

钢和合金的物理-化学相分析

〔苏〕H. Ф. 拉施柯等 编著

国防工业出版社

钢和合金的物理-化学相分析

〈苏〉H.Φ.拉施柯 等著

金钦漭

徐澄宇 译

马 翔

国防工业出版社

内 容 提 要

本书是关于钢和合金物理-化学相分析的一本系统和内容全面的专著。介绍了在电解液中多相合金相分离的电化学过程与离析相的化学分离及定量测定方法。着重阐述了钢和铁基合金、镍基合金、钴基合金、铜合金、钛合金、镁合金、铝合金、难熔合金的相分析及逐层物理-化学相分析。对合金成分、相组成和性能之间的关系也作了一定的叙述。

本书适用于钢和合金相分析人员及金属材料研究人员阅读，也可供大专院校有关专业师生参考。

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

《Металлургия》，1978

*

钢和合金的物理-化学相分析

〈苏〉Н. Ф. 拉施柯 等著

金钦澹

徐澄宇 译

马 翔

*

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092 $1/32$ 印张 11 $3/8$ 240千字

1982年12月第一版 1982年12月第一次印刷 印数：0,001—5,000册

统一书号：15034·2369 定价：1.20元

译者的话

钢和合金的物理-化学相分析是从五十年代起在钢铁材料研究的实际需要中发展起来的一门新学科。它的任务是研究钢和合金中第二相的结构、数量、组成、分布状态及合金元素在相间的分配,建立相组成和合金性能之间的联系。由于相分析在材料科学研究中所起的重要作用,所以目前已得到广泛应用,并正在迅速发展。

本书系苏联Н. Ф. 拉施柯等作者多年从事相分析研究工作的经验总结。它是在1970年版本《Физико-Химический Фазовый анализ методов сталей и сплавов》一书的基础上重新改写而成的,较原版本有较多的增减,删去了1970年版本中对各类合金相分析操作方法的冗长的叙述,增加了用金属学理论分析解释相分析结果,阐明合金成分、相组成和性能之间内在联系的新内容。目前,在国内外,本书堪称一本内容较丰富、较完整和实用性较强的专著。

本书翻译分工如下:序、第一、四、五、六、八章由金钦滢译出;第二、三、七章由徐澄宇译出;第九、十、十一、十二、十三、十四章由马翔译出。吴玖负责全书译文校阅,最后经姚影澄审阅。

限于水平,译文中会有不确切和错误之处,恳切希望读者批评指正。

1981年3月10日

36992

序

物理-化学相分析（包括相分离）通常分为四个连续的阶段来完成。第一阶段是在磨片上分析相。只要磨片在电解液或在其他介质中受到选择腐蚀（例如在气体介质中的氧化作用），就能鉴定相，确定相的形貌和分布。磨片表面组织被显露后，可以用光学显微镜或用电子显微镜观察复型的方法来分析相的分布。相的微细结构和合金元素在相间的分配用扫描法和金属薄膜透视法加以研究。

选择分离相的方法和确定相的结构、数量、化学组成及合金元素在相间的分配是在物理-化学相分析的第二阶段完成的。本书特别注意分离相的一些新方法的叙述和这些新方法在分析本专著第一版后出现的某些新系列合金相组成中的应用。

第三阶段，主要根据作者专著中所得出的相分析数据加以综合，使之系统化，以确定合金系和合金相组成之间的相互关系。

第四阶段，完成物理-化学相分析。这一阶段是要确定相组成与合金性能之间的相互关系。这样，就解决了金属学上的迫切任务。

目 录

第一章 物理-化学相分析的对象	1
第二章 在电解液中多相合金的相分离过程	7
§ 1 电解液的溶剂	16
§ 2 合金电化学相分离法的分辨力	21
§ 3 稳定电位下从钢中离析碳化物的方法	27
§ 4 金属间化合物、碳化物及氮化物的合成	32
第三章 分离后离析相组成和数量的测定	37
可靠性的检测方法和相分析的精度	39
第四章 钢和铁基合金的相分析	43
§ 1 碳钢和低合金钢的相分析	44
§ 2 钼和钨在合金钢与合金的碳化物相和固 溶体之间的分配	50
§ 3 离析含铍耐热钢中相的一些特征	56
§ 4 残余奥氏体和逆转变 ($\alpha \rightarrow \gamma$) 奥氏体 的离析和某些特征	57
§ 5 以碳化物强化的耐热钢的相转变	65
§ 6 用碳化物强化的模具钢的相组成和稳定性	67
§ 7 弥散强化的高速钢和铁基合金的相分析	70
§ 8 含 12%Cr 的马氏体钢的合金化和相组成	75
§ 9 以碳化物强化的含 12~13%Cr 的奥氏体耐热钢 的合金系和相组成	97
§ 10 σ 及其同类相	100
§ 11 Fe_2W 型相的离析	105

