} = \frac{cb}{ac}$ 。这个定律就是二元系的杆秤定理,为区别,在三元系中称之为直线定律,或直线法则。

5.2.2 重心定律

重心定律可叙述为:如图 5-4,在三元系中如 M 成分的合金分解为 D 、 E 、 F 三个相,则 M 必位于 $\triangle DEF$ 的重心(三相的重量重心位置而不是几何重心位置),而且合金 M 的重量与三个相的重量有如下关系。

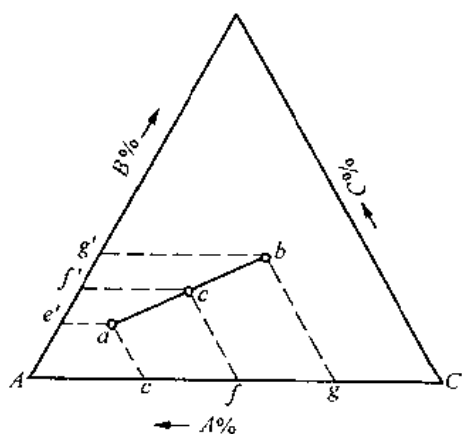


图 5-3 三元相图中的直线定律

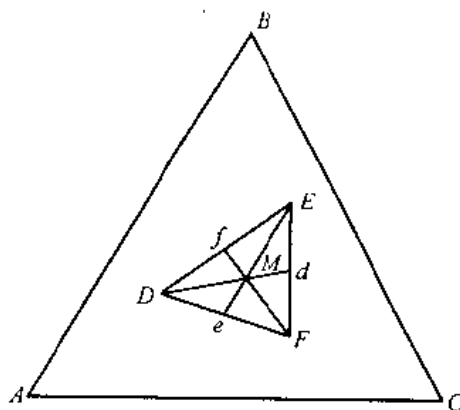


图 5-4 三元相图中的重心定律

$$W_D\% = Md/Dd$$

$$W_E\% = Me/Ee$$

$$W_F\% = Mi/Ff$$

5.3 三元匀晶相图

三元系中如果任意两个组元都可以无限互溶,那末它们所组成的三元合金也可以形成无限固溶体。这样的三元合金相图称为三元无限互溶型相图,也叫三元匀晶相图。

5.3.1 相图分析

图 5-5 为一三元匀晶相图。图中底面正三角形 ABC 为浓度三角形,三条过顶点的纵轴是温度轴。 $A_1B_1C_1d_L$ 是液相面, $A_1B_1C_1d_S$ 是固相面。液相面以上是液相区,液相面与固相面之间的区域为液相(L) + 固相(α)两相区。在固相面以下的区域为单相 α 固溶体区。三个棱柱面是三个二元系相图,整个三元立体相图可以看作是这三个二元系相图在空间的延伸。这一思想对于我们认识复杂三元立体图将有帮助。

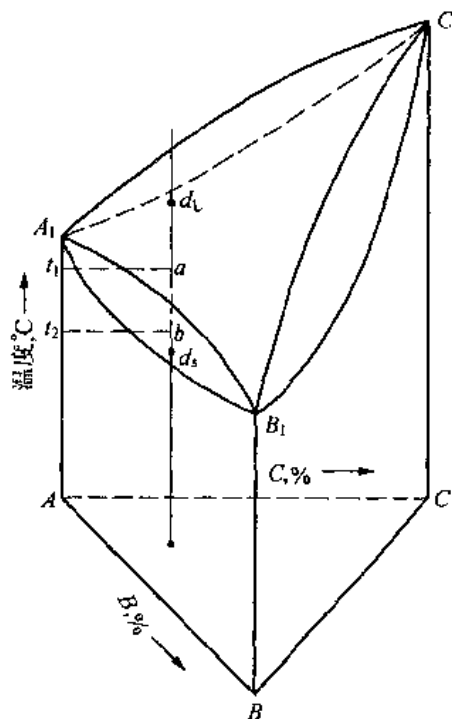


图 5-5 三元系匀晶相图

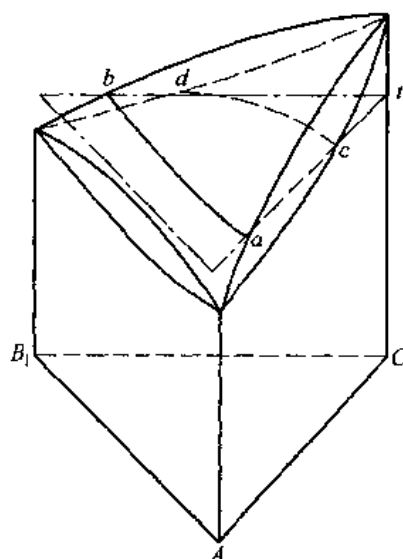


图 5-6 三元图等温(水平)截面的截取

5.3.2 等温截面图(水平截面图)

三元立体相图比较复杂,实际上大量应用的是它的截面图。首先讨论等温截面图,它是用来表示在一定温度下,所有合金处于平衡状态的相,各平衡相的浓度,并可确定各相的相对重量。

如图 5-6 所示,过 t_1 的水平面与三元相图相截,则得到图 5-7 所示的温度 $t = t_1$ 时的等温截面。

等温截面上 ab 是等温截面与液面的交线, cd 是此面与固相面的交线。在温度 t_1

时,成分在 L 区中的合金为液相,在 $L + \alpha$ 区的合金为液相 + 固相(α),在 α 区的合金为单相 α 固溶体。

$L + \alpha$ 相区中连接 $ab - cd$ 的一系列直线称为连接线或共轭线。连接线是等温截面图上两相区中很重要的线。可以用连接线来确定两组成相的相成分及两相的相对重量。

如图 5-7 中合金 O 位于两相区($L + \alpha$)连接线 mn 上。则可以判定合金 O 在 t_1 温度下由成分为 n 的液相和成分为 m 的 α 相组成。所有位于 mn 连接线上的合金,液相的成分都是 n ,固相(α)的成分都是 m 。

O 合金在 t_1 温度下两相的相对重量可在 mn 连接线上用直线定律求得 $\frac{W_\alpha}{W_L} = \frac{On}{Om}$ 。

实际上等温截面图及其上两相区的连接线都是由实验测得的。比较完整的等温截面图两相区应标明一些重要的连接线。但一般等温截面上两相区内常常未标连接线。在这种情况下,我们可以粗略估计连接线的走向。判断方法如图 5-8。

1. 设三个组元的熔点 $t_C > t_B > t_A$, 则过合金 O 的连接线 sl 总是相对于 cOg 向熔点降低的方向偏转一个角度(证明略), 如图 sOl 。
2. 如果三个组元的熔点未知时, 则可取 cOg 上的 $S'l'$ 作为更粗略的估计线。

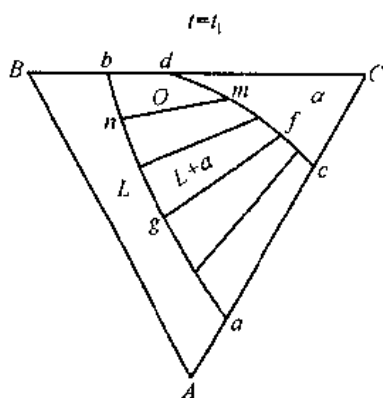


图 5-7 温度 t_1 时的等温截面图
和共轭线

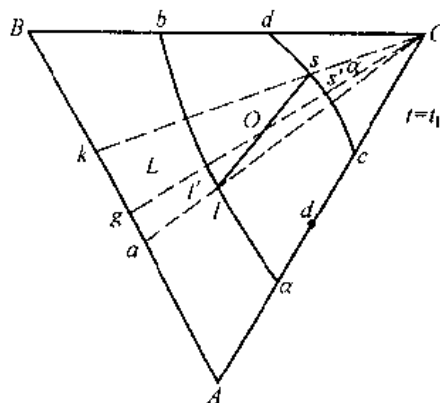


图 5-8 共轭线的走向

5.3.3 变温截面图

变温截面图(垂直截面图)可以有两种截取方式。一是过平行于浓度三角形的一边作垂直截面;一是过浓度三角形的顶点作垂直截面(图 5-9)。

过 EF 的变温截面图上,所有合金 C 浓度为 70%,成分轴由 $E \rightarrow F$, $A\%$ 由 $0 \rightarrow 30\%$ 。合金 I 成分为: $C\% = 70\%$; $A\% = 10\%$; $B\% = 100\% - 70\% - 10\% = 20\%$ 。过 BG 的变温截面图上,所有合金 $\frac{A}{C} = \frac{7}{3}$,成分轴从 $G \rightarrow B$, $B\%$ 由 $0 \rightarrow 100\%$ 。合金 II 成分为: $B\% = 30\%$; $A\% = \frac{7}{7+3}(100\% - 30\%) = 49\%$; $C\% = 100\% - 30\% - 49\% = 21\%$ 。

由变温截面图可分析所含合金在加热(冷却)过程发生的相变,确定相变临界点,并可推测出不同温度下合金的组织。

必须指出,在变温截面上不能确定多相区的相成分,也不能用杠杆定理来确定相的相

对重量。因为三元系两相区的相成分及相的相对重量都要在连接线上确定,而连接线不在所作的垂直截面上。

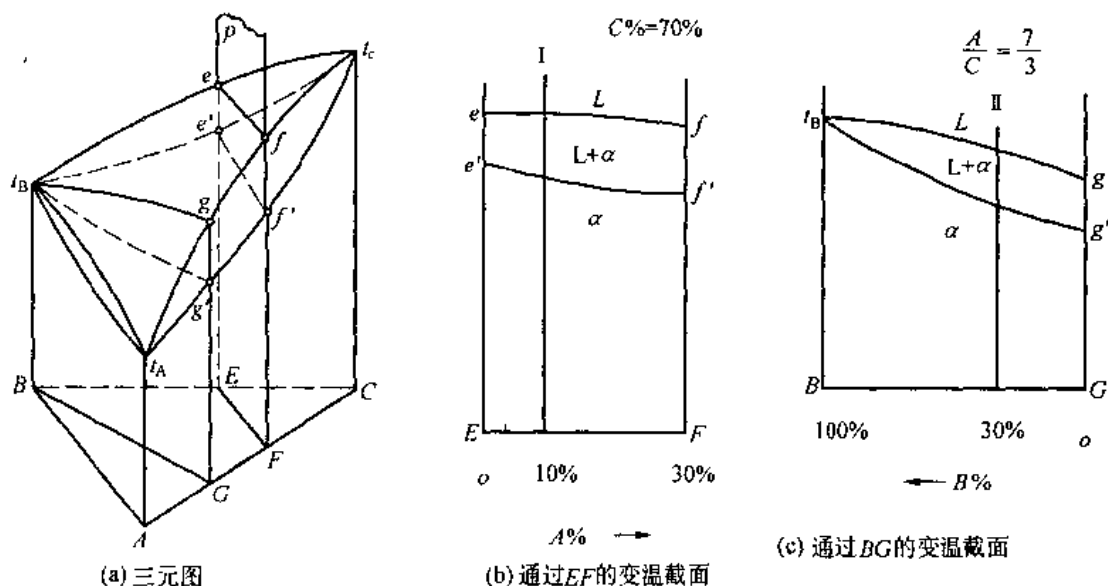


图 5-9 三元相图变温截面的截取

5.4 三元共晶相图

5.4.1 组元在固态互不溶,具有共晶转变的相图

1. 相图分析

图 5-10 为组元在固态下完全不溶的三元共晶相图。这是最简单的三元共晶相图。

由图可见立体相图的三个侧面是三个固态下组元不溶的二元共晶相图。立体图可看作是这三个二元相图向空间的延伸。六条液相线延伸得三个液面: $t_A E_1 E E_3$ 、 $t_B E_1 E E_2$ 、 $t_C E_2 E E_3$ 。三个二元共晶点延伸为三条三相平衡共晶转变沟线 $E_1 E$ 、 $E_2 E$ 、 $E_3 E$ 。三条共晶水平线向空间延伸为六个三相平衡共晶转变曲面: $A_1 A_3 E_1 E$ 、 $B_1 B_3 E_1 E$ 、 $A_1 A_2 E_3 E$ 、 $C_1 C_2 E_3 E$ 、 $B_1 B_2 E_2 E$ 、 $C_1 C_3 E_2 E$ 。过 E 点的水平三角形 $A_1 B_1 C_1$ 为四相平衡共晶转变面。

立体图的相区如下:

四个单相区:(1)液相区(液面以上);(2) A 、 B 、 C 三个单相区(三条组元垂线)。

三个两相区(液面与三相平衡共晶曲面包围的区域): $L + A$ 、 $L + B$ 、 $L + C$ (图中(b)、(d)、(f))。两相区发生匀晶转变; $L \rightarrow A$ 、 $L \rightarrow B$ 、 $L \rightarrow C$ 。

四个三相区:(1)三个形状为直线封口的曲面三棱柱体的三相区: $L + A + B$ 、 $L + B + C$ 、 $L + A + C$ (图中(c)、(e)、(h))。这三个相区内分别发生三相平衡共晶转变: $L \rightarrow A + B$ 、 $L \rightarrow B + C$ 、 $L \rightarrow A + C$ 。由相律 $f = C - P + 1 = 1$ 可知转变可在变温下进行;(2) $A + B + C$ 三相区(图中 g)。因为三个相均为纯组元,所以没有脱溶转变。三相区三条棱边被称为单变量线,简称单变线。冷却(加热)时三个相的成分沿三条单变线变化。显然,在等温截面图上,三相区必为三角形,三个顶点即是三个相的成分点。

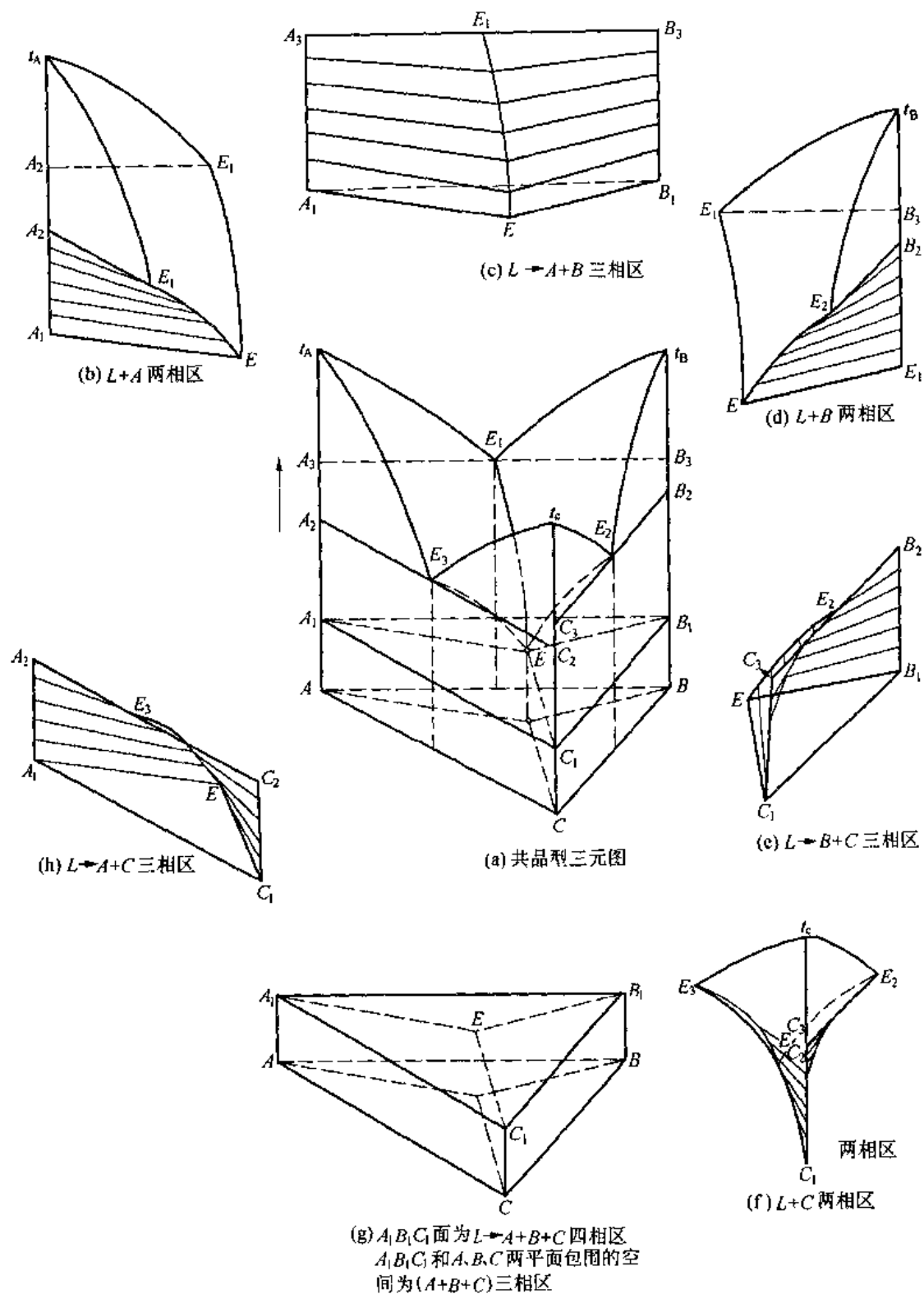


图 5-10 简单三元共晶相图及空间各相区

一个四相区: $L + A + B + C$ (图中 $\Delta A_1 B_1 C_1$), 在这个温度下合金发生四相平衡共晶转变 $L \rightarrow A + B + C$ 。由相律 $f = C - P + 1 = 0$ 可知是恒温转变。

2. 投影图

投影图有两种。一种是把空间相图中所有相区间的交线都投影到浓度三角形中,借助对立体图空间构造的了解,可以用投影图来分析合金的冷却和加热过程。另一种是把一系列水平截面中的相界线投影到浓度三角形中,在每一条线上注明相应的温度,这样的投影图叫等温线投影图。等温线相当于地图上的等高线,可以反映空间相图中各种相界面的变化趋势。等温线越密,表示这个相面越陡。

图中 Ae_1Ee_3 , Be_1Ee_2 , Ce_2Ee_3 是三个液相面的投影。 E 点是四相平衡转变共晶点的投影。图中还画出了不同温度的液相线等温线。

图 5-11 为简单三元共晶相图的投影图。该图具有上述两种投影图的功能。下面以合金 O 为例,利用投影图来分析其凝固过程并判断其室温组织。

合金 O 落在 t_3 等温线上,表明 t_3 温度,合金 O 开始凝固,析出初晶 A 。继续冷却时,不断析出 A 相,按直线定律,冷却过程中,液相成分沿 OA 的延长线变化。在 t_0 温度,液相的成分点落在三相平衡共晶沟线 e_3E 上,说明在 t_0 温度,剩余液相的成分点开始进入 $L + A + C$ 三相区,开始发生三相平衡共晶转变 $L \rightarrow A + C$,液相成分沿 t_0E 变化。液相成分达到 E 点时,剩余液相发生四相平衡共晶转变 $L \rightarrow A + B + C$ 。合金的室温组织为:初晶 A + 二相共晶 $(A + B)$ + 三相共晶 $(A + B + C)$ 见图 5-12。

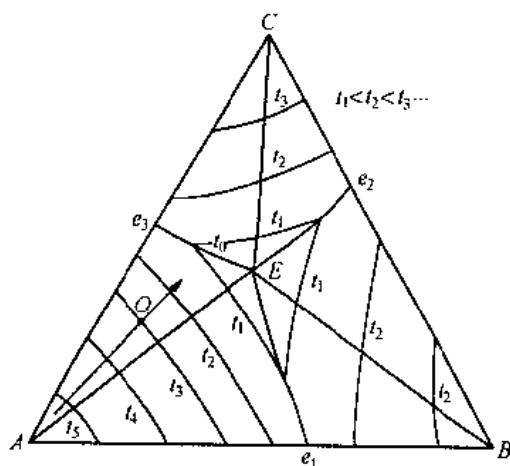


图 5-11 ABC 三元系的投影图

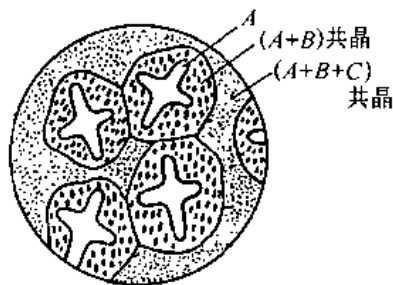


图 5-12 合金 O 的室温组织示意图

同样方法可以分析其他合金的凝固过程,并判断其室温组织。显然,成分位于三相平衡共晶沟线上的合金,凝固过程中不发生匀晶转变,其室温组织为二相共晶 + 三相共晶;成分位于 AE , BE , CE 线上的合金不发生三相平衡共晶转变,其室温组织为初晶 + 三相共晶;成分位于 E 点的合金只发生四相平衡共晶转变,其室温组织为 $(A + B + C)$ 三相共晶。

5.4.2 组元在固态下有限溶解,具有共晶转变的三元相图

1. 相图分析

这类相图如图 5-13 所示。这种相图看起来比较复杂,但它与简单三元共晶相图没有本质不同。两个相图的区别在于 1) 固态的三个单相区由 A, B, C 三个纯组元轴向空间扩展为 α, β, γ 三个固溶体单相区;2) 三个二元相图中的固态两相区 $A + B, B + C, A + C$

向空间扩展为三个固溶体两相区 $\alpha + \beta, \beta + \gamma, \alpha + \gamma$; 3) 简单共晶相图中的三个含液相的三相区 $L + A + B, L + B + C, L + A + C$ 是有两曲面一个垂直平面的三棱柱体, 在复杂共晶相图中变为三个棱柱面都为曲面的三棱柱体, 三个相区为 $L + \alpha + \beta, L + \beta + \gamma, L + \alpha + \gamma$; 4) $A + B + C$ 三相区变为 $\alpha + \beta + \gamma$ 区并增加了三条固溶度线 aa_0, bb_0, cc_0 。

这里有必要对含液相的三相区的结构作进一步说明。

这种三相区是顶部封口, 三个侧面为曲面的三棱柱体。图 5-14 为 $L + \alpha + \beta$ 三相区的空间结构。封口线 $a_1E_1b_1$ 为二元系的共晶水平线。 a_1a, E_1E, b_1b 分别为 α, L, β 相的单变线。温度下降时, 三个平衡相的成分沿三条单变线向下移动。一定温度时, 三平衡相的成分点连成一个三角形。这个三角形叫共轭三角形。这就是为什么三元相图等温线截面图中三相区为三角形的原因。

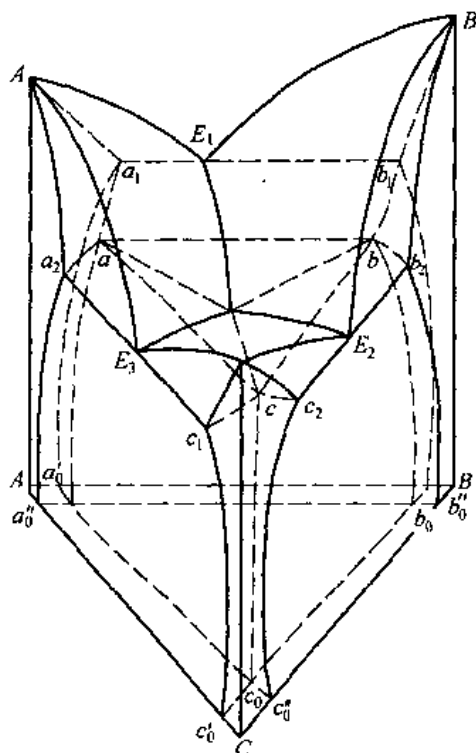


图 5-13 组元在固态有限溶解的三元共晶相图

从图中可以看出, 当温度下降时, 共轭三角形总是以反应相 L 的顶点为先导, 生成相 α, β 的顶点在后向前移动。这是三相平衡共晶转变的特点之一。如将几张不同温度的等温截面图叠在一起, 很容易发现这个规律。我们常用这个规律来判定等温截面图上三相区是否发生共晶转变(图 5-15(a))。

如果用一个垂直截面来截 $L + \alpha + \beta$ 三相区, 则三相区在垂直截面图上为一曲边三角形。反应相(L)顶点在上, 生成相(α, β)顶点在下。这是我们判断垂直截面图上三相区是否发生共晶转变的判据之一。当然因截面位置不同, 有时三相区形状很不规则, 需用其他方法来判断(图 5-16(a))。

2. 等温截面图

图 5-17 为一张三元系等温截面图, 分析该图可找出三元系等温截面图的特点是:

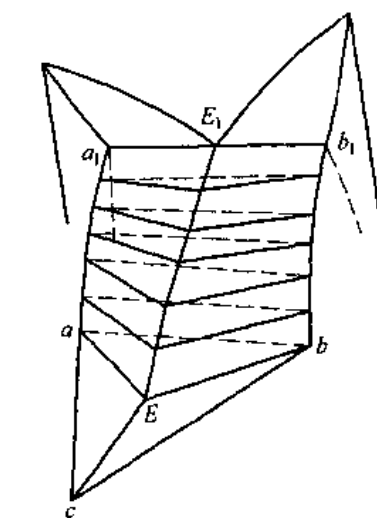


图 5-14 三相区($L + \alpha + \beta$)的构造

(1) 三相区都是三角形, 三个顶点与三个单相区接触。三个顶点就是该温度下三个平衡相的成分。相的相对量在三角形内用重心定律确定。

(2) 三相区以三角形的边与两相区相接, 相界线就是两相区的一条共轭连接线。

(3) 两相区一般以两条直线和两条曲线作边界、直线接三相区、曲线接单相区。两相区中相的成分由过合金成分点的连接线两端点确定, 相的相对量在这条连接线上用直线定律确定。

(4) 单相区的形状可以是各种各样的。

5.4.3 三相平衡包晶转变的相图特征

在一些三元系三相区中会发生包晶转变,即一个液相与一个固相生成另一个固相的转变。其反应式为 $L + \alpha \rightarrow \gamma$ 。这种转变在变温下进行。

在垂直截面图上,具有包晶转变的三相区形状常为一个顶点在下(生成相),两个顶点在上(反应相)的曲边三角形。这是我们判定这类转变的判据之一(图 5-16(b))。

在水平截面图上具有包晶转变的三相区也为三角形。温度降低时三角形以一边为先导向前移动。比较几个温度的等温截面图可以发现这个规律。这个规律有助于我们判定

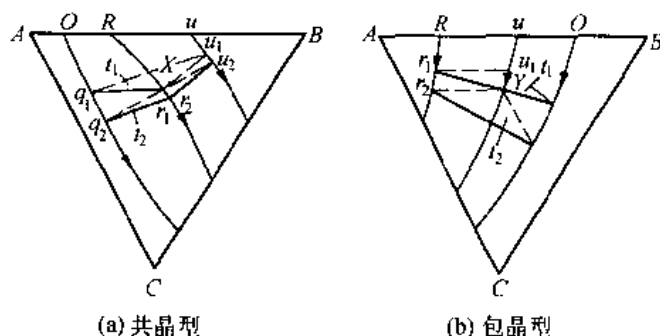


图 5-15 三相平衡共晶转变时共轭三角形移动规律

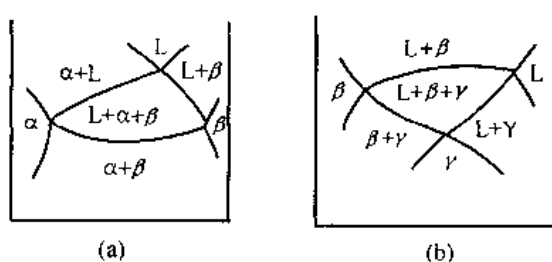


图 5-16 垂直截面图上具有两相共晶转变的三相区的形状

等温截面图中三相区的包晶转变(图 5-15(b))。

5.5 三元合金相图的四相平衡转变

除了具有四相平衡共晶(析)转变的相图外,还有具有四相平衡包共晶(析)转变的相图及具有四相平衡包晶(析)转变的相图等。这些相图的空间结构都较复杂,在这里不作详细介绍。本节仅介绍上述三种相图空间图形、投影图、截面图的主要特征,达到能分析它们的投影图及截面图的目的。

5.5.1 立体图中的四相平衡平面

1. 四相平衡共晶(析)转变平面

四相平衡共晶转变是指由一个液相在恒温下转变为三个固相的转变。共析转变的反应相是一个固相。在立体图中,四相平衡平面上方与三个三相平衡棱柱衔接,下方与一个三相

平衡棱柱衔接(三上一下)。这种衔接方式表明四相平衡共晶转变前后的反应如下式所示

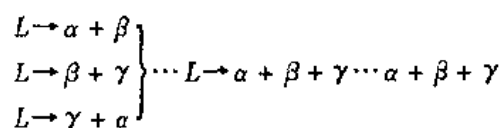
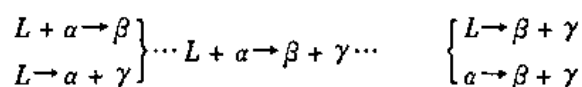


图 5-18(a)示意地表示了这种衔接方式。

2. 四相平衡包共晶(析)转变平面

四相平衡包共晶转变是指一个液相和一个固相在恒温下转变为两个固相的转变。(包析转变的反应相为两个固相)。这种四相平衡平面为四边形,上下各与两个三相平衡棱柱体衔接(二上二下),如图 5-18(b)所示。包共晶转变前后的反应可用下式表示



3. 四相平衡包晶(析)转变平面

四相转变包晶转变是指一个液相与两个固相在恒温下生成另一个固相的转变(包析转变的反应相为三个固

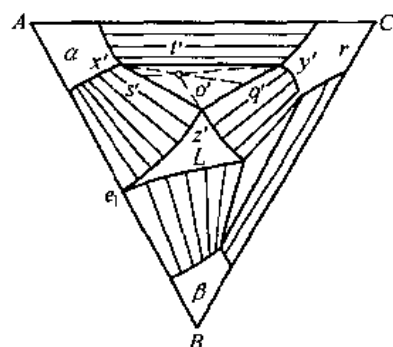


图 5-17 三元共晶图的一个等温截面

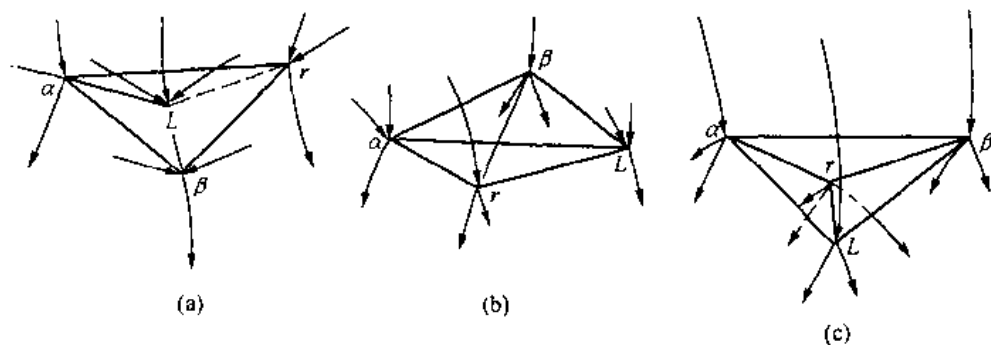


图 5-18 四相平衡平面与三相平衡棱柱衔接的方式

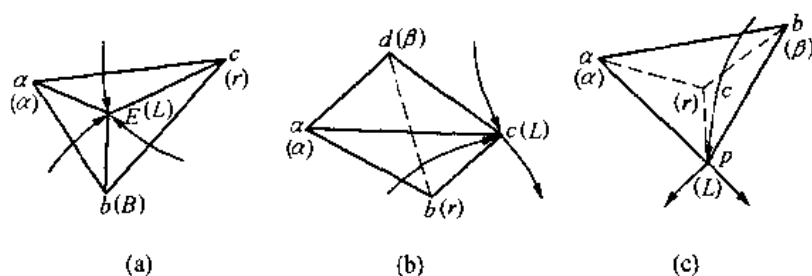
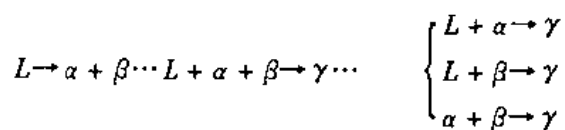


图 5-19 投影图上的四相平衡平面与三相平衡棱柱

相)。这种四相平衡平面为三角形,它与一个三相平衡三棱柱衔接,下与三个三相平衡三棱柱衔接(一上三下),如图 5-18(c)所示。四相平衡包晶转变前后的反应式为:



5.5.2 投影图上的四相平衡平面

图 5-19 示意地画出了投影图上的四相平衡平面。(a)为四相平衡共晶转变平面;(b)为四相平衡包共析转变平面;(c)为四相平衡包晶转变平面。为了方便,图上只画出了液相单变线的投影。图上有虚线的三角形表示四相平衡平面下方的三相区。

包共晶转变后会有反应相剩余(ac 与 bd 交点成分的合金除外)。位于 Δabd 的合金在包共晶转变后有 α 相剩余,进一步冷却会脱溶出 $\beta_{II} + \gamma_{II}$ 。成分在 Δcbd 内的合金在包共晶转变后有液相剩余,进一步冷却将发生 $L \rightarrow \beta + \gamma$ 转变。四相平衡包晶转变后也会有反应相剩余(图中 C 点合金除外)。成分在 Δabc 内的合金转变后有 α, β 剩余,继续冷却发生 $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$ 包析转变。成分在 Δapc 内的合金转变后有 L, α 剩余,继续冷却发生 $L + \alpha \rightarrow \gamma$ 包晶转变。成分在 Δpbc 的合金转变后有 L, β 剩余,继续冷却发生 $L + \beta \rightarrow \gamma$ 包晶转变。

在液面投影图中如不画出四相平衡平面,由三条液相单变线的箭头指向也可以判断出四相平衡转变的类型:(1)三条液相单变线指向交点(图 5-20(a)),发生四相平衡共晶转变 $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$;(2)两条液相单变线箭头指向交点,一条液相单变线背离交点(图 5-20(b)),发生包共晶转变 $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$;(3)一条液相单变线箭头指向交点,另两条液相单变线背离交点(图 5-20(c)),发生四相平衡包晶转变 $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$ 。

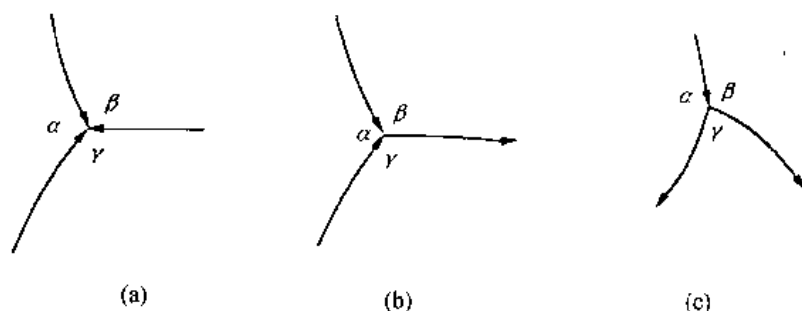


图 5-20 由液相投影图判断四相平衡转变类型

(a) $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$; (b) $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$; (c) $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$

5.5.3 垂直截面图上的四相平衡区

在垂直截面上,四相平衡区为一水平线段。应该指出,垂直截面上的水平线段不一定是四相平衡区,只有水平线段上下都有三相平衡区与之衔接时,才能断定这个水平线段是四相平衡区。

对同一三元系而言,所选取的垂直截面不同,垂直截面上与四相平衡区衔接的三相平衡区数可能不同。当水平线段上下衔接的三相平衡区总数达到 4 个时,便可以断定该四相平衡转变的类型。判断方法为:三上一下为共晶型(图 5-21(a));二上二下为包共晶型(图 5-21(b));一上三下为包晶型(图 5-21(c))。

5.6 具有化合物的三元相图及三元相图的简化分割

三元系中的化合物有两种。由两个组元组成的化合物称为二元化合物,它处于浓度三

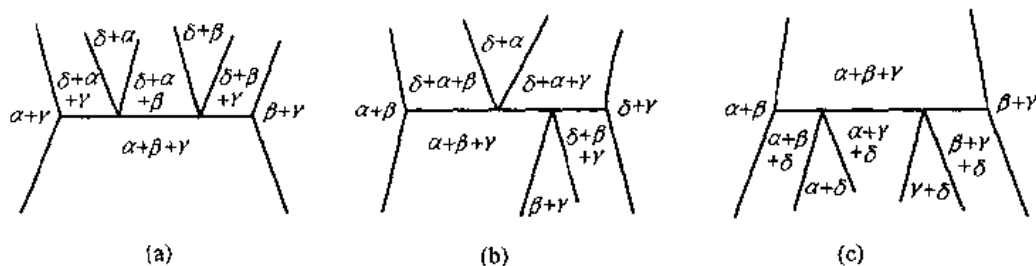


图 5-21 垂直截面中与四个三相平衡棱柱相接的四相平衡平面

角形一边上。由三个组元组成的化合物称为三元化合物,它处于浓度三角形中。如化合物是具有固定熔点,熔点下不分解的稳定化合物,则可把它当作一种“组元”,用它将三元系分割为几个简单的三元系。

图 5-22(a)的三元系中有一个二元化合物 B_mC_n ,该三元系可分割为 $A - B_mC_n - C$, $B - B_mC_n - A$ 两个三元系。图 5-22(b)的三元系中有一个三元化合物 $A_mB_nC_L$,该三元系可分割为三个简单三元系 $A - A_mB_nC_L - C$, $B - A_mB_nC_L - A$, $C - A_mB_nC_L - B$ 。

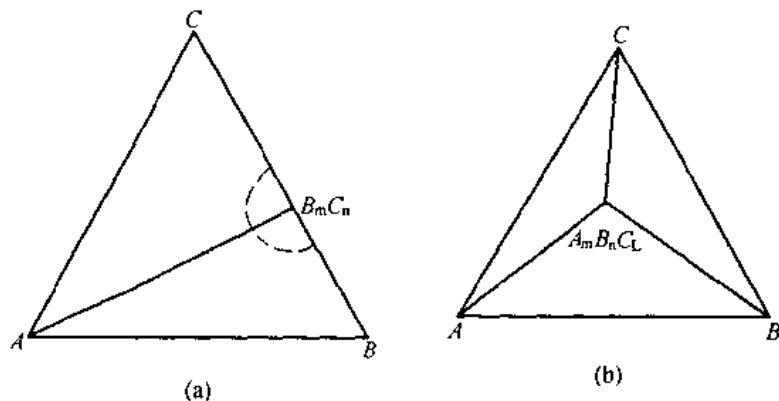


图 5-22 含稳定化合物的三元系的简化分割

(a) 有一个二元化合物;(b) 有一个三元化合物

如三元系中存在两个以上的稳定化合物,三元系简化分割的方法就不止一种。应该指出,正确的分割方法只有一种。如何分割应该由实验方法测定。测出室温下化合物的类型则可判定哪种分法正确。

5.7 三元合金相图应用举例

5.7.1 Fe - C - Si 三元系的垂直截面

图 5-23 为 Fe - C - Si 三元系中 $Si\% = 2.4\%$ 的垂直截面图。它是对灰口铸铁进行组织分析和制定热加工工艺的重要依据。这里重点分析三相区的转变。

$L + \delta + \gamma$ 相区是一个顶角在下的曲边三角形,由此可判定该相区发生三相平衡包晶转变: $L + \delta \rightarrow \gamma$ 。由相区邻接关系,三相区上邻 $L + \delta$ 区,下邻 γ 区,说明经过该三相区后 L, δ 消失是反应相, γ 生成是生成相。这进一步证明该相区发生的是三相平衡包晶转变。

$L + \gamma + C$ 相区不完整,看不出是三角形。由相区邻接关系,三相区上邻 L 区下邻 γ

+ C。可见 L 是反应相 $\gamma + C$ 是生成相。该区反应为三相平衡共晶转变 $L \rightarrow \gamma + C$ 。

5.7.2 Fe-Cr-C 三元系垂直截面图

图 5-24 为 Fe-Cr-C 三元系含 13% Cr 的垂直截面图。

1. $\gamma + C_1, \alpha + C_2, \alpha + C_1$ 两相区

这些相区不能由相区衔接关系判断转变类型,但是由经验可知钢在冷却过程中碳化物不可能溶入 γ 和 α 中,只能由 γ 和 α 中析出。由此可判断这三个相区中冷却时发生的是从 α 或 γ 中析出碳化物的过程。

2. $\alpha + \gamma + C_1$ 三相区

该三相区无三角形形状,用相区衔接关

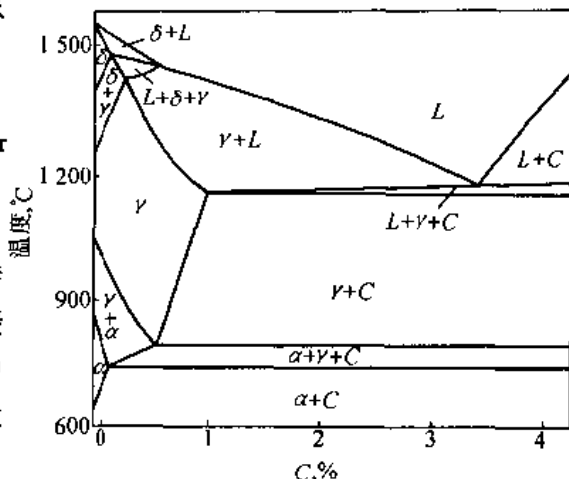


图 5-23 Fe-C-Si 三元系垂直截面图 (2.4% Si)

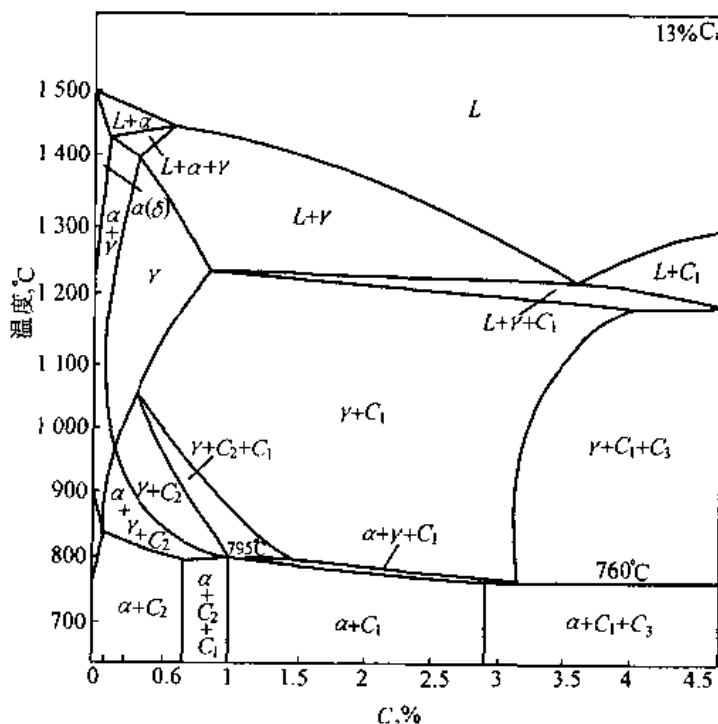


图 5-24 含 Cr13% 的 Fe-Cr-C 三元系的垂直截面

系来分析。它上邻 $\gamma + C_1$ 区下邻 $\alpha + C_1$ 区,可以判断合金冷却时 γ 消失是反应相, α 生成是生成相。 C_1 无法由相区衔接关系判断是析出相还是溶入相。由经验知碳在 γ 中的固溶度比在 α 中的大,所以可以判断在 $\gamma \rightarrow \alpha$ 时伴有碳化物析出,所以在 $\alpha + \gamma + C_1$ 三相区发生的是共析转变 $\gamma \rightarrow \alpha + C_1$ 。

3. 795°C 水平线

由水平线邻接相区的相可以判断 795°C 水线是 $\alpha + \gamma + C_1 + C_2$ 四相平衡转变线。

水平线左侧上邻 $\alpha + \gamma + C_2$,下邻 $\alpha + C_2 + C_1$ 说明冷却时 γ 消失是反应相, C_1 生成是生成相。水平线右侧上邻 $\gamma + C_2 + C_1$,下邻 $\alpha + C_1$,说明冷却时 C_2 消失是反应相, α 生

成是生成相。综合上述分析可知 795℃ 发生了四相平衡包共析转变： $\gamma + C_2 \rightarrow \alpha + C_1$ 。

4. 760℃ 水平线

由水平线邻接相区可知 760℃ 水平线是 $\gamma + \alpha + C_1 + C_3$ 四相平衡区。因这个截面未截到相邻的全部三相区,难以判断转变类型。这时应参考其他垂直截面图或 760℃ 上下温度的水平截面图来判断。由有关手册查到该水平线上发生的是 $\gamma + C_1 \rightarrow \alpha + C_3$ 包共析转变。

5.7.3 Fe - Cr - C 三元系水平截面图

图 5-25 是 Fe - Cr - C 三元系在 1150℃ 的水平截面图。图中 C 为 Cr12 模具钢的成分点(13% Cr, 2% C)。由图可见在 1150℃ 该钢为 $\gamma + C_1$ 两相组成。我们可以将 $\gamma + C_1$ 区两直边延长交于一点,连接交点与 c 得近似的共轭线 acb。由此可用直线定律求出 γ, C_1 的重量相对量。a 点和 b 点分别是 γ 和 C_1 的近似成分点。图中 p 点是 18% Cr, 1% C 合金钢的成分点。说明在 1150℃ 该钢处于 γ, C_1, C_2 三相平衡。三角形顶点为三个相的成分点。三相的相对量可由重心定律求得。

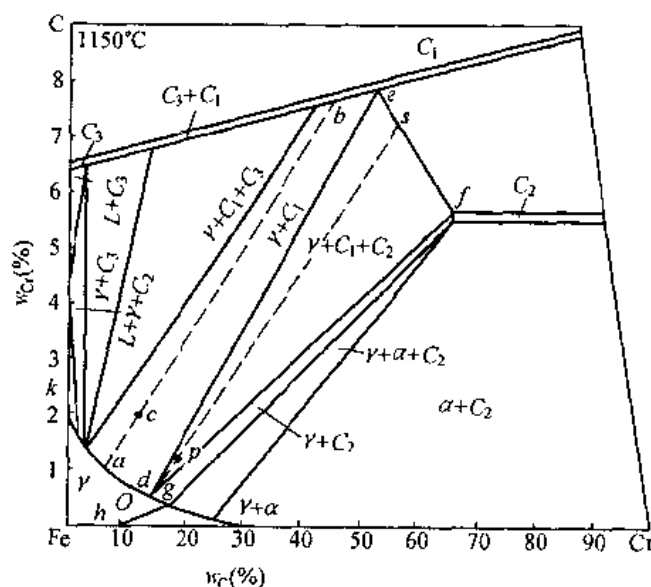


图 5-25 Fe - C - Cr 三元系的等温截面

5.7.4 CaO - SiO₂ - Al₂O₃ 三元系投影图

图 5-26(a) 是 CaO - SiO₂ - Al₂O₃ 三元系投影图富 SiO₂ 的一角。这是陶瓷研究中常用的相图之一。这里对 ⊗ 成分的陶瓷进行分析。

1. 凝固过程分析

由等温线可知,该陶瓷于大约 1450℃ 从液相中析出 CaO·SiO₂ (A 点成分)。随温度降低 CaO·SiO₂ 不断增加,液体成分沿 AB 线移动。当液相成分达到 B 点时,发生三相平衡共晶转变 $L \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。温度继续下降,液相成分向 C 点移动。当液相成分达到 C 点时,发生四相平衡共晶转变 $L \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ 。成分为 ⊗ 的陶瓷的室温组织为初晶 (CaO·SiO₂) + 两相共晶 (CaO·SiO₂ + SiO₂) + 三相共晶 (CaO·Al₂O₃·

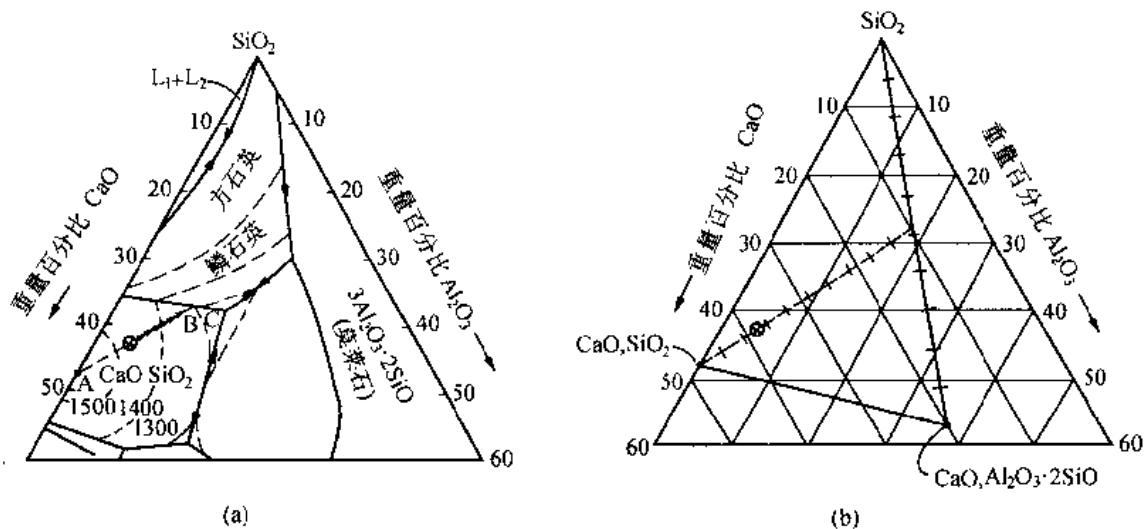


图 5-26 例题中成分的结晶过程及相对量计算
(a) $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 相图富 SiO_2 端; (b) 相对量计算

2SiO_2)。

2. 求室温下陶瓷三组成相的质量百分数

将三个组成相 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, SiO_2 , $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 的成分点标于浓度三角形中(图 5-26 (b)),用重心定律则可求出三相的重量百分数为:

$$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \frac{7.5}{10} = 75\%; \text{SiO}_2 \% = (100\% - 75\%) \times \frac{5}{10} = 12.5\%; \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 = (100 - 75 - 12.5)\% = 12.5\%。$$

习 题

1. 说明下列基本概念

成分三角形、直线定律、重心定律、共轭线(连接线)、单变量线、垂直截面、水平截面、投影图、四相平衡共晶转变、四相平衡包共晶转变、四相平衡包晶转变。

2. 由图 5-27 回答:(1)指出 P, R, S 合金的成分,(2)将 $2\text{kg } P, 4\text{kg } R, 7\text{kg } S$ 混合后得到的新合金的成分是什么?(3)定出含 C 为 30%,而 A 和 B 组元浓度比与 S 合金相同的合金的成分;(4)若有 $1\text{kg } P$,要配 5kg 什么样成分的合金才能配成 $6\text{kg } R$ 成分的合金。

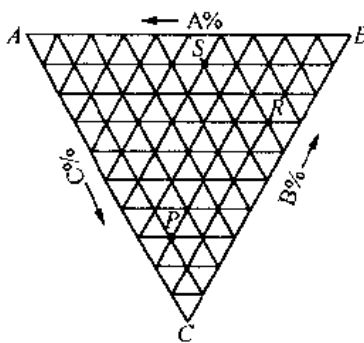


图 5-27

3. 图 5-28 为简单三元共晶合金, $\text{Bi} - \text{Cd} - \text{Sn}$ 相图的投影图,(1)示意地画出 10% Sn 的合金的垂直截面图;(2)分析合金 I、II、III 及 E_T 的凝固过程,画出室温组织示意图。

4. 图 5-29 为 $\text{Fe} - \text{W} - \text{C}$ 三元系在低碳部分的液相面投影图。写出图中所有四相平衡转变的反应式,判断转变类型。

5. 图 5-30 为 $\text{Fe} - \text{C} - \text{N}$ 三元系在 575°C 的水平截面。(1)标出图中各相区的名称;

(2) 写出图中四相平衡转变的反应式; (3) 用作图法求出图中 O_1, O_2 合金在 575°C 时相的相对量, 指出相的成分点。

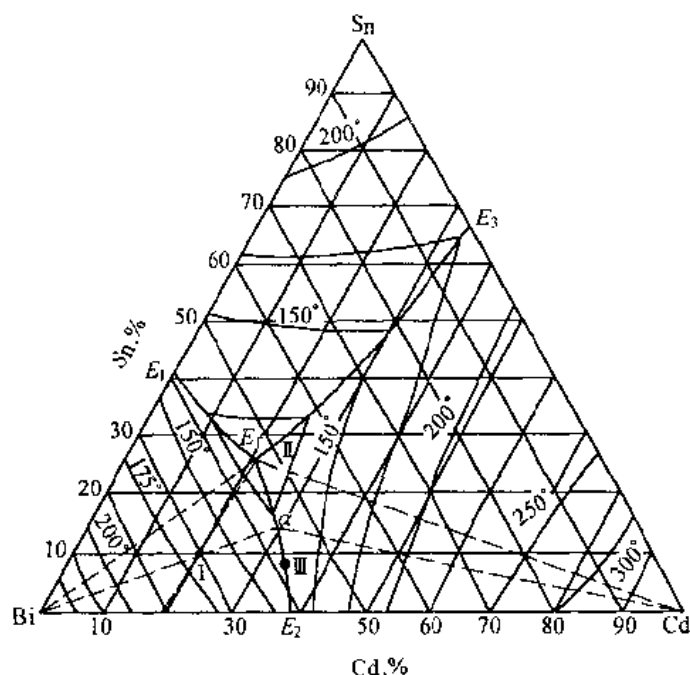


图 5-28 Bi - Cd - Sn 三元系投影图

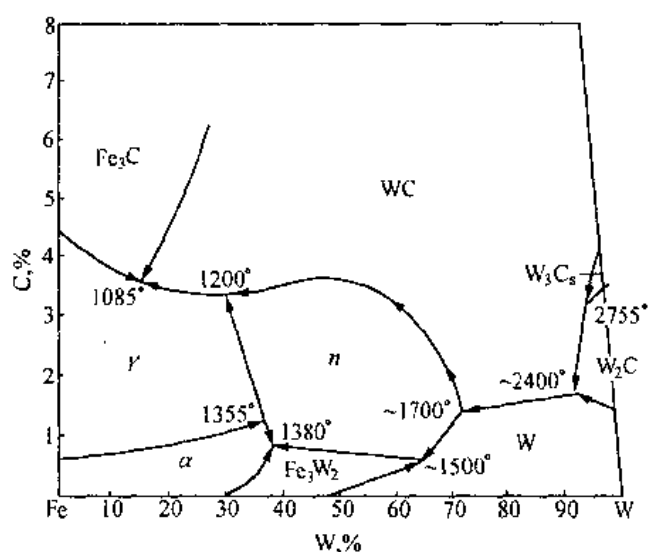


图 5-29 Fe - W - C 三元系在低碳部分的液相面投影图

6. 比较二元相图和三元相图垂直截面的异同。
7. 说明三元相图的变温截面、等温截面、投影图的作用及局限性。
8. 用图 5-24 分析 (1) 含 0.5% C, 13% Cr; (2) 含 1.5% C, 13% Cr 的铁 - 铬 - 碳合金的凝固过程, 写出各相区的反应式及室温下的组织。
9. 图 5-31 为具有包晶转变相图的投影图。 (1) 写出四相平衡转变反应式, 指出四个平衡相的成分点; (2) 写出四相包晶转变前后的三相平衡, 写出反应式。

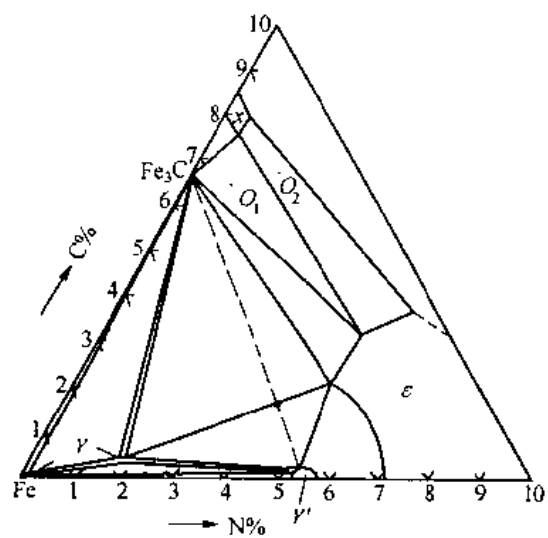


图 5-30 Fe - C - N 三元系 575℃ 水平截面

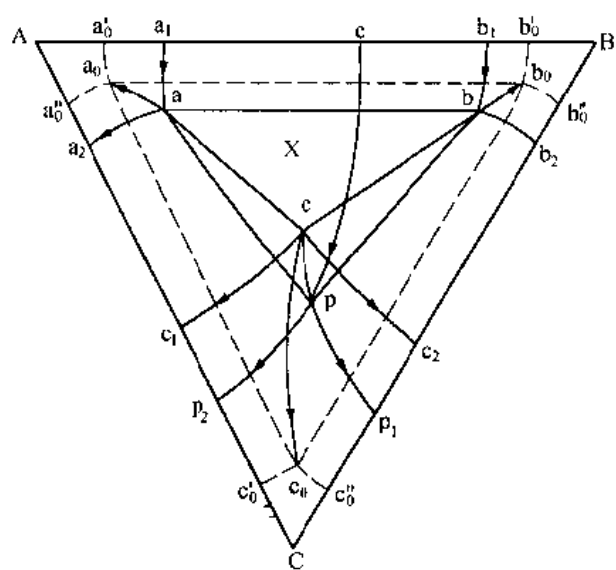


图 5-31 三元包晶转变相图的投影图

第六章 固体材料的变形与断裂

材料的强度与塑性是两个十分重要的力学性能,它与材料的组织和结构有密切关系。材料受力后要发生变形与断裂,掌握其规律,研究其微观机制,分析影响塑性变形的各种因素,设法阻止或延缓塑变的发生是强化材料的重要途径,同时又可指导塑性加工成型,这对生产实际无疑是十分重要的。本章主要讨论材料的形变行为和微观机制。

材料的变形可分为:弹性的、塑性的和粘性的。一般金属材料是弹塑性体,而有些高分子材料随变形温度不同,可以是弹性的、粘弹性、粘性的状态。

6.1 弹性变形

6.1.1 普弹性

晶体发生弹性变形时,应力与应变成线性关系,去掉外力后,应变完全消失,晶体恢复到未变形状态。弹性变形阶段应力与应变服从虎克定律

$$\sigma = E\epsilon \quad \text{或} \quad \tau = G\gamma \quad (6-1)$$

其中 σ 为正应力, τ 为切应力, ϵ 为正应变, γ 为切应变, E 为杨氏模量, G 为切变模量。 E 与 G 满足

$$G = \frac{E}{2(1-\nu)} \quad (6-2)$$

式中 ν 为泊桑比,对金属来说 ν 多在0.3~0.35之间。

弹性模量是重要的物理和力学参量,表示使原子离开平衡位置的难易程度,只取决于晶体原子结合的本性,不依晶粒大小以及组织变化而变,是一种组织不敏感的性质。对于金刚石一类的共价晶体,弹性模量很高;金属与离子晶体的弹性模量较低;而分子链的固体如塑料、橡胶及分子晶体等的弹性模量更低。温度升高,键合力减弱,从而降低了弹性模量。表6-1给出了几种材料室温下的弹性模量。

表 6-1 几种不同材料的弹性模量

| 材 料 | $E(10^{10}\text{N/m}^2)$ | 泊 松 比 |
|-----|-----------------------------|-------|
| 钢 | 20.7 | 0.28 |
| 铜 | 11 | 0.35 |
| 聚乙烯 | 0.3 | 0.38 |
| 橡胶 | $\sim 10^{-4} \sim 10^{-3}$ | 0.49 |
| 氧化铝 | 40 | 0.35 |

对于完全弹性体,加上或除去应力,应变都是瞬时达到其平衡值。

6.1.2 滞弹性

在讨论弹性时,通常只考虑应力和应变关系,而不大考虑时间的作用。若在弹性范围内加载或去载,发现应变不是瞬时达到其平衡值,而是通过一种弛豫过程来完成的,即随着时间的延长,逐步趋于平衡值的,如图 6-1。图中 $0a$ 为弹性应变,是瞬时产生的; $a'b$ 是在应力作用下逐渐产生的弹性应变叫滞弹性应变; bc 等于 $a0$,是应力去除时瞬时消失的弹性应变; $c'd$ 等于 $a'b$ 是除去应力后,随着时间的延长逐渐消失的滞弹性应变。

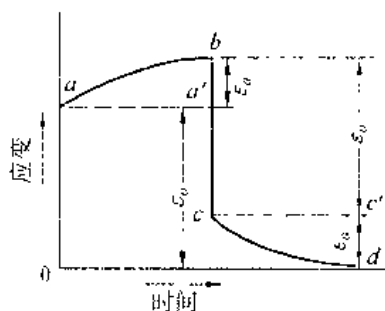


图 6-1 恒应力下的滞弹性曲线

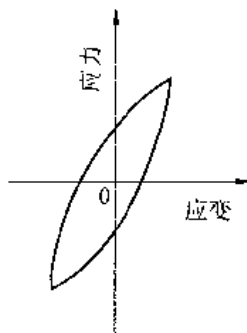


图 6-2 振动应力下滞弹性引起的应力-应变回线

由于应变落后于应力,在适当频率的振动应力作用下,应力-应变曲线就成一回线,如图 6-2。回线所包围的面积是应力循环一周所消耗的能量,称为内耗。

滞弹性应变会引起应力松弛,并使弹性振动迅速衰减,工程上应予以适当重视。滞弹性应变通常很小,尤其当外加应力很大时,滞弹性应变更小。滞弹性应变的产生与金属中某些内部过程有关,因此可把内耗作为一种工具,用于应力感生的各种弛豫过程的研究。

6.2 单晶体的塑性变形

工程上应用的金属材料通常是多晶体。但多晶体的变形与组成它的各晶粒的形变有关。所以本节首先研究单晶体的塑性变形。

金属的塑性变形主要通过滑移方式进行,此外还有孪生与扭折。高温变形时,还会以扩散蠕变与晶界滑动方式进行。下面首先介绍滑移。

6.2.1 滑 移

1. 滑移现象

将表面经磨制抛光的金属试样进行适当的塑性变形,然后作显微观察。在抛光的表面出现许多明显的滑移变形的痕迹,如图 6-3,称为滑移带。若用电子显微镜观察,发现每条滑移带均由许多聚集在一起的相互平行的滑移线所组成。滑移线实际上是晶体表面产生的一个个滑移台阶造成的,滑移带和滑移线的示意图见图 6-4。

在晶体缺陷一章已指出,室温下晶体塑变的主要方式是滑移,滑移是靠位错的运动实现的。

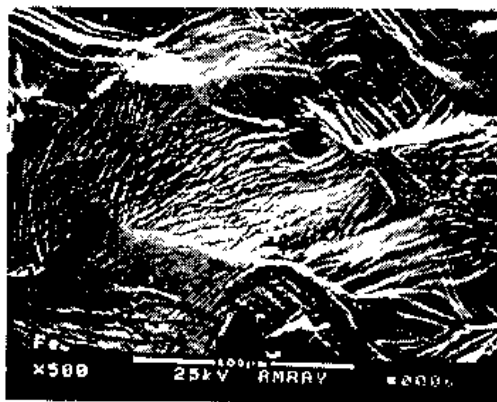


图 6-3 A3 钢冷压 60% 的滑移带

位错沿滑移面滑移,当移动到晶体表面时,便产生了大小等于柏氏矢量的滑移台阶,如果该滑移面上有大量位错运动到晶体表面,便产生了图 6-4 的高度大约 1 000 个原子间距的滑移台阶。宏观上,晶体的一部分相对另一部分沿滑移面发生了相对位移,这便是滑移,滑移矢量与柏氏矢量平行。

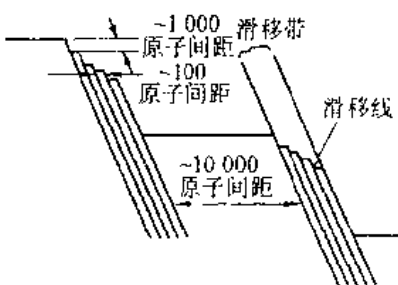


图 6-4 滑移带及滑移线示意图

2. 滑移系

滑移时,滑移面与滑移方向并不是任意的,由公式(2-4),滑移面应是面间距最大的密排面,滑移方向是原子的最密排方向,此时派-纳力最小。一个滑移面与其上的一个滑移方向组成一个滑移系。几种常见金属晶体结构的滑移系如图 6-5 所示。

面心立方金属的滑移面为 $\{111\}$,共有 4 组,滑移方向为 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$,每组滑移面上包含 3 个滑移方向,因此共有 12 个滑移系。

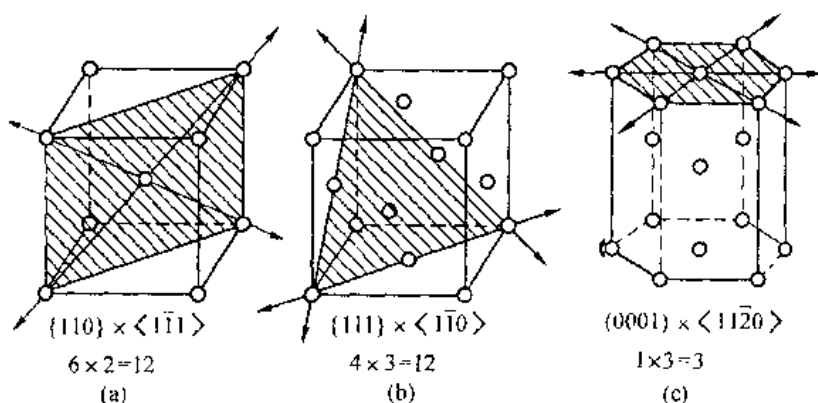


图 6-5 三种常见金属晶体结构的滑移系

(a) 体心立方 (b) 面心立方 (c) 密排六方

密排六方金属滑移面为 (0001) ,滑移方向为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$,每组滑移面上三个方向,所以具有 3 个滑移系。

体心立方滑移面为 $\{110\}$,共 6 组,滑移方向为 $\langle 1\bar{1}1 \rangle$,每组滑移面包含 2 个滑移方向,故也有 12 个滑移系。

密排六方金属中,滑移方向比较稳定。滑移面与密排六方的轴比 c/a 有关,当 c/a 大于或接近 1.633 时最密排面为 (0001) ,滑移系为 $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$,如 Zn, Cd。当 c/a 小于 1.633, (0001) 面间距缩小,不再是最密排面,滑移面将变为柱面 $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}0\}$ 包括 3 组晶面,每柱面包括一个 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向,故滑移系仍为 3 个,如 Ti, Zr。密排六方金属滑移系少,滑移过程中,可能采取的空间位向少,故塑性差。

体心立方结构缺乏密排程度足够高的密排面,故滑移面不太稳定,通常低温为 $\{112\}$ 、中温为 $\{110\}$,高温时为 $\{123\}$,滑移方向很稳定总是 $\langle 111 \rangle$ 。 $\{112\}$ 晶面族共包括 12 组不同方位的晶面,每晶面上都有一个 $\langle 111 \rangle$ 方向。 $\{123\}$ 共有 24 组不同方位的晶面,每晶面也有一个 $\langle 111 \rangle$ 方向。加上 12 个 $\{110\} \langle 1\bar{1}1 \rangle$ 滑移系,体心立方共有 48 个滑移系。

例如 α -Fe 滑移通常可在 $\{110\}$, $\{112\}$, $\{123\}$ 晶面上同时进行, 故滑移带呈波纹状。体心立方金属滑移系较多故比密排六方结构金属塑性好。但其滑移面原子密排程度不如面心立方, 滑移方向的数目也少于面心立方, 故体心立方金属不如面心立方金属塑性好。

3. 滑移的临界分切应力

当晶体受到外力作用时, 不论外力方向、大小和作用方式如何, 均可将其分解成垂直某一晶面的正应力与沿此晶面的切应力。只有外力引起的作用于滑移面上, 沿滑移方向的分切应力达到某一临界值时, 滑移过程才能开始。

设拉应力为 P , 作用于截面为 A 的圆柱形单晶上, 如图 6-6。外力轴与滑移面法线 n 夹角为 ϕ , 与滑移方向夹角为 λ , 则外力在滑移方向上的分切应力为

$$\tau = \frac{P}{A/\cos\phi} \cdot \cos\lambda = \frac{P}{A} \cos\lambda \cos\phi = \sigma \cos\lambda \cos\phi \quad (6-3)$$

式中 $\cos\lambda \cos\phi$ 称为取向因子或 Schmid 因子。

当 (6-3) 式中 τ 达到临界值 τ_c 时, 宏观上金属开始屈服, 故 $\sigma = \sigma_s$, 代入 (6-3) 式

$$\tau_c = \sigma_s \cos\lambda \cos\phi \text{ 或 } \sigma_s = \frac{\tau_c}{\cos\lambda \cos\phi} \quad (6-4)$$

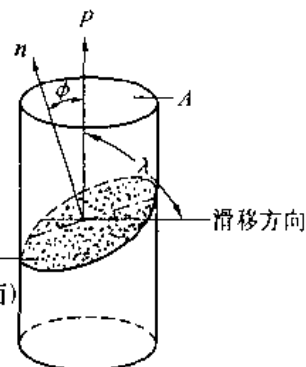


图 6-6 临界分切应力分析图

式中 τ_c 为临界分切应力, 其值决定于结合键特征、结构类型、纯度、温度等因素, 当条件一定时, 为定值。表 6-2 给出一些金属单晶体在室温下滑移的临界分切应力 τ_c 值。

表 6-2 一些金属单晶体的临界分切应力

| 金属 | 晶体结构 | 纯度 | 滑移系 | τ_c (MN/m ²) |
|----------|------|-------|---|-------------------------------|
| Al | 面心立方 | 99.9 | $\{111\} \langle 110 \rangle$ | 0.79 |
| Cu | | | | 0.49 |
| Ni | | | | 3.24 ~ 7.17 |
| Fe | 体心立方 | 99.96 | $\{110\}, \{112\} \langle 111 \rangle$ | 27.44 |
| Nb | | | $\{110\} \langle 111 \rangle$ | 33.8 |
| Mg Ti | 密排六方 | 99.95 | $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ | 0.81 |
| | | 99.98 | $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ | 0.76 |
| | | 99.98 | $\{10\bar{1}1\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ | 3.92 |
| | | 99.99 | $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ | 13.7 |

由 (6-4) 式, 当 λ 和 ϕ 都接近 45° , 取向因子取得极大值, σ_s 最低, 叫软位向, 在外力作用下最易塑变。当 λ 和 ϕ 只要有一个接近 90° 时, 取向因子趋近于零, σ_s 趋近无穷大, 叫硬位向, 此时不会产生滑移, 直至断裂。镁单晶的屈服应力与晶体取向因子的关系如图 6-7, 图中圆点为实验值, 曲线则是按 (6-4) 式的计算值, 两者符合得很好。

显然, 同一晶体可有几组晶体学上完全等价的滑移系, 但实际先滑移的是处在软位向的滑移系。密排六方金属滑移时, 只有一组滑移面, 故晶体位向的影响就十分显著, 如图

6-7. 面心立方金属有多组滑移面, 晶体位向的影响就不显著, 不同取向的晶体拉伸屈服强度仅相差两倍。

4. 滑移时的晶体转动

晶体发生塑性变形时, 往往伴随取向的改变, 如图 6-8。当晶体在拉应力作用下产生滑移时, 若夹头不受限制, 欲使滑移面的滑移方向保持不变, 拉力轴取向必须不断变化, 如图 6-8(a)(b)。实际上夹头固定不动, 即拉力轴方向不变, 此时晶体必须不断发生转动, 如图 6-8(c)。转动结果, 使滑移面法线与外力轴夹角 ϕ 增大, 使外力与滑移方向夹角 λ 变小。

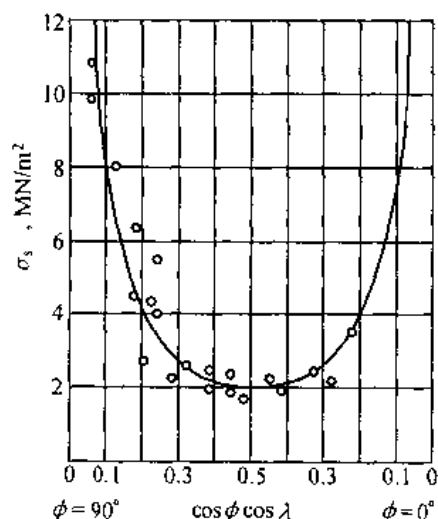


图 6-7 Mg 单晶拉伸时 σ_s 与晶体取向的关系

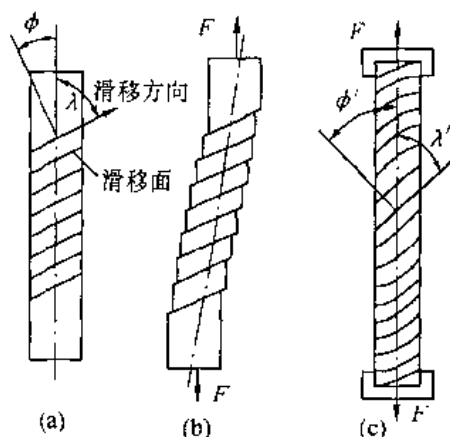


图 6-8 晶体拉伸时, 滑移使晶体转动

(a) 原始 (b) 自由滑移变形
(c) 受夹头限制变形

转动机制的示意图见图 6-9。从图 6-8(b) 中取出三层很薄的相邻晶体, 滑移前如图中虚线所示。滑移后, 每层薄片之间, 沿滑移面和滑移方向产生相对位移, 如图中实线所示。原来的 O_1, O_2 分别移到 O'_1, O'_2 。将中间层薄片上下两面所受到的作用力沿滑移面法线分解成正应力 n_1 与 n_2 和滑移面上的切应力 t_1 与 t_2 , 如图 6-9(a), 则 $n_1 - n_2$ 组成的力偶使晶体向拉力轴方向转动, ϕ 角逐渐变大。由图 6-9(b), 切应力 t_1, t_2 又可分解出 $t_b - t'_b$ 力偶使滑移方向转向最大切应力方向, 使 λ 减小。

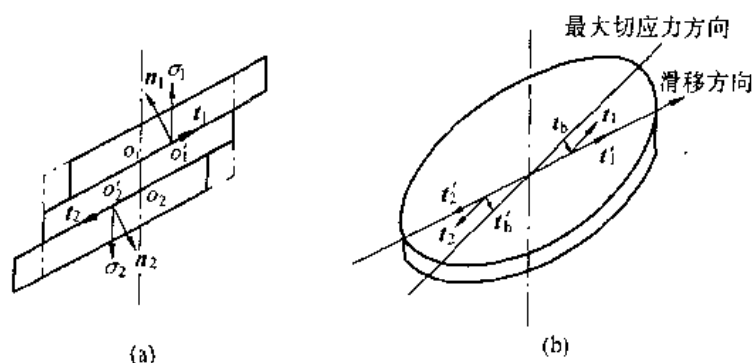


图 6-9 拉伸时晶体转动机制示意图

随滑移的进行不仅滑移面转动,而且滑移方向也在旋转,故晶体的位向不断改变。原来处于软位向的滑移系,随滑移的进行,晶体不停地转动,使 ϕ 与 λ 角逐渐远离 45° ,使滑移阻力越来越大,即产生了“几何硬化”,进而停止滑移。开始时,处于硬位向的滑移系可能转到软位向而参与滑移,即产生“几何软化”。

5. 多滑移与交滑移

(1) 多滑移

对于有多组滑移系的晶体,当其与外力轴取向不同时,处于软位向的一组滑移系首先开动,这便是单滑移。若两组或几组滑移系处在同等有利的位向,在滑移时,各滑移系同时开动,或由于滑移过程中晶体的转动使两个或多个滑移系交替滑移叫多滑移。下面以面心立方晶体为例说明之。

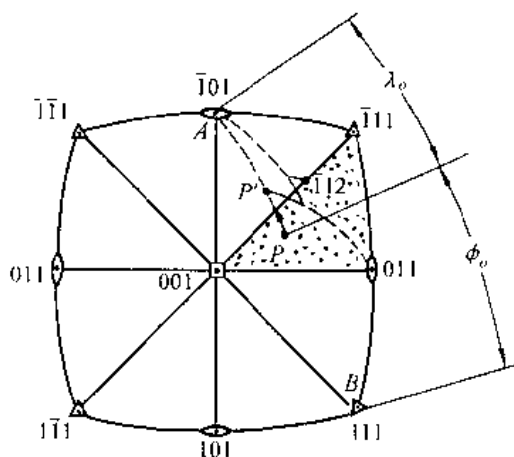


图 6-10 面心立方晶体的滑移系及滑移时的超越现象

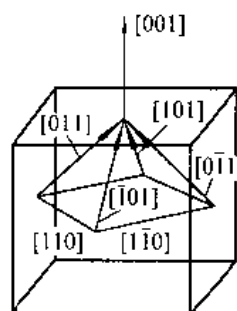


图 6-11 面心立方晶体,力轴为 $[001]$,各滑移系与力轴关系

面心立方晶体具有 12 个滑移系,变形时哪个滑移系先开动取决于方位因子 $\cos\lambda\cos\phi$ 。要讨论此问题应用极射投影图十分方便。图 6-10 是图 1-16 立方系(001)标准投影图中的一部分,若以 P 点表示外力轴取向,当 P 位于图中阴影三角形之内时,只有一个特定的滑移系处在最有利地位,此滑移系叫初始滑移系,滑移时它将首先开动。以三角形 $\{111\}$ 角的对边为公共边,与之对称的 $\{111\}$ 极点即为滑移面;以三角形 $\langle 011 \rangle$ 角的对边为公共边,与之对称的 $\langle 011 \rangle$ 极点代表滑移方向。图 6-10 中,力轴位于 P 点时,初始滑移系为 $(111)[\bar{1}01]$,力轴与滑移方向夹角为 λ_0 ,力轴与滑移面法线夹角为 ϕ_0 ,可由经过 P 、 A 点及 P 、 B 点的大圆分别求得,如图 6-10,均接近 45° 。如前所述,随滑移的进行晶体将发生转动。为了便于描述,可假定晶体不动,力轴转动。在图 6-10 中, P 点沿 PA 大圆向 A 点移动,使 λ_0 逐渐变小,当力轴移到 $[001]$ 与 $[\bar{1}11]$ 连线上,则有两组滑移系处在同等有利的位向,即初始滑移系 $(111)[\bar{1}01]$ 与共轭滑移系 $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ 取向因子完全相等,本应同时滑移,但由于共轭滑移系开动时必然与初始滑移系造成的滑移带交割,使滑移阻力比初始滑移系大,所以初始滑移系将继续作用到 P' 点,共轭滑移系才开始起动,使力轴又向 $[011]$ 方向转,它同样也发生“超越”现象,然后初始滑移系再动作,如此反复交替多次,如图中实线所示,力轴最后达到 $[\bar{1}12]$ 点。此后两滑移系引起的转动互相抵消,力轴不再移动。

如果力轴一开始位于相邻三角形公共边上,则有两组等效滑移系同时开动,这便是双滑移。与此相似,当力轴位于 $\{011\}$ 极点将有4个等效滑移系,位于 $\{111\}$ 极点有6个等效滑移系,位于 $\{001\}$ 极点有8个等效滑移系,此时会发生多滑移。例如,力轴位于 (001) 极点时,可在八个投影三角形中,找出8个等效滑移系,它们是 $(111)[\bar{1}01]$, $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$, $(\bar{1}11)[0\bar{1}1]$, $(1\bar{1}1)[\bar{1}01]$, $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$, $(111)[0\bar{1}1]$, $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$, $(\bar{1}11)[101]$,其立体图如图6-11。由矢量标量积公式: $a \cdot b = |a| |b| \cos \hat{ab}$,可算出 ϕ 角均为 54.7° 。除外力轴与 $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 夹角为 90° 外,余下的 $[\bar{1}01]$, $[0\bar{1}1]$, $[101]$, $[011]$ 与力轴夹角均为 $\lambda = 45^\circ$ 。此时每个 $\{111\}$ 面上有两个滑移方向可滑移,可同时发生多滑移的滑移系数目为 $4 \times 2 = 8$ 。

发生多滑移时,在晶体表面可看到二组或多组交叉的滑移线,如图6-12(b)。

(2) 交滑移

交滑移是指两个或多个滑移面沿同一个滑移方向滑移。刃位错的滑移面被限定在由位错线与柏氏矢量所构成的平面上,故不能产生交滑移。纯螺位错其柏氏矢量与位错线平行,故滑移面可以是任何一个含有些位错线的密排面,这些密排面可沿同一滑移方向滑移。螺位错的交滑移如图6-13。当螺位错 xy 在滑移面 A 上滑动受阻后,可离开原的滑移面 A ,在

与 A 面有共同滑移方向的 B 滑移面继续滑移,如图6-13(a)、(b)。由于 b 不改变,故滑移在另一滑移面 B 上仍按原来的滑移方向继续进行。图6-13(c)螺位错 xy 又交滑移到 A 滑移面,这样滑移带呈波纹状,如图6-12(a)、6-13(c)。

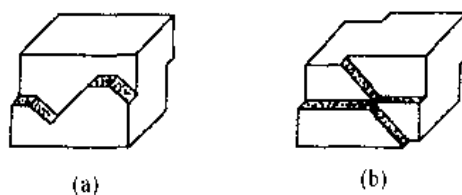


图 6-12 滑移线形态示意图

(a) 波纹状 (b) 多滑移线

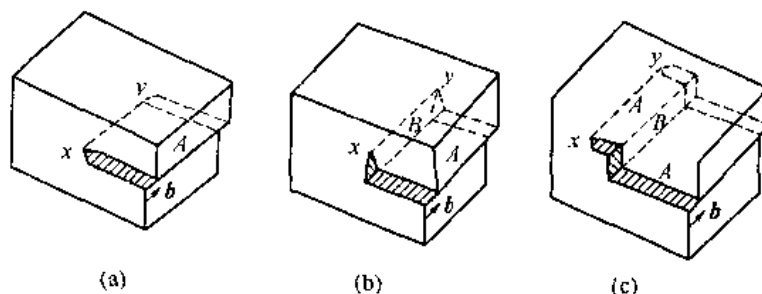


图 6-13 螺位错 xy 的交滑移

面心立方晶体中,扩展位错由两个肖克莱不全位错和它们所夹的层错带构成,如图2-24,扩展位错只能沿层错面移动。如果增大应力可使扩展位错束集,即使两个肖克莱不全位错结合成一个螺型全位错便可交滑移至另一滑移面,然后在该滑移面扩展开,如图6-14所示。热激活可促进交滑移,故升高温度有利于交滑移进行。交滑移过程还与扩展位错的宽度有关。当材料的层错能很低时,由于扩展位错宽度 d 与金属的层错能 γ 成反比,故扩展位错宽度大,束集时作的功也大,交滑移困难。例如奥氏体不锈钢 $\gamma = 0.013\text{J/m}^2$,不易交滑移,其滑移带为直线;铝层错能高达 0.2J/m^2 ,扩展位错扩展距离小,易束集,交滑移易进行,故出现波纹状滑移带。图6-15为A3钢冷压60%出现的波纹滑移带。

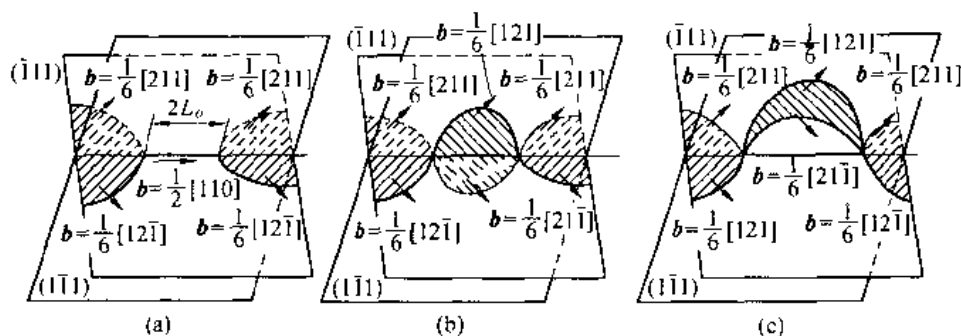


图 6-14 面心立方晶体扩展位错的交滑移

- (a) $(\bar{1}11)$ 面的两个肖克莱不全位错束集
 (b) 图(a)中束集后的纯螺位错,交滑移至 $(1\bar{1}1)$ 后又分解
 (c) 扩展位错在交滑移面 $(1\bar{1}1)$ 上移动

6. 单晶体的应力 - 应变曲线

单晶体的塑变过程可以用单晶体的应力 - 应变曲线清晰表示出来。

图 6-16 给出面心立方单晶的几种取向的应力 - 应变曲线。曲线 P 的力轴位于标准投影三角形内,为软位向,屈服后首先进行单滑移,在应力增加不大时,可发生大量塑变即图 6-16 中的第 I 阶段——易滑移阶段。此时加工硬化系数 $d\tau/d\gamma$ 很小,约为 $10^{-4}G$ 。第 I 阶段的长短决定于力轴的方位,例如图中 P 点与 P' 点相比,力轴位于 P' 点时,第 I 阶段较短。随变形的进行,晶体的转动,最终都将发生“超越”现象和双滑移。双滑移造成滑移带的交割,使位错密度急剧增加并互相缠结,加工硬化系数明显增高,从而进入图 6-16 所示的第 II 阶段。第 II 阶段的加工硬化系数比第 I 阶段约大 30 倍且基本为常数,故这阶段叫线性硬化阶段。线性硬化阶段之后,加工硬化系数逐渐降低,应力与应变关系为 $\tau = K\gamma^{\frac{1}{2}}$,这就是第 III 阶段抛物线型硬化阶段。第 III 阶段位错可通过交滑移克服滑移障碍,使变形易于进行,从而使加工硬化系数下降。

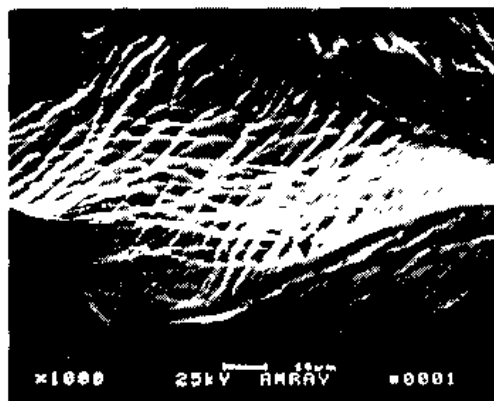


图 6-15 A3 钢的波纹状滑移带 1000 ×

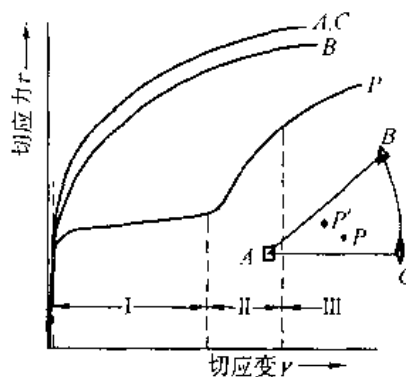


图 6-16 面心立方单晶的应力 - 应变曲线

力轴位于图 6-16A, B, C 点时,为硬位向,一开始便是多系滑移,无易变形阶段。

体心立方及密排六方的应力 - 应变曲线也有类似情况。在合适的取向,体心立方金属变形时也能出现上述三个阶段,但大多数不表现为三个阶段。密排六方金属滑移面只有一组,若取向合适,易滑移阶段相当长,硬化系数也很低,约为 $10^{-4}G$ 。取向不同时对硬化

系数影响不大,只改变总变形量,如图 6-17。

实验证明,流变应力与位错密度的平方根成正比,增加位错密度的过程都可强化金属。凡影响位错运动的因素均对应力 - 应变曲线有影响。

6.2.2 孪生

孪生是冷塑性变形的另一种重要形式,常作为滑移不易进行时的补充。一些密排六方的金属如 Cd, Zn, Mg 等常发生孪生变形。体心立方及面心立方结构的金属在形变温度很低,形变速率极快时,也会通过孪生方式进行塑变。孪生是发生在晶体内部的均匀切变过程,总是沿晶体的一定晶面(孪晶面),沿一定方向(孪生方向)发生,变形后晶体的变形部分与未变形部分以孪晶面为分界面构成了镜面对称的位向关系,金相显微镜下一般呈带状,有时为透镜状,如图 6-18。

1. 孪生的晶体学

晶体的孪生面及孪生方向与其晶体结构类型有关。体心立方为 $\{112\} \langle 11\bar{1} \rangle$, 密排六方多为 $\{10\bar{1}2\} \langle \bar{1}011 \rangle$, 面心立方为 $\{111\} \langle 11\bar{2} \rangle$ 。现以面心立方晶体为例分析孪生切变过程。

面心立方孪晶面为 (111) , 纸面为 $(\bar{1}10)$, 两面交线为孪生方向 $[11\bar{2}]$, 如图 6-19(b)。孪生变形前孪生面与孪生方向如图 6-19(a)。孪生变形时,变形区域作均匀切变,每层 (111) 面相对其相邻晶面,沿 $[11\bar{2}]$ 方向移动了该晶向

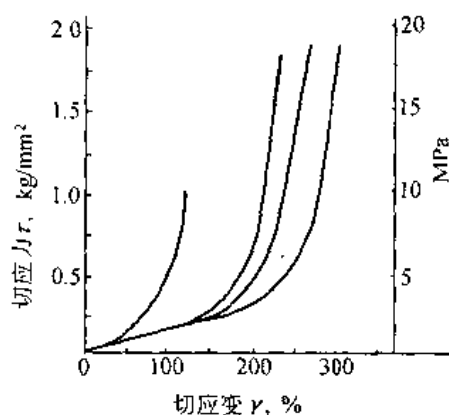


图 6-17 99.999% 纯 Cd 在 77K 形变的几种取向下的应力 - 应变曲线



图 6-18 锌的形变孪晶 50 ×

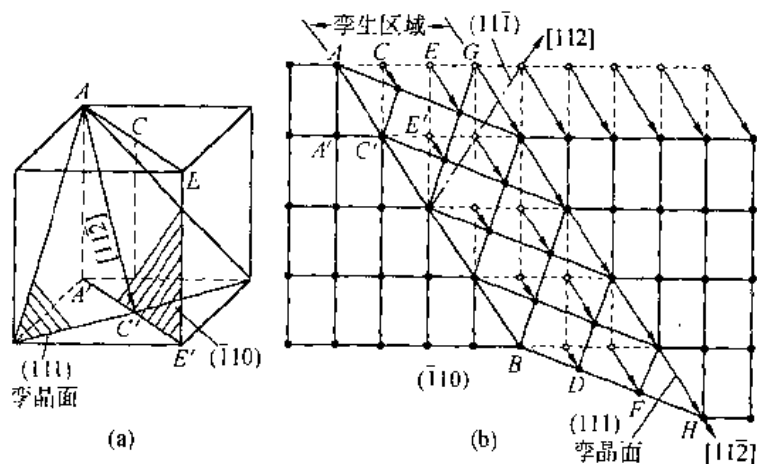


图 6-19 面心立方晶体孪生变形示意图

(a) 孪晶面与孪生方向 (b) 孪生变形晶面移动情况

上原子间距的分数倍,本例为 $\frac{1}{3}d_{11\bar{2}}$ 。第一层 CD 移动了 $\frac{1}{3}d_{11\bar{2}}$,第二层 EF 相对于 AB 移动了 $\frac{2}{3}d_{11\bar{2}}$,第三层 GH 相对 AB 移动了一个原子间距,如图6-19(b)。可以看出经上述切变后,已变形部分与未变形部分以孪晶面为分界构成了镜面对称的位向关系。孪生切变使原晶体中各个平面产生了畸变。但由图6-19(b)可找出两组未受到影响的晶面,第一组不畸变面为孪晶面 (111) ,第二组不畸变面是 $(11\bar{1})$,分别以 K_1, K_2 表示。其中, K_1 面与纸面交线为 $[11\bar{2}]$,即孪生方向以 η_1 表示, K_2 面与纸面交线为 $[112]$ 以 η_2 表示,孪生变形时 η_1, η_2 方向上原子排列也不受影响。 K_1, η_1 与 K_2, η_2 被称为孪生参数。由这四个参数就可掌握晶体孪生变形情况。晶体结构不同,孪生参数也不同,表6-3给出常见金属点阵类型的孪生参数。

表 6-3 孪生参数

| 点阵类型 | 金 属 | K_1 | η_1 | K_2 | η_2 |
|------|--------------------|------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|
| 体心立方 | | $\{112\}$ | $\langle 11\bar{1} \rangle$ | $\{11\bar{2}\}$ | $\langle 111 \rangle$ |
| 面心立方 | | $\{111\}$ | $\langle 11\bar{2} \rangle$ | $\{11\bar{1}\}$ | $\langle 112 \rangle$ |
| | Cd, Mg, Ti, Zn, Co | $\{10\bar{1}2\}$ | $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ | $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ | $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ |
| | Mg | $\{10\bar{1}1\}$ | $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ | $\{10\bar{1}3\}$ | $\langle 30\bar{3}2 \rangle$ |
| 密排六方 | Zr, Ti | $\{11\bar{2}1\}$ | $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ | $\{0001\}$ | $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ |
| | Zr, Ti | $\{11\bar{2}2\}$ | $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ | $\{11\bar{2}4\}$ | $\langle 22\bar{4}3 \rangle$ |

2. 孪生变形特点

孪生与滑移有如下差别:(1)孪生使一部分晶体发生了均匀切变,而滑移只集中在一些滑移面上进行。(2)孪生后晶体的变形部分的位向发生了改变,滑移后晶体各部分位向均未改变。(3)与滑移系类似,孪生要素也与晶体结构有关,但同一结构的孪晶面、孪生方向与滑移面,滑移方向可以不同。例如面心立方结构滑移面为 $\{111\}$ 滑移方向为 $\langle 11\bar{0} \rangle$,而孪晶面为 $\{111\}$,孪生方向为 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 。(4)孪生变形的应力-应变曲线与滑移不同,如图6-20,出现锯齿状的波动。此外孪生临界分切应力比滑移的临界切应力大得多。例如镁晶体孪生的临界分切应力为 $4.9 \sim 34.3 \text{ MN/m}^2$,而滑移的临界分切应力仅为 0.49 MN/m^2 。孪生变形时,先以极快的速度爆发出薄片孪晶——“形核”,然后孪晶界面扩展开,使孪晶加宽。一般形核所需应力高于扩展所需应力,故导致锯齿状拉伸曲线,如图6-20。图中光滑部分为滑移,锯齿状为孪生变形。

孪生对塑变的直接贡献比滑移小得多,例如镉单晶依靠孪生变形,只能获得7.4%的延伸率。但孪生改变了晶体位向,使硬位向的滑移系转到软位向,激发了晶体的进一步滑移,这对滑移系少的密排六方金属尤显重要。

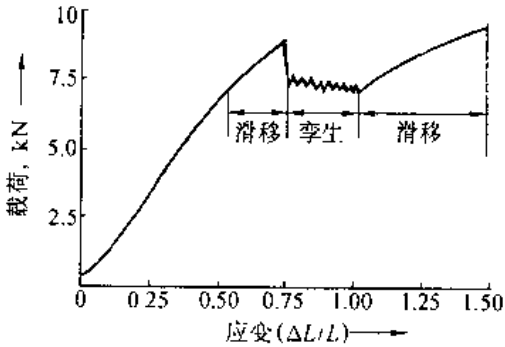


图 6-20

6.2.3 晶体的扭折

沿六方系金属C轴压缩时,由于 $\cos\phi = 0$,外力在滑移面上的分切应力为零,故不能滑移。若此时孪生过程阻力过大也难于进行时,为使晶体的形状与外力相适应,当外力超过某一临界值时,晶体会产生局部弯曲,如图6-21(a),这种形式的变形叫扭折。扭折是晶体弯曲变形或滑移在某些部位受阻,位错在那里堆积而成的。压缩时产生的理想对称扭折带是由好几个楔形区域组成,如图6-21(b)。扭折带的形成能协调相邻晶粒间或同一晶粒中不同部位之间的变形,并能引起晶体的再取向,促进晶体变形能力的发挥。

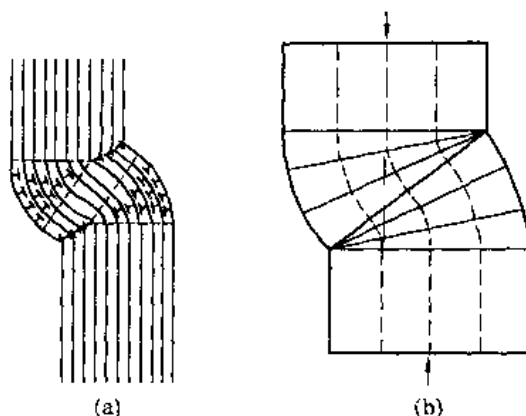


图 6-21 铜单晶棒的扭折

(a) 扭折带的点阵示意图 (b) 理想扭折带示意图

6.3 多晶体的塑性变形

实际使用的绝大多数金属材料都是多晶体。多晶体塑变与单晶体塑变即有相同之处,又有不同之处。相同之处是变形方式也以滑移,孪生为基本方式。不同之处是变形受到晶界阻碍与位向不同的晶粒的影响使变形更为复杂。

6.3.1 多晶体塑性变形过程

多晶体由位向不同的许多小晶粒组成,在外加应力作用下,只有处在有利位向的晶粒中的那些取向因子最大的滑移系才能首先开动。周围位向不利的晶粒的各滑移系上的分切应力尚未达到临界值,所以还没发生塑变,处在弹性变形状态。当有晶粒塑变时,就意味着其滑移面上的位错源将不断产生位错,大量位错将沿滑移面源源不断运动,但由于四周晶粒位向不同,滑移系的位向也不同,运动着的位错不能越过晶界,于是晶界处将形成位错的平面塞积群,如图6-22。有人算出作用于障碍的应力

$$\tau = n\tau_a \quad (6-5)$$

式中 n 是塞积于位错源与障碍之间长度为 L 这段距离内的位错数目。外加分切应力 τ_a 越大, L 越长,塞积的位错数目 n 越多,产生的应力集中越严重。图6-22中,在障碍附近,离 O 点为 r 处的 P 点,作用于 OP 面上的切应力

$$\tau = \beta\tau_a \left(\frac{L}{r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-6)$$

式中 β 为与取向有关的因子,接近于1。当 L 较大, r 较小时,应力集中可达很高程度。随外加载荷的增加,应力集中和外加应力迭加使相邻晶粒某滑移系上的分切应力达到临界

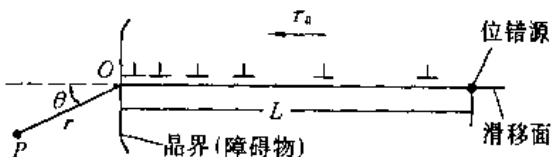


图 6-22 位错的塞积

值,于是该滑移系起动,开始塑性变形。

多晶体每个晶粒都处在其他晶粒包围之中,变形不是孤立的,必然要求邻近晶粒互相配合,否则不能保持晶粒之间的连续性,会造成孔隙,形成裂纹。为协调已发生塑变的晶粒形状的改变,四周晶粒必须是多系滑移。面心立方与体心立方滑移系多,各晶粒变形协调性好,因此塑性好。密排六方滑移系少,协调性差,塑性也差。这样有越来越多的晶粒分批滑移,造成宏观的塑变效果。

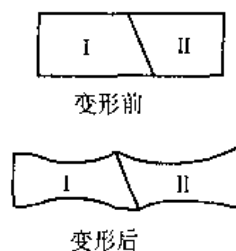


图 6-23 拉伸时双晶的竹节状变形

室温变形时,由于晶界强度高于晶内,使每个晶粒变形也不均匀。图 6-23 为两个晶粒试样,变形后呈竹节状,足以说明室温变形时晶界具有明显强化作用。

6.3.2 晶粒大小对塑性变形的影响

由以上分析可知,晶粒越细,单位体积所包含的晶界越多,其强化效果越好。这种用细化晶粒提高金属强度的方法叫细晶强化。图 6-24 为低碳钢的屈服强度与晶粒直径的关系曲线。屈服强度 σ_s 与晶粒直径 d 有如下关系

$$\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-\frac{1}{2}} \quad (6-7)$$

式中 σ_0 为一常数,大体相当于单晶体的屈服强度, K 为表征晶界对强度影响程度的常数与晶界结构有关。该公式称为 Hall - Petch 公式。进一步实验证明,材料屈服强度与其亚晶尺寸也满足上述关系。

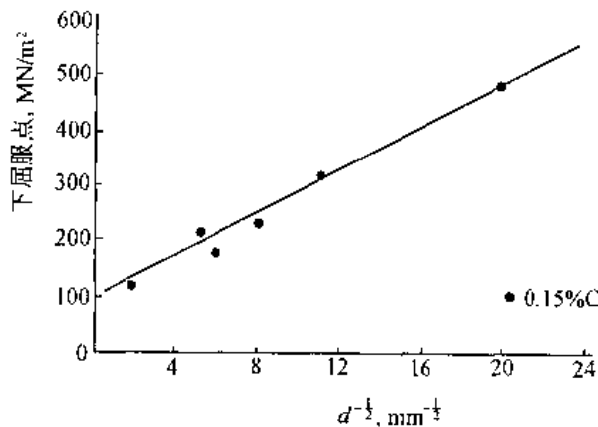


图 6-24 低碳钢的屈服强度与晶粒大小的关系

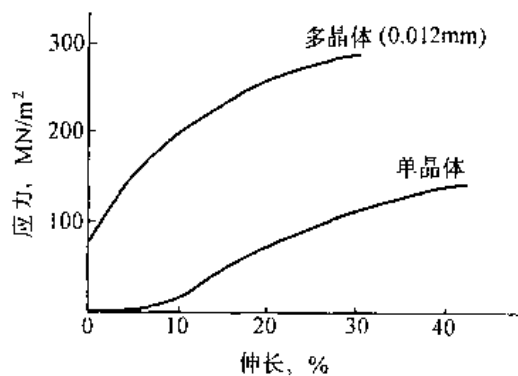


图 6-25 Cu 单晶与多晶应力-应变曲线比较

6.3.3 多晶体应力-应变曲线

多晶体应力-应变曲线如图 6-25,它不具有典型单晶体的第 I 阶段——易滑移阶段。这是因为晶粒方位不同,各晶粒变形需互相协调,至少有 5 个独立滑移系开动,一开始便是多滑移,故无易滑移阶段。此外由于晶界的强化作用和多滑移过程中位错的相互干扰,使多晶体应力-应变曲线斜率即加工硬化率明显高于单晶。

细晶强化不仅提高了材料强度,同时改善了材料的塑性。晶粒平均直径 D 越小,位错源到晶界的距离 L 越小,所塞积的位错数目 n 越少,所引起的应力集中越不严重。此

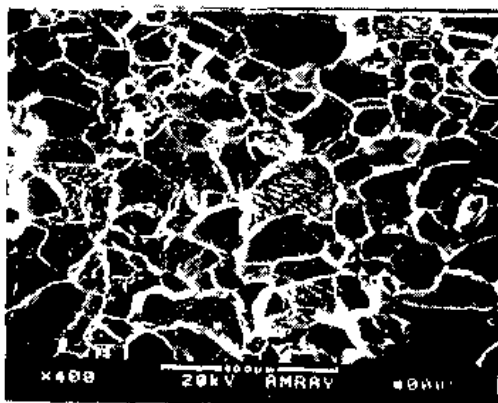
外,当晶粒平均直径 D 较小时,与应力集中作用半径相差不多,可使晶内与晶界附近的应变度相差较小,使变形更均匀,因应力集中产生裂纹机会少,故晶粒越细塑性也越好。

6.4 塑性变形对金属组织与性能的影响

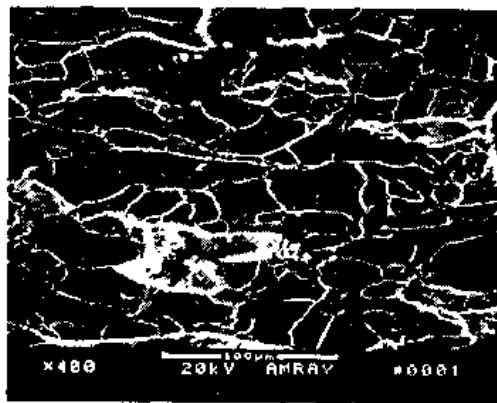
塑性变形不仅可以改变金属材料的外形,而且使其内部组织和各种性能发生了改变。在塑性变形中,金属的组织与性能主要有如下几方面的变化。

6.4.1 显微组织与性能的变化

多晶体塑变时,随变形量增大,晶粒逐渐沿着形变方向被拉长,由多边形变为扁平形或长条形,形变量较大时可被拉长成为纤维状。图 6-26 为 A3 钢冷压后的扫描电镜照片。冷压 20%,晶粒开始沿形变方向被拉长,如图 6-26(a)所示。冷压 60% 晶粒已显著被拉长,如图 6-26(b)。



(a)



(b)

图 6-26 A3 钢冷压后的扫描电镜照片

(a) 压缩 20% (b) 压缩 60%

从微观结构上看,冷变形会增加位错密度,随变形量的增加,位错会交织缠结,随后形成胞状结构—形变亚晶,如图 6-27。胞内位错密度较低,胞壁是由大量位错缠结形成,变形 20% 的 A3 钢的透射电镜照片如图 6-27(a)。随变形量增加,位错密度由退火状态 $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 增至 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$,胞的形状也随变形量增大被拉长,如图 2-27(b)。

从机械性能上看,形变量越大,形变金属的强度和硬度越高,而塑性韧性下降,这便是加工硬化。

冷变形还使一些物理、化学性能发生变化,如导电性下降,抗蚀性下降等。

6.4.2 形变织构

金属冷塑性变形时,晶体要发生转动,使金属晶体中原为任意取向的各晶粒逐渐调整到取向彼此趋于一致,这就形成了晶体的择优取向,我们称它为形变织构。变形量越大,择优取向程度越大。实际上无论多么剧烈的冷变形也不可能使所有晶粒都转到织构的取向上去,最多只是各晶粒的取向都趋近织构取向,并达到相当集中的程度。

形变织构的类型与形变金属晶格类型,形变方式,形变程度等因素有关。拔丝时形成

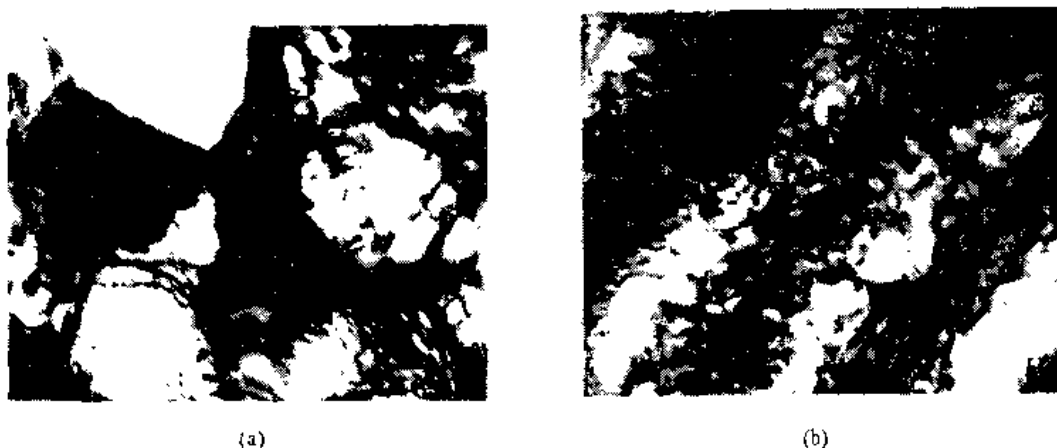


图 6-27 A3 钢室温冷压后的透射电镜照片
(a) 20% 冷压 20000 \times (b) 60% 冷压 100000 \times

丝织构,其主要特点是各晶粒的某一晶向大致与拔丝方向平行。轧板时形成的织构称板织构,其特点是各晶粒的某一晶面与轧制面平行,某一晶向与轧制时的主形变方向平行。例如,冷拉铁丝为 $\langle 110 \rangle$ 织构;冷拉铜丝为 $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$ 织构。含 Zn 量 30% 的冷轧黄铜具有 $\{110\} \langle 112 \rangle$ 织构;纯铁的板织构为 $\{100\} \langle 011 \rangle + \{112\} \langle 110 \rangle + \{111\} \langle 112 \rangle$;密排六方板织构一般是 $(0001) \langle 2\bar{1}10 \rangle + (0001) \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 。

当出现织构时,多晶体显示出各向异性。具有 (0001) 织构的密堆六方金属,由于缺乏适当取向的滑移系使材料变薄,因此厚度方向的压缩屈服强度高,这种强化叫织构强化。用具有板织构的 α -Ti 板作高压容器,可获得较大形变抗力。织构不一定都起有利作用,冷冲压成型时,由于织构的存在,引起各向异性,导致深冲时产生“制耳”,如图 6-28 所示。

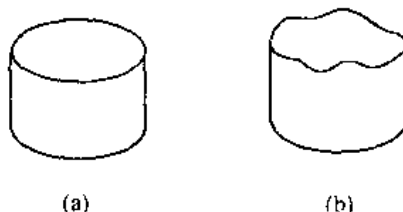


图 6-28 变形织构造成的“制耳”

(a) 无“制耳”的深冲件 (b) 有“制耳”的深冲件

6.4.3 残余应力

在冷塑变过程中,外力所作的功大部分转化为热,尚有一部分(约占 10%)以畸变能的形式储存在形变金属内部,这部分能量叫储存能。储存能的具体表现方式:宏观残余应力、微观残余应力与点阵畸变。

宏观残余应力又称第一类内应力,是物体各部分不均匀变形所引起,在整个物体范围内处于平衡。例如一轧制的棒材,其表面有很高的压缩残余应力,而心部则具有很高的拉伸应力,如图 6-29(a)。如果冷加工切除一薄层,如图 6-29(b),则切下的薄层仅仅含有压缩残余应力,为恢复平衡,板材必须弯曲,如图 6-29(c)。

微观内应力也叫第二类内应力,由晶粒或亚晶变形不均匀引起,在晶粒或亚晶范围内互相平衡。此应力与外力的联合作用下,易使工件在远小于屈服应力下而产生裂纹,并导致断裂。

点阵畸变也叫第三类内应力,约占储存能的 90%。由形变金属内部产生的大量位错等晶体缺陷引起,其作用范围仅为几十至几百个 nm。点阵畸变使金属强度、硬度升高,塑

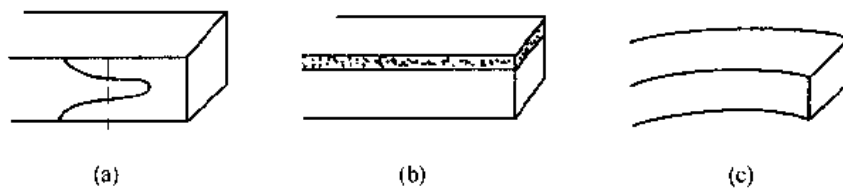


图 6-29 冷轧棒材的残余应力

性、韧性下降。

残余应力存在一般是有害的,导致工件的开裂、变形,产生应力腐蚀。有时也是有利的,例如齿轮的喷丸处理,使表面产生残余压应力,使疲劳强度显著增高。

6.5 金属及合金强化的位错解释

强度是指材料在外力作用下,抵抗塑性变形与断裂的能力。金属的强度与位错密度的关系如图 6-30。没有或极少有位错的金属材料,如晶须,其强度接近理论强度;退火状态下位错密度为 $10^6 \sim 10^8/\text{cm}^2$,可动位错数目多,塑变是通位错运动实现的,故变形抗力小,强度低。随塑变的进行,位错不断增值,位错间及位错与其他晶体缺陷产生交互作用,阻碍位错的运动,故随位错密度的增加,强度不断提高。目前常采用热处理、冷变形、细晶强化、弥散强化等方法增加位错密度或增大位错运动阻力,以提高金属材料的强度,其强化机制介绍如下。

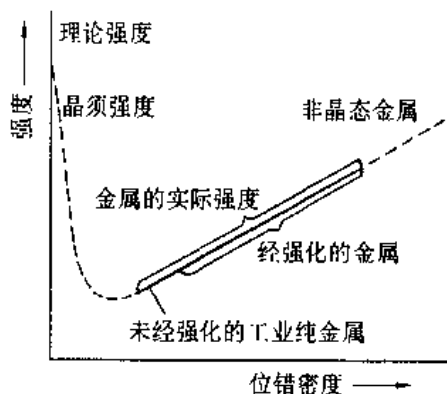


图 6-30 金属强度与位错密度关系示意图

6.5.1 Cottrell 气团

晶体中溶质原子的溶入,引起了点阵畸变,形成了应力场。若晶体中同时存在位错,则位错的应力场与溶质原子的应力场将发生交互作用。为降低交互作用能,在温度和时间许可的条件下,溶质原子倾向于聚集到位错周围;形成比较稳定的分布。通常把溶质原子在位错周围的聚集叫柯氏(cottrell)气团。图 6-31 给出碳钢中,由碳“凝聚”所形成的柯氏气团的示意图。

在刃位错的拉应力区分布着碳原子列,使总弹性应变能下降,晶体处于稳定状态。与此类似,大的溶质原子将向拉应力区“凝聚”,小的溶质原子倾向于向压应力区“凝聚”,形成饱和的柯氏气团。当具有柯氏气团的位错在外力作用下,欲离开溶质原子时,势必升高应变能。这相当溶质原子对位错有钉扎作用,阻碍了位错的移动,是固溶强化的重要原因。当位错的移动速度小于溶质迁移速度,位错将拖着气团一起运动,当位错运动速

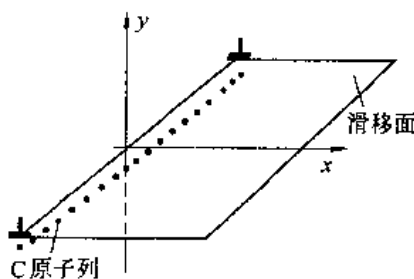


图 6-31 刃位错下凝聚的碳原子列

度大于溶质迁移速度时,将挣脱气团而独立运动。无论是哪种情况,均使位错移动阻力增大,使金属强度增高。

6.5.2 位错交割和带割阶位错的运动

对于在滑移面上运动着的位错来说,穿过滑移面的其他位错称为林位错。显然林位错会阻碍位错的运动。当应力足够大时,滑动位错将切过林位错继续滑动。位错的互相切割叫位错的交割。两位错交割后,各产生了一小曲折线段,其位向与长短由与其相交的位错的柏氏矢量所决定,但具有原位错线的柏氏矢量。图 6-32 为两个柏氏矢量互相平行的刃位错交割情况。图 6-32(a)为交割前,图 6-32(b)为交割后。交割后在原位错线 AB , CD 上分别出现了曲折线段 PP' , QQ' , 其中 PP' 大小及方向与 b_1 相同, QQ' 大小及方向与 b_2 相同,如图 6-32(b)。象这种位错交割生成的小曲折线段与原位错线在同一滑移面时,称

