

热处理手册

工艺基础

第3版

中国机械工程学会热处理专业分会
《热处理手册》编委会 编

1

热处理手册

(第3版)

第1卷 工艺基础

中国机械工程学会热处理专业分会
《热处理手册》编委会 编



机械工业出版社

本手册是一部热处理专业的综合工具书,共4卷。第1卷 工艺基础,第2卷 典型零件热处理,第3卷 热处理设备和工辅材料,第4卷 热处理质量控制与检验。

本书是第1卷,共10章,内容包括金属的热处理加热和冷却、钢铁热处理及表面热处理、非铁金属和合金的热处理、铁基粉末冶金件和硬质合金的热处理、功能材料的热处理等。

本书可供热处理工程技术人员、质量检验和生产管理人员使用,也可供科研开发、设计、高校和中专材料科学与工程专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

热处理手册.第1卷,工艺基础/中国机械工程学会
热处理专业分会《热处理手册》编委会编.-3版.

-北京:机械工业出版社,2001.8

ISBN 7-111-02357-9

I.热… II.中… III.热处理-工艺

IV.TG15-62

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第035260号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

责任编辑:韩会民 版式设计:冉晓华 责任校对:魏俊云
季顺利 姚培新

封面设计:姚毅 责任印制:郭景龙

北京京丰印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

2001年7月第3版·第1次印刷

1000mm×1400mm B5·21.75印张·3插页·1336千字

48 001—52 000册

定价:62.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换
本社购书热线电话(010)68993821、68326677-2527

中国机械工程学会热处理专业分会
《热处理手册》第3版编委会 名单

主任委员 孙大涌

副主任委员 王广生 刘 迨 俞少罗 雷廷权 樊东黎

委 员 王广生 安运铮 刘 迨 李福臣 俞少罗

宋余九 周敬恩 侯增寿 荀毓闽 崔 昆

黄国靖 雷廷权 潘 邻 潘健生 樊东黎

《热处理手册》总主编 樊东黎 王广生

本卷主编 侯增寿 樊东黎

前 言

四卷本的《热处理手册》于1992年10月完成第2版修订，并出版发行，至今已重印7次、四卷累计印数30万余册。

按照中国机械工程学会热处理专业分会第二届第三次理事扩大会议决议，手册将逐版修订下去，不断删去过时落后的内容，补充国内外最新成就及先进的生产技术，使其永葆青春活力，为行业技术进步起持续推动作用。

根据手册第3版修订编委会通过的编例，本次修订的主要原则是：以总结国内先进经验、科研开发和引进技术消化吸收成果为主，同时吸收国外成熟的先进技术；普及与提高相结合；力求资料和数据科学性、实用性、可靠性和先进性。手册的读者对象定位为中专文化程度以上的从事热处理生产的技术人员；也可供科研、开发、设计人员，教师、学生、生产管理人员和熟练技术工人参考。

手册第3版修订后仍为四卷，分四个分册出版。第1卷 工艺基础，第2卷 典型零件热处理，第3卷 热处理设备和工辅材料，第4卷 热处理质量控制和检验。

修订后，第1卷的主要变动为：增加冷却一章，旨在提高对冷却重要性的认识；将基础部分的钢铁加热转变和冷却转变放在相应的“加热”和“冷却”各章中；“钢的淬透性”和“回火转变”放在“整体热处理”一章的“淬火与回火”一节；将铁碳合金相图和非铁合金相图放在第一章概论中，将“冷处理”作为“淬火钢深度冷却过程”一节，放在“冷却”一章中；取消“其他热处理方法”一章，将“激光电子束热处理”放在“表面热处理”一章；“离子化学热处理”并入“化学热处理”一章；将“奥氏体状态化学热处理”和“铁素体状态化学热处理”合并为“化学热处理”；将“形变热处理”从“其他热处理”中的一节提升为章；在“功能合金热处理”一章中增加“形状记忆合金”一节。

修订后，第2卷的主要变动为：增加了“零件热处理工艺制定原则和程序”以及“零件热处理工艺性”两章，重点说明机器零件热处理工艺制订的通则和零件热处理与设计、结构、使用条件的关系；在各种零件热处理各章都增加了“失效分析”一节，使热处理工艺措施能够对症下药；将“大型锻件热处理”、“轧辊热处理”和“电站设备零件热处理”中的“转子和叶轮锻件预备热处理”部分合并为“大型铸锻件热处理”一章；在“发电供电设备零件热处理”一章中补充“汽轮机叶片热处理”一节。

第3卷内容作了如下变动：增加“热处理工艺材料”和“热处理节能与环境保护”两章；把“热处理的机械化和自动化”一章改为“热处理生产过程控制”。

第4卷改动的主要内容为：在质量的控制和检验两部分内容中把重点放在了质量的控制和管理；在“宏观组织检验及断口分析”一章中补充“失效分析方法”一节；增加了新的检验和试验研究方法；在“热处理常用数据”中增加了许多新的有用数据。

由这些内容的变动和补充可知,本次修订的绝大部分内容是重新编写,而不是简单的修改补充。经本次修订出版后的热处理手册肯定会使读者耳目一新。

中国机械工程学会热处理专业分会
《热处理手册》第3版编辑委员会

目 录

第 1 章 基础资料 1

- 1.1 金属热处理分类及代号 1
 - 1.1.1 基础分类 1
 - 1.1.2 附加分类 1
 - 1.1.3 常用热处理工艺及代号 2
- 1.2 合金相图 3
 - 1.2.1 铁碳系合金相图 3
 - 1.2.2 其他铁基合金相图 9
 - 1.2.3 铝基、铜基及钛基合金相图 10
- 1.3 现有热处理标准题录 16
- 参考文献 20

第 2 章 金属热处理的加热 21

- 2.1 钢的加热转变 21
 - 2.1.1 珠光体—奥氏体转变 21
 - 2.1.2 铁素体—珠光体向奥氏体的等温转变 23
 - 2.1.3 连续加热时的奥氏体形成过程 24
 - 2.1.4 钢加热时的奥氏体晶粒长大 26
 - 2.1.5 过热和过烧 27
 - 2.1.6 钢的晶粒度对性能的影响 28
 - 2.1.7 奥氏体晶粒度的显示和测定 29
- 2.2 加热介质和加热计算 31
 - 2.2.1 加热介质分类 31
 - 2.2.2 金属在各种介质中加热时的行为 31
 - 2.2.3 加热计算公式及常用图表 40
 - 2.2.4 加热节能措施 45
- 2.3 可控气氛 46
 - 2.3.1 分类及用途 46

- 2.3.2 制备方法 46
- 2.3.3 炉气控制原理 74
- 2.3.4 炉气检测方法 78
- 2.4 加热熔盐和流态床 83
 - 2.4.1 加热熔盐的成分及用途 83
 - 2.4.2 盐浴的脱氧及脱氧剂 88
 - 2.4.3 长效盐 88
 - 2.4.4 流态床加热的特点 88
- 2.5 真空中的加热 95
 - 2.5.1 金属在真空中加热时的行为 95
 - 2.5.2 金属在真空中的加热速度 96
- 参考文献 97

第 3 章 金属热处理的冷却 98

- 3.1 钢的过冷奥氏体转变 98
 - 3.1.1 过冷奥氏体的高温分解 98
 - 3.1.2 马氏体转变与马氏体 101
 - 3.1.3 贝氏体转变与贝氏体 106
 - 3.1.4 过冷奥氏体等温分解转变动力学 109
- 3.2 钢件热处理的冷却过程 114
 - 3.2.1 热处理的各种冷却方式 114
 - 3.2.2 钢冷却时的内应力 115
 - 3.2.3 淬火裂纹 117
 - 3.2.4 淬火畸变 119
- 3.3 淬火冷却介质 122
 - 3.3.1 淬火冷却介质应具备的特性及其分类 122
 - 3.3.2 淬火介质冷却特性的评价方法 122
 - 3.3.3 常用淬火介质及冷却方式 131
- 3.4 淬火冷却过程的计算机模拟 144
 - 3.4.1 导热计算 144

3.4.2 相变量的计算	145	5.3.3 表面相变硬化	273
3.4.3 应力场分析	146	5.3.4 表面熔化快速凝固硬化	283
3.4.4 复杂淬火操作的模拟以及 非线性处理	146	5.3.5 表面合金化和熔覆	286
3.4.5 借助于计算机模拟进行热处理 虚拟生产	147	5.3.6 激光热处理设备	288
参考文献	147	5.4 其他表面热处理方式	290
第 4 章 钢铁件的整体		5.4.1 电接触加热表面淬火	290
热处理	149	5.4.2 电解液加热表面淬火	291
4.1 钢的热处理	149	5.4.3 浴炉加热表面淬火	292
4.1.1 钢的退火与正火	149	参考文献	292
4.1.2 钢的淬火	154	第 6 章 化学热处理	293
4.1.3 钢的回火	171	6.1 钢的渗碳	294
4.1.4 钢的感应穿透加热调质	178	6.1.1 渗碳原理	294
4.2 铸铁的热处理	181	6.1.2 渗碳方法	296
4.2.1 铸铁的分类和应用	181	6.1.3 渗碳用钢及渗碳后的热 处理	309
4.2.2 铸铁热处理基础	186	6.1.4 渗碳层的组织和性能	311
4.2.3 白口铸铁的热处理	194	6.1.5 渗碳件质量检查、常见缺陷及 防止措施	313
4.2.4 灰铸铁的热处理	196	6.2 钢的碳氮共渗	314
4.2.5 球墨铸铁的热处理	203	6.2.1 概述	314
4.2.6 可锻铸铁的热处理	216	6.2.2 气体碳氮共渗	315
参考文献	222	6.2.3 其他碳氮共渗方法	318
第 5 章 表面加热热处理	223	6.2.4 碳氮共渗用钢及共渗后的 热处理	319
5.1 感应加热热处理	223	6.2.5 碳氮共渗层的组织和 性能	321
5.1.1 感应加热原理	223	6.2.6 碳氮共渗工件质量检查与常见 缺陷及防止措施	323
5.1.2 钢件感应加热时的相变 特点	226	6.3 渗氮及以氮为主的共渗	324
5.1.3 感应器	231	6.3.1 渗氮	324
5.1.4 感应淬火工艺	217	6.3.2 氮碳共渗	340
5.1.5 超高频脉冲和大功率脉冲感应 淬火	262	6.3.3 氧氮共渗	345
5.1.6 感应淬火件的回火	264	6.3.4 硫氮共渗	345
5.2 火焰加热表面淬火	265	6.3.5 硫氮碳共渗	346
5.2.1 火焰加热方法	265	6.4 渗金属及碳氮之外的非 金属	348
5.2.2 火焰喷嘴和燃料气	267	6.4.1 渗硼	348
5.2.3 火焰加热表面淬火工艺 规范	267	6.4.2 渗铝	351
5.3 激光、电子束热处理	270	6.4.3 渗锌	354
5.3.1 激光热处理的特点	270	6.4.4 渗铬	356
5.3.2 电子束热处理的特点	273	6.4.5 熔盐碳化物覆层工艺	358

6.4.6	渗硫	360
6.4.7	渗硅、钛、铌、钒、锰	362
6.4.8	多元共渗与复合渗	363
6.5	离子化学热处理	365
6.5.1	离子化学热处理基础	365
6.5.2	离子渗氮	368
6.5.3	离子氮碳共渗	371
6.5.4	离子渗碳及碳氮共渗	372
6.5.5	离子硫氮(碳)共渗	374
6.5.6	离子渗硼	375
6.5.7	离子渗金属	376
6.5.8	气相沉积技术	377
6.5.9	离子注入技术	386
	参考文献	388

第7章 形变热处理

7.1	概述	389
7.2	低温形变热处理	391
7.2.1	低温形变热处理工艺	391
7.2.2	钢低温形变热处理的组织 变化	395
7.2.3	钢低温形变热处理后的力学 性能	397
7.2.4	其他低温形变热处理	403
7.3	高温形变热处理	410
7.3.1	高温形变热处理工艺	410
7.3.2	钢高温形变淬火的组织 变化	413
7.3.3	钢高温形变热处理后的力学 性能	415
7.3.4	钢的锻热淬火	421
7.3.5	控制轧制	424
7.3.6	非调质钢	426
7.4	表面形变热处理	426
7.4.1	表面高温形变淬火	426
7.4.2	预冷形变表面形变热 处理	428
7.4.3	表面形变时效	429
7.5	形变化学热处理	430
7.5.1	形变对扩散过程的影响	430
7.5.2	钢件化学热处理后的冷 形变	431

7.5.3	钢件化学热处理后的表面高温 形变淬火	431
7.5.4	钢件晶粒多边化处理后的化学 热处理	431

参考文献

第8章 非铁金属的热处理

8.1	铜及铜合金的热处理	433
8.1.1	铜及铜合金	433
8.1.2	铜及铜合金的热处理 概述	433
8.1.3	工业纯铜的热处理	441
8.1.4	黄铜的热处理	444
8.1.5	青铜的热处理	446
8.1.6	白铜及其热处理	451
8.2	铝及铝合金的热处理	457
8.2.1	铝及铝合金	457
8.2.2	变形铝合金的退火	465
8.2.3	变形铝合金的固溶处理与 时效	466
8.2.4	其他热处理	476
8.2.5	变形铝合金加工及热处理状态 标记	480
8.2.6	铸造铝合金的热处理	481
8.2.7	铝合金的热处理缺陷	483
8.3	镁合金的热处理	486
8.3.1	镁及镁合金	486
8.3.2	镁合金热处理的主要 类型	489
8.3.3	热处理设备和操作	492
8.3.4	热处理缺陷及防止方法	492
8.3.5	镁合金热处理安全技术	493
8.4	钛及钛合金的热处理	493
8.4.1	钛合金中的合金元素	495
8.4.2	钛及钛合金的分类	496
8.4.3	钛合金中的不平衡相变	499
8.4.4	钛合金的热处理工艺	500
8.4.5	影响钛合金热处理质量的 因素	507
	参考文献	507

第9章 铁基粉末冶金件及硬质合金的热处理

9.1 概论	508	9.5 硬质合金及其热处理	553
9.1.1 粉末冶金的应用范围	508	9.5.1 硬质合金的分类和用途	553
9.1.2 粉末冶金方法	508	9.5.2 影响硬质合金性能的因素	557
9.1.3 粉末冶金材料的分类	512	9.5.3 硬质合金的牌号、性能和用途	557
9.2 铁基粉末冶金件及其热处理	513	9.5.4 硬质合金的热处理	558
9.2.1 铁基粉末冶金材料的分类	513	9.5.5 国外硬质合金牌号、性能及用途	561
9.2.2 铁基粉末冶金材料的标记方法	514	参考文献	563
9.2.3 铁基粉末冶金件的制造工艺流程	514	第 10 章 功能合金的热处理	564
9.2.4 粉末冶金用铁和铁合金粉末	514	10.1 磁性合金的热处理	564
9.2.5 烧结铁、钢、不锈钢粉末冶金件的性能	518	10.1.1 软磁合金的热处理	564
9.2.6 提高铁基粉末冶金件性能的方法	519	10.1.2 永磁合金的热处理	578
9.2.7 铁基粉末冶金件的应用	520	10.2 膨胀合金的热处理	596
9.2.8 铁基粉末冶金件的热处理	522	10.2.1 低膨胀合金的热处理	596
9.2.9 国外铁基粉末冶金件的牌号、成分和性能	534	10.2.2 铁磁性定膨胀合金的热处理	601
9.3 钢结硬质合金及其热处理	542	10.2.3 无磁性定膨胀合金的热处理	613
9.3.1 钢结硬质合金的特点、牌号、性能和用途	542	10.2.4 高膨胀合金的热处理	616
9.3.2 钢结硬质合金的热处理	543	10.3 弹性合金的热处理	619
9.3.3 钢结硬质合金的组织与性能	546	10.3.1 高弹性合金的热处理	619
9.4 粉末高速钢及其热处理	552	10.3.2 恒弹性合金的热处理	642
9.4.1 粉末高速钢类别和性能	552	10.4 形状记忆合金及其成形处理	652
9.4.2 热等静压和热挤压粉末高速钢	522	10.4.1 超弹性和形状记忆效应	652
		10.4.2 钛镍形状记忆合金	658
		10.4.3 铜基形状记忆合金	667
		10.4.4 形状记忆合金的应用	675
		参考文献	683

第 1 章 基础资料

侯增寿 孙亦慧

1.1 金属热处理分类及代号

表 1-1 为 GB/T 12603-1990 按工艺类型、工艺名称和实现工艺的加热方法等三个层次划分的金属热处理基础分类及代号。

1.1.1 基础分类

表 1-1 热处理工艺分类及代号

工艺总称	代号	工艺类型	代号	工艺名称	代号	加热方法	代号		
热处理	5	整体热处理	1	退火	1	加热炉	1		
				正火	2				
				淬火	3				
				淬火和回火	4	感应	2		
				调质	5				
				稳定化处理	6	火焰	3		
				固溶处理；水韧处理	7				
				固溶处理和时效	8				
		表面热处理	2			表面淬火和回火	1	电阻	4
						物理气相沉积	2		
						化学气相沉积	3	激光	5
						等离子体化学气相沉积	4		
		化学热处理	3			渗碳	1	电子束	6
						碳氮共渗	2		
						渗氮	3		
						氮碳共渗	4		
						渗其他非金属	5	等离子体	7
						渗金属	6		
						多元共渗	7	其他	8
						熔渗	8		

1.1.2 附加分类

GB/T 12603-1990 采用相应的英文字头作

为不同加热介质、各种退火工艺、不同淬火冷却介质和冷却方法以及渗碳、碳氮共渗后各种冷却方法的代号，分别见表 1-2。

表 1 2 热处理工艺、介质及方法代号

代号种类	分类及代号											
	固体		液体		气体		真空	保护气氛		可控气氛	流态床	
加热介质	S		L		G		V	P		C	F	
退火工艺	去应力退火		扩散退火		再结晶退火		石墨化退火	去氢退火		球化退火	等温退火	
	e		d		r		g	h		s	n	
冷却介质和方法	空气	油	水	盐水	有机溶液	盐浴	压力淬火	双介质淬火	分级淬火	等温淬火	形变淬火	冷处理
	a	c	w	b	y	s	p	d	m	n	f	z
渗碳、碳氮共渗后冷却方法	直接淬火			一次加热淬火			二次加热淬火			表面淬火		
	g			r			t			h		

1. 1. 3 常用热处理工艺及代号

表 1-3 列出常用热处理工艺及根据基础分类代号和附加分类代号编完的工艺代号。

表 1-3 常用热处理工艺及代号

工 艺	代 号
热处理	5000
感应热处理	5002
火焰热处理	5003
激光热处理	5005
电子束热处理	5006
离子热处理	5007
真空热处理	5000V
再结晶退火	5111r
石墨化退火	5111g
去氢退火	5111h
球化退火	5111s
等温退火	5111n
正火	5121
淬火	5131
空冷淬火	5131a
油冷淬火	5131e
水冷淬火	5131w
盐水淬火	5131b
有机水溶液淬火	5131y
盐浴淬火	5131s
压力淬火	5131p
双介质淬火	5131d
分级淬火	5131m
等温淬火	5131n

(续)

工 艺	代 号
形变淬火	5131f
淬火及冷处理	5131z
感应淬火	5132
真空加热淬火	5131V
保护气氛加热淬火	5131P
可控气氛加热淬火	5131C
流态床加热淬火	5131F
盐浴加热淬火	5131L
盐浴加热分级淬火	5131Lm
盐浴加热盐浴分级淬火	5131Ls+m
淬火和回火	5141
调质	5151
稳定化处理	5161
固溶处理,水韧处理	5171
固溶处理和时效	5181
表面热处理	5200
表面淬火和回火	5210
感应淬火和回火	5212
火焰淬火和回火	5213
电接触淬火和回火	5214
激光淬火和回火	5215
电子束淬火和回火	5216
物理气相沉积	5228
化学气相沉积	5238
等离子体化学气相沉积	5248
化学热处理	5300
保护气氛热处理	5000P
可控气氛热处理	5000C

(续)

工 艺	代 号
流态床热处理	5000F
整体热处理	5100
退火	5111
去应力退火	5111e
扩散退火	5111d
渗碳	5311
固体渗碳	5311S
液体渗碳	5311L
气体渗碳	5311G
真空渗碳	5311V
可控气氛渗碳	5311C
流态床渗碳	5311F
离子渗碳	5311i
渗碳及直接淬火	5311g
气体渗碳及直接淬火	5311Gg
渗碳及一次加热淬火	5311r
渗碳及二次加热淬火	5311t
渗碳及表面淬火	5311b
碳氮共渗	5320
渗氮	5330
液体渗氮	5331L
气体渗氮	5331G
离子渗氮	5331i
流态床渗氮	5331F
氮碳共渗	5310
渗其他非金属	5350
渗硼	5350(B)
固体渗硼	5351(B)S
液体渗硼	5351(B)L
离子渗硼	5351i
渗硅	5350(Si)
渗硫	5350(S)
渗金属	5360
渗铝	5360(Al)
渗铬	5360(Cr)
渗锌	5360(Zn)
渗钒	5360(V)
多元共渗	5370

(续)

工 艺	代 号
硫氮共渗	5370(S-N)
铬硼共渗	5370(Cr-B)
钒硼共渗	5370(V-B)
铬硅共渗	5370(Cr-Si)
硫氮碳共渗	5370(S-N-C)
铬铝硅共渗	5370(Cr-Al-Si)
溶渗	5380
激光熔渗	5385
电子束熔渗	5386

1.2 合金相图

热处理的主要工艺过程是加热和冷却。对绝大多数热处理工艺而言,不论在加热和冷却过程中材料化学成分是否发生变化,都是通过改变材料的力学性能或物理、化学性能来改善坯料的加工工艺性能或工件的服役能力。不论最终获得何种组织,加热过程中材料的组织都将向平衡或稳定的状态变化,掌握热处理全过程中材料组织发生的变化,首先必须熟悉材料的化学成分、温度与其平衡组织间的关系。合金相图全面地表述了这种关系。

1.2.1 铁碳系合金相图

1.2.1.1 Fe-Fe₃C 及 Fe-C 二元合金相图

铁碳合金(钢和铸铁)碳含量超过它在铁中的溶解度后,在不同条件下将分别以 Fe₃C(渗碳体)或石墨两种形式存在。过剩的碳以前一种状态存在时,合金组织处于准平衡状态;以后一种状态存在时,合金组织处于平衡状态。Fe-Fe₃C 合金相图及 Fe-C 合金相图分别表述铁碳合金的准平衡组织和平衡组织与碳含量和温度的关系(见图1-1)。

相区中标出的符号及各特性点、特性线和含义见表1-4~表1-6。

1.2.1.2 主要合金元素对钢铁平衡组织及平衡相变温度的影响

1. 对共晶组织、共析组织碳含量及碳在奥氏体中的溶解度的影响 钢铁中常用主要合金元素对共晶组织、共析组织碳含量及碳在奥氏体中的最大溶解度可用 C、S、E 点成分坐标的偏移量粗略表示(见表1-7)。

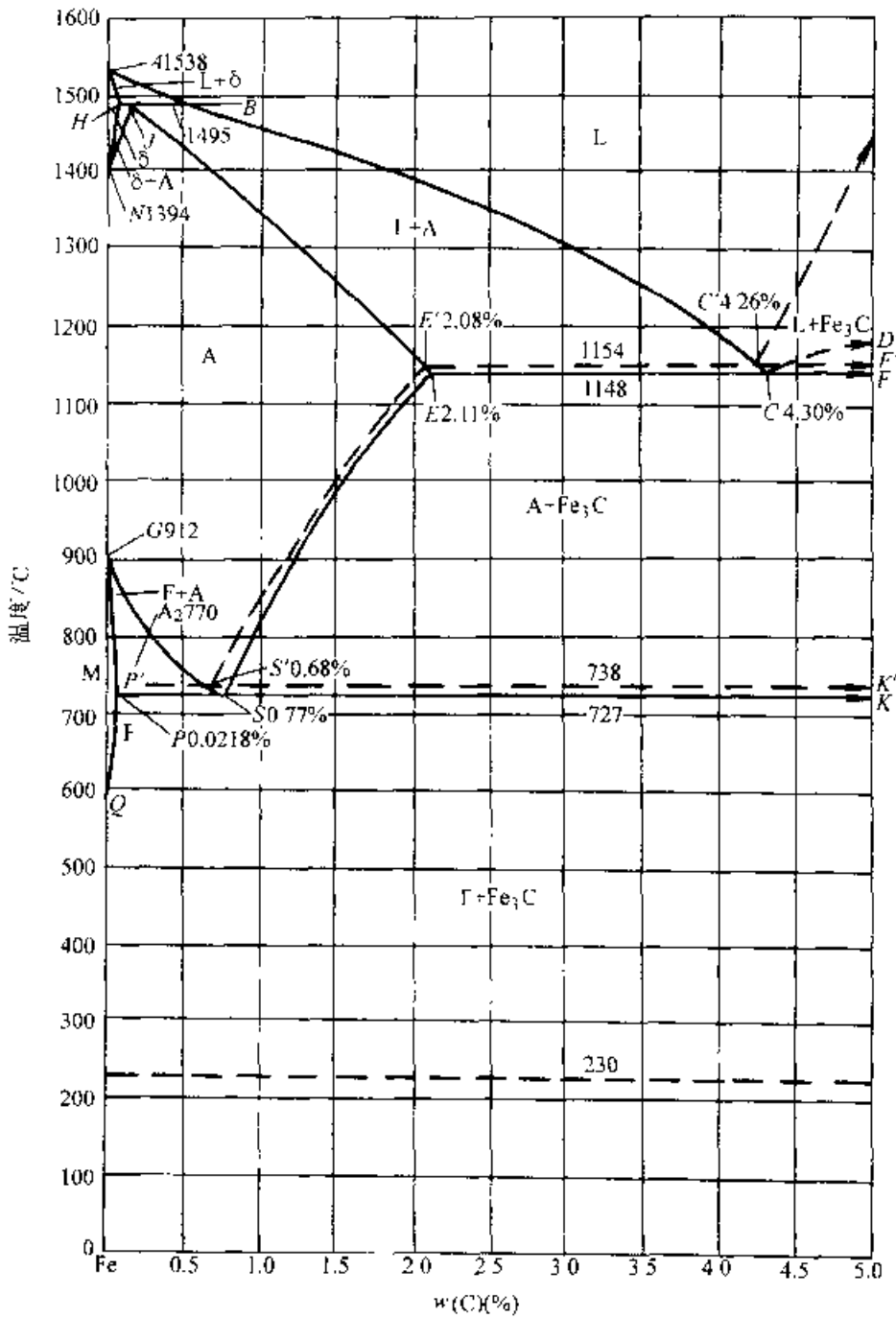


图 1-1 Fe-Fe₃C 及 Fe-C 相图

表 1-4 Fe-Fe₃C 及 Fe-C 合金

(续)

相图相区中的代号

代号	相的名称	结 构
F	铁素体	碳在 α-Fe 中的间隙固溶体, 体心立方结构, 有时以 α 为代号
A	奥氏体	碳在 γ-Fe 中的间隙固溶体, 面心立方结构, 有时以 γ 为代号

代号	相的名称	结 构
δ	δ 固溶体	碳在 δ-Fe 中的间隙固溶体, 体心立方结构
Fe ₃ C	渗碳体	以分子式 Fe ₃ C 表述的金属化合物, 正交点阵
G	石墨	游离的碳晶体, 密排六方结构
L	液相	铁碳合金的熔融液体

表 1-5 Fe-Fe₃C 及 Fe-C 合金相图中的特性点 w(C)(%)

点	°C	w(C)(%)	说 明
A	1538	0	纯铁的熔点
B	1495	0.53	包晶线的端点
C	1148	1.3	共晶点(Fe-Fe ₃ C系)
C'	1154	4.26	共晶点(Fe-C系)
D	1227	6.69	渗碳体的熔点
E	1148	2.11	碳在 A 中的最大溶解度(Fe-Fe ₃ C系)
E'	1154	2.08	碳在 A 中的最大溶解度(Fe-C系)
F	1148	6.69	共晶线的端点(Fe-Fe ₃ C系)
F'	1154	6.69	共晶线的端点(Fe-C系)
G	912	0	α-Fe⇌γ-Fe 同素异构转变点
H	1495	0.69	包晶线的端点
J	1495	0.17	包晶点
K	727	6.69	共析线的端点(Fe-Fe ₃ C系)
K'	738	6.69	共析线的端点(Fe-C系)
M	770	0	α-Fe 的磁性转变点
N	1394	0	γ-Fe⇌δ-Fe 同素异构转变点
O	770		铁素体的磁性转变点
P	727	0.0218	Fe-Fe ₃ C 系碳在 A 中的最大溶解度
P'	738	-0.02	Fe-C 系碳在 A 中的最大溶解度
Q		0.008	碳在 F 中的常温溶解度
S	727	0.77	Fe-Fe ₃ C 系中的共析点
S'	738	0.68	Fe-C 系中的共析点

2. 常用主要合金元素对 C、S、E 点温度坐标的影响 如表 1.8 所示。

表 1-6 Fe-Fe₃C 及 Fe-C 合金相图中的特性线

特 性 线	说 明
AB	δ 相的液相线
BC	A 的液相线
CD	Fe ₃ C 的液相线
CD'	G 的液相线(Fe-C系)
AH	δ 的固相线
JE	A 的固相线
JE'	A 的固相线(Fe-C系)
HN	δ→A 始温线
JN'	δ→A 终温线
GS	A→F 始温线(A ₃)
GS'	A→F 始温线(Fe-C系)
730°C 水平线	Fe ₃ C 的磁性转变线
GP	A→F 终温线
ES	A→Fe ₃ C 始温线(A _{cm})
ES'	A→G 始温线(Fe-C系)
PQ	碳在 F 中的溶解度线
P'Q	碳在 F 中的溶解度线(Fe-C系)
MO	F 的磁性转变线
HJB	L _B +δ _B ⇌A 包晶转变线
ECF	L _C ⇌A _F +Fe ₃ C 共晶转变线
E'CF'	L⇌A _F +G 共晶转变线(Fe-C系)
PSK	A _S ⇌F _F +Fe ₃ C 共析转变线(A1)
P'S'K'	A _S ⇌F _F +G 共析转变线(Fe-C系)

表 1-7 Si、Mn、Ni、Cr 对 C、S、E 点成分(质量分数)坐标的影响 (ΔC% / 1%Me)

元素名称	C	S	E
Si	-0.3	-0.06	0.11
Mn	-0.03	0.05	+0.04
Ni	-0.07	-0.05	-0.09
Cr	-0.05	-0.05	-0.07

表 1-8 Si、Mn、Ni、Cr 对 C、S、E 点温度坐标的影响

($\Delta T(^{\circ}C)$ 1%Me)

元素名称	C	S	E
Si	(15~20)	-8	-(10~15)
Mn	-3	-9.5	+3.2
Ni	-6	-20	+4.8
Cr	+7	+15	+7.3

3. 合金元素在钢铁中形成的碳化物 Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Zr、Ti 等在钢铁中均可能形成合金碳化物或溶于 Fe₃C。合金碳化物一般并非化学计量相面有一定成分范围,其中还可能溶入其他元素,WC 还能以分子形式溶入 VC、NbC、

TaC、ZrC、TiC。钢中碳化物的种类及其他元素在其中的可溶性见表 1-9。

1.2.1.3 Fe-C-Me 三元合金相图

铁碳合金中的第三组元(合金元素)使包晶、共晶、共析等三相平衡相变成为变温转变过程,不能在一定温度下完成相变,只能在一定温度范围内完成相变。与此同时,对合金元素添加量较多的 Fe-C-Me 三元合金还将发生三元包晶、三元共晶、三元共析、包共晶、包共析等五相平衡转变。这些相平衡转变可在恒温下完成。图 1-2~图 1-5 作为示例展示的 Fe-Fe₃C-Si(2%)、Fe-C-Si(2.4%)、Fe-C-Cr(1.6%)、Fe-C-Cr(13%)三元合金相图。

表 1-9 钢中合金元素在碳化物中的可溶性

碳化物的分子式	Fe	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	Ta	Zr	Ti	常见其他分子式
Fe ₃ C	0	无限	16	≈16	1.3	0.6	≈0.1		0.1	0.15~0.25	(Fe, Mn) ₃ C, (Fe, Cr) ₃ C
Cr ₇ C ₃	55	多									(Cr, Fe)-C ₃
Cr ₂₃ C ₆	35	多	溶	溶	溶	溶					(Cr, Fe) ₂₃ C ₆ , Cr ₄ C
Fe ₂₁ W ₂ C ₆	溶	溶	溶	溶	溶	溶					M ₂₃ C ₆ , (W, Fe) ₂₃ C ₆
FeMo ₂ C ₆	溶	溶	溶	溶	溶	溶					M ₂₃ C ₆ , (Mo, Fe) ₂₃ C ₆
WC				无限		不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	
MoC				60~70	无限						
				原子							
W ₂ C			≈50	无限							
Mo ₂ C			≈50		无限						
VC				多	85~90	50~57	无限	无限	1 原子	无限	V ₄ C ₃
					分子	原子					
NbC				溶	73~80	无限	52~56	无限	无限	无限	Nb ₄ C ₃
					分子		原子				
TaC				溶	75~80	无限	无限	50~55	无限	无限	
					分子			原子			
ZrC				溶	60~65	5 原子	无限	无限	50~67	无限	
					分子				原子		
TiC			溶	溶	92 分子	无限	无限	无限	无限	50~75	M ₆ C, Fe ₃ W ₃ C (W, Fe) ₃ C
										原子	
Fe ₃ W ₂ C	溶		溶	溶	溶	溶					M ₆ C, Fe ₃ Mo ₃ C
Fe ₄ Mo ₂ C	溶		溶	溶	溶	溶					(Mo, Fe) ₄ C

- 注: 1. 只填数字者为质量分数;
- 2. 原子者为摩尔分数(原子)%;
- 3. 分子者为摩尔分数(分子)%。

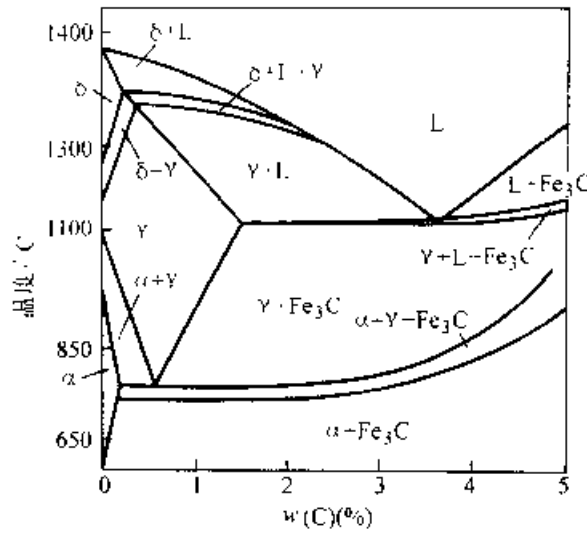


图 1-2 Fe-Fe₃C-Si 三元合金相图
(w(Si)=2%)

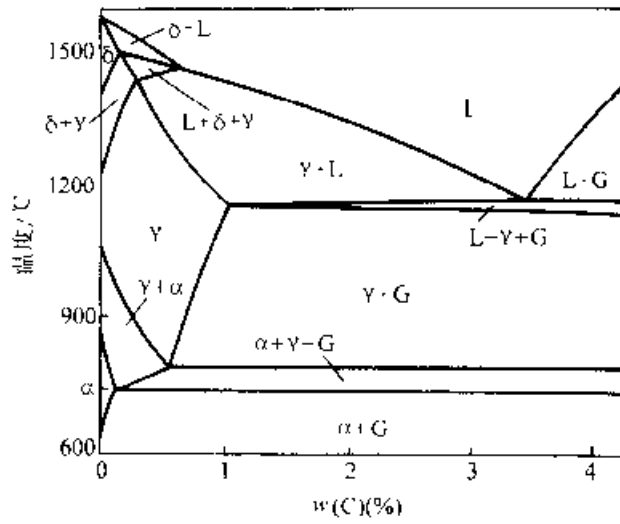


图 1-3 Fe-C-Si 三元合金相图
(w(Si)=2.4%)

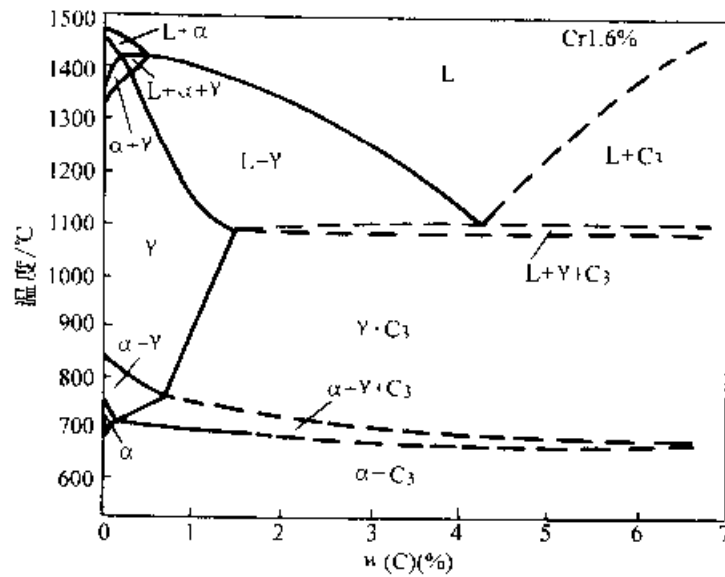


图 1-4 Fe-Fe₃C-Cr 三元合金相图
(w(Cr)=1.6%)

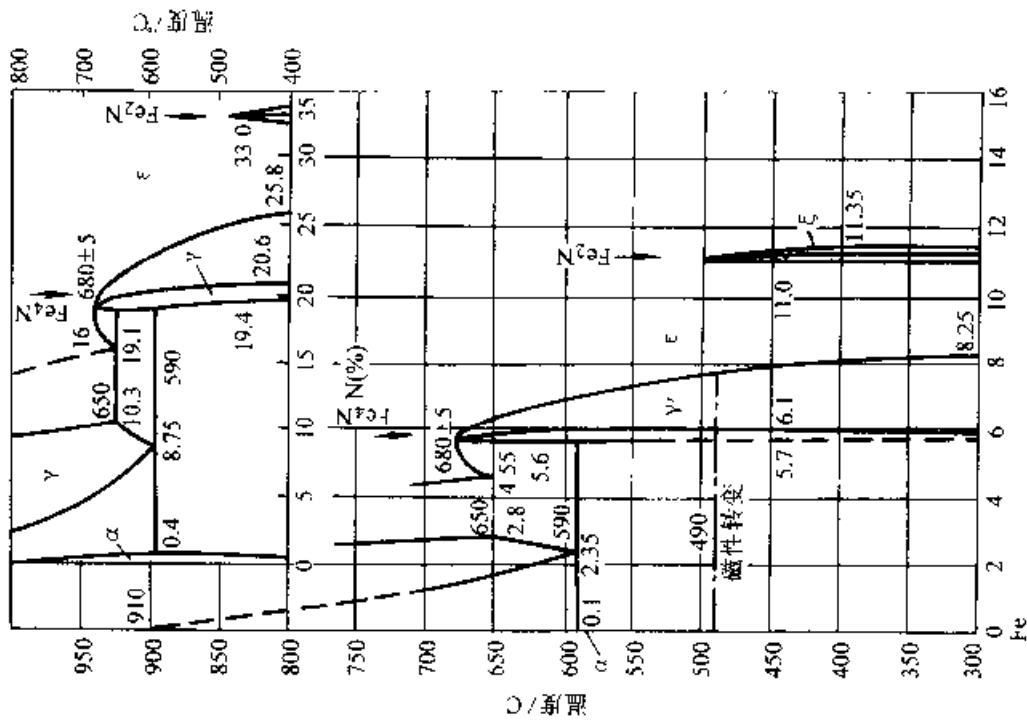


图 1-6 Fe-N 二元合金相图

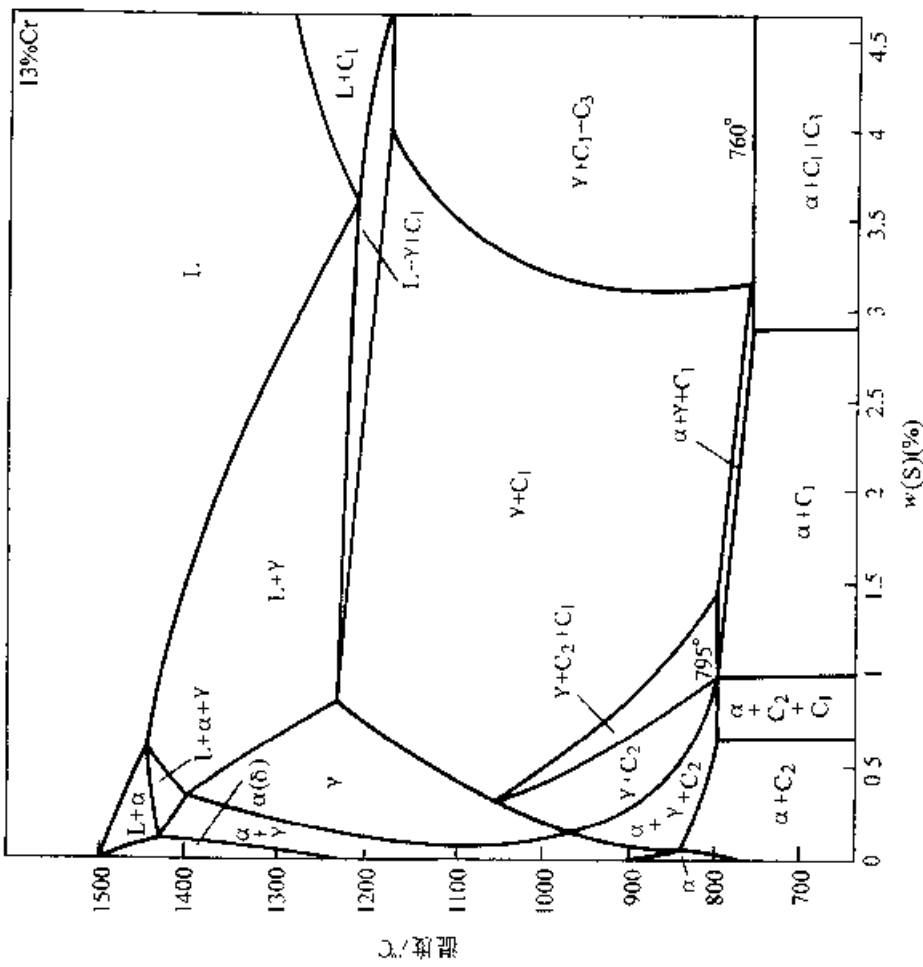


图 1-5 Fe-Fe₃C-Cr 三元合金相图

(w(Cr)=13%)
 $\text{C}_1 = (\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{C}$, $\text{C}_2 = (\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{C}_6$, $\text{C}_3 = (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$

1.2.2 其他铁基合金相图

图 1-6、图 1-7 分别是常用的 Fe-N 二元合金相图及 Fe-N-C 三元合金相图等温截面。图 7 中各相的代号、名称和说明列于表 1-10。

1.2.2.1 Fe-N 系合金相图

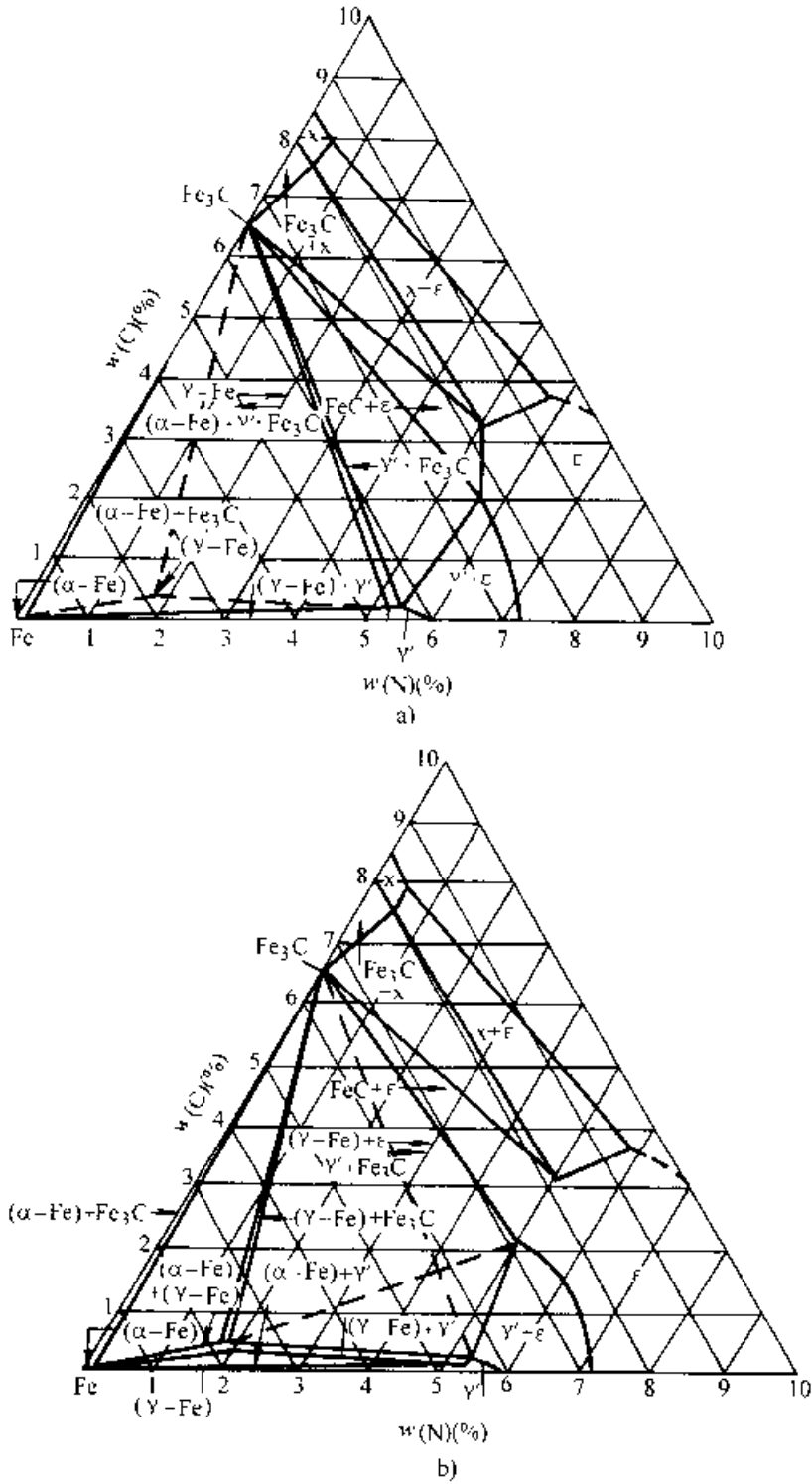


图 1-7 Fe-N-C 三元合金相图
a) 565°C b) 575°C

表 1-10 Fe-N 二元合金相图中各相的名称和说明

代号	相的名称	说明
γ	奥氏体	氮固溶于 γ -Fe 中形成的间隙固溶体、面心立方
γ'	γ' 相	以 Fe_4N 为基的中间相、面心立方
α	铁素体	氮固溶于 α -Fe 中形成的间隙固溶体、体心立方
ϵ	ϵ 相	以 Fe_2N 为基的中间相、密排六方
ζ	ζ 相	以 Fe_2N 为基的中间相、斜方

- 1.2.2.2 Fe-B 二元合金相图(见图 1-8)
- 1.2.2.3 Fe-Al 二元合金相图(见图 1-9)
- 1.2.2.4 Fe-Si 二元合金相图(见图 1-10)
- 1.2.2.5 Fe-S 二元合金相图(见图 1-11)

1.2.3 铝基、铜基及钛基合金相图

1.2.3.1 铝基二元合金相图

铝合金中的主要合金元素是 Cu、Mg、Zn、Si、和 Li。Al-Cu、Al-Mg、Al-Zn、Al-Si、Al-Li 二元合金相图(见图 1-12~图 1-16)。

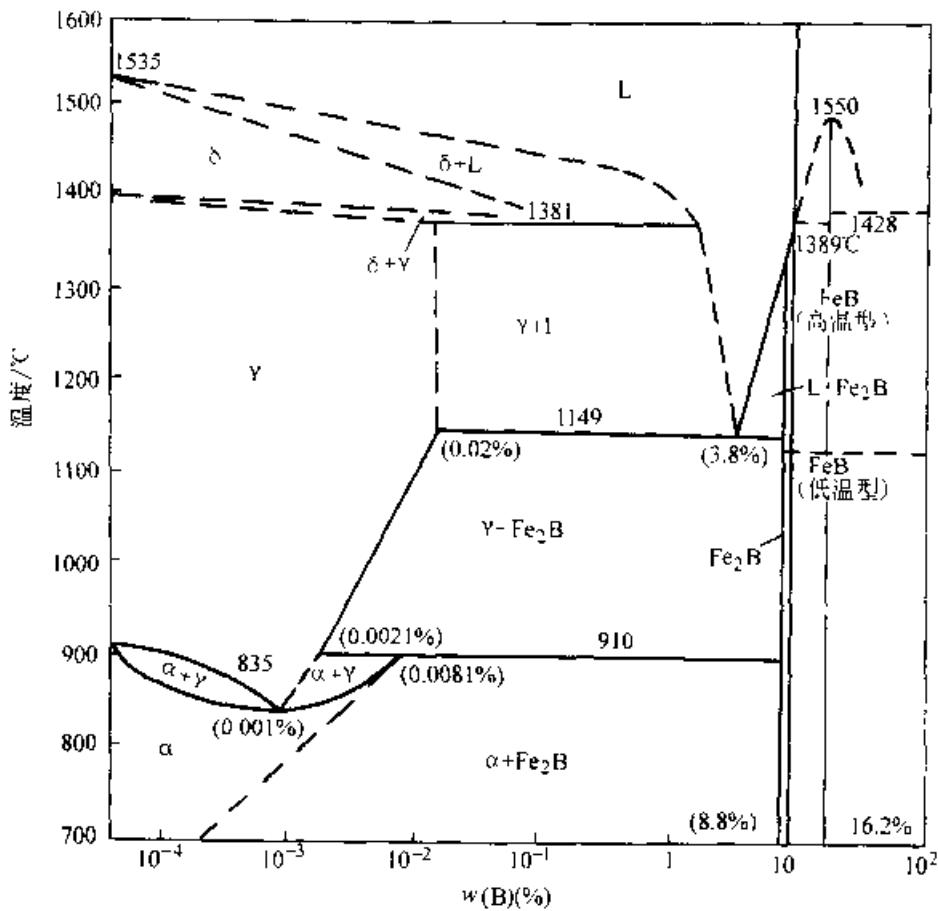


图 1-8 Fe-B 二元合金相图

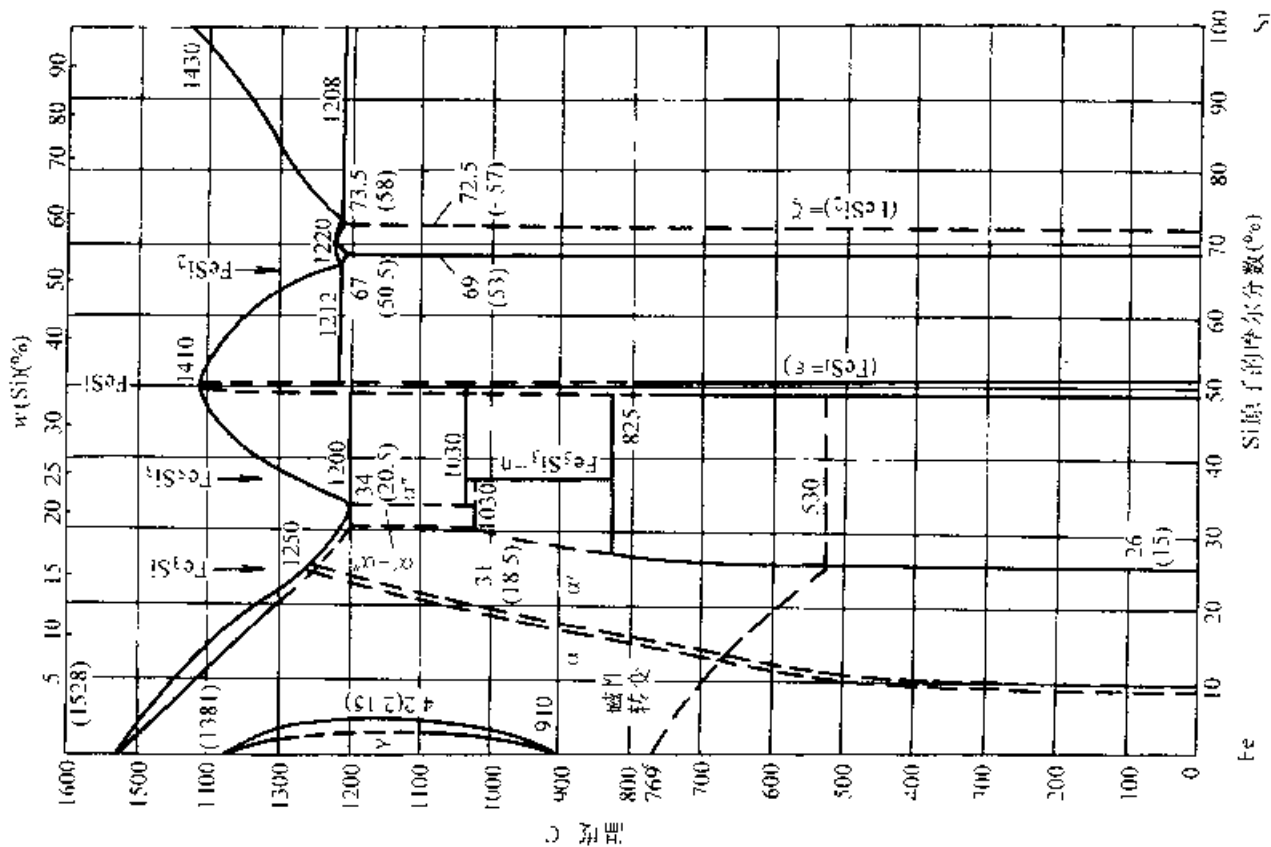


图 10 Fe-Si 二元合金相图

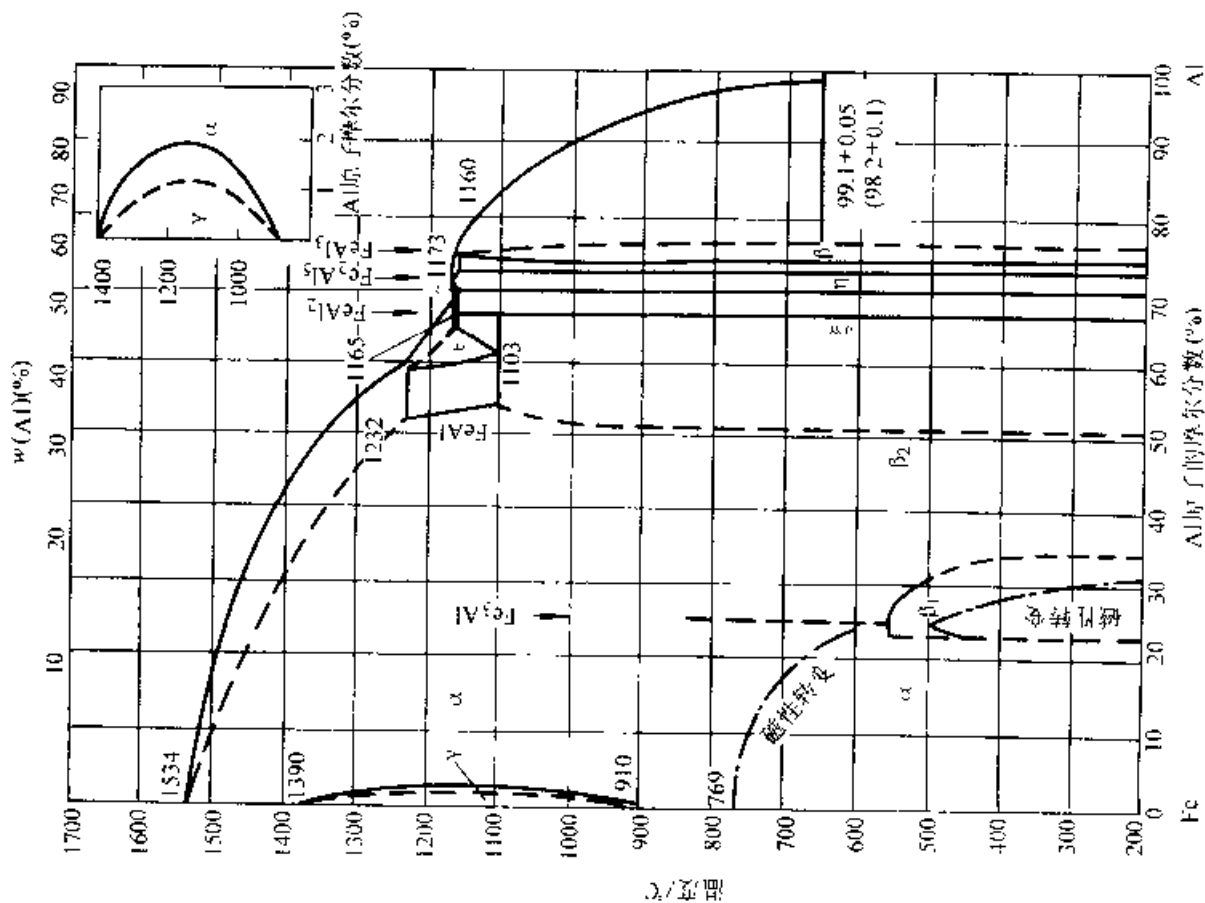


图 9 Fe-Al 二元合金相图

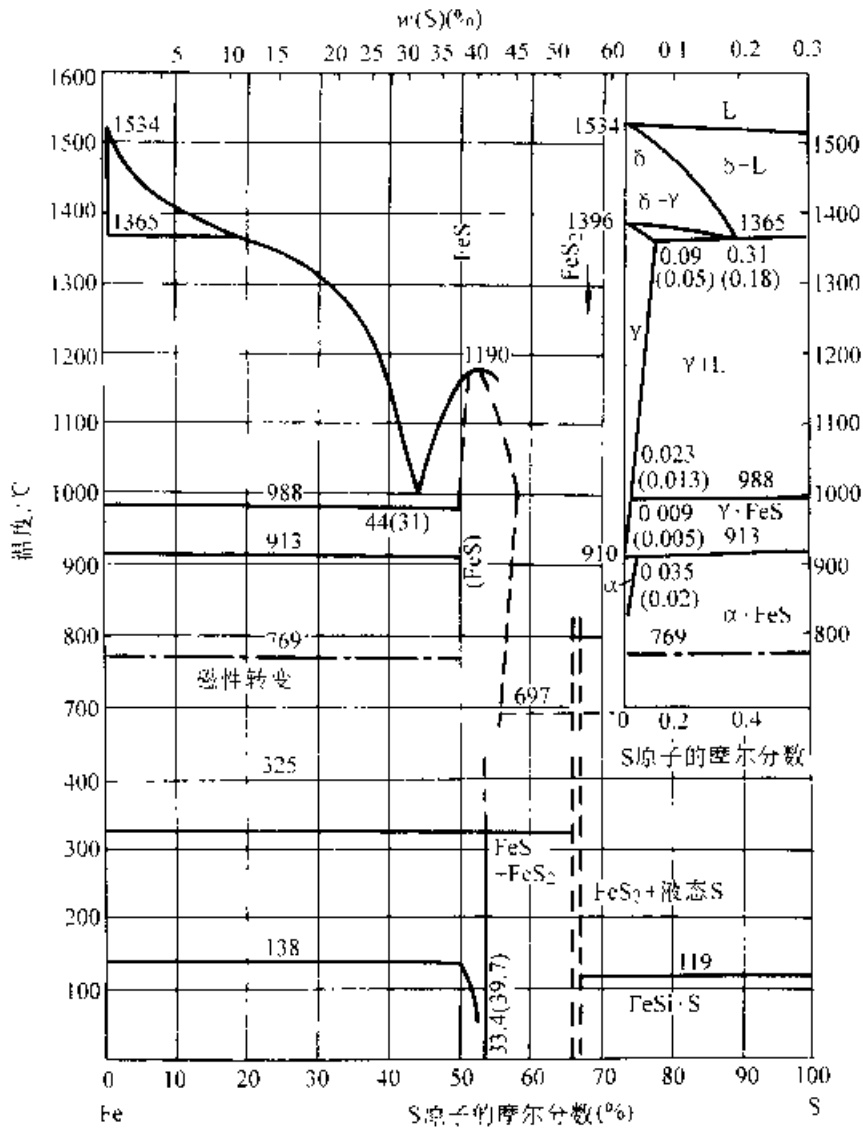


图 1-11 Fe-S 二元合金相图

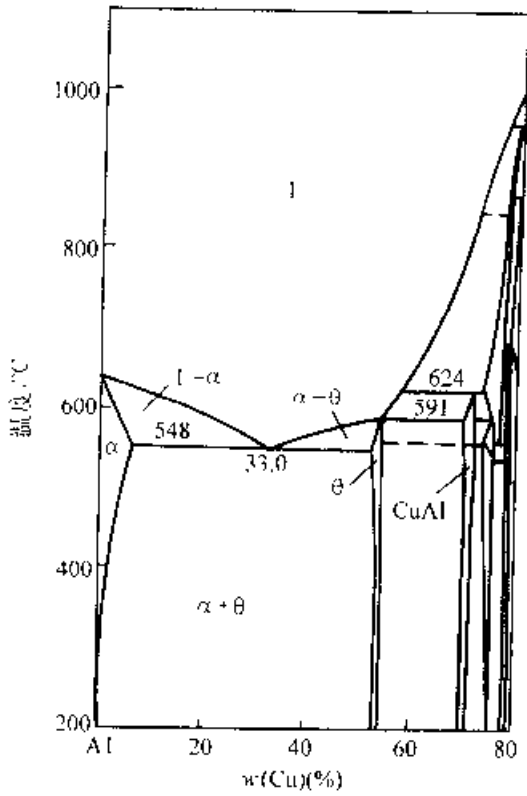


图 1-12 Al-Cu 二元合金相图(富铝侧)

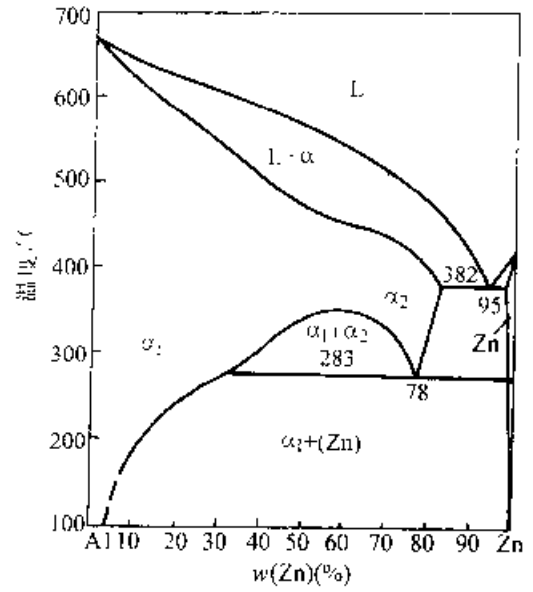


图 1-14 Al-Zn 二元合金相图

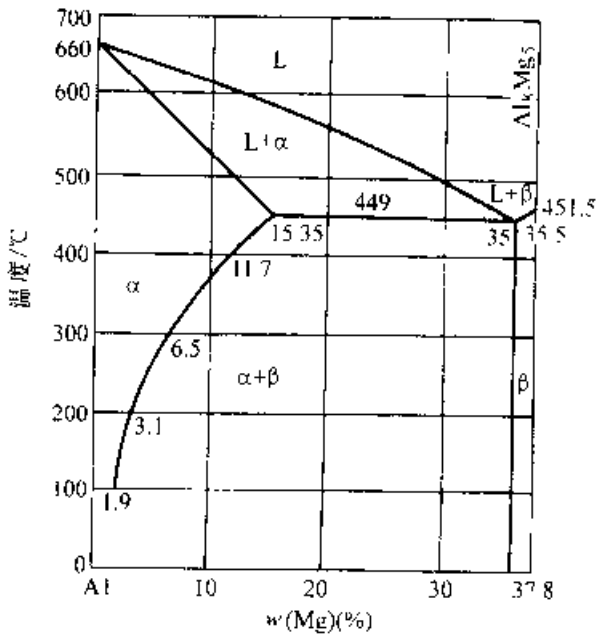


图 1-13 Al-Mg 二元合金相图

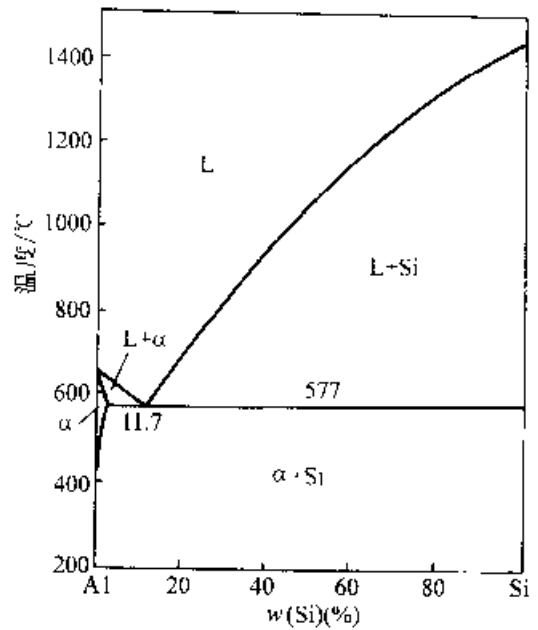


图 1-15 Al-Si 二元合金相图

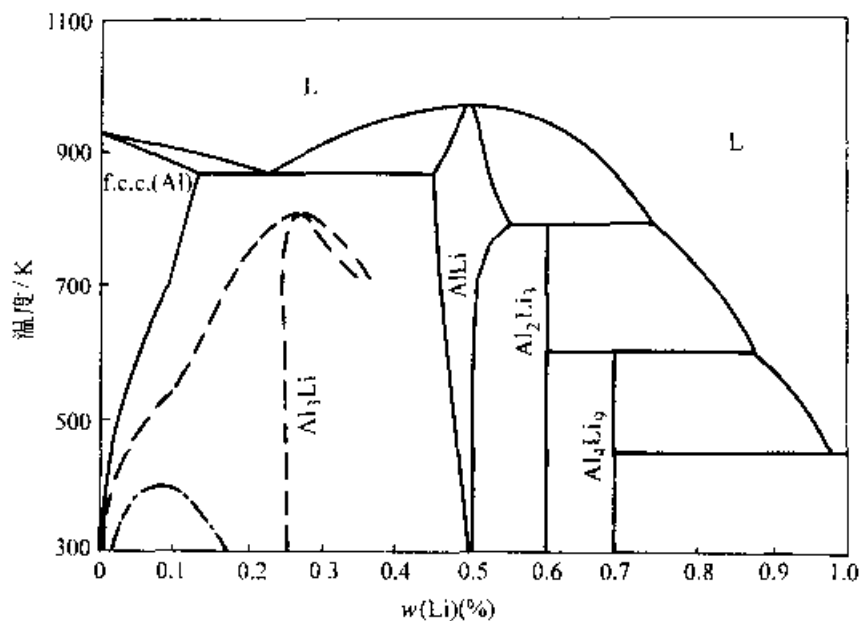


图 1-16 Al-Li 二元合金相图

常用铝合金一般多为三元系或四元系,组织比较复杂,平衡态可能出现的金属化合物见表 1-11。

1.2.3.2 铜基二元合金相图

常用铜基合金中的主要元素有 Zn、Sn、Al、Be 等、Cu-Zn、Cu-Sn、Cu-Al、Cu-Be 二元合金相图,见图 1-17~图 1-20。

表 1-11 铝合金中常见的金属化合物(平衡态)

分子式	代号	所在的合金系
CuAl ₂	θ	Al-Cu, Al-Cu-Mg Al-Cu-Mn
Mg ₅ Al ₈	β	Al-Mg Al-Mg-Cu Al-Mg-Mn Al-Mg-Si
MnAl ₆		Al-Mn Al-Mg-Mn Al-Cu-Mn
Al ₂ CuMg	S	Al-Cu-Mg
Al ₆ CuMg ₄	T	Al-Cu-Mg
Al ₃ Cu ₅ Mg ₆	X	Al-Cu-Mg
Mg ₂ Si		Al-Mg-Si
FeAl ₃		
Al ₁₂ Fe ₃ Si	T ₁	杂质
Al ₆ Fe ₃ Si	T ₂	
Al ₄ FeSi ₂	T ₃	

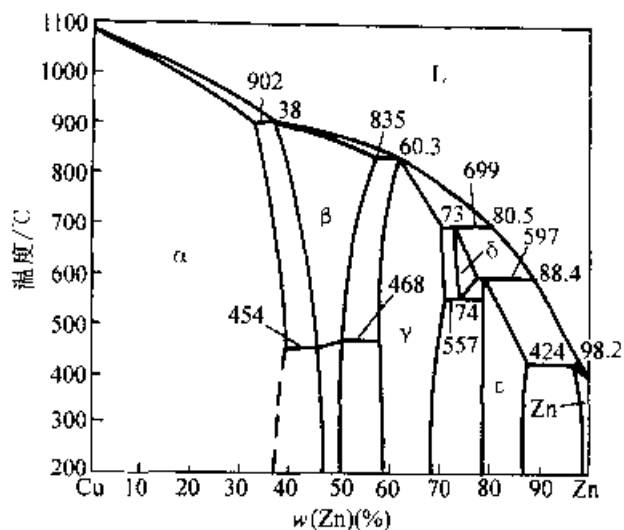


图 1-17 Cu-Zn 合金相图

图中代号说明及三相平衡相变见表 1-12 及表 1-13。

1.2.3.3 钛基合金相图

Ti-Al、Ti-Mo、Ti-Cu 二元合金相图分别见图 1-21~图 1-23。

图中 α 为以 α-Ti(密排六方)为溶剂的固溶体; β 为以 β-Ti(体心立方)为溶剂的固溶体。

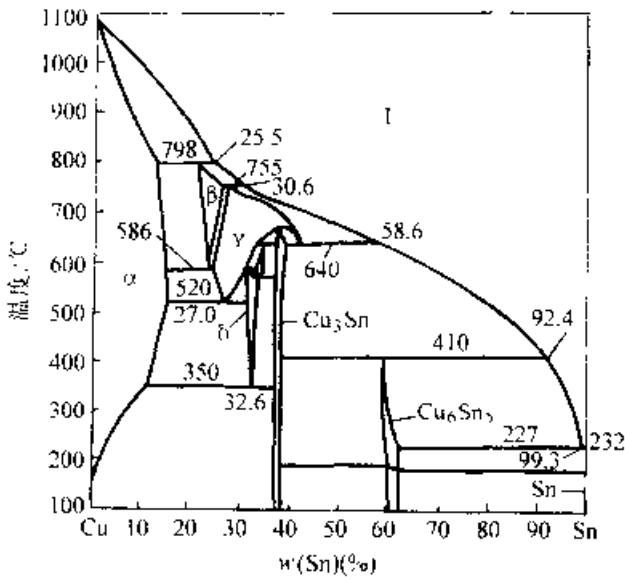


图 1-18 Cu-Sn 合金相图

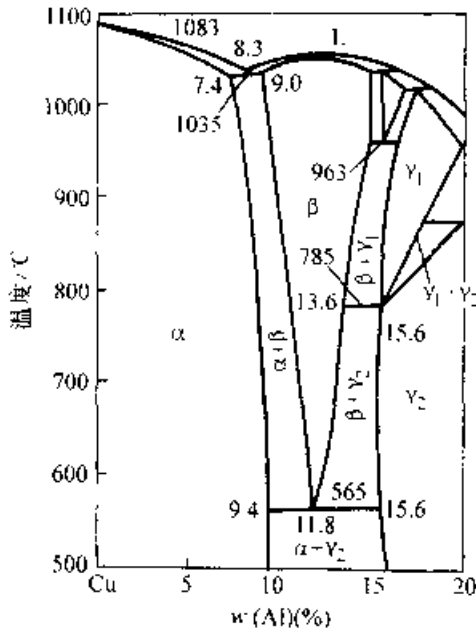


图 1-19 Cu-Al 合金相图

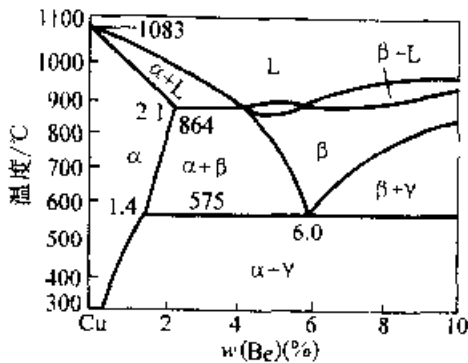


图 1-20 Cu-Be 合金相图

表 1-12 Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al, Cu-Be 相图中的代号

合金系	代号	说明
Cu-Zn	β	以 CuZn 为基的中间相, 体心立方
	γ	以 Cu_5Zn_8 为基的中间相, 复杂立方
	ϵ	以 CuZn_5 为基的中间相, 密排六方
Cu-Al	β	以 Cu_3Al 为基的中间相, 体心立方
	γ_2	Cu_2Al_3 为基的中间相, 复杂立方
Cu-Sn	β	Cu, Sn 为基的中间相, 体心立方
	γ	Cu_5Sn 为基的中间相, 密排六方
	δ	Cu_3Zn_8 为基的中间相, 复杂立方
Cu-Be	γ	CuBe 为基的中间相, 体心立方

注: L 为溶液, α 为以 Cu 为基的固溶体。

表 1-13 Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al, Cu-Si 合金系中的三相平衡转变

合金系	三相平衡转变
Cu-Sn	包晶转变 $L_{25.5} + \alpha_{11.8} \xrightarrow{768^\circ\text{C}} \beta_{20.4}$
	共析转变 $\beta_{24} \xrightarrow{586^\circ\text{C}} \gamma_1 + \gamma_2$
	共析转变 $\gamma_2 \xrightarrow{520^\circ\text{C}} \alpha_{13.6} + \delta_{32.6}$
	共析转变 $\delta_{32} \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \alpha_{11} + \text{Cu}_5\text{Sn}$
Cu-Zn	包晶转变 $L_{11.5} + \alpha_{12.5} \xrightarrow{918^\circ\text{C}} \beta_{36.5}$
Cu-Al	共晶转变 $L_8 \xrightarrow{1030^\circ\text{C}} \alpha_{1.4} + \beta_{9.0}$
	共析转变 $\beta_{15.6} \xrightarrow{565^\circ\text{C}} \alpha_{11.8} + \gamma_{15.6}$
Cu-Be	共析转变 $\beta_{6.0} \xrightarrow{605^\circ\text{C}} \alpha_{1.4} + \text{CuBe}$

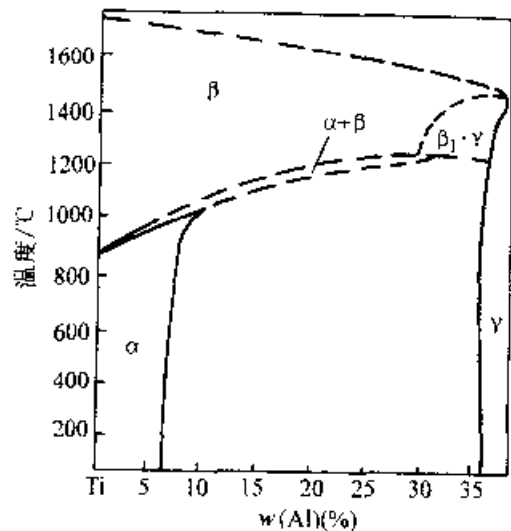


图 1-21 Ti-Al 合金相图

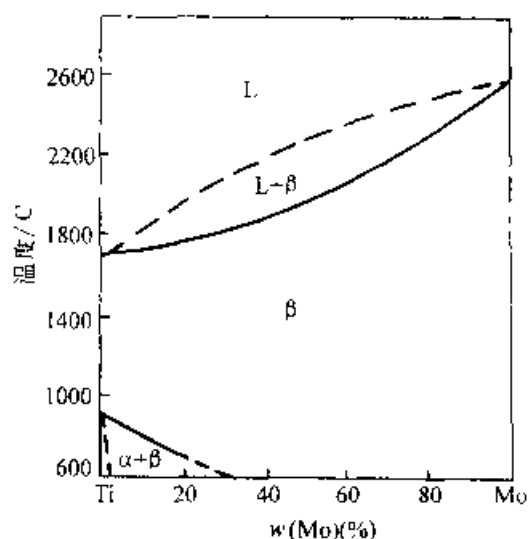


图 1-22 Ti-Mo 合金相图

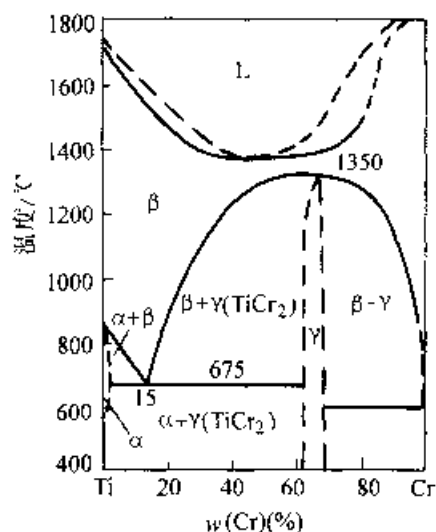


图 1-23 Ti-Cr 合金相图

1.3 现有热处理标准题录(表 1-14)

表 1-14 热处理专业标准体系明细表

序号	项目名称	采用国际标准和国外先进标准号	技术归口单位	现行标准号	备注
1	工艺术语、金属热处理术语	参照 DIN 17014 -1975	全国热标委	GB/T 7232-1999	
2	热处理设备术语	参照 HS 4642(1970)		GB/T 13324-1991	
3	热处理工艺材料术语			GB/T 8121-1987	
4	金属热处理工艺分类及代号	参照 DIN 8580	全国热标委	GB/T 12603-1990	
5	可控气氛分类及代号		全国热标委	JB/T 9208-1999	
6	热处理技术要求在图样上的表示方法	参照 DIN 6773-1976	全国热标委	JB/T 8555-1997	
7	热处理质量控制要求		全国热标委	JB/T 10175-2000	
8	中碳钢与中碳合金结构钢马氏体等级		全国热标委	JB/T 9211-1999	
9	低、中碳钢球化体评级		全国热标委	JB/T 5074-1991	
10	定量金相手工测定方法		全国热标委	GB/T 15749-1995	
11	钢铁热处理零件硬度检验通则		全国热标委	JB/T 6050-1992	

(续)

序号	项 目 名 称	采用国际标准 和国外先进标准号	技术归口 单位	现行标准号	备 注
12	热处理零件硬度钝刀 检验方法		全国热标委	GB/T 13321-1991	
13	热处理炉有效加热区 测定方法	参照 JHSC-1 1974	全国热标委	GB/T 9452-1988	
14	热处理炉有效加热区 测定		全国热标委	JB/T 6049-1992	
15	钢件热浸铝工艺及质 量检验		全国热标委	JB/T 9206-1999	
16	热作模具钢显微组织 评级		全国热标委	JB/T 8129-1996	
17	高碳高合金钢制冷作 模具显微组织检验		全国热标委	JB/T 7713-1995	
18	冷锻模具用钢及热处 理条件		全国热标委	JB/T 7715-1995	
19	金属热处理生产过程 安全卫生要求		全国热标委	GB 15735-1997	
20	热处理车间空气中有 害物质的限值		全国热标委	JB/T 5073-1991	
21	热处理盐浴有害固体 废物分析方法		全国热标委	JB/T 7519-1994	
22	热处理盐浴有害固体 废物无害化处理方法		全国热标委	JB/T 6047-1992	
23	钢的正火与退火处理		全国热标委	GB/T 16923-1997	
24	钢的淬火与回火处理		全国热标委	GB/T 16924-1997	
25	钢的锻造余热淬火回 火处理		全国热标委	JB/T 4202-1999	
26	钢件在吸热式气氛中 的热处理		全国热标委	JB/T 9207-1999	
27	真空热处理		全国热标委	JB/T 9210-1999	
28	盐浴热处理		全国热标委	JB/T 6048-1992	
29	低温化学热处理工艺 方法选择通则		全国热标委	JB/T 7500-1994	

(续)

序号	项 目 名 称	采用国际标准 和国外先进标准号	技术归口 单位	现行标准号	备 注
30	钢铁件的感应淬火回火处理		全国热标委	JB/T 9201-1999	
31	钢铁件的火焰淬火回火处理	参照 MIL-S-12515C 83	全国热标委	JB/T 9200-1999	
32	热处理生产电能消耗定额及其计算和测定方法		全国热标委	GB/T 17358-1998	
33	钢铁零件强化喷丸的质量检验方法	参照 MIL-S 13193B - 66	全国热标委	JB/T 10174-2000	
34	钢件感应淬火金相检验		全国热标委	JB/T 9204-1999	
35	珠光体球墨铸铁件感应淬火金相检验		全国热标委	JB/T 9205-1999	
36	钢的感应淬火或火焰淬火后有效硬化层深度的测定	等效 ISO3754-1976	全国热标委	GB/T 5617-1985	
37	灰铸铁件接触电阻淬火质量检验和评级		全国热标委	JB/T 6954-1993	
38	钢件的渗碳与碳氮共渗淬火回火		全国热标委	JB/T 3999-1999	
39	钢的气体渗氮		全国热标委	GB/T 18177-2000	
40	气体氮碳共渗		全国热标委	JB 4155-1999	
41	离子渗氮		全国热标委	JB/T 6956-1993	
42	盐浴硫氮碳共渗		全国热标委	JB/T 9198-1999	
43	深层渗碳		全国热标委	JB/T 8929-1999	
44	渗硼		全国热标委	JB/T 4215-1996	代 JB4215-1986 和 JB4383-1987
45	硼砂熔盐渗金属		全国热标委	JB/T 4218-1994	代 JB/Z235-1985 和 JB4218-1986
46	粉末渗金属		全国热标委	JB/T 8418-1996	
47	薄层碳氮共渗或薄层渗碳钢件显微组织检验		全国热标委	JB/T 7710-1995	

(续)

序号	项 目 名 称	采用国际标准 和国外先进标准号	技术归口 单位	现行标准号	备 注
18	钢铁零件渗金属层金相检验方法		全国热标委	JB/T 3069—1991	
49	渗硼层显微组织、硬度及层深测定方法		全国热标委	JB/T 7709—1995	
50	钢铁渗碳淬火有效硬化层深度测定和校核	等效 ISO2639—1982	全国热标委	GB/T 9450—1988	
51	钢件薄表面总硬化层深度或有效硬化层深度的测定	等效 ISO4970—1979	全国热标委	GB/T 9151—1988	
52	钢铁零件渗氮层深度测定和金相组织检验	参照 DIN 50190—1979	全国热标委	GB/T 11354—1989	
53	不锈钢和耐热钢件热处理	参照 MIL-H-6875F	全国热标委	JB/T 9197—1999	
54	高温合金件热处理		全国热标委	JB/T 7712—1995	
55	球墨铸铁热处理工艺及质量检验		全国热标委	JB/T 6051—1992	
56	可锻铸铁件热处理	参照 JIS G 9072—1976	全国热标委	JB/T 7529—1994	
57	灰铸铁件热处理		全国热标委	JB/T 7711—1995	
58	冲模用钢及其热处理技术条件		全国热标委	JB/T 6058—1999	
59	工具钢件热处理金相检验及评级			ZB J36 003—1987	
60	热处理工艺材料分类及代号		全国热标委	JB/T 8419—1996	
61	热处理用盐		全国热标委	JB/T 9202—1999	
62	高、中温热处理盐浴校正剂		全国热标委	JB/T 4390—1999	
63	热处理用氢气、氮气、氧气一般技术条件		全国热标委	JB/T 7530—1994	
64	聚乙烯醇合成淬火剂		全国热标委	JB 4393—1999	
65	热处理常用淬火介质技术要求		全国热标委	JB/T 6955—1993	

(续)

序号	项 目 名 称	采用国际标准 和国外先进标准号	技术归口 单位	现行标准号	备 注
66	化学热处理渗剂技术 条件		全国热标委	JB/T 9203-1999	
67	固体渗碳剂	参照 JOC1 2407-1983	全国热标委	JB/T 9203-1999	
68	防渗涂料技术条件	参照 ISO 1456	全国热标委	JB/T 9199-1999	
69	热处理保护涂料一般 技术要求		全国热标委	JB/T 5672-1991	
70	淬火介质冷却性能测 定方法	参照 JIS K 2242-1980	全国热标委	JB/T 7951-1999	
71	有机物水溶性淬火介 质性能测定方法		全国热标委	JB 4392-1999	

参 考 文 献

- 1 宋沅浦,侯增寿主编.《热处理手册:第2版:第1卷》.北京:机械工业出版社,1991
- 2 ASM. Metals Handbook 8th Edition Vol. 8; Metallography, Structures and Phase Diagrams, Metal Park, Ohio, 1973
- 3 美国金属学会主编.金属手册(案头卷):加工工艺与通用资料.中国机械工程学会热处理分会组织翻译.北京:机械工业出版社,1992
- 1 侯增寿,宋余九才编.金属热加工实用手册.北京:机械工业出版社,1996

第 2 章 金属热处理的加热

樊东黎 罗晨光

2.1 钢的加热转变

2.1.1 珠光体—奥氏体转变

钢的退火、正火、淬火等热处理,都需将其加热到奥氏体转变区的温度,即完成所谓的奥氏体化过程。

图 2-1 所示为 $w(C)$ 为 0.8% 共析钢的加热珠光体—奥氏体转变过程。在钢被逐步加热到 Ac_1 温度的过程中,部分渗碳体按极限溶解度线 PQ(图 2-1a) 溶入铁素体。当温度高于 Ac_1 (如达到 t_1 时),铁素体局部区域的碳含量增加(图 2-1a 中的 d 点)此区域的铁素体不稳定,便转变成在此温度下稳定的奥氏体。自图 2-1a 可知,在稍高于 Ac_1 温度,在铁素体和渗碳体边界处靠渗碳体供碳,形成具有奥氏体晶格的原子排列起伏,即临界尺寸的奥氏体晶核。一些研究者认为, $\alpha-\gamma$ 重构的机制在有共格边界时是切变型的。碳从 Fe_3C 向按切变机制形成的层状奥氏体扩散,并使奥氏体晶粒长大。当晶粒长大后, $\alpha-\gamma$

晶格的共格性被破坏一切变机制被正常长大机制所代替,奥氏体晶粒变成等轴形貌。

铁素体和渗碳体消失后,形成奥氏体晶粒的边界也随之消失。此时只有奥氏体晶粒的长大,而无新晶粒的产生。新产生的奥氏体晶粒内的碳含量是不均匀的。在靠近原渗碳体区(图 2-1a 中的 b 点)的碳含量比靠近原铁素体区(图 2-1a 中的 e 点)的高。在此浓度梯度影响下,发生奥氏体中碳原子从原渗碳体区向铁素体区的扩散。所以奥氏体晶粒区的扩大是由于 $\alpha-\gamma$ 的多晶形转变和碳原子扩散的结果。在转变过程中,奥氏体区的扩大比渗碳体溶解快。因此,在完成 $\alpha-\gamma$ 转变后,在钢的奥氏体组织中尚存在一定量的渗碳体(见图 2-2 中的 c)。为使其充分溶于奥氏体,还需要延长等温保持时间。最后按上述转变结果所形成的奥氏体在化学成分上是不均匀的,为使其达到均匀化,尚需更多的保持时间(见图 2-1b)。

图 2-3 所示为 $w(C) = 0.8\%$ 钢(a, b)、 $w(C) = 0.45\%$ 钢(c, d)和 $w(C) = 1.2\%$ 钢(e, f)奥氏体化过程中的组织转变。

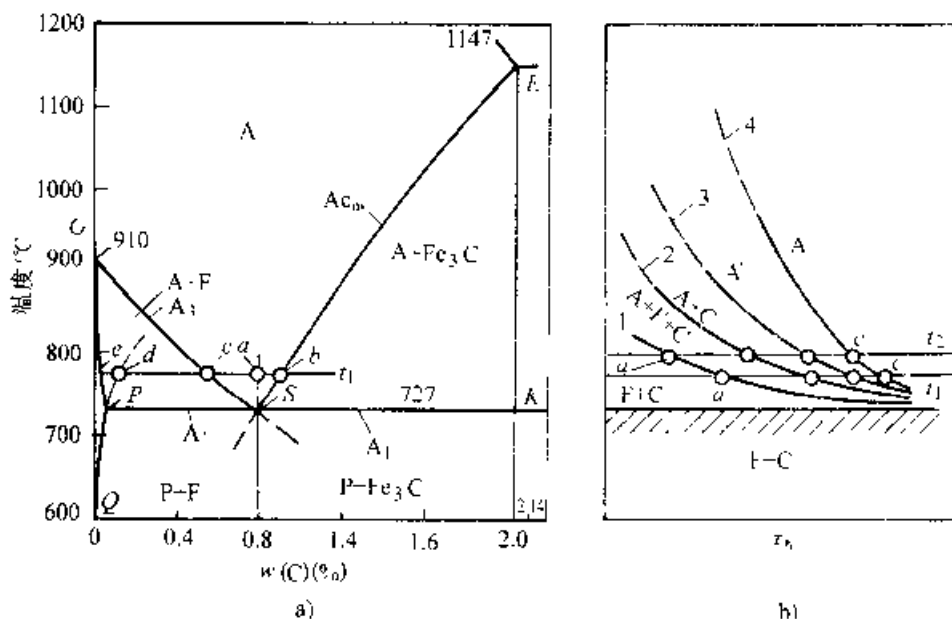


图 2-1 钢的铁素体、渗碳体组织加热时的相变

a) 加热相变 b) 奥氏体的等温形成

1—开始形成奥氏体 2—珠光体—奥氏体转变终止 3—碳化物完全溶解 4—奥氏体的均匀化

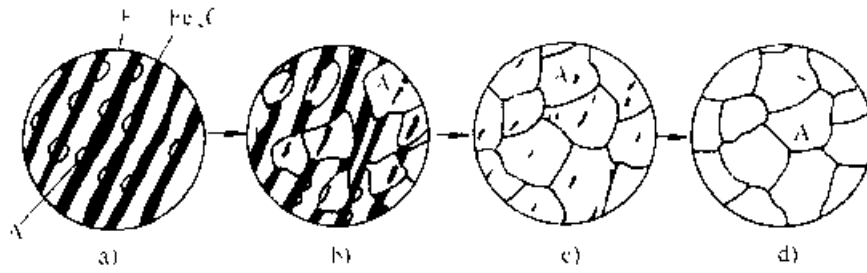


图 2.2 共析钢加热形成奥氏体过程示意图

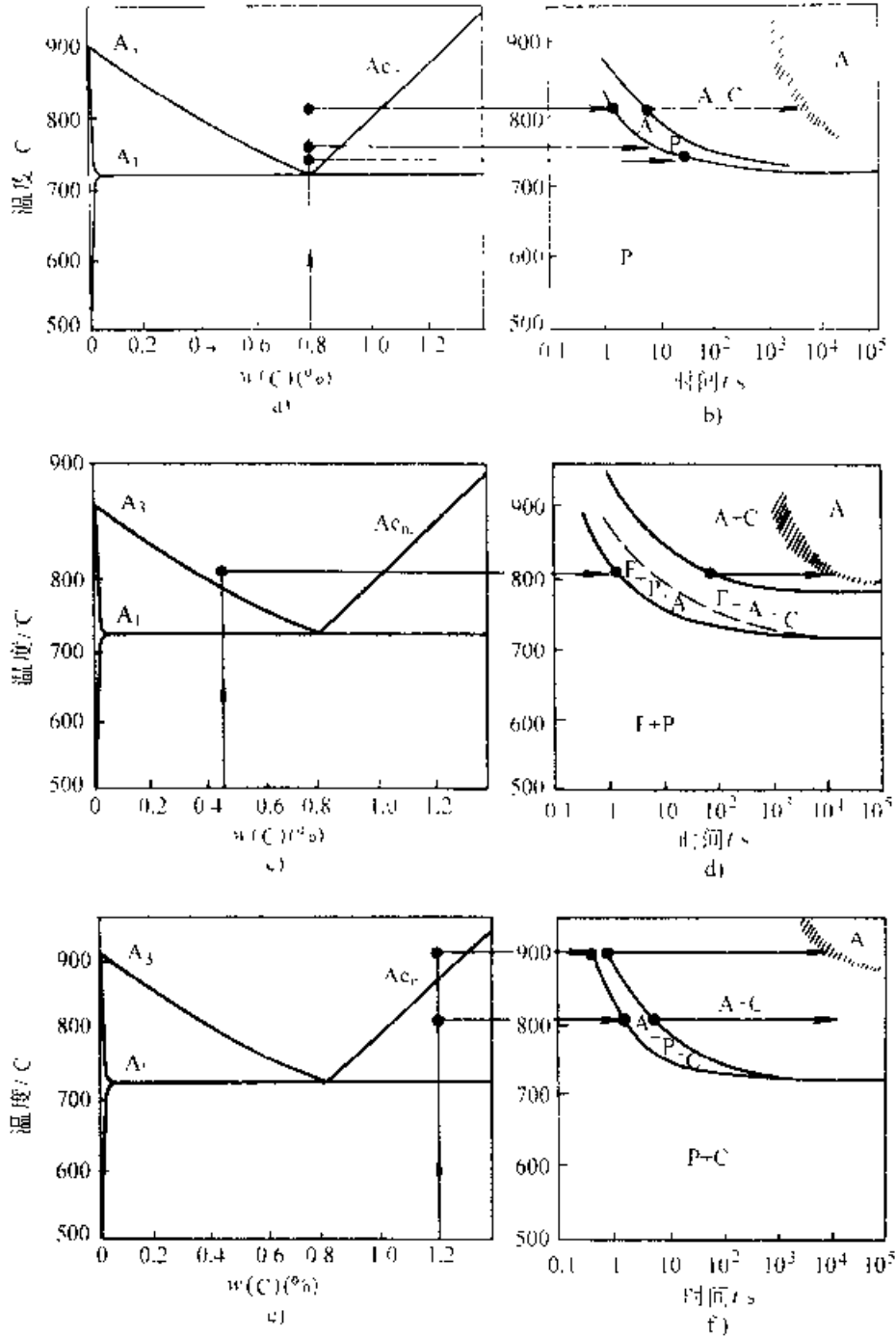


图 2.3 $w(C)=0.8\%$ (a, b), $w(C)=0.45\%$ (c, d) 和 $w(C)=1.2\%$ (e, f) 钢的等温奥氏体化过程中的组织转变

2.1.2 铁素体 珠光体向奥氏体的等温转变

为了描述钢的铁素体 珠光体组织向奥氏体转变过程,经常用奥氏体加热等温转变图。它可以给出在不同加热温度下的转变过程。为了测绘此等温转变图,可把试验钢种试样迅速加热到 A_1 以上规定温度,并在此温度下保持。在等温保持过程中把珠光体 奥氏体转变各阶段的起点和终点记录下来。如果把试验所得各点在温度-时间坐标上标出,并将其连成光滑曲线,就可以得到和图 2-1b 所示的奥氏体等温转变图

图 2-4 所示为 $w(C)=0.7\%$ 钢的加热奥氏体等温转变图。而 $w(C)=0.83\%$ 的共析钢的加热奥氏体等温转变图示于图 2-5

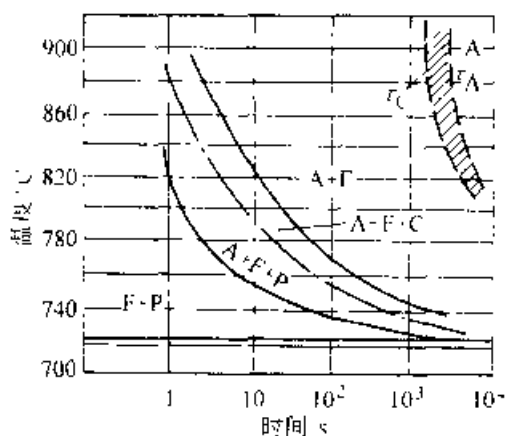


图 2-1 $w(C)=0.7\%$ 钢加热奥氏体等温形成图

τ_c — 残留渗碳体溶解终了线
 τ_A — 奥氏体均匀化完成线

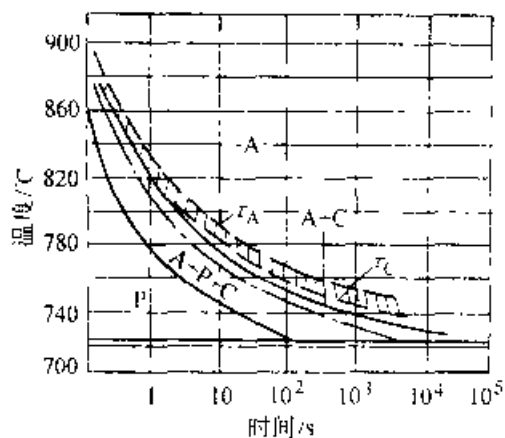


图 2-3 $w(C)=0.83\%$ 钢加热奥氏体等温形成图

τ_c — 残留渗碳体溶解终了线
 τ_A — 奥氏体均匀化完成线

从共析钢的奥氏体等温转变图可知,随着温度升高,珠光体转变为奥氏体的速度急剧增大。这可解释为一方面扩散过程的加速,另一方面与奥氏体内碳浓度梯度的增加

铁素体 珠光体组织转变为奥氏体的速度除取决于加热保持温度(见表 2-1)外,尚取决于其原始组织状态(见图 2-6)。铁素体 珠光体组织愈细,奥氏体形核量愈大,奥氏体化过程愈快。渗碳体的预先球化,特别是形成大块球状体后,奥氏体的形成速度就变慢

