

✱ 高等院校材料科学与工程专业规划教材 ✱



金属材料学



凤 仪 编 著



JSCL



国防工业出版社

National Defense Industry Press

高等院校材料科学与工程专业规划教材

金属材料学

凤 仪 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

金属材料学/凤仪编著. —北京:国防工业出版社,
2009. 4

高等院校材料科学与工程专业规划教材

ISBN 978-7-118-06087-4

I. 金... II. 凤... III. 金属材料—高等学校—教材
IV. TG14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 192372 号

※

国防工业出版社 出版发行
(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

涿中印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787 × 1092 1/16 印张 19¼ 字数 442 千字

2009 年 4 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 36.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

金属材料既是传统材料又是先进材料,目前使用的钢铁材料有许多10年前尚不能生产,金属材料的功能化、复合化、与环境的协调化成为金属材料的发展方向。金属材料是所有材料中使用量最大的材料,21世纪金属材料在结构材料中仍将占据主导地位,这在以实现工业化为历史任务的我国更是如此,例如,2004年我国的钢产量达4.7亿t,相当于美、日、俄三个钢铁生产大国产量的总和,而10种常用有色金属的总产量已连续多年居世界首位。因此,正确选择金属材料、合理使用金属材料、提高材料的利用率已成为广大科技工作者急需解决的问题。

《金属材料学》是金属材料工程等材料类专业的重要课程,金属材料学属于应用科学基础范畴,它以凝聚态物理和物理化学、晶体学为理论基础,结合冶金、机械、化工等知识,探讨金属材料成分、结构和性能之间的内在规律,并根据具体构件的使用要求,力求能用经济合理的方法制备出来。因此本书在编写时注意了以下几点:①以“服役条件—性能要求—化学成分设计—热处理工艺—获得的组织—满足构件的性能要求”为主线,运用金属学和热处理等方面的基本知识,重点阐述合金元素的影响,为学生根据构件的服役条件和性能要求合理选择使用金属材料、正确制定热加工工艺、获得优质构件打下必要的理论基础。②在教材编写时注意讲清每种材料的来龙去脉,指明思路,叙述上深度和广度适中,宏观规律和微观机理相结合,以阐述宏观规律为主,加强材料性能和工程应用的介绍。③考虑到学时的因素,篇幅不宜过大,但同时补充一些在工程应用领域材料研究的新进展,以便读者自主选择。④对一些在《材料科学基础》、《热处理原理和工艺》等课程中介绍过的内容进行了精简,如回火脆性等。

全书分为14章,第1章~第4章、第12章由凤仪老师编写,第5章、第6章由王文芳老师编写,第7章~第11章由张学斌老师编写,第13章由仲洪海老师编写,第14章由陈九磅老师编写,全书由凤仪老师统稿。作者在本书编写过程中参考和引用了一些单位及作者的资料和图片,在此谨致谢意。

由于编者学术水平有限,书中缺点和错误在所难免,敬请读者批评指正。

编者

2008年10月

目 录

第一篇 钢铁材料

第1章 钢的合金化原理	1	成分和性能	26
1.1 钢中合金元素	1	2.1.2 合金元素对钢组织、性能的影响	27
1.1.1 概述	1	2.1.3 常用碳素工程结构钢 ...	29
1.1.2 钢的分类和编号	2	2.2 低合金高强度钢	29
1.2 合金钢中相组成	3	2.2.1 低合金高强度钢的分类、成分和性能	29
1.2.1 铁基固溶体	3	2.2.2 合金元素对低合金高强度钢性能的影响	31
1.2.2 钢中化合物	6	2.2.3 常用低合金高强度钢 ...	35
1.2.3 合金元素在钢中的分布和存在状态	10	2.3 微合金钢	36
1.3 合金钢中的相变	11	2.3.1 微合金钢的成分控制 ...	36
1.3.1 合金元素对铁碳相图的影响	11	2.3.2 微合金化原理	36
1.3.2 合金元素对钢在加热时转变的影响	12	2.3.3 微合金钢的控制轧制 ...	40
1.3.3 合金元素对过冷奥氏体分解的影响	14	2.4 其它工程结构钢	41
1.3.4 合金元素对淬火钢回火转变的影响	17	2.4.1 超低碳贝氏体钢	41
1.4 合金元素对钢性能的影响 ...	20	2.4.2 双相钢	43
1.4.1 合金元素对钢力学性能的影响	20	本章小结	44
1.4.2 合金元素对钢焊接性能和切削加工性能的影响	24	思考题与习题	44
本章小结	25	第3章 机械制造结构钢	45
思考题与习题	25	3.1 调质钢	45
第2章 工程结构钢	26	3.1.1 调质钢的合金化	46
2.1 碳素工程结构钢	26	3.1.2 调质钢的力学性能	47
2.1.1 碳素工程结构钢的分类、		3.1.3 常用调质钢	48
		3.2 弹簧钢	51
		3.2.1 弹簧钢的合金化	51
		3.2.2 弹簧钢的热处理	52
		3.2.3 常用弹簧钢	52
		3.3 滚动轴承钢	54

