

钢的碳化物分析

H. M. 波波娃 著



机械工业出版社

鋼的碳化物分析

H. M. 波波娃 著

伍 政 峰 譯



机械工业出版社

1959

內 容 簡 介

本書闡明碳化物分析的理論基礎，而碳化物分析是研究合金結構的一種新的物理—化學方法。

所敘述的研究碳化物相的各種方法——金相的，X-射綫的，磁性測量的，以及化學的一些分析——使有可能定量地研究不同成分的結構鋼及複雜合金耐熱鋼在熱處理以及變形時相的轉變。

本書援引了某些研究工作者在研究鋼的回火脆性，焊接的熱影響、第二次硬度，淬火深度等問題時採用碳化物分析的一些結果。

本書適於從事金屬學、金相學以及鋼的熱處理工作的工程技術人員閱讀。

NO. 3056

1959年10月第一版 1959年10月第一版第一次印刷

787×1092¹/₂₅ 字數97千字 印張4²⁴/₂₅ 0,001—3,450冊

機械工業出版社(北京阜成門外百萬莊)出版

機械工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

北京市書刊出版業營業許可証出字第008號 定價(11) 0.79元

目 录

緒言	5
第一章 碳化物分析的理論基础	6
1 鋼中碳化物相	6
2 碳化物相的研究方法	29
3 阴極溶解与化学溶解的区别	31
4 阳極上的化学反应	34
5 鈍化	37
6 电解液的成分及电流密度对阳極过程的影响	42
7 离析碳化物用的电解法的某些特点	48
8 碳化物离析法的檢驗	53
第二章 从鋼及合金中离析碳化物的方法	59
1 离析碳化物的化学方法	59
2 測定碳鋼及低合金鋼中碳化物相用的电解方法	62
3 高合金鉻鋼中碳化物相的測定	74
4 中央黑色金屬科学研究所的測定高速鋼中碳化物的方法	75
5 奥氏体鉻鎳鋼中碳化物的測定	75
6 高鉻鋼中碳化物的測定(立方晶系碳化鉻的离析)	76
7 高合金鉻鎳鉬及鉻鎳鎢鋼和鎳基合金中碳化物的离析	79
8 測定耐热合金中碳化物的布洛克 (Н. И. Блок) 法	79
9 在恒定不变的条件下离析碳化物相	80
10 碳化物局部分析法	83
11 用交流电离析碳化物的电解法	85
12 分部分析	86
第三章 碳化物的微分分析	87
1 方法的特点	87
2 从渗碳体及碳化鉻中分离出特殊碳化物 MeC 及 Me_2C	89
3 測定高分散的碳化鈦, 碳化鉬, 碳化鈦	92
4 从碳化鈦及碳化鉬中分离渗碳体	93
5 从碳化鈦中分离渗碳体	94
6 鎢及鉄的二元碳化物与立方晶系碳化鉻的分离	94

7 三角晶系碳化鉻与渗碳体的分离	95
8 鎢及鉄的二元碳化物与碳化鉻的分离	96
9 鉻、鈳、鉄的碳化物的单独测定	96
10 碳化鉍的测定	97
第四章 鋼中碳的微分测定	99
1 物理分离法	100
2 化学分离法(分解法)	102
3 比色法	107
第五章 碳化物分析的应用	111

緒 言

鋼中碳化物相狀態的研究能夠幫助解決金屬學中許多重要問題。碳化物分析是用于測定碳化物數量和化學組成的綜合化學方法。近年來碳化物分析獲得了廣泛的開展。基什金 (С. Т. Киш-кин), 查夫亞洛夫 (А. Ф. Завьялов), 巴可什切因 (С. З. Бокштейн), 那什可 (Н. Ф. Лашко) 等借助它在研究鋼的組織及機械性能方面完成了許多工作。

