

21 世纪全国应用型本科机械系列实用规划教材

金属学与热处理

主 编	朱兴元	刘 忆	
副主编	刘 静	马永新	游 涛
参 编	宋新莉	刘敬福	刘少平
	周友苏	栗 晓	
主 审	袁泽喜		

中国林业出版社
China Forestry Publishing House



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

目 录

第 1 章 金属的结构与性能	1	3.1.1 纯铁	53
1.1 金属的晶体结构	1	3.1.2 碳与渗碳体	55
1.1.1 晶体的概念	1	3.2 Fe-Fe ₃ C 相图分析	56
1.1.2 金属的晶体结构	2	3.2.1 相图中的点、线、区及其 意义	56
1.1.3 晶体结构缺陷	7	3.2.2 包晶转变(水平线 <i>HJB</i>)	57
1.2 合金的晶体结构	10	3.2.3 共晶转变(水平线 <i>ECF</i>)	58
1.2.1 固溶体	11	3.2.4 共析转变(<i>PSK</i> 线)	58
1.2.2 金属化合物	14	3.2.5 Fe-Fe ₃ C 相图中三条重要的 特征线	59
1.3 金属材料的性能	17	3.3 铁碳合金平衡结晶过程及组织	60
1.3.1 金属材料的力学性能	18	3.3.1 工业纯铁(含碳量小于 0.0218%)	60
1.3.2 金属材料的工艺性能	26	3.3.2 共析钢(含碳量为 0.77%)	61
小结	28	3.3.3 亚共析钢(含碳量 0.0218%~0.77%)	62
本章习题	29	3.3.4 过共析钢(含碳量 为 0.77%~2.11%)	63
第 2 章 金属的结晶	30	3.3.5 共晶白口铸铁(含碳量 为 4.3%)	64
2.1 纯金属的结晶与铸锭	30	3.3.6 亚共晶白口铸铁(含碳量 为 2.11%~4.3%)	65
2.1.1 纯金属的结晶	30	3.3.7 过共晶白口铸铁(含碳量 为 4.3%~6.69%)	66
2.1.2 铸锭组织	35	3.4 铁碳合金的成分—组织—性能之间的 关系	67
2.2 合金的结晶	37	3.4.1 含碳量对平衡组织的影响	67
2.2.1 二元合金相图的建立	37	3.4.2 含碳量对力学性能的影响	68
2.2.2 匀晶相图	40	3.4.3 含碳量对工艺性能的影响	69
2.2.3 二元共晶相图	41	3.5 Fe-Fe ₃ C 相图的应用	70
2.2.4 二元包晶相图	44	3.5.1 Fe-Fe ₃ C 相图的应用	70
2.2.5 其他常用的二元合金相图 简介	46	3.5.2 应用铁碳合金相图应注意的 问题	71
2.3 结晶理论的应用实例	48	小结	71
2.3.1 单晶制备	48		
2.3.2 区域熔炼	49		
2.4 二元相图的应用	49		
小结	51		
本章习题	51		
第 3 章 铁碳合金	53		
3.1 铁碳合金的组元及基本相	53		

本章习题	72	6.2 钢的表面热处理	118
第4章 金属的塑性变形与再结晶	73	6.2.1 感应加热表面热处理	118
4.1 单晶体的塑性变形	73	6.2.2 火焰加热表面热处理	120
4.1.1 滑移变形	73	6.3 钢的化学热处理	121
4.1.2 孪生变形	75	6.3.1 渗碳	121
4.2 多晶体的塑性变形	76	6.3.2 氮化	123
4.3 金属的塑性变形对其组织和性能的影响	77	6.3.3 碳氮共渗(稀土催渗)	124
4.4 回复和再结晶	79	6.4 钢的热处理新技术	124
4.4.1 回复	79	6.4.1 可控气氛热处理	125
4.4.2 再结晶	79	6.4.2 真空热处理	125
4.4.3 晶粒长大	81	6.4.3 离子渗扩热处理	126
4.5 金属材料的热加工与控制	81	6.4.4 形变热处理	127
小结	86	6.4.5 表面技术	129
本章习题	87	小结	130
第5章 钢的热处理原理	88	本章习题	130
5.1 钢在加热时的转变	88	第7章 工业用钢	132
5.1.1 转变温度	88	7.1 概述	132
5.1.2 奥氏体的形成	89	7.1.1 钢材的分类	132
5.1.3 影响奥氏体转变速度的因素	90	7.1.2 钢的编号	133
5.1.4 奥氏体的晶粒度及其影响因素	92	7.2 工业用钢中合金元素的作用	133
5.2 钢在冷却时的转变	93	7.2.1 合金元素对钢组成相的影响	134
5.2.1 过冷奥氏体的等温转变	94	7.2.2 合金元素对钢组织转变的影响	135
5.2.2 过冷奥氏体连续冷却转变曲线	104	7.3 碳素钢	136
5.2.3 过冷奥氏体转变曲线的应用	106	7.3.1 碳素结构钢	136
小结	107	7.3.2 碳素工具钢	138
本章习题	107	7.4 合金结构钢	138
第6章 钢的热处理工艺	108	7.4.1 低合金高强度钢	138
6.1 钢的普通热处理	108	7.4.2 渗碳钢	140
6.1.1 退火	108	7.4.3 合金调质钢	141
6.1.2 正火	110	7.4.4 弹簧钢	143
6.1.3 淬火	110	7.4.5 滚珠轴承钢	145
6.1.4 回火	116	7.5 合金工具钢	146
		7.5.1 合金刀具钢	147
		7.5.2 合金模具钢	151
		7.5.3 合金量具钢	152

7.6 特殊性能钢及合金	153	9.4.2 常用钛合金	202
7.6.1 不锈钢.....	153	9.5 滑动轴承合金	203
7.6.2 耐热钢及合金.....	155	9.5.1 锡基轴承合金	204
小结	157	9.5.2 铅基轴承合金	205
本章习题	157	9.5.3 铜基轴承合金	205
第 8 章 铸铁.....	159	9.5.4 铝-石墨复合材料	205
8.1 概述	159	小结	205
8.1.1 铸铁的特点和分类.....	159	本章习题	206
8.1.2 铸铁的石墨化.....	161	第 10 章 材料研究新进展	207
8.2 常用铸铁	166	10.1 复合材料	207
8.2.1 灰铸铁.....	166	10.1.1 复合材料的定义及 其分类	208
8.2.2 球墨铸铁.....	171	10.1.2 复合材料中各组元的基本 作用	209
8.2.3 蠕墨铸铁.....	177	10.1.3 复合材料的特性	210
8.2.4 可锻铸铁.....	178	10.1.4 复合材料的复合机理	211
8.2.5 特殊性能铸铁.....	179	10.1.5 复合材料的应用	213
小结	180	10.1.6 复合材料的发展	215
本章习题	181	10.2 功能材料	217
第 9 章 有色金属及其合金	182	10.2.1 形状记忆合金	217
9.1 铝及铝合金	182	10.2.2 超导材料	219
9.1.1 工业纯铝.....	182	10.2.3 储氢材料	223
9.1.2 铝的合金化及铝合金的 分类.....	183	10.2.4 非晶态合金	227
9.1.3 铝合金的热处理.....	184	10.2.5 智能材料	230
9.1.4 形变铝合金.....	185	10.2.6 梯度功能材料	232
9.1.5 铸造铝合金.....	187	10.3 纳米材料	234
9.2 铜及其合金	189	10.3.1 纳米材料的分类	235
9.2.1 纯铜.....	190	10.3.2 纳米材料的特性	235
9.2.2 铜的合金化.....	190	10.3.3 纳米材料的应用	238
9.2.3 黄铜.....	190	小结	239
9.2.4 青铜.....	193	本章习题	240
9.2.5 白铜.....	195	第 11 章 机械零件的失效与分析	241
9.2.6 选择铜合金的原则.....	195	11.1 机械零件的失效与分析	241
9.3 镁及其合金	197	11.1.1 机械零件的失效形式	241
9.3.1 概述.....	197	11.1.2 机械零件的失效原因	242
9.3.2 变形镁合金.....	198	11.1.3 失效分析的一般方法	243
9.3.3 铸造镁合金.....	199	11.2 工程材料选择的基本原则	244
9.4 钛及钛合金	200	11.2.1 选材的力学性能原则	244
9.4.1 钛及其合金的特性.....	200		

11.2.2 选材的工艺性能原则.....	245	11.4 工程材料的应用举例	249
11.2.3 选材的经济性原则.....	246	11.4.1 汽车零件用材	249
11.3 齿轮、轴等工件的选材及		11.4.2 机床零件用材	249
工艺路线分析.....	246	11.4.3 仪器仪表用材	251
11.3.1 齿轮类零件.....	246	小结	251
11.3.2 轴类零件.....	247	本章习题	252
11.3.3 箱体类零件.....	248	参考文献	253

第 1 章 金属的结构与性能

教学提示：金属材料在性能方面所表现出的多样性、多变性和特殊性是其固有的内在因素在一定外在条件下的综合反映。化学成分，原子集合体的结构以及内部组织是决定金属材料性能的内在基本因素。一个完整的晶粒或亚晶内部，是由同类的原子或不同比例的异类原子按一定规律结合在一起的，并可用严格的几何图案来表达出来。在金属学中用“晶体结构”来概括它，简称“结构”，是指原子集合体中各原子的具体组合状态。成分、结构和组织三者既相互区别，又相互渗透，并分别在不同程度上相互制约着，它们的综合作用决定了金属材料的性能。

教学要求：本章使学生掌握三种常见金属的晶体结构、实际金属中三类晶体缺陷、合金中的两类基本相；了解常见金属材料的力学性能(也称机械性能)试验方法及其应用；掌握金属材料常用力学性能指标的物理意义、以便在机器零件设计时能根据零件的技术要求合理地选用金属材料。

1.1 金属的晶体结构

金属在固态下通常都是晶体。金属所表现的种种性能，同金属原子的结构、原子间结合以及金属的晶体结构密切相关。要了解金属材料内部的组织结构，首先必须了解晶体中原子的相互作用和结合方式、有关晶体学的一些基础知识、典型金属理想晶体的结构以及实际晶体中的各种晶体缺陷。

1.1.1 晶体的概念

1. 晶体(crystal)与非晶体(noncrystal)

自然界中的物质，按其内部粒子(原子、离子、分子、原子集团)排列情况可分为两大类：晶体与非晶体。所谓晶体就是指其内部粒子呈规则排列的物质，如水晶、食盐、金属等。由于晶体内的粒子呈规则排列，所以晶体具有下列特点：

(1) 一般具有规则的外形，但晶体的外形不一定是规则的，这与晶体形成条件有关，如果条件不具备，其外形也就变得不规则。所以不能仅从外观来判断，而应从其内部粒子排列情况来确定是不是晶体。

(2) 有固定的熔点，例如，铁(Fe)的熔点为 1538°C ；铜(Cu)的熔点为 1084.5°C ；铝(Al)的熔点为 660.37°C 。

(3) 具有各向异性。所谓各向异性，就是在同一晶体的不同方向上，具有不同的性能。

非晶体内部粒子呈无规则的堆积，因此没有晶体的上述特点。玻璃是一种典型的非晶体，故往往将非晶体的固态物质(简称非晶态物质)称为玻璃体。

晶体纯物质与非晶体纯物质在性质上的区别主要有两点:

- ① 前者熔化时具有固定的熔点, 而后者却存在一个软化温度范围, 没有明显的熔点;
- ② 前者具有各向异性, 而后者却为各向同性。

2. 金属晶体的特性

金属一般均属晶体。但最近人们对某些金属采用特殊的工艺措施, 也可使固态金属呈非晶态。金属的晶体结构是指构成金属晶体中的原子(离子)具体结合与排列的情况。金属原子的特点在于它的最外层的电子数较少, 大多一个或两个, 最多不超过四个, 金属原子易于丢失外层电子, 以便达到与其相邻的前一周期的惰性元素相似的电子结构。

根据近代物理和化学的观点, 处于集聚状态的金属原子, 全部或大部分都将它们的价电子贡献出来, 作为整个原子集体所公有。这些公有化的电子也称自由电子, 它们组成所谓电子云或电子气, 在点阵的周期场中按量子力学规律运动着; 而贡献出电子的原子, 则变成正离子, 它沉浸在电子云中, 它们依靠运动于其间的公有化自由电子的静电作用而结合起来。这种结合叫金属键, 它无饱和性和方向性的问题。金属晶体中的原子(离子)之间是靠金属键结合的。

金属晶体中原子(离子)排列的规律性, 可由 X 射线结构分析方法测定, 结果表明, 原子(离子)排列均有其周期性。金属晶体中原子排列的周期性可用其基本几何单元体“晶胞”来描述。

1.1.2 金属的晶体结构

1. 晶格与晶胞

晶体结构是指晶体中原子(或离子、分子、原子集团)的具体排列情况, 也就是晶体中的这些质点(原子、离子、分子、原子集团)在三维空间有规律的周期性的重复排列方式。组成晶体的物质质点不同, 排列的规则不同, 或者周期性不同, 就可以形成各种各样的晶体结构, 即实际存在的晶体结构可以有很多种。假定晶体中的物质质点都是固定的刚性小球, 那么晶体即由这些刚性小球按一定几何规则排列的紧密堆积, 如图 1.1(a)所示。由图可见, 原子在晶体中是有规则的、周期性的排列的。这种排列的形式称为空间点阵, 简称点阵(lattice)。为方便起见, 人为地将点阵用直线连接起来形成空间格子, 称之为晶格(unit lattice), 如图 1.1(b)所示。

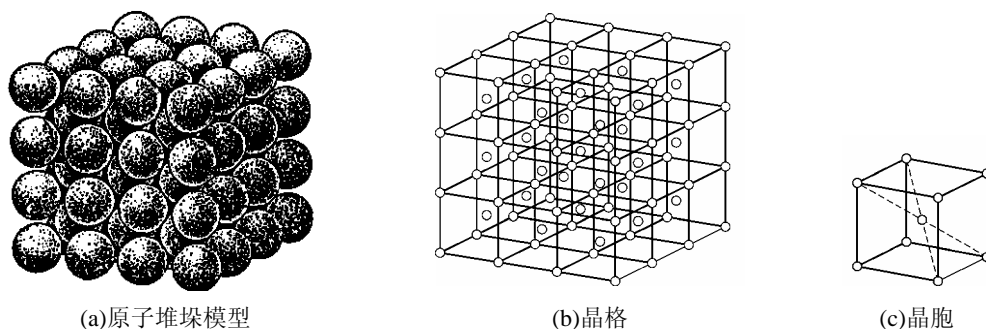


图 1.1 晶体中原子排列示意图

由于晶体中原子的规则排列具有周期性的特点，因此，为了简便起见，通常只从晶格中选取一个能够完全反映晶格对称特征的、最小的几何单元来分析晶体中原子排列的规律，这个最小的几何单元称为晶胞(unit lattice cell)，如图 1.1(c)所示。整个晶格就是由许多大小、形状和位向相同的晶胞在空间重复堆积而成的。晶胞的大小和形状常以晶胞的棱边长度 a 、 b 、 c 及棱间夹角 α 、 β 、 γ 来表示，如图 1.2 所示。图中通过晶胞角上某一结点沿其三条棱边作三个坐标轴 x 、 y 、 z ，称为晶轴。晶胞的棱边长度，称为晶格常数(lattice constant)或点阵常数，晶胞的棱间夹角又称为晶轴间夹角。习惯上，以原点 O 的前、右、上方为轴的正方向(反之为负方向)。

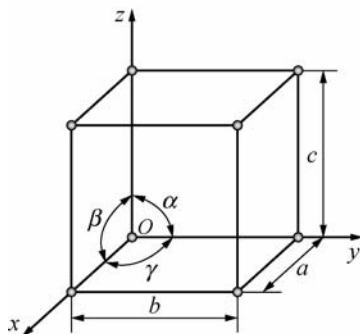


图 1.2 晶轴及晶胞的六个参数

2. 纯金属的典型晶体结构

金属晶体中原子在空间规则排列的方式称为金属的晶体结构。金属原子间的结合键为金属键，由于金属键的无方向性和不饱和性，使金属原子(离子)趋于作高度对称的、紧密的和简单的排列。

自然界中的晶体有成千上万种，它们的晶体结构各不相同，但若根据晶胞的三个晶格常数和三个轴间夹角的相互关系对所有的晶体进行分析，则发现空间点阵只有 14 种类型，进一步根据晶体的对称程度高低和对称特点，1855 年，法国学者布拉维(Bravais)用数学方法证明了空间点阵共有且只能有 14 种(见图 1.3)，并归纳为七个晶系，见表 1-1。

表 1-1 晶系及其点阵特征

序 号	晶 系	空间点阵特征	晶体例证
1	三斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K_2CrO_7
2	单斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3	正交晶系(斜方晶系)	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe_3C
4	六方晶系	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Zn、Mg、Ni
5	菱方晶系(三角晶系)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Sb、Bi、As
6	正方晶系(四方晶系)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	TiO_2 、 $\beta\text{-Sn}$
7	立方晶系	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe、Cu、NaCl

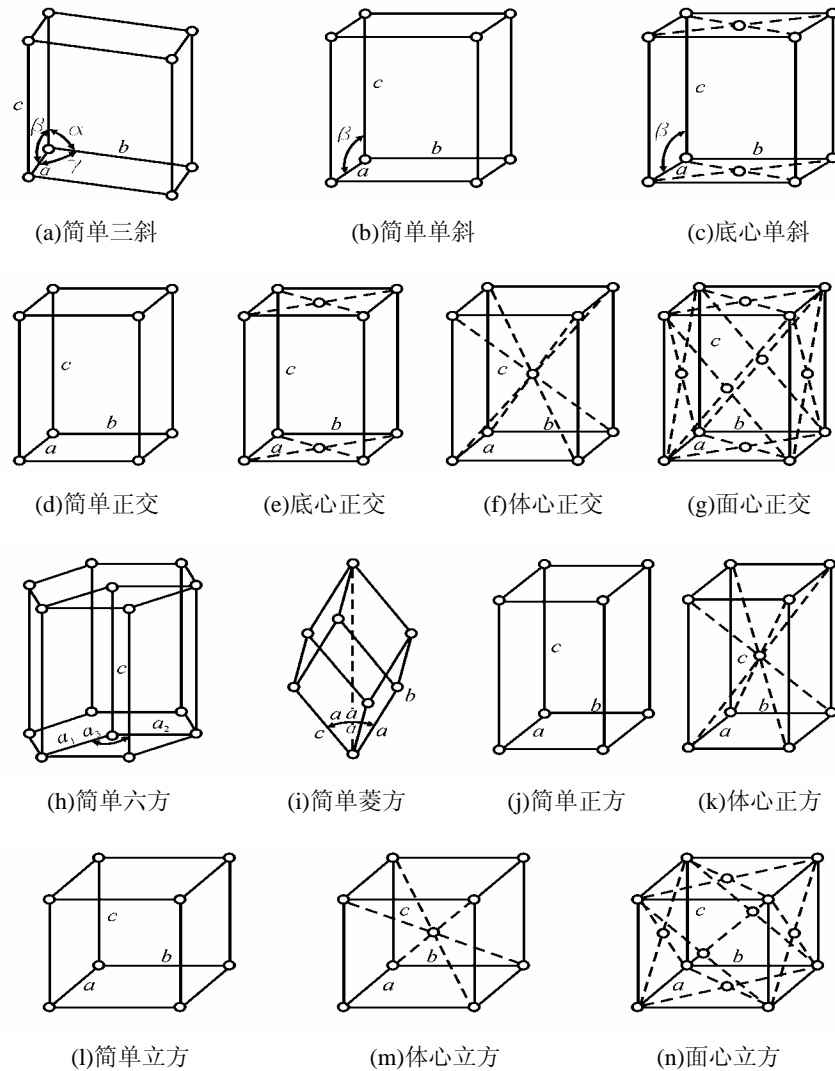


图 1.3 14 种平移点阵的单胞

由于金属原子趋向于紧密排列，所以在工业上使用的金属元素中，除了少数具有复杂的晶体结构外，绝大多数金属具有面心立方(fcc)、体心立方(bcc)和密排六方(hcp)三种典型的晶体结构。

(1) 体心立方晶格(bodycentered cubic lattice): 体心立方晶体的晶胞如图 1.4 所示。其晶胞是一个立方体，晶格常数 $a=b=c$ ，晶轴间夹角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，所以通常只用一个晶格常数 a 表示即可。在体心立方晶胞的每个角上和晶胞中心都有一个原子。在顶角上的原子为相邻八个晶胞所共有，故每个晶胞只占 $1/8$ ，只有立方体中心的那个原子才完全属于该晶胞所独有，所以实际上每个体心立方晶胞所包含的原子数为： $8 \times 1/8 + 1 = 2$ 个。

具有体心立方晶体结构的金属有 α -Fe、W、Mo、V、 β -Ti 等。

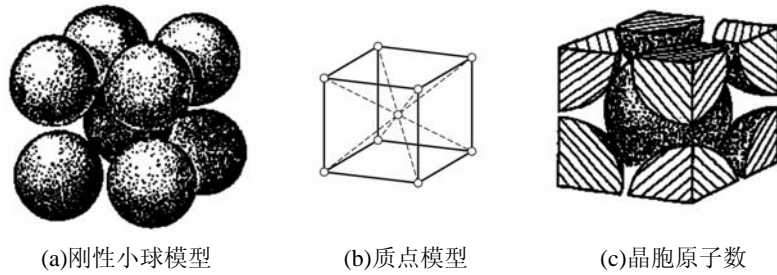


图 1.4 体心立方晶胞

(2) 面心立方晶胞(facecentered cubic lattice): 面心立方晶体的晶胞如图 1.5 所示。其晶胞也是一个立方体, 晶格常数 $a=b=c$, 晶轴间夹角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 所以也只用一个晶格常数 a 表示即可。在面心立方晶胞的每个角上和晶胞的六个面的中心都有一个原子。面心立方晶胞所包含的原子数为: $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ 个。

具有面心立方晶体结构的金属有 γ -Fe、Al、Cu、Ag、Au、Pb、Ni、 β -Co 等。

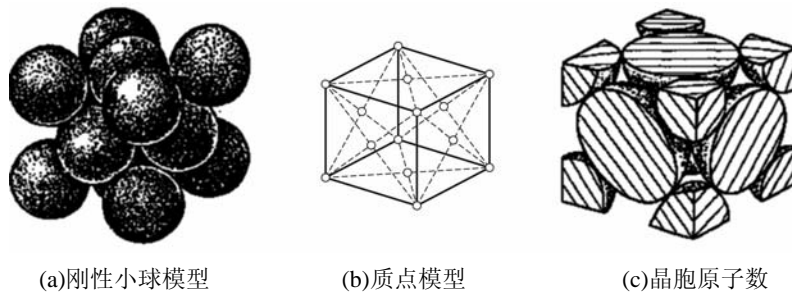


图 1.5 面心立方晶胞

(3) 密排六方晶胞(closepacked lattice hexagonal): 密排六方晶体的晶胞如图 1.6 所示。它是由六个呈长方形的侧面和两个呈正六边形的底面所组成的一个六方柱体。因此, 需要用两个晶格常数表示, 一个是正六边形的边长 a , 另一个是柱体的高 c 。在密排六方晶胞的每个角上和上、下底面的中心都有一个原子, 另外在中间还有三个原子。因此, 密排六方晶格的晶胞中所含的原子数为: $6 \times 1/6 \times 2 + 2 \times 1/2 + 3 = 6$ 个。

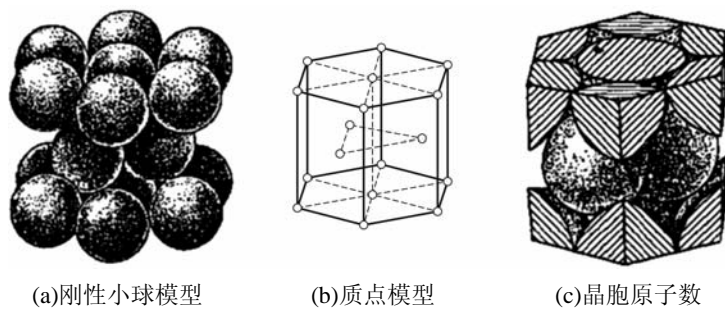


图 1.6 密排六方晶胞

具有密排六方晶体结构的金属有 Mg、Zn、Be、Cd、 α -Ti、 α -Co 等。

密排六方晶体结构，因其体内三个原子和其他原子的环境是不同的，故不能同时作为阵点，而是分别与另一个原子一起构成一个阵点，所以密排六方晶体结构属于简单六方点阵。

3. 晶面和晶向的表示方法

在晶体中，由一系列原子所组成的平面称为晶面，任意(两个原子之间连线)一列原子所指的方向称为晶向。为了分析的方便，通常用一些晶体学指数来表示晶面和晶向，分别称为晶面指数和晶向指数，其确定方法如下。

1) 晶面指数 (indices of crystal faces)

晶面指数的确定步骤如下：

① 选取三个晶轴为坐标系的轴，各轴分别以相应的点阵常数为量度单位，其正负关系同一般常例；

② 从欲确定的晶面组中，选取一个不通过原点的晶面，找出它在三个坐标轴上的截距；

③ 取各截距的倒数，按比例化为简单整数 h 、 k 、 l ，而后用括号括起来成 (hkl) ，即为所求晶面的指数。

当某晶面与一晶轴平行时，它在这个轴上的截距可看成是 ∞ ，则相应的指数为 0。

当截距为负值时，在相应的指数上边加以负号。

图 1.7 所示是立方系的几个晶面和它们的指数。

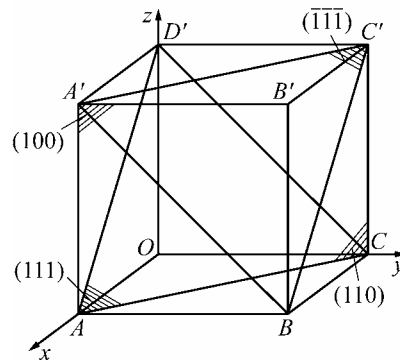


图 1.7 立方系的几个晶面和它们的指数

由于对称关系，晶体中等同的晶面，即原子或分子排列相同的晶面，往往不只一组，例如立方系中和 (111) 面等同的还有三组，即 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(11\bar{1})$ 等。这四组合称一个晶面族或晶面系，取其中之一的指数，用大括号括上而成 $\{111\}$ 来表示这个晶面族。推而广之，则可用 $\{hkl\}$ 来泛指各晶面族。

2) 晶向指数(orientation index)

晶向指数的确定步骤如下：

① 以晶胞的三个棱边为坐标轴 x 、 y 、 z ，以棱边长度(即晶格常数)作为坐标轴的长度单位；

② 通过坐标原点作一与所求晶向平行的另一晶向；

③ 求出这个晶向上任一质点的矢量在三个坐标轴上的分量(即求出任一质点的坐标数);

④ 将此数按比例化为简单整数 u 、 v 、 w ，而后用方括号括起来成 $[u\ v\ w]$ ，即得所求的晶向指数。如坐标数为负值，即在相应指数上边加负号，例如 $[u\ \bar{v}\ w]$ 。

图 1.8 所示为立方晶胞中的主要晶向。

与晶面相似，晶体中的相似晶向，即线周期等同的晶向，也是成族出现的，称之为晶向族，以 $\langle u\ v\ w \rangle$ 来表示。

晶体中一系列晶面可相交于一条直线或几条相平行的线，这些晶面合称一个晶带，这些直线所代表的晶向称晶带轴。晶带轴 $[u\ v\ w]$ 与其所属晶面 $\{h\ k\ l\}$ 之间各指数满足式(1-1):

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

在立方晶系中，晶面指数与晶向指数在数值上完全相同或成比例时，它们是互相垂直的，例如 $[1\ 1\ 1] \perp (1\ 1\ 1)$ ，如图 1.9 所示。

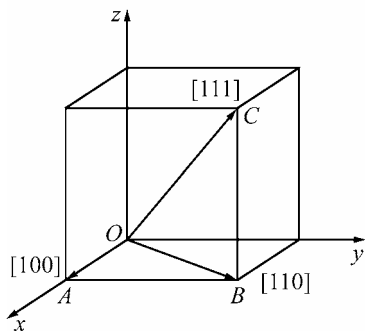


图 1.8 立方晶胞中的主要晶向

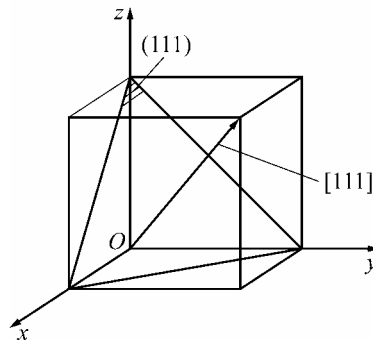


图 1.9 晶面与晶向互相垂直

1.1.3 晶体结构缺陷

在实际应用的金属材料中，原子的排列不可能像理想晶体那样规则和完整，总是不可避免地存在一些原子偏离规则排列的不完整性区域，金属学中将这种原子组合的不规则性，统称之为结构缺陷，或晶体缺陷。根据缺陷相对于晶体的尺寸，或其影响范围的大小，可将它分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷。

1. 点缺陷(point defect)

点缺陷的特征是三个方向的尺寸都很小，不超过几个原子间距，晶体中的点缺陷主要指空位、间隙原子和置换原子，如图 1.10 所示。这里所说的间隙原子是指应占据正常阵点的原子跑到了点阵间隙中。

在任何温度下，金属晶体中的原子都是以其平衡位置为中心不间断地进行着热振动。原子的振幅大小与温度有关，温度越高，振幅越大。在一定的温度下，每个原子的振动能量并不完全相同，在某一瞬间，某些原子的能量可能高些，其振幅就要大些；而另一些原子的能量可能低些，振幅就要小些。对一个原子来说，这一瞬间能量可能高些，另一瞬间能量反而可能低些，这种现象称为能量起伏。根据统计规律，在某一温度下的某一瞬间，总有一些原子具有足够高的能量，以克服周围原子对它的约束，脱离开原来的平衡位置迁

移到别处,其结果,即在原位置上出现了空结点,这就是空位(vacancy)。显然,这种脱位的原子越多,空位也就越多。脱位原子的去处大致有三:一是跑到晶体表面去,这样所产生的空位称肖脱基(Schottky)空位;二是跑到点阵间隙中,所产生的空位称弗兰克空位;三是跑到其他空位中,这当然不会增加新空位,但可使空位变换位置。

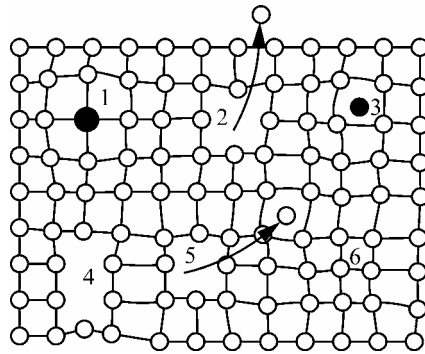


图 1.10 晶体中的各种点缺陷

1—大的置换原子 2—肖脱基空位 3—异类间隙原子
4—复合空位 5—弗兰克空位 6—小的置换原子

产生空位后,其邻近原子由于失去了平衡,都会向着空位作一定程度的松弛,从而在其周围出现一个波及到一定范围的畸变区,或弹性应变区。所以每个空位周围都会产生一个应力场,它与小的代位原子周围出现的应力场相似,只是程度要大。同样,间隙原子周围也会出现一个与间隙式溶质原子或大的代位溶质原子相似的应力场,但程度要大得多,特别是在密集结构中。总之,无论哪一种点缺陷(空位、间隙原子或其他)的出现,都会引起晶体能量的升高,这当然会增加晶体的不稳定性。但另一方面,它们的出现会引起晶体熵值的显著增大,而熵值越大晶体应该越稳定。这两个相互矛盾的因素使得晶体中的空位或间隙原子在每一温度都有一个相应的平衡浓度。温度越高其平衡浓度也将越大。通过由高温激冷、冷加工、高能粒子轰击以及氧化等方法,可使它们的浓度显著高于平衡浓度,即达到过饱和程度。过饱和的空位,当温度允许时,或凝聚为空位对或空位群,或与其他缺陷相互作用而消失,或组成较稳定的复合体。

2. 线缺陷(linear defect)

线缺陷的特征是缺陷在两个方向上的尺寸很小(与点缺陷相似),而第三个方向上的尺寸却很大,甚者可贯穿整个晶体,属于这一类的主要是位错(dislocation)。位错可分为刃型位错(blade dislocation)和螺型位错(spiral dislocation)。

刃型位错的模型如图 1.11 所示,设有一简单立方晶体,某一原子面在晶体内部中断,这个原子平面中断处的边缘就是一个刃型位错,犹如用一把锋利的钢刀将晶体上半部分切开,沿切口硬插入一额外半原子面一样,将刀口处的原子列称之为刃型位错线。刃型位错有正负之分,若额外半原子面位于晶体的上半部,则此处的位错线称为正刃型位错,以符号“ \perp ”表示。反之,若额外半原子面位于晶体的下半部,则称为负刃型位错,以符号“ τ ”表示。

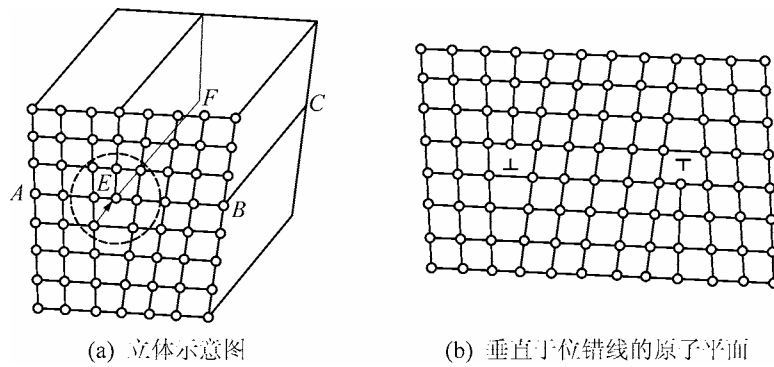


图 1.11 刃型位错模型

螺型位错模型如图 1.12 所示。仍举简单立方晶体为例，设将晶体的前半部用刀劈开，然后沿劈开面，并以刃端为界使劈开部分的左右两半沿上下方向发生一个原子间距的相对切变，这样，虽在晶体切变部分的上下表面各出现一个台阶 AB 和 DC ，但在晶体内部大部分原子仍相吻合，就像未切变时一样，只是沿 BC 附近，出现了一个约相当于几个原子宽的切变和未切变之间的过渡区。在这个过渡区域内，原子正常位置都发生了错动，它表示切变面左右两边相邻的两层晶面中原子的相对位置。可以看出，沿 BC 线左边有三列原子是左右错开的，在这个错开区，若环绕其中心线，由 B 按顺时针方向沿各原子逐一走去，最后将达到 C ，这就犹如沿一个右螺旋螺纹旋转前进一样，所以这样的宽仅几个原子间距，长则穿透晶体上下表面的线性缺陷，叫右螺型位错。

若在图 1.12 中，使晶体左右两半沿劈开面上下切变的方向相反，或者劈开面在晶体的后半部，其结果完全相似，只是交界区中原子按左螺旋排列，这样一种位错称左螺型位错。

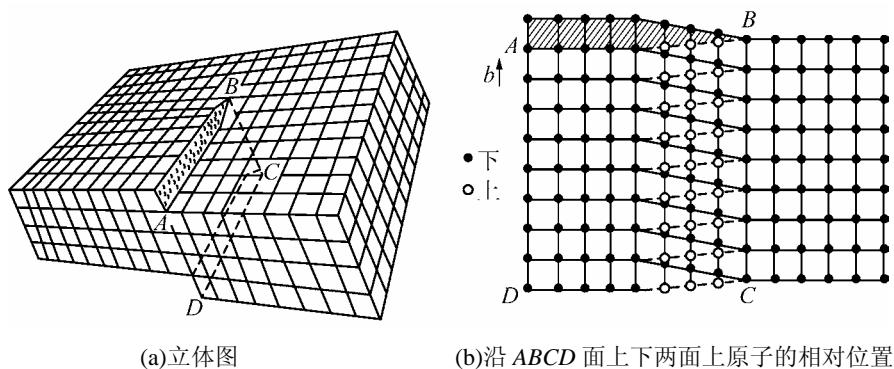


图 1.12 螺型位错模型

3. 面缺陷(plane defect)

面缺陷的特征是缺陷在一个方向上的尺寸很小(同点缺陷)，而其余两个方向上的尺寸则很大，晶体的外表面及各种内界面——一般晶界、孪晶界、亚晶界、相界及层错等属于这一类。

1) 晶体表面

金属或合金的晶体表面是指其与真空或各种外部介质，如空气、氢气、氮气等相接触

的界面。处于这种界面上的原子受内部自身原子的作用力和受外部介质分子(或原子)的作用力显然是不相平衡的,若外部为真空,则更不平衡。这样,表面原子就会偏离正常的平衡位置,并牵连到邻近的几层原子,这就造成表层的畸变,它们的能量比内部原子高,将它们高出的能量合起来,平均在单位表面积上的超额能量称为比表面能,或简称表面能,它与表面张力同数值、同量纲。表面能既随接触介质的不同而变,也随裸露出的晶面不同而异。此外,表面能还和表面曲率有关,曲率越大表面能也越大。

2) 同种晶粒间的界面——晶界(crystal boundary)

纯金属或单相合金的组织是由同成分、同结构的许多晶粒组成的。各晶粒之间由于相对取向(即各晶轴在空间的方位)不同而出现了接触界面,一般称为晶界。相邻晶粒的位向差小于 10° 的晶界称为小角度晶界,相邻晶粒的位向差大于 10° 的晶界称为大角度晶界。晶粒的位向差不同,则其晶界的结构和性质也不同。现已查明,小角度晶界基本上由位错构成,大角度晶界的结构却十分复杂,目前还不十分清楚,而多晶体金属材料中的晶界大部分属于大角度晶界。

3) 异种晶粒间的界面——相界面(phase interface)

具有不同晶体结构的两相之间的分界面称为相界面。相界的结构有三类,即共格界面、半共格界面和非共格界面。所谓共格界面是指界面上的原子同时位于两相晶格的结点上,为两种晶格所共有。界面上原子的排列规律既符合这个相晶粒内原子排列的规律,又符合另一个相晶粒内原子排列的规律。

4) 其他界面

① 孪晶界:它是纯金属或合金中,同成分同结构的两个晶粒之间的一种特殊界面,其特点是完全共格的,并且两晶粒内部的原子都以界面为对称面而处于镜面对称位置,这样一对晶粒称之为孪晶。

② 晶粒内的界面。如前所述,一个晶粒内部并不是完全一致的,而是由一些取向略有差异的小块所组成的,称之为亚晶,其尺寸一般为 $10^{-5}\text{cm} \sim 10^{-3}\text{cm}$,特殊情况下为 $10^{-6}\text{cm} \sim 10^{-2}\text{cm}$,有时将 $10^{-6}\text{cm} \sim 10^{-4}\text{cm}$ 的亚晶叫嵌镶块,它们之间的界面叫亚晶界,或嵌镶块界,其结构相当于小角度晶界。

③ 层错界:它与孪晶界很相似,但无对称关系,它是由于晶面的堆砌序列发生差错而产生的。

4. 体缺陷(body defect)

体缺陷的特征是缺陷在三个方向的尺寸都较大,但不是很大,例如固溶体内的偏聚区、分布极弥散的第二相超显微微粒以及一些超显微空洞等。当体缺陷较大时,即可归属于面缺陷来讨论。

1.2 合金的晶体结构

由于纯金属性能上的局限性,实际使用的金属材料绝大多数是合金。由两种或两种以上的金属、或金属与非金属,经熔炼、烧结或其他方法组合而成并具有金属特性的物质称为合金。组成合金最基本的、独立的物质称为组元,简称为元。一般说来,组元就是组成

合金的元素，也可以是稳定的化合物。当不同的组元经熔炼或烧结组成合金时，这些组元之间由于物理的或化学的相互作用，形成具有一定晶体结构和一定成分的相。相是指合金中结构相同、成分和性能均一并以界面相互分开的组成部分。由一种固相组成的合金称为单相合金，由几种不同相组成的合金称为多相合金。

不同的相具有不同的晶体结构，虽然相的种类极为繁多，但根据相的晶体结构特点可以将其分为固溶体和金属化合物两大类。如果在合金相中，组成合金的异类原子能够以不同比例均匀混合，相互作用，其晶体结构与组成合金的某一组元相同，这种合金相就叫做固溶体。如果在合金相中，组成合金的异类原子有固定的比例，而且晶体结构与组成组元均不相同，则这种合金相叫做化合物或中间相。

1.2.1 固溶体

所谓固溶体是指合金的组元之间以不同的比例相互混合，混合后形成的固相的晶体结构与组成合金的某一组元的相同，这种相就称为固溶体，这种组元称为溶剂，其他的组元即为溶质。固溶体成分可以在一定范围内变化，在相图上表现为一个区域。固溶体在结构上的特点是必须保持溶剂组元的点阵类型。所以如果溶剂是金属，那么这一类相的结构类型应和纯金属的结构类型完全一致，纯金属结构有哪些类型，固溶体也应有这些类型，即固溶体本身没有独立的点阵类型。但应指出，尽管结构类型不变，但具体结构还是有所变化的。例如，当组元的原子尺寸不同时引起的点阵畸变，原子尺寸相差越大，引起的畸变也越大。

除一些特殊用途的材料外，工业合金绝大部分都是以固溶体作为基体的，有的甚至完全由固溶体所组成。例如：产量很大、用途很广的普通碳钢和低合金钢，其组织中固溶体的含量至少在 85% 以上，甚至可多达 98% 以上； α 黄铜中，除了杂质外，几乎 100% 是固溶体，由此可见对固溶体的研究具有很重要的实际意义。

1. 固溶体的分类

1) 按溶剂分类

(1) 一次固溶体：以纯金属组元作为溶剂的固溶体称为一次固溶体，也叫边缘固溶体。若不加说明，通常所说的固溶体即指这一类而言。如上节所述，这类固溶体的结构类型必须与其纯金属组元之一的结构相同。

(2) 二次固溶体：以化合物为溶剂的固溶体称二次固溶体，或叫中间固溶体。许多金属化合物虽可用分子式来表达，但它们的化学成分仍可以在一定范围内变化，特别是金属性较强的化合物，如电子化合物、间隙相、拉弗斯相等，它们的成分变化范围很大，而且有的甚至按分子式的成分根本不能独立存在，如 CuAl_2 。所有这些情况，都是由于化合物能够溶解它自己的组元而组成固溶体的缘故。这在许多合金系中是普遍存在的现象。另外，有的化合物和化合物之间，也可以相互溶解而组成固溶体，如 Fe_3C 和 Mn_3C ， TiC 和 TiN 等。

2) 按固溶度(溶解度)分类

(1) 有限固溶体：在一定条件下，溶质组元在固溶体内的浓度只能在一个有限的范围内变化，超过这个限度后即不能再溶解了，这个限度叫固溶极限，也叫固溶度或溶解度，

超过这个限度, 就会有其他合金相(另一种固溶体或化合物)形成。它在相图中的位置靠近两端的纯组元, 这种具有固溶极限的固溶体就叫有限固溶体, 也称为端际固溶体。大部分固溶体(包括一次和二次)都属于这一类。

(2) 无限固溶体: 当固溶体的固溶度达到 100% 时, 即溶质能以任何比例溶入溶剂时, 就叫无限固溶体或连续固溶体。晶格类型相同是组元间形成无限固溶体的必要条件, 因为只有晶格类型相同, 溶质原子才有可能连续不断地置换溶剂晶格中的原子, 直到溶剂晶格中的原子几乎完全被溶质原子所置换为止(见图 1.13)。事实上, 这时很难区分溶剂与溶质, 两者可以互换, 但通常以浓度大于 50% 的组元为溶剂。Cu-Ni 系、Ag-Au 系、Cu-Au 系、Ti-Zr 系、Mg-Cd 系等可作为一次无限固溶体的例子; TiC-ZrC、TiC-VC、TiC-NbC、VC-NbC、ZrC-NbC 以及 TiC-TiN 等可作为二次无限固溶体的例子。

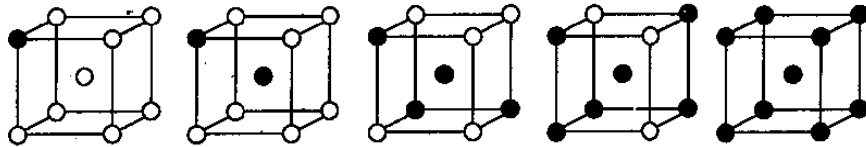


图 1.13 形成无限固溶体时两组元原子连续置换示意图

3) 按溶质原子在晶体点阵中所占的位置分类

(1) 代位固溶体: 溶质原子在晶体中占据着与溶剂原子等同的点阵位置, 犹如前者替换了后者的一些位置, 所以叫代位固溶体, 如图 1.14(a)所示。

(2) 间隙固溶体: 溶质原子在晶体中不是占据正常的点阵位置, 而是填入溶剂原子间的一些间隙位置, 所以叫间隙固溶体。间隙固溶体平均在每个晶胞上的原子数要比溶剂多, 如图 1.14(b)所示。

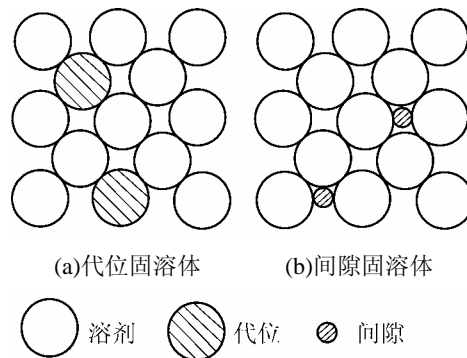


图 1.14 面心立方的结构模型

(3) 缺位固溶体: 在一些二次固溶体中发现, 当化合物的组元之一溶入化合物时, 另一组元的一些原子位置却形成了空位, 例如, O 溶入 FeO 后, Fe 原子会出现空位, 这类固溶体叫缺位固溶体。

4) 按溶质原子与溶剂原子的相对分布进行分类

(1) 无序固溶体: 溶质原子统计式地或随机地分布在溶剂晶体点阵中, 它或占据着与溶剂等同的一些位置, 或占据着溶剂原子间的间隙, 看不出有什么顺序性或规律性, 这类固溶体叫无序固溶体。

(2) 有序固溶体：当溶质原子按适当比例并按一定顺序和一定方向，围绕着溶剂原子分布时，这种固溶体就叫有序固溶体，既可以是代位式的有序，也可以是间隙式的有序。但应指出，有的固溶体由于有序化的结果，会引起结构类型的变化，所以有的书中将有序固溶体列入中间相。

2. 影响固溶度的因素

无论是纯金属之间或金属化合物之间，相互间绝对不固溶的情况实际上是不存在的，只是固溶度有大小之分。大量实践表明，随着溶质原子的溶入，往往引起合金的性能发生显著的变化，微量溶质元素的溶入有时会引起性能的很大变化，因而研究影响固溶度的因素很有实际意义。很多学者都做了大量的研究工作，发现不同元素间的原子尺寸、电负性、电子浓度和晶体结构等因素对固溶度均有明显规律性的影响。

1) 原子尺寸因素

由半径大小不同的异类原子组成的合金相，不仅通过配位数的变化而影响其点阵结构的类型，也因点阵规则性的改变与结构能量的增加而受到尺寸因素的控制。原子尺寸因素通常由各组元原子半径相对差表示，即 $\Delta r = \frac{|r_B - r_A|}{r_A}$ ，式中 r_A 为主组元 A 的原子半径， r_B 为副组元 B 的原子半径。

实验表明，在合金两组元的负电性相差较小而有利于形成固溶体的情况下，当 $\Delta r < 15\%$ (两组元原子半径差别不大) 时，有利于形成具有显著固溶度的代位固溶体。而当 $\Delta r > 41\%$ (两组元原子半径差别较大) 时，有利于形成具有相当固溶度的间隙固溶体。相反，若两组元负电性相差较大，即使它们的原子半径差别较大，也有助于形成不同类型的化合物。

不同尺寸的异类原子组合在一起，会引起点阵的畸变，即原子会偏离其正常的点阵位置，如图 1.15 所示，即大原子周围受到压缩，原子间距缩小；小原子周围受到拉伸，原子间距增大。形成这样的状态必然引起能量的升高，这种能量称为点阵畸变能。由此可见，在固溶体中，每一个溶质原子周围，都会出现一个以其为中心并扩展到相当范围的应力场。显然，原子尺寸相差越大，畸变能也越大，应力也越大，点阵也就越不稳定，这样直到溶剂点阵不能再进一步维持时，便达到固溶度极限。在通常情况下，溶质原子的尺寸大多比溶剂点阵的空隙尺寸要大，所以间隙溶质原子周围的应力场多属压应力。

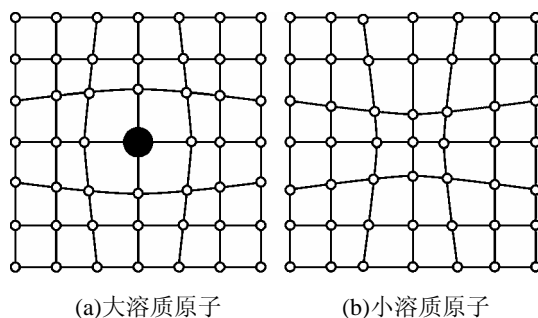


图 1.15 固溶体中溶质原子所引起的点阵畸变示意图

2) 负电性因素

负电性是表示元素的原子在异类原子的集合体中或分子中能够吸引电子作为自身所有的一种能力,即吸收外来电子形成负离子的倾向性。当两种组元结合时,其负电性差异可反映出它们之间的化学亲和力及形成化合物倾向的大小。显然,元素之间的负电性相差越大,越有利于形成化合物,或所形成的化合物稳定性越高。由此不难理解,当进行合金化时,如果组元之间负电性相差较大,那么就有利于形成化合物,而不利于形成固溶体,而且所形成的化合物越稳定,则固溶体的固溶度必越小;反之,则越有利于形成固溶体。因此,在负电性相差较大的情况下,由异类原子结合的合金相,便可能使其结合方式从金属键向离子键过渡。

元素的负电性随其原子序数的增加显示一定的周期性。在化学元素周期表中,同族元素的负电性由上至下逐渐减小;而同周期元素的负电性则由左向右逐渐增大。根据负电性与原子序数的上述关系,利用元素周期表可以预测形成固溶体的可能性大小。元素之间在周期表中相距越远,越不利于形成固溶体,但有利于形成化合物。对给定的溶剂组元来说,溶质组元越靠近周期表的右边,则其固溶度可能越小。

3) 电子浓度因素

在合金中,两个组元的价电子总数(e)和两组元的原子总数(a)之比称为电子浓度(c),即

$$c_{\text{电子}} = \frac{e}{a} = \frac{vx + u(100 - x)}{100} \quad (1-2)$$

式中, x ——副组元的原子百分数;

v ——每个副组元原子的价电子数;

u ——每个主组元原子的价电子数。

根据金属能带理论,对应一定点阵结构的合金相,其中自由电子数或电子浓度是有限度的。当超过极限电子浓度时,由于电子分布能态的剧增,将引起该合金相结构的改变。

研究表明,当异类原子的价电子数之差较大时,有利于形成中间相,且其相结构多与电子浓度有一定对应关系;反之,有利于形成固溶体,但其溶解度仍受电子浓度的控制。

1.2.2 金属化合物

构成合金的各组元间除了相互溶解而形成固溶体外,当超过固溶体的最大溶解度时,还可能形成新的合金相,又称为中间相。这种合金相包括化合物和以化合物为溶剂而以其中某一组元为溶质的固溶体,它的成分可在一定范围内变化。在该化合物中,除了离子键、共价键外,金属键也参与作用,因而它具有一定的金属性质,有时就叫做金属化合物。中间相的晶格类型和性能均不同于任一组元,通常可用化合物的化学分子式表示。碳钢中的 Fe_3C 、黄铜中的 CuZn 、铝合金中的 CuAl_2 等都是金属化合物。

结合键和晶格类型的多样性,使金属化合物具有许多特殊的物理化学性能,其中已有不少正在开发应用中,作为新的功能材料和耐热材料,对现代科学技术的进步起着重要的推动作用。中间相一般具有以下几种特点:它们在二元相图上所处的位置总是在两个端际固溶体之间的中间部位,所以将它们统称为中间相;中间相大多数是由不同的金属或金属与亚金属组成的化合物,这类中间相也称金属间化合物;中间相具有完全不同于各组成元素的晶体结构,各组元原子按一定规则在晶格中呈有序排列,这是与固溶体最重要的区别;中间相的结合键取决于组元元素之间的电负性差,电负性相近的元素,形成的中间相多以

金属键为主，而电负性相差较大时，倾向于以离子键或共价键结合，但一般都具有一定程度的金属性；中间相的原子通常按一定或大致一定比例组成，可以用化学分子式表示，但是除正常价化合物以外，大多数中间相的分子式不遵循化学价规则，许多中间相的成分可以在一定范围内变化，在相图上表现为一个区域，形成以化合物为基的二次固溶体，比分子式原子比多出的某组元的原子可以占据中间相中其他组元的位置，或者中间相中某一不足原子比的组元所占据的位置空缺，形成所谓缺位固溶体；中间相的性能明显不同于各组成元素的性能，一般是硬而脆。某些中间相还具有特殊的性能，如超导性、形状记忆效应等。例如具有半导体性能的金属化合物 GaAs ，其性能远远超过了目前广泛应用的硅半导体材料，目前正应用在发光二极管的制造上，作为超高速电子计算机的器件已引起了世界的关注。此外，能记住原始形状的记忆合金 NiTi 和 CuZn ，具有低热中子俘获截面的核反应堆材料 Zr_3Al ，能作为新一代能源的储氢材料 LaNi_5 等等。对于工业上应用最广泛的结构材料和工具材料，由于金属化合物一般均具有较高的熔点和硬度，当合金中出现金属化合物相时，将使合金的强度、硬度、耐磨性及耐热性提高(但塑性韧性有所降低)，因此金属化合物已是这些材料中不可缺少的合金相。

金属化合物的类型很多，下面主要介绍三种，即服从原子价规律的正常价化合物；决定于电子浓度的电子化合物；小尺寸原子与过渡族金属之间形成的间隙相和间隙化合物。

1. 正常价化合物

正常价化合物的组元之间的结合服从原子价规律，它们的成分可以用分子式表达，通常有 AB 、 AB_2 (或 A_2B)、 A_3B_2 等类型。通常是由金属元素与周期表中非金属性较强的第 IV、V、VI 族元素所组成。包括从离子键、共价键过渡到金属键为主的一系列化合物，组元之间的电负性差决定了化合物的结合键类型和稳定性。电负性差越大，化合物就越稳定，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。例如 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Mg_2Pb 、 MnS 等，其中 Mg_2Si 是铝合金中常见的强化相， MnS 则是钢铁材料中常见的夹杂物。

正常价化合物通常具有较高的硬度和脆性，而其中以共价键为主的化合物由于其半导体性质，尤为引起重视。

2. 电子化合物

电子化合物是由第 I 族或过渡族金属元素与第 II 至第 V 族金属元素形成的金属化合物，它不遵守原子价规律，而是按照一定电子浓度的比形成的化合物。电子化合物的晶体结构取决于合金的电子浓度，一定的电子浓度对应一定的晶体结构。例如电子浓度为 $3/2(21/14)$ 时，为体心立方晶格，简称为 β 相；电子浓度为 $21/13$ 时，为复杂立方晶格，称为 γ 相；电子浓度为 $7/4(21/12)$ 时，为密排六方晶格，称为 ϵ 相。此外，尺寸因素及电学因素对结构也有影响。例如 c/a 为 $21/14$ 的电子化合物，当两组元的原子半径相近时，形成密排六方结构的倾向较大；而当原子半径相差较大时，形成体心立方结构的倾向较大。

电子化合物可以用化学式表示，但其成分可以在一定的范围内变化，因此可以把它看作是以化合物为基的固溶体。由于这种相从化学意义上来说并非化合物，所以也有人称之为电子相。电子化合物中原子之间多为金属键结合，故是所有化合物中金属性最强的。它的熔点和硬度都很高，脆性很大，但塑性很低，与其他金属化合物一样，不适于作为合金

的基体相。在有色金属材料中，电子化合物是重要的强化相。

3. 间隙相和间隙化合物

间隙化合物主要受组元的原子尺寸因素控制，通常由过渡族金属与原子甚小的非金属元素 H、N、C、B 形成化合物，它们具有金属的性质、很高的熔点和极高的硬度。如 FeC、Cr₂₃C₆、Cr₇C₃、WC、Mo₂C、VC 等都是间隙化合物。根据非金属元素(以 X 表示)与金属元素(以 M 表示)原子半径的比值，可将其分为两类：当 $r_X/r_M < 0.59$ 时，化合物具有比较简单的晶体结构，称为简单间隙化合物(或间隙相)；当 $r_X/r_M > 0.59$ 时，其结构很复杂，称为复杂间隙化合物(或间隙化合物)。由于 H、N 的原子半径较小，所以过渡族金属的氢化物和氮化物都是间隙相。B 的原子最大，所以过渡族金属的硼化物都是间隙化合物。C 的原子半径比 H、N 大，但比 B 小，所以一部分碳化物是间隙相，另一部分是间隙化合物。

1) 间隙相

间隙相具有比较简单的晶体结构，间隙相具有面心立方、体心立方、简单六方、密排六方四种晶格类型，多数为面心立方和密排六方结构，少数具有体心立方和简单六方结构。金属原子位于晶格的正常位置上，非金属原子则位于该晶格的间隙位置，从而构成了一种新的晶体结构。间隙相的化学成分可以用简单的分子式表示，如 M₄X、M₂X、MX、MX₂。但是它们的成分可以在一定的范围内变动，这是由于间隙相的晶格中的间隙未被填满，即某些本应为非金属原子占据的位置出现空位，相当于以间隙相为基的固溶体，这种以缺位方式形成的固溶体称为缺位固溶体。

在面心立方结构中，八面体间隙数与金属原子数相同，四面体间隙数是金属原子数的 2 倍。所以当非金属原子填满所有八面体间隙或占据一半的四面体间隙位置时，形成 MX 间隙相。它们的晶体结构分别具有 NaCl 型和 ZnS 型。当非金属原子完全填满四面体间隙时，则形成 MX₂ 间隙相。它具有 CaF₂ 型结构。非金属原子也可能是成对地填入八面体间隙，此时，M:X=1:2，仍符合 MX₂ 化学分子式。在这种情况下，金属原子点阵将产生不对称畸变。晶胞由立方变成四方，故得到变形的 NaCl 结构。间隙相 M₂X 中金属原子通常按密排六方结构排列，但也有形成面心立方的。非金属原子填入密排六方点阵中的八面体间隙。

间隙相不但可以溶解组元元素，而且可以溶解其他间隙相，有些具有相同结构的间隙相甚至可以形成无限固溶体，如 TiC-ZrC、TiC-VC、TiC-NbC、TiC-TaC、ZrC-NbC、VC-TaC、VC-NbC、VC-TaC 等。

应当指出，间隙相与间隙固溶体之间有着本质的区别，间隙相是一种化合物，它具有与其组元完全不同的晶体结构，而间隙固溶体则仍保持着溶剂组元的晶格类型。

间隙相具有极高的熔点和硬度，但很脆。许多间隙相具有明显的金属特性，如金属的光泽、较高的导电性、正的电阻温度系数等。这些特性表明，间隙相的结合既具有共价键性质，又带有金属键性质。

间隙相的高硬度在一些合金工具钢和硬质合金中得到了应用。间隙相作为其显微组织中的第二相，不仅具有强化效果而且可以保证工具的耐磨性要求。生产中，通过制备的间

隙相粉末及其与黏结剂混合加压烧结, 获取硬质合金或具有特殊性能的粉末冶金制品。另外, 利用沉积、溅射等涂层方法, 使工具和零件表面形成含有间隙相的薄层, 可显著增加钢的表面硬度和耐磨性, 延长零件的使用寿命。

2) 间隙化合物

间隙化合物一般具有复杂的晶体结构, Cr、Mn、Fe 的碳化物均属此类。间隙化合物的类型很多, 合金钢中常遇到的间隙化合物有 M_3C 型(如 Fe_3C 、 Mn_3C)、 M_7C_3 型(如 Cr_7C_3)、 $M_{23}C_6$ 型(如 $Cr_{23}C_6$)、 M_6C 型(如 Fe_3W_3C 、 Fe_4W_2C)等, 在这些碳化物中, 基体金属原子 M 可表示一种金属元素, 也可以表示有几种金属元素固溶在内。式中 Fe_3C 是钢铁材料中一种基本组成相, 称为渗碳体, 其中 Fe 原子可被 Mn、Cr、Mo、W 等原子所置换, 形成以间隙化合物为基的固溶体, 如 $(Fe, Mn)_3C$ 、 $(Fe, Cr)_3C$ 等, 而当合金中含有某些原子半径较小的非金属元素时, 也可处于 C 原子的位置上, 如 $Fe_3(C, N)$ 等, 这种以渗碳体为基的金属间化合物称为合金渗碳体。渗碳体的硬度为 950HV~1050HV。

$M_{23}C_6$ 多是以铬为主的碳化物 $Cr_{23}C_6$ 形式存在, 常存在于高合金工具钢、不锈钢以及铁基、镍基高温合金中, 此时, 部分 Cr 可被 Fe、Mo、W 等原子所置换, 如 $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 、 $Cr_{21}Mo_2C_6$ 或 $(Cr, Mo, W)_{23}C_6$ 等。 $Cr_{23}C_6$ 的熔点较低, 与 Fe 的熔点在同一数量级, 硬度约为 1050HV。

M_6C 也是一种常见的碳化物类型, 通常为多元, 即由两种以上的金属元素 M' 、 M'' 与 C 组合而成。例如 M' 为 Fe、Co、Ni 等元素, M'' 为 Mo、W 等元素。 M_6C 的成分一般为 $M'_4M''_2C_6$ 或 $M'_3M''_3C_6$, 是高速工具钢中的重要组成相, 在一些含 W 和 Mo 的耐热钢或高温合金中也会出现, 具有较高的硬度, 约为 1000HV。

3) 拓扑密堆相

在单元素组成的晶体中, 由等径刚球模型堆积所能得到的最密集结构就是面心立方和密排六方结构, 致密度 0.74 及配位数 12 已是最大值了, 结构中存在着较大的八面体间隙和较小的四面体间隙。当组成合金的异类原子尺寸不同时, 采用大、小两种刚球的适当配合, 可得到主要为四面体间隙而八面体间隙很少或没有的复杂相结构, 即按拓扑学的配合规律形成空间利用率很高和配位数超过 12(如 12、14、15、16 等)的一类化合物, 由于其结构具有拓扑学特点而被称之为拓扑密堆(Topologically Close-Packed)相, 简称 TCP 相, 以区别于通常的几何密堆相。它的空间利用率和原子配位数比由纯金属原子构成的面心立方和密排六方结构的几何密堆结构还要高。TCP 相的类型很多, 常见的有拉氏(Laves)相, σ 相、 μ 相以及 χ 相、P 相、R 相、M 相等。

TCP 相结构的共同特征是半径较小的原子构成密排层, 半径较大的原子嵌镶于这些密排层之间, 以达到高度密堆。

1.3 金属材料的性能

金属材料具有许多良好的性能, 因此被广泛地应用于制造各种构件、机械零件、工具和日常生活用具。金属材料的性能包含工艺性能和使用性能两方面。工艺性能是指制造工

艺过程中材料适应加工的性能(如铸造性能、可锻性能、焊接性能及切削加工性能等);使用性能是指金属材料在使用条件下所表现出来的性能,它决定了材料的应用范围、安全可靠性及使用寿命,包括力学性能、物理和化学性能。

1.3.1 金属材料的力学性能

金属材料的力学性能是指材料在外力作用时抵抗变形和破坏的能力,表现为刚性(刚度)、弹性、强度和塑性等。它是设计人员与工艺人员最为关心的一个重要问题,是设计和制造零件最重要的指标,也是评定材料质量和热处理工艺的重要参数。首先,掌握材料的力学性能是设计零件、选用材料时的重要依据,根据力学性能的状况才能决定该材料能否满足零件的要求。其次,材料的力学性能指标也是控制材料质量的重要参数。每种金属材料,除了对其化学成分范围作了规定之外,还对它的力学性能(一定尺寸的试样,在一定的加工及热处理状态下的性能)指标作了较详细的规定。只有达到所规定的性能指标的材料才算是合格的,才能作为制造各类零件的原材料。

机械零件都在一定的工作条件下服役,不仅尺寸和形状千差万别,而且受力状况和工作环境也各式各样。要找到一个能满足各不相同的工作条件的力学性能指标是不可能的,也是不现实的。工作条件通常是指它们在工作时受到力、介质及温度等的作用。对所有的零件来说,总是受到外力(载荷)的作用,根据作用载荷的性质可分为静载荷、冲击载荷、动载荷和摩擦力等。此外,有些零件和制品除受力作用外,还在一定的腐蚀性介质及温度等特殊环境下工作,如化工机械、水力机械、汽轮机叶片、汽轮机转子和锅炉等。所以,只能根据载荷的性质(静载、动载、交变载荷)、所接触的外界环境(温度的高低、介质的性质)等对材料在特定的条件下进行试验,取得一定的性能指标,以其作为检定材料质量及设计零件时选用材料的依据。在测定材料力学性能指标中最简便最通用的方法是用光滑试样在单轴拉伸试验中测定的(如屈服极限、强度极限等这些常用指标);更简便的而不必破坏样品的试验法是硬度试验法。所测得的硬度值同拉伸试验时所求的强度值有一定的对应关系;而且对脆性材料来讲,硬度法能测得拉伸试验无法测得的数据。

为了测定材料在动态载荷下以及在低温度下的特性,采用了冲击韧性试验法,以测定金属断裂时所需之功,从而判断材料在使用中的安全可靠程度。近年来,发展起来的断裂力学,将材料的断裂过程与裂纹扩展时所需之功联系起来,规定了材料的“断裂韧性值”,它对精确地估价材料使用寿命和设计可靠运转的机件具有指导意义。

在交变载荷下工作的零件,需要材料有高的疲劳极限;在高温下受力的零件需要材料有高的蠕变抗力。对于这些性能,一方面要从材料的成分及组织上尽量予以保证;另一方面也要通过设计合理的试验方法尽可能地使试验所测得的性能能够更好地符合零件的实际工作状况。

1. 弹性、塑性及强度

金属变形的三个阶段:金属在外力作用下的行为可由低碳钢的拉伸曲线全面地显示出来,可分为弹性变形(elastic deformation)、塑性变形(plastic deformation)和断裂(fracture)三个阶段。图 1.16 为低碳钢的应力-应变曲线,由图可以看出,金属在外力作用下将会产生变

形, 当外加应力小于弹性极限 σ_e 时, 金属只产生弹性变形, 当应力大于弹性极限 σ_e 而低于抗拉强度极限 σ_b 时, 金属除了产生弹性变形外, 还产生塑性变形, 当应力超过抗拉强度极限 σ_b 时, 金属产生断裂。弹性变形、塑性变形的区别在于, 当外力去除后, 前者能恢复到原来的形状和尺寸, 而后者只能恢复弹性变形, 最终留下永久变形。

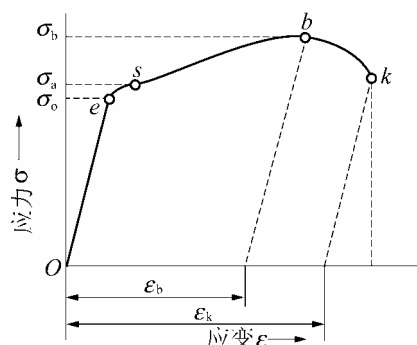


图 1.16 退火低碳钢拉伸时的应力-应变曲线

下面讨论一下在金属材料中常见的如图 1.16 所示的应力-应变曲线。

1) 应力与应变(stress and strain)

在工程上常用的是名义应力(nominal stress)和名义应变(nominal strain), 其定义可表示如下:

$$\sigma_{\text{名}} = \frac{\text{载荷}}{\text{试样原始截面积}} = \frac{P}{A_0} \quad (1-3)$$

$$\varepsilon_{\text{名}} = \frac{\text{长度的变化}}{\text{试样原始长度}} = \frac{l_f - l_0}{l_0} \quad (1-4)$$

式中 l_f ——最终的标距长度;

l_0 ——原始的标距长度。

在拉伸时的真应力 $\sigma_{\text{真}}$ (true stress)及真应变 $\varepsilon_{\text{真}}$ (true strain)的值如下:

$$\sigma_{\text{真}} = \frac{\text{载荷}}{\text{试样瞬时的截面积}} = \frac{P}{A_i} \quad (1-5)$$

$$\varepsilon_{\text{真}} = \int_{l_0}^{l_f} d\varepsilon = \int_{l_0}^{l_f} \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l_f}{l_0}\right) \quad (1-6)$$

2) 弹性极限和弹性模量(elastic limit and modulus of elasticity)

由图 1.16 拉伸试验的应力-应变曲线可知, 图中 e 点以下的直线线段代表材料的弹性变形阶段。在此范围内, 应力与应变之间呈现如下关系:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1-7)$$

$$\sigma = \frac{P}{A}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$$

式中, E ——弹性模量(通常称为杨氏模量或正弹性模量, 它反映了金属材料抵抗弹性形变的能力)。

金属材料的弹性模量是随温度的升高而降低的。这是因为温度升高时，原子间的距离增大，原子之间的作用力减弱，因而 E 值下降了。

式(1-7)称为胡克定律，说明材料处于弹性状态下时，其应力同应变之间成正比。

相似的关系，在单向切变的简单条件下也成立，即

$$\tau = C' \gamma \quad (1-8)$$

式中， τ ——切应力；

γ ——切应变；

C' ——切变弹性模量。

当采用工程应力与应变时，类似式(1-7)和(1-8)的关系仍然成立，仅弹性模量稍有变化。习惯上分别用 E 和 G 来表示， E 与 G 的关系为

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (1-9)$$

式中， ν ——泊松比，表示纵向形变与横向形变间之比值关系。

弹性极限(σ_e)：从原理上讲， σ_e 值应是卸除负载后应变值恢复为零时的最大应力值。但弹性极限值是由测量而得出的，故其高低需视测量精度而定。通常采取残留应变为 0.005%~0.03% 时的应力值为弹性极限。

弹性能(resiliency)：是衡量材料在弹性负载条件下所能吸收的能量的大小，这一能量在载荷卸除时可完全放出而消失。它随应力或应变而变化，在上述单向拉伸的简单情况下，很容易计算出来。

设试样长度为 L ，横截面积为 A ，受力 P 后，伸长量为 dL ，则形变功 $dW = PdL$ ，这时的应力 $\sigma = P/A$ ，应变为 $d\varepsilon = dL/L$ ，试样体积 $V = A \cdot L$ ，经过换算可得 $dW = \sigma V d\varepsilon/L$ ，设试样体积近于恒定值，所以，由此就可求出单位体积的能量

$$\int \left(\frac{dW}{V} \right) = \int_0^{\varepsilon} \sigma d\varepsilon$$

它正好等于图 1.16 中应力-应变曲线下边的面积。所以结合式(1-7)便得到

$$\frac{W}{V} = \frac{1}{2} \sigma \varepsilon = \frac{1}{2} E \varepsilon^2 \quad (1-10)$$

若应用工程应力、应变，则式(1-10)可写为

$$\frac{W}{V} = \frac{1}{2} E \varepsilon^2 = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E} \quad (1-11)$$

相似的关系在切变条件下为

$$\frac{W}{V} = \frac{1}{2} G \gamma^2 \quad (1-12)$$

可见，单位体积的弹性应变能总是等于弹性模量与弹性应变平方的乘积之半。

如果在机械设计中需要材料在弹性范围内对能量有很大的吸收能力(例如弹簧等)，则最合适的材料应该具有极高的弹性极限和低的弹性模量。

3) 屈服极限(yield strength)

屈服极限乃是开始出现不可逆塑性变形时的应力。由于塑性变形开始时的应力值同测量时所使用的仪器的精度有关，当应变仪的精度越高时，则所测得的 σ_s 值越低。为了确定一个既易于测量而又合理的标准，规定在名义应力-应变曲线上产生 0.2% 残留应变量的时的

应力值定为该材料的屈服极限，记作 $\sigma_{0.2}$ 。

屈服极限的高低代表材料对小量塑性变形的抗力，它表明在此应力下有较大量的位错在晶体内开始运动并增殖。当应力值超过屈服极限之后，由于位错密度的增加产生了加工硬化现象，致使进一步塑性变形时所需的流变应力将不断增加。

4) 强度极限(ultimate tensile strength)

当应力值超过屈服极限时，试样沿整个标距的长度均匀地增加，即应变值不断增加，同时由于加工硬化现象使之继续发生流变的应力值也继续上升。当应力值达到图 1.16 中的 b 点处时，即外部载荷达到最高值时，在试样的标距尺寸范围内开始出现“细颈”，即试样的塑性伸长不再均匀地进行而是局部地集中在缩颈地带。这时的最大名义应力值即 $\frac{P_{\max}}{A_0} = \sigma_b$ 称为材料的强度极限。抗拉强度的物理意义是表征材料对最大均匀变形的抗力，

表征材料在拉伸条件下所能承受的最大载荷的应力值。它也是设计和选材的主要依据之一。

当应力值达到强度极限值之后，名义应力值虽然下降，但试样的塑性变形过程仍不断进行。不过，它主要集中在缩颈区，然后在 k 点处断裂。从拉伸试样曲线还可看出，试样的断裂载荷并不是 P_b ，而是 P_k ，称它为断裂载荷。如果用拉断时试样的截面积 A_k 除断裂载荷 P_k ，则称此应力为断裂强度，用 σ_k 表示，可用式(1-13)求出：

$$\sigma_k = \frac{P_k}{A_k} \quad (1-13)$$

断裂强度表征材料对断裂的抗力。但是对塑性材料来说，它在工程上意义不大，因为产生缩颈后，试样所负担的外力不但不增加，反而减少。

5) 断后伸长率(elongation after fracture)与断面收缩率(reduction of area after fracture)

断后伸长率 δ 和断面收缩率 ψ ，分别定义为

$$\delta = \frac{L_k - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (1-14)$$

$$\psi = \frac{F_0 - F_k}{F_0} \times 100\% \quad (1-15)$$

式中， F_0 ——试样的原始截面积；

L_0 ——试样的原始长度；

L_k ——断裂时试样的标距长度；

F_k ——试样断裂处的横截面积。

6) 真应力-真应变曲线(true stress-strain curve)

真应力-真应变曲线的特点是应力随着应变量的增加而升高，这说明材料在变形过程中的加工硬化现象，它能更正确地反映出材料的物理本质。曲线(在屈服点以上)的陡度反映了该材料的加工硬化程度的强弱。故这一曲线可以用式(1-16)表示：

$$\sigma = k\epsilon^n \quad (1-16)$$

式中， k ——强化系数；

n ——应变硬化指数，它们都随材料的不同而变化。但当试样产生缩颈后，应力与应变差不多又变成了近似直线关系。

应变硬化系数(strain hardening coefficient) n 的大小，反映了材料抵抗进一步发生塑性变

形的能力。在极限情况下,当 $n=1$ 时,是说明材料处于理想弹性状态;当 $n=0$ 时,表示材料处于理想塑性状态。一般的材料其 n 值均介于 0 与 1 之间。

n 值高,就表明在同样的应变值下(加工变形量),材料的强度升高得更快。在纯金属中,面心立方晶格金属比体心立方晶格金属的应变硬化率高;而合金的应变硬化率则又比纯金属为高。这同这些金属中的位错的性质及位错增殖的情况等有关。

2. 硬度(hardness)

所谓硬度乃是材料对一更硬物体压入其内时所表现的抵抗力。常采用压痕的深度,或压痕单位表面积所承受的载荷值作为硬度值高低的指标。常用的硬度检查方法有布氏硬度法、洛氏硬度法、维氏硬度法等。硬度试验较之拉伸试验有一个很大的优点,就是不必破坏样品(尤其其压痕很小的维氏硬度试验),而且对试样的要求不像拉伸试样那么严格;其次,同拉伸试验另一个不同点是,硬度试验是在压应力下进行的,这种应力状态对于材料的塑性变形更为有利。因此,对于脆性较大的材料,如淬硬的钢材、硬质合金等,只能通过硬度测量对其性能进行评价,而其他试验方法(如拉伸、弯曲等)则无能为力。再者,对于塑性材料(大部分金属材料),在其硬度值与强度极限、屈服极限之间都存在着一定的内在关系,故可以通过简便的硬度测量而对其他强度性能指标作出半定量的估计,这在实际中是非常有用的。

布氏硬度(brinell hardness)法: 它是最古老最常用的试验方法,如图 1.17(a)所示。在力 P 的作用下,把直径为 D 的钢球压入被测物体中,布氏硬度值是载荷 P 除以压痕的球形面积(直径为 d),用 HB 表示。

洛氏硬度(rockwell C hardness)法: 如图 1.17(b)所示。它使用的压头是金刚石圆锥体,有时是小钢球。洛氏硬度值是压入深度(h)的倒数。洛氏硬度常用有三个标尺。试验用压头为金刚石圆锥体,载荷 $P=1500\text{N}$ 时,得到硬度用 HRC 表示。用金刚石圆锥体,载荷 $P=600\text{N}$ 时,得到硬度用 HRA 表示。用钢球做压头,载荷 $P=1000\text{N}$ 时,得到硬度用 HRB 表示。

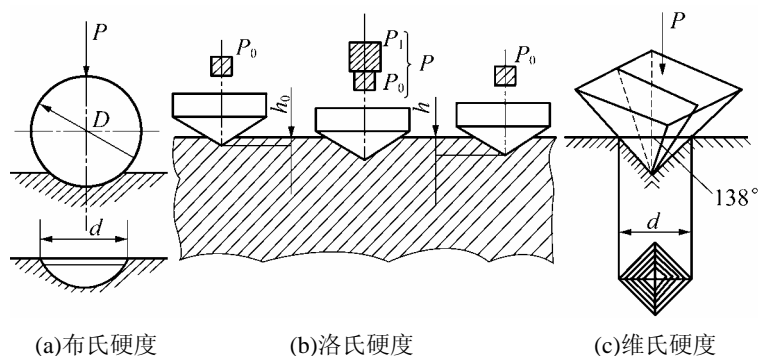


图 1.17 硬度试验示意图

维氏硬度(vickers hardness)法: 如图 1.17(c)所示,它的压头是金刚石四棱锥体,测量出压痕的对角线(d)后,查表或算出方锥压痕表面积除载荷 P 的值即为硬度,并用 HV 表示。

由于在压印头下方,材料发生的是塑性变形,因此在材料的硬度与强度之间存在着一定的联系。对于理想塑性材料(即无加工硬化)材料来讲,大体上有下列关系存在:

$$HV \approx 2.9\sigma_s \quad (1-17)$$

在强度极限与 HV 之间存在如下大致关系。

$$\sigma_b (\text{kg/mm}^2) \approx 0.346HV \quad (1-18)$$

3. 冲击韧性(impact toughness)

冲击就是以很大的速度将负荷(冲击负荷)作用到机器零件上去的一种加载方式, 在机械设计中必须考虑冲击问题, 尽可能地使它们不受冲击负荷的作用。当然, 生产上有时要利用冲击负荷来实现静负荷难以实现的效果, 如冲床、锻锤、凿岩机、铆钉枪等都是利用冲击负荷进行工作的。材料的韧性同其屈服应力和塑性有一定的关系。而材料的屈服应力与塑性值则又同应力状态、加载速度、温度因素等有密切的关系。因此, 通过对韧性的测定不仅能灵敏地反映出组织的特征, 而且还能反映出变形速度及温度对韧性的影响。

冲击负荷和静负荷的主要差别在于负荷速度不同。负荷速度指单位时间内单位面积下载荷增加的数值, 其单位为 $\text{MN/m}^2 \cdot \text{s}$ (MPa/S)。由于负荷速度增加, 形变速度也随之增加。形变速度指单位时间的变形量, 有两种表示方法:

① 变形速度 $v = \frac{dl}{dt}$, l 是试样长度, t 是时间, 单位为 m/s ;

② 应变速度 $\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dt}$, ε 为试样的真应变, 单位是 s^{-1} 。由于 $d\varepsilon = \frac{dl}{l}$, 故两种变形速度的

的关系为 $\varepsilon = \frac{v}{l}$ 。

一般都将试样制成带缺口的形式, 图 1.18 为夏比冲击试样(charpy specimen), 以增加韧性材料的脆断倾向, 因为缺口部分的材料在受冲击力的作用而变形时, 处于三轴拉应力状态, 更不易于发生塑性变形之故。

将试样置于图 1.19 摆锤冲击试验机的试样台上。缺口背向摆锤刃, 然后扬起摆锤, 从一定的高度(h_1)落下, 将试样击断之后, 摆锤又升至 h_2 的高度。则冲断试样所消耗之冲击吸收功为 $A_k = W(H - h)$ 。这可由冲击试验机的刻度盘指示出来。而冲击韧性值“ α_k ”就是缺口处单位面积上所消耗的冲击吸收功, 其值为

$$\alpha_k = \frac{A_k}{F} \quad (1-19)$$

式中 A_k ——试样击断时所消耗之冲击功(J);

F ——缺口处的截面积(m^2)。

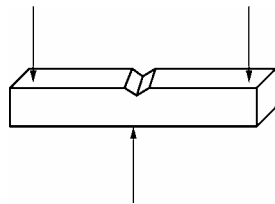


图 1.18 夏比冲击试样(10mm×10mm×50mm),
45V 形槽深 2mm, 根部半径 0.25mm

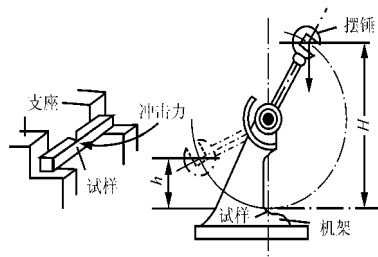


图 1.19 冲击试验机原理图

生产上习惯地把 α_k 看成是材料韧脆程度的度量及材料承受冲击负荷抗力的指标。其实, α_k 本身并没有明确的物理意义, 以 α_k 值的大小作为材料韧脆程度的度量是不确切的。

所谓脆性断裂是指骤然发生传播很快的断裂, 断裂前(裂纹产生)及伴随着断裂过程(裂纹扩展)都缺乏明显的塑性形变。可见只有与裂纹产生过程的塑性形变相联系的能量(塑性功)以及与裂纹扩展过程的塑性形变相联系的能量(裂纹扩展功)才是材料韧脆程度的度量。

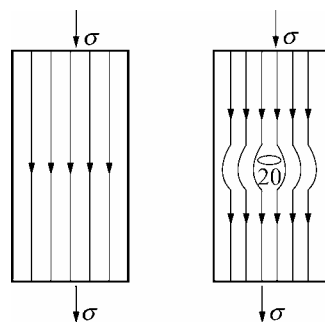
冲击韧性试验还经常用于测定材料的韧脆转变温度。韧脆转变温度是材料在用缺口试样进行冲击试验时, 其断口形态(由韧性断口转变为脆性断口)以及断裂时所需之能量发生明显变化的温度。这一温度值的高低对于评价钢的脆性倾向(尤其低温脆性)非常重要。一般低强度的以铁素体为基的钢, 其韧性随温度的降低在某一温度附近有突变, 因而韧脆转变温度比较明显。而对于高强度钢及面心立方晶格的金属(如铝)等, 则曲线随温度的变化很平缓, 看不出明显的转变温度。这时往往人为地规定一定的能量值作为韧脆之间的界限, 而与此数值相对应的温度就认为是该项材料的韧脆转变温度。

4. 断裂韧性(fracture toughness)

材料的断裂是由于裂纹在应力作用下失稳而扩展的结果, 因此, 材料的实际断裂应力应与原始的裂纹长度有关, 并与材料抵抗裂纹迅速扩展的能力有关。

对于一个内部没有宏观裂纹的均匀试样, 在拉伸时, 应力分布是均匀的, 如图 1.20(a) 所示。即试样中每一点的应力都等于外力除以试样截面积 F 。也可以用应力线的概念来描述应力。规定每一点的应力值等于穿过该点单位面积应力线的条数。某一点的应力线密集, 则该点的力就大, 对于无裂纹试样, 由于每一点应力相同, 应力线分布是均匀的。

如果试样中有长 $2a$ 的宏观裂纹, 受同样的载荷 P , 这时试样中各点的应力就不再是均匀的了。这是因为裂纹的内表面是空腔, 不受应力作用, 没有应力就没有应力线。但应力线的特点是不能中断在试样的内部, 故应力线就被迫绕过裂纹尖端, 上下相连, 如图 1.20(b) 所示。这样, 长为 $2a$ 的裂纹上的应力线就全部被排挤在裂纹尖端, 则裂纹尖端应力线密度增大, 即裂纹尖端的应力比平均应力要大。而远离裂纹尖端, 则应力线逐渐趋于均匀, 等于平均应力。也就是说, 在裂纹尖端附近, 其应力远大于无裂纹时的平均应力, 即存在应力集中。在外加的应力(断裂应力)甚至低于材料的屈服应力时, 含裂纹试样裂纹尖端区的应力集中就可能使尖端附近的应力达到材料的断裂强度, 从而使裂纹快速扩展而脆断。一般含裂纹试样的实际断裂应力明显低于无裂纹试样, 甚至低于材料的屈服强度。



(a) 无裂纹试样 (b) 有裂纹试样

图 1.20 无裂纹和含裂纹试样的应力线

由于整个裂纹长度 $2a$ 上的应力线都被排挤在裂纹尖端, 故如果裂纹越长, 就有更多的应力线被排挤在裂纹尖端, 应力集中就更大, 试样就可以在更低的外加应力下断裂, 即断裂应力更低。对不含裂纹的脆性材料试样, 当外加应力大于抗拉强度时, 试样就会发生断裂。材料的抗拉强度越高, 无裂纹试样就越不容易断裂。对含有宏观裂纹的构件来说, 其裂纹越长(a 越大), 则裂纹前端应力集中就越大, 裂纹失稳扩展的应力(断裂应力)就越小。此外, 断裂应力还和裂纹的形状、加载方式有关。

5. 疲劳强度(fatigue strength)

所谓疲劳是指零件在远离该材料屈服极限为低的交变应力较长时间作用下, 在没有明显的塑性变形征兆下所发生的一种破坏形式。疲劳断口的宏观特征通常呈现为两个断裂区: 即平滑区和粗粒状区。由于疲劳破坏的突然性, 无论是脆性材料还是韧性材料, 在破坏前都不出现明显的材料的“疲劳极限”。影响材料的疲劳应力的因素是非常多的, 除了材料本身的材质外, 零件的尺寸和形状、零件表面的粗糙度、零件表层中的内应力的性质和分布状态、零件所处的环境、介质以及交变应力的幅度、性质及频率等都对疲劳应力有影响。材料的疲劳问题是目前研究材料力学性能方面的一个极为重要的领域。

疲劳应力的大小及方向均随时间而变化, 而且其变化也常常是很不规则的, 在进行疲劳试验时, 往往使疲劳应力作规则性变化, 因此, 在此只涉及规则性的循环应力。图 1.21 是几种常见的循环应力。所有应力值均采用代数值, 正号代表拉应力, 负号为压应力。图 1.21 中 σ_{\max} 表示最大应力; σ_{\min} 表示最小应力; $\sigma_a = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2}$ 表示应力幅值; $\sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2}$

表示平均应力; $R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}}$ 表示应力比。

- ① $\sigma_m = 0, R = -1$, 为拉压对称;
- ② $\sigma_m = \sigma_a, R = 0, \sigma_{\min} = 0$, 为周期拉伸循环;
- ③ $\sigma_{\min} > 0, R > 0$, 为周期拉伸循环;
- ④ $\sigma_{\min} < 0, R < 0$, 为不对称拉压循环。

当应力比 R 一定时, 材料所受的应力幅值 σ_a 越大, 导致破坏的循环周数就越小。试验材料的抗疲劳能力试验时, 按规定的形状加工试样, 然后在 R 固定情况下施以各种不同应力幅值的交变应力, 测定其破断所需的循环数。以应力幅值 σ_a 为纵坐标, 以破断循环数 N 为横坐标, 即可画出 S-N 曲线(见图 1.22)。因为 N 通常都很大, 所以横坐标都采取对数坐标。疲劳寿命对各种因素很敏感, 所以 N 的数据很分散。S-N 曲线上是若干数量的试样数据的平均值, 就是说, 有 50% 的试样能达到或超过曲线上所指明的寿命, 有 50% 达不到此寿命。

S-N 曲线有两种典型。碳钢和一些有色合金(Ti 合金和一些 Al-Mg 合金)的 S-N 曲线在高 σ_a 和低寿命 N 的部分是一条倾斜的直线; 而在低 σ_a 和高寿命 N 的部分则是一条水平线, 这表明当所施的应力幅 σ_a 足够低时, 材料可以经历无限循环而不发生破断。实际上此水平线的应力幅是代表材料抵抗无限应力循环破坏程度达 50% 的最大应力, 这个应力称为材料的疲劳极限 σ_{-1} 。钢的 S-N 曲线的拐点寿命约在 10^6 周~ 10^7 周之间。另外, 许多金属以及在介质腐蚀或高温试验条件下的钢, S-N 曲线无明显的拐点, 而只有单调下降的趋势。

这时以规定的疲劳寿命(一般材料为 10^7 周, 有色金属为 10^8 周)的断裂应力幅值为疲劳强度 (σ_N)。通常用弯曲疲劳试验机测定疲劳循环数及应力, 试样中除中心轴线以外, 其他各部分均受对称交变拉-压应力。

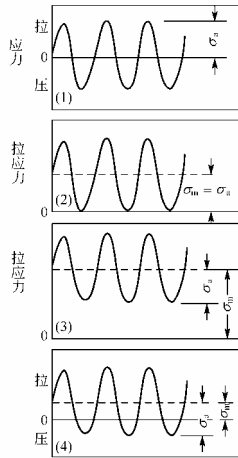


图 1.21 常见的几种循环应力

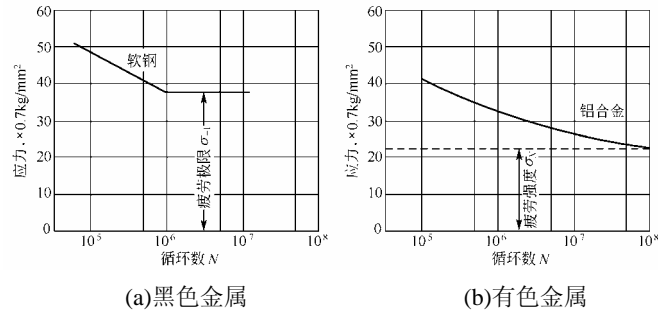


图 1.22 典型的 S-N 曲线

1.3.2 金属材料的工艺性能

在铸造、锻压、焊接、热加工等加工前后过程中, 一般还要进行不同类型的热处理, 因此一个由金属材料制得的零件其加工过程十分复杂。工艺性能直接影响零件加工后的质量, 是选材和制定零件加工工艺路线时应当考虑的因素之一。

1. 铸造性能

将熔炼好的金属浇注到与零件形状相适应的铸型空腔中, 冷却凝固后获得铸件的方法称为铸造。常用的铸造合金有铸铁、铸钢和铸造有色金属。金属材料铸造成形获得优良铸件的能力, 即合金铸造时的工艺性能称为铸造性能, 通常是指流动性、收缩性、铸造应力、偏析和吸气倾向以及冷热裂纹倾向等。

1) 流动性

熔融金属的流动能力称为流动性。流动性好的金属容易充满铸型, 从而获得外形完整、尺寸精确、轮廓清晰的铸件。液态合金具有良好的流动性, 不仅易于获得形态复杂、轮廓清晰的薄壁铸件, 而且有利于气体和夹杂物在凝固过程中向液面上浮和排除, 有利于补缩, 从而能有效地防止铸件出现冷隔、浇不足、气孔、夹渣和缩孔等铸造缺陷。影响合金流动性的因素很多, 其中主要是合金的化学成分、浇注温度和铸型填充条件。

2) 收缩性

铸件在凝固和冷却过程中, 其体积和尺寸减少的现象称为收缩性。铸件收缩不仅影响尺寸, 还会使铸件产生缩孔、疏松、内应力、变形和开裂等缺陷。故铸造用金属材料的收缩率越小越好。由于铸件在凝固过程中的收缩作用而导致铸件产生缩孔和疏松, 从而使铸件的承载能力和气密性下降, 因此必须设法防止。当铸件内应力超过合金的强度极限时, 铸件就会产生裂纹。根据产生裂纹的不同温度, 可把裂纹分为热裂和冷裂两种。

硫和磷在碳钢中都是十分有害的杂质元素。随着含量增加,铸钢的抗裂性能明显下降。铸件中硅、锰的存在(含硅量在 0.1%~0.6%之间,含锰量在 0.1%以下)皆使铸钢的抗裂性能提高。而氧、氮、氢则使钢的抗裂性能下降。对碳钢及合金钢进行微合金化和变质处理,可以大大提高铸钢件的抗裂强度。常用的元素有钒、钛、铌、锆、铈、钙、硼等。尤其是稀土元素对提高铸钢的抗裂性能有良好的作用。钢中的碳、铬、镍等元素虽可提高钢的强度,但却降低了钢的导热系数,因而增大钢的冷裂倾向。

3) 偏析

金属凝固后,铸锭或铸件化学成分和组织的不均匀现象称为偏析。各部分的力学性能有很大的差异,降低铸件的质量。

2. 锻造性能

金属材料用锻压加工方法成形的适应能力称锻造性。锻造性能主要取决于金属材料的塑性和变形抗力。塑性越好,变形抗力越小,金属的锻造性能越好。铜合金和铝合金在室温状态下就有良好的锻造性能。碳钢在加热状态下锻造性能较好。其中低碳钢最好,中碳钢次之,高碳钢较差。低合金钢的锻造性能接近于中碳钢,高合金钢的较差。铸铁锻造性能差,不能锻造。

3. 焊接性能

焊接是连接金属的一种方法。金属材料对焊接加工的适应性称焊接性。也就是在一定的焊接工艺条件下,获得优质焊接接头的难易程度。评价焊接性的指标有两个:一是焊接接头产生缺陷的倾向性;二是焊接接头的使用可靠性。在机械工业中,焊接的主要对象是钢材。碳质量分数(含碳量)是焊接性好坏的主要因素。低碳钢和含碳量低于 0.18%的合金钢有较好的焊接性能,碳质量分数大于 0.45%的碳钢和碳质量分数大于 0.35%的合金钢的焊接性能较差。含碳量和合金元素含量越高,焊接性能越差。

低碳钢的焊接性最好,各种焊接方法都可获得优良的焊接接头。中高碳钢随含碳量的增加,焊接性变坏,通常需要采取焊前预热和焊后热处理等措施。对于厚板或更高含碳量的构件,焊接前需在 150℃~200℃或 250℃~400℃之间预热。奥氏体不锈钢具有良好的可焊性,但如果焊接材料选用不当或焊接工艺不正确时,会产生晶间腐蚀、热裂纹和气泡等缺陷。铁素体不锈钢焊接时,易在热影响区产生裂纹,为此应采取焊前预热方法,用焊后加热到 730℃~840℃,并在空气中冷却的方法,以消除残余应力,避免开裂。值得注意的是,铁素体不锈钢在焊接过程中的加热、冷却要尽量避免在 430℃~480℃之间停留,以抑制 475℃脆性产生。另外铜合金和铝合金的焊接性能都较差。铜焊件容易产生裂纹、气孔等缺陷,并在焊接时产生应力,变形大,所以焊接工艺较复杂,应注意操作方法。铝及铝合金焊接工艺复杂,必须正确选择焊接方法,控制焊接规范参数并采取相应的工艺措施。钛及钛合金焊接时易产生裂纹,在焊接过程中由于氧、氮、氢、碳易与钛产生有害元素,使其性能显著下降。所以在焊接时必须对焊接区域采取有效的保护措施,防止有害元素的侵入。钛及其合金可用氩弧焊、等离子弧焊和真空电子束焊等焊接方法。

4. 切削加工性能

工件材料进行切削加工时的难易程度称为材料的可切削性或切削加工性。不同的工件

材料,加工的难易程度也不相同。如切削铜、铝等有色金属时,切削力小,切削很轻快;切削碳钢就比合金钢容易些;切削不锈钢和耐热合金等困难就很大,刀具磨损也比较严重。切削加工性能一般用切削后的表面质量(以表面粗糙度高低衡量)和刀具寿命来表示。影响切削加工性的因素很多,主要有材料的化学成分、组织、硬度、韧性、导热性和形变硬化等。此外,切削刀具的几何形状、耐磨性、切削速度等因素也影响切削加工性。因此,评价材料的切削加工性能是比较复杂的。金属材料具有适当的硬度(170HBS~230HBS)和足够的脆性时切削加工性良好。改变钢的化学成分(如加入少量铅、磷等元素)和进行适当的热处理(如低碳钢进行正火,高碳钢进行球化退火)可提高钢的切削加工性。

碳素钢的强度、硬度随含碳量的增加而提高,而塑性、韧性则降低。低碳钢的塑性和韧性较高,高碳钢的强度和硬度较高,都给切削加工带来一定困难。中碳钢的强度、硬度、塑性和韧性都在高碳钢与低碳钢之间,故切削加工性较好。

钢中加入硫、铝等元素对改善切削加工性是有利的。所以一般易切削钢常含有这类元素,不过这类元素会略降低钢的强度。

钢中加入铬、镍、钨、钼、钒等合金元素时,强度和硬度都提高,使切削加工困难。耐热钢、不锈钢等切削加工困难的主要原因就是合金元素含量较高所致。

铸铁的切削加工性取决于游离石墨的多少。因此,凡是能促进石墨化的元素,如硅、铝等都能改善铸铁的切削加工性;反之,凡是阻碍石墨化的元素,如锰、硫、磷等,都会降低其切削加工性。

相同成分的材料,当其显微组织不同时,其力学性能也不同,因而切削加工性就有差别。对碳素钢和合金钢来说,不同的显微组织,其切削加工性不同。按其切削加工性下降顺序排列,显微组织顺序为珠光体、索氏体、马氏体。球状珠光体的切削加工性较片状和针状珠光体的好。

5. 热处理工艺性能

热处理工艺性能反映钢热处理的难易程度和产生热处理缺陷的倾向,主要包括淬透性、回火稳定性、回火脆性及氧化脱碳倾向性和淬火变形开裂倾向性等。其中主要考虑其淬透性,即钢接受淬火的能力。含锰、铬、镍等合金元素的合金钢淬透性比较好,碳钢的淬透性较差。铝合金的热处理要求较严,它进行固溶处理时加热温度离熔点很近,温度的波动必须保持在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内。铜合金只有几种可以用热处理强化。

小 结

材料结构是指组成材料的原子(或离子、分子)相互结合的方式或构成的形式(这些形式称为结构要素)以及结构要素按一定次序的组合、排列及相互间的各种联系。金属材料的基本组元是组成材料各元素的原子,它们能相互结合起来,有的呈规则排列、形成晶体;有的呈无规则排列,形成非晶体。固溶体、金属化合物以及它们组成的各种相、组织就是构成金属材料的结构要素,它们的不同组合、排列、相互联系构成了不同金属材料的微观结构。金属的晶体结构(体心立方、面心立方和密排六方)和晶体缺

缺陷(点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷)是形成材料性能的基础。材料的性能包括使用性能和工艺性能,材料的性能具有多面性,同一材料可以从物理、化学、力学等不同侧面考查它的性能。就力学性能而言可以从强度、硬度、塑性、韧性等多个方面描绘材料所具有的性能,其工艺性能包括铸造性能、锻造性能、焊接性能、切削加工性能和热处理工艺性能等。

本章习题

1. 解释以下名词:晶体、非晶体、晶格、晶胞、晶格常数、晶系、晶面、晶向、晶面指数、晶向指数、固溶体、中间相、点缺陷、线缺陷、面缺陷、弹性模量、弹性极限、屈服强度、抗拉强度、塑性、断后伸长率、断面收缩率、硬度、冲击韧性、疲劳、疲劳极限。
2. 在立方晶胞中画出(110)、(120)晶面和 $[211]$ 、 $[\overline{121}]$ 晶向。
3. 实际金属晶体中存在哪些晶体缺陷,它们对金属的性能有什么影响?
4. 试比较间隙固溶体、间隙相和间隙化合物的结构和性能特点。
5. 何谓金属?金属具有哪些特性?
6. 金属的工艺性能包括哪些内容?
7. 根据刚性球模型,试计算 bcc 和 fcc 晶胞的致密度。
8. 何谓置换固溶体?何谓有限固溶体?何谓无限固溶体?影响固溶度的因素有哪些?
9. 何谓金属化合物?常见金属化合物有几类?影响它们形成和结构的主要因素是什么?其性能如何?

