

内 容 提 要

本书从冷却原理出发,分析了淬火时的冷却过程,介绍了评定淬火介质冷却能力的方法,并对水溶性淬火介质、淬火油、等温和分级淬火介质作了全面介绍。作者总结了当前国内外在淬火介质研究方面取得的新成就,分别介绍了五种新的淬火介质的性能和特点,推荐了各种冷却设备的设计计算方法,为热处理工作者选择使用淬火介质、确定淬火方法和设计冷却设备提供了一定的依据。本书内容具体,结合生产实际,对工厂热处理车间的技术人员和直接从事热处理操作的、有一定实践经验的工人均有较大的实用参考价值。

淬 火 介 质

王 运 迪 编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

本书由上海发行所发行 无锡县人民印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 8.125 字数 177,000

1981 年 3 月第 1 版 1981 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—8,500

书号: 15110·2098 定价(科四): 0.77 元

前 言

工件在淬火过程中,经常会出现变形、开裂、金相组织不合格和硬度不符合要求等缺陷,其原因除了与钢材的成分、原始组织、工件尺寸和形状以及加热工艺规范等有关外,还与淬火介质和冷却规范选择不当有关。因此,正确选择和合理使用淬火介质、确定淬火方法,是保证和提高工件热处理质量的关键之一。

本书从生产实际出发,以钢的“C”曲线的形状和位置作为确定淬火方法和选择淬火介质的依据,根据工件在介质中冷却过程的特点,介绍了各种淬火介质的冷却特性,讨论了对各种淬火介质冷却能力的评定方法。为了使淬火介质保证特定的冷却条件,本书还介绍了各种冷却设备的设计计算方法。此外,结合近年来国内外在新淬火介质研制方面的成就,对各种新淬火介质在使用中的特点,本书也作了一定的介绍,并结合我国的热处理实践,列举了一些生产实例,供读者参考。

本书在定稿过程中,得到上海工业大学俞荷英同志不少帮助,在此表示感谢。

限于本人水平,在编写过程中不可避免地存在着不少缺点和错误,热诚地希望广大读者批评、指正。

王运迪 1980年4月

目 录

第一章 钢淬火时的冷却	1
第一节 C -曲线与理想的冷却曲线	1
第二节 淬火时的冷却过程	3
第三节 淬火冷却时的热过程	9
第四节 淬火冷却时工件中心温度的计算	10
第五节 淬火时冷却时间的计算	11
第二章 淬火介质冷却能力的评定	17
第一节 硬度评定法	17
第二节 冷却曲线或冷却特性曲线评定法	17
第三节 温升评定法	24
第四节 热丝评定法	25
第五节 以散热系数与试样冷却表面温度的关系曲线评定	25
第六节 以沸腾过程特性评定	28
第七节 强烈度表示法	29
第八节 激烈度评定法	30
第九节 相对移动对冷却性能的影响	32
第三章 水溶性淬火介质	33
第一节 无机盐水溶液	35
第二节 碱类水溶液	47
第三节 酸类水溶液	49
第四节 有机化合物水溶液	50
第五节 甘油水溶液	75
第六节 乳浊液与悬浮液	76
第七节 杂质的影响	79

第八节 水溶性淬火介质的老化与防止	80
第四章 淬火油	83
第一节 普通淬火油	87
第二节 高速淬火油	90
第三节 光亮淬火油	93
第四节 真空淬火油	100
第五节 等温分级淬火油	107
第六节 淬火油的老化	108
第五章 等温和分级淬火介质	113
第一节 金属浴	113
第二节 盐浴	115
第三节 碱浴	125
第四节 碱和盐的混合浴	129
第六章 几种新淬火介质	135
第一节 阴离子系聚皂水溶液	135
第二节 以“水”代油的“351”淬火剂	140
第三节 三硝水溶液	158
第四节 氯化钙水溶液	164
第五节 振荡假液化粒子	172
第七章 冷却方法	179
第一节 快冷范围的控制	179
第二节 超声波振动对冷却性能的影响	180
第三节 喷淋冷却	183
第四节 浸入方式	186
第八章 连续冷却转变图和相变	188
第一节 相变热对 CCT 曲线的影响	188
第二节 冷却速度变化对 CCT 曲线的影响	190
第三节 冷却速度变化时由 CCT 曲线推断相变的方法	192
第四节 孕育期的消耗	194