§ 12	α -Mn 型结构的相 (X相) 的离析	108
§ 13	含氮钢的相分析	111
§ 14	含有金属间强化相 β -Ni ₃ Ti 或 Ni ₃ (Ti, Al) 的 铬镍钛钢的相分析	115
第五章	提取物中共存相的分离方法	123
第六章	钢和合金中不同形态碳的测定方法	134
第七章	镍基合金的相分析	144
§ 1	以 Ni ₃ Al 和 Ni ₃ (Al, Ti) 为基的相所强化的镍 基合金的相分析	151
§ 2	碳化物与硼化物的离析方法和分析方法	186
§ 3	σ 相和 μ 相的离析方法	198
§ 4	以 Ni ₃ Nb、Ni ₃ Ti 和 Ni ₃ Ta 为基的金属间相 强化的合金的相分析方法	204
§ 5	高铬镍基合金的相分析	218
第八章	钴基合金的相分析	228
第九章	铜合金的相分析	235
第十章	钛合金的相分析	242
第十一章	镁合金的相分析	261
§ 1	离析相的方法	263
§ 2	以 Mg-Al-Zn-Mn 系为基的合金的相组成	267
§ 3	Mg-Zn-Zr 系合金的相组成	273
§ 4	含锂镁合金的相组成	285
第十二章	铝合金的相分析	288
第十三章	难熔合金的相分析	299
§ 1	钼基合金的相分析	302
§ 2	钨基合金的相分析	311
§ 3	铌基合金的相分析	316
§ 4	钽基合金的相分析	321

第十四章 逐层的物理-化学相分析	327
§ 1 逐层相分析的特点	327
§ 2 渗氮钢的相分析	332
§ 3 镍基合金渗铬层的相分析	339
§ 4 镍基合金渗铝层的相分析	343
关于物理-化学相分析的一些术语	353

第一章 物理-化学相分析的对象

物理-化学分析可以定义为用物理化学的方法对组分系统进行的分析。为了明确物理-化学分析概念的内容和研究范围，必须研究均相或非均相的物理-化学分析体系。

过去用制备的方法，即分离和分析化学上单一物质的方法，确定了某些组分体系为单一物质。在缺乏可靠的检查方法，特别是缺乏结构分析方法时，曾得出关于化合物成分的许多错误结论。直至二十世纪头十年，在化学手册中还可以找到许多实际上并不存在的化合物。所以在二十世纪初，就钢而言，对于不同体系不采用分离手段而发展了物理-化学分析方法并非是偶然的。在这段时间里，吉布斯根据多相平衡理论（后来又被其他研究者所发展）所进行的研究工作，为在组分平衡系统中检查单一物质的存在奠定了基础。

H. C. 库尔纳可夫和他的学生们提出的物理-化学分析是不采用相分离方法的相平衡体系相分析的一种方法。这一方面的代表人物认为采用相分离方法是不适宜的。他们在物理-化学分析专著中断言^[1]，要完全分离形成金属合金的多种固体，只有在这样的条件下，即如果能成功地选择只溶解其中一种固体而与其他固体完全不起作用的试剂才有可能，但这种情况是极少的。

这样的断言在二十世纪三十年代初，甚至在三十年代末还是有某些根据的，而现在就没有足够的理由了。由于相

分离技术的发展, 无论是平衡的或不平衡的许多合金体系的物理-化学相分析已有了实现的可能。那些不采用相分离方法的物理-化学分析的代表人物们, 不再否认也不排除相分离的意义, 甚至也主张采用相分离方法了^[1]。