第 2 章 金属的结晶

教学提示：一切物质从液态转变为固态的过程称为凝固，凝固后形成晶体，则称为结晶。金属的结晶是铸锭、铸件及焊接件生产中的重要过程，这个过程决定了工件的组织性能，并直接影响随后的锻压和热处理等工艺性能及零件的使用性能。相图是描述系统的状态、温度、压力及成分之间关系的一种图解，是人们研究物质相变的过程及产物的有利工具。在生产中，相图可以作为制定金属材料熔炼、铸造、锻造和热处理等工艺规程的重要依据。

教学要求：本章让学生掌握结晶的概念、结晶基本过程以及结晶后获得细晶粒的方法，了解铸锭组织形成过程、铸锭组织结构与性能特点。熟悉匀晶相图、共晶相图的结构，能正确地分析相应合金的结晶过程，画出示意图，并能熟练地运用杠杆定律计算相组成物和组织组成物的相对量。

2.1 纯金属的结晶与铸锭

大多数金属材料都是在液态下冶炼，然后铸造成固态金属。由液态金属凝结为固态金属的过程，就是金属的结晶。在工业生产中，金属的结晶决定了铸锭、铸件及焊接件的组织性能。因此，如何控制结晶就成为提高金属材料性能的手段之一。研究金属结晶的目的，就是要掌握金属结晶的规律，用以指导生产，提高产品质量。

2.1.1 纯金属的结晶

1. 纯金属结晶的条件

纯金属结晶是指金属从液态转变为晶体状态的过程。纯金属都有一定的熔点，理想条件下，在熔点温度时液体和固体共存，这时液体中原子结晶到固体上的速度与固体上的原子溶入液体中的速度相等，称此状态为动态平衡。金属的熔点又称为理论结晶温度，或平衡结晶温度。但是，实际条件下，液体金属都必须低于该金属的理论结晶温度才能结晶。通常把液体冷却到低于理论结晶温度的现象称为过冷。因此，使液态纯金属能顺利结晶的条件是它必须过冷。理论结晶温度与实际结晶温度的差值称为过冷度。过冷度的大小可采用热分析法进行测定。

热分析法装置简图如图 2.1 所示。在环境温度保持不变的情况下，如果把液态金属放在坩埚内冷却，液态金属就以一定的速度冷却。在冷却过程中，每隔一定时间测量一次温度，然后把测量结果绘制在“温度—时间”坐标中，便可得到如图 2.2 所示的冷却曲线。图中 T_0 为金属的熔点(又称理论结晶温度)，由图可见，在结晶之前，冷却曲线连续下降，当液态金属冷却到理论结晶温度 T_0 时，并不开始结晶，而是冷却到 T_0 以下的某个温度 T_1 时，液态金属才开始结晶。在结晶过程中，由于放出结晶潜热，补偿了冷却散失的热量，

使结晶时的温度保持不变,因而在冷却曲线上出现了水平阶段,此所对应温度 T_1 为该金属的开始结晶温度。水平阶段延续的时间就是结晶开始到终了时间。结晶终了时,液体金属全部变成固态金属。随后,由于没有放出结晶潜热,固态金属温度就按原来冷却速度继续下降。

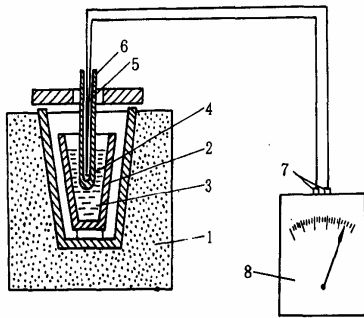


图 2.1 热分析法装置简图

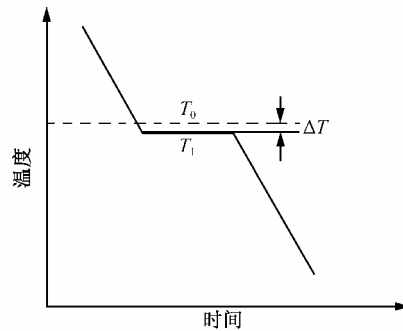


图 2.2 纯金属结晶时冷却曲线示意图

1—电炉 2—坩埚 3—熔融金属 4—热电偶热端
5—热电偶 6—保护管 7—热电偶冷端 8—检流计

一般情况下,冷却曲线上出现的水平阶段,是液体正在结晶的阶段,这时的温度就是纯金属的实际结晶温度(T_1)。过冷度的大小用式(2-1)表示:

$$\Delta T = T_0 - T_1 \quad (2-1)$$

式中 T_0 ——理论结晶温度;

T_1 ——金属实际结晶温度;

ΔT ——过冷度。

过冷度与金属的本性和液态金属的冷却速度有关。金属的纯度越高,结晶时的过冷度越大;同一金属冷却速度越大,则金属开始结晶温度越低,过冷度也越大。总之,金属结晶必须在一定的过冷度下进行,过冷是金属结晶的必要条件。

金属结晶为什么必须在过冷条件下才能进行?这是由结晶时的能量条件决定的,根据热力学条件,系统的自由能处于最低状态时,系统最稳定。由于液体和固体的结构不同,虽是同一物质,它们在不同温度下的自由能变化则不同。如图 2.3 所示的液态金属和固态金属自由能随温度而变化的曲线。液态自由能曲线变化比固态的要陡,两条曲线必然相交。曲线中的交点表示在该温度下液态与固态自由能相等,两者可共存并处于动态平衡。交点所对应的温度为理论结晶温度 T_0 ,高于 T_0 时,液态比固态的自由能低,金属处于液态不是稳定的;低于 T_0 时,由液态转变为固态可使自由能降低,于是便发生了结晶。因此,液态金属要结晶,

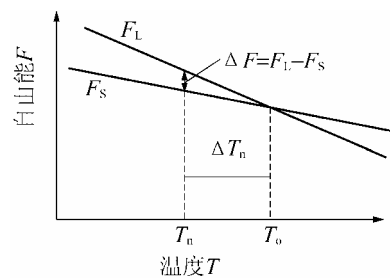


图 2.3 液态金属和固态金属自由能与温度的关系

必须处于 T_0 以下。换句话说,要使液体结晶,就必须产生一定的过冷度,造成液体和固体间的自由能差 ΔF ,这个能量差就是促使液体结晶的推动力。液体结晶时就必须建立同液

相隔开的晶体界面而消耗能量 A 。所以，只有当液体的过冷度达到一定的程度，使结晶的动力 ΔF 大于建立小晶体界面所需要的表面能 A 时，结晶才能进行。

2. 纯金属结晶的一般过程

液态金属结晶是通过形核和长大这两个密切联系的基本过程来实现的。金属结晶可用图 2.4 来描述，将液态金属冷却到某一温度，在一定的过冷度下，经过一段时间的孕育阶段，晶核以一定的速率 $N[1/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})]$ 生成，并随之以一定的线速度 $G(\text{mm/s})$ 长大。同时剩余液体金属中还不不断产生新晶核并同时不断长大，当液体结晶速度达到 50% 左右时，各个晶粒开始相互接触，液体中可供结晶的空间随即减小，经过一段时间之后液体全部凝固，结晶结束，最后得到了多晶体的金属结构。

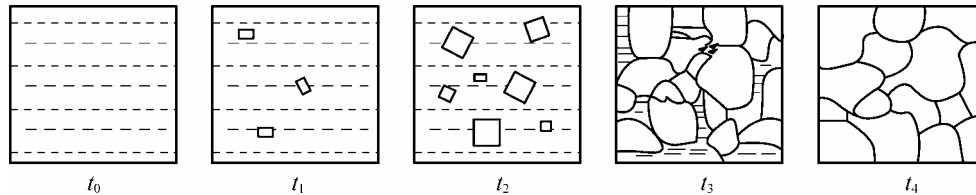


图 2.4 金属结晶过程示意图

概括起来，液体金属结晶分形核和长大两个过程，下面分别讨论形核和长大的规律。

1) 晶核的形成

晶核的形成有两种方式：自发形核和非自发形核。

液态金属中存在大量尺寸不同的短程有序的原子集团，这些原子集团称为晶坯，在理论结晶温度以上时，它们是不稳定的。当温度降低到 T_0 以下并且过冷度达到一定程度后，液体具备了结晶条件，液体中那些超过一定尺寸(大于临界尺寸)的短程有序的原子集团不再消失，成为结晶的核心。这种从液体内部自发生成结晶核心的方式叫自发形核。

过冷度越大，金属由液态转变为固态的推动力越大，能稳定存在的短程有序的原子集团的尺寸越小，因此生成的自发晶核越多。但是，当过冷度过大或温度过低时，由于原子的活动能力太低，生成晶核所需的原子的扩散受阻，形核的速率反而减小，故形核率与过冷度有关。

在实际金属结晶中，往往不需要自发形核那么大的过冷度就已开始形核，因为实际液态金属中总是不可避免地含有一些杂质，杂质的存在常常促使金属原子在其表面形核。此外，液态金属总是与锭模内壁相接触，于是晶核就依附于这些现成的固体表面形成。这种依靠外来质点作为结晶核心的方式称为非自发形核。

按照结晶时能量的条件，基底与晶体结构以及点阵常数越相近，它们的原子在接触面上越容易吻合，基底与晶核之间的界面能越小，从而可以减少形核时体系自由焓的增值，这样的基底促进非自发形核形成的效果较好，因此，当杂质的晶体结构和晶格常数与金属的结构相似或相当时，有利于形成非自发形核，晶核就优先依附于这些现成的表面而形成，也有些难熔金属的晶体结构与金属的结构相差甚远，但是其表面的凹孔或裂缝有时残留未熔金属，也可以成为非自发形核的核心。在生产实际中，液态金属结晶时形核方式主要是非自发形核。

2) 晶核的长大

晶核长大的实质是原子由液体向固体表面的转移过程。纯金属结晶时，晶核长大方式主要有两种：一种是平面长大方式，另一种是枝晶长大方式。晶体长大方式，取决于冷却条件，同时也受晶体结构、杂质含量的影响。

当过冷度较小时，晶核主要以平面长大方式进行，晶核各表面的长大速度遵守表面能最小的法则，即晶核长成的规则形状应使总的表面能趋于最小。晶核沿不同方向的长大速度是不同的，以沿原子最密排面垂直方向的长大速度最慢，表面能增加缓慢。所以，平面长大的结果，使晶核获得表面为原子最密排面的规则形状。

当过冷度较大时，晶核主要以枝晶的方式长大，如图 2.5 所示。晶核长大初期，其外形为规则的形状，但随着晶核的成长，晶体棱角形成，棱角在继续长大过程中，棱角处的散热条件优于其他部位，于是棱角处优先生长，沿一定部位生长出空间骨架，这种骨架好似树干，称为一次晶轴，在一次晶轴增长的同时，在其侧面又会生长出分枝，称为二次晶轴，随后又生长出三次轴，等等。如此不断生长和分枝下去，直到液体全部凝固，最后形成树枝状晶体。

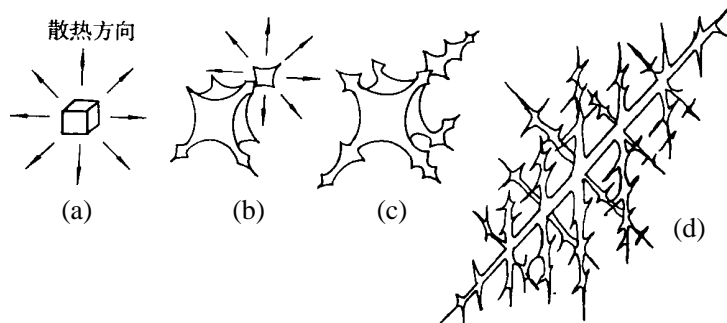


图 2.5 晶体枝晶成长示意图

树枝晶的各次晶轴都具有相同的固定方向，所以每一个树枝晶都是一个单晶体。多晶体金属的每一个晶粒一般都是由一个晶核以树枝晶的方式长成的。在枝晶成长过程中，由于液体的流动、晶轴本身重力的作用及彼此之间的碰撞以及杂质元素的作用，会使某些晶轴发生偏移或折断，以致造成晶粒中的亚晶界、位错等各种缺陷。

晶核以树枝状长大的原因是：晶核长大过程中释放出结晶潜热，晶粒棱角处散热较快，因而长大速度快，成为深入到液体中的枝晶；棱角处缺陷较多，从液体中转移过来的原子容易固定，有利于枝晶的生长；晶核以枝晶的方式生长，表面积大，便于从液体中获得生长所需的原子。实际上，晶核长大的过程受冷却速度、散热条件及杂质的影响。如果控制了上述影响因素，就可控制晶粒长大方式，最终可达到控制晶体的组织和性能的目的。

3. 晶粒大小及其控制

金属结晶以后，获得由大量晶粒组成的多晶体。对金属材料而言，晶粒的大小与其强韧性有密切关系。一般情况下，晶粒越细小，则金属的强度越高，同时塑性和韧性也越好，见表 2-1。所以工程上通过控制金属结晶的过程来细化晶粒，这对改善金属材料的力学性能有重要意义。

表 2-1 晶粒大小对纯铁力学性能的影响

晶粒平均直径 d/mm	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 σ_s/MPa	延伸率 $\delta/(\%)$
9.7	165	40	28.8
7.0	180	38	30.6
2.5	211	44	39.5
0.2	263	57	48.8

1) 晶粒度的概念

晶粒的大小称为晶粒度，用单位面积上的晶粒数目或晶粒的平均线长度(或直径)表示。金属结晶后的晶粒度与形核速率 N 和长大速度 G 有关。所谓形核速率 N 即单位时间内在单位体积中所形成晶核的数目。所谓长大速度 G 即晶体长大的线速度。形核速率越大，单位体积中所生成的晶核数目越多，晶粒也越细小；若形核速率一定，长大速度越小，则结晶的时间越长，生成的晶核越多，晶粒越细小。单位体积内晶粒的总数目 Z_v 与形核速率 N 和长大速度 G 之间存在如下关系：

$$Z_v = 0.9 \left(\frac{N}{G} \right)^{3/4} \quad (2-2)$$

单位面积内晶粒的总数目 Z_s 的关系式为

$$Z_s = 1.1 \left(\frac{N}{G} \right)^{1/2} \quad (2-3)$$

从金属结晶的过程可知，凡是促进形核，抑制长大的因素，都能细化晶粒。通过改变浇注温度和冷却条件，便可改变金属液相的过冷度，从而可以控制晶粒大小。

2) 晶粒度的控制

在工业生产中，为了细化铸态的晶粒，以提高铸件及焊缝的性能，采取的措施如下：

(1) 增加过冷度。金属结晶时，形核速率 N 和长大速度 G 都与过冷度有关，如图 2.6 所示。随着过冷度的增加，形核速率 N 和长大速度 G 都增加，并在一定过冷度下达到最大值，但随着过冷度的进一步增加，两者都减小，这是由于温度过低时，液体中原子扩散困难， N 和 G 都随之减小。在生产实践中，冷却条件往往处于曲线的左边部分，而曲线的右边部分的冷却条件在实际中难以达到。所以，随着过冷度的增加，形核速率 N 和长大速度 G 都增加，但形核速率 N 增加更快，故 N/G 增大，使晶粒细化。铸造生产中，通过降低浇注温度、加快冷却速度等都能增大金属液相的过冷度，使晶粒细化。加快冷却速度的方法主要有：采用散热快的金属铸型、降低金属铸型的预热温度、减小涂料层的厚度以及采用水冷铸型等。随着超高速急冷($10^5\text{K/s} \sim 10^{11}\text{K/s}$)技术的发展，可以获得超细化晶粒的金属、亚稳态金属和非晶态金属。此类金属有良好的机械性能和物理化学性能，且有极大的发展前景。对体积大、形状复杂的铸件，很难获得大的过冷度，就采用变质方法或物理方法来细化晶粒。

(2) 变质处理。变质处理又叫孕育处理，就是在液态金属中加入孕育剂或变质剂，以增加非自发形核的数目，促进形核，抑制晶核长大，从而达到细化晶粒的目的。用于细化晶粒的变质剂有如下几种：在浇注前向液体金属中加入同类金属细粒，或加入结构完全对

应的高熔点物质细粒，在液相中直接起着外来晶核的作用。如浇注高铬钢时加入铬铁粉；在液态金属中加入少量的某些元素，形成稳定化合物作为活性质点，促进非自发形核；如在钢液中加入钛、钒、铌等形成碳化物作为活性质点；铝液中加入钛、锆作为质点都能起到非自发形核的核心作用。有些物质不能提供结晶核心，但能阻止晶粒长大，如液态金属中加入少量表面活性元素，能附着在晶核的结晶前沿，阻碍晶核长大，如钢液中加入硼就属于此类变质剂。

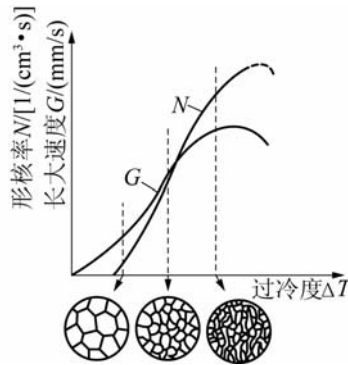


图 2.6 金属的形核率 N 和长大速度 G 与过冷度的关系

(3) 振动、搅拌等。在金属结晶过程中，用机械振动、超声波振动以及搅拌等方法，能够打碎正在长大的枝晶，增加结晶的核心，达到细化晶粒的目的。

2.1.2 铸锭组织

1. 铸锭组织的形成

铸锭凝固过程中，由于表面和中心冷却条件不同，因此铸锭的组织是不均匀的。如图 2.7 铸锭剖面组织示意图。其组织由外向内明显分为三个晶区：表层细晶区，柱状晶区，中心等轴晶区。

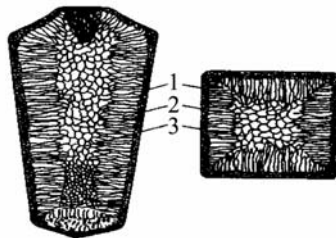


图 2.7 金属铸锭组织示意图

1—表层细晶区 2—柱状晶区 3—中心等轴晶区

表层细晶区：当将钢水浇注到锭模以后，由于模壁的温度较低，和模壁接触的钢液受到激冷，造成较大的过冷度，形成大量的晶核，同时模壁也有非自发形核核心的作用。结果，在金属的表层形成一层厚度不大、晶粒很细的细晶区。

表层细晶区的晶粒十分细小、组织致密，力学性能好。但纯金属铸锭表层细晶区的厚度一般都很薄，对整个铸锭性能的影响不是很大。而合金铸锭一般具有较厚的表层细晶区。

柱状晶区：细晶区形成的同时，模壁温度升高，使剩余液体金属的冷却速度降低，同时，由于表层结晶时释放结晶潜热，使细晶区前沿的液体过冷度减小，形核速度降低，但晶核继续生长。由于垂直模壁的方向散热速度最快，那些晶轴垂直于模壁的晶核就会沿着与散热方向相反的方向迅速向液体金属中长大，而晶轴与模壁斜交的晶核长大受到限制，结果获得柱状晶粒区。

在柱状晶区，晶粒彼此间的界面比较平直，气泡缩孔很小，组织比较致密。而柱状晶的交界面处的低熔点杂质或非金属杂质较多，形成明显的脆弱界面，在锻造、轧制时易沿这些脆弱面形成裂纹或开裂。生产上，对于不希望得到柱状晶的金属，通常采用振动浇注或变质处理等方法来抑制柱状晶的扩展。但柱状晶区的性能有明显的方向性，沿柱状晶晶轴方向强度高，对于那些主要受单向载荷的机械零件，例如汽轮机叶片，柱状晶是比较理想的，一般采用提高浇注温度、加快冷却速度等措施，都有利于柱状晶的发展。

中心等轴晶区：随着柱状晶区的发展，剩余液体金属的冷却速度很快降低，温差也越来越小，散热方向变得不明显，处于均匀冷却状态。此外，由于液体金属的流动，将一些未熔杂质质点推向铸锭中心，或柱晶上的小分枝被冲断而漂移到铸锭中心，它们都能成为剩余液体金属结晶晶核，这些晶核由于在不同方向上的生长速度大致相同而最终长成等轴晶粒。

中心等轴晶区不存在明显的脆弱面，方向不同的晶粒彼此交错、咬合，各方向上力学性能均匀，是一般钢铁铸件所要求的组织和性能。生产上采用低温浇注、冷却速度慢、各方向均匀散热、变质处理和附加振动、搅拌等措施来获得等轴晶粒。

2. 铸锭的缺陷

液体金属或合金在凝固过程中经常会产生一些铸造缺陷，常见的有缩孔、疏松和气孔等，这些缺陷的存在对铸件的质量产生重要影响。

1) 缩孔

液体金属在凝固过程中发生体积收缩，凝固早的液体金属所产生的收缩孔隙由凝固晚的液体金属来补充，最后一部分没有剩余的液体金属补充就成为空洞，即缩孔。一般缩孔部分在轧制或锻造之前都要切去，否则对产品质量有影响。生产中减少缩孔的办法有：合理的设计模锭；合理的浇注方法，如上注法，慢注；采用保温帽等措施。采用连铸工艺生产的钢坯没有缩孔缺陷。因此，连铸工艺生产的钢材的成材率高。

2) 疏松

疏松即分散缩孔，主要是由于枝晶间分隔的液体金属在凝固收缩时得不到液体金属补充而可能留下的一些小孔隙以及金属液中的气体夹杂造成的。减少疏松的方法是快速冷却及降低气体含量等。

3) 气孔

气孔是指铸锭(件)中因有气体析出而形成的空洞。液体金属中的气体溶解度较大，如铸模表面的锈皮等与液体相互作用产生气体，浇注时液体流动也会卷入气体，希望这些气体在凝固过程要析出。如果凝固过程气体来不及逸出，就会保留在液体金属中形成气孔。在铸锭铸坯轧制过程中气孔大多都可以焊合，但对皮下气孔，会造成微细裂纹和表面起皱现象，从而影响金属质量。故冶炼及浇注过程要控制产生气体的各种因素。

2.2 合金的结晶

相图是表示合金系的状态，是合金的状态与温度、成分之间关系的图解。利用相图，可以知道各种成分的合金在不同温度的组织状态及什么温度下发生结晶和相变，也可以了解不同成分的合金在不同温度下由哪些相组成及相对含量，还能了解合金在加热和冷却过程中可能会发生的转变。合金状态图为进行金相分析、合金熔炼、铸造、锻造及热处理工艺提供了理论依据。

2.2.1 二元合金相图的建立

1. 相图的建立方法

二元合金相图是由实验测定的。测定相图的方法有热分析法、金相分析法、硬度法、膨胀试验、X 射线分析等。这些方法都是以合金相变时发生某些物理变化为基础而选定的。这里重点介绍热分析法建立相图。

合金凝固时释放凝固潜热，用热分析法可以方便地测定合金的凝固温度。建立二元合金相图的具体步骤如下：

- ① 首先配制一系列不同成分的同合金系。
- ② 将合金熔化后，分别测出它们的冷却曲线。
- ③ 根据冷却曲线上的转折点确定各合金的状态变化温度。
- ④ 将上述数据引入以温度($^{\circ}\text{C}$)为纵轴、成分(质量百分比为单位)为横轴的坐标平面中。
- ⑤ 连接意义相同的点，作出相应的曲线，标明各区域所存在的相。便得到合金系相图。

测定时所配制的合金数目越多、所用金属纯度越高、测温精度越高、冷却速度越慢($0.5^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)，则所测得的相图越精确。

如图 2.8 所示是用热分析法建立的 Cu-Ni 合金的相图过程示例。

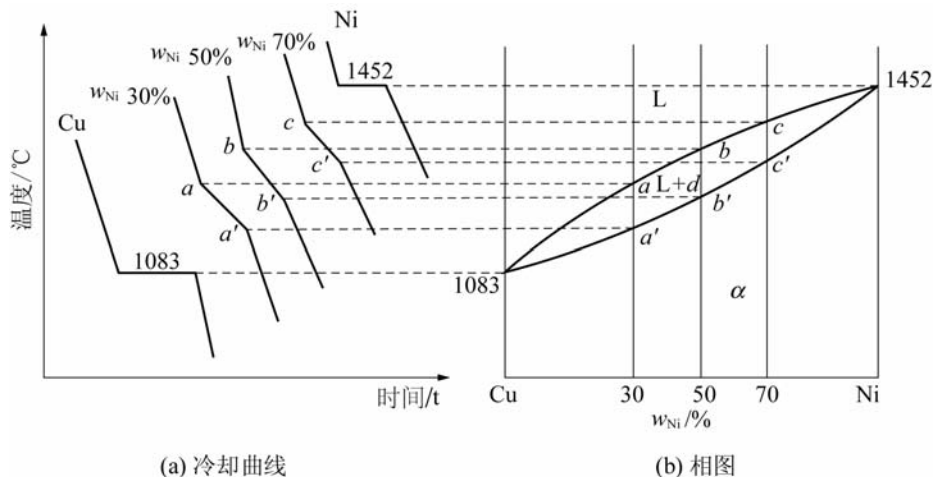


图 2.8 用热分析法建立 Cu-Ni 相图

图 2.8(a)给出纯 Cu、Ni 的含量分别为 $w_{\text{Ni}}30\%$ 、 $w_{\text{Ni}}50\%$ 、 $w_{\text{Ni}}70\%$ 的合金及纯 Ni 的冷却曲线。可见，纯 Cu 和纯 Ni 的冷却曲线都有一水平阶段，表示其结晶的临界点，其他三种合金的冷却曲线都没有水平阶段，但有两次转折，转折点所对应的温度代表两个临界点，表明这些合金都是在一定温度范围内进行结晶，温度较高的临界点是开始结晶温度，称上临界点，温度较低的临界点是结晶终了温度，称为下临界点。

将上述的临界点标在温度—成分坐标图中，再将相应的临界点连接起来，就得到图 2.8(b)所示的 Cu-Ni 相图。其上临界点的连接线称为液相线，表示合金在缓慢冷却过程中开始结晶(或在加热过程中熔化终了)的温度；下临界点的连线称为固相线，表示合金在冷却过程中结晶终了(或在加热时开始熔化)的温度。这两条曲线把 Cu-Ni 合金相图分成三个相区，液相线以上区域表明所有合金均为液相，用符号 L 表示。固相线以下的区域表明所有合金均为固相，用符号 α 表示。液、固相线之间的区域是液相与固相两相平衡共存的区域，以 $L+\alpha$ 表示。

2. 相律及杠杆定律

(1) 相律。相律是表示在平衡条件下，系统的自由度、组元数和相数之间的关系，是系统平衡条件的数学表达式，是检验、分析和使用相图的重要工具，所测定的相图是否正确，要用相律检验。在研究和使用相图时，也要用到相律。

相律可用式(2-4)表示：

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

当系统的压力为常数时，则为

$$f=c-p+1 \quad (2-5)$$

式中， c ——系统的组元数；

p ——平衡条件下系统中的相数；

f ——自由度。所谓自由度是指在保持合金系中相的数目不变的条件下，合金系中可以独立改变的影响合金状态因素的数目，自由度 f 不能为负数。

影响合金状态的因素有合金的成分、温度和压力。当压力不变时，则合金的状态由成分和温度两个因素确定。

利用相律可以判断在一定条件下系统最多可能平衡共存的相数目。当组元 c 给定时，自由度 f 越小，平衡共存的相数越多。当 $f=0$ 时，由式(2-4)得出：

$$p=c+2 \quad (2-6)$$

压力恒定时：

$$p=c+1 \quad (2-7)$$

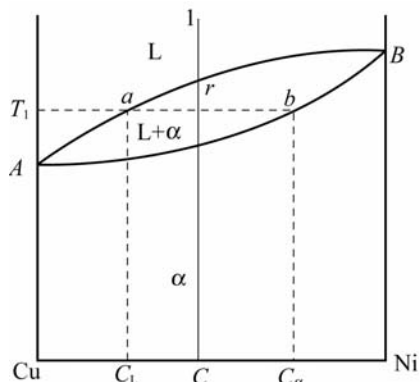
式(2-7)表明，在压力给定的条件下，系统中可能出现的最多平衡相数比组元数多 1，例如：一元系 $c=1$ ， $p=2$ ，即最多可以两相共存。二元系 $c=2$ ， $p=3$ ，最多可以三相平衡共存，等待。

利用相律可以说明纯金属或合金结晶时的某些差别，例如纯金属结晶时存在液体与固体两相，即 $p=2$ ，由相律可得出 $f=1-2+1=0$ 。因此，纯金属在结晶时温度不能改变，只能在恒温下进行，在冷却曲线上表现为水平线段；二元合金在结晶时，如果是固、液两相平衡共存，则 $f=2-2+1=1$ ，有一个自由度，即有一个可以改变的影响因素，因而可以在一定的温度范围内进行结晶。如果在二元合金结晶时出现三相平衡共存，则 $f=2-3+1=0$ ，

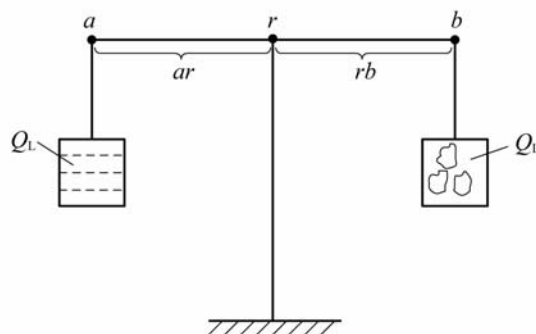
因而这种转变只能在恒温下进行。

(2) 杠杆定律。合金在结晶过程中，各相的成分及其相对含量都在不断地发生变化。利用相图及杠杆定律，不但能够确定任一成分的合金在任一温度下处于平衡时的两相的成分，而且可以确定两相的相对含量。

如图 2.9 所示，在 Cu-Ni 合金中，要想确定含 Ni 量为 $C\%$ 的合金 I 在结晶过程中冷却到温度 T_1 后，其组织由哪两个相组成以及各相的成分，可以通过 T_1 作一水平线段 arb ， arb 线与液相线(液相区)相交于 a 点，与固相线(固相区)相交于 b 点，也就是表示合金 I 在温度 T_1 时是由液相 L 与固相(α 固溶体)所组成，液相 L 的成分是含 Ni 量为 $C_L\%$ ，固溶体 α 的成分是含 Ni 量为 $C_\alpha\%$ 。



(a) 杠杆定律的证明



(b) 杠杆定律的力学比喻

图 2.9 杠杆定律的证明及力学比喻

设合金 I 的总质量为 1，在温度 T_1 时液相的质量为 Q_L ， α 固溶体的质量为 Q_α ，则有：

$$Q_L + Q_\alpha = 1 \quad (2-8)$$

另外，合金 I 中所含的 Ni 的质量应该等于液相中 Ni 的质量与固溶体中 Ni 的质量的和。

即

$$Q_L \cdot C_L + Q_\alpha \cdot C_\alpha = 1 \times C \quad (2-9)$$

由式(2-8)、式(2-9)可以得到：

$$Q_L = \frac{C_\alpha - C}{C_\alpha - C_L} = \frac{rb}{ab} \quad (2-10)$$

$$Q_\alpha = \frac{C - C_L}{C_\alpha - C_L} = \frac{ar}{ab} \quad (2-11)$$

或

$$\frac{Q_L}{Q_\alpha} = \frac{rb}{ar} \quad (2-12)$$

这个式子与力学中的杠杆定律非常相似，所以也称为杠杆定律。如图 2.9(b)中，如将 r 看作是支点，假定杠杆 arb 的两端分别悬挂质量 Q_L 及 Q_α ，则杠杆的平衡条件就是：

$$Q_L \cdot ar = Q_\alpha \cdot rb \quad (2-13)$$

即

$$\frac{Q_L}{Q_\alpha} = \frac{rb}{ar} \quad (2-14)$$

应当注意，杠杆定律只能用于处于平衡状态的两相区，对相的类型不作限制。

2.2.2 匀晶相图

1. 相图分析

两组元在液态、固态均无限互溶，冷却时发生匀晶反应(结晶)的合金系，构成匀晶相图。具有这类相图的二元合金系主要有：Cu-Ni、Au-Ag、Pt-Rh、Fe-Cr、Cr-Mo、Fe-Ni 等。这类合金结晶时，都是从液相结晶出单相的固溶体，这种结晶过程称为匀晶转变。下面以 Cu-Ni 二元合金相图为例进行分析。

如图 2.10(a)所示的 Cu-Ni 二元合金相图，该相图上面一条是液相线，下面一条是固相线，液相线和固相线把相图分成三个区域，即液相区 L、固相区 α 以及液固两相区 L+ α 。

2. 合金的平衡结晶过程

平衡结晶是指合金在极其缓慢冷却条件下进行结晶的过程。如图 2.10 所示 Cu-Ni 合金的冷却曲线及结晶过程示意图，在 1 点温度以上，合金为液相 L，缓慢冷却到 1~2 温度之间，发生匀晶反应(结晶)，从液相中逐渐结晶出 α 固溶体，2 点温度以下，合金全部结晶为 α 固溶体，其他合金系结晶过程与此类似。

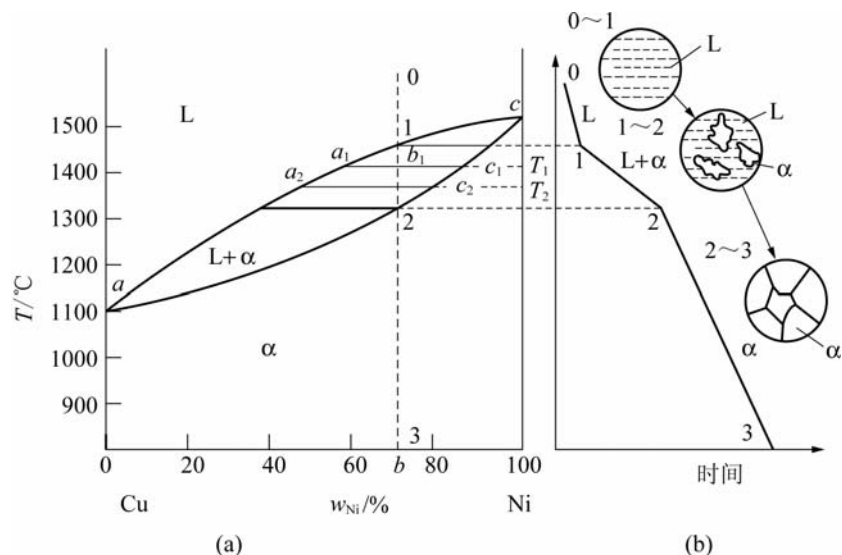


图 2.10 Cu-Ni 合金相图及冷却曲线示意图

与纯金属一样， α 固溶体从液相中结晶的过程，也包括形核和长大的过程，固溶体结晶是在一个温度范围内进行，即是一个变温结晶过程。在两相区，温度一定时，两相成分确定的，确定成分的方法是：过指定温度 T_1 作水平线，分别交液相线和固相线于 a_1 点和 c_1 点，则 a_1 点和 c_1 点在成分轴上的投影即为液相 L 和固相 α 的成分。随着温度的降低，液相成分随液相线变化，固相成分随固相线变化。

在两相区内，温度一定时，两相的质量比是一定的，如 T_1 时，利用杠杆定律可得两相的质量比的表达式：

$$\frac{Q_L}{Q_\alpha} = \frac{b_1 c_1}{a_1 b_1} \quad (2-15)$$

式中, Q_L 为液相 L 的质量, Q_α 为固相 α 的质量, b_1c_1 、 a_1b_1 为线段长度, 可用其成分坐标上的数字来度量。

3. 枝晶偏析

在实际铸造生产中, 由于冷速较快, 固溶体合金发生不平衡结晶, 得到不均匀的树枝状组织, 先结晶出的树枝晶的晶轴含有较多的高熔点组元, 而后结晶出来的分枝及其枝间空隙则含有较多的低熔点组元。这种树枝状晶体中成分不均匀现象称为枝晶偏析, 又称为晶内偏析。

枝晶偏析会使晶粒内部的性能不一致, 从而使合金的机械性能降低, 特别是其塑性和韧性降低。枝晶偏析也会导致合金化学性能的不均匀, 使其耐蚀性能降低。在生产上一般采用扩散退火或均匀化退火的方法来消除枝晶偏析, 即将铸件加热到低于固相线以下 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度, 进行长时间的保温, 使偏析元素进行充分的扩散, 以达到均匀化的目的。铸锭经过热轧或热锻后, 也可以使其枝晶偏析程度有所减轻。

2.2.3 二元共晶相图

两组元在液态无限溶解, 在固态有限溶解, 且冷却过程中发生共晶反应的相图, 称为共晶相图。这类合金有 Pb-Sn、Pb-Sb、Ag-Cu、Al-Si 等。下面以 Pb-Sn 二元共晶相图为例分析其结晶过程。

1. 相图分析

Pb-Sn 合金相图(见图 2.11)中, Pb 与 Sn 形成的液相 L, Sn 溶于 Pb 中形成的有限固溶体 α SS 相, Pb 溶于 Sn 中形成的有限固溶体 β 相。A 和 B 分别为组元 Pb 和 Sn 的熔点, C、D 点分别是 Sn 在固溶体 α 中的最大溶解度点和 Pb 在固溶体 β 中的最大溶解度点, 而 CF 及 DG 则代表两固溶体 α 及 β 的溶解度曲线。AEB 为液相线, ACEDB 为固相线, 相图中有三个单相区(L、 α 、 β); 三个双相区(L+ α 、L+ β 、 α + β); 一条 L+ α + β 的三相共存线(水平线 CED), E 点是共晶点, 表示此点成分的合金冷却到此点所对应的温度时, 共同结晶出 C 点成分的 α 相和 D 点成分的 β 相:



这种具有一定成分的液体(L_E)在一定温度(共晶温度)下同时结晶出两种固体($\alpha_C + \beta_D$)的反应叫做共晶反应, 所生成的产物称共晶体或共晶组织。共晶体的显微组织特征是两相交替分布, 其形态与合金的特性及冷却速度有关, 一般为片层状, 或树枝状, 或针状。

2. 典型合金的平衡结晶过程

(1) 合金 I。合金 I 为共晶合金, 其结晶过程如图 2.12 所示。合金从液态冷却到 1 点温度后, 发生共晶反应, 经过一定时间到 1' 时, 反应结束, 液相全部转变为共晶体($\alpha_C + \beta_D$)。从共晶温度冷却到室温, 共晶体中的 α_C 和 β_D 均发生二次结晶, 从 α 中析出 β_{II} , 从 β 中析出 α_{II} 。 α 的成分由 C 点变为 F 点, β 的成分由 D 点变为 G 点。由于析出的 α_{II} 和 β_{II} 都相应地

与 α 和 β 相连在一起, 共晶体的成分和形态不变, 合金的室温组织全部为共晶体, 即只含有一种组织组成物, 而其组成相为 α 和 β 。

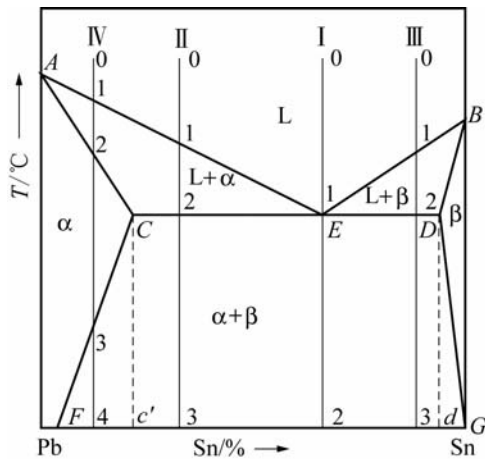


图 2.11 Pb-Sn 二元共晶相图

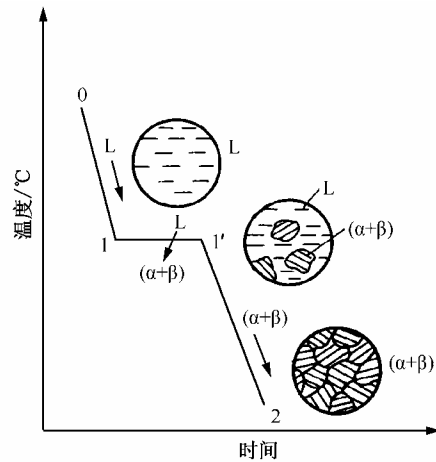


图 2.12 共晶合金冷却曲线及组织转变示意图

(2) 合金 II。合金 II 为亚共晶合金, 其结晶过程如图 2.13 所示。

合金冷却到 1 温度以后, 开始结晶出 α 固溶体, 称为初生 α 固溶体。从 1 点到 2 点温度的冷却过程中, α 固溶体逐渐增多, 液相逐渐减少, 相 α 的成分沿 AC 变化, 液相成分沿 AE 变化。这一阶段的转变属于匀晶转变。当温度降至 2 点温度尚未发生共晶转变时, α 相和剩余液相的成分分别到达 C 点和 E 点, 此时用杠杆定律可以求出两相的相对含量:

$$w_{\alpha} = \frac{E2}{CE} \times 100\% \quad (2-17)$$

$$w_L = \frac{C2}{CE} \times 100\% \quad (2-18)$$

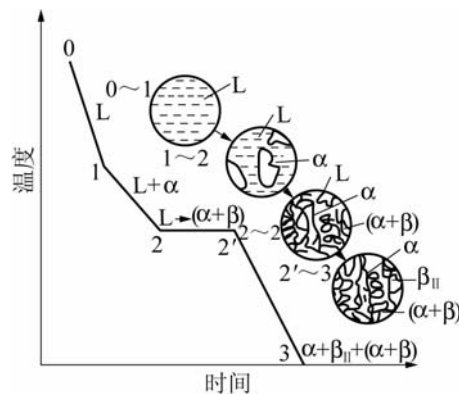


图 2.13 亚共晶合金结晶过程示意图

在温度为 T_E 、成分为 E 点的液相便发生共晶转变, 初生 α 相不变。经过一段时间到 2' 时, 剩余液相全部形成共晶组织($\alpha_c + \beta_D$), 此时组织为 $\alpha + (\alpha_c + \beta_D)$ 。从共晶温度继续往下冷却时, 将从 α 相中析出 β_{II} , 从 β 相中析出 α_{II} 。室温组织为初生 $\alpha + \beta_{II} + (\alpha_c + \beta_D)$, 显

微组织如图 2.14 所示, 图中暗黑色树枝状晶是先共晶 α 相, 之中的白色颗粒是 β_{II} , 黑白相间分布的是共晶组织。此时合金的相组成为 α 和 β , 它们的相对含量为

$$w_{\alpha} = \frac{3G}{FG} \times 100\% \quad (2-19)$$

$$w_{\beta} = \frac{F3}{FG} \times 100\% \quad (2-20)$$

(3) 合金 III。合金 III 为过共晶, 其平衡结晶过程与亚共晶合金相似, 也包括匀晶反应、共晶转变和二次结晶阶段, 所不同的是先共晶相不是 α 而是 β , 二次结晶过程为从 β 中析出 α_{II} 。所以室温组织为 $\beta + \alpha_{\text{II}} + (\alpha + \beta)$, 其组织示意图如图 2.15 所示, 图中白色卵形部分为 β 初晶, 其余为共晶组织。

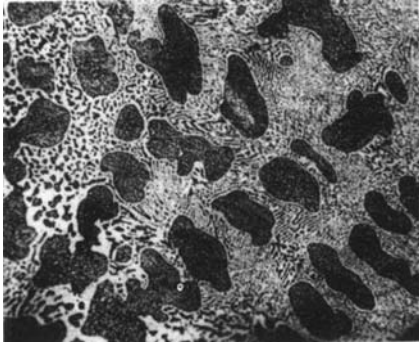


图 2.14 亚共晶组织示意图

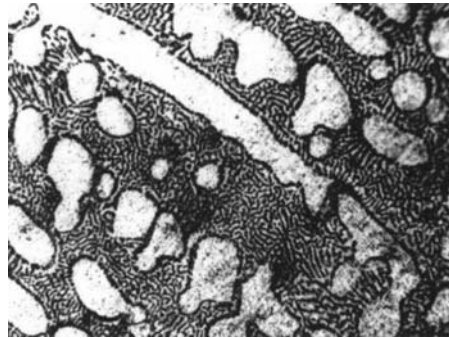


图 2.15 过共晶组织示意图

(4) 合金 IV。合金 IV 的平衡结晶过程如图 2.16 所示。

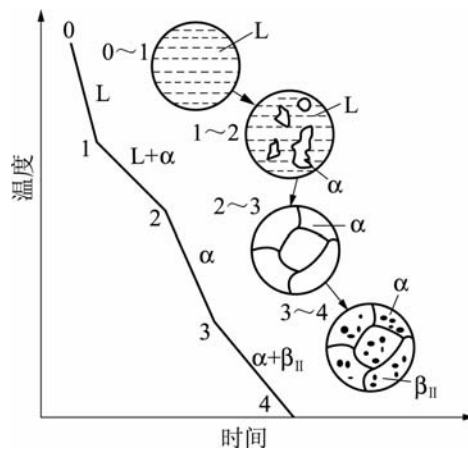


图 2.16 合金 IV 的结晶过程示意图

液态合金冷却到 1 点温度以后, 发生匀晶结晶过程, 至 2 点温度合金完全结晶成 α 固溶体, 从 2~3 温度之间, α 相不变, 从 3 点温度开始, 由于 Sn 在 α 中的溶解度降低, 从 α 中析出 β_{II} , 到室温时 α 中 Sn 含量逐渐变为 4 点。最后合金得到的组织为 $\alpha + \beta_{\text{II}}$, 两相的相对含量为

$$w_{\alpha} = \frac{4G}{FG} \times 100\% \quad (2-21)$$

$$w_{\beta} = \frac{F4}{FG} \times 100\% \quad (2-22)$$

2.2.4 二元包晶相图

两组元在液态相互无限互溶，在固态有限互溶，结晶过程发生包晶转变的二元合金系相图，称为包晶相图。具有包晶转变的二元合金系有 Sn-Sb、Pt-Ag、Cu-Sn、Cu-Zn 等。下面以 Pt-Ag 相图为例分析包晶转变过程。

1. 相图分析

Pt-Ag 二元合金相图如图 2.17 所示。图中存在三种相：Pt 与 Ag 形成的液相 L，Ag 溶于 Pt 中的有限固溶体 α ，Pt 溶于 Ag 中的有限固溶体 β 。ACB 为液相线，APDB 为固相线，PE 及 DF 分别是溶解度曲线，水平线是包晶转变线，D 点是包晶点，所有成分在 P 和 C 之间的合金在此温度都将发生三相平衡的包晶转变，这种转变的反应式为



这种由一种液相与一种固相在恒温下相互作用而转变为另一种固相的反应叫做包晶反应或包晶转变。发生包晶反应时，三相共存。根据相律，在包晶转变时，其自由度 $f=2-3+1=0$ ，即三个相的成分不变，且转变在恒温下进行。

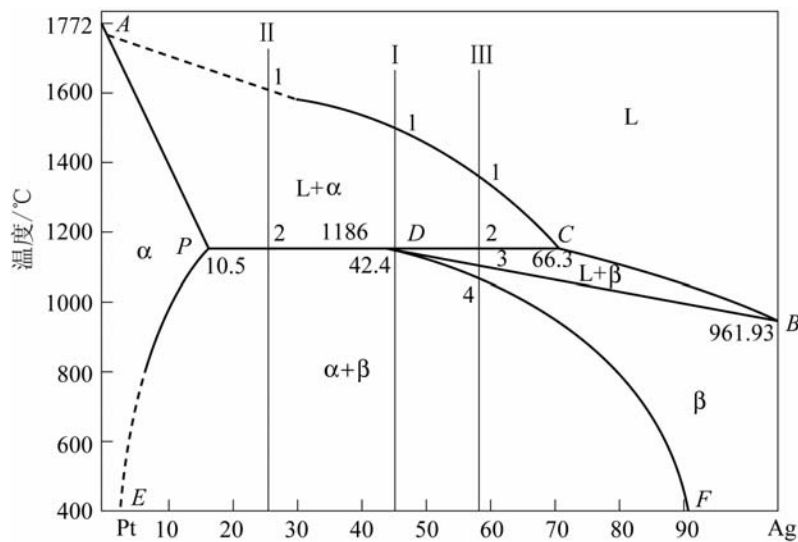


图 2.17 Pt-Ag 合金相图

2. 典型合金的平衡结晶过程

(1) 合金 I。合金 I 的平衡结晶过程如图 2.18 所示。

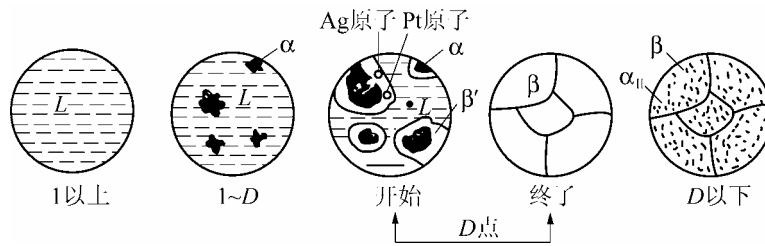


图 2.18 合金 I 的平衡结晶过程

当合金自液态缓慢冷却到与液相线相交的 1 点时, 开始从液相中结晶出 α 相, 随着温度的降低, α 相的量不断增多, 液相的量则不断减少, α 固溶体的成分沿固相线 AP 变化, L 相成分沿液相线 AC 变化。当温度刚刚降低 $T_D(1186^\circ\text{C})$ 时, α 相与 L 相的相对量可由杠杆定律算出:

$$w_L = \frac{PD}{PC} \times 100\% \quad (2-24)$$

$$w_\alpha = \frac{DC}{PC} \times 100\% \quad (2-25)$$

在温度 T_D 下, 液相 L 和固相 α 发生包晶转变, 转变结束后, L 和 α 相全部转变为 β 固溶体。温度继续降低, 从 β 中析出 α_{II} , 室温组织为 $\beta + \alpha_{II}$ 。

包晶转变也需要一定的过冷度, 当温度降低到略低于包晶温度(T_D)时, 开始从液相中析出 β 固溶体, β 固溶体将在原有的初生 α 固溶体的表面形核及长大, 在 α 固溶体的表面形成一层 β 固溶体的外壳。此时, α 固溶体的成分相当于 P 点, β 固溶体的成分相当于 D 点, 而液相的成分则相当于 C 点。由相图 2.17 可知, β 固溶体中的 Ag 含量比液相低但比 α 固溶体高, 其中含 Pt 量则比 α 固溶体低而比液相高。由于在各相的界面上存在着浓度梯度, 因此, 液相中的 Ag 原子将不断地由液相向 β 固溶体扩散。这样, 最初形成的 β 固溶体向外将不断地消耗液相而向液相中生长, 同时, 也不断地消耗 α 固溶体而向内生长, 直至最后将液相和 α 固溶体全部消耗完为止。

(2) 合金 II。合金 II 的平衡结晶过程如图 2.19 所示。

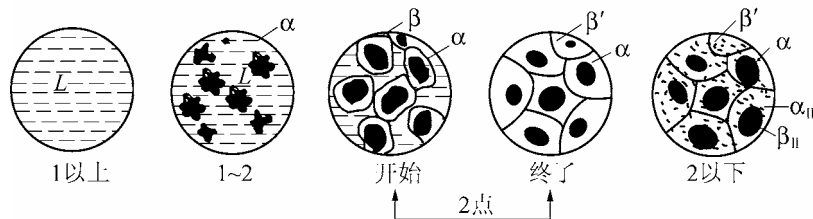


图 2.19 合金 II 的平衡结晶过程示意图

当合金由液态缓慢冷却到与液相线相交的 1 点时, 开始从液体中结晶出 α 固溶体, 在 1~2 点之间, 随着温度的降低, α 固溶体的量不断增加, 液相的量不断减少, α 固溶体的成分沿 AP 线变化, 液相成分沿 AC 线变化。当温度刚好降低到 T_D 点时, α 固溶体与液相 L 的相对含量为

$$w_{\alpha} = \frac{2C}{PC} \times 100\% \quad (2-26)$$

$$w_L = \frac{P2}{PC} \times 100\% \quad (2-27)$$

在 T_D 温度以下时, α 固溶体与液相共同作用发生包晶转变, 形成 β 固溶体。由于合金 II 在 T_D 温度时, 其中 α 固溶体的相对量较多, 因此, 包晶转变结束后, 合金中除了新形成的 β 固溶体外, 还有剩余的 α 固溶体。由于随着温度的降低, Ag 在 α 固溶体中的溶解度沿 PE 线减小, Pt 在 β 固溶体中的溶解度沿 DF 线减小, 因此, 当合金继续冷却时, 将不断从 α 固溶体中析出 β_{II} , 从 β 固溶体中析出 α_{II} , 合金 II 冷却到室温时的组织为 $\alpha + \beta + \alpha_{II} + \beta_{II}$ 。

(3) 合金 III。合金 III 的平衡结晶过程如图 2.20 所示。

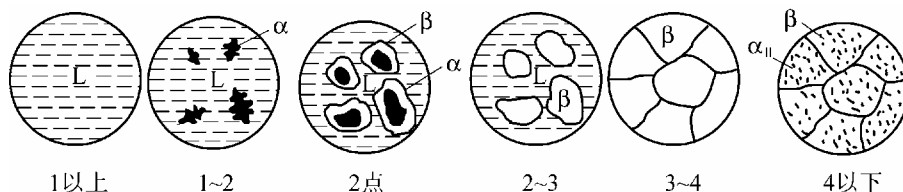


图 2.20 合金 III 的平衡结晶过程示意图

合金由液态缓慢冷却到与液相线相交的 1 点时开始结晶出 α 固溶体, 在 1~2 点之间, 随着温度的降低, α 固溶体的量不断增加, 当温度降到 T_D 时后, α 固溶体与液相 L 共同作用, 发生包晶转变, 形成 β 固溶体。这些转变与合金 II 类似, 但由杠杆定律可算出, 合金 III 在包晶转变完以后, 除了新形成的 β 固溶体外, 还有剩余的液相存在。当合金的温度继续降低, 剩余的液相将继续结晶出 β 固溶体。在 2~3 点之间, 随着温度的降低, β 固溶体的量不断增加, 当温度降低到 3 点时, 合金全部结晶为 β 固溶体。在 3~4 点温度之间, 合金组织不发生变化, 为单相 β 固溶体。当温度降低到 4 点后, 与 β 固溶体的溶解度线 DF 相交, 将从 β 固溶体中析出 α_{II} 。室温组织为 $\beta + \alpha_{II}$ 。

上述分析的是包晶转变线(PDC 线)范围内的三种不同典型合金的平衡结晶过程。其中成分在 PD 之间的平衡合金结晶过程与合金 II 类似, 成分在 DC 之间的合金平衡结晶过程与合金 III 类似, 至于含 Ag 量小于 P 点及大于 C 点的合金, 其平衡结晶过程与匀晶相图类似。

在合金结晶过程中, 如果冷速较快, 包晶反应时原子扩散不能充分进行, 则生成的 β 固溶体会发生较大的成分偏析, 原 α 固溶体中 Pt 含量较高, 而液相区 Pt 含量较低。这种由于包晶转变不能充分进行而产生化学成分不均匀的现象称为包晶偏析。在生产中, 可以采用在结晶后进行长时间扩散退火, 使原子得以充分扩散来减少或消除包晶偏析。

2.2.5 其他常用的二元合金相图简介

1. 形成稳定化合物的二元合金相图

所谓稳定化合物, 就是指具有一定熔点, 在熔点以下不发生分解的化合物。在分析这类相图时, 将稳定化合物看成一个独立的组元, 并将整个相图分成几个相区。Mg-Si 相图就是

这类相图的一个典型, 如图 2.21 所示。Mg 和 Si 形成稳定化合物 Mg_2Si , 如果把 Mg_2Si 看作一个组元, 则可以把 Mg-Si 相图看成是由 Mg- Mg_2Si 和 Mg_2Si -Si 两个共晶相图来分析。

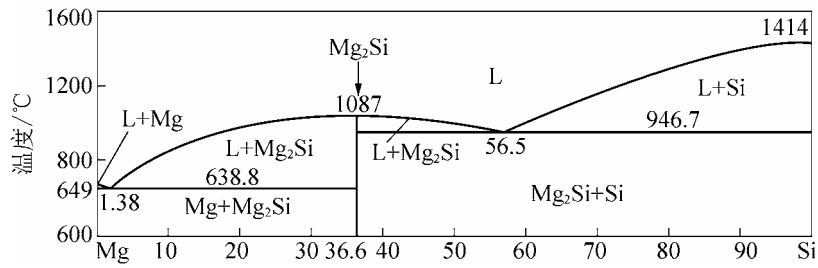


图 2.21 Mg-Si 合金相图

2. 具有共析转变的相图

在有些合金系中, 液态合金在完全形成固溶体后, 继续冷却时, 在一定温度下, 将由一定成分的固相分解为一定成分的两相混合物, 称之为共析转变。在相图上, 与液态结晶时的共晶转变类似, 都是由一个相分解为两个相的三相恒温转变。如图 2.22 所示的 Al-Cu 相图所示, 在 565°C 时, 由单相的 β 中同时析出 α 和 γ_2 两相。

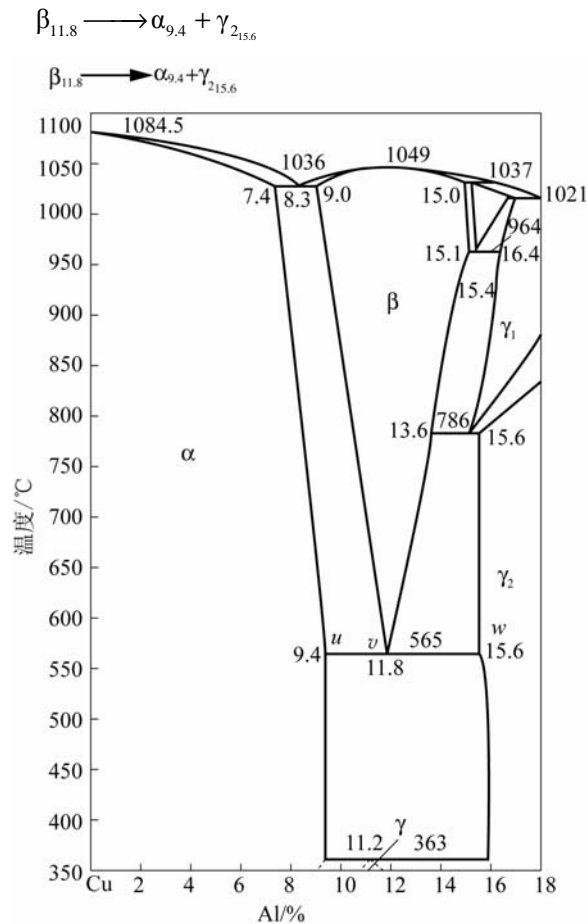


图 2.22 Al-Cu 合金相图

2.3 结晶理论的应用实例

液态纯金属和合金的结晶都是形核和长大的过程，根据晶体形核和长大的机制及其规律，控制其结晶过程，就可以获得特殊组织和性能的材料，从而满足工业上对不同性能材料的要求。以下具体介绍结晶理论在单晶制备及区域熔炼中的应用。

2.3.1 单晶制备

单晶体是电子和激光技术中必须使用的重要材料，在金属的研究中也常常用到单晶体。

单晶制备的基本原理是设法使液体结晶时只有一个晶核形成并长大，它可以是事先制备好的籽晶，也可以是液体中形成的晶核。在单晶体的制备过程中，严格防止形成多余的晶核。这就要求材料有很高的纯度，以免发生非均匀形核，还要保证凝固过程中不能达到过冷度。单晶可用下面两种方法制取。

1. 垂直提拉法

这种方法广泛用于制取电子工业中所需的单晶硅，原理如图 2.23(a)所示。

先将坩埚中的材料熔化，并使其温度略高于材料的熔点，将籽晶夹在籽晶杆上，然后使籽晶杆下降与熔体接触，坩埚温度下降的时候，向上提拉籽晶杆同时不断旋转。这样晶核以籽晶为核心不断长大，形成单晶体。全部操作是在真空或有惰性气体保护的环境中进行的。

2. 尖晶形核法

其原理如图 2.23(b)所示，其特点是先将材料熔化，然后使尖底形的坩埚缓慢退出炉子，并使尖端首先冷却，控制冷却条件，就可以在尖端只形成一个晶核，这个晶核在坩埚出炉过程中不断长大，形成单晶体。

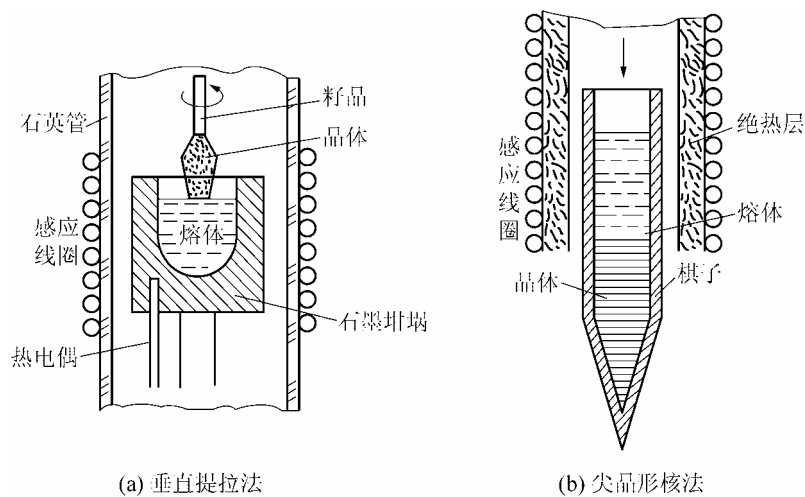


图 2.23 单晶制备原理图

2.3.2 区域熔炼

利用合金铸造凝固时溶质重新分布的规律，开发了一种区域熔炼的金属提纯技术。区域熔炼法可以制取纯度非常高的晶体。

区域熔炼法是利用匀晶结晶的选分结晶原理进行的。它不是把材料的棒料全部熔化，而是将棒料从一端顺序的进行局部熔化。例如应用感应圈使合金棒加热熔化一段并从左端逐步向右端移动，凝固过程也随之进行。当熔化区走完一遍，溶质杂质逐步向右迁移，使左端高熔点组元纯度提高。经过多次重复，棒左端高熔点组元纯度即可达到预期结果，如图 2.24 所示。

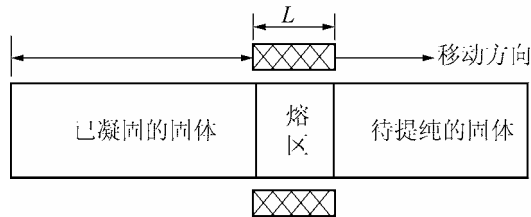


图 2.24 区域熔炼示意图

2.4 二元相图的应用

前面已经述及，在常压下，相图是材料状态与成分、温度之间关系的图解。所以，相图反映了不同材料结晶的特点；相图还可以看作一定温度下材料的成分与其组织之间的关系，而材料的组织及其相对含量又与材料的性能密切相关。因此，相图与材料的成分、材料性能之间存在一定的联系。对于金属材料，相图是研究合金的重要工具，利用它可以大致判断二元合金的组织、力学性能、热处理工艺性、铸造性能及其他性能等，为材料的选用及工艺制定提供依据。

1. 根据相图判断合金的力学性能和物理性能

合金的力学性能取决于合金的组织，而组织则由相图直接作出判断，因此，根据相图可以大致判断出合金的力学性能。

如图 2.25 所示，对于匀晶系固溶体的强度和硬度均高于纯金属，且随着溶质组元含量的增加而增加。这种强化称为固溶强化，是由于溶质原子挤入晶格中，使其周围产生弹性应力场阻止位错运动而引起的。固溶强化是提高合金强度的重要途径之一。在工业生产中得到广泛应用，例如低碳钢中加入合金元素 **Mn**、**Si** 等就是利用固溶强化来提高金属强度的。

固溶体的塑性却随着溶质组元的增加而降低。固溶体的电导率随溶质的增加而下降，而电阻随溶质量的增加而增加。工业上常用 w_{Ni} 为 50% 的 **Cu-Ni** 合金制造加热元件及可变电阻器的材料。

对于共晶系和包晶系，若形成两相化合物，且混合物中两相的大小及分布都比较均匀时，材料的性能是两相的平均值，即性能与成分呈直线关系。当共晶组织十分细密，且在不

平衡结晶时出现伪共晶，其强度和硬度在共晶成分附近偏离直线关系而出现峰值，如图 2.25 中虚线所示。

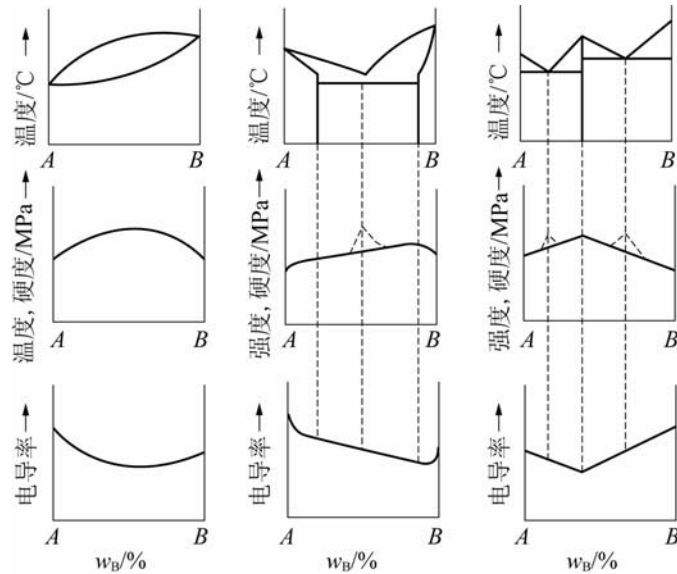


图 2.25 不同类型的合金与性能关系

2. 根据相图判断合金的铸造性能

合金的铸造性能主要表现为液态合金的流动性、缩孔、热裂倾向等性能，它主要取决于相图上液相线与固相线之间的水平距离及垂直距离，即结晶的成分间隔与温度间隔。

相图上的成分间隔与温度间隔越大，合金的流动性越差，分散缩孔也多，凝固后的枝晶偏析也越严重。另外，当结晶间隔很大时，将使合金在较长时间内处于半固半液状态，在已结晶固相的不均匀收缩应力下，有可能引起铸件内部出现裂纹。

固溶体合金的流动性不如纯金属的高；具有共晶转变合金的流动性大于固溶体的流动性。对于共晶系，共晶成分合金的熔点低，且凝固在恒温下进行，流动性最好，分散缩孔少，热裂倾向也小，所以，铸造合金一般选用接近共晶成分的合金。如图 2.26 所示为相图与合金铸造性能之间的关系。

3. 根据相图判断合金的热处理工艺可能性

相图是制定热处理加工工艺的重要依据，根据相图可以初步判断合金可能承受的热处理方式：对于固溶体类合金，由于不发生固态转变，可以进行高温扩散退火以改善固溶体的枝晶偏析；对于有脱溶转变的合金，由于有溶解度变化，可以进行固溶处理及时效处理，提高合金的强度，这是铝合金及耐热合金的主要热处理方式。对于有共析转变的合金，一般加热到固溶体单相区，然后快速冷却，抑制共析转变的发生，则获得不同的亚稳组织，如马氏体、贝氏体等以满足不同零件力学性能的要求。这些抑制共析转变的热处理方式是零件进行热处理的基础。

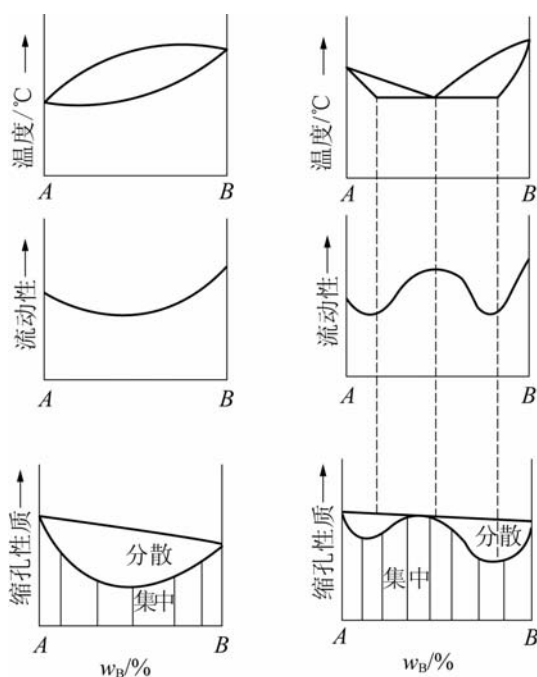


图 2.26 相图与合金铸造性能之间的关系

小 结

本章着重讨论金属结晶的一般过程及其基本规律。

(1) 结晶的基本过程是形核和晶核长大。讨论结晶的条件及控制晶粒尺寸的方法和原理。

(2) 利用结晶时的凝固理论说明凝固的组织结构。如铸锭三个晶区、缺陷、单晶和区域提纯等特殊组织的形成及控制。

(3) 介绍了二元合金相图的建立过程以及分析了匀晶相图、共晶相图、包晶相图等结晶过程及其组织和相变化，并用杠杆定律计算平衡结晶过程，给定温度下的组织和相的相对变化。

(4) 总结了二元合金相图在判断合金的力学性能和物理性能、铸造性能、热处理工艺性能等方面的应用。

本章习题

1. 何谓过冷度？为什么金属结晶一定要有过冷度？
2. 金属结晶时，获得细晶的途径有哪些？
3. 金属的结晶条件和结晶的一般规律是什么？

4. 二元合金相图是如何建立的？
5. 如果其他条件相同，试比较在铸造条件下铸件晶粒的大小：
 - (1) 金属模浇注和砂型浇注；
 - (2) 变质处理和不变质处理；
 - (3) 铸成薄件和铸成厚件；
 - (4) 浇注时采用振动与不采用振动。
6. 图 2.27 所示为二元共晶相图。
 - (1) 分析合金 I、II 的结晶过程，并画出冷却曲线。
 - (2) 说明室温下合金 I、II 的相和组织是什么？并计算出相和组织组成物的相对量。

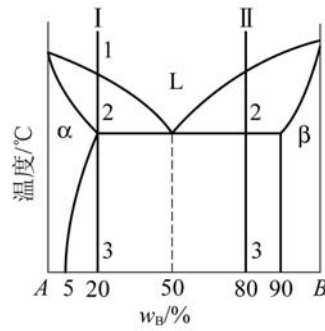


图 2.27 二元共晶相图

第3章 铁碳合金

教学提示：钢铁材料是工业中应用范围最广的合金，铁碳合金相图是研究铁碳合金的重要工具。它是研究铁碳合金的化学成分、组织和性能之间关系的理论基础。了解与掌握铁碳相图，对于钢铁材料的研究和使用，各种热加工工艺的制定等方面具有很重要的指导意义。

铁碳相图是人类经过长期生产实践并进行大量科学实验总结出来的。由于钢中的含碳量最多不超过 2.11%，铸铁中的含碳量不超过 5%，所以研究铁碳合金时，仅研究 Fe-Fe₃C(含碳量为 0%~6.69%)部分，下面所讨论的铁碳合金相图，实际上是 Fe-Fe₃C 相图，是 Fe-C 相图的一部分。

铁碳合金中的碳有两种存在形式：渗碳体 Fe₃C 和石墨。在通常情况下，碳以渗碳体形式存在，即铁碳合金按 Fe-Fe₃C 系转变。但是 Fe₃C 是一个亚稳相，在一定条件下可以分解为 Fe(实际上是以铁为基的固溶体)和石墨，所以石墨是碳存在的更稳定状态。因此，铁碳相图存在 Fe-Fe₃C 和 Fe-石墨两种形式，本章仅研究 Fe-Fe₃C 相图。

教学要求：通过本章的学习，使学生在掌握 Fe-Fe₃C 相图中点、线及各相区的物理意义的基础上，学会分析不同成分的铁碳合金的平衡结晶过程，能用杠杆定律计算室温下相组成物和组织组成物的相对量；掌握铁碳合金室温下组织组成物与相组成物的形态和性能特点。

3.1 铁碳合金的组元及基本相

3.1.1 纯铁

铁是元素周期表上第 26 号元素，原子量为 55.85，属于过渡族元素。在常压于 1538℃熔化，2738℃气化。铁在 20℃时的密度为 7.87g/cm³。

1. 铁的同素异晶转变

铁具有多晶型性，图 3.1 是铁的冷却曲线。由图可以看出，纯铁在 1538℃结晶为 δ-Fe，X 射线分析表明，它具有体心立方晶格。当温度继续冷却至 1394℃时，δ-Fe 转变为面心立方晶格的 γ-Fe，通常把 δ-Fe→γ-Fe 的转变称为 A₄ 转变，转变的平衡临界点称为 A₄ 点。当温度继续冷却至 912℃时，面心立方晶格的 γ-Fe 又转变为体心立方晶格的 α-Fe，把 γ-Fe→α-Fe 的转变称为 A₃ 转变，转变的平衡临界点称为 A₃ 点。912℃以下，铁的晶体结构不再发生变化。因此，铁具有三种同素异晶状态，即 δ-Fe、γ-Fe 和 α-Fe。

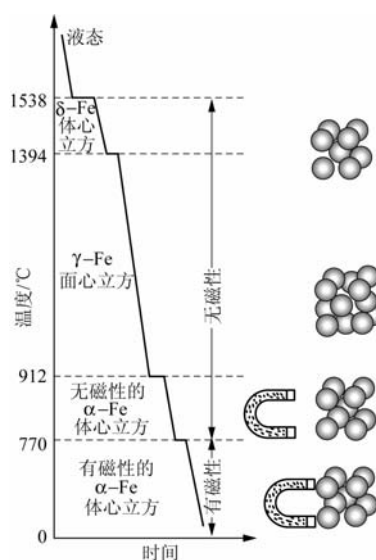


图 3.1 纯铁的冷却曲线

固态下的同素异晶转变与液态结晶一样，也是形核与长大的过程，为了与液态结晶相区别，将这种固态下的相变结晶过程称为重结晶。图 3.2 为纯铁重结晶后所得到的组织示意图。其中图 3.2(a)为结晶后形成的 δ -Fe 晶粒，图 3.2(b)表示通过重结晶后(A_4 转变)由 δ -Fe 晶粒转变成的 γ -Fe 晶粒，图 3.2(c)为最后又经过一次重结晶(A_3 转变)后的 α -Fe 晶粒。 α -Fe 的晶核大小显然与 γ -Fe 晶粒大小有关，当然也与 A_3 转变的条件有关。由此可见，铁的多晶型转变具有很大的实际意义，它是钢的合金化和热处理的基础。

应当指出， α -Fe 在 770℃ 还将发生磁性转变，即由高温的顺磁性状态转变为低温的铁磁性状态。通常把这种磁性转变称为 A_2 转变，把磁性转变温度称为铁的居里点。在发生磁性转变时，铁的晶格类型不变，所以磁性转变不属于相变。

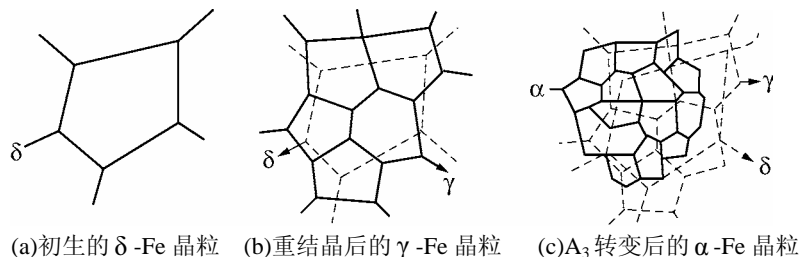


图 3.2 纯铁结晶后的组织

2. 铁素体与奥氏体

铁素体是碳溶于 α -Fe 中的间隙固溶体，为体心立方晶格，常用符号 F 或 α 表示。奥氏体是碳溶于 γ -Fe 中的间隙固溶体，为面心立方晶格，常用符号 A 或 γ 表示。铁素体和奥氏体是铁碳相图中两个十分重要的基本相。

铁素体的溶碳能力比奥氏体小得多。根据测定，奥氏体的最大溶碳量为 2.11% (在温度为 1148℃ 时)，而铁素体的最大溶碳量仅为 0.0218% (在温度为 727℃ 时)，在室温下的溶碳能力更低，一般在 0.008% 以下。

面心立方晶格比体心立方晶格具有较大的致密度，而奥氏体比铁素体具有较大的溶碳能力的原因是与晶体结构中的间隙尺寸有关。根据测量和计算， γ -Fe 的晶格常数(950℃ 时)为 0.36563nm，其八面体间隙半径为 0.535nm，和碳原子半径 0.77nm 比较接近，所以碳在奥氏体中的溶解度较大。 α -Fe 在 20℃ 时的晶格常数为 0.28663nm，碳原子通常溶于八面体间隙中，而八面体的间隙半径只有 0.01862nm，远小于碳的原子半径，所以碳在铁素体中的溶解度很小。

碳溶于体心立方晶格 δ -Fe 中的间隙固溶体称为 δ 铁素体，以 δ 表示，于 1495℃ 时的最大溶碳量为 0.09%。

铁素体的性能与纯铁基本相同，居里点也是 770℃。奥氏体的塑性很好，且具有顺磁性。

3. 纯铁的性能与应用

一般所谓的纯铁，总含有微量的碳，而微量的碳对铁的力学性能影响却相当大。因此，纯铁的力学性能因其纯度和晶粒大小的不同而差别很大，其大致范围如下：

屈服强度 $\sigma_{0.2}$ ：98MPa~166MPa

抗拉强度 σ_b ：176MPa~274MPa

延伸率 δ : 30%~50%

断面收缩率 ψ : 70%~80%

冲击韧性 α_k : 160J/cm²~200J/cm²

硬度(HB): 50HB~80HB

纯铁有很好的塑性和韧性, 但其强度和硬度很低, 很少用作结构材料。纯铁的主要用途是利用它所具有的铁磁性。工业上炼制的电工纯铁和工程纯铁具有高的磁导率, 可用于要求软磁性的场合, 如各种仪器仪表的铁芯等。

3.1.2 碳与渗碳体

1. 碳

碳的原子序数为 6, 原子量为 12.01, 原子半径 0.077nm, 20℃时的密度为 2.25g/cm³。自然界中, 碳以石墨和金刚石两种形态存在。铁碳合金中碳不会以金刚石形态存在。石墨的空间点阵属于六方晶系, 具有简单六方晶体结构, 六方层中邻近原子间距为 0.142nm, 层间距为 0.340nm, 碳原子在六方层中具有很强的共价键, 层与层之间则结合较弱, 因此石墨很容易沿着这些层滑动。其硬度很低, 只有 3HB~5HB, 而塑性几乎接近于零。铁碳合金中的石墨常用符号 G 或 C 表示。

2. 渗碳体

在铁碳合金中, 铁与碳可以形成间隙化合物 Fe₃C, 其含碳量为 6.69%, 称为渗碳体, 可用符号 C_m 表示, 是铁碳合金中重要的基本相。

渗碳体属于正交晶系, 晶体结构十分复杂, 三个晶格常数分别为 $a = 0.4524\text{nm}$, $b = 0.5089\text{nm}$, $c = 0.6743\text{nm}$ 。图 3.3 是渗碳体晶胞的立体图, 其中含有 12 个铁原子和 4 个碳原子, 符合 Fe:C=3:1 的关系。为了进一步分析渗碳体的结构特征, 图 3.4(a)画出了 4 个渗碳体晶胞沿 [001] 方向的俯视图。图中较大的圆圈表示铁原子, 较小的圆圈表示碳原子。用双圈画的是 (X,Y) 坐标完全相同, 但 Z 坐标不同的两个铁原子。用打剖面线和不打剖面线的办法表示 Z 坐标不同的铁、碳原子。由图中可以看出, 每个碳原子周围有 6 个铁原子, 这 6 个铁原子组成一个三角棱柱, 碳原子就位于这个三角棱柱的中心。这样的一个单独三角棱柱如图 3.4(b)所示, 位于三角棱柱顶角的铁原子均为相邻两个三角棱柱所共有。因此, 每个三角棱柱有 3 个铁原子和 1 个碳原子, 构成 Fe₃C 分子。这样的三角棱柱共有两层(见图 3.4(a)), 用虚线连接的是下面的一层, 用点画线连接的则是上面的一层。

渗碳体具有很高的硬度, 约为 800HB, 但塑性很差, 伸长率接近于零。渗碳体于低温下具有一定的铁磁性, 但是在 230℃以上, 铁磁性就消失了, 所以 230℃是渗碳体的磁性转变温度, 称为 A₀ 转变。根据理论计算, 渗碳体的熔点为 1227℃。

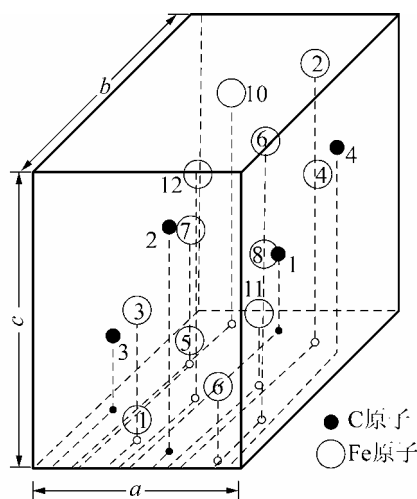


图 3.3 渗碳体晶胞中的原子位置

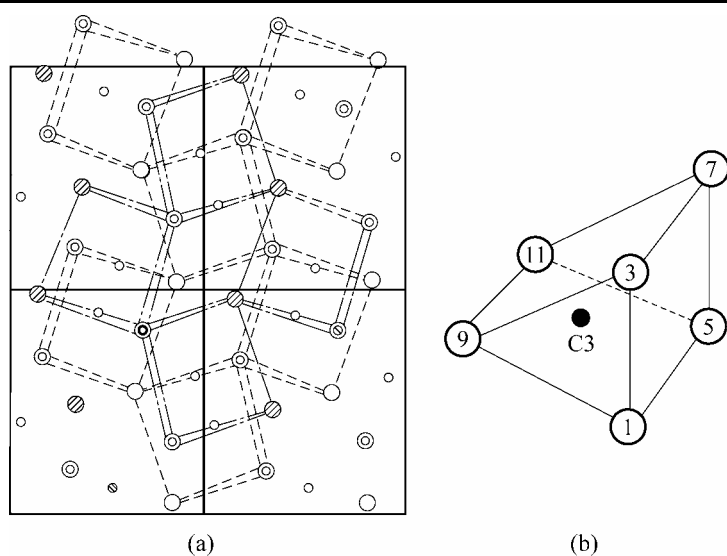
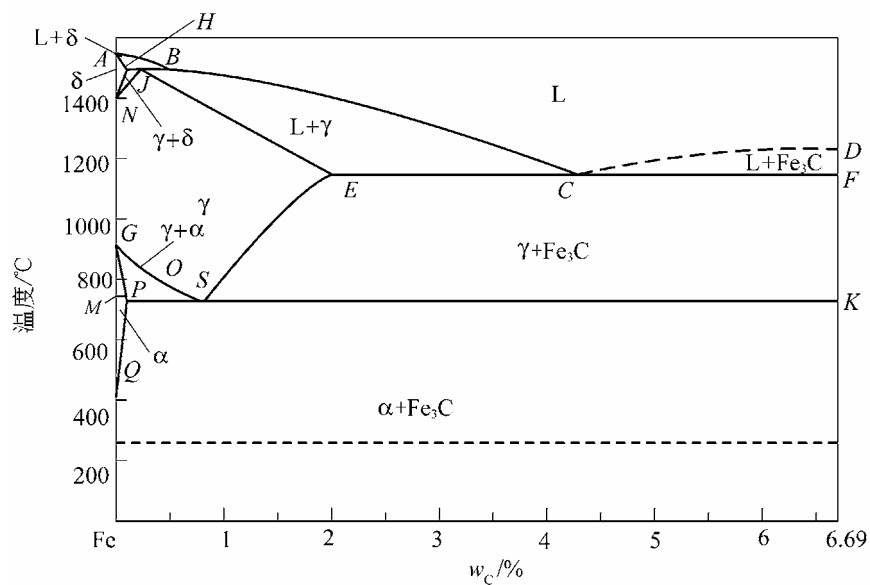


图 3.4 渗碳体晶胞中的原子数

3.2 Fe-Fe₃C 相图分析

3.2.1 相图中的点、线、区及其意义

图 3.5 是 Fe-Fe₃C 相图，图中各特征点的温度、碳的浓度及意义见表 3-1。各特征点的符号是国际通用的，不能随意更换。

图 3.5 Fe-Fe₃C 相图

相图上的液相线是 $ABCD$ ，固相线是 $AHJE CF$ ，相图中有五个单相区，分别是：
 $ABCD$ 以上——液相区(L)

AHNA—— δ 固溶体区(δ)

NJESGN——奥氏体区(γ)

GPQG——铁素体区(α)

DFKL——渗碳体区(Fe_3C 或 C_m)

相图上有七个两相区，它们分别存在于相邻两个单相区之间，这些两相区分别是：

ABJHA——液相 + δ 固溶体区($\text{L} + \delta$)

JBCEJ——液相 + 奥氏体区($\text{L} + \gamma$)

DCFD——液相 + 渗碳体区($\text{L} + \text{Fe}_3\text{C}$)

HJNH—— δ 固溶体 + 奥氏体区($\delta + \gamma$)

GSPG——铁素体 + 奥氏体区($\alpha + \gamma$)

ECFKSE——奥氏体 + 渗碳体($\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$)

相图上有两条磁性转变线：

MO——铁素体的磁性转变线

过 230°C 的虚线——渗碳体的磁性转变线

相图上有三条水平线，分别是：

HJB——包晶转变线

ECF——共晶转变线

PSK——共析转变线

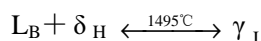
下面围绕三条水平线分三个部分进行分析。

表 3-1 铁碳合金相图中的特征点

符号	温度/ $^\circ\text{C}$	$w_{\text{C}}/\%$	说 明	符号	温度/ $^\circ\text{C}$	$w_{\text{C}}/\%$	说 明
A	1538	0	纯铁的熔点	J	1495	0.17	包晶点
B	1495	0.53	包晶转变时液相成分	K	727	6.69	渗碳体的成分
C	1148	4.30	共晶点	M	770	0	纯铁的磁性转变温度
D	1227	6.69	渗碳体的熔点	N	1394	0	A_4 转变温度
E	1148	2.11	碳在 γ 中最大溶解度	O	770	≈ 0.5	$w_{\text{C}} \approx 0.5\%$ 时磁性转变温度
F	1148	6.69	渗碳体的成分	P	727	0.0218	碳在 α 中最大溶解度
G	912	0	A_3 转变温度	S	727	0.77	共析点(A_1)
H	1495	0.09	碳在 δ 中最大溶解度	Q	600	0.0057	600°C 时碳在 α 中的溶解度

3.2.2 包晶转变(水平线 HJB)

在 1495°C 的恒温下，含碳量为 0.53% 的液相与含碳量为 0.09% 的 δ 铁素体发生包晶反应，形成含碳量为 0.17% 的奥氏体，其反应式为



进行包晶反应时，奥氏体沿 δ 相与液相的界面形核，并向 δ 相和液相两个方向长大。包晶反应终了时， δ 相与液相同时耗尽，变为单相奥氏体。含碳量在 0.09%~0.17% 之间的合金，由于 δ 铁素体的量较多，当包晶反应结束后，液相耗尽，仍残留一部分 δ 铁素体。这部分 δ 相在随后的冷却过程中，通过同素异晶转变而变成奥氏体。含碳量在 0.17%~0.53% 之间

的合金, 由于反应前的 δ 相较少, 液相较多, 所以在包晶反应结束后, 仍残留一定量的液相, 这部分液相在随后冷却过程中结晶成奥氏体。可见, 凡是含碳量在 0.09%~0.53% 的合金, 都要经历包晶转变过程, 而且不论在包晶转变前后转变过程如何, 最终都要获得单相奥氏体。

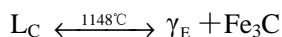
对于含碳量低于 0.09% 的合金, 在按匀晶转变凝固为 δ 固溶体之后, 继续冷却时将在 NH 与 NJ 线之间发生固溶体的同素异晶转变, 转变为单相奥氏体。含碳量在 0.53%~2.11% 之间的合金, 按匀晶转变后, 组织也是单相奥氏体。

总之, 含碳量低于 2.11% 的合金在冷却过程中, 都可在一定的温度区间内得到单相的奥氏体组织。这类合金叫做钢。

应当指出, 对于铁碳合金来说, 由于包晶反应温度高, 碳原子的扩散较快, 所以包晶偏析并不严重。但对于高合金钢来说, 合金元素的扩散较慢, 就可能造成严重的包晶偏析。

3.2.3 共晶转变(水平线 ECF)

$Fe-Fe_3C$ 相图上的共晶转变是在 1148℃ 的恒温下, 由含碳量为 4.3% 的液相转变为含碳量为 2.11% 的奥氏体和含碳量为 6.69% 的渗碳体组成的混合物。其反应式为



共晶转变形成的奥氏体与渗碳体的混合物, 称为莱氏体, 用 L_d 表示。在莱氏体中, 渗碳体是连续分布的相, 奥氏体呈短棒状分布在渗碳体的基体上。由于渗碳体很脆, 所以莱氏体是塑性很差的组织。

莱氏体中奥氏体与渗碳体的相对含量可用杠杆定律求出

$$w_\gamma = \frac{6.69 - 4.30}{6.69 - 2.11} \times 100\% = 52\%$$

$$w_{Fe_3C} = 1 - 52\% = 48\%$$

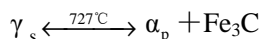
含碳量在 2.11%~6.69% 之间的合金, 都要进行共晶转变, 这类合金叫做铸铁, 因组织中都含有莱氏体, 并因断口呈银白色而叫做白口铸铁。

其中, 碳含量在 2.11%~4.30% 之间的合金叫亚共晶白口铸铁。这类合金由液相开始凝固时, 从 BC 线开始析出先共晶奥氏体, 然后剩余液相在共晶温度通过共晶转变为莱氏体。先共晶奥氏体一般具有树枝晶的形貌。值得指出的是在共晶温度 1148℃ 与共析温度 727℃ 之间, 先共晶奥氏体和共晶奥氏体中的碳含量都将从 2.11% 降至 0.77%, 并析出二次渗碳体(用 Fe_3C_{II} 表示), 随后又都在 727℃ 转变为珠光体。

含碳量为 4.3%~6.69% 范围内的合金叫过共晶白口铸铁。这类合金冷却时, 冷却到 CD 线开始从液相中析出先共晶渗碳体, 然后剩余液相在共晶温度通过共晶转变为莱氏体。先共晶渗碳体呈板片状, 也称为一次渗碳体(用 Fe_3C_I)。

3.2.4 共析转变(PSK 线)

$Fe-Fe_3C$ 相图上的共析转变是在 727℃ 恒温下, 由含碳量为 0.77% 的奥氏体转变为含碳量为 0.0218% 的铁素体和渗碳体组成的混合物, 其反应式为



共析转变的产物称为珠光体, 用符号 P 表示。共析转变的水平线 PSK , 称为共析线或共析温度, 常用符号 A_1 表示。凡是含碳量大于 0.0218% 的铁碳合金都将发生共析转变。

经共析转变形成的珠光体是层片状的，其中的铁素体和渗碳体的含量可以用杠杆定律进行计算：

$$w_{\alpha} = \frac{SK}{PK} = \frac{6.69 - 0.77}{6.69 - 0.0218} \times 100\% = 88.7\%$$

$$w_{\text{Fe}_3\text{C}} = 1 - 88.7\% = 11.3\%$$

渗碳体与铁素体含量的比值为 $w_{\text{Fe}_3\text{C}} / w_{\alpha} \approx 1/8$ 。这就是说，如果忽略铁素体和渗碳体比体积上的微小差别，则铁素体的体积是渗碳体的 8 倍，在金相显微镜下观察时，珠光体组织中较厚的片是铁素体，较薄的片是渗碳体。

图 3.6 是不同放大倍数下的珠光体组织照片。珠光体组织中片层排列方向相同的领域叫做一个珠光体领域或珠光体团。相邻珠光体团的取向不同，在显微镜下，不同的珠光体团的片层粗细不同，这是由于它们的取向不同所致。

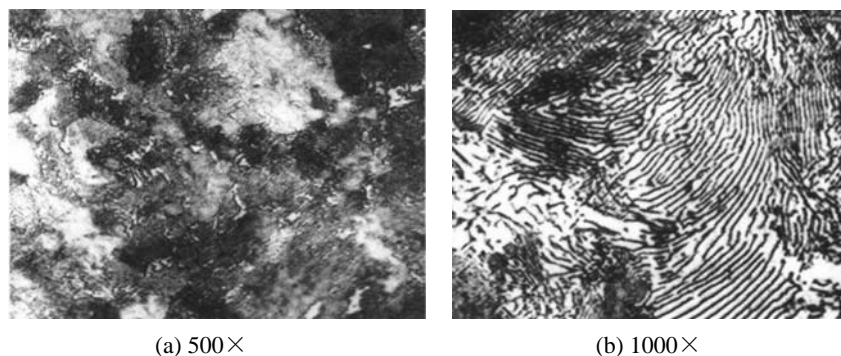


图 3.6 不同放大倍数下的珠光体

3.2.5 Fe-Fe₃C 相图中三条重要的特征线

1. GS 线

GS 线又称 A_3 线，它是在冷却过程中，由奥氏体析出铁素体的开始线，或者说在加热过程中，铁素体溶入奥氏体的终了线。实际上，GS 线是由 G 点(A_3)演变而来的，随着含碳量的增加，使奥氏体向铁素体的同素异晶转变温度逐渐下降，从而由 A_3 点变成了 A_3 线。

2. ES 线

ES 线是碳在奥氏体中的溶解度曲线。当温度低于此曲线时，从奥氏体中析出次生的渗碳体，通常称之为二次渗碳体，因此该曲线又是二次渗碳体析出的开始线。ES 线又叫 A_{cm} 线。

由相图可以看出， E 点表示奥氏体的最大溶碳量，即奥氏体的含碳量在 1148°C 时为 2.11%，其物质的量比相当于 9.1%。可以表明，此时铁与碳的物质的量比差不多是 10:1，相当于 2.5 个奥氏体晶胞中才有 1 个碳原子。

3. PQ 线

PQ 线是碳在铁素体中的溶解度曲线。铁素体中的最大碳的溶解度，在 727°C 时达到最大值为 0.0218%。随着温度的降低，铁素体的溶碳量逐渐降低，在 300°C 以下，溶碳量小于

0.001%。因此,当铁素体从 727℃ 冷却下来时,要从铁素体中析出渗碳体,称之为三次渗碳体,通常用 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$ 表示。

3.3 铁碳合金平衡结晶过程及组织

铁碳合金的组织是液态结晶和固态重结晶的综合结果,研究铁碳合金的结晶过程,目的在于分析合金的组织形成,以考虑其对性能的影响。为了讨论方便,先将铁碳合金进行分类。通常将其分为三大类,即含碳量低于 0.0218% 的为工业纯铁,含碳量在 0.0218%~2.11% 的为碳钢,含碳量大于 2.11% 的为铸铁。 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 系结晶的铸铁,碳以 Fe_3C 形式存在,断口呈亮白色,称为白口铸铁。

根据组织特征,将铁碳合金按含碳量划分为七种类型。

- ① 工业纯铁: 含碳量低于 0.0218%;
- ② 共析钢: 含碳量为 0.77%;
- ③ 亚共析钢: 含碳量为 0.0218%~0.77%;
- ④ 过共析钢: 含碳量为 0.77%~2.11%;
- ⑤ 共晶白口铸铁: 含碳量为 4.30%;
- ⑥ 亚共晶白口铸铁: 含碳量为 2.11%~4.30%;
- ⑦ 过共晶白口铸铁: 含碳量为 4.30%~6.69%。

