

金属

材料学

INSHU

CAILIAOXUE

李安敏◎主编



电子科技大学出版社

金属

材料学

INSHU
CAILIAOXUE

常州大学图书馆
藏书章

李安敏◎主编



电子科技大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

金属材料学 / 李安敏主编. —成都: 电子科技大学出版社, 2017.4

ISBN 978-7-5647-4258-4

I. ①金… II. ①李… III. ①金属材料 IV. ①TG14

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 055385 号

金属材料学

李安敏 主编

出版: 电子科技大学出版社 (成都市一环路东一段 159 号电子信息产业大厦 邮编: 610051)

策划编辑: 罗 雅

责任编辑: 唐祖琴

主 页: www.uestcp.com.cn

电子邮箱: uestcp@uestcp.com.cn

发 行: 新华书店经销

印 刷: 四川永先数码印刷有限公司

成品尺寸: 185mm×260mm 印张 14.5 字数 371 千字

版 次: 2017 年 4 月第一版

印 次: 2017 年 4 月第一次印刷

书 号: ISBN 978-7-5647-4258-4

定 价: 43.00 元

■ 版权所有 侵权必究 ■

◆ 本社发行部电话: 028-83202463; 本社邮购电话: 028-83201495。

◆ 本书如有缺页、破损、装订错误, 请寄回印刷厂调换。

前 言

金属材料是所有材料中使用量最大的材料，其理论和体系相对比较完整。从 20 世纪 80 年代以来，比较成熟并广泛应用的新型金属材料已有了很大的发展，如金属基复合材料、新型功能金属材料、微合金非调质钢等，即使是传统材料也有了较大的发展。另外针对资源和环境问题形势严峻，也提出了适应环境设计的简单合金与通用合金等新概念。1998 年国家调整了专业目录，对材料类专业的内涵有了新的叙述。近几年来，尽管专业要求有了很大的变化，但还缺少相应的配套教材。

金属材料学是金属材料工程等材料类专业的核心课程。该课程在专业知识结构中占有很重要的位置，是学生走上工作岗位使用知识最多最直接的课程。该课程具有综合性、应用性和经验性的特点。综合性是指内容涉及知识面比较广，涉及所有以前学过的专业知识；应用性是指课程的内容是生产或科研中正在广泛使用的材料和技术；经验性是指某些内容是长期的经验总结，在实际应用中可变性还比较大。

在教学过程中不断地整改内容和凝练思路，形成了一定的体系和特点，更加注重于培养学生分析问题和解决问题的能力，侧重于培养学生的创新思维。编写该书的基础是：在借鉴原教材的基础上，补充新的内容；结合多年的教学经验和讲稿，调整书的体系和框架。编写思路：抓住材料“服役条件—成分—工艺—组织—性能—环境”的主线，围绕合金化基本理论，尽可能地凸显材料科学发展中的“思想”，使教材内容具有综合性、应用性和新颖性的特点。该教材更适合于工程机械应用型金属材料工程等材料类专业使用。

本书内容包括钢铁材料、非铁金属材料、金属功能材料和新型金属材料四大部分。以合金化原理为核心，着重阐明了材料成分与处理工艺的特点，强调了材料组织与性能及应用之间的关系，力图使学生掌握各类材料成分设计和制定工艺的依据。对各类新材料的发展也做了一定介绍。

