

腐蚀金属学及耐腐蚀金属材料

FUSHI JINSHUXUE
JI NAIFUSHI
JINSHU CAILIAO

徐坚 戴新民 夏再筑编写

浙江科学出版社



腐蚀金属学及耐腐蚀金属材料

徐 坚 夏再筑 戴新民 编

徐 坚 主编

浙江科学技术出版社

1981年8月

责任编辑：骆 健
封面设计：潘孝忠

腐蚀金属学及耐腐蚀金属材料

徐 坚、夏再筑、戴新民编

徐 坚主编

*

浙江科学技术出版社出版

浙江新华印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

开本187×1092 1/16 印张：18 字数：420,000

1981年10月第 一 版

1981年10月第一次印刷

印数：1—4,000

统一书号：15221·14

定 价： 2.05 元

内 容 提 要

本书包括腐蚀金属学和耐腐蚀金属材料两部分。前八章分析了合金的成分、相结构以及内部组织转变规律（特别是与生产密切相关的冷加工和焊接时的转变规律）对材料腐蚀性能的影响，并且结合讨论了晶间腐蚀、应力腐蚀破裂、氢损伤和腐蚀疲劳等。为了培养分析现场事故的能力，专列“断口分析”一章。后六章为材料部分，应用上述基本理论对各种金属材料的耐腐蚀性能、特点和使用范围等作了全面介绍，重点放在不锈钢。有关章节均结合国内外的典型材料，进行举例分析。对实际生产中的选材原则进行了讨论，对选材图进行了介绍。

本书可作为高等学校化工类腐蚀与防护专业的专业课——腐蚀金属学及耐腐蚀金属材料的主要教学参考书或试用教材。也可作为高等学校化工、材料、冶金、机械方面有关专业开设腐蚀课程的参考书，并可供有关的工程技术人员和科研、设计工作者参考。

序 言

《腐蚀金属学及耐腐蚀金属材料》是高等化工院校防腐专业的一门专业课，这门专业课是在学完金属学及热处理课程并掌握一定腐蚀原理知识基础上开设的。

金属腐蚀过程是环境和金属相互作用的结果。同一种金属材料在不同环境中，可以表现出不同的腐蚀行为。同样，在同一环境中，不仅不同成分的材料表现出不同的腐蚀性能，就是同一种材料，在组织状态和加工状态不同时，也会表现出不同的腐蚀性能。这就说明金属材料的腐蚀性能很大程度上是由材料的内在因素——冶金学因素所决定的。本书在国内化工类院校防腐专业有关课程教学实践基础上，总结了国内外近年来的进展。前八章阐述了金属和合金的化学成分、内部构造、加工工艺过程和腐蚀性能之间的关系，以及如何利用金属内部的组织转变规律等来改善金属材料的耐腐蚀性能，并且结合几种特殊的局部腐蚀，如晶间腐蚀、应力腐蚀破裂、氢损伤和腐蚀疲劳等进行了深入的讨论，这部分称为腐蚀金属学。后六章为耐腐蚀金属材料部分。第九章至第十二章分别讨论钢铁、低合金钢、不锈钢、耐热钢和有色金属的特点、耐腐蚀性能和使用范围，重点放在不锈钢。第十三章金属保护层简要讨论了渗镀、喷镀和衬里等的防腐机理、加工原理和应用范围。最后一章讨论耐腐蚀材料的选用问题。

本书编写大纲是在1979年1月召开的高等化工院校防腐专业教材天津会议上拟订的。参加拟订的单位有北京化工学院、天津大学、南京化工学院、华东化工学院、华东纺织工学院、浙江工学院和华南工学院。

