



普通高等院校系列规划教材
——材料类

金属材料学

唐代明 / 主编 王小红 皮锦红 / 副主编

JINSHU CAILIAOXUE



西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

普通高等院校系列规划教材——材料类

金属材料学

主 编 唐代明

副主编 王小红 皮锦红

西南交通大学出版社

内 容 简 介

本书包括钢铁材料、有色金属材料两部分内容。第1章为钢铁中的合金元素,是钢铁材料部分的基础;详细介绍了钢铁中合金元素与铁、碳以及合金元素之间的相互作用,合金元素对合金相、相变的影响。其余各章为工程结构钢、机械制造结构钢、工具钢、不锈钢、耐热钢及耐热合金、铸铁、铝及铝合金、钛及钛合金、镁及镁合金、铜及铜合金;在分析这些常用金属材料的用途、服役条件、失效形式、性能要求等基本特征的基础上,对其合金化、热处理以及其他热加工工艺、冶金质量等进行了详细论述。

本书既可作为材料类本科专业核心课程金属材料学的教材,也可供相关专业的研究生、金属材料领域的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属材料学 / 唐代明主编. —成都: 西南交通大学出版社, 2014.6
普通高等院校系列规划教材. 材料类
ISBN 978-7-5643-3049-1

I. ①金… II. ①唐… III. ①金属材料—高等学校—教材 IV. ①TG14

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 089098 号

普通高等院校系列规划教材——材料类

金属材料学

主编 唐代明

*

责任编辑 孟苏成

助理编辑 罗在伟

特邀编辑 李 伟

封面设计 墨创文化

西南交通大学出版社出版发行

四川省成都市金牛区交大路 146 号 邮政编码: 610031

发行部电话: 028-87600564

<http://press.swjtu.edu.cn>

成都蜀通印务有限责任公司印刷

*

成品尺寸: 185 mm × 260 mm 印张: 19

字数: 475 千字

2014 年 6 月第 1 版 2014 年 6 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5643-3049-1

定价: 38.00 元

图书如有印装质量问题 本社负责退换
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

在远古时期，人类由石器时代进入了青铜器时代，生产力产生了一次飞跃；进入铁器时代，生产力又得到了迅猛发展。从历史的发展来看，人类制作生产工具的材料决定了当时生产力的水平。目前，人类还处于金属器时期，虽然无机非金属材料、高分子材料的使用量日益增多，但在一段时期内，仍不会改变这种状况。正如英国著名材料学家艾伦·科垂耳（Alan H. Cottrell）教授所说：“我们将继续使用金属和合金，特别是钢。我们的孩子和孙子们也将会这样。”从5 000多年以前一直到现代社会，金属材料仍然在人类经济发展、社会文明进步中起着重要的作用。金属材料是国民经济发展的基础材料，是现代工业、农业、国防及科学技术的重要物质基础。航空、航天、汽车、机械制造、电力、通信、建筑、家电等绝大部分行业都以金属材料为生产基础。随着现代化工业、农业、国防和科学技术的飞速发展，金属材料在人类发展中的地位愈来愈重要。它不仅是重要的战略物资和生产资料，而且也是人们生活中不可缺少的消费品的重要材料。金属材料产量的多少、发展速度的快慢、质量的高低，尤其是生产技术水平，是衡量一个国家综合国力、经济水平和科技发达程度的重要标志。金属材料是现代文明的基础。

金属材料学是一门工程学科，其任务是研究金属材料的化学成分、生产加工工艺、组织结构、使用环境和性能之间的关系，即金属材料的物理冶金学问题。它对金属材料的生产、使用和研究开发起着重要的指导作用。金属材料学课程是材料科学与工程专业和金属材料工程专业的一门核心课程，是一门综合性、应用性很强的课程。该课程在专业知识体系中占据着十分重要的地位。学生通过该课程的学习，为将来从事金属材料的研究开发，金属结构件、零件的选材，制订金属件的热处理、锻造、焊接、铸造等加工工艺，以及与金属材料相关的其他工作打好基础。

为了适应培养金属材料领域的应用型高级专门人才和卓越工程师的需要，特编写了本教材。本书的编写以原有教材为基础，淘汰陈旧内容，改正个别错误之处，补充了新的内容，力图反映本领域的最新工艺技术。本书在强化金属材料合金化基本原理的基础上，对各类金属材料以“服役条件—失效形式—性能要求—化学成分—加工工艺—组织结构—性能—环境”为主线进行阐述。在编写过程中，注重培养学生以辩证法的观点分析问题和解决问题的能力；实际应用和创新思维并重。本书在内容体系的编排上，力求做到由浅入深，便于学生自学。鉴于目前出版有多种版本的金属材料手册，因此，在有限的篇幅中不简单罗列大量数据，仅保留一些典型实例，以便让学生举一反三；同时，在参考文献目录中列出一些相关手册，在附录中列出了相关的标准目录，让师生们自行查阅。为了便于教师进行教学，更便于学生课后复习，在每章后都附有较多的复习思考题。书中涉及的合金牌号、力学性能指标的符号都采用了新版国家标准的规定；物理量的单位均采用国际单位制（SI）。

本书包括钢铁材料、有色金属材料两部分内容，分别为钢铁中的合金元素、工程结构钢、机械制造结构钢、工具钢、不锈钢、耐热钢及耐热合金、铸铁、铝及铝合金、钛及钛合

金、镁及镁合金、铜及铜合金，在分析这些常用金属材料的用途、服役条件、失效形式、性能要求等基本特征的基础上，对其合金化、热处理以及其他热加工工艺、冶金质量等进行了详细论述。

