



高等教育“十二五”规划教材

材料热处理

原理及工艺

Cailiao Rechuli Yuanli Ji Gongyi

朱 明 主编

中国矿业大学出版社



高等教育“十二五”规划教材

材料热处理原理及工艺

主编 朱 明

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本教材内容包括钢的加热转变、珠光体转变、马氏体转变、贝氏体转变、回火转变、钢的过冷奥氏体转变图；钢的退火与正火、钢的淬火与回火、钢的化学热处理、钢的特种热处理；有色金属合金的脱溶沉淀与时效等部分。

本教材可用于材料科学与工程专业、材料成形及控制专业本科生教学，根据专业特点在内容上可以做适当的调整，也可以供工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料热处理原理及工艺 / 朱明主编. —徐州:

中国矿业大学出版社, 2013. 12

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2152 - 0

I. ①材… II. ①朱… III. ①金属材料—生产工艺
②热处理—生产工艺 IV. ①TG14②TG15

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 286188 号

书 名 材料热处理原理及工艺
主 编 朱 明
责任编辑 杨 洋
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
开 本 787×1092 1/16 印张 19.75 字数 492 千字
版次印次 2013 年 12 月第 1 版 2013 年 12 月第 1 次印刷
定 价 28.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

“材料热处理原理及工艺”是材料科学与工程专业的专业课程之一。该课程是由原有“热处理原理”和“热处理工艺”两门单独开设的课程合并而成的,需要对教学内容进行相应的调整,因此,编写一本将热处理原理和热处理工艺有机结合的教材就显得非常必要。同时,随着科学技术的发展,出现了许多新的热处理技术和工艺,需要补充到教学内容中。为此,我们根据近年来的教学实践,编写了本教材。

本书介绍了钢在加热过程中的奥氏体转变,冷却过程中的珠光体转变、贝氏体转变、马氏体转变以及钢的回火转变,钢的过冷奥氏体转变图;钢的退火、淬火、回火方法和工艺,钢的化学热处理、特种热处理技术。同时,对一些典型有色金属合金的时效相变过程和时效处理工艺进行了简单介绍。

本书共 11 章内容,均由西安科技大学教师编写。第 1 章、第 4 章、第 5 章、第 6 章和第 11 章由朱明编写;第 2 章和第 3 章由郭一萍编写;第 7 章和第 8 章由张菊梅编写;第 9 章和第 10 章由王志华编写。全书由朱明统稿,王明静帮助处理校对了部分文字和图片。在编写过程中,还得到了西安科技大学教务处的的大力帮助和支持,在此一并表示感谢。在编写过程中,参考了大量文献资料,从中获益匪浅,在此谨向所有参考文献的作者表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,书中的错误和缺点在所难免,希望广大师生和读者批评指正。

作 者

2013 年 9 月

目 录	
第 1 章 绪论	1
1.1 热处理的定义及其在金属材料生产中的应用	1
1.2 热处理的基本过程	1
1.3 热处理的分类	2
1.4 热处理的发展历史	3
1.5 本课程的性质和任务	7
第 2 章 钢的加热转变	8
2.1 概述	8
2.2 珠光体向奥氏体的转变机制.....	10
2.3 奥氏体等温形成动力学.....	14
2.4 钢在连续加热时珠光体向奥氏体的转变.....	21
2.5 奥氏体晶粒度及其控制.....	23
思考题	29
第 3 章 珠光体转变及钢的退火与正火	31
3.1 珠光体的组织形态与晶体结构.....	31
3.2 珠光体的形成过程.....	35
3.3 珠光体转变动力学.....	42
3.4 合金元素对珠光体转变的影响.....	47
3.5 亚(过)共析钢的珠光体转变.....	50
3.6 珠光体的机械性能.....	53
3.7 钢的退火和正火.....	57
思考题	67
第 4 章 马氏体转变	69
4.1 钢中马氏体的晶体结构.....	69
4.2 马氏体转变的主要特点.....	72
4.3 钢中马氏体的组织形态.....	75
4.4 马氏体转变的热力学条件.....	81
4.5 马氏体转变动力学.....	85
4.6 马氏体转变机理.....	88
4.7 奥氏体的稳定化.....	92

4.8 马氏体的机械性能	95
思考题	98
第5章 贝氏体转变	100
5.1 贝氏体转变的基本特征	100
5.2 钢中贝氏体的组织形态	101
5.3 贝氏体转变的热力学条件及形成过程	106
5.4 贝氏体转变动力学	112
5.5 贝氏体转变产物的力学性能	115
思考题	118
第6章 过冷奥氏体转变图	120
6.1 过冷奥氏体等温转变图	120
6.2 过冷奥氏体连续冷却转变图	125
6.3 过冷奥氏体转变图的应用	134
思考题	138
第7章 钢的淬火	139
7.1 淬火方法及工艺参数的确定	139
7.2 淬火介质	143
7.3 钢的淬透性	149
7.4 淬火应力、变形及开裂	154
7.5 淬火新工艺的发展与应用	162
思考题	166
第8章 回火转变与钢的回火	168
8.1 淬火钢回火时的组织转变	168
8.2 钢在回火时机械性能的变化	170
8.3 合金元素对回火转变的影响	170
8.4 回火脆化现象	172
8.5 钢的回火工艺制定	173
8.6 钢的回火缺陷及其预防	176
思考题	176
第9章 化学热处理	177
9.1 概述	177
9.2 钢的渗碳	188
9.3 钢的渗氮	227

