

钢的过热与过烧

张菊水编著

上海

·61
9

版
社

钢的过热与过烧

张菊水编著

上海科学技术出版社

钢 的 过 热 与 过 烧

张菊水 编著

上海科学技术出版社

内 容 简 介

本书介绍了钢的过热与过烧的研究历史与现状,研究内容和各种实验技术;表述了现代关于过热与过烧的概念;详细地阐明了过热与过烧的原理与检验方法,冶金和其他各种工艺因素对钢材、钢锭、铸钢件、焊接件以及机械零件过热与过烧的影响;阐述了过热与过烧对钢的机械性能、显微组织、宏观与微观断口特征的影响,以及矫正过热和防止过热、过烧的各种可能途径和工艺措施;最后还作了典型实例分析。

本书适合冶金、机器制造工业和金属材料科学研究部门的科技工作者和物理检验人员阅读,也可供高等院校金属材料专业的师生参考。

钢的过热与过烧

张菊水 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行,上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 1.685 字数 234,000

1984 年 9 月第 1 版 1984 年 9 月第 1 次印刷

统一书号: 15119·2326 定价: 1.40 元

前 言

近半个世纪以来,钢的过热与过烧现象一直是降低钢铁工业和机械工业产品质量,甚至是造成产品报废的重要因素之一。直到二十世纪七十年代,我国和世界各国仍然有许多钢材、钢锭、铸钢件、焊接件以及大量机械产品毁于过热与过烧。因此,最大限度地减少乃至避免钢的过热与过烧,无疑对于提高冶金和机械产品质量、节省能源具有重大的经济效益。这就是各国金属材料学者投身于过热与过烧研究的动力,也是我编写本书的目的。

本书主要依据是作者长期在工厂从事科学研究的成果和对产品质量问题检验的实践经验,并参阅了几十年来国内外发表的大量有关资料,比较系统地介绍了适合于冶金和机械工厂检验产品过热与过烧的各种检测技术和现代实验方法;从金属学和金属物理学科中一些有关的现代科研成果出发,阐明了钢的过热与过烧原理;还提供了一些典型的研究实例。

由于水平有限,书中缺点和错误在所难免,希读者赐教。

在编写过程中,得到了北京钢铁研究总院赵坚高级工程师和黄孝瑛工程师、大冶钢厂夏宗錡总工程师和薛瑞昌厂长、中国科学院冶金研究所许顺生教授、北京钢铁学院赵伯麟副教授的支持和帮助;又经夏宗錡和赵坚同志审阅了书稿,并提出了宝贵意见;还得到了刘富有、初德荣、林治明、徐锁贵、

张贵昌、张礼贤和段鸿英以及其他同志的帮助。对此谨致谢意。

张菊水 1988年10月30日

目 录

第一章 导论	1
1.1 定义	1
1.2 历史	2
1.3 意义	9
第二章 钢的过热与过烧原理	12
2.1 引言	12
2.2 晶界理论	12
2.3 高温加热中的现象	26
2.4 高温加热后的冷却	43
2.5 高温加热冷却后的热处理	53
2.6 碳含量和合金化	62
2.7 微量元素	69
第三章 显微断口学基础	97
3.1 引言	97
3.2 断裂机理	100
3.3 电子衍射基础	116
3.4 电子通道图	127
第四章 钢的过热现象	130
4.1 引言	130
4.2 机械性能	132
4.3 显微组织	138
4.4 萘状断口	145

4.5	晶亮棱面断口	152
4.6	伪石状断口	155
4.7	石状断口	158
4.8	矫正技术与防止措施	167
第五章 钢的过烧现象		175
5.1	引言	175
5.2	机械性能	176
5.3	显微组织	180
5.4	过烧断口	184
5.5	防止措施	191
第六章 检测技术		194
6.1	引言	194
6.2	宏观断口观察法	195
6.3	光学显微镜的检测技术	202
6.4	断口表面特征与显微组织关系的显示技术	213
6.5	蚀坑分析技术	216
6.6	复型技术	219
6.7	金属薄膜技术	229
第七章 现代微观分析仪器的应用		239
7.1	引言	239
7.2	透射电子显微镜	241
7.3	扫描电子显微镜	254
7.4	电子探针	262
7.5	透射扫描电子显微镜	264
7.6	离子探针	268
7.7	激光探针	270
7.8	原子探针场离子显微镜	271