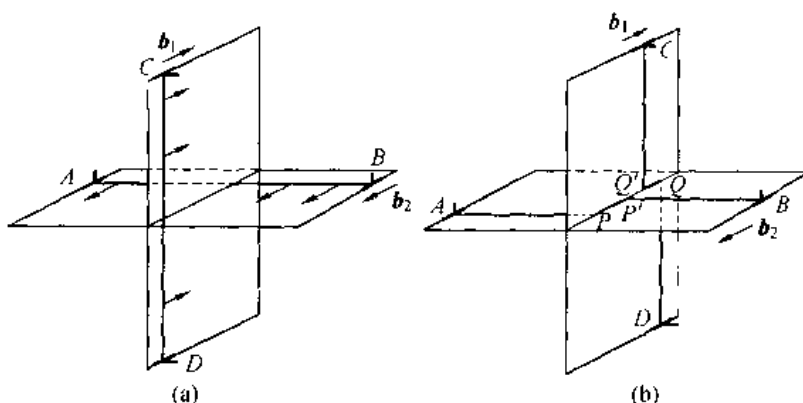


图 6-32 两个柏氏矢量互相平行的刃位错的交割

其为扭折。扭折与原位错在同一滑移面,故可随原位错一起滑移。图 6-33 虚线示出一对扭折的原来位置,当扭折向侧向展开时,如图中实线所示,相当于原位错线的一部分向右滑移。实际上当位错在其滑移面上滑移时,位错线常常呈现某种程度的曲率。曲率可用一系列合适的扭折来描绘,因此扭折是位错运动的一种常见的形态,能在原滑移面上运动。

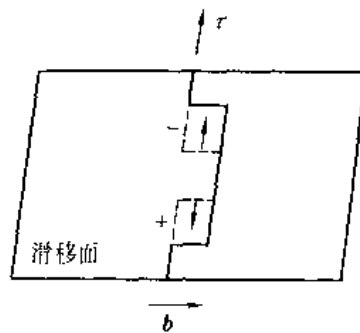


图 6-33 一对扭折的侧向展开

通常情况下,位错交割生成的曲折线段与原位错线具有不同的滑移面,如图 6-34,这种由交割生成的小曲折线段叫割阶。图 6-34(a)中, PP' 割阶为纯刃型,割阶滑移面如图 6-34(a)所示,当原刃位错 AB 向左运动时,割阶 PP' 可在自己的滑移面上与之一一起滑移,故叫滑移割阶。图 6-34(b)中, QQ' 也是纯刃型割阶,但其滑移面为 QQ' 与 b_2 所决定的平面,多余半原子面如图 6-34(b)所示。显然原位错 CD 向左滑移时,需割阶攀移才能一起运动,故叫攀移割阶。当温度较低时难靠热激活来攀移,所以此时割阶成为原位错运动的阻力。

攀移割阶的大小不同,随原位错运动的情况也不同。但都将成为位错运动的阻力。

1~2 个原子间距的割阶,如图 6-35(a)所示,对于纯螺位错,刃型割阶只能靠攀移,被

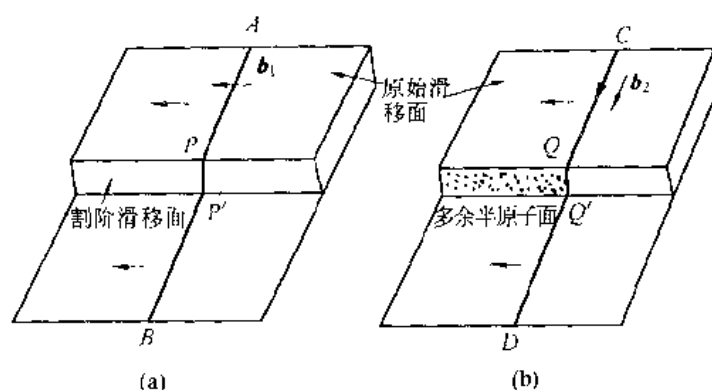


图 6-34 位错交割形成的割阶

螺位错拖着走,后面留下一串空位或间隙原子,如图 6-35(b)(c)。

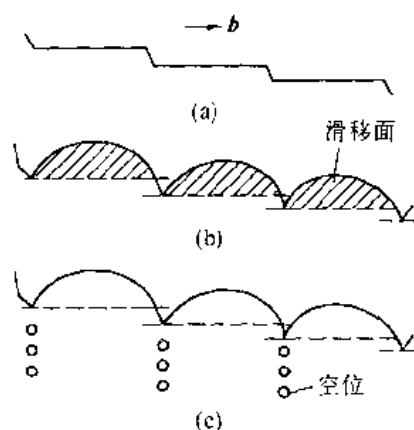


图 6-35 带割阶位错的运动

- (a) 在零应力下的位错
- (b) 在切应力作用下,位错在滑移面上弯曲
- (c) 位错运动,割阶后面产生空位

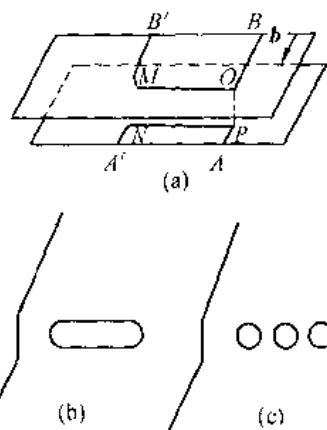


图 6-36 位错割阶处形成位错偶

- (a) 割阶两端形成位错偶
- (b) 位错偶形成位错环
- (c) 大位错环分解为小位错环

几个原子间距 $\sim 20 \text{ nm}$ 的中等割阶,位错不能拖着割阶运动,在外力作用下,在上下两个滑移面上,位错线弯曲如图 6-36(a),由图中 AB 位置变到 $A'B'$ 位置。此时和割阶相连的位错线 OM, PN 是反号的刃位错,这对异号位错互相吸引平行排列起来,形成位错偶。这种位错偶经常断开,留下一个长位错环,而位错仍回到原来带割阶状态,如图 6-36(b)。长位错环又可分裂为小的位错环,如图 6-36(c)。

20nm 以上的大割阶,割阶两端的刃位错相隔太远,相互作用力微弱,以割阶为轴可以独立在自己的滑移面上旋转,这便是单点 F-R 位错源,如图 6-37。无论割阶尺寸大小,上述三种情况,位错的运动都受到严重阻碍,这相当于金属获得显著强化。

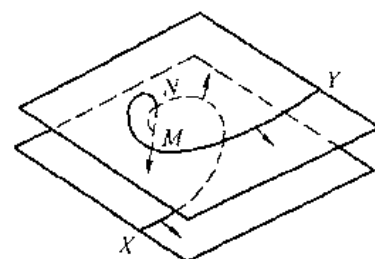


图 6-37 大割阶形成的单点 F-R 位错源

6.5.3 固定位错

有些位错本身不能沿滑移面滑动,称为固定位错。例如,前述弗兰克不全位错的柏氏矢量 $\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ 与面心立方的密排面垂直,不在滑移面上,故不能滑移,只能借攀移而运动,故是固定位错。通过位错反应还可生成罗麦(Lomer)位错与罗麦-柯垂耳(Lomer-Cottrell)位错,它们也是固定位错。

在面心立方金属中, (111) 与 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上的柏氏矢量为 $\frac{a}{2}[10\bar{1}]$ 与 $\frac{a}{2}[011]$ 的位错 t_1 , t_2 , 如图 6-38(a), 在运动中, 可能在两滑移面的交线 AB 处相遇, AB 为 $[\bar{1}10]$, 并发生如下位错反应

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] + \frac{a}{2}[011] \longrightarrow \frac{a}{2}[110] \quad (6-8)$$

柏氏向量 $\frac{a}{2}[110]$ 与位错线 $AB([\bar{1}10])$ 构成的平面为 (001) 面, 如图 6-38(b), 不是面心立方结构的密排面, 因此不能滑移, 是个固定位错称为罗麦(Lomer)位错。

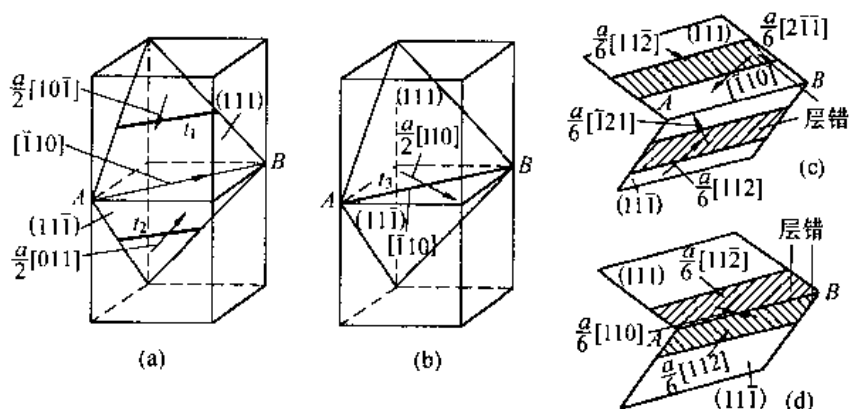


图 6-38 罗麦-柯垂耳位错的形成

柯垂耳认为当层错能不高时, 原来的两个单位位错可分解为扩展位错, 如图 6-38(c)。由图 2-24(c), 在 (111) 面上的单位位错 $\frac{a}{2}[10\bar{1}]$ 可如下分解: $CA \longrightarrow C\delta + \delta A$; 在 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上的单位位错 $\frac{a}{2}[011]$ 的分解反应为: $DC \longrightarrow D\alpha + \alpha C$ 。领先的两个不全位错又可如下反应: $\alpha C + C\delta \longrightarrow \alpha\delta$ 。 $\alpha\delta$ 即为 $\frac{a}{6}[110]$ 是新生位错的柏氏矢量, 其位错线为 AB , 具体的位错反应参考图 6-38(c)(d)。生成的新位错 $b = \frac{a}{6}[110]$, 位错线为 $[\bar{1}10]$, 为纯刃型, 两者决定的平面为 (001) 不是面心立方的密排面, 故为固定位错。该位错在 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上分别通过层错与一个肖克莱不全位错相连, 且两片层错互呈一定角度, 如图 6-38(d)。这样一种由三个位错中间夹以两片层错所构成的“屋顶形”复杂位错显然是不可移动的, 该位错叫“面角位错”, 也叫罗麦-柯垂耳位错。由于 $\{111\}$ 面相交可以有六种组合, 故塑变时形成面角位错机会很多, 它们将成为滑动位错的障碍, 从而形成位错的塞积群, 产生很高的加工硬化率。

6.5.4 滑动位错与第二相质点的交互作用

合金中,当第二相以细小弥散的微粒均匀分布于基体相中,将起到显著的强化效果。如果第二相微粒是通过过饱和固溶体时效处理时,沉淀析出称为时效强化或沉淀强化。第二相粒子的本性和尺寸决定了强化的机制。对于不可变形的第二相粒子,位错采用绕过机制,如钢中弥散析出的碳化物及氮化物。对可变形粒子,位错将采用切过机制,如Ni—Cr—Al合金中,当Ni₃Al质点较小时,位错将采用切过机制。

绕过机制如图6-39所示。位错绕过第二相粒子所需切应力 τ 与粒子间距 λ 有关。由

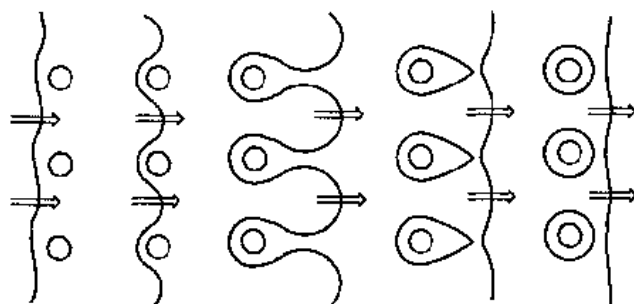


图 6-39 位错绕过第二相粒子示意图

(2-21) 式可得

$$\tau = \frac{Gb}{\lambda} \quad (6-9)$$

当第二相粒子所占体积分数 f 一定,粒子半径 r 越小,粒子数量就越多,粒子间距 λ 也越小,位错绕过粒子所需切应力越大,强化作用越大。

对于可变形粒子,当其尺寸较小时,并与基体共格时能被位错切过,如图6-40。切过后,增加了新表面,故需作功。第二相粒子与基体点阵不同,晶格常数也不同,因此位错切过粒子时在滑移面上将引起原子错排也需作功,因此增加了位错运动阻力。对于切过机制,粒子半径越大,位错切过越困难。

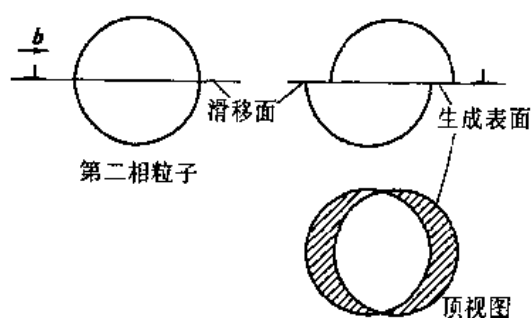


图 6-40 位错切过第二相粒子示意图

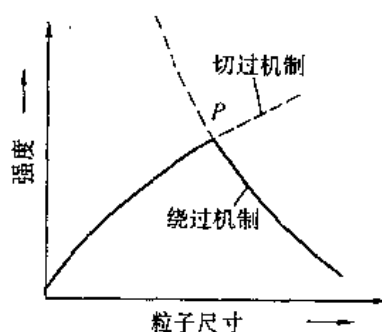


图 6-41 第二相粒子尺寸对合金强度的影响

对于弥散分布二相合金,析出相粒子尺寸与合金强度的关系如图6-41。粒子开始析出阶段,析出细小共格过渡相,位错采用切过机制,越过粒子,随粒子尺寸增大,合金强度不断升高。当析出相粒子长大到一定程度,相当于图中P点后,位错采用绕过机制通过粒子,所需切应力反而小于切过粒子所需切应力,这时位错就以绕过粒子方式移动,故合金

强度转为随粒子的长大而下降。显然当粒子尺寸相当于P点时,合金具有最高强度。

6.6 断 裂

断裂是材料在外力的作用下丧失连续性的过程。断裂过程可分为裂纹的萌生与裂纹的扩展两部分。断裂的形式分为脆性断裂与韧性断裂。脆断指断裂前无明显变形的断裂;韧断指断裂前有明显塑变的断裂。断裂是工程构件主要破坏形式之一,由于脆断之前无朕兆可寻,因此危害性更大,因此对脆断研究也更多。本章先介绍裂纹扩展的理论,而后介绍裂纹的萌生及有关断裂的基本知识。

6.6.1 理论断裂强度

理论断裂强度指两个相邻原子平面在拉力作用下,克服原子间键力作用,使两个原子面分离的应力。

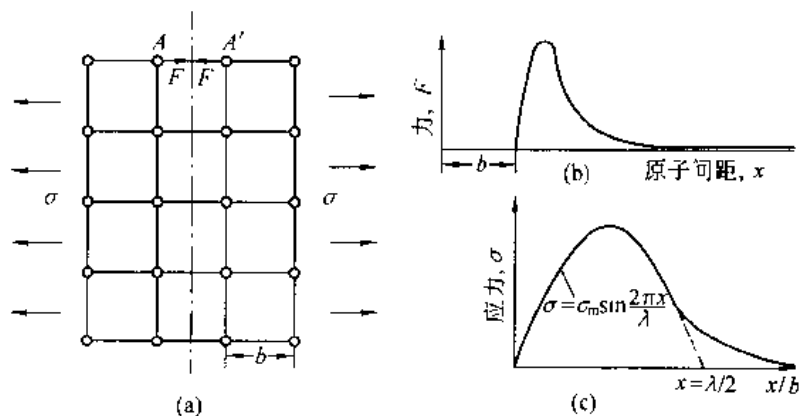


图 6-42 理论断裂强度估算示意图

当作用力使原子间距超过 b 以后,原子间的吸引力 F 先增而后减,如图 6-42(a)(b)。若增长的原子间距等于 x ,则 x/b 为应变。设应力 - 应变之间的关系用正弦曲线来描述,如图 6-42(c),即

$$\sigma = \sigma_{\max} \sin(2\pi x/\lambda) \quad (6-10)$$

式中 λ 是正弦曲线的波长。当 $x = \lambda/2$ 时, $\sigma \rightarrow 0$,原子基本上已完全分开。正弦曲线下的面积代表分离时所需的能量,可用积分方法求得

$$\int_0^{\lambda/2} \sigma_{\max} \sin(2\pi x/\lambda) dx = \lambda \sigma_{\max} / \pi \quad (6-11)$$

断裂后产生两个新断裂面,设比表面能为 γ ,则

$$2\gamma = \lambda \sigma_{\max} / \pi \quad (6-12)$$

当位移很小时 $\sin x \approx x$, (6-10) 式简化为

$$\sigma = \sigma_{\max} 2\pi x / \lambda \quad (6-13)$$

此时应力 - 应变服从虎克定律 $\sigma = E \cdot \epsilon = E \cdot x/b$ 代入 (6-13) 式解得 $\lambda = 2\pi b \sigma_{\max} / E$ 再代入 (6-12) 式解得

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\frac{\gamma E}{b}} = \sigma_{th} \quad (6-14)$$

这就是理论断裂强度表达式,对许多金属材料 $\gamma \approx 0.01Eb$,由(6-14)式算出 $\sigma_{th} \approx E/10$ 。这是相当高的,与实测值相比,甚至差两个数量级。

6.6.2 Griffith 理论与断裂韧性

Griffith 早在 1920 年就提出脆性断裂的理论,指出实际断裂强度达不到理论断裂强度的原因是材料中已有现成裂纹。实际断裂强度不是两相邻原子面的分离应力,而是现成微裂纹的扩展的应力。

设厚度为 1 的无限大平板中,有一椭圆形穿透裂纹,外加应力为 σ ,如图 6-43 所示。完好无裂纹时,材料具有弹性应变能,其密度为 $\frac{1}{2}\sigma \cdot \varepsilon = \frac{1}{2}\sigma^2/E$ 。当形成裂纹时,一部分弹性性能释放出来,系统总能量变化为: $\Delta v = v_E + v_s$,式中 v_E 为弹性应变能 v_s 表面能。Griffith 对薄板计算结果为 $v_E = -\sigma^2\pi a^2/E$, $v_s = 4a\gamma$ 。故总的能量变化为

$$\Delta v = -\frac{\sigma^2\pi a^2}{E} + 4a\gamma = -\frac{\sigma^2\pi(2a)^2}{4E} + 2(2a)\gamma \quad (6-15)$$

将 Δv 与 $2a$ 作图,如图 6-44 得到一开口向下的抛物线。如果 $\partial\Delta v/\partial(2a) \leq 0$,裂纹将继续扩展直至断裂。故得到 Griffith 条件: $\partial v_E/\partial(2a) \geq \partial v_s/\partial(2a)$,即弹性应变能释放率大于表面能增长速度时裂纹将扩展。裂纹扩展的应力 σ_f 可由 $\partial\Delta v/\partial(2a) = 0$,求得

$$\sigma = \sigma_f = \left(\frac{2\gamma E}{\pi a}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{平面应力状态}) \quad (6-16)$$

图 6-44 中对应极值点的裂纹尺寸 $2a^*$ 称为临界裂纹尺寸,超过 $2a^*$ 裂纹将失稳。

(6-16) 式为著名的 Griffith 公式。与理论断裂强度公式 $\sigma_{th} = (\gamma E/b)^{\frac{1}{2}}$ 比较,考虑到 $\sqrt{2/\pi} \approx 1$, (6-16) 式简化为 $(\gamma E/a)^{\frac{1}{2}}$ 。 a 为裂纹尺寸, b 为原子面间距,显然 $a \gg b$,故 $\sigma_{th} \gg \sigma_f$ 。(6-16) 式代表具有现成裂纹($2a$)时的裂纹扩展应力,它表明断裂应力与裂纹尺寸平方根成反比,材料中已存裂纹会大大降低断裂强度。对于金属材料脆断研究表明,裂纹尖端将发生塑变,使应力松弛,要消耗塑性功 γ_b , $\gamma_b \approx 10^3\gamma$ 。于是金属的断裂应力修正为

$$\sigma \approx \left(\frac{E\gamma_b}{\pi a}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{平面应力状态}) \quad (6-17)$$

由公式(6-16),材料断裂应力不恒定,随裂纹尺寸而变化,裂纹是否扩展决定于 $\sigma\sqrt{\pi a}$,此量可测量、断裂力学将裂纹扩展时的 $\sigma\sqrt{\pi a}$ 叫断裂韧性,即

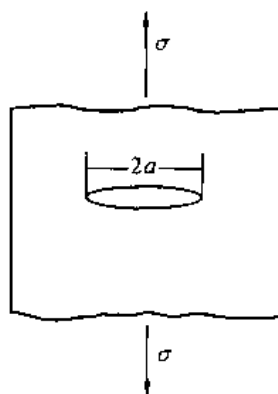


图 6-43 无限宽板中心裂纹

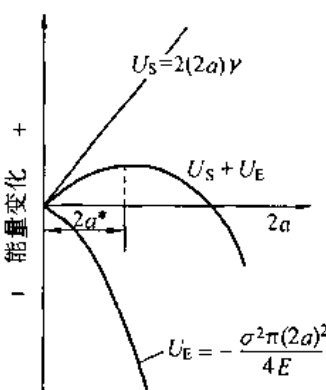


图 6-44 无限宽板中格里菲斯裂纹能量变化与裂纹长度的关系

$$K_{IC} = \sigma(\pi a)^{\frac{1}{2}} \quad (6-18)$$

由公式(6-18), (6-16) 看出 K_{IC} 与材料固有性能有关。测出 K_{IC} , 便可求出给定工作应力下, 材料内允许存在的最大裂纹尺寸。其意义在于综合考虑了应力和裂纹尺寸对断裂的影响。

6.6.3 裂纹的萌生

Griffith 裂纹的形核机制随不同种类的脆性材料而异, 经常被引用的有如下几种机制。

1. Smith 机制

Smith 认为如果低碳钢晶界中有一片碳化物, 如图 6-45, 其厚度为 C_0 , 则铁素体内位错塞积群的应力集中可使碳化物开裂, 形成长为 C_0 的微裂纹, 在外力作用下, 向邻近铁素体扩展, 造成解理断裂。故微裂纹优先在微小的氧化物、碳化物等颗粒上形成。

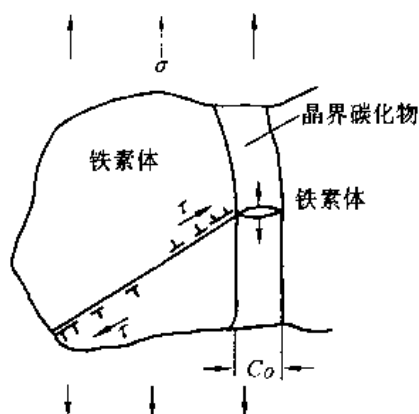


图 6-45 Smith 机制——晶界碳化物上裂纹的形成

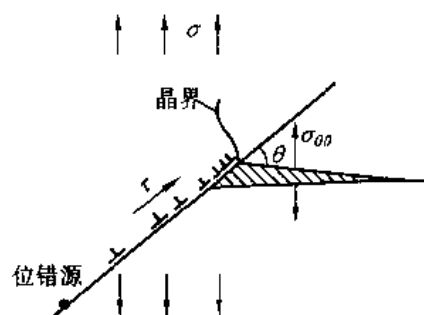


图 6-46 Stroh 机制

2. Stroh 机制

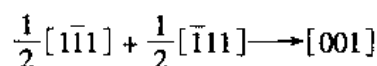
在无第二相粒子存在时, 微裂纹也能由图 6-46 所示的 Stroh 机制生成。

在位错塞积群顶端有很高的应力集中, 在 $\theta\theta$ 方向 ($\sim 70.5^\circ$) 的正应力可拉出一裂口, 如图 6-46。

3. Cottrell 机制

体心立方两滑移面的相交处, 可通过位错反应萌生微裂纹, 如图 6-47。

例如, 铁的 (011) 和 $(0\bar{1}1)$ 面上的单位位错可通过如下反应



生成 $b = [001]$ 的刃位错。 $[001]$ 正好与 (001) 垂直, 如果有几个柏氏矢量为 $[001]$ 的位错, 就可形成 (001) 面上的微裂纹。

除上述几种机制外, 人们发现交叉孪晶带, 交叉滑移带及晶界交汇处都可产生 Griffith 裂纹。

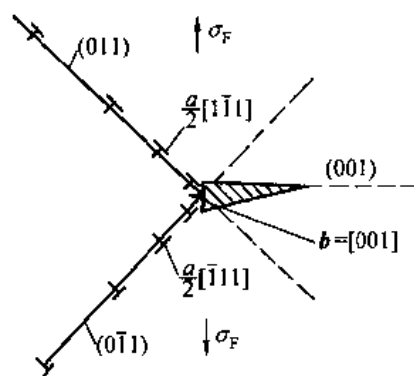


图 6-47 Cottrell 机制

6.6.4 断裂形式

根据微观的断裂机制,可将工程结构材料的断裂分为纯剪切断裂,微孔聚集型断裂和解理断裂。下面介绍常见的后两种断裂方式。

1. 微孔聚集型断裂

微孔聚集型断裂过程包括微孔的形成,微孔的扩大和连接,最后使试样断裂,示意图如图 6-48,多数为韧性断裂。宏观断口呈灰暗的纤维状,扫描电镜照片可观察到大量孔坑,如图 6-49。这些孔坑也称微坑,韧窝,迭波等。每个孔坑中,大都包含一个夹杂物或第二相粒子。材料塑性越好,韧窝也越深、越大。塑性变形对微孔的形成和发展起决定性作用,多数塑性好的面心立方金属属于这种断裂形式。

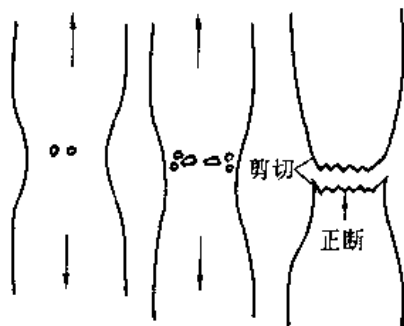


图 6-48 微孔聚集型断裂示意图

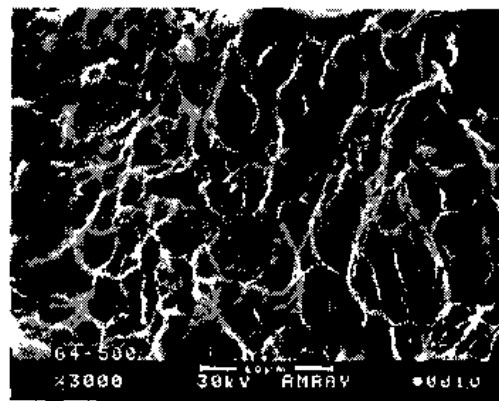


图 6-49 微孔聚集型断裂断口

2. 解理断裂

解理断裂是在正应力作用下,产生的一种穿晶断裂,即断裂面沿一定的晶面(解理面)分离,常见于体心立方,密排六方的金属及合金。低温冲击及应力集中促进解理断裂发生。解理断口扫描电镜照片如图 6-50,可见到“河流花样”,每条支流对应不同高度的互相平行的解理面之间的台阶。解理裂纹扩展中,众多台阶相互汇合,河流花的流向即裂纹的扩展方向,示意图如图 6-51。



图 6-50 解理断裂的河流花样

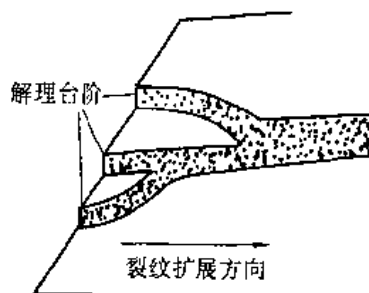


图 6-51 河流花样示意图

此外从工程实用角度,还可将断裂分为宏观塑性断裂与宏观脆性断裂。从裂纹的扩

展路径可分为穿晶断裂与沿晶断裂两类,如图 6-52。图 6-52(a)为穿晶断裂,裂纹穿过晶粒内部扩展可以是宏观塑性断裂,也可以是宏观脆性断裂。沿晶断裂如图 6-52(b),裂纹沿晶界扩展,与晶界沉淀析出物及晶界夹杂有关,多为宏观脆性断裂。

6.6.5 影响材料断裂的基本因素

材料是否脆性断裂取决于变形与断裂何者优先。脆断时,裂纹在保持尖锐条件下迅速扩展;韧断时,裂纹前沿产生大量塑变使裂纹钝化,应力得以松弛。是韧断还是脆断除受材料本性影响之外,还与应力状态,加载温度,加载速度及环境介质等因素有关。下面简介如下:

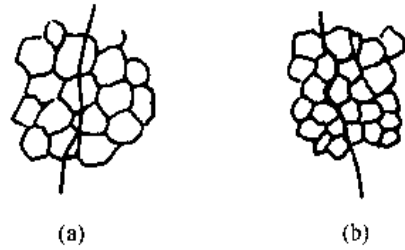


图 6-52 穿晶断裂与沿晶断裂
(a) 穿晶断裂 (b) 沿晶断裂

1. 结合键及晶体结构类型对材料断裂形式有决定性的影响

对不同材料的解理区域大小的观察表明:离子晶体,难熔氧化物,共价晶体解理区域存在范围均较大。面心立方金属一般不发生解理。体心立方金属在低温时易发生解理。

2. 材料的化学成分及显微组织对断裂行为也有重要影响

如前所述,金属材料具有细晶粒时,不仅提高了强度而且改善了塑性。但当晶界存在有害杂质的偏聚或析出脆性相时,将降低晶界对裂纹扩展的阻碍作用。例如,过共析钢中渗碳体如果以网状析出在晶界上,将使钢的塑性明显下降,易发生沿晶脆性断裂。

3. 裂纹及应力状态的影响

材料内部存在微裂纹时,由(6-16)式裂纹尺寸越大,断裂应力越低。如果裂纹尺寸较长时,即使是塑性材料也会产生脆性断裂。

材料内部存在裂纹时,在外力作用下,会在裂纹前沿引起很高的应力集中,并产生复杂的应力状态。当裂纹较深,试样较厚时,裂纹尖端附近处于三向拉应力的平面应变状态($\epsilon_{zz} = 0$)时,裂纹尖端可产生很高应力集中,形成一塑变区,并在此区内的第二相粒子等处萌生微孔,导致裂纹的萌生与扩展而发生脆断。而一些脆性材料如铸铁等,在三向压应力时,却表现出良好的塑性。

4. 温度对材料断裂行为的影响

实验表明:大多数塑性的金属材料随温度的下降,从韧性断裂向脆性断裂过渡,材料的屈服强度 σ_s 随温度下降而升高,而解理应力则受温度影响不明显,如图 6-53。因此存在两应力相等的温度 T_c 。当 $T < T_c$ 时,屈服强度高于解理应力,室温本来塑性较好的材料也将产生脆性断裂——解理断裂。 T_c 称为脆性转的温度。一般体心立方金属冷脆倾向大,脆性转折温度高。而面心立方金属一般没有这种温度效应。脆性转折温度的高低,还与材料的成分,晶粒大小、组织状态等因素有关。

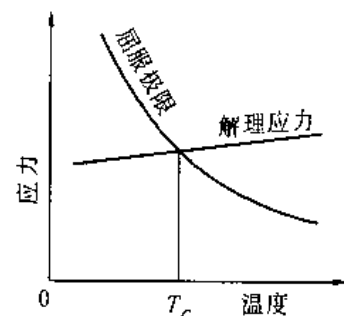


图 6-53 温度变化引起韧脆过渡示意图

此外环境介质,加载速率等对断裂行为也有影响。例如黄铜的“季裂”是在腐蚀性介质与应力同时作用下产生的应力腐蚀断裂。

习 题

1. 解释以下基本概念

力 滞弹性 滑移 孪生 滑移带 加工硬化 形变织构 微观残余应力 宏观残余应力
割阶 扭折 交滑移 多滑移 取向因子 脆性断裂 韧性断裂 解理 断裂韧性

2. 密排六方金属镁能否产生交滑移? 滑移方向如何?

3. 试用多晶体塑变理论解释室温下金属的晶粒越细强度越高塑性越好的现象。

4. 试述孪生与滑移的异同,比较它们在塑变过程中的作用。

5. 试述弥散硬化合金的强化机制。

6. 何为脆断? 何为韧断? 受哪些因素影响?

7. 何为断裂韧性? 在机械设计中有何实际意义?

8. 铜单晶其外表面平行于(001),若施加拉应力、力轴方向为[001],测得 $\tau_c = 0.7 \text{ MN/m}^2$,求多大应力下材料屈服。

9. 标准(001)投影图如图 6-54, 当力轴位于 P 点时, 试找出初始滑移系与共轭滑移系, 并解释超越现象; 当力轴位于 $(\bar{1}11)$ 极点时请找出所有可开动的等效滑移系。并说明两者应力-应变曲线的差别及其原因。

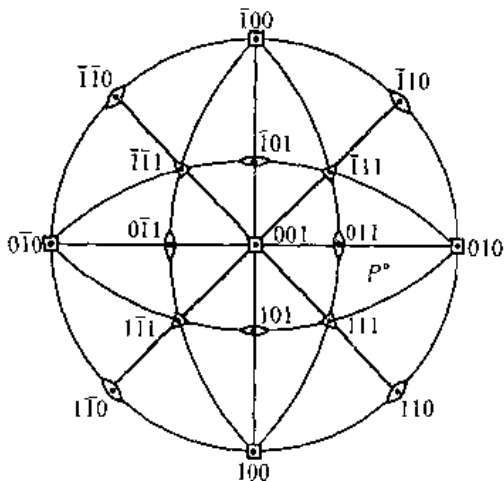


图 6-54

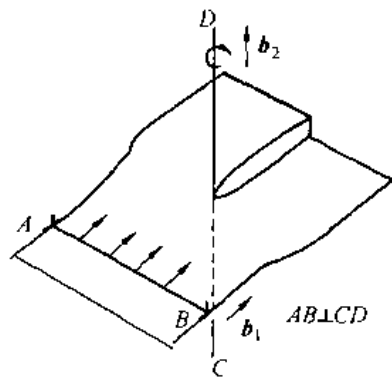


图 6-55

10. Fe 单晶拉力轴沿 $[110]$ 方向, 试问哪组滑移系首先开动? 若 $\tau_c = 33.8 \text{ MPa}$, 需多大应力材料屈服?

11. 一刃位错与一螺位错相交割,如图 6-55 所示,画出交割后的示意图,并说明所生成的新位错线段是割阶还是扭折,能否滑移。

第七章 回复与再结晶

经冷变形后的金属材料吸收了部分变形功,其内能增高,结构缺陷增多,处于不稳定状态。具有自发恢复到原始状态的趋势。室温下,原子扩散能力低,这种亚稳状态可一直保持下去。一旦受热,原子扩散能力增强,就将发生组织结构与性能的变化。回复、再结晶与晶粒长大是冷变形金属加热过程中经历的基本过程。

7.1 形变金属及合金在退火过程中的变化

7.1.1 显微组织的变化

将冷塑性变形的金属材料加热到 $0.5T_{\text{熔}}$ 温度附近,进行保温,随着时间的延长,组织将发生一系列变化,如图 7-1 所示。第一阶段 $0 \sim \tau_1$,显微组织无变化,晶粒仍是冷变形后的纤维状,称为回复阶段。第二阶段 $\tau_1 \sim \tau_2$,在形变基体中出现等轴、无畸变的小晶粒,随时间延长不断生核并长大,到 τ_2 时完全变成新的等轴晶粒,称为再结晶阶段。再结晶完成后,继续保温,新晶粒逐步相互吞并并长大,故 $\tau_2 \sim \tau_3$ 第三阶段称为晶粒长大阶段。

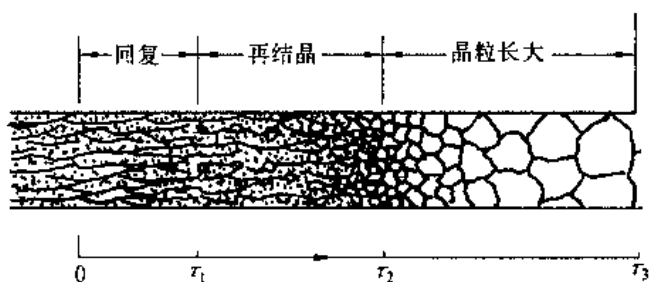


图 7-1 回复,再结晶及晶粒长大过程示意图

7.1.2 储存能释放与性能变化

冷塑变时,外力所作的功尚有一小部分储存在形变金属内部,这部分能量叫储存能。加热过程中,原子活动能力增强,偏离平衡位置大,能量高的原子将向低能的平衡位置迁移,将储存能逐步释放出来,使内应力松弛。图 7-2 是三种不同类型的储存能释放谱。曲线 A 为纯金属、B 与 C 为合金储存能释放谱。每条曲线都有一峰值,高峰开始出现对应再结晶开始,在此之前为回复。回复期 A 型纯金属储存能释放少, C 型储存能释放最多。储存能的释放使金属的对结构敏感的性质发生不同程度的变化。

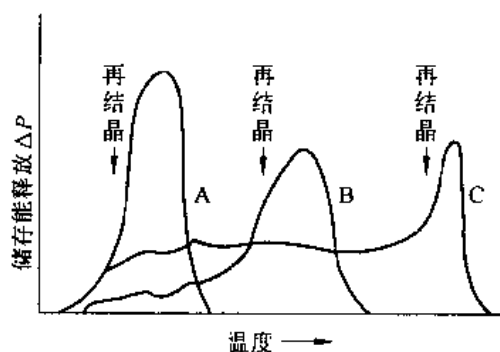


图 7-2 储存能释放谱的类型

图 7-3 给出几种性能的变化与储存能的关系。

1. 硬度 通常回复期硬度仅有少量变化,这是因为回复阶段位错密度变化不大。再结晶期间,由于位错密度显著下降,使硬度恢复到冷塑变之前的水平。

2. 电阻率 回复引起点缺陷浓度明显下降,而点缺陷对电子散射作用比位错更有效,故回复阶段电阻率会显著下降。

3. 胞状亚结构尺寸 回复初期亚结构尺寸变化不大,回复后期及再结晶阶段,亚晶尺寸明显增大,同时胞壁厚度减薄。

4. 密度 回复阶段空位浓度减少,金属密度回升,但密度明显变化还是在再结晶阶段。

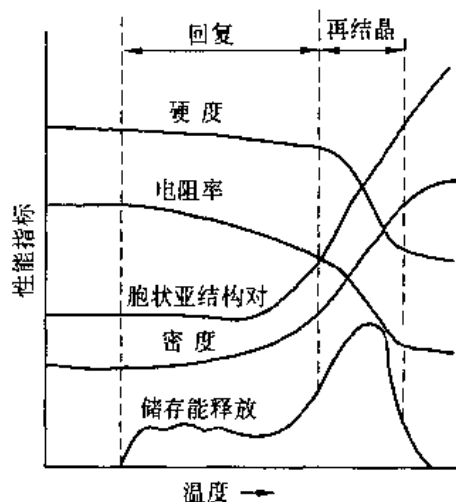


图 7-3 几种性能变化与储存能释放谱关系

形变引入的大量位错随回复与再结晶的进行,逐步降到冷变形前的水平。与此同时储存能也逐渐释放完毕,性能也恢复到冷变形前水平。

7.2 回 复

回复阶段储存能释放谱可见到三个小峰值,如图 7-3。这说明回复阶段加热温度不同,回复机理也不同。人们习惯用约化温度来表示加热温度的高低。所谓约化温度是指用绝对温标表示的加热温度与其熔点温度之比,即 $T_H = T/T_m$ 。 $0.1 < T_H < 0.3$ 为低温回复; $0.3 < T_H < 0.5$ 为中温回复; $T_H > 0.5$ 为高温回复。

7.2.1 回复机理

低温回复主要涉及点缺陷的运动。空位或间隙原子移动到晶界或位错处消失,空位与间隙原子的相遇复合,空位集结形成空位对或空位片,使点缺陷密度大大下降。

中温回复时,随温度升高,原子活动能力增强,位错可以在滑移面上滑移或交滑移,使异号位错相遇相消,位错密度下降,位错缠结内部重新排列组合,使亚晶规整化。

高温回复,原子活动能力进一步增强,位错除滑移外,还可攀移。主要机制是多边化,多边化过程如图 7-4。

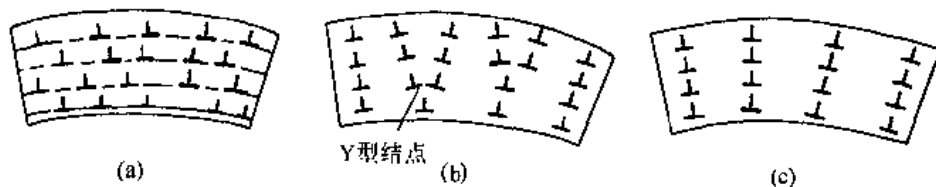


图 7-4 多边化过程中位错的重新分布

冷变形使平行的同号位错在滑移面上塞积,致使晶格弯曲,所增殖的位错杂乱分布,如图 7-4(a)。高温回复过程中,这些刃位错便通过攀移和滑移,由原来能量较高的水平塞

积,改变为能量较低的沿垂直滑移面方向排列成位错墙,形成小角度倾侧晶界,如图 7-4(b),把原先的晶粒分隔成许多取向稍有不同亚晶,这种形成亚晶的过程称为多边化过程。多边化完成后,亚晶还可通过两个或更多个亚晶合并而长大,使亚晶界变得更清晰,位向差变大,如图 7-4(c)。亚晶的合并可通过图 7-4(b)中“Y”结点的移动实现,需靠位错的攀移、滑移与交滑移来完成。

总之,通过以上几种回复机制,使点缺陷数目减少,使位错互毁外,还使许多位错从滑移面转入亚晶界,使位错密度大大降低,并形成能量低的组态。同时使亚晶尺寸增大,亚晶之间的位向差变大。

7.2.2 回复动力学

研究回复动力学,可以了解冷变形金属在回复过程中的性能、回复程度与时间的关系,从而更好地控制回复过程。图 7-5 为经拉伸变形的纯铁在不同温度下加热时,屈服强度的回复动力学曲线。 $(1 - R)$ 为剩余加工硬化分数, t 为退火时间。其中 $1 - R = \sigma_r - \sigma_0 / \sigma_m - \sigma_0$, 式中 σ_0 为纯铁充分退火后的屈服强度, σ_m 是冷变形后的屈服强度, σ_r 是冷变形后并经不同规程回复后的屈服强度。剩余加工硬化分数 $(1 - R)$ 与形变造成的缺陷的体积密度 C_d 成正比

$$1 - R = B \cdot C_d \quad (7-1)$$

其中 B 为比例常数。回复时, C_d 下降, $(1 - R)$ 也下降,它们随时间 t 的变化速率之间关系为

$$\frac{d(1 - R)}{dt} = B \cdot \frac{dC_d}{dt} \quad (7-2)$$

回复时,缺陷运动是热激活过程,因此可按化学动力学处理

$$\frac{dC_d}{dt} = -AC_d e^{-Q/RT} \quad (7-3)$$

式中 Q 为激活能, R 为气体常数, T 绝对温度, A 为一常数。将(7-3)与(7-2),(7-1)合并

$$\frac{d(1 - R)}{dt} = -A(1 - R)e^{-Q/RT} \quad (7-4)$$

将(7-4)式整理后积分得到

$$\ln(1 - R) = -Ae^{-Q/RT}t + C' \quad (7-5)$$

式中 C' 为积分常数。如果在不同温度下,回复到相同程度,例如如图 7-5 虚线所示, $(1 - R)$ 为常数。将(7-5)式移项整理后两边取自然对数

$$\ln t = C + Q/RT \quad (7-6)$$

式中 C 为常数。将 $\ln t$ 与 $1/T$ 作图,可得到一直线,若直线斜率为 m ,则激活能 $Q = R \cdot m$ 。由于回复温度不同,回复机制也不同,故回复的不同阶段,其激活能值不同。实验证明,短时间回复所需激活能与空位迁移能相近。长时间回复,求得的激活能则与铁的自扩散激活能相近。因此有人认为回复开始阶段,回复机制以空位迁移为主,而后期以位错的攀移为主。

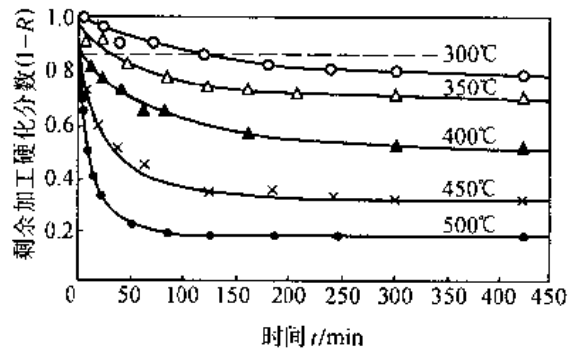


图 7-5 经拉伸变形的纯铁在不同温度下加热时,屈服强度的回复动力学曲线

7.2.3 回复退火的应用

回复退火主要用来除去内应力。冷变形金属中存在的内应力通常是有害的。例如黄铜弹壳,放置一段时间后,由于内应力与外界气氛的作用,会发生晶间应力腐蚀开裂。但深冲后,260℃去应力退火后,不发生开裂。一般回复退火是在工件硬度基本不变的条件下,降低内应力,避免工件开裂或变形,改善耐蚀性。由回复动力学曲线,见图 7-5,一定温度下性能的回复速度开始最快,随时间延长逐渐降低,直到回复速率为零。每一温度下只能达到一定回复程度。回复温度越高,回复速度越快,加工硬化残余分数越小。

7.3 再结晶

冷变形后的金属加热到一定温度之后,在变形基体中,重新生成无畸变的新晶粒的过程叫再结晶。再结晶使冷变形金属恢复到原来的软化状态。再结晶的驱动力与回复一样,也是冷变形所产生的储存能的释放。再结晶包括生核与长大两个基本过程,如图 7-6。图中斜线为变形基体,白色块状为新生无畸变晶粒,与重结晶不同的是再结晶没发生晶格类型的变化。生产上利用再结晶消除冷加工变形的影响,该工艺称为再结晶退火。下面讨论再结晶过程及影响因素。

7.3.1 再结晶的形核

再结晶的形核问题存在许多不同看法。人们曾尝试将处理相变形核的方法移植到再结晶问题上,认为再结晶也存在临界晶核。把储存能作为再结晶形核的驱动力,新出现的界面为阻力,应用处理相变形核的方法——热力学分析方法得出了再结晶核心的临界尺寸,但与实验结果相差太大。随透射电镜技术的发展,人们根据不同变形量的不同金属材料的观察,提出了不同的再结晶形核机制。

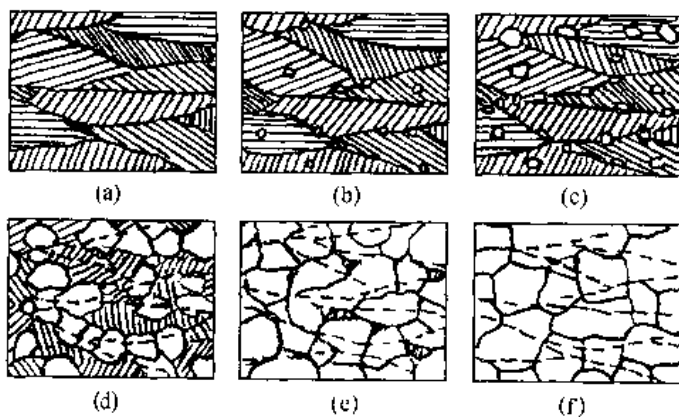


图 7-6 再结晶过程示意图

1. 小变形量的弓出形核机制

当变形量较小时,由于变形不均匀,相邻晶粒的位错密度相差可以很大,此时晶界中的一小段会向位错密度高的一侧突然弓出,如图 7-7(a)。晶界弓出部分是原晶界的一小段,两端被钉锚住,如图 7-7(b)。此晶界由 I 位置移动到 II 位置,扫掠出来的体积为 dV ,表面积增加 dA 。假定扫掠过后的小区域储存能全部释放。该区域就可成为再结晶核心。

弓出形核单位体积自由能的变化为

$$\Delta G = -E_s + \sigma \frac{dA}{dV} \quad (7-7)$$

式中 E_s 为两侧单位体积的储存能之差,是驱动力,阻力是晶界能的增加。当部分晶界弓出

一球表面时, 则 $dA/dV = \frac{d(4\pi R^2)}{dR} / \frac{d(\frac{4}{3}\pi R^3)}{dR} = \frac{2}{R}$ 代入(7-7)式, 并令 $\Delta G < 0$ 得到

$$\Delta E_s > 2\sigma/R \quad (7-8)$$

由图 7-7(b) $R = L/\sin\alpha$, 当 $\alpha = \frac{\pi}{2}$ 时, 即晶界弓出成半球形, 如图中虚线, $\sin\alpha = 1$, R 达到一极小值, 即 $R_{\min} = L$, 此时 $2\sigma/R_{\min}$ 取得极大值, 因此弓出形核的最大阻力是晶界弓出成半球时。克服这一阻力需满足

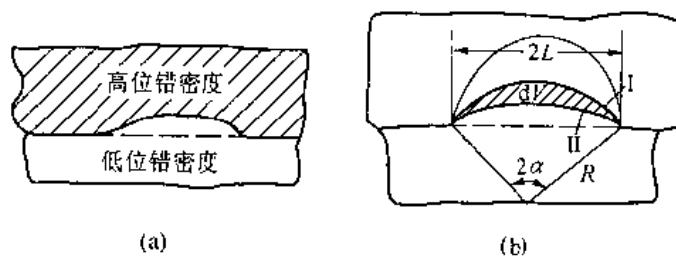


图 7-7 弓出形核机制

$$\Delta E_s > 2\sigma/L \quad (7-9)$$

由(7-9)式, ΔE_s 增大, L 可减小, 说明形核容易。晶界弓出一旦超过半球形, 由于 R 逐渐增大, $2\sigma/R$ 逐渐减小, 晶核可自动长大。

2. 亚晶合并机制

变形量较大的高层错能金属再结晶核心通过亚晶合并来产生。采用多边化和亚晶界的“Y”过程或通过相邻亚晶的转动, 逐步使小亚晶 A、B、C 合并成大的亚晶(ABC), 如图 7-8 所示, 成为位错密度很低, 尺寸较大的亚晶, 随

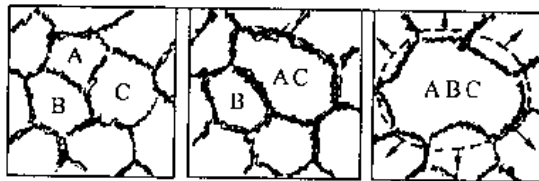


图 7-8 亚晶合并机制

亚晶尺寸的增大, 与四周的亚晶粒的位向差必然越来越大, 最后形成大角度晶界。大角度晶界可动性大, 可迅速移动, 扫除移动路径中存在的位错, 在其后留下无应变的晶体, 这就形成了再结晶核心。

3. 亚晶蚕食机制

变形量很大的低层错能金属扩展位错宽度大, 不易束集, 交滑移困难, 位错密度很高。在位错密度很大的小区域, 通过位错的攀移和重新分布, 形成位错密度很低的亚晶。这个亚晶便向周围位错密度高的区域生长。相应的,



图 7-9 亚晶蚕食机制

亚晶界的位错密度逐渐增大, 亚晶与周围形变基体取向差逐渐变大, 最终由小角度晶界演变成大角度晶界。大角度晶界一旦形成, 可突然弓出, 迁移, 蚕食途中所遇位错, 留下无畸变晶体, 成为再结晶核心, 如图 7-9。

总之, 三种形核机制都是大角度晶界的突然迁移。所不同的是获得大角度晶界途径不同。

7.3.2 再结晶动力学

对恒温再结晶动力学人们作过大量研究。图 7-10 为纯铜经 98% 冷轧, 在不同温度下等温再结晶, 已经再结晶的体积分数 x_v 与等温时间 t 的关系曲线。具有典型的形核, 长大过程的动力学特征。由图 7-10 可知等温温度越高, 孕育期越短, 再结晶速度越快。等温的每个温度下, 再结晶速度开始很小, 随 x_v 的增加而逐渐增大, 并在大约 50% 处达到最大, 然后又逐渐减小。多数学者认为再结晶动力学曲线可采用阿弗拉密(Avrami) 方程描述

$$x_v = 1 - \exp[-Bt^k] \quad (7-10)$$

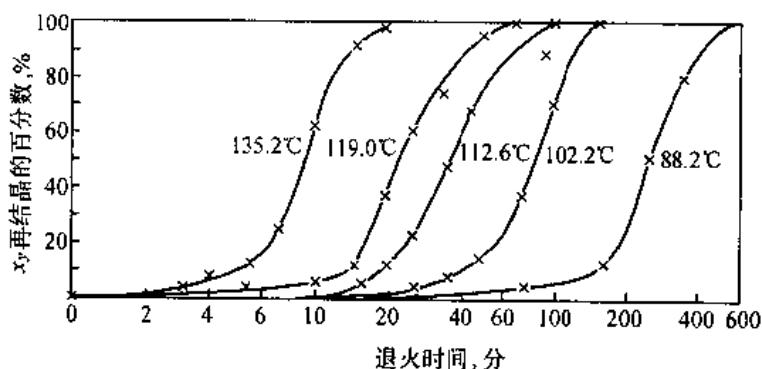


图 7-10 经 98% 冷轧纯铜 (99.999% Cu)
在不同温度下的等温再结晶曲线

式中, B 和 K 均为常数, K 决定于再结晶形核率的衰减情况, 再结晶是三维时, K 在 3 ~ 4 之间。

将图 7-10 中不同温度下转变开始时间与转为终了时间绘在温度—时间坐标系中, 得到再结晶综合动力学图, 如图 7-11。由图可清楚看出再结晶温度越高, 转变完成所需时间越短。

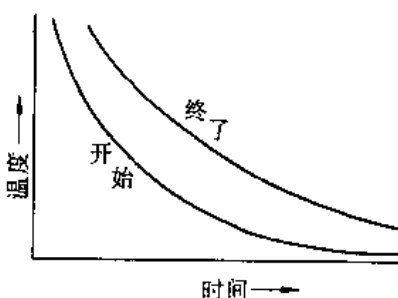


图 7-11 再结晶综合动力学曲线

阿弗拉密方程中的 B 和 K 可由实验方法求得。将 (7-10) 式移项整理, 两边取自然对数

$$\ln \frac{1}{1 - x_v} = Bt^k \quad (7-11)$$

两边再取对数得到

$$\lg \ln \frac{1}{1 - x_v} = \lg B + K \lg t \quad (7-12)$$

图 7-12 系 98% 冷轧纯铜在不同温度等温再结晶的 $\lg \ln \frac{1}{1 - x_v} - \lg t$ 图, 图中大多数关系曲线具有线性关系。这说明用阿弗拉密方程描述等温再结晶体积分数与时间的关系与实际相符合。由图 7-12, 可定出直线斜率, 得出 K 值。

冷变形金属的再结晶也是一种热激活过程, 再结晶速度符合阿累尼乌斯公式, 即

$$V_{\text{再}} = A \cdot e^{-Q_k/RT} \quad (7-13)$$

再结晶速度 $V_{\text{再}}$ 与产生某一体积分数 x_v 所需的时间 t 成反比, 即 $V_{\text{再}} \propto 1/t$, 故有

$$\frac{1}{t} = A' e^{-Q_R/RT} \quad (7-14)$$

式中 A' 为比例系数, (7-14) 式两边取对数得到

$$\ln \frac{1}{t} = \ln A' - Q_R/RT \quad (7-15)$$

(7-15) 式为一直线方程, 故 $\ln \frac{1}{t}$ 与 $\frac{1}{T}$ 呈线性关系。

可由直线斜率求出再结晶激活能。

7.3.3 影响再结晶的因素

影响再结晶的因素主要有以下几个方面:

1. 温度

由公式(7-13), (7-14)可以看出加热温度越高, 再结晶转变速度 $V_{再}$ 越快, 完成再结晶所需的时间也越短。

2. 变形程度

金属的变形度越大, 储存能也越多, 再结晶驱动力也越大, 因此再结晶温度也越低, 如图 7-13。同时再结晶速度也越快。变形量增大到一定程度, 再结晶温度基本稳定不变。工业纯金属经强裂冷变形后, 最低再结晶温度约为 $0.4 T_m (K)$, T_m 为熔点。

3. 微量溶质原子

微量的溶质原子的存在对再结晶有巨大影响。溶质或杂质原子与位错, 晶界存在交互作用, 偏聚在位错及晶界处, 对位错的运动及晶界的迁移起阻碍作用, 因此不利于再结晶的形核与长大, 阻碍再结晶, 使再结晶温度升高。例如光谱纯铜 50% 再结晶的温度为 140°C , 加入 0.01% 银后升高到 205°C , 若加入 0.01% 镉后升高到 305°C 。

4. 原始晶粒尺寸

其他条件相同情况下, 晶粒越细, 变形抗力越大, 冷变形后储存能越多, 再结晶温度越低。相同变形度, 晶粒越细, 晶界总面积越大, 可供形核场所越多, 生核率也增大, 故再结晶速度加快。

5. 分散相粒子

分散相粒子直径较大, 粒子间距较大的情况下, 再结晶被促进; 而小的粒子尺寸和小的粒子间距, 再结晶被阻碍。例如, $\text{Al} + \text{CuAl}_2$ 合金, 当粒子直径为 $0.3\mu\text{m}$ 时, 粒子间距 $\lambda > 1\mu\text{m}$, 对再结晶起促进作用; 当 $\lambda < 1\mu\text{m}$ 则阻碍结晶的进行。

宽间距的弥散相能加速再结晶的原因是当再结晶处于形核阶段时, 亚晶生长过程中, 亚晶边界性质逐渐变化, 与临近亚晶位向差不断增加, 亚晶边界的迁移率也不断增加, 一直到大角度边界出现, 此时已完成形核, 由于第二相间距宽, 亚晶生长过程中尚未与第二

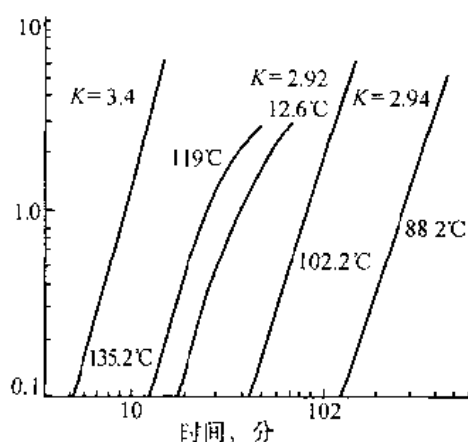


图 7-12 98% 冷轧纯铜不同温度再结晶的 $\lg \ln \frac{1}{1-x_v} - \lg t$ 图

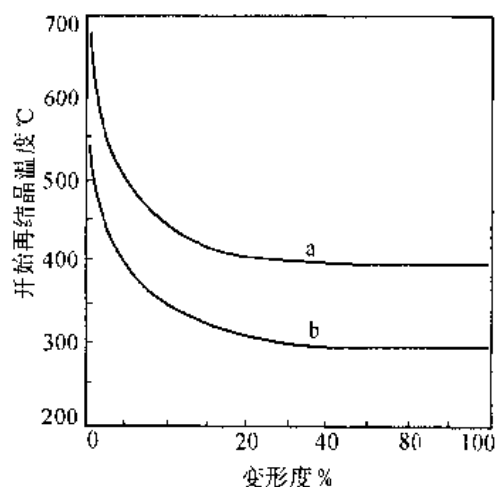


图 7-13 铁与铝开始再结晶温度与冷变形程度的关系
(a) 电解铁 (b) 铝(99%)

相相遇已形成大角晶界。由于此时第二相粒子的存在会加速形核,故对再结晶有促进作用。如果第二相间距很小,亚晶生长达到成为大角晶界的临界取向差之前就与第二相粒子相遇,由于第二相质点的钉锚作用,使亚晶生长速度减慢或停止,就阻碍了再结晶的形核。根据以上规律,已创造出系列抗再结晶的新型合金。例如 TD 镍是 $\text{Ni}-\text{ThO}_2$ 系弥散硬化型高温合金,其 ThO_2 含量 2% 时,粒子尺寸 $0.1\mu\text{m}$ 时,加热到 1200°C 仍不发生再结晶。又如钢中加入 V, Ti, Nb, Zr, Al 时,可生成弥散分布的化合物,其尺寸很小,一般都会提高再结晶温度。

7.3.4 再结晶后晶粒大小

再结晶后的晶粒通常呈等轴状,其大小受多种因素影响,主要有变形度,退火温度,杂质及合金成分等。此处仅讨论变形度与温度的影响。

1. 变形度的影响

变形度的影响如图 7-14。变形量很小时,储存能少,不足以发生再结晶,故退火后晶粒尺寸不变;能发生再结晶的最小变形度通常在 2% ~ 8% 范围内,此时驱动力小,形核率低,最终能长大的晶粒个数少,再结晶退火后晶粒特别粗大,称为“临界变形度”;超过临界变形度随变形度增加,储存能增加,从而使再结晶驱动力增加,导致生核率 N 与长大率 G 同时增加,但由于 N 增加速率大于 G ,故再结晶后的晶粒得到细化。对于有些合金,当变形量相当大时再结晶晶粒又会重新粗化,这是晶粒异常长大造成的,我们将在后面加以介绍。

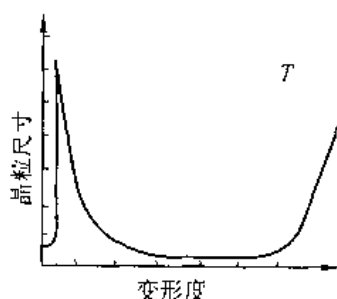
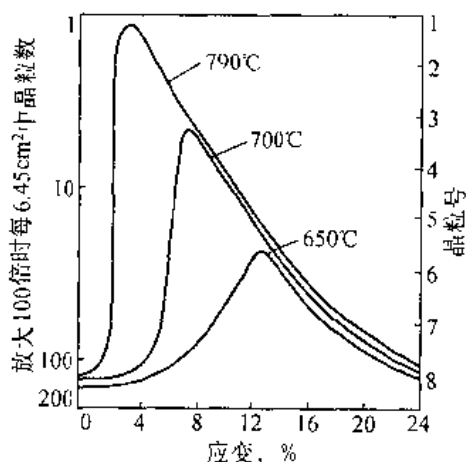


图 7-14 金属冷变形度对再结晶退火后晶粒大小的影响



2. 退火温度的影响

提高退火温度,不仅使再结晶的晶粒长大,而且使临界变形度变小,如图 7-15。临界变形度越小,再结晶后的晶粒也越粗大。

7.4 晶粒长大

冷变形金属在完成再结晶后,继续加热时,会发生晶粒长大。晶粒长大又可分为正常

长大和异常长大(二次再结晶)。

7.4.1 晶粒的正常长大

再结晶刚刚完成,得到细小的无畸变等轴晶粒,当升高温度或延长保温时间,晶粒仍可继续长大,若均匀地连续生长叫正常长大。

1. 晶粒长大的驱动力

晶粒长大的驱动力,从整体上看,是晶粒长大前后总的界面能差。细小的晶粒组成的晶体比粗晶粒具有更多的晶界,故界面能高,所以细晶粒长大使体系自由能下降,故是自发过程。

从个别晶粒长大的微观过程来说,晶界具有不同的曲率则是造成晶界迁移的直接原因。设想有一如图 7-16 所示的双晶体, B 晶粒呈球状存在于 A 晶粒之中,两晶粒的交界是半径为 R 的球面。显然,如果晶界向减小 R 的方向移动,即向曲率中心移动,使体系总量下降。A、B 双晶体的界面能为

$$E_g = 4\pi R^2 \gamma_b \quad (7-16)$$

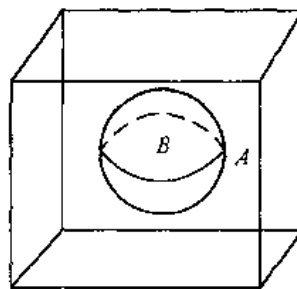


图 7-16 双晶体中的 A、B 两晶粒其中 B 呈球状,存在于 A 中

其中 γ_b 为单位面积的界面能。

晶界能随 R 的变化导致的变化是作用于晶界上的力,此力指向曲率中心, $F = dE_g/dR$ 。所以晶界移动的单位面积上的驱动力为

$$p = F/4\pi R^2 = \frac{d}{dR}(4\pi R^2 \gamma_b)/4\pi R^2 = \frac{2\gamma_b}{R} \quad (7-17)$$

考虑到空间任一曲面情况下,取两个主曲率半径 R_1, R_2 来描述任意曲面晶界的驱动力

$$P = 2\gamma_b \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \gamma_b \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (7-18)$$

由公式(7-17), (7-18), 晶界迁移驱动力随 γ_b 的增大而增大,随晶界的曲率半径增大而减小。晶界的移动方向总是指向曲率中心。

2. 晶粒的稳定形貌

相同体积情况下,球形晶粒的晶界面积最小,但如果晶粒呈球形,会出现堆砌的空隙。所以实际晶粒的平衡形貌,如图 7-17,呈十四面体。当三个晶粒相交于一直线时,其二维晶粒形状如图 7-18 所示。由作用于 O 点的张力平衡可得到

$$\gamma_{1-2} + \gamma_{2-3} \cos \phi_2 + \gamma_{3-1} \cos \phi_1 = 0 \quad (7-19)$$

$$\text{或 } \gamma_{1-2}/\sin \phi_3 = \gamma_{2-3}/\sin \phi_1 = \gamma_{3-1}/\sin \phi_2 \quad (7-20)$$

比界面能通常为常数,故 $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = 120^\circ$, 故其平衡形貌如图 7-19, 三叉晶界, 晶界角 120° 。

实际的二维晶粒如图 7-20 所示,较大的晶粒往往是六边以上,如晶粒 I, 较小的晶粒往往是少于六边,如晶粒 II。为保证界面张力平衡,晶界角应为 120° , 故小晶粒的界面必定向外凸,大晶粒的界面必定向内凹。晶界迁移时,向曲率中心移动,如图 1-20 箭头所示,其结果必然是大晶粒吞食小晶粒而长大。

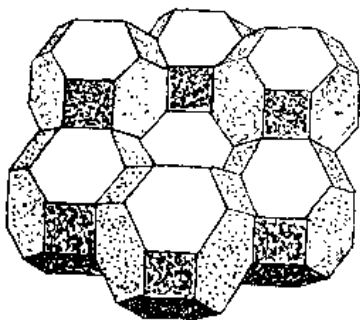


图 7-17 晶粒的平衡形状

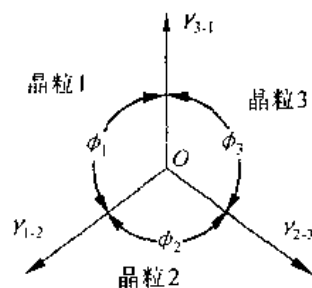


图 7-18 三晶粒交汇处表面张力与界面角的关系

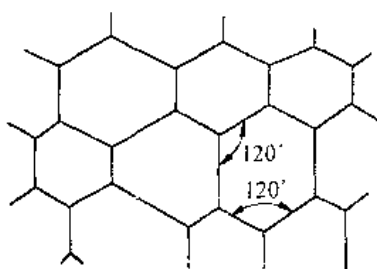


图 7-19 二维晶粒的稳定形状

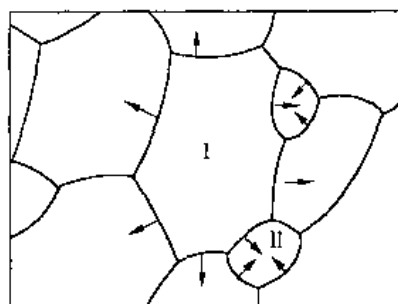


图 7-20 晶粒长大示意图
(箭头为晶界移动方向)

3. 影响晶粒长大的因素

晶粒长大是通过晶界迁移实现的,所以影响晶界迁移的因素都会影响晶粒长大。

(1) 温度 晶界的迁移是热激活过程,晶粒的长大速度正比于 $e^{-Q/RT}$,因此温度越高晶粒长大速度越快。一定温度下,晶粒长到极限尺寸后就不再长大,但提高温度后晶粒将继续长大。

(2) 杂质与合金元素 杂质及合金元素渗入基体后能阻碍晶界运动,特别是晶界偏聚显著的元素。一般认为杂质原子被吸附在晶界可使晶界能下降,从而降低了界面移动的驱动力,使晶界不易移动。

(3) 第二相质点 弥散分布的第二相粒子阻碍晶界的移动,可使晶粒长大受到抑制。当晶界能所提供的晶界移动驱动力正好等于分散相粒子对晶界移动所施的约束力时,正常晶粒长大停止。此时晶粒的平均直径称为极限的晶粒平均直径,以 \bar{D}_{lim} 表示。可以证明

$$\bar{D}_{lim} = 4r/3f \quad (7-21)$$

式中 r 为分散相粒子半径, f 为分散相粒子所占体积分数。由公式(7-21),第二相粒子越细小,数量越多,阻碍晶粒长大能力越强。

4. 相邻晶粒的位向差

晶界的界面能与相邻晶粒的位向差有关,小角度晶界界面能低,故界面移动的驱动力小,晶界移动速度低。界面能高的大角度晶界可动性高。

7.4.2 晶粒的异常长大

异常晶粒长大又称不连续晶粒长大或二次再结晶,是一种特殊的晶粒长大现象。发

生这种晶粒长大时,基体中的少数晶粒迅速长大,使晶粒之间尺寸差别显著增大,直至这些迅速长大的晶粒完全互相接触为止,如图 7-21。

发生异常长大的条件是,正常晶粒长大过程被分散相粒子,织构或表面热蚀沟等强烈阻碍,能够长大的晶粒数目较少,致使晶粒大小相差悬殊。晶粒尺寸差别越大,大晶粒吞食小晶粒的条件越有利,大晶粒的长大速度也会越来越快,最后形成晶粒大小极不均匀的组织,如图 7-21(c)。

二次再结晶在以下几种情况下出现:

金属变形时出现形变织构,一次再结晶后,往往仍得到具有织构的再结晶组织,这便是再结晶织构。再结晶织构可与形变织构相同,也可以是另一种织构,其取向与形变织构的取向存在一定位向关系。该组织中,再结晶晶粒具有相近的取向,基本不存在大角度晶界,故其晶界迁移率低,仅有少数迁移率高的大角度晶界存在,因此会发生二次再结晶。

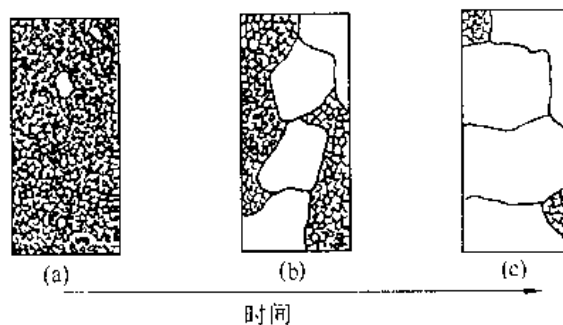


图 7-21 晶粒异常长大过程示意图

当再结晶完成后,如果组织中存在弥散分布的第二相粒子,在一定温度下退火晶粒长大到一定尺寸后便难于继续生长。若局部区域的第二相粒子分布较少,或加热温度升高,局部第二相粒子溶解,使这些局部区域阻碍晶界迁移的因素减弱或消失,则此处的晶粒便会继续长大。如果进一步升高温度,这些数量不多,尺寸较大的晶粒就会突然长大,发生二次再结晶。

对于金属薄板在加热条件下,在晶界与板面相交处,由于表面张力作用,会出现向板内凹陷的沟槽称为热蚀沟,如图 7-22,晶界若从热蚀沟中迁移出去,势必会增加晶界面积,导致晶界迁移阻力增加。显然板越薄,被热蚀沟钉扎的晶界越多,若大多数晶粒的晶界被钉扎,仅少数晶粒边界可迁移,便会发生二次再结晶。

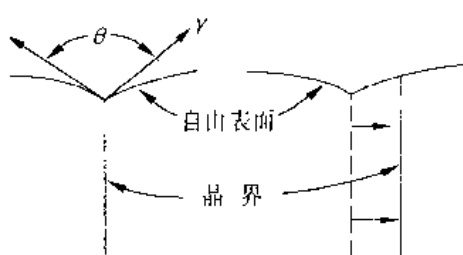


图 7-22 金属板表面热蚀沟及热蚀沟处晶界的迁移

二次再结晶形成非常粗大的晶粒及非常不均匀的组织,从而降低了材料的强度与塑性。因此在制定冷变形材料再结晶退火工艺时,应注意避免发生二次再结晶。但对某些磁性材料如硅钢片,却可利用二次再结晶,获得粗大具有择优取向的晶粒,使之具有最佳的磁性。

7.5 金属的热变形

热变形或热加工指金属材料在再结晶温度以上的加工变形。工业生产中,高温进行的锻造,轧制等压力加工属热加工。了解金属材料的热变形规律及热加工过程中的组织转变规律,可指导生产实践,以获得优良的成品或中间制品。热加工过程中,在金属内部

同时进行着加工硬化与回复再结晶软化两个相反的过程。就其性质来讲,可分为动态回复与动态再结晶。

7.5.1 动态回复

具有动态回复过程的热加工真应力-真应变曲线如图 7-23。由图可知,变形开始阶段应力先随应变而增大,但增大速率越来越小,接着开始均匀塑变即开始流动,并发生加工硬化,最后达到稳定态,此时的应力称为流变应力,在此恒应力下可持续变形。温度一定,变形率 $\dot{\epsilon}$ 越大,达到稳定阶段的应力和应变也越大。如果 $\dot{\epsilon}$ 一定,变形温度越高,流变应力越小。

动态回复主要发生在层错能高的金属材料的热变形过程中。层错能越高,扩展位错宽度 d 越小,不全位错易束集,故易产生交滑移。铝及铝合金,纯铁等高层错能金属热变形时,动态回复是其主要或唯一的软化机制。热加工使金属材料的显微组织发生了明显变化。热加工开始阶段,随变形抗力的增加,位错密度不断增加,当变形进行到一定程度,位错密度增加速率减小,直到进入稳定态,此时位错密度维持在 $10^{14} \sim 10^{15} m^{-2}$ 。这是因为热变形产生加工硬化的同时,动态回复同步进行,螺位错的交滑移及刃位错的攀移使异号位错相遇相消,在稳定态时,增殖的位错与回复消灭的位错呈动态平衡。动态回复也导致了位错的重新分布,虽然显微组织仍保持纤维状,但透射电镜观察表明拉长的晶粒内都存在等轴状亚晶——胞状亚结构。变形速率越高,变形温度越低亚结构尺寸越小。动态回复组织比再结晶组织强度高,将动态回复组织通过快冷保持下来,已成功运用于提高建筑用铝镁合金挤压型材的强度方面。

7.5.2 动态再结晶

具有动态再结晶的真应力-真应变曲线如图 7-24。与动态回复的真应力-真应变曲线在形状上有明显不同。在高应变速率情况下,应力随应变不断增大,直达峰值后又随应变而下降,最后达到稳定态。峰值之前为加工硬化占主导,金属中只发生部分动态再结晶。随变形量增加位错密度不断增高,使动态再结晶加快,

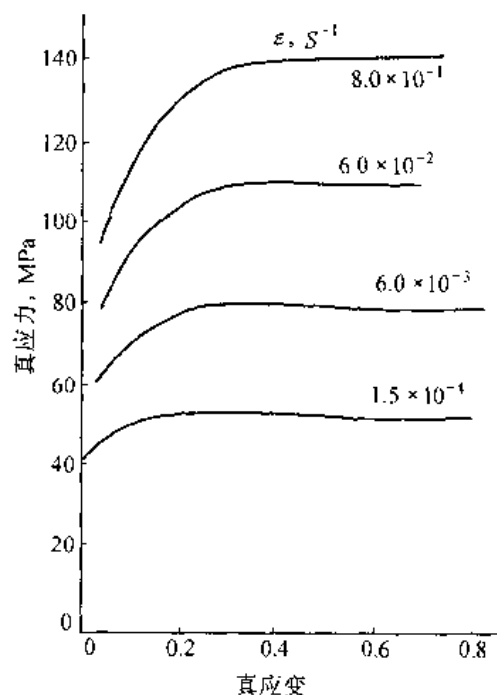


图 7-23 动态回复阶段的应力-应变曲线(工业纯铁 700℃)

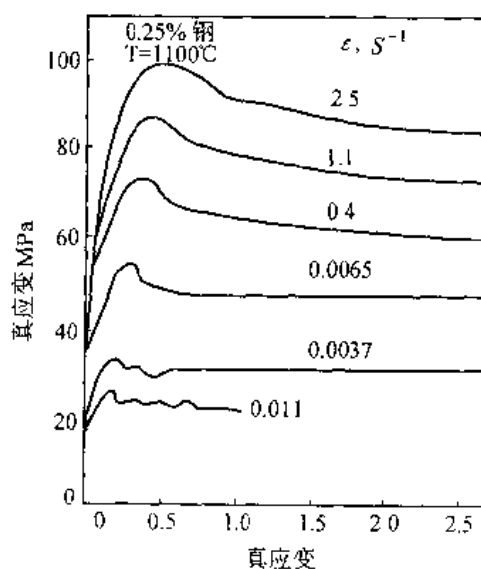


图 7-24 动态再结晶阶段的应力-应变曲线

软化作用逐渐增强,当软化作用开始大于加工硬化作用时,曲线开始下降。当变形造成的硬化与再结晶造成的软化达到动态平衡时,曲线进入稳定阶段。在低应变速率下,与其对应的稳定态阶段的曲线呈波浪形变化,这是由于低的应变速率或较高的变形温度下,位错密度增加速率小,动态再结晶后,必须进一步加工硬化,才能再一次进行再结晶的形核。因此这种情况下,动态再结晶与加工硬化交替进行。使曲线呈波浪式。应变速率 $\dot{\epsilon}$ 一定时,升高温度与温度一定时,降低应变速率对真应力-真应变曲线的影响相同。

层错能偏低材料如铜及其合金, γ -Fe,奥氏体钢等易出现动态再结晶。这类材料由于层错能低,扩展位错宽度 d 大。不易束集,难以进行交滑移和攀移,热加工时,在各个局部地区积累足够高的位错密度便可发生动态再结晶。故动态再结晶是低层错能金属材料热变形的主要软化机制。

与静态再结晶过程类似,动态再结晶也是通过新形成的大角度晶界及其随后移动的方式进行的。整个热变形过程中,再结晶不断通过生核及生长而进行。由于新生的晶粒仍受变形的作用,使动态再结晶的晶粒中,形成缠结状的胞状亚结构。动态再结晶晶粒的尺寸与变形达到稳定态时的应力大小有关,此应力越大,再结晶晶粒越细。

热变形中止或终止,由于材料仍处在高温,可发生静态再结晶,静态再结晶粒尺寸比动态再结晶晶粒尺寸大约一个数量级,这是热加工造成的混晶的重要原因。通过调整热加工工艺温度,变形度,应变速率或变形后的冷却速度可控制动态再结晶过程,改善材料性能。

7.5.3 热加工后的组织及性能

金属高温塑性良好,变形抗力低,可进行大量的塑性变形,使铸锭中的组织缺陷明显改善。如使气泡焊合,将粗大铸态组织细化,改善夹杂物及脆性相的形态与分布,部分消除偏析。其结果提高了材料的致密度和机械性能,改善了组织。

热加工过程中,某些枝晶偏析,晶界杂质偏聚,夹杂物或第二相粒子将随变形的进行,沿加工变形方向分布,在浸蚀的宏观磨面上,可看到沿变形方向分布的,形态呈纤维状的“流线”如图 7-25。



图 7-25 A3 钢的热变形流线 1×

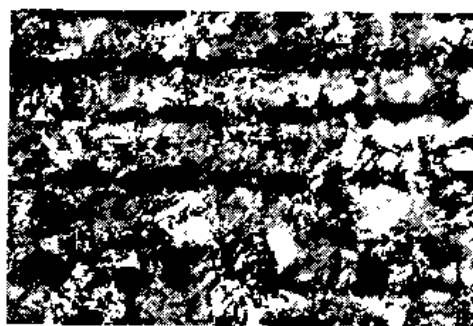


图 7-26 热轧 A3 钢板带状组织 200×

图 7-26 为热轧 A3 钢板,沿轧向呈层、带状,构成明显的“带状组织”。使金属材料的性能产生明显的方向性,特别是横向塑性变差。可通过正火或高温扩散退火加正火加以消除。

正常热加工可使晶粒细化,但变形不均匀时,变形量处在临界变形度的部位,锻后晶粒特别粗大,变形量很大的地方易出现二次再结晶得到异常粗大的晶粒。终锻温度过高,锻后冷却过慢都会造成晶粒粗化,使组织性能变坏。因此对无相变的合金,或热变形后不进行热处理的钢件,应对热加工过程认真进行控制,以获得细小均匀的晶粒。

7.5.4 超塑性

某些金属材料在特定条件下拉伸可获得特别大的延伸率,例如延伸率可达 200%,甚至可达 1000%,这种性能称为超塑性。

获得超塑性的条件是:

1. 变形一般在 $0.5 \sim 0.65 T_{\text{熔}}$ 进行。
2. 应变速率应加以控制,通常 $1 \sim 0.01 \% \cdot \text{s}^{-1}$ 。
3. 在超塑性变形温度下,材料具有微细等轴晶粒($\leq 10\mu\text{m}$)的组织。
4. 金属具有超塑性时,其流变应力 σ 和应变速率 $\dot{\epsilon}$ 有如下关系

$$\sigma = K \cdot \dot{\epsilon}^m \quad (7-22)$$

m 为应变速率敏感性系数,超塑性时 $m \approx 0.5$,一般金属材料仅为 $0.01 \sim 0.04$ 之间

超塑性变形时,抛光表面不出现滑移线,也无形变亚晶出现,这说明变形不靠滑移进行。大多数人认为超塑性变形与晶粒间界的相对滑动和回转有关,较高温度下的晶界的粘性流动可产生很大的变形。

超塑性合金材料如表 7-1。

表 7-1 一些超塑性合金材料

| 材 料 | | 变形温度(℃) | 延伸率 δ | m |
|-----|------------------------|------------|--------------|------|
| 锌基 | Zn - 22Al | 250 | 1500 - 2000 | 0.7 |
| 锡基 | Sn - 38Pb | 20 | 700 | 0.6 |
| 铝基 | Al - 33Cu - 7Mg | 420 ~ 480 | > 600 | 0.72 |
| | Al - 25.2Cu - 5.2Si | 500 | 1310 | 0.43 |
| | Al - 11.7Si | 450 ~ 550 | 480 | 0.28 |
| | Al - 6Cu - 0.5Zn | 420 ~ 450 | ~ 2000 | 0.5 |
| | Al - 6Mg - 0.4Zr | 400 ~ 520 | 890 | 0.6 |
| 铜基 | Cu - 9.8Al | 700 | 700 | 0.7 |
| | Cu - 19.5Al - 4Fe | 800 | 800 | 0.5 |
| | Cu - 9Al - 4Fe | 800 | - | 0.49 |
| 钛基 | Ti - 6Al - 4V | 800 ~ 1000 | 1000 | 0.85 |
| | Ti - 5Al - 2.5Sn | 900 ~ 1100 | 450 | 0.72 |
| 镍基 | Ni - 39Cr - 10Fe - 2Ti | 810 ~ 980 | 1000 | 0.5 |
| 镁基 | Mg - 6Zn - 0.5Zr | 270 ~ 310 | 1000 | 0.6 |

续表

| 材 料 | | 变形温度(℃) | 延伸率 δ | m |
|-----|----------------------------|---------|--------------|------|
| 铁基 | Fe - 0.91C | 716 | 133 | 0.42 |
| | Fe - 1.2C - 1.6Cr | 700 | 445 | 0.35 |
| | Fe - 0.18C - 1.54Mn - 0.1N | 900 | 320 | 0.55 |
| | Fe - 4Ni | 900 | 820 | 0.58 |
| | Fe - 4Ni - 3Mo - 1.6Ti | 960 | 615 | 0.67 |
| | Fe - 0.16C - 1.54Mn | 900 | 367 | 0.55 |
| | - 1.98P - 0.13V | | | |

由于超塑性材料延展性非常好,可以象玻璃那样吹制,形状非常复杂的零件可一次成型。由于变形时没有弹性应变,成型后也没有回弹,尺寸精度非常高。此外变形抗力小,变形温度低,对模具材料要求不高。缺点是使合金成为超塑性态比较麻烦。在等温下成型,成型速度慢,使模具易氧化。

超塑性是金属学中较新的重要领域,将引起越来越多的人的注意,目前已进入实用阶段。

习 题

1. 名词解释

回复 再结晶 多边化 二次再结晶 弓出形核 亚晶合并形核 动态回复 流线带状组织 再结晶激活能 超塑性 应变速率敏感系数 临界变形度

2. 试述不同温度下的回复机制。

3. 何为一次再结晶和二次再结晶? 发生二次再结晶的条件有哪些?

4. 何为临界变形度? 在工业生产中有何意义?

5. 动态回复与动态再结晶的真应力—真应变曲线有何差异? 试解释之。

6. 何为超塑性? 获得超塑性需要满足哪些条件? 超塑性对生产有何实际意义?

7. 请自己设计一实验方案测定某金属材料的再结晶激活能。

8. 用冷拔钢丝绳吊挂颚板进行固溶处理,颚板温度接近 1100℃,吊车送往淬火水槽途中发生断裂。此钢丝绳是新的,无疵病。试分析钢丝绳断裂原因。

第八章 扩 散

扩散是物质内部由于热运动而导致原子或分子迁移的过程。在固体中,原子或分子的迁移只能靠扩散来进行。固体中的许多反应如:铸件的扩散退火、合金的许多相变、粉末烧结、离子固体的导电、外来分子向聚合物的渗透都受扩散控制。

8.1 扩散定律

8.1.1 菲克第一定律

研究扩散时首先遇到的是扩散速率问题。菲克在 1855 年提出了菲克第一定律,解决了这个问题。菲克第一定律的表达式为

$$J = - D \frac{dC}{dx} \quad (8-1)$$

在(8-1)式中, J 为扩散通量(原子数目/ $m^2 \cdot s$ 或 $kg/m^2 \cdot s$); C 为扩散组元的体积浓度(原子数/ m^3 或 kg/m^3); D 为扩散系数(m^2/s); $\frac{dC}{dx}$ 为浓度梯度;“-”号表示扩散方向为浓度梯度的反方向,即扩散由高浓度区向低浓度区进行。

菲克第一定律表明,只要材料中有浓度梯度,扩散就会由高浓度区向低浓度区进行,而且扩散通量与浓度梯度成正比。

显然当扩散在恒稳态($\frac{dC}{dx}$ 和 J 不随时间变化)的条件下应用(8-1)式相当方便。实际上,大多数扩散过程都在非恒稳态($\frac{dC}{dx}$ 和 J 随时间变化)条件下进行的。因此(8-1)式的应用受到限制。

8.1.2 菲克第二定律

菲克第二定律是在菲克第一定律的基础上推导出来的。菲克第二定律的表达式为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8-2)$$

在(8-2)式中 C 为扩散物质的体积浓度(原子数/ m^3 或 kg/m^3); t 为扩散时间(s); x 为距离(m)。

(8-2)式给出 $C = f(t, x)$ 函数关系。由扩散过程的初始条件和边界条件可求出(8-2)式的通解。利用通解可解决包括非恒稳态扩散的具体扩散问题。

8.1.3 扩散方程在生产中的应用举例

1. 扩散方程在渗碳中的应用

钢铁的渗碳是扩散过程在工业中应用的典型例子。把低碳钢制的零件放在渗碳介质中渗碳。零件被看作半无限长情况。渗碳一开始,表面立即达到渗碳气氛的碳浓度 C_s 并始

终不变。这种情况的边界条件为： $C(x=0;t) = C_s$ ； $C(x=\infty;t) = 0$ ，初始条件为： $C(x;t=0) = C_0$ 。

(8-2) 式的通解为

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (8-3)$$

式中， C_0 为原始浓度； C_s 为渗碳气氛浓度； C_x 为距表面 x 处的浓度； $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \operatorname{erf}(z)$ 为误差函数。表 8-1 列出了它的部分数据。

表 8-1 误差函数表

| Z | $\operatorname{erf} Z$ | Z | $\operatorname{erf}(Z)$ |
|------|------------------------|------|-------------------------|
| 0.00 | 0.000 0 | 0.70 | 0.677 8 |
| 0.01 | 0.011 3 | 0.75 | 0.711 2 |
| 0.02 | 0.022 6 | 0.80 | 0.742 1 |
| 0.03 | 0.033 8 | 0.85 | 0.770 7 |
| 0.04 | 0.045 1 | 0.90 | 0.796 9 |
| 0.05 | 0.056 4 | 0.95 | 0.820 9 |
| 0.10 | 0.112 5 | 1.00 | 0.842 7 |
| 0.20 | 0.222 7 | 1.20 | 0.910 3 |
| 0.25 | 0.276 3 | 1.30 | 0.934 0 |
| 0.30 | 0.328 5 | 1.40 | 0.952 3 |
| 0.35 | 0.379 4 | 1.50 | 0.966 1 |
| 0.40 | 0.428 4 | 1.60 | 0.976 3 |
| 0.45 | 0.475 5 | 1.70 | 0.983 8 |
| 0.50 | 0.520 5 | 1.80 | 0.989 1 |
| 0.55 | 0.563 3 | 1.90 | 0.992 8 |
| 0.60 | 0.603 9 | 2.00 | 0.995 3 |
| 0.65 | 0.642 0 | | |

假定将渗层深度定义为碳浓度大于某一值 C_c 处铁棒表层的深度。如图 8-1 所示 t_1, t_2, t_3 时定义的渗层深度分别为 x_1, x_2, x_3 。这时(8-3) 式可写成

$$\frac{C_s - C_c}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (8-4)$$

(8-4) 式左边为定值，这表明对于 C_c 为任一规定值时， $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ 为定值。这样可得到渗层深度与扩散时间的关系式

$$x = K\sqrt{Dt} \quad (8-5)$$

式中 K 为常数。(8-5) 式是一个很重要的结果，它说明

“规定浓度的渗层深度” $x \propto \sqrt{t}$ 或 $t \propto x^2$ 。如要使扩散层深度增加一倍则扩散时间要增加

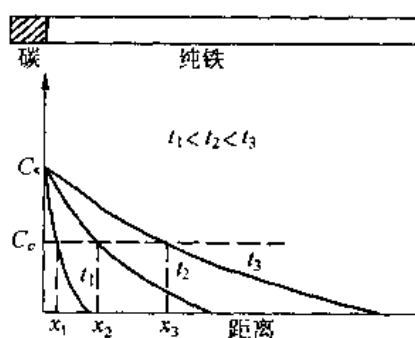


图 8-1 渗碳过程中碳浓度随时间和距离变化的规律

三倍。

[例] 将纯铁放于渗碳炉内渗碳, 假定渗碳温度为 920°C , 渗碳介质碳浓度 $C_s = 1.2\%$, $D = 1.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, $t = 10 \text{ h}$ 。(1) 求表层碳浓度分布;(2) 如规定浓度渗层深度为表面至 $0.3\% \text{ C}$ 处的深度, 求渗层深度。

解: 表层碳浓度分布为

$$C_x = 1.2 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{1.5 \times 10^{-11} \times 3.6 \times 10^4}} \right) \right] = 1.2 [1 - \operatorname{erf}(6.8 \times 10^2 x)]$$

将 $C_x = 0.3$ 代入上式

$$\operatorname{erf}(6.8 \times 10^2 x) = 0.75$$

查表 8-1, $z = 6.8 \times 10^2 x = 0.81$

$$x \approx 1.19 \text{ mm}$$

2. 扩散方程在扩散退火过程的应用

显微偏析是合金在结晶过程中形成的, 在铸件、锻件中普遍存在。扩散退火时将零件在高温下长时间保温可促使成分的均匀化。扩散方程可帮助我们制定扩散退火工艺。

具有显微偏析的合金其组元分布大多呈周期性变化, 可近似用一正弦曲线表示组元沿某方向 x 的分布情况。

$$C = C_m \sin \frac{\pi x}{l} \quad (8-6)$$

式中 C 表示任一点 x 处的浓度与合金平均成分的差值; C_m 表示偏析的最大差值; x 代表距离。 $x = 0$ 处的成分为合金平均成分。 l 为偏析波的波长的一半。

当合金在给定温度加热保温时, 偏析组元将由高浓度处向低浓度处扩散, 合金将逐渐均匀化。这种情况的边界条件为 $C(x = 0, l, 2l \cdots; t) = 0$; 初始条件为 $C = C_m$ ($x = l/2, 3l/2, 5l/2 \cdots; t = 0$)。这时扩散方程 (8-2) 的通解为

$$C = C_m \sin \frac{\pi x}{l} e^{-\pi^2 D t / l^2} \quad (8-7)$$

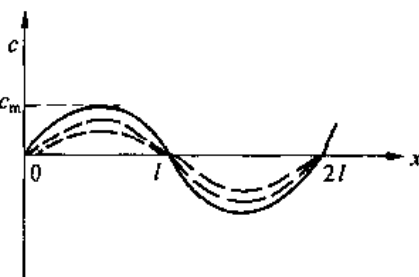


图 8-2 显微偏析中浓度随距离的变化

在研究扩散退火过程时我们只需掌握 $C_m(x = l/2, 3l/2, 5l/2 \cdots)$ 的衰减情况问题就基本解决了。这些

地方 $\sin \frac{\pi x}{l} = 1$, 这时公式 (8-7) 可写成

$$C/C_m = e^{-\pi^2 D t / l^2} \quad (8-8)$$

在给定条件下 C_m, D, l 皆为定值。令 $\tau = l^2 / \pi^2 D$ (τ 具有时间量纲, 被称为衰减时间) 显然, 只有当 $t \rightarrow \infty$ 时, $C/C_m \rightarrow 0$ 才会完全均匀化, 可见所谓均匀化只有相对意义。一般来说, 只要偏析衰减到一定程度 (如 $1/10$), 即可认为均匀化了。

由公式 (8-8) 及 $\tau = l^2 / \pi^2 D$ 可知, 凡使 τ 降低的因素都可加速均匀化。增加扩散温度使 D 增加可以加快扩散速率。减小偏析波波长 l 是提高均匀化速率的最有效手段, 因为 l 减小到 $1/4$, τ 则缩短到 $1/16$ 。凝固过程细化晶粒, 及通过锻造、轧制、热处理使组织充分细

化都可以大大缩短均匀化退火时间。

8.1.4 扩散的驱动力及上坡扩散

菲克定律指出扩散总是向浓度降低的方向进行的。但事实上很多情况,扩散是由低浓度处向高浓度处进行的。如固溶体中某些元素的偏聚或调幅分解。这种扩散被称为“上坡扩散”。上坡扩散说明从本质上来说浓度梯度并非扩散的驱动力。热力学研究表明扩散的驱动力是化学位梯度 $\frac{\partial u_i}{\partial x}$ 。

由热力学等温等压条件下,体系自动地向自由能 G 降低的方向进行。设 n_i 为组元 i 的原子数,则化学位 $u_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$ 就是 i 原子的自由能。原子受到的驱动力可由化学位对距离的求导得出

$$F = - \frac{\partial u_i}{\partial x}$$

式中“-”号表示驱动力与化学位下降的方向一致,也就是扩散总是向化学位减少的方向进行的。

一般情况下的扩散如渗碳、扩散退火等 $\frac{\partial u_i}{\partial x}$ 与 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 的方向一致,所以扩散表现为向浓度降低的方向进行。固溶体中溶质原子的偏聚、调幅分解等 $\frac{\partial u_i}{\partial x}$ 与 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 方向相反,所以扩散表现为向浓度高的方向进行(上坡扩散)。

引起上坡扩散的还可能下面一些情况:

1. 弹性应力作用下的扩散

金属晶体中存在弹性应力梯度时,将造成原子的扩散。大直径的原子跑向点阵的伸长部份,小直径的原子跑向点阵受压缩的部分,造成固溶体中溶质原子的不均匀。

2. 晶界的内吸附

一般情况晶界能量比晶粒内高,如果溶质原子位于晶界上可使体系总能量降低,它们就会扩散而富集在晶界上,使得晶界上浓度比晶内的高。

3. 电场作用下的扩散

很大的电场也促使晶体中原子按一定方向扩散。

8.2 扩散机制

为了深入认识固体中的扩散规律,需要了解扩散的微观机制。人们已经提出了多种扩散机制来解释扩散现象。其中有两种比较真实地反映了客观现实。一种是间隙机制,它解释了间隙固溶体中的间隙原子如H, C, N, O等小原子的扩散;另一种是空位机制,它解释了置换原子的扩散及自扩散现象。

8.2.1 间隙扩散

在间隙固溶体中溶质原子的扩散是从一个间隙位置跳动到近邻的另一间隙位置,发生间隙扩散。图8-3为面心立方结构的(100)晶面及该晶面上的八面体间隙。间隙原子从

间隙1向间隙2跳动时必须把原子3、4推开,从它们之间挤过去。这就是说,间隙原子在跳动时必须克服一个势垒。图8-4中,间隙原子从位置1跳到位置2必须越过的势垒是 $G_2 - G_1$ 。只有那些自由能大于 G_2 的原子才能跳动。

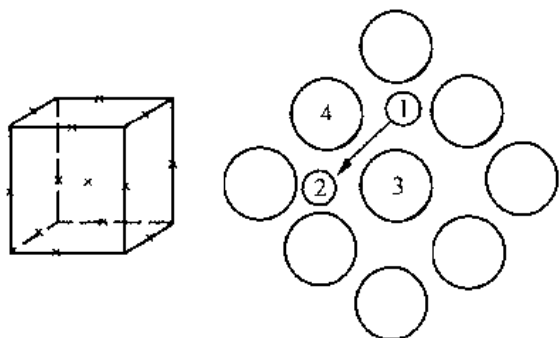


图 8-3 面心立方结构的八面体间隙及(100)晶面

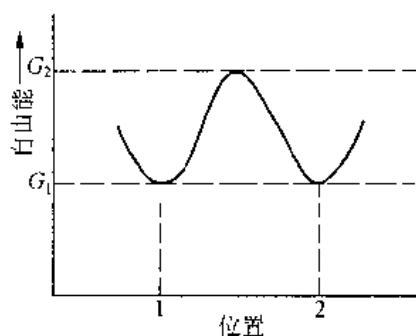


图 8-4 原子的自由能与其位置关系

8.2.2 置换扩散

在置换固溶体或纯金属中,各组元原子直径比间隙大得多,很难进行间隙扩散。置换扩散的机制是人们十分关心的问题。柯肯达尔效应对认识这个问题很有帮助。

1. 柯肯达尔效应

柯肯达尔的实验如图8-5所示。将一块纯铜和纯镍对焊起来,在焊接面上嵌上几根细钨丝(惰性)作为标记。将试样加热到接近熔点的高温长时间保温,然后冷却。经剥层化学分析得到图8-5所示的成分分布曲线。令人惊讶的是,经扩散后惰性的钨丝向纯镍一侧移动了一段距离。因为惰性的钨丝不可能因扩散而移动,镍原子与铜原子直径相差不大,也不可能因为它们向对方等量扩散时,因原子直径差别而使界面两侧的体积产生这样大的差别。唯一的解释是镍原子向铜一侧扩散的多,铜原子向镍一侧扩散的少,使铜一侧伸长,镍一侧缩短。

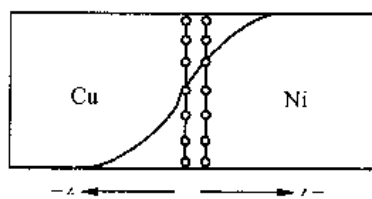


图 8-5 柯肯达尔效应

2. 空位扩散机制

曾有人提出过置换扩散机制为直接交换式(图8-6a)和环形换位式(图8-6b)。直接交换式的激活能太高,难以实现。换位式的结果必然使流入和流出某界面的原子数相等,不能产生柯肯达尔效应。后来人们又提出了空位扩散机制(图8-6c)。空位扩散机制认为晶体中存在的大量空位在不断移动位置。扩散原子近邻有空位时,它可以跳入空位,而该原子位置成为一个空位。这种跳动越过的势垒不大。当近邻又有空位时,它又可以实现第二次跳动。实现空位扩散有两个条件即扩散原子近邻有空位,该原子具有可越过势垒的自由能。

空位式扩散机制能很好地解释柯肯达尔效应,被认为是置换扩散的主要方式。在柯肯达尔实验中因镍原子比铜原子扩散的快,所以有一个净镍原子流越过钨丝流向铜一侧,同时有一个净空位流越过钨丝流向镍一侧。这样必使铜一侧空位浓度下降(低于平衡浓度),使镍一侧空位浓度增高(高于平衡浓度)。当两侧空位浓度恢复到平衡浓度时,铜一

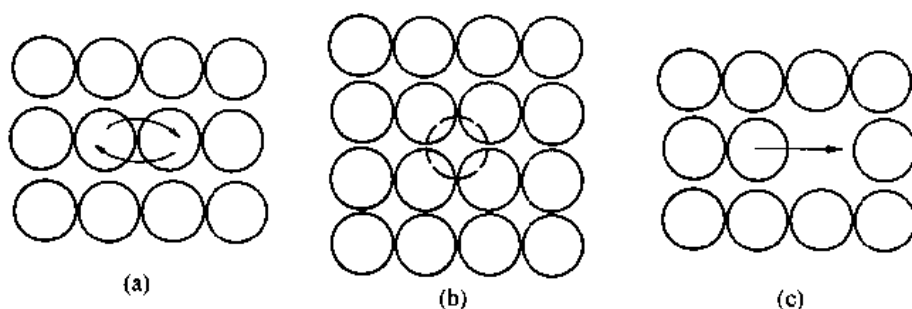


图 8-6 置换扩散机制

(a)直接交换式 (b)环形换位式 (c)空位式

侧将因空位增加而伸长,镍一侧将因空位减少而缩短,这相当于钨丝向镍一侧移动了一段距离。

8.2.3 扩散系数公式

如图 8-7 所示。在晶体中取两个平面,间距为 dx ,假定扩散过程中这两个平面的溶质浓度保持不变,平面 I 上(x 处)的浓度为 C_1 ,平面 II 上($x + dx$)的浓度为 C_2 , $C_1 > C_2$ 。

设扩散原子从平面 I 跳到平面 II 所需的超额能量为 q ;原子的振动频率为 ν ;平面 II 上具有能接收扩散原子的位置(间隙或空位)的几率为 z 。

由热力学,原子在任一瞬间具有跳跃所需的超额能量的几率 $P = e^{-q/kT}$ 。由于原子热运动的自由度为 6($\pm x, \pm y, \pm z$)原子真正沿 $+x$ 方向跳跃的几率为 $\frac{1}{6}$ 。这样每个原子每秒钟向相邻位置跳跃的次数为 $\Gamma \approx \nu pz$ 。如每次跳跃的距离 $dx = a$,则每秒钟由平面 I 跳跃到平面 II 的原子数为 $\frac{1}{6} \Gamma a C_1$ ($a C_1$ 为 I 面的原子数)。反过来,每秒钟由平面 II 跳跃到平面 I 的原子数为 $\frac{1}{6} \Gamma a C_2$ 。这样沿 x 方向原子扩散的净流量,即扩散通量 J 为

$$J = \frac{1}{6} \Gamma a (C_1 - C_2)$$

因为 $dx = a$ 上式可改写为

$$J = - \frac{1}{6} \Gamma a^2 \frac{dc}{dx}$$

与非克第一定律比较得

$$D = \frac{1}{6} \Gamma a^2 = \frac{1}{6} a^2 \cdot \nu \cdot p \cdot z = \frac{1}{6} a^2 \nu z e^{-q/kT}$$

令 $D_0 = \frac{1}{6} a^2 \nu z$; $N_A q = Q$ (N_A 为阿弗加德罗常数); $N_A k = R$ (R 为气体常数)。

则

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (8-9)$$

式中, D_0 为扩散常数, Q : 扩散激活能。对于间隙扩散, Q 表示每 mol 间隙原子跳跃时需越过的势垒, 对空位扩散, Q 表示 N_A 个空位形成能加上每 mol 原子向空位跳动时需越过的势垒。

对于一定的扩散系统(基体及扩散组元一定时) D_0 及 Q 为常数。某些扩散系统的 D_0 , Q 见表 8-2。

表 8-2 某些扩散系统的 D_0 与 Q (近似值)

| 扩散组元 | 基体金属 | $D_0(10^{-5}\text{m}^2/\text{s})$ | $Q(10^3\text{J/mol})$ | 扩散组元 | 基体金属 | $D_0(10^{-5}\text{m}^2/\text{s})$ | $Q(10^3\text{J/mol})$ |
|------|------------|-----------------------------------|-----------------------|------|------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 碳 | γ 铁 | 2.0 | 140 | 锰 | γ 铁 | 5.7 | 277 |
| 碳 | α 铁 | 0.2 | 84 | 铜 | 铝 | 0.84 | 136 |
| 铁 | α 铁 | 19 | 239 | 锌 | 铜 | 2.1 | 171 |
| 铁 | γ 铁 | 1.8 | 270 | 银 | 银(体积扩散) | 1.2 | 190 |
| 镍 | γ 铁 | 4.4 | 283 | 银 | 银(晶界扩散) | 1.4 | 96 |

由表 8-2 可见置换式扩散的 Q 值较高, 这是渗金属比渗碳要慢得多的原因之一。

8.3 影响扩散的因素

扩散速度和方向受诸多因素影响。由 $D = D_0 e^{-Q/RT}$ 可知, 凡对 D 有影响的因素都影响扩散过程。现择主要的分析如下。

8.3.1 温度

由(8-9)式可知 D 与温度成指数关系, 可见温度对扩散速度影响很大。图 8-8 为钚在钨中扩散时, 扩散系数与温度的关系。由图中可看到钚在钨中晶内扩散时温度由 1500°C 增加到 2000°C , D 增加了近 3 个数量级。因此生产上各种受扩散控制的过程都要考虑温度的重大影响。

8.3.2 固溶体类型

间隙固溶体中, 间隙原子的扩散与置换固溶体中置换原子的扩散其扩散机制不同, 前者的扩散激活能要小的多, 扩散速度也快得多。这点在前面也作了详述。

8.3.3 晶体结构

在温度及成分一定的条件下任一原子在密堆点阵中的扩散要比在非密堆点阵中的扩散慢。这是由于密堆点阵的致密度比非密堆点阵的大引起的。这个规律对溶剂和溶质都适用, 对置换原子和间隙原子也都适用。如纯铁在 912°C 会发生同素异构转变 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 。在 910°C , 碳在 $\alpha\text{-Fe}$ (体心立方) 中的扩散系数约为碳在 $\gamma\text{-Fe}$ (面心立方) 中的 100 倍。工业上渗碳都是在 $\gamma\text{-Fe}$ 中进行主要是因为 $\gamma\text{-Fe}$ 中碳的最大溶解度为 2.11% 而碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的最大溶解度仅为 0.02%, 在 $\gamma\text{-Fe}$ 中可以获得更大的碳浓度梯度。另外一个重要原因是 $\gamma\text{-Fe}$ 区的温度更

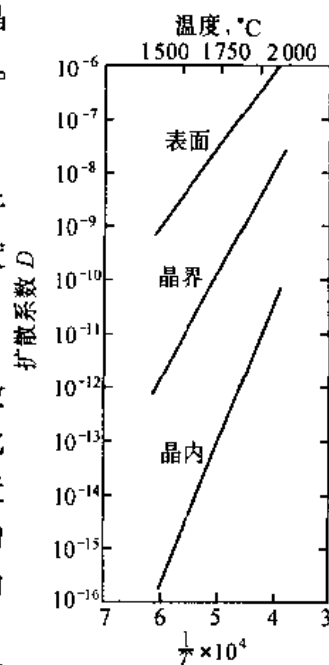


图 8-8 钚在钨中扩散时, 扩散系数与温度的关系

高。这样尽管碳 912℃时在 α -Fe 中的扩散系数更大,在 γ -Fe 中渗碳仍可获得更快得多的速度。

晶体结构对扩散的影响还表现在一些对称性差的单晶中扩散系数的各向异性。扩散系数的各向异性在立方晶体中几乎不出现;但在铋(菱方晶系)中测量的结果表明,平行于 C 轴与垂直于 C 轴的自扩散系数比值约为一千。

8.3.4 浓度

扩散系数是随浓度而变化的,有些扩散系统如金—镍系统中浓度的变化使镍和金的自扩散系数发生显著地变化。碳在 927℃的 γ -Fe 中的扩散系数也随碳浓度而变化,只不过这种变化不是很显著。实际上对于稀固溶体或在小浓度范围内的扩散,将 D 假定与浓度无关引起的误差不大。在实际生产中为数学处理简便,我们常假定 D 与浓度无关。

8.3.5 合金元素的影响

在二元合金中加入第三元素时,扩散系数也发生变化。某些合金元素对碳在 γ -Fe 中的扩散的影响如图 8-9 所示。从图中可见第二元素的影响可分为三种情况:

1. 强碳化物形成元素如 W, Mo, Cr 等,由于它们与碳的亲合力较大,能强烈阻止碳的扩散,降低碳的扩散系数。如加入 3% Mo 或 1% W 会使碳在 γ -Fe 中的扩散速率减少一半。

2. 不能形成稳定碳化物,但易溶解于碳化物中的元素,如 Mn 等,它们对碳的扩散影响不大。

3. 不形成碳化物而溶于固溶体中的元素对碳的扩散的影响各不相同。如加入 4% Co 能使碳在 γ -Fe 中的扩散速率增加一倍,而 Si 则降低碳的扩散系数。

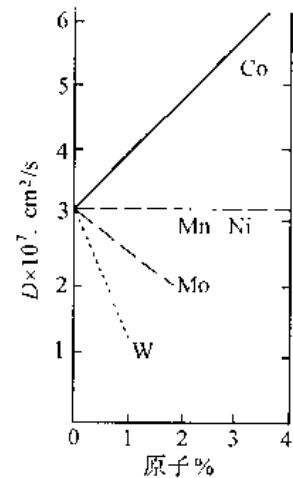


图 8-9 合金元素对碳在钢中的扩散系数的影响 (0.4% C 的钢, 1200℃)

8.3.6 短路扩散

晶体中原子在表面、晶界、位错处的扩散速度比原子在晶内扩散的速度要快(图 8-8),因此称原子在表面、晶界、位错处的扩散为短路扩散。不难理解,在晶界及表面点阵畸变较大,原子处于较高能状态,易于跳动,而且这些地方原子排列不规则,比较开阔,原子运动的阻力小,因而扩散速度快。位错是一种线缺陷,可作为原子快速扩散的通道,因而扩散速度很快。

由于表面、晶界、位错占的体积份额很小,所以只有在低温时(晶内扩散十分困难)或晶粒非常细小时,短路扩散的作用才能起显著作用。图 8-10 为单晶体银(无晶界)与多晶体银的自扩散系数。在 700℃以上二者扩散系数相同说明晶界扩散的作用不明显,700℃以下多晶体的扩散系数高于单晶体,温度越低这种差别越大,说明低温下晶界扩散的显著作用。

8.4 反应扩散

假定有一根纯铁棒,一端与石墨装在一起然后加热到 $T_1 = 780^\circ\text{C}$ 保温。仔细研究渗碳铁棒后会发现铁棒在靠近石墨一侧出现了新相 γ 相(纯铁 780℃时应为 α), γ 相右侧为

α 相。随渗碳时间的延长 $\gamma - \alpha$ 界面不断向右侧移动。铁 - 碳相图及不同时刻铁棒的成分分布见图 8-11。这种通过扩散而产生新相的现象被称为反应扩散或相变扩散。

反应扩散所形成的相及成分可参照相应的相图确定。如上例中由相图可知与石墨平衡的 γ 相浓度为 C_3 ，所以石墨 - γ 界面上 γ 相浓度必为 C_3 ；与 α 相平衡的 γ 相浓度为 C_2 ，所以在 $\gamma - \alpha$ 界面上 γ 相的浓度必为 C_2 ；同理， $\gamma - \alpha$ 界面上的 α 相浓度必为 C_1 。

在二元系中反应扩散不可能产生两相混合区。因为二元系中若两相平衡共存则两相区中扩散原子在各处的化学位 μ_i 相等， $\frac{du_i}{dz} = 0$ ，这段

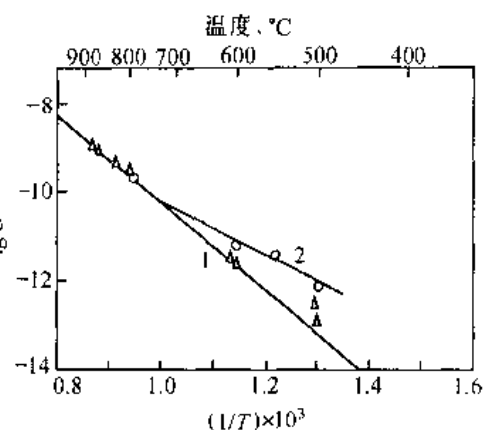


图 8-10 多晶银和单晶银的自扩散系数
1—单晶银； 2—多晶银

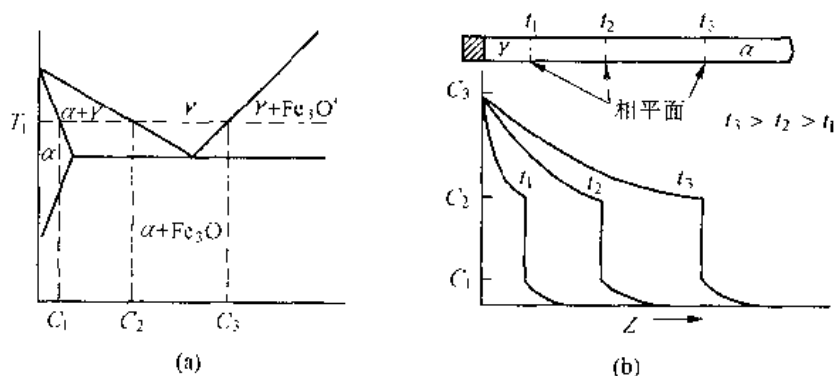


图 8-11

(a) 铁 - 碳相图有关部分 (b) 在 T_1 温度下渗碳铁棒中的成分分布

区域里没有扩散动力，扩散不能进行。同理，三元系中渗层的各部分都不能有三相平衡共存，但可以有二相区。

习 题

1. 说明下列基本概念

扩散流量、扩散通量、恒稳态扩散、非恒稳态扩散、扩散激活能、全渗层深度、规定浓度渗层深度、上坡扩散、短路扩散、反应扩散

2. 已知 930°C 碳在 γ 铁中的扩散系数 $D = 1.61 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ，在这一温度下对含碳 0.1% C 的碳钢渗碳，若表面碳浓度为 1.0% C，规定含碳 0.3% 处的深度为渗层深度，(1) 求渗层深度 x 与渗碳时间的关系式；(2) 计算 930°C 渗 10 小时、20 小时后的渗层深度 x_{10} ， x_{20} ；(3) $\frac{x_{20}}{x_{10}}$ 说明了什么问题？

3. 已知碳在 $\gamma - \text{Fe}$ 中的扩散常数 $D_0 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ，扩散激活能 $Q = 140 \times 10^3 \text{ J/mol}$ ，(1) 求 870°C ， 930°C 碳在 $\gamma - \text{Fe}$ 中的扩散系数；(2) 在其他条件相同的情况下于

870℃和 930℃各渗碳 10 小时,求 $\frac{x_{930}}{x_{870}}$,这个结果说明了什么问题?