学习本课程的学生应对金属材料冶炼、加工等生产方面有感性的认识，应完成了材料科学基础或金属学原理、金属热处理原理与工艺、机械设计基础等先行课程的学习。

本书既可作为材料类本科专业核心课程金属材料学的教材，也可供相关专业的研究生、金属材料领域的工程技术人员参考。

本书共 11 章，第 1~3 章由攀枝花学院唐代明编写，第 4 章、第 11 章由南京工程学院皮锦红编写，第 5 章由南京工程学院贺显聪编写，第 6 章由四川理工学院罗宏、罗昌森编写，第 7 章由攀枝花学院李玉和编写，第 8 章、第 10 章由西南石油大学王小红编写，第 9 章由南京工程学院白允强编写。全书由唐代明担任主编，并负责统稿。

本书在编写过程中参考了许多文献资料，主要文献目录列于书后，在此谨向所有文献的作者致以诚挚的谢意。攀枝花学院的有关领导和许多老师对本书的编写十分关心，并提供了有力的帮助；西南交通大学出版社对本书的出版给予了大力的支持；在此一并表示衷心的感谢。

限于编者的学识和水平，书中难免有不足之处，恳请使用本教材的师生和其他读者不吝赐教，提出宝贵意见，以利今后修改完善。

编 者

2013 年 12 月

目 录

1 钢铁中的合金元素	1
1.1 概 述	1
1.2 铁基固溶体	2
1.3 合金元素在晶体缺陷处的偏聚	4
1.4 合金元素对层错能的影响	6
1.5 钢铁中的化合物	7
1.6 合金元素对 Fe-Fe ₃ C 相图的影响	13
1.7 合金元素对钢在加热时转变的影响	15
1.8 合金元素对过冷奥氏体转变的影响	19
1.9 合金元素对淬火钢回火时转变的影响	27
复习思考题	32
2 工程结构钢	34
2.1 概 述	34
2.2 工程结构钢的性能要求	34
2.3 工程结构钢的合金化	36
2.4 铁素体-珠光体钢	44
2.5 工程结构钢的生产工艺	46
2.6 其他工程结构钢	53
复习思考题	72
3 机械制造结构钢	73
3.1 概 述	73
3.2 机械制造结构钢的强化	73
3.3 结构钢的淬透性与合金化	74
3.4 调质钢	76
3.5 微合金非调质钢	79
3.6 低碳马氏体钢	83
3.7 超高强度钢	86
3.8 渗碳钢和氮化钢	92
3.9 滚动轴承钢	99
3.10 弹簧钢	107
3.11 其他机械制造结构钢	109
复习思考题	116

4 工具钢	118
4.1 概 述	118
4.2 刀具钢的特点	119
4.3 碳素工具钢和低合金工具钢	120
4.4 高速工具钢	122
4.5 冷作模具钢	133
4.6 热作模具钢	137
4.7 塑料模具钢	140
4.8 其他类型工具用钢	143
复习思考题	146
5 不锈钢耐蚀钢	148
5.1 金属腐蚀基础	148
5.2 不锈钢的基本特征与分类	152
5.3 不锈钢的化学成分对组织与性能的影响	153
5.4 环境对不锈钢耐蚀性的影响	158
5.5 奥氏体不锈钢	159
5.6 铁素体不锈钢	166
5.7 马氏体不锈钢	168
5.8 双相不锈钢	170
5.9 沉淀硬化不锈钢	171
复习思考题	173
6 耐热钢及耐热合金	175
6.1 耐热钢及耐热合金的高温性能	175
6.2 抗氧化钢	181
6.3 热强钢	183
6.4 高温合金	187
复习思考题	191
7 铸 铁	193
7.1 概 述	193
7.2 常用铸铁	200
7.3 特殊性能铸铁	211
复习思考题	216
8 铝及铝合金	218
8.1 纯 铝	218
8.2 铝合金	220
8.3 铝合金的热处理	227

8.4 常用铝合金	231
复习思考题	237
9 钛及钛合金	238
9.1 概 述	238
9.2 纯 钛	239
9.3 钛的合金化	241
9.4 常用钛合金	244
9.5 钛及钛合金的热处理	247
9.6 钛及钛合金的发展与应用	254
复习思考题	258
10 镁及镁合金	260
10.1 金属镁	260
10.2 镁的合金化	263
10.3 镁合金的热处理	266
10.4 常用镁合金	268
复习思考题	275
11 铜及铜合金	276
11.1 纯 铜	276
11.2 铜的合金化	277
11.3 黄 铜	277
11.4 青 铜	282
11.5 白 铜	288
复习思考题	289
附录 金属材料产品标准目录	291
参考文献	294

