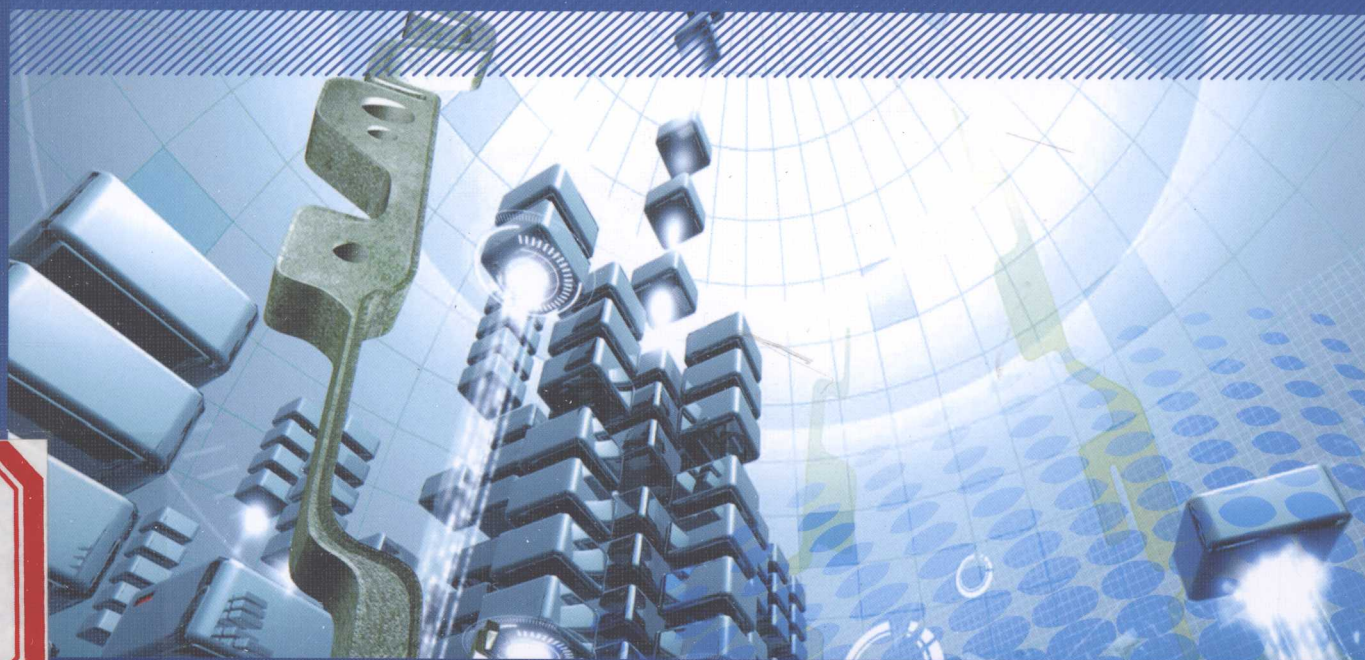


高等学校教材

钢铁材料学

GANGTIE CAILIAOXUE

孔见 主编



化学工业出版社

本书依照钢铁材料学课程大纲要求,以合金化原理为核心,阐述了钢铁材料的成分、组织、工艺与性能间的关系。具体内容包括钢铁材料基础、工程构件用钢、机器零件用钢、工具钢、不锈钢、耐热钢、铸铁。通过对本书的学习,可使学生掌握钢铁材料学的基本原理和内涵,培养分析问题和解决问题的能力。

本书适合高等院校材料科学与工程专业师生使用,也可供相关专业的科学技术人员参考。

钢铁材料学

孔见 主编

图书在版编目(CIP)数据

钢铁材料学/孔见主编. —北京:化学工业出版社,
2008.6

高等学校教材

ISBN 978-7-122-02968-3

I. 钢… II. 孔… III. ①钢-金属材料-高等学校-
教材②铁-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 074970 号

责任编辑:杨菁 袁俊红
责任校对:吴静

文字编辑:颜克俭
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:北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张11½ 字数295千字 2008年8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:23.00元

版权所有 违者必究

前言

材料是人类生存与发展的物质基础,由于钢铁材料具有资源丰富、生产规模大、易于加工、性能多样可靠等优点,因此在结构材料中仍然占据主导地位,是所有材料中使用量最大的一类金属材料。

随着我国社会与经济的迅猛发展,国内对钢铁材料的需求在不断增长。1996年,我国的粗钢产量达到1亿吨,居世界第一,此后,我国的钢产量持续快速增长,2006年我国粗钢产量已达到4.2亿吨,2007年则达到4.6亿吨。这种快速增长的趋势可能还会持续较长的时间。这是由于在20世纪的100年里,美国消耗的钢铁总量为71亿吨,前苏联消耗了56亿吨,日本消耗了38亿吨,而中国到目前仅消耗了19亿吨,因此,作为一个人口大国,交通、建筑等领域对钢铁的需求量还很大,而且这种需求又是在短时间内难以改变的。因此,钢铁材料在国民生产中的重要地位是不可动摇的。

现代社会需求的是高技术含量的先进钢铁材料,先进钢铁材料以高性能化(高强、高韧、长寿命)、高精度化(高形状尺寸精度、高表面质量)、低成本化(低合金含量、低工艺成本)、绿色化(易回收)等为特征,这就要求钢铁材料的研究与生产需要不断突破与创新,以满足科技发展与工业生产对钢铁材料性能提出的更高要求。目前,全世界大量生产的钢种大致为3000多种,其中一半以上是近20年来新研制开发的。显然,这种新型钢铁材料取代传统钢铁材料的过程还将持续发展下去。而系统地学习与掌握钢铁材料的成分、组织结构、加工工艺、性能与效能间的关系是正确选材乃至研发与生产先进钢铁材料的基础。

本书依照钢铁材料学课程大纲要求,以合金化原理为核心,阐述了钢铁材料的成分、组织、工艺与性能间的关系,目的在于使学生能通过本课程的学习,掌握钢铁材料学的基本原理和内涵,培养学生分析问题和解决问题的能力。

本书编写者承担钢铁材料学等相关课程教学十余年,在借鉴大量优秀教材的基础上,结合教学实践经验,对本课程补充了一些新的内容,力求围绕材料科学的核心内容“成分-组织-工艺-性能-效能”间的关系来编排章节,力求通过内容取舍抓住基础理论,使学生的学习过程中能透过纷繁复杂的材料现象来掌握其核心内容。