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

目 录

第一部分 钢铁材料

第1章 钢的合金化概论	(3)
1.1 钢中合金元素	(3)
1.2 合金钢中的相组成	(5)
1.3 合金钢中的相变	(11)
1.4 合金元素对钢的强韧性和工艺性能的影响	(19)
1.5 钢中的微量元素及其作用	(29)
第2章 工程构件钢	(31)
2.1 工程构件用钢的合金化	(31)
2.2 铁素体—珠光体钢	(34)
2.3 低碳贝氏体钢、针状铁素体钢及低碳马氏体钢	(38)
2.4 双相钢	(40)
2.5 微合金钢	(46)
第3章 机械制造结构钢	(52)
3.1 机械制造结构钢的强度与韧性	(52)
3.2 结构钢的淬透性与合金化	(53)
3.3 调质钢	(55)
3.4 轴承钢	(58)
3.5 合金渗碳钢	(61)
3.6 氮化钢	(65)
3.7 超高强度钢	(68)
第4章 工具钢	(75)
4.1 刃具用碳素钢及低合金工具钢	(75)
4.2 高速工具钢	(78)
4.3 冷作模具钢	(86)
4.4 热作模具钢	(90)
4.5 量具钢	(93)
第5章 不锈钢	(95)
5.1 概述	(95)
5.2 奥氏体不锈钢	(98)
5.3 铁素体不锈钢	(103)
5.4 马氏体不锈钢	(106)
5.5 奥氏体双相钢	(108)
5.6 沉淀硬化不锈钢	(109)

第6章 耐热钢及耐热合金	(112)
6.1 耐热钢及合金的高温性能	(112)
6.2 抗氧化钢	(117)
6.3 热强钢	(118)
6.4 高温合金	(123)
第7章 铸铁	(128)
7.1 铸铁中碳的石墨化	(128)
7.2 灰铸铁	(131)
7.3 球墨铸铁	(133)
7.4 蠕墨铸铁	(136)
7.5 可锻铸铁	(139)
7.6 特种性能铸铁	(141)

第二部分 非铁金属材料

第8章 铝合金	(147)
8.1 概述	(147)
8.2 变形铝合金	(151)
8.3 铸造铝合金及其生产	(154)
第9章 铜合金	(159)
9.1 黄铜	(159)
9.2 青铜	(164)
9.3 白铜	(167)
第10章 钛合金	(169)
10.1 概述	(169)
10.2 钛的合金化	(172)
10.3 常用钛合金	(176)
第11章 镁合金	(180)
11.1 概述	(180)
11.2 镁的合金化	(182)
11.3 镁合金的热处理	(186)
11.4 常用镁合金	(187)

第三部分 金属功能材料

第12章 金属功能材料	(191)
12.1 磁性合金	(191)
12.2 电热合金	(198)
12.3 形状记忆合金	(200)
12.4 其他功能材料	(203)

第四部分 新型金属材料

第13章 金属基复合材料	(211)
13.1 概论	(211)
13.2 复合材料的复合理论	(212)
13.3 金属基复合材料的界面与控制	(217)
13.4 气金属基复合材料的制造工艺	(222)
参考文献	(224)

第一部分 钢铁材料

第 1 章 钢的合金化概论

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，导致钢的氢脆现象。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

1. 钢的分类

钢的种类很多,为了便于管理、使用,根据某些特性,从不同角度出發,可以把它們分成若干具有共同特点的分类。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) 按用途分为以下几点

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、刃具钢、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) 按金相组织分为以下几点

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) 按质量分为以下几点

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。

2. 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,含碳量不标出,含碳量小于 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% …… 时,相应地写为 2, 3, …… , 11 ……。

③为了避免铬轴承钢与其他合金钢表示的方法重复,其含碳量不标出,含铬量以千分

数表示，并冠以用途名称。例如，平均含铬量为 1.50% 的轴承钢，其牌号写为“滚铬 15”或“GCr15”。低铬合金工具钢的含铬量亦以千分数表示，但在含量之前加“0”，例如，平均含铬量为 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 合金钢中的相组成

加入钢中的合金元素，只有个别元素如 Pb、Be 和 Cu，当其含量超过其溶解度后，将以自由态形式存在于钢中，而绝大多数元素都要在钢中形成各种相。这些相可能是固溶体和中间相（如碳化物、氮化物和金属间化合物等），也可能是非金属相和非金属夹杂物。一般来说，非金属夹杂物，并不参与钢中的组织转变，因而对组织转变的影响不大，但在相当程度上影响钢的力学性能和物理、化学性能。钢的组织与性能主要取决于相的成分和结构以及它们在组织中的分布和本身之间的交互作用。下面讨论合金钢中的各种相。

