

高等学校“十二五”规划教材

GONGCHENG CAILIAOXUE

工程材料学

上官晓峰 要玉宏 金耀华 主编
王正品 主审



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材

工程材料学

上官晓峰 要玉宏 金耀华 主编
王正品 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书在阐明钢的合金化原理的基础上,着重阐述了工程构件用钢、机器零件用钢、工具钢、不锈钢、耐热钢、铸铁和有色金属及其合金的主要成分、分类、组织结构、热处理工艺、主要性能与实际应用等基本知识。本书在编写过程中注意到国家标准的更新,尽可能引用较新的标准内容。对于有色金属采用新的材料型号进行编写,但为了方便教学及学习,仍有部分内容按以前的习惯进行编写。同时,考虑到不同读者的需要,本书还对高分子合成材料、陶瓷和复合材料等三种主要的工程非金属材料进行了简要介绍。

本书适合作为高等学校材料科学与工程专业,特别是金属材料工程专业(包括热处理、铸造、锻压和焊接各专业方向)的本科生教学用书,也可作为冶金类、机械类专业的研究生以及从事材料相关专业的工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

工程材料学/上官晓峰,要玉宏,金耀华主编.

北京:化学工业出版社,2013.2

高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-16152-9

I. ①工… II. ①上…②要…③金… III. ①工程材料-高等学校-教材 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 315431 号

责任编辑:杨 菁

文字编辑:颜克俭

责任校对:徐贞珍

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 17 $\frac{1}{2}$ 字数 455 千字 2013 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00 元

版权所有 违者必究

目 录

第 1 章 钢的合金化基础	1
1.1 钢中合金元素及其分类依据	1
1.1.1 合金元素在钢中的分布及存在形式	1
1.1.2 合金元素分类	1
1.2 铁基固溶体	2
1.3 钢中的碳化物和氮化物	4
1.4 合金元素对 Fe-C 相图的影响	5
1.4.1 合金元素对 S、E 点的影响	6
1.4.2 合金元素对 A ₁ 、A ₃ 及奥氏体相区的影响	6
1.5 合金元素与钢中晶体缺陷的相互作用	7
1.5.1 合金元素在钢中的偏聚	7
1.5.2 微量元素对钢的有益作用	8
1.6 合金元素对奥氏体的影响	9
1.6.1 合金元素对奥氏体形成的影响	9
1.6.2 碳化物在奥氏体中的溶解规律	10
1.6.3 合金元素对奥氏体晶粒长大的影响	11
1.7 合金元素对过冷奥氏体分解的影响	11
1.7.1 合金元素对过冷奥氏体稳定性的影响	11
1.7.2 合金元素对珠光体和贝氏体转变的影响	13
1.7.3 合金元素对马氏体转变的影响	14
1.8 合金元素对淬火钢回火转变的影响	15
1.8.1 合金元素对马氏体分解的影响	15
1.8.2 合金元素对残余奥氏体转变的影响	16
1.8.3 合金元素对碳化物析出的影响	16
1.8.4 合金元素对 α 相的回复再结晶的影响	17
1.9 合金元素对钢强韧化的影响	18
1.9.1 合金元素对钢强度的影响	18
1.9.2 合金对钢塑性和韧性的影响	20
1.9.3 合金化与强韧化机理的综合运用举例	23
1.10 合金钢的分类及编号方法	23
1.10.1 分类	23
1.10.2 合金钢的编号	24
复习思考题	24
第 2 章 工程构件用钢	25
2.1 工程构件用钢的基本要求	25
2.1.1 足够的强度与韧度	26
2.1.2 良好的焊接性和成形工艺性	26
2.1.3 良好的耐腐蚀性	26
2.2 工种构件用钢的性能特点	26
2.2.1 屈服现象	26
2.2.2 冷脆现象	26
2.2.3 应变时效、淬火时效	27
2.2.4 蓝脆现象	27
2.3 碳素构件用钢	27
2.4 普通低合金构件用钢	30
2.4.1 对普通低合金构件用钢的性能要求	30
2.4.2 合金元素在低合金高强度钢中的作用	30
2.4.3 低合金高强度钢	33
2.5 微合金化低合金高强度钢	36
2.5.1 一般微合金化低合金高强度钢	36
2.5.2 针形铁素体型微合金化钢	38
2.5.3 双相钢	39
2.5.4 低合金高强度钢发展趋势	40
复习思考题	40

第3章 机器零件用钢	41
3.1 调质钢	41
3.1.1 典型零件的工作条件、失效方式及性能要求	41
3.1.2 对调质钢力学性能和工艺性能的要求	41
3.1.3 调质钢组织、化学成分及热处理特点	42
3.1.4 常用调质钢	43
3.1.5 调质零件用钢的发展动向	44
3.2 弹簧钢	44
3.2.1 弹簧的工作条件和性能要求	44
3.2.2 弹簧钢的化学成分及热处理特点	45
3.2.3 常用弹簧钢	47
3.3 渗碳钢和氮化钢	47
3.3.1 典型渗碳零件(齿轮)的工作条件、失效方式及性能要求	47
3.3.2 渗碳钢的化学成分特点	47
3.3.3 常用渗碳钢及热处理特点	48
3.3.4 氮化钢	50
3.4 滚动轴承钢	51
3.4.1 滚动轴承钢的工作特点及性能要求	51
3.4.2 轴承钢的冶金质量和化学成分特点	52
3.4.3 热处理特点	54
3.4.4 常用轴承钢	54
3.5 低碳马氏体型结构钢	55
3.6 超高强度钢	55
3.6.1 低合金中碳马氏体型超高强度钢	56
3.6.2 中合金中碳二次硬化型超高强度钢	56
3.6.3 中合金低碳马氏体型超高强度钢	57
3.6.4 马氏体时效钢	57
3.6.5 发展使用超高强度钢应注意的问题	59
3.7 特殊用途结构钢	59
3.7.1 高锰耐磨钢	59
3.7.2 易削钢	60
复习思考题	61

第4章 工具钢	63
4.1 概述	63
4.2 刀具用钢	64
4.2.1 刀具钢的使用条件及性能要求	64
4.2.2 碳素刀具钢	64
4.2.3 低合金刀具钢	65
4.2.4 高速钢	66
4.3 冷作模具用钢	78
4.3.1 冷变形模具的工作条件、性能要求	78
4.3.2 常用模具钢及其选择	79
4.3.3 充分发挥冷模具钢潜力的途径	81
4.4 热作模具钢	82
4.4.1 热作模具的工作条件、失效方式和性能要求	82
4.4.2 常用热模具钢	83
复习思考题	85