由于编者学识有限,书中难免存在缺点与不妥之处,恳请读者批评指正。

编者

2008年3月

目 录

第 1 章 钢铁材料基础	1	4.2 刀具用钢	100
1.1 铁碳相图	1	4.3 模具用钢	114
1.2 钢中合金元素	5	4.4 量具用钢	121
1.3 合金元素对钢相变的影响	12	思考题	122
1.4 微量元素在钢中的作用	16	第 5 章 不锈钢	124
1.5 钢的强化与韧化	19	5.1 概述	124
1.6 合金钢的分类与编号	27	5.2 铁素体不锈钢	129
思考题	31	5.3 马氏体不锈钢	131
第 2 章 工程构件用钢	32	5.4 奥氏体不锈钢与奥氏体-铁素体双相 不锈钢	133
2.1 概述	32	思考题	138
2.2 碳素构件用钢	36	第 6 章 耐热钢	139
2.3 低合金高强度钢	39	6.1 概述	139
2.4 微合金化低合金高强度钢	43	6.2 热稳定钢	143
2.5 抗震耐火钢	47	6.3 珠光体型热强钢	146
思考题	51	6.4 马氏体型热强钢	150
第 3 章 机器零件用钢	53	6.5 奥氏体型热强钢	153
3.1 概述	53	思考题	155
3.2 调质钢	56	第 7 章 铸铁	156
3.3 弹簧钢	61	7.1 铸铁的石墨化与影响因素	156
3.4 滚动轴承钢	65	7.2 灰铸铁	161
3.5 表面强化零件用钢	69	7.3 球墨铸铁	164
3.6 低碳马氏体型结构钢	74	7.4 蠕墨铸铁	170
3.7 超高强度钢	79	7.5 可锻铸铁	173
3.8 易切削钢	83	7.6 特殊性能铸铁	174
3.9 微合金化非调质钢	85	思考题	179
3.10 特殊用途的结构钢	92	参考文献	180
思考题	97		
第 4 章 工具钢	98		
4.1 概述	98		

第1章 钢铁材料基础

1.1 铁碳相图

工程上应用最为广泛的金属材料是碳钢与铸铁，它们都是铁和碳组成的合金，不同成分的碳钢和铸铁组织和性能也不相同。Fe-C 相图是进行 Fe-C 合金组织分析、热加工工艺制定以及性能预测的依据，在工程实践中有重要的应用价值，研究和掌握 Fe-C 相图具有重要的意义。

1.1.1 Fe-C 系中的组元

(1) 纯铁

铁是过渡族元素，熔点为 1538℃。

固态铁随温度变化会发生同素异晶转变：912℃ 以下为体心立方结构，称为 α -Fe； α -Fe 在 912℃ 转变为面心立方结构的 γ -Fe，这一转变称为 A_3 转变，相应的转变温度称为 A_3 点；加热到 1394℃， γ -Fe 转变为体心立方的 δ -Fe，称为 A_4 转变， δ -Fe 存在的温度范围为 1394~1538℃。

α -Fe 受热时在 770℃ 发生磁性转变，由铁磁性变为顺磁性，这种磁性转变称为 A_2 转变。磁性转变对 α -Fe 的晶体结构不产生影响。

工业纯铁的纯度一般为 99.8%~99.9%（质量分数），其余为杂质，主要是碳。纯铁的强度、硬度低，塑性非常好。

(2) 碳

铁碳合金中的碳为原子态时，可与铁形成固溶体，或与铁结合形成化合物，也可分布于晶体缺陷处。

当碳以单质状态存在时即是石墨，它具有简单六方结构，由于轴比 c/a 较大，原子排列看似层状，同一层中的原子间结合较强，层与层之间结合很弱。石墨的强度和硬度都很低，塑性几乎为零。石墨是铸铁中的一个相，对铸铁的性能有很大影响。

1.1.2 Fe-C 系中的合金相

① α 相或铁素体相 是碳溶于 α -Fe 中形成的间隙固溶体，为体心立方结构，用符号 α 或 F 表示。铁素体的最大溶碳量为 0.0218%（质量分数）（727℃），室温时小于 0.008%。在铁素体中碳原子一般存在于八面体间隙位置，这是因为尽管 α -Fe 的四面体间隙尺寸比较大，但间隙中心相对于围成间隙的原子是对称的；而八面体间隙是不对称的， $\langle 110 \rangle$ 方向的原子间距比 $\langle 100 \rangle$ 方向的原子间距大得多，碳原子填入八面体间隙时受到 $\langle 100 \rangle$ 方向的 2 个原子的压力较大，而受到 $\langle 110 \rangle$ 方向的 4 个原子的压力较小，因此进入八面体间隙比进入四面体间隙的阻力小。

② γ 相或奥氏体相 是碳溶于 γ 铁形成的具有面心立方结构的间隙固溶体，用 γ 或 A 表示。碳在奥氏体中的最大溶解度为 2.11%（1148℃）。奥氏体中的碳总是位于八面体间隙中。

③ δ 相 是碳溶于高温 δ -Fe 形成的具有体心立方结构的间隙固溶体，其中碳的最大溶解度在 1495℃ 达到最大值 0.09%。

④ Fe_3C 相或渗碳体相 是 Fe 与 C 形成的间隙化合物，含碳量为 6.69%，熔点 1227℃，常用符号 C_m 表示。渗碳体属于正交晶系，结构复杂。渗碳体具有很高的硬度，但塑性很差，延伸率接近于 0，是硬而脆的相。渗碳体的居里点为 230℃，此温度点的磁性转变称为 A_0 转变。渗碳体是碳钢中主要的强化相，它的数量、形状、分布对钢的性能影响很大。渗碳体在一定的条件下，可能分解而形成石墨状态的自由碳： $\text{Fe}_3\text{C} \longrightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$ （石墨），这种现象在铸铁及石墨钢中有重要意义。

表 1.1 列出了铁碳系中组元和合金相的力学性能，了解和掌握这些数据对理解铁碳合金的性能有很大帮助。

表 1.1 铁碳系中组元和合金相的力学性能

组元或合金相	硬度(HB)	抗拉强度 σ_b /MPa	延伸率 $\delta/\%$	断面收缩率 $\psi/\%$	冲击韧性 $\alpha_k/(J/cm^2)$
Fe	50~90	150~280	30~50	70~80	160~200
C	3~5	约 0	约 0	约 0	约 0
α 相	与 Fe 的性能接近				
Fe_3C	700~850	<50	约 0	约 0	约 0
P	200~300	800~900	9~12	10~15	2.4~3.2