3.3.1 高碳铬轴承钢的合金化	54
3.3.2 高碳铬轴承钢的热处理	55
3.3.3 常用轴承钢	57
3.4 渗碳钢	58
3.4.1 渗碳钢的合金化	58
3.4.2 渗碳钢的热处理	60
3.4.3 常用渗碳钢	61
3.5 氮化钢	62
3.6 低合金超高强度钢	64
3.6.1 低合金超高强度钢的合金化	65
3.6.2 低合金超高强度钢的脆性	66
3.6.3 常用的低合金超高强度钢	66
3.7 低碳马氏体结构钢	68
本章小结	70
思考题与习题	70
第4章 工模具钢	72
4.1 刃具钢	72
4.1.1 碳素工具钢	72
4.1.2 低合金工具钢	73
4.1.3 高速钢	75
4.2 模具钢	83
4.2.1 冷作模具钢	83
4.2.2 热作模具钢	87
4.2.3 塑料模具钢	91
4.2.4 模具钢的选用	92
本章小结	97
思考题与习题	97
第5章 不锈钢耐蚀钢	98
5.1 金属腐蚀的基本概念	98
5.1.1 钢铁材料的腐蚀类型	98
5.1.2 提高钢耐腐蚀性的	

途径	100
5.1.3 不锈钢的分类	100
5.2 不锈钢中的合金元素及作用	100
5.2.1 合金元素对铁的电极电位的影响	101
5.2.2 合金元素对铁的极化性能的影响	102
5.2.3 合金元素对不锈钢组织和性能的影响	104
5.3 铁素体不锈钢	107
5.3.1 铁素体不锈钢的成分和性能特点	107
5.3.2 铁素体不锈钢的脆性	108
5.3.3 铁素体不锈钢的热处理	110
5.4 马氏体不锈钢	110
5.4.1 马氏体不锈钢的成分和性能特点	110
5.4.2 马氏体不锈钢的热处理	113
5.5 奥氏体不锈钢	114
5.5.1 18-8 铬镍奥氏体不锈钢的成分和性能特点	116
5.5.2 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀与防止方法	117
5.5.3 Cr-Mn 奥氏体不锈钢	118
5.6 奥氏体双相钢	118
5.6.1 奥氏体—铁素体双相不锈钢	118
5.6.2 奥氏体—马氏体双相不锈钢	119
本章小结	120
思考题与习题	120

第6章 耐热钢及耐热合金	122	7.2 普通灰口铸铁	147
6.1 耐热钢及合金的高温性能	122	7.2.1 灰口铸铁的成分、组织 与性能	147
6.1.1 抗氧化性能	122	7.2.2 灰口铸铁的孕育 处理	149
6.1.2 热强性能	123	7.2.3 灰口铸铁的热处理	150
6.1.3 提高热强性能的途径	125	7.3 可锻铸铁	150
6.1.4 耐热钢和合金的分类	126	7.3.1 可锻铸铁的组织 和生产	151
6.2 抗氧化钢	127	7.3.2 可锻铸铁的牌号、 性能及用途	151
6.2.1 铁素体型抗氧化钢	128	7.4 球墨铸铁	152
6.2.2 奥氏体型抗氧化钢	129	7.4.1 球墨铸铁的成分、组织、 牌号和性能	153
6.3 热强钢	129	7.4.2 球墨铸铁的生产	155
6.3.1 珠光体型热强钢	129	7.4.3 球墨铸铁的热处理	155
6.3.2 马氏体型热强钢	131	7.5 蠕墨铸铁及合金铸铁 简介	158
6.3.3 奥氏体型热强钢及 合金	133	7.5.1 蠕墨铸铁	158
6.4 镍基耐热合金	136	7.5.2 合金铸铁	159
本章小结	140	本章小结	159
思考题与习题	140	思考题与习题	160
第7章 铸铁	141		
7.1 铸铁的分类、石墨化及影响 因素	141		
7.1.1 铸铁的特点与分类	141		
7.1.2 铸铁的石墨化	143		

第二篇 有色金属材料

第8章 铝及铝合金	161	8.2.5 铝—锌铸造合金	176
8.1 铝的合金化	161	8.3 变形铝合金	177
8.1.1 纯铝	161	8.3.1 变形铝合金牌号及表示 方法	177
8.1.2 铝合金的分类	161	8.3.2 1×××系合金	180
8.1.3 铝合金的强化	162	8.3.3 2×××系合金	180
8.1.4 铝合金的时效 处理	163	8.3.4 3×××系合金	181
8.2 铸造铝合金	166	8.3.5 4×××系合金	182
8.2.1 铸造铝合金的牌号、 种类及化学成分	166	8.3.6 5×××系合金	182
8.2.2 铝—硅铸造合金	170	8.3.7 6×××系合金	184
8.2.3 铝—铜铸造合金	174	8.3.8 7×××系合金	184
8.2.4 铝—镁铸造合金	176	本章小结	185
		思考题与习题	185