序言、第一章至第八章由浙江工学院徐坚编写；第九、十两章由南京化工学院夏再筑编写；第十一章至第十四章由北京化工学院戴新民编写。主编徐坚。

天津大学师明泽副教授、华东化工学院于岗和化工部兰州化机院黄峻等三同志组成审稿组。师明泽副教授担任主审。

参加本书审定稿会议的除上述编、审者外，还有北京化工学院、天津大学、华东化工学院、浙江工学院以及浙江科技出版社的有关同志。

编写过程中，曾得到有关单位和同志的大力支持，并提供许多资料。在此，谨向给予我们热情帮助的单位 and 同志表示衷心的感谢！

鉴于本书初编，尤其是腐蚀金属学问题涉及学科领域较广，从章节设置到内容安排，均属探讨中的课题，限于编者水平，加上时间仓促，缺点错误肯定不少，请广大读者批评指正。

编 者

1980年12月

目 录

序 言

第一章 合金中的相与耐蚀性能	(1)
§ 1—1 合金中的相	(1)
一、固溶体的特点和类型	(2)
二、金属化合物的特点和类型	(4)
§ 1—2 固溶体型二元合金的电极电位	(6)
§ 1—3 规则晶格合金的腐蚀性能	(9)
一、塔曼(Tammann)定律	(9)
二、有序固溶体的电极电位	(11)
三、金属化合物的电极电位	(11)
§ 1—4 用合金化方法提高金属材料的耐蚀性	(12)
一、降低阳极相活性	(12)
二、降低阴极相活性	(15)
三、合金表面形成保护膜	(17)
参考文献	(18)
第二章 金属变形对腐蚀性能的影响	(19)
§ 2—1 塑性变形的模型——位错	(19)
一、位错的类型	(19)
二、应力场与应变能	(20)
三、位错的运动与增殖	(21)
四、位错的塞积	(23)
五、堆垛层错	(24)
§ 2—2 位错对合金腐蚀性能的影响	(25)
一、腐蚀孔的成核	(25)
二、腐蚀孔的长大	(27)
§ 2—3 机械化学效应	(27)
§ 2—4 弹性变形对金属电化学性能的影响	(28)
一、弹性变形所引起电极电位的变化	(28)
二、弹性变形所引起电流密度的变化	(28)
§ 2—5 塑性变形对金属电化学性质的影响	(30)
一、塑性变形对电极电位的影响	(30)
二、塑性变形对阳极电流密度的影响	(31)
参考文献	(35)
第三章 金属的晶间腐蚀	(36)
§ 3—1 产生晶间腐蚀的条件	(36)

一、晶界的物理化学特性	(36)
二、电化学因素	(37)
§ 3—2 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀	(38)
一、晶间腐蚀的特征和机理	(38)
二、影响因素	(39)
§ 3—3 奥氏体不锈钢晶间腐蚀的防止方法	(45)
一、降低钢中含碳量	(45)
二、添加稳定碳化物元素	(45)
三、固溶处理	(46)
四、预先冷加工硬化	(46)
五、改变化学成分形成双相钢	(46)
§ 3—4 因 σ 相引起的晶间腐蚀	(47)
§ 3—5 铁素体不锈钢的晶间腐蚀	(48)
§ 3—6 其他合金的晶间腐蚀	(49)
一、铝及铝合金	(49)
二、镍合金	(49)
§ 3—7 晶间腐蚀试验	(50)
一、原理	(50)
二、方法	(50)
参考文献	(52)
第四章 应力腐蚀破裂	(53)
§ 4—1 金属应力腐蚀破裂的特征	(53)
一、金属	(53)
二、应力	(53)
三、腐蚀	(54)
四、破裂	(54)
§ 4—2 碳钢及低合金钢的应力腐蚀破裂	(57)
一、苛性碱溶液	(57)
二、液氨	(58)
三、硫化物	(59)
§ 4—3 不锈钢的应力腐蚀破裂	(61)
一、氯化物	(62)
二、碱溶液	(66)
三、连多硫酸($H_2S_xO_6$)	(68)
§ 4—4 应力腐蚀破裂的机理	(69)
一、机械化学效应理论	(69)
二、闭塞电池腐蚀理论	(70)
三、表面膜破裂理论	(71)
四、氢脆理论	(72)
参考文献	(74)

