

粉末钢的热处理

(苏) Ю·Г·古里维契

著

(苏) В·И·拉赫玛诺夫

高后秀

译



天津大学出版社

责任编辑 张美珍

封面设计 庞恩昌

责任校对 赵洪志

ISBN 7-5618-0210-2

TG · 2

定 价： 2.55 元

第一章 粉末钢中的相与组织转变

1. 粉末钢的组织 and 性能

金属粉末材料在烧结过程中形成的组织与铸态和锻压态金属的组织有着明显的差别。首先，烧结压制件是一种多孔件，其中气孔量可占容积由0.5~2%至80~90%的范围内变化。对于粉末金属及其合金，气孔已成为组织的一部分。气孔的形状、大小、形态及所占体积比决定了该零件的物理-化学性能、机械性能及其他性能，同时也影响其应用的领域。关于烧结件的性能与孔隙度的关系特性已有许多学者进行过研究〔1〕。按照 Бальшина—Хюттина的观点〔2,3〕，多孔材料的性能可分为与孔隙度有关和与孔隙度无关的两类。金属的有关性能和孔隙度的相互关系可近似用 $K \sim \tau^m$ 的关系来描述。这里 K 表示有关性能， τ 是相对密度。依据这一关系，文献〔1〕中将各种性能分为四类。第一类（ $m=0$ ）是和孔隙度无关的性能，主要指热特性和热力学参数。第二类（ $m=1$ ）是具有相加性的性能，这些性能仅与材料的数量有关（如热容量等*）。第三类（ $m=1.5 \sim 1.0$ ）指材料的传导性能（如导电性、导热性）、弹性模量、电容率和起始磁导率。第四类（ $m=3 \sim 10$ ）指材料的强度、塑性、冲击韧性、断裂韧性等。

粉末钢的性能不仅取决于孔隙度（致密度）而且还和原始粉末粒子的分散性、合金化元素及杂质的含量以及它们的分布特点、杂质相和晶粒度、组织的不均匀性、粒子间界面、固溶体均匀化程度

*译者注——原文中将磁化率列入。实际上磁化率是和材料的数量多少无关的参数。

等有关。所以，粉末钢零件的性能在很大程度上取决于它的制造工艺。从下列的数据可见，牌号为 40XHM 的粉末钢中杂质含量、非金属夹杂物、氧含量、合金化元素的偏析程度明显地高于铸钢。这是因为粉末钢的获得没有经过熔化过程，而是通过将牌号为 ПХ2М2 的铁粉末、BTY 1—54 的铬粉末、ПХК2 的镍粉末、ЛМТУ 的钼粉末与牌号为 А 的石墨粉机械混合后，在温度为 1523K 时保温 1.44×10^4 s 烧结而得。

	铸 钢	粉末钢
氧含量 (%)	0.005—0.03	0.10—0.08
非金属夹杂物 (%)	0.005—0.02	0.02—0.2
合金化元素的 偏析程度 (%)		
Ni	5—10	100—400
Mo	20—30	20—40
Cr	20—40	400—1200

研究粉末钢烧结的特点可知，经过压制的粉末是一个具有多余自由能的热力学非平衡系统。这种能量是由于粉末粒子具有大量的自由表面〔4,5〕和各类组织缺陷所形成的。在烧结过程中，与压制件致密化过程的同时，还进行着氧化——还原反应及合金元素的溶解和浓度均匀化的扩散过程。当氧化物被还原时，表面层处于高激活状态，这对烧结时的致密化有影响。氧化物层的厚度具有一个最佳值（含氧量），当最佳值时可获得最大的致密度〔6,7〕。这正说明了只有在还原性介质中才能使烧结件得到最大的致密度这一事实。

不仅介质，而且烧结温度和时间也对粉末钢的性能有很大的影响。粉末钢的密度、强度、硬度只需在相对短的烧结时间内便可达到最大值，而它的塑性、韧性和物理、化学性能必须在较高的温度，经过较长的烧结时间才能得到足够高的数值。

在粉末混合物中加入石墨粉可使烧结过程活化。但是石墨也和

合金化金属一样在粉末钢中不均匀分布，这会导致不同程度的组织反常。反常组织产生的原因是在烧结温度范围内石墨没有能充分溶解于奥氏体中〔9,10〕。含碳量饱和的奥氏体，仅存在于石墨夹杂物附近的微体积中。碳向晶粒和粉末粒子内部的扩散是有限的，从而使得铁粉粒子的部分体积中完全不存在碳，也有部分石墨仍以独立相的形式存在。此外，铁粉粒子与石墨接触处可直接进行铁和碳的相互作用，结果形成游离的渗碳体〔11〕。这种“初生的”渗碳体正是剑钢所具有的特点。И.С.Гаевым 通过采用粉末冶金法获得铁碳合金试样并研究了该组织的形成过程〔12〕。当烧结温度为1073K时，就在石墨的边界层出现了直径为2—3微米以孤立的夹杂物形态存在的渗碳体。一些远离铁—石墨分界线的单个夹杂物的存在，证实了渗碳体的形成不仅由于这些相的直接接触，而且还因铁原子向石墨中的扩散〔13〕。

上述一些研究证明了，在石墨中形成的扩散层其厚度随着烧结温度的升高而加大，并确定了铁向石墨的扩散区域内铁的含量为93~98.5%〔14〕。此时，在石墨粒子的心部区域若组织不发生重大的变化，则在扩散区域中可观察到有利于渗碳体晶核形成的变化。当温度达到1223K后，由于孔隙率增加，在石墨粒子中扩散区域便停止长大，而沿未溶解石墨的亚结构边界上形成网状渗碳体。

这样，粉末的亚共析铁碳合金的组织是由铁素体、珠光体、石墨粒子和游离渗碳体组成。在过共析铁碳合金的组织内，除上述组织外，还有网状共晶莱氏体。粉末钢和致密钢一样，其强度随含碳量和密度的增加而增大（表1）。