1.1.3 Fe-C 相图

铁碳合金是铁与碳组成的合金，在合金中当含碳量超过固溶体的溶解限度后，剩余的碳以两种存在方式：渗碳体 Fe_3C 或石墨。在通常情况下，铁碳合金是按 Fe- Fe_3C 系进行转变。但在极为缓慢冷却或加入促进石墨化的元素的条件下碳才以石墨的形式存在，因此 Fe-石墨系是更稳定的状态。Fe- Fe_3C 相图如图 1.1 所示。

尽管 Fe- Fe_3C 相图是一个亚稳相图，但一般情况下铁碳合金中的相变化遵循 Fe- Fe_3C 相图，所以通常也将其称为平衡相图，在 Fe- Fe_3C 相图中的相或反应生成的各种组织都分别称为平衡相或平衡组织。

1.1.4 Fe- Fe_3C 相图分析

(1) 相区

5 个单相区：ABCD（液相线）—液相区（L）；AHNA— δ 相区；NJESGN—奥氏体区（ γ 或 A）；GPQG—铁素体区（ α 或 F）；DFK—渗碳体区（ Fe_3C 或 C_m ）；ABCD 为固相线，AHJECF 为液相线。

7 个两相区：L+ δ 、L+ γ 、L+ Fe_3C 、 δ + γ 、 γ + α 、 γ + Fe_3C 、 α + Fe_3C 。

5 条水平线：HJB—包晶转变线；ECF—共晶转变线；PSK—共析转变线；770℃ 虚线—铁素体的磁性转变线（又称为 A_2 线）；230℃ 虚线—渗碳体的磁性转变线。

(2) 三个恒温转变

① 包晶转变（1495℃ 的 HJB 水平线） 凡成分贯穿 HJB 恒温线的铁碳合金（ $w_C = 0.09\% \sim 0.53\%$ ），冷却到 1495℃， $w_C = 0.53\%$ 的液相与 $w_C = 0.09\%$ 的 δ 相发生包晶反应，生成 $w_C = 0.17\%$ 的 γ 相即奥氏体 A。包晶反应式记为 $L_B + \delta_H \xrightarrow{1495^\circ\text{C}} \gamma_J$ ，其中的下标字母

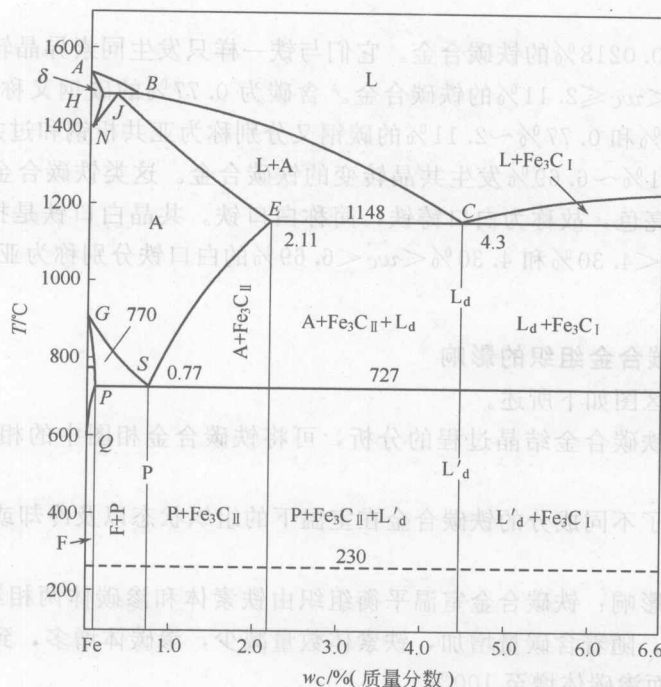


图 1.1 Fe-Fe₃C 相图

表示该相的成分点。

② 共晶转变 (1148°C 的 ECF 水平线) 反应式为 $L_C \xrightarrow{1148^\circ\text{C}} \gamma_E + \text{Fe}_3\text{C}$, $w_C = 2.11\% \sim 6.69\%$ 的合金冷却时, 在 1148°C 都发生共晶转变。共晶转变产物共晶体 ($\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$) 是奥氏体与渗碳体的机械混合物, 称为莱氏体, 用符号 L_d 表示。莱氏体相中, 渗碳体是一个连续分布的基体相, 奥氏体则呈颗粒状分布在渗碳体基体中。由于渗碳体很脆, 所以莱氏体是一种塑性很差的组织。

③ 共析转变 (727°C 的 PSK 水平线) 所有含碳量超过 0.0218% 的合金冷却到 727°C 都发生 $\gamma_S \xrightarrow{727^\circ\text{C}} \alpha_P + \text{Fe}_3\text{C}$, 称为共析转变。转变产物是铁素体与渗碳体的机械混合物 ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$), 称为珠光体, 符号为 P。共析转变温度常标为 A_1 温度, 共析线也称为 A_1 线。

(3) 三条重要的固态转变线

① GS 线 奥氏体开始析出铁素体或铁素体全部溶入奥氏体转变线, 称为 A_3 线, 该线上某一成分对应的温度常称为 A_3 温度或 A_3 点。

② ES 线 碳在奥氏体中的溶解限度线即 A_{cm} 线。此线上的温度点常称 A_{cm} 温度或 A_{cm} 点。低于此温度时, 奥氏体中将析出渗碳体, 称为二次渗碳体 Fe_3C_{II} , 以区别于从液体中经 CD 线析出的一次渗碳体 Fe_3C_I 。

③ PQ 线 碳在铁素体中的溶解度线。在 727°C 时, 碳在铁素体中的最大溶解度为 0.0218%, 600°C 时降为 0.008%, 因此铁素体在冷却过程中, 将析出渗碳体, 称为三次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{III}$ 。

1.1.5 铁碳合金

按 Fe-Fe₃C 相图结晶的铁碳合金通常可按含碳量及其室温平衡组织特征分为三大类: 工

业纯铁、碳钢和铸铁。

工业纯铁： $w_C < 0.0218\%$ 的铁碳合金。它们与铁一样只发生同素异晶转变。

碳钢： $0.0218\% < w_C \leq 2.11\%$ 的铁碳合金。含碳为 0.77% 的碳钢又称为共析钢；含碳量在 $0.0218\% \sim 0.77\%$ 和 $0.77\% \sim 2.11\%$ 的碳钢又分别称为亚共析钢和过共析钢。

铸铁： w_C 为 $2.11\% \sim 6.69\%$ 发生共晶转变的铁碳合金。这类铁碳合金中碳以 Fe_3C 形式存在，其断口呈白亮色，故称为白口铸铁，简称白口铁。共晶白口铁是指 $w_C = 4.30\%$ 的白口铁； $2.11\% < w_C < 4.30\%$ 和 $4.30\% < w_C < 6.69\%$ 的白口铁分别称为亚共晶白口铁和过共晶白口铁。