1.2.1 铁基固溶体

1. 置换固溶体的形成规律

铁基置换固溶体的形成规律，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的溶解条件：溶剂与溶质的点阵相同；原子尺寸因素以及组元的电子结构，即组元在周期表中的相对位置。运用这些条件分析合金元素在铁中的溶解度时，必须考虑纯铁具有两种同素异构体—— α -Fe 和 γ -Fe。所以，以 α -Fe 和 γ -Fe 为基的固溶体的形成条件，将是不相同的。

Ni、Co、Mn、Cr 和 V 与铁形成无限固溶体。其中 Ni、Co 和 Mn 形成以 γ -Fe 为基的无限固溶体，而 Cr 和 V 则形成以 α -Fe 为基的无限固溶体。这里符合溶剂与溶质点阵相同的第一个条件。如果组元的点阵不同，则不能形成无限固溶体。但对形成无限固溶体来说，这个条件是必要的，但不是充分的。即不是所有点阵相同的元素，都能得到无限固溶体。例如， α -Fe-Mo 和 α -Fe-W 均系体心立方点阵，以及 γ -Fe-Cu、 γ -Fe-Al 均为面心立方点阵。虽然铁与合金元素的点阵相同，但在这些合金系中只形成有限固溶体。

形成固溶体的必要条件是原子尺寸因素。当形成无限固溶体时，溶质与溶剂的原子半径差应不大于 $\pm 8\%$ ；当形成有限固溶体时，溶质与溶剂的原子半径差，应不大于 $\pm 15\%$ 。尺寸因素对于形成置换式固溶体也是必要的条件，但不是充分条件。合金元素在铁中的溶解度还取决于原子的电子结构，电子结构相近的元素有最大的溶解度。

必须指出：上述铁基固溶体的形成规律，是对 Fe-Me 二元系而言的，在实际钢和合金中将可能形成多元的固溶体。对具体的多元系固溶体形成规律需要根据相应的合金钢的资料进行具体分析。

2. 间隙固溶体的形成规律

铁的间隙固溶体是 Fe 与原子尺寸较小的间隙元素所组成的。间隙元素 B、C、N、O、H，其原子半径依次为 0.091nm、0.077nm、0.071nm、0.063nm、0.046nm。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。间隙固溶体的有限溶解度决定了它保持溶剂金属的点阵，而间隙原子仅占据溶剂金属点阵的八面体或四面体间隙，部分间隙总是没有被填满。

体心立方、面心立方点阵的四面体和八面体间隙尺寸如下：在 $\alpha\text{-Fe}$ 中，八面体间隙能容纳的最大球半径和四面体间隙能容纳的最大球半径分别为 $0.154r_{\text{Me}}$ 和 $0.291r_{\text{Me}}$ ；在 $\gamma\text{-Fe}$ 中，八面体间隙能容纳的最大球半径和四面体间隙能容纳的最大球半径分别为 $0.41r_{\text{Me}}$ 和 $0.22r_{\text{Me}}$ ； r_{Me} 为溶剂金属的原子半径。而图 1-1 表示出了在 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\gamma\text{-Fe}$ 中八面体和四面体间隙的位置。