第八章 实例分析	274
8.1 引言	274
8.2 18 Cr2Ni4WA 钢过热和石状断口的观察	274
8.3 25 MnTiB 钢过热断口的研究	289
8.4 35 CrNiMo 钢过热与过烧断口的研究	298
8.5 GCr 15 和 60 Si2Mn 钢过热与过烧断口的观察	314

第一章 导 论

1.1 定 义

钢一般都要进行热加工和热处理,以获得较高的强韧性或其他特殊性能。但是,加热温度过高,反而会导致钢的机械性能的恶化,甚至造成材料的报废。钢的这种现象不仅在经过高温加热的钢材中经常出现,而且也在钢锭、铸钢件或焊接件中常常遇到。

钢的过热定义为钢在加热到某一温度(称作过热温度)以上时,由于粗大的奥氏体晶粒晶界的化学成分发生了明显变化(偏析),或在冷却后发生了第二相的沉淀,导致了这种晶界脆化现象的发生,从而会显著地降低钢的拉伸塑性和冲击韧性。如果采用正常热处理方法可使钢免受晶间断裂,并使其机械性能得以恢复,则这种过热称作钢的不稳定过热。否则,称作钢的稳定过热。按照这个定义,钢在临界点以上加热时,当仅仅产生晶粒粗化现象,尽管此时钢的屈服强度也有所降低,但还不属于过热的范畴。

钢的过烧定义为钢在固-液相线温度范围内的某一温度(称作过烧温度)以上加热时,奥氏体晶界上不仅产生了化学成分的变化(偏析),而且局部或整个晶界出现烧熔现象。此时在晶界上形成了富硫、磷的液相,在随后的冷却过程中,或者由于这种晶界上存在着单纯的富硫、磷的熔化层;或者伴随着形成硫化物、磷化铁或低熔点共晶组织,导致高温奥氏体晶

界结合力降低,造成灾难性破坏,从而严重降低了钢的拉伸塑性和冲击韧性。这种机械性能的恶化,是不能用热处理或热加工方法来补救的。

钢的过热与过烧现象通常都可以采用特殊的化学试剂侵蚀技术、冲击断口试验、断裂表面的化学成分分析和微观断口观察等多种研究方法予以鉴别。

应当指出,过去一般都以经过热处理的钢是否出现石状断口作为钢的过热与过烧的重要判据。然而,这个观点至少在解释高碳钢、高合金钢以及钢锭和铸钢等的过热与过烧现象时遇到了困难。例如,高速钢、轴承钢以及某些合金结构钢在经受过热与过烧后,即使在调质状态下,有时也往往不出现石状断口,而是形成结晶状断口、瓷状断口或蔡状断口;在经过热处理的铸钢中形成的典型晶间断口也不一定全都属于钢的过热与过烧机理引起的。此外,以往认为 MnS 在高温奥氏体晶界沉淀是过热的标准特征,但是,上述观点不能解释诸如经过稀土金属处理过的钢,即使 MnS 夹杂完全消失,也依然存在过热现象的事实。同样,也不能解释硼钢的过热现象的。

因此,在论述钢的过热与过烧现象时,本书着重注意到高温加热过程以及随后的冷却过程中奥氏体晶界成分的变化、第二相(不限于 MnS)的溶解与沉淀以及对钢的机械性能影响的程度,而并不拘泥于某些钢在过热与过烧过程中出现的某种特殊现象。

1.2 历史

钢的过热与过烧现象引起人们注意可追溯到十九世纪末

叶。但是,人们对于这些现象由重视到进行系统而深入的研究,则是从本世纪初开始的。钢的过热与过烧现象研究课题的提出,毫无例外地依赖于钢与合金的冶金工艺、热加工工艺、铸造工艺、焊接技术,以及包括飞机发动机、宇航和其他空间技术在内的各种机器制造工业的发展。一切关于钢的过热与过烧研究成果的取得,又是宏观断口研究技术、金相技术和各种现代电子光学微观分析仪器成功应用的结果。大量的事例表明,钢的过热与过烧的科研成果极大地推动了钢铁和机器制造工业的发展,尤其是对于降低冶金和机械产品成本、节省能源、提高劳动生产率,以及保证产品质量、防止突然破坏事故的发生等等,起着重要的作用。