现从每种类型中选择一种合金来分析其平衡结晶过程和组织,所选合金的成分在相图上的位置如图 3.7 所示。

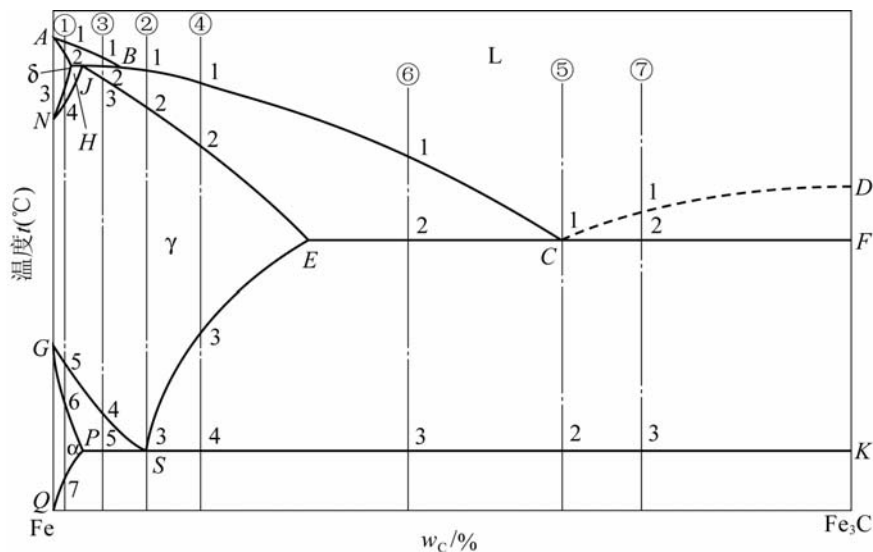


图 3.7 典型铁碳合金冷却时的组织转变过程分析

3.3.1 工业纯铁(含碳量小于 0.0218%)

以含碳量为 0.01% 的合金①为例,其结晶过程如图 3.8 所示。合金熔液在 1~2 点温度区间内,按匀晶转变结晶出 δ 固溶体, δ 固溶体冷却至 3 点时,开始发生固溶体的同素异

晶转变 $\delta \rightarrow \gamma$ 。奥氏体的晶核通常优先在 δ 相界上形成并长大，这一转变在 4 点结束，合金全部变成单相奥氏体。奥氏体冷却到 5 点时又发生同素异晶转变 $\gamma \rightarrow \alpha$ 。同样，铁素体也是在奥氏体晶界上优先形核，然后长大。当温度达到 6 点时，奥氏体全部转变为铁素体。铁素体冷却到 7 点时，碳在铁素体中的溶解量达到饱和，因此，当将铁素体冷却到 7 点以下时，渗碳体将从铁素体中析出。在缓慢冷却条件下，这种渗碳体常沿铁素体晶界呈片状析出，这种从铁素体中析出的渗碳体即为三次渗碳体。工业纯铁的室温组织如图 3.9 所示。

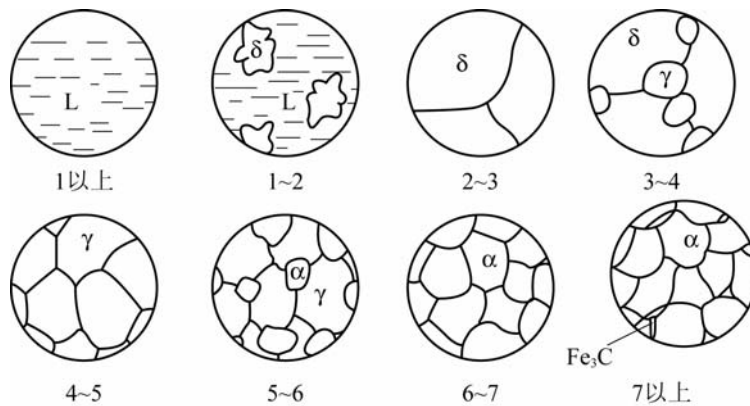


图 3.8 含碳量为 0.0218% 的工业纯铁结晶过程示意图

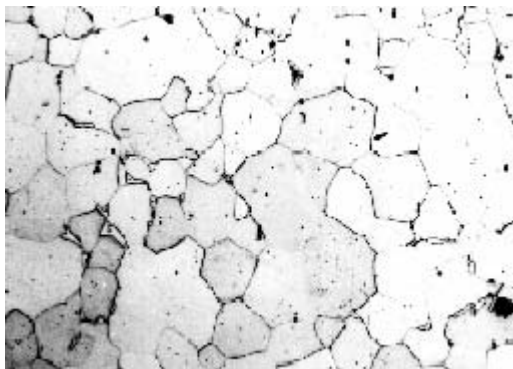


图 3.9 工业纯铁室温组织

在室温下，析出三次渗碳体量最多的是含碳量为 0.0218% 的铁碳合金，其含碳量可用杠杆定律求出

$$w_{\alpha} = \frac{0.0218}{6.69} \times 100\% = 0.33\%$$

而含碳量为 0.01% 的工业纯铁室温下三次渗碳体量为

$$w_{\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}} = \frac{0.01}{6.69} \times 100\% = 0.1494\%$$

3.3.2 共析钢(含碳量为 0.77%)

共析钢即图 3.7 中的合金②，其结晶过程示意图如图 3.10 所示。在 1~2 点温度区间，合金按匀晶转变结晶成奥氏体。奥氏体冷却到 3 点(727℃)，在恒温下发生共析转变

$\gamma \leftrightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$, 转变产物为珠光体, 通常用 P 表示。珠光体中的渗碳体称为共析渗碳体。在随后的冷却过程中, 铁素体中的含碳量沿 PQ 线变化, 于是从珠光体的铁素体相中析出三次渗碳体。在缓慢冷却条件下, 三次渗碳体在铁素体与渗碳体的相界上形成, 与共析渗碳体连结在一起, 在显微镜下难以分辨, 同时其数量也很少, 对珠光体的组织和性能没有明显影响。

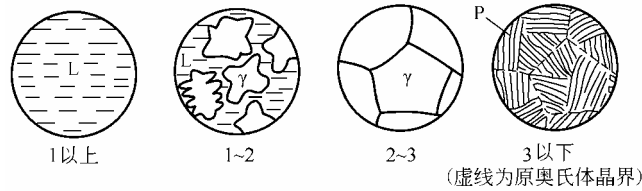


图 3.10 共析钢结晶过程示意图

3.3.3 亚共析钢(含碳量 0.0218%~0.77%)

现以含碳量为 0.40% 的碳钢为例进行分析, 其在相图上的位置如图 3.7 所示的合金③, 结晶过程示意图如图 3.11 所示。在结晶过程中, 冷却至 1~2 温度区间, 合金按匀晶转变结晶出 δ 固溶体, 当冷却到 2 点时, δ 固溶体的含碳量为 0.09%, 液相的含碳量为 0.53%, 此时的温度为 1495℃, 于是液相和 δ 固溶体于恒温下发生包晶转变: $L + \delta \leftrightarrow \gamma$, 形成奥氏体。但由于钢中的含碳量(0.40%)大于 0.17%, 所以包晶转变终了后, 仍有液相存在, 这些剩余的液相在 2~3 点之间继续按匀晶结晶成奥氏体, 此时液相的成分沿 BC 线变化, 奥氏体的成分则沿 JE 线变化, 温度降到 3 点, 合金全部为 0.40% 的奥氏体所组成。

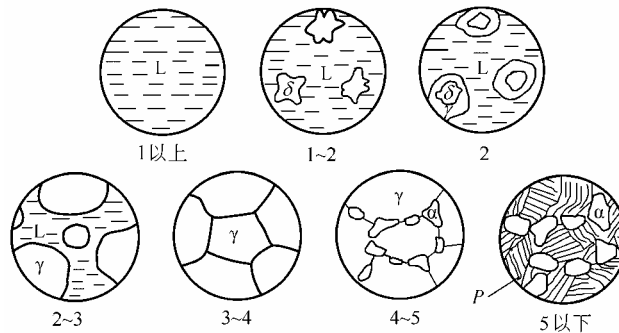


图 3.11 含碳量为 0.40% 的亚共析钢结晶过程示意图

单相的奥氏体冷却到 4 点时, 在晶界上开始析出铁素体, 随着温度的降低, 铁素体的数量不断增多, 此时铁素体的成分沿 GP 线变化, 而奥氏体的成分则沿 GS 线变化, 温度降至 5 点与共析线(727℃)相遇时, 奥氏体的成分达到了 S 点, 即含碳量达到 0.77%, 在恒温下发生共析转变: $\gamma \leftrightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$, 形成珠光体。在 5 点以下, 先共析铁素体以及珠光体中的铁素体都将析出三次渗碳体, 但其数量很少, 一般可忽略不计。因此, 该室温下的组织由先共析铁素体和珠光体所组成, 如图 3.12(b)所示。

亚共析钢的室温组织均由铁素体和珠光体组成。钢中含碳量越高, 则组织中的珠光体

量越多。图 3.12 为 0.20%、0.40% 和 0.60% 亚共析钢的显微组织，由于放大倍数较小，不能清晰地观察到珠光体的片层特征，图 3.12 中黑色为珠光体，白色为铁素体。

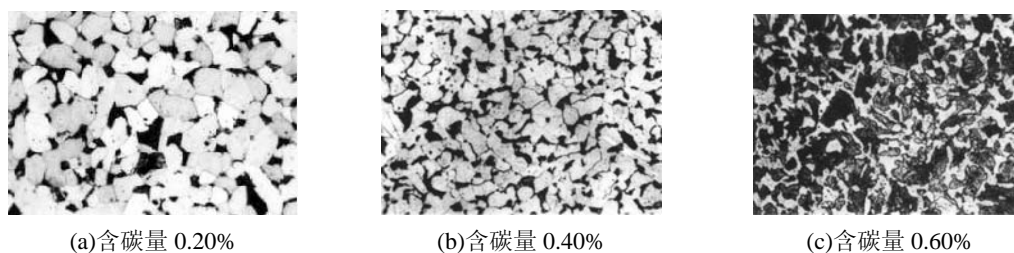


图 3.12 亚共析钢的室温组织

利用杠杆定律，可以计算出含碳量为 0.40% 的亚共析钢，在室温下组织组成物和相组成物的相对含量。

组织组成物的相对含量：

先共析铁素体：

$$w_{\alpha} = \frac{0.77 - 0.40}{0.77 - 0.0218} \times 100\% = 49.5\%$$

珠光体：

$$w_p = 1 - 49.5\% = 50.5\%$$

相组成物的相对含量：

$$w_{\alpha} = \frac{6.69 - 0.40}{6.69 - 0.0218} \times 100\% = 94.3\%$$

$$w_{\text{Fe}_3\text{C}} = 1 - 94.3\% = 5.7\%$$

根据亚共析钢的平衡组织，也可近似地估计其含碳量： $P \times 0.8\%$ 。式中， P 为珠光体在显微组织中所占面积的百分比，0.8% 是珠光体含碳量 0.77% 的近似值。

3.3.4 过共析钢(含碳量为 0.77%~2.11%)

以含碳量 1.2% 的过共析钢为例，该钢在相图上的位置如图 3.7 所示的合金④，其结晶过程示意图如图 3.13 所示。合金在 1~2 点按匀晶转变为单相奥氏体。当冷至 3 点与 ES 线相遇时，开始从奥氏体中析出二次渗碳体，直到 4 点为止。这种先共析渗碳体一般沿着奥氏体晶界呈网状分布。由于渗碳体的析出，奥氏体中的含碳量沿 ES 线变化，当温度降到 4 点时(727℃)，奥氏体的含碳量正好达到 0.77%，在恒温下发生共析转变，形成珠光体。

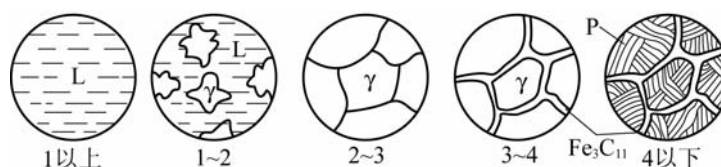
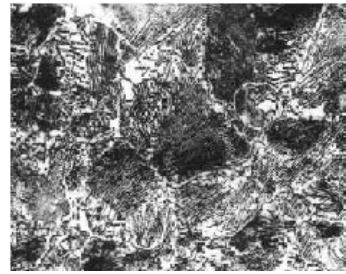


图 3.13 含碳量为 1.2% 过共析钢结晶过程示意图

因此，过共析钢的室温平衡组织为珠光体和二次渗碳体，如图 3.14 所示。



(a)硝酸酒精浸蚀，白色网状相为二次渗碳体，暗黑色为珠光体



(b)苦味酸钠的浸蚀，黑色网状为二次渗碳体，浅白色为殊光体

图 3.14 含碳量为 1.2% 的过共析钢室温组织(500X)

3.3.5 共晶白口铸铁(含碳量为 4.3%)

共晶白口铸铁的含碳量为 4.3%，如图 3.7 所示的合金⑤，其结晶过程示意图如图 3.15 所示。液态合金冷却到 1 点(1148℃)时，在恒温下发生共晶转变： $L \leftrightarrow \gamma + Fe_3C$ ，形成莱氏体(Ld)。当冷至 1 点以下时，碳在奥氏体中的溶解度不断下降，因此从共晶奥氏体中不断析出二次渗碳体，但由于它依附在共晶渗碳体上析出并长大，所以难以分辨。当温度降至 2 点(727℃)时，共晶奥氏体的含碳量降至 0.77%，在恒温下发生共析转变，即共晶奥氏体转变为珠光体。最后室温组织是珠光体分布在共晶渗碳体的基体上，即室温莱氏体。室温莱氏体保持了高温下共晶转变后所形成的莱氏体的形态特征，但组织组成物和相组成物均发生了改变。因此，常将室温莱氏体称为低温莱氏体或变态莱氏体，用符号 Ld' 表示，两种典型的室温组织如图 3.16 所示。其中白色的部分为共晶渗碳体基体，黑色的部分为奥氏体转变的产物即珠光体。

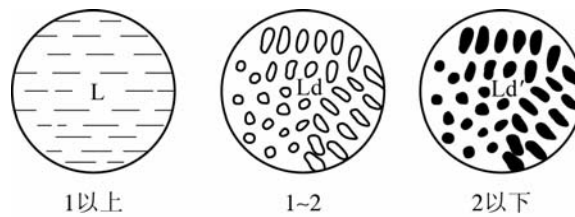


图 3.15 共晶白口铸铁结晶过程示意图

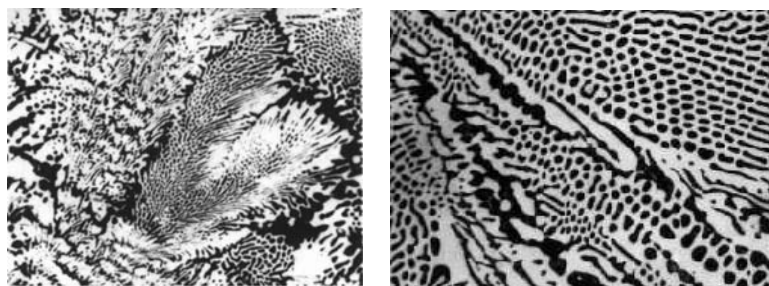


图 3.16 共晶白口铸铁的室温组织

3.3.6 亚共晶白口铸铁(含碳量为 2.11%~4.3%)

亚共晶白口铸铁的结晶过程要比共晶白口铸铁复杂,以含碳量为 3.0%的亚共晶白口铸铁(见图 3.7 中的合金⑥)为例。在结晶过程中,在 1~2 点之间按匀晶转变结晶出初晶(或先共晶)奥氏体,奥氏体的成分沿 JE 线变化,而液相的成分沿 BC 线变化,当温度降至 2 点时,液相成分到达共晶点 C,在恒温(1148℃)下发生共晶转变,即 $L \leftrightarrow \gamma + Fe_3C$,形成莱氏体。当温度冷却到 2~3 点温度区间时,从初晶奥氏体和共晶奥氏体中都析出二次渗碳体。随着二次渗碳体的析出,奥氏体的成分沿着 ES 线变化,含碳量不断降低,当温度到达 3 点(727℃)时,奥氏体的成分也到达了 S 点,于恒温下发生共析转变,所有的奥氏体都转变为珠光体。

图 3.17 为其平衡结晶过程示意图,图 3.18 为该合金的室温显微组织,图中大块黑色部分是由初晶(先共晶)奥氏体转变成的珠光体,由初晶奥氏体析出的二次渗碳体与共晶渗碳体连成一片,难以分辨。

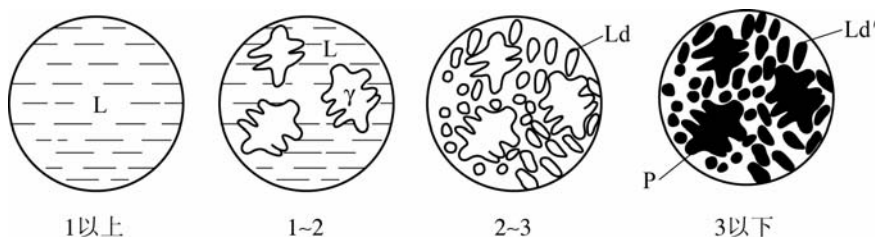


图 3.17 含碳量为 3.0%的亚共晶白口铸铁结晶过程示意图

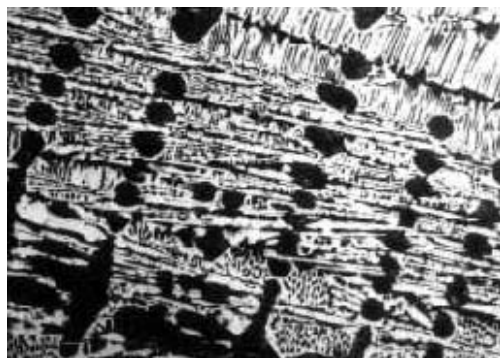


图 3.18 亚共晶白口铸铁的室温组织

根据杠杆定律计算,该白口铸铁的组织组成物中,初晶奥氏体的含量为

$$w_{\gamma} = \frac{4.3 - 3.0}{4.3 - 2.11} \times 100\% = 59.4\%$$

莱氏体含量为

$$w_{Ld} = \frac{3.0 - 2.11}{4.3 - 2.11} \times 100\% = 40.6\%$$

从初晶奥氏体中析出的二次渗碳体含量为

$$w_{Fe_3C_{II}} = \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 0.77} \times 59.4\% = 13.4\%$$

3.3.7 过共晶白口铸铁(含碳量为 4.3%~6.69%)

以含碳量为 5.0% 的过共晶白口铸铁(见图 3.7 中的合金⑦)为例。在结晶过程中, 在 1~2 点温度之间从液相中结晶出粗大的先共晶渗碳体, 称为一次渗碳体, 可用 Fe_3C_1 表示。随结晶过程的进一步进行, 一次渗碳体数量逐步增多, 液相成分沿着 DC 线变化。当温度降低到 2 点时, 液相成分达到 4.3%, 剩余液相在恒温(1148℃)下发生共晶转变, 形成莱氏体。在继续冷却过程中, 共晶奥氏体先析出二次渗碳体(依附于共晶渗碳体长大, 无法分辨), 奥氏体成分沿 ES 线变化, 当温度到 727℃ 时, 奥氏体的成分也到达了 S 点, 于恒温下发生共析转变, 奥氏体转变为珠光体。图 3.19 为其结晶过程示意图。过共晶白口铸铁室温组织为一次渗碳体和莱氏体。其显微组织如图 3.20 所示。

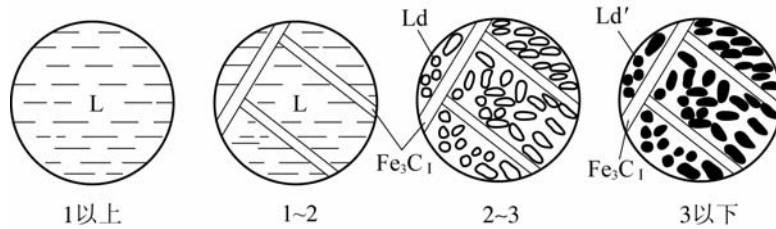


图 3.19 过共晶白口铸铁结晶过程示意图

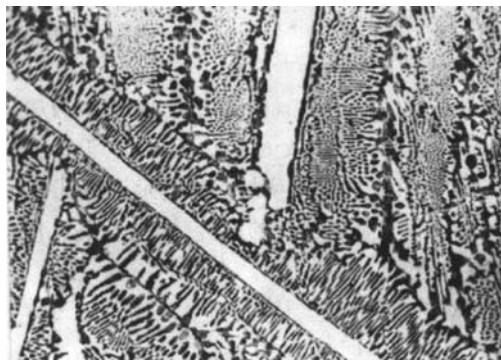


图 3.20 过共晶白口铸铁的室温组织

根据杠杆定律计算, 该白口铸铁的组织组成物中, 先共晶渗碳体的含量为

$$w_{\text{Fe}_3\text{C}_1} = \frac{5.0 - 4.3}{6.69 - 4.3} \times 100\% = 29.3\%$$

莱氏体的含量为

$$w_{\text{Ld}} = \frac{6.69 - 5.0}{6.69 - 4.3} \times 100\% = 70.7\%$$

也可根据杠杆定律计算, 该白口铸铁的相组成物的相对含量。其中铁素体的相对含量为

$$w_{\alpha} = \frac{6.69 - 5.0}{6.69 - 0.0218} \times 100\% = 25.3\%$$

渗碳体的相对含量为

$$w_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{5.0 - 0.0218}{6.69 - 0.0218} \times 100\% = 74.7\%$$

3.4 铁碳合金的成分—组织—性能之间的关系

3.4.1 含碳量对平衡组织的影响

根据前面对各类铁碳合金平衡结晶过程的分析, 可将 Fe-Fe₃C 相图中的相区按组织组成物加以标注, 形成按组织区分的 Fe-Fe₃C 相图, 如图 3.21 所示。

根据杠杆定律进行计算的结果, 可将铁碳合金的成分与平衡结晶后的组织组成物及相组成物之间的定量关系总结如图 3.22 所示。

从相组成的角度来看, 铁碳合金在室温下的平衡组织均由铁素体和渗碳体两相所组成。当含碳量为 0 时, 组织全部由铁素体所组成, 随着含碳量的增加, 铁素体的含量呈直线下降, 直到 6.69% 时降低到零。与此相反, 渗碳体的含量则由 0 增到 100%。

含碳量的变化, 不仅引起铁素体和渗碳体相对含量的变化, 而且要引起组织的变化, 显然, 这是由于成分的变化, 引起不同性质的结晶过程, 从而使相发生变化而造成的。从图 3.21 可以看出, 随着含碳量的增加, 铁碳合金的组织变化顺序为

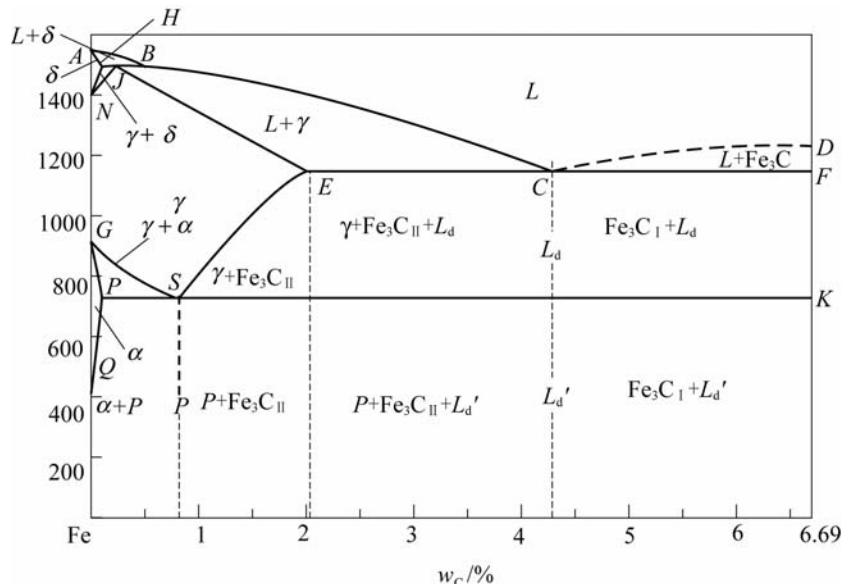


图 3.21 按组织区分的铁碳合金相图

可见, 同一种组成相, 由于生成条件的不同, 虽然相的本质未变, 但其形态可以有很大的差异。例如, 从奥氏体中析出的铁素体一般呈块状, 而经共析反应生成的珠光体中的铁素体, 由于同渗碳体要相互制约, 呈交替层片状。又如渗碳体, 由于生成条件的不同, 使其形态变得十分复杂, 铁碳合金的上述组织变化主要是由它引起的。当含碳量低于 0.0218% 时, 三次渗碳体从铁素体中析出, 沿晶界呈小片状分布。共析渗碳体是经共析反应生成的, 与铁素体呈交替层片状, 而从奥氏体中析出的二次渗碳体, 则以网状分布于奥氏体的晶界上。共晶渗碳体是与奥氏体相关形成的, 在莱氏体中为连续的基体, 比较粗大,

有时呈鱼骨状。一次渗碳体是从液体中直接结晶的，呈规则的长条状。可见，化学成分的变化，不仅引起相的相对含量的变化，而且引起组织的变化，对铁碳合金的性能产生很大影响。

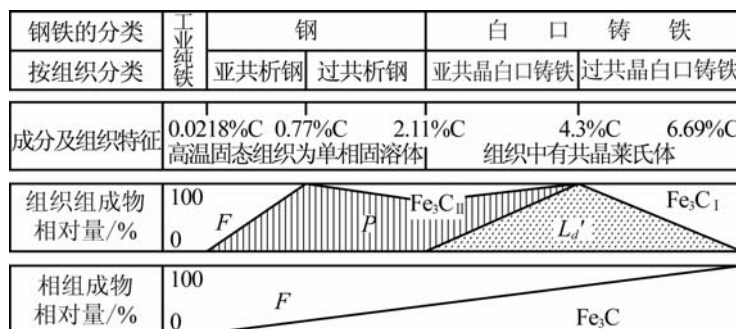


图 3.22 铁碳合金的成分与组织的关系

3.4.2 含碳量对力学性能的影响

铁素体有很好的塑性和韧性，但其强度和硬度很低，渗碳体是硬脆相。珠光体由铁素体和渗碳体所组成，且渗碳体以细片状分散地分布在铁素体的基体上，起到了强化作用。因此珠光体有较高的强度和硬度，但塑性较差。珠光体内的层片越细，则强度越高。在平衡结晶条件下，珠光体的力学性能大体是：

抗拉强度 σ_b ：1000MPa

屈服强度 σ_s ：600MPa

伸长率 δ ：10%

断面收缩率 ψ ：12%~15%

硬度(HB)：241HB

图 3.23 是含碳量对退火态碳钢力学性能的影响。由图可以看出，在亚共析钢中，随着含碳量的增加，珠光体逐渐增多，强度、硬度升高，而塑性、韧性下降。当含碳量达到 0.77% 时，其性能就是珠光体的性能。在过共析钢中，含碳量在接近 1% 时其强度达到最高值，含碳量继续增加，强度下降。这是由于脆性的二次渗碳体在含碳量高于 1% 时在晶界呈连续的网状，使钢的脆性大大增加。因此在使用拉伸试验测定其强度时，会在脆性的二次渗碳体处出现早期裂纹，并发展至断裂，使抗拉强度下降。

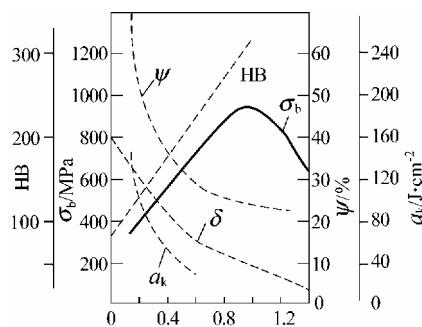


图 3.23 含碳量对钢性能的影响

在白口铸铁中, 由于含有大量渗碳体, 故脆性很大, 强度很低。渗碳体的硬度很高, 但是极脆, 不能使合金的塑性提高, 合金的塑性变形主要由铁素体来提供。因此, 合金中含碳量增加而使铁素体减少时, 铁碳合金的塑性不断降低。当组织中出现以渗碳体为基体的莱氏体时, 塑性接近零值。

3.4.3 含碳量对工艺性能的影响

1. 切削加工性能

金属材料的切削加工性问题, 是一个十分复杂的问题, 一般要从允许的切削速度、切削力、表面粗糙度等几个方面进行评价, 材料的化学成分、硬度、韧性、导热性以及金属的组织结构和加工硬化程度等对其均有影响。

钢的含碳量对切削加工性能有一定的影响。低碳钢中的铁素体较多, 塑性韧性好, 切削加工时产生的切削热较大, 容易粘刀, 而且切屑不易折断, 影响表面粗糙度, 因此切削加工性能不好。高碳钢中渗碳体多, 硬度较高, 严重磨损刀具, 切削性能也差。中碳钢中的铁素体与渗碳体的比例适当, 硬度和塑性也比较适中, 其切削加工性能较好。一般认为, 钢的硬度大致为 240HB 时切削加工性能较好。

钢的导热性对切削加工性能具有很大的影响。具有奥氏体组织的钢导热性低, 切削热很少为工件所吸收, 而基本上集中在切削刃附近, 因而使刀具的切削刃变热, 降低了刀具使用寿命。因此, 尽管奥氏体钢的硬度不高, 但切削加工性能不好。

钢的晶粒尺寸的大小并不显著影响硬度。但粗晶粒钢的韧性较差, 切屑易断, 因而切削性能较好。

珠光体中的渗碳体组织同样影响切削加工性, 亚共析钢的组织是铁素体+片状珠光体, 具有较好的切削加工性能, 若过共析钢的组织为片状珠光体+二次渗碳体, 则其加工性能很差, 若其组织是由粒状珠光体组成的, 则可改善切削加工性能。

2. 可锻性

金属的锻造性能是指金属在压力加工时, 能改变形状而不产生裂纹的性能。钢的锻造性能首先与含碳量有关。低碳钢的可锻性较好, 随着含碳量的增加逐渐变差。

奥氏体具有良好的塑性, 易于塑性变形。钢加热到高温可获得单相奥氏体组织, 具有良好的锻造性能。因此钢材的始锻或终锻温度一般在固相线以下 $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 范围内。终锻温度不能过低, 以免因温度过低而使塑性变差, 产生裂纹。一般对亚共析钢终锻温度控制在 GS 线以上较近处, 对过共析钢控制在 SE 线以上较近处。

白口铸铁无论在低温或高温, 其组织都是以硬而脆的渗碳体为基体, 其锻造性能很差。不能通过锻造进行变形。

3. 铸造性

金属的铸造性包括金属的流动性、收缩性和偏析倾向等。

1) 流动性

流动性是指液态金属充满铸型的能力。流动性受很多因素的影响, 其中最主要的是化学成分和浇注温度的影响。

在化学成分中, 碳对流动性影响最大, 随着含碳量的增加, 钢的结晶温度范围增大,

流动性应该变差。但是,随着含碳量的增加,液相线温度降低,因而,当浇注温度相同时,含碳量高的钢,其液相线温度与钢液温度之差较大,即过热度较大,对钢液的流动性有利。所以钢液的流动性随含碳量的提高而提高。浇注温度越高,流动性越好。当浇注温度一定时,过热度越大,流动性越好。

铸铁因其液相线温度比钢低,其流动性总是比钢好。亚共晶铸铁随含碳量的提高,结晶温度范围缩小,流动性也随之提高。共晶铸铁结晶温度最低,同时又是在恒温下凝固,流动性最好;过共晶铸铁随着含碳量的提高,流动性变差。

2) 收缩性

铸铁从浇注温度至室温的冷却过程中,其体积和线尺寸减小的现象称为收缩性。收缩是铸造合金本身的物理性质,使铸件产生缺陷,如缩孔、缩松、残余内应力、变形和裂纹。

金属从浇注温度冷却到室温要经历 3 个互相联系的收缩阶段。

① 液态收缩:从浇注温度到开始凝固(液相线温度)这一温度范围内的收缩为液态收缩。

② 凝固收缩:从凝固开始到凝固终止(固相线温度)这一温度范围内的收缩称凝固收缩。

③ 固态收缩:从凝固终了到冷却到室温这一温度范围内的收缩称为固态收缩。

液态收缩和凝固收缩表现为合金体积的缩小,其收缩量用体积分数表示,称为体收缩。它们是铸件产生缩孔、疏松缺陷的基本原因。合金的固态收缩虽然也是体积变化,但它只引起铸件外部尺寸的变化,其收缩量通常用长度百分数表示,称为线收缩。它是铸件产生内应力、变形和裂纹等缺陷的基本原因。

影响碳钢收缩性的主要因素是化学成分和浇注温度等。对于化学成分一定的钢,浇注温度越高,则液态收缩越大;当浇注温度一定时,随着含碳量的增加,钢液温度与液相线温度之差增加,体积收缩增大。同样,含碳量增加,其凝固温度范围变宽,凝固收缩增大。

含碳量对钢的体收缩的影响见表 3-2。由表可见,随着含碳量的增加,钢的体收缩不断增大。与此相反,钢的固态收缩则是随着含碳量的增加,其固态收缩不断减小,尤其是共析转变前的线收缩减少得更为显著。

表 3-2 碳对碳素钢体积收缩率的影响

w_c %	0.10	0.35	0.75	1.0
钢的体积收缩率%(自 1600℃冷至 20℃)	10.7	11.8	12.9	14.0

3) 枝晶偏析

固相线和液相线的垂直距离越大,枝晶偏析越严重。铸铁的成分越靠近共晶点,偏析越小;相反,越远离共晶点,则枝晶偏析越严重。

3.5 Fe-Fe₃C 相图的应用

3.5.1 Fe-Fe₃C 相图的应用

Fe-Fe₃C 相图除了对制定热处理工艺有重要意义外,在制定铸造、锻造、焊接等热加工工艺以及选材方面都有重要用途。

1. 在选材方面的应用

铁碳合金相图总结了合金组织及性能随成分的变化规律,这样就便于根据工件的工作环境和性能要求来选择材料。

若需要塑性、韧性高的材料,应选用低碳钢(含碳量为 0.10%~0.25%);需要强度、塑性及韧性都较好的材料,应选用中碳钢(含碳量为 0.25%~0.60%);当要求硬度高、耐磨性好的材料时,应选用高碳钢(含碳量为 0.60%~1.3%)。一般低碳钢和中碳钢主要用来制造机器零件或建筑结构,高碳钢主要用来制造各种工具。当然为了进一步提高钢的性能,还需要有相应的合理工艺与之相配合。

白口铸铁具有很高的硬度和脆性,抗磨损能力也很好,可用来制造需要耐磨而不受冲击载荷的工件。如拨丝模、球磨机的铁球等。另外,白口铸铁也是可锻铸铁的原料。

2. 在制定热加工工艺方面的应用

Fe-Fe₃C 相图总结了不同成分的合金在缓慢加热和冷却时组织转变的规律,即组织随温度变化的规律,这就为制定热加工及热处理工艺提供了依据。例如,相图给出了不同成分的钢和铸铁的熔点,这就为拟定铸造工艺提供了基本数据,可以确定合适的出钢温度。另外由相图可知,纯铁、共晶和接近于共晶成分的铁碳合金,具有较好的铸造性能,因此接近共晶成分的铁碳合金在铸造生产中得到了广泛的应用。

另外,钢处于奥氏体状态时,强度低、塑性好,便于塑性变形。因此钢材在进行锻造、热轧时都要把坯料加热到奥氏体状态。一般始锻温度控制在固相线以下 100℃~200℃ 范围内,而终锻温度则选择在相应的临界点以上不远处。总之,各种碳素钢的始锻温度一般为 1250℃~1150℃,终锻温度为 750℃~850℃。具体温度应根据情况合理确定。

各种热处理工艺与 Fe-Fe₃C 相图也有密切的关系,退火、正火、淬火温度的选择都得参考铁碳相图。这些将在以后章节中介绍。

3.5.2 应用铁碳合金相图应注意的问题

- ① 铁碳相图不能表示快速加热或冷却时铁碳合金组织的变化规律。
- ② 可参考铁碳相图来分析快速冷却和加热的问题,但还应借助于其他理论知识。
- ③ 相图可以表示铁碳合金可能进行的相变,但不能看出相变过程所经过的时间。相图反映的是平衡相的概念,而不是组织的概念。
- ④ 铁碳合金相图是用极纯的 Fe 和 C 配制的合金测定的,而实际的钢铁材料中还含有或有意加入许多其他元素。其中某些元素对临界点和相的成分都可能有很大的影响,此时必须借助于三元或多元相图来分析和研究。

小 结

本章内容主要有以下几点:

(1) Fe-Fe₃C 相图中可能存在的基本组成相(液相、 δ 铁素体、奥氏体、渗碳体)以及点、线及各相区的物理意义。

(2) 介绍了铁碳相图中的三条恒温转变线的转变类型(包晶转变、共晶转变、共析转变)及特点。

(3) 分析了不同成分的铁碳合金的平衡结晶过程及室温组织,并介绍了利用杠杆定律计算室温下相组成物和组织组成物的相对量的方法。

(4) 介绍了铁碳合金的成分—组织—性能之间的关系。

(5) 探讨了 Fe-Fe₃C 相图的应用及使用中要注意的问题。

本章习题

1. 铁碳合金的基本相和组织有哪些?各用什么符号表示?分别叙述它们的定义及基本性能。

2. 何谓共析反应?与共晶反应有什么区别?

3. 分析一次渗碳体、二次渗碳体、三次渗碳体、共晶渗碳体、共析渗碳体的异同之处。

4. 计算铁碳合金中二次渗碳体和三次渗碳体最大可能含量。

5. 分别计算莱氏体中共晶渗碳体、二次渗碳体、共析渗碳体的含量。

6. 绘出 Fe-Fe₃C 相图,并叙述各特性点、线的名称及含义。标出各相区的相和组织组成物。

7. 分析 $w_C = 0.3\%$ 、 $w_C = 0.6\%$ 、 $w_C = 1.0\%$ 的铁碳合金从液态平衡冷却到室温的转变过程,用冷却曲线和组织示意图说明各阶段的组织,并分别计算室温下相组成物及组织组成物的相对含量。

8. 分析 $w_C = 3.5\%$ 、 $w_C = 5.0\%$ 的铁碳合金从液态平衡冷却到室温的转变过程,用冷却曲线和组织示意图说明各阶段的组织,并分别计算室温下相组成物及组织组成物的相对含量。

9. 两块不同成分的碳素钢试样 A 和 B,加热至 850℃保温后以缓慢的速度冷却到室温,分别观察其金相组织,其结果是: A 试样先共析铁素体面积为 41.6%,珠光体的面积为 58.4%; B 试样先共析铁素体面积为 7.3%,珠光体的面积为 92.7%。假设铁素体和渗碳体的密度相同,铁素体中的含碳量为 0,试求 A、B 两种钢的含碳量。

10. 含碳量对铁碳合金的力学性能和工艺性能有何影响?

11. 铁碳相图有哪些应用?又有哪些局限性?

第 4 章 金属的塑性变形与再结晶

教学提示：在机械制造中，广泛采用轧制、锻造、冲击、冷压与冷锻等成形工艺，各种压力加工方法都应使金属材料按预定的要求进行塑性变形，以使其内部的组织和结构发生变化，从而达到不同的性能指标。塑性变形是强化金属的重要手段。变形后的金属在加热时发生回复和再结晶，进一步影响工件最终的组织及性能。研究金属材料塑性变形及再结晶过程，有助于深入理解变形加工过程中组织演变规律及各种力学性能变化的本质，在生产实践中充分发挥金属材料的强度潜力，为确定合适的压力加工工艺和退火工艺提供依据。

教学要求：本章内容主要是让学生了解金属塑性变形的实质以及塑性变形的主要方式。熟悉金属塑性变形后的组织结构与性能之间的变化规律，以及变形金属在加热过程中组织结构和性能变化的特点。掌握加工硬化的概念及其实际应用；掌握热加工工艺过程中控轧控冷的意义及最新进展。

4.1 单晶体的塑性变形

单晶体的塑性变形的的基本方式有两种：滑移和孪生。

4.1.1 滑移变形

所谓滑移变形，是指晶体的一部分沿一定的晶面和晶向相对于另一部分发生相对滑动位移的现象。

将一个表面经过抛光的纯锌单晶进行拉伸试验，在试样的表面上出现了许多互相平行的倾斜线条痕迹，称为滑移带，如图 4.1 所示。

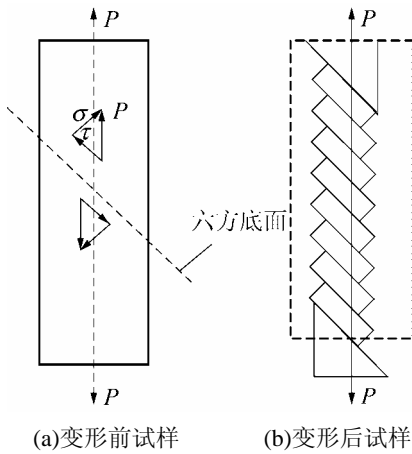


图 4.1 锌单晶体拉伸试验示意图

滑移变形有如下特点:

(1) 滑移变形只能在切应力作用下才会发生, 不同金属产生滑移的最小切应力(称滑移临界切应力)大小不同。钨、钼、铁的滑移临界切应力比铜、铝的要大。

(2) 滑移变形是晶体内部位错在切应力作用下运动的结果。滑移并非是晶体两部分沿滑移面作整体的相对滑移, 而是通过位错的运动来实现的。如图 4.2 所示, 在切应力作用下, 一个多余半原子面从晶体一侧逐步运动到另一侧, 即位错自左向右移动时, 晶体就产生滑移变形。

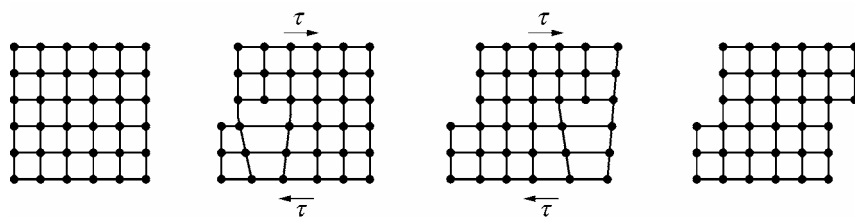
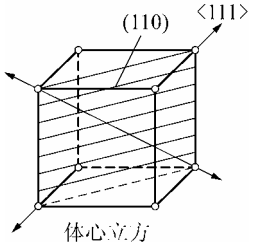
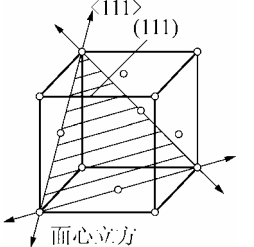
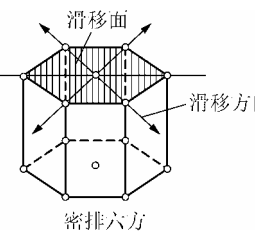


图 4.2 位错运动引起的滑移变形

(3) 由于位错每移出晶体一次即造成一个原子间距的变形量, 因此晶体发生的总变形量一定是这个方向上的原子间距整数倍。

(4) 滑移总是沿着晶体中原子密度最大的晶面(密排面)和其上密度最大的晶向(密排方向)进行, 这是由于密排面之间、密排方向之间的距离最大, 结合力最弱。因此滑移面为该晶体的密排面, 滑移方向为该晶体的密排方向。一个滑移面与其上的一个滑移方向组成一个滑移系。如体心立方晶格中, (110) 和 $[1\bar{1}1]$ 即组成一个滑移系。三种常见的晶格的滑移系见表 4-1。滑移系越多, 金属发生滑移的可能性越大, 塑性就越好。滑移方向对滑移所起的作用比滑移面大, 所以面心立方晶格金属比体心立方晶格金属的塑性更好。

表 4-1 金属不同晶格的滑移系

晶格类型	 体心立方	 面心立方	 密排六方
滑移面	$\{110\}$ 6 个	$\{111\}$ 4 个	$\{0001\}$ 1 个
滑移方向	$\langle 111 \rangle$ 2 个	$\langle 110 \rangle$ 3 个	$\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ 3 个
滑移系数目	$6 \times 2 = 12$ 个	$4 \times 3 = 12$ 个	$1 \times 3 = 3$ 个

(5) 滑移变形时晶体伴随有转动。如图 4.3 所示, 在拉伸时, 单晶体发生滑移, 外力轴将发生错动, 产生一力偶, 迫使滑移面向拉伸轴平行方向转动。同时晶体还会以滑移面的法线为转轴转动, 使滑移方向趋于最大切应力方向。

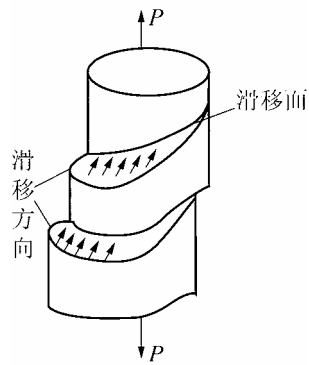


图 4.3 单晶体的滑移变形

4.1.2 孪生变形

晶体在切应力作用下，其一部分将沿一定的晶面(孪晶面)产生一定角度的切变，称为孪生(twin)，其晶体学特征是晶体相对于孪晶面成镜面对称，如图 4.4 所示。以孪晶面为对称面的两部分晶体称为孪晶。发生孪生变形的部分称为孪晶带。

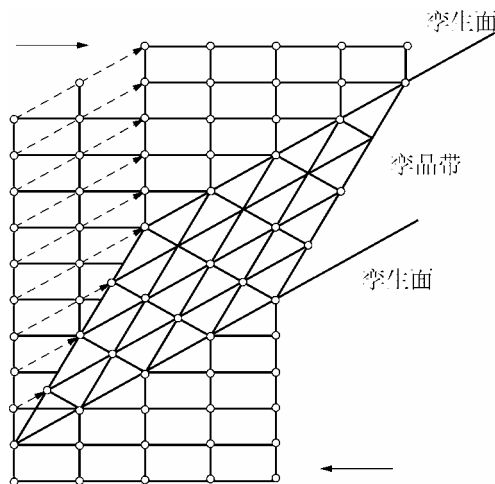


图 4.4 孪晶中的晶格位向变化

孪生与滑移不同，它只在一个方向上产生切变，是一个突变过程，孪晶的位向将发生变化。孪生所产生的形变量很小，一般不一定是原子间距的整数倍。孪生萌发于局部应力集中的地方，且孪生变形较滑移变形一次移动的原子较多，故其临界切应力远高于滑移所需的切应力。例如镁的孪生临界切应力为 $5\text{MPa}\sim 35\text{MPa}$ ，而滑移临界切应力仅为 0.5MPa 。因此，只有在滑移变形难于进行时，才会产生孪生变形。一些具有密排六方结构的金属，由于滑移系少，特别是在不利于滑移取向时，塑性变形常以孪生变形的方式进行。而具有面心立方晶格与体心立方晶格的金属则很少会发生孪生变形，只有在低温或冲击载荷下才发生孪生变形。

4.2 多晶体的塑性变形

多晶体的塑性变形与单晶体比较并无本质上的区别,即每个晶粒的塑性变形仍然以滑移等方式进行。但由于晶界的存在和每个晶粒中晶格位向不同,多晶体的塑性变形要比单晶体复杂得多,表现出以下不同于单晶体的特点。

1. 不均匀的塑性变形过程

由于每个晶粒的位向不相同,以致其内部的滑移面及滑移方向分布也不一致,因此在外力作用下,各晶粒内滑移系上的分切应力也不相同,如图 4.5 所示。有些晶粒所处的位向能使其内部的滑移系获得最大的分切应力,并将首先达到临界分切应力值而开始滑移。这些晶粒所处的位向为易滑移位向,有称为“软位向”;还有些晶粒所处的位向,只能使其内部滑移系获得的分切应力最小,最难滑移,被称为“硬位向”。与单晶体塑性变形一样,首批处于软位向的晶粒,在滑移过程中也要发生转动。转动的结果,可能会导致从软位向逐步到硬位向,使之不再继续滑移,而引起邻近未变形的硬位向晶粒转动到“软位向”并开始滑移。由此可见,多晶体的塑性变形,先发生于软位向晶粒,后发展到硬位向晶粒,是一个塑性变形有先后和不均匀的塑性变形过程。图 4.5 中的 A、B、C 示意了不同位向晶粒的滑移次序。

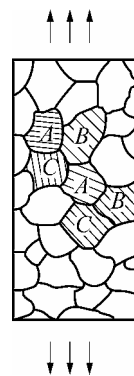


图 4.5 多晶体金属中各晶粒所处位向

2. 晶粒间位向差阻碍滑移

由于各相邻晶粒之间存在位向差,当一个晶粒发生塑性变形时,周围的晶粒如不发生塑性变形就不能保持晶粒间的连续性,甚至造成材料出现孔隙或破裂。存在于晶粒间的这种相互约束,必须有足够大的外力才能予以克服,即在足够大的外力下,能使某晶粒发生滑移变形并能带动或引起其他相邻晶粒也发生相应的滑移变形。这就意味着增大了晶粒变形的抗力,阻碍滑移的进行。

3. 晶界阻碍位错运动

晶界是相邻晶粒的过渡区,原子排列不规则。当位错运动到晶界附近时,受到晶界的阻碍而堆积起来(即位错的塞积),如图 4.6 所示。若使变形继续进行,则必须增加外力,可见晶界使金属的塑性变形抗力提高。图 4.7 所示为双晶粒试样的拉伸试验,在拉伸到一定的伸长量后观察试样,发现在晶界处变形很小,而远离晶界的晶粒内变形量很大。这说明晶界的变形抗力大于晶内。

综上所述,金属的晶粒越细,晶界总面积越大,需要协调的具有不同位向的晶粒越多,其塑性变形的抗力便越大,表现出强度越高。另外,金属晶粒越细,在外力作用下,有利于滑移和能参与滑移的晶粒数目也越多。由于一定的变形量会由更多的晶粒分散承担,不致造成局部的应力集中,从而推迟了裂纹的产生,即使发生的塑性变形量很大也不致断裂,表现出塑性的提高。在强度和塑性同时提高的情况下,金属在断裂前要消耗大量的功,因而其韧性也比较好。这进一步表明了细晶强化是金属的一种很重要的强韧化手段。

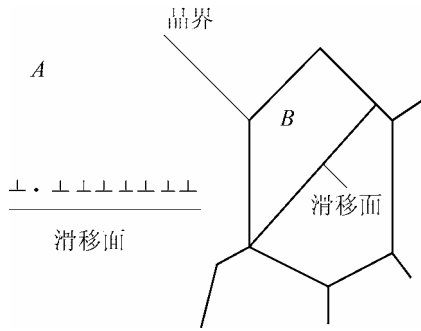


图 4.6 位错在晶界处的堆积示意图

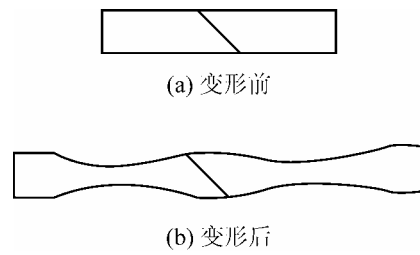


图 4.7 晶界对拉伸变形的影响

4.3 金属的塑性变形对其组织和性能的影响

1. 对组织结构的影响

1) 显微组织呈现纤维状

金属发生塑性变形后，晶粒发生形变，原本等轴状的晶粒沿变形方向相应地被拉长或压扁。当形变量很大时，晶粒变成细条状或纤维状，称之为纤维组织，如图 4.8 所示。这种组织导致沿纤维方向的力学性能比垂直纤维方向的高得多。

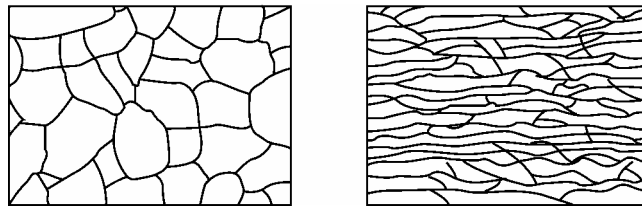


图 4.8 变形前后晶粒形状变化示意图

2) 组织内的亚晶粒增多

金属无塑性变形或塑性变形程度很小时，位错分布是均匀的。但在大量变形之后，由于位错运动及位错间的交互作用，位错分布变得不均匀了，并使晶粒碎化成许多位向略有差异的亚晶粒。在亚晶粒边界上聚集着大量位错，而其内部位错很少，如图 4.9 所示。

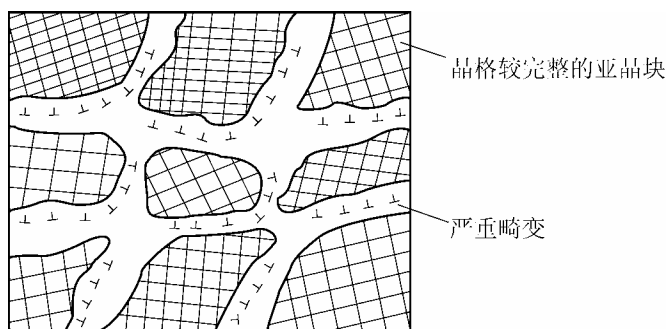


图 4.9 金属经变形后的亚结构

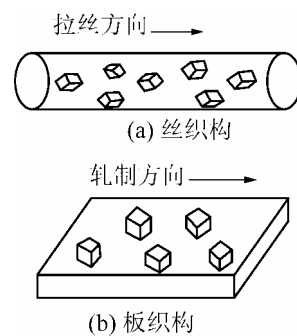


图 4.10 形变织构示意图

3) 产生形变组织

金属塑性变形到很大程度(70%以上)时,由于晶粒发生转动,使各晶粒的位向大致趋近于一致,形成特殊的择优取向,这种有序化的(晶粒的位向大致趋近于一致的)结构叫做形变组织。形变组织一般分为两种:一种是各晶粒的一定晶向平行于拉拔方向,称为丝织构,例如低碳钢经大变形量冷拔后,其 $\langle 100 \rangle$ 平行于拔丝方向,如图 4.10(a)所示;另一种是各晶粒的一定晶面和晶向平行于轧制方向,称为板织构,低碳钢的板织构为 $\{001\}\langle 110 \rangle$,如图 4.10(b)所示。

2. 对性能的影响

① 随着塑性变形量的增加,金属的强度、硬度升高,塑性、韧性下降,这种现象称为加工硬化(也称为形变强化),如图 4.11 所示。

位错密度及其他晶体缺陷的增加是导致加工硬化的原因。一方面因为随着变形量的增加,位错密度急剧增高,位错间的交互作用增强,相互缠结,造成位错运动阻力的增大,引起塑性变形抗力提高。另一方面由于(晶粒碎化导致)亚晶界的增多,这使强度得以提高。在生产中可通过冷轧、冷拔(等冷加工工艺)提高钢板或钢丝的强度。

② 由于纤维组织和形变组织的形成,使金属的性能产生各向异性。如沿纤维方向的强度和塑性明显高于垂直方向的。具有形变组织的金属,在随后的再结晶退火过程中极易形成再结晶组织。用有织构的板材冲制筒形零件时,由于在不同方向上塑性差别很大,零件的边缘出现“制耳”,如图 4.12 所示。

在某些情况下,组织的各向异性也有好处。制造变压器铁芯的硅钢片,因沿 $[100]$ 方向最易磁化,采用这种组织可使铁损大大减小,因而变压器的效率大大提高。

③ 塑性变形可影响金属的物理、化学性能。如使电阻增大,耐腐蚀性降低。

④ 由于金属在发生塑性变形时,金属内部变形不均匀,位错、空位等晶体缺陷增多,金属内部会产生残余内应力。即外力去除后,金属内部会残留下来应力。残余内应力会使金属的耐腐蚀性能降低,严重时可导致零件变形或开裂。齿轮等零件,如表面通过喷丸处理后,可产生较大的残余压应力,则可提高疲劳强度。

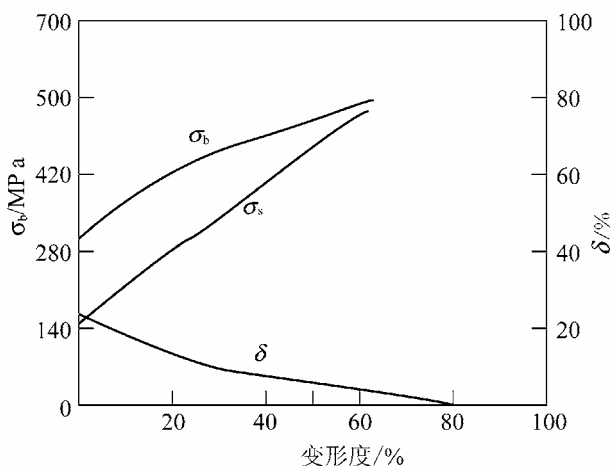


图 4.11 纯铜冷轧后的力学性能与形变程度的关系

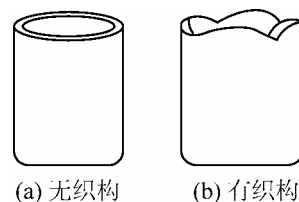


图 4.12 因织造成深冲制品的“制耳”示意图

4.4 回复和再结晶

金属材料在冷变形加工以后,为了消除残余应力或恢复其某些性能(如提高塑性、韧性,降低硬度等),一般要对金属材料进行加热处理。而加工硬化虽然使塑性变形比较均匀,但却给进一步的冷成形加工(例如深冲)带来困难,所以常常需要将金属加热进行退火处理,以使其性能向塑性变形前的状态转化。对冷变形金属加热使原子扩散能力增加,金属将依次发生回复、再结晶和晶粒长大。加热时的组织与性能变化如图 4.13 所示。

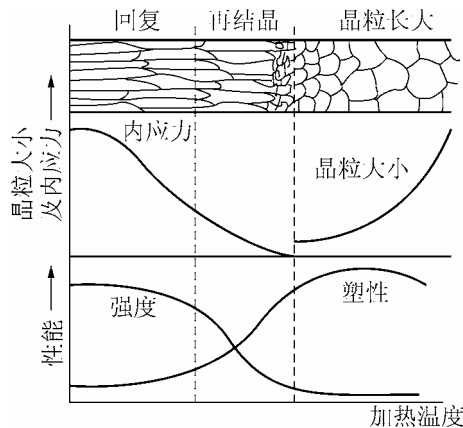


图 4.13 变形金属在不同加热温度时晶粒大小和性能的变化示意图

4.4.1 回复

回复是指冷变形金属在较低温度加热时,在光学显微组织发生改变前(即再结晶晶粒形成前)所产生的某些亚结构和性能的变化过程。

产生回复的温度 $T_{\text{回复}}$ 为

$$T_{\text{回复}} = (0.25 \sim 0.3)T_{\text{熔点}}$$

式中, $T_{\text{熔点}}$ ——该金属的熔点,单位为绝对温度(K)。

由于加热温度不高,原子扩散能力不大,只是晶粒内部位错、空位、间隙原子等缺陷通过移动、复合消失而大大减少,所以晶粒仍保持变形后的形态,变形金属的显微组织不发生明显的变化。此时材料的强度和硬度只略有降低,塑性有一定提高,但残余应力则大大降低。

在生产上,常利用回复现象将冷变形金属进行低温加热,既可消除内应力稳定组织又保留了加工硬化效果,这种方法称为去应力退火。例如,用冷拉钢丝卷制弹簧,在卷成之后都要进行一次 $250^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的低温处理,以消除内应力使其定形。

4.4.2 再结晶

当变形金属被加热到较高温度时,由于原子活动能力增大,晶粒的形状开始发生变化,在原先亚晶界上的位错大量聚集处,形成了新的位错密度低的结晶核心,并不断长大为稳定的等轴晶粒,取代被拉长及破碎的旧晶粒,同时性能也发生明显的变化,并恢复到完全

软化状态，这个过程称为再结晶。

再结晶过程是一个形核和长大的过程。再结晶过程并不是一个相变过程，再结晶前后新旧晶粒的晶格类型和成分完全相同。

再结晶不是一个恒温过程，它是在一个温度范围内发生的。冷变形金属开始进行再结晶的最低温度，称为再结晶温度。实验表明，纯金属的再结晶温度与其熔点有如下关系。

$$T_{\text{再}} = 0.4 T_{\text{熔}} \quad (T \text{ 为绝对温度})$$

最低再结晶温度与下列因素有关。

1) 预先变形度

金属再结晶前塑性变形的相对变形量称为预先变形度。预先变形度越大，金属的晶体缺陷就越多，组织越不稳定，最低再结晶温度也就越低。当预先变形度达到一定大小后，金属的最低再结晶温度趋于某一稳定值，如图 4.14 所示。

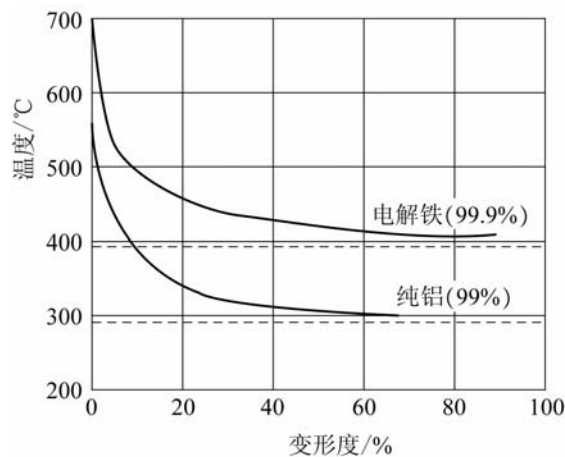


图 4.14 预先变形度对金属再结晶温度的影响

2) 金属的熔点

熔点越高，最低再结晶温度也就越高。

3) 杂质与合金元素

由于杂质和合金元素特别是高熔点元素，阻碍原子扩散和晶界迁移，可显著提高最低再结晶温度。例如高纯度铝(99.999%)的最低再结晶温度为 80℃，而工业纯铝(99.0%)的最低再结晶温度提高到了 290℃，见表 4-2。

表 4-2 几种金属和合金的再结晶温度

材 料	再结晶温度/°C	材 料	再结晶温度/°C
铜(无氧铜)	200	铜锌合金($w_{\text{Zn}} = 5\%$)	320
铝(99.999%)	80	铝(99.0%)	290
镍(99.99%)	370	镍(99.4%)	600

4) 加热速度和保温时间

再结晶是一个扩散过程，需要一定时间才能完成。提高加热速度会使再结晶在较高温度下发生，而保温时间越长，再结晶温度越低。

再结晶是物理冶金过程中一个十分重要现象。可以利用再结晶软化材料,如经过拉拔的线材发生了加工硬化,只有进行多次再结晶退火软化后才能继续拉拔直到最终尺寸。对于不能通过相变的细化晶粒的材料,可以通过形变再结晶工艺使晶粒得到细化。深冲钢和硅钢也要通过形变再结晶获取合适的组织,达到改善深冲性能和磁性的目的。

4.4.3 晶粒长大

再结晶阶段结束后,金属获得了均匀细小的等轴晶粒。这些细小的晶粒具有潜伏长大的趋势。如果再继续升高温度或者延长保温时间,金属的晶粒将会以互相吞并的方式继续长大。这一阶段称为晶粒长大。再结晶的晶粒长大受以下因素的影响。

1. 加热温度与保温时间的影响

再结晶加热温度越高,保温时间越长,金属的晶粒越大,其中加热温度的影响尤为显著,如图4.15所示。这是由于加热温度升高,原子扩散能力和晶界迁移能力增强,有利于晶粒长大。

2. 预先变形程度的影响

预先变形程度对再结晶晶粒度的影响如图4.16所示。预先变形度的影响,实质上是变形均匀程度的影响。当变形程度很小时,由于金属的畸变能也很小,不足以引起再结晶,因而晶粒仍保持原来的形状。

当变形程度达2%~10%时,金属中只有部分晶粒发生变形,变形极不均匀,再结晶时形成的核心数不多,可以充分长大,从而导致再结晶后的晶粒特别粗大。这个变形程度称为临界变形度,如图4.16所示。生产中应尽量避开这一变形程度。

超过临界变形程度之后,随变形程度的增加,变形越来越均匀,再结晶时形成的核心数大大增多,故可获得细小的晶粒,并且在变形量达到一定程度后,晶粒大小基本不变。

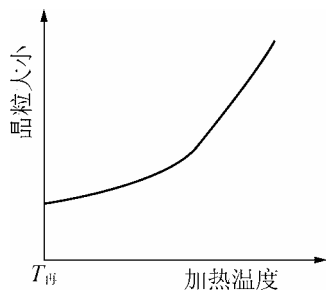


图 4.15 加热温度对晶粒度的影响

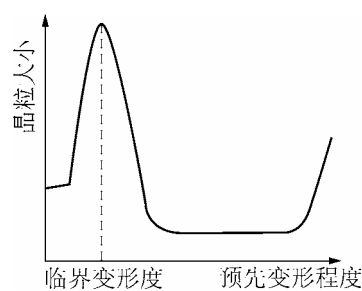


图 4.16 预先变形程度对晶粒度的影响

4.5 金属材料的热加工与控制

1. 热加工与冷加工的区别

通常以再结晶温度作为冷加工和热加工的分界。低于再结晶温度的加工称为冷加工,高于再结晶温度的加工称为热加工。但是,这样的划分不大严格。因为一般的再结晶温度是在先变形后加热,且在规定条件下测得的,与热加工时加工硬化与再结晶两个过程同时

进行的情况不完全一致。有的加工虽在较高温度下进行,但未能完全消除加工硬化,这种加工仍属于冷加工。严格地说,对于所有的加工速度,材料能够不断地发生再结晶并在完全消除加工硬化的温度下所进行的加工称为热加工。

各种金属材料的再结晶温度相差很大。钨在 800℃ 变形仍为冷加工,而铅在室温变形就可称为热加工。

由于在再结晶温度以上金属材料的塑性较好,且可消除加工硬化,故能连续承受很大的变形而不断裂,这在生产上得到了广泛的应用。

2. 热加工对金属组织性能的影响

热加工不引起金属的加工硬化,但因有回复和再结晶过程产生,金属的组织 and 性能也发生显著变化。

1) 改善铸锭组织

通过热加工(如热轧、锻造等)可使金属毛坯中的气孔和疏松焊合,部分消除某些偏析,将粗大的柱状晶粒与枝晶变为细小均匀的等轴晶粒,改善夹杂物、碳化物的形态、大小与分布,其结果可使金属材料致密程度与力学性能提高。

2) 细化晶粒

热加工的金属经过塑性变形和再结晶作用,一般可使晶粒细化,因而可以提高金属的力学性能。但热加工金属的晶粒大小与变形程度和终止加工的温度有关。变形程度小,终止加工的温度过高,再结晶晶核长大又快,加工后得到粗大晶粒;相反则得到细小晶粒。但终止加工温度不能过低,否则造成形变强化及残余应力。因此,制定正确的热加工工艺规范,对改善金属的性能有重要的意义。

3) 形成锻造流线

金属内部的夹杂物(如 MnS 等)在高温下具有一定的塑性,在热变形过程中金属锭中的粗大枝晶和各种夹杂物都要沿变形方向伸长,这样就使金属锭中枝晶间富集的杂质和非金属夹杂物的走向逐步与变形方向一致,使之变成条状带、线状或片层状,在宏观试样上沿着变形方向呈现为一条条的细线,这就是热变形金属中的流线。有一条条流线勾画出来的这种组织称为热变形纤维组织。

由于锻造流线的出现,使金属材料的性能在不同的方向上有明显的差异。通常沿流线的方向,其抗拉强度及韧性高,而抗剪强度低。在垂直于流线方向上,抗剪强度较高,而抗拉强度较低。表 4-3 表示 $w_C = 0.45\%$ 的碳钢的力学性能与流线方向的关系。

表 4-3 碳钢($w_C = 0.45\%$)力学性能与流线方向的关系

性能 取样方向	δ_b / MPa	$\delta_{r0.2} / \text{MPa}$	$\delta / \%$	$\psi / \%$	$a_k / \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$
纵向	715	470	17.5	62.8	62
横向	675	440	10.0	31.0	30

采用正确的热加工工艺,可以使流线合理分布,以保证金属材料的力学性能。图 4.17(a)为锻造曲轴,图 4.17(b)所示为切削加工曲轴的流线分布。很明显,锻造曲轴流线分布合理,因而其力学性能将较高。在生产上,广泛采用铸型锻造方法以制造齿轮及中小型曲轴,用

局部镦粗法制造螺栓。

热处理方法是不能消除或改变工件中的流线分布的,而只能依靠适当的塑性变形来改善流线的分布。在某些场合下,不希望金属材料中出现各向异性,此时须采用不同方向的变形(如锻造时采用镦粗与拔长交替进行)以打乱流线的方向性。

4) 形成带状组织

若钢在铸态下存在严重的夹杂物偏析,或热变形加工时的温度过低,则在钢中出现沿变形方向呈带状或层状分布的显微组织,称为带状组织,如图4.18所示。带状组织使钢的性能变坏,特别是横向的塑性、韧性降低。

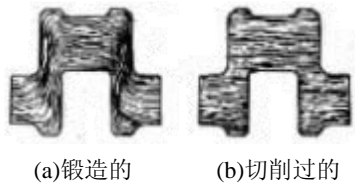


图 4.17 曲轴流线示意图

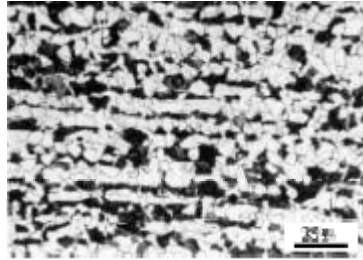


图 4.18 钢中带状组织

3. 热加工过程的控制

1) 控轧控冷技术

控制轧制是通过热轧工艺参数(加热温度、道次轧制温度、压下量)的最佳化,使奥氏体成为细晶组织的技术。控制冷却是在奥氏体相变的温度区间进行某种程度的快速冷却,使相变组织比单纯控制轧制更加微细化,它是在奥氏体状态的基础上再对被控制的奥氏体进行相变控制。

组织的控制轧制和控制冷却技术称为热控制机械技术 TMCP(Thermo Mechanical Controlled Processing)。运用控轧控冷技术能使钢材获得强度与低温韧性均高的优良性能,这已在轧钢生产上得到了广泛应用。

2) 控轧控冷工艺参数控制特点

控轧和控冷的工艺参数控制与普通热轧工艺相比具有如下特点:

① 控制钢坯加热温度。根据对钢材性能的要求来确定钢坯加热温度,对于要求温度高而韧性可以稍差的微合金钢,加热温度可以高于 1200°C 。对于韧性为主要性能指标的钢材,则必须控制其加热温度在 1150°C 以下。

② 控制最后几个轧制道次的轧制温度。一般要求终轧道次的轧制温度接近 A_3 温度,有时也将终轧温度控制在 $(\gamma + \alpha)$ 两相区内。

③ 要求在奥氏体未再结晶区域给予足够的变形量。对于微合金钢要求在 $900^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ 的总变形量大于 50%,对于普通碳钢通过多道次变形累计达到奥氏体发生再结晶。

④ 要求控制轧后的钢材冷却速度、开始快冷速度、终了快冷温度或卷取温度,以便获得必要的显微组织。通常要求轧后第一冷却阶段冷速要大,第二阶段冷速根据钢材性能要求不同而不同。

现将提高控制轧制和控制冷却钢材强韧性的各种因素整理归纳见表 4-4。

表 4-4 提高控轧、控冷钢材强韧性的因素

因素	控制途径及其行为
晶粒细化	发生奥氏体的动态再结晶和静态再结晶； 在 γ 未再结晶区轧制变形，使 γ 晶内产生变形带，促使相变细化； 控制轧后 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变时的冷却速度，防止 α 晶粒长大
析出强化	铌、钒、钛元素碳氮化物应变诱导析出
加工硬化	在 $(\gamma + \alpha)$ 两相区轧制变形时变形铁素体的回复和再结晶
相变强化	针状铁素体钢、贝氏体钢的单相强化；二相分离型相变

我国有丰富的铌、钒、钛和稀土资源，具有发展微合金钢控制轧制、控制冷却技术的广阔前途。目前每年采用控轧控冷工艺生产的钢材已经应用到造船、石油、天然气输送管线、锅炉及压力容器、汽车大梁、螺纹钢筋、轴承及钢丝绳等方面。

3) 微合金钢控轧轧制

(1) 微合金钢再结晶控轧。1995 年微合金化国际会议提出了微合金钢合金设计的新概念，其核心是奥氏体晶粒的调节，由细小奥氏体转变得到细小的铁素体晶粒，要求高的铁素体形核速率和低的晶粒长大倾向。

再结晶控轧是指在奥氏体结晶区完成钢的轧制过程，再结晶控轧的温度范围大体上正是常规轧制温度范围，每道次的压下量也在常规道次压下量的上限附近，无需很大地变动轧钢设备和轧制工艺，就能显著地再结晶细化，因为这种工艺适合我国多数轧钢厂的现状，值得推广采用。

但同常规轧制还是有很多不同：

- ① 必须对轧制过程实行全面的控制；
- ② 均热温度不能太高，以免奥氏体晶粒显著长大；
- ③ 有一个较大的再结晶区间；
- ④ 动态再结晶细化效果随温度下降而增大；
- ⑤ 保证产生再结晶的道次变量。

实际再结晶控轧微合金化钢的成分要求：

⑥ 由于微小的第二相析出质点强烈阻止再结晶，所以再结晶控轧钢中不能含有再结晶温度范围内显著脱溶的合金成分，排除 Nb(C、N)、TiC、AlN 的可能性，也不能形成 VN。

⑦ 固溶状态的溶质原子也会阻止再结晶，所以尽量避免采用 Nb、Mo、Ti 等元素。

⑧ TiN 是高温相当稳定的第二相，抑制液相形成奥氏体的长大、只有适量的 Ti(0.01%~0.02%)才能形成细小的 TiN，又能有效阻止晶粒粗化。

⑨ 氮含量以形成 TiN 为限，超过理想化学比，可能增大 VN 的应变诱导析出倾向，又会缩小钢的再结晶轧制窗口。

(2) 微合金钢正常化控轧。正常化控轧，又叫正火区控轧。这类控轧要点：

① 根据钢中微合金元素及 C、N 的含量、按固溶度积公式计算出全固溶温度，轧制的均热温度应略高于全固溶温度。

② 钢的控轧又区分为两种情况，一种有粗轧段，要保证不出现混晶，切忌粗轧在部分再结晶区进行，并在非再结晶区留下足够的变形量，以快速冷却进入正常化控轧。另一种

是单相奥氏体在非再结晶温度下轧制, 形变晶粒细化效果将取决于晶粒碎化程度, 终轧温度应该高于 A_{r3} 。两相区轧制既受到轧机负载能力的限制, 而且两相区变形虽有助于强度的提高, 但也有损于钢的韧性。

正常化控轧钢的合金设计, 主要应满足阻止奥氏体再结晶, 使钢的再结晶温度区的下限温度尽量提高, 以形成足够的非再结晶控轧的空间, 最基本的添加扩大奥氏体区的合金元素 **Mn** 和形成有效阻止晶粒长大的元素 **Ti** 和 **N**。从表 4-5 所见, **Nb** 对提高再结晶温度最有效, **V** 的作用最小。作为第二相质点 **AlN** 能产生显著的质点钉扎作用, 却不能产生有效的溶质拖拽作用, 总的效果对阻止再结晶作用并不很大。所以, 正常化控轧微合金化钢设计的思路是在低碳、锰钢的基础上, **Nb+Ti** 微合金化, 根据强度级别的要求添加少量的 **Mo**、**B**。

表 4-5 某些低碳钢的 100s 无再结晶的 $T_{NR}/^{\circ}\text{C}$

钢	100s 无再结晶的 $T_{NR}/^{\circ}\text{C}$
0.04C—0.034Nb—0.31Mo—0.115V	955
0.06C—0.040Nb—0.30Mo	940
0.05C—0.035Nb	935
0.045C—0.28Mo—0.115V	890
0.05C—0.29Mo	830
0.05C—0.115V	835

(3) 微合金化钢薄板坯连铸连轧。比较生产热轧薄规格板带的常规轧制、薄板坯连铸连轧和带钢三种方式, 唯有薄板坯连铸连轧流程可以取得投资少, 建厂周期短高效率 and 低成本的好处, 见表 4-6。而且适用于生产包括油气输送管线钢、滚型车轮用钢、深冲冷轧板原带在内的 10 多个品种。

表 4-6 连铸、薄板坯连铸和带钢连铸的比较

工 艺	生产成本	建设投资费用		中间库存	生产周期	管理费用
		按绝对总额	按每吨产品			
常规钢厂(生产热轧带钢, 以此为基础)	100	100	100	大	3 周	高
薄板坯连铸(CSP 工艺)	90~110	27~33	45~55	无	<1 周	低
带钢连铸	110~165	9~11	65~120	无	<1 周	低

当前市场急需热轧板带的品种有:

- | | |
|------------------|----------------------------------|
| ① 通用建筑焊管用钢厚度 | $\delta < 6.0\text{mm}$ |
| ② 中低压锅炉焊管用钢 | $\delta < 6.0\text{mm}$ |
| ③ 油气集输管线用钢 | $\delta < 6.0\text{mm}$ |
| ④ 轻型汽车、农用车用大梁钢板 | $\delta < 4.5\text{mm}$ |
| ⑤ 滚型车轮(轮辐、轮辋)用钢板 | $\delta < 5.0\text{mm}$ |
| ⑥ 深冲冷轧板原带 | $\delta < 2.0\text{mm}$ |
| ⑦ 轻工家电用钢 | $\delta = 0.5 \sim 1.5\text{mm}$ |

- | | |
|------------------|----------------------------------|
| ⑧ 集装箱用钢 | $\delta = 0.8 \sim 1.6\text{mm}$ |
| ⑨ 车辆用薄规格板 | $\delta = 0.8 \sim 2.0\text{mm}$ |
| ⑩ 搪瓷产品用板 | $\delta = 1.0 \sim 1.5\text{mm}$ |
| ⑪ 一般强度造船板 (上层建筑) | $\delta < 2.5\text{mm}$ |
| ⑫ 小型水面艇舰用高强度板 | $\delta = 2.5 \sim 5.0\text{mm}$ |
| ⑬ 潜艇用非耐压壳钢板 | $\delta = 2.5 \sim 6.0\text{mm}$ |
| ⑭ 非调质薄装甲板 | $\delta = 3.0 \sim 6.0\text{mm}$ |

(4) 微合金化钢的铁素体区轧制。热机械处理是实现钢的细晶化的有效方式之一, 几十年的技术开发对热加工四阶段的划分和作用已取得共识, 再结晶区轧制、非再结晶区轧制、两相区轧制及轧后冷却都可使钢有效地细晶化。

近几年提出铁素体轧制的工艺技术, 但有些问题必须解决:

① 较低温度下轧制对进一步强化是有效的, 但同时也带来了一些弊端, 如较大的变形抗力。组织上的混晶结构, 提高韧—脆转变温度、性能的各向异性等。

② 热机械处理可以使低碳钢得到 $3\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 的晶粒尺寸, 如果要继续细化, 则常通过增加变形道次。薄板坯连铸连轧解决了生产高效率, 但要突破压下比的障碍, 唯有向中厚度铸坯发展。

③ 市场对热轧超薄规格板带的需求十分迫切, 如果能生产出 $0.8\text{mm} \sim 1.2\text{mm}$ 的热轧带, 将产生极大的经济效益。至少可以为冷轧提供较薄的原带。

④ 提供了以热轧板替代冷轧板使用的可能性。铁素体轧制工艺的实践表现了这些考虑的正确性, 在全世界得到广泛的推广应用。工艺上有几个特征:

首先这种轧制工艺适用于低碳钢和超低碳钢, 工艺的顺利实施要求($\text{Ar}_3\text{-Ar}_1$)的窄温差易于从非再结晶区轧制跨越到铁素体区轧制。

其次, 利用了铁素体形变再结晶的轧制实现进一步的细晶化。

第三, 这类钢的铁素体轧制温度区一般为 900°C 左右, 不会造成轧制力的超载及低温轧制的一些材质上的缺陷。

微合金化钢, 尤其是 IF 钢以来一类的产品, 含碳量仅 0.002% , Nb 和 Ti 可以固定钢中的间隙原子, 形成了 TiN 、 $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ 既可以富化 $\gamma \rightarrow \alpha$ 生核, α 再结晶细化, 又有沉淀强化的作用。高强冲压用钢、冷镀热轧薄板及气瓶用钢板等都可以采用铁素体轧制工艺。

小 结

塑性变形是强化金属的重要手段。金属的塑性变形方式主要为滑移和孪生, 滑移是通过位错在滑移面上的运动来实现的。

金属经塑性变形后, 组织结构和性能都发生变化, 出现“加工硬化”现象, 强度和硬度显著提高, 塑性和韧性明显下降。

塑性变形后金属在加热时组织将依次发生回复、再结晶和晶粒长大。

金属在高温下变形抗力小, 塑性好, 易于进行变形加工。对于大尺寸或塑性不太好的金属, 生产上常在加热状态下进行塑性变形。

在金属热加工过程中, 利用控轧控冷技术, 可以获得良好匹配强韧性。
微合金钢控轧技术应用前景十分广阔。

本章习题

1. 金属塑性变形的主要方式是什么? 解释其含意。
2. 何谓滑移面和滑移方向? 它们在晶体中具体有什么特点?
3. 为什么原子密度最大的晶面比原子密度最小的晶面更容易滑移?
4. 什么是滑移系? 滑移系对金属的塑性有何影响? 体心立方、面心立方、密排六方金属, 哪种金属塑性变形能力强? 体心立方和面心立方的金属滑移系相同但面心立方金属变形能力更好, 为什么?
5. 试比较下列三种金属: α -Fe、Al、Mg 晶体的塑性好坏, 并说明原因。
6. 晶体的孪生变形与滑移变形有何区别? 为什么在一般塑性变形条件下, 锌中易出现孪晶, 纯铁中易出现滑移带?
7. 为什么室温下钢的晶粒越细, 强度、硬度越高, 塑性、韧性也越好?
8. 塑性变形使金属的组织与性能发生哪些变化?
9. 什么是加工硬化? 有何实际意义?
10. 说明冷加工后的金属在回复与再结晶两个阶段中组织及性能变化的特点。
11. 什么是回复? 回复时金属性能发生哪些变化? 有何实际意义?
12. 冷加工与热加工的纤维组织有何区别?
13. 什么是再结晶温度? 影响再结晶温度的因素有哪些?
14. 影响再结晶后晶粒大小的因素有哪些? 在生产中如何控制再结晶晶粒大小?
15. 什么是热机械控制技术?

第 5 章 钢的热处理原理

教学提示：本章主要阐明钢在加热或冷却过程中的相变规律。热处理的实质是把金属材料在固态下加热到预定的温度，保温预定的时间，然后以预定的方式冷却下来，通过这样一个工艺过程，改变金属材料内部的组织结构，从而使工件的性能发生预期的变化。热处理的目的在于改变工件的性能，即改善金属材料的工艺性能，提高金属材料的使用性能。金属材料在热处理过程中，会发生一系列的组织变化，这些转变具有严格的规律性。金属材料中组织转变的规律，就是热处理的原理。

教学要求：了解钢加热时奥氏体化的基本过程；理解过冷奥氏体等温冷却和连续冷却曲线的物理意义；熟悉影响 C 曲线形状和位置的因素，以及 C 曲线在热处理生产中的实际应用；掌握过冷奥氏体转变产物(珠光体、索氏体、屈氏体、马氏体、贝氏体)的组织特点和性能特点。

热处理(heat treatment)是一种重要的金属加工工艺，它主要是把金属材料在固态下加热、保温、冷却，以改变其组织，从而获得所需性能的一种热加工工艺。

热处理的主要目的是为了改善金属材料的性能，即改善钢的工艺性能和提高钢的机械性能和使用性能。

通过热处理可以改善金属材料的性能，所以绝大多数机械零件都要经过热处理以提高产品的质量、延长使用寿命。据统计，拖拉机、汽车零件的 70%~80%需要进行热处理；各种刀具、量具和模具 100%要进行热处理。如果将原材料在加工过程中采用的预备热处理包括进去，可以说所有的机械零件都要机械热处理。由此可见，热处理在机械工业中占有重要地位。

要了解各种热处理对钢组织与性能的影响，必须研究钢在加热和冷却过程中的相变规律。下面分别介绍钢在加热及冷却过程中组织转变规律。

5.1 钢在加热时的转变

钢的热处理，一般都必须先将钢加热至临界温度以上，获得奥氏体组织，然后再以适当方式(或速度)冷却，以获得所需要的组织和性能。通常把钢加热获得奥氏体的转变过程称为奥氏体化过程。

5.1.1 转变温度

在 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图中，共析钢在加热和冷却过程中经过 PSK 线(A_1)时，发生珠光体与奥氏体之间的相互转变，亚共析钢经过 GS 线(A_3)时，发生铁素体与奥氏体之间的相互转变，过共析钢经过 ES 线(A_{cm})时，发生渗碳体与奥氏体之间的相互转变。 A_1 、 A_3 、 A_{cm} 为钢在平衡条件下的临界点。在实际热处理生产过程中，加热和冷却不可能极其缓慢，因此上述转

变往往会产生不同程度的滞后现象。实际转变温度与平衡临界温度之差称为过热度(加热时)或过冷度(冷却时)。过热度或过冷度随加热或冷却速度的增大而增大。通常把加热时的临界温度加注下标“c”，如 A_{c1} 、 A_{c3} 、 A_{ccm} ，而把冷却时的临界温度加注下标“r”，如 A_{r1} 、 A_{r3} 、 A_{rcm} ，如图5.1所示。

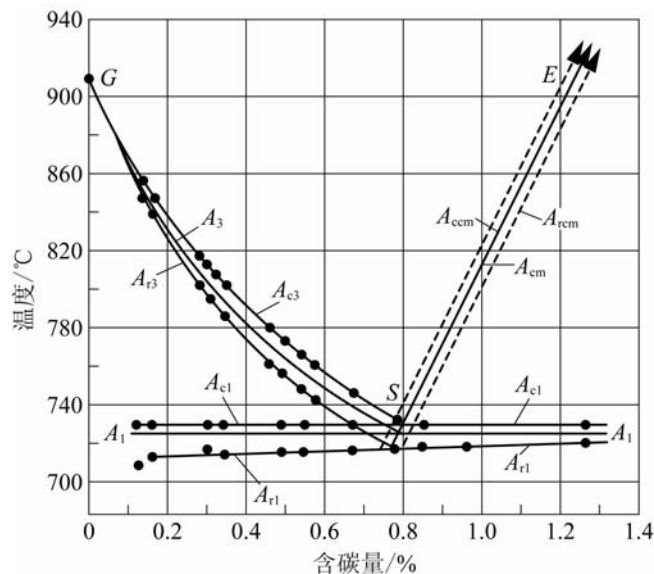


图 5.1 加热和冷却速度(0.125℃/min)对临界转变温度的影响

5.1.2 奥氏体的形成

以共析钢为例说明奥氏体的形成过程。共析钢在室温时，其平衡组织为单一珠光体，是由含碳极微的具有体心立方晶格的铁素体和含碳量很高的具有复杂斜方晶格的渗碳体所组成的两相混合物，其中铁素体是基体相，渗碳体为分散相。珠光体的平均含碳量为 0.77%。当加热至 A_{c1} 以上温度保温，珠光体将全部转变为奥氏体。而由于铁素体、渗碳体和奥氏体三者的含碳量和晶体结构都相差很大。因此，奥氏体的形成过程包括碳的扩散重新分布和铁素体向奥氏体的晶格重组，也是一个形核、长大和均匀化的过程，如图 5.2 所示。

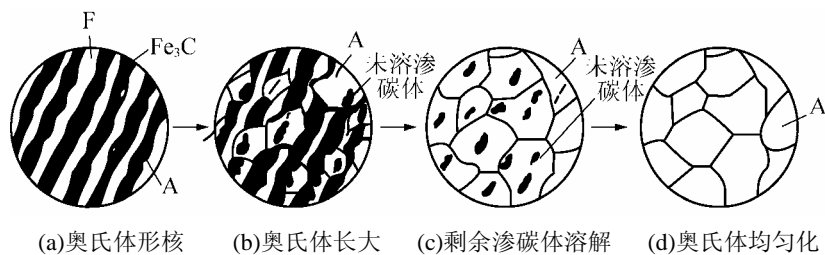


图 5.2 珠光体向奥氏体转变过程示意图

1. 奥氏体的形核

奥氏体晶核通常优先在铁素体和渗碳体的相界面上形成。这是因为在相界面上碳浓度分布不均匀，位错密度较高、原子排列不规则，晶格畸变大，处于能量较高的状态，能为产生奥氏体晶核提供浓度和结构两方面的有利条件。而奥氏体形核和液态结晶形核一样，

需要一定的结构起伏、能量起伏和浓度起伏。在铁素体和渗碳体的相界面处原子排列不规则，处于高能不稳状态，具备形核所需要的结构起伏和能量起伏条件。同时相界面处碳浓度处于铁素体和渗碳体的过渡之间，容易出现奥氏体形核所需要的浓度起伏。所以，奥氏体形核优先在相界面上形成。

2. 奥氏体晶核的长大

奥氏体形核后便开始长大。在 A_{C1} 以上的某一温度 t_1 形成奥氏体晶核。奥氏体晶核形成之后，它一面与渗碳体相邻，另一面与铁素体相邻。假定它与铁素体和渗碳体相邻的界面都是平直的，根据 Fe-Fe₃C 相图可知，奥氏体与铁素体相邻的边界处的碳浓度为 $C_{\gamma-\alpha}$ ，奥氏体与渗碳体相邻的边界处的碳浓度为 $C_{\gamma-C}$ 。此时，两个边界处于界面平衡状态，这是系统自由能最低的状态。由于 $C_{\gamma-C} > C_{\gamma-\alpha}$ ，因此，在奥氏体中出现碳的浓度梯度，并引起碳在奥氏体中不断地由高浓度向低浓度的扩散。由于扩散的结果，奥氏体与铁素体相邻的边界处碳浓度升高，而与渗碳体相邻的边界处碳浓度降低。从而破坏了相界面的平衡，使系统自由能升高。为了恢复平衡，渗碳体势必溶入奥氏体，使它们相邻界面的碳浓度恢复到 $C_{\gamma-C}$ ，与此同时，另一个界面上，发生奥氏体碳原子向铁素体的扩散，促使铁素体转变为奥氏体，使它们之间的界面恢复到 $C_{\gamma-\alpha}$ ，从而恢复界面的平衡，降低系统的自由能。这样，奥氏体的两个界面就向铁素体和渗碳体两个方向推移，奥氏体便长大。由于奥氏体中碳的扩散，不断打破相界面平衡，又通过渗碳体和铁素体向奥氏体转变而恢复平衡的过程循环往复地进行，奥氏体便不断地向铁素体和渗碳体中扩展，逐渐长大。另一方面，由于在铁素体内，铁素体与渗碳体和铁素体与奥氏体接触的两个界面之间也存在着碳浓度差 $C_{F-C} - C_{F-\gamma}$ ，因此，碳在奥氏体中扩散的同时，在铁素体中也进行着扩散。由于扩散的结果，促使铁素体向奥氏体转变，从而促进奥氏体长大。

3. 残留渗碳体的溶解

铁素体、渗碳体、奥氏体三相比较而言，铁素体的碳浓度和晶体结构与奥氏体相近，所以铁素体先于渗碳体消失。因此，奥氏体形成后，仍有未溶解的渗碳体存在，随着保温时间的延长，未溶渗碳体将继续溶解，直至全部消失。

4. 奥氏体成分均匀化

当残留渗碳体全部溶解完时，原渗碳体存在的地方含碳量比原铁素体存在的地方含碳量要高，所以需要继续延长保温时间，让碳原子充分扩散，才能使奥氏体的含碳量处处均匀。

5.1.3 影响奥氏体转变速度的因素

奥氏体的形成是通过形核和长大过程进行的，整个过程受原子扩散控制。因此，一切影响扩散、影响形核与长大的因素都影响奥氏体的形成速度。主要因素如加热温度、原始组织和化学成分等。

1. 加热温度的影响

加热温度越高则奥氏体形成的速度就越快。这是因为加热温度高(即过热度大)，则奥氏体形核率及长大速率都迅速增大，原子扩散能力也在增强，促进了渗碳体的溶解和铁素

体的转变。

① 加热温度必须高于 A_{C1} 点，珠光体才能向奥氏体转变。转变需要一段孕育期以后才能开始，而且温度越高，孕育期越短。

② 转变温度越高，奥氏体的形成速度越快，转变所需要的时间越短。这是由两方面原因造成的。一方面，温度越高则奥氏体与珠光体的自由能差越大，转变的推动力越大，另一方面，温度越高则原子扩散越快，因而碳的重新分布与铁的晶格改变越快，所以，使奥氏体的形核、长大、残余渗碳体的溶解及奥氏体的均匀化都进行得越快。可见，同样一个奥氏体化状态，既可通过较低温度较长时间的加热得到，也可由较高温度较短时间的加热得到。因此，在制定加热工艺时，应全面考虑温度和时间的影响。

2. 加热速度的影响

在连续升温加热时，加热速度对奥氏体化过程有重要影响，加热速度越快，则珠光体的过热度越大，转变的开始温度 A_{C1} 越高，终了温度也越高。但转变的孕育期越短，转变所需的时间也就越短。

3. 化学成分的影响

一方面，钢中含碳量越高，奥氏体的形成速度越快。这是因为随含碳量增加，渗碳体的数量相应地增加，铁素体和渗碳体相界面的面积增加，因此增加了奥氏体形核的部位，增大奥氏体的形核率。同时，碳化物数量增加，又使碳的扩散距离减小，以及随奥氏体中含碳量增加，碳和铁原子的扩散系数将增大，从而增大奥氏体的长大速度。

另一方面，钢中加入合金元素，并不改变珠光体向奥氏体转变的基本过程。但是，合金元素对于奥氏体化过程的进行速度有重要影响，一般都使之减慢。

合金元素影响的原因如下：

(1) 合金元素会改变钢的平衡临界点：如镍、锰、铜等都使临界点降低，而铬、钨、钒、硅等则使之升高。因此，在同一温度奥氏体化时，与碳素钢相比合金元素改变了过热度，因而也就改变了奥氏体与珠光体的自由能差，这对于奥氏体的形核与长大都有重要影响。

(2) 合金元素在珠光体中的分布是不均匀的：如铬、钼、钨、钒、钛等能形成碳化物的元素，主要存在于共析碳化物中，镍、硅、铝等不形成碳化物的元素，主要存在于共析铁素体中。因此，合金钢奥氏体化时，除了必须进行碳的扩散重新分布外，还必须进行合金元素的扩散重新分布。可是，合金元素的扩散速度比碳原子要慢得多，所以合金奥氏体的均匀化要缓慢得多。

(3) 某些合金元素会影响碳和铁的扩散速度：如铬、钼、钨、钒、钛等都显著减慢碳的扩散，钴、镍等则加速碳的扩散，硅、铝、锰等影响不大。

(4) 极易形成碳化物的元素：如钛、钒、锆、铌、钼、钨等，会形成特殊碳化物，其稳定性比渗碳体高，很难溶入奥氏体，必须进行较高温度较长时间加热才能完全溶解。总之，合金钢的奥氏体化速度一般都比碳素钢慢，特别是高合金钢更要慢得多。

4. 原始组织的影响

在化学成分相同的情况下，随原始组织中碳化物分散度的增大，不仅铁素体和渗碳体相界面增多，加大了奥氏体的形核率；而且由于珠光体片层间距减小，使奥氏体中的碳浓

度梯度增大，这些都使奥氏体的长大速度增加。因此，钢的原始组织越细，则奥氏体的形成速度越快。

5.1.4 奥氏体的晶粒度及其影响因素

奥氏体的晶粒大小对钢的冷却转变及转变产物的组织和性能都有重要的影响，同时也影响工艺性能。例如，细小的奥氏体晶粒淬火所得到的马氏体组织也细小，这不仅可以提高钢的强度与韧性，还可降低淬火变形、开裂倾向。目前，细化晶粒已经成为强化金属材料的重要方法。根据奥氏体的形成过程及长大倾向，奥氏体的晶粒度可以用起始晶粒度、实际晶粒度和本质晶粒度等描述。

1. 起始晶粒度

钢加热时，当珠光体刚刚转变为奥氏体时，奥氏体晶粒大小叫起始晶粒度，此时的晶粒一般均较细小，若温度提高或时间延长，晶粒会长大。

2. 实际晶粒度

奥氏体的起始晶粒形成后，如果继续在临界点以上升温或保温，晶粒就会自动长大起来。这是因为，晶粒越细小则晶界面积越大，总的界面能也越大，所以，细晶粒状态的自由能高于粗晶粒状态的自由能。晶粒长大能使自由能降低，所以晶粒总要自发长大。显然，晶粒长大的推动力是界面能的降低，而晶粒长大的阻力来自第二相的阻碍等作用。晶粒长大是依靠原子扩散与晶界推移，由大晶粒吞并小晶粒而进行的。温度越高，时间越长，晶粒就长得越大。在每一个具体加热条件下所得到的奥氏体晶粒大小，称为奥氏体的“实际晶粒度”。即实际晶粒度为在具体的加热条件下加热时，所得到奥氏体的实际晶粒大小。它直接影响钢在冷却以后的性能。

3. 本质晶粒度

生产中发现，有的钢材加热时奥氏体晶粒很容易长大，而有的钢材就不容易长大，这说明不同的钢材的晶粒长大倾向是不同的。本质晶粒度就是反映钢材加热时奥氏体晶粒长大倾向的一个指标。凡是奥氏体晶粒容易长大的钢就称为“本质粗晶粒钢”，反之，奥氏体晶粒不容易长大的钢则称为“本质细晶粒钢”。随着加热温度升高，本质粗晶粒钢的奥氏体晶粒一直长大，逐渐粗化。本质细晶粒钢则不然，在一定温度以下加热时，奥氏体晶粒长大很缓慢，一直保持细小晶粒。可是，超过一定温度以后，晶粒急剧长大，突然粗化。这个晶粒开始强烈长大的温度称为“晶粒粗化温度”。本质细晶粒钢只有在晶粒粗化温度以下加热时，晶粒才不容易长大，超过这一温度以后，便与本质粗晶粒钢没有什么区别了。

本质晶粒度是根据冶金部的部颁标准 YB27—77《钢的晶粒度测定法》的规定来测定的，即将钢在 $(930 \pm 10^\circ\text{C})$ 保温 3h~8h 冷却后测定奥氏体晶粒大小称为本质晶粒度。通常是在放大 100 倍的情况下，与标准晶粒度等级图(见图 5.3)进行比较评级。晶粒度是 1 级~4 级的定为本质粗晶粒钢，5 级~8 级的定为本质细晶粒钢。

钢的本质晶粒度决定于钢的成分和冶炼条件。一般来说，能用铝脱氧的钢都是本质细晶粒钢，不用铝而用硅、锰脱氧的钢则为本质粗晶粒钢。含有钛、锆、钒、铌、钼、钨等合金元素的钢也是本质细晶粒钢。这是因为铝、钛、锆等元素在钢中会形成分布在晶界上