書中敘述了碳化物分析的方法和擬定與檢驗它們的辦法。為了成功地運用和發展碳化物分析就必須聯合許多科學部門: 金屬學、電化學, 以及化學分析。這些學科中的基本原理, 凡被采用於碳化物分析中的均介紹於碳化物分析的理論基礎的專門一章中。

闡明各種方法的試驗和應用的實驗資料是在基什金實驗室中由作者與實驗室同事們: 查斯納夫斯卡婭 (Л. В. Заславская), 普納脫諾娃 (А. Ф. Платонова), 雷賓娜 (М. Ф. Рыбина) 及薩羅金娜-列諾娃 (К. П. Сорокина-Леонова) 共同研究所得, 作者對她們頑強的創造性的勞動表示深深的謝意。

恩·姆·波波娃 (Н. М. Попова)

第一章 碳化物分析的理論基礎

鋼及鉄碳合金大部分是多相系統，其中有碳在 α -鉄及 γ -鉄中的固溶体，同时还有碳化物及其他各相。碳化物相的状态(数量、成分、形状、顆粒尺寸、分布以及与固溶体的联系)决定鋼的最重要的物理-化学性質及机械性能。

热处理改变了碳化物相及固溶体的状态使人們获得了各种性能的鋼。鋼淬火的目的是使碳化物完全或部分地溶解。由于鋼中所含合金元素的不同使淬火后得到奥氏体的或者馬氏体的組織(圖1及2)。奥氏体是碳在 γ -鉄中的固溶体，而馬氏体則是碳在 α -鉄中的固溶体。某些研究工作者認為馬

1 鋼中碳化物相

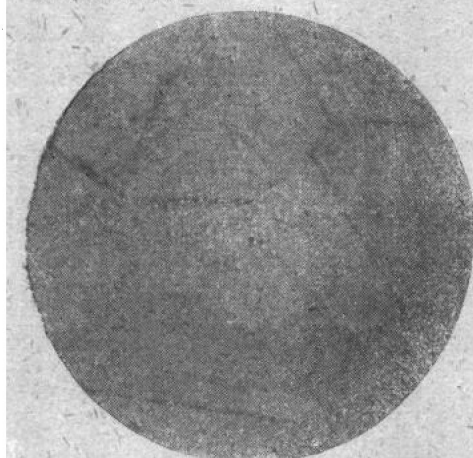


圖1 奥氏体淬火鋼(0.45% C, 7% Mn)的組織。淬火950°C—15分鐘，水， $\times 500$ 。

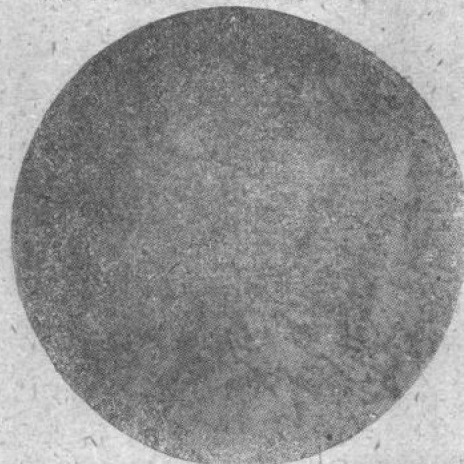


圖2 淬火鋼(0.45% C, 7% Mn)中在液態氮中冷却后針狀馬氏体的显现。淬火950°C—15分鐘，水， $\times 300$ 。

氏体是分散硬化的产物也就是 α -铁结晶与析出的微小渗碳体的不均匀混合体。

鋼在回火时固溶体分解,析出碳化物。析出过程的速度与温度有关,而析出的程度则决定于加热的时间。碳化物析出成为针状、片状以及各种形状和尺寸的颗粒。碳化物的尺寸和形状是与组成该碳化物不可缺少的元素的扩散条件有关。在珠光体的转变范围内从奥氏体分解析出片状的渗碳体(圖3)。渗碳体片的厚度变化在某些情况下从0.00001到0.002毫米。碳鋼淬火成为馬氏体并随即在高温回火后出現球化的碳化物。颗粒的大小在从分子大小到0.025毫米的直径或者更大些的范围内变动(圖4)。如果碳化物析出成为高度分散的状态,則鋼的硬度和强度就增大。回火时碳化物長太就使鋼的硬度降低(圖5)。随着碳化物微粒形状的不同鋼的机械性能各异。片状碳化物使鋼具有較大的强度,但