第5章 不锈钢	86
5.1 概述	86
5.1.1 不锈钢的发展历程	86
5.1.2 金属的腐蚀类型	89
5.1.3 不锈钢的工作条件和性能要求	93
5.1.4 不锈钢的耐蚀理论和提高耐蚀性的途径	93
5.1.5 不锈钢的分类	94
5.2 合金元素在不锈钢中的作用	95
5.2.1 铬元素的作用	95
5.2.2 镍元素的作用	97
5.2.3 碳元素的作用	98
5.2.4 钼元素的作用	99
5.2.5 氮和锰元素的作用	99
5.2.6 其他元素的作用	101
5.3 铁素体不锈钢	102
5.3.1 铁素体不锈钢的种类	102
5.3.2 铁素体不锈钢的脆性	105

5.3.3 铁素体不锈钢工艺性能	106	5.6.2 双相不锈钢的性能特点	123
5.3.4 铁素体不锈钢的热处理	107	5.6.3 双相钢的工艺性能	125
5.3.5 铁素体不锈钢的耐蚀性能	108	5.6.4 双相不锈钢中的组织转变	125
5.4 奥氏体不锈钢	109	5.6.5 双相不锈钢的耐腐蚀性能	128
5.4.1 奥氏体不锈钢的化学组成及组织	109	5.7 沉淀硬化不锈钢的化学组成和类型	129
5.4.2 奥氏体不锈钢的工艺性能	112	5.7.1 沉淀硬化不锈钢的化学组成和类型	129
5.4.3 奥氏体不锈钢的热处理	113	5.7.2 沉淀硬化不锈钢的热处理	130
5.4.4 奥氏体不锈钢的耐腐蚀性能	114	5.7.3 沉淀硬化不锈钢的耐腐蚀性能	131
5.5 马氏体不锈钢	117	5.8 不锈钢材料的新进展	132
5.5.1 马氏体不锈钢的化学组成及分类	118	5.8.1 超级不锈钢的类型及发展	132
5.5.2 马氏体不锈钢的工艺性能	119	5.8.2 功能性不锈钢的发展	134
5.5.3 马氏体不锈钢的热处理	119	5.8.3 不锈钢研发的最新进展	136
5.5.4 马氏体不锈钢的耐腐蚀性能	121	5.8.4 点腐蚀和海洋大气环境下的失重	139
5.6 双相不锈钢	122	5.8.5 不锈钢材料的发展趋势	141
5.6.1 双相不锈钢的分类	123	复习思考题	142

第 6 章 耐热钢及高温合金

6.1 钢的耐热性和热稳定钢	143	6.3 α -Fe 基热强钢	150
6.1.1 耐热钢的工作条件和对性能的要求	143	6.3.1 珠光体型热强钢	150
6.1.2 钢的抗氧化性及其提高途径	143	6.3.2 马氏体型热强钢	153
6.1.3 抗氧化钢	147	6.4 奥氏体热强钢及合金	155
6.2 金属的热强性	148	6.4.1 固溶强化型	157
6.2.1 热强性指标	148	6.4.2 碳化物沉淀强化型	157
6.2.2 影响热强性的因素	148	6.4.3 金属间化合物强化型	157
6.2.3 提高钢热强性的途径	149	6.5 镍基高温合金	158
		复习思考题	159

第 7 章 铸铁

7.1 铸铁的特点和分类	160	7.4 球墨铸铁	170
7.1.1 铸铁中石墨的形态及分类	160	7.4.1 石墨的球化处理	170
7.1.2 铸铁的特点	160	7.4.2 球墨铸铁的基本特征	173
7.1.3 铸铁的分类	161	7.4.3 球墨铸铁的牌号、化学成分和用途	173
7.2 铸铁的结晶和石墨化过程	161	7.5 蠕墨铸铁	174
7.2.1 Fe-Fe ₃ C 和 Fe-G 双重相图	161	7.5.1 铸铁的石墨蠕化强化——变质处理	174
7.2.2 铸铁石墨化	162	7.5.2 蠕墨铸铁的特点	175
7.3 灰口铸铁	167	7.5.3 蠕墨铸铁牌号及用途	175
7.3.1 灰口铸铁的牌号、化学成分	167	7.6 可锻铸铁	176
7.3.2 灰口铸铁的显微组织、性能及应用	168		

7.6.1 可锻铸铁的生产	176	7.7.3 耐蚀铸铁	179
7.6.2 可锻铸铁的牌号、性能及 应用	177	7.8 铸铁的热处理	182
7.7 特殊性能铸铁	177	7.8.1 铸铁热处理特点	182
7.7.1 耐磨铸铁	177	7.8.2 铸铁的热处理工艺	183
7.7.2 耐热铸铁	178	复习思考题	184

第8章 有色金属及其合金	185
8.1 铝及其合金	185
8.1.1 纯铝	185
8.1.2 铝的合金化及铝合金的分类	186
8.1.3 铝合金的热处理	190
8.1.4 铝合金的细化晶粒强化	197
8.1.5 变形铝合金	198
8.1.6 铸造铝合金	203
8.2 镁及镁合金	208
8.2.1 纯镁	208
8.2.2 镁合金	208
8.3 铜及铜合金	211
8.3.1 工业纯铜	211
8.3.2 铜的合金化及铜合金分类	212
8.3.3 黄铜	212
8.3.4 青铜	214
8.3.5 白铜	216
8.4 钛及钛合金	217
8.4.1 钛的基本特性	217
8.4.2 工业纯钛	218
8.4.3 钛的二元相图	218
8.4.4 钛的合金化	219
8.4.5 钛合金的分类	220
8.4.6 钛合金的热加工及热处理	220
8.4.7 常用钛合金	224
8.4.8 钛合金的发展趋势	226
复习思考题	227

第9章 工程非金属材料	228
9.1 高分子合成材料	228
9.1.1 概述	228
9.1.2 塑料	229
9.1.3 橡胶	243
9.2 陶瓷	249
9.2.1 陶瓷材料的分类	249
9.2.2 陶瓷的形成过程	250
9.2.3 陶瓷材料的显微结构及 性能	251
9.2.4 常用工业陶瓷及其应用	253
9.3 复合材料	257
9.3.1 复合材料概述	257
9.3.2 复合材料的定义和分类	257
9.3.3 复合材料的基本性能	258
9.3.4 复合材料的界面	260
9.3.5 复合材料成型技术	261
9.3.6 各种复合材料简介	264
复习思考题	269