合金元素对粉末铁—碳合金的组织 and 性能的影响在文献〔4, 5〕中已有详尽的分析。

在制取粉末合金时，广泛采用铜作为粉末材料的合金化元素〔15〕。铜在粉末合金中可阻碍碳在金属中的扩散且可导致铁素体的形成。铜的含量越高，则铁石墨材料的组织反常越严重。同时，在

*Ж—铁，Гр—石墨。——译者注

表 1

多孔粉末钢的机械性能

钢的牌号*	含碳量%	孔隙度%	机 械 性 能		
			σ_B (MPa)	KCU (MJ/m ²)	HB
ЖГр*0.5	0.43—0.46	8—10	240—280	3.0—4.0	90—110
ЖГр0.8	0.72—0.76	8—10	260—300	2.0—3.0	100—120
ЖГр1	0.9—1.1	8—10	300—350	1.5—2.0	110—130
ЖГр0.5	0.41—0.45	15—17	150—200	1.5—2.0	70—90
ЖГр0.8	0.70—0.75	15—17	200—250	1.0—1.5	90—95
ЖГр1	0.9—1.1	15—17	220—260	0.9—1.2	95—100
ЖГр0.5	0.41—0.45	26—27	100—120	0.6—0.8	50—60
ЖГр0.8	0.68—0.75	26—27	120—140	0.5—0.7	60—70
ЖГр1	0.9—1.1	26—27	140—160	0.5—0.7	70—80

热处理过程中铜的过饱和固溶体可弥散硬化并提高钢的强度。

在文献〔7—18〕中也研究了采用纯金属粉末机械混合方法获得的合金化的粉末钢组织。当烧结温度为1273—1523K，保温时间为 7.2×10^3 s时，其合金为严重的多相组织，但若温度在1523K保温时间增至 28.8×10^3 s时，便明显地加速了扩散过程，合金获得了单相组织。

镍在铁基合金中的溶解过程和铁镍材料的组织形成在很大程度上受到粒子大小的影响。由事前制得并经镍合金化的铁粉制取的粉末钢，可具有平衡的单相组织。它是镍在铁中的单相固溶体。碳在铁镍粉末钢中也明显地加速镍向铁中的扩散过程，正是这一因素促使其获得均匀组织。

镍在烧结钢中对晶粒长大和机械性能的影响与在铸造合金中的影响类似。它能强化铁素体并提高其冲击韧性，降低冷脆性的转变温度，从而减小脆性断裂的可能。文献〔19—23〕中指出，合金化粉末钢中镍的最适宜含量为1.0%至4.0%。含镍粉末钢的组织是弥散性索氏体形态的珠光体。富镍区为不易腐蚀呈白色的富镍奥氏体。

烧结铬钢的组织与铬的添加方法有关。将纯的铁和铬粉末经机械混合后制取的合金会形成不均匀组织。在这些组织中可以观察到

部分或全部未溶解的金属铬粒子。如果合金中存有碳, 则未溶解的铬粒子将与碳形成含铬碳化物 $(\text{FeCr})_3\text{C}$ 和 $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6$ 。合金在烧结温度下保温, 能使碳和铬的偏析略有减少, 但完全均匀的固溶体是不能得到的。在铬钢中可以观察到铁素体及屈氏体、马氏体所有组织的谱线〔4〕。粉末钢中加入铬是为了提高其强度、硬度和耐磨性能。为获得最佳性能, 在合金中应有一定量的碳。由文献〔21〕给出的数据, 若在孔隙度为13%, 含铬为1.2%的粉末钢中, 含碳量从0.07%增至0.7%, 采用一次压合法, 当温度在1473K时烧结, 保温 $10.8 \times 10^3\text{s}$, 则其强度可从240MPa增加到520MPa, 但相对延伸率有所降低。按文献〔24〕的结论, 在含铬、铜、镍元素的低合金钢中, 当含碳量为0.20—0.30%时, 烧结后可获得最佳的综合性能。

用钼合金化的钢有着广泛的应用。在钢中加入钼可提高其强度、耐磨性和耐腐蚀性能〔25, 26〕。加入微量的钼可提高钢的塑性。粉末钼钢与含铬粉末钢相比有更均匀的组织。在一定的烧结温度, 又铁内含碳密度的影响较小时, 钼原子却有更大的扩散速度。这是因为含铬碳化物的形成温度(1173—1223K)低于含钼碳化物的形成温度(1373K)。这样, 钼的溶解是靠钼原子向铁中扩散来实现的, 而铬钢中则是先形成含铬碳化物, 尔后含铬碳化物再开始在铁中溶解。

复合加入铬和钼的合金钢, 可能获得比铬钢有更高耐磨性能的钢种。用一定成分配比经机械混合制取的铬钼粉末钢, 其组织比钼钢或铬钢的组织更为均匀。当钼和铬的含量大致相同时, 此钢种具有最低程度的组织不均匀性〔27〕。

复合加入镍和钼的合金钢, 能提高粉末钢的强度并使冲击韧性略有升高。在这类钢中由于烧结时扩散过程的不完全, 时常导致合金化元素的富集或贫化区域出现〔28, 29〕。

经1523K烧结、保温 21.6×10^3 秒后, 固溶体的不均匀性作者依据 α 相晶格常数的分散度作了评述, 见表2。用机械混合金属粉

末法获得的 $\text{ЖГр}0.5\text{X}$ 、 $\text{ЖГр}0.5\text{XH}$ 、 $\text{ЖГр}0.5\text{XHM}$ 和 $\text{ЖГр}0.5\text{H2M}$ 钢,由表2可知晶格常数的平均值将随钢的合金化程度的增加而增大。随着固溶体溶质的增加,反映不均匀性的晶格常数分散度也随之增大。尤其是含有镍钼成分的粉末钢中 α 铁的晶格畸变特别大。