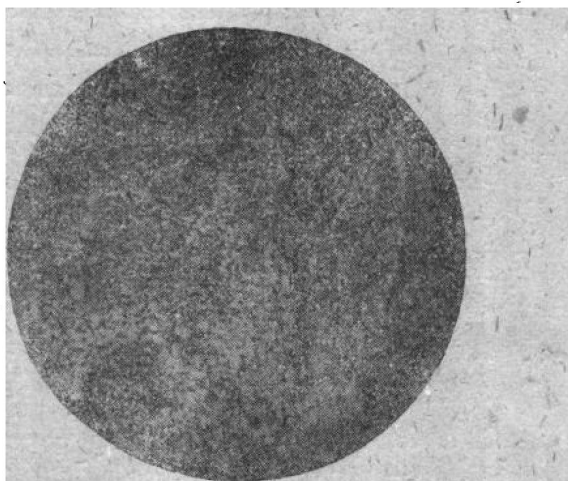


圖3 Y10号鋼的退火組織。片状珠光体。
×800。

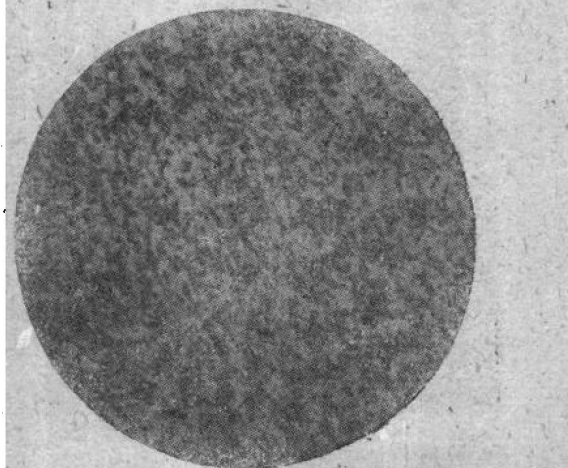


圖4 Y8号鋼的回火組織。回火600°C—1
小时。粒状渗碳体。×800。

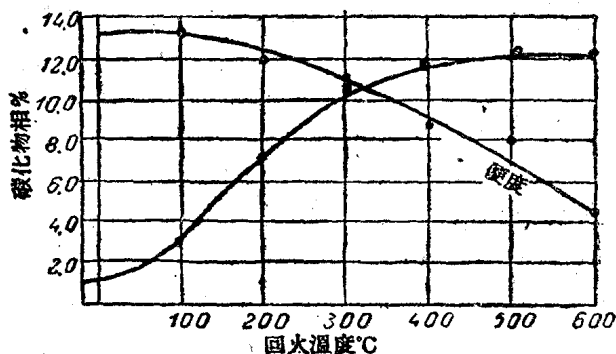


圖5 回火溫度對 Y8 號鋼的硬度及鋼中碳化鐵含量的影響。

使其可塑性低於含有粒狀組織的鋼（圖6）。

碳化物的分布情況對鋼的性能的影響很大。沿晶粒邊緣析出碳化物使鋼具有脆性。均勻分布而細微的碳化物使鋼的性質優良。某些合金元素的加入能促使獲得高度分散且均勻分布在固溶體中的碳化物。