首先,让我们回顾一下研究钢的过热与过烧的先驱者 Stansfield^[1] 和 Stead^[2] 的工作,他们首先注意到钢在上临界点和固相线之间进行高温加热后,对于钢的组织 and 机械性能的影响。他们的发现具有十分重要的价值。据此,能够解释锻件和焊接件中的许多质量问题。随后, Jominy^[3] 和 Austin^[4] 就高温加热对机械性能的影响进行了更多的研究。特别是 Austin 提出了鉴定钢过热的最著名的金相试剂之一——10% 硫硝酸试剂(即 10% 浓硫酸和 10% 浓硝酸水溶液)。然而,直到本世纪三十年代末期,人们对于钢的过热与过烧现象尚未引起足够的重视,未进行系统的研究。因而那时还不了解过热与过烧现象的本质。只是在第二次世界大战期间,由于急需生产大量武器,并迅速发展了航空工业,特别是飞机发动机生产的需要,当时,一方面采用提高加热温度的方法强化生产来提高劳动生产率,加之那时加热炉缺乏良好的炉温控制技术;另一方面,开始大量应用含硫量较低的碱性电炉钢,这样,便使钢的过热与过烧现象普遍存在,造成大量

的钢材报废和飞机发动机的损坏,由此,促进了对钢的过热与过烧本质的研究。四十年代中期,这方面的研究成果开始大量发表出来,一致呼吁控制加热与锻造工艺,严格控制钢加热的上限温度。由于当时在生产中,很快采取了相应的工艺措施,并随着高温仪表工业的迅速发展,终于显著减少了钢的过热与过烧。因此,人们对过热与过烧进行较系统的研究,是在第二次世界大战期间开始的。

从本世纪三十年代至五十年代初的二十年间,过热与过烧的研究取得了如下几方面重大成果;

1. 确认了钢加热到过热温度以上,会产生过热。其过热温度一般随钢的化学成分不同而异,与钢中非金属夹杂物的含量有密切关系,夹杂物含量愈低,过热温度也愈低,即钢的过热敏感性增大。例如,已提出电炉钢较平炉钢具有更低的过热温度^[5]。此外,还发现钢的过热受到从高温到过热温度的范围内的冷却速率的控制。确认以中等冷却速率(10~400°C/分)进行冷却时,较更快或更慢的速率冷却的钢具有更低的过热温度^[5~9]。

2. 提出能够利用金相试剂浸蚀技术鉴定钢的过热与过烧现象。并找到了一系列化学浸蚀剂,用于揭示过热钢与过烧钢的原始奥氏体晶界网络。其中最有价值、使用最广泛的是10% 硫硝酸试剂和饱和硝酸铵试剂两种。确认了过热与过烧钢中原始奥氏体晶界衬度的反转现象是相应晶界化学成分变化的结果^[3~12]。

3. 利用金相技术,发现过热钢处于一定条件下会导致MnS的魏氏型析出,并对此现象进行了初步诠释^[13,14]。

4. 采用光学显微镜直接研究了石状断口表面,证实了低合金钢石状断面上沉淀着大量微细MnS粒子,并指出这种

微细夹杂物的存在是经过热处理的过热钢原始奥氏体晶界弱化而形成石状断口的原因^[8,9]。

5. 采用金相研究方法和宏观断口观察法基本上确定部分碳钢和低合金钢的过热与过烧形成机理, 以及过热与过烧现象对其机械性能的影响^[5~9, 12~18]。

6. 明确地提出, 为了防止钢材发生过热与过烧, 必须严格控制高温加热炉的温度, 还指出了改善钢材过热现象的方法, 其中包括热处理和用大锻压比锻造两种途径^[8, 5, 11, 13]。

这些成果的取得, 是同 Preece, A., Nutting, J., Kondio, V., Wheeler J. A., Austin, G. W., Малышев, К. А., Садовский, В. Д., Архаров В. И., 和 Браун М. П., 等金属学家的名字分不开的。我国的柯俊教授在五十年代初期发表过许多论文, 也为钢的过热与过烧的研究作出了重要贡献。