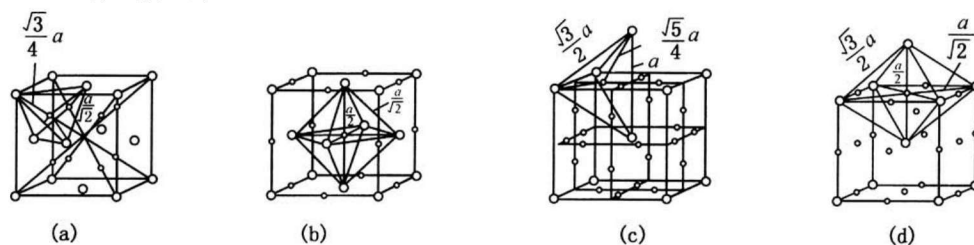


图 1-1 面心立方和体心立方中八面体和四面体间隙

(a)、(b) 面心立方；(c)、(d) 体心立方

通常，间隙原子在固溶体中优先占据的位置，在 $\alpha\text{-Fe}$ 中为八面体间隙，在 $\gamma\text{-Fe}$ 中为八面体或四面体间隙。比较碳、氮原子尺寸与上述点阵中间隙的大小以后，十分清楚，碳、氮原子进入到铁的点阵中必将引起晶格畸变。因而，碳或氮在 $\alpha\text{-Fe}$ 中并不占据比较大的四面体间隙，而是位于八面体间隙中更为合适。这是由于间隙原子溶入以后相邻两个铁原子移动引起的应变比较轻。对四面体间隙来说，有 4 个相邻铁原子，移动这 4 个原子需要更高的应变能。因此，四面体间隙位置对碳和氮原子来说，并不是优先占据的位置。

间隙原子的溶解度随其尺寸的减小而增加，即按 B、C、N、O、H 的顺序而增加。氮具有比碳小的原子半径，因此，它在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度较大；在 $\gamma\text{-Fe}$ 中氮的最大溶解度也高于碳（相应地为 2.8% 和 2.0%）。碳和氮在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的最大溶解度显著地高于 $\alpha\text{-Fe}$ 中的。这是由于面心立方晶格间隙大于体心立方晶格间隙，而间隙的数目正相反。

间隙固溶体与所有的间隙相一样，其形成条件必须满足 Hagg 定则： $r_x/r_{\text{Me}} < 0.59$ ， r_x 为间隙原子半径（非金属）， r_{Me} 为溶剂原子半径（金属）。

1.2.2 碳化物与氮化物

碳化物、氮化物以及碳、氮化合物是钢中的基本强化相。这些相的物理本质和性能很大程度上决定其在钢中的作用。

1. 一般规律

碳化物和氮化物属于间隙相，它是过渡族金属与碳或氮作用而成的。在碳化物与氮化物中，金属原子与碳、氮原子间的结合强度，取决于金属的电子构造。d 层电子越未填满，则金属（Me）与碳、氮的结合力越增强。在每一周期中，随着过渡族金属原子序数的增加（从左到右，即从 Ti 到 Ni），金属 3d 电子层填满程度增大，因而 Me-碳、氮的结合力或结合强度将逐步下降。

在碳化物与氮化物中，金属原子与 C、N 原子之间的结合强度可以用生成热焓 ΔH_{298}

(kJ/mol) 和自由能 ΔG_{298} (kJ/mol)、熔点以及对组织不敏感的弹性性能来表征, 第Ⅳ和第Ⅴ族中的金属的碳化物与氮化物具有上述性能的最高值。随着族数的增加, 碳化物和氮化物中的原子结合强度降低。换句话说, 碳化物和氮化物的稳定性降低。一些碳化物和氮化物的熔点、生成焓和自由能的数据如表 1-1 所示。

表 1-1 一些碳化物和氮化物的熔点、生成焓和自由能的数据

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	Ⅴ	1665	-26.4	-26.0
Cr ₂₃ C ₆		1580	-17.9	-18.4
MoC			-10.0	
Mo ₂ C	Ⅵ	2410	-22.8	23.5
WC		2755	-35.2	-35.2
W ₂ C		2800	-23.0	-24.5
Mn ₃ C	Ⅶ	1520	-5.0	
Mn ₂₃ C ₆		1010	-0.15	
Fe ₃ C		1650	+8.3	+6.6
TiN	Ⅳ		-336.3	-308.2
ZrN		2950	-365.4	-337.0
VN		2980	-175.8	-157.8
CrN	Ⅴ	2050	-118.0	-85.8
Mo ₇ N		1450	-69.5	-50.2
W ₂ N		895	-35.6	-23.0
Fe ₄ N	Ⅵ		-4.6	+7.3