特殊碳化物對鋼的性能的各種影響主要是由回火時它們生長的不同速度來決定，而碳化物的凝聚速度與碳化物的化學成分有關，此種化學成分影響碳化物相與

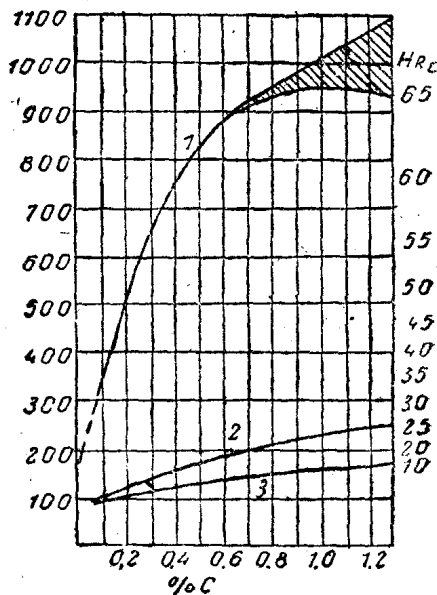


圖6 組織對各種含碳量鋼硬度的影響：

1—馬氏體（淬火）；2—珠光體（空氣中冷卻）；
3—球化碳化物。

固溶體之間交換反應的強度。碳化物的化學成分是根据它們的穩定程度而改變。在穩定的狀態下碳化物溶解的元素比介穩定的狀態下較少些。在複雜合金鋼回火時可析出各種結晶化學組織的碳化物。它們析出的次序有確定的規律。

新相的生成是按照旦可夫的定向及尺寸对应原理进行，也就是决定于結晶組織的特性，同时与反应相中各元素濃度比及原子扩散速度有关。在复杂合金鋼中可以同时出現几种碳化物相。

鋼或鉄碳合金的化学成分及其熔煉和热处理条件决定着所生成的碳化物的数量及性質。为了研究碳化物相采用了从鋼中离析碳化物的化学方法及电化学方法。因为碳化物对某些化学試剂有很大的稳定性，所以能够把碳化物与金屬相分开。

碳化物的化学稳定性与碳化物微粒的大小及其表面状态有密切的关系，因为表面大小、晶格松疏度及其他因素影响到各种化学反应的进行。分散的碳化物对化学試剂的稳定性比凝聚的碳化物較小。随碳化物成分的改变而改变碳化物的化学性質：化学稳定性較小的元素使碳化物的化学稳定性降低，而稳定性大的則使之增高。

对于碳化物的化学性質及电化学性質研究尙少。应当慎重地对待为数不多的已出版的資料，因为其中所記載的大部分是合成碳化物的性質，沒有考虑到它們的粉碎度以及制造方法的。

合成的碳化物与从鋼中析出的碳化物不同。其性能的差异是由于分散度不同以及化学組成不同而引起的，因为合成的碳化物大部分是沒有加入合金元素的，而从合金中析出的碳化物則是加有許多合金元素的。

天然的或者是合成的碳化物种类很多，但其中只有較少一部分能在鉄碳合金中或者鋼中找到。某些合金元素能在特殊合成条件下形成碳化物但不能在鋼中生成碳化物：如，鎳、鈷、錳、硅及硼的碳化物在鋼中不會遇見過。

Ni_3C ， Co_3C ， Mn_3C 的不出現可能是由于这些碳化物对热处理不稳定，当它們被加热到超过 300°C 时即行分解。碳化硅和碳化硼既对热处理很稳定，对化学作用也很稳定，但它們在鋼中不生成，因为生成它們必須在很高的溫度下，而这种溫度是热处理及冶煉时都不采用的。也可能是与氧的亲合力强，以及这些元

素在鋼中的濃度很小而在鐵中的溶解度很大以致妨礙了它們的生成。

在鋼中最常見到的碳化物按結晶化學組織可分為下列幾組：

1. 滲碳體型的碳化物，正斜方晶格，相應組成是 $(\text{Fe}, \text{Me})_3\text{C}$ ，其中 Me——鉻、錳、鉬及其他善于溶在滲碳體中的元素。