第 10 章 特种热处理	253
10.1 表面热处理	253
10.2 真空热处理	265
10.3 形变热处理	270
思考题	275
第 11 章 合金的脱溶沉淀与时效	276
11.1 合金的时效过程	276
11.2 合金时效动力学及其影响因素	284
11.3 合金时效过程中性能的变化	287
11.4 调幅分解	291
11.5 固溶处理(淬火)及时效规程	294
思考题	304
参考文献	305

第1章 绪 论

1.1 热处理的定义及其在金属材料生产中的应用

金属热处理是将金属工件放在一定的介质中加热到适宜的温度,并在此温度中保持一定时间后,又以不同速度在不同的介质中冷却,通过改变金属材料表面或内部的显微组织结构来控制其性能的一种工艺。

金属热处理是冶金、机械、航空、兵器等工业部门不可或缺的技术,是提高产品质量和寿命的关键工序,是发挥金属材料潜力,达到机械零部件轻量化的重要手段,也是近代材料科学的重要分支之一。金属热处理是机械制造中的重要过程之一,与其他加工工艺相比,热处理一般不改变工件的形状和整体的化学成分,而是通过改变工件内部的显微组织,或改变工件表面的化学成分,赋予或改善工件的使用性能。其特点是改善工件的内在质量,而这一般不是肉眼所能看到的,所以它是机械制造中的特殊工艺过程,也是质量管理的重要环节。

为使金属部件具有所需要的力学性能、物理性能和化学性能,除合理选用材料和各种成形工艺外,热处理工艺往往是必不可少的。钢铁是机械工业中应用最广的材料,钢铁显微组织复杂,可以通过热处理予以控制,所以钢铁的热处理是金属热处理的主要内容。另外,铝、铜、镁、钛等及其合金也都可以通过热处理改变其力学、物理和化学性能,以获得不同的使用性能。

1.2 热处理的基本过程

热处理工艺一般包括加热、保温、冷却三个过程,有时只有加热和冷却两个过程。这些过程互相衔接,不可间断。

(1) 加热

加热是热处理的重要工序之一。金属热处理的加热方法有很多,最早是采用木炭和煤作为热源,进而应用液体和气体燃料。电的应用使加热易于控制,且无环境污染。利用这些热源可以直接加热,也可以通过熔融的盐或金属,以至浮动粒子进行间接加热。

金属加热时,工件暴露在空气中,常常发生氧化、脱碳(即钢铁零件表面含碳量降低),这对于热处理后零件的表面性能有很不利的影响。因而金属通常在可控气氛或保护气氛中、熔融盐中和真空中加热,也可用涂料或包装方法进行保护加热。

加热温度是热处理工艺的重要工艺参数之一,选择和控制加热温度是保证热处理质量的主要问题。加热温度随被处理的金属材料 and 热处理目的不同而异,但一般都是加热到某特性转变温度以上,以获得高温组织。另外,转变需要一定的时间,因此当金属工件表面达到要求的加热温度时,还需在此温度保持一定时间,使内外温度一致,使显微组织转变完全,

这段时间称为保温时间。采用高能密度加热和表面热处理时,加热速度极快,一般就没有保温时间,而化学热处理的保温时间往往较长。

(2) 冷却

冷却也是热处理工艺过程中不可缺少的步骤,冷却方法因工艺不同而不同,主要是控制冷却速度。一般退火的冷却速度最慢,正火的冷却速度较快,淬火的冷却速度更快。但还因钢种不同而有不同的要求,例如空硬钢就可以用正火一样的冷却速度进行淬硬。

1.3 热处理的分类

金属热处理工艺大体可分为整体热处理、表面热处理和化学热处理三大类。根据加热介质、加热温度和冷却方法的不同,每一大类又可区分为若干不同的热处理工艺。同一种金属采用不同的热处理工艺,可获得不同的组织,从而具有不同的性能。钢铁是工业上应用最广的金属,而且钢铁显微组织也最为复杂,因此钢铁热处理工艺种类繁多。

整体热处理是对工件整体加热,然后以适当的速度冷却,以改变其整体力学性能的金属热处理工艺。钢铁整体热处理大致有退火、正火、淬火和回火四种基本工艺。

① 退火是将工件加热到适当温度,根据材料和工件尺寸采用不同的保温时间,然后进行缓慢冷却,目的是使金属内部组织达到或接近平衡状态,或者是使上一道工序产生的内部应力得以释放,获得良好的工艺性能和使用性能,或者为进一步淬火作组织准备。