第五节 临界冷却速度	197
第六节 冷却速度两次变化时由 CCT 曲线推断相变的方法	199
第七节 冷却速度变化时由 CCT 曲线推断相变的实例	201
第九章 淬火槽	209
第一节 淬火槽的基本结构	209
第二节 淬火槽的设计计算	212
第三节 淬火介质冷却器	220
第四节 淬火槽冷却能力的评定	228
第十章 淬火介质的未来	232
第一节 冷却速度和机械性能	232
第二节 冷却曲线新评	233
第三节 淬火介质的未来	236
附录	238
(一) 目前淬火介质的选择	238
(二) 粘度的定义和单位	241
(三) 压力单位的换算	246
(四) 波美度和比重的换算	247
参考文献	248

第一章 钢淬火时的冷却

第一节 C-曲线与理想的冷却曲线

钢的过冷奥氏体等温转变图(即 TTT 图, 或 C -曲线、 S -曲线)和连续冷却转变图(即 CCT 图), 分别反映了奥氏体化后的钢在等温冷却和连续冷却条件下的相变规律, 是制定热处理工艺的重要依据, 也是选择钢材、研制新钢种和分析生产问题时的重要参考资料。但是, 由于 C -曲线比连续冷却转变曲线容易测定, 而且目前研究得也较全面, 因此在实际生产中多用 C -曲线来分析连续冷却转变的问题。

淬火通常是指将钢加热到相变温度以上, 经保温后快速冷却, 使钢获得马氏体组织的操作。在淬火过程中, 为避免奥氏体在 A_1 点以下较高温度时发生分解, 于过冷奥氏体的低稳定区, 淬火冷却速度必须大于临界冷却速度 V_k (即获得全部马氏体组织所需的最低冷却速度)。临界冷却速度可以近似地根据 C -曲线估计出来, 如图 1 所示。由于临界冷却速度的大小与 C -曲线有密切关系, 因此, 凡影响 C -曲线的形状和位置的因素, 都将改变 V_k 值。研究表明, 影响 C -曲线的因素很多, 但以奥氏体的化学成分对它的影响最大。加入于钢中的合金元素(除钴外), 若加热时溶入奥氏体中, 则会推迟过冷奥氏体的分解, 也就是使 C -曲线右移, 从而降低钢的临界冷却速度。

又如, 单液淬火(图 1 中 a)由于冷却剧烈, 往往造成工件内应力过大, 甚至变形开裂。因此在生产上, 常根据工件的材

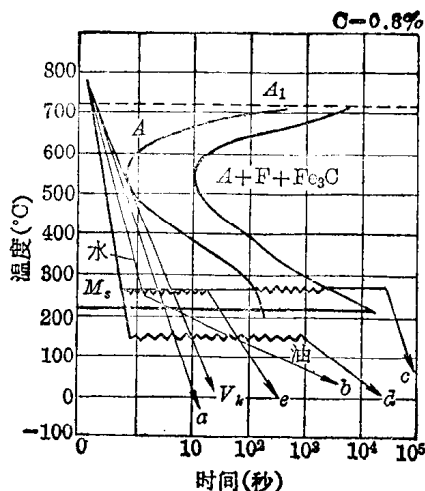


图1 C-曲线和淬火操作示意图

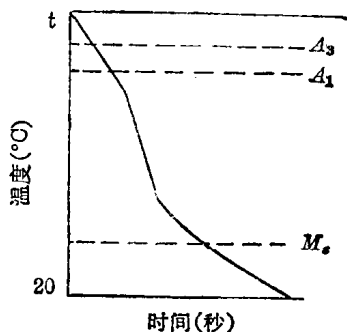


图2 理想的淬火冷却曲线

质、形状尺寸和性能要求,采用高温预冷、双液(图1中***b***)、奥氏体等温(即贝氏体等温,图1中***c***)、马氏体等温(图1中***d***)和分级(图1中***e***)等淬火方法,以使淬火时的冷却尽量缓和一些,这样既能保证获得高硬度的马氏体(或贝氏体)组织而又减少了变形开裂的危险。显然,它们的冷却时间和分级、等温温度均需根据C-曲线与工件的材质、形状尺寸及性能要求等来确定。

由C-曲线可知,工件淬火时为获得预期的马氏体组织,并不需要在其整个冷却过程中都快速冷却,而只是在其C-曲线的“鼻部”附近(即奥氏体最不稳定区,一般为650~400°C的范围)需要快速冷却。在650°C以上的高温区和400°C以下的低温区并不需要快速冷却,尤其是在300~200°C以下的马氏体转变区更应尽可能地缓慢冷却,以减少由于急冷而产生的热应力和由于马氏体转变而产生的组织应力。因此,淬火时的理想冷却曲线应如图2所示。