通常, 相仅仅是属于平衡系统, 因为相的概念最初产生于研究宏观热力学平衡体系^[2]。处于热力学平衡的均匀(同质的)体系通常称为相^[3]。在大多数情况下确定相时, 假定它是平衡的, 组成和热力学性质是均一的^[4]。有时把相看成是其每一点的组成和所有的物理、化学性质都是相同的^[5]。根据H. C. 库尔纳可夫的见解, 相或部分体系具有相界, 并可用机械方法将其彼此分开^[6]。相能进行机械分离表明了相的可分性, 这已被作者及其他人的工作所证实^[7, 8]。A. X. Коттрелл断言, 相是以界面彼此相毗连的, 因而原则上(常常是实际上)可以沿着这些相界将其劈开而使它们彼此分离^[9]。

实际上体系常常处于热力学不平衡状态, 而相宏观上是不均匀的(铸造合金中的枝晶、非平衡多晶合金中的晶粒、矿物等等)。只有当相具有低塑性时才可以用机械方法, 特别是用劈开的方法使一个相和与其毗连的其他相分离, 但这种情况是罕见的。尤其是因为有许多研究者否认相与相之间有二维分界面的存在, 所以采用机械方法分离任何相的可能性一般是不可能的^[4]。

假设, 相界上存在一个比较薄的过度区(薄层), 在这一过度区, 有时在组成上, 而经常是在性质上不同于与其毗连的相^[10, 11]。这种相界区域的影响在热力学平衡体系中予以忽略。众所周知, 被分离相的界面与其内部的性质是不同

的。不应将组成和性质的均一性，在多相体系中可分离表面的存在，以及相的机械分离效果作为确定实际相时所必要的依据。相作为系统中的均匀区域，其特点是在它的整个体积内某些强度性质发生连续变化（与物质数量无关）。在相界或在其毗连的相间部分的成分、组织和其他强度性质的不连续性在确定相时也应考虑。

所以应该把相理解成系统中的一个部分，或者是几个部分的综合。其特点是，在它的整个体积内部，成分、组织和其他强度性质的改变是连续的，而在界面上性质的改变是突跃式的。

按照这一观点，某些合金在固溶体分解的开始阶段，由于不同原子的近区偏聚所产生的化合物，通常称为G. P. 区的也是一种相。因为虽然它与基体共格，但在它们的晶界上存在着成分的突跃变化，这种成分的变化超过了固溶体均一性的上限。在讨论这一问题时曾正确地指明，富集区是与基体共格联系的相的常见情况^[12]。

因此，实际合金中的相可以是均质的，也可以是非均质的；由几个相组成的体系称为复相体系或多相体系。

根据电化学原理分离合金中相的方法的应用已有不少于百年的历史，其中有些方法已逐渐完善，而有些还是一百年前的方法。

本专著中提出的物理-化学分析系统的内容包括：不经分离的整块合金中相的各种鉴别方法（侵蚀、氧化、电子透射及其他）；相的机械分离、物理分离及电化学分离；根据晶体结构概念研究相的晶体结构；用化学方法研究相的数量及其化学组成；经典物理-化学相分析方法的应用。

关于合金平均化学组成的一级近似数据对于控制合金的质量，掌握合金组成和性能之间的联系，以及探索新材料和制备这些材料的工艺、加工方法都是必要的。许多被使用的材料是不均匀的，并由各种相所组成。所以，关于合金平均化学成分的数据应该是合金相成分数据的补充。

材料的物理-化学分析基本上沿着三个方面发展：非金属材料——盐、矿石、无机物的相分析；仅以金属合金化的，或同时以金属和非金属合金化的金属合金相分析；由气体介质和炉衬材料等落入金属炉料中的元素所形成的非金属夹杂物的分析。合金中含有少量的非金属夹杂物〔0.01~0.02% (占金属重)〕，通常在分析合金主量相成分时予以忽略。

在研究表层相组成（由于合金与外部介质相互作用的结果而自然形成的或是特意制成的）时发展了逐层相分析方法。

如果在合金的结构、材料和工艺之间存在一致性和共存性时，就有可能创制实用的多相金属合金。

合金的结构物质近似地说是一些相和周期表中的一些元素。同样，结晶相也可以看作是由于制备合金的某种工艺而被排列在晶格中的若干元素所组成的亚结构。

物理-化学相分析的对象主要有三种类型合金（它们的名称还未被公认）。第一类是沉淀强化（或沉淀硬化）合金。它们是从液态凝固过程或经时效热处理，或化学热处理过程中形成的。大多数沉淀强化合金由一些元素的固溶体（至少是以其中一种元素的结晶为基础）和它的分解产物组成。