② 正火或称常化是将工件加热到适宜的温度后在空气中冷却。正火的效果同退火相似,只是得到的组织更细,常用于改善材料的切削性能,有时也用于对一些要求不高的零件作为最终热处理。

③ 淬火是将工件加热保温后,在水、油或其他无机盐溶液、有机水溶液等淬冷介质中快速冷却。淬火后钢件变硬,但同时变脆。

④ 为了降低钢件的脆性,将淬火后的钢件在高于室温而低于 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的某一适当温度进行较长时间的保温,再进行冷却,这种工艺称为回火。

退火、正火、淬火、回火是整体热处理中的“四把火”,其中的淬火与回火关系密切,常常配合使用,缺一不可。“四把火”随着加热温度和冷却方式的不同,又演变出不同的热处理工艺。为了获得一定的强度和韧性,把淬火和高温回火结合起来的工艺,称为调质处理。某些合金淬火形成过饱和固溶体后,将其置于室温或稍高的适当温度下保持较长时间,以提高合金的硬度、强度或电磁性能等。这样的热处理工艺称为时效处理。

把压力加工形变与热处理有效而紧密地结合起来进行,使工件获得很好的强度、韧性配合的方法称为形变热处理。在负压气氛或真空中进行的热处理称为真空热处理,它不仅能使工件不氧化,不脱碳,保持处理后工件表面光洁,提高工件的性能,还可以通入渗剂进行化学热处理。

表面热处理是只加热工件表层,以改变其表层力学性能的金属热处理工艺。为了只加热工件表层而不使过多的热量传入工件内部,使用的热源必须具有高的能量密度,即在单位面积的工件上给予较大的热能,使工件表层或局部能短时或瞬时达到高温。表面热处理的主要方法有火焰淬火和感应加热热处理,常用的热源有氧乙炔或氧丙烷等火焰、感应电流、激光和电子束等。

化学热处理是通过改变工件表层化学成分、组织和性能的金属热处理工艺。化学热处理与表面热处理不同之处是后者改变了工件表层的化学成分。化学热处理是将工件放在含碳、氮或其他合金元素的介质(气体、液体、固体)中加热,保温较长时间,从而使工件表层渗入碳、氮、硼和铬等元素。渗入元素后,有时还要进行其他热处理工艺如淬火及回火。化学热处理的主要方法有渗碳、渗氮、渗金属。

热处理是机械零件和工模具制造过程中的重要工序之一。大体来说,它可以保证和提高工件的各种性能,如耐磨、耐腐蚀等。还可以改善毛坯的组织和应力状态,以利于进行各种冷、热加工。

例如白口铸铁经过长时间退火处理可以获得可锻铸铁,提高塑性。齿轮采用正确的热处理工艺,使用寿命可以比不经热处理的齿轮成倍或几十倍地提高。另外,价廉的碳钢通过渗入某些合金元素就具有某些价格昂贵的合金钢性能,可以代替某些耐热钢、不锈钢。工模具则几乎全部需要经过热处理方可使用。

目前,激光和等离子技术的日益成熟,利用这两种技术,并在普通钢工件表面涂敷一层其他耐磨、耐蚀或耐热涂层,可以改变原工件表面性能,这种新技术称为表面改性。

1.4 热处理的发展历史

人类从使用钢铁材料起就开始有了热处理技术。金属热处理的发展大体经历了民间技艺阶段、实验技术科学阶段和理论科学阶段。

材料热处理在中国有着悠久的历史。与世界其他地区相比,中国古代热处理技术的发展有明显的区域特色,在某些方面中国的热处理技术落后于其他地区,但也有许多发明和技术在世界热处理史上处于遥遥领先的地位,其中不少成果还传播到了世界各地,对世界热处理技术的进步起到了直接的促进作用。

在远古时期,我国的热处理已出现萌芽。古代热处理技术发展的基础是火。最迟在46万年前的北京猿人时期,我们的祖先已学会了用火。已有的考古资料表明,北京周口店山顶洞人居住的洞穴中发现的灰烬,是世界公认的具有典范的人类用火的最早遗迹之一。在夏朝和商朝时期,我国古代先民也开始认识金属、加工金属以及冶铸金属。人类应用铜的历史可追溯到公元前7250年以前。退火工艺的发明应该说是人类金属热处理的开端。研究表明,早期的铜及其合金不经过退火是不适宜进行大型变量加工的。铜及其合金容易发生加工硬化,中间退火产生再结晶可使铜合金软化,以便进一步加工,这一技术以后广泛应用于制造兵器和生活器具。国外采用锻造和退火的工艺对青铜进行加工处理很早就已经出现。中国古代先民应用铜及其合金的历史要晚于两河流域。根据发掘出的早期器物,有的认为我国约于公元前5000年已有冶金术的萌生。迄今所知的中国最早的金属遗物是陕西西安临潼姜寨属仰韶文化半坡类型一期遗址发掘的铜片。此外,还有山东大汶口文化遗址出土的距今约6000年的红铜屑和辽宁建平出自牛河梁红山文化遗址的红铜环等。可以认为在大约公元前7000年至第三世纪出现的远古的金属遗物已经表明金属技术在这块土地上开始萌生。尤其是约公元前3000年的龙山文化时期,中国有关的出土铜器有11类50多件。龙山文化时期的铜器都属于刀、锥、凿、钻一类的小件工具和饰物,其成形方法为铸造或锻造,有的刀具在加工中可能经过退火处理。