第五章 金属的氢损伤

— 氢脆与氢腐蚀	(75)
§ 5—1 氢脆的特征	(75)
一、延迟破坏	(75)
二、含氢量的影响	(75)
三、温度的影响	(76)
四、材料强度的影响	(76)
五、应变速率	(77)
§ 5—2 氢脆的机理	(77)
一、表面吸附氢降低金属表面能理论	(77)
二、氢与位错的相互作用理论	(78)
§ 5—3 氢脆的防止	(79)
一、合金化	(79)
二、热处理	(80)
三、控制环境	(80)
§ 5—4 钢的氢腐蚀	(81)
一、氢腐蚀对钢组织和性能的影响	(81)
二、氢腐蚀的机理	(81)
三、氢腐蚀的影响因素	(83)
参考文献	(86)
第六章 腐蚀疲劳	(87)
§ 6—1 腐蚀疲劳的特征	(87)
一、表观疲劳极限	(87)
二、腐蚀环境不是特定的	(87)
三、裂纹的形态	(88)
四、环境因素的影响	(88)
五、载荷性质的影响	(89)
§ 6—2 水溶液中的腐蚀疲劳机理	(90)
§ 6—3 腐蚀疲劳的防止措施	(91)
一、阴极保护	(91)
二、表面保护层	(92)
三、加缓蚀剂	(92)
四、表面处理	(92)
参考文献	(92)
第七章 焊接对腐蚀性能的影响	(93)
§ 7—1 焊接表面缺陷对腐蚀的影响	(93)
§ 7—2 焊接对碳钢组织的影响	(94)
一、焊缝金属的组织	(94)
二、热影响区的组织	(95)

§ 7—3	焊接对不锈钢组织的影响	(96)
一、	对铁素体不锈钢组织的影响	(96)
二、	奥氏体不锈钢的焊接裂纹	(97)
§ 7—4	焊缝及热影响区的电极电位	(98)
§ 7—5	焊接对不锈钢晶间腐蚀的影响	(98)
一、	焊接对奥氏体不锈钢晶间腐蚀性能的影响	(99)
二、	焊接对铁素体不锈钢晶间腐蚀性能的影响	(100)
§ 7—6	焊接对应力腐蚀破裂性能的影响	(101)
一、	焊接残余应力的影响	(101)
二、	焊接组织的影响	(102)
三、	解决方法	(103)
§ 7—7	焊接对氢脆性能的影响	(105)
一、	产生氢脆的条件	(105)
二、	焊接产生氢脆的防止方法	(106)
§ 7—8	不同介质中各种材料的焊接	(107)
一、	在水溶液和含空气的近似中性浸蚀介质中碳钢的焊接	(107)
二、	在中性和酸性腐蚀介质中不锈钢的焊接	(108)
	参考文献	(109)
第八章	断口分析	(110)
§ 8—1	断裂的分类及断口分析方法	(110)
一、	断裂的分类	(110)
二、	断口分析方法	(111)
三、	断口分析的特点	(112)
§ 8—2	断口的选择与保存	(112)
一、	断口的选择	(112)
二、	断口的清洗与保存	(113)
§ 8—3	断口的宏观形貌分析	(114)
一、	塑性断口	(114)
二、	脆性断口	(115)
三、	疲劳断口	(116)
§ 8—4	断口的微观形貌分析	(117)
一、	塑性断口	(118)
二、	脆性断口	(120)
三、	疲劳断口	(122)
§ 8—5	几种局部腐蚀破坏断口的特征	(123)
一、	应力腐蚀破裂断口的特征	(123)
二、	氢脆断口的特征	(124)
三、	腐蚀疲劳断口的特征	(125)
	参考文献	(125)