孔隙度为 $10 \sim 17\%$, 牌号为 $\text{ЖГр}0.5$ 、 $\text{ЖГр}0.5\text{X}$ 和 $\text{ЖГр}0.5\text{XH}$ 的钢,在烧结后的组织是铁素体—珠光体。而牌号为 $\text{ЖГр}0.5\text{XHM}$ 和 $\text{ЖГр}0.5\text{H2M}$ 的钢,其组织除铁素体—珠光体外,还有呈白色的夹杂相,是不易腐蚀含有合金元素镍和钼的奥氏体,其显微硬度为 $\text{H}165-250$ (负荷为 0.2N)。此外,镍钼合金钢的组织构成物,按其形状和形态是多种多样的。在固溶体的白色区域的周围可观察到索氏体形态的珠光体,而远离这白色区域的地方是具有更粗糙结构的铁素体—珠光体组织。淬火后的合金奥氏体边缘部分可找到马氏体(显微硬度 $\text{H}520$)。如图1(a)(见书后插页1)。使用X射线微区分析仪 MAP-2 可获得铬、镍和钼的浓度分布曲线(图2),从而证实了固溶体的不均匀性。合金烧结钢的基体多数是不均匀的。在合金化元素粉末颗粒的地方,通过互扩散形成了含有该元素的高浓度相。当镍和钼为合金化元素时,随着离白色区域距离的增大,固溶体的合金化程度将减小。在铬和钼合金钢中,碳化物的形成会导致合金化元素的浓度大大高于其在钢内平均浓度的

表 2 孔隙度为17%的钢中 α 固溶体的晶格常数

钢的牌号*	$a (\mu\text{m})$	晶格常数的分散度(μm)	$\Delta a (\mu\text{m})$
$\text{ЖГр}0.5$	0.28652	0.28646—0.28658	0.00012
$\text{ЖГр}0.5\text{X}$	0.28658	0.28651—0.28665	0.00017
$\text{ЖГр}0.5\text{XH}$	0.28663	0.28655—0.28672	0.00017
$\text{ЖГр}0.5\text{XHM}$	0.28675	0.28662—0.28689	0.00027
$\text{ЖГр}0.5\text{H2M}$	0.28672	0.28660—0.28685	0.00025

*X—铬, H—镍, M—钼。——译者注

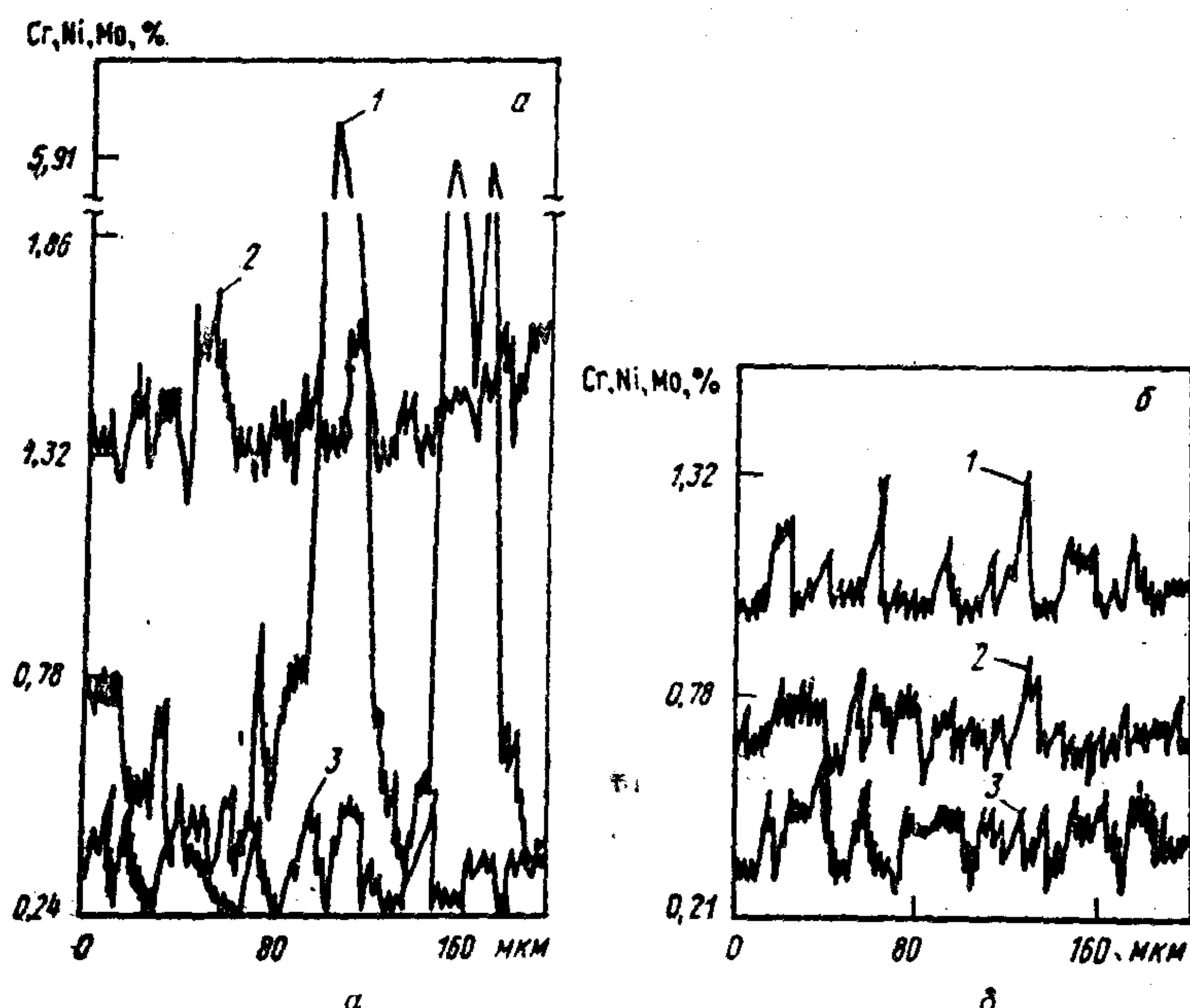


图 2 ЖГр0.5ХМ粉末钢（孔隙度为17%）中铬(1)，镍(2)和钼(3)的浓度分布曲线(а和б同图1)