可以说, 以上的成就是基于宏观断口观察、宏观断口特征与常规机械性能关系的研究, 以及利用金相研究方法探讨过热断口的形成机理。限于当时的实验技术, 那时就连第二相的定性分析, 也主要是依赖金相鉴定的结果。

此后, 在工业生产中钢的过热与过烧现象便显著减少了。但是, 由于宏观断口研究技术的局限性, 还存在着许多争论的问题。特别是在如何从冶金工艺因素方面来控制过热与过烧的研究中, 几乎没有取得任何重要进展。另外, 那时所研究的钢种几乎只限于普通碳钢和低合金钢。由于光学显微镜分辨率较低(<2000 埃), 放大倍率不高(<2000 倍), 并考虑到金相定性分析夹杂物不准确等, 因此对过热与过烧现象的分析与判断有时缺乏令人信服的实验依据, 曾导致了一些不确切、乃至产生了错误的观点。长期以来, 甚至连钢的过热与过烧的定义也没有取得一致的见解。

自六十年代以来,由于透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、电子探针 (EPMA)、俄歇电子谱仪 (AES) 和离子探针 (SIMA) 等现代电子光学微观分析仪器相继广泛地应用于材料科学研究中,使五十年代中期开创的显微断口学这一新型的断口研究方法取得了惊人的进展。不仅能够采用具有分辨率高、放大倍率大的透射电子显微镜和扫描电子显微镜间接或直接地观察各种断口微观形态,而且对断面上的第二相可以进行选区电子衍射分析和电子通道图的分析,鉴定相的晶体结构和确定晶体取向关系。并且可以通过微区 X 射线分析、俄歇能谱分析和二次离子激发分析等方法,确定断面上的第二相或断面上几个原子层内的表面化学。把钢过热与过烧从宏观研究阶段推进到宏观-微观综合研究的新阶段。

近年来国内外对过热与过烧的研究再次盛行,主要原因有如下几个方面:

第一、随着现代机器制造业、航空、国防和宇航工业等部门的迅速发展,愈来愈多地要求提供更为纯净的金属材料,以提高钢和合金的强韧性、耐热性、抗疲劳性能和抗腐蚀性能等。因此,从六十年代末以来,真空-电弧重熔、真空-电渣重熔、合成渣处理技术及真空处理技术等冶金工厂应用更为广泛,生产出愈来愈多更纯净的钢种。例如较纯净的低合金高强度钢比普通电炉钢和平炉钢具有更高的过热敏感性。

第二、随着铸造和焊接新工艺的迅速发展,为了节省能源和材料,更多的机械零部件或装备直接采用铸造或焊接工艺生产。许多低合金高强度钢铸件的破坏和焊接热影响区中的热裂纹往往都与钢的过热与过烧现象相关联。

第三、随着各种现代微观分析仪器的广泛应用,显微断

口学、表面科学、现代晶界理论、组织与断裂理论以及微量相的鉴定技术和微量元素在钢中的作用等诸方面取得了重大的进展,从而有可能对于钢的过热与过烧进行更加深入的研究。

第四、在冶金、机械工厂的钢材和机件的实际生产检验中,已发现五十年代制订的钢的过热与过烧宏观断口标准明显不合理。有必要制订出新的断口标准。

Brammar^[19]早在1963年发表了用透射电子显微镜和电子探针研究钢的过热与过烧现象的著名论文,对过热与过烧机理进行了深入探讨,并对以往的工作作了评价,纠正了过去某些不确切的看法。作者^[20~25]也利用透射电子显微镜研究了一些低合金钢的过热现象,提出了对低合金钢采用微量铝、钛和稀土金属合金化,能够显著降低钢的过热敏感性及其机理;并提出过热断面上的第二相不限于MnS粒子,还发现 Ti_2SC 、 $Ti(ON)$ 或 TiN 、 $M_{23}(CB)_6$ 以及某些其他第二相也可能是石状断口上的主要第二相;并提出过热敏感性相当高的较纯净的电渣重熔钢,在过热后形成伪石状断口,它是一种不稳定的过热断口;详细论述了蔡状断口与石状断口的关系,建立了蔡状断口向石状断口转化的模型。林治明^[26]在对35CrNiMo钢的过热与过烧现象研究中,发现石状断口上沉淀的硫化物类型依赖于高温奥氏体化温度、随后的冷却速率以及最终热处理状态;除了MnS以外,还可能沉淀一种含铬的硫化物($FeCr_2S_4$)。