第9章 铜及铜合金	186	10.2.3 $\alpha + \beta$ 钛合金	211
9.1 工业纯铜及铜的合金化	186	10.2.4 钛及钛合金的热	
9.1.1 工业纯铜	186	处理	211
9.1.2 铜合金分类及强化		本章小结	212
方法	187	思考题与习题	213
9.2 黄铜	187	第11章 镁及镁合金	214
9.2.1 普通黄铜	188	11.1 镁的合金化及镁合金的	
9.2.2 特殊黄铜	190	分类	214
9.2.3 黄铜的热处理	193	11.1.1 镁的合金化	214
9.2.4 黄铜的脱锌和季裂	194	11.1.2 常用合金元素对镁	
9.3 青铜	194	合金组织和性能的	
9.3.1 锡青铜	195	影响	216
9.3.2 特殊青铜	197	11.1.3 镁合金的分类和	
本章小结	200	牌号	218
思考题与习题	201	11.2 常用镁合金	221
第10章 钛及钛合金	202	11.2.1 铸造镁合金组织和	
10.1 纯钛与钛的合金化	203	性能	221
10.1.1 纯钛	203	11.2.2 变形镁合金组织和	
10.1.2 钛的合金化	204	性能	225
10.2 常用钛合金	208	本章小结	227
10.2.1 α 钛合金	209	思考题与习题	227
10.2.2 β 钛合金	210		

第三篇 新型金属材料

第12章 金属基复合材料	228	12.3.2 单向复合材料的	
12.1 概论	228	强度	237
12.2 增强纤维及特性	229	12.4 金属基复合材料界面	240
12.2.1 纤维具有高强度的		12.4.1 金属基复合材料的	
原因	229	界面类型	240
12.2.2 碳纤维	230	12.4.2 金属基复合材料的	
12.2.3 硼纤维	232	界面优化	241
12.2.4 碳化硅纤维	233	12.4.3 界面对复合材料性能	
12.2.5 氧化铝纤维	234	的影响	243
12.2.6 晶须	234	12.5 金属基复合材料的制造	
12.3 复合材料的复合理论	235	技术	245
12.3.1 单向复合材料的		12.5.1 固态制造技术	246
弹性性质	235	12.5.2 液态制造技术	247

12.5.3 原位复合法	248	14.2 形状记忆效应的机制	284
本章小结	249	14.2.1 呈现形状记忆效应 的条件	284
思考题与习题	250	14.2.2 弹性相变合金的形状 记忆效应机制	284
第13章 粉末冶金材料	251	14.3 形状记忆合金的晶体 结构	286
13.1 概论	251	14.4 形状记忆合金的力学 行为	288
13.2 粉末冶金结构材料	253	14.4.1 马氏体形成时的伪弹性 和形状记忆效应 ...	288
13.2.1 概述	253	14.4.2 Cu-Zn系单晶	289
13.2.2 烧结铁基结构 材料	254	14.4.3 Cu-Zn系多晶	290
13.2.3 烧结铜基结构 材料	259	14.5 影响合金形状记忆效应的 因素	290
13.3 粉末冶金减摩和摩擦 材料	261	14.5.1 母相有序度的 影响	290
13.3.1 粉末冶金减摩 材料	261	14.5.2 母相晶粒度的 影响	291
13.3.2 粉末冶金摩擦 材料	263	14.5.3 形变度的影响	291
13.4 难熔金属和硬质合金	266	14.6 常用形状记忆合金材料 及其应用	291
13.4.1 难熔金属	266	14.6.1 常用形状记忆合金材 料及其性能特点 ...	291
13.4.2 硬质合金	271	14.6.2 形状记忆合金应用 举例	294
本章小结	278	本章小结	295
思考题与习题	279	思考题与习题	295
第14章 形状记忆合金	280	参考文献	296
14.1 马氏体相变与形状记忆 效应	280		
14.1.1 马氏体相变	280		
14.1.2 形状记忆效应	280		
14.1.3 热弹性马氏体 相变	281		
14.1.4 伪弹性及超弹性 ...	283		

第一篇 钢铁材料

第 1 章 钢的合金化原理

1.1 钢中合金元素

1.1.1 概述

合金元素是指为了保证获得所要求的组织结构、物理性能、化学性能和力学性能而特别添加到钢中的化学元素。所获得的钢称为合金钢。

碳素钢中加入合金元素可以改善钢的使用性能和工艺性能,使合金钢得到碳钢所不具备的优良性能或特殊性能。在使用性能方面,在低温下有较高韧性;在高温下有较高的硬度、持久强度以及抗氧化性;在酸、碱、盐介质中有良好的耐蚀性等。在工艺性能方面,可改善其淬透性、可焊性、抗回火稳定性、切削加工性等。这主要是由于各种合金元素的加入改变了钢的内部组织、结构。例如,合金元素与铁相互作用,改变了 α 固溶体和 γ 固溶体的相对稳定性,使在高温时才稳定存在的奥氏体组织可在室温下成为稳定组织。

目前,钢中常用合金元素有第二周期中 B、N;第三周期中 Al、Si;第四周期中 Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu;第五周期中 Nb、Mo、Zr;第六周期中 W 以及稀土元素等。