微区出现。从图 2 (а)中可见，铬的浓度从0.37%到6.05%变化，铬的浓度峰值与它的碳化物峰值相一致。

从钢中电解分离出的未溶沉凝物，对其进行X射线结构分析，表明在有 $(\text{FeCr})_3\text{C}$ 碳化物存在时，还有少量的 FeCr_2O_4 。在显微镜下观察钢的显微组织，发现有碳化物夹杂后，其显微硬度可达H1010。在表3中列出了含铬、镍和钼粉末合金钢的机械性能。

如果粉末钢在烧结前按要求配制好它的成分和组织，则其零件的机械性能可高些。在文献(30)中对含碳量为0.72%的钢粉烧结成亚共析碳素钢的组织 and 性能已作了介绍。在研制孔隙度为15~20%的样品时，其烧结的保温时间可缩短。这是因为在较短的时间内粒子间已形成足够牢固的接触。烧结后孔隙呈球形，因为不存在铁和石墨机械混合物烧结成零件所具有的扩散性孔隙。这种球形孔应力

表 3

烧结后粉末钢的机械性能

钢的牌号	孔隙度%	机 械 性 能		
		σ_B (MPa)	KCU(MJ/m ²)	HB
ЖГр0.5X	17	220—280	0.13—0.15	70—90
	10	300—350	0.15—0.20	100—130
ЖГр0.5XH	17	250—300	0.15—0.20	80—100
	10	300—350	0.20—0.25	100—130
ЖГр0.5XHM	17	300—320	0.16—0.22	80—100
	10	350—400	0.20—0.25	110—130
ЖГр0.5H2M	17	250—300	0.25—0.30	80—100
	10	300—350	0.35—0.50	110—130

集中较小，这就是粉末钢，尤其在淬火后强度升高的原因。

作者还研究了由合金粉末制得的粉末钢组织。由牌号为40XHM退火态致密钢经机械粉碎而得到确定化学成分的粉状料，其合金粉末粒子的最大直径为160 μ m，最小直径为40 μ m。将粉末在温度873K下真空再结晶退火，保温时间为 7.2×10^3 S。退火后粉末粒子的化学成分为C：42%；Si：0.22%；Mn：0.6%；S：0.01%；P：0.013%；O：0.02%；Cr：0.82%；Ni：1.12%；Mo：0.4%。试样经600~700MPa压制成，在温度1523K下烧结，保温时间为 2×10^5 s后而得〔31〕。试样的孔隙度为17~20%（密度为6000—6500kg/m^{3*}）。烧结试样经X射线扫描分析，证实了40XHM^{**}合金粉末钢中的固溶体是均匀的（见图2, 6）。观察其显微组织也证实了粉末钢中的夹杂氧化物明显减少。40XHM^{**}钢不同于由金属粉末经机械混合方法而获得的ЖГр0.5XHM钢。它的显微组织是均匀细小弥散的索氏体（见图1, 6）。许多研究〔32—34〕都证实了随着组织均匀性的改善，钢的机械性能也随之提高。钢的组织不均匀性会严重影响到它的疲劳强度和冲击韧性。

文献〔35—37〕中研究了合金粉末钢经烧结和热锻后（ДТП）

*原文中单位误为kg/cm³。译者作了改正。

40XHM^{}表示为40XHM的合金粉末钢。——译者注

的组织 and 性能。将冷挤压的坯件在氢介质中经1473K的预烧结，而后在闭合式压模中加压。这样的制品剩余的孔隙度不超过3%。将无碳含铜的金属粉未经机械混合法制取的粉末钢能获得相当均匀的细晶组织。在坯件中各单位体积的含铜量和平均含铜量之间的偏差不大于10%，这证明了铜的分布是相当均匀的。在含铜8%的合金钢里，沿粉末粒子的间界可观察到细小的铜纹理。在铜铁合金中加入镍之后，会呈现球状的亮区组织，这是铁铜镍的三元固溶体。

这一结果可用铜镍合金扩散过程的条件来解释〔38〕。起始，铜熔化而镍迅速地溶解到液相中。然后，铜镍熔合金再进入固态铁的基体中。因此，提高铜含量可导致液相数量的增加和延长液相存在时间，使扩散过程进行得更充分。这就解释了在含有高铜量的合金球状体中，合金化元素少而它们却更均匀地分布在整个粉末材料中的现象。

不含碳的铜镍合金经热锻后的组织是组分变化的固溶体，其铜和镍的含量比球状体的少些。在相应成分的钢的组织内，可观察到索氏体和部分屈氏体及马氏体的混合物。马氏体的数量随碳和镍的含量增加而增多。这种组织的特征是：组分不均匀，具有很大的内应力和机械性能的不稳定，特别是材料的塑性和韧性值有很大的分散性。

同样，在铬、镍、钼合金钢中，经热锻后也会得到不均匀的组织〔31、39〕。由金属粉末通过机械混合的挤压件，在氨的分解气体中加热至1473K保温 10.8×10^3 s预烧结，再将坯件用高频电流加热到1423K，并由曲柄压力机在压强为800~1000MPa下热压成形，而后进行油冷。ЖГр0.5钢锻后的组织是索氏体和少量马氏体（显微硬度为H520—650）。随着钢中合金元素量的增加，马氏体数量从5%（钢牌号为ЖГр0.5X，ЖГр0.5XH）增加到10~20%（钢牌号为ЖГр0.5XHM和ЖГр0.5H2M）。除了上述组织外，还可以观察到少量的铁素体（见图3,a）（见书后插页1）。