1 钢铁中的合金元素

1.1 概 述

碳素钢的生产应用有着漫长的历史，其力学性能和工艺性能可以满足制造大多数机械零件和工程结构件的要求，而且生产成本低廉，因此被大量使用。但是，碳素钢存在一些不足之处。低碳钢有良好的塑性、韧性，但强度、硬度低。通过提高碳含量，可以提高碳素钢的强度和硬度，但同时导致其塑性、韧性明显下降，因此，碳素钢的综合力学性能差。随着温度的上升，钢的强度、硬度呈下降趋势。在 200 °C 以上，碳素工具钢的强度、硬度与室温相比将显著下降，不能满足切削的要求。如果碳素钢制作的零部件用于在更高温度（> 450 °C）下长时间工作的设备（如火力发电站的锅炉、管道、汽轮机，内燃机、喷气发动机的零件，加热炉的构件等）中，将发生蠕变而不能继续服役，或因断裂而导致事故。在 250 °C 以上，与空气接触的碳素钢会快速氧化。在腐蚀性介质中碳素钢是不耐蚀的，非常容易生锈。降低温度时，碳素钢的屈服强度迅速升高，而断裂强度下降，十分容易脆断。碳素钢的淬透性差，淬火时必须采用冷却能力大的淬火剂，这将使工件中的热应力过大，可能导致零件发生形变，甚至开裂，故不可用作形状复杂的零件。用碳素钢制作的大型零部件则可能无法淬透。碳素钢淬火后回火时，强度、硬度下降很快，即不具有回火稳定性，不能获得优良的综合力学性能。碳素钢为铁磁性的，但某些特定的条件下要求材料为顺磁性的。另外，碳素钢不能抵抗辐照损伤。总之，碳素钢的综合力学性能差、耐热性差、耐腐蚀性差、低温性能差、淬透性低、回火稳定性差以及不能满足某些特殊要求等。

随着科学技术的发展，人们对钢铁材料提出了更高的性能要求。为了改善钢铁材料性能，使其应用于更广泛、更重要的领域，人们开发了合金钢。合金钢是在碳素钢的基础上有意加入一种或几种元素而形成的铁基合金。通常，我们把这些元素称为合金元素。同样，在普通铸铁的基础上加入合金元素以形成合金铸铁或特殊铸铁，可以改善其性能而用于某些耐磨、耐热、耐腐蚀的特殊领域。

实际上，工业生产的碳素钢，除铁和碳之外，总是含有一些其他元素。通常都含有少量的硅、锰、磷、硫以及氧、氮、氢等，这些元素被称为常存元素。因氧、氮、氢的单质在常温常压状态下为气体，故通常将它们称为气体元素，其含量根据冶炼工艺方法的不同而不同。根据原料的不同，碳素钢中也可能含有少量某些其他元素，如铬、镍、钼、铜、钒、钛、砷、铅、铋、铍等，通常将它们称为残存元素或偶存元素。难以定量分析的砷、铅、铋、铍等称为痕量元素。钢以铁为基体，其余有益的、人为添加的元素称为“合金元素”，有害的、难以彻底去除的元素称为“杂质元素”。其实这种感情用事的区分是没有必要的，因为有益与有害是可变的，或相互转换的。例如，通常认为硫是钢中的有害杂质，但对易切削钢来说，硫却是有益的合金元素。为了实现资源的充分利用，将那些难以彻底去除的元素的有害作用转化有益作用是材料学者的重要任务。应该注意，不是只有金属元

素才能成为合金元素，非金属元素也可以作为合金元素，如硅、硼等。在使用“合金元素”这个词语时，视具体情况的不同，可能不包括碳，也可能包括碳。钢铁中的合金元素通常是冶炼时的合金化操作有意添加的，但是为了充分利用资源，应加强对残存元素在钢中作用的研究，以实现资源的循环利用。

由于合金元素的加入改变了钢铁的内部组织结构，因此，合金钢和合金铸铁具有某些优良的或特殊的性能。在使用性能方面，有高的强度和韧性的配合，或高的低温韧性，或高温下有高的蠕变强度、硬度及抗氧化性，或具有良好的耐蚀性。合金钢在工艺性能方面，有良好的热塑性、冷变形性能、切削性、淬透性和焊接性等。但是，并不是合金钢的所有性能都优于碳素钢，如碳素钢不会出现高温回火脆性，而某些合金钢有高温回火脆性倾向。

合金元素在钢铁中的分布或存在状态有以下3种：

(1) 固溶态。溶于铁的基体中，形成铁基固溶体。

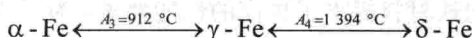
(2) 化合态。合金元素与碳、氮、硼、氧、硫、铁，或者不同合金元素之间形成各种化合物，如非金属夹杂物，碳化物、氮化物、碳氮化合物、硼化物，金属间化合物等。

(3) 游离态。既不溶于铁形成固溶体，也不与其他元素结合形成化合物，而是以单质的形式处于自由状态，如铸铁中以石墨形式存在的碳，钢中的铅等。

合金元素与铁、碳以及合金元素之间的相互作用是合金内部的相、组织和结构变化的基础。这些元素之间在原子结构、原子尺寸大小、晶体结构方面的差异是产生这种相互作用的根源。对各种合金元素之间的相互作用，合金相形成条件以及它们的稳定性，合金元素对相变影响的讨论，是合金化理论的主要内容。合金化理论是金属材料学的基础。

1.2 铁基固溶体

铁在加热和冷却过程中发生如下的多型性转变：



钢中合金元素对 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-Fe}$ 和 $\delta\text{-Fe}$ 相的相对稳定性以及多型性转变温度 A_3 、 A_4 均有极大的影响。合金元素溶于 $\alpha\text{-Fe}$ 或 $\delta\text{-Fe}$ 中形成以 $\alpha\text{-Fe}$ 为基的固溶体，溶于 $\gamma\text{-Fe}$ 中形成以 $\gamma\text{-Fe}$ 为基的固溶体。对于那些在 $\gamma\text{-Fe}$ 中有较大溶解度，并稳定 $\gamma\text{-Fe}$ 的合金元素，称为奥氏体形成元素。在 $\alpha\text{-Fe}$ 中有较大的溶解度，使 $\gamma\text{-Fe}$ 不稳定的元素，称为铁素体形成元素。