一般当钢中合金元素总含量小于或等于 5% 时,称为低合金钢;合金元素总含量在 5% ~ 10% 范围内,称为中合金钢;合金元素总含量超过 10% 称为高合金钢。

在冶炼时由于所用原材料以及冶炼方法和工艺操作等所带入钢中的化学元素,称为杂质。例如,硅、锰由脱氧剂带入;硫、磷由原料带入,并且在炼钢时除不净而被保留下来;钢液中不可避免地含有微量气体——氧气、氮气、氢气,这些元素在钢中有一定溶解度而保留下来。杂质元素存在往往会影响钢的性能,如硫使钢产生热脆现象,磷使钢产生冷脆现象,氢在钢中形成白点,导致钢的氢脆。这样,同一化学元素既可能作为杂质又可能作为合金元素,若属前者,则影响钢的质量;若属于后者,则改善钢的组织 and 性能。例如,硫因为在钢中形成硫化物夹杂,降低钢的韧性,特别是横向韧性以及抗层状撕裂性,所以希望其含量越低越好,但是在易切削钢中硫含量高达 0.3% (质量分数),并适当提高锰含量以形成 MnS 夹杂而提高钢的切削性;磷虽可恶化钢的冷脆性,但在易切削钢中($w_p = 0.12\%$)可提高钢的切削性,在汽车钢板及奥氏体沉淀硬化不锈钢中,磷用来提高钢的强度;钴是高速钢、马氏体时效钢等超高强度钢中重要的合金元素,但在反应堆中的结构材料,如不锈钢中,则严格限制其含量($w_{Co} < 0.1\%$),因放射性钴半衰期很长,不利于人身防护。

1.1.2 钢的分类和编号

一、钢的分类

钢的种类很多,为了便于管理、使用,根据某些特性,从不同角度出发,可以把它们分成若干具有共同特点的类别。这些分类方法主要是为了方便和实际需要,因此同一种钢,可以根据其不同特点划分为不同类型。

(1) 按用途分:

①工程构件用钢。用作桥梁、车辆、船舶、钢架等工程构件。这类钢在建筑、石油、化工、国防等国民经济各部门用途广泛。

②机器零件用钢。用作各种机器零件,包括轴类零件、齿轮、弹簧、轴承等。

③工模具用钢。用作各种工具、模具等,又可分为量具钢、刀具钢、冷变形模具钢、热变形模具钢等。

④特殊性能钢。可分为不锈钢、耐热钢、无磁钢等。

(2) 按金相组织分:

①按平衡状态或退火组织可分为亚共析钢、共析钢、过共析钢和莱氏体钢。

②按正火组织可分为珠光体钢、贝氏体钢、马氏体钢和奥氏体钢。

③按加热冷却时有无相变和室温时的金相组织可分为铁素体钢、马氏体钢、奥氏体钢等。

(3) 按质量分:

①普通质量钢。 $w_s \leq 0.040\%$, $w_p \leq 0.050\%$ 。

②质量钢。 $w_s \leq 0.035\%$, $w_p \leq 0.035\%$ 。

③优质钢。 $w_s \leq 0.025\%$, $w_p \leq 0.025\%$ 。

④高级优质钢。 $w_s \leq 0.015\%$, $w_p \leq 0.025\%$ 。

除以上的分类方法以外,还可以按化学成分分为碳素钢和合金钢;按工艺特点分为铸钢、渗碳钢、易切削钢等。

二、合金钢的编号

我国合金钢的编号,根据国家标准的规定,仍采用汉语拼音、化学元素符号和阿拉伯数字相结合的原则。

(1) 含碳量。一般以含碳量万分之几表示,如平均含碳量 0.05%、0.10%、0.40%... 写为 5、10、40...。不锈钢、耐热钢、高速钢等高合金钢,含碳量一般不标出;合金工具钢中平均含碳量大于或等于 1.00% 时,碳含量不标出,碳含量小于 1.00% 时,以千分之几表示。

(2) 合金元素含量。除铬轴承钢和低铬工具钢外,合金元素一律按以下原则表示其含量(以平均含量计):

①平均含量小于 1.50% 时,钢号中仅标明元素,一般不标明含量。

②平均含量在 1.50% ~ 2.49%, 2.50% ~ 3.49%, ..., 10.50% ~ 11.49%, ... 等时,相应地写为 2, 3, ..., 11, ... 等。

③为了避免铬轴承钢与其它合金钢表示的方法重复,其含碳量不予标出,铬含量以千分数表示,并冠以用途名称。例如,平均铬含量为 1.50% 的轴承钢,其牌号写为“滚铬 15”或“GCr15”。低铬合金工具钢的铬含量亦以千分数表示,但在含量之前加“0”,例如,

平均铬含量为 0.60% 的合金工具钢,其牌号写为“铬 06”或“Cr06”。

易切削钢在钢号前冠以汉字“易”或符号“Y”,各种高级优质钢则在钢号之后加“高”或符号“A”。

1.2 合金钢中相组成

合金元素加入钢中,一般都在钢中形成各种相,可能是固溶体、中间相(如碳化物、氮化物、金属间化合物等),也可能是非金属夹杂物,从而影响到钢的使用性能和工艺性能。

1.2.1 铁基固溶体

一、铁基置换固溶体

铁基置换固溶体的形成,遵循 Hume-Rothery 所总结的一般经验规律。决定组元在置换固溶体中溶解度的因素是:溶剂与溶质的点阵结构、原子尺寸因素以及电子结构,即组元在周期表中的相对位置。

纯铁有两种同素异构体,即体心立方的 α -Fe 和面心立方的 γ -Fe,因此合金元素在 α -Fe 和 γ -Fe 中溶解情况不同。表 1-1 是常见合金元素在铁素体、奥氏体中的溶解度。