1.1.6 碳对铁碳合金组织的影响

铁碳系的组织分区图如下所述。

根据以上对各种铁碳合金结晶过程的分析，可将铁碳合金相图中的相区按组织加以标注，如图 1.1 所示。

该图直观地说明了不同成分的铁碳合金在室温下的组织状态以及冷却或加热时的组织变化过程。

含碳量对组织的影响：铁碳合金室温平衡组织由铁素体和渗碳体两相组成。 $w_C = 0$ 时，合金组织全为铁素体，随着含碳量增加，铁素体数量减少，渗碳体增多，到 $w_C = 6.69\%$ 时，铁素体数量降为 0，而渗碳体增至 100% 。

铁碳合金中含碳量的变化使铁碳合金的组织组成物及其形态发生变化。含碳量很低时，组织基本上为等轴状铁素体。 w_C 为 $0.0218\% \sim 0.77\%$ ，组织为 $F + P$ ，铁素体形态逐渐变化：等轴状 $\rightarrow$ 块状 $\rightarrow$ 粗网状 $\rightarrow$ 细网状；而渗碳体的形态变化则相反。 $w_C = 0.77\%$ 时，组织为 P ，铁素体和渗碳体都是层片状。在 w_C 为 $0.77\% \sim 2.11\%$ 范围，组织是 $P + Fe_3C_{II}$ ，二次渗碳体的形状随含碳量的增大由断续网状变为连续网状，网的厚度也不断增加。在铸铁的含碳量范围 ($2.11\% \sim 6.69\%$)，组织中出现莱氏体：含碳量较低时为莱氏体 + 二次渗碳体； $w_C = 4.3\%$ 时，组织全部为莱氏体；在含碳量较高的范围，组织为莱氏体 + 粗大长条状的一次渗碳体。

铁碳合金的平衡组织组成物的相对量随含碳量变化而发生变化，如图 1.2 所示。

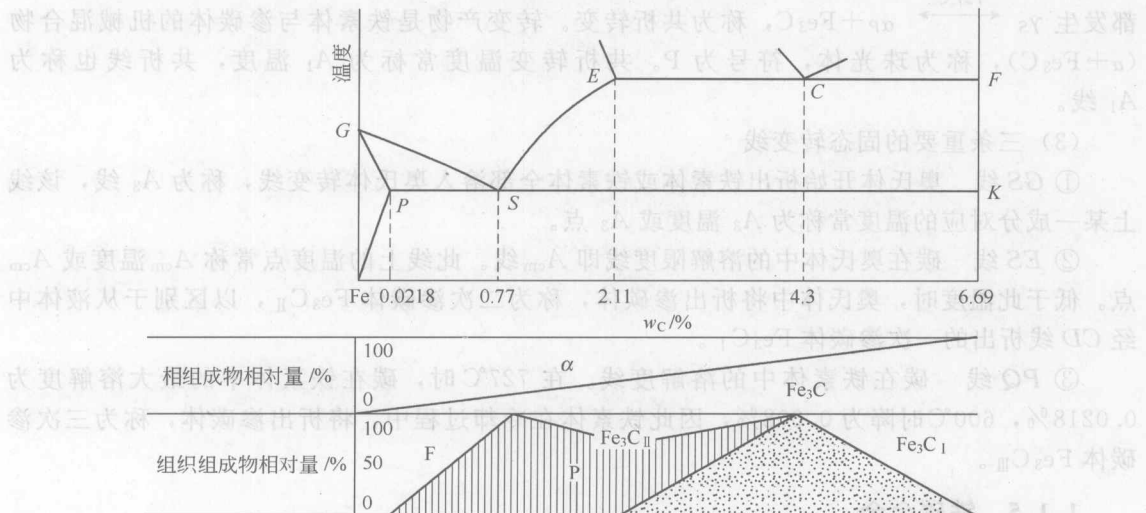


图 1.2 铁碳合金组织组成物相对量的变化

1.1.7 碳对铁碳合金性能的影响

铁碳合金的室温平衡组织均由铁素体和渗碳体两相组成，其中铁素体是软韧相，而渗碳体是硬脆相，它们的基本性能大致如下：

铁素体	$\sigma_b = 100 \sim 240 \text{ MPa}$; $\sigma_s = 100 \sim 180 \text{ MPa}$; $\text{HB 为 } 50 \sim 80 \text{ MPa}$; $\delta_s = 30\% \sim 50\%$; $\psi = 78\% \sim 80\%$
渗碳体	$\text{HB 为 } 800 \text{ MPa}; \delta_s \approx 0$

钢中珠光体对其性能有很大的影响。珠光体由铁素体和渗碳体组成，由于渗碳体以细片状分散地分布在软韧的铁素体基体上，起了强化作用，因此珠光体有较高的强度和硬度，但塑性较差。珠光体内的层片越细，强度越高；如果其中的渗碳体球状化，则强度下降，但塑性与韧性提高。

亚共析钢随含碳量的增加，珠光体的数量逐渐增多，因而强度、硬度上升，塑性与韧性下降。当含碳量为 0.77% 时，钢的组织全为珠光体，故此时钢的性能就是珠光体本身的性能。过共析钢除珠光体之外，还出现了二次渗碳体，故其性能要受到二次渗碳体的影响。若含碳量不超过 1%，由于在晶界上析出二次渗碳体一般还不连成网状，故对性能的影响不大。当含碳量大于 1% 以后，因二次渗碳体的数量增多而呈连续网状分布，则使钢具有很大的脆性，塑性很低， σ_b 也随之降低。图 1.3 为含碳量对平衡状态下碳钢力学性能的影响。

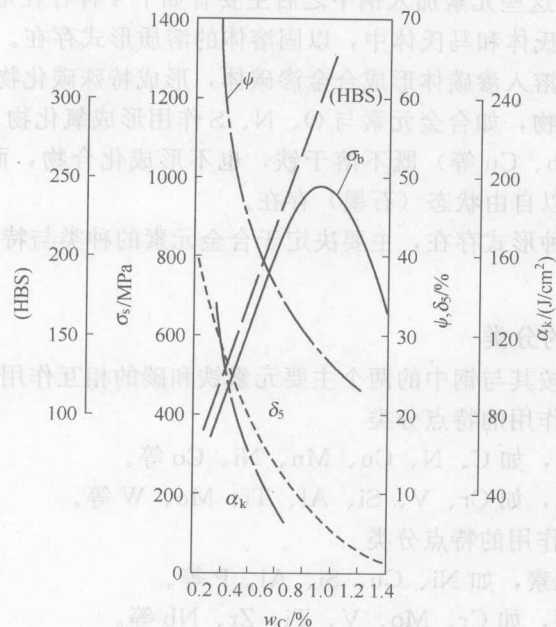


图 1.3 含碳量对平衡状态下碳钢力学性能的影响

1.2 钢中合金元素

为了弥补碳钢的某些不足，发展了合金钢。加入适当化学元素改变金属性能的方法称作

合金化。为了合金化的目的而特定在钢中加入含量在一定范围的化学元素称为合金元素，这种钢就称作合金钢。当钢中的合金元素总含量不大于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%的称为高合金钢。不过这种区别并没有严格的规定。