因此, 过渡族金属按其与碳和氮的亲合力, 碳化物和氮化物的强度和稳定性可以按如下顺序排列: Hf、Zr、Ti、Ta、Nb、V、W、Mo、Cr、Mn、Fe。

2. 金属碳化物与氮化物的类型

(1) NaCl 型的面心立方点阵

第Ⅳ、Ⅴ族的金属形成同样的单一碳化物和氮化物 (MeC 和 MeN 形式), 具有 NaCl 型的面心立方点阵。金属原子以面心立方结构的方式排列, 较小的碳或氮原子占据所有可以利用的八面体间隙, 形成了和 NaCl 相同的结构 (两个穿插的面心立方点阵), 如图 1-2 所示。这种结构的特殊性在于不是所有的八面体间隙都被间隙原子所占据, 其中存在若干空位 (图 1-2)。因此, 这种 MeC 相不具备严格的化学计算成分和化学式, 一般形式为 MeC_x (其中 $x \leq 1$), 如 TiC_{1-0.28}、VC_{0.96-0.75}。若干氮化物 MeN 可能出现 $x > 1$, 这可能是由于氮的原子半径较碳原子半径小, 以及氮可能分布在金属晶格的四面体间隙。

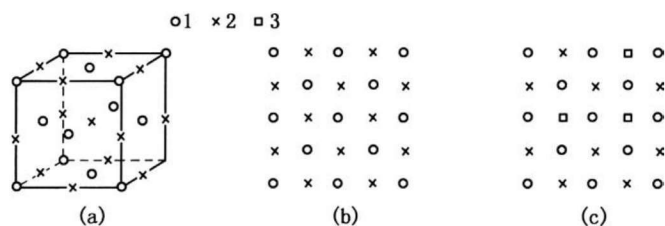


图 1-2 IV、V 族金属碳化物和氮化物的晶体结构

(a) NaCl 型点阵; (b) $\{100\}$ 面原子排列, $x=1$; (c) $\{100\}$ 面原子排列, $x<1$

1—金属原子; 2—C (N) 原子; 3—空位

文献中常常遇到的钢中 V 或 Nb 的碳化物, 表示为 V_4C_3 或 Nb_4C_3 时, 应该视为 MeC_x 形式, 其中 $x=0.75$ 。

(2) VI - VII 族金属的碳化物与氮化物

这 3 个族的过渡金属在钢中可以形成 2~3 种复杂晶体结构的碳化物, WC 和 MoC 以及 W_2C 和 Mo_2C 相应地具有简单和复杂的六方点阵。这些碳化物的均匀性区域不大, 它们可以相互溶解。在高速钢中这些碳化物具有重要意义。

Cr_7C_3 常在含 Cr 不太高 (3%~4%) 的结构钢中出现。这类碳化物具有复杂六方点阵, 每个单位晶胞有 80 个原子 (56 个金属原子和 24 个碳原子)。这类碳化物可能含 30%~50% Cr, 其化学式在 $Fe_4Cr_3C_3$ 和 $Fe_2Cr_5C_3$ 之间, 通常这种碳化物用 $(Cr, Fe)_7C_3$ 或 Me_7C_3 表示。

$Cr_{23}C_6$ 常在含 Cr 较高 (5%~8%) 的高合金钢中出现。它具有复杂立方点阵, 单位晶胞含 116 个原子, 其中 92 个金属原子和 24 个碳原子。在钢中纯粹 $Cr_{23}C_6$ 形式的碳化物较少出现, 其中部分 Cr 原子将被钢中的 Fe、Mo、W 所替代。由于金属合金化原子的特性不同, 碳化物中可以含两个或若干个元素。因为在高铬钢中碳化物中含铁量可以提高到 35%, 即部分 Cr 原子被 Fe 原子所替代, 这时碳化物的化学式为 $(Fe, Cr)_{23}C_6$ 。钢中含 Mo、W 时, 它们也可能进入碳化物中。