4.为什么钢的渗碳在奥氏体中进行而不在铁素体中进行?

5.为什么往钢中渗金属要比渗碳困难?

6.什么是科肯达尔效应,解释其产生原因,它对人们认识置换式扩散机制有什么作用。

7.元素在系统中扩散时,不同温度下的扩散系数 $D_{T_1}, D_{T_2} \dots$ 都可用实验方法测得。

试根据扩散系数公式 $D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$ 设计一种求 D_0 和 Q 的实验方法。

8.二块厚的共析钢试样在湿氢(强脱碳气氛)中分别加热到 930℃和 780℃长期保温(如 10 小时),然后冷却到室温。(1)试画出 930℃,780℃高温时,两块试样从表面到心部的浓度分布曲线;(2)画出室温下两块铁板从表面到心部的组织示意图;(3)试用反应扩散的理论来解释。

第九章 钢的热处理原理与工艺

9.1 概 述

钢的热处理是将钢在固态下通过加热、保温和冷却,改变其内部组织结构,从而获得所需性能的一种工艺方法。

在工业生产中,热处理的主要目的有两个:一是消除前道工序产生的某些缺陷,改善钢材的工艺性能,确保后续加工顺利进行。例如,降低钢材硬度的软化处理(退火)。二是提高零件或工模具的使用性能。例如,提高各类切削工具硬度的硬化处理(淬火)和提高零件综合力学性能的调质处理等。

通过适当的热处理可以显著提高钢的力学性能,充分发挥钢材的性能潜力,保证零件的内在质量,延长零件的使用寿命。恰当的热处理工艺可以消除铸、锻、焊件等的某些缺陷,改善其工艺性能。因此,热处理在现代工业中占有重要地位。例如,在机床制造中,60%~70%的零件;汽车、拖拉机制造中,70%~80%的零件都要经过热处理;而工量模具和滚动轴承等则百分之百地需要进行热处理。

钢经热处理后的性能为什么会发生很大变化呢?从Fe-Fe₃C状态图可知,钢具有一系列固态相变,这就使钢经不同的热处理后可获得不同的组织结构,具有相应的不同性能。这也表明,有固态相变的合金,是能施以热处理的必要条件,并不是所有的金属材料都能热处理。

要制定正确的热处理规范,保证热处理质量,就必须了解钢在不同加热和冷却条件下的组织与性能的变化规律,即热处理原理。

根据加热和冷却方法及钢的组织 and 性能特点的不同,常用的热处理方法大致分类如下:

- (1)普通热处理:退火、正火、淬火和回火。
- (2)表面热处理:表面淬火、化学热处理。
- (3)其他热处理:控制气氛热处理、真空热处理、形变热处理、复合热处理。

按照热处理在零件整个生产工艺流程中的位置和作用不同,热处理工艺又分为预备热处理和最终热处理。前者是指为随后的加工(如冷拔、冲压、切削)或为进一步热处理做

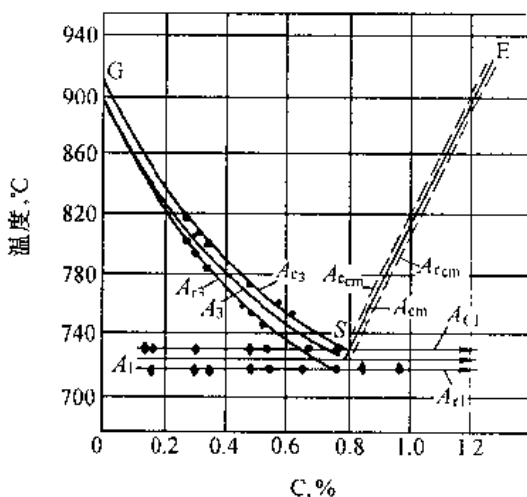


图9-1 在加热(冷却)速度为0.125℃/min时 Fe-Fe₃C平衡图中临界点的移动

准备的。后者是指能赋予工件使用性能的热处理。

在具体热处理操作中,因实际加热和冷却速度较快而存在过热和过冷现象,使实际相变温度偏离平衡状态图中所示的平衡相变点(临界温度)。速度越快,偏离程度越大。实际加热和冷却时钢的临界温度分别用 A_{c1} 、 A_{c3} 、 A_{cm} 和 A_{r1} 、 A_{r3} 、 $A_{r_{cm}}$ 表示,见图 9-1。一般有关手册中的数据是以 30~50℃/h 的速度加热或冷却时测得的。

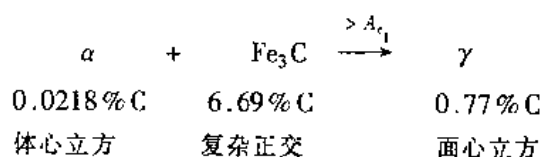
9.2 钢在加热时的转变

加热是热处理的首道工序,大多是先把钢加热到高温,使其组织转变为奥氏体。但是加热时奥氏体组织的特点和加热质量将直接影响钢冷却后的组织和性能,故首先讨论钢的加热。

9.2.1 奥氏体的形成过程

由 Fe-Fe₃C 状态图可知,任何成分的碳素钢加热到 A_1 点以上,其组织中的珠光体均转变为奥氏体。通常把钢加热获得奥氏体的转变过程称为“奥氏体化”。为便于研究,先讨论共析碳钢的奥氏体转变过程。

实验证明,原始组织为片状珠光体的共析碳钢,加热至 A_{c1} 以上时珠光体转变为奥氏体,这是一个由高自由能状态变为低自由能状态的自发过程。这一转变过程可用下式表示:



由上式可见,转变是由成分相差很大、晶格不同的两相,变成另一种晶格的单相固溶体。转变过程中铁、碳原子进行扩散。

奥氏体形成遵循一般相变规律,即包括形核与长大两个基本过程。它可分为四个阶段,见图 9-2。

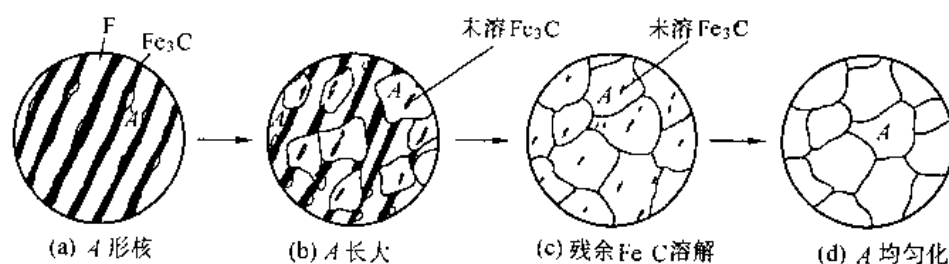


图 9-2 共析碳钢中奥氏体形成过程示意图

(1) 奥氏体形核 将钢加热到 A_{c1} 以上,珠光体处于不稳定状态,奥氏体晶核优先在铁素体和渗碳体的界面上形成。这是由于相界面上碳浓度分布不均匀,原子排列不规则,处于能量较高状态,易于满足形核所需的浓度、结构和能量起伏所至。珠光体群边界也可成为形核部位。快速加热时,也可在铁素体亚晶界上形核。

(2)奥氏体晶核长大 当稳定的奥氏体晶核形成后即开始逐渐长大。它一面与渗碳体相连,另一面与铁素体相连,晶核的长大是新相奥氏体的相界面同时向渗碳体和铁素体方向推移的过程。它是依靠铁、碳原子的扩散,使其邻近的渗碳体不断溶解和铁素体晶格改组为面心立方晶格来完成。

(3)残余渗碳体的溶解 由于铁素体的碳浓度和结构皆与奥氏体相近,造成铁素体向奥氏体的转变快于渗碳体向奥氏体的溶解,而使铁素体先于渗碳体消失。铁素体全部消失后仍有部分渗碳体尚未溶解,随保温时间的增长未溶渗碳体将不断地向奥氏体溶解,直至全部消失。

(4)奥氏体均匀化 当残余渗碳体溶解刚完毕时,奥氏体中碳浓度并不均匀,原渗碳体处的含碳量比原铁素体处的高。只有经过长时间的碳原子扩散,奥氏体中碳浓度才趋于均匀化,最后得到单相均匀的奥氏体。至此,奥氏体转变过程全部完成。

亚共析钢和过共析钢的奥氏体化过程与共析钢基本相同。由于二者完成珠光体向奥氏体转变后分别存在先共析铁素体及二次渗碳体,欲获得全部单一奥氏体组织,必须相应加热到 A_{c_3} 或 $A_{c_{cm}}$ 以上温度,使它们全部转变为奥氏体。常称这种加热为“完全奥氏体化”。若在钢的上、下临界点之间加热,会得到奥氏体和先共析相。这种加热称为“部分奥氏体化”。

9.2.2 奥氏体晶粒长大及其控制

奥氏体形成后继续加热或保温,将发生奥氏体晶粒的长大。长大是大晶粒吞并小晶粒,使晶界总面积减少,表面能降低的自发过程。

加热时形成的奥氏体晶粒大小,对冷却后钢的组织 and 性能有着重要影响。奥氏体晶粒细小,则转变产物也细小,其强度和韧性相应都较高。故需要了解奥氏体晶粒的长大规律,以便在生产中能控制晶粒大小,获得所需性能。

(1)奥氏体晶粒度 奥氏体晶粒度是衡量晶粒大小的尺度。晶粒大小有两种表示方法:一是用品粒尺寸表示,例如晶粒截面的平均直径或平均面积或单位面积内的晶粒数目等;二是用晶粒度级别指数 G 表示, $n = 2^{G-1}$, 其中 n 为放大 100 倍时,每 645mm^2 (1 英寸²) 面积内的晶粒数。可见,晶粒越细, n 越大, G 也越大。按原冶金工业部标准(YB27-64)规定,晶粒度分 8 级,1 级最粗,8 级最细。一般把 $G \leq 4$ 的称为粗晶粒,5~8 级的称为细晶粒。

奥氏体晶粒度可通过与标准评级图(放大 100 倍)对比来评定,也可用直接测量方法测定。

(2)奥氏体晶粒长大 在加热转变中,当珠光体向奥氏体的转变刚刚完成时,奥氏体晶粒的大小称为奥氏体的“起始晶粒度”。起始晶粒一般比较细小,但随加热温度的升高或保温时间的延长,晶粒将不断长大。通常把在某一具体热处理条件下获得的奥氏体晶粒大小称为“实际晶粒度”,它直接影响钢热处理后的组织与性能。

对成分不同的钢加热时其晶粒长大倾向亦不同,主要取决于钢的成分和冶炼条件。用铝脱氧或含有铌、钒、钛等元素的钢,在一定温度($930 \pm 10^\circ\text{C}$)以下加热时晶粒长大倾向较小,一般可获得较细小的奥氏体实际晶粒。用来表示加热时奥氏体晶粒长大倾向的晶粒度称为“本质晶粒度”,其大小按标准试验方法测定。

(3)奥氏体晶粒大小的控制 钢在热处理时为控制奥氏体晶粒状况,必须制定合适的加热规范,并考虑钢的成分和原始组织的影响。

①加热温度和保温时间 加热温度越高,晶粒长大速率越快,最终晶粒尺寸越大。在给定温度下,随保温时间延长,晶粒不断长大。但随时间延长晶粒长大速度越来越慢,且晶粒不会无限制地长大,而趋于一个稳定尺寸。总之,加热温度越高,保温时间越长,奥氏体晶粒越粗大,因为这与原子扩散密切相关。

为获一定尺寸的奥氏体晶粒,可同时控制加热温度和保温时间,比较而言,加热温度作用更大。因此,对其必须严格控制。通常根据钢的临界点、工件尺寸及装炉量等确定合理的加热规程。

②加热速度 加热速度越快,过热度越大,奥氏体实际形成温度越高,形核率和长大速率越大(且前者大于后者),可获细小的起始晶粒。由于温度较高且晶粒细小,反使晶粒易于长大,故保温时间不能太长,否则晶粒反而更粗大。所以生产中常采用快速加热和短时保温的方法来细化晶粒,甚至可获超细晶粒。

③钢的化学成分 在一定含碳量范围内随奥氏体中含碳量的增加,促进碳在奥氏体中的扩散速率及铁原子自扩散速率的提高,故晶粒长大倾向增加。含碳超过一定量后,碳能以未溶碳化物存在,起到第二相粒子对晶粒长大的阻碍作用,反使奥氏体晶粒长大倾向减少。

钢中合金元素的影响可归纳为以下几类:

强烈阻碍晶粒长大的元素有 Al, V, Ti, Zr, Nb 等,每一元素都有一个最佳含量范围。它们的加入能形成高熔点的弥散碳化物和氮化物,阻碍晶界移动。

一般阻碍晶粒长大的元素有 W, Cr, Mo 等。这些元素含量越多,其阻碍作用越大。

阻碍作用不显著的元素有 Si, Ni, Cu 等。

促进晶粒长大的元素有 Mn, P, N, C 及过量的 Al 等。它们溶入奥氏体中可削弱 γ -Fe 的原子结合力,加速铁的自扩散。

④钢的原始组织 钢的原始组织越细,一般碳化物弥散度越大,奥氏体起始晶粒越细小,长大倾向越大。例如,片状珠光体比球状珠光体加热时晶粒易粗化。因为片状珠光体中相界而多,加热时形核率高,加之片状碳化物表面积大,溶解快,奥氏体形成速率也快,奥氏体形成后较早的进入晶粒长大阶段。

9.3 钢在冷却时的转变

9.3.1 冷却条件对钢性能的影响

钢件奥氏体化的目的是为随后的冷却转变作准备。钢的冷却过程是热处理的关键工序,因为钢的性能最终取决于奥氏体冷却转变后的组织。同一种钢,同样的奥氏体化条件,若冷却速度和方式不同,所获的组织结构亦不同,当然力学性能的差别亦很大,见表 9-1。

表 9-1 不同冷却速率对 45 钢力学性能的影响

| 冷却方法 | 力 学 性 能 | | | | |
|------|---------------------------------|---------------------------------|--------------|------------|----------|
| | σ_b (MN/m ²) | σ_s (MN/m ²) | δ (%) | ψ (%) | 硬度 (HRC) |
| 随炉冷却 | 519 | 272 | 32.5 | 49 | 15 ~ 18 |
| 空气冷却 | 657 ~ 706 | 333 | 15 ~ 18 | 45 ~ 50 | 18 ~ 24 |
| 油冷却 | 882 | 608 | 18 ~ 20 | 48 | 40 ~ 50 |
| 水冷却 | 1078 | 706 | 7 ~ 8 | 12 ~ 14 | 52 ~ 60 |

研究不同冷却条件下钢中奥氏体组织的转变规律,对正确制定钢的热处理冷却工艺,获得预期性能具有重要的实际意义。

生产中常用的冷却方式有两种:一是连续冷却,即将奥氏体化后的钢件以一定的冷却速率从高温一直连续冷到室温。在连续冷却过程中完成的组织转变,称为连续冷却转变;二是等温冷却,即把奥氏体化后的钢件迅速冷到临界点以下某一温度,等温保持一定时间后再冷至室温。在保温过程中完成的组织转变,称为等温转变。

研究奥氏体的冷却转变规律,也按两种冷却方式进行。可通过实验测得过冷奥氏体等温转变曲线和连续冷却转变曲线。它们都是选择和制定热处理工艺的重要依据。

9.3.2 过冷奥氏体等温转变曲线(C 曲线)

奥氏体在临界点以上为稳定相,临界点以下为介稳定相。常把临界点以下暂时存在的奥氏体,称为“过冷奥氏体”。反映过冷奥氏体等温转变动力学的实验曲线,称为过冷奥氏体等温转变曲线。因其形状象英文字母“C”,故称 C 曲线,又称 TTT 曲线(是时间、温度、转变三词的英文缩写)。

1. 共析碳钢 C 曲线的建立

C 曲线是利用过冷奥氏体转变产物的组织形态或物理性质的变化来测定的。测定方法一般是将标准试样奥氏体化后,迅速冷至临界点下某一温度等温,使过冷奥氏体在恒温下发生相变。相变过程中会引起钢内部的一系列变化,如相变潜热的释放、比容、磁性及组织结构的改变等。这可通过热分析法、膨胀法、磁性法、金相等测出在不同温度下过冷奥氏体发生相变的开始时间和终了时间,并把它们标注在温度—时间坐标中,然后把所有转变开始点和终了点分别连接起来,就得出该钢种的过冷奥氏体等温转变曲线。该曲线下部还有两条水平线分别表示奥氏体向马氏体转变的开始温度 M_s 点和转变的终了温度 M_f 点。它们多用膨胀法或磁性法等测定。

图 9-3 是共析碳钢的等温转变曲线测定的示意图。图 9-4 是共析碳钢的 C 曲线。由于过冷奥氏体在不同温度下等温转变历经的时间相差很大,故 C 曲线的时间坐标常用对数表示。

2. 共析碳钢 C 曲线分析

由共析碳钢的 C 曲线可以看出如下规律性现象:

(1) C 曲线中, A_1 线是奥氏体向珠光体转变的临界温度;左右两边各有一条“C”形曲线,分别为过冷奥氏体转变开始线和终了线。 M_s 和 M_f 线分别表示过冷奥氏体向马氏体转变的开始线和终了线。

(2) C 曲线把整个温度—时间坐标图分为几个区域:高于 A_1 温度是奥氏体稳定区;转变开始线以左为过冷奥氏体区;转变终了线以右和 M_s 点以下为转变产物区;转变开始线与终了线之间为过冷奥氏体和转变产物的共存区。

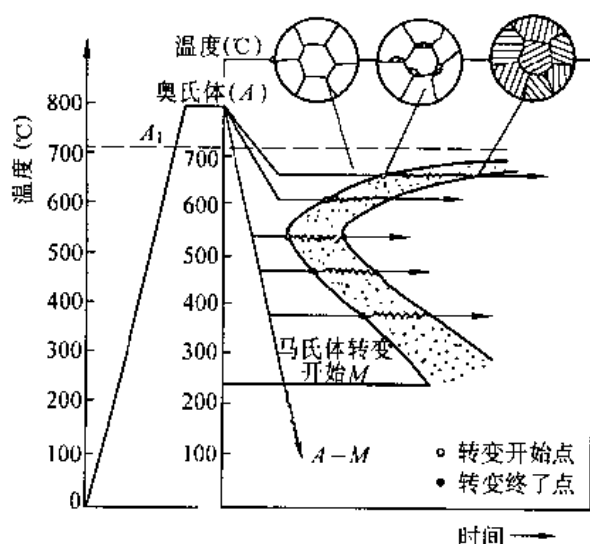


图 9-3 C 曲线的测定示意图

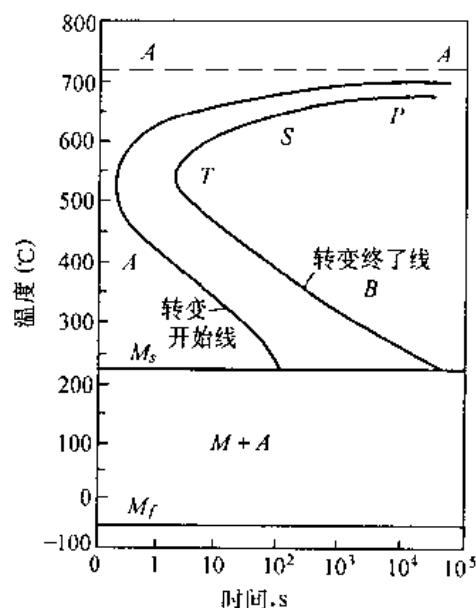


图 9-4 共析碳钢 C 曲线图

(3) 过冷奥氏体在不同温度等温转变时都要经历一段孕育期,它用从纵坐标到转变开始线之间的距离来表示。孕育期的长短反映过冷奥氏体的稳定性,不同等温度下孕育期的长短也不同。在 A_1 线以下,随等温温度的降低,过冷度的增大,孕育期逐渐变短。共析碳钢约在 550°C 左右孕育期最短,奥氏体最不稳定,最易发生转变,且转变完成时间也最短。此处称为 C 曲线的“鼻子”,该处温度称为鼻温。鼻温以下随等温温度的降低,孕育期又由短变长,即过冷奥氏体稳定性又逐渐增大。

(4) 过冷奥氏体在不同温度区间可发生三种不同的转变: A_1 点至鼻温区间的高温转变,产物是珠光体,又称珠光体型转变;鼻温至 M_s 线区间的中温转变,产物是贝氏体,又称贝氏体转变; M_s 至 M_f 线之间的转变,称低温转变,产物是马氏体,也称马氏体转变。三个温度区间分别称为珠光体区,贝氏体区和马氏体区。

9.3.3 影响过冷奥氏体等温转变的因素

过冷奥氏体等温转变的速率反映其稳定性。孕育期越长,则转变速率越慢, C 曲线越向右移。反之亦然。所以,凡是影响 C 曲线位置和形状的一切因素都影响过冷奥氏体等温转变。

1. 奥氏体成分的影响

过冷奥氏体等温转变速率取决于奥氏体成分,改变其化学成分会影响 C 曲线的形状和位置,从而可以控制过冷奥氏体等温转变速率。

(1) 碳浓度 比较图 9-5 中三个 C 曲线,可知碳浓度的影响,即随奥氏体含碳量的增加, C 曲线逐渐右移。表明过冷奥氏体稳定性增高。当含碳量增到共析成分,奥氏体的稳定性最高。超过共析成分后,随含碳量增加, C 曲线反而左移,奥氏体稳定性减小。同时可知,

含碳量越高, M_s 点越低。

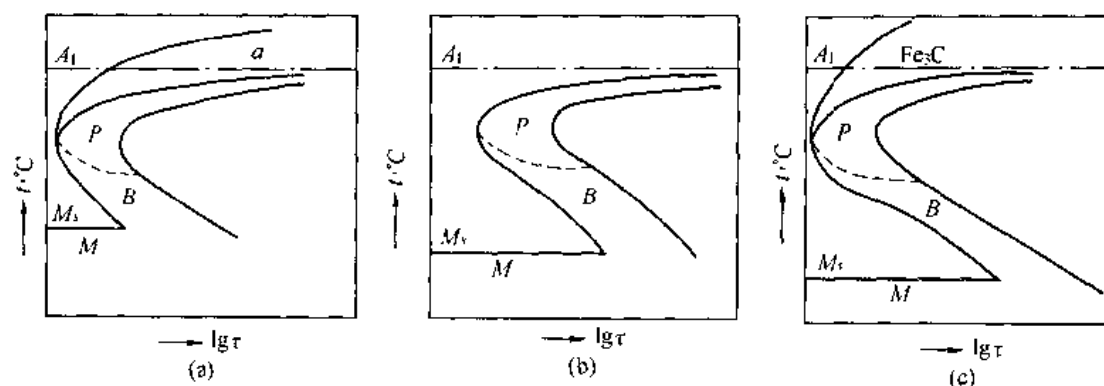


图 9-5 亚共析钢(a), 共析钢(b) 和过共析钢(c) 的 C 曲线

(2) 合金元素 合金元素只有溶入奥氏体中, 才会对过冷奥氏体转变产生重要影响。概括地讲, 除钴和铝($> 2.5\%$) 外, 所有合金元素都增大过冷奥氏体稳定性, 使 C 曲线右移。

非碳化物形成元素如镍、硅、铜等和弱碳化物形成元素锰, 只改变 C 曲线的位置。碳化物形成元素如铬、钼、钨、钒、钛等, 对 C 曲线的位置和形状产生双重改变。即使 C 曲线右移, 又使其形状分成上下两部分, 产生“双鼻子”, 分别表示珠光体转变和贝氏体转变。图 9-6 表示常用合金元素对 C 曲线影响的示意图。

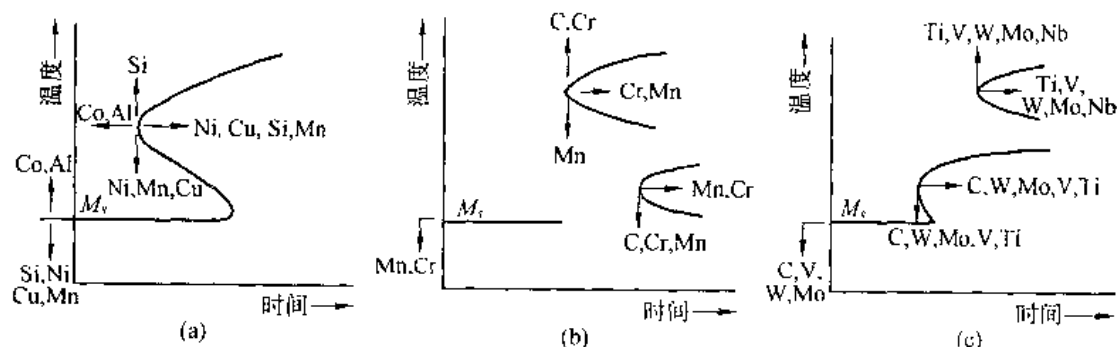


图 9-6 合金元素对过冷奥氏体等温转变曲线的位置及形状的影响

2. 奥氏体状态的影响

奥氏体状态主要指奥氏体晶粒度、均匀性、晶体缺陷密度等。它们主要与钢的原始组织和奥氏体化条件有关。

钢的原始组织越细小, 单位体积内晶界面积越大, 利于奥氏体化。在相同加热条件下, 易使奥氏体长大、均匀性提高, C 曲线右移。

奥氏体晶粒越细小, 成分越不均匀, 越有利于新相成核和原子扩散, 使 C 曲线左移。

原始组织相同时, 提高奥氏体化温度或延长保温时间, 将促使碳化物溶解, 成分均匀及奥氏体晶粒长大, 增加奥氏体稳定性, 使 C 曲线右移。反之亦然。

3. 应力和塑性变形的影响

奥氏体状态施以拉应力会加速其转变, 使 C 曲线左移。施以等向压应力会阻碍其转变, 使 C 曲线右移。这因为奥氏体比容最小, 马氏体比容最大, 转变时体积膨胀, 承受拉应力会利于转变。相反, 等向压应力不利于转变。

对奥氏体进行塑性变形,会造成晶粒破碎,点阵畸变加剧,位错密度增高,利于原子扩散和晶格改组。同时还可能伴随碳化物的析出,使奥氏体中碳和合金元素贫化、稳定性降低。所以,会使转变加快,C曲线左移。

9.3.4 过冷奥氏体连续冷却转变曲线

实际生产中,过冷奥氏体多在连续冷却过程中进行转变。所以,连续冷却转变曲线对研究过冷奥氏体连续冷却转变,确定热处理工艺及选材等更具实际意义。

连续冷却转变曲线,根据其英文名称字头又称 CCT 曲线。它是通过实验法(通常是综合应用热分析法、金相法和膨胀法)测定不同冷却速度下每种转变的开始温度、开始时间和转变量。将各个冷速下的数据综合绘在“温度-时间对数”的坐标中,连接物理意义相同的点而制得的。目前比较完善的 CCT 曲线见图 9-7。

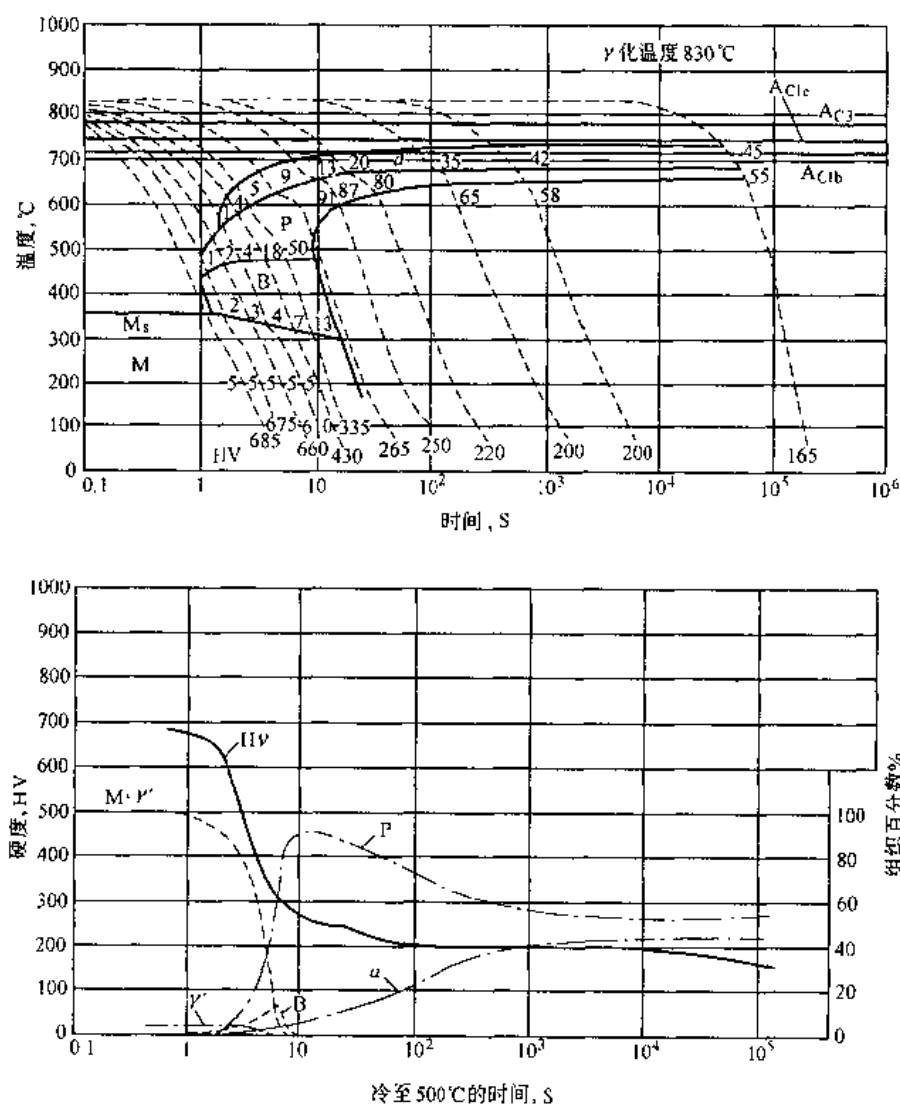
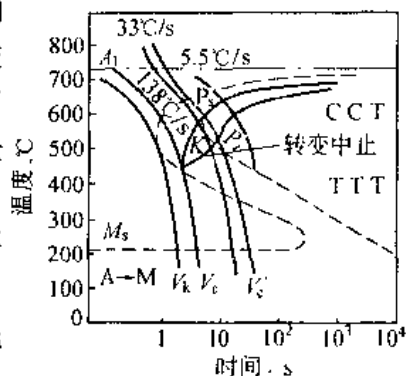


图 9-7 45 钢的连续冷却 C 曲线

共析碳钢的 CCT 曲线最简单,见图 9-8。由图知,曲线中无中温贝氏体转变区,高温珠光体转变区下部有一条转变中止线 K。与其 TTT 曲线相比,CCT 曲线位于右下方,即转

变开始时间推迟、转变开始温度降低。图中 P_s 和 P_f 分别表示珠光体转变的开始线和终了线。当连续冷却曲线交于 K 线时过冷奥氏体中止转变并一直保持到 M_s 点以下发生马氏体转变。 V_c 为 CCT 曲线的临界冷却速度,是全部获得马氏体组织(含少量残余奥氏体)的最小冷却速度,称为“上临界冷速”,还称“临界淬火速度”或“临界冷却(淬火)速度”。 V_k 为 TTT 曲线的临界冷却速度。显然, $V_k > V_c$ 。此外, V'_c 为奥氏体在连续冷却过程中全部获得珠光体的最大冷速,亦称“下临界冷却速度”。



在此分析不同冷速下的转变,见图 9-8。以 $5.5^\circ\text{C}/\text{s}$ 的冷速连续冷却时,冷却曲线与珠光体转变开始线相交,便开始珠光体转变。与终了线相交,转变结束,全部形成珠光体。当冷速增至 $33^\circ\text{C}/\text{s}$ 时,转变情况同前,但转变的开始和终了温度有所降低,转变时间缩短,所得珠光体变细。继续增大冷速,则冷却曲线只与转变开始线相交,不与终了线相交,但与中止线相交。这时部分奥氏体转变为珠光体,另一部分冷至 M_s 以下转变为马氏体。此后,随冷速增大,珠光体转变量越来越少,马氏体转变量越来越多。当冷速增至 $138^\circ\text{C}/\text{s}$ 时,冷却曲线不再与转变开始线相交,即无珠光体转变,奥氏体全部过冷到 M_s 以下发生马氏体转变。再增大冷速,转变情况不变化。

分析可鉴,实际冷速小于 V'_c ,只发生珠光体转变。大于 V_c 只发生马氏体转变。冷速在 V_c 与 V'_c 之间,先后发生珠光体转变和马氏体转变。

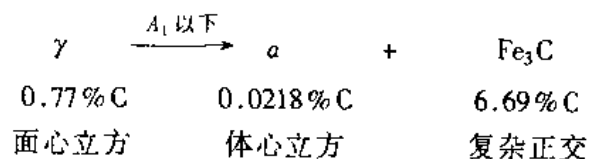
必须指出,完整的 CCT 曲线中,冷却曲线与转变开始、终了线的交点旁注有数字,它表示转变量。冷却曲线下端的数字表示以该速冷却后的硬度值。此外,与 TTT 曲线相同,曲线上应注明奥氏体化温度、时间、晶粒度等级。

图 9-9 为亚、过共析碳钢的 CCT 图。在亚共析碳钢的 CCT 图中有铁素体析出区。随冷速增大,铁素体析出量越来越少,直至无析出。同时还有中温贝氏体转变区,此区内出现 M_s 线右端下倾。原因是析出铁素体后奥氏体中碳含量升高, M_s 点下降。过共析碳钢的 CCT 图与共析碳钢的极相似,也没有贝氏体转变区,但有一条先共析渗碳体析出线,同时 M_s 线右端上升。因先共析渗碳体析出后使奥氏体贫碳所致。

影响 TTT 曲线的各种因素,同样也影响 CCT 曲线。

9.4 珠光体转变

共析成分的奥氏体过冷到 C 曲线鼻温至 A_1 线之间较高温度范围内等温停留时,将发生珠光体转变,形成含碳量和晶体结构相差很大的两个新相(铁素体和渗碳体)组成的机械混合物——珠光体。反应式如下



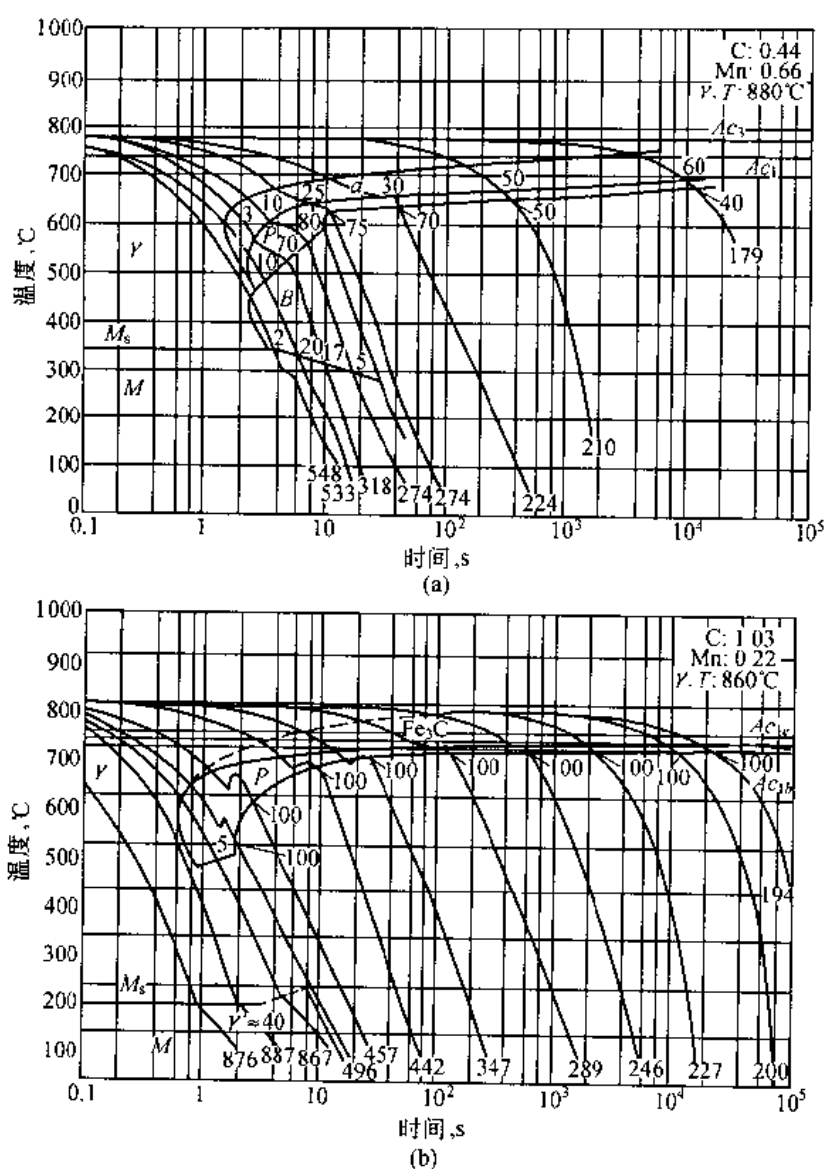


图 9-9 亚共析钢(a)和过共析钢(b)的连续冷却 C 曲线(γ.T.—奥氏体化温度)

显然,珠光体转变必发生碳的重新分布和铁的晶格改组。由于相变处在较高温度区间,铁、碳原子均能扩散,因而珠光体转变是典型的扩散型转变。钢在退火、正火和索氏体化处理时,发生的主要相变就是珠光体转变。

9.4.1 珠光体的组织形态、结构与性能

根据奥氏体化温度和程度的不同,过冷奥氏体可以形成片状珠光体或粒状珠光体组织。前者渗碳体呈层片状,后者呈粒状。它们的形成条件、组织和性能均不同。

片状珠光体是由具有一定厚度的片状铁素体与片状渗碳体交替排列堆叠而成,其金相形态是铁素体和渗碳体交替排列成层片状(图 9-10(a)),层片方向大致相同的区域称为珠光体领域或珠光体团,亦称珠光体晶粒。由一个奥氏体晶粒可形成几个片层方向不同的珠光体团(图 9-10(a),(c))。珠光体团中相邻两片渗碳体(或铁素体)中心之间的距离

或一对铁素体和渗碳体片的总厚度(图 9-10(b)),称为珠光体的片间距,常用 S_0 表示。片状珠光体组织的粗细取决于形成温度,粗细程度由 S_0 度量。随珠光体形成温度的降低, S_0 减少,珠光体变细。在大量实验的基础上,有经验公式如下:

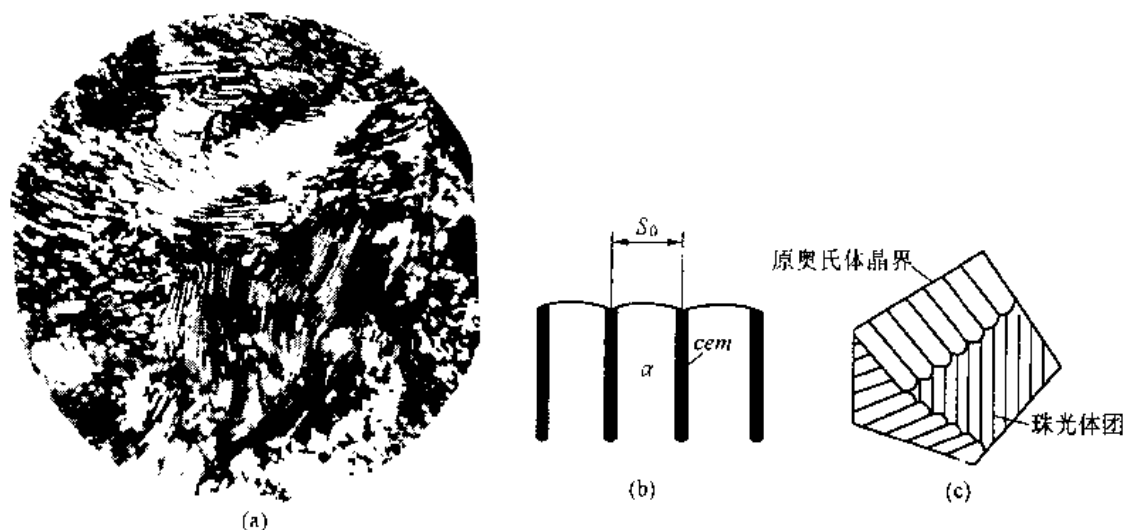


图 9-10 片状珠光体(T8A)
(a)显微组织形貌;(b)片间距;(c)珠光体团示意图

$$S_0 = \frac{8.02}{\Delta T} \times 10^3 (\text{nm}) \quad (9-1)$$

式中, ΔT ——过冷度, $^{\circ}\text{C}$ 。

按片间距的大小,可将珠光体分为三类:即片状珠光体($A_1 \sim 650^{\circ}\text{C}$ 形成), S_0 为 $150 \sim 450\text{nm}$,光镜下能明显分辨片层形态;细片状珠光体($650 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 形成), S_0 为 $80 \sim 150\text{nm}$,又称索氏体,用符号“S”表示。高倍光镜下可分辨其片层形态;极细片状珠光体($600 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 形成), S_0 为 $30 \sim 80\text{nm}$,又称屈氏体(或托氏体),用“T”表示,其片层形态只有在电镜下方可区分。三者同属珠光体型组织,皆由呈片层状的铁素体和渗碳体组成,区别在于 S_0 不同。

S_0 的大小主要取决于珠光体的形成温度,与原始奥氏体晶粒尺寸基本无关,但与钢的化学成分有关。一般随碳含量增加, S_0 减小。合金元素镍、锰、钼能使 A_1 降低,减少过冷度,故使 S_0 增大。钴的作用正相反,使 S_0 减小。

粒状珠光体是在铁素体基体上分布着粒状渗碳体组织(图 9-11),又称球状珠光体,GB7232-87 规定,称其为球化体。

为获得粒状珠光体而进行的热处理称为球化处理。高碳钢经球化退火后的组织即是粒状珠光体,其中碳化物的大小、形态和分布不同,将对钢的性能产生重要影响。

钢中珠光体的力学性能主要决定于钢的化学成分和热处理后的组织状态。具有单一片状珠光体的共析碳钢,其力学性能与片间距、珠光体团的直径、珠光体中铁素体片的亚晶粒尺寸和原始奥氏体晶粒大小关系密切。

片状珠光体的性能主要取决于片间距。片间距和珠光体团直径越小,则强度和硬度

越高,塑性和韧性也变好。这是由于铁素体与渗碳体的相界面增加了位错运动的阻力,因而提高了强度和硬度。渗碳体片越薄,片间距越小,相界面越多,强化效果越大。渗碳体片越厚,越不易变形,且易脆裂,形成大量微裂纹,从而降低塑、韧性。珠光体团直径减小,表明单位体积内珠光体片层排列方向增多,有利于塑性变形引起应力集中的可能性减小,这有利于塑、韧性的提高。

原始奥氏体晶粒粗大,将使珠光体团直径增大,但对片间距影响较小。所以,原始奥氏体晶粒尺寸对塑性的影响是通过影响珠光体团直径大小而起作用的。同时,随奥氏体晶粒的细化,珠光体的冲击值和断裂韧性均明显增大。

退火状态下含碳量相同的钢,由于粒状珠光体比片状珠光体的相界面少,故前者强度、硬度较低,但塑、韧性较高。当抗拉强度相同,粒状珠光体比片状珠光体的疲劳强度更高。在相同硬度下,粒状珠光体比片状珠光体的综合力学性能优越得多。原因是粒状渗碳体不易产生应力集中和裂纹的缘故。

9.4.2 珠光体的形成

珠光体转变是典型的扩散型相变。片状珠光体可由共析成分的奥氏体在近于平衡的缓冷条件下形成;也可由均匀的奥氏体于 $A_1 \sim 550^\circ\text{C}$ 之间温度等温形成。

片状珠光体的形成,也是通过形核和长大两个基本过程进行,符合一般相变规律。珠光体转变是由一个相转变成两个不同的相,这就引出所谓领先相问题。目前认为,铁素体和渗碳体均可成为领先相。

过冷奥氏体发生珠光体转变时,其晶核多在奥氏体晶界或其他晶体缺陷比较密集处形成。因这些部位在能量、成分和结构上对形核有利。当奥氏体中碳浓度很不均匀时,也可在晶粒内部形核。

珠光体的长大,目前有两种机制:一是铁素体与渗碳体交替形核长大成珠光体;二是渗碳体分枝长大成珠光体。

交替形核长大机制:首先在奥氏体晶界处形成一小薄片渗碳体晶核(图 9-12(a)),随后它不仅向前长大,也向两侧方向长大。渗碳体长大时,将从周围奥氏体中吸取碳原子而使其成为贫碳奥氏体区。当碳含量低到足以形成铁素体时,就在渗碳体两侧的奥氏体晶界上形成铁素体核(图 9-12(b))。在渗碳体两侧形成铁素体核后,已形成的渗碳体片就不能再侧向长大,而只能向纵深发展。新生成的铁素体除伴随渗碳体向纵深方向生长外,也向侧向生长,这必然要向侧面的奥氏体中排出多余的碳而增高其碳含量,从而促进另一片渗碳体核的形成(图 9-12(c))。如此沿奥氏体晶界交替形成渗碳体与铁素体的核,并不断平行地向奥氏体晶粒纵深方向长大,这就会得到一组片层大致平行的珠光体团(图 9-12(d))。在第一个珠光体团形成过程中,有可能在奥氏体晶界的其他部位或在已形成的珠



图 9-11 粒状珠光体 $\times 1000$

光体团的边缘上形成新的另一取向的渗碳体晶核,并由此而形成新的珠光体团(图 9-12(c)~(e))。当各个珠光体团相互接触(图 9-12(f)),奥氏体全部转变为珠光体时,转变即告结束,最终全部得到片状珠光体组织。

分枝长大机制:认为珠光体片层结构的形成,是渗碳体以分枝形式长大的结果。图 9-13 表示了分枝长大的形式及渗碳体的实际形态。图还

表明,过冷奥氏体发生珠光体转变时,形核后基本无侧向长大。而是以一片渗碳体为主干,然后以渗碳体分枝形式向前平行长大。分枝长大的同时,使与其相邻的奥氏体贫碳,从而促使铁素体在渗碳体枝间协调的形成,最终得到渗碳体和铁素体片层相间的珠光体组织。一般在金相显微组织中难见渗碳体连续分枝长大的形貌,因为渗碳体片的分枝处难被恰巧剖到。

粒状珠光体是通过渗碳体球状化获得的。粒状珠光体的形成与奥氏体化温度及奥氏体转变温度有关,但也是一个形核与长大的过程。

钢加热形成的奥氏体如果成分极不均匀,则在奥氏体内形成许多高碳区和低碳区。此时,若将奥氏体过冷至 A_1 以下足够高的温度,就能在奥氏体晶粒内部形成大量均匀弥散的渗碳体晶核,每个晶核在长大的同时,会使其周围的奥氏体贫碳而形成铁素体。这样,从不均匀的奥氏体中直接形成粒状珠光体。

渗碳体颗粒的大小与奥氏体转变的温度有关,转变温度较低时,颗粒更为细小。

9.4.3 非共析钢先共析相的形成

非共析钢系指亚共析钢和过共析钢。它们在生产中被大量使用。

亚、过共析钢的 C 曲线(图 9-9)与共析钢的比较,它明显多出一条先共析铁素体或先共析渗碳体的析出线。

先共析相的析出仍是以形核与长大的方式进行。但在实际冷却条件下,先共析相的析出量是随冷却速度的加快而减少。

由 $Fe-Fe_3C$ 相图(图 9-14)可知,在 A_1 点以上先共析铁素体的析出在 GSP 区间,先共析渗碳体的析出在 ESE'' 区间。在 A_1 点以下,过冷奥氏体在 PSE' 区间析出先共析铁素

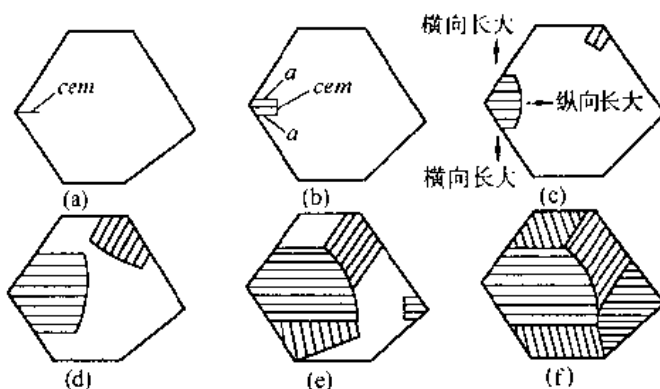


图 9-12 珠光体转变示意图



图 9-13 珠光体中渗碳体片分枝长大的情况

(a) 渗碳体分枝的金相照片

(b) 渗碳体分枝长大形态示意图

体,在 $E'SG'$ 区间析出先共析渗碳体,随后在 $E'EG'$ 区间发生伪共析转变,获得伪共析体(伪珠光体),通常仍习惯称之为珠光体。若非共析成分的奥氏体快速冷却至 $E'SG'$ 区间,将不发生先共析相的析出,而全部转变为伪共析体。

例如,具有 C_1 成分的亚共析钢(图 9-14) 完全奥氏体化后,迅速过冷至 T_1 温度等温,首先析出先共析铁素体,并排出碳原子使周围奥氏体碳含量不断升高,当碳量增至 C_2 时便发生伪共析转变。若奥氏体化后直接过冷至 T_2 温度,奥氏体将不发生先共析转变,而全部转变为伪共析体。

先共析铁素体的析出量与奥氏体中的碳含量有关,碳含量越低,先共析铁素体量越多。同样,奥氏体含碳量越高,先共析渗碳体量也越多。随过冷度的增大,不仅析出先共析相的时间缩短,而且析出量减少,伪珠光体量增多。

先共析铁素体的光镜形态一般有块状(等轴状)、网状和针(片)状,不同形态的组织可能是通过两种完全不同的机制形成的。当奥氏体晶粒较细,等温温度较高,冷却速度较慢时,即有利于铁原子自扩散的条件下易获得等轴状的先共析铁素体。当奥氏体晶粒较大,冷却速度较快时,易呈网状。如果奥氏体晶粒粗大,成分均匀、且冷却速度又较适中,先共析铁素体可能呈针(片)状析出。

先共析渗碳体的形态有粒状、网状和针(片)状。当奥氏体晶粒粗大、成分均匀时,先共析渗碳体呈粒状析出的可能性不大,一般呈网状。在冷却条件适当时也可呈针(片)状。条件相反时可呈粒状。

工业上常把具有先共析针(片)状铁素体或针(片)状渗碳体加珠光体的组织称为魏氏组织(W)。前者称为铁素体魏氏组织,后者称为渗碳体魏氏组织,生产中常见的几乎都是

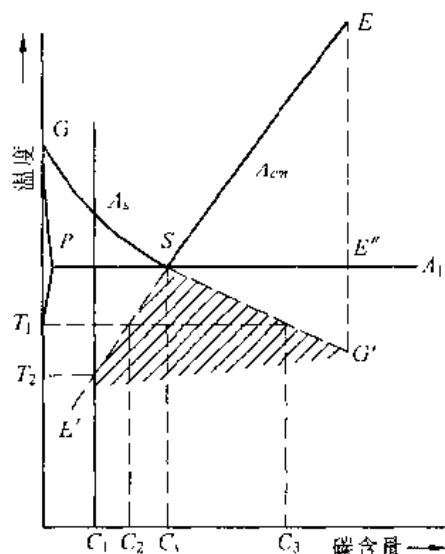


图 9-14 先共析相的析出温度和成分范围



图 9-15 亚共析钢魏氏组织铁素体 45 钢 $\times 200$

铁素体魏氏组织。粗大的针(片)状魏氏铁素体在钢中呈平行或三角形分布(图 9-15)。魏氏铁素体的形成倾向与钢的化学成分、奥氏体晶粒度和冷却速度(或等温温度)有关。图 9-16 表示等温温度和含碳量对先共析相形态的影响。图中 G 为网状铁素体(或渗碳体); W 为魏氏组织; M 为块状铁素体; P 为珠光体; B 为贝氏体。由图可见,一般低、中碳钢不论奥氏体晶粒大小,当冷却速度(或等温温度)适宜时,都可能产生魏氏铁素体。当奥氏体晶粒粗大时,产生魏氏组织的碳含量范围更宽,且在较慢的冷速(或较高等温温度)下即可形成。铸造、锻造和焊接加工时,由于加热温度过高,奥氏体晶粒粗大,冷却时都容易产生魏氏组织。

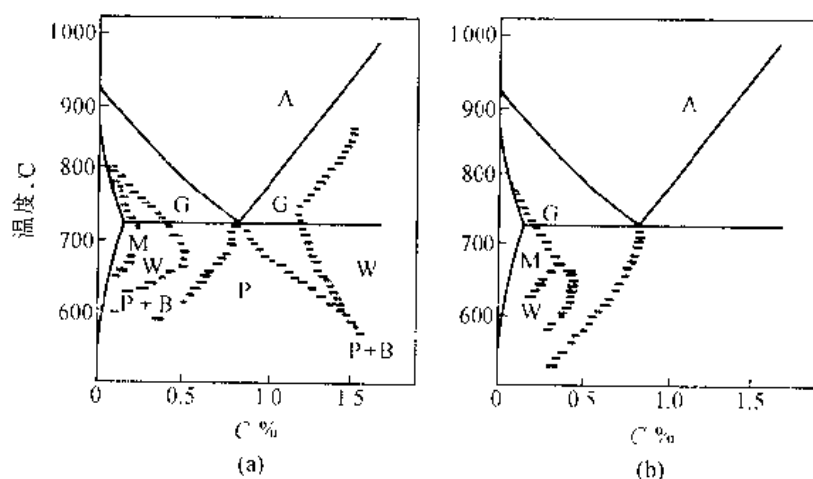


图 9-16 Fe-C 合金中先共析铁素体、先共析渗碳体的形态与等温温度和碳含量的关系

(a)奥氏体晶粒度为 0~1 号 (b)奥氏体晶粒度为 7~9 号

一般认为,魏氏组织会使钢的力学性能,尤其是塑性和韧性显著降低,使韧脆转化温度升高。因此,比较重要的产品一般不允许这种组织存在。魏氏组织较严重时,应通过能细化晶粒的正火、退火或锻造来消除。

9.5 马氏体转变

钢经奥氏体化后快速冷却,抑制其扩散性分解,在较低的温度下发生的无扩散性相变称为马氏体转变,并形成马氏体组织。这一过程通常称为淬火,它是钢件热处理强化的重要手段之一,在工业中应用广泛。

本节主要讨论钢中马氏体及其转变过程中的一些问题。

9.5.1 钢中马氏体的晶体结构

钢中马氏体的性质主要取决于它的晶体结构。钢中马氏体的本质是碳在 α -Fe 中过饱和的间隙固溶体。碳原子在体心立方晶胞中可能存在于棱边中央和面心位置,见图 9-17。

钢中马氏体的晶体结构一般有两种类型。一种是体心立方,如含碳极微的低碳钢或无碳合金中的马氏体;另一种是体心正方,在含碳较高的钢中出现。图 9-17(b)中的虚线

是铁原子构成的扁八面体,其长轴为 $\sqrt{2}a$,短轴为 c ,碳原子可存在于扁八面体的间隙中。平衡状态下碳在 α -Fe中的溶解度极小,室温时仅为0.006%。钢中马氏体的含碳量远大于 α -Fe的极限溶解量。碳原子位于扁八面体的间隙中时, α -Fe的体心立方晶格将发生正方畸变, c 轴伸长,另两个轴($a=b$)稍有缩短,轴比 c/a 称为马氏体的正方度。图9-18是X射线结构分析方法测出的钢中马氏体的点阵常数与含碳量的关系。由图可知,随含碳量的增加,点阵常数 c 呈线性增加, a 值略有减小,马氏体的正方度不断增大。

总之,室温下碳钢中马氏体的点阵常数与其含碳量呈线性关系,并可用数学表达式描述。

9.5.2 钢中马氏体转变的主要特点

马氏体转变是奥氏体在低温范围内的转变,是无扩散性相变,以共格切变的方式进行。这是马氏体有别于珠光体转变和贝氏体转变的最基本特点。钢中马氏体转变的主要特点如下:

1. 马氏体转变的无扩散性

转变的无扩散性表现在两方面:一是马氏体转变时无成分变化,仅有晶体点阵的改组;二是转变可在很低的温度区间以极高的速率进行。例如,在 $-20 \sim -196^\circ\text{C}$ 之间,一片马氏体约经 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}\text{s}$ 即可形成。在这样低的温度下转变难以扩散方式进行。

2. 具有一定的位向关系和惯习面

已在钢中观察到马氏体转变前后新相与母相的晶体学位向关系有 $K-S$ 关系,西山关系和 $G-T$ 关系。 $K-S$ 关系为: $\{011\}\alpha' // \{111\}\gamma$; $\langle 111 \rangle \alpha' // \langle 101 \rangle \gamma$ 。它是在含碳量为1.4%的碳钢中测得的,是由于转变时新相(α)和母相(γ)始终保持切变共格性所致。

钢中马氏体的惯习面随奥氏体的含碳量及马氏体的形成温度不同而异。常见的有三种: $(111)\gamma$, $(225)\gamma$, $(259)\gamma$ 。碳含量小于0.6%时,惯习面为 $(111)\gamma$;在0.6%~1.4%之间为 $(225)\gamma$;在1.4%~2.0%之间为 $(259)\gamma$ 。随马氏体形成温度下降,惯习面趋向高指数变化,即使同一成分的钢也可能有两种惯习面。例如,碳含量较高的奥氏体自高温快冷时,较高温度及较低温度先后形成的马氏体的惯习面分别为 $(225)\gamma$ 与 $(259)\gamma$ 。

3. 表面浮凸现象

钢中奥氏体转变为马氏体后,在其磨光表面上出现倾动,形成表面浮凸。高碳钢淬火

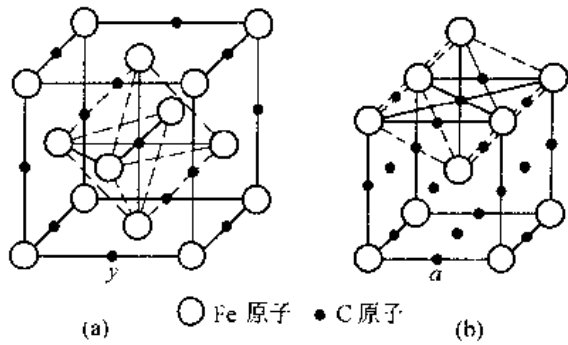


图9-17 奥氏体(a)与马氏体(b)的点阵结构及溶于其中的碳原子所在的位置

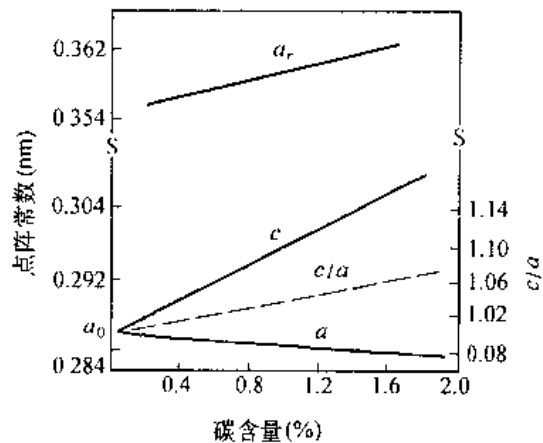


图9-18 奥氏体和马氏体的点阵参数与碳含量的关系

后表面浮凸明显,该现象说明马氏体转变和母相的宏观切变有着直接联系。

4. 转变在一个温度范围内完成

碳钢和低合金钢中马氏体的转变一般总是在 M_s 和 M_f 的温度范围内连续冷却才能完成。冷却中断,转变立即停止,马氏体转变量随转变温度降低而增加。马氏体转变虽然有时也出现等温转变,但等温转变普遍都不能使马氏体转变进行到底。

通常即使冷到 M_f 温度后仍不能得到 100% 马氏体,而保留一定数量的奥氏体,表现出马氏体转变的不完全性。若钢的 M_s 点高于室温, M_f 点低于室温,淬火到室温时将保留相当数量的未转变奥氏体,常称之为残余(留)奥氏体。如果冷至室温后继续冷却,则残余奥氏体继续向马氏体转变。这种低于室温的冷却即冷处理。

5. 高速长大

与珠光体转变相比,马氏体的形成具有很高的速率,一般不需要孕育期。高碳钢中片状马氏体的长大速率约为 $(1 \sim 1.5) \times 10^5 \text{ cm/s}$, 在 10^{-7} s 内就可形成一片马氏体。低碳钢中片状马氏体的长大速率约为 100 mm/s 。

9.5.3 钢中马氏体的形态及其亚结构

由于钢的种类、化学成分和热处理条件的不同,淬火马氏体的组织形态及精细结构也多种多样。现已清楚,钢中马氏体有两种基本形态:板条马氏体和片状马氏体。

1. 板条马氏体

板条马氏体是低碳钢、中碳钢、不锈钢中的一种典型马氏体组织,见图 9-19。板条马氏体是由许多马氏体板条集合而成,故由此得名。马氏体板条的立体形态是扁条状或薄板状,见图 9-20。每一板或条均为一单晶,其尺寸为 $0.5 \times 5.0 \times 20 \mu\text{m}$, 界面平直,惯习面为 $\{111\}_{\gamma}$ 。不论板或条,在光镜下或透射电镜中的形状均呈长条形。条间夹有厚约 20 nm 的薄壳状残余奥氏体,其碳含量较高,也很稳定。它的存在显著地改善了钢的力学性能。板条马氏体显微组织示意图如图 9-21 所示。由图



图 9-19 低碳合金钢淬火所得的板条马氏体
(0.09C - 3Ni - 1Cr) $\times 800$

可知,一个奥氏体晶粒可形成约 3 ~ 5 个位向不同的板条束(图中 A),板条束尺寸约为 $20 \sim 35 \mu\text{m}$ 。一个板条束又可被几个平行的板条块分割,块间为大角晶界。板条块由若干近于平行排列的细长的马氏体板条组成,板条间为小角度晶界。

透射电镜观察,板条马氏体内有高密度位错,故又称位错马氏体。位错密

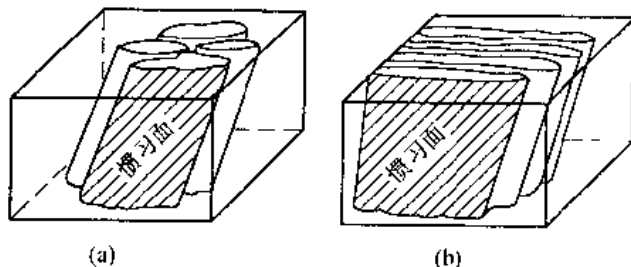


图 9-20 马氏体板条的两种立体形态
(a) 扁条状 (b) 薄板状

度高达 $(0.3 \sim 0.9) \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$, 但位错分布不均匀。位错缠结形成的位错胞构成板条马氏体的亚结构, 有时在这种马氏体中也存在少量的细小孪晶。

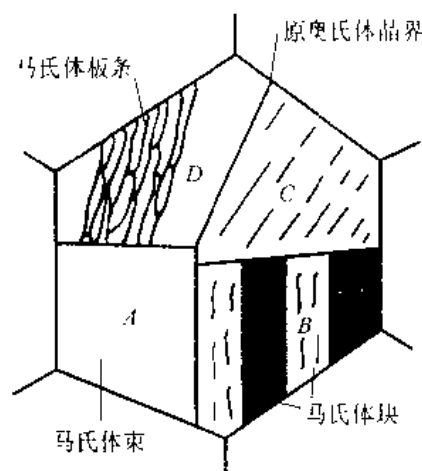


图 9-21 板条马氏体显微组织特征示意图



图 9-22 片状马氏体

2. 片状马氏体

片状马氏体常见于淬火的高碳钢、中碳钢、高镍的铁镍合金中, 见图 9-22。其立体形态为双凸透镜状, 二维磨面显微形貌为针状或竹叶状(图 9-23)。



图 9-23 马氏体片的形态

片状马氏体的惯习面及位向关系与形成温度有关。形成温度高时, 惯习面为 $\{225\} \gamma$, 与奥氏体有 $K-S$ 位向关系; 形成温度低时, 惯习面为 $\{259\} \gamma$, 位向关系为西山关系。

片状马氏体内的亚结构主要为 $\{112\} \alpha'$ 、孪晶, 孪晶间距为 $5 \sim 10 \text{nm}$ 。相变孪晶的存在是片状马氏体组织的重要特征, 故又称其为孪晶马氏体。

高碳片状马氏体常因形成时高速长大, 相互碰撞产生很大的应力。加之自身又很脆, 故容易产生显微裂纹。显微裂纹的存在会显著降低零件的疲劳寿命。

3. 影响马氏体形态和亚结构的因素

日前该问题尚未完全清楚,经研究认为主要影响因素是母相奥氏体的化学成分和马氏体的形成温度。此外,还有人认为奥氏体的层错能及奥氏体和马氏体的强度也有影响。

Fe-C 合金中,碳含量的影响最显著。碳钢, $w_C < 0.3\%$, 马氏体为板条状; $w_C > 1.0\%$, 马氏体为片状; w_C 在 $0.3\% \sim 1.0\%$ 之间, 为板条马氏体和片状马氏体组成的混合组织。总之, 随碳含量增加, 马氏体形态由板条状向片状转化。

凡缩小 γ 相区的合金元素均促使板条马氏体的形成。凡扩大 γ 相区的合金元素, 均促使马氏体的形态由板条状转化为片状。

奥氏体成分也是通过影响马氏体形成温度来影响马氏体的形态和亚结构的。通常, 随马氏体形成温度的降低, 其形态由板条状向片状转化, 亚结构由位错转化为孪晶。对于一定成分的奥氏体, 淬火时也可能转变为几种不同形态的马氏体。另外, 奥氏体层错能越低, 越难形成相变孪晶, 越易形成位错板条马氏体。

实验表明, 奥氏体屈服强度高, 使马氏体形成的阻力增大, 趋向于形成片状马氏体, 惯习面为 $\{225\}\gamma$ 或 $\{259\}\gamma$ 。反之, 易形成板条马氏体, 惯习面一般为 $\{111\}\gamma$ 。若形成的马氏体强度较低时, 易得到惯习面为 $\{111\}\gamma$ 的板条马氏体。反之易形成片状马氏体。

总之, 在影响马氏体形态和亚结构的因素中, 奥氏体的碳含量及马氏体的形成温度是最主要的。它们对马氏体形态的影响见图 9-24, 碳含量对马氏体转变温度的影响见图 9-25。

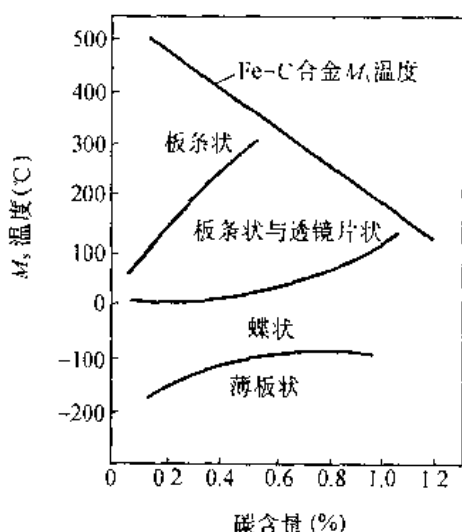


图 9-24 Fe-Ni-C 合金的马氏体形态与碳含量的关系

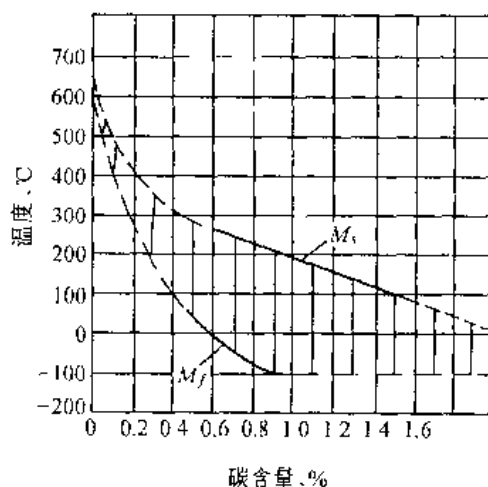


图 9-25 碳含量对马氏体转变温度的影响

9.5.4 马氏体的性能

1. 马氏体的力学性能

(1) 强度和硬度 淬火钢中马氏体最主要的特点是高强度和高硬度。马氏体的硬度主要取决于其碳含量, 与合金元素的含量关系不大, 由图 9-26 可见, 马氏体的硬度随碳含量的增加而升高。当 w_C 为 $0.6\% \sim 0.8\%$ 时, 淬火钢的硬度达最大值。碳含量进一步增加, 虽然马氏体的硬度有所提高, 但残余奥氏体量也会增多, 反而使钢的硬度下降。

马氏体的高强度、高硬度的原因是多方面的,主要包括相变强化、固溶强化和时效强化。

① 相变强化 马氏体转变时的不均匀切变及界面附近的塑性变形,将在马氏体晶内造成晶格缺陷密度很高的亚结构(位错、孪晶及层错等)。它们都会阻碍位错运动,从而使马氏体强化,这通常称为相变强化。

② 固溶强化 马氏体是碳在 α -Fe中的过饱和固溶体。间隙原子碳固溶 α -Fe点阵的扁八面体间隙中,不仅使点阵膨胀,还使点阵发生不对称畸变,形成一个强烈的应力场。该应力场与位错发生强烈的交互作用,使马氏体的强度和硬度显著提高,即产生固溶强化作用。

③ 时效强化 时效强化也是一个重要的强化因素。碳钢一般 $M_s > 0^\circ\text{C}$,电阻分析表明, -60°C 以上碳原子即可向位错及其他晶体缺陷处进行短程扩散而发生偏聚,并钉扎位错使马氏体强度升高,此即马氏体的时效强化。故生产中所得的马氏体的强度包含了时效强化效应。

另外,应变时效对马氏体强度也有贡献,碳含量越高,应变时效作用越明显。

此外,原始奥氏体晶粒越细,马氏体束或马氏体片的尺寸越小,则马氏体强度越高。这是由于马氏体相界面阻碍位错运动而造成的。

(2) 马氏体的韧性和塑性 马氏体的韧性也受碳含量及亚结构的影响,并可在相当大的范围内变动。大量实验证明,高碳钢和高合金钢的马氏体组织韧性很差($\alpha_k \approx 0$),几乎没有塑性。碳含量 $w_C < 0.3\%$,马氏体组织才具有一定的韧性和塑性。图 9-27 是碳含量对镍铬钼钢冲击韧性的影响。由图可见, $w_C < 0.3\%$ 时,马氏体具有很高的韧性,碳含量越低、韧性越高。 $w_C > 0.4\%$ 时,韧性较低,当 $w_C > 0.6\%$ 时,即使经低温回火韧性也很差。该现象的产生与马氏体的亚结构有关。

大量实验还证明,相同屈服条件下位错马氏体比孪晶马氏体的韧性好得多。后者具有高的强度,但韧性很差,其性能特点是硬而脆。这是由于高碳片状马氏体的孪晶亚结构使滑移系大为减少以及回火时碳化物沿孪晶面不均匀析出造成的。孪晶马氏体中碳含量高,晶格畸变大,淬火应力大以及大量显微裂纹的存在,俱是使其韧性差的原因。恰恰相反,亚结构为位错的板条马氏体中碳量低,可以进行自回火,而且碳化物分布均匀。其次是位错分布不均匀。低密度位错区利于位错运动,可以缓和局部应力集中,延缓裂纹形核或降低已有裂纹尖端应力峰而对韧性有益。再者,淬火应力小,不存在显微裂纹,裂纹也不易通过马氏体条而扩展。所以,位错马氏体具有很高的强度和良好的韧性。同时还具有脆性转变温度低、缺口敏感性和过载敏感性小等优点。在当今生产中总是想方设法获得尽量多的位错马氏体,以提高结构钢和高碳钢的韧性。

综上所述,马氏体的强度主要取决于它的碳含量。而塑性和韧性主要取决于它的亚

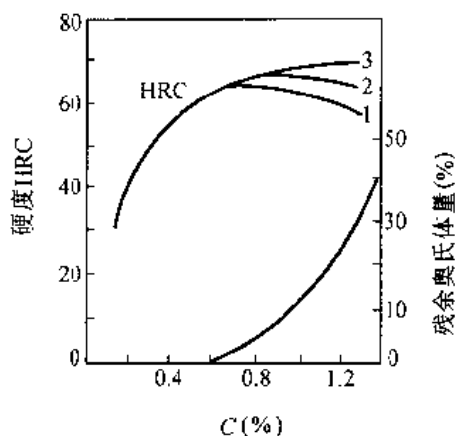


图 9-26 不同碳含量的钢淬火后的硬度及碳含量与残余奥氏体量的关系

1—高于 Ac_1 及 Ac_{cm} 淬火后硬度;2—亚共析钢高于 Ac_1 ,过共析钢高于 Ac_1 淬火后硬度;3—马氏体硬度

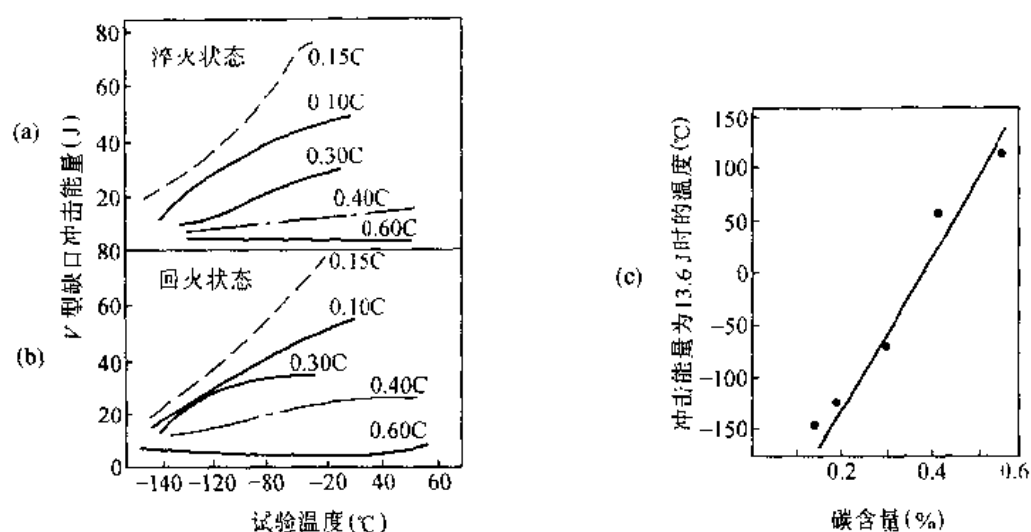


图 9-27 不同碳含量的 Ni - Cr - Mo 钢的冲击韧性

结构。

2. 马氏体的其他性能

(1)磁性 钢中马氏体具有铁磁性。由于马氏体组织具有很高的内应力,故其磁矫顽力很高,且随碳含量的增加而升高。

(2)电阻 马氏体是碳在 α -Fe 中的过饱和固溶体,其电阻率远大于珠光体,与奥氏体的电阻率相近。碳含量越高,电阻率越大。

(3)比容 在钢的各种组织中,马氏体的比容最大,奥氏体的比容最小。马氏体的比容随其碳含量的增加而增大。由于马氏体形成时比容的增大,会导致淬火零件的体积膨胀和较大的淬火内应力,使其扭曲、变形、甚至开裂。但也可利用这一效应,使淬火零件表面造成残余压应力,以提高零件的疲劳强度。

(4)热膨胀系数 马氏体的热膨胀系数为 $(12 \sim 14) \times 10^{-6} \text{mm/mm} \cdot ^\circ\text{C}$ 。约比奥氏体的小 1/3。

9.5.5 奥氏体稳定化和残余奥氏体

奥氏体稳定化是马氏体转变动力学中的一个特殊问题。奥氏体稳定化是指奥氏体在外界因素的影响下,由于内部结构发生了某种变化而使其向马氏体转变呈现迟滞的现象。

奥氏体稳定化将使淬火钢件中残余奥氏体量增多,钢件硬度降低或在使用过程中因其转变为马氏体或其他组织时体积膨胀而引起工件尺寸变化,甚至时效开裂。这对某些零件(如量具、轴承等)而言,为克服上述不足必须进行冷处理,使残余奥氏体在零下温度转变为马氏体。由实践知,淬火至室温后应立即进行冷处理。因为淬火后室温下停留会使奥氏体稳定化,冷处理时难使其转变为马氏体。但是,残余奥氏体量增多也可能增强抗接触疲劳能力。奥氏体稳定化,通常可按其形成机理分为热稳定化及机械稳定化两大类。

1. 热稳定化 当过冷奥氏体冷却到 $M_s \sim M_f$ 之间某一温度,并保持一定时间后,尚未转变的奥氏体将变得更加稳定。如果再继续冷却时奥氏体并不立即向马氏体转变,而是经过一段时间才能恢复转变。转变是在更低的温度下进行,即要滞后一段温度才能进行,

且转变量要少于连续冷却时的马氏体转变量。这种因冷却缓慢或在冷却过程中停留引起奥氏体稳定性提高而使马氏体转变迟滞的现象称为奥氏体的热稳定化,或陈化稳定。热稳定化程度可用滞后温度 θ 或用马氏体转变减少量 δ 表示。

实验表明,热稳定化有一温度上限,常以 M_s 表示。在 M_s 点以下等温停留或缓慢冷却才引起热稳定化。影响热稳定化程度的主要因素是等温温度和等温时间。一般随等温温度升高而增大。在一定等温温度下停留的时间越长,达到的热稳定化程度越高。等温温度越高,达到最大稳定化程度所需的时间越短。

另一影响因素是已形成的马氏体数量。马氏体量越多,等温停留产生的热稳定化程度越大。这说明马氏体形成时对其周围奥氏体的机械作用促进了热稳定化程度。

化学成分也明显影响热稳定化。钢中热稳定化程度随碳含量升高而增大;碳化物形成元素 Cr, Mo, V 等能促进热稳定化;而非碳化物形成元素 Ni, Si 等则影响不大。

一般认为,在适当的温度下 C, N 原子偏聚于点阵缺陷处并钉扎位错,使奥氏体强化而增大了马氏体相变的阻力,导致奥氏体稳定化。

2. 机械稳定化 实验研究证实,在 M_s 点(获得形变马氏体的最高温度)以上温度对奥氏体进行塑性变形,将引起奥氏体稳定性提高,使随后的马氏体转变发生困难, M_s 点降低、残余奥氏体量增多,该现象称为机械稳定化。低于 M_s 点的塑性变形,可以诱发马氏体转变,但同时也使未转变的奥氏体变得稳定,即使其产生机械稳定化。

前面提及的马氏体形成时对周围奥氏体的机械作用促进热稳定化的发展,实质是由于相变使未转变的奥氏体发生塑性变形所引起的机械稳定化作用。可以说,热稳定化总是和马氏体相变引起的机械稳定化同时存在。

3. 残余奥氏体 钢的室温淬火组织中会因工艺和钢种的不同而存在数量不等的残余奥氏体。它常用 A_r 表示,它的存在必须给予充分的重视。残余奥氏体对工件使用性能的影响是利弊同在,应结合工件的具体使用情况,控制好残余奥氏体的数量,以满足淬火质量的要求。

钢淬火后的残余奥氏体数量,主要取决于奥氏体的化学成分。例如碳钢,奥氏体的碳含量越高,淬火后残余奥氏体的数量亦越多。碳含量 $w_C < 0.5\%$ 时,残余奥氏体量很少,在组织和性能上基本无反映。少量(约 10% 以下)残余奥氏体与马氏体共存时,对钢的性能有明显影响。例如,会降低工件的淬火硬度、耐磨性及工具钢的疲劳强度,降低硬磁钢的磁感应强度,容易产生磨削裂纹。残余奥氏体不稳定,容易产生时效变形甚至开裂。以上是残余奥氏体存在的不利一面。但另一方面,它还具有缓和应力集中,提高钢的韧性和降低脆性转变温度及减振作用。在交变压应力作用下可提高轴承钢的疲劳强度。当其含量达 10~25% 时可防止齿轮的齿面发生点蚀。因此,近年来又常利用残余奥氏体的存在,采用新工艺,发展了优良的低温用钢和高韧性钢,例如 TRIP 钢。

9.6 贝氏体转变

钢在珠光体转变温度以下, M_s 温度以上范围内的转变称为中温转变。为纪念美国著名冶金学家 Bain 等人于 1930 年首先对中温转变做了研究和阐述,此转变又称为贝氏体转

变,转变产物称为贝氏体。贝氏体转变具有珠光体转变和马氏体转变的某些特点,又有某些独特之处。由于贝氏体转变的复杂性和转变产物的多样性,至今仍未完全清楚其转变机制。虽然如此,但贝氏体转变在生产中的应用却很重要。例如,中温转变获得的下贝氏体组织具有优良的综合力学性能,采取的等温淬火工艺或连续冷却工艺均可减少或避免工件的变形和开裂倾向。因此,对贝氏体转变进行研究,即有理论意义,又有重要的实际意义。

9.6.1 贝氏体转变的基本特征

研究得知,贝氏体转变的主要特征如下:

1. 贝氏体转变的温度范围 贝氏体转变在 $B_s \sim B_f$ 温度区间进行,在 B_s 点以上或 B_f 点以下温度,贝氏体不能形成。 B_s 点是贝氏体转变的上限温度,主要取决于奥氏体的化学成分。 B_f 点是贝氏体转变的下限温度,各种钢的 B_f 是不同的。当 B_f 低于 M_s 时,不能获得 100% 的贝氏体。

2. 贝氏体转变动力学 贝氏体转变也是一个成核与长大的过程。转变的领先相是铁素体。与珠光体一样,贝氏体也可等温形成,其等温转变的动力学图也呈 C 形,转变开始时也有一定的孕育期。转变速率开始较快,而后迅速减慢,甚至转变不能进行到底。其转变速率也远低于马氏体。

3. 贝氏体转变的不完全性 与珠光体转变不同,某些钢种(许多合金钢)的贝氏体等温转变与马氏体转变一样是不能进行完全的,常有残余奥氏体存在。等温温度升高,转变量减少。例如,Fe-0.54C-3Cr 钢于 350℃ 等温可获 70% 的贝氏体,而在 400℃ 等温,所获贝氏体量不足 10%。

4. 贝氏体转变产物形态的多样化 贝氏体转变产物同珠光体,也是由 α 相和碳化物组成,但不是层片状组织。贝氏体组织中 α 相的形态、大小及碳化物的类型和分布等均随转变温度的不同而异。

5. 贝氏体转变的扩散性 既然贝氏体是由碳含量不同的 α 相和碳化物所组成,则母相奥氏体向贝氏体的转变必须有碳原子的扩散。

通过对未转变的奥氏体和已形成的碳化物成分的测定,表明转变时奥氏体的碳含量确有变化,但合金元素的分布无变化。这说明贝氏体转变时只有碳原子作近程扩散,而无合金元素原子的扩散,其中也包括铁原子。

6. 晶体学特征 我国科学工作者发现,贝氏体形成时在抛光试样表面产生浮凸,由此推断贝氏体长大时其中 α 相(铁素体)与母相(奥氏体)之间保持第二类共格关系。但与马氏体转变不同。马氏体的表面浮凸呈 N 形,而贝氏体中 α 相的表面浮凸呈 V 形或 Δ 形。

贝氏体中 α 相也是在奥氏体中一定的惯习面上形成,且与母相有一定的位向关系。

钢中典型的上、下贝氏体两种组织中的碳化物也与母相奥氏体存在一定的位向关系。

7. 亚结构 贝氏体转变时,晶体组织内产生大量的高密度位错亚结构。例如,上、下贝氏体中 α 相均有一定数量的位错存在,目前尚未发现孪晶亚结构。

关于贝氏体、珠光体和马氏体相变特点的比较,见表 9-2。

表 9-2 珠光体、贝氏体和马氏体相变特点的比较

| 相变类型 特 点 | 珠光体转变 | 贝氏体转变 | 马氏体转变 |
|-------------|---|--|---|
| 转变温度范围 | 高温转变 ($A_{r1} \sim P_f$) | 中温转变 ($B_s \sim B_f$) | 低温转变 ($M_s \sim M_f$) |
| 生核、长大与领先相 | 生核、长大 中、高碳钢一般以渗碳体为领先相 | 生核、长大 一般以铁素体为领先相 | 生核、长大 |
| 扩散性 | 铁、碳原子都扩散 | 碳原子扩散铁原子不扩散 | 无扩散 |
| 共格性 | 无共格性 | 有共格性产生表面浮凸现象 | 有共格性产生表面浮凸现象 |
| 组织组成 | 两相组织 $\gamma - \text{Fe}(\text{C}) \longrightarrow \alpha - \text{Fe}(\text{C}) + \text{Fe}_3\text{C}$ | 两相组织 $\gamma - \text{Fe}(\text{C}) \longrightarrow \alpha - \text{Fe}(\text{C}) + \text{Fe}_3\text{C}$ (约 350℃ 以上) $\gamma - \text{Fe}(\text{C}) \longrightarrow \alpha - \text{Fe}(\text{C}) + \text{Fe}_3\text{C}$ (约 350℃ 以下) | 单相组织 $\gamma - \text{Fe}(\text{C}) \longrightarrow \alpha - \text{Fe}(\text{C})$ |
| 合金元素的分布 | 合金元素扩散、重新分布 | 合金元素不扩散 | 合金元素不扩散 |

9.6.2 贝氏体形态

贝氏体的组织形态随钢的化学成分及形成温度而异。研究最多也是最常见的为上贝氏体和下贝氏体。近年来对粒状贝氏体的研究也日益增多。由于对贝氏体形态的划分尚无统一标准,故时有其他形态的报导。

1. 上贝氏体

在贝氏体转变区的较高温度范围形成的贝氏体谓之上贝氏体。因其形成温度较高,又称高温贝氏体。对于中、高碳钢约在 350 ~ 550℃ 之间形成。典型上贝氏体在光镜下的金相形貌呈羽毛状,见图 9-28(a),故又称羽毛状贝氏体,它由铁素体和渗碳体两相组成。光镜下上贝氏体中铁素体呈板条状或细片状,它比同一温度形成的层片状珠光体中铁素体宽。由图 9-28(a)可见,上贝氏体中铁素体是以奥氏体晶界向其晶粒内部,以相同方向、近于平行(铁素体板条间位向差为 $6^\circ \sim 18^\circ$) 生长而成束。电镜下板条铁素体之间分布着沿其长轴方向延伸的、断续的、短条状或短杆状渗碳体,见图 9-28(b),其中渗碳体为白色。随钢中碳含量的增加或转变温度的降低,铁素体板条将变得更薄而密集、板条间距越来越小;当奥氏体的碳含量低时,渗碳体沿条间呈不连续的粒状或链球状分布;碳含量高时,不仅碳化物数量增多,且呈杆状、条状、甚至呈连续状分布。随形成温度的降低,渗碳体变得更小更密集,组织变得易于浸蚀,外形变得不规则。

贝氏体形成时与母相保持共格,试样表面形成浮凸。上贝氏体铁素体中有位错缠结,惯习面为 $\{111\}\gamma$,与奥氏体间的位向接近 $K-S$ 关系。

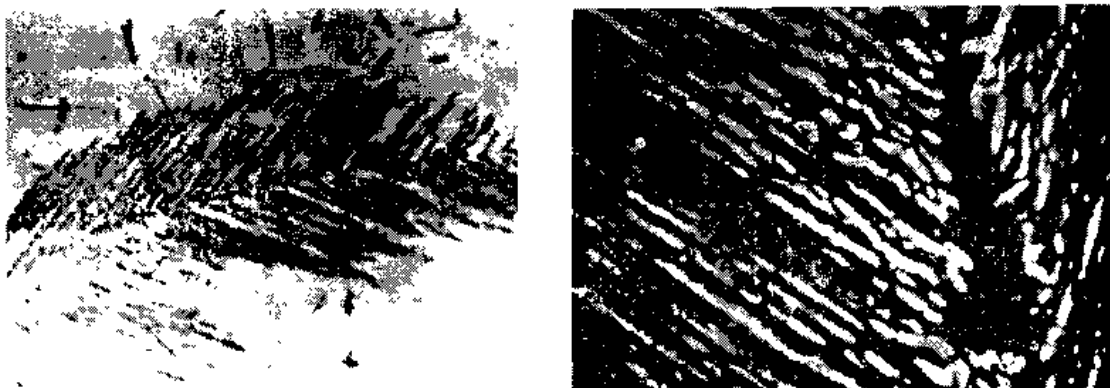


图 9-28 上贝氏体的组织形态

(a)30CrMnSiA 1200℃奥氏体化,420℃等温,×630 (b)上贝氏体中的渗碳体分布,×5000

2. 下贝氏体

在贝氏体转变区的低温范围形成的贝氏体谓之下贝氏体。碳含量在 0.5% ~ 0.6% 以上的中、高碳钢,一般约在 350℃ 以下形成,故又称低温贝氏体。它也是由铁素体和碳化物两相组成,其典型组织见图 9-29。光镜下下贝氏体呈暗黑色的针状或片状,故又称为针状贝氏体。其立体形貌为透镜状。电镜下下贝氏体铁素体片内碳化物呈细片状或粒状成排规则分布,并与铁素体片长轴方向成 $55^\circ \sim 60^\circ$ 角,通常碳化物仅分布在铁素体内部。因为下贝氏体的形成温度较低,碳原子的扩散能力较弱,过饱和的碳只能在已形成的针状铁素体内沉淀析出。下贝氏体中的碳化物也是 Fe_3C 型的。温度低时,初期形成的碳化物为 $\epsilon\text{-Fe}_{2.4}\text{C}$ 型,随时间延长它可转变为渗碳体。

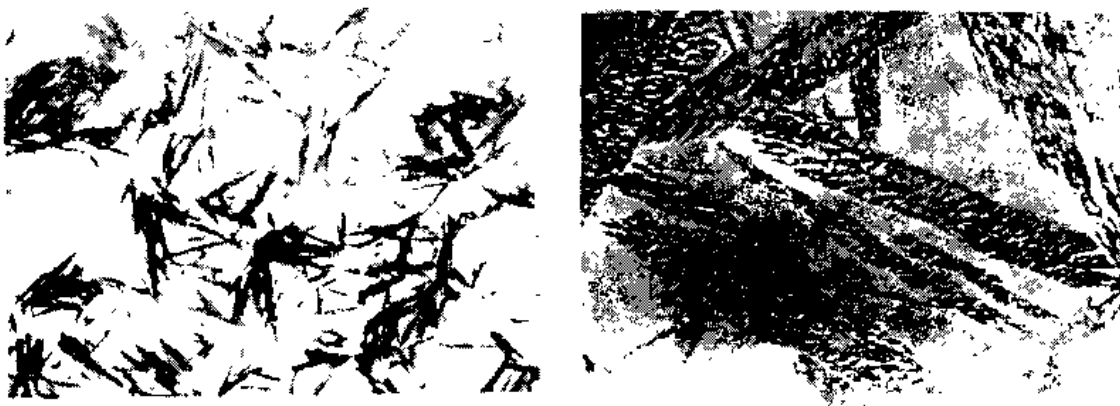


图 9-29 下贝氏体的组织形态

(a)T12 钢的下贝氏体组织×840 (b)中碳铬钢下贝氏体电子显微镜下的组织形态×100000

金相研究表明,下贝氏体形成时产生的表面浮凸往往呈 V 或 Δ 型,这有别于上贝氏体的表面浮凸,后者的表面浮凸大致平行。

下贝氏体铁素体的亚结构也是缠结位错,与板条马氏体和上贝氏体铁素体相似,但位错密度高于上贝氏体,尚未发现孪晶亚结构。其惯习面为 $(225)\gamma$,与奥氏体的位向符合 $K-S$ 关系。

3. 粒状贝氏体

粒状贝氏体是 1957 年由 Habraken 确定的。它是低碳或中碳合金钢以一定速率连续冷却(如正火、热轧空冷或焊接热影响区)或在一定温度等温冷却时形成的,其形成温度为贝氏体转变温度区间的最上部。

粒状贝氏体由铁素体基体以及在基体上的岛状奥氏体或其他转变产物所组成,见图 9-30。粒状贝氏体刚形成时是由条状铁素体合并而成块状铁素体和小岛状富碳奥氏体区组成,由于富碳奥氏体区一般呈粒状,故而得名。富碳奥氏体一般分布在奥氏体晶粒内,也可以分布在块状铁素体晶界上。由图 9-30 电镜组织可见这些粒状物在铁素体内常具有一定的方向性。富碳奥氏体在随后冷却过程中由于冷却条件和奥氏体稳定性的不同,可能全部被保留下来成为残余奥氏体;也可能部分或全部分解为铁素体和碳化物的混合物(贝氏体或珠光体);还可能部分转变为马氏体,部分被保留下来而形成两相混合物—统称其为“ $\alpha' - \gamma$ ”组成物。

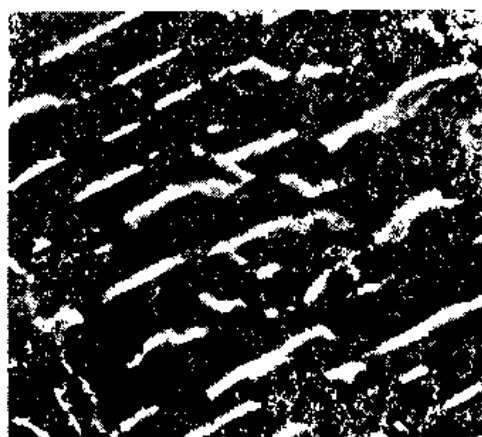


图 9-30 19Mn 钢的粒状贝氏体的电子显微组织(复型)以 7℃/s 的冷速进行正火 $\times 5000$

9.6.3 贝氏体的形成过程

当奥氏体过冷到贝氏体转变开始前,其中碳原子已发生不均匀分布,在奥氏体晶界或晶粒内部存在大量局部的贫碳区和富碳区。贫碳区中可孕育出铁素体晶核,当晶核大小超过临界尺寸就会在相变驱动力的作用下开始长大。因相变处于中温区间,此时铁原子难以进行自扩散,铁素体一般只能按切变共格方式长大,形成条状或片状。在铁素体长大的同时,碳原子自铁素体中脱溶并不断向两侧奥氏体中扩散。过冷度较小时碳原子可穿过铁素体相界面扩散到奥氏体中或在相界处以碳化物的形式析出。过冷度较大时,碳原子仅能在铁素体内部沿一定晶面聚集并进而沉淀为碳化物。因此可以认为,贝氏体转变的实质是铁原子以无扩散的方式由奥氏体转变为铁素体,以及碳原子发生扩散并以碳化物形式沉淀的综合结果。

1. 上贝氏体的形成过程

上贝氏体的形成过程示意于图 9-31 中。过冷奥氏体处于上贝氏体形成温度范围时,上贝氏体中领先相铁素体多半在奥氏体晶界上成核,然后由晶界向晶内沿某些惯习面成排地长大。由于上贝氏体的形成温度较高,碳的扩散速度较大。条状铁素体生长前沿的碳原子同时向两侧扩散,

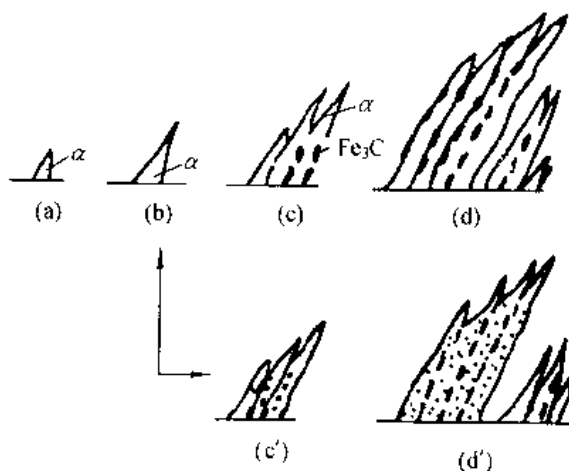


图 9-31 上贝氏体形成过程示意图

铁素体内的碳原子也向相界面扩散,使碳在晶界富集。因而铁素体条间的碳浓度会很高,进而能以渗碳体形式沉淀析出,从而构成由铁素体和渗碳体组成的典型的上贝氏体组织(图 9-31(c),(d))。

当上贝氏体形成温度越低或钢的碳含量越高时,碳原子活动能力越低,且形成的铁素体内碳的过饱和度越大。这可在铁素体条间沉淀碳化物的同时,在铁素体条内也可沉淀出少量细小的颗粒状碳化物(图 9-31(c'),(d'))。

2. 下贝氏体的形成过程

下贝氏体的形成过程示意于图 9-32。当奥氏体过冷到下贝氏体转变温度范围时,其领先相铁素体多半在奥氏体晶粒内部的贫碳区以及晶界处的某些惯习面上成核。然后在较大的相变驱动力作用下按切变共格方式长大成针(片)状,且多向分布。由于形成温度较低,碳原子在奥氏体中的扩散相当困难,只可在针状铁素体内部进行短程扩散。并在铁素体内一定的晶面上偏聚,进而沉淀析出细小的粒状或片状碳化物,形成典型的下贝氏体组织(图 9-32(d))。转变温度越低,碳化物粒子越细小,越分散。

如果转变温度稍高些,钢的碳含量又较高,这时针状铁素体中碳原子不但在针内沉淀碳化物,且可扩散到铁素体边界沉淀出少量碳化物(图 9-31(c'),(d'))。

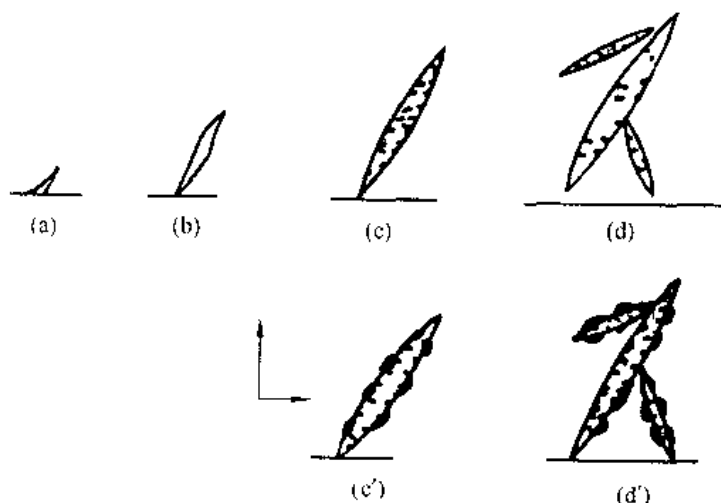


图 9-32 下贝氏体形成过程示意图

关于粒状贝氏体的形成过程,目前尚无统一认识,本文不予介绍。

9.6.4 贝氏体的力学性能

贝氏体的力学性能主要取决于组织形态,也与亚结构有关。影响组织形态和亚结构的因素,主要是贝氏体的形成温度和化学成分。

1. 贝氏体的强度与硬度

贝氏体形成温度是影响其强度和硬度的主要因素。形成温度越低,贝氏体的强度和硬度越高。因为随形成温度的降低,贝氏体中铁素体的变化是碳的过饱和度增加,碳的固溶强化效果提高;晶粒变细,晶界增多,位错运动阻力增大;位错密度升高。这些均使强度升高(位错强化作用较弱)。图 9-33(a)表明贝氏体中铁素体晶粒尺寸与抗拉强度约呈反比关系。

随形成温度的降低,贝氏体中渗碳体尺寸减少,数量增多,其形态也由断续杆状或层状向细片状变化。同时碳化物的分布也以铁素体边缘的不连续分布变为在铁素体片内呈有序分布;加之碳的固溶强化作用增大。这都利于贝氏体的强度和硬度的升高。所以,一般下贝氏体的硬度和强度高于上贝氏体。此外,合金元素的固溶强化效果虽不及碳,但也有作用。图 9-33(b)表明碳钢的抗拉强度与碳化物弥散度的关系。

2. 贝氏体的塑性和韧性

贝氏体的塑性和韧性同样受组织因素所控制,当然也与形成温度密切相关。形成温度低的下贝氏体塑性和韧性均高于形成温度高的上贝氏体。见图 9-34。上贝氏体由于铁素体板条较粗,且板条间分布较粗大的碳化物,所以在两者的界面上易萌生裂纹。而且小角晶界难以阻止裂纹的扩展,致使韧性骤降。下贝氏体中铁素体细而致密,弥散度的关系

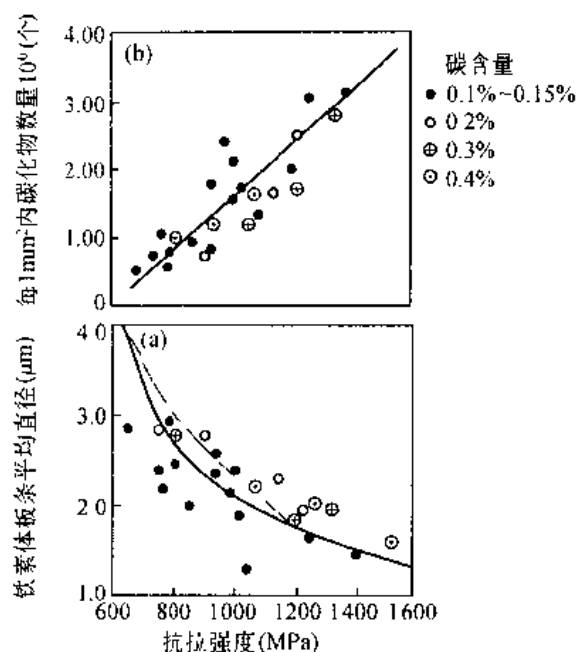


图 9-33 贝氏体中的铁素体晶粒大小和碳化物弥散度对强度的影响

(a) 碳素钢的抗拉强度与贝氏体中铁素体晶粒平均直径的关系 (b) 碳素钢的抗拉强度与碳化物弥散度的关系

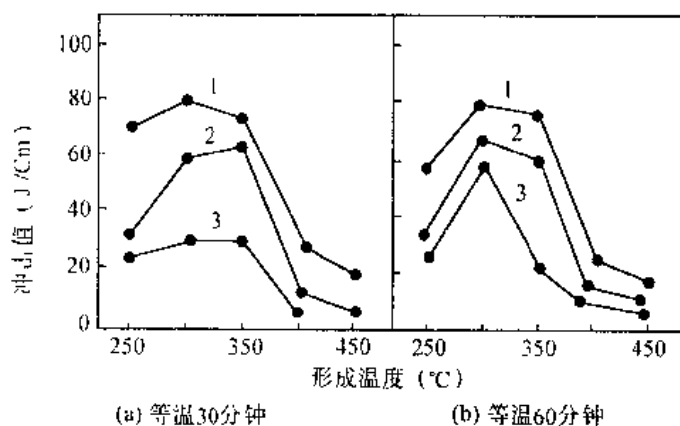


图 9-34 Cr—Mn—Si 钢贝氏体形成温度与冲击韧性的关系

1—成分:0.27% C, 1.02% Si, 1.00% Mn, 0.98Cr

2—成分:0.40% C, 1.10% Si, 1.20% Mn, 1.62Cr

3—成分:0.42% C, 1.14% Si, 1.04% Mn, 0.96Cr

其碳化物有规律的排列在铁素体片内,且尺寸细小,分布均匀,不易形成裂纹。即使形成了裂纹,也将被弥散分布的碳化物和高密度位错阻止其扩展。所以,下贝氏体的冲击韧性好,脆性转化温度低。

3. 贝氏体的综合性能

实验表明,在等强度(硬度)条件下,贝氏体的冲击韧性一般比淬火、回火的马氏体高,见图 9-35。例如,30CrMnSi 钢,当抗拉强度在 1400~1750MPa 之间时,等温淬火获得的贝氏体组织的冲击韧性,明显高于淬火、回火组织的。

综上所述,下贝氏体具有良好的综合力学性能,尤其韧性更佳。故生产上常用贝氏体钢或等温淬火工艺获得下贝氏体组织。某些钢种,采用贝氏体等温淬火代替获得回火马氏体的淬火+低温回火,还可避免第一类回火脆性。

目前工业应用的高强度或超高强度钢,常通过控制等温温度或冷却速率以获得适量的贝氏体+马氏体的复合组织,达到最佳的强韧性。

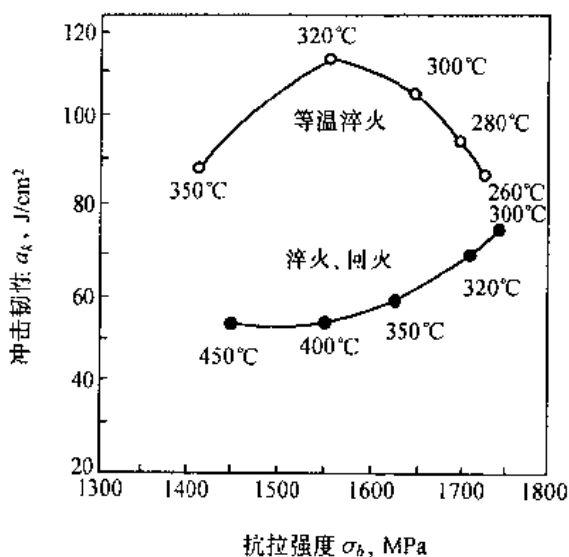


图 9-35 30CrMnSi 钢经等温淬火和淬火、回火后的抗拉强度和冲击韧性

9.7 淬火钢的回火转变

回火是将淬火钢加热到临界点 A_{c1} 以下某一温度,保温后以适当方式冷至室温的一种热处理工艺。它是淬火后不可缺少的热处理操作。

钢的淬火组织主要是马氏体或马氏体+残余奥氏体。室温时均处于亚稳定状态,马氏体处于含碳过饱和状态,残余奥氏体处于过冷状态。两者都趋于向铁素体+渗碳体(碳化物)的稳定状态转化。该转化需要一定的温度和时间条件,因此,淬火后钢件必须立即回火。

回火的目的是减少或消除淬火工件的内应力,防止变形或开裂;降低脆性,提高塑性、韧性和组织及尺寸的稳定性;获得工件所需的强度、硬度、塑性、韧性的配合,以满足不同工件的性能要求。

为了保证淬火钢回火时获得需要的组织和性能,必须研究淬火钢在回火过程中的组织转变,探讨回火钢的性能和组织形态的关系,为正确制订回火工艺提供理论依据。

9.7.1 淬火碳钢回火时的组织转变

碳钢淬火后的组织是不稳定的,室温下也会相当缓慢地向稳定组织转变。回火加热时,提高了原子的扩散能力,能加速这种转变。根据不同回火温度范围发生的组织变化,可将碳钢的回火过程分为既有区别,又相互重叠的以下五个阶段:

1. 马氏体中碳原子的偏聚(20~100℃)

回火温度低于 100℃,铁及合金元素的原子难以扩散,而 C、N 原子尚可进行短距离的近程扩散。当 C 原子扩散到微观缺陷处即形成偏聚,会降低马氏体的能量,故碳原子向微观缺陷处的偏聚是一自发过程。

碳含量低的板条马氏体具有高密度位错,碳原子与位错弹性应力场作用,使碳原子自

发地向位错线附近偏聚,形成偏聚区而降低马氏体的能量,但不产生正方度。

亚结构主要为孪晶的片状马氏体,没有足够的位错线容纳碳原子,而是大量碳原子沿晶面 $\{100\}\alpha'$ 、或孪晶面 $\{112\}\alpha'$ 、偏聚,富集成比平均碳浓度高的片状小集团,使点阵畸变增大,电阻率升高,强度、硬度有所提高,但是处于易分解的不稳定状态,并随碳量升高而更加明显。

碳原子的偏聚,一般无法用普通金相方法观察,但可用电阻、内耗等实验方法测定证实。

2. 马氏体分解(100 ~ 250℃)

100℃以上回火,马氏体发生分解,富碳区中的碳原子将发生有序化而后转变为 ϵ -碳化物。回火温度升高,原子扩散能力增强,马氏体的碳浓度逐渐降低。点阵常数 c 减小, a 增大,正方度(c/a)不断降低,并趋近于1(如碳钢于300℃回火)。马氏体的碳浓度与回火温度和回火时间的关系分别见图9-36和图9-37。

经电镜观察。 ϵ -碳化物是长约100nm的条状薄片,它由许多5nm左右的小粒子组成。其结构为六方晶系,组成为 Fe_{2-3}C ,惯习面为 $\{100\}\alpha'$,与马氏体共格,并存在一定的晶体学位向关系。

淬火高碳钢在250℃以下回火后得到低碳的过饱和 α 固溶体和弥散分布的 ϵ -碳化物组成的复相组织,常称为回火马氏体。

低碳($W_c < 0.2\%$)板条马氏体,在100 ~ 250℃回火,一般不析出 ϵ -碳化物。碳原子几乎完全偏聚于位错线附近,这是由于碳原子偏聚的能量状态低于析出碳化物的能量状态。

3. 残余奥氏体的转变(200 ~ 300℃)

碳含量大于0.4%的淬火钢才存在一定数量的残余奥氏体,碳钢中其转变温度在200 ~ 300℃区间。它分解时析出微细的 ϵ -碳化物后转变为低碳马氏体,该组织相当于淬火马氏体在相同温度下的回火产物,即回火马氏体。在 M_s 点以上不同温度回火,残余奥氏体分解产物与过冷奥氏体在同一温度分解产物相同。例如,在贝氏体形成温度区间,残余奥氏体转变为贝氏体。

4. 碳化物转变(250 ~ 400℃)

马氏体分解初期有可能直接析出稳定的碳化物,不过多是析出亚稳定的碳化物。随回火温度的升高及回火时间的延长,必将发生亚稳定的碳化物向稳定碳化物的转变。

高碳孪晶马氏体回火初期析出 ϵ -碳化物,回火温度高于250℃时, ϵ -碳化物开始重新溶解,同时析出 Fe_3C_2 型的 χ -碳化物。它产生于马氏体的孪晶面 $\{112\}\alpha'$ 上,为单斜晶系。随回火温度的升高,在析出 χ -碳化物的同时,还析出比前两种更稳定的 θ -碳化物,

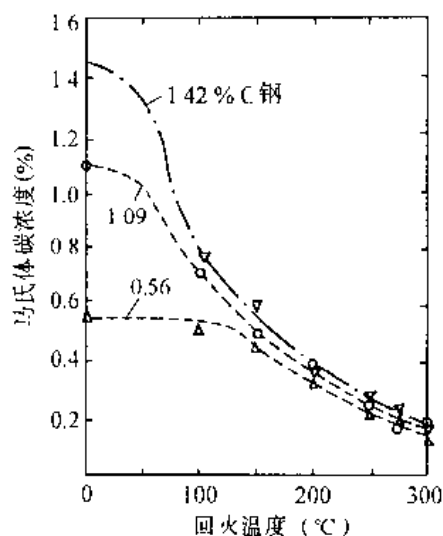


图9-36 马氏体碳浓度随回火温度的变化

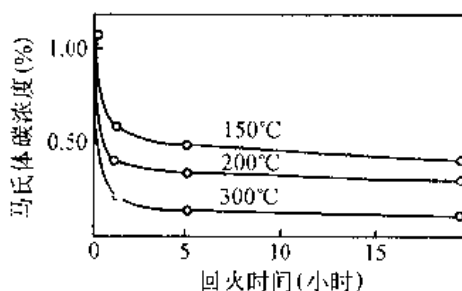


图9-37 1.09% C 钢马氏体碳浓度与回火时间的关系

即渗碳体(Fe_3C)。应当指出,当马氏体的碳含量较低($W_c < 0.4\% \sim 0.6\%$),回火时碳化物转变过程中不出现 χ -碳化物,仅发生 ϵ -碳化物的溶解,直接形成 θ -碳化物。

回火时碳化物的转变,主要取决于回火温度,但也与时间有关。随回火时间增长,发生碳化物转变的温度降低。

低碳位错马氏体($W_c < 0.2\%$),由于低温回火时不形成 ϵ -碳化物,故回火温度达 250°C 以上时从偏聚区直接析出渗碳体,通常在位错线附近或马氏体板条间界上析出,初为细小片状。

5. α 相的回复与再结晶和渗碳体的聚集球化($400 \sim 700^\circ\text{C}$)

回火温度高于 400°C 时,初期析出的细小片状渗碳体已开始聚集和球化。温度高于 600°C 时,细粒状渗碳体迅速聚集粗化。碳化物颗粒尺寸取决于回火温度和时间,与淬火加热温度关系不大。渗碳体的球化、长大过程是按小颗粒溶解,大颗粒长大的机制进行的。

当回火温度升至 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 时,在渗碳体聚集球化的同时还发生 α 相的回复与再结晶过程。回火温度超过 400°C ,回复过程明显存在,回复后的 α 相仍保持原马氏体形态。回火温度升至 600°C 以上时, α 相开始发生再结晶^①,由细小的等轴状新晶粒逐步代替回复后的条状或片状组织。随温度升高,再结晶组织也发生粗化。高温长时间回火后,可得到多边形的 α 相和均匀分布的球状渗碳体组成的完全再结晶组织。

9.7.2 回火组织与性能

1. 回火组织

淬火钢于不同温度回火其转变程度不同,回火后的组织也不同。生产中常按其组织特征将回火组织分为以下四种:

(1)回火马氏体 淬火高碳钢在 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 低温回火后,组织为回火马氏体+残余奥氏体。回火马氏体是复相组织,其金相形貌几乎不变,但比淬火马氏体易腐蚀,故在显微镜下呈暗黑色的针片状,见图 9-38。在高倍电镜下可观察到细小的 ϵ -碳化物。