1.2.1 铁与合金元素相图的基本类型

铁与其他元素形成的二元平衡相图有如下几种基本类型。

1.2.1.1 使 A_3 温度下降， A_4 温度上升，扩大 γ 相区

这一类是使 A_3 温度下降， A_4 温度上升，扩大 γ 相区的奥氏体形成元素，它包括两种情况。

(1) 开启 γ 相区。这一类包括镍和锰这两种许多合金钢中含有的合金元素；此外，还有

钴, 以及贵金属钌、铑、钯、铑、铱、铂。这些元素与 γ -Fe 形成无限固溶体, 使 γ 相区存在的温度范围变宽, 使 δ 和 α 相区缩小。这类合金元素与铁形成的相图如图 1.1 (a) 所示。镍本身具有面心立方点阵; 锰、钴在其多型性转变中, 在一定温度范围内存在面心立方点阵。钴是唯一一个使 A_3 和 A_4 都上升的元素。当镍或锰的浓度高到一定程度时, α 相区就可能消失而完全被 γ 相区取代。

(2) 扩大 γ 相区。如碳、氮、铜、锌、金, 它们虽然扩大 γ 区, 但与 γ -Fe 形成有限固溶体。这类合金元素与铁形成的相图如图 1.1 (b) 所示。

1.2.1.2 使 A_3 温度上升, A_4 温度下降, 缩小 γ 相区

这一类是使 A_3 温度上升, A_4 温度下降, 缩小 γ 相区的铁素体形成元素, 它也包括两种情况。

(1) 封闭 γ 相区。如硅、铝、铍、磷、钒、钛、铬、钨、钼、锡、锑、砷等, 它们使 A_3 温度上升, A_4 温度下降, 并在一定浓度处汇合, γ 相区被 α 相区封闭, 在相图上形成 γ 圈, 这类合金元素与铁形成的相图如图 1.1 (c) 所示。钒、铬与 α -Fe 完全互溶, 其余元素在 α -Fe 中有限溶解。

(2) 缩小 γ 相区。如硼、钽、铌、锆、硫、铈等, 它们与封闭 γ 相区的元素相似, 但由于出现了金属间化合物, 破坏了 γ 圈, 这类合金元素与铁形成的相图如图 1.1 (d) 所示。

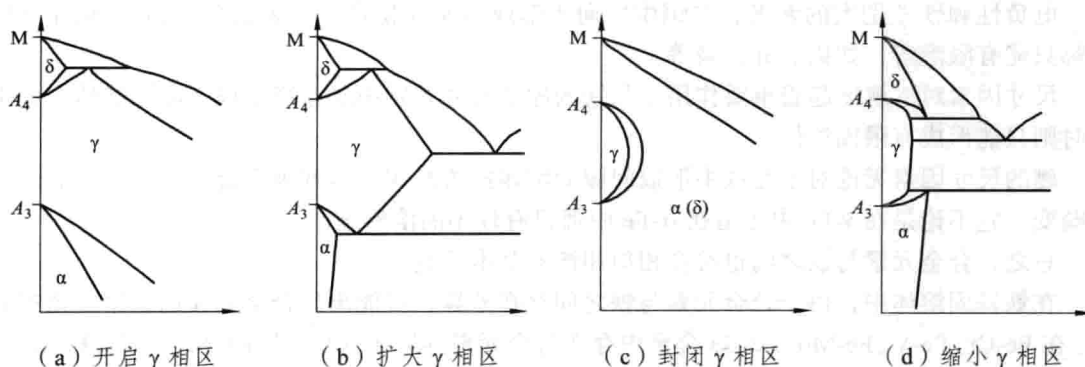


图 1.1 Fe-M 相图的类型

1.2.2 合金元素与铁形成固溶体的规律

在室温下, α -Fe 的点阵常数 $a = 0.2866 \text{ nm}$, 其晶格中八面体间隙的半径为 0.019 nm , 四面体间隙的半径为 0.036 nm 。在 912°C , γ -Fe 的点阵常数 $a = 0.3646 \text{ nm}$, 其晶格中八面体间隙的半径为 0.053 nm , 四面体间隙的半径为 0.029 nm 。

如果合金元素溶入铁晶格的间隙中, 则形成间隙固溶体。一些非金属元素的原子半径列于表 1.1 中。在铁中形成间隙固溶体的元素是那些原子半径很小的非金属元素, 如氢、氧、碳、氮, 它们的原子半径都小于 0.1 nm 。硼的原子半径也小于 0.1 nm , 在 γ -Fe 中既可以以间隙固溶体形式存在, 也可以以置换固溶体形式存在; 但在 α -Fe 中是以置换固溶体形式存在的。尽管 α -Fe 的致密度小于 γ -Fe, 但是碳、氮等间隙原子在 γ -Fe 中的溶解度大于在 α -Fe 中的。

这是因为 α -Fe 的间隙小而分散;而且间隙原子溶入八面体间隙所受到的阻力比溶入四面体间隙的小,或产生的晶格畸变小,因此,易于溶入八面体间隙。上述这些非金属原子溶入铁晶格的间隙中会引起很大的晶格畸变,所以,间隙固溶体的溶解度都是非常低的。