表 1-1 合金元素在铁素体、奥氏体中的溶解度

元 素	γ -Fe	α -Fe	元 素	γ -Fe	α -Fe
Al	0.78(1197℃)		Nb	1.61(1184℃)	1.23(957℃)
B(Fe ₂ B)	0.015(117.6℃)	约 0.0041(914℃)	Ni	无限	4.81(492℃)
C(Fe ₃ C)	2.11(1148℃)	0.0218(727℃)	P	0.31(1146℃)	
Co	无限	80.4(162℃)	Si	1.73(1164℃)	14.8(963℃)
Cr	11.5(986℃)	无限	Ti	0.69(1157℃)	8.39(1287℃)
Cu	7.23(1098℃)	1.80(843℃)	V	1.26(1156℃)	无限
Mn	无限	3.27(248℃)	W	4.33(1119℃)	34.6(1547℃)
Mo	2.82(1141℃)	36.4(1453℃)	Zr	约 0.7	约 0.3
N(Fe ₄ N)	2.64(650℃)	0.097(590℃)	S(FeS)	0.62(1366℃)	0.022(914℃)

二、铁基间隙固溶体

铁基间隙固溶体是铁与尺寸较小的碳、氢、氧、氮、硼原子组成,一般满足 Hagg 定则:即 $r_x/r_{me} < 0.59$ 。间隙固溶体总是有限固溶体,其溶解度取决于溶剂金属的晶体结构和间隙元素的原子尺寸。间隙原子的溶解度随其原子尺寸的减小而增加,即按 B、C、N、O、H 的顺序增加,如碳、氮原子半径分别为 0.077nm 和 0.071nm,碳、氮在 γ -Fe 中最大溶解度分别为 2.1% 和 2.8%。

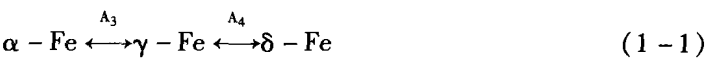
通常,间隙原子在固溶体中优先占据的位置,对 α -Fe 为八面体间隙,对 γ -Fe 为八面体间隙或四面体间隙。在体心立方中,八面体、四面体间隙所能容纳的最大球半径分别为 $0.154r_{me}$, $0.291r_{me}$,比较碳、氮原子尺寸与间隙大小可知,碳、氮原子进入 α -Fe 的间隙

中必将引起晶格畸变,因而,碳或氮在 α -Fe 中并不占据比较大的四面体间隙,而是位于八面体间隙中。这是因为间隙原子溶入八面体间隙中移动相邻两个铁原子引起的应变比较小,而间隙原子溶入四面体间隙中,有四个相邻铁原子,移动这四个原子将产生更高的应变能。

面心立方点阵中八面体间隙、四面体间隙能容纳的最大球半径分别为 $0.41r_{me}$ 和 $0.22r_{me}$,由于面心立方晶格间隙大于体心立方晶格,因此碳、氮在 γ -Fe 中的最大溶解度(相应为 2.1% ,2.8%),显著高于在 α -Fe(相应为 0.02% 和 0.1%)中。

三、铁基二元相图

铁在加热和冷却时产生如下同素异构转变:



钢中合金元素对 α -Fe、 γ -Fe、 δ -Fe 的相对稳定性以及同素异构转变温度 A_3 和 A_4 均有极大的影响(表 1-2)。合金元素溶入 α -Fe 中形成以 α -Fe 为基的固溶体,溶入 γ -Fe 中形成以 γ -Fe 为基的固溶体。对于那些在 γ -Fe 有较大的溶解度,并稳定 γ -固溶体的合金元素,称为奥氏体形成元素;在 α -Fe 中有较大的溶解度,使 γ -Fe 不稳定的合金元素,称为铁素体形成元素。合金元素对铁的同素异构转变的影响如图 1-1 所示。

表 1-2 合金元素对铁碳系平衡相图中 A_3 和 A_4 点的影响

A_4	↑ Mn Ni C N Cu Zn Au																	Co
	↓	As O Zr B Sn Be Al Si P Ti V Mo W Ta Nb Sb Cr																Cr
A_3	↑	As O Zr B Sn Be Al Si P Ti V Mo W Ta Nb Sb Co Cr																
	↓ Mn Ni C N Cu Zn Au																	

注:当 $w_{Cr} \leq 7\%$ 时使 A_3 降低,而 $w_{Cr} > 7\%$ 时则使 A_3 提高

合金元素对铁的同素异构转变的影响,主要可以分为扩大和缩小 γ 相区两类:

(1) γ 稳定化元素使 A_3 点降低, A_4 点升高,在较宽的成分范围内,促进奥氏体形成,即扩大了 γ 相区。它包括以下两种情况:

①开启 γ 相区: Mn、Co、Ni 等合金元素与 γ -Fe 无限固溶,使 γ 相区存在的温度范围变宽, α 和 δ 相区缩小,当合金元素含量超过某一限量时,可以在室温得到稳定 γ 相,如图 1-1 中的 A-I 所示。

②扩大 γ 相区:虽然 γ 相区也随 C、N、Cu 等元素的溶入而扩大,但这些元素与 γ -Fe 有限固溶,不能使之完全开启,如图 1-1 中的 A-II 所示。

(2) α 相稳定元素使 A_4 下降, A_3 升高,在较宽的成分范围内,促进铁素体形成,即缩小 γ 相区,它也包括两种情况:

①封闭 γ 相区:这类元素使 A_3 升高, A_4 下降,在一定浓度处汇合, γ 相区为 α 相区所封闭,在相图上形成 γ 圈,如图 1-1 中的 B-I 所示。这意味着当合金元素含量超过一定限量后,无 $\gamma \leftrightarrow \alpha$ 相变。这类元素有: V、Cr、Ti、W、Mo、Al、P 等。

②缩小 γ 相区:这类元素与封闭 γ 相区类似,但由于固溶度小,不能使之完全封闭,如图 1-1 中的 B-II 所示,这类元素有: B、Zr、Nb、S、Ta 等。

合金元素对 γ 相区作用,是由下列因素共同作用的结果:晶体结构;尺寸因素;电化

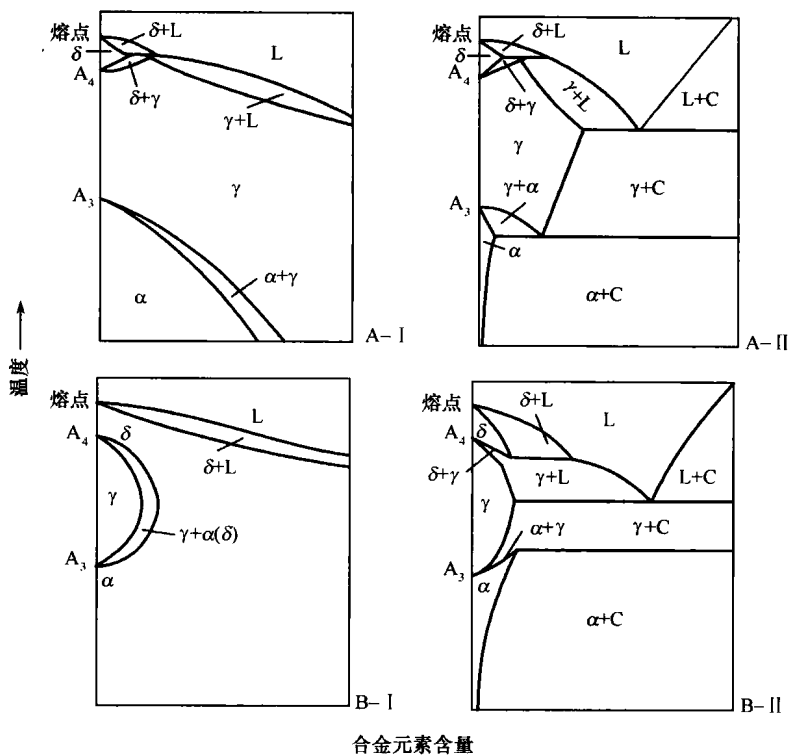


图 1-1 铁及其它元素平衡相图类型

L—液相； α, γ —固溶体；C—碳化物。

学因素。

Ni、Co、Mn 的原子半径与 γ -Fe 相差很小，同时化学性质很接近（在周期表上位置靠近），并且晶体点阵相同，因此它们与 γ -Fe 可以形成无限固溶体，具有扩大 γ 区的作用。在缩小 γ 区元素中，除铝、硅外均为体心立方点阵，与 α -Fe 晶体结构相同，但由于大多数原子直径与铁原子的直径差别较大，故多形成有限固溶体。只有铬、钒不但与 α -Fe 点阵相同，而且原子半径也很接近，故与 α -Fe 形成无限固溶体。碳、氮原子直径较小，与 Fe 形成间隙固溶体，由于 γ -Fe 的间隙尺寸比 α -Fe 大，碳、氮原子在 γ -Fe 中的溶解度大于在 α -Fe 中的溶解度，故起扩大 γ 区作用。铜与 γ -Fe 的晶体点阵相同，原子半径相近，在周期表中处于相邻位置，但铜虽然扩大 γ 区，却在铁中有限溶解，这是因为电子轨道因素起作用。铁基固溶体要求 d 层电子参加结合，而铜主要是 s 层电子参加结合，铜中 3d 层电子已满，但铜的 3d 层电子可以分解，其中一个 3d 层电子可参与结合，故在铁中尚有一定溶解度。

合金元素对 γ 相区作用，也可用热力学方法加以描述。设 C_α 和 C_γ 分别表示在温度 T 时元素在 α 相和 γ 相的平衡浓度，在平衡状态下可得

$$\frac{C_\alpha}{C_\gamma} = \beta \exp \left[\frac{\Delta H}{RT} \right] \quad (1-2)$$

式中： β 为常数，置换固溶体时 $\beta = 1$ ，间隙固溶体时 $\beta = 3$ ； ΔH 为热焓的变化，单位溶质原

子溶于 γ 相所吸收的热量减去单位溶质原子溶于 α 相所吸收的热量, 即 $\Delta H = H_\gamma - H_\alpha$ 。对铁素体形成元素 $H_\alpha < H_\gamma$, 所以 $\Delta H > 0$; 对奥氏体形成元素 $H_\alpha > H_\gamma$, 所以 $\Delta H < 0$ 。

