

不锈钢的性能与组织

目前已知的化学元素有 100 多种,在工业中常用的钢铁材料中可以遇到的化学元素约二十多种。对于人们在与腐蚀现象作长期斗争的实践而形成的不锈钢这一特殊钢系列来说,最常用的元素有十几种,除了组成钢的基本元素铁以外,对不锈钢的性能与组织影响最大的元素是:碳、铬、镍、锰、硅、钼、钛、铌、钽、钒、氮、铜、钴等。这些元素中除碳、硅、氮以外,都是化学元素周期表中位于过渡族的元素。

实际上工业上应用的不锈钢都是同时存在几种以至十几种元素的,当几种元素共存于不锈钢这一个统一体中时,它们的影响要比单独存在时复杂得多,因为在这种情况下不仅要考虑各元素自身的作用,而且要注意它们互相之间的影响,因此不锈钢的组织决定于各种元素影响的总和。

1). 各种元素对不锈钢的性能和组织的影响和作用

1-1. 铬在不锈钢中的决定作用

决定不锈钢性属的元素只有一种,这就是铬,每种不锈钢都含有一定数量的铬。迄今为止,还没有不含铬的不锈钢。铬之所以成为决定不锈钢性能的主要元素,根本的原因是向钢中添加铬作为合金元素以后,促使其内部的矛盾运动向有利于抵抗腐蚀破坏的方面发展。这种变化可以从以下方面得到说明:

- ① 铬使铁基固溶体的电极电位提高
- ② 铬吸收铁的电子使铁钝化

钝化是由于阳极反应被阻止而引起金属与合金耐腐蚀性能被提高的现象。构成金属与合金钝化的理论很多,主要有薄膜论、吸附论及电子排列论。

1-2. 碳在不锈钢中的两重性

碳是工业用钢的主要元素之一,钢的性能与组织在很大程度上决定于碳在钢中的含量及其分布的形式,在不锈钢中碳的影响尤为显著。碳在不锈钢中对组织的影响主要表现在两方面,一方面碳是稳定奥氏体的元素,并且作用的程度很大(约为镍的 30 倍),另一方面由于碳和铬的亲合力很大,与铬形成一系列复杂的碳化物。所以,从强度与耐腐蚀性能两方面来看,碳在不锈钢中的作用是互相矛盾的。

认识了这一影响的规律,我们就可以从不同的使用要求出发,选择不同含碳量的不锈钢。

例如工业中应用最广泛的,也是最起码的不锈钢——0Cr13~4Cr13 这五个钢号的标准含铬量规定为 12~14%,就是把碳要与铬形成碳化铬的因素考虑进去以后才决定的,目的即在于使碳与铬结合成碳化铬以后,固溶体中的含铬量不致低于 11.7%这一最低限度的含铬量。

就这五个钢号来说由于含碳量不同,强度与耐腐蚀性能也是有区别的,0Cr13~2Cr13 钢的耐腐蚀性较好但强度低于 3Cr13 和 4Cr13 钢,多用于制造结构零件,后两个钢号由于含碳较高而可获得高的强度多用于制造弹簧、刀具等要求高强度及耐磨的零件。又如为了克服 18-8 铬镍不锈钢的晶间腐蚀,可以将钢的含碳量降至 0.03% 以下,或者加入比铬和碳亲和力更大的元素(钛或铌),使之不形成碳化铬,再如当高硬度与耐磨性成为主要要求时,我们可以在增加钢的含碳量的同时适当地提高含铬量,做到既满足硬度与耐磨性的要求,又兼顾一定的耐腐蚀功能,工业上用作轴承、量具与刃具有不锈钢 9Cr18 和 9Cr17MoVCo 钢,含碳量虽高达 0.85~0.95%,由于它们的含铬量也相应地提高了,所以仍保证了耐腐蚀的要求。

总的来讲,目前工业中获得应用的不锈钢的含碳量都是比较低的,大多数不锈钢的含碳量在 0.1~0.4% 之间,耐酸钢则以含碳 0.1~0.2% 的居多。含碳量大于 0.4% 的不锈钢仅占钢