北京科技大学(原北京钢铁学院)冶金史教研室对甘肃永靖秦魏家遗址出土的约公元前1700年的青铜锥的分析表明,其基体组织为再结晶固溶体,晶粒粗大, $\alpha+\delta$ 共析组织沿加工方向变形,很明显该组织经历过再结晶退火。古代兵器如剑、戟、斧、戈等,需要进行锻打成锋刃,为防止锻造过程中的开裂,须采用锻间退火处理。“锻乃矛戈”是商周时期有关制作兵器的记载,有效地应用退火技术,才能制作出制型复杂、锋利异常的宝剑。

退火还在陨铁加工中被应用。陨铁实际上属高铁镍合金。居住在两河流域的人从公元前3000多年以前就开始使用这一“天赐”的金属。为了制造刀具或小件物品,他们采用了退火或锻造工艺。这是人类最早的钢铁热处理。我国在商周遗址中共发现了七件陨铁制品,有经过锻造和退火加工的痕迹。其中年代最久的是1972年河北藁城台西村商代遗址出土的属公元前14世纪的铁刃铜钺。在铁刃中有高碳、低镍层状组织,确认系采用含镍较高的陨铁锻制而成。另有一件是1977年在北京平谷县刘家河村的商代墓葬中发现铁刃铜钺。其中的铁刃被锻造成2 mm左右厚的薄片。这一铁刃铜钺明显经历过锻造和退火加工。相比之下,中国的陨铁加工较两河流域晚些,这些制品的退火加工是否是中国先民所为,在国际考古学界仍有争议。国外有相当多的学者认为,这一件物品很有可能是从中东或亚洲其他地区引入的,他们认为中国用铁历史较短,在当时还没有能力进行类似的金属加工。

退火在商代被用于自然金的加工。自然金主要来源于天然金块和沙金的熔块。金早期的一个重要用途是做成很薄的金叶或金片,来装饰器物。国外早期通常采用冷加工使金片的厚度减到百分之几毫米。中国出土的金制品多为饰物,如金臂钏、金耳坠、金珥、金叶等,出土的商代遗存中还有相当薄的金箔。如安阳大司空殷商墓出土的金箔,其厚度为(0.01±0.001) mm,经北京科技大学(原北京钢铁学院)冶金史教研室分析,其晶粒大小均匀、晶界平直,认为是采用锻打和退火工艺制成的。中国早期在建筑等方面的大面积装饰需要,促使中国工匠在金箔的加工中应用了退火处理。退火的应用,使中国商代就拥有金箔。

周朝,特别是春秋战国时期,是我国的冶铁术的肇始时期。这期间出现了固体渗碳制钢术。固体渗碳是采用将工件埋入固体渗碳物质中进行处理的工艺技术,它是最古老的热处理技术之一。中国固体渗碳处理大约开始于春秋时期,其年代大约在公元前7至前6世纪,这是金属化学热处理的开端。固体渗碳钢可以制作更加锋利、细长的兵器,是换代的兵器材料。固体渗碳制钢在我国的应用比国外制铁业的发源地落后了大约十个世纪。采用固体渗碳法制取的产品被称为块炼铁。我国出土的块炼铁实物不多,考古证实春秋晚期墓葬中已经出现中碳的块炼铁渗碳钢。如对湖南长沙杨家山出土的春秋晚期钢剑的分析表明,其含碳量为0.5%左右,属块炼铁渗碳钢制品,其年代为公元前6世纪左右。

战国时期,我国古代热处理的一项举世瞩目的成就是发明了铸铁柔化术。大量的考古证实,我国铸铁的发明大约在春秋中期。迄今发掘出年代最早的铸铁残片是在山西天马一曲村晋文化墓葬中出土的。属于战国早期用白口铸铁制成的产品亦发掘出十余件。中国工匠为了克服白口铸铁的脆性,大约于公元前5世纪发明了适用于铸铁柔化处理的退火技术,在河南洛阳战国早期灰坑出土的铁铤,其内部组织为莱氏体,表面有约1 mm的珠光体带。珠光体层的存在,使白口铸铁具有韧性,很明显这是通过退火处理得到的组织。与铁铤同坑出土还有一个铁器,这一铁器已基本锈蚀,其残部经金相检验表明,其基体组织为铁素体脱碳层,石墨组织为比较完善的团聚状退火石墨。可以认为这是通过退火得到的展性铸铁。据分析,其大约是经过在900℃或稍高的温度下进行长时间的退火,使渗碳体分解,得到团