第九章 铁碳合金和耐蚀低合金钢	(126)
§ 9—1 铁碳合金的腐蚀行为	(126)
一、组织对腐蚀的影响	(126)
二、化学成分对腐蚀的影响	(128)
三、在各种介质中的腐蚀行为	(129)
四、石油化工常用碳素钢	(132)
§ 9—2 铸铁和耐蚀合金铸铁	(134)
一、铸铁的腐蚀性能及应用	(134)
二、耐蚀合金铸铁	(134)
§ 9—3 耐蚀低合金钢	(140)
一、合金元素在耐蚀低合金钢中的作用	(140)
二、耐蚀低合金钢	(142)
参考文献	(153)
第十章 不锈耐酸钢	(154)
§ 10—1 合金元素对不锈钢组织和性能的影响	(154)
一、不锈钢组织图	(154)
二、不锈钢中合金元素的主要作用	(156)
§ 10—2 我国不锈钢钢号、分类及发展概况	(159)
§ 10—3 马氏体和铁素体不锈钢	(165)
一、铁—铬合金状态图及碳对铁—铬合金组织的影响	(165)
二、马氏体不锈钢	(167)
三、铁素体不锈钢	(170)
四、高纯铁素体不锈钢	(173)
§ 10—4 奥氏体不锈钢	(174)
一、奥氏体不锈钢组织与状态图	(174)
二、奥氏体不锈钢性能	(176)
三、避免奥氏体不锈钢晶间腐蚀的热处理	(178)
四、奥氏体不锈钢热处理	(179)
§ 10—5 耐应力腐蚀不锈钢	(180)
一、铁素体型耐应力腐蚀不锈钢	(180)
二、奥氏体型耐应力腐蚀不锈钢	(180)
§ 10—6 其他类型不锈钢	(183)
一、节镍耐酸钢	(183)
二、铁素体—奥氏体双相不锈钢	(184)
三、沉淀硬化型不锈钢	(186)
参考文献	(190)
第十一章 耐热钢和耐热合金	(191)
§ 11—1 耐热钢的特性	(191)
一、热强性能	(191)

二、高温抗氧化性	(197)
§ 11—2 耐热钢和耐热合金的特性及应用	(199)
一、耐热钢	(199)
二、耐热合金	(204)
三、石油化工生产中常用的不锈耐热钢	(205)
参考文献	(208)
第十二章 有色金属	(209)
§ 12—1 铝及其合金	(209)
一、铝的性能	(209)
二、铝的耐腐蚀性能	(210)
三、铝的应用	(212)
四、铝合金	(212)
§ 12—2 钛及其合金	(215)
一、钛的性能	(215)
二、钛的耐腐蚀性能	(216)
三、影响钛腐蚀的因素及钛的应用	(219)
四、钛合金	(219)
§ 12—3 铜及其合金	(221)
一、铜的性能	(221)
二、铜的耐腐蚀性能	(222)
三、铜合金	(223)
§ 12—4 镍及其合金	(226)
一、镍的性能	(226)
二、镍合金	(227)
§ 12—5 钽、锆、铌	(228)
一、钽	(228)
二、锆	(230)
三、铌	(231)
参考文献	(232)
第十三章 金属保护层	(233)
§ 13—1 渗镀金属保护层	(233)
一、渗镀方法的分类	(233)
二、渗铝	(235)
三、渗铬	(237)
四、几种渗镀层	(239)
五、渗层的形成机理	(240)
§ 13—2 金属喷镀保护层	(241)
一、概况	(241)
二、金属喷镀工艺原理	(242)

三、金属喷镀层的质量要求及检查方法	(243)
§ 13—3 金属衬里	(244)
一、衬铅和搪铅	(244)
二、不锈钢衬里与不锈钢复合钢板	(245)
三、衬铝设备	(249)
参考文献	(250)
第十四章 耐腐蚀材料的选用	(251)
§ 14—1 耐蚀材料的选用原则	(251)
一、设备的工作条件	(251)
二、材料的性能	(252)
§ 14—2 石油化工常用介质的选材及腐蚀图	(252)
一、硝酸的选材及腐蚀图	(252)
二、硫酸的选材及腐蚀图	(255)
三、盐酸的选材及腐蚀图	(260)
四、磷酸的选材及腐蚀图	(262)
五、醋酸的选材及腐蚀图	(263)
六、氢氟酸的选材及腐蚀图	(267)
七、甲酸(蚁酸)腐蚀图	(268)
八、混酸选材图	(269)
九、氢氧化钠的选材及腐蚀图	(270)
十、一氧化碳选材图	(272)
§ 14—3 电位(E)—pH图	(272)
一、电位(E)—pH图	(273)
二、电位(E)—pH图在金属防腐蚀上的应用	(273)
三、应用电位(E)—pH图需注意的事项	(273)
四、技术上常用金属的电位(E)—pH图	(274)
参考文献	(276)