七十年代初,扫描电子显微镜愈来愈广泛地应用于钢的过热与过烧的研究。Joy和Nutting^[27]、Baker^[28]详细研究了不同硫含量的低合金钢及由真空-电弧重熔生产的低硫高强度钢的过热断口。他们通过扫描电子显微镜的大量观察,

一致得出以微细 MnS 形核的韧窝和微细碳化物形核的韧窝在断裂时能量几乎相等的结论;指出过热对钢的断裂韧性没有影响;过热断口宏观形态除了依赖过热温度的高低以外,还依赖于过热及热加工的履历。他们由实验得出,石状断口的脆化程度同钢中硫含量密切相关,在低硫钢中,晶间断裂并不意味着出现严重的脆化现象,而高硫钢中的晶间断裂则引起严重的脆化现象。近年来赵坚^[29~32]也利用扫描电子显微镜成功地研究了钢的过热与过烧现象,他发现石状断口上的 MnS 粒子的大小同奥氏体晶界面的取向有关;还发现中碳铬镍铝钢的过热断口上有退火孪晶,孪晶与晶界的交界面上有更微细的 MnS 夹杂形核的韧窝带;提出蔡状断口的准解理面大小同试样的组织有直接的对应关系;并认为在一定条件下,蔡状断口可转变为纤维状断口或石状断口,提出应当在调质状态下进行断口试验,以判断钢是否发生过热与过烧。初德荣、张贵昌^[33]和刘富有^[34]在轴承钢、弹簧钢等一些高合金钢的研究中,发现石状断口上不一定都伴随有第二相沉淀,如有些典型的过热或过烧晶间断面,用扫描电子显微镜直接观察,即使放大 10000 倍,也没有发现第二相。当试样用特殊化学试剂侵蚀后,却清楚地显示出典型的过热或过烧特征。由此表明,这些钢种的过热与过烧只与硫、磷在晶界的偏析有关。

与此同时,近二十年来人们也在钢锭、铸钢件和焊接件的热影响区中发生的过热与过烧现象的研究中取得了重要进展。早在五十年代初,Делле^[35]预言,如果铸钢在凝固后长时间处于接近固相线温度区域,则经过热处理的铸钢件中也会形成石状断口,尤其是当浇注温度高时更是如此。遗憾的是当时这一重要观点没有引起人们的重视。随着显微断口学

研究方法的应用,人们发现,钢锭与热处理的铸钢件(包括连续铸钢件在内)往往存在晶间断口,但其形成原因是较复杂的,有的是由于 AlN 、第II类 MnS 、 VO 或不同类型的氧化物等脆性第二相沿初始奥氏体晶界沉淀而形成的所谓“石状-冰糖”断口^[36~38];也有是单纯由于过热与过烧机理形成的石状断口^[37, 39~42]。可以说,钢锭、铸钢件的过热与过烧必将促进晶间断裂发生,增加钢的脆性断裂敏感性。Baker和Harrison^[39]对铸钢件过热与过烧断口的详细研究表明,它们是由于钢水浇注后冷却速率非常缓慢,在冷却过程中,会沿初始奥氏体晶界沉淀过热的 MnS 、树枝晶状 MnS 和 FeP 薄膜,从而导致晶间脆性断裂所致。他们也指出,浇注温度过高容易导致铸钢件出现过热与过烧。因此可以说,钢锭与铸钢件的过热与过烧现象的本质同变形钢材的过热与过烧是完全相同的。

在焊接件的过热与过烧研究中,有代表性的是Vincokier^[43]关于高强度钢焊接热影响区中显微裂纹的研究。他证明了这种焊接缺陷的产生,是由于在焊接温度下,紧靠熔化面的原始奥氏体晶界上形成了液态硫化物薄膜所致。

Гольдштейн和Мухтакова^[44]的工作比较全面地注意到了不同的冶炼工艺、钢中微量元素、钢的纯净度对过热与过烧的影响。这对于今后系统地评价钢的过热与过烧现象具有重要作用。

1.3 意 义

直到现在,世界各国冶金工业和机械工业仍有相当多的产品因为浇注或加热温度过高而报废,运转的机器零件由于