的超细的化合物颗粒,如 AlN 、 Al_2O_3 、 TiC 、 ZrC 等,它们稳定性很高,不容易聚集;也不容易溶解,能阻碍晶粒长大。但是,当温度超过晶粒粗化温度以后,由于这些化合物的聚集长大,或者溶解消失,失去阻碍晶界迁移的作用,奥氏体晶粒便突然长大起来。在本质粗晶粒钢中不存在这些化合物微粒,晶粒长大不受阻碍,从而随温度升高而逐渐粗化。钢的本质晶粒度在热处理生产中具有很重要的意义。因为,有些热处理工艺,如渗碳、渗金属等工艺,必须在高温进行长时间加热才能实现,这时若采用本质细晶粒钢,就能防止工件心部和表层过热,渗后就能直接进行淬火。若用本质粗晶粒钢就会严重过热。此外,本质细晶粒钢焊接时,焊缝热影响区的过热程度也比本质粗晶粒钢轻微得多。

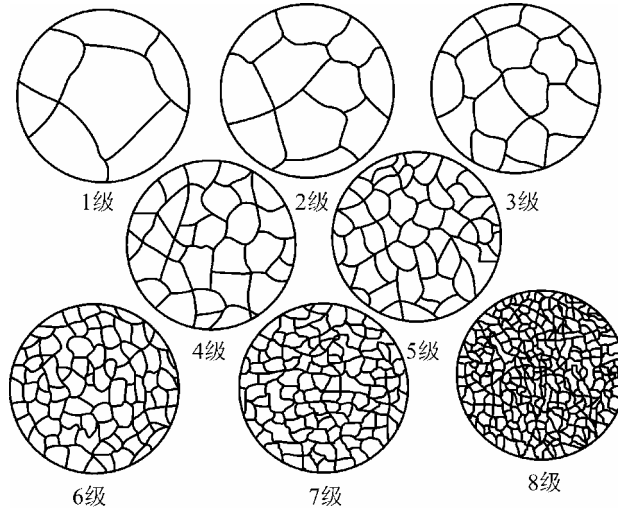


图 5.3 标准晶粒度等级示意图

奥氏体晶粒长大基本上是一个奥氏体晶界迁移的过程,其实质是原子在晶界附近的扩散过程。所以一切影响原子扩散迁移的因素都能影响奥氏体晶粒长大。首先,奥氏体形成后随着加热温度升高和保温时间延长,晶粒急剧长大;其次,加热速度越大,奥氏体转变时的过热度越大,奥氏体的实际形成温度越高,则奥氏体的形核率越高,起始晶粒越细;第三,钢中含碳量在一定范围之内,随含碳量的增加,奥氏体晶粒长大的倾向增大,但是含碳量超过某一限度时,奥氏体晶粒反而变得细小。这是因为随着含碳量的增加,碳在钢中的扩散速度以及铁的自扩散速度均增加,故加速了奥氏体晶粒长大的倾向性。但是,当含碳量超过一定限度以后,钢中出现二次渗碳体,随着含碳量的增加,二次渗碳体数量增多,渗碳体可以阻碍奥氏体晶界的移动,故奥氏体晶粒反而细小;第四,钢中加入适量的形成难熔化合物的合金元素,如 Ti 、 Zr 、 V 、 Al 、 Nb 、 Ta 等,强烈地阻碍奥氏体晶粒长大,使奥氏体晶粒粗化温度升高,因为这些元素是强碳、氮化合物形成元素,在钢中能形成熔点高、稳定性强、弥散的碳化物或氮化物,阻碍晶粒长大。

5.2 钢在冷却时的转变

奥氏体化后的钢只有通过适当的冷却,才能得到所需要的组织和性能。所以,冷却是热处理的关键工序,它决定着钢在热处理后的组织和性能。

奥氏体经过不同的冷却后,性能明显不同,强度相差几倍。其原因是不同冷却速度下,奥氏体的过冷度不同,转变产物的组织不同,所以工件性能各异。

5.2.1 过冷奥氏体的等温转变

生产中冷却的方式是多种多样的。经常采用的有两种:一种是等温冷却,如等温淬火、等温退火等。它是将奥氏体化后的钢由高温快速冷却到临界温度以下某一温度,保温一段时间以进行等温转变,然后再冷却到室温,如图 5.4 中的曲线 1 所示;另外一种连续冷却,如炉冷、空冷、油冷、水冷等。它是将奥氏体化后的钢连续从高温冷却到室温,使奥氏体在一个温度范围内发生连续转变。如图 5.4 中曲线 2 所示。奥氏体冷至临界温度以下,处于热力学不稳定状态,经过一定孕育期后,才可转变。这种在临界点以下尚未转变的处于不稳定状态的奥氏体称为过冷奥氏体(supercooling austenite)。

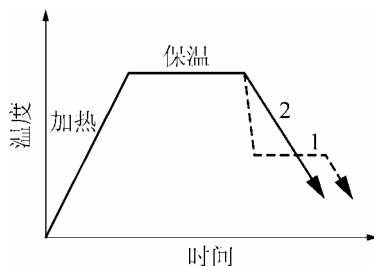


图 5.4 奥氏体不同冷却方式示意图

1—等温冷却 2—连续冷却

1. 过冷奥氏体等温转变曲线(isothermal transformation curve)

过冷奥氏体等温转变曲线可综合反映过冷奥氏体在不同过冷度下的等温转变过程:转变开始和转变终了时间、转变产物的类型以及转变量与时间、温度之间的关系等。因其形状通常像英文字母“C”,故俗称其为C曲线,亦称为TTT图。

1) 过冷奥氏体等温转变曲线的建立

由于过冷奥氏体在转变过程中不仅有组织转变和性能变化,而且有体积膨胀和磁性转变,因此可以采用膨胀法、磁性法、金相—硬度法等来测定过冷奥氏体等温转变曲线。现以金相—硬度法为例介绍共析钢过冷奥氏体等温转变曲线的建立过程。

将共析钢加工成圆片状试样($\phi 10 \times 1.5\text{mm}$),并分成若干组,每组试样 5 个~10 个。首先选一组试样加热至奥氏体化后,迅速转入 A_1 以下一定温度的熔盐浴中等温,各试样停留不同时间之后,逐个取出试样,迅速淬入盐水中激冷,使尚未分解的过冷奥氏体变为马氏体,这样在金相显微镜下就可观察到过冷奥氏体的等温分解过程,记下过冷奥氏体向其他组织转变开始的时间和转变终了的时间;显然,等温时间不同,转变产物量就不同。一般将奥氏体转变量为 1%~3%所需的时间定为转变开始时间,而把转变量为 98%所需的时间定为转变终了的时间。由一组试样可以测出一个等温温度下转变开始和转变终了的时间,根据需要也可以测出转变量为 20%、50%、70%等的时间。多组试样在不同等温温度下进行试验,将各温度下的转变开始点和终了点都绘在温度—时间坐标系中,并将不同温度下的转变开始点和转变终了点分别连接成曲线,就可以得到共析钢的过冷奥氏体等温转

变曲线,如图 5.5 所示。C 曲线中转变开始线与纵轴的距离为孕育期,标志着不同过冷度下过冷奥氏体的稳定性,其中以 550°C 左右共析钢的孕育期最短,过冷奥氏体稳定性最低,称为 C 曲线的“鼻尖”。

2) 过冷奥氏体等温转变曲线的分析

图 5.5 中最上面一条水平虚线表示钢的临界点 $A_1(723^{\circ}\text{C})$,即奥氏体与珠光体的平衡温度。图中下方的一条水平线 $M_s(230^{\circ}\text{C})$ 为马氏转变开始温度, M_s 以下还有一条水平线 $M_f(-50^{\circ}\text{C})$ 为马氏体转变终了温度。 A_1 与 M_s 线之间有两条 C 曲线,左侧一条为过冷奥氏体转变开始线,右侧一条为过冷奥氏体转变终了线。 A_1 线以上是奥氏体稳定区。 M_s 线至 M_f 线之间的区域为马氏体转变区,过冷奥氏体冷却至 M_s 线以下将发生马氏体转变。过冷奥氏体转变开始线与转变终了线之间的区域为过冷奥氏体转变区,在该区域过冷奥氏体向珠光体或贝氏体转变。在转变终了线右侧的区域为过冷奥氏体转变产物区。 A_1 线以下, M_s 线以上以及纵坐标与过冷奥氏体转变开始线之间的区域为过冷奥氏体区,过冷奥氏体在该区域内不发生转变,处于亚稳定状态。在 A_1 温度以下某一确定温度,过冷奥氏体转变开始线与纵坐标之间的水平距离为过冷奥氏体在该温度下的孕育期,孕育期的长短表示过冷奥氏体稳定性的高低。在 A_1 以下,随等温温度降低,孕育期缩短,过冷奥氏体转变速度增大,在 550°C 左右共析钢的孕育期最短,转变速度最快。此后,随等温温度下降,孕育期又不断增加,转变速度减慢。过冷奥氏体转变终了线与纵坐标之间的水平距离则表示在不同温度下转变完成所需要的总时间。转变所需的总时间随等温温度的变化规律也和孕育期的变化规律相似。因为过冷奥氏体的稳定性同时由两个因素控制:一个是旧相与新相之间的自由能差 ΔG ;另一个是原子的扩散系数 D 。等温温度越低,过冷度越大,自由能差 ΔG 也越大,则加快过冷奥氏体的转变速度;但原子扩散系数却随等温温度降低而减小,从而减慢过冷奥氏体的转变速度。高温时,自由能差 ΔG 起主导作用;低温时,原子扩散系数起主导作用。处于“鼻尖”温度时,两个因素综合作用的结果,使转变孕育期最短,转变速度最大。

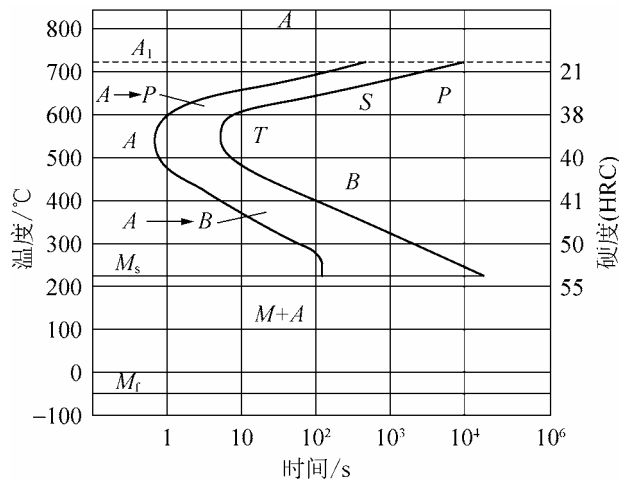


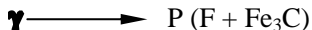
图 5.5 共析钢的过冷奥氏体等温转变曲线

2. 过冷奥氏体等温转变产物的组织形态及其性能

以共析钢为例，在不同的过冷度下，奥氏体大体将发生三种不同类型组织的转变，即珠光体转变(高温区转变)、贝氏体转变(中温区转变)和马氏体转变(低温区转变)。

1) 珠光体转变(pearlite transformation)

共析成分的过冷奥氏体从 A_1 以下至 C 曲线的“鼻尖”以上，即 $A_1 \sim 550^\circ\text{C}$ 温度范围内会发生 $\gamma \rightarrow \text{P}$ ，其反应是：



奥氏体向珠光体转变过程也是形核、长大的过程，如图 5.6 所示。当奥氏体过冷到 A_1 以下时，首先在奥氏体晶界上产生渗碳体晶核，通过原子扩散，渗碳体依靠周围奥氏体供应碳原子长大，同时由于渗碳体两边奥氏体含碳量降低，从而为铁素体的形核创造了条件，使两边的奥氏体转变成为铁素体。

铁素体含碳量甚微($w_c < 0.0218\%$)，所以 F 长大过程中又将过剩的碳排挤到相邻的奥氏体中去，使相邻奥氏体含碳量增高，又为产生新的渗碳体创造了条件。如此交替进行下去，奥氏体最终全部转变为铁素体和渗碳体片层相间的珠光体组织。珠光体转变是全扩散型转变，即铁原子和碳原子均进行扩散运动。

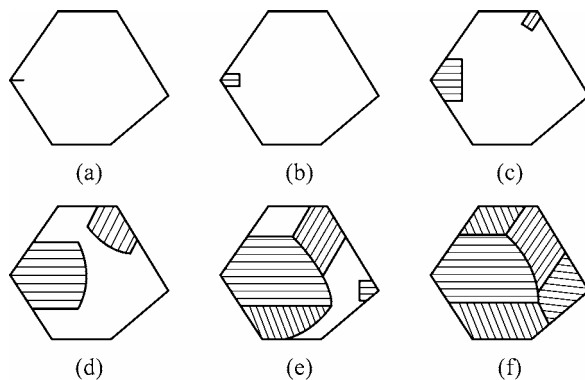


图 5.6 片状珠光体形成示意图

等温形成片层状铁素体和渗碳体的机械混合物，统称为珠光体(pearlite)，用“P”表示。研究发现，等温温度越低，片层越细，强度硬度越高，塑性韧性越好。

在过冷度很小时($A_1 \sim 650^\circ\text{C}$)，会形成层片较粗大的组织，硬度 10HRC \sim 20HRC；称为珠光体(P)，在低倍的金相显微镜下就可观察清楚。

在过冷度稍大时($650^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$)，会得到层片较薄的细珠光体组织(S——细珠光体)，硬度 20HRC \sim 30HRC；称为“索氏体”(sorbite)，用“S”表示。它在 1000 \sim 1500 倍的光学显微镜下，才能分辨清楚。

在过冷度很大时($600^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$)，得到层片极细的组织(T——极细珠光体)，硬度 30HRC \sim 40HRC；它称为屈氏体(troostite)，用“T”示。它只有在 10000 \sim 15000 倍的电镜下才能分辨出来。

需要指出，珠光体、索氏体和屈氏体都是由渗碳体和铁素体组成的层片状机械混合物，只是由于层片的大小不同，也就决定了它们的机械性能各异。表 5-1 给出了共析钢的珠光体转变产物的类型、形成温度、层片间距及硬度等，以供参考。

表 5-1 共析钢的珠光体转变产物

组织类型	形成温度/℃	层片间距/ μm	硬度/HRC
珠光体(P)	$A_1 \sim 650$	>0.4	5~27
索氏体(S)	650~600	0.4~0.2	27~33
屈氏体(T)	600~550	<0.2	33~43

如果渗碳体以颗粒状态分布在铁素体基体内, 这种组织称为粒状珠光体, 也称为球化体。在退火状态下, 对于相同含碳量的钢材, 粒状珠光体比片状珠光体具有较少的相界面, 其硬度、强度较低, 而塑性、韧性较高。实践表明, 具有粒状珠光体的钢材, 其切削加工性、淬火工艺性等都比片状珠光体好。

2) 贝氏体转变(bainite transformation)

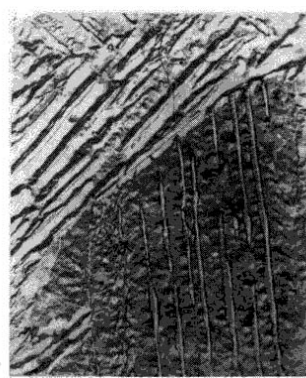
把共析奥氏体过冷到 C 曲线“鼻子”以下至 M_s 线之间, 即 $230^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 之间, 将发生 $\gamma \rightarrow \text{B}$ 的转变。贝氏体是由含碳过饱和的铁素体与渗碳体组成的两相混合物。在贝氏体转变中, 由于转变时过冷度很大, 没有铁原子的扩散, 而是靠切变进行奥氏体向铁素体的点阵转变, 并由碳原子的短距离“扩散”进行碳化物的沉淀析出。因此, 贝氏体转变的机理, 转变产物的组织形态都不同于珠光体转变。

(1) 贝氏体的组织形态。贝氏体有三种常见的组织形态, 即上贝氏体、下贝氏体和粒状贝氏体。

① 上贝氏体(upper bainite)。过冷奥氏体在 $350^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 之间转变将得到羽毛状的组织, 称此为上贝氏体, 用 “ $B_{\text{上}}$ ” 表示其硬度 $40\text{HRC} \sim 45\text{HRC}$ 。钢中的上贝氏体为成束分布、平行排列的铁素体和夹于其间的断续的条状渗碳体的混合物。在中、高碳钢中, 当上贝氏体形成量不多时, 在光学显微镜下可以观察到成束排列的铁素体条自奥氏体晶界平行伸向晶内, 具有羽毛状特征, 条间的渗碳体分辨不清, 如图 5.7(a)所示。在电子显微镜下可以清楚地看到在平行的条状铁素体之间常存在断续的、粗条状的渗碳体, 如图 5.7(b)所示。上贝氏体中铁素体的亚结构是位错, 其密度为 $10^8/\text{cm}^2 \sim 10^9/\text{cm}^2$, 比板条马氏体低 2 个~3 个数量级。随着形成温度降低, 位错密度增大。



(a) 光学显微组织 500×



(b) 电子显微组织 4000×

图 5.7 上贝氏体显微组织

在一般情况下,随含碳量的增加,上贝氏体中的铁素体条增多、变薄,渗碳体数量亦增多、变细。上贝氏体的形态还与转变温度有关,随转变温度降低,上贝氏体中铁素体条变薄,渗碳体细化。

在上贝氏体中的铁素体条间还可能存在未转变的残余奥氏体。尤其是当钢中含有 Si、Al 等元素时,由于 Si、Al 能使奥氏体的稳定性增加,抑制渗碳体析出,故使残余奥氏体的数量增多。

② 下贝氏体(lower bainite)。下贝氏体形成于贝氏体转变区的较低温度范围,中、高碳钢为 $350^{\circ}\text{C} \sim M_s$ 之间。典型的下贝氏体是由含碳过饱和的片状铁素体和其内部沉淀的碳化物组成的机械混合物。下贝氏体的空间形态呈双凸透镜状,与试样磨面相交呈片状或针状。在光学显微镜下,当转变量不多时,下贝氏体呈黑色针状或竹叶状,针与针之间呈一定角度,如图 5.8(a)所示。下贝氏体可以在奥氏体晶界上形成,但更多的是在奥氏体晶粒内部形成。在电子显微镜下可以观察到下贝氏体中碳化物的形态,它们细小、弥散,呈粒状或短条状,沿着与铁素体长轴成 $55^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 角取向平行排列,如图 5.8(b)所示。下贝氏体中铁素体的亚结构为位错,其位错密度比上贝氏体中铁素体的高。下贝氏体的铁素体内含有过饱和的碳,其固溶量比上贝氏体高,并随形成温度降低而增大。由于细小碳化物弥散分布于铁素体针内,针状铁素体又有一定过饱和度,因此弥散强化和固溶强化使下贝氏体具有较高的强度、硬度和良好的塑韧性,即具有较优良的综合力学性能。

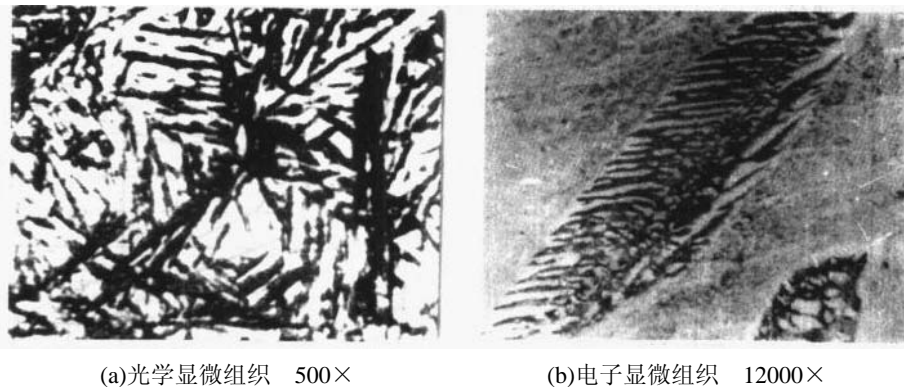


图 5.8 下贝氏体显微组织

③ 粒状贝氏体。粒状贝氏体是近年来在一些低碳或中碳合金钢中发现的一种贝氏体组织。粒状贝氏体形成于上贝氏体转变区上限温度范围内。粒状贝氏体的组织如图 5.9 所示。其组织特征是在粗大的块状或针状铁素体内或晶界上分布着一些孤立的小岛,小岛形态呈粒状或长条状等,很不规则。这些小岛在高温下原是富碳的奥氏体区,其后的转变可能有三种情况:分解为铁素体和碳化物,形成珠光体;发生马氏体转变;富碳的奥氏体全部保留下来。初步研究认为,粒状贝氏体中铁素体的亚结构为位错,但其密度不大。大多数结构钢,不管是连续冷却还是等温冷却,只要冷却过程控制在一定温度范围内,都可以形成粒状贝氏体。

(2) 贝氏体的机械性能。贝氏体的机械性能主要决定于其组织形态。由于上贝氏体的形成温度较高,铁素体条粗大,碳的过饱和度低,因而强度和硬度较低。另外,碳化物颗粒粗大,且呈断续条状分布于铁素体条间,铁素体条和碳化物的分布具有明显的方向性,

这种组织形态使铁素体条间易于产生脆断,同时铁素体条本身也可能成为裂纹扩展的路径,所以上贝氏体的冲击韧性较低。越是靠近贝氏体区上限温度形成的上贝氏体,韧性越差,强度越低。因此,在工程材料中一般应避免上贝氏体组织的形成。

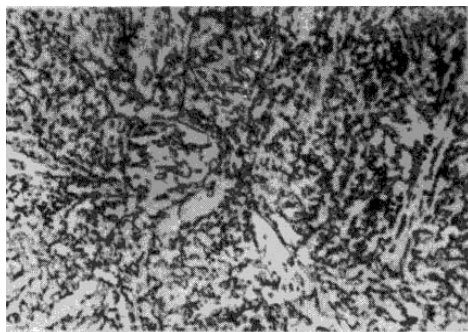


图 5.9 粒状贝氏体显微组织 1000X

下贝氏体中铁素体针细小、分布均匀,在铁素体内又沉淀析出大量细小、弥散的碳化物,而且铁素体内含有过饱和的碳及很高密度的位错,因此下贝氏体不但强度高,而且韧性也好,即具有良好的综合机械性能,缺口敏感性和脆性转折温度都较低,是一种理想的组织。在生产中以获得下贝氏体组织为目的的等温淬火工艺得到了广泛的应用。

粒状贝氏体组织中,在颗粒状或针状铁素体基体中分布着许多小岛,这些小岛无论是残余奥氏体、马氏体,还是奥氏体的分解产物都可以起到复相强化作用。粒状贝氏体具有较好的强韧性,在生产中已经得到应用。

(3) 贝氏体转变的特点。由于贝氏体转变是发生在珠光体与马氏体转变之间的中温区,铁和合金元素的原子已难以进行扩散,但碳原子还具有一定的扩散能力。这就决定了贝氏体转变兼有珠光体转变和马氏体转变的某些特点。与珠光体转变相似,贝氏体转变过程中发生碳在铁素体中的扩散;与马氏体转变相似,奥氏体向铁素体的晶格改组是通过共格切变方式进行的。因此,贝氏体转变是一个有碳原子扩散的共格切变过程。

3) 马氏体转变(martensite transformation)

钢从奥氏体状态快速冷却,抑制其扩散性分解,在较低温度下(低于 M_s 点)发生的转变为马氏体转变。马氏体转变属于低温转变,转变产物为马氏体组织。马氏体(martensite)是碳在 α -Fe 中的过饱和固溶体,用符号“M”表示。钢中马氏体的组织形态分为板条马氏体(lath martensite)和片状马氏体(acicular martensite),高硬度是马氏体性能的主要特点,马氏体强化的主要原因是过饱和碳引起的晶格畸变,即固溶强化,此外,马氏体转变过程中产生大量的晶体缺陷(如位错、孪晶)所引起的组织细化以及过饱和碳以弥散碳化物形式的析出等都对马氏体强化有不同程度的贡献。马氏体转变是钢件热处理强化的主要手段。由于马氏体转变发生在较低温度下,此时,铁原子和碳原子都不能进行扩散,马氏体转变过程中的铁原子的晶格改组是通过切变方式完成的,因此,马氏体转变是典型的非扩散型相变。

(1) 马氏体的组织形态和晶体结构。研究表明,马氏体的组织形态有多种多样,其中板条马氏体和片状马氏体最为常见。

① 板条马氏体。板条马氏体是低、中碳钢及马氏体时效钢、不锈钢等铁基合金中形成

的一种典型马氏体组织。图 5.10 是低碳钢中的板条马氏体组织,是由许多成群的、相互平行排列的板条所组成,故称为板条马氏体。板条马氏体的空间形态是扁条状的。每个板条为一个单晶体,它们之间一般以小角晶界相间,一个板条的尺寸约为 $0.5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ 。相邻的板条之间往往存在厚度为 $10\text{nm}\sim 20\text{nm}$ 的薄壳状的残余奥氏体,残余奥氏体的含碳量较高,也很稳定,它们的存在对钢的力学性能产生有益的影响。许多相互平行的板条组成一个板条束,一个奥氏体晶粒内可以有几个板条束(通常 3 个~5 个)。板条马氏体的亚结构是位错,故又称位错马氏体,其位错密度是 $10^{11}/\text{cm}^2\sim 10^{12}/\text{cm}^2$ 。

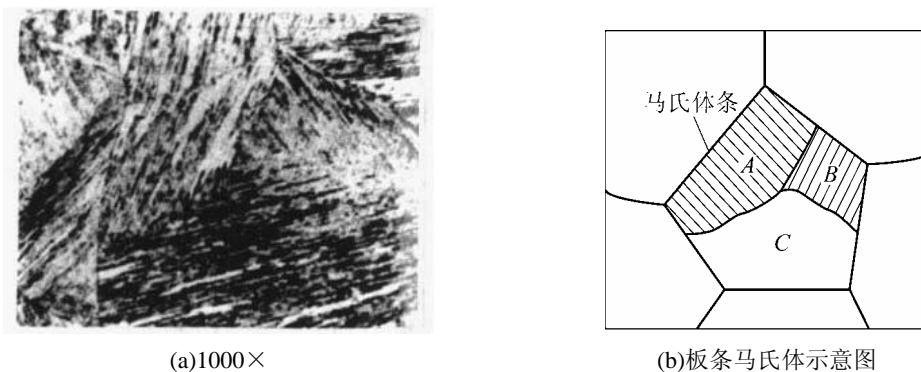


图 5.10 低碳马氏体的组织形态

② 片状马氏体。片状马氏体是在中、高碳钢及 $w_{\text{Ni}} > 29\%$ 的 Fe-Ni 合金中形成的一种典型马氏体组织。高碳钢中典型的片状马氏体组织如图 5.11 所示。

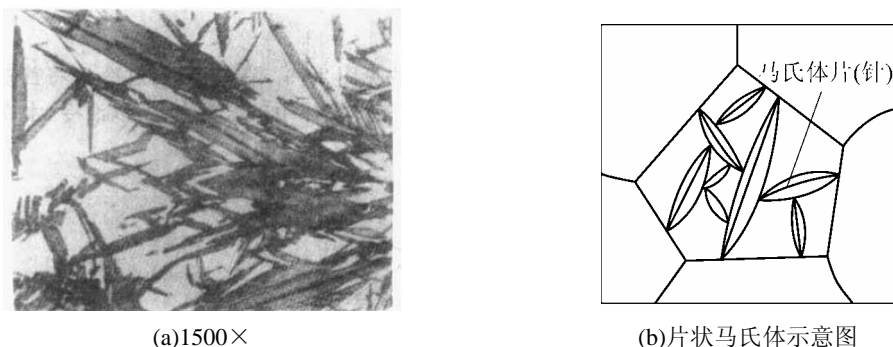


图 5.11 高碳马氏体的组织形态

片状马氏体的空间形态呈双凸透镜状,由于与试样磨面相截,在光学显微镜下则呈针状或竹叶状,故又称为针状马氏体。如果试样磨面恰好与马氏体片平行相切,也可以看到马氏体的片状形态。马氏体片之间互不平行,呈一定角度分布。在原奥氏体晶粒中首先形成的马氏体片贯穿整个晶粒,但一般不穿过晶界,将奥氏体晶粒分割。马氏体片的周围往往存在着残余奥氏体。片状马氏体的最大尺寸取决于原始奥氏体晶粒大小,奥氏体晶粒越粗大,则马氏体片越大。若光学显微镜无法分辨最大尺寸的马氏体片时,便称为隐晶马氏体。在生产中正常淬火得到的马氏体,一般都是隐晶马氏体。

片状马氏体内部的亚结构主要是孪晶。孪晶间距为 $5\text{nm}\sim 10\text{nm}$,因此片状马氏体又称

为孪晶马氏体。但孪晶仅存在于马氏体片的中部，在片的边缘则为复杂的位错网络。

③ 影响马氏体形态的因素。实验证明，钢的马氏体形态主要取决于钢的含碳量和马氏体的形成温度，而马氏体的形成温度又主要取决于奥氏体的化学成分，即碳和合金元素的含量。其中碳的影响最大。对碳钢来说，随着含碳量的增加，板条马氏体数量相对减少，片状马氏体的数量相对增加，含碳量小于 0.2% 的奥氏体几乎全部形成板条马氏体，而含碳量大于 1.0% 的奥氏体几乎只形成片状马氏体。含碳量为 0.2%~1.0% 的奥氏体则形成板条马氏体和片状马氏体的混合组织。

一般认为板条马氏体大多在 200℃ 以上形成，片状马氏体主要在 200℃ 以下形成。含碳量为 0.2%~1.0% 的奥氏体在马氏体区较高温度先形成板条马氏体，然后在较低温度形成片状马氏体。碳浓度越高，则板条马氏体的数量越少，而片状马氏体的数量越多。溶入奥氏体中的合金元素除 Co、Al 外，大多数都使 M_s 点下降，因而都促进片状马氏体的形成。Co 虽然提高 M_s 点，但也促进片状马氏体的形成。如果在 M_s 点以上不太高的温度下进行塑性变形，将会显著增加板条马氏体的数量。

④ 马氏体的晶体结构。根据 X 射线结构分析，奥氏体转变为马氏体时，只有晶格改组而没有成分变化，在钢的奥氏体中固溶的碳全部被保留到马氏体晶格中，形成了碳在 α -Fe 中的过饱和固溶体。碳分布在 α -Fe 体心立方晶格的 c 轴上，引起 c 轴伸长， a 轴缩短，使 α -Fe 体心立方晶格发生正方畸变。因此，马氏体具有体心正方结构。轴比 c/a 称为马氏体的正方度。随含碳量增加，晶格常数 c 增加， a 略有减小，马氏体的正方度则不断增大。 c 、 a 和 c/a 与钢中的含碳量呈线性关系。合金元素对马氏体的正方度影响不大。由于马氏体的正方度取决于马氏体的含碳量，故马氏体的正方度可用来表示马氏体中碳的过饱和程度。一般说，含碳量低于 0.25% 的板条马氏体的正方度很小， $c/a \approx 1$ ，为体心立方晶格。马氏体晶体结构示意图如图 5.12 所示。

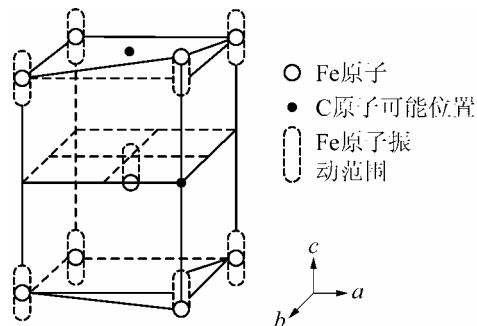


图 5.12 马氏体晶体结构示意图

(2) 马氏体的性能。

① 马氏体的硬度和强度。钢中马氏体力学性能的显著特点是具有高硬度和高强度。马氏体的硬度主要取决于马氏体的含碳量。马氏体的硬度随含碳量的增加而升高，当含碳量达到 0.6% 时，淬火钢硬度接近最大值。含碳量进一步增加，虽然马氏体的硬度会有所提高，但由于残余奥氏体量增加，反而使钢的硬度有所下降。合金元素对马氏体的硬度影响不大，

但可以提高其强度。马氏体具有高硬度、高强度的原因是多方面的,其中主要包括固溶强化、相变强化、时效强化以及晶界强化等。首先是碳对马氏体的固溶强化,过饱和的间隙原子碳在 α 相晶格中造成晶格的正方畸变,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,阻碍位错的运动,从而提高马氏体的硬度和强度;其次是相变强化,马氏体转变时,在晶体内部造成晶格缺陷密度很高的亚结构,如板条马氏体中高密度的位错、片状马氏体中的孪晶等,这些缺陷都将阻碍位错的运动,使得马氏体强化;第三,时效强化也是一个重要的强化因素。马氏体形成以后,由于一般钢的 M_s 点大都处在室温以上,因此在淬火过程中及在室温停留时,或在外力作用下,都会发生“自回火”。即碳原子和合金元素的原子向位错及其他晶体缺陷处扩散偏聚或碳化物的弥散析出,钉扎位错,使位错难以运动,从而造成马氏体时效强化;第四,原始奥氏体晶粒大小及板条马氏体束大小对马氏体强度的影响。原始奥氏体晶粒大小及板条马氏体束的尺寸对马氏体的强度也有一定的影响。原始奥氏体晶粒越细小、马氏体板条束越小,则马氏体强度越高。这是由于相界面阻碍位错的运动造成的马氏体强化。

② 马氏体的塑性和韧性。马氏体的塑性和韧性主要取决于马氏体的亚结构。片状马氏体具有高硬度、高硬度,但韧性很差,其特点是硬而脆。在具有相同屈服强度的条件下,板条马氏体比片状马氏体的韧性要好得多。其原因在于片状马氏体中微细孪晶亚结构的存在破坏了有效滑移系,使脆性增大;而板条马氏体中的高密度位错是不均匀分布的,存在低密度区,为位错提供了活动的余地,所以仍有相当好的韧性。此外,片状马氏体的碳浓度高,晶格的正方畸变大,这也使其韧性降低而脆性增大,同时,片状马氏体中存在许多显微裂纹,还存在着较大的淬火内应力,这些也都使其脆性增大。所以,片状马氏体的性能特点是硬度高而脆性大。而板条马氏体则不然,由于碳浓度低,再加上自回火,所以晶格正方度很小或没有,淬火应力也小,而且不存在显微裂纹。这些都使得板条状马氏体的韧性相当好。同时,强度、硬度也足够高。所以,板条状马氏体具有高的强韧性。

例如,含碳量为0.10%~0.25%的碳素钢及合金钢淬火形成板条马氏体的性能大致如下:

$\sigma_b = (100 \sim 150) \times 10^7 \text{ Pa}$, $\sigma_s = (80 \sim 130) \times 10^7 \text{ Pa}$, HRC: 35~50, $\delta = 9\% \sim 17\%$, $\psi = 40\% \sim 65\%$, $a_k = 60 \text{ J/cm}^2 \sim 180 \text{ J/cm}^2$ 。

共析碳钢淬火形成的片状马氏体的性能则为 $\sigma_b = 230 \times 10^7 \text{ Pa}$, $\sigma_s = 200 \times 10^7 \text{ Pa}$, HV: 900, $\delta \approx 1\%$, $\psi \approx 30\%$, $a_k \approx 10 \text{ J/cm}^2$ 。

可见,马氏体的力学性能主要取决于含碳量、组织形态和内部亚结构。板条马氏体具有优良的强韧性,片状马氏体的硬度高,但塑性、韧性差。通过热处理可以改变马氏体的形态,增加板条马氏体的相对数量,从而可显著提高钢的强韧性,这是一条充分发挥钢材潜力的有效途径。

(3) 马氏体转变的主要特点。马氏体转变,相对珠光体转变来说,是在较低的温度区域进行的,因而具有一系列特点,其中主要特点如下:

① 马氏体转变属于无扩散型转变,转变进行时,只有点阵作有规则的重构,而新相与母相并无成分的变化。

② 马氏体形成时在试样表面将出现浮凸现象,这表明马氏体的形成是以切变方式实现的,即由产生宏观变形的切变和不产生宏观变形的切变来完成的。同时马氏体和母相奥氏体之间的界面保持切变共格关系,即在界面上的原子是属于新相和母相共有,而且整个相界面是互相牵制的。这种以切变维持的共格关系也称为第二类共格关系(区别于以正应力维持的第一类共格关系)。

③ 马氏体转变的晶体学特点,是新相与母相之间保持着一定的位向关系。在钢中已观察到的有 K-S 关系、西山关系与 C-T 关系。马氏体是在母相奥氏体点阵的某一晶面上形成的,马氏体的平面或界面常常和母相的某一晶面接近平行,这个面称为惯习面。钢中马氏体的惯习面近于 $\{111\}_A$ 、 $\{225\}_A$ 和 $\{259\}_A$ 。由于惯习面的不同,常常造成马氏体组织形态的不同。

④ 马氏体转变是在一定温度范围内完成的,马氏体的形成量是温度或时间的函数。在一般合金中,马氏体转变开始后,必须继续降低温度,才能使转变继续进行,如果中断冷却,转变便告停止。但在有些合金中,马氏体转变也可以在等温条件下进行,即转变时间的延长使马氏体转变量增多。在通常冷却条件下马氏体转变开始温度 M_s 与冷却速度无关。当冷却到某一温度以下,马氏体转变不再进行,此即马氏体转变终了温度,也称 M_f 点。

⑤ 在通常情况下,马氏体转变不能进行到底,也就是说当冷却到 M_f 点温度后还不能获得 100% 的马氏体,而在组织中保留有一定数量的未转变的奥氏体,称之为残余奥氏体。淬火后钢中残余奥氏体量的多少,和 $M_s \sim M_f$ 点温度范围与室温的相对位置有直接关系,并且和淬火时的冷却速度以及冷却过程中是否停顿等因素有关。

⑥ 奥氏体在冷却过程中如在其一温度以下缓冷或中断冷却,常使随后冷却时的马氏体转变量减少,这一现象称为热陈化稳定,也称奥氏体稳定化。能引起热陈化稳定的温度上限称为 M_c 点,高于此点,缓冷或中断冷却不引起热陈化稳定。

⑦ 在某些铁系合金中发现,奥氏体冷却转变为马氏体后,当重新加热时,已形成的马氏体可以逆转变为奥氏体。这种马氏体转变的可逆性,也称逆转变。通常用 A_s 表示逆转变开始点, A_f 表示逆转变终了点。

3. 影响 C 曲线的因素

影响 C 曲线的位置和形状的因素如下。

1) 含碳量的影响

亚共析钢与过共析钢的过冷奥氏体等温转变曲线(见图 5.13、5.14)。由图可知,亚共析钢的 C 曲线比共析钢多一条先共析铁素体析出线,比过共析钢多一条二次渗碳体的析出线。

在一般热处理加热条件下,碳使亚共析钢的 C 曲线右移,使过共析钢的 C 曲线左移。

2) 合金元素的影响

除 Co 以外,钢中所有合金元素的溶入均增大过冷奥氏体的稳定性,使 C 曲线右移。不形成碳化物或弱碳化物形成元素,如 Si、Ni、Cu 和 Mn,只改变 C 曲线的位置,不改变 C 曲线的形状。碳化物形成元素如 Mo、W、V、Ti 等,当它们溶入奥氏体以后,不仅使 C 曲线的位置右移,而且使 C 曲线呈两个“鼻子”,即把珠光体转变和贝氏体转变分开,中间出现一过冷奥氏体稳定性较大的区域。

3) 加热温度和保温时间的影响

加热温度越高,保温时间越长,奥氏体越均匀,提高了过冷奥氏体的稳定性,使C曲线右移。

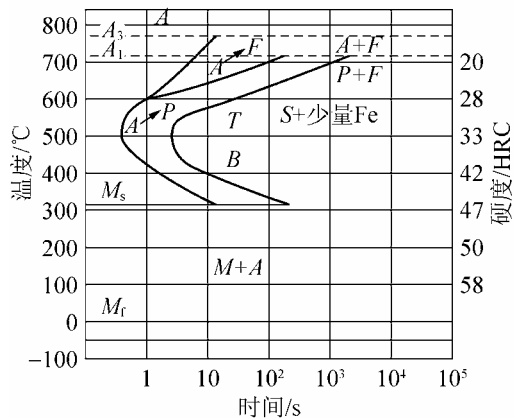


图 5.13 亚共析钢过冷奥氏体等温转变曲线

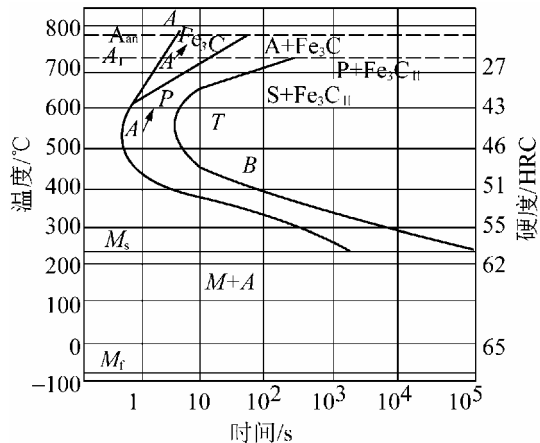


图 5.14 过共析钢过冷奥氏体等温转变曲线

5.2.2 过冷奥氏体连续冷却转变曲线

许多热处理工艺是在连续冷却过程中完成的,如炉冷退火、空冷正火、水冷淬火等。在连续冷却过程中,过冷奥氏体同样能进行等温转变时所发生的几种转变,即:珠光体转变、贝氏体转变和马氏体转变等,而且各个转变的温度区也与等温转变时的大致相同。在连续冷却过程中,不会出现新的在等温冷却转变时所没有的转变。但是,奥氏体的连续冷却转变不同于等温转变。因为,连续冷却过程要先后通过各个转变温度区,因此可能先后发生几种转变。而且,冷却速度不同,可能发生的转变也不同,各种转变的相对量也不同,因而得到的组织和性能也不同。所以,连续冷却转变就显得复杂一些,转变规律性也不像等温转变那样明显,形成的组织也不容易区分。

前边讲过,过冷奥氏体等温转变的规律可以用C曲线来表示出来。同样地,连续冷却转变的规律也可以用另一种C曲线表示出来,这就是“连续冷却C曲线”,也叫作“热动力学曲线”。根据英文名称字头,又称为“CCT(Continuous Cooling Transformation)曲线”。它反映了在连续冷却条件下过冷奥氏体的转变规律,是分析转变产物组织与性能的依据,也是制订热处理工艺的重要参考资料。20世纪50年代以后,由于实验技术的发展,才开始精确地测量许多钢的连续冷却C曲线,直接用来解决连续冷却时的转变问题。

1. 共析钢过冷奥氏体连续冷却C曲线

以共析钢为例,用若干组共析钢的小圆片试样,经同样奥氏体化以后,每组试样各以一个恒定速度连续冷却,每隔一段时间取出一个试样淬入水中,将高温分解的状态固定到室温,然后进行金相测定,求出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,便得到共析钢的连续冷却C曲线,如图5.15所示。由图可以看到,珠光体转变区由三条曲线构成,左边一条是转变开始线,右边一条是

转变終了线，下面一条是转变中止线。马氏体转变区则由两条曲线构成：一条是温度上限 M_s 线，另一条是冷速下线 V_k' 。从图可以看出：

① 当冷却速度 $V < V_k'$ 时，冷却曲线与珠光体转变开始线相交便发生 $\gamma \rightarrow P$ ，与終了线相交时，转变便告结束，形成全部的珠光体。

② 当冷速 $V_k' < V < V_k$ 时，冷却曲线只与珠光体转变开始线相交，而不再与转变終了线相交，但会与中止线相交，这时奥氏体只有一部分转变为珠光体。冷却曲线一旦与中止线相交就不再发生转变，只有一直冷却到 M_s 线以下才发生马氏体转变。并且随着冷速 V 的增大，珠光体转变量越来越少，而马氏体量越来越多。

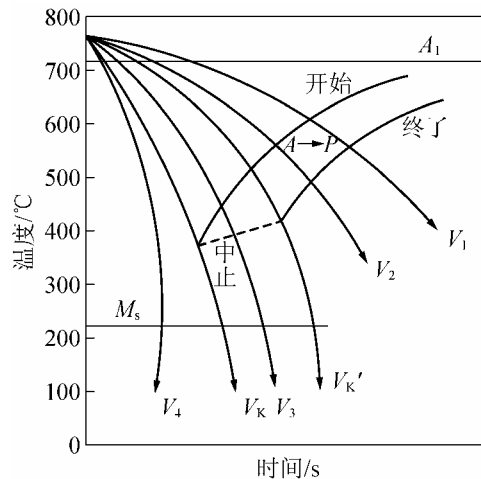


图 5.15 共析钢连续冷却 C 曲线

③ 当冷速 $V > V_k$ 时，冷却曲线不再与珠光体转变开始线相交，即不发生 $\gamma \rightarrow P$ ，而全部过冷到马氏体区，只发生马氏体转变。此后再增大冷速，转变情况不再变化。

由上面分析可见， V_k 是保证奥氏体在连续冷却过程中不发生分解而全部过冷到马氏体区的最小冷速，称为“上临界冷速”，通常也叫做“淬火临界冷速”。 V_k' 则是保证奥氏体在连续冷却过程中全部分解而不发生马氏体转变的最大冷速，称为“下临界冷速”。

④ 共析碳钢的连续冷却转变只发生珠光体转变和马氏体转变，不发生贝氏体转变，也就是说，共析碳钢在连续冷却时得不到贝氏体组织。但有些钢在连续冷却时会发生贝氏体转变，得到贝氏体组织，例如某些亚共析钢、合金钢。要注意的是，亚共析钢的连续冷却 C 曲线与共析钢的大不相同，主要是出现了铁素体的析出线 and 贝氏体转变区，还有 M_s 线右端降低等。

2. 连续冷却 C 曲线与等温冷却 C 曲线的比较

连续冷却过程可以看成是由无数个微小的等温过程组成，在经过每一个温度时都停留一个微小时间，连续冷却转变就是这些微小等温过程孕育、发生和发展的。所以说等温转变是连续冷却转变的基础。图 5.16 是共析钢连续冷却 C 曲线与等温冷却 C 曲线的比较，由图可以看出：

① 连续冷却 C 曲线位于等温 C 曲线的右下方。因为连续冷却的转变温度均比等温转

变的温度低一些, 所以连续冷却到这个温度进行转变时, 需要较长的孕育期。

② 连续冷却转变是发生在一定的温度范围内, 所以冷却转变获得的组织是不均匀的, 先转变的组织较粗, 后转变的组织较细。

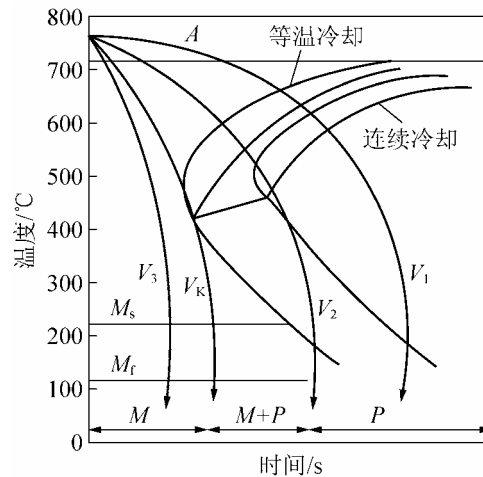


图 5.16 共析钢连续冷却 C 曲线与等温冷却 C 曲线的比较

5.2.3 过冷奥氏体转变曲线的应用

过冷奥氏体冷却转变曲线是制定热处理工艺的重要依据, 也有助于了解热处理冷却过程中钢材组织和性能的变化。

1. 等温冷却 C 曲线的应用

- ① 对于制定等温退火、等温淬火、分级淬火以及变形热处理工艺具有指导作用。
- ② 可估计钢的临界淬火冷却速度(V_k), 合理选择冷却介质。其中

$$V_k = \frac{A_1 - t_m}{1.5\tau_m}$$

式中 A_1 ——钢的临界温度;

t_m ——等温 C 曲线的鼻尖温度;

τ_m ——等温 C 曲线鼻尖孕育期时间。

③ 可以利用等温冷却 C 曲线定性地近似地分析钢在连续冷却时组织转变的情况。例如欲确定这种钢经某种冷速冷却后所得的组织和性能, 一般是将这种冷速画到该材料的 C 曲线上, 按其交点位置估计其所得组织和性能。

2. 连续冷却曲线的应用

(1) 可以定性和定量地显示钢在不同冷却速度下所获得的组织和硬度, 这对于制定和选择零件热处理工艺有实际的指导意义。

(2) 可以比较准确地定出钢的临界淬火冷却速度(V_k), 正确选择冷却介质。

(3) 利用连续冷却 C 曲线可以大致估计零件热处理后表面和内部的组织及性能。

小 结

钢的热处理原理包括钢在加热时的组织转变和钢在冷却时的组织转变。

钢在加热时奥氏体化的过程受加热速度、加热温度、合金元素及原始组织状态的影响。

过冷奥氏体的转变产物包括珠光体、贝氏体和马氏体。过冷奥氏体等温转变(TTT)曲线和连续转变(CCT)曲线对制定热处理工艺,控制组织有重要意义。

本章习题

1. 什么是钢的热处理原理?热处理目的何在?
2. 试述钢在加热和冷却时实际转变点的物理意义。
3. 共析钢的奥氏体化过程包括哪三个阶段?影响奥氏体化的因素有哪些?
4. 奥氏体晶粒大小对钢热处理后的力学性能有何影响?
5. 画出共析钢的等温转变 C 曲线,并说明曲线中各个区域和各条线的物理含义。最后试回答,以各种速度连续冷却后,能否得到贝氏体组织,为什么?
6. 列表比较珠光体、索氏体、屈氏体、上贝氏体、下贝氏体和马氏体的形成条件、相组成物、显微组织形态、硬度、塑性及韧性。

第 6 章 钢的热处理工艺

教学提示：钢的热处理是提高机械产品质量，充分发挥现有材料的潜力的重要工艺方法，是钢的热处理理论在生产实践中的具体应用。运用钢的热处理基本原理，结合 C 曲线，分析过冷奥氏体转变产物的组织和性能是掌握钢在热处理过程中工艺—组织—性能变化规律的前提。根据零件的使用条件和性能要求，结合零件的加工工艺过程，采用合理的热处理手段，是提高零件力学性能、提高零件使用寿命的必要条件。

教学要求：本章要求学生在掌握钢的热处理原理的基础上，熟悉常用热处理工艺(退火、正火、淬火、回火、表面淬火和化学热处理)的目的及其应用范围；明确热处理在机械零件加工制造过程中的地位和作用，并能合理地制定典型零件(齿轮、轴)的加工工艺路线。掌握淬透性的概念以及淬透性曲线在选材中的实际应用。

钢的热处理工艺是指根据钢在加热和冷却过程中的组织转变规律所制定的钢在热处理时具体的加热、保温和冷却的工艺参数。热处理工艺种类很多，根据加热、冷却方式及获得组织和性能的不同，钢的热处理工艺可分为：普通热处理(退火、正火、淬火和回火)、表面热处理(表面淬火和化学热处理等)及特殊热处理(形变热处理、磁场热处理等)。根据热处理在零件生产工艺流程中的位置和作用，热处理又可分为预备热处理和最终热处理。

6.1 钢的普通热处理

普通热处理主要包括退火、正火、淬火和回火，一般也称为热处理的“四把火”。普通热处理是最基本、最重要、应用最为广泛的热处理方式。通常用来改变零件整体的组织和性能。

6.1.1 退火

退火是将组织偏离平衡状态的钢加热到工艺预定的某一温度，经保温后缓慢冷却下来(一般为随炉冷却或埋入石灰中)，以获得接近平衡状态组织的热处理工艺。

根据钢的成分和退火的目的、要求不同，退火又可分为完全退火、等温退火、球化退火、再结晶退火、去应力退火等。各种退火的加热温度范围和工艺曲线如图 6.1 所示。

1. 完全退火

将钢件或毛坯加热到 A_{c3} 以上 $20^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ ，保温一段时间，使钢中组织完全转变成奥氏体后，缓慢冷却(一般为随炉冷却)到 $500^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 以下出炉，在空气中冷却下来。所谓“完全”是指加热时获得完全的奥氏体组织。

1) 完全退火的目的

改善热加工造成的粗大、不均匀的组织；中碳以上碳钢和合金钢降低硬度从而改善其

切削加工性能(一般情况下, 工件硬度在 170HB~230HB 之间时易于切削加工, 高于或低于这个硬度范围时, 都会使切削困难); 消除铸件、锻件及焊接件的内应力。

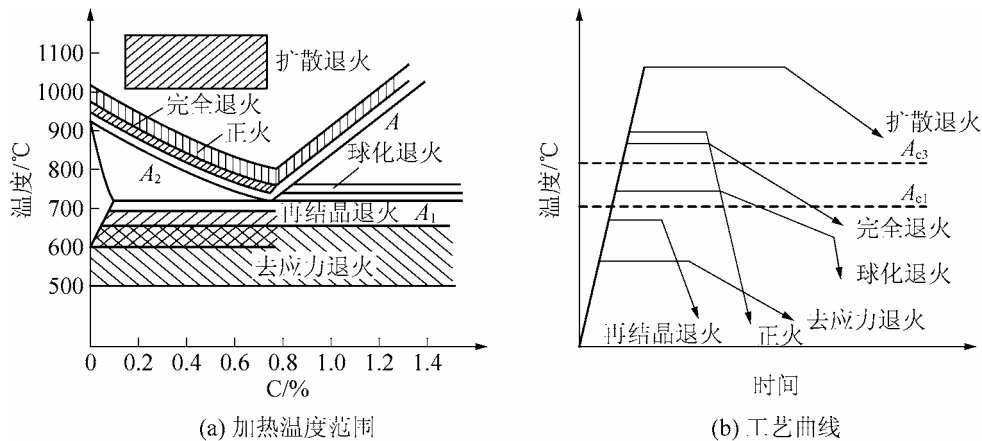


图 6.1 各种退火和正火工艺示意图

2) 适用范围

完全退火主要适用于含碳量为 0.25%~0.77% 的亚共析成分的碳钢、合金钢和工程铸件、锻件和热轧型材。过共析钢不宜采用完全退火, 因为过共析钢加热至 A_{cm} 以上缓慢冷却时, 二次渗碳体会以网状沿奥氏体晶界析出, 使钢的强度、塑性和冲击韧性显著下降。

2. 等温退火

将钢件或毛坯加热至 A_{c3} (或 A_{c1}) 以上 $20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$, 保温一定时间后, 较快地冷却至过冷奥氏体等温转变曲线“鼻尖”温度附近并保温(珠光体转变区), 使奥氏体转变为珠光体后, 再缓慢冷却下来, 这种热处理方式为等温退火。

等温退火的目的与完全退火相同, 但是等温退火时的转变容易控制, 能获得均匀的预期组织, 对于大型制件及合金钢制件较适宜, 可大大缩短退火周期。

3. 球化退火

球化退火是将钢件或毛坯加热到略高于 A_{c1} 的温度, 经长时间保温, 使钢中二次渗碳体自发转变为颗粒状(或称球状)渗碳体, 然后以缓慢的速度冷却到室温的工艺方法。

1) 球化退火的目的

降低硬度, 均匀组织, 改善切削加工性能, 为淬火作准备。

2) 球化退火的适用范围

球化退火主要适用于碳素工具钢、合金弹簧钢、滚动轴承钢和合金工具钢等共析钢和过共析钢(含碳量大于 0.77%)。

4. 扩散退火

为减少钢锭、铸件的化学成分和组织的不均匀性, 将其加热到略低于固相线温度(钢的熔点以下 $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$), 长时间保温并缓冷, 使钢锭等化学成分和组织均匀化。由于扩散退火加热温度高, 因此退火后晶粒粗大, 可用完全退火或正火细化晶粒。

5. 去应力退火、再结晶退火

去应力退火又称低温退火。它是将钢加热到 $400^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ (A_{c1} 温度以下), 保温一段时间, 然后缓慢冷却到室温的工艺方法。其目的是为了消除铸件、锻件和焊接件以及冷变形等加工中所造成的内应力。因去应力退火温度低、不改变工件原来的组织, 故应用广泛。

再结晶退火主要用于消除冷变形加工(如无冷轧、冷拉、冷冲)产生的畸变组织, 消除加工硬化而进行的低温退火。加热温度为再结晶温度(使变形晶粒再次结晶为无变形晶粒的温度)以上 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 。再结晶退火可使冷变形后被拉长的晶粒重新形核长大为均匀的等轴晶, 从而消除加工硬化效果。

6.1.2 正火

正火是将钢加热到 A_{c3} (亚共析钢)和 A_{cm} (过共析钢)以上 $30^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$, 经过保温一段时间后, 在空气中或在强制流动的空气中冷却到室温的工艺方法。正火的目的为以下三点。

1. 作为最终热处理

对强度要求不高的零件, 正火可以作为最终热处理。正火可以细化晶粒, 使组织均匀化, 减少亚共析钢中铁素体含量, 使珠光体含量增多并细化, 从而提高钢的强度、硬度和韧性。

2. 作为预先热处理

截面较大的结构钢件, 在淬火或调质处理(淬火加高温回火)前常进行正火, 可以消除魏氏组织和带状组织, 并获得细小而均匀的组织。对于含碳量大于 0.77% 的碳钢和合金工具钢中存在的网状渗碳体, 正火可减少二次渗碳体量, 并使其不形成连续网状, 为球化退火作组织准备。

3. 改善切削加工性能

正火可改善低碳钢(含碳量低于 0.25%)的切削加工性能。含碳量低于 0.25% 的碳钢, 退火后硬度过低, 切削加工时容易“粘刀”, 表面粗糙度很差, 通过正火使硬度提高至 140HB \sim 190HB, 接近于最佳切削加工硬度, 从而改善切削加工性能。

正火比退火冷却速度快, 因而正火组织比退火组织细, 强度和硬度也比退火组织高。当碳钢的含碳量小于 0.6% 时, 正火后组织为铁素体+索氏体, 当含碳量大于 0.6% 时, 正火后组织为索氏体。由于正火的生产周期短, 设备利用率高, 生产效率较高, 因此成本较低, 在生产中应用广泛。正火工艺示意图如图 6.1 所示。

6.1.3 淬火

淬火是指将钢加热到临界温度以上, 保温后以大于临界冷却速度的冷速冷却, 使奥氏体转变为马氏体的热处理工艺。因此, 淬火的目的是为了获得马氏体, 并与适当的回火工艺相配合, 以提高钢的力学性能。淬火、回火是钢的最重要的强化方法, 也是应用最广的热处理工艺之一。作为各种机器零件、工具及模具的最终热处理, 淬火是赋予零件最终性能的关键工序。

1. 淬火工艺

1) 淬火温度

亚共析钢淬火加热温度为 A_{c3} 以上 $30^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ；共析、过共析钢淬火加热温度为 A_{c1} 以上 $30^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。钢的淬火温度范围如图 6.2 所示。

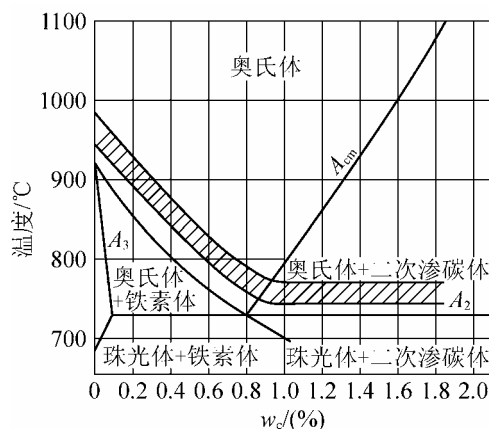


图 6.2 钢的淬火温度范围

亚共析碳钢在上述淬火温度加热，是为了获得晶粒细小的奥氏体，淬火后可获得细小的马氏体组织。若加热温度过高，则引起奥氏体晶粒粗化，淬火后得到的马氏体组织也粗大，从而使钢的性能严重脆化。若加热温度过低，如在 $A_{c1} \sim A_{c3}$ 之间，则加热时组织为奥氏体+铁素体；淬火后，奥氏体转变为马氏体，而铁素体被保留下来，此时的淬火组织为马氏体+铁素体(+残余奥氏体)，这样就造成了淬火硬度的不足。

共析钢和过共析钢在淬火加热之前已经球化退火了，故加热到 A_{c1} 以上 $30^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 不完全奥氏体化后，其组织为奥氏体和部分未溶的细粒状渗碳体颗粒。淬火后，奥氏体转变为马氏体，未溶渗碳体颗粒被保留下来。由于渗碳体硬度高，因此它不但不会降低淬火钢的硬度，而且还可以提高它的耐磨性；若加热温度过高，甚至在 A_{cm} 以上，则渗碳体溶入奥氏体中的数量增大，奥氏体的含碳量增加，这不仅使未溶渗碳体颗粒减少，而且使 M_s 点下降，淬火后残余奥氏体量增多，降低钢的硬度与耐磨性。同时，加热温度过高，会引起奥氏体晶粒粗大，使淬火后的组织为粗大的片状马氏体，使显微裂纹增多，钢的脆性大为增加。粗大的片状马氏体，还使淬火内应力增加，极易引起工件的淬火变形和开裂。因此加热温度过高是不适宜的。

过共析钢的正常淬火组织为隐晶(即细小片状)马氏体的基体上均匀分布着细小颗粒状渗碳体以及少量残余奥氏体，这种组织具有较高的强度和耐磨性，同时又具有一定的韧性，符合高碳工具钢零件的使用要求。

2) 淬火加热保温时间

加热保温时间的影响因素比较多，它与加热炉的类型、钢种、工件尺寸大小等有关，一般根据热处理手册中的经验公式确定。

3) 淬火冷却方式

冷却是淬火的关键，冷却的好坏直接决定了钢淬火后的组织和性能。冷却介质应保证：工件得到马氏体，同时变形小，不开裂。理想的淬火曲线为 650°C 以上缓冷，以降低热应

力。650℃~400℃快速冷却，保证全部奥氏体不分解。400℃以下缓冷，减少马氏体转变时的相变应力。图 6.3 所示为钢的理想淬火冷却曲线。

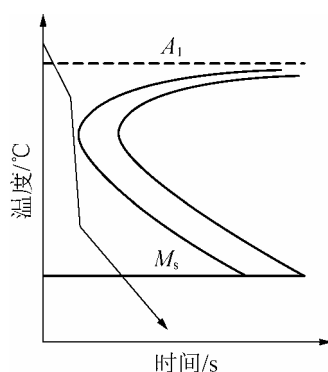


图 6.3 钢的理想淬火冷却曲线

目前工厂中常用的淬火冷却介质，主要是水、油。

水：水在 650℃~550℃高温区冷却能力较强，在 300℃~200℃低温区冷却能力也强。淬火零件易变形开裂，因而适用于形状简单、截面较大的碳钢零件的淬火。此外，水温对水的冷却特性影响很大，水温升高，水在高温区的冷却能力显著下降，而低温区的冷却能力仍然很强。因此淬火时水温不应超过 30℃，通过加强水循环和工件的搅动可以提高工件在高温区的冷却速度。

在水中加入盐、碱，其冷却能力比清水更强。例如浓度为 10%NaCl 或 10%NaOH 的水溶液可使高温区(650℃~550℃)的冷却能力显著提高，10%NaCl 水溶液较纯水的冷却能力提高 10 倍以上，而 10%NaOH 的水溶液的冷却能力更高。但这两种水基淬火介质在低温区(300℃~200℃)的冷却速度亦很快。因此适用于低碳钢和中碳钢的淬火。

油：油也是一种常用的淬火介质。目前工业上主要采用矿物油，如锭子油、机油等。油的主要优点是在 300℃~200℃低温区的冷却速度比水小得多，从而可大大降低淬火工件的相变应力，减小工件变形和开裂倾向。油在 650℃~550℃高温区间冷却能力低是其主要缺点。但是对于过冷奥氏体比较稳定的合金钢，油是合适的淬火介质。与水相反，提高油温可以降低黏度，增加流动性，故可提高高温区间的冷却能力。但是油温过高，容易着火，一般应控制在 60℃~80℃。油适用于形状复杂的合金钢工件的淬火以及小截面、形状复杂的碳钢工件的淬火。

为减少工件的变形，熔融状态的盐也常用作淬火介质，称作盐浴。其特点是沸点高，冷却能力介于水、油之间，常用于等温淬火和分级淬火，处理形状复杂、尺寸小、变形要求严格的工件等。常用碱浴、盐浴的成分、熔点及使用温度见表 6-1。

表 6-1 常用碱浴、盐浴的成分、熔点及使用温度

熔 盐	成 分	熔点/℃	使用温度/℃
碱浴	80% KOH+20% NaOH+6% H ₂ O(外加)	130	140~250
硝酸盐	55% KNO ₃ +45% NaNO ₂	137	150~500
硝酸盐	55% KNO ₃ +45% NaNO ₃	218	230~550
中性盐	30% KCl+20% NaCl+50% BaCl ₂	560	580~800

2. 淬火方法

淬火方法的选择, 主要以获得马氏体和减少内应力、减少工件的变形和开裂为依据。常用的淬火方法有: 单介质淬火、双介质淬火、分级淬火、等温淬火。图 6.4 所示为不同淬火方法示意图。

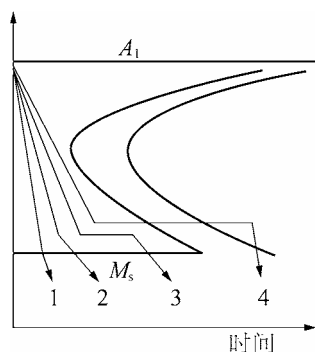


图 6.4 不同淬火方法示意图

1—单介质淬火 2—双介质淬火 3—分级淬火 4—等温淬火

1) 单介质淬火

工件在一种介质中冷却, 如水淬、油淬。优点是操作简单, 易于实现机械化, 应用广泛。缺点是在水中淬火应力大, 工件容易变形开裂; 在油中淬火, 冷却速度小, 淬透直径小, 大型工件不易淬透。

2) 双介质淬火

工件先在较强冷却能力介质中冷却到 300°C 左右, 再在一种冷却能力较弱的介质中冷却, 如: 先水淬后油淬, 可有效减少马氏体转变的内应力, 减小工件变形开裂的倾向, 可用于形状复杂、截面不均匀的工件淬火。双液淬火的缺点是难以掌握双液转换的时刻, 转换过早容易淬不硬, 转换过迟又容易淬裂。为了克服这一缺点, 发展了分级淬火法。

3) 分级淬火

工件在低温盐浴或碱浴中淬火, 盐浴或碱浴的温度在 M_s 点附近, 工件在这一温度停留 $2\text{min} \sim 5\text{min}$, 然后取出空冷, 这种冷却方式叫分级淬火。分级冷却的目的, 是为了使工件内外温度较为均匀, 同时进行马氏体转变, 可以大大减小淬火应力, 防止变形开裂。分级温度以前都定在略高于 M_s 点, 工件内外温度均匀以后进入马氏体区。现在改进为在略低于 M_s 点的温度分级。实践表明, 在 M_s 点以下分级的效果更好。例如, 高碳钢模具在 160°C 的碱浴中分级淬火, 既能淬硬, 变形又小, 所以应用很广泛。

4) 等温淬火

工件在等温盐浴中淬火, 盐浴温度在贝氏体区的下部(稍高于 M_s), 工件等温停留较长时间, 直到贝氏体转变结束, 取出空冷。等温淬火用于中碳以上的钢, 目的是为了获得下贝氏体, 以提高强度、硬度、韧性和耐磨性。低碳钢一般不采用等温淬火。

3. 钢的淬透性

1) 淬透性的基本概念

淬透性是钢的固有属性, 它是选材和制定热处理工艺的重要依据之一。

淬透性是指钢在淬火时获得马氏体的能力。其大小用钢在一定条件下淬火所获得的淬

透层深度来表示。同样形状和尺寸的工件，用不同的钢材制造，在相同的条件下淬火，淬透层较深的钢，其淬透性较好。

淬透层的深度规定为由工件表面至半马氏体区的深度。半马氏体区的组织是由 50% 马氏体和 50% 分解产物组成的。这样规定是因为半马氏体区的硬度变化显著，同时组织变化明显，并且在酸蚀的断面上有明显的分界线，很容易测试。

淬透性主要取决于钢的临界冷却速度，取决于过冷奥氏体的稳定性。

应当注意，钢的淬透性与淬硬性是两个不同的概念，后者是指钢淬火后形成的马氏体组织所能达到的硬度，它主要取决于马氏体中的含碳量。

2) 淬透性的测量方法

目前测定钢淬透性最常用的方法是末端淬火法，简称端淬法。此法通常用于测定优质碳素结构钢、合金结构钢的淬透性，也可用于测定弹簧钢、轴承钢和工具钢的淬透性。我国 GB/T 226—1988《钢的淬透性末端淬火试验方法》规定的试样形状、尺寸及试验原理如图 6.5 所示。试验时将 $\phi 25 \times 100\text{mm}$ 的标准试样加热至奥氏体状态后迅速取出置于试验装置上，对末端喷水冷却，试样上距末端越远的部分，冷却速度越小，因此硬度值越低。试样冷却完毕后，沿其轴线方向相对的两侧各磨去 $0.2\text{mm} \sim 0.5\text{mm}$ ，在此平面上从试样末端开始，每隔 1.5mm 测一点硬度，绘出硬度与至末端距离的关系曲线，称为端淬曲线。由于同一种钢号的化学成分允许在一定范围内波动，因而相关手册中给出的不是一条曲线，而是一条带，称之为淬透性带，如图 6.6 所示。

根据钢的淬透性曲线，钢的淬透性值通常用 $J \frac{HRC}{d}$ 表示。其中 J 表示末端淬透性， d 表示至末端的距离，HRC 表示在该处测得的硬度值。例如淬透性值 $J \frac{40}{5}$ ，即表示在淬透性带上距末端 5mm 处的硬度值为 40HRC ， $J \frac{35}{10 \sim 15}$ 即表示距末端 $10\text{mm} \sim 15\text{mm}$ 处的硬度值为 35HRC 。

另外，在生产中也常用“临界直径”来表示钢的淬透性。它是指圆柱形试样在某种淬火介质中淬火时，心部刚好为半马氏体组织的最大圆柱形直径，用 D_0 表示。显然，在相同的冷却条件下， D_0 越大，则钢的淬透性也越大。表 6-2 列出了几种常用钢在水和油中淬火时的临界淬透直径。

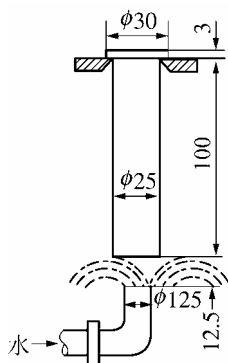


图 6.5 端淬试验示意图

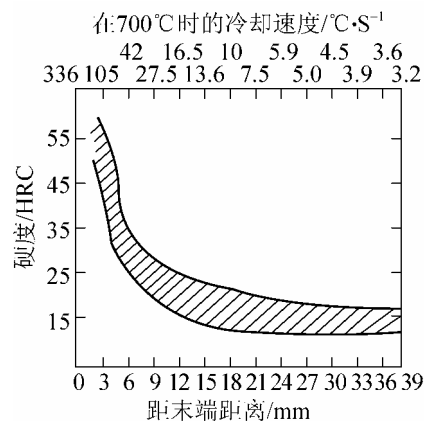


图 6.6 $w_c=45\%$ 钢的淬透性带

表 6-2 几种常用钢在水和油中淬火时的临界淬透直径

钢 号	D_0 水/mm	D_0 油/mm	心部组织
45	10~18	6~8	50%M
60	20~25	9~15	50%M
40Mn	18~38	10~18	50%M
40Cr	20~36	12~24	50%M
18CrMnTi	32~50	12~20	50%M
T8~T12	15~18	5~7	95%M

3) 淬透性的实际意义

钢的淬透性在生产中有重要的实际意义, 工件在整体淬火条件下, 从表面至中心是否淬透, 对其机械性能有重要影响。在拉伸、压缩、弯曲或剪切应力的作用下, 工件尺寸较大的零件, 例如齿轮类、轴类零件, 希望整个截面都能被淬透, 从而保证零件在整个截面上的机械性能均匀一致, 此时应选用淬透性较高的钢种制造。如果钢的淬透性低, 工件整个截面不能被全部淬透, 则从表面到心部的组织不一样, 力学性能也不相同。此时, 心部的机械性能, 特别是冲击韧性很低。另外, 对于形状复杂、要求淬火变形小的工件(如精密模具、量具等), 如果选用淬透性较高的钢, 则可以在较缓和的介质中淬火, 减小淬火应力, 因而工件变形较小。但是并非任何工件都要求选用淬透性高的钢, 在某些情况下反而希望钢的淬透性低些。例如承受弯曲或扭转载荷的轴类零件, 其外层承受应力最大, 轴心部分应力较小, 因此选用淬透性较小的钢, 淬透工件半径的 $1/3 \sim 1/2$ 即可。表面淬火用钢也应采用低淬透性钢, 淬火时只是表层得到马氏体。焊接用钢也希望淬透性小, 目的是为了避开焊缝及热影响区在焊后冷却过程中淬火得到马氏体, 从而防止焊接构件的变形和开裂。一般情况下, 淬透性好的钢要比淬透性差的钢的价格高。

4) 影响淬透性的因素

① 含碳量: 在碳钢中, 共析钢的临界冷速最小, 淬透性最好; 亚共析钢随含碳量增加, 临界冷速减小, 淬透性提高; 过共析钢随含碳量增加, 临界冷速增加, 淬透性降低。

② 合金元素: 除钴以外, 其余合金元素溶于奥氏体后, 降低临界冷却速度, 使过冷奥氏体的转变曲线右移, 提高钢的淬透性, 因此合金钢的淬透性往往比碳钢要好。

③ 奥氏体化温度: 提高钢材的奥氏体化温度, 将使奥氏体成分均匀、晶粒长大, 因而可减少珠光体的形核率, 降低钢的临界冷却速度, 增加其淬透性。但奥氏体晶粒长大, 生成的马氏体也会比较粗大, 会降低钢材常温下的力学性能。

④ 钢中未溶第二相: 钢加热奥氏体化时, 未溶入奥氏体中的碳化物、氮化物及其他非金属夹杂物, 会成为奥氏体分解的非自发形核核心, 使临界冷却速度增大, 降低淬透性。

淬透性好的钢材经调质处理后, 整个截面都是回火索氏体, 力学性能均匀, 强度高, 韧性好; 而淬透性差的钢表层为回火索氏体, 心部为片状索氏体+铁素体, 心部强韧性差。因此, 钢材的淬透性是影响工件选材和热处理强化效果的重要因素。图 6.7 为淬透性不同的钢调质后力学性能的比较。

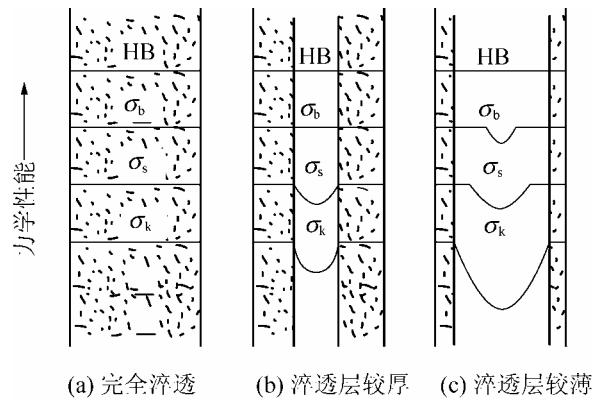


图 6.7 淬透性不同的钢调质后力学性能的比较

6.1.4 回火

将淬火后的零件加热到低于 A_{c1} 的某一温度并保温，然后冷却到室温的热处理工艺称为回火。回火是紧接淬火的一道热处理工艺，大多数淬火钢都要进行回火。

回火的目的是为了稳定工件组织和尺寸，减小或消除淬火应力，提高钢的塑性和韧性，获得工件所需的力学性能，以满足不同工件的性能要求。

钢在淬火后，得到的马氏体和残余奥氏体组织是不稳定的，存在着自发向稳定组织转变的倾向。回火加热可加速这种自发转变过程。根据转变发生的过程和形成的组织，回火可分为四个阶段。

第一阶段(200℃以下)：马氏体分解。

第二阶段(200℃~300℃)：残余奥氏体分解。

第三阶段(250℃~400℃)：碳化物的转变。

第四阶段(400℃以上)：渗碳体的聚集长大与 α 相的再结晶。

制定钢的回火工艺时，应根据钢的化学成分、工件的性能要求以及工件淬火后的组织和硬度来正确选择回火温度、保温时间、回火后的冷却方式等，以保证工件回火后能获得所需要性能。决定工件回火后的组织和性能最重要的因素是回火温度。生产中根据工件所要求的力学性能、所用的回火温度的高低，可将回火分为低温、中温和高温回火。

1. 低温回火

低温回火温度范围一般为 150℃~250℃，得到回火马氏体组织。低温回火钢大部分是淬火高碳钢和淬火高合金钢。经低温回火后得到隐晶马氏体加细粒状碳化物组织，即回火马氏体。亚共析钢低温回火后组织为回火马氏体(回火 M)；过共析钢低温回火后组织为回火马氏体+碳化物+残余奥氏体。低温回火的目的是在保持高硬度(58HRC~64HRC)、强度和耐磨性的情况下，适当提高淬火钢的韧性，同时显著降低钢的淬火应力和脆性。在生产中低温回火大量应用于工具、量具、滚动轴承、渗碳工件、表面淬火工件等。

精密量具、轴承、丝杠等零件为了减少在最后加工工序中形成的附加应力，增加尺寸稳定性，可增加一次在 120℃~250℃，保温时间长达几十小时的低温回火，有时称为人工时效或稳定化处理。

2. 中温回火

中温回火温度一般在 $350^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 之间, 回火组织是在铁素体基体上大量弥散分布着细粒状渗碳体, 即回火屈氏体组织。回火屈氏体组织中的铁素体还保留着马氏体的形态。中温回火后工件的内应力基本消除, 具有高的弹性极限和屈服极限、较高的强度和硬度 ($35^{\circ}\text{C} \sim 45\text{HRC}$)、良好的塑性和韧性。中温回火主要用于各种弹簧零件及热锻模具。

3. 高温回火

高温回火温度为 $500^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$, 通常将淬火和随后的高温回火相结合的热处理工艺称为调质处理。高温回火的组织为回火索氏体, 即细粒状渗碳体和铁素体。回火索氏体中的铁素体为发生再结晶的多边形铁素体。高温回火后钢具有强度、塑性和韧性都较好的综合力学性能, 硬度为 $25\text{HRC} \sim 35\text{HRC}$, 广泛应用于中碳结构钢和低合金结构钢制造的各种受力比较复杂的重要结构零件, 如发动机曲轴、连杆、连杆螺栓、汽车半轴、机床齿轮及主轴等。也可作为某些精密工件如量具、模具等的预先热处理。

除上述三种回火方法之外, 某些不能通过退火来软化的高合金钢, 可以在 $600^{\circ}\text{C} \sim 680^{\circ}\text{C}$ 进行软化回火。

钢在不同温度下回火后硬度随回火温度的变化, 以及钢的力学性能与回火温度的关系如图 6.8、图 6.9 所示。

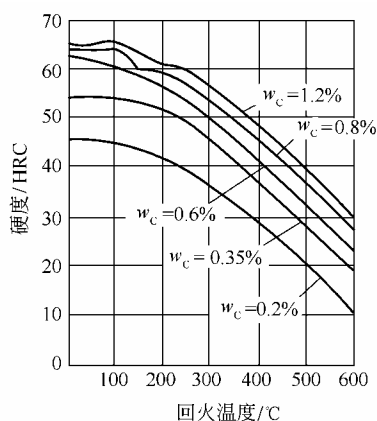


图 6.8 钢的硬度随回火温度的变化

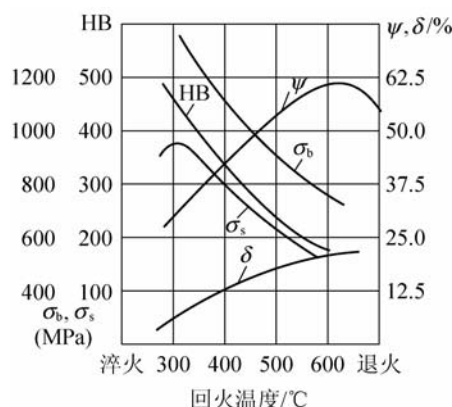


图 6.9 40 钢力学性能与回火温度的关系图

4. 回火脆性

钢在回火时会产生回火脆性现象, 即在 $250^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 和 $450^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 两个温度区间回火后, 钢的冲击韧性明显下降 (见图 6.10)。这种脆化现象称为回火脆性。根据脆化现象产生的机理和温度区间, 回火脆性可分为两类:

1) 第一类回火脆性 (低温回火脆性)

钢在 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 范围内回火时出现的脆性称为低温回火脆性。因为这种回火脆性产生后无法消除, 所以也称它为不可逆回火脆性。回火后的冷却速度对这种脆性没有影响。低温回火脆性产生的原因是由于回火马氏体中分解出稳定的细片状化合物而引起的。为了防止低温回火脆性, 通常的办法是避免在脆化温度范围内回火, 有时为了保证要求的力学

性能，必须在脆化温度回火时，可采取等温淬火。

2) 第二类回火脆性(高温回火脆性)

有些合金钢尤其是含 **Cr、Ni、Mn** 等元素的合金钢，在 **450℃~650℃ 高温回火后缓冷** 时，会使冲击韧性下降的现象，而回火后快冷则不出现脆性。这种脆性称为高温回火脆性，有时也称可逆回火脆性。这种脆性的产生与加热和冷却条件有关。

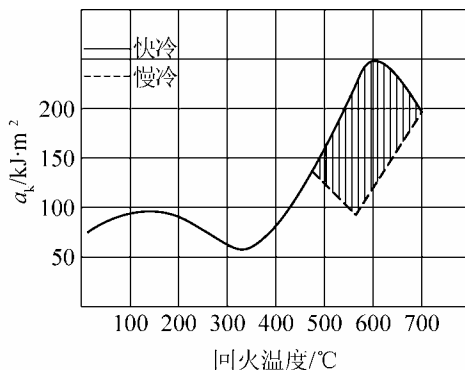


图 6.10 钢的韧性与回火温度的关系

6.2 钢的表面热处理

许多机器零件，如齿轮、凸轮、曲轴等是在弯曲、扭转载荷下工作，同时受到强烈的摩擦、磨损和冲击。这时应力沿工件断面的分布是不均匀的，越靠近表面应力越大，越靠近心部应力越小。这种工件只需要一定厚度的表层得到强化，表层硬而耐磨，心部仍可保留高韧性状态。要同时满足这些要求，仅仅依靠选材是比较困难的，用普通的热处理也无法实现。这时可通过表面热处理的手段来满足工件的使用要求。

仅对钢的表面快速加热、冷却，把表层淬成马氏体，心部组织不变的热处理工艺称为表面热处理。

按照加热方式，较常用的表面热处理方法有：感应加热表面淬火、火焰加热表面淬火和电接触加热表面淬火等。

6.2.1 感应加热表面热处理

1. 基本原理

感应加热是利用电磁感应原理。将工件置于用铜管制成的感应圈中，向感应圈中通交流电时，在它的内部和周围将产生一个与电流频率相同的交变磁场，若把工件置于磁场中，则在工件(导体)内部产生感应电流，由于电阻的作用工件被加热。由于交流电的“集肤效应”，靠近工件表面电流密度最大，而工件心部电流几乎为零。几秒内工件表面温度就可以达到 800℃~1000℃，而心部仍接近室温。当表层温度升高至淬火温度时，立即喷液冷却使工件表面淬火。图 6.11 为感应加热表面淬火示意图。

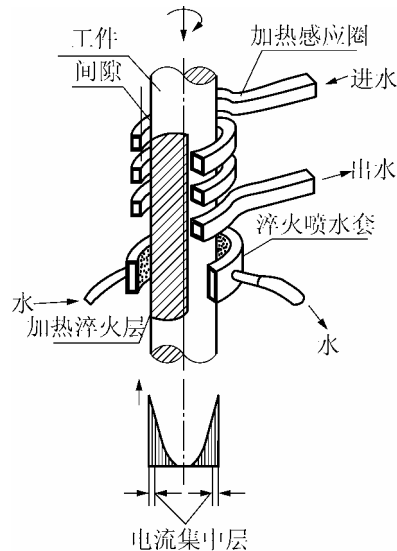


图 6.11 感应加热表面淬火示意图

电流透入工件表层的深度主要与电流频率有关，频率越高，透入层深度越小。对于碳钢，淬硬层深度与电流频率存在以下关系：

$$\delta = \frac{500}{\sqrt{f}}$$

式中 δ ——淬硬层深度(mm)；

f ——电流频率(Hz)。

可见，电流频率越大，淬硬层深度越薄。因此，通过改变交流电的频率，可以得到不同厚度的淬硬层，生产中一般根据工件尺寸大小及所需淬硬层的深度来选用感应加热的频率，见表 6-3。

表 6-3 电流频率与淬硬层深度的关系

电 流 频 率		淬 硬 层 深 度/mm	应 用
高频	200kHz~300kHz	0.5~2.0	中小型零件，如小模数齿轮，中小直径轴类零件
中频	2500Hz~8000Hz	2~5	大模数齿轮、大直径轴类零件
工频	50Hz	10~15	轧辊、火车车轮等大件

感应加热设备的频率不同，其使用范围也不同。高频加热表面淬火主要用于中小模数齿轮和轴类零件；中频加热表面淬火主要用于曲轴、凸轮和大模数齿轮；工频加热表面淬火主要用于冷轧辊和车轮等。

2. 感应加热表面热处理的特点

(1) 由于感应加热速度极快，过热度增大，使钢的临界点升高，故感应加热淬火温度(工件表面温度)高于一般淬火温度。

(2) 由于感应加热速度快，奥氏体晶粒不易长大，淬火后获得非常细小的隐晶马氏体组织，使工件表层硬度比普通淬火高 2HRC~3HRC，耐磨性也有较大提高。

(3) 表面淬火后, 淬硬层中马氏体的比体积较原始组织大, 因此表层存在很大的残余压应力, 能显著提高零件的弯曲、抗扭疲劳强度。小尺寸零件可提高 2~3 倍, 大尺寸零件可提高 20%~30%。

(4) 由于感应加热速度快、时间短, 故淬火后无氧化、脱碳现象, 且工件变形也很小, 易于实现机械化与自动化。

由于以上特点, 感应加热表面淬火在热处理生产中得到了广泛的应用。其缺点是设备昂贵, 形状复杂的零件处理比较困难。

感应加热淬火后, 为了减小淬火应力和降低脆性, 需进行 170℃~200℃ 的低温回火, 尺寸较大的工件也可利用淬火后的工件余热进行自回火。

3. 感应加热适用的钢种与应用举例

感应加热表面淬火一般适用于中碳钢和中碳低合金钢(含碳量 0.4%~0.5%), 如 45、40Cr、40MnB 等。用于齿轮、轴类零件的表面硬化, 提高耐磨性和疲劳强度。表面淬火零件一般先通过调质或正火处理, 使心部保持较高的综合力学性能, 表层则通过表面淬火+低温回火获得高硬度大于 50HRC、高耐磨性。

一般感应加热淬火零件的加工工艺路线为: 下料→锻造→退火或正火→粗加工→调质→精加工→表面淬火→低温回火→(粗磨→时效→精磨)。

例: 某机床主轴选用 40Cr 钢制造, 制作工艺如下:

下料 → 锻造成毛坯 → 退火或正火 → 粗加工 → 调质 → 精加工 → 高频感应加热淬火 → 低温回火 → 研磨 → 入库

主轴在制作过程中有两道中间热处理工序, 锻造之后毛坯件退火采用完全退火或正火, 目的是消除锻造应力, 均匀成分, 消除带状组织, 细化晶粒, 调整硬度, 改善切削加工性能。精加工之前的调质热处理有两个重要目的: 第一个目的是赋予主轴(整体)良好的综合力学性能; 第二目的是调整好表层组织, 为感应加热淬火作组织准备。感应加热淬火并低温回火, 属于最终热处理, 赋予主轴轴颈部位(表层)的抗摩擦、磨损性能和高的接触疲劳强度。

6.2.2 火焰加热表面热处理

火焰加热表面淬火是一种利用乙炔—氧气或煤气—氧气混合气体的燃烧火焰, 将工件表面迅速加热到淬火温度, 随后以浸水和喷水方式进行激冷, 使工件表层转变为马氏体而心部组织不变的工艺方法。图 6.12 为火焰加热表面热处理示意图。

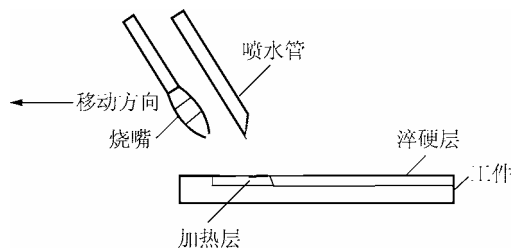


图 6.12 火焰加热表面热处理示意图

火焰加热表面淬火的优点是：设备简单、成本低、工件大小不受限制。缺点是淬火硬度和淬透性深度不易控制，常取决于操作工人的技术水平和熟练程度；生产效率低，只适合单件和小批量生产。

6.3 钢的化学热处理

化学热处理是将钢件置于一定温度的活性介质中保温，使介质中的一种或几种元素原子渗入工件表层，以改变钢件表层化学成分和组织，进而达到改进表面性能，满足技术要求的热处理工艺。

表面化学成分改变是通过以下三个基本过程实现的：

- ① 化学介质的分解，通过加热使化学介质释放出待渗元素的活性原子，例如渗碳时 $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + [\text{C}]$ ，渗氮时 $2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + 2[\text{N}]$ ；
- ② 活性原子被钢件表面吸收和溶解，进入晶格内形成固溶体或化合物；
- ③ 原子由表面向内部扩散，形成一定的扩散层。

按表面渗入的元素不同，化学热处理可分为渗碳、渗氮、碳氮共渗、渗硼、渗铝等。目前，生产上应用最广的化学热处理是渗碳、渗氮和碳氮共渗。

6.3.1 渗碳

将钢放入渗碳的介质中加热并保温，使活性碳原子渗入钢的表层的工艺称为渗碳。其目的是通过渗碳及随后的淬火和低温回火，使工件表面具有高的硬度、耐磨性和良好的抗疲劳性能，而心部具有较高的强度和良好的韧性。渗碳并经淬火加低温回火与表面淬火不同，表面淬火不改变表层的化学成分，而是依靠表面加热淬火来改变表层的组织，从而达到表面强化的目的；而渗碳并经淬火加低温回火则能同时改变表层的化学成分和组织，因而能更有效地提高表层的性能。

1. 渗碳方法

渗碳方法有气体渗碳、固体渗碳和液体渗碳。目前，广泛应用的是气体渗碳法。气体渗碳法是将低碳钢或低碳合金钢工件置于密封的渗碳炉中，加热至完全奥氏体化温度(奥氏体溶碳量大，有利于碳的渗入)，通常是 $900^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ ，并通入渗碳介质使工件渗碳。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，使用时直接滴入高温炉罐内，经裂解后产生活性碳原子；二是气体介质，如天然气、丙烷气及煤气等，使用时直接通入高温炉罐内，经裂解后用于渗碳。图 6.13 为气体渗碳装置示意图。

2. 渗碳后的组织

常用于渗碳的钢为低碳钢和低碳合金钢，如 20、20Cr、20CrMnTi、12CrNi3 等。渗碳后渗层中的含碳量表面最高(约 1.0%)，由表及里逐渐降低至原始含碳

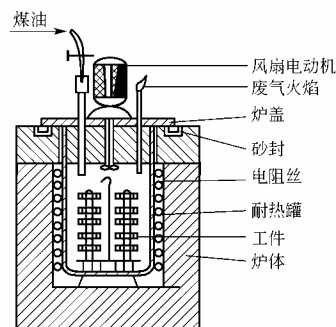


图 6.13 气体渗碳装置示意图

量。所以渗碳后缓冷组织自表面至心部依次为：过共析组织(珠光体+碳化物)、共析组织(珠光体)、亚共析组织(珠光体+铁素体)的过渡层，直至心部的原始组织。对于碳钢，渗层深度规定为：从表层到过渡层一半(50%P+50%F)的厚度。图 6.14 为低碳钢渗碳缓冷后的显微组织。

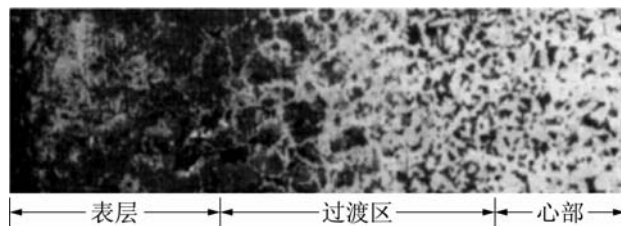


图 6.14 低碳钢渗碳缓冷后的显微组织

根据渗层组织和性能的要求，一般零件表层含碳量最好控制在 0.85%~1.05%之间，若含碳量过高，会出现较多的网状或块状碳化物，则渗碳层变脆，容易脱落；含碳量过低，则硬度不足，耐磨性差。

渗碳层含碳量和渗碳层深度依靠控制通入的渗碳剂量、渗碳时间和渗碳温度来保证。当渗碳零件有不允许高硬度的部位时，如装配孔等，应在设计图样上予以注明。该部位可采取镀铜或涂抗渗涂料的方法来防止渗碳，也可采取多留加工余量的方法，待零件渗碳后在淬火前去掉该部位的渗碳层(即退碳)。

3. 渗碳后的热处理

工件渗碳后必须进行适当的热处理，否则就达不到表面强化的目的。渗碳后的热处理方法有：直接淬火法、一次淬火法和二次淬火法，如图 6.15 所示。

工件渗碳后随炉[见图 6.15(a)]或出炉预冷[见图 6.15(b)]到稍高于心部成分的 A_{r3} 温度(避免析出铁素体)，然后直接淬火，这就是直接淬火法。预冷的目的主要是减少零件与淬火介质的温差，以减少淬火应力和零件的变形。直接淬火法工艺简单、生产效率高、成本低、氧化脱碳倾向小。但因工件在渗碳温度下长时间保温，奥氏体晶粒粗大，淬火后则形成粗大马氏体，性能下降，所以只适用于过热倾向小的本质细晶粒钢，如 20CrMnTi 等。

零件渗碳终了出炉后缓慢冷却，然后再重新加热淬火，这称为一次淬火法[见图 6.15(c)]。这种方法可细化渗碳时形成的粗大组织，提高力学性能。淬火温度的选择应兼顾表层和心部。如果强化心部，则加热到 A_{c3} 以上，使其淬火后得到低碳马氏体组织；如果强化表层，需加热到 A_{c1} 以上。这种方法适用于组织和性能要求较高的零件，在生产中应用广泛。

工件渗碳冷却后两次加热淬火，即为两次淬火法，如图 6.15(d)所示。一次淬火加热温度一般为心部的 A_{c3} 以上，目的是细化心部组织，同时消除表层的网状碳化物。二次淬火加热温度一般为 A_{c1} 以上，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。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重要零件。

渗碳件淬火后都要在 $160^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 范围内进行低温回火。淬火加回火后，渗碳层的组织由高碳回火马氏体、碳化物和少量残余奥氏体组成，其硬度可达到 58HRC~64HRC，具有高的耐磨性。心部组织与钢的淬透性及工件的截面尺寸有关。全部淬透时是低碳马氏体；未淬透时是低碳马氏体加少量铁素体或屈氏体加铁素体。

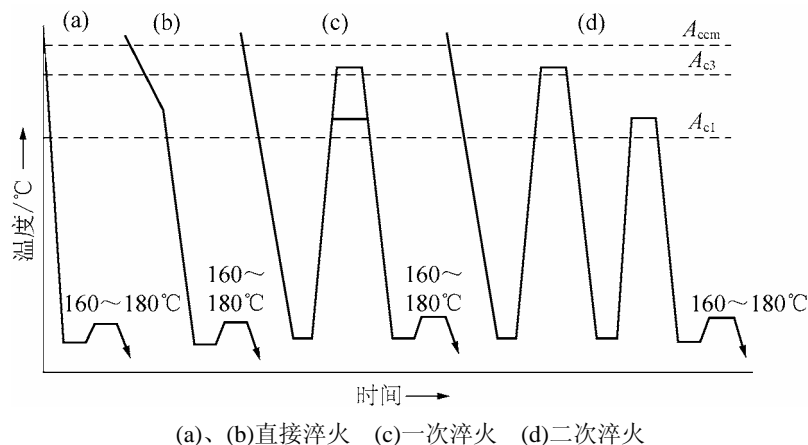


图 6.15 渗碳后热处理示意图

一般渗碳零件的加工工艺路线为

下料→锻造→正火→机加工→渗碳→淬火+低温回火→精加工

去碳机加工 → 淬火+低温回火

汽车、机车、矿山机械、起重机械等用的大量传动齿轮都采用渗碳热处理工艺提高其耐磨损性能。

例：某汽车变速箱齿轮采用 20CrMnTi 钢制造，其制造工艺如下：

下料 → 锻造 → 正火 → 粗车并铣齿成型 → 精铣齿轮 → 渗碳淬火+低温回火 → 研磨 → 入库。

锻造后正火是中间热处理，目的是降低锻造应力、细化晶粒、均匀化学成分、改善切削加工性能。渗碳淬火并低温回火是最终热处理，目的是提高齿轮的抗磨损性能和抗接触疲劳性能。

6.3.2 氮化

渗氮俗称氮化，是指在一定温度下使活性氮原子渗入工件表面，形成含氮硬化层的化学热处理工艺。其目的是提高零件表面硬度(可达 1000HV~1200HV)、耐磨性、疲劳强度、热硬性和耐蚀性等。渗氮主要用于耐磨性要求高，耐蚀性和精度要求高的零件，有许多零件(如高速柴油机的曲轴、气缸套、镗床的镗杆、螺杆、精密主轴、套筒、蜗杆、较大模数的精密齿轮、阀门以及量具、模具等)，它们在表面受磨损、腐蚀和承受交变应力及动载荷等复杂条件下工作，表面要求具有高的硬度、耐磨性、强度、耐腐蚀、耐疲劳等，而心部要求具有较高的强度和韧性。更重要的是还要求热处理变形小，尺寸精确，热处理后最好不要再进行机加工。这些要求用渗碳是不能完全达到的，而渗氮却可以完全满足这些要求。