由于采用金属粉未经机械混合法获得的合金钢，其组织和结构

的不均匀性，必须在热压成形后进行扩散退火。而采用合金钢粉末时可排除这一退火工艺。作者通过热压成形后再油冷所取得的40XHMn钢，具有均匀的细针状马氏体组织，其显微硬度为H650—750（见图3.6）（见书后插页1）。

2. 相变热力学和铁—碳状态图

当外部条件（例如温度）变化时，合金中的相变向自由能减少的方向自发地进行。温度高于 A_1 ， α -铁具有比 γ -铁较大的自由能，因而发生 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变。相反，温度低于 A_1 ， γ -铁比 α -铁具有较高的自由能，因而发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变。当温度为 A_1 时， α 和 γ 两相自由能相等，系统处于平衡状态，所以 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 的相变不会发生。在状态图上给出了平衡温度。在平衡温度时，相变不会发生。这种温度就是加热或冷却时相变过程的分界线。

应强调指出，相变平衡温度 A_1 是系统的热力学参量，它与合金的原始组织（例如孔隙度）和合金的加热或冷却速度无关。同时，平衡温度是合金组分的函数。因此，对于具有不同碳和合金元素含量的粉末钢要确定其平衡温度是有困难的。尽管如此，铁—碳状态图仍可以反映粉末钢在加热和冷却时相变的基本规律。见图4的左下角。

含碳量低于0.02%的Fe—C合金称为工业纯铁。温度在793K时其典型组织是铁素体及沿晶粒边界析出的渗碳体（三次渗碳体）。对于亚共析钢（含碳量低于0.8%*），温度在793K时其典型组织是铁素体—珠光体。对于共析钢（含碳量0.8%）其典型组织是珠光体。而过共析钢其典型组织是珠光体和二次渗碳体，且渗碳体可能沿珠光体晶粒间界呈网状析出〔40—42〕。由于渗碳体的不稳定性，有可能出现完全石墨化（铁素体+石墨）、中间态（铁素体+珠光体+石墨）和无石墨化（铁素体+珠光体）的各种组织。借助