表 1.1 一些非金属元素的原子半径

元 素	H	O	N	C	B	P	Si
原子半径/nm	0.046	0.060	0.071	0.077	0.097	0.109	0.117

原子半径更大的非金属元素磷和硅在铁中只能以置换原子的形式存在。金属元素与铁都是形成置换固溶体。与铁形成置换固溶体的元素其扩大或缩小 γ 相区的能力与该元素属于哪一族、元素本身的晶体点阵类型、元素与铁的化学作用及弹性作用有关。这种扩大或缩小 γ 相区的能力可用其在 γ -Fe 或 α -Fe 中的溶解度来衡量。归纳起来有 4 个影响因素:尺寸因素、电负性因素、价电子浓度因素、点阵类型。

如果该元素本身具有面心立方点阵(或在其多型性转变中存在面心立方点阵),与铁的电负性相近,原子尺寸相近,都有利于扩大 γ 相区。

缩小 γ 相区的元素钒、铬具有体心立方点阵,不能与 γ -Fe 无限互溶,但与铁的电负性和原子尺寸差别较小,因而仍能与 α -Fe 形成无限固溶体。

电负性和铁差别大的元素,在钢中倾向于形成金属间化合物。无论在 α -Fe 还是在 γ -Fe 中都只能有限溶解,如铝、硅、磷等。

尺寸因素对溶解度起着重要作用。与铁的原子尺寸差别小时才能形成无限固溶体,差别大时则只能形成有限固溶体。

硼的尺寸因素无论对于在铁中形成间隙固溶体或置换固溶体都极不合适,都会引起较大的畸变。它不论是在 γ -Fe 中还是在 α -Fe 中都只有较小的溶解度。

总之,合金元素与铁之间也符合相似相溶的基本原则。

在铁基固溶体中,由于合金元素与铁之间存在差异,可能出现合金元素的偏聚或短程有序。在 Fe-Cr、Fe-V、Fe-Mo、Fe-Cu 合金中存在合金元素的原子偏聚。在 Fe-Al、Fe-Si、Fe-Cr-Al 等合金中存在短程有序。

1.3 合金元素在晶体缺陷处的偏聚

合金元素本身是一种点缺陷,它与其他晶体缺陷,如相界、晶界、亚晶界、位错、层错等同时存在时将产生以下几种交互作用。

(1) 晶界偏聚现象。合金元素和杂质元素溶于基体后,与晶体缺陷产生交互作用,溶质原子在内界面缺陷区的浓度大大超过在基体中的平均浓度,这种现象称为晶界偏聚现象,有时也称为晶界内吸附现象。

(2) 科垂耳气团。溶质原子在刃位错处的偏聚形成科垂耳气团。它可以松弛正应力场。只有刃位错才有正应力场。

(3) 斯诺克(Snoek)气团。溶质原子在螺型位错处的偏聚形成斯诺克气团。

(4) 铃木 (Suzuki) 气团。溶质原子在层错附近的偏聚形成铃木气团。

(5) 弘津气团。溶质原子在孪晶面偏聚形成弘津气团。

某些合金元素在钢中含量虽然极低,但由于和晶体缺陷的交互作用,在缺陷区可以形成很高程度的溶质原子富集,并对钢的物理化学过程,如晶界迁移、晶界强化、晶界脆性、晶间腐蚀、晶界扩散以及组织转变时在晶体缺陷处优先形核等产生巨大的影响,最终影响钢的性能。

淬火钢高温回火时,由于磷、砷、铋、锑等杂质在原奥氏体晶界的偏聚,引起钢的回火脆性。硼在奥氏体中不论是形成间隙固溶体还是形成置换固溶体,都会产生较大的畸变,因此具有较大的偏聚倾向。它在奥氏体晶界的偏聚,不利于奥氏体分解时相变的非均匀形核,将提高钢的淬透性。

合金元素在晶体缺陷处产生偏聚的重要原因是它们之间的弹性相互作用。在晶体缺陷附近,原子排列的规则性受到破坏,发生点阵畸变而产生畸变能。与完整晶体相比,这些缺陷区就具有较高的能量。作为溶质原子的合金元素在基体中也会产生畸变能。这些晶体缺陷与合金元素同时存在时会产生交互作用,结果是降低(松弛)各自的畸变能而使系统的能量降低。这一过程是自发过程,使系统达到热力学上的稳定状态。溶质原子在晶内和缺陷处的畸变能之差是产生这种偏聚或吸附现象的驱动力。这种偏聚或吸附现象产生了成分不均匀性,即形成了偏析;这种偏析是平衡偏析。

此外,溶质原子与晶界和晶内点阵的静电交互作用也会对晶界偏聚起作用。

D. McLean 根据热力学推导,并经过简化得出溶质原子偏聚的近似关系:

$$c_g = c_0 \exp(E/RT)$$

式中 c_g ——溶质原子在缺陷处的浓度;

c_0 ——溶质原子在基体中的平均浓度;

R ——气体常数;

T ——热力学温度;

E ——单位溶质原子在晶内和晶界区引起的畸变能之差。

溶质原子在缺陷区的富集程度可用富集系数 β 表示, $\beta = c_g / c_0$; 富集系数 β 越大,富集程度也就越高。影响偏聚的因素,首先是溶质原子引起的 E 值, E 为正值。在一般情况下,根据溶质原子和基体原子半径之差引起的畸变能来估计 E 值, $E = 0 \sim 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。溶质原子与基体的原子半径(或间隙尺寸)差值越大, E 值也越大,其晶界偏聚富集程度也越大。富集系数 β 与溶质原子在基体中的固溶度有关。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,其合金系中的偏聚程度也越显著。