号总数的一小部分，这是因为在大多数使用条件下，不锈钢总是以耐腐蚀为主要目的。此外，较低的含碳量也是出于某些工艺上的要求，如易于焊接及冷变形等。

1-3. 镍在不锈钢中的作用是在与铬配合后才发挥出来的

镍是优良的耐腐蚀材料，也是合金钢的重要合金化元素。镍在钢中是形成奥氏体的元素，但低碳镍钢要获得纯奥氏体组织，含镍量要达到 24%；而只有含镍 27%时才使钢在某些介质中的耐腐蚀性能显著改变。所以镍不能单独构成不锈钢。但是镍与铬同时存在于不锈钢中时，含镍的不锈钢却具有许多可贵的性能。

基于上面的情况可知，镍作为合金元素在不锈钢中的作用，在于它使高铬钢的组织发生变化，从而使不锈钢的耐腐蚀性能及工艺性能获得某些改善。

1-4. 锰和氮可以代替铬镍不锈钢中镍

铬镍奥氏体钢的优点虽然很多，但近几十年来由于镍基耐热合金与含镍 20% 以下的热强钢的大量发展与应用，以及化学工业日益发展对不锈钢的需要量越来越大，而镍的矿藏量较少且又集中分布在少数地区，因此在世界范围内出现了镍在供和需方面的矛盾。所以在不锈钢与许多其他合金领域（如大型铸锻件用钢、工具钢、热强钢等）中，特别是镍的资源比较缺乏的国家，广泛地开展了节镍和以其他元素代镍的科学研究与生产实践，在这方面研究和应用比较多的是以锰和氮来代替不锈钢与耐热钢中的镍。

锰对于奥氏体的作用与镍相似。但说得确切一些，锰的作用不在于形成奥氏体，而是在于它降低钢的临界淬火速度，在冷却时增加奥氏体的稳定性，抑制奥氏体的分解，使高温下形成的奥氏体得以保持到常温。在提高钢的耐腐蚀性能方面，锰的作用不大，如钢中的含锰量从 0 到 10.4% 变化，也不使钢在空气与酸中的耐腐蚀性能发生明显的改变。这是因为锰对提高铁基固溶体的电极电位的作用不大，形成的氧化膜的防护作用也很低，所以工业上虽有以锰合金化的奥氏体钢（如 40Mn18Cr4, 50Mn18Cr4WN、ZGMn13 钢等），但它们不能作为不锈钢使用。锰在钢中稳定奥氏体的作用约为镍的二分之一，即 2% 的氮在钢中的作用也是稳定奥氏体，并且作用的程度比镍还要大。例如，欲使含 18% 铬的钢在常温下获得奥氏体组织，以锰和氮代镍的低镍不锈钢与元镍的铬锰氮不锈钢，目前已在工业中获得应用，有的已成功地代替了经典的 18-8 铬镍不锈钢。

1-5. 不锈钢中加钛或铌是为了防止晶间腐蚀。

1-6. 钼和铜可以提高某些不锈钢的耐腐蚀性能。

1-7. 其他元素对不锈钢的性能和组织的影响。

以上主要的九种元素对不锈钢的性能和组织的影响，除这些元素对不锈钢性能与组织影响较大的元素以外，不锈钢中还含有一些其他的元素。有的是和一般钢一样为常存杂质元素，如硅、硫、磷等。也有的是为了某些特定的目的而加入的，如钴、硼、硒、稀土元素等。从不锈钢的耐腐蚀性能这一主要性质来说，这些元素相对于已讨论的九种元素，都是非主要方面的，虽然如此，但也不能完全忽略，因为它们对不锈钢的性能与组织同样也发生影响。

硅 是形成铁素体的元素，在一般不锈钢中为常存杂质元素。

钴 作为合金元素在钢中应用不多，这是因为钴的价格高及其在其它方面（如高速钢、硬质合金、钴基耐热合金、磁钢或硬磁合金等）有着更重要的用途。在一般不锈钢中加钴作合金元素的也不多，常用不锈钢如 9Cr17MoVCo 钢（含 1.2-1.8% 钴）加钴，目的并不在于提高耐腐蚀性能而在于提高硬度，因为这种不锈钢的主要用途是制造切片机械刀具、剪刀及手术刀片等。