表 2-1 加热温度对奥氏体等温形成速度的影响

加热温度 / °C	过热度 / °C	形核率 / (mm ³ ·s)	晶核成长速度 / (mm ³ ·s)	转变 1% 的时间 / s	高时回:体积分数
730	17	3.00	0.004	11	
750	37	14.00	1.00	2	
780	67	52.00	1.025	3	
800	87	100	0.03	1	

1 — N 为晶核数

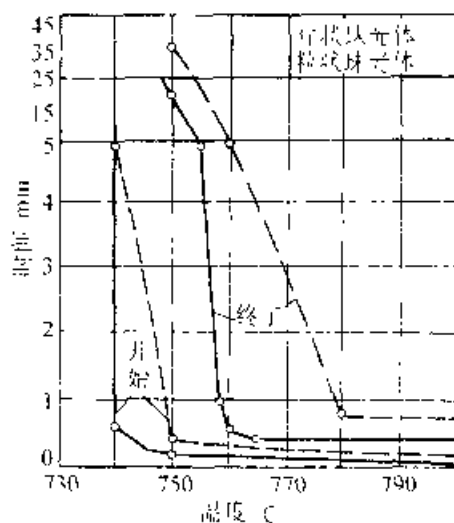


图 2-6 原始组织对 $w(C)=0.4\%$ 钢奥氏体等温形成时间的影响

加热亚共析钢和过共析钢时,由于自由铁素体转变为奥氏体或渗碳体的溶解使奥氏体化过程复杂化。加热亚共析钢时,奥氏体会在铁素体晶粒边界形核。此时碳在相界面上扩散使渗碳体在铁素体内溶解,铁素体最终转变为奥氏体。

钢中含碳愈多,奥氏体化过程愈快(见图 2-7)。这可以解释为渗碳体量增加使铁素体和渗碳体的边界总面积增大

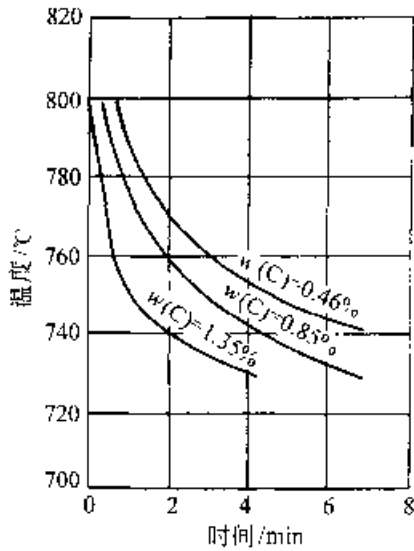


图 2-7 钢中碳含量对珠光体-奥氏体等温转变 50% (体积分数) 时间的影响

往钢中加入 Cr、Mo、W、V 等碳化物形成元素, 由于形成的合金碳化物难溶入奥氏体, 从而使奥氏体化过程变慢; 因为合金元素在 γ 相晶格中的扩散活动性比碳要小得多, 因而奥氏体的均匀

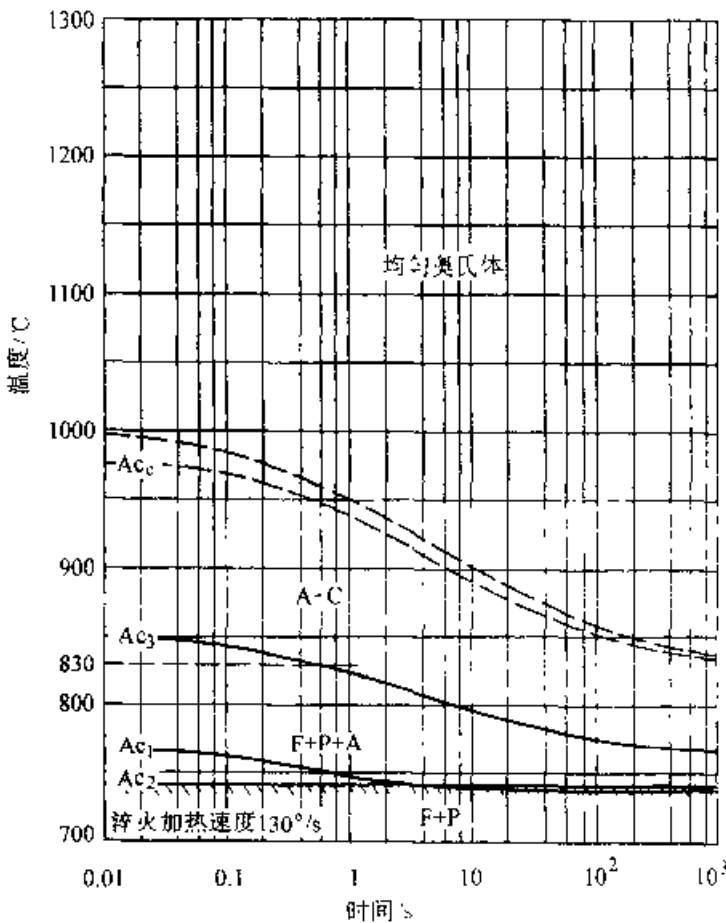


图 2-8 DIN50CrV4 钢的加热等温转变

化过程也需要较长时间。因合金元素在铁素体和碳化物中的分布不均匀, 从而使奥氏体内的合金元素分布也极不均匀。

2.1.3 连续加热时的奥氏体形成过程

钢在连续加热时, 珠光体-奥氏体转变是在某个温度区间进行。加热速度愈大, 奥氏体开始形成的温度愈高, 形成的温度范围愈宽, 形成的时间也愈短 (见图 2-9)。加热速度愈大, 奥氏体内成分的均匀化也愈困难 (见图 2-10 和图 2-11)。在实际生产中, 快速加热可能导致亚共析钢淬火后得到碳浓度低于平均成分的马氏体与碳化物, 而在低碳钢中还可能发现来不及转变的铁素体。

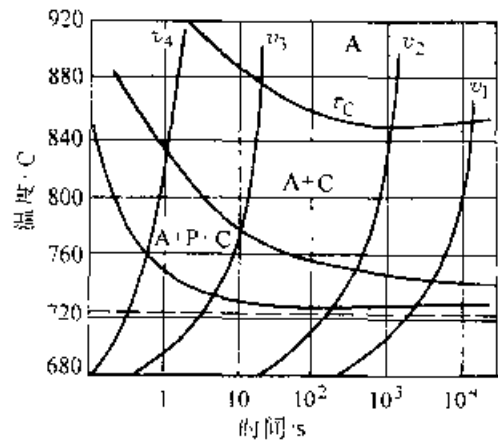


图 2-9 共析钢连续加热时的奥氏体形成图 (加热速度 $v_1 < v_2 < v_3 < v_4$)

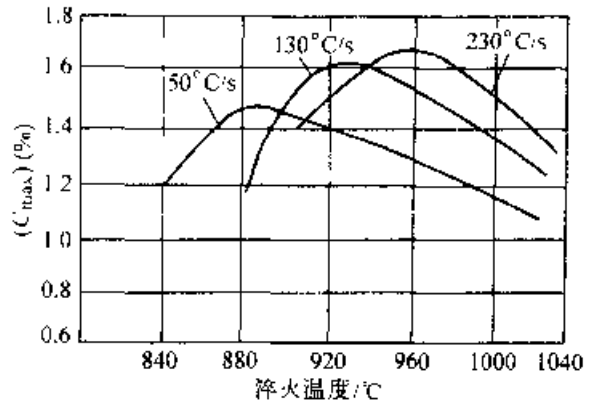


图 2-10 加热速度和温度对 $w(C)=0.4\%$ 钢奥氏体中高碳区最高碳含量的影响

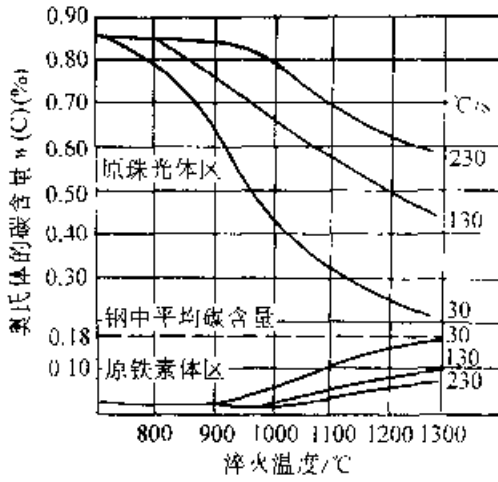


图 2-11 加热速度和温度对 $w(C)=0.18\%$ 钢奥氏体碳含量不均匀度的影响

图 2-12 所示为低合金过共析钢在不同加热速度下珠光体向奥氏体转变的温度特征。在图 2-12 的铁素体-碳化物组织转变为奥氏体的热动力学图上的开始转变对应的是稍高于 Ac_2 的温度,而 $\alpha-\gamma$ 的终止转变温度是 Ac_3 ,碳化物的完全溶解温度是 Ac_m 。加热速度愈快,铁素体-渗碳体组织转变为奥氏体的温度也愈高,珠光体转变为奥氏体的温度范围也愈大。因此,在快速加热时,如高频感应加热,钢的奥氏体化温度应高于炉中慢速加热的温度。

图 2-13 所示为 DIN Ck45 钢(相当于 45 钢)在连续加热条件下的奥氏体转变图。连续加热是在从 $0.05 \sim 2400^\circ\text{C}/\text{s}$ 的固定加热速度下完成的。

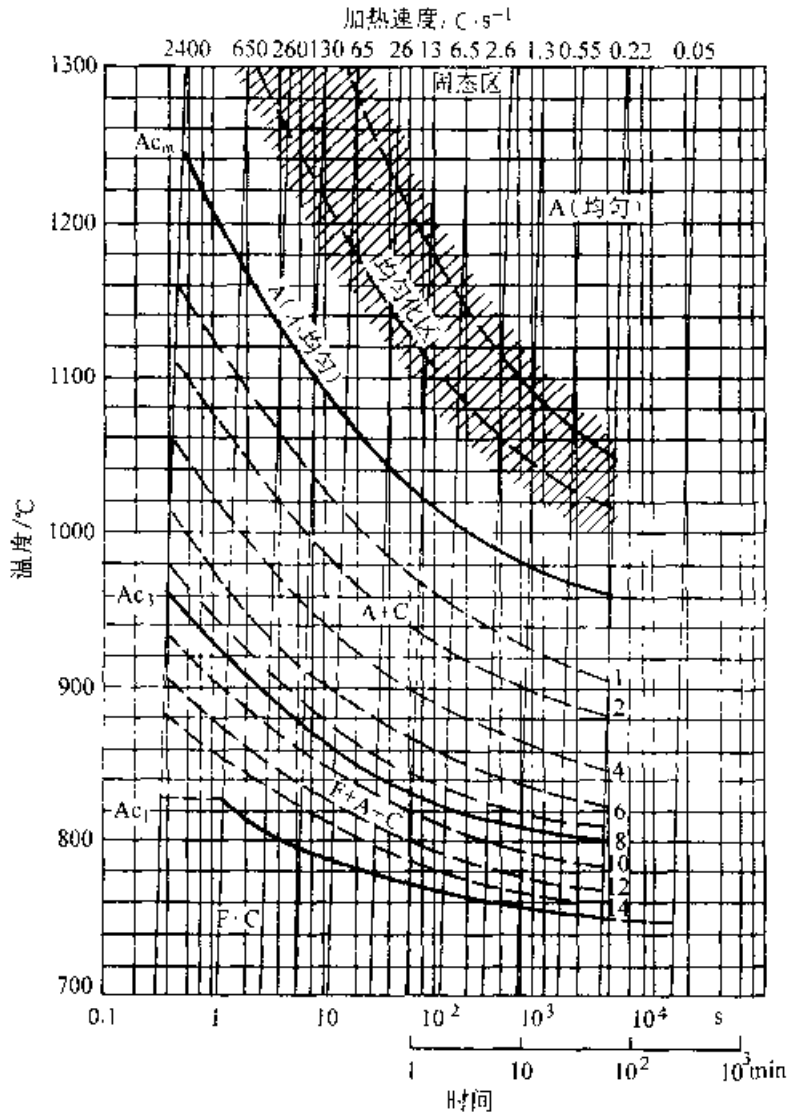


图 2-12 $w(C)=1.0\%$ 、 $w(Cr)=1.0\%$ Cr 钢加热时珠光体-碳化物组织转变为奥氏体的热动力学曲线 $Ac_1-\alpha \rightarrow \gamma$ 开始转变 $Ac_3-\alpha \rightarrow \gamma$ 转变终止 Ac_m -碳化物溶解终止,曲线上的数字表示未溶入奥氏体的碳化物数量

如果加热速度很慢(如 $0.22^{\circ}\text{C}/\text{s}$),则在稍过 A_c 的 775°C 经过 1h 也不能使奥氏体达到均匀化。而以 $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 速度加热则在超过 A_c 的 800°C 仅在 80s 后即可转变为不均匀的奥氏体。

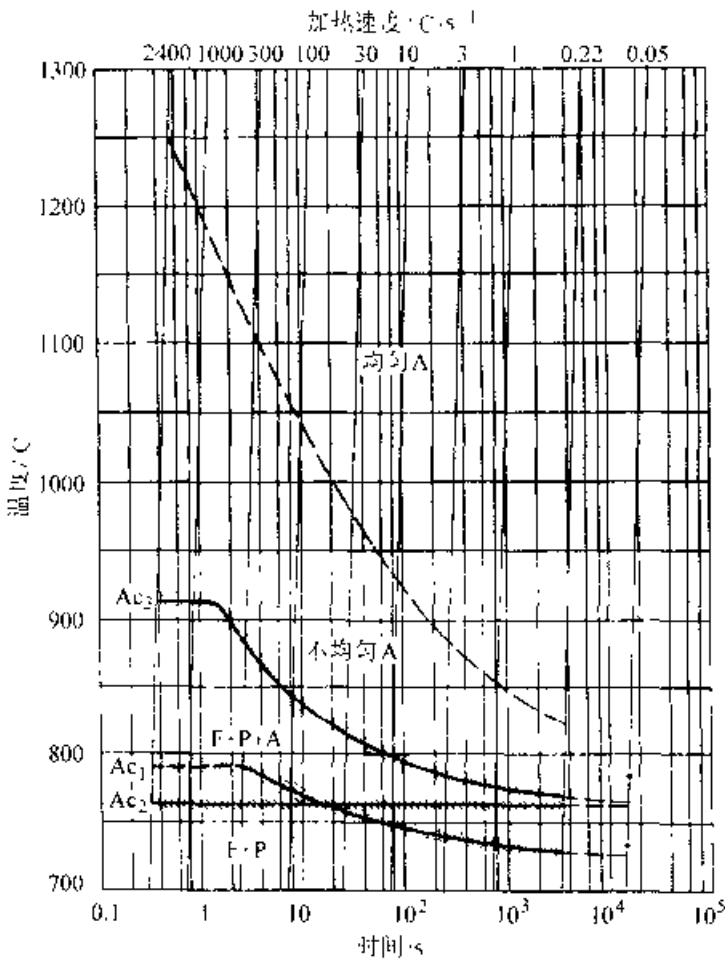


图 2-13 DIN Ck45 钢(质量分数: C 0.49%、Si 0.26%、Mn 0.71%) 钢连续加热奥氏体化时间-温度曲线

从这些图可以看出,随着加热速度的增加,相变点 A_c1 和 A_c3 都会明显提高。此现象对于感应和激光表面加热特别重要,此时可以达到 $1000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上的加热速度。在此加热速度下,可以在通常的淬火加热温度从 $830\sim 850^{\circ}\text{C}$ 提高到 $950\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。在加热到 1000°C 时仅需 1s 就可以完成奥氏体化过程。

2.1.4 钢加热时的奥氏体晶粒长大

钢加热到高于 A_1 温度,奥氏体在铁素体碳化物边界形核,此时,奥氏体的形核率总是很高,初始形成的奥氏体晶粒很细。

进一步提高温度或在此温度下长期保持,奥氏体晶粒会长大,与整个系统减少自由能的热力

学趋向相应的是减少晶粒的表面积

晶粒长大的机制是大角边界的迁移,因此晶粒长大受控于原子通过大角边界的扩散通道。

在一定温度下形成的奥氏体晶粒尺寸冷却后当然不会变化,同一牌号的钢在不同冶炼条件下会有不同的晶粒长大倾向。钢的晶粒长大倾向分两种类型:本质细晶粒和本质粗晶粒钢。本质细晶粒钢加热到 $950\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 时晶粒长大不明显,但在更高温度下会剧烈长大(图 2-14 中曲线 2)。而本质粗晶粒钢则相反,在稍高于 A_c1 温度,晶粒即迅速长大,如图 2-14 中曲线 1 所示。

钢的晶粒长大倾向从冶金学角度取决于钢的化学成分和脱氧条件。铝脱氧钢属本质细晶粒钢。钢中形成的 AlN 微粒阻碍奥氏体晶粒长大。但这些粒子被溶解 ($> 1000\sim 1050^{\circ}\text{C}$) 后,晶粒会迅速长大,在过共析钢的 $A_c1\sim A_{cm}$ 温度区间,奥氏体晶粒的长大受制于未溶解的碳化物粒子。在亚共析钢中奥氏体在 $A_c1\sim A_c3$ 温度区间的晶粒长大受铁素体的阻碍。

在亚共析钢中随碳含量增加,晶粒长大倾向增大。而在过共析钢中由于受残留渗碳体的阻碍,晶粒长大倾向反而减小(见图 2-15)。

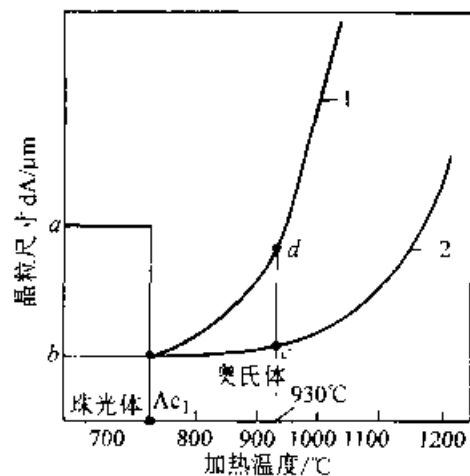


图 2-14 钢的晶粒长大与加热温度关系
曲线 1 为本质粗晶粒钢 曲线 2 为本质细晶粒钢
a—原奥氏体晶粒 b—奥氏体初始晶粒
c、d—在正常工艺试验中得到的晶粒尺寸

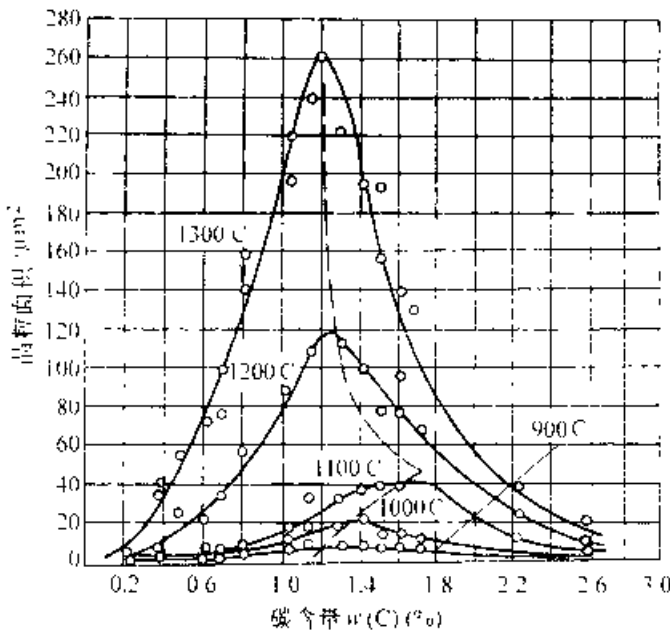


图 2-15 碳含量对奥氏体晶粒长大趋向的影响(在各温度保持 1h)

合金元素,尤其是碳化物形成元素(影响最大的是 Ti、V、Zr、Nb、W 和 Mo)阻碍奥氏体晶粒长大。这是由于形成难溶于奥氏体的合金碳化物阻碍晶粒长大,影响最大的两种元素是 Ti 和 V。Mn、P、S 等元素溶入奥氏体后能加速铁原子扩散,促使奥氏体晶粒长大。

钢的原始组织和加热条件也会对奥氏体晶发生影响。片状珠光体的片间距愈小,奥氏体形核率愈大,起始晶粒愈细。片状珠光体组织比球状组织形成的奥氏体起始晶粒粗。其原因是片状渗碳体表面形成具有同一取向的大量晶核,在其长大时彼此容易结合成一个大的晶粒。加热温度明显高于临界温度时,晶粒逐步长大,原始组织的影响逐渐消失。

奥氏体晶粒尺寸随加热温度的升高或保温时间的延长而不断长大。在每一温度下均有一个晶粒加速长大的阶段,当达到一定尺寸后,长大趋向逐渐减弱(见图 2-16)。加热速度愈大,奥氏体在高温下停留时间愈短,晶粒愈细(见图 2-17)。

图 2-18 所示为 DINCK15 钢以不同加热速度连续加热到各种奥氏体化温度时的晶粒度变化。

钢中的奥氏体晶粒度分为 8 级,1 级最粗,8 级最细。8 级以上称为超细晶粒。晶粒度级别(N)与晶粒尺寸间的关系为

$$n = 2^{N-1} \quad (2-1)$$

或
$$n' = 2^{N+1} \quad (2-2)$$

式中 n 在金相显微镜下放大 100 倍时,每 6.25cm² 视野中包含的平均晶粒数;
 n' 每 1mm² 试样面积中的平均晶粒数

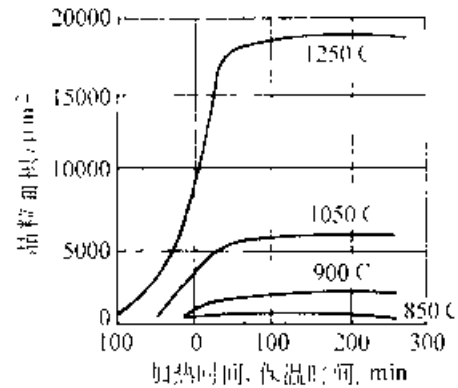


图 2-16 $w(C)=0.48\%$, $w(Mn)=0.82\%$ 钢奥氏体晶粒尺寸与加热温度及保持时间的关系

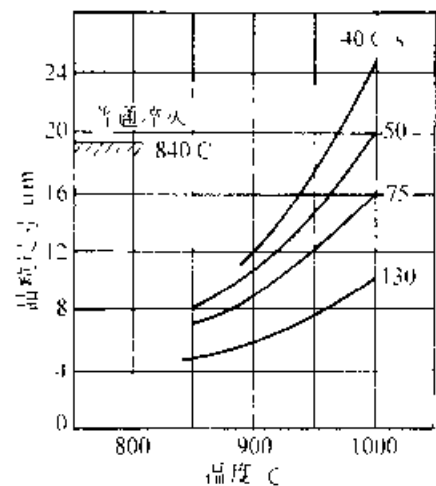


图 2-17 45 钢在不同加热温度下奥氏体晶粒尺寸与加热温度的关系

2.1.5 过热和过烧

亚共析(过共析)钢在远高于 A_1 或 A_{cm} 温度长时间加热会导致实际晶粒度的粗大。过热钢呈石状断口,断口表面呈小丘状粗晶结构,晶粒无金属光泽,仿佛被熔化过。

在过热钢中经常发现按切变机制形成的铁素体。在高温碳扩散转移条件下,发生铁素体-魏氏体组织实际晶粒度的剧烈粗化(见图 2-19a)。这种过热可以靠扩散退火来矫正。

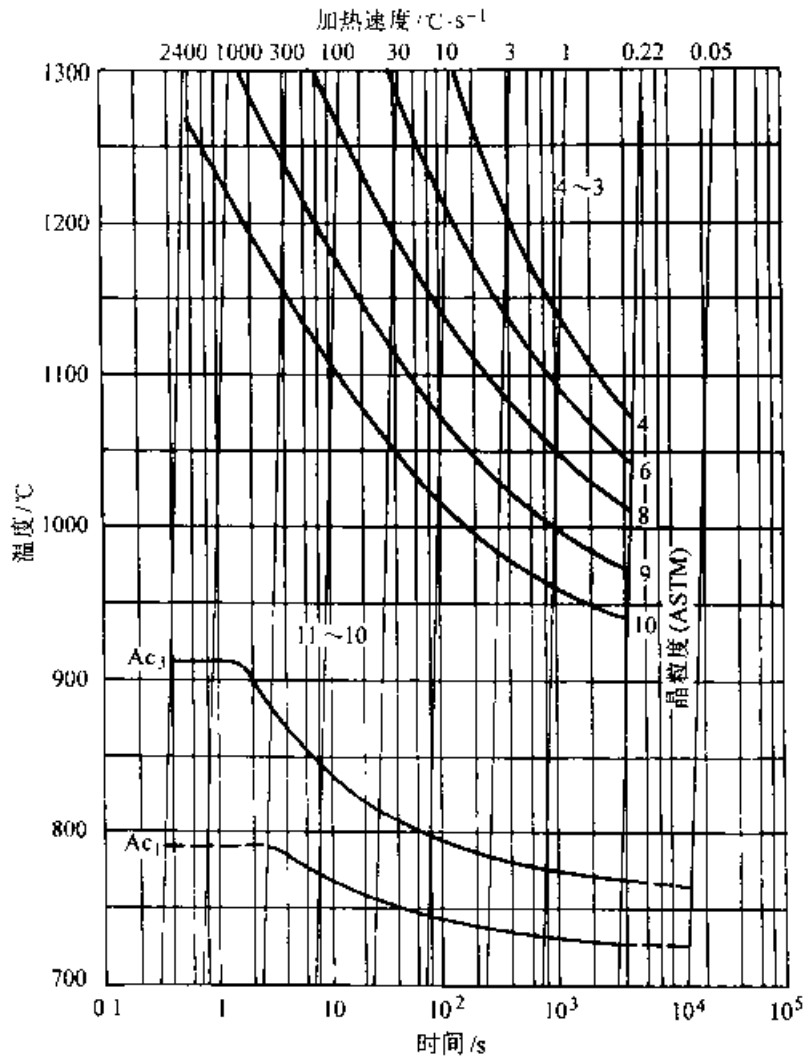


图 2-18 DIN Ck45 钢在不同加热速度下的奥氏体晶粒度

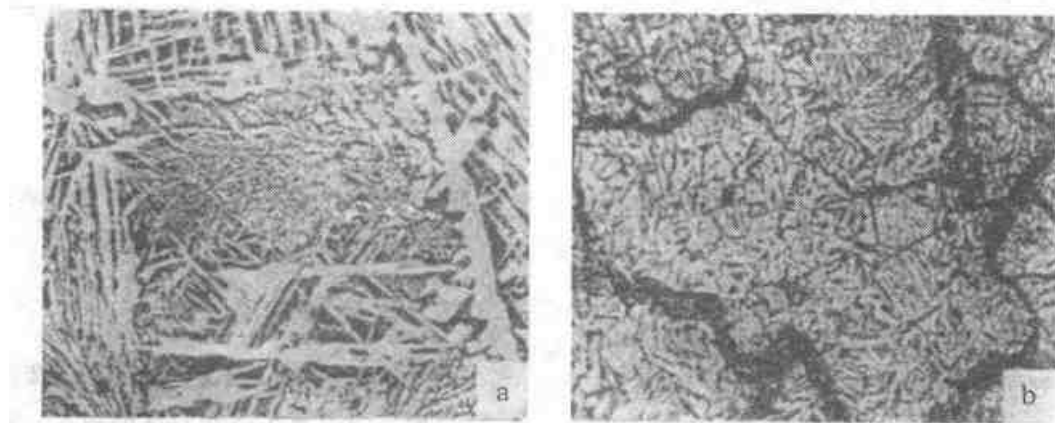


图 2-19 亚共析钢过热(a)和过烧(b)的显微组织 80×

进一步加热到高于过热的温度，在氧化气氛中会导致钢的过烧，在晶粒边界形成铁的氧化物（见图 2-19b）。过烧钢呈石板状断口。过烧是一种不可修复的缺陷。

2.1.6 钢的晶粒度对性能的影响

钢的晶粒度对静拉伸性能 (δ_b 、 $\delta_{0.2}$ 、 δ 、 ψ) 和硬度无明显影响，但粒大晶粒会降低冲击韧度，降

低裂纹扩展功、提高冷脆区域。随晶粒长大, K_{Ic} 值增高(晶界夹杂物净化)。晶粒愈大, 钢淬火开裂和畸变倾向愈大。这些在优选热处理工艺时必须注意。混晶会剧烈降低钢的结构强度, 使应力集中区域变脆。

2.1.7 奥氏体晶粒度的显示和测定

奥氏体晶粒可用渗碳法、氧化法、晶界腐蚀法以及用铁素体或渗碳体网法来显示。亚共析钢用渗碳法来显示时, 可将渗碳试棒在 930°C 渗 8h。此时碳进入奥氏体, 使表面层达到过共析钢成分。随后缓慢冷却时, 在奥氏体晶粒边界析出二次渗碳体连续网, 冷却后按此网测定原奥氏体晶粒尺寸(见图 2-20a)。

显示结构钢和工具钢晶粒尺寸时, 可采用其他方法, 如把试棒加热到淬火温度或高于此温度 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$, 保持 3h。

采用氧化法时, 先把金相磨片在保护气氛中加热, 完成保温后往炉中通入空气。在原奥氏体晶粒边界即显出氧化物网(见图 2-20b)。铁素体网法用于亚共析钢。渗碳体网法用于过共析钢。试棒加热到规定温度, 并以能形成铁素体网或渗碳体网的速度冷却(见图 2-20c)。还有一种经常用的方法是把经淬火和 $225\sim 500^{\circ}\text{C}$ 回火的试棒磨成金相试片, 在加入 $0.5\sim 1.0\%$ (质量分数) 洗涤剂的苦味酸中腐蚀。奥氏体晶粒度也可在抽真空的高温显微镜下直接观察(见图 2-20d)。在光学显微镜下放大 100 倍测定奥氏体晶粒度。把磨片上的晶粒尺寸和图 2-21 所列的标准尺度加以比较, 即可得出所测晶粒度等级。晶粒平均直径和磨片上每平方毫米的晶粒数之间存在直线关系(见图 2-22)。

可以粗略地认为, $1\sim 5$ 级晶粒度的钢属粗晶粒类型, 而 $6\sim 15$ 级属细晶粒类型。

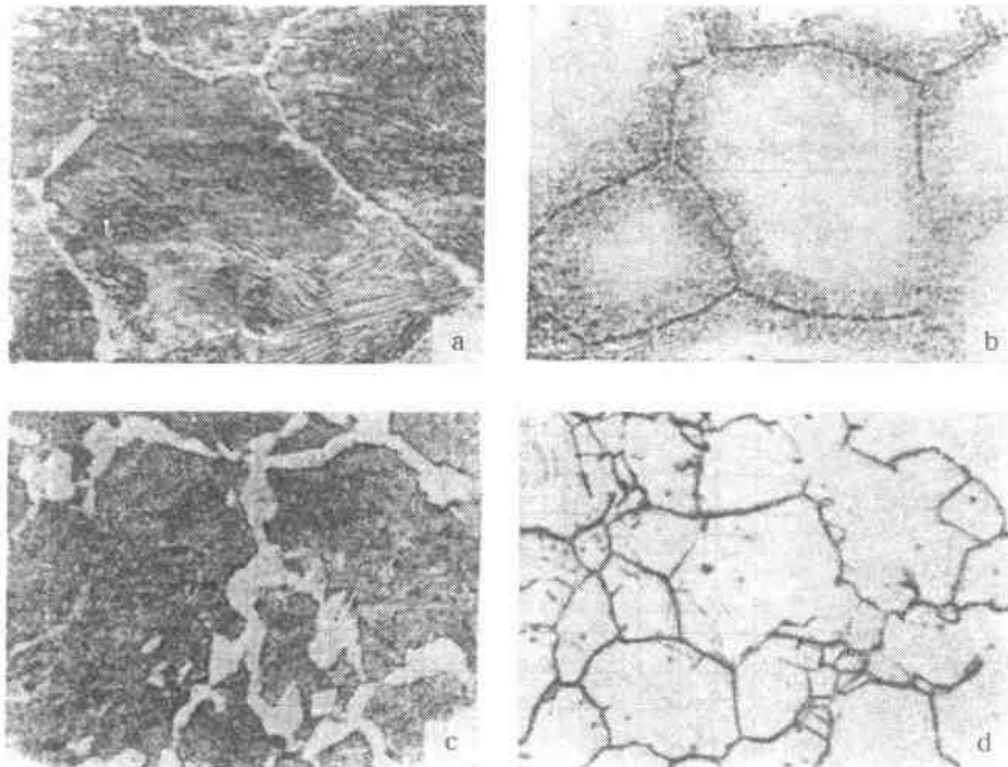


图 2-20 奥氏体晶粒的显示 $100\times$

a) 渗碳法 b) 氧化法 c) 铁素体网法 d) 在高温于真空下直接观察

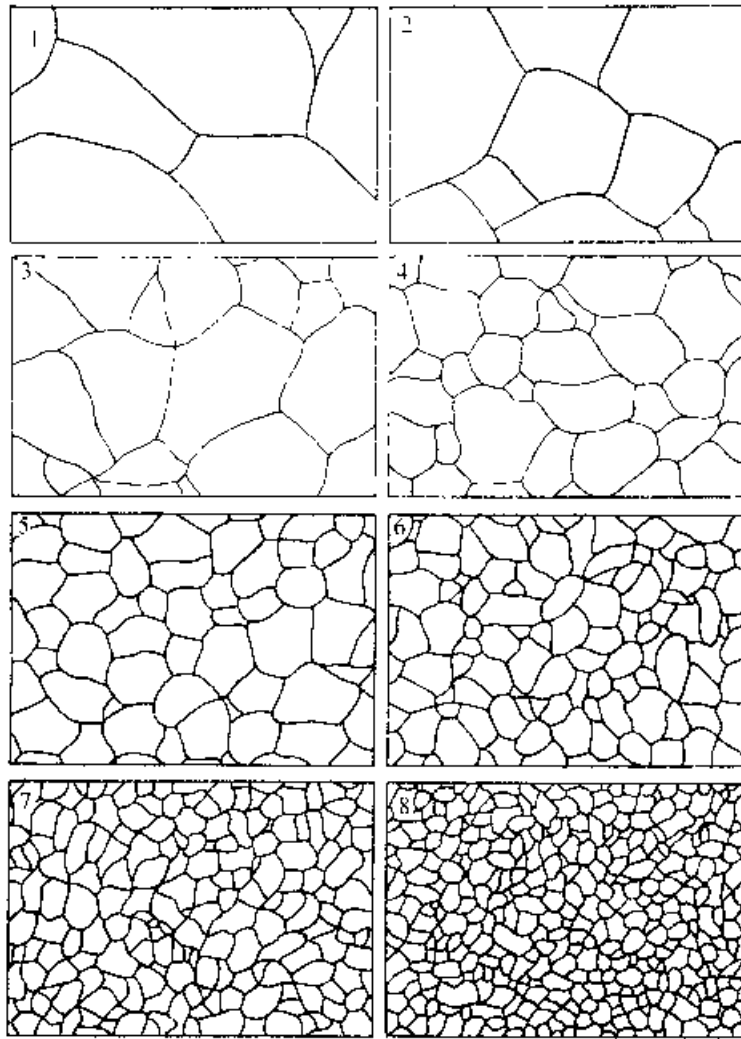


图 2-21 钢晶粒度等级 (图中数字即等级) 100×

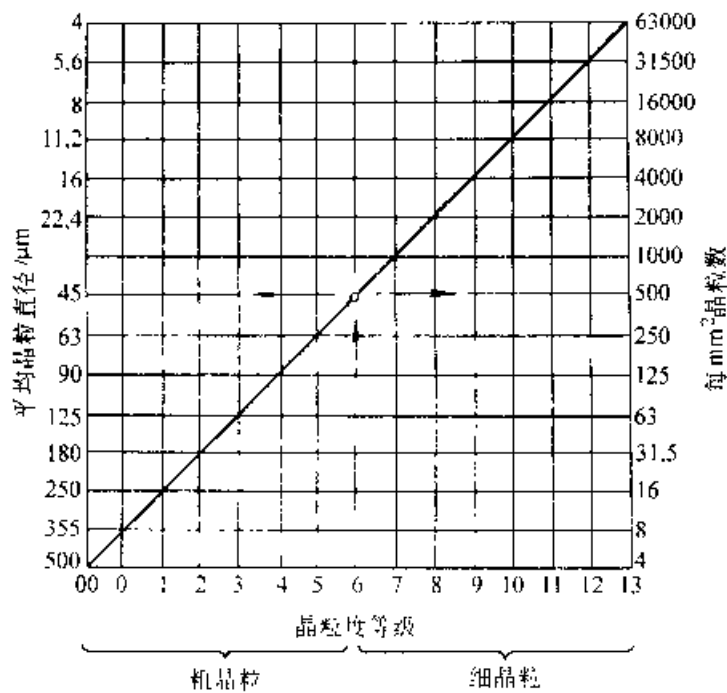


图 2-22 测定晶粒尺寸图

2.2 加热介质和加热计算

2.2.1 加热介质分类 (详见表 2-2)

表 2-2 加热介质的分类

分类原则	类别	举 例
按介质物态	固态介质	煤、焦炭、过砂、铸铁屑, 各种固态渗剂
	气态介质	空气、水蒸气、CO ₂ 、CO、H ₂ 、He、Ar、烃类和有机
	液态介质	液体裂解气、CH ₄ 、C ₂ H ₆ 、C ₃ H ₈ 、加空气或水气裂解气
	流态介质	油、熔、盐、熔融金属
	(假液态沸腾层)	石墨、叶砂、刚玉粒子流态床
按介质和金属表面反应	氧化介质	空气、水蒸气、CO ₂ 、完全燃烧产物、脱氧不良盐浴
	还原介质	CO、H ₂ 、CH ₄ 、烃类和有机液体裂解气、不完全燃烧产物氰盐浴、石墨流态床、通还原气氛的刚玉流态床
	中性介质、N ₂	
按热处理工艺	惰性介质 He、Ar	
	脱碳性介质	空气、水蒸气、CO ₂ 、含水的 H ₂ 、甲酸裂解气、含水甲醇裂解气、普通放热型气氛、脱氧不良盐浴
	增碳介质	CO、CH ₄ 、丙烷、丁烷、丙酮、乙酸、乙醇、异丙醇、三乙醇胺、尿素、甲酰胺等有机液体裂解气、吸热型气氛、氰盐浴
按介质的可控性	一般加热介质	指无化学活性只用于传热的固、气、液态介质
	化学热处理介质	指具有化学活性、可提供各种活性原子、并渗入金属制件的气、固、液态介质
按介质的可控性	不可控介质	主要指单一成分气体, 如 H ₂ 、水蒸气、N ₂ 、Ar、He、CO ₂ 等燃烧炉的燃烧产物, 熔盐、熔融金属

(续)

分类原则	类别	举 例
按介质的可控性	可控介质	指 CO ₂ 、CO、H ₂ 、H ₂ O 混合气氛、甲醇、乙酸乙酯、甲醇、丙酮、甲酚+异丙醇等有机液体裂解气、N ₂ -甲醇裂解气-天然气(或丙烷)合成气氛、天然气、丙烷、丁烷加空气或水气裂解气(吸热型气)天然气和丙烷加空气的丙内直生式气氛
	不可控介质	

2.2.2 金属在各种介质中加热时的行为

1. 金属的氧化 金属在空气或氧中的氧化量与时间的关系曲线一般有两种类型: 直线型和抛物线型。它取决于金属原子容积 V' 和生成的氧化物分子容积 V'' 的比值 $\phi = V'/V''$ 。

$\phi < 1$ 时, 氧化增重及氧化层厚度随时间的变化成直线关系, 即

$$W = K_0 t \quad (2.3)$$

或 $S = K_1 t \quad (2.4)$

式中 W — 氧化增重;

S — 氧化层厚度;

K_0 和 K_1 — 分别为氧化速度常数;

t — 时间。

钠、钙、镁等金属的氧化属于这种类型。

$\phi > 1$ 时, 上述变化成抛物线关系, 即

$$W^2 = K_0 t \quad (2.5)$$

或 $S = K_1 t \quad (2.6)$

金属氧化的速度取决于温度和炉气中氧的浓度。在一般情况下, 速度常数 K 与绝对温度 T 之间有下列关系:

$$K = Ae^{-Q/R} \quad (2.7)$$

或 $\lg K = -\lg A - Q/2.3RT \quad (2.8)$

式中 A — 常数;

R — 气体常数;

Q — 氧化激活能。

表 2.3 所列为钢铁中氧化物的晶体结构和点阵常数。各种金属最低价稳定氧化物的性质列于表 2.4 中。

表 2-3 钢铁中氧化物的晶体结构和点阵常数

点阵类型	Fe	合金元素					
		Al	Si	Ti	V	Cr	
立方	FeO $a = 4.28\text{Å}$	—	—	TiO $a = 4.2\text{Å}$	VO $a = 4.081\text{Å}$	—	
立方	Fe ₃ O ₄ $a = 8.38\text{Å}$	—	—	—	—	—	
立方	γ -Fe ₂ O ₃ $a = 8.32\text{Å}$	γ -Al ₂ O ₃	—	—	—	γ -Cr ₂ O ₃	
斜方	α -Fe ₂ O ₃ $a = 5.42\text{Å}$ $a = 55^\circ 17'$ 特殊类型的氧化物	α -Al ₂ O ₃ $a = 5.12\text{Å}$ $a = 55^\circ 17'$	SiO ₂	Ti ₂ O ₃ $a = 5.42\text{Å}$ $a = 56^\circ 50'$ TiO	V ₂ O ₅ $a = 5.45\text{Å}$ $a = 55^\circ 49'$ VO ₂ , V ₂ O ₃	α -Cr ₂ O ₃ $a = 5.35\text{Å}$ $a = 55^\circ$ CrO	
点阵类型	Fe	合金元素					
		Mn	Co	Ni	Cu	Mo	Mg
立方	FeO $a = 4.28\text{Å}$	MnO $a = 4.43\text{Å}$	CoO $a = 4.25\text{Å}$	NiO $a = 4.17\text{Å}$	—	—	MgO $a = 4.203\text{Å}$
立方	Fe ₃ O ₄ $a = 8.38\text{Å}$	Mn ₃ O ₄	Co ₃ O ₄ $a = 8.11\text{Å}$	—	—	—	—
立方	γ -Fe ₂ O ₃ $a = 8.32\text{Å}$	—	—	—	—	—	—
斜方	α -Fe ₂ O ₃ $a = 5.42\text{Å}$ $a = 55^\circ 17'$ 特殊类型的氧化物	Mn ₂ O ₃ MnO ₂	Co ₂ O ₃	—	—	MoO ₂ MoO ₃	—

注: 1Å = 10⁻⁸cm.

表 2-4 各种金属最低价稳定氧化物的性质

金属	原子价	氧化物	色彩	相对密度 (室温)	熔点 °C	电导率(1000°C) ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	离子半径 Å	氧化物生成热 ⁽¹⁾ (kJ · g ⁻¹)	高价氧化物
I	铜 Cu	Cu ₂ O	红	6.00	1230	10 ⁻¹²	0.96	+179.7	CuO
	银 Ag	Ag ₂ O	黑褐	7.14	(300) ¹⁾	—	1.26	+29.3	—
I	铍 Be	BeO	白	3.02	2530	10 ⁻⁹	0.31	+607.4	—
	镁 Mg	MgO	白	3.65	2800	10 ⁻¹²	0.65	+609.4	—
	锰 Mn	MnO	绿	5.40	1785	10 ⁻¹	0.80	+404.2	Mn ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₄
	铁 Fe	FeO	黑	5.70	1377	10 ⁺²	0.75	+270.0	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃
	镍 Ni	NiO	绿黑	7.45	1960	10 ⁻²	0.70	+244.1	Ni ₃ O ₄ , Ni ₂ O ₃

(续)

金属	原子价	氧化物	色彩	相对密度 (室温)	熔点 °C	电导率(100°C) (Ω·cm) ⁻¹	离子半径 Å	氧化物生成热 [†] /kJ·g ⁻¹	高价氧化物
锌 Zn		ZnO	白	5.17	2000	10 ⁻¹	0.74	+348.2	
铝 Al		Al ₂ O ₃	白	3.99	2050	10 ⁻¹	0.50	+530.1	
铬 Cr		Cr ₂ O ₃	绿	5.21	2275	10 ⁻¹	0.64	-102.5	(CrO)
硅 Si		SiO ₂	白	2.32	1710	10 ⁻⁵	0.41	+129.7	(SiO)
钛 Ti		TiO ₂	白	4.16	1825	10 ⁻¹	0.68	+455.6	(Ti ₂ O ₃)
铪 Zr		ZrO ₂	白	5.73	2680		0.80	-539.2	
钼 Mo		MoO ₃	红紫	4.52	(800) [‡]		0.66	+298.5	MoO ₃
钨 W		WO ₃	褐	12.11	1277		0.66	+274.6	WO ₃

† 分解温度。

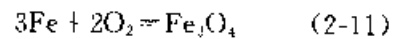
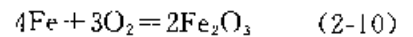
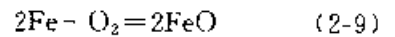
‡ 升华的数值。

③ 1Å=10⁻⁵cm。

④ 为在 0.1MPa 条件下。

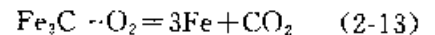
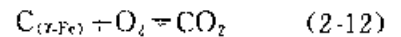
2. 钢在空气中加热时的氧化和脱碳 空气的主要成分是 N₂ 和 O₂。此外尚有少量水蒸气、CO₂、极微量的 Ar 和 He 等。分子态的 N₂ 和 Ar、

He 在高温下一般与钢表面不发生作用。O₂ 在高温下是一种非常活泼的气体,会使钢表面强烈氧化,并伴随着脱碳。钢铁在空气中加热会发生如下氧化反应



这些过程不可逆,因而不能控制。在可控气氛中一般不允许有氧的存在。根据氧化铁的结合能,要使钢完全避免氧化,必须使气体的氧含量降到 1×10⁻⁵ 以下。图 2-23 所示为铁-氧相图,铁氧化层内的氧浓度分布和氧化过程示于图 2-24。

在高温下,溶解在钢铁奥氏体中的碳和碳化物中的化合碳被空气中的氧烧损,造成钢的脱碳,其反应为



这些反应是不可逆的,因而也是不能控制的。

3. 钢在其他气体介质中加热时的氧化与脱碳 除空气外,常用的炉内气体介质,尚有含 H₂、N₂、CO、CH₄、少量 CO₂ 及水蒸气的各类保护气氛和可控气氛。这些气体组分在高温下对钢铁表面有不同的作用。

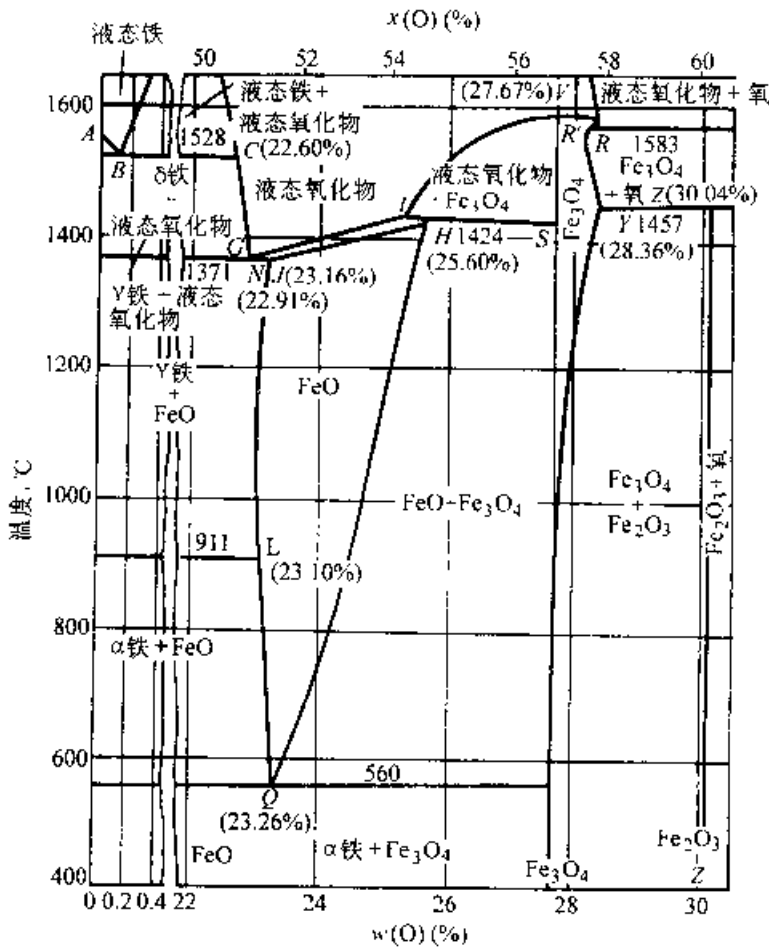


图 2-23 铁-氧相图

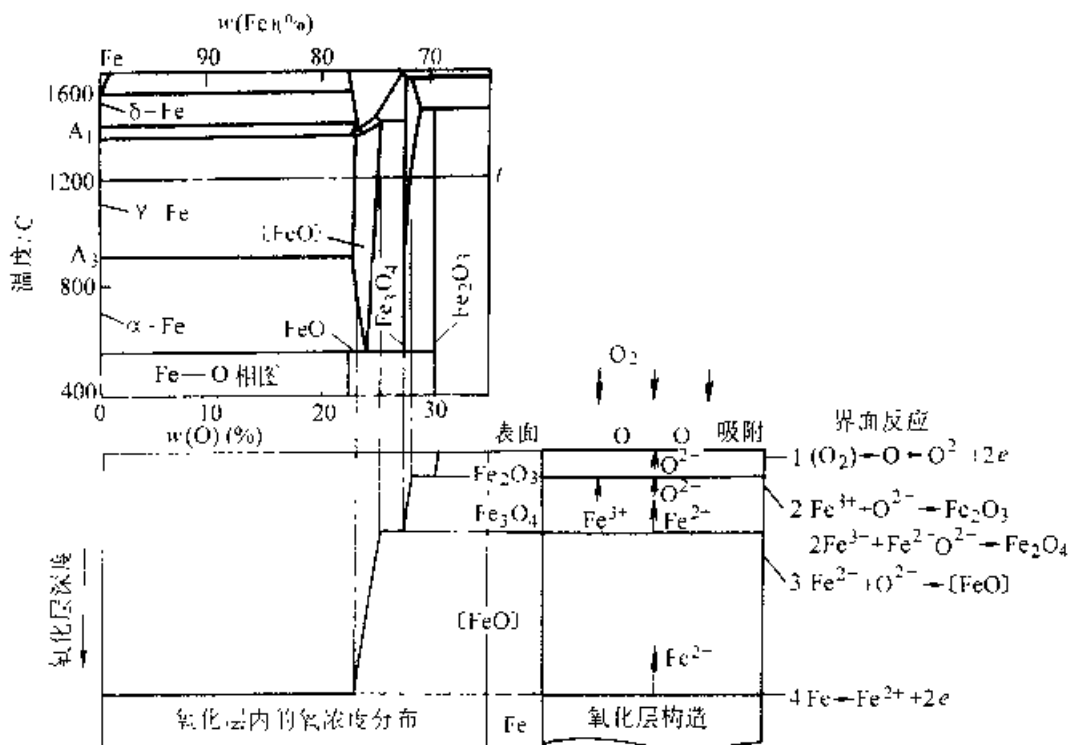
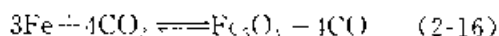
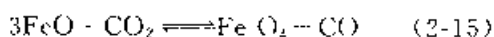
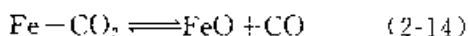


图 2-24 铁氧化层内的氧浓度分布和氧化过程

CO₂ 是燃烧产物中的主要组分,在高温下会引起钢的氧化和脱碳,但对铜却几乎没有氧化作用。它是铜及铜合金退火时的优良保护气体。

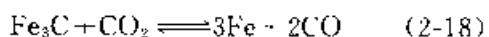
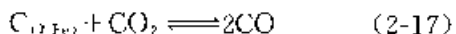
CO 是不完全燃烧产物,在高温下对钢表面有还原作用,也是渗碳气体的主要组分,可使钢表面增碳。

CO₂ 和 CO 对钢的氧化还原反应式为



在 570°C 以上,反应按式(2-14)、式(2-15)进行。在此温度以下按式(2-16)进行。这些反应是可逆的,反应方向取决于混合气体中 CO₂/CO 的比值,因而是可控制的。

钢在 CO—CO₂ 混合气体中脱碳、增碳反应式为



该反应进行的方向,即产生脱碳或增碳的效果亦取决于 CO₂/CO 的比值。

图 2-25 所示为铁在 CO—CO₂ 气氛中,于各种温度下的氧化、还原平衡曲线。CO—CO₂ 气氛对钢的脱碳、增碳平衡曲线示于图 2-26。

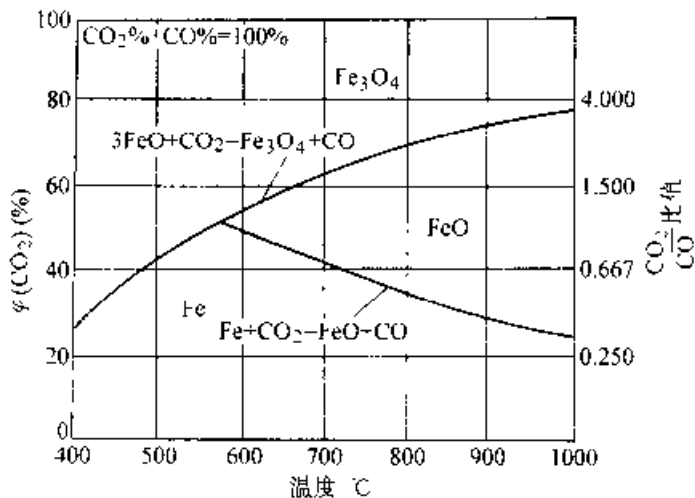
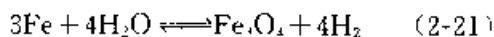
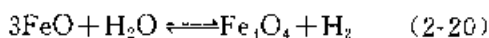
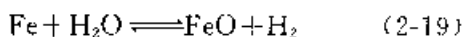


图 2-25 铁在 CO—CO₂ 气氛中于各种温度下生成氧化铁的平衡曲线

水蒸气在高温下对钢有氧化和脱碳作用。而氢是一种还原性气体,在高温下可使钢表面的氧化物还原。钢在 H₂—H₂O 气氛中加热时的氧化还原反应如下



反应式(2-19)、式(2-20)是在 570°C 以上进行的,在 570°C 以下主要发生式(2-21)反应。这些反应是可逆的,因而也是可以控制的。反应发展方

向取决于 $H_2O \cdot H_2$ 比值。图 2-27 所示为铁在 $H_2 \cdot H_2O$ 气氛中加热时的氧化、还原相图。钢在这种气氛中加热的脱碳反应如下

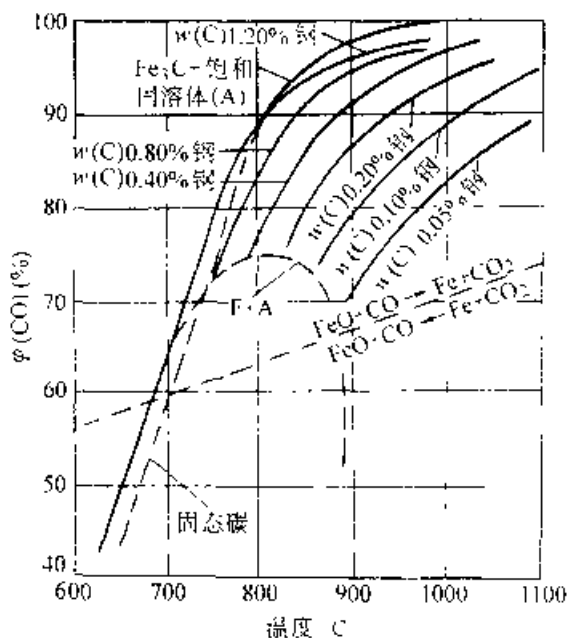
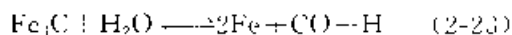
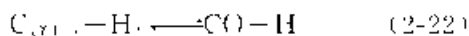


图 2-26 $CO-CO_2$ 气氛和钢的不同碳含量(质量分数)的平衡曲线
($P_{CO}-P_{CO_2} = 0.1MPa$)

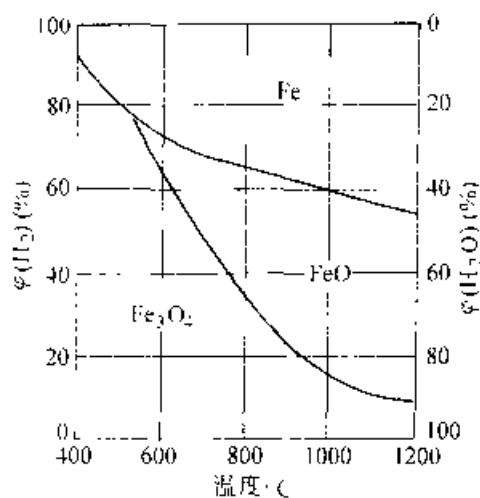


图 2-27 $Fe-H_2-H_2O$ 和铁的平衡相图

水蒸气与钢的脱碳反应产物中有一氧化碳。这些反应又是可逆的,因此在 $H_2 \cdot H_2O$ 气氛中添加 CO 可使反应向逆方向进行,即达到增碳效果。图 2-28 所示为钢在 $H_2O-H_2 \cdot CO$ 气氛中加热时的脱碳与增碳相图。

纯氢对钢有脱碳作用,脱碳程度取决于炉温、水蒸气含量、在炉温下保持的时间以及钢中碳含量等因素。干燥氢的脱碳作用很小,因而脱碳反应速度很慢。随着氢中水蒸气的增加,脱碳作用急剧增长(图 2-29)。低于 $700^\circ C$ 时,氢的脱碳效应不显著,温度进一步升高,脱碳明显加剧(见图 2-30)。

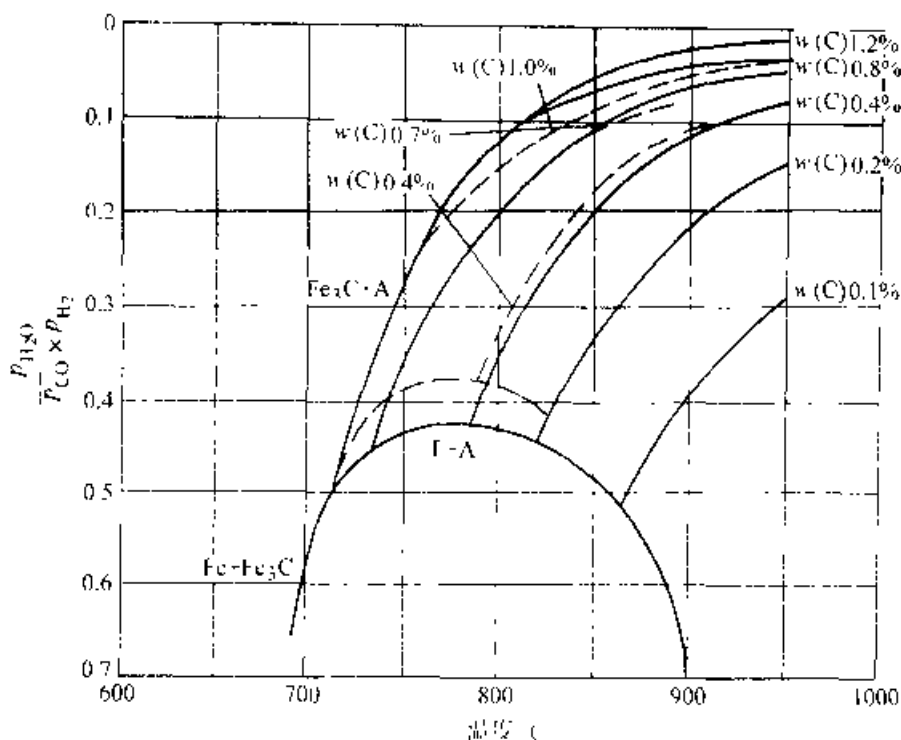


图 2-28 钢在 $H_2 \cdot H_2O \cdot CO$ 气氛中加热时的相图(实线为计算数据,虚线为实测数据)

$w(C)$ 1.08%的钢在 H_2 - H_2O 气氛中于 $1000^\circ C$ 加热 20h 的脱碳情况示于图 2-31。

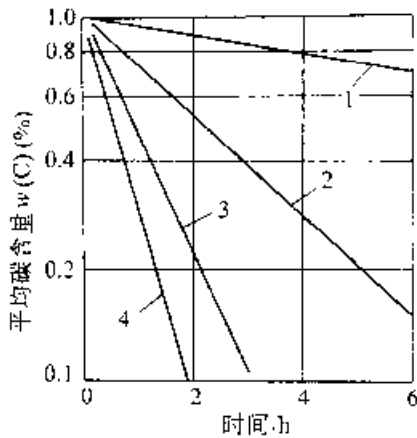


图 2-29 钢在 H_2 中加热的脱碳与 H_2 中含水蒸气量的关系(钢片厚 1mm, 在 $1000^\circ C$ 加热)

1—干燥 H_2 2—含水气 133Pa
3—含水气 665Pa 4—含水气 2660Pa

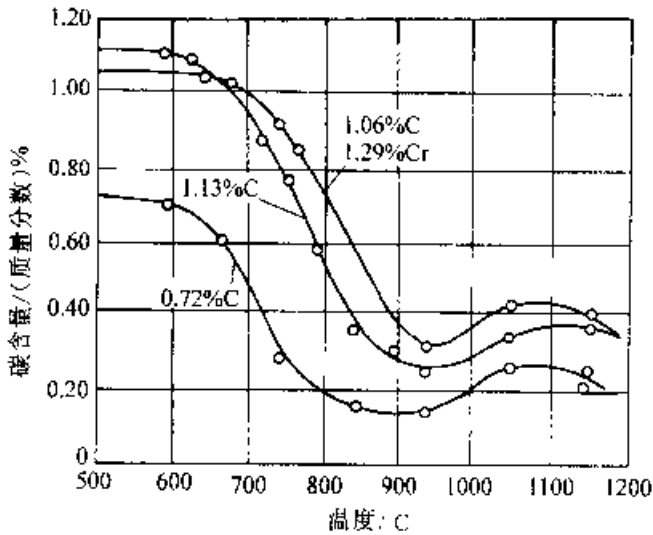


图 2-30 钢在 H_2 中加热 16h 的脱碳

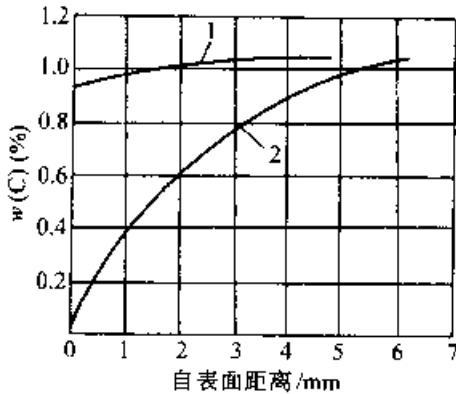


图 2-31 $w(C)$ 1.08%的钢在不同含水量的 H_2 中于 $1000^\circ C$ 加热 20h 的脱碳

1—干燥氢 2—在 $18^\circ C$ 饱和水蒸气的 H_2 ($16.4g/m^3$)

不完全干燥的氢分解气属于 H_2 - N_2 - H_2O 体系。图 2-32 所示为 40 钢在 $850^\circ C$ 加热时的脱碳层深度和 H_2 - N_2 - H_2O 气氛露点的关系。40 钢在 H_2 - N_2 - H_2O 气氛中于 $850^\circ C$ 加热时的脱碳层深度随时间的变化示于图 2-33。 $w(C)$ 0.55%的钢在含水蒸气的 H_2 中加热时的表面层脱碳情况示于图 2-34。

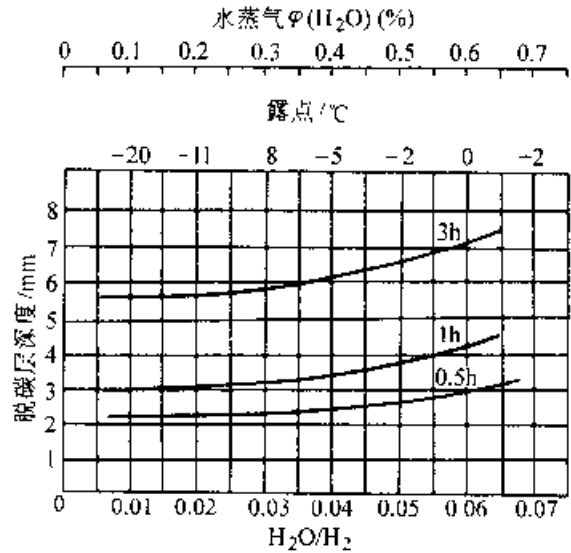


图 2-32 40 钢在 $850^\circ C$ 的脱碳层深度和 H_2 - H_2O - N_2 气氛露点的关系

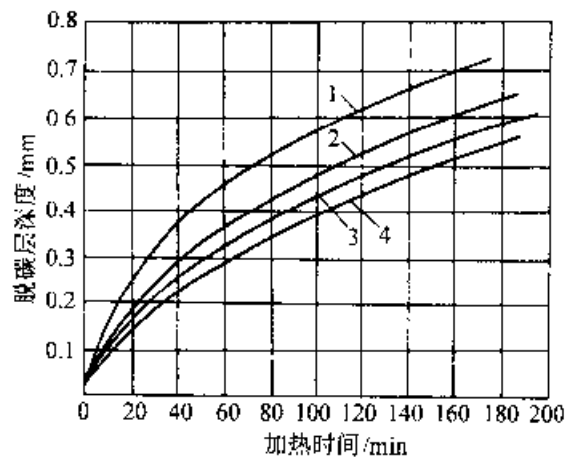


图 2-33 40 钢脱碳层厚度和加热时间的关系

(加热温度 $850^\circ C$, 炉气 $\phi(H_2)$

$8\% \sim 12\%$, 其余 N_2)

1— $H_2O/H_2=0.065$ 2— $H_2O/H_2=0.045$

3— $H_2O/H_2=0.033$ 4— $H_2O/H_2=0.025$

甲烷是一种强烈增碳性气体。钢在甲烷裂解气中的相图列于图 2-35。在吸热式气氛中添加甲烷, 可减少其中的 H_2O 和 CO_2 量, 提高炉气碳势。其反应如下

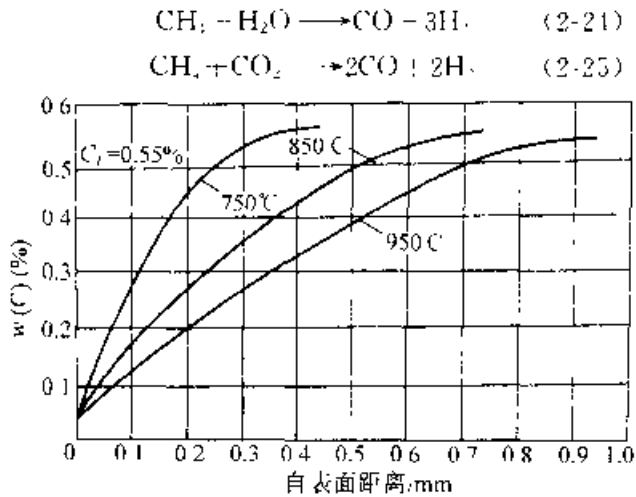


图 2-34 50 钢在 $\text{H}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$ 气氛中于不同温度下的脱碳 ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2=0.037 \sim 0.040$, 加热时间 3h)

因此, 甲烷和丙烷等饱和碳氢化合物常被用作提高炉气渗碳能力(碳势)的添加成分。这些添加成分被称做“富化气体”。通入炉内的基本气体(如吸热式气)被称为“稀释气体”或“运载气体”, 或简称“载气”。

钢中的铬与 CO_2 和 H_2O 在高温下发生如下反应

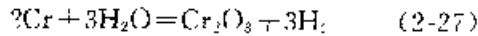
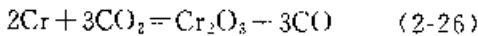


图 2-36 和图 2-37 所示分别为 Fe、Cr 与 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ 气氛的平衡曲线。由图 2-36 和图 2-37 可知, 使铬不氧化的条件比铁要严格的多的。在 700°C 于 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 气氛中铬的不氧化条件为 $\text{CO}/\text{CO}_2 > 10^4$, 而实际上, CO/CO_2 在 700°C 的平衡比值只有 2.3(图 2-36 中的曲线 C)。因此铬、铬合金以及含铬钢在 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 气氛中从原理上讲不可能实现无氧化加热。而对于 $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 气氛, 当 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比值足够大时便可以实现铬钢的无氧化加热。例如 1Cr18Ni9Ti, Cr20Ni80 等高铬钢和铬合金在 1000°C 以上加热时, 只要分解氨中的 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} \geq 1500$, 即炉气露点低于 -30°C , 就能实现光亮热处理。 $w(\text{Cr})$ 小于 2.5% 的钢, 光亮加热的稳定条件是 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} \geq 100$, $w(\text{Cr})$ 小于 1% 的钢, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的无氧化比值为 500。

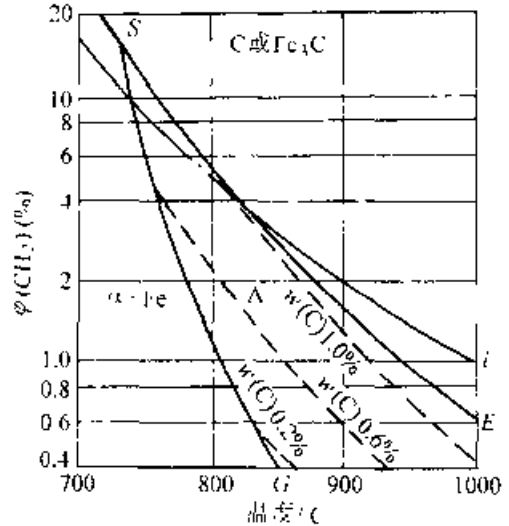
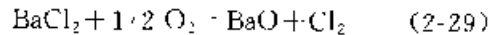
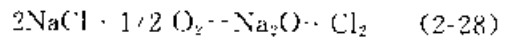


图 2-35 Fe- CH_4 - H_2 相图 ($p_{\text{CH}_4} + p_{\text{H}_2} = 0.1 \text{ MPa}$)

4. 钢在盐浴中加热的氧化脱碳 在熔融盐浴中持续加热, 由于盐浴表面和空气的接触, 部分盐会逐渐氧化变质, 其反应为



熔盐中氧化物的逐渐增多, 会引起被加热钢材氧化与脱碳的加剧。因此在生产过程中必须采取定时的脱氧除渣措施(详见本章)。图 2-38 所示为 $w(\text{BaCl}_2) 30\% + w(\text{NaCl}) 70\%$ 盐浴在 800°C 保持, 液面与常态空气接触时氧化物含量随时间变化以及不同碳含量的钢在其中加热时的氧化与脱碳情况。图 2-39 所示为 $w(\text{BaCl}_2) 100\%$ 盐浴在

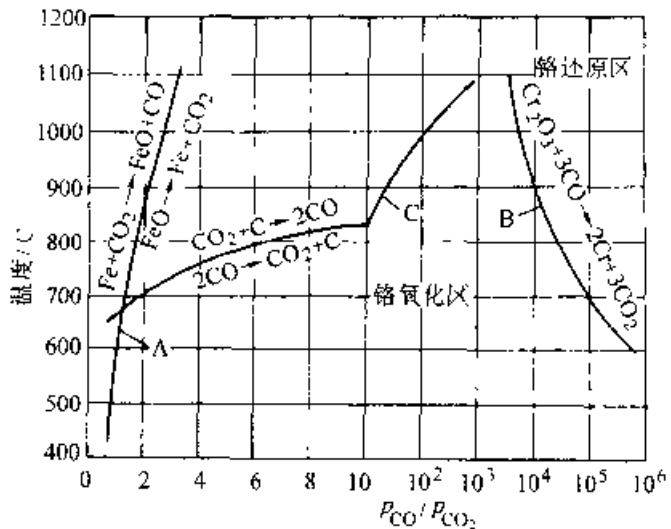


图 2-36 Fe、Cr 和 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 气氛的平衡曲线 (p_{CO} —CO 在气氛中的分压; p_{CO_2} — CO_2 在气氛中的分压)

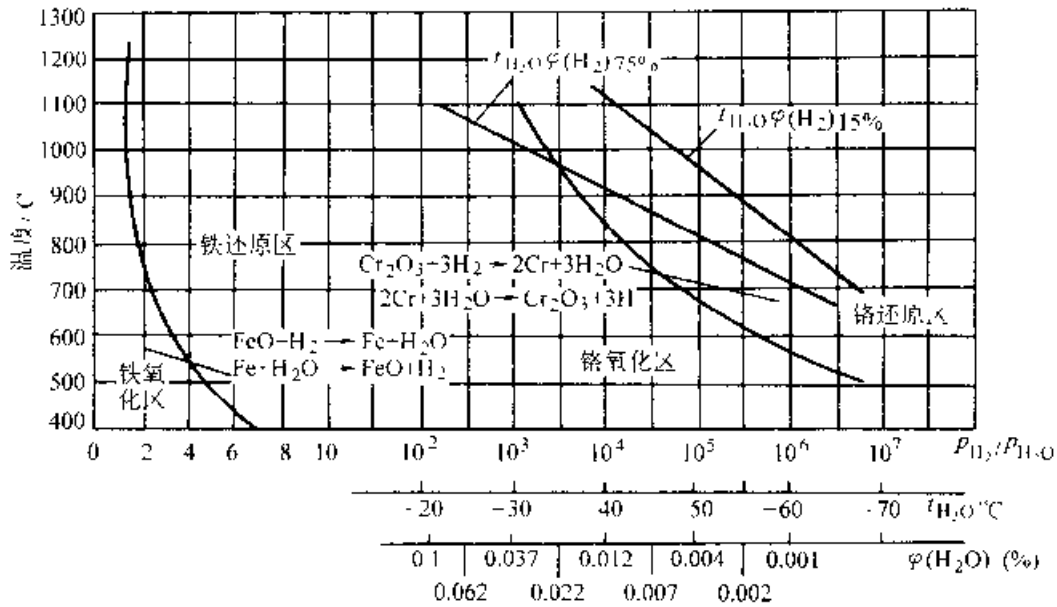


图 2-37 Fe、Cr 和 H₂、H₂O、N₂ 气氛的平衡曲线 (t_{H_2O} 气体露点)

1250°C保持,液面与常态空气接触时的氧化物增长量以及两种高速钢在其中长时间加热时的氧化与脱碳程度。

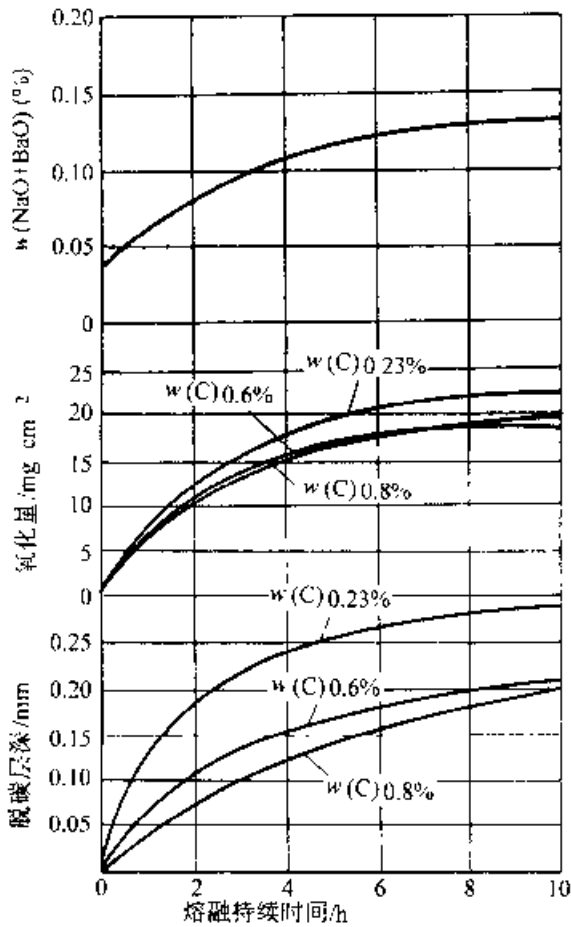


图 2-38 $w(\text{BaCl}_2)30\% + w(\text{NaCl})70\%$ 盐浴在800°C加热时的氧化物增长量,不同含碳量钢在其中加热时的氧化与脱碳程度

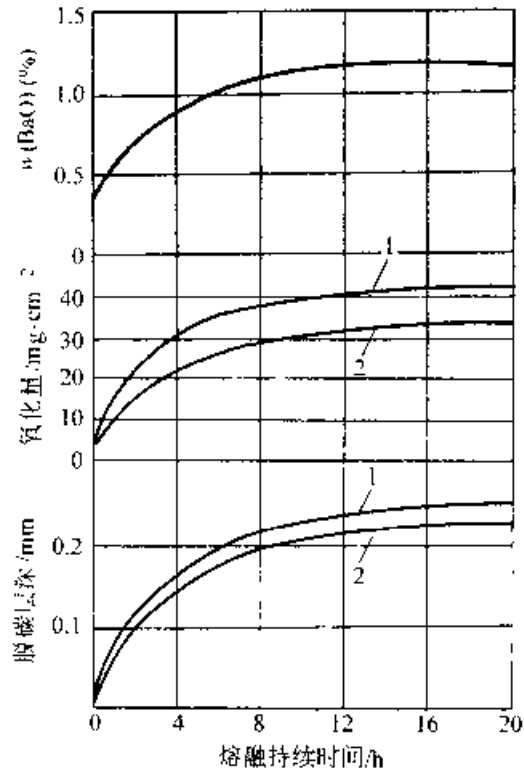
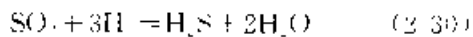


图 2-39 $w(\text{BaCl}_2)100\%$ 盐浴在1250°C保持的氧化物增长量,高速钢在其中加热时的氧化与脱碳
1—W18Cr4V1 2—W18Cr4V1CO₄

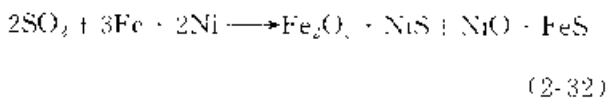
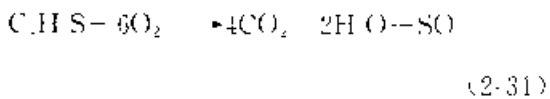
盐浴中如含有硫酸盐、氟化物、氯化物等杂质会引起工件和铁坩埚的严重腐蚀,增大工件初期氧化和脱碳速度。但随着时间的推移,这种腐蚀、氧化和脱碳速度会逐渐降低。

5. 含硫气体对钢的作用 炉气中的硫化物

大都是由燃料带人的。硫化物存在的形式有： H_2S 、 SO_2 、 C_2H_5SH (硫醇)、 C_2H_5S (硫茂)以及金属硫化物等。在某些情况下，燃料中也会出现游离硫。在还原性气氛中的硫一般以硫化氢形式存在，它是通过以下反应生产的，



在氧化性气氛中则发生以下反应



当高镍钢和镍合金有上列含硫气氛中加热时，会同时产生硫化镍和氧化镍，形成鳃鱼皮状表面。含硫气体会加速金属的氧化，并随着温度的升高而加剧。此外，气体硫化物对人的健康极为有害，散入大气会造成污染，后果严重。因此在热处理炉中应采用低硫燃料或预先采取除硫措施。制备可控气氛的燃料含硫量必须控制在 $200mg/m^3$ 以下。

表 2-5 所列为在各种燃料的燃烧产物中加入 SO_2 气体对被加热钢材氧化性能的影响。

表 2-5 在燃料炉燃烧产物中添加 SO_2 对钢材氧化性能的影响

燃 料	燃 烧 产 物			氧 化 增 重 $mg \cdot cm^{-2}$			
	体 积 分 数 (%)			$n(SO_2) (%)$			
	H_2O	CO_2	N_2	0	3.05	6.10	9.20
煤 气	20	10	70	12.0	21.5	27.8	32.0
重油发生炉煤气	10	10	80	7.5	17.5	22.5	26.5
焦 炭	2	10	88	4.4	19.2	14.6	18.5

6. 钢在富氢气氛中加热时的氢脆 钢在富氢气氛中加热时，氢很容易吸附在钢的表面，并向内部扩散。在高温下，氢在钢中的扩散系数比碳和氮在奥氏体中的扩散系数大 3~4 个数量级，所以其渗入深度比渗碳和渗氮共渗时碳、氮渗入深度大得多。钢中氢的正常含量应小于 0.5×10^{-6} ，超过 1×10^{-6} 就会对材料的伸长率、断面收缩率以及延迟破坏性能产生明显不利影响。氢致脆断对高强度钢 ($\sigma_b > 1300MPa$) 尤为重要。水蒸气在加

温下也可以成为金属产生氢脆的原因。尤其是在处理高强度不锈钢时，水蒸气更易造成氢脆。在钛和钛合金中氢能以固溶和化合物形式大量存在，对其力学性能产生致命的影响。

氢很易渗入钢中，但在一定条件下也很易从钢中逸出。在一定温度下回火即可使钢中的氢降低到原始水平。吸氢的钢件在室温下放置 30 昼夜以上，可使氢降至相当低的程度。在真空中施行低温回火，可使氢迅速从钢中排出。

7. 金属加热缺陷的防止和减轻措施 金属及钢加热缺陷的防止和减轻措施列于表 2-6。

表 2-6 金属及钢加热缺陷的防止和减轻措施

缺陷	加热介质	防止与减轻措施
氧化	空气	1) 工件埋入研砂+铸铁屑装箱加热 2) 采取感应加热、激光加热方式 3) 涂防氧化涂料 4) 用不锈钢箔密封加热 5) 采用密封炉罐抽真空通保护气氛
	火焰炉 燃烧产物	1) 调节燃烧比使炉气略带还原性 2) 将燃烧产物净化通入炉罐作保护气氛
脱碳	保护气氛	1) 采用一定纯度的惰性气体 2) 在制备气体中，调整到合理的 $CO/CO_2/H_2/H_2O$ 比值
	盐浴	1) 用优良脱氧剂定期脱氧除渣 2) 采用含有脱氧成分的盐浴补充剂
脱碳	空气	1) 工件埋入研砂+铸铁屑+木炭粉装箱加热 2) 工件表面涂防氧化脱碳涂料 3) 用不锈钢箔包装密封加热 4) 采用密封炉罐抽真空，通可控气氛 5) 已脱碳件可在吸热式气氛中复碳
	火焰炉 燃烧产物	1) 调节燃烧比，使炉气带还原性可适当减轻脱碳 2) 利用燃烧产物净化通入罐式炉作保护气

(续)

缺陷	加热介质	防止与减轻措施
脱碳	保护气氛	深度净化惰性气体,使 $O_2 < 10 \times 10^{-6}$,露点 $< -50^\circ\text{C}$
	可控气氛	制备气体中的 CO_2, H_2O 要降到能保证所需要的碳势,要采取适当的炉气碳势控制措施
	盐浴	1) 严格要求脱氧 2) 中性盐浴要添加含碳的活性成分,如木炭粉、 CaC, SiC 等 3) 使用长效盐
氢脆	富氢保护气氛	1) 高强度钢避免在富氢气氛中加热,可采用真空 2) 采用低氢气氛,如氢基气氛,精净化放热气氛,放热吸热式气氛和其他惰性气体 3) 钢件渗碳和碳氮共渗后重新在盐浴中加热淬火 4) 事后在室温下自然时效或回火

2.2.3 加热计算公式及常用图表

1. 影响加热速度的因素 金属材料和制品加热所需时间包括从室温到炉温仪表指示达到所需温度的升温时间、炉料表面和心部温度均匀(透烧)所需的均热时间以及内外达到温度后为了完成相变(对钢而言是为了实现奥氏体均匀化和碳化物溶解)所需的保温时间三个部分,即

$$t_{\text{加热}} = t_{\text{升温}} + t_{\text{均热}} + t_{\text{保温}}$$

金属制品在炉中加热所需时间取决于加热温度、加热介质、材料本身的性质、制品的几何形状和尺寸、成批加热时物料在炉内的堆放方式以及冷热炉装料等因素。

热处理加热多采用热炉装料。铸锻件毛坯的退火、正火在大型窑炉中进行,采用冷炉装料。热炉装料时的炉温是影响加热时间的重要因素。图 2-40 所示为 100mm 厚钢材在不同炉温下表面温度变化。炉温愈高,加热愈快。在不同介质中加热的加热速度有很大差异。铅浴、盐浴、火焰、静止空气中加热时的加热速度比值大致为 1:2:3:4。可控气氛炉中加热比空气炉要慢些,真空炉加热更慢。

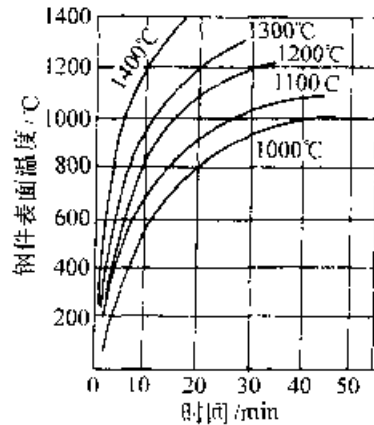


图 2-40 100mm 厚钢材在空气介质中于不同炉温下加热时的表面温度变化

金属本身的导热性、钢的合金化程度及奥氏体状态下碳化物溶解的特性都会影响均热和保温时间。对碳素钢和一般合金结构钢而言,超过相变点的加热可使相变过程迅速完成,奥氏体的均匀化也易于进行,且无需考虑过剩合金碳化物的溶解,保温时间的长短将无关紧要。金属的表面状态(黑度和粗糙度)对加热时间长短有影响。表面黑度大,达到规定温度所需时间短。

利用传热学的数字模型来精确计算金属材料制品的加热时间非常复杂。在工程上,为了计算上的方便,经常作若干简化或采取经验计算的方法。

2. 钢件加热时间的经验算法 加热时间通常按工件的有效厚度计算。工件有效厚度一般可按以下规定考虑,圆柱形工件按直径计算。对于管形(空心圆柱件)工件:

- 当 $\frac{\text{高度}}{\text{壁厚}} \leq 1.5$ 时,以高度计算;
- 当 $\frac{\text{高度}}{\text{壁厚}} \geq 1.5$ 时,以 1.5 壁厚计算;
- 当 $\frac{\text{外径}}{\text{内径}} > 7$ 时,按实心圆柱体计算。

空心内圆锥体工件以外径乘 0.8 计算。

加热时间的计算公式为

$$t = a \times k \times D \quad (2-33)$$

- 式中 t —加热时间(min 或 s);
 a —加热系数(min/mm 或 s/mm);
 D —工件有效厚度(mm);
 k —工件装炉条件修正系数,通常取 1.0~1.5。

表 2-7 碳钢和合金钢在各种介质中的加热系数(α 值)

钢材	每 mm 有效厚度的加热时间	
	空气电阻炉	盐浴炉
碳钢	0.9~1.1min	25~30s
合金钢	1.3~1.6min	50~60s 15~20s(二次预热)
高速钢		8~15s(二次预热)

表 2-7 和表 2-8 所列为碳钢与合金钢在各种介质中的加热系数和加热时间。

3. 从节能角度考虑的加热时间计算法 进行加热时间计算时,常将金属制件按截面大小分为厚件和薄件。划分厚薄件的依据是毕氏准数 β , 即

$$\beta = \frac{\alpha}{\lambda} s \quad (2.34)$$

式中 α 炉料表面的给热系数[W/(m²·°C)];
 λ 热导率[W/(m·°C)];
 s 炉料的厚度(mm)。

表 2-8 工模具钢在不同介质中的加热时间

钢种	盐浴炉		空气炉,可控气氛炉	
	直径 d , mm	加热时间 t		
高速钢	<8	12(850~900°C 预热)	厚度<100mm;20~30min/25mm; >100mm;10~20min/25mm (800~850°C 预热)	
	8~20	10		
	20~50	8		
	50~70	7		
	70~100	6		
	>100	5		
热锻 模具钢	直径 d , mm	加热时间 min		厚度<100mm;20~30min/25mm; >100mm;10~20min/25mm (800~850°C 预热)
	5	5~8		
	10	8~10(800~850°C 预热)		
	20	10~15		
	30	15~20		
	50	20~25		
冷变形 模具钢	5	5~8	厚度<100mm;20~30min/25mm; >100mm;10~20min/25mm (800~850°C 预热)	
	10	8~10(800~850°C 预热)		
	20	10~15		
	30	15~20		
	50	20~25		
	100	30~40		
碳钢 工具钢	10	5~8		厚度<100mm;20~30min/25mm; 厚度>100mm;10~20min/25mm (500~550°C 预热)
	20	8~10(500~550°C 预热)		
	30	10~15		
合金 工具钢	50	20~25		
	100	30~40		

一般认为 $\beta < 0.25$ 算薄件, 也有认为 $\beta < 0.5$ 为薄件的。对钢而言, 如 $\beta < 0.5$, 薄件的厚度极限可达 280mm。因此, 绝大部分钢材和铸件, 制品都可以认为是薄件。对于薄件, 可以认为表面到温后, 表面和心部的温度基本一致, 也就是说无需考虑均温时间。总加热时间的计算就变成

$$t_{\text{加}} = t_{\text{升}} + t_{\text{保}} \quad (2-35)$$

薄件可以根据斯太尔基理论公式计算炉料升温时间 $t_{\text{升}}$, 其简化式为

$$t_{\text{升}} = \frac{\rho c}{\alpha_{\Sigma}} \ln \frac{T_{\text{升}} - T_{\text{进}}}{T_{\text{升}} - T_{\text{出}}} \cdot \frac{V}{S} \quad (2-36)$$

式中 ρ —— 工件的密度;

c —— 工件的平均比热;

α_{Σ} —— 平均总给热系数;

$T_{\text{升}}$ —— 炉温;

$T_{\text{进}}$ —— 工件进炉时的温度;

$T_{\text{出}}$ —— 工件出炉时的温度;

V —— 工件体积;

S —— 工件受热表面积。

如果设几何指数 $W = \frac{V}{S}$, 综合物理因素

$$K = \frac{\rho c}{\alpha_{\Sigma}} \ln \frac{T_{\text{升}} - T_{\text{进}}}{T_{\text{升}} - T_{\text{出}}}, \text{ 则} \quad t_{\text{升}} = KW \quad (2-37)$$

对于考虑保温时间在内的总加热时间应为

$$t_{\text{加}} = KW + t_{\text{保}} \quad (2-38)$$

综合物理因素(或称加热系数) K 与被加热工件的形状(K_1), 表面状态(K_2), 尺寸(K_3), 加热介质(K_4), 加热炉次(K_5)等因素有关。所以上式可写成

$$t_{\text{加}} = K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 W + t_{\text{保}} \quad (2-39)$$

这些系数的数值范围可参照表 2-9。对于形状和尺寸不同的工件, W 值的计算也是一个较为繁琐的问题。表 2-10 所列为经过简化处理后的各种典型形状工件的 W 值。

表 2-9 影响加热时间的各物理因素系数

系数	K_1			K_2		K_3		K_4		K_5	
	圆柱	板	管	盐浴炉	空气炉	在稳定加热状态下	空气	可控气氛	真空	薄件	
取值	1	1~1.2	1.1	1	3.5~4	1	1~1.2	1.1~1.3	1~5	1	

表 2-10 各种形状的工件 W 的简化处理值

工件形状	圆柱	板	管
W 值	$D/8 \sim D/4$ 或 $0.167D \sim 0.25D$	$\beta/6 \sim \beta/2$ 或 $0.167\beta \sim 0.5\beta$	$\delta/4 \sim \delta/2$ 或 $0.25\delta \sim 0.5\delta$

将上列系数综合整理, 并通过试验和修正, 可得出在空气炉和盐浴炉中加热时的 K 值范围(见表 2-11)。

表 2-11 在空气炉和盐浴中加热工件时的 K 值

工件形状	炉型		
	盐浴炉	空气炉	
工件形状	圆柱	0.7	3.5
	板	0.7	4
	薄管 ($\delta/D < 1/4, l/D < 20$)	0.7	4
	厚管 ($\delta/D \geq 1/4$)	1.0	5

和 $t_{\text{升}}$ 比较, $t_{\text{保}}$ 是一个较短的时间, 它取决于钢的成分、组织状态和物理性质, 对于碳素钢和一

部分合金结构钢, $t_{\text{保}}$ 可以是零。对合金工具钢、高速钢、高铬模具钢和其他高合金钢可根据碳化物溶解和固溶体的均匀化要求来具体考虑。为了简化计算, 也可采取适当增大 K 值的方式, 使 $t_{\text{加}}$ 的计算式变为

$$t_{\text{加}} = K'W \quad (2-40)$$

表 2-12 所列为综合上述 K 和 W 值范围而得出的加热时间计算表。

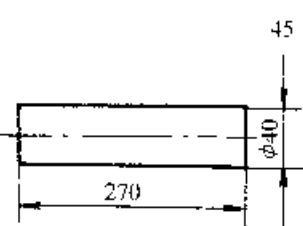
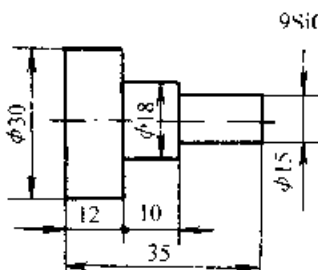
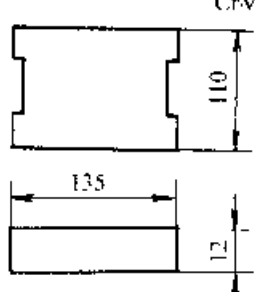
表 2-13 所列为几种典型形状工件在盐浴炉中计算加热时间和实际采用的加热时间对比。

表 2-14 所列为钢种和尺寸不同的工件在空气炉中加热时间的比较。

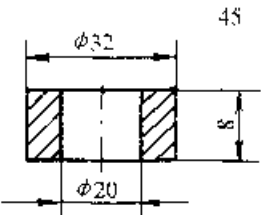
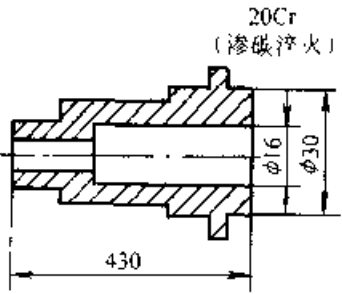
表 2-12 钢件加热时间计算表

工件形状		圆 柱		薄 管		厚 管	
计算值		长		$(\phi D > 10, l D < 20)$		$(\phi D > 10)$	
盐浴炉	K (min/mm)	0.7	0.4	7	1.0		
	W (mm)	$(0.167 \sim 0.25)D$	$(0.167 \sim 0.5)B$	$(0.25 \sim 0.5)\delta$	$(0.25 \sim 0.5)\delta$		
	KW (min)	$(0.117 \sim 0.175)D$	$(0.117 \sim 0.35)B$	$(0.175 \sim 0.35)\delta$	$(0.25 \sim 0.5)\delta$		
空气炉	K (min/mm)	3.7	-	1	0		
	W (mm)	$(0.26 \sim 0.27)D$	$(0.167 \sim 0.5)B$	$(0.25 \sim 0.5)\delta$	$(0.25 \sim 0.5)\delta$		
	KW (min)	$(0.5 \sim 0.8)D$	$(0.5 \sim 2)B$	$(1 \sim 2)\delta$	$(1.25 \sim 2.5)\delta$		
备 注		$l D$ 值大取上限 否则取下限	$l B$ 值大取上限 否则取下限	$l \delta$ 值大取上限 否则取下限	$l D$ 值大取上限 反之取下限		

表 2-13 典型钢件在盐浴中的计算和实用加热时间对比

工件形状尺寸 mm	计算时间 min		实用时间 min : s		淬火后硬度 (HRC)	备 注
	KW	ϕD	到温	保温		
 <p>45 $\phi 40$ 270</p>	3.51 $\frac{D}{6.1}$	12	6 : 15	0 : 15	58	
 <p>9SiCr $\phi 30$ $\phi 18$ $\phi 15$ 12 10 35</p>	2.66 $\frac{D}{8}$ D 平均直径	8	2 : 30	3 : 0	65 61	隐针 M—Ar Cr M 针略明显
 <p>CrMn 110 135 12</p>	3.5 $\frac{B}{3.5}$	4.8	3 : 10	0 : 20	66	