Fe 可以较大数量替代这类碳化物中的 Cr, 然而由于 Fe 的原子尺寸略小于 Cr, 因而在 Fe 替代约 30% Cr 以后, 置换位置将逐渐变宽, 为了保证点阵的稳定, 必须存在原子尺寸较大的 W 或 Mo。W 或 Mo 原子也能占据 $Me_{23}C_6$ 碳化物晶格中的一些位置, 在单位晶胞中, 它们的最大数目可以是 92 个金属原子中的 8 个。钢时效或回火处理时, 析出相中的 W 或 Mo 量将继续增加而超过这个界限, 将引起 $Me_{23}C_6$ 向 Me_6C 的过渡, 因为 Me_6C 适合容纳大量的 Mo 和 W。

Me_6C 碳化物 (η 碳化物) 由于总是溶入若干种金属原子, 所以不是一种金属的碳化物, 而是复合碳化物。它具有复杂六方点阵, 单位晶胞中含 112 个原子, 其中 96 个金属原子, 16 个碳原子, 通常这种碳化物出现在高速钢中, 在含 Mo 和 W 的钢中, 其化学式可以相应地从 Fe_2W_4C 变化到 Fe_4W_2C 或从 Fe_2Mo_4C 变化到 Fe_4Mo_2C 。因此, 在具体的情况下, Me_6C 可表示为 $(W, Mo, Fe)_6C$ 。

Fe_3C 的晶体结构为正交点阵, 单位晶胞中含 16 个原子, 其中 12 个铁原子, 4 个碳原子。可以把 6 个铁原子构成的三角棱柱看成是 Fe_3C 的结构单元, 每个三棱柱内都有一个碳原子。这样, 渗碳体的结构与奥氏体的结构比较接近。因而在 Fe_3C 与 $\gamma-Fe$ 之间具有较好的取向和结构的适应性。同时在 Fe_3C 与 $\alpha-Fe$ 之间也观察到较好的联系。当钢淬火

时抑制奥氏体的扩散型转变，则可使其切变成马氏体。随后马氏体的分解，易于促进渗碳体形核，因而可以认为马氏体是奥氏体和渗碳体的中间相。

渗碳体中的 Fe 原子可以被若干合金元素的原子所替代。例如，Mn 可以在渗碳体中无限溶解，这时碳化物可以表示成 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ 。Cr 在渗碳体中的溶解度约为 20%，以 Cr 合金化的碳化物的化学式可以写成 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ 。Cr 和 Mn 提高钢中渗碳体稳定性。Mo 在渗碳体中的溶解度比较低，由于 Mo 的原子尺寸较大，将促使渗碳体的稳定性的下降。V、Nb、Ti、Zr 等合金元素实际上不溶于渗碳体。

1.2.3 金属间化合物

金属间化合物对奥氏体不锈钢、马氏体时效钢和许多高温合金的强化有较大的影响，其中常见的是 σ 相、拉弗斯相 (AB_2) 和 B_3A 型密排有序结构 (如 Ni_3Al)。

等径钢球的空间密堆，只能形成配位数为 12 的晶体结构；利用大小钢球的配合，可以获得空间利用率更高以及配位数更大的拓扑密堆结构。一般以 Mn 族元素为界，将长周期表内元素分为 A 及 B 元素，其左的为 A 元素，Mn 族及其右的为 B 元素；由于 A 与 B 之间的原子半径、电负性都有一定差异，尺寸因素及电子因素均有利，可以形成各种拓扑密堆结构的金属间化合物。

在大量使用的奥氏体不锈钢中，高温长期加热时，已发现 α 、 χ 、 η 相；在高镍的奥氏体合金中，高温加热时，除了这些相外，还有 μ 、R、P 相；在马氏体时效钢中，则出现 B_3A 型密排有序结构 Ni_3Al 、 Ni_3Ti 。

σ 相具有高硬度，属正方晶系，单位晶胞中有 30 个原子，在含铬的不锈钢和耐热合金中易出现；拉弗斯相 (AB_2) 可以有两种晶体结构，复杂立方点阵和复杂六方点阵，在含 Mo、W、Ti 和 Nb 的耐热合金中都存在拉弗斯相 (AB_2)，它是一种强化相； B_3A 型密排有序结构是一种有序结构，通常是面心立方结构，是耐热合金中的主要强化相。