第一章 合金中的相与耐蚀性能

以一种金属为基体，用熔炼等方法使其他元素与之结合在一起，形成一种具有金属特性的新物质，称为合金。

合金在工业上得到广泛的应用。合金的性能包括它的腐蚀性能是合金本性（组织、成分、表面状态和化学性质等）的反映。本章讨论的是合金中的相与它的腐蚀性能的关系，也就是讨论合金化对金属的结构和性能（着重腐蚀性能）的影响。

§ 1—1 合金中的相

某种金属中加入另一种元素时，异类原子将要对金属原子在晶体结构中的位置进行调整，并使其结晶结构产生变化。合金具有何种结构，决定于这些元素间的相互作用和对整个体系内能的改变。合金元素对金属结构影响的规律如下：

1. 若两种元素的原子几乎没有什么区别，则晶格中某原子的相邻原子，不论是同种原子或者异类原子，在能量上也基本没有什么变化。这样两种元素组成合金时，可以很均匀地混合，成为无序固溶体。见图 1—1 (a)。

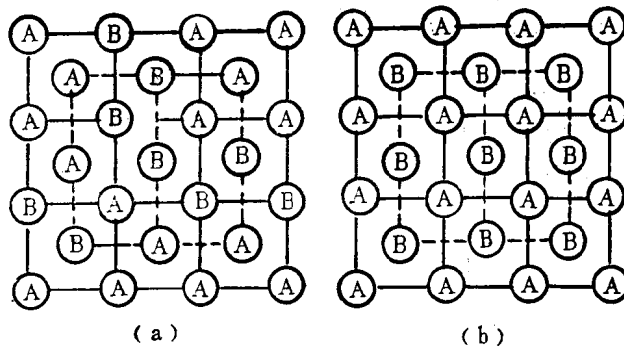


图 1—1 合金中的无序和有序结构

(a) 无序结构 (b) 有序结构

2. 若异类原子间互相吸引，这时基体元素原子在点阵中，有以异类原子为相邻原子的趋势，如图 1—1 (b)。当两者电化学性能相差很小时，则形成有序固溶体；如有相当大的差异，带有离子键的性质，则形成金属化合物；在极端情况下，加入第二元素为强负电性的非金属，如 S、O₂、Cl₂ 等，则形成如 FeCl₃、Al₂O₃、MnS 等一类真正化学化合物，不再具有金属的特征。

3. 若异类原子之间吸引力小于同种原子间的吸引力，则各自形成不同的晶体（相），仅以相界连接。某些晶粒富集这类原子，而另一些晶粒则富集另一类原子，形成了相的机械混合物。

综上所述，合金的基本相有：固溶体、金属化合物以及由不同相组成的机械混合物。

一、固溶体的特点和类型

第二组元的原子溶入基体金属中，这样形成的合金称为固溶体。它具有如下特点：

1. 固溶体的晶格类型仍保持作为基础的溶剂元素的晶格类型。

2. 固溶体成分可以在一定范围内连续地变化。溶质原子引起的只是固溶体晶格常数的变化。

3. 大多数固溶体中，溶剂和溶质原子在晶格中的分布，基本上是无序（混乱分布）的。但也有些如 Fe(Al)、Cu(Au) 一类固溶体，在高温时无序，低温下却是有序的。有序固溶体，显示了某种程度的金属化合物特征，因此此类固溶体的结构将在金属化合物中讨论。