在实际生产中，高温区的缓慢冷却往往是借助于“预冷”来达到，即将加热至奥氏体状态的工件先在空气中“预冷”适当的时间，而后再放入淬火介质中快速冷却，其冷却速度取决于淬火介质的性质。而低温区的缓慢冷却则往往是通过双液淬火、分级淬火和等温淬火来实现。

第二节 淬火时的冷却过程

空气、金属板、熔融的金属、熔盐和熔碱、水、水溶液和油等，是物理性质相差极大的淬火介质。其区别不仅在于使工件冷却快些或慢些，更重要的特性是介质在冷却过程中是否改变物态。淬火冷却采用的空气、固态金属、熔融金属和熔盐，其沸腾温度一般都大大超过被冷却工件的温度，冷却过程不会沸腾，因而也不改变物态。因此，冷却曲线上没有表明冷却速度加快或减慢的转折。

不改变物态的淬火介质，其冷却过程可用牛顿公式计算：

$$\Omega = \alpha F (t_f - t_w)$$

式中： $t_f - t_w$ ——被冷却工件表面温度和淬火介质温度的温度差(°C)；

F ——工件表面积(米²)；

α ——散热系数(千卡/米²·小时·度)；

α 可取冷却温度区间的平均数。

冷却过程还可利用冷却曲线来表示。图3中的曲线1、2，为4毫米的镍铬合金圆球在铁板和铜板上的冷却情况。热传导是散热的主要形式，尽管铜板的导热系数几乎比铁板大9倍，但其冷却速度仅比铁大1倍，这主要是由于金属板与试样之间的间隙具有较高的热阻，同时接触面上的氧化层具有较低的导热性所致。为提高冷却速度，可通过加大工件在板上

的压力、增加板的体积和在板内通冷却水等方法来达到。

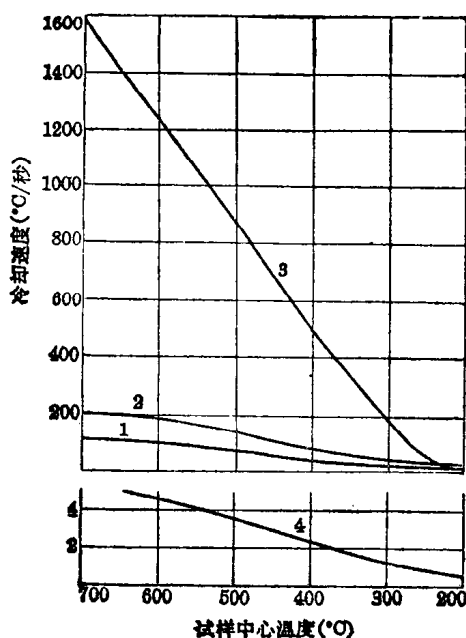


图3 球形试样的冷却速度

1—4 毫米的镍铬合金试样在铁板上；2—相同试样在铜板上；3—相同试样在 180°C 的熔融物上 (70%Cd+30%Sn)；4—20 毫米的银质试样在静止空气中

图3中的曲线3为试样在熔融金属中的冷却情况。尽管导热系数较低，但由于接触良好以及对流热交换，冷却速度几乎比在金属板上大9倍。在低温时，由于温差降低，冷却速度比较低。

工件在空气中的冷却情况如图3中的曲线4所示。在高温时，辐射散热是主要方式；在低温时，对流和传导是主要方式。当空气流动时，特别是采用压缩空气时，甚至可使冷却速度提

高几倍。如果空气流动速度不变，曲线性质也不变。

金属、熔融金属、空气的导热速度，在全部过程中是平缓降低的，熔化的盐和碱及其他不改变物态的淬火介质，尽管热交换的形式不同，但都具有相同的冷却性能。

水、盐、碱以及酸的水溶液和油，具有与上述淬火介质绝然不同的冷却性能，其沸点低于被冷却工件的温度，因而会沸腾。这类淬火介质的冷却过程如图4所示，一般由三个阶段

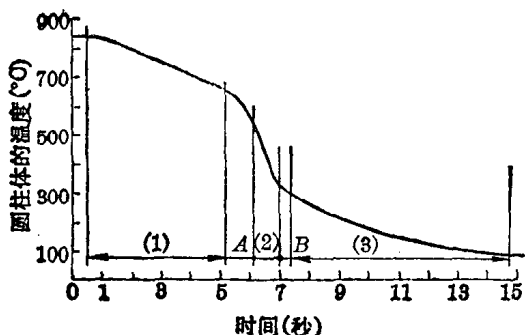


图4 圆柱形试样 $\phi 6.4 \times 50$ 毫米 (95%Ni+5%Si)
在 58°C 水中的冷却过程^[1]