1.2.4 非金属相

铁及合金元素生成的氧化物、硫化物、硅酸盐等一般都不具有金属性，或者金属性极弱。正常金属生成的碳化物、氮化物也不具有金属性，如 AlN 、 CaC 等。在钢中，这些非金属相称为非金属夹杂物，它们有着复杂的成分、结构与性能，并随钢中化学成分和一系列冶炼过程的条件而变化。可以把钢中常遇到的非金属夹杂物分为以下几类。

1. 氧化物

有简单的氧化物，如 FeO 、 MnO 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 ；也有复杂的氧化物，如 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等。氧化物的特点是脆而易断裂，一般无可塑性，只有 FeO 和 MnO 有低的可塑性。所以，这些氧化物在钢材锻轧以后，沿加工方向呈链状分布。

2. 硫化物

常见的有 MnS 、 FeS 等，它们具有高的可塑性，热加工时沿加工方向强烈地伸长。

3. 硅酸盐

硅酸盐成分复杂，是钢中最常见的一类非金属夹杂物。硅酸盐夹杂物有易变形的，如 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 与硫化物相似，沿加工方向伸长，呈线段状；也有不易变形的，

如各种不同配比的 Al_2O_3 、 SiO_2 和 FeO 等，与氧化物相似，沿加工方向呈链状分布。定量评级时，脆性硅酸盐以氧化物评级，而塑性硅酸盐则以硫化物评级。还有一类硅酸盐夹杂，经加工后是不变形的，以点状形式存在，称为点状不变形夹杂物，如 SiO_2 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 等。

此外， AlN 也是一种非金属夹杂物，呈密排六方点阵，不属于间隙相，熔点为 1870°C ，在钢中有高的稳定性，只有在 1100°C 以上才大量溶于基体，在较低温度下又重新析出。有时利用 AlN 的弥散析出以改善钢的性能，此时 AlN 不应当看作是非金属夹杂物。

非金属夹杂物对钢的质量有重要影响，这种影响不仅和夹杂物的成分、数量有关，而且和它的形状、大小特别是分布状况有关。

当非金属夹杂物具有低的熔点（如 FeS ）或能生成低熔点共晶物而且沿晶界连续分布时，将引起热脆性，对性能特别有害。为了防止热脆性，可以加入适量的 Mn ，形成高熔点的硫化物 MnS ，并改善其分布。无塑性的非金属夹杂物在钢进行热加工时可能引起开裂或其他缺陷；塑性的非金属夹杂物在变形后将增加钢的各向异性。非金属夹杂物在结构钢中可引起韧性、塑性和疲劳强度的降低，还会降低钢的抗蚀性和耐磨性，并影响钢的淬透性。钢中存在有氧化物和硅酸盐这类非金属夹杂物将使其切削性降低。因此，非金属夹杂物差不多总是有害的。

1.2.5 元素在晶界的偏聚

上面讨论了合金钢中可能出现的相及其形成规律与特性，这些相都是化学元素之间的组合。而化学元素与晶体缺陷（空位、位错、晶界等）之间的组合，则会出现空位与溶质金属形成的亚稳集团，碳原子与位错结合的柯氏气团以及溶质原子在晶界的偏聚，即所谓晶界吸附现象。下面着重讨论元素在晶界的吸附问题。

从金属晶体结构考虑，晶界是一个原子排列疏松的区域，比溶剂原子大或小的溶质原子将从晶内迁移到晶界；从弹性应变能考虑，这种迁移将会使体系的能量降低，达到亚稳状态。此外，晶内及晶界的原子组态不一样，从电子因素考虑的有关能量也会不同，晶界吸附也可能降低体系能量。目前，对限制晶内固溶度的各项能量还难定量地估算，一般可以采用综合反映这些能量的试验数据——最大固溶度——来衡量晶界吸附趋势，在相图中，最大固溶度越小，则晶界吸附的趋向越大。例如，在铁中固溶度很小的 B 和稀土元素，应该偏聚在晶界。