* 原文为含碳量0.8%，漏掉“低于”二字。——译者注

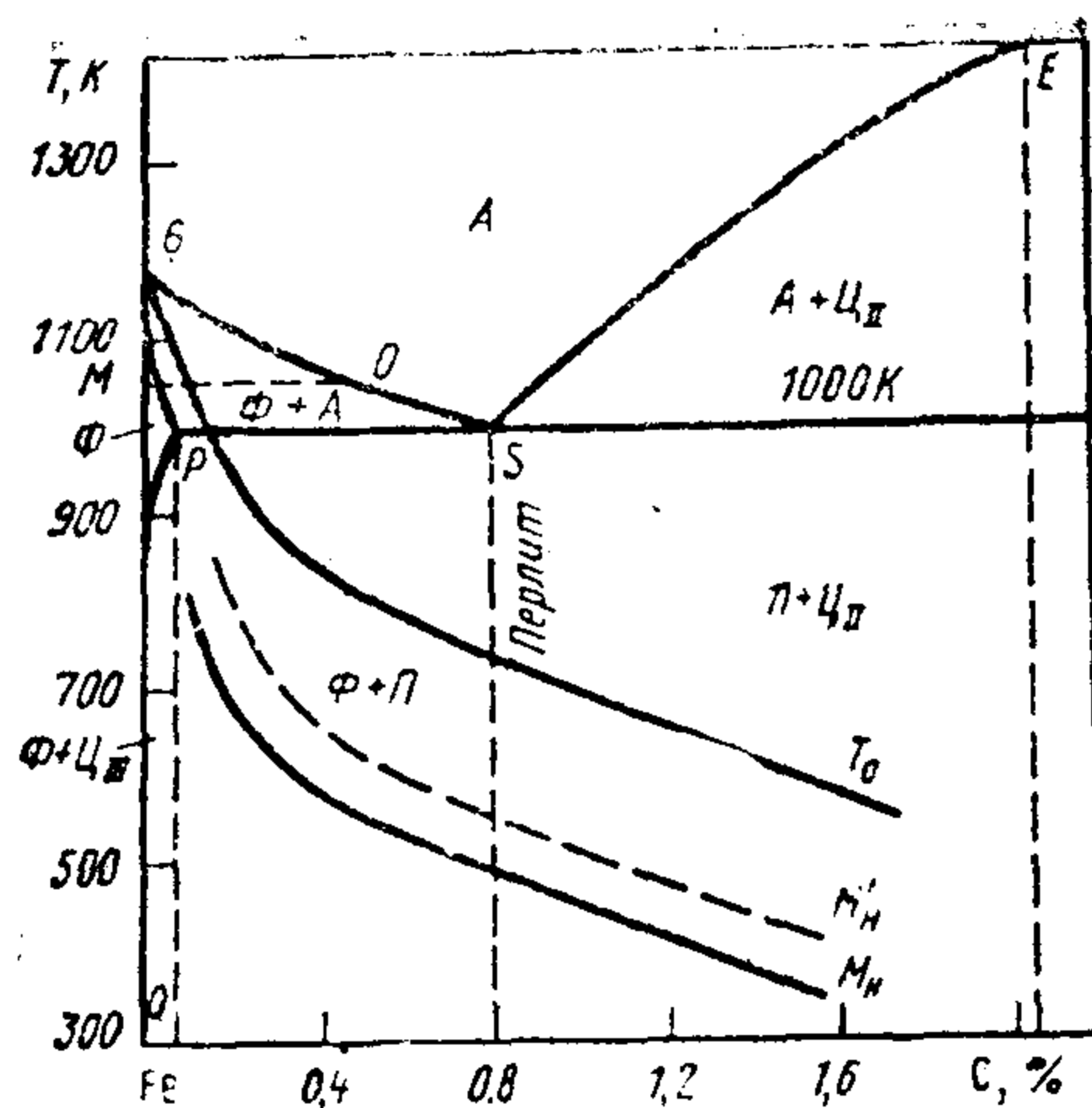


图 4 Fe—C相图和奥氏体无扩散转变曲线

T_0 —奥氏体—马氏体平衡转变温度；

M_H —致密钢马氏体开始转变温度；

M_H' —多孔粉末钢中马氏体开始转变温度

图 5 可以确定铁碳合金组织构成物的相对数量与合金成分之间的关系。

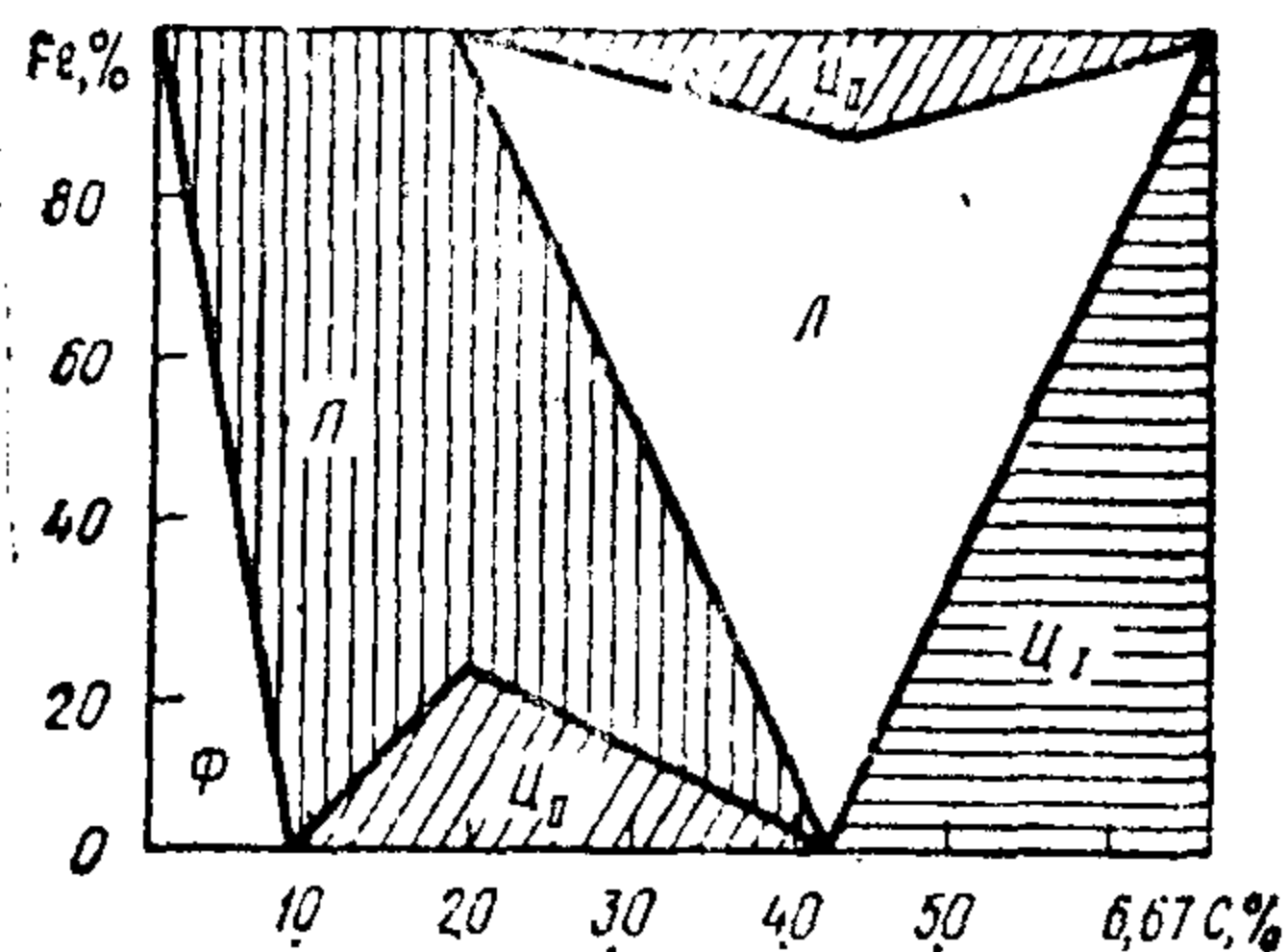


图 5 Fe—C合金组织图*

* 图中横坐标C含量应分别为1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.67%, 而原图中分别为10, 20, 30, 40, 50, 6.67。——译者注

通过更为详尽地研究相变热力学〔43〕。如单元系统两相平衡时，则两相的比自由能（ f_1 和 f_2 ）曲线相交，且当稳定的平衡温度 T_0 时，两相的比自由能相等（ $f_1=f_2$ ），而 $\Delta f=0$ 。温度低于 T_0 时，则 $f_\alpha < f_\gamma$ ，所以在冷却时 γ 相向 α 相转变。实际上冷却时的转变温度低于加热时的反向转变温度。两相稳定的平衡温度与实际冷却时转变温度的差值称为过冷度，而与加热时转变温度的差值称为过热度。

假如，由于过冷在母相内部已形成新的相粒子，在这种情况下系统的自由能一方面由于 γ 相向 α 相的转变应减小，而另一方面因为界面的增大致使过剩相界能增加。因此自由能变化的总量为：

$$\Delta F = -\Delta F_{\alpha\beta} + \Delta F_{\Pi OB} \quad (1)$$

或

$$\Delta F = -V\Delta f + Sr \quad (2)$$

这里 $\Delta F_{\alpha\beta}$ ——在形成一个 α 相晶粒时减小的体自由能（ $\Delta F_{\alpha\beta} = V\Delta f$ ），单位为J；