常用的渗氮方法有气体渗氮、离子渗氮、氮碳共渗(软氮化)等。生产中应用较多的是气体渗氮。

气体渗氮是将氨气通入加热至渗氮温度的密封渗氮炉中,使其分解出活性氮原子($2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + 2[\text{N}]$)并被钢件表面吸收、扩散形成一定厚度的渗氮层。渗氮主要通过在工作表面形成氮化物层来提高工件硬度和耐磨性。氮和许多合金元素如 Cr、Mo、Al 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,故渗氮用钢常含有 Al、Mo、Cr 等,而 38CrMoAl 钢成为最常用的渗氮钢,其次也有用 40Cr、40CrNi、35CrMn 等钢种。

由于氮气分解温度较低,故通常的渗氮温度在 500℃~580℃之间。在这种较低的处理温度下,氮原子在钢中扩散速度很慢,因此,渗氮所需时间很长,渗氮层也较薄。例如 38CrMoAl 钢制造的轴类零件,要获得 0.4mm~0.6mm 的渗氮层深度,渗氮保温时间需 50h 以上。渗氮温度低且渗氮后不再进行热处理,所以工件变形小。鉴于此,许多精密零件非常适宜进行渗氮处理。为了提高钢件心部的强韧性,需要在渗氮前对工件进行调质处理。

渗氮主要缺点是工艺时间太长,例如得到 0.3mm~0.5mm 的渗氮层,一般为 20h~50h,而得到相同厚度的渗碳层只需要 3h 左右。渗氮成本高,渗氮层薄(0.3mm~0.6mm)而脆。

一般零件氮化工艺路线如下:

锻造 → 退火 → 粗加工 → 调质 → 精加工 → 除应力 → 粗磨 → 氮化 → 精磨或研磨。

6.3.3 碳氮共渗(稀土催渗)

碳氮共渗是同时向钢件表面渗入碳和氮原子的化学热处理工艺,也俗称为氰化。碳氮共渗零件的性能介于渗碳与渗氮零件之间。目前中温(780℃~880℃)气体碳氮共渗和低温(500℃~600℃)气体氮碳共渗(即气体软氮化)的应用较为广泛。前者主要以渗碳为主,用于提高结构件(如齿轮、蜗轮、轴类件)的硬度、耐磨性和疲劳性;而后者以渗氮为主,主要用于提高工模具的表面硬度、耐磨性和抗咬合性。

碳氮共渗件常选用低碳或中碳钢及中碳合金钢,共渗后可直接淬火和低温回火,其渗层组织为:细片(针)回火马氏体加少量粒状碳氮化合物和残余奥氏体,硬度为 58HRC~63HRC;心部组织和硬度取决于钢的成分和淬透性。

催渗技术作为一种能缩短化学热处理的工艺过程周期和提高渗层质量的方法,能显著地提高生产效率,自 20 世纪 80 年代,我国学者首先发现稀土催渗现象后,催渗研究就在我国蓬勃发展起来。由于起步早,参与面广,我国催渗技术的研究水平目前处于国际领先水平。我国是稀土资源大国,大力发展稀土在化学热处理领域的应用,可充分发挥资源优势以获得最佳的技术、经济效果。

在碳氮共渗过程中加入稀土,不仅可以活化渗入介质,缩短化学热处理的工艺过程周期,还能使渗层组织结构发生新的变化,改善共渗层组织,起到微合金化作用,使钢共渗层性能得到提高。

气相用稀土碳氮共渗剂的配制原则,是在碳氮共渗剂的基础上加入含稀土的有机溶剂,混溶后的共渗剂按一定要求滴入普通滴注式气体渗碳(氮)炉,即可实现稀土碳氮共渗,也可以将碳氮共渗剂和含稀土的有机溶剂分别滴入炉内来实现稀土碳氮共渗。

6.4 钢的热处理新技术

随着科学技术的迅猛发展,热处理生产技术也发生着深刻的变化。先进热处理技术正走向定量化、智能化和精确控制的新水平,各种工程和功能新材料、新工艺,为热处理技术提供了更加广阔的应用领域和发展前景。近代热处理技术的主要发展方向可以概括为八

个方面,即少无(Less or Non)污染、少无畸变、少无质量分散、少无能源浪费、少无氧化、少无脱碳、少无废品、少无人工。

6.4.1 可控气氛热处理

在炉气成分可控的热处理炉内进行的热处理称为可控气氛热处理。

在热处理时实现无氧化加热是减少金属氧化损耗,保证制件表面质量的必备条件。而可控气氛则是实现无氧化加热的最主要措施。正确控制热处理炉内的炉气成分,可为某种热处理过程提供元素的来源,金属零件和炉气通过界面反应,其表面可以获得或失去某种元素。也可以对加热过程的工件提供保护。如可使零件不被氧化,不脱碳或不增碳,保证零件表面耐磨性和抗疲劳性。从而也可以减少零件热处理后的机加工余量及表面的清理工作。缩短生产周期,节能、省时,提高经济效益。可控气氛热处理已成为最成熟的,在大批量生产条件下应用最普遍的热处理技术之一。

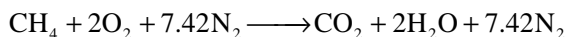
1. 吸热式气氛

“吸热式气氛”,是气体反应中需要吸收外热源的能量,才能使反应向正方向发生的热处理气氛。因此,“吸热式”气氛的制备,均要采用有触媒剂(催化剂)的高温反应炉产生化学反应。

吸热式气氛可用天然气、液化石油气(主要成分是丙烷)、城市煤气、甲醇或其他液体碳氢化合物作原料,按一定比例与空气混合后,通入发生器进行加热,在触媒剂的作用下,经吸热而制成。吸热式气氛主要用作渗碳气氛和高碳钢的保护气氛。

2. 放热式气氛

“放热式气氛”可用天然气、乙烷、丙烷等作原料,按一定比例与空气混合后,依靠自身的燃烧放热反应而制成的气体。由于反应时放出大量热量,故称为放热式气氛。如用天然气为原料制备反应气:



放热式气氛是所有制备气氛中最便宜的,主要用于防止热处理加热时工件的氧化,在低碳钢的光亮退火,中碳钢的光亮淬火等热处理过程中普遍采用。

3. 滴注式气氛

用液体有机化合物(如甲醇、乙醇、丙酮、甲酰胺、三乙醇胺等)混合滴入或与空气混合后喷入高温热处理炉内所得到的气氛称为“滴注式气氛”。它主要用于渗碳、碳氮共渗、软氮化、保护气氛淬火和退火等。

6.4.2 真空热处理

真空热处理是在 0.0133Pa~1.33Pa 真空度的真空介质中对工件进行热处理的工艺。

真空热处理具有无氧化、无脱碳、无元素贫化的特点,可以实现光亮热处理,可以使零件脱脂、脱气,避免表面污染和氢脆;同时可以实现控制加热和冷却,减少热处理变形。提高材料性能;还具有便于自动化、柔性化和清洁热处理等优点。近年已被广泛采用,并获得迅速发展。

1. 真空热处理的优越性

真空热处理是和可控气氛并驾齐驱的应用面很广的无氧化热处理技术，也是当前热处理生产技术先进程度的主要标志之一。真空热处理不仅可实现钢件的无氧化、无脱碳，而且还可以实现生产的无污染和工件的少畸变。据国内外经验，工件真空热处理的畸变量仅为盐浴加热淬火的三分之一，因而它还属于清洁和精密生产技术范畴。

真空热处理具有下列优点：

① 可以减少工件变形。工件在真空中加热时，升温速度缓慢，因而工件内外温度均匀，所以处理时变形较小。

② 可以减少和防止工件氧化。真空中氧的分压很低，金属在加热时的氧化过程受到有效抑制，可以实现无氧化加热，减少工件在热处理加热过程中的氧化、脱碳现象。

③ 可以净化工件表面。在真空中加热时，工件表面的氧化物、油污发生分解并被真空泵排出，因而可得到表面光亮的工件。洁净光亮的工件表面不仅美观，而且还会提高工件耐磨性、疲劳强度。

④ 脱气作用。工件在真空中长时间加热时，溶解在金属中的气体，会不断逸出并由真空泵排出。真空热处理的脱气作用，有利于改善钢的韧性，提高工件的使用寿命。

除了上述优点以外，真空热处理还可以减少或省去热处理后清洗和磨削加工工序，改善劳动条件，实现自动控制。

2. 真空热处理应用

由于真空热处理本身所具备的一系列特点，因此这项新的工艺技术得到了突飞猛进的发展。现在几乎全部热处理工艺均可以进行真空热处理，如退火、淬火、回火、渗碳、氮化、渗金属等。而且淬火介质也由最初仅能气淬，发展到现在的油淬、水淬、硝酸盐淬火等。

6.4.3 离子渗扩热处理

离子渗扩热处理是利用阴极(工件)和阳极间的辉光放电产生的等离子体轰击工件，使工件表层的成分、组织及性能发生变化的热处理工艺。

1. 离子渗氮

离子渗氮是在真空室内进行的(见图 6.16)，工件接高压直流电源的负极，真空钟罩接正极。将真空室的真空度抽到一定值后，充入少量氨气或氢气、氮气的混合气体。当电压调整到 400V~800V 时，氨即电离分解成氮离子、氢离子和电子，并在工件表面产生辉光放电现象。正离子受电场作用加速轰击工件表面，使工件升温到渗氮温度，氮离子在钢件表面获得电子，还原成氮原子而渗入钢件表面并向内部扩散，形成渗氮层。

离子渗氮表面形成的氮化层具有优异的力学性能，如高硬度，高耐磨性，良好的韧性和疲劳强度等，使得离子渗氮零件的使用寿命成倍提高。例如，W18Cr4V 刀具在淬火回火后再经 500℃~520℃ 离子氮化 30min~60min，使用寿命提高 2 倍~5 倍。此外，离子渗氮节约能源，渗氮气体消耗少，操作环境无污染；渗氮速度快，是普通气体氮化的 3~4 倍。其缺点是设备昂贵，工艺成本高，不宜于大批量生产。

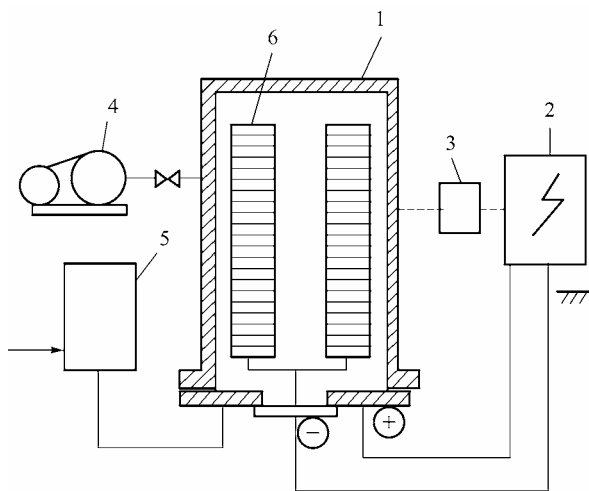


图 6.16 离子渗氮示意图

1—真空容器 2—直流电源 3—测温装置系统
4—真空泵 5—渗剂气体调节装置 6—待处理工件

2. 离子渗碳

离子渗碳是将工件装入温度在 900°C 以上的真空炉内，在通入碳氢化合物(CH_4 或 C_3H_8)的气氛中加热，同时在工件(阴极)和阳极之间施加高压直流电，产生辉光放电使活化的碳被离子化，在工件附近加速从而轰击工件表面进行渗碳。

离子渗碳从加热、渗碳到淬火处理，都在同一装置内进行，这种真空热处理炉是具有辉光放电机构的加热渗碳室和油淬火室的双室型热处理炉。

离子渗碳的硬度、疲劳强度、耐磨性等力学性能比传统渗碳方法都高，而且渗碳速度快，特别是对狭小缝隙和小孔能进行均匀的渗碳，渗碳层表面碳浓度和渗层深度容易控制，工件不易产生氧化；表面洁净，耗电省和无污染。

根据同样的原理，离子轰击热处理还可以进行离子碳氮共渗、离子硫氮共渗、离子渗金属等，所以在国内外具有很大的发展前途。

6.4.4 形变热处理

所谓形变热处理，就是将形变强化与相变强化综合起来的一种复合强韧化处理方法。从广义上来说，凡是零件的成形工序与组织改善有效结合起来的工艺都叫形变热处理。

形变热处理的强化机理是：奥氏体形变使位错密度升高，由于动态回复形成稳定的亚结构，淬火后获得细小的马氏体，板条马氏体数量增加，板条内位错密度升高，使马氏体强化。此外，奥氏体形变后位错密度增加，为碳氮化物弥散析出提供了条件，获得弥散强化效果。弥散析出的碳氮化物阻止奥氏体长大，转变后的马氏体板条更加细化，产生细晶强化。马氏体板条的细化及其数量的增加，碳氮化物的弥散析出，都能使钢在强化的同时得到韧化。

根据形变与相变的关系，形变热处理可分为三种基本类型：在相变前进行形变；在相

变中进行形变；在相变后进行形变。这三种类型的形变热处理，都能获得形变强化与相变强化的综合效果。现仅介绍相变前形变的高温形变热处理和中温形变热处理。

1. 高温形变热处理

高温形变热处理是将钢材加热到奥氏体区域后进行塑性变形，然后立即进行淬火和回火，例如锻热淬火和轧热淬火。此工艺能获得较明显的强韧化效果，与普通淬火相比，强度可提高 10%~30%，塑性可提高 40%~50%，韧性成倍提高，见表 6-4。而且质量稳定，工艺简单，还可减少工件的氧化、脱碳和变形，适用于形状简单的零件或工具的热处理，如连杆、曲轴、刀具和模具等。图 6.17 为高温形变热处理示意图。

表 6-4 高温变形淬火对钢性能的影响

材料 种类	高温形变热处理条件			σ_b / MPa		σ_s / MPa		δ / (%)	
	形变量 /(%)	形变温 度 / °C	回火温 度 / °C	形变 淬火	一般淬火	形变 淬火	一般 淬火	形变 淬火	一般 淬火
20	20	950	200	1400	1000	1150	850	6	4.5
20Cr	40	950	200	1350	1100	1000	800	11	5
40Cr	40	900	200	2280	1970	1750	1400	8	3
60Si2	50	950	200	2800	2250	2230	1930	7	5
18CrNiW	60	900	100	1450	1150				

2. 中温形变热处理

中温形变热处理是将工件加热到奥氏体区域后急冷至过冷奥氏体的亚稳定区，立即对过冷奥氏体进行塑性变形(变形量为 70%~80%)，然后再进行淬火和回火。图 6.18 为中温形变热处理示意图。此工艺与普通淬火比较，在保持塑性、韧性不降低的情况下，大幅度地提高钢的强度、疲劳强度和耐磨性，特别是强度可提高 300MPa~1000MPa。因此它主要用于要求高强度和高耐磨性的零件和工具，如飞机起落架、刃具、模具和重要的弹簧等。

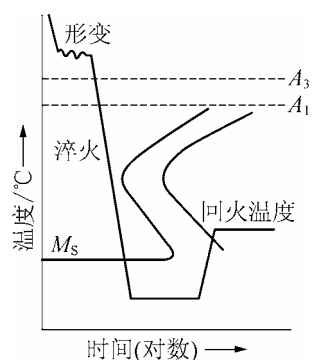


图 6.17 高温形变热处理示意图

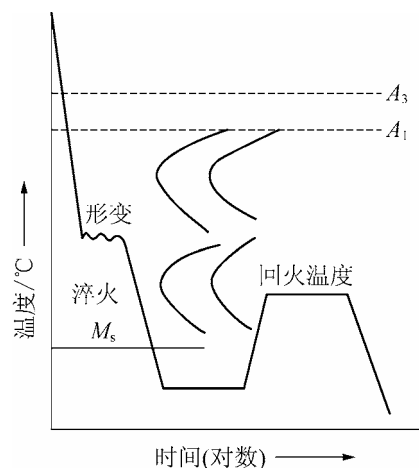


图 6.18 中温形变热处理示意图

此外,这种方法要求钢材具有较高的淬透性和较长的孕育期,并且由于变形温度较低,要求变形速度快,故需用功率大的设备进行塑性变形。

形变热处理在机械工业中的应用和发展速度很快,零件的类型和材料的品种不断扩大。对弹簧类零件采用高温形变淬火是强化弹簧的有效方法。可同时提高强度、塑性、冲击韧性及疲劳强度。特别是对汽车板簧进行形变热处理,能够减少板簧片数、节约钢材、减轻质量、缩小尺寸、提高板簧使用可靠性。高温变形淬火对钢性能的影响见表 6-4。

锻热淬火对连杆进行热处理,效果良好。某厂对柴油机 40Cr 钢连杆采用锻热淬火新工艺,可使热处理工效提高 3 倍,质量稳定,综合力学性能良好。实验研究表明,对传动零件齿轮及链轮进行高温形变淬火,轮齿强度、耐磨性、弯曲强度比普通热处理高 30% 左右。

另外,对其他的零件,如轴承、汽轮机的涡轮盘以及某些结构零件,如活塞销,扭力杆、螺钉等等,采用不同形式的形变热处理对于改善其质量,提高工作的可靠性,延长使用寿命,均具有广阔的前景。

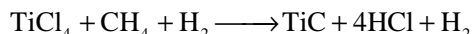
6.4.5 表面技术

表面技术是指改变零件的表面质量或表面状态,使其达到耐磨、耐蚀、美观及精度要求的工艺,包括电镀、喷涂、涂装、氧化等。它虽然是主要针对磨损和腐蚀,但随着社会发展和人类生活需求的提高,产品的外观装饰显得越来越重要,所以表面处理工艺也得到迅速的发展。

1. 化学气相沉积法

化学气相沉积是在高温下将炉内抽成真空或通入氢气,然后通入反应气体并在炉内产生化学反应,使工件表面形成覆层的方法,简称 CVD 法。

例如,为了提高零件、刀具、工具和模具的耐磨性和使用寿命,可以利用 CVD 法在其表面沉积一层碳化钛覆层。处理工艺的基本过程是:将工件置于氢气保护气氛中加热到 1000℃ 左右,然后将四氯化钛和碳氢化合物随氢气通入反应室内,在工件表面产生钛和碳的气相化学反应,而生成碳化钛的覆盖层。其反应原理是四氯化钛加热变成蒸气,通入反应室后由氢气将金属元素还原,这时由设备中直流高压的阳极和阴极之间的辉光放电产生的带电粒子将钛蒸气和碳氢化合物(甲烷、甲苯)离子化并产生化学反应:



其中产生的 HCl 被抽出反应室。

这种化学气相沉积方法可进行钛、钽、锆、铌等碳化物和氮化物的沉积。

由于化学气相沉积反应温度高,并需要通入大量氢气,操作不当易产生爆炸,而且工件易产生氢脆,排出的废气含有 HCl 有害气体等缺点,近年来发展了物理气相沉积方法。

2. 物理气相沉积法

物理气相沉积是把金属蒸气离子化后在高压静电场中使离子加速并直接沉积于金属表面形成覆层的方法,简称 PVD 法。它具有沉积温度低、沉积速度快、渗层成分和结构可控制、无公害等特点。物理气相沉积方法较多,比较常用的为真空溅射、真空蒸发、离子镀。

小 结

钢的热处理是提高机械产品质量,充分发挥现有材料的潜力的重要工艺方法,是钢的热处理理论在生产实践中的具体应用。机械零件在正确选材和加工的前提下,通过普通热处理(退火、正火、淬火和回火)、表面热处理(表面淬火和化学热处理等)及特殊热处理(形变热处理、磁场热处理等),可满足不同零件的使用要求,发挥材料的潜力,提高零件的使用寿命。热处理是金属材料最经济、有效的强化手段。普通热处理(退火、正火、淬火和回火)通常用来改变零件整体的组织和性能;表面热处理(表面淬火和化学热处理等)通常用来改变零件表面的成分、组织和性能。

本章习题

1. 何谓钢的退火?退火种类及用途如何?
2. 何谓钢的正火?目的如何?有何应用?
3. 在生产中为了提高亚共析钢的强度,常用的方法是提高亚共析钢中珠光体的含量,问应该采用什么热处理工艺?
4. 淬火的目的是什么?淬火方法有几种?比较几种淬火方法的优缺点?
5. 试述亚共析钢和过共析钢淬火加热温度的选择原则。为什么过共析钢淬火加热温度不能超过 A_{cm} 线?
6. 何谓钢的淬透性、淬硬性?影响钢的淬透性、淬硬性及淬硬层深度的因素是什么?
7. 如何根据钢材淬透性为机械零件合理选材?
8. 回火的目的是什么?淬火后经不同温度回火后工件的性能特点、得到的组织是什么?
9. 有一批 45 钢普通车床传动齿轮,其工艺路线为锻造→热处理→机械加工→高频淬火→回火。试问锻后应进行何种热处理?为什么?
10. 现有一批 45 钢普通车床传动齿轮,其工艺路线为锻造→热处理①→机械加工→热处理②→高频淬火→回火。试问热处理①和热处理②应进行何种热处理?为什么?
11. 确定下列钢件的退火方法,并指出退火的目的及退火后的组织:
 - (1) 经冷轧后的 20 钢板,要求降低硬度;
 - (2) ZG35 的铸造齿轮;
 - (3) 锻造过热的 60 钢锻坯;
 - (4) 改善 T12 钢的切削加工性能。
12. 两个含碳量为 1.2% 的碳钢薄试样,分别加热到 780℃ 和 900℃ 并保温相同的时间,奥氏体化后,以大于临界冷却速度的冷速冷至室温。试分析:
 - (1) 哪个温度加热淬火后马氏体晶粒较粗大?
 - (2) 哪个温度加热淬火后马氏体含碳量较多?
 - (3) 哪个温度加热淬火后残余奥氏体较少?

(4) 哪个温度加热淬火后未溶碳化物较少?

(5) 哪个温度淬火合适? 为什么?

13. 已知某机床的主轴的材料为 40Cr 钢, 其生产工艺路线为: 下料→锻造→正火→粗车→调质→精车→锥部整体淬火→回火(43HRC)→粗磨→人工时效→精磨。

要求: ①说明每道热处理工序的作用; ②分析组织变化的全过程。

14. 有两种高强螺栓, 一种直径为 10mm, 另一种直径为 30mm, 都要求有较高的综合机械性能: $\sigma_b \geq 800\text{MPa}$, $a_k \geq 600\text{kJ/m}^2$ 。试问应选择什么材料及热处理工艺?

15. 用 T10 钢制造形状简单的车刀, 其工艺路线为锻造→热处理→机加工→热处理→磨加工。

(1) 写出其中热处理工序的名称及作用。

(2) 指出车刀在使用状态下的显微组织和大致硬度。

16. 什么是形变热处理? 形变热处理强化机理是什么?

17. 渗碳和氮化各应用于什么场合? 工件经渗碳和氮化化学热处理后, 工件的性能有何特点?

18. 从材料、表面层组织、性能特点、应用范围等方面比较各种表面热处理、化学热处理方法的异同?

19. 分级淬火与等温淬火的主要区别是什么? 举例说明它们的应用。

20. 在 C 曲线中分别画出获得珠光体、珠光体+马氏体、贝氏体、马氏体+贝氏体等组织的冷却工艺曲线。

第7章 工业用钢

教学提示：钢铁材料通常包括钢和铸铁，即指含碳量小于 6.69% 的 Fe-C 基合金。其中含碳量小于 2.11% 的合金称为钢。常用的钢材除 Fe、C 元素外，还含有极少量的由原料、冶炼及加工过程中残留下来的 Mn、Si、P、S 等杂质，以及为改善和满足材料使用及工艺性能加入的合金元素。钢铁材料自身结构特性和成分可调性使得钢铁材料性能具有多样性，是目前各行各业尤其是机械工业中不可缺少的基础材料。

教学要求：学生根据材料主要用途，能够对工业用钢进行分类；掌握各类零件的工作条件、性能要求，确定选用可能的钢材，大致制定其加工工艺路线；了解合金钢和碳素钢在使用性能和工艺性能上的差别；理解合金钢的优势；掌握不锈钢、耐热钢的工作条件和材料设计原理。

7.1 概 述

钢材种类繁多，性能千差万别，为便于生产使用和研究，需要对钢进行分类和编号。

7.1.1 钢材的分类

1. 按化学成分

可分为碳素钢和合金钢。碳素钢按含碳量不同又分低碳钢(含碳量小于 0.25%)，中碳钢(含碳量为 0.25%~0.6%)和高碳钢(含碳量大于 0.6%)。合金钢按合金元素总量分低合金钢(合金元素总量小于 5%)，中合金钢(合金元素总含量为 5%~10%)和高合金钢(合金元素总量大于 10%)，按所含主要合金元素将合金钢分为锰钢、铬钢、铬锰钛钢等。

2. 按供货状态分

一般钢供应状态有退火和正火态两种。按正火态组织将钢分为珠光体类、贝氏体类、马氏体类及奥氏体类钢；按退火态(即平衡态)组织可将钢分为亚共析、共析和过共析钢。

3. 按冶金质量分

以钢中的有害杂质硫磷含量不同进行区分有普通质量钢、优质钢和高级优质钢。

4. 按使用用途分

有结构钢、工具钢和特殊性能钢三类。

1) 结构钢

用于制作工程结构和机器零件。包括工程结构用钢和机器零件用钢。工程结构用钢也叫工程构件用钢，用于制作大型金属结构(如桥梁、船舶、车辆、锅炉和压力容器)，又可

分为建筑用钢、桥梁用钢、船舶用钢及车辆和压力容器用钢等。一般用普通质量的碳素钢(普碳钢)或普通低合金高强度钢(普低钢)制作。机器零件用钢是用来制造各种机器零件。一般用优质或高级优质钢制作,要求不高的普通零件也可用普碳钢或普低钢制作;机器零件用钢按其工艺过程和用途分主要包括渗碳钢、调质钢、弹簧钢和轴承钢等,主要由优质碳素钢和合金钢制作。

2) 工具钢

用于制造各种加工和测量工具用钢,按用途可分为刀具钢、模具钢和量具钢。

3) 特殊性能钢

具有特殊物理化学性能的钢种。可分为不锈钢、耐热钢、耐磨钢、耐寒钢和电工钢等。

7.1.2 钢的编号

世界各国合金钢编号方法不一样,我国钢材编号采用国际化学符号、数字及汉语拼音字母并用原则,钢中的合金元素用元素符号表示,如 Si、Mn、Cr、Ni 等,稀土元素用“RE”表示其总含量。

钢的牌号应反映其主要成分和用途。我国合金钢是按含碳量、合金元素种类和数量、质量级别来编号,简单明了。

在牌号首部用数字标明钢的含碳量。为了表明用途,规定结构钢以万分之一为单位的数字(两位数)、工具钢和特殊性能钢以千分之一为单位的数字(一位数)来表示含碳量(与碳钢编号一样),而工具钢含碳量超过 1% 时,含碳量不标出。在表明含碳量的数字之后,用元素符号表明钢中主要合金元素,含量由其后数字标明,平均含量少于 1.5% 时不标数,平均含量为 1.5%~2.49%、2.5%~3.49%... 时,相应地标以 2、3...。

根据以上编号方法,40Cr 钢为结构钢,平均含碳量为 0.40%;主要合金元素为 Cr,其含 Cr 量在 1.5% 以下。5CrNiMo 钢为工具钢,平均含碳量为 0.5%,含有 Cr、Ni、Mo 三种主要合金元素,含量皆在 1.5% 以下。CrWMn 钢,也为工具钢,平均含碳量大于 1.0%,含有 Cr、W、Mn 合金元素,合金元素含量都少于 1.5%。

专用钢用其用途的汉语拼音字首来标明。例如,滚珠轴承钢钢号前标以“G”字。GCr15 表示含碳量约 1.0%、铬约 1.5%(含铬量以千分之一为单位的数字表示 1)的滚珠轴承钢。

对于高级优质钢,则在钢号的末尾加“A”字表明,例如 20Cr2Ni4A 等。

要比较精确确定钢种类、成分及大致用途,除需要熟悉钢编号方法外,还要对各类钢的含碳量及所含合金元素特点有所了解。另外,少数特殊用途钢的编号方法有例外,例如属于特殊性能的耐热钢 12Cr1MoV,编号方法就与结构钢相同,但这种情况极少。

7.2 工业用钢中合金元素的作用

实验表明,在碳钢中加入一定数量的合金元素进行合金化,可以进一步改善钢的组织 and 性能。合金元素是为了改变钢的组织与性能而有意加入的元素。合金元素加入钢中,不仅与铁、碳两种基本元素发生作用,合金元素之间也相互作用。因此对铁的基本相、相图、钢的相变均有影响。

7.2.1 合金元素对钢组成相的影响

1. 钢中的合金元素

钢中常见合金元素有 Si、Ni、Cu、Al、Co、Ti、Nb、Zr、V、W、Cr、Mn 等。合金元素加入钢中，主要与铁形成固溶体，或者与碳形成碳化物，少量存在于夹杂物(氧化物、氮化物等)，在高合金钢中还可能形成金属间化合物。其中与碳亲和力较强的元素称为碳化物形成元素，如 Ti、Nb、Zr、V、W、Cr、Mn 等。与碳亲和力较小的元素称为非碳化物形成元素，如 Si、Ni、Cu、Al、Co 等。

2. 合金元素对 Fe-C 相图的影响

合金元素按对 Fe-C 相图的影响分为两类，扩大 γ 相区元素称为奥氏体稳定化元素，包括 Mn、Ni、Co、C、N、Cu 等，它们使 A_3 点下降， A_4 点上升，从而扩大 γ 相区的存在范围，如图 7.1 所示。缩小 γ 相区元素称为铁素体稳定化元素，主要有 Cr、Mo、W、V、Ti、Al、Si、B、Nb、Zr 等，它们使 A_3 点上升， A_4 点下降，从而缩小 γ 相区的存在范围，如图 7.2 所示。

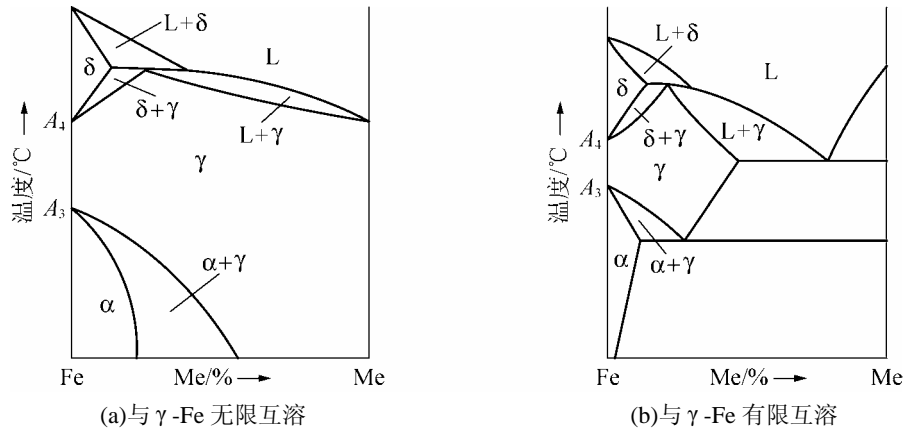


图 7.1 扩大 γ 相区示意图

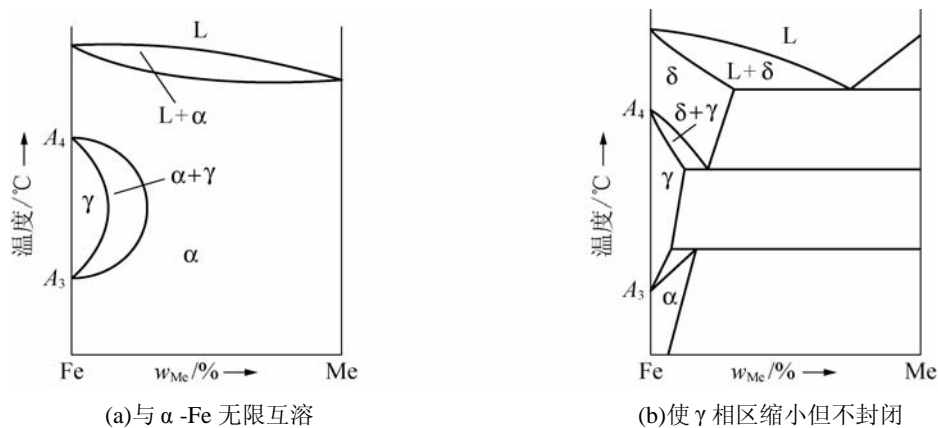


图 7.2 缩小 γ 相区示意图

γ 相区扩大或缩小的结果, 相图各特征点位置发生变动, 钢的显微组织发生相应变化。合金元素对铁碳相图影响主要分两方面:

1) 对奥氏体和铁素体存在范围的影响

扩大 γ 相区元素均扩大铁碳相图中奥氏体存在区域, 其中完全扩大 γ 相区, 元素 Ni 或 Mn 含量较多时, 可使钢在室温下得到单相奥氏体组织, 例如 1Cr18Ni9 高镍奥氏体不锈钢和 ZGMn13 高锰耐磨钢等。缩小 γ 相区元素均缩小铁碳相图中奥氏体存在区域, 其中完全封闭 γ 相区元素(如 Cr、Ti、W、V、Si 等)超过一定含量后, 可使钢在包括室温的广大温度范围内获得单相铁素体组织, 例如 1Cr17Ti 高铬铁素体不锈钢等。

2) 对铁碳相图临界点(S 点和 E 点)的影响

扩大 γ 相区元素使铁碳合金相图中共析转变温度下降, 缩小 γ 相区元素使其上升。主要合金元素对共析温度的影响如图 7.3 所示, 对共析点和共晶点成分影响如图 7.4 所示, 几乎所有合金元素都使共析含碳量降低, 共晶点也有类似的规律, 尤以强碳化物形成元素的作用最强烈。S 点及 E 点左移, 使合金钢平衡组织发生变化(不能完全用铁碳相图分析)。例如, 含碳量 0.3% 的 3Cr2W8V 热作模具钢为过共析钢, 而含碳量不超过 1% 的 W18Cr4V 高速钢, 在铸态下具有莱氏体组织。

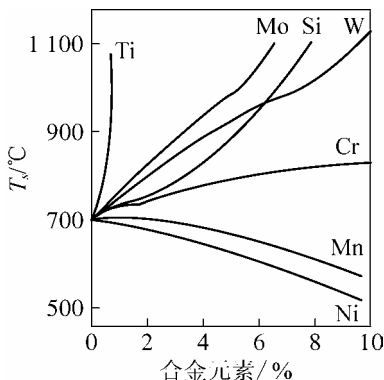


图 7.3 合金元素对共析温度的影响

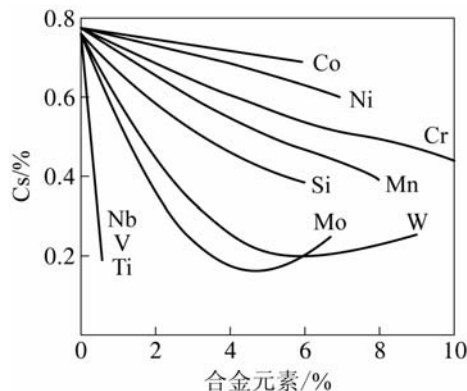


图 7.4 合金元素对共析体含碳量的影响

2. 合金钢中的基本相

合金元素加入钢中, 可能以两种形式存在: 一是溶于固溶体类相中, 形成合金铁素体、合金奥氏体、合金马氏体, 增加固溶体相稳定性, 同时也对这些固溶体类相产生有效的固溶强化效果, 非碳化物形成元素主要存在于固溶体类相中; 二是形成合金碳化物或特殊碳化物。例如置换渗碳体中的铁原子形成合金渗碳体, 在高碳高合金钢中, 可能形成各种稳定性更高的合金碳化物以及特殊碳化物, 碳化物形成元素易于形成不同类型的碳化物。稳定性越高的碳化物越难溶于奥氏体, 越难聚集长大。随着这些碳化物数量增多, 钢的强度、硬度增大, 耐磨性增加, 塑性和韧性下降。

7.2.2 合金元素对钢组织转变的影响

1. 合金元素对钢加热时组织转变的影响

1) 对奥氏体转变的影响

合金钢的奥氏体形成过程基本与碳钢相同, 但合金元素影响奥氏体形成速度。一方面,

加入合金元素改变碳在钢中扩散速度。例如碳化物形成元素 Cr、Mo、W、Ti、V 等，由于它们与碳有较强的亲和力，显著减慢了碳在奥氏体中扩散速度，故奥氏体形成速度大大减慢。另一方面，奥氏体形成后，要使稳定性高的碳化物完全分解并固溶于奥氏体中，需要进一步提高加热温度，这类合金元素也将使奥氏体化时间延长。另外合金钢奥氏体成分均匀化过程还需要合金元素的扩散，而即使在 1000℃ 高温，合金元素扩散速度也很小，仅是碳扩散速度的千分之几，因此，合金钢的奥氏体成分均匀化比碳钢更缓慢。

2) 对奥氏体晶粒度的影响

凡未溶的碳化物等第二相质点均阻碍奥氏体晶粒长大。如强碳化物形成元素 Ti、V、Nb 等，形成高熔点高稳定性碳化物，强烈阻碍奥氏体晶粒长大，起细化晶粒作用。而非碳化物形成元素 Ni、Si、Cu、Co 等阻碍奥氏体晶粒长大作用很小。

2. 合金元素对钢冷却时组织转变的影响

除 Co 以外，大多数合金元素不同程度延缓珠光体和贝氏体相变，这是由于它们溶入奥氏体后，增大其稳定性，使 C 曲线右移。其中碳化物形成元素影响最为显著。如果碳化物形成元素未能溶入奥氏体，以残存未溶碳化物微粒形式存在，则起相反作用。除 Co、Al 外，大多数合金元素不同程度地降低马氏体转变温度，增加残余奥氏体量。

3. 合金元素对钢回火时组织转变的影响

碳化物形成元素可阻碍碳的扩散，从而显著提高马氏体的分解温度。合金元素一般都能提高残余奥氏体转变的温度范围。某些高合金钢(如高速钢)中的残余奥氏体十分稳定，只有加热到 500℃~600℃ 时才开始发生部分分解，使奥氏体稳定性下降，在随后快速冷却过程中转变为马氏体，使钢硬度有较大提高，这种现象称“二次淬火”。

强碳化物形成元素(V、Mo、W 等)加入后，在 500℃~600℃ 回火时从马氏体中析出特殊碳化物，高度弥散分布在马氏体基体上，并与基体保持共格关系，阻碍位错运动，使硬度上升，发生“二次硬化”现象。这对工具钢具有十分重要的意义。

7.3 碳 素 钢

工业使用的钢铁材料中碳素钢占有重要地位。常用的碳素钢含碳量一般都小于 1.3%，强度和韧性较好。与合金钢相比，碳素钢冶炼简便，加工容易，价格便宜，一般可满足使用性能要求，应用广泛。碳素钢也可按含碳量分低碳、中碳和高碳钢，按冶金质量分普通碳素钢、优质碳素钢和高级优质碳素钢，按用途分碳素结构钢和工具钢等。

7.3.1 碳素结构钢

碳素结构钢主要制造各种工程构件(如桥梁、船舶、建筑用钢)和机器零件(如齿轮、轴、螺钉、螺母、曲轴、连杆等)。这类钢一般属于低碳和中碳钢，分普通碳素结构钢和优质碳素结构钢。

1. 普通碳素结构钢

这类钢冶炼容易、工艺性好、价廉，而且力学性能上也能满足一般工程结构及普通机器零件要求，应用很广。仅钢中的 S、P 和非金属夹杂物含量比优质碳素结构钢多，在相同

含碳量及热处理条件下,其塑性、韧性较低。加工成形后一般不进行热处理,大都在热轧状态下直接使用,通常轧制成板材、带材及各种型材。根据 GB/T 700—1988 中以 Q235—AF 为例说明:Q 表示屈服点,汉语拼音第一个字母大写;235 表示屈服点(屈服强度)值(MPa)。A 表示质量等级;F 表示沸腾钢(脱氧方式)。

表 7-1 和 7-2 列出碳素结构钢的化学成分及力学性能。Q195、Q215、Q235 塑性好,焊接性好,强度较低,一般轧制成板带和各种型钢,用于工程结构(如桥梁、建筑构架等)和受力不大的机器零件(如铆钉、螺钉、螺母、轴套及某些农机零件等)。Q275、Q345 强度较高,用于制作受力中等的普通零件(如链轮、拉杆、小轴活塞销、轻轨鱼尾板等)。

表 7-1 普通碳素钢的牌号及成分(GB/T 700—1988)

牌号	等级	化学成分					脱氧方法
		$w_C/\%$	$w_{Mn}/\%$	$w_{Si}/\%$	$w_S/\%$	$w_P/\%$	
				不大于			
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 级沸腾钢含锰量上限为 0.60%, F、b、Z 依次为沸腾、半镇静、镇静脱氧方法。

表 7-2 普通碳素钢的力学性能(GB/T 700—1988)

牌号	等级	拉伸试验												冲击试验		
		屈服强度(不小于) σ_s /MPa						抗拉强度 /MPa	延伸率/(%)						温度 /℃	纵向 V 型 冲击功 $a_{kv}(\geq)$ /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		
Q195	A	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	235	225	215	205	195	185	375~460	26	25	24	23	22	21	—	—
	B														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	—	—

2. 优质碳素结构钢

这类结构钢的含硫、磷量较低($w_s < 0.030\%$ 、 $w_p < 0.035\%$), 非金属夹杂物较少, 钢的品质较高, 塑性、韧性都比(普通)碳素结构钢为佳, 出厂时既保证化学成分, 又保证力学性能, 主要用于制造较重要的机械零件。

优质碳素结构钢牌号用两位数字表示平均含碳量为万分之一, 如 08 钢表示平均 $w_c = 0.08\%$; 45 钢表示平均 $w_c = 0.45\%$ 。这类钢按含 Mn 量不同, 分普通含锰量($w_{Mn} = 0.35\% \sim 0.8\%$)和较高含锰量($w_{Mn} = 0.7\% \sim 1.2\%$)两组。含锰量较高时, 牌号数字后加“Mn”如 16Mn、45Mn 等。优质碳素结构钢主要制造各种机器零件, 使用前一般都要热处理。08F 塑性好, 制造冷冲压零件。10、20 钢冷冲压性与焊接性能良好, 用作冲压及焊接件, 热处理(如渗碳)后可以制造轴、销等零件。35、40、45、50 钢经热处理后, 综合力学性能良好, 制造齿轮、轴类、套筒等零件。60、65 钢主要用来制造弹簧。

7.3.2 碳素工具钢

碳素工具钢主要用于制造各种刀具、量具、模具。这类钢含碳量较高($0.65\% \sim 1.35\%$), 一般属于高碳钢。钢号用两位数字表示平均含碳量为千分之一, 之前加以“T”(“碳”的汉语拼音字头)。如 T9 表示含碳量为 0.9%(即千分之九)的碳素工具钢。

碳素工具钢均为优质钢, 若含硫、磷量更低, 为高级优质钢, 则在钢号后面标注“A”字。例如 T12A 表示碳质量分数为 1.2% 的高级优质碳素工具钢。

碳素工具钢用来制造各种刀具、量具、模具等。T7、T8 硬度高、韧性较高, 可制造冲头、錾子、锤子等工具。T9、T10、T11 硬度高、韧性适中, 可制造钻头、刨刀、丝锥、手锯条等刀具及冷作模具等。T12、T13 硬度高, 韧性较低, 耐磨性好可制作锉刀、刮刀等刀具及量规、样套等量具。碳素工具钢使用前都要进行热处理。

7.4 合金结构钢

用于制造重要工程结构和机器零件的合金结构钢是合金钢中用途最广、用量最大的一类钢。下面分别介绍低合金高强钢、合金调质钢、合金渗碳钢、弹簧钢、滚珠轴承钢的合金化原则、热处理特点、基本性能和主要用途。

7.4.1 低合金高强度钢

低合金高强钢又称为普低钢, 英文缩写 HSLA, 是一种低碳工程结构用钢, 合金元素含量较少, 一般在 3% 以下, 主要用于制造桥梁、船舶、车辆、锅炉、高压容器、输油输气管道、大型钢结构等。用它来代替普碳钢, 大大减轻结构质量, 保证使用可靠、耐久。

1. 性能要求

1) 高强度

屈服强度在 300MPa 以上, 强度高才能减轻结构自重、节约钢材和减少消耗。因此, 在保证塑性和韧性的条件下, 应尽量提高其强度。

2) 高韧性

用高强钢制造的大型工程结构一旦发生断裂, 往往会带来灾难性的后果, 所以许多在低温下工作的构件必须具有良好的低温韧性(即具有较高的解理断裂抗力或较低的韧脆转变温度)。而大型的焊接结构, 因不可避免地存在有各种缺陷(如焊接冷、热裂纹), 必须具有较高的断裂韧性。

3) 良好的焊接性能和冷成形性能

大型结构大都采用焊接制造, 焊前往往要冷成形, 焊后又不易进行热处理, 因此要求钢具有很好的焊接性能和冷成形性能。

此外, 许多大型结构在大气(如桥梁、容器)、海洋(如船舶)中使用, 要求有较高的抗腐蚀能力。

2. 合金化特点

这类钢的低含碳量满足工程构件用钢的工艺性能要求, 加入以 Mn 为主的少量合金元素, 达到提高力学性能的目的。主加元素锰资源丰富, 有显著强化铁素体效果, 还可降低钢的冷脆温度, 使珠光体数量增加, 进一步提高强度; 在此基础上加入极少量强碳化物元素如 V、Ti、Nb 等, 阻止晶粒长大, 产生第二相强化, 不但提高强度, 还会消除钢的过热倾向。如 Q235 钢、16Mn、15MnV 钢的含碳量相当, 但往 Q235 中加约 1%Mn(实际只相对多加 0.5%~0.8%)时, 就成为 16Mn 钢, 强度却增加约 50%, 为 350MPa, 在 16Mn 基础上多加 V(0.04%~0.12%), 强度又增加至 400MPa; 且在合金化过程中材料的其他性能也有所改善, 大大提高构件可靠性和紧凑性, 减少原材料消耗和能源消耗, 其经济效益和社会效益是可想而知的。

3. 钢种及牌号

我国列入行业标准(YB)的低合金高强钢有 21 种。它们按屈服强度从 300MPa~650MPa 分为六级。1994 年国家标准公布低合金高强度钢的新牌号, 新旧牌号对比见表 7-3。

表 7-3 低合金高强度钢的新旧牌号对比表

新牌号	旧牌号	主要特性
Q259	09MnV、09MnNb、09Mn2、12Mn	合金元素极少, 强度不高, 但具有良好的塑性、冷弯、焊接及耐蚀性
Q345	12MnV、14MnNb、16Mn、16MnRE、18Nb	钢的强度高, 具有良好的综合性能和焊接性能
Q390	15MnV、15MnTi、16MnNb	晶粒细化, 强度提高, 具有良好的力学性能、工艺性能和焊接性能
Q420	15MnVN, 14MnVTiRE	具有良好的综合性能和焊接性能
Q460	—	强度最高, 在正火、正火回火或淬火加回火状态下有很好的综合力学性能

较低强度级别钢中, 16Mn 最具有代表性。它是我国低合金高强钢中发展最早、使用最多、产量最大的钢种。使用状态的组织为细晶粒的铁素体—珠光体, 强度比普通碳钢 Q235 高 20%~30%, 耐大气腐蚀性能高 20%~38%。用它制造工程结构质量减轻 20%~30%,

如南京长江大桥、广州电视塔等。15MnVN 是具有代表性的中等强度级别的钢种。钢中加入 V、N 后,生成钒的碳氮化物,细化晶粒,又有析出强化作用,强度水平可提高一级,韧性和焊接性能也较好,用于制造大型桥梁、锅炉、船舶和焊接结构。

强度级别超过 500MPa 后,铁素体—珠光体组织难以满足要求,于是发展了低碳贝氏体型钢。加入 Cr、Mo、Mn、B 等元素,阻碍珠光体转变,使 C 曲线的珠光体转变区右移,而对贝氏转变影响较小,有利于在空冷条件下得到贝氏体组织,获得更高的强度,塑性和焊接性能也好,多用于高压锅炉、高压容器等。

4. 热处理特点

这类钢一般在热轧空冷状态下使用,不需要进行专门的热处理。在有特殊要时,如为了改善焊接区性能,可进行一次正火处理。

5. 发展趋势

低合金高强度钢由于其强度高,韧性好,焊接性能和加工性能优异,合金元素耗量少,并且不需进行复杂的热处理,已越来越受到重视。目前,这类钢发展趋势是:

(1) 通过微合金化与合理的轧制工艺结合起来,实行控制轧制和控制冷却,以达到更高的强度。在钢中加入少量的微合金化元素,如 V、Ti、Nb 等,通过控制轧制时的再结晶过程,使钢晶粒细化,达到既提高强度又改善塑性、韧性的最佳效果。

(2) 通过合金化改变基体组织,提高强度。在钢中加入较多 Cr、Mn、Mo、Si、B 等,使钢在热轧空冷的条件下得到贝氏体甚至低碳马氏体组织,在冷却过程中发生自回火过程,甚至不需要专门进行回火。

(3) 超低碳化。为保证韧性和焊接性能,含碳量进一步降低,甚至降到 10^{-6} 数量级,此时必须采用真空冶炼或真空去气的先进冶炼工艺。

在我国,由于微合金化元素资源十分丰富,所以低合金高强度钢在我国具有极其广阔的发展前景。

7.4.2 渗碳钢

1. 渗碳钢的使用条件及性能要求

渗碳钢用于制造汽车、拖拉机变速齿轮,内燃机凸轮轴、活塞销等零件。这类零件工作时遭受强烈摩擦磨损和较大的交变载荷,特别是强烈的冲击载荷,其性能要求:

- ① 有较高的强度和塑性,以抵抗拉伸、弯曲、扭转等变形破坏;
- ② 要求表面有较高的硬度和耐磨性,以抵抗磨损及表面接触疲劳破坏;
- ③ 有较高的韧性以承受强烈的冲击作用;
- ④ 当外载荷是循环作用时,要求零件有好的抗疲劳破坏能力。

2. 主要钢种

渗碳钢需要通过渗碳达到表面强化,根据上述的性能要求,这类钢成分上一般是低碳或低碳合金结构钢。常用的渗碳零件包括齿轮、凸轮、活塞销等表面易于受到磨损破坏的活动零件。如常用作汽车齿轮的 20Cr、20CrMnTi 等钢材,常见钢种见表 7-4。

表 7-4 常用合金渗碳钢的牌号、热处理、力学性能及用途(GB/T 3077—1999)

牌 号	热处理工艺			力学性能(不小于)				用途举例
	第一次 淬火/℃	第二次淬 火/℃	回火 /℃	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ /%	A_{KV} /J	
20Cr	880 水, 油	800 水, 油	200 水, 空	835	540	10	47	厚度在 30mm 以下载荷不大的零件, 如机床及小汽车齿轮、活塞销等
20CrMnTi	880 油	870 油	200 水, 空	1080	835	10	55	厚度在 30mm 以下, 承受高速重载以及冲击、摩擦的重要部件。如齿轮、轴、齿轮轴、爪形离合器、蜗杆等
20MnVB	860 油		200 水, 空	1080	885	10	55	模数较大、载荷较重中小渗碳件, 如重型机床齿轮、轴, 汽车后桥主动、被动齿轮等
12Cr2Ni4	860 油	780 油	200 水, 空	1080	835	10	71	大截面、载荷较高、缺口敏感性低的重要零件, 如重型载重车、坦克的齿轮等
28Cr2Ni4WA	950 空	850 空	200 水, 空	1175	835	10	78	截面更大, 性能要求更高的零件, 如大截面的齿轮、传动轴、精密机床上控制进刀的蜗轮

3. 合金化特点

渗碳钢“外硬里韧”的性能要求选择低含碳量并经过渗碳后其表面和整体力学性能均匀, 高的淬透性。渗碳钢中常使用合金元素有 Cr、Mn、Ni、Mo、Ti、B 等, 其中 Cr、Ni、Mn、B 等可提高材料淬透性, 也可强化铁素体; 而 Mo、Ti 等碳化物形成元素通过形成细小弥散的稳定碳化物细化晶粒, 提高强度、韧性, 如含碳量基本相同的 20、20Cr、20CrMnTi 钢, 其淬透性依次增加, 且强韧性大大加强, 用其制造的零件性能也大大提高。

4. 热处理和组织性能

合金渗碳钢热处理工艺为渗碳后直接淬火, 再低温回火。对渗碳时容易过热的 20Cr、20Mn2 等需先正火消除过热组织, 然后进行淬火和低温回火。热处理后, 表面渗碳层的组织由合金渗碳体与回火马氏体及少量残余奥氏体组成, 硬度为 60HRC~62HRC。心部组织与钢的淬透性及零件截面尺寸有关。完全淬透时为低碳回火马氏体, 硬度为 40HRC~48HRC。多数情况下是屈氏体、回火马氏体和少量铁素体, 硬度为 25HRC~40HRC。心部韧性一般都高于 700kJ/m²。

7.4.3 合金调质钢

1. 工作条件及性能要求

调质钢广泛用于制造汽车、拖拉机、机床和其他机器上如齿轮、轴类件、连杆、高强螺栓等重要零件。大多承受多种和较复杂的工作载荷, 要求具有高水平的综合力学性能。

但不同零件受力状况不同，其性能要求有所差别，截面受力均匀的零件如连杆，要求整个截面都有较高的强韧性。截面受力不均匀的零件，如承受扭转或弯曲应力的传动轴，主要要求受力较大的表面区有较好的性能，心部要求可低些。因此性能上要求：

- ① 高的屈服强度及疲劳极限和良好的韧性塑性，即要求综合的力学性能。
- ② 局部表面要求一定的耐磨性。
- ③ 好的淬透性。

2. 成分特点及合金化原理

为达到强度和韧性的良好配合，合金调质钢的成分设计如下：

1) 中碳

含碳量一般在 0.25%~0.50% 之间，以 0.40% 居多。含碳量过低，不易淬硬，回火后强度不足，含碳量过高则韧性不够。

2) 合金元素的作用

调质钢的合金化经历了一个由单一元素到多元素复合加入发展过程，从 40→40Mn→40CrMn→40CrMnMo 或 40→40Cr→40CrNi→40CrNiMo 发展，合金元素主要作用是：

① 提高淬透性：在碳钢的基础上常单独或多元复合加入提高淬透性元素 Mn、Cr、Ni、Mo、Si、B 等，钢的淬透性增大，不仅使零件在截面上得到均匀的力学性能，而且能使用较缓和的冷却介质淬火，大大减小淬火变形开裂的倾向。

② 固溶强化：合金元素溶入铁素体形成置换固溶体，能使基体得到强化。虽然这种强化效果不及提高淬透性的贡献，但仍是有效的。在常用合金元素中以 Si、Mn、Ni 的强化效果最显著。

③ 防止第二类回火脆性：调质钢的高温回火温度正好处于第二类回火脆性温度范围，钢中所含的 Mn、Ni、Cr、Si、P 元素会增大回火脆性倾向。为了防止和消除回火脆性的影响，除在回火后采用快冷方法，还可在钢中加入 Mo 或 W，使第二类回火脆性大大减弱，这对于较大截面的调质钢特别有意义。

④ 细化晶粒：在钢中加入碳化物形成元素 W、Al、V、Ti 可以有效地阻止奥氏体晶粒在淬火加热时长大，使最终组织细化，降低了钢的韧脆转变温度。

3. 常用调质钢钢种及牌号

合金调质钢在机械制造业中是用量最大的一类钢种。我国常用调质钢按照淬透性的高低，大致分为三类：

1) 低淬透性调质钢

油淬临界直径最大为 30mm~40mm，最典型的钢种是 40Cr，广泛用于制造一般尺寸的重要零件。40MnB、40MnVB 钢是为节约铬而发展的代用钢，40MnB 的淬透性和切削加工性能较差。

2) 中淬透性调质钢

油淬临界直径最大为 40mm~60mm，含有较多合金元素，典型牌号有 35CrMo 等，用于制造截面较大的零件，例如曲轴、连杆等。加入 Mo 不仅使淬透性显著提高，而且可防止回火脆性。

3) 高淬透性调质钢

油淬临界直径为 60mm~100mm, 多是铬镍钢。铬、镍的适当配合大大提高淬透性, 并获得优良的力学性能, 例如 37CrNi3。但对回火脆性十分敏感, 因此不宜于作大截面零件。铬镍钢中加入适当的钼, 例如 40CrNiMo 钢, 不仅具有最好的淬透性和冲击韧性, 还可消除回火脆性, 用于制造大截面、重载荷的重要零件, 如汽轮机主轴、叶轮和航空发动机轴等。

4. 热处理和组织性能

合金调质钢的热处理主要是毛坯的预备热处理(退火或正火)以及粗加工件的调质处理。预备热处理可以改善锻造组织缺陷, 获得细小索氏体组织。最终热处理组织为回火索氏体, 其组织具有以下特点:

① 在铁素体基体上均匀分布粒状碳化物的弥散强化作用与溶入基体中的碳和合金元素的固溶强化作用使调质钢具有较高的屈服强度和疲劳强度。

② 组织均匀, 减小裂纹在局部薄弱区域形成的可能性, 使钢塑性和韧性良好。

③ 由淬火马氏体转变而来的铁素体晶粒细小, 钢的韧脆转变温度低。

回火索氏体的组织特点, 就保证了调质钢良好的综合力学性能。以 40Cr 钢为例分析其热处理工艺规范。40Cr 作为拖拉机上连杆、螺栓材料, 其加工工艺路线为: 下料→锻造→退火→粗机加工→调质→精机加工→装配。预备热处理采用退火(或正火)目的是改善锻造组织, 消除缺陷, 细化晶粒; 调整硬度、便于切削加工; 为淬火作好组织准备。调质工艺采用 830℃加热、油淬, 得到马氏体组织, 然后在 525℃回火。为防止第二类回火脆性, 在回火的冷却过程中采用水冷, 最终使用状态下的组织为回火索氏体。

7.4.4 弹簧钢

弹簧钢是一种专用结构钢, 主要用于制造各种弹簧和类似弹簧性能零件。

1. 使用条件及性能要求

在机器设备中这类零件主要是利用弹性变形吸收能量以缓和振动和冲击, 或依靠弹性储能来起驱动作用。根据工作要求, 弹簧钢应有以下性能。

① 高的弹性极限, 保证弹簧具有高的弹性变形能力和弹性承载能力, 为此应具有高的弹性极限和屈强比。

② 高的疲劳极限, 因弹簧一般在交变载荷下工作。另外, 弹簧钢表面不应有脱碳、裂纹、折叠、斑疤和夹杂等缺陷。

③ 足够的塑性和韧性, 以免受冲击时发生脆断。

此外, 弹簧钢还应有较好的淬透性, 不易脱碳和过热, 容易绕卷成形以及在高温和腐蚀性条件下工作具有好的环境稳定性等。

2. 成分特点

合金弹簧钢的化学成分有以下特点:

① 为保证高的弹性极限和疲劳极限, 弹簧钢的含碳量应比调质钢高, 一般为 0.45%~0.70%。含碳量过高, 塑性、韧性降低, 易发生脆断, 疲劳抗力也下降。

② 加入以 Si、Mn 为主提高淬透性的元素，同时也提高屈强比，强化铁素体基体和提高回火稳定性。

③ 加入 Cr、W、V 为辅加合金元素，克服 Si、Mn 钢的不足(过热、石墨化倾向)。此外，弹簧钢的净化对疲劳强度有很大的影响，所以弹簧钢均为优质钢或高级优质钢。

3. 弹簧钢的热处理

弹簧的加工方法分为热成形和冷成形。热成形方法一般用于大中型弹簧和形状复杂的弹簧，热成形后再经淬火和中温回火。冷成形方法则适用于小尺寸弹簧，用已强化的弹簧钢丝冷成形后再进行去应力退火。

1) 热成形弹簧

以 60Si2Mn 制汽车板簧为例来说明。热成形弹簧的制造工艺路线(主要工序)是：扁钢剪断→机械加工(倒角钻孔等)→加热压弯→淬火中温回火→喷丸。板簧的成形往往是和热处理结合进行的，钢材加热到热加工温度，先进行压弯，当温度下降到 840℃~870℃时即入油淬火。为了防止氧化脱碳，提高弹簧的表面质量和疲劳强度，应尽量快速加热，并最好在盐浴炉或有保护气氛的炉中进行。弯片降温应控制在 30℃~50℃。淬火后的板簧应立即回火，回火温度在 500℃左右，因为此温度仍处于第二类回火脆性区，回火后应快冷。回火组织为回火屈氏体，硬度 42HRC~45HRC。板簧热处理后再进行喷丸，使其表面强化并形成残余压应力，减少表面缺陷的不良影响，提高疲劳强度。

弹簧钢采用等温淬火获得下贝氏体，提高钢的韧性和冲击强度，减小热处理变形。

2) 冷成形弹簧

将已经强化的弹簧钢丝用冷成形方法制造弹簧的工艺路线(主要工序)是：绕簧→去应力退火→磨端面→喷丸→第二次去应力退火→发蓝。这类弹簧钢丝按强化工艺可分为三种：铅浴等温冷拔钢丝、冷拔钢丝和油淬回火钢丝。这三种钢丝在成形后应进行低温退火(一般 250℃~300℃, 1h)以消除应力，稳定尺寸。因冷成形产生包申格效应而导致弹性极限下降的现象也因低温退火得以消除。

4. 典型钢种与牌号

常用弹簧钢的牌号见表 7-5。合金弹簧钢大致分为两类。

表 7-5 弹簧钢的化学成分、热处理及力学性能(GB/T 1222—1984)

钢号	化学成分(质量分数)/%				热处理			力学性能			
	w _C	w _{Si}	w _{Mn}	其他	淬火温度/℃	淬火介质	回火温度/℃	σ _b /MPa	σ _s /MPa	δ/%	φ/%
65Mn	0.62~0.7	0.17~0.37	0.90~1.20	Cr≤0.25	830	油	540	981	785	8	30
55Si2Mn	0.52~0.60	1.50~2.00	0.60~0.90	Cr≤0.35	870	油	480	1275	1177	6	30
55Si2MnB	0.52~0.60	1.50~2.00	0.60~0.90	Cr≤0.35 B0.0005~0.004	870	油	480	1275	1177	6	30

(续)

钢号	化学成分(质量分数)/(%)				热处理			力学性能			
	w_C	w_{Si}	w_{Mn}	其他	淬火温度/℃	淬火介质	回火温度/℃	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ /%	ϕ /%
	不小于										
60Si2Mn	0.56~0.64	1.50~2.00	0.60~0.90	$Cr \leq 0.35$	870	油	480	1275	1177	5	25
50CrVA	0.46~0.54	0.17~0.37	0.50~0.80	$Cr 0.80 \sim 1.10$ $V 0.10 \sim 0.20$	850	油	500	1275	1127		40
55SiMnVB	0.52~0.60	0.70~1.00	1.00~1.30	$Cr \leq 0.35$ $V 0.08 \sim 0.16$ $B 0.0005 \sim 0.035$	880	油	460	1373	1225	5	30

① 以 Si、Mn 元素合金化的弹簧钢代表性钢种有 65Mn 和 60Si2Mn 等。它们的淬透性显著优于碳素弹簧钢，可制造截面尺寸较大的弹簧。Si、Mn 的复合合金化，性能比只用 Mn 的好。这类钢主要用作汽车、拖拉机和机车上的板簧和螺旋弹簧。

② 含 Cr、V、W 等元素的弹簧钢最有代表性的钢种是 50CrVA。Cr、V 的复合加入，不仅使钢具有较高的淬透性，而且具有较高的强度、韧性和较好热处理工艺性能。因此，这类钢可制作在 350℃~400℃ 下承受重载较大型弹簧，如阀门弹簧、高速柴油机气门弹簧等。

7.4.5 滚珠轴承钢

轴承钢主要用来制造滚动轴承滚动体(滚珠、滚柱、滚针)、内外套圈等，属专用结构钢。化学成分上属于高碳合金钢，也用于制造精密量具、冷冲模、机床丝杠等耐磨件。

1. 工作条件及性能要求

轴承元件工况复杂苛刻，工作时实际受载面积很小，高集中交变载荷作用。因此对轴承钢的性能要求很严，主要有以下几方面：

① 高的接触疲劳强度，轴承元件如滚珠与套圈，运转时为点或线接触，接触处的压应力高达 1500MPa~5000MPa；应力交变次数 1min 达几次甚至更多，往往造成接触疲劳破坏，产生麻点或剥落。

② 高硬度和耐磨性，滚动体和套圈之间不但有滚动摩擦，而且有滑动摩擦，轴承常常因过度磨损破坏，因此必须具有高而均匀的硬度。一般应为 62HRC~64HRC。

③ 足够的韧性和淬透性。

④ 在大气和润滑介质中有一定耐蚀能力。

⑤ 良好的尺寸稳定性。

2. 化学成分及合金化原理

① 含碳量高。为了保证轴承钢的高硬度、高耐磨性和高强度，含碳量应较高，一般为 0.95%~1.1%。

② 铬。为基本合金元素提高淬透性，铬呈细密、均匀状分布，提高钢的耐磨性特别是接触疲劳强度。但含铬量过高会增大残余奥氏体量和碳化物分布的不均匀性，使钢的硬度

和疲劳强度反而降低。适宜含量为 0.40%~1.65%。

③ 硅、锰、钒等。铬、锰进一步提高淬透性，便于制造大型轴承。硅还可以提高钢的回火稳定性。钒部分溶于奥氏体中，部分形成碳化物碳化钒，提高钢的耐磨性并防止过热。无铬钢中皆含有钒。

④ 纯度要求极高。规定 $w_S < 0.02\%$ ， $w_P < 0.027\%$ 。非金属夹杂对轴承钢接触疲劳性能影响大，因此轴承钢一般用电炉冶炼，为提高纯度并采用真空脱气等新冶炼技术。

3. 热处理及性能

轴承钢的热处理主要为球化退火、淬火和低温回火。

1) 球化退火

目的不仅是降低钢的硬度，以利切削加工，更重要的是获得细的球状珠光体和均匀分布的过剩的细粒状碳化物，为零件的最终热处理作组织准备。在退火前原始组织中网状碳化物级别超过 3 级，应先正火消除再进行球化退火。

2) 淬火和低温回火

淬火温度要求十分严格，温度过高会过热，晶粒长大，使韧性和疲劳强度降低，温度过低，奥氏体溶解碳化物不足，钢的淬透性和淬硬性均不够。淬火加热温度在 840℃ 左右。淬火后立即回火(160℃ ± 5℃)2.5h~3h。轴承钢经过淬火回火后的组织为极细的回火马氏体、均匀分布的细粒状碳化物以及少量的残余奥氏体。

4. 典型钢种和牌号

表 7-6 列出常用滚珠轴承钢牌号、化学成分、热处理及用途。我国轴承钢分为两类：

1) 铬轴承钢

最常用的为 GCr15，用于制造中、小轴承的内、外套圈及滚动体，此外也常用来制造冷冲模、量具、丝锥等。

2) 添加 Mn、Si、Mo、V 的轴承钢

如 GCr15SiMn，淬透性得到提高；为了节约铬，添加 Mo、V 得到无铬轴承钢，如 GSiMnMoV 和 GSiMnMoVRe 等。

表 7-6 常见铬轴承钢的化学成分[GB/T 221—2000]

钢 号	化学成分(质量分数)/%								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	其他
GCr9	1.00~1.10	0.15~0.35	0.25~0.45	≤0.025	≤0.025	0.90~1.20	≤0.30	0.08	Cu≤0.25
GCr9SiMn	1.00~1.10	0.45~0.75	0.95~1.25	≤0.025	≤0.025	0.90~1.20	≤0.30	0.08	Cu≤0.25
GCr15	0.95~1.25	0.15~0.35	0.25~0.45	≤0.025	≤0.025	1.40~1.65	≤0.30	0.08	Cu≤0.25
GCr15SiMn	0.95~1.05	0.45~0.75	0.95~1.25	≤0.025	≤0.025	1.40~1.65	≤0.30	0.08	Cu≤0.25

7.5 合金工具钢

工业生产中使用的工具多种多样，用得最多的是刀具、模具、量具等。对刀具材料来说，除要求适当的强度和韧性，主要要求具有高硬度和耐磨性，且必须在高温具有高硬度，

通常称为红硬性。冷作模具材料必须具有高强度、高硬度、高耐磨性和足够的韧性；热作模具还必须具有良好的抗热疲劳性(耐急冷急热性)、导热性以及一定的抗氧化、抗腐蚀的能力。量具材料则应具有较高的硬度和耐磨性及一定的强度和韧性以减少磨损和破坏；同时还应有较高的组织稳定性，以免发生时效或其他相变变形影响尺寸精确性。

7.5.1 合金刀具钢

刀具钢主要是指制作车刀、铣刀、钻头金属切削刀具的钢类。合金刀具钢分两类，一类主要用于低速切削，称为低合金刀具钢；另一类用于高速切削，称为高速钢。

1. 低合金刀具钢

低合金刀具钢的工作温度一般不超过 300℃，常用于制造截面较大、形状复杂、切削条件较差的刀具，如搓丝板、丝锥、板牙等。

1) 成分特点

(1) 低合金刀具钢的含碳量高，一般在 0.75%~1.5%之间，以保证淬火后获得高硬度(>62HRC)，并形成适当数量碳化物以提高耐磨性。

(2) 加入 Cr、Si、Mn、W、V 等元素，提高淬透性及回火稳定性，并能强化基体，细化晶粒。因此低合金刀具钢耐磨性和热硬性比碳素刀具钢好，淬透性较碳素钢好；淬火冷却可在油中进行，变形、开裂倾向减小。合金元素加入导致临界点升高，通常淬火温度较高，脱碳倾向增大。

2) 典型钢种及其热处理

常用低合金刀具钢的成分、热处理及用途见表 7-7。

表 7-7 常用低合金刀具钢的化学成分、热处理及用途(GB/T 1299—2000)

钢号	化学成分(质量分数)/%					淬火			回火		用途举例
	C	Mn	Si	Cr	其他	温度/ ℃	介 质	硬度/ HRC	温度/ ℃	硬度/ HRC	
9SiCr	0.85~ 0.95	0.3~ 0.6	1.2~ 1.6	0.95~ 1.25		850~ 870	油	62	190~ 200	60~ 63	板牙、丝锥、铰刀、 搓丝板、冷冲模等
CrWMn	0.9~ 1.05	0.8~ 1.1	≤0.4	0.9~ 1.2	W1.2~ 1.6	820~ 840	油	62	140~ 160	62~ 65	长丝锥、长铰刀、板 牙、拉刀、量具、冷 冲模等

典型钢种 9SiCr，含有提高回火稳定性的 Si，经 230℃~250℃回火，硬度不低于 60HRC，使用温度达 250℃~300℃，广泛用于制造各种低速切削刀具，如板牙，也可用作冷冲模。

低合金刀具钢的加工过程为：球化退火、机加工，然后淬火和低温回火。淬火温度应根据工件形状、尺寸及性能要求严格控制，一般都要预热；回火温度为 160℃~200℃。热处理后的组织为回火马氏体、剩余碳化物和少量残余奥氏体。

2. 高速钢

高速钢是含有多种合金元素的高合金钢。这类钢以其制作刀具能进行高速切削得名。通常高速切削时刀具工作温度可高达 500℃~600℃，高速钢的热硬性和耐磨性均优于碳素

刀具钢和低合金刀具钢，应用广泛。常用高速钢牌号、成分、热处理和用途见表 7-8。

1) 成分特点及合金化

(1) 含碳量高。含碳量在 0.70% 以上，最高可达 1.5%。高的含碳量一方面保证钢与合金元素形成足量碳化物，细化晶粒，增大耐磨性；另一方面保证基体溶入足量碳获得高硬度马氏体。但含碳量也不宜过高，否则会产生严重的碳化物偏析，降低钢的塑韧性。

(2) 加入铬提高淬透性。在奥氏体化过程中铬溶入奥氏体，大大提高钢的淬透性；回火时形成细小的碳化物，提高材料的耐磨性。**所有高速钢含铬量几乎为 4%。**

(3) **加入 W、Mo 造成二次硬化，保证高的热硬性。**退火状态下 W 或 Mo 主要以 M_6C 型的碳化物形式存在。淬火加热时，一部分碳化物溶于奥氏体中，淬火后固溶于马氏体中，在 560℃ 左右回火时，碳化物以 W_2C 或 Mo_2C 形式弥散析出，产生二次硬化作用。这种碳化物在 500℃~600℃ 温度范围内非常稳定，不易聚集长大，从而使钢产生良好的热硬性。淬火加热时，未溶的碳化物能起阻止奥氏体晶粒长大及提高耐磨性的作用。

(4) **加入钒提高耐磨性和红硬性。**形成的碳化物非常稳定，极难溶解，硬度极高且颗粒细小，分布均匀，因此钒提高钢的硬度和耐磨性有很大作用。钒也产生二次硬化作用，但因总含量不高，对提高热硬性的作用不大。

(5) 加入钴显著提高红硬性和二次硬度。耐磨性、导热性和磨削加工性改善明显。

2) 加工及热处理特点

高速钢的加工、热处理要点如下。

(1) 高速钢的锻造。**高速钢含有大量合金元素，虽然一般含碳量小于 1%，但属于莱氏体钢。**铸态组织中含大量呈鱼骨状分布粗大共晶碳化物(见图 7.5)，大大降低钢机械性能，特别是韧性。这些碳化物不能用热处理来消除，只能依靠锻打来击碎，并使其均匀分布。因此高速钢锻造具有成形和改善碳化物双重作用，是非常重要的加工过程。为得到小块均匀碳化物，高速钢需经反复多次墩拔。高速钢的塑性、导热性较差，锻后必须缓冷，并进行球化退火，消除内应力，以免开裂。锻造退火后获得组织为索氏体加粒状碳化物(见图 7.6)，可进行机械加工。

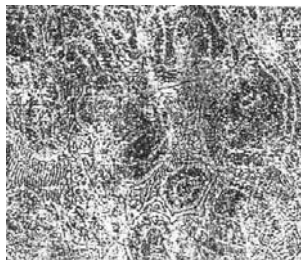


图 7.5 W18Cr4V 铸态组织

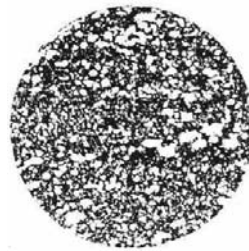


图 7.6 W18Cr4V 球化退火组织

(2) 淬火+回火。高速钢的优越性能需要经正确淬火回火处理后才能获得。其淬火温度高达 1220℃~1280℃，保证足够碳化物溶入奥氏体，使奥氏体固溶碳和合金元素的含量高，淬透性非常好；淬火后马氏体硬度高且较稳定；同时避免钢**过热或过烧**。但合金元素多也使高速钢导热性差，传热速率低，淬火加热时必须中间预热(一次预热 800℃~850℃，或者两次预热 500℃~600℃、800℃~850℃)；而冷却也多用分级淬火、高温淬火或油淬。正常



淬火组织为隐晶马氏体+粒状碳化物+20%~25%残余奥氏体(见图 7.7)。

为保证得到高硬度及热硬性,高速钢需要在二次硬化峰值温度或稍高温(通常 550℃~570℃)回火,并进行多次(一般三次)。回火主要目的是消除大量残余奥氏体。回火时,从残余奥氏体中析出合金碳化物,使奥氏体合金元素含量减少,马氏体转变点上升,并在回火后冷却过程中,一部分残余奥氏体转变为马氏体。每回火一次,残余奥氏体含量降低一次。第一次回火后剩 15%~18%,第二次回火后降为 3%~5%,第三次回火后仅剩余 1%~2%。高速钢回火后的组织为回火马氏体+碳化物+少量残余奥氏体(见图 7.8)。



图 7.7 W18Cr4V 淬火组织

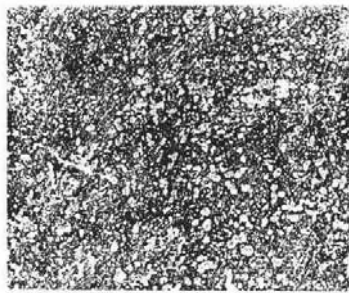


图 7.8 W18Cr4V 淬火回火后组织

W18Cr4V 热处理工艺如图 7.9 所示。采用二次预热, 1280℃ 淬火加热, 分级淬火, 560℃ 三次回火。

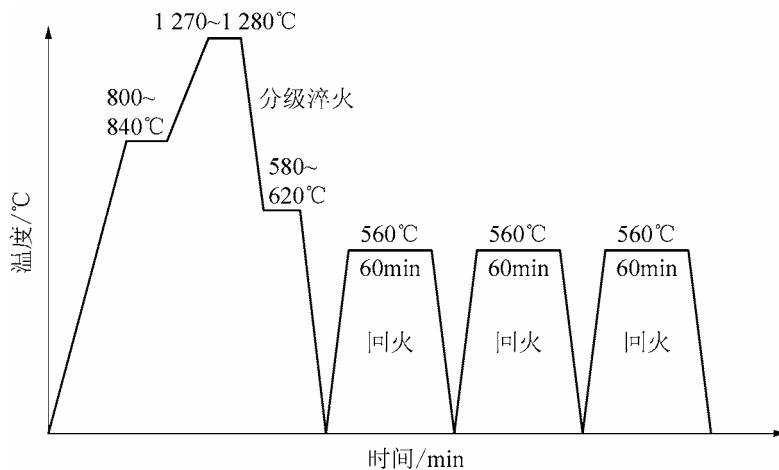


图 7.9 高速钢 W18Cr4V 热处理工艺如图

3) 典型钢种和牌号

常用高速钢的牌号、成分、热处理和用途见表 7-8。可分为通用型高速钢和高性能高速钢二类。

(1) 通用型高速钢。通用型高速钢的含碳量在 0.7%~0.9%。这类高速钢具有较高的硬度和耐磨性, 高的强度, 良好磨削性, 因此广泛用于制造各种形状复杂的刀具。根据高速钢的主要成分, 通用型高速钢又可分为钨系高速钢和钼系高速钢两种。

① 钨系高速钢：典型的牌号是 W18Cr4V，它具有良好的综合性能，在我国应用较为广泛。这种钢通用性强，可用于制造各种复杂刀具，如拉刀、螺纹铣刀、齿轮刀具、各种铣刀等。由于这种钢含钨量少，故磨削性好，所以常用于制造各种精加工刀具，如螺纹车刀、宽刃精刨刀、精车刀、成形车刀等。这种钢由于含碳化物较多，淬火时过热倾向小，塑性变形抗力也较大；但其碳化物分布不均匀、颗粒大，这将影响薄刃刀具和小截面刀具的耐用度。此外钨的价格较贵，使得钨高速钢的使用量已逐渐减少。

② 钼系高速钢。钼系高速钢是用钼代替一部分钨，典型牌号是 W6Mo5Cr4V2。加入钼后使结晶温度间隔变窄，铸态共晶莱氏体细小，因而它的碳化物比钨系高速钢均匀细小，使钢在 950℃~1100℃有良好的塑性，便于压力加工，并且在热处理后也有较好的韧性。由于这种钢的含钨量较多，故耐磨性要优于 W18Cr4V。但热处理时脱碳倾向较大，热硬性略低于 W18Cr4V。因此，这种钢适应于制造要求耐磨性和韧性较好的刀具，如铣刀、插齿刀、锥齿轮刨刀等。目前钼的价格是钨的 3 倍，钼系高速钢成本更高。

(2) 高性能高速钢。高性能高速钢是在通用型高速钢成分中再增加一些含碳量、含钨量，有时添加钴、铝等合金元素，以提高耐磨性和热硬性的新钢种。这类钢适合加工奥氏体不锈钢、高温合金、钛合金、超高强度钢等难加工材料。高性能高速钢包括高碳高速钢(9W18Cr4V)、钴高速钢(W6Mo5Cr4V2Co8)、铝高速钢(W6Mo5Cr4V2Al)等。

7.5.2 合金模具钢

用来制造各种模具的钢称为模具钢。用于冷态金属成形的模具钢称为冷作模具钢，如各种冷冲模、冷挤压模、冷拉模的钢种等。这类模具工作时的实际温度一般不超过 200℃~300℃。用于热态金属成形的模具钢称为热作模具钢，如制造各种热锻模、热挤压模、压铸模的钢种等。这类模具工作时型腔表面的工作温度可达 600℃以上。

1. 冷作模具钢

1) 成分特点

① 高碳，多在 1.0%以上，有时达 2.0%，保证高硬度(一般为 60HRC)和高耐磨性。

② 加入 Cr、Mo、W、V 等合金元素形成难熔碳化物，提高耐磨性，尤其 Cr，典型的 Cr12 和 Cr12MoV，含铬量高达 12%。铬与碳形成 Cr_7C_3 碳化物，极大地提高钢耐磨性并显著提高淬透性。Mo、V 进一步细化晶粒，使碳化物分布均匀，提高耐磨性和韧性。

2) 加工热处理特点

冷作模具钢热处理特点与低合金刀具钢类似，热处理方案有两种：

① 一次硬化法，在较低温度(950℃~1000℃)下淬火，然后低温(150℃~180℃)回火，硬度可达 61HRC~64HRC，使钢具有较好耐磨性和韧性，适用于重载模具。

② 二次硬化法，在较高温度(1100℃~1150℃)下淬火，然后于 510℃~520℃多次(一般为三次)回火，产生二次硬化，使硬度达 60HRC~62HRC，红硬性和耐磨性较高(但韧性较差)。适用于在 400℃~450℃温度下工作的模具或者需要进行碳氮共渗的模具。Cr12 型钢热处理后组织为回火马氏体、碳化物和残余奥氏体。

3) 典型钢种及牌号

大部分要求不高的冷作模具用低合金刀具钢制造，如 9Mn2V、9SiCr、CrWMn 等。大

型冷作模具用 Cr12 型钢。目前应用最普遍的、性能较好的为 Cr12MoV 钢。这种钢热处理变形很小，适合于制造重载和形状复杂的模具。

2. 热作模具钢

1) 成分特点

① 中碳，含碳量一般为 0.3%~0.6%，保证高强度、韧性、硬度(35HRC~52HRC)和较高热疲劳抗力。

② 加入较多提高淬透性的元素 Cr、Ni、Mn、Si 等。Cr 是提高淬透性的主要元素，同时和 Ni 一起提高钢回火稳定性。Ni 在强化铁素体的同时还增加钢的韧性，并与 Cr、Mo 一起提高钢淬透性和耐热疲劳性能。另外可提高整体性能均匀性并有固溶强化作用。

③ 加入产生二次硬化的 Mo、W、V 等元素，Mo 还能防止第二类回火脆性，提高高温强度和回火稳定性。

2) 加工热处理特点

热作模具钢中热锻模钢的热处理与调质钢相似，淬火后高温(550℃左右)回火，获得回火索氏体一回火屈氏体组织。热压模钢淬火后在略高于二次硬化峰值温度(600℃左右)下回火，组织为回火马氏体和粒状碳化物，与高速钢类似，回火多次保证热硬性。

3) 典型钢种及牌号

热锻模钢对韧性要求较高而热硬性要求不高，典型钢种有 5CrMnMo 和 5CrNiMo(其在截面尺寸较大时使用)等。热锻模钢受冲击载荷较小，但对热强度要求较高，常用钢种有 3Cr2W8V 等。各类常用热作模具钢的牌号、成分、热处理及大致用途列于表 7-9 中。

表 7-9 常用热模具钢的种类、热处理及用途

钢 号	淬火处理		回火后硬度 HRC	用 途
	温度/℃	冷却剂		
5CrMnMo	820~850	油	39~47	中小型热锻模
5CrNiMo	830~860	油	35~39	压模、大型热锻模
3Cr2W8V	1075~1125	油	40~54	高应力热压模、精密锻造或高速锻模
4Cr5MoSiV	980~1130	油或空	39~50	大中型锻模、挤压模
4Cr5W2SiV	1030~1050	油或空	39~50	大中型锻模、挤压模

7.5.3 合金量具钢

量具是机械制造工业中的测量工具，量具钢用于制造各种测量工具，如卡尺、千分尺、螺旋测微仪、块规、塞规等。

1) 成分特点

量具钢的成分与低合金刀具钢相同，为高碳(0.9%~1.5%)和加入提高淬透性的元素(Cr、W、Mn 等)。

2) 热处理特点

淬火和低温回火时要采取措施提高组织的稳定性，保证尺寸稳定性。

① 在保证硬度的前提下尽量降低淬火温度，以减少残余奥氏体量。

② 淬火后立即进行 $-70^{\circ}\text{C}\sim-80^{\circ}\text{C}$ 的冷处理。使残余奥氏体尽可能地转变为马氏体，然后进行低温回火。

③ 精度要求高的量具，在淬火、冷处理和低温回火后需进行 $120^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 几至几十小时的时效处理，使马氏体正方度降低、残存奥氏体稳定和残余应力消除。为了去除磨加工中产生的应力，还要 $120^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 保温 8h 进行第二次(或多次)时效处理。

3) 典型钢种及牌号

量具钢没有专用钢。尺寸小、形状简单、精度较低的量具，用高碳钢制造；复杂的精密量具一般用低合金刀具钢制造，见表 7-10。精度要求较高的量具用 CrMn、CrWMn、GCr15 等。GCr15 钢冶炼质量好，耐磨性及尺寸稳定性好，是优秀的量具材料。渗碳钢及氮化钢可在渗碳及氮化后制作精度不高，但耐冲击性的量具。在腐蚀介质中则使用不锈钢(如 9Cr18、4Cr13)作量具。

表 7-10 常用合金量具钢选用举例

用 途	选用钢举例	
	钢类别	钢牌号
精度不高、耐冲击的卡板、样板、直尺	渗碳钢	15、20、15Cr
块规、螺纹塞规、环规、样柱、样套	低合金工具钢	CrMn、9 CrWMn、CrWMn
块规、塞规、样柱	滚动轴承钢	GCr15
各种要求精度的量规	冷作模具钢	9Mn2V、Cr12MoV、Cr12
要求精度和耐腐蚀性量具	不锈钢	3Cr13、4Cr13、9Cr18

7.6 特殊性能钢及合金

特殊性能钢是具有特殊物理化学性能并可在特殊环境下工作的钢，如不锈钢、耐磨钢、耐热钢及低温用钢等。本节主要介绍不锈钢和耐热钢及合金。

7.6.1 不锈钢

在腐蚀性介质中能稳定不被腐蚀或腐蚀极慢的钢，称为不锈耐酸钢，简称不锈钢。有时仅把能抵抗大气腐蚀的钢称为不锈钢，在某些侵蚀性介质中抗腐蚀的钢称为耐酸钢。

1. 使用条件及材料设计原则

材料在一般的酸碱环境中，电化学作用是其腐蚀失效的主要原因。影响不锈钢抗腐蚀性能的因素很多，大致分为内因和外因两大类。内因有化学成分、组织、内应力、表面粗糙度等。外因有腐蚀介质、外加载荷等。根据电化学腐蚀的基本原理，对不锈钢通常采取以下措施来提高其性能：

① 尽量获得单相的均匀的金相组织，在腐蚀介质中不会产生原电池作用。如在钢中加入大于 9%的 Ni 可获得单相奥氏体组织，提高了钢的耐蚀性。

② 通过加入合金元素提高金属基体的电极电位。钢中含铬量与其电极电位关系服从

$n/8$ 规律, 即铬原子含量为 $n/8$ 时电位发生突变而升高, 如当加入 13% 铬时钢中铁素体电极电位由 -0.56V 提高到 $+0.2\text{V}$, 金属腐蚀速率大大减小, 抗蚀性大大提高。

③ 加入合金元素使金属表面在腐蚀过程中形成致密保护膜如氧化膜(又称钝化膜), 使金属材料与介质隔离开, 防止进一步腐蚀。如 Cr、Al、Si 等合金元素就易于在材料表面形成致密的氧化膜 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等。

④ 提高极化能力, 使极化曲线具有稳定钝化区, 在该区内有小的腐蚀电流密度。

2. 不锈钢中的合金化

不锈钢常加入的合金元素有铬、镍、钛、钼、钒、铌等。

① 铬: 最重要的必加元素, 它不但提高铁素体电位, 形成致密氧化膜, 且在一定成分下也可获得单相铁素体组织; 此外铬能强烈提高铁的极化能力, 使钝化区扩大及在钝化区的腐蚀电流强度降低。

② 镍: 不锈钢中另一主要元素, 它是扩大奥氏体区元素, 形成单相固溶体, 也可提高材料电极电位, 但镍稀缺; 而钢中镍与铬常配合使用则会大大提高其在氧化性及非氧化性介质中的耐蚀性。

③ 锰、氮: 奥氏体化元素, 在钢中可部分代替镍的作用。其中 2% 的锰可以代替 1% 的镍, 以氮代镍的比例为 0.025:1。

④ 钼: 可增加钢钝化能力, 扩大钝化介质范围, 同时也提高基体的电极电位, 提高钢在还原性介质中的耐蚀性和抗晶间腐蚀能力。

⑤ 铜: 奥氏体形成元素, 作用比锰低。可提高不锈钢在非氧化性酸中的抗蚀能力。

⑥ 铌、钛: 强碳化物形成元素, 可降低钢的晶间腐蚀倾向。

⑦ 碳: 扩大奥氏体区元素, 由于易形成碳化物, 使材料在环境中形成原电池数增多, 腐蚀加剧; 若碳化铬沿晶界析出, 易发生晶间腐蚀。所以, 多数不锈钢的含碳量为 0.1%~0.2%。但用于制造刀具和滚动轴承等的不锈钢, 含碳量较高(0.85%~0.95%), 此时必须相应提高铬含量。

3. 常用不锈钢

不锈钢按正火(供应)状态组织可分为马氏体不锈钢、铁素体不锈钢、奥氏体不锈钢、双相不锈钢及高强度不锈钢。

1) 马氏体型不锈钢

典型牌号有 1Cr13、2Cr13、3Cr13、4Cr13 等, 铬含量大(12%~18%), 耐蚀性足够高, 因只用铬合金化, 在氧化性介质中耐蚀, 在非氧化性介质中不能良好钝化, 耐蚀性很低。

碳低的 1Cr13、2Cr13 钢耐蚀性较好, 且有较好的机械性能。主要用作耐蚀结构零件, 如汽轮机叶片、热裂设备配件等。3Cr13、4Cr13 钢因含碳量增加, 强度和耐磨性提高, 但耐蚀性降低, 主要用作防锈的手术器械及刀具。

马氏体不锈钢热处理与结构钢相同。用作高强结构零件时进行调质处理, 如 1Cr13、2Cr13。用作弹簧元件时进行淬火和中温回火处理; 用作医疗器械、量具时进行淬火和低温回火处理, 例如 3Cr13、4Cr13。Cr13 型钢淬火和回火温度都较一般合金钢高些。

2) 铁素体型不锈钢

典型钢号是 Cr17 型。由于铬含量高, 钢为单相铁素体组织。耐蚀性比 Cr13 型钢更好。

在退火或正火状态下使用,不能利用马氏体来强化,强度较低、塑性很好,主要用作耐蚀性要求很高而强度不高的构件,例如化工设备、容器和管道、食品工厂设备等。

3) 奥氏体型不锈钢

典型钢种是 Cr18Ni9 型(即 18—8 型不锈钢)。这类不锈钢含碳量很低,大多在 0.1% 左右。含碳量越低,耐蚀性越好(但熔炼更困难,价格也愈贵)。钢中常加入 Ti 或 Nb,防止晶间腐蚀。这类钢强度、硬度很低,无磁性,塑性、韧性和耐蚀性均较 Cr13 型不锈钢更好。一般利用冷塑性变形进行强化,切削加工性较差。其处理工艺多与防止产生晶间腐蚀有关。

① 固溶处理:将钢加热至 1050℃~1150℃,使碳化物充分溶解,然后水冷,获得单相奥氏体组织,提高钢的耐蚀性(避开出现晶界沉淀和发生晶间腐蚀的曲线区间)。

② 稳定化处理:主要用于含钛或铌的钢,一般是在固溶处理后进行。将钢加热到 850℃~880℃,使铬的碳化物完全溶解,而钛等的碳化物不会完全溶解,然后缓慢冷却,让溶于奥氏体的碳化钛充分析出。这样,碳几乎全部形成碳化钛,不再可能形成碳化铬,因而能有效地防止晶间腐蚀的产生。

③ 消除应力退火:一般是将钢加热到 300℃~350℃消除冷加工应力;加热到 850℃以上,消除焊接残余应力。

4) 双相不锈钢

是约 50% 奥氏体和约 50% 铁素体的不锈钢,最低相比比例应大于 30%。双相不锈钢具有奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢两者的优点,即把奥氏体不锈钢优良的韧性、焊接性与铁素体不锈钢较高强度和耐应力腐蚀性结合起来。00Cr18Ni5Mo3Si2、00Cr20Ni5Mo3、00Cr25Ni6Mo3N、00Cr22Ni5Mo3N、00Cr25Ni7Mo3WCuN 等耐应力腐蚀、耐孔蚀和缝隙腐蚀、耐腐蚀疲劳和耐磨损腐蚀的钢种,在炼油、石化、化工、化肥等方面得到广泛的应用。1Cr21Ni5Ti 及 0Cr21Ni5Ti 主要应用在宇航工业关键部件。

5) 高强度不锈钢

20 世纪 60 年代初开发了沉淀硬化系不锈钢;20 世纪 70 年代研究开发了马氏体时效不锈钢;20 世纪 80 年代研究开发了铁素体系时效不锈钢。目前可以生产 18 个钢种的高强度不锈钢,强度级别从 800MPa~1800MPa,在工业大气、海洋大气以及海水中具有足够的耐蚀性。钢种与国际上通用钢号大体相似,主要在航空、航天、海洋开发等领域应用。

4. 不锈钢发展趋势

① 发展新钢种,不断完善具有我国特色的不锈钢系列。重点开发的品种有超耐弹力衰减、超高疲劳强度、高耐磨性马氏体时效不锈钢、相变诱导塑性高强度不锈钢、超塑性沉淀硬化不锈钢和软磁性马氏体时效不锈钢等。

② 采用新工艺、新技术。例如,采用超高纯精炼技术、无缺陷连铸技术、形变热处理技术、高韧性热处理技术以及表面处理技术等,来生产超高纯度、超高均匀性、超细组织及高精度的高强度不锈钢。

③ 深入开展不锈钢的强韧化机理研究,开展强韧性、耐磨性及耐蚀性的相关研究,为不锈钢的研究开发和应用奠定基础。

7.6.2 耐热钢及合金

近年来随着在高温下工作的动力机械的发展,使耐热钢及合金获得了迅速的发展。耐

热钢是指在高温下具有高的热化学稳定性和热强性的特殊钢。热化学稳定性指钢在高温下对各类介质化学腐蚀的抗力；热强性指钢在高温下的强度性能。这两方面性能是高温工作零件必备的基本性能。耐热合金是指工作温度超过 700℃时使用的高温合金，常见的有铁基、铁-镍基、钴基合金，这些合金很多不是以铁为基的，统称为高温合金。

1. 耐热钢性能要求

耐热钢性能既要求热化学稳定性好，又要求热强性好。

1) 热化学稳定性

热化学稳定性包括抗氧化性、耐硫性、耐铅性和抗氢腐蚀性等，其中最重要的是抗氧化性。在高温空气、燃烧废气等氧化性介质中，金属表面生成氧化物层。金属的抗氧化性就取决于氧化物层的稳定性、致密度及与基体金属的结合等。

在 570℃ 以上，铁的氧化物层主要由 FeO 构成。FeO 的结构疏松，氧化物层没有保护作用所以钢的抗氧化性差。提高钢的抗氧化性能的基本途径是合金化。主要是加入 Cr、Si、Al 等，生成致密的 Cr₂O₃、SiO₂、Al₂O₃ 等保护膜，或与铁一起形成致密的复合氧化膜，阻碍氧化的继续进行。再加入微量稀土元素 Ce、La、Y 等，还可显著提高钢的抗氧化性能。另外，为防止碳与铬等抗氧化元素的作用而降低材料的抗氧化性，耐热钢一般含有较低的含碳量，为 0.1%~0.2% 之间。

高温工作时受力较小的一些构件用钢常加入大量耐氧化元素，又称为耐热不起皮钢。

2) 热强性

热强性包括短时高温强度(高温屈服强度和抗拉强度)、长时高温强度(蠕变极限和持久强度)、高温疲劳极限以及热疲劳抗力。其中最重要的是蠕变极限和持久强度。提高钢的高温强度，通常采取固溶强化、沉淀析出相强化和晶界强化的方法，以阻碍原子扩散及位错运动。

2. 常用的耐热钢

1) 热化学稳定钢

常用钢种有 3Cr18Ni25Si2、3Cr18Mn12Si2N 等。它们的抗氧化性能很好，最高工作温度可达约 1000℃，多用于制造加热炉的受热构件、锅炉中的吊钩等。它们常以铸件的形式使用，主要热处理是固溶处理，以获得均匀的奥氏体组织。

2) 热强钢

常用钢种的牌号、化学成分、热处理、性能介绍如下。

① 珠光体耐热钢：常用牌号是 15CrMo 和 12CrMoV 两种。这类钢合金元素含量少，用于工作温度低于 600℃ 的构件，如锅炉的炉管、过热器、石油热裂装置、气阀等。它们一般在正火一回火状态下使用，组织为细珠光体或索氏体加部分铁素体。

② 马氏体耐热钢：常用钢种为 Cr12 型(1Cr11MoV、1Cr12WMoV)和 Cr13 型(1Cr13、2Cr13)钢。含有大量 Cr，抗氧化性及热强性均高，淬透性好，最高工作温度与珠光体耐热钢相近，但热强性高得多。多用于制造 600℃ 以下受力较大零件，如汽轮机叶片等，多在调质状态下使用。

③ 奥氏体耐热钢：最常用的钢种是 1Cr18Ni9Ti 和 Cr13 型一样既是不锈钢又可作耐热钢使用。其热化学稳定性和热强性都比珠光体和马氏体耐热钢高，工作温度可达 750℃~800℃，

用于制作一些比较重要的零件如燃气轮机轮盘和叶片等。这类钢需进行固溶处理或固溶—时效处理。

3. 耐热合金(高温合金)

根据生产工艺高温合金分为变形高温合金和铸造高温合金两种。变形高温合金的牌号以“GH”后接4阿拉伯数字表示。G、H相应为“高、合”汉语拼音字首，第一位数字1表示固溶强化型铁基合金，2表示时效强化型铁基合金，3表示固溶强化型镍基合金，4表示时效强化型镍基合金，6表示钴基合金。铸造高温合金用K表示，后接3位数字。第一位数字1表示时效硬化型铁基合金，4表示时效硬化型镍基合金，6表示钴基合金。第一位数字后的数字均为顺序号。