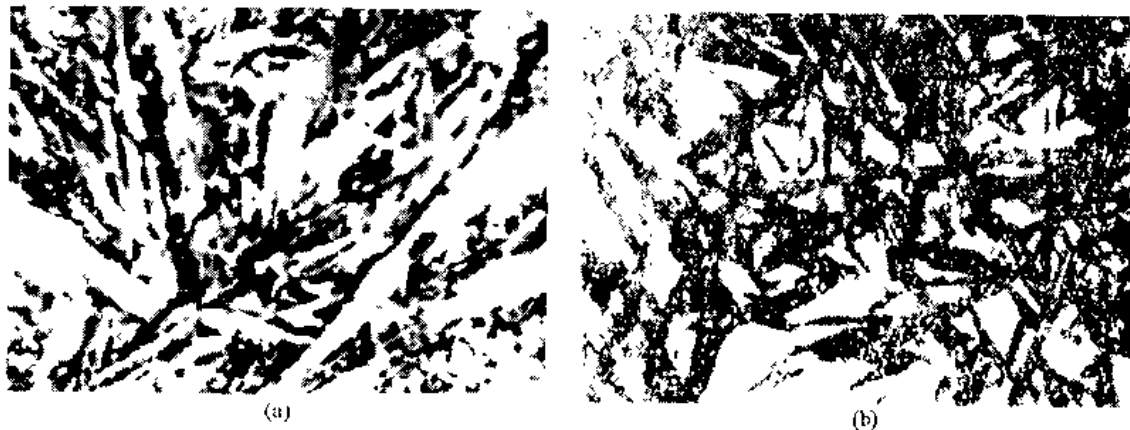


图 9-38 1.3% C 钢 1100 $^\circ\text{C}$ 淬火,回火 1 小时后显微组织 $\times 1250$

(a) 淬火组织:粗针状马氏体(白色)和残余奥氏体(灰色)

(b) 200 $^\circ\text{C}$ 回火:回火马氏体(黑色)和残余奥氏体(灰色)

淬火低碳钢的板条马氏体低温回火后,主要发生碳的偏聚,尚未析出碳化物。在光镜和电镜下回火马氏体的形貌仍为淬火时的板条状。中碳钢淬火后得到片状和条状马氏体

^① 有关回复与再结晶已在第七章中介绍。

的混合组织,其金相和电镜形貌如图 9-39(a),(b)所示。

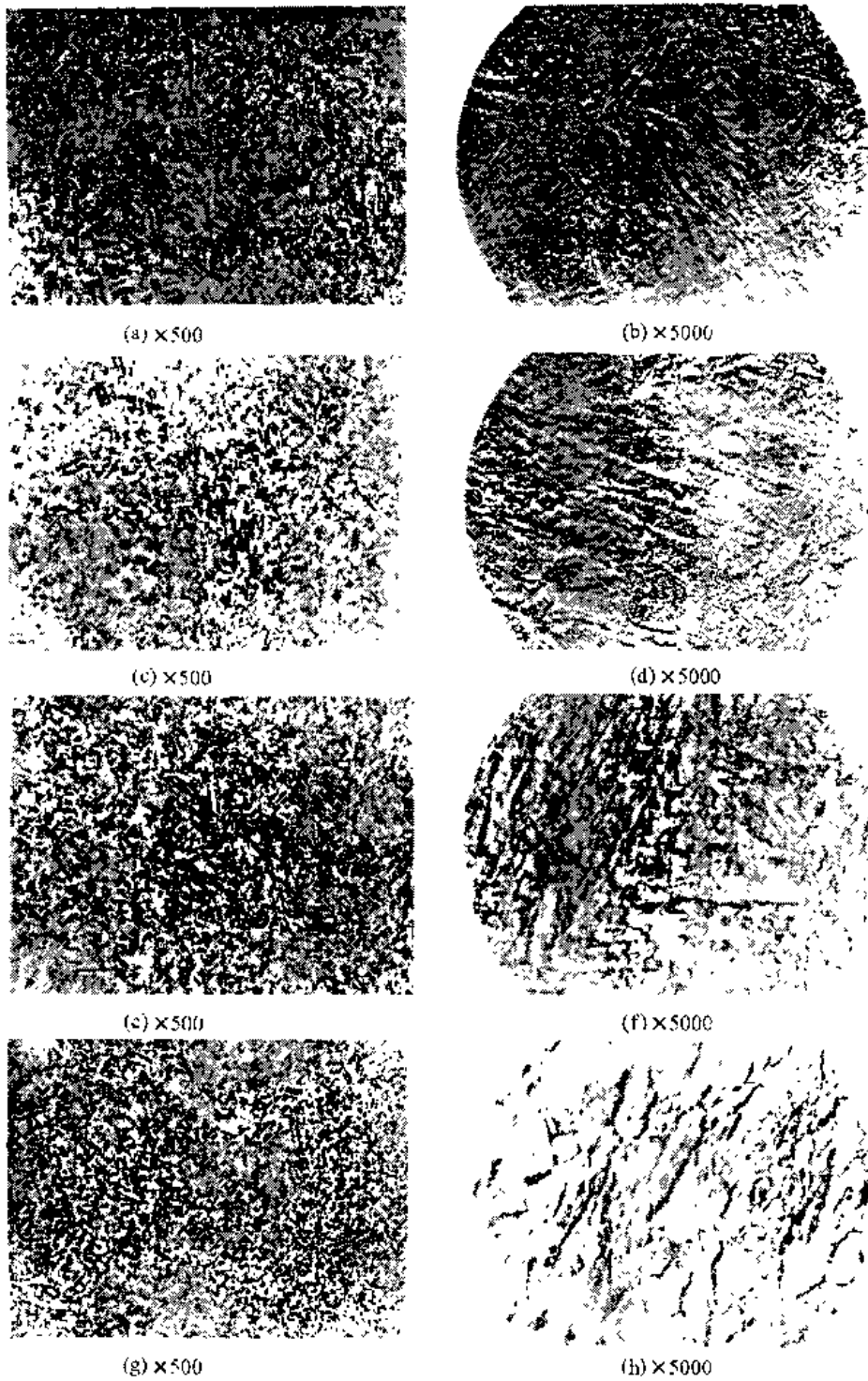


图 9-39 45 钢 840℃ 淬火,不同温度回火 1 小时后金相和电镜图象

(a)(b)840℃ 淬火组织:淬火马氏体,条状和片状马氏体混合组织;

(c)(d)200℃ 回火:回火马氏体,保持条状和片状形态;

(e)(f)400℃ 回火:回火屈氏体, α 相开始回复;

(g)(h)650℃ 回火:回火索氏体, α 相再结晶。

(2)回火屈氏体 淬火碳钢在 $350 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 中温回火后的转变组织称为回火屈氏体。它由 α 相和与其无共格联系的细粒状或条状渗碳体组成。 α 相成分已达平衡,形态仍保持原马氏体的片状或条状,其轮廓已模糊不清。细小的渗碳体粒子在光镜下很难分辨,电镜下清楚可鉴,见图 9-39(e),(f)。

(3)回火索氏体 淬火碳钢在 $500 \sim 650^{\circ}\text{C}$ 高温回火时,得到回火索氏体。它由多边形铁素体和粒状渗碳体组成,见图 9-39(g),(h)。由其可知,铁素体已失去原马氏体的片状或条状形态,渗碳体为粒状,光镜下既明显可见。

(4)回火珠光体 淬火碳钢在 $650^{\circ}\text{C} \sim A_1$ 温度回火,得到由粗大粒状渗碳体和铁素体组成的组织,称为回火珠光体或球化组织,它与球化退火后的组织相近。这种组织塑性较好,强度、硬度较低,但成本高于退火,生产中较少应用。

2. 淬火钢回火时力学性能的变化

淬火钢回火时力学性能的变化规律与其组织结构的变化关系密切。前已述及,低碳钢和高碳钢淬火后马氏体形态和残余奥氏体含量均不同,且回火时组织变化规律也不尽一致。所以,它们在回火时的力学性能变化规律也存在差异。

淬火钢回火时,随回火温度的升高其力学性能总的变化趋势是硬度、强度降低,而塑性与韧性提高。

淬火钢回火时硬度变化的总趋势见图 9-40。由图可知,不同碳含量的碳钢其硬度随回火温度的升高而趋于下降。图 9-41 为低碳、中碳和高碳钢的硬度、强度和塑性与回火温度的关系曲线。可以看出,碳钢随回火温度的升高,其强度不断下降,塑性不断升高。但在 $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 较低温度回火,由于淬火内应力的降低,碳的脱溶或偏聚,晶格畸变的减小,使铁原子间的结合力增大,钢的强度有所提高。随回火温度的升高,内应力进一步下降,马氏体正方度降低,铁原子间结合力增强,淬火微裂纹减少,故钢的塑性提高。

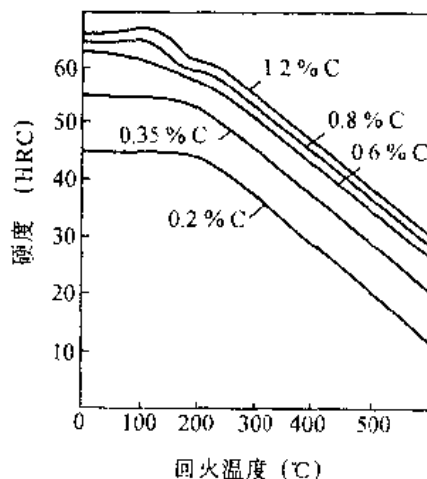


图 9-40 碳钢的硬度与回火温度的关系

9.7.3 回火脆性

淬火钢回火时的冲击韧性并不总是随回火温度的升高而简单增大,有些钢在某一温度范围内回火时,其冲击韧性比在较低温度回火时还显著下降,这种脆化现象称为回火脆性,见图 9-42。回火脆性常依据其形成温度的不同而分为高温回火脆性和低温回火脆性。

1. 低温回火脆性

淬火钢在 $250 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 回火后出现的脆性,称为低温回火脆性,又叫第一类回火脆性。几乎所有工业用钢都存在程度不同的这类脆性。它与回火后的冷却速率无关。

一般认为,低温回火脆性是由于马氏体分解时沿马氏体条或片的界面析出断续的薄壳状碳化物,降低晶界的断裂强度;杂质元素在原奥氏体晶界的偏聚,使晶界强度进一步降低;而这些界面或晶界将成为裂纹的扩展途径,从而导致脆性断裂。若提高回火温度使碳化物聚集和球化,改善脆性界面状况使韧性提高。

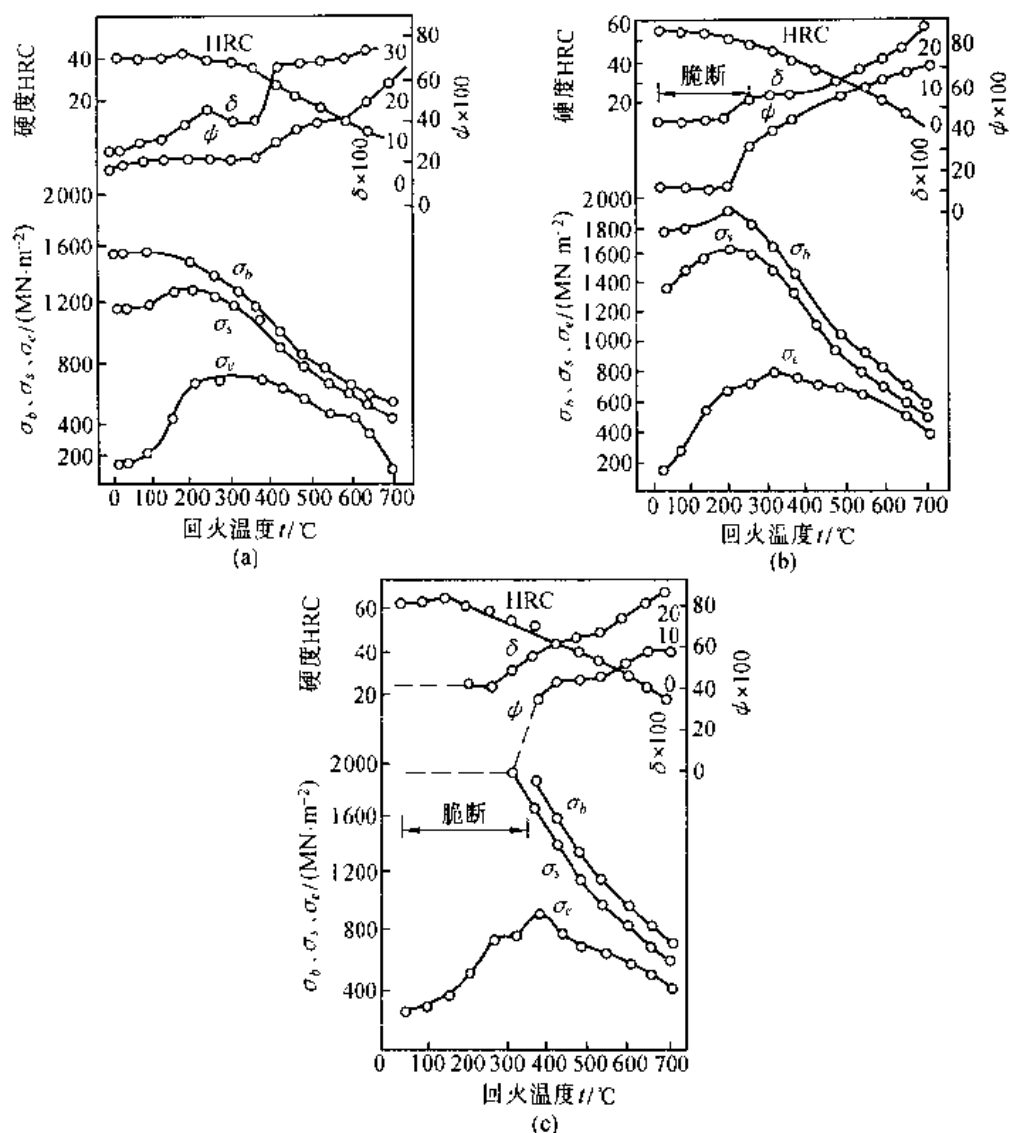


图 9-41 淬火钢拉伸性能和回火温度的关系
(a) $w_C = 0.2\%$ (b) $w_C = 0.41\%$ (c) $w_C = 0.82\%$

为了防止低温回火脆性,通常采取避免在脆化温度范围内回火;有时为保证要求的力学性能,必须在脆化温度回火时可采用等温淬火;另外,还可加入合金元素如 Si,使低温回火脆性温度移向较高温度,从而可在较低的温度回火,在保证高强度的同时,获得高韧性。

2. 高温回火脆性

在 $450 \sim 650^\circ\text{C}$ 温度范围内出现的回火脆性称为高温回火脆性,也叫作第二类回火脆性。

在高温回火脆性温度范围内长时间加热或加热后缓冷,将产生回火脆性。在 $500 \sim 550^\circ\text{C}$ 范围内回火脆性发展最快。若回火时快速冷却,脆化现象将消失或受到抑制。已产生高温回火脆性的钢件,若重新加热到高温回火脆性温度范围,短时保温后快速冷却,脆性即可消除。反之,脆性消除后重新加热至脆化温度后缓冷,脆性可再次产生。所以,高

温回火脆性又称可逆回火脆性。

高温回火脆性的产生与否,这和钢的化学成分、回火温度、回火时间及回火后的冷却速率等密切相关。回火前钢的原始组织对其无明显影响。碳素钢一般不会出现高温回火脆性。

产生高温回火脆性的原因尚未清楚,说法亦多,比较引人注意的是晶界富集。它认为是由于 Sb, Sn, P, As 等杂质元素在脆化处理时,向原奥氏体晶界偏聚,减弱了晶界上原子间的结合力,降低晶界断裂强度,导致产生高温回火脆性,这是主要原因。此外,钢中含有 Cr, Mn, Ni 等合金元素时,不但促进杂质元素的偏聚,而且自身也向晶界偏聚,从而进一步降低了晶界断裂强度,增大产生回火脆性的倾向。

防止或减轻高温回火脆性的方法,主要有以下几种:

(1)高温回火后快速冷却,抑制杂质元素向晶界偏聚,但此法不适用尺寸较大的工件;(2)降低钢中杂质元素的含量;(3)在钢中加入适量的 Mo(0.5%)或 W(1.0%),抑制杂质元素向晶界偏聚;(4)加入能细化奥氏体的元素(如 Nb, V, Ti 等),增加晶界面积,降低单位面积上杂质元素的偏聚量;(5)对亚共析钢采用 $A_1 \sim A_3$ 临界区亚温淬火法,使 P 等杂质元素溶入残留的少量铁素体中,减轻杂质元素在原奥氏体晶界上的偏聚;(6)采用高温形变淬火工艺,也可大大减轻回火脆性。

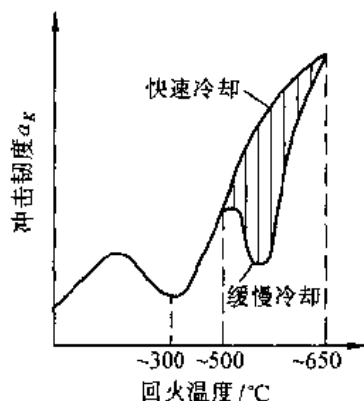


图 9-42 $w_C = 0.3\%$, $w_{Cr} = 1.74\%$, $w_{Ni} = 3.4\%$ 钢的冲击韧性与回火温度的关系

9.8 钢的退火与正火

退火和正火是生产中常用的预备热处理工艺。大部分机器零件及工、模具的毛坯经退火或正火后,可消除铸、锻及焊件的内应力与成分和组织的不均匀性;能改善和调整钢的力学性能和工艺性能,为下道工序作好组织准备。对性能要求不高、不太重要的零件及一些普通铸件、焊件,正火或退火还可作为最终热处理。

9.8.1 钢的退火及应用

钢的退火是把钢加热到适当温度,保温一定时间,然后缓慢冷却,以获得接近平衡组织的热处理工艺。退火的目的在于均匀化学成分、改善机械性能及工艺性能、消除或减少内应力并为零件最终热处理作好组织准备。

钢的退火工艺种类繁多,按加热温度可分为两大类:一类是在临界温度(Ac_3 或 Ac_1)以上的退火,也称相变重结晶退火。包括完全退火、不完全退火、等温退火、球化退火和扩散退火等;另一类是在临界温度(Ac_1)以下的退火,也称低温退火。包括再结晶退火、去应力退火和去氢退火等。按冷却方式可分为连续冷却退火及等温退火等。各种退火工艺的加热温度范围见图 9-43。

1. 完全退火

将钢加热到 Ac_3 点以上完全奥氏体化,然后缓慢冷却,获得接近平衡组织的热处理工艺,谓之完全退火。其目的是细化晶粒、降低硬度、改善切削性能和消除内应力。它主要

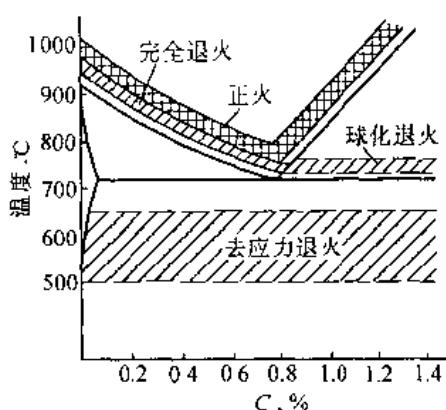


图 9-43 各种退火及正火的加热温度范围

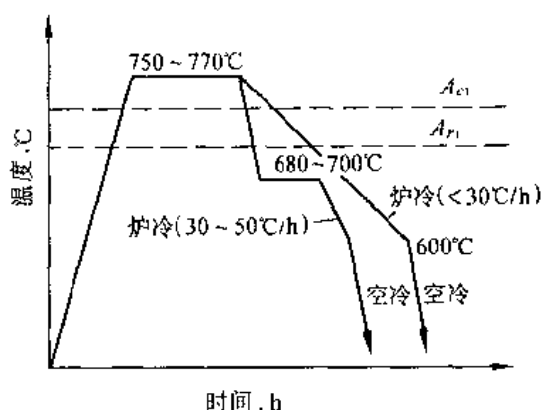


图 9-44 T10 钢普通球化退火和等温球化退火工艺曲线

用于亚共析成分的碳钢和合金钢的铸、锻件及热轧型材,有时也用于焊接件。但不宜于过共析钢的使用。

加热温度一般 $A_{c3} + 30 \sim 50^\circ\text{C}$ 。保温时间取决于工件透烧及完成组织转变的所需时间,原则是保证奥氏体成分大致均匀。如在箱式电炉中退火,通常按每毫米有效厚度保温 1.5~2.5 分估算。退火的冷却速度应缓慢,以保证奥氏体在 A_{r1} 以下较高温度进行珠光体转变,防止硬度过高。一般碳钢的冷速小于 $200^\circ\text{C}/\text{h}$;低合金钢为 $100^\circ\text{C}/\text{h}$;高合金钢为 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 。冷至 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 时,组织转变已结束,工件可出炉空冷。

2. 不完全退火

它是将钢加热至 $A_{c1} \sim A_{c3}$ (或 $A_{c1} \sim A_{c_{cm}}$) 之间,保温后缓慢冷却的退火方法。由于加热温度在两相区,仅发生部分重结晶。其加热温度低于完全退火,可节省时间和减少能耗。如原始组织晶粒细小的亚共析钢,仅为消除内应力或降低硬度,可用不完全退火代替完全退火。不完全退火主要用于过共析钢。

3. 球化退火

球化退火是使钢中碳化物球化,获得粒状珠光体的退火工艺。主要用于过共析钢和合金工具钢。其目的是降低硬度、均匀组织、改善切削性能,为淬火作组织准备。

常用的球化退火工艺有普通球化退火和等温球化退火。两者加热温度均为 $A_{c1} + 20 \sim 30^\circ\text{C}$,区别在于前者加热保温后一般随炉冷至 500°C 左右出炉空冷,而后者加热保温后冷至 A_{r1} 以下 20°C 等温一定时间后再冷至 500°C 左右出炉空冷,工艺曲线见图 9-44。等温球化退火的操作比较简单,生产周期也较短。

球化退火的工艺特点是低温短时加热和缓慢冷却。其机理是将具有片状珠光体组织的钢加热到稍高于 A_{c1} 温度不多时,片状渗碳体开始溶解,但仅是部分溶解,此时片状渗碳体逐渐断开成许多细小的点状或链状,弥散分布在奥氏体基体上。同时由于低温短时加热,奥氏体成分极不均匀,故在缓冷或等温过程中或以细小的渗碳体质点为核心,或在奥氏体中的富碳区产生新的核心,从而形成较均匀的颗粒状渗碳体。再者因球状表面能最小,故在缓冷或等温过程中,渗碳体会聚集长大成较大颗粒。

钢的原始组织中若存有较严重的网状渗碳体时,应采用正火将其消除后再进行球化

退火。

4. 等温退火

等温退火的加热工艺与完全退火相同。但钢经奥氏体化后,等温退火以较快速率冷至 A_{r1} 以下珠光体转变区间的某一温度并等温保持,使奥氏体转变为珠光体型组织,然后又以较快速率(一般空冷)冷至室温。等温温度及保温时间可根据具体钢种的 TTT 图选择。该工艺的优点是能有效缩短退火时间,提高生产率及获得均匀的组织 and 性能,且应用广泛。例如,高速钢的普通退火与等温退火工艺相比,退火周期从近 20 小时可缩短为几小时。

5. 扩散退火(均匀化退火)

扩散退火是将钢锭、铸件或锻坯加热到 Ac_3 或 Ac_{cm} 以上 $150 \sim 300^\circ\text{C}$,长时间保温(10h 以上),然后缓冷以达化学成分和组织均匀化为目的的热处理工艺。其特点是高温长时间加热,故耗能大,成本高,工件易过热和烧损。为此,必须再进行完全退火或正火来重新细化组织。

该工艺主要用于质量要求高的优质高合金钢的铸锭和铸件。

6. 去应力退火

为消除因变形加工及铸造、焊接过程中引起的残余内应力而进行的退火谓之去应力退火。

该工艺除能消除内应力外,还能降低硬度,提高尺寸稳定性,防止工件的变形和开裂。

该工艺加热温度较宽,钢件一般在 $500 \sim 650^\circ\text{C}$;铸铁件一般 $500 \sim 550^\circ\text{C}$,超过 550°C 易发生珠光体的石墨化;焊接件一般 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 。总之加热温度应根据材料成分、加工方法、内应力大小及分布不同而定。

退火保温时间应根据工件截面尺寸和装炉量决定。钢及铸铁的保温时间分别为 3min/mm 与 6min/mm 。去应力退火的冷却,应尽量缓慢,防以产生新的应力。

7. 再结晶退火

把冷变形后的金属加热到再结晶温度以上,保持适当时间,使变形晶粒重新转变为均匀的等轴晶粒,以消除加工硬化和残余应力的热处理工艺谓之再结晶退火。其目的是消除冷作硬化,提高塑性、改善切削及压延成型性能。

该工艺加热温度通常比理论再结晶温度高 $100 \sim 150^\circ\text{C}$,一般钢材用 $650 \sim 700^\circ\text{C}$,保温 $1 \sim 3\text{h}$;铜合金为 $600 \sim 700^\circ\text{C}$;铝合金为 $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 。它多用于需要进一步冷变形钢件的中间退火,或作为冷变形钢材及其他合金成品的最终热处理。

9.8.2 钢的正火及应用

正火是将钢加热至 Ac_3 或 Ac_{cm} 以上适当温度,保温一定时间后在空气中冷却,从而得到珠光体型组织的热处理工艺。正火加热温度一般为 Ac_3 或 Ac_{cm} 以上 $30 \sim 50^\circ\text{C}$,对含有 V、Ti、Nb 等强碳化物形成元素的合金钢,可用 Ac_3 以上 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 的高温正火。目的是加速合金碳化物的溶解和奥氏体均匀化。正火的加热温度范围见图 9-43。

正火保温时间同完全退火,以工件透烧为准,还应考虑钢材成分、原始组织、装炉量和加热设备等因素。通常根据具体工件尺寸和经验数据加以确定。

正火冷却方式通常在空气中自然冷却,对大件也可用吹风、喷雾和调节工件堆放距离

等方法控制钢的冷却速率,获得所需组织和性能。

正火过程的实质是完全奥氏体化加伪共析转变。因正火比退火的冷却速率大,故先共析产物不能充分析出,造成先共析相数量较少,(伪)珠光体量较多。且其片间距较小。对过共析钢还可抑制先共析网状渗碳体的析出,因而正火后强度、硬度和韧性较高。

正火操作简便易行,比较经济,主要用于:

(1)钢材及铸、锻件用正火细化晶粒、均匀组织、消除带状组织或魏氏组织等缺陷,为后续热处理作好组织准备。(2)低碳钢和某些低碳低合金钢用正火调整硬度、改善切削加工性能。(3)过共析钢和渗碳零件用正火消除网状渗碳体。(4)某些受力不大,性能要求不高的碳钢和合金钢件,正火处理可获较好的综合力学性能。某些场合下也可代替调质处理,作为最终热处理。

9.9 钢的淬火与回火

钢的淬火与回火是热处理工艺中很重要的、应用非常广泛的工序。淬火能显著提高钢的强度和硬度。如果再配以不同温度的回火,即可消除(或减轻)淬火内应力,又能得到强度、硬度和韧性的配合,满足不同的要求。所以,淬火与回火是密不可分的两道热处理工艺。淬、回火往往作为最终热处理来赋予钢件的最终性能,将直接影响其内在质量和使用寿命。

钢在淬、回火时的组织转变规律是制订淬、回火工艺的重要理论基础。能动地运用这些规律,可发挥材料性能的潜力,提高材料的质量。

9.9.1 钢的淬火

淬火是将钢加热到临界点以上,保温后以大于临界冷却速度(V_c)冷却,以得到马氏体或下贝氏体组织的热处理工艺。

淬火的种类很多,通常分类见表 9-3。

表 9-3 淬火工艺分类

| 分类原则 | 淬 火 工 艺 方 法 |
|---------|---|
| 按淬火加热方法 | 真空淬火、可控气氛加热淬火、激光淬火、电子束淬火、感应加热淬火、火焰加热淬火等 |
| 按淬火加热温度 | 完全淬火、不完全淬火(过共析钢)、亚温淬火(亚共析钢) |
| 按冷却方式 | 单液淬火、双液淬火、预冷淬火、分级淬火、等温淬火等 |
| 按淬火部位 | 整体淬火、局部淬火、表面淬火 |

1. 淬火工艺参数的确定

(1)淬火加热温度 它是主要工艺参数之一,主要根据钢的临界点来确定,同时还应考虑工件的形状尺寸、原始组织、加热速度、冷却介质和冷却方式等。碳钢淬火加热温度范围一般原则是:

亚共析钢 $A_{c3} + (30 \sim 50^\circ\text{C})$

过共析钢 $Ac_1 + (30 \sim 50^\circ\text{C})$

因为亚共析钢在 $Ac_3 + (30 \sim 50^\circ\text{C})$ 加热将获得均匀细小的奥氏体晶粒, 淬火后得到细小马氏体组织。碳含量超过 0.4%, 淬火组织中将存在少量残余奥氏体。若在 $Ac_1 \sim Ac_3$ 温度之间加热, 淬火组织中会保留因不完全奥氏体化加热而存在铁素体, 使零件淬火后硬度不均, 强度和硬度降低。若远高于 Ac_3 点加热, 会使奥氏体晶粒显著粗大, 会恶化淬火组织的力学性能。

过共析钢, 淬火加热温度在 $Ac_1 + (30 \sim 50^\circ\text{C})$ 时将获细小奥氏体晶粒和未溶碳化物, 淬火后得到隐晶马氏体和均匀分布的粒状碳化物。它具有高的强度和硬度、高的耐磨性、较好的韧性。若淬火温度过高, 碳化物溶解, 奥氏体粗化且碳含量增加, 淬火后获粗片状马氏体及较多的残余奥氏体。不仅使钢的硬度和耐磨性下降, 且使脆性增加, 淬火变形、开裂倾向增大。

合金钢淬火加热温度亦应根据临界点 Ac_1 或 Ac_3 确定, 但要考虑合金元素的作用。含有碳化物形成元素时, 为加速奥氏体化, 淬火温度可偏高些, 如低合金钢可取 $Ac_1 + 50 \sim 100^\circ\text{C}$; 高合金工具钢因含较多强碳化物形成元素, 其奥氏体晶粒不易粗化, 加热温度可更高些。含碳、锰较高的本质粗晶粒钢, 为避免奥氏体晶粒粗化, 应选取较低的淬火加热温度。常用钢种的淬火加热温度见表 9-4。

表 9-4 常用钢的淬火加热温度

| 钢 种 | 临界点 ($^\circ\text{C}$) | | 加热温度 ($^\circ\text{C}$) | 钢 种 | 临界点 ($^\circ\text{C}$) | | 加热温度 ($^\circ\text{C}$) |
|------------|--------------------------|--------------------|---------------------------|---------|--------------------------|--------------------|---------------------------|
| | Ac_1 | Ac_3 或 Ac_{cm} | | | Ac_1 | Ac_3 或 Ac_{cm} | |
| 45 | 724 | 780 | 820 ~ 840 | 60Si2Mn | 755 | 810 | 840 ~ 870 |
| T10 | 730 | 800 | 780 ~ 800 | GCr15 | 745 | 900 | 830 ~ 850 |
| 40Cr | 743 | 782 | 850 ~ 870 | CrMn | 740 | 980 | 840 ~ 860 |
| 12CrNi3A | 715 | 830 | 780 ~ 810(渗碳后) | CrWMn | 750 | 940 | 820 ~ 840 |
| 18Cr2Ni4WA | 700 | 810 | 850 ~ 870(渗碳后) | 9SiCr | 770 | 870 | 850 ~ 870 |
| 30CrMnSiA | 760 | 830 | 880 ~ 900 | Cr12MoV | 810 | 1200 | 980 ~ 1 020 |
| 35CrMo | 755 | 800 | 830 ~ 860 | 3Cr2W8V | 820 | 1 100 | 1 080 ~ 1 130 |
| 38CrMoAlA | 800 | 840 | 930 ~ 950 | 4CrNiMo | 710 | 770 | 1 050 ~ 1 120 |
| 40CrNiMoA | 710 | 790 | 850 | 5CrMnMo | 710 | 770 | 830 ~ 860 |
| 65Mn | 726 | 765 | 810 | W18Cr4V | 820 | 1 330 | 820 ~ 850 |
| | | | | | | | 1 260 ~ 1 300 |

(2) 淬火加热时间 淬火加热时间包括升温时间和保温时间。生产中一般不将升温与保温时间分开, 而以总的加热时间考虑。

加热时间长短直接影响产品质量, 影响加热时间的因素很多, 如加热介质、炉温、钢的化学成分、零件尺寸形状、装炉方式及装炉量等。所以, 确定加热时间是一复杂问题, 生产中目前多是依据零件有效厚度用经验公式计算, 通过试验最终确定。常用的经验公式为

$$\tau = \alpha \cdot K \cdot D \quad (9-2)$$

式中: τ ——加热时间(min);

α ——加热系数(min/mm);

K ——装炉修正系数(取 1.5 ~ 2.0);

D ——零件有效厚度(mm)。

加热系数表示零件单位有效厚度所需的加热时间,其大小与工件尺寸、加热介质和钢的化学成分有关,可以从有关资料中查得。

装炉修正系数依据装炉量而定,量大系数亦大,一般经实验确定。

工件有效厚度的计算原则是:园柱体取直径;正方形截面取边长;长方形截面取短边长;板件取板厚;套筒类工件取壁厚;圆锥体取离小头 2/3 长度处直径;球体取球径的 0.6 倍作为有效厚度 D 。

2. 淬火介质

淬火介质是工件进行淬火冷却所使用的介质。常用的淬火介质有水、盐水或碱水溶液及各种矿物油、熔盐、空气等。为获马氏体组织,淬火冷却速率应大于临界淬火速度 V_c ,但冷速过大将产生很大的淬火应力,易使工件变形甚至开裂。理想的淬火冷却曲线见图 9-45。即在鼻子上面的高温区应缓冷以减少(热)应力;在鼻子附近须快冷以防过冷奥氏体分解;而在 M_s 点附近应尽量慢冷,以减少马氏体转变时产生的(组织)应力。不过,目前还未发现完全理想的淬火介质。

常用的淬火介质及其冷却能力见表 9-5。由表可知,在 650 ~ 550℃ 区间盐水和碱水的冷却能力最大,其次是水。它们的不足是 200 ~ 300℃ 区间冷速仍较大,对减少变形开裂不利;高温区间冷却能力不够强也是水的另一缺点。但因水经济耐用、来源广、成本低而广被用于形状简单、截面尺寸较大的碳钢工件。油在低温区虽冷速较慢,但在高温区冷速太低,只适用于合金钢或小尺寸碳钢工件。

表 9-5 常用淬火介质的冷却特性

| 淬火介质名称 | 平均冷却速度(℃/s) | |
|---|---------------|---------------|
| | 650 ~ 550℃ 区间 | 300 ~ 200℃ 区间 |
| 18℃ 水 | 600 | 270 |
| 50℃ 水 | 100 | 270 |
| 蒸馏水 | 250 | 200 |
| 18℃ 10% NaCl 水溶液 | 1 100 | 300 |
| 18℃ 10% NaOH 水溶液 | 1 200 | 300 |
| 18℃ 10% Na ₂ CO ₃ 水溶液 | 800 | 270 |
| 50℃ 矿物油 | 150 | 30 |
| 乳化液 | 70 | 200 |

近年来国内外研究了多种新型淬火介质,它们兼有水和油的优点,有的还可通过调节浓度来控制冷却能力。例如,过饱和硝酸水溶液、氯化钙水溶液、氯化锌-碱溶液、聚乙烯

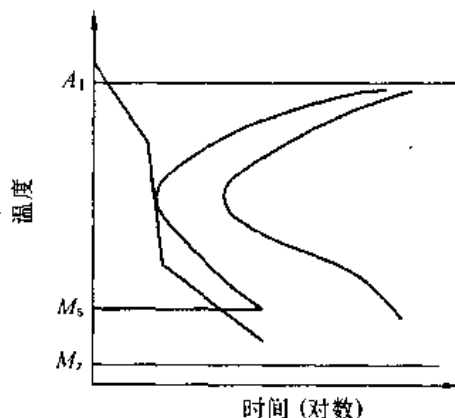


图 9-45 钢的理想淬火介质冷却曲线

醇水溶液、聚醚水溶液等。

3. 淬火方法

实际生产中应根据工件的具体情况并考虑所选淬火介质而采用不同的淬火方法,以保证获得所需淬火组织和性能的同时,尽量减小淬火应力、减少工件变形、防止开裂。常用的淬火工艺方法见图 9-46。

(1)单液淬火 单液淬火是将加热后的工件放入一种淬火介质连续冷却至室温的操作方法。如碳钢用水冷,合金钢用油淬等俱属该法。它应用普遍,操作简单,易实现机械化。不足的是某些钢件水淬易变形开裂,油淬硬度不足。

(2)双液淬火 该法是将工件加热奥氏体化后,先浸入一种冷却能力强的介质中,待其冷到稍高于 M_s 后立即转入冷却能力弱的介质中冷却的操作。其特点是先快冷避免奥氏体分解,后在 M_s 附近慢冷,以减小内应力及变形开裂倾向。如先水后油的双液淬火,其关键是控制好工件的水冷时间,往往要求操作者有丰富的经验和熟练的技术,否则水冷时间难以控制,影响淬火质量。由经验知,水冷时间为每 5 ~ 6mm 有效厚度约 1 秒钟。

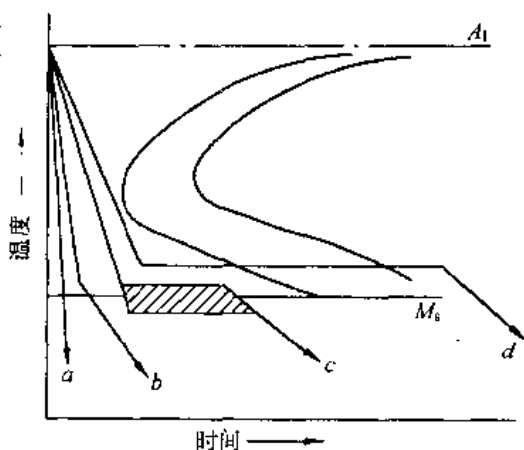


图 9-46 各种淬火方法示意图

a—单液淬火; b—双液淬火;
c—分级淬火; d—等温淬火

(3)分级淬火 它是将工件由奥氏体化温度淬入温度稍高于或稍低于钢的 M_s 温度的液态介质中,适当保温直至工件各部分温度达到淬火介质的温度,然后取出空冷至室温,以获得马氏体组织的操作。其特点是淬火时工件内部温度均匀,组织转变几乎同时进行,因而减少了内应力,显著降低了变形开裂倾向。由于液态介质(熔盐等)的冷却能力有限,只适用于变形要求严格且尺寸又较小的工件。

(4)等温淬火 它是将钢件加热奥氏体化后,快冷到下贝氏体转变温度区(260 ~ 400℃)等温保持足够时间,获得下贝氏体组织的淬火方法。等温温度和时间由 TTT 曲线确定。经该法处理后的工件,强度、硬度高,塑性、韧性好,同时淬火应力小,变形小。多用于形状复杂、尺寸较小、精度要求高的工件。

4. 钢的淬透性

淬透性是钢的主要热处理工艺性能,它对合理选用材料及正确制订热处理工艺,具有十分重要的意义。

(1)淬透性的概念 钢的淬透性是指钢在淬火时获得马氏体的能力。其大小通常用规定条件下淬火获得的淬透层(又称淬硬层)的深度来表示。淬透层越深,表示其淬透性越好。一般规定由工件表面到半马氏体区(即马氏体和非马氏体组织各一半的区域)的深度作为淬透层深度。从理论上讲,淬透层深度应是全淬成马氏体的深度,但是当马氏体中混有少量非马氏体组织时,无论在显微镜下还是从钢的硬度都不易测出。而不同成分钢的半马氏体硬度主要取决于钢的碳含量,且便于通过测定硬度来确定层深,故淬透层深度

的测定依半马氏体区为界。

淬透性是钢本身的固有属性,它主要取决于钢的临界淬火速度 V_c 或是钢的过冷奥氏体的稳定性。 V_c 越小,过冷奥氏体越稳定,则淬透性好。反之亦然。

淬透性与淬硬性是两个不同的概念。后者指钢在淬火后所能达到的最高硬度,即在淬火时的硬化能力,它又称可硬性,主要取决于马氏体的含碳量。淬透性好的钢,其淬硬性不一定高。如低碳合金钢淬透性很好,但淬硬性却不高;而碳素工具钢的淬透性较差,但淬硬性却很高。

(2) 淬透性的测定和表示方法 淬透性的测定方法有多种,目前最常用的是 GB225-63 规定的末端淬火法。它主要用于测定优质碳素结构钢及合金结构钢的淬透性,也可用于弹簧钢、轴承钢和工具钢。

图 9-47(a) 为末端淬火法测定钢的淬透性的示意图。用 $\phi 25 \times 100\text{mm}$ 的标准试样,经加热奥氏体化后对末端喷水冷却。试样上距末端越远的部分冷却速度越小,其硬度也随之下降。待试样冷却后,将试样沿轴线方向在相对 180° 的两边各磨去 $0.2 \sim 0.5\text{mm}$ 深度,再从试样末端起每隔 1.5mm 测量一次硬度,即可得到试样沿轴向的硬度分布曲线(图 9-47(b)),称作钢的淬透性曲线。图 9-47(c) 为钢的半马氏体区硬度与其含碳量的关系。利用图 9-47(b) 和 (c),可找出相应钢的半马氏体区至试样末端(即水冷端)的距离,距离越大、钢的淬透性越大。显然,淬透性高者,硬度下降趋势较平坦(图 9-47(b) 40Cr 钢),淬透性低者,硬度急剧下降(图 9-47(b) 45 钢),由于钢的化学成分允许在一个范围内波动,因而手册中给出的各种钢的淬透性曲线往往不是一条线,而是一个范围。

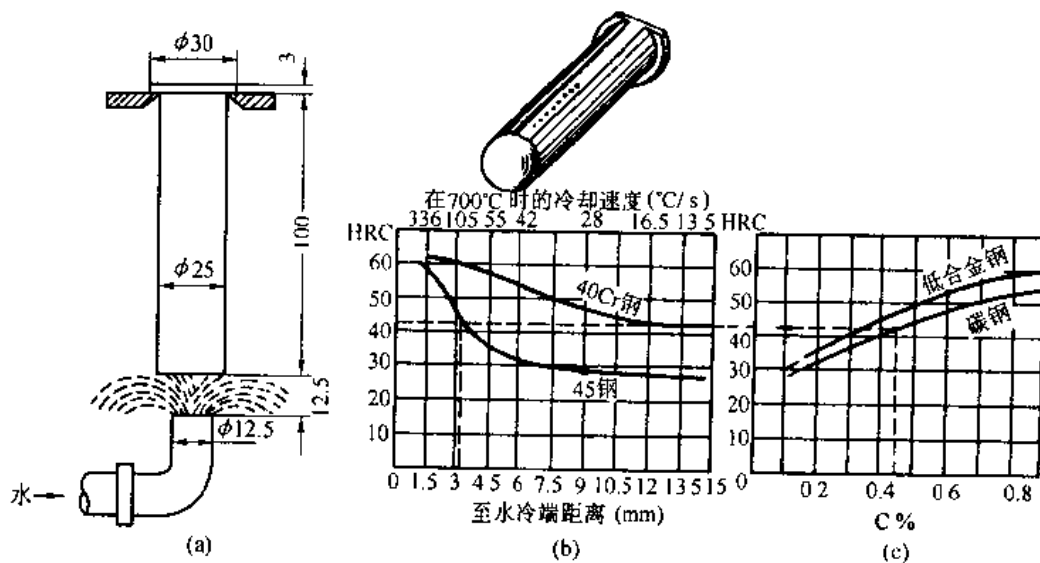


图 9-47 末端淬火法

(a) 端淬试验; (b) 淬透性曲线举例; (c) 钢的半马氏体区(50% M)硬度与钢的含碳量的关系。

钢的淬透性值可用 $J \frac{\text{HRC}}{d}$ 表示,其中, J 表示末端淬透性, d 表示至水冷端的距离, HRC 为该处测得的硬度值。例如, $J \frac{45}{6}$ 表示末端淬透性距水冷端 6mm 处试样的硬度值为 HRC45。

生产中也常用临界淬透直径表示钢的淬透性。所谓临界淬透直径是指圆棒试样在某介质中淬火时,所能得到的最大淬透直径(即心部被淬成半马氏体的最大直径),用 D_0 表示。在相同冷却条件下, D_0 越大,钢的淬透性越好。表 9-6 为常用钢材的临界淬透直径。

强调说明,淬透性是钢的一种属性,相同奥氏体化温度下的同一钢种,其淬透性是确定不变的,它不随工件形状、尺寸和介质冷却能力而变化的。淬透性大小是用规定条件下淬透层深度来表示,这与实际工件在具体淬火条件下的淬透层深度是两码事。后者与钢的淬透性、工件尺寸及淬火介质的冷却能力等许多因素有关。例如,同一钢种在相同介质中淬火,小件比大件的淬透层深;一定尺寸的同一钢种,水淬比油淬的淬透层深。决不能说,同一钢种水淬比油淬的淬透性好,小件比大件的淬透性好。所以,只有在其他条件都相同的情况下才可以根据淬透层深度来判断钢的淬透性如何。

表 9-6 钢的临界淬透直径

| 钢 号 | 半马氏体硬度 HRC | 20 ~ 40℃ 水 D_0 (mm) | 40 ~ 80℃ 矿物油 D_0 (mm) |
|-----------|------------|-----------------------|-------------------------|
| 35 | 38 | 8 ~ 13 | 4 ~ 8 |
| 45 | 42 | 13 ~ 16.5 | 5 ~ 9.5 |
| 60 | 47 | 11 ~ 17 | 6 ~ 12 |
| T10 | 55 | 10 ~ 15 | < 8 |
| 65Mn | 53 | 25 ~ 30 | 17 ~ 25 |
| 40Cr | 44 | 30 ~ 38 | 19 ~ 28 |
| 35CrMo | 43 | 36 ~ 42 | 20 ~ 28 |
| 60Si2Mn | 52 | 55 ~ 62 | 32 ~ 46 |
| 50CrVA | 48 | 55 ~ 62 | 32 ~ 40 |
| 38CrMoAlA | 44 | 100 | 80 |
| 18CrMnTi | 37 | 22 ~ 35 | 15 ~ 24 |
| 30CrMnSi | 41 | 40 ~ 50 | 32 ~ 40 |

钢的淬透性会直接影响热处理后的力学性能,在生产中有重要的实际意义。例如,工件整体淬火时,若其淬透性低,心部不能淬透,则力学性能低,尤其冲击韧性更低,不能充分发挥材料的性能潜力。

钢的淬透性曲线在合理选材、预测组织与性能以及制订热处理工艺等方面,都具有重要的实际操作价值。

9.9.2 钢的回火

回火是将淬火钢加热至 A_1 点以下某一温度保温一定时间后,以适当方式冷到室温的热处理工艺。它是紧接淬火的下道热处理工序,同时决定了钢在使用状态下的组织和性能,关系着工件的使用寿命,故是关键工序。

回火的主要目的是减少或消除淬火应力;保证相应的组织转变,使工件尺寸和性能稳定;提高钢的韧性和塑性,选择不同的回火温度,获得硬度、强度、塑性或韧性的适当配合,以满足不同工件的性能要求。

回火是典型的扩散型转变,因此,回火加热温度与保温时间对淬火钢回火后的组织与

性能有决定性的影响。根据各种零件不同的性能要求,回火温度亦不同。按回火温度分类如下:

1. 低温回火(150 ~ 250℃)

在此阶段回火,马氏体分解析出 ϵ -Fe_{2.4}C而变成回火马氏体;淬火应力部分消除;显微裂纹大部分愈合。和淬火马氏体相比,回火马氏体既保持了钢的高硬度、高强度和良好的耐磨性,又适当提高了韧性。所以,它适用于要求高硬度、高耐磨性及适当韧性的工件。例如,工、模、量具、滚动轴承、渗碳淬火件和高频表面淬火件等。淬火的低碳钢和低碳合金钢低温回火后,可以减少内应力,进一步提高钢的强度和塑性,保持优良的综合力学性能。某些场合下可代替中碳钢制造某些结构零件。

2. 中温回火(350 ~ 500℃)

中温回火后的组织为回火屈氏体。对于一般的碳钢和低合金钢,回火时碳化物开始聚集,基体开始回复、淬火应力基本消失。因此,钢具有高的弹性极限、较好的塑性和韧性。故中温回火主要用于弹簧钢件及热锻模具,也可用于某些结构件的提高强度为目的。

3. 高温回火(500 ~ 650℃)

生产上把淬火的结构钢进行高温回火称为调质处理,所得组织为回火索氏体,具有优良的综合力学性能。它与正火索氏体相比,硬度相同时,钢的屈服强度、韧性和塑性明显的提高。因此,调质处理主要用于中碳结构钢制作的曲轴、连杆、连杆螺栓、汽车拖拉机半轴、机床主轴及齿轮等重要的机器零件。

某些高合金钢(如高速钢)淬火后经高温回火,可获更高的硬度、耐磨性和红硬性。

某些高合金渗碳钢(如20Cr2Ni4)必须采用高温回火才能降低硬度、改善切削加工性能。

回火工艺的选择:回火温度是决定回火后工件硬度的主要因素,其高低应根据工件的工件条件、性能要求和钢种等因素确定,并应避开低温回火脆性温度区。对有高温回火脆性的钢,高温回火后要快冷,以防产生脆性。回火时间的确定应保证工件透烧加热和组织转变的充分进行,一般为1~3h。回火后一般在空气中缓冷,防止重新产生内应力。但高温回火脆性钢例外。

9.10 钢的表面热处理

钢的表面热处理主要是用以强化零件表面的热处理方法。

各类零件的服役条件不同,其性能要求也各异。机械制造业中,许多零件如齿轮、凸轮、曲轴及销子等,是在动负荷及磨擦条件下工作,表面要求高硬度、耐磨性好和高疲劳强度,心部应有足够的塑、韧性;某些零件,如量规、样板等工具,仅要求表面硬度高和耐磨;还有些零件要求表面具有抗氧化性和抗蚀性等等。上述情况若仅从选材角度考虑,可选某些钢种通过普通热处理就能满足性能要求,但不经济。有些零件单从选材上解决是不可能的。因此,生产上广泛采用表面热处理来解决。具体工艺有化学热处理和表面淬火两大类。

9.10.1 钢的表面淬火

表面淬火是将工件表面快速加热到淬火温度，然后迅速冷却，仅使表面层获得淬火组织，而心部仍保持淬火前组织（调质或正火组织）的热处理方法。它可使工件表面硬而耐磨、心部有足够的塑、韧性。这对齿轮、曲轴等结构件很重要。但它不改变工件表面的化学成分。

表面淬火具有工艺简单、变形小、生产率高等优点，生产中广为应用。表面淬火常以供给表面能量形式的不同而命名和分类，诸如感应加热、火焰加热、电接触加热、电解液加热及激光、电子束加热等表面淬火方法。本节主要讨论生产中应用最广泛的感应加热表面淬火。

1. 感应加热原理

感应加热是利用电磁感应原理。将工件置于铜管制成的感应圈中，向感应圈通以一定频率的交变电流，其周围即产生与电流变化频率相同的交变磁场，则工件（导体）内产生与感应圈频率相同而方向相反的感应电流。由于感应电流沿工件表面自成回路，故常称涡流。该涡流将电能变成热能，使工件加热。涡流在被加热工件中的分布由表及里呈指数规律衰减，主要集中在工件表层，内部几乎没有，此现象称作集肤效应，见图 9-48。

感应加热就是利用集肤效应，依靠电流热效应迅速加热工件表层至淬火温度（此时心部接近室温），立即喷液或浸液冷却使工件表面淬火。

由于通入感应圈的电流频率越高，感应涡流的集肤效应越强烈，故电流透入深度 δ 越薄，当然淬硬层深度也越薄。在淬火温度状态下，电流频率 f (Hz) 与电流透入深度 δ (mm) 间的关系可由经验公式表示

$$\delta = \frac{500 \sim 600}{\sqrt{f}} \quad (9-3)$$

可见，感应加热透入工件表层的深度主要取决于电流频率。生产上常根据零件尺寸及硬化层深度的要求来选择电流频率，常用的电流频率与淬硬层深度的关系见表 9-7。根据电流频率的不同，可将感应加热表面淬火分为三类：

表 9-7 常用电流频率与淬硬层深度的关系

| 电流频率 | | 高 频 | 中 频 | | | 工 频 |
|--------------|----|--------|------|--------|------|---------|
| | | 250kHz | 8kHz | 2.5kHz | 1kHz | 0.05kHz |
| 淬硬层 深(mm) | 最小 | 0.3 | 1.3 | 2.4 | 3.6 | 17 |
| | 最大 | 2.5~3 | 5.5 | 10 | 16 | 70 |
| | 合适 | 1~1.5 | 2.7 | 5 | 8 | 34 |

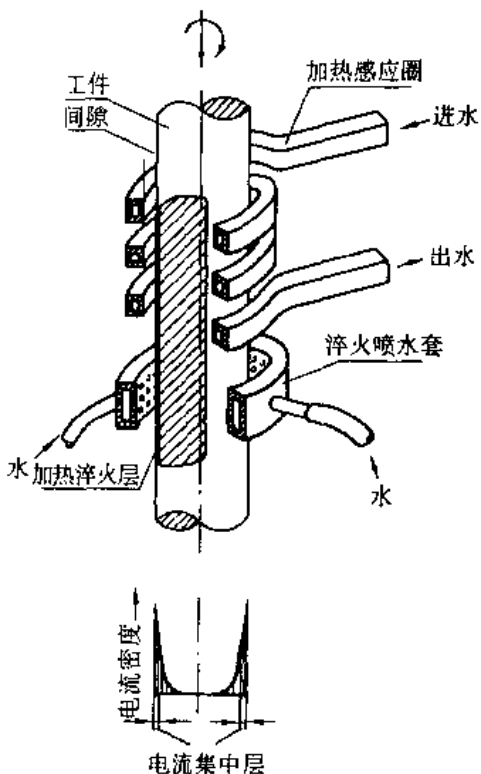


图 9-48 感应加热表面淬火示意图

(1)高频感应加热表面淬火 电流频率为 $80 \sim 1000\text{kHz}$,最常用 $200 \sim 300\text{kHz}$,可获得硬化层深度为 $0.5 \sim 2\text{mm}$ 。主要用于中小模数齿轮和小轴的表面淬火。电源设备为电子管式高频发生器。

(2)中频感应加热表面淬火 电流频率为 $1 \sim 10\text{kHz}$,最常用 $2.5 \sim 8\text{kHz}$,可获得 $3 \sim 6\text{mm}$ 深的硬化层,主要用于要求淬硬层较深的零件,如曲轴、凸轮轴、大中模数齿轮、较大尺寸的轴及钢轨等。电源设备为中频发电机或可控硅中频发生器。

(3)工频感应加热表面淬火 电流频率为 50Hz 。硬化层深度可达 $10 \sim 15\text{mm}$ 以上。适用于大直径钢材的穿透加热及要求淬硬层深的大工件,如轧辊等的表面淬火。它不需要变频设备。

感应加热速度快,一般不保温。为使先共析相充分溶解,高频加热表面淬火比普通淬火加热温度高 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ 。它常采用喷射冷却,其冷速可通过调节液体压力、温度及喷射时间来控制。

感应加热表面淬火一般只进行温度不高于 200°C 的低温回火,目的是为了减少残余内应力和脆性,并保持表面高硬度和高耐磨性。

为保证工件表面淬火后的表面硬度和心部的强韧性,一般选用中碳钢及中碳合金结构钢,在表面淬火前的组织应为调质态或正火态。

2. 感应加热表面淬火的特点

零件在普通炉内加热,热量由热源传递给零件。感应加热时,热量直接由感应电流的热效应产生,所以,在加热过程、相变、性能及应用等方面都具有其特点。

感应加热速度极快,致使钢的临界点(A_{c1} 、 A_{c3})升高,故感应加热淬火温度高于一般淬火温度,它应根据钢种、原始组织和加热速率来确定。同时,加热时间仅为几秒或拾数秒,不仅奥氏体成核率增多且不易长大,淬火后获得非常细小的隐晶马氏体,使表层硬度比普通淬火高 $2 \sim 3\text{HRC}$,耐磨性也有较大提高。表面淬火后,因马氏体转变而体积膨胀,使工件表层产生很大的残余压应力,能显著提高零件的弯曲、扭转疲劳强度,一般可提高 $20\% \sim 30\%$,小零件可提高 $2 \sim 3$ 倍。同时还能降低工件的缺口敏感性。由于感应加热时间短、速度快,故无氧化、脱碳现象。又因工件内部未被加热,则工件淬火变形也很小。感应加热淬火的生产率高,易于实现机械化和自动化,淬硬层深度又易于控制。因此,它适于批量生产形状简单的,由中碳调质钢或球墨铸铁制作的机器零件,且应用广泛。

感应加热淬火的缺点是设备费用昂贵,不适用于单件生产。

3. 其他表面淬火方法

(1)火焰加热表面淬火 火焰加热表面淬火是用氧-乙炔或氧与其他可燃气体(煤气、天然气等)的火焰直接加热工件表面至淬火温度,然后立即喷水冷却,见图 9-49。调节烧嘴与工件的距离和移动速率,可获得不同厚度的淬硬层,一般为 $2 \sim 8\text{mm}$ 。

该工艺具有设备简单、成本低、方便灵活等优点,适用于大、小单件或小批量零件的表面淬火。但它易使工件表面过热,淬火质量不稳定,加热温

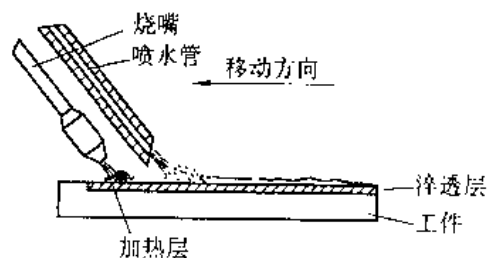


图 9-49 火焰加热表面淬火示意图

度难控制,故使其应用受到限制。

(2)电接触加热表面淬火

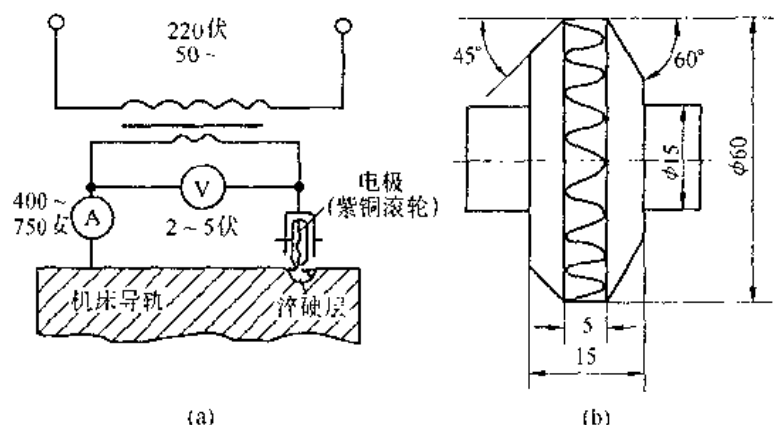


图 9-50 电接触加热淬火示意图

(a)原理图;(b)滚轮

电接触加热的原理见图 9-50。工业电经调压器降压后供给低压大电流,电流通过压紧在工件表面的滚轮与工件自成回路,并利用两者之间高的接触电阻实现快速加热。当表面达到淬火温度后移去滚轮,靠工件本身自冷淬火,可获约 0.2~0.25mm 淬硬层。

该法可显著提高表面耐磨性、抗擦伤能力,而且设备简单,操作方便,工件变形小,不需回火。缺点是硬化层浅,形状复杂的工件不宜采用。目前多用于机床导轨、汽缸套等零件。

(3)电解液加热表面淬火 该法原理见图 9-51,工件为阴极浸入电解液中,电解槽(或铜、铝板)为阳极,当两极通以直流电时,溶液被电离,氢离子奔向工件并形成包围工件的氢气膜。电流通过电阻大的氢气膜时产生大量热能加热工件表面,并迅速达到淬火温度,当断电后氢气膜破裂,电解液激冷工件实现淬火。

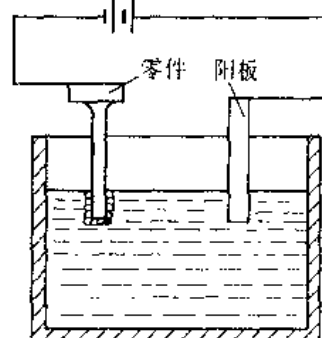


图 9-51 电解液淬火原理图

常用的电解液是浓度为 5%~15% 碳酸钠水溶液,工作温度低于 60℃,一般直流电压为 150~300V,电流密度为 3~5 A/cm²,通电几秒至几十秒。具体参数经试验确定。

该法工艺简单、变形小、生产率高,可纳入生产流水线。目前广泛用于内燃机车及汽车发动机气阀阀杆的顶端表面淬火。

(4)冲击淬火 该法是以能量密度很大的能源对金属表面超高速加热,经若干毫秒时间加热使表面达到淬火温度,然后断掉能源靠未加热部分自激冷淬火。该法主要用高频(2.712MHz)脉冲加热,全部热处理时间仅 2~40ms,电子束和激光的超高速加热表面淬火的实质亦如此。

①高频脉冲冲击淬火 其主要工艺参数为输出参量密度(约 10~30kW/cm²)、最短加热时间(0.001~0.1s)、感应器与工件间隙等。淬硬层深度(约 0.05~0.5mm)随能量密度增加或冲击时间延长而加厚。

该法以超高速加热并淬火,可获超细晶粒和极微隐晶马氏体,表面硬度高达 HV900 ~ 1 200。目前多用于仪器、钟表、照相机、刀具等小件。

②激光加热表面淬火 它是 70 年代初发展起来的热处理新技术。它是将激光器产生的高能量密度($1 \sim 100\text{kW}/\text{cm}^2$)的激光束照射工件表面,把光幅射能变为热能,使工件表面在十分之几秒,甚至千分之几秒内加热到淬火温度,然后移开能源靠工件自身激冷淬火。常用输出功率大,可连续工作的 CO_2 激光器。

激光热处理除可进行表面淬火外,还能进行局部表面硬化或局部表面合金化处理。其优点是:能量密度高,加热速度极快,无氧化脱碳,可自激冷淬火;淬火应力及变形极小,疲劳强度高;能对工件表面进行局部的选择性淬火;用激光照射有涂层或镀层的工件表面,可获不同性能的合金化表层;节约能量、劳动环境好,易实现自动化。

缺点是激光器价格昂贵,生产成本高。

③电子束加热表面淬火 电子束加热是由具有高密度能量的电子流轰击金属表面,通过电子流和金属中的原子碰撞来传递能量加热工件表面,极快地使表面达到淬火温度,然后切断能源靠工件自激冷淬火。工作表面温度和淬透深度与电子束能量及轰击时间有关。能量高、时间长,则温度高,深度大。

电子束热处理的优点是:加热速度很快(仅需要零点几秒),可获超细晶粒,显著提高工件表面的强韧性;变形极小;能耗低,无污染,生产效率高,产品质量好;可用于快速表面合金化和表面上釉处理。故其应用前景良好。

缺点是设备成本高,应用尚不普遍。

9.10.2 钢的化学热处理

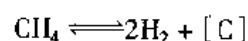
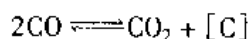
化学热处理是将金属工件置于某种化学介质中加热和保温,使介质中的活性原子扩散渗入工件一定深度的表层,通过改变表层的化学成分和组织获得与心部不同性质的热处理工艺。和表面淬火比,它不仅改变表层的组织,同时也改变其化学成分。简言之,化学热处理就是改变金属表面层的化学成分和性能的一种热处理工艺。其作用,一是强化表面,即提高工件表面的硬度、耐磨性和抗疲劳强度等;二是表面保护,即提高工件表面的耐蚀性、抗氧化性等,从而显著提高工件的使用性能和寿命。并且普通钢材通过化学热处理后可代替昂贵的高合金钢或含有贵金属或稀有元素的特殊钢,具有明显的经济价值。因此,在工业上获得越来越广泛的应用。

化学热处理种类繁多,根据渗入元素的不同,可分为渗碳、氮化(渗氮)、碳氮共渗、渗硼、渗金属及多元共渗等。

1. 化学热处理的基本过程

化学热处理由分解、吸收和扩散三个基本过程组成。

(1)分解 分解是指介质(渗剂)在一定温度下从渗剂中分解出含有渗入元素活性原子的过程。例如,渗碳时渗剂中的 CO 和 CH_4 在工件表面分解出活性碳原子 $[\text{C}]$ 。



介质分解出活性原子的速度与介质的性质、数量、分解温度、压力及催化剂等因素有关。

(2)吸收 吸收指工件表面吸收渗入元素活性原子的过程。即活性原子向钢的固溶体中溶解或与钢中某元素形成化合物的过程。

吸收过程的强弱与活性介质的分解速度、渗入元素的性质、扩散速度、钢的成分及其表面状态等因素有关。

(3)扩散 指工件表面吸收的渗入元素的原子,在一定温度下由表面向内部扩散,并形成一定厚度的扩散层的过程。

渗入元素的扩散速度与浓度梯度、温度、渗入元素的性质、钢的化学成分、晶格类型、晶体缺陷等许多因素有关。

工件表面扩散层的特点基本是渗入元素在表层的浓度最高,离开表面越远,浓度越低。扩散层厚度和浓度由分解、吸收和扩散三个基本过程的进行速度以及它们之间的相互关系所决定。在常规条件下,扩散是控制化学热处理过程的主要过程,因其是三个基本过程中速度最慢的一个。所以,加快扩散速度可加快化学热处理过程。

渗层深度与温度、时间及表面浓度有关。温度越高,扩散速度越快,渗层越深。不过温度也不可过高,过高会引起奥氏体晶粒粗化,使钢的性能变坏。故各种化学热处理均有适宜的温度范围。保温时间延长可增加渗层厚度。表面浓度越高,扩散速度越快,在相同扩散时间内,渗层深度越深。

2. 钢的渗碳

渗碳是目前机械制造业中应用最广泛的一种化学热处理方法。它是将低碳钢放入渗碳的介质中加热至 $900 \sim 950^{\circ}\text{C}$ 保温,使活性碳原子渗入钢的表面,以获得高碳渗层组织的工艺方法。渗碳后经淬火和低温回火,使表面具有高的硬度、耐磨性及高的接触疲劳和弯曲疲劳强度。而心部仍为低碳,具有足够的韧性和一定的强度。许多重要的机器零件,如齿轮、凸轮、轴类等有些就是这样热处理的。显然,渗碳可使同一材料制作的零件兼有高碳钢和低碳钢的性能、相当于是—种复合材料。

(1)渗碳方法 渗碳方法在生产中通常分为固体渗碳、液体渗碳和气体渗碳等三种,常用的是前、后二种,尤其气体渗碳应用最广泛。

固体渗碳是把低碳钢件放在四周填满固体渗碳剂的箱内加以密封,再加热到渗碳温度($900 \sim 950^{\circ}\text{C}$),保温一定时间,使零件表面增碳的渗碳方法。固体渗碳剂由一定大小的木炭颗粒(约占 90%)加起催渗作用的碳酸盐(约 10%左右)均匀混合而成。渗碳保温时间视渗碳层深度的要求而定,一般按 $0.10 \sim 0.15\text{mm/h}$ 估算。固体渗碳的周期长、生产率低、劳动条件差、渗碳层深度及质量不易控制,有逐渐被气体渗碳取代的趋势。但固体渗碳设备简单,工艺简便,适宜单件或小批量生产以及有盲孔零件的渗碳。故在生产中仍有一定的应用价值。

液体渗碳是在熔融的液态渗碳介质中进行渗碳的方法。液体渗碳剂含加热介质(氰盐)、渗碳介质(氰盐或碳化硅或石墨等)和催化剂(碳酸盐)等。液体渗碳的优点是加热均匀、速度快、便于直接淬火、可实现局部渗碳、质量易保证。缺点是成本高、有毒、零件渗碳后清洗困难、大批量生产不经济。

气体渗碳是把钢件放入含有气体渗碳介质的密封高温炉罐中加热保温,使零件表面增碳的渗碳方法,见图 9-52。气体渗碳介质可分为两大类:一是液体介质(含有碳氢化合

物的有机液体),如煤油、苯、醇类和丙酮等,使用时直接滴入渗碳炉内,经裂解后产生活性碳原子;二是气体介质,如天然气、吸热式气氛、丙烷气及煤气等,使用时直接通入炉内,经裂解后用于渗碳。生产中无论采用何种渗剂,产生的炉气成分都是很复杂的。一般含有饱和碳氢化合物(C_nH_{2n+2}),如甲、乙、丙烷等烷类、不饱和碳氢化合物(C_nH_{2n}),如乙烯、丙烯及 CO , CO_2 , N_2 , H_2 , O_2 和 H_2O 等。其中甲烷(CH_4), CO 起渗碳作用; O_2 , CO_2 , H_2O 等会使零件氧化和脱碳,不利于渗碳; N_2 , H_2 对渗碳没有太大影响。

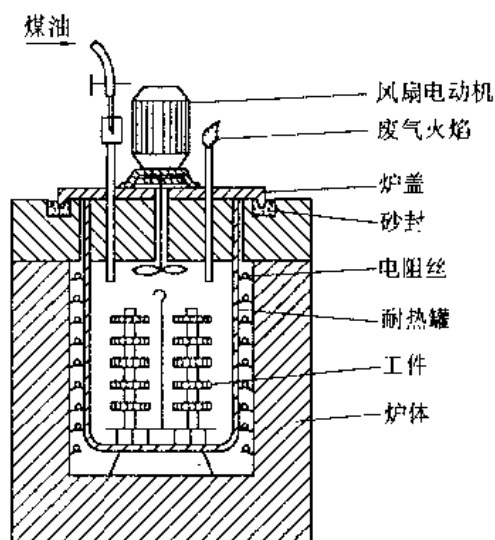


图 9-52 气体渗碳法示意图

生产中应注意,采用煤油、焦苯渗碳时,由于热裂分解出的活性碳原子过多,不能全部被工件表面吸收,而在表面沉积成碳黑、焦油等,阻碍渗碳造成渗碳层深度及碳浓度不均匀等缺陷。为此,近年来发展了滴注式可控气氛渗碳,它通常用两种有机液体同时滴入炉内,一种液体(如甲醇)产生的碳势较低,作为稀释气体;另一种液体(如丙酮)产生的气体碳势较高,作为富化气。通过改变两种液体的滴入比例,利用露点仪或红外分析仪或氧化锆探头控制渗碳气氛的碳势,使零件表面的碳含量控制在所需范围内。再者,从气体发生炉直接向渗碳炉内通入一定成分的可控气氛(如吸热式气氛)作为稀释气,并加少量高碳势的原料气(如甲烷、丙烷等)作为富化气。控制好两者比例即可得理想渗碳气氛,同样可利用 CO_2 红外仪等调节炉内碳势,达到精确控制零件表面要求的碳含量。

3. 渗碳后的组织

常用渗碳钢为低碳钢($W_c = 0.15\% \sim 0.25\%$)或低碳合金钢,它们渗碳后渗层中的碳含量表面最高,由表及里逐渐降低至原始碳量。所以,渗碳缓冷组织表层为过共析组织($P +$ 碳化物),往里为共析组织(P)和亚共析组织($P + F$)的过渡区,直至原始组织,见图 9-53。渗碳层深度是渗碳工件的主要技术要求之一,我国过去一般按过共析层 + 共析层 +

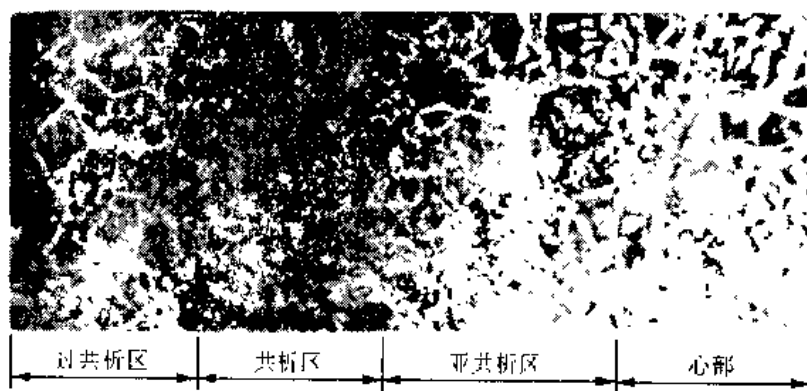


图 9-53 渗碳缓冷后的金相组织

1/2过渡区计算渗碳层深度。近年来我国为了与国际标准 ISO 统一而颁布了相应的标准 (GB9450-88), 规定了钢件渗碳淬火后有效硬化层深度的测定方法。即试验压力为 9.807N 时由工件表面至维氏硬度值为 550Hv 处的垂直距离。硬化层深度的要求可根据最佳硬化率(最佳硬化深度/截面厚度)确定。从疲劳强度考虑, 渗碳齿轮的最佳硬化率为 0.10 ~ 0.15。根据渗层组织和性能要求, 一般零件表层碳含量控制在 0.85% ~ 1.05%。若碳量过高会出现较多的网状或块状碳化物, 碳量过低则硬度不足、耐磨性差。渗层厚度一般为 0.5 ~ 2.0mm, 渗层碳浓度变化应当平缓, 宜使渗层与基本结合良好。

4. 渗碳后的热处理

渗碳工件必须经过淬火、回火处理后才能达到表层高硬度、心部韧性高的要求。图 9-54 是渗碳后常用的各种热处理方法, 通常根据零件的材料和性能要求进行选择。

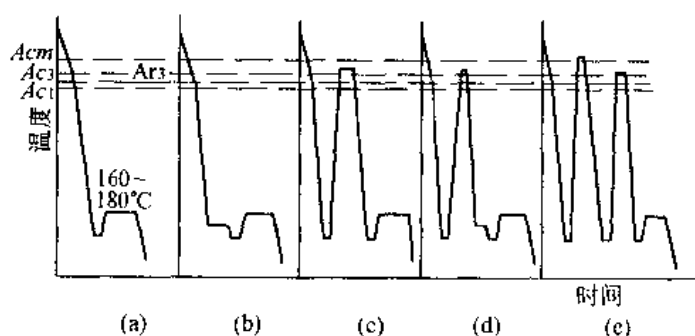


图 9-54 渗碳后常用的热处理方法

(a) 预冷直接淬火; (b) 预冷后分级淬火; (c) 一次淬火; (d) 一次淬火的分级淬火; (e) 二次淬火

(1) 直接淬火法 对于本质细晶粒钢通常渗碳后随炉或出炉预冷到稍高于心部成分的 Ar_3 温度(避免产生铁素体)后直接淬火。预冷主要是减少零件与淬火介质的温差、减少淬火应力和变形。该法效率高、成本低、氧化脱碳倾向小, 但其仅适用于过热倾向小的本质细晶粒钢。

(2) 一次淬火法 工件渗碳后置于空气或冷却坑中冷至室温, 然后加热淬火。该法可细化晶粒、改善组织、提高力学性能。淬火温度应兼顾表层和心部要求, 一般略高于心部的 Ac_3 (如合金钢), 碳钢多在 $Ac_1 \sim Ac_3$ 之间。该法多用于固体渗碳件或本质细晶粒钢渗碳后不能直接淬火者(如渗碳后需机械加工), 它在生产中应用广泛。

(3) 二次淬火法 这是一种同时保证心部与表面都获得高性能的方法, 即工件渗碳冷却后两次加热淬火。首次淬火的目的是细化晶粒和消除表层中的网状碳化物, 加热温度约在 850 ~ 900℃ 之间; 二次淬火是使渗层获得细小粒状碳化物和隐晶马氏体, 以保证获得高强度和高耐磨性。加热温度约 760 ~ 820℃ 之间。

该工艺复杂、成本高、效率低、变形大, 仅用于要求表面高耐磨性和心部高韧性的零件。

淬火后一般都要进行 150 ~ 200℃, 保温 2 ~ 3 小时的低温回火。

近年来, 渗碳工艺的进展主要表现在两方面: 一是可控气氛渗碳工艺的发展, 其方向是机械化、自动化及采用氧探头等更为先进的碳势控制技术; 二是渗碳工艺过程的强化,

目前已有高温渗碳、真空渗碳、高频渗碳、流态床渗碳等,有的已开始用于生产。

5. 钢的渗氮(氮化)

渗氮也称氮化,是指向工件表面渗入氮原子,形成富氮硬化层的化学热处理工艺。根据工艺目的的不同,分为强化渗氮和耐蚀渗氮;根据温度不同,分为一段、二段和三段氮化;根据使用介质的不同,分为气体、液体和固体渗氮,前者应用最广。

气体渗氮是将氨气通入加热至渗氮温度的密封渗氮罐中,使其分解出活性氮原子并被钢件表面吸收、扩散形成一定厚度的渗氮层。氨气(NH_3)在 380°C 以上与铁接触后分解出活性氮原子(即 $2\text{NH}_3 \longrightarrow 3\text{H}_2 + 2[\text{N}]$),它被钢件表面吸收并溶解在 $\alpha\text{-Fe}$ 中形成固溶体。当含氮量超过溶解度时,即形成氮化物 FeN 和 Fe_2N 等。

氮化主要使工件表面形成氮化物层来提高硬度和耐磨性。氮和许多合金元素如铬、钼、铝等均能形成细小的氮化物。这些高硬度、高稳定性的合金氮化物呈弥散分布,可使渗氮层具有更高的硬度和耐磨性,故氮化用钢常含有 Al 、 Cr 、 Mo 、 Ti 、 V 等,而 38CrMoAl 钢成为最常用的氮化钢。

渗氮层厚度的选择应视工件不同而有所区别。以强化表面为目的渗氮,一般在 $0.15 \sim 0.75\text{mm}$ 之间,氮化温度 $500 \sim 570^\circ\text{C}$,氮化时间 $10 \sim 100\text{h}$ 。这是由于氨气分解温度较低、氮原子扩散速度慢的缘故。

为获致密耐蚀的 ϵ 相层的抗蚀渗氮,其渗氮层厚一般为 $0.015 \sim 0.06\text{mm}$ 。为加速渗氮过程,渗氮温度可提高到 $590 \sim 720^\circ\text{C}$ 。氮化时间一般不超过 2h 。它适用于碳钢、低合金钢及铸铁件。

强化渗氮的钢件渗氮前需调质处理,以提高钢件心部的强韧性,渗氮后一般不再热处理。

与渗碳相比,钢件渗氮后有很高的表面硬度($\text{Hv}950 \sim 1\,200$)、高的耐磨性。并且它们可保持到较高温度($560 \sim 600^\circ\text{C}$),故其热硬性及热稳定性好。由于渗氮后表层比容增大,产生较大的压应力,因此有高的疲劳强度,同时还有高的抗咬合性及低的缺口敏感性。由于氮化温度低且渗氮后不再热处理,所以工件变形很小。此外,因氮化后表层存在一致密的化学稳定性高的 ϵ 相层,故有很高的耐腐蚀能力。鉴于上述性能特点,渗氮在机械工业中被广泛应用,尤其适宜许多精密零件的最终热处理。例如,镗床镗杆、磨床主轴、精密机床丝杠、内燃机曲轴及各种精密齿轮和量具等。

氮化最大的缺点是工艺时间太长,且成本高、渗氮层薄而脆。为缩短渗氮周期、目前出现了辉光离子渗氮、卤化物催渗及高频感应加热渗氮等方法。前者还兼有降低渗层脆性、显著提高韧性和疲劳强度等优点。

6. 钢的碳、氮共渗

向钢件表层同时渗入碳和氮的过程称为碳氮共渗。最早,碳氮共渗是在含氰根的盐浴中进行,故又称氰化。

碳氮共渗按介质分为固体、液体和气体三种,应用最普遍的是后者。不论哪种共渗方法,均是渗碳与氮化工艺的综合,兼有两者的优点,它具有如下的特点:

(1)氮的渗入降低了钢的临界点。共渗可在较低的温度进行。工件不易过热,便于直接淬火。

(2)氮的渗入增加了共渗层过冷奥氏体的稳定性,使其淬透性提高,共渗后可采用较缓的冷却速度进行淬火,从而减少变形与开裂。

(3)碳氮共渗的速度比渗碳或氮化都快。这—是氮降低共渗层的临界点;二是氮的存在增大了碳的扩散系数,使扩散速度增加。

(4)共渗层比渗碳层具有较高的耐磨性、耐腐蚀性和疲劳强度。比氮化层具有较高的抗压强度和较低的表面脆性。

按共渗温度,—般分为高温($900 \sim 950^{\circ}\text{C}$)、中温($700 \sim 880^{\circ}\text{C}$)和低温($500 \sim 560^{\circ}\text{C}$)三种。前两种以渗碳为主,后者以渗氮为主,又称氮碳共渗。因后者最初用于中碳钢,目的是提高耐磨性及疲劳强度,而硬度提高不多(碳素钢),脆性较小,故又谓之软氮化,多用于工模具。习惯上所说的碳氮共渗,多指中温气体碳氮共渗,多用于结构零件。

中温气体碳氮共渗温度是 $840 \sim 860^{\circ}\text{C}$,共渗介质有多种,最简便的是将渗碳气体和氨气同时通入密封炉内,在共渗温度下分解出活性碳、氮原子并渗入工件表面形成共渗层。零件共渗后需进行淬火及低温回火。—般零件的共渗层深为 $0.5 \sim 0.8\text{mm}$,共渗保温约为 $4 \sim 6\text{h}$ 。气体软氮化的温度—般是 $520 \sim 570^{\circ}\text{C}$,以渗氮为主,保温时间—般 $3 \sim 4\text{h}$ 。共渗剂—般用吸热式气氛和氨气混合气,也有用尿素、甲酰胺、三乙醇胺以及醇类加氨气。该工艺可有效地提高零件的耐磨性、疲劳强度、抗咬合性等。同时生产周期短、成本低、零件变形小、不受钢材限制(碳钢、合金钢及铸铁均适用)。

7. 钢的渗硼

渗硼是用活性硼原子渗入钢件表层,形成硼化铁的—化学热处理工艺。渗硼能显著提高钢件表面硬度(HV1 400 ~ 2 300)和耐磨性、有良好的耐热性、热硬性和耐蚀性(硝酸例外)。所以,渗硼工艺近年发展迅速。

渗硼层缺点是脆,尤其 Fe_2B 层最易剥落。希望渗硼层由脆性小的单相 Fe_2B 组成。此外,渗硼层研磨加工困难。

根据渗硼介质,渗硼方法分为固体、液体和气体三种。前两种方法应用最多。

固体渗硼剂常以硼铁粉或 B_4C 作供硼剂,加入 $5\% \sim 10\%$ 。 KBF_4 作—催化剂,再加入 $20\% \sim 30\%$ 木炭或 SiC 作填充剂而组成。它与固体渗碳的操作方法相似,即工件与渗硼剂—起装箱密封加热,渗后可随箱空冷。

液体渗硼即盐浴渗硼,最常用的盐浴渗硼剂由提供活性硼原子的无水硼砂,作为还原剂的碳化硅或碳化硼组成,还可加入氯化钡或氯化钠以降低熔盐熔点,改善流动性。该工艺优点是设备简单、速度快、操作简便。

渗硼温度多是 $850 \sim 950^{\circ}\text{C}$,保温 $4 \sim 6\text{h}$ 。渗硼层深—般为 $0.1 \sim 0.3\text{mm}$ 。工件渗硼后表面形成呈针状或舌状的 Fe_2B (或 $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$),其下为由增碳区形成的合金碳化物和珠光体构成的过渡区。

只要求耐磨,不要求心部强度的钢件渗硼后可不淬火。有要求者可采用油淬或分级淬火,以减少内应力,防止渗层开裂,淬火后应及时低温回火。渗硼主要用于高温下工作的工模具及结构零件。可成倍增加其使用寿命。

8. 渗金属

渗金属是将金属元素渗入工件表面的—化学热处理工艺,使其具有特殊的物理、化学性

能或强化表面。例如,渗锌使工件耐大气腐蚀。渗铝可提高工件抗高温氧化能力等。对某些仅要求表面具有特殊物理、化学性能的零件,可用成本低廉的普通钢材通过渗金属来代替质高价贵的高合金钢。

渗金属常用的元素有 Cr, Al, Ti, Nb, V, Ni, W, Zn, Co 等。渗金属的机理仍包含渗剂的分解,工件表面对活性渗入元素原子的吸收及其向工件内部扩散等三个基本过程。但因金属元素原子半径均较大,与铁多形成置换固溶体,扩散需要更大的激活能。因此,渗金属一般速度很慢、渗层较薄,多是高温长时间处理。

渗金属分为直接渗入法和镀(涂)渗法。前者同其他化学热处理,有固体法、液体法和气体法三种。后者是用镀层或涂层的方法先将欲渗入的金属覆盖在工件表面,再加热使之扩散。

最常见的渗金属是渗铝和渗铬。

渗金属法的进一步发展是多元共渗,即在金属表面同时渗入两种或两种以上的金属元素。例如,铬铝共渗、铬钒共渗等。目前还出现了同时渗入金属元素和非金属元素的多元共渗。例如,硼钒共渗、铬铝硅和铝钒氮等三元共渗。

多元共渗的目的:一可兼备各个单元素的优点,克服单一渗的不足。例如硼钒共渗,可兼取单一渗钒层的硬度高、韧性好和单一渗硼层层深较厚的优点。克服了渗钒较薄及渗硼层较脆的缺点,获得较好的综合性能;二是多元共渗的处理温度一般比单元素渗要低,这在热处理中会带来一系列好处。总之,多元共渗是当前化学热处理的发展动向之一。

9.11 其他热处理与表面热处理新技术

先进的热处理技术可大幅度提高产品质量和成倍延长使用寿命,故热处理新技术、新工艺的研究和开展,倍受世人关注。当前热处理工艺技术正向着优质、高效(率)、节能、无(公)害,低消耗的方向发展。

本节主要介绍较为成熟和很有发展的几种(其他)热处理与新技术。

9.11.1 其他热处理

1. 真空热处理

真空热处理系指金属工件在低于大气压力,真空度为 $1 \sim 10^{-6} \text{ mmHg}$ 的极稀薄的物质空间中进行的热处理工艺。其主要优点是:零件变形小,表面光亮洁净,可减少或省去磨削余量;化学热处理时渗速快、渗层浓度均匀易控;节能、无公害、工作环境好;能显著提高零件质量和使用寿命。因为在极稀薄而纯净的真空气氛中加热,氧化性气体含量极低,工件表面无氧化脱碳。同时具有净化表面(去除氧化物)、除脂(去除油污)、脱气(脱逸出金属中的氢、氧、氮)等作用。但真空中加热速度缓慢、设备复杂而昂贵。真空热处理工艺可归为:真空退火、真空淬火、真空化学热处理。

(1)真空退火 该工艺主要用于活性金属,耐热金属,不锈钢的退火;铜及铜合金的光亮退火;真空管材的脱气退火;磁性材料的去应力退火等。为保证退火质量,应正确选择退火温度、时间、冷却速度和真空度。具体数值参见有关资料或手册。

(2)真空淬火 系指工件在真空中加热后快速冷却的淬火方法。淬火冷却可用气冷(惰性气体或高纯氮气)、油(真空淬火油)冷或水冷,应视工件材料选择。真空度不必高,如钢材一般 $1 \sim 10^{-2}$ mmHg。因真空加热速度较慢,应增加保温时间。它广泛用于各种高速钢,合金工具钢、不锈钢及时效合金、硬磁合金的固溶淬火。不足的是设备复杂、昂贵、淬火介质的冷却能力有待提高。真空淬火后,应真空回火。

(3)真空化学热处理 多种化学热处理(渗碳、渗金属等)均可在真空中进行。如真空渗碳,它具有渗碳速度快,渗碳时间减少近半,渗层均匀,表面无反常组织及氧化。

2. 形变热处理

它是将塑性变形和热处理有机结合的复合工艺。它能同时发挥形变强化和热处理强化的作用,提高材料的力学性能,获得单一强化方法达不到的强韧化效果。同时,还简化工序、降低成本,减少能耗和材料烧损。

(1)形变热处理的分类及特点 形变热处理的方法很多,通常分为相变前形变、相变中形变和相变后形变等三类。下面介绍第一类。

(a)高温形变热处理 即在奥氏体稳定区形变后立即淬火,发生马氏体相变并回火至所需性能。例如,热轧淬火、锻热淬火等。它适用于柴油机连杆、曲轴等调质结构件。

(b)低温形变热处理 即在亚稳奥氏体区形变后立即淬火,并回火至所需要的性能。可保证在具有一定塑性的前提下,大幅度提高强度。例如,高强度钢的抗拉强度能从淬回火后的 1700MN/m^2 提高到 $2453 \sim 2747\text{MN/m}^2$,冲击韧度达 $30 \sim 50\text{J/cm}^2$,约提高一倍。用于要求强度相当高的零件,如飞机起落件、汽车板簧、炮弹壳等。

(2)形变热处理的强化机理 形变热处理获得强韧化的主要原因是:①相变前形变可细化奥氏体晶粒,至使淬火马氏体细化,低温形变的细化效果优于高温形变。因低温形变后位错密度增加,使马氏体强化,形核率增大。随形变温度升高,尤其高温形变将伴随形变过程发生回复和再结晶,使位错密度降低,强化因素减少或消失。所以,应严格控制高温形变的温度和变形量,特别是严控形变后淬火前的停留时间,形变后立即淬火。②形变热处理使钢中碳化物均匀弥散析出, M_s 点升高,板条马氏体量增多。这既提高强度,又改善韧性。③形变增大奥氏体位错密度,淬火后发生相变被马氏体继承,且马氏体中产生大量极细微的亚晶块组织。④形变热处理改变了脆性相的数量及分布,使结构钢的高温 and 低温回火脆性得以减弱。高温形变热处理效果更显著,这是高温形变后改变了奥氏体晶界结构所致。

3. 复合热处理

近年来,为了充分发挥各种热处理特点,将几种不同的热处理工艺进行合理组合,以获得优于任何单一方法处理后的性能与效果。这种组合称为复合热处理。目前已开始把各种整体强韧化处理,表面合金化,形变热处理等工艺相互交叉复合,出现甚多的复合热处理工艺,下面仅介绍其中一部分。

(1)表面合金化 + 淬火

①渗氮 + 整体淬火。高碳钢工件,经渗氮后再整体淬火,能获得高硬度、高疲劳极限、高耐磨性及良好的耐蚀性。此法处理后工件表面获得残余压应力。例如,处理 GCr15 轴承件,其寿命可提高 $2 \sim 3$ 倍。

②渗氮 + 高频表面淬火 渗氮后再进行感应加热表面淬火,可消除或减低渗氮白亮层的脆性,加深硬化层,获得细小的含氮马氏体。提高硬度和强度,增大表面残余压应力,极大地提高材料的抗疲劳能力。该法适用于同时要求有较高疲劳强度和表面硬度者。

③渗碳 + 高频淬火 将渗碳后的零件进行高频淬火,在表面硬化的同时可减少淬火变形。

此外,还有软氮化 + 整体淬火、软氮化 + 高频淬火等复合工艺。

(2)表面硬化 + 低温渗硫 这是一类表面硬化加润滑处理的复合热处理工艺。其特点多是低温(180~190℃)电解渗硫与工件表面硬化后的低温回火过程相结合。即简化工艺又省能;既保证工件表面的硬化效果又增加润滑性。这是由于低温渗硫后可在已硬化处理的工件表面形成一层摩擦系数小的 FeS。

应用的复合工艺有:高频淬火 + 低温渗硫、渗碳淬火 + 低温渗硫、碳氮共渗淬火 + 低温渗硫以及渗氮 + 低温渗硫等。

(3)淬火 + 高、中温回火温度下的化学热处理 ①调质 + 软氮化 该工艺特点是利用软氮化温度(520~570℃)与调质处理高温回火温度相近而同时进行。可简化工序又节省能源。

②分级淬火 + 软氮化 该工艺可将软氮化和分级淬火加以复合同时进行。例如,对高速钢工具淬火后在三次 560℃ 回火时施以软氮化,可提高表面硬度、减少工序、提高效率。

此外,还有调质 + 氮化、调质 + 渗硫、调质 + 硫氮共渗等工艺。

除上述复合热处理外,还有复合金属共渗和三元以上的复合渗以及表面镀覆加热处理等复合工艺。

9.11.2 表面热处理新技术

它以非传统的新工艺手段使工件表面获得与基体材料不同的化学成分、组织结构及所需使用性能。表面处理新技术种类很多,仅介绍气相沉积,离子注入、热喷涂、化学镀。

1. 气相沉积

气相沉积是气相中的纯金属或化合物在零件表面沉积,形成具有特殊性能膜层的方法。根据气相沉积成膜机理的不同,分为化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)和等离子化学气相沉积(PCVD)等三种类型。

化学气相沉积是把工件在炉中加热至高温后,向炉内通入反应气,使其热分解、发生化学反应生成新化合物并沉积在工件表面。例如,为使工件表面沉积 TiC 超硬涂覆层,可将工件置于通以氢气的炉内真空反应室,加热至 900~1100℃,以氢为载体气将 TiCl_4 和 CH_4 带入反应室,在工件表面发生化学反应($\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{TiC} + 4\text{HCl} + \text{H}_2$),生成 TiC 便沉积于工件表面。

物理气相沉积工艺方法很多,如真空蒸镀、阴极溅射、离子镀等,可以镀覆 Ti、Al 以及某些高熔点材料。由于处理后表面硬度高,处理温度低、变形小,外观色泽好,故近年来发展很快。已被用于光学、电子、纤维、机械等工业以及玩具、日用品等方面。

真空蒸镀是把工件与沉积材料同放在真空($10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mmHg}$)室后,用电子束加热室下方坩埚内的沉积材料,使其迅速熔化蒸发而产生原子或分子,飞向室上方的工件表面。

当粒子接触到工件表面后便在其上凝结形成一定厚度的沉积层。

离子镀区别于真空蒸镀的是先在蒸发源与工件之间加一电场,使工件带负电。然后通入惰性气体,使其在电场作用下辉光放电,在工件周围形成一等离子区。当蒸发粒子飞向工件途径等离子区时被部分电离,离子经电场作用加速飞向工件表面并沉积其上。故可提高沉积层与基体的结合力、缩短沉积时间。一般多用氢气,压力为 $1 \sim 10^{-1}$ mmHg,所加电压为 $1 \sim 5$ kV。

溅射是利用高能离子轰击极靶(原材料制成),产生溅射现象。使具有一定能量的原子从极靶表面逸出,随后沉积于工件表面上。变换极靶材料,可获不同的金属或化合物沉积层。

等离子体化学气相沉积是将某些化学反应气体通入真空室中,在电场作用下使不同成分的离子飞向工件表面并形成新相的沉积层。它有别于 PVD 法的是室内有化学反应发生,后者则无。PCVD 法能促进化学反应过程、降低沉积温度。该法能形成 TiC, AlN, TiN, Al_2O_3 , SiC 等薄层,获得耐磨、耐热等特殊性能。

2. 离子注入

该工艺是根据工件表面所需性能来选择适当种类的原子,使其在真空电场中离子化,引出离子束流并在强电场作用下使离子加速,直接注入到工件表面,形成一定深度的离子注入层,改变表层的结构和组分,以获得新的性能。

离子注入层是注入离子与表层基体原子形成的亚稳态或平衡态表层合金或陶瓷埋入层,但形成非晶态表层为最多。

离子注入工艺特点是:①可向金属或合金材料表面注入任何所需元素,且不受热力学相平衡或固溶度等因素限制。②离子注入的深度由离子注入机具有的能量决定。例如,目前常用能量为 $100 \sim 200$ keV 的注入机将氮离子注入铁中,注入层深为 $0.1 \sim 0.2 \mu m$ 。但由于注入过程产生热效应及在基体金属中产生空位等均宜于扩散,故实际离子注入层可深达 $1 \mu m$ 。③注入层浓度取决于注入离子的剂量。其剂量可由离子所带电荷的积分进行监视和控制,便于微机控制,实现自动化操作。④离子注入层是原子的直接混合,注入层和基体间不存在明显界面,表层疏松,剥落和晶面腐蚀,故结合牢固。⑤离子注入过程依靠离子高运动能量而非靠热能高温加热渗透至工件表面,故工件无变形问题即使精密工件的尺寸精度和光洁度一般均无变化。⑥金属离子注入的温度和注入后的温度可以任意控制,便于研究金属的相变及扩散等。⑦仅改变材料表面的表面特性。如改善金属的磨损、硬度、氧化、腐蚀疲劳等性能,以及改善材料的磁、光、超导和半导体性能等。仍可保持基体材料的结构和性能。⑧无公害、清洁、安全可靠。⑨离子注入的缺点是设备昂贵、成本较高、注入层较薄、重载工件使用受限。

3. 热喷涂

热喷涂是用专用设备把某种固体物质加热熔化或软化并加速喷射到工件表面,形成一种覆盖物薄层(涂层)以获所需性能的工艺方法。

喷涂所用材料及喷涂对象种类多、范围广。诸如金属、合金、陶瓷等均可作为喷涂材料,而金属、陶瓷、玻璃、石膏、木材、布帛、纸张等都能被喷涂而获得所需性能。同时,热喷涂操作温度低(一般 $30 \sim 2000^\circ C$),被喷涂物温升小,热应力引起的变形小。热喷涂操作过

程较为简单、迅速(比电镀时间短得多)、且不受零件尺寸限制,涂层厚度较易控制,层厚约几十微米至几毫米;可使普通材料获得某些特殊的表面性能。如耐磨、耐蚀、耐热抗氧化、耐辐射、隔热、密封、导电、绝缘等性能。以节约贵重材料,提高产品质量和使用寿命。鉴于上述特点,热喷涂广泛用于机械、建筑、造船、车辆、化工、纺织等工业中。

热喷涂的热源有气体火焰、气体放电、电弧、电加热、爆炸能量、激光束等五类。各类热源与不同形态(粉末、棒材、线材等)的喷涂材料可组合成许多热喷涂方法。如粉末火焰喷涂、棒材火焰喷涂、等离子喷涂、感应加热喷涂、线材电爆喷涂、激光喷涂等。

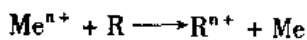
热喷涂全过程一般包括:加热—加速—熔化—再加速—撞击基体—冷却凝固—形成涂层等工序。

4. 化学镀

化学镀是将具有一定催化作用的制件置于装有特殊组分化学剂的镀槽中,制件表面与槽内溶液相接触,无需外电流通过,利用化学介质还原作用,将有关物质沉积于制件表面并形成与基体结合牢固的镀覆层的工艺方法。

镀槽中的化学剂一般由金属盐(供给待镀的金属正离子)、还原剂、络合剂(防止还原剂沉淀)、稳定剂(增加镀液稳定性并防止其自发分解)。还原剂是为阳极反应提供电子,一般多用电位低的磷酸或有机酸盐。

化学镀的原理是当制件浸入镀液后,于制件表面发生如下的阴极反应和阳极反应:



由于制件表面无电化学反应,致使镀液中的金属离子成为原子而沉积其上形成镀层。

化学镀一般室温下进行,镀覆速度慢、时间长。故常用提高温度、加强搅拌、加入有机酸增速剂等方法来提高速度。化学镀的必要条件是有催化剂,使制件表面活化。有些被镀金属(镍、钴、铌、钼等)本身就是反应的催化剂,这样整个化学镀过程就具有自动催化作用,使上述反应不断进行,镀层逐渐加厚。对不具有自动催化表面的制件,如塑料、玻璃、陶瓷等非金属,通常需经特殊的预处理,使表面活化而具有催化作用方能进行化学镀。

与电镀比较,化学镀的优点是:均镀和深镀能力好,形状复杂的镀件表面也可获厚度均匀的镀层;镀层致密、孔隙少;既可镀纯金属,又能镀合金,甚至还可获非晶态镀层;可对金属、非金属、半导体等各种材料镀覆;设备简单,不需外加直流电源,操作容易;镀层具有特殊的力学、化学和物理性能。如Ni-P镀层具有优良的耐磨性和耐蚀性。其缺点是镀液稳定性较差,寿命短,维护、调整及再生较难,镀覆速度慢、成本较高。

目前,化学镀覆镍、钴、铜、金、银、钯、铂、锡,以及镀合金和化学复合镀层,已被工业采用。这种新的工艺技术已被逐渐接受,它在表面处理技术中占有重要的地位。

习 题

1. 试述奥氏体的形成过程及细化奥氏体晶粒的方法。
2. 何谓奥氏体的本质晶粒度、实际晶粒度、起始晶粒度?说明晶粒大小对性能的影响。

3. 试分析 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 状态图给出的临界点与生产实际中加热、冷却时的临界点有无区别?
4. 试比较亚共析、共析和过共析碳钢的 TTT 图,并说明影响 TTT 图的因素。
5. 试比较共析碳钢的 CCT 图与 TTT 图以及它们在实际热处理中的意义。
6. 画出共析碳钢的 TTT 图。为获得下列组织应选用何种冷却方法?并在 TTT 图中画出冷却曲线。(1) $\text{S}+\text{P}$;(2)全部 B_F ;(3) $\text{M}+\text{A}_\text{R}$;(4) $\text{T}+\text{M}+\text{A}_\text{R}$;(5) $\text{T}+\text{B}+\text{M}+\text{A}_\text{R}$
7. 何谓珠光体片间距和珠光体领域?它们受哪些因素影响?说明其对力学性能的影响。
8. 奥氏体在什么条件下可以转变为片状珠光体?在什么条件下将转变为粒状珠光体?
9. 何谓马氏体?说明马氏体相变的主要特征。
10. 马氏体组织有几种基本类型?它们的形成条件、组织形态、晶体结构、力学性能有何特点?
11. 马氏体的强度和硬度主要取决于碳含量,而塑性和韧性主要取决于亚结构的说法对否?为什么?
12. 碳在 $\alpha-\text{Fe}$ 中的过饱和度可高达 2%,此说法对否?为什么?
13. 试述钢中典型上贝氏体、下贝氏体的组织形态,并比较它们的异同。
14. 试比较贝氏体转变与珠光体转变和马氏体转变的异同。
15. 试比较上贝氏体和下贝氏体的力学性能。并说明在生产中的应用。
16. 试述淬火锅回火时的组织转变。
17. 说明钢的几种常见回火组织类型、获取条件、组织特点及力学性能。
18. 何谓回火脆性?说明回火脆性的类型、特点及其抑制方法。
19. 简述常用退火工艺方法的种类、目的、特点及用途。
20. 指出下列钢件正火的主要目的及正火后的组织:(1)20 钢齿轮(2)45 钢小轴(3)T12 钢锉刀。
21. 何谓钢的淬透性?淬硬性?说明影响淬透性、淬硬性及淬透层深度的因素。
22. 试述淬火的目的是、淬火方法的种类、并比较各种淬火方法的优缺点。
23. 为减少淬火冷却过程中的变形和开裂应采取什么措施?
24. 有一 $\phi 12\text{mm}20$ 钢制工件,经渗碳后空冷,随后进行正常的淬火及回火。试分析工件在渗碳空冷后及淬火回火后由表及里的组织。
25. 试比较索氏体、屈氏体、马氏体和回火索氏体、回火屈氏体、回火马氏体之间在形成条件、金相形态与性能上的主要区别。
26. 今有一种 45 钢齿轮,约 1 万件,其所承受的接触应力不大,但要求齿部耐磨性好,热处理变形小。试问该件应选用何种表面处理?为什么?