参考文献	270
-------------------	-----

第 1 章 钢的合金化基础

1.1 钢中合金元素及其分类依据

碳钢是含碳量小于 2.11% 的 Fe-C 合金，但绝非仅含有 Fe、C 两种元素。钢在冶炼过程中由于原材料、冶炼方法、操作工艺等的影响，难免在钢中残留少量某些元素，如 Si、Mn、S、P、Cu、Cr、Ni 等，这些元素一般不作为合金元素，而被看成杂质或残余元素。现在随着工业和科学技术的发展，碳钢的性能已不能满足越来越高的使用性能要求。所以在碳钢的基础上加入合金元素发展了合金钢，以改善钢的使用性能和工艺性能，得到更优良或特殊的性能。合金元素对性能的影响主要是因合金元素与铁、碳及合金元素之间的相互作用，改变了钢中各相的稳定性，并产生了许多新相，从而改变了原有的组织或形成新的组织。这些元素之间在原子结构、原子尺寸及晶体点阵之间的差异，则是产生这些变化的根源。

1.1.1 合金元素在钢中的分布及存在形式

目前钢铁中常用的合金元素有十几个，分属于元素周期表中不同周期。

第二周期：B、C、N

第三周期：Al、Si、P、S

第四周期：Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu

第五周期：Nb、Mo、Zr、Y

第六周期：W

第七周期：Ta、Re

其中 Si、V、Mn、Mo、W、B、Re 为我国富产元素。S、P 等元素一般作为杂质看待，但有时也可用作合金元素，如易削钢中的 S 是用来改善切削性能的。合金元素加入钢中到底有哪些作用，与其存在的形式有关，合金元素在钢中主要存在形式有以下几种。

- (1) 溶于铁素体、奥氏体、马氏体等固溶体中，以固溶体的溶质形式存在。
- (2) 形成各种碳化物、氮化物、金属间化合物等强化相。
- (3) 形成氧化物、硫化物、硅酸盐等非金属夹杂物，它们不具有金属性或金属性极弱。
- (4) 以纯金属相存在，如 Cu、Pb、Be 等超过溶解度后，以游离状存在。

合金元素究竟以哪种形式存在，主要决定于合金元素的种类、含量、冶炼方法及热处理工艺等；此外还取决于合金元素本身的特性。

1.1.2 合金元素分类

按照合金元素与铁的相互作用特点进行分类，可将合金元素分为两类，即奥氏体稳定元素，如 C、N、Cu、Mn、Ni、Co 等；铁素体稳定元素，如 Cr、V、Si、Al、Ti、Mo、W 等。一般情况下，奥氏体稳定元素易于优先分布在奥氏体中，铁素体形成元素易于优先分布在铁素体中。而合金元素的实际分布状态还与加入量和热处理工艺有关。

按照合金元素与碳相互作用的特点进行分类，可将合金元素分为两类，即非碳化物形成元素，如 Ni、Si、Al、Cu、Co、N、P 等；碳化物形成元素，如 Ti、Nb、V、W、Mo、Cr、Mn、Fe 等。虽然非碳化物形成元素易溶于铁素体或奥氏体中，而碳化物形成元素易存在于碳化物中，但当加入量较少时，碳化物形成元素也可溶入固溶体或渗碳体，当加入数量较多时，可形成特殊碳化物。

按照对奥氏体层错能的影响可将合金元素分为提高奥氏体层错能的元素,如 Ni、Cu、C 等;降低奥氏体层错能的元素,如 Mn、Cr、Ru、Ir 等。实际上,每种分类方法都是从不同的侧面反映了合金元素的特性。以上三种分类方法很好地揭示了钢中合金元素三个方面的基本特性,对深入了解在钢中的基本作用有一定的指导意义。

1.2 铁基固溶体

纯铁在加热和冷却过程中会发生同素异构转变 $\alpha\text{-Fe} \xrightleftharpoons[A_3]{910^\circ\text{C}} \gamma\text{-Fe} \xrightleftharpoons[A_4]{1390^\circ\text{C}} \delta\text{-Fe}$ 。钢中的合金元素对铁素体、奥氏体的相对稳定性及多型性转变温度 A_3 和 A_4 均有很大的影响。

按照合金元素与铁的相互作用和所形成的二元状态图的不同形式,可将合金元素分为两大类。

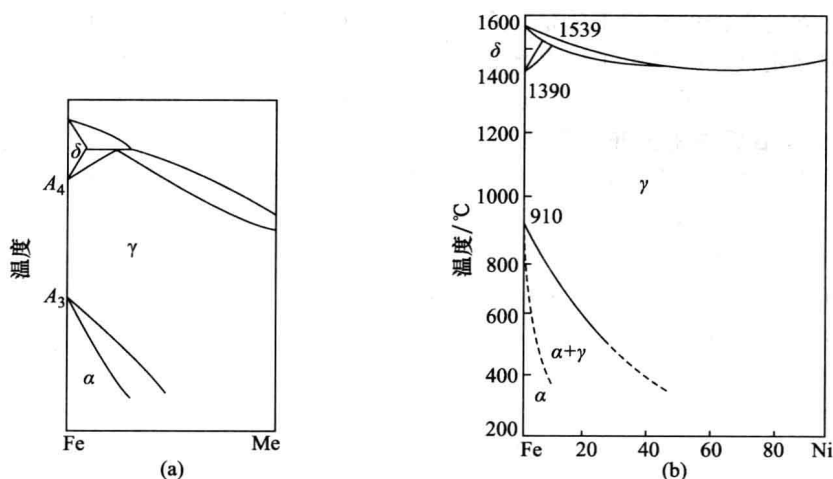


图 1-1 开启奥氏体相区类型 Fe-Me 相图 (a) 及 Fe-Ni 相图 (b)

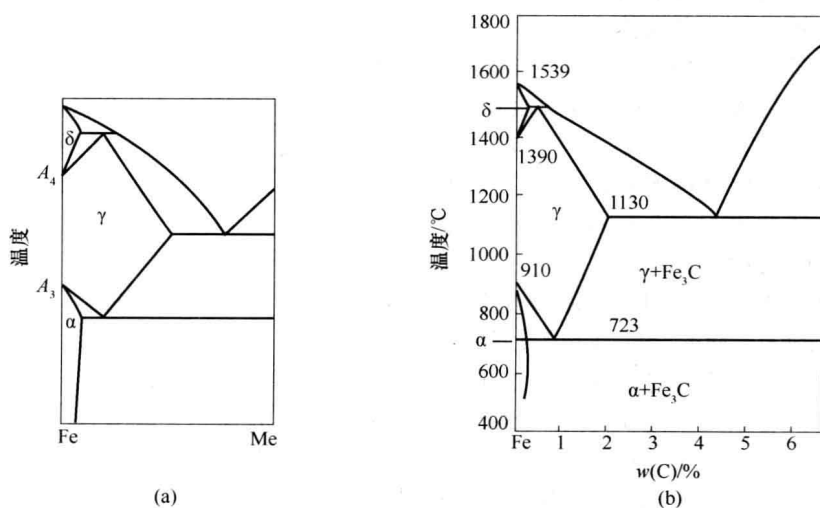


图 1-2 扩展奥氏体相区 Fe-Me 相图 (a) 及 Fe-C 相图 (b)