弥散强化合金属于第二类。是将单组份材料或强化的固溶体（合金基体）与按照制备金属陶瓷的工艺人工地加入到基体中的弥散相质点相配合，从而起强化合金作用。这类合

金的物理-化学分析在本专著中不予专门研究。

第三类是固溶-弥散强化合金。当合金硬化或热处理时，由于溶于固溶体并引起合金脆化的间隙元素被结合而得到强化。

以铬族元素 (Cr、Mo、W) 为基的合金属于第三类合金，这些合金含有使金属固溶体脆化的间隙元素 (O、N、C、H)。

本专著所研究的相分析方法和结果仅适用于第一类和第三类强化合金。复合材料的物理-化学相分析方法尚未得到充分发展。

物理-化学分析包含两个方面——分析和综合。分析部分包括分离、鉴定相的结构和化学组成；综合部分是根据相的大小、组织和化学因素研究不同元素在各相间的自然选择分配。

物理-化学相分析的综合部分对于解决不同金属基体合金的合金化问题是必要的。不同元素在各相间的自然选择分配是在液态（凝固结晶过程）和固态时进行的。与广泛应用的依次增加合金组份数而选择合金的方法比较，积累自然选择规律性的数据可以简化并加速研制特殊用途合金的过程。

物理-化学相分析的最终目的是确定多相合金中相的系统、相的均匀性范围及元素在各相间的分配，建立合金性能与相组成的联系。

参 考 文 献

1. Аносов В. Н., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М., Изд-во АН СССР, 1947. 867 с. с ил.
2. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М., Техтесретиздат,

1950. 492 с. с ил.
3. Терминология термодинамики. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937. 122 с. с ил.
 4. Ван-дер-Ваальс Н. Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Ч. I. М., ОНТИ, 1936. 452 с. с ил.
 5. Древинг В. П., Калашников Я. А. Правило фаз. М., изд. МГУ, 1964. 455 с. с ил.
 6. Курнаков Н. С., Жемчужный С. Ф. Собрание избранных работ. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1938. 559 с. с ил.
 7. Финдлей А. Правило фаз и его применение. М., ОНТИ, 1935. 318 с. с ил.
 8. Юм-Розери В., Христиан Дж., Пирсон В. Диаграммы равновесия металлических систем. М., Metallurgizdat, 1956. 394 с. с ил.
 9. Котрелл А. Х. Строение металлов и сплавов. М., Metallurgizdat, 1961. 288 с. с ил.
 10. Русанов А. И. Термодинамика поверхностных явлений. Л., изд. ЛГУ, 1960. 179 с. с ил.
 11. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. М., «Химия», 1967. 288 с. с ил.
 12. Келли А., Никелсон Р. Дисперсионное твердение. М., Metallurgiya, 1966. 167 с. с ил.

第二章 在电解液中多相合金 的相分离过程

当合金浸入电解液中，就会造成氧化-还原系统。在氧化-还原作用下将发生相的分离。此时在合金与电解液的界面上，自动地进行着某一个相（活化状态）所含元素的电离及某些不溶（或微溶）相（钝化状态）的钝化的选择过程。当控制这些过程（它们决定着氧化-还原反应中氧化或还原的程度）的速度和方向时，就可能使一些相得到完全而精确的分离。

由于在相的表面上形成保护性的吸附层、化学吸附层，或由于固相和电解液离子间相互作用的结果形成化学化合物薄层，从而导致了相的钝化。

当电解液中存在有特殊的缓蚀剂时，就能够造成或加强选择性钝化。缓蚀剂作为钝化法之一，可用以离析化学性质不稳定的相，例如镁合金或铝合金的金属间化合物。阴离子型的表面活性物质都可以用作缓蚀剂，特别是能够选择性地吸附在金属间相表面上的芳香族或脂芳族的有机酸。这些物质的分子含有亲金属的原子基团，这些原子基团参与同金属间化合物中元素的交换反应，分子的极性部分具有疏液特性，并提供主体保护，使金属间化合物免受浸蚀性离子（首先是氢氧根离子）的浸蚀作用。