由此可得到两种最基本的不同类型的平衡图, 如图 1-2 所示, 二者成镜面对称。当 $\Delta H < 0$, 则 $C_\gamma > C_\alpha$, γ 相区开启; 若 $\Delta H > 0$, 则 $C_\alpha > C_\gamma$, 出现 γ 圈。表 1-3 给出了周期表中有关元素对 Fe-C 平衡相图中 γ 相区的影响。

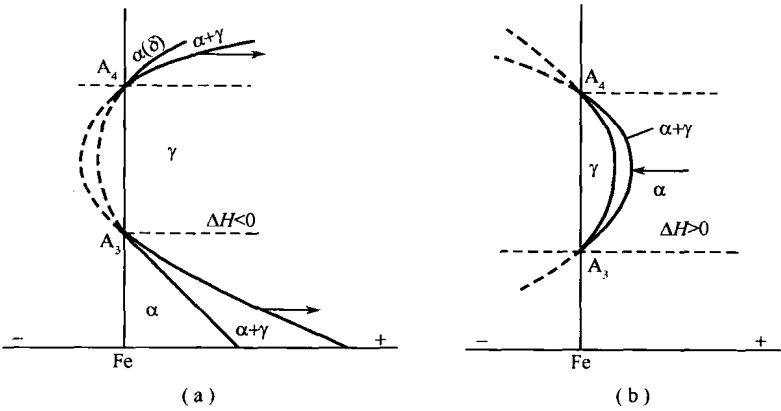


图 1-2 两种基本相图
(a) $\Delta H < 0$ 开启 γ 相区; (b) $\Delta H > 0$ 缩小 γ 相区。

表 1-3 周期表中有关元素对 Fe-C 平衡相图中 γ 相区的影响

周期	IA																	VIIA	0	
	¹ H □	IIA																	¹ H □	² He
2	³ Li ▲	⁴ Be ●																	⁹ F	¹⁰ Ne
3	¹¹ Na ▲	¹² Mg ▲	IIIB	IVB	VB	VIB	VIBB	VIII			IB	IIB	¹³ Al ●	¹⁴ Si ●	¹⁵ P ●	¹⁶ S ○	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar		
4	¹⁹ K ▲	²⁰ Ca ▲	So	Ti ●	V ●	Cr ●	Mn ■	Fe	Co ■	Ni ■	Cu □	Zn □	³¹ Ga	³² Ge ●	³³ As ●	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr		
5	³⁷ Rb ▲	³⁸ Sr ▲	Y	Zr ○	Nb ○	Mo ●	Tc ■	Ru ■	Rh ■	Pd ■	Ag ▲	Cd ▲	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn ●	⁵¹ Sb ●	⁵² Te ○	⁵³ I	⁵⁴ Xe		
6	⁵⁵ Cs ▲	⁵⁶ Ba ▲	La-Lu	Hf ○	Ta ○	W ●	Re	Os ■	Ir ■	Pt ■	Au □	Hg ▲	⁸¹ Tl ▲	⁸² Pb ▲	⁸³ Bi ▲	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Bn		
7	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra ▲	89-103 Ao-Lw																	

● 形成连续的γ相固溶体(A-I型)

● 形成封闭的γ相圈(B-I型)

▲ 不溶解的

□ 扩大γ相区(A-II型)

○ 缩小γ相区(B-II型)

—— 粗线区内为在钢中形成碳化物的元素

- 形成连续的 γ 相固溶体 (A-I 型)
- 形成封闭的 γ 相圈 (B-I 型)
- ▲ 不溶解的
- 扩大 γ 相区 (A-II 型)
- 缩小 γ 相区 (B-II 型)
- 粗线区内为在钢中形成碳化物的元素

1.2.2 钢中化合物

一、钢中碳化物

碳化物是钢中重要组成相之一, 碳化物的性质、数量、大小、形状及分布对钢的性能有极其重要的影响。碳化物具有高硬度和高熔点, 脆性大。常见碳化物的结构与性能如表

1-4所列。从碳化物具有高硬度来看,碳化物中合金元素和碳之间存在共价键;从碳化物具有正的电阻温度系数以及低温下超导性来看,碳化物中金属原子之间存在金属键,一般认为碳化物具有混合键。但总的来说,以金属键为主。

表 1-4 钢中常见碳化物的特性

碳化物	TiC	VC	NbC	ZrC	TaC	WC	Mo ₂ C	W ₂ C	Cr ₂₃ C ₆	Cr ₇ C ₃	Fe ₃ C
晶体点阵	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc	六方	六方	六方	立方	六方	正交
室温点阵常数/nm	0.43176	0.4182	0.44699	0.469 57	0.44413	0.29063 0.28367	0.30233 0.47344	0.2985 0.4716	1.0650	1.3980 0.4523	0.45235 0.50890 0.67433
理论密度/(g·cm ⁻³)	4.944	5.717	7.803	6.623	14.630	15.674	9.034	17.327	6.972	6.941	7.683
HV	3200	2094	2400	2560	1790	2080	1950	3200	1300	1450	1340

钢中各种碳化物的相对稳定性,对于其形成、转变、溶解、析出和聚焦长大有着极大的影响。碳化物在钢中的相对稳定性取决于合金元素与碳的亲合力大小,即取决于金属 d 层电子数,金属元素 d 层电子数越少,它与碳的亲合力就越大,所形成的碳化物在钢中越稳定。在每一周期中,从左到右,金属元素 d 层电子数增大,因而金属元素与碳的结合力将逐渐下降。由于钴和镍的 d 层电子数比铁大,与碳的结合力比铁弱,故在钢中不形成碳化物。