絮状的石墨。欧洲同类型的可锻铸铁的出现是在1720年之后。

根据文物考古分析,中国古代淬火技术可能最早被应用于块炼铁中。考古发掘的一件淬火实物是河北易县燕下都武阳台村战国晚期遗址出土的钢剑。其含碳量为0.5%~0.6%,整支剑身由高碳层与低碳层相间组成,刃部主要由淬火马氏体所构成。这是典型的块炼渗碳钢叠打锻造的淬火组织。经过锻打块炼铁,铁吸收了碳分,减少了夹杂物就成为钢。这种钢组织紧密、碳分均匀,适用于制作兵器和刀具。这一炼钢技术的进一步发展是“百炼钢”技术。对战国时期的钢铁制品的金相分析还发现钢铁内部有类似回火和正火的组织,我国工匠可能在无意之间应用了类似于回火和正火的工艺,从而拓展了钢铁制品的用途。

秦汉两朝是我国冶铁规模蓬勃发展的时期,西汉的竖炉已发展到相当规模,南阳出土的铸铁炉耐火砖的复原情况表明,当时的竖炉高约3~4 m,直径2 m,东汉的太守杜诗还发明了鼓风工效大得多的水排。而且在两汉时期,炼钢技术已经普及,用此技术可生产出熟铁。相应的古代热处理加工也出现了全面发展的状况。这时期的工匠在掌握和应用钢铁退火加工方面取得很大进步。除了对锻钢件实施中间退火以外,以退火作为最终的热处理手段看来也被古代工匠所采用。

古代工匠似乎已经知道灰口铁的性能特点,在满城汉墓出土的公元前112年的车轴,用的就是灰口铁,其组织中有石墨,可起耐磨和减磨的作用。这是发掘出的最早的灰口铁。由于古代的灰口铁含硅量低于现代的灰口铁,灰口组织的获得很可能是灰口铁的退火处理的产物。当然,汉代灰口铁也有可能是依靠控制凝固的冷却速度而得到的,但更可能是对铸铁采用了在窑炉中高温退火的方法。更值得注意的是,在被普查的铁器的内部出现了球墨组织。球状石墨是在鉴定涿池汉魏窖藏铁器时发现的。我国的考古工作者对某些具有球墨组织的铁器的分析表明,其球状石墨的形貌、结构及力学性能与现代靠添加球化剂获得的石墨无异;球化等级达到现代球墨铸铁金相标准的1~2级。而国外的研究者是在1942年对意外获得的高韧性铸铁的金相观察后才进而确定出铸铁球墨化退火工艺的。汉代在淬火方面也取得很大成就。这时期发明的“百炼钢”主要用于制造兵器的技术。百炼钢折叠、锻打次数很多,碳分比较多,组织更加细密,成分更加均匀,所以钢的质量有很大提高。在西汉中晚期,我国又出现了新的炼钢技术“炒钢”,这是在生铁冶铸技术的基础上发展起来的一种炼钢新技术。炒钢技术是炼钢技术的一项突破,它能提供大量廉价、优质的熟铁或钢,满足生产和战争的需要。炒钢的出现也大大促进了百炼钢技术的发展,人们可以以炒钢为原料,经过反复加热、折叠、锻打成质量很好的钢件。在山东临沂苍山出土的安帝永初六年的环首钢刀和徐州铜山出土的章帝建初二年的钢剑,分别记有“三十”和“五十”的字样。这期间古代工匠还发明了局部淬火,对徐州狮子山楚王陵出土的4件凿刀的金相分析表明,该4件凿刀都经过对刀头的局部淬火处理,以获得刀头硬、刀体韧的效果。对在山东苍山汉墓出土的环首钢刀、陕西扶风汉墓钢剑和汉代刘胜错金书刀的分析也表明,这些刀剑仅在刃部观察到马氏体,剑的脊部未见淬火组织。

魏晋和南北朝时期,我国在淬火剂的掌握和应用方面取得很大突破。三国蜀人蒲元曾在今陕西斜谷为诸葛亮打制3000把刀,相传是派人到成都取水淬火的。这说明中国古代就注意到不同水质的冷却能力了,同时也注意了油和尿的冷却能力。有趣的是在15个世纪后,西方国家居然出现了美国到英国取水淬火的故事。

宋元时期古代工匠除了采用百炼钢技术以外,还采用了熟铁和生铁合炼的技术。“团钢”和“灌钢”技术,实际上都属于液体渗碳制钢法。北宋的沈括在《梦溪笔谈》中描述了“团钢”的制备方法。液体渗碳与固体渗碳比较,有渗速快、渗层厚度均匀和产品质量稳定等优点。具有冶炼生铁坚实基础的中国古人独创了以熔融生铁为渗碳剂的液体渗碳方法,极大地推进了我国古代的钢铁制造业。采用液体渗碳方法制取“灌钢”的技术可能很早,西晋的张协有“楚之阳剑,欧冶所营,乃炼乃炼,万辟千灌”之说。这里所谓“灌”,可能指的是“灌钢”。到宋代,“灌钢”流行全国,已经取代炒钢和百炼钢,成为当时主要的炼钢方法。这是我国古代热处理技术的一项独创性的成就。