第十章 工业用钢

钢是经济建设中非常重要的金属材料。尽管有色金属、陶瓷、塑料及复合材料的应用日益广泛,但钢仍是应用最广的工程材料。并且随着现代工业的发展和科学技术的进步,对金属材料的性能要求愈来愈高。因此,对工业用钢势必有相应的深入研究和不断发展。

10.1 钢的分类及编号

10.1.1 钢的分类

现代生产中使用的钢材品种繁多,为了便于生产、管理、选用和研究,有必要对钢加以分类及编号,可从不同角度把钢分成若干类型。

1. 按用途分类

按用途可把钢分为结构钢、工具钢、特殊性能钢三大类。

结构钢用于制作工程结构及制造各种机器零件。工程结构用钢包括普通质量的碳素结构钢及普通低合金钢。各种机器零件用钢主要包括渗碳钢、调质钢、弹簧钢及滚动轴承钢等。

工具钢用于制造各种工具。根据其用途不同,可分为刃具钢、模具钢与量具钢。

特殊性能钢是具有特殊物理或化学性能的钢,分为不锈钢、耐热钢、耐磨钢及磁钢等。

2. 按化学成分分类

按钢的化学成分分为碳素钢及合金钢。碳素钢又按含碳量分为低碳钢($w_C \leq 0.25\%$);中碳钢($w_C = 0.25\% \sim 0.60\%$);高碳钢($w_C > 0.60\%$)。合金钢按合金元素总含量分为低合金钢($w_{Me} < 5\%$);中合金钢($w_{Me} = 5\% \sim 10\%$);高合金钢($w_{Me} > 10\%$)。另外,根据钢中所含主要合金元素种类不同,也可分为锰钢、铬钢、铬钼钢、铬锰钛钢等。

3. 按显微组织分类

钢的显微组织随处理方法不同而异。一般按正火后的组织分为珠光体类、贝氏体类、马氏体类及奥氏体类钢。在有些合金钢中,由于所含合金元素的种类及数量不同,也可能具有过渡类型的混合组织。

4. 按冶金质量分类

主要按钢中的有害杂质磷、硫含量来分类。分为普通质量钢($w_P \leq 0.045\%$, $w_S \leq 0.05\%$);优质钢(w_P, w_S 均 $\leq 0.035\%$);高级优质钢(w_P, w_S 均 $\leq 0.025\%$)。

10.1.2 钢的编号

各国钢材编号方法大致分为两种:一种是采用字母和数字并列的系统(如中、德、俄、日等国);另一种是采用数字系统(如美国)。

我国的钢材编号是采用国际化学符号和汉语拼音字母并用的原则。即(1)钢号中的化学元素采用国际化学元素符号表示,如 Si, Mn, Cr, Mo...等。仅稀土元素用“RE”表示其总含量。(2)产品名称、用途、冶炼和浇注方法等,采用汉语拼音字母表示,见表 10-1。我国的钢材编号方法如下。

1. 普通碳素结构钢

(1) 普通碳素结构钢

表 10-1 名称、用途、冶炼方法及浇注方法代号(部分)

| 名 称 | 牌号表示 | | 名 称 | 牌号表示 | | 名 称 | 牌号表示 | |
|--------|------|--------|-------|------|--------|---------|------|--------|
| | 汉字 | 汉语拼音字母 | | 汉字 | 汉语拼音字母 | | 汉字 | 汉语拼音字母 |
| 平 炉 | 平 | P | 滚动轴承钢 | 滚 | G | 铸 钢 | | ZG |
| 酸性转炉 | 酸 | S | 高级优质钢 | 高 | A | 磁 钢 | 磁 | C |
| 碱性侧吹转炉 | 碱 | J | 船用钢 | 船 | C | 铆螺钢 | 铆螺 | ML |
| 顶吹转炉 | 顶 | D | 桥梁钢 | 桥 | q | 容器用钢 | 容 | R |
| 沸腾钢 | 沸 | F | 锅炉钢 | 锅 | g | 低淬透性钢 | 低 | d |
| 半镇静钢 | 半 | b | 钢轨钢 | 轨 | U | 矿用钢 | 矿 | K |
| 易切钢 | 易 | Y | 焊条用钢 | 焊 | H | 电器工业用纯铁 | 电铁 | DT |
| 碳素工具钢 | 碳 | T | 高温合金 | 高温 | GH | | | |

该类钢牌号表示方法是由代表屈服点的字母(Q)、屈服点数值、质量等级符号(A, B, C, D)及脱氧方法符号(F, b, Z, TZ)等四部分按顺序组成。如 Q235 - A, F, 表示屈服点数值为 235MPa 的 A 级沸腾钢。质量等级符号反映碳素结构钢中磷、硫含量的多少, C、D 级者含量最低, 质量好。脱氧方法符号从 F 起依次分别表示沸腾钢、半镇静钢、镇静钢及特殊镇静钢。后两种钢其牌号中的脱氧方法符号可省略。

(2) 低合金结构钢(编号方法同合金结构钢)

2. 优质碳素结构钢

该类钢的钢号用钢中平均含碳量的两位数字表示, 单位为万分之一。如钢号 45, 表示平均含碳量为 0.45% 的钢。这是正常含锰量的优质碳素结构钢的钢号表示方法。

对含锰量较高的钢, 须将锰元素标出。所谓较高含锰量系指含碳量大于 0.6%, 含锰量在 0.9% ~ 1.2% 者及含碳量小于 0.6%, 含锰量 0.7% ~ 1.0% 者, 数字后面附加汉字“锰”或化学元素符号“Mn”。例如钢号 25 锰或 25Mn, 表示平均含碳量为 0.25%, 含锰量为 0.7% ~ 1.0% 的钢。

沸腾钢、半镇静钢以及专门用途的优质碳素结构钢, 应在钢号后特别标出, 如“15 钢”或“15g”, 即平均含碳量为 0.15% 的锅炉钢。

3. 碳素工具钢

碳素工具钢是在钢号前加“碳”或“T”表示, 其后跟以表示钢中平均含碳量的千分之几的数字。如平均含碳量为 0.8% 的该类钢, 其钢号记为“碳 8”或“T8”。含锰量较高者须

在钢号后标以“锰”或“Mn”。若为高级优质碳素工具钢则在钢号末端加“高”或“A”，如“碳10 高”或“T10A”。

4. 合金结构钢

该类钢的钢号由“数字 + 元素 + 数字”三部分组成。前两位数字表示平均含碳量的万分之几，合金元素以汉字或化学元素符号表示，合金元素后面的数字表示该元素的近似含量，其单位是百分之几。如果合金元素平均含量低于 1.5% 时，则不标明其含量。当平均含量大于或等于 1.5% 至 2.0% 时，则在元素后面标“2”依次类推。如为高级优质钢，在钢号后面应加“高”或“A”。例如，含碳量为 0.36%，含锰量为 1.5% ~ 1.8%，含硅量为 0.4% ~ 0.7% 的钢，其钢号为“36Mn2Si”。

5. 合金工具钢

该类钢的编号原则大体同合金结构钢，只是含碳量的表示方法不同。例如，钢号前表示其平均含碳量的是一位数字，且单位为千分之几；当平均含碳量大于或等于 1.0% 时，不标出含碳量。例如“9 锰 2 钒”或“9Mn2V”钢的平均含碳量为 0.85% ~ 0.95%；而“铬锰”或“Cr·Mn”钢中的平均含碳量为 1.3% ~ 1.5%。

高速钢钢号，一般不标出含碳量，仅标出合金元素含量平均值的百分之几。如“钨 6 钼 5 铬 4 钒 2”或“W6Mo5Cr4V2”。

6. 滚动轴承钢

该类钢在钢号前冠以“滚”或“G”，其后为铬(Cr) + 数字来表示，数字表示铬含量平均值的千分之几。如“滚铬 15”(GCr15)，即是铬的平均含量为 1.5% 滚动轴承钢。

7. 不锈钢及耐热钢

这两类钢钢号前面的数字表示含碳量的千分之几，如“9 铬 18”(9Cr18)表示该钢平均含碳量为 0.9%。但碳含量 $\leq 0.03\%$ 及 0.08% 者，在钢号前分别冠以“00”及“0”，如“00 铬 18 镍 10”(00Cr18Ni10)等。

须注意在钢中能起重要作用的微量元素如钛、铌、锆…等也应在钢号中标出。

10.2 合金元素在钢中的作用

为了改善钢的力学性能或获取某些特殊性能，有目的的在冶炼钢的过程中加入一些元素，这些元素称为合金元素。

由于合金元素与铁、碳以及合金元素之间的相互作用，改变了钢的内部组织结构，从而能提高和改善钢的性能。

10.2.1 合金元素在钢中的分布

钢中常用的合金元素有锰、硅、铬、镍、铜、钨、钼、钛、锆、钴、铝、硼、稀土(RE)等。磷、硫、氮在某些情况下也起合金元素的作用。合金元素加入钢中后的存在形式如下：

1. 溶入铁素体、奥氏体和马氏体中，以固溶体的溶质形式存在，可产生固溶强化。
2. 形成强化相 如溶入渗碳体形成合金渗碳体，或形成特殊碳化物与金属间化合物。

3. 形成非金属夹杂物 如合金元素与氧、氮、硫作用形成氧化物、氮化物和硫化物等。

4. 有些元素在钢中以游离状态存在 如铜、铅等既不溶入铁,也不形成化合物。

合金元素以何种形式存在,主要取决于它们与铁和碳的相互作用情况。

10.2.2 合金元素与铁和碳的相互作用

1. 合金元素与铁的相互作用

合金元素对铁的同素异构转变影响很大。从铁与合金元素构成的二元相图中可知,镍、锰、钴、碳、氮、铜等元素与铁相互作用,使相图中的 γ 区扩大,其中锰、镍、钴无限扩大 γ 区(图 10-1(a)),余者有限扩大(图 10-1(b))。它们均使 A_4 点上升, A_3 点下降(钴例外,随其含量增加而 A_3 点先升后降)。铬、钒、钼、钨、钛、铝、磷、硅等元素与铁相互作用,使相图中的 γ 区封闭,使 α 相区无限扩大(图 10-1(c)),应硼、铌、钽、锆等元素使 γ 区缩小(但不封闭,图 10-1(d));它们均使 A_4 点下降, A_3 点上升(铬量大于7.5%时 A_3 点才上升)。据此可将合金元素分成两大类:扩大 γ 相区的称为奥氏体形成元素,缩小或封闭 γ 相区的称为铁素体形成元素。

2. 合金元素与碳的相互作用

按其与碳的相互作用情况,可分为两类:

(1) 非碳化物形成元素 它包括镍、硅、钴、铝、铜、硼、氮等,常溶入铁中或形成其他化合物。如 Al_2O_3 , AlN , SiO_2 , Ni_3Al 等。

(2) 碳化物形成元素 它包括钛、铌、钒、锆、钼、钨、铬、锰等,属过渡族元素。凡元素原子的次d电子层愈不满,它和碳的亲合力愈大,形成碳化物的倾向愈强,形成的碳化物愈稳定。其中钛、锆、钒、铌为强碳化物形成元素,它们与碳有极强的亲合力;钨、钼、铬为中强碳化物形成元素;锰为弱碳化物形成元素。

根据碳原子半径 r_c 与金属原子半径 r_m 的比值,可将碳化物分成两类:当 $r_c/r_m > 0.59$ 时,形成间隙化合物,如 $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , Fe_3C , M_6C 等;当 $r_c/r_m < 0.59$ 时,形成间隙相,又称特殊碳化物,如 WC , VC , TiC , Mo_2C 等。

合金元素还可溶于碳化物中形成多元碳化物,如 Fe_3Mo_2C 。合金元素溶入渗碳体即为合金渗碳体,如 $(Fe, Cr)_3C$ 等,常用 $(FeM)_3C$ 表示。

10.2.3 合金元素对相变的影响

1. 合金元素对铁碳状态图的影响

三元或多元系相图很复杂,常借助于研究某一合金元素对铁碳状态图的影响,来大致

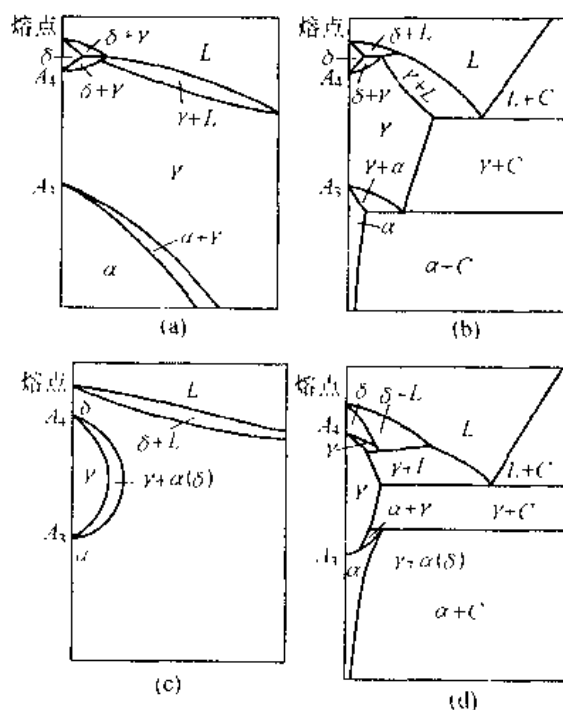


图 10-1 铁及其他合金元素平衡相图类型

L—液相; α , γ , δ —固溶体相;C—化合物

了解合金元素的作用。

合金元素对铁碳状态图的影响主要是：

扩大 γ 区的元素均使 A_4 点上升, A_3 点及 A_1 点下降;使 E 点、 S 点左移。(图 10-2 及

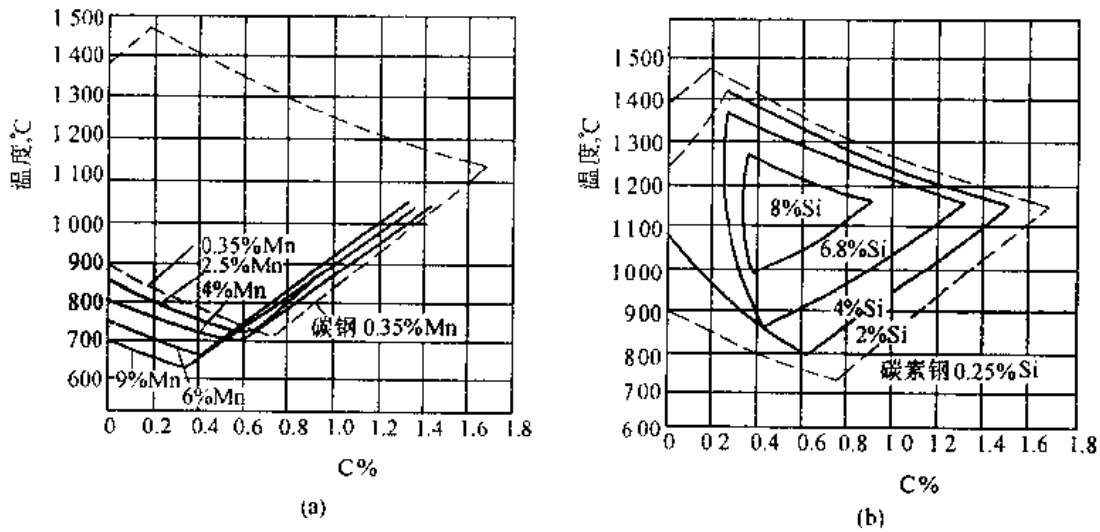


图 10-2 合金元素对铁碳相图中奥氏体区域的影响
(a) 锰的影响 (b) 硅的影响

图 10-3)。

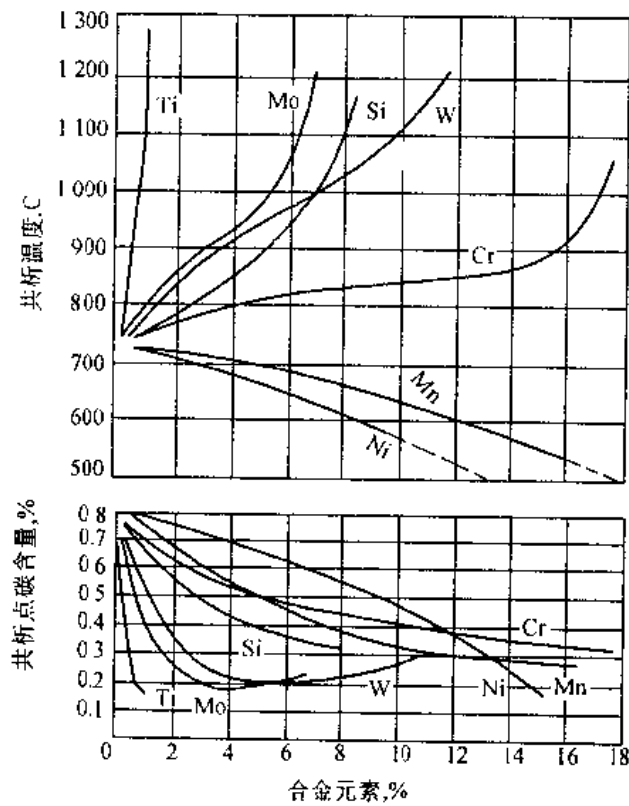


图 10-3 合金元素对钢的共析温度及共析点含碳量的影响

缩小 γ 区的元素使 A_4 点降低, A_3 点及 A_1 点升高;使 E 点、 S 点左移,(图 10-2 及图 10-3)。由于合金元素的影响,要判断合金钢是亚共析还是过共析钢,以及确定其热处理加热或缓冷时相变温度,就不能单纯地直接根据铁碳状态图,而应根据多元铁基合金系相图来分析。

2. 合金元素对钢加热转变的影响

合金元素的影响一是改变奥氏体的形成速度;二是影响奥氏体的晶粒大小。

大多数合金元素(钴、镍除外)均减缓奥氏体的形成速度。这是由于元素会降低碳的扩散系数,同时元素自身的扩散系数又远小于碳的结果。合金钢加热时,欲获得较均匀的、含足够数量合金元素的奥氏体,需更高的加热温度与较长的保温时间。

合金元素(除锰、磷、碳外)会程度不同的阻止奥氏体晶粒长大,按影响程度可分四类:

- (1) 强烈阻止晶粒长大的元素(铝、钛、铌、锆等)。
- (2) 中等程度阻止晶粒长大的元素(钨、钼、铬等)。
- (3) 影响不大的元素(硅、镍、钴、铜等)。
- (4) 促进晶粒长大的元素(中、高碳钢中的锰、磷、碳、氧等)。

3. 合金元素对钢冷却转变的影响

(1) 合金元素对过冷奥氏体等温转变的影响 合金元素(除钴外)溶入奥氏体后,将影响 C 曲线的位置、形状(图 9-6)。其规律是:除钴外,均使 C 曲线右移,增加过冷奥氏体稳定性及钢的淬透性。但碳化物形成元素,如钒、钨、钼、铬等不仅使 C 曲线右移,还改变 C 曲线形状,使其出现两个鼻子(即“C”形曲线)。上部的“C”形曲线为珠光体转变,下部的为贝氏体转变。非碳化物形成元素钴,使 C 曲线左移,但不改变其形状。

(2) 合金元素对马氏体转变的影响

合金元素对马氏体转变的影响虽是多方面的,但主要是对马氏体转变温度和转变量的影响。合金元素(除钴、铝外)溶入奥氏体后使 M_s 及 M_f 降低(图 9-6)。 M_s 温度越低,淬火后钢中残余奥氏体量越多。合金元素 Cr, Ni, Mn, Mo, Co 增大片状马氏体的形成倾向。

4. 合金元素对淬火钢回火转变的影响

合金元素对淬火钢回火过程的组织变化会产生很大影响,从而影响钢的性能。主要表现在提高钢的回火稳定性、产生二次硬化、影响回火脆性。

合金钢中马氏体的分解过程与碳钢相似,但分解速率差距较大。合金元素的作用是通过影响碳的扩散而影响马氏体的分解过程及碳化物微粒的聚集速率,从而影响 α 相中碳浓度的下降速率。合金元素与碳结合力的不同,影响程度亦异。其中强碳化物形成元

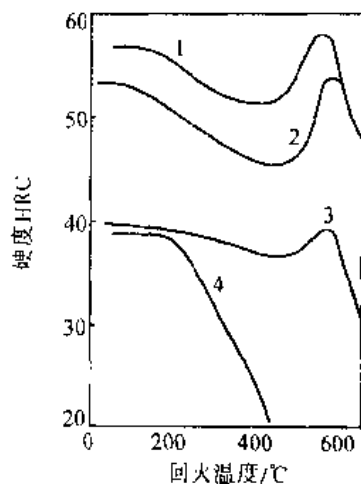


图 10-4 合金元素对回火后硬度的影响

- 1: 0.43% C, 5.6% Mo;
- 2: 0.32% C, 1.36% V;
- 3: 0.11% C, 2.14% Mo;
- 4: 0.10% C

素(Cr, W, Mo, V, Ti 等)与碳的结合力较强,增大碳原子在马氏体中的扩散激活能,明显阻碍碳在其中的扩散,从而减慢马氏体的分解速率。非碳化物形成元素(Si 和 Co)也有推迟马氏体分解的作用。因它们能溶入 ϵ -碳化物中并使其稳定,减慢碳化物的聚集速率所致。与碳钢相比,马氏体分解终止温度可能推迟到 350 ~ 500℃。比碳钢约向高温推移了 100 ~ 150℃。合金元素的这种阻碍 α 相中碳含量的降低和碳化物的聚集长大而使钢保持高硬度、高强度的性质,可谓之合金元素提高了钢的回火抗力或回火稳定性。

合金元素对残余奥氏体分解的影响与对过冷奥氏体转变的影响基本相同。钢中所含合金元素的种类和数量的不同,使残余奥氏体的稳定性及分解过程和产物均不同。例如,在 M_s 点以下回火,残余奥氏体会转变为马氏体。若 M_s 点较高(> 100℃)则伴随随后的马氏体分解过程的进行。如在 M_s 点以上回火,残余奥氏体视所处温度不同,按等温转变图可转变为贝氏体或珠光体,也可能在回火加热、保温过程中不发生分解,而在随后的冷却过程中转变为马氏体,此即二次淬火现象。

合金元素在钢中不影响回火时碳化物(ϵ -Fe_{2.4}C \rightarrow θ -Fe₃C)的转变过程,但使其转变温度范围一般上移。含有强碳化物形成元素的合金钢,回火时形成渗碳体后,随回火温度的升高,还发生渗碳体向其他类型更稳定的特殊碳化物的转变。例如,铬钢: ϵ -Fe_{2.4}C \rightarrow Fe₃C \rightarrow Cr₇C₃ \rightarrow Cr₂₃C₆。钼钢: ϵ -Fe_{2.4}C \rightarrow Fe₃C \rightarrow Mo₂C \rightarrow Mo₂₃C₆ \rightarrow Mo₄C₆ \rightarrow Mo₆C。该转变过程通常是先形成亚稳定的碳化物后再转变为稳定碳化物。合金钢中稳定碳化物的类型,视碳与合金元素的含量和性质而定。含有 W, Mo, V, Ti 等淬火合金钢在 500 ~ 600℃回火,可形成特殊碳化物(如 Mo₂C, V₄C₃, TiC 等)。这些极微细的粒子在位错线附近弥散析出,且与母相保持共格关系,致使回火钢的硬度比稍低温度回火时还有所升高。在硬度—回火温度曲线上出现峰值,见图 10-4,一般称该现象为二次硬化,它在工业中意义重大。

合金元素一般都推迟 α 相的回复、再结晶和碳化物的聚集长大过程。这有效地抑制了钢的强度、硬度的降低,增加了钢的回火稳定性,合金元素含量越多,其作用越明显。

合金元素对回火脆性的影响,已在 9.7 中介绍,这里不再赘述。

10.3 工程结构钢

用作各种工程结构(如屋架、桥梁、高压电线塔、起重机械构件、钻井架、车辆构件等)的钢称为工程结构钢,亦称建筑工程用钢。它们大多为普通质量。因其含磷、硫杂质较优质钢多、适合制造承受静载荷作用的工程结构件。这类钢冶炼较易、成本低,一般不再热处理。它包括碳素结构钢和低合金结构钢。

10.3.1 普通质量碳素结构钢

普通质量碳素结构钢的平均碳含量为 0.06% ~ 0.38%,并含有较多的有害杂质和非金属夹杂物,但能满足一般工程结构及普通零件的性能要求,因而应用较广。它通常轧制成钢板或各种型钢供应。表 10-2、10-3 分别为碳素结构钢的牌号、成分与力学性能。

表 10-2 碳素结构钢牌号及化学成分(GB700-88)

| 牌 号 | 等 级 | 化 学 成 分 | | | | | 脱 氧 方 法 |
|------|-----|------------------|---------------------|---------------------|------------------|------------------|---------|
| | | $w_C \times 100$ | $w_{Mn} \times 100$ | $w_{Si} \times 100$ | $w_S \times 100$ | $w_P \times 100$ | |
| | | | | | | | |
| Q195 | — | 0.06 ~ 0.12 | 0.25 ~ 0.50 | 0.30 | 0.050 | 0.045 | F, b, Z |
| Q215 | A | 0.09 ~ 0.15 | 0.25 ~ 0.55 | 0.30 | 0.050 | 0.045 | F, b, Z |
| | B | | | | 0.045 | | |
| Q235 | A | 0.14 ~ 0.22 | 0.30 ~ 0.65 | 0.30 | 0.050 | 0.045 | F, b, Z |
| | B | 0.12 ~ 0.20 | 0.30 ~ 0.70 | | 0.045 | | |
| | C | ≤ 0.18 | 0.35 ~ 0.80 | | 0.040 | 0.040 | Z |
| | D | ≤ 0.17 | | | 0.035 | 0.035 | TZ |
| Q255 | A | 0.18 ~ 0.28 | 0.40 ~ 0.70 | 0.30 | 0.050 | 0.045 | Z |
| | B | | | | 0.045 | | |
| Q275 | — | 0.28 ~ 0.38 | 0.50 ~ 0.80 | 0.35 | 0.050 | 0.045 | Z |

注: Q235A、B 级沸腾钢锰含量上限为 0.60%。

表 10-3 碳素结构钢力学性能 (摘自 GB700-88)

| 牌 号 | 等 级 | 拉 伸 试 验 | | | | | | | | | | | | 冲击试验 | | |
|--------|--------|---------------------|--------------|--------------|---------------|----------------|--------|-------------------------|---------------------------|--------------|--------------|---------------|----------------|--------|---------|------------------------|
| | | 屈服点 σ_s /MPa | | | | | | 抗拉强度 σ_b /MPa | 伸长率 $\delta_5 \times 100$ | | | | | | 温度 ℃ | V 型冲击吸 收功(纵向) /J |
| | | 钢材厚度(直径)/mm | | | | | | | 钢材厚度(直径)/mm | | | | | | | |
| | | ≤ 16 | >16 ~40 | >40 ~60 | >60 ~100 | >100 ~150 | >150 | | ≤ 16 | >16 ~40 | >40 ~60 | >60 ~100 | >100 ~150 | >150 | | |
| | | 不 小 于 | | | | | | | 不 小 于 | | | | | | | |
| Q195 | - | (195) | (185) | - | - | - | - | 315 ~ 390 | 33 | 32 | - | - | - | - | - | - |
| Q215 | A | 215 | 205 | 195 | 185 | 175 | 165 | 335 ~ 410 | 31 | 30 | 29 | 28 | 27 | 26 | - | - |
| | B | | | | | | | | | | | | | | 20 | 27 |
| Q235 | A | | | | | | | | | | | | | | - | - |
| | B | 235 | 225 | 215 | 205 | 195 | 185 | 375 ~ 460 | 26 | 25 | 24 | 23 | 22 | 21 | 20 | 27 |
| | C | | | | | | | | | | | | | | 0 | |
| | D | | | | | | | | | | | | | | - 20 | |
| Q255 | A | 255 | 245 | 235 | 225 | 215 | 205 | 410 ~ 510 | 24 | 23 | 22 | 21 | 20 | 19 | - | |
| | B | | | | | | | | | | | | | | 20 | 27 |
| Q275 | - | 275 | 265 | 255 | 245 | 235 | 225 | 490 ~ 610 | 20 | 19 | 18 | 17 | 16 | 15 | - | - |

碳素结构钢一般以热轧空冷状态供应。Q195 与 Q275 牌号的钢是不分质量等级的,

出厂时同时保证力学性能和化学成分。

Q195 钢碳含量很低,塑性好。常作铁钉、铁丝及各种薄板,如黑、白铁皮(镀锌薄钢板)及马口铁(镀锡薄钢板)等。也可替代优质碳素结构钢 08 或 10 钢,作冲压或焊接结构件。

Q275 钢属中碳钢,强度较高,能代替 30 钢、40 钢制造稍重要的某些零件,使成本降低。

Q215, Q235, Q255 等牌号钢,当质量等级为 A 级,出厂时保证力学性能及硅、磷、硫等成分,其他成分不保证。若为其他质量等级,力学性能及化学成分双保证。

上述三个牌号中的 A 级钢,常用于不经锻压、热处理的工程结构件或普通零件(如机器中受力不大的铆钉、螺钉、螺母等)以及不重要的渗碳件。B 级钢常用以制造稍为重要的机器零件及船用钢板,亦可代替相应含碳量的优质碳素结构钢。

10.3.2 低合金结构钢

低合金结构钢是在碳素结构钢的基础上加入少量(不大于 3%)合金元素而制成,产品同时保证力学性能与化学成分。它含碳量(0.1%~0.2%)较低,以少量锰(0.8%~1.8%)为主加元素,硅含量(0.2%~0.55%)较碳素结构钢为高,并辅加某些其他(铜、钛、钒、稀土等)合金元素。

该类钢有高的屈服强度、良好的塑性、焊接性能及较好的耐蚀性。可满足工程上各种结构的承载大、自重轻的要求以及能提高使用的可靠性并节约钢材。

列入国家标准的低合金结构钢有 17 种。按屈服强度指标归类大致有 300, 350, … 650MPa 等六个级别。常用的有代表性的牌号见表 10-4。

该类钢多在热轧、正火状态下使用,组织为铁素体+珠光体。也有淬火成低碳马氏体或热轧空冷后获得贝氏体组织状态下使用。

目前我国低合金结构钢品种日益增加,质量不断提高,成本又与碳素结构钢相近,这样推广使用该类钢有着重大的经济意义。

1957 年我国试制成功的第一个低合金结构钢 16Mn,是我国发展最早、产量和用量最大、各种性能匹配较好、屈服强度达 350MPa 的钢材,它比 A3 钢的屈服强度高 20%~30%,故应用最广。

10.4 机器结构钢

10.4.1 概述

机器结构钢又称机器零件用钢,是指用于制造各种机器零件,如轴类、齿轮、弹簧和轴承等所用的钢种,也称机器制造用钢。这类钢根据化学成分分为优质碳素结构钢与合金结构钢。

优质碳素结构钢中磷、硫含量均小于 0.035%,非金属夹杂物也较少。根据含锰量不同,分普通含锰量(0.25%~0.8%)及较高含锰量(0.7%~1.2%)。

合金结构钢常在优质碳素结构钢的基础上加入一些合金元素而形成。合金元素加入量不大,属中、低合金钢。

表 10-4 我国常用的几种普低钢的牌号、成分、机械性能与大致用途

| 级别 | 牌 号 | 化学成分% | | | | | | | | | | 机械性能 | | | | 用 途 |
|-----------------|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|------|---|----------------|--|--|---------------------|------------------------------|-----|
| | | W C | W Mn | W Si | W V | W Ti | W Nb | W P | W RE | W 其它 | 厚度或直 径 mm | $\frac{\sigma_s}{(\text{MN}\cdot\text{m}^{-2})}$ | $\frac{\sigma_b}{(\text{MN}\cdot\text{m}^{-2})}$ | $\delta \times 100$ | | |
| 300 MPa 级 | 12Mn | ≤0.16 | 1.10~ 1.50 | 0.2~0.6 | | | | | | | ≤16 17~25 | 300 280 | 450 440 | 21 19 | 船舶、低压锅炉、容器、油 罐 | |
| | 09MnNb | ≤0.12 | 0.8~1.2 | 0.2~0.6 | | | 0.015~ 0.05 | | | | ≤16 17~25 | 300 280 | 420 400 | 23 21 | 桥梁、车辆 | |
| 350 MPa 级 | 16Mn | 0.12~ 0.20 | 1.2~1.6 | 0.2~0.6 | | | | | | | ≤16 17~25 | 350 290 | 520 480 | 21 19 | 船舶、桥梁、车辆、大型容 器、大型钢结构、起重机械 | |
| | 12MnPRE | ≤0.16 | 0.6~1.0 | 0.2~0.5 | | | | 0.07~ 0.12 | ≤0.2 | | 6~20 | 350 | 520 | 21 | 建筑结构、船舶、化工容 器 | |
| 400 MPa 级 | 16MnNb | 0.12~ 0.20 | 1.0~1.4 | 0.2~0.6 | | | 0.015~ 0.05 | | | | ≤16 17~25 | 400 380 | 540 520 | 19 18 | 桥梁、起重机 | |
| | 10MnPNBRE | ≤0.14 | 0.8~1.2 | 0.2~0.6 | | | 0.015~ 0.05 | 0.06~ 0.12 | ≤0.2 | | ≤10 | 400 | 520 | 19 | 港口工程结构、造船、石 油井架 | |
| 450 MPa 级 | 14MnVTIRE | ≤0.18 | 1.3~1.6 | 0.2~0.6 | 0.04~ 0.1 | 0.09~ 0.16 | | | ≤0.2 | | ≤12 13~20 | 450 420 | 560 540 | 18 18 | 桥梁、高压容器、电站设 备、大型船舶 | |
| | 15MnVN | 0.12 | 1.2~1.6 | 0.2~0.5 | 0.05~ 0.12 | | | | | (wN) 0.012~ 0.02 | ≤10 ≤17 | 480 450 | 650 600 | 17 19 | 大型焊接结构、大桥、造 船、车辆 | |
| 500 MPa 级 | 14MnMoVBR | 0.10~ 0.16 | 1.1~1.7 | 0.2~0.4 | 0.04~ 0.1 | | | | | (wMo) 0.35~ 0.65 wB 0.0015~ 0.006 | 6~10 | 500 | 650 | 16 | 中温高压容器(<500℃) | |
| | 18MnMoNb | 0.17~ 0.23 | 1.35~ 1.65 | 0.17~ 0.37 | | | 0.025~ 0.050 | ≤0.045 | | (wMo) 0.45~ 0.65 wS ≤0.04 | 16~38 40~55 | ≥520 ≥500 | ≥650 ≥650 | ≥17 ≥16 | 锅炉、化工、石油的高压 厚壁容器(<500℃) | |
| 650 MPa 级 | 14Cr-MnMoVB | 0.10~ 0.15 | 1.1~1.6 | 0.17~ 0.40 | 0.03~ 0.06 | | | | | (wMo) 0.32~ 0.42 (wB) 0.002~ 0.006 | 6~20 | 650 | 750 | 15 | 中温高压容器(400~ 560℃) | |

机器结构钢对力学性能的要求是多方面的,这也是根据这类钢制零件的工作条件所决定的。不仅要求具有高的强度和塑、韧性,还要求具有良好的疲劳强度和耐磨性。因此,必须对这类钢进行热处理强化,充分发挥钢材的性能潜力,以满足对其使用性能的要求。

此外,还要求这类钢具有良好的工艺性能,尤以切削加工和热处理两大生产工艺最为重要。因为切削加工性能的好坏是选用钢材的重要依据。热处理性能的优劣关系到钢材力学性能能否满足使用要求及零件的可靠安全运行等。其他工艺性能,虽也应有要求,但一般问题不大。

这类钢常为优质钢或高级优质钢,使用状态为淬火加回火态。影响这类钢力学性能的主要因素是钢中的含碳量、回火温度及合金元素的种类和数量。在淬火保证淬透的情况下,前两个因素影响为主。

机器结构钢按其用途及热处理的特点可分为调质钢、渗碳钢、弹簧钢、滚动轴承钢及超高强度钢等。下面主要讨论前四种钢。

10.4.2 调质钢

调质钢是指经调质(淬火+高温回火)后使用的钢。常为中碳的优质碳素钢与合金结构钢,主要用于制造受力较复杂的重要结构零件。例如机器中传递动力的轴、汽车后桥半轴、连杆、齿轮等。这类零件要求钢材具有较高的综合力学性能。调质钢经调质处理后获回火索氏体组织,其综合力学性能好。

1. 化学成分

调质钢含碳量多为0.3%~0.5%,中碳,以保证钢的综合性能。碳量过低,回火后强度不足;过高则韧性不足。一般碳素调质钢碳含量偏上限,合金调质钢随合金元素增多,强化作用增强而趋于下限。

合金元素总含量一般为3%~7%。主加合金元素有硅、锰、铬、镍、硼等,主要目的是提高对调质钢第一重要的淬透性。只有全部淬透的零件经高温回火后方可在全截面上获得回火索氏体,使零件获得均匀的综合力学性能。除硼外,合金元素还有强化铁素体的作用,含量适当还可提高其韧性。辅加元素用少量的钨、钼、铌、钛等碳化物形成元素。它们可细化晶粒并提高回火稳定性,其中钨、钼有减轻或抑制第二类回火脆性的作用。

2. 常用调质钢

常用调质钢的牌号、成分、热处理、性能与用途见表10-5。它在机械制造业中应用相当广泛,按其淬透性的高低,可分为三类。

(1)低淬透性调质钢 油淬临界直径最大为30~40mm,典型钢种为45,40Cr,40MnB等。45钢较便宜,淬透性小,一般水淬,变形开裂倾向较大,用于对力学性能要求不高的调质件。40Cr钢有较高的力学性能和工艺性能,应用十分广泛,用于制造较重要的调质件,如机床主轴、汽车、拖拉机上的连杆、螺栓等。40MnB是为节约铬的一种代用钢,性能与40Cr相近,但某些工艺性能稍差。

(2)中淬透性调质钢 油淬临界直径40~60mm,典型钢种为40CrMn,35CrMo等。因其淬透性较好,可制造截面尺寸较大的中型甚至大型零件,如曲轴、齿轮、连杆。

(3)高淬透性调质钢 油淬临界直径达60mm以上,多含Ni,Cr,为防止回火脆性,还

表 10-5 常用调质钢的钢号、成分、热处理、性能及用途

| 类别 | 钢 号 | 化学成分% | | | | | | | 热处理 | | | 力学性能 | | | | | 退火或高温回火态 HB≤ | 用 途 | |
|------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--|-------------|-------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------|-----------------|-----|-----------------------------|
| | | C | Si | Mn | Mo | W | Cr | Ni | 其它 | 淬火 ℃ | 回火 ℃ | 毛坯 尺寸 mm | σ_b MPa | σ_s MPa | δ_5 % | ψ % | | | A_4 J |
| 低淬透性 | 45 | 0.42~ 0.50 | 0.17~ 0.37 | 0.50~ 0.80 | | | | | | 830~ 840 | 580~ 640 | <100 | ≥600 | ≥355 | ≥16 | ≥40 | | 167 | 主轴、曲轴、齿轮 |
| | 40Cr | 0.37~ 0.44 | 0.17~ 0.37 | 0.50~ 0.80 | | | 0.80~ 1.10 | | | 850 | 520 | 25 | 980 | 785 | ≥9 | ≥45 | 47 | 207 | 轴类、连杆、螺栓、重要齿轮等 |
| | 40MnB | 0.37~ 0.44 | 0.17~ 0.37 | 1.10~ 1.40 | | | | | B 0.0005~ 0.0035 | 850 | 500 | 25 | 980 | 785 | ≥9 | ≥45 | 47 | 207 | 主轴、曲轴、齿轮 |
| 中淬透性 | 40MnVB | 0.37~ 0.44 | 0.17~ 0.37 | 1.10~ 1.40 | | | | | V 0.05~ 0.10 B 0.0005~ 0.0035 | 850 | 520 | 25 | 980 | 785 | ≥10 | ≥45 | 45 | 207 | 可代替 40Cr 及部分代替 40CrNi 做重要零件 |
| | 38CrSi | 0.35~ 0.43 | 1.00~ 1.30 | 0.30~ 0.60 | | | 1.30~ 1.60 | | | 900 | 600 | 25 | 980 | 835 | ≥12 | ≥50 | 55 | 225 | 大截面轴类、车辆上的调质件 |
| | 30CrMnSi | 0.27~ 0.34 | 0.90~ 1.20 | 0.80~ 1.10 | | | 0.80~ 1.10 | | | 880 | 520 | 25 | 1080 | 885 | ≥10 | ≥45 | 39 | 229 | 高强度钢、高速度高轴类 |
| | 35CrMo | 0.32~ 0.40 | 0.17~ 0.37 | 0.40~ 0.70 | 0.15~ 0.25 | | 0.80~ 1.10 | | | 850 | 550 | 25 | 980 | 835 | ≥12 | ≥45 | 63 | 229 | 重要调质件、曲轴、连杆、大截面轴等 |
| 高淬透性 | 38CrMoAl | 0.35~ 0.42 | 0.20~ 0.45 | 0.30~ 0.60 | 0.15~ 0.25 | | | | Al 0.90~ 1.10 | 940 | 640 | 30 | 980 | 835 | ≥14 | ≥50 | 71 | | 氮化零件、连杆、缸套等 |
| | 37CrNi3 | 0.34~ 0.41 | 0.17~ 0.37 | 0.30~ 0.60 | | | 1.20~ 1.60 | 3.00~ 3.50 | | 820 | 500 | 25 | 1130 | 980 | ≥10 | ≥50 | 47 | 269 | 大截面并需高强度、高韧性零件 |
| | 40CrMnMo | 0.37~ 0.45 | 0.17~ 0.37 | 0.90~ 1.20 | 0.20~ 0.30 | | 0.90~ 1.20 | | | 850 | 600 | 25 | 980 | 785 | ≥10 | ≥45 | 63 | 217 | 相当于 40CrNiMo 高级调质钢 |
| | 25Cr2Ni4WA | 0.21~ 0.28 | 0.17~ 0.37 | 0.30~ 0.60 | | 0.80~ 1.20 | 1.35~ 1.65 | 4.00~ 4.50 | | 850 | 550 | 25 | 1080 | 930 | ≥11 | ≥45 | 71 | 269 | 力学性能要求高的大截面零件 |
| | 40CrNiMoA | 0.37~ 0.44 | 0.17~ 0.37 | 0.50~ 0.80 | 0.15~ 0.25 | | 0.60~ 0.90 | 1.25~ 1.65 | | 850 | 600 | 25 | 980 | 835 | ≥12 | ≥55 | 78 | 269 | 高强度零件、飞机发动机轴等 |

含 Mo, 如 40CrNiMo 等。用于制造大截面、承受重负荷的重要零件, 如航空发动机轴等。

3. 调质钢的热处理

(1) 预备热处理 目的是降低硬度、改善切削加工性能、消除热加工产生的组织缺陷, 细化晶粒, 改善组织, 为最终热处理做好准备。对珠光体钢, 可进行正火或退火; 对合金元素含量较高的钢, 正火后获马氏体组织, 尚需高温回火得粒状珠光体, 降低硬度, 提高切削加工性能。

(2) 最终热处理 一般采用淬火 + 高温回火, 即调质处理。淬、回火的具体温度取决于钢种及技术条件要求。合金钢的淬透性较高, 一般油淬。调质钢最终性能决定于回火温度, 一般为 500 ~ 650℃。强度要求高者选下限, 反之亦然。有第二类回火脆性的钢, 回火后须快冷。调质后获回火索氏体, 有良好的综合力学性能。

某些零件除要求有良好的综合力学性能外, 还要求工件(局部)表面的耐磨性较高, 此时应在工件调质后再进行表面淬火 + 低温回火, 提高表层硬度。如果对耐磨性要求更高, 则需用氮化钢(如 38CrMoAlA 等)经调质后再氮化。

应说明, 调质钢并非一定要调质处理, 这由工作条件要求而定。如当零件韧性要求不高, 而强度为主要矛盾时, 调质钢可经中、低温回火后使用, 反而显著提高零件(如经中温回火的模锻锤杆与经低温回火的凿岩机活塞)的使用寿命。

10.4.3 渗碳钢

渗碳钢通常指经渗碳淬火、低温回火后使用的钢。常为低碳的优质碳素结构钢与合金结构钢。主要用于承受循环载荷, 很大接触应力, 并在冲击和严重磨损条件下工作的, 要求表面高硬度、耐磨, 心部有较高韧性和足够强度的机械零件, 如动力机械中的齿轮、凸轮轴、活塞销及部分量具等。通常尺寸和受力小的件, 采用低碳碳钢; 反之, 用低碳合金钢。

1. 化学成分

低碳, 含碳量一般为 0.1% ~ 0.25% (个别可达 0.3%), 以保证零件的心部有足够的韧性。

合金渗碳钢中, 主加元素为铬、锰、镍、硼, 目的是提高钢的淬透性, 以保证渗碳淬火后表面与心部都能得到强化。辅加元素用少量的钨、钼、钛、钒、铌、锆等强碳化物形成元素, 在渗碳加热时会阻止晶粒长大、防止零件渗碳时过热、渗碳后可直接淬火、简化热处理工艺。形成的特殊碳化物还可增加渗碳层的耐磨性。

2. 常用渗碳钢

常用渗碳钢的牌号、成分、热处理、性能与用途见表 10-6。按化学成分又分为碳素渗碳钢和合金渗碳钢两大类。

碳素渗碳钢。多用 15、20 钢, 这类钢价格便宜, 但淬透性低, 导致渗碳、淬回火后心部强度、表层耐磨性均不够高, 故主要用于尺寸小, 载荷轻, 要求耐磨损的零件。

合金渗碳钢。常按淬透性大小分为三类。

(1) 低淬透性渗碳钢 水淬临界淬透直径为 20 ~ 35mm。典型钢种为 20Mn2, 20Cr, 20MnV 等。用于制造受力不太大, 要求耐磨并承受冲击的小型零件。这类钢渗碳时内部晶粒易长大。

表 10-6 常用渗碳钢的牌号、成分、热处理、力学性能(摘自 GB699-88, GB3077-88)及用途

| 种 类 | 钢 号 | 化 学 成 分 | | | | | | | | | | 试样尺寸 mm | 热 处 理 工 艺 | | | 力 学 性 能 (不 小 于) | | | | | 用 途 |
|---------------|------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|--|------------|-------------------|-------------------|------------------------|--|------|----|--------|---------------------------------------|--|
| | | w_C $\times 100$ | w_Mn $\times 100$ | w_Si $\times 100$ | w_Cr $\times 100$ | w_Ni $\times 100$ | w_Mo $\times 100$ | w_V $\times 100$ | w_Ti $\times 100$ | $\text{w}_\text{P.S.}$ $\times 100$ | $\text{w}_\text{A.K.}$ $\times 100$ | | σ_s MPa | σ_b MPa | ϕ $\times 100$ | $A_K(a_K)$ $J(\text{kgf}\cdot\text{m}/\text{cm}^2)$ | | | | | |
| | | $\times 100$ | $\times 100$ | $\times 100$ | $\times 100$ | $\times 100$ | $\times 100$ | $\times 100$ | $\times 100$ | $\times 100$ | $\times 100$ | | MPa | MPa | $\times 100$ | $J(\text{kgf}\cdot\text{m}/\text{cm}^2)$ | | | | | |
| 碳 钢 | 15 | 0.12~0.19 | 0.35~0.65 | 0.17~0.37 | - | - | - | - | - | - | P.S. ≤ 0.035 | 25 | ~920 空气 | - | 225 | 375 | 27 | 55 | - | 形状简单、受力的中小型零件 | |
| | 20 | 0.17~0.24 | 0.35~0.65 | 0.17~0.37 | - | - | - | - | - | - | P.S. ≤ 0.035 | 25 | ~900 空气 | - | 245 | 410 | 25 | 55 | - | 形状简单、受力的中小型零件 | |
| 低 碳 合 金 渗 碳 钢 | 20Mn2 | 0.17~0.24 | 1.40~1.80 | 0.17~0.37 | - | - | - | - | - | - | - | 15 | 水 850 油 | 水 200 空气 | 590 | 785 | 10 | 40 | 47(6) | 代替 20Cr | |
| | 15Cr | 0.12~0.18 | 0.40~0.70 | 0.17~0.37 | 0.70~1.00 | - | - | - | - | - | - | 15 | 水 880 油 | 水 200 空气 | 490 | 735 | 11 | 45 | 55(7) | 船舶主机轴、活塞销、凸 轮、机车小零件及心部韧性 高的渗碳零件 | |
| | 20Cr | 0.18~0.24 | 0.50~0.80 | 0.17~0.37 | 0.70~1.00 | - | - | - | - | - | - | 15 | 水 880 油 | 水 200 空气 | 540 | 835 | 10 | 40 | 47(6) | 机床齿轮、传动轴、蜗杆、活 塞销及汽门顶杆等 | |
| | 20MnV | 0.17~0.24 | 1.30~1.60 | 0.17~0.37 | - | - | - | 0.07~0.12 | - | - | - | 15 | 水 880 油 | 水 200 空气 | 590 | 785 | 10 | 40 | 55(7) | 代替 20Cr | |
| 中 碳 合 金 渗 碳 钢 | 20CrMnTi | 0.17~0.23 | 0.80~1.10 | 0.17~0.37 | 1.00~1.30 | - | - | - | 0.04~0.10 | - | - | 15 | 880 油 | 870 油 | 水 200 空气 | 853 | 1080 | 10 | 45 | 55(7) | 工艺性优良、作汽车、拖拉机 的齿轮、凸轮、是 Cr-Ni 钢 代用品 |
| | 20Mn2B | 0.17~0.24 | 1.50~1.80 | 0.17~0.37 | - | - | - | - | - | - | 0.0005~0.0015 | 15 | 880 油 | - | 水 200 空气 | 785 | 980 | 10 | 45 | 55(7) | 代替 20Cr、20CrMnTi |
| | 12CrNi3 | 0.10~0.17 | 0.30~0.60 | 0.17~0.37 | 0.60~0.90 | 2.75~3.15 | - | - | - | - | - | 15 | 860 油 | 780 油 | 水 200 空气 | 685 | 930 | 11 | 50 | 71(9) | 大齿轮、轴 |
| | 20CrMnMo | 0.17~0.23 | 0.90~1.20 | 0.17~0.37 | 1.10~1.40 | - | 0.20~0.30 | - | - | - | - | 15 | 850 油 | - | 水 200 空气 | 885 | 1175 | 10 | 45 | 55(7) | 代替含碳较高的渗碳钢作大 型拖拉机齿轮、活塞销等大 截面渗碳件 |
| 高 碳 合 金 渗 碳 钢 | 20MnVB | 0.17~0.23 | 1.20~1.60 | 0.17~0.37 | - | - | - | 0.07~0.12 | - | 0.0005~0.0015 | 15 | 860 油 | - | 水 200 空气 | 885 | 1080 | 10 | 45 | 55(7) | 代替 20CrMnTi、20CrNi | |
| | 12Cr2Ni4 | 0.10~0.16 | 0.30~0.60 | 0.17~0.37 | 1.25~1.75 | 3.25~3.65 | - | - | - | - | 15 | 860 油 | 780 油 | 水 200 空气 | 835 | 1080 | 10 | 50 | 71(9) | 大齿轮、轴 | |
| | 20Cr2Ni4 | 0.17~0.23 | 0.30~0.60 | 0.17~0.37 | 1.25~1.75 | 3.25~3.65 | - | - | - | - | 15 | 880 油 | 780 油 | 水 200 空气 | 1080 | 1175 | 10 | 45 | 63(8) | 大型渗碳齿轮、轴及飞机发 动机齿轮 | |
| | 18Cr2Ni4WA | 0.13~0.19 | 0.30~0.60 | 0.17~0.37 | 1.35~1.65 | 4.00~4.50 | - | - | - | 0.0030~1.20 | 15 | 950 空气 | 850 空气 | 水 200 空气 | 835 | 1175 | 10 | 45 | 78(10) | 同 12Cr2Ni4, 作高级渗碳零 件 | |

(2)中淬透性渗碳钢 油淬临界淬透直径约为 25 ~ 60mm。典型钢种有 20CrMnTi, 12CrNi3, 20MnVB 等,用于制造尺寸较大、承受中等载荷、重要的耐磨零件。如汽车、拖拉机中的齿轮等。

(3)高淬透性渗碳钢 油淬临界淬透直径约 100mm 以上,属空冷也能淬成马氏体的马氏体钢。典型钢种有 12Cr2Ni4, 20Cr2Ni4, 18Cr2Ni4WA 等,用于制造承受重载与强烈磨损的极为重要的大型零件。如航空发动机及坦克的齿轮。

3. 热处理

渗碳钢的热处理一般都是渗碳后进行淬火及低温回火,以获得高硬度的表层(HRC58 ~ 64),其组织为隐晶回火马氏体加粒状碳化物及少量残余奥氏体。心部组织视钢的淬透性及零件尺寸而定(HRC20 ~ 48),或低碳马氏体(淬透)加少量铁素体(未淬透)或屈氏体加铁素体。

根据钢的成分差异,渗碳钢常用的热处理方法有:(1)渗碳后预冷直接淬火及低温回火。适于合金元素含量较低的本质细晶粒钢如 20CrMnTi;(2)渗碳后(缓冷至室温)重新加热一次淬火及低温回火。适于渗碳时易过热的碳钢及低合金钢,或固体渗碳后的工件;(3)渗碳后重新加热两次淬火(先高温后低温)及低温回火。适于本质粗晶粒钢及对性能要求很高的零件。但因此法周期长、成本高、易氧化、脱碳和变形,故生产中应慎重选用。

对含合金元素较多的 18Cr2Ni4WA, 20Cr2Ni4A 等钢种,在渗碳淬火后其渗层组织中含大量残余奥氏体使硬度降低。为此,生产中常在渗碳空冷后与淬火前进行一次或多次高温回火,然后再重新加热淬火及低温回火。

10.4.4 弹簧钢

弹簧钢是指用来制造各种弹性元件,尤其是弹簧的钢种。

弹簧依靠其工作时产生的弹性变形,在各种机械设备中吸收冲击能量,起到缓冲、吸振的作用。还可利用其储存的能量完成事先规定的动作。因此要求制作弹簧的材料具有高的弹性极限和屈强比,保证弹簧有足够的弹性变形能力,承受大载荷时不发生塑性变形;弹簧工作时一般承受循环载荷,为不产生疲劳破坏应具有高的疲劳强度;为了满足成形的需要和可能承受的冲击载荷,应具有一定的塑性和韧性。对于特殊条件下工作的弹簧,还有某些特殊要求,如耐热、耐蚀等。

1. 化学成分

中、高碳,以保证高的弹性极限与疲劳强度。碳素弹簧钢的含碳量约 0.6% ~ 0.9%,合金弹簧钢为 0.5% ~ 0.7%。

合金弹簧钢主要加入硅和锰,以提高淬透性、回火稳定性及屈强比(σ_s/σ_b)、强化铁素体。硅含量过高,使钢加热时易脱碳或石墨化,故不单独加硅。锰会增加钢的过热倾向及回火脆性。少量铬、铝、钒的加入,可进一步提高淬透性和回火稳定性并细化晶粒,会减少硅锰弹簧钢的脱碳和过热倾向。

2. 常用弹簧钢

常用弹簧钢的牌号、成分、热处理及用途见表 10-7。按化学成分分为碳素弹簧钢与合金弹簧钢。

碳素弹簧钢包括 65, 70, 75, 85 及 65Mn 等。这类钢经热处理后具有一定的强度和适

表 10-7 常用弹簧钢的牌号、成分、热处理、力学性能 (摘自 GB1222-84) 及用途

| 种类 | 牌 号 | 化 学 成 分 | | | | | | 热 处 理 | | 力学性能(不小于) | | | | 用 途 |
|-------|-----------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|------------------|---------------------|-------------|-------------|-----------------|-----------------|---------------------|-------------------|---|
| | | $w_C \times 100$ | $w_S \times 100$ | $w_{Mn} \times 100$ | $w_{Cr} \times 100$ | $w_V \times 100$ | $w_{RE} \times 100$ | 淬火温度/ °C | 回火温度/ °C | σ_s /MPa | σ_b /MPa | $\delta \times 100$ | $\psi \times 100$ | |
| 碳素弹簧钢 | 65 | 0.62~0.70 | 0.17~0.37 | 0.50~0.80 | - | - | - | 840 油 | 500 | 800 | 1000 | 9 | 35 | 小于 $\phi 12\text{mm}$ 的一般 机件上的弹簧,或拉成 钢丝作小型机械弹簧 |
| | 85 | 0.82~0.90 | 0.17~0.37 | 0.50~0.80 | - | - | - | 820 油 | 480 | 1000 | 1150 | 6 | 30 | 小于 $\phi 12\text{mm}$ 的汽车、 拖拉机 and 机车等机械上 承受振动的螺旋弹簧 |
| | 65Mn | 0.62~0.70 | 0.17~0.37 | 0.90~1.20 | - | - | - | 830 油 | 540 | 800 | 1000 | 8 | 30 | 小于 $\phi 12\text{mm}$ 各种弹 簧,如弹簧发条、刹车弹 簧等 |
| 合金弹簧钢 | 55Si2MnB | 0.52~0.60 | 1.50~2.00 | 0.60~0.90 | - | - | B 0.0005~0.004 | 870 油 | 480 | 1200 | 1300 | 6 | 30 | 用于 $\phi 25 \sim 30\text{mm}$ 螺旋 板簧与螺旋弹簧,工作 温度低于 230°C |
| | 60Si2Mn | 0.56~0.64 | 1.50~2.00 | 0.60~0.90 | - | - | - | 870 油 | 480 | 1200 | 1300 | 5 | 25 | 同 55Si2MnB 钢 |
| | 50CrVA | 0.46~0.54 | 0.17~0.37 | 0.50~0.80 | 0.80~1.10 | 0.10~0.20 | - | 850 油 | 500 | 1150 | 1300 | 10(δ_s) | 40 | 用于 $\phi 30 \sim 50\text{mm}$ 承受大 应力的各种重要的螺旋 弹簧,也可用作大截面 的及工作温度低于 400°C 的气阀弹簧、喷油 嘴弹簧等 |
| | 60Si2CrVA | 0.56~0.64 | 1.40~1.80 | 0.40~0.70 | 0.90~1.20 | 0.10~0.20 | - | 850 油 | 410 | 1700 | 1900 | 6(δ_s) | 20 | 用于 $<50\text{mm}$ 弹簧,工作 温度低于 250°C 的重 要的和重载荷下工作的 板簧与螺旋弹簧 |
| | 30W4Cr2VA | 0.26~0.34 | 0.17~0.37 | ≤ 0.40 | 2.00~2.50 | 0.50~0.80 | W 4~4.5 | 1050~1100 油 | 600 | 1350 | 1500 | 7(δ_s) | 40 | 用于高温下 (500°C 以 下) 的弹簧,如锅炉安全 阀用弹簧等 |

当的韧性,且价格较合金弹簧钢便宜。但淬透性差,当截面超过 12~15mm 时油淬不能淬透,水淬又易开裂与变形,变形后难以校正,故碳素弹簧钢只宜作直径小于 10mm 的不太重要的弹簧。其中 65Mn 在热成型弹簧中应用最广。

合金弹簧钢。该类钢中最常用的牌号是 60Si2Mn。它有一定的淬透性,油淬临界直径为 20~30mm;弹性极限高,屈强比与疲劳强度也较高。用于制造厚度为 10~12mm 的板簧及直径为 25~30mm 的螺旋弹簧。工作温度一般低于 230℃。

50CrVA 钢不仅有良好的力学性能,且淬透性更高,油淬临界直径达 30~50mm。铬、钒元素的加入提高了钢的回火稳定性,常用作大截面的承受应力较高或工作温度低于 400℃ 的弹簧。

3. 热处理

弹簧的加工工艺方法有两种:

(1)冷成型弹簧 对于直径小于 10mm 的弹簧,常用冷拉弹簧钢丝冷卷成型。用铅浴索氏体化处理的冷拉钢丝或油淬回火钢丝进行冷卷成型的弹簧,不必进行淬火,只需进行一次消除内应力和稳定尺寸的定型处理。即一般加热到 250~300℃ 保温 1 小时。钢丝直径越小,则强化效果越好,强度极限可达 1600MPa。

对于退火状态供应的钢丝,冷卷成型后仍要进行淬火、中温回火,方能满足性能要求。

(2)热成型弹簧 这类弹簧多用热轧钢丝或钢板制成。通常是在热卷成簧后进行淬火及中温回火(350~500℃)处理。淬火加热时,应尽量采用快速加热或在保护气氛中加热,以防氧化和脱碳。淬火后尽快回火,以防延迟断裂。热处理后的组织为回火屈氏体,其硬度可达 HRC40~50,从而保证在获得高的屈服强度的同时,又具有足够的韧性。

弹簧钢也可采用等温淬火获得下贝氏体,能提高钢的韧性和多冲强度。若等温淬火后再在等温温度下进行补充回火,还能进一步提高钢的比例极限和延迟断裂抗力。

弹簧的表面质量对使用寿命影响很大,表面存在微小缺陷如脱碳、裂纹、夹杂、斑痕等,均易造成应力集中,降低疲劳强度。因此,弹簧热处理后常用喷丸处理来强化表面,使表面层产生压应力,消除或减轻弹簧的表面缺陷,以提高钢的屈服强度和疲劳强度。例如,用 60Si2Mn 制成的汽车板簧,经喷丸处理后,使用寿命提高了 5~6 倍。

10.4.5 滚动轴承钢

滚动轴承钢是指制造滚动轴承套圈和滚动体的专用钢。它除制作滚动轴承外,还广泛用于制造各类工具和耐磨零件,如刀具、量具等。

滚动轴承是一种高速转动的零件,工作条件非常复杂和苛刻。滚动轴承工作时,滚动体与内外套圈在滚道面上均受循环载荷作用,套圈和滚动体之间呈点或线接触,接触应力很大,可达 $1\,500\sim 5\,000\text{MN/m}^2$,应力交变次数每分钟达数万次或更高,易使轴承工作表面产生接触疲劳破坏与磨损。同时,轴承在高速运转中,既有滚动摩擦又有滑动摩擦。这些俱要求轴承材料应有高的接触疲劳抗力、高而均匀的硬度和耐磨性、高的弹性极限、足够的韧性和淬透性。对在特殊条件下工作的轴承,还有其相应要求。

1. 化学成分

轴承钢中含碳量为 0.95%~1.15%,以保证钢具有高强度和硬度,并形成足够的合金碳化物以提高耐磨性。

常用的轴承钢主加元素为铬($w_{Cr} < 1.65\%$),用以提高淬透性,并使钢材经热处理后形成细小而均匀分布的合金渗碳体,从而显著提高钢的强度、接触疲劳抗力和耐磨性。但含铬过多($w_{Cr} > 1.65\%$),会增加淬火后残余奥氏体量,降低硬度,并使碳化物分布不均,影响韧性。

制造大型轴承时,为进一步提高钢的淬透性,可加入硅、锰等元素。

铬轴承钢对磷、硫含量控制十分严格($w_S < 0.02\%$, $w_P < 0.027\%$),因其易形成非金属夹杂物,降低接触疲劳抗力。这样,铬轴承钢要求有高的冶金质量,是一种高级优质钢。

2. 常用滚动轴承钢

常用轴承钢的牌号、成分、热处理及用途见表 10-8。目前我国应用最广的是铬轴承钢(占 90%),其中又以 GCr15, GCr15SiMn 应用最多。前者用于制造中、小型轴承的内外套圈及滚动体,后者用于制造较大型滚动轴承(如壁厚 $> 12\text{mm}$, 外径 $> 250\text{mm}$ 的套圈及直径 $> 50\text{mm}$ 的钢球)。

表 10-8 常用滚动轴承钢牌号、成分[YB(T)1-80]、热处理及用途

| 牌 号 | 化 学 成 分 | | | | 热 处 理 | | 回火后 硬度 (HRC) | 用途举例 |
|-----------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------|------------|--------------------|---|
| | $w_C \times 100$ | $w_{Cr} \times 100$ | $w_{Si} \times 100$ | $w_{Mn} \times 100$ | 淬火温度 /℃ | 回火温度 /℃ | | |
| GCr9 | 1.00~1.10 | 0.90~1.20 | 0.15~0.35 | 0.25~0.45 | 810~830 水、油 | 150~170 | 62~64 | 直径 $< 20\text{mm}$ 的滚珠、滚柱及滚针 |
| GCr9SiMn | 1.00~1.10 | 0.90~1.20 | 0.45~0.75 | 0.95~1.25 | 810~830 水、油 | 150~160 | 62~64 | 壁厚 $< 12\text{mm}$ 、外径 $< 250\text{mm}$ 的套圈。直径为 25~50mm 的钢球。直径 $< 22\text{mm}$ 的滚子 |
| GCr15 | 0.95~1.05 | 1.40~1.65 | 0.15~0.35 | 0.25~0.45 | 820~846 油 | 150~160 | 62~64 | 与 GCr9SiMn 同 |
| GCr15SiMn | 0.95~1.05 | 1.40~1.65 | 0.45~0.75 | 0.95~1.25 | 820~840 油 | 150~170 | 62~64 | 壁厚 $\geq 12\text{mm}$ 、外径大于 250mm 的套圈。直径 $> 50\text{mm}$ 的钢球。直径 $> 22\text{mm}$ 的滚子 |

承受很大冲击或特大型的轴承,常用合金渗碳钢制造。如 20Cr2Ni4 等是如今最常用的渗碳轴承钢。对要求耐腐蚀的不锈轴承,常用不锈钢 8Cr17 制造。

GCr15 与低铬工具钢因化学成分相近,有时也用前者制造形状复杂的刀具、冷冲模具、精密量具、冷轧辊及某些精密零件(精密丝杆等)。

近年来,为了节约铬并结合我国资源情况,研制出某些无铬轴承钢,如 GMnMoVRE, GSiMoMnV 等。它们的耐磨性和接触疲劳强度虽高于铬轴承钢,但脱碳敏感性较大,质量尚不稳定,且因无铬而抗蚀性差。这些问题还有待研究解决。

3. 热处理

轴承钢的热处理包括两部分:

(1)预备热处理 采用正火+球化退火。钢材经锻轧冷却后,显微组织中可能存在网状碳化物与片状珠光体,会增大钢的脆性和硬度。应通过正火消除网状碳化物,然后再球

化退火获得球状珠光体,以降低硬度,便于切削加工。同时为淬火做好组织准备。如果热加工后的组织中不存在较严重的网状碳化物,可不必正火。

(2)最终热处理 采用淬火+低温回火,其目的是使钢的力学性能能满足使用要求。最终热处理后的组织应为在极细的回火马氏体基体上,均匀分布着细小的碳化物及少量残余奥氏体,硬度为 HRC61~65。

精密轴承必须保证在使用或存放过程中尺寸的稳定性。造成尺寸变化的原因一是低温回火时内应力消除不完全或磨削后产生磨削应力;二是残余奥氏体的分解。为保证尺寸稳定性应在淬火后立即进行冷处理(-70°C),以减少残余奥氏体量,然后再低温回火。磨削加工后,再施以稳定化处理($120\sim 130^{\circ}\text{C}$,保温 10~20 小时)。

10.5 工 具 钢

工具钢是用于制造各种加工工具的钢种。按用途分为刀具钢、模具钢及量具钢三大类;按化学成分分为碳素工具钢、合金工具钢和高速钢。

工具钢一般都在磨损条件下工作,故要求高硬度、高耐磨性。但由于它们具体工作条件的不同,而各自又有特殊的性能要求:如刀具的主要矛盾是硬度,高速切削时要求红硬性好;冷作模具要求热处理变形小;热作模具要求在高温下保持高强度和韧性,同时有良好的耐热疲劳性;量具则要求热处理后组织均匀稳定,在存放和使用过程中不变形。所以,各类工具所用的钢材及热处理方法也有所异。

10.5.1 刀具钢

刀具钢是用来制造各种切削加工工具的钢种。刀具种类繁多,如车刀、铣刀、刨刀、钻头、丝锥、板牙等。它们在工作过程中,受到复杂的切削力(如局部压力、扭转、弯曲和剪切等)作用,刃部与切屑间产生强烈的摩擦,使刀刃磨损并发热。有时会使温升达 600°C 或更高,致使刃部硬度降低,甚至失去切削功能。同时刀具还承受冲击与震动。刀具的失效形式有卷刃、崩刃和折断等,尤以磨损为失效之最。因此,要求刀具钢应具备高的硬度(一般 HRC60~65)与耐磨性。其组织为在高碳回火马氏体基体上均匀分布着适量而细小的碳化物为好。须知,耐磨性除随硬度的升高而增加外,还与钢中碳化物的性质、数量、大小及分布有关。再者,应有高的红硬性——刀刃在高温下仍保持高硬度($\text{HRC}\geq 60$)的能力,它与钢的回火稳定性有关。同时,为防止刀具在冲击、震动时发生崩刃或脆断,应有足够的强度和韧性。此外,还应有好的工艺性能,如切削加工性、压力加工性及热处理性能等。

1. 碳素工具钢

碳素工具钢是含碳量为 0.65%~1.35% 的高碳钢。其牌号、成分及用途见表 10-9。该钢的碳含量范围可保证淬火后有足够高的硬度。虽然该类钢淬火后硬度相近,但随碳含量增加,未溶渗碳体增多,使钢的耐磨性增加,而韧性下降。故不同牌号的该类钢所承制的刀具亦不同。高级优质碳素工具钢淬裂倾向较小,宜制造形状较复杂的刀具。

表 10-9 碳素工具钢的牌号、成分(GB1298-86)及用途

| 牌 号 | 化 学 成 分 | | | 退火状态 HBS 不小于 | 试样淬火① HRC 不小于 | 用 途 举 例 |
|---------------|------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------------|
| | $w_C \times 100$ | $w_{Si} \times 100$ | $w_{Mn} \times 100$ | | | |
| T7 T7A | 0.65 ~ 0.74 | ≤ 0.35 | ≤ 0.40 | 187 | 800 ~ 820℃ 水 62 | 承受冲击,韧性较好、硬度适当的工具,如扁铲、手钳、大锤、改锥、木工工具 |
| T8 T8A | 0.75 ~ 0.84 | ≤ 0.35 | ≤ 0.40 | 187 | 780 ~ 800℃ 水 62 | 承受冲击,要求较高硬度的工具,如冲头、压缩空气工具、木工工具 |
| T8Mn T8MnA | 0.80 ~ 0.90 | ≤ 0.35 | 0.40 ~ 0.60 | 187 | 780 ~ 800℃ 水 62 | 同上,但淬透性较大,可制断面较大的工具 |
| T9 T9A | 0.85 ~ 0.94 | ≤ 0.35 | ≤ 0.40 | 192 | 760 ~ 780℃ 水 62 | 韧性中等,硬度高的工具,如冲头、木工工具、凿岩工具 |
| T10 T10A | 0.95 ~ 1.04 | ≤ 0.35 | ≤ 0.40 | 197 | 760 ~ 780℃ 水 62 | 不受剧烈冲击,高硬度耐磨的工具,如车刀、刨刀、冲头、丝锥、钻头、手锯条 |
| T11 T11A | 1.05 ~ 1.14 | ≤ 0.35 | ≤ 0.40 | 207 | 760 ~ 780℃ 水 62 | 不受剧烈冲击,高硬度耐磨的工具,如车刀、刨刀、冲头、丝锥、钻头、手锯条 |
| T12 T12A | 1.15 ~ 1.24 | ≤ 0.35 | ≤ 0.40 | 207 | 760 ~ 780℃ 水 62 | 不受冲击,要求高硬度高耐磨的工具,如锉刀、刮刀、精车刀、丝锥、量具 |
| T13 T13A | 1.25 ~ 1.35 | ≤ 0.35 | ≤ 0.40 | 217 | 760 ~ 780℃ 水 62 | 同上,要求更耐磨的工具,如刮刀、剃刀 |

碳素工具钢的预备热处理为球化退火,在锻、轧后进行,目的是降低硬度、改善切削加工性能;并为淬火做组织准备。最终热处理是淬火+低温回火。淬火温度见表 10-9,回火温度通常 200℃ 以下,保温 1 ~ 2h。

碳素工具钢的缺点是淬透性低,截面大于 10 ~ 12mm 的刀具仅表面被淬硬;其红硬性也低,温升达 200℃ 后硬度明显降低,丧失切削能力;且淬火加热易过热,致使钢的强度、塑、韧性降低。因此,该类钢仅用来制造截面较小、形状简单、切削速度较低的刀具,用来加工低硬度材料。

2. 低合金刀具钢

常用的低合金刀具钢的牌号、成分及用途见表 10-10。这类钢的红硬性较差,但优于

① 淬火后硬度不是指用途举例中各种工具的硬度,而是指碳素工具钢材料在淬火后的最低硬度。

碳素工具钢,主要用于制造低速切削刀具,工作温度一般低于 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。成分特点是高碳($w_c = 0.9\% \sim 1.1\%$),常含有 Cr, Mn, Si, W, V 等合金元素,其主要作用是提高淬透性和回火稳定性及细化晶粒。

表 10-10 常用低合金工具钢(刃具钢)牌号、成分、热处理(摘自 GB1299-85)及用途

| 牌 号 | 化 学 成 分 | | | | | 试样淬火 | | 退火状态 | 用途举例 |
|-------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|------------|------------|-------------------------|
| | $w_c \times 100$ | $w_{Mn} \times 100$ | $w_{Si} \times 100$ | $w_{Cr} \times 100$ | $w_{其他} \times 100$ | 淬火温度 $^{\circ}\text{C}$ | HRC 不小于 | HBS 不小于 | |
| Cr06 | 1.30~1.45 | ≤ 0.40 | ≤ 0.40 | 0.50~0.70 | - | 780~810 水 | 64 | 241~187 | 锉刀、刮刀、刻刀、刀片、剃刀 |
| Cr2 | 0.95~1.10 | ≤ 0.40 | ≤ 0.40 | 1.30~1.65 | - | 830~860 油 | 62 | 229~179 | 车刀、插刀、铰刀、冷轧辊等 |
| 9SiCr | 0.85~0.95 | 0.30~0.60 | 1.20~1.60 | 0.95~1.25 | - | 830~860 油 | 62 | 241~197 | 丝锥、板牙、钻头、铰刀、冷冲模等 |
| 9Cr2 | 0.85~0.95 | ≤ 0.40 | ≤ 0.40 | - | Cr 1.30~1.70 | 820~850 油 | 62 | 217~179 | 尺寸较大的铰刀、车刀等刀具 |
| 8MnSi | 0.75~0.85 | 0.80~1.10 | 0.30~0.60 | - | - | 800~820 油 | 60 | ≤ 229 | 长铰刀、长丝锥 |
| W | 1.05~1.25 | ≤ 0.40 | ≤ 0.40 | 0.10~0.30 | W 0.80~1.20 | 800~830 水 | 62 | 229~187 | 低速切削金属刀具,如麻花钻、车刀和特殊切削工具 |

Cr2 钢,含碳量高,加入 Cr 后显著提高淬透性,减少淬火变形与开裂倾向,碳化物细小均匀,使钢的强度和耐磨性提高。可制造截面较大($20 \sim 30\text{mm}$),形状较复杂的刀具,如车刀、铰刀、刨刀等。

9SiCr 钢,有更高的淬透性(D_0 油达 40mm 以上)和回火稳定性。其工作温度可达 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。适宜制造形状复杂变形小的刀具,特别是薄刃者,如板牙、丝锥、钻头等,但该钢脱碳倾向大,退火硬度较高,切削性能较差。

CrWMn 钢,有高的淬透性、高的硬度和耐磨性,且 W 能细化晶粒,改善韧性。该钢淬火后残余奥氏体较多,故淬火变形小,属微变形钢。适宜制造截面较大,要求耐磨和淬火变形小的刀具,如板牙、拉刀、长丝锥、长铰刀等。也常用做精密量具和形状复杂的中、小冷作模具。

低合金刀具钢的热处理与碳素工具钢基本相同。预备热处理为球化退火,最终热处理为淬火(油淬、分级淬火或等温淬火)+低温回火。回火温度应避开回火脆性区,一般在 220°C 以下。低温回火后的组织为细回火马氏体,粒状合金碳化物及少量残余奥氏体, $\text{HRC} = 60 \sim 65$ 。

3. 高速钢

高速钢是红硬性、耐磨性较高的高合金工具钢,又称高速刀具用钢,是为适应高速切削而逐渐发展起来的钢种。它的红硬性可达 600°C ,强度比碳素工具钢提高 $30 \sim 50\%$ 。

根据高速钢的成分特点,可分为钨系、钼系、钨—钼系、高碳高钒、含钴、超硬型高速钢。

(1)化学成分 高碳, $w_C=0.7\% \sim 1.65\%$,其作用是保证获得高硬度的高碳马氏体;与碳化物形成元素生成碳化物,增大耐磨性;含有多量的诸如钨、钼、钒、铬等碳化物形成元素,其大致含量为 $w_W 0\% \sim 19\%$, $w_{Cr} 0 \sim 4\%$, $w_{Mo} 0 \sim 10\%$, $w_V 1\% \sim 5\%$, $w_{Co} 0 \sim 12\%$,其他 $0 \sim 2\%$ 。W 和 Mo 主要是提高钢的红硬性,因为含大量 W、Mo 的马氏体有高的回火稳定性,且在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 回火时析出弥散的特殊碳化物而产生二次硬化效应之故,可使刀具高速切削。Cr 可显著提高淬透性。V 在钢中可形成稳定碳化物 VC,显著提高耐磨性,且回火时析出 VC,产生二次硬化,显著提高红硬性。淬火加热时未溶解的 W 或 Mo 或 V 的碳化物可细化晶粒。非碳化物形成元素 Co 在钢中可延缓回火时碳化物的析出和聚集,提高红硬性。其他元素如 Al 可显著提高硬度和红硬性, Ti 可细化晶粒, B 可提高红硬性。

常用高速钢的牌号、成分、热处理与性能见表 10-11。

表 10-11 常用高速钢的牌号、成分(GB9943-88)、热处理、硬度及红硬性

| 种类 | 牌 号 | 化 学 成 分 | | | | | | 热 处 理 | | | 硬 度 | | 红硬性① HRC |
|-----|-------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------|---------------------|-------------|
| | | w_C $\times 100$ | w_{Cr} $\times 100$ | w_W $\times 100$ | w_{Mo} $\times 100$ | w_V $\times 100$ | $w_{其他}$ $\times 100$ | 预热 温度 $^\circ\text{C}$ | 淬火 温度 $^\circ\text{C}$ | 回火 温度 $^\circ\text{C}$ | 退火 HBS | 淬火+回火 HRC 不小于 | |
| 钨系 | W18Cr4V (18-4-1) | 0.70~ 0.80 | 3.80~ 4.40 | 17.50~ 19.00 | ≤ 0.30 | 1.00~ 1.40 | - | 820~ 870 | 1270~ 1280 | 550~ 570 | ≤ 255 | 63 | 61.5~ 62 |
| | W6Mo5Cr4V2 | 0.95~ 1.05 | 3.80~ 4.40 | 5.50~ 6.75 | 4.50~ 5.50 | 1.75~ 2.20 | - | 730~ 840 | 1190~ 1210 | 540~ 560 | ≤ 255 | 65 | - |
| 钨钼系 | W6Mo5Cr4V2 (6-5-4-2) | 0.80~ 0.90 | 3.80~ 4.40 | 5.50~ 6.75 | 4.50~ 5.50 | 1.75~ 2.20 | - | 730~ 840 | 1210~ 1230 | 540~ 560 | ≤ 255 | 64 | 60~61 |
| | W6Mo5Cr4V3 (6-5-4-3) | 1.10~ 1.20 | 3.80~ 4.40 | 6.00~ 7.00 | 4.50~ 5.50 | 2.80~ 3.30 | - | 840~ 885 | 1200~ 1240 | 560 | ≤ 255 | 64 | 64 |
| 超硬系 | W18Cr4V2Co8 | 0.75~ 0.85 | 3.80~ 4.40 | 17.50~ 19.00 | 0.50~ 1.25 | 1.80~ 2.40 | Co 7.00~ 9.50 | 820~ 870 | 1270~ 1290 | 540~ 560 | ≤ 285 | 65 | 64 |
| | W6Mo5Cr4V2Al | 1.35~ 1.20 | 3.80~ 4.40 | 5.50~ 6.75 | 4.50~ 5.50 | 1.75~ 2.20 | Al 0.80~ 1.20 | 850~ 870 | 1220~ 1250 | 540~ 560 | ≤ 269 | 65 | 65 |

(2)锻造与退火 高速钢的铸造组织中含有大量共晶莱氏体,属莱氏体钢,见图 10-5。共晶碳化物呈鱼骨状,脆性大,它难用热处理的方法消除。通常进行反复锻造将其打碎,以改善碳化物的不均匀分布,改善性能。锻后缓冷,以防开裂。

锻后进行球化退火,组织为索氏体(基体)加粒状碳化物,硬度为 HB207~255,以改善其切削性能、消除锻造应力,并为淬火做组织准备。

(3)淬火与回火 高速钢的优越性能需经正确的淬、回火后方能具备。图 10-6 为 W18Cr4V 钢热处理工艺示意图,可见淬火加热温度很高,达 $1250 \sim 1300^\circ\text{C}$ (其他钢种淬火温度见表 10-11)。在不使钢发生过热的前提下,温度越高,溶入奥氏体中的合金元素越多,钢的红硬性亦高,加热保温时间应视刀具的形状、尺寸及加热设备而定。在高温盐炉

① 红硬性是将淬火回火试样在 600°C 加热四次,在每次保温 1 h 的条件下测定的。

中加热,按刀具厚度或直径计算,加热系数为 $8 \sim 15\text{s/mm}$ 。该钢属高合金钢,塑性与导热性较差,淬火温度又高,为减少热应力和变形,防止开裂,常在 $800 \sim 850^\circ\text{C}$ 预热,形状复杂、截面大者还应二次预热(增加一次 $500 \sim 650^\circ\text{C}$ 的预热)。淬火冷却多用盐浴分级淬火、等温淬火或油冷。正常淬火组织为隐晶马氏体、粒状碳化物及 $20\% \sim 25\%$ 的残余奥氏体组成。

为消除淬火应力,减少残余奥氏体,稳定组织,获得所需性能,淬火后应及时回火。常用的回火工艺是: $550 \sim 570^\circ\text{C}$,保温 1h ,重复三次。因淬火后残余奥氏体多,经第一次回火后仍有 10% 未转变,三次回火后才基本转变完。回火时可产生二次硬化,其原因一是回火时析出弥散分布的 Mo 、 W 、 V 等碳化物质点;二是每次回火冷却时发生残余奥氏体转变成马氏体的二次淬火现象。有时为减少回火次数,淬火后立即冷处理($-60 \sim -80^\circ\text{C}$),然后进行 560°C 一次回火。回火后的组织

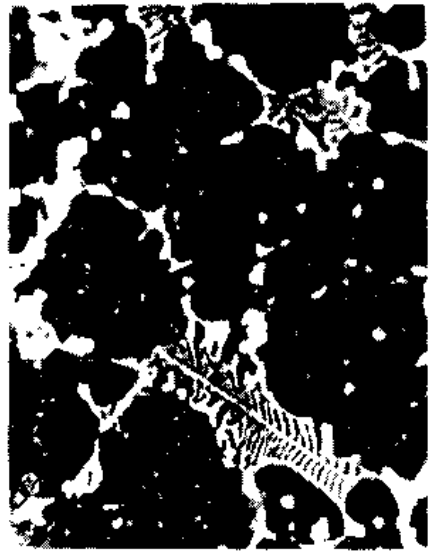


图 10-5 精铸高速钢(W18Cr4V)铸态组织细珠光体+莱氏体 $\times 400$

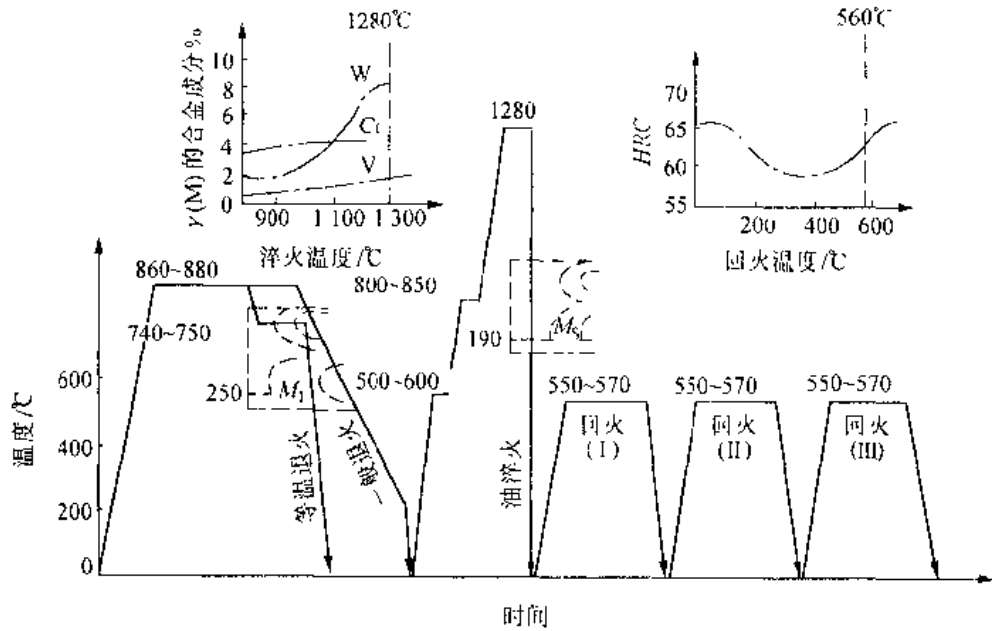


图 10-6 W18Cr4V 钢的热处理工艺示意图

为极细的回火马氏体、较多的粒状碳化物及少量($1 \sim 3\%$)的残余奥氏体,硬度为 $\text{HRC}63 \sim 66$ 。

高速钢淬、回火后可再经某些化学热处理进一步提高其切削性能与使用寿命,如低温气体氰化、硫氮共渗及蒸汽处理等。前者共渗层有减磨、抗咬合性能及高硬度、高耐磨性。后者使表面形成 Fe_3O_4 膜有防锈、吸油和减摩作用。

同时为进一步提高刀具的切削能力和使用寿命,还可在刀具刃面喷涂 $5 \sim 20\mu\text{m}$ 层厚

的 TiN、TiC 及其他难熔的化合物层,可获极高硬度。

(4)高速钢钢种 其可分为通用及特殊用途两类。①钨系高速钢,以 W18Cr4V 为代表。它的红硬性高、淬火温度范围稍宽,但脆性较大,易崩刃,这缘于碳化物不均匀性较大所致,该钢今已少用。②钼系高速钢,以 Mo8Cr4V2 为代表。因该类钢含合金元素总量少于钨系钢的,所以碳化物的不均匀性变小,韧性较高,但脱碳倾向、过热敏感性较大。③钨钼系高速钢,以 W6Mo5Cr4V2 为代表。该类钢兼有钨系与钼系高速钢的优点,碳化物偏析程度较小,热塑性较好,便于热成型。W6Mo5Cr4V2 比 W18Cr4V 经热处理后的强度提高 15~20%,韧性提高 2 倍,故应用日趋广泛,在国内外目前已取代了后者。但该钢氧化脱碳倾向大,过热倾向大,操作时工艺控制严格。上三种高速钢均属通用型。此外,还发展了有特殊用途的下列钢种。④高碳高钒高速钢,以 W12Cr4V4Mo 为代表。因 V 的加入,造成二次硬化,使钢有高的硬度(HRC65~67)、红硬性(640℃,HRC60)及高的耐磨性,但可磨性差,不宜做形状复杂的刀具。⑤含钴高速钢,以 W18Cr4VCo5 为代表。它有高的硬度(HRC65~70)和红硬性(600℃,HRC64),但脆性高,易脱碳,价格贵。⑥含铝高速钢,又称超硬高速钢,以 W6Mo5Cr4V2Al 为代表。它有高硬度(HRC67~70)和高红硬性(600℃,HRC64)。

当刀具的工作温度高于 700℃时,一般高速钢已无法胜任,应使用硬质合金刀具(工作温度达 800~1000℃)或陶瓷材料刀具(工作温度达 1000~1200℃)或超硬工具材料(耐 1400~1500℃的高温)。

10.5.2 模具钢

模具钢是用于制造各种锻造、冲压或压铸成型工件模具的钢种。根据模具工作条件,它又分为冷作模具钢和热作模具钢。

1. 冷作模具钢

冷作模具钢是指用于冷态金属变形的模具用钢,如冷冲模、冷拔模、冷挤压模、冷镦模、弯曲模、搓丝模等。

(1)冷作模具钢的工作条件及性能要求 冷作模具的工作条件与刃具有些相似,它在工作时,由于被加工金属的变形抗力较大,模具的工作部分,尤其刃口会受到强烈的摩擦和挤压,同时还受到冲击力的作用。所以,模具应有高的硬度、高的强度和高的耐磨性以及足够的韧性。此外,它还应有良好的工艺性能,重要的是淬透性要高,淬火变形及开裂倾向小。这类模具工作时的实际温度不超过 200~300℃,红硬性要求较刃具可低些。

(2)冷作模具钢的成分特点及常用钢种 为满足对冷模具的高硬度和高耐磨性的要求,一般为高碳钢。除在冲击条件下工作的,刃口单薄的冷作模具的含碳量为 0.5%~0.7%外,其他冷作模具含碳多达 0.85%以上,甚至超过 2%。Cr、Mn、Si 等合金元素的加入,主要是提高淬透性及强度。W、Mo、V 等可形成弥散的特殊碳化物,产生二次硬化及细化晶粒,可进一步提高耐磨性和强韧性并减少过热倾向。对要求高耐磨性、高淬透性和微变形的冷作模具,钢的含铬量可提至 12%,淬火后有较多的合金碳化物和大量残余奥氏体,这既可提高耐磨性又可减小淬火变形。Si 还可强烈提高钢的变形抗力和冲击疲劳抗力。对工作条件繁重的冷挤压模、冷镦模等,要求有高的强度和韧性,可采用低碳高速钢(6W6Mo5Cr4V)和基体钢(化学成分相当于高速钢正常淬火后的基体成分的钢)。

根据钢的使用条件和承载能力,不同类型的冷作模具所选钢种亦不同,大致情况如下:

①尺寸小,形状简单,受力不大的冷作模具,可用碳素工具钢制造。当要求韧性较高时,可选 T7A;要求硬度及耐磨性较高时,可选用 T10A, T11A, T12A。总之,碳素工具钢制造冷作模具用的最多的还是 T10A,其可加工性好、价廉,但淬透性低、耐磨性差、淬火变形大、使用寿命低。②尺寸较大、形状复杂、负荷一般的冷作模具,可选用低合金刀具钢或轴承钢。常用的钢种有 9SiCr, 9Mn2V, CrWMn, GCr15 等。它们均属低变形冷作模具钢。③尺寸大、形状复杂、负荷重、要求高耐磨性、高淬透性、变形小的冷作模具,须选用高合金或中合金模具钢。如高碳高铬钢 (Cr12, Cr12MoV 等) 及高碳中铬钢 (Cr6WV, Cr4W2MoV, Cr2Mn2SiWMoV 等), 均属微变形钢。另外,也有选用高速钢、低碳高速钢和基体钢的。选用高速钢作冷作模具主要是利用其高淬透性和高耐磨性,而非用其高红硬性。同时为提高模具韧性和使用寿命而采用低温淬火处理。如 W18Cr4V, 淬火温度为 1100℃。常用冷作模具钢的化学成分、热处理及性能见表 10-12。

表 10-12 冷作模具钢的化学成分及热处理后的性能

| 钢 号 | 化 学 成 分 × 100 | | | | | | | 淬 火 状 态 | | 回 火 状 态 | |
|--------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|--------------------------------|-----------|------------------------------|--------------------|
| | w _C | w _{Si} | w _{Mn} | w _{Cr} | w _W | w _{Mo} | w _V | 温度/℃及 淬火介质 | 硬度 HRC | 温度 /℃ | 硬度 HRC |
| 9Mn2V | 0.85 ~ 0.95 | ≤ 0.40 | 1.70 ~ 2.00 | - | - | - | 0.10 ~ 0.25 | 780 ~ 810 油 | 62 | 160 ~ 200 | 60 ~ 61 |
| CrWMn | 0.90 ~ 1.05 | ≤ 0.40 | 0.80 ~ 1.10 | 0.90 ~ 1.20 | 1.20 ~ 1.60 | - | - | 800 ~ 820 油 | 62 | 160 ~ 200 | 61 ~ 62 |
| 9CrWMn | 0.85 ~ 0.95 | ≤ 0.40 | 0.90 ~ 1.20 | 0.50 ~ 0.80 | 0.5 ~ 0.80 | - | - | 800 ~ 830 油 | 62 | 150 ~ 260 | 57 ~ 62 |
| Cr12 | 2.0 ~ 2.30 | ≤ 0.40 | ≤ 0.40 | 11.50 ~ 13.00 | - | - | - | 950 ~ 1000 油 | 60 | 200 ~ 450 | 58 ~ 64 |
| Cr12MoV | 1.45 ~ 1.70 | ≤ 0.40 | ≤ 0.40 | 11.00 ~ 12.50 | - | 0.4 ~ 0.6 | 0.15 ~ 0.30 | 950 ~ 1000 油 1115 ~ 1130 硝盐 | 58 | 150 ~ 425 510 ~ 520 | 55 ~ 63 60 ~ 62 |
| Cr6WV | 1.00 ~ 1.15 | ≤ 0.40 | ≤ 0.40 | 5.50 ~ 7.00 | 1.10 ~ 1.50 | - | 0.50 ~ 0.70 | 960 ~ 1020 油或空 | 60 | 150 ~ 210 260 ~ | 58 ~ 62 |
| Cr4W2MoV | 1.15 ~ 1.25 | 0.40 ~ 0.70 | ≤ 0.40 | 3.50 ~ 4.00 | 2.00 ~ 2.50 | 0.80 ~ 1.20 | 0.80 ~ 1.10 | 960 ~ 980 油 1020 ~ 1040 硝盐 | 60 | 300 ~ 500 ~ 540 | > 60 60 ~ 62 |
| Cr2Mn2SiWMoV | 0.95 ~ 1.05 | 0.60 ~ 0.90 | 1.80 ~ 2.30 | 2.30 ~ 2.60 | 0.70 ~ 1.10 | 0.50 ~ 0.80 | 0.10 ~ 0.25 | 840 ~ 860 油或空 | 60 | 180 ~ 200 | 62 ~ 64 |
| 6W6Mo5Cr4V2 | 0.55 ~ 0.65 | ≤ 0.40 | ≤ 0.60 | 3.70 ~ 4.30 | 6.00 ~ 7.00 | 4.50 ~ 5.50 | 0.70 ~ 1.10 | 1180 ~ 1200 | 60 | 180 ~ 200 | 62 ~ 64 |

(3) 高碳高铬合金模具钢 典型钢种为 Cr12 型钢, 如 Cr12, Cr12MoV 等。成分特点是

高碳($w_c 1.3\% \sim 2.3\%$)与高铬($w_{Cr} 11\% \sim 13\%$)。高碳能保证形成足够数量的特殊碳化物而具有高耐磨性;同时保证淬火马氏体有一定的过饱和碳而具有高硬度。主加元素铬能显著提高淬透性和耐磨性(因含大量铬的碳化物),使淬火变形小及回火产生二次硬化。铬量超过 13% 会增大碳化物不均匀性,对钢性能不利。目前应用最广、性能较好的是 Cr12MoV。钼增加淬透性并细化晶粒。钒既能细化晶粒提高韧性、又能形成高硬度的 VC, 进一步提高耐磨性。该类钢是冷冲裁模、冷锻模的主要材料。

Cr12 型钢属莱氏体钢,共晶碳化物多,且不均匀性严重,故需反复锻造打碎共晶碳化物并使其均匀分布。否则热处理时易变形开裂,还使模具寿命下降。锻后常采用等温球化退火作为预备热处理。

最终热处理——淬火和回火。Cr12 型钢的硬度、回火稳定性及淬火回火时的体积变化等,均与淬火温度有极大关系,故出现两种处理方案。①低温($980 \sim 1030^\circ\text{C}$)淬火 + 低温($150 \sim 180^\circ\text{C}$)回火,又称一次硬化法。因处理后其晶粒细小,强度与韧性较好、变形较小,故生产中多采用此法。尤其是工作负荷较重,对力学性能要求较高时,更应采用此法。②高温($1100 \sim 1150^\circ\text{C}$)淬火 + 高温($500 \sim 520^\circ\text{C}$, 2~3 次)回火,又称二次硬化法。其优点是可获得高的红硬性和耐磨性。但由于淬火温度高、奥氏体晶粒粗大,力学性能,尤其韧性低于一次硬化法,故生产中较少采用。它仅用于工作温度较高($400 \sim 500^\circ\text{C}$)而负荷不大或需进行氮化处理的模具。

Cr12 型钢属高合金钢、导热性差且淬火温度较高,故淬火加热时需进行一次或二次预热。预热温度和时间按高合金钢规范选用。最后的淬火加热时间若用盐炉加热,可按 $0.2 \sim 0.35\text{min/mm}$ 估算。由于该类钢有好的淬透性,生产中一般用油冷,为减小变形也可预冷油淬或热油冷却,或 $300 \sim 380^\circ\text{C}$, $160 \sim 180^\circ\text{C}$ 硝盐分级冷却。

2. 热作模具钢

热作模具钢是指使金属在加热状态下或在液体状态下成形的模具用钢。热作模具包括热锻模、热挤压模和压铸模三类。

(1) 热作模具钢的工作条件及性能要求 热锻模和热挤压模是在高温下通过冲、压强迫金属成型的工具。压铸模是在高压下使熔融金属压铸成型的工具。热作模具工作条件的主要特点是与热态(温度高者可达 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$)金属相接触,其后果一是造成模腔表层金属受热;二是使模腔表层金属产生热疲劳(龟裂),因模具工作时要反复受热和冷却。其次是工作时承受很大的冲击力和较大的摩擦、磨损。所以,对其主要性能的要求是:足够的高温硬度及高温强度,即应有高的回火稳定性;高温下有高的耐磨性和足够的塑、韧性;高的抗热疲劳性和抗氧化能力;高的淬透性和较小的热处理变形,以保证截面组织均匀,性能一致;良好的导热性等。

为满足上述性能要求,热作模具的成分特点是采用中碳钢($w_c = 0.3\% \sim 0.6\%$),以保证力学性能和导热性;常加入 Cr, Mn, Si, Mo, W, V 等合金元素。以提高钢的淬透性、回火稳定性、耐磨性, W, Mo 还可抑制第二类回火脆性。Cr, W, Si 可提高钢的抗热疲劳性能。

我国常用热作模具钢的化学成分及热处理规范分别列于表 10-13 和表 10-14 中。

表 10-13 热作模具钢的化学成分 (GB1299-77)

| 钢 号 | $w_C \times 100$ | $w_{Si} \times 100$ | $w_{Mn} \times 100$ | $w_{Cr} \times 100$ | $w_{Mo} \times 100$ | $w_W \times 100$ | $w_V \times 100$ | $w_{其他} \times 100$ |
|----------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------------|
| 5CrMnMo | 0.50 ~ 0.60 | 0.25 ~ 0.60 | 1.20 ~ 1.60 | 0.60 ~ 0.90 | 0.15 ~ 0.30 | | | (w_{Ni}) |
| 5CrNiMo | 0.50 ~ 0.60 | ≤ 0.40 | 0.50 ~ 0.80 | 0.50 ~ 0.80 | 0.15 ~ 0.30 | | | 1.40 ~ 1.80 |
| 3Cr2W8V | 0.30 ~ 0.40 | ≤ 0.40 | ≤ 0.40 | 2.20 ~ 2.70 | | 7.50 ~ 9.00 | 0.20 ~ 0.50 | |
| 4Cr5MoVSi | 0.32 ~ 0.42 | 0.80 ~ 1.20 | ≤ 0.40 | 4.50 ~ 5.50 | 1.00 ~ 1.50 | | 0.30 ~ 0.50 | |
| 3Cr3Mo3V | 0.25 ~ 0.35 | ≤ 0.50 | ≤ 0.50 | 2.50 ~ 3.50 | 2.50 ~ 3.50 | | 0.30 ~ 0.60 | (w_{Ti}) 0.1 ~ 0.2 |
| 4Cr3W4Mo2VTiNb | 0.37 ~ 0.47 | ≤ 0.50 | ≤ 0.50 | 2.50 ~ 3.50 | 2.00 ~ 3.00 | 3.50 ~ 4.50 | 1.00 ~ 1.40 | (w_{Nb}) 0.1 ~ 0.2 |
| 5Cr4W5Mo2V | 0.40 ~ 0.50 | ≤ 0.40 | 0.20 ~ 0.60 | 3.80 ~ 4.50 | 1.70 ~ 2.30 | 4.50 ~ 5.30 | 0.80 ~ 1.20 | |

表 10-14 热作模具钢的热处理规范及用途举例

| 钢 号 | 退 火 | | 淬 火 | | 回 火 | | 用途举例 |
|----------------|-----------|-----------|-------------|------|-----------|---------|-----------------------|
| | 温度/℃ | 硬度 HB | 温度/℃ | 冷却介质 | 温度/℃ | 硬度 HRC | |
| 5CrMnMo | 780 ~ 800 | 197 ~ 241 | 830 ~ 850 | 油 | 490 ~ 640 | 30 ~ 47 | 中型锻模 (模高 275 ~ 400mm) |
| 5CrNiMo | 780 ~ 800 | 197 ~ 241 | 840 ~ 860 | 油 | 490 ~ 660 | 30 ~ 47 | 大型锻模 (模高 > 400mm) |
| 3Cr2W8V | 830 ~ 850 | 207 ~ 255 | 1050 ~ 1150 | 油 | 600 ~ 620 | 50 ~ 54 | 压铸模、精锻或高速钢模、精锻模 |
| 4Cr5MoSiV | 840 ~ 900 | 190 ~ 229 | 1000 ~ 1025 | 油 | 540 ~ 650 | 40 ~ 54 | 热锻模、压铸模、热挤压模、热挤压模 |
| 3Cr3Mo3V | 845 ~ 900 | | 1010 ~ 1040 | 空气 | 550 ~ 600 | 40 ~ 54 | 热锻模 |
| 4Cr3W4Mo2VTiNb | 850 ~ 870 | 180 ~ 240 | 1160 ~ 1220 | 油或硝盐 | 580 ~ 630 | 48 ~ 56 | 热锻模 |
| 5Cr4W5Mo2V | 850 ~ 870 | 200 ~ 230 | 1130 ~ 1140 | 油 | 600 ~ 630 | 50 ~ 56 | 热锻模、温挤压模 |

(2) 典型热作模具钢及其热处理 5CrMnMo 和 5CrNiMo 是常用的热锻模用钢, 属中碳钢。若含碳量过高, 则塑性、韧性及导热性均下降; 含碳量过低, 使硬度和耐磨性达不到要求。加 Cr 可提高钢的淬透性、冲击韧性和回火稳定性。Ni 能显著提高钢的强度、韧性和淬透性。Mo 能细化晶粒, 提高韧性和回火稳定性, 减小回火脆性和过热倾向。所以, 5CrNiMo 具有最佳的综合性能, 特别是冲击韧性更优。它常用于形状复杂、冲击负荷大的大型或特大型热锻模 (边长达 600mm)。5CrMnMo 以 Mn 代 Ni, 虽然价格便宜、强度不降低, 但塑性、韧性及淬透性均不及前者, 且过热敏感性也稍大。故后者一般用于中、小型热锻模 (边长为 400mm 以下)。

5CrNiMo 和 5CrMnMo 的热处理规范大致相同。预备热处理均是退火, 在锻模坯料锻后进行。最终热处理为淬火 + 高温回火。淬火温度为 820 ~ 860℃, 因其淬透性好, 可油

冷、分级或等温淬火。为减少较大锻模的淬火变形及开裂,可采用空气中预冷油淬。淬火后应立即回火,一般 500 ~ 600℃,具体的回火温度应视模具的硬度要求和尺寸而定。回火组织为回火屈氏体(回火温度取下限)或回火索氏体(取上限回火温度)。此外,锻模燕尾部分的回火温度应比工作部位的高 60 ~ 80℃,使燕尾保持较高的韧性。为减少锻模内应力,回火加热应缓慢升温或预热。回火后应油冷,以防产生第二类回火脆性。

3Cr2W8V 钢是广为应用的压铸模和热挤压模的制造材料,此外,4Cr5MoSiV,4CrW2Si 等亦是常用钢种。3Cr2W8V 中含 W 较多,使其有高的回火稳定性,在 500 ~ 600℃回火时析出碳化物产生二次硬化,使钢具有较高的红硬性、耐磨性和热稳定性。W 还提高钢的 A_{c1} 点及抗热疲劳能力。Cr 主要提高钢的淬透性,并也提高热疲劳抗力、抗氧化性及抗蚀性。少量的钒可细化晶粒提高耐磨性。该钢的主要缺点是脆性较大,热疲劳抗力不够高、室温抗冲击能力较差。它含碳较低($w_c = 0.3\% \sim 0.4\%$),以保证钢有高的韧性、良好的导热性及一定的硬度。由于该钢 W、Cr 较多,虽含碳较低,但仍属过共析钢。

该钢的预备热处理为锻后的不完全退火,退火温度为 830 ~ 850℃,保温后以小于 40℃/h 的速度冷却。退火组织为珠光体 + 碳化物,硬度为 HB207 ~ 255。

最终热处理为淬火(1050 ~ 1150℃) + 高温回火(550 ~ 620℃、2 ~ 3 次)。淬火温度应根据模具工作条件而定,一般如要求硬度高、且塑性、韧性也较好时,应选较低的淬火温度;当要求较高的热强性时,应选较高的淬火温度。加热后一般宜于油冷,形状复杂、要求变形小的模具可用分级淬火(550℃左右),或 350℃左右的等温淬火。回火温度应根据性能要求和淬火温度来选择,一般用 560 ~ 580℃。若淬火温度为 1100 ~ 1150℃时,宜用 600 ~ 620℃,一般进行 2 ~ 3 次,每次 1 ~ 1.5h。目的是使残余奥氏体充分转变、二次马氏体得到回火以提高模具寿命。

为进一步提高模具使用寿命,亦可回火时配合气体软氮化等化学热处理方法强化其表面。

10.5.3 量具钢

1. 量具的工作条件和性能要求

量具钢是用以制造各种测量工具的钢种。卡尺、千分尺、块规、塞规和样板等各种量具的主要用途是计算尺寸,因而要求量具应有精确而稳定的尺寸。为此,量具钢应具备的性能要求是:

(1)高的尺寸稳定性 量具在长期使用和存放过程中应保持其形状和尺寸不发生变化,以保证测量的精确度。

(2)高硬度和高耐磨性 为抵抗使用时的磨损,量具必须有高硬度和高耐磨性,而且只有硬度高时,才能使量具测量面在研磨后获得高的光洁度。

(3)足够的韧性 量具具有足够的韧性,方能避免使用时由于偶然的冲击碰撞而受到破坏。

此外,量具钢还应具有一定的淬透性、较小的淬火变形、适当的热膨胀系数,有时还应具有良好的耐蚀性。

2. 常用量具钢及其热处理

根据量具的种类和精度要求,可选用不同的钢种制作。但一般选用含碳较高的过共

析钢,以保证具有高硬度和高耐磨性。为了减小热处理变形、增加尺寸稳定性、进一步提高耐磨性,钢中常加入一定量的 Cr, Mn, W 等合金元素。

能满足量具使用性能的钢种有碳素工具钢、低合金工具钢、高合金工具钢、不锈钢、氮化钢、渗碳钢及中碳钢等。

碳素工具钢 T10A, T12A, 价格低, 热处理后有高的硬度和一定的耐磨性, 但因淬透性低, 淬火变形大, 故宜于制作尺寸小、形状简单、精度较低的一般量规、样板、卡尺等。

低合金工具钢 CrMn, CrWMn, GCr15 是最常使用的量具用钢。因其在高碳钢中加入 Cr, Mn, W 等元素, 可增大淬透性、减小淬火变形, 使钢的耐磨性和尺寸稳定性提高, 故其宜制作精度较高、尺寸要求稳定的量具如块规、塞规等。

渗碳钢 15, 20, 15Cr, 20Cr 等可制作形状简单、精度不高、使用中易受冲击的量具, 如卡板、卡规及大型量具。量具经渗碳、淬火及低温回火后表面硬而耐磨, 心部有足够的韧性。用中碳钢 55、65 制作量具经调质 + 高频表面淬火亦可保证量具的尺寸精度。

高合金工具钢 Cr12MoV, Cr12 的耐磨性高, 宜作使用频繁的量具或块规等基准量具。这类钢的淬透性很高、热处理变形小、宜作形状复杂和大尺寸(直径大于 100mm)的量具。为减少自然时效导致的尺寸变化, 热处理稍复杂些。

不锈钢 4Cr13, 9Cr18 可用来制作在腐蚀条件下工作的量具, 经淬火后硬度可达 HRC56 ~ 58, 能同时保证量具有良好耐蚀性及足够的耐磨性。

渗氮钢 38CrMoAlA 可制作要求有很高硬度、耐磨性及尺寸稳定性的复杂量具, 如花键规。该钢经调质、精加工成形后, 进行氮化并研磨, 可使量具有高的硬度、耐磨性及尺寸稳定性。

量具所用的过共析钢, 经正确的淬火及低温回火后即可获得所需的高硬度和高耐磨性。但是, 同时还要采取各种措施保证量具在长期使用中的尺寸稳定。导致量具尺寸变化的主要原因一是残余奥氏体转变为马氏体引起体积膨胀; 二是马氏体继续分解使体积收缩; 三是残余应力的松弛, 使弹性变形部分地变为塑性变形而引起尺寸变化。故量具热处理时应采取措施尽量减少钢中残余奥氏体; 尽量降低马氏体的正方度; 尽量消除残余内应力。其措施为:

(1) 淬火 在保证硬度的前提下, 尽量降低淬火温度, 以减小热应力, 降低马氏体中含碳量及减少残余奥氏体。淬火冷却一般油冷, 不宜采用分级淬火或等温淬火, 避免陈化稳定。

(2) 冷处理 高精度量具淬火后必须冷处理, 使残余奥氏体转变为马氏体, 从而减少其含量, 增加尺寸稳定性。冷处理温度多是 $-70 \sim -80^{\circ}\text{C}$, 并在淬火至室温后立即进行, 以免残余奥氏体发生陈化稳定。

(3) 回火 为了尽量降低马氏体的正方度及减小应力, 并保持高硬度, 一般均采用低温($150 \sim 160^{\circ}\text{C}$)长时间的回火。

(4) 时效处理 为进一步提高尺寸稳定性, 淬火回火后, 再在 $120 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 进行 6 ~ 36h 的时效处理, 使马氏体继续析出碳化物、降低其正方度, 促使残余奥氏体稳定化并消除残余内应力, 以进一步提高量具的尺寸稳定性。

10.6 特殊性能钢

特殊性能钢是指具有特殊物理、化学和力学性能的钢种。它包括不锈钢、耐热钢、超高强度钢、耐磨钢、磁钢等。它们在石油、化工、国防、仪表、机械制造等工业部门中应用广泛。本节仅介绍机械工程中常用的特殊性能钢。

10.6.1 不锈钢

通常所说的不锈钢实际是不锈钢和耐酸钢的总称,亦是不锈钢耐酸钢的简称。所谓“不锈钢”是指在大气及弱腐蚀介质中耐腐蚀的钢;所谓“耐酸钢”是指在各种强腐蚀介质中耐腐蚀的钢。对不锈钢的性能要求,除具有良好的耐蚀性外,还要有良好的工艺性能(冷热变形、切削、焊接性能等)及力学性能,以便制作各种零件及构件。实际上没有绝对不受腐蚀的钢种,只是在不同介质中腐蚀速度不同而已。

1. 概述

(1)金属腐蚀的概念 金属表面与周围介质相互作用,使金属基体遭受破坏的现象谓之腐蚀。根据腐蚀的原理不同,分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类,后者对金属的危害性最大。

①化学腐蚀 金属直接与周围介质发生化学反应而产生的腐蚀称为化学腐蚀。在化学腐蚀过程中无电流产生,例如,金属在高温下的氧化。金属在腐蚀过程中总要形成腐蚀产物,它一般是沉积在金属表面上,形成一层膜,使金属与介质隔离。如果膜很稳定(不溶化、不挥发、不再有结构变化)、很致密(原子难在膜中扩散),与基体金属结合牢固,该膜具有保护作用,谓之钝化膜。反之,膜不稳定、疏松、与基体金属结合不牢固,该膜不仅无保护作用,还将使金属逐渐被腐蚀直至全部被破坏。

②电化学腐蚀 金属在电解质溶液中由于原电池作用产生电流而引起的腐蚀现象称为电化学腐蚀。例如,钢在室温下的生锈主要是电化学腐蚀。当两种电极电位不同的金属互相接触,且有电解质溶液存在时,将形成原(微)电池,使电极电位较低的金属成为阳极并不断被腐蚀,电极电位较高的金属为阴极面不被腐蚀。在同一合金中,也有可能产生电化学腐蚀。例如,钢中珠光体由铁素体和渗碳体两相组成,前者的电极电位较低,当存在电解质溶液时,铁素体成为阳极而被腐蚀。

金属中存在的化学成分与组织的不均匀性,以及物理状态的不均匀性,例如基体与第二相、基体与夹杂物、晶界与晶内、不同取向的晶粒、化学成分或组织的偏析、内应力大小不同的区域等,均会引起电极电位差,在与电解质溶液接触时,组成微电池,使电极电位较低的相或微区造成阳极腐蚀。

(2)金属腐蚀形式 金属腐蚀的形式如下:

①均匀腐蚀 均匀腐蚀又称一般腐蚀。它是在整个金属表面上以基本一致的速度发生的腐蚀,它使金属零件的有效截面逐渐减小以致破坏。不过,其破坏可预测,故危险性不大。

②晶间腐蚀 沿晶界进行的腐蚀称为晶间腐蚀。它使晶粒连结遭到破坏,敲击时失去金属声响,易造成突然破坏,且通常在不改变金属外貌的前提下发生,故危害性极大。

③点腐蚀 金属表面不大的局部由于表面缺陷、疏松及夹杂等产生微电池作用而造成的局部腐蚀,称为点腐蚀。它可往金属深处扩展,直至穿透金属,它也是不锈钢的常见腐蚀形式。

④应力腐蚀 金属在腐蚀介质及拉应力(外加或内应力)共同作用下造成的腐蚀,称为应力腐蚀。应力较大的区域电极电位低成为阳极区易被腐蚀,其破坏特征是断口呈脆性破坏,多是沿晶断裂,也有穿晶断裂。

⑤腐蚀疲劳 在交变应力作用下金属在腐蚀介质中的腐蚀破坏,称为腐蚀疲劳。其过程是先在零件表面因介质作用形成腐蚀坑,然后在介质与交变应力作用下发展成疲劳裂纹并逐渐扩至零件形成疲劳断裂,断口多为穿晶裂纹。

⑥磨损腐蚀 金属在电化学腐蚀和机械磨损共同作用下造成的腐蚀,称为磨损腐蚀。空穴腐蚀即是一种重要的磨损腐蚀,泵的叶轮腐蚀就是其中一例。

(3)提高金属抗腐蚀的途径 为了提高金属材料自身的抗腐蚀能力,可从以下方面入手。

①在金属表面形成稳定的保护膜 可向金属材料中加入一定的 Cr、Si、Al 等合金元素,使金属表面在高温下形成 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等保护性氧化膜;或采用渗 Cr、渗 Si、渗 Al 等化学热处理方法。

②使钢成为单一固溶体组织 如向钢中加入一定量的 Mn 或 Ni 并进行固溶处理,可使钢在室温下呈单相奥氏体组织。

③提高固溶体的电极电位 可通过合金化的方法达此目的。实践表明,电极电位提高的程度与所加合金元素含量的关系遵循 $n/8$ 规律,即在固溶体中加入某元素的含量符合 $n/8$ 原子比($1/8, 2/8, \dots, n/8, n \geq 8$, 正整数)时,合金的电极电位有一个跃增,其抗腐蚀能力也会突增。故 Cr 在不锈钢固溶体中的最低含量为 12.5%。

(4)不锈钢的分类 按不锈钢正火状态的组织分为:马氏体不锈钢;铁素体不锈钢;奥氏体不锈钢;铁素体-奥氏体双相不锈钢;沉淀硬化不锈钢。

2. 不锈钢的合金化

不锈钢合金化的目的,主要是在提高耐腐蚀性的条件下保证必要的力学性能及工艺性能。

碳对不锈钢的耐蚀性有重要影响。若碳完全溶入固溶体,对耐蚀性无明显影响;若碳以碳化物形式析出,会增加微电池数目而使腐蚀加剧。若其沿晶界析出时,将导致晶间腐蚀。所以,一般含碳量较低,大多在 0.1%~0.2%,不大于 0.4%。只有要求高硬度、高耐磨性的不锈钢,含碳量才多达 0.85%~0.95%,同时必须提高含铬量。

铬是不锈钢获得耐腐蚀性的最基本元素,钢中含铬量大于 11.7%(重量比)时,室温下可获得单相铁素体组织,其电极电位会发生突跃,由 -0.56 伏增至 +0.2 伏。同时,铬在氧化性介质中使钢的表面形成一层稳定的 Cr_2O_3 保护膜,避免钢继续腐蚀。不锈钢中的含铬量都在 13%以上。因为钢中含碳,部分铬将与碳形成铬的碳化物沿晶界析出,使固溶体中的铬量降低,为确保固溶体的含铬量不低于 11.7%,故不锈钢中含铬量都不小于 13%。但在非氧化性介质(如盐酸、硫酸、草酸等)中,铬不能提高耐蚀性。

镍是不锈钢中另一主加元素,它扩大 γ 相区,可使钢在室温下获单相奥氏体组织。不

锈钢中镍常与铬配合使用,铬钢中加入镍可同时提高钢在氧化性及非氧化性介质中的耐蚀性。

钼能增加不锈钢的钝化能力,扩大钝化介质范围、提高基体的电极电位。特别在还原介质(如盐酸、硫酸、醋酸)和存在氯离子的介质中,其提高耐蚀作用更为显著。在铬镍不锈钢中加钼,还能提高钢的抗晶间腐蚀能力。

锰是形成奥氏体的元素,其形成奥氏体的作用约为镍的一半,故常在 18-8 型不锈钢的基础上,用锰代替部分镍。在铬不锈钢中加入锰可提高在有机酸中的耐蚀性。

氮是剧烈形成奥氏体的元素,在不锈钢中可代替部分镍,其代替比例约为 0.025:1。

铜能提高铁素体铬不锈钢在某些还原性介质中的耐蚀性,并改善其韧性。在奥氏体不锈钢中加入铜,可显著提高其在硫酸中的耐蚀性。铜也是形成奥氏体元素,但作用较锰低。

钛和铌都是强碳化物形成元素,不锈钢加入钛和铌的目的是固定钢中的碳,其与碳形成稳定碳化物,使钢中不致出现铬的碳化物,从而避免因晶界贫铬而造成晶间腐蚀。钛和铌的加入量应分别大于碳含量的 5 倍和 8 倍。

3. 常用不锈钢及其热处理

我国常用不锈钢的牌号、成分、热处理、力学性能及主要用途见表 10-15。

(1) 马氏体不锈钢 成分特点:一般含铬量 12% ~ 18%、含碳量 0.1% ~ 0.4%,因铬多碳高,故有较高的强度、硬度和耐磨性。常用钢有 1Cr13, 2Cr13, 3Cr13, 4Cr13, 9Cr18, 1Cr17Ni2 等。为提高钢的力学性能和耐蚀性,可加入适量的 Mo, V, Co, Si, Cu 等。为改善切削加工性,可加 S 或 Se。由于铬的加入,使 S 点左移,致使 3Cr13 钢为共析钢。这类钢具有 $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ 相变,其淬透性好,在 900 ~ 1100℃ 加热空冷即可获马氏体组织。

上述常用的马氏体钢具有较高的强度、较好的热加工性和良好的切削加工性。但冷冲压性和焊接性较差,耐蚀性不如其他不锈钢。所以,这类钢用于强度要求较高、而耐蚀性、焊接性、冷冲压性要求不高的零件。这类钢中, Cr13 型钢价格最低,应用较广。1Cr13, 2Cr13 钢用于制作结构零件,如汽轮机叶片、热裂设备配件和较高温度下工作的螺钉、螺帽等。3Cr13, 4Cr13, 9Cr18 钢用于制造刀具、量具、医疗器械、柱塞等要求硬度高而又耐蚀的工件。1Cr17Ni2 钢用于制作较高强度和耐硝酸及有机酸腐蚀的零件、容器和设备等。

这类钢的淬透性好,经锻造后以及冲压、深拉过程中需要进行退火,作为预备热处理以提高塑性。即在 850 ~ 900℃ 保温 1 ~ 3h,然后慢冷至 600℃ 后空冷。当然也包含焊接后为去除应力而采用的低温退火。

为了提高这类钢的力学性能及耐蚀性,还需进行最终热处理——淬火及回火。淬火加热温度对钢的强度和硬度影响很大。研究指出,随淬火温度的提高,硬度不断增加,在 1100℃ 淬火硬度达最大值。所以, 1Cr13, 2Cr13 钢的淬火温度为 1000 ~ 1050℃, 3Cr13, 4Cr13 钢为 1000 ~ 1100℃,温度过高,则晶粒变粗,冲击韧性下降,同时也易脱碳。温度过低,碳化铬溶解不充分,淬火后强度、硬度、耐蚀性均降低。因这类钢的淬透性较高,一般均用油冷淬火。对含碳较高、尺寸较小及复杂的零件,可用空冷。

这类钢淬火后具有很高的内应力,需立即回火。回火温度应视零件的力学性能及耐蚀性能的要求而定。3Cr13, 4Cr13 钢淬火温度高,回火时析出较多的碳化物,使基体贫铬、

表 10-15 常用不锈钢耐酸钢的牌号成分、热处理、性能和用途

| 类型 | 钢 种 | 主要化学成分(%) | | | | 热处理 | | | | 力学性能(不少于) | | | | | | 主要用途 |
|------|------------------|-----------|---------|-------|-----------------------------------|-----------|-----|-----------|----|---------------------|---------------------|--------------|------------|------------------------------------|--|------|
| | | C | Cr | Ni | 其它 | 淬火 (℃) | 冷却 | 回火 (℃) | 冷却 | σ_b (MPa) | σ_s (MPa) | δ (%) | ψ (%) | α_k (J·cm ²) | HRC | |
| 马氏体类 | 1Cr13 | 0.08~0.15 | 12~14 | | | 1000~1050 | 油、水 | 700~750 | 油空 | 600 | 420 | 20 | 60 | 90 | 常温下耐腐蚀介质设备,如石油热裂设备、汽轮机叶片等 | |
| | 2Cr13 | 0.16~0.24 | 12~14 | | | 1000~1050 | 油、水 | 650~750 | 油空 | 850 | 650 | 16 | 55 | 60 | 蒸汽管附近、螺钉、螺帽齿轮等 | |
| | 3Cr13 | 0.25~0.34 | 12~14 | | | 1000~1050 | 油 | 200~300 | 油空 | 1600 | 1300 | 3 | - | 48 | 作耐酸件如热油泵的轴和阀门、刀具、弹簧等 | |
| | 4Cr13 | 0.35~0.45 | 12~14 | | | 1050~1100 | 油 | 200~300 | 油空 | - | - | - | - | 50 | 医疗机械、刀具、量具、滚珠轴承等 | |
| | 9Cr18MoV | 0.85~0.95 | 17~19 | | 1.0~1.3Mo 0.07~0.12V | 1050~1075 | 油 | 100~200 | 空 | - | - | - | - | 50 | 高硬度的滚珠轴承、刀具、耐酸机件 | |
| 铁素体类 | Cr17、Cr17Ti | ≤0.12 | 16~18 | | (5×C%~0.8)Ti | | | 700~800 | 空 | 450 | 300 | 20 | - | | 生产硝酸设备、食品工作设备等 | |
| | Cr17Mo2Ti | ≤0.10 | 18 | | 1.6~1.8Mo (≥7×C%)Ti | | | 750~800 | 空 | 500 | 300 | 20 | 35 | | 醋酸、苯甲酸工业、人造纤维工业设备 | |
| | Cr25Ti | ≤0.12 | 24~27 | | 0.6~0.8Ti | | | 700~800 | 空 | 450 | 300 | 20 | 45 | | 生产硝酸及磷酸设备、氮肥工业中 | |
| | Cr28 | ≤0.15 | 27~30 | | ≤0.2Ti | | | 700~800 | 空 | 450 | 300 | 20 | 45 | | 硝酸浓缩设备、承受高温、高浓度硝酸用的设备 | |
| | 0Cr18Ni9 | ≤0.06 | 17~19 | 8~11 | | 1080~1130 | 水 | | | 500 | 200 | 45 | 60 | | 深冲不锈钢零件 | |
| 奥氏体类 | 1Cr18Ni9 | ≤0.12 | 17~19 | 8~11 | | 1100~1150 | 水 | | | 550 | 200 | 45 | 50 | | 飞机蒙皮、隔热板、火箭发动机的燃气导管等 | |
| | 1Cr18Ni9Ti | ≤0.12 | 17~19 | 8~11 | ≤0.8Ti | 1000~1100 | 水 | | | 550 | 200 | 40 | 55 | | 火箭发动机的液氧、液氢、液氮等 | |
| | 1Cr18Ni12Mo2Ti | ≤0.12 | 16~19 | 11~14 | 1.8~2.5Mo ≤0.8Ti | 1000~1100 | 水 | | | 550 | 220 | 40 | 55 | | 液氧、液氢、液氮等 | |
| | Cr18Ni18Mo2Cu2Ti | ≤0.07 | 17~19 | 17~19 | 1.8~2.2Mo ≥0.5Ti 1.8~2.2Cu | 1050~1100 | 水 | | | 650 | 230 | 40 | - | | 化学工业、硝酸工业、化肥工业的焊接件 | |
| | Cr17Mn13Mo2N | ≤0.08 | 16.5~18 | ~ | 12~15Mn 0.2~0.3N 1.8~2.2Mo | 1030~1070 | 水 | | | 750 | 450 | 30 | 55 | | 可代替 1Cr18Ni9Ti 用于化学、化肥工业的焊接件可代替 1Cr18Ni12Mo2Ti | |
| | Cr18Mn10Ni5Mo3N | ≤0.10 | 17~19 | 4~8 | 8.5~12Mn 2.8~3.5Mo 0.2~0.3N | 1100~1150 | 水 | | | 700 | 350 | 45 | 65 | | | |