在碳化物中,金属原子与碳原子之间的结合力可以用生成热焓 ΔH 和自由能来表示,生成热和自由能的绝对值越高,其稳定性也越高,钢中常见碳化物的生成焓和自由能数据如表 1-5 所列。因此过渡族金属按其和碳的亲合力、稳定性按如下下降顺序排列: Hf、Zr、Ti、Ta、Nb、V、W、Mo、Cr、Mn、Fe。

表 1-5 常见碳化物和氮化物的熔点、生成焓和自由能数据

相	族 数	熔点/℃	$\Delta H_{298}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{298}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
TiC	IV	3140	-183.6	-180.0
ZrC		3550	-184.6	-181.3
VC		2830	-83.7	-83.7
Cr ₇ C ₃	VI	1665	-26.4	-26.0
Cr ₂₃ C ₆		1580	-17.9	-18.4
MoC			-10.0	
Mo ₂ C		2410	-22.8	23.5
WC		2755	-35.2	-35.2
W ₂ C		2800	-23.0	-24.5
Mn ₃ C		1520	-5.0	
Mn ₂₃ C ₆		1010	-0.15	
Fe ₃ C	VIII	1650	+8.3	+6.6

(续)

相	族数	熔点/℃	$\Delta H_{298}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{298}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
TiN	IV	2950	-336.3	-308.2
ZrN		2980	-365.4	-337.0
VN		2050	-175.8	-157.8
CrN	VI	1450	-118.0	-85.8
Mo ₇ N		895	-69.5	-50.2
W ₂ N			-35.6	-23.0
Fe ₄ N	VIII		-4.6	+7.3

当钢中同时含有几种能形成碳化物的合金元素时,其形成规律为:当碳含量比较低时,结合力大的合金元素将优先与碳结合;而当碳含量较高时,结合力小的合金元素也将生成碳化物。如果钢中已经含有几种碳化物,当加入结合力更大的合金元素时,它将从结合力较小的碳化物中夺取碳,形成自己的碳化物。如钢中含有 Cr_7C_3 时,若加入 V,钒将从 Cr_7C_3 中夺取碳,驱使 Cr 进入固溶体中。

钢中形成碳化物主要有以下几种:

(1) 当 $r_c/r_{me} < 0.59$ 时,间隙尺寸较大,可以容纳碳原子,形成简单点阵碳化物。这类碳化物主要有两类:

① NaCl 型简单立方点阵碳化物。主要由钒族 (V、Nb、Ta) 和钛族元素 (Ti、Zr、Hf) 与碳形成碳化物,如 TiC 、 ZrC 、 VC 、 NbC 等。这类碳化物中金属原子以面心立方结构的方式排列,较小的碳原子占据八面体间隙,形成和 NaCl 相同的结构(两个穿插面心立方),金属原子与碳原子的比例是 1:1。但实际上碳化物中碳原子有缺位,因此这种碳化物不具备严格的化学成分和化学式,一般形式是 MeC_x , 其中 $x \leq 1$ 。文献中常遇到的 V_4C_3 和 Nb_4C_3 , 应视为 MeC_x 形,其中 $x = 0.75$ 。② 六方点阵碳化物,主要是钨、钼元素形成的碳化物,其中 Mo_2C 、 W_2C 为密排六方点阵, MoC 、 WC 是简单六方点阵。

(2) $r_c/r_{me} > 0.59$ 时,此时晶体简单密排点阵如不发生变化,其间隙已不能容纳碳原子,因此形成复杂点阵碳化物。主要有① M_{23}C_6 型,如 Cr_{23}C_6 等。这类碳化物具有复杂立方点阵,常出现在含 Cr 较高(大于 5% ~ 8%)的高合金钢中。在钢中纯粹 Cr_{23}C_6 形式的碳化物较少出现,其中部分铬原子将被钢中的 Fe、Mo、W 所替代,形成复合碳化物,如 $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{W})_{23}\text{C}_6$ 。② M_7C_3 型,如 Cr_7C_3 等。这类碳化物具有复杂六方点阵,常出现在含 Cr 量不太高(3% ~ 4%)的结构钢中,同样这类碳化物常形成复合碳化物,如 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 等。③ M_3C 型,如 Fe_3C 等。这类碳化物具有正交晶系点阵,渗碳体中铁原子也可被若干合金元素所替代,形成合金渗碳体,如 $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_3\text{C}$ 等。

另外,在含 W 和 Mo 的钢中常出现 M_6C 碳化物,由于 M_6C 中总是溶入若干金属原子,因此它不是一种金属的碳化物,而是复合碳化物。这种碳化物具有复杂六方点阵,常出现在高速钢中,如 $\text{Fe}_2\text{W}_4\text{C}$ 、 $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ 等。

二、钢中氮化物

由于氮原子的原子半径比碳原子小,所以氮原子半径和金属原子半径之比 r_N/r_{me} 均小于 0.59,因此都具有简单的密排结构。金属氮化物性能特点是硬度高、熔点高、脆性大,常见氮化物性能如表 1-6 所列。