明清时期,中国工匠采用了许多热处理技术。有关的记载很多,如明代宋应星的《天工开物》、明代方以智的《物理小识》、清代徐寿基的《续广博物志》和清代陈克恕的《篆刻臧度》等。这时期我国工匠在淬火的控制火候上也有所发明,如采用预冷淬火。预冷淬火对减小刀具的畸变和提高刀具的强韧性有益处。

在化学热处理方面,在应用液体渗碳方法制钢方面又有了很大进展,这时采用所谓的“生铁淋口”技术,生产的钢材被称为“苏钢”。宋应星在《锤锻》篇中提及采用液体渗碳法对锄具进行表面处理的工艺。该工艺是将锄具在熔化生铁中渗碳,目的是使其表面成为高碳钢,经淬火后得到马氏体而强化。在固体渗碳处理上采用焖熬法固体渗碳工艺。明代宋应星的《天工开物》中记载了一种焖熬法固体渗碳技术,与当今的装箱固体渗碳方法如出一辙。

从近代起,我国传统冶铁术已无法满足市场需要,尽管仍有地方生产“灌钢”或“苏钢”,如在芜湖、湘潭、重庆、威远等地人们还在使用这一传统技术,但在全国范围内,这一传统的液体渗碳制钢法不再成为制钢主要手段。我国的钢铁一方面依靠进口,另一方面开始建立近代化的钢铁厂。从1868年开始,相继建成福州船政局铁厂、江南机器制造总局炼钢厂、汉阳铁厂汉冶萍煤铁厂分公司、民族资本和兴铁厂、扬子机器公司铁厂本溪湖煤铁股份公司钢铁生产厂,这些工厂不仅生产生铁和熟铁,还可提供大量的钢材。这时积累长期经验所形成的传统热处理技术仍在金属加工中发挥重要的作用。采用熔融生铁作为渗碳剂的液体渗碳法的表面处理技术还有所发展,这些方法通常称为“擦生”或“擦钢”,其具体处理方法在不同地区还有许多种。在淬火及回火的工艺控制方面已很成熟,如民间在淬火剂的选择上和进行钢铁控冷自回火方面发展了很多技巧,如“淬黄火”和“淬白火”等。在刀剪制造行业中也逐渐建立了某些名牌商号,包括北京王麻子和杭州张小泉等,尽管他们不知刀剪的内部组织结构,但他们在长期的实践中总结出来的工艺技巧,使其能达到性能控制的目的,从而生产的刀具坚韧、耐用。焖熬法固体渗碳方法已成为渗碳的重要技术,在近代被华中和华北地区的工匠所采用,他们所用的“釜”是铁锅,制备的钢被称为“焖钢”。

我国材料热处理技术的发展,同其他技术类似,传统的热处理技术经历过从萌芽、建立、发展、鼎盛到衰弱,最后是现代技术的引入、消化和发展的过程。由于中国经历了几千年的封建社会,明清以后,技术落后于西方。把热处理技术发展为一门科学,主要是近百年的事,西方的学者已经走在前面。直到新中国成立后,中国学者才可能作出不少出色的贡献,在热处理科学的发展中也记载了中国人的业绩。

1863年,英国金相学家和地质学家展示了钢铁在显微镜下的六种不同的金相组织,证明了钢在加热和冷却时,内部会发生组织改变,钢中高温时的相在急冷时转变为一种较硬的相。法国人奥斯蒙德确立的铁的同素异构理论和英国人奥斯汀最早制定的铁碳相图,为现

代热处理工艺初步奠定了理论基础。为了纪念英国科学家 Robert Austen,将钢在高温时呈现的相命名为奥氏体。为了纪念德国冶金学家 Adolph Martens(1878年他应用光学显微镜观察钢的内部组织,为这方面工作的先驱者之一),法国学者奥斯蒙德于1895年将钢淬火后形成的相命名为马氏体。此后,人们便把钢中由奥氏体到马氏体的转变称为马氏体相变。在工业生产中广泛地应用钢的淬火,因此钢中的马氏体相变的研究首先得到重视,并且发展迅速。近代透射电镜、选区电子衍射技术、俄歇离子去层分析、穆斯堡尔光谱分析、电子探针等新的分析测试技术的出现,使马氏体相变研究逐步深入到本质性探讨阶段。

与此同时,人们还研究了在金属热处理的加热过程中对金属的保护方法,以避免加热过程中金属的氧化和脱碳等。1850~1880年,对于应用各种气体(诸如氢气、煤气、一氧化碳等)进行保护加热曾有一系列专利。1889~1890年英国人莱克获得多种金属光亮热处理的专利。1901~1925年,在工业生产中应用转筒炉进行气体渗碳;20世纪30年代出现露点电位差计,使炉内气氛的碳势达到可控,以后又研究出用二氧化碳红外仪、氧探头等进一步控制炉内气氛碳势的方法。20世纪60年代以来,热处理技术运用等离子场,发展了离子渗氮、渗碳工艺;激光、电子束技术的应用,又使金属获得了新的表面热处理和化学热处理方法。