其中镍基高温合金是目前在700℃~900℃范围内使用的主要高温合金，其热处理都是固溶—时效处理，组织为含Mo、W的Ni-Cr或Ni-Cr-Co固溶体与金属间化合物析出相。镍基合金的热强性很高，塑性很差，锻轧加工相当困难，铸造生产时性能较好。

小 结

碳素钢冶炼简便，加工容易，价格便宜，一般可满足使用性能要求，应用广泛。按用途分为碳素结构钢和工具钢。碳素结构钢主要制造各种工程构件(如桥梁、船舶、建筑用钢)和机器零件(如齿轮、轴、螺钉、螺母、曲轴、连杆等)。这类钢一般属于低碳和中碳钢，分普通碳素结构钢和优质碳素结构钢。碳素工具钢主要用于制造各种刀具、量具、模具。这类钢含碳量较高(0.65%~1.35%)，一般属于高碳钢。

在碳素钢的基础上有意的加入一种或几种合金元素，使其使用性能和工艺性能得以提高的铁为基的合金即为合金钢。合金钢由于合金元素加入，改善使用性能和工艺性能，得到许多碳钢所不具备的优良的或特殊的性质。例如合金钢具有较高的强度和韧性，良好的耐蚀性，在高温下具有较高的硬度和强度；良好的工艺性能如冷变形性、淬透性、回火稳定性和可焊性等。

本章重点阐述了工业用钢的分类和合金元素的作用，各种钢的牌号、成分、热处理方法及具体热处理后的最终组织和用途。

本章习题

1. 合金元素对奥氏体相区有什么影响？它们怎样改变E、S点和A₁、A₃线位置？
2. 合金元素对钢的等温转变对C曲线有哪些影响？
3. 合金元素对钢的回火转变有哪些影响？
4. 合金钢中常加入的合金元素有哪些？其主要作用是什么？
5. 与合金结构钢相比，碳素结构钢的主要缺点是什么？
6. 试比较合金结构钢和合金工具钢热处理的主要差异。

7. 何谓渗碳钢？从钢号如何判别是否为渗碳钢？合金渗碳钢中常加入的合金元素有哪些？主加合金元素和辅加合金元素分别起什么作用？
8. 何谓调质钢？从钢号如何判别是否为调质钢？合金调质钢常加入的合金元素有哪些？主加合金元素和辅加合金元素分别起什么作用？
9. 常用滚动轴承钢的化学成分特点是什么？含碳量大约为多少？轴承钢除用于制造滚动轴承以外还有哪些用途？为什么？
10. 简述刀具钢的常用钢号、热处理方法、性能特点和应用。
11. 试比较冷作模具钢和热作模具钢的常用钢号、热处理特点和性能特点。
12. 根据高速钢的热处理特点，说明合金元素对高速钢性能的影响。
13. 什么是钢的耐热性？常用的耐热钢有哪几种？
14. 试比较 1Cr13、1Cr18Ni9 的耐蚀性、机械性能和用途。
15. 今有一拖拉机曲轴，根据其工作条件，如何选材？其热处理工艺如何制定？

第 8 章 铸 铁

教学提示：含碳量大于 2.11% 的铁碳合金称为铸铁。工业铸铁的机械性能(抗拉强度、塑性、韧性)较低，但工业铸铁具有优良的铸造性能、可切削加工性、耐磨性、吸振性、生产工艺简单、成本低廉等特点，因此被广泛地应用于机械制造、冶金、矿山、石油化工、交通运输、建筑和国防生产部门。根据碳的存在方式及石墨形态不同，工业铸铁分为白口铸铁、灰口铸铁、球墨铸铁、蠕墨铸铁、可锻铸铁及特殊性能铸铁。

教学要求：本章让学生在学习了常用工业铸铁的分类、成分及组织特点的基础上，通过比较和综合分析各种铸铁的性能特点，深入了解各种工业铸铁的适用场合，并通过对铸铁材料在工程应用实例的分析和课堂讨论，进一步熟悉和掌握在不同工况条件选择铸铁材料的一般原则和方法。

8.1 概 述

含碳量大于 2.11% 的铁碳合金称为铸铁，工业上常用的铸铁的成分范围是： $w_C=2.5\% \sim 4.0\%$ ， $w_{Si}=1.0\% \sim 3.0\%$ ， $w_{Mn}=0.5\% \sim 1.4\%$ ， $w_P=0.01\% \sim 0.50\%$ ， $w_S=0.02\% \sim 0.20\%$ ，有时还含有一些合金元素，如：Cr、Mo、V、Cu、Al 等。铸铁与钢的主要区别是铸铁的含碳硅量较高，杂质元素 S、P 含量较多，在加工手段上铸铁制成零件毛坯只能用铸造方法，不能用锻造或轧制方法。铸铁的机械性能(抗拉强度、塑性、韧性)较低，但是由于铸铁具有优良的铸造性能、可切削加工性、耐磨性、吸振性、生产工艺简单、成本低廉等特点，因此被广泛地应用于机械制造、冶金、矿山、石油化工、交通运输、建筑和国防生产部门，典型的应用是制造机床的床身、内燃机的汽缸、汽缸套、曲轴等。另外，通过在铸铁中添加合金元素或实施各种热处理，还可获得耐高温、耐热、耐蚀、耐磨、无磁性等各类特殊性能的铸铁。

8.1.1 铸铁的特点和分类

1. 铸铁的特点

1) 成分与组织的特点

铸铁与碳钢相比较，除了有较高的碳、硅含量外，还有较高含量的杂质硫和磷。

由于铸铁中的碳主要是以石墨的形态存在，所以铸铁的组织是由金属基体和石墨所组成的。铸铁的金属基体可以是铁素体、珠光体或铁素体加珠光体，经热处理后还可以是马氏体或贝氏体等组织，它们相当于钢的组织，因此可以把铸铁理解为在钢的组织基体上分布有不同形状、大小、数量的石墨。铸铁中石墨的形态可分为 6 种：片状、蟹状、开花状、蠕虫状、团絮状和球状，如图 8.1 所示。

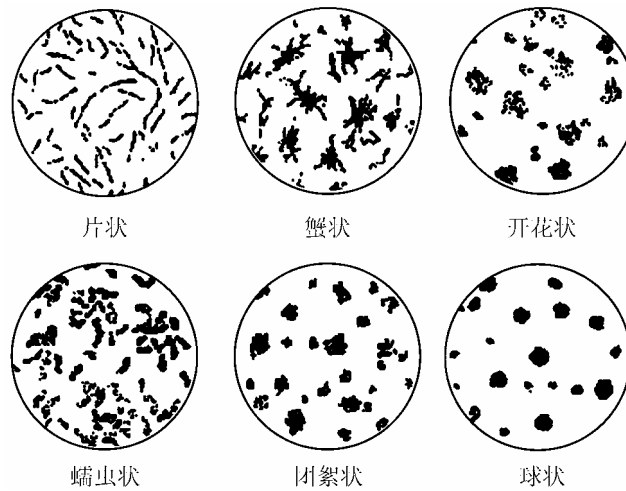


图 8.1 铸铁中的石墨形态

2) 铸铁的性能特点

铸铁的机械性能主要取决于铸铁基体组织以及石墨的数量、形状、大小及分布特点。石墨机械性能很低，硬度仅为 3HB~5HB，抗拉强度为 20MPa，延伸率接近零。石墨与基体相比，其强度和塑性都要小得多。石墨减小铸铁的有效承载截面积，同时石墨尖端易使铸件在承载时产生应力集中，形成脆性断裂。因此，铸铁的抗拉强度、塑性和韧性都要比碳钢低。一般说来，石墨的数量越少，分布越分散，形状越接近球形，则铸铁的强度、塑性和韧性越高。

图 8.2 为铸铁与钢的应力-应变曲线比较示意图。由图中可以看出，钢在断裂前，有明显的屈服阶段，其延伸率较高，而铸铁则没有明显的屈服阶段，铁素体加球状石墨铸铁的延伸率为 25%，片状石墨的普通铸铁由于石墨边缘尖端产生应力集中，从而容易造成脆性断裂，延伸率约在 1% 以下。

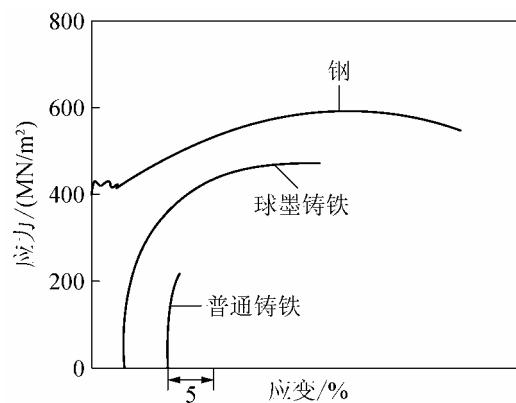


图 8.2 铸铁与钢的应力-应变曲线的比较示意图

虽然铸铁的机械性能不如钢，但由于石墨的存在，却赋予铸铁许多为钢所不及的特殊性能：

① 石墨造成脆性切削，铸铁的切削加工性能优异。

② 铸铁的铸造性能良好,铸件凝固时形成石墨产生的膨胀,减少铸件体积的收缩,降低铸件中的内应力。

③ 石墨有良好的润滑作用,并能储存润滑油,使铸件有很好的耐磨性能。

④ 石墨对振动的传递起削弱作用,使铸铁有很好的抗振性能。

⑤ 大量石墨的割裂作用,使铸铁对缺口不敏感。

2. 铸铁的分类

按照凝固过程中热力学及动力学条件的不同,碳能以化合态渗碳体的形式存在,或者以游离态的石墨存在。工业上广泛应用的铸铁中,碳主要是以游离态的石墨存在。根据铸铁中的碳在结晶过程中的析出状态以及凝固后断面颜色的不同,铸铁可分为以下几类:

① 白口铸铁。凝固后断口呈现白亮色,除少量溶于铁素体外,碳的主要存在形式是化合物渗碳体,没有石墨,因此白口铸铁硬度高,性脆,工业上很少应用,只有少数的部门采用,例如农业上用的犁,除此之外多作为炼钢用的原料和生产可锻铸铁,作为炼钢原料时,通常称它为生铁。

② 灰铸铁。凝固后断口呈现黑灰色,碳绝大部分以游离态的片状石墨形式存在,根据石墨片的粗细不同,又可把灰口铸铁分为普通灰口铸铁和孕育铸铁两类。

③ 球墨铸铁。铁液浇注前经过球化处理,碳大部分或全部以球状石墨形态存在。

④ 蠕墨铸铁。铁液浇注前经过蠕化处理,碳以介于片状石墨和球状石墨之间的蠕虫形态存在。

⑤ 可锻铸铁。其由白口铸铁经石墨化退火后制成,碳大部分或全部以团絮状形态存在。

⑥ 特殊性能铸铁。为了改善铸铁的某些特殊性能如耐磨、耐热和耐蚀等,而加入一定的合金元素 Cr、Ni、Mo、Si,所以又把这类铸铁叫合金铸铁。

8.1.2 铸铁的石墨化

1. 铁碳合金的双重相图

铸铁中碳以石墨和渗碳体两种形式出现,石墨是稳定相,渗碳体是一个亚稳定相,其在热力学上是不稳定的,在一定条件下其将分解为石墨。因此描述铁碳合金结晶过程和组织转变的相图实际上有两个,一个是 Fe-Fe₃C 系相图(铁-碳合金亚稳定系状态图),另一个是 Fe-G(石墨)系相图(铁-碳合金稳定系状态图)。研究铸铁时,通常把两者叠合在一起,就得到铁碳合金的双重相图(见图 8.3)。图中的实线表示 Fe-Fe₃C 系相图,部分实线再加上虚线表示 Fe-G 系相图,虚线与实线重合的线条以实线表示。由图中可以看出:虚线都位于实线的上方和左上方;在 Fe-G 系中,碳在液态合金、奥氏体和铁素体中的溶解度都较在 Fe-Fe₃C 系中的溶解度小;发生石墨转变的共晶温度和共析温度都比发生渗碳体转变的共晶温度和共析温度高。铸铁自液态冷却到固态时,若按 Fe-Fe₃C 相图结晶,就得到白口铸铁,若是按 Fe-G 相图结晶,就析出石墨,即发生石墨化过程。若是铸铁自液态冷却到室温,既按 Fe-Fe₃C 相图,同时又按 Fe-G 相图进行,则固态由铁素体、渗碳体及石墨三相组成。

2. 铸铁石墨化过程的热力学和动力学条件

1) 热力学条件

图 8.4 是铸铁中各种组织自由能随温度而变化的曲线。由图中可以看出:

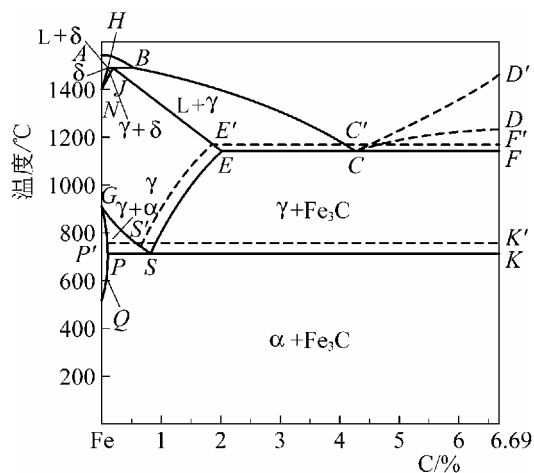


图 8.3 铁碳合金双重相图

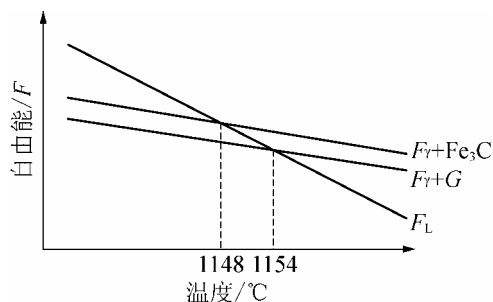


图 8.4 铸铁中各种组织自由能随温度而变化的曲线

- ① 当温度高于 1154℃ 时, 由于共晶液体的自由能值 F_L 最低, 因此不会发生任何相变。
- ② 当合金过冷到 1154℃~1148℃ 范围时, 共晶液体自由能 F_L 高于(奥氏体+石墨)共晶体的自由能 $F_\gamma+G$, 因此发生液体→奥氏体+石墨的共晶转变。
- ③ 当合金过冷到 1148℃ 温度以下时, 共晶液体的自由能 F_L 高于(奥氏体+石墨)共晶体的自由能 $F_\gamma+G$, 也高于(奥氏体+渗碳体)共晶体的自由能 $F_\gamma+Fe_3C$, 而形成奥氏体+石墨, 自由能差更大, 热力学条件对铸铁石墨化有利。

由上述可知, 从热力学上讲碳在结晶过程中倾向于形成石墨, 但凝固过程不仅仅取决于热力学条件, 还和动力学条件有关。

2) 动力学条件

铸铁能否进行石墨化除了取决于热力学条件外, 还取决于和石墨化有关的动力学条件。共晶成分铸铁的液相含碳量为 4.3%, 渗碳体的含碳量为 6.67%, 而石墨的含碳量接近于 100%, 液相与渗碳体的含碳量差较小。从晶体结构的相似程度来分析, 渗碳体的晶体结构比石墨更相近于液相。因而, 液相结晶时有利于渗碳体晶核的形成。与此相反, 石墨的形核和长大时, 不仅需要碳原子通过扩散而集中, 还要求铁原子从石墨长大的前沿作相反方向扩散, 故石墨较难长大。而渗碳体的结晶长大过程, 主要依赖于碳原子的扩散, 并不要求铁原子作长距离的迁移, 所以长大速度快。可见, 结晶形核和长大过程的动力学条件都是有利于渗碳体的形成。当结晶冷却速度(过冷度)增大时, 动力学条件的影响表现得更为强烈。

3. 铸铁的石墨化过程

铸铁中碳原子析出并形成石墨的过程称为石墨化。石墨既可以从液体和奥氏体中析出, 也可以通过渗碳体分解来获得。灰铸铁和球墨铸铁中的石墨主要是从液体中析出; 可锻铸铁中的石墨则完全由白口铸铁经长时间退火, 由渗碳体分解而得到。灰铸铁的石墨化过程按 Fe-G 图进行(见图 8.5)。

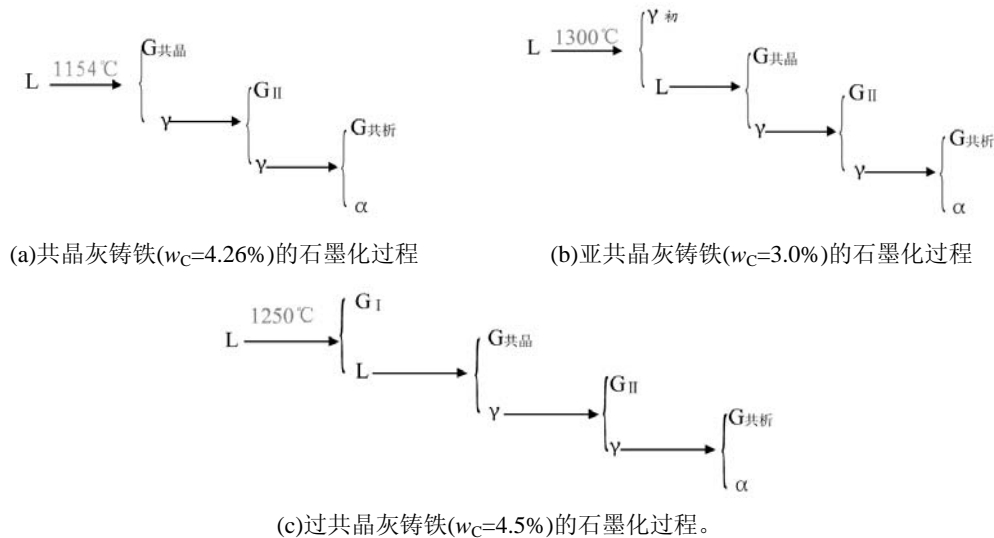


图 8.5 不同成分灰铸铁的石墨化过程

蠕墨铸铁和球墨铸铁的石墨化过程和灰铸铁的石墨化过程类似，所不同的只是石墨的形态不同而已。

铸铁的石墨化过程可以分为高温、中温、低温三个阶段。高温石墨化阶段包括低于液相线 CD 以下温度冷却自液体中析出的“一次石墨” G_I 和低于共晶线 ECF (温度 1154°C) 的共晶成分 (C 点 $w_C=4.26\%$) 发生共晶反应结晶出共晶石墨 G ；中温石墨化阶段包括低于共晶温度 ECF 以下冷却沿 ES 线从奥氏体中析出“二次石墨” G_{II} ；低温石墨化阶段包括略低于共析温度 (738°C) PSK 线以下的共析成分 (S 点 $w_C=0.68\%$) 奥氏体发生共析转变析出的 G 。理论上，在 PSK 温度以下冷却至室温，还可能铁素体中析出三次石墨，因为数量极微，常忽略。

在高温、中温阶段，碳原子的扩散能力强，石墨化过程比较容易进行；在低温阶段，碳原子的扩散能力较弱，石墨化过程进行困难。在高温、中温和低温阶段石墨化过程都没有实现，碳以 Fe_3C 形式存在则称为白口铸铁。在高温、中温阶段，石墨化过程得以实现，碳主要以 G 形式存在的铸铁，称为灰铸铁。在高温阶段石墨化过程得以实现，而中温、低温阶段石墨化过程没有实现，碳以 G 和 Fe_3C 两种形式存在的铸铁，称为麻口铸铁。

如果按照平衡过程转变，铸铁成形后由铁素体与石墨(包括一次、共晶、二次、共析石墨)两相组成。在实际生产中，由于化学成分、冷却速度等各种工艺制度不同，各阶段石墨化过程进行的程度也不同，从而可获得各种不同金属基体的铸态组织，铸铁石墨化过程进行的程度与铸铁组织的关系见表 8-1。

表 8-1 铸铁石墨化过程进行的程度与铸铁组织

铸铁名称	石墨化进行的程度		铸铁显微组织
	第一阶段石墨化	第二阶段石墨化	
灰口铸铁	完全进行	完全进行 部分进行 未进行	$F+G$ 片 $F+P+G$ 片 $P+G$ 片

(续)

铸铁名称	石墨化进行的程度		铸铁显微组织
	第一阶段石墨化	第二阶段石墨化	
球墨铸铁	完全进行	完全进行 部分进行 未进行	F+G 球 F+P+G 球 P+G 球
蠕墨铸铁	完全进行	完全进行 部分进行	F+G 蠕虫 F+P+G 蠕虫
可锻铸铁	完全进行	完全进行 未进行	F+G 团絮 P+G 团絮

4. 影响石墨化的因素

铸铁的组织取决于石墨化进行的程度，为了获得所需的组织，就必须恰当地控制铸铁的石墨化。实践证明，铸铁的化学成分和结晶时的冷却速度是影响石墨化和铸铁显微组织的主要因素。

1) 化学成分的影响

① 碳和硅的影响：硅和碳都是强烈促进石墨化的元素，在铸铁生产中，正确控制含碳、硅量是获得所需组织和性能的重要措施之一。石墨来源于碳。随着含碳量的提高，铁液中的含碳量和未溶解的石墨微粒增多，有利于石墨形核，从而促进了石墨化。但含碳量过高会促使石墨数量增多而降低铸铁的力学性能。

硅与铁原子的结合力大于碳与铁原子之间的结合力。硅溶于铁液和铁的固溶体中，由于削弱了铁和碳原子之间的结合力，而促使石墨化。硅还降低铸铁的共晶成分和共析成分的含碳量，铸铁中加入硅可代替一部分碳，又不至于引起过多的石墨，硅促进石墨化的作用约相当于三分之一碳的作用。

为了综合考虑碳和硅的影响，常用碳当量(C_E)和共晶度(S_C)表示。碳当量是将含硅量折合成相当的碳量与实际含碳量之和，即

$$C_E = w_C\% + 1/3w_{Si}\%$$

共晶度是指铸铁的含碳量与其共晶点含碳量的比值。在 Fe-C-Si 相图中，共晶度随含硅量的变化而改变，即

$$S_C = w_C\% / (4.3\% - 1/3w_{Si}\%)$$

共晶度表示铸铁的含碳量接近共晶点含碳量的程度，当 $S_C=1$ 时，铸铁为共晶组织； $S_C<1$ 时，铸铁为亚共晶组织； $S_C>1$ 时，铸铁为过共晶组织。铸铁的共晶度越接近于 1，铸造性能越好。但随共晶度 S_C 值的增加，铸铁组织中的石墨数量增多，其抗拉强度、抗弯强度、硬度皆呈线性下降趋势。

碳、硅含量与铸铁组织关系如图 8.6 所示。随着碳、硅含量的增加，铸铁的组织由白口转变为珠光体甚至铁素体基体的灰铸铁。通常为了获得全部是珠光体的普通灰铸铁，其碳、硅含量应该控制在 2.6%~3.5%C，1.0%~2.5%Si 的范围内，厚壁逐渐取下限，薄壁铸件取上限。

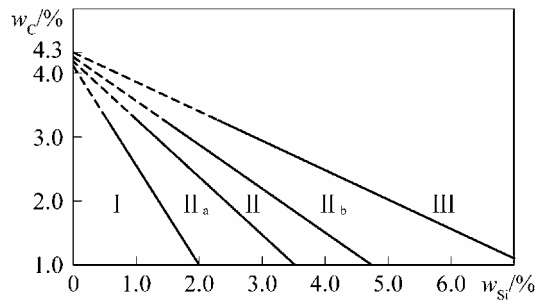


图 8.6 碳、硅含量对铸铁组织的影响

I—白口铸铁 IIa—马口铸铁 II—珠光体铸铁
IIb—珠光体—铁素体铁 III—铁素体铁

② 锰的影响：锰是一个阻碍石墨化的元素。锰能溶于铁素体和渗碳体，起固定碳的作用，从而阻碍石墨化。当铸铁中含锰量较低时，它主要是阻碍共析阶段的石墨化，有利于获得珠光体基体铸铁。锰还能与硫结合生成 MnS ，消除硫的有害影响，所以是一个有益元素。普通灰铸铁的含锰量一般在 $0.5\% \sim 1.4\%$ 范围内，若要获得铁素体基体，则取下限。若要获得珠光体基体，则取上限。过高的含锰量易产生游离渗碳体，增加铸铁的脆性。

③ 硫的影响：硫阻碍碳原子的扩散，是一个促进形成白口铸铁的元素，而且降低铁液的流动性，恶化铸造性能，增加铸件缩松缺陷。因此，硫是一个有害元素，其含量应控制在 0.15% 以下。

④ 磷的影响：磷是一个促进石墨化不十分强烈的元素。磷在奥氏体和铁素体中的固溶度很小，且随铸铁中含碳量的增加而减小。当含 P 量大于 0.2% 后，就会出现化合物 Fe_3P ，它常以二元磷共晶 ($\alpha + Fe_3P$) 或三元磷共晶 ($\alpha + Fe_3P + Fe_3C$) 的形态存在。磷共晶的性质硬而脆，在铸铁组织中呈孤立、细小、均匀分布时，可以提高铸铁件的耐磨性。反之，若以粗大连续网状分布时，将降低铸件的强度，增加铸件的脆性。通常灰口铸铁的含 P 量应控制在 0.2% 以下。

2) 冷却速度的影响

铸件的冷却速度对石墨化过程也有明显的影响。一般来说，铸件冷却速度越缓慢，即过冷度较小时，越有利于按照 Fe-G 系状态图进行结晶和转变，即越有利于石墨化过程的充分进行。反之，铸件冷却速度快，就不利于石墨化的进行。在共析阶段，由于温度低，冷却速度增大，原子扩散更加困难，所以在通常情况下，共析阶段的石墨化(即第二阶段的石墨化)难以完全进行。铸件冷却速度是一个综合的因素，它与浇注温度、造型材料、铸造方法和铸件壁厚都有关系。图 8.7 说明铸铁的含碳、硅量和冷却速度对铸铁组织的综合影响。可以看出，对于一些壁厚不均匀的铸件要求获得均匀一致的组织是比较困难的(见图 8.8)。在铸铁的薄壁处，由于冷却速度较快，过冷度大，动力学条件有利于按照 Fe- Fe_3C 亚稳系转变成白口铸铁。为了获得组织均匀的铸件，往往通过孕育处理来防止白口或借助于热处理来消除白口，以改善铸件性能。随着铸件壁厚的增加，石墨片的数量和尺寸都增大，铸铁强度、硬度反而下降。这一现象称为壁厚敏感性。在实际生产中，一般是根据铸件的壁厚(主要部位的壁厚)，选择适当的化学成分(主要指碳、硅)，以获得所需要的组织。

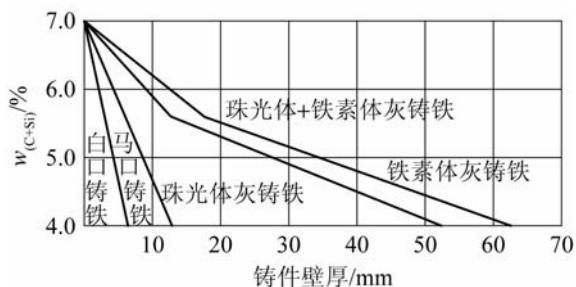


图 8.7 碳硅含量和冷却速度对铸件组织的影响

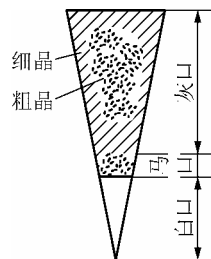


图 8.8 壁厚不均匀的铸件的组织

8.2 常用铸铁

铸铁中的石墨形态、尺寸以及分布状况对性能影响很大。铸铁中石墨状况主要受铸铁的化学成分及工艺过程的影响。通常铸铁中石墨形态(片状或球状)在铸造后即形成,也可将白口铸铁通过退火,让其中部分或全部的碳化物转化为团絮状形态的石墨。

8.2.1 灰铸铁

灰铸铁是价格最便宜、应用最广泛的一种铸铁,在各类铸铁的总产量中,灰铸铁占 80% 以上。

1. 灰铸铁的片状石墨形态

石墨的晶体结构为六方点阵和层状结晶,如图 8.9(a)、(b)所示,是一个由低指数面包围的小面晶体,由铁碳溶液中析出的石墨,其可能的长大方向为 A 和 C ,如图 8.9(c)所示。在铸铁凝固过程中,石墨无论以何种方式生长,其最终形貌首先取决于石墨所处溶体的热力学条件。在不存在硫等表面活性元素以及其他杂质的情况下,石墨的正常生长形态应该是球状的,其生长方向是沿着垂直于基面 A 方向进行的。但是,当铁液中存在硫和其他表面活性元素时,铁液与石墨的界面能在石墨的两个晶面上都减小,但在棱面上减小的较大,结果使棱面界面能低于基面界面能,石墨沿棱面的方向 C 生长成片状石墨。

基面上碳原子间靠共价键结合,其结合力为 $4.19 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5 \text{ J/mol}$,结合力强;而基面层与层之间则靠分子键结合,结合力只有 $4.19 \times 10^3 \sim 8.35 \times 10^3 \text{ J/mol}$,结合力较弱,故石墨的强度很低。由铁液中析出的石墨易形成片状,主要取决于石墨的晶体结构。基面上密排的碳原子间键力已经饱和,而侧面上碳原子密度小,原子键力未饱和,容易吸收碳原子,因而石墨沿侧向生长快,这也是石墨生长成片状的原因。铸铁中石墨的生长方式和最终形貌还受到碳原子的扩散这一动力学因素的限制。在石墨的生长过程中,石墨两侧被奥氏体包围,碳原子向石墨两侧的扩散受到严重阻碍,而石墨端部直接与铁液接触,能够不断地得到碳原子的堆砌,生长很快,最终形成片状石墨。

由于铸铁的碳当量一般都在共晶点附近,因此石墨往往并非孤立的长大成片状石墨单晶体,而是作为共晶体的一部分与共晶奥氏体一起长大,呈现花瓣状的空间立体形态(见图 8.10)。在金相显微镜下,花瓣状的石墨呈细条状,每一细条石墨就是花瓣状石墨多晶集

合体的一片石墨，由于铸铁化学成分和冷却条件的不同，从而改变了石墨化过程的动力学条件，导致石墨类型、大小与分布不同。灰铸铁件的机械性能不仅与石墨片的分布类型有关，而且还与石墨片的大小有关。灰铸铁片状石墨的大小分为 8 级，以 1 级为最粗，8 级为最细。石墨片越粗，其力学性能越差。为了获得细片状的石墨，通常采用孕育处理。经过孕育处理的灰铸铁，称为孕育铸铁。灰铸铁的金属基体和碳钢的组织相似，依化学成分、工艺条件和热处理状态不同，可以分别获得铁素体、珠光体、索氏体、屈氏体、马氏体等组织，其性能也和钢的组织类似。

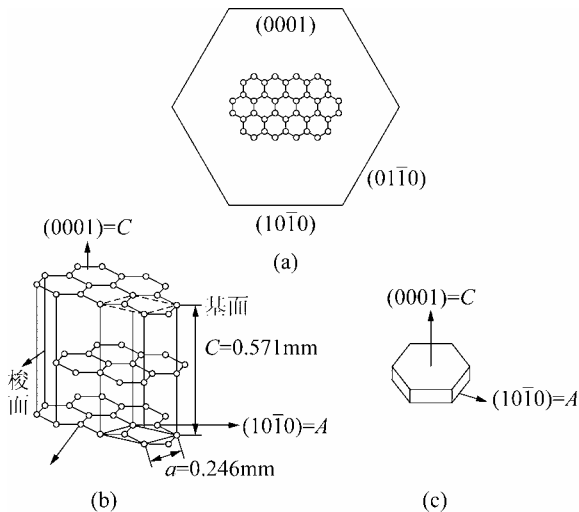


图 8.9 石墨的晶体结构

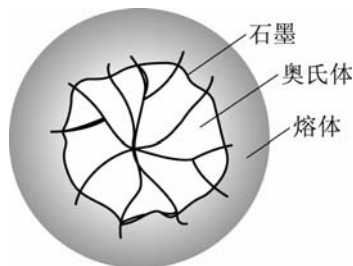


图 8.10 灰铸铁的共晶组织

2. 灰铸铁的化学成分和组织特征

在生产中，为浇注出合格的灰铸铁件，一般应根据所生产的铸铁牌号、铸铁壁厚、造型材料等因素来调节铸铁的化学成分，这是控制铸铁组织的基本方法。

灰铸铁的成分大致范围为： $w_C = 2.5\% \sim 4.0\%$ ， $w_{Si} = 1.0\% \sim 3.0\%$ ， $w_{Mn} = 0.25\% \sim 1.0\%$ ， $w_S = 0.02\% \sim 0.20\%$ ， $w_P = 0.05\% \sim 0.50\%$ 。具有上述成分范围的液体铁液在进行缓慢冷却凝固时，将发生石墨化，析出片状石墨。其断口的外貌呈灰色，所以称为灰铸铁。

普通灰铸铁的组织是由片状石墨和钢的基体两部分组成的。根据不同阶段石墨化程度的不同金属基体可分为铁素体，铁素体+珠光体和珠光体三种，相应地便有三种不同基体组织的灰铸铁，它们的显微组织如图 8.11 所示。

灰铸铁的金属基体和碳钢的组织相似，依化学成分、工艺条件和热处理状态不同，可以分别获得铁素体、珠光体、索氏体、屈氏体、马氏体等组织，其性能也和钢的组织类似。

3. 灰铸铁的牌号

我国灰铸铁的牌号用“灰铁”二字的汉语拼音的第一个大写字母“HT”和一组数字来表示，“HT”后面的数字表示最低抗拉强度值。例如 HT100 表示最低抗拉强度为 100MPa 的灰铸铁。灰铸铁的牌号见表 8-2。

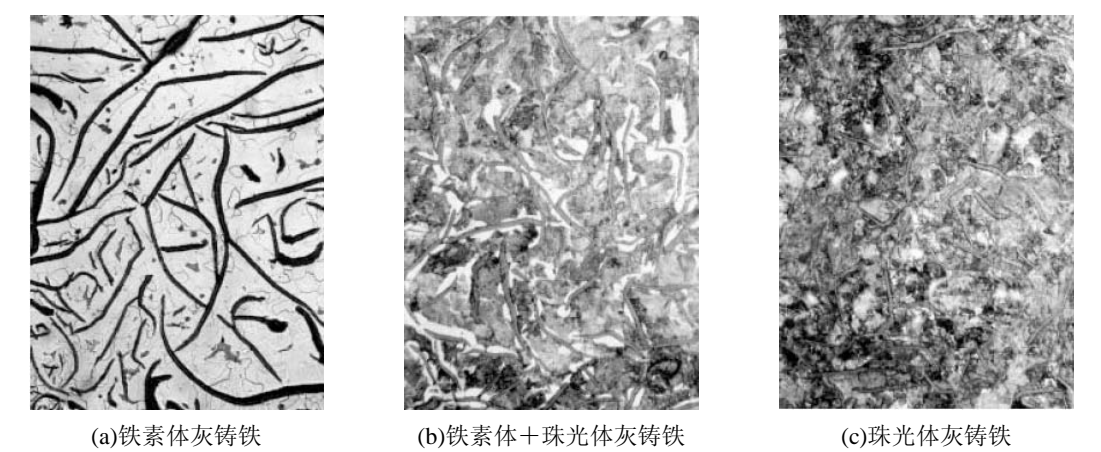


图 8.11 灰铸铁的显微组织

表 8-2 灰铸铁的牌号、性能、组织与应用

牌号	铸件壁厚 /mm		抗拉强度/MPa	显微组织		应用举例
	>	≤	≥	基体	石墨	
HT100	2.5	10	130	F	粗壮片	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	较粗壮片	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、压钢机托辊等；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	一般运输机械中的汽缸体、缸盖、飞轮等；一般机床中的床身、机座等；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	运输机械中的薄壁缸体、缸盖、线排气管；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、汽轮机隔板、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	大型发动机汽缸体、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			

从表 8-2 可以看出, 在同一牌号中, 随铸件壁厚的增加, 其抗拉强度降低。因此, 根据零件的性能要求选择铸铁牌号时, 必须同时注意到零件的壁厚尺寸。

4. 灰铸铁的性能

1) 灰铸铁的组织对性能的影响

灰铸铁的组织由金属基体和片状石墨组成。其性能取决于金属基体和片状石墨的数量、大小和分布。由于石墨的强度极低, 在铸铁中相当于裂缝或空洞, 减少铸铁基体的有效承载面积, 片状石墨端部易引起应力集中, 因此, 灰铸铁的抗拉强度、塑性和韧性都低于碳素铸钢, 特别是塑性、韧性几乎为零。

铁素体的强度、硬度低, 而塑性、韧性高。所以, 铁素体基体灰铸铁强度低; 而由于石墨片割裂金属基体, 致使伸长率和冲击韧性均很低。

珠光体具有高的强度、硬度和耐磨性, 故珠光体基体灰铸铁的强度、硬度和耐磨性均优于铁素体基体灰铸铁, 而塑性、韧性相差无几, 所以珠光体基体灰铸铁获得了广泛的使用。

在实际生产中, 获得百分之百珠光体基体组织的灰铸铁是比较困难的。故通常灰铸铁铸态的基体组织都是珠光体+铁素体组织。

2) 灰铸铁的力学性能

灰铸铁的性能与普通碳钢相比, 具有如下特点:

(1) 力学性能低。其抗拉强度和塑性韧性都远远低于钢。这是由于灰铸铁中片状石墨(相当于微裂纹)的存在, 不仅在其尖端处引起应力集中, 而且破坏了基体的连续性, 所以灰铸铁抗拉强度很差, 塑性和韧性几乎为零。一般说来, 石墨数量越多, 石墨“共晶团”越粗大, 石墨片的长度越长, 石墨的两端越尖锐, 则抗拉强度降低的数值越大。灰铸铁的金属基体中珠光体数量越多, 珠光体中 Fe_3C 片层越细密, 则抗拉强度值越高。通常灰铸铁经孕育处理, 细化组织, 可提高抗拉强度。随着共晶度 S_C 的增加, 试棒直径(相当于壁厚)增加, 铸铁的石墨数量和石墨化倾向加大, 抗拉强度就随之下降。

但是, 灰铸铁在受压时石墨片破坏基体连续性的影响则大为减轻, 其抗压强度是抗拉强度的 2.5~4 倍。所以常用灰铸铁制造机床床身、底座等耐压零部件。

(2) 耐磨性与消振性好。铸铁的耐磨性比钢好。这是因为铸件中有石墨的存在, 也就是说铸件工作表面的石墨易脱落而成为滑动面的润滑剂, 从而能起减磨作用。此外, 石墨脱落后所形成的显微孔洞能储存润滑油, 而且显微孔洞还是磨耗后产生的微小磨粒的收容所。所以铸铁的耐磨性比钢好。物体吸收振动能的能力称为减振性。灰铸铁的减振性比钢大 6~10 倍。抗拉强度越低, 减振性越好。所以, 灰铸铁适宜用作减振材料, 用于机床床身有利于提高被加工零件的精度。

(3) 工艺性能好。由于灰铸铁含碳量高, 接近于共晶成分, 故熔点比较低, 流动性良好, 铸造收缩率小(一般从铁液注入铸型凝固冷却至室温其收缩率为 0.5%~1%), 铸件内应力小, 因此适宜于铸造结构复杂或薄壁铸件。另外, 由于石墨使切削加工时易于形成断屑, 所以灰铸铁的可切削加工性优于钢, 故灰铸铁获得广泛应用。

5. 灰铸铁的孕育处理

灰铸铁的孕育处理是指在液态铁中加入一种物质(孕育剂)以促进外来晶核的形成或激发自身晶核的产生,增大晶核数量,使石墨的析出能在比较小的过冷度下开始进行。其结果是提高石墨析出的倾向,并得到均匀分布的细小的石墨,从而使铸铁具有良好的力学性能和加工性能。把经过孕育处理的灰铸铁称为孕育铸铁。

硅铁是最常使用的孕育剂,使用量占孕育剂总用量的 70%~80%。我国硅铁一般分为含硅 45%、75%和 85%三种,其中在铸造生产中比较多的使用含硅量为 75%的硅铁作为孕育剂,硅铁的粒度一般为 3mm~10mm。对于壁厚为 20mm~50mm 的铸件,硅铁加入量为铁液的质量的 0.3%~0.7%。表 8-2 中 HT250、HT300、HT350 属于较高强度的孕育铸铁,由于在铸造之前向铁液中加入孕育剂,当加入铸铁液内后立即形成 SiO_2 的固体小质点,铸铁中的碳以这些小质点为核心形成细小的片状石墨。结晶时石墨晶核数目增多,石墨片尺寸变小,更为均匀地分布在基体中。所以其显微组织是在细珠光体基体上分布着细小片状石墨。

生产中最常用的孕育剂加入方法为包内冲入法,其做法是将孕育剂预先放入包内,然后冲入铁液。这种方法的主要优点是操作简单。但使用这种方法,孕育剂易氧化,烧损大,孕育至浇注间隔时间长,孕育衰退严重。

铸铁经孕育处理后不仅强度有较大提高,而且塑性和韧性也有所改善。同时,由于孕育剂的加入,还可使铸铁对冷却速度的敏感性显著减少,使各部位都能得到均匀一致的组织。所以孕育铸铁常用来制造力学性能要求较高、截面尺寸变化较大的铸件。如汽缸、曲轴、凸轮、机床床身等。

6. 灰铸铁的热处理

热处理只能改变灰铸铁的基体组织,不能改变石墨的形态和分布,不能从根本上消除片状石墨的有害作用,对提高灰铸铁整体力学性能作用不大。因此灰铸铁热处理的目的主要用来消除铸件内应力、改善切削加工性能和提高表面耐磨性等。

1) 消除内应力退火

消除内应力退火又称人工时效,对于一些形状复杂和各部位壁厚不均匀以及尺寸稳定性要求较高的重要铸件,如机床床身、柴油机汽缸等,浇注时因各个部位和表里的冷却速度不同而存在温度差,以致引起弹-塑性转变的不同步,从而产生内应力。内应力在随后的机械加工过程中,发生重新分布,也会进一步引起变形。为了防止变形和开裂,必须进行消除内应力退火。

消除内应力退火,通常是将铸件以 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ ~ $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度缓慢加热到弹-塑性转变温度区(350°C ~ 450°C)以上,保温一段时间,使铸件各部位和表里温度均匀,残余应力在此加热温度下得到松弛和稳定化。然后以 $20^\circ\text{C}/\text{h}$ ~ $40^\circ\text{C}/\text{h}$ 的冷却速度缓冷至 200°C 左右出炉空冷,此时的铸件内应力能基本消除。

2) 消除铸件白口组织、降低硬度的退火

灰铸铁件表层和薄壁处产生白口组织难以切削加工,需要退火以降低硬度。退火在共析温度以上进行,使渗碳体分解成石墨,所以又称高温退火。

3) 正火

正火的目的是增加铸铁基体的珠光体组织，提高铸件的强度、硬度和耐磨性，并可作为表面热处理的预先热处理，改善基体组织。

通常把铸件加热到 $850^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ ，若有游离渗碳体时应加热到 $900^{\circ}\text{C}\sim 960^{\circ}\text{C}$ 。保温时间根据加热温度、铸铁化学成分和铸件大小而定，一般为 $1\text{h}\sim 3\text{h}$ 。冷却方式一般采用空冷、风冷或喷雾冷却。冷却速度越快，基体组织中珠光体量越多，组织越弥散，强度、硬度越高，耐磨性越好。

4) 表面淬火

有些铸件如机床导轨、缸体内壁等，因需要提高硬度和耐磨性，可进行表面淬火处理，采用高、中频淬火法，把铸件表面快速加热到 $900^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，然后进行喷水冷却。结果表面层获得一层淬硬层，其组织为马氏体+石墨，淬火后表面硬度可达 $50\text{HRC}\sim 55\text{HRC}$ ，可使机床导轨的寿命提高约 1.5 倍。

8.2.2 球墨铸铁

球墨铸铁和灰铸铁相似，也是由液态石墨球化而获得的一种铸铁。灰铸铁经孕育处理后虽然细化了石墨片，但未能改变石墨的形态。改变石墨形态是大幅度提高铸铁力学性能的根本途径，而球状石墨则是最为理想的一种石墨形态。球状石墨对金属基体的损坏，减小有效承载面积以及引起应力集中等危害作用均比片状石墨的灰铸铁小得多。因此，具有比灰铸铁高得多的强度、塑性和韧性，并保持有耐磨、减振、缺口不敏感等灰铸铁的特性。为此，在浇注前向铁液中加入球化剂和孕育剂进行球化处理和孕育处理，则可获得石墨呈球状分布的铸铁，称为球墨铸铁，简称“球铁”。另外，球墨铸铁还可以像钢一样进行各种热处理以改善金属基体组织，进一步提高力学性能。

1. 球墨铸铁的化学成分和组织特征

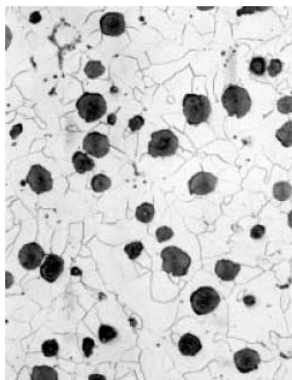
球墨铸铁化学成分的选择，应当在有利于石墨球化的前提下，根据铸件壁厚的大小、组织与性能要求来决定。通常情况下，球墨铸铁中都含有 C、Si、Mn、P、S、Mg 等元素，其中 C 和 Si 是球墨铸铁成分中的主要元素。球墨铸铁的碳当量一般控制在 $4.3\%\sim 4.6\%$ 范围内，碳当量过低，往往会导致石墨球化不良；而碳当量过高，易出现石墨漂浮现象。因此，球墨铸铁的碳当量一般选在共晶成分或略高于共晶成分，以利于石墨化，且铁液的流动性也较好，铸造厚铸件形成缩孔、缩松的倾向也减小。表 8-3 列出了几种球墨铸铁的化学成分的大致范围。

表 8-3 球墨铸铁的化学成分及与灰铸铁的比较

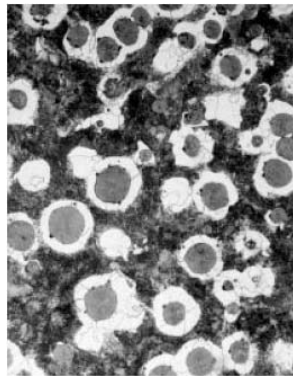
化学成分/% 铸铁类型	C	Si	Mn	P	S	Mg _残	RE _残
珠光体球墨铸铁	3.6~3.9	2.0~2.6	0.5~0.8	≥ 0.1	< 0.03	0.03~0.06	0.02~0.05
铁素体球墨铸铁	3.6~3.9	2.5~3.2	0.3~0.5	0.05~0.07	< 0.03	0.03~0.06	0.02~0.05
贝氏体球墨铸铁	3.6~3.9	2.7~3.1	0.25~0.5	< 0.07	< 0.03	0.03~0.06	0.02~0.05
灰口铸铁	2.7~3.6	1.0~2.2	0.5~1.3	< 0.30	< 0.15	—	—

从表中可以看出, C、Si、Mn、S、P 仍是主要成分元素。球墨铸铁化学成分的特点是, 含 C、Si 量较高, 含 Mn 量较低, 含 S、P 量低, 并且有残留的球化剂 Mg 和 RE 元素, 由于球化剂的加入将阻碍石墨球化, 并使共晶点右移造成流动性下降, 所以必须严格控制其含量。

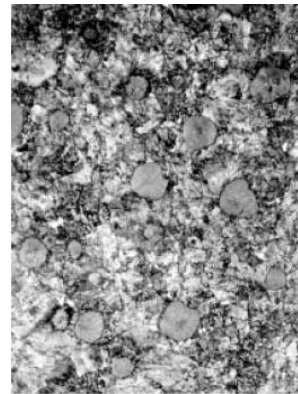
球墨铸铁的显微组织由球状石墨与金属基体两部分组成。其中的球状石墨通常是孤立地分布在金属基体中的, 石墨的圆整度越好, 球径越小, 分布越均匀, 则球墨铸铁的力学性能也越高。球墨铸铁的金属基体组织除了受化学成分的影响外, 还与铁液处理和铁液的凝固条件以及热处理有关。随着成分和冷却速度的不同, 球墨铸铁在铸态下的金属基体可分为铁素体、铁素体+珠光体、珠光体三种, 如图 8.12 所示。



(a)铁素体基球墨铸铁



(b)铁素体+珠光体基球墨铸铁



(c)珠光体基球墨铸铁

图 8.12 球墨铸铁的显微组织

2. 球墨铸铁的球化处理与孕育处理

球化处理和孕育处理是球墨铸铁生长中两个不可缺少的重要环节, 它直接影响到球墨铸铁的组织和性能。目前对石墨球化机理的认识还很不一致, 一般认为, 石墨球化的本质在于石墨与铁液界面能的变化。铸铁溶液中球状石墨的生长是一个非稳定生长, 其生长过程除与其本身晶体结构特性有关外, 主要受影响石墨与铁液界面行为的因素控制。球化处理就是通过影响石墨与铁液的界面行为来改变石墨结晶过程, 从而得到理想的石墨形态。

1) 球化处理

球墨铸铁生产中, 铁液在临浇注前加入一定量的球化剂, 以促使石墨结晶时生长为球状的操作工艺称为球化处理。

目前, 国内外广泛应用的球化剂主要有两类: 镁系球化剂和稀土镁合金球化剂。

镁有很强的脱硫去氧能力, 它与硫氧反应所形成的硫化镁、氧化镁都是很稳定的高熔点化合物, 这些化合物相对密度小, 比较容易上浮到铁液表面。因此, 当铁液中硫、磷的含量较高时, 球化剂镁的加入量就要增加, 才能保证石墨顺利球化。当铁液中的硫降低到 0.01%~0.02% 时, 残留镁开始起使石墨球化的作用。

稀土镁合金球化剂中的稀土主要是铈, 铈与硫和氧反应可形成稀土的硫化物、氧化物、及硫氧化物。这些化合物熔点较高, 相对密度与铁液相近, 可以在铁液中稳定存在。一般认为, 稀土的球化作用较镁差, 且石墨球圆整性不如用镁球化过的石墨。稀土的突出特

点是具有抵抗干扰元素反球化作用的能力, 因此稀土镁球化剂可用于含有干扰元素的铁液的球化处理。

由于我国稀土资源非常丰富, 所以使用最多的球化剂是稀土镁合金, 而国外则以纯镁及镁合金球化剂为主。

球化处理中的稀土镁合金的加入通常采用包底冲入法, 冲入法的优点是设备及操作简单, 如图 8.13 所示。在包底部设置堤坝, 将破碎成小块的球化剂放在堤坝内, 然后在球化剂上面覆盖孕育剂, 再在上面覆盖草木灰等, 然后冲入 1/2~2/3 铁液, 待铁液沸腾结束时, 再冲入其余铁液。处理完毕后搅拌、扒渣。冲入法要求处理包要预热到 $600^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$, 铁液温度应高于 1400°C 。

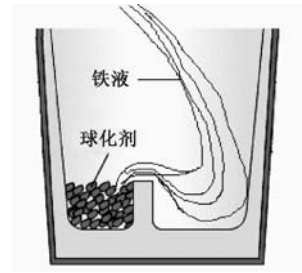


图 8.13 包底冲入法

2) 孕育处理

球化处理只能在铁液中有石墨核心产生时才能促使石墨生长成球状。但是, 通常所使用的球化剂都是强烈阻碍石墨球化的元素, 球化处理后铁液的白口倾向显著增大, 难以产生石墨核心。因此, 在球化处理的同时必须进行孕育处理(也称为石墨化处理), 以促使石墨生长成球径小、数量多、圆整度好、分布均匀的球状石墨, 从而改善球墨铸铁的力学性能。

孕育处理所使用的孕育剂必须是含有强烈促进石墨化元素的物质, 其中应用最多的是含 Si 75% 的硅铁。孕育剂的加入, 通常是在球化处理后, 补加剩余铁液时, 将孕育剂均匀撒在出铁槽内, 随补加铁液冲入经球化处理的铁液中。孕育处理后的铁液应立即进行浇注, 否则随着停放时间的延长, 孕育处理的效果会在铸件中减弱, 即产生孕育衰退现象。

3. 球墨铸铁的牌号、性能与用途

1) 牌号

球墨铸铁的牌号、力学性能及用途见表 8-4。牌号中的“QT”是“球铁”二字汉语拼音的大写字头, 在“QT”后面两组的数字分别表示最低抗拉强度(MPa)和最低伸长率(%)。

表 8-4 球墨铸铁的牌号、力学性能及用途

牌号	基体	力学性能(不小于)					应用举例
		σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	α_k /J·cm ⁻²	HB	
QT400-17	F	400	250	17	60	≤179	阀体和阀盖, 汽车、内燃机车、拖拉机底盘零件, 机床零件等
QT420-10	F	420	270	10	30	≤207	
QT500-05	F+P	500	350	5	—	147~241	机油泵齿轮和轴瓦等
QT600-02	P	600	420	2	—	229~302	汽油机的曲轴、凸轮, 车床主轴, 空压机、冷冻机的缸体、缸套等
QT700-02	P	700	490	2	—	229~304	
QT800-02	S _回	800	560	2	—	241~321	拖拉机的减速齿轮等
QT1200-01	B _下	1200	840	1	30	≥38HRC	

2) 性能与用途

与灰口铸铁相比, 球墨铸铁具有较高的抗拉强度和弯曲疲劳极限, 也具有相当良好的塑性及韧性。这是由于球形石墨对金属基体截面削弱作用较小, 使得基体比较连续, 基体强度利用率可达 70%~90%, 且在拉伸时引起应力集中的效应明显减弱, 从而使基体的作

用可以从灰铸铁的 30%~50% 提高到 70%~90%。另外,球铁的刚性也比灰铸铁好,但球铁的消振能力比灰铸铁低很多。

由于球墨铸铁的力学性能主要取决于基体组织的性能,所以球铁可通过合金化和热处理强化的方法进一步提高它的力学性能。因此,球铁可以在一定条件下代替铸钢、锻钢等,用以制造受力复杂、负荷较大和要求耐磨的铸件。如具有高强度与耐磨性的珠光体球铁常用来制造内燃机曲轴、凸轮轴、轧钢机轧辊等;具有高韧性和塑性的铁素体球铁常用来制造阀门、汽车后桥壳、犁铧等。当铁素体球墨铸铁的伸长率达 10%~15% 时,可用于 -30℃~-375℃ 温度范围内,代替 25 铸钢制造中压阀门。球墨铸铁在一定范围内可以代替铸钢,制造塑性和韧性要求较高的铸件。

(1) 抗拉强度。不同基体组织的球墨铸铁的应力-应变曲线如图 8.14 所示。从图中可以看出,球墨铸铁基体组织的硬度越高,其抗拉强度越高,而伸长率越低。球墨铸铁与其他铸铁相比,不仅具有高的抗拉强度,而且其屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 也超过任何一种铁碳合金,比钢还要高得多。球墨铸铁的屈强比 $\sigma_{0.2}/\sigma_b$ 为 0.7~0.8,几乎为钢的 2 倍。

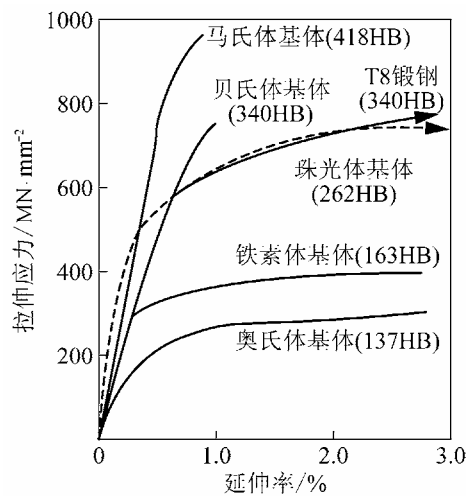


图 8.14 不同基体组织的球墨铸铁的应力-应变曲线

在一般机械设计中,材料的许用应力是根据材料的屈服强度来确定的,因此,对于承受静负荷的零件,用球墨铸铁代替铸钢,可以减轻机器的质量。

(2) 抗冲击性能。当用一次冲击试验法测试时,珠光体球墨铸铁的冲击韧性远比 45 钢低,因此,珠光体球墨铸铁在一些承受巨大冲击载荷的零件上,应用受到了一定的限制。但当用小能量多次冲击实验法测试时,珠光体球墨铸铁承受小能量多次冲击的强度性能要比 45 钢高(见图 8.15),故有些承受小能量冲击载荷的零件可用珠光体球墨铸铁来代替 45 钢。用球墨铸铁制造发动机曲轴,当其冲击值 a_k 达 $8\text{J}/\text{cm}^2 \sim 15\text{J}/\text{cm}^2$ 时已能获得良好的使用性能。

(3) 疲劳强度。铸铁的疲劳强度在很大程度上取决于石墨的形状。球状的疲劳强度最高,团絮状的次之,片状的最低,且随石墨数量增多,铸铁的疲劳强度降低。图 8.16 所示为疲劳强度和抗拉强度的关系,由图可知,要求扭转疲劳强度大的曲轴采用球墨铸铁是可行的。

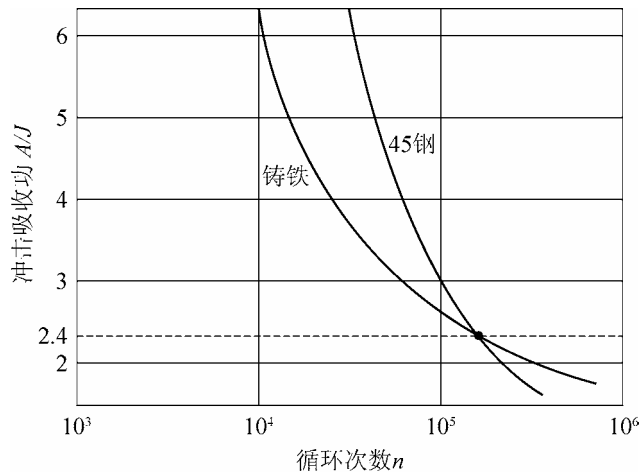
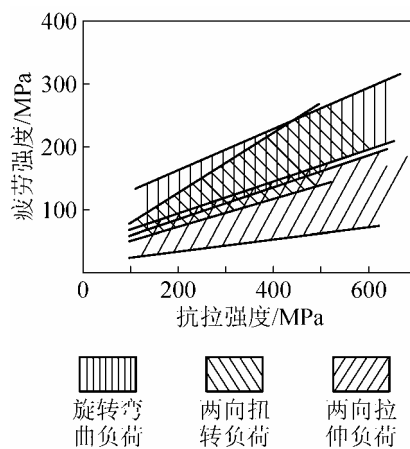
图 8.15 正火球墨铸铁与正火 45 钢的 $A-n$ 曲线比较

图 8.16 球墨铸铁疲劳强度和抗拉强度的关系

4. 球墨铸铁的热处理

球墨铸铁的组织可以看作是钢的组织加球状石墨所组成，钢在热处理相变时的一些原理在球墨铸铁热处理时也都适用。而且，球墨铸铁力学性能又主要取决于金属基体，热处理可以改变其基体组织，从而显著地改善球墨铸铁的性能。但球墨铸铁中的碳和硅含量远比钢高，这样球墨铸铁热处理时既有与钢相似的特点，也有自己的特点。

球墨铸铁是以铁-碳-硅为主的多元铁基合金，共析转变是发生在一个温度区间内，在此温度区间内，可以存在铁素体、奥氏体和石墨的三相稳定平衡，也可以存在铁素体、奥氏体和渗碳体的三相介稳定平衡。在此共析温度区间内的不同温度，都对应着铁素体和奥氏体平衡的相对量。

球墨铸铁虽然含碳量比钢高得多，但通过热处理控制其不同的石墨化程度，不仅可以获得类似于低碳钢的铁素体基体；类似于中碳钢的铁素体+珠光体基体；甚至高碳钢的珠光体基体组织。因此，球墨铸铁热处理后，既可以获得相当于低碳钢的力学性能，又可获得

相当于中、高碳钢的力学性能，这是钢的热处理所达不到的。石墨虽然在热处理过程中也参加相变，但热处理不能改变石墨的形状和分布。因此，石墨的形状对热处理效果有决定性作用。

1) 退火

球墨铸铁的组织中往往包含了铁素体、珠光体、球状石墨以及由于球化剂增大铸件的白口倾向而产生的自由渗碳体，为了获得单一的铁素体基体，提高铸件塑性，从而改善球墨铸铁的切削加工性能，消除铸造应力，必须进行退火处理。球墨铸铁的退火可分为消除内应力退火、低温退火和高温退火。

2) 正火

球墨铸铁的正火一般可分为完全奥氏体化正火(高温正火)和不完全奥氏体化正火(低温正火)。球墨铸铁高温正火的目的是增加基体组织中的珠光体量，提高强度、硬度和耐磨性，同时还可以消除游离渗碳体。高温正火后的基体组织为珠光体或珠光体加少量铁素体。低温正火的目的是获得较高的塑性、韧性与一定的强度，即获得较好的综合力学性能。对于大界面铸件，为了获得珠光体基体，一般要适当降低碳当量。球墨铸铁经过球化处理后本来就要较大的白口倾向，若在降低碳当量，则更容易出现白口。生产实践证明，要获得珠光体球墨铸铁不能只依靠调节化学成分和铸造工艺来实现，而主要是依赖球墨铸铁的正火处理，球墨铸铁过冷倾向大，所以正火还可以使珠光体细化。

3) 调质处理

对于受力比较复杂，要求综合力学性能较高的球墨铸铁件，可采用淬火加高温回火，即调质处理，其工艺为：加热到 $850^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ ，使基体转变为奥氏体，在油中淬火得到马氏体，然后经 $550^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 回火，空冷，获得回火索氏体+球状石墨。回火索氏体基体不仅强度高，而且塑性、韧性比正火得到的珠光体基体好，且切削加工性比较好，故球墨铸铁经调质处理后，可代替部分铸钢和锻钢制造一些重要的结构零件，如连杆、曲轴以及内燃机车万向轴等。

4) 等温淬火

等温淬火是目前获得高强度和超高强度球墨铸铁的重要热处理方法。球墨铸铁等温淬火后，除获得高强度外，同时具有较高的塑性、韧性，因而具备良好的综合机械性能和耐磨性。等温淬火比普通淬火有较少的内应力，所以能够防止形状复杂的铸件变形和开裂。球墨铸铁等温淬火工艺与钢相似，即把铸件加热到临界点 A_{c1} 以上 $30^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，经一定时间保温，使基体组织转变为化学成分均匀的奥氏体，然后将铸件迅速淬入到 300°C 左右的热浴中，等温停留一定时间，使过冷奥氏体等温转变成下贝氏体组织，然后取出空冷，获得下贝氏体和少量残余奥氏体。

5) 感应加热表面淬火

对于某些球墨铸铁铸件，如在动载荷与摩擦条件下工作的齿轮、曲轴、凸轮轴以及主轴等，它们除要求具有良好的综合力学性能外，同时还要求工作表面具有较高的硬度和耐磨性以及疲劳强度。因此，对于这类球墨铸铁件往往都需要进行表面淬火，如火焰加热表面淬火、中频或高频感应加热表面淬火等，其中，应用较多的是感应加热表面淬火。

球墨铸铁进行感应加热表面淬火时,把铸件表面层快速加热到 $900^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$,转变为奥氏体加球状石墨,然后喷水冷却或将铸件淬入冷却槽中,使表面层转变为马氏体加球状石墨,而心部仍保持未经淬火的原始组织。从而获得表面高硬度、高耐磨性,而心部则仍保持有良好的综合力学性能。

8.2.3 蠕墨铸铁

蠕墨铸铁是近年来发展起来的一种新型工程材料,它是经过以稀土为主的蠕化剂变质处理和硅铁的孕育处理后得到的。

1. 蠕墨铸铁的化学成分和组织特征

蠕墨铸铁的石墨具有介于片状石墨和球状石墨之间的中间形态,在光学显微镜下为互不相连的短片,与灰口铸铁的片状石墨类似。所不同的是,其石墨片的长厚比较小,端部较圆(形似蠕虫),所以可以认为,蠕虫状石墨是一种过渡型石墨。石墨形态如图 8.17 所示。蠕墨铸铁的化学成分一般为: $w_{\text{C}}=3.4\%\sim 3.6\%$, $w_{\text{Si}}=2.4\%\sim 3.0\%$, $w_{\text{Mn}}=0.4\%\sim 0.6\%$, $w_{\text{S}}\leq 0.06\%$, $w_{\text{P}}\leq 0.07\%$ 。

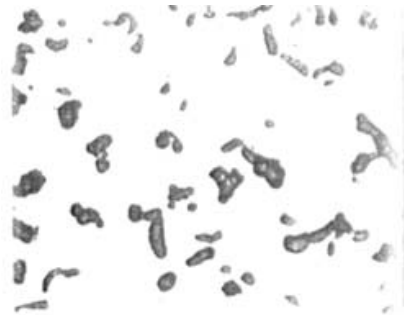


图 8.17 蠕虫状石墨形态

2. 蠕墨铸铁的牌号、性能特点及用途

蠕墨铸铁的牌号、力学性能及用途见表 8-5。蠕墨铸铁的牌号用“RUT”表示,牌号后面数字表示最低抗拉强度(MPa)。表中的“蠕化率”表示在有代表性的显微视野内,蠕虫状石墨数目与全部石墨数目的百分比。

表 8-5 蠕墨铸铁的牌号、力学性能及用途

牌号	力学性能(不小于)			HBS	蠕化率/%	基体组织	应用举例
	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%				
RUT420	420	335	0.75	200~280	≥ 50	P	活塞环、制动盘、钢球研磨盘、泵体等
RUT280	380	300	0.75	193~274		P	
RUT340	340	270	1.0	170~249		P+F	机床工作台、大型齿轮箱体、飞轮等
RUT300	300	240	1.5	140~217		F+P	变速器箱体、汽缸盖、排气管等
RUT260	260	195	3.0	121~197		F	汽车底盘零件、增压器零件等

蠕墨铸铁是一种新型高强铸铁材料，它的强度接近于球墨铸铁，并且有一定的韧性，但不如球墨铸铁，蠕墨铸铁的耐磨性较好，同时又具有良好的铸造性能和导热性。它适用于制造重型机床床身、汽缸套、钢锭模、液压阀等铸件。

8.2.4 可锻铸铁

可锻铸铁是由白口铸铁经长时间石墨化退火而获得的一种高强度铸铁。白口铸铁中的游离渗碳体在退火过程中分解出团絮状石墨，由于团絮状石墨对铸铁金属基体的割裂和引起的应力集中作用比灰铸铁小得多。因此，与灰铸铁相比，可锻铸铁的强度和韧性有明显提高，并且有一定的塑性变形能力，因而称为可锻铸铁(或展性铸铁，又称为马口铸铁)。

1. 可锻铸铁的化学成分和组织特征

可锻铸铁的生产是由两个相互矛盾的工艺过程所组成的。由于生产可锻铸铁的先决条件是浇注出白口铸铁，为了保证铸件浇铸后获得纯白口组织，所以可锻铸铁的碳硅含量不能太高，以便使铸铁完全白口化；但碳、硅含量也不能太低，否则要延长石墨化退火周期，使生产率降低。可锻铸铁的化学成分大致为： $w_C=2.5\% \sim 3.2\%$ ， $w_{Si}=0.6\% \sim 1.3\%$ ， $w_{Mn}=0.4\% \sim 0.6\%$ ， $w_P=0.1\% \sim 0.26\%$ ， $w_S=0.05\% \sim 1.0\%$ 。

按热处理条件的不同，将可锻铸铁分为两类：一类是铁素体基体+团絮状石墨的可锻铸铁，它是由白口毛坯经高温石墨化退火而得，其断口呈黑灰色，俗称黑心可锻铸铁，这种铸铁件的强度与塑性均较灰铸铁的高，非常适合铸造薄壁零件，是最为常用的一种可锻铸铁；另一类是珠光体基体或珠光体与少量铁素体共存的基体加团絮状石墨的可锻铸铁件，它是由白口毛坯经氧化脱碳而得，其断口呈白色，俗称白心可锻铸铁，这种可锻铸铁很少应用。两种组织如图 8.18 所示。

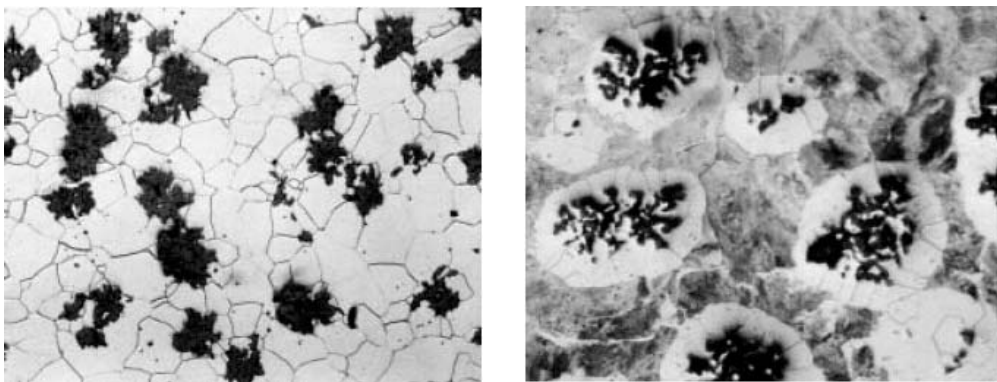


图 8.18 可锻铸铁的显微组织

2. 可锻铸铁的牌号、性能特点及用途

可锻铸铁的牌号、力学性能及用途见表 8-6。可锻铸铁的牌号用“可铁”两字汉语拼音的第一个大写字母“KT”表示，“H”表示“黑心”，“Z”表示珠光体基体，牌号后面两组数字分别表示最低抗拉强度(MPa)和最低伸长率值(%)。

表 8-6 可锻铸铁的牌号、力学性能及用途

牌号	试样直径/mm	机械性能(不小于)			硬度/HB	基体	应用举例
		σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%			
KTH300—06	12 或 15	300	186	6	120~150	F	管道, 弯头、接头、三通, 中压阀门
KTH330—08		330	—	8		F	扳手, 梨刀, 纺织机盘头
KTH350—10		350	200	10		F	汽车前后轮壳, 铁道扣板, 电机壳等
KTH370—12		370	226	12		F	
KTZ450—06		450	270	6	150~200	P	曲轴、凸轮轴, 连杆、齿轮、活塞环、轴套、矿车轮等
KTZ550—04		550	340	4	180~250	P	
KTZ650—02		650	430	2	210~260	P	
KTZ700—02		700	530	2	240~290	P	

可锻铸铁中的石墨呈团絮状分布, 对金属基体的割裂和破坏较小, 石墨尖端引起的应力集中小, 金属基体的力学性能可较大程度地发挥。可锻铸铁的力学性能介于灰铸铁与球墨铸铁之间, 有较好的耐蚀性, 但由于退火时间长, 生产效率极低, 使用受到限制, 故一般用于制造形状复杂, 承受冲击、振动及扭转复合的铸件, 如汽车、拖拉机的后桥壳、轮壳、转向机构等。可锻铸铁也适用于制造在潮湿空气、炉气和水等介质中工作的零件, 如水暖材料的三通、低压阀门等。

3. 可锻铸铁的石墨化退火

可锻铸铁的石墨是通过白口铸件退火形成的。通常将预制好的白口毛坯加热到 $900^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$, 保温 $60\text{h} \sim 80\text{h}$, 使共晶渗碳体分解为奥氏体加团絮状石墨, 然后炉冷至 $770^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$, 长时间保温, 奥氏体中析出二次石墨, 冷却获得黑心可锻铸铁。若取消第二阶段的 $770^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 长时间保温, 只让第一阶段石墨化充分进行, 炉冷后便获得白心可锻铸铁。退火工艺如图 8.19 所示。

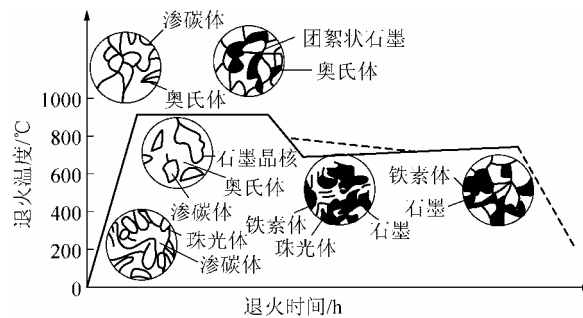


图 8.19 可锻铸铁的退火曲线

8.2.5 特殊性能铸铁

工业上除了要求铸铁有一定的力学性能外, 有时还要求它具有较高的耐磨性以及耐热性、耐蚀性。为此, 在普通铸铁的基础上加入一定量的合金元素, 制成特殊性能铸铁, 主

要包括耐磨铸铁、耐热铸铁和耐蚀铸铁。

1. 耐磨铸铁

根据工作条件的不同,耐磨铸铁可以分为减磨铸铁和抗磨铸铁两类。减磨铸铁用于制造在有润滑条件时工作的零件,如机床床身、导轨和汽缸套等,这些零件要求较小的摩擦系数。常用的减磨铸铁主要有磷铸铁、硼铸铁、钒钛铸铁和铬钼铜铸铁。抗磨铸铁用来制造在干摩擦条件下工作的零件,如轧辊、球磨机磨球等。常用的抗磨铸铁有珠光体白口铸铁、马氏体白口铸铁和中锰球墨铸铁。

2. 耐热铸铁

普通灰口铸铁的耐热性较差,只能在小于 400℃ 的温度下工作,在高温下工作的炉底板、换热器、坩埚、热处理炉内的运输链条等,必须使用耐热铸铁。耐热铸铁是指在高温下具有良好的抗氧化和抗生长能力的铸铁。氧化是指铸铁在高温下受氧化性气氛的侵蚀,在铸件表面发生的化学腐蚀的现象。由于表面形成氧化皮,减少了铸件的有效断面,因而降低了铸件的承载能力。生长是指铸铁在高温下反复加热冷却时发生的体积长大,造成零件尺寸增大,并使力学性能降低。铸件在高温和有负荷作用下,由于氧化和生长最终导致零件变形、翘曲、产生裂纹,甚至破裂。在铸铁中加入 Al、Si、Cr 等元素,一方面在铸件表面形成致密的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 等氧化膜,阻碍继续氧化;另一方面提高铸铁的临界温度,使基体变为单相铁素体,不发生石墨化过程,从而改善铸铁的耐热性。

耐热铸铁按其成分可分为硅系、铝系、硅铝系及铬系等。其中铝系耐热铸铁脆性较大,而铬系耐热铸铁的价格较贵,所以我国多采用硅系和硅铝系耐热铸铁。

3. 耐蚀铸铁

普通铸铁的耐蚀性很差,这是因为铸铁本身是一种多相合金,在电解质中各相具有不同的电极电位,其中以石墨的电极电位最高,渗碳体次之,铁素体最低。电位高的相是阴极,电位低的相是阳极,这样就形成了一个微电池,于是作阳极的铁素体不断被消耗掉,一直深入到铸铁内部。

提高铸铁耐蚀性的主要途径是合金化。在铸铁中加入 Si、Cr、Al、Mo、Cu、Ni 等合金元素形成保护膜,或使基体电极电位升高,可以提高铸铁的耐蚀性能。另外,通过合金化,还可获得单相金属基体组织,减少铸铁中的微电池,从而提高其抗蚀性。目前应用较多的耐蚀铸铁有高硅铸铁、高硅钼铸铁、铝铸铁、铬铸铁等。

小 结

含碳量大于 2.11% 的铁碳合金称为铸铁,工业上常用的铸铁的成分范围是:
 $w_{\text{C}}=2.5\% \sim 4.0\%$, $w_{\text{Si}}=1.0\% \sim 3.0\%$, $w_{\text{Mn}}=0.5\% \sim 1.4\%$, $w_{\text{P}}=0.01\% \sim 0.50\%$, $w_{\text{S}}=0.02\% \sim 0.20\%$,有时还含有一些合金元素,如: Cr、Mo、V、Cu、Al 等。

铸铁中的石墨形态、尺寸以及分布状况对性能影响很大。根据石墨形态不同,铸铁分为灰口铸铁、球墨铸铁、蠕墨铸铁及可锻铸铁。

球墨铸铁的力学性能主要取决于基体组织的性能，所以球铁可通过合金化和热处理强化的方法进一步提高它的力学性能。

在普通铸铁的基础上加入一定量的合金元素，可制成耐磨铸铁、耐热铸铁和耐蚀铸铁等特殊性能铸铁。

本章习题

1. 铸铁的石墨形态有几种？试述石墨形态对铸铁性能的影响。
2. 铸铁的石墨化过程是如何进行的？影响石墨化的主要因素有哪些？
3. 试述灰铸铁片状石墨的形成机理及其热处理特点。
4. 试述球墨铸铁的组织及热处理特点。
5. 试述蠕墨铸铁显微组织和性能特点。
6. 可锻铸铁是如何获得的？为什么它只宜制作薄壁小铸件？

第9章 有色金属及其合金

教学提示：通常将金属分成两大类，一类是铁及其合金，称为黑色金属；另一类称有色金属，除铁、铬、锰之外的其他金属均属有色金属。有色金属及其合金的种类很多，显然其产量和使用量不及黑色金属多。但由于有色金属具有许多优良的特性，从而决定了有色金属在国民经济中占有十分重要的地位：例如，铝、镁、钛等金属及其合金，具有密度小，比强度高的特点，在飞机制造、汽车制造、船舶制造等工业中应用十分广泛；而银、铜、铝等有色金属，导电性及导热性优良，是电气工业和仪表工业不可缺少的材料。再如，钨、钼、钽、铌及其合金是制造 1300℃ 以上使用的高温零件及电真空元件的理想材料。本章仅对铝及其合金、镁及其合金、铜及其合金、钛及其合金、轴承合金作一些简要介绍。

教学要求：本章内容学习应该以金属材料的结构、性能为基础，理解产生有色金属性能特点的原因，熟悉铝、铜、镁、钛及其合金的分类、牌号和用途。掌握铝、铜及其合金的性能参数和热处理方法。了解轴承合金的成分、组织特征以及应用。达到以上要求才能在实际工作中正确地选择和使用有色金属材料及其合金。

9.1 铝及铝合金

铝合金是仅次于钢铁用量的金属材料。据调查，在铝合金市场中，有 23% 用量消耗于建筑业和结构业，22% 用于运输业，21% 用于容器和包装，而电气工业占 10%。在航空工业中，铝合金的用量占着绝对优势。

9.1.1 工业纯铝

铝是元素周期表中排第三位的主族元素。纯铝是一种具有银白色金属光泽的金属，具有如下独特的性能和优点：

- ① 密度小，仅为铁的 1/3 左右，熔点低(660.4℃)。
- ② 具有面心立方晶格，塑性好(δ 可达 25%)，可采用锻轧、挤压等压力加工方法制成各种管、板、棒、线等型材。
- ③ 导电、导热性能很好，仅次于银和铜居第三位，约为纯铜电导率的 62%。可用来制造电线、电缆等各种导电制品和各种散热器等导热元件。
- ④ 在大气和淡水中具有良好的耐蚀性。因为铝的表面能生成一层极致密的氧化铝膜，防止了氧与内部金属基体的相互作用。但铝的氧化膜在碱和盐的溶液中抗蚀性低。此外，在热的稀硝酸和硫酸中也极易溶解。
- ⑤ 强度很低，抗拉强度仅为 50 MPa，虽然可通过冷作硬化的方法强化，但仍不能直接用于制作结构材料。

上述主要特性决定了工业纯铝的用途，适于制作电线、电缆以及要求具有导热和抗大

气腐蚀性能而对强度要求不高的一些用品或器皿。

9.1.2 铝的合金化及铝合金的分类

纯铝的力学性能不高，不适宜作承受较大载荷的结构材料，为了提高铝的力学性能，在纯铝中加入合金元素配制成铝合金。铝合金不仅保持纯铝的熔点低、密度小、导热性良好、耐大气腐蚀以及良好的塑性、韧性和低温性能，且由于合金化，使铝合金大都可以实现热处理强化，某些铝合金强度可达 400MPa~600MPa。铝合金与钢铁的相对力学性能比较列于表 9-1，由表可见铝合金的相对比强度极限甚至超过了合金钢，而其相对比刚度则大大超过钢铁材料。故质量相同的零件采用铝合金制造时，可以得到最大的刚度。

表 9-1 铝合金与钢相对力学性能比较

力学性能	材料名称				
	低碳钢	低合金钢	高合金钢	铸铁	铝合金
相对密度	1.0	1.0	1.0	0.92	0.35
相对比强度极限	1.0	1.6	2.5	0.6	1.8~3.3
相对比屈服极限	1.0	1.7	4.2	0.7	2.9~4.3
相对比刚度	1.0	1.0	1.0	0.51	8.5

铝在合金化时，常加入的合金元素有 Cu、Mg、Zn、Si、Mn 和 RE(稀土元素)等，这些元素与铝均能形成固态下有限互溶的共晶型相图，如图 9.1 所示。根据该相图，铝合金通常分为两大类别，相图上最大饱和溶解度 D' 是这两类合金的理论分界线。

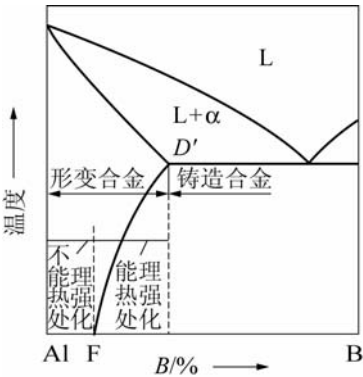


图 9.1 铝合金相图的一般类型

(1) 凡成分位于 D' 点以左的合金，由于在室温或高温下可获得以铝为基的固溶体单相区，因而具有良好的塑性，可承受各类压力加工。对于需经轧制或挤压成形的板材、管材或棒材等，均可选用该成分范围内的合金，故称之为形变铝合金。

形变铝合金又分为两类，凡成分在 F 点以左的合金，其固溶体成分不随温度而变化，故不能进行时效强化，称之为不能热处理强化的铝合金。凡成分在 FD' 之间的合金，其固溶体的成分将随温度的变化而变化，故可进行时效强化，称之为能热处理强化的铝合金。

(2) 凡成分大于 D' 点成分的合金，由于有共晶组织存在，其流动性较好，且高温强度

也较高,可以防止热裂现象,故适合于铸造,称之为铸造铝合金。

9.1.3 铝合金的热处理

纯铝加入合金元素形成铝基固溶体 α ,有较大的极限固溶度,有一定的固溶强化效果。但随着温度的降低,固溶度急剧减小,强化效果有限。显然,铝合金也须通过热处理进一步提高强度。铝合金的热处理原理与钢不同。钢经淬火后得到马氏体组织,强度、硬度显著提高,塑性下降。铝无同素异构转变,加热时晶体结构不发生变化,固溶处理后得到的是过饱和固溶体,强度、硬度并不高,塑性却明显增加。所以铝合金经高温加热急冷固溶处理后获得过饱和固溶体的热处理操作,称为固溶处理。经固溶处理的铝合金在室温下停放或重新加热到一定温度后保温,其强度、硬度明显升高,塑性降低。因此,铝合金的强化热处理包括固溶处理和时效处理。时效时,过饱和固溶体分解,强度、硬度会明显提高。固溶处理后的合金随时间的延长而发生的强化现象,称为时效强化。在室温下进行的时效,称为自然时效;在加热条件下进行的时效,称为人工时效。自然时效时,铝合金放置4天,强化即可达到最大值。铝合金的时效强化效果取决于 α 固溶体的浓度和时效温度及时效时间。一般来说 α 固溶体的浓度越高时效效果越好。提高时效温度可以显著加快时效硬化速度,但显著降低时效获得的最高硬化值。时效温度过高,时效时间过长,将使合金软化,称为过时效。

以 Al-Cu 合金系为例,由相图(图 9.2)可见,铜在 α 固溶体中的溶解度,在室温时最大为 $w_{\text{Cu}}=0.5\%$,而加热到 548°C 时,极限溶解度为 $w_{\text{Cu}}=5.7\%$ 。现以研究较为透彻的 $w_{\text{Cu}}=4\%$ 合金为例,讨论时效时合金的组织与性能的变化。该合金在室温下的平衡组织为 $\alpha+\text{CuAl}_2$,加热到 BD 线以上时,获得单相 α 固溶体,如快冷(固溶处理),则可以获得铜在铝中的过饱和 α 固溶体,其抗拉强度为 250 MPa (未经固溶处理时抗拉强度为 200 MPa)。过饱和 α 固溶体在室温下搁置数天,强度和硬度显著提高,强度可提高到 400 MPa 。图 9.3 表示 $w_{\text{Cu}}=4\%$ 合金在 130°C 下时效时,合金硬度随时效保温时间的变化规律。研究表明,时效过程包括四个阶段。

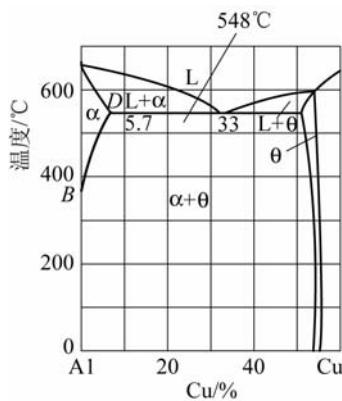


图 9.2 Al-CuAl₂ 相图

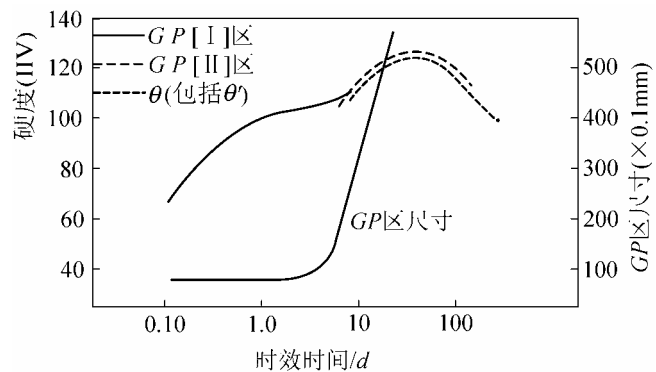


图 9.3 $w_{\text{Cu}}=4\%$ Cu-Al 合金在 130°C 下时效曲线

第一阶形段,形成铜原子富集区($GP[I]$ 区):在过饱和 α 固溶体中,溶质原子(Cu)在局部区域形成了铜原子的富集区域,称为($GP[I]$ 区)。 $GP[I]$ 区呈薄片形状,其厚度为 $0.4\text{ nm}\sim$

0.6nm, 直径约为 9.0nm, 密度达 $10^{17}/\text{cm}^3 \sim 10^{18}/\text{cm}^3$ 。其晶体结构类型仍与基体相同, 并与基体保持共格关系。所不同之处是 GP[I]区中铜原子浓度较高, 引起点阵的严重畸变, 阻碍位错运动, 因而合金的强度、硬度升高。

第二阶段, 铜原子富集区有序化(GP[II]区): 在 GP[I]区的基础上铜原子进一步偏聚, GP 区进一步扩大, 并使溶质原子和溶剂原子呈规则排列, 发生有序化。即形成有序的富铜区, 称为 GP[II]区, 常用 θ'' 表示。这种有序化的铜原子富集区直径为 10.0nm~40.0nm, 厚度可达 1.0nm~4.0nm。其晶体结构为正方点阵, 与基体仍保持共格关系, 故畸变更加严重, 并有很大的弹性应变区, 使位错运动受阻很大, 从而使合金的强度和硬度进一步提高, 时效强化的作用最大。

第三阶段, 形成过渡相 θ' : 随着时效过程的进一步进行, 铜原子在 GP[II]区继续偏聚, 当铜与铝原子之比为 1:2 时, 形成过渡相 θ' , 其化学成分和 CuAl_2 相相近。 θ' 相与基体保持局部共格关系, 因此, θ' 相周围基体的共格畸变减弱, 位错运动的阻力也随之减小, 致使合金的强度、硬度有所下降。由此看来, 共格畸变的存在, 是造成合金时效强化的重要因素。

第四阶段, 稳定的 θ 相的形成与长大: 时效后期, θ' 相与母相的共格关系消失, 与基体有明显界面的独立相 θ 相形成, 其点阵结构亦是正方点阵, 与基体的共格关系完全破坏, α 固溶体的畸变大大减小, 硬度明显下降, 强化效果明显减弱。由时效硬化曲线(见图 9.3)可以看出, 合金在发生时效硬化之前有一段孕育期, 即固溶处理后合金尚有一个阶段处于较软状态, 生产上常利用这个阶段完成对零件的加工成型。而第三、四阶段会导致合金强化效果下降, 称为过时效。

以上讨论表明, $w_{\text{Cu}}=4\%$ 合金时效的基本过程可以概括为: 过饱和固溶体→形成铜原子富集区(GP[I]区)→铜原子富集区有序化(GP[II]区)→形成过渡相 θ' →析出稳定的相 θ 相(CuAl_2)+平衡的 α 固溶体。

9.1.4 形变铝合金

形变铝合金包括防锈铝合金、硬铝合金、超硬铝合金及锻造铝合金等, 其主要牌号的化学成分与力学性能见表 9-2。

表 9-2 变形铝合金的牌号、化学成分、力学性能和用途

类别	合金 牌号	化学成分	热处理 状态	力学性能			用途举例
				σ_b /MPa	δ / %	HB	
防 锈 铝 合 金	LF21	Al-2.4Mn	退火	130	23	30	储液体用焊接件、管道、容器等
	LF2	Al-1.3Mg-0.3Mn	退火	180	23	45	油管、焊接油箱和管道配件
	LF3	Al-3.5Mg-0.5Mn-0.7Si	退火	200	15	—	高强度焊接结构(板、带、棒)
	LF6	Al-6.3Mg-0.7Mn-0.02Ti-0.003Be	退火	320	15	—	焊丝、铆钉及挤压制品

(续)

类别	合金牌号	化学成分	热处理状态	力学性能			用途举例
				σ_b /MPa	δ /%	HB	
硬铝合金	LY1	Al-2.6Cu-0.4Mg	淬火+自然时效	320	24	70	中等强度,工作温度不超过 100℃ 的铆钉
	LY11	Al-4.3Cu-0.6Mg-0.6Mn	淬火+自然时效	380	19	100	中等强度的零件和构件,如骨架、螺旋桨叶片、铆钉等
	LY12	Al-4.4Cu-0.5Mg-0.6Mn	淬火+自然时效	480	17	131	高强度构件及在 150℃ 以下工作的零件、铆钉等
超硬铝合金	LC4	Al-6Zn-2.3Mg-1.7Cu-0.4Mn-0.18Cr	淬火+人工时效	600	12	150	受力构件及高载荷零件
	LC6	Al-7.1Zn-2.8Mg-2.5Cu-0.4Mn-0.2Cr	淬火+人工时效	680	7	190	受力构件及高载荷零件,如飞机大梁、起落架等
锻铝合金	LD2	Al-0.4Cu-0.7Mg-0.25Mn-0.8Si	淬火+人工时效	330	16	95	中等载荷零件,形状复杂的锻件
	LD7	Al-2.2Cu-1.6Mg-1.3Fe-1.3Ni-0.06Ti	淬火+人工时效	440	13	120	内燃机活塞及在高温下工作的零件
	LD5	Al-0.4Cu-0.7Mg-0.25Mn-0.8Si	淬火+人工时效	420	13	105	中等载荷的航空零件,如叶轮、接头
	LD10	Al-0.4Cu-0.7Mg-0.25Mn-0.8Si	淬火+人工时效	480	19	135	高载荷锻件及模锻件

注:表中元素前面数值表示各元素的含量。

1. 防锈铝合金

防锈铝合金包括铝-镁系和铝-锰系,编号采用“铝”和“防”二字汉语拼音第一个大写字母“LF”加顺序号表示,如 LF5、LF21。这类铝合金的主要特性是具有优良的抗腐蚀性能,因此而得名。此外,还具有良好塑性和焊接性,适合于压力加工和焊接。这类合金不能进行热处理强化,即时效强化,因而力学性能比较低。为了提高其强度、可用冷加工方法使其强化。而防锈铝合金由于切削加工工艺性差,一般适用于制造焊接管道、容器、铆钉以及其他冷变形零件。

2. 硬铝合金

Al-Cu-Mg 系合金是使用最早、用途最广,具有代表性的一种铝合金。由于该合金具有强度和硬度高,故称之为硬铝,又称杜拉铝。硬铝的编号采用“铝”、“硬”二字汉语拼音第一个大写字母“LY”加顺序号来表示,如 LY12、LY15 等。各种硬铝合金的含铜量相当于图 9.1 所示相图的 $D'F$ 范围内,属于可热处理强化的铝合金,其强化方式为自然时效。

合金中加入铜和镁是为了形成强化相 $\theta(\text{CuAl}_2)$ 和 $S(\text{CuMgAl}_2)$, 含有少量的锰是为了提高抗蚀性能, 而对时效强化不起作用。

硬铝具有相当高的强度和硬度, 经自然时效后强度达到 380 MPa~490 MPa(原始强度为 290 MPa~300 MPa), 提高 25%~30%, 硬度也明显提高(由 70HB~85HB 提高到 120HB)。与此同时仍能保持足够的塑性。常用的硬铝合金有以下几类。

① 铆钉硬铝(如 LY1、LY10 等): 合金中含铜量较低, 固溶处理后冷态下塑性较好。时效强化速度慢。故可利用孕育期进行铆接, 然后以自然时效提高强度。主要用作铆钉。

② 标准硬铝(如 LY11): 含有中等数量的合金元素, 通过淬火与自然时效可获得好的强化效果。常利用退火后良好的塑性进行冷冲、冷弯、轧压等工艺, 以制成锻材、轧衬或冲压件等半成品。标准硬铝还用作大型铆钉、螺旋桨叶片等重要构件。

③ 高强度硬铝(如 LY12, LY6): 是合金元素含量较高的一类硬铝。在这类合金中, 镁的含量较 LY11 高(约 1.5%), 故强化相含量高, 因而具有更高的强度和硬度, 自然时效后 σ_b 可达 500 MPa。但承受塑性加工能力较低, 可以制作航空模锻件和重要的销轴等。

硬铝合金有两个重要特性在使用或加工时必须注意。

① 抗蚀性差: 特别在海水中尤甚。因此需要防护的硬铝部件, 其外部都包一层高纯度铝, 制成包铝硬铝材, 但是包铝的硬铝热处理后强度较未包铝的为低。

② 固溶处理温度范围很窄: LY11 为 505℃~510℃, LY12 为 495℃~503℃, 低于此温度范围固溶处理, 固溶体的过饱和度不足, 不能发挥最大的时效效果; 超过此温度范围, 则容易产生晶界熔化。

3. 超硬铝合金

Al-Zn-Mg-Cu 系合金是变形铝合金中强度最高的一类铝合金。因其强度高达 588MPa~686MPa, 超过硬铝合金, 故此而得名。LC4、LC6 等属于这类合金。由于铝合金中加入锌, 除时效强化相 θ 和 S 相外, 尚有强化效果很大的 $\text{MgZn}_2(\eta)$ 相及 $(\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{Zn}_3)$ (T 相)。

经过适当的固溶处理和 120℃ 左右的人工时效之后, 超硬铝的抗拉强度可达 600MPa, δ 为 12%。这类铝合金的缺点也是抗蚀性差, 一般也需包覆一层纯铝。其优点是具有良好的焊接性能。该类超硬铝合金可用作受力较大, 又要求结构较轻的零件, 如飞机的大梁与起落架等。

4. 锻造铝合金

锻造铝合金包括 Al-Si-Mg-Cu 合金和 Al-Cu-Ni-Fe 合金, 常用的锻造铝合金有 LD2、LD5、LD10 等。它们含合金元素种类多, 但含量少。锻造铝合金通常采用固溶处理和人工时效的方法强化。它们的热塑性优良, 故锻造性能甚佳, 且力学性能也较好。这类合金主要用于承受载荷的模锻件以及一些形状复杂的锻件。

9.1.5 铸造铝合金

很多重要的零件是用铸造的方法生产的, 一方面因为这些零件形状复杂, 用其他方法(如锻造)不易制造; 另一方面由于零件体积庞大, 用其他方法生产也不经济。

常用铸造铝合金有 Al-Si 系、Al-Cu 系、Al-Mg 系和 Al-Zn 系四大类, 其牌号用 ZL 和后面加三位数字表示。常用铸造铝合金的牌号、成分及性能见表 9-3。

对于铸造铝合金，除了要求必要的力学性能和耐蚀性外，还应具有良好的铸造性能。在铸造铝合金中，铸造性能和力学性能配合最佳的是 Al-Si 合金，又称硅铝明。

1. Al-Si 铸造合金

简单的 Al-Si 铸造合金，牌号为 ZL102，含 $w_{\text{Si}}=10\% \sim 13\%$ 。如图 9.4 所示 Al-Si 相图中可知，该成分正是共晶成分，因而具有良好的铸造性能(熔点低、流动性好，收缩小)。

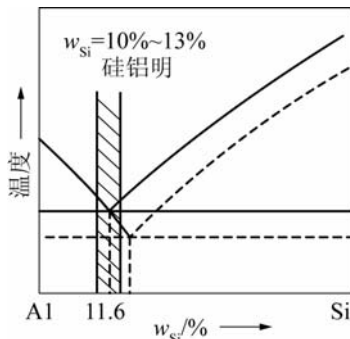


图 9.4 Al-Si 相图

ZL102 铸造后的组织为粗大的针状硅与铝基固溶体组成的共晶体，加上少量的板块状初晶硅。由于组织中粗大的针状共晶硅的存在，合金的力学性能不高， σ_b 不超过 140 MPa。伸长率 $\delta < 3\%$ 。为此，通过细化组织，以提高强度和塑性。通常采用变质处理，即浇注前在合金熔液中加入 2%~3% 的变质剂(钠盐混合物)，可使共晶组织细化。且变质处理后的组织是由初生 α 固溶体与均匀细小的 ($\alpha + \text{Si}$) 共晶体所组成的亚共晶组织。因而变质处理后的 ZL102 合金的抗拉强度 σ_b 达 180 MPa，伸长率可达 8%。

简单硅铝明的铸造性能、焊接性能均较好，抗蚀性及耐热性尚可。尽管经变质处理后可以提高力学性能，但由于硅在铝中的固溶度变化不大，且硅在铝中的扩散速度很快，极易从固溶体中析出，并聚集长大，时效处理时不能起强化作用。故简单硅铝明强度不高，仅用于制造形状复杂且受力不大的铸件或薄壁零件，如压铸成形的仪表壳体、抽水机壳体等。