构成, 早在 1919 年就由 Pilling^[2] 提出并作了说明。在这三个阶段之间的 A 和 B, 分别称为第一沸腾转变期与第二沸腾转变期^[8]。据此, 冷却由下列过程所组成:

- ① 膜状(蒸汽膜)沸腾阶段 (1);
- ② 第一沸腾转变期 (A);
- ③ 泡状(核)沸腾阶段 (2);
- ④ 第二沸腾转变期 (B);
- ⑤ 对流传热阶段 (3)。

1. 膜状沸腾阶段

赤热的工件与液体接触时, 瞬间工件四周的液体达到沸点而汽化, 但蒸汽又很快被邻近液体所冷凝, 使工件表面形成了被已加热的液体的薄膜所包围的蒸汽膜。这层膜很稳定, 即使强烈搅拌也不易破裂。这层蒸汽-液体膜, 将赤热的工件表面与大量的液体隔开, 使液膜内表面上的温度较沸点高, 加上蒸汽膜的蒸汽是热的不良导体, 而此阶段的冷却仅由辐射和蒸汽的导热来实现。因此, 严重地妨碍了热传导, 使冷

却缓慢。热传导的强弱与蒸汽膜的厚薄有关。

膜内高的压力，是膜内蒸汽过热至液体沸点以上温度的条件。增大外压力，可减少蒸汽膜的厚度，而使导热加速。膜内的蒸汽压力 P ，等于大气压力 P_1 、液柱压力 P_2 和水膜的表面张力所造成的压力 P_3 之和，即

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

显然，当工件在液体中冷却时，其下部承受压力较大，因而在膜状沸腾阶段，下部的冷却能力要比上部快些。但提高压力并非是工件下部较强烈冷却的唯一原因，还由于工件下部常常接触的是较冷的液体，而上部接触的则是从下面上升的被加热的液体。当工件在淬火介质中窜动时，蒸汽膜变薄或破裂，加快了冷却。在其他相同条件下，蒸汽膜的厚度仅与蒸汽形成的速度与冷凝速度之比有关。提高蒸汽膜的形成速度，并同时降低冷凝速度，可使蒸汽膜的厚度及其稳定性增加。赤热的工件与热水接触时便是如此，而赤热的工件在冷的液体中冷却时则反之。当冷却液从蒸汽膜吸收的热量大于工件放出的热量时，蒸汽膜的厚度则减少，最后完全不稳定而消失。当液体与加热的工件表面发生直接接触时，便开始了泡状沸腾。

2. 第一沸腾转变期

第一沸腾转变期是指膜状沸腾结束和泡状沸腾开始。当被冷却的工件表面，过热至液体的沸点温度以上，到达每种液体恒定的临界值时，一种沸腾状态便转变为另一种沸腾状态。例如细的铂丝在水中冷却时，膜状沸腾至 131°C ，则是稳定的，此时临界过热度为 31°C 。由试验可知，临界过热值与被冷试样的材料有关，部分材料在水中冷却的临界过热值如表 1 所列。

表 1 各种材料在水中的临界过热值^[1]

材 质	铂	铁	银	镍	铜	铅
临界过热值 (°C)	31	33	39	45	47.5	57

第一沸腾转变期的产生,一般是由于温差降低、蒸汽的形成速度与冷凝速度接近、氢的爆炸作用、热力学和机械作用以及盐的爆炸等所致。提高冷却液的温度或工件的温度时,皆可形成稳定性高的薄膜。于是不仅增加汽化速度,而且还降低蒸汽的冷凝速度。赤热的工件浸入电解液中,金属和液体边界形成两层异性电荷,致使液体靠近金属表面而不形成薄膜,或虽形成但并不是在开始,而是在冷却过程中间,并很快破坏。此时冷却过程与电荷有关,并与电解液电传导有关。电传导愈大,电荷形成的几率愈小,稳定薄膜形成的几率也愈小,冷却过程便愈激烈^[3]。