扩大奥氏体区的元素,包括 C、N、Cu、Mn、Ni、Co 等。这类合金元素使 A_4 温度上升, A_3 温度下降,奥氏体稳定存在区域扩大,故这类元素称为奥氏体形成或奥氏体稳定元

素。按相图的不同,又可将这类元素分为开启奥氏体相区和扩大奥氏体相区的元素。其中 Ni、Mn、Co 能与 γ -Fe 形成无限互溶的固溶体,如图 1-1 所示,这类元素为开启奥氏体相区的元素。其中 C、N 等元素与 γ -Fe 形成有限互溶的固溶体,如图 1-2,这类元素为扩展奥氏体相区的元素。

铁素体稳定元素,包括 Cr、V、Si、Al、Ti、Mo、W 等,这类元素使 A_3 温度升高, A_4 温度下降,使奥氏体相区缩小,促进铁素体的形成。当 Cr、V、W、Mo、Ti、Al、P、Sn、Sb、As 等的含量达到一定值后,会使 A_3 和 A_4 相重合,即 α 相和 δ 相连成一片,从低温到高温不再出现面心立方奥氏体,形成奥氏体圈,如图 1-3 所示。这类元素称为封闭奥氏体相区的元素,其中 Cr、V 与 α -Fe 完全互溶,其余都与 α -Fe 部分溶解。

缩小奥氏体相区的元素与封闭奥氏体相区的元素相似,但由于出现了金属间化合物,破坏了奥氏体圈,属于这类元素有 B、Zr、Ta、S、Ce 等,如图 1-4 所示。

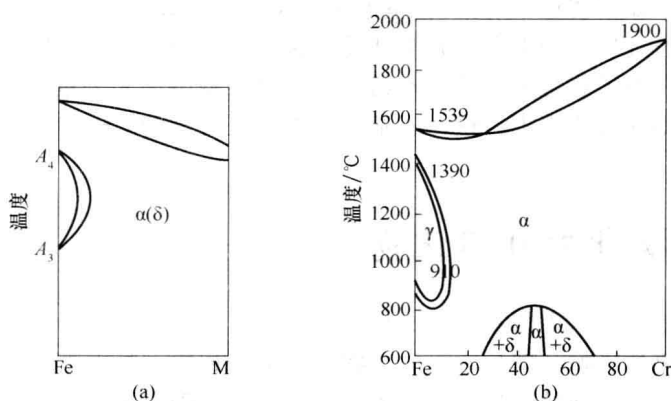


图 1-3 封闭奥氏体相区 Fe-Me 相图 (a) 及 Fe-Cr 相图 (b)

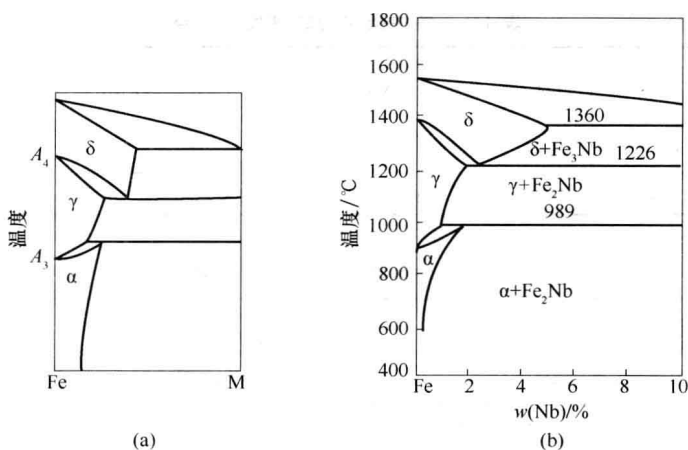


图 1-4 缩小奥氏体相区 Fe-Me 相图 (a) 及 Fe-Nb 相图 (b)

合金元素除 C、N、B 以外,都与铁形成置换式固溶体,它们扩大或缩小奥氏体相区的作用与该元素在周期表中的位置有关。有利于扩大奥氏体相区的元素,其本身具有面心立方点阵或在其同素异构转变中有一种面心立方点阵,与铁的电负性相近,与 γ -Fe 的原子尺寸相近。在形成铁基固溶体时,d 层电子是主要参加形成固溶体金属键合的电子。以第四周期元素为例,其中过渡族元素由钛到铜,随着原子序数的增高,元素的晶体点阵由体心立方

面心立方转变。其中钛、钒和铬具有体心立方点阵，锰、铁和钴在其同素异构转变中都存在面心立方点阵，镍和铜只有单一的面心立方点阵。从其 d 层电子数来看，从钛到铜，3d 层电子由 2 个增加到 10 个。3d 层电子数小于 5 的元素是缩小 γ 相区的元素，如钛（2 个）和钒（3 个）；3d 层电子数大于等于 5 的元素是扩大 γ 相区的元素，如锰（5 个）、钴（6 个）、镍（8 个）和铜（10 个）。介于钒和锰之间的铬（5 个）具有过渡性，铬的质量分数小于 7.5% 时使 A_3 下降，大于 7.5% 时使 A_3 上升。Fe-Cr 相图虽然有封闭的 γ 相区，但铬在 γ 相中有较大的溶解度。

应该指出的是，在各类铁基二元合金中，合金元素除溶于 α -Fe 和 γ -Fe 外，含量高时，还可能形成金属间化合物。如在 Fe-Cr、Fe-V、Fe-Mo 等系合金中，当条件合适时，可能产生分子式分别相当于 FeCr、FeV、FeMo 的金属间化合物，一般称为 σ 相。

综上所述，合金元素与铁的相互作用这一理论具有重要的工程实际意义。如为了保证钢具有良好的耐蚀性（如不锈钢），需要在室温下获得单一组织，就是运用上述合金元素与铁的相互作用规律，通过控制钢中合金元素种类和含量，使钢在室温条件下获得单相奥氏体或铁素体等单一组织。为了获得奥氏体型不锈钢，通常向钢中加入大量的 Ni、Mn、N 等奥氏体形成元素。为获得铁素体型不锈钢，通常向钢中加入大量的 Cr、Si、Al、Mo、Ti 等铁素体形成元素。