4. 固溶体中，原子间的结合基本上是金属键。上述成分可在一定范围内变动，晶格中原子分布无序均与此有关。

固溶体根据其溶质原子半径相对于溶剂原子半径大小的关系，可构成如下几种：

溶质原子直径与溶剂原子直径相近，溶质原子取代溶剂原子，分布于原晶格的结点位置上。如图 1—2 (a)，称为置换固溶体。

某些溶质原子直径较小，溶解时，任意地填入溶剂金属晶格的间隙中，形成如图 1—2 (b) 的间隙固溶体。

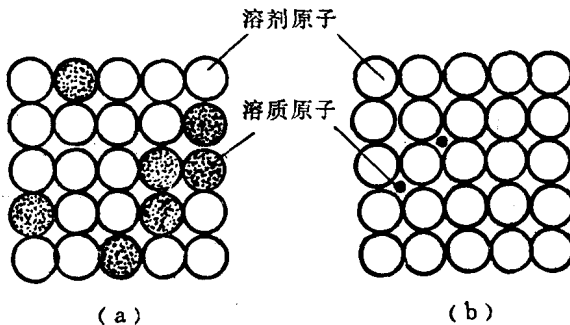


图 1—2 固溶体的两种类型

(a) 置换固溶体 (b) 间隙固溶体

1. 置换固溶体：

(1) 异种原子溶解所造成的晶格畸变：随溶质原子大小的不同可造成如图 1—3 的两种形式畸变。其中 (a) 表示溶质原子半径较溶剂原子半径大时的情况；(b) 表示溶质原子半径较溶剂原子半径小时的情形。这种畸变使金属的强度和电阻升高。

(2) 溶质原子在固溶体中的分布可以完全无序、部分有序或出现偏聚。如若出现偏聚，则可使固溶体的电阻升高，并引起大的强化。

(3) 溶质原子、溶剂原子与结构缺陷之间存在着相互作用，从而影响溶质和溶剂原子的分布。若溶质原子转移到结构缺陷附近能降低缺陷附近的畸变能量，则溶质原子就被吸引到缺陷附近；反之远离缺陷。前者称为内吸附，后者称为反内吸附。溶质原子被吸附到位错附近的现象称为“Cottrell 气氛”(如图 1—4 所示)。这种“气氛”形成后，妨碍了位错的移动，从而使固溶体强化。

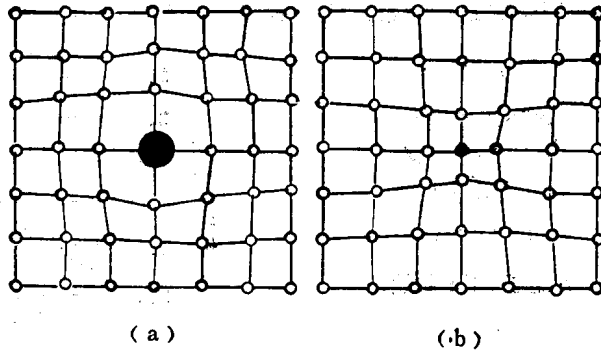


图 1—3 形成置换固溶体时结晶点阵的畸变

固溶体的硬度和强度，随固溶体中溶质元素浓度的增高而加大。这是由于第二元素的溶入及其浓度的增加，晶格畸变加大，使变形的滑移困难，必须增加外负荷，变形才能开始。溶质元素使固溶体硬度和强度提高的现象称为固溶强化。固溶强化是提高金属材料机械性能的重要方法之一。