(续)

L件形状尺寸 mm	计算时间 min		实用时间 (min : s)		淬火后硬度 (HRC)	备 注
	KW	aD	到温	保温		
	1.19 $(\frac{\delta}{2})$	1.8	1:0	0	69	$\delta \cdot D < 1.4$ 按板计算
	3.25 $(\frac{\delta}{2})$	2.8	3:0	0	64	$\delta \cdot D < 1.4, l \cdot \delta > 20$ 按管计算
				2:0	63.5	

注: 1. M为马氏体, A_R为残留奥氏体; C_R为残留碳化物,

2. 在 t-aD 中, 碳钢取 a=0.3, 合金钢取 a=1.4, 即取数值范围的下限。

表 2-14 典型钢件在空气炉中的加热时间比较

尺 寸 mm	材 料	件数	按 aD 法计算 的时间 min	按 KW 法计 算的时间 (入炉始算) min	工件实际 到温时间 (入炉始算) min	按 KW 法	按 KW 法时
						工件实际 保温时间 'min	间与 aD 法 时间比例 KW : aD
φ20×180	45	1	23(20+3)	16.5(0.825D)	12	1.5	0.025
φ40×60	45	1	40(40+0)	26.2(0.66D)	21	5.2	0.655
φ50×70	45	1	50(50+0)	32.8(0.66D)	30	2.8	0.655
φ80×120	45	1	80(80+0)	32.5(0.66D)	50	2.5	0.655
φ100×150	45	1	102(100+2)	63.5(0.66D)	64	1.6	0.655
φ30×1130	65Mn	1	33(30+3)	25.9(0.66D)	18	7.9	0.780
φ12×650	45	4	62(42+20)	35.6(0.85D)	34	1.6	0.575
φ80×600	40CrNiMo	1	160(120+40)	66(0.83D)	60	6	0.41
φ85×580	40CrNiMo	3	157.5(127.5+30)	69.5(0.81D)	65	1.5	0.42
φ95×660	40CrNiMo	2	182.5(142.5+40)	76.3(0.8D)	70	6.3	0.12
φ100×760	40CrNiMo	1	190(150+40)	81(0.81D)	70	11	0.42
250×310	CrWMn	2	17.5(10.5+7)	45.5(1.67B)	45	0.5	0.96
32×53×140	45	1	37(32+5)	30.6(0.95B) (K=3.5)	23	7.6	0.82

(续)

尺寸 'mm	材料	件数	按 aD 法计算的 时间 min	按 KW 法计算的 时间 (入炉始算) min	工件实际 到温时间 (入炉始算) min	按 KW 法 工件实际 保温时间 'min	按 KW 法时 间与 aD 法 时间比例 KW : aD
190×190×100	45	1	182(130+82)	97.6 (0.976B)	95	2.6	0.52
外径 $D=190$ 内径 $d=60$ 高度 $l=45$	45	10	79(45+34)	53(1.18B) (高 $l < \delta$, 按板计)	49	4	0.67

注：在 $t=aD$ 中，碳钢取 $a=1$ ，合金钢 $a=1.5$ ，即取数值范围的下限。

表 2-15 工具钢在火焰炉中的加热时间

最大截面尺寸 'mm	工件重量 'kg	加热总时间 'min	加热系数 min · kg ⁻¹
25~50	15~138	115	0.85~2.56
50~75	138~227	150	0.66~1.10
75~100	227~454	195	0.43~0.86
100~125	454~680	225	0.33~0.50
125~200	680~908	300	0.33~0.41

上述计算方法适用于单个工件或少量工件在炉内间隔(工件间距离 $> 1/2D$) 排放加热。堆放加热时，超过一定的堆放量，用 kW 计算会造成较大出入。堆放量较大时则必须按厚件计算，极为繁琐。在实际生产中，多按工件的单位重量的时间数计算。如在 45kW 的箱式电炉中， $\phi 50\text{mm}$ 以下工件的单位重量加热系数，经过试验可定在 0.6~

1.0min/kg 之间，通常取 0.6~0.8min/kg。表 2-15 所列工具钢在火焰炉中的加热时间和单位重量工件的加热系数。

2.2.4 加热节能措施

热处理加热的节能潜力很大。在实际生产中，车间工艺员和操作工人的节能意识是实现高效、优质、低能耗热处理的主要因素。热处理加热节能的主要途径有：①加热的工艺措施；②加热设备的节能；③生产组织的合理化。

1. 加热节能的工艺措施 工艺节能潜力大，投入小，具有事半功倍的效果。但由于人们习惯性，工艺节能往往受到忽视。实现工艺节能，必须检讨以往的认识，改变传统观念。热处理加热工艺节能的可能途径详见图 2-11。

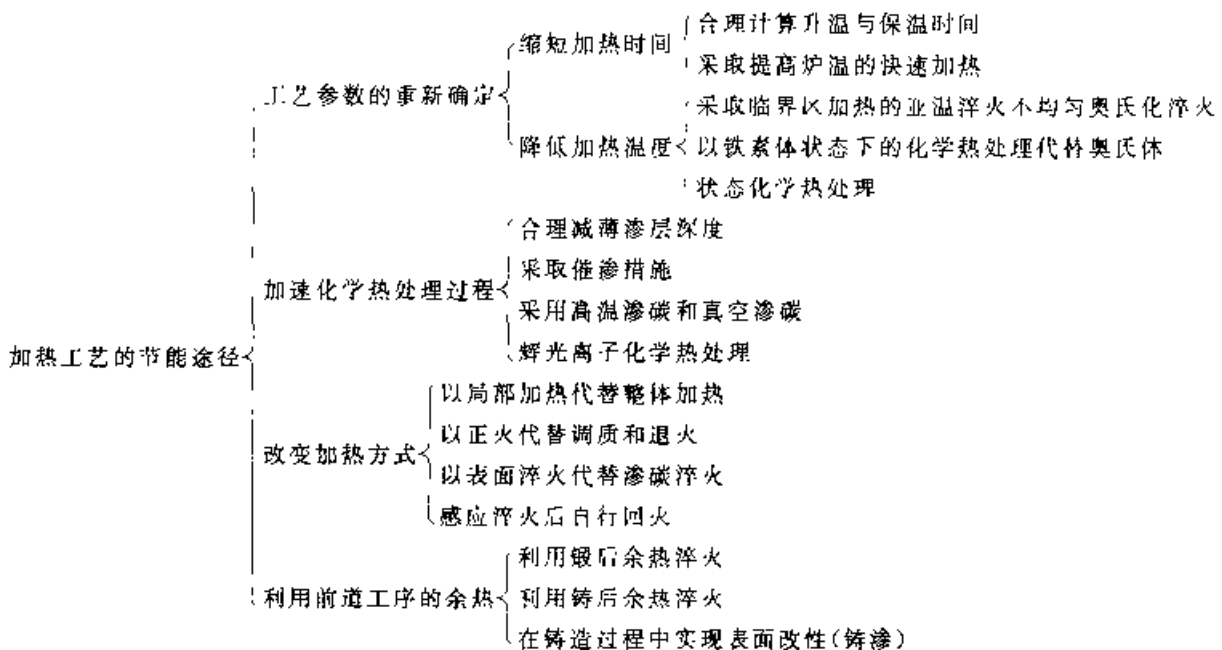


图 2-11 加热工艺的节能途径

2. 加热设备的节能 加热设备的节能改造潜力十分巨大。从节能角度看,对过去所有的热处理加热设备绝大部分都必须加以改造。加热设备的主要节能途径列于图 2-12。

3. 合理的生产管理 合理的生产管理是发挥节能技术措施潜力的前提保证。这里的管理是指生产批量的组织与安排。从管理角度首先应考虑的是保证加热设备的满负荷(达到额定装炉量)连续运转。为此,热处理的生产就必须有足够的批量,并根据批量合理地选用加热设备的类

型、规格和大小,使之能实现均衡生产。例如批量足够大时应尽可能选用连续式加热设备(推杆炉、输送带式炉、震底炉、网带式炉等),而不用周期式炉。批量不足,设备选用不当会使设备负荷极低或经常临时性开炉,使大量的时间和热能浪费在炉子的升温过程。因此,当一个工厂的产品不固定、品种多、产量不稳定、批量又小,不能实现连续性均衡生产时,不宜自建热处理车间、小组或工段,宜将工件送专业厂协作

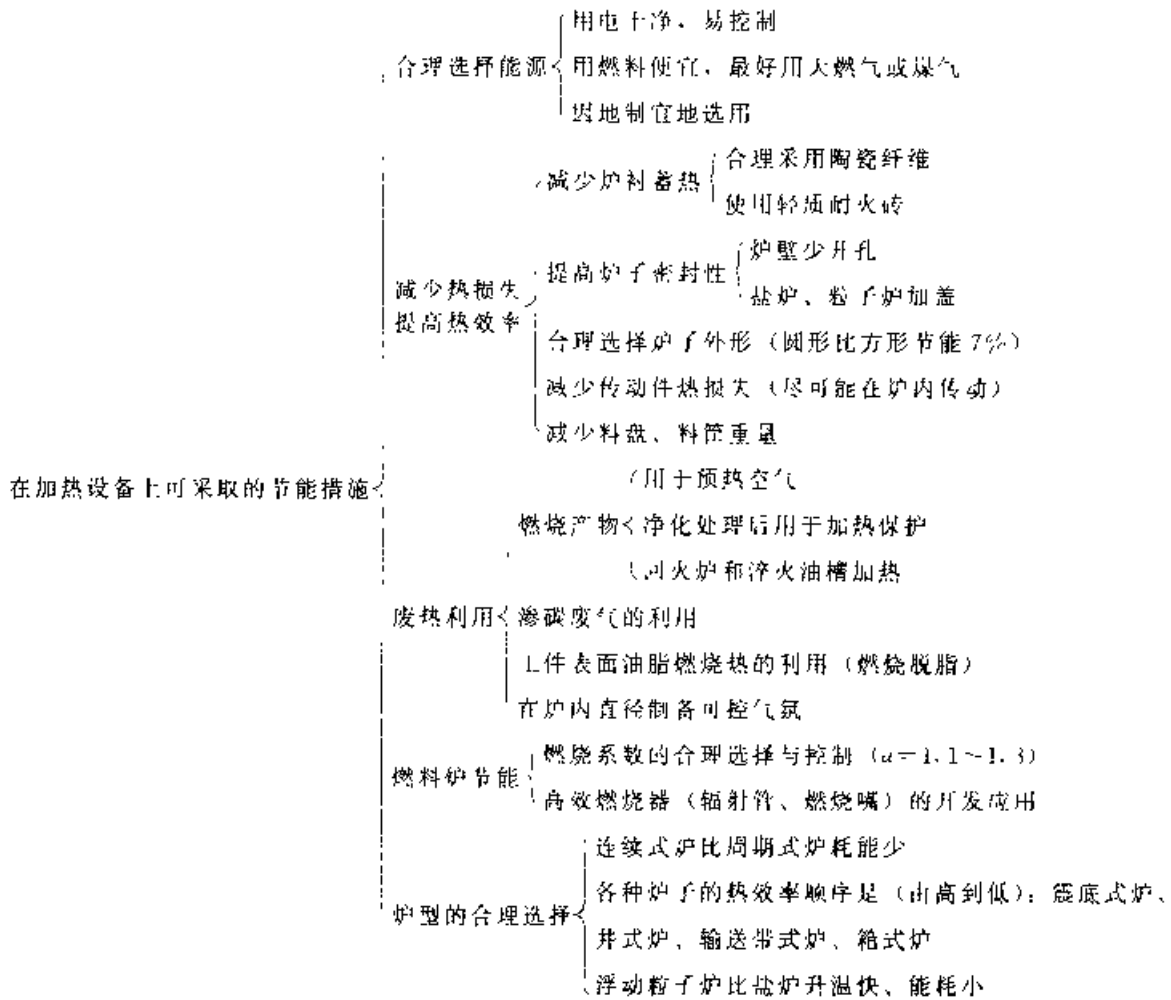


图 2-42 加热设备的节能途径

2.3 可控气氛

2.3.1 分类及用途

各种可控气氛和保护气氛的分类及用途列于表 2-16。

2.3.2 制备方法

1 制备可控气氛的燃料 制备可控气氛可

以用气体燃料,亦可用液体燃料。对这些燃料的要求是:

- (1) 价格低廉。
- (2) 裂解转化完全,不易积碳黑。
- (3) 硫含量低 ($<180\text{mg}/\text{m}^3$)。
- (4) 便于运输和储存。
- (5) 成分稳定。

用来制备可控气氛的气体燃料的成分及其性质列于表 2-17。

表 2-16 各种可控气氛和保护气氛的分类及用途

类别	名称	反应类型	化学反应或制备原理	参考成分(体积分数)(%)										各种分类法			用途				
				CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	Ar	He	中国	Surface Combustion Co. non Co.	美煤气协会(A. G. A.)	Horchkuss 和 Welber		前苏联	安全性		
用天然气的放热式气氛	放热式气氛	放热式	$\text{贫气: CH}_4 + 9.52 \text{ 空气} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7.42\text{N}_2$ (完全燃烧) $\text{富气: CH}_4 + 2.38 \text{ 空气} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + 1.88\text{N}_2$ $\text{H}_2 + 0.50 \text{ 空气} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 0.30 \text{ 氮气}$	CO ₂	0.0	0.7	0.7	0.0	0.0	饱和	其余 (87.1)							不可燃, 有毒	制光亮退火, 粉末冶金, 烧结		
				CO	10.0	19.0	15.0	1.0	0.0	饱和	其余 (89.0)									可燃, 有毒	
用丙烷制备的放热式气氛	放热式气氛	放热式	$\text{贫气: C}_3\text{H}_8 + 23.8 \text{ 空气} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 18.8\text{N}_2$ (完全燃烧) $\text{富气: C}_3\text{H}_8 + 7.11 \text{ 空气} \rightarrow 3\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} + 5.61\text{N}_2$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + 0.50 \text{ 氮气} + 0.95 \text{ 氢气}$	CO ₂	0.0	1.5	0.8	0.0	0.8	0.8	其余 (84.4)								不可燃, 有毒		
				CO	10.0	10.2	8.2	0.5	0.8	0.8	0.8	其余 (73.3)									可燃, 有毒
用丁烷制备的放热式气氛	放热式气氛	放热式	$\text{贫气: C}_4\text{H}_{10} + 30.95 \text{ 空气} \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 24.47\text{N}_2$ (完全燃烧) $\text{富气: C}_4\text{H}_{10} + 9.32 \text{ 空气} \rightarrow 4\text{CO} + 5\text{H}_2 + 7.52\text{N}_2$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + 0.50 \text{ 氮气} + 0.50 \text{ 氢气}$	CO ₂	0.0	1.5	0.8	0.0	0.8	0.8	其余 (84.1)									不可燃, 有毒	
				CO	10.0	10.2	7.5	0.5	0.8	0.8	0.8	其余 (73.6)									可燃, 有毒
用甲烷制备的放热式气氛, 除去 CO, H ₂ O	放热式	放热式	$\text{反应利用天然气制备的放热式富气, 用硫酸、冷冻、乙醇胺、分子筛等吸收 CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	CO ₂	0.0	10.5	15.5	1.0	0.0	0.0	73.0								可燃, 有毒		

CO₂, H₂O, N₂

(续)

类别	名称	反应类型	化学反应或制备原理	参考成分(体积分数)(%)										各种分类				安全	用途
				CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	Ar	He	中国	美 Surface Combustion Co. G. A.)	美煤协会(A. G. A.)	Hotchkiss 和 Webber	前苏联		
	木炭燃烧气氮	放热式	$C + 2.38 \text{ 空气} \rightarrow \text{CO} + 1.88\text{N}_2$ $\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	1.0~2.0	0.0	30~32	1.5~7.0	0~0.5	露点 -30°C	其余	-	-	MQ10	102	-	IT	可燃,有毒	可锻铸铁退火,渗碳	
	用天然气制备的吸热式气氮	吸热式	$\text{CH}_4 + 2.38 \text{ 空气} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + 1.88\text{N}_2$, 用 N ₂ 催化剂, 反应温度 ≥ 1000°C	微量	0.0	20.7	38.7	0.8	露点 -4~-20°C	39.8	-	-	XQ20	302	H	KU-BO	可燃,有毒		
	用丙烷制备的吸热式气氮	吸热式	$\text{C}_3\text{H}_8 + 7.14 \text{ 空气} \rightarrow 3\text{CO} + 1.88\text{N}_2$, 用 Ni 催化剂, 反应温度 ≥ 1000°C	微量	0.0	23~25	32~33	0.4	微量	39.8	-	-	XQ70	302	II	KF BO	可燃,有毒	渗碳, 碳氮共渗, 复碳, 光亮淬火, 钎焊, 高速钢淬火	
	用城市煤气制备的吸热式气氮	吸热式	$\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ $2\text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	0.4~0.6	0.0	21~27	36~38	0.0	露点 +4°C	36~39	-	-	XQ20	302	I	KF BO	可燃,有毒		
	木炭靠外部加热, 然后通以城市煤气生成气氮	吸热式	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$, C + H ₂ O → CO + H ₂ ; CO ₂ + CH ₄ → 2CO + 2H ₂ ; CH ₄ → C + 2H ₂ ; H ₂ O + Cl ₂ → CO + 3H ₂	微量	0.0	22	46	9	露点 5~-40°C	23	-	-	MQ20	-	-	-	可燃,有毒	高碳钢无脱碳退火, 淬火, 铸铁件退火	
	工业用制备的吸热式气氮	吸热式	在工业氮中添加少量气体燃料, 在 Ni 催化剂作用下, 约在 1000°C 进行吸热式反应, 使其中的 O ₂ 转化为 CO: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2} + n/2\text{O}_2 \rightarrow n\text{CO} + (n-1)\text{H}_2$	微量	0.0	6.7~7.2	13.7~14.5	0.0	露点 -6~-18°C	78.3~79.5	-	-	XQ20	-	-	-	可燃,有毒	渗碳, 光亮淬火, 退火	

CO CO₂ H₂ H₂O N₂

(续)

类别	名称	反应类型	化学反应或制备原理	参考成分(体积分数)(%)										各种分类法			安全性	用途		
				CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	Ar	He	中国	美Surface Combustion Co. (S.A.)	Hotchkiss 和 Webber	前苏联				
ZnO	放热式吸氮	放热 + 吸热	用甲烷制备时,首先以接近完全燃烧的空气甲烷混合比例产生1个体积的燃烧产物,去除水分后得到9.225个体积的气体,第二步吸热式反应以7.3体积的上列燃烧产物和1个体积的甲烷混合反应产生10.5体积的气体	0.0	0.0	17	20	0.0				其余								
				0.0	0.0	0.0	0.0	0.0					FXQ20	501, 502						可燃,有毒
Zn	氨分解	吸热式	2NH ₃ + N ₂ + 3H ₂ , 用催化剂,分解反应温度850~900°C	0.0	0.0	0.0	75	0.0				25								
				0.0	0.0	0.0	0.0	0.0					FAQ30	601						可燃,有毒
Zn	氨部分燃烧(富气)	放热式	空气-氨比例约为1.1:1	0.0	0.0	0.0	20	0.0				80								
				0.0	0.0	0.0	0.0	0.0					RAQ50	622						可燃,有毒
Zn	精净化吸氮	吸热式	丙、丁烷与空气或水蒸气混合,在催化剂作用下进行吸热式反应。在气体产物中通蒸汽,使CO转化为CO ₂ ,然后用碱液、乙醇溶液或分子筛除去CO ₂	0.05	0.0	0.05	30.0	0.0				其余								
				0.0	0.0	0.0	~	0.0					INQ50							可燃,有毒

(续)

类别	名称	反应类型	化学反应或制备原理	参考成分(体积分数)(%)							各种分类法				安全性	用途	
				CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N	Ar	He	中国	Surface: 美煤气和 Combus tion Co.			Hotel, Kiss 和 Webber
乙	精净式 或 氮	放热式	普通放热式气, 在有 催化剂作用下, 通蒸汽 使 CO 转化为 CO ₂ , 然 后再用碱液、乙醇胺溶 液或分子筛除去 CO ₂ 氮 气	0.05	0.0	0.05	3.0	0.0	露点	97		JFQ50	JNX lean			不可 燃, 可 燃	制剂和碳 钢、不锈钢、 铝钢无氧化 淬灭
				0.02	0.0	0.05	10.0	0.0	45°C	90		JFQ70	JNX rich				
乙	用木炭 制备的吸 热式氮气	吸热式	木炭靠外部热源加 热, 然后通以空气生成 的气氮 C ₂ H ₂ 3.8% 气 + (CO) + 1.8% N ₂	0.7	0.0	0.32	微量	0.0	0.06	其余		MQ10			可 燃, 有 毒	高碳钢 淬灭、退火	
				0.7	0.0	0.34											
乙	用甲烷 制备的净 化放热式 氮气	放热式	放热式氮气用砒胺、 冷冻法、乙醇胺溶液、分 子筛等吸收 CO ₂ 、H ₂ O	0.0	0.0	0.7	0.7	0.0	露点 -10°C	98.6		JFQ70	NX lean	201	G2c	不可 燃, 无 毒	锡和低碳 钢光亮退火, 中碳和高碳 钢光亮退火、 淬灭、回火, 高硅钢光亮 退火
				0.05	0.0	1.8	1	2	0.0	0.0	其余		JFQ70	NX lean	201		
乙	氮部分 燃烧气 (氮气)	放热式	4NH ₃ + 15 空气 + 6H ₂ O + 14N ₂ 接近完全 燃烧	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	露点 +4.1~ -73°C	95		JFQ70	SAX lean	621	F2b	不可 燃, 无 毒	未净化者 会引起氧化 脱碳; 净化者 可用于钢的 光亮淬灭、退 火、回火
				0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	露点 -7 ~ -35°C -55°C	99.8 90.0					

(续)

类别	名称	反应类型	化学原理或制备原理	参考成分(体积分数)(%)							各相成分			安全性	用途	
				CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	Ar	He	中国	美 Surface Combustion Co.			天原气协会(A.G.A.)
I	液氨蒸发气	空分液化精馏	空分(沸点-183℃),有常压下冷至-193.5℃,60%~5%体积的气态N ₂ 转化为一个体积的液态N ₂ ,使用时通过蒸发器气化	0.0	0.0	0.0	0.0	露点 -77℃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	不可燃,无危险	无
				0.0	0.0	0.0	0.0	露点 -100℃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	不可燃,有毒
II	轻柴油净化气	吸附	利用包在碳分子筛孔中扩散速度比氮大的原理,分子筛先吸附氮,剩余的氮,经分子筛纯度取变压吸附法(P.S.A法)再生	0.0	0.0	0.0	0.0	露点 -40℃	97.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	不可燃,无毒	无
				0.0	0.0	0.0	0.0	露点 -55℃	99.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	不可燃,无毒
III	纯氮气	电解水	未净化净化	0.0	0.0	0.0	0.0	露点 -100℃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	不可燃,无毒	无
				0.0	0.0	0.0	0.0	露点 -100℃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	不可燃,无毒

(续)

类别	名称	反应类型	化学反应或制备原理	参考成分(体积分数)(%)								各种分类法				安全性	用途	
				CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	Ar	He	中国	美 Surface Combustion Co.	美煤气协会(A. G. A.)			Hortebkins 和 Webber
	甲醇热裂解气	吸热式	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	微量	0.0	33	66	微量	微量	0.0							可燃, 有毒	渗碳, 稀释气, 一般加热保护, 氮基气的添加剂
	甲酸热裂解气	吸热式	$\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ + (CO)			50	50										可燃, 有毒	会引起氧化脱碳, 可作为稀释气和其他裂解气的添加剂用于保护
	乙醇热裂解气	吸热式	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ + (C)			25	75										可燃, 有毒	渗碳
	丙酮热裂解气	吸热式	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 + 2(\text{C})$			25	75										可燃, 有毒	渗碳
	异丙醇热裂解气	吸热式	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 4\text{H}_2 + 2(\text{C})$			20	80										可燃, 有毒	渗碳, 富化
	乙酸乙酯热裂解气	吸热式	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2 + 2(\text{C})$			35.3	65.7										可燃, 有毒	渗碳
	丙胺热裂解气	吸热式	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow 9\text{H}_2 + 6(\text{C}) + 2(\text{N})$				100										可燃	
	甲酰胺热裂解气	吸热式	$650 \sim 700^\circ\text{C} \text{CHCONH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$ $400 \sim 600^\circ\text{C} \text{CHCONH}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$			50	NH ₃ 50										可燃, 有毒	氮碳共渗
	乙醇热裂解气	吸热式	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\text{N} \xrightarrow{500^\circ\text{C}} 2\text{CH}_3 + 3\text{CO} + \text{HCN} + 3\text{H}_2$			33	34	22									可燃, 有毒	

(续)

类别	名称	反应类型	化学反应或制备原理	参考成分(体积分数)(%)										各种分类法				安全性	用途	
				CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	Ar	He	中国	美 Surface Combustion Co.	美煤协会(A. G. A.)	Hutchkiss 和 Webber	前苏联			
工业气体	尿素热裂解气	吸热式	$(NH_2)_2CO \rightarrow CO + 2H_2 + 2HCN$			33	67								Y1.Q31				可燃, 有毒	氮碳共渗
工业气体	氩		空气液化分馏(φ (Ar) 0.933%) 净化后装瓶	0.001	0.0	0.0	0.001	0.0		露点 -50°C	0.008	99.9							不可燃, 无毒	高强度不锈钢, 钛合金等热处理, 氩弧焊
	氦		将天然气液化可提取 He, 净化后装瓶	0.0	0.0	0.0	0.001	0.0		露点 -50°C	0.0	99.99							不可燃, 无毒	钛合金和不锈钢特殊的热处理, 氩弧焊
工业气体	真空			0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.09~92ppm		0.0									各种金属的热处理, 钎焊, 烧结
	氧化钛		焦炭完全燃烧或其他工业副产品, 液化后以瓶装供应	99.7	0.06		0.0	0.0		露点 -35~-20°C	0.24								不可燃, 无毒	钢及铜合金退火
工业气体	水蒸气									100									不可燃, 无毒	蒸汽发蓝处理

表 2-17 制备可控气氛的气体燃料成分

顺序	气体燃料	成分(体积分数)(%)										备注
		CO ₂	O ₂	N ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	
1	工业丙烷							2.2		97.3	0.5	
2	工业丁烷									6.0	94.0	
3	天然气	1.5	-	其余		6.98	87.5	0.5		0.19		φ(H ₂ S)0.016% (中国自贡)
4	天然气	0.7		0.5	-	-	84.6	14.8				美国南加里弗尼亚
5	天然气	0.1	-	其余	2.9	1.2	87.6					前苏联
6	发生炉煤气	4.5	0.6	50.9	27.0	11.0	3.0					
7	高炉煤气	11.5	-	60.0	27.5	1.0						参考成分
8	焦炉煤气	2.2	0.8	8.1	6.3	46.5	32.1	-	3.5	0.5		
9	水煤气	5.5	0.9	27.6	28.2	32.5	4.6	-	0.4	0.3		
10	城市煤气	3.4	1.8	22.9	12.1	41.0	11.1					C _n H _m 1.8%, S< 130mg/m ³ (上海 1962.9.19)
11	发生炉煤气	-	其余	26~30	11~12	1~1						除去 CO ₂ , 第一 汽车制造厂
12	煤油热分解裂气	0.5	-	其余	12~18	66~70	10~20					φ(C ₆ H ₂₀)2%~ 5%

城市煤气、发生炉煤气、焦炉煤气等成分变化无常、硫含量高,热处理时难以准确控制碳势,以致影响热处理件质量;较高的硫含量又会使发生炉中的催化剂“中毒”,以及腐蚀炉衬、工件。所以这几种气体燃料逐渐被甲烷、丙烷及丁烷所代替。

丙烷一般有两种来源。一种是石油炼制时分离出来的气体,另一种是从油田气中经压缩分离而得到的气体。(正)丁烷则多是石油炼制分离的气体。来源于炼油厂的丙、丁烷通常呈混合状态。图 2-43 所示为按各种比例混合的丙、丁烷液化气的饱和蒸气压随温度的变化。

丙烷和丁烷的优点是在常温下易加压液化,运输和储存都很方便。制备可控气氛(尤其是吸热式气氛)用的丙、丁烷应有较高的纯度(体积分数 >90%)。一般炼厂气中丙、丁烷含量较低,常杂有较多的乙烯、丙烯和其他不饱和烃,在发生炉中易形成碳黑和结焦,使催化剂迅速失效。表 2-18 为可用来制备可控气氛的气体燃料及其性质。表 2-19 所列为液化石油气中可能包含的各种烃类气体的性质。表 2-20 为有机液体化合物的性质。

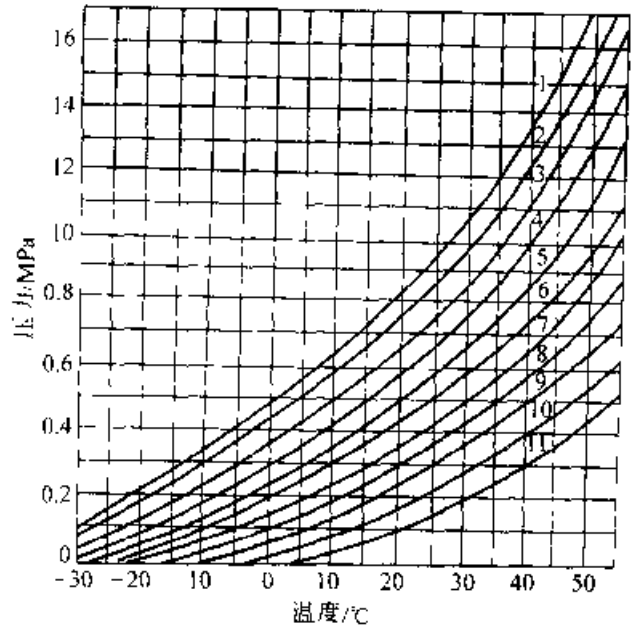


图 2-43 丙烷、丁烷混合气体在不同混合比(体积分数)和不同温度下的饱和蒸气压
 1—100% C₃H₈ 2—90% C₃H₈—10% C₄H₁₀
 3—80% C₃H₈—20% C₄H₁₀ 4—70% C₃H₈
 +30% C₄H₁₀ 5—60% C₃H₈+40% C₄H₁₀
 6—50% C₃H₈+50% C₄H₁₀ 7—40% C₃H₈
 +60% C₄H₁₀ 8—30% C₃H₈+70% C₄H₁₀
 9—20% C₃H₈+80% C₄H₁₀ 10—10% C₃H₈
 +90% C₄H₁₀ 11—100% C₄H₁₀

表 2-18 可用于制备可控气氛的气体燃料及其性质

序号	气体燃料	密度		常压下 的沸点 /°C	发热值 /kJ·m ³	液体化 /m ³ · L ⁻¹	气量 /m ³ · kg ⁻¹	蒸气压力 /atg ^①		在高温下的爆炸范围 (燃气, 的体积分数)		最低存 火温度 /°C	完全燃烧 所需空气 与天然气 比例		
		空气—L /kg·L ⁻¹	液态 /kg·L ⁻¹					气态 /g·L ⁻¹	-18°C	+38°C	下限			上限	范围
1	甲烷	0.554	-	162	37704	-	-	-	-	5.00	15.00	10.00	632	9.52	
2	丙烷	1.520	0.510	42	96976	0.278	0.583	1.68	7.85	2.10	16.10	8.00	181	23.82	
3	丁烷	2.070	0.575	-11~7 ~-0.5	125818	0.238	0.408	0.28	1.89	3.85	1.86	8.41	6.55	441	30.47
4	工业丙烷	-	-	-	88616	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	工业丁烷	-	-	-	110352	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	天然气	-	-	-	39459	-	0.82	-	-	4.90	15.00	16.10	550~ 750	10.47	
7	发生炉煤气	-	-	-	5246	-	1.10	-	-	6.50	36.00	29.50	-	1.23	
8	高炉煤气	-	-	-	3428	-	1.31	-	-	35.00	74.00	39.00	-	0.68	
9	焦炉煤气	-	-	-	20210	-	0.57	-	-	5.60	30.40	24.80	-	4.99	
10	水煤气	-	-	-	9280	-	0.90	-	-	6.00	70.00	64.00	-	2.01	
11	氢	0.089	0.0610	-	16636	0.860	1.411	1.10	7.98	13.80	16.00	11.00	780	3.57	
12	氩	0.069	-	-253	12456	-	-	-	-	4.00	74.20	70.20	574	2.38	

① atg 为表压力, at = 98.0665kPa。

表 2-19 液化石油气中各组分的物理化学性质

性 质		气 体 组 分					
		丙 烷	丙 烯	正丁烷	异丁烷	正丁烷	异丁烯
分子式		C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ₄ H ₈
化学结构式					C		C
		C-C-C	C=C-C	C-C-C-C	C-C-C	C-C-C=C	C=C-C
分子量		40.064	42.078	58.120	58.120	56.104	56.104
熔点/°C		-187.70	185.25	-138.35	-159.60	-185.33	-140.33
沸点/°C		42.07	-47.70	-0.50	-11.27	-6.26	-6.90
液态密度(15.6°C)/g·cm ⁻³		0.5077	0.5218	0.5844	0.5631	0.6011	0.6002
气体相对密度(15.6°C, 1MPa, 空气=1)		1.543	1.453	2.071	2.067	1.9368	1.9368
气体发生量	(m ³ /L)	0.273	0.284	0.238	0.280	0.255	0.254
	(m ³ ·kg)	0.512	0.537	0.407	0.407	0.420	0.352
发热值(低)	(kJ/kg)	46022	45466	45382	45382	41968	48563
	(kJ/m ³)	88240	81176	115368	115075	107133	121404
蒸发潜热/(kJ/kg)		426	437	385	366	404	394
燃烧范围(在空气中) (体积分数)	(上限, %)	9.50	11.10	8.41	8.44	9.00	—
	(下限, %)	2.37	2.00	1.86	1.80	1.70	—
完全燃烧需要空气量/(m ³ /m ³)		23.85	21.84	31.03	31.03	28.58	28.58
燃烧产物/(m ³ /m ³)	CO ₂	3.0	3.0	4.5	4.0	4.0	4.0
	H ₂ O	4.0	3.0	5.0	5.0	4.0	4.0
	H ₂	18.86	16.98	24.52	24.52	22.58	22.58
	合 计	25.86	22.98	33.52	33.52	30.58	30.58
最高火焰温度/°C		1925	1935	1895	1900	1930	—
最大火焰速度(1in管)/(m/s)		0.81	1.01	0.825	0.825	—	—

表 2-20 有机液体化合物的性质

有机液体	分子式	分子量	相对密度	熔点 /°C	沸点 /°C	闪点 /°C	自然 点 /°C	燃烧范围 (体积分数)(%)		发热值 /(kJ·mol)
								下限	上限	
甲 醇	CH ₃ OH	32	0.791	-97.8	64.7	~0	475	6.72	36.5	714
乙 醇	C ₂ H ₅ OH	40	0.789	-117.0	78.3	12	404	3.28	18.95	1369
丙 醇	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	60	0.804	-126.0	97.2	13	432	2.15	13.50	2014
异丙醇	(CH ₃) ₂ CHOH	60	0.786	-89.5	82.2	12	457	2.02	11.80	1985
乙酸乙酯	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	88	0.901	-84.0	77.13	-5	484	2.18	11.40	2244
苯	C ₆ H ₆	78	0.879	5.5	80.2	-16	580	1.40	7.10	3270
甲 苯	C ₆ H ₅ CH ₃	92	0.867	-95.0	110.6	5	553	1.27	6.75	3905
..甲苯	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106	0.861~ 0.880	-47.9~ 13.2	138~144	~20	500	1.00	6.00	4563

(续)

有机液体	分子式	分子量	相对密度	熔点 /°C	沸点 /°C	闪点 /°C	自然点 /°C	燃烧范围 (体积分数)(%)		发热值 (kJ mol)
								下限	上限	
煤油			0.810~ 0.840	< 10	110~325	28	435	1.00	7.50	43054~ 45980
甘油	C ₃ H ₇ (OH) ₃	92	1.260	17.0	290	160	7200	-	-	1659
丙酮	CH ₃ COCH ₃	58	0.791	-95.0	56	-20	500	2.55	1280	1784
甲酸(蚁酸)	HCOOH	46	1.220	8.4	100.7	-	-	-	-	262
甲酰胺	HCONH ₂	45	1.133	2.5	193	-	-	-	-	564
丙胺	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂)	59	0.719	83.0	18~49	-	-	2.01	10.35	2334
乙二醇胺	N(C ₂ H ₄ OH) ₂	149	1.124	21.2	277~279	-	-	-	-	3865

油田气主要含饱和烃类气体,经液化分离后
可使丙烷达到很高的纯度。这种气体最适宜做为
制备可控气氛的燃料。

常用来制备可控气氛或以直接滴注方式进行
渗碳的液体原料为:醇类(甲醇、乙醇、丙醇、异丙
醇等)、烃类(苯、甲苯、煤油等)、丙酮、醋酸酯类及
乙醇胺类等,也可以将这些液体进行炉外燃烧(放
热反应)或裂解(吸热反应)成一定成分的气体通
入炉中施行保护加热或渗碳。

2. 吸热式气氛 吸热式气氛是应用最多的一
种可控气氛。其主要优点是易于实现碳势控制。
吸热式气氛一般用来做为渗碳时的稀释气体或
中、高碳钢加热时防止氧化脱碳的保护气体,亦可
用来施行钢材和钢制件的复碳。

吸热式气氛的制备过程是将气体燃料(天然
气、液化石油气、城市煤气等)与空气(完全燃
烧程度 20%~40%)混合,在有催化剂(一般用
镍催化剂)作用的条件下,借外部加热反应而生
成。反应温度高达 1000~1050°。图 2-14 所示为
各种气体碳氢化合物在不同燃烧程度下的气体组
成。

吸热式气氛分为一般吸热式和净化吸热式两
类。净化吸热式气是将以上述方法制备的气体再
次和水蒸气混合,在催化剂作用下使其中的 CO
转化 CO₂,然后再经过吸收 CO₂、冷冻、干燥后所
得到的气体。图 2-45 所示为这两种气氛的制备
过程。

普通吸热式气氛的缺点是容易引起铬的氧
化,和空气混合时在低温易发生爆炸,在低温易
形成碳黑,大多数不锈钢都不宜用它施行加热时
的保护。

可燃气热值	空气/可燃气比值					
19646J/m ³	0.94	1.88	2.82	3.76	4.7	5.64
38.331 m ³	2.0	4.1	6.2	8.2	10.3	12.4
94886J/m ³	4.8	9.6	14.4	19.2	24.0	28.8

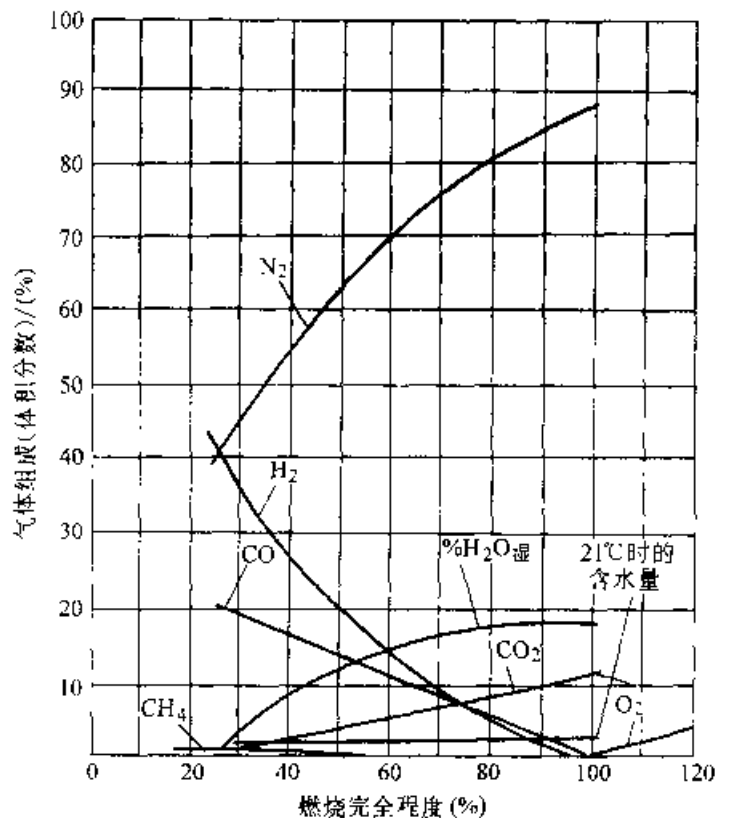
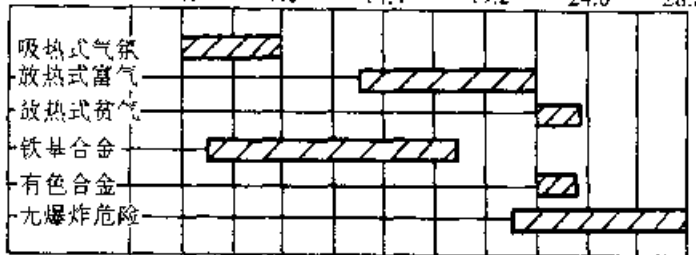


图 2-44 以不同空气/可燃气比例制备的
气体各组分间的关系

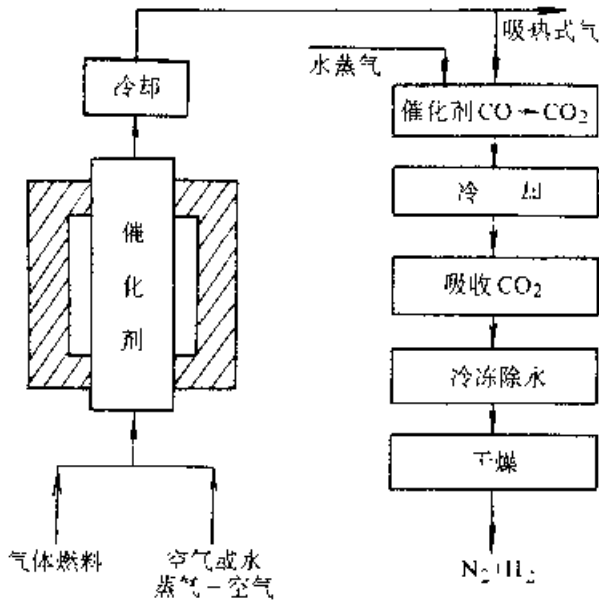
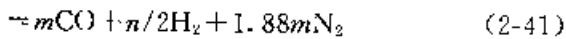
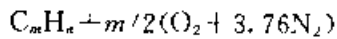


图 2-45 吸热式气氛的制备过程

用主要含饱和烃的液化石油气、天然气为原料制备的吸热式气氛,其化学反应通式为



天然气,丙烷,丁烷和空气混合后,在发生炉反应罐中的反应为

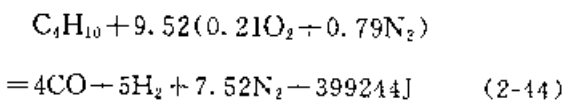
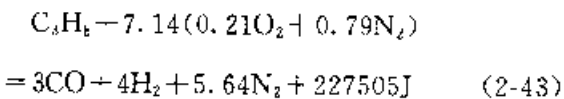
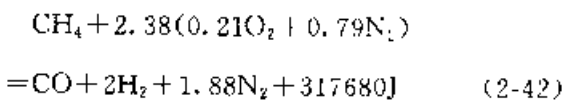


图 2-46 所示为吸热式气氛发生炉结构示意图。制备吸热式气氛的流程示于图 2-47。表 2-21 所列用各种原料气制备的吸热式气氛成分及气体发生量

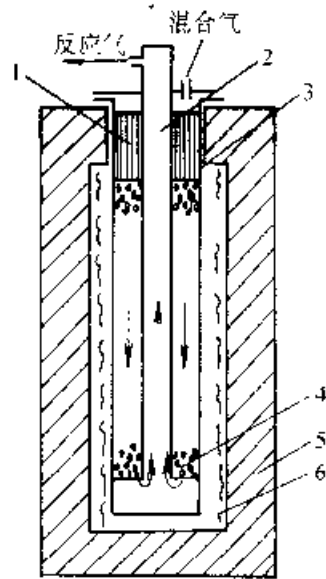


图 2-46 套管式反应罐示意

- 1—耐火砖 2—内套管 3—反应罐
- 4—催化剂 5—加热炉 6—电热体

吸热式气体的反应并非完全的吸热,而是包含着放热。此反应分两个步骤进行。首先部分燃料气体和空气混合燃烧,这属于放热反应;第二步为剩余的燃料和最初形成的水分与二氧化碳反应得到氢和一氧化碳,这才是吸热反应,故使气体反应完全,获得尽可能低的甲烷、水蒸气和二氧化碳含量,就需要较高的反应温度和高效能的催化剂。图 2-18 所示为在发生炉直通式反应罐催化剂层内、罐壁和中心温度分布以及气体成分变化情况。

表 2-21 吸热式气体成分及气体发生量

燃料	混合比(空气/燃料)	气体组成:(体积分数)(%)							露点 °C	气体发生量	
		CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O		m ³ 气体/ m ³ 燃料	m ³ 气体/ kg 燃料
天然气	2.5	0.3	0.0	20.9	40.7	0.4	其余	0.6	0	5	7
丙烷	7.2	0.3	0.0	24.0	33.4	0.4	其余	0.6	0	12.6	6.11
丁烷	9.6	0.3	0.0	24.2	30.3	0.4	其余	0.6	0	16.52	6.38
城市煤气 ^①	0.4~0.6	2~0	0.0	27~25	48~41	3~2	其余	0.12	~20	—	—

① 该数字系根据化学反应粗略计算结果,计算采用的城市煤气成分体积分数(%)为 CO₂:2~4, O₂:0.5~1.0, C_mH_n:2~3, CO:15~20, H₂:45~55, CH₄:20~30, δ:43~57mg/m³。

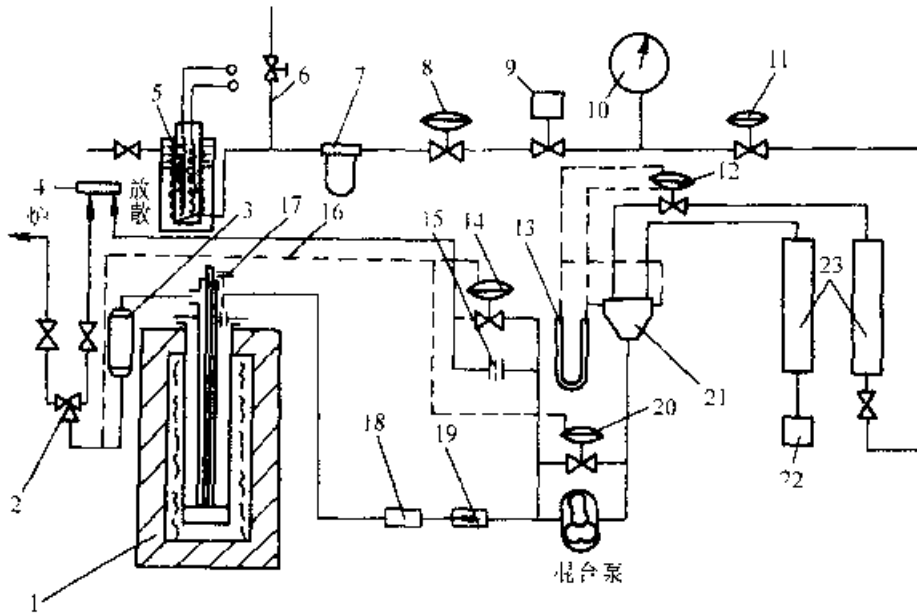


图 2-17 制备吸热式气氛的流程

- 1-发生炉 2-三通转向阀 3-冷却器 4-点火棒 5-液化石油气蒸发器
 6-放气管 7-过滤器 8-二次减压阀 9-电磁阀 10-电接点压力表
 11-二次减压阀 12-零压调节器 13-零压表 14-放散调节器
 15-喉管 16-压力反馈管 17-防爆头 18-灭火器 19-逆止
 阀 20-旁通调节器 21-混合器 22-空气滤清器 23-流量计

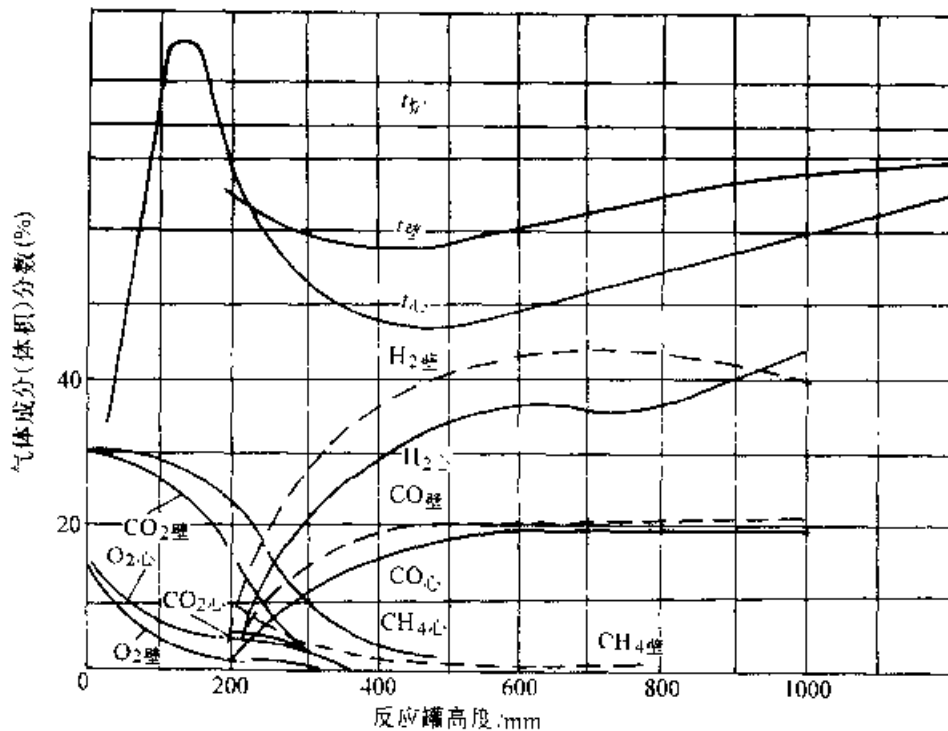


图 2-18 在直通式发生炉反应罐催化剂层内
 靠罐壁和中心的温度和气体成分的变化
 (气体发生量为 $31\text{m}^3/\text{h}$, $t_{\text{控}}$ 为发生炉的控制温度,
 $t_{\text{壁}}$ 和 $t_{\text{心}}$ 分别为罐壁和中心温度)

由于气体中含有大量一氧化碳,在缓慢冷却过程(704~482°C)中会发生形成炭黑和二氧化碳的逆反应,即

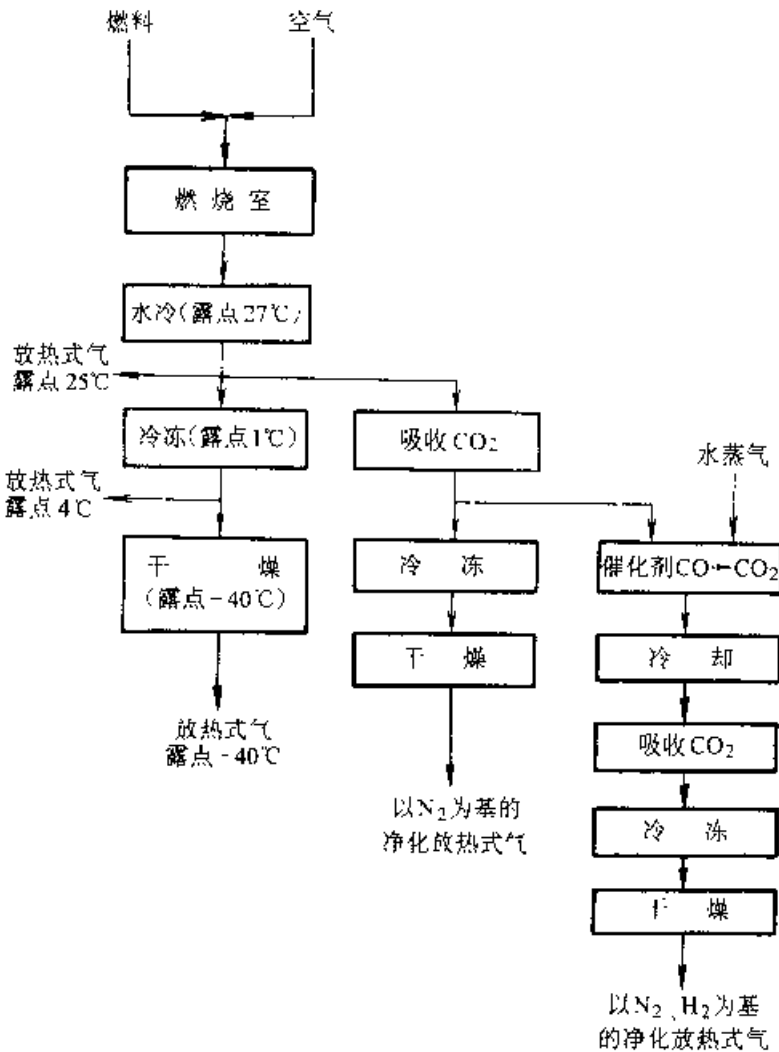
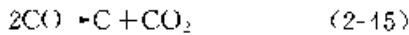


图 2-49 放热式气氛的制备过程

这对于保证气氛的碳势和发生炉的正常工作都是不利的。因此从发生炉炉罐出来的气体应在水冷却器中迅速冷却至 315°C 以下。

维持催化剂的清洁和活性是保证气氛露点和碳势合乎要求的极为重要的问题。在实际生产过程中,发生炉罐内完全不产生碳墨是不可能的,尤其是使用品位较低的丙烷或丁烷时更是如此。所以通常在周末要对发生炉进行一次烧去炭黑的操作。为此可将发生炉温度降至 850~900°C,然后通入空气 1~2h,直至排出气体中的二氧化碳降到最低为止。

3. 放热式气氛 放热式气氛是所有制备气氛中最便宜的一种,应用范围较广,设备维护简便。

放热式气氛可分为普通放热式和净化放热式两

类。普通放热式气又可依燃料气体和空气混合的多寡分为贫气和富气两种。净化放热式气也可分为以氮为基的气氛和以氮氢为基的气氛两种。

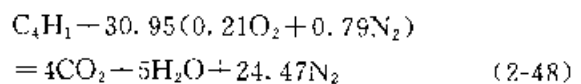
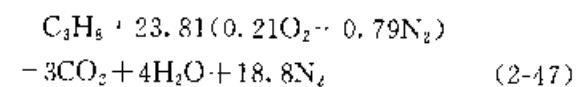
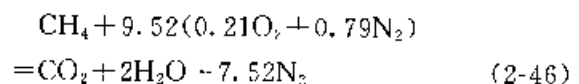
普通放热式富气具有强脱碳性。当制备气体的完全燃烧系数为 65% 时,在 870°C 的炉膛内,碳势不超过 0.02% (质量分数)。除去燃烧产物中的水分后,气氛中的组分并未达到平衡,通入炉内时,由于水煤气反应仍然会产生水分。这种气氛中的 CO 不稳定,在 425~650°C 范围内缓慢冷却时还会析出炭黑。

放热式气氛是用气体燃料和空气混合的部分燃烧方式制成(完全燃烧程度 55%~98%)。未燃烧的碳氢化合物裂解成 H₂ 和 CO 碳,而燃烧部分形成 H₂O 和 CO₂。最后把气体通过用水冷却的冷凝器以降低露点(减少水分)。靠冷冻或吸收剂使露点进一步降低。例如,气体从 1090~1430°C 的燃烧温度冷却到 20°C,可使水分从 18% 降到 2.5%;冷却到 -45°C 时,水分可降到 0.01% 以下。放热式气氛的制备过程示于图 2-49。

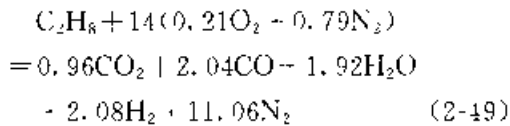
将放热式贫气用化学吸收剂(NaOH 水溶液或乙醇胺溶液)或分子筛除去 CO₂ 和残存的水分,便可得到以氮为基的净化放热式气。

将以氮为基的净化放热式气中的 CO 在催化剂作用下和水蒸气反应,生成 CO₂ 和 H₂,然后再以化学吸收剂或分子筛除去 CO₂,便可成为不含碳分、以氢和氮为基的气体。

天然气、丙烷、丁烷和空气混合完全燃烧的化学反应为

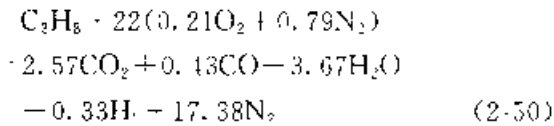


以丙烷为例,当完全燃烧程度约为 0.6 时,则制备放热式富气的反应为



即一个体积的内烷气体和 14 个体积的空气混合的不完全燃烧产物体积为 18.06。除去水分后的放热式气体体积为 16.11。

若丙烷的完全燃烧程度为 90% 时, 则制备放热式贫气的反应为



即一个体积的丙烷气体与 22 个体积的空气混合,

其燃烧产物体积为 24.38。除去水分后的放热式气体体积为 20.71。

按照不同的燃烧程度, 制备放热式气氛时空气与燃料的混合比应为:

甲烷(天然气) 5~10; 丙烷 12~24; 丁烷 15~31。

表 2-22 所列为用天然气和液化石油气制备的各类放热式气氛的实际成分。

1. 放热 吸热式气氛 放热—吸热式气氛含氢较低, 可在一定程度上减少被加热钢材的氢脆倾向, 其制备成本介于吸热式和放热式气氛之间。

表 2 22 各类放热式气氛的参考成分

气体种类	气体成分(体积分数)(%)					露点 °C
	N ₂	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	
普通放热式	贫气	86.8	1.5	10.5	1.2	-4.5~+4.4
	富气	71.5	10.5	5.0	12.5	-4.5~+4.4
净化放热式贫气(氯基)		98.6	0.7	0.7		-40
净化放热式气(氯氢基)	贫气	其余	0.05	0.05	3	-40
	富气	其余	0.05	0.05	10	-40

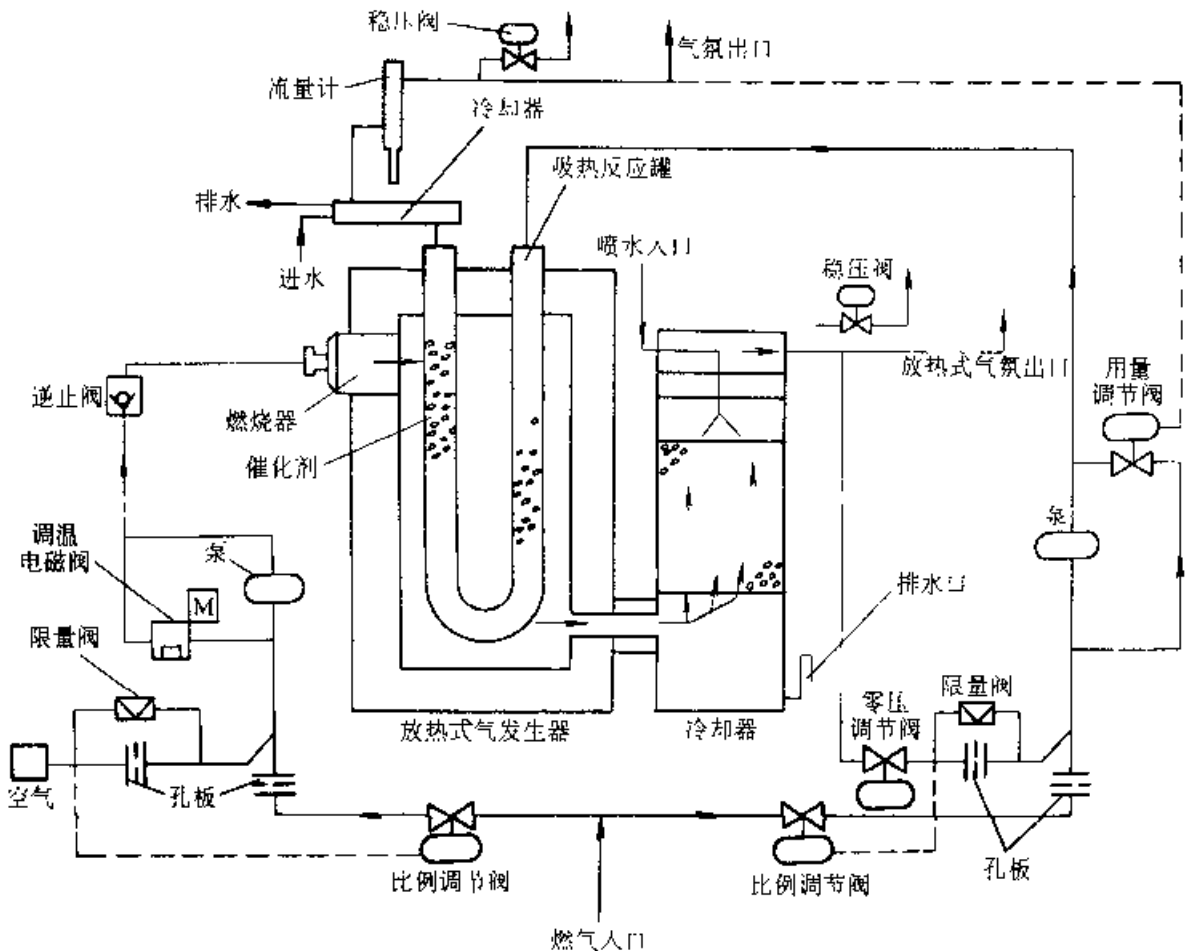


图 2-50 放热 吸热式气氛制备流程

放热—吸热式气氛制备流程示于图 2-50。这种气氛的制备分两个步骤来完成。首先将燃料和空气混合,在燃烧中进行放热式燃烧,生成的燃烧产物再次与少量燃料混合,然后在盛有催化剂的反应罐内进行吸热式反应。产生的气体冷却后便成为放热—吸热式气氛。利用同一发生器也可单独制备放热或吸热式气氛。

初冷燃烧的空气/燃料混合比接近于完全燃烧,在正常情况下产生 0.5% CO 或 O₂ (体积分数)。如以天然气作为原料,可产生 11 倍体积的燃烧产物,除去水分减少到 9.2 倍的体积。在第二步反应中,以 7.3 个体积的燃烧产物和一个体积的天然气产生 10.5 个体积的气体,其成分(体积分数)(%)为 CO₂ 0~0.2, CO 17, H₂ 20, N₂ 其余。

用这种发生器制备吸热式气氛时的反应温度约为 1100°C。制备放热式气氛时,最低工作温度为 925°C。当完全燃烧程度约 90% 时,产生的气体成分(体积分数)(%)为: CO₂ 10, H₂ 2.0~2.5, CO 1.5~2.0, N₂ 36~87。

制备放热式气氛时,为了避免温度过度升高,需要把燃烧产物再次通入燃烧设备。相反,需要维持较高温度时,则必须将部分放热式气放空。

由制备放热式气转为制备吸热式气时,大约需要半小时,以达到平衡。

表 2-23 所列为放热—吸热式气氛的典型成分。

表 2-23 放热—吸热式气氛的成分

类别	气体成分/(体积分数)(%)					露点 °C	制备 100m ³ 气体 需要的天然气 m ³
	N ₂	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄		
贫气	63.0	17.0	0.0	20.0	0.0	-57	12
富气	60.0	19.0	0.0	21.0	0.0	-46	22

5. 用氨制备的气氛 用氨制备的气氛可分为氨加热分解和燃烧制备两大类。后者又可分为近完全燃烧和部分燃烧两种。表 2-24 所列为这几种气体的成分。

氨制备气体在可控气氛中属于较贵的一种。其优点是质地纯洁、制备过程简单,比瓶装气体容易净化,对各种含碳量的钢都呈中性(在足够低的露点时)。其缺点是制备成本高、可燃范围广(完全燃烧气体除外),有残余来分解氨,对炉子构件有

轻微渗氮作用。

(1) 氨加热分解气,制备氨分解气氛的原料是液态氨。液氨气化后,在 800~900°C 会发生如下的催化热分解反应

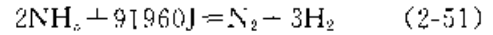


表 2-24 氨制备气氛的成分

类别	成分(体积 分数)(%)		露点 °C	制备 100m ³ 气体需要 的 NH ₃ kg	安全性
	N ₂	H ₂			
氨加热 分解气	25	75	51	36.4	可燃、 易爆
氨近完 全燃烧气	99	1	+4.4~ -73	22.2	中性、 不可燃
氨部分 燃烧气	80	20	+4.4~ -73	24.2	可燃

在 20°C, 0.1MPa 下, 1kg 的液氨可气化成 1.39m³ 的气体。把这些气体通过氨分解装置可得到 2.78m³ 的分解气体。

氨在 320°C 实际上即已开始分解, 分解的速度随温度升高而增加。氨分解的最高温度可达 980~1000°C。这是根据分解速度要求和反应罐寿命而综合考虑的。分解温度越高, 对氨的完全分解越有利。当分解温度为 900~1000°C 时, 残余氨可降到 0.025% (体积分数) 以下。

图 2-51 所示为氨分解装置的流程。液态氨通过蒸发器转化为气体。当氨的温度低于 -12°C 时, 蒸发器也是维持气体压力的热源。在 -12°C, 液氨密度为 0.66kg/L, 气化后的压力可达 1100kPa。把氨蒸气减压后通入热分解炉罐中(内盛镍或铁催化剂)、于 900~980°C 进行分解。分解出来的气体先通入蒸发器作为液氨蒸发的热源、气体本身也同时得到冷却。最后将气体再次冷却和干燥到所需露点后即可用管道通往用气点。

(2) 氨燃烧制备气氛, 氨燃烧气氛的制备可采取两种方式: 氨预先分解和氨直接燃烧。

氨和 18°C 的空气混合的燃烧范围(体积分数)下限为 16.1%, 上限为 26.4%。混合气体的着火温度约为 780°C。由于燃烧范围小, 着火温度又高, 发热值又较低(14003kJ/m³), 不能维持高的燃烧温度。这就给直接燃烧制备法带来困难。因此, 在生产中多采用氨预先分解燃烧的方法。

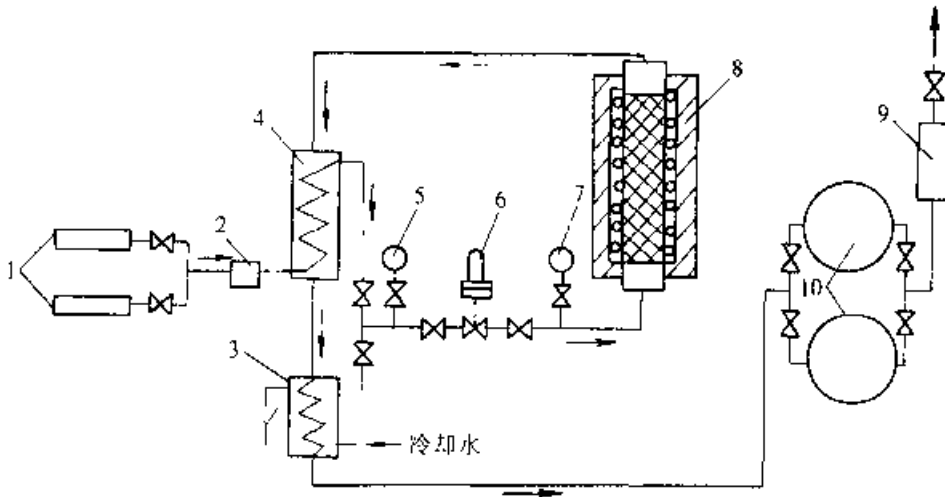
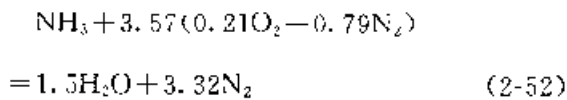


图 2-51 氨分解装置流程

1—液氨瓶 2—过滤器 3—冷却器 4—蒸发器 5—压力表
6—减压阀 7—压力表 8—分解炉 9—流量计 10—干燥器

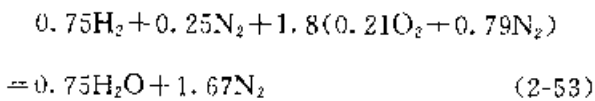
分解氨中含有 $\varphi(\text{H}_2)75\%$ 和 $\varphi(\text{N}_2)25\%$ ，具有很宽的燃烧范围；下限为 4.0%（体积分数），上限为 74.2%（体积分数）。因此，当空气和氨分解气的比例变动时仍会保持稳定的燃烧，在启动时也容易点火。

氨直接燃烧的完全燃烧反应为



即 $1\text{m}^3\text{NH}_3$ 需 3.57m^3 空气。燃烧后产生 4.84m^3 的产物。其中含有 $\varphi(\text{N}_2)69\%$ 和 $\varphi(\text{H}_2\text{O})31\%$ 。

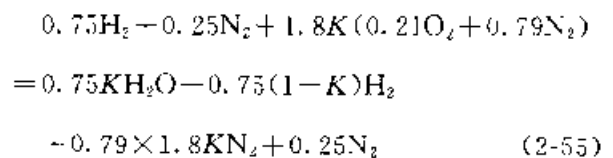
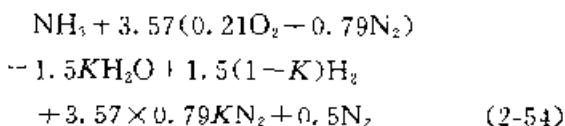
氨预先分解和空气混合完全燃烧的反应为



即 1m^3 的氨分解气和 1.8m^3 空气混合，燃烧后产生 2.42m^3 的产物。其中含有 $\varphi(\text{N}_2)69\%$ 和 $\varphi(\text{H}_2\text{O})31\%$ 。如果以

$$K = \frac{\text{与 } 1\text{m}^3 \text{ 气体燃料} \\ \text{混合的空气体积}(\text{m}^3)}{\text{完全燃烧时与 } 1\text{m}^3 \text{ 气体} \\ \text{燃料混合的空气体积}(\text{m}^3)}$$

代表完全燃烧程度，则在部分燃烧时的反应可表达为



由此可以计算出各种燃烧程度的气体成分。

图 2-52 所示为在各种情况下的干燥气体成分和湿气体成分，以及燃烧产物体积。

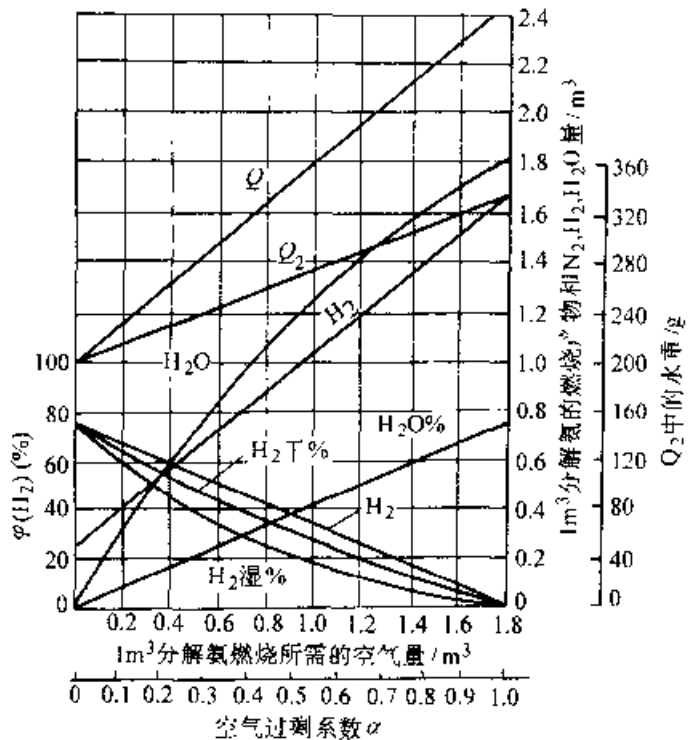


图 2-52 氨燃烧气氛的燃烧产物
体积和气体成分
 Q_1 为湿燃烧产物体积； Q_2 为干燃烧产物体积

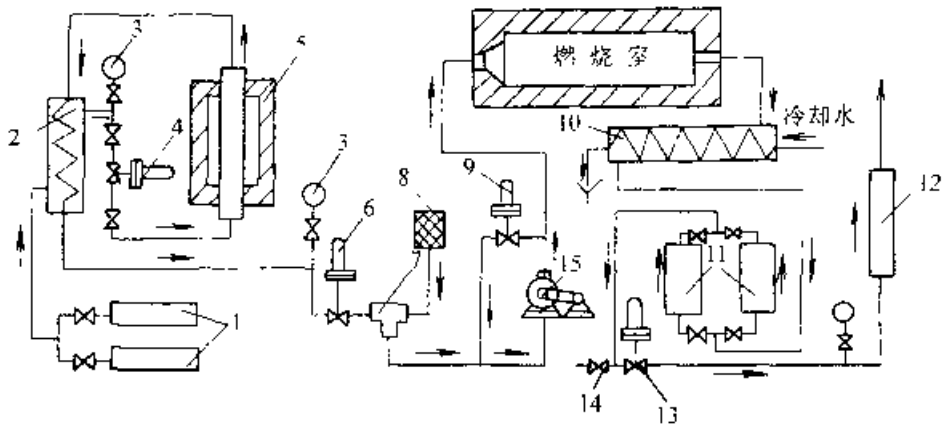


图 2-53 氨预先分解部分燃烧气氛的制备流程

- 1-液氨瓶 2-蒸发器 3-压力表 4-减压阀 5-分解炉 6-零压调节器
7-混合器 8-空气滤清器 9-循环调节器 10-冷却器 11-干燥器
12-流量计 13-稳压器 14-取样阀 15-鼓风机

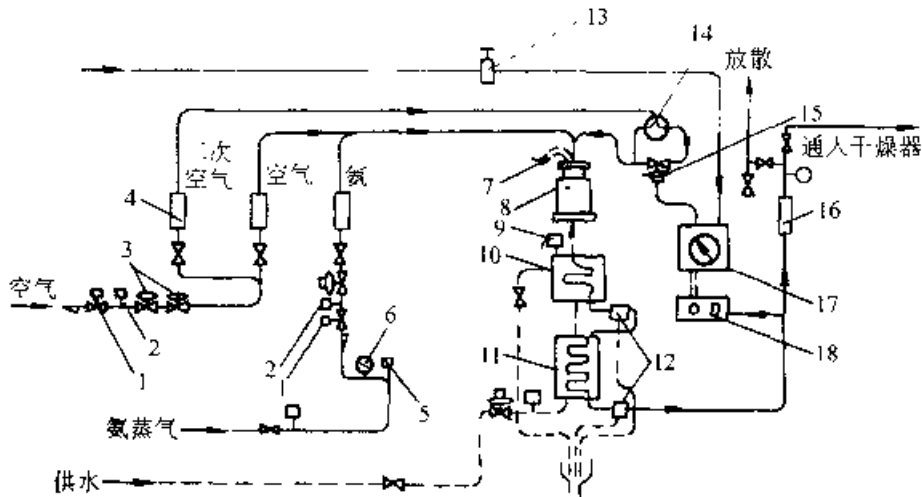


图 2-54 氨直接燃烧制备气氛的流程

- 1-电磁阀 2-压力开关 3-压力调节器 4-流量计 5-高压释放阀
6-压力表 7-点火器 8-燃烧炉 9-压力释放阀 10-热交换器
11-冷凝器 12-除水器 13-过滤器 14-旁通阀 15-自动控
制阀 16- H_2+N_2 流量计 17-记录控制仪 18-气体分析仪

图 2-53 所示为氨预先部分燃烧气氛的制备工艺流程。液氨蒸发后在分解炉中分解成 H_2 和 N_2 ，再与空气混合，在燃烧室中进行接近完全燃烧或部分燃烧，最后施行燃烧产物的冷却和干燥。由燃烧室出来的气体温度可达 $1200 \sim 1300^\circ C$ ，经冷却水套冷至 $500 \sim 600^\circ C$ ，再在管状冷却器中冷到 $20 \sim 25^\circ C$ 。与 $20^\circ C$ 露点相对应的水分含量为 0.7% （质量分数）。进一步干燥可使用硅胶、分子筛等吸收剂，使水分含量降至 0.01% （质量分数）以下，相应的露点为 $-40 \sim 50^\circ C$ 。

图 2-54 所示为制备氨直接燃烧气氛的工艺流程。氨与一定量的空气混合，在有催化剂的燃烧

炉中燃烧，燃烧温度约为 $820^\circ C$ 。

6. 氨基气氛 通常，含氮在 95% （体积以上）的制备气氛被称做氨基气氛。用甲烷、丙烷和丁烷以及轻柴油雾化燃烧净化，氨部分燃烧净化，空气液化分馏，沸石分子筛（MSC 法）或碳分子筛（MSZ 法）空气分离制氮法及空气薄膜分离法等都可以制备出氨基气氛。习惯上氨基气氛主要指空气液化分馏、分子筛空气分离和空气薄膜分离法制备的纯氮。

(1) 空气液化分馏制氮法，制备气氛的流程示于图 2-55。用无油润滑压缩机 2 通过滤清器 1 自大气吸入空气，制备氮气时增压到 $0.6MPa$ （表

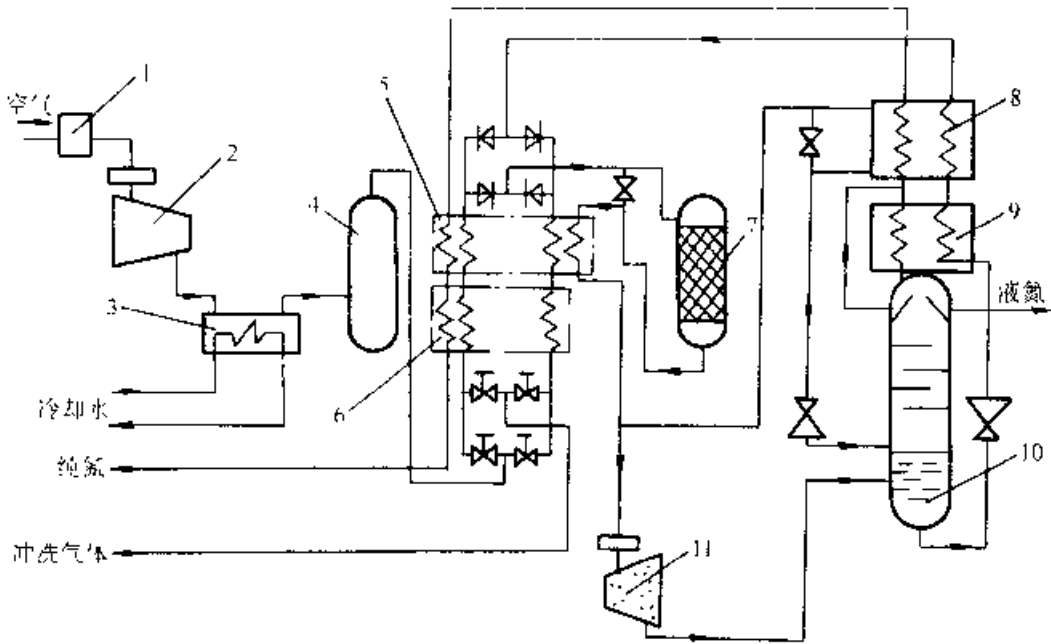


图 2-55 空气液化分馏制备氮流程图

1—空气滤清器 2—空气压缩机(无润滑油) 3—冷却器 4—稳压容器 5、6—交替使用的热交换器 7—气相吸收器 8—液化器 9—冷凝器 10—精馏塔 11—空气膨胀蜗轮机

lk), 制备液氮时增压到 1MPa(表压)。压缩后的空气经冷却通入稳压容器 4。用二个交替工作的热交换器 E_{2a} 、 E_{2b} , 用排出的冲洗气体对空气施行连续冷却。其中的二氧化碳和水气凝结在散热片式热交换器的通空气的管壁上, 随后升华进入冲洗气流, 随空气带入的乙烯和其他烃类气体杂质可在气相胶体吸收器中清除。

依靠部分空气在膨胀涡轮机 11 中的膨胀而致冷, 以补偿向大气的热泄漏和热交换器中的热损失。从涡轮机排出的空气从底部通入精馏塔 10。

部分空气流自热交换冷端, 流过单独的管道以保持热平衡。空气在液化器中靠反向流动的冲洗气体冷却, 在进入精馏塔 11 的底部之前形成氮气流。

富氧的液体自精馏塔 10 底部排出, 通过膨胀阀进入冷凝器 9。从精馏塔顶流出的部分氮气产品在此冷凝, 并回流到精馏塔。富氮液在冷凝器 9 中气化, 直接通入液化器 8。在此和通入精馏塔的纯净空气进行热交换而被加热。

从塔顶流出的氮气产品进入液化器, 在最终离开制备系统前再次通过可逆式热交换器的不可逆管路。最后液氮产品可从精馏塔取出。

使用液氮时, 运输和储存都比较便利。液氮通常由气体厂供应。在热处理车间厂房外设液氮储

罐。使用时, 液氮经蒸发器气化后由管道通到用气设备。图 2-56 所示为液氮的两种储存蒸发系统。

(2) 分子筛空气分离制氮法, 分子筛分离空气制氮有两种工业方法, 即沸石分子筛(MSZ)法和碳分子筛(MSC)法, 其主要差别是所用吸附剂和吸附原理不同。

沸石分子筛为高效能、高选择性晶体吸附剂。其分子通式为 $Me_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot m - H_2O$ 。其中 x/n 为能置换原子价的阳离子数, m 为结晶水的分子数。这种铝硅酸盐体内含大量结晶水。加热到一定温度后, 失去结晶水, 晶体内便形成大量空穴。其尺寸和形状大致相同, 相互间又有大小相当的孔道连接。按孔径大小, MSZ 可分为 3A 型、4A 型和 5A 型。制氮时多用 5A 型分子筛(孔径为 $5 \times 10^{-8} \text{cm}$ (5Å))。

MSC 亦为性能良好的晶体吸附剂, 是以无烟煤为原料, 粉碎后经 0.080mm(180 目)过筛的煤粉, 加入碱性低浆废液作粘结剂, 制成直径为 2~3mm 的小丸, 置于风口处阴凉干燥, 然后经加热氧化、通氮碳化、活化等干馏处理而成。

气体氧分子直径为 $2.8 \times 10^{-8} \text{cm}$ (2.8Å), 都可进入 5A 型分子筛孔道。但氮通过 5A 型分子筛孔穴, 即使被吸附, 也是暂时的, 而氧却能牢固地吸附在孔穴内壁, 选择性优先吸附的是氧。

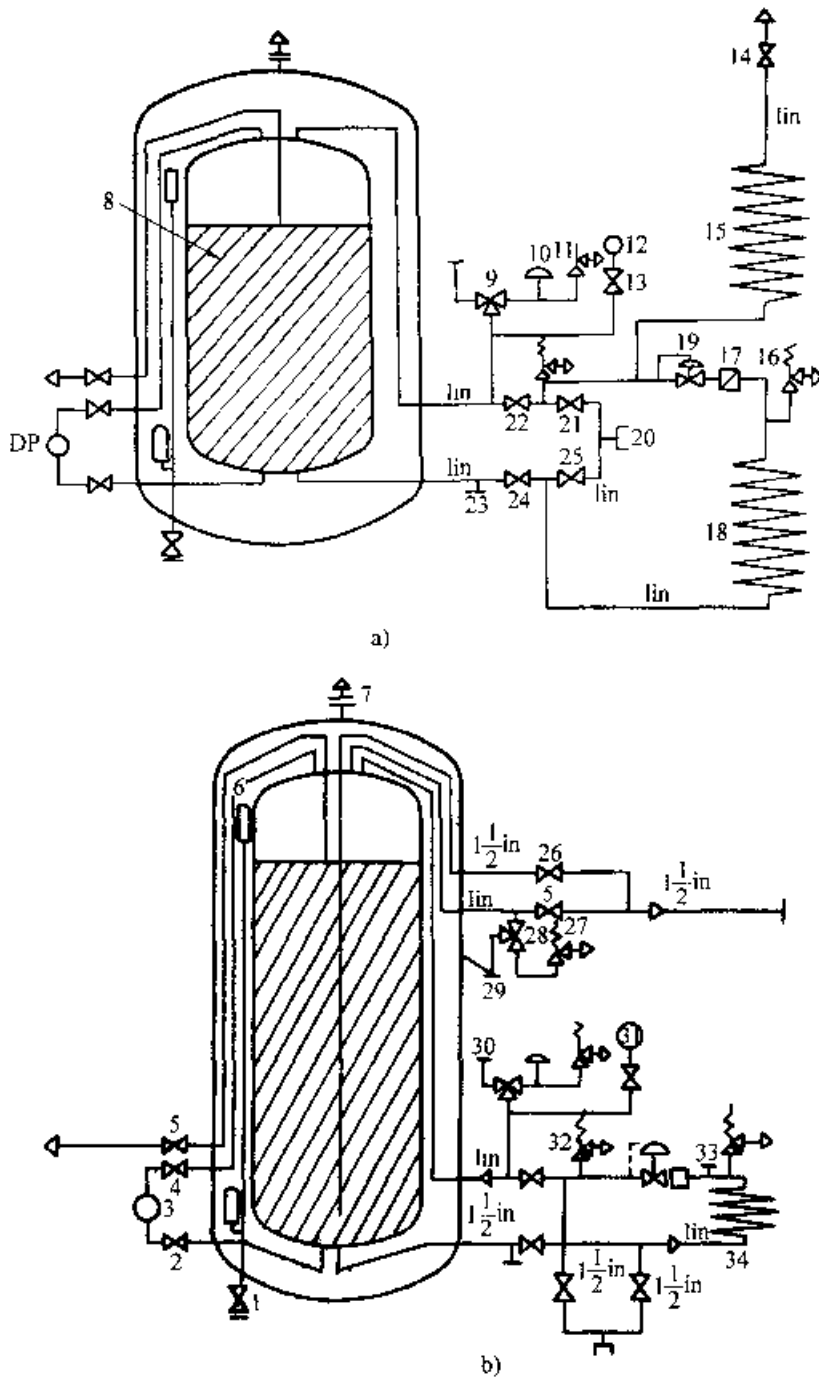


图 2-56 液氮容器容积小于 25m^3 的带过热器的蒸发系统 (a) 和 $40\sim 400\text{m}^3$ 容积的过热器分离的蒸发系统 (b)

- 1—内罐 2—外罐外气阀 3—真空阀 4—取样阀 5—节约断路阀 6—三通阀 7—液体排放隔离阀 8—液位显示器阀 9—容器断路阀 10—液位显示器阀 11—容器断路阀 12—顶部充液阀 13—底部充液阀 14—液位显示器 15—压力表隔离阀 16—真空过滤器 17—容器安全阀 18—防爆膜 19—三通阀 20—内罐安全阀 21—管道安全阀 22—管道安全阀 23—防爆膜 24—突发事件阀 25—补充接头 26—有封盖的放散接头 27—压力控制阀 28—升压蒸发器 29—扼流板 30—过滤器 31—压力表 32—排液口 33—截止阀或调节阀 34—过热蒸发器

碳分子筛的吸附原理是利用氧和氮的扩散速度差,氧分子直径比氮分子小,其扩散速度比氮分子快,因而较快地被碳分子筛吸附,达到富集氮的

目的。

表 2-25 中所列为 MSZ 和 MSC 的物理性能。

表 2-25 MSZ 和 MSC 的物理性能

分子筛类型	真密度 (g/mL)	颗粒密度 (g/mL)	填充密度 (g/mL)	孔隙率	细孔容积 (mL/g)	表面积 (m ² ·g)	平均孔径, nm
MSZ-5A	2.0~2.5	0.92~1.30	0.06~0.75	0.30~0.40	0.40~0.60	400~750	-
MSC	1.9~2.1	0.90~1.10	0.55~0.65	0.35~0.42	0.50~0.60	450~550	0.5

和沸石分子筛相比,碳分子筛具有一定的优越性。碳分子筛优先吸附氧,真空再生时使氧解吸所消耗的能量比使氮解吸(沸石分子筛)所需的能量小。其次,碳分子筛制氮的工艺流程简单,设备投资少。MSZ-5A 型分子筛为亲水性的极性吸附剂,对水和油等极性分子具有较大的亲合力,故需要庞大的脱水除油预处理系统。而碳分子筛是疏水性的非极性吸附剂,对水和油等极性分子没有特别的亲和力,不需要进行严格的预处理,可以在简化工艺流程,节约设备投资。表 2-26 所列为 MSC 和 MSZ-5A 型分子筛的一般特性比较。

表 2-26 MSC 和 MSZ-5A 分子筛特性比较

特性	MSC	MSZ-5A
耐碱性	大	小
耐酸性	大	小
耐燃烧性	小	大
粒子的机械强度	大	小
粒子的耐磨耗性	大	小
耐热性	大	小
催化活性	小	大
吸附分子的稳定性	大	小
吸附剂的老化	小	大
吸附脱附速度	大	小

图 2-57 所示为 MSZ-5A 型分子筛吸附、分离空气制取富氮的流程。MSC 分子筛变压吸附空气分离制氮工艺流程列于图 2-58。

图 2-59 所示为 MSC 制氮系统氧、氮等温吸附的平衡曲线。图 2-60 所示为 MSC 对 O₂ 和 N₂ 的吸附速率。

在图 2-58 所示的用 MSC 制氮的系统中,两个吸附塔分别在吸附解吸状态下轮流切换工作。其具体工作步骤如表 2-27 所示。

MSC 制氮系统的氮浓度和产气量有一定关系,提高产气量,氮的浓度要下降(见图 2-61)。氮浓度(体积分数)由 99.6% 提高至 99.9%,产气量会从 50m³/h 降至 35m³/h。因此,用分子筛吸附空气分离制氮的氮浓度不可要求过高。一般以 98%~99%(体积分数)为宜。

在常温下,改变制氮系统的压力,使吸附过程在 400~800kPa 的压力下进行。解析再生时,用真空泵抽到 5300~10000Pa 的真空。充压、吸附与回流的时间要根据具体情况合理分配,以获得最大的产气量和合格的气体纯度。

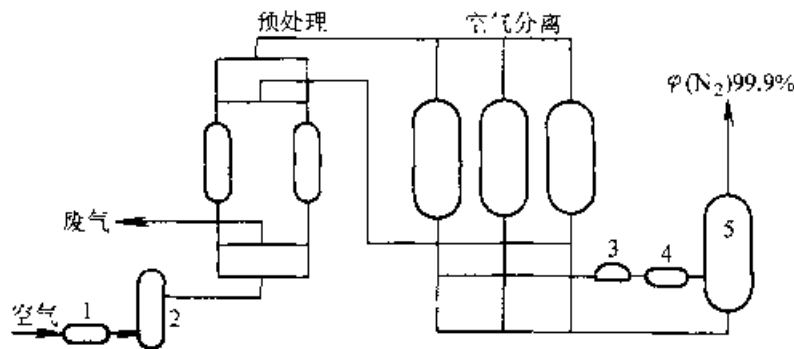


图 2-57 用 MSZ-5A 分子筛制备氮气的流程

1—空气压缩机 2—稳压容器 3—真空泵 4—氮压缩机 5—储气罐

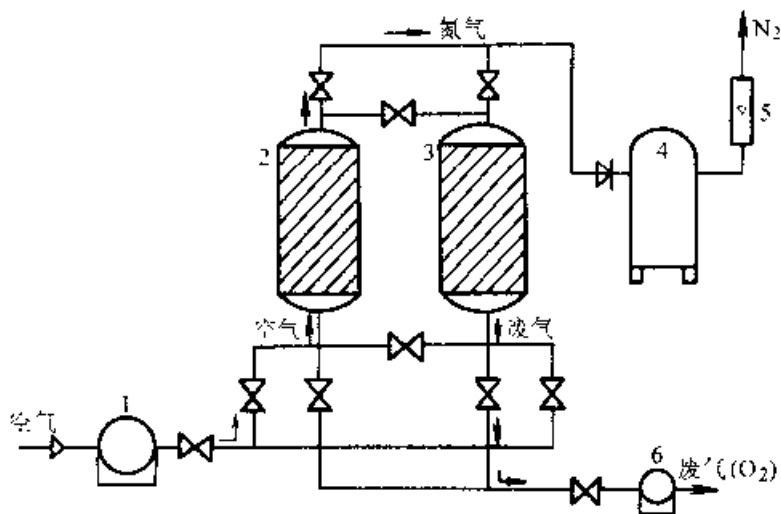


图 2-58 用 MSC 分子筛制备氮气的流程

- 1 空气压缩机 2,3—吸附塔(内盛分子筛) 4—储气罐
5—流量计 6 真空泵

表 2-27 MSC 制氮系统工作步骤

2 塔	压力吸附(产气过程)			真空解析(再生过程)		
	充压	吸附产气	回流	抽空	抽空	抽空
3 塔	真空解析(再生过程)			压力吸附(产气过程)		
	抽空	抽空	抽空	充压	吸附产气	回流

表 2-28 所列为几种制氮方法价格的比较。

用 MSZ—5A 和 MSC 制氮系统制备纯氮(99.99%~99.999%(体积分数))时,需施行补充净化。为此需往制备 N₂ 中补充 H₂,并用钯分子筛作催化剂,产生的水分用硅胶或 5A 分子筛除去。如此可获得 99.999%(体积分数)、露点低于 -50°C 的高纯氮。图 2-62 所示为这种净化装置的流程。

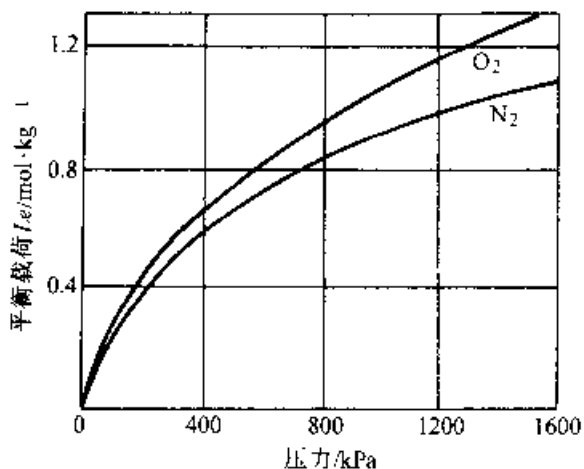


图 2-59 MSC 制氮系统氧、氮等温吸附的平衡曲线

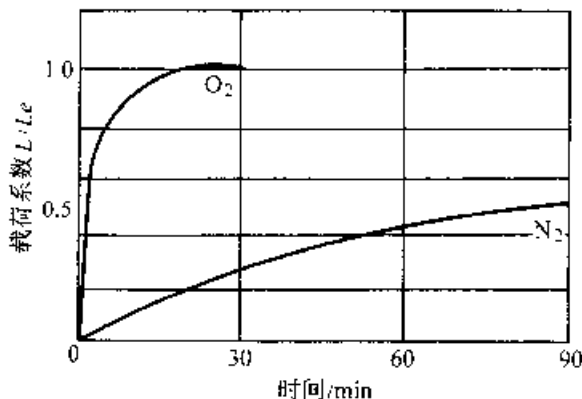


图 2-60 MSC 对 O₂N₂ 的吸附速率

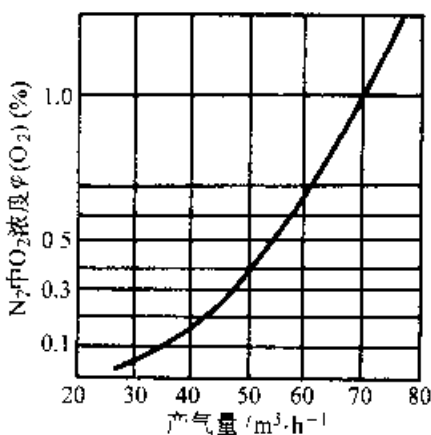


图 2-61 MSC 空分制氮浓度与产气量的关系

(3) 薄膜空气分离制氮法,美国道化学公司(Dow Chemical Co.)开发的薄膜空气分离制氮装置的商品名称为 GENERON。其原理是利用一种

比头发丝还细的聚烯烃空心纤维吸收氧及水分，当空气通过这种空心纤维时，由于氧和水气的高渗透性，进入微孔空心纤维管内，而渗透性较差的氮分子不能透过薄膜(见图 2-63) 图 2-64 所示为微孔薄膜空气分离系统分离模块的剖面。每个模块分离氮气的能力为 $8.5\text{m}^3/\text{h}$ 。因此设备的规格以 $8.5\text{m}^3/\text{h}$ 递增，直至 $425\text{m}^3/\text{h}$ 。图 2-65 所示为这种设备的流程。