温度对溶质原子偏聚的影响较复杂。假设在一定范围内 E 值不受温度的影响,根据上述关系式,随着温度的降低,偏聚程度增大。但是偏聚是一个扩散过程,溶质原子的偏聚只有在能够扩散的温度范围才能产生,并需要一定的时间才能达到这一温度条件下溶质的平衡偏聚浓度。氢原子的扩散激活能小,在 0°C 以下就在钢中显著扩散,并形成科垂耳气团;碳、氮原子需要在室温附近才产生晶界偏聚和科垂耳气团;而磷原子在 350°C 以上,钼、铌原子在 500°C 以上,才能发生明显的晶界偏聚。从动力学方面来说,基体中溶质原子平均浓度 c_0 越低,产生显著的偏聚浓度所需要的时间就越长。降低溶质原子扩散激活能,提高溶质原子

的扩散速度，会加速溶质原子在晶体缺陷处的偏聚。

既然偏聚是一个扩散过程，就需要时间，可以通过控制溶质原子扩散的时间来控制其偏聚。具有高温回火脆性倾向的钢，在高温回火后快冷，可以避免出现高温回火脆性。对于已经产生高温回火脆性的钢，重新加热到 650 °C 以上回火，然后快冷，可以消除回火脆性。

应该注意的是， E 值并不是一个常数，它受许多因素的影响，如受温度和缺陷类型的影响。温度升高，弹性模量和切变模量下降。同样的溶质原子，在高温时引起的畸变能小，在低温时引起的畸变能大。此外，根据上述公式，温度升高，偏聚现象也会减弱。所以，温度过高，偏聚会消失，即解吸附。硼钢的淬火加热温度不能过高，否则会降低其淬透性，原因就在于这两方面的作用。830 °C 加热淬火的硼钢淬透性最好，随着淬火温度的上升，淬透性反而下降。如果加热到 1 100 °C，硼钢的淬透性和无硼钢相当，这说明此时硼在奥氏体中是均匀分布的。

基体中缺陷处的原子排列越混乱，溶质原子在缺陷处和在完整晶体中的畸变能的差就越大，溶质原子的偏聚程度就越大。钢中的缺陷种类很多，如相界、晶界、亚晶界、孪晶界、位错等。溶质原子在不同缺陷处的偏聚是不一样的。同样是晶界，也可能由于相邻两侧晶粒的位向差不同，界面能不同，偏聚程度也会出现差别。共格和非共格的亚晶界处的偏聚也有明显的不同。

基体的点阵类型对置换式溶质原子的偏聚不会产生影响，但对间隙式溶质原子则较大的影响。碳、氮间隙原子在体心立方的 α -Fe 中造成的畸变能大于在面心立方的 γ -Fe 中的畸变能，因此，碳、氮在铁素体或马氏体中的偏聚程度大于在奥氏体中的偏聚程度。

实用的金属材料很少是简单的二元合金，绝大多数是多元体系。合金中第一种溶质原子的偏聚还会受第二种溶质原子的影响。对于钢铁材料来说，它们之间的相互作用有以下几种情况。

第一种是各种晶界偏聚元素间的晶界位置的竞争作用，产生畸变能差大的元素，其偏聚倾向较强烈，会减弱另一种溶质原子的偏聚。如铈的晶界偏聚倾向大于磷。

第二种是影响晶界偏聚的速度，若第二种溶质原子改变了某偏聚原子在铁中的扩散激活能，也会影响偏聚过程。增大偏聚元素扩散激活能的第二元素将减慢偏聚进程；反之，则加快偏聚进程。如锰降低磷在 α -Fe 中的扩散激活能，加速磷的扩散，使磷的偏聚进程加快，是促进高温回火脆性的元素；钼增大磷在 α -Fe 中的扩散激活能，减慢磷扩散到晶界的偏聚过程，是降低钢的高温回火脆性的元素。如铈能减慢铈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。如镧与磷、锡以金属间化合物形式在晶内沉淀，降低了磷和锡在晶内的浓度。

第四种是溶质元素之间发生强的相互作用，即共同偏聚作用。如镍、铬、锰与磷、锡、铈共同偏聚而促进淬火钢的回火脆性。

1.4 合金元素对层错能的影响

层错能是一个很重要的参量，对加工硬化、形变和退火织构、退火孪晶、回复和再结晶动力学、 ϵ 马氏体的形成、细小 α 马氏体组织、应力腐蚀开裂等有重要影响。但是，目前有关合金元素对层错能的影响规律尚不完全清楚，相关的数据也比较少，尤其是铁素体层错能

的数据更是稀少。这里仅根据有限的资料介绍合金元素对奥氏体层错能的影响。

钢中奥氏体的层错能对自身的组织和性能，以及对其转变后的组织和性能都有很大的影响。镍、铜和碳元素使奥氏体层错能提高，而锰、铬、铌、硅、铪和钨元素使奥氏体层错能降低。