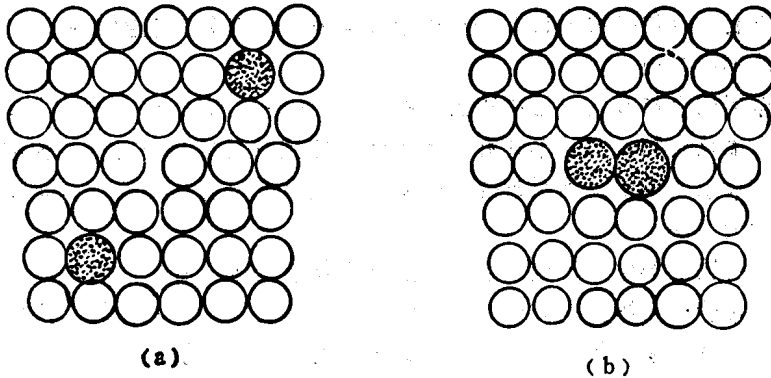


图 1—4 溶质原子在位错附近形成的“Cottrell 气氛”
 (a) 直径较大的溶质原子无序分布时位错附近的畸变
 (b) 溶质原子被吸引到位错下部畸变降低

2. 间隙固溶体: 过渡族金属和一些原子直径比较小的非金属元素, 如 H、B、C、N、O 等能形成间隙固溶体。这些元素原子半径均小于 1 Å。

元 素	H	B	C	N	O
原子半径 Å	0.46	0.97	0.77	0.21	0.60

当溶质与溶剂原子半径之比小于 0.59 时, 才有可能形成间隙固溶体。在等于或稍大于 0.59 情况下, 或者不形成, 或者形成, 没有任何固定的规律。

由于间隙固溶体只是溶质原子进入溶剂原子晶格中的空隙处, 因此它的晶格类型为溶剂金属的晶格类型, 同时, 溶质的溶解度是有限的。一般说来, 空隙的半径都比溶质原子半径小, 所以间隙固溶体的晶格常数随间隙原子浓度的增加总是增加, 而不会减少。图 1—5 表示由于碳原子溶入 γ -Fe 中, 引起原子间距离发生变化的情况。图 1—6

表示碳在 γ -Fe 中的固溶体的晶格常数，随含碳量增加而增大的情况。

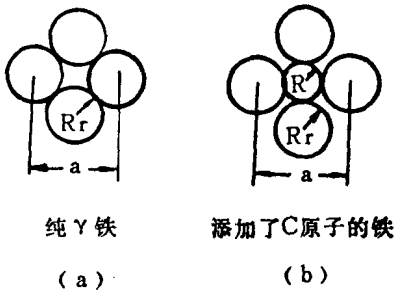


图 1—5 由于碳溶入 γ -Fe 而引起铁原子间距离的变化

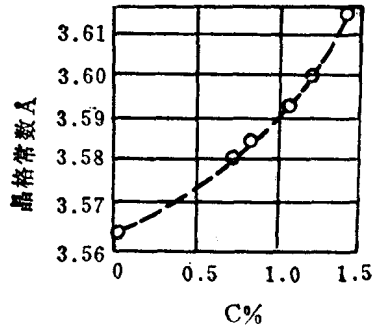


图 1—6 不同含碳量奥氏体的晶格常数

二、金属化合物的特点和类型

1. 金属化合物的特点:

(1) 金属化合物通常可以用一个化学式来表示。实际上它的成分既可固定不变，也可在某个范围内变动。

(2) 金属化合物有它自己独特的晶格类型，一般与组成元素的晶格类型不同。

(3) 金属化合物可以从不具有金属特性的相到具有很强金属特性的相。金属化合物的出现及其数量的变化，将引起合金性质的重大改变。通常使硬度、强度和磁矫顽力提高，韧性大大下降。

2. 金属化合物的类型: 比较重要的金属化合物有如下几种:

(1) 正常价化合物: 这类化合物，组元间的电学性质相差较大，电学性质是它们起作用的主导因素。组元之间的化合比例，符合于正常价的规律。随着组元之间电学性质差别的加大，化合物的稳定性增高。

正常价化合物具有突出的熔点和硬度，性质较脆。在工业 Al-Mg-Si 合金进行时效处理时，析出的 Mg_2Si 就属于正常价化合物。

(2) 电子化合物: 这类化合物的化学式并不符合化学价的要求，但却相应有一定的电子浓度值 ($C_E = 3/2$ 、 $21/13$ 和 $7/4$)，相应于每一电子浓度值均有一定的晶格类型相对应。电子浓度 C_E 为组成电子化合物的各元素的总价电子数与原子数之比。由于电子化合物的成分是在一个范围内变化的，电子浓度就带有一些近似性。

许多重要的工业合金如黄铜 (Cu-Zn)、青铜 (Cu-Sn)、铝青铜 (Cu-Al)、硅青铜 (Cu-Si) 等，均可遇到电子化合物。在 Cu-Zn 系内: $C_E = 3/2$ 时，出现具有体心立方的 $CuZn$ (β 相); $C_E = 21/13$ 时，为由 52 个原子组成晶胞的复杂立方晶格的 Cu_5Zn_8 (γ -相); 若 $C_E = 7/4$ 时，则出现具有密排六方晶格的 ϵ 相 ($CuZn_3$)。其他合金系中，在上述三种电子浓度附近，对应存在着同一种晶格类型。即 C_E 等于 $3/2$ 、 $21/13$ 和 $7/4$ 时，对应的晶格类型分别为体心立方、复杂立方和密排六方。