$\Delta F_{\Pi OB}$ ——晶粒相间界面能（ $\Delta F_{\Pi OB} = Sr$ ），单位为J；

Δf ——两相比自由能的差值，单位为J/cm³；

V ——晶粒的体积，单位为cm³；

r ——单位表面积的自由能，单位为J/cm²；

S ——晶粒的表面积，单位为cm²。

设新相为立方晶格结构，边长为 a ，并代入公式(2)，若令 $d(\Delta F)/da=0$ ，则可求得临界晶核尺寸（ a_{KP} ）和临界晶核的形成功（ ΔF_{KP} ）：

$$a_{KP} = 4r/\Delta f; \quad (3)^{**}$$

$$\Delta F_{KP} = 32r^3/(\Delta f)^2 \quad (4)^{**}$$

• 原书中单位误为J。——译者注

•• 译者推导证明如下：

设晶格为立方结构，边长为 a

则晶粒的体积 $V = a^3$ ，晶界面积 $S = 6a^2$

因为过冷度的增加, γ 的大小实际上没有变化, 而 Δf 却增大, 所以临界晶核尺寸和临界晶核形成功将随过冷度的增加而增大。同时因 $\Delta F_{KP} = \frac{1}{3}S\gamma$, 可知临界晶核形成功仅是相界能的三分之一。这意味着三分之二的相界能用以补偿体自由能的减少值。在固态相变时, 新相总是在结构和比容上与原始相不同, 因为这个转变是在弹性晶体介质中进行的, 所以相变进行时, 比容的变化导致在一个相或两个相内的弹性应变能出现。也就是说相变时自由能的变化要引进一项弹性应变能 $\Delta F_{Y\Pi P}$, 它为正值。

$$\Delta F = -\Delta F_{O\delta} + \Delta F_{\Pi OB} + \Delta F_{Y\Pi P} \quad (5)$$

这样, 在新相晶核形成时, 体自由能也消耗在作弹性应变功上。因此, 为了形成临界晶核尺寸, 过冷度应大些。 $\Delta F_{Y\Pi P}$ 对 a_{KP} 和 ΔF_{KP} 的影响是使相变平均速度的最大值移向过冷度较大值处。由此可见, 公式(5)中所有各项使 ΔF 增加时, 新晶核不易产生; ΔF 减小时, 新相晶核便易于形成。

上述临界晶核形成的分析是对新相均匀生成而言的。这个机理对不均匀的二维晶核的形成亦适用。此时因新相的相界能要低些, 故新相晶核的临界形成功也就减小。这种情况下, 临界晶核的尺寸变小, 所以在图6a中曲线3的最大值将向过冷度偏小的方向移动。

在固态时, 母相的晶界、亚晶界, 其它相的弥散夹杂物、位错、缺陷、显微孔洞和裸露表面都是新相晶胚优先呈现之处。当在

$$\Delta F_{O\delta} = V\Delta f = a^3\Delta f; \Delta F_{\Pi OB} = S\gamma = 6a^2\gamma。$$

$$\text{因 } \Delta F = -\Delta F_{O\delta} + \Delta F_{\Pi OB} = -a^3\Delta f + 6a^2\gamma$$

$$\text{则 } d\Delta F/da = 0, \text{ 即 } d\Delta F/da = -3a^2\Delta f + 12a\gamma = 0,$$

$$\text{可得 } a_{KP} = 4\gamma/\Delta f, \text{ 即公式(3)。将其代入公式(2)可得}$$

$$\Delta F_{KP} = -(4\gamma/\Delta f)^3 \cdot \Delta f + 6 \cdot (4\gamma/\Delta f)^2 \cdot \gamma$$

$$= -64\gamma^3/(\Delta f)^2 + 96\gamma^3/(\Delta f)^2 = 32\gamma^3/(\Delta f)^2, \text{ 即公}$$

式(4)。

从上式推导过程中可以看出, 在临界晶核尺寸 a_{KP} 时, 相界能 $S\gamma = 96\gamma^3/(\Delta f)^2 = 3\Delta f_{KP}$, 即