膜状沸腾向泡状沸腾移动的温度,称做特性温度,特性温度一般在 500~700°C 之间。此温度越高,就可更快地进入泡状沸腾阶段。特性温度与淬火温度及试样的大小无关,蒸汽压低、汽化潜热大、界面张力小、润湿性大、粘度小等,均可提高特性温度。此外,工件表面粗糙、氧化物的形成或涂以砥石粉等,也可提高特性温度。到达特性温度的时间——秒,称做特温秒,特性温度和特温秒,是衡量淬火介质冷却能力的重要参数。

3. 泡状沸腾阶段

蒸汽膜完全破裂,泡状沸腾开始,液体即粘湿金属表面,并与之直接接触,生成很多蒸汽泡,带有大量热量而逸出,原来汽泡占据的位置,被新的液体所补充。此时冷却速度与淬

火介质汽化热的大小、蒸汽泡形成的数量和大小以及上升速度与热交换的能力等有关。而淬火介质的表面张力、比重、蒸汽的比重、外界压力的大小、被冷却的工件表面的温度和性能等，均影响蒸汽泡的形成和逸出。

工件淬火时的激烈窜动，使散热不仅靠蒸汽，而且还靠与表面直接接触的部分过热液体来进行。因而冷却速度达到最大值，工件温度急剧降低。当温度降低到淬火介质的沸点时，泡状沸腾即告结束。可见，特性温度越高，泡状沸腾越从高温开始；而淬火介质的沸点越低，此阶段就越能扩展到低温。淬火介质的沸点和特性温度之间的温度差越大，冷却就越激烈。显然，泡状沸腾阶段的热交换，即蒸发和冷凝，受到淬火介质的物理性质，特别是它们的沸点和汽化热的强烈影响。

4. 第二沸腾转变期

第二沸腾转变期，指泡状沸腾结束和对流热交换开始。此时的温度，称为对流阶段开始温度，取决于淬火介质的沸点。对流阶段开始温度与特性温度并列，是考核淬火介质冷却能力的重要参数。对流阶段开始温度的降低，将增加淬火缺陷（翘曲和裂纹等）。为提高此温度，通常添加降低溶液蒸汽活力的添加物，如盐、碱、酸等。

5. 对流热交换阶段

被冷却工件表面的温度，降低至淬火介质沸点温度以下时，对流热交换开始。工件周围温度较高的液体与离工件较远处温度较低的液体，因温度差自然对流，带走工件的热量，其数值与介质的比热、粘度和导热率及工件表面和介质间的温差有关，同时淬火介质与工件的相对流动速度对此也有很大影响。

第三节 淬火冷却时的热过程

淬火工件表面的温度,在一定时间内保持恒定,称为淬火工件热过程的自调整^[4]。

若淬火介质的温度为 T_o , 淬火介质的沸腾温度为 T_k , 工件温度为 T_o , 泡状沸腾时的散热系数为 α_{KH} , 对流热交换时的散热系数为 α_{KH} 。当 $T_o < T_k$, $T_o > T_k$, $\alpha_{KH} > \alpha_{KH}$ 时, 对尺寸一定的制件, 在某一中间时刻, 存在热过程的自调整:

$$T_{\pi} = T_k + \varepsilon_0 \approx \text{常数}$$

式中: T_{π} ——热过程自调整时, 试样表面的温度;

ε_0 ——泡状沸腾引起的最低温度降。

当 $T_{\pi} < T_k + \varepsilon_0$ 时, 泡状沸腾停止, 由对流热交换取代。因为当 $\alpha_{KH} < \alpha_{KH}$ 时, 要使工件截面温度平衡, 就要使工件表面温度上升, 重新开始泡状沸腾, 并使工件表面的温度达到原来

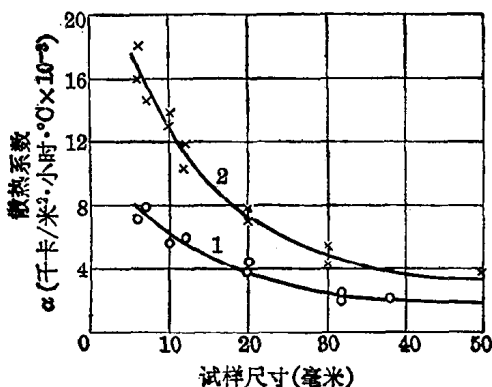


图5 泡状沸腾时试样尺寸对散热系数的影响^[4]