应当指出， $C_E = 3/2$ 的电子化合物，对应的晶格类型除上述体心立方外，尚有一种晶胞由 20 个原子组成的、呈复杂立方晶格的 β -Mn 结构。

(3) 间隙金属化合物 (间隙相): 间隙金属化合物是在过渡族金属与 H、N、

C、B等原子半径较小的元素之间形成的金属化合物。

实验数据表明：当溶质原子半径 r_x 和溶剂原子半径 r_M 之比 $\frac{r_x}{r_M} < 0.59$ 时，可能形成具有简单晶格的间隙化合物。这类化合物称为间隙相。 $\frac{r_x}{r_M} \geq 0.59$ 时，则形成复杂晶格的间隙化合物。

氢、氮 (H、N) 原子半径较小， $\frac{r_{H,N}}{r_M} < 0.59$ 。因此，所有过渡族金属的氢化物和氮化物，都是间隙相；

硼 (B) 原子半径较大，所有硼化物的 $\frac{r_B}{r_M} > 0.59$ ，它的晶格都是复杂的；

碳 (C) 原子半径介于上述两者之间、某些 $\frac{r_C}{r_M} < 0.59$ 为间隙相；另一些如 Fe_3C 、 $Mn_{12}C$ 、 Cr_7C_3 、 $Cr_{23}C_6$ ， $\frac{r_C}{r_M} > 0.59$ ($r_C = 0.77 \text{ \AA}$ ， $r_{Fe} = 1.27 \text{ \AA}$ ， $r_{Mn} = 1.30 \text{ \AA}$ ， $r_{Cr} = 1.28 \text{ \AA}$)，它们都是复杂晶格。

在间隙化合物中，小原子均处在金属原子的空隙中。

间隙相虽然含有50~60%的非金属原子，却具有明显的金属特性，如金属光泽和良好的导电性。间隙相一般均具有很高的硬度和熔点，它们是硬质合金及高温金属陶瓷材料的重要组成部分。

(4) 拉氏 (Laves) 相：当组元原子半径具有中等程度的差别 (约为20~30%) 时，形成具有 AB_2 化学式的拉氏相。

拉氏相结构的特点是原子排列紧密 (有高配位数)，每一个A原子 (大原子) 有12个B原子 (小原子) 作为近邻和4个A原子作为次近邻，总计配位数为16；每个B原子为6个B原子和6个A原子所环绕，配位数是12。这种相的平均配位数为13.33。

当奥氏体钢中含有的 Mo、W、Nb、Ti 等元素的浓度较高，而含碳量较低时，会出现拉氏相 $MoFe_2$ 、 WFe_2 、 $NbFe_2$ 和 $TiFe_2$ 等。例如 16Cr-25Ni-6Mo 型耐热钢中，在高温下使用时会析出 $MoFe_2$ ，引起钢的韧性降低。在高速钢中，有时形成 WFe_2 ，使红硬性变坏。

(5) σ 相：在一系列由过渡族金属所组成的合金里，如 Cr-Mn、V-Mn、Mo-Mn、Cr-Fe、V-Fe、Mo-Fe、W-Fe、Cr-Co、V-Co、W-Co、V-Ni、Ni-Cr-Mo 系均发现有 σ 相形成。

σ 相具有复杂正方结构 (β -u 结构)，晶胞内由30个原子组成 (图1-7)。

虽然不同合金中， σ 相出现的浓度范围各不相同，但它们都服从如下规律：最外面的 s 电子层和未被填满的 d 电子层 (对 FeCr 来说，为 3d 和 4s) 的电子总数与原子数的比值接近于 7。

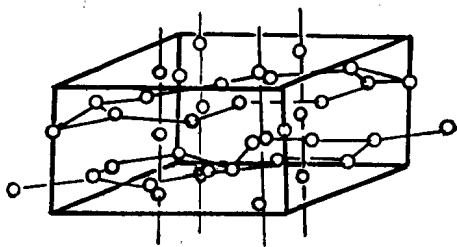


图1-7 σ 相的晶格结构

σ 相具有很高的硬度 ($R_c > 68$)，同时塑性很低。

在高铬的不锈钢中 σ 相是有害的第二相，它引起不锈钢的晶间腐蚀，同时使钢的冲