降低耐蚀性,故常在 200~300℃低温回火、保温 2~4h,得到回火马氏体组织。此时基体仍保留大量铬,可使钢在保持较高硬度的同时还具有较高的耐蚀性。1Cr13,2Cr13 钢淬火后在 660~750℃进行高温回火,获得回火索氏体组织,使钢具有良好的综合力学性能。采用高温回火可使碳化物聚集长大,弥散度减小,合金元素扩散较充分,使碳化物周围的贫铬区获得平衡的铬浓度,使钢具有较高的耐蚀性。这类钢有回火脆性倾向,回火后应以较快速度冷却。

(2) 铁素体不锈钢 这类钢一般含 13%~30%Cr、小于 1.5%C,属铬不锈钢。有时还加入 Mo、Ti、Nb 等元素以提高抗蚀性能。这类钢因含铬量高,在氧化性酸中具有良好的耐蚀性及良好的抗氧化性,广泛用于硝盐、氮肥、磷酸等工业,也可作为高温下的抗氧化材料。其中含钼的钢还可用于有机酸及含氯的介质中。这类钢在加热和冷却过程没有或很少有 $\alpha \Rightarrow \gamma$ 转变,一般属铁素体钢,故不能用热处理强化,铸态的粗晶组织只能通过形变再结晶来改善。

工业上常用的这类钢有 1Cr17,1Cr17Ti,1Cr28,1Cr25Ti,1Cr17Mo2Ti 等,其中 Cr17 型应用更为普遍。它们都在退火或正火状态下使用。

铁素体不锈钢的主要缺点是脆性大、韧性低。脆性的主要类型及产生原因:一是晶粒粗大,该类钢加热和冷却过程中无相变,不能用热处理来细化热加工(铸、锻、焊、轧)造成的粗大晶粒。为防止晶粒粗大,应降低终锻温度,或形变后进行再结晶退火,或真空冶炼时加 Ti、Nb 等元素;二是 475℃脆性。这类钢在 400~525℃长时间加热或停留,会使强度升高而韧性急剧下降,耐蚀性降低。该现象多出现在 475℃左右加热时,故称“475℃脆性”。这是由于加热时从铁素体中析出富铬的化合物(含 80%Cr,20%Fe)同时产生共格应力,使钢的脆性剧增。通过加热到 580~650℃保温 1~5h,然后快冷来除之;三是 σ 相脆性。这类钢在 550~820℃长期加热时,将从铁素体中析出常沿晶界分布的 σ 相(Fe 与 Cr 的金属化合物 FeCr),同时伴有大的体积变化,使钢变脆,并降低耐蚀性和抗氧化性。这种脆性可经 850~950℃短时加热使 σ 相溶入铁素体中然后快冷来消除。

(3) 奥氏体不锈钢 奥氏体不锈钢是工业上应用最广的不锈钢,18-8 型铬镍钢是典型的奥氏体不锈钢,其碳含量小于 0.12%、含铬 17%~19%、含镍 8%~11%。此外,加入 Ti、Nb 为消除晶间腐蚀。加入 Mo、Cu 为了提高钢在盐酸、硫酸、磷酸、尿素中的耐蚀性。由于含有较多扩大 γ 相区的 Ni,钢使用状态的组织基本是单相奥氏体。这类钢有许多优良性能,如室温和高温的高耐蚀性、优良的抗氧化性、良好的冷变形加工性和焊接性、室温和低温的高塑性、韧性等。缺点是切削加工性较差、有晶间腐蚀倾向、强度低、价格贵等。典型钢种的牌号、化学成分、热处理及性能见表 10-15。常用的牌号有 0Cr18Ni9,1Cr18Ni9,1Cr18Ni9Ti,1Cr18Mn8Ni5N 等。它们广泛用于航空、船舶、汽车、化工等部门及医疗器械等产品。由于这类钢无磁性,也广泛用于制作仪表、仪器的元件等。

铬镍奥氏体不锈钢在 400~850℃保温或缓冷时会发生严重的晶间腐蚀破坏。因由是在晶界上析出富铬的 Cr_{23}C_6 ,使其周围基体形成贫铬区所致。钢中含碳量越多、晶间腐蚀倾向越大。在钢进行气焊或电弧焊时,焊缝及热影响区(550~800℃)的晶间腐蚀最为强烈,甚至造成晶粒剥落、钢件脆断。

防止晶间腐蚀的主要方法有:①降低钢的含碳量,当其降至 400~850℃碳的饱和溶解

度以下或稍高时,不能析出铬的碳化物或析出甚微均可防止晶间腐蚀。一般含碳量应小于 0.03%。②加入强碳化物形成元素 Ti, Nb 等,使钢优先形成稳定的 TiC, NbC, 而不形成铬的碳化物,以保证奥氏体中的含铬量。③已有晶间腐蚀的钢,可重新进行固溶处理或稳定化处理,使在晶界上析出的碳化铬重新溶解在基体中,消除贫铬区。④对该类钢的焊接结构件应选用含 Ti 或 Nb 的不锈钢作本体和焊条、防止焊缝区和焊接热影响区发生晶间腐蚀。

奥氏体不锈钢的热处理工艺主要有四种:①消除应力退火。通常有两种情况:为消除冷加工后的残余应力、提高屈服强度和疲劳强度,常将零件加热至 300 ~ 350℃、保温 1 ~ 2h,空冷;为消除焊接应力,防止应力腐蚀,常采用加热至 850 ~ 950℃,保温 1 ~ 3h,含 Ti, Nb 的钢直接空冷,否则应水冷。②固溶处理。它是将含碳量低于 0.25% 的 18-8 型钢加热至 1 000 ~ 1 100℃ 然后快冷获得单相奥氏体组织的工艺方法,称为固溶处理。其目的是使全部碳化物溶入,并固定在奥氏体中。经固溶处理的钢,具有最低的强度,最高的塑性及优良的耐蚀性。③稳定化处理。它是将含 Ti、Nb 的奥氏体不锈钢经固溶处理后,再经 850 ~ 950℃ 保温 1 ~ 4h 后空冷的工艺方法。其目的是使大部分铬的碳化物($Cr_{23}C_6$)溶解,而使铌及钛的碳化物(NbC, TiC)部分保留,避免 $Cr_{23}C_6$ 在晶间沉淀,从而消除晶间腐蚀。④消除 σ 相的热处理。 σ 相在奥氏体—铁素体及奥氏体不锈钢中也可能出现。 σ 相的出现将使钢的塑性、韧性及抗蚀性显著降低。奥氏体不锈钢只要加热到 820℃ 以上,使其溶入奥氏体后空冷,即可消除 σ 相。

(4) 沉淀硬化不锈钢(超高强度钢) 这类钢通过时效处理使第二相(金属间化合物、富铜相)析出,产生沉淀硬化。具有高硬度、良好的可焊性和压力加工性。主要有马氏体及奥氏体—马氏体沉淀硬化不锈钢。几种典型该类钢的化学成分、热处理和力学性能见表 10-16。

表 10-16 几种沉淀硬化型不锈钢的成分、热处理和性能

| 钢 号 | 主 要 成 分 (%) | 热 处 理 | 室 温 性 能 | | | 持 久 强 度 | |
|---------------------------|--|----------------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | $\sigma_{0.2}$ (MPa) | σ_s (MPa) | δ_5 (%) | σ_{100}^{315} (MPa) | σ_{100}^{180} (MPa) |
| 0Cr17Ni4Cu4Nb (17-4PH) | 0.04C - 16Cr - 4.2Ni - 3.4Cu - 0.25Nb - 0.3Mo - 0.6Si | 固溶处理(1 040℃) + 时效(450 ~ 510℃) | 1 207 | 1 310 | 14 | — | — |
| Cr17Ni7Al (17-7PH) | $\leq 0.07C - 17Cr - 7Ni$ $- 1.15Al - \leq 1.0Mo$ $- \leq 1.0Si$ | 两次时效(I) | 1 264 | 1 372 | 9.0 | 1 166 | — |
| | | 冷处理 + 时效(II) | 1 490 | 1 578 | 7.2 | 1 294 | 421 |
| | | 冷变形 + 时效(III) | 1 686 | 1 793 | 5.0 | 1 411 | 363 |
| Cr15Ni7Mo2 (PH15-7Mo) | $\leq 0.07C - 15Cr - 7Ni$ $- 1.15Al - 2.5Mo$ $- < 1.0Mn - < 1.0Si$ | 两次时效(I) | 1 362 | 1 431 | 7.0 | — | 741 |
| | | 冷处理 + 时效(II) | 1 607 | 1 754 | 5.0 | 1 382 | 858 |
| | | 冷变形 + 时效(III) | 1 754 | 1 813 | 3.0 | — | — |

注:不加括号者为我国钢号

① 马氏体沉淀硬化不锈钢 化学成分为低碳(< 0.1%)、铬量大于 12%,这益于提高

钢的抗腐蚀性和可焊性;加入具有沉淀硬化能力的 Mo, W, Ti, Nb, Cu 等合金元素,宜于时效处理时能在马氏体基体上析出金属间化合物(如 Fe_2Mo , Fe_2W 等)或富铜相,使钢强化;加入 Ni($<4\%$), Co($10\sim 20\%$),使钢的 M_s 点高于室温及高温时为单相奥氏体,冷却后获马氏体。

典型钢种 17-4PH 的热处理工艺为:固溶处理(1050°C) + 时效处理($420\sim 470^\circ\text{C}$)。固溶后获马氏体,时效时弥散析出富铜相而强化钢。

② 奥氏体-马氏体沉淀硬化不锈钢 这类钢又称控制相变不锈钢、或过渡型沉淀硬化不锈钢、或半奥氏体沉淀硬化不锈钢。

化学成分特点与马氏体沉淀硬化不锈钢相近,但成分设计应使钢的 M_s 点温度略低于室温。

强化处理的工艺流程为:固溶处理(室温获奥氏体) \rightarrow $\left\{ \begin{array}{l} \text{冷处理} \\ \text{调整处理} \\ \text{冷塑性变形} \end{array} \right\}$ (获 $35\% \sim 45\%$ 马氏体) \rightarrow 时效处理(沉淀强化)。

典型钢种是 17-7PH, PH15-7Mo 钢,其热处理工艺规程主要有三种:Ⅰ 高温固溶处理(1050°C) + (成型的塑性变形) + 低温调整处理(760°C , 90min、空冷) + 时效处理($550\sim 570^\circ\text{C}$, 90min); Ⅱ 高温固溶处理 + (成型的塑性变形) + 高温调整处理(950°C , 10min、空冷) + 冷处理(-73°C , 8h) + 时效处理($500\sim 525^\circ\text{C}$, 60min); Ⅲ 高温固溶处理 + 室温下的塑性变形(变形量 $\sim 60\%$) + 时效处理($475\sim 500^\circ\text{C}$)。

固溶处理后获得奥氏体 + 少量 δ -铁素体(小于 10%)组织,它易于加工成型。

使奥氏体转变为马氏体的方法有Ⅰ 低温调整处理;Ⅱ 高温调整处理 + 冷处理,Ⅲ 冷变形。

获取马氏体后进行时效处理,使强化相从马氏体中析出而强化钢。

经三种不同类型的处理后其性能亦异。经第Ⅰ种处理后,强度较低,塑性、韧性较高;经第Ⅱ种处理后,有较好的综合力学性能及较高的高温持久强度;经第Ⅲ种处理后,钢的室温、高温的瞬时强度最高,塑性、韧性较低。

10.6.2 耐热钢

在高温下具有一定热稳定和热强性的钢即能在高温下工作的钢称为耐热钢。它包括热稳定钢和热强钢。前者指在高温下抗氧化或抗高温介质腐蚀而不破坏的钢,它又称耐热不起皮钢或抗氧化钢。热强钢指高温时有较高强度及一定抗氧化、抗腐蚀性能的钢。

1. 耐热钢的热稳定性和热强性

钢的热稳定性是指钢在高温下抗氧化或抗高温介质腐蚀的能力。其抗氧化性程度一般用单位时间、单位面积上氧化后重量增加或减少的数值表示,即所谓重量法(或称重法),有国家标准判定。钢在高温下与氧发生化学反应,若能在表面形成一层致密的、稳定的、能与金属表面牢固结合的氧化膜,则钢不再被氧化,但碳钢难以满足此要求。碳钢在 570°C 以上加热时,形成三层氧化膜:由外至里分别是 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO 其含氧量依次降低,而膜厚却依次增加。 570°C 以下加热时,仅有外层的 Fe_2O_3 和次层的 Fe_3O_4 二层氧化膜。 FeO 是缺位固溶体,点阵结构简单,且存在一定空隙,铁离子易通过 FeO 层扩散,氧原

子易于向内扩散与铁离子结合,从而加剧铁的氧化,故碳钢抗氧化性很差。

为提高钢的抗氧化性,首先应防止 FeO 的形成,或提高其形成温度。当钢加入 Cr, Si, Al 等元素,它们比铁容易氧化,可在钢表面形成一层致密而稳定的氧化膜(Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2),使氧和金属原子在氧化膜中不易扩散,故有良好的保护作用。同时还可提高 FeO 的形成温度,当 Cr, Al, Si 含量较高时,钢和合金在 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 也不形成 FeO。零件的工作温度越高,保证钢具有高的抗氧化的元素的量也应越多。为了提高钢的抗氧化性,通常 Cr, Si, Al 同时加入。碳对钢的抗氧化性不利,因碳与铬化合而减少基体的含铬量产生晶间腐蚀,故耐热钢一般含碳量控制在 $0.1\% \sim 0.2\%$ 左右。

钢在高温时抵抗塑性变形及破断的能力,称为钢的高温强度,由它表示钢的热强性,其评定指标很多。但通常以条件蠕变极限和持久强度来表征。

蠕变是指金属材料在外力长时间作用下,虽外加载荷较低,也能发生缓慢连续的塑性变形现象。蠕变极限是指金属材料在一定温度下,规定时间内产生一定变形量时所能承受的最大应力。如某钢 $\sigma_{1/10^5}^{550} = 68.6\text{MN/m}^2$,表示钢在 550°C 经 10^5h 工作或试验后,允许总变形量为 1% 时的最大应力为 68.6MN/m^2 。持久强度表示在一定温度下,经过一定时间引起金属材料破断的应力值。例如 $\sigma_{300}^{750} = 176.8\text{MN/m}^2$,表示金属材料在 750°C 经 300h 发生断裂时的应力为 176.8MN/m^2 。

钢的高温力学性能与其常温的力学性能不同,不仅与加载时间有关,还与温度和组织变化有关。提高钢的高温强度,可通过合金化方法和热处理来实现,主要途径如下:

(1) 基体的固溶强化 加入 Cr, Mo, W, Si 等合金元素能提高基体金属间的结合力和再结晶温度,从而提高抗蠕变能力。同时,加入一种或多种元素如 Ni, Mn 等使钢获得单相奥氏体。因其配位数较大,原子结合力较强,所以,奥氏体耐热钢的高温强度优于铁素体耐热钢。

(2) 沉淀强化 从过饱和固溶体中沉淀析出弥散的强化相可显著提高钢的热强性。如强碳化物形成元素如 W, Mo, V, Ti, Nb 等形成的碳化物或金属间化合物(Mo_2C 、 V_4C_3 、 VC 、 NbC 等)作为强化相,在沉淀时与基体保持共格或半共格联系而使其周围产生很强的应力场,阻碍位错运动,使钢强化。同时,这些强化相高温下很稳定,不易溶解及聚集长大,从而显著提高钢的热强性。

(3) 晶界强化 晶界是钢在高温下的弱化因素之一,高温下晶间强度比晶粒低,低的晶界强度有利于蠕变的进行,且晶界处原子排列不规则,扩散易于进行,故粗晶粒比细晶粒的热强性好。当加入活性强的元素(Ca, Nb, Zr 及 RE 等)与 P, S 及其他低熔点杂质形成稳定的难熔的化合物,会减少晶界的杂质偏聚,提高该处原子间的结合力,加入 B, Ti, Zr 等表面活化元素,能填充晶界空位,阻碍扩散,使晶界强化,提高抗蠕变能力。

(4) 通过适宜的热处理或形变热处理,获得适当的晶粒度,调整基体和强化相的成分,促进强化相弥散分布,细化基体亚结构等,都可有效地提高钢的热强性。

2. 常用耐热钢及其热处理

按照正火组织耐热钢可分为:珠光体钢、马氏体钢和奥氏体钢。常用耐热钢的牌号、成分、热处理及用途,见表 10-17。

表 10-17 常用耐热钢的牌号、成分、热处理及用途

| 类别 | 钢 号 | 化 学 成 分 × 100 | | | | | | | 热 处 理 规 范 | 用 途 |
|---------|--------------|----------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|----------------|---|--|---|
| | | w _C | w _{Si} | w _{Mn} | w _{Cr} | w _{Mo} | w _V | w _S | | |
| 珠 光 体 钢 | 16Mo | 0.13 ~ 0.19 | 0.17 ~ 0.37 | 0.40 ~ 0.70 | — | 0.40 ~ 0.55 | — | ≤ 0.04 | 正火: 900 ~ 950℃ 空冷 高温回火: 630 ~ 700℃ 空冷 | 用于锅炉中壁温 < 540℃ 的受热面管子, 壁温 < 510℃ 的联箱、蒸汽管道和介质温度 < 540℃ 的管路中的大型配件和高压垫圈 |
| | 12CrMo | ≤ 0.15 | 0.17 ~ 0.37 | 0.40 ~ 0.70 | 0.40 ~ 0.60 | 0.40 ~ 0.55 | — | ≤ 0.04 | 正火: 920 ~ 930℃ 空冷 高温回火: 720 ~ 740℃ 空冷 | 用于制造蒸汽温度为 450℃ 的汽轮机零件, 如隔板、耐热螺栓、法兰盘以及壁温达 475℃ 的各种蛇形管和相应的锻件 |
| | 15CrMo | 0.12 ~ 0.18 | 0.17 ~ 0.37 | 0.40 ~ 0.70 | 0.80 ~ 1.10 | 0.40 ~ 0.55 | — | ≤ 0.04 | 正火: 910 ~ 940℃ 空冷 高温回火: 650 ~ 720℃ 空冷 | 用于介质温度 < 550℃ 的蒸汽管路、法兰等锻件。并用于高压锅炉壁温 ≤ 560℃ 的水冷壁管和壁温 ≤ 550℃ 的联箱和蒸汽管等 |
| | 20CrMo | 0.17 ~ 0.24 | 0.17 ~ 0.37 | 0.40 ~ 0.70 | 0.80 ~ 1.10 | 0.15 ~ 0.25 | — | ≤ 0.04 | 调质: 淬火: 860 ~ 880℃ 油冷 回火: 600℃ 空冷 | 可在 500 ~ 520℃ 使用, 用作汽轮机隔板。隔板套, 并可作汽轮机叶片 |
| | 12CrMoV | 0.08 ~ 0.15 | 0.17 ~ 0.37 | 0.40 ~ 0.70 | 0.40 ~ 0.60 | 0.25 ~ 0.35 | 0.15 ~ 0.30 | ≤ 0.04 | 正火: 960 ~ 980℃ 空冷 高温回火: 700 ~ 760℃ | 用作蒸汽温度 ≤ 540℃ 的主汽管、转向导叶片、汽轮机隔板、隔板套以及壁温 ≤ 570℃ 的各种过热蒸汽管、导管和相应的锻件 |
| | 12Cr1MoV | 0.08 ~ 0.15 | 0.17 ~ 0.37 | 0.40 ~ 0.70 | 0.90 ~ 1.20 | 0.25 ~ 0.35 | 0.15 ~ 0.35 | ≤ 0.04 | 正火: 910 ~ 960℃ 空冷 淬火: 910 ~ 960℃ 油冷 回火: 700 ~ 750℃ | 用于超高压锅炉中工作温度 ≤ 570 ~ 585℃ 的过热器管以及介质温度 ≤ 570℃ 的管路附件, 法兰、法兰盖等, 以及其它用途的锻件、如平孔盖、温度计插座 |
| | 12MoV WSiRE | 0.08 ~ 0.15 | 0.60 ~ 0.90 | 0.40 ~ 0.70 | (w _{RE}) 0.15 | 0.45 ~ 0.65 | 0.35 ~ 0.55 | (w _W) (w _N) (w _P) 0.15 ~ 0.06 0.007 0.30 | 正火: 950 ~ 1 050℃ 空冷 回火: 600 ~ 750℃ 空冷 | 用于锅炉钢管、汽轮机叶轮、转子、紧固件。工作温度 < 580℃ |
| | 12Cr2MoWVTiB | 0.08 ~ 0.15 | 0.46 ~ 0.75 | 0.45 ~ 0.65 | 1.6 ~ 2.1 | 0.5 ~ 0.6 | 0.28 ~ 0.42 | (w _W) (w _N) (w _P) 0.3 ~ 0.06 ~ 0.008 0.5 0.12 | 正火: 1 025℃ 空冷 回火: 770℃ 空冷 | 用于锅炉钢管、汽轮机叶轮、转子、紧固件。工作温度 < 600 ~ 620℃ |

续表

| 类 别 | 钢 号 | 化 学 成 分 × 100 | | | | | 热 处 理 规 范 | 大 致 用 途 |
|---------|---|--------------------------|------------------------|------------------|--------------------------------------|--|---|--|
| | | W _C | W _{Cr} | W _{Ni} | W _{Si} | W _{Mn} | | |
| 马 氏 体 钢 | 1Cr13 | ≤0.15 | 12.0 ~ 14.0 | — | ≤0.6 | — | 淬火: 950 ~ 1 050℃ 油冷 回火: 700 ~ 750℃ 空冷 | 主要用于汽轮机, 作变速轮及其它各级动叶片, 并经氧化后制造一些承受摩擦且在腐蚀介质中工作的零件 |
| | 2Cr13 | 0.16 ~ 0.24 | 12.0 ~ 14.0 | — | ≤0.6 | — | 淬火: 950 ~ 1 050℃ 油冷 回火: 700 ~ 750℃ 空冷 | 多用于大容量的机组中作末级动叶片, 它们的工作温度都低于 450℃。还可作高压汽轮机中的阀门螺钉、螺母等 |
| | Cr11MoV | 0.11 ~ 0.18 | 10.0 ~ 11.5 | — | ≤0.5 | (w _V) 0.25 ~ 0.40 | 淬火: 1 050 ~ 1 100℃ 油冷 回火: 720 ~ 740℃ 空冷 | 工作温度为 535 ~ 540℃ 的汽轮机静叶片、动叶片及氮化零件 |
| | 15Cr12WMoVA | 0.12 ~ 0.18 | 11 ~ 13 | 0.4 ~ 0.8 | ≤0.4 | (w _W) 0.7 ~ 1.1 VO.15 ~ 0.30 | 淬火: 1 000 ~ 1 050℃ 油冷 回火: 680 ~ 700℃ 空冷 | 550 ~ 580℃ 汽轮机叶片, 550 ~ 570℃ 的汽轮机隔板, 550 ~ 560℃ 的紧固件, 550 ~ 560℃ 工作的叶轮, 转子 |
| | 4Cr9Si2 | 0.35 ~ 0.50 | 8.0 ~ 10.0 | — | 2.0 ~ 3.0 | — | 淬火: 950 ~ 1 050℃ 油冷 回火: 700 ~ 850℃ 空冷 | 适用于 700℃ 以下受动载荷的部件, 如汽车发动机、柴油机的排气阀, 也可用作 900℃ 以下的加热炉构件, 如料盘、炉底板等 |
| 奥 氏 体 钢 | 4Cr10Si2Mo | 0.35 ~ 0.45 | 9.0 ~ 10.5 | ≤0.5 | 1.90 ~ 2.60 | 0.70 ~ 0.90 | 淬火: 1 030 ~ 1 050℃ 油冷 回火: 750 ~ 800℃ | 用于制造正常载荷及高载荷的汽车发动机和柴油机排气阀, 以及中等功率的航空发动机的进气阀和排气阀, 亦可做温度不太高的炉子构件 |
| | 1Cr18Ni9Ti | <0.12 | 16 ~ 20 | 8 ~ 11 | — | (w _N) 0.8 | 1 100 ~ 1 150℃ 水冷 | 在锅炉和汽轮机方面, 用来制作 610℃ 以下长期工作的过热气管道以及构件、部件等 |
| | 1Cr18Ni9Mo | <0.14 | 16 ~ 20 | 8 ~ 11 | — | 2.5 | 1 100 ~ 1 150℃ 水冷 | 喷气发动机涡轮轮及叶片材料或高温紧固件 |
| | 4Cr13Ni8Mo3Nb (GH36, 3H481) 4Cr14Ni14W2Mo | 0.34 ~ 0.40 0.4 ~ 0.5 | 11.5 ~ 13.5 13 ~ 15 | 7 ~ 9 13 ~ 15 | (w _{Mn}) 7.5 ~ 9.5 — | 1.1 ~ 1.4 (w _{Nb}) 0.25 ~ 0.50 (w _W) 1.75 ~ 2.25 | 1 140℃, 1.5h 水冷 650 ~ 670℃ 时效 12 ~ 16h 770 ~ 800℃ 时效 10 ~ 12h 1 100℃ 空冷 750℃ 时效 5 小时 | 适用于制造航空、船舶、载重汽车的发动机构进气、排气阀门, 以及蒸汽和气体管道 |

(1) 珠光体耐热钢 这类钢在 600℃以下使用,属低、中碳合金钢,合金元素总量不超过 3%~5%。广泛用于石油、化工、动力等工业部门,作为锅炉用钢及管道材料、各种紧固件、动力装置构件等。常用的典型钢种有 15CrMo, 12CrMoV, 12Cr1MoV, 12MoVSiBRE, 12Cr2MoWVSiTb 及 25Cr2MoVA, 35CrMoV 等。加入 Cr, Si 可提高钢的抗氧化性和抗气体腐蚀能力; Cr, Mo, V 提高再结晶温度和基体金属的抗蠕变能力; V, Ti, Mo, Cr 能形成稳定而弥散的碳化物,产生沉淀硬化;微量的 B 和 RE 起强化晶界作用。

这类钢的热处理一般采用正火(950~1050℃)和比使用温度高 100℃的回火(600~750℃),获得铁素体+珠光体组织。

(2) 马氏体耐热钢 这类钢主要包括用于制造汽轮机叶片及汽油机或柴油机的排气阀等两类钢。前者钢的含铬量 10%~13%,同时加入少量的 W, Mo, V 等元素,以提高基体的再结晶温度及形成稳定的碳化物进一步强化基体。该类钢在 500℃以下具有良好的抗蠕变能力和减震性能。常用的有 1Cr13, 2Cr13, 1Cr11MoV, 15Cr11MoV, 15Cr12WMoVA 等。主要用于制造蒸汽透平机叶片、导向叶片、低压燃气轮机的叶轮等。

后者,是在铬钢中加入 Si,即 Cr-Si 钢。如 4Cr9Si2, 4Cr10Si2Mo 等(见表 10-17)。钢中的 Cr, Si 适当配合,可获较高的热强性。Si 能提高钢的 A_{c1} 点,从而提高使用温度。加 Si 还能显著提高钢的抗氧化性,减小在蠕变开始阶段的变形速度。加 Mo 可提高热强性和消除回火脆性。这类钢可用于制造使用温度低于 750℃的内燃机进气阀、轻负荷发动机的排气阀等。

马氏体耐热钢一般在 1000℃以上加热淬火,以保证所有碳化物的充分溶解与合金元素的有效利用,然后油冷或空冷。回火温度应视工件工作温度及性能要求选定,一般高于使用温度 100℃,注意避开回火脆性区。回火后采用空冷或油冷,其组织为较稳定的回火屈氏体或回火索氏体。

(3) 奥氏体耐热钢 这类钢是在 18-8 铬镍奥氏体不锈钢的基础上发展而来。加入大量 Cr, Ni 是为提高钢的抗氧化性和稳定奥氏体,也利于热强性的改善。加入 W, Mo, V, Ti, Nb, Al 等,可进一步提高热强性,这是因为它们除能固溶并强化奥氏体外,还能形成稳定的强化相(含 W, Mo, Nb, Cr 的碳化物及 Al, V 等形成的金属间化合物)。其主要工作温度在 600~750℃,有的可达 850℃左右。

这类钢切削加工性差,但有好的热强性与高、低温时的塑性、韧性,且可焊性、冷作成型性均较好,故获得广泛应用。

奥氏体耐热钢种类很多,如①固溶强化奥氏体耐热钢(1Cr18Ni9, 1Cr18Ni9Mo 等 18-8 型钢)。在 600~700℃以下使用,具有良好的抗氧化性和一定的热强性。通常作为炉用耐热钢制作加热器管、燃烧室筒体、过热器管等以及喷气发动机的排气管。②碳化物沉淀强化奥氏体耐热钢。如国内外应用较多的 4Cr13Ni8Mn8MoVNb(GH36)钢,具有较高的热强性和较好的综合力学性能,可在 600~700℃使用。可制作增压涡轮及叶片材料或高温紧固件。③金属间化合物强化的奥氏体耐热钢。如 1Cr15Ni36W3Ti,强化相主要是 Ni_3Ti ,还有少量 TiC 。它具有较高的热强性、塑性、抗松弛性能及较小的缺口敏感性,宜制作在 650℃以下工作的叶片、650~680℃的紧固件及轮盘和焊接转子等。

奥氏体耐热钢的热处理通常加热至 1000℃以上,保温后油冷或水冷(固溶处理),然

后在高于使用温度 60 ~ 100℃ 进行一次或两次时效处理,使组织稳定,并析出强化相,进一步提高钢的热强性。

10.6.3 耐磨钢

耐磨钢是指具有高耐磨性的钢种。广义上泛指结构钢、工具钢、滚动轴承钢等。在狭义上常指在强烈冲击载荷或高压力的作用下发生硬化而具有高耐磨性的高锰钢。它属奥氏体钢,因其加工困难,一般采用铸造成型,其牌号为 ZGMn13,见表 10-18。

表 10-18 铸造高锰钢牌号、化学成分及适用范围(摘自 GB5 680-85)

| 钢 号 | 化 学 成 分(%) | | | | | 适用范围 |
|----------|------------|-------------|-----------|-------|-------|------|
| | C | Mn | Si | S | P | |
| ZGMn13-1 | 1.10~1.50 | 11.00~14.00 | 0.30~1.00 | ≤0.05 | ≤0.09 | 低冲击件 |
| ZGMn13-2 | 1.00~1.40 | | | | ≤0.08 | 普通件 |
| ZGMn13-3 | 0.90~1.30 | | 0.30~0.80 | | ≤0.07 | 复杂件 |
| ZGMn13-4 | 0.90~1.20 | | | | ≤0.07 | 高冲击件 |

注:“—”后阿拉伯数字表示品种代号

高锰钢的主要成分为铁、碳、锰,此外含 Si, S, P 等杂质。一般含 0.8% ~ 1.4% C, 10% ~ 14% Mn。碳含量较高能提高钢的强度、硬度和耐磨性,含碳量从 1% 增至 1.5%,耐磨性增加 2 ~ 3 倍,但随碳含量升高会增大开裂倾向及降低韧性。故耐磨性要求高、而韧性要求不高的形状简单的零件,可选上限(1.2% ~ 1.3% C),反之选下限(0.9% ~ 1.1% C)。锰是扩大 γ 相区增加奥氏体稳定性的元素,大量的锰(< 12% Mn)可获奥氏体组织,增大钢的加工硬化率及提高韧性和强度。含锰量过多易产生粗大柱状晶和引起开裂,使热加工性变坏。通常锰碳比(Mn/C)控制在 9 ~ 11。硅能改善钢的铸造性能,提高固溶体的硬度和强度,但含硅量过高易使碳化物沿晶界析出,降低钢的韧性和耐磨性,导致铸件开裂,一般含硅量为 0.3% ~ 0.8%。钢中磷、硫含量尽量低,以减少开裂倾向。

高锰钢的铸态组织基本是奥氏体 + 残余碳化物($\text{Fe, Mn}_3\text{C}$),其性能硬而脆($\text{HB} = \sim 420, \delta = 1\% \sim 2\%$)。由于碳化物沿奥氏体晶界析出而显著降低钢的强度和韧性,耐磨性也会下降。因此,必须进行水韧处理(亦称固溶处理)——将铸件加热至高温(1 000 ~ 1 100℃)并适当保温,使碳化物完全溶入奥氏体中,然后水淬激冷,使碳化物不能析出而获单相奥氏体组织。水韧处理时,若加热温度过低,碳化物不能充分溶解,水韧处理后,因残存碳化物而降低钢的韧性。加热温度也不宜过高,保温时间也不宜过长,否则晶粒粗大、氧化脱碳严重、钢的强度降低。高锰钢的导热性很差,膨胀系数却大于普通钢。因此,应缓慢而均匀地加热,否则容易引起工件开裂。加热时为防止工件的氧化脱碳,宜在保护气氛或盐浴中进行。冷却速度越快,越不易产生裂纹。相反,冷速过慢反而会沿晶界析出碳化物而产生裂纹。

水韧处理后的铸件,不能重新加热到 350℃ 以上,否则会析出针状碳化物而使钢脆化。为防止高锰钢由于冷却不均而产生裂纹,零件设计时应尽量使壁厚均匀。此外,为了改善高锰钢的切削加工性,也可将高锰钢铸件于 600 ~ 650℃ 进行回火。

水韧处理后的力学性能为: $\sigma_b = 800 \sim 1\,000 \text{ MN/m}^2$, $\sigma_s = 250 \sim 400 \text{ MN/m}^2$, $\delta_5 = 40\% \sim$

50%, $HB = 180 \sim 220$, $\alpha_k \geq 1500 \text{ kJ/m}^2$ 。可见,其屈服比低,塑性、韧性好。使用过程中,当高锰钢承受很大压力、磨擦力和冲击力作用时,会发生塑性变形,表面层产生强烈的加工硬化。同时也可能发生形变诱发奥氏体向马氏体的转变,使表面硬度升至 $HB = 500 \sim 550$,获得高的耐磨性,而心部仍为具有高韧性的奥氏体组织,故高锰钢具有很高的抗冲击能力和耐磨性。但在一般机器工作条件下,没有或承受较小的压力和冲击力,不能产生加工硬化或效果极微,又不能发生马氏体转变,其耐磨性甚至低于一般的淬火高碳钢或合金耐磨铸铁。

高锰钢主要用于制造承受冲击及压力并要求耐磨的零件,如坦克、拖拉机的履带板、碎石机颚板、铁路道叉、挖掘机铲斗的斗齿、球磨机衬板以及防弹钢板、保险箱钢板等。另外,还因为高锰钢是非磁性的,也可用于制造既耐磨又抗磁化的零件,如吸料器的电磁铁罩等。

除 ZGMn13 钢外,还有一种耐磨钢——石墨钢。它是一种高碳铸钢,其化学成分可根据用途不同而变动,一般是 1.2% ~ 1.6% C, 0.5% ~ 1.5% Si, 0.3% ~ 0.4% Mn。

石墨钢的铸态组织为粗大的珠光体及位于晶界的二次渗碳体网。经热处理后使渗碳体分解进行石墨化,可以得到马氏体、珠光体或铁素体基体及点状石墨。由于石墨钢的组织是由钢的基体加点点状石墨组成,故兼有钢和铸铁的性能。例如,具有一定的强度、高的耐磨性及减震性、低的缺口敏感性及好的切削加工性。石墨钢用于制造球磨机的衬板及滚球、锻模、冷冲模、拉丝模、喷砂咀等。在磨料磨损条件下,石墨钢的耐磨性优于高锰钢,且成本较低。

铸态石墨钢需经热处理后才能使用,常用的热处理有低温退火、石墨化退火、正火及淬火回火等。应根据石墨钢制件的工作条件和性能要求来选择热处理工艺。

此外,承受液体或气体流冲击磨损的零件,可用 30Cr10Mn10 钢制造,由于流体的冲击在钢件表面产生形变马氏体而具有高的抗汽蚀性能。

对那些不承受很大工作压力而只要求耐磨的零件,不应选用高锰钢。一般的农业机械和某些矿山机械,很多情况下选用中碳低合金钢,甚至低碳低合金钢。例如,41Mn2SiRE, 55SiMnCuRE, 65SiMnRE 及 18MnPRE 等。经适当的热处理(淬火、回火)后均具有较高的耐磨性。

10.6.4 其他特殊性能的钢及合金

除上述不锈钢、耐热钢及耐磨钢外,还有些特殊用途的钢和合金。例如,电器工业中不可缺少的重要合金磁钢和磁性材料、高电阻合金以及特殊膨胀合金等,下面作简单介绍。

1. 软磁合金

磁性材料分为软磁和硬磁两大类。软磁材料包括金属软磁、铁氧体软磁材料、金属磁粉材料和磁性薄膜等。软磁材料最主要的特征是导磁率高,矫顽力低,这就使磁滞损失小。例如,纯铁就符合这一要求,它可作为电磁铁的芯及极,用于继电器及电话中。另外,电机、变压器用的硅钢(矽钢)片,亦属软磁合金。因纯铁的电阻小,会增大磁滞和涡流损失,为减少这些损失,须增大电阻。在纯铁中加入硅而形成固溶体组织,这可实现在显著增加电阻的同时,仍保持纯铁的高导磁率和低矫顽力。矽钢片就是铁硅合金,一般含硅量

为 1.0% ~ 4.5%, 电机用取上限, 变压器用取下限。

在软磁钢及合金中最有害的杂质是碳、硫、氧、氮, 即便含量不多, 也会显著降低导磁率, 大大增加磁滞损失, 尤其碳的危害最重。

2. 硬磁合金

用作永久磁铁的合金称为硬磁合金。与软磁合金相反, 它应具有高的矫顽力, 以便经磁化后的永久磁铁的磁性稳定, 在长期使用过程中不退磁, 同时应有小的导磁率。硬磁合金分淬火硬化型磁钢(高碳钢及含 W, Cr, Co 等的高碳合金钢)和弥散硬化磁合金两类。后者是以 Fe-Ni-Al 系为基的合金。除 Fe-Ni-Al 外, 还包括 Fe-Ni-Al-Cu, Fe-Ni-Al-Cu-Co 等。这类合金的强度较低, 且硬而脆, 切削加工性差, 但其磁性强。一般可通过铸造或粉末冶金方法制造。多用于尺寸小, 重量轻的强力磁铁。

淬火硬化型磁钢, 必须经过热处理——淬火 + 时效。淬火的目的是获得马氏体, 时效作用虽使钢的磁性稍有降低, 但能使保留的磁性在以后几乎不变。

3. 高电阻合金

具有高电阻的合金可用来制造电炉的发热体、加热仪器及变阻器等。这类合金首要的性能是应有高的电阻。前已述及, 两种元素形成固溶体时其电阻会显著升高, 故高电阻合金可采用能形成固溶体的合金。

电炉加热用的发热体——电阻丝(带、板)多在高温下使用, 除要求高电阻外, 还需有较好的抵抗高温氧化的能力。这类合金有 Cr-Ni(15% Cr, 85% Ni)合金及 Fe-Cr-Al, Cr-Mn-N 等合金。

变阻器的使用温度较低, 一般用铜基高电阻合金制造。常用的有康铜(59% Cu, 40% Ni, 1% Mn)和锰铜(84% Cu, 4% Ni, 12% Mn)两种。

4. 特殊膨胀合金

工程中, 特别是仪器制造业, 常需要有特殊膨胀系数的合金。由于工作条件不同, 有的要求膨胀系数大, 有的要求膨胀系数小甚至等于零。茵瓦合金(含 36% Ni 的 Fe-Ni 合金)在 100℃ 以下的膨胀系数几乎为零。该合金常用在温度变化时, 要求尺寸不发生变化的一些仪器零件。

5. 恒弹性合金

仪器制造业中, 有时需要不随温度变化的恒定弹性系数的合金。埃瓦林合金(0.6% ~ 0.7% C, 33% ~ 35% Ni, 7% ~ 8% Cr, 2% ~ 4% W, 2% ~ 8% Mn, 余为 Fe)可满足这种要求, 它在 -50 ~ 50℃ 之间其弹性模量不变, 它可用来制作弹簧等。

习 题

1. 钢如何进行分类? 重点说明按成分及用途的分类情况。
2. 为什么合金钢比碳钢的力学性能好? 热处理变形小? 合金工具钢的耐磨性、热硬性比碳钢高?
3. 指出普通钢、优质钢及高级优质钢的含义和区别。
4. 合金元素在钢中存在的形式有哪些? 存在条件是什么? 对合金元素的分布有何影响?

5. 根据合金元素与碳的相互作用进行分类。指出常用元素中哪些是非碳化物形成元素？强碳化物形成元素？弱碳化物形成元素？
6. 说明合金元素对钢淬透性的影响及原因？指出常用的提高淬透性的元素名称。
7. 总结和归纳合金元素对钢中相变的影响规律。
8. 总结和归纳合金元素对钢性能的影响。
9. 分析说明如何根据机器零件的服役条件选择机器零件用钢中的含碳量和组织状态。
10. 解释下列钢的牌号含义、类别、热处理方法及使用状态下的显微组织。
20CrMnTi, 40Cr, 4Cr13, 16Mn, 08F, T12A, 9SiCr, 1Cr18Ni9Ti, 3Cr2W8, Cr12MoV, W6Mo5Cr4V2, 38CrMoAlA, 5CrMnMo, GCr15SiMn, 55Si2Mn, ZGMn13, 00Cr18Ni10。
11. Q235 钢经调质处理后使用是否合理？为什么？
12. 现有渗碳钢和中碳(合金)钢, 欲制造汽车变速箱齿轮和机床变速箱齿轮, 各应如何选择钢材？为什么？
13. 今有 40Cr 钢制机床主轴, 心部要求有良好的强韧性(200 ~ 300HB), 轴颈处要求硬而耐磨(HRC54 ~ 58)①应选择何种预备及最终热处理？②说明热处理后的组织。
14. 结构钢能否用来制造工具？工具钢能否用来制造机器零件？为什么？试举例说明。
15. 试比较 9SiCr, Cr12, 5CrMnMo, W18Cr4V 等四种合金工具钢的成分、性能和用途特点。
16. 今有 W18Cr4V 钢制盘形铣刀, 试安排其加工工艺路线。说明各热加工工序的目的、淬火温度为何高达 1 280℃？淬火后为什么还要经过三次 560℃回火？能否用一次长时间回火代替？高速钢 560℃回火是否为调质处理？为什么？
17. 试分析高速钢中碳与合金元素的作用及高速钢热处理工艺特点(画出工艺曲线)。
18. 如何提高钢的耐蚀性？不锈钢的成分有何特点？Cr12MoV 是否为不锈钢？欲提高不锈钢的强度, 应采取什么措施？
19. 奥氏体不锈钢能否通过热处理来强化？为什么？生产中常用什么方法使其强化？
20. 耐磨钢(ZGMn13)与奥氏体不锈钢的淬火目的？与一般钢的淬火目的有何不同？高锰钢的耐磨原理与淬火工具钢的耐磨原理有何不同？它们的使用条件有何不同？
21. 常用的耐热钢有哪些类型？它们在使用状态下的显微组织是什么？

第十一章 铸 铁

11.1 概 述

铸铁是历史悠久的金属材料。我国远在公元前六世纪春秋末期就已经开始使用铸铁制做生活用具和生产工具,比欧洲早近二千年。

铸铁是含碳量大于 2.11% (一般为 2.5% ~ 4%) 的铁碳合金,其主要组成元素为铁、碳、硅。此外,还含一定量的锰,并比普通碳钢含有较多的磷、硫等杂质元素。为了提高铸铁的力学性能或物理、化学性能,还可加入一定量的合金元素,获得合金铸铁。

由于铸铁成本低廉、生产工艺与熔炼设备简单、并具有优良的铸造性能、良好的切削加工性、很高的减摩性及耐磨性、优异的消震性、低的缺口敏感性等优点。所以,铸铁得到了广泛的应用,目前仍是机械制造行业中最重要材料之一。按重量百分比计算,铸铁件在农业机械中约占 40% ~ 60%,在汽车、拖拉机中约占 50% ~ 70%,在机床和重型机械中约占 60% ~ 90%。其中灰口铸铁用量最大,约占铸铁总量的 70% 以上,可锻铸铁 3% ~ 6%,球墨铸铁 10% ~ 20%。由于球铁性能好, σ_b 可高达 1 200MN/m²,用量也日益增加。如今,可用球墨铸铁代替部分铸钢、锻钢和高级合金钢、甚至可代替一部分有色金属。所以,研究铸铁的组织与性能,合理选用各种铸铁材料有重要的技术经济意义。

11.1.1 铸铁的分类

铸铁的种类很多,分类方法亦异,大体是:

1. 根据碳在铸铁中的存在形式分类

(1) 白口铸铁 碳除少量溶于铁素体外,其余全部以化合态的渗碳体的形式存在于铸铁中,其断口呈银白色,故称白口铸铁。其性能硬而脆,难以切削加工,故很少直接用来制造各种零件。但有时也利用它硬而耐磨的特性,铸成冷硬铸铁(激冷铸铁)件(铸件表层有一定深度的白口层,而心部为灰口组织的铸铁)用于要求高耐磨的零件。如轧辊、球磨机的磨球及犁铧等。目前,白口铸铁主要用作炼钢原料和生产可锻铸铁的毛坯。

(2) 灰口铸铁 碳全部或大部分以游离状态的石墨形式存在于铸铁中,其断口呈暗灰色,故称灰口铸铁,这也是广义上的灰口铸铁。

(3) 麻口铸铁 碳一部分以石墨形式存在,类似灰口铸铁;另一部分以自由渗碳体形式存在,类似白口铸铁,它是一种白口和灰口相间的组织。性能介于两者之间,但总的说,它也具有较大的硬脆性,故工业上也很少应用。

2. 根据铸铁中石墨形态分类

根据铸铁中石墨形态的不同,可把铸铁分为以下几类:

(1) 灰口铸铁(简称灰铸铁) 铸铁中的碳全部或大部分以片状石墨形式存在。这类铸铁的力学性能不高,如强度和韧性较低,但生产工艺简单、价格低廉、并可通过孕育处理

提高其力学性能,故应用十分广泛。

(2) 球墨铸铁(简称球铁) 铸铁中碳全部或大部分呈球状石墨存在。它是由灰口铸铁成分的铁水,经球化和孕育处理而得到的。它不仅力学性能高于灰铸铁,而且能通过热处理来强化金属基体组织,进一步提高力学性能,所以,在生产中的应用日益广泛。

(3) 可锻铸铁(又称韧性铸铁、展性铸铁、马铁) 铸铁中的碳全部或大部分呈团絮状石墨形式存在。它是由一定成分的白口铸铁经石墨化退火而获得的。强度与灰铸铁相近,但韧性和塑性较灰铸铁高,故称可锻铸铁,实际上并不能锻造。

(4) 蠕墨铸铁 它是70年代迅速发展起来的一种新型铸铁材料。蠕墨铸铁中的碳全部或大部分以蠕虫状石墨形式存在。它是由与球铁成分相似的铁水,经蠕化和孕育处理而得到的。它兼有灰铸铁和球铁的某些优点,因此,日益引起人们的重视。

此外,凡是具有耐热、耐蚀、耐磨等性能的铸铁,又称之为特殊性能铸铁。

11.1.2 铁碳合金双重相图和铸铁的石墨化

1. 铁碳合金双重相图

碳含量超过在铁中的溶解度时,铸铁中便有高碳相析出。析出相或是渗碳体,或是自由状态的碳——石墨,符号为G,含碳100%。石墨具有简单六方晶格,原子呈层状排列(图11-1)。同一层的原子间距为0.142nm,结合力较强,而层与层之间的面间距为0.34nm,依靠较弱的金属键结合,结合力弱,易滑移。所以,它的强度、硬度和塑性都很低。例如, $\sigma_b < 19.6 \text{ MN/m}^2$, $\text{HB} \approx 3$ 。

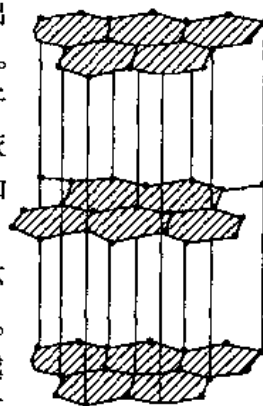


图 11-1 石墨的晶体结构

熔融状态的铁水在冷却过程中,由于化学成分和冷却条件的不同,既可从液相中或奥氏体中直接析出渗碳体,也可直接析出石墨。实践表明,同成分铁水冷却时,冷却速度越慢,析出石墨的可能性越大;反之,析出渗碳体的可能性越大。同时,渗碳体加热至高温还可分解出石墨,即 $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}(\text{G})$ 。所以,渗碳体是介(亚)稳定相,石墨是稳定相。 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图仅表示了渗碳体的析出规律。为说明石墨稳定相的析出规律,必须用 $\text{Fe}-\text{C}$

(G)相图。通常把这两个相图叠画在一起,称之为铁碳合金双重相图(图11-2)。图中实线表示 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图,虚线表示 $\text{Fe}-\text{C}(\text{G})$ 相图,凡是不涉及渗碳体或石墨的那些线,虚实线二者重合。两图主要点、线的成分与温度直接标记于图中。

由图可见,虚线均位于实线的上方或左上方,这是因为在热力学上石墨比渗碳体稳定。

2. 铸铁石墨化过程

铸铁组织中石墨的形成过程称为石墨化过程。含促进石墨化元素碳及硅量较高的铁水,缓慢冷却时常按 $\text{Fe}-\text{C}(\text{G})$

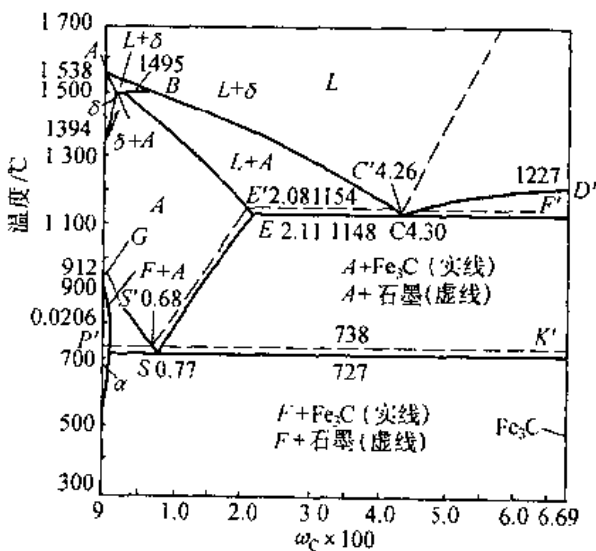


图 11-2 铁碳合金双重相图

相图进行结晶。现以过共晶(含 4.5% C)成分的灰铸铁为例,来分析其结晶过程。

可将铸铁的石墨化过程分为两个阶段:

(1) 石墨化第一阶段包括:①从过共晶铁水中直接析出初生(一次)石墨;②在共晶转变过程中形成共晶石墨;③奥氏体冷却析出二次石墨;④一次渗碳体、共晶渗碳体和二次渗碳体在高温下分解析出石墨。

(2) 石墨化第二阶段包括:①共析转变过程中形成共析石墨;②共析渗碳体分解析出石墨。

石墨化过程是一个原子扩散过程,一般讲,石墨第一阶段由于温度高,原子扩散能力强,石墨化过程进行的比较充分。而第二阶段石墨化由于温度较低,原子扩散较困难,往往进行的不充分。显然,随着石墨化程度的不同,将获得不同基体的铸铁组织。石墨化程度与铸铁组织类型见表 11-1。

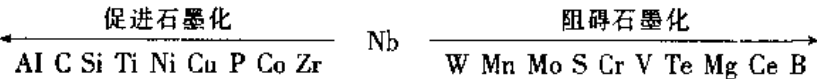
表 11-1 石墨化程度与铸铁组织类型的关系

| 石 墨 化 程 度 | | 铸铁组织类型 |
|-----------|---------|---------------|
| 石墨化第一阶段 | 石墨化第二阶段 | |
| 完全抑制了石墨化 | 完全抑制石墨化 | 白口铸铁 |
| 部分石墨化 | 完全抑制石墨化 | 麻口铸铁 |
| | 完全抑制石墨化 | 珠光体基体灰口铸铁 |
| 全部石墨化 | 部分石墨化 | 珠光体—铁素体基体灰口铸铁 |
| | 全部石墨化 | 铁素体基体灰口铸铁 |

3. 影响铸铁石墨化的因素

铸铁的组织取决于石墨化进行程度,为获所需组织,关键是控制石墨化进行程度。实践证明,虽然影响铸铁石墨化的因素较多,但主要是铸铁的化学成分和结晶过程中的冷却速度。

(1) 化学成分 根据合金元素对铸铁石墨化的影响程度,可将其进行分类:



其中 Nb 是中性元素,Nb 的左右两边分别是促进和阻碍石墨化的元素,距 Nb 越远作用越强。下面讨论铸铁中五大常存元素的影响。

① 碳和硅 碳和硅是强烈促进石墨化元素,铸铁中含碳、硅量越多,石墨化程度越充分。因为随着含碳量的增加,铁水中石墨晶核数目增多,促进了石墨化;硅与铁原子的结合力较强,它溶于铁水和铁素体中,不仅削弱铁、碳原子间的结合力,而且使共晶成分和共析成分的含碳量降低,共晶温度和共析温度提高。这都有利于石墨的析出。

为了综合考虑碳和硅对铸铁的影响,常用碳当量将硅量折合成相应的碳量与实际含碳量之和来表示,即

$$C_{eq} = C\% + \frac{1}{3}Si\% \tag{11-1}$$

由实践知,正确调整铸铁的碳当量,是控制其组织与性能的基本措施之一。

② 锰 锰是阻止石墨化元素。当其溶入固溶体或渗碳体中能增强铁碳原子间的结合力,同时还降低共析温度,促进珠光体的形成。Mn 与 S 可形成 MnS,减弱 S 阻止石墨化的作用,间接地利于石墨化。

③ 硫 硫是强烈阻止石墨化元素。因为硫不仅增强铁、碳原子的结合力,而且形成 FeS 后,常以共晶体($\text{Fe} + \text{FeS}$)形式分布在晶界上,阻碍碳原子扩散、强烈促使铸铁白口化。此外,硫还降低铁水的流动性和促进高温铸铁开裂。所以,硫是有害元素,含硫量越低越好。

④ 磷 磷是微弱促进石墨化的元素,但当其含量超过在固溶体中的溶解度时,会出现 Fe_3P ,它与渗碳体和铁素体形成硬而脆的磷共晶且分布在晶界上,增大铸铁的脆性、降低强度,增加冷脆倾向。所以,铸铁中的含磷量也应该严格控制。但磷能提高铁水的流动性。

(2) 冷却速度 实际生产中常可见到铸件厚壁处为灰铸铁,而薄壁处出现白口铸铁。这说明在化学成分相同的情况下,铸铁结晶时的冷却速度对铸铁的石墨化影响很大。缓慢冷却有利于石墨化的充分进行,易得到灰铸铁;冷却速度加快,不利于石墨化,甚至使石墨化来不及进行,铸铁可能按 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图结晶,得到白口铸铁。

铸铁的冷却速度与铸模类型、浇注温度、铸件壁厚及铸件尺寸等有关。金属模铸件冷却速度较快、易得到白口,砂模铸件易得到灰口。即使同一铸件,因厚薄不均、冷速不一,薄壁尖角处易得白口,厚壁处易得到灰口。化学成分和冷却速度对铸铁组织的影响见图 11-3。

11.1.3 铸铁的组织与性能

铸铁的性能是与其内部组织密切相关的。铸铁的组织(除白口铸铁外)可视作在钢的组织基体上分布着不同形状、大小、数量的石墨。

而这些石墨的形状和数量的变化对铸铁的性能起着重要作用。可以讲,铸铁与钢具有相同的金属基体,例如,铁素体、珠光体及铁素体+珠光体等基体组织。而铸铁与钢的区别仅在于前者组织中存在不同形状的游离态石墨。

前已述及,石墨十分脆弱。在铸铁组织中宛如金属基体中的孔洞和裂缝,它的存在,一是破坏了金属基体的连续性,减少了实际承载面积;二是其边缘尖角处具有较大的应力集中,在外力作用下易成为裂纹源。因此,灰铸铁的抗拉强度、塑性和韧性都很低。随着片状石墨数量的增多,石墨的不均匀分布倾向加大,皆使灰铸铁的力学性能进一步降低。

石墨的形态也显著影响铸铁的性能。当基体组织相同的铸铁,石墨由灰铸铁的粗片状变成细片状(孕育铸铁)、蠕虫状(蠕墨铸铁)、团絮状(可锻铸铁)、球状(球墨铸铁)时,铸铁的力学性能逐渐提高。因为片状石墨对基体的割裂削弱作用和应力集中程度最大,蠕虫状石墨的作用次之,团絮状石墨的割裂作用显著减小,尤其是球状石墨,对基体的割裂作用最小,且不形成明显的应力集中,基体的强度利用率最高(达 70%~90%)。所以,球铁的强度最高,塑、韧性得到明显改善,断裂韧性也较高。欲提高铸铁的力学性能,改善石墨形态是关键。

基体组织对铸铁的力学性能也有重要影响。同类铸铁其基体中铁素体量越多,塑性

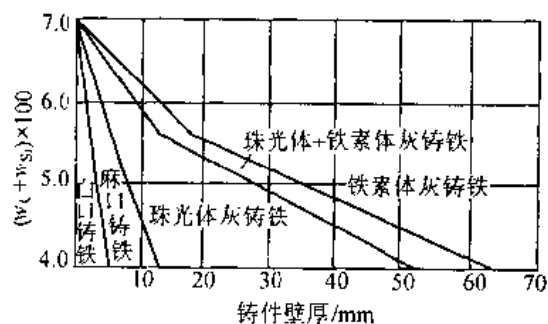


图 11-3 铸件壁厚(冷却速度)和化学成分(碳硅总量)对铸铁组织的影响

越好;基体中珠光体量越多,铸铁的抗拉强度和硬度越高。普通灰铸铁由于粗片状石墨强烈割裂基体,即使基体全部为铁素体,铸铁的塑、韧性仍很低。只有石墨为非片状时,基体组织对性能的影响才显著。例如,球铁的基体组织对其力学性能起着更显著的作用。

总之,铸铁的力学性能主要受基体和石墨所控制。强化铸铁时,可从改善基体组织及石墨的形态、数量、大小及分布两方面采取措施。表 11-2 列出各种基体石墨组织铸铁的力学性能。

表 11-2 各种铸铁的力学性能

| 材料种类 | 组 织 | 抗拉强度 | 屈服强度 | 抗弯强度 | 延伸率 | 冲击韧性 | 硬度 HB |
|-------------|--|---|---|--|---------------------|--|-----------|
| | | σ_b ($10\text{MN}\cdot\text{m}^{-2}$) | $\sigma_{0.2}$ ($10\text{MN}\cdot\text{m}^{-2}$) | σ_{bb} ($10\text{MN}\cdot\text{m}^{-2}$) | $\delta \times 100$ | a_k ($10\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) | |
| 铁素体 灰铸铁 | F + G(石墨)片 | 10 ~ 15 | 10 ~ 15 | 26 ~ 33 | < 0.5 | 0.1 ~ 1.1 | 143 ~ 229 |
| 珠光体 灰铸铁 | P + G(石墨)片 | 20 ~ 25 | 20 ~ 25 | 40 ~ 47 | < 0.5 | 0.1 ~ 1.1 | 170 ~ 240 |
| 变质铸铁 | P + G(石墨)细片 | 30 ~ 40 | 30 ~ 40 | 54 ~ 68 | < 0.5 | 0.1 ~ 1.1 | 207 ~ 296 |
| 铁素体 可锻铸铁 | F + G(石墨)团 | 30 ~ 37 | 19 ~ 28 | 54 ~ 68 | 6 ~ 12 | 1.5 ~ 2.9 | 120 ~ 163 |
| 珠光体 可锻铸铁 | P + G(石墨)团 | 45 ~ 70 | 28 ~ 56 | 54 ~ 68 | 2 ~ 5 | 0.5 ~ 2.0 | 152 ~ 270 |
| 铁素体 球墨铸铁 | F + G(石墨)球 | 40 ~ 50 | 25 ~ 35 | 54 ~ 68 | 5 ~ 20 | > 2 | 147 ~ 241 |
| 珠光体 球墨铸铁 | P + G(石墨)球 | 60 ~ 80 | 42 ~ 56 | 54 ~ 68 | > 2 | > 1.5 | 229 ~ 321 |
| 白口铸铁 | $\text{Fe}_3\text{C} + \text{P} + \text{L}'_d$ | 23 ~ 48 | 23 ~ 48 | 54 ~ 68 | > 2 | > 1.5 | 375 ~ 530 |
| 铁素体 蠕墨铸铁 | F + G(石墨)虫 | > 28.6 | > 20.4 | 54 ~ 68 | > 3 | > 1.5 | > 120 |
| 珠光体 蠕墨铸铁 | P + G(石墨)虫 | > 39.3 | > 28.6 | 54 ~ 68 | > 1 | > 1.5 | > 180 |
| 45 钢 | P + F | 61 | 36 | | 16 | 8 | < 229 |

石墨的存在,还能使铸铁具有某些特殊性能及良好的工艺性能。例如:良好的吸振、减摩作用、对表面缺口和缺陷的敏感性极小、良好的耐磨性(珠光体基体)、切削加工性和优良的铸造性能等。因此,铸铁是重要的工业结构材料,广泛用于制造各种机器零件,特别宜于铸造壁薄,复杂的零件。

11.2 常用普通铸铁

11.2.1 灰口铸铁

1. 灰铸铁的牌号、成分、组织和性能

我国灰铸铁的牌号、性能、组织及应用见表 11-3, 其中“HT”表示“灰铁”二字的汉语拼音的字首, “HT”后面的数字表示最低抗拉强度值。例如, HT250, 表示该灰铸铁的最低抗拉强度为 250MN/m²。

表 11-3 灰铸铁的牌号、性能、组织及应用举例

| 牌号 | 铸件壁厚 mm | | 抗拉强度 MN/m ² | 显微组织 | | 应用举例 |
|-------|------------|----|---------------------------|-------|------|--|
| | > | < | | 基体 | 石墨 | |
| HT100 | 2.5 | 10 | 130 | F | 粗片状 | 手工铸造用砂箱、盖、下水管、底座、外罩、手轮、手把、重锤等 |
| | 10 | 20 | 100 | | | |
| | 20 | 30 | 90 | | | |
| | 30 | 50 | 80 | | | |
| HT150 | 2.5 | 10 | 175 | F + P | 较粗片状 | 机械制造业中一般铸件, 如底座、手轮、刀架等; 冶金业中流渣槽、渣缸、轧钢机托辊等; 机车用一般铸件, 如水泵壳、阀体、阀盖等; 动力机械中拉钩、框架、阀门、油泵壳等 |
| | 10 | 20 | 145 | | | |
| | 20 | 30 | 130 | | | |
| | 30 | 50 | 120 | | | |
| HT200 | 2.5 | 10 | 220 | P | 中等片状 | 一般运输机械中的气缸体、缸盖、飞轮等; 一般机床中的床身、机床等; 通用机械承受中等压力的泵体、阀体等; 动力机械中的外壳、轴承座、水套筒等 |
| | 10 | 20 | 195 | | | |
| | 20 | 30 | 170 | | | |
| | 30 | 50 | 160 | | | |
| HT250 | 4.0 | 10 | 270 | 细 P | 较细片状 | 运输机械中薄壁缸体、缸盖、线排气歧管; 机床中立柱、横梁、床身、滑板、箱体等; 冶金矿山机械中的轨道板、齿轮; 动力机械中的缸体、缸套、活塞 |
| | 10 | 20 | 240 | | | |
| | 20 | 30 | 220 | | | |
| | 30 | 50 | 200 | | | |
| HT300 | 10 | 20 | 290 | 细 P | 细小片状 | 机床导轨、受力较大的机床床身、立柱机座等; 通用机械的水泵出口管、吸入盖等; 动力机械中的液压阀体、蜗轮、气轮机隔板、泵壳、大型发动机缸体、缸盖 |
| | 20 | 30 | 250 | | | |
| | 30 | 50 | 230 | | | |
| HT350 | 10 | 20 | 340 | 细 P | 细小片状 | 大型发动机气缸体、缸盖、衬套; 水泵缸体、阀体、凸轮等; 机床导轨、工作台等摩擦件; 需经表面淬火的铸件 |
| | 20 | 30 | 290 | | | |
| | 30 | 50 | 260 | | | |

铸铁中碳、硅、锰是调节组织的元素, 磷是控制元素, 硫是限制元素。灰铸铁的化学成分一般范围是: 2.5% ~ 4% C, 1.0% ~ 2.5% Si, 0.5% ~ 1.3% Mn, ≤ 0.3% P, ≤ 0.15% S。

组织特征:普通灰铸铁的组织由片状石墨和钢的基体组成。在光镜下,片状石墨是不连续的,或直或弯。片状石墨实际上是一个立体的多枝石墨团,扫描电镜可观察其立体形态。钢的基体可根据石墨化进行的程度分为铁素体、铁素体+珠光体、珠光体三种,其显微组织见图 11-4。HT250,HT300 及 HT350 三个牌号灰铸铁需经孕育处理获得,又称孕育铸铁。其显微组织是在细珠光体基体上分布着细小片状石墨。

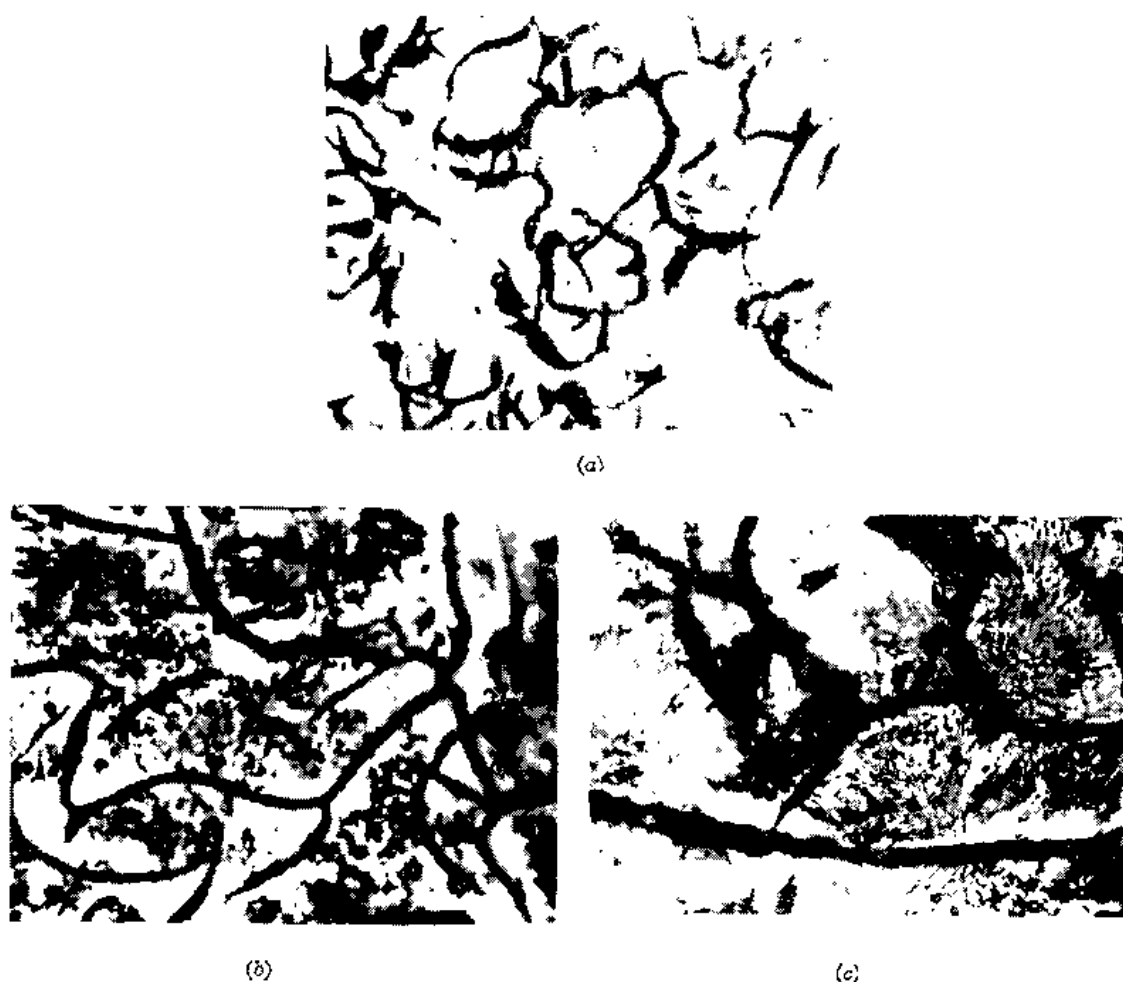


图 11-4 灰铸铁组织(a)F基 (b)F+P基 (c)P基

性能特点:铁素体灰铸铁(HT100)的力学性能及耐磨性较低,较少使用,仅用于制造盖、外罩、手轮、支架等低负荷、不重要的零件。

珠光体灰铸铁(HT200,HT250)的强度、硬度及耐磨性,均优于铁素体灰铸铁。多用于受力较大、耐磨性要求较高的较重要铸件。如汽缸套、活塞、齿轮、床身、轴承座、联轴器等。但在实际生产时,难以获得基体全部为珠光体的铸态组织。因此,铁素体+珠光体灰铸铁(HT150)应用广泛,可用来制造支柱、底座、工作台、齿轮箱等承受中等负荷的零件。

孕育铸铁(HT300,HT350)的力学性能是灰铸铁中的佼佼者,可用来制造齿轮、凸轮、蜗轮、液压阀体、车床卡盘、泵体。

高强度灰铸铁,往往经孕育处理得到,常用的孕育剂为含 Si 量 75% 的硅铁及硅钙合金(60%~65% Si, 25%~35% Ca)以及碳粒和石墨粉。孕育处理可增加石墨结晶核心数

目,细化石墨和基体共晶团,且使石墨均匀分布,从而提高力学性能。它比普通灰铸铁具有更高的强度、硬度、耐磨性、塑性和韧性。孕育铸铁 HT300, HT350 属于高强度耐磨铸铁。

2. 灰铸铁的热处理

灰铸铁的热处理只能改变铸铁的基体组织,不能改变石墨的形状和分布,故不能从根本上消除片状石墨的有害作用。换言之,对灰铸铁热处理不能显著改善其力学性能。它主要用来消除铸件内应力、稳定尺寸、消除白口组织以改善切削加工性和提高铸件表面耐磨性。

(1) 去应力退火

铸件各部分的壁厚往往不均匀,在凝固冷却过程中,各部位收缩和组织转变的不同时性,使铸件内部存在不同程度的内应力。这不仅降低强度,还使铸件产生翘曲、变形、甚至开裂,尤其是截面变化大、形状复杂的铸件更为严重。在机械加工过程中由于内应力的重新分布,可进一步引起铸件变形。因此,凡大型、复杂的铸件或精度要求较高的铸件,在铸后或切削加工前,通常进行一次消除内应力的退火,又称人工时效。有时粗加工后还要进行一次。

去应力退火一般在室温或低温($100 \sim 200^{\circ}\text{C}$)装炉,缓慢加热至 $500 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 适当保温(每 10mm 有效厚度保温 2h)后,随炉缓冷至 $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 出炉空冷。处理后可使内应力去除 $80\% \sim 90\%$ 。加热温度不得超过 550°C ,否则部分 Fe_3C 分解、球化,使铸铁的强度和硬度下降。

(2) 消除铸件白口的软化退火

铸件表层及截面较薄部位由于冷却速度快(尤其金属模浇注时),易出现白口组织,使硬度升高,难以切削加工。因此,必须进行消除白口的高温石墨化退火。通常是将铸件加热至 $850 \sim 950^{\circ}\text{C}$ 保温 $1 \sim 4\text{h}$,使渗碳体分解,然后随炉缓冷或缓冷至 $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 出炉空冷。最终得到铁素体或铁素体 + 珠光体灰铸铁,使白口消除,硬度降低,便于切削加工。

(3) 消除铸件白口获得珠光体基体的正火

正火是将铸件加热至 $850 \sim 950^{\circ}\text{C}$ 保温 $1 \sim 4\text{h}$ 后出炉空冷,使奥氏体来不及分解出铁素体和石墨,最终得到珠光体灰口铸铁。这不仅消除了白口,改善了切削加工性,又能提高灰铸铁件的强度、硬度和耐磨性,或为以后的淬火作组织准备。

对于尺寸较大、形状复杂或较重要的铸件正火后应进行一次去应力退火,以消除正火空冷时产生的内应力。

(4) 表面淬火

表面淬火的目的是提高铸件表面的硬度和耐磨性。如机床导轨面及内燃机汽缸套内壁等,常需表面淬火。铸铁件和钢一样,可采用感应加热、火焰加热和电接触加热等表面淬火方法,使铸件获得细马氏体加石墨的硬化层,以达强化表面、延长使用寿命的目的。高频及中频感应加热表面淬火的淬硬层厚度分别约达 1mm 和 $3 \sim 4\text{mm}$,表面硬度 HRC50 左右。

应指出,为获良好的表面淬火效果,铸件淬火前组织应为珠光体基体,且片状石墨越细越均匀越好。

11.2.2 可锻铸铁

可锻铸铁又称展性铸铁、韧性铸铁,还叫马铁或玛钢。它是由一定成分的白口铸铁经过可锻化(石墨化)退火而获得具有团絮状石墨的铸铁。由于团絮状石墨对金属基体的割裂作用大有减轻,故它比灰铸铁有较高的力学性能。不仅强度较高,特别是塑性和韧性有明显提高。但须指出,虽名谓可锻铸铁,实际并不能锻造。

1. 可锻铸铁的牌号、组织、性能和用途

可锻铸铁根据热处理工艺、组织和性能的不同,可分为黑心可锻铸铁、白心可锻铸铁和珠光体可锻铸铁。它们的牌号及力学性能见表 11-4,其显微组织见图 11-5。

表 11-4 黑心可锻铸铁、珠光体可锻铸铁和白心可锻铸铁的牌号及力学性能

| 牌 号 及 分 级 | | 试样直径 | σ_b/MPa | $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$ | $\delta \times 100$ ($l_0 = 3d$) | HBS |
|-------------|---|-----------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------------------|------------|
| A | B | $\frac{d}{\text{mm}}$ | 不小于 | | | |
| KTH300 - 06 | KTH300 - 08 KTH350 - 10 KTH370 - 12 | 12 | 300 | - | 6 | ≤ 150 |
| | | | 330 | - | 8 | |
| | | | 或 | 350 | 200 | |
| | | 15 | 370 | - | 12 | |
| KTZ450 - 06 | | 12 | 450 | 270 | 6 | 150 ~ 200 |
| KTZ550 - 04 | | | 550 | 340 | 4 | 180 ~ 230 |
| KTZ650 - 02 | | 或 | 650 | 430 | 2 | 210 ~ 260 |
| KTZ700 - 02 | | 15 | 700 | 530 | 2 | 240 ~ 290 |
| KTB350 - 04 | | 9 | 340 | - | 5 | ≤ 230 |
| | | 12 | 350 | - | 4 | |
| | | 15 | 360 | - | 3 | |
| KTB380 - 12 | | 9 | 320 | 170 | 15 | ≤ 200 |
| | | 12 | 380 | 200 | 12 | |
| | | 15 | 400 | 210 | 8 | |
| KTB400 - 05 | | 9 | 360 | 200 | 8 | ≤ 220 |
| | | 12 | 400 | 220 | 5 | |
| | | 15 | 420 | 230 | 4 | |
| KTB450 - 07 | | 9 | 400 | 230 | 10 | ≤ 220 |
| | | 12 | 450 | 260 | 7 | |
| | | 15 | 480 | 280 | 4 | |

注:1. 试样直径 12mm 只适用于主要壁厚小于 10mm 的铸件。

2. 牌号 KTH300 - 06 适用于气密性零件。

3. 牌号 B 系列为过渡牌号。

可锻铸铁牌号中的前冠“KT”为“可铁”二字汉语拼音的字首,其后面的“H”或“B”或“Z”,分别表示“黑心”、“白心”、“珠光体”基体。符号后面的两组数字分别表示最低抗拉强度与最低延伸率值。例如,KTZ700 - 02,表示珠光体可锻铸铁,其最低抗拉强度 $\sigma_b = 700\text{MPa}$,最低延伸率 $\delta = 2\%$ 。

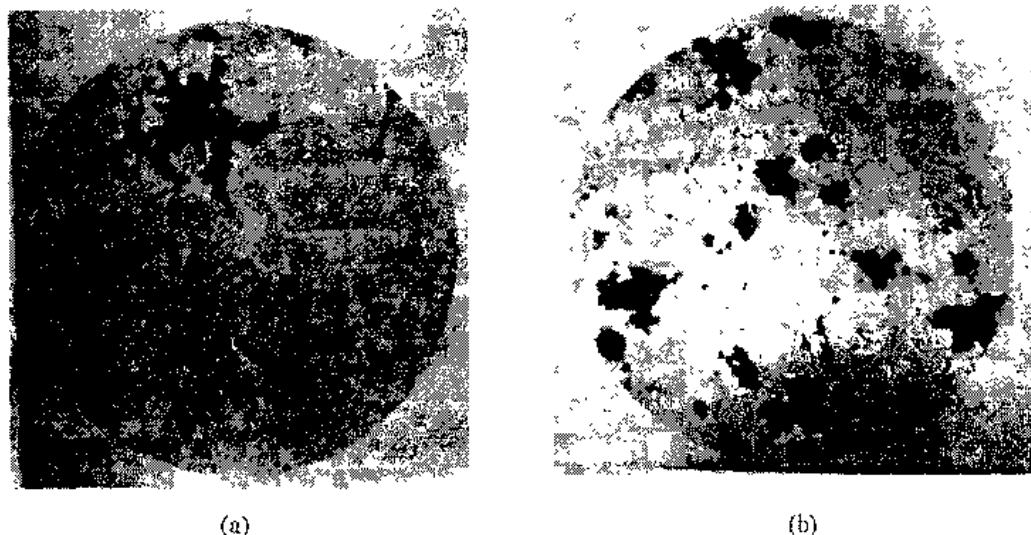


图 11-5 可锻铸铁显微组织
(a) 珠光体可锻铸铁 $\times 500$ (b) 铁素体可锻铸铁 $\times 100$

黑心可锻铸铁实为铁素体可锻铸铁,因其断口心部为铁素体基体上分布有大量石墨而呈灰黑色,表层因退火时脱碳而呈灰白色,故称黑心可锻铸铁。它是由白口铸铁在石墨化退火过程中,使第一阶段和第二阶段石墨化充分进行后而得到的。

珠光体可锻铸铁,即组织为珠光体+团絮状石墨的铸铁。它是在石墨化退火过程中,完成第一阶段石墨化和析出二次石墨后,以较快速度冷却(空冷),使第二阶段石墨化不能进行而获得的。

白心可锻铸铁(亦称脱碳可锻铸铁)是白口铸铁在氧化性介质中退火,表面层(约 1.5~2.0mm 厚)完全脱碳为铁素体组织,而心部为珠光体+团絮状石墨。因其断口中心呈白色,表面呈暗灰色,故得名白心可锻铸铁。

目前,我国以生产黑心可锻铸铁为主,同时也生产一部分珠光体可锻铸铁。由于白心可锻铸铁生产工艺较复杂,退火周期长,韧性较差,且为了脱碳,铸件又不能太厚,故应用少。

可锻铸铁的性能主要取决于基体组织与石墨分布状况。由于团絮状石墨较片状石墨对基体割裂的有害作用轻,故可锻铸铁的强度高于灰铸铁。铁素体可锻铸铁,具有较高的塑性和韧性,且比钢的铸造性能好,所以生产应用较多。它宜于制造截面较薄而形状复杂,工作中受冲击和振动的零件,如汽车、拖拉机的后桥壳、轮壳、转向机构及管接头等。这些零件若用灰铸铁制造,则韧性不足;若用铸钢,因其铸造性能差,质量难保证。珠光体可锻铸铁的强度和耐磨性比铁素体可锻铸铁高,可用来制造强度和耐磨性要求较高的零件,如曲轴、连杆、凸轮、齿轮、活塞等。

2. 可锻铸铁的化学成分及石墨化退火

(1) 化学成分 欲获得可锻铸铁,首先应使铸件在正常的浇注条件下获得全白口组织。为此,必须严格控制其化学成分,即适当降低 C、Si 等促进石墨化元素的含量及适度增加 Mn、Cr 等阻碍石墨化元素含量。若 C、Si 含量高,铸铁的铸态组织中会存在片状石墨,在进行石墨化退火时,从渗碳体分解出的石墨就依附在片状石墨上,将得不到团絮状

石墨。但 C、Si 含量也不能过低,否则会使石墨化困难,延长退火周期,同时增加熔炼难度,降低铸造性能。故一般含量为 2.4% ~ 2.8% C, 1.0% ~ 1.8% Si。

锰可消除硫的有害作用,但含量过高又增长退火周期,一般控制在 0.5% ~ 0.7% Mn, 珠光体可锻铸铁可提至 1.0% ~ 1.2% Mn。S、P 含量越低越好,一般 $S \leq 0.018\%$, $P \leq 0.020\%$ 。此外, $Cr \leq 0.06\%$ 。

(2) 孕育处理 为了缩短可锻铸铁的退火周期,常在浇注前将少量多元复合孕育剂(如铝铈、硼铈、硼铈铝等)加入铁水进行孕育处理。孕育剂的作用一是铁水凝固时阻止石墨化发生,以获白口组织;二是退火时促进石墨化,缩短退火周期(可缩短一半多时间)。

(3) 石墨化退火 可锻铸铁的显微组织取决于石墨化退火工艺,图 11-6 为可锻铸铁的石墨化退火工艺曲线。它是将白口铸件装箱密封,入炉加热到 900 ~ 980℃,白口铸铁的组织转变为奥氏体和渗碳体。经高温充分保温,共晶渗碳体分解成奥氏体和石墨,即进行第一阶段石墨化。由于石墨化过程是在固态下进行的,石墨在各个方向上的长大速度几近相似,故石墨呈团絮状。当第一阶段石墨化完成从高温随炉缓冷到 720 ~ 760℃,在降温时由于碳在奥氏体中溶解度的降低而不断析出二次石墨,它将依附在原有的石墨上,使其继续长大。在亚共析转变温度区间(760 ~ 720℃),以极缓慢速度(3 ~ 5℃/h)冷却(图中实线)或冷至略低于共析转变温度范围作长时间保温(图中虚线),保证奥氏体直接转变为铁素体 + 石墨,完成第二阶段石墨化。当缓冷至 600 ~ 700℃左右可出炉空冷,最终得到铁素体可锻铸铁。如图 11-6 曲线 1 示。

如完成第一阶段石墨化后,随炉缓冷至 800 ~ 880℃,使奥氏体析出二次石墨,然后出炉空冷(如图 11-6 曲线 2 示),抑制第二阶段石墨化发生,从而得到珠光体可锻铸铁。当然,也可将铁素体可锻铸铁重新加热至共析温度以上进行一次正火处理得到珠光体可锻铸铁。

可锻铸铁石墨化退火周期很长,一般 70 ~ 80h,甚至上百小时。为缩短退火周期、提高生产率和产品质量,经大量研究和实践,已取得不少成果,加速石墨化退火的措施大致如下:

① 正确选择铁水成分 在保证获得铸态全白口的前提下,碳、硅含量,尤其含硅量不宜过低。

② 适当提高退火温度 这既能加快碳原子扩散,又使石墨形核率提高。但温度不能过高,否则石墨形态不良,导致力学性能下降。

③ 加快铸件的凝固冷却速度 加快铸件的凝固冷却速度,可细化初晶组织,增加石墨形核率;可保证铁水中含较高碳、硅含量,且不在铸件心部出现麻点而利于石墨化。

④ 对铁水进行孕育处理 对铁水进行孕育处理,尤其是复合孕育剂的采用,可大大促进可锻铸铁的生产和发展。

⑤ 采用低温时效或淬火等新工艺 低温时效是退火前将白口铸件于 300 ~ 400℃加热、保温 3 ~ 6h,产生碳原子的偏聚,促进高温退火时石墨晶粒的形成,加速渗碳体分解,

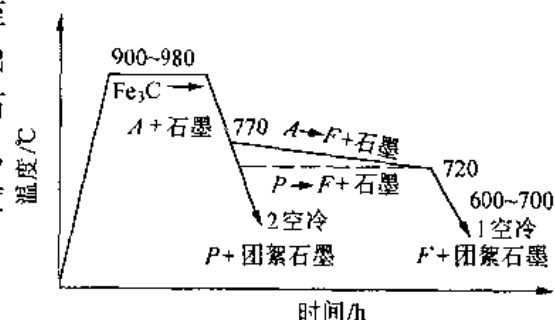


图 11-6 可锻铸铁的可锻化退火工艺曲线

1-铁素体可锻铸铁退火工艺;

2-珠光体可锻铸铁退火工艺

缩短退火周期。淬火是退火前将白口铸铁进行淬火,获得细晶组织加高的应力,造成大量石墨结晶核心,从而显著加快一、二阶段的石墨化过程。这两种新工艺均使退火周期缩短到 15h 左右。

11.2.3 球墨铸铁

石墨呈球状分布的灰口铸铁即为球墨铸铁,简称球铁。它比普通灰铸铁具有高得多的强度、塑性和韧性,同时保留了普通灰铸铁具有的耐磨、消震、减磨,宜切削、好铸造、对缺口不敏感等特性。它比可锻铸铁的力学性能也更高,且生产工艺简单、周期短、不受铸件尺寸限制。此外,球铁与钢相同可进行各种热处理改变金属基体,进一步提高力学性能。所以,球铁是最重要的铸造金属材料。它于 1948 年问世,我国于 1950 年试制成功镁球铁并用于生产,尤其 1965 年结合国有资源,研制成功具有世界先进水平的稀土镁球铁以后,在工业上获得广泛应用。它可代替部分碳钢、合金钢和可锻铸铁。

1. 球墨铸铁的牌号、组织、性能和用途

我国球铁的牌号、基体组织和性能见表 11-5。牌号中的“QT”是球铁二字汉语拼音的字首,后面两组数字分别表示其抗拉强度和延伸率的最小值。

表 11-5 球墨铸铁的牌号、组织及力学性能 (GB1348-88)

| 牌 号 | 主要基体组织 | σ_b/MPa | $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$ | $\delta \times 100$ | HB |
|----------|-----------|-----------------------|---------------------------|---------------------|---------|
| | | 不 小 于 | | | |
| QT400-18 | 铁素体 | 400 | 250 | 18 | 130~180 |
| QT400-15 | 铁素体 | 400 | 250 | 15 | 130~180 |
| QT450-10 | 铁素体 | 450 | 310 | 10 | 160~210 |
| QT500-7 | 铁素体+珠光体 | 500 | 320 | 7 | 170~230 |
| QT600-3 | 珠光体+铁素体 | 600 | 370 | 3 | 190~270 |
| QT700-2 | 珠光体 | 700 | 420 | 2 | 225~305 |
| QT800-2 | 珠光体或回火组织 | 800 | 480 | 2 | 245~335 |
| QT900-2 | 贝氏体或回火马氏体 | 900 | 600 | 2 | 280~360 |

注:表中牌号及力学性能,均按单铸试块的规定

球铁组织是由球状石墨加金属基体构成。在铸态下,其基体是具有不同数量的铁素体、珠光体,甚至有自由渗碳体同时存在的混合组织。生产中常施以不同的热处理获取所需的基体组织。常见的有铁素体、珠光体+铁素体、珠光体及贝氏体为基体的球铁,其显微组织见图 11-7。也可获得马氏体、屈氏体、索氏体和奥氏体等基体组织。

球铁的力学性能主要取决于基体组织的性能,这缘于石墨呈球状,使基体强度利用率高达 70%~90%之故,同时也与石墨尺寸及分布密切相关。珠光体球铁的抗拉强度比铁素体球铁的高一半以上;延伸率后者是前者的 3~5 倍;回火马氏体为基的球铁具有高硬度、高强度;以下贝氏体为基的球铁具有良好的综合力学性能;球铁中的石墨球越小、越分散,则其强度越高,塑、韧性越好。此外,球铁的抗拉强度、塑性、韧性不仅高于其他铸铁,且可与相应组织的铸钢相媲美。如疲劳极限接近一般中碳钢;冲击疲劳抗力高于中碳钢;尤其是球铁的屈强比几乎比钢高一倍,可达 0.7~0.8,因此,对承受静载荷的零件,可用球铁代钢,以减轻机器重量。但球铁的塑性和韧性却低于钢。总之,球铁具有优异的力学性能,可用于制造载荷较大,受力复杂的机器零件。例如,珠光体球铁常用于制造汽车、拖拉

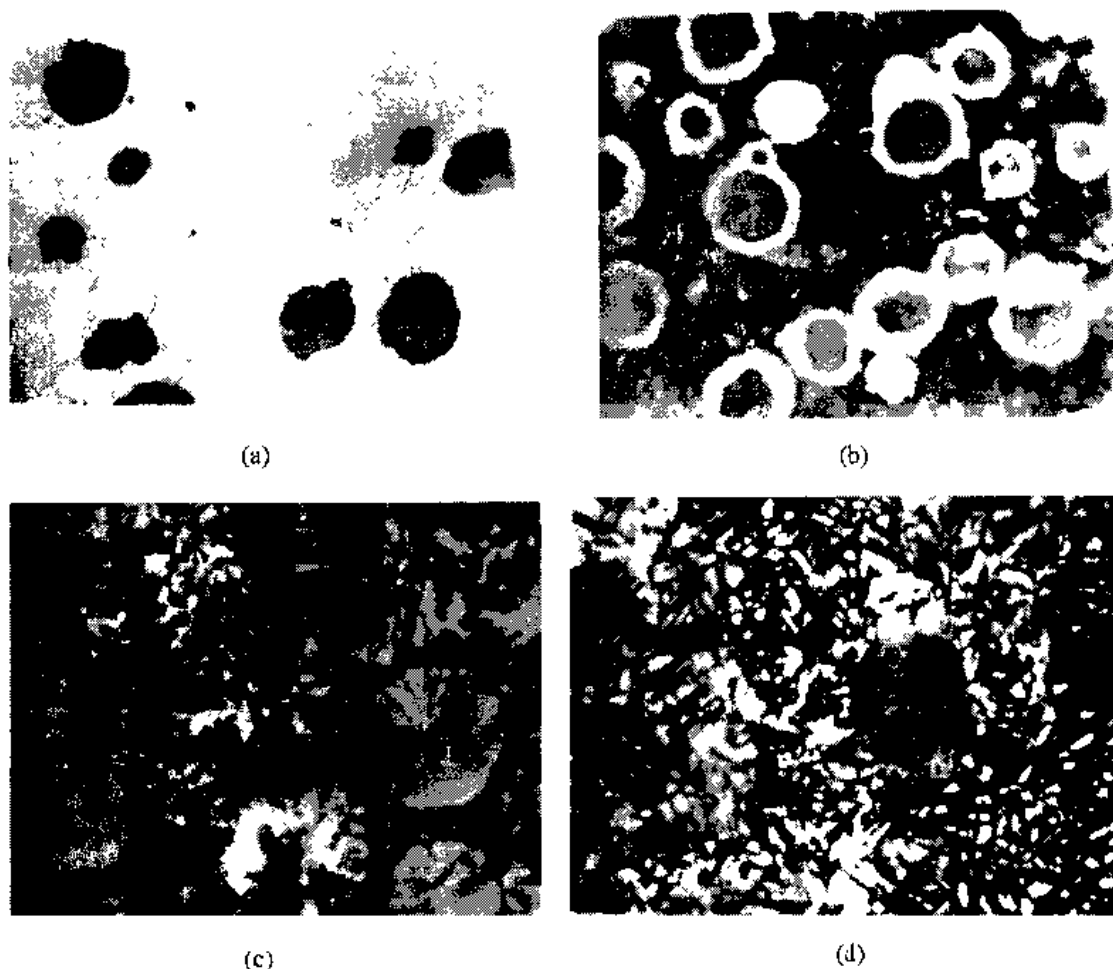


图 11-7 球墨铸铁的显微组织

(a) 铁素体基体($\times 400$) (b) 铁素体-珠光体基体($\times 200$)
(c) 珠光体基体($\times 300$) (d) 下贝氏体基体($\times 600$)

机中的曲轴、连杆、齿轮、凸轮轴及机床主轴、蜗杆、蜗轮、轧钢机辊、缸套、活塞等；铁素体球铁多用于制造受压阀门、机器底座、汽车后桥壳及减速器壳等；下贝氏体球铁可制造汽车、拖拉机的蜗轮、伞齿轮等。

2. 球墨铸铁的化学成分及生产方法

球铁的化学成分与灰铸铁相比，主要是碳、硅含量较高，锰含量较低，磷、硫含量更低，并含有一定量的残留镁和稀土元素，表 11-6 列出几种球铁和灰铸铁的化学成分。球铁的碳当量较高，一般为过共晶成分，通常在 $4.5\% \sim 4.7\%$ ，以利于石墨球化。实践表明，碳当量过低，导致石墨化不良；反之，易出现石墨飘浮。球铁含较高的碳量，可提高铁水的流动性，增加石墨核心，细化石墨，同时耐磨性和减振性均较好。适当提高含硅量，利于减小缩松及铸件白口倾向，促进石墨析出，增加铁素体数量，提高塑性和韧性。但硅量过高，导致脆性增大，加剧石墨飘浮。所以，珠光体球铁硅含量一般为 $2.0\% \sim 2.8\%$ 。球铁中锰高会增大缩松倾向，锰含量一般小于 1% ，珠光体球铁锰含量为 $0.5\% \sim 0.8\%$ ，铁素体球铁应小于 0.5% 。球铁中硫、磷含量应严加控制，一般硫含量小于 0.03% ，磷含量小于 0.1% 。

硫量过多会增加球化剂耗量,且球化不良,灰渣严重。磷量过多会显著降低球铁的塑性和韧性。

表 11-6 球墨铸铁与灰铸铁化学成分的比较

| 铸铁类别 | 化 学 成 分 (%) | | | | | | |
|----------|-------------|---------|----------|-----------|-------|-----------|-----------|
| | C | Si | Mn | P | S | mg 残 | RE 残 |
| 珠光体球墨铸铁 | 3.6~3.9 | 2.0~2.6 | 0.5~0.8 | ≤0.1 | <0.03 | 0.03~0.06 | 0.02~0.05 |
| 铁素体球墨铸铁 | 3.6~3.9 | 2.5~3.2 | 0.3~0.5 | 0.05~0.07 | <0.03 | 0.03~0.06 | 0.02~0.05 |
| 贝氏体球墨铸铁 | 3.6~3.9 | 2.7~3.1 | 0.25~0.5 | <0.07 | <0.03 | 0.03~0.06 | 0.02~0.05 |
| 球化处理前的铁水 | 3.7~4.0 | 1.0~2.0 | ≤0.3~0.8 | <0.08 | <0.06 | - | - |
| 灰铸铁 | 2.7~3.6 | 1.0~2.2 | 0.5~1.3 | <0.3 | <0.15 | - | - |

在球墨铸铁的生产中,除选配合适的化学成分外,还需对铁水进行球化处理和孕育处理,它们直接影响到球铁的组织 and 性能。球铁生产中,能使石墨结晶成球状的物质称为球化剂。将球化剂加入铁水的处理方法,谓之球化处理。我国常用的球化剂有镁、稀土和稀土硅镁铁合金三种。

纯镁球化剂。镁是促进石墨球化的良好元素,当铁水含有 0.04%~0.08% 镁时石墨就能完全球化。由于镁的密度小($1.748/\text{cm}^3$),沸点(1107°C)远低于铁水温度,将纯镁加入铁水后立即强烈汽化、沸腾,造成铁水飞溅,故常用钟罩压力加镁法。纯镁作球化剂易获得园整的球状石墨,但铸件易产生夹渣、缩松、皮下气孔等缺陷。

稀土硅铁镁合金球化剂。它是在镁球铁和稀土球铁的试验基础上发展而来。该合金密度较大、沸点较高,故可用冲入法(先把球化剂放入铁水包底部,再冲入铁水,使球化剂逐渐熔化)进行球化处理。由于稀土元素能与杂质作用使铁水净化;还能细化晶粒、强化基体、减少夹渣、缩松、皮下气孔等缺陷。

由于镁和稀土元素均强烈阻碍石墨化,加入铁水后易使铸件产生白口。为避免和减弱此倾向,并使石墨球径变小、园整度好、分布均匀,以提高力学性能,球化处理后必须进行孕育处理。常用的孕育剂为硅含量为 75% 的硅铁及硅钙合金等。孕育处理分一次孕育和多次孕育。

3. 球墨铸铁的热处理

球铁的力学性能主要取决于金属基体,通过热处理可改变基体组织。球铁的相变规律与钢相似,但因其有较高的碳、硅含量及石墨存在,故球铁的热处理还有其固有特点。

具有较高的结晶和共析转变温度,且在一个温度区间进行。在共析温度区间,奥氏体、铁素体和石墨三相共存,且在此区间的不同温度,铁素体与奥氏体的相对量不同。所以,通过改变加热温度和保温时间可获不同的基体组织和性能。

在热处理时,石墨也参与相变过程。它相当一个贮碳库,加热时部分石墨可溶入奥氏体。通过改变加热温度和保温时间可调整奥氏体中的含碳量,冷却后可获不同含碳量的基体组织和性能。但热处理不能改变石墨的形状和分布。

石墨的导热性较差,溶入奥氏体较困难,因此,球铁热处理时与碳钢相比,加热温度较高,保温时间较长,加热和冷却速度要缓慢。

球铁常用的热处理方法主要有以下几种:

(1) 退火 球铁退火工艺包括去应力退火、高温石墨化退火和低温石墨化退火。

① 去应力退火 该工艺基本与灰铸铁的去应力退火工艺相同,此不赘述。

② 高温石墨化退火 球铁白口倾向较大,铸态组织常会出现莱氏体和自由渗碳体,使铸件脆性增大,硬度升高,难以切削加工。为消除白口,获得高韧性的铁素体球铁,需进行高温石墨化退火。即把铸件加热至 $900 \sim 950^{\circ}\text{C}$,保温 $2 \sim 8\text{h}$,进行第二阶段石墨化,再随炉冷至 600°C 左右出炉空冷,使奥氏体在缓冷过程中直接分解为铁素体 + 石墨。

③ 低温石墨化退火 当球铁铸态组织中没有自由渗碳体,为获取高韧性的铁素体球铁时,可采用低温石墨化退火。即把铸件加热至 $720 \sim 760^{\circ}\text{C}$ 、保温 $3 \sim 6\text{h}$,使共析渗碳体发生石墨化分解,然后随炉缓冷至 600°C 出炉空冷。

(2) 正火 球铁正火的目的是得到珠光体基体,并细化组织、提高强度和耐磨性。按正火加热温度的不同,分高温正火和低温正火。

① 高温正火 即把铸件加热至 $900 \sim 950^{\circ}\text{C}$ 、保温 $1 \sim 3\text{h}$,完全奥氏体化,然后出炉空冷。为确保全部获得珠光体基体,有时采用风冷或喷雾冷却。由于球铁导热性差,正火后易产生内应力,常需回火处理以除之。加热至 $550 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、保温 $2 \sim 4\text{h}$,出炉空冷既可。

② 低温正火 该工艺是把铸件加热至 $820 \sim 860^{\circ}\text{C}$,保温 $1 \sim 4\text{h}$,部分奥氏体化后出炉空冷。得到珠光体 + 少量铁素体和球状石墨组织。使球铁获得较高的塑性、韧性和一定的强度,具有较高的综合力学性能。

(3) 调质处理 调质处理是把铸件加热至 $850 \sim 900^{\circ}\text{C}$,保温 $2 \sim 4\text{h}$,使球铁基体转变为奥氏体,然后油淬得到马氏体,再经 $550 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 回火 $4 \sim 6\text{h}$,得到回火索氏体基体 + 球状石墨组织。目的是得到高的强度和韧性的球铁,综合力学性能比正火处理的还高。特别适宜制造承受交变应力、要求综合力学性能高的、截面较大的连杆、曲轴等重要的机器零件。球铁的淬透性好于钢,一般铸件宜用油淬,以防淬裂。应注意回火温度不能超过 600°C ,否则发生渗碳体分解。同时,回火后采用空冷或油冷或水冷,不可炉冷,否则因缓冷使冲击韧性急剧下降。

(4) 等温淬火 球铁等温淬火是把铸件加热至 $860 \sim 920^{\circ}\text{C}$ 保温(保证铸件热透和奥氏体均匀)以后,立即放入温度一般为 $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 的盐浴中等温 $45 \sim 90\text{min}$ (具体等温温度和时间视性能要求及 C 曲线而定),使过冷奥氏体转变为下贝氏体。

等温淬火的目的是获得高强度的同时,具有较高韧性和塑性,即提高球铁的综合力学性能。此外,还可减少形状复杂铸件的变形和开裂倾向。但仅适用于尺寸较小(有效厚度 $\leq 30\text{mm}$)的铸件。

等温淬火后应进行低温回火,使淬火组织中的残余奥氏体转变为下贝氏体或等温空冷时形成的少量淬火马氏体转变为回火马氏体;同时还可减小应力,使强韧性进一步提高。它适用于截面不大,但受力复杂的齿轮、曲轴、凸轮轴等重要零件。

为了提高球铁的使用性能和寿命,还可进行表面淬火和化学热处理。例如,氮化、软氮化、渗铝、渗硫、渗硼等。其中氮化、渗硼等工艺可显著提高球铁的耐磨性和耐蚀性。

11.2.4 蠕墨铸铁

蠕墨铸铁是近几十年来迅速发展起来的新型铸铁材料。它是在一定成分的铁水中加入适量的蠕化剂,获得石墨形态介于片状与球状之间,形似蠕虫状石墨的铸铁。所以,它

兼有灰铸铁和球铁的某些优点,可用来代替高强度灰铸铁、合金铸铁、黑心可锻铸铁及铁素体球铁等,故在国内外引起人们极大的重视。

1. 蠕墨铸铁的生产

蠕墨铸铁的化学成分与球铁相似,即要求高碳、高硅、低硫、低磷、并含有一定量的镁和稀土。一般成分是 3.5% ~ 3.9% C, 2.1% ~ 2.8% Si, 0.4% ~ 0.8% Mn, P 和 S 俱小于 0.1%, 碳当量为 4.3% ~ 4.6%。

蠕墨铸铁的制取是在具有上述成分的铁水中加入适量的蠕化剂进行蠕化处理获得。其方法与球铁的生产程序大致相同。蠕化处理是将蠕化剂放入经预热的堤坝式铁水包内一侧,从另一侧冲入高温铁水将蠕化剂熔化。蠕化处理后还要进行孕育处理,以获良好的蠕化效果。我国目前采用的蠕化剂主要有稀土镁钛合金、稀土镁、硅铁或硅钙合金。稀土合金加入量随铁水的含硫量的升高而增多。

2. 蠕墨铸铁的牌号、组织、性能及用途

按 GB5612-85 规定,蠕墨铸铁的牌号用“蠕铁”二字的汉语拼音字母“RuT”表示。后面数字表示最小抗拉强度值。如 RuT420,表示最小抗拉强度为 420MPa 的蠕墨铸铁。目前我国蠕墨铸铁的具体牌号见 JB4403-87 的规定。

前已述及,灰铸铁中片状石墨的特点是片长而薄,端部较尖。球铁中的石墨大部分呈球状。蠕墨铸铁中的石墨虽形似片状,但其短而厚,长厚比为 2~10,且头部较圆,形如蠕虫状,故得名蠕墨铸铁,见图 11-8。

蠕墨铸铁的铸态基体组织中铁素体含量约为 50%或更高,通过加入 Cu, Ni, Sn, Sd 等稳定珠光体元素,可使铸态珠光体量提至 70%左右。若再正火处理,珠光体量可达 90%~95%。

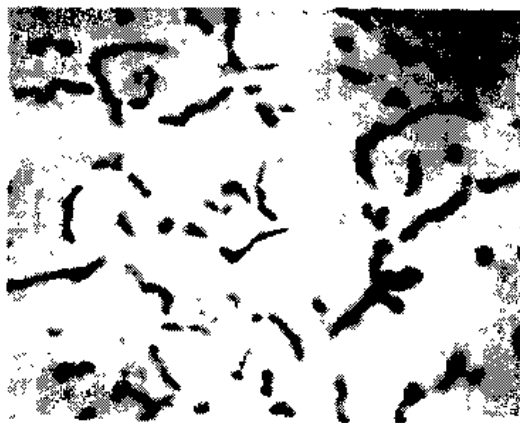


图 11-8 蠕虫状石墨形态 ×100

蠕墨铸铁的力学性能介于基体组织相同的优质灰铸铁和球铁之间。当成分一定时,蠕墨铸铁的强度、韧性、疲劳极限 σ_{-1} 、耐磨性等都优于灰铸铁,对断面的敏感性也较小。但由于蠕虫状石墨是互相连接的,其塑性和韧性比球铁低,强度接近球铁。此外,蠕墨铸铁还有优良的抗热疲劳性能,铸造性能、减振能力以及导热性能都优于球铁,并接近于灰铸铁。因此,它广泛用来制造柴油机缸盖、气缸套、机座、电机壳、机床床身、钢锭模、液压阀等零件。

11.3 特殊性能铸铁

为了提高铸件的力学性能或获得某种特殊性能,如耐磨、耐热、耐蚀等,常在普通铸铁中加入某些合金元素,形成具有特殊性能的合金铸铁。这些铸铁与相似条件下使用的合金钢相比,熔炼简单、成本低廉、有良好的使用性能。但其力学性能比合金钢低、脆性较大。

11.3.1 耐磨铸铁

耐磨铸铁分为减摩铸铁和抗磨铸铁两类。

1. 减摩铸铁

减摩铸铁是在有润滑、受粘着磨损条件下工作。如机床导轨、发动机缸套、活塞环、轴承等。减摩铸铁的组织应为软基体上分布着坚硬的强化相,细片状珠光体能满足上述要求。软基体铁素体在磨损后形成的沟槽可保持油膜、利于润滑,坚硬的强化相渗碳体可承受磨擦。

减摩铸铁多用灰铸铁,常在普通灰铸铁基础上加入适量的 Cu, Mo, P, Cr, V, Sb, RE 等合金元素,可强化基体,增加基体中珠光体数量,同时也细化了珠光体和石墨。使铸铁的强度和硬度升高,组织得到改善,从而具有良好的润滑性和抗咬合抗擦伤能力。常用的这类灰铸铁有磷铜钼铸铁、稀土钒钼铸铁、铬钼铜铸铁、高磷铸铁、铈铸铁、硼铸铁等。它们广泛用于制造机床导轨、汽缸套、活塞环、凸轮轴等零件。

2. 抗磨铸铁

抗磨铸铁在干摩擦及磨料磨损条件下工作,如轧辊、犁铧、磨球等。这类铸铁件即受到严重磨损又承受高的负荷。获得相当高而均匀的硬度,又有一定的韧性,是该类铸件提高耐磨性的关键。常用的抗磨铸铁有:

(1) 抗磨白口铸铁 白口铸铁是一种良好的耐磨铸铁。普通白口铸铁中加入 Cr, Mo, Cu, V, B 等元素,可促进白口化,提高淬透性,制得马氏体合金白口铸铁,进一步提高硬度和耐磨性。该类铸铁广泛用于制造犁铧、泵体、耐磨衬板、磨球、叶片等零件。

(2) 冷硬铸铁(激冷铸铁) 对要求表面具有高硬度和耐磨性,心部具有一定韧性的零件,如冶金轧辊、发动机凸轮轴、汽门挺杆等可采用冷硬铸铁制造。其实质是含有少量 B, Cr, Mo, Ni 等元素的低合金铸铁液注入放有冷铁的金属模中成型,即表面激冷处理,就可获得一定深度的白口表面层和心部为灰铸铁的冷硬铸铁。其表面层具有高硬度、高耐磨、心部具有一定韧性和强度。

(3) 中锰合金球墨铸铁 含锰量 5% ~ 9.5%、含硅量 3.3% ~ 5% 的中锰合金球铁,既有良好的耐磨性又有较好的韧性和强度,其组织为马氏体 + 碳化物 + 球状石墨(含 5% ~ 7% Mn)或奥氏体 + 碳化物 + 球状石墨(含 7% ~ 9% Mn)。适宜制造在冲击载荷和磨损条件下工作的零件,如犁铧、耙片、磨球及拖拉机链轨板等。可代替部分高锰钢和锻钢。

11.3.2 耐热铸铁

普通灰铸铁的耐热性较差,只能在低于 400℃ 左右的温度下工作。铸铁的耐热性主要指它在高温下抗氧化和热生长的能力。氧化是铸铁在高温下与周围气氛接触使表层发生化学腐蚀现象。生长是铸铁在反复加热冷却时产生的不可逆体积长大现象。严重时可能胀大 10%。铸件生长的原因是氧化性气体沿石墨片边界或裂纹渗入其内部,发生内氧化;另外,铸件中的渗碳体在高温下分解生成密度小、体积大的石墨以及由于温度过高引起的基体组织转变。这些使铸铁体积不断胀大,最终导致铸件失去精度,表面易出现裂纹。

耐热铸铁具有良好的耐热性,因而可代替耐热钢制造加热炉炉底板、坩埚、热交换器、钢锭模及压铸模等。普通灰铸铁加入 Cr, Al, Si 等元素可提高铸铁的耐热性。这一是在铸件表层能形成 Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 等稳定性高、致密而完整的氧化膜,保护内部不继续氧化;二是能提高铸铁的相变温度、使基体组织为单相铁素体,不发生石墨化。加入 Ni, Mn 或 Cu 时,可降低相变温度,利于获得单相奥氏体。加入 Cr, V, Mo 等元素使碳化物稳定,

高温时不分解,无石墨析出。此外,球铁因石墨孤立分布,互不相连,可防止或减少氧化性气体渗入。所以,球铁的耐热性优于灰铸铁。

耐热铸铁的种类较多,我国大致分为硅系、铝系、铬系及铝硅系等铸铁。应根据铸件使用温度进行选用。表 11-7 为几种耐热铸铁的牌号、成分、使用条件和应用举例。其中铬系耐热铸铁价格较贵,铝系耐热铸铁脆性大,温度骤变时易裂,且不易熔炼,铸造性能较差。国内应用发展较多的是硅系和硅铝系耐热铸铁。

表 11-7 耐热铸铁的成分、使用条件及应用举例(摘自 GB9437-88)

| 牌号① | w 化 学 成 分 | | | | | | | 使用条件 | 应用举例 |
|-----------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------------------|----------------------------|
| | $w_C \times 100$ | $w_{Si} \times 100$ | $w_{Cr} \times 100$ | $w_{Al} \times 100$ | $w_{Mn} \times 100$ | $w_P \times 100$ | $w_S \times 100$ | | |
| RTCr16 | 1.6~2.4 | 1.5~2.2 | 15~18 | - | <1.0 | <0.10 | <0.05 | 在空气炉气中耐热温度到 900℃,有抗磨性,耐硝酸腐蚀 | 退火罐、煤粉烧嘴、炉棚、水泥焙烧炉零件、化工机械零件 |
| RTSi5 | 2.4~3.2 | 4.5~5.5 | 0.50~1.0 | - | <0.8 | <0.20 | <0.12 | 在空气炉气中耐热温度到 900℃ | 炉条、煤粉烧嘴、锅炉用梳形定位板、换热器针状管 |
| RQTSi5 | 2.4~3.2 | >4.5~6.5 | - | - | <0.7 | <0.10 | <0.03 | 在空气炉气中耐热温度到 800℃,硅为上限时到 900℃ | 煤粉烧嘴、炉条、辐射管、烟道闸门、加热炉中间架 |
| RQTA15Si5 | 2.3~2.8 | >4.5~5.2 | - | >5.0~5.8 | <0.5 | <0.10 | <0.02 | 在空气炉气中耐热温度到 1050℃ | 焙烧机篦条、炉用件 |
| RQTA122 | 1.6~2.2 | 1.8~2.0 | - | 20~24 | <0.7 | <0.10 | <0.03 | 在空气炉气中耐热温度到 1100℃,抗高温硫化性好 | 锅炉用侧密封块、链式加热炉炉爪、黄铁矿焙烧炉零件 |

① 牌号中 RT 为耐热铸铁代号, RQT 为耐热球墨铸铁代号,合金元素符号后面的数字表示该合金元素平均质量分数的百倍。

11.3.3 耐蚀铸铁

某些铸件经常在腐蚀性介质中工作,这要求它们既具有一定的力学性能,又具有抗腐蚀性能。耐蚀铸铁就同时具有这二方面的能力。因此,它广泛的应用于化工部门,用来制造管道、阀门、泵类、反应锅及盛贮器等。

耐蚀铸铁的化学和电化学腐蚀原理以及提高耐蚀性的途径,基本与不锈钢相同。这就是使铸件表面形成牢固而稳定、致密又完整的保护膜,防止腐蚀继续进行;提高铸件基体的电极电位;铸铁基体最好为单相组织,尽量减少石墨数量;铸铁中的碳最好以碳化物形式存在。

目前生产中,主要在铸铁中加入 Cr, Si, Al, Ni, Cu, P 等合金元素,以提高铸铁在大气、酸和碱介质中的抗蚀能力,特别是 Cr, Si 效果显著。耐蚀铸铁种类很多,应用最广泛的是高硅耐蚀铸铁,含硅量为 15% ~ 17%。它具有优良的耐酸性,在硝酸、硫酸等有氧酸中均有很好的抗蚀性,但缺点是在高温盐酸中因 SiO_2 保护膜被破坏而失去耐蚀性。它常用来制造耐酸零件,如耐酸泵、蒸馏塔等。

高铬耐蚀铸铁中的 w_{Cr} 高达 26% ~ 36%,能增加组织的致密性、阻碍石墨化、提高基体的电极电位及形成保护膜,故高铬铸铁是耐酸、耐热及耐磨的材料。在大气及硝酸、浓硫酸、浓碳酸、大多数的有机酸、盐、海水等介质中抗蚀性很高,常用作化工机械零件,如离心泵、冷凝器等。

习 题

1. 铸铁与碳钢的主要区别是什么? 力学性能方面各有何特点?
2. 今有两块金属,一是 45 钢,另一是 HT150,应采用哪些鉴别方法区分它们?
3. 为什么铸造生产中,具有三低(碳、硅、锰含量低)一高(硫含量高)化学成分的铸铁易形成白口? 为什么同一铸件中往往表层和薄壁处易形成白口?
4. 试比较 HT150 和退火状态的 20 钢的成分和组织以及下列几个性能:
①抗拉强度②抗压强度③硬度④减摩性⑤铸造性能⑥焊接性能⑦锻造性能⑧切削加工性能
5. 在铸铁石墨化过程中,如果第一阶段石墨化、第二阶段石墨化或完全石墨化、或部分石墨化、或未石墨化,问它们各得何种组织铸铁?
6. 试指出下列铸件应采用的铸铁种类和热处理方式、为什么?
①机床床身②柴油机曲轴③液压泵壳体④犁铧⑤球磨机衬板
7. 列表归纳总结比较灰口铸铁、球墨铸铁、可锻铸铁、蠕墨铸铁和白口铸铁的牌号表示方法、化学成分、生产方法、铸态组织、热处理、性能、用途等方面的特点。