应当指出的是：合金元素不一定直接影响钢性能的改善，而大部分是由于它们影响到相变的过程，从而间接对钢性能发生作用的。

钢中常用的合金元素种类很多，不同的国家所使用的合金元素与各国的资源条件有很大关系。例如，结构钢中美国的多含Ni元素，前苏联的多含Cr元素，联邦德国的多含Cr、Mn元素，日本则多含Cr、Mn、Mo等元素。我国是有色金属资源非常丰富的国家，除少数合金元素（如Co）外，绝大多数有色金属的含量都很丰富。

1.2.1 合金元素在钢中的分布

在钢中常常加入的合金元素有以下一些。

第二周期：B、C、N。

第三周期：Al、Si。

第四周期：Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu。

第五周期：Zr、Nb、Mo。

第六周期：W。

第七周期：稀土元素。

S、P等元素通常被作为有害元素看待，但有时也可用作合金元素（如在易切削钢中S被用来改善切削性能）。这些元素加入钢中之后主要有如下4种存在形式。

- ① 溶入铁素体、奥氏体和马氏体中，以固溶体的溶质形式存在。
- ② 形成强化相，如溶入渗碳体形成合金渗碳体，形成特殊碳化物或金属间化合物等。
- ③ 形成非金属夹杂物，如合金元素与O、N、S作用形成氧化物、氮化物和硫化物。
- ④ 有些元素（如Pb、Cu等）既不溶于铁，也不形成化合物，而是在钢中以游离状态存在，碳钢中碳有时也以自由状态（石墨）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与特性、含量、冶炼方法及热处理工艺等。

1.2.2 合金元素的分类

一般常将合金元素按其于钢中的两个主要元素铁和碳的相互作用进行以下分类。

(1) 按照与铁相互作用的特点分类

① 奥氏体形成元素，如C、N、Cu、Mn、Ni、Co等。

② 铁素体形成元素，如Cr、V、Si、Al、Ti、Mo、W等。

(2) 按照与碳相互作用的特点分类

① 非碳化物形成元素，如Ni、Cu、Si、Al、P等。

② 碳化物形成元素，如Cr、Mo、V、Ti、Zr、Nb等。

1.2.3 合金元素与铁的相互作用

合金元素加入钢中之后，对钢的相变、组织和性能的影响一般取决于合金元素与铁和碳的相互作用。

合金元素对Fe的同素异构转变有很大的影响，这一影响主要通过合金元素在 α -Fe和 γ -Fe中的固溶度以及对 γ -Fe存在温度区间的影响表现出来。而这两者又取决于合金元素与铁

所构成的二元合金状态图。为此可以将合金元素分为两大类型，即将扩大 γ 区的元素（称为奥氏体形成元素）和将缩小或封闭 γ 区的元素（称为铁素体形成元素）。

(1) 无限扩大 γ 区型

合金元素使 γ 区扩展，与 γ -Fe形成无限固溶体，与 α -Fe形成有限固溶体。它们均使 A_3 点降低， A_4 点升高。这类元素有Mn、Ni、Co等。扩大 γ 区型并与 γ -Fe无限互溶的Fe-M状态图如图1.4所示。

(2) 有限扩大 γ 区型

合金元素使 A_3 点降低， A_4 点升高，与 α -Fe和 γ -Fe均形成有限固溶体，这类元素有C、N、Cu、Zn、Au等。扩大 γ 区与 γ -Fe有限互溶的Fe-M状态图如图1.5所示。

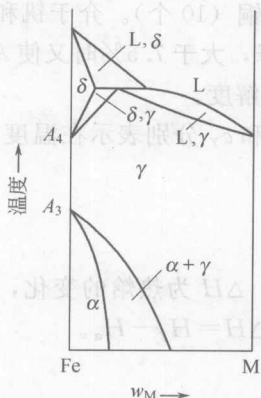


图 1.4 扩大 γ 区并与 γ -Fe无限互溶的Fe-M状态图

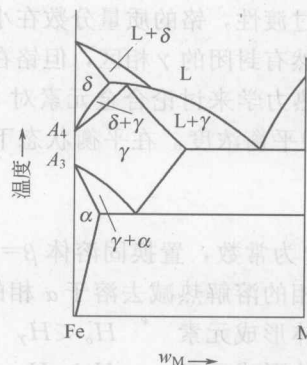


图 1.5 扩大 γ 区与 γ -Fe有限互溶的Fe-M状态图

(3) 封闭 γ 区，无限扩大 α 区型

合金元素使 A_3 点上升， A_4 点下降，以至达到某一含量时， A_3 点与 A_4 点重合， γ 区被封闭，超过此含量，合金不再有 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 相变，与 α -Fe形成无限固溶体。这类合金元素有：Si、Cr、W、Mo、P、V、Ti、Al、Be等。但应指出，含铬量小于7%时， A_3 点下降；含铬量大于7%时， A_3 点才上升。封闭 γ 区与 α -Fe无限互溶的Fe-M状态图如图1.6所示。

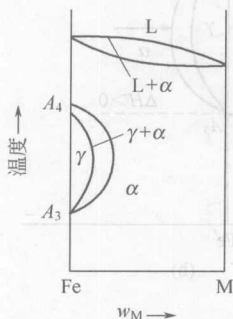


图 1.6 封闭 γ 区与 α -Fe无限互溶的Fe-M状态图

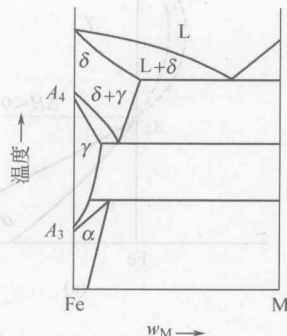


图 1.7 缩小 γ 区的Fe-M状态图

(4) 缩小 γ 区，但不使 γ 区封闭型

合金元素使 A_3 点上升， A_4 点下降，使 γ 区缩小但不封闭。这类元素有B、Nb、Ta、Zr等。缩小 γ 区的Fe-M状态图如图1.7所示。

合金元素除溶于 γ -Fe 或 α -Fe 以外，含量高时，还可能形成金属间化合物。

合金元素除碳、氮和硼以外，都与铁形成置换固溶体，它们扩大或缩小 γ 相区的作用与该元素在周期表中的位置有关。有利于扩大 γ 相区的合金元素，其本身具有面心立方点阵或在其多型性转变中有一种面心立方点阵，与铁的电负性相近，与铁的原子尺寸相近。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向面心立方转变，其中钛、钒和铬具有体心立方点阵；锰、铁和钴在其多型性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 层电子数小于等于 5 的元素是缩小 γ 相区的，如钛 (2 个) 和钒 (3 个)；3d 电子数大于等于 5 的元素是扩大 γ 相区的，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，铬的质量分数在小于 7.5% 时使 A_3 下降，大于 7.5% 时又使 A_3 上升。Fe-Cr 相图中虽然有封闭的 γ 相区，但铬在 γ 相区中有较大的溶解度。