1—在 25~40°C 水中冷却; 2—在 20~30°C NaOH 水溶液中冷却

的值 T_{π} , 这样工件的冷却使 $T_{\pi} \approx \text{常数}$ 。此过程周期进行直

至工件截面温度平衡,使工件表面温度达到或接近 $T_k + \varepsilon_0$ 时为止。

在泡状沸腾范围内,散热系数平均值 $\alpha_{\text{ки}}$,随试样尺寸增加按图 5 近似双曲线减少。据文献 [5] 指出,热过程自调整是有条件的,只有在一定尺寸的工件中才可行。具有最大与最小尺寸的物体,没有热过程的自调整。简单形状的物体,在水中淬火,热过程自调整的最大与最小尺寸列于表 2。

表 2 简单形状物体在水中淬火,热过程自调整的最大与最小尺寸^[4]

物 体 形 状	最小尺寸(毫米)	最大尺寸(毫米)
无 限 的 板	6	53
无限长的圆柱体	7	62
球	8	70

第四节 淬火冷却时工件中心温度的计算

在工件淬火的冷却过程中,遵循指数规律进行热过程的自调整。因此,物体的中心温度,可按下式计算^{[4][5]}:

$$v = m(T - T_0)$$

式中: v ——工件中心的冷却速度;

m ——冷却速率;

T ——工件中心的温度;

T_0 ——淬火介质的温度。

当 $\text{Biv} \ll 1$ 时,

$$m = \frac{\alpha S}{C\gamma V}$$

$\text{Biv} \gg 1$ 时,

$$m = \frac{\alpha}{K}$$

$Biv = \frac{\alpha}{\lambda} K \frac{S}{V}$ — Биво 综合准数, 热过程自调整时为常

数;

α — 散热系数;

O — 工件比热;

γ — 工件密度;

V — 工件体积;

S — 工件表面积;

a — 导温系数;

λ — 工件的导热率;

K — Кондратьев 形状系数, 如表 3 列之。

表 3 简单物体 Кондратьев 形状系数^[6]

物 体 的 形 状	k
边长 $L_1 L_2 L_3$ 的平行六面体	$\frac{1}{\pi^2 \left(\frac{1}{L_1^2} + \frac{1}{L_2^2} + \frac{1}{L_3^2} \right)}$
高 z 有限长之圆柱体半径 R	$\frac{1}{\frac{5.783}{R^2} + \frac{9.87}{z^2}}$
由圆柱体割下之楔形物 *	$\frac{1}{\frac{r^2}{R^2} + \frac{\pi^2}{z^2}}$
球	$\frac{R^2}{\pi^2}$

* — 由圆柱体上割下的楔形物的半径。

第五节 淬火时冷却时间的计算

掌握淬火时的冷却时间, 对指导实际操作, 保证产品质量特别重要。通过解线性方程式, 即可得到淬火时冷却时间的

计算公式^{[6][7]}:

$$v\tau = A(\text{Biv}) + \ln \theta_0 \quad (1)$$

式中: v ——冷却速度;

τ ——冷却时间;

$A(\text{Biv})$ ——Био 综合准数的函数;

$$\theta_0 = \frac{T_0 - T_o}{T - T_o};$$

T_0 ——淬火物体开始的温度;

T ——物体即时的温度;

T_o ——淬火介质的温度。

$$v = \frac{\alpha}{k} k_n \quad (2)$$

式中: $\alpha = \frac{\lambda}{C\gamma}$ ——导温系数;

k ——Кондратьев 形状系数;

k_n ——Кондратьев 准数;

λ ——导热系数;

γ ——物体的密度。

$$k_n = \frac{\text{Biv}}{\sqrt{\text{Biv}^2 + 1.437 \text{Biv} + 1}} = \phi \text{Biv} \quad (3)$$

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{\text{Biv}^2 + 1.437 \text{Biv} + 1}} = \frac{T_n - T_o}{T_v - T_o} \quad (4)$$

式中: ϕ ——温度场不平衡准数, 热过程自调整时为常数;

T_n ——物体表面的平均温度;

T_v ——物体的体积平均温度, 开始时, $T_v = T_o$ 。

$$A(\text{Biv}) = nf(\text{Biv}) = \frac{n\text{Biv}}{2.095 + 3.87 \text{Biv}} \quad (5)$$

对不同形状的物体, n 值列于表 4。