第十二章 有色金属及其合金

有色金属及其合金是指钢铁材料以外的各种金属材料,又称非铁材料。它们具有许多特殊的性能。例如,比强度高、比密度小、导电性好、耐蚀性和耐热性高等。因而成为国民经济中不可缺少的材料,尤其在空间技术、航海、原子能、计算机等新型工业部门应用广泛。有色金属种类很多,本章主要介绍机械工业中常用的铝、铜、钛等金属及其合金,简要介绍其他合金。

12.1 铝及其合金

12.1.1 工业纯铝

铝约占地壳总重量的 8.2%,在地壳中储量第一,居四大金属(Al, Fe, Mg, Ti)之首。

工业纯铝的纯度为 99.7% ~ 98%。它有银白色金属光泽、密度小(约 2.72g/cm^3)、熔点低(660°C)、导电、导热性优良,是非磁性、无火花材料。它具有面心立方晶格,无同素异构转变,故铝合金的热处理原理不同于钢。

纯铝化学性质活泼,在大气中极易与氧作用,于表面生成致密牢固的氧化膜,隔绝空气,故在大气中耐蚀性良好,但铝不耐酸、碱、盐的腐蚀。纯铝强度很低($\sigma_b: 70\text{MPa}$),但塑性很高,甚至低温下仍具有良好的塑性和韧性。具有优良的工艺性能,宜于冷、热加工成型。

工业纯铝主要用来配制各种铝合金、制作电线、电缆及日用器皿。

工业纯铝的牌号有 $L_1, L_2, L_3, L_4, L_5, L_6$ 六种,数字越大,其杂质含量越多。

12.1.2 铝合金的分类

铝合金根据加工方法分为变形铝合金和铸造铝合金两大类。前者是将合金熔化后浇成铸锭,再经压力加工(轧制、挤压、模锻)成型,要求合金有良好的塑性变形能力。后者是将熔融的合金液直接浇入铸型中获取成型铸件,要求合金应有良好的铸造性能,尤其是流动性好。

根据相图对铝合金的类别可作出大致判断,见图 12-1。由图可知,成分位于 B' 点以左的合金,属变形铝合金,它可得到单相固溶体,其塑性变形能力较好,适合冷、热压力加工。随着科学技术及生产的发展,变形铝合金的成分,今已扩至 F 点。变形

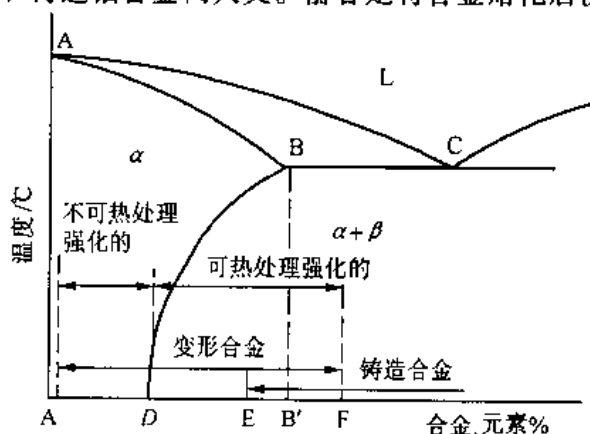


图 12-1 铝合金相图(示意)

铝合金又分为不可热处理强化和可热处理强化的两种。合金成分小于 D 点的合金,其固溶体的成分不随温度而变化,故不能用热处理强化。D, F 间的合金,其固溶体成分随温度而变化,故可用热处理强化。成分位于 E 点以右的合金,属铸造铝合金。其组织中含有低熔点的共晶体,流动性较好,且高温强度也较高,不易热裂,适宜铸造。

12.1.3 铝合金的强化方式

为了提高铝的强度、满足工程上的要求,目前已研究成功抗拉强度达 $400 \sim 700\text{MN/m}^2$ 的铝合金,铝合金的比强度甚至超过了合金钢。人们用来提高铝合金强度的强化方式主要如下:

1. 固溶强化

固溶强化即通过加入合金元素与铝形成固溶体,使其强度提高。常用的合金元素有 Mg, Cu, Zn, Mn, Si 等。它们既与铝可形成有限固溶体,又有较大固溶度(见表 12-1),故固溶强化效果好,同时成为铝合金的主加元素。

表 12-1 常用合金元素在铝合金中的溶解度

| 元素名称 | Zn | Mg | Cu | Mn | Si |
|-----------|------|------|------|------|------|
| 极限溶解度(%) | 82.8 | 14.9 | 5.65 | 1.82 | 1.65 |
| 室温时溶解度(%) | 0.05 | 0.34 | 0.2 | 0.05 | 0.05 |

2. 时效强化(沉淀硬化)

强化铝合金的热处理方法主要是固溶处理(淬火)加时效。欲获较强的沉淀硬化效果,需具备一定条件:即加入铝中的元素应有较高的极限溶解度,且该溶解度随温度降低而显著减小;淬火后形成过饱和固溶体,在时效过程中能析出均匀、弥散的共格或半共格的过渡区、过渡相,它们在基体中能形成较强烈的应变场。

图 12-2 为 Al - Cu 合金二元相图。由图可见,铜在铝中有较大的固溶度(548℃时为 5.65%),且固溶度随温度下降而骤减(室温时为 0.05%)。以 Al - 4% Cu 合金为例,将其加热至固溶线与固相线之间保温,使第二相 $\theta(\text{CuAl}_2)$ 溶入 α 固溶体中,然后淬火获得铜在铝中的过饱和固溶体 α 相。 α 相是介稳定的,在一定的温度和时间条件下可发生分解。

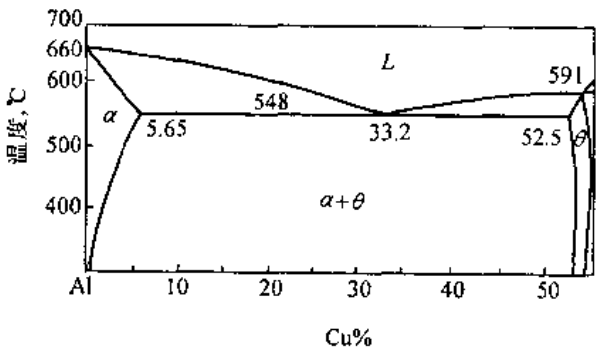


图 12-2 铝 - 铜二元相图

过饱和固溶体的分解过程可分为四个阶段:先在基体中形成铜原子的富集区,又称 G·P 区,使晶格发生畸变,合金的硬度升高,随时效时间的延长或时效温度的升高,铜、铝原子形成规则的有序化结构,称为 θ'' 相。 θ'' 相与基体共格、晶格畸变加大,对位错运动的阻碍更大,使合金硬度达最大值;继续延长时效时间或提高时效温度, θ'' 相将转变为与基体半共格的 θ' 过渡相。此时,晶格畸变减轻,合金硬度开始下降;随时效时间的再延长或温度的再升高,过渡相 θ' 完全从母相 α 脱溶,形成与基体无共格的平衡相 θ ,畸变消失,硬度继续

下降。见图 12-3(a)。应指出,上述 α 过饱和固溶体时效脱落的四个阶段不是截然分开。由于时效温度和时间不同,几个阶段可能交叉进行,有时以某一阶段为主。

其他合金的时效原理和一般规律与铝铜二元合金基本相似,但时效过程的四个阶段可能不全部出现。也可能一开始就直接析出 θ' 或 θ 相,所形成的 G·P 区或平衡相也不相同。它们的形成温度和时间范围也不一样,所以,其时效强化效果亦有区别。

铝合金时效强化的效果还与加热温度有关。以 Al-4Cu 合金为例,经实验知,时效温度增高,时效强化过程加快,即合金达到最高强度所需的时间缩短,但最高强度值却低,强化效果不佳。若时效温度低于室温,原子扩散较难进行,使时效过程很慢。若人工时效的时间过长(或温度过高),反而使合金软化,此现象称为过时效。

时效过程若在室温下进行,称为自然时效。若是加热至某一温度下进行,称为人工时效。

3. 过剩相(第二相)强化 合金中合金元素的含量超过极限溶解度时,会有部分未溶入基体(固溶体)的第二相存在,亦称过剩相。过剩相在铝合金中多为硬而脆的金属间化合物,同样阻碍位错运动,使合金强度、硬度升高,塑性、韧性下降。但过剩相的数量超过一定限度,会使合金变脆,强度降低。

4. 细化组织强化 通过向合金中加入微量合金元素,或改变加工工艺及热处理工艺,使固溶体基体或过剩相细化,既能提高合金强度,又会改善其塑性和韧性。如变形铝合金主要通过变形和再结晶退火实现晶粒细化;铸造铝合金可通过改变铸造工艺和加入微量元素(如 0.1%~0.3% Ti)来实现合金晶粒和过剩相的细化。

5. 冷变形强化 对合金进行冷变形,能增加其内部的位错密度,阻碍位错运动,提高合金强度。这对不能热处理强化的铝合金提供了强化途径和方法。

12.1.4 铸造铝合金

用来制作铸件的铝合金称为铸造铝合金。它的力学性能不如形变铝合金,但铸造性能好,适宜各种铸造成型,生产形状复杂的铸件。为使合金具有良好的铸造性能和足够的强度,加入合金元素的量比在变形铝合金中的要多,总量约为 8%~25%。合金元素主要

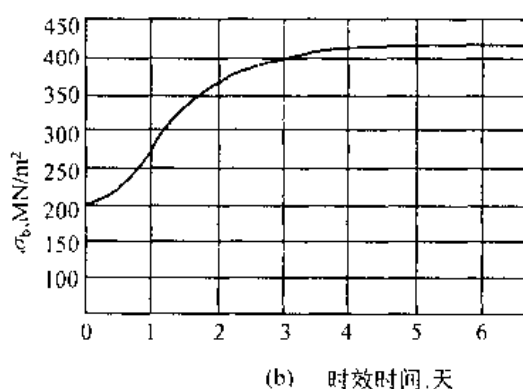
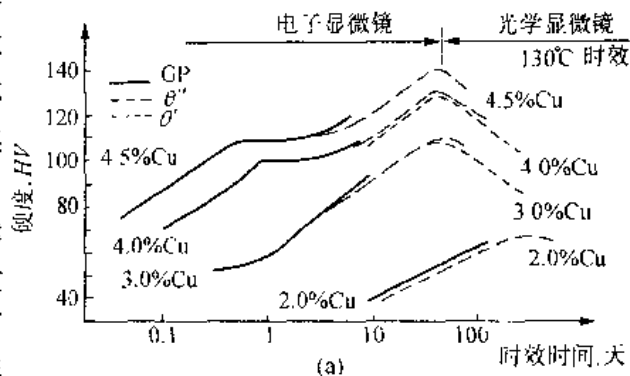


图 12-3 Al-Cu 合金的时效硬化曲线

(a) Al-Cu 合金人工时效的硬化曲线

(b) Al-4Cu 合金自然时效的硬化曲线

有 Si, Cu, Mg, Mn, Ni, Cr, Zn, RE 等。故铸造铝合金的种类很多,主要有 Al-Si 系、Al-Cu 系、Al-Mg 系、Al-Zn 系等四类,其中 Al-Si 系应用最广泛。

铸造铝合金的牌号用“铸”、“铝”两字的汉语拼音字首“ZL”及三位数字表示。第一位数表示合金类别(如 1 为 Al-Si 系、2 为 Al-Cu 系、3 为 Al-Mg 系、4 为 Al-Zn 系);第二、第三位数字为合金顺序号。顺序号不同,其化学成分亦不同。如 ZL105 表示 5 号 Al-Si 系铸造铝合金。

常用铸造铝合金的牌号、成分、力学性能及用途,见表 12-2。

1. Al-Si 系铸造铝合金

Al-Si 系铸造铝合金又称硅铝明,它分为简单的二元 Al-Si 合金(又称简单硅铝明)和除 Si 外还含有其他合金元素的多元 Al-Si 合金(又称特殊硅铝明)。例如, ZL102 即属简单硅铝明,仅由 Al, Si 二元素组成(含 11% ~ 13% Si)。其相图见图 12-4,它属共晶型,共晶温度 577℃,共晶成分为 11.7% Si。

铸态几乎全是由 α 固溶体 + 粗大针状 Si 晶体构成的共晶组织,故其铸造性能好,热裂倾向小,但粗大的针状共晶组织(见图 12-5(a))使合金的力学性能变坏,尤其塑性更差,不能满足使用要求,为提高合金的强度和塑性,生产中常进行变质处理。即在合金熔液中加入微量钠(0.005% ~ 0.15% Na)或钠盐($2/3\text{NaF} + 1/3\text{NaCl}$),近年来也有用锶作变质剂的。变质处理后,使合金组织显著细化,同时硅由变质前的粗大针状和块状变为细粒状或细枝条状(见图 12-5(b)),使力学性能大为改善。如 ZL102

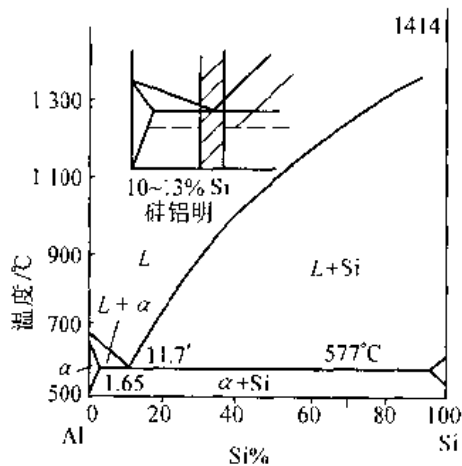


图 12-4 铝-硅相图

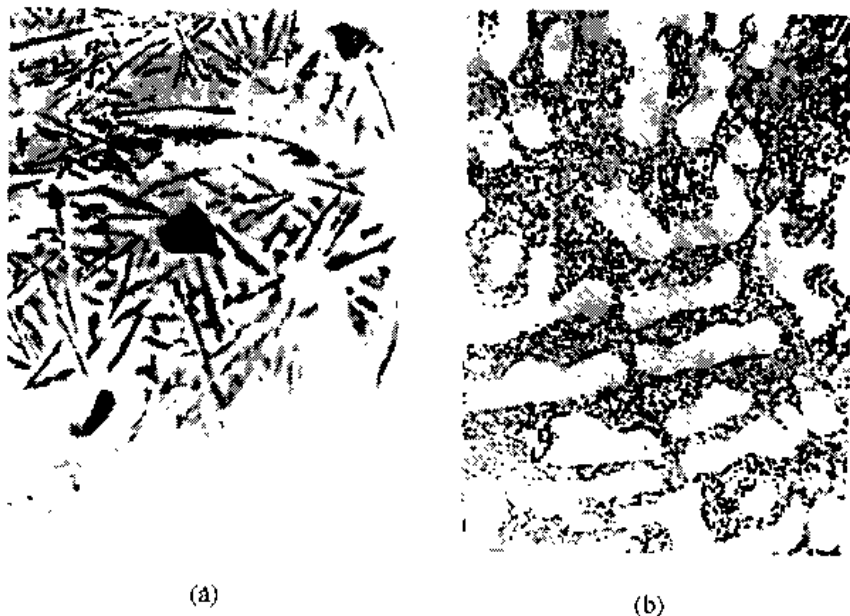


图 12-5 ZL102 合金的铸态组织

(a) 变质前 (b) 变质后

表 12-2 常用铸造铝合金的代号、成分、性能和用途 (摘自 GB1173-86)

| 类 别 | 合金代号与牌号 | 化 学 成 分 (余 量 为 ω_{Al}) | | | | | | 铸造方法与合金状态① | 力学性能(不低于) | | | 用 途② |
|------|------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|--|
| | | $w_{Si} \times 100$ | $w_{Cu} \times 100$ | $w_{Mg} \times 100$ | $w_{Mn} \times 100$ | $w_{Zn} \times 100$ | $w_{Ti} \times 100$ | | σ_b / MPa | $\delta_5 \times 100$ | HBS (5/250/30) | |
| 铝硅合金 | ZL101 ZAlSi7Mg | 6.5~7.5 | - | 0.25~0.45 | - | - | 0.08~0.20 | J, T5 S, T5 | 202 192 | 2 2 | 60 60 | 形状复杂的砂型、金属型和压力铸造零件,如飞机、仪器的零件,抽水机壳体,工作温度不超过185℃的汽化器等 |
| | ZL102 ZAlSi12 | 10.0~13.0 | - | - | - | - | - | J, F SB, JB, F SB, JB, T2 | 153 143 133 | 2 4 4 | 50 50 50 | 形状复杂的砂型、金属型和压力铸造零件,如仪表、抽水机壳体,工作温度在200℃以下,要求气密性承受低载荷的零件 |
| | ZL105 ZAlSi5Cu1Mg | 4.5~5.5 | 1.0~1.5 | 0.4~0.6 | - | - | - | J, T5 S, T5 S, T6 | 231 212 222 | 0.5 1.0 0.5 | 70 70 70 | 砂型、金属型和压力铸造的形状复杂、在225℃以下工作的零件,如风冷发动机的气缸头、机匣、油泵壳体等 |
| | ZL108 ZAlSi12Cu2Mg1 | 11.0~13.0 | 1.0~2.0 | 0.4~1.0 | 0.3~0.9 | - | - | J, T1 J, T6 | 192 251 | - | 85 90 | 砂型、金属型铸造的、要求高温强度及低膨胀系数的高速内燃机活塞及其他耐热零件 |

续表

| 类别 | 合金代号与牌号 | 化 学 成 分 (余 量 为 ω_{Al}) | | | | | | | 铸造方法与合金状态① | 力学性能(不低于) | | | 用途② |
|------|---------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------|-----------------------|-------------------|--|
| | | $w_{Si} \times 100$ | $w_{Cu} \times 100$ | $w_{Mg} \times 100$ | $w_{Mn} \times 100$ | $w_{Zn} \times 100$ | $w_{Ti} \times 100$ | $w_{Fe} \times 100$ | | σ_b/MPa | $\delta_5 \times 100$ | HBS (5/250/30) | |
| 铝铜合金 | ZL201 ZAlCu5Mn | - | 4.5~5.3 | - | 0.6~1.0 | - | 0.15~0.35 | - | S, T4 S, T5 | 290 330 | 8 4 | 70 90 | 砂型铸造在 175~300℃ 以下工作的零件, 如支臂、挂架梁、内燃机气缸头、活塞等 |
| | ZL202 ZAlCu10 | - | 9.0~11.0 | - | - | - | - | - | S, J, F S, J, T6 | 104 163 | - - | 50 100 | 形状简单、表面粗糙度值要求较低的中等承载零件 |
| 铝镁合金 | ZL301 ZAlMg10 | - | - | 9.5~11.5 | - | - | - | - | J, S, T4 | 280 | 9 | 60 | 砂型铸造的在大气或海水中工作的零件, 承受大振动载荷, 工作温度不超过 150℃ 的零件 |
| 铝锌合金 | ZL401 ZAlZn11Si7 | 6.0~8.0 | - | 0.1~0.3 | - | 9.0~13.0 | - | - | J, T1 S, T1 | 241 192 | 1.5 2 | 90 80 | 压力铸造的零件, 工作温度不超过 200℃, 结构形状复杂的汽车、飞机零件 |

① 铸造方法与合金状态的符号: J 金属型铸造; S 砂型铸造; B 变质处理; T1 人工时效(铸件快冷后进行, 不进行淬火); T2 退火(290 + 10℃); T4 淬火 + 自然时效; T5 淬火 + 不完全时效(时效温度低, 或时间短); T6 淬火 + 人工时效(约 180℃, 时间较长); F 铸态。

② 用途在 GB 标准中未作规定。

铸造铝合金,变质后的抗拉强度 σ_b 可由变质前的 $130 \sim 140\text{MN/m}^2$ 提高到 $170 \sim 230\text{MN/m}^2$, 延伸率 δ 由 $1\% \sim 2\%$ 提高到 $3\% \sim 8\%$ 。适宜制造形状复杂但强度不高的零件,如仪器仪表、抽水机壳等。

简单硅铝明变质处理后,强度提高不多,且不能时效强化。为进一步提高其强度,常加入 Cu, Mg, Zn 等元素,使其与 Al 形成强化相, CuAl_2 , Al_2CuMg , Mg_2Si 等,制成特殊的硅铝明。如 ZL101, ZL104 合金,加入适量 Mg, 形成强化相 Mg_2Si , 时效后 σ_b 达 260MN/m^2 , 且耐蚀, 又有较好的铸造、焊接性能,可制作受力较大的复杂零件,如气缸体、发动机的压气机匣。ZL107 含少量 Cu, 时效后 σ_b 达 260MN/m^2 , 可用于制作在较高温度下承受载荷的零件,如汽缸头、燃烧室头罩等。

2. 其他铸造铝合金

Al - Cu 系铸造铝合金是工业上最早采用的铸造铝合金,它包括 ZL201, ZL202, ZL203 三个牌号。其耐热性居铸造铝合金之首,但因组织中含共晶体较少,故铸造性能较差,耐蚀性与比强度也不如优质的硅铝明,尤其含铜量较高时,耐蚀性明显下降,故有被 Al - Si 系合金取代的倾向。ZL203 经淬火时效后,力学性能较高,强度与塑性均好。适宜制作要求高塑性和表面光洁的形状简单的零件,如金属模型等。ZL202 因含铜量较高,塑性较低,多用于高温下不受冲击的零件。ZL201 因含 Ti 可细化晶粒,加 Mn 能形成耐热强化效果好的 T 相 (CuMn_2Al_2)。故其热强性较好,适于制造 300°C 以下工作的零件,如活塞、内燃机缸头等。

Al - Mg 系铸造铝合金有 ZL301, ZL302 两个牌号。该类合金强度高,耐蚀性好,密度低 (2.55g/cm^3), 但铸造性能和耐热性均较低。可进行时效处理,但效果较弱,故多在淬火状态下使用。因淬火后不仅强度提高,塑性也较好,且耐蚀性优异。主要用作承受冲击、耐海水腐蚀、外形较简单的零件。如舰船配件、雷达底座、螺旋桨等。

Al - Zn 系铸造铝合金是最便宜的一种铸造铝合金,常用牌号 ZL401。该类合金具有良好的铸造性能、切削性能、焊接性能及尺寸稳定性。铸态下就有时效硬化能力,且强度较高,故有自强化合金之称,但耐蚀性差。ZL401 属 Al - Si - Zn 系合金,含硅量较高 ($7\% \text{Si}$), 流动性好,线收缩小,又称其锌硅铝明。砂模或金属模铸造均宜,亦可压铸并进行变质处理。但铸造时吸气及热裂倾向大,尤其耐蚀性差。常用来制造工作温度低于 200°C 、形状复杂的压铸件及模具、型板、设备支架等。

12.1.5 变形铝合金

变形铝合金按性能特点分为四类:即防锈铝、硬铝、超硬铝和锻铝。它们的牌号、化学成分、力学性能见表 12-3。

变形铝合金的牌号采用汉语拼音字母加顺序号表示。防锈铝用 LF, 后跟顺序号。LF, 是“铝”“防”二字汉语拼音的字首。硬铝、超硬铝、锻铝, 分别用 LY, LC, LD 表示, 后跟顺序号。如 LY12, LC4 及 LD5 等。

表 12-3 常用变形铝合金的代号、成分、力学性能(摘自 GB3190-82, GB10569-89、GB10572-89)

| 组别 | 代号 | 化 学 成 分 | | | | | 直径及板厚 mm | 供应 状态 | 试样① 状态 | | 力学性能 | |
|-------------|------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------|-----------|--|-------------------|--------------------------|
| | | $w_{Cu} \times 100$ | $w_{Mg} \times 100$ | $w_{Mn} \times 100$ | $w_{Zn} \times 100$ | $w_{其他} \times 100$ | | | | | σ_b / MPa | $\delta_{10} \times 100$ |
| 防 锈 铝 | LF5 | 0.10 | 4.8~5.5 | 0.30~0.6 | 0.20 | - | $\leq \phi 200$ | BR | BR | | 265 | 15 |
| | LF11 | 0.10 | 4.8~5.5 | 0.30~0.6 | - | V0.02~0.15 或 Ti0.02~0.15 | $\leq \phi 200$ | BR | BR | | 265 | 15 |
| | LF21 | 0.20 | - | 1.0~1.6 | - | - | 所有 | BR | BR | | < 167 | 20 |
| 硬 铝 | LY1 | 2.2~3.0 | 0.20~0.50 | 0.20 | 0.10 | Ti0.15 | - | - | BM BCZ | | - | - |
| | LY11 | 3.8~4.8 | 0.40~0.80 | 0.40~0.8 | 0.30 | Ti0.15 | > 2.5 ~ 4.0 | Y | M CZ | | < 235 373 | 12 15 |
| | LY12 | 3.8~4.9 | 1.2~1.8 | 0.30~0.90 | 0.30 | Ti0.15 | > 2.5 ~ 4.0 | Y | M CZ | | ≤ 216 456 | 14 8 |
| 超 硬 铝 | LC4 | 1.4~2.0 | 1.8~2.8 | 0.20~0.60 | 5.0~7.0 | Cu0.10~0.25 | 0.5~4.0 | Y | M | | 245 | 10 |
| | | | | | | | > 2.5 ~ 4.0 | Y | CS | | 490 | 7 |
| | | | | | | | $\phi 20 \sim$ 100 | BR | BCS | | 549 | 6 |
| 锻 铝 | LD2 | 0.20~0.6 | 0.45~0.90 | 或 Cu0.15~ 0.35 | - | Si0.5~1.2 Ti0.15 | $\phi 20 \sim$ 150 | R, BCZ | BCS | | 304 | 8 |
| | LD5 | 1.8~2.6 | 0.40~0.80 | 0.40~0.80 | 0.30 | Si0.7~1.2 Ti0.15 | $\phi 20 \sim$ 150 | R, BCZ | BCS | | 382 | 10 |

① 试样状态: B 不包铝(无 B 者为包铝的); R 热加工; M 退火; CZ 淬火 + 自然时效; CS 淬火 + 人工时效; C 淬火; Y 硬化(冷轧)。

1. 防锈铝合金(LF)

由表 12-3 知,防锈铝合金主要含 Mn, Mg, 属 Al-Mn 系及 Al-Mg 系合金,是不可热处理强化的,锻造退火后为单相固溶体。该类合金的特点是抗蚀性、焊接性及塑性好,易于加工成型及有良好的低温性能。但其强度较低,只能通过冷变形产生加工硬化,且切削加工性能较差。

该类合金主要用于焊接零件、构件、容器、管道、蒙皮、以及经深冲和弯曲的零件及制品,在航空工业中应用广泛。

该类合金常用 LF21, LF5, LF11 三个牌号。LF21 是 Al-Mn 系合金,加 Mn 主要是提高耐蚀性和产生固溶强化。其耐蚀性优于纯铝,可焊性好,强度较高,但切削加工性较差。LF5, LF11 属 Al-Mg 系合金,加 Mg 产生固溶强化和减小合金密度。其显著特点是密度小于纯铝,强度大于 Al-Mn 合金,且耐蚀性优良,是纯铝和 LF21 的良好代用品。

2. 硬铝合金(LY)

该类合金属 Al-Cu-Mg 系,还含少量 Mn。铜和镁在硬铝中可形成 θ 相($CuAl_2$)和 S 相($CuMgAl_2$)等强化相,故合金可热处理强化。强化效果随主强化相(S 相)的增多而增

大,但塑性降低。加 Mn 可减少铁有害作用,提高耐蚀性。该类合金淬火时效后强度明显提高,可达 420MPa,比强度与高强度钢相近,故又称硬铝。

硬铝合金按合金元素含量及性能不同,分为低合金硬铝、中合金硬铝和高合金硬铝三种。

低合金硬铝如 LY1, LY10 等,其中含 Mg, Cu 量较低,形成的强化相数量少,强化效果小,故强度低,塑性好。主要用作铆钉,常称铆钉硬铝。

中合金硬铝,又称标准硬铝。如 LY11 是一种应用最早的硬铝。其中含 Mg, Cu 适中,经时效后,产生较多的强化相,故强度较高,塑性、切削加工性和耐蚀性也较好。退火后具有较好的冷弯冲压等加工性能。主要用作中等强度的构件和零件及半成品,如骨架、螺旋桨叶片、螺栓、大型铆钉以及轧材、锻材和冲压件等。

高合金硬铝,如 LY12, LY6 等。该类合金含 Cu, Mg 量较高,时效后强化相数量多于标准硬铝,故有更高的强度和硬度,但塑性及加工成形能力较差。主要用作高强度的重要结构件,如飞机翼肋、翼梁、重要的销、轴及铆钉等,是目前最重要的飞机结构材料。

3. 超硬铝合金(LC)

超硬铝合金 Al - Cu - Mg - Zn 系合金,是室温强度最高的铝合金,常用牌号有 LC4, LC6 等。合金中会产生多种强化相,除 θ 相如 S 相外,还有强化效果很大的 $MgZn_2$ (η 相)、 $Mg_3Zn_3Al_2$ (T 相)。超硬铝合金经固溶处理和人工时效后有很高的强度和硬度, σ_b 可达 680MN/m²。但耐蚀性差,高温软化快,故常用包铝法来提高耐蚀性。包铝时用含 Zn 量为 1% 的铝合金,不用纯铝。超硬铝主要用作受力大的重要结构件和承受高载荷的零件。如飞机大梁、起落架、加强框等。

4. 锻铝合金(LD)

锻铝合金主要是 Al - Cu - Mg - Si 系合金,如 LD5, LD10 等。虽加入的元素种类多,但含量少,因而具有优良的热塑性、适宜锻造,故又称锻造铝合金。它也有较好的铸造性能和耐蚀性,力学性能与硬铝相近。主要用作航空及仪表业中形状复杂,要求比强度较高的锻件或模锻件。如各种叶轮、框架、支杆等;也可作耐热铝合金(工作温度低于 200 ~ 300℃),如内燃机活塞及气缸头等。

锻铝合金常采用淬火和人工时效处理。

12.1.6 铝合金的热处理

1. 变形铝合金的热处理

变形铝合金的热处理工艺主要有退火、淬火、时效和回归处理。

(1) 软化退火 目的是消除合金因轧制或加工产生的冷作硬化,重获高塑性或消除因淬火时效获得的强化。软化退火分为完全退火和快速退火两种。前者是将零件在空气加热炉中加热至 390 ~ 450℃,保温 10 ~ 60h,然后随炉冷至 260℃ 以下出炉空冷。后者是将零件加热至再结晶温度以上 100 ~ 200℃ (一般为 350 ~ 400℃),保温时间视加热介质不同而定,空气炉加热保温后多空冷,硝盐炉加热保温后宜水冷。后者周期较短,效率高,故应用较多。

(2) 淬火 目的是获得最大过饱和程度的固溶体,以便时效后具有高的强度和足够的塑性,故铝合金的淬火亦称固溶处理。

① 淬火加热温度 从获得最大过饱和程度的固溶体考虑,温度越高,固溶体浓度越

高,淬火后固溶体的过饱和程度越大。但温度过高,会使组织中低熔点共晶体熔化,产生过烧,使强度、塑性显著下降、耐蚀性变坏,这是不允许的,故淬火温度应低于过烧温度。例如 LY12,其共晶点为 506°C ,加热温度应该是 $495 \sim 503^{\circ}\text{C}$ 。

② 淬火加热保温时间 主要取决于强化相完全溶解所需的时间。保温时间过长,会使包铝的耐蚀性下降。硝酸盐加热按每毫米厚加热 1 分钟计算,空气炉加热按每毫米 1.5 分计算。

③ 淬火冷却 冷却介质的选取,应保证冷却时合金不分解。常用水、油、熔盐及其他液体介质。一般件在室温水里淬火。

(3) 时效 变形铝合金在高温下工作的用人工时效,室温下工作的用自然时效或人工时效均可。一般是 Si-Al 合金适于人工时效;硬铝合金进行自然时效,一般时效时间不少于 4 天;锻铝合金一般进行加热温度 $150 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、保温 $6 \sim 10\text{h}$ 的人工时效,当然也可进行自然时效。

(4) 回归处理 经淬火自然时效的铝合金,加热至 $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 作短时保温(几秒到几分钟),然后快冷至室温,合金会重新变软并恢复到淬火状态,该现象称为回归。回归后的合金与新淬火的一样,会产生自然时效。回归处理用于零件的修复或校形需要塑性时。合金成分不同,则回归处理工艺亦异。应说明,回归处理时应保证零件快速加热到回归温度且很快使零件截面均温,随后快冷。防止回归处理过程中产生人工时效,塑性不能完全恢复。经回归处理后的合金其抗蚀性下降,强度有所降低,故回归次数一般不超过 3~4 次。

2. 铸造铝合金的热处理

铸造铝合金铸件多是形状复杂、厚薄不均、组织粗大、偏析严重。其热处理除与变形铝合金有相同之处外,还另具特点。如铸件中杂质较多、组织不匀、存在低熔点共晶体组织,故淬火加热温度受限,保温时间较长;铸件多是形状复杂、壁厚不均、铸造内应力较大。一般用热水($50 \sim 100^{\circ}\text{C}$)或油作淬火冷却介质,以减少和防止零件变形与开裂;为提高生产效率和铸件性能,淬火后均采用人工时效。

按照国家规定,铝合金铸件热处理分类有:

T_1 : 未经淬火的人工时效。铸件因冷速快,获得过饱和固溶体。可人工时效,提高强度、硬度、改善切削加工性能,提高表面光洁度。时效温度为 $150 \sim 180^{\circ}\text{C}$,保温 $1 \sim 24\text{h}$ 。

T_2 : 退火。目的是消除铸造应力和冷加工应力,稳定尺寸,改善性能。退火温度为 $280 \sim 300^{\circ}\text{C}$,保温 $2 \sim 4\text{h}$ 。

T_3 : 淬火,即固溶处理。用于 Al-Mg 系铸造铝合金,目的是提高其强度与耐蚀性。

T_4 : 淬火并自然时效。用于能自然时效强化的合金。淬火温度为 $500 \sim 535^{\circ}\text{C}$ 。

T_5 : 淬火 + 部分人工时效。目的是获得足够的强度,保持高塑性。处理后所获硬度并非峰值,长期使用中硬度可能有所升高,时效温度约 $150 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 、时间 $3 \sim 5\text{h}$ 。

T_6 : 淬火并完全人工时效。目的是获得最高强度和硬度。用于承受高负荷铸件,一般室温下工作。时效温度约 $175 \sim 185^{\circ}\text{C}$,保温 5h 以上。

T_7 : 淬火并稳定化回火。合金应处理至过时效状态,析出相有所聚集,得到近似平衡组织。用于高温下应有足够的强度和保持组织及尺寸稳定性的零件。回火温度为 $190 \sim 230^{\circ}\text{C}$ 、保温 $4 \sim 9\text{h}$ 。

T_8 : 淬火并软化回火。回火温度高于 T_7 的, 使析出相充分析出并球化, 获得高的尺寸稳定性和高塑性, 但强度、硬度降低。处理要求高塑性的铸件。回火温度约 $230 \sim 270^\circ\text{C}$, 保温 $3 \sim 6\text{h}$ 。

铸造铝合金最常采用的状态是 T_4 , T_5 和 T_6 。

12.2 铜及其合金

铜及其合金按其表面颜色, 分为紫铜、黄铜、青铜和白铜。紫铜就是纯铜, 另三种为铜与其他元素组成的合金。

12.2.1 工业纯铜的性质及用途

纯铜外观呈紫红色, 又称紫铜, 属重有色金属。它的密度为 $8.92\text{g}/\text{cm}^3$, 熔点为 1083°C , 具有面心立方晶格, 无同素异构转变, 塑性高、强度低, 并有良好的低温韧性, 可进行冷、热压力加工。

纯铜突出的优点是具有优良的导电性和导热性及良好的耐蚀性(抗大气及淡水腐蚀)。

纯铜的强化方式是冷作硬化。热处理工艺为再结晶软化退火, 温度为 $500 \sim 700^\circ\text{C}$, 保温后水中迅速冷却, 以获洁净表面。

纯铜广泛用于电机电器、电线电缆、电刷、防磁器械、化工用传热或深冷设备及配制铜合金。

工业纯铜中常含有 $0.1\% \sim 0.5\%$ 的杂质(铝、铋、氧、硫、磷等), 使铜的导电性下降。另外, 杂质铝、铋可与铜形成低熔点共晶体, 热加工时易引起热脆。而硫、氧也可与铜形成脆性共晶体, 冷加工时易发生冷脆。总之, 这些杂质对纯铜的力学性能和物理性能影响极大, 应严格限制其在铜中的含量。

工业上把纯铜按氧的含量和生产方法不同, 分为工业纯铜(韧铜)和无氧铜两类。

1. 工业纯铜 工业纯铜又称韧铜, 是含氧量为 $0.02\% \sim 0.1\%$ 的纯铜, 用符号“T”表示, 其后数字为牌号顺序号。我国有四个牌号, 即 T_1 ($99.95\% \text{Cu}$), T_2 ($99.90\% \text{Cu}$), T_3 ($99.70\% \text{Cu}$), T_4 ($99.50\% \text{Cu}$) 等。 T_1, T_2 主要用作导电材料和熔制高纯度铜合金。 T_3, T_4 用作一般铜材及铜合金。

2. 无氧铜 该铜是在碳和还原性气体保护下进行熔炼和铸造的, 含氧量极低, 不超过 0.003% 。其牌号用“T”和“U”加顺序号表示。如 TU_1, TU_2, U 表示无氧。一号和二号无氧铜主要用于电真空仪器、仪表用材。用磷或锰进行脱氧而得到的无氧铜, 分别称为磷脱氧铜和锰脱氧铜。用符号 $TUP, TUMn$ 表示。前者主要用于焊接方面, 后者主要用于电真空器件。用真空去氧而得到的无氧铜, 称为真空铜, 用 TK 表示。

12.2.2 铜合金的分类及编号

纯铜强度低, 不宜直接用作结构材料, 常加入合金元素来改善其性能。铜合金常按合金系统及成分分为黄铜、青铜、白铜三大类。

黄铜是以锌为主要合金元素的铜合金, 用“黄”字汉语拼音字首“H”表示, 其后数字表示平均含铜量。如 $H62$, 表示平均含铜量为 62% 的普通黄铜。在铜锌合金基础上加入其他合金元素构成的铜合金, 称为特殊黄铜。常按所加合金元素的种类称为相应的锰黄铜、

铝黄铜和硅黄铜等。其牌号仍用“H”及所添加元素的化学符号表示,后面数字为含铜量和该元素的含量。如 HSn90-1,表示平均成分为 90% Cu,1% Sn、余为锌的特殊黄铜(又称锡黄铜)。

以镍为主要合金元素的铜合金称为白铜,以“白”字的汉语拼音字首“B”表示,它后面的数字为镍的平均含量、如 B19,表示含 19% Ni 的普通白铜。特种白铜有铁白铜、锌白铜、铝白铜、锰白铜等,如 BFe5-1,表示含 5% Ni 和 1% Fe,余为铜的铁白铜。

青铜是除锌、镍以外的其他元素作为主要合金元素的铜合金。青铜分锡青铜(铜和锡的合金)和无锡青铜(又称特殊青铜)。后者按主加合金元素的种类称为相应的铝青铜、铍青铜、铅青铜、硅青铜等。青铜牌号以“青”字的汉语拼音字首“Q”和主要合金元素的化学符号表示,后面的数字为主加合金元素的含量。如 QSn4-3,表示平均含 4% Sn 和 3% Zn 的锡青铜;QA17 表示平均含 7% Al 的铝青铜。

铸造铜合金的牌号表示方法与上述变形铜合金的基本相同,仅在牌号的前面冠以“铸”字的汉语拼音字首“Z”表示铸造铜合金。如 ZHPb59-1,ZQSn10-1 分别表示铸造铅黄铜及铸造锡青铜。

常用铜合金的牌号、成分及性能见表 12-4。

表 12-4 常用铜合金的牌号、成分及性能

| 类别 | 牌 号 | 主 要 化 学 成 分 (%) | | | | | | 状态 | σ_b (MPa) | $\sigma_{0.2}$ (MPa) | δ (%) |
|--------|--------------|-----------------|-------|------|---------|---------|--------------------------|-----------|---------------------|-------------------------|-----------------|
| | | Zn | Sn | Al | Be | Ni | 其他 | | | | |
| 黄 铜 | H70 | 28~31 | | | | | | 退火 | 360 | 110 | 49 |
| | H62 | 36.5~39.5 | | | | | | 退火 | 360 | 110 | 49 |
| | H59 | 40~43 | | | | | | 退火 | 390 | 150 | 44 |
| | HPb59-1 | 39~42 | | | | | 0.8~1.9Pb | 退火 | 420 | 150 | 36~50 |
| | HA160-1-1 | 37~40 | | | | | 0.75~1.5Fe 0.75~1.5Al | 退火 | 400 | 200 | 50 |
| 青 铜 | QSn4-3 | 2.7~3.3 | 3.5~4 | | | | | 退火 | 350 | | 40 |
| | QSn6.5-0.1 | | 6~7 | | | | | 退火 | 300 | | 38 |
| | QSn6.5-0.4 | | 6~7 | | | | | 退火 | 350~450 | 200~250 | 60~70 |
| | QSn7-0.2 | | 6~8 | | | | | 退火 | 360 | 230 | 64 |
| | ZQSn10 | | 9~11 | | | | | 金属型 铸造 | 250~350 | | 3~10 |
| | QA15 | | | 4~6 | | | | 退火 | 380~420 | 160 | 60~65 |
| | QA17 | | | 6~8 | | | | 退火 | 420~500 | 250 | 70 |
| | ZQA19-4 | | | 8~10 | | | | 退火 | 400~500 | 200 | 10~20 |
| | ZQA110-3~1.5 | | | 9~11 | | | | 退火 | 600 | | 20 |
| | QBe2 | | | | 1.9~2.2 | 0.2~0.5 | | 淬火 时效 | 1 250 | 1 000 | 2.5 |
| 白 铜 | B19 | | | | | 19 | | 退火 | 400 | | 35 |
| | BZn15-20 | | | | | 15 | | 退火 | 350~450 | 140 | 35~45 |

12.2.3 黄铜

普通黄铜是二元铜锌合金,其相图见图 12-6。图中有五个包晶转变、一个共析转变、一个有序化转变和六个固相单相区。锌在铜中的溶解度随温度下降而增加。 α 相是 Zn 在铜中的置换固溶体,面心立方晶格,常温可固溶 38% Zn。它塑性良好,适宜冷、热加工。 β 相是以电子化合物 CuZn 为基的固溶体,电子浓度为 $3/2$,体心立方晶格。在 $456 \sim 468^\circ\text{C}$ 时 β 相发生有序化转变,成为有序固溶体 β' 。 β' 相塑性较好,可进行热加工。 β' 相强度较高,但很脆,难以冷加工,故室温时单相 β' 实用价值不大。 γ 相是以电子化合物 Cu_5Zn_8 为基的固溶体,电子浓度为 $21/13$,复杂立方晶格。 γ 相硬而脆,会恶化铜合金性能,应防止其产生。 δ 相是以电子化合物 CuZn_3 为基的固溶体,复杂立方晶格,仅在高温稳定。 ϵ 相也是以电子化合物 CuZn_3 为基的固溶体,密排六方晶格。 η 相是以锌为基的固溶体,密排六方晶格。

黄铜的力学性能与其化学成分、组织状态的关系极大,见图 12-7。由图可见,锌加入铜中,使铜合金的强度、塑性发生变化。当锌含量 $\leq 32\%$ 时,锌完全溶入铜中形成单相 α 固溶体,其强度和塑性随含锌量的增加而提高。当锌含量超过 32% 后,因组织中有 β' 相出现,使强度继续升高,但塑性急剧下降。当锌含量达 45% 时,强度值最高。当锌含量达 47% 时,合金为单相 β' ,强度和塑性都很低,无实用价值。所以,工业上所用黄铜的含锌量一般低于 50% 。按其退火组织分为 α 黄铜和 $\alpha + \beta$ 黄铜。

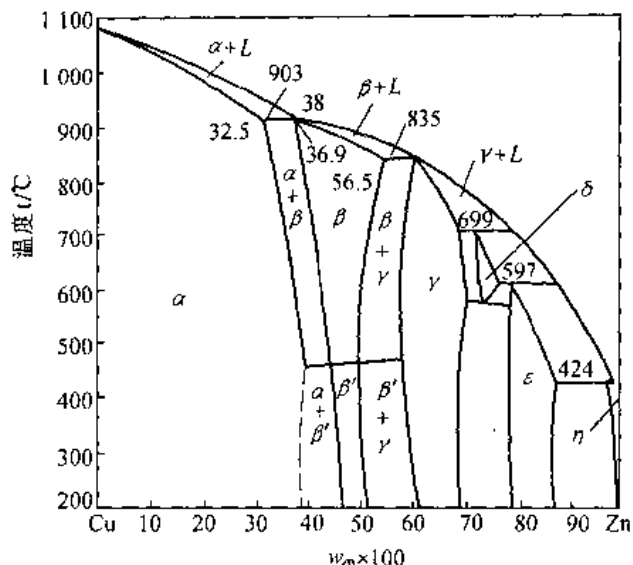


图 12-6 Cu-Zn 合金相图

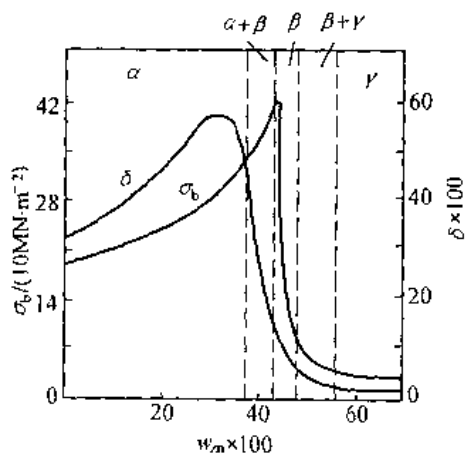


图 12-7 锌对铜力学性能的影响(退火)



图 12-8 单相 α 黄铜的变形退火组织

α 黄铜又称单相黄铜,为单相 α 组织,因其塑性好,可进行冷、热变形加工,故压力加工用的黄铜,大部分是该类黄铜。它的热变形温度一般超过 700°C ,适宜制造形状复杂的深冲压零件、冷轧板材、冷拉线材、管材等。单相黄铜在铸态下化学成分不均匀,有树枝状偏析,经变形和再结晶退火后的组织为带有退火孪晶的多边形晶粒(图 12-8),常用的 α 黄铜有 H80、H70、H68 等。用来制作镀层、冷凝器、弹壳等。

$\alpha + \beta$ 黄铜为 $\alpha + \beta$ 两相组织,又称双相黄铜,如 H59、H62 等,按成分称为六四黄铜。它们低温下塑性较差,不宜冷变形加工。由于 β 相高温塑性好,宜于 500°C 以上热加工。双相黄铜一般轧成棒材、板材,再经切削加工制成各种零件,如螺钉、弹簧等。

普通黄铜的抗腐蚀性能与纯铜相近,在大气和淡水中是稳定的,但在海水、热水、无机酸尤其盐酸和硫酸中耐蚀性很差。其最常见的腐蚀形式是“脱锌”和“应力腐蚀开裂”(或称自裂)。

脱锌是由于黄铜中锌的电极电位很低,在酸性和盐类溶液中呈阳极反应而优先被溶解,使工件表面残存一层多孔(海绵状)的纯铜,使合金受到破坏。含锌量越高,脱锌腐蚀倾向越大。常采用低锌黄铜或加入少量($0.02\% \sim 0.06\%$)砷或加镁形成致密氧化镁薄膜来避免之。

自裂是由于黄铜零件内部残存应力,在潮湿大气中,尤其在含氨的大气中或汞盐溶液中,产生应力腐蚀裂纹而自行开裂的现象。含锌量越高,越易开裂。常采用 $260 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 的去应力退火或表面喷丸或用电镀层(镀锌、镀锡)保护,以防止黄铜自裂。

特殊黄铜是在普通(二元)黄铜基础上,再加入 Sn, Al, Pb, Mn, Fe, Ni 等合金元素所形成的三元或多元铜合金,相应地也可称这些特殊黄铜为锡黄铜、铝黄铜、铅黄铜等。合金元素加入黄铜后,会不同程度的提高其强度、硬度。加入 Sn, Al, Mn, Si 还可提高其耐蚀性并减少应力腐蚀破裂倾向。某些合金元素还可改善工艺性能。如 Si 可改善铸造性能, Pb 可改善切削加工性能。生产中应用较多的是锰黄铜、铝黄铜、锰铁黄铜等,用来制造螺旋桨、压紧螺帽等多种船用重要零件及其他耐蚀零件。

12.2.4 青铜

青铜最早指铜锡合金,它是人类历史上应用最早的一种合金。现在是将除黄铜、白铜以外的所有铜合金均称为青铜。

1. 锡青铜

以锡为主加元素的铜合金称为锡青铜,由 Cu-Sn 相图(图 12-10)可见,该相图包含两个包晶反应和三个共析反应。工业上常用的锡青铜的含锡量很少超过 20% ,在此成分范围内,其组织中出现的相有 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ 等。 α 相是锡在铜中的固溶体,也是 Cu-Sn 合金中最基本的组成物。为面心立方晶格、塑性好,适宜冷、热加工。 β 相是以电子化合物



图 12-9 双相黄铜的显微组织

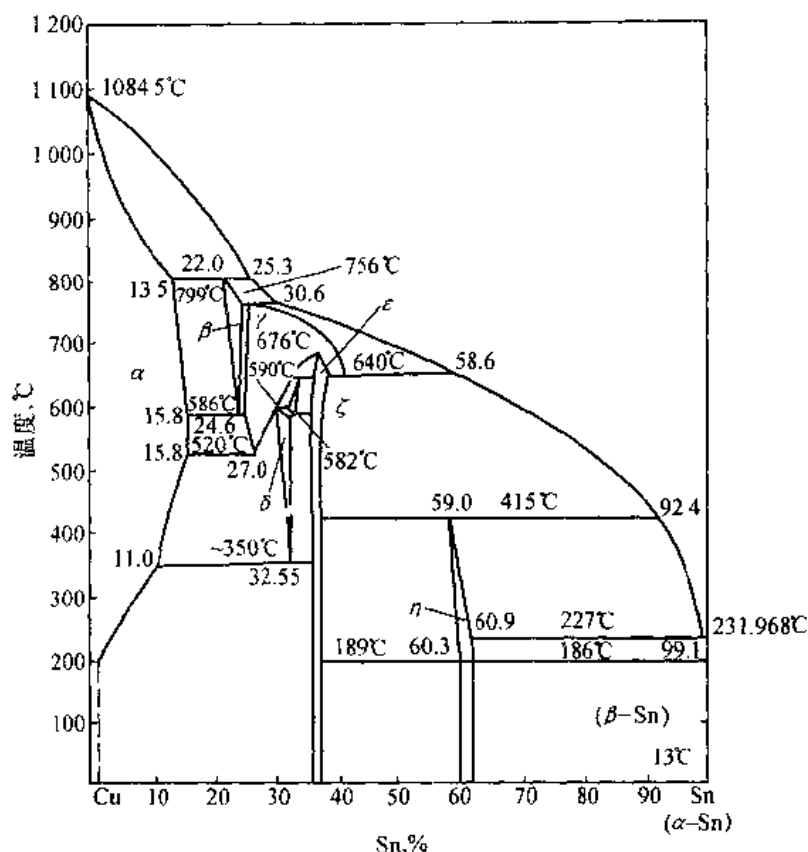


图 12-10 Cu-Sn 合金相图

Cu_5Sn 为基的固溶体,体心立方晶格,高温塑性很好。 γ 相是以 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ 为基的固溶体,复杂立方晶格,有序排列,硬而脆。 δ 相也是以 $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ 为基的固溶体,复杂立方晶格,但无序排列,硬而脆,是锡青铜在室温下的基本相之一。 ϵ 相是以电子化合物 Cu_3Sn 为基的固溶体,密排六方晶格,在锡青铜中一般不出现。因为在实际生产条件下,在 350°C ,共析转变($\delta \rightarrow \alpha + \epsilon$)一般不能进行,故 ϵ 相难以出现,只能得到 $\alpha + \delta$ 组织。

在一般铸造或退火条件下,含锡量低于 5% 的锡青铜为 α 单相组织。含锡量高于 5% 时,组织中出现 $\alpha + \delta$ 组织。由于锡原子半径大于铜原子的,故在铜中扩散困难。且锡青铜的结晶区间宽,易使组织存在严重的枝晶偏析,枝晶轴富铜,枝晶间及边缘富锡。

含锡量对锡青铜力学性能的影响见图 12-11。由图可见,含锡量小于 5% ~ 6% 时,随含锡量的增加,强度和延伸率上升。含锡量超过 5% ~ 6% 以后,因出现硬脆相 δ ,使塑性急剧下降。含锡量大于 20% 后,因 δ 相过多使合金完全变脆,强度也显著下降,合金失去实用价值。因此,工业用锡青铜

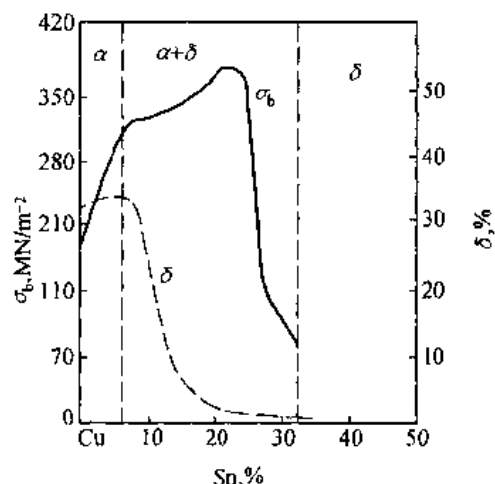


图 12-11 含锡量对锡青铜的力学性能的影响

的含锡量一般为 3% ~ 14%。含锡量低于 5% 的,适用于冷压力加工。含锡量 5% ~ 7% 时,适于热压力加工,含锡量超过 10% 的只用于铸造。

锡青铜的线收缩率小,热裂倾向小,可铸造形状复杂的零件。但其流动性差、易产生偏析,铸件的致密性差。锡青铜在大气、海水、低浓度的碱性溶液和其他无机盐类溶液中有很高的抗蚀性,超过纯铜和黄铜,故广泛用于航海事业及制造蒸汽锅炉等。

为了改善锡青铜的工艺性能和使用性能,常加入 Zn, P, Pb, Ni 等元素,成为多元锡青铜。加 P 可提高合金的流动性和耐磨性;加 Zn 可改善合金强度和铸造性能;加 Pb 可改善合金的切削加工性和耐磨性。主要牌号有 ZQSn10, ZQSn10-2 等,其铸造性能良好,具有优良的减磨性和抗蚀性,可铸成形状复杂的铸件。如阀门、泵体、齿轮、水管附件等。ZQSn6-6-3 是机械制造业中应用最广的一种滑动轴承材料。它具有小的摩擦系数、良好的耐磨性、力学性能、铸造性能及切削加工性能。QSn4-3 及 QSn6.5-0.1 等具有很好的抗蚀性、高的弹性和好的耐磨性,是航空工业中应用较多的变形锡青铜,用来制造仪器仪表的弹性元件、抗磁元件及耐磨零件。如弹簧、振动片、膜盒及轴承衬套、蜗轮等。

2. 铝青铜

以铝为主要合金元素的铜合金,称为铝青铜。图 12-12 为铜铝相图的富铜部分。平衡条件下,含铝量低于 9.4% 的合金为单相 α 组织。 α 相为铝溶入铜所形成的具有面心立方晶格的固溶体。 β 相是以电子化合物 Cu_3Al 为基的固溶体,为体心立方晶格,高温下稳定。 γ_2 相是以 Cu_9Al_4 为基的固溶体,为复杂立方晶格,硬而脆。在实际铸造条件下,含铝量达 8% ~ 9% 的合金组织即会出现含有脆性相 γ_2 的 $(\alpha + \gamma_2)$ 共析体,使塑性降低、强度下降。故含铝量为

5% ~ 7% 的铝青铜塑性最好,宜于冷加工。含铝量为 7% ~ 12% 时宜于热加工和铸造。

价格低于锡青铜的铝青铜,其强度、硬度、耐磨性均优于锡青铜和黄铜。在大气、海水、碳酸及大多数有机酸溶液中具有良好的耐蚀性,但对过热蒸汽的耐蚀性、铸造性、切削加工性、焊接性均较差。

工业上应用的铝青铜有两类,即二元铝青铜和多元铝青铜。属于前者的如 QA15, QA17,其退火组织为单相 α ,塑性好、抗蚀性高兼有适当强度、宜于压力加工,适合制造弹

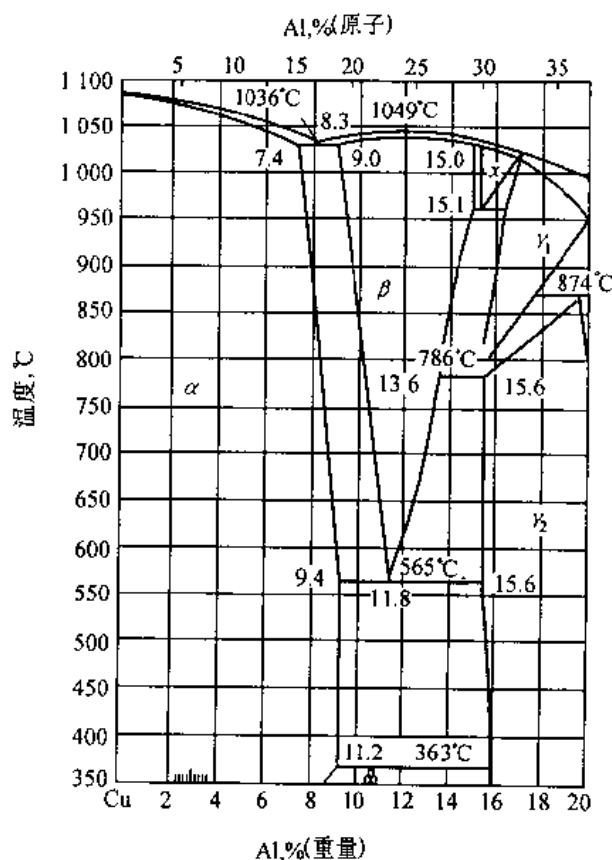


图 12-12 铜-铝相图

簧及要求高抗蚀性的弹性元件。

QA19-2, QA19-4, QA110-3-1.5, QA110-4-4 等属于多元铝青铜,多用于航空工业。它们是在二元铝青铜的基础上添加 Fe、Mn、Ni 等元素,使合金的强度、耐磨性和抗蚀性都得到显著提高,可用来制造齿轮、轴套、蜗轮、摩擦片等在复杂条件下工作的高强度耐磨零件及弹簧等。

3. 铍青铜

铍青铜是以铍为主加元素的铜合金,铍含量一般为 1.7%~2.5%,属于时效硬化型铜合金。通过淬火时效,可获得很高的强度和硬度, $\sigma_b = 1\,200 \sim 1\,500 \text{ MN/m}^2$, $\text{HB} = 350 \sim 400$,超过所有的铜合金。由于铍青铜在淬火状态同样具有良好的塑性,可进行冷压力加工或其他变形操作。若冷变形后再时效,强度和硬度还可增加一些,尤其弹性极限可显著提高。

铍青铜不但强度高、硬度高、且有高的疲劳极限和弹性极限;弹性稳定,弹性滞后小;导电、导热性好,受冲击不产生火花;耐磨性、抗蚀性好,且无磁性,又耐寒。因此,它广泛用于制造精密仪器、仪表的重要弹性元件、耐蚀、耐磨零件、航海罗盘仪中零件及防爆工具等。但铍青铜的生产工艺复杂,价格昂贵,因而限制了它的应用。工业铍青铜的主要牌号有 QBe2, QBe2.5, QBe1.7 和 QBe1.9 等。

12.2.5 白铜

白铜是指 Cu-Ni 为主的铜合金。工业用铜-镍合金根据性能特点和用途不同分为耐蚀白铜和电工白铜两类。

1. 耐蚀结构用白铜 铜中加镍能显著提高强度、耐蚀性、电阻和热电性。简单白铜(Cu-Ni 二元合金)的最大特点是在各种腐蚀介质如海水、有机酸和各种盐溶液中具有高的化学稳定性,优良的冷、热加工性能。常用 B5, B19 和 B30 等牌号,它们分别适宜制作船舶用耐蚀零件及高温高压下工作的管道。在简单白铜中加入某些合金元素,如铁、锌、铝、铈、锆等,还可进一步改善抗蚀性及力学性能和某些工艺性能。

2. 电工用白铜 该类白铜的特点是具有极高的电阻、热电势和极小的电阻温度系数。广泛用来制造电阻器、热电偶及其补偿导线和精密测量仪器用的电工材料。常用的电工白铜除 B0.6 和 B16 两种简单白铜外,还有锰白铜系的 BMn3-12(锰铜)、BMn40-1.5(康铜)及 BMn43-0.5(考铜)等。

12.3 钛及其合金与热处理

钛的资源丰富,在地球中的储藏量位于铝、铁、镁之后居第四位。钛的突出优点是比强度高、耐热性好、抗蚀性能优异,近 30 年来发展极为迅速。钛及其合金已成为航空、航天、冶金、造船及化工工业重要的结构材料。但是,钛的化学性质非常活泼,因此钛及钛合金的熔炼、浇注、焊接和部分热处理皆应在真空或惰性气体中进行。加工工艺复杂、价格昂贵,使其应用、推广受到限制。

12.3.1 纯钛

钛是一种银白色的过渡族元素,其密度小(4.58 g/cm^3),熔点高($1\,668^\circ\text{C}$)。钛具有同

素异构转变。882.5℃以下为密排六方的 α -Ti, 高于 882.5℃为体心立方的 β -Ti。

钛的化学性质异常活泼, 极易与氧、氮、氢、碳相互作用, 形成非常稳定的化合物。由于钛的表面能形成一层致密的氧化膜, 在大气、海水、高温气体(550℃以下)及中性、氧化性等介质中有极高的耐蚀性; 也耐硝酸、铬酸、碱液和大多数有机酸的腐蚀, 但在氢氟酸中钛会被腐蚀。

钛的热膨胀系数小、导热性差、摩擦系数大、耐磨性差、切削加工性差; 弹性模量较低, 冷变形的回弹大, 不利于钛及钛合金的成形与校直。

纯钛的力学性能与铁相似, 强度不高($\sigma_b = 220 \sim 260\text{MPa}$), 塑性好($\delta = 50\% \sim 60\%$)。它的力学性能还与其纯度有关。当存在杂质, 尤其是氢、氮、氧、碳等元素的存在, 因其与钛能形成间隙固溶体或脆性化合物, 会使钛的强度显著升高、塑性下降。

钛具有较好的低温塑性, 可用作低温材料。

工业纯钛按其杂质含量及力学性能不同, 分为 TA₁, TA₂, TA₃ 三个牌号。牌号顺序数字增大, 表明杂质含量增多, 强度增加, 塑性下降。

工业纯钛因其力学性能良好, 是航空、船舶、化工等工业中常用的一种 α -Ti 合金, 常用来制造 350℃以下工作的受力小的零件及冲压件。如飞机蒙皮、构架、隔热板、发动机部件、柴油机活塞、连杆、耐海水腐蚀的管道和阀门等。

12.3.2 钛的合金化

为了提高钛的力学性能, 满足现代工业对其要求, 一般通过合金化的方法, 获取所需性能。由于添加的合金元素的种类和数量不同, 使钛的同素异构转变温度发生变化, 室温组织也将不同。加入钛中的合金元素可分为三类, 并具有相应的相图。

1. α 稳定元素 α 稳定元素在 α -Ti 中的溶解度大于在 β -Ti 中的溶解度; 能提高钛的同素异构转变温度; 扩大 α 相区并稳定 α 相。该类元素包括铝、氧、氮、碳等, 它们与钛形成的相图基本属于包析型, 见图 12-13(a)。

2. β 稳定元素 降低钛的同素异构转变温度、扩大 β 相区的元素称为 β 稳定元素或 β 稳定剂。该类元素在 β -Ti 中的溶解度大于在 α -Ti 中的溶解度、降低钛的同素异构转变温度、扩大 β 相区并提高 β 相的稳定性。它们与钛形成两种基本类型的相图。

(1) 同晶型 β 稳定元素 它与 β -Ti 形成无限固溶体, 与 α -Ti 形成有限固溶体, 其相图见图 12-13(b)。此类元素有铜、钒、铌、钽等。

(2) 共析型 β 稳定元素 它与 β -Ti 及 α -Ti 均形成有限固溶体, 并具有共析转变型相图, 见图 12-13(c)。此类元素有铁、铬、锰、铜、镍、硅、银、钨、铝等。其中铜、银、硅属于活性共析型 β 稳定元素, 其共析转变速度很快, 在一般冷却速度下均可进行, 难以得到 β 相; 铁、锰、铬等属于非活性共析型 β 稳定元素, 共析转变速度很慢, 在一般冷却条件下不会发生转变, β 相可保留至室温。

(3) 中性元素 对钛的同素异构转变温度及对 α 和 β 相区影响不大或无明显影响的元素称为中性元素, 如锆、铪、锡等。它们(除锡外)与 α -Ti 和 β -Ti 均无限互溶(锡与 Ti 有限互溶)对同素异构转变温度影响不大, 对 α 相, β 相的稳定性影响很小。它们与钛形成的相图见图 12-13(d)。

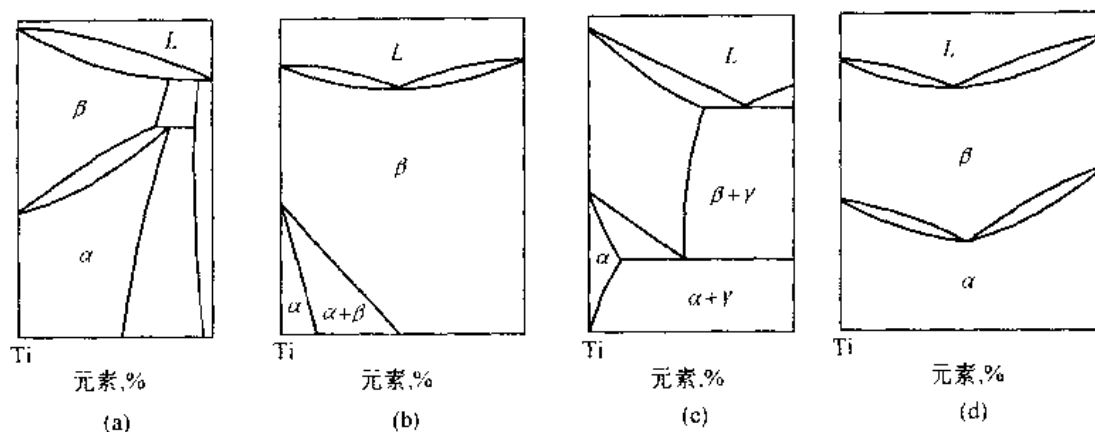


图 12-13 二元钛合金相图的主要类型

12.3.3 钛合金的分类、牌号及成分、组织与性能

钛合金按退火态组织一般分 α 、 β 和 $\alpha + \beta$ 三类,并分别称之为 α 钛合金、 β 钛合金、和 $\alpha + \beta$ 钛合金。牌号以“钛”字汉语拼音字首“T”后跟 A, B, C 和顺序数字表示。例如 TA4 ~ TA8 表示 α 钛合金;TB1 ~ TB2 表示 β 钛合金;TC1 ~ TC10 表示 $\alpha + \beta$ 钛合金。我国钛合金的化学成分及力学性能见表 12-5。

1. α 钛合金

α 钛合金中主要合金元素有 Al, Sn, Zr 等,它们主要起固溶强化作用,有时也加入少量 β 稳定元素。退火组织为单相 α 固溶体或 α 固溶体 + 微量金属间化合物。此类合金不能热处理强化,强度较低,但焊接性能好,在 300 ~ 550℃ 具有优良的耐热性及抗氧化性,可通过冷变形强化。

α 钛合金有 8 个牌号,见表 12-5。其中 TA1 ~ TA3 为工业纯钛。TA4 主要作钛合金的焊丝。TA5 合金含微量硼使弹性模量提高,TA6 (Ti - 5Al) 合金强度稍高,可制作 400℃ 以下工作的零件(锻件及焊件)和飞机蒙皮、骨架等。TA7 和 TA8 是应用较多的 α 钛合金。

TA7 强度较高,它是在 TA6 合金的基础上加入 2.5% Sn 形成的,其仍是单相 α 固溶体。锡起固溶强化作用,可使合金抗拉强度 σ_b 由 700MN/m² 提高至 800MN/m²,塑性与 TA6 基本相同, $\delta = 10\%$ 。且合金组织稳定、热塑性和焊接性能好、热稳定性也较好、有优良的低温性能。可用来制造 500℃ 以下长期工作的零件,如发动机压缩机盘和叶片等,也可用于超低温用的容器。

TA8 合金是在 TA7 中加入 1.5% Zr 和 3% Cu 而形成的一种耐热性较高的 α 钛合金。锆可强化基体和提高蠕变抗力,又无损于合金的塑性。铜既强化 α 相又形成 Ti₂Cu 化合物以提高合金的耐热性。总之,TA8 比 TA7 有更优异的力学性能,同时具有优良的热塑性、焊接性能和抗氧化性。可制作在 500℃ 长期工作的零件,如超音速飞机的涡轮壳等。

2. β 钛合金

β 钛合金中含有较多的 β 稳定元素,主要有 Mn, Cr, Mo, V 等,可达 18% ~ 19%,合金的淬透性优异。目前工业应用的主要为亚稳定 β 钛合金,即退火组织为 $\alpha + \beta$ 两相,而淬火后得到介稳定的单一 β 相。因 β 相系体心立方晶格,故该类合金冷成型性优良。合金

表 12-5 钛合金的化学成分及主要力学性能(棒材)(GB3620-83)

| 类型 | 合金 牌号 | 化 学 成 分 | 热 处 理 规 范 | 室 温 力 学 性 能 | | | | 高 温 力 学 性 能 (不 小 于) | | |
|---------------------------------|----------|---|--|--|-----------------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------|--|--|
| | | | | $\sigma_b / (\text{MN} \cdot \text{m}^{-2})$ | $\delta_5 \times 100$ | $\psi \times 100$ | $a_K / \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ | 试验温度 /°C | 瞬时强度 $\sigma_d / (\text{MN} \cdot \text{m}^{-2})$ | 持久强度 $\sigma_{100} / (\text{MN} \cdot \text{m}^{-2})$ |
| α 钛 合 金 | TA1 | 工 业 纯 钛 | 650 ~ 700°C, 1h, 空冷 | 350 | 25 | 50 | — | — | — | — |
| | TA5 | Ti-3.3~4.7Al-0.005B | 700 ~ 850°C, 1h, 空冷 | 450 | 20 | 40 | — | — | — | — |
| | TA6 | Ti-4.0~5.5Al | 750 ~ 800°C, 1h, 空冷 | 700 | 10 | 27 | 30 | 350 | 430 | 400 |
| | TA7 | Ti-4.0~6.0Al-2.0~3.0Sn | 750 ~ 850°C, 1h, 空冷 | 800 | 10 | 27 | 30 | 350 | 500 | 450 |
| | TA8 | Ti-4.5~5.5Al-2.0~3.0Sn -2.5~3.2Cu-1.0~1.5Zr | 750 ~ 800°C, 1h, 空冷 | 1 000 | 10 | 25 | 20~30 | 500 | 700 | 500 |
| β 钛 合 金 | TB2 | Ti-2.5~3.5Al-7.5~8.5Cr -4.7~5.7Mo-4.7~5.7V | 淬火 800 ~ 850°C, 30min 空冷或水冷 时效 450 ~ 500°C, 8h, 空冷 | < 1 000 1 400 | 18 7 | 40 10 | 30 15 | — — | — — | — — |
| $\alpha + \beta$ 钛 合 金 | TC1 | Ti-1.0~2.5Al-0.7~2.0Mn | 700 ~ 750°C, 1h, 空冷 | 600 | 15 | 30 | 45 | 350 | 350 | 330 |
| | TC2 | Ti-1.0~2.5Al-0.8~2.0Mn | 700 ~ 750°C, 1h, 空冷 | 700 | 12 | 30 | 40 | 350 | 430 | 400 |
| | TC4 | Ti-5.5~6.0Al-3.5~4.5V | 700 ~ 800°C, 1~2h, 空冷 | 920 | 10 | 30 | 40 | 400 | 630 | 580 |
| | TC6 | Ti-5.5~7.0Al-0.8~2.3Cr -2.0~3.0Mo | 750 ~ 870°C, 1h, 空冷 | 950 | 10 | 23 | 30 | 450 | 600 | 550 |
| | TC8 | Ti-5.8~6.8Al-2.8~3.8Mo -0.20~0.35Si | — | 1 050 | 10 | 30 | 30 | 450 | 720 | 700 |
| | TC9 | Ti-5.8~6.8Al-2.8~3.0Mo -1.8~2.0Sn-0.20~0.4Si | 950 ~ 1 000°C, 1h, 空冷 + 530 ± 10°C, 6h, 空冷 | 1 080 | 9 | 25 | 30 | 500 | 800 | 600 |
| | TC10 | Ti-5.5~6.5Al-1.5~2.5Sn -5.5~6.5V-0.35~1.0Fe -0.35~1.0Cu | 700 ~ 800°C, 1h, 空冷 | 1 050 | 12 | 30 | 40 | 400 | 850 | 800 |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |

注:表中各种钛合金的化学成分均以质量分数表示。

时效时析出弥散的 α 相,使强度显著提高,同时有高的断裂韧性。它属于可热处理强化的高强度钛合金(σ_b 可达 $1\,372 \sim 1\,470\text{MN/m}^2$),但该合金密度大、组织不够稳定、耐热性差,其工作温度一般不超过 200°C 。且焊接性能差、生产工艺复杂、故应用受限。我国 β 钛合金有 TB1 和 TB2 两个牌号,其化学成分和力学性能见表 12-5。

TB1 和 TB2 均经淬火及时效处理后使用,前者经两次时效处理后可获优良的综合力学性能。它们多以板材和棒材供应,主要用来制造飞机结构零件及螺栓、铆钉、轴、轮盘等。

3. $\alpha + \beta$ 钛合金

该类合金是同时加入 α 稳定元素和 β 稳定元素,主要有 Mo, V, Mn, Cr, Fe 等,一般加入量为 $2\% \sim 6\%$,不超过 10% 。室温时稳定组织为 $\alpha + \beta$ 两相,以 α 为主, β 相不超过 30% 。它兼有 α 和 β 钛合金两者的优点,耐热强度和工业塑性均较好,且可热处理强化。该类合金生产工艺较简单,可通过调整成分和选择不同的处理方法,在很宽的范围内改变合金的性能。故应用广泛,尤其以 TC4 合金为代表,但其组织不够稳定,焊接性能不如 α 钛合金。

这类合金牌号达 10 种以上,分别属于 Ti-Al-Mg 系(TC1, TC2), Ti-Al-V 系(TC3, TC4 和 TC10), Ti-Al-Cr 系(TC5, TC6)和 Ti-Al-Mo 系(TC8, TC9)等。

TC4(Ti-6Al-4V)合金是现今应用最多、最广的一种 $\alpha + \beta$ 钛合金。经热处理后具有良好的综合力学性能,强度较高、塑性良好。退火状态下 $\sigma_b = 950\text{MN/m}^2$, $\delta = 10\%$, $\psi = 30\%$ 。对要求较高强度的零件可进行淬火加时效处理。处理后 σ_b 可达 $1\,166.2\text{MN/m}^2$, $\delta = 13\%$ 。该合金在 400°C 时有稳定的组织和较高的蠕变抗力,又有很好的抗海水和抗热盐应力腐蚀的能力。故广泛用来制作于 400°C 长期工作的零件,如飞机压气机盘、航空发动机叶片、火箭发动机外壳及其他结构锻件和紧固件。

12.3.4 钛合金的热处理

钛合金的热处理有去应力的低温退火、恢复塑性的再结晶退火和强化合金的淬火与时效。

1. 低温退火 常用于消除工业纯钛和钛合金经冷加工或焊接后产生的内应力。一般在 $450 \sim 650^\circ\text{C}$ 加热,机加件保温 $0.5 \sim 2\text{h}$,焊接件保温 $2 \sim 12\text{h}$,保温后空冷。

2. 再结晶退火 其目的是为了恢复塑性、获得稳定的 α 细晶粒组织和均匀的力学性能。退火温度对工业纯钛和 α 钛合金应高于再结晶温度、低于同素异构转变温度,一般为 $650 \sim 800^\circ\text{C}$ 、保温 $1 \sim 3\text{h}$,空冷。对 $\alpha + \beta$ 双相钛合金退火温度应低于两相区下限温度 $30 \sim 80^\circ\text{C}$,一般为 $750 \sim 900^\circ\text{C}$,保温 $1 \sim 2\text{h}$,随炉冷至 600°C 出炉空冷;或保温后再在 600°C 保温 $2 \sim 5\text{h}$ 后空冷。

3. 钛合金的淬火与时效

$\alpha + \beta$ 钛合金和含少量 α 相的 β 钛合金可通过淬火与时效使其强化。强化基本原理与铝合金的相似,但也与钢的热处理相似,淬火可获得马氏体,可又不完全相似。

淬火时因加入合金元素的种类和数量的不同,可能发生马氏体转变,也可能发生固溶转变,如图 12-14 所示。当 β 稳定元素含量小于 C_k 时,淬火可获马氏体组织。钛的马

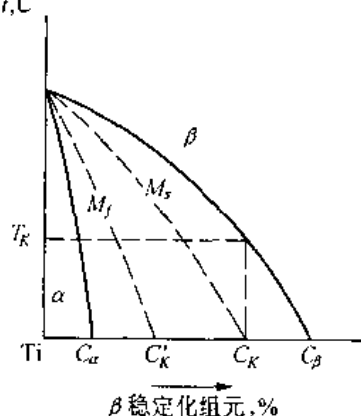


图 12-14 钛- β 稳定化元素(同晶型)二元系亚稳示意图

氏体有两种晶体结构:即为密排六方点阵的 α' 和为斜方点阵的 α'' 马氏体。 α' 马氏体有两种形态,含合金元素少时, M_s 点高,形成块状,电镜下呈板条状。反之, M_s 点低,马氏体呈针状。 α'' 马氏体中含合金元素更多,马氏体针更细。钛合金中的马氏体是置换型过饱和固溶体,强度、硬度低,塑性好,故强化作用小,这不同于钢中马氏体。当 β 稳定元素含量超过 C'_k 或 C_k 时, M_f 或 M_s 点低于室温,马氏体转变被部分或全部抑制,淬火后获得部分或全部过冷的 β 固溶体,用 β' 表示。其塑性好,但强度和硬度低。

成分位于临界浓度 C_k 附近的合金,淬火时还能通过无扩散型相变形成 ω 相。它是六方点阵,尺寸小,分布弥散,与母相 β 保持共格,但无表面浮凸。此外,时效时 β' 相也可以转变为 ω 相,称为回火或时效 ω 相,是扩散型相变。因 ω 相硬而脆($HB \approx 500$, $\delta = 0\%$),虽能显著提高合金的强度和硬度,但使塑性急剧下降,脆性明显增大。应从合金成分和热处理工艺上采取措施尽量避免和消除 ω 相。

钛合金淬火后获得的 α' 、 α'' 、 ω 及 β' 相均是不稳定相,加热时将发生复杂的分解过程,但最终产物为 $\alpha + \beta$ 相。若合金有共析反应,最终平衡产物为 $\alpha + \text{TixMey}$ 。

钛合金时效强化主要依靠 β' 相和 α' 相分解析出高度弥散的 $\alpha + \beta$ 相,使合金强度提高,这是钛合金淬火时效强化的基本原理。

钛合金热处理强化的效果主要取决于合金成分及热处理规范。通常退火合金的强度随合金中 β 稳定元素含量增加呈线性提高。当合金成分位于临界成分 C_k 时,淬火可获全部 β' 相,时效强化效果最大。合金元素不同其强化效果亦异,临界浓度 C_k 越低者,淬火时效强化效果越大。淬火所获的亚稳定相中,马氏体的强度、硬度高于 β' 相,但时效强化效果不如后者,故淬火后希望得到较多的亚稳相 β' 。

热处理工艺对强化效果影响很大, $\alpha + \beta$ 钛合金的淬火温度应在临界温度 T_k 与 β 相变点之间。一般选择低于 $\alpha + \beta$ 两相区的上限温度 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 。对于 β 钛合金,一般在 β 相变点附近淬火,以获高的强度。

为防止氢脆,钛合金应在保护气氛炉或真空炉中进行淬火加热。加工余量较大(大于 $0.5 \sim 1\text{mm}$)的棒材或锻件可在空气电炉中加热。保温时间应视零件尺寸而定,棒材及锻件一般保温 $1 \sim 1.5\text{h}$,板材及型材可大大缩短。淬火时一般水冷,薄壁件及小件可油冷或空冷。热处理时零件表面形成的氧化皮或气体饱和层可经酸洗或喷砂去除。

时效温度应根据实际需要选取,但应避免产生时效脆性。由于钛合金淬火后在低于 450°C 时效时, β' 相首先析出脆性相 ω 使塑性下降,高于 600°C ,强度明显下降,故通常时效温度在 $450 \sim 550^\circ\text{C}$,时效时间常为 $2 \sim 20\text{h}$, β 稳定元素含量低者,时效时亚稳定相分解速度快,应取下限,反之取上限。也可采用分级时效或过时效工艺,以满足某些性能要求。时效后空冷,钛合金时效一般在空气电炉中进行。

由于工业纯钛和钛合金加热温度略高于 β 转变温度时, β 晶粒会急剧长大,一旦长大后,热处理方法无法挽救,所以,加热时严防过热。

12.4 其他合金

12.4.1 轴承合金

滑动轴承是汽车、拖拉机及机床等机械制造工业中用以支撑轴进行工作的零件,是由轴承体和轴瓦组成的。轴瓦是包在轴颈外面的套圈,它直接与轴颈接触,轴瓦可以直接由

耐磨合金制成,也可在钢背上浇注(或轧制)一层耐磨合金内衬制成。用来制造轴瓦及其内衬的合金称为轴承合金。当轴高速旋转时,轴瓦表面要承受轴颈传来的周期性负荷,并与轴之间发生强烈摩擦,有时还伴有冲击,这必然造成轴和轴承的磨损。因轴是机器中最重要的零件,价格较贵、更换困难,且不经济,故应从轴瓦材料的选择上确保轴的最小磨损。

为了保证对轴的磨损最小、轴承工作正常、平稳、无噪音,轴承合金材料必须具有的主要性能是:在常温和工作温度下有一定的承载能力、较高的疲劳抗力并耐磨;足够的塑性和韧性,以抵抗冲击和振动;保证轴与轴瓦配合良好、低的摩擦系数和膨胀系数、良好的耐腐蚀性和导热性,以防温升和轴的咬合,抵抗润滑油的浸蚀。

实践表明,具有上述性能的组织是软基体上有均匀分布的硬质点或硬基体上有均匀分布的软质点。这样,当轴在轴瓦中转动时,软基体(或软质点)被磨损而凹陷,但可储存润滑油改善润滑条件,减轻轴的磨损。硬质点(或硬基体)耐磨而相对凸起,可支撑轴的压力,减少轴与轴瓦的接触面积,改善磨擦条件。且在瞬时过载时,凸起的硬质点可压入软基体中,以免擦伤轴颈。

工业上应用的轴承合金的种类很多,按其主要化学成分分为锡基、铅基、铜基、铝基和铁基轴承合金,但应用最广的是前两种。其牌号编排方法是“ZCh + 基本元素(锡或铝等) + 主加元素(锑等) + 主加元素含量 + 辅加元素含量”,其中“Z”和“Ch”分别是“铸”和“承”字的汉语拼音字首,共同表示“铸造”、“轴承”的含义。如 ZchSnSb11 - 6,即表示含 11% Sb 和 6% Cu 的锡基轴承合金。

1. 锡基轴承合金(锡基巴氏合金)

锡基轴承合金是在锡锑合金的基础上添加铜的合金,又称锡基巴氏合金,属软基体硬质点类型组织。其牌号主要有 ZChSnSb11 - 6, ZChSnSb8 - 4, ZChSnSb4 - 4 等。

该类合金的主要优点是摩擦系数小、线膨胀系数小、有良好的导热性、抗蚀性、工艺性及好的嵌镶性。主要缺点是抗疲劳强度较差、最高运转温度低于 110℃、且锡贵而较少。它适宜制作最重要的轴承,如汽轮机、涡轮机、内燃机、压气机等大型机器的高速轴瓦等。

2. 铅基轴承合金(铅基巴氏合金)

铅基轴承合金是在铅锑合金的基础上加入锡和铜的合金,也称铅基巴氏合金,属软基体硬质点类型组织。其种类很多,常用的牌号有 ZChPbSn16 - 16 - 2,它含有 16% Sn, 16% Sb, 2% Cu 及余量 Pb。它可制成双层或三层金属结构,其强度、硬度和耐磨性虽低于锡基轴承合金,但成本低,且铸造性能和耐磨性较好。适宜制作中、低载荷的轴瓦,如汽车、拖拉机曲轴轴承。

该类合金的显著优点是成本低、高温强度好、亲油性好、有自润滑性,适用于润滑较差的场合,但耐蚀性和导热性不如锡基轴承合金,对钢背的附着力也较差。

3. 铝基轴承合金

铝基轴承合金是 60 年代发展起来的,我国逐渐用它代替锡基、铅基和铜基轴承合金。该合金的基本元素为铝,主加元素有锑或锡两类。它的密度小、导热性好、疲劳强度高、价格低廉、抗蚀性和化学稳定性高。故适用于高速、高载荷下工作的汽车和拖拉机的柴油机轴承。

铝基轴承合金按化学成分分为铝锡系(Al - 20% Sn - 1% Cu)、铝锑系(Al - 4% Sb - 0.5% Mg)和铝石墨系(Al - 8Si 合金基体 + 3% ~ 6% 石墨)三类。

铝锡系铝基轴承合金的组织是在硬的铝基体上均匀分布着软的粒状锡质点,具有高的疲劳强度、良好的耐热性和耐磨性。适宜制造高速、重载条件下工作的轴承。

铝锑系铝轴承合金的组织为硬质点(AlSb)加软基体 α (Al)。它具有高的抗疲劳性能及抗磨性,但承载能力不大。该合金是供浇注在钢背上作双金属轴承使用,适用于承载不超过 20MN/m²,滑动线速度不大于 10m/s 工作条件下的轴承。

铝石墨系铝轴承合金具有优良的自润滑和减震作用以及耐高温性能,适用于制造活塞和机床主轴的轴承。

4. 多层轴承合金

多层轴承合金是一种复合减磨材料。它综合了各种减磨材料的优点,弥补其单一合金的不足,而组成二层或三层减磨合金材料,以满足现代机械高速、重载、大批量生产的更高要求。可将锡锑、铅锑、铜铅、铝基等合金之一与低碳钢带一起轧制成双金属。例如,AlSbMg 合金覆于钢板上经冷轧而成的双金属带材作为轴瓦使用,可提高承载能力,并可用于中等负荷的内燃机上。

还可在双层减磨合金表面再镀上一层薄而软的镀层,构成有更优异减磨性及耐磨性的三层减磨材料。多层轴承合金的特点是用增加钢背和减少减磨合金的厚度来提高疲劳强度,用镀层来提高表面性能。

5. 粉末冶金减磨材料

粉末冶金减磨材料包括铁石墨和铜石墨多孔含油轴承及金属塑性减磨材料。它已广泛用于汽车、农机、冶金矿山机械和纺织机械等行业中。

该减磨材料与巴氏合金、铜基合金比较,具有减磨性能好、寿命高、成本低、效率高等优点,尤其是有自润滑性,孔隙中可贮润滑油供其工作时长期间润滑。故粉末冶金多孔含油轴承很适合作为制氧机、纺纱机等所用之轴承。

12.4.2 硬质合金

硬质合金是用粉末冶金法制成的。粉末冶金法即是把极细的几种金属粉末或金属与非金属粉末,混合并在模具中压制成型,然后在低于原材料熔点的温度下加热烧结,使粉末粒于互相结合。该法可用于难熔原料硬质合金及铁基材料制造钢铁零件的生产。

硬质合金的主要特点是硬度高(HRA86 ~ 93,相当于 HRC69 ~ 81),热硬性好(可达 900 ~ 1 000℃,高速钢仅为 600℃),耐磨性优于任何钢材。硬质合金刀具的切削速度比高速钢还高 4 ~ 7 倍,寿命提高 5 ~ 80 倍,可加工硬度在 HRC50 左右的硬质材料。其高硬度是由原材料硬质化合物诸如 WC, TiC, TaC 及 NbC 等来保证。另一特点是它不需要、也不能热处理。购来的硬质合金块直接焊镶在刀体上,经刃磨后即可使用。这可省去一般钢质刀具的淬、回火工序,但也不能通过热处理来强化或软化它。

硬质合金的最大缺点是脆性大、价格高、不能切削加工。所以,硬质合金工具整体均不用其制造,而是焊接在刃口处使用。

为克服上述缺点,近年来又研制出“钢结硬质合金”。粘结剂不是普通硬质合金常用的“钴”,而是不同成分的各种“钢”。钢结硬质合金可进行热处理使其强度和韧性得到改

善,并优于普通硬质合金。如高速钢钢结硬质合金(35%TiC,65%高速钢),退火后硬度为HRC40~45,淬、回火后硬度可达HRC69~73。适宜制造形状复杂的刀具,也可用于较高温度下工作的模具及耐磨零件。

硬质合金种类很多,我国主要分为YG,YT和YW三类。其主要牌号、成分、性能和用途见表12-6。

表 12-6 硬质合金牌号及性能

| 合金 牌号 | 原代号 | 相当苏联 牌号 | 化 学 成 份 (%) | | | | 力 学 性 能 | | 使 用 性 能 | 用 途 |
|----------|-----|------------|-------------|-----|----|-----|----------------|---------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| | | | WC | TiC | Co | TaC | 硬度 HRA (大于) | 抗弯强度 (MPa) 大于 | | |
| YG3 | G3 | BK3 | 97 | | 3 | | 91.0 | 1 050 | 钨钴类硬质合金中耐磨性最好的,但韧性差 | 铸铁及有色金属的切削刀具 |
| YG3X | G3X | BK3A | 97 | | 3 | | 93 | 900 | | |
| YG6 | G6 | BK8 | 94 | | 6 | | 89.5 | 1 400 | 耐磨性高于YG8,但低于YG3 | 同上 |
| YG6C | G6C | BK8 | 94 | | 6 | | 88.7 | 1 500 | | |
| YG6X | G6X | BK8A | 94 | | 6 | | 91.0 | 1 350 | | |
| YG8 | G8 | BK8 | 92 | | 8 | | 89 | 1 500 | 强度及韧性较好但耐磨性稍低 | 采煤机截齿,凿岩机钎头、铸铁、切削刀具 |
| YG15 | G15 | BK15 | 85 | | 15 | | 87 | 1 900 | 强度韧性高、耐磨性低 | 采煤机截齿,凿岩机钎头等 |
| YT5 | T5 | T5K10 | 85 | 5 | 10 | | 89.5 | 1 300 | 在钨钛类合金中,强度及韧性最好,不易崩刃,但耐磨性较差 | 钢材切削刀具 |
| YT15 | T15 | T15K6 | 79 | 15 | 6 | | 91.0 | 1 150 | 耐磨性高于YT5,但强度低于YT5 | 钢材切削刀具 |
| YT30 | T30 | T30K4 | 66 | 30 | 4 | | 92.8 | 900 | 耐磨性特别高,但强度、韧性低 | 钢材切削刀具 |
| YW1 | | | 84 | 6 | 6 | 4 | 92 | 1 350 | 热硬性高,耐磨性强度均优,是一种通用性较好的合金 | 适于耐热钢、高锰钢、不锈钢等难加工钢材及普通钢材和铸铁的切削工具 |
| YW2 | | | 82 | 6 | 8 | 4 | 91 | 1 600 | 耐磨性稍低于YW1但强度、韧性好 | 同YW1,但更适于粗加工及用于有冲击负荷时 |

1. YG类(钨钴类) 它是由碳化钨(WC)和起粘结作用的金属钴组成,见表 12-6。牌号中的“Y”和“G”分别是“硬”和“钴”两字汉语拼音的字首。“G”后面的数字代表钴的含量。例如,YG6 表示含钴 6%、含 WC94%的钨钴类硬质合金。合金中含钴越多,其韧性越好,但硬度、耐磨性越低。常用的牌号有 YG3, YG6, YG8 等。

牌号最后边若有“C”或“X”时,它们分别表示粗晶粒合金和细晶粒合金。晶粒细则硬度高,但强度低。晶粒粗细由原材料碳化钨粉末的粗细决定。该类硬质合金主要用来制造铸铁、青铜等脆性材料的切削刀具,矿山、地质钻探的凿岩工具也用含钴较高的该类合金。

2. YT类(钛钨钴类) 该类合金除含 WC 和 Co 外,还含硬度比 WC 更高的 TiC 硬质粉末。广泛应用的牌号有 YT5, YT15, YT30 等。“Y”的含义同前,“T”是“钛”字的汉语拼音字首,其后面数字为 TiC 的百分含量。该类合金的耐磨性高、热硬性较好,但强度和韧性低,一般用来制造切削钢材的工具。

3. YW类 该类合金含有 TaC,属新型硬质合金。TaC 使合金的热硬性显著提高,该类硬质合金适宜制造切削耐热钢、不锈钢、高锰钢、高速钢等切削性能差的钢材的刀具。

12.4.3 低熔点合金

在某些场合下有时需要熔化温度低的合金。例如,为了防止液压连轴器过载运行,连轴器上应安装一易熔的“安全塞”。当负荷超过额定标准时,连轴器中的油温将升至正常范围之上使安全塞熔化,使油泄出,从而保护设备不受损害。再如,炊具高压锅为防止意外也在锅盖上安装一易熔的“安全塞”。

铅、铋、锡、镉等四种金属的熔点都很低,熔炼容易,需要时可以自己配制成各种温度的低熔点合金。其四元共晶成分(49.5% Bi, 27.3% Pb, 13.1% Sn, 10.1% Cd)熔点最低,仅 70℃。著名的低熔点材料“乌德合金”(50% Bi, 25% Pb, 12.5% Sn, 12.5% Cd)的熔点接近上述共晶温度,在乌德合金中加入汞或铟可使合金熔点降至 70℃以下。

12.4.4 钎焊合金

钎焊是用低熔点合金作为钎料将高熔点金属在低于母材熔点、高于钎料熔点的温度下加热,通过液体钎料在母材的间隙中相互扩散形成冶金结合而连接起来的加工方法。常用的如锡焊、银焊和铜焊等。应用最广泛的钎料是 Pb - Sn 合金,通常有锡基、铅基、镉基、铝基、银基、铜基、金基等钎料。它们分别是在各自基础上加入适量其他合金元素配制而成,诸如 Pb - Sn, Cu - P, Cu - Zn, Cd - Ag, Al - Si, Ni - Cr - Si, Au - Cu - Ni 等合金。例如钎料 54Sn - 26Pb - 20In 用来钎焊铝;钎料 64Zn - 36Cu 用来钎焊含铜大于 68%的合金;钎料 60Cu - 4Mn - 36Zn 的熔点为 890 ~ 905℃,用于钎焊硬质合金刀具。

12.4.5 记忆合金

形状记忆是指一定形状合金在某种条件下经任意塑性变形,然后加热至该合金的某一临界点以上时,又完全恢复其原来形状的现象。具有形状记忆效应的合金,谓之记忆合金。例如, Ti - Ni, Au - Cd, In - Ti, Ni - Al, Fe - Pt, Cu - Al - Ni, Au - Cu - Zn 等合金,在马氏体相变中均具有形状记忆效应,在一定条件下均可自动做功,在一些场合下得以应用。如海水中自动组装结构件、热敏及安全装置、热能—机械能转换装置、卫星天线等。它们均是在母相状态下加工成所需形状、尺寸的零件,然后降温至相变点下,在新相状态

下再进一步加工以便于零件安装或携带、然后重新在工作温度(高于相变点)下加热至相变点以上时,恢复其母相时的形状和尺寸以进行工作。

习 题

1. 铝合金可以像钢一样通过马氏体相变强化吗? 可以通过渗碳、氮化方式表面强化吗? 为什么?
2. 试述铝合金的合金化原则,说明 Cu, Mg, Mn, Zn, Si 等元素在铝合金中的作用。
3. 以 Al-4Cu 合金为例,说明时效过程中的组织和性能变化。
4. 铝合金的自然时效与人工时效有何区别? 选用自然时效或人工时效的原则是什么?
5. 简述固溶强化、弥散强化、时效强化产生的原因及它们之间的区别,并举例说明。
6. 说明纯铝、防锈铝合金、硬铝合金、超硬铝合金的牌号、成分特点、性能和主要用途。
7. 试比较黄铜、青铜、白铜的组织、性能及热处理特点。
8. 钛合金分几类? 典型钛合金的组织、性能及应用上有何特点?
9. 巴氏合金为什么耐磨? 从润滑原理上有何特点? 锡基和铅基有何不同? 如何选用?

第十三章 高分子材料

13.1 概 述

现代工业的发展,使人们对工程材料的研究和开发进入了一个新的时期。高分子材料以其特有的性能:重量轻、比强度高、比模量高、耐腐蚀性能好、绝缘性好,被大量地应用于工程结构中。从本世纪初开始,绝缘材料、橡胶制品、合成纤维以及后来发展起来的油漆、胶粘剂等各种合成高分子材料比其他传统材料发展得更快更迅速。

高分子材料就是以高分子化合物为主要成分的材料,其分子量很大,通常每个分子可含有几千至几十万个原子。一般情况高分子化合物分子量在 5 000 以上。

高分子化合物有天然的和人工合成的。天然的高分子化合物有松香、纤维素、蛋白质、天然橡胶等,人工合成的高分子化合物有各种塑料、合成橡胶、合成纤维等。而工程使用的高分子材料主要是人工合成的。

13.1.1 高分子化合物的组成

高分子化合物的分子量虽然很大,但其化学组成并不复杂,都是由一种或几种简单的低分子化合物通过共价键重复连接而成,这种由一种或几种简单的低分子化合物通过共价键重复连接而成的链称为分子链。用于聚合形成大分子链的低分子化合物称为单体,它是人工合成高分子材料的原料。大分子链中重复的结构单元称为链节,链节的重复次数即链节数称为聚合度。例如:聚氯乙烯分子是由几个氯乙烯分子打开双键,彼此连接起来形成的大分子链,即:

$$n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right] \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right)_n$$

其中氯乙烯为单体, $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CHCl} \end{array} \right)$ 为链节, n 为聚合度,聚合度反映了大分子链的长短和分子量的大小。可见高分子的分子量(M)是链节分子量(M_0)与聚合度的乘积 $M = M_0 \times n$ 。

高分子材料是由大量的大分子链聚集而成,每个大分子链的长短并不一致,其数值呈统计规律分布。所以,高分子材料的分子量是大量大分子链分子量的平均值。表 13-1 中列举了几种常见的高分子化合物的单体及结构。

13.1.2 高分子化合物的聚合


高分子化合物是由一种或几种简单化合物聚合而成。合成的基本方法有两种:加成聚合反应(简称加聚反应)和缩合聚合反应(简称缩聚反应)。

1. 加聚反应

在一定条件下,如光照、加热或化学药品处理等引发作用,就可以把参加聚合反应单体的双键打开,出现不饱和键,这样第一个分子和第二个分子连接,第二个分子和第三个

分子连接…,形成一条大分子链,所以称为加聚反应。如氯乙烯加聚反应生成聚氯乙烯。

表 13-1 常见单体及结构

| 单体结构 | 名称 | 重复单元 | 聚合物 |
|--|------|--|-------|
| $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ | 乙烯 | $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ | 聚乙烯 |
| $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$ | 丙烯 | $-\text{CH}_2 - \text{CHCH}_3 -$ | 聚丙烯 |
|  $-\text{CH} = \text{CH}_2$ | 苯乙烯 | $-\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 -$ | 聚苯乙烯 |
| $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ | 丁二烯 | $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ | 聚丁二烯 |
| $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$ | 异戊二烯 | $-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ | 聚异戊二烯 |
| $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$ | 丙烯腈 | $-\text{CH}_2 - \text{CHCN} -$ | 聚丙烯腈 |
| $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ | 四氟乙烯 | $-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$ | 聚四氟乙烯 |
| $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ | 氯乙烯 | $-\text{CH}_2 - \text{CHCl} -$ | 聚氯乙烯 |

参加加聚反应的单体可以是一种,也可以是两种或多种。其中一种单体通过加聚反应生成高聚物的反应叫均聚反应;而两种或两种以上单体通过加聚反应生成高聚物的反应称为共聚反应。

加聚反应的主要特点:1)反应一旦开始,就进行得很快,直到形成最后产物为止,中间不能停在某一阶段上,也得不到中间产物;2)链节的化学结构与单体的化学结构相同;3)没有小分子副产物生成。

一般来说,凡是带有双链的有机化合物原则上都可以发生加聚反应。加聚反应是目前高分子合成工业的基础,约有 80% 的高分子材料是由加聚反应得到的,如合成橡胶等。

2. 缩聚反应

由一种或几种低分子化合物聚合,在生成高分子化合物的同时,有水、氨气、卤化氢、醇等低分子物质析出,所以缩聚反应生成的高分子化合物其成分与单体是不同的。与加聚反应一样,由一种或两种以上单体进行的缩聚反应称为共缩聚反应。

缩聚反应的特点是:1)缩聚反应是由若干个聚合反应构成的,是逐步进行的,反应可以停在某一阶段上,可得到中间产物;2)缩聚产物链节的化学结构与单体的不完全相同;3)在缩聚过程中总有小分子副产物析出。

缩聚反应也有很大的实用价值,虽然在目前合成高分子工业占的比例不如加聚反应那么大,但从原则上讲,所有已知的聚合物都可由缩聚反应制备,如酚醛树脂、环氧树脂、聚酰胺、有机硅树脂以及其他一些工程塑料等都是用缩聚反应合成的。

13.1.3 高分子化合物的分类及命名

1. 高分子化合物的分类

高分子化合物种类繁多,且不断有许多新的品种出现,因而有各种各样的分类方法,目前常用的方法如下:

(1)按性能和用途分,可分为塑料、橡胶及纤维三大类。

(a)塑料 在常温下有一定形状,强度较高,受力后能发生一定形变的聚合物。通常塑料又可分为热塑性塑料和热固性塑料。

(b)橡胶 在常温下具有较高弹性,即受到很小的外力形变很大,可达原长的十余倍,去除外力以后又恢复原状的聚合物。通常橡胶可分为天然橡胶和合成橡胶。

(c)纤维 在室温下分子的轴向强度很大,受力后变形很小,在一定的温度范围内力学性能变化不大的聚合物。通常可分为天然纤维和化学纤维。

塑料、橡胶和纤维被称为现代三大合成材料,它们之间有时很难严格区分,可用不同的加工方法制成不同的种类。如聚氯乙烯塑料,可以抽丝成纤维(氯纶)。此外,我们把聚合后未加工成型的聚合物称为树脂,以区别加工后的塑料或纤维制品。如电木未固化前称为酚醛树脂,涤纶纤维未抽丝前称为涤纶树脂。另外,像涂料、胶粘剂等,它们都以树脂形式不加工而直接使用。

(2)按聚合物反应类型分 可将高聚物分为加聚物和缩聚物。单体经加聚反应合成的高聚物为加聚物。单体经缩聚反应合成的高聚物为缩聚物。

(3)按聚合物的热行为分 可将聚合物分为热塑性聚合物和热固性聚合物。

(a)热塑性聚合物 加热后软化,冷却后又硬化成型,随温度变化可反复加工。如聚乙烯、聚氯乙烯等。

(b)热固性聚合物 这类聚合物受热发生化学变化而固化成型,成型后再受热也不会软化。如酚醛树脂,环氧树脂等。

(4)按聚合物主链上的化学组成成分 可分为碳链、杂链和元素有机聚合物。

(a)碳链聚合物 主链全由碳原子构成, —C—C—C—C— 它的侧基可以是各种各样。如聚烯烃、聚二烯烃等。

(b)杂链聚合物 该类聚合物主链上除了碳原子之外还含有 O, N, S, P 等原子,如 —C—C—O—C—C— , —C—C—N— , —C—C—S— 。如聚酯、聚酰胺、聚砜等。

(c)元素有机聚合物 该类聚合物主链上不一定含有 C 原子,而是由 Si, O, Al, Ti, B 等元素构成,如 —O—Si—O—Si—O— 。如聚硅氧烷等。

2. 高分子化合物的命名

常用高分子材料名称多采用习惯命名法,在原料单体前加“聚”字。如聚乙烯等。也有一些是在原料名称后加“树脂”二字。如酚醛树脂。

有很多高分子材料采用商品名称,它没有统一的命名原则,对同一种材料各国的名称都可不相同。这种命名多用于纤维和橡胶。如聚己内酰胺称为尼龙 6、锦纶、卡普隆、丁苯橡胶等。

有时为了简化,采用英文缩写名称,如聚乙烯用 PE 等。

13.1.4 高分子化合物的结构

高分子材料的应用状态各式各样,性质各异。性质不同的主要原因是成分及结构不同。高分子化合物的结构比常见的低分子化合物复杂得多,高聚物按其研究单元不同分为两大类结构,一是分子内结构(称高分子链结构),二是分子间结构(称聚集态结构)。

1. 高分子链结构

(1)高分子链的组成

只有在元素周期表中处于Ⅲ_A, IV_A, V_A, VI_A 的金属和非金属元素 B, C, Si, N, P, O, S 等能组成高分子链,其中以碳链高分子产量最大,应用最广。由于高聚物中常见的 C, H, O,

N 等元素都是轻元素,使高分子材料都具有密度小的特点。高分子链内组成元素不同,则性能不同。这主要是由于高分子链中原子间以共价键结合,不同元素间的结合力大小不同。

(2) 高分子链的形态

高分子链可以呈不同的几何形状,一般可分为以下三种(如图 13-1),1)线性分子链:由许多链节组成的长链通常是卷曲成团状,这类高聚物的弹性、塑性好,硬度低,是典型热塑性材料的结构;2)支链型分子链:在主链上带有支链,这类高聚物的性能和加工都接近于线型分子链高聚物;3)体型分子链:分子链之间有许多链节互相交联,这类高聚物的硬度高、脆性大、无弹性和塑性,是典型热固性材料的结构。这种形态也称为网状结构。

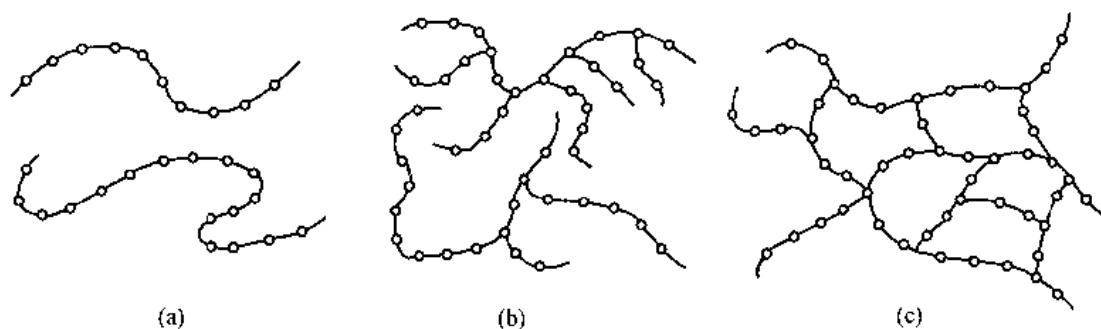


图 13-1 高分子链的形状示意图

(a) 线型 (b) 支链型 (c) 体型

(3) 高分子链的构型

这是指高分子链中原子或原子团在空间的排列方式,即链结构,每个高分子通常含有不同的取代基,根据取代基位置不同,就有不同的立体构型。如乙烯类高分子链,一般可见到以下三种立体构型(见图 13-2)。1)全同立构:取代基 R 全部处于主链一侧;2)间同立构:取代基 R 相间地分布在主链两侧;3)无规立构:取代基 R 在主链两侧不规则分布。

(4) 高分子链的构象及柔顺性

高分子链的主链都是以共价键连接起来的,它有一定的键长和键角。如 C—C 键的键长为 0.154nm,键角为 $109^{\circ}28'$ 。在保持键长和键角不变的情况下它们可以任意旋转,这就是单键的内旋转(图 13-3)。单键内旋转的结果,使原子排列位置不断变化,而高分子链很长,每个单键都在内旋转,且频率很高(室温下乙烷分子可达 $10^{11} \sim 10^{12}\text{Hz}$),这必然造成高分子的形态瞬息万变。这种由单键内旋转引起的原子在空间占据不同位置所构成的分子链的各种形象称为高分子链的构象。高分子链的空间形象变化频繁、构象多,就像一团任意卷在一起的铜丝一样,对外力有很大的适应性,受力时可表现出很大的伸缩能力。高分子这种能由构象变化获得不同卷曲程度的特性称为高分子链的柔顺性。

高分子链的柔顺性与单键内旋转难易程度有关。C—C 键上总带有其他原子或基团,这些原子和基团之间存在着一定的相互作用,阻碍了单键的内旋转;另外,单键的内旋转是彼此受到牵制的,一个键的运动往往要牵连到邻近键的运动;所以大分子链运动往往是以相连接的有一定长度的链段运动来实现。链段是指具有独立运动能力的链的最小部分,它一般包括十几到几十个链节,这样大分子链就可以看作是若干能独立运动的链段所

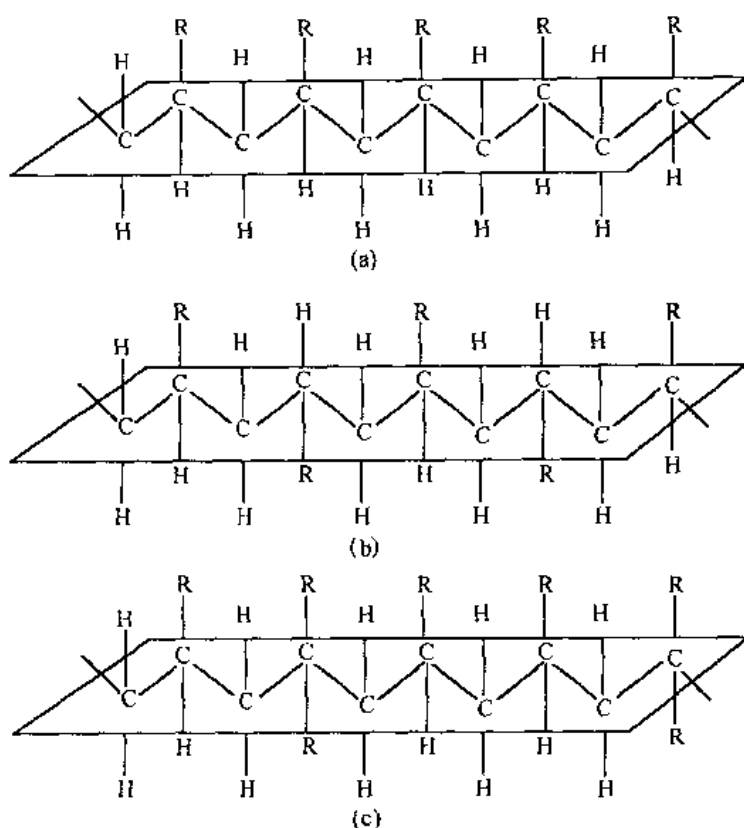


图 13-2 乙烯类高聚物的构型

(a) 全同立构 (b) 间同立构 (c) 无规立构

组成。通常大分子链柔顺性越大链段越短，柔顺性越小链段越长。

2. 高分子的聚集态结构

高分子化合物的性能除了受高分子链的组成、形态、链接方式、构型、构象影响外，还受高分子的分子量(高分子链间的作用力)及高聚物的聚集状态的影响。

高分子链是由许多原子以共价键连接而成，这种共价键力称为主价力；而高分子链之间的范德华力和氢键力为次价力。虽然相邻两个高分子链间每对链节所产生的次价力很小，只为主价力的 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$ ，但大量链节间的次价力之和却比主价力大得多，因此聚合物

在拉伸时常常先发生分子键的断裂，而不是分子链之间的滑脱。分子间的作用力对聚合物的物理性能(熔点、沸点、气化热、熔化热等)和聚集状态有很大影响。如乙烯呈气态，聚乙烯呈固态，其中低密度聚乙烯为部分结晶态，高密度聚乙烯基本为结晶态。且分子量越

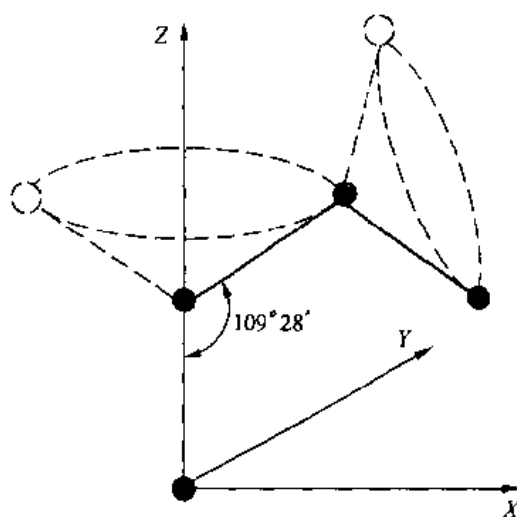


图 13-3 C—C 键的内旋转示意图

大分子间引力也越大,强度越高,如分子量超过 100 万的超高分子量聚乙烯的抗拉强度 ($40\text{MN}/\text{m}^2$)比分子量为 50 万的聚乙烯高一倍。

高聚物的聚集态结构是指高聚物本身内部高分子链之间的几何排列和堆砌结构,也称为超分子结构。根据分子在空间排列的规整性可将高聚物分为结晶型(分子链在空间规则排列)、部分结晶型(分子链在空间部分规则排列)、和非晶态(分子链在空间无规则排列)三类(如图 13-4 所示)。通常线型聚合物在一定条件下可以形成晶态或部分晶态,而体形聚合物为非晶态。

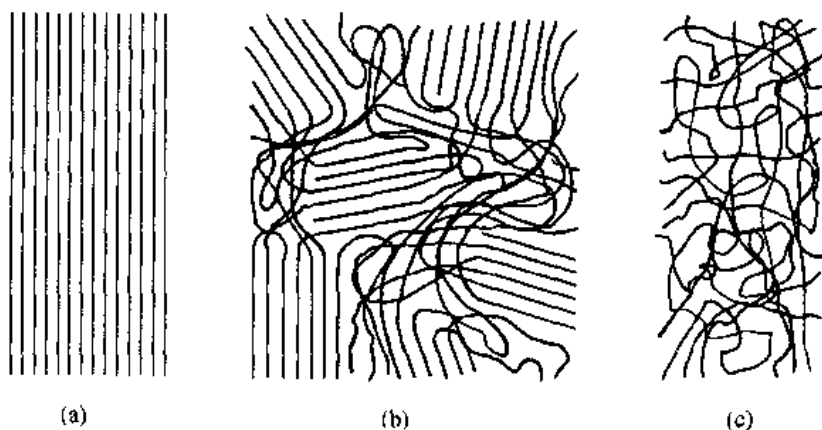


图 13-4 聚合物的三种聚集态结构示意图

(a) 晶态 (b) 部分晶态 (c) 非晶态

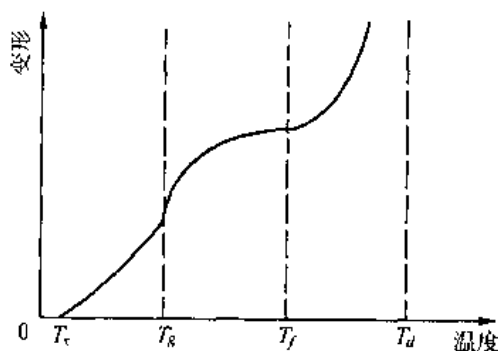
通常结晶度越高分子间作用力越强,高分子化合物的强度、硬度、刚度和熔点越高,耐热性和化学稳定性也越好,而与链有关的性能如弹性、伸长率、冲击强度则越低。聚合物的结晶度一般为 30% ~ 90%,特殊情况下可达 98%。