在多相合金的表面上，缓蚀剂的选择性吸附作用主要取决于相的化学组成、介质的 pH 值、溶解的温度、阳极极化

的大小，而与金属相的结构关系不大。

相的化学组成决定着被吸附的活性中心（能够同表面活性物质相互作用，并形成化学吸附化合物的金属组分原子）的浓度。化学吸附的最佳条件（pH 值、反应物质的有效浓度、所选择的电解液溶剂）和无机分析中元素分离时金属阳离子沉淀的条件相同。

金属间化合物表面比合金的固溶体表面富集较多的合金元素，因而容易被缓蚀。缓蚀的选择性只有在弥散强化合金的固溶体处于活化状态条件下才能实现。固溶体中合金元素的浓度可能不足以形成连续保护层，而固溶体中的主要元素则能同缓蚀剂形成可溶的反应产物。例如，在苯甲酸铵醇溶液中（醋酸介质，pH 4.5~5）溶解 Mg-8%Al 的多相合金时，镁固溶体活化溶解（图 1），这时，由于苯甲酸盐阴离子化学吸附层的保护作用，使富铝相 ($Mg_{17}Al_{12}$) 钝化（图 2）。

当提高苯甲酸铵的浓度时（按 0.5-1.0-2.0-3.0 克/升的顺序），固溶体 (Mg-1.65%Al 的单相合金) 的活化作用及 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的钝化作用也都增强。在这种情况下，铝原子是吸附的活性中心，而金属相中铝原子的浓度超过固溶体中铝原子的浓度。

在分析化学中，应用苯甲酸盐阴离子（在 pH 为 4~5 的醋酸介质中）沉淀三价铝的方法，可将二价阳离子镁 (Mg^{2+})

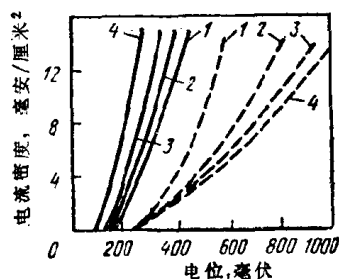


图 1 Mg-1.65%Al 合金（实线）和 $Mg_{17}Al_{12}$ 相（虚线）的阳极极化与苯甲酸铵含量（克/升）的关系
1—0.5；2—1.0；3—2；4—3。

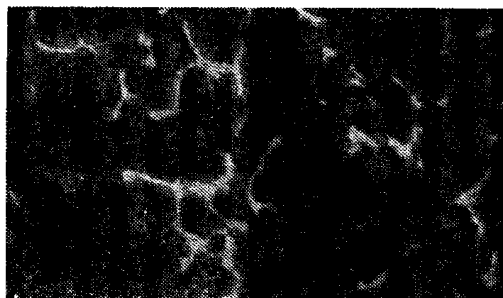


图2 在被浸蚀的固溶体基体上 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的钝化质点 $\times 200$

和三价铝 (Al^{3+})分离开来。

在相的表面上所进行的催化过程，同样可以引起相的钝化。相的这种状态可以叫作钝化-催化状态^[1]。

相分离是在控制电位 (ϕ) 或控制电流密度 (i) 的阳极极化条件下进行的。假若在阳极极化曲线上存在着单值的对应关系 $i = f(\phi)$ 时, 可以用控制电流密度进行阳极溶解。在自溶条件下, 在稳定的电位 (ϕ_{cr}) 下和 $i = 0$ 时进行相的离析。

相分离时, 氧化过程是在阳极极化条件下合金的表面上进行的, 而共轭的还原过程则是在与进行氧化过程的合金表面隔开的阴极上进行的。

在稳定电位自极化条件下, 合金相分离是在具有不同相的局部区域的合金表面层中氧化-还原过程作用的结果。

在电解液中定向极化条件下电解比在自动极化 (自动溶解) 条件下控制相分离过程的效果要大得多。当合金自动溶解时, 阳极局部电流之和与阴极局部电流之和相等。控制这两种电流的分配是困难的。

在极化条件下, 由于在合金 (被隔离的阳极) 上进行氧