一般认为，奥氏体层错能的高低将直接影响到室温下为奥氏体组织的奥氏体钢的力学行为。典型的例子是高镍钢和高锰钢在性能上的差异。虽然锰和镍都是奥氏体形成元素，单独加入相当数量的镍和锰都可以使钢在室温下获得单相奥氏体，但却发现镍钢的冷变形性能优异，易于形变加工；而锰钢的冷变形性能很差，表现有很高的加工硬化趋势与耐磨性。显然，造成这种性能差异的原因是镍和锰对奥氏体层错能的影响不同所致。

由于奥氏体是钢中相变产物的母相，改变奥氏体层错能必然会影响到钢的相变行为。奥氏体层错能的高低，对 Fe-Ni-C 合金中马氏体的形态有着直接影响。一般认为，奥氏体层错能的高低，反映马氏体层错能的高低。通常，奥氏体层错能越低，相应的马氏体层错能越高，马氏体中的位错就不易分解，导致不均匀切变时易发生滑移形变，形成位错型亚结构的板条马氏体。而提高奥氏体层错能，相应降低马氏体的层错能，使马氏体相变时易于形成孪晶型亚结构的片状马氏体。由此便不难理解 18%Cr-8%Ni 奥氏体钢发生马氏体相变时，由于大量铬使奥氏体层错能降低，易于形成板条马氏体。而对于 Fe-Ni 合金而言，由于镍含量的增加，使奥氏体层错能提高，易于形成孪晶马氏体。

1.5 钢铁中的化合物

钢铁中的化合物属于中间相。金属学中将凡是不和相图端际相连接的相，通称为中间相，它们都是化合物。中间相分为 3 类：① 正常价化合物；② 电子化合物；③ 尺寸因素化合物。实际上，不同的合金相之间并没有严格的分界线，有些相同时具有不同类型相的特征。

在工业生产的钢铁中存在的化合物，按习惯分为 3 类：① 非金属夹杂物；② 碳化物、氮化物、硼化物等；③ 金属间化合物。

1.5.1 钢铁中的非金属夹杂物

钢铁中的非金属夹杂物属于正常价化合物。它是由电负性相差比较大的元素形成的；通常为离子键，或者为离子键与共价键的混合；结构类型繁多，有简单的，也有复杂的，主要由其化学成分决定。非金属夹杂物是钢铁材料在冶金过程中形成的，其种类、数量、大小、形态、分布与熔炼、浇铸工艺有关。对其形成机理以及数量、大小、形态和分布的控制是化学冶金学研究的内容。压力加工可以改变其在钢材产品中的最终形态和分布，但是，轧钢的主要任务不是调整其形态和分布。而是将钢锭或钢坯经塑性形变使其成为一定形状的钢材和改变钢材的基体组织。然而，合理的模锻工艺使零件内部形成有利的流线分布可以改善其性能。

大多数情况下，钢铁中非金属夹杂物对其工艺性能和使用性能都是有害的；将其有害作用减轻或消除，乃至转化为有利作用是冶金工作者当前和今后的重要研究任务，具有重要的实际意义。钢中非金属夹杂物的种类、数量、大小、形态和分布对性能的影响是物理冶金学研究的内容。但是对这部分内容的详细讨论超出了金属材料学课程的范围。

1.5.2 碳化物、氮化物、硼化物

碳化物、氮化物、硼化物等是钢中重要的组成相，其类型、数量、大小、形态和分布对钢的性能有极其重要的影响。这些化合物都属于电子化合物，因为价电子浓度因素对它们的结构有着非常重要的影响，与纯金属或固溶体相比，具有高硬度、高弹性模量和高脆性，并具有高熔点、高化学稳定性；通常具有正的电阻温度系数，部分化合物是低温超导体。

高硬度是共价键化合物的特征。这些化合物的高硬度说明合金元素与碳、氮、硼之间可能存在共价键。但是这些化合物还具有正的电阻温度系数，这表明它们具有金属的导电特性，所以金属原子之间仍然保持着金属键。因此，这些化合物具有混合键，它们同时具有金属键和共价键的特点，但以金属键为主。

1.5.2.1 碳化物

1. 碳化物的形成规律及其类型

过渡族金属的碳化物中，金属原子和碳原子相互作用排列成密排或稍有畸变的密排结构，金属原子处于点阵结点上，而尺寸较小的碳原子处在点阵的间隙位置。如果金属原子间的间隙足够大，可以容纳碳原子时，碳化物就可以形成简单的密排结构。若这种间隙不足以容纳碳原子时，就得到比简单结构稍有形变的复杂结构。所以，碳原子半径（ $r_C = 0.077 \text{ nm}$ ）和过渡族金属的原子半径（ r_M ）的比值（ r_C/r_M ）决定是形成简单密排结构还是复杂密排结构。

（1）当 $r_C/r_M < 0.59$ 时，形成简单结构的间隙相。

① 形成 NaCl 型面心立方点阵的碳化物，如 TiC、ZrC、VC、NbC 等。金属原子与碳原子的比例为 1:1，但实际上碳化物中碳原子有缺位，碳浓度不是固定的，而是在一定范围内变化。碳原子的浓度变化会影响到碳化物的硬度，随着碳浓度的增加，硬度提高。碳浓度的变化还会影响间隙相的点阵常数。

② 形成六方点阵的碳化物（MC 型和 M_2C 型），如 MoC、WC、 Mo_2C 、 W_2C 等。MoC、WC 是简单六方点阵，1 个晶胞内有 3 个金属原子、3 个碳原子。 Mo_2C 、 W_2C 是密排六方结构，1 个晶胞内有 6 个金属原子、3 个碳原子。