1.5 本课程的性质和任务

金属热处理原理及工艺是一门关于金属材料内部组织转变及性能之间内在联系以及它们在各种因素作用下的变化规律的学科,是金属材料工程及其相关专业的一门重要的专业基础课。

它以材料科学基础课程为基础,着重讲述金属固态相变的基本原理和热处理组织与性能之间的关系。热处理工艺制定与实施,为提高机械零件的热处理质量,充分发挥现有材料的潜力及发展新材料打下坚实的基础。

金属热处理原理及工艺在专业课中起着承前启后的作用,其先行课程为物理化学、材料科学基础等,先行课程的主要任务是认识金属和合金的本质及影响金属性质的基本因素;平行课程是材料力学性能;后续课程为金属材料学、工程材料、热处理装备等。本课程任务是为深入研究金属成分—组织—性能之间的关系提出手段、方法和设备,综合应用专业知识和实验技术,解决材料热处理研究和生产中的实际问题。

第 2 章 钢的加热转变

组织转变是钢件热处理的基础。热处理工艺一般由加热、保温和冷却三个阶段组成,除回火、少数去应力退火,热处理一般均需要加热到临界点以上温度使钢部分或全部形成奥氏体,经过适当的冷却使奥氏体转变为所需要的组织,从而获得所需要的性能。

加热时形成的奥氏体晶粒大小、形状、空间取向以及亚结构,奥氏体化学成分以及均匀性将直接影响转变过程、转变产物以及材料性能。近年来发展起来的超细晶粒化处理、亚温淬火处理等强韧化处理新工艺均以改变加热规范为主要手段。因此,研究钢在加热时奥氏体的形成机理,把握形成奥氏体的方法,具有重要的实际意义和理论价值。

2.1 概述

奥氏体是钢中最重要的组成相之一。通常我们将它定义为碳溶于 γ -Fe 中形成的固溶体。但在合金钢中,除了碳原子外,溶于 γ -Fe 中的还有合金元素原子,因此此定义不够严密。确切地讲,我们将奥氏体定义为:奥氏体是碳或各种化学元素溶于 γ -Fe 中所形成的固溶体。

2.1.1 奥氏体的晶体结构

奥氏体为面心立方结构。X 射线结构分析证明,碳原子在 γ -Fe 点阵中处于由 Fe 原子组成的八面体中心间隙位置,即面心立方晶胞的中心或棱边的中点,如图 2-1 所示。假如所有八面体间隙中均填满碳原子,则单位晶胞中应含有 4 个 Fe 原子和 4 个碳原子,其原子百分比为 50%,质量百分比为 20%。但实际上碳在 γ -Fe 中的最大溶解度为 2.11%(质量, 1 148 $^{\circ}\text{C}$ 时),原子百分比为 10%,即 2.5 个晶胞中才有一个碳原子。这是因为 γ -Fe 点阵中八面体间隙半径仅为 0.52 \AA ,小于碳原子的半径 0.77 \AA ,碳原子的融入将使八面体中心发生较大的膨胀,引起点阵畸变,使周围八面体中心的间隙减小,不可能容纳一个碳原子。因此奥氏体中碳原子含量实际上是不均匀的,并不是每个八面体中心都占据碳原子,碳在奥氏体中存在浓度起伏。

碳原子的存在,使奥氏体点阵发生等称膨胀变形,随含碳量上升,膨胀程度增加,点阵常数变大,如图 2-2 所示。

大多数合金元素如 Mn、Si、Cr、Ni、Co 等能够置换 γ -Fe 中的 Fe 原子形成置换固溶体。置换原子的存在也会引起点阵常数的变化和晶格畸变。所以合金奥氏体的点阵常数还与合金元素的含量以及合金元素原子半径与 Fe 原子半径的差异等因素有关。

2.1.2 奥氏体的显微组织

奥氏体的组织形态与原始组织、加热速度以及加热转变的程度有关,通常情况下为等轴状多边形晶粒。在加热转变刚结束时所得的奥氏体晶粒比较细小,晶粒边界呈不规则弧形。

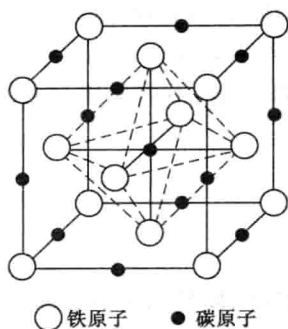


图 2-1 奥氏体的结构

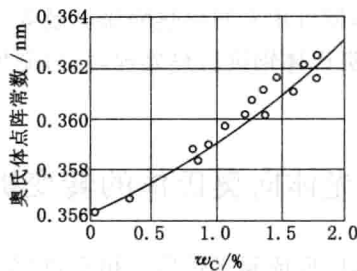


图 2-2 奥氏体的点阵常数与碳的质量分数的关系

经过一段时间保温后,奥氏体晶粒将长大,晶粒边界将逐渐平直化,趋向于等轴多边形。有的奥氏体晶粒内还可能存在孪晶,如图 2-3 所示。非平衡态的含碳量较低的钢以较低的速度加热到 $(\alpha+\gamma)$ 两相区时可以得到针状奥氏体。