2. 間隙相 (Фазы внедрения)：

a) MeC 型碳化物，立方晶格，其中 Me——鉍、鈦、鈮、鎢。

б) MeC 及 Me_2C 型碳化物，六方晶格，其中 Me——鉬、鎢。

3. 有立方晶格的 Me_{23}C_6 型碳化物：

a) 立方晶格的碳化鉻及其衍生物，其衍生物的通式為 $(\text{Cr}, \text{Me})_{23}\text{C}_6$ 其中 Me——鐵、錳、鉬、鈮、鎢、鎳。

б) $\text{Fe}_{21}(\text{Mo}, \text{W})_2\text{C}_6$ 型立方晶格的碳化鉬 (鎢)。

4. 三角晶系碳化鉻 $(\text{Cr}, \text{Me})_7\text{C}_3$ ，其中 Me——鐵、錳、鉬、鈮、鎢、鎳。

5. 通式為 Me_6C 的碳化物： $\text{Me}^1\text{Me}_2^2\text{C}$ 型及 $\text{Me}_4^1\text{Me}_2^2\text{C}$ 型，其中 Me^1 ——鐵、鈷、鎳； Me^2 ——鎢、鉬、鉻、鈮。

Me_3C 型碳化物

滲碳體的結晶有複雜的正斜方晶格，晶格參數 a —— $4.514 \text{ \AA}$ ；
 b —— $5.079 \text{ \AA}$ ； c —— $6.730 \text{ \AA}$ 。熔點—— 1650°C ；密度—— 7.67 克/厘米^3 。

滲碳體是碳鋼及低合金鋼中最重要的相。它在淬火鋼回火時馬氏體分解的第一階段出現或是在恒溫轉變時奧氏體分解的第一階段出現。但是也有假定認為，固溶體分解時在第一階段所產生的碳化鐵在成分上及組織上與滲碳體有所不同。

衛菲爾 (Вефер) 和涅齊爾 (Незер) 曾用磁場作用於碳化鐵的懸浮溶液，企圖得到不同成分的碳化鐵。用這種方法處理過的碳化物沉淀的化學成分是与鋼的回火溫度有關。低於 300°C 回

火時曾得到了 FeC ，在 $300^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 之間得到 Fe_2C ，而在 700°C 得到 Fe_3C 。X-光分析沒有找到新相，但在每一分析部分都找到滲碳體。

阿尔布卓夫 (М. П. Арбузов) 和庫爾就莫夫 (Г. В. Курдюмов) 用 X-光對單晶體所作的分析試驗指出，在低於 300°C 回火時發現有新的碳化物相。庫爾就莫夫用分子式 Fe_2C 表示之，並假定它的組成與滲碳體不同。阿尔布卓夫最近作了結論，認為在低溫回火析出的相所產生的干涉圖是符合於滲碳體的變形晶格。

巴加却夫 (И. Н. Богачев) 和彼爾苗可夫 (В. Г. Пермяков) 根據回火鋼的磁性測量，認為在低溫回火時有特殊的碳化物存在，其組成與滲碳體不同。磁性測量所得類似的結論都是基於一個假想：認為相的磁性與它的分散度無關。

得約克 (Джек) 用 X-光結構分析證明，低溫碳化物的晶格與鐵的氮化物的晶格相似（六方的）而且定名為 ϵ -碳化物。得約克假定 ϵ -碳化物的組成與 Fe_3C 近似。果爾里赫 (Герлиха) 與加辛 (Госсен) 的研究証實了得約克的資料。列依門特 (Леймонт)，阿威爾巴赫 (Авербах) 及可恩 (Коэн) 都同樣地認為特殊的低溫碳化物的存在是有可能的。