$$\Delta F_{KP} = \frac{1}{3}S\gamma。$$

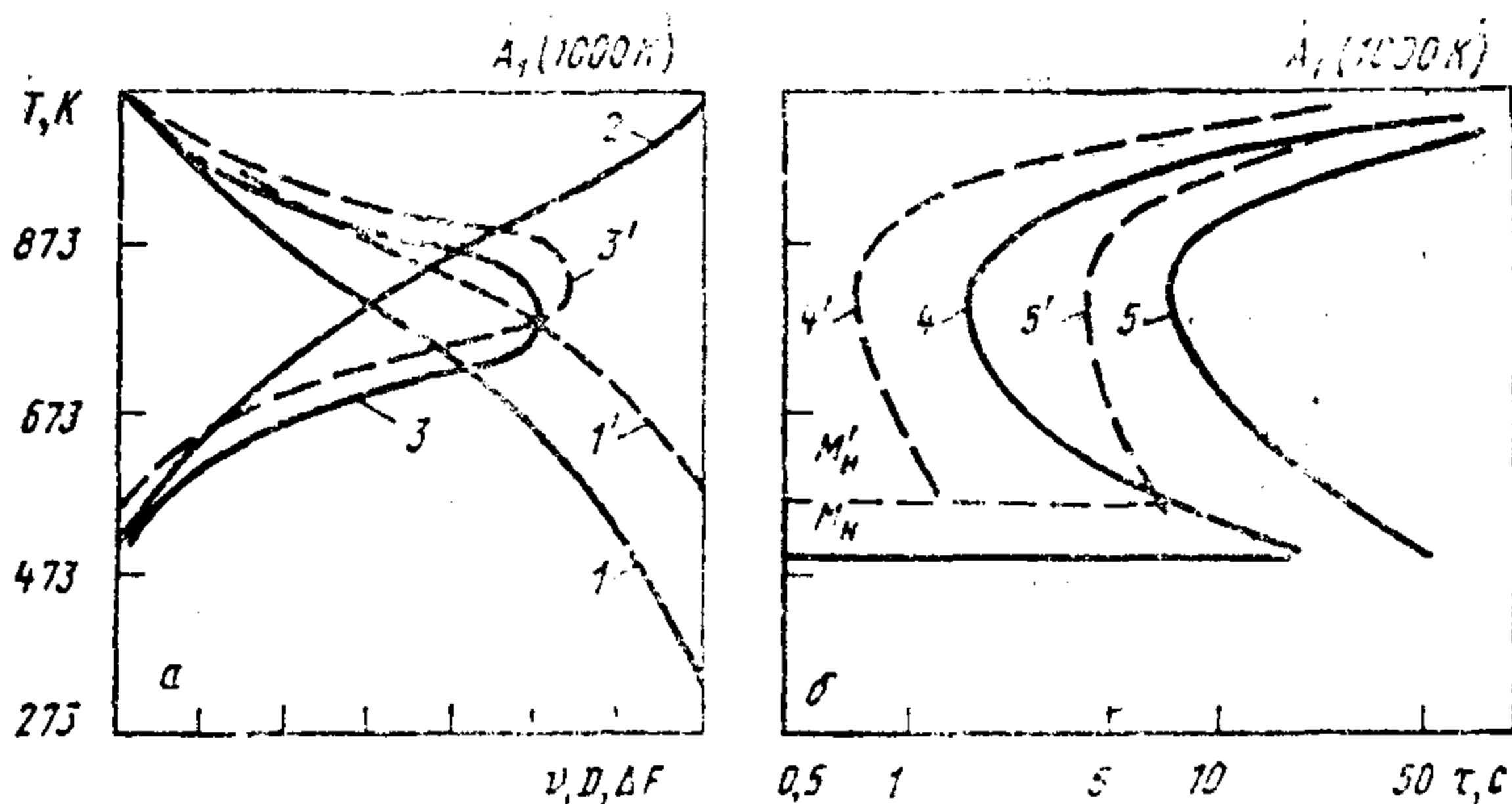


图 6 共析成分的致密钢（实线）和粉末钢（虚线）的奥氏体转变平均速度与过冷度关系 a 及等温动力学曲线 δ

1—形核的自由能； 2—扩散速度； 3—转变速度；
4、5—对应为奥氏体分解的开始和终了线

固态不均匀形核时，临界晶核的形成功将减小。其原因一是二维晶核在已形成的伪晶核界面有较低的相间能；二是与自由能有关的原始相的晶格缺陷已完全或部分地消失，可以观察到在晶核——晶界或亚晶界，晶核——母相的表面位错不再存在。考虑这些原因后，再分别研究不均匀形核在新相晶核优先形成的各典型位置时的情况。

在原始相的晶界或亚晶界上产生的二维晶核，使形成功减小。这种现象可从另一角度来解释。当新相晶核形成时，失去了部分晶粒间界，此时原始相释放出来的多余表面能 $\Delta F_{\Gamma P}$ 消耗在形成新相晶核和补偿产生的弹性能上〔43〕。在这种情况下公式(5)改写为以下形式：

$$\Delta F = -\Delta F_{os} + \Delta F_{\Pi OB} + \Delta F_{Y \Pi P} - \Delta F_{\Gamma P} \quad (6)$$

由公式(6)可看出， $\Delta F_{\Gamma P}$ 的作用将使临界晶核形成功减小。

新相易于在位错处形成，这和位错周围存在弹性应力场有关。晶核与原始相结构上的不匹配，能完全或部分地由位错来补偿，由

此可知，加上了相变驱动力，公式(6)中 $\Delta F_{\gamma/\pi P}$ 一项会改变自己的符号，由正变负，再与相变驱动力 ΔF_0 相加。有数据表明，由此原因位错处形核速度要比均匀形核速度大好几倍。

当新相晶核在氧化物、碳化物、金属间化合物或弥散的其他相夹杂物上形成时，若在夹杂物晶核界面上的相界面能小于晶核与母相的相界面能，则二维晶核的形成功能会减小。此外，夹杂物周围会产生应力场，它将使母相中产生位错。通常，在固态相变过程中，晶核直接在夹杂物表面生成与晶核在晶界、亚晶界和位错处的生成相比是次要的，因后者的数量和延伸范围比夹杂物要大得多。由于塑性变形和合金的热处理，在晶界和晶内会产生各种显微孔隙、裂纹和其它不致密缺陷，在它们表面上或在零件的表面，新相明显地易于形成。因这些地方不存在连续介质内形成另一比容的晶体时所产生的弹性阻力。从公式(6)中减去 $\Delta F_{\gamma/\pi P}$ 同样也减小了临界晶核的形成功能，并使临界晶核的尺寸减小。例如，石墨在奥氏体的微观不致密处形成往往起始于样品裸露的表面，就证实了这一点。

通过冷却对相变动力学的某些规律[41]的研究可知，实现从一种状态向更稳定的另一种状态过渡，各组分的原子必须克服势垒，为此所需的能量称为激活能。它决定了转变进行的可能性和速度。新相的形成过程是经形核和长大。临界尺寸晶核产生的概率，是由其形成的自由能差值（即公式(6)中的 ΔF ）的改变来决定的。随着温度的降低，或者过冷度的增加， ΔF_0 的绝对值增大，便使临界晶核尺寸减小。由此转变速度会随着过冷度的增加而增加。同时，在较低的温度下，晶核形成及进一步长大所必需的原子扩散迁移率减小。所以过冷度增加，会导致晶核形成和长大的速度降低。两个因素综合作用的结果致使开始时的转变速度随过冷度的增加而升高，直到某一过冷度值时达到最大，然后降下来，直至缓慢的转变被最终抑制。此时原子的扩散迁移已不可能。

在粉末钢中的孔隙表面处，与连续介质相比其弹性阻力将大大减小，从而使 $\Delta F_{\gamma/\pi P}$ 对形成晶核的自由能的影响也同样减小。此