1.3 钢中的碳化物和氮化物

碳化物和氮化物是钢铁中的重要组成相，其类型、成分、数量、尺寸大小、形状及分布对钢的性能有极重要的影响。碳化物和氮化物与纯金属相比，具有高硬度、高弹性模量和脆性，并具有高熔点。这种强的内聚力，很大程度上是由于碳原子中的 p 电子和金属原子中的 d 电子间形成的强共价键。各种碳化物和氮化物的硬度和熔点见表 1-1 和表 1-2。

表 1-1 各种碳化物的硬度和熔点

碳化物 项目	TiC	ZrC	NbC	VC	WC	MoC	Cr ₂₃ C ₆	Cr ₇ C ₃	Fe ₃ C
HV	3200	2890	2400	2094	2200	1300	1650	2300	860
$T_m/^\circ\text{C}$	3150	3630	3500	2830	2867	2600（分解）	1520（分解）	1780（分解）	1650

表 1-2 各种氮化物的硬度和熔点

氮化物 项目	TiN	ZrN	NbN	VN	WN	MoN	CrN	AlN
HV	1994	1988	1396	1520	—	630	1093	1230
$T_{\text{熔}}/^\circ\text{C}$	2950	2980	2300	2360	800（分解）	—	1500	2400

碳化物和氮化物在钢中的稳定性取决于金属元素与碳、氮亲和力的大小，主要取决于其 d 层电子数。d 层电子数愈少，则金属元素与碳、氮的结合强度愈大，在钢中的稳定性也愈大。也可用生成热 $-\Delta H$ 值比较，生成热绝对值愈高，其稳定性也愈高。这些碳化物和氮化物的生成热是钛、锆、铪的碳化物和氮化物的生成热最高，其次是钒、铌，再次是钨、钼、铬，最低是锰和铁。

过渡族金属元素可依其与碳的结合强度大小分类。Ti、Zr、Nb、V 是强碳化物形成元

素；W、Mo、Cr是中强碳化物形成元素；Mn和Fe属于弱碳化物形成元素。根据过渡族金属与氮的结合强度分类，Ti、Zr、Nb、V为强氮化物形成元素，W、Mo是中强氮化物形成元素，Cr、Mn和Fe属于弱氮化物形成元素。间隙化合物愈稳定，它们在钢中的溶解度愈小。

过渡族金属的碳化物和氮化物中，金属原子和碳、氮原子相互作用排列成密排或稍有畸变的密排结构，形成由金属原子亚点阵和碳、氮原子亚点阵组成的间隙结构。这些金属亚点阵与形成它们的金属点阵不同，但仍属于典型的面心立方、体心立方或复杂结构，若金属亚点阵间隙足够大，可容纳金属碳、氮原子时，就形成简单密排结构，所以过渡族金属原子半径 r_M 和非金属碳、氮原子半径 r_x 的比值决定了形成简单密排还是复杂。一般来讲，当 $r_x/r_M > 0.59$ 时，形成复杂点阵结构的间隙化合物，如Cr、Mn、Fe等，形成 Cr_7C_3 、 $Cr_{23}C_6$ 、 Fe_3C 、 Mn_3C 等形式的碳化物。这些化合物的特点是硬度低，熔点低，稳定性较差。加热时易溶入奥氏体中，提高奥氏体稳定性，增加钢的淬透性及回火稳定性。当 $r_x/r_M < 0.59$ 时，形成简单密排结构的间隙化合物，如Mo、W、V、Ti等，形成VC和 W_2C 等，又称间隙相。其特点是硬度高，熔点高，稳定性好。虽含有50%~60%的非金属原子，但仍有明显的金属特性，成分偏离分子式。这类碳化物不易溶入奥氏体中，起到细化奥氏体晶粒作用。另外，溶入奥氏体中的合金元素可在淬火高温回火时产生二次硬化。

当钢中存在多种过渡族金属元素时，存在着复合碳化物和复合氮化物，在满足点阵类型、电化因素和尺寸因素三条件时，其中金属原子可互相置换，如TiC-VC形成(Ti, V)C，VC-NbC系形成(Nb, V)C，TiN-VN形成(Ti, V)N，VN-NbN系形成(Nb, V)N等。否则就是有限溶解，如渗碳体 Fe_3C 中可溶解的元素质量分数分别为 $w(Cr)=28\%$ ， $w(Mo) \leq 14\%$ ， $w(W)=2\%$ ， $w(V) \leq 3\%$ ，形成合金渗碳体； $Cr_{23}C_6$ 中可溶解 $w(Fe)=25\%$ 以及Mo、W、Mn、Ni等元素，形成(Cr, Fe, W, Mo, Mn) $_{23}C_6$ 复合碳化物。

碳化物和氮化物也可相互溶解，形成碳氮化物。如N可置换(Cr, Fe) $_{23}C_6$ 中的部分碳原子，形成(Cr, Fe) $_{23}(C, N)_6$ ，含V、Ti、Nb的微合金钢中可形成Ti(C, N)、V(C, N)和Nb(C, N)。

此外，冶炼中钢液用铝脱氧，因而存在铝的氮化物AlN。铝非过渡金属，故AlN不属于间隙相，它具有ZnS结构的密排六方点阵，氮原子不处于铝原子之间的间隙位置。

当钢中有多种合金元素共存时，会出现多种碳化物、氮化物或碳氮化合物并存的状态。一般根据其与碳或氮结合力的强弱而异，强的碳化物形成元素优先与碳结合，形成自己的碳化物，然后才形成较弱碳化物；而较弱的碳化物形成元素的存在也会降低强碳化物在钢中的稳定性。反之，强碳化物形成元素也能部分溶于较弱的碳化物，并提高其在钢中的稳定性。强含钒钢中加入 $w(Mn) \geq 1.4\%$ ，使VC大量溶于奥氏体的温度从1100℃降低到900℃。又如V、W、Mo、Cr溶于 Fe_3C ，形成的合金渗碳体(Fe, Me) $_3C$ 比 Fe_3C 有较高的稳定性，溶于奥氏体的速度减慢。

研究合金元素与碳的作用具有重大的实际意义，它关系到所形成碳化物的种类、性能和在钢中的分布及对热处理的影响，如奥氏体化温度、晶粒长大趋势、回火时从马氏体中析出碳化物的温度及聚集长大速度等，所有这些都影响到钢的强度、硬度、塑性、红硬性等。