克留乞可 (Ю. А. Клячко) 與沙皮羅 (М. М. Шапиро) 根據低溫回火鋼所得的碳化物的化學性質的研究作出結論認為，低溫碳化物的組成是 Fe_3C_2 。但是用不同含碳量的碳鋼在 $200 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 之間回火後析出的碳化物所作酸性水解實驗證明在所有回火溫度下只得出同樣的碳化物，它的組成相當於 Fe_3C 。

在低合金鋼中滲碳體總是先於特殊碳化物而析出。滲碳體在回火的第一階段析出是由於它的結晶特性，同時因為碳擴散的速度比那些只是在高溫下才開始運動的合金元素的擴散速度要快得多。因此生成滲碳體所必要的碳原子與鐵原子的接觸比生成特殊碳化物所必要的原子組的出現要快一些。

某些研究工作者認為在奧氏體中有與滲碳體組織相近的原子

組合物。滲碳體的晶格構造使 γ -相原子有可能重新排列而成為滲碳體的正斜方晶格。因此在奧氏體等溫轉變時滲碳體很容易從 γ -相生成。

滲碳體的微粒可能是片狀，也可能是球狀（見圖3，4）。微粒的形狀影響到它們的化學活性。片狀滲碳體的表面比球狀滲碳體的較展開，以致對化學試劑不太穩定。分散度也有同樣的影響。

微粒的大小和形狀與 α -或者 γ -固溶體分解時滲碳體析出的速度有關，而析出速度本身又與合金冶煉法及熱處理的規範有關。阿爾布卓夫曾經確定過滲碳體微粒尺寸的大小。鉻、鈷、鎢、鉬的合金鋼低於 350°C 回火時所析出的滲碳體晶粒有同樣的尺寸，也就是說晶粒的大小的生長在第一階段時與所加合金元素無關。存在這些元素時碳化物凝聚在較高的溫度開始，這溫度要看所加的合金元素而定。合金元素的阻礙作用與溶有這些元素的碳化物晶格的原子鍵的緊密度有關。碳化物結晶的形狀也與合金元素的性質有關係。

滲碳體能溶解相當數量的錳、鉻、鉬，實際上不溶解鈦、鈮、鉭（表1）。

滲碳體的化學性質比其他的碳化物研究得較詳細。根據旦莫夫的数据碳化鐵的電位比金屬鐵高0.032伏，但根據特那威爾斯和季波尼達的測量碳化鐵與 α -鐵的電位差在中性介質中達到0.230伏。

克留乞可的研究証實了這些結果。相與相之間的相對電位是根據電化學反應進行的條件而變化。在加上外電流時 α -鐵與滲碳體的電位就靠近。在非常小的電流密度時發現最大的電位差，而在很高的電流密度時電位差很小，這時電流密度高到可以使碳化物與金屬鐵同時溶解。因之在低的電流密度下使鐵的碳化物與金屬分離是合理的。

用酸溶解合金或鋼可以分離出凝聚的滲碳體。這種相的分離

表1 元素在鋼的碳化物中的溶解度

碳 化 物	元素	元 素 的 溶 解 度 %	
		X-光分析数据	化学分析数据
渗碳体 Me_3C	Mn	无 限	—
	Cr	≥ 23	≥ 25
	Mo	≥ 1	≥ 13
	W	≥ 0.5	—
	V	0.1	≥ 3
	Ti	0.01	不 溶 解
三角形碳化铬 Me_7C_3	Fe	≥ 50	≥ 66
立方形碳化铬 Me_{22}C_6	Fe	≥ 35	≥ 40
碳化钒 VC	Cr	≥ 25	≥ 30
	Mo	≥ 50	50
	W	≥ 50	50
	Fe	—	不 溶 解
	Cr	≥ 5	6
碳化钛	Mo	大量溶解	—
	W		—
	Fe		不 溶 解
碳化钨	Fe	不 溶 解	不 溶 解
	Mo	大量溶解(无一定的数据)	大量溶解(无一定的数据)
	W		
	V		
	Cr	不 溶 解	不 溶 解