为了提高二元铝硅合金的力学性能，常加入 Cu、Mg 等合金元素，形成时效强化相。并通过热处理强化，进一步提高力学性能。表 9-3 所示的 ZL104、ZL105、ZL110 等合金，在时效后均可获得较高的力学性能，可用作高载荷的发动机零件以及较高温度下工作的铸件。在 ZL109 中，由于镁、铜同时加入，出现三种强化相 (CuAl_2 、 Mg_2Si 、 Al_2CuMg)，合金时效强化效果很好，并且还使合金的高温强度有所提高，常用作发动机的活塞，有活塞合金之称。用这类合金制作活塞，不仅结构轻便，铸造性能好，且又耐磨、耐蚀、耐热，膨胀系数又小，目前在汽车、拖拉机及各种内燃机的发动机上应用甚广。

如前所述，铸造铝合金除 Al-Si 系之外，还有 Al-Cu、Al-Mg、Al-Zn 等系列，但由于所含共晶组织的相对量较少，铸造性能较差，但却各具不同的特点。Al-Cu 合金的典型牌号为 ZL201。由于铜和锰的加入，所形成固溶体的溶解度变化较大，经时效后，可成为铸铝中强度最高的一类，在 300℃ 以下能保持较高的强度。Al-Mg 系合金的典型牌号为 ZL301。这类合金具有优良的耐蚀性，又因镁的加入，密度特别小，但铸件中疏松现象严重，常用

作在海水中承载的铝合金铸件。还因其切削加工后具有高的光洁度，适宜作承受中等载荷的光学仪器零件。

表 9-3 铸造铝合金的牌号、成分、力学性能和用途

牌号	主要成分/%					状态	力学性能			应用举例
	Si	Cu	Mg	Mn	其他		σ_b /MPa	δ /%	HB	
ZL101	6.0~8.0		0.2~0.4			T5 T6	210 230	2 1	60 70	形状复杂的中等负荷零件
ZL102	10.0~13.0					T2 T2	140 150	4 3	50 50	形状复杂的低负荷零件 200℃以下工作的高气密性零件
ZL104	8.0~ 10.5		0.17~0.3	0.2~0.5		T6 T6	240 230	2 2	70 70	200℃以下工作的汽缸体、机体等
ZL105	4.5~5.5	1.0~1.5	0.35~0.6			T5 T5	200 240	1 0.5	70 70	225℃以下工作的风冷发动机的汽缸头、油泵壳体等
ZL106	7.0~8.5	1.0~2.0	0.2~0.6	0.2~0.6		T6	250	1	90	在较高温度下工作的零件
ZL109	11.0~13.0	0.5~1.5	0.8~1.5		Ni 0.5~1.5	T1 T6	200 250	0.5 —	90 100	在较高温度下工作的零件如活塞等
ZL110	4.0~6.0	5.0~8.0	0.2~0.5			T1	150		80	在较高温度下工作的零件如活塞等
ZL201		4.5~5.3		0.6~1.0	Ti 0.15~0.35	T4 T5	300 340	8 4	70 90	175℃~300℃以下工作的零件
ZL203		4.0~5.0				T5	220	3	70	中等负荷形状简单的零件
ZL301			9.5~11.5			T4	280	9	60	能承受较大振动载荷的零件
ZL302	0.8~1.3		4.5~5.5	0.1~0.4			150	1	55	耐腐蚀的低载荷零件

注：T1 人工时效；T2 退火；T4 固溶处理；T5 固溶处理+部分人工时效；T6 固溶处理+完全人工时效。

9.2 铜及其合金

铜及其合金在电气工业、仪表工业、造船工业及机械制造业部门中获得了广泛应用。但铜的储量较小，价格昂贵，属于应该节约使用的材料。铜及其合金中，有 80% 是以加工成各种形状供应的，而且 50% 以上的铜及其合金制品是作为导电材料使用的。

9.2.1 纯铜

纯铜外观呈紫红色,故又称紫铜,是人类最早使用的金属之一。铜的密度为 $8.9 \times 10^3 \text{kg/m}^3$,熔点为 1083°C 。纯铜的导电、导热性优良,仅次于银而居第二位,在电气工业及动力机械工业中获得广泛的应用。铜具有抗磁性,因而用于制造抗磁性干扰的仪器、仪表零件,如罗盘、航空仪器和瞄准器等零件。纯铜具有面心立方晶格,无同素异构转变,具有良好的塑性,可以进行冷、热加工。

纯铜在大气、淡水或非氧化性酸液中,具有很高的化学稳定性,但在海水中抗蚀性较差,在氧化性酸、盐中极易被腐蚀。

纯铜的强度极低,退火态 σ_b 为 $250 \text{MPa} \sim 270 \text{MPa}$, δ 为 $35\% \sim 45\%$ 。经强烈冷加工后, σ_b 为 $392 \text{MPa} \sim 441 \text{MPa}$, δ 下降为 $1\% \sim 3\%$ 。

工业纯铜按氧的含量和生产方法的不同可分为如下三种。

1) 韧铜

含氧量为 $0.02\% \sim 0.1\%$ 的纯铜,用符号“T”加数字表示,常有 T1、T2、T3、T4 等,其中顺序号越大,纯度越低。T1、T2 主要用作导电材料和熔制高纯度铜合金, T4 用作一般铜材。

2) 无氧铜

这种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,不大于 0.003% 。牌号有 TU1、TU2,“U”表示无氧,1 号和 2 号无氧铜主要用于电真空器件。

3) 脱氧铜

用磷或锰脱氧的铜,分别称为磷脱氧铜或锰脱氧铜,用符号 TUP 或 TUMn 表示,前者主要用于焊接结构方面,后者主要用于真空器件方面。用真空去氧得到的无氧铜,称真空铜(TK)。

9.2.2 铜的合金化

纯铜强度不高,用加工硬化方法虽可提高铜的强度,但塑性大大下降。因此常用合金化来获得强度较高的铜合金,作为结构材料。加入合金元素使铜的强度提高,主要通过以下方式。

① 固溶强化:最常用的固溶强化元素为 Zn、Si、Al、Ni 等,形成置换固溶体。

② 热处理强化:Be、Si 等元素在铜中的溶解度随温度的降低而减小。因而,合金元素加入铜中后,可使合金具有时效强化的性能。

③ 过剩相强化:当合金元素超过最大溶解度后,便会出现过剩相。过剩相多为硬而脆的金属间化合物。数量少时,可使强度提高,塑性降低;数量多时,会使强度和塑性同时降低。

9.2.3 黄铜

以锌作为主要合金元素的铜合金称为黄铜(Cu-Zn 合金)。黄铜具有优良的力学性能,易于加工成形,并对大气有相当好的耐蚀性,且色泽美观,因而在工业上应用广泛。

1. 黄铜的性能与成分之间的关系

由 Cu-Zn 相图(见图 9.5)可知, 锌在铜中的溶解度很大(在室温下可达 39%), 固溶强化效果好, 锌在铜中的溶解度随温度的降低而增大。 α 相是锌在铜中的固溶体, 具有面心立方晶格, 因而具有良好的塑性。随着含锌量的进一步增加, 出现具有体心立方晶格的 β' 相。 β' 相是有序固溶体, 在室温下塑性差, 不适宜冷加工变形; 但加热到高温时, 发生无序转变, 转变为无序固溶体 β 相, β 相具有良好的塑性, 适宜进行热加工。

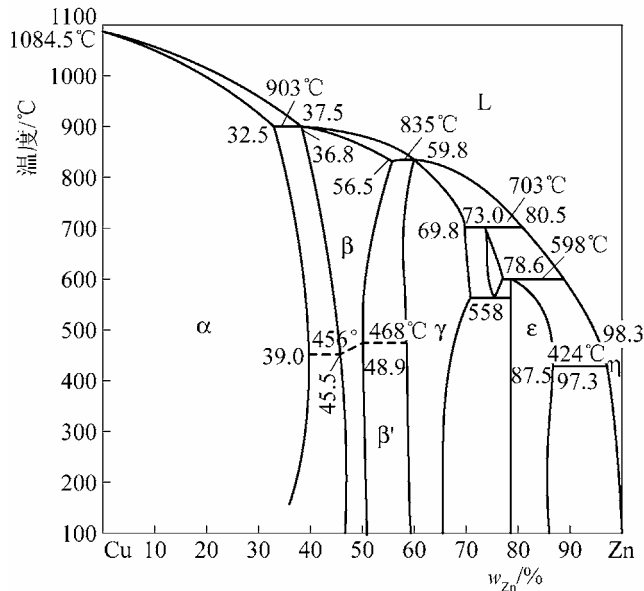


图 9.5 铜-锌合金相图

当含锌量达到 50% 时, 合金中将出现另一种脆性更大的电子化合物 γ 相。含有这种相的合金在工业上已不能使用。

含锌量对黄铜性能的影响如图 9.6 所示, 结合 Cu-Zn 相图的分析可知, 由于锌的溶入, 能起到固溶强化的作用, 使合金的强度不断提高, 塑性也有所改善。当含锌量为 30% 时, 强度和塑性达到最优; 进一步增加锌, 由于 β' 相的出现, 合金塑性开始下降, 而合金的 σ_b 却继续升高, 当含锌量增加到 45% 时, 强度达到最大值, 而塑性急剧下降; 当含锌量达到 47% 时, 全部为 β' 相, 强度和塑性均很低, 已无实用价值。因此工业上使用的黄铜实际含锌量大多不超过 47%, 这样工业黄铜的组织只可能是 α 单相或两相 ($\alpha + \beta$), 分别称之为 α 黄铜(或单相黄铜)及 ($\alpha + \beta$) 黄铜(或两相黄铜)。

由 Cu-Zn 合金相图中可见, 其固、液相线间距较小, 故黄铜铸造时流动性较好, 偏析小, 铸件的致密度高, 铸造性能良好。

Cu-Zn 合金在高温下为单相组织, 故在生产中多以锻、轧态使用, 并以形变作为强化手段。

2. 黄铜的牌号、分类及用途

黄铜牌号是以字母 H 为首(H 为“黄”的汉语拼音第一个大写字母), 其后注明含铜量的百分数。常用黄铜的分类、牌号、成分、性能和用途见表 9-4。

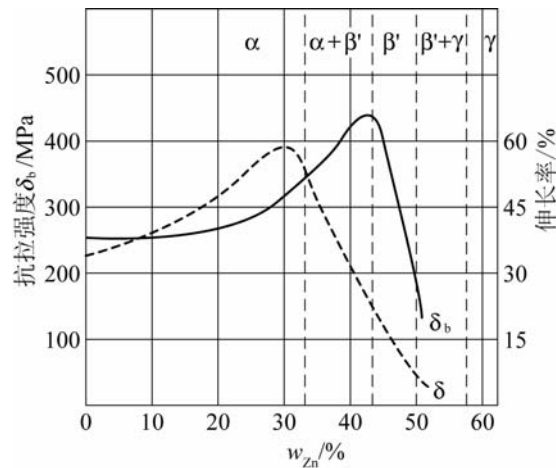


图 9.6 黄铜的力学性能与含锌量的关系

- (1) 单相黄铜(α 黄铜)。塑性好, 可以进行冷、热加工成形, 适用于制造冷轧板材、冷拉线材以及形状复杂的深冲压零件。其中 H70、H68 称为三七黄铜, 常用作弹壳, 故又称为弹壳黄铜。
- (2) 两相黄铜。其组织为($\alpha + \beta$)两相混合物, 强度较单相黄铜高, 但在室温下塑性较差, 故只宜进行热轧或热冲压成形。常用的有 H62、H59 等, 可用作散热器、机械、电器用零件。

表 9-4 常用黄铜的分类、牌号、成分、性能和用途

类 别	牌 号	化学成分/%		力 学 性 能			应 用 举 例
		Cu	其他	σ_b /MPa	δ /%	HB	
普通黄铜	H80	79~81	Zn	270	50	145	色泽美观、有金色黄铜之称, 用于镀层及装饰品
	H70	69~72	Zn	660	3	150	多用于制造弹壳, 有弹壳黄铜之称
	H62	60.5~63.5	Zn	500	3	164	价格较低, 多用于散热器、垫片、各种金属网和螺钉等
特殊黄铜	铅黄铜 HPb59—1	57~60	Pb0.8~0.9 其余为 Zn	650	16	140	切削加工性能良好, 故又称切削黄铜
	铝黄铜 HA159—3—2	57~60	Al2.5~3.5 Ni2.0~3.0 其余为 Zn	650	15	150	用于制作在常温下要求抗蚀性较高的零件
	锰黄铜 HMn58—2	57~60	Mn1.0~2.0 其余为 Zn	700	10	160	海轮制造业和弱电工业用的零件

(续)

类 别	牌 号	化学成分/%		力 学 性 能			应 用 举 例
		Cu	其他	σ_b /MPa	δ /%	HB	
铸造硅黄铜	ZHSi80—3—3	79~81	Pb2.0~4.0	(J)350	20	90	减磨性好, 用做轴承衬套
			Si2.5~4.5 其余为 Zn	(S)300	15	100	
铸造铝黄铜	ZHAL67—2.5	66~68	Al2.0~3.0	(S)300	12	80	用于制作在常温下要求抗 蚀性较高的零件
			其余为 Zn	(J)400	15	90	

注: 表中 S 表示砂型铸造; J 表示金属型铸造。

黄铜的抗蚀能力与纯铜相近, 在大气和淡水中是稳定的, 在海水中抗蚀性稍差。黄铜最常见的腐蚀形式是“脱锌”和“季裂”。所谓“脱锌”是指黄铜在酸性或盐类溶液中, 锌优先溶解而受到腐蚀, 使工件表面残存一层多孔(海绵状)的纯铜, 因而合金遭到破坏; 而“季裂”是指黄铜零件因内部存在残余应力, 在潮湿大气中, 特别是含氨盐的大气中受到腐蚀而产生破裂的现象。为此, 一般要去除零件内应力, 或者在黄铜的基础上加入合金元素, 以提高某些特殊的性能。

(3) 特殊黄铜。在二元黄铜的基础上添加铝、硅、锡、锰、铅、镍等元素, 便构成了特殊黄铜。

锡黄铜 HSn62—1: 锡主要用于提高耐蚀性。锡黄铜主要用于船舶零件, 有“海军黄铜”之称。

铅黄铜 HPb74—3: 铅在黄铜中溶解度很低, 只有 0.1%, 基本呈独立相存在于组织中, 因而可以提高耐磨性和切削加工性。

9.2.4 青铜

三千多年以前, 我国就发明并生产了锡青铜(Cu-Sn 合金), 并用此制造钟、鼎、武器和铜镜。春秋晚期, 人们就掌握了用青铜制作双金属剑的技术。以韧性好的低锡黄铜作中脊合金, 硬度很高的高锡青铜制作两刃。制成的剑两刃锋利, 不易折断, 克服了利剑易断的缺点。西汉时铸造的“透光镜”, 不但花纹精细, 更巧妙的是, 在日光照耀下, 镜面的反射光照在墙壁上, 能把镜背的花纹、图案、文字清晰地显现出来, 在国际冶金界被誉为“魔镜”; 随县出土的曾侯乙墓的大型编钟是一套音域很广, 可以旋宫转调、演奏多种古今乐曲, 声伴准确、音色优美的大型古代乐器, 就是采用锡青铜制造的。

20 世纪又研制生产了铝青铜和硅青铜等。随后, 人们便把除镍和锌以外的其他合金元素为主要添加剂的铜合金统称为青铜, 并分别命名为锡青铜、铝青铜、铍青铜等。

青铜的编号用“青”字的汉语拼音第一个大写字母“Q”, 后面加上主添加元素的化学符号, 再加主添加元素的含量和辅助元素的含量来表示。对铸造青铜, 则在前面加上“Z”表示。如 QSn4—3, 表示含 $w_{Sn}=4\%$ 、 $w_{Zn}=3\%$ 的锡青铜; QBe2, 表示含 $w_{Be}=2\%$ 的铍青铜。

1. 锡青铜(Cu-Sn 合金)

(1) 力学性能: 锡能溶入铜中, 形成的 α 固溶体, 具有优良的塑性, 适宜冷、热加工成

形。由于锡在铜中不易扩散,在实际铸造生产条件下即非平衡条件不易获得平衡组织,含锡量小于 6% 时,合金呈单相固溶体;含锡量超过 6% 时,就可能出现($\alpha + \delta$)共析体,其中 δ 是一个硬脆相。

含锡量小于 6% 时,锡青铜的强度、硬度随含锡量的增加而显著地提高,塑性变化不大,适宜进行冷、热压力加工,常以线、板、带材供应。

含锡量大于 6% 的锡青铜,因组织中出现 δ 硬脆相,塑性急剧降低,已不宜承受压力加工,只能用作铸造合金。当含锡量超过 20% 时,不仅塑性极低,且强度急剧降低,工业上无实用价值,以前只用来铸钟,有“钟青铜”之称($w_{\text{Sn}}=17\% \sim 25\%$)。工业用锡青铜的含锡量一般在 3%~14% 范围内。

(2) 耐磨性能。由于锡青铜组织中共析体($\alpha + \delta$)仍均匀分布在塑性好的 α 固溶体中,从而构成了坚硬 δ 相质点均匀分布在塑性好的 α 基体上的耐磨组织。因而,锡青铜是很好的耐磨材料,被广泛用来制造齿轮、轴承、蜗轮等耐磨零件。

(3) 耐蚀性能。锡青铜在大气、海水、淡水和蒸汽中的抗蚀性比黄铜高。广泛用于蒸汽锅炉、海船的铸件。但锡青铜在亚硫酸钠、氨水和酸性矿泉水中极易被腐蚀。

(4) 铸造性能。锡青铜的铸造性能并不理想,因为它的结晶温度区间大,流动性差,易产生偏析和形成分散缩孔。但铸造收缩率很小,是有色金属中铸造收缩率最小的合金。可用来生产形状复杂、气密性要求不太高的铸件。在锡青铜中,还常加入其他合金元素以改善铸造、切削、耐磨等性能。常用锡青铜的牌号、成分、性能和应用见表 9-5。

表 9-5 常用青铜的牌号、成分、性能和应用

类 别	牌 号	Cu 以外的 成分/%	状态	力学性能			应 用 举 例
				σ_b /MPa	δ /%	HB	
锡 青 铜	铸造青铜	ZQSn10—1 Sn 9~11 P 0.8~1.2	S	200~300	3	80~100	轴承、齿轮等
			J	250~350	7~10	90~120	
		ZQSn6—6—3 Sn5~7 Zn5~7 Pb1~4	S	150~250	8	60	轴承、齿轮等
			J	180~250	10	65~70	
	压力加工青铜	QSn4—4—4 Sn3~5 Zn3~5 Pb3.5~4.5	软	310	46	62	航空仪表材料
			硬	550~650	2~4	160~180	
		QSn0.5—0.1 Sn6~7 Pb0.1~0.25	软	350~450	60~70	70~90	耐磨材料、弹簧等
			硬	700~800	8~10	160~200	
无 锡 青 铜	铝青铜	QA19—4 Al8~9 Fe2~4	软	500~600	40	110	有重要用途的齿轮、轴套等
			硬	800~1000	5	160~200	
	铍青铜	QBe2 Be1.9~2.2	软	500	35	100	有重要用途的弹簧、齿轮等
			硬	1250	2~4	330	

注:表中 S 表示砂型铸造;J 表示金属型铸造;软表示 800℃ 退火状态;硬表示变形度 50% 的性能。

2. 铍青铜(Cu-Be 合金)

铜-铍合金称为铍青铜。工业用铍青铜的含铍量一般在 1.7%~2.5%之间, 由于铍溶入铜中形成 α 固溶体, 其溶解度随温度的下降而急剧下降, 室温时其溶解度仅为 0.16% Be。因此铍青铜是典型的时效硬化型合金。其时效硬化效果显著, 经淬火时效后, 抗拉强度可由固溶处理状态 450MPa 提高到 1250MPa~1450MPa, 硬度可达 350HB~400HB, 远远超过其他所有铜合金, 甚至可以和高强度钢相媲美。

铍青铜具有高的弹性极限、屈服极限和高的疲劳极限, 其耐磨性、抗蚀性、导电性、导热性和焊接性均非常好。此外还具有无磁性、受冲击时不产生火花等特点。

铍青铜主要用于制造各种重要用途的弹簧、弹性元件、钟表齿轮和航海罗盘仪器中的零件、防爆工具和电焊机电极等。铍青铜主要缺点是价格太贵, 生产过程中有毒, 故应用受到很大的限制。一般铍青铜是在压力加工之后固溶处理态供应, 机械制造厂使用时可不再进行固溶处理而仅进行时效即可。

9.2.5 白铜

以铜为基的 Cu-Ni 合金和 Cu-Ni-Zn 合金, 称为白铜。

铜和镍都具有面心立方晶格, 其电化学性质和原子半径也相差不大, 故铜与镍可无限互溶。所以各种铜-镍合金均为单相组织。因此, 这类合金不能进行热处理强化, 主要通过固溶强化和加工硬化来提高力学性能。工业用铜-镍合金, 根据其性能特点和用途不同分为耐蚀用白铜和电工用白铜两类。

铜-镍二元合金, 称为简单白铜或普通白铜, 牌号用“B”(“白”字汉语拼音第一个大写字母)加含镍量表示。如 B5 表示含镍量为 5%。简单白铜, 具有高的抗腐蚀疲劳性, 也具有高的抗海水冲蚀性和抗有机酸的腐蚀性。另外, 还具有优良的冷、热加工性能。常用的简单白铜有 B5、B19 和 B30 等牌号, 广泛用于制造在蒸汽、海水和淡水中工作的精密仪器、仪表零件和冷凝器、蒸馏器及热交换器管等。

在铜-镍二元合金的基础上加入其他合金元素的铜基合金, 称为特殊白铜。牌号用“B”加特殊合金元素的化学符号, 符号后的数字分别表示镍和特殊合金元素的百分含量。如 BMn3—12 表示含 $w_{\text{Ni}}=3\%$ 和 $w_{\text{Mn}}=12\%$ 的锰白铜。

锌白铜: 锌在铜镍合金中起固溶强化作用, 还能提高耐蚀性。其中 BZn15—20 应用最广, 有相当好的耐蚀性和力学性能。另外, 成本较低。呈美丽的银白色。

锰白铜: 组织为单相固溶体、塑性高, 容易进行冷、热压力加工。锰白铜具有高的电阻和低的电阻温度系数。

BMn40—1.5 锰白铜, 又称康铜, 具有电阻高和电阻温度系数小的特点, 是制造精密仪器的优良材料。

BMn43—0.5 锰白铜, 又称考铜, 与康铜一样, 具有电阻高和电阻温度系数小的特点。考铜适于用作温度高的变阻器、热电偶(与铁或镍铬合金配对)和补偿导线。

9.2.6 选择铜合金的原则

铜及其合金的性能特点是: 高导电性、导热性、耐蚀性、无磁性, 中等强度、塑性优

良, 较好的工艺性等, 这些都是选用合金的依据。

1. 导热、导电性

纯铜具有极高的导热及导电性, 是用作导体及散热器的极好材料。同时, 由于铜的塑性高, 易于做成细的导线及薄的板材。

铜合金的导电能力远低于纯铜, 若将纯铜的导电能力作为 100%, 黄铜的导电能力仅为纯铜的 30%。锡青铜的导电性更低, 仅为 10%, 铝青铜的导电能力尚可, 仍不超过 35%。显然, 这些合金虽可做导电零件, 但作为导电线是不合适的。

2. 力学性能

提高铜合金强度的途径有合金化、冷加工及热处理。热处理虽然可以改善某些铜合金(铍青铜)的性能, 但对大多数铜合金来说, 尤为重要是合金化和冷加工。与其他合金不同, 当铜中加入某些合金元素时, 不仅其强度明显提高, 而塑性也同时提高。以伸长率为例: 纯铜的 δ 为 35%~45%, 黄铜(H70)的 δ 为 50%, 锡青铜(QSn6.5—0.1) δ 为 60%, 而铝青铜(QAl5)的 δ 更高, 可达 60% 以上。

冲压加工后的铜合金, 经过适当的消除应力退火, 可以在保持较高强度的情况下, 改善塑性, 尤其可以获得较高的弹性极限, 这对于用作弹性元件是极为重要的。

铜合金的疲劳强度较高, 特别是铍青铜、磷锡青铜和白铜。由于这些合金具有高的疲劳强度, 适合制造仪表、弹簧。

3. 工艺性

① 冲压性: 铜合金一般具有极高的塑性, 适于冲压成形。例如三七黄铜就具有优良的冷冲压性, 但变形量大时, 要进行中间退火。

② 铸造性: 黄铜结晶温度区间很小, 其熔点随含锌量的增加而降低。因此, 黄铜的流动性好, 形成疏松的倾向小; 熔点低, 熔炼方便。

③ 切削加工性: 铜合金的切削加工性较好, 切削后表面粗糙度高。其中以含铅合金的切削性为最好(如易削黄铜); 其次是具有两相组织的铜合金(如锡青铜及高锡青铜)。对于大量切削成形的零件, 采用易削黄铜是十分合适的。

除此以外, 铜合金能抵抗大气及海水的腐蚀(尤其是锡青铜), 且色泽美丽, 需镀铬或镀镍时, 也不用垫层。

在铜合金中, 由于黄铜具有强度高、价格低和铸造性能良好等特点, 因而较锡青铜、铝青铜的品种更多, 产量更大, 应用更广, 但黄铜的耐磨性和耐腐蚀性不及青铜。

最后必须强调指出, 虽然铜合金具有一系列的优越性, 但由于铜的蕴藏量有限, 铜合金材料是特别需要节约使用的材料之一。在仪表制造中, 一切结构零件趋于以铝代铜。仅在无法代用的情况下才使用铜合金。

4. 仪表弹簧的选材

疲劳强度、抗蚀能力、抗磁性、弹性极限、导电性及价格高低, 是选用铜合金作为仪表弹簧材料时必须考虑的因素。

- ① 三七黄铜：抗疲劳性较高，导电能力为纯铜的 30%，弹性极限一般，价格较低。
- ② 磷锡青铜：抗疲劳性高于黄铜，导电能力为纯铜的 15%，弹性极限高于三七黄铜，价格高于黄铜。
- ③ 白铜：抗疲劳性介于黄铜和磷锡青铜之间，导电能力为纯铜的 60%，耐蚀性最高。弹性极限高于磷锡青铜，价格高。
- ④ 铍青铜：抗疲劳性比以上三种铜合金都高，耐蚀性好，弹性极限最高，导电能力高于黄铜，但价格也高。

9.3 镁及其合金

镁在地壳中的储藏量极为丰富，其蕴藏量约为 2.1%，仅次于铝和铁而占第三位。镁的发现几乎与铝同时，但由于镁的化学性质很活泼，给纯镁的冶炼技术带来很大的困难，所以镁及合金在工业上的应用比较晚。

9.3.1 概述

镁为银白色金属，具有密排六方晶格，熔点 651°C ，密度为 $1.74\times 10^3\text{kg/m}^3$ ，相当铝的 2/3，是最轻的工程金属。

镁的电极电位很低，所以抗蚀性很差。在潮湿大气、淡水、海水及绝大多数酸、盐溶液中易受腐蚀。镁在空气中虽然也能形成氧化膜，但这种氧化膜疏松多孔，不像铝合金表面的氧化膜那样致密，对镁基体无明显保护作用。

镁的化学活性很强，在空气中容易氧化，尤其在高温，如氧化反应放出的热量不能及时散失，则很容易燃烧。

镁的力学性能很低，尤其是塑性比铝低得多， δ 为 10% 左右，这显然是由于镁的晶格为密排六方，滑移系较少的缘故。

1. 镁的合金化

纯镁的力学性能很低，不能用来作结构材料。但镁经过合金化及热处理之后其强度可达 $300\text{MPa}\sim 350\text{MPa}$ ，成为航空工业上的重要金属材料。

镁合金主要的合金元素是 Al、Zn 及 Mn，它们在镁中都有溶解度的变化(见图 9.7)，这就可以利用热处理方法(固溶处理+时效)使镁合金强化。加入镁合金中的 Al 和 Zn，起强化作用，含量分别为 10%~11% 和 4%~5%，和镁形成金属间化合物 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 和 MgZn 。加入镁合金中的 Mn，对改善耐热性及抗蚀性具有良好作用。

2. 镁合金的特点

1) 性能特点

① 比强度高：镁合金的强度虽然比铝合金低，但由于相对密度小，所以其比强度却比铝合金高。如以镁合金代替铝合金，则可减轻电动机、发动机、仪表及各种附件的质量。

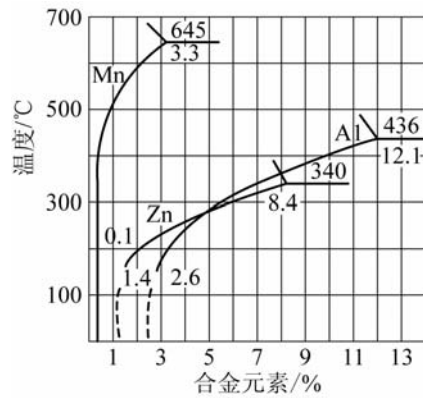


图 9.7 Al、Zn 及 Mn 在镁中的溶解度与温度关系

② 减振性好：由于镁合金弹性模量小，当受外力作用时，弹性变形功较大，即吸收能量较多，所以能承受较大的冲击或振动载荷。飞机起落架轮毂多采用镁合金制造，就是发挥镁合金减振性好这一特性。

③ 切削加工性好：镁合金具有优良的切削加工性能，可采用高速切削，也易于进行研磨和抛光。

④ 抗蚀性差：使用时要采取防护措施，如氧化处理、涂漆保护等。镁合金零件与其他高电位零件(如钢铁零件、铜质零件)组装时，在接触面上应采取绝缘措施(如垫以浸油纸)，以防彼此因电极电位相差悬殊而产生严重的电化学腐蚀。

2) 热处理特点

① 多为退火处理：镁合金的热处理，多为退火处理，如冲压件的再结晶退火、铸件的去应力退火等。只有含 Al、Zn 量较高的镁合金，才采用“固溶处理+人工时效”强化。镁合金热处理强化方法与铝合金同属一个类型。

② 保温时间较长：由于镁具有密排六方晶格，合金元素在其中扩散比较困难，因而镁合金热处理的加热时间较长。由于合金元素在镁合金中扩散过程进行缓慢，所以当冷却时，化合物也不易从固溶体中析出，因此固溶处理时在空气中冷却也能保持固溶体不发生分解。

同理，经固溶处理后所得到的过饱和固溶体，在室温下进行自然时效，也十分缓慢。所以镁合金都是采用人工时效，而且保温时间较长。

③ 工艺要求严格：由于镁的化学稳定性很低，所以镁合金的加热温度应准确控制(温度误差一般不超过 $\pm 5^{\circ}\text{C}$)。另外，如在辐射炉中加热时，必须通入保护炉气(一般通入 SO_2 或在炉中放置一定数量的硫铁矿碎块)，以防镁合金氧化或燃烧。

9.3.2 变形镁合金

可以锻压成形的镁合金，称为变形镁合金。其牌号以“MB”加数目字表示。常用变形镁合金的牌号、力学性能及用途见表 9-6。

表 9-6 镁合金的力学性能及用途

类别	牌号	材料产品及状态	厚度或直径 /mm	力学性能			用途举例
				σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	
铸造镁合金	ZM1	T1 T6	— —	240 260	— —	5 6	要求强度高抗冲击的零件, 如飞机轮毂、支架、隔框
	ZM2	T2	—	190	—	2.5	在 200℃ 以下工作的发动机零件及要求高的屈服强度的零件
	ZM3	T2	—	100	—	1.5	在高温下工作及要求气密性好的零件, 如飞机进气管、压缩机匣等
变形镁合金	MB1	冷轧板材退火	0.8~1.0	190	100	5	焊接件和模锻件, 形状简单和受力不大的零件
	MB2	冷轧板材退火	0.8~1.0	240	130	5	形状复杂的锻件和模锻件
	MB8	冷轧板材退火	0.8~1.0	230	130	—	可制造飞机蒙皮、壁板及内部零件
	MB15	热轧型材 人工时效	≤100	320	250	6	室温下承受大载荷的零件, 如飞机机翼、桁架等

注: T1 人工时效; T2 退火; T6 固溶处理+完全人工时效。

航空工业上应用较多的为 MB15 合金, 这是一种高强度变形镁合金, 属 Mg-Zn-Zr 合金系。由于其含锌量高, 锌在镁中的溶解度随温度变化较大, 并能形成强化相 MgZn, 所以能热处理强化。锆加入镁中能细化晶粒, 并能改善抗蚀性。

MB15 合金的热处理工艺简单, 经热挤压的型材, 不经固溶处理, 只经人工时效即可强化。这是因为这类合金经热加工变形后, 在空气中冷却, 已相当于固溶处理过程, 因此不再进行固溶处理。人工时效的温度一般为 160℃~170℃保温 10~24h, 在空气中冷却。

在常用的变形镁合金中, MB15 合金具有最高的抗拉强度和屈服强度, 常用来制造在室温下承受较大负荷的零件。例如: 机翼、翼肋等, 如作为高温下使用的零件, 使用温度不能超过 150℃。

9.3.3 铸造镁合金

适宜铸造成形的镁合金, 称为铸造镁合金。其牌号以“ZM”加数字表示。常用铸造镁合金的牌号、力学性能和应用见表 9-6。

表中所列的几种合金, ZM1、ZM2、ZM5 同属高强度铸造镁合金, 具有较高的常温强度和良好的铸造工艺性, 但耐热性较差, 长期工作温度不超过 150℃。ZM3 合金属于耐热铸造镁合金, 其常温强度较低, 但耐热性较高, 可在 200℃~250℃长期工作, 短时间可使用到 300℃。航空工业上应用较多的 ZM5 合金, 属 Mg-Al-Zn 合金系。由于其含 Al 量较高, 能形成较多的强化相, 所以可以通过固溶处理和人工时效来强化。ZM5 合金固溶处理的加热温度为 415℃±5℃, 保温时间一般为 12h~24h, 保温后在空气中冷却。人工时效的加热

温度为 175℃~200℃，保温时间一般为 8h~12h，在空气中冷却。ZM5 合金广泛应用于制造飞机、发动机、仪表等承受较高负载的结构件或壳体。

9.4 钛及钛合金

钛在地壳中的蕴藏量仅次于铝、铁、镁，居金属元素中的第四位。尤其在我国，钛的资源十分丰富。因此，钛是一种很有发展前途的金属材料。但目前钛及其合金的加工条件复杂，成本比较昂贵，在很大程度上限制了它们的应用。

9.4.1 钛及其合金的特性

1. 纯钛的性能

钛是银白色金属，熔点 1667℃，比铁的熔点(1539℃)还要高；密度为 $4.5 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ ，只相当于铁密度的一半。钛的化学活性很强，在高温状态极易与氢、氧、氮、碳等元素发生作用，使钛的表层污染。因此，钛的熔炼以及其他一些热加工工艺过程，应在真空或惰性气体中进行。

钛在常温下表面极易形成氧化物和氮化物组成的致密的钝化膜，因此使钛在许多介质中具有优良的抗蚀性。

钛具有同素异构转变，低于 882℃为密排六方晶格，称为 α -Ti，高于 882℃为体心立方晶格，称为 β -Ti。

工业纯钛的力学性能与低碳钢近似，具有较高的强度和较好的韧性。钛在常温虽为密排六方晶格，但由于其滑移系较多，并且还容易进行孪生变形，塑性比其他具有六方晶格的金属要高得多。钛的屈强比($\sigma_{0.2}/\sigma_b$)较高，一般在 0.7~0.95 之间，因此钛材压力加工成形时，变形抗力较大，不易变形。

钛的力学性能与其纯度有很大关系。微量的杂质即能使钛的塑性、韧性急剧降低。氢、氧、氟对钛都是有害的杂质元素。工业纯钛和一般纯金属不同，它具有相当高的强度，因此可以直接用于航空产品，常用来制造 350℃以下工作的飞机构件，如超音速飞机的蒙皮、构架等。

国产工业纯钛的牌号、性能见表 9-7。

表 9-7 工业纯钛的牌号和性能

牌 号	状 态	力学性能(退火状态)		
		σ_b /MPa	δ /%	a_k /MJ·m ⁻²
TA1	板材	350~500	30~40	—
	棒材	350	25	0.8
TA2	板材	450~600	25~30	—
	棒材	450	20	0.7
TA3	板材	550~700	20~25	—
	棒材	550	15	0.5

2. 钛的合金化

为了改善钛的性能,在钛中加入一定的合金元素使之合金化,创制出满足不同性能要求的新合金。加入到钛中合金元素,主要分为两类。

1) α 稳定元素

能升高 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变点,扩大 α 相区,增大 α 相稳定性的元素,主要为 Al。Al 是固溶强化的主要合金元素,能提高合金的强度和耐热性。但含 Al 量过高会在合金中出现脆化相而急剧降低力学性能,使合金变脆,因而 Al 的添加量一般不超过 7%。

Sn 属中性元素,对 α 及 β 相都有强化作用,但作用不很显著。常作为补充强化剂,和 Al 等元素共同加入钛中。另外,Sn 也能提高合金的耐热性。

2) β 稳定元素

能降低 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变点,扩大 β 相区,增大 β 相稳定性的元素,主要为 V、Mo、Cr、Mn 等。根据钛与合金元素的相互作用和使用要求,人们创制了一系列的钛合金。并根据“多元少量”原则,对其进行复杂合金化,以获得性能优良的钛合金。当前工业上应用最多的,大都是以 Ti-Al-V、Ti-Al-Sn、Ti-Al-Mo、Ti-Al-Mn 和 Ti-Al-Cr 为基础的多元合金。

3. 钛合金的分类

钛合金按退火组织可分为三类。

第一类: α 型钛合金,牌号以“TA”加序号表示。

第二类: β 型钛合金,牌号以“TB”加序号表示。

第三类: $\alpha + \beta$ 型钛合金牌号以“TC”加序号表示。

4. 钛合金的主要特性

钛合金有以下几方面引人注目的优点。

(1) 比强度高。钛合金的强度较高,一般可达 1200 MPa,和调质结构钢相近。但钛合金的密度仅相当钢的 54%,因此钛合金具有比各种合金都高的比强度,这正是钛合金适用于作航空材料的主要原因。

(2) 热强度高。由于钛的熔点高,再结晶温度也高,因而钛合金具有较高的热强度。目前,钛合金已正式在 500℃ 下长期工作,并向 600℃ 的温度发展,它的耐热性能可以和一般的耐热钢相媲美。

(3) 抗蚀性高。由于钛合金表面能形成一层致密、牢固的由氧化物和氮化物组成的保护膜,所以具有很好的抗蚀性能。钛合金在潮湿大气、海水、氧化性酸(硝酸、硫酸等)和大多氨有机酸中,其抗蚀性相当于或超过不锈钢。因此,钛及钛合金作为一种高抗蚀性材料已在化工、造船及医疗等部门得到广泛应用。基于上述原因,钛合金的用途日益广泛。以飞机结构材料为例:

20 世纪 50 年代,某些新型飞机中钛合金仅占机体质量的 5%。

20 世纪 60 年代,某些新型飞机中钛合金约占机体质量的 30%。

20 世纪 70 年代,美国正式服役的 YF—12A 超音速飞机($M=3$)中,钛合金的使用量已达机体质量的 85% 左右。

以飞机蒙皮为例,当马赫数达到 2.7~3.0 时,由于气流的摩擦,其温度可达 220℃~230℃,

远超过铝合金的时效温度，这时铝合金已无法适应，只能采用耐热性能好而密度仍比较小的钛合金来代替，以解决飞机速度和机身温度之间的矛盾。但是，钛及其合金存在一些缺点使其应用受到一定限制。它的主要缺点如下。

一是切削加工性能差：原因是钛的导热性差(仅为铁的 1/5，铝的 1/13)，摩擦系数大，切削时容易升温，也容易粘刀。因此降低了切削速度，缩短了刀具寿命，影响了表面粗糙度。

二是热加工工艺性能差：原因是加热到 600℃ 以上时，钛及其合金极易吸收 H_2 、 N_2 、 O_2 等气体而使其性能变脆。因此，对铸造、锻压、焊接和热处理都带来一定的困难。故热加工工艺过程只能在真空或保护气氛中进行。

三是冷压加工性能差：由于钛及其合金的屈强比值较高，冷压加工成形时回弹较大，因此冷压加工成形困难，一般需采用热压加工成形。

四是硬度较低，抗磨性较差，因此不宜用来制造承受磨损的零件。

随着化学切削、激光切削、电解加工、超塑性成形及化学热处理的进展，上述问题将逐步得到解决，钛合金的应用也必然更加广泛。

9.4.2 常用钛合金

常用钛合金的牌号、性能和用途见表 9-8。

表 9-8 常用钛合金的牌号性能及用途

类别	牌号	状 态	室温性能			高温性能		用 途
			σ_b /MPa	δ /%	a_k /MJ·m ⁻²	温度 /℃	σ_b /MPa	
α 型 合金	TA7	棒材退火	800	10	0.3	350	500	在 500℃ 以下长期工作的结构件
		棒材退火	1000	10	0.2~0.3	500	700	在 500℃ 以下长期工作的零件
	TA8	棒材淬火	≤1100	18	0.3			处于试用阶段
		棒材时效	1300	5	0.15			
β 型 合金	TB1	棒材淬火	≤1000	18	0.3			处于试用阶段
	TB2	棒材时效	1400	7	0.15			
$\alpha + \beta$ 型合 金	TC4	棒材退火	950	10	0.4	400	630	在 400℃ 以下长期工作的零件
	TC9	棒材退火	1140	9	0.3	500	850	在 550℃ 以下长期工作的零件
	TC10	棒材退火	1050	12	0.35	400	850	在 450℃ 以下长期工作的零件

1. α 型钛合金

这类合金的退火组织为单相 α 固溶体。

α 型钛合金不能进行热处理强化，只进行退火处理，因此室温强度不高。但由于这类合金的组织稳定，且含稳定 α 相及提高耐热性的元素 Al、Sn 较多，故耐热性高于合金化程

度相同的其他钛合金。由于 α 型钛合金在室温下为六方晶格，压力加工性较差，因此其成形多采用热压加工。

2. β 型钛合金

常用的 β 型钛合金为亚稳 β 钛合金，这类合金的退火组织主要为 β 固溶体。亚稳 β 型钛合金可以用热处理(固溶处理+时效)进行强化，因此室温强度较高。但由于时效后的组织不够稳定，并且含提高耐热性能元素 Al、Sn 较少，耐热性不高。这类合金在室温、高温均为体心立方晶格，压力加工性较好。 β 型钛合金由于它的冶炼工艺较复杂，热稳定性也较差，所以目前应用较少。

3. $\alpha+\beta$ 型钛合金

这类合金的退火组织为“ $\alpha+\beta$ ”，合金兼有 α 型及 β 型两类钛合金的优点。从化学成分看，它既含有 α 相稳定元素又含有 β 相稳定元素。从组织结构看，它包含 α 及 β 相两种固溶体；从热处理制度看，它既可以在退火状态下使用，又可以在固溶处理、时效状态下使用；从力学性能看，它既有较高的室温强度，又有较高的高温强度而且塑性也比较好。因此这类合金的应用最广泛。

这类合金虽然可以通过固溶处理及时效进行强化，但由于在较高温度使用时，固溶处理并及时效后的组织不如退火后的组织稳定。因此在航空工业中，这类合金多在退火状态下使用。

这类合金中最典型的是 TC4 合金，这是一种声名卓著的钛合金，全世界 TC4 合金的产量，约占钛合金总产量的 60%。

TC4 合金属 Ti-Al-V 合金系，具有良好的综合力学性能，组织稳定性也比较高，在喷气式发动机和飞机结构上，应用非常广泛，被誉为当代的“骏马合金(fine horse)”。

钛合金除了因为广泛应用于航空、航天工业，被称为“空中金属”外，还由于其对海水的抗蚀能力特别强，被广泛应用于海洋领域，而被称为“海洋金属”。当前各国竞相将钛合金应用到舰艇上，用钛合金来制造艇体、推进器、泵、阀等。

前苏联制造的“台风号”核潜艇，就是钛壳核潜艇。用钛板制艇壳，除抗蚀性强之外，还具有无磁性、质量小等优点。图 9.8 所示为钛合金制成的舰艇螺旋桨推进器。



图 9.8 钛合金制成的舰艇螺旋桨推进器

9.5 滑动轴承合金

滑动轴承是由轴承体和轴瓦两部分构成的。轴瓦可以直接由耐磨合金制成，也可以在钢基上浇注(或轧制)一层耐磨合金内衬。凡用来制造轴瓦及其内衬的合金，统称轴承合金。

滑动轴承是用于支承各种转动轴的。除经受交变载荷外，还与轴颈发生滑动摩擦。根据轴承的工作条件，对轴承材料提出了一定的组织、性能要求。

轴承合金不仅要求摩擦系数小，有良好的导热性和耐蚀性，还必须有足够的强度和硬度，但硬度过高，势必会加速轴的磨损，这样便损坏了价格昂贵的轴。因此宁可磨损轴瓦，

这就要求轴瓦具有合适的表面性能,包括抗咬合性、亲油性、嵌藏性和顺应性等。据此,为了兼顾硬和软的性能要求,轴承合金需要具备软和硬共存的组织特点。在运转过程中,软的部分较快磨损呈凹陷,而硬质点相应地突出,如图 9.9 所示。这使其接触面积大大减少,有利于保存润滑油,因而摩擦系数减小,磨合能力良好,负荷均匀。

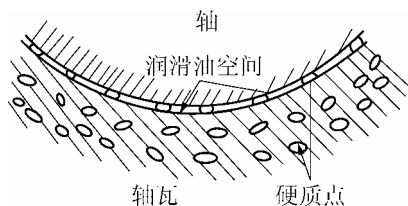


图 9.9 轴承理想表面示意图

目前轴承合金的组织特征大致归纳为以下两类。

第一类:合金组织由硬质点相和软基体相组成,如锡基、铅基合金及锡青铜等类型的合金。

第二类:合金组织由较硬的基体和软质点相组成,如铝-锡、铝-石墨复合材料及铅青铜,灰铸铁等类型的合金。

轴承合金的牌号,我国以“承”字的汉语拼音字母“Ch”、基本元素符号、主加元素符号及其含量和添加元素的含量表示。例如 ZChSnSb11—6 表示铸造锡基轴承合金,含有 $w_{\text{Sb}}=11\%$ 和 $w_{\text{Cu}}=6\%$ 。

9.5.1 锡基轴承合金

锡基轴承合金的成分为: $w_{\text{Sn}}=80\% \sim 90\%$ 、 $w_{\text{Sb}}=3\% \sim 16\%$ 、 $w_{\text{Cu}}=1.5\% \sim 10\%$ 。其组织特点是由软基体加硬质点组成。以常用的 ZChSnSb11—6 为例,其显微组织如图 9.10 所示。其暗色基体为锑溶于锡中的固溶体(软基体),白色方块为以化合物 SnSb 为基的 β 固溶体(硬质点)。由于 β 相密度小,易于上浮形成偏析。为此加入 6%Cu 形成 Cu_3Sn 针状物,先在溶液中析出,故可阻止 β 相的上浮,从而消除偏析又可以起到硬质点的作用。这类合金与其他轴承材料相比,膨胀系数小,嵌藏性和减磨性较好;另外,还具有优良的韧性、导热性和耐蚀性。适宜用作汽车、拖拉机、汽轮机的高速轴承。其缺点是疲劳强度较低、熔点低、工作温度不能超过 120°C 。

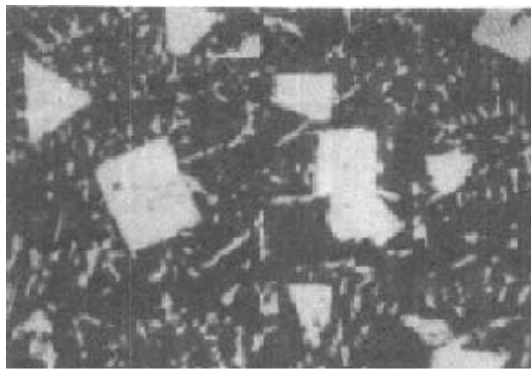


图 9.10 ZChSnSb11—6 轴承合金的显微组织(100X)

为了提高锡基合金的疲劳强度、承压能力和使用寿命,在生产上广泛采用离心浇注法将其镶铸在钢质轴瓦上,形成薄($\leq 0.1\text{mm}$)而均匀的一层内衬。这种工艺,称为“挂衬”。具有这种双金属层结构的轴承,称为“双金属”轴承。

9.5.2 铅基轴承合金

铅基轴承合金是以铅-锑为基的合金。为了提高合金的强度、硬度和耐磨性,加入 $w_{\text{Sn}}=6\%\sim 16\%$,锡还改善了金属的表面性能和耐蚀性;此外,为了消除相对密度偏析及形成高硬度质点 Cu_6Sn_5 ,还加入少量的铜。如常用的有 ZChPb16-16-2 ,其中含 $w_{\text{Sb}}=16\%$ 、 $w_{\text{Sn}}=16\%$ 和 $w_{\text{Cu}}=2\%$,其余为 Pb 。这样形成了在软基体($\alpha+\beta$)共晶体上分布有硬质点 $\text{SnSb}(\beta\text{相})$ 及 Cu_6Sn_5 的显微组织。

铅基轴承合金可用于低速、低载荷或中静载荷设备的轴承,可作为锡基轴承合金的部分代用品。铅的价格仅为锡的 $1/10$,因此,铅基轴承合金得到了广泛应用。

9.5.3 铜基轴承合金

ZQPb30 是典型的铜基轴承合金,其组织特征为在硬的铜基体上分布有软的铅质点,故有高的疲劳强度,且有高的导热性及耐热性,其工作温度可达 350°C ,铅青铜拥有优良的减磨性,故铜基轴承合金适宜用作在高温、高速、重载荷下工作的轴承(如柴油机、汽轮机或航空发动机上的轴承)。

ZQPb30 合金本身强度较低,将它浇注在钢管或钢板上,形成一层薄而均匀的内衬,使钢的强度和减磨合金的耐磨性很好地结合起来。铅青铜与钢套的粘合性很好,不易剥落和开裂。

9.5.4 铝-石墨复合材料

目前国外在纯铝或铝-硅类合金中加入 $1\%\sim 2\%$ 的石墨颗粒,组成铝-石墨复合材料。经试验证明,其耐磨性非常好。这种材料在润滑条件下,摩擦系数与锡基合金相近。尤其可贵的是,它可在润滑条件很差甚至不加润滑剂的情况下,仍维持轴承温度不变,这是因为包在合金中的石墨微粒在足够高的压力下发生变形,并在摩擦表面形成一层连续的润滑剂薄膜的缘故。铝-石墨复合材料很适宜制造在十分恶劣工作条件下长期运转的轴承或活塞等耐磨零件。

由于石墨与铝液互相不浸润,而且石墨密度比铝小,易漂浮。所以,如何将石墨微粒加到铝液中并使其分布均匀,是制造这种材料的关键。目前采用的方法是:先制得表面涂有镍的石墨粉,然后用喷射或搅拌的方法加到铝液中去。采用这种方法,可使石墨粒子与铝合金基体很好地结合。

小 结

铝合金按照成分可以分为形变铝合金和铸造铝合金,而形变铝合金又可分为可热处理强化铝合金和不可热处理强化铝合金;可热处理强化铝合金通过时效强化能获得

很高的比强度和比刚度。不可热处理强化的形变铝合金焊接性能好，切削性能差，适宜制作容器管道等；可热处理强化的形变铝合金强度高、易于机加工，有硬铝、超硬铝、锻铝等。铸造铝合金具有优良的铸造工艺性能，品种多，应用广泛。

铜合金中黄铜力学性能好、产量大，应用广泛。含锌量低于 32% 的为单相黄铜，含锌量在 32%~47% 之间的为双相黄铜。

镁和钛都具有相对密度小的优点，通过合金化可以得到力学性能优良的镁合金、钛合金，在宇航、航空等领域中获得了重要应用。

本章习题

1. 铝合金分哪几类？试用合金相图解释分类的原则？
2. 铝合金的时效强化与普通碳钢淬火强化原理和工艺操作有什么异同？
3. 为什么铸造的或经压力加工及热处理后的 Al-Cu 系合金的耐蚀性不如纯铝和 Al-Si 系合金好？
4. 何谓黄铜？分哪几类？如何编号？试举一些常用的黄铜牌号，并说明其含义、性能特点及用途。
5. 何谓青铜？如何编号？试举一些常用的青铜牌号，并说明其含义、性能特点及用途。
6. 轴承合金在性能上有何要求？在组织上有何特点？并举例说明。

第 10 章 材料研究新进展

教学提示：新材料，也称先进材料，是指应用先进的科学技术，具有优异性能和使用功能的新型材料。新材料研究的内容是关于材料成分、组织结构、工艺流程对于材料性质与用途的影响规律以及它们与工程技术的联系，它的根本任务是利用新的科学原理和技术设计、合成并制备出具有优异性能的材料。一种新材料已经不是只具有单一功能的材料，在一定条件下可实现多种功能。从而为高新技术产品的智能化、微型化提供了材料基础。

教学要求：掌握复合材料、功能材料和纳米材料的基本概念、分类及其基本特点，了解新材料和传统材料的异同点、制备工艺和应用领域。

新材料是当前高新技术发展的支柱，现代科学技术，特别是交通、能源、航空航天、通信、核工程、海洋工程、生物工程等领域的发展，对所需要的结构材料提出了更高的要求，既希望它们具有良好的综合性能，如低密度、高强度、高刚度、高韧性、高耐磨性和良好的抗疲劳性能等，又期望它们能够在高温、高压、高真空、强烈腐蚀及辐照等极端环境条件下服役。新材料发展的重要标志是可以根据产品需要来设计新材料，一改传统上根据材料的功能来设计产品的观念。这种材料设计可以从材料的组成、结构和工艺设计来实现其所需功能。一种新材料已经不是只具有单一功能，在一定条件下可实现多种功能。传统的单一材料，如金属材料、陶瓷材料和高分子材料已远远不能满足上述要求。因此，人们设法采用某种可能的工艺将两种或两种以上组织结构、物理及化学性质不同的物质结合在一起，形成一类新的多相材料(即所谓的复合材料)，使之既可保留原有组分材料的优点，又可能具有某些新的特性，以扩大结构设计师们的选材余地，从而适应现代高技术发展的需求。

10.1 复合材料

材料的复合化是材料发展的必然趋势之一。古代就出现了原始型的复合材料，如用草茎和泥土作建筑材料；砂石和水泥基体复合的混凝土也有很长历史。19 世纪末复合材料开始进入工业化生产。20 世纪 60 年代由于高新技术的发展，对材料性能的要求日益提高，单质材料很难满足性能的综合要求和高指标要求。复合材料因具有可设计性的特点受到各发达国家的重视，因而发展很快，开发出许多性能优良的先进复合材料(成为航空、航天工业的首要关键材料)，各种基础性研究也得到发展，使复合材料与金属、陶瓷、高聚物等材料并列为重要材料。有人预言，21 世纪将是进入复合材料的时代。

10.1.1 复合材料的定义及其分类

1. 复合材料的定义

复合材料(composite materials)是由两种或两种以上异质、异性、异形的材料,在宏观尺度上复合而成的一种完全不同于其组成材料的新型材料。复合材料的定义包括以下四个方面:它包含两种或两种以上物理上不同并可用机械方法分离的材料;它可以通过将几种分离的材料混合在一起而制成。混合的方法是,在人为控制下将一种材料分散在其他材料之中,使其达到最佳性能;复合后的性能优于各单独的组成材料,并在某些方面可能具有组成材料所没有的独特性能;通过选取不同的组成材料、改变组成材料的含量与分布等微结构参数,可以改变复合材料的性能,即材料性能具有可设计性并拥有最大的设计自由度。

复合材料的组成材料称为组分材料。组分材料分为两部分:一部分为增强体(reinforced body),承担结构的各种工作载荷;另一部分为基体(matrix),起到黏结增强体予以赋形并传递应力和增韧作用。增强体分为纤维(fibre):连续纤维、短切纤维、晶须;颗粒:微米颗粒与纳米颗粒;片材:人工晶片与天然片状物。基体主要分为有机聚合物、金属、陶瓷、水泥和碳(石墨)等。构造出的复合材料,能改善的性能主要有强度、刚度、疲劳寿命、耐高温性、耐腐蚀性、耐磨性、吸引性、质量、抗振性、导热性、绝热性、隔声性等。当然,上述各种性能不可能同时都有所改善,工程实际中也不存在这样的要求。

2. 复合材料的定义

复合材料的种类繁多,目前还没有统一的分类方法,根据复合材料的三要素(见图 10.1)来分类。

(1) 按基体材料分类,有金属基复合材料,陶瓷基复合材料,水泥、混凝土基复合材料,塑料基复合材料,橡胶基复合材料等(见图 10.2)。

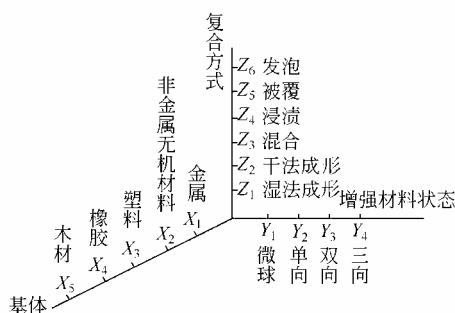


图 10.1 复合材料的三要素

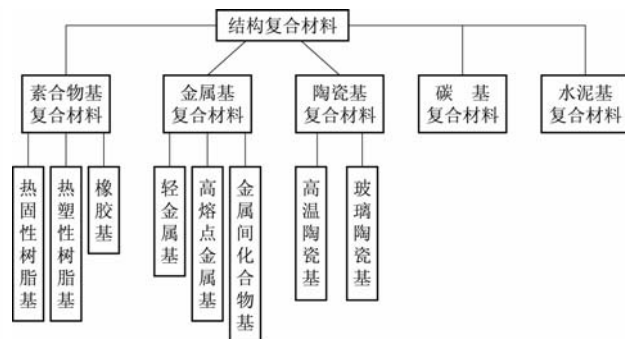


图 10.2 结构复合材料按不同基体分类

(2) 按增强剂形状可分为粒子、纤维及层状复合材料(见图 10.3)。

凡以各种粒子填料为分散质的是粒子复合材料,若分布均匀,是各向同性的;以纤维为增强剂得到的是纤维增强复合材料,依据纤维的铺排方式,可以各向同性也可以是各向异性;层状复合材料如胶合板由交替的薄板层胶合而成,因而是各向异性的。

(3) 依据复合材料的用途可分为结构复合材料和功能复合材料,目前结构复合材料占绝大多数,而功能复合材料有广阔的发展前途。预计 21 世纪会出现结构复合材料与功能复

合材料并重的局面,而且功能复合材料更具有与其他功能材料竞争的优势。功能复合材料指能实现具有某种功能的复合材料,如导电材料、导磁材料、导热材料、屏蔽材料等。结构复合材料则主要用作承力和次承力结构,要求质量小、强度和刚度,且能耐受一定温度,某种情况下还要求有膨胀系数小、绝热性能好或耐介质腐蚀等其他性能(见图 10.4)。

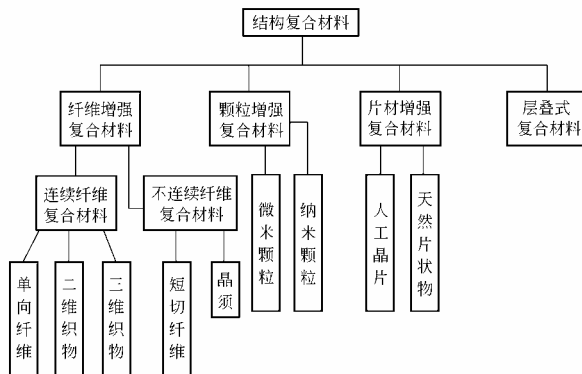


图 10.3 结构复合材料按不同增强体形式分类



图 10.4 复合材料分类

10.1.2 复合材料中各组元的基本作用

复合材料的中能够对其性能和结构起决定作用的,除了基体和增强体外还包括基体与增强体间的界面。基体、增强体及界面的各自性质与相互作用决定着复合材料的性能特征,因此基体、增强体及其界面应是互相配合,协同性好,才能达到最好的复合效果,复合材料的性能特点也正是建立在这一原则基础上的。

基体是复合材料的重要组成部分之一,主要作用是利用其黏附特性、固定和黏附增强体,将复合材料所受的载荷传递并分布到增强体上。载荷的传递机制和方式与增强体的类型和性质密切相关,在纤维增强的复合材料中,复合材料所承受的载荷大部分由纤维承担。基体的另一作用是保护增强体在加工和使用过程中,免受环境因素的化学作用和物理损伤,防止诱发造成复合材料破坏的裂纹。同时基体还会起到类似隔膜的作用,将增强体相互分开,这样即使个别增强体发生破坏断裂,裂纹也不易从一个增强体扩展到另一个增强体。因此基体对复合材料的耐损伤和抗破坏、使用温度极限以及耐环境性能均起着十分重要的作用,正是由于基体与增强体的这种协同作用,才赋予复合材料良好的强度、刚度和韧性等。常见的基体有树脂基体(resin matrix)、金属基体(metallic matrix)、陶瓷基体(ceramic matrix)和碳素基体(carbon matrix)等。

在结构复合材料中,增强体主要用来承受载荷。因此在设计复合材料时,通常所选择的增强体的弹性模量应比基体高。以纤维增强的复合材料为例,外载作用下,当基体与增强体应变相同,基体与增强体所受载荷比等于两者的弹性模量比,弹性模量高的纤维就可承受高的应力。此外,增强体的大小、表面状态、体积分数及其在基体中的分布等,对复合材料的性能同样具有很大的影响。上述各因素的作用又与增强体的类型、基体的性质紧密相关,在不同类型复合材料中的表现各不相同,不能一概而论。

基体与增强体之间的界面特性决定着基体与复合材料之间结合力的大小。普遍认为,

基体与增强体之间结合力的大小应相适度，其强度只要足以传递应力即可。结合力过小，增强体和基体间的界面在外载作用下易发生开裂；结合力过大，又易使复合材料失去韧性。因此需根据基体和增强体的性质，来控制界面的状态，以获得适宜的界面结合力。另外，基体与增强体之间还应具有一定的相容性，即相互之间不发生反应。

10.1.3 复合材料的特性

复合材料不仅能保持原组分材料的部分优点和特性，而且还可借助于对组分材料、复合工艺的选择与设计，使组分材料的性能相互补充，从而显示出比原有单一组分材料更为优越的性能。除性能可设计外，各种类型的复合材料，尤其是先进复合材料还具有优异的力学性能、物理性能和工艺性能。

1. 性能的可设计性

由于复合材料体系完全是人为确定，因此复合材料最显著的特性，是其性能(主要指力学性能、物理性能和工艺性能)在一定范围内具有可设计性。可根据材料的基本特性、材料间的相互作用和使用性能要求，可以人为设计并选择基体材料类型、增强体材料类型及其数量形态和在材料中的分布方式，同时还可以设计和改变材料基体和增强体的界面状态；由它们的复合效应可以获得常规材料难以提供的某一性能或综合性能。但是，复合材料性能的可设计性大都不是借助于传统材料。因此从理论上说可以获得一类材料，其能将两种以上不同材料的完全不同的优秀性能系于一身，满足更为复杂恶劣和极端使用条件的要求。

2. 力学性能特点

应该说不同复合材料是没有统一的力学性能特点。因为其性能是根据使用需求而设计确定的，其力学性能特点应该与复合材料的体系及加工工艺有关。但就常用的工程复合材料而言，与其相应的基体材料相比较，其主要有如下的力学性能特点。

① 比强度、比模量高：这主要是由于增强体一般为高强度、高模量而相对密度小的材料，从而大大增加了复合材料的比强度(强度/密度)和比模量(弹性模量/密度)。如碳纤维增强环氧树脂比强度是钢的 7 倍，比模量则比钢大 3 倍。材料的比强度和比模量是材料性能的重要指标，高的比强度、比模量可使结构质量大幅度减小。低结构质量意味着军用飞机可增加弹载、提高航速、改善机动特性、延长巡航时间，而民用飞机则可多载燃油、提高客载。

② 抗疲劳性能好：疲劳是材料在交变载荷下，因裂纹的形成和扩展而产生的低应力破坏。在纤维增强复合材料中存在着许多的纤维—树脂界面，这些界面能阻止裂纹进一步扩展，从而推迟疲劳破坏的产生，因此其疲劳抗力高；对脆性的陶瓷基复合材料这种效果还会大大提高其韧性，是陶瓷韧化的重要方法之一。大多数金属材料的疲劳强度是抗拉强度的 40%~50%，而碳纤维增强复合材料高达 70%~80%，这是因为裂纹扩展机理不同所致。

③ 耐高温性能好：复合材料增强体一般高温下仍会保持高的强度和模量，使复合材料较其所用的基体材料具有更高的高温强度和蠕变抗力。如 Al 合金在 400℃时强度从室温的 500MPa 降至 30MPa~50MPa，弹性模量几乎降为零；如使用碳纤维或硼纤维增强后 400℃时材料的强度和模量与室温的相差不大，从而提高了金属材料的高温性能。

④ 减振能力强：当结构所受外力的频率与结构的自振频率相同时，将产生共振，容易造成灾难性事故。而结构的自振频率不仅与结构本身的形状有关，还与材料比模量的平方根成正比，因而纤维增强复合材料的自振频率较高，可以避免共振。此外，纤维与基体的界面具有吸振能力，具有很高的阻尼作用。

⑤ 断裂安全性高：纤维增强复合材料截面上分布着相互隔离的细纤维，当其受力发生过载时，其中部分纤维会发生断裂，但随即进行应力的重新分配，由未断纤维将载荷承担起来，不致造成构件在瞬间完全丧失承载能力而发生脆断，因此复合材料的工作安全性高。

⑥ 化学稳定性好：能耐酸碱腐蚀。还具有一些特殊性能，如隔热性、烧蚀性、特殊的电、磁性能等。

3. 物理性能特点

除力学性能外，根据不同的增强体的特性及其与基体复合工艺的多样性，经过设计的复合材料还可以具有各种需要的优异的物理性能：如低密度(增强体的密度一般较低)、膨胀系数小(甚至可达到零膨胀)、导热导电性好、阻尼性好、吸波性好、耐烧蚀、抗辐照等。因此，在选择增强体和基体组分材料进行设计时，尽可能降低材料的密度和膨胀系数，这是结构用复合材料需要考虑的重要因素。密度的降低有利于提高复合材料的比强度和比刚度，而通过调整增强体的数量和基体中的排列方式，可有效降低复合材料的热膨胀系数，甚至在一定条件使其为零，这对于保持在诸如交变温度作用等极端环境下工作的构件的尺寸稳定性具有特别重要的意义。金属基复合材料中尽管加入的增强体大都为非金属材料，但仍可保持良好的导电和导热特性，这对扩展其应用范围非常有利。基于不同材料复合在一起所具有的导电、导热、压电效应、换能、吸波及其他特殊性能，目前已开发出了压电复合材料、导电及超导材料、磁性材料、耐磨减摩材料、吸波材料、隐身材料和各种敏感材料，其中的许多材料已在航天、航空、能源、电子、电工等工业领域获得实际应用，成为功能材料中十分重要的新成员，同时复合化的方式也是功能材料领域的重要的研究和开发方向。

4. 工艺性能特点

复合材料的成形及加工工艺因材料种类不同而各有差别，但一般来说相对于其所用的基体材料而言，成形加工工艺并不复杂。例如，以长纤维增强的树脂基、金属基、陶瓷基复合材料可整体成形，如此可大大减少结构件中的装配零件数量，进而提高构件的质量和使用寿命。再如，短纤维或颗粒增强的金属基复合材料可采用传统的金属工艺进行制备和二次加工，因而在工程应用中具有很大的灵活性和实用性，增强了这类复合材料的适应能力。

10.1.4 复合材料的复合机理

复合理论正处在研究、应用和完善之中。下面简单介绍两种复合理论。

1. 粒子增强型复合材料的复合机制

根据增强颗粒的尺寸大小，颗粒增强复合材料可细分为弥散增强复合材料和真正颗粒(或称纯颗粒)增强复合材料两类。前者通常系指在金属或合金中加入一定数量的惰性硬质

粉末并使之弥散分布而形成的复合材料；后者则指以微米级颗粒增强的金属、树脂或陶瓷。

(1) 弥散强化复合材料。一般加入增强颗粒粒径在 $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.01\ \mu\text{m}$ 之间，加入量也在 $1\% \sim 15\%$ 之间。增强颗粒可以是一种或几种，但应是均匀弥散地分布于基体材料内部。该类复合材料的复合强化机理与合金的沉淀硬化机理类似，基体仍是承受载荷的主体。所不同的是这些细小弥散颗粒不是借助于相变产生的第二相质点，它们随温度的升高仍可保持其原有尺寸。同时这些弥散颗粒将阻碍导致基体塑性变形的位错的运动(金属基)或分子链的运动(树脂基)，提高了变形抗力。同时由于所加入的弥散粒子大都是高熔点高硬度且高稳定的氧化物碳化物或氮化物等，故粒子还会大大提高材料的高温强度和蠕变抗力；对于陶瓷基复合材料其粒子则会起到细化晶粒，使裂纹转向与分叉，从而提高陶瓷强度和韧性。当然粒子的强化效果与粒子粒径、形态、体积分数和分布状态等直接相关。

(2) 颗粒增强复合材料。这类材料是用金属或高分子聚合物把具有耐热、硬度高但不耐冲击的金属氧化物碳化物或氮化物等颗粒黏结起来形成的材料，其中颗粒尺寸为微米量级，原则上讲，其几何形状可以是任意的，但一般情况下，基本上为几何对称。实践表明，复合材料的性能受到颗粒大小的影响，为提高增强效果，通常选择尺寸较小的颗粒，并且尽可能使其均匀分布于基体之中。在该种复合材料中，颗粒不是通过有效阻碍位错的运动而使材料强化，而是借助于限制颗粒邻近基体的运动来达到强化基体的目的。它具有基体材料脆性小、耐冲击的优点，又具有陶瓷硬度耐热性特点，复合效果显著。其所用粒子粒径较大，一般为 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ ，体积分数在 20% 以上。因此复合材料的使用性能主要决定于粒子的性质，此时粒子的强化作用并不显著，但却大大提高了材料耐磨性和综合力学性能，这种方式主要用作耐磨减摩的材料，如硬质合金、粘接砂轮材料等。

2. 纤维增强复合材料的复合机制

广义的纤维增强复合材料是指由高强度、高模量脆性纤维类增强体与韧性基体(树脂、金属)或脆性基体(陶瓷)经一定工艺复合而成的多相材料。提高基体在室温和高温下的强度和弹性模量是纤维增强树脂或金属的主要设计目标，而纤维增强陶瓷的主要目的并非是为提高其强度和弹性模量，其着眼点在于提高基体材料的韧性，即增韧。因此，通常所讲的纤维增强复合材料主要指纤维增强树脂或纤维增强金属材料。

增强纤维的种类很多，根据直径的大小和性能特点，可分为纤维和晶须两种类型。目前用作增强体的纤维大多数是直径为几至几十微米的多晶材料或非晶材料，因长度的不同又可细分为连续长纤维和短纤维。

(1) 短纤维及晶须增强复合材料。其强化机制与弥散强化复合材料的强化机制类似。但由于纤维明显具有方向性，因此在复合材料制作时，如果纤维或晶须在材料内的分布也具有一定方向性，则其强化效果必然也是各向异性的。短纤维(或晶须)对陶瓷的强化和韧化作用比颗粒增强体的作用更有效更明显，纤维增加了基体与增强体的界面面积，具有更为强烈的裂纹偏转和阻止裂纹扩展效果。

(2) 长纤维增强复合材料。这类复合材料的增强效果主要取决于纤维的特性，基体只起传递和分散应力的作用，材料力学性能主要取决于纤维的强度、纤维与基体的界面强度、基体的抗剪强度。其强度的增强效果与纤维的体积分数、纤维直径、纤维的抗拉强度、纤维长度、长径比、基体的黏结强度、基体的抗拉强度有关。应用较多的有玻璃纤维和碳纤

纤维增强复合材料。纤维增强效果是按以下原则设计的:

- ① 承受载荷的主要是纤维增强体,故选用纤维的强度和弹性模量要远远高于基体。
- ② 基体与纤维应有一定的相容性和浸润性,保证将基体所受力传递到纤维上;但两者结合强度太低,纤维起不到作用,相反则会导致材料变脆。
- ③ 纤维排列方向与构件受力方向一致。
- ④ 纤维与基体热膨胀系数相近,且保证制造和使用两者界面上不发生使力学性能下降的化学反应。
- ⑤ 一般纤维体积分数越高、长径比越大(L/d 大)强化效果越好。

10.1.5 复合材料的应用

除陶瓷基复合材料尚处在研究开发阶段,并有少量应用外,聚合物、金属、碳基和混凝土基复合材料已广泛应用于各个领域。

1. 在信息技术领域内的应用

信息技术包括信息获得、信息处理、信息存储执行几部分。

(1) 复合材料用于信息的获得。获得信息主要依靠各敏感器件的检测,而敏感器件则由各种换能材料组成。换能材料把对外界的感知通过物理量表现的信息(如光、热、声、磁、辐射等)转换成电信号。不仅可依靠功能复合材料设计自由度大的特点获得高优值的换能材料,还可利用复合效应,特别是其中的“乘积效应”设计出高效的新型换能材料。

(2) 复合材料用于信息处理。信息处理主要依靠电子技术。随着电子技术的进步,电子芯片的集成度将越来越高,而芯片的散热问题将是发展的障碍。研究表明,碳化硅颗粒增强铝复合材料的导热系数以及与集成电路硅片的热膨胀系数匹配均能满足要求。这是一种用于芯片封装的廉价材料,可以预计在 21 世纪会得到进一步提高与发展。此外,电子设备的电路板都是织物增强聚合物复合材料,其用量可观。由于信息处理的速度越来越快,因此研制具有优良超高频介电性能的复合材料是当前和今后的重要内容,此外机壳和屏蔽板也大量使用复合材料。

(3) 复合材料用于信息存储。目前用于信息写入、记录、存储和读出的磁性材料如磁带、磁盘等,大都是软磁质细粉混入聚合物基体制成的复合材料。尽管目前光盘记录已经普遍,但是磁记录仍有写、读方便的优点,在一定时期内仍会向高记录密度方向发展。

(4) 复合材料用于信息传输。信息的传输,在地面上用光缆和微波,远距离要用人造卫星。光缆中的光导纤维本身就是一种复合纤维,光缆护套管也大量采用复合材料。微波通信设备中,抛物形天线反射板以及波导管等均用先进复合材料制造,因而质量小、刚度好。至于通信卫星,人们采用先进复合材料作为星体结构和天线。因此复合材料在这方面大有用武之地。

(5) 信息执行对复合材料的要求。信息的执行除了声、光、图像外,重要的是在机械动作上。例如信息指挥机械手和机器人以及其他一些自控机械进行动作。对前两种,要求其动作臂的运动惯性小,从而使动作快速而准确,这就需要运动部位的结构材料具有低密度、高刚度和高强度,复合材料是最能胜任的。可以预见复合材料在这方面会有好的发展前景。

2. 复合材料在机械工业的应用

复合材料在机械工业主要用于阀、泵、齿轮、风机、叶片、轴承及密封件等。用酚醛玻璃钢和纤维增强聚丙烯制成的阀门使用寿命比不锈钢阀门的长，且价格便宜，玻璃钢不仅质量小而且耐腐蚀，常用于泵壳、叶轮、风机机壳及叶片。铸铁泵一般重几十千克，而玻璃钢泵仅重几千克，并且耐腐蚀性好。碳/碳复合材料耐高温，摩擦系数低，常用于机械密封件。

3. 复合材料在汽车工业及交通运输方面的应用

要使汽车提高速度，必须减小汽车的质量。汽车质量减小还可以节省燃料，降低污染。用高强度钢代替普通钢，质量可降低 20%~30%，用铝合金代替，质量可降低 50%，但价格高出 80%。复合材料应用最活跃的领域是汽车工业，聚合物基复合材料可用做车身、驱动轴、操纵杆、方向盘、客舱隔板、底盘、结构梁、发动机罩、散热器罩等部件。在国外聚合物基复合材料已广泛用于制作各种汽车外壳、摩托车外壳以及高速列车车厢厢体。尽管玻璃纤维复合材料的比刚度比金属低，但石墨纤维增强复合材料的比刚度比金属要高；聚合物基复合材料的优点是质量小、比强度大、比刚度大、比疲劳强度高、耐腐蚀，并可整体成形。

4. 复合材料在化学工业的应用

化学工业存在的主要问题是腐蚀严重，因此往往用非金属取代金属制作零部件。玻璃钢的出现给化学工业带来了光明的前景，目前玻璃钢主要用于各种槽、罐、釜、塔、管道、泵、阀、风机等化工设备及其配件，玻璃钢的特点是耐腐蚀、强度高、使用寿命长、价格远比不锈钢低廉。但玻璃钢仅能用于低压或常压情况，并且温度不宜超过 120℃。

5. 在建筑领域的应用

在建筑业，玻璃钢已广泛用于冷却塔、储水塔、卫生间的浴盆浴缸、桌椅门窗、安全帽、通风设备等。玻璃纤维、碳纤维增强混凝土复合材料具有优异的力学性能，在强碱中的化学稳定性、尺寸稳定性和在盐水介质中耐腐蚀等特点，作为高层建筑墙板等的应用日趋广泛。近年来一些国家，如日本在建筑物领域中还采用碳纤维增强聚合物复合材料来修补加固了由阪神大地震造成损坏的钢筋混凝土桥墩板桥，修复工作取得了突破性进展。英国也曾用碳纤维复合材料来增强伦敦地下隧道的铸铁梁和增加石油平台的耐冲击波性能等。

6. 在其他领域的应用

在船舶业，用玻璃钢制成的船体具有抗海生物吸附和耐盐水腐蚀的特性。

在生物医学方面，由于碳/碳复合材料具有良好的生物相容性，现已作为牢固的材料用作高应力使用的外科植入物、牙根植入体以及人工关节。

碳纤维增强聚合物复合材料由于比强度高、比模量大，也广泛用于制造网球拍、高尔夫球棒、钓鱼杆、赛车赛艇、滑雪板、乐器等文体用品。采用团状模塑料工艺，将 3mm~12mm 短切纤维与树脂混合后还可用于制作家庭用品。

由此可见，复合材料不仅可用于航空航天等高科技领域，而且在日常生活中也广泛使用复合材料。但是，尽管复合材料已被广泛应用于各个领域，由于仍存在一些问题，如价格太贵，特别是碳纤维和硼纤维增强的高级复合材料；同时复合材料组元间的结合以及复

合材料的连接技术仍是人们致力解决的问题。

10.1.6 复合材料的发展

复合材料发展的新领域, 首先应看领域的科学性, 其次要依据时代的需求, 最后是考查能否充分体现复合材料的特色和优势。

1. 功能、多功能、机敏、智能复合材料

过去复合材料主要用于结构。其实它的设计自由度大的特点更适合于发展功能复合材料, 特别在由功能→多功能→机敏→智能复合材料, 即从低级形式到高级形式的过程中体现出来。设计自由度大是由于复合材料可以任意调节其复合度、选择其连接形式和改变其对称性等因素, 以期达到功能材料所追求的高优值。

1) 功能复合材料

功能复合材料涉及的范围非常宽。在电功能方面导电、超导、绝缘、吸波(电磁波)、半导体、屏蔽或透过电磁波、压电与电致伸缩等; 在磁功能方面有永磁、软磁、磁屏蔽和磁致伸缩等; 在光功能方面有远光、选择滤光、光致变色、光致发光、抗激光、X 线屏蔽和透 X 光等; 在声学功能方面有吸声、声纳、抗声纳等; 在热功能方面有导热、绝热与隔热、耐烧蚀、阻燃、热辐射等; 在机械功能方面则有阻尼减振、自润滑、耐磨、密封、防弹装甲等; 在化学功能方面有选择吸附和分离、抗腐蚀等。在上述各种功能中, 复合材料均能够作为主要材料或作为必要的辅助材料而发挥作用。

2) 多功能复合材料

复合材料具有多组分的特点, 因此必然会发展成多功能的复合材料。首先是形成兼具功能与结构的复合材料。例如, 美国的军用飞机具有自我保护的隐身功能, 即在飞机的蒙皮上应用了吸收电磁波的功能复合材料来躲避雷达跟踪, 而这种复合材料又是高性能的结构复合材料。目前正在研制兼有吸收电磁波、红外线并且可以作为结构的多功能复合材料。可以说向多功能方向发展是发挥复合材料优势的必然趋势。

3) 机敏复合材料

人类一直期望着材料具有能感知外界作用而且做出适当反应的能力。目前已经开始试将传感功能材料和具有执行功能的材料通过某种基体复合在一起, 并且连接外部信息处理系统, 把传感器给出的信息传达给执行材料, 使之产生相应的动作, 这样就构成了机敏复合材料及其系统。它能够感知外部环境的变化, 做出主动的响应, 其作用可表现在自诊断、自适应和自修复的能力上。机敏复合材料将会在国防尖端技术、建筑、交通运输、水利、医疗卫生、海洋渔业等方面有很大的应用前景, 同时也会在节约能源、减少污染和提高安全性上发挥很大的作用。

4) 智能复合材料

智能复合材料是功能材料的高级形式。实际上它是在机敏复合材料基础上向自决策能力上的发展, 依靠在外部信息处理系统中增加的人工智能系统, 对信息进行分析、给出决策、指挥执行材料做出优化动作。这样就对材料的传感部分和执行部分的灵敏度、精确度和响应速度提出更高的要求。

2. 纳米复合材料

当材料尺寸进入纳米范围时,材料的主要成分集中在表面。例如直径为 2nm 的颗粒其表面原子数将占有整体的 80%。巨大的表面所产生的表面能使具有纳米尺寸的物体之间存在极强的团聚作用而使颗粒尺寸变大。如果能将这些纳米单元体分散在某种基体之中构成复合材料,使之不团聚而保持纳米尺寸的单个体(颗粒或其他形状物体),则可发挥其纳米效应。这种效应的产生是来源于其表面原子呈无序分布状态而具有特殊的性质,表现为量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、表面与界面效应等。由于这些效应的存在使纳米复合材料不仅具有优良的力学性能,而且会产生光学、非线性光学、光化学和电学的功能作用。

1) 有机-无机纳米复合材料

目前有机-无机分子间存在相互作用的纳米复合材料发展很快。因为该种材料在结构与功能两方面均有很好的应用前景,而且具有工业化的可能性。有机-无机分子间的相互作用有共价键型、配位键型和离子键型、各种类型的纳米复合材料均有其对应的制备方法。例如,制备共价键型纳米复合材料基本上采用凝胶溶胶法。该种复合体系中的无机组分是用硅或金属的烷氧基化合物经水解、缩聚等反应形成硅或金属氧化物的纳米粒子网络,有机组分则以高分子单体引入此网络并进行原位聚合形成纳米复合材料。该材料能达到分子级的分散水平,所以能赋予它优异的性能;关于配位键纳米复合材料,是将有功能性的无机盐溶于带配合基团的有机单体中使之形成配位键,然后进行聚合,使无机物以纳米相分散在聚合物中形成纳米复合材料。该种材料具有很强的纳米功能效应,是一种有竞争力的功能复合材料;新近发展迅速的离子键型有机-无机纳米复合材料是通过对无机层状物插层来制得的,因此无机纳米相仅有一维是纳米尺寸。由于层状硅酸盐的片层之间表面带负电,所以可用阳离子交换树脂借助静电吸引作用进行插层,而该树脂又能与某些高分子单体或熔体发生作用,从而构成纳米复合材料。研究表明,这种复合材料不仅能作为结构材料也可作为功能材料,并且已显示出具有工业化的可能性。

2) 无机-无机纳米复合材料

无机-无机纳米复合材料虽然研究较早,但发展较慢。原因在于无机的纳米粒子容易在成形过程中迅速团聚或晶粒长大,因而丧失纳米效应,目前正在努力改善之中。采用原位生长纳米相的方法可以制备陶瓷基纳米复合材料和金属基纳米复合材料,它们的性能有明显改善。这类方法存在的问题是难以精确控制由原位反应生成的增强体含量和生成物的化学组成,尚有待改进。

3. 仿生复合材料

天然的生物材料基本上是复合材料。仔细分析这些复合材料可以发现,它们的形成结构、排列分布非常合理。例如,竹子以管式纤维构成,外密内疏,并呈正反螺旋形排列、成为长期使用的优良天然材料。又如,贝壳是以无机质成分与有机质成分呈层状交替叠层而成,既具有很高的强度又有很好的韧性。这些都是生物在长期进化演变中形成的优化结构形式。大量的生物体以各种形式的组合来适应自然环境的考验,优胜劣汰,为人类提供了学习借鉴的途径。为此,可以通过系统分析和比较,吸取有用的规律并形成概念,把从生物材料学习到的知识结合材料科学的理论和手段来进行新型材料的设计与制造。因此逐步形成新的研究领域——仿生复合材料。正因为生物界能提供的信息非常丰富,以现有水平还无法认识其机理,所以具有很强的发展生命力。目前虽已经开展了部分研究并建立了

模型,进行了理论计算,但距离真正掌握自然界生物材料的奥秘还有很大差距,可以肯定这是复合材料发展的必由之路,而且前景广阔。

10.2 功能材料

一般认为,功能材料是指应用材料的物理和化学性能如光、电、磁、声、热等特性的各种材料,包括电功能材料、磁功能材料、光功能材料、超导材料、形状记忆合金、储氢材料、生物医学材料、组织工程材料、纳米药物载体、功能膜、功能陶瓷、功能纤维等。但是功能材料本身的范围还没有公认的严格的界定,所以对它的分类也就很难有统一的认识。比较常见的分类法有:

① 按材料的化学键分类,功能材料分为功能性金属材料、功能性无机非金属材料、功能性有机材料和功能性复合材料。

② 按材料物理性质分类,这样就有磁性材料、电性材料、光学材料、声学材料、力学材料、化学功能材料等。

③ 按功能材料的应用领域分类,这样有电子材料、军工材料、核材料、信息工业用材料、能源材料、医学材料等。

④ 按使用性能,可分为微电子材料、光电子材料、传感器材料、信息材料、生物医用材料、生态环境材料、能源材料和机敏(智能)材料等。

这里主要介绍形状记忆合金、超导材料、储氢材料、非晶态合金、智能材料和梯度功能材料。

10.2.1 形状记忆合金

所谓形状记忆材料是指具有一定初始形状的材料经变形并固定成另一种形状后,通过热、光、电等物理刺激或化学刺激的处理后,又可恢复成初始状态(形状)的材料,即无生命的材料却具有一定的“记忆”功能。在研究 Ti-Ni 合金时发现:原来弯曲的合金丝被拉直后,当温度升高到一定值时,它又恢复到原来弯曲的形状。人们把这种现象称为形状记忆效应(Shape Memory Effect, SME),具有形状记忆效应的金属称为形状记忆合金(SMA)。迄今为止,已有 10 多个系列、50 多个品种形状记忆合金。形状记忆合金已广泛应用于人造卫星、机器人和自动控制系统、仪器仪表和医疗设备。近年来,又在高分子聚合物、陶瓷、玻璃材料、超导材料中发现形状记忆现象。

1. 形状记忆原理

形状记忆合金与普通金属变形及恢复有不同,如图 10.5 所示。普通金属材料,当变形在弹性范围内除去载荷后可以恢复到原来形状,无永久变形,但当变形超过弹性范围,再去载荷,材料就发生永久变形,如图 10.5(a)所示。而形状记忆合金在变形超过弹性范围,去除载荷也会发生残留变形,但这部分残留变形在其后加热到某一温度即会消除而恢复原来形状,如图 10.5(c)所示。形状记忆合金又是一种超弹性合金,当变形超过弹性范围后在某一程度内,当去除载荷后,它能慢慢地返回原形,如图 10.5(b)所示,这种现象称为超弹性或伪弹性。大部分形状记忆合金的形状记忆机理是热弹性马氏体相变。马氏体相变往往

具有可逆性,即把马氏体(低温相)以足够快的速度加热,可以不经分解直接转变为高温相(母相)。母相向马氏体相转变开始、终了温度称为 M_s 、 M_f 。马氏体向母相逆转变开始、终了温度称为 A_s 、 A_f 。具有马氏体逆转变,且 M_s 与 A_s 相差很小的合金,将其冷却到 M_s 点以下,马氏体晶核随温度下降逐渐长大,温度回升时马氏体片又反过来同步地随温度上升而缩小,这种马氏体叫热弹性马氏体。在 M_s 以上某一温度对合金施加外力也可引起马氏体转变,形成的马氏体叫应力诱发马氏体。有些应力诱发马氏体也属弹性马氏体,应力增加时马氏体长大,反之马氏体缩小,应力消除后马氏体消失,这种马氏体叫应力弹性马氏体。应力弹性马氏体形成时会使合金产生附加应变,当除去应力时,这种附加应变也随之消失,这种现象称为超弹性(伪弹性)。

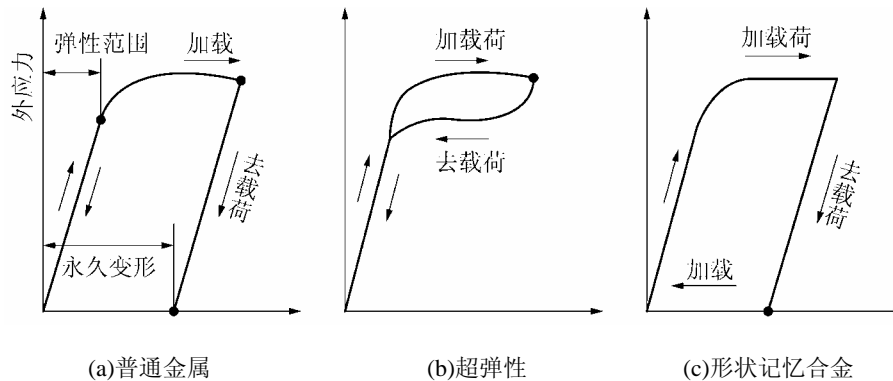


图 10.5 形状记忆效应和超弹性

母相受力生成马氏体并发生形变,或先淬火得到马氏体,然后使马氏体发生塑性变形,变形后的合金受热(温度高于 A_s)时,马氏体发生逆转变,回复母相原始状态;温度升高至 A_f 时,马氏体消失,合金完全回复到原来的形状。由此可见,形状记忆材料应具备如下条件:马氏体相变是热弹性的;马氏体点阵的不变切变为孪变,亚结构为孪晶或层错;母相和马氏体均为有序点阵结构。形状记忆效应是热弹性马氏体相变产生的低温相在加热时向高温相进行可逆转变的结果。但是,具有热弹性马氏体相变的材料并不都具有形状记忆效应。

形状记忆效应分为两种。材料在高温下制成某种形状,在低温下将其任意变形,若将其加热到高温时,材料恢复高温下的形状,但重新冷却时材料不能恢复低温时的形状,这是单程记忆效应;若低温下材料仍能恢复低温下的形状,就是双程记忆效应。

2. 形状记忆合金的分类

形状记忆合金是因热弹性马氏体相变及其逆转变而具有形状记忆效应的合金材料。形状记忆合金是形状记忆性能最好的材料。按照合金组成和相变特征,具有较完全形状记忆效应的合金可分为三大系列:Ti-Ni 系形状记忆合金,铜基系形状记忆合金和铁基系形状记忆合金。

1) Ti-Ni 合金

近等原子比的 Ti-Ni 合金是最早得到应用的一种记忆合金。由于其具有优异的形状记忆效应、高的耐热性、耐蚀性、高的强度以及其他合金无法比拟的热疲劳性与良好的生物相容性以及高阻尼特性等,因而得到广泛的应用。但原材料昂贵,制造工艺困难,使其成

本高,且切削加工性不良。实用的具有形状记忆效应的 Ti-Ni 合金的成分是在近等原子比的范围内, Ni 元素的含量为 55%~56%(质量分数),根据使用目的不同可适当选取准确的合金成分。Ti-Ni 记忆合金的相变温度对成分最敏感,含 Ni 量每增加 0.1%,就会引起相变温度降低 10℃,添加的第三元素对 Ti-Ni 合金相变温度的影响也很大。

2) 铜基合金

由于铜基形状记忆合金母相都是有序相,故热弹性马氏体相变的特性很明显。铜基合金具有价格便宜、生产过程简单、良好的形状记忆效应、电阻率小、加工性能好等特点,但长期或反复使用时,表现出记忆性能衰退现象,这种衰退可能是由于马氏体转变过程中产生的范性和局部马氏体相变产生“稳定化”所致。逆相变加热温度越高,衰退速率越快;载荷越大,衰退也越快。加入适量的稀土和 Ti、Mn、V、B 等元素,或采用粉末冶金和快速凝固等方法可提高记忆性能,其中已得到实际应用的是 CuZnAl、Cu-Al-Mn 和 CuAlNi,尤其是 CuZnAl 合金应用较广。

3) 铁基合金

铁基形状记忆合金具有强度高、塑性好、价格便宜等优点,正在逐渐受到人们的重视。铁基系形状记忆合金的形状记忆效应既有通过热弹性马氏体相变来获得的,也有通过应力诱发 ε 马氏体相变(非热弹性马氏体)而产生形状记忆效应的。正在开发和研究的铁基记忆合金主要有 Fe-Mn-Si 系和 Fe-Ni-Co-Ti 系。

3. 形状记忆合金的应用

形状记忆材料的应用已遍及航空、航天、机械、电子、能源、医学以及日常生活中。具有形状记忆效应和超弹性的合金已发现很多,但目前已进入实用化的主要有 Ni-Ti 合金和 Cu-Zn-Al 合金,前者价格较高,但性能优良,并与人体有生物相容性,后者价格低廉。其他合金因晶界面易断裂,只有处于单晶时才能使用,目前尚不适宜于工业应用。形状记忆合金的应用领域很广,从精密复杂的结构件到较为简单的连接件、紧固件;从节约能源的形状记忆合金发动机到过电流保护器等。用作管道连接件,是记忆合金用量最大的一项用途。选用记忆合金制作管接头连接件,连接管接头,可以防止用传统焊接所引起的组织变化,更适合于严禁明火的管道连接,而且操作简便,密封性能可靠。利用形状记忆合金在恢复到高温态形状时弹性模量高,而在低温马氏体相状态下弹性模量较低的特性,可以将形状记忆合金制作成弹簧元件,使之具有双向动作功能,起到温度控制元件的作用。应用于电流断路器、自动干燥箱、空调机风向自动调节器、热机等。Ti-Ni 合金可应用于医学上的口腔牙齿矫形丝以及外科中各种矫形体、骨连接器、血管夹、血管扩张元件、凝血过滤器等。

10.2.2 超导材料

1. 超导材料理论

1911 年,荷兰物理学家恩涅斯在液氮温度下测量水银电阻时发现,在 4.2K(热力学温标)时,出现电阻突然消失的现象,这种现象称为超导现象。能出现超导现象的物体称为超导体;超导体出现零电阻状态时称为超导态;定义超导态出现的温度为临界温度,记为 T_c ,用热力学温标(单位 K)计。后来还发现,如果把超导体放在磁场中加以冷却,则在材料电阻

消失的同时,磁感应线将从导体中排出,即出现所谓完全抗磁性(迈斯纳效应)。超导性和抗磁性是超导体的两个主要特征。

在一定条件(温度、磁场、电流等)下具有超导电性的材料为超导材料(superconducting material)。根据超导体排斥磁力线的特性及其和临界磁场的关系来看,超导体可以分为两类:第Ⅰ类超导体和第Ⅱ类超导体。两者区分可由金兹堡-朗道参量 K 决定。第Ⅰ类超导体在临界磁场强度以下,磁通量被完全排斥,因而这类超导体又称为完全抗磁体。随着超导现象研究的不断深入,一方面是提出各种关于超导电性的理论,另一方面是在这些理论指导下,研究提高超导临界参数的途径,研制各种具有高临界参数的超导材料。在理论研究方面,F. 伦敦和 H. 伦敦(London)兄弟二人提出了伦敦方程,预言超导体存在一个电磁透入层;1950年,朗道和金兹堡提出了 $G-L$ 方程,形象地描述了超导电子的行为,有助于深入理解超导体中包括磁通量子化现象在内的各种电磁性能。

1957年,巴丁、库珀和施里弗三人由电子-声子作用出发,提出了解释超导现象比较成功的微观理论,称为BCS理论。根据BCS理论,在正常态的金属中,导体中传导电流的自由电子,主要是费米能级附近的自由电子。金属的费米能级为 $1\text{eV} \sim 10\text{eV}$ 的数量级,所以这部分电子的德布罗意波长为 $4\text{\AA} \sim 12\text{\AA} (0.4\text{nm} \sim 1.2\text{nm})$,这正是晶格间距的数量级。这部分电子在晶格中传播时,会受到晶格振动、晶格缺陷和杂质的散射,形成电阻。在低温下,尽管晶格的振动减弱会使电子受到的散射减小,但杂质和晶格缺陷与温度无关,如果仍然是由单个的自由电子来传导电流,则电阻不可能为零。BCS理论的基本点是,在低温下超导体中,动量大小相等、方向相反、自转方向相反的两个电子会彼此吸引而形成束缚的电子对,称为库珀对。大量库珀对的集合态就是超导态,而库珀对的形成则是通过电子-声子的相互作用。进一步的研究表明,库珀对中两个电子的结合很松散,它们之间的距离可以达到微米(10^{-6}m)这一宏观数量级。因此不会受到晶格缺陷和杂质这种微观尺度(大约为 10^{-10}m)结构的散射。另外,由于库珀对中两个电子的动量相反,库珀对的质心动量为零。有电流时,库珀对作为整体产生定向运动,质心的动量很小,波长很长,也不会被晶格振动、晶体缺陷和杂质散射,所以超导态以库珀对作为传导电流的载体,就没有电阻。库珀对的结合能只有 10^{-3}eV 左右,当导体的温度 $T > T_c$ (临界超导温度)时,热运动使库珀对解体成为正常电子,超导态就被破坏而进入正常态。由BCS理论计算出的电子的比热容、临界磁场等和温度的关系都与实验符合。同时,它还可以导出在它之前就已经发展起来的唯象理论,如金兹堡-朗道理论、伦敦理论,并且可以解释更多由这些理论不能解释的现象,因而为大家普遍地接受。