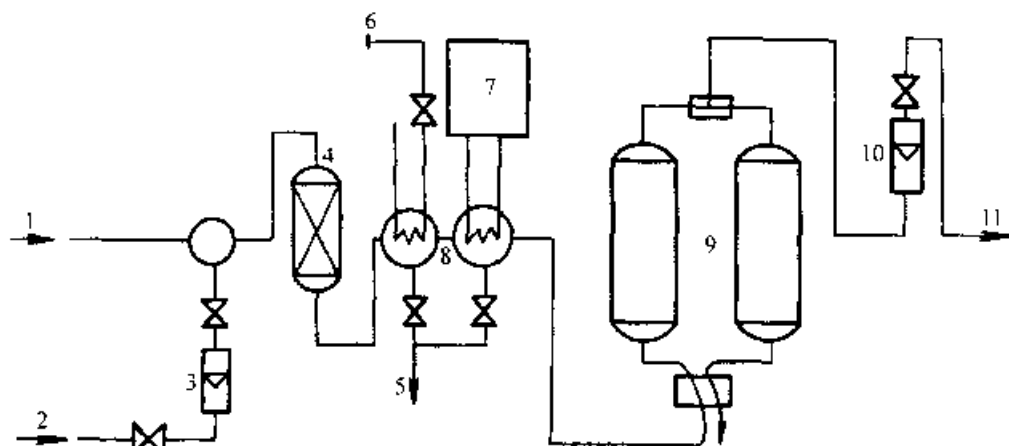


图 2-62 MSC 或 MSZ 制备氮的补充净化系统

1—MSC 或 MSZ 制备氮 2—氢气 3—流量计 4—钎分子筛催化塔 5、6—冷却水
7—气体冷却器 8—冷却器 9—氮气干燥塔 10—流量计 11—高纯氮

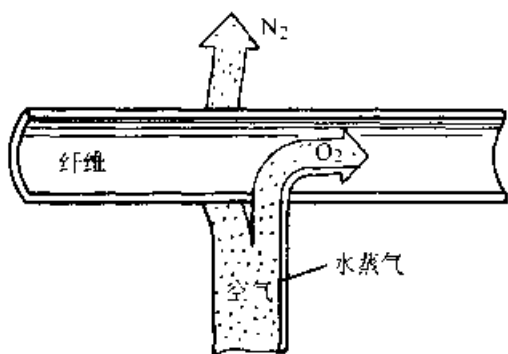


图 2-63 微孔空心纤维薄膜分离空气的原理

空气被压缩到 $6.38 \times 10^5 \text{Pa}$ 的压力后通入分离模块组，在 $15 \sim 25^\circ\text{C}$ 的温度下，从模块组的一端产出浓度(体积分数)为 $95\% \sim 99\%$ 的氮气。氮气产品的浓度随进入空气的压力和产气量而变化(见图 2-66)。若进入空气的压力不变，氮气产品的浓度要求越高，产气量就减少。若产气量不变，则空气压力越高，氮气浓度就越大。

在空气压力和氮气浓度不变的条件下，输入

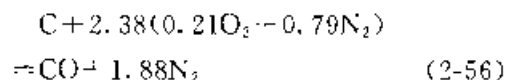
表 2-28 几种制氮方法的氮气价格比较

制氮方法	价格比		
	$\varphi(\text{N}_2)(\%)$		
	98	99.9	99.999
MSC 制 N_2	0.7~1.5		2.5(需补充净化)
深冷管道 N_2		1	4.0(市售价格)
深冷瓶装 N_2		8.6	119.3(市售价格)
液 N_2 气化		17.5	125.0(市售价格)

的空气温度升高，则其流量必须增大(见图 2-67)。由于空气随温度升高而膨胀，为了保持一定的产气量，就需要提高空气的供应量。输入空气的温度过高也会缩短纤维膜寿命。因此允许的空气质量范围规定为 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ ，最好能控制在 $15 \sim 25^\circ\text{C}$ 范围内。当空气温度过高时，应采用冷却器。冷却器消耗的能量比采用大容量压缩机小，且可延长纤维膜寿命。

7. 用木炭制备的气氛 木炭制备气氛早期曾得到广泛应用。由于设备简单、碳势可在较广的范围内控制、曾用于高碳、低碳钢的光亮退火，铜、镍和铜镍合金的退火以及工具钢淬火加热等。但由于木炭价格高，目前这种气体只在可锻铸铁退火和小型工具热处理中有应用。

图 2-68 为木炭气氛制备装置的示意图。将空气通过炽热的木炭(一般 1000°C 以上，如添加少量 BaCO_3 可降至 900°C)，发生下列反应



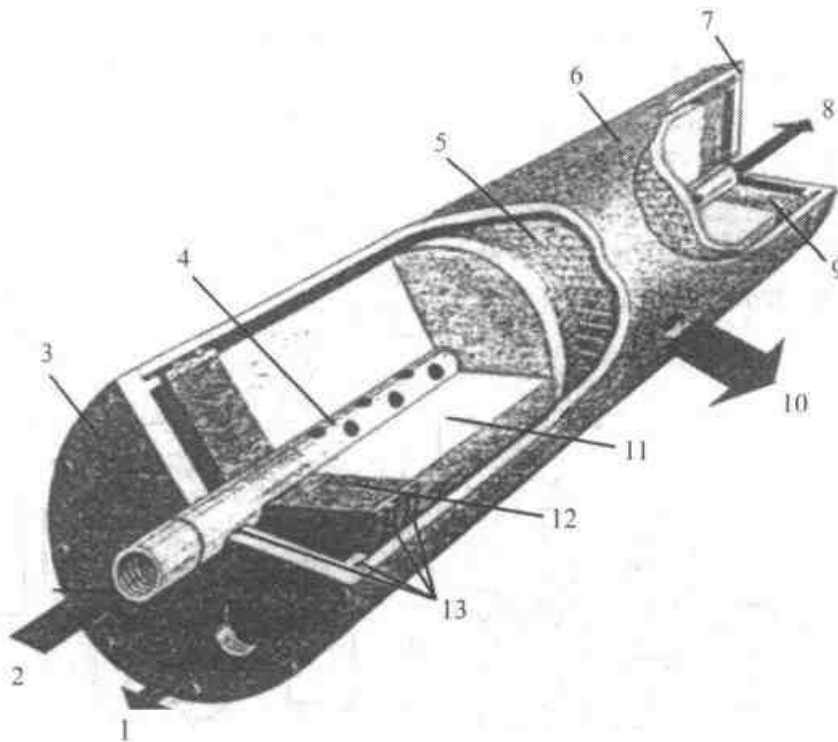


图 2-64 微孔薄膜空气分离元件剖面结构

1—富氧空气 2—空气输入 3—端板 4—中心分配管 5—塑料网 6—耐压外壳 7—端板 8—富氧空气 9—环氧树脂管片 10—富氧产品 11—空心纤维 12—环氧树脂管片 13—O形密封圈

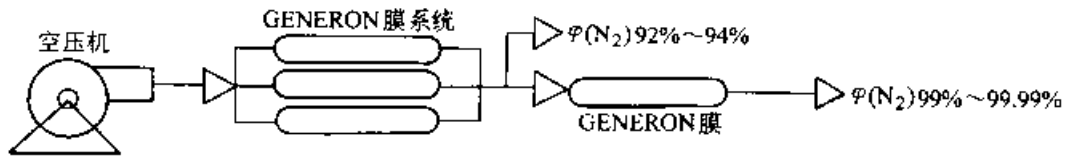


图 2-65 薄膜空气分离氮气发生器流程

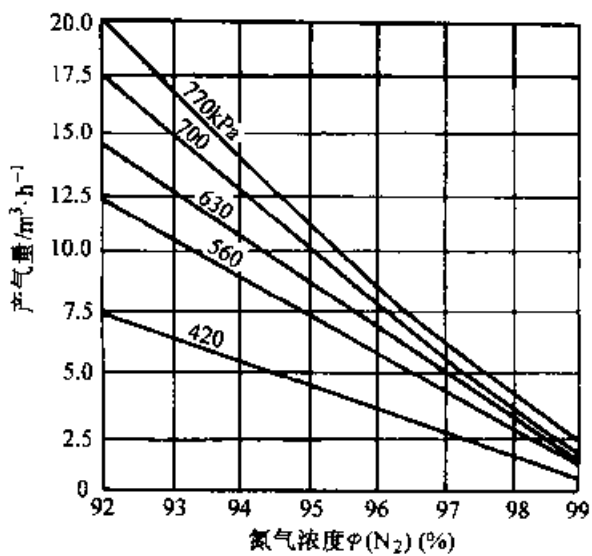


图 2-66 氮气浓度与产气量、气体压力的关系

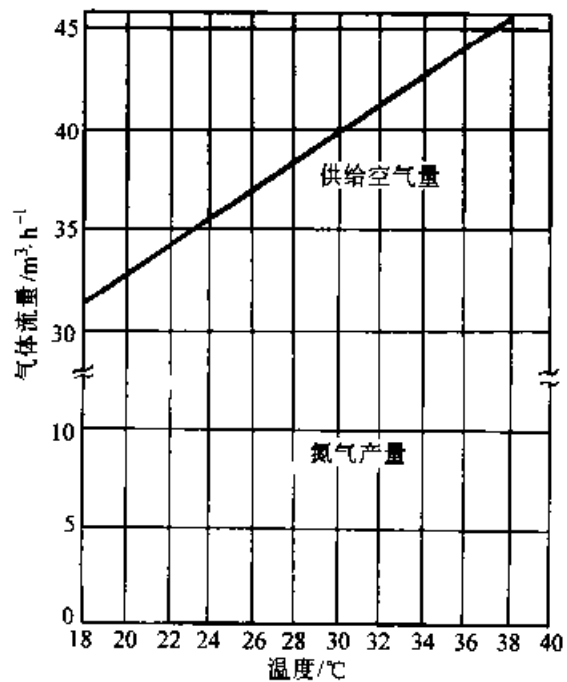


图 2-67 单个模块氮气产量和输入空气温度的关系(空气压力 630kPa, 氮气浓度 $\varphi(N_2) = 95\%$)

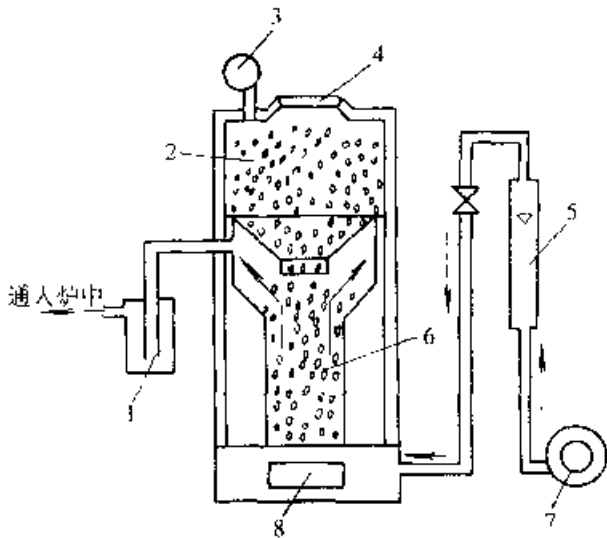


图 2-68 木炭气氛制备原理

- 1—除尘器 2—木炭 3—放散气体燃烧器
4—加炭口 5—流量计 6—燃烧室
7—鼓风机 8—除炭口

空气中含有少量 CO_2 和水蒸气，二者在通过炽热木炭时也被转化为 CO 和 H_2 。这种气体的大致组成为（体积分数）： CO 30%~32%， CO_2 1%~2%， H_2 1.5%~7%， CH_4 0~0.5%，其余为 N_2 ，气体露点 23~29℃。

在木炭气氛中加入大约 0.5%（体积分数）的天然气可用于高碳钢的淬火、正火和退火。但在高铬钢表面会形成一层浅绿色的氧化膜（其原因见本章）。

8. 用工业氮制备的气氛

工业氮是制氧的副产品，一般含有 <5%（体积分数）的氧和较多的水分，不能直接用做保护气氛，必须施行除氧和脱水处理。

工业氮通常由制氧厂瓶装供应，有制氧站的机械、冶金厂可直接由管道供应，使用工业氮极为方便和便宜。

最简单的除氧方法是用加热到 700~750℃ 的铜屑或加热到 900~1000℃ 的锰铁、钛铁和硅铁作除氧剂。工业氮气通过这些炽热的金属时，其中的氧可形成这些金属的氧化物。

这种方法只适于在小规模生产和实验室中使用。

在工业氮中添加少量氢，在催化剂（如钨分子筛）的作用下，使 O_2 和 H_2 结合成水，然后再用干燥法将其除去。用这种方法可使工业氮中的氧降至 100×10^{-6} 以下。

经过净化的氮气无毒，不燃烧，可做钢材低温加热时的保护气体。但是即使经过深度净化，达到很高的纯度，由于气体本身无还原作用，通入工作炉膛中后，会重新被炉衬材料吸附的氧和水气污染，不能得到理想的保护效果。用带有还原成分的氮气可避免这种缺陷。

将制氧时分馏出来的、含有 0.04%~2% O_2 （体积分数）的工业氮通过加热到 650~800℃ 的木炭，用 KOH 和 P_2O_5 吸收掉气体中由此而产生的 CO_2 和 H_2O ，即可制成还原性的、以氮为基的气体。当木炭温度高于 800℃ 时，产生的气体可直接使用，无须除 CO_2 和 H_2O 。用木炭除去工业氮中的氧的装置示于图 2-69。

将含有 $\varphi(\text{O}_2)$ 2% 的工业氮气送进充满木炭的炉罐中。炉温保持在 $\approx 1000^\circ\text{C}$ ，用煤气来加热木炭。制成的气体成分 $\varphi(\text{N}_2)$ 为 95%~96%， $\varphi(\text{CO})$ 为 3%~4%， $\varphi(\text{H}_2)$ 和 $\varphi(\text{CO}_2)$ 总量约 1%。

自反应罐出来的 N_2 ，通过除尘器后进入热交换器。在此处将其热量供给新鲜的工业氮。制备好的气

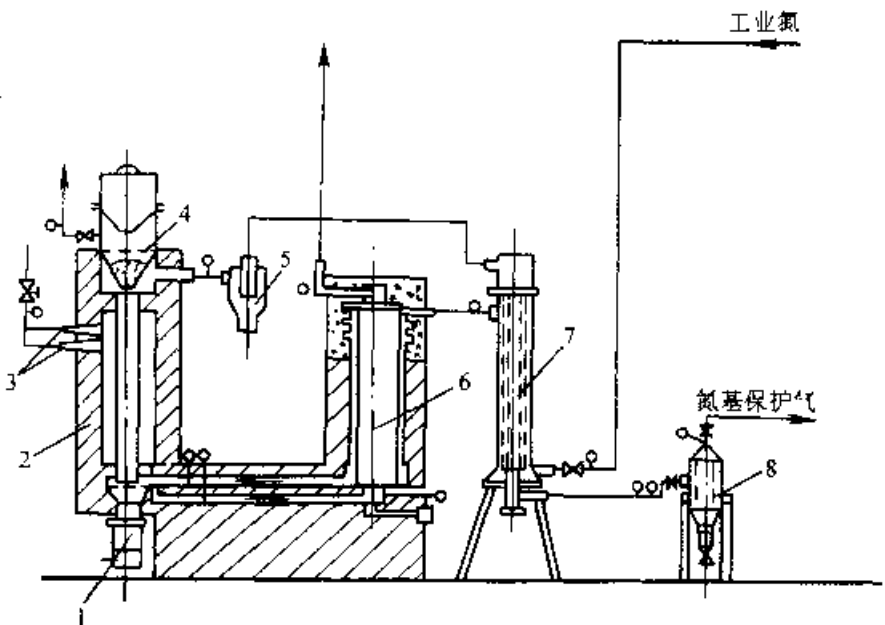


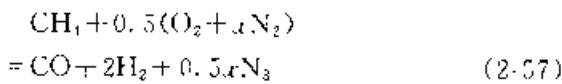
图 2-69 用木炭除去工业氮中氧的装置

- 1—集尘器 2—外热式木炭反应炉 3—燃烧器 4—加炭口 5—除尘器
6—补充预热器 7—热交换器 8—补充除尘器

体经过滤器通入工业加热炉中。煤气烧嘴的燃烧产物将其热量供给补充预热器，以加热新进入的氮气，随即排入大气中。预热处燃烧产物的温度靠新鲜氮气的送给量调节。部分制成的气体(约10%)返回木炭填充室，以烘干加入炉罐的木炭。由于工业氮中的氧含量低，所以木炭的消耗量很小。

也可采取将工业氮和少量气体燃料混合后在反应炉中进行吸热反应的方法来制备以氮为基的吸热式气氛，其制备原理见图2-70。

工业氮中氧含量为 $\varphi(\text{N}_2)$ 2%~3%。将一定量的天然气和工业氮混合，在反应罐中用镍催化剂于950°C进行的化学反应为



用所制备的气体对10、20、30、40、T8、T10、T12、30CrMnSi和GCr15钢进行了保护加热试验，其结果列于表2-29。由此表可看出，这种气体在850~900°C范围内，除T12钢外，对其他试验钢种都可能增碳作用。因此，这种气体除了可以用做加热保护气体之外，尚可用做渗碳时的稀释气体。

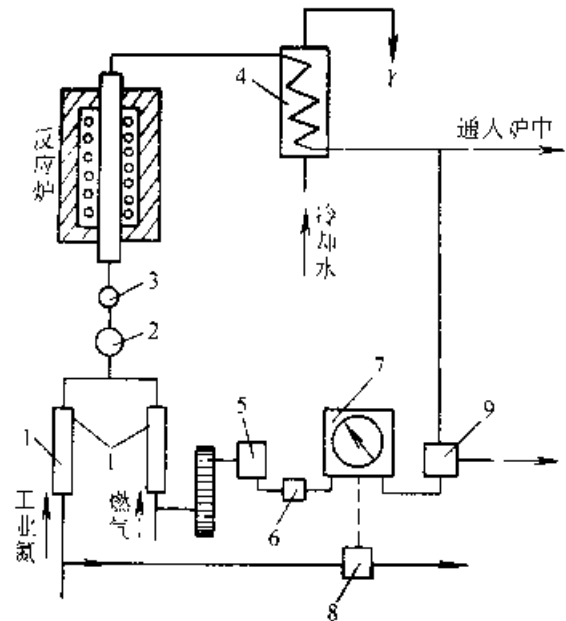


图2-70 用工业氮添加少量燃料制备吸热式气氛的流程

- 1—流量计 2—鼓风机 3—逆止阀 4—冷却器
5—执行机构 6—信号器 7—控制仪
8—氧分析仪 9—分析室

表2-29 用工业氮制备的吸热式气氛和各种钢的作用

工业氮中的含氧量 $\varphi(\text{O}_2)$ (%)	炉温 °C	露点 °C	气体成分					被处理钢种									
			CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	10	20	30	40	T8	T10	T12	30CrMnSi	GCr15
4.4	800±10	-6			6.8	13.7	-	79.5	+	0	0	0			-	0	0
4.4	850±10	-6			6.8	13.7		79.5	0	0	0	0		-	-	0	
4.4	900±10	-6			6.8	13.7		79.5	0	0	0			-	-	0	-
4.4	800±10	-12	-	-	7.0	14.2	-	78.8	-	+	-	+	0	0	0	+	0
4.4	850±10	-12	-	-	7.0	14.2		78.8	+	-	+	0	0	0	-	0	0
4.4	900±10	-12			7.0	14.2		78.8	+	0	0	0			-	0	
4.4	800±10	-18	-	-	7.2	14.5	-	78.3	+	+	-	+	+	+	0	-	+
4.4	850±10	-18	-	-	7.2	14.5	-	78.3	+	+	+	+	+	-	0	0	+
4.4	900±10	-18	-	-	7.2	14.5	-	78.3	+	-	+	+	+	0	0	-	+

注：-表示试样脱碳，+表示试样增碳；0表示试样表面组织与心部组织无区别(试样表面重量变化 $\leq 0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$)。

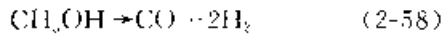
9. 用有机液体制备的气氛 制备此类气体的原理是热裂解。将有机液体直接滴入热处理中，在高温下裂解成一定成分的气体，以进行保护加热、渗碳、碳氮共渗处理。也可以将液体滴入专门

的裂解炉中，在催化剂作用下发生完全裂解，然后再把制备好的气体通入热处理中。

用直接滴入法，避免了气氛发生器、简化了设备。由于碳势控制技术的发展和，使得这种方法有可

能在较广的范围内使用。

(1) 甲醇裂解气, 甲醇通常在 800°C 以上可发生下列裂解反应

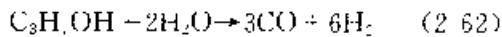
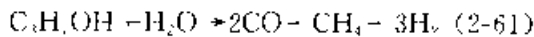
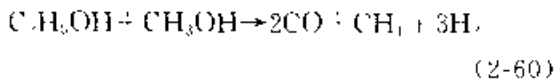
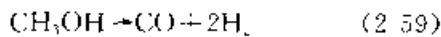


裂解气的组成为 $1/3\text{CO}$ 和 $2/3\text{H}_2$, 并有少量 CO_2 、 H_2O 和 CH_4 。实际上甲烷在 $870 \sim 1030^{\circ}\text{C}$ 裂解时产生的气体成分为: $\varphi(\text{H}_2) 58\%$, $\varphi(\text{CO}) 31\%$, $\varphi(\text{CO}_2) 6.5\%$, $\varphi(\text{CH}_4) 3.0\%$, 水蒸气微量。

这种气体可用于一般钢件的光亮热处理。但由于碳势低, 会引起高碳钢的脱碳, 一般作为渗碳时的稀释气体。

(2) 以甲醇裂解气作为稀释气体的渗碳气氛

(3) 用有机液体催化裂解法制备的气氛, 将有机液体或有机液体混合物滴入或蒸发后通入装有催化剂的裂解炉中, 将发生以下裂解反应



可使用的催化剂为: 10% $\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, 10% $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, 氧化铝块及 $\text{Cr}18\text{Ni}37$ 合金的氧化皮。

根据原料、催化剂和分解温度的不同, 可得到的气体成分(体积分数)为: CO_2 $6.4\% \sim 0.1\%$, CO $19.8\% \sim 32.1\%$, C_mH_m $11.1\% \sim 0.4\%$, H_2 $67.3\% \sim 61.1\%$ 。随着反应温度的提高, CO_2 和 C_mH_m 减少, CO 增加, 而 H_2 含量不变。

采用铜基催化剂和特殊的多列管式反应器可使甲醇在 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 得到完全裂解。裂解后的气体成分(体积分数)为: $\text{H}_2 \approx 66\%$, $\text{CO} \approx 30\%$, $\text{CH}_2 \approx 1\%$, $\text{CH}_4 \approx 0.1\%$, 有微量甲醇蒸气。这种气体通入 850°C 的加热炉后的成分(体积分数)为: H_2 67% , CO 32% , CO_2 0.2% , CH_4 0.5% , 露点 $\sim 6^{\circ}\text{C}$ 。这种气氛在 $800 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 有 $1.0\% \sim 1.2\%$ (质量分数)的碳势, 添加不同量的水分可实现在较广范围内的碳势调节(见图2-71)。

10. 其他保护气体

(1) 氢: 工业氢的纯度(体积分数)一般为 $98\% \sim 99.9\%$, 主要杂质是水分和氧, 而其他成分如 CH_4 、 N_2 、 CO 、 CO_2 等含量极微。制备氢的方法

有水电解、碳氢化合物的催化裂解、氨分解、甲烷加水转化等。用氢作保护气氛的缺点除易燃易爆外, 氢在高温下可溶于大多数金属或与其化合, 使力学性能发生变化, 尤其是高碳、高强度合金钢吸收氢后易变脆, 在应力低于强度极限时会发生延迟断裂。氢可使金属表面的氧化物在高温下转变为水气, 使其在相应温度和一定压力下造成晶间断裂。干燥的氢在高温下也会使钢脱碳。因此, 氢在热处理中多用在低碳钢、不锈钢、硅钢和其他非铁合金的退火, 在粉末冶金中多有应用。

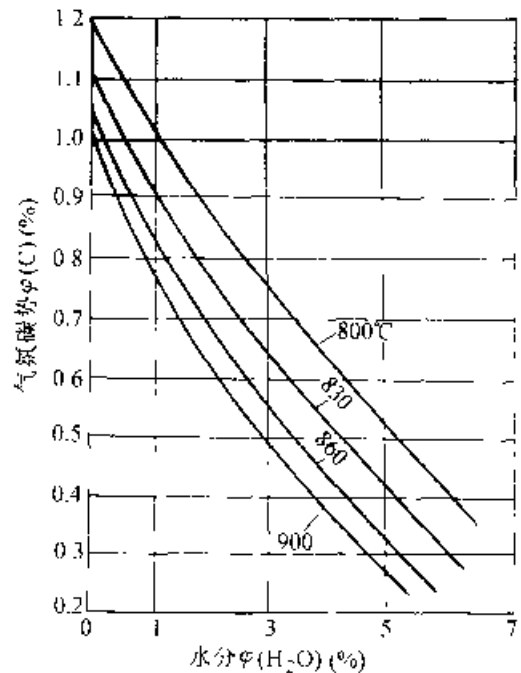


图2-71 甲醇裂解气碳势与添加水量的关系

氢一般为瓶装供应, 装瓶压力约为 1400kPa 。使用时需经脱氧和除水, 使含氧量降至 100×10^{-6} 下, 露点达到 $-10 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 氩: 氩是一种惰性气体, 在空气中的含量仅为 0.933% (体积分数)。制备的方法是液态空气分馏而出, 价格昂贵。普通市售瓶装氩纯度很高, 其典型成分(体积分数)为 Ar 99.9% , N_2 0.098% , H_2 0.001% , O_2 0.001% 。

由于价格贵, 氩在热处理中很少使用, 主要用于易和一些气体发生反应, 或吸收气体的不锈钢及某些金属的加热保护, 例如 $17-7$ 高强度不锈钢和钛合金的热处理。

(3) 氮: 氮也是一种惰性气体, 在空气中的含量仅为 0.0005% (体积分数)。它是一种极难液

化的气体,其沸点为 267.6°C 。利用这一特性,可用天然气液化的方法提取氮(某些矿区天然气中的氮(体积分数)可达 $7\% \sim 8\%$)。氮在 1400kPa 压力下瓶装供应,可用于钛、钛合金和特种不锈钢的热处理,亦可用于焊接保护。

2.3.3 炉气控制原理

根据气体与金属表面在高温下的氧化、还原、增碳、脱碳反应规律,可以进行炉气组分的合理调节,达到金属无氧化加热和钢一定程度的表面增碳的目的。要使金属制品在加热时不氧化,只要炉气调节到具有还原作用就行了。这些条件是容易满足的。而要使钢不脱碳、或表面增碳到一定的浓度,就要对炉气成分进行更严格的控制,也就是要控制炉气的碳势。

1. 钢在放热式气氛中无氧化加热的条件

钢在 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 等二元气氛中加热时,调节二种组分的比例,使其在加热温度下保持还原性。即可实现无氧化加热。在多元气体(如放热式气氛的 $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系)中加热情况比较复杂,必须考虑 $\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}$ 和 $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2$ 两个反应的综合影响。图 2-72 所示为这两个反应的理论平衡曲线。

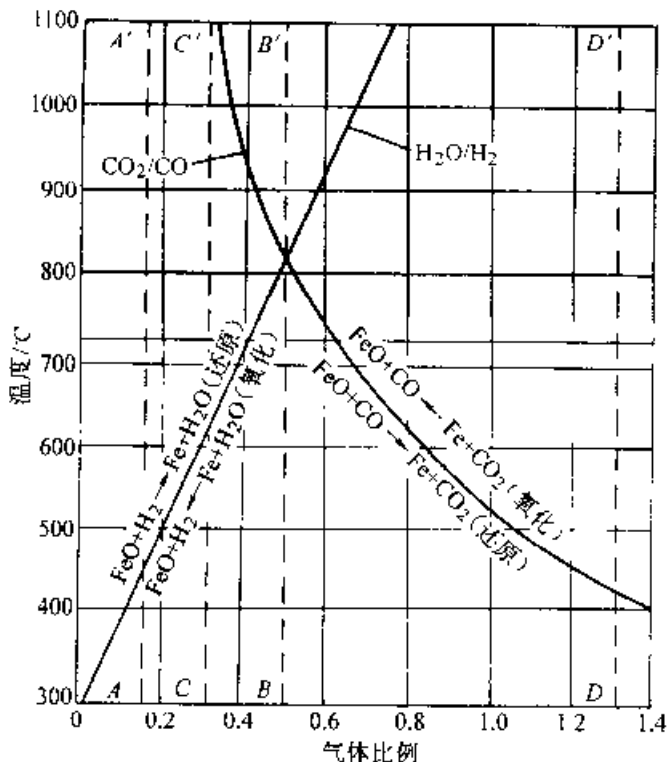


图 2-72 $\text{Fe}-\text{FeO}-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}-\text{FeO}-\text{CO}-\text{CO}_2$ 体系的理论平衡曲线

可以借助于图的平衡曲线来说明钢在放热式气氛中无氧化加热的条件。例如,铁在露点为 20°C , 即 $\varphi(\text{H}_2\text{O}) 2.5\%$ 、 $\varphi(\text{H}_2) 14\%$ 的气氛中于 1100°C 加热,水分与氢的比值 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 0.18$ 。此数值相当于图 2-72 中的 $A-A'$ 线。这时气氛是还原性的,不会发生表面氧化,某些氧化物甚至可能被还原。钢铁沿着 $A-A'$ 线冷却时,和平衡曲线相交于 460°C 。在此温度下,工件处于氧化区。因此,在慢速冷却时,钢铁会发生氧化。如果工件很薄,冷却较快,仅会发生轻微氧化。除 $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 的影响外,尚需考虑 CO_2-CO 的作用。图 2-72 的 CO_2-CO 平衡曲线左侧的 CO_2/CO 比值,可使氧化物转变为铁。亦即曲线的左侧是还原的,右侧是氧化的。

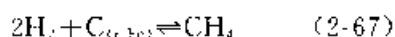
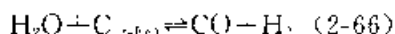
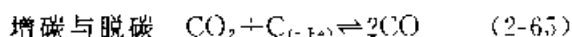
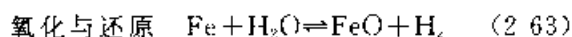
当 CO_2/CO 比值较小,例如气体中含有 $\varphi(\text{CO}_2) 5\%$ 和 $\varphi(\text{CO}) 10\%$, 即 $\text{CO}_2/\text{CO} = 0.5$ 时,在 1100°C 的 $B-B'$ 线上有轻微氧化,但是在 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 比值也较小的条件下,还原趋向强烈,超过了 CO_2/CO 的氧化作用,因此气体表现为明显的还原。在冷却过程中,工件通过 CO_2-CO 曲线的温度约 830°C 。在此温度以下是还原性的。在 460°C 还原占优势,在此温度以下有比较强烈的还原倾向。因此,在冷却过程中,还原效应超过了 H_2O 的轻微氧化,出炉的工件应该是光亮的。

当制备放热式气氛的空气/燃料的比值较大时,气体属于明显的氧化性,不宜做钢铁热处理的保护气体。例如,空气/天然气比值为 $8/1$ 时,气氛露点为 20°C 。此时 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 0.5 (2.5/7)$; $\text{CO}_2/\text{CO} = 1.33 (8/6)$, 相当于 $D-D'$ 线。在 1100°C , CO_2-CO 的氧化占优势,超过了 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 的轻微还原。同时,氧化反应一直延续到 440°C , 还要加上在 650°C 以下 ($C-C'$ 线) 的 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 的氧化作用。因此,除非将 CO_2 和 H_2O 完全除去,否则空气/天然气 $= 8/1$ 的比值是不能实现钢的光亮热处理的。

2. 炉气的碳势控制原理 在应用可控气氛的热处理炉内进行钢的热处理时,要达到无脱碳、正火、退火、渗碳、碳氮共渗等预期目的,都需要精确控制炉气的碳势。控制炉气碳势实际上就是在工艺要求温度下把炉气成分调整到与某种钢的碳含量相平衡,或者工件表面碳含量达到工艺要求。

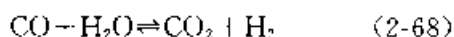
吸热式气氛中的主要成分为 CO 、 H_2 、 N_2 。此

外,由于反应不十分完全,还会有少量的 CH_4 、 CO_2 、 H_2O 。其中 CO 、 H_2 、 CH_4 属于还原性气体,而 CO_2 、 H_2O 为氧化性气体, H_2 、 CO_2 、 H_2O 会引起钢的脱碳, N_2 可视为中性气体。这些气体和钢铁有如下反应



这些反应是可逆的,它们究竟向哪个方向发展,取决于氧化性气体与还原气体、增碳性气体与脱碳性气体组分间的数量关系,亦即取决于两种性质不同的气体的比值 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、 CO/CO_2 、 CH_4/H_2 、 $(\text{CO}) \times (\text{H}_2)/\text{H}_2\text{O}$ 。所谓碳势控制,也就是控制这些炉气组分间的相对量。在吸热式气氛中,由于燃料气体和空气的比例实际上只在一个很小的范围内变化,所以 H_2 、 CO 的量可认为基本不变,要控制炉气的碳势只须改变其中的微量组分 CO_2 、 H_2O 和 CH_4 的含量。

此外,炉气中的 CO_2 和 H_2O 又有一定的制约关系。这可由水煤气反应来表示



其反应平衡常数为

$$K_w = \frac{p_{\text{CO}} \times p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \times p_{\text{H}_2}} = \frac{\varphi(\text{CO}) \times \varphi(\text{H}_2\text{O})}{\varphi(\text{CO}_2) \times \varphi(\text{H}_2)} \quad (2-69)$$

所以,

$$\varphi(\text{CO}_2) = \frac{\varphi(\text{CO})}{K_w \times \varphi(\text{H}_2)} \times \varphi(\text{H}_2\text{O}) \quad (2-70)$$

平衡常数 K_w 只与绝对温度的倒数成指数关系,即

$$\log K_w = \frac{3175}{T} - 1.627 \quad (2-71)$$

不同温度下的 K_w 值可自表 2-30 中查出。

表 2-30 水煤气反应的平衡常数

温度/°C	800	850	900	950	1000
K_w	0.952	1.122	1.307	1.497	1.698
温度/°C	1050	1100	1150	1200	
K_w	1.898	2.110	2.326	2.532	

在丙烷或丁烷制备的吸热式气氛中, $\varphi(\text{CO})$ 大约为 21%, $\varphi(\text{H}_2)$ 为 32%。设加热炉的温度为 950°C,查表得 $K_w = 1.497$ 。根据式 2-70 可得出如下关系

$$\varphi(\text{CO}_2) = \frac{24}{1.497 \times 32} \times \varphi(\text{H}_2\text{O}) = 0.501 \varphi(\text{H}_2\text{O}) \quad (2-72)$$

或者 $\varphi(\text{H}_2\text{O}) \cong 2\varphi(\text{CO}_2) \quad (2-73)$

由此可见,在吸热式气氛中只要控制 H_2O 或 CO_2 二者之一的量,即可达到控制碳势目的。

图 2-73 所示为用天然气制备的吸热式气氛的露点与钢中碳含量的平衡曲线。在不同温度下,碳含量不同的钢与炉气中 CO_2 量的平衡曲线示于图 2-74 中。用丙烷制备的吸热式气氛的上述关系相应见图 2-75 和图 2-76。

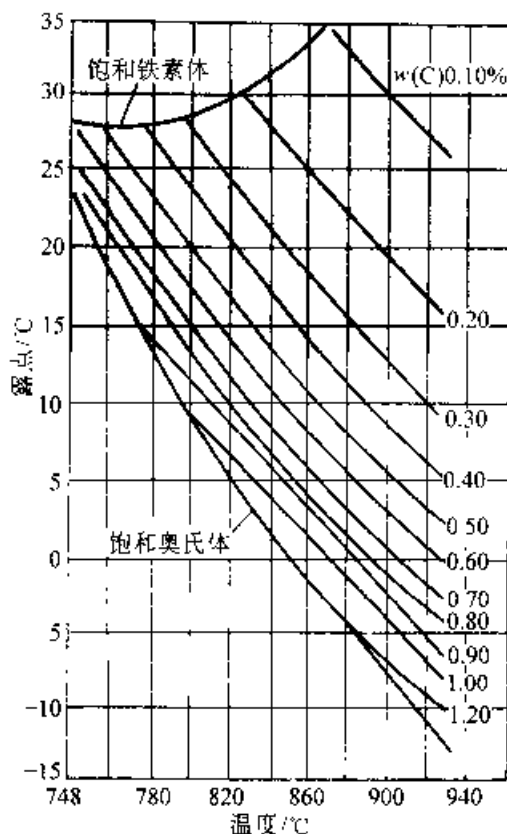


图 2-73 甲烷制备的吸热式气氛露点与钢表面碳含量的平衡曲线(炉气氛(体积分数) $\text{H}_2 = 40\%$, $\text{CO}_2 + \text{CO} = 20\%$)

图 2-77、2-78 分别为碳钢和合金钢在吸热式气氛中的实测露点-碳势平衡曲线。

上述碳势控制原理是根据炉平衡的理论分析

以及假定吸热式气氛中的基本组分(H₂和CO)不变的前提下提出的。但在实际生产中,钢和炉气间的反应不完全是平衡过程,炉气中的φ(CH₄)小于1%以下可忽略的设定与实际有出入,添加富化气后吸热式气氛中的基本组分和微量组分(H₂O和CO₂)都会有变化。因此,要精确地控制碳势,必须考虑这些因素的影响。

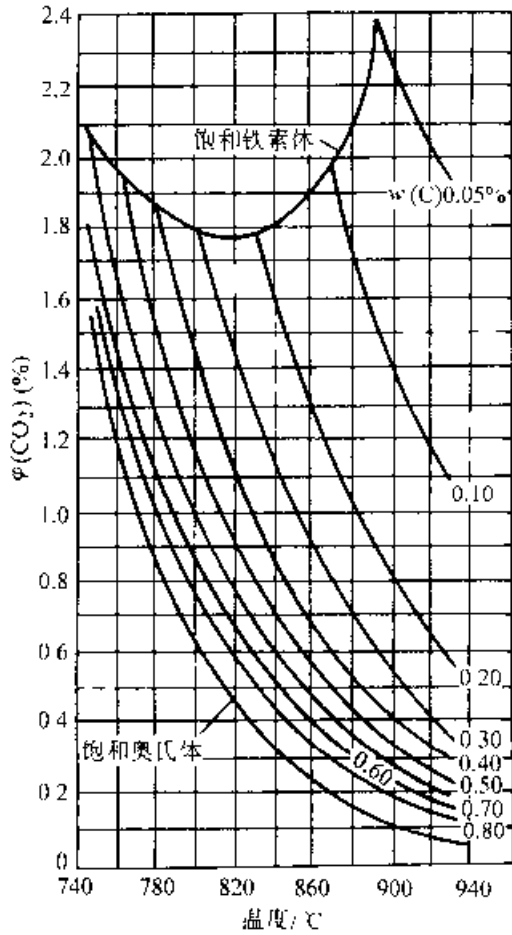


图 2-74 在用甲烷制备的吸热式气氛中,钢中不同碳含量在不同温度下与 CO₂ 的平衡关系 (φ(CO₂) + φ(CO) = 20%)

各种因素对炉气碳势的影响可用下式表示

$$\ln f(C) = \ln(\text{CO}_2) + \frac{14900}{T} \cdot 2 \ln p - \ln r + K \quad (2-74)$$

- 式中 $f(C)$ —— 炉气碳势;
 T —— 炉温(K);
 p —— 炉内总压力(大气压与过压之和);
 r —— 钢中合金元素的影响值;
 K —— 常数。

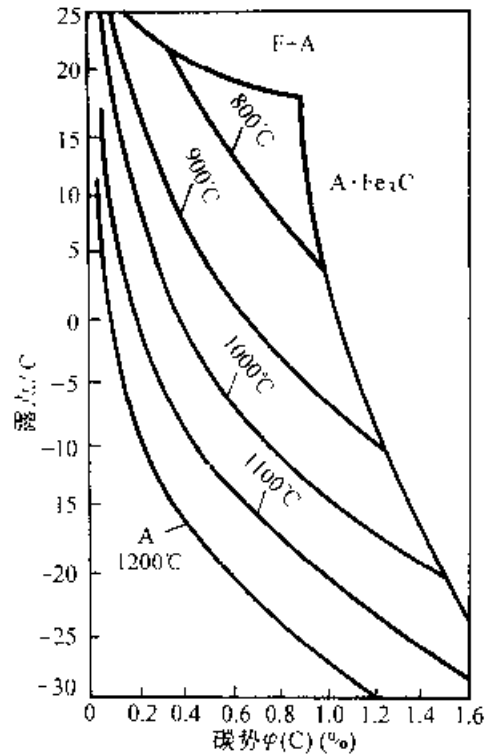


图 2-75 用丙烷制备的吸热式气氛露点与碳势的对应关系 (φ(H₂)3% + H₂O, φ(CO)23% + CO₂)

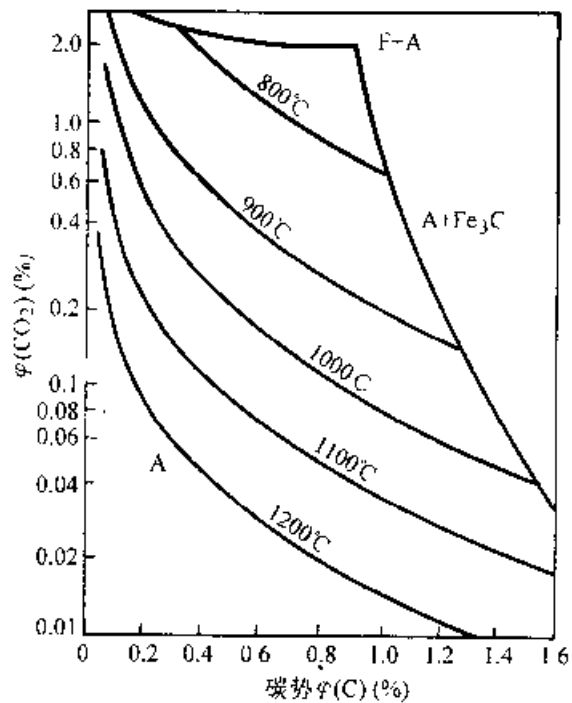


图 2-76 用丙烷制备的吸热式气氛中 CO₂ 和碳势的关系 (φ(H₂)31% + H₂O, φ(CO)23% + CO₂)

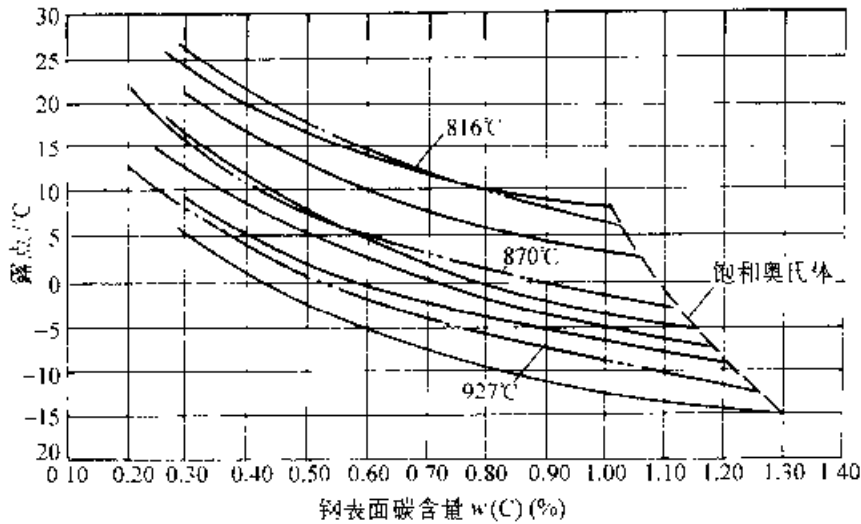


图 2-77 碳钢和吸热式气氛(用甲烷制备)的实测平衡曲线

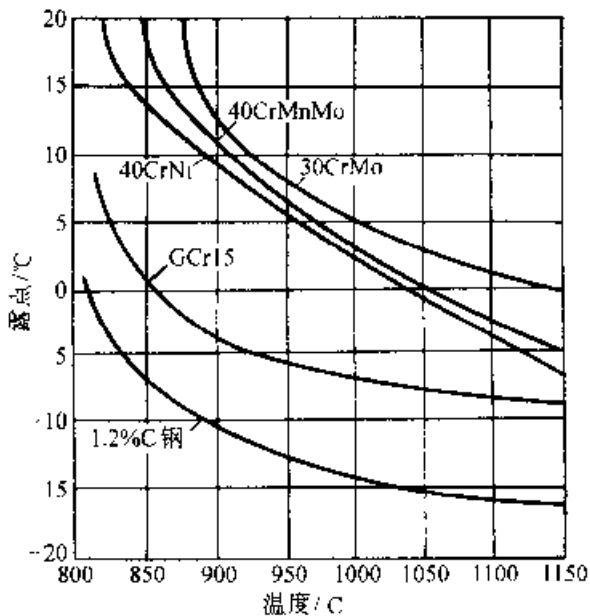


图 2-78 几种碳钢和合金钢在吸热式气氛(用甲烷制备)中的实测平衡曲线

这些因素对碳势控制精确度的影响为:

- (1) 炉温波动 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 造成的碳势波动约 $\pm 0.07\%$ 。
- (2) CO 量波动 $\pm 0.5\%$ 造成的碳势波动约 $\pm 0.03\%$ 。
- (3) 炉内压力波动 $\pm 1.33\text{kPa}$ 造成的碳势波动 $\pm 0.02\%$ 。仅此三项,在最不利的情况下造成的总误差可达 $\pm 0.12\%$ 。

其次,炉气碳势和 CO_2 (或露点) 的理论平衡关系没有建立平衡的时间概念。实际上,一定尺寸

的钢试样,其表面碳含量达到与炉气平衡需要相当长的时间。例如,直径为 $\phi 4\text{mm}$ 的低碳钢试样在碳势为 0.8% 的吸热式气氛中加热,要 20h 才能使试样表面与炉气达到平衡。经过 $1\sim 1.5\text{h}$ 的加热,试样表面碳含量只能达到 0.65% (质量分数) (见图 2-79)。而 0.1mm 厚的铁箔只须 18min 碳含量即可达到 0.8% (质量分数)。

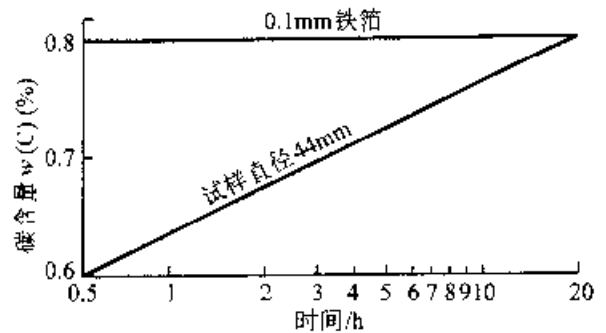


图 2-79 碳钢表面碳含量和热处理时间的关系(用丙烷制备气氛, $\varphi(\text{CO}_2) 0.25\%$, 温度 925°C)

图 2-80 所示为往 0.2m^3 炉膛中以 $9.5\text{m}^3/\text{h}$ 的流量通入吸热式气,在其中进行碳钢渗碳时的工件表面碳含量和 CO_2 量或氧探头输出(氧势)的实际关系。图中的点线一例说明,要求表面碳含量 $w(\text{C}) = 0.9\%$ 时,经 2h 处理需控制到 $\varphi(\text{CO}_2) = 0.15\%$ 时、 4h 处理时要控制到 $\varphi(\text{CO}_2) = 0.18\%$ 。

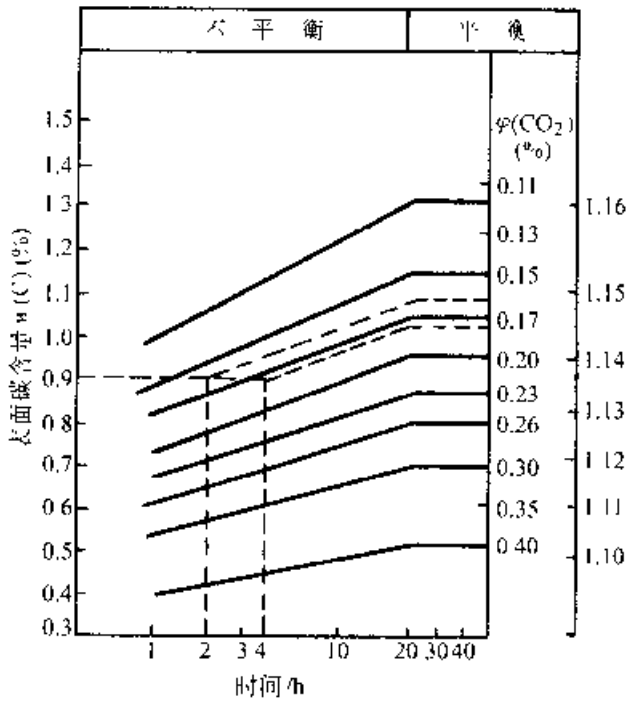


图 2-80 随着渗碳时间得到预定碳含量的炉气 CO₂ 量和氧势(用丙烷制备的吸热式气氛, 温度 925°C)

2.3.4 炉气检测方法

1. 炉气成分的分析方法

(1) 奥氏分析法, 此法是用分别吸收原理分析气体中的 CO₂、CO、O₂、CH₄、C_nH_m 的含量。分析时用 KOH 溶液吸收 CO₂、用溴饱和液吸收 C_nH_m、用焦性没食子酸、邻苯三酚溶液吸收 O₂、用 CuCl₂ 溶液吸收 CO, 在 320~340°C 用 CuO 燃烧管烧去 H₂、用炽热的铂丝圈燃烧 CH₄、最后剩余的气体为 N₂。这种仪器的缺点是分析周期长、准确度低, 但由于结构简单, 便宜, 目前仍不失为一种可用的全分析方法。

(2) 气体色谱法, 此法可对炉气成分进行快速全分析。其原理为把少量气样通入仪器中, 在此处用稳定的载气(例如氮气流)将其带入色谱柱。当气样通过色谱柱时, 依靠吸分或区分的方法把各个组分分开。测量自色谱柱出来的气体的热导率或电离特性即可测知每一气体组分的浓度。采用不同的色谱柱, 就可以分析出所有的炉气组分。图 2-81 所示为这种色谱仪的分析流程。图 2-82 所示为仪器的测量电桥。

应用色谱法分析含有 CO、CO₂、CH₄、H₂、H₂O 和 N₂ 的气体时, 除了水蒸气外, 其他气体成分的

分析时间仅需 ≈ 5min。分析水蒸气需另加 5~6min 的辅助时间。分析水蒸气的精确度是 ±2%, 其他气体为 ±1%。

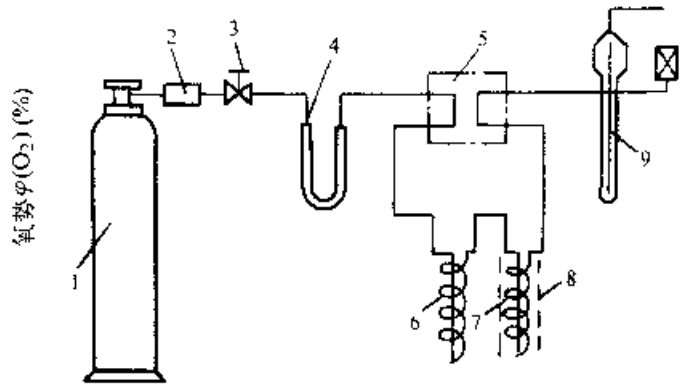


图 2-81 色谱分析流程

- 1 载气钢瓶 2 减压阀 3 针阀 4 U 形管
- 5 热导池 6 色谱柱, 内装 13× 分子筛
- 7 色谱柱, 内装涂 w(H₂PO₄) 3% 的硅胶
- 8 加热套 9 锐孔流速计

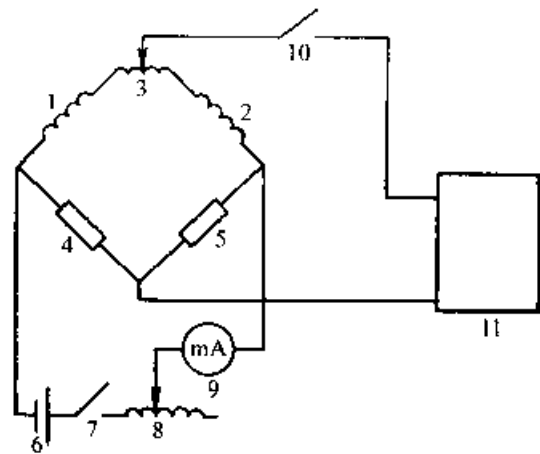


图 2-82 色谱仪的测量平衡电桥

- 1、2 配比电阻 (100Ω) 3 调零电位器
- 4、5 热导池 (45Ω) 6 工作电源
- 7 开关 8 可变电阻 9 毫安表
- 10 开关 11 二次仪表

用气体色谱法不能施行连续检测, 用于炉气的自动调节, 也只能调节炉气的一个组分。所以色谱法多用于气体的分析检测。

(3) 红外辐射吸收法, 本方法的工作原理是基于某些气体对红外波段特定红外辐射的吸收本领, 其吸收程度取决于被测气体的浓度。GS-04 型红外线气体分析仪的工作原理图如图 2-83 所示。

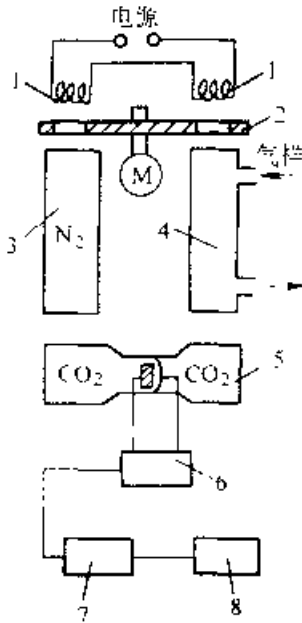


图 2-83 GS-04 型红外线气体分析仪的工作原理

- 1—红外光源 2—切光片 3—参比室
- 4—分析室 5—检测室 6—前置放大器
- 7—主放大器 8—记录仪

两个几何形状和物理参数相同的电阻发热体是能发射 $2\sim 7\mu\text{m}$ 波长红外辐射的光源。两部分红外辐射分别由两个抛物体聚光镜会聚成两束平行光束。在射向气室和检测器前，由同步电动机带动的切光片以 12.5Hz 的频率调制成断续的红外辐射，两束红外线的一路通过分析室到达检测室，另一路通过参比室到达检测室。检测室内腔装有薄膜微音器。后者是以铝箔为动极，以铝合金圆柱体为定极的电容器。

检测器正面有两个几何形状完全相同的辐射接收室。其中充满待测气体，两个辐射接收室是用电容器的动极隔开的。当分析室没有待测气体时，两辐射接收室接受的红外辐射相等，待测气体吸收的辐射热能也相等。由于检测器内腔是密封的，因而薄膜两侧的压力脉冲也是相等的，薄膜微音器动极保持动平衡，电容量不发生变化，没有信号输出。

当分析室通过待测气体时，通过参比光路的辐射仍保持不变，通过分析光路的辐射则由于被分析气体吸收了部分红外辐射而减小。此时薄膜微音器动极失去平衡，使电容器的电容量发生变化。电容器又随着切光片的切光频率不断充电和

放电，产生的交流信号经前置放大器和主放大器放大后，便可由指示器和记录仪表指示和记录下来。

在热处理加热过程中，用红外线分析法可分析炉气中的 CO 、 CO_2 和 CH_4 ，可以进行单点连续测定或多点交替测定。通常多用红外仪测定 CO_2 。

用红外分析法测定 CO_2 以控制炉气的碳势是比较准确可靠的，可分析出低至 $\varphi(\text{CO}_2) 0.005\%$ 的含量，分析周期大约 20s 。

这种方法可用于渗碳和碳氮共渗时的炉气碳势控制。其缺点为仪器结构较复杂、价格也贵，用于炉气调节也有一定的惰性、调整与维护需要专人。

2. 炉气的露点测定法

(1) 露点杯法，这是一种最简单的测量气体露点(水分)的方法。其结构示于图 2-84。从热处理炉或气体发生炉出来的气体由进气口通入露点杯内，充满玻璃缸和表面镀铬抛光的铜杯间的空间。当气体达到露点温度时，水分即在抛光杯表面冷凝。往杯中缓慢加入干冰和丙酮，直到抛光杯表面呈现雾状物为止。此时温度计表示的温度就是被测气体的露点。

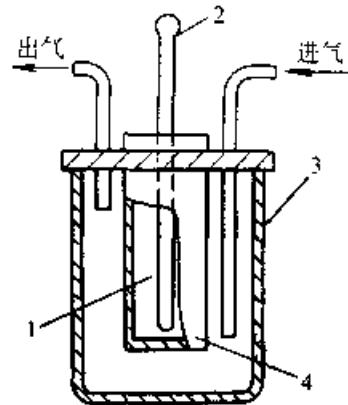


图 2-84 露点杯

- 1—液体和干冰 2—温度计 3—玻璃缸
- 4—表面镀铬抛光的铜杯

在水的冰点以上用露点杯测露点是可以达到要求的。当气体露点低于 0°C 时，就能产生过冷现象，出现低的露点读数。

(2) 雾室法，这是一种简单可靠的露点测量方法。其原理是使气体发生急速的绝热膨胀、冷却，当其压力降、周围温度和水含量满足一定条件时就会生雾。

图 2-85 所示为利用此原理测定气体露点的仪器。将被测气体样品通入进气口,用小手泵把气体压入雾室。压力比率计此时表示出气样压力和人气压力的比值。插入雾室的水银温度计指示出雾室气体的温度。气样在雾室停留数秒,以使温度稳定。然后迅速打开排气阀,使压力突然下降。由于瞬间发生的绝热冷却,在雾室中形成肉眼可见的冷凝水或雾,将此过程重复数次,直到发现云雾消失为止。根据初始的温度读数和云雾开始消失时的温度比值和压力表读数查表便可得出欲求的气体露点。

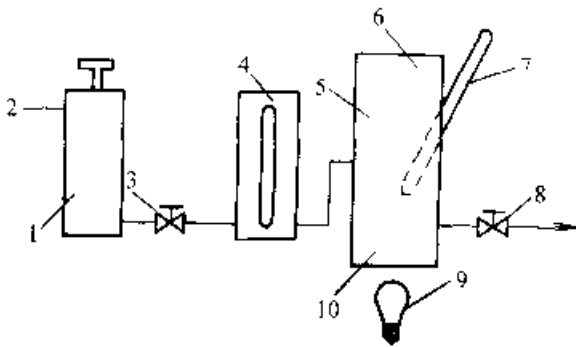


图 2-85 雾室测量露点仪示意

- 1—手泵 2 进气口 3—截止阀 4—压力比例计
- 5—雾室 6—观察窗 7—温度计
- 8 排气阀 9—照明灯 10 照明窗

由于设备轻便和可在很广的范围内给出准确的读数,而且不需外部的冷却和搅拌,雾室法在工业中得到广泛应用。所用仪器称为阿诺(AL-NOR)仪。这种仪器不能用于自动记录和控制在。

(3) 氯化锂元件测湿法,用这种元件测量露点的原理示于图 2-86。氯化锂是一种易吸收水分的盐。它的导电能力随吸湿程度而变化。把一块本身不吸水的玻璃布缠绕在不导电的细玻璃管上。然后在玻璃布上并排绕两根细金属丝(银或铂)。最后把氯化锂溶液涂敷在玻璃布上并用吸湿剂使其干燥。在金属丝两端施加 25~30V 的交流电压。当被测气体通过此元件时,氯化锂便吸收其中的水分发而开始导电,金属丝有电流通过。潮湿的 LiCl 被通过金属丝的电流加热,直至其中的水分完全蒸发,使其失去导电能力,电流中断。此时,元件温度逐渐降低, LiCl 又重新吸收水分使电流通路。此过程反复进行,一直持续到 LiCl 吸收和失去的水分相等,建立相对平衡为止。当气体中水分含量一定时,达到这种平衡时的测温元件温度也

是一定的。此温度被称为元件的平衡温度。平衡温度可用插入测量元件细玻璃管中的电阻温度计测出。然后根据平衡温度和露点的关系(见表 2-31)查出所对应的气体露点值。

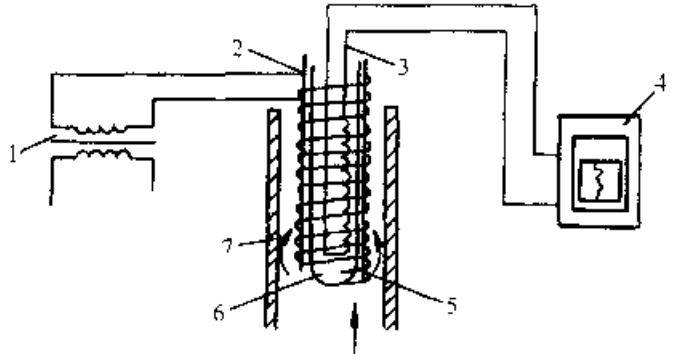


图 2-86 氯化锂感湿元件示意

- 1—变压器 2 浸有 LiCl 的玻璃布 3—电阻温度计
- 4 测量仪表 5 银丝
- 6—玻璃试管 7—玻璃管

表 2-31 LiCl 感湿元件平衡温度和气体露点的关系

露点/°C	平衡温度/°C	露点/°C	平衡温度/°C
-30	-9.7	-11	18.8
-29	-8.2	10	20.3
-28	-6.7	-9	21.8
-27	-5.2	-8	23.3
-26	-3.7	-7	24.8
-25	-2.2	-6	26.3
-24	0.7	-5	27.8
-23	+0.8	-4	29.3
22	2.3	3	30.8
-21	3.8	-2	32.3
-20	5.3	-1	33.8
-19	6.8	0	35.3
-18	8.3	1	36.6
-17	9.8	2	37.8
16	11.3	3	39.2
-15	12.8	4	40.4
-14	14.3	5	41.7
-13	15.8	6	43.0
12	17.3	7	44.4

(续)

露点, °C	平衡温度, °C	露点, °C	平衡温度, °C
8	45.7	14	51.3
9	47.1	15	55.8
10	48.5	16	57.2
11	50.0	17	58.7
12	51.4	18	60.2
13	52.8	19	61.2

LiCl 感湿元件可用来作为自动记录和控制炉气水分的感受器。在可控气氛热处理中曾有过广泛的应用。由于灵敏度低, 惰性大, 低露点时需冷却, 它逐渐被红外分析仪所代替。

用这种元件测量的露点不能低于 -10°C (LiCl 溶液的冰点), 所测平衡温度不能低于环境温度, 因之在夏季要采取冷却措施。由于氮对 LiCl 有化学反应, 使其电特性发生变化, 这种元件不能用于含氮的气氛, 因而不能用于碳氮共渗时的炉气控制。

(4) 镜面冷却露点测定法, 气样中的湿气冷凝在加以冷却的镜面金属片上。镜面积雾的时刻, 以反射光束强度的减弱用光敏电阻接收和用电表显示出来 (见图 2-87)。这种方法可以连续记录气体露点的变化, 但两次测量的时间间隔要长达数分钟, 可用来测定低至 -80°C 的露点。

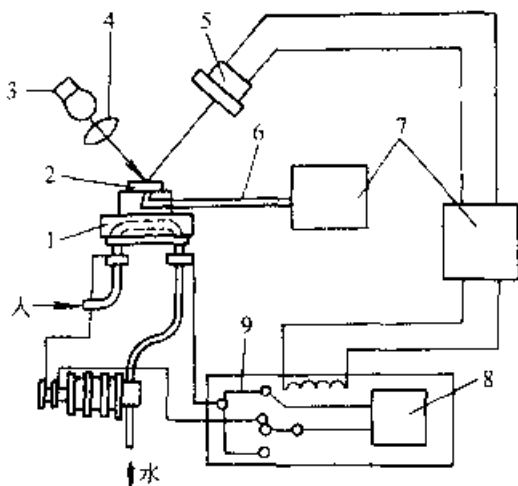


图 2-87 镜面冷却测定露点法示意

- 1—半导体致冷器 2—镜面金属块 3—光源
- 4—透镜 5—光敏电阻 6—热电偶 7—电
- 子电位计 8—整流器 9—继电器

3. 热丝电阻法测炉气的碳势 利用铁合金丝在炉气中加热时的脱碳或增碳引起的电阻变化即可测量和调节炉气的碳势。一般多用于井式炉中的液体滴注渗碳。可调节的炉气碳势范围为 $w(C) = 0.15\% \sim 1.15\%$, 炉温 $780 \sim 950^\circ\text{C}$ 。可用 Fe-Ni 合金丝或低碳钢丝作为传感器。低碳钢丝的参考成分(质量分数)是: C 0.08%, Si 0.025%, Mn 0.5%, P 0.008%, S 0.015%, Cu 0.12%。钢丝直径为 0.1mm。图 2-88 所示为 Fe-Ni 合金丝的电阻值随其碳含量的变化。低碳钢丝的碳含量与电阻值变化率的关系示于图 2-89。

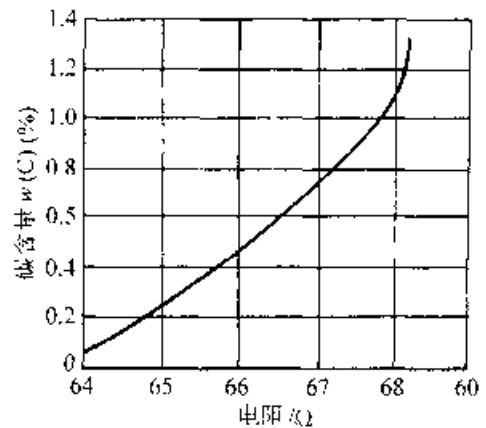


图 2-88 Fe-Ni 合金碳含量和电阻值的关系

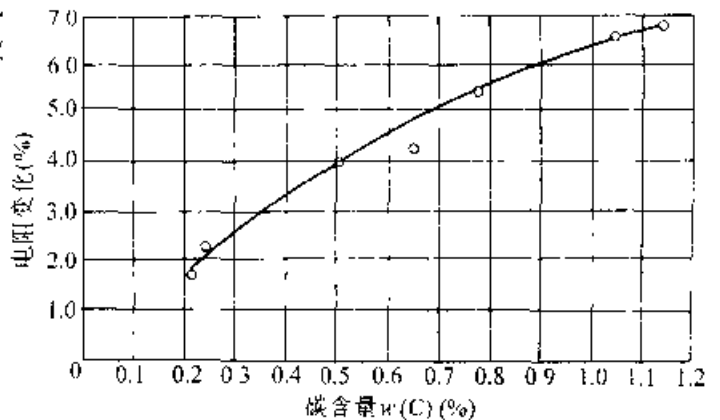


图 2-89 低碳钢丝增碳后电阻值的变化率

1. 氧探头法 氧探头是一种可直接测出气体中微量氧的氧浓差固体电池。其构造原理见图 2-90。氧化锆管的内外壁镀一层铂, 作为内外电极, 并焊上引出导线。当管内外介质的氧分压(含氧量)有差别时, 在电极间便产生一定值的浓差电势 E

$$E = 2.303 \frac{RT}{4F} \lg \frac{P_{O_2}}{P_{O_2'}} \quad (2-75)$$

$$E = 0.0496T \lg \frac{p_{O_2}}{p_{参比}} \quad (2-76)$$

式中 p_{O_2} 、 $p_{参比}$ —— 两个电极介质的氧分压(参比气体为空气时, $p_{参比} = 0.209$);

T —— 绝对温度(K);

R —— 气体常数;

F —— 法拉第常数。

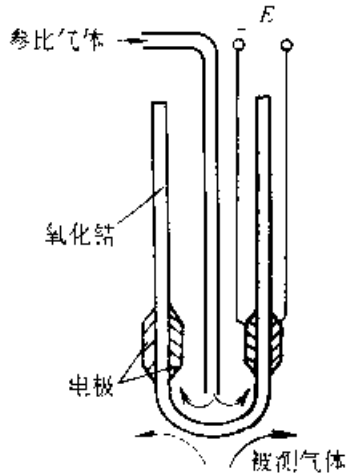


图 2-90 氧探头示意图

气氛中的氧势定义为

$$\mu_{O_2} = RT \lg p_{O_2} \quad (2-77)$$

$$\mu_{O_2} = 0.00457T \lg p_{O_2} \quad (2-78)$$

在 600~1200°C 间, 电势 E 和氧势 μ_0 间有如下关系

$$E = 10.84(\mu_{O_2} - \mu_{参比}) \quad (2-79)$$

或
$$E = 10.84\mu_{O_2} + 40 \quad (2-80)$$

可以把常规方法测定的炉气中 CO_2 、 CO/CO_2 含量和露点等因素与氧势的关系(亦即氧势与碳势的关系)建立起来。这样就可以用氧探头进行炉气碳势的测量和控制。图 6-91 所示为放热式气、氨分解气的氧势和 CO/CO_2 比值、氧势和气氛露点间的关系。用丙烷制备吸热式气的氧势和碳势的关系示于图 2-92。

氧探头在一般工业气氛中于 1150°C 可连续使用 12~18 个月。由于可直接放在炉中测量而无须取气样, 灵敏度及准确性高。应答速度可达 0.1~0.0155s。它的结构简单, 制造成本不高, 有可能完全取代红外仪。

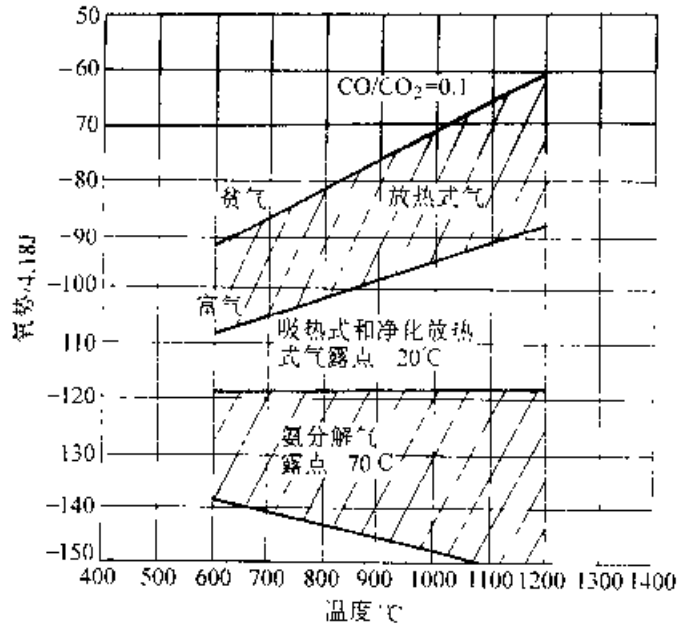


图 2-91 放热式气和氨分解气的 CO/CO_2 露点与氧势的关系

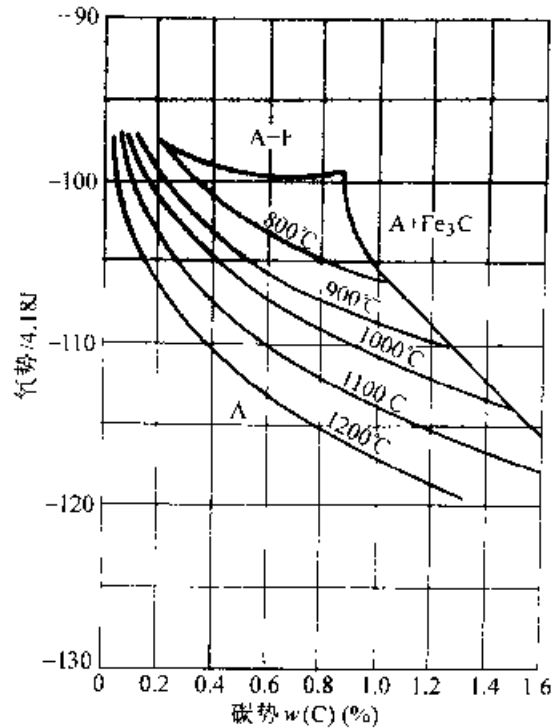


图 2-92 丙烷制备吸热式气氛的氧势和碳势间的关系

5. 各种分析方法的比较 各种气体分析和炉气碳势、氧势控制方法的比较列于表 2-32 中。

表 2-32 在 925°C 炉气碳势 $\varphi(C)$ 为 0.8% 时的各种分析方法的比较

原 理	仪器名称	灵 敏 度	应 答 速 度	炉温变动 $\pm 10^\circ\text{C}$ 时的变化
测定露点	LiCl 露点仪	$\varphi(C) \pm 0.05\%$	12~15min	$\varphi(C) \pm 0.01\%$
测定 CO	红外线分析仪	$\varphi(C) \pm 0.02\%$	16~20s	$\varphi(C) \pm 0.001\%$
电阻法	铁丝电阻仪	$\varphi(C) \pm 0.04\%$	7min($\phi 0.05\text{mm}$)	$\varphi(C) \pm 0.006\%$
		$\varphi(C) \pm 0.01\%$	18min($\phi 0.1\text{mm}$)	$\varphi(C) \pm 0.06\%$
氧势法	ZrO ₂ 氧探头	$\varphi(C) \pm 0.015\%$	0	$\varphi(C) \pm 0.04\%$

2.4 加热熔盐和流态床

熔融金属及熔盐是传统的加热介质,具有工件加热快,氧化脱碳少等优点。一些含活性成分的熔盐还是化学热处理的渗剂。熔融金属过去多用铅,主要用于弹簧钢丝的等温淬火,因有毒,现在很少使用。盐浴多用于中小件,如工模具的整体加热处理,个别情况下也有用于表面加热的

流态床也称沸腾层或假液态层。用于流态床加热的设备称浮动粒子炉,由于加热升温快,在不连续生产时比盐浴炉能耗小,在浮动粒子炉中也可进行各种化学热处理过程。

2.4.1 加热熔盐的成分及用途

一般热处理加热常使用两种或两种以上的混合盐。热处理对熔盐的具体要求是:①成分稳定;②对工件、坩埚和炉衬耐火材料侵蚀性小;③对金属和钢材的氧化脱碳不严重;④蒸发损失小;⑤工件的带出损失小;⑥处理后的工件表面易清理;⑦无毒、不污染环境。

1. 金属及其化合物的熔点(详见表 2-33)

2. 常用混合盐的相图 常用混合盐有二元、三元及多元体系。常用的二元体系有:NaNO₃-KNO₃、NaNO₂-NaNO₃、NaCl-KCl、NaCl-BaCl₂、KCl-BaCl₂、BaCl₂-CaCl₂、NaCl-Na₂CO₃、KCl-Na₂CO₃、BaCl₂-Na₂CO₃ 等。常用的三元体系有 BaCl₂-KCl-NaCl。这些二元、三元混合盐体系的相图列于图 2-93~图 2-102。

3. 熔盐的化学反应及其与钢的作用

(1) 熔盐的老化变质反应,熔盐和人气中的氧以及内部溶解的氧及水分在高温下发生以下反应

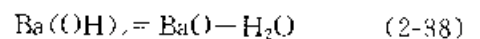
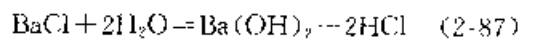
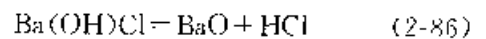
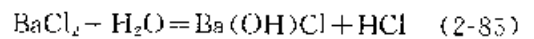
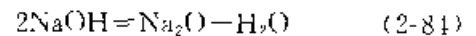
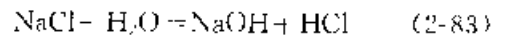
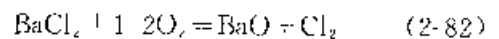
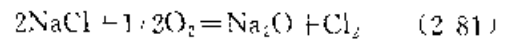


表 2-33 金属及其化合物的熔点

(°C)

	一 价 金 属 盐					二 价 金 属 盐				三 价 盐		
	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba	Be	Mg	Al	Ce
纯金属	179	97.7	63.5	3900	28.45	808	~800	850	1278	650	660	635
F	846	992	857	790	684	1351	902	1280	—	1270	—	1324
Cl	609	801.3	773.2	714.5	638	776	872	961	425	711	190	848
Br	548	763	739	675.5	631.5	745	643	865	490	711	96	—
I	450	660.3	683.4	639.7	621.0	740	507	740	510	—	190	752
O	—	318.4	360.4	301	—	2574	2130	1923	2450	2800	2030	1692
S	445	445	471	420	460	—	—	—	—	—	1100	—
CO ₃	618	851	891	837	—	1314	1497	1740	—	—	—	—
SO ₄	856	884	1069.5	1062.5	1007.5	1450	1580	1580	—	1124	—	—
NO ₃	264	308	—	369.5	110.5	~560	570	592	—	—	—	—

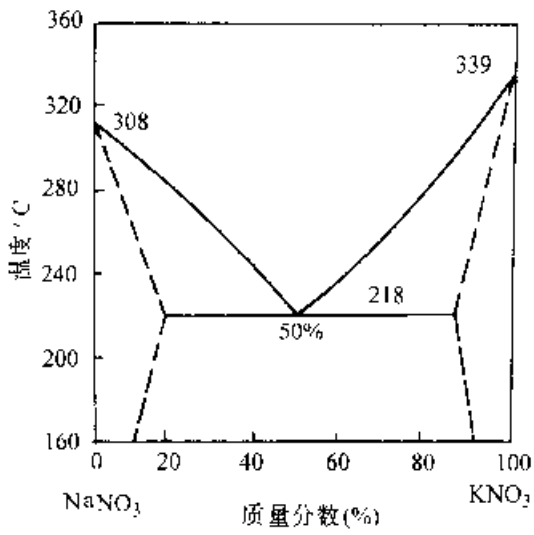


图 2-93 NaNO₃-KNO₃ 相图

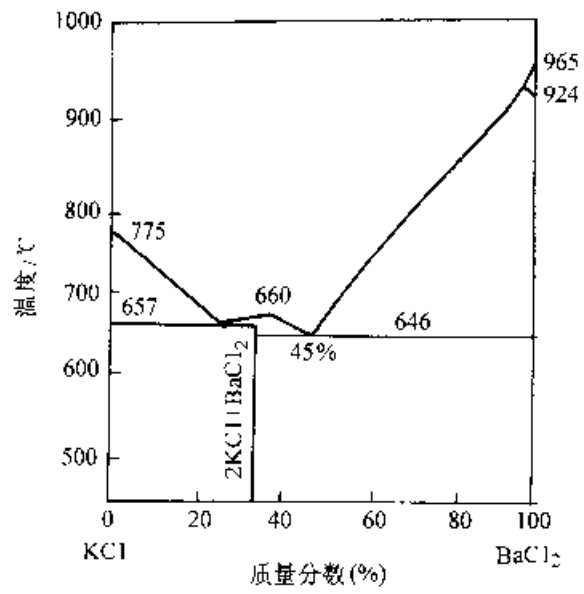


图 2-96 KCl-BaCl₂ 相图

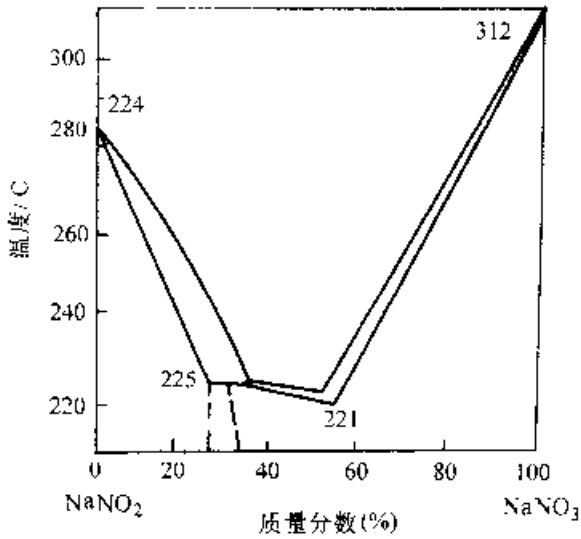


图 2-94 NaNO₂-NaNO₃ 相图

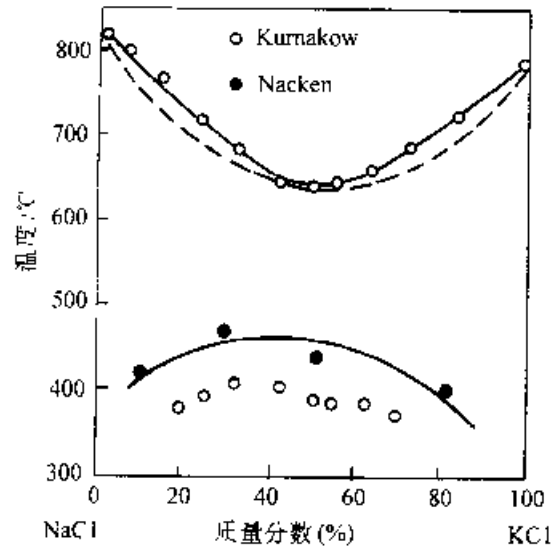


图 2-97 NaCl-KCl 相图

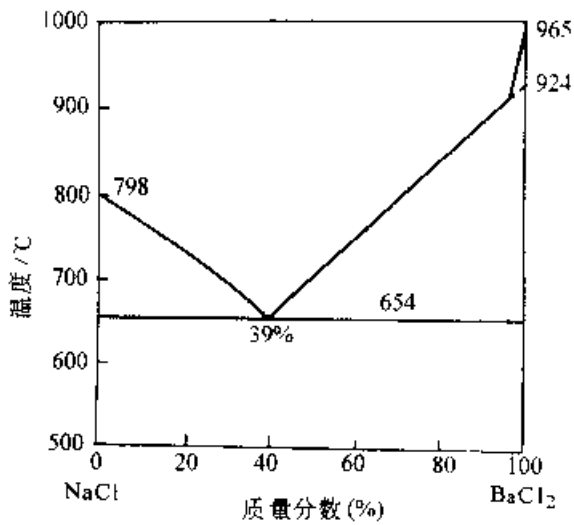


图 2-95 NaCl-BaCl₂ 相图

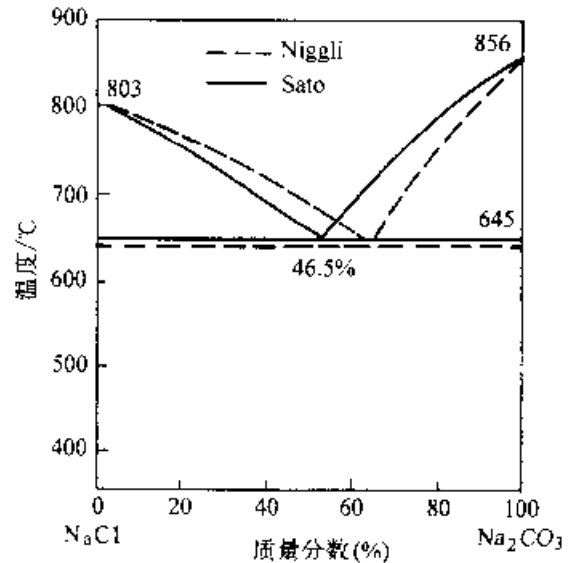


图 2-98 NaCl-Na₂CO₃ 相图

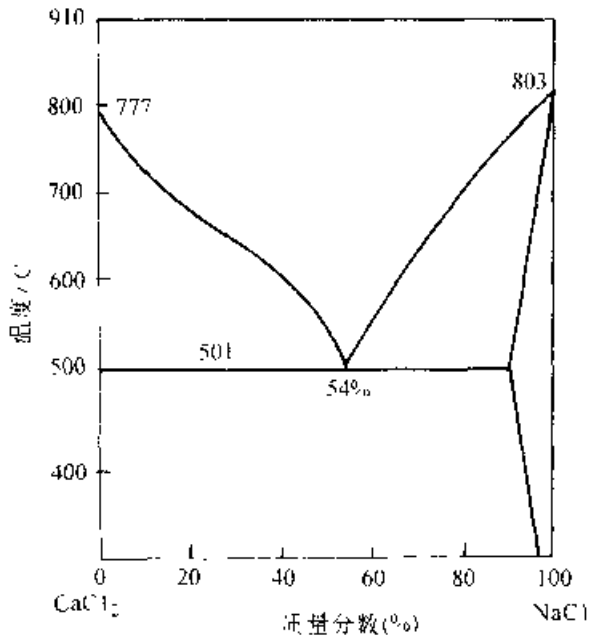


图 2-99 CaCl₂-NaCl 相图

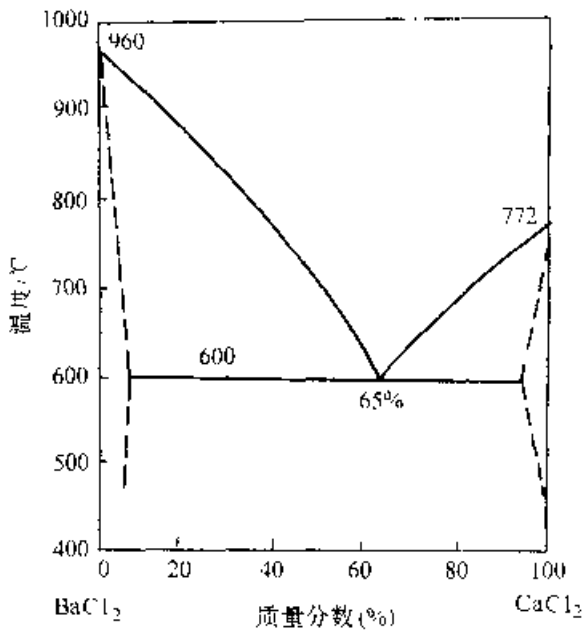


图 2-100 BaCl₂-CaCl₂ 相图

随着熔盐在大气中暴露时间的延续, Na₂O、BaO 会逐渐增多, 并连续不断地产生 Cl₂、HCl 和 H₂O, 如不及时采取脱氧措施, 便会导致盐浴老化, 使钢产生严重的氧化和脱碳。反应生成物 Cl₂、HCl 也会引起工件、金属坩埚和耐火炉衬的严重腐蚀。图 2-103 所示为 NaCl70%·BaCl₂30% (质量分数) 混合溶在 800°C 于不同条件下保持时

的老化情况^①。

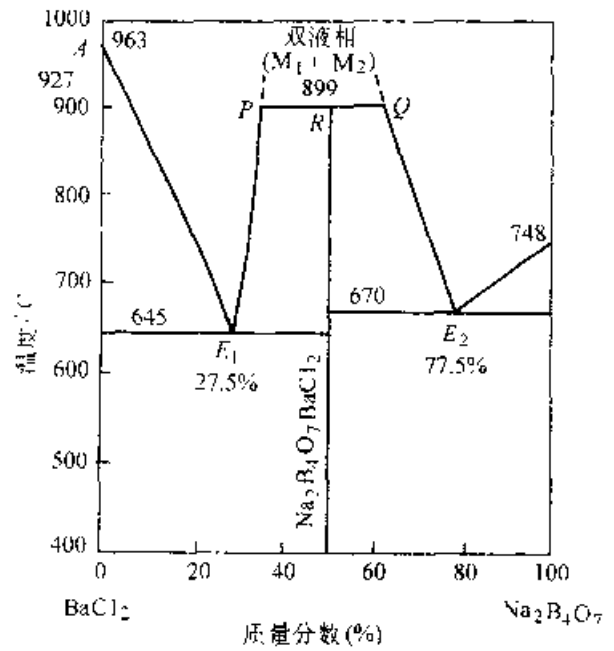


图 2-101 BaCl₂-Na₂B₄O₇ 相图

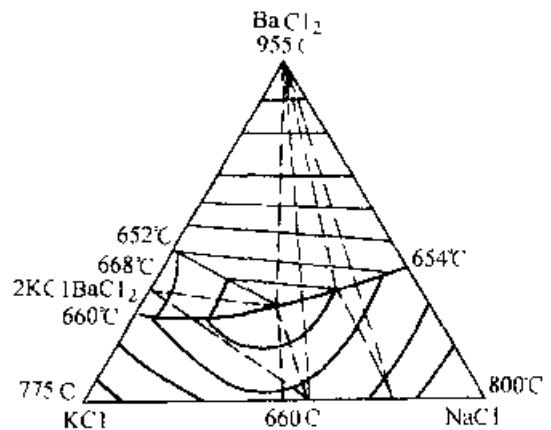
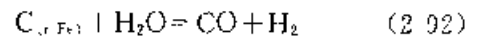
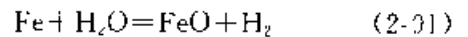
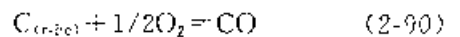
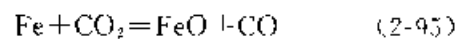
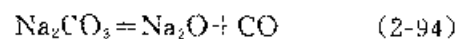
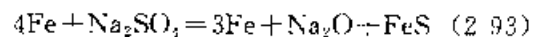


图 2-102 BaCl₂-NaCl-KCl 相图

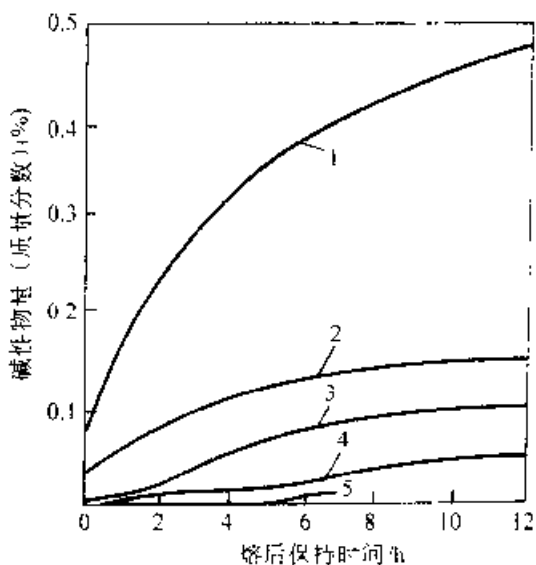
(2) 熔盐和钢表面的作用, 会发生下列反应



熔盐中的硫酸盐和碳酸盐等杂质与钢表面反应引起侵蚀、氧化与脱碳, 有如下反应



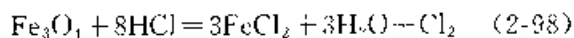
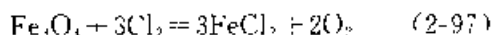
① 老化情况以折算成的 Na₂O 百分比来衡量。具体测定方法是取 2g 盐样, 溶于 40mL 水中, 然后再用 0.02mol/L 的 LiCl 溶液进行滴定。

图 2-103 70%NaCl-30%BaCl₂

盐浴在800°C时的老化

- 1 盐浴表面饱和水蒸气 2 常温大气压下饱和水分
3—含水分的N₂ 4—干燥空气 5—干燥N₂

盐浴反应生成的腐蚀性气体 Cl₂、HCl 与钢表面已形成的氧化膜发生反应



所产生的 FeCl₂ 挥发性强,使整个反应得以向右方进行。

4. 盐中的杂质对产品质量的影响(详见表 2-34)

5. 熔盐在高温下的蒸发和工件带出损失
熔盐在高温下的蒸发速度和带出损失决定着盐的消耗和生产成本,也是加热用盐的二个重要指标。表 2-35 所列为各种盐浴蒸发速度的实测数据。图 2-101~图 2-108 所示为常用盐浴在不同温度下的粘附量(测试方法为:20mm×20mm×1mm 钢试片在 φ60mm×70mm 坩锅盐浴中加热 3min,然后以 10mm/s 速度抽出称重)。

表 2-34 盐中杂质对热处理质量的影响

杂质	对工件质量的影响	改善措施
Na ₂ SO ₄ CaSO ₄ MgSO ₄	1. 业 NaCl 中常含 0.5%~1% 的此类硫酸盐,后者在高温分解: Na ₂ SO ₄ → Na ₂ O + SO ₃ , 2SO ₃ → 2SO ₂ + O ₂ 生成氧化物,助长钢的氧化,脱碳,并与钢中的 Fe 作用 2Fe + 2Na ₂ SO ₄ → 2FeS + 3O ₂ + 2Na ₂ O,产生的 FeS 对工件有侵蚀,在钢件表面形成点蚀	1) 新盐浴经 10~15h 时效后,侵蚀,氧化脱碳减轻 2) 定期加脱氧剂 3) 用石灰乳 Ca(OH) ₂ 精制
BaSO ₄	是高温用盐 BaCl ₂ 中的杂质,在高温下分解 BaSO ₄ → BaO + SO ₂ + 1/2O ₂ ,对高速钢刀具有强烈腐蚀作用,并引起氧化脱碳,尤其是新盐浴,点蚀作用强烈	
CaCl ₂ MgCl ₂	极易吸湿,助长水分的不良影响,对钢有明显的侵蚀	1) 用前干燥 2) 停炉时要防止吸水 3) 用石灰乳精制产生 Ca、Mg 盐沉淀,然后除去
Na ₂ CO ₃ CaCO ₃ MgCO ₃	含碳酸盐盐浴本身显碱性,在熔化初期有较强的氧化脱碳作用,在 >800°C 经 15~20h 碱性物挥发,氧化脱碳逐渐减小	新盐时效后使用
NaOH KOH	含苛性碱浴具有强碱性,在 ~500°C 易使钢表面产生氧化膜,不会引起点蚀,但由于 NaOH 的饱和蒸气压高,在 800°C 的蒸气压为 506Pa (NaCl 和 BaCl ₂ 相应为 133Pa 和 0.34Pa,因而极易蒸发,新盐经 15~20h 后氧化脱碳明显减轻	新盐时效后使用

表 2-35 各种盐浴蒸发速度的实测数据¹⁾

熔 盐	温度 /°C	标准蒸发速度 /(mg/cm ² ·h)	蒸发系数 α
NaCl	1000	51.0	-5.2×10^3
KCl	1000	85.1	-3.6×10^4
BaCl	1000	46.8	-5.5×10^1
CaCl ₂	1000	36.2	-4.0×10^3
MgCl ₂	700	297.8	-3.6×10^3
NaNO ₃	700	40.4	-1.9×10^3
KNO ₃	550	40.5	-2.7×10^3
KOH	550	182.9	-1.3×10^3
NaCl+BaCl ₂ (3:1)	1000	94.6	-5.7×10^3
NaCl+BaCl ₂ (1:1)	1000	40.4	5.0×10^3
NaCl+BaCl ₂ (1:3)	1000	34.0	6.0×10^3
NaCl+KCl(1:1)	900	57.4	-3.7×10^3
KCl+BaCl ₂ (1:1)	900	38.3	-3.5×10^3
NaCl+KCl+BaCl ₂ (1:1)	900	23.4	-4.2×10^3
KCl+CaCl ₂ (3:1)	1000	61.7	4.4×10^3
CaCl ₂ +BaCl ₂ (1:1)	1000	14.9	-4.7×10^3
NaNO ₃ +KNO ₃ (3:1)	700	80.8	-2.2×10^3
NaCl+MgCl ₂ (3:1)	700	36.2	-3.2×10^3
NaCl+MgCl ₂ (1:1)	700	68.1	-3.0×10^3
NaCl+MgCl ₂ (1:3)	700	170.2	-2.2×10^3
KCl+MgCl ₂ (1:1)	700	96.6	-4.0×10^3
AlF ₃ +NaF(63:37)	1000	76.6	-4.2×10^3
AlF ₃ +NaF+Al ₂ O ₃ (60%+35%+5%)	1000	85.1	-4.4×10^3

1) 用本多式热天平测定。

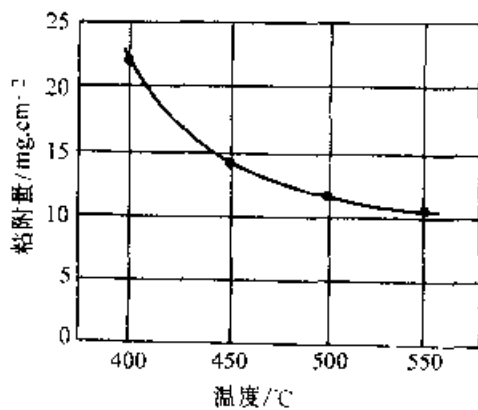


图 2-104 NaNO₃ 浴的粘附量和温度的关系

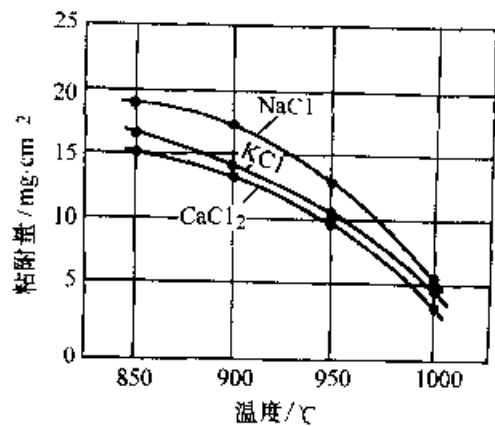


图 2-105 NaCl、KCl、CaCl₂ 单盐的粘附量和温度的关系

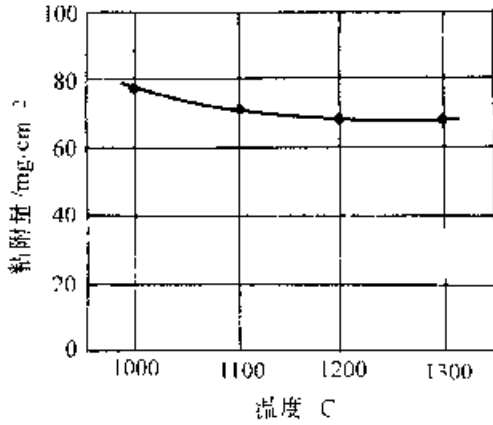


图 2-106 BaCl₂ 单盐的粘附量和温度的关系

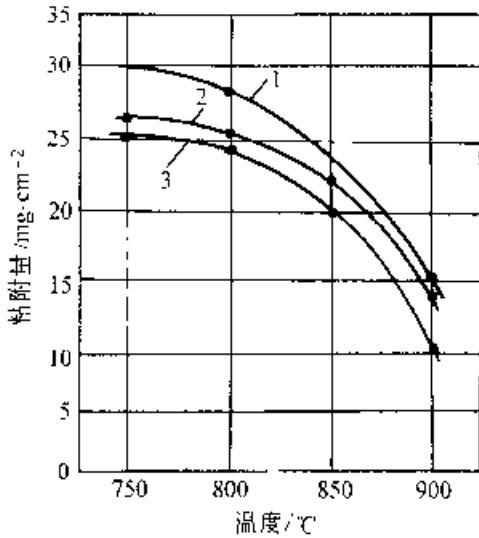


图 2-107 BaCl₂-NaCl 混合盐的粘附量和温度的关系

1—NaCl30% 2—NaCl15%
3—NaCl70%

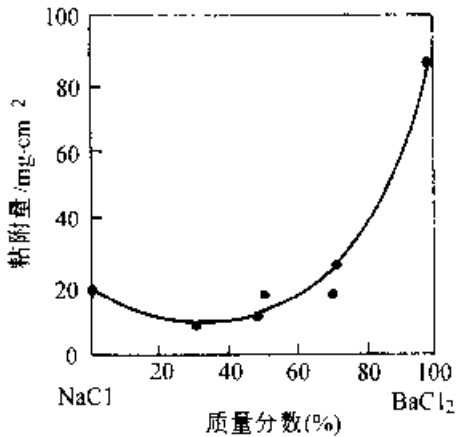


图 2-108 BaCl₂-NaCl 混合盐的粘附量随成分的变化(900°C)