硼 高铬铁素体不锈钢 Cr17Mo2Ti 钢中加 0.005% 硼，可使在沸腾的 65% 醋酸中的耐腐蚀性能提高。加微量的硼（0.0006~0.0007%）可使奥氏体不锈钢的热态塑性改善。少量的硼由于形成低熔点共晶体，使奥氏体钢焊接时产生热裂纹的倾向增大，但含有较多的硼（0.5~0.6%）时，反而可防止热裂纹的产生。因为当含有 0.5~0.6% 的硼时，形成

奥氏体—硼化物两相组织，使焊缝的熔点降低。熔池的凝固温度低于半溶化区时，母材在冷却时产生的张应力，由处于液态、固态的焊缝金属承受，此时是不致引起裂缝的，即使在近缝区形成了裂纹，也可以为处于液态—固态的熔池金属所填充。含硼的铬镍奥氏体不锈钢在原子能工业中有着特殊的用途。

磷 在一般不锈钢中都是杂质元素，但其在奥氏体不锈钢中的危害性不像在一般钢中那样显著，故含量可允许高一些，如有的资料提出可达 0.06%，以利于冶炼控制。个别的含锰的奥氏体钢的含磷量可达 0.06%（如 2Cr13NiMn9 钢）以至 0.08%（如 Cr14Mn14Ni 钢）。利用磷对钢的强化作用，也有加磷作为时效硬化不锈钢的合金元素，PH17—10P 钢(含 0.25%磷)乃 PH—HNM 钢（含 0.30 磷）等。

硫和硒 在一般不锈钢中也是常有杂质元素。但向不锈钢中加 0.2~0.4%的硫，可提高不锈钢的切削性能，硒也具有同样的作用。硫和硒提高不锈钢的切削性能，是因为它们降低不锈钢的韧性，例如一般 18—8 铬镍不锈钢的冲击值可达 30 公斤/厘米²。含 0.31%硫的 18—8 钢（0.084%C、18.15%Cr、9.25%Ni）的冲击值为 1.8 公斤/平方厘米；含 0.22%硒的 18—8 钢（0.094%C、18.4%Cr、9%Ni）的冲击值为 3.24 公斤/平方厘米。硫与硒均降低不锈钢的耐腐蚀性能，所以实际应用它们作为不锈钢的合金化元素的很少。

稀土元素 稀土元素应用于不锈钢，目前主要在于改善工艺性能方面。如向 Cr17Ti 钢和 Cr17Mo2Ti 钢中加少量的稀土元素，可以消除钢锭中因氢气引起的气泡和减少钢坯中的裂纹。奥氏体和奥氏体—铁素体不锈钢中加 0.02~0.5%的稀土元素（铈钕合金），可显著改善锻造性能。曾有一种含 19.5%铬、23%镍以及钼铜锰的奥氏体钢，由于热加工工艺性能在过去只能生产铸件，加稀土元素后则可轧制成各种型材。

2). 按金相组织对不锈钢的分类及各类不锈钢的一般特点

按化学成分（主要是含铬量）及用途，不锈钢分为不锈与耐酸两大类。工业上还按自高温（900-1100 度）加热空气冷却后钢的基体组织的类型对不锈钢进行分类，这是基于我们上面所讨论的碳及合金元素对不锈钢组织影响的特点决定的。

工业上应用的不锈钢按金相组织可分为三大类：铁素体不锈钢，马氏体不锈钢，奥氏体不锈钢。可以把这三类不锈钢的特点归纳(如下表)，但需要说明的是马氏体不锈钢并不是都不可焊接，只是受某些条件的限制，如焊前应预热焊后应作高温回火等，而使焊接工艺比较复杂。实际生产中一些马氏体不锈钢如 1Cr13,2Cr13 以及 2Cr13 与 45 钢焊接还是比较多的。不锈钢的分类、主要成分及性能比较