1.4 合金元素对Fe-C相图的影响

Fe-C合金相图是对碳素钢进行热处理的依据，了解了合金元素对Fe-C状态图的影响，

对于分析合金钢在热处理过程中的组织变化和确定热处理都是很重要的。

本节主要分析合金元素对钢的临界点 A_1 、 A_3 、 A_{cm} 以及 S、E 点的影响，反映在相图上则表现为奥氏体相区的扩大或缩小。

1.4.1 合金元素对 S、E 点的影响

所有溶于奥氏体中的合金元素均使 Fe-C 相图的 S、E 点左移，这就意味着平衡状态下相同含碳量的合金钢比碳钢中珠光体多，例如退火状态下 40Cr 中的珠光体比 40 钢的多；含碳量 $< 0.8\%$ 就有可能为过共析钢，平衡状态下具有 Fe_3C_{II} ，例如 4Cr13 属于过共析钢；含碳量 $< 2.11\%$ ，就会出现莱氏体，属于莱氏体钢，如 W18Cr4V，其含碳量为 0.8% ，但属于莱氏体钢。

合金元素使 S、E 点向左移，则 ES 线即 A_{cm} 左移，其规律是奥氏体稳定元素均使 S、E 点向左下方移动。铁素体稳定元素使 S、E 点向左上方移动。图 1-5 示出了合金元素对共析点的影响。

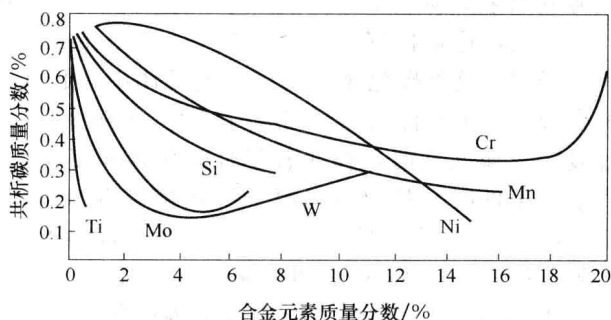


图 1-5 合金元素对共析点的影响

1.4.2 合金元素对 A_1 、 A_3 及奥氏体相区的影响

奥氏体稳定元素 Ni、Mn 等使 A_1 、 A_3 线向下移动，铁素体稳定元素 Cr、Si 等使 A_1 、 A_3 线向下移动，图 1-6 是合金元素对共析温度的影响，即合金元素影响奥氏体相区的大小。奥氏体稳定元素 Ni、Mn 等使 γ -Fe 区扩大，稳定存在温度范围增大，当钢中含有足够的 Ni、Mn 元素，钢在室温下也可作为单一的奥氏体组织。铁素体稳定元素 Cr、Si 等使 γ -Fe 区缩小。图 1-7 示出了合金元素 Cr、Mn 对奥氏体相区的影响。

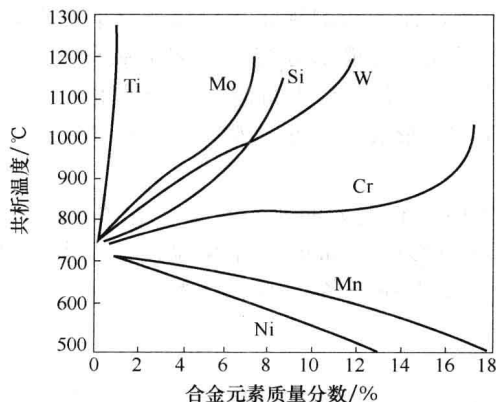


图 1-6 合金元素对共析温度的影响

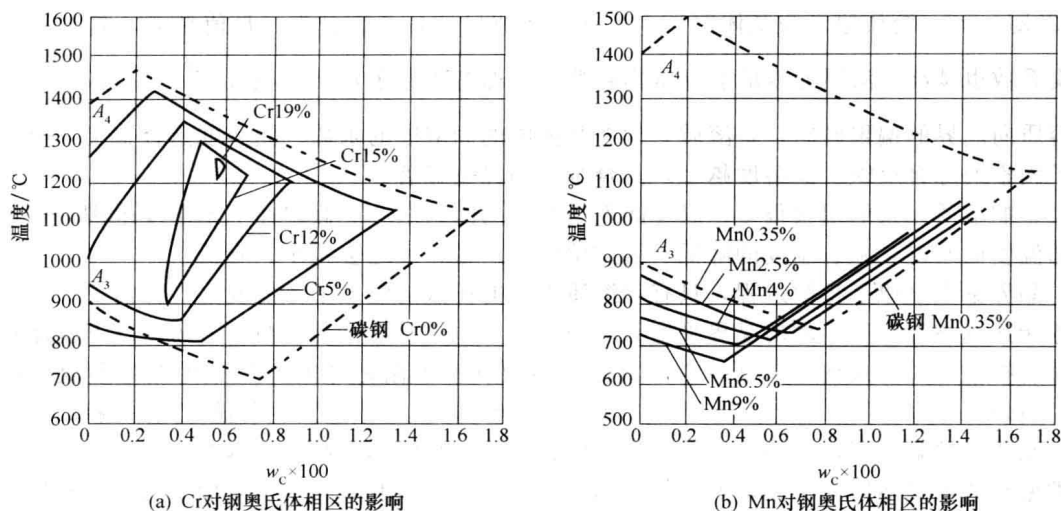


图 1-7 合金元素 Cr、Mn 对奥氏体相区的影响

1.5 合金元素与钢中晶体缺陷的相互作用

1.5.1 合金元素在钢中的偏聚

合金中存在许多晶体缺陷，如晶界、相界、亚晶界及位错等，这些晶体缺陷区有较高的能量。合金元素和杂质元素溶于合金中，从系统的能量考虑，基于原子的尺寸因素和电子因素，将与这些晶体缺陷产生相互作用。溶质原子与晶界结合，形成晶界偏聚；溶质原子与刃型位错结合形成柯氏气团；溶质原子与层错结合形成铃木气团；溶质原子与螺位错结合形成 Snoek 气团。溶质原子在合金中含量虽极微，但因与晶体缺陷的交互作用，使其在富集到很高浓度，从而对合金的组织 and 性能产生巨大的影响，如晶界强化、晶界脆化、晶间腐蚀、晶界迁移、相变时晶界处形核等。

缺陷处原子排列疏松，不规则，溶质原子容易存在。溶质原子在缺陷处偏聚，使系统自由能降低，符合自然界最小自由能原理。该过程是自发进行的，其驱动力是溶质原子在缺陷和晶内处的畸变能之差。