6. 加热用熔盐成分及用途 加热用盐浴的成分、配比、特点用途列于表 2-36。

2.4.2 盐浴的脱氧及脱氧剂

由前述可知,引起钢表面受侵蚀、氧化和脱碳的原因是盐浴中的杂质,盐浴高温分解反应,盐浴中溶解的氧、水分,盐浴表面和大气中氧的反应。为了消除盐浴中氧和氧化物的不良影响,可采取定期脱氧措施,即定期往盐浴中加入脱氧物质。这些物质通过和盐中的氧与氧化物的还原作用,产生不溶解的沉淀,然后通过捞渣除去沉淀物而使盐浴再生。

常用的脱氧物质(脱氧剂)有:木炭、SiC、硅胶(SiO₂)、Ca-Si、Mg-Al、TiO₂、MgF₂、Na₂B₄O₇、K₂Fe(CN)₆、NaCN 等。这些脱氧剂的脱氧反应、效果和使用条件列于表 2-37。表 2-38 所列对于 900°C 在 w(BaCl₂)30% - w(NaCl)70% 混合盐浴中加入不同量的各种脱氧剂的效果。

2.4.3 长效盐

盐浴脱氧是一个复杂问题。目前尚无人可以完全避免工件氧化脱碳,而又不腐蚀炉衬电极的理想脱氧剂,而且生产中脱氧和捞渣的劳动强度很大。因此,研制可显著减轻工件的氧化脱碳、无须脱氧、仅在损耗后补充新盐的长效盐对方便生产和提高产品质量具有重要意义。表 2-39 所列几种中温和高温长效盐举例。

2.4.4 流态床加热的特点

由于粒子的紊乱流动和强烈循环以及其热容量比气体约大两个数量级,流态床的传热性能很好(传热系数 α 达 1000W/(m²·K)以上),温度均匀度可达到 5~10°C,甚至更高。

在流态床中可实现少无氧化加热。当采取燃烧气体鼓风时,若燃烧系数小于 0.5,便可获得无氧化加热效果。随着流态化技术的进步和生产环境的改善,在流态床中的加热有逐步增长的趋势。

对理想炉床材料的主要性能要求是密度。合适的炉料密度为 1280~1600kg/m³。选择炉料的依据是传热系数和流态化程度。高密度材料适用于高传热要求,低密度材料易实现流态化。

表 2 36 盐浴成分(质量分数)、特点和用途

类别	盐浴成分及配比(%)	熔点 °C	使用温度 °C	特 点	用 途
低 温 盐 浴	20NaOH + 80KOH, 另加 5H ₂ O	130	150~250	1) NaNO ₂ -KNO ₃ 盐浴应用最为普遍, 但易使钢件氧化、腐蚀, 高温易分解 2) NaNO ₂ -KNO ₃ 盐浴以克分子比 1:1 使用最多, 熔点 150~400°C, 在 425°C 以上, 钢件易受氧化侵蚀 3) 硝盐浴中混入油脂、氰化物, 碳粉易爆炸, 非常危险 4) 含苛性碱 NaOH, KOH 的新浴在 500°C 以上引起工件严重氧化随时间推移, 逐渐减弱	1) 铝合金固溶及时效 2) 结构钢, 工模具钢回火 3) 工模具钢等温及分级淬火
	35NaOH + 65KOH	156	170~250		
	45NaNO ₂ + 27.5NaNO ₃ + 27.5KNO ₃	120	240~260		
	37NaOH + 63KOH	159	180~350		
	60NaOH + 15NaNO ₃ + 15NaNO ₂ + 10Na ₃ PO ₄	280	380~500		
	95NaNO ₃ + 5Na ₂ CO ₃	304	380~520		
	25KNO ₃ + 75NaNO ₂	240	380~540		
	75NaOH + 25NaNO ₃	280	420~540		
	50NaNO ₂ + 50KNO ₂	143	160~550		
	50KNO ₃ + 50NaNO ₃	220	280~550		
	50NaNO ₂ + 50KNO ₃	225	280~550		
	100NaNO ₃	271	300~550		
	100KNO ₃	337	350~550		
	100NaNO ₂	317	325~550		
	25NaNO ₂ + 25NaNO ₃ + 50KNO ₃	175	205~600		
50NaNO ₃ + 50NaNO ₂	205	260~600			
100KOH	360	400~650			
100NaOH	322	350~700			
60NaOH + 40NaCl	450	500~700			
中 温 盐 浴	44NaCl + 56MgCl ₂	430	480~780	1) BaCl ₂ -KCl 盐浴以摩尔比 2:3 (67.2%BaCl ₂ + 32.8%KCl) 最稳定 2) BaCl ₂ -NaCl 盐浴很稳定, 钢件易产生点蚀, 油淬火后表面盐难消除以摩尔比 2:3 (70%BaCl + 30NaCl) 盐使用最广 3) BaCl ₂ -CaCl ₂ 浴流动性好, 在大气中放置会大量吸收水分, 重新加热盐易劣化 4) CaCl ₂ -NaCl 浴流动性好, 吸湿, 工件易生锈 5) BaCl-NaCl-KCl 盐浴性质与 BaCl ₂ -NaCl 和 BaCl ₂ -KCl 无大差别, 但可清除点蚀	1) 结构钢、碳素工具钢、合金工具钢淬火加热 2) 高速钢预热, 回火等温淬火 3) 钢铁和非铁金属钎焊
	21NaCl + 31BaCl ₂ + 48CaCl ₂	435	480~780		
	27.5NaCl + 72.5CaCl ₂	500	560~800		
	50KCl + 50Na ₂ CO ₃	560	590~820		
	33.7NaCl + 66.3LiCl	552	570~850		
	20NaCl + 30KCl + 50BaCl ₂	560	580~850		
	45KCl + 45Na ₂ CO ₃ + 10NaCl	590	630~850		
	10NaCl + 45KCl + 45Na ₂ CO ₃	595	630~850		
	50BaCl ₂ + 50CaCl ₂	595	630~850		
	50KCl + 20NaCl + 30CaCl ₂	530	560~870		
	34NaCl + 33BaCl ₂ + 33CaCl ₂	570	600~870		
	73.5KCl + 26.5CaCl ₂	600	630~870		
40.6BaCl ₂ + 59.2Na ₂ CO ₃	606	630~870			
22.5NaCl + 77.5BaCl ₂	635	665~870			

(续)

类别	盐浴成分及配比(%)	熔点 /°C	使用温度 /°C	特点	用途
中温盐浴	50BaCl ₂ +20NaCl+30KCl	560	580~880	1) BaCl ₂ --KCl 盐浴以摩尔比 2 : 3 (67.2%BaCl ₂ + 32.8%KCl) 最稳定 2) BaCl ₂ --NaCl 盐浴很稳定, 钢件易产生点蚀, 油淬火后表面盐难消除以摩尔比 2 : 3 (70%BaCl ₂ : 30NaCl) 盐使用最广 3) BaCl ₂ —CaCl ₂ 浴流动性好, 在大气中放置会大量吸收水分, 重新加热盐易劣化 4) CaCl ₂ --NaCl 浴流动性好, 吸湿, 工件易生锈 5) BaCl—NaCl—KCl 盐浴性质与 BaCl ₂ --NaCl 和 Ba-Cl ₂ —KCl 无大差别, 但可清除点蚀	1) 结构钢 碳素工具钢 合金工具钢 淬火加热 2) 高速钢 预热, 回火等 温淬火 3) 钢铁和非铁金属钎焊
	83.7BaCl ₂ +16.3Na ₂ CO ₃	640	680~880		
	55NaCl+45BaCl ₂	540	570~900		
	50NaCl+50Na ₂ CO ₃ (K ₂ CO ₃)	560	690~900		
	35NaCl+65Na ₂ CO ₃	620	650~900		
	67.2BaCl ₂ +32.8KCl	646	670~900		
	44NaCl+56KCl	607	720~900		
	50BaCl ₂ +50NaCl	600	650~1000		
	50BaCl ₂ +50KCl	640	670~1000		
	50NaCl+50KCl	670	720~1000		
	70~30BaCl ₂ +30~20NaCl	~700	750~1000		
	80~90BaCl ₂ +20~10NaCl	~760	820~1000		
	100Na ₂ CO ₃	852	900~1000		
	100KCl	772	800~1000		
	100NaCl	810	850~1100		
5NaCl+9KCl+86Na ₂ B ₄ O ₇	640	900~1100	1) BaCl ₂ 半盐高温易蒸发氧化变质快 2) 添加高熔点氟盐可减少蒸发, 但侵蚀金属和炉衬 3) 硼砂盐浴防氧化, 脱碳作用不明显, 且难熔化, 盐浴粘性强, 附在工件上不易清除, 故很少用于一般加热, 主要用做渗硼、渗金属的基盐	1) 高速钢 淬火加热 2) 高强度不锈钢 固溶处理 3) 高温钎焊	
27.5KCl+72.5Na ₂ B ₄ O ₇	660	900~1100			
14NaCl+86Na ₂ B ₄ O ₇	710	900~1100			
90BaCl ₂ +10NaCl	~870	950~1100			
100BaCl ₂	960	1000~1350			
95BaCl ₂ +5NaCl	850	1000~1350	1) BaCl ₂ 半盐高温易蒸发氧化变质快 2) 添加高熔点氟盐可减少蒸发, 但侵蚀金属和炉衬 3) 硼砂盐浴防氧化, 脱碳作用不明显, 且难熔化, 盐浴粘性强, 附在工件上不易清除, 故很少用于一般加热, 主要用做渗硼、渗金属的基盐	1) 高速钢 淬火加热 2) 高强度不锈钢 固溶处理 3) 高温钎焊	
70BaCl ₂ +30Na ₂ B ₄ O ₇	940	1050~1350			
95~97BaCl ₂ +5~3MgF ₂	940~950	1050~1350			
50BaCl ₂ +39NaCl+8Na ₂ B ₄ O ₇ +3MgO		780~1350			

表 2-37 常用脱氧剂的脱氧反应、使用条件及脱氧效果

脱氧剂	脱氧反应	使用条件	脱氧效果
木炭	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} \rightarrow 4\text{CO} + \text{Na}_2\text{S}$	用 $\approx 15\text{mm}$ 的炭块, 经清水冲洗干燥后插入盐浴中	可除去盐浴中的硫酸盐杂质
SiC	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiC} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{CO} \uparrow$	粒度 100~120 目	产生的 CO、C 可使氧化物还原, 但脱氧效果不理想

(续)

脱氧剂	脱氧反应	使用条件	脱氧效果
硅胶 (SiO ₂)	BaO + SiO ₂ → BaSiO ₃	与 TiO ₂ 配合使用	脱氧作用较弱,对电极有严重侵蚀
Ca-Si	2Ca + O ₂ → 2CaO Si + O ₂ → SiO ₂ Ca + BaO → CaO + Ba 2BaO + 5Si → 2BaSi ₂ + SiO ₂ Ca + SiO ₂ → CaSiO ₃ BaO + SiO ₂ → BaSiO ₃	Ca-Si 的成分(质量分数)为 Si 50%~70%, Ca 20%~30%,少量 Fe、Al 添加后具有迟效性,在高温保持 15~20min 后才能进行工件加热,在高温(>1200°C)不易捞渣	作用时间长,和 TiO ₂ 并用能弥补 TiO ₂ 的迟效性不佳
Mg-Al	4Al + 3O ₂ → 2Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ + NaO → 2NaAlO ₂	粒度 0.5~1mm, Mg: Al = 1:1, 具有速效性	具有强烈脱氧,脱碳作用,适合中温盐浴脱氧
TiO ₂	TiO ₂ + BaO → BaTiO ₃ TiO ₂ + FeO → FeTiO ₃	不易捞渣,最好与硅胶配合使用	脱氧作用强,速效性好迟效性差,适用于 1000°C 以上的高温浴,1000°C 以下不宜单独使用
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ → 2NaBO ₂ + B ₂ O ₃ B ₂ O ₃ + BaO → Ba(BO ₂) ₂ B ₂ O ₃ + FeO → Fe(BO ₂) ₂	使用前先脱去结晶水,加入量大(2%~5%)	不能完全防止脱碳,易侵蚀炉材和电极
MgF ₂	MgF ₂ + BaO → BaF ₂ + MgO MgO + Fe ₂ O ₃ → MgO·Fe ₂ O ₃	对工件、炉衬,电极有侵蚀,添加氟石可缓和	添加氟石用于高温盐浴脱氧效果好、腐蚀小
NaCN	2NaCN + O ₂ → 2Na → 2NaCNO 2NaCNO + O ₂ → Na ₂ CO ₃ + CO + 2N	剧毒,一般很少用	脱氧效果好,产生的碳氟盐会迅速使盐浴劣化
K ₄ Fe(CN) ₆	K ₄ Fe(CN) ₆ → 4KCN + Fe(CN) ₂ K ₄ Fe(CN) ₆ → 4KCN + Fe + 2C + 2N 2KCN + O ₂ → 2KCNO 2KCNO + O ₂ → K ₂ CO ₃ + CO + 2N	反应产物有毒,已很少用	具有和 NaCN 相同的缺点

表 2-38 在 30% BaCl₂ + 70% NaCl 盐浴中加入脱氧剂的效果 (900°C, 1h, 盐浴表面和正常大气接触)

名称	脱氧剂		脱碳层/mm			氧化量/mg·cm ⁻²		
	添加量 ¹⁾ (%)	粒度,目	w(C) 0.23%钢	w(C) 0.6%钢	w(C) 0.8%钢	w(C) 0.23%钢	w(C) 0.6%钢	w(C) 0.8%钢
Mg	2.4	30	0	0.09	轻微	6.57	6.84	23.69
Al	2.7	80	0	轻微	0	7.26	6.89	26.67
含 w(C)3.2% 铁粉	7.8	30	0.12	0.26	0.09	12.72	12.62	22.65
Mg-Al(1:1)	3.1	30	0.04	0	0	9.20	7.79	14.00
Al-Fe(1:1)	5.3	30	0.02	0.06	0.08	20.61	10.11	17.62

(续)

脱氧剂			脱碳层 mm			氧化量 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$		
Si	2.1	30	0	0.13	0.05	22.28	21.52	23.87
Fe-Si	4.95	30	0	0.07	0	23.81	15.60	22.83
Fe-Mn	3.0	30	0	0.08	0.10	17.49	16.09	17.06
CaSi_2 ($w(\text{Si})55\%$, $w(\text{Ca})15\%$)	3.0	30	0.02	0.08	0.07	19.51	17.08	17.71
CaC_2	3.0	30	0	0.11	0.13	11.23	10.46	14.53
木炭粉	3.0	30	0	轻微	轻微	11.62	16.18	9.8
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	3.0	30	0.09	0.45	0.25	31.72	40.55	39.23
硅胶(SiO_2)	3.0	80	0.08	0.35	0.23~0 (不均匀脱碳)	29.32	24.25	19.80
CaCN	3.0	80	0.05	0.14	0.14	17.59	24.24	35.85
骨炭(含 $w(\text{CaCPO}_4)_2 76\%$)	3.0	30	0.04	0.27	0.09~0.27 (不均匀脱碳)	25.14	19.56	28.12
不加脱氧剂			0.18	0.11	0.09~0.11	12.80	20.21	18.00

① 100g 混合盐中的添加 g 数。

表 2-39 不脱氧长效盐

使用温度 / $^{\circ}\text{C}$	盐浴成分及配比(质量分数)	使用条件	使用效果
700~940	67.9% BaCl_2 + 30% NaCl + 2% MgF_2 + 0.1% B	MgF_2 在 900 $^{\circ}\text{C}$ 、 BaCl_2 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 、 NaCl 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧	用含 $w(\text{C})1.4\%$ 、厚 0.08mm 钢片在 900 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10min 测定盐浴活性,经 30~40h 后,钢 片含 $w(\text{C})1.3\% \sim 1.35\%$,用 9SiCr 钢检验无 脱碳层
	66.8% BaCl_2 + 30% NaCl + 3% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0.2% B	硼砂预先经 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙 烧,使用无晶形硼	用上述方法测试的钢片含 $w(\text{C})$ 为 1.24% ~1.30% 经 60 天使用,处理 40 万件各种钢件 脱碳质量合格
	52.8% KCl + 44% NaCl + 3% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0.2% B	硼砂经 500~600 $^{\circ}\text{C}$ 焙 烧 3h	在 250kg 盐浴中,于 760~820 $^{\circ}\text{C}$ 进行了 T12 钢丝罐加热,然后在碱浴中淬火,使用一 个月后钢片试验的碳含量都保持在 $w(\text{C})$ 1.28%~1.30%
950~1050	87.9% BaCl_2 + 10% NaCl + 2% MgF_2 + 0.1% B	含 $w(\text{MgF}_2)1.5\%$ 效 果不良	钢片试验结果,含碳量保持在 $w(\text{C})$ 1.05%,但在 1050 $^{\circ}\text{C}$ 使用时,在前 20~30h 盐 浴而有薄膜和熔渣加热操作有困难
	85.8% BaCl_2 + 10% NaCl + 4% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0.2% B	硼砂经焙烧后盐浴稳 定性好	钢片试验,含碳量保持 $w(\text{C})1.30\%$ 以上
	94.8% BaCl_2 + 5% MgF_2 + 0.2% B		
	95.9% BaCl_2 + 3% MgF_2 + 0.1% B	硼砂预先焙烧	经一昼夜后钢片试验结果含碳量保持 在 $w(\text{C})1.4\% \sim 1.3\%$,经 45h 可保持 $w(\text{C})1.1\%$
	96.1% BaCl_2 + 3% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0.6% B	盐浴稳定性好	

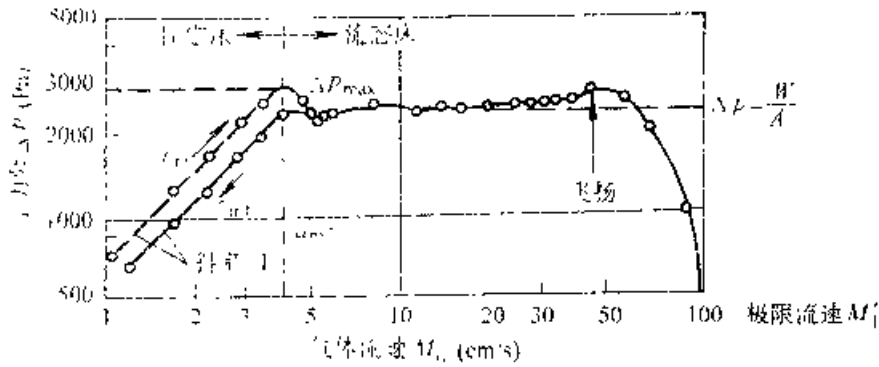


图 2-109 均匀粒子流态床压力降和气体流速的关系

常用的炉床材料为石墨和氧化铝颗粒。颗粒的直径决定着传热系数 α 的大小。颗粒越小, 传热效果越好。氧化铝颗粒在 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 时, 流态床的传热系数最大, 小于 $20 \mu\text{m}$ 时, 微粒易粘结, 传热系数急剧减小, 颗粒过细过会导致飞扬, 恶化工作环境。

气体流态化速度是决定流态床稳定性的主要因素, 对一定密度的材料和一定直径的颗粒, 为获得最好传热效果和避免微粒飞扬, 存在一个最佳流速, 此流速为最低流态化速度的 2~3 倍。图 2-109 所示为正常状态下的流态床压力降和气流速度的关系。

流态床介质的性能取决于其在 Geldart 图 (图 2-110) 中的位置。Geldart 图可以表达一种固态介质形成气-固态流能力的性质。B 型介质具有最大的传热速度, 其中就包括氧化铝。在各种介质中, 氧化铝不仅具有最大的传热速率, 还具有热稳定性和均匀性。

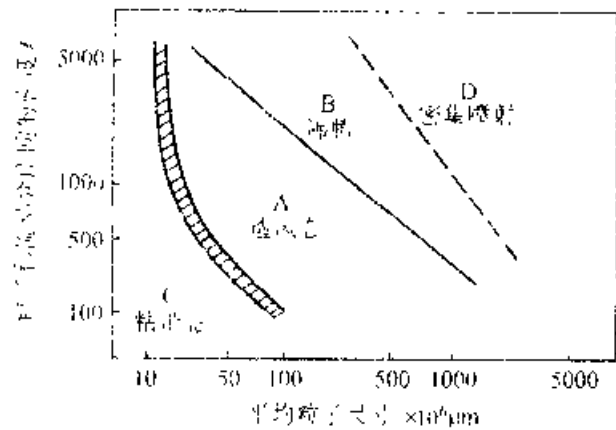


图 2-110 影响固态流态床介质性质的 Geldart 图

钢在流态床中的加热速度介于盐浴中加热和盐浴加热之间, 非常接近于盐浴 (见图 2-111)。往流

态床中加入不同量的冷料时, 炉温的降低并不显著, 而且会很快得到恢复。图 2-112 所示为不同装炉量的 $\phi 20\text{mm}$ 钢棒在 0.3m^3 流态床中加热时, 炉温的变化和恢复速度。

各种形状和尺寸工件在不同类型传热介质中的加热时间示于图 2-113。用于淬火冷却的流态床, 可以获得宽广的冷却速度范围, 从气冷淬火直到较慢速的油淬。

不同气体介质对传热速率有明显影响, 尤其是在 600°C 以下辐射传热为非主导作用的温度。图 2-114 所示为 H_2 , He 和 N_2 在不同流速情况下对流态床 600°C 时的传热速度影响。可看出 H_2 和 He 具有最大的传热速率, 采用混合气体在化学热处理时有重要意义, 不仅是从传热速率角度而且也是考虑控制化学反应的速度。

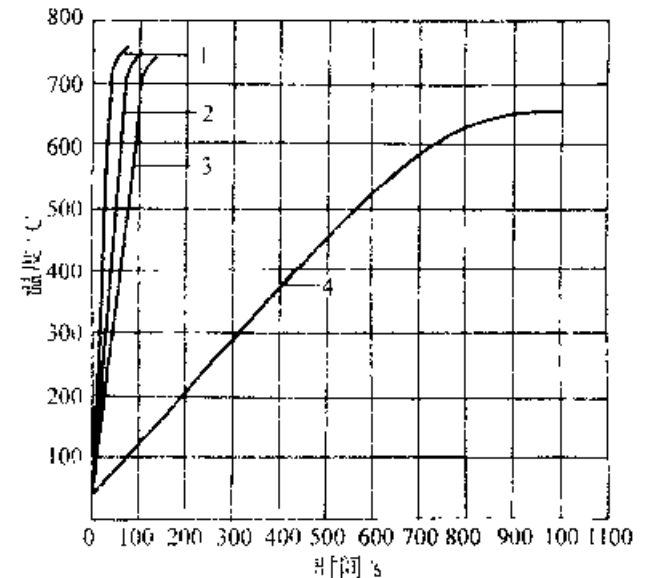


图 2-111 $\phi 16\text{mm}$ 钢棒在铅浴、盐浴、流态床和普通电阻炉中的加热速度
1 铅浴 2 盐浴 3 流态床 4 电阻炉

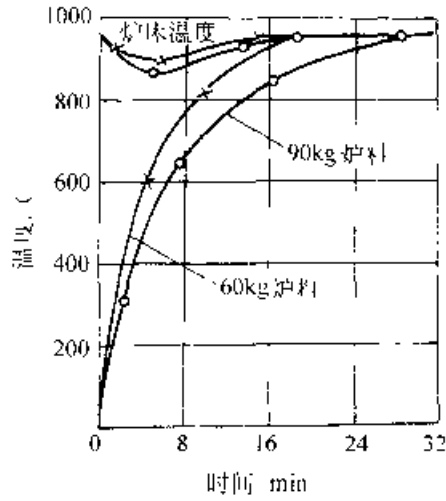


图 2-112 钢棒(φ25mm)在流态床(0.3m³ 容积)中加热时的炉温恢复速度

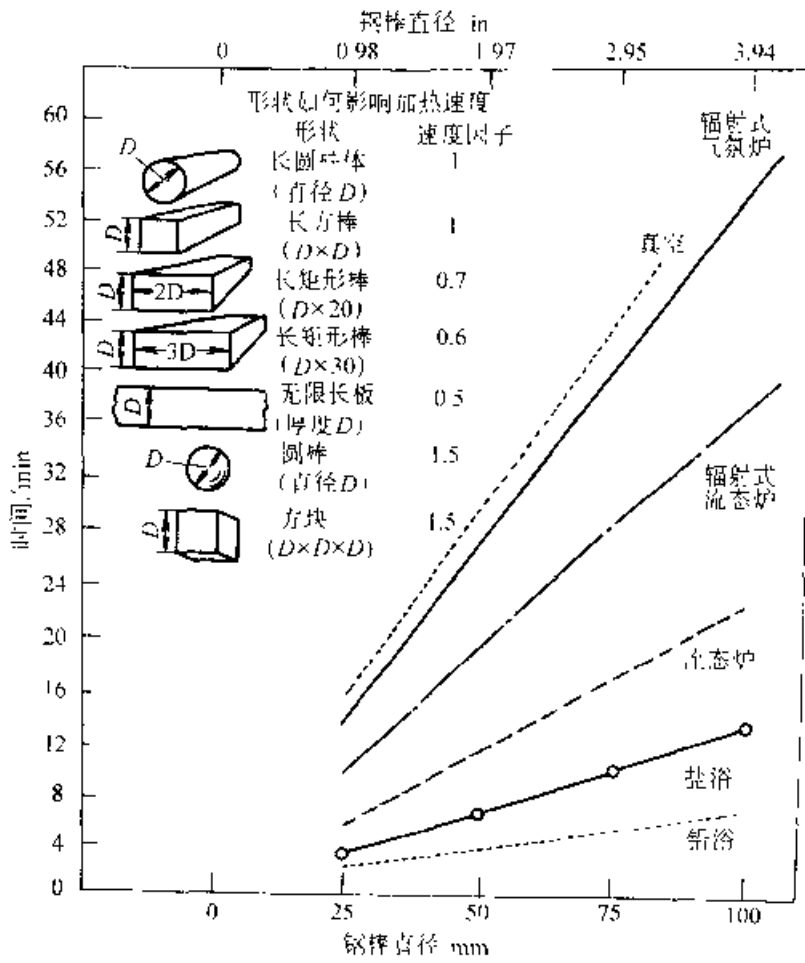


图 2-113 各种形状和尺寸的工件在不同介质中的加热时间比较

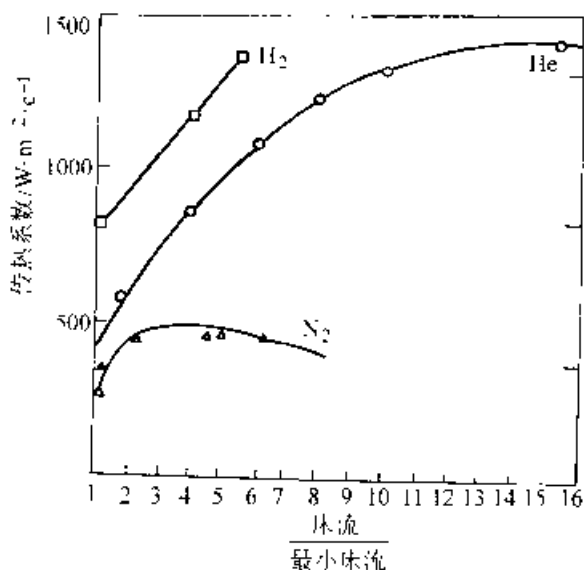


图 2-114 在 600°C 以下于不同气体介质的流态床中加热时的传热速率

往流态床中通入含碳、氮气氛可以实现钢的渗碳、碳氮共渗、氮碳共渗,加入其他相应物质还可以实现渗硼、渗金属和复合渗。

2.5 真空中的加热

真正的真空是不存在的。可以说,真空也是一种气氛。事实上,比大气压力小的空间统称为真空。表 2-40 所列数据为真空中残留气体的量和相应的露点值。

表 2-40 不同真空度下的残存杂质质量和所对应的露点

真空压力/ ^①	100	10	1	10 ⁻¹
相应的杂质量(体积分数)(%)	13.4	1.31	0.134	0.0134
相应杂质量/ $\times 10^{-6}$				
相应的露点/°C		+11	-18	-40
真空压力/ ^②	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
相应的杂质量(体积分数)(%)				
相应杂质量/ $\times 10^{-6}$	13.4	1.34	0.134	0.0134
相应的露点/°C	-59	-74	-88	101

① 1 Torr=133.32Pa

一些高纯度惰性气体通常含有 0.1% 的(体积分数)的活性气体杂质。此纯度相当于 133Pa 的真空。这种气体用于金属的加热保护,仍然会和金属表面发生反应,所以还需要进一步净化。从净化和保持纯度的(费用)角度考虑,使杂质达到 1×10^{-6} 以下的净化是非常困难的。从表 2-10 所列数据可知, 1×10^{-6} 的残存气体相当于 0.133Pa 真空度。这种真空度用抽真空的方法很容易达到,而且比气体净化到相同程度要便宜得多。

2.5.1 金属在真空中加热时的行为

金属在一定的真空度下加热时,除可避免氧化烧损,得到光亮的表面质量外,还有脱脂、除气、表面氧化物分解以及合金元素的蒸发等效应。

1. 脱脂 工件表面的切削冷却液、润滑剂、防锈油等在真空下加热都可分解成氢、二氧化碳和水蒸气,并在抽气过程中排出。如果工件表面事先未严重玷污或要求不过分严格,在真空加热前可以不进行清洗。

2. 脱气 真空对液态金属有明显的除气效果,对固态金属中溶解的气体也有很好的排除作用。金属中最有害的气体是氢。采用真空加热时,可使金属和合金中的氢迅速降至最低程度。

3. 氧化物的分解 金属和合金在真空中加热时,如果真空度低于相应氧化物的分解压力,这种氧化物就会发生分解,形成的游离氧立即被排出真空室,使金属表面质量进一步改善,甚至使表面达到活化状态。图 2-115 所示为各种金属氧化物的分解压力。

4. 合金元素的蒸发 合金在真空中加热时,表面的化学成分与状态经常会发生明显的变化。钢中的合金元素在一定温度下具有不同的蒸气压(见图 2-116)。在钢中的各种合金元素中,以锰、铬的蒸气压最高,在真空中加热时它们最容易蒸发(见图 2-117 和 2-118)。合金元素在钢表面的蒸发结果,使表面的物理化学性质发生变化以致影响制品的质量和耐用度。为避免合金元素的大量蒸发损失,应采取适当措施。通常的方法是 860°C 以下的加热可在真空中进行,800°C 以上通以惰性气体。

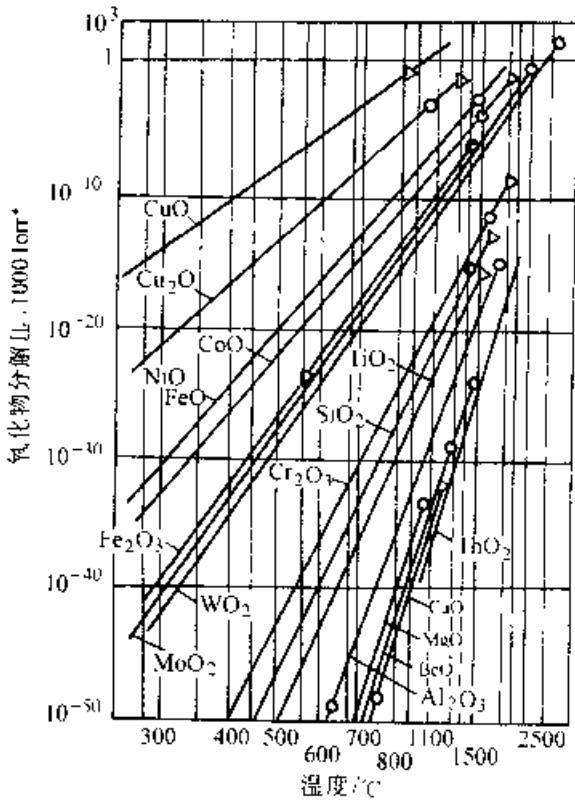


图 2-115 各种金属氧化物的分解压力
(1 Torr = 133.32 Pa)

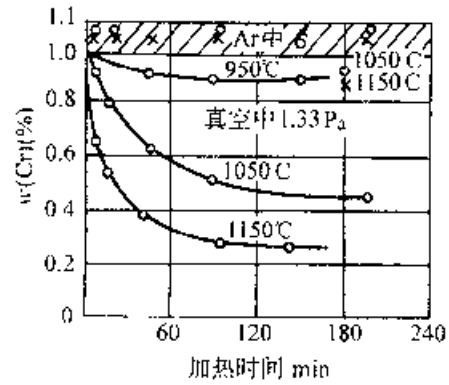


图 2-117 铬在真空中于不同温度下的蒸发

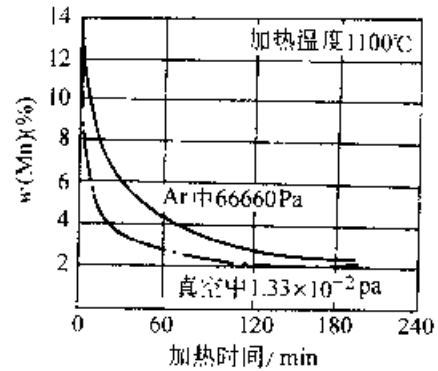


图 2-118 $w(\text{Mn})11\%$ 钢在真空中加热时的锰的蒸发量

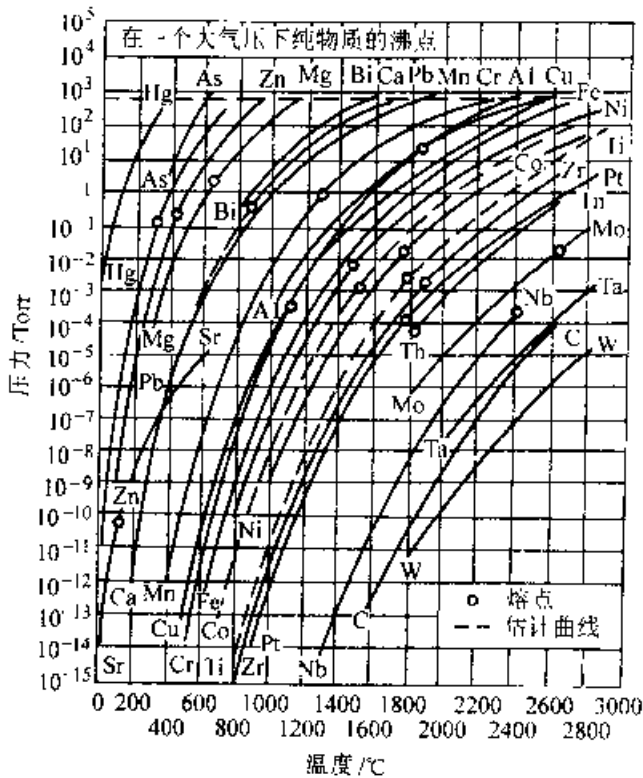


图 2-116 各种金属在不同温度下的蒸气压
(1 Torr = 133.32 Pa)

2.5.2 金属在真空中的加热速度

在真空中加热比在盐浴和气氛中慢。一般真空加热的时间为盐浴的六倍。在周期式炉中，零件的温度滞后于仪表指示的炉温。图 2-119 所示为用 $\phi 20\text{mm}$ 和 $\phi 5\text{mm}$ 钢棒在真空中加热时，试棒温度和指示炉温的关系。可以看出，试棒表面温度一旦超过 400°C 就发生滞后，在 600°C 以下心部温度的升高非常缓慢，超过 600°C 升温速度增加。中间在 800°C 保持 60min ，可使试棒温度和炉温指示一致。当炉温升到 800°C 以上时，试棒温度与炉温趋于接近。

当工件尺寸更大时，工件温度滞后于炉温的现象更为严重。为此必须预先测出滞后的时间数据，否则就不能得到正确的加热温度和保持时间。图 2-120 表示在真空炉中施行油淬火前的加热时，奥氏体化温度和工件尺寸对炉温指示与工件温度滞后时间的影响。图中的数据测定方法是采用从 $\phi 25\text{mm}$ 到 $\phi 164\text{mm}$ 的试棒，中心插入热电偶，在 880°C 进行预热后，当炉温与试棒温度一致

时,再继续升到淬火加热温度(1020℃)。通过一系列试验,测出了炉温指示和工件实际温度的偏差。例如,把直径40mm的工件,从880℃加热到1020℃时,当炉温达到1020℃后,要经过15min,工件才能达到这个温度。把这个滞后时间和加热时间相加,才能得到所需的保持时间。因此,一定尺寸和一定装炉量的钢件进行真空加热时,在升温过程中往往要设置两个以上的均温台阶。

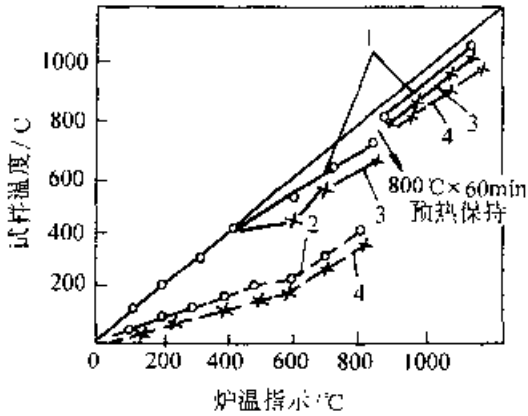


图 2-119 真空加热时,炉温与试样温度的关系

1— $\phi 20\text{mm}$ 试棒表面 2— $\phi 20\text{mm}$ 试棒心部
3— $\phi 50\text{mm}$ 试棒表面 4— $\phi 50\text{mm}$ 试棒心部

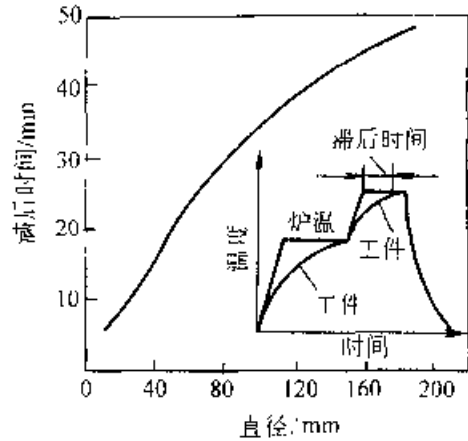


图 2-120 在油淬火真空炉中加热时钢的奥氏体化温度、工件尺寸对炉温和工件温度滞后时间的影响

此外,由于真空加热主要依靠辐射,面对发热体的被处理件部分容易受热,升温速度相对要快。所以工件在料盘上的放置间隔和排列方式是一个值得考虑的问题。

金属制品在真空中加热后要以适当的速度冷却才能达到所要求的热处理质量。由于在高真空下工件的冷却速度极慢,而且冷却不会均匀,也难以达到热处理效果,且很不经济,故真空加热后,工件的冷却仍需在气体或液体介质中进行。

参 考 文 献

- 1 机械工程手册编委会. 机械工程手册:第7卷. 机械制造工艺(). 北京:机械工业出版社,1982
- 2 中国机械工程学会热处理学会主编. 热处理节能的途径. 北京:机械工业出版社,1986
- 3 上海工具厂. 刀具热处理. 北京:机械工业出版社,1971
- 4 小川喜代一. 钢の化学热处理. 养贤堂(株),1963
- 5 ASM. Metals Handbook, 8th ed. 1981, 4
- 6 ASM. Metals Handbook, Desk Edition
- 7 ASM Furnace Atmospheres and Carbon Control. 1964
- 8 ASM. Gas Carburizing, 1964
- 9 George E. Totten, Maurice A. H. Howes, Steel Heat Treatment Handbook, Marcel Dekker, Inc. New York, 1997
- 10 Ю. М. Лахтин. Металловедение термической обработки. Металлов, изд. Металлургия, Москва, 1983

第3章 金属热处理的冷却

上海交通大学 潘健生

3.1 钢的过冷奥氏体转变

冷却到平衡的相变温度以下的奥氏体称为过冷奥氏体。过冷度不同,过冷奥氏体的转变方式、转变产物的组织结构和性能都不相同。当过冷度较小时,奥氏体在较高的温度范围内分解(简称奥氏体高温分解);过冷度很大时,奥氏体转变为马氏体;在二者之间的温度范围内发生中温转变,形成贝氏体。

3.1.1 过冷奥氏体的高温分解

过冷奥氏体高温分解是典型的扩散型相变过程,其转变产物与奥氏体成分及过冷度有关。

3.1.1.1 共析转变

1. 珠光体转变及珠光体(共析体) 在接近

于 A_1 的温度下,共析成分碳钢中的过冷奥氏体分解为由相互交替的渗碳体和铁素体片所组成的共析组织称珠光体。首先在奥氏体(A)的晶界上析出渗碳体(Fe_3C)的晶核并呈片状向晶内长大,在其二侧出现了贫碳的奥氏体,促使铁素体(F)在 A/Fe_3C 界面上形成晶核形核长大,生成层片状铁素体,并使其附近的奥氏体富碳,又促使渗碳体沿 A/F 界面形核长大。如此反复交替,最终形成片状珠光体。在珠光体以上述方式向横向发展的同时,片状铁素体前沿的奥氏体中的碳向渗碳体的前沿扩散,促使珠光体也沿着纵向长大(见图 3-1)。其结果形成了珠光体领域,在一个奥氏体晶粒内可形成若干个珠光体领域。图 3-2 是典型的片状珠光体组织。

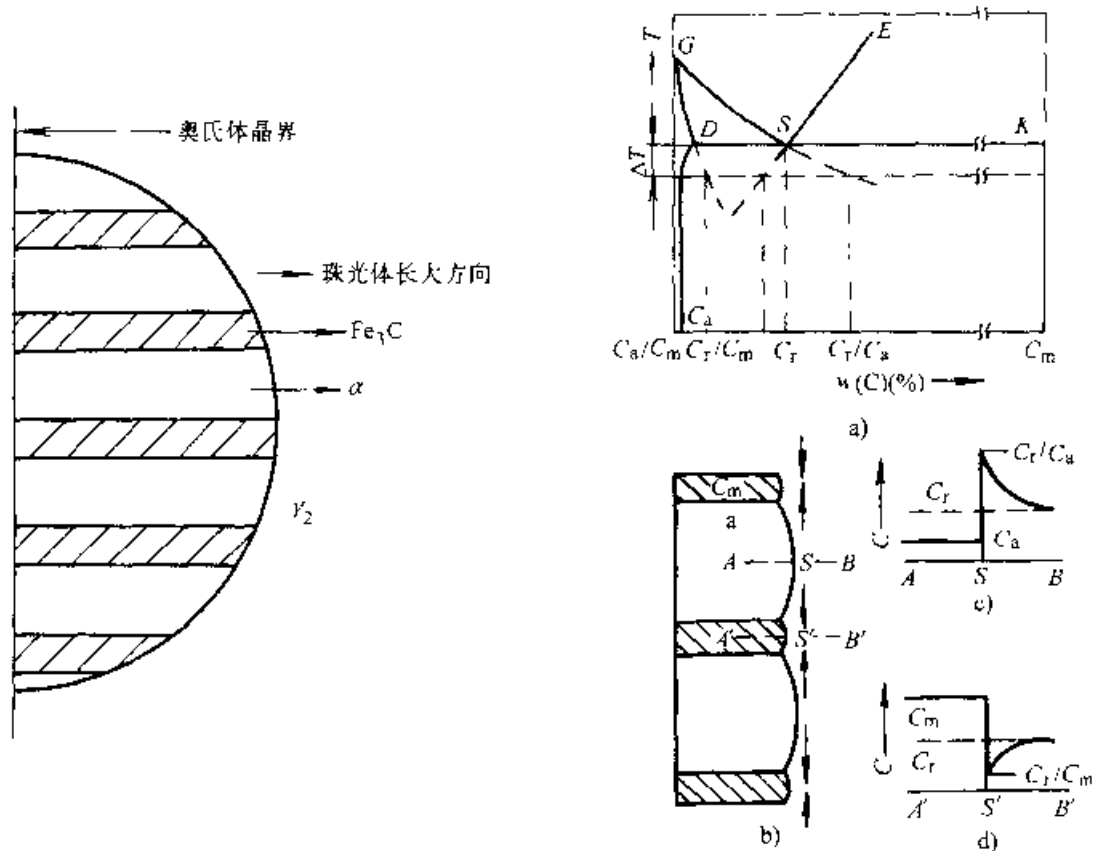


图 3-1 片状珠光体的横向生长 (a) 和纵向生长 (b)

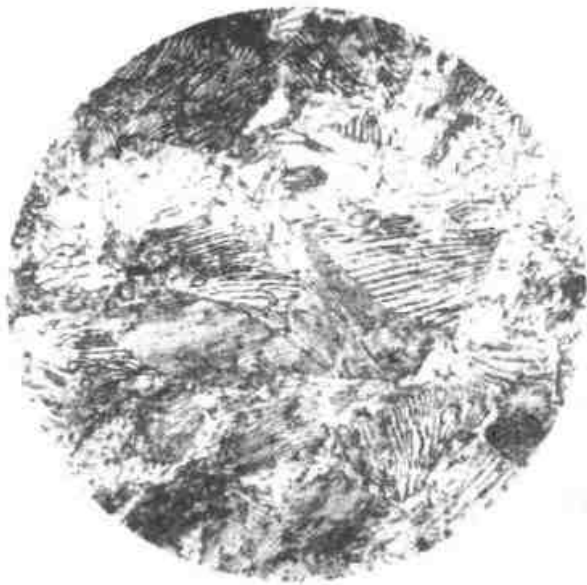


图 3-2 典型的片状珠光体组织 (T8 钢退火)

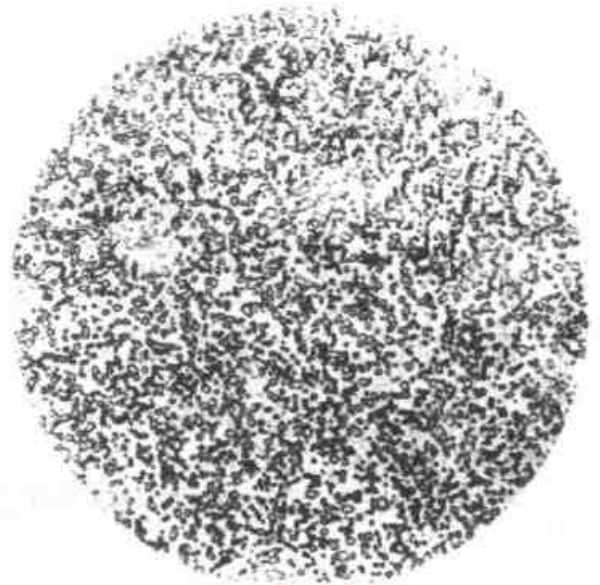


图 3-3 粒状珠光体组织

2. 珠光体的片间距、索氏体和托氏体 珠光体的片间距随过冷奥氏体分解温度降低而逐渐减小,片间距小到在光学显微镜下较难辨别(放大到800倍才隐约可见片层状)的珠光体也称索氏体。在更低温度下形成极细的珠光体只有在电子显微镜下才能看到其中极细的片层状铁素体和渗碳体,称之为托氏体。

3. 粒状珠光体 粒状珠光体的形成过程也是一个渗碳体和铁素体交替析出的共析过程。其中渗碳体的析出是以奥氏体晶粒内的未溶解碳化物或富碳区为非自发晶核,且各个方向的成长近似一致,最终成为在铁素体基体上均匀分布着球状(粒状)渗碳体的粒状珠光体。其形成条件是加热时奥氏体温度较低并且冷却时过冷度较小(等温温度较高或冷却速度慢)。图 3-3 是典型的粒状珠光体组织。

4. 珠光体的力学性能 片状珠光体的强度和硬度随片层间距减小而升高(见图 3-4),粒状珠光体与化学成分相同的片状珠光体相比,强度和硬度较低而塑性韧性较好。渗碳体颗粒愈大,与片状珠光体性能的差别愈明显。粒状珠光体有良好的切削性能。

3.1.1.2 先共析组织

1. 先共析铁素体 亚共析钢在慢冷的情况下,先有铁素体从奥氏体中析出,然后奥氏体才发生共析分解。先共析铁素体量较少时,沿着原奥氏体晶界分布,其数量较多时(例如缓慢冷却的低碳

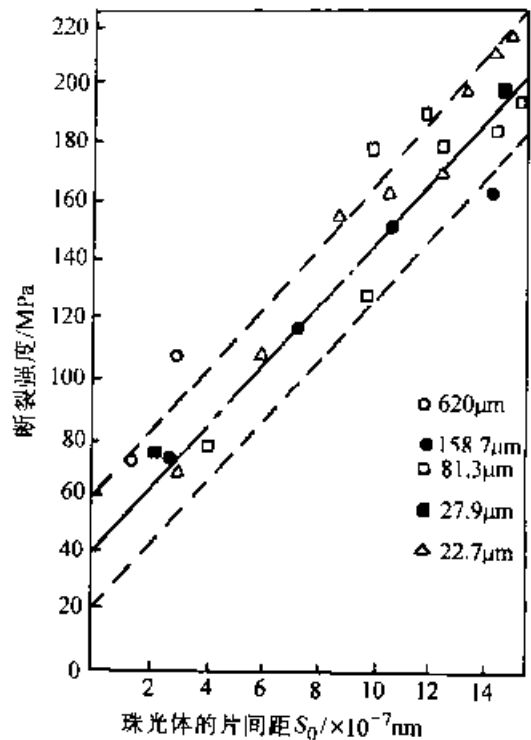


图 3-4 共析钢珠光体片间距与抗拉强度关系

钢)先共析铁素体呈等轴块状。

2. 网状渗碳体与球状渗碳体 过共析钢在珠光体转变前析出先共析渗碳体,若奥氏体化温度较高而冷却较慢,形成沿奥氏体晶界分布的网状渗碳体,此将恶化钢的切削性能以及淬火回火后的力学性能。在略高于 A_1 的温度奥氏体化,然后缓冷或在略低于 A_1 温度等温,则过共析钢中的先共析渗碳体呈球状与珠光体共存。

3. 伪共析组织 亚共析钢中的先共析铁素体或过共析钢的先共析渗碳体的数量都将随转变温度降低而减少。当奥氏体过冷到 $E'S$ 的延长线

以下和 GS 线延长线以下的区域时, 将不再析出先共析组织, 而形成“伪共析组织”。图 3-5 表示先共析相与伪共析组织的形成范围。

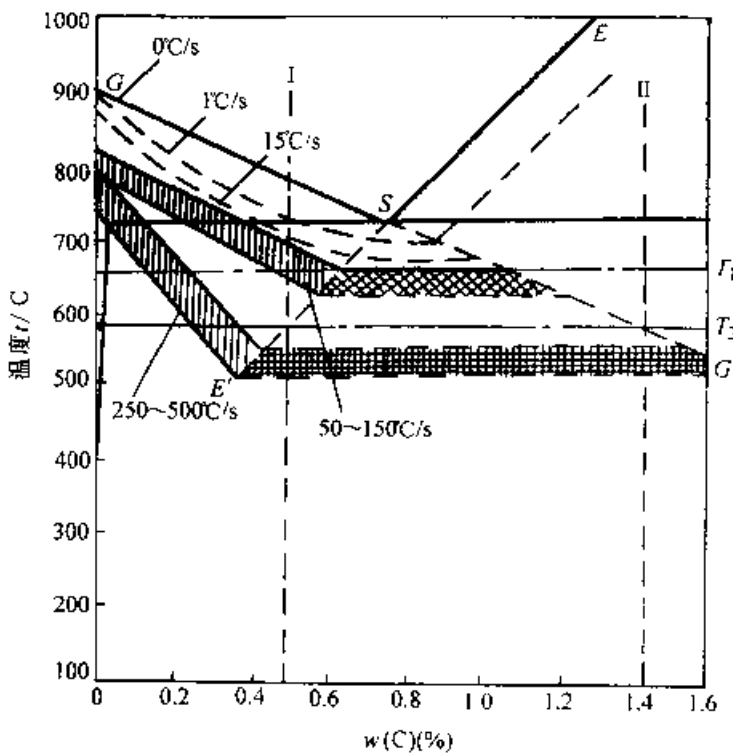


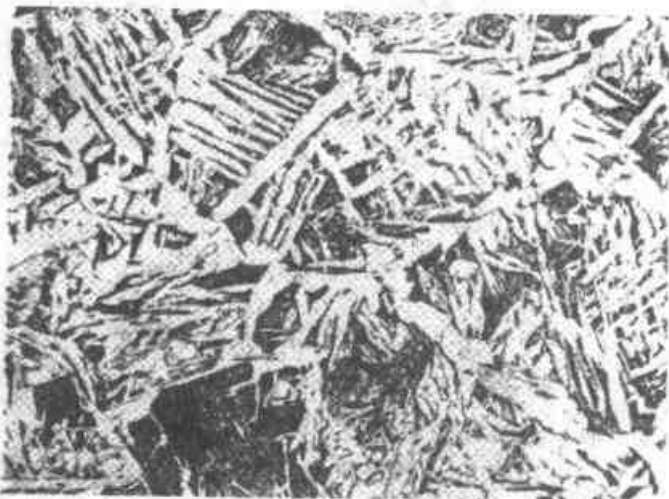
图 3-5 先共析相与伪共析组织形成范围

4. 魏氏组织 含碳 $w(C)$ 低于 0.6% 的碳钢或低合金钢, 在奥氏体晶粒较粗和冷速适中的条件下, 先共析铁素体呈片状或粗大羽毛状, 与原奥氏体有一定取向关系 (见图 3-6a), 这种组织称为魏氏组织。在预先抛光的面上观察到魏氏组织, 铁素体呈现表面浮凸, 说明它在形成时与奥氏体具有共格切变的特征。

过共析钢魏氏组织中的渗碳体呈针状或杆状出现于原奥氏体晶粒内部 (见图 3-6b)。

3.1.1.3 相间沉淀

含有 Mo、V、Nb、Ti 的低合金钢, 从奥氏体状态冷却时, 在 500~800°C 范围内, 与析出铁素体的同时在 A/F 界面上沉淀出弥散的碳化物及氮化物, 称相间沉淀。这些碳、氮化合物呈极细颗粒状分布在间隔不远的平行面上。相间沉淀使钢具有相当高的强度。



a)



b)

图 3-6 魏氏组织

a) 亚共析钢 b) 过共析钢

3.1.2 马氏体转变与马氏体

3.1.2.1 过冷奥氏体在低温范围内的无扩散转变——马氏体转变

以足够快的冷却速度使奥氏体过冷到低温范围内的一定温度以下,将转变为马氏体。马氏体相变是铁原子(和置换原子)无扩散切变(原子沿界面作协作运行),使其形状改变的相变,普遍认为马氏体相变时铁原子(和置换原子)作有规则的、保持其原子间相对关系的迁动或称原子的协作运动,这种切变位移可如图3-7所示。其中母相和马氏体相为共格或半共格界面。一般中、高碳钢马氏体相变时没有出现碳的扩散,但在低碳钢中马氏体转变时碳会有一定程度的扩散,使化学成分有些改变,但碳的扩散不是马氏体转变必须的和主要过程。

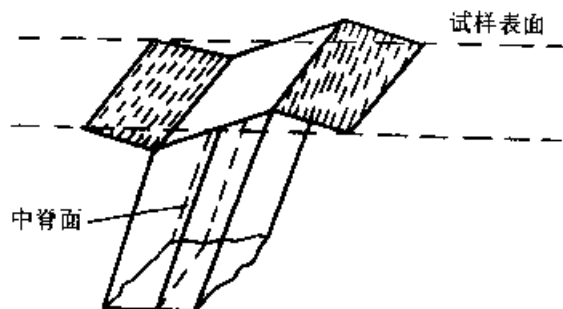


图 3-7 切变位移示意图

3.1.2.2 马氏体转变的温度范围

马氏体开始形成的温度称马氏体开始转变点,标以 M_s ,母相的碳含量是影响 M_s 温度最强烈因素,可用下式表示

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 520 - (\text{C}\%) \times 320 \quad (3-1)$$

各种合金元素对 M_s 的影响,当钢的成分(质量分数)在 0.1%~0.55% C、0.1%~0.35% Si、0.2%~1.7% Mn、微量~5.6% Ni、微量~3.5% Cr、微量~1.0% Mo 范围内且奥氏体化时碳化物完全溶解,则可用下式计算 M_s 温度

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 561 - 474\text{C} - 33\text{Mn} - 17\text{Ni} - 17\text{Cr} - 21\text{Mo} \quad (3-2)$$

其中 C、Mn、Ni、Cr、Mo 分别表示合金元素的质量分数,可靠性达 90%,误差为 20°C。

还需指出,合金钢的 M_s 点随着含碳量增加而降低的趋势比 Fe-C 合金更大些。另一方面,钢合金元素对 M_s 的影响也因含碳量增多而加大。例如成分(质量分数)为 0.11%~0.6% C, 0.04%

~4.87% Mn, 0.11%~1.89% Si, 0~0.046% S, 0~0.48% P, 0~5.04% Ni, 0~4.61% Cr, 0~5.40% Mo 钢有下列经验公式

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 512 - 453\text{C} - 16.9\text{Ni} - 15\text{Cr} - 9.5\text{Mo} + 217(\text{C})^2 - 71.5(\text{C})(\text{Mn}) - 67.6(\text{C})(\text{Cr}) \quad (3-3)$$

式(3-3)对较高合金元素含量 $w(\text{Cr}) > 2\%$ 的钢更为可靠,误差约 10%。一般钢的马氏体转变量只随温度的下降而增多,在 M_s 点以下等温不能增加马氏体转变量,冷却到一定温度后马氏体转变停止。这一温度标以 M_f 。实际上在 M_f 温度以下,往往还残留相当数量的奥氏体, M_f 的温度也和奥氏体的成分有关, $w(\text{C}) > 0.5\%$ 的碳钢, M_f 已处于室温以下。

3.1.2.3 钢中马氏体的形态

1. 板条马氏体 典型的低碳钢淬火组织为板条马氏体(如图3-8所示),在马氏体条的内部可用高倍透射电镜观察到高密度位错的亚结构(见图3-9a),并存在条间奥氏体(见图3-9b)。其量虽甚微,但对韧性有不容忽视的作用。

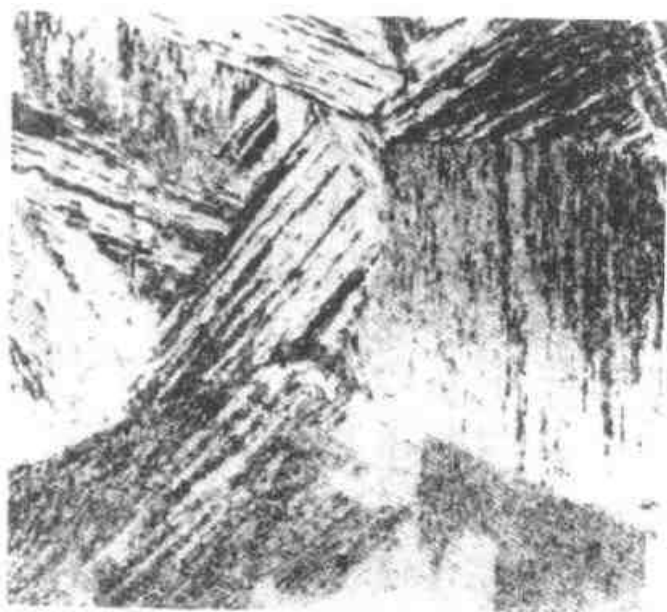


图 3-8 $w(\text{C})$ 为 0.2% 的马氏体组织
(亚硫酸氢钠液浸蚀 500×)

2. 片状马氏体

高碳马氏体呈片状(针状,透镜状),片间成一定角度。多数马氏体片有一条(按立体应是一片)中脊。马氏体片内常有微裂纹,在马氏体周围伴有残留奥氏体(见图3-10)。片状马氏体的亚结构为孪晶(见图3-11)。

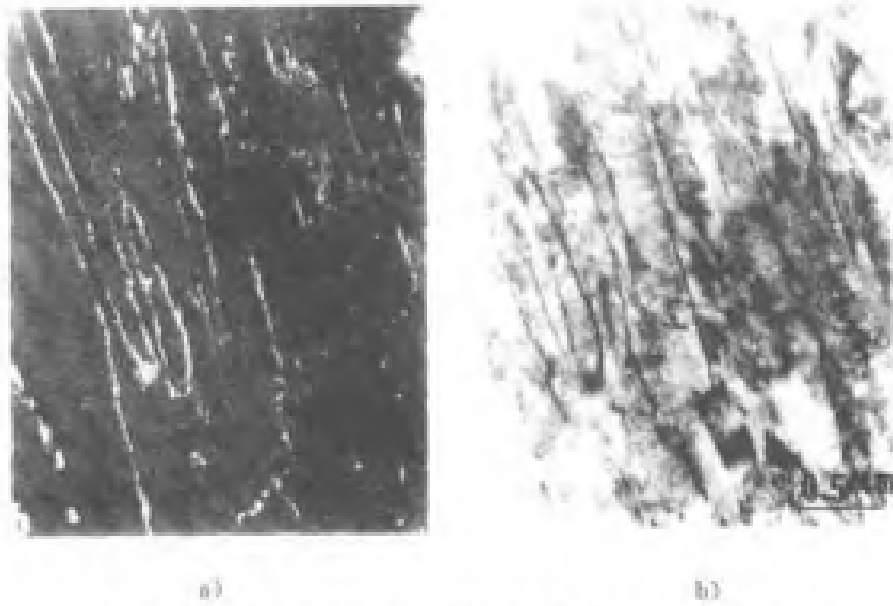


图 3-9 0.24C-4.1Cr-1.0Mn (质量分数) 钢的淬火组织
a) 明场 b) 暗场

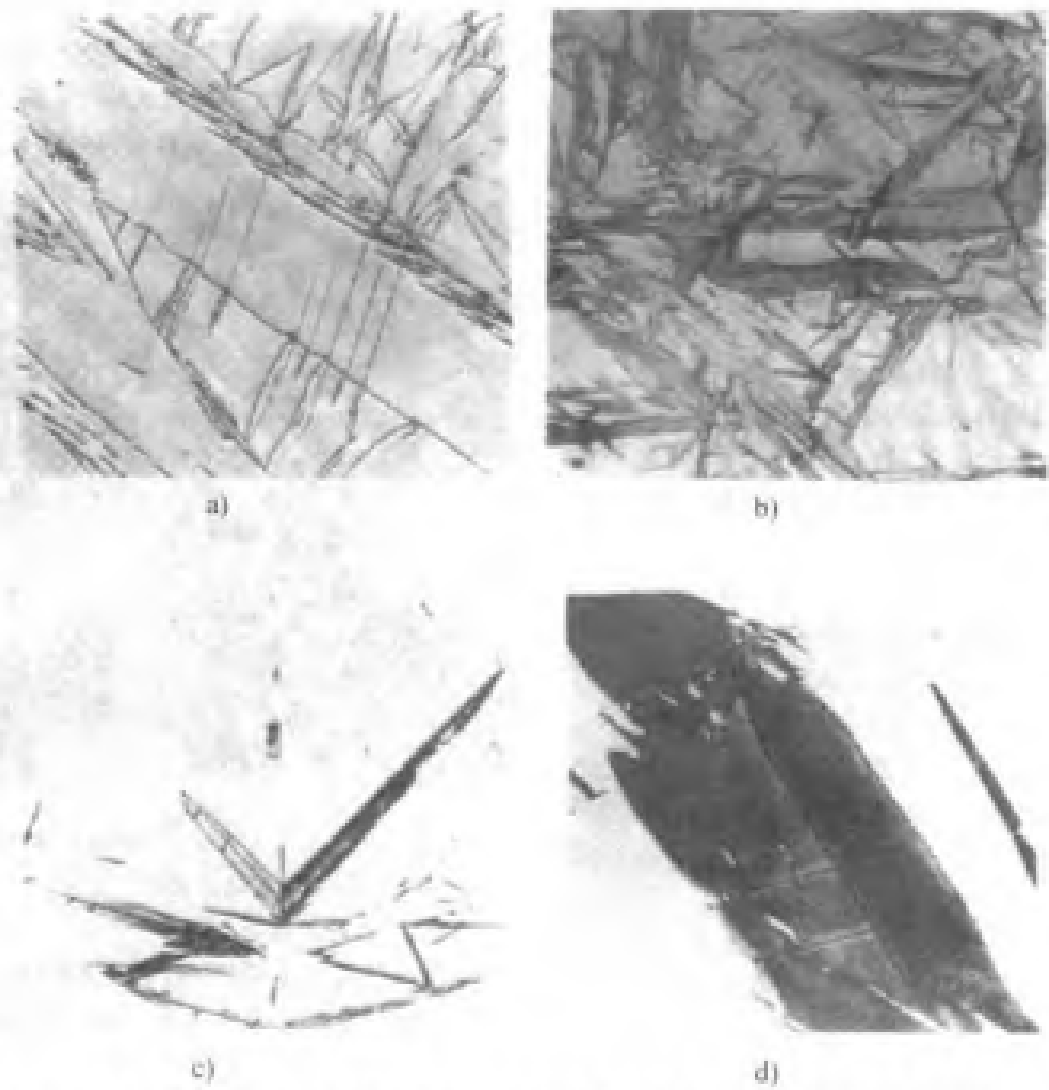


图 3-10 高碳马氏体组织 (其中 c 是从二个垂直面拍摄的, 并将同一片马氏体拼在一起)
a) Fe33Ni 200× b) Fe-1.39C 500× c) Fe-1.86C 500× d) Fe-1.86C 750×



图 3-11 片状马氏体的电镜照片

3. 条状马氏体与片状马氏体的混合组织

含碳量(质量分数)在 0.4%~1.0% 之间的淬火钢具有条状马氏体与片状马氏体的混合组织。图 3-12 所示是含碳 0.57% C 的马氏体的金相组织,其中同时存在条状马氏体和片状马氏体。把标以 *P* 的片状马氏体区域用透射电镜观察,它的亚结构为孪晶(以 *T* 标记),图 3-13 表示含碳量对马氏体的亚结构、*M_s* 点和残留奥氏体的影响。

4. 细针状马氏体和隐针马氏体 条状或针状马氏体一般都不穿过原奥氏体晶界,因而随淬火温度降低,马氏体变细。图 3-14 是中碳钢细针状马氏体正常淬火组织。奥氏体晶粒细小和未溶碳化物都能使高碳钢获得细马氏体的正常淬火组

织。这种组织在光学显微镜下无法分辨,被称为隐针马氏体(见图 3-15)。中碳钢高频淬火也能得到隐针马氏体。

3.1.2.4 钢中马氏体的晶体结构

高碳马氏体的晶体结构是体心正方,其点阵常数接近 α -Fe。碳原子落入八面体间隙位置形成体心正方晶体结构。马氏体正方度 c/a 与碳含量的关系可以用下式表示

$$c/a = 1.000 - 0.045C \quad (3-4)$$

碳含量 $w(C)$ 大于 0.6% 的马氏体在室温时的点阵常数 c 、 a 与含碳量呈线性关系,如图 3-16 所示。

在一些 ($w(C) < 0.2\%$) 的合金钢中马氏体为立方结构,在 Fe-C 合金中测定出 $w(C) < 0.6\%$ 的马氏体在室温时也是立方结构,但被认为这是马氏体中碳原子偏聚(自回火)所致。

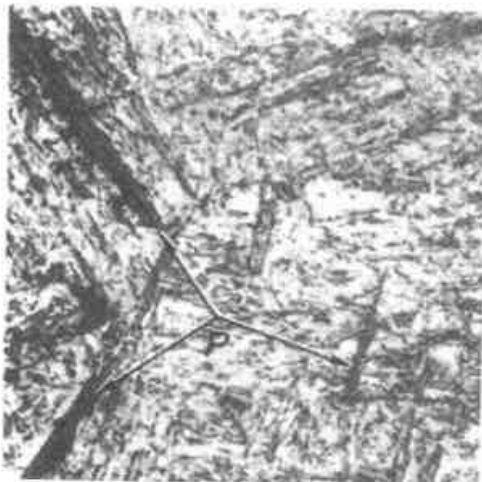
由于面心立方原子排列比体心立方更紧密,因此奥氏体转变为马氏体时会出现体积膨胀。

3.1.2.5 马氏体转变的位向关系与惯习面

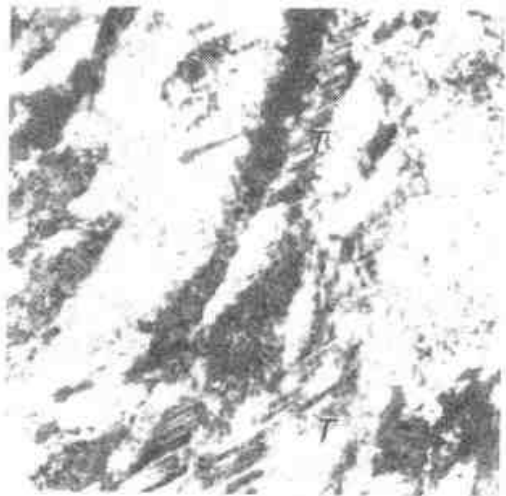
马氏体转变时新旧相的界面和晶体方向之间都保持一定的结晶学位向关系,如图 3-17 所示。

马氏体相变也是一个形核和长大过程,马氏体开始在母相的一定的晶面上形成,这种晶面称“惯习面”。图 3-17 中表示出马氏体的惯习面,在马氏体长大后,惯习面就成为二相的交界面。

表 3-1 列出一些铁基合金马氏体相变的位向关系和惯习面。



a)



b)

图 3-12 $w(C)$ 为 0.57% 钢的马氏体组织a) 100 \times b) 26000 \times

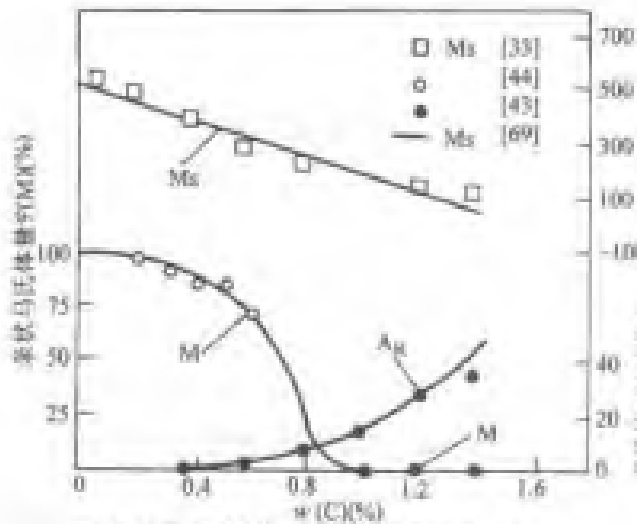


图 3-13 碳钢中马氏体的亚结构, Ms 点及残留奥氏体量的影响

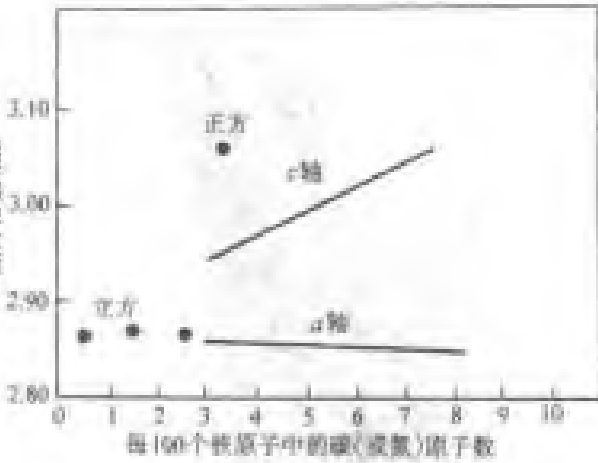


图 3-16 Fe-C 马氏体和奥氏体的点阵常数

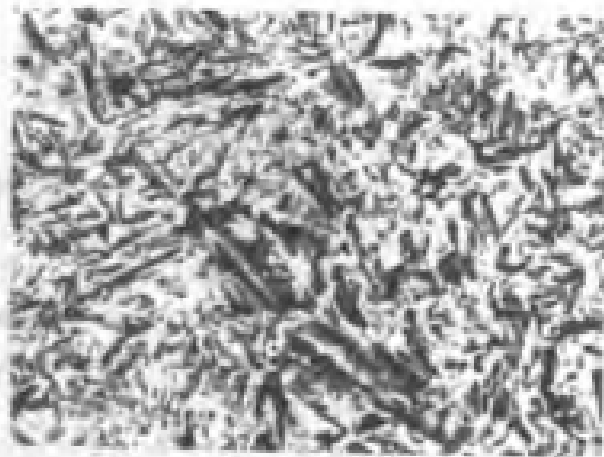


图 3-14 中碳钢正常珠光体组织 (800X)

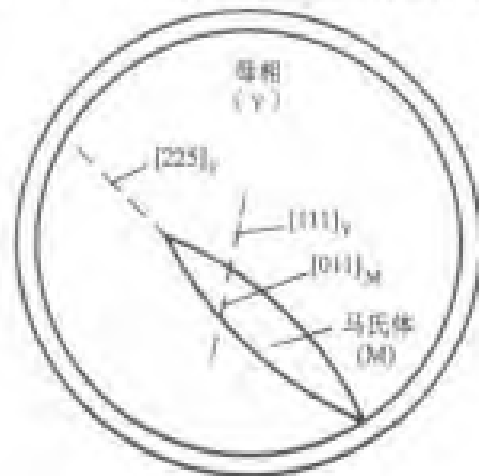


图 3-17 惯习面及位向关系

表 3-1 一些铁基合金马氏体相变的惯习面和位向关系

晶体结构的改变	合金 w(C)	位向关系	惯习面
面心立方 → 体心立方	Fe-C (<0.2%)	(111) _γ //(011) _M [01 $\bar{1}$] _γ //[111] _M (K-S)	近(111) _γ (567) _γ
面心立方 → 体心正方	Fe-C(0.5% ~ 1.4%)	K-S	(225) _γ
面心立方 → 体心正方	Fe-C(1.5% ~ 1.8%)	K-S	(250) _γ
面心立方 → 体心正方	Fe-Ni	近 K-S(室温以上) (111) _γ //(110) _M (211) _γ //(110) _M 西山关系(N关系)	

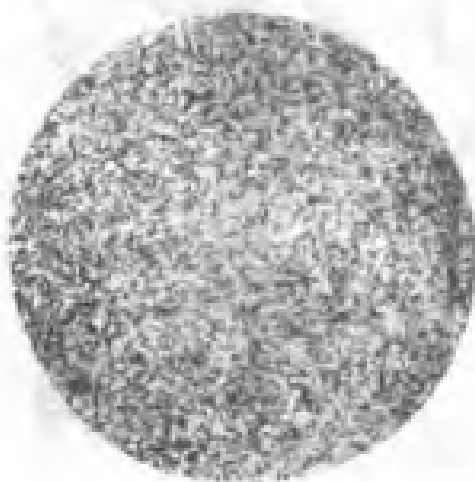


图 3-15 高碳钢正常珠光体组织

3.1.2.6 奥氏体稳定化

1. 热稳定化 淬火时冷却中断并等温停留, 会使马氏体最终转变量减少, 残留奥氏体增多。在略高于 Ms 点以上停留, 可使 Ms 点下降。在 Ms 点以下停留, 可使马氏体继续转变的温度降低。这种现象称奥氏体热稳定化。发生热稳定化的温度有一个上限, 用 Mc 表示。Mc 主要取决于奥氏体的化学成分, 可能高于 Ms, 也可能低于 Ms。

2. 机械稳定化 在 Ms 点以上进行大变形的塑性变形, 可产生机械稳定化, 使马氏体转变量减少。

3.1.2.7 马氏体等温转变及马氏体相变塑性

1. 马氏体的等温转变 某些高碳钢和高合金钢, 在一定条件下能等温形成马氏体。马氏体等温转变的形核, 需经过一定孕育期, 但长大速度很快。马氏体等温转变的温度-时间-转变量曲线也呈 C 形, 一般在等温条件下形成一定数量的马氏体后转变即行停止, 并使残留奥氏体稳定化。等温马氏体转变有利于改善钢的韧性, 并稳定工件尺寸。

2. 马氏体相变塑性 马氏体相变过程中, 当应力低于软相(奥氏体)的屈服强度时, 即可发生塑性变形, 这种现象称马氏体相变塑性, 盘形零件用压床淬火进行定型, 以及细长工件分级淬火后立即趁热校直都是利用了马氏体相变塑性现象。在一定温度范围对钢施加形变能激发马氏体转变。此时存在一个临界温度 Md, 在高于此温度对钢施加塑性形变时, 就会失去对马氏体转变的激发作用。利用马氏体相变塑性设计出几种 Md 高于室温而 Ms 低于室温的钢, 它们在常温下形变时会诱发形成马氏体, 马氏体转变反过来又诱发塑性提高, 这种钢兼有很高的强度和塑性, 被称为相变诱发塑性 (TRIP) 钢。

3.1.2.8 马氏体的力学性能

马氏体的硬度随碳浓度增加而单调上升 (见图 3-18)。

条状马氏体的屈服强度 $\sigma_{0.2}$ (MPa) 与碳浓度的平方根成线性关系, 对于 $w(C) < 0.2\%$ 的 Fe-C 马氏体可回归为下列经验式

$$\sigma_{0.2} \approx 420 + 1750(w(C))^{0.5} \quad (3-5)$$

对于 $0.2\% \sim 0.5\% C$ 的 Fe-C 马氏体的屈服强度 σ_s (MPa) 与原始奥氏体晶粒大小 d_0 (mm) 及马氏体领域大小 d_m (mm) 之间的关系如下

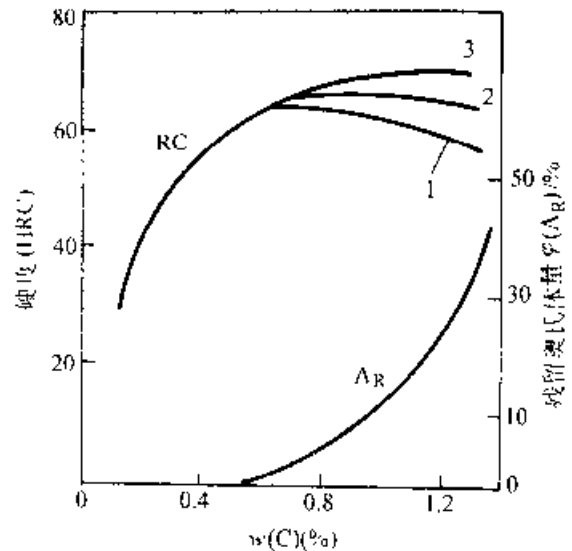


图 3-18 淬火钢的硬度与残留奥氏体与含碳量的关系: 1 为过共析钢高于 A_{c1} 淬火; 2 为过共析钢在高于 A_{c1} 淬火; 3 为马氏体的硬度

$$\sigma_s = 620 + 70d_m^{-0.15} \quad (3-6)$$

$$\sigma_s = 458 + 6.1d_m^{-0.15} \quad (3-7)$$

马氏体的韧性随强度提高而下降, 在强度相同时位错马氏体的韧性显著高于孪晶马氏体 (图 3-19)。高碳针状马氏体具有很高的硬度和耐磨性, 但脆性很大, 而钢中残留奥氏体可以降低淬火的脆性。

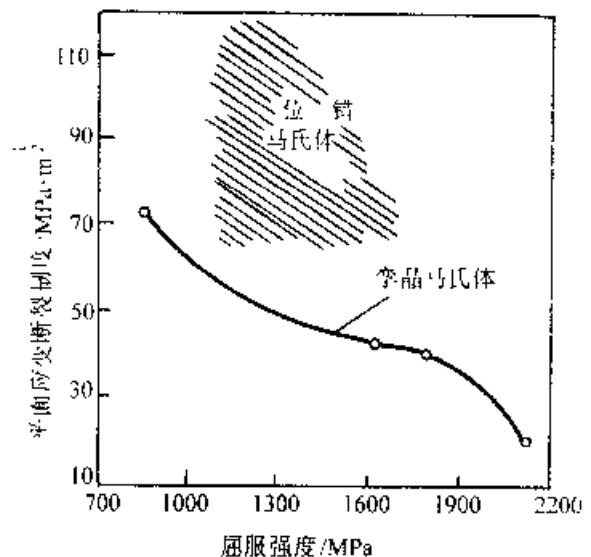


图 3-19 含 $0.17\% C$ 及 $0.35\% C$ (质量分数) 的 Cr 钢的强度与断裂韧度的关系

低碳马氏体具有高强度和良好韧性的配合, 如屈服强度在 $1000 \sim 1300 \text{ MPa}$ 、抗拉强度在 $1200 \sim 1600 \text{ MPa}$ 的水平上尚具有良好的塑性 ($\sigma \geq 10\%$, $\varphi \geq 40\%$) 和韧性 ($a_K \geq 60 \text{ J/cm}^2$) 并具有较

好的加工性和焊接性。

3.1.3 贝氏体转变与贝氏体

过冷奥氏体在高温分解和马氏体转变之间的中间温度范围内所发生的转变称贝氏体转变，其转变产物称贝氏体。

由于具体的转变温度、钢的化学成分等因素的不同，钢中的贝氏体形貌呈现十分复杂的多样性。

3.1.3.1 贝氏体的组织形貌

1. 上贝氏体

(1) 无碳贝氏体，无碳贝氏体形成于贝氏体相变温区的上部。它优先于奥氏体的晶界或晶界铁素体上形核，形成大致相互平行的条状铁素体束。铁素体内不含碳或近似不含碳，它的外表面不出现渗碳体粒子。通常钢中不能形成单一的无碳贝氏体，而是形成它与珠光体或马氏体共存的组织。无碳贝氏体在本质上与魏氏组织没有差异。

(2) 典型的上贝氏体，钢中典型的上贝氏体形成温度大致在 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ 之间（低碳钢更高一些）。上贝氏体是成束平行排列的条状铁素体和条间渗碳体所组成的非层状组织，在光学显微镜中分辨不清条状的碳化物粒子（见图 3-20）转变温度愈低条束愈细。在电子显微镜中能清晰看出上贝氏体的 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3C 二个相， $\alpha\text{-Fe}$ 相相互之间以几度到十几度的小位向差成条束状排列。渗碳

体沿条的长轴方向排列成行。上贝氏体中 $\alpha\text{-Fe}$ 的亚结构是位错，碳的过饱和度很低，小于 0.03% C。惯习面为 $(111)_{\gamma}$ 。与母相的位向关系为 K-S 关系。

2. 下贝氏体 下贝氏体是片状铁素体内部有碳化物沉淀的组织，中、高碳钢的下贝氏体形成温度约在 350°C 至 M_s 点（或稍低于 M_s 点）之间，其铁素体的碳过饱和度大于上贝氏体，当形成温度在 250°C 以下可达 $\omega(\text{C})0.2\%$ 左右。当转变量不多时，在光学显微镜下可清晰观察到在浅色的马氏体和残留奥氏体背景上黑色针状的下贝氏体（见图 3-21）。若在转变结束后因众多的针状紧挨在一起，而使针状特征不甚明显，只有在电镜下观察才能分辨下贝氏体中的碳化物，它呈粒状或短条状沿着与铁素体长轴夹角为 $55^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 方向分布。

下贝氏体中铁素体的外形似高碳马氏体，但亚结构与惯习面均不同。下贝氏体铁素体与母相的 K-S 位向关系符合，用光镜和电镜发现下贝氏体的铁素体片由亚单元组成（见图 3-22）。用扫描隧道显微镜观察到贝氏体超精细结构，发现亚单元由超亚单元和超超亚单元组成（见图 3-23）。

3. 粒状贝氏体 低中碳合金钢中，连续冷却时往往出现粒状贝氏体（在等温冷却时也可能形成），其形成温度范围大致在上贝氏体转变温区的上部。

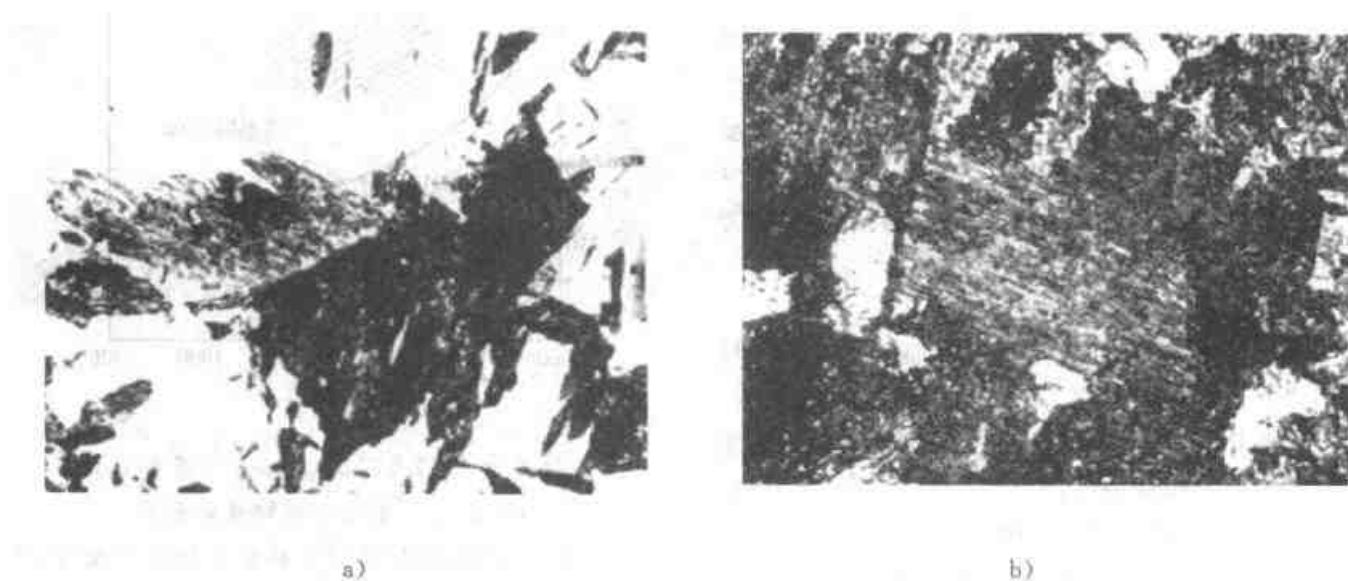


图 3-20 65Mn 上贝氏体

a) 部分转变 1000× b) 全部上贝氏体 400×



图 3-21 65Mn 钢下贝氏体组织 1000×

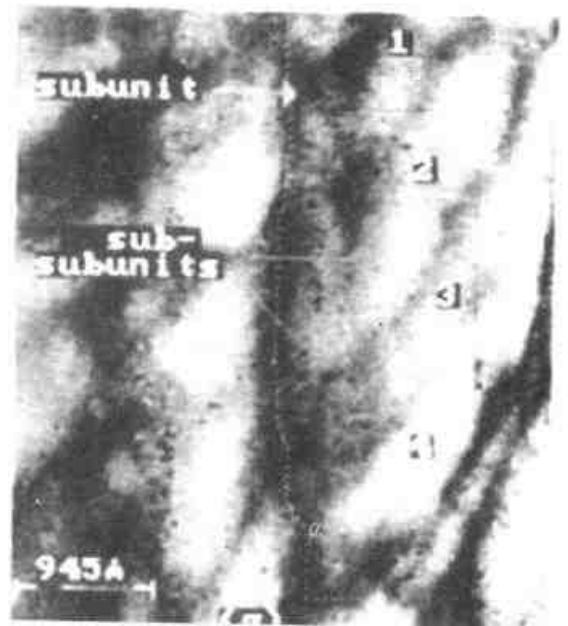


图 3-22 Fe-0.6C-2.05Si-0.82Mn 钢
贝氏体铁素体板条及条中相变基元
(900°C→350°C, 2min)

粒状贝氏体金相组织的特征是在较粗大的块状铁素体内部出现孤立的“小岛”。它们呈粒状或长条状多样形态，很不规则（见图 3-24）。这些小岛原先是高碳奥氏体随后的转变产物。有三种可能：①分解为 α -Fe 和碳化物。②发生马氏体转变。③仍保持为高碳奥氏体。有时在一个组织中出现其中一种情况或同时出现多种情况，视奥氏体的化学成分和热处理工艺而异。



a)



b)

图 3-23 贝氏体中的亚单元
超亚单元和超亚单元
(扫描隧道显微镜)

a) Fe-1.0C-4.0Cr-2.0Si 下贝氏体
片条、亚片条及亚单元
b) 图 (a) 中虚线对应的下贝氏体
亚单元及超亚单元

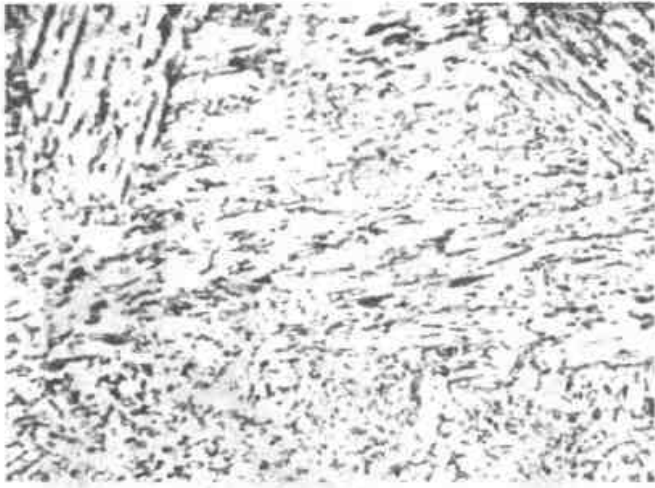


图 3-24 粒状贝氏体 400×

3.1.3.2 贝氏体的力学性能

1. 贝氏体的强度(硬度) 贝氏体铁素体的晶粒愈小,其强度愈高。贝氏体的碳化物颗粒越细、数量越多,对强度贡献越大。贝氏体铁素体中碳的过饱和度及位错密度愈大,对增加强度的贡献愈大,而且这些因素均随贝氏体形成温度降低而增强。由图 3-25 可见,贝氏体的抗拉强度随形成温度降低而提高。

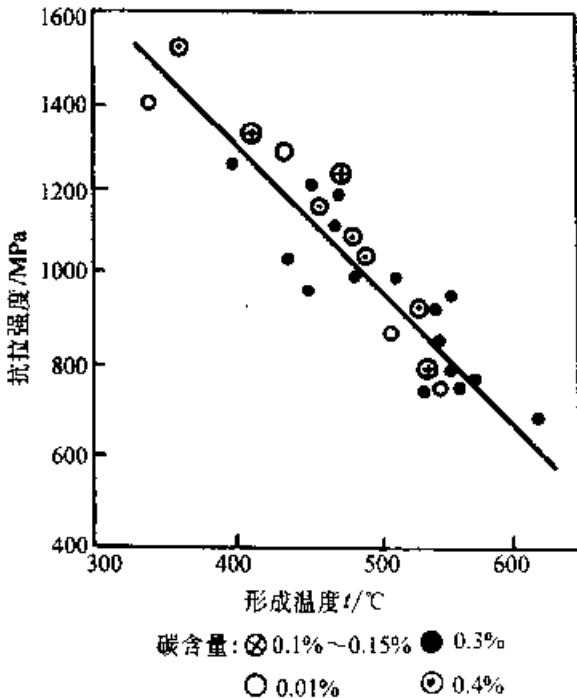


图 3-25 贝氏体抗拉强度与形成温度关系

碳化物的数量还决定于含碳量,含碳量增加使贝氏体强度提高。

上贝氏体的形成温度高,铁素体尺寸比大,其碳化物呈较粗颗粒状不均匀分布在铁素体条间,

所以上贝氏体的强度比下贝氏体的强度低得多。

2. 贝氏体的韧性 下贝氏体的韧性远远高于上贝氏体,下贝氏体能获得较高强度和较高韧性的配合(见图 3-26)。

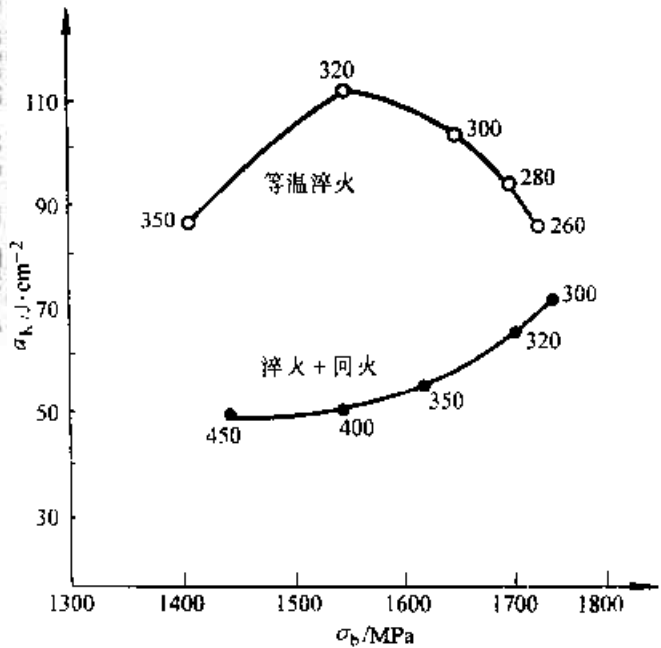


图 3-26 30CrMnSi 钢等温淬火与普通淬火回火的冲击值比较

30CrMnSi 钢在 1400~1750MPa 范围内,下贝氏体的冲击韧性明显高于同等强度的回火马氏体。

钢中碳含量不同时,贝氏体和回火马氏体组织断裂韧度的比较出现不同的结果。在等强度条件下低碳钢贝氏体断裂韧度不如回火后的低碳马氏体,而中、高碳钢的贝氏体断裂韧度高于回火马氏体。高碳的下贝氏体仍然具有良好的强度、塑性以及高的抗扭转屈服强度。

3. 贝氏体和马氏体混合组织的强度和韧性

组成比例适当的马氏体-贝氏体混合组织,可获得良好的强度与韧性的匹配,并具有最低的脆性转变温度。这种最佳的组成因钢种而异,可以由试验测定,并在实际生产中通过调节等温停留时间或通过调节贝氏体钢连续冷却的速度获得最低的脆性转变温度。

在马氏体转变之前形成少量下贝氏体起着分割奥氏体晶粒的作用,使马氏体细化,因而降低脆性转变温度,并有利于强度的提高,混合组织的强度降低比较缓慢,当出现少量下贝氏体时还能使

强度升高，而上贝氏体的存在总是对强度有不利的影响。

3.1.4 过冷奥氏体等温分解转变动力学

图 3-27 是共析钢等温转变动力学曲线。在图的上方是在不同等温温度下奥氏体转变量与等温时间的曲线，由此可以明显看出扩散型相变动力学的典型特点。在一定温度下需要经过一定的时间才有可能检测到相变发生，这一段时期称为“孕育期”。此后相变量的增加明显加快，转变量为 50%（体积分数）左右时，曲线的斜率最大。此后相变量的增加逐渐减慢直至转变完成。孕育期和转变速度与等温的温度有关。在过冷度较小时，随着转变温度的降低孕育期缩短，转变速度加快，而达到一定的过冷度之后则随着温度降低孕育期延长，转变速度减慢。因此在时间-温度坐标上出现一个“鼻子”（见图 3-27 的下部）。此曲线通常称为 C 曲线或 TTT 曲线。在恒定的转变温度下转变量与时间的关系可以用著名的 Avrami 方程表示

$$f = 1 - \exp(-bt^n)$$

式中的 f 为转变量； t 是从孕育期结束后开始计算的时间；常数 b 随温度而变化； n 则与形核和长大的几何形式有关，在较大的温度范围内接近于常数。Avrami 方程有试验结果和理论为依据，但也有一定的适用条件，一般作为一种近似的经验公式加以应用。不同钢种在不同奥氏体条件下，Avrami 方程的 b 和 n 值用试验方法测定。