从热力学角度考虑，不仅要考虑过程的内能变化，也要分析熵的变化。很明显，溶质原子在晶内的组态数要大于在晶界的组态数，也就是前者的组态熵要大于后者。基于这种分析，可以导出晶界处溶质浓度 c_g 与温度的近似关系：

$$c_g = c_1 \exp (E/RT)$$

式中， c_1 为晶内溶质浓度； E 为溶质与晶界的结合能，为正值。温度越高，则 c_g 越小，终将趋近于 c_1 。

从动力学角度考虑，溶质原子从晶内迁向晶界或者逆向流动，也就是晶界吸附的形成与分解，需要扩散，需要一定的时间才能达到该温度的平衡状态。利用这个动力学因素，也可以控制 c_g 。

上述 3 个概念不断地得到试验结果的验证和发展，并可用来解释金属材料中一些现

象，比如不锈钢的晶间腐蚀、硼钢淬透性问题、钢中的第一类、第二类回火脆性问题等。

1.3 合金钢中的相变

1.3.1 合金钢的加热奥氏体化

合金钢加热时的转变包括奥氏体相的形成，碳化物的溶解，铁素体的转变，奥氏体相中合金元素的均匀化，溶质元素的晶界平衡偏聚，奥氏体晶粒长大。

1. 碳（氮）化物在奥氏体中的溶解规律

碳（氮）化物的溶解影响到热处理工艺的制定，也决定了钢在热处理后的组织与性能。图1-3是各种碳化物和氮化物在奥氏体中的溶解度与加热温度的关系。

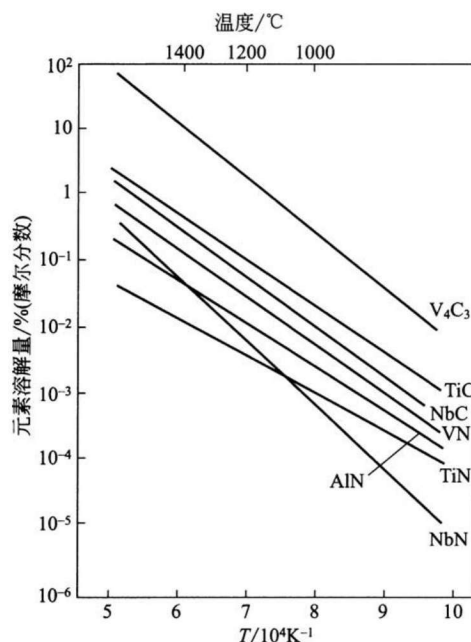


图1-3 碳（氮）化物在奥氏体中的溶解度与加热温度的关系

(1) 碳（氮）化物的稳定性越好，在钢中的溶解度越小。Cr、Mo、V的碳化物具有较大的溶解度，Ti、Nb、Zr等强碳化物形成元素的碳化物有比较小的溶解度。

(2) 随着温度的下降，各种碳化物的溶解度都会降低。当钢中合金元素量比较多时，在高温形成了高饱和度的奥氏体，在冷却过程中有比较大的析出趋势。如果冷却速度相对较慢，则在冷却时会发生碳化物的析出。

(3) 奥氏体中存在比较弱的碳化物形成元素，则会降低奥氏体中的碳活度 a_c ，从而促进了稳定性较好的碳化物的溶解。例如，钢中含有较多的Mn和一定量的V，由于Mn元素的存在，使VC的溶解温度从1100℃降低至900℃。而非碳化物形成元素提高了奥氏体中的碳活度 a_c ，它起了阻碍碳化物溶解的作用。

(4) 碳化物稳定性相对较差的碳化物在加热奥氏体化过程中先溶解，稳定性相对较好的碳化物后溶解。一般情况下，Mn、Cr的碳化物先溶解，Ti、V的碳化物后溶解。如MC