方法可能引起渗碳体的分解。渗碳体在强酸作用下分解放出甲烷和氢气:



在弱酸作用下随反应进行放出游离(无定形)碳:



溶液中有大量的二价铁促使第二反应的进行。

碳化铁的化学活性与温度有密切的关系。如在室温条件下凝聚的渗碳体很少溶解在稀盐酸中,但加热到 60°C 则全部分解于

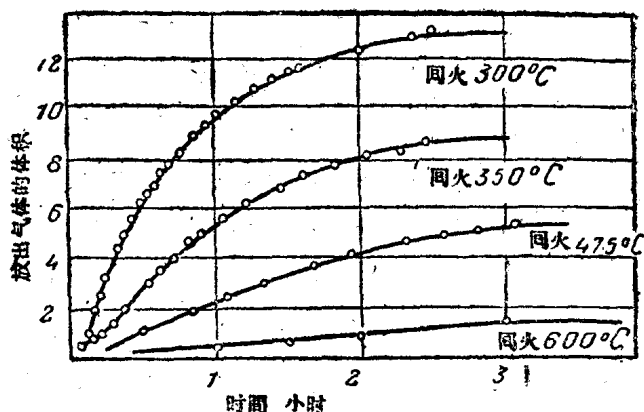


圖7 分散度对于在0.1N. HCl 溶液中的碳化鉄分解速度的影响。

該試劑中。分散度对碳化鉄在0.1N. HCl 溶液中分解速度的影响表明如圖7。此試驗采用Y8号鋼試样，在800°C淬火，在300~600°C之間各种溫度下回火一小时。碳化物是在氯化鉄和檸檬酸的溶液中（阳極溶解法）两小时內析出的。取得的碳化物沉淀用水从試样上冲洗下来，以傾析法用水洗三次再加入100毫升0.1N. HCl，析出的气体收集于刻度試管中并按时測量其数量。

試驗最后測定溶液中的鉄含量及沉淀中的鉄含量。根据鉄的总含量求出取作試驗的碳化鉄試样的重量。再根据該試样中含鉄量求出分解一半試样所产生的气体的体积[●]，然后依气体体积与試驗時間的关系曲綫找出半分解的时间— T （表2）。

T 值的大小說明碳化物的稳定性。它与参与分解的沉淀数量无关。这些数据說明，低溫回火試样中取得的高度分散的碳化物的分解速度数十倍大于凝聚碳化物的分解速度。

有还原剂时用酸使碳化鉄分解的反应按另一方式进行，所产生的气体很少，有时完全不放出气体。有氯化亞錫存在时碳化物的分解数量降低1/2到2/3。在酸性介質中氧化剂，如过氧化氢，很快地使渗碳体分解。在中性介質中渗碳体对氧化剂則較穩定。

● 按第一式計算。

表2 渗碳体在 0.1N. HCl 中的分解速度

950°C 淬火后回火温度 °C	试样中铁的含量 (毫克)	试验温度 °C	试样分解一半的时间 小时, 一分
600°C—1 小时	73.4	22	52 小时
	55.3	21	大于 50 小时
	66.2	21	大于 50 小时
475°C—1 小时	56.9	19	14 小时
	64.9	20	13 小时 15 分
	65.3	19	11 小时
350°C—1 小时	81.8	19	2 小时 40 分
	62.5	20	2 小时 30 分
	93.0	20	2 小时 30 分
300°C—1 小时	76.7	22	1 小时

锰熔合在渗碳体中使碳化物的化学活性增大。特别是对氧化剂的感度增强。如潮湿的富锰碳化物很快地在空气中被氧化;同时由黑色变成褐色。在酸中的分解速度也加快了,并且第二种反应开始占有优势。