在亚共析钢珠光体等温转变曲线的左上方，有一条先共析铁素体析出线（见图 3-28）。

随着碳含量增高，铁素体析出线逐渐向右下方移动（与珠光体转变开始曲线靠近），直至消失。

过共析钢在奥氏体化温度高于 A_{cm} 时，在其珠光体转变曲线的左上方有一条先共析渗碳体析出曲线（见图 3-29）。

过冷奥氏体只有在一定温度以下才出现贝氏体转变，这一温度称 B_s 点。在 B_s 以下，随着转变温度降低，贝氏体转变速度先增后减。贝氏体的等温转变同样呈 C 曲线状。碳素钢的贝氏体转变与珠光体转变的 C 曲线重叠在一起（见图 3-30a）合并成一个 C 曲线。许多合金钢贝氏体的 C 曲线与珠光体相分离，二者之间出现一个奥氏体稳定的温度区间（见图 3-30b）。

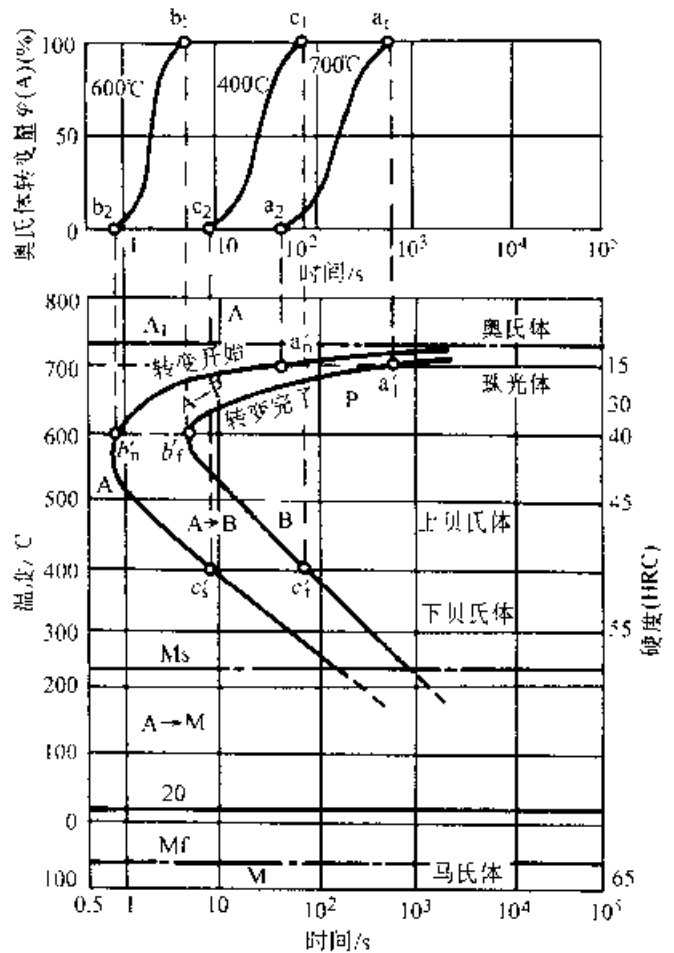


图 3-27 共析钢等温转变动力学曲线和 TTT 图

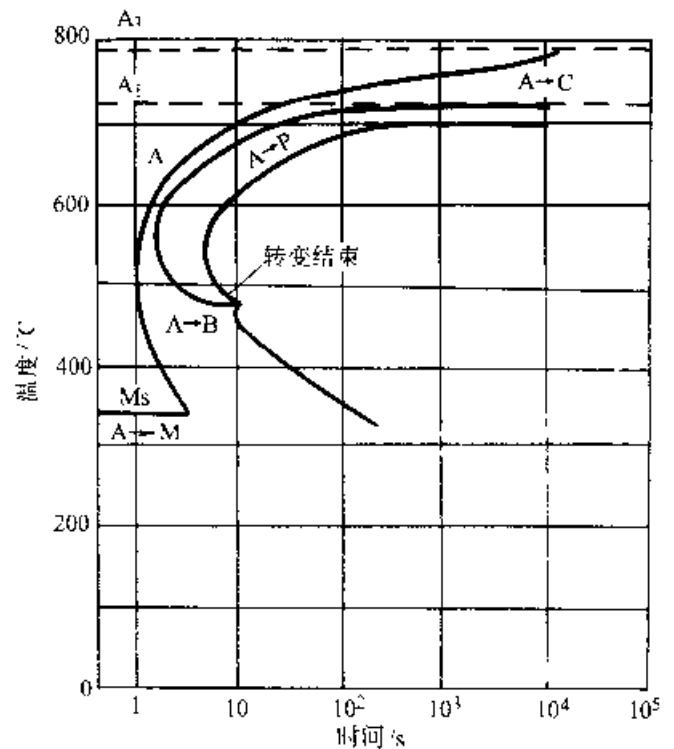


图 3-28 亚共析钢的 TTT 曲线 (45 钢)

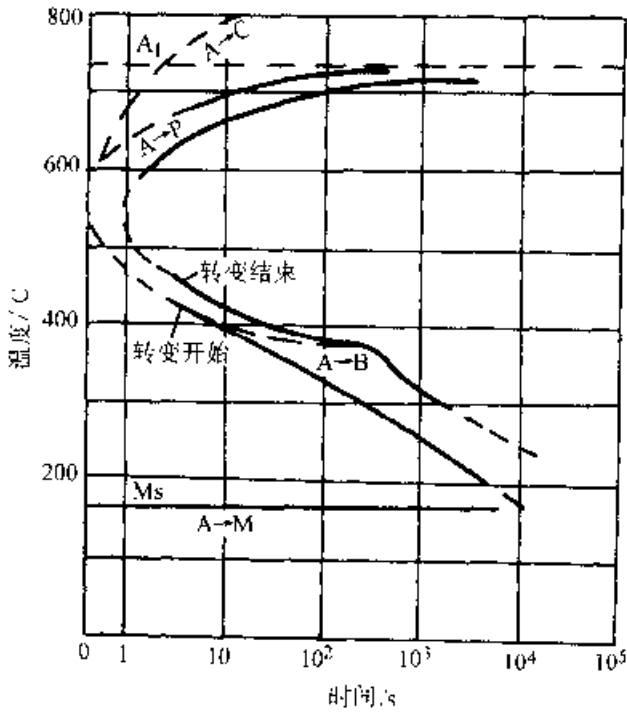


图 3-29 过共析钢的 TTT 曲线

除铝、钴以外的合金元素都使奥氏体转变速度减慢，使贝氏体的 C 曲线右移，并使贝氏体转变温度下降，尤其碳化物形成元素为其。其他因素对贝氏体转变的影响列于表 3-2。

由于上贝氏体和下贝氏体实际上是二种不同类型的转变，采用比较灵敏的测试技术可以看出贝氏体转变的 C 曲线是由二条独立的 C 曲线合并而成。

贝氏体转变也有一定的孕育期，此后转变速

度随时间的延长而先增后减，其等温转变动力学曲线同样呈 S 形。许多钢种的贝氏体转变可以进行完全，也有不少钢种的贝氏体转变不能进行到底。贝氏体等温转变有一个最大转变量。贝氏体等温转变动力学曲线也可以用与 Avrami 方程相似的经验公式表示

$$f = [1 - \exp(-bt^n)] f_{max}$$

式中的 f_{max} 是在该温度下贝氏体最大转变量，它是等温温度和奥氏体成分的函数。

奥氏体过冷到 M_s 点以下，发生马氏体转变。在连续冷却条件下，马氏体转变量是温度的函数，Koistinen 和 Marburger 给出的表达式如下

$$f = 1 - \exp[\alpha(M_s - T)]$$

式中的 f 是冷却到马氏体 M_s 点以下的温度 T 时的马氏体转变量， α 是常数，随成分而异，对于碳素钢取 $\alpha = 0.011$ 。

几种类型的 TTT 曲线列于表 3-3。

CCT 曲线和 TTT 曲线有以下不同之处：

1) CCT 曲线是在连续冷却条件下测定的，图 3-31 上附有表示实验时恒定冷却速度或奥氏体温度至 500°C 的平均冷却速度的冷却曲线。由于 CCT 曲线的时间坐标是对数坐标，冷却曲线为一组曲线，而且时间坐标不是以 O 为原点，因此冷却速度较大的曲线的起点也不在奥氏体化温度上。冷却曲线的终点的数字表示在该冷却速度下最终转变产物的硬度 (HRC 或 HV)。

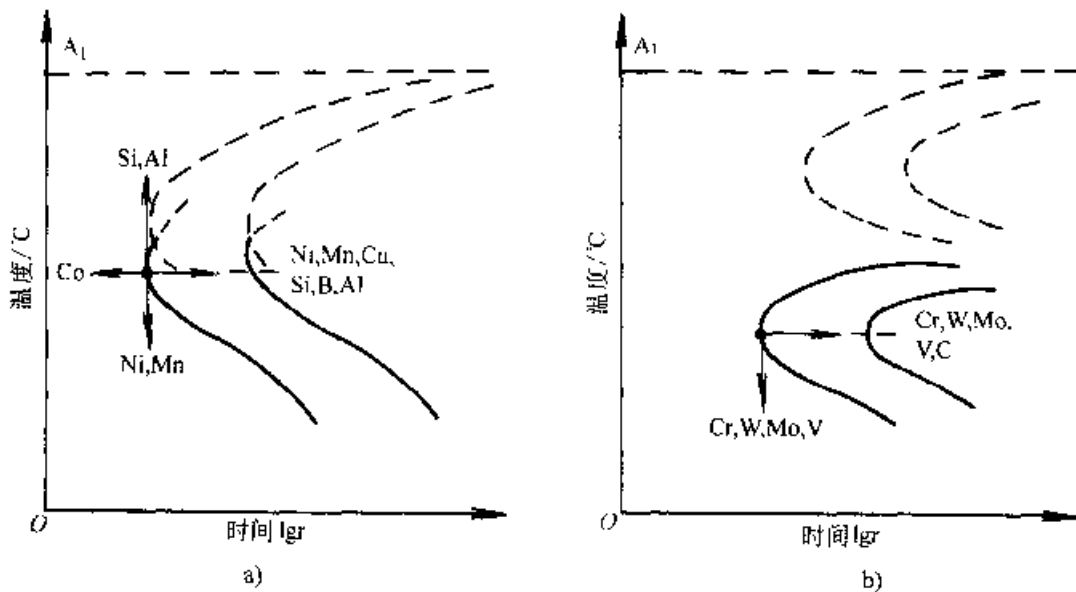


图 3-30 碳和合金元素对贝氏体转变 TTT 曲线的影响

a) 不形成碳化物合金元素 b) 形成碳化物合金元素

表 3-2 几种因素对贝氏体转变的影响

因 素	对贝氏体转变的影响
奥氏体化温度 T_A	随 T_A 提高, 贝氏体转变速度 v_B 先增后减
奥氏体化保温时间 t_A	随着 t_A 延长, v_B 先增后减
在珠光体和贝氏体过冷奥氏体稳定区等温停留	使 v_B 增大
在贝氏体转变温度范围的高温区保温	形成部分上贝氏体, 使 v_B 减小
在贝氏体转变温度的低温区保温	形成部分贝氏体, 重新升温后 v_B 增大
在 M_s 点以下保温	形成部分马氏体, 重新升温后 v_B 增大
在较高温度塑性变形	v_B 减小
在较低温度塑性变形	v_B 增大
应力	v_B 增大

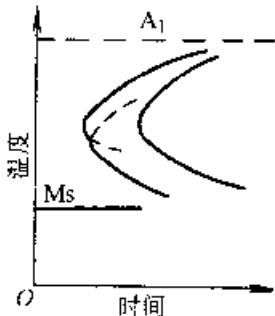
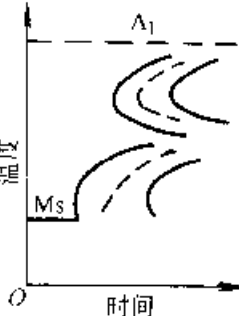
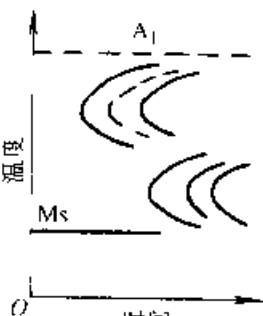
2) 除了冷却速度大于临界冷却速度获得马氏体和残留奥氏体之外, 在连续冷却后所获得的组织是包含不同温度下的转变产物的混合组织。冷却曲线和某一种产物的转变终了线的交点处所注的数字为这种产物所占的体积分数

3) 如果在马氏体转变之前已发生其他类型的相变, 则 M_s 线由水平线转为逐渐向下倾斜, 这

是由于高温扩散型转变或贝氏体转变改变了奥氏体的成分以及奥氏体稳定化等因素导致 M_s 点下降, CCT 曲线的主要类型列于表 3-4。

在连续冷却条件下, 有可能得到单一组织, 也有可能出现混合组织。例如碳钢试样盐水淬火后为马氏体, 而油淬则低于其临界冷却速度, 得到混合组织 (见图 3-32)

表 3-3 TTT 曲线的主要类型

类 型			
化学成分及代表钢号	碳素钢属于此类, 含有非形成碳化物元素, 如硅、镍、铜、硼等的低合金钢: 65Mn、40Ni3、60Si	含有碳化物形成元素铬、钨、钼、钒等合金结构钢: 18CrMn、20CrMo、35CrMo、35CrSi	含有碳化物形成元素铬、钨、钼、钒等的高碳合金钢: 9CrSi、W18Cr4V
形成原因及特征	珠光体型和贝氏体型转变在相近的温区发生, 马氏体点以上只出现一个转变速度的极大值, 在亚(过)共析钢的奥氏体分解时转变图上有一条先共析铁素体(渗碳体)的析出线	由于钢中存在有形成碳化物元素, 一方面增加过冷奥氏体的稳定性, 同时使转变曲线出现双 C 型特征 在含碳量较低, 且含有形成碳化物合金元素的合金结构钢中出现	由于钢中有形成碳化物的元素, 一方面增加过冷奥氏体的稳定性, 同时使转变曲线出现双 C 型特征 在含碳量较高, 且含有形成碳化物合金元素的钢中出现奥氏体到贝氏体转变时间较长

(续)

类型			
化学成分及代表钢号	<p>低碳(0.25以下)、中碳和高含量的钼、钨、铬、镍、锰钢。如 18Cr2Ni4WA, 18Cr2Ni4MoA, 25Cr2Ni4WA, 35Cr2Ni4MoA</p>	<p>中碳高铬钢及高碳高铬钢, 如 3Cr15, 1Cr13, 3Cr13Si</p>	<p>有碳化物析出倾向的奥氏体钢, 如 4Cr14NiW2Mo</p>
形成原因及特征	<p>由于含有钼、钨、铬、镍等元素, 强烈地提高了过冷奥氏体的稳定性, 使珠光体转变曲线显著地右移, 又因含碳量较低, 有利于生成贝氏体的α相晶核, 因而, 贝氏体的转变曲线相对地左移</p>	<p>钢中含碳量和合金元素含量较高, 使贝氏体的长大速度显著降低, 推迟贝氏体的转变</p>	<p>钢的M_s点低于室温, 在M_s点以上A_1之下不发生任何转变, 仅在特殊试验测定时, 才能发现过剩碳化物在高温析出</p>

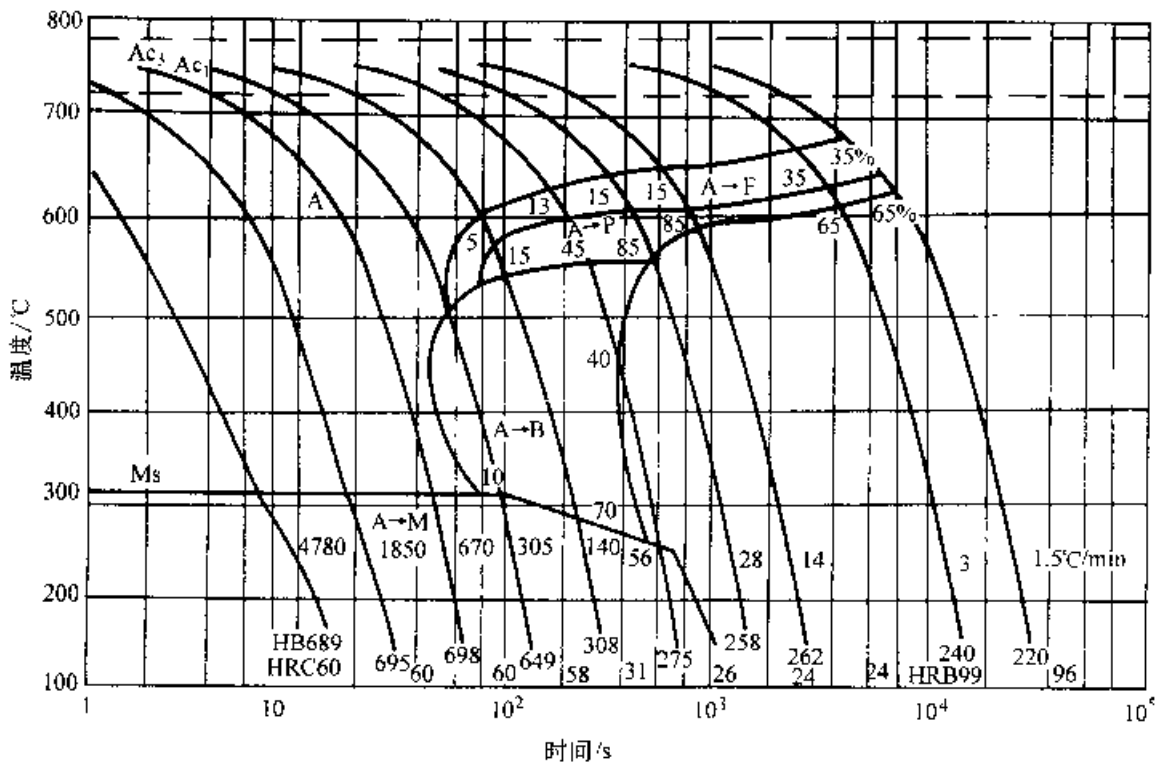
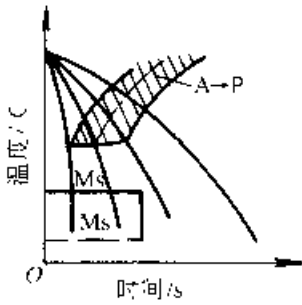
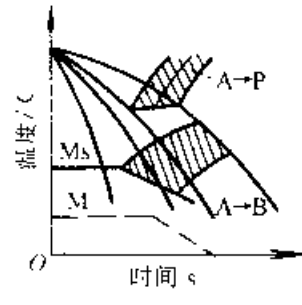
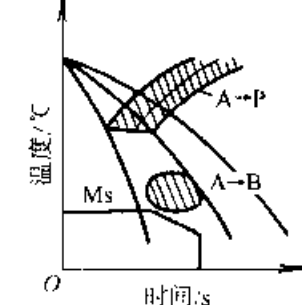
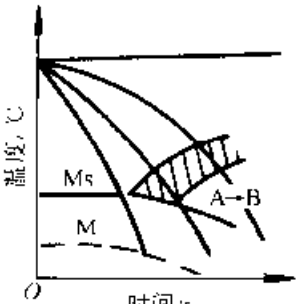
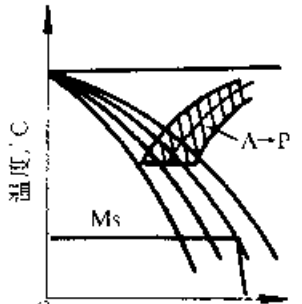
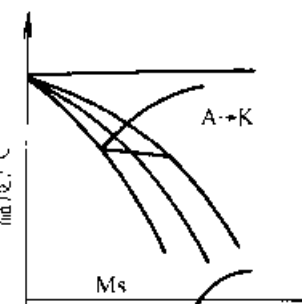


图 3-31 40MnB 钢的 CCT 曲线

表 3-4 CCT 曲线的主要类型

<p>类 型</p>			
<p>转变曲线特征</p>	<p>只有珠光体转变区</p>	<p>有珠光体转变区, 同时存在贝氏体转变区, 两者相分离, 贝氏体转变区超前(孕育期短些)于珠光体转变区</p>	<p>有珠光体转变区, 同时存在贝氏体转变区, 两者相分离; 珠光体转变区超前(孕育期短些)于贝氏体转变区</p>
<p>代表性的成分或钢号</p>	<p>共析碳钢和过共析碳钢, 当含碳量在中碳以下, 可以存在贝氏体转变区</p>	<p>含碳较低的合金结构钢, 例如 35CrMo、35CrSi、22CrMo 等</p>	<p>高碳的合金工具钢, 例如 Cr12、Cr12Mo、4Cr5MoVSi</p>
<p>类 型</p>			
<p>转变曲线特征</p>	<p>只有贝氏体转变区</p>	<p>只有珠光体转变区</p>	<p>只有碳化物析出线, 马氏体点 (M_s) 低于 0°C</p>
<p>代表性的成分或钢号</p>	<p>含有较高的 Cr、Ni 元素, 特别是含有 Mo (或 W) 元素的低碳和中碳合金结构钢, 例如 18Cr2Ni4W、35CrNi4Mo 等</p>	<p>中碳高铬钢, 例如 3Cr13、4Cr13 (加热温度为 1200°C)</p>	<p>易形成碳化物的奥氏体钢, 如 4Cr14Ni14W2Mo 钢</p>

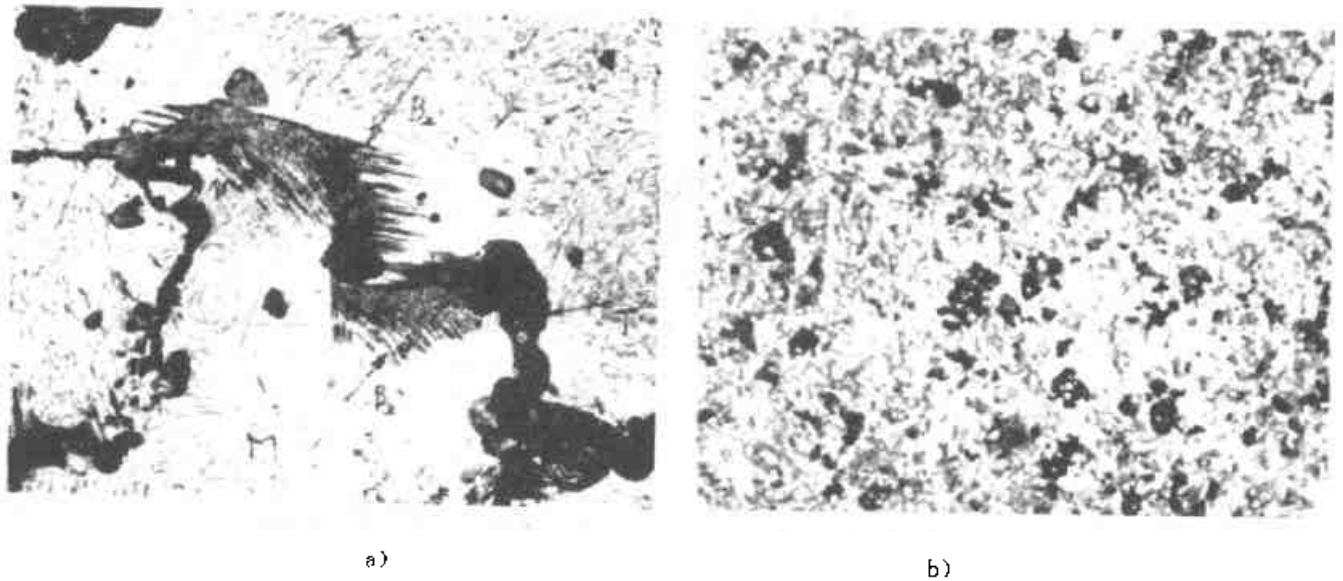


图 3-32 略低于临界冷速淬火后的混合组织

a) 40 钢, 油冷, 托氏体、上贝氏体和马氏体 800× b) GCr15 钢, 未溶碳化物周围析出托氏体 500×

3.2 钢件热处理的冷却过程

3.2.1 热处理的各种冷却方式

图 3-33 示意表示钢件热处理的几种冷却方式与钢的 TTT 曲线及 CCT 曲线之间的关系。

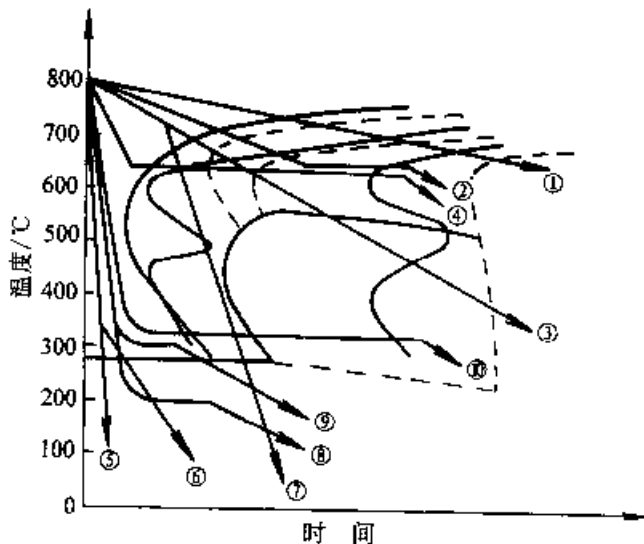


图 3-33 不同热处理工艺的冷却曲线与 TTT 曲线及 CCT 曲线的关系

(1) 退火: 在炉内以足够慢的速度冷却直至过冷奥氏体在高温分解温度范围内完成转变。

(2) 等温退火: 在炉内以较快的速度冷却到过冷奥氏体较不稳定的温度下等温停留, 直至在该温度下等温转变结束之后出炉冷却, 所需的工艺时间比较短, 而且能获得在同一温度下转变的

均一组织。

(3) 正火: 在空气中冷却, 其冷却速度比退火快。正火后铁素体量减少, 共析体变细, 低合金钢正火后常常出现混合组织。

(4) 等温正火: 先用较快的速度冷却, 然后等温停留直至奥氏体高温分解完成, 使低合金钢得到均一的和硬度适度的预备组织, 改善切削性能。亦称控冷等温正火。

(5) 淬火: 冷却速度大于临界速度, 获得马氏体和部分残留奥氏体。

(6) 双介质淬火: 以大于临界冷却速度冷到过冷奥氏体不稳定的温度区间以下, 在马氏体转变区间内转入较缓和的冷却介质中继续冷却。

(7) 预冷淬火: 先以缓慢速度冷却一段时间(以不发生奥氏体高温转变为限度)然后进行淬火冷却。

(8) 马氏体点以下的分级淬火: 淬入温度在 M_s 以下的盐浴或油浴中并停留一段时间, 使已转变的马氏体回火, 使截面上温度趋向均匀, 然后在缓冷条件下继续进行马氏体转变, 残留奥氏体量有所增大。

(9) 马氏体点以上的分级淬火: 分级停留的温度稍高于 M_s 点, 然后取出空冷。减少马氏体转变时截面上的温度差, 残留奥氏体量也有所增加。

(10) 等温淬火: 在下贝氏体转变的温度范围内等温停留, 直至贝氏体转变结束。

3.2.2 钢冷却时的内应力

1. 热应力 工件快速冷却过程中表层先冷,中心后冷,始终存在表心温差。图 3-34a 表示在不发生相变情况下圆柱体表面和心部冷却曲线。在冷却初期表层温度的下降比心部快,表层的较大收缩受到心部的牵制,表层产生拉应力,心部产生压应力,在继续冷却时表心温度继续增大,使表面的拉应力和心部压应力继续增加。图 3-34b 中,给出在完全弹性条件下的热应力曲线,在该图中同时标出钢的屈服极限变化曲线,当应力增大到该温度下的屈服强度时便造成表面伸长和心部压缩的塑性变形,使截面上的应力得到一定程度的松弛,如图 3-34c 所示。在进一步冷却过程中(超过 t_{max} 时刻之后),表层温度下降的速率已不如心部快,心部比表面有较大的收缩,使表层的拉应力和心部的压应力趋于降低,并在冷却最后阶段出现热应力反向,即表层为压应力,心部为拉应力。此时因温度已很低,屈服强度已显著升高,钢件内应力不能再引起塑性变形,所以这种应力状态被保留下来而成为残留应力。

2. 组织应力 钢件淬火时的组织应力主要是由于温差造成马氏体转变时间差而引发的。图 3-35a 表示在全淬透的情况下假设不存在热应力时圆柱体的组织应力演变过程。在 t_1 至 t_2 之间,表面温度降至 Ms 点以下,心部温度尚处于 Ms 点以上,表层形成马氏体发生体积膨胀受到未转变的心部的牵制,在表面产生压应力,心部产生拉应力。图 3-35b 表示在弹性状态下组织应力的变化。图中同时表示出钢屈服强度的变化。此时心部尚处于强度较低和塑性较高的奥氏体状态,心部拉应力和表层压应力分别超过了该温度下的屈服强度时将产生塑性变形,使应力松弛(见图 3-35c)。继续冷却到 t_2 之后,心部温度降至 Ms 以下,心部发生马氏体转变引起体积膨胀,由于表层已转变成强度高塑性低的马氏体,不能产生塑性变形,以致最终造成表面为残留拉应力,心部为残留压应力。

3. 淬火钢中的残留应力 淬火钢件的残留应力场是残留热应力与残留组织应力互相叠加的结果,可能出现图 3-36 所示的几种情况。图中 a 是冷却过程没有发生相变,出现热应力型的残留

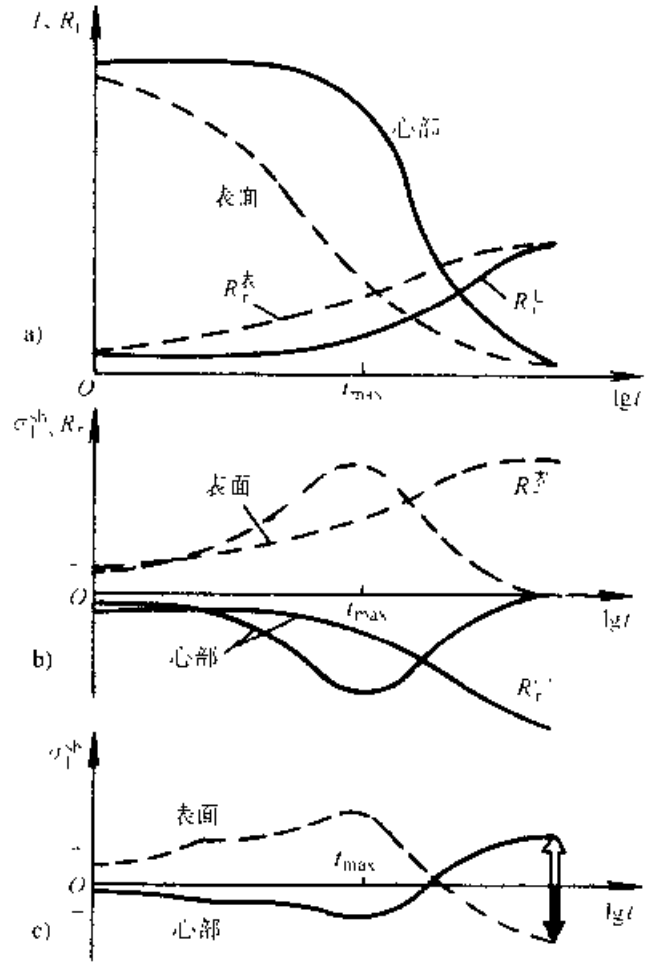


图 3-34 圆柱体淬火时的纵向热应力
(R_s 表示奥氏体的屈服强度)

应力分布; b 是组织应力抵消了一部分热应力,成为以热应力为主的残留应力分布; c 是过渡状态; d 组织应力超过了热应力形成组织应力型的残留应力; e 为组织应力的作用远远超过热应力的情况,最后一类的残留应力状态常常是引起淬火钢中纵向裂纹的原因。

当钢件未淬透时,还存在因淬硬层与未淬硬的心部之间的比容差而引起的应力。二者的比容差通常使淬硬部分趋向压应力状态,而未淬硬心部处于拉应力状态。由图 3-37 可知,在淬硬与未淬硬的过渡区,应力发生突变。当淬硬层较厚时,表面压应力减小而心部拉应力增大。一些高碳钢淬火时,在淬硬与未淬硬过渡区中形成的横向弧形裂纹正是由于在过渡区中这种拉应力最大值而引起的。

1. 影响淬火钢件中应力分布的因素 影响淬火钢中应力分布因素大致如表 3-5 所示

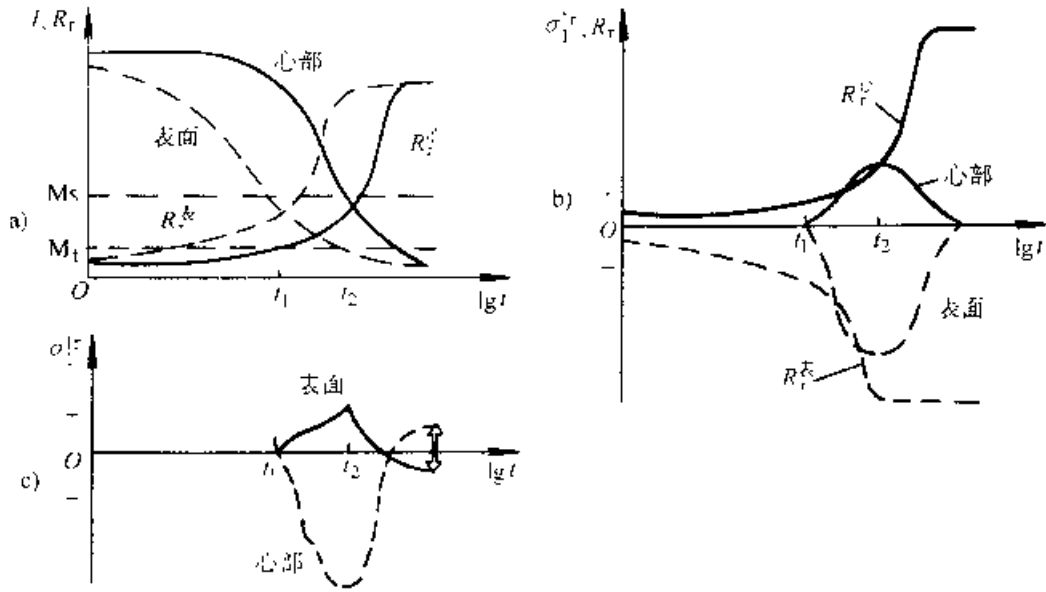


图 3-35 完全淬透的圆柱体的纵向组织应力
(R_r 表示奥氏体的屈服强度)

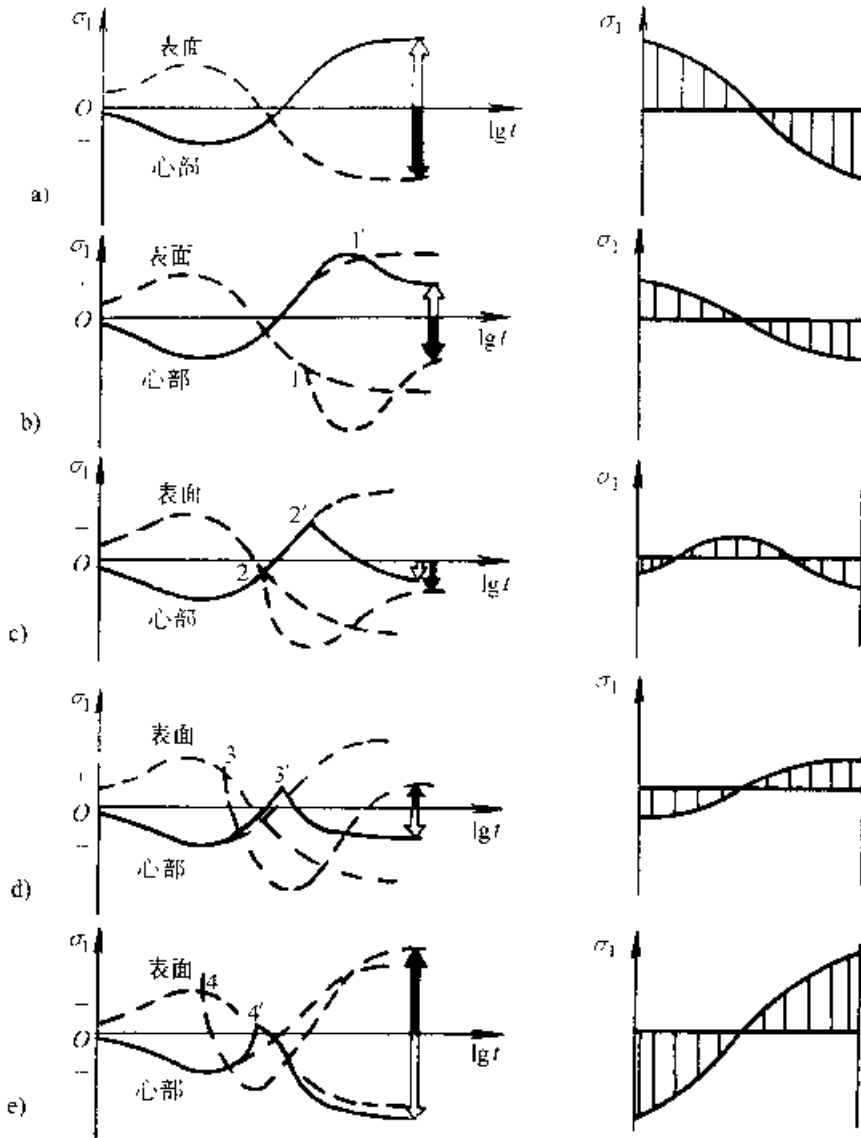


图 3-36 圆柱体淬火时残留应力变化的几种可能状况

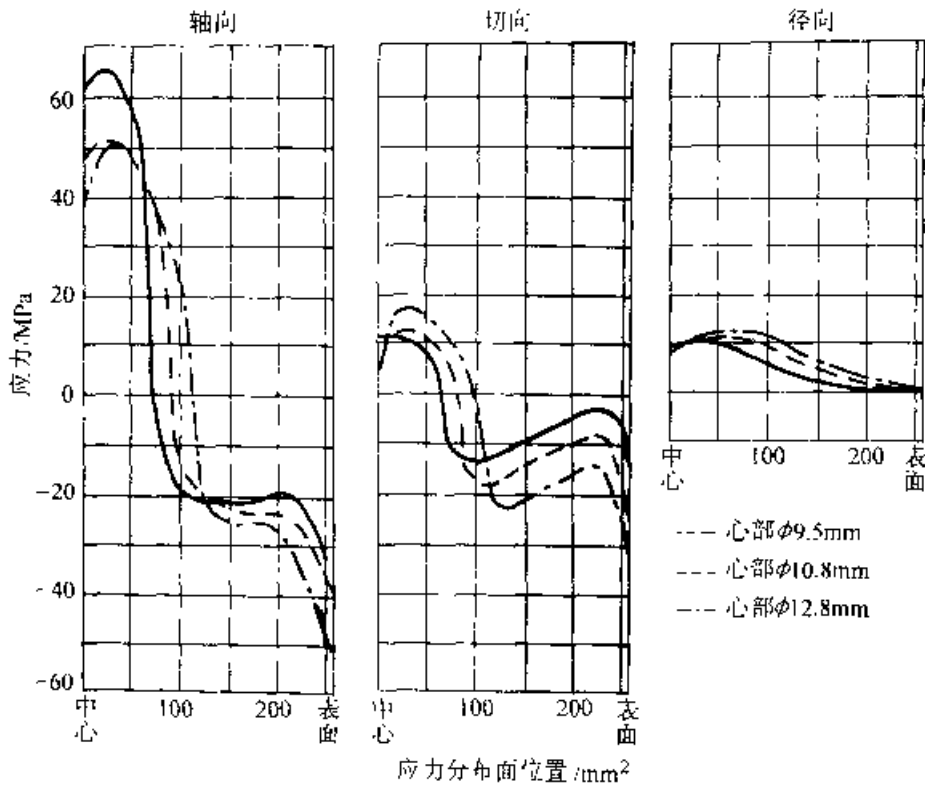


图 3-37 含 $w(\text{C})1\%$, $w(\text{V})0.2\%$ 钢圆柱试样 ($\phi 18\text{mm}$) 自 800°C 水淬后未淬透的心部大小对残留应力的影响

表 3-5 不同因素对淬火钢中内应力的影响

影响因素	引起的变化	造成的后果
奥氏体成分	1) 碳和合金元素均降低钢的导热系数, 增加工件内的温差 2) 合金元素提高奥氏体和马氏体的屈服强度 3) 含碳量愈高马氏体与奥氏体比容差愈大 4) 改变 M_s 点 5) 马氏体相变塑性 6) 改变 A_c1 温度 7) 改变钢的淬透性, 影响淬硬与未淬硬区的范围	增大热应力和组织应力 增大了热应力和组织应力 增大组织应力 对组织应力有明显影响 降低组织应力 对热应力有一定影响 改变应力的分布
奥氏体化温度	改变奥氏体化成分和奥氏体均匀度 改变温度差	改变组织应力分布 对热应力有较明显的影响
工件的形状与尺寸	影响冷却过程中工件内的温度差和相变的时间差, 及淬硬区分布	改变热应力和组织应力
淬火介质	影响冷却速度	
淬火冷却方法	改变工件内的温度场和相变的时间差	

3.2.3 淬火裂纹

1. 纵向裂纹 如图 3-38 所示, 亦称轴向裂纹, 是典型的由组织应力(切向应力)引发的裂纹,

由表面向内开裂, 裂纹深而长, 常发生于淬透的工件。钢中有严重的带状碳化物偏析或沿纵向排列的非金属夹杂物等缺陷会增大形成纵向裂纹的敏感性。

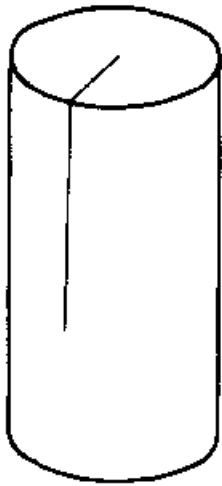


图 3-38 纵向裂纹

2. 横向裂纹或弧状裂纹 如图 3-39 所示, 裂纹经常发生于工件尖角处。未淬透的高碳钢件或渗碳件在过渡区易产生拉应力峰值, 此类裂纹常萌生于一定深度的表层或工件内部。

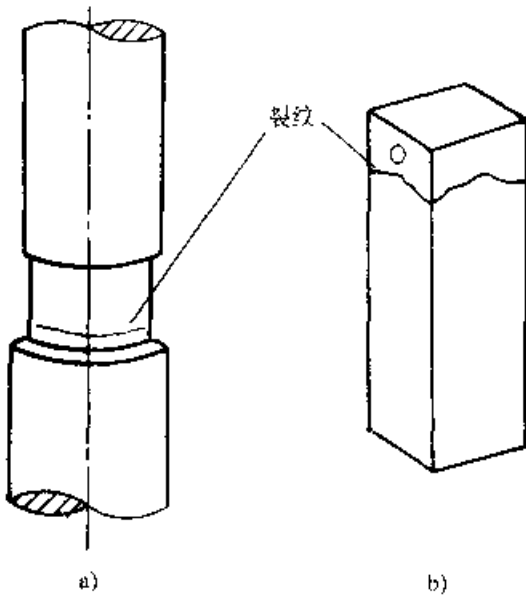


图 3-39 横向裂纹 a) 与弧形裂纹 b)

淬火钢件上有软点时, 也易形成细小的弧形裂纹。

3. 内孔纵向裂纹 钢的淬透性足够大时内孔表面的内应力以组织应力为主, 切向拉应力较大, 易在内孔壁上形成沿纵向分布的裂纹, 从端面看呈放射状, 如图 3-40 所示。

4. 截面厚薄悬殊引起的淬火裂纹 冷却时在厚薄相差悬殊的部位马氏体相变的时间差很大, 形成很大的组织应力, 以致产生裂纹, 如图 3-41 所示。

5. 应力集中引起的裂纹 钢件上有尖角、缺

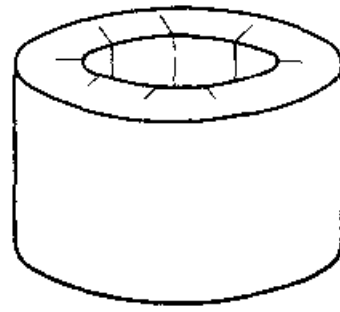


图 3-40 高淬透性钢件内孔裂纹

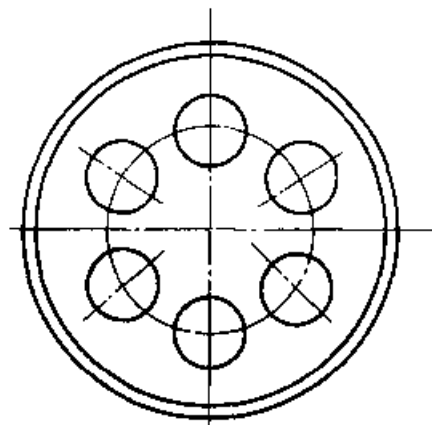


图 3-41 截面尺寸急剧变化引起的裂纹

口等存在的情况下, 易在淬火时造成应力集中而产生裂纹, 尤其是在应力集中和截面尺寸急剧变化的共同作用下, 淬裂的危险更大, 如图 3-42 中 3mm 厚的凸缘根部很易开裂。

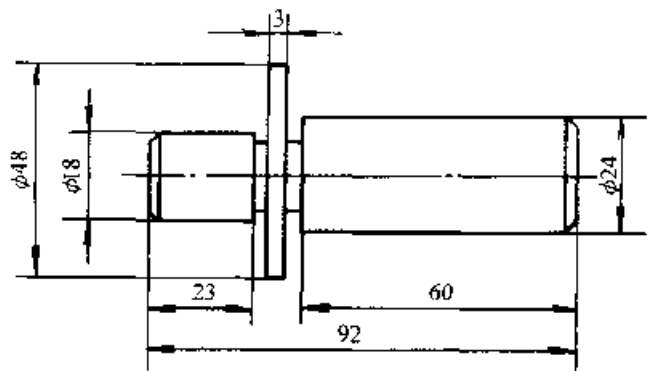


图 3-42 应力集中引起的淬火裂纹

6. 网状裂纹 这种裂纹具有任意方向性与工件形状无关, 如图 3-43 所示。网状裂纹的深度一般在 0.01~0.15mm 范围内, 是一种表面裂纹, 高碳工具钢和合金工具钢表面脱碳后淬火易形成网状裂纹。



图 3-13 网状裂纹

7. 原材料缺陷引起的淬火裂纹 原材料中的夹杂、网状碳化物、塑性成形过程中的表面折叠、加热时的过热组织等都可能成为裂纹源。在淬火时会暴露出来或进一步的扩展,解决此类裂纹,应从控制淬火前的原材料质量着手。

3.2.4 淬火畸变

1. 淬火冷却过程产生畸变的原因 图 3-44 简要地说明了冷却过程工件畸变的原因,图中⊕号表示不同因素的共同作用。淬火工件最终形状应是各因素造成的畸变的相互叠加结果。

2. 热应力与组织应力的作用 淬火冷却过程中的热应力和组织应力在淬火畸变中起着重要作用。当初期热应力(表面为拉应力、心部为压应力)超过钢的屈服极限时(见图 3-34)便产生塑性变形,使钢件的表面凸起棱角变圆,趋于球状,内孔二端呈喇叭形。早期的组织应力正好和热应

力方向相反,表面为压应力,心部为拉应力。当超过钢的屈服极限时(见图 3-35),便产生塑性变形使钢件表面下凹,棱角变锐,内孔二端则趋于收口形。

表 3-6 列出了几种简单形状的工件在热应力、组织应力和组织转变体积效应所引起的形状畸变和尺寸变化的特征

表 3-6 只不过列出一些简单形状零件在冷却情况下因单一因素而引发畸变的一般规律。在实际淬火过程中热应力和组织应力同时存在,二者作用的大小又因具体情况不同而此消彼长,有时以热应力型为主,有时则以组织应力型为主。工件的形状和尺寸、钢的成分、奥氏体化的条件、淬火介质的冷却特性和淬火冷却方法等诸多因素都对淬火畸变有影响。

3. 影响淬火畸变的因素

(1) 钢的成分和原始组织,如表 3-5 所示:钢的热导率、淬透性、 M_s 点温度、马氏体相变的体积增量及热弹塑性力学行为等都和奥氏体化学成分和奥氏体化温度有关,对钢的热应力和组织应力以及它们所引起的变形有明显的影晌。

钢在淬火前的原始组织,对钢的淬火畸变也有一定影响,原组织为球状珠光体或调质组织的淬火畸变小于原始组织为层片状珠光体的工件。

在工模具钢中的碳化物偏析使淬火畸变带有方向性,沿带状碳化物方向的胀量大于垂直带状方向。

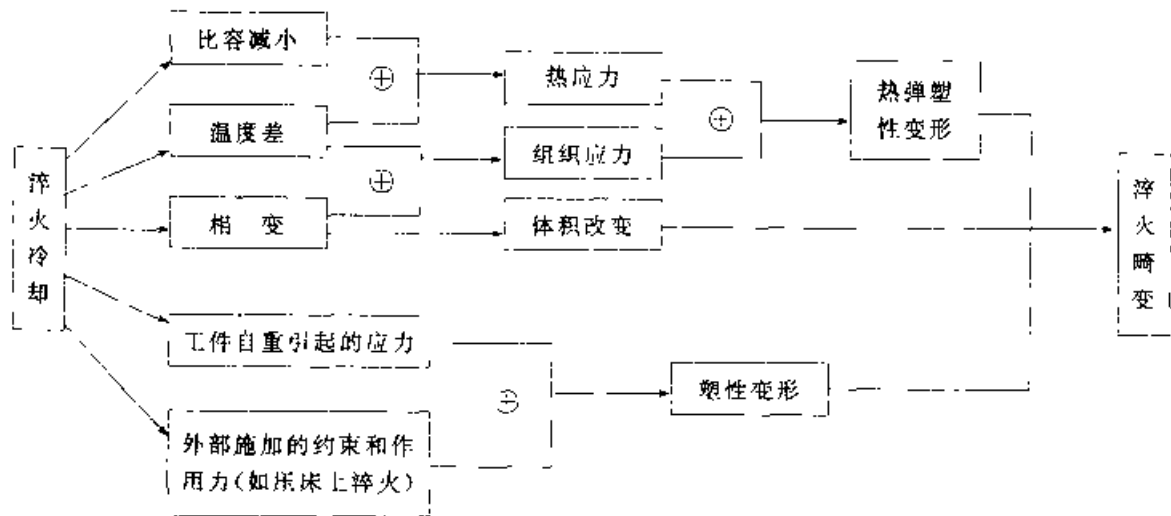
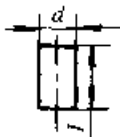
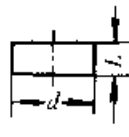
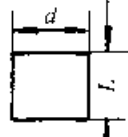
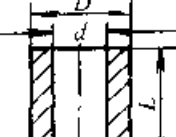
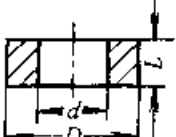



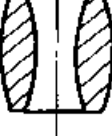
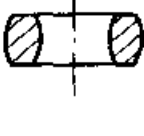




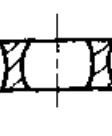
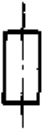
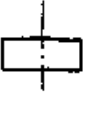
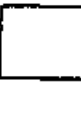

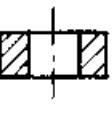


图 3-44 畸变的原因

表 3-6 几种典型钢件淬火畸变的趋势

	杆件	扁平件	四方体	套筒	圆环
原始状态					
热应力作用	d^+, l^- 	d, l 	表面最凸 	d, D^+, l 	D^-, d^- 
组织应力作用	d^-, l^+ 	d^+, l^- 	表面瘪凹 	d^-, D^-, l^+ 	D^-, d^- 
组织转变作用	d^-, l^+ 	d^+, l^+ 	d^+, l^- 	d^+, D^+, l^+ 	D^-, d^- 

(2) 零件的尺寸和形状, 零件的尺寸变化直接影响到淬硬深度, 影响到淬火应力分布。随着工件壁厚的增加, 热应力型的畸变趋向增大, 壁厚减薄, 则组织应力型的畸变趋向增大。

钢件的形状对淬火畸变的影响极大, 但因工件形状千差万别, 还难以总结出普遍的规律。粗略而言, 在钢件的截面对称、各处壁厚比较均匀时, 各部位冷却比较均匀, 畸变比较有规律, 如工件的形状复杂, 壁厚相差大, 形状不对称, 使钢件上各部位冷却不均匀, 淬硬层的厚度又不同, 就会产生严重的畸变。

例如图 3-45 中所示二侧不对称的零件在热应力作用下向快冷面方向凸起, 而在组织应力作用下, 则向慢冷方向凸起。

在实际生产中, 不论什么钢种, 非对称零件在完全淬硬的情况下, 若采用盐水淬火, 多数是冷却

快的一面凸起, 硝盐分级淬火则多数是慢冷面凸起, 如图 3-45 中的 45 钢工件, 垂直淬入盐水中产生如图所示的快冷面凸起, 轴上的键槽因宽度和深度方向不同, 变形方向也不同, 需视键槽二侧棱角处的快冷与槽底部慢冷二者之间以何为主导而定。

工件壁厚不均时也会增大畸变趋势, 例如图 3-46 表示几种凹模的变形趋势, 薄壁部位的型腔趋向胀大, 壁厚处则趋向收缩。如果型腔是不通孔, 内腔冷却慢, 在热应力作用下, 模具底面凸起 (见图 3-47)。

(3) 热处理工艺的影响, 提高奥氏体化温度, 热应力和组织应力均随之而增加, 并对淬火组织中马氏体、残留奥氏体、碳化物等各相的比例有决定性的影响, 而各相的比容又互不相同 (见表 3-7)。工具钢的微变形淬火就是通过调节奥氏体化温度来控制畸变。

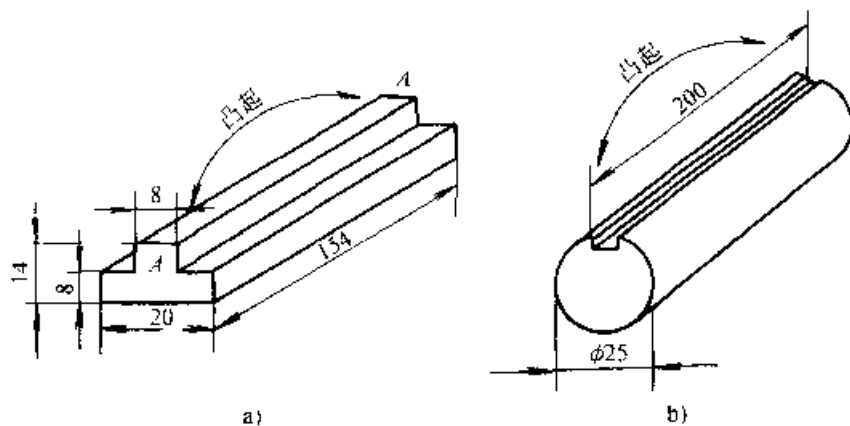


图 3-45 15 钢不对称的工件，在 820°C 垂直淬火后的畸变

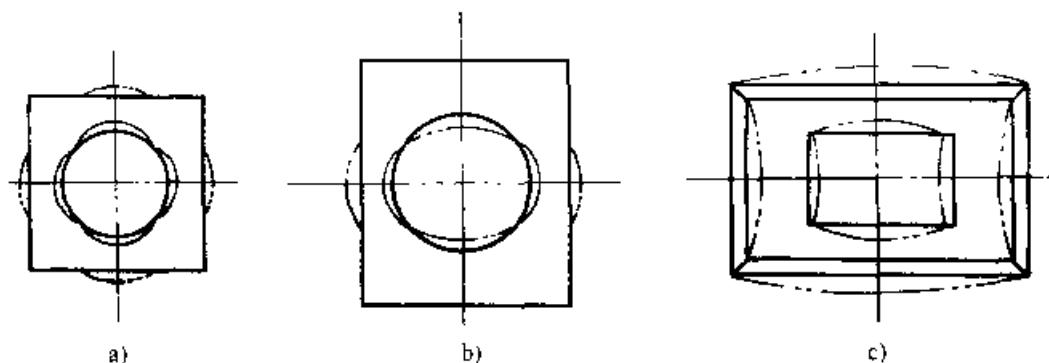


图 3-46 凹模因壁厚不均而引起的淬火畸变的趋势（双点划线为淬火后形状）

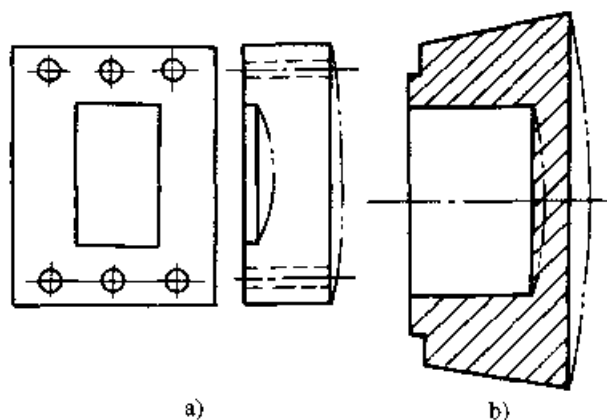


图 3-47 型腔为不通孔时的淬火畸变趋势

冷却方式对淬火畸变的影响也比较大。降低马氏体点以上的冷速，可减少因热应力而引起的畸变。降低马氏体点以下的冷速，可减少因组织应力引起的畸变。分级淬火和等温淬火不仅使热应力和组织应力都减少，而且组织应力的减少更显著。分级淬火和等温淬火常常是减少淬火畸变的有效方法。在等温淬火时能得到比容小于马氏体的下贝氏体组织，从而可以显著减小淬火畸变。

表 3-7 钢中各种相的比容

相组成	$w(C)(\%)$	比容 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
奥氏体	0~2	$0.1212 + 0.033(\%C)$
马氏体	0~2	$0.1271 + 0.0025(\%C)$
铁素体	0~0.02	0.1271
渗碳体	6.7 ± 0.2	0.130 ± 0.001
ϵ 碳化物	8.6 ± 6.7	0.140 ± 0.002
珠光体		$0.1271 + 0.005(\%C)$

(4) 淬火前后各种因素的综合影响，除上面已提到的因素之外，淬火前机械加工、塑性成形、焊接及校直等都会在工件中造成残留内应力。如果未经去应力处理，会在淬火加热时因残留应力的松弛而引起畸变，此外淬火加热时因工件放置方法不当或夹具不良以及钢的自重的作用也会造成显著的畸变。

3.3 淬火冷却介质

3.3.1 淬火冷却介质应具备的特性及其分类

1. 淬火介质应具有以下特性

(1) 合适的冷却特性, 碳钢和低合金钢淬火冷却到 650°C 之前, 奥氏体还比较稳定, 允许以较慢的速度冷却, 以减少工件因内外温差而引起的热应力。在 $650\sim 450^{\circ}\text{C}$ 范围, 要求有足够快的冷却速度 (超过临界冷却速度), 低于 400°C 特别是在 M_s 点以下应缓慢冷却, 以减少组织应力, 防止过大的畸变和淬裂。理想的淬火冷却曲线如图 3-48 所示。不同钢种奥氏体最不稳定区的温度区间不同。因此理想的冷却曲线因不同钢种的奥氏体转变动力学曲线而异, 想要得到能适合各种钢材及不同尺寸工件的淬火介质实际上是不可能的。因此必须了解各种淬火介质的冷却特性, 以便根据不同钢种的具体零件选用合适的淬火介质和合理的淬火操作方法。

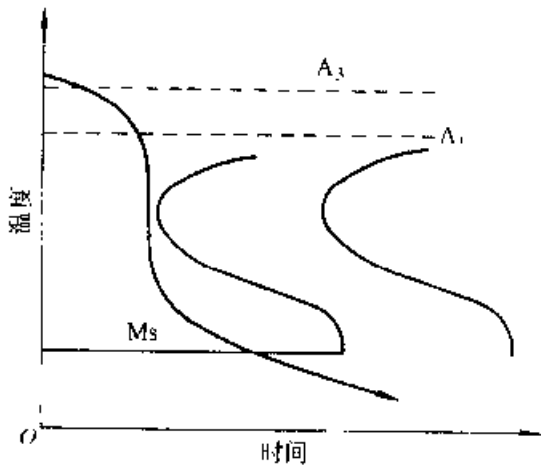


图 3-48 理想的淬火冷却曲线

(2) 良好的稳定性, 介质在使用过程中性能稳定, 不易分解、变质或老化。各种淬火油和有机物水溶液则存在不同程度的老化倾向, 应尽可能选用老化缓慢, 易于维护的品种。

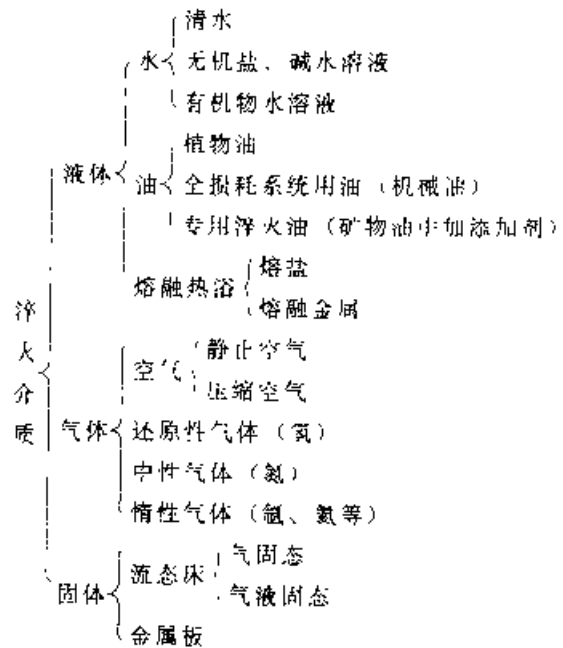
(3) 冷却的均匀性, 工件不同表面和部位的冷却不可能是均匀的。这种不均匀程度与淬火介质的种类、品种以及搅拌方式有关。

(4) 能使工件淬火后保持清洁, 不腐蚀工件。

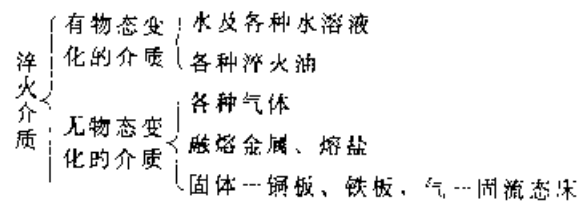
(5) 淬火时不产生大量的烟雾, 不产生有毒和刺激性气体, 带出的废液对环境不构成污染, 符合环境保护的要求。

(6) 不易燃、易爆, 使用安全。

2. 淬火介质的种类大致如下:



按工件淬火时介质是否发生物态变化可分为:



3.3.2 淬火介质冷却特性的评价方法

1. 工件在有物态变化的介质中冷却 工件在有物态变化的介质中冷却分为三个阶段 (见图 3-49)。

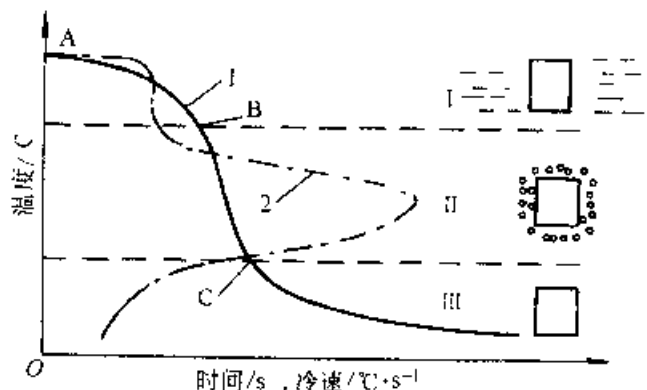


图 3-19 具有物态变化的介质的冷却曲线和冷却速度曲线

(1) 膜态沸腾阶段, 赤热工件浸入介质中, 立即在工件表面产生大量蒸汽, 形成一层包围工件

的蒸汽膜,将工件与液体介质隔开,只能通过蒸汽膜传递热量,冷却较慢。

(2) 泡状沸腾阶段,工件表面温度降到一定值以下,表面所产生的蒸汽量少于蒸汽从表面逸出的量,工件表面的蒸汽膜破裂,进入泡状沸腾阶段。在此阶段液体介质直接与工件表面接触,冷却速度骤增。图 3-49 中 B 点的温度称为“特性温度”。

(3) 对流阶段,一旦工件表面温度降至介质的沸点之下,沸腾停止。此后通过对流使工件继续冷却,是冷速最慢阶段。C 点的温度称“对流开始温度”。

2. 工件在无物态变化的介质中冷却 在这类介质中,工件与介质之间的热交换是以对流传导和辐射的形式进行的,类似于前一类介质的“对流阶段”。在整个冷却过程冷却速度不会出现突然变化,而是随工件与介质之间温差减少,而逐渐减慢,如图 3-50 所示。

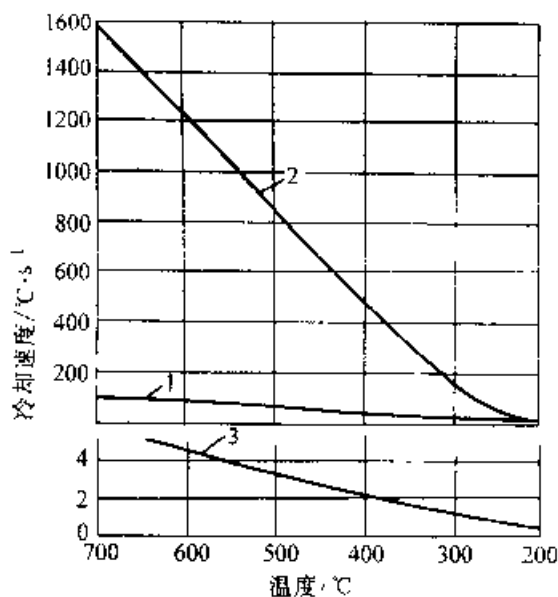


图 3-50 球形试样在几种介质中的冷却速度

1— $\phi 4\text{mm}$ 的镍铬合金试样在铁板上

2— $\phi 4\text{mm}$ 的镍铬合金试样在 180°C 熔融的金属中 (70%Cd 和 30%Sn) 内

3— $\phi 20\text{mm}$ 的银质试样在静止空气中

3. 淬火介质冷却特性的评定

(1) 冷却曲线与冷却速度曲线,将热电偶的热端焊在一定形状、一定尺寸的试样指定部位上,记录冷却过程中温度随时间变化的曲线(如图 3-49 中的曲线 1)。冷却曲线上各点的切线的斜率即为

冷却速度,可绘出冷却速度和试样心部温度的关系曲线如图 3-49 曲线 2。

显然只有用相同材料、同样结构、尺寸和相同热电偶的试样(探头)才能用冷却曲线和冷却速度曲线对不同介质冷却特性进行比较。遗憾的是在相当长一段时间内,各国所采用的试样各不相同。我国国家标准 GB9419—1988 规定采用 $\phi 16\text{mm} \times 48\text{mm}$ 心部焊热电偶的银探头。国际标准化组织制订了用于测定淬火油冷却速度曲线的 ISO9950 探头。探头材料为 Inconel600 合金,尺寸为 $\phi 12.5\text{mm} \times 60\text{mm}$,热电偶的热端固定在探头的中心,如图 3-51 所示。

有人对这种探头的设计提出异议,认为 Inconel 600 合金的热导率较低,热电偶热端置于中心,响应速度较慢,特别是用于冷却能力较强的水基淬火介质,其缺点更突出,因此国际上部分学者主张采用将热电偶热端置于表面的银探头上,如图 3-52 所示。但另一些学者则指出探头的材料对冷却曲线测定结果也是敏感的。银探头的测试结果与工业用钢的实际情况有明显差异,加上“表面探头”制作困难,故未被大多数国家所采纳,虽然不同的作者先后使用过多种不同的探头,但还没有一种得到广泛认同。至今尚未能制订出测定水基淬火介质冷却曲线的国际标准。

冷却曲线和冷却速度曲线直观地反映出不同冷却阶段冷却速度变化。可用于比较不同介质的冷却性能。用标准试样测定冷却曲线和冷却速度曲线是目前最为常用的评定淬火介质特性的方法。也可用来衡量不同因素(例如介质温度、搅拌速度、老化程度和杂质等)对冷却特性的影响,但是这种方法有很大的局限性,例如:①无法反映实际零件淬火时不同部位的冷却速度,甚至采用冷却曲线或冷却速度曲线对淬火的效果作定性的判断时也应该十分小心。②无法为工件温度场的计算提供定量的边界条件。

(2) 表面换热系数

1) 表面换热系数的定义,热的工件表面和冷却介质存在温度差,二者之间会产生用以下数学方式表达的热交换

$$q = h(t_s - t_n) \quad (3-8)$$

式中 q ——工件与介质之间热交换的热流密度 (W/m^2);

t_s ——工件表面温度 ($^\circ\text{C}$);

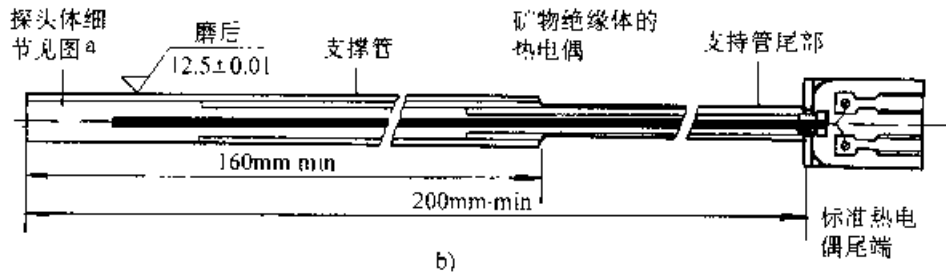
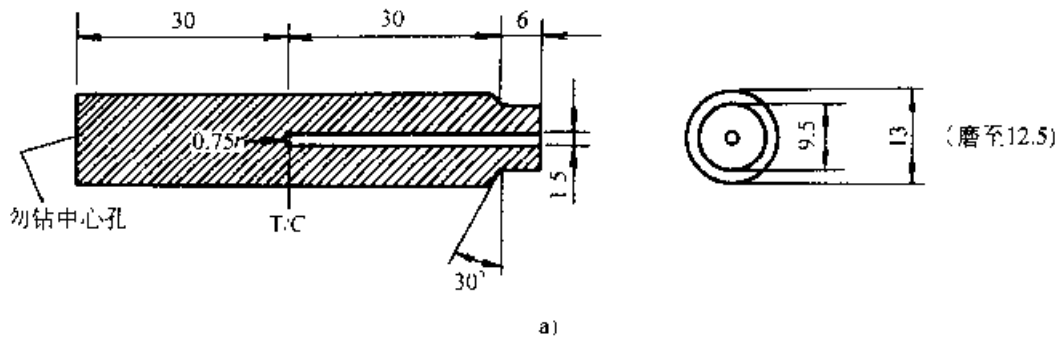


图 3-51 用于测定淬火油的冷却曲线的 ISO 探头

a) 探头结构和尺寸 b) 总体装配图

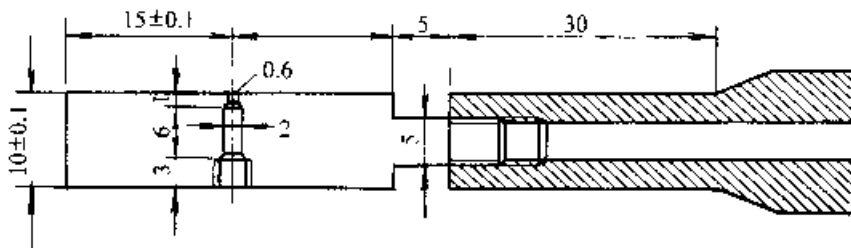


图 3-52 JIS 银探头

t_s — 工件周围介质温度(°C);

h — 工件表面与介质间的换热系数($W/m^2 \cdot ^\circ C$)。

由式(3-8)可得,
$$h = \frac{q}{t_s - t_n} = \frac{q}{\Delta t} \quad (3-9)$$

2) 测定换热系数的方法

① 温度梯度法(近表面双测点差分法), 根据界面换热的边界条件,

$$h(t_s - t_n) = \lambda \left. \frac{\partial t}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (3-10)$$

可得
$$h = \frac{\lambda}{(t_s - t_n)} \left. \frac{\partial t}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (3-11)$$

由式(3-11)可得, 只要测定出近表面的温度梯度

$\left. \frac{\partial t}{\partial x} \right|_{x=0}$ 即可求出换热系数。

LISCIC 设计了一种探头(见图 3-53a)。此圆柱形($\phi 50mm \times 200mm$)探头由奥氏体不锈钢制成, 在中间有两个测量部位, 一个紧靠表面(t_s),

一个在表面下 1.5mm 处。图 3-53b 为表面温度测量用的 NANMAC 热电偶。热电偶热端由两根轧扁至 0.025mm 的镍铬/镍铝丝所组成, 外面包有三层厚 0.005mm 的云母绝缘片。最后用厚 0.065mm 的两只半圆键固定。把整个组装件压入锥孔内, 将接触端抛光, 使在探头表面上形成热电偶的热结点。这样就可使热电偶的两根金属丝连结端的尺寸小至微米数量级。测定出每一瞬间的表面温度 t_s 和另一个热端距表面 1.5mm 的热电偶的温度 t_n , 则表面温度梯度为

$$\left. \frac{\partial t}{\partial x} \right|_{x=0} \approx \frac{t_s - t_n}{1.5} \quad (3-12)$$

从而可以计算出表面热流密度 $q \approx \lambda \frac{t_s - t_n}{t_n - t_n}$ 。

这种探头具有下列特性:

- (1) 热电偶的反应时间只有 10⁻⁵s, 可以最快地记录温度变化。

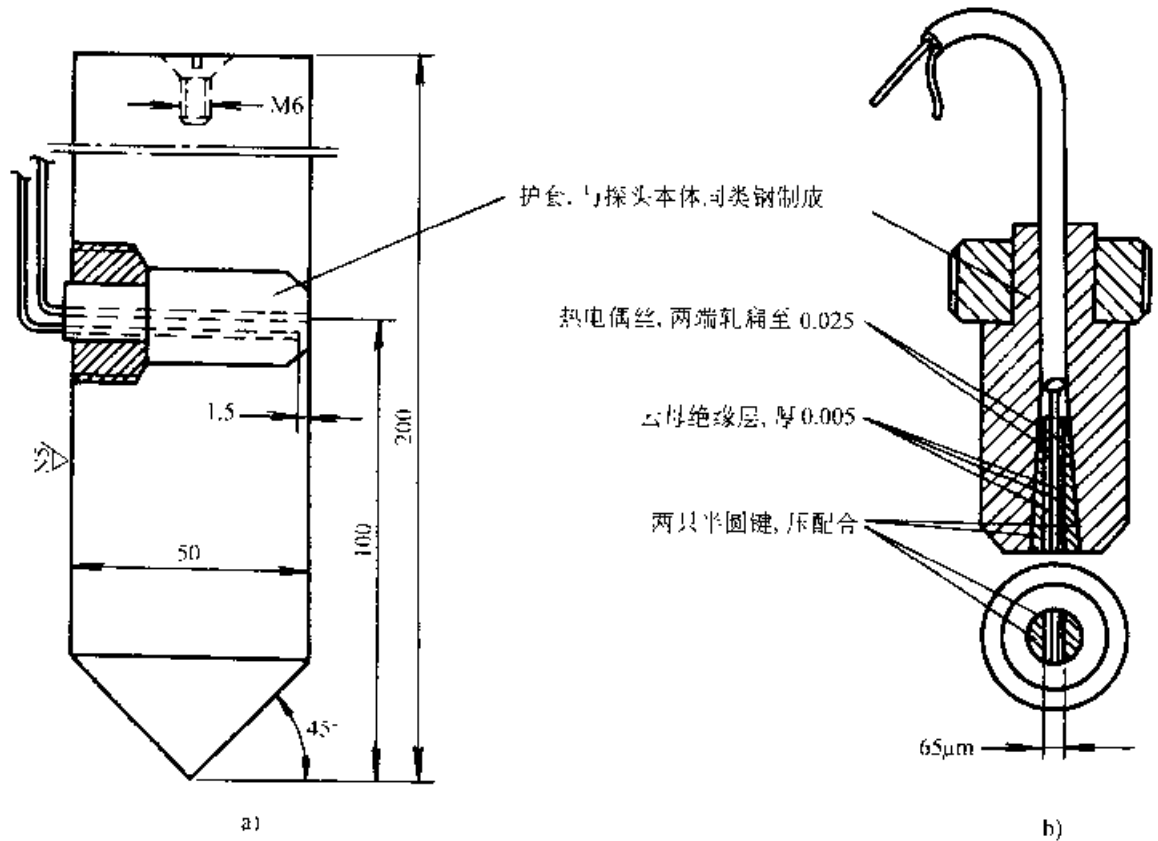


图 3-53 用于测量表面温度梯度的 LISCIC NANMAC 探头 (a)
和用于测量表面温度的 NANMAC 热电偶 (b)

(2) 内层热电偶 (位于表面以下 1.5mm 处) 的定位精度可至 $\pm 0.05\text{mm}$ 。

(3) 每次试验前把探头表面抛光, 使探头表面状态保持稳定。

(4) 探头由奥氏体不锈钢制成, 加热过程中不会吸收相变潜热。

(5) 探头尺寸 ($\phi 50\text{mm} \times 200\text{mm}$) 保持适度的热容量。

(6) 在测量平面上是轴对称的径向散热。

用温度梯度法测定换热系数的原理十分简单, 但对探头制作的要求很高。热端的定位误差对测试结果会有显著的影响。不同的研究者采用不同的探头设计方法, 至今仍未见有公认的标准。

② 直接测量表面温度法, 如果测定出表面温度随时间变化的曲线, 就可以根据表面温度为已知的边界条件用数值法求解导热偏微分方程。求出探头内瞬态温度场及每瞬间的表面温

度梯度, 便可求得表面换热系数。应用测量表面温度 JIS 试样得出了几种常用的淬火冷却介质的换热系数与工件表面温度间的关系曲线, 其部分结果列于图 3-54。

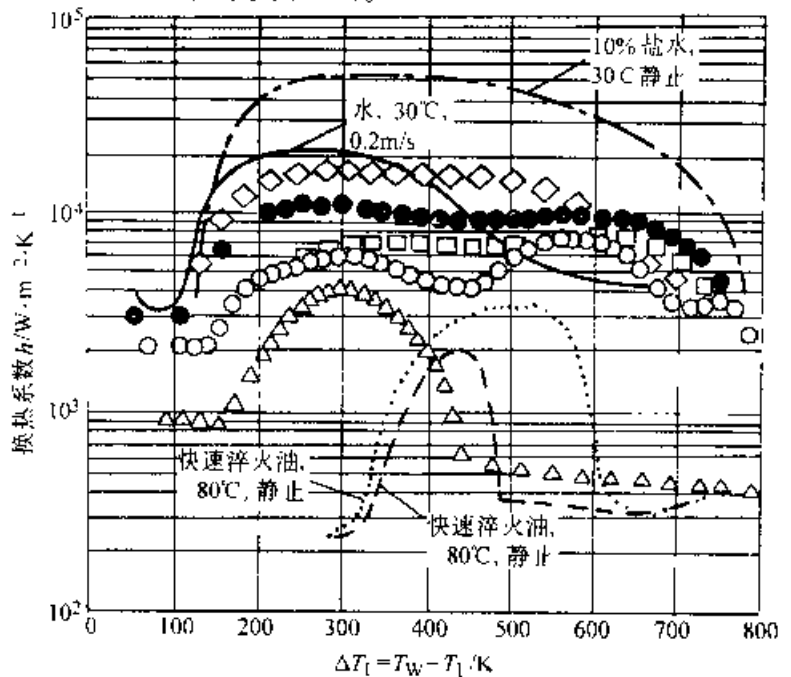


图 3-54 一些淬火介质的换热系数

③反传热法，用反向求解传热偏微分方程的方法(简称反传热法)测定换热系数有重要应用价值。其特点是利用试验手段测得探头内部某点或某几个点上的冷却曲线，通过求解导热偏微分方程，求得物体表面边界条件和换热系数。具体算法可参阅文献 [17] 和 [18]。

用于反传热法测定换热系数的试样，表面粗糙度与实际工件相同，并应符合一维导热的状态。为简化计算，考虑到直径 $< \phi 50\text{mm}$ 时曲率半径对换热系数的影响较敏感，一般采用 $\geq \phi 50\text{mm}$ 圆柱形试样或平板状试样。

换热系数是传热计算中重要的物理参数，定量表征工件表面与介质间的换热行为，具有明确的物理意义。因此，用换热系数衡量淬火介质的冷却特性是最合理的。

图 3-55~图 3-62 是不同文献中发表的一些常用淬火介质的换热系数。从这些图中可以看出换热系数是工件表面温度的函数。介质的搅拌速度、工件表面状态(粗糙度、氧化等)都对换热系数有明显的影响。还应指出，在实际生产中即便在同一工件上，不同方向的表面和表面上不同位置的换热系数事实上也有差别，图 3-63 是用 $\phi 60\text{mm} \times \phi 30\text{mm} \times 60\text{mm}$ 试样在油中测定的内外表面及不同高度换热系数的比较。

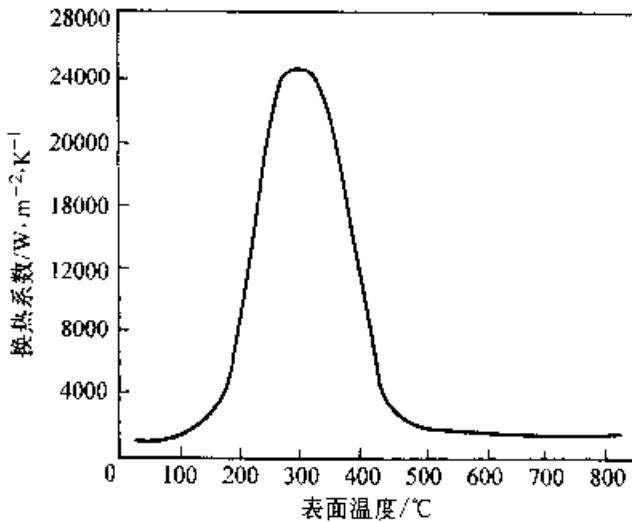


图 3-55 水的换热系数曲线(20°C, 无搅拌)

④热量-温度分析(QTA)法，设探头尺寸足够小，材料的热导率足够大，测量点的温度与平均温度及表面温度相差很小，则单位时间内介质从工件表面带走的热量为

$$\frac{dQ}{d\tau} = q = h(t_c - t_0)F \quad (3-13)$$

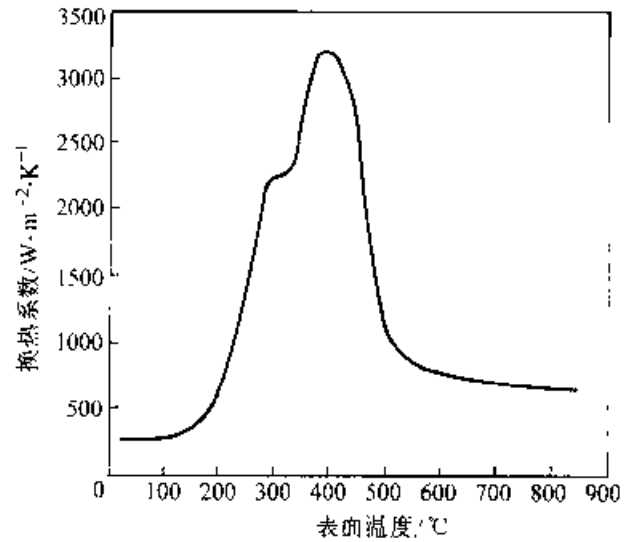


图 3-56 L-AN22 全损耗系统用油
换热系数曲线(20°C, 无搅拌)

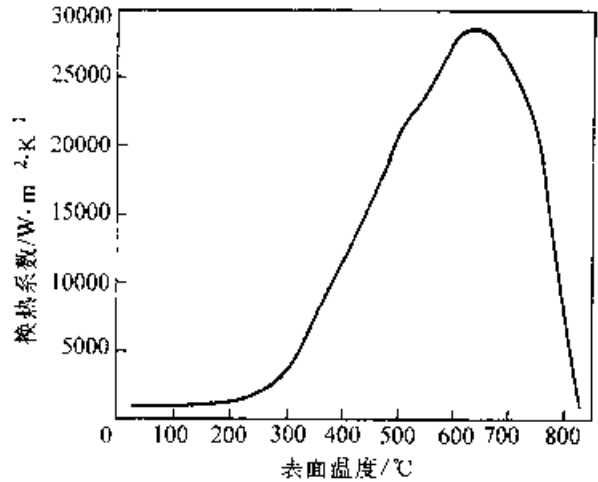


图 3-57 三硝水溶液换热系数曲线
(溶液成分(质量分数): 25% NaNO_3 ,
20% NaNO_2 , 20% KNO_3 ,
35% H_2O 27°C, 搅拌速度 0.2m/s)

单位时间内探头蓄热量变化

$$\frac{dQ}{d\tau} = V\rho c_p \frac{dt_c}{d\tau} \quad (3-14)$$

按能量守恒原理二者应相同, 所以

$$h(t_c - t_0)F = V\rho c_p \frac{dt_c}{d\tau} \quad (3-15)$$

$$h = \frac{V}{F} \frac{\rho c_p}{(t_c - t_0)} \frac{dt_c}{d\tau} \quad (3-16)$$

式中 V ——探头的体积;

F ——探头的表面积;

ρ 和 c_p ——分别为探头材料的密度和比定压热容;

t_c ——探头内平均温度;

t_0 ——介质温度。

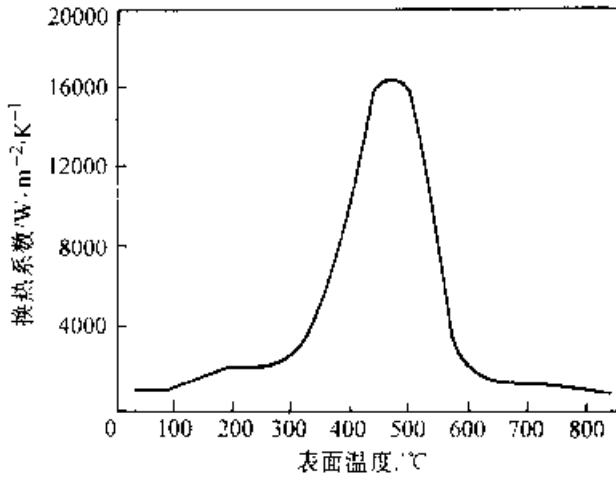


图 3-58 $w(\text{NaCl})15\%$ 水溶液换热系数曲线
(25°C , 搅拌速度 0.2m/s)

通过实测得到的探头冷却曲线按式(3-16)计算出换热系数 h 值。QTA 法是最简单的测定换热系数的方法,也曾是早年应用最广的方法,其缺点是只适用于小直径的银探头。但钢和银的表面换热系数有明显的差别,而且表面曲率半径的影响也很敏感。因此,近年来 QTA 法已逐步为反传热法所取代。

(3) 淬火冷却烈度, 淬火冷却烈度 H 反映淬火介质平均换热系数的大小。如上所述, 换热系数是钢的表面温度的函数, 可以用选定的探头所测定的冷却曲线计算出换热系数曲线。近半个世纪的时间内, 大量的冷却介质和淬透性的研究工作是环绕平均冷却速度和平均换热系数展开的, 如图 3-64 所示。

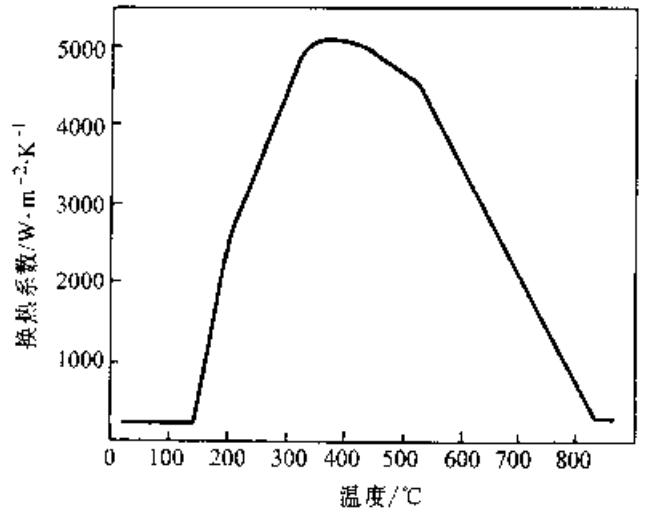


图 3-59 $w(\text{NaCl})10\%$ 水溶液
换热系数(无搅拌)

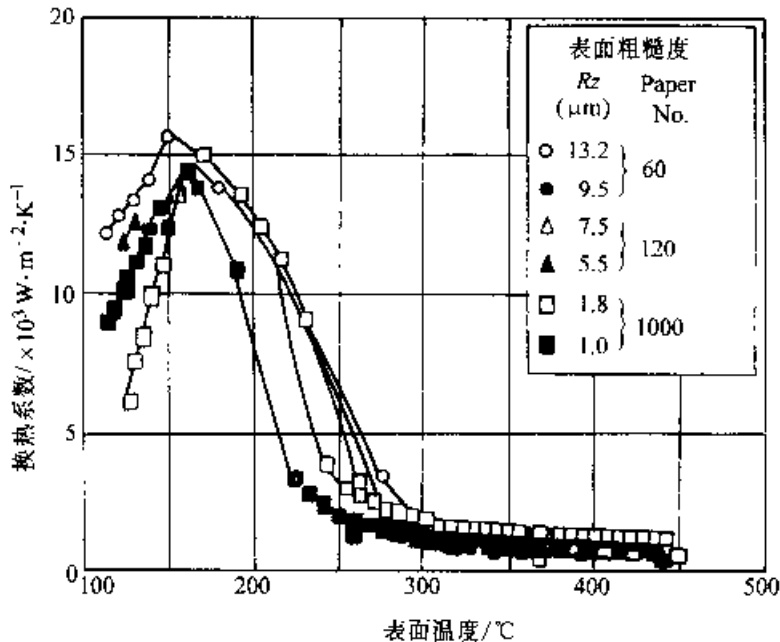


图 3-60 工件表面粗糙度对喷射冷却的换热系数的影响
(水流量: $0.6\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{min}$)

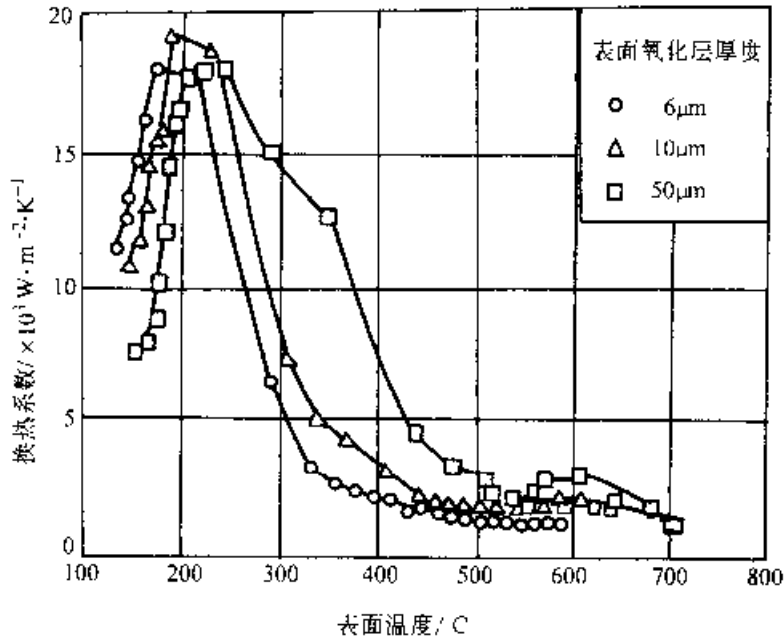


图 3-61 工件表面氧化层厚度对水的换热系数的影响
(水流量: $0.6 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{min}$)

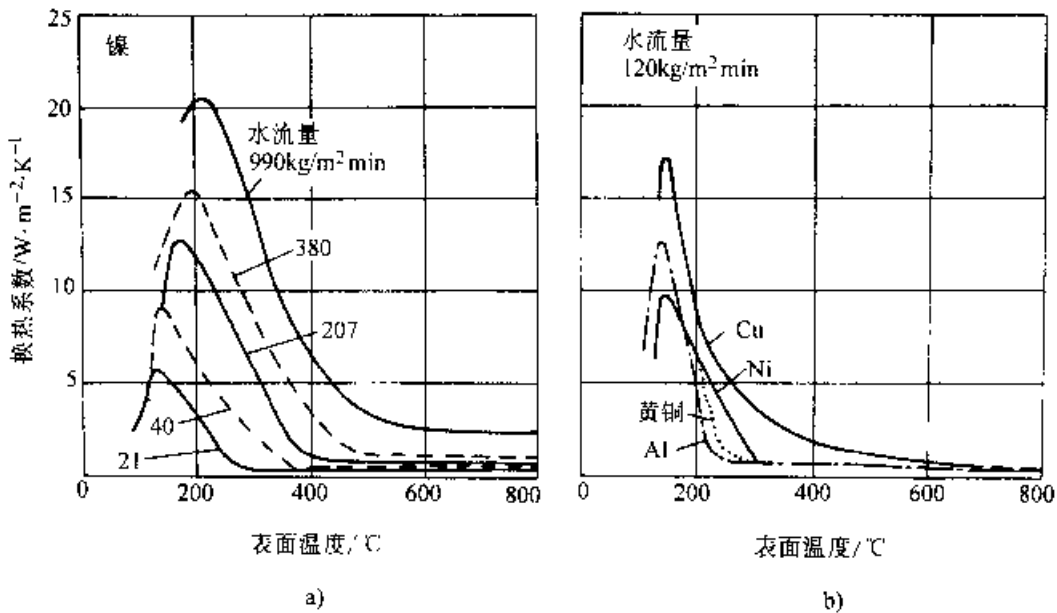


图 3-62 用水喷射淬火时的换热系数曲线
a) 水流量的影响 b) 工件材料的影响

由式 (3-19) 可改写为

$$h_{\text{水}} = \frac{V}{F} \frac{\rho c_p}{(t_c - t_q)} \frac{t_1 - t_2}{\tau_2 - \tau_1} \quad (3-17)$$

一般取 $t_c = \frac{t_1 + t_2}{2}$

t_c 是该温度区间的平均温度, 通常 t_c 取 700°C 。

H 的单位和前述的换热系数的单位相同, 也是 $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ 。几种最常用介质在 700°C 的平均换

热系数如表 3-8 所示。

如果将换热系数的单位由米制的 $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ 转换为英制的 in , 得到的平均换热系数值用 H 表示的值列于表 3-8 的最右侧。由于在室温静止水的 H 值十分接近于 1, 因此 H 值恰好等于淬火介质在 700°C 的平均换热系数与室温下静止水 700°C 的平均换热系数之比。长期以来将 H 视为淬火介质冷却能力的度量, 称为淬火冷却烈度, 在淬火冷却技术和端淬技术中被广泛应用。