可以从热力学来讨论合金元素对 γ 相区的作用。用 c_α 和 c_γ 分别表示在温度 T 时某元素 α 相和 γ 相的平衡浓度。在平衡状态下得到下式：

$$\frac{c_\alpha}{c_\gamma} = \beta \exp \left[\frac{\Delta H}{RT} \right]$$

式中， β 为常数，置换固溶体 $\beta=1$ ，间隙固溶体 $\beta=3$ ； ΔH 为热焓的变化，即单位溶质元素溶于 γ 相的溶解热减去溶于 α 相的溶解热的差值，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 $\Delta H < 0$ 。

由此得到两种最基本的不同方向的平衡图，如图 1.8，二者呈镜面反映。图中相平衡边界可由热力学方程来描述。当 $\Delta H < 0$ 则 $c_\gamma > c_\alpha$ ， γ 相区是开启的；若 $\Delta H > 0$ 则 $c_\gamma < c_\alpha$ ，出现了 γ 圈。作为一级近似， ΔH 值与温度无关。图 1.9 是各元素 ΔH 值，可用来表示各元素作用能力的“相对强度”的量度。

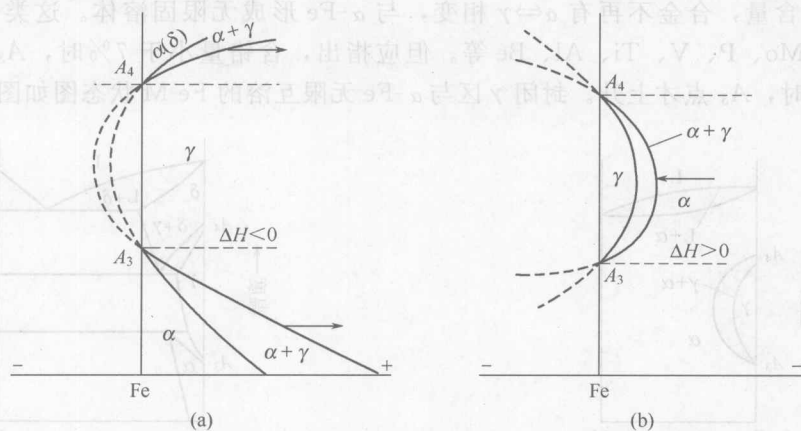


图 1.8 两类基本相图

(a) $\Delta H < 0$ 开启 γ 相区；(b) $\Delta H > 0$ 缩小 γ 相区

和铁形成置换式固溶体的元素，在铁中的溶解度与该元素属于哪一族、元素的晶体点阵类型、该元素与铁的电负性和原子尺寸差别有关。锰、钴和镍与 γ -Fe 无限固溶，铬和钒与 α -Fe 无限固溶，电负性与铁差别大的元素倾向于形成金属间化合物。在钢中都是有限溶解，如铌、铝、硅和磷等元素。

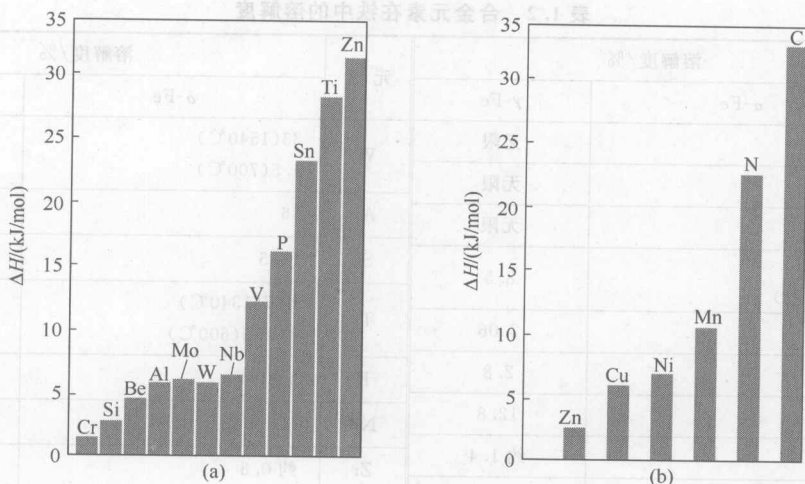


图 1.9 各元素的 ΔH 值

(a) 铁素体形成元素；(b) 奥氏体形成元素

尺寸因素对溶解度起着重要作用。钛、铌、钼和钨等元素由于原子尺寸较大，在铁中的溶解度较小。它们与铁形成尺寸因素化合物——拉维斯相 (AB_2 相)，碳、氮和硼在铁中的溶解度主要受畸变能影响。碳和氮与铁形成间隙固溶体， γ -Fe 中八面体间隙比 α -Fe 中的间隙大，所以碳和氮原子在 γ -Fe 中引起的畸变能小，故在 γ -Fe 中有较大的溶解度，成为扩大 γ 相区的元素，而在 α -Fe 中只有很小的溶解度。硼的原子半径大于碳和氮，硼与铁的原子半径之比为 0.73。硼原子无论与铁形成间隙固溶体或置换固溶体，都会引起较大的畸变能，故硼不论在 γ -Fe 或 α -Fe 中，溶解度都很小。

铜虽处于有利条件之内，但在铁中仅能有限溶解，主要是电子轨道因素起作用。铁基固溶体要求 d 层电子参加形成金属键，而铜主要由 s 层电子参加结合，铜的 3d 层电子已满 10 个，但它可以分解，其中一个 3d 层电子可参与铁的金属键结合，故在铁中尚有一定的溶解度。同族的银因 4d 层电子很稳定，没有 d 层电子参加铁的金属键结合，故银在铁中几乎不溶解。