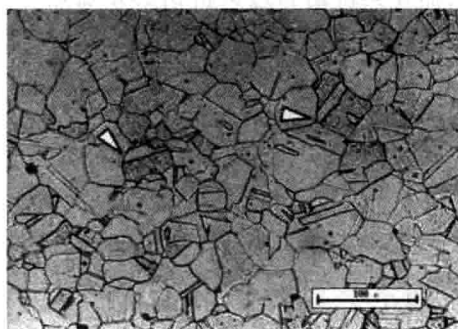


图 2-3 奥氏体的光学显微组织
(NF709 奥氏体不锈钢,晶内存在退火孪晶)

2.1.3 奥氏体的性能

奥氏体是碳钢中的高温稳定相,其存在有一定的温度和成分范围。面心立方点阵使奥氏体具有低的硬度和屈服强度。因面心立方点阵滑移系统多,奥氏体的塑性很好,易于变形加工成形。所以钢常常在奥氏体稳定存在的高温区域进行锻造加工。但若在钢中加入适量合金元素(如锰和镍),能将奥氏体临界转变温度降至室温以下,使钢在室温下保持稳定的奥氏体组织,即称为奥氏体钢。奥氏体中铁原子的自扩散激活能很大,扩散系数小,因此奥氏体钢具有较好的热强性,可作为高温用钢。

奥氏体具有最密排的点阵结构,致密度高,所以与钢中其他组织相比,奥氏体的比容最小。例如,在 $w_c = 0.8\%$ 的钢中,奥氏体、铁素体和马氏体的比容分别为 $1.2399 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 $1.2708 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ 和 $1.2915 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。因此,在奥氏体形成或由奥氏体转变成其他组织时,都会产生体积变化,引起内应力和一系列的相变特点。

奥氏体具有顺磁性,而奥氏体的转变产物均为铁磁性,利用这一特性可以定量分析奥氏体含量,测定相变开始点。奥氏体钢可作为无磁性钢,用于变压器、电磁铁等无磁结构材料。

奥氏体的线性膨胀系数比其他组织大,较铁素体与渗碳体的平均线膨胀系数高约一倍,因此奥氏体钢可用来制作热膨胀灵敏的仪表元件。在钢中,除渗碳体外,奥氏体的导热性能最差,因此奥氏体钢进行热处理时,为避免热应力引起的工件变形,不可采用过大的加热或冷却速度。

2.2 珠光体向奥氏体的转变机制

奥氏体的形成属于扩散型相变,它在钢中的形成方式与钢的原始组织有很大的关系,其转变过程可分为奥氏体形核、奥氏体晶核长大、残留碳化物溶解、奥氏体成分均匀化四个阶段。本节以共析钢为例,介绍平衡组织在等温加热转变时奥氏体的形成规律。

2.2.1 奥氏体转变的热力学

由 Fe-Fe₃C 平衡状态图(图 2-4)可知,当把钢加热到共析温度以上时,原始组织将向奥氏体转变。钢的成分和原始组织不同,奥氏体转变的温度范围也不同。共析钢加热到 A₁ 以上时,全部转变为奥氏体;而亚共析钢和过共析钢必须加热至 A₃ 和 A_{cm} 以上才能完全转变为奥氏体。

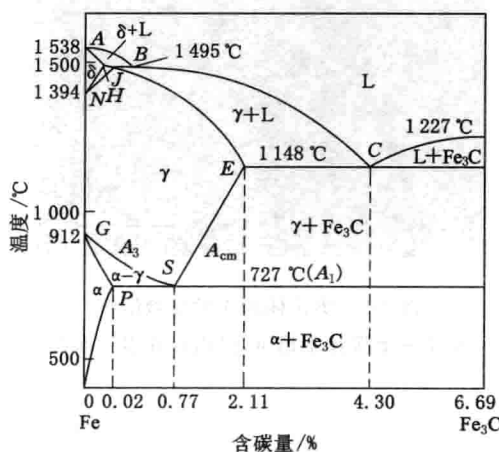


图 2-4 Fe-Fe₃C 合金平衡状态图

根据热力学的一般原理,系统总是自发地从自由能高的状态向自由能低的状态过渡。金属中固态相变的发生取决于新旧两种状态能量高低的不同,只有当新相的自由能低于旧相时相变过程才能进行。新旧两相的自由能差即为相变的驱动力。

奥氏体形成时系统总的自由能变化为:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_e \quad (2-1)$$

式中 ΔG_v ——新相奥氏体与母相珠光体之间的体积自由能差;

ΔG_s ——形成奥氏体时所增加的界面能;

ΔG_e ——形成奥氏体时所增加的应变能。

其中 ΔG_v 是奥氏体转变的驱动力, ΔG_s 与 ΔG_e 是相变的阻力。因为奥氏体在高温下形成, ΔG_e 一项较小, 相变的主要阻力是 ΔG_s 。