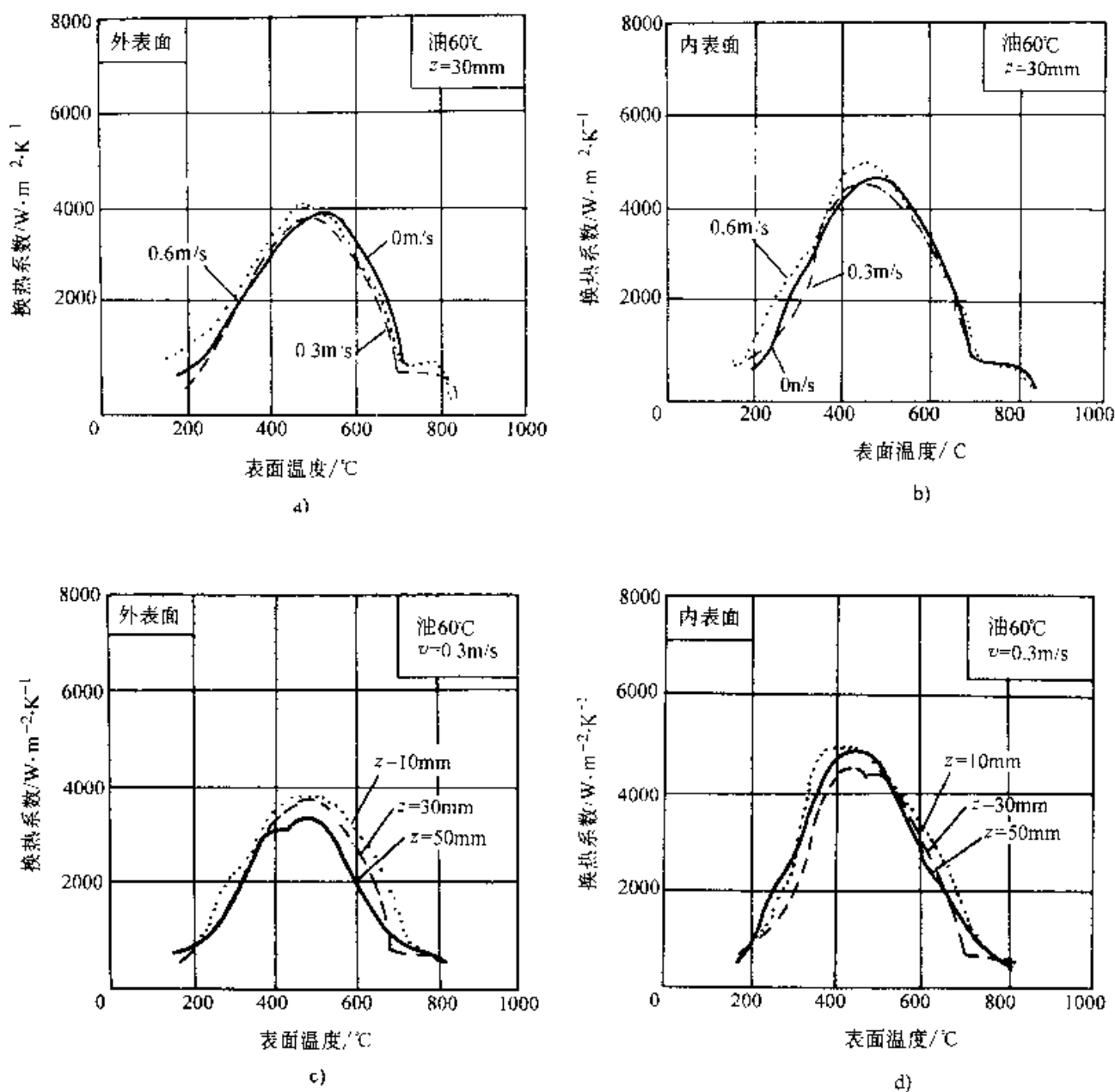


图 3-63 工件外壁和孔内壁换热系数

- a) 不同流速下的外壁换热系数
- b) 不同流速下的内孔壁换热系数
- c) 不同轴向位置的外壁换热系数
- d) 不同轴向位置的内孔壁换热系数

(4) 从膜沸腾向泡沸腾过渡的时间和浸湿速度,工件在有物态变化的介质中冷却时,三个不同的冷却阶段之间的过渡并不是在整个表面上同时发生的。图 3-65 是一个 $\phi 15\text{mm} \times 45\text{mm}$ 的 40 钢试样在 30°C 水中淬火的示意图。它说明不同冷却阶段的转换是一个由下向上发展的过程。在试棒的下端首先进入泡沸腾阶段,随后泡沸腾区的前

沿向上移动,并且试棒的下端将最先进入对流阶段,以致在冷却过渡期间,试棒上部仍处于膜沸腾阶段。中间部分是泡沸腾阶段,而下部则是对流阶段。这样,在同一时刻不同位置上的换热系数存在极大的差异。显然,冷却介质的这种行为将对工件的冷却均匀度及其淬火后的残留应力和畸变有强烈的影响。

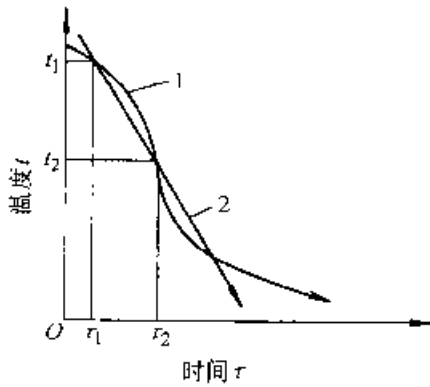


图 3-64 求平均换热系数的示意图

1—实际冷却曲线 2—按平均冷却速度计算的冷却曲线

表 3-8 某些淬火介质的平均换热系数与淬火烈度 H

淬火介质	介质温度 / $^{\circ}\text{C}$	搅拌速度 / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	平均换热系数 / $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$	H 值 / in^{-1}
空气	27	0.0	35	0.03
	27	5.1	62	0.08
普通淬火油	65	0.51	3000	0.7
快速淬火油	60	0.00	2000	0.5
		0.25	4500	1.0
		0.51	5000	1.1
		0.76	6500	1.5
水	32	0.00	5000	1.1
		0.25	9000	2.1
		0.51	11000	2.7
		0.76	12000	2.8
		55	0.00	1000
55	0.25	2500	0.6	
55	0.51	6500	1.5	
55	0.76	10300	2.4	

泡状沸腾前沿向上推移的速度称为“浸湿速度”，用 W 表示。可用图 3-66 所示的方法测定。试样和预置在介质中的电极之间施加一定电压。在膜沸腾阶段，蒸汽将液体与工件表面阻断，电流很小，进入泡沸腾阶段，液体与金属表面直接接触，电流增大。记录下电流 G 与时间的变化曲线即可

反映出介质与工件表面直接接触的面积的增加过程，即泡沸腾前沿向上推移的过程。 $\Delta\tau_w$ 是浸湿过程延续的时间。浸湿速度为 $W=L/\Delta\tau_w$ ，式中的 L 是试样的长度。

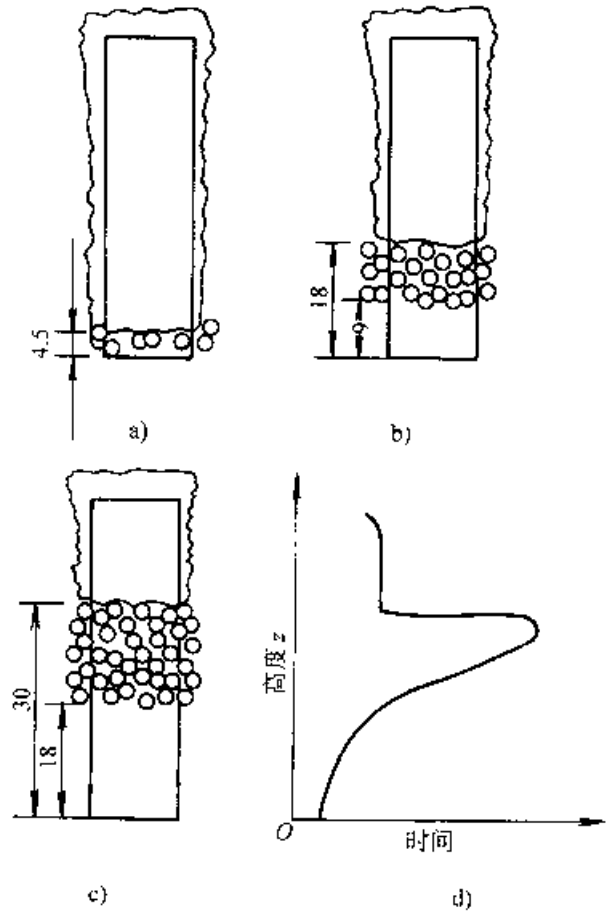


图 3-65 钢制圆柱试样在水中冷却时

三个阶段过渡的示意图

a) 浸淬 4s 时 b) 浸淬 7s 时

c) 浸淬 10s 时 d) 浸淬 10s 时表面

换热系数随高度的变化

介质的种类、成分和搅拌速度对浸湿速度有很大影响。浸湿速度愈大，工件冷却愈均匀。因此浸湿速度也是衡量淬火介质特性的重要指标之一。

图 3-67 表示水的温度、搅拌速度及表面氧化对 $\Delta\tau_w$ 的影响。可以看出，水温升高， $\Delta\tau_w$ 延长，搅动速度增大使 $\Delta\tau_w$ 缩短，而表面氧化也使 $\Delta\tau_w$ 缩短。在表 3-9 中总结了一些影响浸湿时间差的因素。此外，不同的淬火介质的浸湿速度行为差别很大。水和油的 $\Delta\tau_w$ 较长，而聚二醇 (PAG) 淬火介质的 $\Delta\tau_w$ 很短。

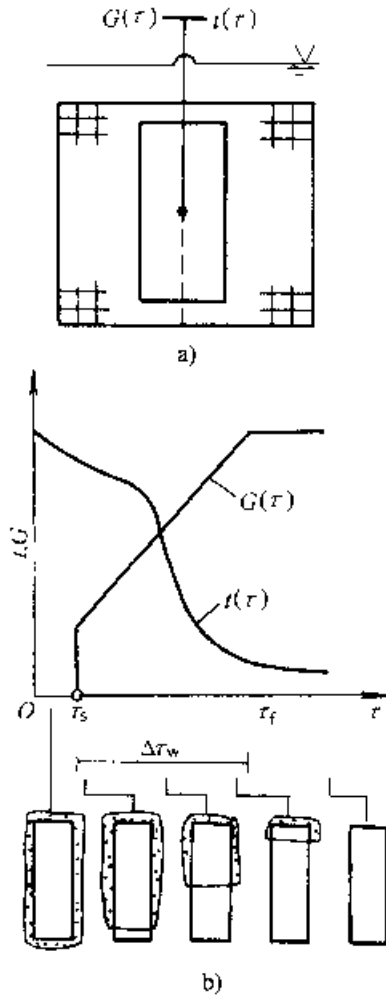


图 3-66 测定淬火介质浸湿速度的示意图

$t(r)$ 是温度—时间变化曲线
 $G(r)$ 是电流—时间变化曲线

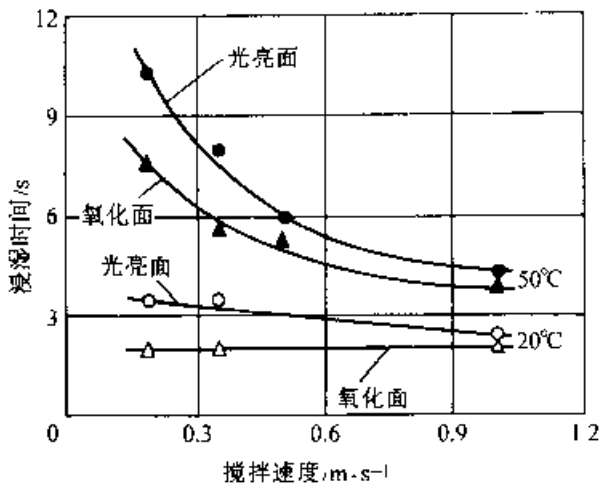


图 3-67 不同条件下清水的浸湿时间差

表 3-9 影响浸湿时间差的因素

影响因素	$\Delta\tau_w$ 变化趋势	换热系数变化
介质的搅动速度 Δ	↓	↑
喷射	↓ ↓	↑ ↑
液湿 \uparrow	↑	↓
试样的热扩散系数	↑	↑
试样的直径 \uparrow	↑	
试样表面粗糙度 \uparrow	↓	↑
试样表面氧化	↓	↓

3.3.3 常用淬火介质及冷却方式

3.3.3.1 水及其喷射、喷雾淬火

水是最古老的而迄今仍常用的淬火介质。它取之方便，价格低廉，安全、清洁，对环境无污染。水的换热系数分别示于图 3-54 和图 3-55，其淬火烈度如表 3-8 所示。水的冷却能力比较强，但其膜状沸腾阶段长，静止水的最大表面换热系数出现在 100°C 以下，在马氏体转变区域的冷却速度较大。水温对水的冷却能力有强烈的影响，如图 3-68a 所示，因此淬火水槽的温度应保持在 40°C 以下。此外，水的浸湿速度低，静止水的冷却特性不是很理想。循环、搅动和增加沿工件表面的水流动速度，能促使蒸汽膜提早破裂，提高水的冷却能力（见图 3 68b），特别是提高在一般钢的奥氏体不稳定区的冷却速度，可以提高浸湿速率，因此应重视淬火槽的循环与搅拌系统的合理设计。

用水进行喷射淬火，使蒸汽膜提前破裂，显著地提高了在较高温度区间内的换热系数和冷却速度，喷水的压力愈高，流量愈大，效果愈显著，如图 3-69 所示。

在喷嘴的设计上，可以做到水和空气同时喷出。当水的压力 $p_k > 0$ 时属喷水淬火，如图 3-70 中箭头 3 所示。随着水压的增加，工件表面被带走的热流密度增大，当水的压力 $p = 0$ 时，水被压缩空气带出，成为喷雾冷却状态。图 3-70 中箭头 2 表示喷雾状态下表面热流密度随空气压力的增加而增大。图中最下面的部分是无水的只喷出空气的区域，表面热流密度很小。在冷却过程中可以根据需要更换不同的冷却方式，并通过调节水压和

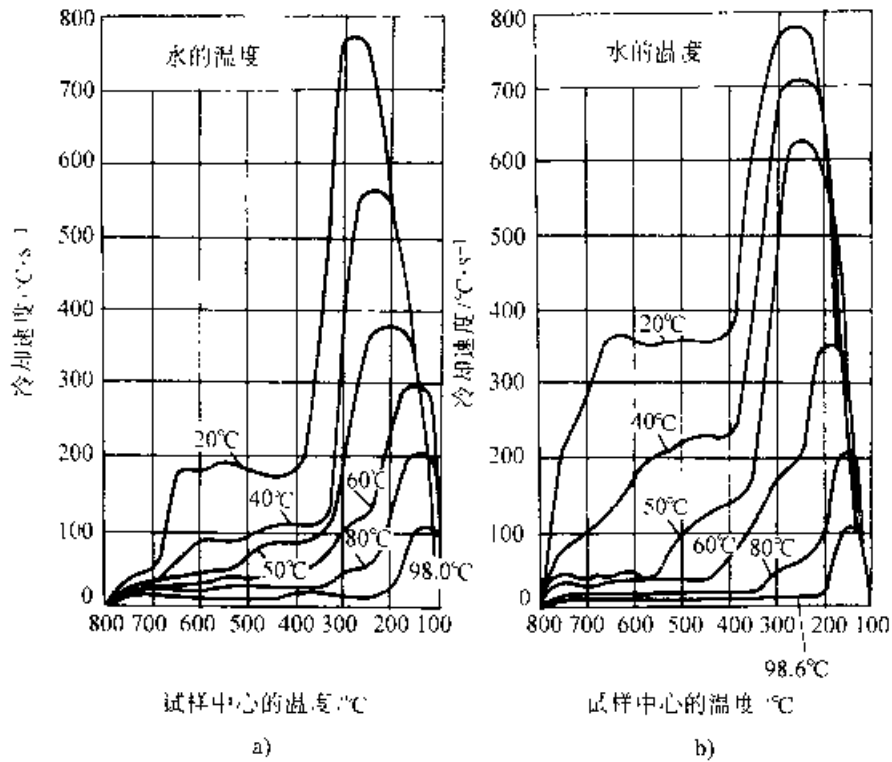


图 3-68 水的冷却速度曲线 ($\phi 20\text{mm}$ 银球试样)

a) 静止的 b) 循环的

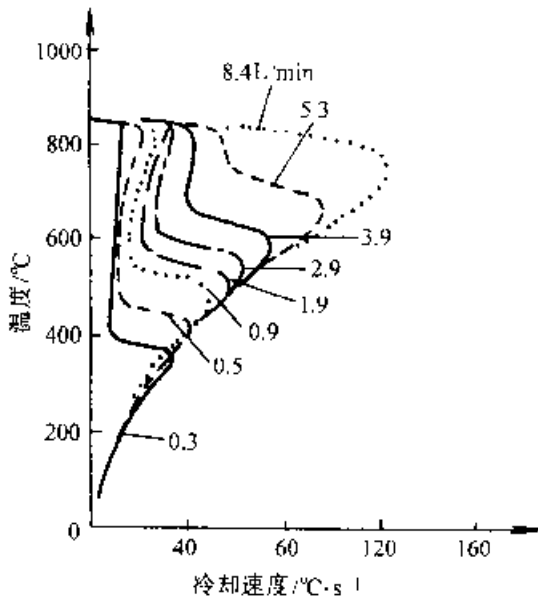


图 3-69 水的流量对喷射淬火冷却速度的影响

空气压力调节冷却速度。这种喷水-喷雾-喷空气的冷却装置可由计算机调节并与冷却过程的计算机模拟技术相结合,就有可能达到理想淬火冷却状态,获得最大的淬硬层深度,防止开裂和减少变形,并彻底克服了淬火介质对环境的污染,是一种安全清洁的智能淬火冷却技术。喷射和喷雾冷却过程中冷却速度的调节可以有二种不同的方

式。其一是周期作业方式,采用不移动的冷却床,水压和气压则随着时间而变化。另一种是连续作业方式,工件以一定速度不断向前移动,不同的距离上喷嘴的水压和气压不同,适合于大批量的生产。

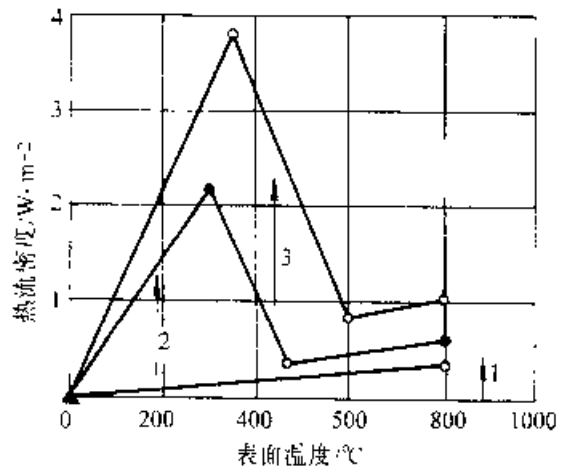


图 3-70 水和空气对表面热流密度的影响

↑1 无水,仅改变空气压力 ↑2 喷雾 $p_k=0$
↑3—喷射淬火 改变水压 $p_k=4.5 \times 10^5 \text{Pa}$

喷射和喷雾淬火的浸湿速率很大,有利于均匀冷却,另一方面不同位置上表面冷却的均匀度与喷嘴的布置有关,此外工件的移动(或来回摆动)以及旋转均有助于提高冷却的均匀度。

3.3.3.2 无机物水溶液

水中加入某些无机盐或碱，可以加快蒸汽膜破裂，提前进入泡状沸腾阶段，提高在高温区的冷却速度，使钢件获得较厚的淬硬层。一些无机物水溶液的性质见表 3-10。

表 3-10 几种无机水溶液淬火介质的表面热流密度

溶质	浓度 (质量分数 (%))	密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	最大表面 热流密度 ($\text{MW} \cdot \text{m}^{-2}$)
NaCl	10	1070	13
LiCl	23	1138	9.5
MgCl ₂	14	1119	13
CaCl ₂	10~12	1083.5~1101.5	14
NaOH	8~10	1087~1109	15

1. 盐水 (氯化钠水溶液)

常用氯化钠溶液的浓度为 5%~10% (质量分数)。在此范围内随着浓度的增加，冷速迅速提高，最大冷却温度上移。静止的 10% (质量分数) 氯化钠溶液换热系数如表 3-10 所示。浓度提高到 20% (质量分数)，因粘度增大而使冷速趋于回落，不同浓度的氯化钠水溶液的冷却速度曲线见图 3-71，温度对其冷速的影响见图 3-72。盐水在低温区 ($< 20^\circ\text{C}$) 的冷速和纯水接近，一般情况

下不会增大淬火畸变。盐水淬火后工件应及时清洗防锈。

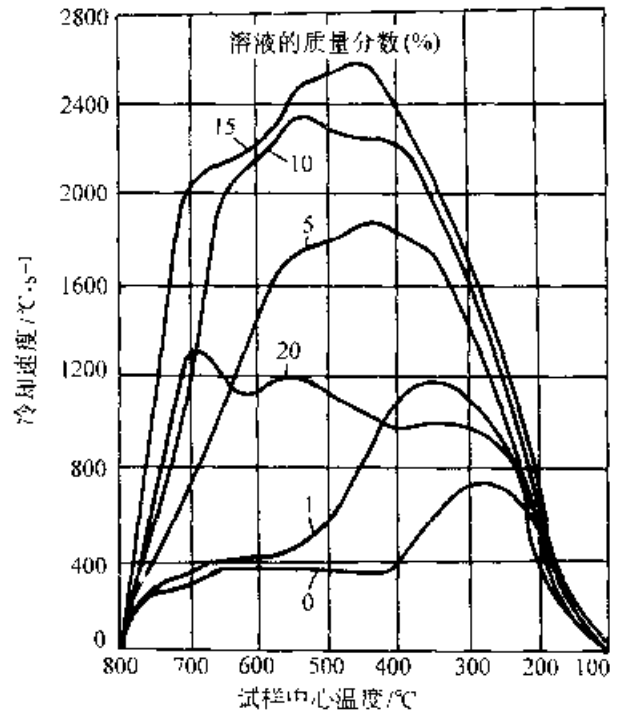


图 3-71 NaCl 水溶液冷却速度曲线 ($\phi 20\text{mm}$ 银球，液温 20°C ，试样移动速度 $0.25\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

2. 碳酸钠水溶液 与氯化钠的作用相似，水中加入碳酸钠可以显著改善水溶液的冷却特性。在 Na_2CO_3 水溶液中淬火工件表面光洁，但 Na_2CO_3 水溶液易造成环境污染，不宜推广。

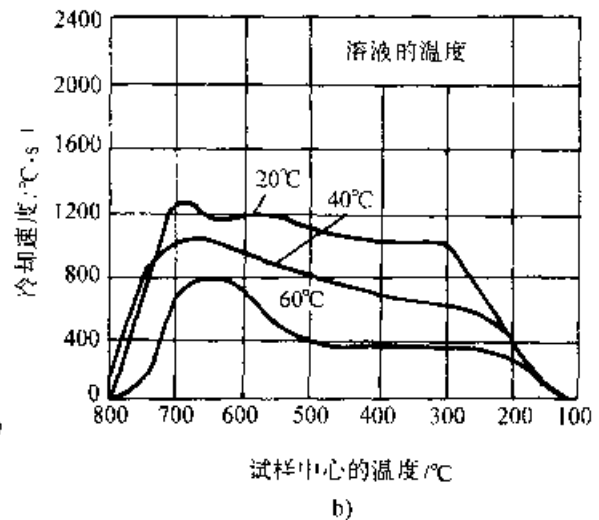
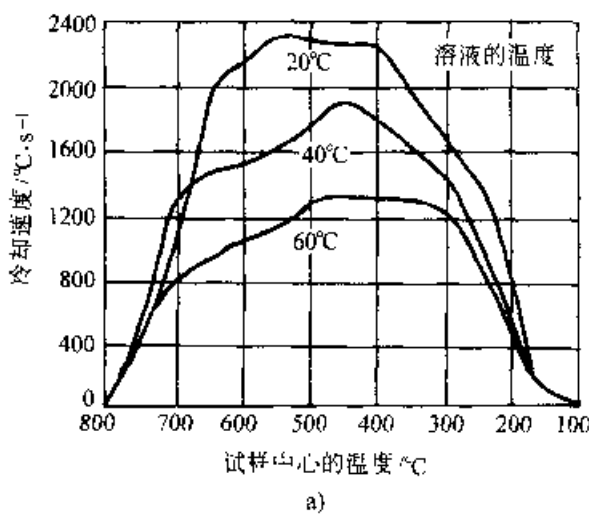


图 3-72 液温对 10% (a) 和 20% (b) (质量分数) 氯化钠水溶液冷却曲线的影响 ($\phi 20\text{mm}$ 银球，试样移动速度 0.25m/s)

3. 氢氧化钠水溶液 其换热系数比氯化钠水溶液更大, 5%~15% (质量分数) 氢氧化钠水溶液是目前冷却能力最强的淬火介质, 而在200°C以下的冷却速度却低于水。其浓度超过20% (质量分数) 时, 冷却速度随浓度增加而减慢。当浓度达到50% (质量分数) 时, 在高温区仍可保持相当高的冷却速度。

而在300°C以下的冷却速度则比水低得多, 对于易变形和淬裂的工件淬火特别有利。应着重指出, 氢氧化钠水溶液虽有优良的冷却特性, 但对环境污染严重不宜推广应用。

4. 氯化钙水溶液 其冷却速度曲线见图3-73, 通常使用密度为1.40~1.46g/cm³的饱和氯化钙水溶液, 在600°C冷却速度最大, 在300°C以下, 冷却速度较低, 具有较好的冷却特性, 可用于代替水淬油冷处理碳钢和部分低合金钢工件, 但氯化钙水溶液的蒸汽很容易使车间内的钢铁构件和机械装置生锈, 并大幅度降低仪器仪表和电器设备的使用寿命, 因而限制了它的应用。

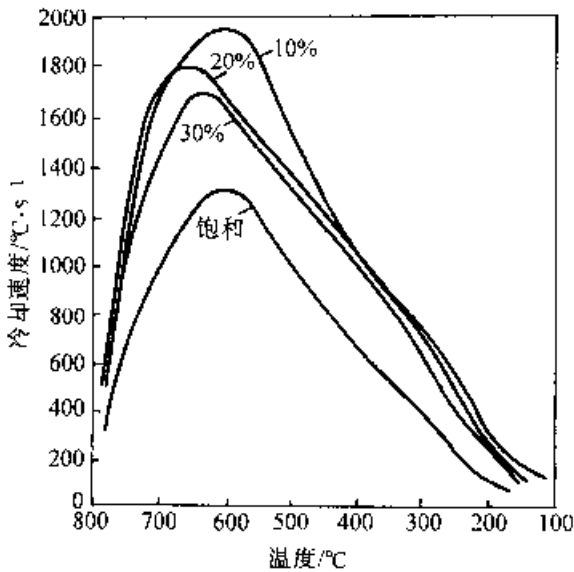


图3-73 氯化钙水溶液的冷却曲线
($\phi 20\text{mm} \times 30\text{mm}$ 银棒)

5. 过饱和硝酸盐水溶液 成分(质量分数)为25%NaNO₃ + 20%NaNO₂ + 20%KNO₃ + 35% H₂O的介质。称为“三硝”水溶液, 其冷却速度曲线及其与水和油的比较见图3-74。三硝水溶液在高温区的冷速很高, 而在低温区的冷速介于水和油之间, 适用于碳钢和低合金钢零件的淬火, 可代替水-油双液淬火, 使用温度在20~60°C之间, 密度控制在1.45~1.50g/cm³, 使用时应经常

搅拌, 应采取切实的措施防止工件带出的废液和随后清洗的废水造成环境的污染。

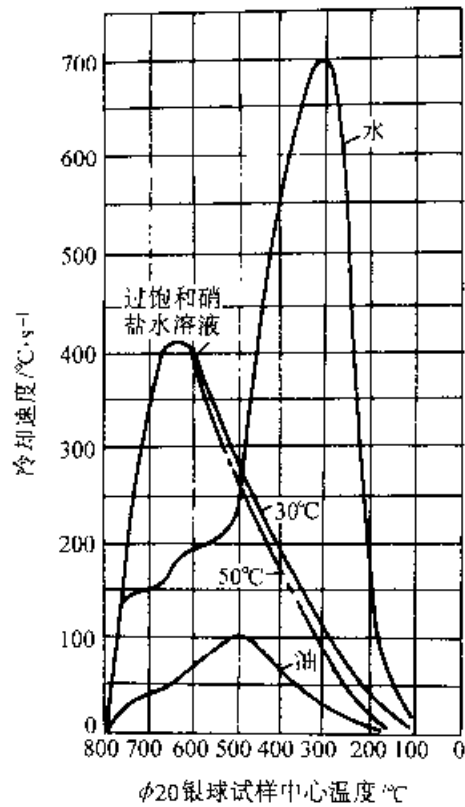


图3-74 过饱和硝酸盐水溶液、水和油的冷却曲线的对比
($\phi 20\text{mm}$ 银球)

3.3.3.3 淬火油

1. 淬火油的特点 为了满足热处理的工艺要求, 淬火油应具备以下性质:

- (1) 较高的闪点和燃点, 以减少火灾危险。
- (2) 较低的粘度, 减少随工件带出的损失。
- (3) 不易氧化, 老化缓慢。

(4) 在珠光体(或贝氏体)转变温度区间有足够的冷却速度。

油的特性温度高于450°C(清水约300°C), 接近钢的奥氏体不稳定区, 但油的换热系数和冷却速度比水小得多。油的沸点较高, 对流阶段开始的温度比水高, 因此油在低温阶段的冷却速度比较缓慢。油的冷却特性对各种合金钢的淬火和薄壁碳钢零件淬火是很合适的, 是目前应用最广的淬火介质之一。

但是用油作为淬火介质, 也有不可忽视的缺点:

1) 造成环境污染, 例如我国每年约有5000t淬火油被工件带出污染水域, 约有9000t油的蒸气或油烟污染空气。

- 2) 安全性差, 存在火灾的隐患。
- 3) 随着使用时间延长, 油的冷却性能逐渐变差, 即出现“老化”现象。
- 4) 对油槽的保养要求比较严格, 例如微量水对油的冷却特性有显著影响, 并常常因此而产生淬火废品。因此, 人们力求寻找淬火油的代用品。

2. 淬火用油的种类

(1) 全损耗系统用油, 热处理生产中常用的全损耗系统用油规格与性能列于表 3-11。

表 3-11 几种全损耗系统用油 (机械油) 的性能

性能	N15 油 (10号 机械油)	N22 油 (20号 机械油)	N46 油 (40号 机械油)	N100 油 (50号 机械油)
50°C 运动粘度 ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	7~13	17~23	37~43	47~53
闪点/°C	165	170	190	200
凝点/°C	15	-15	-10	-10
灰分 (质量分数) (%)	0.007	0.007	0.007	0.007
使用温度/°C	20~80	20~80	80~120	80~140

考虑到本行业使用上的方便, 在表 3-12 中列出新旧标准的对照。在常温下使用的油, 应选用粘度较低的 10 号或 22 号全损耗系统用油, 使用温度应低于 80°C, 用于分级淬火时则应选用闪点较高的 100 号全损耗系统用油。

(2) 普通淬火油, 为了解决全损耗系统用油冷却能力较低、易氧化和老化等问题, 可在全损耗系统用油中加入催冷剂、抗氧化剂、表面活性剂等添加物, 调制成普通淬火油, 有些厂商直接向用户供应调制好的淬火油, 也有些厂商向用户供应添加剂, 由用户在现场调制。

(3) 快速淬火油, 加入效果更高的催冷剂, 可制成快速淬火油。快速淬火油与水的换热系数对比如图 3-75 所示。全损耗系统用油、普通淬火油 (中速淬火油)、快速淬火油以及加入添加剂的全损耗系统用油的冷却曲线及冷却速度曲线见图 3-76。

表 3-12 全损耗系统用油与机械油名称和粘度等级对照表

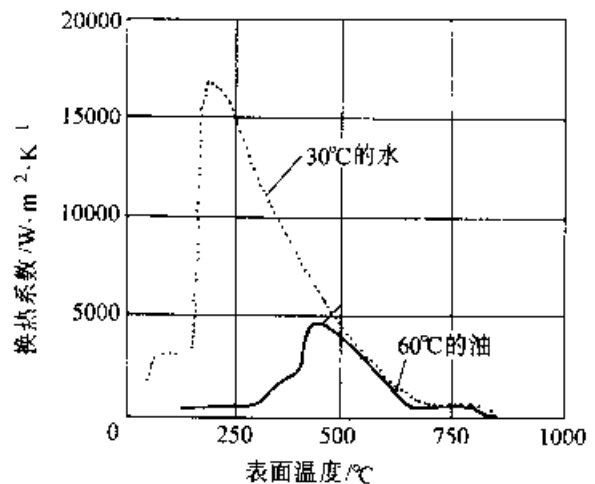
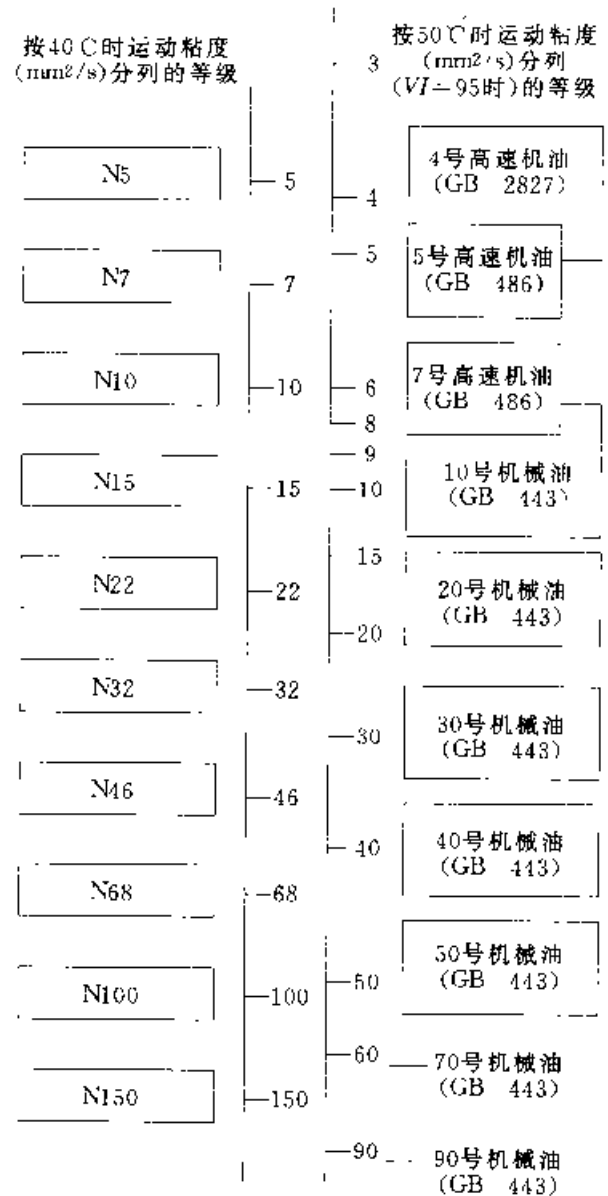


图 3-75 30°C 水和 60°C 快速淬火油的换热系数对比
($\phi 25\text{mm} \times 100\text{mm}$ 钢圆柱体, 流速 0.3m/s)

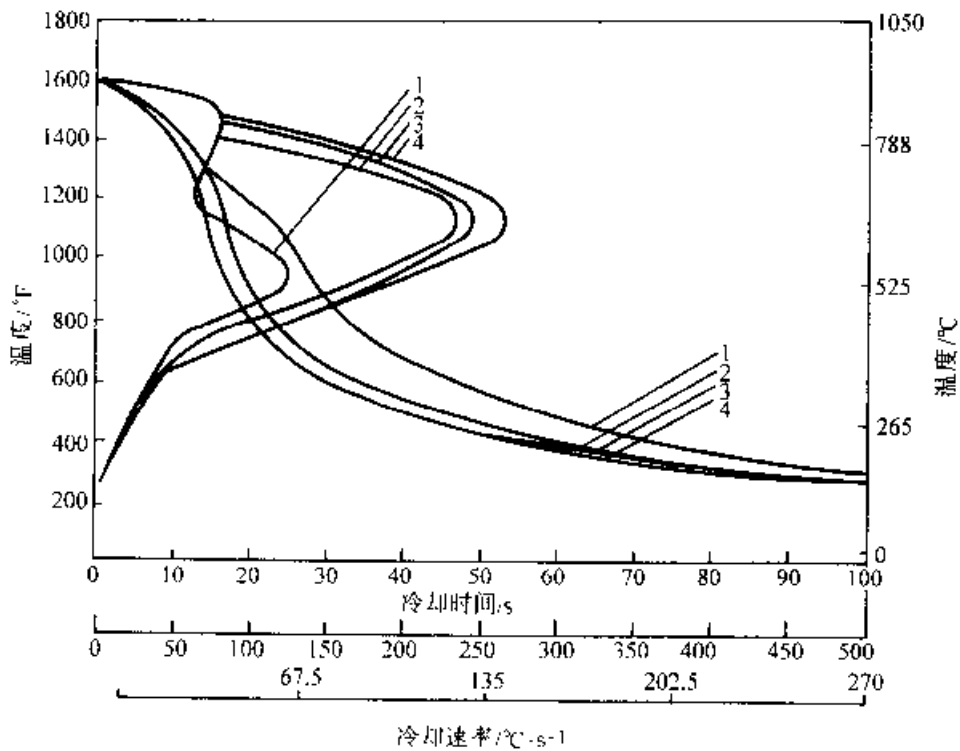


图 3-76 几种不同油品的冷却曲线和冷却速度曲线

1—全损耗系统用油 2—中速淬火油 3—全损耗系统用油+10%添加剂 4—快速淬火油

普通淬火油和快速淬火油中的添加剂，随着使用时间的增加而逐渐被消耗，其冷却能力也随着降低。因此需要经常测定和记录其冷却速度变化情况，并加入新的添加剂进行校正。因而在选购时除了新油的冷却特性外，还应考虑其老化的快慢以及供货商售后服务的情况。此外由于添加剂很容易溶解于水，因而微量水（0.5%）带入油槽中会使快速淬火油在高温范围的冷却速度明显降低。因此应重视淬火油槽的保养。

(4) 光亮淬火油，油受热“裂解”的树脂状物质和形成的灰分粘附在工件表面，将影响加热后淬火工件的表面光亮。应尽可能用一定馏分切割的石油产品作为基础油，而不用全损耗系统用油。以石蜡质原油炼制的矿油作为基础油比苯酚质原油炼制的的基础油性能稳定，工件淬火光亮度好。一般认为低粘度油的光亮度比高粘度油好，用溶剂精炼法比硫酸精炼法精制的油光亮性好。生成聚合物和树脂越少，残碳越少，硫分越少，油的光亮性越好。往基础油中加入催化剂可制成光亮快速淬火油，常用的光亮添加剂见表 3-13。

(5) 真空淬火油，真空淬火油是在大气压以下的条件下进行的。真空淬火油应具备饱和蒸气压

低、光亮性好和冷却能力强等特点，是以石蜡基润滑油分馏，经溶剂脱蜡、溶剂精制、白土处理和真空蒸馏、真空脱气后，加入催冷剂、光亮剂、抗氧化剂等添加剂配制而成。国产真空油的性能指标如表 3-14 所示。真空淬火油的冷却曲线随真空度而改变（见图 3-77）。真空度增大，蒸气膜趋于稳定，泡状沸腾开始温度降低。

表 3-13 常用光亮添加剂

添加剂名称	一般添加量(质量分数)(%)
咪唑啉油酸酯	0.5~1
聚异丁烯—酰亚胺	0.5~1
二硫磷酸有酯	1
2,6-二叔丁基对甲酚	0.3%
二烷基二硫磷酸锌	—

(6) 分级淬火油和等温淬火油，分级淬火油和等温淬火油的使用温度在 100~250°C 之间，应具有闪点高、挥发性小、氧化安定性好等特点。国产光亮分级、等温淬火油的性能指标举例如表 3-15 所示。

表 3-14 国产真空淬火油的性能指标

项 目		1号真空 淬火油	2号真空 淬火油
运动粘度(30°C)/mm ² ·s		20~25	50~55
闪点(开口)/°C		170	210
水分		无	无
凝固点/°C		10	-10
残碳(质量分数)(%)		0.08	0.10
酸值/(mgKOH/g)		0.5	0.7
饱和蒸气压(20°C, 133.3Pa)/Pa		5×10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁵
热氧化 安定性	粘度比<	1.5	1.5
	残碳增值 (质量分数)(%)	1.5	1.5

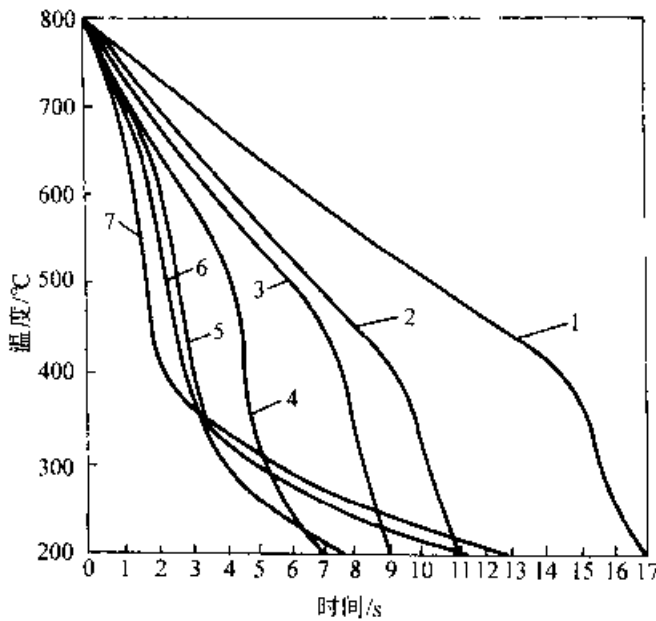


图 3-77 1号真空淬火油的冷却
曲线随真空度变化的情况
(φ8mm×24mm 银棒)

1--0.013kPa 2--5kPa 3--10kPa
4--26.6kPa 5--50kPa 6--66.6kPa 7--101kPa

3.3.3.4 高分子聚合物淬火介质

此类淬火剂是含有各种高分子聚合物的水溶液,配以适量的防腐剂和防锈剂。使用时根据需要加水稀释成不同浓度的溶液,可以得到水、油之间或比油更慢的冷却能力(见图 3-78)。它不燃烧,

没有烟雾,被认为是有发展前途的淬火油代用品。采用此类水溶液淬火时往往在工件表面形成一层聚合物薄膜,改变了冷却特性。浓度愈高,膜层愈厚,冷速愈慢。液温升高冷速减慢,搅动则使冷速加快。一种 PAG 淬火剂的浓度、液温和搅动与其冷却烈度的关系如图 3-79 所示,常用的高分子聚合物淬火介质见表 3-16。

表 3-15 分级、等温淬火油的性能指标

项 目		DF ₂ -S	QF ₂ -A
运动粘度	30°C/(mm ² ·s)	66~72	86~100
	100°C/(mm ² ·s)	11~14	14~17
闪点(开口)/°C		260	280
凝固点/°C		-10	10
水分(质量分数)(%)		痕迹	痕迹
残碳(质量分数)(%)		0.15	0.15
酸值/(mgKOH/g)		-	-
热氧化 安定性	粘度比<	1.5	1.5
	残碳增值(质量 分数)(%)<	1.5	1.5
使用温度/°C		100~150	150~200

1. 聚乙烯醇(PVA) PVA 是应用最早的高分子聚合物淬火介质,1952年由德国人申报专利。我国于60年代开始研究试用。70年代中期已有聚乙烯合成淬火剂产品(见表 3-17),至今仍在我国感应热处理喷射淬火中广泛应用。PVA 的主要缺点是使用浓度低(约 0.3%,质量分数)、管理困难、冷速波动大、易老化变质、糊状物和皮膜易堵塞喷水孔及排放对环境污染。

2. 聚二醇(PAG) PAG 具有独特的逆溶性,即在水中的溶解度随温度升高而降低。一定浓度的 PAG 溶液被加热至一定温度后即出现 PAG 与水分离现象,该温度称为“浊点”。在淬火过程中利用 PAG 的逆溶性可在工件表面形成热阻层。通过改变浓度、温度、搅拌速度就可以对 PAG 水溶液的冷却能力进行调整(如图 3-80 和图 3-81 所示)。PAG 水溶液的 pH 值对其浊点有影响,因而对冷却特性也有影响(见图 3-82)。

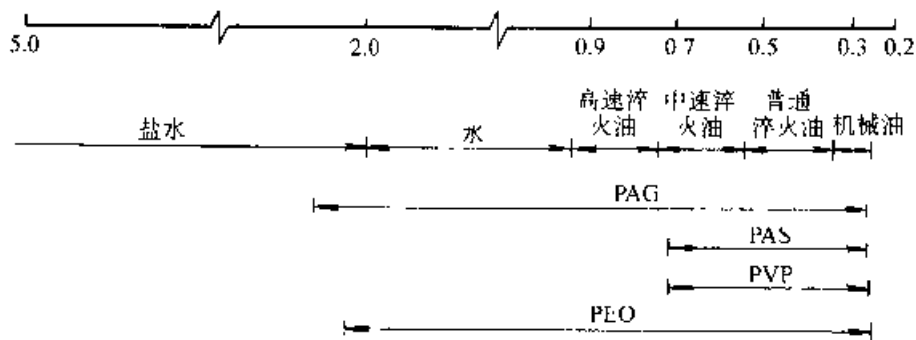


图 3-78 几种有机聚合物淬火剂冷却烈度带的覆盖范围

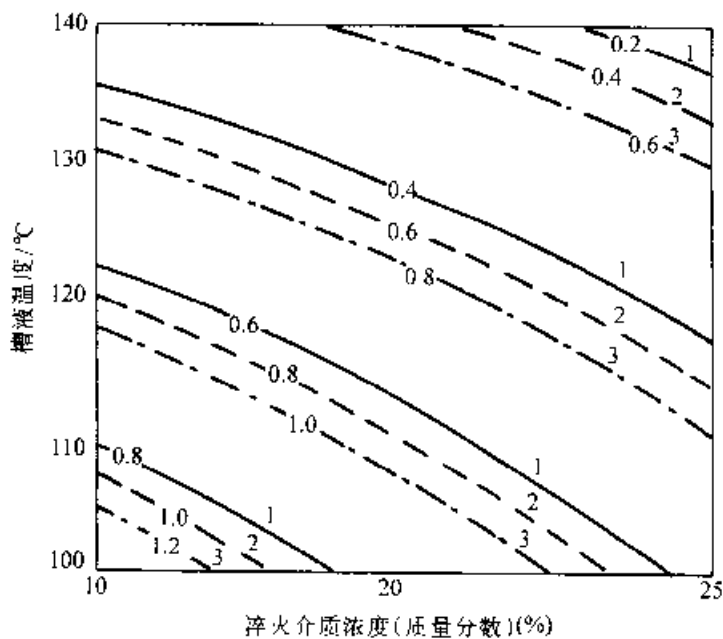


图 3-79 PAG 的浓度、液温、流速与其 II 值的关系
(曲线上的数字表示 II 值)

搅动速度：1—15m/min, 2—23m/min, 3—30m/min

表 3-16 高分子聚合物名称和结构式

缩略词	名称	结构式
PEG	聚乙二醇 Poly ethylene glycol	$H(OCH_2CH_2)_nOH$
PAM	聚酰胺 polyamide	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ -CN(CH_2CH_2N)_x C- \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ O(CH_2CH_2O)_n(CH_2CH) \\ \\ OH \end{array}$
PAG	聚醇 Polyalkylene glycol	$\begin{array}{c} -[(CH_2CH_2O)_n(CH_2CHO)_m]- \\ \\ CH_3 \end{array}$

(续)

缩略词	名称	结构式
PMI	聚异丁烯顺烯二酸钠 Sodium Polyisobutylene Maleate	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{COONa} \\ \quad \\ (\text{C}-\text{CH}_2\text{CHCH})_n- \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{COONa} \end{array}$
PVA	聚乙烯醇 Polyvinyl alcohol	$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2\text{CH})_n- \\ \\ \text{OH} \end{array}$
PVP	聚乙烯吡咯烷酮 Polyvinyl pyrrolidone	$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2\text{CH})_n- \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \end{array}$
PAS	聚丙烯酸钠 Polyacrylate sodium	$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2\text{CH})_n- \\ \\ \text{COONa} \end{array}$
PEO(PEOX)	聚乙基噁唑啉 Polyethyl oxazoline	$\begin{array}{c} (\text{NCH}_2\text{CH})_n \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

表 3-17 聚乙烯醇合成淬火剂配方

组成成分	含量(质量分数)(%)
聚乙烯醇 聚合度 1750, 醇解度 88%	10
防锈剂(三乙醇胺)	1
防腐剂(苯甲酸钠)	0.2
消泡剂(太古油)	0.02
水	余量

PAG 淬火介质按其分子结构及聚合链长短可分为五种牌号,其冷却速度的范围如表 3-18 所示。PAG 淬火系列的冷却能力覆盖了水—油之间全部领域,并可以通过控制浓度和搅拌对其冷却速度进行调整,有良好的浸湿特性,工件冷却均匀性好,在长期使用中性能比较稳定。自从 60 年代美国碳化物公司开始生产 PAG 以来,已在金属热处理行业中广泛应用。

3. 聚乙烯吡咯烷酮(PVP) PVP 是一种白色粉状物。它主要应用于高频淬火、火焰淬火等。中碳钢淬火用浓度小于 4% (质量分数),高碳钢、

合金钢淬火用浓度 4%~10% (质量分数)。使用液温在 25~35℃,使用中分子量易变化,受淬火热冲击易分解。分解后的低分子聚合物要采用渗透膜分离,设备费用高,且检查、精制程度有困难。但它的使用浓度低,防裂能力强,具有消泡性、防锈性,容易管理;对人体无害,不会引起皮肤炎症或过敏斑疹;本身具有防腐能力;化学耗氧量低,不污染环境;浓度可用折光仪测定,操作简便。

4. 聚乙二醇(PEG) PEG 在欧美等国家还没有应用,在日本应用于喷射淬火或浸入淬火。当工件冷却到 350℃ 左右,表面形成一层浓缩薄膜,可降低钢材在马氏体转变阶段的冷却速度,有效地防止淬火开裂。喷射冷却淬火时使用浓度在 5%~10% (质量分数),浸入淬火时浓度为 15%~25% (质量分数)。PEG 的冷却能力随浓度与液温变化有比较明显的改变;而 PAG 则相对比较稳定。PEG 有以下的优点和特性:①对皮肤没有刺激性。②防锈性能优良,泡沫少。③耐腐蚀性好。④浓度用折光仪检查,操作简便。⑤工件表面薄膜在水中容易去除。⑥在搅拌烈度低时,冷却能力不发生大的变化。

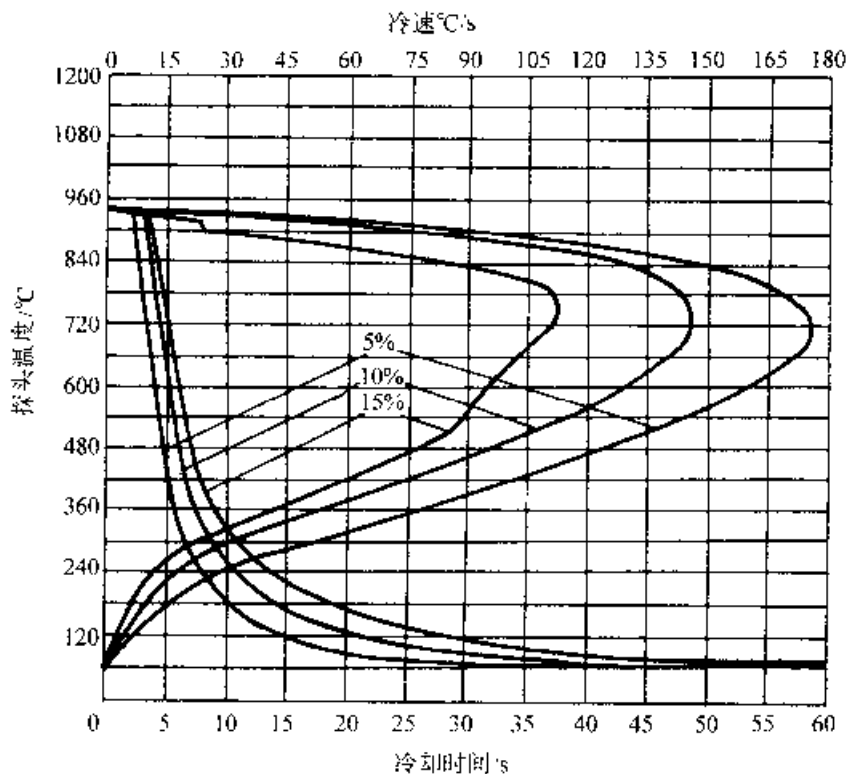


图 3-80 PAG 的浓度 (质量分数) 对其冷却特性的影响

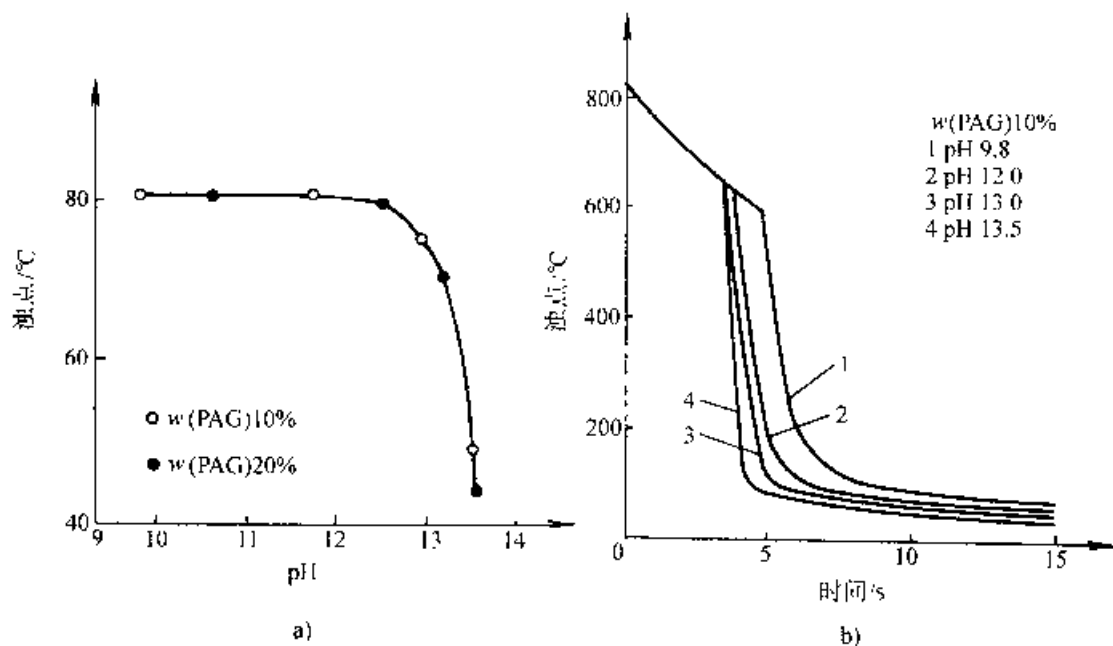


图 3-81 pH 值对 PAG 淬火剂的浊点 (a) 和冷却曲线 (b) 的影响

5. 聚异丁烯顺烯二酸钠 (PMI) PMI 在日本有商品出售, 用于喷淬和浸淬, 喷淬浓度 4%~10% (质量分数)。使用液温 25~35°C, 其主要问题也是受热易分解。另外, 水中的各种离子影响粘度, 使浓度管理变得困难。PMI 的特点在于: ①

聚合物分子量大于 6 万, 在 500°C 以下生成皮膜, 能防止工件淬裂。②防锈性持久, 泡沫少。③工件带出量少。④耐腐蚀性非常好。⑤淬火后零件表面的皮膜在水中可再溶解。⑥废液处理容易, 加碱凝集处理后化学耗氧量低于 350×10^{-6} 。

去
夕
丁

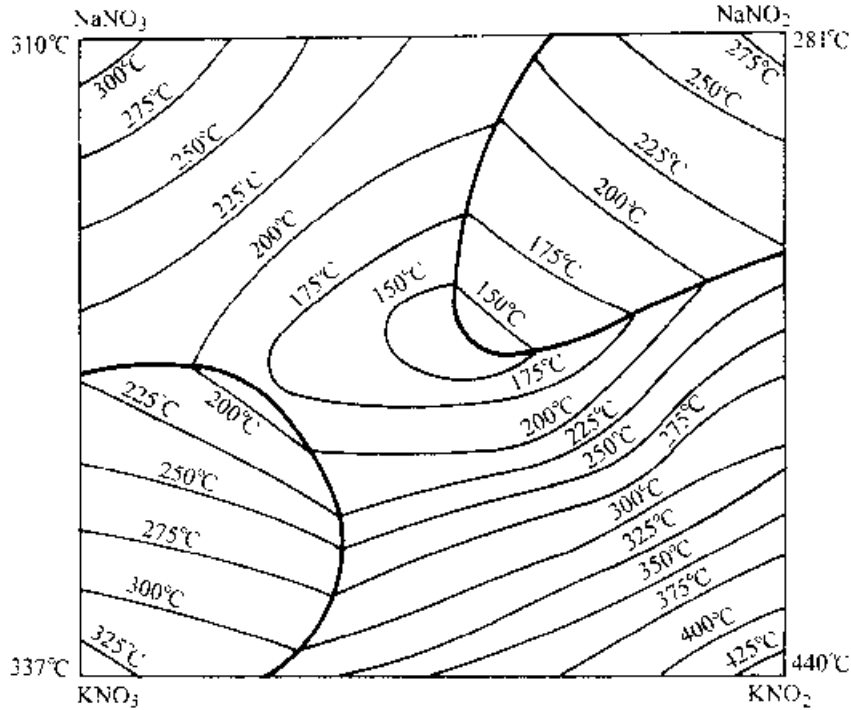


图 3-82 $KNO_3-KNO_2-NaNO_2-NaNO_3$ 系熔化曲线

表 3-18 PAG 的牌号及其冷却速度范围

牌 号	冷却速度范围
PAG C	盐水—水
PAG A	水—快速油
PAG—HT	快速油—中速油
PAG—RL	中速油
PAG—E	中速油 普通油

6. 聚酰胺 (PAM) PAM 是一种黄色液态高分子聚合物。用于锻件淬火的使用浓度为 15%~20% (质量分数), 喷射淬火的使用浓度为 5%~8% (质量分数), 工作温度 25~40°C。采用折光仪或粘度计测定浓度。化学耗氧量达 10×10^6 , 排放要严格控制。

7. 聚丙烯酸钠 (PAS) PAS 是阳离子型聚合物淬火液。其特点是加热时不易分解, 在工件表面不生成聚合物皮膜。由于分子量及粘度原因, 其冷却速度比其他几种聚合物要慢。调整 PAS 水溶液的浓度及温度, 淬火工件可以得到贝氏体等非马氏体组织。因为 PAS 是具有 Na^+ 离子的有机盐, 当水中有 Ca、Mg 等碱土金属离子及 Fe 离子时, 粘度会发生变化, 给质量管理造成困难。30%~40% (质量分数) 高浓度 PAS 水溶液可作为锻

后余热处理的冷却剂。

8. 聚乙烯咪唑啉 (PEO) PEO 是具有逆溶性的高分子聚合物, 其逆溶点在 63°C 以上。使用浓度可在 1%~25% (质量分数) 范围内调整, 冷却性能覆盖水—油之间很大范围。因其粘度低, 工件带出量少。由于易于被生物分解, 环保条件好, 所以很有发展前途。

3.3.3.5 分级淬火和等温淬火盐浴

这类介质的特点是在冷却过程中不发生物态变化, 工件淬火主要靠对流冷却。通常在高温区冷速快, 在低温区冷速慢。常用于形状复杂、截面尺寸变化悬殊的工模具和零件的分级淬火, 以减少畸变和开裂。介质的成分、工件与热浴的温差、以及热浴的流动程度是影响其冷却能力的主要因素。由于盐浴对环境造成污染, 应尽量限制使用, 并采用切实的防止废盐、清洗水和盐浴蒸气污染环境措施。

硝酸盐 (硝酸钠、硝酸钾) 和亚硝酸盐 (亚硝酸钠、亚硝酸钾), 以不同的比例配合即可得到具有不同熔点的硝盐浴。图 3-82 为 $KNO_3-KNO_2-NaNO_2-NaNO_3$ 系熔化曲线。在浴中加入少量水分可以显著提高冷却能力。含水量在 3% (质量分数) 以上时出现沸腾现象, 含水量少时无沸腾现象。图 3-83 表明在 170°C 时 55% $KNO_3-45\%NaNO_2$ 盐浴的含水量与通入压缩空

气对冷却速度的影响。不同浴温下含水量对冷却速度的影响见图 3-84 (盐浴成分 (质量分数) 为 55%KNO₃+45%NaNO₂)。

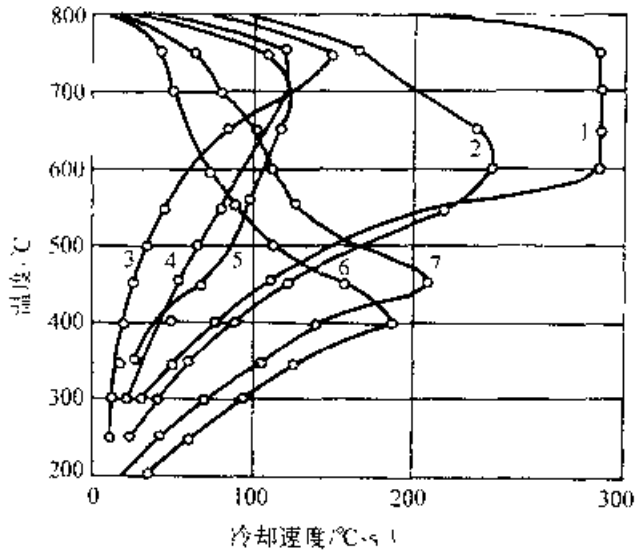


图 3-83 $\phi 20\text{mm}$ 银球冷却速度的变化与水含量 (质量分数) 的关系 (浴温 170°C)
 1—0.58% H₂O 2—0.93% H₂O 3—无水
 4—无水通压缩空气 5— 50°C 油
 6—3.95% H₂O 通压缩空气 7—4.26% H₂O

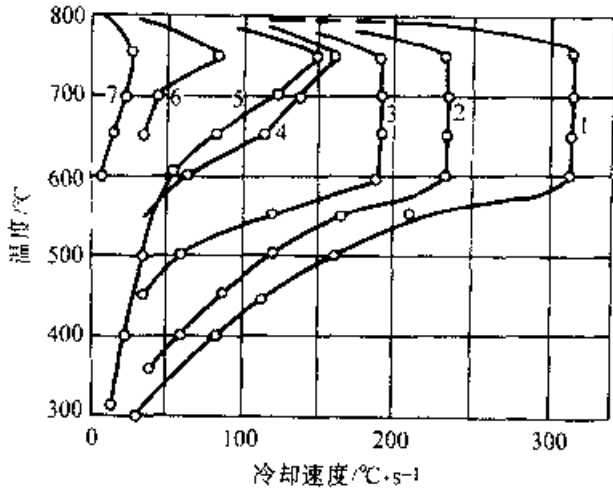


图 3-84 $\phi 20\text{mm}$ 银球冷却速度特性与盐浴温度的关系

- 1— 170°C , 0.68% H₂O 2— 210°C , 1.04% H₂O
 3— 320°C , 0.28% H₂O 4— 440°C , 0.16% H₂O
 5— 500°C , 0.12% H₂O 6— 270°C , 无水
 7— 520°C , 无水

硝酸盐浴的缺点是易老化, 对工件有氧化及腐蚀作用。淬火时带入氯化盐将使粘度增加, 应定期

捞渣和补充新盐。往硝酸盐中添加的水应在低于 150°C 时通过插入盐浴的铁管送入, 以防飞溅。加热应缓慢, 禁止用石墨或铸铁坩埚作容器, 以免发生爆炸。

氯化盐低温盐浴常用于高速钢分级淬火。其成分和使用温度见表 3-19。不同温度的冷却曲线见图 3-85。

表 3-19 常用氯化盐浴的成分及工作条件

成分 (质量分数)	熔点 °C	使用温度 °C
BaCl ₂ 50% + CaCl ₂ 30% + NaCl20%	437	480~780
BaCl ₂ 50% + KCl30% + NaCl20%	180	150~650

3.3.3.6 流态床

流态床是在特制的淬火冷却槽中通入压缩空气, 吹动金属或非金属的细小颗粒, 如铝、氧化铝、氧化钛、锆砂或硅砂等, 也可适量加入水。调整压缩空气的流量和流速, 选用不同种类的固体微粒, 控制其粒度、流态床深度和温度等, 可调节其冷却能力。流态床的冷却能力介于空气和油之间, 接近于油。几种常用介质冷却曲线对比见图 3-86。流态床的冷却均匀, 工件淬火变形小, 表面光洁, 适合于淬透性好、形状复杂和截面不大的合金钢件淬火。

流态床淬火介质腐蚀性小, 不会老化变质, 无引燃爆炸的危险, 使用安全。

1. 气固流态床 在具有透气板的槽中盛有金属或非金属微粒, 通入压缩空气形成流态床。微粒种类对冷却能力的影响见图 3-87。固体粒径大小对冷却能力的影响见图 3-88, 由图可以看出微粒直径以 $\approx 0.20\text{mm}$ 为宜。

2. 气液固流态床 在槽中盛有固体微粒和水分, 当压缩空气通过有透气板时产生小气泡, 使固体微粒层湍动而形成流态。流态床中液体与固体微粒之比可以在 5:1~10:1 之间。改变液固比值及压缩空气流量可调节流态床的冷却能力。增加水含量可提高冷却速度, 使工件淬火后获得较高的硬度, 气液固流态床适合于工模具的淬火。

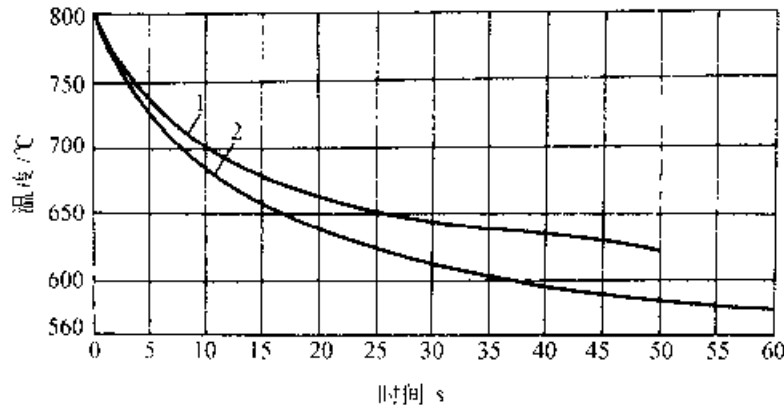


图 3-85 不同温度低温盐浴的冷却曲线
1 620°C 2 560°C

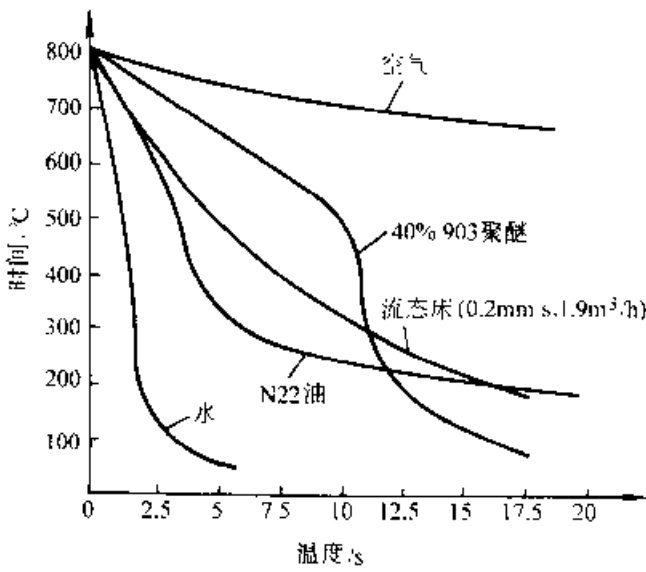


图 3-86 几种常用介质的冷却曲线

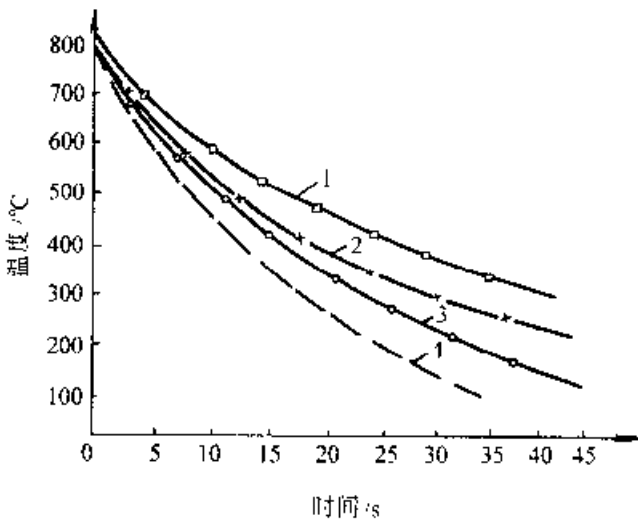


图 3-87 几种流态床的冷却曲线

(粒径 0.375mm 风量 0.5m³/h)

1 渗硼颗粒 2 氧化铝 3 石墨 4 刚玉砂

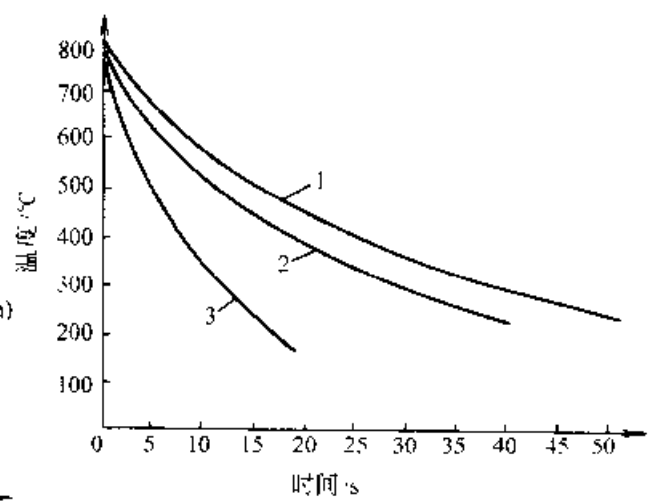


图 3-88 粒径对流态床冷却能力的影响 (风量 2.0m³/h)

1 0.6mm 2—0.375mm 3 0.20mm

3.3.3.7 用气体作冷却介质

气体的冷却能力与气体的种类、气体的压力和气体流动速度有关 (见图 3-89 和表 3 20)。

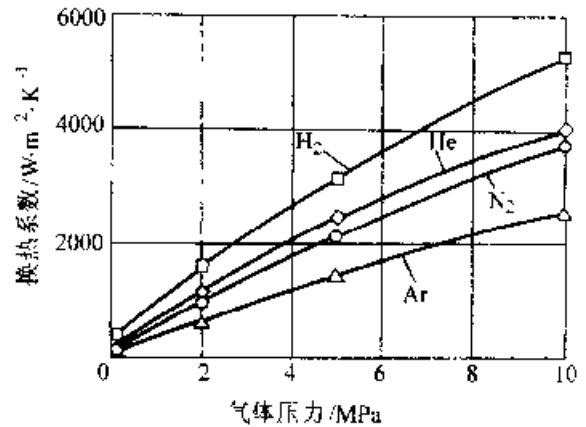


图 3-89 惰性气体的换热系数与气体压力的关系

表 3 20 不同条件下气体的换热系数
及其与水 and 油的比较

介质	淬 火 参 数	换热系数 $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
空气	自然对流	50~80
氮	0.6MPa, 强制循环 ^①	3000~3500
氮	1MPa, 强制循环	300~400
氮	0.6MPa, 强制循环	400~500
氮	1MPa, 强制循环	400~500
氮	0.6MPa, 强制循环	550~650
氮	1MPa, 强制循环	450~600
氮	2MPa, 强制循环	750 ^②
氮	4MPa, 强制循环	1300 ^②
油	20~80°C, 无搅拌	1000~1500
水	15~25°C, 无搅拌	1800~2200

① 强制循环的风扇转速 3000r/min

② 计算值。

1. 常压下的气淬 对于 Cr12 系列高淬透性合金工具钢, 可以在空气中吹风淬硬。为了提高冷却速度, 可将落料模放在平整的铁板或钢板上, 并在上方置一风扇吹风冷却, 使工作面达到高硬度且畸变很小。小于 50mm 厚度的凹模可以淬硬, 厚度更大者需放在通水冷却的铜板上淬硬。特别是超薄板材落料模, 要求凹模与凸模的间隙很小, 可以先将凸模淬硬, 然后凹模放在平板上冷却时将凸模放入模腔中(见图 3-90)。凹模冷却时收缩将凸模抱紧, 一起回火后将凸模取出。这样处理后, 凹凸模配合非常好(因高合金钢回火稳定性好, 预先淬火的凸模的硬度不会降低)。

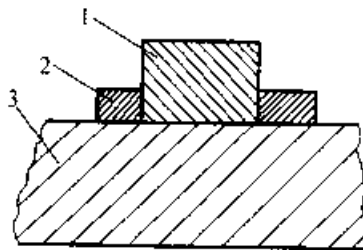


图 3-90 超薄板材落料

凹模淬火冷却示意图

1—预先淬硬的凸模 2—正在冷却中的凹模 3—平整的大铁板

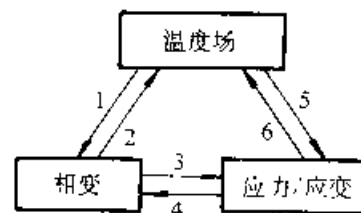
2. 高压气淬 近年来, 真空加热与高压气淬的热处理发展迅速。常用 0.6~4MPa 的氮或氦气

作淬火介质, 现有商品化 0.4~2MPa 的高压气淬设备(详见真空热处理章节)。

3. 热等静压后的高压气淬 气体介质的换热系数随压力的提高而不断增加。100~200MPa 惰性气体具有相当高的冷却能力。因此对于一些需要采用热等静压方法制备的工件, 可以采用热等静压制备后在 100~200MPa 气体中淬火的方法。工件冷却均匀, 淬火畸变很小, 表面整洁, 对环境无污染。

3.4 淬火冷却过程的计算机模拟

在冷却过程中工件内部发生温度场、组织场和应力场的变化, 相变取决于冷却速度, 而相变潜热又反过来影响冷却速度、温度和组织的变化引起应力与应变。应力对相变动力学有一定的影响, 二者之间相互作用, 如图 3-91 所示。因此需要经过反复叠代才能得到温度场、相变和应力场的计算结果。此即为温度场—相变—应力场耦合计算。

图 3-91 温度—相变
应力/应变耦合示意图

- 1—冷却速度对相变的影响 2—相变潜热对冷却速度的影响 3—组织应力及应变 4—应力相变影响 5—热应力与应变 6—形变功对温度的影响

3.4.1 导热计算

在绝大多数零件中存在三个方向上的热传导, 需要采用三维瞬态温度场偏微方程来表述

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t}$$

式中 λ ——热导率; c_p ——比定压热容; Q ——内热源强度(淬火过程中相变潜热); ρ ——密度。

边界换热条件： $Q = h_2 (T_2 - T_1)$

式中 T_1 ——介质温度；

T_2 ——钢件表面温度；

h_2 ——综合换热系数（在环境与工件表面的温度差为 1°C 时单位面积上单位时间内交换的热量）。

3.4.2 相变量的计算

从相变动力学原理可知：在等温条件下，相变的速度与温度有关；在连续冷却的条件下，相变的进程与冷却速度有关。目前最常用的方法是应用叠加法，由等温转变 TTT 曲线计算连续冷却过程的相变。也就是说把连续冷却过程看成是一系列等温过程的累加。

1. 用孕育期累加法求连续冷却的转变开始时间。当时间为 τ_i 时，温度为 T_i ，并在 $\Delta\tau_i$ 的微小时间间隔内视为一个等温过程（见图 3-92）。

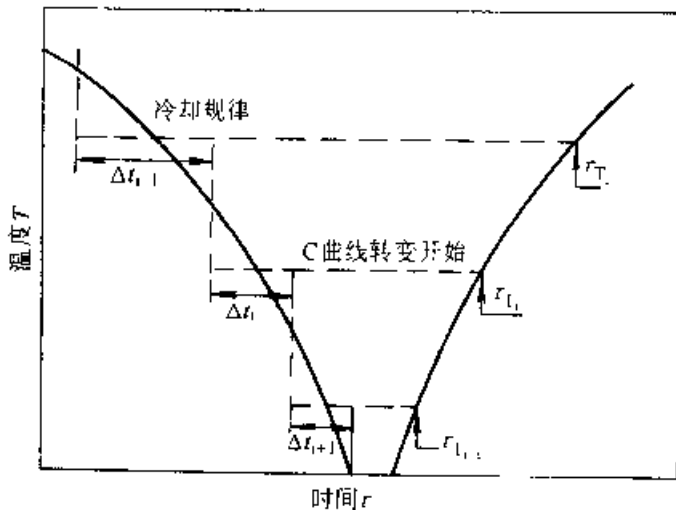


图 3-92 孕育期累加示意图

对应于 T_i 的孕育期 $(\tau_*)_i$ ，在 $\Delta\tau_i$ 时间步长内所消耗的孕育期分数为： $\frac{\Delta\tau_i}{(\tau_*)_i}$

相变开始的判据为： $\sum_{i=1}^n \frac{\Delta\tau_i}{(\tau_*)_i} = 1$

2. 相变开始之后的相变计算。图 3-93 是扩散型相变等温转变动力学曲线与 TTT 曲线的示意图。每个温度下的相变动力学曲线可用 Avrami 方程描述

$$f = 1 - \exp(-bt^n)$$

b 和 n 是温度的函数，可用试验方法测定。如果已有现成的标明转变量的 TTT 曲线，则可以根据每一温度下二个不同转变量对应的时间由上

式求出 b 和 n ，一般取 1% 和 99% 或 10%，90%。对于碳钢等淬透性很低的钢，在其奥氏体最不稳定的温度区间内很难准确测量转变开始时间。此时可按转变量比较大的二组数据计算 b 和 n ，在获得 b 和 n 随温度而变化的函数关系 $b(T)$ 和 $n(T)$ 之后，用以下步骤进行相变量的计算。

根据上一时间层结束时的相变分数 f_{i-1} 计算“虚拟时间” t^*

$$t^* = \left[\frac{\lambda n (1 - f_{i-1})^{-\frac{1}{n}}}{b_i} \right]^{\frac{1}{n}}$$

b_i, n_i 是对应于 t_i 时刻 Avrami 方程中的二个常数， b_i 和 n_i 取决于 t_i 时刻的温度 T_i 。

t_i 时刻的虚拟相变量

$$f_i^* = 1 - \exp[-b_i (t_i^* + \Delta t_i)^{n_i}]$$

实际转变量为 $f_i = f_i^* (f_{i-1} + f_{i-1}) f_{max}$

式中 f_{i-1} —— $(i-1)$ 时间层结束时新相的百分数；

f_{i-1} —— $(i-1)$ 时间层未分解的 γ 相百分数；

$f_{\gamma, i-1} + f_{i-1}$ —— 该类型相变开始时的 γ -Fe 的百分数；

f_{max} —— 该温度下奥氏体最大转变量。

例如：先共析铁素体

$$f_{max} = \begin{cases} = 0 & (T_i > A_2) \\ = \frac{T_{A_1} - T_i}{T_{A_2} - T_{A_1}} & (A_1 < T_i < A_2) \\ = f_{max} & (T_i < A_1) \end{cases}$$

对贝氏体转变 f_{max} 通过实测求得。

求得 f_i 之后，令 $i-1=i, t-i-1$ 即可逐时间层进行计算，见图 3-93 所示。

通常马氏体转变量只是温度的函数（与时间无关）可以用下列公式计算

$$f_M = 1 - \exp[-\alpha(Ms - T)^2]$$

在计算每一时间步长内马氏体增量时

$$\Delta f_M = f_A \{1 - \exp[-\alpha(Ms - T)^2]\} - f_M^{-1}$$

式中 T_i —— 当前时刻的温度；

f_A —— 马氏体开始转变时的剩余奥氏体量；

f_M^{-1} —— 上一时间步长终了时的马氏体转变量；

α —— 常数，一般取 0.11。

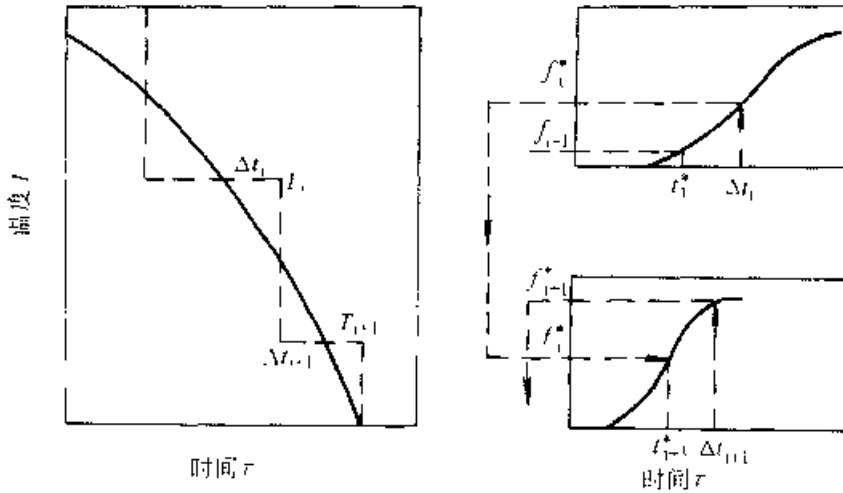


图 3-93 奥氏体等温转变动力学曲线与 TTT 曲线示意图

考虑应力状态的影响进行修正。对扩散型相变修正系数 b 和 n 有

$$\left. \begin{aligned} n_a &= n \\ b_a &= \frac{b}{(1-D)^n} \\ D &= C\sigma_e \end{aligned} \right\}$$

用上述修正公式反映应力对马氏体转变量及 M_s 点的影响。

$$V = 1 - \exp[-\alpha(M_s - T) - \varphi(\sigma)]$$

$$\varphi(\sigma) = A\sigma_m + B\sigma_e^2$$

$$M_s = M_{s0} + \Delta M_s$$

$$\Delta M_s = E\sigma_m + F\sigma_e$$

以上各式中, V 为奥氏体分解的转变量; σ_m 为平均应力; σ_e 为等效应力; A, B, C, D, E, F 为常数; b, n, α 为系数; T 为温度; t 为时间; M_s 为马氏体点, M_{s0} 为无应力作用时的 M_s 点。

3.4.3 应力场分析

淬火过程中应力、应变的模拟结果以及淬火后残留应力和变形预测的准确性与所采用的材料力学模型密切相关。目前的模拟已经从原来的弹性模型改进为弹塑性模型, 其本构方程为

$$d\epsilon_{ij} = \frac{1-2\nu}{E} d\sigma_m \delta_{ij} + \frac{1}{2G} dS_{ij} + \frac{3}{2H} \frac{S_{ij} d\sigma}{\sigma}$$

淬冷过程应力分析必须考虑相变的影响, 因此塑性区的处理远较无相变条件下普通的应力分析复杂。总应变应该包括弹性应变、塑性应变、热应变、相变应变和相变塑性应变等多项。

$$\text{总应变 } d\epsilon_{ij}^t = d\epsilon_{ij}^e + d\epsilon_{ij}^p + d\epsilon_{ij}^h + d\epsilon_{ij}^c + d\epsilon_{ij}^p$$

$$\text{弹性应变 } d\epsilon_{ij}^e = \frac{1}{2G} dS_{ij}, \text{ 即 } d\epsilon_{ij}^e = \frac{1}{2G} d\sigma_{ij}$$

$$\text{塑性应变 } d\epsilon_{ij}^p = d\lambda S_{ij}, \text{ 即 } d\epsilon_{ij}^p = \frac{3}{2H} \frac{\sigma_{ij} d\sigma}{\sigma}$$

$$\text{热应变 } d\epsilon_{ij}^h = \sum_{k=1}^5 m_k \alpha_k(T) dT$$

$$\text{相变应变 } d\epsilon_{ij}^c = \sum_{k=1}^5 dV_k \beta_k^T$$

$$\beta_k^T = \beta_k^0 + (\alpha_k - \alpha_1)T$$

$$\text{相变塑性应变 } d\epsilon_{ij}^p = 3K\sigma_{ij}(1-V) \cdot dV$$

以上各式中, G 为剪切模量; H 为加工硬化指数; K 为系数(实际上也是应力的函数); ϵ_{ij} 为总的应变张量; ϵ_{ij}^p 为塑性应变张量; ϵ_{ij}^e 为弹性应力张量; σ_{ij} 为应力张量; S_{ij} 为应力偏张量; α_k 和 m_k 分别为不同组织的热膨胀系数和体积分($k=1, 2, 3, 4, 5$ 依次代表奥氏体, 铁素体, 珠光体, 贝氏体, 马氏体), β_k^0 ($k=1, 2, 3, 4, 5$) 表示在温度 T 奥氏体分解为 k 组织时的体积膨胀系数, β_k 为 0°C 时的转变膨胀系数。

3.4.4 复杂淬火操作的模拟以及非线性处理

淬火过程的模拟涉及多因素和非线性问题, 因为界面换热系数、钢的热物性参数和力学性能参数都是温度的函数。相变潜热的引入更使问题变成高度非线性。实际生产中常遇到一些复杂的淬火操作, 例如预冷淬火、控时浸淬、双液淬火、间歇淬火以及淬火自回火等, 都属于界面条件剧变的冷却过程。因此在温度-相变-应力应变三者耦合的模型中采用非线性算法, 经过反复叠代进行求解, 如图 3-94 所示。

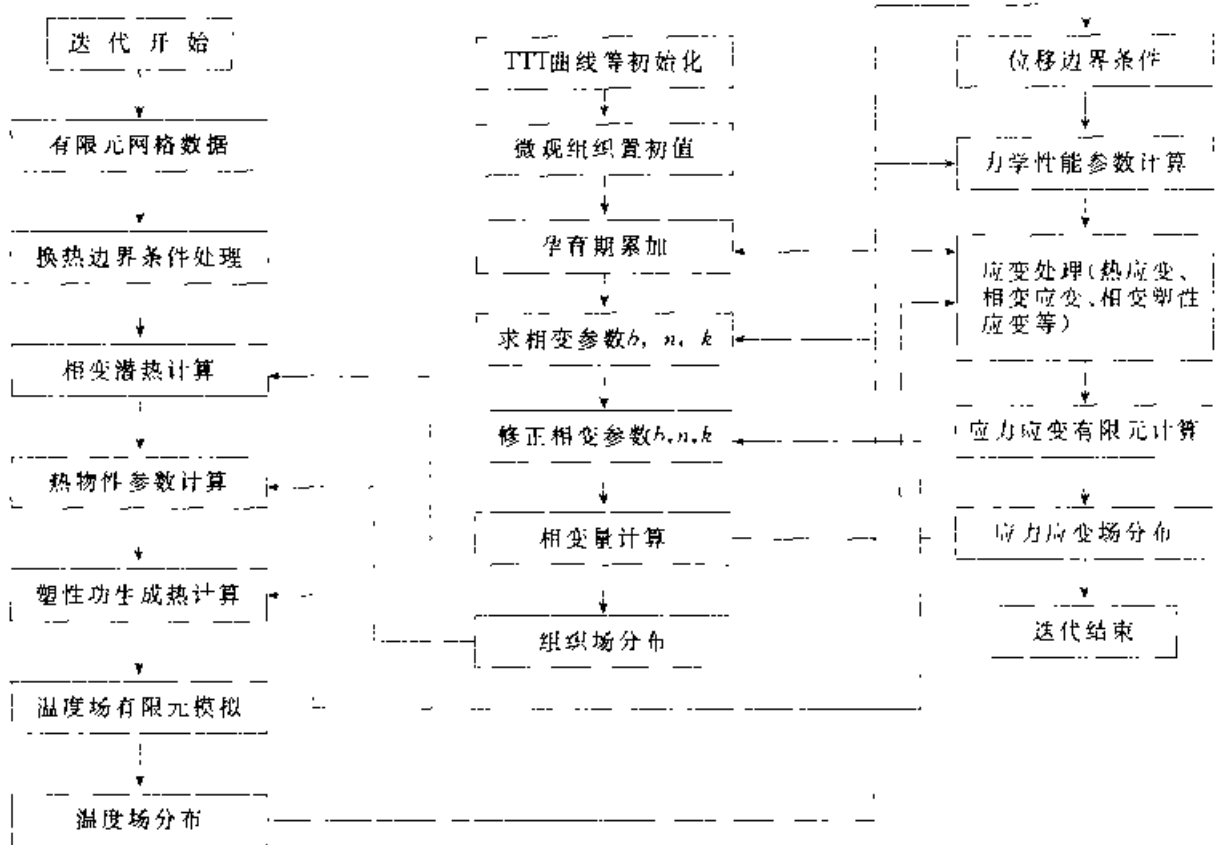


图 3-94 温度-相变-应力应变相互耦合的非线性计算示意图

3.4.5 借助于计算机模拟进行热处理虚拟生产

计算机模拟技术不仅有强大的计算功能,而且可以显示任意时刻工件内任意截面上的温度场、组织分布和应力场,能使操作者观察到各种等值面(温度值、应力值、组织分布值)、等值线随着时间推移的情况,也可以显示出用户所感兴趣的任何点上的温度-时间曲线、组织分布-时间曲线、应力-时间曲线和位移-时间曲线。这样就可

为热处理研究工作者提供一个虚拟现实的环境,或者说进行虚拟生产试验的工具。虽然热处理过程的计算机模拟的精度还有待进一步提高,在应用于实际生产的时候必须充分考虑到模拟结果的误差,必须通过生产试验对模拟的结果进行验证以及对数学模型进行修正,并应注意到现有数学模型各自的局限性。尽管如此,热处理计算机模拟已开始进入实用化阶段并已显示出巨大的优越性。

参 考 文 献

- 1 热处理手册编委会. 热处理手册(第2版):第1卷第3章. 北京:机械工业出版社,1991.P90~188
- 2 戚止风. 金属热处理原理. 北京:机械工业出版社,1987
- 3 徐祖耀. 马氏体和马氏体相变. 北京:科学出版社,1999
- 4 徐祖耀. 相变原理. 北京:科学出版社,1988
- 5 康沐彬. 钢中贝氏体. 上海:上海科学技术出版社,1990
- 6 俞德刚,王世清. 贝氏体相变理论. 上海:上海交通大学出版社,1998
- 7 方鸿生,王家军等. 贝氏体相变. 北京:北京出版社,1999
- 8 徐祖耀,刘世楷. 贝氏体相变与贝氏体. 北京:科学出版社,1991
- 9 钢铁热处理编写组. 钢铁热处理原理与应用. 上

- 海:上海科学技术出版社,1979
- 10 戚正凤等. 固态金属中的扩散与相变. 北京:机械工业出版社,1997
- 11 G. Totten, M. Howe's Steel Heat Treatment Handbook. New York, Marcel Dekker, Inc. 1987
- 12 G. Totten, C. Bates and N. Clinton, Hand Book of Quenchants and Quenching. ASM Inter, Material Park, 1993
- 13 朱培瑜. 常见零件热处理变形与控制. 北京:机械工业出版社,1990
- 14 许人维. 细长零件的热处理. 北京:机械工业出版社,1990
- 15 姚禄年. 钢铁热处理变形的控制. 北京:机械工业出版社,1987
- 16 王运迪. 淬火介质. 上海:上海科技出版社,1981
- 17 创剑峰等. 淬火冷却过程中表面综合换热系数的反传热分析. 上海交通大学学报,1998(2):19~22
- 18 刘庄等. 热处理过程的数值模拟. 北京:科学出版社,1996

第4章 钢铁件的整体热处理

西安理工大学 安运铮
北京机电研究所 徐跃明

4.1 钢的热处理

4.1.1 钢的退火与正火

4.1.1.1 退火

1. 完全退火 完全退火奥氏体化温度一般选为 $A_{c1} + (20 \sim 40)^\circ\text{C}$ (亚共析钢)。这既可使奥氏体晶粒细化,又便于奥氏体均匀化。某些高合金钢为使碳化物固溶应适当提高奥氏体化温度。为改善低碳钢的切削性能,可采用 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ 高温退火,以获得 4~6 级的粗奥氏体。为了消除亚共析钢锻件、铸件、焊接件的粗大魏氏组织,需将奥氏体化温度提高到 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$,随后补充进行常规完全退火。

表 4-1 为推荐的碳钢完全退火温度。完全退火主要用于含碳量质量分数为 $0.3\% \sim 0.6\%$ 的中碳钢铸、锻件。

表 4-1 碳钢推荐的完全退火温度

$w(\text{C})/\%$	奥氏体化温度/ $^\circ\text{C}$	奥氏体分解温度范围/ $^\circ\text{C}$	硬度 (HBS)
0.20	860~900	860~790	111~149
0.25	860~900	860~700	111~187
0.30	840~880	840~650	126~197
0.40	840~880	840~650	137~207
0.45	790~870	790~650	137~207
0.50	790~870	790~650	156~217
0.60	790~870	790~650	156~217
0.70	790~840	790~650	156~217
0.80	790~840	790~650	167~229
0.90	790~830	790~650	167~229
0.95	790~830	790~650	167~229

表 4-2 为推荐的铸钢件完全退火规范。

2. 不完全退火 锻件终锻温度不高且无需细化晶粒时,可采用 $A_{c1} \sim A_{c2}$ 之间部分奥氏体化的不完全退火。

3. 等温退火 等温退火的奥氏体化温度一

般与完全退火相同,对于某些高合金钢大型铸锻件可适当提高加热温度。等温分解温度由钢件所需硬度决定,一般选择在 $A_{c1} + (30 \sim 100)^\circ\text{C}$ 。等温温度愈低,退火后硬度愈高。等温退火的保温时间应包括完成组织转变所需的时间与钢材截面均温透冷到等温温度的时间。

等温退火工艺周期较短,退火后沿截面分布组织与硬度均匀一致,特别适合于大型合金钢铸锻件。

推荐的合金结构钢等温退火工艺规范见表 4-3。

1. 球化退火 为了使钢中碳化物球状化而进行的退火谓之球化退火。球化退火主要用于 $w(\text{C}) > 0.6\%$ 的各种高碳工具钢、模具钢、轴承钢。低中碳钢为了改善冷变形工艺性,有时也进行球化退火。

根据具体情况可采用下列方式进行球化退火:

(1) 在稍低于 A_{r1} 温度长时间保温。

(2) 在稍高于 A_{c1} 和稍低于 A_{r1} 温度区间循环加热和冷却。

(3) 加热到高于 A_{c1} 温度,然后以极慢的冷速 ($10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{h}$) 炉冷或在稍低于 A_{r1} 温度保温较长时间再冷却到室温。

(4) 对过共析钢,先进行奥氏体化使碳化物充分溶解(加热温度选择在保证碳化物溶解的下限),随即以较高速度冷却以防止网状碳化物析出,然后再按(1)或(2)方式球化退火。

(5) 工件在一定温度(或室温)下形变然后再于 $< A_{c1}$ 温度长时间保温进行球化退火。

常用工具钢等温球化退火的工艺规范见表 4-4。

几种冷挤压钢件的球化退火工艺规范见表 4-5。

球化退火的典型工艺曲线及参数见表 4-6。

表 4-2 铸钢完全退火工艺规范

钢 种	截面尺寸 (mm)	装 炉		650~700°C		700°C~退火温度		冷却速度 (°C·h ⁻¹)	出炉温度 °C
		温 度 (°C)	保温时间 (h)	升温速度 (°C·h ⁻¹)	保温时间 (h)	升温速度 (°C·h ⁻¹)	保温时间 (h)		
ZG200~400	<200	≤650	--	--	2	120	1~2	≥120	450
ZG230~450	201~500	400~500	2	70	3	100	2~5		400
ZG270~500									400
ZG200~400	510~800	300~350	3	60	4	80	5~8	≥120	350
ZG230~450	801~1200	260~300	4	40	5	60	8~12		300
ZG270~500	1201~1500	≤260	5	30	6	50	12~15		250
ZG310~570	<200	400~500	2	80	3	100	1~2	≥80	350
ZG20SiMn									
ZG35CrMo	201~500	250~350	3	60	4	80	2~5		350
ZG35SiMn									
ZG35SiMnMo	501~800	200~300	4	50	5	60	5~8	300	
ZG30CrMnSi									
ZG5CrMnMo	<500	250~300	2	40	2~4	70	2~5		200
	501~1000	≤200	4	30	5~8	50	5~10		200

表 4-3 推荐的部分合金结构钢等温退火工艺规范 (获得大部分珠光体组织)

钢 号	奥氏体化温度 (°C)	等温分解温度 (°C)	保持时间 (h)	大致硬度 (HBS)
40Mn2	830	620	4.5	183
20CrNi	885	650	4	179
40CrNi	830	660	6	187
50CrNi	830	660	6	201
12Cr2Ni4	870	595	14	187
30CrMo	855	675	4	174
40CrMo	845	675	5	197
50CrMo	830	675	6	212
20CrNiMo	885	660	6	197
40CrNiMo	830	650	8	223
20Cr	885	690	4	179
30Cr	845	675	6	183
40Cr	830	675	6	187
50Cr	830	675	6	201
50CrV	830	675	6	201
20CrNiMo	885	660	4	187
30CrNiMo	845	660	6	192
40CrNiMo	830	660	6	197
50CrNiMo	830	650	8	212
60Si2Mn	860	660	6	229
G10CrNi3Mo	870	595	14	187

表 4-4 常用工具钢球化等温退火工艺规范

钢 号	临 界 点 /°C			加热温度/°C	等温温度/°C	硬度 (HBS)
	Ac ₁	Ac _m	Ar ₁			
T8A	736		700	740~760	650~680	≤187
T10A	730	800	700	750~770	680~700	≤197
T12A	730	820	700	750~770	680~700	≤207
9Mn2V	736	765	652	760~780	670~690	≤229
9SiCr	770	870	730	790~810	700~720	197~241
CrWMn	750	910	710	770~790	680~700	207~255
GCr15	745	900	700	790~810	710~720	207~229
Cr12MoV	810	-	760	850~870	720~750	207~255
W18Cr4V	820	-	760	850~880	730~750	207~255
W6Mo5Cr4V2	845~880		805~740	850~870	710~750	≤255
5CrMnMo	710	760	650	850~870	~680	197~241
5CrNiMo	710	770	680	850~870	~680	197~241
3Cr2W8	820	1100	790	850~860	720~740	—