（2）当 $r_C/r_M > 0.59$ 时，形成复杂结构的间隙化合物。

① 形成复杂立方结构（ $M_{23}C_6$ 型），如 $Cr_{23}C_6$ 、 $Mn_{23}C_6$ 。1 个晶胞内有 92 个金属原子、24 个碳原子。

② 形成复杂六方结构（ M_7C_3 型），如 Cr_7C_3 、 Mn_7C_3 。1 个晶胞内有 56 个金属原子、24 个碳原子。

③ 形成正交晶系结构（ M_3C 型），有 Fe_3C 、 Mn_3C 两种。1 个晶胞内有 72 个金属原子、24 个碳原子。

有人认为，间隙相具有较高的金属键特征和部分共价键特征，具有极高的熔点和硬度，非金属间隙原子的量由于间隙原子缺位而在低于理想化学配比的一定范围内变化。间隙化合物具有较高的金属键特征和部分离子键特征，具有较高的熔点（或分解温度）和硬度，但比间隙相低，反映非金属原子与金属原子间的亲和力较小；金属元素和非金属元素之间的原子比值基本固定或变化很小。

2. 复合碳化物

(1) 在钢铁中由于 Fe-M-C 3 种元素的存在, 会形成三元碳化物。

① 形成复杂立方结构的碳化物 (M_6C 型), 如 Fe_3W_3C 或 Fe_4W_2C 、 Fe_3Mo_3C 或 Fe_4Mo_2C 。1 个晶胞内有 96 个金属原子、16 个碳原子。

② 形成复杂立方结构的碳化物 ($M_{23}C_6$ 型), 如 $Fe_{21}Mo_2C_6$ 、 $Fe_{21}W_2C_6$ 。1 个晶胞内有 92 个金属原子 (其中 8 个钨或钼原子, 其余为铁原子)、24 个碳原子。

(2) 钢铁中往往同时存在多种碳化物形成元素, 会形成含有多种碳化物元素的复合碳化物, 即一种碳化物中可溶解其他元素。各种碳化物之间可以完全互溶或部分溶解。影响溶解度的因素仍然是尺寸因素、电负性因素、点阵类型。

① 完全互溶。如果上述 3 个因素都适合, 则形成的碳化物彼此能够完全互溶, 即碳化物中的金属原子可以任意彼此互相置换。

如 Fe_3C 、 Mn_3C 两种碳化物可以完全互溶, 形成 $(Fe, Mn)_3C$ 复合碳化物 (或称为合金渗碳体)。 Fe_3C 中的铁原子可以任意被锰原子置换。 $VC-TiC$ 、 $VC-NbC$ 、 $ZrC-NbC$ 等都能形成连续固溶体。 $Fe_3(W, Mo)_3C$ 中的钨、钼原子可以互相置换。

在 3 种或多种碳化物之间, 只要能够满足上述完全互溶的条件, 都可以形成三元完全互溶的碳化物。如 $VC-NbC-TaC$ 之间可以形成 $(V, Nb, Ta)C$, 其中钒、铌、钽 3 种原子可以任意相互置换。

② 有限溶解。如果 3 个因素中任意一个不合适, 则碳化物之间就只能有限溶解。如果碳化物形成元素在渗碳体中富集, 超过了它们在渗碳体中的溶解度, 则渗碳体就要发生转变, 形成以合金元素为主的特殊碳化物。

如果铬含量超过 28% 时, 则以铁为主的 $(Fe, Cr)_3C$ 就要发生转变, 形成以铬为主的 $(Cr, Fe)_7C_3$ 。 $Cr_{23}C_6$ 中可以部分溶解铁、钨、钼、锰、钒、镍, 形成 $(Cr, Fe, Ni, Mn, W, Mo)_{23}C_6$ 。 MC 中几乎不溶解铁, 溶解度较小的有锰、铬, 溶解度大的有钨、钼。 W_2C 、 Mo_2C 中可以溶解大量的铬, 铬置换钨、钼。 Cr_7C_3 等碳化物中同样可以溶解其他碳化物形成元素。

3. 碳化物的稳定性

钢铁中各种碳化物的相对稳定性, 对于其形成、转变、溶解、析出和聚集长大有着极大的影响。碳化物在钢铁中的相对稳定性取决于合金元素与碳的亲合力的大小, 也就是合金元素与碳之间形成共价键倾向的强弱, 据此可以将合金元素分为以下几种。

(1) 强碳化物形成元素: Ti 、 Zr 、 Nb 、 V 。

(2) 中强碳化物形成元素: W 、 Mo 、 Cr 。

(3) 弱碳化物形成元素: Mn 、 Fe 。

(4) 非碳化物形成元素: Co 、 Ni 、 Cu 、 Al 、 Si 。

这些合金元素形成碳化物的能力是依序递减的。在化学元素周期表中, 碳化物形成元素 (钛、钒、铬、锰、锆、铌、钼、钨等) 均位于铁的左侧, 而非碳化物形成元素 (钴、镍、铜、铝、硅等) 均位于铁的右侧。尽管镍和钴也可形成独立的碳化物, 但由于其稳定性很差 (比 Fe_3C 还小), 在钢中不会出现, 故通常被当作非碳化物形成元素。锰是碳化物形成元素, 但锰极易溶入渗碳体中, 故钢中没有发现锰的独立碳化物。

碳化物形成元素均有一个未填满的 d 电子层, 当形成碳化物时, 碳首先将其外层电子填