合金元素在铁中的固溶度见表 1.2 所列。在铁基固溶体中，由于合金元素与铁之间的差异，存在着合金元素的偏聚或短程有序。在 Fe-Cr、Fe-V、Fe-Mo、Fe-Ca 合金中都存在合金元素的原子偏聚。在 Fe-Al、Fe-Si、Fe-Cr-Al 等合金中都存在短程有序。

1.2.4 合金元素与碳的相互作用

合金元素与钢中碳的作用主要表现在是否易于形成碳化物，或者形成碳化物倾向性的大小。合金元素按照它们与碳的相互作用，可分为两大类。

(1) 非碳化物形成元素

非碳化物形成元素包括 Ni、Si、Co、Al、Cu、N、P、S 等。它们与碳不形成碳化物，但可固溶于 Fe 中形成固溶体，或者形成其他化合物，如氮可形成氮化物。

(2) 碳化物形成元素

碳化物形成元素包括 Fe、Mn、Cr、W、Mo、V、Nb、Zr、Ti 等。它们都是过渡族元素。碳化物是钢中主要的强化相。

从周期表看：碳化物形成元素 (Ti、V、Cr、Mn、Zr、Nb、Ti、W、Mo 等) 均位于 Fe 的左侧，而非碳化物形成元素 (Ni、Si、Co、Al、Cu) 等均处于周期表的右侧。

表 1.2 合金元素在铁中的溶解度

元 素	溶解度/%		元 素	溶解度/%	
	α -Fe	γ -Fe		α -Fe	γ -Fe
Co	76	无限	W	33(1540℃) 4.5(700℃)	3.2
Ni	10	无限			
Mn	约 3	无限	Al	36	1.1
Cu	1(700℃) 0.2(室温)	8.5	Si	18.5	约 2
			Ti	约 7(1340℃) 约 2.5(600℃)	0.68
C	0.02	2.06	P	2.8	约 0.2
N	0.1	2.8	Nb	1.8	2.0
Cr	无限	12.8	Zr	约 0.3	0.7
V	无限	约 1.4	B	约 0.008	0.018~0.026
Mo	37.5(1450℃) 约 4(室温)	约 3			

本来 Ni 和 Co 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看待。

Mn 是碳化物形成元素,但 Mn 极易溶入渗碳体中,故钢中没有发现 Mn 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入合金元素的 d 电子层,从而使形成的碳化物具有金属键结合的性质,因此,具有金属的特性。合金元素与 Fe 原子比较, d 电子愈是不满,形成碳化物的能力就愈强,即与碳的亲合力愈大,所形成的碳化物也就愈稳定。金属元素与碳结合生成碳化物时的热效应亦会影响所生成的碳化物稳定性。一般说来,碳化物的生成热愈大,其稳定性就愈高。按照碳化物形成元素所生成的碳化物稳定程度由强到弱顺序,可将这些元素依次排列为: Ti、Zr、Nb、V、Mo、W、Cr、Mn、Fe。

按照碳化物晶格类型以及成分的不同,碳化物可分为以下几类。

① 当 $r_{\text{C}}/r_{\text{Me}} > 0.59$ (其中 r_{C} 为碳原子半径, r_{Me} 为合金元素的原子半径) 时,碳与合金元素形成一种复杂点阵结构的碳化物。Cr、Mn、Fe 属于这类元素,它们形成下列形式的碳化物: Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 、 Fe_3C 等。

② 当 $r_{\text{C}}/r_{\text{Me}} < 0.59$ 时,形成简单点阵的碳化物(间隙相)。Mo、W、V、Ti、Nb、Ta、Zr 均属于此类元素,它们形成的碳化物如下所述。

MeX 型: WC、VC、TiC、NbC、TaC、ZrC。

Me_2X 型: W_2C 、 Mo_2C 、 Ta_2C 。

此类碳化物硬度大、熔点高(可高达 3000℃),分解温度高(可高达 1200℃)。

③ 合金渗碳体,如: $(\text{FeCr})_3\text{C}$ 、 $(\text{FeMn})_3\text{C}$ 等。

④ 生成具有复杂结构的合金碳化物,如: $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ 等。

除去含量条件以外,保证元素在钢中的扩散也是形成碳化物的必要条件。因此,碳化物的形成过程与热处理工艺有着极为密切的关系。

形成碳化物倾向性愈强的元素,其碳化物硬度也愈高。碳化物是一种很重要的强化相,形成碳化物能力愈强的元素,其碳化物稳定性愈高。稳定的碳化物具有高熔点、高分解温度,难于溶入固溶体,因而也难以聚集长大。碳化物稳定性按其结构由弱到强的顺序是: M_3C 、 M_{23}C_6 、 M_6C 、MC。

如果碳化物稳定性高,则在温度和应力长期作用下不易聚集长大,则可大大提高材料的性能和使用寿命。碳化物和固溶体(基体)之间也不易在高温下因原子扩散作用而发生合金元素的再分配。碳化物的稳定性对于钢的热强性也很重要。碳化物可使钢在更高的温度下工作并保持其较高的强度和硬度。在达到相同硬度的条件下,碳化物稳定性高的钢可以在更高的温度下回火,使钢的塑性、韧性更好。所以合金钢的综合性能比碳钢好。

合金元素在碳化物中有一定的溶解度,例如 Fe_3C 能溶解大量的合金元素。据报道, Fe_3C 中可溶解的铬量达 25%。而 Mn 在 Fe_3C 中的溶解度是无限的,即随 Mn 含量的不断增加,可由 Fe_3C 变为 $(\text{FeMn})_3\text{C}$,直到 Mn_3C 。 $(\text{FeW})_3\text{C}$ 的成分随 W 量增加可变为 $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ 。即使是间隙型碳化物的成分也不是很固定的。

合金元素与碳的相互作用具有重大的实际意义,这种作用的强弱将首先关系到所形成碳化物的种类、性质和在钢中的分布,而所有这些都会直接影响到钢的性能,如钢的强度、硬度、耐磨性、塑性、韧性、红硬性和某些特殊性能。其次,合金元素与碳的作用对钢的相变有重要的影响,如影响热处理过程中的奥氏体(A)化温度和时间,A晶粒的长大等;合金元素与碳有着不同的亲和力,对相变过程中碳的扩散速度亦有较大影响:强碳化物形成元素阻碍碳的扩散,降低碳原子的扩散速度;弱碳化物形成元素 Mn 以及大多数非碳化物形成元素则无此作用,甚至某些元素如 Co 还有增大碳原子扩散的作用。