McLean 考虑到溶质原子在晶界区和晶内所引起的组态熵，导出了晶界溶质元素偏聚量 x_b 的普遍表达式：

$$\frac{x_b}{x_{b0} - x_b} = \frac{x_c}{1 - x_c} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (1-1)$$

式中， x_{b0} 为溶质原子在晶界区的饱和偏聚量； E 为溶质原子在晶内和晶界区引起畸变能之差，即晶界偏聚的动力； x_c 为溶质在基体晶内的溶解度。

若用 c_g 表示晶界区的溶质偏聚浓度， c_0 为溶质在基体晶内的浓度，上式经简化，可改写为：

$$c_g = c_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (1-2)$$

影响晶界偏聚的因素，首先是溶质元素引起的未畸变区和进入缺陷区引起畸变能之差 E 值， E 为正值。一般情况下，从溶质原子和基体原子尺寸差引起的畸变能来估计 E 值， $E =$

0~20kJ/mol。溶质原子与基体原子半径（或间隙尺寸）差别越大， E 值越大，其晶界偏聚富集系数也越高。溶质元素的晶界富集越严重，即溶质原子富集系数 $\beta = \frac{x_b}{x_c} = \frac{c_g}{c_0}$ 越大，它表示溶质向晶界的偏聚倾向，是溶质元素在基体中的固溶度的函数。固溶度是合金尺寸因素和电子因素的综合反映。固溶度越小，其合金系晶界越显著。

影响溶质元素的因素很多，温度能就是影响的因素之一。假定在一定温度范围内， E 值不随温度而改变，随着温度的降低，溶质偏聚越严重；反之会减小、降低。

晶界偏聚是原子扩散过程，只有在溶质原子能扩散的温度下才能发生，并需要一定的时间才能达到该温度下溶质的晶界平衡偏聚浓度。氢原子扩散激活能低，在 0℃ 以下就能在钢中显著扩散，并形成柯氏气团。碳、氮原子需要在室温附近才能产生晶界偏聚形成柯氏气团，而磷原子在 350℃ 以上，Mo、Nb 原子在 500℃ 以上，才能发生明显的晶界偏聚。

晶体中缺陷不同，其溶质原子偏聚程度也不同，缺陷越混乱， E 越大，偏聚越强烈。点阵类型对置换式溶质原子无影响，但对间隙溶质原子偏聚有影响，由于面心立方、密排六方的间隙尺寸大于体心立方，故体心点阵中的偏聚更强烈。

应该指出，由于晶界区的宽度窄，故溶质原子偏聚宽度也在 nm 级，如钢中磷的晶界偏聚宽度在 6nm，铈的晶界偏聚宽度在 7nm。从原子尺寸因素考虑，并非晶界区所有大或小的点阵都能接纳大或小的溶质原子，只有与完整晶体内原子间距偏差 Δa 在一定临界值的晶体点阵，才能接纳大的或小的代位溶质原子，这样的晶界区引起的畸变能最小。

合金中多种元素共存，其相互影响其偏聚。第一种溶质元素的晶界偏聚还会受到第二种溶质影响，它们之间在晶界的相互作用有以下几种：第一种是各晶界偏聚元素间的晶界位置竞争作用，引起 E 值大的溶质元素优先发生偏聚，如 Ce 的晶界偏聚倾向大于 P；第二种是影响晶界偏聚速度，如 Ce 能减慢 Sb 在铁晶界的偏聚速度；第三种是影响晶界偏聚元素在晶内的溶解度，如 La 与 P 和 Sn 在晶内沉淀，降低了 P 和 Sn 在晶内的浓度；第四种是溶质元素之间发生强相互作用，即共偏聚作用，如 Ni、Cr、Mn 与 P、Sn、Sb 共偏聚促进回火脆性。

1.5.2 微量元素对钢的有益作用

微量元素在钢中的有益效应可归纳为四个方面，即净化作用、变质作用、控制夹杂物的形态和微合金化作用。

(1) 净化作用 微量元素 B、稀土元素和 O、N 有很强的亲和力，并形成密度小、易上浮且难熔化的化合物。所以它们具有脱氧、去氮，降低合金中气体含量，减少非金属夹杂物，改善夹杂物本质及其分布的作用。此外，B、Zr、Hf、Ce、Mg 和稀土元素加入钢中，与低熔点的 As、Sb、Sn、Pb、Bi 等元素作用，形成高熔点的金属间化合物，从而可以消除由这些元素所引起钢的热脆性，提高钢的热塑性和高温强度。

(2) 变质作用 B 和稀土元素通过在钢液中复杂的物理化学过程，改变钢的凝固过程和铸态组织。它们与钢液反应，形成微细质点，以凝固过程中促进非自发形核，降低形核功，增大形核率。它们都是表面活性元素，吸附在正在长大的固态晶核表面，形成薄膜，阻碍了晶体生长所需要的原子供应，从而降低了晶体长大率。由于这些原因，加入 B 和稀土元素可以抑制柱状晶的成长，强化铸态组织，进而减少枝晶偏析和区域偏析，改善钢的化学成分均匀性。另外，稀土元素增大钢液的流动性，改进钢锭的致密度，减少热裂倾向等，其结果将有效地改善铸锭冶金质量及变形后的钢材质量。

(3) 控制夹杂物形态 夹杂物对韧性断裂过程的影响程度，并不是它们体积百分数的简单函数，而是显著地取决于它们的分布和形态。当夹杂物的分布不均均匀，决定此因素影响大小的是夹杂物密集区的局部体积百分比，而不是平均体积百分比。链状夹杂物的有害影响

是众所周知的。但是对性能产生重要影响的是夹杂物形态。这一点也反映在夹杂物所影响的性能和各向异性上。研究不同形状微孔周围的应力场,得出如下结论:以球状微孔为起源的韧性裂纹扩展是最困难的。但是,当微孔在 X 方向进一步拉长,并在 Z 方向压平时,它在 XY 平面的 Y 方向上就较易扩展了。因此,长的带状体是最危险的形状。

夹杂物最理想的形态是呈球状,最坏和是共晶体杆状物。但在轧钢时,由于塑性变形,它们都被拉长。夹杂物的塑性是温度和成分的函数。因为操作条件和其他冶金因素决定了轧制温度,故控制塑性的唯一方法就是改变夹杂物的成分,使它变硬,所有夹杂物形态控制元素都是这样起作用的。在讨论各种硬化夹杂物之前,值得考虑的是硫化物夹杂形成的方式,因为在成品中,除了无铝钢中的硅酸盐以外,拉长的硫化锰是降低断裂强度的基本原因。