分类	大概成分 (%)			淬火性	耐蚀性	加工性	可焊接性	磁性
	C	Cr	Ni					
铁素体系	0.35 以下	16-27	-	无	佳	尚佳	尚可	有
马氏体系	1.20 以下	11-15	-	自硬性	可	可	不可	有
奥氏体系	0.25 以下	16 以上	7 以上	无	优	优	优	无

以上分类仅是按钢的基体组织分的，由于钢中稳定奥氏体及形成铁素体的元素的作用不能互相平衡，以及由于大量的铬使平衡图 S 点左移，工业中应用的不锈钢的组织除了上面讲的三种基本类型以外，还有马氏体—铁素体，奥氏体—铁素体，奥氏体—马氏体等过渡型的复相不锈钢，以及具有马氏体—碳化物组织的不锈钢。

2-1.铁素体钢

含铬大于 14%的低碳铬不锈钢，含铬大于 27%的任何含碳量的铬不锈钢，以及在上述成分基础上再添加有钼、钛、铌、硅、铝、钨、钒等元素的不锈钢，化学成分中形成铁素体的元素占绝对优势，基体组织为铁素。这类钢在淬火（固溶）状态下的组织为铁素体，退

火及时效状态的组织中则可见到少量碳化物及金属间化合物。

属于这一类的有 Cr17、Cr17Mo2Ti、Cr25、Cr25Mo3Ti、Cr28 等。铁素体不锈钢因为含铬量高，耐腐蚀性能与抗氧化性能均比较好，但机械性能与工艺性能较差，多用于受力不大的耐酸结构及作抗氧化钢使用。

2-2.铁素体—马氏体钢

这类钢在高温时为 $\gamma+a$ (或 δ) 两相状态，快冷时发生 $\gamma-M$ 转变，铁素体仍被保留，常温组织为马氏体和铁素体，由于成分及加热温度的不同，组织中的铁素体量可在百分之几至几十的范围内变化。0Cr13 钢，1Cr13 钢，铬偏上限而碳偏下限的 2Cr13 钢，Cr17Ni2 钢，Cr17Wn4 钢，以及在 1Cr13 钢基础上发展起来的许多改型 12% 铬热强钢（这类钢也叫做耐热不锈钢）中的许多钢号，如 Cr11MoV，Cr12WMoV，Cr12W4MoV，18Cr12WMoVNb 等均属于这一类。

铁素体—马氏体钢可以部分地接受淬火强化，故可获得较高的机械性能。但它们的机械性能与工艺性能在很大程度上受组织中铁素体的含量及分布形态的影响。这类钢按成分中的含铬量分属 12~14% 与 15~18% 两个系列。前者具有抵抗大气及弱腐蚀性介质的能力，并且具有良好的减震性及较小的线膨胀系数；后者的耐腐蚀性能与相同含铬量的铁素体耐酸钢相当，但在一定程度上也保留着高铬铁素体钢的某些缺点。

2-3.马氏体钢

这类钢在正常淬火温度下处在 γ 相区，但它们的 γ 相仅在高温时稳定，M 点一般在 300℃ 左右，故冷却时转变为马氏体。

这类钢包括 2Cr13、2Cr13Ni2、3Cr13 以及部分改型 12% 铬热强钢，如 13Cr14NiWVBA，Cr11Ni2MoWVB 钢等。马氏体不锈钢的机械性能、耐腐蚀性能、工艺性能与物理性能，均和含铬 12~14% 的铁素体—马氏体不锈钢相近。由于组织中没有游离的铁素体，机械性能比上述钢要高，但热处理时的过热敏感性较低。

2-4.马氏体—碳化物钢

Fe—C 合金的并析点的含碳为 0.83%，在不锈钢中由于铬使 S 点左移，含 12% 铬和大于 0.4% 碳的钢（图 11-3），以及含 18% 铬和大于 0.3% 碳的钢（图 11-3）均属于过共析钢。这类钢在正常淬火温度加热，次生碳化物不能完全溶于奥氏体，因此淬火后的组织为马氏体和碳化物组成。