熔合有铬的渗碳体对于稀酸较稳定,容易被氧化剂所钝化,也就是具有碳化铬的某些性质。

研究钢中碳和铁的化合物的最早的一些试验中有皮尔曼 (Бергман) 的试验。他曾用酸来分解钢而得到渗碳体的夹杂物。

在上一世纪的 20~40 年代中卡尔斯金 (Карстен) 的试验曾很有名望。卡尔斯金把钢溶在酸中, 离取了碳化铁, 而且研究了它的性质。但他没有确定碳化铁的化学特性。1878 年碳化铁的化学成分初次被苗列尔 (Мюллер) 确定, 他把钢溶在稀硫酸中并从退火钢中得到了渗碳体。1883 年阿白尔 (Абелль) 及吉令克 (Диринг) 也同时各自地完成了这一工作。他们用铬硫酸分离出了渗碳体。

1885 年出版了阿斯莫特 (Осмонд) 及威尔 (Вер) 的作品, 他们首先采用了阳极溶解钢样的方法, 并企图确定渗碳体在钢中的含量。这个方法是由威依尼 (Вейль) 借用来的, 他在 1861 年就提議用电解方法来确定退火钢中的碳量。所采用的电解溶液是 20% HCl。后来到 1894 年电解离取碳化铁的方法被阿尔罗尼特 (Арнольд) 及利特 (Рид) 采用。他们用 3% 的

HCl 作电解液。在这同时期牟阿薩恩也作了許多工作，他用酸溶解鋼或用电解法，得到許多碳化物的标本，并且研究了它們的性質。

1897年米利烏斯（Милиус），法尔斯切爾（Форстер）及碩恩（Шёне）最先有系統地研究了碳化鐵的性質以及离取的条件。他們用稀酸溶解鋼屑，使試剂与空气隔离，測定退火鋼中碳化鐵的含量。他們用硫酸鋅的中性电解液阳極溶解鋼以圖取得碳化鐵的試驗沒有成功，但化学方法，即用酸溶解鋼的方法采用得較好。

馬烏列爾（Маурер）与哈爾特門（Хартман）在1924年改善了米利烏斯，法尔斯切爾及碩恩的方法，作了許多方法的比較，而且指出，只有用特殊的可以得到滲碳体熱处理方法的鋼才能采用化学方法測定其中碳化鐵的含量。在其他条件下他們建議采用阿尔罗尼特及利特的电解法，它比較化学方法和緩些，同时他們也預告在电解時碳化鐵有分解的可能。

威菲爾和溫齊爾（1934年）在中性的飽和氯化鐵的电解液中用阳極溶解法从各种不同回火溫度的鋼樣中离取了碳化鐵。古得列莫恩（Гудремон），克林蓋爾（Клингер）及布那什乞克（Блашчик）（1941年）为了研究不同含碳量退火鋼中碳化鐵的化学成分，作了許多离取碳化鐵方面的工作。他們指出無論含碳量多少，在退火鋼中只有一种碳化鐵——滲碳体 Fe_3C 。

1945年在基什金（С. Т. Кишкин）的實驗室中为了从各种分散度的鋼中离取碳化鐵提出了一个方法，這方法的原理是在急劇冷却下在氯化物的弱酸溶液中用电解法溶解鋼樣。

MeC 及 Me_2C 型碳化物

在間隙相中金屬原子組成立方的或者六方的晶格，而碳處置在八面体的空腔中間。這些相具有金屬性質，因为碳的插入本質上沒有改变金屬原子的相互連系的性質。因此固定在晶格中的所有原子很容易放出价电子而生成电子气。由此而产生好的导电性、导热性及其他金屬性質。在这些相中原子連系的緊密度表現在高熔点及高硬度方面。

为了組成这种間隙相金屬原子与碳原子的半徑必須有一定的比例。在这种情况下碳原子半徑与金屬原子半徑的比应等于或小于0.59。間隙相常常在缺少碳的情况下結晶而生成 Me_4C_3 ， Me_2C