2. 超导材料的种类

1) 超导元素

1911年末恩涅斯首次在元素汞中发现超导性。汞发生正常—超导转变时的温度(T_c)是 4.15K 。两年后,发现铅的 $T_c = 7.2\text{K}$,比汞高。至今,已发现的超导元素接近50种,其中常压下有28种元素具有超导性,其余的元素在高压下或者经过特殊工艺处理(如制备成薄膜、电磁波辐照、离子注入等)显示具有超导性。元素中 T_c 最高的是铌(9.26K)。超导元素聚集在周期表的两个区域,左边的过渡金属和右边的非过渡金属,其中有的元素只有以薄膜或在高压下或辐照后才会呈现超导性。超导元素大多具有晶体结构的高对称性,面心立方(fcc)、

六方密排(hcp)或体心立方(bcc)。也有例外,如汞(三角晶体)、铟(四方晶体)、锡(四方晶体)和镓(正交晶体)。实验发现,对同一种元素的不同同位素,其 T_c 与同位素的质量 M 有关(同位素效应),可表达为 $M^a T_c = \text{常数}$ 。对很多元素来说, a 近似等于0.5,例如Hg(0.50)、Pb(0.48)、Sn(0.47)和Zn(0.45)。但也有些元素(特别是过渡金属超导体)的 a 比0.5小得多。

2) 超导合金

超导合金是超导材料中机械强度最高、应力应变最小、磁场强度低的超导体。合金是其组成原子无规则地分布在晶格位置上的固溶体或混合物,某些合金在特殊的原子比时也成为有序的。无规则的和有序的物质都能成为超导体。在二元无规则合金中,两种过渡元素能以任何比例混合。这种合金的 T_c 可以比每一种组成元素的 T_c 都高,可以在其中间,也可以比其低。合金的 T_c 随其价电子 N_c 而变化,当 N_c 接近4.7和6.5时,出现 T_c 的极大值。合金的电子比热容系数 γ 也有类似的规律。由铌和钛组成的合金超导体(alloy superconductor),具有良好的加工性能,是应用最广的实用超导材料(工作磁场低于8T,温度低于5K),典型的Nb-Ti合金超导材料有Nb质量分数为50%的Nb-Ti合金和Nb质量分数为46.5%的Nb-Ti合金等。

3) 超导化合物

金属间化合物超导体的 T_c 一般比超导合金高,Nb₃Sn的 $T_c = 18.3\text{K}$,有强磁场特性,质脆。V₃Ga的 $T_c = 16.8\text{K}$ 。临界温度 T_c 高于77K的超导体称为高温超导体(high temperature superconductor)。新型的氧化物高温超导体与传统超导体相比较,有其独特的结构和物理特征。主要表现在它们具有明显的层状结构、较短的超导相干长度、较强的各向异性以及 T_c 对载流子浓度的强相关关系。唯象的金兹堡-朗道理论较好地适用于高温超导体,但高温超导体的配对机理目前还不清楚。相对于氧化物高温超导体而言,元素、合金和化合物超导体的超导转变温度较低($T_c \leq 30\text{K}$),其超导机理基本上能在BCS理论的框架内进行解释,因而通常又被称为常规超导体或传统超导体。

4) 陶瓷超导体

1986年超导陶瓷的出现,使超导体的 T_c 获得重大的突破,即在液氮温度以上的复相材料中观察到了超导性,LaBaCuO体的发现,使 $T_c > 30\text{K}$ 。1987年美国休斯敦大学观察到了转变温度的起始点为92K,中国科学家用稀土钇取代La-Ba-Cu-O中的La,形成YBa₂Cu₃O_{7-x},也取得了超过90K的好成果。1988年,铊钡钙铜氧(TlBaCaCuO)的 T_c 已超过120K。1993年,HgBa₂Cu₃O_y的 T_c 已达133K。高温超导的研究方兴未艾,更高 T_c 的超导材料还在进一步探索中,预计得到干冰温度(240K),甚至室温的超导体都是可能的。

3. 超导材料的应用

利用超导体的零电阻效应、完全抗磁效应和约瑟夫森效应,超导体在国防、交通、电工、地质探矿和科学研究(回旋加速器、受控热核反应装置)中都有广泛应用。可以使大功率发电机、电动机降低能耗,并且可以小型化。利用超导磁体磁场强、体积小、质量小的特点,可用于负载能力强、速度快的超导悬浮列车和超导船只。利用超导隧道效应,可制造世界上最灵敏的电磁信号的探测元件和用于高速运行的计算机元件。用这种探测器制造的超导量子干涉磁强计可以测量地球磁场几十亿分之一的变化,能测量人的脑磁图和心磁图,还可用于探测深水下的潜水艇;放在卫星上可用于矿产资源普查,通过测量地球磁场

的细微变化为地震预报提供信息。超导体用于微波器件可以大大改善卫星通信质量。在超导应用中,一般分为强电方面的应用和弱电方面的应用两大方面。

1) 强电方面的应用

主要包括超导体在强磁场中的应用和大电流输送。超导磁体的应用领域十分广泛,特点是超导磁体密度大,处于超导态时,可承载巨大的电流密度。用它制作绕组不需铁芯,而且超导磁体小而轻;其次是超导磁体的电量损耗很低。超导磁体系统很容易获得很高的磁场,强磁场是进行现代物理研究的必要条件。超导磁体从磁场上可分为直流超导磁体和脉冲超导磁体。直流超导磁体工作在稳恒电流下,可以得到极其稳定的磁场。脉冲超导磁体产生的磁场为三角波形或其他脉冲波形,周期为几秒。超导体用作导线传输大电流时,导线只有用非理想第Ⅱ类超导体制造。目前最常用以制造超导导线的是传统超导体 Nb-Ti 与 Nb₃Sn 合金。Nb-Ti 合金具有极好的塑性,可用一般难熔金属的加工方法加工成合金,再用多芯复合加工法加工成以铜(或铝)为基体的多芯复合超导导线,最后用冶金方法使其由 β 单相变为具有强钉扎中心的(α+β)双相合金,以获得较高的临界电流密度。Nb₃Sn 线材可按照青铜法制备,将 Nb 棒插入含 Sn 的青铜基体中加工,最后经固态扩散处理,在 Nb 芯丝与青铜界面上形成 Nb₃Sn 层。超导线圈的主要应用于:

- ① 高能物理受控热核反应和凝聚态物理研究的磁体;
- ② NMR(核磁共振)装置上以提供 1T~10T 的均匀磁场;
- ③ 制造发电机和电动机线圈;
- ④ 高速列车上的磁悬浮线圈;
- ⑤ 轮船和潜艇的磁流体和电磁推进系统。目前已有用高温超导材料研制成的各种磁体。

2) 弱电方面的应用

主要包括超导电性在微电子学和精密测量等方面的应用。根据交流约瑟夫森效应,利用约瑟夫森结可以得到标准电压,而且数值精确,使用方便,在电压计量工作中具有重要意义。它把电压标准提高了 2 个数量级以上,并已确定为国际标准。超导电子可以穿越夹在两块超导体之间极薄($3 \times 10^{-9} \text{m} \sim 1 \times 10^{-5} \text{m}$)绝缘层(这种结构称为超导结)而产生超导隧道效应。利用这一效应可制成各种器件。这种器件具有灵敏度高、噪声低、响应速度快和损耗小等特点。超导体从超导态转变到正常态时,电阻从零变到有限值,利用这种现象可制成各种快动开关元件。按照控制超导体状态改变的不同方式,超导开关分磁控式、热控式和电流控制式等。如按照超导体状态改变对发生突变的性质,则超导开关又可分为电阻开关、电感开关和热开关。一般而言,磁控式开关响应快,但对开关电路会产生一定干扰,且往往体积较大,热控式开关响应慢,但较简便,因此应用较广。约瑟夫森效应的另一个基本应用是超导量子干涉器(SQUID),它是高灵敏度的磁传感器,在 SQUID 里可以有 1 个~2 个约瑟夫森结, SQUID 要求没有磁滞的约瑟夫森结,因此可用一个足够小的电阻把薄膜微桥或隧道结并联起来。它的最基本的特点是对磁通非常敏感,能够分辨出 10^{-15}T 的磁场变化。超导量子干涉分为直流超导量子干涉器(dc-SQUID)和射频超导量子干涉器(rf-SQUID)。前者的特点是在一个超导环路中有两个约瑟夫森结,它是在直流偏置下工作的;后者为单结超导环,它对直流总是短路的,只能在射频条件下工作。SQUID 可以用于生物磁的探测。目前利用溅射、脉冲激光沉积、金属有机化学沉积(MOCVD)等技术已能制备高质量的 YBCO 薄膜和高温超导多层膜,高温超导体 SQUID 的分辨率在 1Hz 使用时已

优于 $170 \times 10^{-15} \text{T} / \text{Hz}^{1/2}$, 可用来探测大脑的磁场变化和心脏磁场的变化。

10.2.3 储氢材料

氢是一种洁净、无污染、发热值高的二次能源, 作为可替代能源(原子能、太阳能、地热、风能)的转化产物, 很有前途。氢气燃烧可以释放大量的热能, 单位质量氢的热能是汽油的 3 倍, 而其燃烧后的产物是水, 不污染环境, 不破坏生态平衡, 因而氢是清洁、高品质、理想的新能源。氢能的利用涉及氢的储存、输运和使用。自 20 世纪 60 年代中期发现 LaNi_5 和 FeTi 等金属间化合物的可逆储氢作用以来, 储氢合金及其应用研究得到迅速发展。储氢合金是一种能在晶体的空隙中大量储存氢原子的合金材料, 能以金属氢化物的形式吸收氢, 加热后又能释放氢, 是一种安全、经济而有效的储氢方法。金属氢化物不仅具有储氢特性, 而且具有将化学能与热能或机械能相互转化的机能, 从而能利用反应过程中的焓变开发热能的化学储存与输送, 有效利用各种废热形式的低质热源, 因此, 储氢合金的众多应用已受到人们的特别关注。

作为储氢材料, 其性能要求包括氢气储存量大、吸收与释放速度高, 并且离解温度(即氢与材料的化学结合破坏, 从而还原成氢气并释放出来的温度)较低。

1. 储氢材料理论

一般地, 金属氢化物按其氢键性质可以分为三类: 共价键、离子键和金属键, 但这并不是总可以把氢化物准确地区分开来, 例如, LiH 按分类属于离子键型, 但实际上显示某些共价键特性; 稀土类氢化物属于金属键型, 而有时却显示出类似于离子键型的特征, 如高的形成热和高含氢量时的高电阻率。

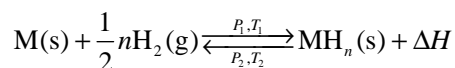
① 共价型氢化物: 元素和氢原子之间电荷的极性分配相当平均, 没有大的电荷差别, 分子结合力不强。这类氢化物越不稳定, 随母相元素增加稳定性增加, 并且大多数有毒, 易燃放热。属于这类的氢化物有: 铝氢化物、锡氢化物、硼氢化物、锆氢化物。

② 离子型氢化物: 这类氢化物是由具有很强正电性的碱金属或碱土金属和氢形成的。由于离子间具有很强的静电力作用, 所以, 离子型氢化物是极高性的, 这些氢化物是晶体, 具有高的形成热和高的熔点, 熔融盐状态是电的导体。离子键氢化物比碱金属和碱土金属的密度分别高 45%~75% 和 20%~25%。由于很强的离子间吸引, 使体心立方结构的金属成为密排的面心立方结构的氢化物。

③ 金属型氢化物: 过渡族金属与氢化合形成金属型氢化物。它们通常显示一定的金属性。例如, 高的热导率和低的电阻率、高硬度、有光泽。与金属不同, 这些氢化物相当脆, 如金属铀与氢反应, 迅速形成相当细的粉末状物质。因为大多数金属型氢化物有一均匀的成分范围, 所以有时被认为是氢在金属中的固溶体。

现在还不能完全了解金属型氢化物的化学键的性质。可以作为储氢材料的氢化物主要有两种类型: 盐型(离子型)氢化物, 如 LiH , NaH 和 CaH_2 等; 另一类是金属型氢化物。中子衍射实验已经证实, 氢分子在金属表面分解为氢原子, 通过表面或疏松的氢化物膜进入金属内部, 相变形成氢化物后的氢原子是填充在金属晶格的四面体或八面体间隙位置上的。其间隙越多, 可能收容的氢原子也就越多。增大氢气的压力, 氢原子接连不断地挤入间隙里使含氢量达到饱和, 合金全体成为氢化物。由于氢原子是挤入的, 所以排列也是密集的,

不仅是纯金属可以得到氢化物, 金属间化合物也可以形成氢化物。按照储氢机理的不同, 相应的可以将储氢方法分为物理法和化学法两种。金属和氢作用的过程可以分为二步: 第一步是吸附, 第二步是固渗或者化学反应。吸附分为物理吸附和化学吸附, 前者是可逆的, 具有低的吸附热, 一般吸附量比较小; 后者一般不可逆, 即使有可逆过程发生, 也需要长的滞后时间, 吸附热较高, 一般吸附量比较大。物理法储氢主要利用物理吸附和液化氢气。化学法储氢第一步可能是物理吸附也可能是化学吸附, 第二步则是储氢材料和氢气生成氢化物, 然后氢化物在一定条件下放出氢气以达到储氢目的。氢溶于金属可以分为两类: 一类是氢溶入时放热, 另一类是氢溶入时吸热。放热反应的往往是氢和金属直接结合形成氢化物相。这包括碱或碱土金属、钛和钒类金属、稀土(含 Se 和 Y)和钢系金属以及钯(Pd)。而大部分其他金属(如 Fe、Co、Ni、Cu、Ag 和 Pt)当氢溶入时却是吸热的。储氢合金与氢气发生如下的化学反应:



式中, M——储氢金属合金;

ΔH ——反应热;

P_1 、 T_1 ——发生吸氢反应时体系所需的温度和压力;

P_2 、 T_2 ——发生释氢反应时体系所需的温度和压力。

正逆向反应构成了一个吸氢-释氢的循环, 改变体系的温度和压力条件, 可以使得正、逆反应交替进行, 这样储氢合金材料就能实现储氢-释氢功能。储氢合金的储氢-释氢性能由合金和氢气的相平衡关系决定。按照 Gibbs 相率, 影响这个热力学相平衡关系的因素是体系的温度、压力和组成。因此, 相平衡关系由 P-C-T(pressure-composition-temperature equilibrium)图或压力-成分等温图来表示。图 10.6 是储氢材料的储氢-释氢过程的 P-C-T 曲线图。由图上可以看到, 对于吸储过程和释放过程, 即使在储氢材料中的氢浓度相同时, 氢的平衡分压也不一样。释放过程的平衡氢压小于吸储过程的平衡氢压成为平衡压滞后, 作为储氢材料, 滞后效应越小越好。

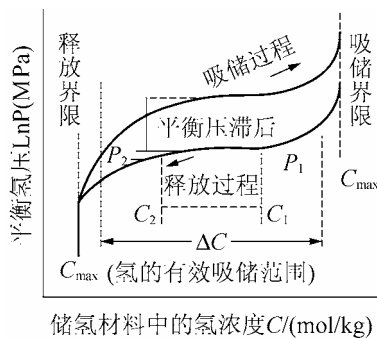


图 10.6 压力-组成-温度(PCT)相平衡曲线

2. 储氢材料的分类

并不是所有与氢作用能生成金属氢化物的金属(或合金)都可以作为储氢材料, 由于储氢材料用于能源领域, 因此储氢材料应该具备下述条件:

① 氢的吸储量大, 即单位质量或单位体积储氢量大, 一般可逆吸氢量不少于 150mL/g。

② 金属氢化物的生成热要适当,用于储氢时,氢化物的生成热小,如果生成热太高,生成的金属氢化物过于稳定,释时就需要较高温度;反之,用于蓄热时,则希望生成热高。

③ 平衡氢分解压适当。在室温附近,具有适当的分解压(0.1MPa~1MPa)。若分解压过高,则吸氢时充氢压力较高,需要使用耐高压容器;若分解压<0.1MPa,则必须加热才能释放氢,需要消耗能源。同时,其 P-C-T 曲线应有较平坦和较宽的平衡压平台区,在这个区域内稍微改变压力,就能吸收或释放较多的氢气。

④ 吸氢、释氢速度快。

⑤ 容易活化。储氢合金第一次与氢反应称为活化处理,活化的难易直接影响储氢合金的实用价值,它与活化处理的温度、氢气压及储氢合金纯度等因素有关。

⑥ 传热性能好。

⑦ 在储存与运输中性能可靠、安全、无害。

⑧ 化学稳定性好,经反复吸、放氢,材料性能不衰减,对氢气中所含的杂质(如 O₂、CO、Cl₂、H₂S、H₂O 等)敏感性小,抗中毒能力强,即使有衰减现象,经再生处理后,也能恢复到原来的水平,因而使用寿命长。

⑨ 原料来源广、成本低廉。能够基本上满足上述要求的主要合金成分有 Mg、Ti、Nb、V、Zr 和稀土类金属,添加成分有 Cr、Fe、Mn、Co、Ni、Cu 等。

金属储氢材料有 AB₅、AB₂、AB、A₂B 和 BCC 几种类型,各类合金以质量比表示的储氢量分别是:AB₅ 型——1.3%、AB₂ 型——1.8%、AB 型——2.0%、A₂B 型——3.6%和 BCC 型——3.8%。AB₅ 型的合金主要是 LaNi₅ 和 MM-Ni(MnAlCo),这里 MM 为混合稀土。它们的晶体结构为 CaCu₅ 型,开发于 20 世纪 70 年代。目前其实用化程度较高,主要用于电池负极材料。其特点是易活化,不易吸附杂质致使吸氢能力降低而“中毒”;AB₂ 型,具有 Laves 相结构,不过其成分并不固定,可在很大范围变化。代表性合金有:TiMn_{1.5}、ZrMn₂ 等多种合金。其特点在于更高的氢气储存能力;AB 型合金主要是 FeTi 合金,结构是 CsCl 型。优点是储氢量大,缺点是初期活化困难,通过添加合金元素锰、铌、氧、锆等可明显改善。此外,它还包括 CoTi、Ni₃(Ti、Zr)(δ=0.5~1)合金;A₂B 型合金主要指 Mg₂Ni 合金,故又称镁系合金。其突出特点是单位质量储氢合金存储的氢气量高,原因是镁合金自身密度低。其重要的发展方向是车用动力型电池;BCC 型合金是指晶体结构属于 bcc 空间点阵的合金,主要是 V-Ti、V-Ti-Cr、V-Ti-Mn、V-Ti-Ni 等合金。这些合金的特点及应用方向与镁系储氢合金很相似。

目前研究和已投入使用的储氢合金主要有稀土系、钛系、镁系几类,达到产业化水平的主要是以 LaNi₅ 型为主的 AB₅ 型合金,容量一般为 300~330mAh/g,其他几类合金的活化问题、寿命问题、成本问题都没有完全解决,尚处于实验室研究阶段。LaNi₅ 储氢合金 1969 年由荷兰 Philips 实验室研制开发。LaNi₅ 具有 CaCu₅ 型的六方结构,其点阵常数 $a=0.5017\text{nm}$, $c=0.3987\text{nm}$ 。形成氢化物后仍保持六方晶体结构,但晶格体积膨胀约 23.5%。具有优良的储氢性能,储氢量大约 1.4%(质量分数),适合于室温下应用,国内外学者对 AB₅ 储氢合金做了大量的研究。由于 LaNi₅ 合金的成本高,人们发展了稀土系列的多元合金。为降低成本,用富铈(Ce>40%)混合稀土代替价格昂贵的 La,研制了廉价的 MnNi₅ 储氢合金。MnNi₅ 储氢合金可以在室温,6.07MPa 下吸氢,在 1.31MPa 下分解释放出氢气。但是它的活性条件苛刻,不方便应用。为此,在 MnNi₅ 储氢合金的基础上,通过改变 Mn 的成分或

者通过其余的合金元素 B 而形成 $\text{MnNi}_{5-y}\text{B}_y$ 又开发了多种多元合金。有研究者系统研究了 A 测稀土元素中含 Ce 量对 AB_5 型储氢合金 $\text{La}_{0.8(1-x)}\text{Ce}_x(\text{PrNd})_{0.2}\text{B}_5$ 的结构、热力学性能、电化学性能和动力学性能的影响。结果表明: 含 Ce 量对合金的结构基本上没有明显的影响, 合金的晶胞参数 a 、 c 及晶胞体积与 Ce 的含量的变化呈线性关系; 随着含 Ce 量增加, 合金的吸放氢平台压力升高, 滞后效应减小, 吸氢量减小, 合金氢化物的热力学稳定性变差; 含 Ce 量的变化对合金的电化学活化速度影响很小, 但含 Ce 量的增加可以明显提高合金的放电中值电位, 改善合金的高倍率、高功率放电性能和动力学性能。

3. 储氢材料的应用

储氢合金金属氢化物是一种新型功能材料, 也是一种高密度储能材料, 广泛用于氢的储存、运输, 氢气的分离和冷化。普遍用于合成化学的催化加氢与脱氢、镍氢电池、氢能燃料汽车、用于海水的淡化的金属氢化物压缩机、金属氢化物热泵、空调与制冷, 氢化物热压传感器和传动装置等。储氢材料既可以作为固体储氢介质, 又可以作为镍氢电池的负极活性材料, 是燃料电池与镍氢电池的关键技术之一, 是新能源材料中的一类重要材料。

1) 用于氮气的储存和运输

氢储存是储氢金属氢化物的最基本的应用。金属氢化物储氢密度高, 其原子密度比相同温度、压力条件下的气态氢大 1000 倍。如采用 $\text{TiMn}_{1.5}$ 制成的储氢容器与高压(15MPa)钢瓶和深冷液化储包装置相比, 在储氢摩尔量相等的情况下, 三者的质量比为 1:1.4:0.2, 体积比为 1:4:1.3, 质量小, 体积小, 而且储氢合金储氢无需高压和液氢的低温设施, 节省能源。氢以金属氢化物形式存在于储氢合金中, 安全可靠, 便于氢的运输和传递。金属氢化物储氢装置是一种金属—氢系统反应器, 由于存在氢化反应的热效应, 储氢装置一般为热交换器结构。有固定式和移动式两种类型。移动式储氢装置主要用于大规模储存和输送氢气以及车辆氢燃料箱等供氢场合。

2) 用于合成化学中催化加氢与脱氢

在合成化学中, 储氢合金材料可用于加氢与脱氢反应的催化剂, 反应条件温和, 具有较高的催化活性。例如, Reilly 和 E. Schwab 等先后试验了 TiFe 及 TiRu 合金在合成氨反应中的催化作用。实验表明 TiFe 合金具有良好的催化活性, 特别是在 TiFe 合金中加入少量 Ru 可使 TiFe 的活性提高 5 倍, 活化能从 62J/mol 降至 38J/mol。

3) 用于储氢合金电极材料

20 世纪 70 年代, Justi 等发现 LaNi_5 和 TiNi 系储氢合金不仅具有阴极储氢能力, 而且对氢的阳极氧化也有催化作用。当时由于材料本身性能方面的原因, 未能使储氢合金作为电池负极的新材料而走向实用化。近年来, 由于对多元储氢合金电极材料的进一步研究开发, 使 LaNi_5 基多元储氢合金在循环使用寿命方面获得突破, 从而使金属氢化物电极替代镍-镉电池的镉负极组, 并且镍-氢化物电池进入了大规模产业化。镍-氢化物电池与传统的镍-镉电池相比, 具有高能量密度, 为镍-镉电池的 1.5~2.0 倍, 耐过充, 放电能力强, 无重金属镉对人体的危害, 被誉为“绿色电池”。此外, 镍金属氢化物电池能量密度是铅酸电池的 2 倍, 抗振、低温性能好, 已成为电动汽车用大型电池的首选电源之一, 在未来主战坦克蓄电池发展过程中也具有广阔的应用前景。镍金属氢化物电池在欧、美、日都已投入生产, 年产量上亿只, 中国批量生产的镍金属氢化物电池的性能也已达到国际公认的水平。

镍金属氢化物电池已经成为储氢合金目前最具有经济价值的应用方向。

4) 热泵、空调及热储存

把热从低温物体输送到高温物体的装置称为热泵。热泵启动时,高温物体会逐渐升温,低温物体的温度会逐渐降低,因此,热泵既有供热的作用,又有制冷的功能。储氢合金吸—放氢时伴随着巨大的热效应,发生热能—化学能的相互转换,其可逆性好,反应速度快,是一种特别有效的蓄热和热泵介质。储氢合金储热能是一种化学储能方式,热能经长期储存后没有损失。从热力学角度分析,热泵的热效率比使用化石燃料高。氢化物热装置可利用废热和太阳能等低品位的热源驱动工作,它属于气固相作用,无腐蚀、无运动部件(因而无磨损、无噪声);系统工作温度范围大,工作温度可调,不存在氟里昂对大气臭氧层的破坏作用,可达到制冷—采暖双效的目的。储氢合金氢化物热泵属于化学反应型热泵,其核心是金属与氢之间的可逆反应,利用这种可逆反应的反应热,进行热能的转换、储存和交换。同温度下分解压不同的两种氢化物组成热力学循环系统,使两种氢化物分别处于吸氢(放热)和放氢(吸热)状态,利用它们的平衡压差来驱动氢气流动,从而利用低品位热源来进行储热、采暖、空调和制冷。图 10.7 示出了热泵系统的工作过程示意。

5) 氢能汽车

氢能汽车是一种完全以氢气为燃料代替汽油的新型汽车。它不存在环境污染问题,具有良好的发展前景。目前开发的氢能汽车主要有三种类型:直接燃烧氢的储氢罐型、利用镍氢电池的电动型以及以燃料电池为动力的燃料电池型。目前使用稀土系和钛系以及钛铁锰储氢合金,1m³氢气可行驶 5km~6km。德国奔驰公司已成功试制用钛铁储氢合金代替汽油箱的氢能汽车,并反复进行了公路实地试车。美国 Ovensic 电池公司也将镍金属氢化物电池用于电动汽车,充电一次,可行驶 350km,平均时速为 90km,最高速度可达 160km。

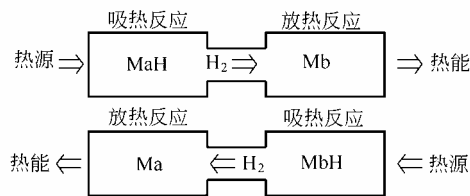


图 10.7 热泵系统工作原理图

10.2.4 非晶态合金

通常情况下,金属及合金在从液体凝固成固体时,原子总是从液体的混乱排列转变成整齐的排列,即成为晶体。但是,如果以极高速度使熔融状态的合金冷却,原子来不及整齐排列便被冻结住了,凝固后的合金原子排列方式是混乱的,呈玻璃态,这就是非晶态合金。非晶态合金与金属相比,成分基本相同,但结构不同,引起二者在性能上的差异。非晶态合金俗称“金属玻璃”。

自 20 世纪 50 年代开始,人们便从沉积膜和电镀膜上了解到存在有非晶态的金属及合金,在 1960 年美国加州理工学院的 P. 杜威兹教授在研究 Au-Si 二元合金时,发现了用激冷的办法从液态获得非晶态共晶成分的金硅合金。但当时的试样仅仅是薄膜或几百毫克的薄片,而且成分极为有限,所以在其后 10 年间没有取得应有的进展。1970 年提出了连续

激冷法,使多种合金的线状和板状非晶态金属材料的制造成为可能,以后非晶态的基础研究和应用研究都得到了迅速进展。其后,通过以日本和美国为中心进行的基础研究,接连不断地发现了非晶态材料的超耐腐蚀性、高磁导率、恒弹性、低热膨胀性、高磁致伸缩等各种特性。同时,通过改进制造方法,已能制造宽度较大的板材。

1. 非晶态合金的结构

研究非晶态材料结构所用的实验技术目前主要沿用分析晶体结构的方法,其中最直接、最有效的方法是通过散射来研究非晶态材料中原子的排列状况。由散射实验测得散射强度的空间分布,再计算出原子的径向分布函数,然后,由径向分布函数求出最近邻原子数及最近原子间距离等参数,依照这些参数,描述原子排列情况及材料的结构。目前分析非晶态结构最普遍的方法是 X 射线衍射及电子衍射,中子衍射方法也开始受到重视。近年来还发展了用扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)的方法研究非晶态材料的结构。这种方法是根据 X 射线在某种元素原子的吸收限附近吸收系数的精细变化,来分析非晶态材料中原子的近程排列情况。EXAFS 和 X 射线衍射法相结合,对于非晶态结构的分析更为有利。

在理论上通常把非晶态材料中原子的排列情况模型化,其模型可分为连续模型(如连续无规网络模型、硬球无规密堆模型)和不连续模型(如微晶模型、聚集团模型)等。

1) 微晶模型

该模型认为非晶态材料是由“晶粒”非常细小的微晶粒组成。从这个角度出发,非晶态结构和多晶体结构相似,只是“晶粒”尺寸只有几十纳米到几百纳米。微晶模型认为微晶内的短程有序结构和晶态相同,但各个微晶的取向是杂乱分布的,形成长程无序结构。从微晶模型计算得出的分布函数和衍射实验结果定性相符,但细节上(定量上)符合得并不理想。此外,微晶模型用于描述非晶态结构中原子排列情况还存在许多问题,使人们渐渐对其持否定态度。

2) 拓扑无序模型

该模型认为非晶态结构的主要特征是原子排列的混乱和随机性,强调结构的无序性,而把短程有序看作是无序堆积时附带产生的结果。在这一前提下,拓扑无序模型有多种形式,主要有无序密堆硬球模型和随机网络模型。

2. 非晶态合金的特性

如前所述,非晶态合金的结构特点是不存在晶体结构那样的原子的长程规则排列。例如,将液态金属瞬间冻结,即成为近于凝固态的结构,称为致密无序堆积结构。如果用二维模型来描述的话,如图 10.8 所示的结构。与晶态相比较便可以看出,非晶态结构的间隙多,从小范围内看是不均质的,但从大范围来看则是更为均质而且是各向同性的。与此相反,晶态是因方向不同而致密性各异(晶体的各向异性),是各向异性结构。此外,由于是晶体的缘故,易于形成空位,位错等晶格缺陷和晶界。因此,用电子显微镜来观察时,在非晶态合金中看不到组织,进行 X 射线衍射也不见有尖锐的峰值。因此非晶态合金的主要特性包括以下几点。

1) 高强韧性

非晶合金具有极高的强度和硬度,其强度远超过晶态的高强钢,韧性也明显高于传统的钢铁材料,压缩变形时,压缩率可达 40%,轧制压率可达 50% 以上而不产生裂纹;弯曲

时可以弯至很小曲率半径而不折断。非晶态合金变形和断裂的主要特征是不均匀变形, 变形集中在局部的滑移带内, 使得在拉伸时由于局部变形量过大而断裂, 所以伸长率很低, 但同时其他区域几乎没有发生变形。在改变应力状态的情况下, 可以达到高的变形率(如压缩)。非晶态合金可以作为复合材料增强体, 如制作钓鱼竿等, 其高强度、高硬度和高韧性可以被利用制作轮胎、传送带、水泥制品及压管道的增强纤维。国外已经把块状非晶合金应用于高尔夫球拍和微型齿轮, 非晶合金丝材还可用在结构零件中, 起强化作用。另外, 非晶合金具有优良的耐磨性, 再加上它们的磁性, 可以制造各种磁头。

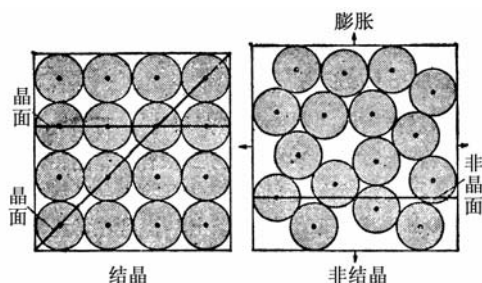


图 10.8 晶态与非晶态原子排列的二维模型图

2) 优良的磁性

与传统的金属磁性材料相比, 由于非晶合金原子排列无序, 不存在磁晶各向异性, 因而易于磁化, 而且没有位错、晶界等晶体缺陷, 故磁导率、饱和磁感应强度高、矫顽力低、损耗小, 是优良的软磁材料。代替硅钢、坡莫合金(铁镍合金)和铁氧体等作为变压器铁心、互感器、传感器等, 可以大大提高变压器效率, 缩小体积、减小质量、降低能耗。非晶合金的磁性实际上是迄今为止非晶合金应用的主要方面。和其他磁性材料相比, 非晶合金具有很宽的化学成分范围, 而且即使同一种材料, 通过不同的后续处理能够很容易地获得所需要的不同磁性能。所以非晶合金的磁性能是非常灵活的, 选择余地很大, 为电力电子元器件的选材提供了方便。

3) 良好的耐蚀性能

晶态金属材料中, 耐蚀性较好的是不锈钢。但不锈钢在含有侵蚀性离子(如卤素离子)的溶液中, 一般要发生点腐蚀和晶间腐蚀。非晶态合金在中性盐溶液和酸性溶液中的耐蚀性要比不锈钢好得多。非晶态合金的耐蚀性主要是由于生产过程中的快冷, 导致扩散来不及进行, 所以不存在第二相, 组织均匀; 其无序结构中不存在晶界, 位错等缺陷; 非晶态合金本身活性很高, 能够在表面迅速形成均匀的钝化膜, 阻止内部进一步腐蚀。目前对耐蚀性能研究较多的是铁基、镍基、钴基非晶态合金, 其中大都含有铬。利用非晶态合金的耐蚀性, 用其制造耐腐蚀管道、电池的电极、海底电缆屏蔽、磁分离介质及化工用的催化剂、污水处理系统中的零件等都已达到实用阶段。

4) 其他性能及应用

非晶态材料在室温电阻率较高, 比一般晶态合金高 2~3 倍, 而且电阻率与温度之间的关系也与晶态合金不同, 变化比较复杂, 多数非晶态合金具有负的电阻温度系数。此外, 非晶态合金还具有良好的催化特性及具有超导电性。

总之, 非晶态材料是一种大有前途的新材料, 但也有不如人意之处。其缺点主要表现

在由于采用急冷法制备材料,使其厚度受到限制。此外在热力学上的不稳定性,使得受热时有晶化倾向。

10.2.5 智能材料

所谓智能材料(Intelligent Materials)就是同时具有感知功能即信号感受功能(传感器的功能)、自己判断并自己作出结论的功能(情报信息处理机的功能)和自己指令并自己进行行动功能(执行机构的功能)的材料。其比较全面、确切地概念是“智能材料与结构系统”,是指在材料或结构中植入传感器、信号处理器、通信与控制器及执行器,使材料或结构具有自诊断、自适应,甚至损伤自愈合等某些智能功能与生命特征。这是日本高本俊宜教授将信息科学融合于材料物性和功能的一种材料新构思。智能材料已被用于一些重要的工程和尖端技术领域。如建筑、桥梁、水坝、电站、飞行器等的状态监督、振动、形状的自我调节、损伤的自愈合等。

纵观材料的发展,经历了松散(discrete)型如金属材料、无机非金属材料和高分子材料,到复合(composite)和杂化(hybrid)型如金属基、陶瓷基和高分子复合材料及生物杂化材料,进而为异种材料间不分界的整体化融合(monolithic)型材料。而智能材料则是受集成电路技术启迪而构思的三维组件模式的融合型材料,是在原子、分子水平上进行材料控制,于不同的层次上赋予自检测(传感功能)、自判断、自结论(处理功能)和自指令、自执行(执行功能)所设计出的新材料。众所周知,细胞为生物体材料的基础,而细胞本身就是具有传感、处理和执行三种功能的融合材料,故它可作为智能材料的蓝本。智能材料的构想来源于仿生(仿生就是模仿大自然中生物的一些独特功能制造人类使用的工具,如模仿蜻蜓制造飞机等),使它成为具有类似于生物的各种功能的“活”的材料。因此智能材料必须具备感知、驱动和控制这三个基本要素。

材料的自愈合(又称自修复)是智能材料的另一主题。一般而言,金属材料在使用过程中,一旦发生了疲劳损伤,就意味着被淘汰更换,没有生物体的自预感及恢复功能。通过特殊处理,赋予其损伤预警功能并能使损伤处得到修复,材料就具有了“智能”特征。例如,将硼微粒复合到铝合金中,合金破坏时由它发射声波,用声发射器接收该信号,并随即发出预警;在损伤修复方面,对已发生疲劳的低碳钢,通以强脉冲电流,使其局部结构状态改变,达到疲劳寿命延长一个数量级的优异效果。又如,制备钼时,添加弥散分布的 ZrO_2 粒子(粒径约 50nm),金属内一旦形成微裂纹,在裂纹尖端产生的应力集中,将诱发 ZrO_2 粒子相变,吸收部分能量,并伴随有体积膨胀,从而抑制裂纹发展,使材料的断裂韧性增加。

1. 智能材料的特征

智能材料是材料的多功能复合和材料的仿生设计,所以智能材料系统具有或部分具有如下的智能功能和生命特征。

① 传感功能(sensor):能够感知外界或自身所处的环境条件,如负载、应力、应变、振动、热、光、电、磁、化学、核辐射等的强度及其变化。

② 反馈功能(feedback):可通过传感网络,对系统输入与输出信息进行对比,并将其结果提供给控制系统。

③ 信息识别与积累功能：能够识别传感网络得到的各类信息并将其积累起来。

④ 响应功能：能够根据外界环境和内部条件变化，适时动态地作出相应的反应，并采取必要行动。

⑤ 自诊断能力(self-diagnosis)：能通过分析比较系统目前的状况与过去的情况，对诸如系统故障与判断失误等问题进行自诊断并予以校正。

⑥ 自修复能力(self-recovery)：能通过自繁殖、自生长、原位复合等再生机理，来修补某些局部损伤或破坏。

⑦ 自调节能力(self-adjusting)：对不断变化的外部环境和条件，能及时地自动调整自身结构和功能，并相应地改变自己的状态和行为，从而使材料系统始终以一种优化方式对外界变化作出恰如其分的响应。

2. 智能材料的构成

一般来说智能材料由基体材料、敏感材料、驱动材料和信息处理器四部分构成。

① 基体材料：基体材料担负着承载的作用，一般宜选用轻质材料。一般基体材料首选高分子材料，因为其质量小、耐腐蚀，尤其具有黏弹性的非线性特征。其次也可选用金属材料，以轻质有色合金为主。

② 敏感材料：敏感材料担负着传感的任务，其主要作用是感知环境变化(包括压力、应力、温度、电磁场、pH 等)。常用敏感材料如形状记忆材料、压电材料、光纤材料、磁致伸缩材料、电致变色材料、电流变体、磁流变体和液晶材料等。

③ 驱动材料：因为在一定条件下驱动材料可产生较大的应变和应力，所以它担负着响应和控制的任务。常用有效驱动材料如形状记忆材料、压电材料、电流变体和磁致伸缩材料等。可以看出，这些材料既是驱动材料又是敏感材料，显然起到了身兼二职的作用，这也是智能材料设计时可采用的一种思路。

④ 其他功能材料：包括导电材料、磁性材料、光纤和半导体材料等。

3. 智能材料的分类

由于用于智能材料的材料种类不断扩大，所以智能材料的分类也只能是粗浅的，分类方法也有多种，一般若按功能来分可以分为光导纤维、形状记忆合金、压电、电流变体和电(磁)致伸缩材料等。若按来源来分，智能材料可以分为金属系智能材料、无机非金属系智能材料和高分子系智能材料。金属系智能材料主要有形状记忆合金和形状记忆复合材料两大类；无机非金属系智能材料在电流变体、压电陶瓷、光致变色和电致变色材料等方面发展较快；高分子系智能材料的范围很广泛，作为智能材料的刺激响应性高分子凝胶的研究和开发非常活跃，其次还有智能高分子膜材、智能高分子粘合剂、智能型药物释放体系和智能高分子基复合材料等。

4. 智能材料的应用

由于智能材料结构不仅像一般功能材料一样可以承受载荷，而且它还具有了其他材料所不具备的功能，即能感知所处的内外部环境变化，并能通过改变其物理性能或形状等做出响应，借此实现自诊断、自适应、自修复等功能。使得其应用领域非常广阔，在军事领域中，智能材料的应用主要涉及以下几个方面：智能蒙皮(例如光纤作为智能传感元件用于

飞机机翼的智能蒙皮中, 或者在武器平台的蒙皮中植入传感元件、驱动元件和微处理控制系统制成的智能蒙皮, 可用于预警、隐身和通信)、结构监测和寿命预测(用于实时测量结构内部的应变、温度、裂纹, 探测疲劳和受损伤情况, 从而能够对结构进行监测和寿命预测)、减振降噪(用于航空、航天系统可以消除系统的有害振动, 减轻对电子系统的干扰, 提高系统的可靠性)等。在现代医学上, 智能材料用于人造肌肉、人造皮肤、抗癌等方面。此外在主动结构声控和主动震动控制方面也获得了应用。

10.2.6 梯度功能材料

随着现代科学技术的发展, 对材料性能的要求越来越苛刻。例如, 当航天飞机往返大气层, 飞行速度超过 25 个马赫数时, 其表面温度高达 2000°C , 而其燃烧室内燃烧气体温度可超过 2000°C , 燃烧室的热流量大于 $5\text{MW}/\text{m}^2$, 其空气入口的前端热通量达 $50\text{MW}/\text{m}^2$ 。对于如此巨大的热量必须采取冷却的措施, 一般将用做燃料的液氢作为强制冷却的制冷剂, 此时燃烧室内外温差大于 1000°C 。传统的金属材料具有强度高、韧性好等优点, 但在高温和腐蚀环境下却难以胜任, 无法满足这种苛刻的使用环境; 而陶瓷具有耐高温、抗腐蚀等特点, 但却具有难以克服的脆性; 金属与陶瓷复合材料在高温环境中使用时, 由于两者的热膨胀系数相差较大, 往往在金属和陶瓷的界面处产生较大的热应力, 导致出现剥落或龟裂现象而使材料失效。为了有效解决此类极端条件下常规耐热材料的不足, 日本学者新野正之、平井敏雄和渡边龙三人于 1987 年首次提出了金属和陶瓷二者梯度化结合这一新奇想法。梯度功能材料的提出, 引起了世界各国的普遍重视, 美国、前苏联、法国和英国等许多国家相继开展了研究。

所谓梯度材料, 严格意义上讲, 应该称作“梯度功能复合材料”(Functionally Gradient Materials, FGM), 又称倾斜功能材料, 依据使用要求, 选择使用两种不同性能的材料, 采用先进的材料复合技术, 使中间部分的组成和结构连续地呈梯度变化, 内部不存在明显的界面, 从而使材料的性质和功能, 沿厚度方向也呈梯度变化的一种新型复合材料。这种复合材料的显著特点是克服了两材料结合部位的性能不匹配因素, 同时, 材料的两侧具有不同的功能。其研究开发最早始于 1987 年日本科学技术厅的一项“关于开发缓和热应力的梯度功能材料的基础技术研究”计划, 制备出一系列不同体系的厚 $1\text{mm}\sim 10\text{mm}$, 直径 30mm 的梯度功能材料。

1. 梯度功能材料的特点和分类

与宏观均质复合材料相比, 如图 10.9 所示梯度功能材料的成分和结构在每一处都是有控制地连续改变的。其特点是构成材料的组成、显微结构不仅是连续分布、适应环境, 而且是可以控制的。以航天飞机用的超耐热材料构件为例, 在承受高温的表面, 设计和配置耐高温陶瓷; 在与冷却气体接触的表面, 设计采用导热性和强韧性良好的金属; 而在两个表面之间, 采用先进的材料复合技术, 通过控制金属和陶瓷的相对组成及组织结构, 使其无界面地、连续地变化, 就得到一种呈梯度变化的材料。从陶瓷过渡到金属的过程中, 耐热性逐渐降低, 强度逐渐升高, 在材料中部热应力达到最大值, 从而实现热应力缓和功能。鉴于 FGM 具有组成和显微结构连续变化、适应环境和可设计性的特点, 其应用领域已从航空航天拓展到核能、生物医学、机械、石油化工、信息、民用及建筑等其他诸多领域,

其组成也由金属-陶瓷发展成为金属-合金、非金属-非金属、非金属-陶瓷、高分子膜(I)-高分子膜(II)等多种组合,种类繁多。

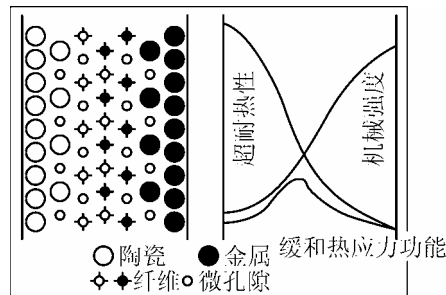


图 10.9 梯度功能材料

从材料的组合方式来看,梯度功能材料可分为金属/陶瓷、陶瓷/陶瓷以及陶瓷/塑料等多种结合方式。从组成变化来看,梯度功能材料可分为三类:梯度功能整体型(组成从一侧到另一侧呈梯度渐变的结构材料),梯度功能涂覆型(在基体材料上形成组成渐变的涂层)和梯度功能连接型(粘接两个基体间的界面层呈梯度变化)。

2. 梯度功能材料的设计、制备和评价

(1) 梯度材料的设计。首先根据材料的实际使用要求,进行材料内部组成和结构的梯度分布设计。在设计时,以知识库为基础选择可供合成的材料组成和制备技术,然后选择表示梯度变化的分布函数,并以材料基本物性数据库为依据进行功能(温度、热应力等)的解析计算,最后将最优设计方案提交材料合成部门。

(2) 梯度材料的合成或制备。根据材料设计的结果,采用适当的方法制备出符合实际应用目标的 FGM。制备出的 FGM 可以是金属-金属、金属-陶瓷、非金属-非金属、非金属-陶瓷等。功能梯度材料制备的关键是控制材料结构,使组成和显微结构按照要求逐渐变化。目前 FGM 的制备方法主要有气相沉积法、粒子排列法和电沉积法。气相沉积法包括化学气相沉积法(CVD)和物理气相沉积法(PVD)。CVD 法通过控制反应气控制材料的梯度,用此法已制备出 SiC-C、C-Si 等 FGM。PVD 法通过金属源加热蒸发,并控制氧、氮和碳化物反应气体的流量来控制材料的梯度。用 PVD 法已制备出了 Ti-TiN、Ti-TiC、Cr-CrN 等 FGM。粒子排列法可分为粒子排列烧结法、等离子喷涂法和自蔓延高温合成等类型。粒子排列烧结法是使金属和陶瓷粉末的组成符合最佳梯度分布,压实后烧结即可制得 FGM。等离子喷涂法是通过控制喷枪的送粉量来控制材料的梯度组成。自蔓延合成是先将原料用积层法制好,然后局部点火,自行完成整个制备过程。电沉积法是利用电镀原理,通过改变镀液流速,电流密度或粒子浓度来制备 FGM。

(3) 梯度材料的特性评价。由于其性能沿厚度方向变化及功能的多样性,很难采用传统的测试方法来评价其性能。因此需要建立准确评价 FGM 特性的一整套标准化试验方法,并将有关测试结果及时反馈回材料设计部门建立 FGM 特性数据库。

从发展趋势来看,功能梯度材料的研究已从最初的概念设计、基础研究和原理性演示,逐步走向把实验室成果向实用化方向转化和推进。今后 FGM 的研究仍以材料设计、合成和评价为中心,不断完善设计、评价系统,针对具体目标合成大规模的实用材料。

3. 梯度功能材料的应用

由于特殊的内部结构所表现出的特殊优越性能,梯度功能材料在航天工业、能源工业、电子工业、光学工业、化学工程和生物医学工程等领域具有重要的应用。

(1) 航空航天材料和核反应堆材料。梯度功能材料主要应用于航天工业。航天飞机在往返大气层的过程中,机头的前段和机翼的前沿处于高温状态。过去航天飞机采用以陶瓷为主组合成的复合材料防热系统,除了重复使用性差外,整个系统的可靠性也存在很大的问题。采用金属/陶瓷结合的梯度材料作为核反应堆材料,能消除热传递及热膨胀引起的应力,解决内层容易剥离的问题,有望替代金属/陶瓷复合材料。

(2) 生物医学材料。将羟基磷灰石陶瓷(HA)和钛或 Ti6Al-4V 合金组成的梯度功能材料可作为仿生性人工关节和牙齿。用梯度功能材料制成的人工牙齿齿根的外表面是布满微孔的磷灰石陶瓷,内部由钛或其合金构成。因为 HA 是生物相容性优良的生物活性陶瓷,钛及其合金是生物稳定性和亲和性好的高强度材料,采用烧结法将它们制成含有 HA 陶瓷涂层的钛基材料(HA-G-Ti),特别适于植入人体,在满足生物相容性的同时提供一定的支撑强度。

(3) 电子材料。电子仪器日趋轻量化、高密度化和微型化,迫切需要电子元器件的基板一体化、二维及三维复合型电子产品。梯度功能材料制造技术非常适合于制造此类电子产品,通过控制基板和电子元件之间的倾斜组成可有效地解决两者易分离的固有缺陷,达到提高电子产品性能的目的。例如,压电陶瓷(PZT)广泛用于制造超声波振子、陶瓷滤波器等电子元件,但其在温度稳定性和失真振荡方面存在问题。通过调整材料的组成,使其梯度化,就能使压电系数和温度系数等性能得到最恰当的分配,提高压电器件的性能和寿命。此外还用于异质结半导体材料 and 高温超导材料等。

(4) 光学工程。在光学领域,梯度功能材料典型的例子是梯度折射率光导纤维。传统的光纤是由光纤芯和外套两部分构成的,纤芯的折射率较高,外套有机纤维的折射率较低,利用光束在玻璃/纤维的界面处产生全反射达到远距离传输的目的。梯度折射率光纤在折射率的分布上具有独特之处,即玻璃纤芯的折射率随纤芯半径的增加而梯度化减少,这种光纤始终由光纤的芯轴来引导,减少了传输过程中的光信号损失。梯度折射率光纤比传统的复合光纤具有优越性,传输的光频带宽且距离远,适于大容量高密度远距离的光学信号传输。

10.3 纳 米 材 料

1959 年,美国著名物理学家、诺贝尔物理学奖获得者费因曼教授(R. P. Feynman)曾指出:“如果有一天人类能够按意志安排一个原子和分子,那将会产生什么奇迹?”今天,这个美好的愿望已经成为现实,目前,人类已经能够制备出包括有几十个到几万个原子的纳米颗粒,并把它们作为基本单元构造一维量子线、二维量子面和三维纳米固体,创造出相同物质传统材料完全不具备的奇特性能,这就是面向 21 世纪的纳米科学技术。近 20 年以来,人类已经发现,在微观到宏观的中间物质出现了许多既不同于宏观物质,也不同于微观体系的奇异现象,这就是现在迅速发展的纳米科学技术(Nano Science and Technology)。

纳米材料的研究最初源于 19 世纪 60 年代对胶体微粒的研究, 20 世纪 60 年代后, 研究人员开始有意识的通过对金属纳米微粒的制备和研究来探索纳米体系的奥秘。1984 年, 德国萨尔布吕肯的格莱特(Gleiter)教授把粒径为 6nm 的金属铁粉原位加压制成世界上第一块纳米材料, 开创纳米材料学之先河。20 世纪 90 年代以来, 准一维纳米材料的研制一直是纳米科技的前沿领域。目前, 美国在合成、化学和生物方面处于领先, 日本在器件和结构方面具有优势, 欧洲在弥散、涂覆和新型仪器方面实力较强。

“纳米”(nanometer)是一种度量单位, 1 纳米为百万分之一毫米, 即 1 毫微米, 也就是十亿分之一米, 约相当于 45 个原子串起来那么长。纳米结构通常是指尺寸在 100 纳米以下的微小结构。所谓纳米材料, 是指粒子尺寸在纳米量级(1nm~100 nm)的超细材料, 又被称为超细粉体。其纳米基本单元的颗粒或晶粒尺寸至少在一维上小于 100nm, 且必须具有与常规材料截然不同的光、电、热、化学或力学性能的一类材料体系。纳米材料的奇异性是由于其构成基本单元的尺寸及其特殊的界面、表面结构所决定的。如果按维数, 纳米材料的基本单元可以分为以下三类: 零维指在空间三维尺度均在纳米尺度, 如纳米尺度颗粒、原子团簇等; 一维指在空间中有二维尺度处于纳米尺度, 如纳米丝、纳米棒、纳米管等; 二维指在空间中有一维处于纳米尺度, 如超薄膜、超晶格等。因为这些单元往往具有量子性质, 故零维、一维和二维的基本单元又有量子点、量子线和量子阱之称。

10.3.1 纳米材料的分类

纳米材料的分类方法很多, 按其结构可分为: 晶粒尺寸在三个方向都在几个纳米范围内的称为三维纳米材料; 具有层状结构的称为二维纳米材料; 具有纤维结构的称为一维纳米材料; 具有原子簇和原子束结构的称为零维纳米材料(见图 10.10)。按化学组成可分为纳米金属、纳米晶体、纳米陶瓷、纳米玻璃、纳米高分子、纳米复合材料等。按材料物性可分为纳米半导体、纳米磁性材料、纳米非线性材料、纳米铁电体、纳米超导材料、纳米热电材料等。按材料用途可分为纳米电子材料、纳米生物医用材料、纳米敏感材料、纳米光电材料、纳米储能材料等。

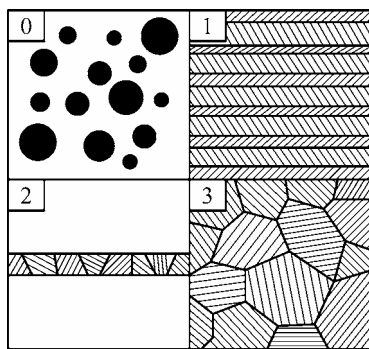


图 10.10 4 种纳米材料结构示意图

10.3.2 纳米材料的特性

纳米材料具有特殊的结构, 由于组成纳米材料的超微粒尺度属纳米量级, 这一量级大大接近于材料的基本结构——分子甚至于原子, 其界面原子数量比例极大, 一般占总原子数的 50%左右, 纳米微粒的微小尺寸和高比例的表面原子数导致了它的量子尺寸效应和其

他一些特殊的物理性质。不论这种超微颗粒由晶态或非晶态物质组成，其界面原子的结构都既不同于长程有序的晶体，也不同于长程无序、短程有序的类似气体固体结构，因此，一些研究人员又把纳米材料称之为晶态、非晶态之外的“第三态固体材料”。

1. 基本物理效应

1) 小尺寸效应

当超细微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件将被破坏，非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减少，导致声、光、电磁、热力学等物性呈现新的小尺寸效应。小尺寸效应的表现首先是纳米微粒的熔点发生改变，普通金属金的熔点是 1337K，当金的颗粒尺寸减小到 2nm 时，金微粒的熔点降到 600K；纳米银的熔点可降低到 100℃。

由于纳米微粒的尺寸比可见光的波长还小，光在纳米材料中传播的周期性被破坏，其光学性质就会呈现与普通材料不同的情形。光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移，磁有序态向无序态转变等，例如，金属由于光反射显现各种颜色，而金属纳米微粒都呈黑色，说明它们对光的均匀吸收性、吸收峰的位置和峰的半高宽都与粒子半径的倒数有关。利用这一性质，可以通过控制颗粒尺寸制造出具有一定频宽的微波吸收纳米材料，可用于微波屏蔽、隐形飞机等。

2) 表面效应

表面效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比。纳米微粒尺寸小，表面能高，位于表面的原子占相当大的比例，随着粒径的减小，表面原子数迅速增加，原子配位不足和高的表面能，使这些表面原子具有高的活性，极不稳定，很容易与其他原子结合。配位越不足的原子，越不稳定，极易转移到配位数多的位置上，表面原子遇到其他原子很快结合，使其稳定化，这就是活性原因。这种表面原子的活性，不但引起纳米粒子表面输送和构型的变化，同时也会引起表面电子自旋构象和电子能级的变化，例如，化学惰性的金属铂在制成纳米微粒后也变得不稳定，使其成为活性极好的催化剂，金属纳米粒子在空中会燃烧，无机的纳米粒子暴露在空气中会吸附气体，并与气体进行反应。

3) 量子尺寸效应

是指粒子尺寸下降到极值时，体积缩小，粒子内的原子数减少而造成的效应。日本科学家久保(Kubo)给量子尺寸下的定义是：当粒子尺寸降到最小值时，出现费米能级附近的电子能级由准连续变为不连续离散分布的现象，以及纳米半导体存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级而使能隙变宽的现象，这时就会出现明显的量子效应，导致纳米微粒的磁、光、声、热、电等性能与宏观材料的特性有明显的不同。例如，纳米微粒对于红外吸收表现出灵敏的量子尺寸效应；共振吸收的峰比普通材料尖锐得多；比热容与温度的关系也呈非线性关系。此外，微粒的磁化率、电导率、电容率等参数也因此具有特有的变化规律。例如，金属普遍是良导体，而纳米金属在低温下都是呈现电绝缘体， PbTiO_3 、 BaTiO_3 和 SrTiO_3 通常情况下是铁电体，但它们的纳米微粒是顺电体；无极性的氮化硅陶瓷，在纳米态时却会出现极性材料才有的压电效应。

4) 宏观量子隧道效应

微观粒子具有穿越势垒的能力称为隧道效应。纳米粒子的磁化强度等也具有隧道效应，它们可以穿越宏观的势垒而产生变化，这被称为纳米粒子的宏观量子隧道效应。它的研究

对基础研究及实际应用都具有重要意义,它限制了磁盘等对信息存储的极限,确定了现代微电子器件进一步微型化的极限,由于纳米材料本身所具有的这些基本特性使它的应用领域十分广阔。

2. 扩散及烧结性能

由于在纳米结构材料中有着大量的界面,这些界面为原子提供了短程扩散途径,因此纳米结构材料具有较高的扩散率,使一些通常较高温度才能形成的稳定或介稳相在较低温度下就可以存在,另外也可使纳米结构材料的烧结温度大大降低(所谓烧结温度是指把粉末先加压成形,然后在低于熔点的温度下使这些粉末互相结合,密度接近于材料的理论密度的温度)。

3. 超塑性

材料在特定条件下可产生非常大的塑性变形而不断裂的特性被称为超塑性(通常指在拉伸情况下)或超延展性(轧制条件下)。对于金属或陶瓷多晶材料,其产生条件是高温(通常高于熔点的一半)和稳定的细晶组织。超塑性是指在断裂前产生很大的伸长量,其机制目前还在争议之中,但从实验现象中可以得出晶界和扩散率在这一过程中起着重要作用。如陶瓷材料在高温时具有超塑性,可以通过使晶粒的尺寸降到纳米级来实现其室温超塑性。

4. 力学性能

由于纳米晶体材料有很大的表面积/体积比,杂质在界面的浓度便大大降低,从而提高了材料的力学性能。由于纳米材料晶界原子间隙的增加和气孔的存在,使其弹性模量减小了 30% 以上。此外,由于晶粒减小到纳米量级,使纳米材料的强度和硬度比粗晶材料高 4~5 倍。与传统材料相比,纳米结构材料的力学性能有显著的变化,一些材料的强度和硬度成倍的提高,这方面还没有形成比较系统的理论。

5. 光学性能

纳米金属粉末对电磁波有特殊的吸收作用,可作为军用高性能毫米波隐形材料、红外线隐形材料和结构式隐形材料以及手机辐射屏蔽材料。

6. 电学性能

由于晶界上原子体积分数的增大,纳米材料的电阻高于同类粗晶材料。纳米半导体的介电行为(介电常数、介电损耗)及压电特性同常规的半导体材料有很大的不同。如纳米半导体材料的介电常数随测量频率减少呈明显上升趋势,另外其界面存在大量的悬键,导致其界面电荷分布发生变化,形成局域电偶极矩。

7. 磁学性质

由于改变原子间距可以影响材料的铁磁性,因此纳米材料的磁饱和量 M_s 和铁磁转变温度将降低,如 6nm Fe 的 M_s 为 $130 \text{ cm} \cdot \mu\text{g}^{-1}$,而正常 $\alpha\text{-Fe}$ 多晶材料为 $220 \text{ cm} \cdot \mu\text{g}^{-1}$,Fe 基金属玻璃态为 $215 \text{ cm} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ 。纳米材料另一个重要的磁学性质是磁(致)热的(magnetocaloric)效应,指的是如果在非磁或弱磁基体中包含很小的磁微粒,当其处于磁场中时,微粒的磁旋方向会与磁场相匹配,因而增加了磁有序性,降低了自旋系统的磁熵。如果此过程是绝

热的，自旋熵将随晶格熵的增加而减小，且样品温度升高，这是一个可逆过程。

8. 其他性质

纳米材料的比热大于同类粗晶和非晶材料， C_p 的增加与界面结构有关，界面结构越开放， C_p 的增加幅度就越大，这是由于界面原子耦合变弱的结果。由于纳米材料原子在其晶界上高度弥散分布，因此纳米材料的弥散性要强于同类单晶或多晶材料，这对诸如材料的蠕变等一系列性质有着重要的影响。近年来报道了一些纳米材料的腐蚀行为。由于纳米材料具有精细晶粒和均匀结构，因此纳米材料受到的是均匀的腐蚀，而粗晶材料多为晶界腐蚀。

10.3.3 纳米材料的应用

有科学家预言，在 21 世纪纳米材料将是“最有前途的材料”，纳米技术甚至会超过计算机和基因学，成为“决定性技术”。

纳米材料高度的弥散性和大量的界面为原子提供了短程扩散途径，导致了高扩散率，其对蠕变、超塑性有显著影响，并使有限固溶体的固溶性增强、烧结温度降低、化学活性增大、耐腐蚀性增强(受均匀腐蚀而不同于粗晶材料的晶界腐蚀)。因此，纳米材料表现出的力、热、声、光、电、磁性等，往往不同于该物质在粗晶状态时表现的性质。与传统粗晶材料相比，纳米材料具有高强度和硬度、高扩散性、高塑性和韧性、低密度、低弹性模量、高电阻、高比热容、高热膨胀系数、低热导率及强软磁性能。可应用于高力学性能环境、光热吸收、非线性光学、磁性记录、特殊导体、分子筛、超微复合材料、催化剂、热交换材料、敏感元件、烧结助剂、润滑剂等领域。

1. 传感器方面的应用

由于纳米材料具有大的比表面积、高的表面活性及与气体相互作用强等原因，纳米微粒对周围环境十分敏感，如光、温、气氛、湿度等，因此可用作各种传感器，如温度、气体、光、湿度等传感器。

2. 催化方面的应用

纳米微粒由于尺寸小、表面原子数占较大的百分数、表面的键态和电子态与颗粒内部不同、表面原子配位不全等导致表面活性增加，使它具备了作为催化剂的基本条件。最近，关于纳米材料表面形态研究指出，随着粒径的减小，表面光滑程度变差，形成凹凸不平的原子台阶，这就增加了化学反应的接触面。近年来国际上对纳米微粒催化剂十分重视，称之为第四代催化剂。利用纳米微粒高的比表面积和活性这种特性，可以显著提高催化效率。

3. 光学方面的应用

纳米微粒由于小尺寸效应使其具有常规大块材料不具备的光学特性，如光学非线性、光吸收、光反射、光传输过程中的能量损耗等都与纳米微粒的尺寸有很强的依赖关系。

4. 医学上的应用

随着纳米技术的发展，在医学上的应用技术也开始崭露头角，由于纳米微粒的尺寸一般比生物体内的细胞、红血球小得多，这就使研究人员可利用纳米微粒进行细胞分离、细

胞染色及利用纳米微粒制成特殊药物或新型抗体进行局部定向治疗。科研人员已经成功利用纳米 SiO_2 粒子进行定位病变治疗,以减少副作用等。科学家们设想利用纳米技术制造出分子机器人,在血液中循环,对身体各部位进行检测、诊断,并实施特殊治疗,疏通脑血管中的血栓,清除心脏动脉脂肪沉积物,甚至可以用其吞噬病毒,杀死癌细胞。

5. 生物工程领域的应用

分子是保持物质化学性质不变的最小单位。生物分子是很好的信息处理材料,每一个生物大分子本身就是一个微型处理器,分子在运动过程中可按预定方式进行状态变化,其原理类似于计算机的逻辑开关,利用该特性并结合纳米技术,可以设计量子计算机。

6. 电子功能材料中的应用

1) 纳米磁记录介质

磁记录是信息储存与处理的重要手段,随着科学的发展,要求记录密度越来越高。20 世纪 80 年代日本就利用 Fe、Co、Ni 等金属超微粒制备高密度磁带。颗粒尺寸为 $20\text{nm} \sim 30\text{nm}$,矫顽力 H 约为 $1.61 \times 10^5 \text{A/m}$,剩磁 B_r 约为 0.3T ,适用于纵向式垂直记录,记录密度可达 $10^7 \sim 10^8 \text{bit/in}$,且可降低噪声,提高信噪比;由它制成的磁带、磁盘也已商品化。此外一些含 Co、Ti 的钡铁氧体颗粒作为磁记录介质也已趋于商品化,强磁颗粒可制成信用卡、票证、磁性钥匙等。磁性存储技术在现代技术中占有举足轻重的地位。由于磁信号的记录密度在很大程度上取决于磁头缝隙的宽度、磁头的飞行高度以及记录介质的厚度,因而为了进一步提高磁存储的密度和容量,就需要不断减小磁头的体积,同时还要减小磁记录介质的厚度。因此薄膜磁头材料与薄膜磁存储介质是磁件材料当前发展的主要方向之一。

2) 纳米电磁波、光波吸收材料

超微颗粒对光具有强烈的吸收能力,因此通常是黑色的,可在电镜—核磁共振波谱仪和太阳能利用中作光照吸收材料,还可作防红外线、防雷达的隐身材料。例如用 WCo 微粒、铁氧体微粒制成的吸波材料,在国防中有重要应用,美国已实用化,1991 年的海湾战争中美国的隐身战斗攻击机 F-117A 共执行 1270 次空袭任务,无一损伤。这方面工作我国也在研制当中,此外超微颗粒还可作为磁性液体的原料。

小 结

采用某种可能的工艺将两种或两种以上的组织结构,物理及化学性质完全不同的物质结合在一起,就可以形成一类新的复合材料,它代表了工程材料的一个发展方向。功能材料则是新材料领域的核心,在全球新材料研究领域中,功能材料约占 85%。随着信息社会的到来,特种功能材料对高新技术的发展起着重要的推动和支撑作用,是 21 世纪信息、生物、能源、环保、空间等高新技术领域的关键材料。同时也对改造某些传统产业,如农业、化工、建材等起着重要作用,其中形状记忆合金、超导材料、储氢材料、非晶态合金、智能材料和梯度功能材料是常见的功能材料。纳米材料,是指粒子尺寸在纳米量级($1\text{nm} \sim 100\text{nm}$)的超细材料,又称作为超细粉体。本章重点阐述了复合材料、功能材料和纳米材料的形成机理、分类、特点及其主要应用。

本章习题

1. 复合材料如何组成？各起什么作用？
2. 复合材料有哪几类？其特点各是什么？
3. 何谓形状记忆效应？形状记忆合金主要有哪几类？
4. 储氢材料的储氢原理是什么？储氢材料有哪些优点？储氢材料主要有哪些方面的用途？
5. 目前临界温度最高的超导体为哪一类超导体？
6. 什么非晶态合金、智能材料和梯度功能材料，有何特点，其主要分类及应用是什么？
7. 纳米材料的基本物理效应是什么？主要有哪几类？有什么性能特点？

第 11 章 机械零件的失效与分析

教学提示：机械零件的失效是指其服役期内因受到损伤而使机器低效工作或提前退役的现象。失效分析的目的就是要找出零件损伤的原因，并提出相应的改进措施和引出机械零件选材原则。

教学要求：本章让学生在学习了机械零件失效形式的基础上，通过比较和综合分析各种失效原因，掌握机械零件选材应考虑的主要问题，并通过对各种机械零件常用材料的分析和课堂讨论，进一步熟悉和掌握针对不同应用场合选择机械零件材料的一般原则和方法。

11.1 机械零件的失效与分析

失效是机械或机械零件在使用过程中，由于尺寸、形状、材料的性能或组织发生变化而引起的机械或机械零件不能完成指定功能，或机械构件丧失了原设计功能的现象。机械零件的失效是其服役期内因受到损伤而使机器低效工作或提前退役的现象。零件具有以下表现均可视为失效：完全破坏而不能工作；虽然能工作但达不到预定的功能；损坏不严重，但继续工作不安全。常见的失效形式可分为下列三种：变形失效、破断或断裂失效、表面损伤引起的失效。

失效分析的目的是找出零件损伤的原因，并提出相应的改进措施。零件的损坏往往会带来严重的后果，因此对零件的可靠性将提出越来越高的要求。此外，从经济性考虑，也要求不断提高零件的寿命。所以机械或机械零件的失效分析将越来越重要。失效分析的结果对于零件的设计、选材、加工以及使用，都有重要的指导意义。

11.1.1 机械零件的失效形式

零件在工作时的受力情况一般比较复杂，往往承受多种应力的复合作用，因而造成零件的不同失效形式。零件的失效形式有断裂、过量变形和表面损伤三大类型。

1. 断裂

断裂是金属构件在应力作用下材料分离为互不相连的两个或两个以上部分的现象，它是金属构件常见的失效形式之一。断裂是一种严重的失效形式，它不但使零件失效，有时还会导致严重的人身和设备事故。断裂可分为韧性断裂、低温脆性断裂和疲劳断裂以及蠕变断裂等几种形式。当零件在外载荷作用下，由于某一危险截面上的应力超过零件的强度极限或断裂强度，将发生前两种断裂；当零件在循环交变应力作用下，工作时间较长的零件，最易发生疲劳断裂，此为机械零件的主要失效形式。

① 韧性断裂失效：断裂前零件有明显的塑性变形，断口呈纤维状。

② 低温脆性断裂失效：零件在低于其材料的韧脆转变温度以下工作时，韧性和塑性大大降低并发生脆性断裂而失效。

③ 疲劳断裂失效：零件在承受交变载荷时，一定周期后仍会发生断裂，疲劳断裂为脆性断裂。

④ 蠕变断裂失效：在高温下工作的零件，当蠕变变形量超过一定范围时，零件内部产生裂纹而导致快速断裂。

⑤ 环境破断失效：在负载条件下，由于环境因素(例如腐蚀介质)的影响，往往出现低应力下的延迟断裂使零件失效。

2. 过量变形

机械零件受载工作时，必然会发生弹性变形。在允许范围内的微小弹性变形，对机器工作影响不大，但过量的弹性变形会使零件或机器不能正常工作，有时还会造成较大振动，致使零件损坏。当零件超过材料的屈服强度时，塑性材料还会发生塑性变形。这会造成零件的尺寸和形状改变，破坏零件与零件间的相互位置和配合关系，使零件或机器不能正常工作。变形失效主要有弹性变形失效和塑性变形失效两种。

弹性变形是加上外载荷后就产生，卸去外载荷即消失的变形。当变形消失后，构件的形状和尺寸完全恢复到原样。具有可逆性、单质性、变形量小等特点，所以造成的危害性不大。而塑性变形是不可逆的变形即卸去外载荷后变形不会消失，这样的过量变形将影响构件的使用功能。

为避免上述情况出现可采取以下措施：

- ① 选择合适的材料和构件结构，如采用高弹性模量材料或者增加承载面积。
- ② 准确确定构件的工作条件，正确进行应力计算。
- ③ 严格控制工艺流程，减少残余应力等。

3. 表面损伤

绝大多数零件都与其他零件具有静或动的接触和配合关系。载荷作用于表面，摩擦和磨损就发生在表面，环境介质包围着表面，腐蚀就在表面产生，因此，失效大都会出现在表面。表面损伤包括：磨损失效、腐蚀失效和表面接触疲劳失效。表面损伤后通常都会增大摩擦，增加能量消耗，破坏零件的工作表面，致使零件尺寸发生变化，最终造成零件报废。零件的使用寿命在很大程度上受到表面损伤的限制。

必须指出，实际零件在工作中往往不只是一种失效方式起作用。一般来说，造成一个零件失效时总是一种方式起主导作用。失效分析的核心问题就是要找出主要的失效方式。各类基本失效方式可以互相组合成更复杂的复合失效方式，如腐蚀疲劳、蠕变疲劳、腐蚀磨损等。各类失效特点上都有主导方式，另一种方式为辅助方式。因此在分析时往往把失效方式归入主导一类中，例如腐蚀疲劳，疲劳特征是主导因素，腐蚀是起辅助作用的，因此被归入疲劳一类进行分析。

11.1.2 机械零件的失效原因

机械零件在设计寿命内发生失效的原因多种多样，一般认为是由设计不合理、选材不当或材料缺陷、制造工艺不合理、使用操作和维修不当等方面引起的。

1. 设计不合理

由于设计上考虑步骤或认识水平的限制，设计不合理造成机械零件在使用过程中失效

的现象时有发生。其中结构和形状不合理,如零件存在缺口、小圆弧转角、不同形状过渡区等高应力区引起的失效均比较常见。

设计中的过载、应力集中、机构选择不当、安全系数过小以及搭配不合理等都会导致机械零件失效。所以机械零件的设计不仅要有足够的强度、刚度和稳定性,结构设计也要合理。

2. 选材不当和材料缺陷

机械零件的材料选择要遵循使用性能原则、加工工艺性能原则及经济性能原则。使用性能原则是首先要考虑的,零件在特定环境中使用,对可预见的失效形式要为其选择足够的能抵抗该种失效的材料。如对韧性材料,可能产生屈服变形或断裂失效,应该选择足够的屈服强度和抗拉强度;但对可能产生的低应力脆性断裂、疲劳及应力腐蚀开裂的情况下,高强度的材料往往适得其反。在保证零件使用性能、加工工艺性能要求的前提下,经济性也是必须考虑的。

机械零件所用的原材料一般经过冶炼、轧制、锻造、铸造等过程,在制造过程中造成的缺陷往往也会导致零件的早期失效。冶炼工艺较差时会使金属材料中拥有较多的氧、氢、氮,并有较多的杂质和夹杂物,这不仅会使钢的性能变脆,甚至还会形成疲劳裂纹源,导致早期失效。轧制工艺控制不好,会使钢材表面粗糙、凹凸不平,产生划痕、折叠等,这些缺陷都会导致失效。铸造容易使铸件产生疏松、偏析、内裂纹、夹杂沿晶间析出等引起脆断,因此高强度的机械零件较少用铸件。由于锻造明显改善材料的力学性能,许多受力零件尽量采用锻件。

3. 制造工艺不合理

机械零件往往要经过冷热成形、焊接、机械加工、装配等制造工艺过程。若工艺规范制定不合理,则零件在加工成形过程中往往会留下各种各样的缺陷。如冷热成形的表面粗糙不平;焊接时焊缝的表面缺陷、焊接裂纹;机械加工中出现的圆角过小、划痕;组装的错位、不同心度等,所有的这些缺陷如超过一定限度则会导致零件以及装备早期失效。

4. 使用操作不当和维修不当

使用操作不当是机械零件失效的重要原因之一,如违章操作、超载、超速等;缺乏经验、粗心大意等。装备必须进行定期维修和保养,如对装备的检查、维修和更换不及时或没有采取适当的修理、防护措施等,也会引起装备的早期失效。

11.1.3 失效分析的一般方法

在失效分析中,有两项最重要的工作。一是收集失效零件的有关资料,这是判断失效原因的重要依据,必要时还要做断裂力学分析。二是根据宏观及微观的断口分析,确定失效发源地的性质及失效方式。宏观及微观的断口分析工作最重要,因为它除了能判断失效的精确地点和应该在该处测定哪些数据外,还对可能的失效原因能提供重要信息。例如,沿晶断裂应该是材料本身、加工或介质作用的问题,与设计关系不大。正确的失效分析,是找出零件失效原因,解决零件失效问题的基础环节。机械零件的失效分析是一项综合性的技术工作,大致有如下步骤。

① 尽量仔细地收集失效零件的残骸,防止碰撞和污染,并拍照记录实况,确定重点分析的对象,样品应取自失效的发源部位,或能反映失效性质和特点的地方。

③ 对所选试样断口进行宏观(用肉眼或立体显微镜)及微观(用高倍的光学或电子显微镜)分析以及必要的金相组织分析,确定失效的发源点及失效的方式。

③ 详细记录并整理失效零件的有关资料,如设计图纸和说明书、实际加工工艺、使用维修记录等。根据这些资料全面地从设计、加工、使用各方面进行具体的分析。

④ 对失效样品进行性能测试、组织分析、化学分析和无损探伤,检验材料的性能指标是否合格,组织是否正常,成分是否符合要求,有无内部或表面缺陷等,全面收集各种必要的数

⑤ 断裂力学分析,在某些情况下需要进行断裂力学计算,以便确定失效的原因并提出改进措施。

⑥ 综合各方面分析资料作出判断,确定失效的具体原因,提出改进措施,写出相关报告。

11.2 工程材料选择的基本原则

机械设计工作的一般程序是:首先根据零件的工作条件(如载荷性质、工作温度、使用环境等)选择材料,然后根据所选材料的力学性能和工艺性能来确定零件的断面尺寸和结构形状,最后制定出零件的图样和技术条件。所以材料的正确选择,是保证产品内在质量的一个非常重要的因素。它将直接影响到产品的质量、寿命和生产成本。

零件选材是一项复杂的工作。因为每个机械零件都有特定的功用,在其服役期内要保证各项指标均符合设计要求,且零件经久耐用。为此,零件应具有足够的失效抗力。如前所述,影响零件失效的原因是多方面的,从选材角度,应有三条原则:

① 材料应满足相应的力学性能指标。

② 材料应有良好的工艺性能。

③ 材料的经济性。

11.2.1 选材的力学性能原则

在机械设计工作中,选择零件材料的主要依据是零件的工作条件和预期寿命。从零件的工作条件和预期寿命中找出对材料力学性能的要求,这是材料选择的基本出发点。但不是任何机械零件的寿命越长越好,这样必然导致生产成本过高,从而使整台设备在价格上明显缺乏竞争力,同时也违背现代设计思想。每种零件应考虑其用途和自身寿命,同时也要考虑整个设备的设计使用寿命,使每个零件的寿命不要超过整个设备的寿命。因此确定零件合理的使用寿命十分重要。

绝大多数零件的失效都是由于力学因素造成的。因此确定力学性能指标后,就要选择相应的材料来满足。而材料的力学性能指标又取决于材料的化学成分、热处理工艺等因素。在选材中要注意以下问题。

1. 材料的热处理条件

如果某种材料的力学性能指标的测试条件与零件的热处理条件一致,则可以直接从材

料设计手册中选取、否则还要针对具体零件的材料和热处理工艺进行力学性能测试。

2. 力学性能指标的综合作用

一般情况下,在提高材料的强度的同时,塑、韧性就要下降,当塑、韧性下降到一定值时,在低应力的作用下材料也易产生微裂纹,从而使得承载能力下降。所以,在对零件进行选材并确定热处理方案时,一定要考虑力学性能指标的综合作用,充分考虑零件力学性能的强韧性配合。为了保证零件的安全,要求零件既具有高强度又具有较高的韧性。零件在不同工作条件下,强、韧性的合理配合至今尚无普遍运用的估算方法。对于实际工作的各种零件来说,很难准确地确定其强度与塑性、韧性的配合关系,一般只是根据下列原则定性的确定,其可靠性往往仍需按实际试验来验证。

① 对于静载荷,结构上存在非尖锐缺口(如结构小孔、键槽、凸肩等)的零件,高的塑性可以降低局部的应力集中,防止零件产生微裂纹。所选材料应有一定的塑性和韧性。

② 对于承受小能量多次冲击的零件,以及结构上存在尖锐缺口和内部存在裂纹的零件,强度是非常重要的因素,可以不按照传统的方法选择塑性及韧性都很高的材料。

③ 对于在低温下工作的零件,常选择韧性较大的材料。

应该指出,材料的常规力学性能对零件的承载能力和预期寿命各有其独立作用,但它们之间又互有影响。因此在选材时就存在取舍问题。对于大多数的零件来说,在保证强度的同时,应合理地确定塑性与韧性,以充分发挥材料的潜能。

3. 硬度值的应用

材料的硬度常在一定的范围影响着强度。在实际的产品质量检测时,通常采用对成品进行硬度测试,以间接估算其他力学性能指标。

一般情况下,金属材料的硬度提高,其强度也同时提高,而其塑性、韧性下降。但对于高碳钢,如果材料的热处理方法不当,则可能在硬度升高的同时,强度也下降。如过共析钢加热至 A_{cm} 线以上,然后再缓慢冷却,则会得到网状渗碳体组织,使钢的强度、塑、韧性严重下降,但硬度由于渗碳体的存在却很高。另外,采取某些热处理工艺,可以得到细化、超细化的晶粒而使得材料在强度提高的同时,硬度、塑性和韧性也能都得到提高。

11.2.2 选材的工艺性能原则

一般材料都需要进行加工才能成为成品零件。因此,要求选择的材料应满足加工工艺性的要求。

1. 切削加工性能

对要求有较高的精度的零件,毛坯成形后还需要进行切削加工。选材时就要考虑到切削加工的特点,不要选择非常难以切削加工的材料,或者考虑以适当的热处理来改善切削加工性,否则难以达到所要求的零件表面粗糙度和尺寸精度。

2. 热处理工艺性能

重要的零件都要进行热处理,选材时就要考虑材料的热处理性能。例如,零件的整个断面都需要淬火的重要轴类,在选择材料时,就需要选择淬透性很好的材料;对于刀具类零件,就需要选择有较高回火稳定性的材料;对于需要锻造的零件,最好选择本质细晶粒

度材料；对于表面需要涂(镀)层的零件，就要考虑表面与基体的结合力等。

3. 成形工艺性能

材料都需要成形才成为零件，材料满足成形工艺性能将是非常重要的。例如，对于铸造成形的毛坯，使用的材料必须满足流动性及收缩性的要求，对于某些薄壁件还需要材料有非常高的流动性；对需要压力加工成形的零件，就需要材料具有良好的锻造性能、小的变形抗力和良好的塑性；对需要焊接成形的零件，应考虑其焊接性能，一般来说，随着钢材含碳量的增加，材料的焊接性下降，当碳当量 >0.45 时，其焊接性能显著恶化。

总之，良好的工艺性能是保证零件顺利加工、提高零件的质量、简化零件的生产工艺、降低零件的生产成本的重要条件。

11.2.3 选料的经济性原则

在满足零件使用性能的前提下，选材时应考虑尽量降低零件的材料费用。零件的总成本与零件的寿命、质量、加工费用、维修费用和材料价格有关。因此应根据各种资料，对总成本进行分析，以便选材和设计等工作做得更合理。

铸铁的价格低于碳钢，碳钢的价格低于合金钢。选材时在满足使用性能要求的条件下，应避免选择稀有贵重材料，尽可能根据我国的具体情况和富有资源，就近取材。例如，我国是贫镍、铬的国家，而硅、锰、稀土元素较多，因此选择硅锰类钢代替镍铬类钢从价格上说要便宜得多。当然作为高镍铬的不锈钢是无法用普通材料代替。选用价格较低的钢种，有时通过适当的热处理完全可以满足零件使用性能的要求。但要通过成本的核算，确定增加的热处理工序所增加的成本，要比选择价格较高的材料成本低。零件选材时，应尽量选择可简化加工工序的材料。应合理地选择代用材料、使代用材料既可保证产品的使用性能，又能大幅度降低其加工费用，简化加工工艺。例如，用球墨铸铁代替锻钢材料做低速柴油机的曲轴、铣床主轴已成为以铸代锻的成功范例，具有较好的经济效益。

11.3 齿轮、轴等工件的选材及工艺路线分析

机械零件的选材是一项十分重要的工作。选材是否恰当，特别是一台机器中关键零件的选材是否恰当，将直接影响到产品的使用性能、使用寿命及制造成本。选材不当，严重的可能导致零件的完全失效并导致重大的经济损失，有时甚至要付出生命的代价。零件选材应该考虑以下几方面问题：选材应满足零件工作条件对材料使用性能的要求；选材应满足生产工艺对材料工艺性能的要求；选材应力求使零件生产的总成本最低；选材应考虑产品的实用性和市场需求；选材应考虑实现现代化生产的可行性。

11.3.1 齿轮类零件

1. 齿轮的工作条件、失效形式及性能要求

齿轮是机械工业中应用最广泛的重要传动零件之一，它主要用于传递动力、改变运动速度和方向。齿轮工作时的受力情况是：

- ① 由于传递扭矩，齿根承受很大的交变弯曲应力。

- ② 换挡、启动或啮合不均时, 齿部承受一定冲击载荷。
- ③ 齿面相互滚动或滑动接触, 承受很大的接触压应力及摩擦力的作用。

齿轮的主要失效形式有: 齿根疲劳断裂、齿面局部剥落和过度磨损, 根据齿轮的受力情况和失效分析, 一般要求齿轮材料应具有以下性能: 高的弯曲疲劳强度和接触疲劳强度; 高的齿面硬度和耐磨性; 良好的心部强度和韧性; 较好的工艺性能。

2. 齿轮的选材及工艺分析

1) 机床齿轮

机床传动齿轮工作时受力不大, 转速中等, 工作较平稳, 无强烈冲击, 强度和韧性要求均不高, 一般用中碳钢(如 45 钢)制造, 经调质后心部有足够的强韧性, 能承受较大的弯曲应力和冲击载荷。表面采用高频淬火强化, 硬度可达 52HRC~55HRC, 耐磨性得到提高。选用 45 钢, 其加工工艺路线如下:

下料→锻造→正火→粗加工→调质→精加工→高频淬火及回火→精磨

该工艺路线中热加工工序的作用是: 锻造可成形零件毛坯并得到合理的加工流线; 正火可消除锻造应力, 均匀组织, 调整硬度, 改善切削加工性, 改善齿轮表面加工质量; 调质处理可使齿轮心部具有较高的综合力学性能, 以承受交变弯曲应力和冲击载荷, 还可以减少高频淬火变形; 高频感应加热淬火可提高齿轮表面硬度和耐磨性; 回火可采用低温回火或自行回火, 以消除淬火应力, 提高抗冲击能力, 并可以防止产生磨削裂纹。

2) 汽车、拖拉机齿轮

汽车、拖拉机的工作条件较恶劣, 受力较大, 超载荷和受冲击频繁。因此在耐磨性、疲劳强度、抗冲击能力等方面的要求比机床齿轮高。一般选用渗碳钢如 20CrMnTi、20CrMnMo 等制造, 其工艺路线一般为:

下料→锻造→正火→机械加工→渗碳+淬火+低温回火→喷丸→磨内孔及换挡槽→装配。20CrMnTi 钢的热处理工艺性能较好, 有较好的淬透性, 渗碳淬火后变形小。为改善 20CrMnTi 的切削加工性能, 锻造后一般要正火。渗碳的作用是提高齿面含碳量(0.8%~1.05%), 淬火后则可获得 0.8mm~1.3mm 的淬硬层。喷丸处理使零件表层产生压应力, 提高抗疲劳性能。

11.3.2 轴类零件

1. 轴的工作条件、失效形式及性能要求

轴是各种机械的重要零件之一, 大多数作回转运动的零件安装在轴上。轴与轴上的零件组合成传动部件并传递运动和动力, 其工作条件和受力情况比较复杂, 主要失效形式如下:

- ① 受横向力并传递扭矩, 承受交变弯曲应力和扭应力, 常常发生疲劳断裂。
- ② 轴颈和花键等部位发生相对运动, 承受较大的摩擦, 轴颈表面产生过量的磨损。
- ③ 承受一定的过载和冲击载荷, 产生过量弯曲变形, 甚至发生折断或扭断。

轴的失效形式是断裂和局部过度磨损, 根据轴类零件的工作条件和失效形式, 所选择的材料应满足以下的要求: 良好的综合力学性能, 以防止过载和冲击断裂; 高的疲劳强度, 以防止疲劳断裂; 良好的切削加工性; 高的表面硬度和良好的耐磨性, 以防止轴颈磨损。

2. 轴的选材及工艺分析

1) 机床主轴

机床主轴主要承受交变弯曲应力和扭转应力,有时也承受冲击载荷作用,轴颈和锥孔表面受摩擦。因此,主轴应该具有良好的综合力学性能,花键、轴颈和锥孔表面应有较高的硬度和耐磨性。如 C616 车床主轴,工作时承受扭转和弯曲应力,载荷不大,转速中等,可选用 45 钢,具体加工工艺路线为:

下料→锻造→正火→粗加工→调质→半精车外圆+钻中心孔+铣键槽→局部淬火(锥孔及外锥体)→车各空刀槽+粗磨外圆+滚铣花键→花键高频淬火+回火→精磨(外圆,外锥体及内锥孔)

该工艺路线中热加工工序的作用是:锻造可成轴的毛坯和获得合适的加工流线;正火处理可消除应力,改善锻造组织;调质处理(整体调质)硬度为 200HBS~230HBS,为回火索氏体组织,目的是使主轴得到高的综合力学性能,为了更好地发挥调质的效果,故安排在粗加工之后;因内锥孔和外圆锥面常与卡盘、顶尖相对摩擦,内锥孔和外圆锥面经盐浴局部淬火和回火后硬度达到 45HRC~52HRC;花键部位采用高频感应加热淬火和回火,以保证其耐磨性和高的精度。

2) 内燃机曲轴

内燃机曲轴工作时承受扭转和弯曲及冲击力,要求曲轴具有高的强度,一定的冲击韧性和弯曲、扭转疲劳强度,在轴颈处要有高的硬度和耐磨性。中小功率内燃机曲轴最常用的材料是 45 钢和球墨铸铁,高速大功率内燃机曲轴一般采用合金钢,如 35CrMo、42CrMo 等。用 45 钢制造曲轴的工艺路线:

下料→锻造→正火→粗加工→调质→精加工→轴颈表面淬火+低温回火→精磨
用 QT700—2 制造曲轴的工艺路线

熔炼→铸造→高温正火(950℃)→高温回火(560℃)→机械加工→轴颈气体渗氮(渗氮温度 570℃)→精磨

11.3.3 箱体类零件

箱体是机器的基础零件,其作用是保证箱体内各个零部件的相对位置,使运动零件能协调运转。当机器工作时,箱体要承受内部零件间的作用力及它们的质量等。因此对箱体的力学性能要求是:足够的刚度和抗拉强度;良好的减振性。

箱体类零件一般具有形状复杂、体积较大、壁厚较小等特点,所以一般选用铸造毛坯,常用普通灰铸铁、球墨铸铁、铸钢等。

承受中等载荷、工作平稳的箱体,可用灰铸铁 HT150、HT200 等。

承受载荷及冲击较大或单件生产的箱体,可采用焊接结构,如需用焊接性能好的 Q235、20、16Mn 等钢焊接而成。

无论铸造毛坯还是焊接毛坯,铸造和焊接后内部往往存在较大的内应力。为了避免在使用过程中发生变形失效,机械加工前通常要进行去应力人工时效或自然时效处理。

11.4 工程材料的应用举例

11.4.1 汽车零件用材

1. 缸体和缸盖

缸体常用的材料有灰铸铁和铝合金两种。缸盖应采用导热性好、高温、强度高、能承受反复热应力、铸造性能良好的材料来制造。目前使用的缸盖材料有两种：一种是灰铸铁或合金铸铁；另一种是铝合金。

2. 缸套

常用缸套材料为耐磨合金铸铁，主要有高磷铸铁、硼铸铁、合金铸铁等。

3. 活塞、活塞销和活塞环

活塞材料一般用 20 钢或 20Cr、20CrMnTi 等低碳合金钢。活塞销外表面应进行渗碳或碳氮共渗处理，以满足外表面硬而耐磨，材料内部韧而耐冲击的要求。

4. 连杆

连杆材料一般采用 45 钢、40Cr 或者 40MnB 等调质钢。

5. 气门

气门材料应选用耐热、耐蚀、耐磨的材料。进气门一般可用 40Cr、35CrMo、38CrSi、42Mn2V 等合金钢制造；而排气门则要求用高铬耐热钢制造，采用 4Cr10Si2Mo。

6. 半轴

中、小型汽车的半轴一般用 45、40Cr 钢制造，而重型汽车用 40MnB、40CrNi 或 40CrMnMo 等淬透性较高的合金钢制造。

7. 保险杠、刹车盘、纵梁等

这些部件通常采用 08、20、25 和 16Mn 钢板制造。热轧钢板主要用来制造一些承受一定载荷的结构件。一些形状复杂、受力不大的机械外壳、驾驶室、轿车的车身等覆盖零件还用上述钢种的冷轧钢板来制造。

11.4.2 机床零件用材

1. 机身、底座用材

机床和底座常采用的灰铸铁制造，其牌号是：HT150、HT200 及孕育铸铁 HT250、HT300、HT350、HT400 等。

机身、箱体等大型零部件在单件或小批量生产时，也可采用普通碳素钢来制造，如 Q215、Q235、Q255，其中 Q235 用得最多。

2. 齿轮用材

齿轮常采用 HT250、HT300 和 HT400 等灰铸铁制造。由于容易制造复杂形状的零件和

具有成本低的优点，灰铸铁常常成为首选材料。在无润滑情况下，钢只能制作小齿轮，常用普通碳素钢 Q235、Q255 和 Q275 制造。

强度要求高的齿轮多采用 40 钢、45 钢等经正火或调质处理的中碳优质钢制造。高速、重载或受强烈冲击的齿轮，宜采用 40Cr 等调质钢或 20Cr、20CrMnTi 等渗碳钢制造。

3. 轴类零件用材

一般采用正火或调质处理的 45 钢等优质碳素钢制造轴类零件。不重要的或受力较小的轴及一般较长的传动轴，可以采用 Q235、Q255 或 Q275 等普通碳素钢制造。承受载荷较大，且要求直径小、质量小或要求提高轴颈耐磨性的轴，可以采用 40Cr 等合金调质钢或 20Cr 等合金渗碳钢制造。曲轴和主轴常采用 QT600—2、KTZ600—3 等球墨铸铁和可锻铸铁制造。

4. 螺纹联接件用材

螺纹联接件可由螺栓、多头螺栓、紧固螺钉等联接零件构成。无特殊要求的一般螺纹联接件常用低碳或中碳的普通碳素钢 Q235、Q255、Q275 制造。用 35 钢、45 钢等优质碳素结构钢制造的螺栓，常用于中等载荷以及精密的机床上。合金结构钢 40Cr、40CrV 等主要用于制作受重载高速的极重要的联接螺栓。

5. 螺旋传动用材

螺旋传动如丝杠螺旋传动，不进行热处理的螺旋传动件用 45 钢、50 钢制造；进行热处理的螺旋传动件用 T10、65Mn、40Cr 等钢材制造。

制造螺母的材料用铸造锡青铜 ZCuSn10Zn2、ZCuSn6Zn6Pb3 使用得最为广泛。在较小载荷及低速传动中螺母用耐磨铸铁制造。

6. 蜗轮传动用材

制造蜗轮的材料有铸造锡青铜、铸造铝青铜和铸铁。当滑动速度 $v \geq 3\text{m/s}$ 时，常采用铸造锡青铜 ZCuSn10Pb1 或 ZCuSn6Zn6Pb3 等。

为节约贵重的铜合金，直径为 100mm~200mm 的青铜蜗轮，应采用青铜轮缘与灰铸铁轮芯分别加工再组装成一体的结构。

蜗轮材料一般为碳钢和合金钢，如用 15 钢、20 钢、15Cr 钢、20Cr 钢，表面渗碳淬硬到 56HRC~62HRC，或用 45 钢、40Cr 钢，调质后表面高频淬火到 45HRC~50HRC。

7. 滑动轴承用材

- ① 金属材料：包括轴承合金(巴氏合金、铜基轴承合金)和铸铁。
- ② 粉末冶金材料：粉末冶金材料可用于制造含油轴承。
- ③ 塑料轴承：常用的塑料轴承有 ABS 塑料、尼龙、聚甲醛、聚四氟乙烯等。

8. 滚动轴承用材

滚动轴承的内外圈和滚动体一般用 GCr9、GCr15、GCr15SiMn 等高碳铬或铬锰轴承钢和 GSiMnV 等无铬轴承钢制造。

9. 机床其他零件用材

① 凸轮用材：一般尺寸不大的平板凸轮可用 45 钢制造，进行调质处理，要求高性能的凸轮可用 45 钢和 40 Cr 钢制造，并进行表面淬火，硬度可达 50HRC~60HRC。尺寸较大的凸轮(直径大于 300mm 或厚度大于 30mm)，一般采用 HT200、HT250 或 HT300 等灰铸铁或耐磨铸铁制造。

② 刀具用材：刀具用材包括碳素工具钢、合金工具钢、高速钢和硬质合金。

11.4.3 仪器仪表用材

1. 壳体材料

① 金属材料：低碳结构钢(如 Q195、Q215、Q235)，再用油漆防锈和装饰。铬不锈钢、铬镍奥氏体不锈钢(如 1Cr13、1Cr18Ni9、1Cr18Ni9Ti)

② 非金属材料：例如 ABS 塑料，易电镀和易成形、力学性能良好，是制造管道、储槽内衬、电机外壳、仪表壳、仪表盘等的优秀材料。

2. 轴类零件用材

用 Q235 等普通碳素钢、聚甲醛塑料等工程塑料制造。硬铝 LY12、LY11 和黄铜 HMn58—2 多用于制造重要且需要耐蚀的轴销等零件。

3. 凸轮用材

仪器中多数凸轮所用材料为中碳钢或中碳合金钢，一般尺寸不大的平板凸轮可用 45 钢板制造，并进行调质处理。要求高性能的凸轮可用 45 钢或 40 Cr 钢制造，并进行表面淬火。

4. 齿轮用材

用普通碳素钢 Q275 制造齿轮，一般不经热处理。QA110—4—4 青铜可用来制造在 400℃ 以下工作的齿轮、阀座；QA111—6—6 青铜可用来制造在 500℃ 以下工作的齿轮、套管及其他减磨和耐蚀的零件。硅青铜 QSi3—1 有高的弹性、强度和耐磨性。耐蚀性良好，可用来制造耐蚀件及齿轮、制动杆等。

5. 蜗轮、蜗杆用材

QA111—6—6 可用来制造在 500℃ 以下工作的蜗轮、套管及其他减磨和耐蚀的零件。硅青铜 QSi3—1 青铜有高的弹性、强度和耐磨性。耐蚀性良好，可用来制造蜗轮、蜗杆及耐蚀件等。聚碳酸酯等工程塑料可制造轻载蜗轮、蜗杆等零件。

小 结

零件的失效形式有断裂、过量变形和表面损伤三大类型。

零件选材应满足三条原则：

① 材料应符合相应的力学性能指标；

- ② 材料应有良好的工艺性能;
- ③ 材料的经济性。

本章习题

1. 何为机械零件的失效? 常见的失效形式有那些?
2. 举一例来说明机械零件失效分析的一般步骤和方法。
3. 简述齿轮、轴的材料及工艺路线制定。