属于这一类的不锈钢牌号不多，却是一些含碳比较高的不锈钢，如 4Cr13、9Cr18、9Cr18MoV、9Cr17MoVCo 钢等，含碳量偏上限的 3Cr13 钢在较低的温度下淬火，也可能出现这样的组织。由于含碳量高，上述 9Cr18 等三个钢号中虽含有较多的铬，但其耐腐蚀性能仅与含 12~14% 铬的不锈钢相当。这类钢的主要用途是要求高硬及耐磨的零件，如切削工具、轴承、弹簧及医疗器械等。

2-5.奥氏体钢

这类钢含有较多扩大 γ 区和稳定奥氏体的元素，在高温时为均为 γ 相，冷却时由于 Ms 点在室温以下，所以在常温下具有奥氏体组织。18-8，18-12、25-20、20-25Mo 等铬镍不锈钢，以锰代替部分镍并加氮的低镍不锈钢如 Cr18Mn10Ni5、Cr13Ni4Mn9、Cr17Ni4Mn9N、Cr14Ni3Mn14Ti 钢等均属于这一类。

奥氏体不锈钢具有前已述及的许多优点，虽然机械性能也比较低，和铁素体不锈钢一样不能热处理强化，但可以通过冷加工变形的办法，利用加工硬化作用提高它们的强度。这类钢的缺点是对晶间腐蚀及应力腐蚀比较敏感，需通过适当地合金添加剂及工艺措施消除。

2-6.奥氏体—铁素体钢

这类钢因扩大 γ 区和稳定奥氏体元素的作用程度，不足以使钢在常温或很高的温度下具有纯奥氏体组织，因此为奥氏体—铁素体复相状态，其铁素体量也因成分及加热温度不同而可在较大范围内变化。

属于这一类的不锈钢很多，如低碳的 18—8 铬镍钢，加钛、铌、钼的 18—8 铬镍钢，特别是在铸钢的组织中均可见到铁素体，此外含铬大于 14~15% 而碳低于 0.2% 的铬锰不锈钢（如 Cr17Mn11），以及目前研究的和已获得应用的大多数铬锰氮不锈钢等。与纯奥氏体不锈钢比较，这类钢的优点很多，如屈服强度较高，抗晶间腐蚀的能力较高，应力腐蚀的敏感性低，焊接时产生热裂纹的倾向小，铸造流动性好等等。缺点是压力加工性能较差，点蚀倾向较大，易产生 α 相脆性，在强磁场作用下表现出弱磁性等。所有这些优点和缺点均来源于组织中的铁素体。

2-7. 奥氏体—马氏体钢

这类钢的 M_s 点低于室温，固溶处理以后为奥氏体组织，易于成形和焊接。通常可用两种工艺方法使之发生马氏体转变。一是固溶处理以后经 700~800 度加热，奥氏体因析出碳化铬而转变为介稳定状态， M_s 点升高至室温以上，冷却时转变为马氏体；二是固溶处理以后直接冷却至 M_s 与 M_f 点之间，使奥氏体转变为马氏体。后一方法可获得较高的耐腐蚀性能，但固溶处理以后至深冷的间隔时间不宜过久，否则会因奥氏体的陈化稳定作用而使深冷的强化效应降低。经上述处理以后钢再经 400~500 度时效，使析出金属间化合物进一步强化。这类钢的典型钢号有 17Cr—7Ni—A1、15Cr—9Ni—A1、17Cr—5Ni—Mo、15Cr—8Ni—Mo—A1 等等。这类钢也称为奥氏体—马氏体时效不锈钢，并因为实际上这些钢的组织中除奥氏体和马氏体以外，还存在不同数量的铁素体，故也称为半奥氏体沉淀硬化不锈钢。

这类钢是 50 年代后期发展和应用的新型不锈钢，它们总的特点是强度高（ C 可达 100—150）及热强性好，但由于含铬量较低并在热处理时有碳化铬析出，因此耐腐蚀性能比标准的奥氏体不锈钢要低一些。也可以说这类钢的高强度是在牺牲一部分耐腐蚀性能与其他性能（如非磁性）的情况下获得的，目前这类钢主要用于航空工业及火箭导弹生产方面，一般机械制造中应用尚不普遍，并且在分类上也有把它们纳为超高强度钢的一个系列。