MnS有3种不同形态,一种是球状,一般当钢中氧含量大于0.02%时形成,即沸腾钢中具有这种形态;另一种是枝晶共晶形态,当钢中氧含量小于0.01%时形成,即一般镇静钢中具有这种形态;第三种是不规则的角状质点形态,完全脱氧钢中具有这种形态。

球状和不规则的角状质点MnS在轧钢时变成椭圆形状,而枝晶共晶形态的MnS在轧制时将转动到轧制平面方向上,引起钢材横向的塑性和韧性强烈下降。这种MnS是十分有害的,因而需要控制含氧量,并加入强硫化物形成元素来控制其形态。

硫化物控制方法有以下几种。

① 加入Mn,钢的热脆性主要与晶界出现硫化铁薄膜有关。钢中加入Mn,Mn和S结合形成高熔点相,这种相的表面能使S不会再沿铁晶界分布,这种控制硫化物的方法目前仍在使用。

② 控制脱氧程度,分析硫化物的形态发现,其形态和钢中氧含量有关,通过控制氧含量从而控制硫化物的形态,以保持氧含量在0.02%以上。在沸腾钢中,单独用碳脱氧变可以实现这一点。O/S比较高,足以保证大部分的夹杂物是双相的MnO-MnS。由于氧化物很硬,轧制时能防止较软的硫化物补压扁。对完全脱氧钢,加入Zr控制硫化物的形态。

1.6 合金元素对奥氏体的影响

合金钢在加热时的奥氏体化过程包括 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变,渗碳体或特殊碳化物、氮化物或金属间化合物在 γ 相中的溶解, γ 相中合金元素的均匀化,奥氏体晶粒长大。

1.6.1 合金元素对奥氏体形成的影响

钢中奥氏的形成可以通过两种相互竞争机制进行,即晶体学无序机制和晶体学有序机制。当按无序机制形成奥氏体时, $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变伴随着重结晶,即 γ 相新晶粒的形成相对于原始 α 相来说,改变了大小和取向。当按有序机制形成奥氏体时,则不伴随着重结晶,由于奥氏体以无扩散切变方式的转变引起的相强化,促进了一次再结晶的发生,重结晶要在较高的温度下进行。

决定重结晶主要因素是原始组织的类型以及它们之间精确的晶体学有序性。原始无序组织(铁素体+碳化物),仅发生无序的重结晶机制。原始有序组织(马氏体、贝氏体和魏氏铁素体),两种重结晶机制都可能观察到,但这要取决于钢的合金化程度和加热速度。

锻压、热轧经正火或退火后组织为铁素体和碳化物,因为 α 晶粒间角度差很大,称为无序组织。这种组织加热形成奥氏体,按无序重结晶转变,即 $\alpha \rightarrow \gamma$ 过渡和 γ 重结晶是重合的, γ 晶粒细小。

合金钢在焊接、锻造、轧制、铸造后或过热合金钢,易获得马氏体或贝氏体,重新加热形成奥氏体时,奥氏体在原始组织板条界面处形成具有相同位向的针状奥氏体晶核。奥氏体

晶核长大，针状奥氏体长大合并为等轴奥氏体晶粒。按照晶体学有序机制转变，这种组织与原始的奥氏体晶粒具有相同的形状、大小和空间取向，称为组织遗传现象。组织遗传与加热速度、合金化程度的关系列于表 1-3。

表 1-3 组织遗传与加热速度、合金化程度的关系

项目	快速	中速	慢速
高合金钢	+(有)	+	+
中合金钢	+	—	—
低合金钢	—(无)	—	—
碳钢	—	—	—

由此可见，合金化程度越高，原始有序组织，加热奥氏体化时易出现组织遗传。避免的办法有：①焊接、锻造、铸造后进行退火或高温回火，使其组织变为 α 和碳化物形式的无序组织；②过热合金钢二次淬火前加一次回火或退火；③奥氏体化温度高于奥氏体的再结晶温度，粗大的奥氏体晶粒发生再结晶，奥氏体晶粒会出现反常细化。

1.6.2 碳化物在奥氏体中的溶解规律

热处理时，碳化物和氮化物在奥氏体中的溶解决定了钢的许多性能，如过冷奥氏体的稳定性、钢的淬透性、淬火钢回火时的弱化及弥散强化等，因而必须了解碳化物在奥氏体中的溶解规律。

钢中奥氏体的形成是个典型的扩散型相变，合金元素对碳化物的稳定性及碳在奥氏体中扩散的影响，直接影响奥氏体的形成速度。

强碳化物形成元素所形成的碳化物，如 TiC 、 NbC 、 VC 等只有在高温时才溶于奥氏体中。强碳化物在奥氏体中溶解度与温度的关系见图 1-8 所示。 W 、 Mo 等中强碳化物形成元素形成的 M_{23}C_6 、 M_6C 、 M_2C 、 MC 等，在奥氏体中溶解温度低于 Ti 、 Nb 、 V 的碳化物。较弱碳化物形成元素可降低强碳化物的稳定性，加速其溶解，如 Mn 加入含有 Ti 、 Nb 、 V 的钢中， Cr 加入高速钢中，都能促进碳化物的溶解。

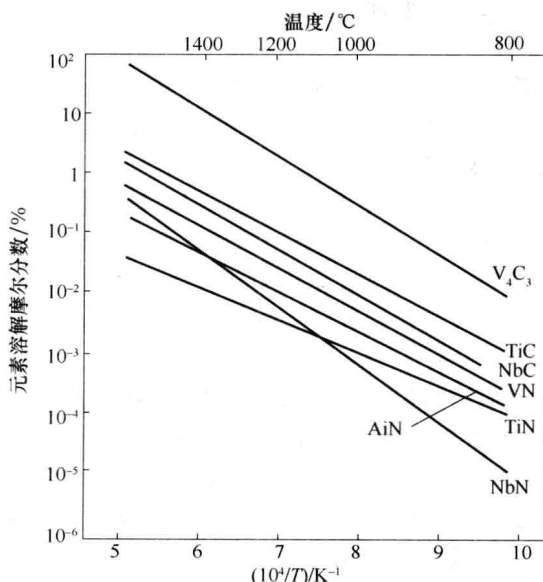


图 1-8 碳(氮)化物在奥氏体中的溶解度与加热温度的关系

另外，碳化物形成元素可提高碳在奥氏体中的扩散激活能，对奥氏体形成有一定的阻碍