3. 线型非晶态高聚物的三种物理状态

线型非晶态高聚物在不同温度下表现一种物理状态,即玻璃态、高弹态和粘流态,其变形 - 温度曲线如图 13-5 所示,图中 T_c 为脆化温度, T_g 为玻璃化温度, T_f 为粘流温度, T_d 为分解温度。

(1) 玻璃态 当 $T < T_g$ 时,由于温度低,分子热运动能力很弱,不仅使整个分子链不能运动,就是链段甚至个别链节也不能运动,使整个大分子失去柔顺性,这时高聚物变为非晶态的固体,像玻璃一样,因此称这种状态为玻璃态。高聚物呈现玻璃态的最高温度(T_g)称为玻璃化温度。

不同的高聚物玻璃化温度不同,如果对玻璃态高聚物施加一定外力,链段可作瞬时的微量伸缩和微小的键角改变,当外力去除后,立即图 13-5 线型非晶态高聚物的变形 - 温度曲线
回复原状。这种形变是可恢复的,所以称为瞬时弹性形变(也称普弹性形变)。常温下塑料的使用状态即为玻璃态。高聚物为玻璃态时具有较好的力学性能,因此凡 T_g 高于室温的



高聚物均可作结构材料。当温度降至 T_g 以下某一温度 T_x 时,由于温度太低,使分子的热振动被冻结,主链键长和键角都不能变化,高聚物呈脆性,此时施加外力会导致大分子链断裂。所以 T_x 称为脆化温度,在此温度以下,高分子链的柔顺性消失,高聚物失去使用价值。

(2) 高弹态 在 $T_g < T < T_f$ 时,高聚物分子的动能较大,可允许小链段作为内旋转,而分子链间还不能移动,当施加外力时,高聚物会产生缓慢的形变,去除外力后高聚物又会缓慢地恢复原状,这种状态称为高弹态。此时分子链呈卷曲状,为聚合物独有的状态,在外力作用下,卷曲链沿外力方向逐渐舒展拉直,产生很大弹性变形,其宏观弹性变形量可达 100% ~ 1 000%。外力去除后分子链又逐渐回缩到原来的卷曲状态,弹性变形消失。该过程是一个缓慢的过程,是随时间逐渐变化的。

(3) 粘流态。当 $T > T_f$ 时,分子动能足以使链段和整个分子链都运动起来,聚合物成为流动的粘稠液体,这种状态称为粘流态。 T_f 是能使整个分子链发生运动的最低温度。粘流态高聚物在外力作用下,大分子链之间发生相对滑动而产生不可逆永久变形,该形变称为粘性流动形变。粘流态不同于玻璃态和高弹态,是高聚物成型加工的状态。在粘流态,高聚物可通过喷涂,吹塑等加工方法加工各种产品。

在室温处于粘流态的高聚物属于流动性树脂,处于高弹态的称为橡胶,处于玻璃态的为塑料。从使用角度出发,作为橡胶使用的高聚物, T_g 越低越好,这样可保证在较低温度下仍不失去弹性;作为塑料使用的高聚物, T_g 越高越好,这样可保证在较高温度下仍保持玻璃态。通常可以通过改变高聚物分子链的组成、结构和分子量的大小,而获得具有不同 T_g 的高聚物,以满足不同使用性能要求,一般分子柔顺性越好, T_g 越低,分子量越大,分子键结合力越大, T_g 越高。

对线性高聚物,完全晶态的无高弹态;部分晶态,非晶态区在 T_g 温度以上和晶态区在 T_m (熔点) 温度以下存在着一种即韧又硬的皮革态,此时非晶态区处于高弹态,具有柔韧性,晶态区具有高强度和硬度,两者复合组成皮革态。

对体型非晶态高聚物,具有网状分子链,其交联点的密度对聚合物的物理状态有重要影响。若交联点的密度较小,两个化学交联点之间链段较长,柔性好,呈卷曲状,链段可以运动,外力作用下链段伸展可产生高弹性变形,外力去除又恢复到原卷曲状,这类高聚物仍具有高弹态,弹性好,如轻度硫化的橡胶;若交联点密度较大,化学交联点间的链段短,柔性小、链段运动困难、弹性变形小、失去高弹性,如过度硫化的橡胶;若交联点密度很大,链段完全不能运动,只有主链键长和键角可作很小变化,此时聚合物 $T_g = T_f$,高弹态消失,只有玻璃态,如酚醛塑料。

高分子材料的物理状态除受化学成分、分子链结构、分子量、结晶度等内在因素影响外,对应力、温度、环境介质等外界条件也很敏感,因而性能会发生明显变化,这要求在使用高分子材料时应予以足够的重视。

13.1.5 高分子材料的力学性能

1. 高分子材料的力学性能

与金属材料相比,高分子材料的力学性能具有如下特点:

(1) 低强度 高聚物的抗拉强度平均为 $100\text{MN}/\text{m}^2$ 左右,是理论强度的 1/200,这是由于高聚物中分子链排列不规则,内部含有大量杂质、空穴和微裂纹,在外力作用下,空穴聚

合成微裂纹,而微裂纹不断扩展形成宏观裂纹(又称银纹),导致最后断裂。所以高分子材料的抗拉强度比金属材料低得多。通常热塑性材料 $\sigma_b = 50 \sim 100\text{MN/m}^2$;热固性材料 $\sigma_b = 30 \sim 60\text{MN/m}^2$;玻璃纤维增强尼龙的增强材料 σ_b ,也只有 200MN/m^2 ;橡胶的强度更低。一般为 $22 \sim 32\text{MN/m}^2$ 。由于高聚物密度小,故其比强度较高,这点在生产应用中有着重要意义。

(2) 高弹性和低弹性模量 这是高聚物材料特有的性能。橡胶为典型高弹性材料,弹性变形率为 $100\% \sim 1000\%$,弹性模量为 $10 \sim 100\text{MN/m}^2$,约为金属弹性模量的千分之一;而塑料因其使用状态为玻璃态,故无高弹性,但其弹性模量也远比金属低,约为金属弹性模量的十分之一。

(3) 粘弹性 高聚物在外力作用下同时发生高弹性变形和粘性流动,其变形与时间有关,这一性质称为粘弹性。高聚物的粘弹性表现为蠕变、应力松弛、内耗三种现象。

蠕变是在应力保持恒定的情况下,应变随时间的延长而增加的现象。它是在恒定应力作用下卷曲分子链通过构象改变逐渐被拉直,分子链位移导致的不可逆塑性变形,如图 13-6 所示。蠕变实际上反映了材料在一定外力作用下的尺寸稳定性,对于尺寸精度要求高的聚合物零件,就需要选择蠕变抗力高的材料。

应力松弛是在应变保持恒定的情况下,应力随时间延长而逐渐衰减的现象。它是在恒定应变作用下舒展的分子链通过热运动发生构象改变而收缩到稳定的卷曲态而使应力松弛,如图 13-7 所示。

内耗是在交变应力下出现的粘弹性现象。在交变应力(拉伸-回缩)作用下,处于高弹态的高分子,当其变形速度跟不上应力变化速度时,就会出现滞后现象,这种应力和应变间的滞后就是粘弹性。图 13-8 为橡胶在一次拉-压应

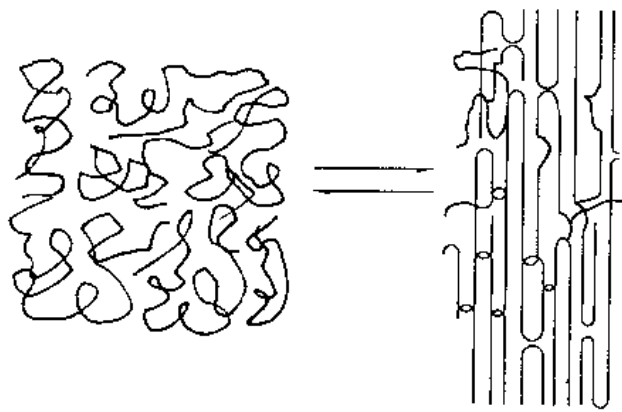


图 13-6 蠕变前后分子链的变化

力循环过程中应力与应变的关系曲线。当拉伸时,应力与应变沿 AB 线变化;当回缩时,则沿 BEA 线变化,因而造成橡胶在一次循环过程中能量收支不抵。拉伸时外力对它做的功,其值等于 AB 曲线下方面积,回缩时橡胶对外做功,其值等于 BEA 下方面积,二者之差称为“滞后圈”,它代表在一次循环中橡胶净得的能量,这一能量消耗于内摩擦并转化为热能的现象称为内耗。

(4) 高耐磨性 高聚物的硬度比金属低,但耐磨性却优于金属,尤其是塑料更为突出。塑料的摩擦系数小,有些塑料本身就具有自润滑性能。而橡胶则相反,其摩擦系数大,适合制造要求较大摩擦系数的耐磨零件。

2. 高分子材料的其他性能特点

(1) 高绝缘性 以共价键结合的高分子材料其内部无离子和自由电子,故导电能力极低、介电常数小、介电损耗低、耐电弧性好。

(2) 低耐热性 耐热性是指材料在高温下长期使用时保持性能不变的能力。由于高分子链受热时易发生链段运动或整个分子链移动,导致材料软化或熔化,使性能变坏,故耐热性差。对于不同的高分子材料,其耐热性评定的判据不同,如塑料是指在高温下能保持高硬度和较高强度的能力;橡胶是指在高温下保持高弹性的能力,通常情况是 T_f 越高,使用温度越高,耐热性越好。

(3) 低导热性 固体的导热性与其内部的自由电子、原子和分子的热运动有关。高分子材料内部无自由电子,且分子链相互缠绕在一起,受热时不易运动,故导热性差,约为金属材料导热性的百分之一到千分之一。

(4) 高膨胀性 高分子材料的线膨胀系数大,为金属材料的 3~10 倍。这是由于受热时,分子间缠绕程度降低,分子间结合力减小,分子链柔性增大,故加热时高分子材料产生明显的体积和尺寸的变化。

(5) 高化学稳定性、高分子材料在酸、碱等溶液中有优异的耐腐蚀性能 这是因高分子材料中无自由电子,因此使高分子不受电化学腐蚀而遭受破坏;又因为高分子材料分子链是纠缠在一起的,许多分子链基团被包在里面,即使接触到能与分子某一基团起反应的试剂时,也只有露在外面的基团才比较容易与试剂起反应,所以高分子材料的化学稳定性很高。但要注意,有些高分子材料与某些特定溶剂相遇时,会发生溶解或在分子间隙中吸收某些溶剂分子而产生“溶胀”,使尺寸增大,性能恶化。因此高分子材料在使用过程中必须要注意所接触的介质或溶剂。

13.1.6 高分子材料的化学反应

1. 大分子的交联反应

像树脂固化、橡胶的硫化等,会将高分子从线型结构转变为体型结构,使力学性能提高,化学稳定性增加。大分子结构的这种变化称为交联反应。

(1) 官能团的交联反应 这类反应可以发生在大分子链的侧基官能团之间,也可以发生在大分子链侧基官能团与小分子官能团之间。如环氧树脂大分子的交联反应,常采用小分子物质[多元酸(酐)、多元胺]参加反应,使大分子从线型结构转为体型结构。这种多

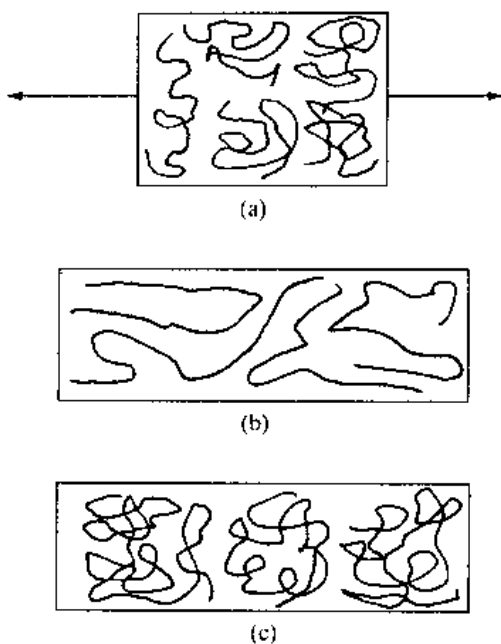


图 13-7 应力松弛过程中分子链构象变化

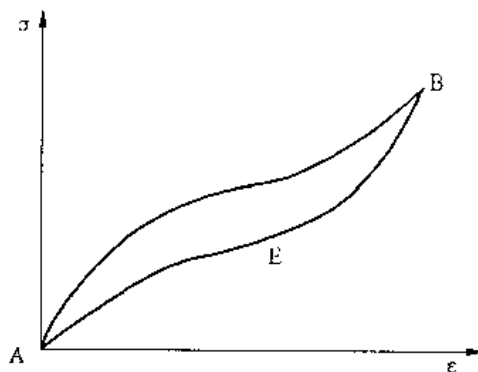


图 13-8 橡胶在一次应力循环过程中的应力-应变曲线

元胺称为环氧树脂的固化剂。为改变某聚合物的性质,也采用含有官能团的大分子作为改性剂,如环氧树脂加入聚胺得到改性环氧树脂。

(2)辐射交联 有些聚合物它没有可参加反应的官能团,它们的交联就比较困难,一般可通过辐射线照射的方法,使大分子交联,由线型结构转变为体型结构。在辐射线照射下产生游离基,这种交联可有三种情况:①两个游离基化合交联;②游离基接到高聚物双键交联;③两个游离基经过两个氧原子的交联。

2. 大分子的裂解反应

大分子链在各种外界因素作用下,发生链的断裂使分子量下降的反应叫裂解反应。常见的有氧化裂解、热裂解、机械裂解和光裂解等。加热可以使高聚物发生裂解,裂解度一般随温度的升高而增大,同时裂解温度又与聚合度有关,聚合物越大裂解温度越低,裂解一般发生在最弱的键上。当裂解产物是聚合物单体时,这是主链断裂的极端情况,称为解聚。如聚乙烯在高温下解聚为乙烯。

3. 高分子材料的老化

高分子材料在长期使用过程中,由于受到氧、热、紫外光、机械力、水蒸汽以及微生物等因素的作用,逐渐失去弹性,出现龟裂、变硬变脆或发粘软化、失去光泽或变色、物理-机械性能变差等现象,称为聚合物的老化。

高聚物的老化是一个复杂的化学变化过程,它涉及到高分子化合物本身的结构和工作条件等因素。目前认为大分子的交联和大分子的裂解是引起老化的主要原因。当老化以大分子的交联为主时,表现为失去弹性,变硬变脆,出现龟裂等;当以大分子裂解为主时,表现为失去刚性、变软发粘、出现蠕变等。

目前,采取防老化的措施主要有:①对高分子化合物的结构进行改性;②添加防老剂、紫外线吸收剂等;③表面处理。

13.2 工程塑料

塑料是在玻璃态下使用的,是一类范围大应用广泛的高分子材料。它可以采用各种成型加工方法,使其在一定温度和压力作用下,具有可塑流动性,而塑制成型。

13.2.1 塑料的组成

塑料的成分相当复杂,但都是以各种各样的树脂为基础,再加入改善性能的各种添加剂制成的。其组成如下:

1. 树脂

树脂是塑料的主要成分,它联系着或胶粘着塑料中的其他一切组成部分,并使其有成型性能。树脂的种类、性质以及它在塑料中占有的比例大小,对塑料的性能起着决定性的作用。因此绝大多数塑料就是以所用树脂的名称命名。

2. 添加剂

添加剂是为了改善塑料的某些性能而加入的物质。通常根据加入的目的及作用不同分为以下几类。

(1)填料 弥补树脂某些性能的不足,改善某些性能,扩大塑料应用范围,降低塑料的

成本而加入的一些物质。填料在塑料中占有较大比重,其用量可达 20% ~ 50%。如塑料中加入铝粉可提高光反射能力和防老化等。

(2)增塑剂 用来提高树脂的可塑性与柔软性的物质。主要使用熔点低的低分子化合物,它能使大分子链间距增加,降低分子间作用力,增大大分子链的柔顺性。

(3)固化剂 能使热固性树脂受热时产生交联作用,由受热可塑的线型结构变成体型结构的热稳定塑料的物质。如环氧树脂中加入乙二胺等。

(4)稳定剂 提高树脂在受热和光作用时的稳定性,防止过早老化,延长使用寿命而加入的物质。如硬脂酸盐等。

(5)润滑剂 为防止塑料在成型过程中粘连在模具或其他设备上而加入的物质,同时使塑料制品表面光亮美观。如硬脂酸等。

(6)着色剂 为使塑料制品具有美观的颜色及适合使用上的要求而加入的物质

(7)其他 除以上几种以外还有发泡剂、防老化剂、抗静电剂、阻燃剂等。

添加剂在使用中,要根据塑料的品种,有选择性地加入相应的种类,以适用不同需要。

13.2.2 塑料的分类

1. 按热性能分

(1)热塑性塑料 这类塑料加热后能软化或熔化,冷却后硬化定型,这个过程可反复进行。如聚乙烯、聚丙烯、ABS 塑料等。

(2)热固性塑料 这类塑料经加工成型后,不能用加热的方法使它软化,形状一经固定不再改变,若加热则分解。如环氧树脂等。

2. 按使用性能分

(1)工程塑料 指可以代替金属材料用作工程材料或结构材料的一类塑料。它们的力学性能较高,耐热、耐腐蚀性也比较好,有良好的尺寸稳定性。如 ABS、尼龙、聚甲醛等。

(2)通用塑料 通常指产量大、成本低、通用性强的塑料。如聚氯乙烯、聚乙烯等。

(3)特种塑料 具有某些特殊性能的塑料。如耐高温、耐腐蚀等。这类塑料产量少,价格较贵,只和于特殊需要场合。

随着塑料应用范围不断扩大,工程塑料和通用塑料之间的界限很难划分。如聚乙烯可用于化工机械(工程塑料),也可用在食品工业(通用塑料)。

13.2.3 塑料的性能

塑料相对于金属来说,具有重量轻、比强度高、化学稳定性好、电绝缘性好、耐磨、减摩和自润滑性好等优点。另外,如透光性、绝热性等也是一般金属所不及的。但对塑料本身而言,各种塑料之间存在着性能上的差异。

1. 力学性能

(1)强度 通常热塑性塑料强度一般在 $50 \sim 100\text{MN/m}^2$,热固性塑料强度一般在 $30 \sim 60\text{MN/m}^2$,强度较低;弹性模量一般只有金属材料的十分之一。但塑料的比强度比较高,承受冲击载荷的能力同金属一样。

(2)摩擦、磨损性能 虽然塑料的硬度低,但其摩擦、磨损性能优良,摩擦系数小,有些塑料有自润滑性能,很耐磨,可制作在干摩擦条件下使用的零件。

(3)蠕变 蠕变是指材料受到一固定载荷时,除了开始的瞬时变形外,随时间的增加

变形逐渐增大的过程。由于塑料的蠕变温度低,因此塑料在室温下就会出现蠕变,通常称为冷流。

2. 热性能

(1)耐热性 用来确定塑料的最高允许使用温度范围。衡量耐热性的指标,通常有马丁耐热温度和热变形温度两种。热塑性塑料马丁温度多数在 100℃ 以下,热固性塑料马丁温度一般均高于热塑性塑料,如有机硅塑料高达 300℃。

(2)导热性 塑料的导热性很差,导热系数一般只有 0.84 ~ 2.51J/m·h·℃。

(3)膨胀系数 塑料的膨胀系数是比较大的,约为金属的 3 ~ 10 倍。因此在制造有金属嵌件的或与金属件紧密结合在一起的塑料制品时常常会因为膨胀系数相差过大而造成开裂、脱落等。

3. 化学性能

塑料一般都有较好的化学稳定性,对酸、碱等化学药品具有良好的抗腐蚀性能。这主要与高分子化合物纠缠在一起的长链结构,以及分子链上含有 C—C, C—H, C—O 这些牢固的共价键有着密切的关系。塑料的化学稳定性是指塑料受化学介质腐蚀的程度和快慢,这除了与介质的种类有关外,还与介质的温度、压力、制品内残存的内应力、孔隙多少等因素有关。

13.2.4 常用工程塑料

1. 聚烯烃塑料

聚烯烃塑料的原料来源于石油或天然气,石油化工业的发展,为聚烯烃树脂提供了丰富的原料,且聚烯烃价格低廉,用途广泛,是世界上塑料产量最大的品种。

(1)聚乙烯 聚乙烯简称 PE,其合成方法有三种,产品的生产方法和性能见表 13-2。

表 13-2 聚乙烯三种生产方法和性能

| 合成方法 | | 高压法 | 中压法 | 低压法 |
|--------|----------------------------|---------------------------|---------------------------------------|--|
| 聚合条件 | 压力 MN/m ² | 100 以上 | 3 ~ 4 | 0.1 ~ 0.5 |
| | 温度,℃ | 180 ~ 280 | 125 ~ 150 | 60 以上 |
| | 催化剂 | O ₂ (微量)或有机化合物 | CrO ₃ , MoO ₃ 等 | Al(C ₂ H ₅) ₂ + TiCl ₄ |
| | 溶剂 | 苯或不用 | 烷烃或芳烃 | 烷烃 |
| 聚合物的性质 | 结晶度, % | (低)64 | (高)93 | (高)87 |
| | 密度 g/cm ³ | 0.910 ~ 0.925 | 0.955 ~ 0.970 | 0.941 ~ 0.965 |
| | 抗拉强度, MN/m ² | 7 ~ 15 | 29 | 21 ~ 37 |
| | 软化温度, ℃ | 14 | 135 | 120 ~ 130 |
| 使用范围 | | 薄膜,包装材料, 电线绝缘层 | 桶,管,电线绝缘 层或包皮 | 桶,管,塑料部件, 电线绝缘层或包皮 |

(2)聚氯乙烯 聚氯乙烯简称PVC,是最早工业化生产的塑料品种之一,产量仅次于PE,广泛应用于工业、农业和日用制品。它是由乙炔气体和氯化氢合成氯乙烯再聚合而成。PVC树脂在65~85℃开始软化,在120~150℃成为完全可塑状态,170℃左右呈熔融状态,190℃以上开始分解,并急剧释放出氯化氢气体。因此,适宜的加工温度为150~180℃,使用温度为-15~55℃,作为硬质塑料应用时,热稳定性和耐热性都较差。突出优点是耐化学腐蚀、不燃烧、成本低,易于加工;缺点是耐热性差,冲击强度低,有一定的毒性。

(3)聚苯乙烯 聚苯乙烯简称PS,是目前世界上应用最广泛的塑料之一,产量仅次于PE、PVC的塑料品种。它有良好的加工性能;其薄膜具有优良的电绝缘性;它的发泡材料相对密度小(0.33),有良好的隔热、隔音、防震性能,广泛用于仪器的包装和隔热。缺点是脆性大,耐热性差,因此有相当数量的聚苯乙烯与丁二烯、丙烯腈、异丁烯、氯乙烯等共聚使用。共聚后的聚合物具有较高冲击强度,耐热性、耐蚀性均较高。

(4)聚丙烯 聚丙烯简称PP,属于热塑性聚烯烃塑料品种。它具有良好的耐热性能,在无外力作用时,加热到150℃也不变形。在常用塑料中它是唯一能经受高温消毒(130℃)的品种;力学性能如拉伸、屈服强度,压缩强度、硬度,弹性模量等优于低压聚乙烯,并有突出的刚性和优良的电绝缘性能。主要缺点是粘合性、染色性、印刷性较差,低温易脆化,易受热、光作用变质,易燃、收缩大。由于它具有优良的综合机械性能,常用来制造各种机械零件。又因聚丙烯无毒,可作药品、食品的包装。

PVC、PS、PP的性能见表13-3。

表 13-3 三种聚烯烃塑料的性能

| 名称 | 聚氯乙烯 | 聚苯乙烯 | 聚丙烯 |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 缩写 | PVC | PS | PP |
| 密度 g/cm ³ | 1.30~1.45 | 1.02~1.11 | 0.90~0.91 |
| 抗拉强度, MN/m ² | 35~36 | 42~56 | 30~39 |
| 延伸率, % | 20~40 | 1.0~3.7 | 100~200 |
| 抗压强度, MN/m ² | 56~91 | 98 | 39~56 |
| 耐热温度, °C | 60~80 | 80 | 149~160 |
| 吸水率, (%)24h | 0.07~0.4 | 0.03~0.10 | 0.03~0.04 |

2. ABS 塑料

ABS塑料是由丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三种组元以苯乙烯为主体共聚而成,三个单体可以任意比例变化,制成各种品级的树脂,其性能见表13-4。ABS树脂兼有三种组元的共同性能,使其成为“坚韧、质硬、刚性”的材料。总之ABS树脂具有耐热、表面硬度高、尺寸稳定、良好的耐化学性及电性能、易于成型和机械加工等特点。此外,表面还可以电镀。ABS塑料原料易得、性能良好、成本低廉,在机械加工、电器制造、汽车等工业领域得到广泛应用。

表 13-4 各种类型的 ABS 的性能

| 级 别 | 超高冲击型 | 高强度冲击型 | 低温冲击型 | 耐热型 |
|-----------------------------|-------|--------|------------|-------------|
| 密度 g/cm^3 | 1.05 | 1.07 | 1.07 | 1.06 ~ 1.08 |
| 抗拉强度 MN/m^2 | 35 | 63 | 21 ~ 28 | 53 ~ 56 |
| 抗拉弹性模 量, MN/m^2 | 1800 | 2900 | 700 ~ 1800 | 2500 |
| 抗压强度 MN/m^2 | - | - | 18 ~ 39 | 70 |
| 抗弯强度 MN/m^2 | 62 | 97 | 25 ~ 46 | 84 |
| 吸水率 (%)24h | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.2 |

3. 聚酰胺(PA)

聚酰胺是最早发现的热塑性塑料,其商品名称是尼龙或锦纶,是目前机械工业中应用比较广泛的一种工程材料。尼龙的品种很多,其中尼龙 1010 是我国独创的,是用蓖麻油为原料制成的。尼龙的品种和性能见表 13-5。

表 13-5 各种尼龙的性能

| 级 别 | 尼龙 6 | 尼龙 66 | 尼龙 610 | 尼龙 1010 |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 密度 g/cm^3 | 1.13 ~ 1.15 | 1.14 ~ 1.15 | 1.08 ~ 1.09 | 1.04 ~ 1.06 |
| 抗拉强度 MN/m^2 | 54 ~ 78 | 57 ~ 83 | 47 ~ 60 | 52 ~ 55 |
| 抗压强度 MN/m^2 | 60 ~ 90 | 90 ~ 120 | 70 ~ 90 | 55 |
| 抗弯强度 MN/m^2 | 70 ~ 100 | 100 ~ 110 | 70 ~ 100 | 82 ~ 89 |
| 延伸率 % | 150 ~ 250 | 60 ~ 200 | 100 ~ 240 | 100 ~ 250 |
| 弹性模 量, MN/m^2 | 830 ~ 2600 | 1400 ~ 3300 | 1200 ~ 2300 | 1600 |
| 熔点 $^{\circ}\text{C}$ | 215 ~ 223 | 265 | 210 ~ 223 | 200 ~ 210 |
| 吸水率 (%)24h | 1.9 ~ 2.0 | 1.5 | 0.5 | 0.39 |

聚酰胺的机械强度很高,耐磨,自润滑性好,而且耐油、耐蚀、消音、减震。大量用于制造小型零件,代替有色金属及其合金。尼龙很容易吸水,吸水后性能和尺寸会发生很大变化,使用时要特别注意。

4. 聚甲醛(POM)

聚甲醛是没有侧链、高密度、高结晶性的线性聚合物,具有优异的综合性能。聚甲醛的拉伸强度达 70MN/m^2 ,可以 104°C 以下长期使用,脆化温度为 -40°C ,吸水性较小。这

些优越的物理性能、机械性能都超过尼龙,已广泛地用来制造各种类型的机械零件。

聚甲醛按分子链化学结构不同分为均聚甲醛和共聚甲醛。它们的性能见表 13-6。聚甲醛的主要缺点是热稳定性差,所以必须严格控制成型加工温度。它遇火会燃烧,长期在大气中曝晒还会老化。因此室外使用,必须加稳定剂。

表 13-6 聚甲醛的性能

| 名 称 | 均聚甲醛 | 共聚甲醛 |
|-----------------------|---------|---------|
| 密度 g/cm^3 | 1.43 | 1.41 |
| 结晶度 % | 75 ~ 85 | 70 ~ 75 |
| 熔点 $^{\circ}\text{C}$ | 175 | 165 |
| 抗拉强度 MN/m^2 | 70 | 62 |
| 弹性模量, MN/m^2 | 2900 | 2800 |
| 延伸率 % | 15 | 12 |
| 抗压强度 MN/m^2 | 125 | 110 |
| 抗弯强度 MN/m^2 | 980 | 910 |
| 吸水率 (%) 24h | 0.25 | 0.22 |

5. 聚碳酸酯(PC)

聚碳酸酯是新型热塑性工程材料,它的品种很多,工程上用的是芳香族聚碳酸酯。它具有优良的综合性能,近年来发展很快,产量仅次于尼龙。性能见表 13-7。

聚碳酸酯的化学稳定性很好,能抵抗日光、雨水和气温变化的影响,它的透明度高,成型收缩率小,制件尺寸精度高,广泛用于机械、仪表、电讯、交通、航空、医疗器械等方面。

表 13-7 聚碳酸酯的性能

| 项 目 | 数 值 |
|-------------------------|-------------|
| 抗拉强度 MN/m^2 | 66 ~ 70 |
| 弹性模量, MN/m^2 | 2200 ~ 2500 |
| 延伸率 % | ~ 100 |
| 抗压强度 MN/m^2 | 83 ~ 88 |
| 抗弯强度 MN/m^2 | 106 |
| 熔点 $^{\circ}\text{C}$ | 220 ~ 230 |
| 使用温度 $^{\circ}\text{C}$ | - 100 ~ 140 |

6. 聚砒

聚砒是以透明微黄色的线型非晶态高聚物聚砒树脂为基的塑料,该塑料强度高、弹性模量大、耐热性好,最高使用温度可达 150 ~ 165 $^{\circ}\text{C}$,蠕变抗力高,尺寸稳定性好。缺点是耐溶剂性差。其性能见表 13-8。主要用于制作要求高强度、抗蠕变的结构件、仪表零件和电气绝缘零件。此外,聚砒还具有良好的可电镀性,可通过电镀制成印刷电路板和印刷线路薄膜。

表 13-8 一些工程材料的性能

| 名称 | 聚砒 | 聚四氟乙烯 | 氟化聚醚 | 聚苯醚 | 聚酰亚胺 |
|-------------------------|----------------|-----------|----------------|----------------|-----------|
| 密度 g/cm^3 | 1.24 | 2.1 ~ 2.2 | 1.4 | 1.06 | 1.4 ~ 1.6 |
| 吸水率 (%)24h | 0.12 ~ 0.22 | < 0.005 | 0.01 | 0.07 | 0.2 ~ 0.3 |
| 抗压强度 MN/m^2 | 85 | 14 ~ 15 | 44 ~ 65 | 66 | 94 |
| 延伸率 % | 20 ~ 100 | 250 ~ 315 | 60 ~ 100 | 30 ~ 80 | 6 ~ 8 |
| 弹性模量 MN/m^2 | 2500 ~ 2800 | 400 | 2460 ~ 2610 | 2600 ~ 2800 | 12866 |
| 抗压强度 MN/m^2 | 87 ~ 95 | 42 | 85 ~ 90 | 116 | 170 |
| 抗弯强度 MN/m^2 | 105 ~ 125 | 11 ~ 14 | 55 ~ 85 | 98 ~ 132 | 83 |

7. 聚四氟乙烯(PTFE)

聚四氟乙烯是以线型晶态高聚物聚四氟乙烯为基的塑料。结晶度为 55% ~ 75%，熔点为 327℃。具有优异的耐化学腐蚀性，不受任何化学试剂的侵蚀，即使在高温下在强酸、强碱、强氧化剂中也不受腐蚀，故有“塑料王”之称；还具有突出的耐高温和耐低温性能，在 -195 ~ 250℃ 范围内长期使用其机械性能几乎不发生变化；而且摩擦系数小，只有 0.04，并有自润滑性；吸水性小，在极潮湿的条件下仍能保持良好的绝缘性；但其强度、硬度低，尤其是抗压强度不高；加工成型性差，加热后粘度大，只能用冷压烧结方法成型。在温度高于 390℃ 时分解出有剧毒的气体，因此加工成型时必须严格控制温度。性能见表 13-8。

8. 氟化聚醚(CPS)

氟化聚醚是一种新的热塑性工程塑料，它的耐化学腐蚀性极好，仅次于聚四氟乙烯，且加工性较好，成本低，力学性能与一般工程塑料差不多，见表 13-8。

氟化聚醚可制作在 120℃ 以下腐蚀介质中工作的零件，如泵、阀门、管道等。它的尺寸稳定性好，耐磨且收缩率小，可制造精密机械中的零件等。由于它可在 120℃ 的高压蒸汽中进行消毒处理，并对人的生理过程无副作用，也常用来制作外科手术医疗器械。

9. 有机玻璃(PMMA)

有机玻璃的化学名称是聚甲基丙烯酸甲酯。是目前最好的透明材料，透光率达 92% 以上，超过普通玻璃；相对密度小(1.18)，仅为玻璃的一半；还有很好的力学性能，拉伸强度为 60 ~ 70 MN/m^2 ，冲击强度为 1.2 ~ 1.3J，比普通玻璃高 7 ~ 8 倍(当厚度各为 3 ~ 6mm 时)，不易破碎；耐紫外线并防大气老化；易于加工成型。但硬度不如普通玻璃高，耐磨性较差，易溶于极性有机溶剂，耐热性差，一般使用温度不能超过 180℃，导热性差，膨胀系数大。主要用来制造各种窗、罩及光学镜片及防弹玻璃等。

10. 热固性塑料

热固性塑料很多，大多是经过固化处理获得的。所谓固化处理就是在树脂中加入固化剂并压制成型，使其由线型聚合物变为体型聚合物的过程。主要热固性塑料的性能见

表 13-9。这里只介绍酚醛塑料和环氧塑料两类。

表 13-9 主要热固性塑料的性能

| 名称 | 酚醛 | 脲醛 | 三奶氰胺 | 环氧 | 有机硅 | 聚氨酯 |
|---------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|---------------------------|---------------|
| 耐热温度 ℃ | 100 ~ 150 | 100 | 140 ~ 145 | 130 | 200 ~ 300 | — |
| 抗拉强度 MN/m ² | 32 ~ 63 | 38 ~ 91 | 38 ~ 49 | 15 ~ 70 | 32 | 12 ~ 70 |
| 弹性模量 MN/m ² | 5600 ~ 35000 | 7000 ~ 10000 | 13600 | 21280 | 11000 | 700 ~ 7000 |
| 抗压强度 MN/m ² | 80 ~ 210 | 175 ~ 310 | 210 | 54 ~ 210 | 137 | 140 |
| 抗弯强度 MN/m ² | 50 ~ 100 | 70 ~ 100 | 45 ~ 60 | 42 ~ 100 | 25 ~ 70 | 5 ~ 31 |
| 成型收缩 率% | 0.3 ~ 1.0 | 0.4 ~ 0.6 | 0.2 ~ 0.8 | 0.05 ~ 1.0 | 0.5 ~ 1. | 02.0 |
| 吸水率 (%)24h | 0.01 ~ 1.2 | 0.4 ~ .08 | 0.08 ~ 0.14 | 0.03 ~ 0.20 | 2.5 mg/cm ² | 0.02 ~ 1.5 |

(1)酚醛塑料(PF) 它是以交联型非晶态热固性高聚物酚醛树脂为基,加入适当添加剂经固化处理而形成的交联型热固性塑料。它具有较高的强度和硬度,较高的耐磨性。广泛用于机械、电子、航空、船舶、仪表等工业中。缺点是质地较脆,耐光性差,色彩单调(只能制成棕黑色)。

(2)环氧塑料(EP) 它是以环氧树脂为基加入各种添加剂经固化处理形成的热固性塑料。具有比强度高,耐热性、耐腐蚀性、绝缘性及加工成型性好的特点。缺点是价格昂贵。主要用于制作模具,精密量具、电气及电子元件等重要零件。

13.3 合成橡胶与合成纤维

13.3.1 橡胶

橡胶是一种具有弹性的高分子化合物。分子量一般都在几十万以上,有的甚至达到一百万。它与塑料的区别是在很宽的温度范围内(-50~150℃)处于高弹态,具有显著的高弹性。其最大特点是具有良好的柔顺性、易变性、复原性和积储能量的能力。

1. 橡胶的组成

纯橡胶的性能随温度的变化有较大的差别,高温时发粘,低温时变脆,易为溶剂溶解。因此,必须添加其他组分且经过特殊处理后制成橡胶材料,方可使用。其组成如下:

(1)生胶 它是橡胶制品的主要组分,对其他配合剂来说起着粘结剂的作用。使用不同的生胶,可以制成不同性能的橡胶制品。其来源可以是天然的,也可以是合成的。

(2)橡胶配合剂 它的种类很多,可分为硫化剂、硫化促进剂、防老剂、软化剂、填充剂、发泡剂及染色剂等。加入配合剂是为了提高橡胶制品的使用性能或改善加工工艺性能。现分别介绍如下:

硫化剂:使橡胶分子产生交联成为三维网状结构。这种交联过程叫硫化。硫化剂主要品种有硫磺、有机含硫化合物、过氧化物等。

硫化促进剂 促进生胶与硫化剂的反应,缩短硫化时间,减少硫化剂的用量。主要有氧化锌、氧化镁等。硫化促进剂往往要在活性状态下才能有效发挥作用,目前许多有机硫化促进剂,由于其促进作用大,发展较快,且品种较多。

增塑剂 橡胶作为弹性体,为便于加工必须使其具有一定的塑性,才能和各种配合剂混合。增塑剂的加入,增加了橡胶的塑性,改善了粘附力,降低了橡胶的硬度,提高,耐寒性。常用增塑剂有硬脂酸、凡士林及一些油类等。

防老剂 起到延缓橡胶老化,从而延长其使用寿命。主要有石蜡、密腊等。

补强剂 能使硫化橡胶的抗拉强度、硬度、耐磨性、弹性等性能有所改善。主要品种有炭黑、陶土等。

填充剂 增加橡胶的强度,增加容积降低成本。在制造橡胶时,加入的填充剂能提高橡胶机械性能的称为活性填料,能提高其他某些性能以及减少橡胶用量的称为非活性填料。常用的活性填料有炭黑、白陶土、氧化锌等,非活性填料有滑石粉、硫酸钡等。

发泡剂 加入发泡剂是为了制造海绵橡胶及空心橡胶制品。其作用是加热后产生气体,使制品呈多孔和空心。主要有碳酸氢钠等。

着色剂 使橡胶制品具有各种颜色,而兼有耐光、防老、补强与增容等作用。主要有锌白、钡白、炭黑、铁红、铬黄和铬绿等。

2. 橡胶的种类

(1)天然橡胶

天然橡胶是橡树上流出的胶乳,经过凝固、干燥、加压等工序制成生胶,橡胶含量在90%以上。是以异戊二烯为主要成分的不饱和状态的天然高分子化合物。

天然橡胶有较好的弹性,弹性模量约为 $3 \sim 6 \text{ MN/m}^2$,较好的机械性能,硫化后拉伸强度为 $17 \sim 29 \text{ MN/m}^2$,有良好的耐碱性,但不耐浓强酸,还具有良好的电绝缘性。缺点是耐油差,耐臭氧老化性差,不耐高温。广泛用于制造轮胎等橡胶工业。

(2)合成橡胶

合成橡胶的种类很多,常用的种类和性能见表13-10。这里简要地介绍几种。

丁苯橡胶 其耐磨性、耐油性、耐热性及抗老化性优于天然橡胶,并可以任意比例与天然橡胶混用,价格低廉。缺点是生胶强度低,粘接性差,成型困难,弹性不如天然橡胶,主要用于制造轮胎、胶带、胶管等。

顺丁橡胶 由丁二烯聚合而成,弹性、耐磨性、耐热性、耐寒性均优于天然橡胶。缺点是强度低、加工性差、抗撕裂性差。主要用于制作轮胎、胶带、减震部件、绝缘零件等。

氯丁橡胶 由氯丁二烯聚合而成,具有高弹性、高绝缘性、高强度,并耐油、耐溶剂、耐氧化、耐酸、耐热、耐燃烧、抗老化等,有“万能橡胶”之称。缺点是耐寒性差、密度大、生胶稳定性差。主要用于制作输送带、风管、电缆、输油管等。

乙丙橡胶 由乙烯和丙烯共聚而成,结构稳定,抗老化、绝缘性、耐热性、耐寒性好,并耐酸碱。缺点是耐油性差,粘着性差,硫化速度慢。主要用于制作轮胎、输送带、电线套管等。

表 13-10 橡胶的种类、性能和用途

| 名称 | 代号 | 抗拉强度 MN/m ² | 延伸率 % | 使用温度 ℃ | 特性 | 用途 |
|------|------|---------------------------|---------------|---------------|--------|-----------------|
| 天然橡胶 | NR | 25 ~ 30 | 650 ~ 900 | - 50 ~ 120 | 高强绝缘防震 | 通用制品轮胎 |
| 丁苯橡胶 | SBR | 15 ~ 20 | 500 ~ 800 | - 50 ~ 140 | 耐磨 | 通用制品 胶板 胶布轮胎 |
| 顺丁橡胶 | BR | 18 ~ 25 | 450 ~ 800 | 120 | 耐磨耐寒 | 轮胎运输带 |
| 氯丁橡胶 | CR | 25 ~ 27 | 800 ~ 1000 | - 35 ~ 130 | 耐酸碱阻燃 | 管道电缆轮胎 |
| 丁腈橡胶 | NBR | 15 ~ 30 | 300 ~ 800 | - 35 ~ 175 | 耐油水气密 | 油管耐油垫圈 |
| 乙丙橡胶 | EPDM | 10 ~ 25 | 400 ~ 800 | 150 | 耐水气密 | 汽车零件绝缘 体 |
| 聚氨酯胶 | VR | 20 ~ 35 | 300 ~ 800 | 80 | 高强耐磨 | 胶辊耐磨件 |
| 硅橡胶 | | 4 ~ 10 | 50 ~ 500 | - 70 ~ 275 | 耐热绝缘 | 耐高温零件 |
| 氟橡胶 | FPM | 20 ~ 22 | 100 ~ 500 | - 50 ~ 300 | 耐油碱真空 | 化工设备衬里 密封件 |
| 聚硫橡胶 | | 9 ~ 15 | 100 ~ 700 | 80 ~ 130 | 耐油耐碱 | 水龙头衬垫管 子 |

丁腈橡胶 由丁二烯和丙烯腈共聚而成,耐油、耐热、耐燃烧、耐磨、耐火、耐碱、耐有机溶剂、抗老化性好。缺点是耐寒性差,脆化温度为 $-10 \sim -20^{\circ}\text{C}$,耐酸性和绝缘性差。主要用于制作耐油制品,如油桶、油槽、输油管等。

硅橡胶 由二甲基硅氧烷与其他有机硅单体共聚而成。具有高的耐热和耐寒性,在 $-100 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 范围内保持良好的弹性,抗老化、绝缘性好。缺点是强度低,耐磨、耐酸碱性能差,价格昂贵。主要用于飞机和宇航中的密封件、薄膜和耐高温的电线、电缆等。

氟橡胶 以碳原子为主链,含有氟原子的聚合物。化学稳定性高,耐蚀性居各类橡胶之首,耐热性好,最高使用温度为 300°C 。缺点是价格昂贵,耐寒性差,加工性不好。主要用于国防和高技术中的密封件和化工设备等。

13.3.2 合成纤维

凡是能保持长度比本身直径大 100 倍的均匀条状或丝状的高分子材料均称为纤维。包括天然纤维和化学纤维。化学纤维又分为人造纤维和合成纤维。人造纤维是用自然界中的材料加工制成,如“人造丝、人造棉”的粘胶纤维、硝化纤维和醋酸纤维等。合成纤维是以石油、煤和天然气为原料制成的,品种繁多,差不多每年以 20% 的增长率发展。合成纤维强度高、耐磨、保暖,不会发生霉烂,大量用于工业生产以及各种服装等。产量最多的有六大品种,约占合成纤维产量的 90% 以上。主要合成纤维的性能和用途见表 13-11。

表 13-11 主要合成纤维的性能和用途

| 商品名称 | 锦纶 | 涤纶 | 腈纶 | 氯纶 | 丙纶 | 方纶 | |
|----------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 化学名称 | 聚酰胺 | 聚酯 | 聚丙烯腈 | 聚乙烯醇缩醛 | 氯纤维 | 聚烯烃 | 聚芳纶酰胺 |
| 密度 g/cm^3 | 1.14 | 1.38 | 1.17 | 1.30 | 1.39 | 0.91 | 1.45 |
| 吸湿率 % 24h | 3.5~5 | 0.4~0.5 | 1.2~2.0 | 4.5~5 | 0 | 0 | 3.5 |
| 软化温度 $^{\circ}\text{C}$ | 170 | 240 | 190~ 230 | 220~ 230 | 60~ 90 | 140~ 150 | 160 |
| 特 性 | 耐磨 强度高 模量低 | 强度高 弹性好 吸水低 耐冲击 粘着力强 | 柔软 蓬松 耐晒 强度低 | 价格低 比棉纤维 优异 | 化学稳定性好 不燃 耐磨 | 轻 坚固 吸水低 耐磨 | 强度高 模量大 耐热 化学稳定性好 |
| 用 途 | 轮胎 帘子布 渔网 缆绳 帆布等 | 电绝缘 材料 运输带 帐篷 帘子线 | 窗布 帐篷 船帆 碳纤维 原材料 | 化工滤 布 工作服 安全帐篷 | 军用被 服 水龙带 合成纸 地毯 | 用于复 合材料 飞机安 全椅 绳索 | |

涤纶 又称的确良,具有高强度、耐磨、耐蚀、易洗且快干,是很好的衣料纤维。

锦纶 又称尼龙,强度高、耐磨性好、弹性好,但耐光性差。

腈纶 国外又称奥纶、开司米,它柔软、轻盈、保暖,有人造羊毛之称。

维纶 性能与棉花相似且强度高,但强性较差,织物易皱。维纶原料易得,成本低。

丙纶 是后起之秀,发展很快,纤维以轻、牢、耐磨著称。但可染性差,日晒易老化。

氯纶 难燃、保暖、耐晒、耐磨、弹性也好,但可染性差,热收缩大。从而限制了其应用的范围。

为拓宽高分子材料在机械工程中的应用,人们采用了各种物理及化学方法对现有的高分子材料进行更积极的探索,研制出许多性能优异的新的聚合物材料。功能高分子材料是近些年发展较快的领域。一些具有光、电、磁等物理性能好的高分子材料相继被开发,并在计算机、通讯、电子、国防等工业部门应用;与此同时,生物高分子材料在医学、生物工程方面也获得很大进展;预计未来高分子材料将在高性能化、高功能化及生物化学方面发挥着日益显著的作用。

习 题

1. 何谓高聚物的老化? 怎样防止老化?
2. 试述常用工程材料的种类、性能和应用。
3. 举出四种商业上最常用的热塑性塑料,说明它的用途。
4. 说明交联的作用,它如何改变聚合物的结构与性能。
5. 为提高聚合物的强度或者是为改善其塑性韧性,请你总结出几种“合金化”方式。
6. 用全塑料制造的零件有何优缺点。
7. 在设计塑料零件时,与金属相比,举出 4 种受限制的因素。

第十四章 陶瓷材料

14.1 陶瓷概述

陶瓷是一种无机非金属材料,种类繁多,应用很广。传统上“陶瓷”是陶器与瓷器的总称。后来,发展到泛指整个硅酸盐材料,包括玻璃、水泥、耐火材料、陶瓷等。为适应航天、能源、电子等新技术的要求,在传统硅酸盐材料的基础上,用无机非金属物质为原料,经粉碎、配制、成型和高温烧结制得大量新型无机材料,如功能陶瓷,特种玻璃,特种涂层等。

新型无机材料与传统硅酸盐材料相比主要有以下差别。从组成上看,远远超过硅酸盐的范围,除氧化物和含氧酸盐之外,还有碳化物、氮化物、硼化物、硫化物及其他盐类和单质。从性能上看,不仅具有熔点高,硬度高,化学稳定性好,耐高温,耐磨损等优点,而且一些特殊陶瓷还具有有一些特殊性能,如介电性、压电性、铁电性、半导性、软磁性、硬磁性等,为高新技术的发展提供了关键性材料,在现代工业中已得到越来越广泛的应用。在有些情况下陶瓷是唯一能选用的材料,例如内燃机的火花塞,瞬时引爆温度可达 2500°C ,并要求有良好的绝缘性和耐化学腐蚀性,显然金属材料和高分子材料不能满足要求。目前陶瓷材料与金属材料,高分子材料一起被称为三大固体材料。

陶瓷材料可以根据化学组成,性能特点或用途等不同方法进行分类。一般归纳为工程陶瓷和功能陶瓷两大类,见表 14-1。

表 14-1 陶瓷材料分类

| 分类 | 特 性 | 典 型 材 料 及 状 态 | 主 要 用 途 |
|------------------|----------------|--|-------------------------------|
| 工 程 陶 瓷 | 高强度(常 温,高温) | Si_3N_4 , SiC (致密烧结体) | 发动机耐热部件:叶片,转子,活塞, 内衬,喷嘴,阀门 |
| | 韧 性 | Al_2O_3 , B_4C , 金刚石(金属结合) TiN , TiC , B_4C , Al_2O_3 , WC (致密烧结体) | 切削工具 |
| | 硬 度 | Al_2O_3 , B_4C , 金刚石(粉状) | 研磨材料 |
| 功 能 陶 瓷 | 绝缘性 | Al_2O_3 (高纯致密烧结体,薄片状) BeO (高纯致密烧结体) | 集成电路衬底,散热性绝缘衬底 |
| | 介电性 | BaTiO_3 (致密烧结体) | 大容量电容器 |
| | 压电性 | $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (经极化致密烧结体) | 振荡元件,滤波器 |
| | | ZnO (定向薄膜) | 表面波延迟元件 |
| | 热电性 | $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (经极化致密烧结体) | 红外检测元件 |

续表

| 分类 | 特 性 | 典 型 材 料 及 状 态 | 主 要 用 途 |
|------------------|-------|---|--------------|
| 功 能 陶 瓷 | 铁电性 | PLZT(致密透明烧结体) | 图象记忆元件 |
| | 离子导电性 | β - Al_2O_3 (致密烧结体) | 钠硫电池 |
| | | 稳定 ZrO_2 (致密烧结体) | 氧量敏感元件 |
| | 半 导 体 | $\text{LaCrO}_3, \text{SiC}$ | 电阻发热体 |
| | | BaTiO_3 (控制显微结构) | 正温度系数热敏电阻 |
| | | SnO_2 (多孔质烧结体) | 气体敏感元件 |
| | | ZnO (烧结体) | 变阻器 |
| | 软磁性 | $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (致密烧结体) | 记忆运算元件,磁芯,磁带 |
| | 硬磁性 | $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (致密烧结体) | 磁铁 |

陶瓷材料的各种性能都是由其化学组成、晶体结构和显微组织所决定的。下面将介绍常用工程陶瓷的成分、组织结构与性能。

14.2 陶瓷材料的几种典型结构

陶瓷是由金属(类金属)和非金属元素之间形成的化合物。这些化合物的结合键主要是离子键或共价键。它们可以是结晶型的,如 MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC 等,也可以是非晶型的,如玻璃,甚至有些化合物在一定条件下可由非晶型转变为结晶型,如玻璃陶瓷。

14.2.1 离子晶体陶瓷结构

离子晶体陶瓷的结构类型很多,这里仅介绍几种最常见的晶体结构。第一章已介绍过几种典型离子晶体结构。 MgO , NiO , FeO 等具有 NaCl 型结构; ZrO_2 , VO_2 , ThO_2 等具有 CaF_2 型结构,如图 1-31(b),(d)所示。

Al_2O_3 , Cr_2O_3 等属于刚玉结构型,如图 14-1。氧离子占密排六方结点位置,铝离子配置在氧离子组成的八面体间隙中,但只填 $2/3$,如图 14-1(b)。铝离子的排列要满足铝离子之间的间距最大,因此每三个相邻的八面体间隙,就有一个是有规律地空着,如图 14-1(a)。每晶胞有 6 个氧离子,4 个铝离子。

CaTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 等具有钙钛矿型结构,如图 14-2。原子半径较大的钙离子与氧离子作立方最密堆积、半径较小的钛离子位于氧八面体间隙中,构成钛氧八面体 $[\text{TiO}_6]$ 。

钛离子只占全部八面体间隙的 $\frac{1}{4}$ 。每个晶胞中钛离子 1 个,钙离子 1 个,氧离子 3 个。

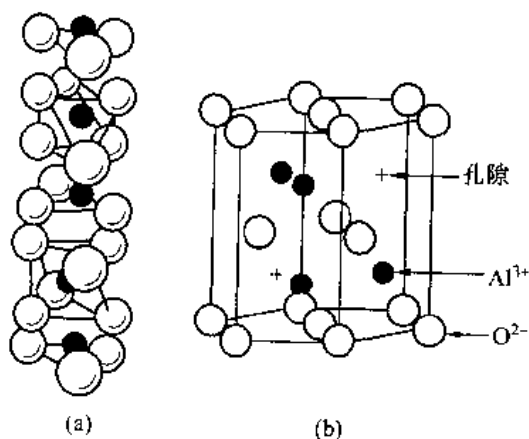


图 14-1 Al_2O_3 晶体结构

14.2.2 共价晶体陶瓷结构

共价晶体陶瓷多属金刚石结构,如图 1-28,或由其派生出的结构。

SiC 结构与金刚石结构类似,只不过将位于四面体间隙的碳原子全换成了硅原子,如图 14-3,属面心立方点阵,单胞拥有硅,碳原子各 4 个。

SiO₂ 也属面心立方点阵,如图 14-4。每个硅原子被 4 个氧原子包围,形成[SiO₄]四面体,如图 14-5(b)。四面体之间又都以共有顶点的氧原子互相连结。若四面体(如图 14-5(a))长程有序连接,则形成晶态 SiO₂,这个单胞共有 24 原子,其中 8 个硅,16 个氧。纯 SiO₂ 高温时具有这种晶体结构。

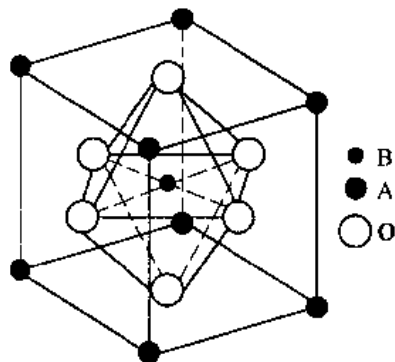


图 14-2 钙钛矿结构

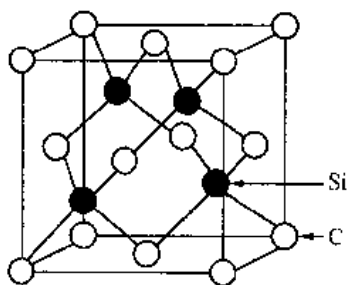


图 14-3 SiC 结构

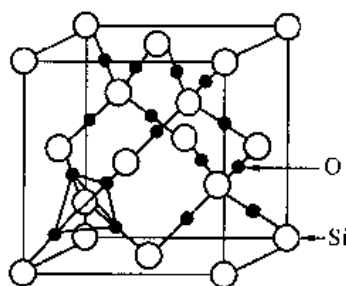


图 14-4 SiO₂ 结构

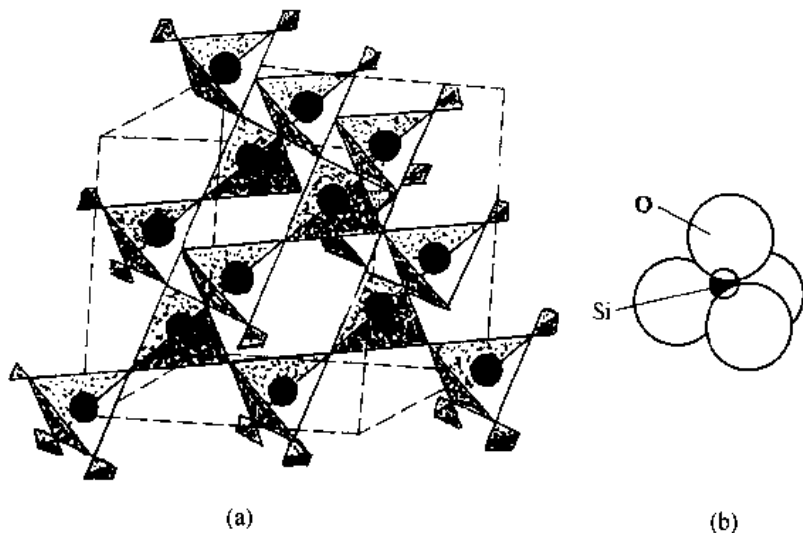


图 14-5 SiO₂ 空间网络结构

(a)[SiO₄]四面体空间网络 (b)[SiO₄]四面体

14.2.3 非晶型陶瓷结构

硅酸盐的基本结构[SiO₄]四面体中的原子结合即有离子键又有共价键,结合力很强。然而这种结合对四面体中的氧原子来说其外层电子不是 8 个,而是 7 个。氧原子为克服

电子的不足,可从金属那里获得电子即 SiO_4^- 和金属结合,或每个氧原子再和另一个硅原子共用一对电子对,形成多面体群。每个氧原子都是搭桥原子,连接两个硅原子。如果四面体长程有序排列即为晶态 SiO_2 ,若短程有序排列即为玻璃结构,如图 14-6。纯 SiO_2 即使在液态也具有很强粘性,使之难以加工成型。如果加入一些 Na_2O , CaO 等,引入了正的金属离子,氧离子可以从金属那里获得电子,成为非桥氧离子,打断玻璃态的网形结构,使玻璃高温时成熟塑性的,便于加工成各种形状。

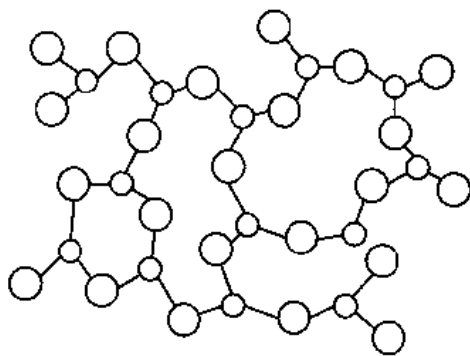


图 14-6 玻璃的网形结构

陶瓷材料主要是离子键与共价键化合物。虽然其晶体结构中也存在位错,如金刚石结构的滑移面为 $\{111\}$ 、全位错的柏氏向量为 $\frac{1}{2}[110]$,但由于共价键结合力强,点阵阻力大,使位错难以运动。共价键具有方向性,相对位移会破坏共价键,故共价陶瓷是脆性的,但具有极高的硬度和熔点。

NaCl 型等离子晶体中,位错的运动需正负离子成对跨过滑移面,静电作用很强,一般也不能滑移,故也是脆性的。

14.3 陶瓷的显微结构

陶瓷的显微结构是决定其各种性能的最基本的因素之一。陶瓷的显微结构主要包括不同的晶相和玻璃相,晶粒的大小及形状,气孔的尺寸及数量,微裂纹的存在形式及分布。

14.3.1 晶粒

陶瓷主要由取向各异的晶粒构成,晶相的性能往往能表征材料的特性。例如,刚玉瓷具有强度高、耐高温、绝缘性好、耐腐蚀等优点。这是因为 Al_2O_3 晶体是一种结构紧密,离子键强度很大的晶体。 Al_2O_3 含量越高,玻璃相越少,气孔也越少,其性能也越好。

陶瓷制品的原料是细颗粒,烧结后的成品不一定获得细晶粒。这是因为烧结过程中要发生晶粒的生长。陶瓷生产中控制晶粒大小十分重要。例如,瓷料组成为细颗粒($< 1\mu\text{m}$ 的颗粒占 90.2%)的 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$, 8% 的油酸为粘结剂,在 1910°C 真空烧结,分别保温 15 分、60 分、120 分,平均晶粒尺寸分别为 $54.3\mu\text{m}$, $90.5\mu\text{m}$, $193.7\mu\text{m}$,可见保温时间越短晶粒尺寸越小。测定常温抗折强度分别为 $205\text{MN}/\text{m}^2$, $138\text{MN}/\text{m}^2$, $74\text{MN}/\text{m}^2$,可见晶粒越细强度越高。如果瓷料中加入 1% MgO ,在烧结过程中,在 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶粒之间形成镁铝尖晶石薄层,把 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶粒包围,可防止其长大,使之成品为细晶结构,还可大幅度提高其抗折强度。

晶粒的形状对材料的性能影响也很大。例如 $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷的晶粒呈针状, $\beta-\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶粒呈颗粒状或短干状,前者抗折强度比后者几乎高一倍。

晶粒越细,强度越高的原因是晶界上由于质点排列不规则,易形成微观应力。陶瓷的烧成后的冷却过程中,在晶界上会产生很大应力,晶粒越大,晶界应力越大,对于大晶粒甚

至可出现贯穿裂纹。由 Griffith 公式,断裂应力与裂纹尺寸的平方根成反比,陶瓷中的已有裂纹,将会大大降低断裂强度。

14.3.2 玻璃相

玻璃相是陶瓷烧结时各组成物及杂质产生一系列物理、化学变化后形成的一种非晶态物质,它的结构是由离子多面体(如硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$)构成短程有序排列的空间网络。

玻璃相的作用是粘结分散的晶相,降低烧结温度,抑制晶粒长大和填充气孔。玻璃相熔点低,热稳定性差,导致陶瓷在高温下产生蠕变。因此工业陶瓷必须控制玻璃相的含量,一般为 20%~40%,特殊情况下可达 60%。

14.3.3 气相

气相指陶瓷孔隙中的气体即气孔,是陶瓷生产过程中形成,并被保留下来的。气孔对陶瓷性能有显著影响,它使陶瓷密度减小,并能减振,这是有利的一面,但使陶瓷强度下降,介电损耗增大,电击穿强度下降,绝缘性降低,这是不利的。因此生产上要控制气孔数量,大小及分布。一般希望降低气孔体积分数,一般气孔占 5%~10%,力求气孔细小,呈球形,分布均匀。但有时需增加气孔,如保温陶瓷和过滤多孔陶瓷等气孔率可达 60%。

14.4 陶瓷材料制造工艺

陶瓷的种类繁多,生产制作过程各不相同,但一般都要经历以下三个阶段:坯料制备、成型与烧结。

14.4.1 坯料制备

采用天然的岩石、矿物、粘土等作为原料时,一般要经过原料粉碎—精选(除去杂质)—磨细—配料(保证制品性能)—脱水(控制坯料水份)—练坯、陈腐(去除空气)等过程。

当采用高纯度可控的人工合成粉状化合物作原料时,在坯料制备之前如何获得成分、纯度及粒度均达到要求的粉状化合物是坯料制备的关键。微米陶瓷,纳米陶瓷的制造成功均与粉状化合物的制备有关。

原料经过坯料制备以后,根据成型工艺要求,可以是粉料、浆料或可塑泥团。

14.4.2 成型

陶瓷制品成型方法很多,按坯料的性能可分为三类:可塑法,注浆法和压制法。

可塑法又叫塑性料团成型法。坯料中加入一定量水份或塑化剂,使之成为具有良好塑性的料团,通过手工或机械成型。

注浆法又叫浆料成型法。它是把原料配制成浆料,注入模具中成型。分为一般注浆成型和热压注浆成型。

压制法又叫粉料成型法。它是将含有一定水份和添加剂的粉料,在金属模具中用较高的压力压制成型,与粉末冶金成型方法完全一样。

14.4.3 烧结

陶瓷制品成型后还要进行烧结。未经烧结的陶瓷制品称为生坯,生坯经初步干燥之后即可涂釉,或直接送去烧结。生坯是由许多固相粒子堆积起来的聚积体。颗粒之间除

了点接触外,尚存在许多孔隙,因此没有多大强度,必须经高温烧结后才能使用。

陶瓷生坯在加热过程中不断收缩,并在低于熔点温度下变成致密、坚硬的具有某种显微结构的多晶烧结体,这种现象称为烧结。

烧结时,主要发生晶粒尺寸及其外形的变化和孔隙尺寸及形状的变化,如图 14-7。生坯气孔是连通的,颗粒之间是点接触。在烧结温度下,以表面能的减少为驱动力,物质通过不同的扩散途径向颗粒点接触的颈部和气孔部位填充,使颈部渐渐扩大,减小气孔体积,细小颗粒之间开始形成晶界,并不断扩大晶界,使坯体致密化,连通的气孔缩小为孤立的气孔,分布在几个晶粒交界处。晶界上的物质继续向气孔扩散,使之进一步致密化,直到气孔基本排除。一般气孔体积分数小于 10%。烧结过程中,晶粒将不断长大,长大方式也是大晶粒吞食小晶粒。烧结后,坯体体积减少,密度增加,强度、硬度增加。微观的晶相并没发生变化,只是变得更致密,结晶程度更高。

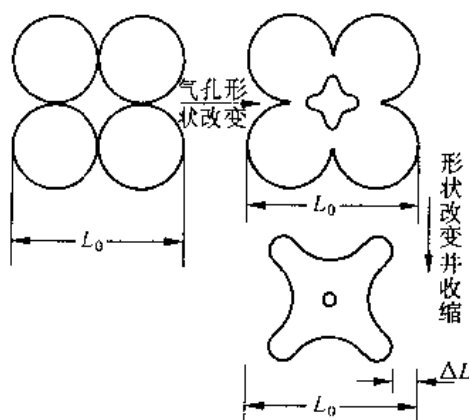


图 14-7 烧结现象示意图

常见的烧结方法有:热压或热等静压法;液相烧结法;反应烧结法。

热压或热等静压都是压力和温度的联合作用下,使之烧结,烧结速度快,致密度高,由于烧结时间短,晶粒来不及长大,因此具有很好的力学性能。

液相烧结可得到完全紧密的陶瓷产品,例如在烧结 Al_2O_3 陶瓷时加入少量 MgO ,可形成低熔点的玻璃相,玻璃相沿各颗粒的接触界面分布,原子通过液体扩散传输,扩散系数大,使烧结速度加快。其缺点对陶瓷高温强度有损坏,高温易蠕变。

反应烧结是烧结过程中伴有固相反应,如 Si_3N_4 陶瓷的烧结。将硅粉放在氮气中加热,硅粉与气相反应



当坯的表面生成 Si_3N_4 薄膜后,反应由气—固反应变为固相内部的反应,氮气很难扩散到内部,故烧结时间要长达几十个小时,烧结温度高达 1400°C 时,产品中仍然有 1%~5% 的硅没有参加反应。反应烧结的优点是无体积收缩,适合制备形状复杂,尺寸精度高的产品,但致密度远不及热压法,烧结后仍在有 15%~30% 的总气孔率。为增加致密度,可在瓷料中加入 MgO 、 Al_2O_3 等金属氧化物,形成低熔点玻璃相,增加成品致密度,使之接近理论密度。

14.5 陶瓷材料的脆性及增韧

14.5.1 陶瓷材料的脆性

脆性是陶瓷材料的特征,在外力作用下,断裂无先兆。其直观表现是抗机械冲击性差,抗温度急变性差。脆性的本质与陶瓷材料主要是共价键,离子键有关。陶瓷的滑移系数少,位错的柏氏矢量大,键的结合力强,位错运动的点阵阻力即派—纳力高,使位错难于运

动。如果产生相对滑移,将破坏结合键,引起破断。陶瓷的屈服强度比金属材料高得多,通常陶瓷的屈服强度为 $E/30$,而金属为 $E/10^3$ 。陶瓷的理论屈服强度虽然很高,但实际断裂强度都很低,这与陶瓷内存在大量微裂纹,引起应力集中有关。陶瓷抗压强度约为抗拉强度的 15 倍,这是因为压缩时,裂纹或闭合,或缓慢扩展。而拉伸时,裂纹达到临界尺寸就将失稳,立即断裂。

14.5.2 改善陶瓷脆性的途径

1. 降低陶瓷的微裂纹尺寸

由 6.6 节(6-13) 式可知材料的断裂应力不恒定,随材料中存在的裂纹尺寸而变化,裂纹是否扩展决定于 $\sqrt{a\pi} \cdot \sigma$,此量可测量。断裂力学将裂纹扩展时的 $\sqrt{a\pi} \cdot \sigma$ 称为断裂韧性 K_{IC} 。即:
 $\sigma = K_{IC} / \sqrt{a\pi}$, K_{IC} 是材料固有的性能。由上式可知,断裂强度 σ 与裂纹尺寸的平方根成反比(a 为裂纹尺寸之半),裂纹尺寸越大,断裂强度越低。所以提高强度的方法是:获得细小晶粒,防止晶界应力过大产生裂纹,并可降低裂纹尺寸。此外降低气孔所占分数,降低气孔尺寸也可提高强度。

2. 陶瓷的相变增韧

和金属材料一样,陶瓷材料也存在相反应及同素异构转变。图 14-8 为 $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 相图。纯 ZrO_2 冷却时,会发生晶型的转变,在 1000°C 左右,正方 ZrO_2 转变为单斜系 ZrO_2 ,类似马氏体相变,伴随 3% ~ 5% 体积膨胀。在转变温度上下循环加热和冷却,可使纯 ZrO_2 变成粉末。当加入足够量 CaO ,可与 ZrO_2 完全互溶,并成为稳定的立方 ZrO_2 ,从室温一直到熔化都不改变,见相图中立方 ZrO_2 单相区。这种稳定的 ZrO_2 是一种实用的耐热材料。当 CaO 数量较少时,可获得部分稳定的 ZrO_2 ,其组织为单斜和立方 ZrO_2 ,如图 14-8 中单斜 ZrO_2 + 立方 ZrO_2 两相区。对部分稳定化的 ZrO_2 材料,加热到高温变为正方 ZrO_2 + 立方 ZrO_2 ,冷却时发生正方 ZrO_2 → 单斜 ZrO_2 转变,使 ZrO_2 陶瓷韧性大为增加,这就是相变增韧陶瓷。

相变增韧也可适用于不同陶瓷基体中。图 14-9 是四种陶瓷添加 ZrO_2 后对断裂韧性影响的示意图,由图可见添加 ZrO_2 各种陶瓷韧性成倍增加。相变增韧的机理是未稳定的

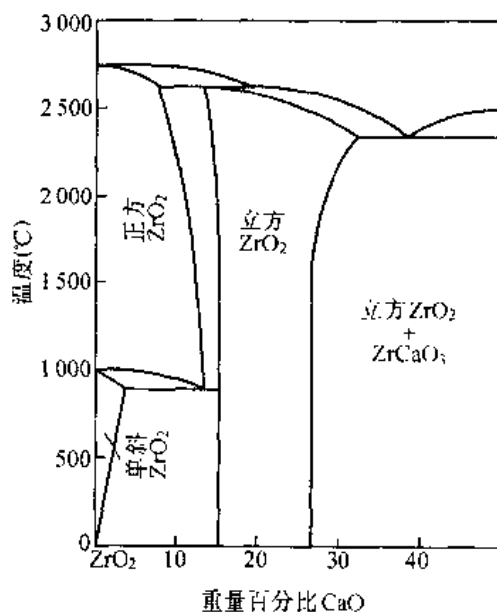


图 14-8 $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 相图

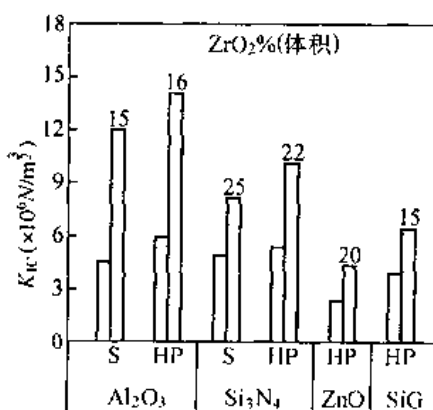


图 14-9 ZrO_2 对四种不同陶瓷的增韧效果

S—普通烧结;HP—热压烧结

ZrO₂ 弥散分布在陶瓷基体中,由于两者具有不同的热膨胀系数,烧结后的冷却过程中,ZrO₂ 粒子受到基体的压应力时,正方 ZrO₂ 转变为单斜 ZrO₂ 受抑制,当 ZrO₂ 粒子十分小时,其转变温度可降至室温以下,即室温下为正方 ZrO₂。当材料受外力时,基体对 ZrO₂ 粒子压力减小,抑制作用松弛,正方 ZrO₂ 转变为单斜 ZrO₂,体积膨胀,引起基体产生微裂纹,从而吸收了主裂纹扩展的能量,达到增加断裂韧性的效果。

3. 纤维补强

利用强度及弹性模量均较高的纤维,使之均匀分布于陶瓷基体中。当这种复合材料受到外加负荷时,可将一部分负荷传递到纤维上去,减轻了陶瓷本身的负担,其次瓷体中的纤维可阻止裂纹的扩展,从而改善了陶瓷材料的脆性。

14.6 工程陶瓷材料简介

本节主要讨论常用工程陶瓷材料的种类、性能及应用。

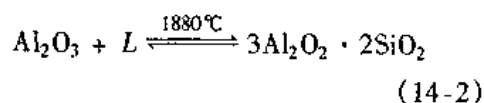
14.6.1 普通陶瓷

普通陶瓷是用粘土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),长石($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$),石英(SiO_2)为原料,经配料,成型,烧结而制成。组织中主晶相为莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)占 25% ~ 30%,次晶相为 SiO_2 ;玻璃相占 35% ~ 60%,是以长石为溶剂,在高温下溶解一定量的粘土和石英而形成的液相冷后所得到的;气相占 1% ~ 3%。该陶瓷质地坚硬,不导电,能耐 1200℃ 高温,加工成型性好,成本低廉。缺点含较多玻璃相,高温下易软化,强度较低,耐高温性能及绝缘性能不如特种陶瓷。这类陶瓷产量大,广泛应用于电气、化工、建筑、纺织等工业部门。用作工作温度低于 200℃ 的酸碱介质容器、反应塔管道、供电系统的绝缘子、纺织机械中的导纱零件等。

14.6.2 特种陶瓷

1. 氧化铝陶瓷

它是以 Al_2O_3 为主要成分,含有少量 SiO_2 的陶瓷。 SiO_2 — Al_2O_3 相图如图 14-10。在 1880℃,刚玉(Al_2O_3)和液相 L 发生包晶反应生成不稳定化合物莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)。



根据 Al_2O_3 含量不同可分为 75 瓷(75% Al_2O_3),又称刚玉-莫来石瓷、95 瓷(95% Al_2O_3),和 99 瓷(99% Al_2O_3),后两者称为刚玉瓷。氧化铝陶瓷中 Al_2O_3 含量越高,玻璃相越少,气孔也越少,其性能也越好,但工艺复杂,成本高。

氧化铝瓷强度比普通瓷高 2 ~ 3 倍,甚至 5 ~ 6 倍,仅次于金刚石、碳化硼、立方氮化硼和碳化硅,有很好的耐磨性;刚玉瓷抗高

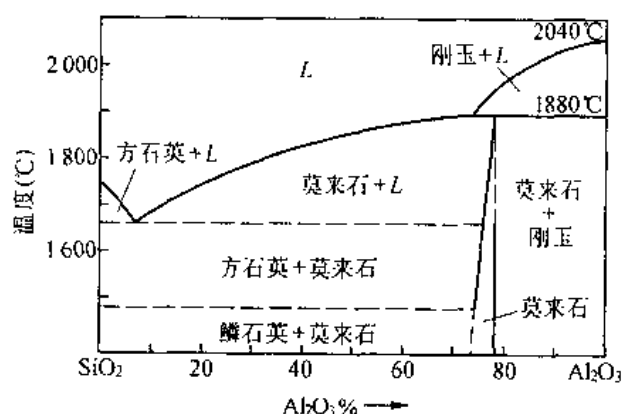


图 14-10 SiO_2 — Al_2O_3 相图

温蠕变能力强,耐高温;耐蚀性及绝缘性也好。主要缺点是脆性大,抗热震性差,不能承受环境温度剧变。主要用于作内燃机的火花塞,火箭,导弹流罩,轴承,活塞,切削刀具,石油及化工用泵的密封环,熔化金属的坩埚及高温热电偶套管等。

2. 其他高熔点的氧化物陶瓷

BeO , CaO , ZrO_2 , CeO_2 , UO_2 , MgO 等的熔点均在 2000°C 附近,甚至更高,具有一些特殊优异的性能。如氧化镁陶瓷耐高温,抗熔融金属腐蚀,可用作坩埚,熔炼高纯度 Fe , Cu , Mo , Mg , V , Th 及其合金。氧化锆陶瓷耐高温,耐腐蚀,室温下为绝缘体,但 1000°C 以上为导体,可用作熔炼 Pt , Pd , Rh 等金属的坩埚和高温电极。氧化铍陶瓷导热性高和金属相近,抗热震性好,可作高频电炉的坩埚及高温绝缘的电子元件。由于铍的吸收中子截面小,故氧化铍陶瓷还可用作核反应堆的中子减速剂和反射材料。

3. 非氧化物工程陶瓷

碳化物如 SiC , B_4C ;氮化物如 BN , Si_3N_4 等难熔化合物为主晶相的陶瓷具有优异的性能。

碳化硅陶瓷的最大优点高温强度高,在 1400°C 时,其抗弯强度保持在 $500 \sim 600\text{MPa}$,而其他陶瓷在此温度下强度已显著降低。其次导热性好,仅次于氧化铍陶瓷。热稳定性,耐蚀性,耐磨性均相当好。主要用于制造火箭尾喷管的喷嘴,浇注金属的浇道口,炉管,燃气轮机叶片,高温轴承,热交换器及核燃料包封材料等。

氮化硼陶瓷,属共价晶体,其晶体结构与石墨相近为六方系,故有白石墨之称。具有良好耐热性和导热性,其导热率与不锈钢相当,而膨胀系数比金属和其他陶瓷低得多,抗热震性和热稳定性均较好。高温绝缘性好,在 200°C 的是绝缘体。化学稳定性高,能抗多种熔融金属侵蚀。硬度比其他陶瓷低,可进行切削加工,并具有自润滑性。常用于制造热电偶套管、熔炼半导体金属的坩埚和冶金用高温容器和管道、高温轴承、玻璃制品成型模、高温绝缘材料等。

近年来,在 Si_3N_4 中添加一定数量的 Al_2O_3 构成新型陶瓷材料叫赛伦陶瓷。它可用常压烧结法达到或接近热压烧结氮化硅陶瓷的性能,是目前强度最高,具有优异化学稳定性,耐磨性,热稳定性的陶瓷。

综上所述,陶瓷品种繁多,并具有许多优异性能,在工程结构中,得到越来越广泛的应用。随结构陶瓷的发展,种类繁多,用途各异的功能陶瓷不断涌现。导电陶瓷、压电陶瓷、磁性陶瓷、光学陶瓷(例如光导纤维,激光材料)、敏感陶瓷、超导陶瓷等正在各个领域发挥着巨大作用。

习 题

1. 何为传统上的“陶瓷”?何为工程陶瓷?两者在成分上有何异同。
2. 陶瓷材料可应用在哪些领域?它有哪些特点?
3. 玻璃的结构如何?生产中如何改善玻璃的成型性?
4. 陶瓷材料为何是脆性的?为什么抗拉强度常常远低于理论强度?
5. 何为反应烧结?何为液相烧结?各有何优缺点?
6. 改善陶瓷脆性的途径有哪些?试说明机理。
7. 何为陶瓷的相变增韧?试说明其机制。

第十五章 复合材料

随着原子能、航天、航空、电子工业、通讯技术以及机械和化工工业的发展,对材料性能要求越来越高,除了要求材料具有高的比强度、比模量、耐高温、耐疲劳等以外,还对耐磨性、尺寸稳定性、减震性、无磁性、绝缘性等提出特殊要求,这对单一材料来说是不易实现的。若采用复合技术,把一些具有不同性能的材料复合起来,取长补短,就可实现这些特殊性能要求,于是出现了现代复合材料。

15.1 复合材料的基本概念

15.1.1 复合材料的定义

复合材料是由两种或两种以上性质不同的材料组合起来的一种多相固体材料。它不仅保留了组成材料各自的优点,而且具有单一材料所没有的优异性能。

复合材料的组分是人为有意选择和设计的,材料至少有两种独立不相同的相,其性能取决于每种组分相及其相应的含量、尺寸和分布状态,组分相必须有重复的几何形状,这样在相当大的范围内可以把材料看成是均匀的,因此,复合材料具有单一组分所没有的优良性能。

为有效地利用材料,人们在不同的材料之间进行复合(主要有金属之间、非金属之间和金属与非金属之间),这样既保持材料各自原来的特性,又有组合后新的特性,从而充分发挥材料性能潜力。这已成为改善材料性能的一种主要手段,已引起人们足够的重视,新型复合材料的研制和应用也越来越广泛。21 世纪材料的发展将以复合材料为代表,人们的衣食住行都将离不开复合材料,复合材料将占国民经济所有结构材料的 70% ~ 80%。

15.1.2 复合材料的分类

复合材料的种类很多,见表 15-1,由表可见,按基本材料的类别可将复合材料分为两类:①非金属基复合材料,如塑料(树脂)基复合材料、橡胶基复合材料等;②金属基复合材料,如铝基、铜基、镍基、钛基复合材料等。按照增强材料的种类可将复合材料分为三类:①纤维增强复合材料;②颗粒增强复合材料,如金属陶瓷;③叠层复合材料,如双层金属材料、三层(钢-铜-塑料)复合材料等。这三类增强材料中,以纤维增强复合材料发展最快,应用最广。

表 15-1 复合材料的种类

| | | 金属材料 | 无机材料 | | 有机材料 | | |
|------|-----|-------------|-------------|-----------|------------|---------------------------|------------|
| | | | 陶 瓷 | 水 泥 | 木 材 | 塑 料 | 橡 胶 |
| 金属材料 | | FRM 双金属 | FRC 金属陶瓷 | 钢筋混 凝土 | | FRP FRTP | 轮 胎 缓冲材 |
| 无机材料 | 陶 瓷 | FRM 超硬合金 | FRC 增强陶瓷 | CRC | | FRP FRTP | 轮带 |
| | 水 泥 | | | | | 树脂混凝土 | 胶浆水泥 |
| | 其 它 | | | 石棉水泥板 | | GFRP BFRP | 碳黑增 强橡胶 |
| 有机材料 | 木 材 | | | 水泥刨花板 | | WPC GRTP 胶合板 装饰板 | |
| | 塑 料 | | | | WPC 装饰板 | 复合层压模 合成革高分 子合金 | |
| 其 它 | | | | | | 泡沫造革 | 橡胶布 |

15.1.3 复合材料的命名

复合材料的命名国内外都没有一个统一的规定,共同的趋势是由增强材料和基体材料的名称命名。命名方法主要有以下四种:

1. 以基体为主命名。如金属基复合材料。

2. 以增强材料为主命名。如碳纤维增强复合材料。

3. 基体和增强材料并用。这种命名方法常指某一具体复合材料,一般增强材料名称在前,基体材料名称在后,最后加“复合材料”而成。如碳纤维增强铝合金复合材料,为简化起见,常写成 C/Al 复合材料。

4. 商业名称命名。如玻璃钢。

15.2 复合材料的增强机制

15.2.1 粒子增强型复合材料的增强机制

这种复合材料可按颗粒尺寸大小和数量分为①弥散强化复合材料,其粒子直径 $0.1 \sim 0.01\mu\text{m}$ 、体积分数约 $1\% \sim 15\%$;②颗粒增强复合材料,粒子直径为 $1 \sim 50\mu\text{m}$ 、体积分数大于 20% 。

1. 弥散强化复合材料的增强机制

由一种或多种材料的微粒弥散、均匀地分布在基体材料内,所形成的材料为弥散强化复合材料。这类材料在承受载荷时,弥散均匀分布的增强粒子将阻碍导致基体塑性变形的位错运动(金属基)或分子链运动(高聚物基)。特别是增强粒子大都是熔点较高、硬度

高、化学稳定性好的化合物,所以粒子加入后使常温下材料的强度、硬度有所提高,且使高温下材料强度的下降幅度减少。其强化效果与粒子直径、体积分数有关,质点尺寸越小体积分数越高,强化效果越好。

2. 颗粒增强复合材料的增强机制

这类复合材料是用金属或高分子聚合物把具有耐热性、硬度高但不耐冲击的金属氧化物、碳化物、氮化物粘结在一起而形成的材料。它具有基体材料脆性小、耐冲击的优点,又具有陶瓷的高硬度及高耐热性,显示了突出的复合效果。由于强化相颗粒较大,它对位错的滑移(金属基)或分子链运动(聚合物基)已没有多大的阻碍作用,强化效果并不显著。但这种复合材料主要不是提高强度,而是为了改善耐磨性或提高综合力学性能,如硬质合金。

15.2.2 纤维增强复合材料的增强机制

纤维增强复合材料是由高强度、高模量、连续(长)纤维或不连续(短)纤维与基体(树脂或金属陶瓷等)复合而成。这类复合材料的增强效果,取决于纤维的特性,基体只起到传递力的作用。纤维的特性与纤维与基体界面上的物理、化学因素,及纤维的含量、长度、排列方式等因素有关。为达到纤维增强的效果,必须遵循以下原则。

(1)该类复合材料主要靠增强纤维承受外加载荷。为此,增强纤维要选用强度和弹性模量均高于基体的纤维,两种材料复合后,在受力且应变相同时,它们承受的压力之比等于二者弹性模量之比,弹性模量大,承受的压力也大。而基体要选择软而富有延展性的材料。纤维的尺寸越细,复合材料强度越高。

(2)纤维和基体之间要有一定的相溶性或浸润性。两者之间的相溶性,即保证所受力能通过界面传递给纤维。若相溶性不好,就必须对纤维进行涂覆来改善,如碳纤维/铝复合材料中,先在碳纤维表面涂敷或电镀一薄层铜或镍。若相溶性过强,会使纤维与基体界面结合力过大,(当材料受力破坏时,纤维从基体中拔出时要消耗能量)会使纤维失去拔出能,使材料呈脆性断裂。所以要有适当的相溶性。

(3)纤维排列方向要与构件受力方向一致,才能充分发挥增强作用。因为纤维增强中复合材料是各向异性的均质材料,沿纤维方向抗拉强度最高,而纤维垂直方向抗拉强度最低,所以纤维在基体中的排列和成型构件的受力应合理配合。

(4)纤维与基体的热膨胀系数应匹配,不能相差过大,否则会在热胀冷缩过程中引起纤维和基体结合强度降低。且纤维与基体之间不能发生使结合强度降低的化学反应。

(5)纤维所占体积分数、长度、长度和直径比(L/d)等必须满足一定要求,通常纤维的体积分数越高、越长、越细,增强效果越好。

单向纤维增强复合材料在单向拉伸时,其断裂强度 σ_c 和弹性模量 E_c 与各组分材料性能关系如下(推导过程略)

$$\sigma_c = K_1[\sigma_f V_f + \sigma_m(1 - V_f)]$$

$$E_c = K_2[E_f V_f + E_m(1 - V_f)]$$

式中: σ_f 为纤维强度, σ_m 为基体强度, E_f 为纤维弹性模量, E_m 为基体弹性模量, V_f 为纤维体积分数, K_1, K_2 为与界面强度有关的常数。

由上述两式可见,当 $\sigma_f \gg \sigma_m$ 和 $E_f \gg E_m$ 时,复合材料的强度和弹性模量主要由纤维

的强度、弹性模量和体积分数决定,并随纤维体积分数的增加而呈线性增加。因此可以明确地说明纤维增强复合材料的力学性能取决于纤维和基体的性能、纤维的体积分数、纤维与基体界面的结合强度,还与纤维的排列、分布方式、断裂形式有关。

15.3 复合材料的性能特点

不同种类的复合材料具有不同的性能特点。对非均质多相复合材料一般具有如下特点:

15.3.1 高的比强度和比模量

由表 15-2 可以看出,复合材料一般都具有较高的比强度和比模量。如碳纤维-环氧树脂复合材料其比强度比钢高 7 倍,比模量比钢高 3 倍等。

表 15-2 金属与纤维增强复合材料性能比较

| | 密度 g/cm^3 | 抗拉强度 $\times 10^3 \text{Nm/kg}$ | 拉伸模量 $\times 10^5 \text{Nm/kg}$ | 比强度 $\times 10^6 \text{Nm/kg}$ | 比模量 $\times 10^8 \text{Nm/kg}$ |
|------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 钢 | 7.8 | 1.03 | 2.1 | 0.13 | 27 |
| 铝 | 2.8 | 0.47 | 0.75 | 0.17 | 27 |
| 钛 | 4.5 | 0.96 | 1.14 | 0.21 | 25 |
| 玻璃钢 | 2.0 | 1.06 | 0.4 | 0.53 | 20 |
| 高强度碳纤维 - 环氧 | 1.45 | 1.5 | 1.4 | 1.03 | 97 |
| 高模量碳纤维 - 环氧 | 1.6 | 1.07 | 2.4 | 0.67 | 150 |
| 碳纤维 - 环氧 | 2.1 | 1.38 | 2.1 | 0.66 | 100 |
| 有机纤维 PRD - 环氧 | 1.4 | 1.4 | 0.8 | 1.0 | 57 |
| SiC 纤维 - 环氧 | 2.2 | 1.09 | 1.02 | 0.5 | 46 |
| 碳纤维 - 铝 | 2.65 | 1.0 | 2.0 | 0.38 | 75 |

15.3.2 良好的抗疲劳性能

纤维复合材料特别是纤维树脂复合材料对缺口、应力集中敏感性小,且纤维与基体界面能够阻止疲劳裂纹扩展并改变裂纹扩展方向,因此纤维复合材料有较高的疲劳极限。如金属材料的疲劳极限为抗拉强度的 40% ~ 50%,而碳纤维复合材料可达 70% ~ 80%。

15.3.3 优良的高温性能

能在高温下保持高强度的纤维,用它作为增强纤维时,可显著提高复合材料的耐高温性能。如铝合金在 300℃ 时强度由 500MN/m² 降到 30 ~ 50MN/m²,弹性模量几乎为零,当用碳纤维或碳纤维增强后,在此温度强度和弹性模量基本上与室温相同。

15.3.4 减震性好

因为结构的自振频率与材料比模量的平方根成正比,而复合材料的比模量高,因此可以较大程度地避免构件在工作状态下产生共振。又纤维与基体界面有吸收振动能量的作

用,故即使产生振动也会很快地衰减下来。所以纤维增强复合材料有良好的减震性。

15.3.5 破断安全性好

纤维复合材料中有大量独立的纤维,平均每平方厘米面积上有几千到几万根纤维,当纤维断裂时,载荷就会重新分配到其他未破断的纤维上。因为构件不致在短期内突然断裂,所以破断安全性好。

15.4 常用复合材料

15.4.1 纤维增强复合材料

1. 增强纤维材料

(1)玻璃纤维 玻璃纤维是将熔化的玻璃以极快的冷却速度拉成细丝而制得。按玻璃纤维中 Na_2O 和 K_2O 含量的不同,可分为无碱纤维(含碱量 $< 2\%$)、中碱纤维(含碱量 $2\% \sim 12\%$)、高碱纤维(含碱量 $> 12\%$)。随含碱量增加,玻璃纤维强度、绝缘性、耐腐蚀性能降低,因此高强度玻璃纤维增强复合材料多用无碱玻璃纤维。

玻璃纤维的特点:强度高,抗拉强度可达 $1\,000 \sim 3\,000 \text{ MN/m}^2$;弹性模量为 $3 \sim 5 \times 10^4 \text{ MN/m}^2$;密度小,为 $2.5 \sim 2.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$;与铝相近,是钢的 $1/3$;比强度和比模量较高;化学稳定性好;不吸水;不燃烧;尺寸稳定;隔热;吸音;绝缘等。缺点是脆性大;耐热性低, 250°C 以上开始软化。但因价格便宜;制作方便,因而被广泛应用。

(2)碳纤维和石墨纤维 碳纤维是将人造纤维(粘胶纤维、聚丙烯腈纤维等)在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 空气中加热并施加一定张力进行预氧化处理,然后在氮气的保护下,在 $1\,000 \sim 1\,500^\circ\text{C}$ 的高温下进行碳化处理而制得。其含碳量可达 $85\% \sim 95\%$ 。由于它具有高强度,而称之为高强度碳纤维,也称 II 型碳纤维。若将碳纤维在 $2\,500 \sim 3\,000^\circ\text{C}$ 的高温下进行石墨化处理,这种碳纤维中石墨晶体的层面有规则地沿纤维方向排列,具有高的弹性模量,又称石墨纤维,也称 I 型碳纤维。碳纤维的特点是:密度小($1.33 \sim 2.0$);弹性模量高($2.8 \sim 4 \times 10^5 \text{ MN/m}^2$);高温和低温性能好,在 $1\,500^\circ\text{C}$ 以上惰性气体中强度不变,在 -180°C 下脆性增加;导电性好。缺点脆性大;易氧化;与基体结合力差。

(3)硼纤维 用化学沉积法将非晶态硼涂敷到钨丝或碳丝上而制得。它具有高熔点($2\,300^\circ\text{C}$)、高强度($2\,450 \sim 2\,750 \text{ MN/m}^2$)、高弹性模量($3.8 \sim 4.9 \times 10^5 \text{ MN/m}^2$);在无氧化条件 $1\,000^\circ\text{C}$ 时其模量不变;此外,还具有良好的抗氧化性和耐腐蚀性。缺点是工艺复杂,成本高,且纤维直径较粗,所以它在复合材料中的应用不如玻璃纤维和碳纤维广泛。

(4)碳化硅纤维 它是用碳纤维作底丝,通过气相沉积法而制得。具有高熔点、高强度(平均抗拉强度达 $3\,090 \text{ MN/m}^2$)、高弹性模量($1.96 \times 10^5 \text{ MN/m}^2$),其突出优点是具有优良的高温强度,在 $1\,100^\circ\text{C}$ 时其强度仍高达 $2\,100 \text{ MN/m}^2$ 。主要用于增强金属陶瓷。

(5)kevlar 有机纤维(芳纶、聚芳酰胺纤维) 目前世界上生产的主要芳纶纤维是对苯二胺和对苯甲酰氯缩聚,经“液晶纺丝”和“干湿法纺丝”等新技术制得。其最大特点是比强度、比模量高;强度为 $2\,800 \sim 3\,700 \text{ MN/m}^2$;密度小,为 $1.45 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$;耐热性比玻璃纤维好,能在 290°C 长期使用;还具有优良的抗疲劳性、耐腐蚀性、绝缘性和加工性,且价格便宜。这类纤维主要种类有 kevlar, kevlar-9, kevlar-49 及我国的芳纶 II 纤维。

(6)晶须 即纤维状晶体,是新型高强度增强材料。直径小于 $30\mu\text{m}$,为针状单晶体,长度约几毫米。其性质与多晶体显著不同。它基本上是完整的单晶,断面呈多角形,抗拉强度可达 $1.9 \sim 2.8 \times 10^3 \text{ MN/m}^2$,弹性模量达 $3.92 \sim 6.86 \times 10^5 \text{ MN/m}^2$,为高强度材料。晶须包括金属晶须和陶瓷晶须两类。陶瓷晶须兼备强度高、比重小、弹性模量高、耐热性好等特点,但其成本高,因此多用于尖端工程。

2. 纤维增强复合材料

(1)玻璃纤维-树脂复合材料

玻璃纤维增强塑料通常称为玻璃钢。由于成本低,工艺简单,是应用最广泛的复合材料。通常按树脂的性质可分为热塑性玻璃钢和热固性玻璃钢两类。

(a)热塑性玻璃钢 它是由 20% ~ 40% 的玻璃纤维和 60% ~ 80% 的基体材料(如尼龙、ABS 等)组成。具有高强度和高冲击韧性、良好的低温性能及低热膨胀系数。这类玻璃钢的性能见表 15-3。

表 15-3 几种热塑性玻璃钢的性能

| | 尼龙 66 | ABS | 聚苯乙烯 | 聚碳酸酯 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 密度 g/cm^3 | 1.37 | 1.28 | 1.28 | 1.43 |
| 抗拉强度, MN/m^2 | 182 | 101.5 | 94.5 | 129.5 |
| 弯曲模量 MN/m^2 | 9 100 | 7 700 | 9 100 | 8 400 |
| 热膨胀系数 105°C | 3.24 | 2.88 | 3.42 | 2.34 |

(b)热固性玻璃钢 它是由 60% ~ 70% 的玻璃纤维(或玻璃布)和 30% ~ 40% 的基体材料(如环氧、聚酯等)组成。其主要特点是密度小、强度高,比强度超过一般高强度钢和铝合金、钛合金,耐磨性、绝缘性和绝热性好、吸水性低、防磁、微波穿透性好、易于加工成型。缺点是弹性模量低,只有结构钢的 $1/5 \sim 1/10$,刚性差,耐热性比热塑性玻璃钢好但不够高,只能在 300°C 以下工作。为提高它的性能,可对它进行改性。如以环氧树脂和酚醛树脂混溶做基体的环氧-酚醛玻璃钢热稳定性好,强度更高。这类玻璃钢的性能见表 15-4。

表 15-4 几种热固性玻璃钢的性能

| | 聚 酯 | 环 氧 | 酚 醛 |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 密度 g/cm^3 | 1.7 ~ 1.9 | 1.28 ~ 2.0 | 1.6 ~ 1.85 |
| 抗拉强度, MN/m^2 | 180 ~ 350 | 70.3 ~ 298.5 | 70 ~ 280 |
| 弯曲模量 MN/m^2 | 21 000 ~ 25 000 | 18 000 ~ 30 000 | 10 000 ~ 27 000 |
| 热膨胀系数 105°C | 210 ~ 350 | 70.3 ~ 470 | 270 ~ 1 100 |

(2)碳纤维-树脂复合材料

也称碳纤维增强复合材料。常用的这类复合材料常由碳纤维与聚酯、酚醛、环氧、聚四氟乙烯等树脂组成的。其性能优于玻璃钢,具有密度小,强度高,弹性模量高,比强度和比模量高,并具有有优良的抗疲劳性能、耐冲击性能,良好的自润滑性、减摩性、耐磨性、耐蚀性和耐热性。缺点是碳纤维与基体的结合力低,各向异性严重。主要用于航空、航天、

机械制造、汽车工业及化学工业中。

(3) 硼纤维-树脂复合材料

该类复合材料主要由硼纤维和环氧、聚酰亚胺等树脂组成。具有高的比强度和比模量,良好的耐热性。如硼纤维-环氧树脂复合材料其弹性模量分别为铝、钛合金的三倍和两倍,比模量则为铝、钛合金的四倍。缺点是各向异性明显,加工困难,成本太高。主要用于航空、航天工业。

(4) 碳化硅纤维-树脂复合材料

碳化硅与环氧树脂组成的复合材料,具有高的比强度和比模量,抗拉强度接近碳纤维-环氧树脂复合材料,而抗压强度为其两倍。因此,它是一种很有发展前途的新材料。主要用于航空、航天工业。

(5) Kevlar 有机纤维-树脂复合材料

它是由 kevlar 有机纤维与环氧、聚乙烯、聚碳酸酯、聚酯等树脂组成。其中最常用的是 kevlar 纤维与环氧树脂组成的复合材料,其主要性能特点是抗拉强度较高,与碳纤维-环氧树脂复合材料相似;延性好,与金属相当;耐冲击性超过碳纤维增强塑料;有优良的疲劳抗力和减震性,其疲劳抗力高于玻璃钢和铝合金,减震能力为钢的八倍,为玻璃钢的 4~5 倍。用于制造飞机机身,雷达天线罩、轻型舰船等。

3. 纤维-金属(或合金)复合材料

纤维增强金属复合材料是由高强度、高模量的脆性纤维和具有较好韧性的低屈服强度的金属或合金组成。常用的纤维有:硼纤维、碳纤维、碳化硅纤维,常用的基体有铝及其合金、钛及其合金、铜及其合金、镍合金及银、铅等。

(1) 硼纤维-铝(或合金)基复合材料 该复合材料是纤维-金属基复合材料中研究最成功、应用最广的一种复合材料,是由硼纤维和纯铝、形变铝合金、铸造铝合金组成。由于在高温下硼易形成 AlB_2 和 B_2O_3 ,故为提高硼的化学稳定性在硼纤维表面涂一层 SiC ,而称之为改性硼纤维或硼砂克。该复合材料的性能优于硼纤维-环氧树脂复合材料,也优于铝合金和钛合金。具有高拉伸模量、高的横向模量,高抗压强度、剪切强度和疲劳强度。主要用于制造飞机或航天器蒙皮、大型壁板等。

(2) 石墨纤维-铝(或合金)基复合材料 该复合材料是由 I 型碳纤维与纯铝、形变铝合金、铸造铝合金组成。具有高的比强度和高温强度,在 500°C 时其比强度为钛合金的 1.5 倍。主要用于航空、航天工业。

(3) 纤维-钛合金基复合材料 这类复合材料是由硼纤维、改性硼纤维、碳化硅纤维与钛合金($Ti-6Al-4V$)组成。具有低密度、高强度、高弹性模量、高耐热性、低膨胀系数,是理想的航空、航天用结构材料。如碳化硅、改性硼纤维和 $Ti-6Al-4V$ 钛合金组成的复合材料,其密度为 $3.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,比钛还轻;抗拉强度 $1.21 \times 10^3 \text{ MN/m}^2$;弹性模量 $2.34 \times 10^3 \text{ MN/m}^2$;热膨胀系数 $1.39 \sim 1.75 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。目前,纤维增强钛合金基复合材料还处于研究和试用阶段。

(4) 纤维-铜(或合金)基复合材料 这类复合材料主要由石墨纤维和铜或铜镍合金组成。为了增强石墨纤维和基体的结合强度,常在石墨纤维表面镀铜或镀镍后再镀铜。该复合材料具有高强度、高导电性、低的摩擦系数和高的耐磨性,以及在一定温度范围内的

尺寸稳定性。用于制造高负荷滑动轴承、集成电路、电刷等。

4. 纤维-陶瓷复合材料

目前,纤维-陶瓷复合材料日益受到人们的重视。由碳纤维或石墨纤维与陶瓷组成的复合材料能大幅度地提高冲击韧性和防热、防震性,降低陶瓷的脆性,而陶瓷又能保持碳(或石墨)纤维在高温下不被氧化,因而具有很高的耐高温强度和弹性模量。如碳纤维-氮化硅复合材料可在 1400°C 温度下长期使用,用于制造飞机发动机叶片;又如碳纤维-石英陶瓷复合材料,冲击韧性比烧结石英陶瓷大 40 倍,抗弯强度大 5 ~ 12 倍,比强度、比模量成倍提高,能承受 $1200 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 高温气流冲击,是一种很有前途的新型复合材料。

15.4.2 叠层复合材料

叠层复合材料是两层或两层以上不同材料结合而成。其目的是为了将组分层的最佳性能组合起来,以得到更为有用的材料。用叠层增强法可使复合材料强度、刚度、耐磨性、耐蚀性、绝热性、隔音性、减轻自重等若干性能分别得到改善。常见叠层复合材料如下:

1. 双层金属复合材料

该材料是将两种不同性能的金属,用胶合或熔合铸造、热压、焊接、喷涂等方法复合在一起以满足某种性能要求的材料。最简单的双层金属复合材料是将两块具有不同热膨胀系数的金属板胶合起来,利用它热胀冷缩的翘曲变形,来测量和控制温度。此外,典型的该类复合材料还有不锈钢-普通碳素钢复合钢板,合金钢-普通钢复合钢板等。

2. 塑料-金属多层复合材料

该类复合材料的典型代表是 SF 型三层复合材料,如图 15-1 所示。它是以钢为基体,烧结铜网或铜球为中间层,塑料为表面层的一种自润滑材料。其力学性能取决于基体,而摩擦磨损性能取决于塑料表层。中间层系多孔性青铜,其作用是使三层之间有较强的结合力,且一旦塑料磨损露出青铜亦不致磨伤轴。常用于表层的塑料为聚四氟乙烯(如 SF-1 型)和聚甲醛(SF-2 型)。这种复合材料常用作无油润滑轴承,它比单一的塑料提高承载能力 20 倍,导热系数提高 50 倍,热膨胀系数降低 75%,因而提高了尺寸稳定性和耐磨性。适于制作高应力($140\text{MN}/\text{m}^2$)、高温(270°C)及低温(-195°C)和无油润滑条件下的各种滑动轴承,已在汽车、矿山、化工机械中得到应用。

15.4.3 颗粒增强型复合材料

1. 颗粒增强复合材料($d > 1\mu\text{m}$ $V_p > 20\%$)

这类复合材料的典型代表是金属陶瓷和砂轮。金属陶瓷是由 Ti, Cr, Ni, Co, Mo, Fe 等金属或合金与氧化物(Al_2O_3 , MgO , BeO)粒子或碳化物粒子(TiC , SiC , WC)为基体构成的一种复合材料。其中硬质合金是以 TiC , WC 为基体,金属镍、钴为粘结剂形成的复合材料。它具有高硬度、高强度、耐磨损、耐腐蚀和膨胀系数小等优点,常被用来制造工具,如硬质合金用来做刀具刃部材料,砂轮做为磨削材料。

2. 弥散强化复合材料($d = 0.01 \sim 0.1\mu\text{m}$ $V_p = 1\% \sim 15\%$)

这类复合材料是由尺寸较小的金属氧化物粒子与金属组成的。典型代表是 SAP 复合材料、TD-Ni 复合材料。所谓 SAP 复合材料就是在铝基体上用 Al_2O_3 质点进行弥散强化的材料,SAP 是烧结的铝粉末的缩写。由于弥散相金属氧化物熔点高、硬而且稳定,使该材料高温力学性能很好,具有较高的抗蠕变性能,高的高温屈服强度等。TD-Ni 是在镍基

中加入 1% ~ 2% Th, 在压紧烧结时, 使氧扩散到金属镍内部, 内氧化产生 ThO_2 , 细小的 ThO_2 质点弥散分布在镍基体中, 使其高温强度显著提高。

随着科学技术的不断提高, 各种新型复合材料, 如 C/C 复合材料、金属化合物复合材料、纳米复合材料、“混杂”复合材料、功能梯度复合材料、智能复合材料等将得到进一步的发展和应用。

15.5 未来材料的发展方向

材料科学的进展促进了国民经济和现代科学技术的发展, 而国民经济和现代科学技术的进步又为新材料的发展提供了方向和技术。新材料是知识密集、技术密集、资金密集的一类新兴产业, 是多学科相互交叉、相互渗透的科技成果, 它们都体现出了固体物理、有机化学、量子化学、量子力学、固体力学、冶金科学、陶瓷、生物学、微电子学、光电子学等多学科的最高成就。因此, 新材料的发展与其他新技术的发展密切相关。

目前, 由于对新材料的需求日益增长, 人们希望在材料研制过程中尽可能地增加理论预见性, 以减小盲目性。由于现代物理化学等基础科学的深入, 为新材料的研制提供了许多新的原理与概念, 并出现了一些新的特点: (1) 在材料的微观结构设计方面, 将从显微构造层次 ($\sim 1\mu\text{m}$) 向分子、原子层次 ($1 \sim 10\text{nm}$) 及电子层次 ($0.1 \sim 1\text{nm}$) 发展 (微米、纳米材料); (2) 将有机、无机和金属三大类材料, 在原子、分子水平上混合而成构成所谓“杂化” (hybird) 材料的构思设想, 探索合成材料新途径; (3) 新材料的研制, 将在数据库和知识库的基础上, 利用计算机对新材料的微观结构和性能以及它们之间的关系进行模拟; (4) 选定重点目标, 组织多学科力量联合设计某种新材料。

材料的发展一直是社会进步的物质基础和先导。可以预见 21 世纪材料科学必将在当代科学技术迅猛发展的基础上, 朝着高功能化、超高性能化、复杂化 (复合化和杂化) 和智能化的方向发展, 从而为人类社会的物质文明建设做出更大的贡献。

习 题

1. 复合材料的种类有哪些? 粒子增强、纤维增强的机制是什么?
2. 叙述树脂基、金属基、陶瓷基三种基体的纤维增强复合材料的性能、特点和用途?
3. 简述影响复合材料广泛应用的因素是什么? 通过什么途径来进一步提高其性能, 扩大其使用范围?
4. 常用增强纤维有哪些? 它们各自的性能特点是什么?
5. 未来材料科学研究具有什么样的特点? 材料科学的发展方向是什么?

参 考 文 献

- 1 刘国勋主编.金属学原理.北京:冶金工业出版社,1980
- 2 胡庚祥主编.金属学.上海:上海科技出版社,1980
- 3 徐祖跃,李鹏兴.材料科学导论.上海:上海科技出版社,1986
- 4 [美]约翰·D·费豪文著.物理冶金学基础.卢光照,赵万伟译.上海:上海科学技术出版社,1980
- 5 金属学编写组编.金属学.上海:上海人民出版社,1977
- 6 [美]A·G 盖伊 J·J 赫伦著.物理冶金学原理.徐纪楠主译.北京:机械工业出版社,1981
- 7 卢光照主编.金属学教程.上海:上海科技出版社,1985
- 8 宋维锡主编.金属学原理.北京:冶金工业大学出版社,1980
- 9 李超主编.金属学原理.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1989
- 10 马泗春主编.材料科学基础.西安:陕西科学技术出版社,1998
- 11 胡德林主编.金属学及热处理.西安:西北工业大学出版社,1994
- 12 崔中圻主编.金属学及热处理.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1998
- 13 冯端等编.金属物理.北京:科学出版社,1975
- 14 石德珂等编.材料科学基础.西安:西安交通大学出版社,1995
- 15 王家炘等编.金属的凝固及其控制.北京:机械工业出版社,1983
- 16 胡汉起编著.金属凝固.北京:冶金工业出版社,1985
- 17 [美]K·M 罗尔斯等著.材料科学与材料工程导论.范玉殿译.北京:科学出版社,1982
- 18 [瑞典]马兹·希拉特著.合金扩散和热力学.刘国勋等译.北京:冶金工业出版社,1984
- 19 [英]G·J·戴维斯.凝固与铸造.陈邦迪译.北京:机械工业出版社,1981
- 20 ASM (Metals·Handbook) 8th Edilion Vol.8 Metallography Structure and phase Diayrams, 1973
- 21 [英]R·W·卡恩主编.物理金属学.北京钢铁学院金属物理教研究译.北京:科学出版社,1985
- 22 肖纪美编著.高速钢的金属学问题.北京:冶金工业出版社,1983
- 23 黄培云编.粉末冶金原理.北京:冶金工业出版社,1982
- 24 王健安主编.金属学与热处理.北京:机械工业出版社,1980
- 25 戚正凤主编.金属热处理原理.北京:机械工业出版社,1987
- 26 赵连城主编.金属热处理原理.哈尔滨市:哈尔滨工业大学出版社,1987
- 27 刘云旭主编.金属热处理原理.北京:机械工业出版社,1981
- 28 大连铁道学院,吉林工业大学,哈尔滨工业大学合编.金属热处理原理.内部,1976
- 29 黄积荣主编.铸造合金金相图谱.北京:机械工业出版社,1980
- 30 刘永铨主编.钢的热处理.北京:冶金工业出版社,1981
- 31 冶金工业部钢铁研究院主编.合金钢手册(上册,第二分册).北京:冶金工业出版社,1974
- 32 郝石坚主编.金属热加工原理(下册).西安:陕西人民教育出版社,1989
- 33 北京农业机械化学学院主编.金属材料及热处理.北京:农业出版社,1980

- 34 无锡柴油机厂,无锡球墨铸铁研究室编.稀土镁球墨铸铁.上海:上海人民出版社,1973
- 35 浙江大学,上海机械学院,合肥工业大学金相热处理教研组合编.钢铁材料及其热处理工艺.上海:上海科学技术出版社,1978
- 36 单丽云,王秉芳,朱守昌主编.金属材料及热处理.北京:中国矿业大学出版社,1994
- 37 王焕庭,李茅华,徐善国主编.机械工程材料.大连:大连理工大学出版社,1991
- 38 中国机械工业统编.热处理工艺学(中级本).北京:科学普及出版社,1984
- 39 安运铮主编.热处理工艺学.北京:机械工业出版社,1982
- 40 夏立芳编.金属热处理工艺学.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1986
- 41 程德元主编.金属材料学.西安:陕西人民教育出版社,1989
- 42 田长生主编.金属材料及热处理.西安:西北工业大学出版社,1985
- 43 郑明新主编.工程材料.北京:中央广播电视大学出版社,1986
- 44 王运炎主编.机械工程材料.北京:机械工业出版社,1996
- 45 崔崑主编.钢铁材料及有色金属材料.北京:机械工业出版社,1981
- 46 崔忠圻主编.金属学与热处理(铸造、焊接专业用).北京:机械工业出版社,1989
- 47 哈尔滨工业大学金属材料及热处理教研室主编.金属材料学(上册).哈尔滨:哈尔滨工业大学教材出版,1979
- 48 姜振雄主编.铸铁热处理.北京:机械工业出版社,1978
- 49 刘世荣主编.金属学与热处理.北京:机械工业出版社,1985
- 50 史美堂主编.金属材料及热处理.上海:上海科学技术出版社,1980
- 51 钢铁热处理编写组.钢铁热处理——原理及应用.上海:上海科学技术出版社,1970
- 52 安玉昆主编.钢铁热处理.北京:机械工业出版社,1985
- 53 熊剑主编.国外热处理新技术.北京:冶金工业出版社,1990
- 54 表面处理工艺手册编审委员会编.表面处理工艺手册.上海:上海科学技术出版社,1991
- 55 于春田主编.金属基复合材料.北京:冶金工业出版社,1995
- 56 颜鸣皋编.材料科学前沿研究.北京:航空工业出版社,1990
- 57 G·皮亚蒂编,赵渠森等译.复合材料进展.武汉:武汉工业大学出版社,1995
- 58 师昌绪编.新型材料与材料科学.北京:科学出版社,1988
- 59 周玉著.陶瓷材料学.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1995