1.2.5 钢中的氮化物

由于钢铁冶炼时吸收大气中的氮或用氮进行合金化,所以钢中形成铁或其他合金元素的氮化物;钢表面氮化时,也要形成各种氮化物。氮化物对钢的组织 and 性能有极重要的影响。过渡族元素的氮化物都是间隙相,具有简单密排结构。与碳化物间隙相相似,氮化物具有高的硬度、高弹性模量和脆性,并具有高的熔点和高的生成热。虽然氮和金属原子间有存在共价键的可能,但总体说来过渡族金属的氮化物以金属键占优势。此外,钢液用铝与氮形成氮化铝(AlN), AlN 属于正常价非金属化合物。

过渡族金属的氮化物中,只要金属亚点阵的间隙足够大,尺寸较小的氮原子处于间隙位置上。由于氮原子半径仅 0.071nm,比碳的 0.077nm 小,所以与金属原子的半径比值均小于 0.59,其晶体结构只能出现具有面心或密排六方的简单密排结构。

钢中氮化物的稳定性和碳化物相似,凡是 d 层电子少的过渡族金属,和氮的亲和力就较大。也可以用其生成热值来比较,生成热越大,其稳定性也越高。首先是钛和锆,其次是铌和钒,再次是铬和钼。钛、锆、铌、钒强氮化物形成元素,难溶于奥氏体。如不锈钢、结构钢、耐热钢和合金中存在的大块 TiN 夹杂物,微合金化小的 $(\text{Ti}, \text{V})\text{N}$ 等。

氮化物之间也可以互相溶解,形成完全互溶或有限溶解的复合氮化物。氮化物和碳化物之间也可以互相溶解,形成碳氮化物,如含氮的不锈钢中氮原子可置换 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 中部分碳原子,形成 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}(\text{C}, \text{N})_6$ 的碳氮化物。在含钒、钛、铌微合金化的钢中,可形成如 $\text{V}(\text{C}, \text{N})$ 、 $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ 等碳氮化物。当钢中同时含有几种过渡金属元素时,会出现氮化物、碳化物或碳氮化物并存的状态。在平衡条件下, TiN 可在钢液中析出,故容易出现大块 TiN 夹杂物,其他氮化物和碳化物一般从固溶态析出。

钨、钼是中强氮化物形成元素,它们的氮化物在钢中有较大的稳定性和较小的溶解度。铬、锰、铁属于较弱的氮化物形成元素,其氮化物可溶于奥氏体,在低温下又可重新析出。

在微合金化钢中,可以利用氮化物来细化奥氏体晶粒和弥散强化以提高钢的强度和韧性。氮化钢氮化后,除表面形成铁的氮化物外,还形成合金氮化物如 Mo_2N 、 VN 和 AlN

等，起弥散强化作用，提高钢的疲劳强度和耐磨性。高速钢表面氮化也可形成钨、钼、钒、铬等元素的氮化物，提高工具的切削速度和寿命。

1.3 合金元素对钢相变的影响

在大多数合金钢中，预期性能主要是通过合金元素对相变过程的作用来实现的，因此，合金元素对相变过程的影响具有特别重要的意义。由于 Fe-C 相图是研究钢中相变和对碳钢进行热处理时选择加热温度的依据，因此在研究合金元素对相变的影响之前，首先要了解合金元素对 Fe-C 相图的影响。

另外，钢中有三个基本的相变过程，即加热时奥氏体的形成、冷却时过冷奥氏体的分解以及淬火马氏体回火时的转变。合金元素对钢相变的影响正是通过影响这几个过程来影响钢的性能的。

1.3.1 合金元素对 Fe-C 相图的影响

(1) 对奥氏体相区的影响

凡是扩大 γ 相区的元素（如 Ni、Co、Mn 等）均使 S 点左移、 A_3 线下降（如图 1.10）；凡是缩小 γ 相区的元素（如 Cr、W、Mo、V、Ti、Si 等）均使 A_3 线上升，也使 S 点左移，如图 1.11 所示。从这两个图可以看出，大多数元素均使 ES 线左移，E 点左移，这就意味着钢中碳的质量分数不足 2% 时就会出现共晶莱氏体，例如 $W_{18}Cr_4V$ 高速钢中，尽管其 $w_C = 0.7\% \sim 0.8\%$ ，但在铸态组织中已出现了莱氏体。此外，扩大 γ 相区的元素如 Ni、Mn 的含量足够高时，可使 γ 相区扩展到室温以下，得到奥氏体钢；Cr 和 Si 等元素则限制 γ 相区，甚至使其完全消失，得到铁素体钢。

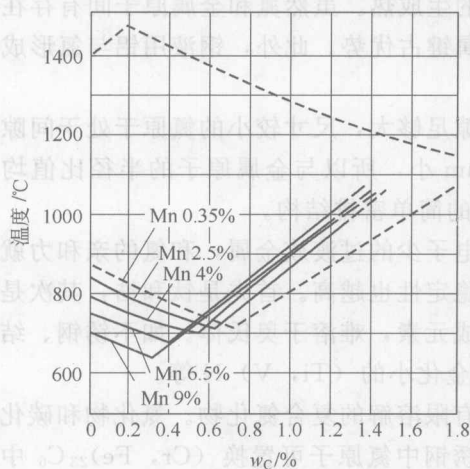


图 1.10 合金元素 Mn 对奥氏体区的影响

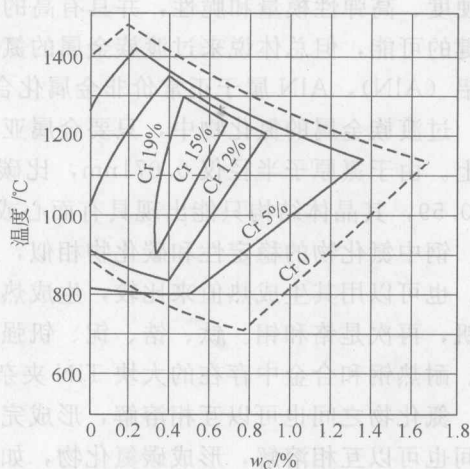


图 1.11 合金元素 Cr 对奥氏体区的影响

(2) 对共析温度的影响

共析反应涉及 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 的同素异晶转变和碳化物的析出和溶解。合金元素的存在，将改变钢的共析温度。如扩大 γ 相区的元素，降低 A_3 和 A_1 ，使 S 点左移；缩小 γ 相区的元素，使 A_3 和 A_1 升高，也使 S 点左移，如图 1.12 所示。

(3) 对共析点位置的影响

所有合金元素均使 S 点左移，这就意味着钢中含碳量不足 $w_C = 0.77\%$ 时，钢即可变为过共析钢，而析出二次渗碳体，也就是说合金元素使 S 点左移，降低了共析体中的含碳量