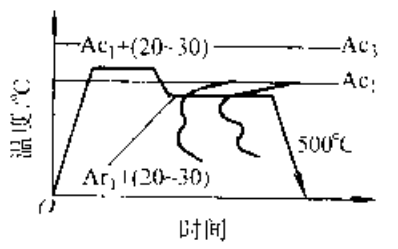
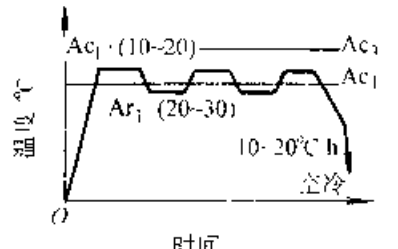
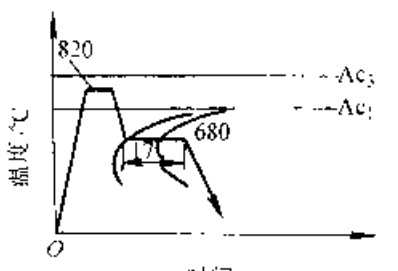
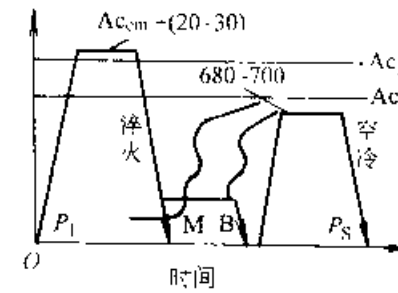
表 4-5 几种冷挤压钢件的球化退火工艺规范

钢 号	加热温度 /°C	保温时间 /h	等温温度及时间 /°C (h)	冷却速度 /°C·h ⁻¹	出炉温度 /°C	硬 度 (HBS)
15Cr, 20Cr	860±10	3~4		<50	300	<130
15Cr, 20Cr	780±10	2~3	700±10 6~8		500	125~131
15Cr, 20Cr	720	5~6		<50	450	≤125
35, 45, 40MnB	720	6~7		<50	550	≤145
08, 15, 20	720	2~3		空冷		≤120
20MnV, 40Cr, 50	950~1000	1~1.5	700±10 2~2.5	60	500	140
40Cr	770±10	4~5	670±10 5~6	炉冷	500	≤160

表 4-6 典型的球化退火工艺曲线

退火方法	工 艺 曲 线	工 艺 参 数	备 注
缓慢冷却球化退火		加热温度: Ac ₁ +(10~20°C) 保温时间: 取决于工件透烧时间, 不宜过长 冷却速度: 一般 10~20°C/h 冷却到 550°C 以下空冷, 碳钢的冷却可稍快些 (20~40°C/h)	共析及过共析钢的球化退火 球化较充分, 周期长

(续)

退火方法	工艺曲线	工艺参数	备注
等温球化退火		<p>加热温度：$Ac_1+(20\sim30)^\circ C$ 保温时间：$Ar_1-(20\sim30)^\circ C$ 等温时间：取决于 TTT 曲线及工件截面尺寸。 等温后空冷</p>	<p>过共析钢，合金工具钢的球化退火，球化充分，易控制。周期较短，适宜大件</p>
周期(循环)球化退火		<p>加热温度：$Ac_1-(10\sim20)^\circ C$ 等温温度：$Ar_1-(20\sim30)^\circ C$ 保温时间：取决于工件截面均温时间 循环周期：视球化要求等级而定以 $10\sim20^\circ C/h$ 缓冷到 $550^\circ C$ 空冷</p>	<p>过共析碳钢及合金工具钢，周期较短，球化较充分，但控制较繁，不宜大件退火</p>
感应加热快速球化退火		<p>加热温度：$<Ac_m$，接近淬火温度下限并短时保温，奥氏体中有大量未溶碳化物 加热速度：由单位功率决定 等温温度：视硬度要求而定 保温时间：根据感应加热后测定的 TTT 曲线决定</p>	<p>截面不大的碳素钢、合金工具钢、轴承钢等的快速球化退火</p>
快速球化退火		<p>加热温度：$Ac_m(或 Ac_3)-(20\sim30)^\circ C$ 冷却：淬油或等温淬火(获得马氏体或贝氏体) 高温回火：$680\sim700^\circ C, 1\sim2h$</p>	<p>共析、过共析碳钢及合金钢的锻件快速球化退火或淬火工件返修，重淬前的预处理畸变较大，工件尺寸不能太大(仅限于小件)</p>

5. 去应力退火 为了去除塑性形变加工、切削加工或焊接造成的内应力及铸件内存在的残余内应力而进行的退火称为去应力退火。

去应力退火一般在稍高于再结晶温度下进行，钢铁材料一般在 $550\sim650^\circ C$ ，热模具钢及高合金钢可适当升高到 $650\sim750^\circ C$ 。去应力退火时间与退火温度有关，研究表明，在 $450^\circ C$ 退火只有

50%应力得到消除，而要使内应力完全消除，在 $600^\circ C$ 需 15h，在 $650^\circ C$ 只需 1h。为了不致使去应力退火后冷却时再发生附加残余应力，应缓冷到 $500^\circ C$ 以下出炉空冷。大截面工件需缓冷到 $300^\circ C$ 以下出炉空冷。

6. 预防白点退火 热形变加工钢件冷却过程中氢可能呈气态析出而形成发裂(白点)，预防

白点退火的目的和实质就是使钢中的氢扩散析出于工件之外。氢在 α -Fe中的扩散系数较在 γ -Fe中大的多，而氢在 α -Fe中比在 γ -Fe中的溶解度又低的多。为此，对大锻件一般是首先从奥氏体状态冷却到C曲线的“鼻端”温度范围以尽快获得铁素体—碳化物组织，然后在该温度区或升高到稍低于 Ac_1 的温度长时间保温进行脱氢，预防白点退火工艺曲线见图4-1。

7. 均匀化退火 均匀化退火一般用于合金钢铸件，为使碳化物充分固溶，通常在1050~1250℃范围长时间保温。保温时间与钢中的溶质元素偏析程度、扩散温度及工件尺寸等有关。

扩散退火出现的粗晶可通过补充完全退火或正火改善。

8. 再结晶退火 经冷变形后的钢加热到再结晶温度以上，保持适当时间，使形变晶粒重新结晶为均匀的等轴晶粒，以消除形变强化和残余应力的退火工艺称再结晶退火。

一般钢材再结晶退火温度在600~700℃，保温1~3h空冷，对含 $w(C) < 0.2\%$ 的普通碳钢，在冷变形对临界变形度若达6%~15%范围，则再结晶退火后易出现粗晶，因此应避免在该范围内形变。

4.1.1.2 正火

将钢材或铸铁工件加热奥氏体化后在空气中冷却，得到含有珠光体的均匀组织的热处理工艺。

将工件加热到 Ac_3 或 Ac_{cm} 以上30~50℃，保持适当时间后，在静止的空气中冷却到 Ar_1 附近即转入缓冷的正火工艺称为二段正火。

将工件加热到 Ac_3 或 Ac_{cm} 以上30~50℃，保持适当时间后快冷到珠光体转变区的某一温度保温，以获得珠光体型组织，然后在空气中冷却的正火工艺称为等温正火。

正火所达到的效果与材料的成分及组织有关。过共析钢正火后可消除网状碳化物，而低碳钢正火后将显著改善钢的切削加工性能。所有钢铁材料通过正火均可使铸锻件晶粒细化并消除内应力。正火后的钢铁件可获得优于退火态的综合力学性能。正火广泛用于淬火前的预备热处理， $w(C) = 0.4\% \sim 0.7\%$ 的钢材也可在正火态直接使用，对 $w(C) < 0.4\%$ 的中低碳钢往往用正火代替完全退火。对中高碳钢及中高碳合金钢工件，为降低正火后的硬度及消除内应力还可在正火后进行附加的低温退火（550~600℃）。

由于工件表面与心部冷速的差异，当直径较大时正火后截面上的性能将很不均匀，由此而产生的差异称为“质量效应”。碳钢与合金钢正火后硬度与质量效应的关系见表1-7。

对铸锻件进行两次以上的重复正火称为多重正火（Repeated normalizing），第一次正火采用 $Ac_3 + 150 \sim 200^\circ\text{C}$ 高温正火，第二次采用略高于 Ac_1 的较低温度（ $Ac_3 + 30 \sim 50^\circ\text{C}$ ）正火，通过第一次正火可消除热加工中形成的过热组织，并使难溶第二相充分固溶入奥氏体中，第二次正火使奥氏体晶粒细化。低碳合金铸钢件（20Mn、15CrMo、20CrMoV）通过双重正火不仅细化了晶粒，匀化了组织，还使冲击韧度，特别在低温下冲击韧度有明显提高。

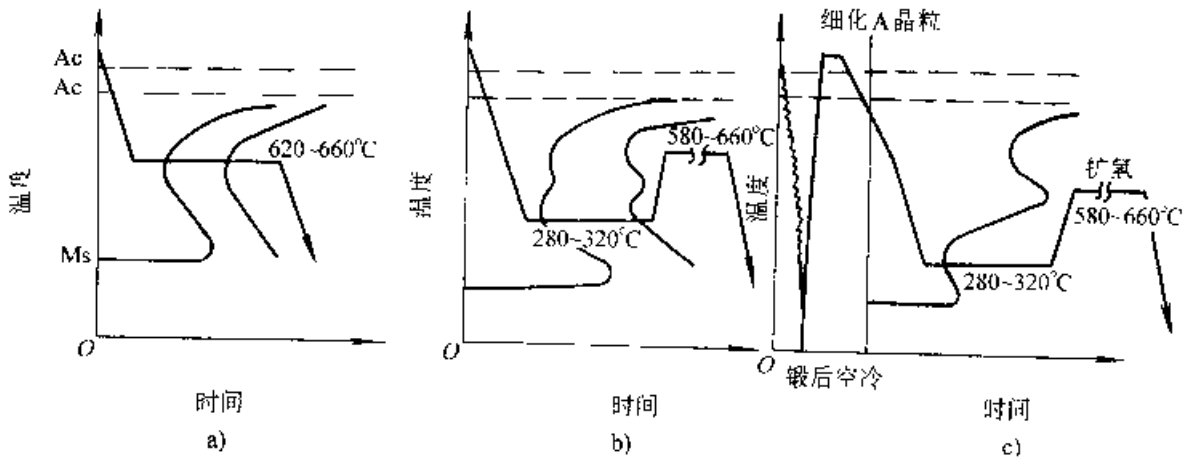


图4-1 消除白点退火典型工艺曲线

a) 碳钢低合金钢 b) 中合金钢 c) 高合金钢

表 4-7 碳钢与合金钢正火后硬度与质量效应的关系

钢号	正火温度 t/°C	在下列直径 (mm) 时之 正火后硬度 (HBS)			
		12.0	25.0	50	100
15	930	126	121	116	116
20	930	131	131	126	121
20Mn	930	143	143	137	131
30	930	156	149	137	137
40	900	183	176	167	167
50	900	223	217	212	201
60	900	229	229	223	223
80	900	293	293	285	269
95	900	302	293	269	255
12Cr2Ni1	890	269	262	252	248
40Mn2	870	269	248	235	245
30CrMo	870	217	197	187	163
42CrMo	870	302	302	285	241
50CrMo	870	375	321	311	293
40CrNiMo	870	388	363	341	321
40Cr	870	235	229	223	217
50Cr	870	262	255	248	241
60Cr	870	285	269	262	255
55Si2MnA	900	277	269	269	269

4.1.1.3 退火、正火易产生的缺陷 (见表 4-8)

表 4-8 退火与正火缺陷

缺陷类型	说 明	补救措施
过烧	加热温度过高使晶界局部熔化	报废
过热	加热温度高使奥氏体晶粒粗大, 冷却后形成魏氏组织或粗晶组织, 钢的冲击韧度下降	完全退火或正火补救

(续)

缺陷类型	说 明	补救措施
黑斑	碳素工具钢由于终温温度过高 (>1000°C), 冷却缓慢或退火加热温度过高, 在石墨化温度范围长时间停留, 或多次返修退火导致在钢中出现石墨碳, 并在其周围形成大块铁素体, 断口呈黑灰色	报废
反常组织	Ar ₁ 附近冷速过低或在 Ar ₁ 以下长期保温, 会在先共析铁素体晶界上出现粗大渗碳体或在先共析渗碳体周围出现宽铁素体条	重新退火
网状组织	加热温度过高及冷速慢形成网状铁素体或渗碳体	重新退火
球化不均匀	球化退火前未消除网状碳化物形成残存大块状碳化物或球化退火工艺控制不当出现片状碳化物	正火后重新球化退火
硬度偏高	退火冷速过快或球化不好	重新退火
脱碳	工件表面脱碳层严重超过技术条件要求	在保护气氛中退火或复碳处理

4.1.2 钢的淬火

4.1.2.1 钢的淬透性

钢的淬透性是钢材自身固有的一个属性, 主要决定于其化学成分。淬透性测定方法很多 (表 4-9), 历史上有一段时间常用 U 形曲线法, 目前广泛应用的是端淬试验法

1. U 曲线法 此法的根据是在未淬透的圆棒横截面上硬度分布曲线呈 U 形。圆棒状试样直径随需要而定, 长度为直径的 2~4 倍, 以保证棒中部横截面上的硬度分布不受两端散热的影响。以半马氏体区界定淬硬深度, 此区的硬度主要决定于钢的含碳量 (见图 4-2)。半马氏体区恰在中心的圆棒直径称为临界直径。临界直径常被作为淬透性的定量值, 它不仅决定于钢的化学成分, 而且决定于淬火加热参数及淬火介质。

表 4-9 淬透性试验方法

方法类型	特 点			适用范围	备 注
	试 样	淬火介质	判 据		
断口法 P--F 法	圆棒 ($\phi 19\text{mm} \times 76\text{mm}$) $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 100\text{mm}$ 方棒	水	组织与晶粒度	碳素工具钢、合金工具钢	目前很少应用 GB/T 227—1991 曾用
U 曲线法	圆棒 $J - (3 - 1)D$	水油	断口, HRC	结构钢	1938 年前后盛行
端淬法	$\phi 25\text{mm} \times 100\text{mm}$ 标准试样	喷水	硬度曲线	结构钢、工具钢	GB/T 225—1988 (国标采用) ISO 642—1979、 SAE J406 (美)
洛氏硬度—英寸法 (SAC 法)	圆棒 ($\phi 25\text{mm} \times 101\text{mm}$)	水	表面硬度 (S) 中心硬度 (C) U 曲线下面积 (A)	碳素结构钢、低合金钢	SAE J406—1985 低淬透性钢用
L 形端淬法	$\phi 1\text{in}$ 形端淬试样	喷水	硬度曲线	普通碳钢	
圆锥试验法	圆锥试样 $\phi_{\text{大}} 32\text{mm}, \phi_{\text{小}} 6.5\text{mm}$, 长 127mm	盐水	深度	普通碳钢, 低淬透性工具钢	低淬透性能钢检测用
楔形试验法	楔形试样	喷水	硬度曲线		
P--V 试验法	V 形顶端调棒试样	水	深度	低淬透性工具钢	
空气淬火法	$\phi 1\text{in} \times L 7\text{in}$ 圆棒试样, 外加套筒	静止空气	硬度曲线	高合金工具钢	
油冷端淬法	同标准端淬法	油	硬度曲线	未普遍应用	高淬透性能钢检测用
延缓冷却端淬法	标准端淬试样加缓冷套	喷水	硬度曲线	未普遍采用	
韦氏炸弹形试验法	$\phi 3\text{in}$ 金属丝放入炸弹形外套中	水	硬度曲线		
封套式端淬试验法	$\phi \leq 1/4\text{in}$ 密封于圆形筒中	喷水	硬度曲线		小尺寸试样测淬透性方法
全自动小型端淬试验法	$\phi 8 \sim 10\text{mm} \times 75\text{mm}$	喷水	硬度曲线		

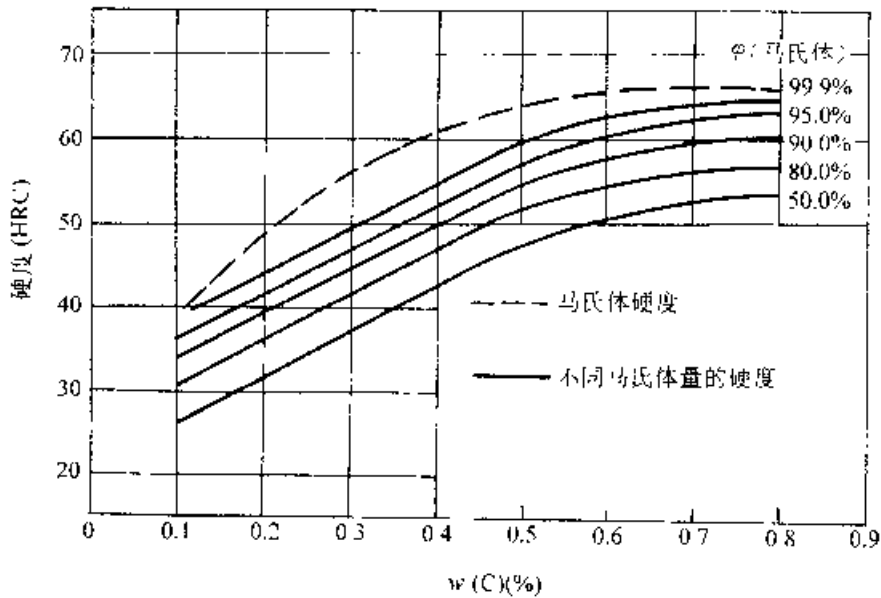


图 4-2 半马氏体硬度与钢的含碳量

U 曲线法常需使用大量试样, 而且测定工作量繁重, 目前已很少采用。

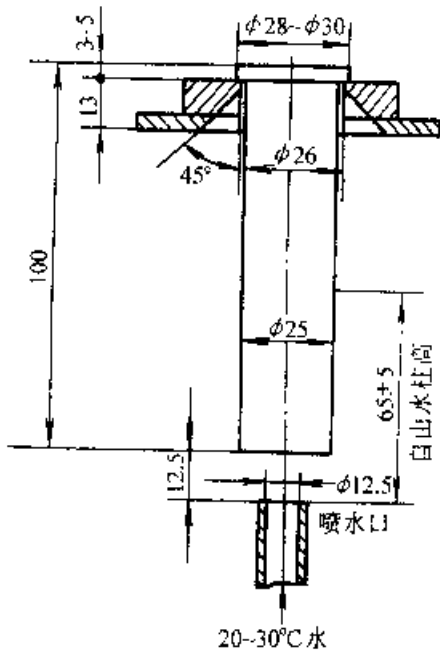


图 4-3 端淬试样
(GB/T 225-1988)

2. 端淬法 顶端淬火试验法(端淬试验)所用试样为 $\phi 25\text{mm} \times 100\text{mm}$ 圆柱形试样(见图 4-3), 加热到 $A_{c3} + 30^\circ\text{C}$ (或按产品标准或协议规定), 停留 $(30 \pm 5)\text{min}$, 然后在 5s 以内迅速放在端淬试验台上喷水冷却(如图 4-4), 喷水管口距试样顶端为 $(12.5 \pm 0.5)\text{mm}$, 喷水柱自由高度为 $(65 \pm 0.5)\text{mm}$, 水温 $10 \sim 30^\circ\text{C}$, 水冷时间 $> 10\text{min}$ 待喷水到试样全部透冷后, 将试样沿轴线方向在相对

180° 的两侧各磨去 $0.4 \sim 0.5\text{mm}$, 获得两个相互平行的平面, 然后从距顶端 1.5mm 处沿轴线自下而上测定洛氏硬度值。硬度下降缓慢时可以每隔 3mm 测一次硬度, 并将测定结果画成硬度分布曲线(参阅 GB/T 225-1988) 图 4-5 指出了端淬试样离顶端不同距离处的冷速在 CCT 曲线上的对应关系。

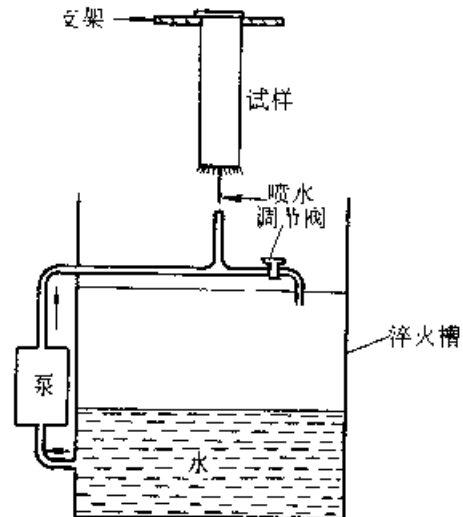


图 4-4 端淬试验台

淬透性过去曾以 $J \frac{(\text{HRC})}{d}$ 表示, d 为至水冷端距离, HRC 为在该处测定的硬度值, 例如, $J \frac{42}{5}$ 即表示距水冷端 5mm 处试样的硬度值为 42HRC 。根据 GB/T 225-1988 新标准的规定, 则可表示为 $J42-5$ 。图 4-6 为 40MnB 钢端淬曲线, 由于成分的波动, 同种钢的端淬曲线上都有一个硬度波动范围, 称为淬透性带。

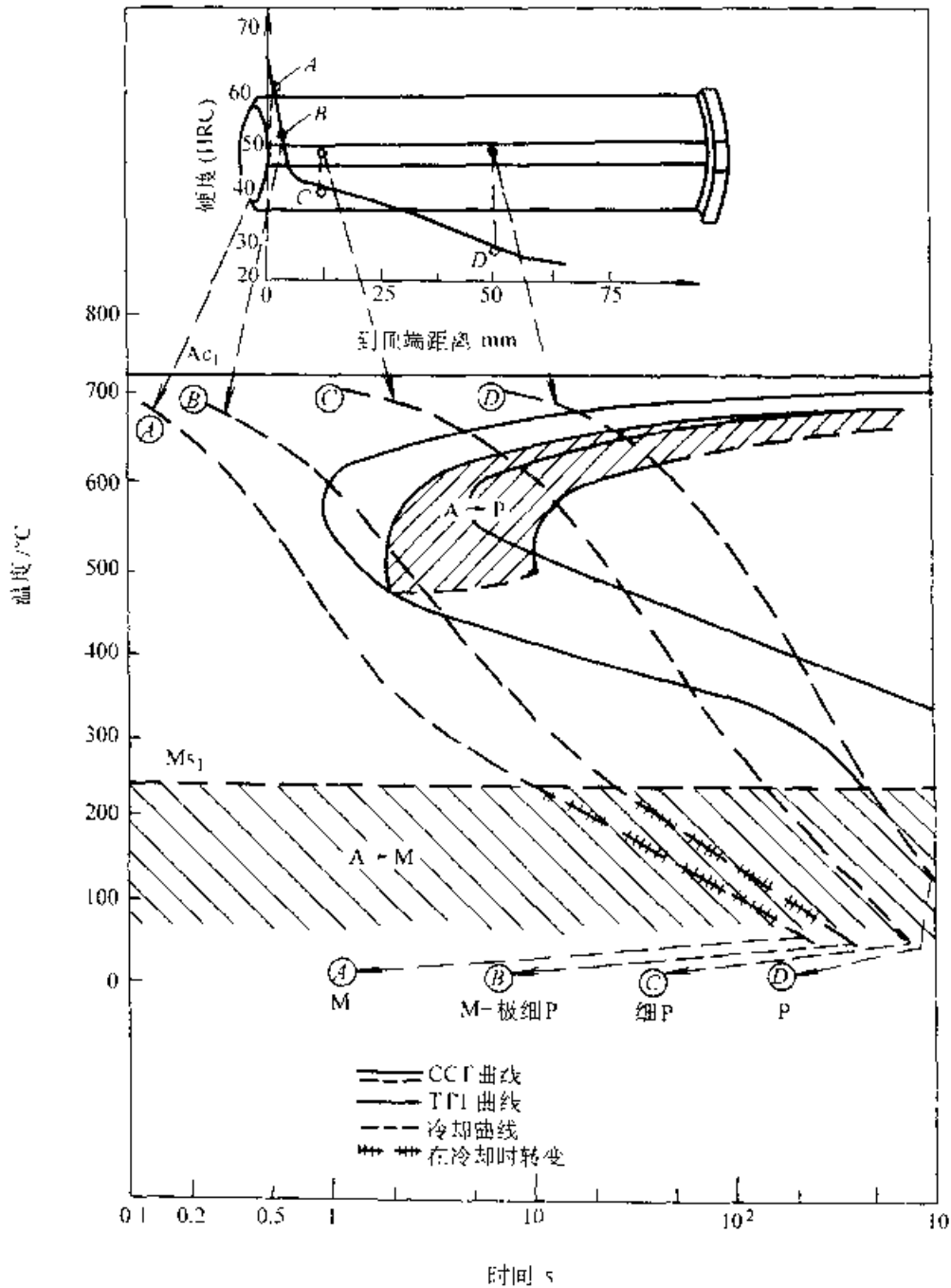


图 1-5 端淬试验硬度分布与 CCT 曲线

图 1-7 端淬曲线估算临界直径 例如已知某钢离淬火端 20mm 处具有临界硬度值 (半马氏体硬度), 从图中即可查出理想临界直径 (D_i) 为 100mm; 在 $H=1$ 水中淬火时对应的临界直径为 80mm, 在 $H=0.4$ 的油中淬火时临界直径约为 57mm。

对于低淬透性钢及高淬透性钢, 有些国家对端淬试样及其冷却条件进行了改进以满足特殊要求。其中包括: L 形端淬法、圆锥试验法、楔形试验法、P-V 试验法。对高淬透性钢采用空气淬火

法、油冷端淬法及延缓冷却端淬法等; 对于要求用小试样检测的钢, 有韦氏炸弹形试样端淬法、封套式端淬试验法及全自动小型端淬试验法等。

4.1.2.2 淬火工艺

1. 淬火加热规范的确定

(1) 加热温度, 亚共析钢淬火加热温度为 $Ac_3 + 30 \sim 50^\circ\text{C}$, 一般在空气炉中加热比在盐浴中加热高 $10 \sim 30^\circ\text{C}$, 采用油、硝盐淬火介质时, 淬火加热温度应比水淬提高 20°C 左右。

共析钢、过共析钢淬火加热温度为 $A_{c1} + 30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，一般合金钢淬火加热温度为 A_{c1} 或 $A_{c1} + 30$

高奥氏体化温度，以缩短保温时间。

计算加热时间一般由工件“有效厚度”乘以加

热系数，即 $\tau = a \cdot k \cdot D$

式中 τ — 保温时间 (min)；

a — 保温时间系数 (min/mm)；

k — 工件装炉方式修正系数；

D — 工件有效厚度 (mm)。

保温时间系数可从表 4-11 查出，装炉方式修正系数见表 4-12，图 1-8 为工件有效厚度计算实例，形状复杂的工件可分别按工作部位几何尺寸的最大厚度确定 D 值。表 4-13 列出了工模具钢在盐浴及气体介质炉中的加热时间，生产实践表明，传统的加热时间计算偏于保守，可依具体情况适当缩短。

(3) 加热速度，对于形状复杂，要求畸变形小，或用合金钢制造的大型铸锻件，必须控制加热速度以保证减少淬火畸变及开裂倾向，一般以 $30 \sim 70^{\circ}\text{C/h}$ 限速升温到 $600 \sim 700^{\circ}\text{C}$ ，在均温一段时间后再以 $50 \sim 100^{\circ}\text{C/h}$ 速度升温。形状简单的中、低碳钢、直径小于 100mm 的中碳合金结构钢可直接到温入炉加热。

2. 淬火冷却方法 淬火冷却方法的分类及其适用范围见表 4-14。

(1) 延迟淬火法 (预冷淬火法)，预冷的作用是减少淬火件各部分的温差，或在技术条件允许情况下，使其危险部位 (棱角、薄缘、薄壁等) 产生部分非马氏体组织，然后再整体淬火，采用这种工艺的技术要点是正确决定预冷时间 (零件自炉中取出到淬冷之间停留的时间)，国内某些厂推荐按卜式估算。

$$\tau (\text{min}) = 12 - RS$$

式中 τ — 零件预冷时间 (min)；

S — 危险截面厚度， $S = \text{mm}$ (危险淬裂区截面)；

R — 与零件尺寸有关的系数 $R = 3 \sim 4$ 。

(2) 双介质淬火法，此法多用于碳素工具钢及大截面合金工模具钢要求淬硬层较深的零件。碳素工具钢，一般以每 3mm 有效厚度在水中停留 1s 估算，形状复杂的工件以每 $4 \sim 5\text{mm}$ 在水中停留 1s 估算。大截面合金工模具钢可按每毫米有效厚度 $1.5 \sim 3\text{s}$ 计算。

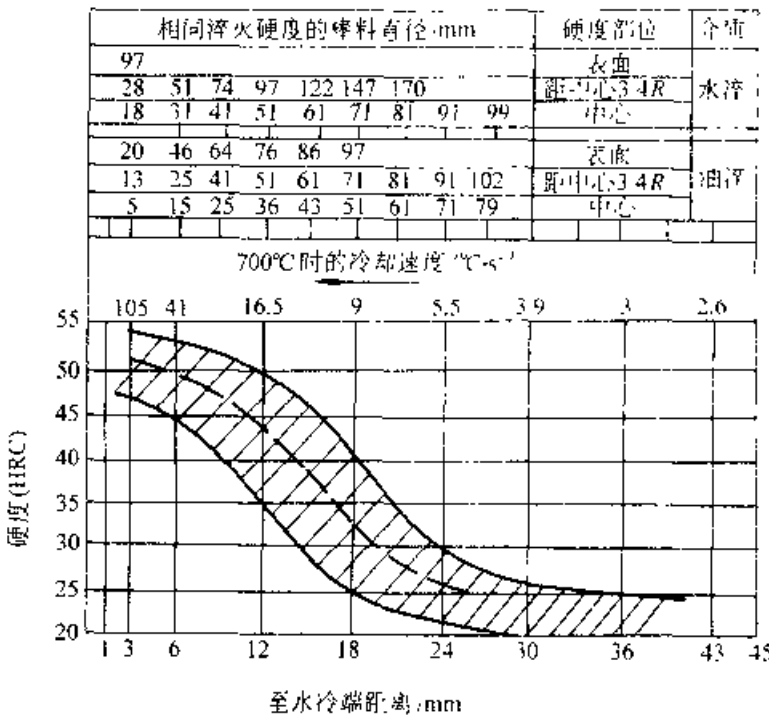


图 4-6 40MnB 钢的淬透性带

· $30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。高速钢、高铬钢及不锈钢应根据要求合金碳化物溶入奥氏体的程度选定。过热敏感性强的 (如锰钢) 及脱碳敏感性强的钢 (如含钨钢)，不宜取上限温度。

低碳马氏体钢淬透性较低，应提高淬火温度以增大淬硬层；中碳钢及中碳合金钢应适当提高淬火温度来减少淬火后片状马氏体的相对含量，以提高钢的韧性；高碳钢采用低温淬火或快速加热可限制奥氏体固溶碳量，而增加淬火后板条马氏体的含量，减少淬火钢的脆性。另外，提高淬火温度还会增加合金钢淬火后的残留奥氏体量。常用钢的淬火加热温度见表 4-10。

(2) 保温时间，加热与保温时间由零件入炉到达指定工艺温度所需升温时间 (τ_1)，透热时间 (τ_2) 及组织转变所需时间 (τ_3) 组成。其中组织转变在升温到 $>A_{c1}$ 时便发生，因之与透热时间有交叉。

$\tau_1 + \tau_2$ 由设备功率、加热介质及工件尺寸、装炉数量等因素决定， τ_3 则与钢材的成分、组织及热处理技术要求等有关。普通碳钢及低合金钢在透热后保温 $5 \sim 15\text{min}$ 即可满足组织转变的要求，合金结构钢透热后应保温 $15 \sim 25\text{min}$ 。高合金工具钢、不锈钢等为了充分溶解原始组织中的碳化物，应在不使奥氏体晶粒过于粗化的前提下，适当提

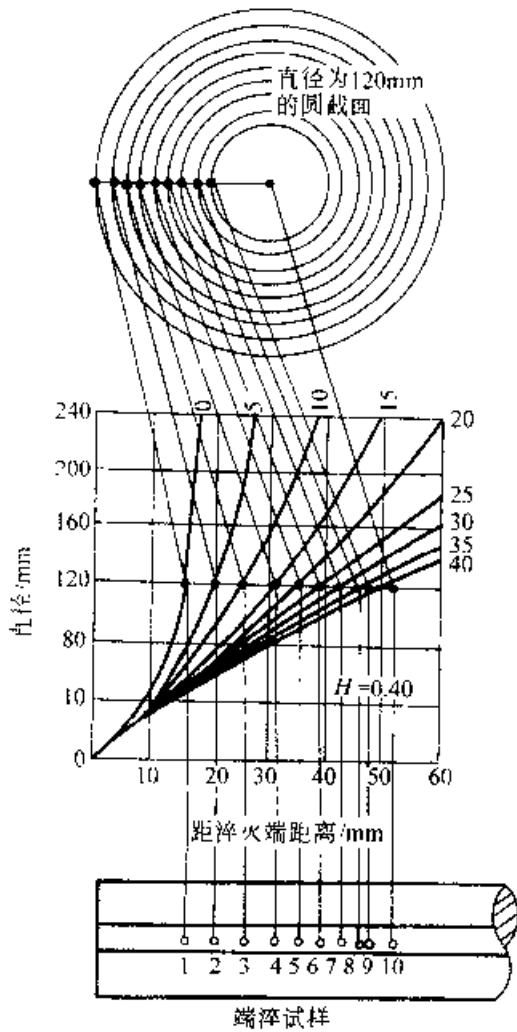


图 4-7 由端淬曲线求临界直径

表 4-10 常用钢的淬火加热温度范围

钢号	淬火加热温度 /°C	冷却介质	说明
45	820~840	盐水	
	840~860	碱浴	
40Cr	850~870	油	
60Mn	800~820	油	
10SiCr	900~920	油或水	
35CrMo	850~870	油或水	
60Si2	850~870	水或油	
	880~900	油	
50CrMnVA	850~880	油	
55Si2	840~860	油	

(续)

钢号	淬火加热温度 /°C	冷却介质	说明
18CrNiMoA	860~890	油	
18CrNiW	800~830	盐浴	
20CrMnTi	830~850	油	
13Ni2A	760~800	油	
40CrNiMoA	820~840	油	
T7~T12	780~800	盐水	
T7A~T12A	810~830	碱浴、硝盐	
9Mn2V	780~800	油	
	790~810	碱浴、硝盐	
9CrWMn	810~830	油	
	CrWMn	820~840	
GCr15	830~850	油	
	840~860	碱浴、硝盐	
9SiCr	850~870	油	
	60Si2A	860~880	
5CrMnMo	830~850	油	
5CrNiMo	840~860	油	
3Cr2W8V	1050~1100	油	一般热锻模需二次硬化
	1100~1150	油	
Cr12	960~980	油或硝盐分级	一般冷冲模要求红硬性
	1050~1000	油或硝盐分级	
Cr12MoV	1020~1050	油或硝盐分级	要求红硬性
	1100~1150	油或硝盐分级	
W6Mo5Cr4V2	1000~1100	盐浴分级	
	1180~1220	盐浴分级	
W18Cr4V	1000~1100	盐浴分级	
	1260~1280	盐浴分级	
Cr9Si2	1040~1060	油	

表 4-11 保温时间系数

(min/mm)

工件材料	直径 mm	<600°C 气体介质炉中预热	800~900°C 气体介质炉中加热	750~850°C 盐浴炉中加热或预热	1100~1300°C 盐浴炉中加热
碳素钢	≤50		1.1~1.2	0.3~0.4	
	>50		1.2~1.5	0.4~0.5	
低合金钢	≤50		1.2~1.5	0.45~0.5	
	>50		1.5~1.8	0.5~0.55	
高合金钢		0.35~0.4		0.3~0.35	0.17~0.2
高速钢			0.6~0.85	0.3~0.35	0.16~0.18

表 4-12 工件装炉修正系数

(续)

工件装炉方式	修正系数	工件装炉方式	修正系数
	1.0		1.0
	1.0		1.4
	2.0		1.0
	1.1		2.2
	1.3		2.0
	1.7		1.8

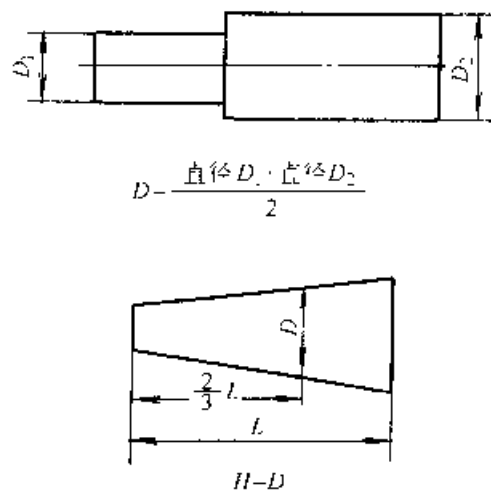
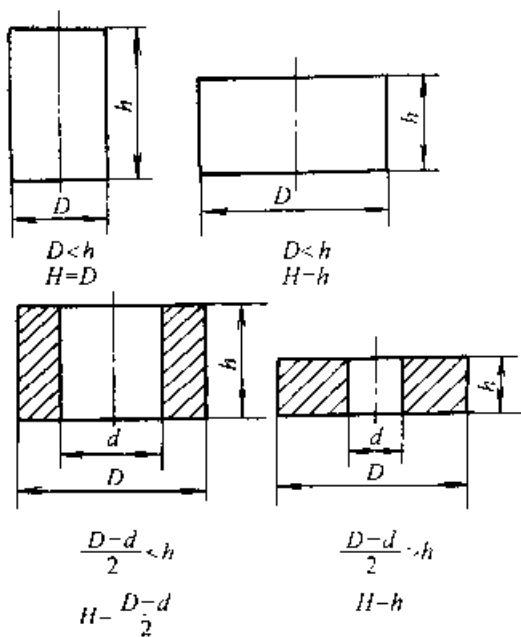


图 1-8 工件有效厚度的计算举例

表 4-13 工模具钢的淬火加热时间

钢 种	盐	浴 炉	空气炉, 可控气氛炉
高速钢	直径 d / mm	加热时间 / s	
	< 8	12 (850~900°C 预热)	
	8~20	10	
	20~25	6	
	25~75	7	
	75~100	6	
	100 以上	5	
热锻模具钢	直径 d / mm	加热时间 / min	
	5	5~8	厚度小于 100mm: 20~30min; 25mm
	10	8~10 (800~850°C 预热)	大于 100mm: 10~20min; 25mm
	20	10~15	
	30	15~20	
	50	20~25	(800~850°C 预热)
	100	30~40	
冷变形模具钢	直径 d / mm	加热时间 / min	
	5	5~8	厚度小于 100mm: 20~30min; 25mm
	10	8~10 (800~850°C 预热)	大于 100mm: 10~20min; 25mm
	20	10~15	
	30	15~20	
	50	20~25	(800~850°C 预热)
	100	30~40	
碳素工具钢 合金工具钢	直径 d / mm	加热时间 / min	
	10	5~8 (500~550°C 预热)	厚度小于 100mm: 20~30min; 25mm
	20	8~10 (500~550°C 预热)	大于 100mm: 10~20min; 25mm
	30	10~15	
	50	20~25	(500~550°C 预热)
	100	30~40	

表 4-14 淬火冷却方法的分类

淬火冷却方法	方 法 特 点	适 用 范 围	
按冷却介质分	水冷淬火	以水为冷却介质的淬火冷却	低、中碳钢及低碳、低合金钢工件
	油冷淬火	以油为冷却介质的淬火冷却	大多数合金结构钢及合金工具钢工件
	空冷淬火	以空气作为冷却介质的淬火冷却	高速钢、马氏体不锈钢工件
	风冷淬火	以强迫流动的空气或压缩空气作为冷却介质的淬火	中碳合金钢大型工件
	气冷淬火	以 N_2 、 H_2 、 He 等气体在负压、常压和高压下冷却的淬火	在真空炉内的淬火冷却
	盐水淬火	以盐类水溶液作为冷却介质的淬火	碳钢及低合金工具钢
	水机聚合物水溶液淬火	以聚合物水溶液作为冷却介质的淬火	冷速介于水、油之间或代替油冷
按冷却方式分	喷液淬火	用喷射液体流作为冷却介质的淬火	多用于表面淬火或局部淬火
	喷雾冷却淬火	工件在水和空气混合喷射的雾中冷却的淬火	中碳合金钢大型工件
	热浴淬火	工件在熔盐、熔碱或熔融金属或高温油中的冷却淬火	中碳钢及合金钢为减小变形

(续)

淬火冷却方法	方法特点	适用范围
按冷却方式分	双介质淬火	工件奥氏体化后先浸入冷却能力强的介质,在材料即将发生马氏体转变时立即转入冷却能力较弱的介质中冷却的淬火 中高碳合金钢为减小畸变并获得较高硬度时的冷却方法 适用于尺寸较大的工件
	自冷淬火	工件局部或表层奥氏体化后,依靠向未加热区域传热而自冷淬火的方法 高能量密度加热的自冷淬火等
	模压淬火	工件在奥氏体化后在特定夹具下为减少淬火畸变而进行的淬火 板状、片状及细长杆类工件淬火
	预冷淬火(延迟淬火)	将工件奥氏体化后先在空气中或其他缓冷淬火介质中预冷到稍高于 A_{r1} 或 A_{r2} 温度,然后再用较快的冷却介质进行淬冷的方法 截面变化较大,或形状较复杂易淬裂的工件
按加热冷却后组织	马氏体分级淬火	钢制工件奥氏体化后浸入温度稍高或稍低于 M_s 点的碱浴或盐浴中保持适当时间,在工件整体达到介质温度后取出空冷以获得马氏体组织为主的淬火 为减小淬火应力的高碳工具钢及合金工具钢的工具、模具
	贝氏体等温淬火	钢或铸铁工件加热奥氏体化后快冷到贝氏体转变温度区间等温,使奥氏体转变为主要是贝氏体组织的淬火工艺 对形状复杂的中高合金工具钢,可获得较高硬度与韧性,且畸变小
	亚温淬火	亚共析钢制工件在 $A_{c1} \sim A_{c3}$ 温度区间奥氏体化后淬火冷却获得马氏体及铁素体组织的淬火工艺 低、中碳钢及低合金结构钢,抑制回火脆性,降低临界脆化温度($T_{\text{A}} \text{IT}$)

与双介质淬火原理相同的淬火方法有水—空气、油—空气、油—水—油等淬火方法。其作用一般均希望在临界温度范围内冷却较快,而在马氏体点附近缓冷,以减小淬火应力引起的畸变及防止淬裂。

(3) 马氏体分级淬火,分级淬火工艺的关键是分级盐浴的冷速一定要保证大于临界淬冷速度,并且使淬火零件保证获得足够的淬硬层深度。

不同钢种在分级淬火时均有其相应的临界直径。表4-15指出了几种常用钢种在硝盐中的临界直径与在油、水冷却时的对比。

从表4-15中可以看出,分级淬火时零件的临界直径比油淬、水淬都要小。因此,对大截面碳钢、低合金钢零件不适宜采用分级淬火。

为了降低临界淬冷速度,淬火加热温度可比普通淬火提高 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 。

表4-15 几种钢材在不同介质中淬冷时的临界直径

淬火方法	能淬透的临界直径/mm					
	45	30CrNiMo	45Mn	GCr15	5CrMnMo	5CrNi·Mo
分级淬火	2.25	7.25	7.25	12.50	22.00	42.50
油 淬	7.25	12.50	12.50	19.75	32.25	57.25
水 淬	10.00	19.75	19.75	32.25	47.50	86.50

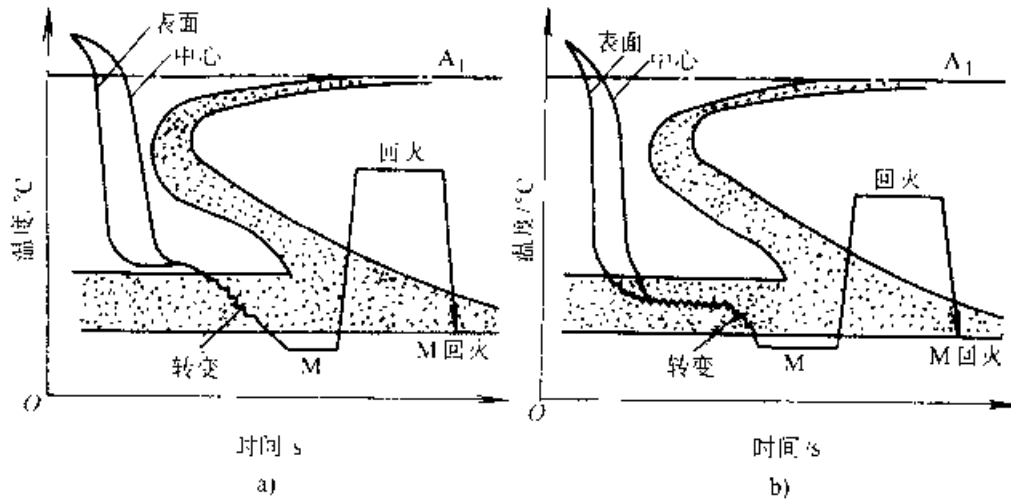


图 4-9 马氏体分级淬火工艺示意图

a) 分级温度 $> M_s$ b) 分级温度 $< M_s$

淬透性较好的钢可选择比 M_s 点稍高的分级温度（大于 $M_s + 10 \sim 30^\circ\text{C}$ ）。要求淬火后硬度较高、淬透层较深的工件应选择较低的分级温度，较大截面零件分级温度要取下限（ $< M_s 80 \sim 100^\circ\text{C}$ ）；形状复杂、畸变要求较严的小型零件，则应取分级温度的上限。图 4-9a 为分级温度 $> M_s$ 的分级淬火，图 4-9b 为分级温度 $< M_s$ 的分级淬火。

对于形状复杂、畸变控制严格的高合金工具钢，可以采用多次分级淬火。分级温度应当尽量选

择在过冷奥氏体的稳定性较大的温度区域，以防止在分级中发生其他非马氏体转变。分级淬火冷却介质的成分见表 4-16。

分级停留时间主要取决于零件尺寸。截面小的零件一般在分级盐浴内停留 1~5min 即可。经验上分级时间（以秒计）可按 $30 \sim 5d$ 估计。 d 为零件有效厚度（单位为 mm）。

表 4-17 为几种常用钢分级淬火后的硬度与分级淬火工艺参数。

表 4-16 常用分级淬火冷却介质

热 浴	淬火介质成分（质量分数）	熔化温度 $^\circ\text{C}$	使用温度范围 $^\circ\text{C}$
中性盐浴	50% $\text{BaCl}_2 + 20\% \text{NaCl} + 30\% \text{KCl}$	360	580~800
硝酸盐浴	50% $\text{KNO}_3 + 45\% \text{NaNO}_2$	218	230~550
硝酸盐浴	53% $\text{KNO}_3 + 40\% \text{NaNO}_2 + 7\% \text{NaNO}_3$ (另加 2%~3% H_2O)	100	110~130
硝酸盐浴	53% $\text{KNO}_3 + 45\% \text{NaNO}_2$	137	150~500
碱 浴	80% $\text{KOH} + 20\% \text{NaOH}$ (另加 6% H_2O)	130	140~250

表 4-17 常用几种钢材分级淬火后硬度

钢 号	加热温度 $^\circ\text{C}$	冷却方式	硬度 (HRC)	备 注
45	820~830	水	> 45	$< 12\text{mm}$ 可淬硝酸盐
	860~870	160 $^\circ\text{C}$ 硝酸盐或碱浴	> 45	$< 30\text{mm}$ 可淬碱浴
40Cr	850~870	油或 160 $^\circ\text{C}$ 硝酸盐	> 45	
65Mn	790~820	油或 160 $^\circ\text{C}$ 硝酸盐	> 55	
T12A	770~790	水		$< 12\text{mm}$ 可淬硝酸盐
	780~820	180 $^\circ\text{C}$ 硝酸盐或碱浴	> 60	$< 30\text{mm}$ 可淬碱浴

(续)

钢号	加热温度/°C	冷却方式	硬度 (HRC)	备注
T7、T8	800~830	水	>60	<12mm 可淬硝酸盐
		160°C 硝酸盐或碱浴		<25mm 可淬碱浴
GCr9	820~830	水	>60	约>25mm 淬火
	840~850	160°C 硝酸盐或油		<25mm 淬油或硝酸盐
3Cr2W8	1070~1150	油或 380~620°C 分级	16~35	
W18Cr4V	1260~1280	油 600°C 盐浴分级	>52	

(1) 贝氏体等温淬火, 由于下贝氏体转变的不完全性, 空冷到室温后常出现相当数量的淬火马氏体与残留奥氏体。等温淬火的典型工艺曲线如图 4-10。贝氏体等温淬火可在保证较高硬度(共析碳钢约为 56~58HRC) 的同时保持很高的韧性。

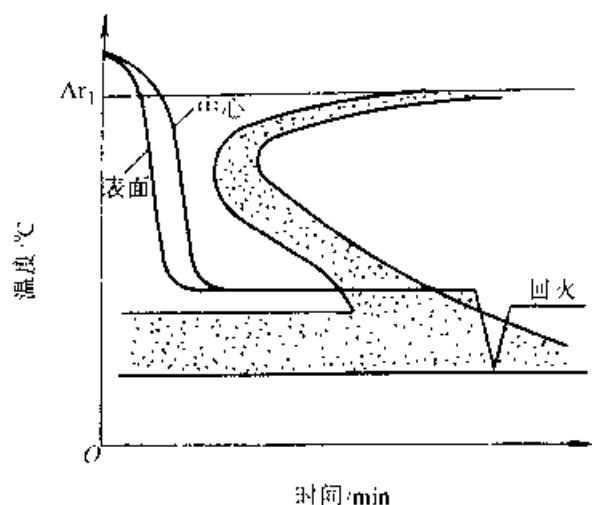


图 4-10 贝氏体等温淬火工艺曲线

等温淬火的加热温度与普通淬火相同, 对于淬透性较差的碳钢及低合金钢可适当提高加热温度, 对尺寸较大的零件也可适当提高加热温度。

尺寸较大的零件等温温度应取下限或采用分级等温冷却, 即先将零件淬入较低温度的分级盐浴中停留较短时间后, 然后放入等温盐浴。表 4-18 指出了不同材料可等温淬火的最大尺寸及硬度。一般认为在 $M_s \sim M_s + 30^\circ\text{C}$ 等温可以获得满意的强度和韧性。几种常用钢的等温温度见表 4-19。

表 4-18 几种钢材可等温淬火最大尺寸及硬度

钢号	最大直径或厚度/mm	最高硬度 (HRC)
T10	4	57~60
T10Mn	5	57~60
65	5	53~56
65Mn	8	53~56
65Mn2	16	53~56
70MnMo	16	53~56
30CrMnMo	15	52
5CrNiMo	25	54

表 4-19 几种常用钢的等温温度

钢号	等温温度范围/°C
65	280~350
65Mn	270~350
30CrMnSi	320~400
55Si2	330~360
65Si2	270~340
T12	210~220
GCr9	210~230
9SiCr	260~280
W18CrV	260~280
Cr12MoV	260~280
3Cr2W8V	

等温时间 (τ) 的计算公式

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$$

- 式中 τ_1 零件从淬火温度冷却到盐浴温度所需时间。该时间与零件尺寸及等温温度有关；
 τ_2 均温时间，主要取决于零件尺寸；
 τ_3 从 C 曲线上查出的转变所需时间。

等温后一般可以在空气中冷却以减少附加的淬火应力。零件尺寸较大、要求淬硬层较深时可考虑油冷或喷雾冷却。等温淬火后的回火温度应低于等温温度，高碳钢在等温淬火后适当回火，钢的韧性将进一步提高。

(5) 喷液淬火，对于仅要求局部硬化的零件（如内部型腔），可在特制的喷液装置中淬火。图 4-11 为内型腔表面需硬化的模具，整体加热后放在喷液装置上使之在流动水中激冷，而模具其余部分在空气中冷却。待模具整体温度降到 600℃ 以下时，全部淬油。硬化层深度及硬度与水流速度、流量、压力、水温、喷水方式及喷水时间等有关。

对于某些大型模具，为防止棱角边缘淬火开裂可实行局部顶喷淬火，即首

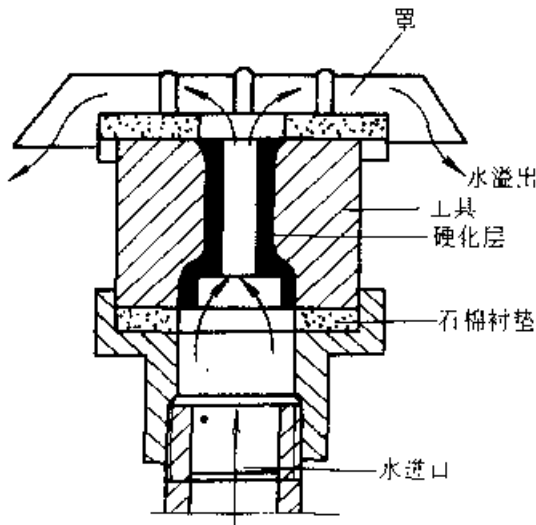


图 4 11 模具内腔喷射淬火装置

先将棱角预喷冷却后停止片刻，再靠内部传导热量将预喷部位迅速回火成索氏体，然后整体淬冷。

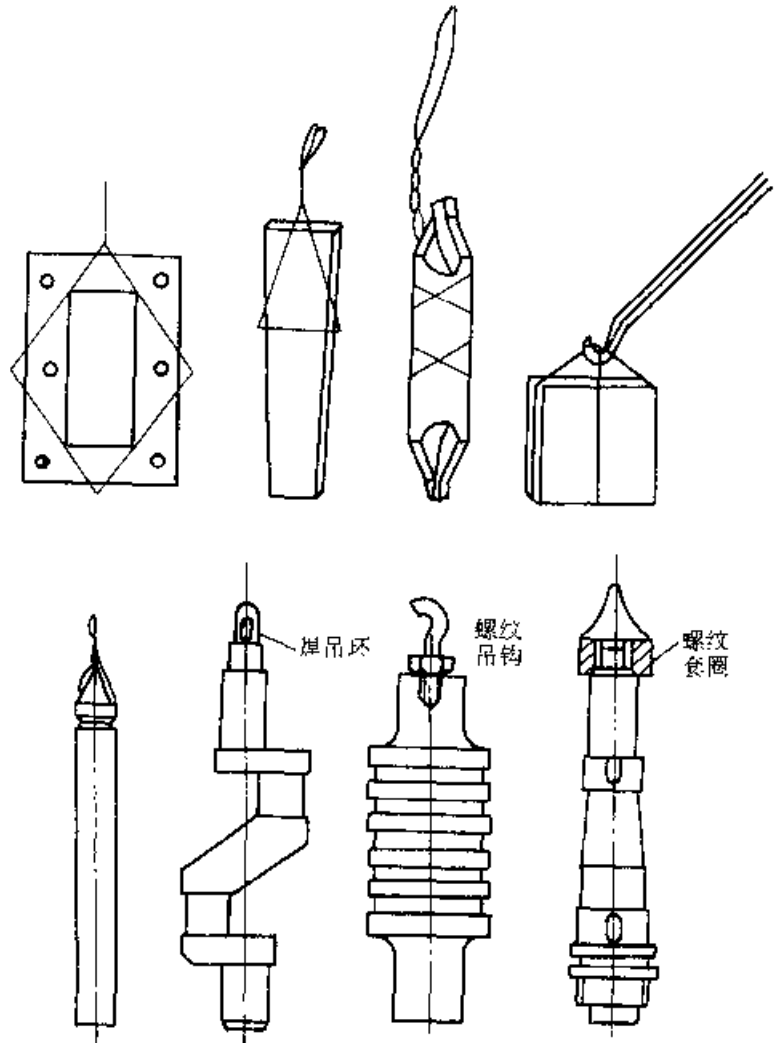


图 4 12 工件吊挂方法示例

(6) 模压淬火，对于板状、片状零件及细长的杆状零件（如离合器摩擦片、盘形螺旋齿轮、锯片、锭杆等），加热到淬火温度后可置于特定夹具或淬火压床上压紧冷却。这种方法可以有效的减小工件淬火畸变。

(7) 喷雾淬火，对于大型轴类零件，诸如转子、支撑辊等重要零件，广泛使用喷雾淬火。

大型轴类零件喷雾冷却的主要优点是：冷却速度可以调节，可满足不同钢种不同直径大锻件淬火冷却要求，也适应同一零件不同淬火部位对冷速的要求。

3. 淬火操作

(1) 合理选择和使用工夹具，单件淬火工件常用的吊挂或绑扎吊挂方法如图 4-12 所示。

多件加热淬火时常用吊架和吊筐如图 4-13 所示。

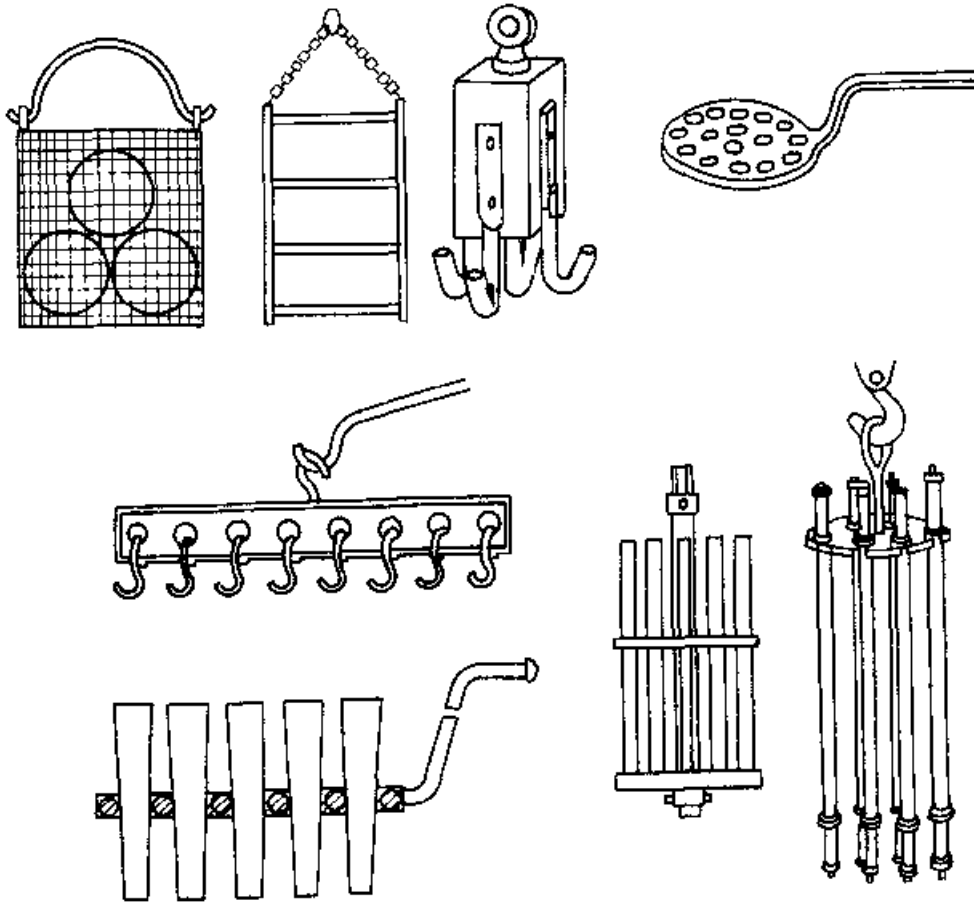


图 4-13 淬火夹具示例

所有的吊架及夹具均应以减少加热和淬冷畸变、保证安全生产为设计原则。

(2) 1. 件装炉必须放置有效加热区内。装炉量、装炉方式及堆放形式均应确保加热、冷却均匀一致,且不致造成畸变和其他缺陷。装炉前应认真检查工夹具的完好性。

(3) 工件淬冷方式应依工件形状参照图 4-14 进行。一般应遵守以下原则:

① 细长形、圆筒形工件应轴向垂直浸入。

② 圆盘形工件浸入时应使其轴向应与介质液面保持水平。

③ 薄刃工件应使整个刃口先行同时浸入。薄片件应垂直浸入,大型薄件应快速垂直浸入,速度越快,畸变越小。

④ 厚薄不均匀的工件先淬较厚部分,以免开裂。

⑤ 有凹面或不通孔的工件浸入时,凹面及孔的开口端向上,以利于排除蒸汽。

⑥ 长方形带通孔的工件(例如冲模),应垂直斜向淬入,以利于孔附近部位的冷却。

⑦ 工件浸入淬火介质后应适当移动,以增强

介质的对流,加速蒸汽膜的破裂、提高工件的冷却速度。

4. 提高钢强韧性的淬火工艺

(1) 奥氏体晶粒超细化淬火,获得超细奥氏体晶粒有三种途径:一是采用具有极高加热速度的新能源,如大功率电脉冲感应加热(冲击加热淬火)、电子束、激光加热。二是采用奥氏体逆相变的方法,即将零件奥氏体化后淬火得到马氏体组织,然后又以较快速度重新加热到奥氏体化温度,由于加热速度越快,可在淬火马氏体中形成细小的球状奥氏体,在一定条件下还可能在板条马氏体边界形成细小的针状奥氏体。往返循环加热数次,可以达到很细的奥氏体晶粒。第三种途径是在奥氏体和铁素体两相区交替循环加热淬火。

(2) 碳化物超细化淬火,淬火时细化碳化物的主要途径是:

1) 高温固溶碳化物的低温淬火要点是将钢加热到高于正常淬火的温度,使碳化物充分溶解,然后在低于 A_{r1} 的中温范围内保温或直接淬火后于 $150\sim 650\text{C}$ 回火,析出极细碳化物相;然后再于低温(稍高于 A_{c1})加热淬火。

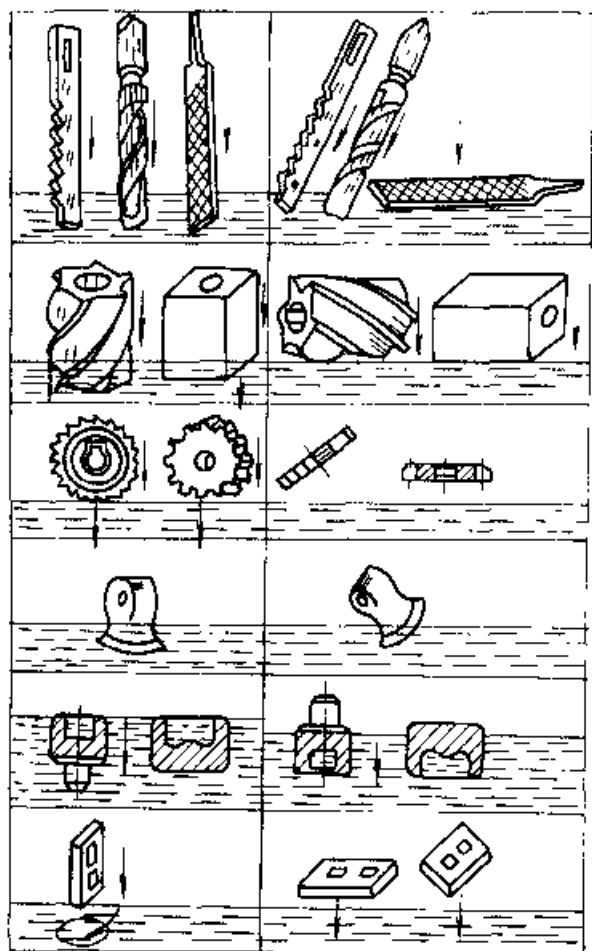


图 4-14 工件淬火浸入方法示例

2) 调质后再低温淬火, 高碳工具钢先调质可使碳化物均匀分布, 而后的低温加热淬火可显著改善淬火后钢中未溶碳化物的分布状态, 从而提高韧性。这种工艺已成功应用于冷冲模的热处理。

(3) 亚温淬火, 这种工艺的特点是在普通淬火与回火之间插入一次或多次在 $\alpha-\gamma$ 双相区加热的亚温淬火。对 25Ni3Cr2Mo 转子钢采用亚温淬火工艺, 不仅提高了回火后的韧性, 降低了回火脆性倾向及冷脆转变温度, 而且消除了回火脆性状态的晶间断裂倾向。

(4) 控制马氏体、贝氏体组织形态的淬火

1) 中碳钢高温淬火, 提高某些中碳合金钢的淬火温度, 可在淬火后得到较多的板条马氏体, 并在板条之间夹杂厚度达 10mm 的残留奥氏体薄片。40CrNiMo 钢加热温度从 870°C 提高到 1200°C 淬火不经回火, 断裂韧性 (K_{IC}) 可提高 70%; 低温回火后, 可再提高 20%。

2) 高碳钢低温短时加热淬火, 高碳钢在略高

于 A_c 温度加热淬火可获得更高的硬度、耐磨性以及较好的韧性, 淬火组织由很细的板条马氏体及片状马氏体碳化物和少量残留奥氏体组成, 而且畸变开裂倾向较小。

(5) 低碳合金钢复合组织淬火, 试验表明, 12MnNiCrMoCu 钢淬火后存在 10%~20% (体积分数) 的贝氏体时具有最好的韧性, 并可降低钢的脆性转变温度。利用复合组织强韧化热处理的关键在于确定最佳复合组织的配比及复合组织形成条件的控制。

4.1.2.3 淬火缺陷

1. 淬火畸变与淬火裂纹 淬火畸变乃是不可避免的现象, 只有超过规定公差或产生无法矫正时才构成废品。通过适当选择材料, 改进结构设计, 合理选择淬火、回火方法及规范等可有效地减小与控制淬火畸变。变形超差可采用热校直、冷校直、热点法校直、加压回火等措施加以修正。

淬火裂纹一般是不可补救的淬火缺陷。只有采取积极的预防措施, 如减小和控制淬火应力、方向、分布, 同时控制原材料质量及正确的结构设计等

2. 氧化、脱碳与过热、过烧 零件淬火加热过程中若不进行表面防护, 将发生氧化、脱碳等缺陷, 其后果是表面淬硬性下降、达不到技术要求, 或在零件表面形成网状裂纹。并严重降低零件外观质量、加大表面加工粗糙度甚至超差。所以精加工零件淬火加热均需在保护气氛下或盐浴炉内进行。小批生产零件也可采用防氧化表面涂层加以防护。

过热导致淬火后形成粗大的马氏体组织, 将导致淬火裂纹形成或严重降低淬火件的冲击韧度。极易发生沿晶断裂。因之应当正确选择淬火加热温度, 适当缩短保温时间, 并严格控制炉温加以防止。出现的过热组织如有足够的加工裕量可以重新退火 (正火), 细化晶粒后再次淬火返修。

过烧常发生在淬火高速钢中, 其特点是产生了鱼骨状共晶莱氏体。过烧后使淬火钢严重脆化, 形成不可挽回的废品。

3. 硬度不足 淬火、回火后硬度不足一般是由于淬火加热不足、表面脱碳、在高合金钢中淬火后残留奥氏体过多或回火不足等因素造成。在含铬轴承钢油淬时, 还经常发现表面淬火后硬度低于内层的现象, 田村等认为这是逆淬现象。主要

是由于零件在淬火冷却时，如果淬入了蒸汽膜期长、特征温度低的油中。由于表面受蒸汽膜保护，孕育期可能比中心要多，其作用相当于淬火初期在空气中的预冷作用，从而发生部分非马氏体转变；并且还发现零件淬火后由于下部的热油上升，使上部的蒸汽膜阶段更长些，从而比下部更容易出现逆淬现象。

解决硬度不足的缺陷必须分清原因，采取相应对策加以防止。

4. 软点 淬火零件出现的硬度不均匀也叫软点。与硬度不足的主要区别是在零件表面上硬度有明显的忽高忽低现象，这种缺陷可能是由于原始组织过于粗大及不均匀（如有严重的组织偏析，存在大块碳化物或大块自由铁素体）；淬火介质中被污染（如水中有油珠悬浮）；零件表面有氧化皮或零件在淬火液中未能适当运动，致使局部地区形成蒸汽膜而阻碍了冷却等因素造成。通过金相分析并研究工艺执行情况，可以进一步判明究竟由哪一种原因导致的废品。软点可以通过返修重淬加以纠正。

5. 其他组织缺陷 对淬火工艺要求严格的零件，不仅要求淬火后满足硬度要求，还往往要求淬火组织符合规定的等级。如淬火马氏体等级、残留奥氏体数量、未溶铁素体数量、碳化物的分布及形态等所作的规定。当超过这些规定时，尽管硬度检查通过，组织检查仍为不合格品。常见的组织缺陷如粗大淬火马氏体（过热）、渗碳钢及工具钢淬火后的网状碳化物及大块碳化物、调质钢中的大块自由铁素体、高速钢返修淬火后的蔡状断口（有组织遗传性的粗大马氏体）及工具钢淬火后残留奥氏体层过多等等。

4.1.2.4 淬火时的畸变和开裂

1. 淬火畸变

(1) 一般规律。淬火加热和冷却，尤其是冷却过程中产生的热应力和组织应力都会使淬火工件的形状和尺寸发生变形，形成畸变。组织应力主要由于相变产生的组织与原始组织比容积有差别的缘故。表4-20所列为钢中各种组织在常温下的比容积。不同碳含量的钢马氏体转变的体积变化列于表4-21。碳素工具钢发生的各种组织转变的尺寸变化列于表4-22。表4-23列出了几种简单形状工件由热应力、组织应力和组织转变体积效应引起的形状和尺寸畸变特征。

表 4-20 钢中各种组织组成物的比容积

组成物	$w(C)(\%)$	比容积, (cm ³ /g)
奥氏体	0~2	0.1212-0.0033(%C)
马氏体	0~2	0.1271+0.0025(%C)
铁素体	0~0.02	0.1271
渗碳体	6.7±0.2	0.136±0.001
ε-碳化物	8.6±6.7	0.140±0.002
珠光体		0.1271-0.0005(%C)

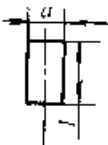
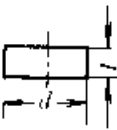

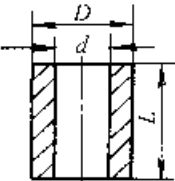
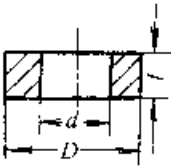
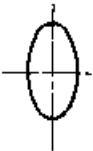
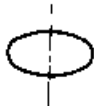

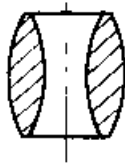
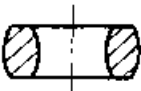



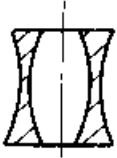
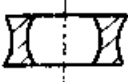



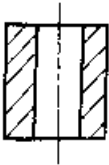

表 4-21 马氏体转变时的体积变化

钢的含碳量 $w(C)(\%)$	马氏体的密度 (g/cm ³)	退火态的密度 (g/cm ³)	生成马氏体的 体积变化(%)
0.1	7.918	7.927	+0.113
0.3	7.889	7.921	+0.401
0.6	7.840	7.913	+0.923
0.95	7.808	7.905	-1.227
1.00	7.778	7.901	+1.557
1.30	7.706	7.892	+2.576

表 4-22 碳素工具钢组织转变引起的尺寸变化

组织转变	体积变化(%)	尺寸变化(%)
球化组织→ 奥氏体	4.64-2.21 (%C)	-0.0155- 0.0071(%C)
奥氏体→马 氏体	4.64-2.53(% C)	0.0155+0.0018 (%C)
球化组织→ 马氏体	1.68(%C)	0.0056(%C)
奥氏体→下 贝氏体	4.64-1.43(% C)	0.0156-0.0048 (%C)
球化组织→ 下贝氏体	0.78(%C)	0.0026(%C)
奥氏体→铁 素体+渗碳体	4.64-2.21(% C)	0.0155-0.0071 (%C)
球化组织→ 铁素体+渗碳 体	0	0

表 4-23 工件淬火变形特征

零件类别	轴类	扁平形	正方形	圆(方)孔体	扁圆(方)孔体
原始状态					
热应力作用					
组织应力作用					
体积效应作用					

注：1. 当圆(方)孔体的内径 d 很小时，则变形规律如轴类或正方形体类；当扁圆(方)孔体的内径 d 很小时，则其变形规律如扁平体。

2. “-”表示收缩趋向，“+”表示胀大趋向。

(2) 减小畸变的措施

1) 合理选择钢材与正确设计 对于形状复杂、各部位截面尺寸相差较大而又要求畸变极小的工件，应选用淬透性较好的合金钢，以便能在缓和的淬火介质中冷却。零件设计时应尽量减小截面尺寸的差异，避免薄片和尖角。必要的截面变化应平滑过渡，尽可能对称，有时可适当增加工艺孔。

2) 正确锻造和进行预备热处理 对高合金工具钢，锻造工艺的正确执行十分重要，锻造时必须尽可能改善碳化物分布，使之达到规定的级别。高碳钢球化退火有助于减小淬火畸变。采用消除内应力退火，去除机械加工造成的内应力，也可减

小淬火畸变。

3) 采用合理的热处理工艺 为了减小淬火畸变，可适当降低淬火加热温度。对于形状复杂或用高合金钢制作的工件，应采用一次或多次预热。预冷淬火、分级淬火和等温淬火都可以减小工件的畸变。

(3) 淬火畸变的矫正

1) 热压矫正，使工件在机械压力作用下冷却或在冷至接近 M_s 时加压矫正，可利用奥氏体的塑性消除或减小淬火工件的畸变。

2) 热点矫正，用乙炔—氧火焰在工件的凸起侧局部短时加热，利用局部加热和冷却的内应力实现矫正。热点矫正的要点是：

(续)

(1) 热点大小以 $\phi 4 \sim 8\text{mm}$ 为宜。

(2) 对一般结构钢，热点温度以 $750 \sim 800^\circ\text{C}$ 为宜，工具钢可稍微降温。

(3) 碳钢矫正后采用水冷，合金钢用压缩空气冷却。

(4) 应根据变形的几何特征考虑热点顺序沿全长均匀弯曲时，先点最凸处，然后向两端对称地进行热点。工件局部急弯时，采用局部连续热点。热点法一般适用于中小型轴类零件。

3) 反击矫正，将畸变工件置于平板上，用淬过火的扁嘴钢锤敲击凹处，使之伸展而变直。这种方法适用于淬火后硬度较高、直径在 30mm 以下的轴类、杆类工件。

4) 冷压矫正，将工件于冷态在压力机上矫正。这种方法用于硬度不高或淬硬层较浅的工件。

5) 回火矫正，在回火过程中加压矫正。这种方法对薄片类工件特别适宜。

2. 淬火开裂

(1) 淬火裂纹的类型及形成原因，淬火裂纹类型及与内应力的联系见图 4-15。裂纹形成条件见表 4-24。

表 4-24 淬火裂纹形成条件

裂纹类型	形成条件及裂纹特征
纵向裂纹	常发生于淬透的工件，或原材料中碳化物带状偏析严重，或非金属夹杂物纵向延伸，由表面向内裂开，裂纹深而长。

裂纹类型	形成条件及裂纹特征
弧形裂纹	常发生于未淬透的工件或渗件，裂纹位于工件弯角处，隐藏于一定深度下的表层中。
网状裂纹	表层脱碳的工件易产生这种裂纹，化学热处理、高频淬火工件也常产生这种裂纹，裂纹位于工件表面，深度为 $0.01 \sim 2\text{mm}$ 。
剥离裂纹	出现于表面淬火工件或化学热处理工件，剥离层为淬硬层或扩散硬化层。
显微裂纹	出现于高碳钢针状马氏体中，粗大奥氏体晶界上或晶内存在组织缺陷处。

(2) 防止淬火开裂的措施

1) 合理设计工件结构，工件截面应均匀；避免尖锐的棱角，防止应力集中。

2) 合理选择钢材，适当采用淬透性较大、过热敏感性小、脱碳敏感性小的钢材，以减小淬火应力。

3) 正确制订淬火工艺，应注意以下要点：尽可能降低淬火加热温度、 M_s 以上快速冷却，增大表面的压缩内应力； M_s 以下缓慢冷却，减小组织应力；淬火冷至 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 时立即回火以降低残余内应力。

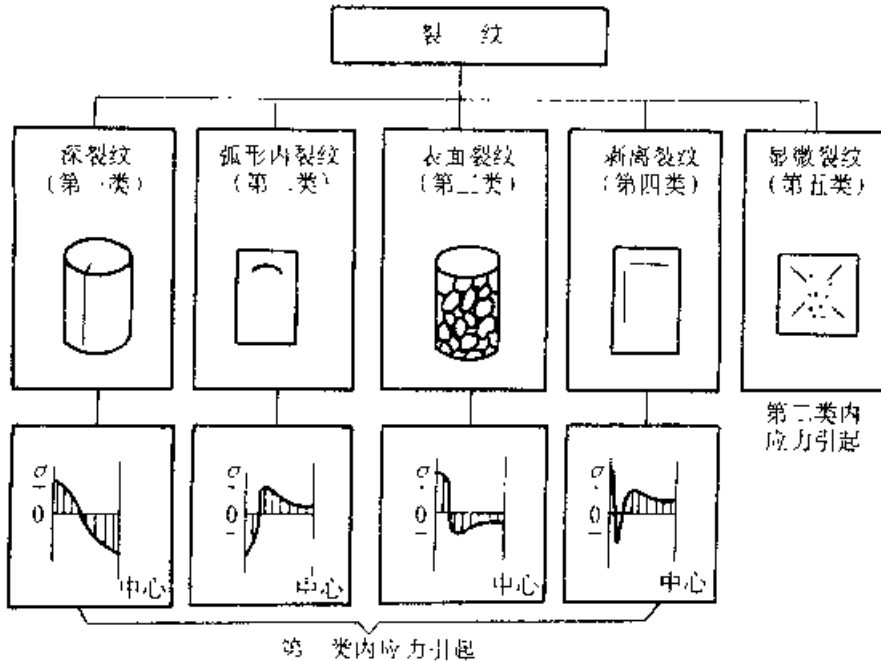


图 4-15 淬火裂纹类型及形成裂纹的内应力

4.1.3 钢的回火

4.1.3.1 钢在回火时的转变

淬火钢获得的马氏体及残留奥氏体都属于介稳相。回火时它们将发生一系列转变，钢淬火组织在回火过程中的转变见表 4-25。

表 4-25 铁基合金淬火后回火过程的组织转变

阶段	回火温度 / °C	组织转变	
		低碳板条马氏体	高碳片状马氏体
回火准备阶段 (碳原子偏聚)	25~100	C(N)原子在位错线附近间隙位置偏聚	碳原子集群化形成预脱溶原子团，进而形成长程有序化或调幅结构
回火第一阶段 (马氏体分解)	100~250	$w(C) = 0.2\%$ 钢中碳原子继续偏聚而不析出	在 100°C 左右马氏体内共格析出 ϵ 碳化物，马氏体基体中 $w(C) = 0.2\% \sim 0.3\%$ 上述组织称为回火马氏体
回火第二阶段 (残留奥氏体分解)	200~300	$w(C) < 0.4\%$ 淬火钢中不出现残留奥氏体	$w(C) > 0.4\%$ 钢中残留奥氏体分解为下贝氏体
回火第三阶段 (渗碳体形成)	250~400	在碳原子偏聚区直接形成渗碳体 (θ -碳化物)	在 $(112)_M$, $(110)_M$ 晶面上及马氏体晶界上析出片状渗碳体 (θ -碳化物) 400°C 左右渗碳体聚合、变粗并球状化，但回火后铁素体中仍保留马氏体晶体外形

(续)

阶段	回火温度 / °C	组织转变
回火第四阶段	400~600	位错胞及胞内位错线逐渐消失，片状渗碳体球状化，内应力消除，但仍保留马氏体外形
	500~600	形成合金碳化物。(二次硬化)仅在含 Ti, Cr, Mo, V, Nb, W 的钢中出现, Fe ₃ C 可溶解
	600~700	α 再结晶和晶粒长大，球状 Fe ₃ C 粗化，在中碳和高碳钢中再结晶被抑制，形成等轴铁素体

1. 回火转变各阶段的特点

(1) 马氏体分解, ϵ 碳化物的沉淀 碳钢马氏体在 100°C 左右分解成 $w(C) = 0.2\% \sim 0.3\%$ 的低碳马氏体及在 $(100)_M$ 晶面和晶体缺陷处析出的密排六方 ϵ 相碳化物。在 $w(C) = 1.3\%$ 钢中经 Jack 测定二者保持以下位向关系

$$(0001)_\epsilon // (011)_M$$

$$(1010)_\epsilon // (211)_M$$

$$(T2T0)_\epsilon // (11T)_M$$

ϵ 相的化学成分尚无统一的结论, 用不同方法测定结果分别为: Fe_{2.4}C, Fe_{2.3}C, Fe_{2.1}C, 等。 ϵ 碳化物在马氏体内的沉淀呈针状。一般到 >300°C 时才消失。在含硅量高的钢中可保持到较高温度。

(2) 渗碳体的形成, 在马氏体回火的第三阶段(250~400°C), 马氏体中碳含量进一步降低, 位错重新排列, 密度下降, 并在孪晶面上沉淀 χ 相碳化物, 它属于单斜结构, 化学式为 Fe₃C₂, 惯习面为 $(112)_M$, 随回火温度升高, χ 相碳化物由 5nm 增大到 90nm 与基体的位向关系是

$$(100)_\chi // (121)_M \quad (010)_\chi // (101)_M$$

$$[001]_\chi // [T11]_M$$

回火第三阶段后期, χ 相碳化物原位转化为渗碳体 (θ 相碳化物), θ 相碳化物也可由 $\epsilon(\eta)$ 碳化物直接形成, 与基体保持下列位向关系

$$\left. \begin{aligned} (112)_M // (001)_\theta \\ [11\bar{1}]_M // (010)_\theta \end{aligned} \right\} \text{(Багряцкий 关系)}$$

$$\{110\}_M / \{100\}_\theta$$

惯习面为 $\{112\}_M$ ，在位错附近沉淀时， θ 相碳化物与母相还可保持以下关系：

$$(101)_M // (103)_\theta, [11\bar{1}T]_M // [010]_\theta$$

此时， θ 相碳化物的惯习面为 $\{110\}_\theta$

(3) 合金碳化物的形成及二次硬化，在含有较多碳化物形成元素的合金钢中， $>500^\circ\text{C}$ 回火时渗碳体溶解，形成细小、弥散分布的合金碳化物。合金碳化物形成的顺序参见表 4-26

表 4-26 合金碳化物形成顺序

成分(质量分数)(%)	合金碳化物形成顺序
Fe-2V-0.2C	$\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{VC}$ 或 V_4C_5
Fe-4Mo-0.2C	$\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} \rightarrow \text{Mo}_7\text{C}_3$
Fe-6W-0.2C	$\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{W}_2\text{C} \rightarrow \text{M}_2\text{C}_6 \rightarrow \text{M}_6\text{C}$
Fe-12Cr-0.2C	$\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$

合金碳化物的弥散析出可使某些高合金钢出现二次硬化现象

合金元素对马氏体回火过程的影响见表 4-27。

表 4-27 合金元素对回火过程的影响

合金元素	作用
硅	溶入 ϵ 相碳化物，使其稳定性提高，延长第一阶段时间，并提高第二阶段温度
镍、钴、铝	非碳化物形成元素，对回火三个阶段有延缓作用，铝显著阻止 $\epsilon \rightarrow \theta$ 相碳化物的转化
铬	既能形成合金碳化物，又可溶入渗碳体，推迟回火三个阶段，增加马氏体回火抗力， $w(\text{Cr})12\%$ 钢在 450°C 出现二次硬化现象，但 Cr_7C_3 极易粗化
锰	大量溶入渗碳体中，降低 $\epsilon \rightarrow \theta$ 转化温度，其作用与镍、铝、硅作用相反
铜、钨、钼、钽、铌	强烈形成碳化物元素，不溶于渗碳体中， $>400^\circ\text{C}$ 分别形成稳定碳化物并造成二次硬化。(形成 Mo_2C 、 V_4C_5 、 W_2C 、 TiC 、 NbC 等)

(4) 残留奥氏体的分解， $w(\text{C})$ 高于 0.4% 的钢淬火后都存在残留奥氏体。在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 回火时，残留奥氏体转变为下贝氏体。低碳钢淬火马氏体板条边界经常存在少量残留奥氏体薄片，它的存在可显著改善低碳马氏体钢的韧性，某些高合金钢残留奥氏体相对稳定，需经多次回火或冷处理才能将大部分转变为马氏体或下贝氏体。

(5) 回复、再结晶和晶粒长大，高于 100°C 回火后，板条马氏体内部的位错缠结和位错胞壁消失。继续升高温度可使低碳钢中保留马氏体板条形貌的铁素体发生再结晶而形成等轴或多边形铁素体。

在中高碳钢及高合金钢中，碳化物析出引起的晶界钉扎作用及铁原子迁移激活能的提高，使再结晶过程受到抑制，只能在更高的温度下进行，再结晶晶粒将迅速长大。

4.1.3.2 回火工艺

1. 回火的主要目的 工件淬火后进行回火的主要目的是：

- 1) 消除淬火时产生的残余内应力，提高材料的塑性和韧性。
- 2) 获得良好的综合力学性能。
- 3) 稳定工件尺寸，使钢的组织在工件使用过程中不发生变化。

2. 回火工艺参数

(1) 回火温度，常用钢回火温度与硬度的关系见表 4-28。

(2) 回火时间，从工件入炉后炉温升至回火温度时开始计算，回火时间一般为 1~3h，可参考经验公式加以确定：

$$t_h(\text{min}) = K_h \cdot A_n \cdot D$$

式中 t_h ——回火时间；

K_h ——回火时间基数；

A_n ——回火时间系数；

D ——工件有效厚度(mm)。 K_h 和 A_n 推荐值见表 4-29。

(3) 回火后的冷却，钢制工件回火后多采用空冷，不允许重新产生内应力的工件应缓冷。对高温回火脆性敏感的钢， $450 \sim 650^\circ\text{C}$ 回火后应油冷。

(4) 回火的应用，各种工件的回火温度范围、回火后钢的组织、以及回火目的见表 1-30。高冷作模具钢和高速钢淬火后须经 2~3 次回火，以充分发挥二次硬化效果和降低残留奥氏体量。

表 4-28 常用钢根据硬度选用的回火温度

钢 号	回 火 温 度 /°C								备 注
	25~30 HRC	30~35 HRC	35~40 HRC	40~45 HRC	45~50 HRC	50~55 HRC	55~60 HRC	>60 HRC	
35	520	460	420	350	290	<170			
45	550	500	450	380	320	240	<200		
50	560	510	460	390	330	240	180		
60	620	600	520	400	360	310	250	180	
T8、T8A	580	530	470	430	380	320	230	<180	
T10、T10A	580	540	500	450	400	340	260	<200	
T12、T12A	580	540	490	430	380	340	260	<200	
40Cr	650	580	480	450	360	200	<160		
30CrMnSi	620	530	500	480	230	200			
35CrMo	600	550	480	400	300	200			
12CrMo	620	580	500	400	300		180		
40CrNi	580	550	450	420	320	200			
40CrNiMoA	640	600	540	180	420	320			
38CrMoAlA		680	630	530	430	320	200		
40MnVB	600	460							
65Mn	600	640	500	440	380	300	230	<170	
60Si2Mn	660	620	590	520	430	370	300	180	
50CrV	650	560	500	440	400	280	180		
GCr9		550	500	460	410	350	270	<180	
GCr15	600	570	520	480	420	360	280	<180	
GCr15SiMn				480	420	350	280	<180	
Cr6WV		700	650	600	540	450	250	<180	
9Mn2V				500	400	320	250	<180	
9SiCr	670	620	580	520	450	380	300	100	
CrMn		590	540	490	430	340	280	<180	
CrWMn	660	640	600	540	500	380	280	<220	
Cr12		720	680	630	560	520	250	<180	1000°C 以下淬火
Cr12MoV		750	700	650	600	550		525 (二次)	1000°C 以上淬火
Cr12MoV		740	670	630	600	530	300	<180	
Cr12MoV		770	710	650	610	500 或 580		550	

(续)

钢号	回火温度 / °C								备注
	25~30 HRC	30~35 HRC	35~40 HRC	40~45 HRC	45~50 HRC	50~55 HRC	55~60 HRC	>60 HRC	
Cr12Mo					600	530	300~180	<230 525 (二次)	50~61HRC
9CrWMn		620	570	520	470	370	250	<200	
6SiMnV		600	530	470	400				
5CrMnMo		580	540	480	420	300	<200		
5CrNiMo	700	600	550	450	380	280	<200		
1CrW2Si		600	550	480	420	<300			
3Cr2W8V			700	640	540	<200			
W18Cr4V				720	700	680	650	550±10 (三次)	
W9Cr4V2						670	640	550±10 (二次)	
W6Mo5Cr4V2								570±10 (二次)	
2Cr13	630	610	580		260~480	180			
4Cr13	630	610	580	550	520	200~300			
9Cr18					580	320、330	100~200	<100	
4Cr9Si2	800	700	600	500	380	300	<190		

表 4-29 K_n 及 A_n 推荐值

回火条件	300°C 以上		300~450°C		450°C 以上	
	箱式电炉	盐浴炉	箱式电炉	盐浴炉	箱式电炉	盐浴炉
K_n / min	120	120	20	15	10	3
A_n / (min/mm)	1	0.4	1	0.4	1	0.4

表 4-30 各种工件的回火温度及回火目的

工件名称	回火温度 / °C	回火组织	回火目的	工艺名称
工具、轴承、渗碳件及碳氮共渗件表面淬火件	150~250	回火马氏体	在保持高硬度的条件下,使脆性有所降低,残余内应力有所减小	低温回火

(续)

工件名称	回火温度/℃	回火组织	回火目的	工艺名称
弹簧、模具等	350~500	回火托氏体	在具有高屈服强度及优良的弹性的前提下使钢具有一定塑性和韧性	中温回火
主轴、半轴、曲连杆、齿轮等重要零件	~500~650	回火索氏体	使钢既有较高的强度又有良好的塑性和韧性	高温回火
切削加工量大而变形要求严格的工作及淬火返修件	500~760		消除内应力	去应力回火
精密工模具、机床丝杠、精密轴承	120~160℃长期保温	稳定化的回火马氏体及残留奥氏体	稳定钢的组织及工件尺寸	稳定化处理

4.1.3.3 钢回火后的力学性能

1. 硬度 钢的硬度随回火温度的上升而下降(见图4-16)。碳含量最高的碳钢在 ϵ 碳化物析出时硬度略有上升。含有强碳化物形成元素的合金钢,在形成特殊碳化物时发生“二次硬化”,硬度上升如图4-17所示。高速钢等高合金钢中残留奥氏体量较多,且十分稳定,其中一部分残留奥氏体在回火后虽未充分分解,但冷却后转变为马氏体,使钢的硬度升高。

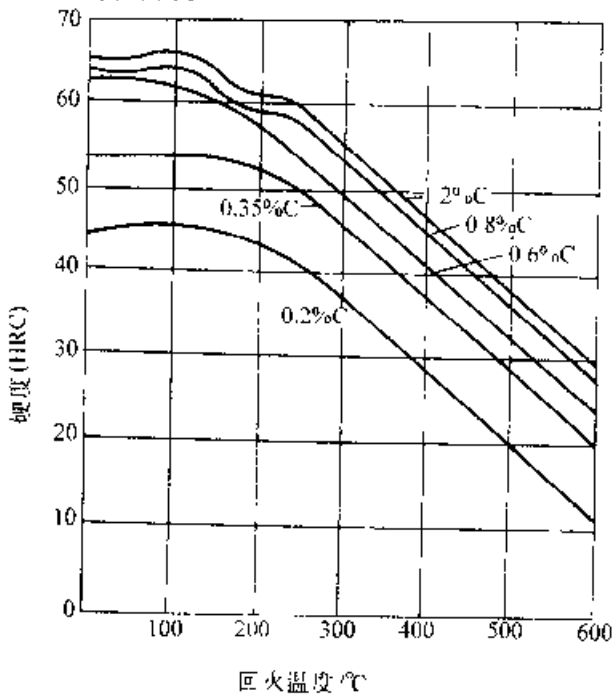


图4-16 碳钢的回火硬度曲线
注:图中碳元素含量为质量分数

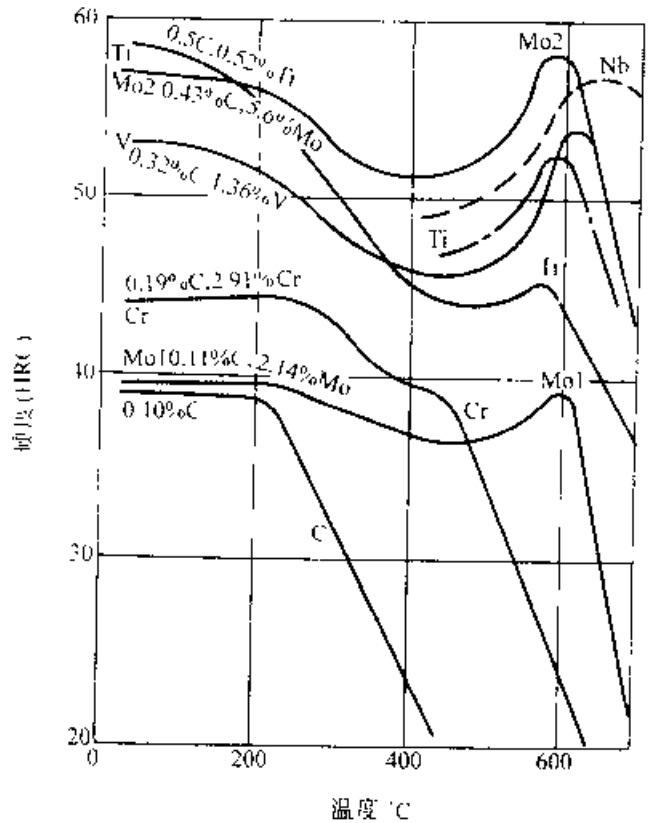


图4-17 几种合金钢的回火硬度曲线
注:图中各元素含量为质量分数

2. 强度及塑性 碳钢在较低温度下回火后强度略有提高,塑性基本不变,回火温度进一步提高时强度下降而塑性上升,如图4-18、图4-19所示。几种结构钢力学性能变化与回火温度的关系见图4-20。高速钢淬火低温回火和多次回火后的力学性能列于表4-31。

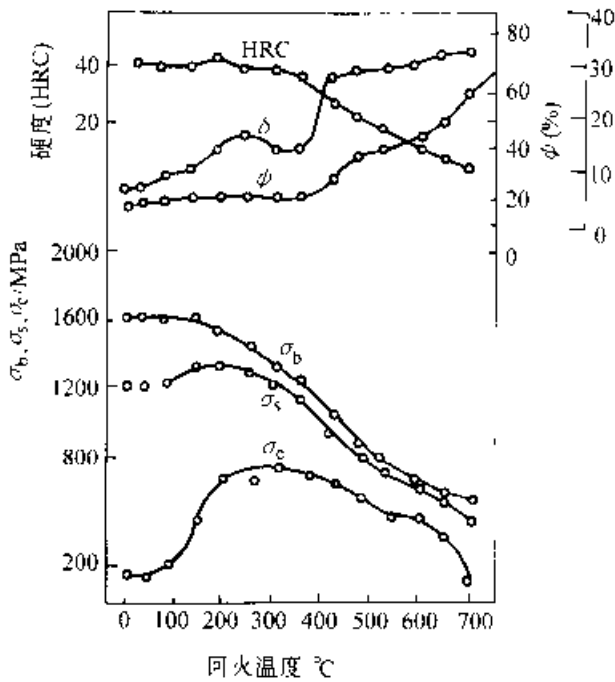


图 4-18 $w(C) = 0.25\%$ 碳钢拉伸性能与回火温度的关系

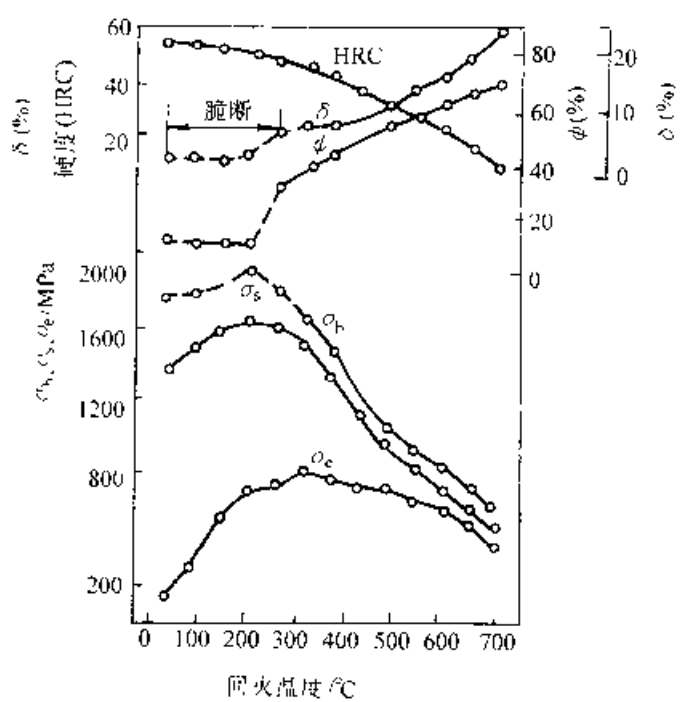
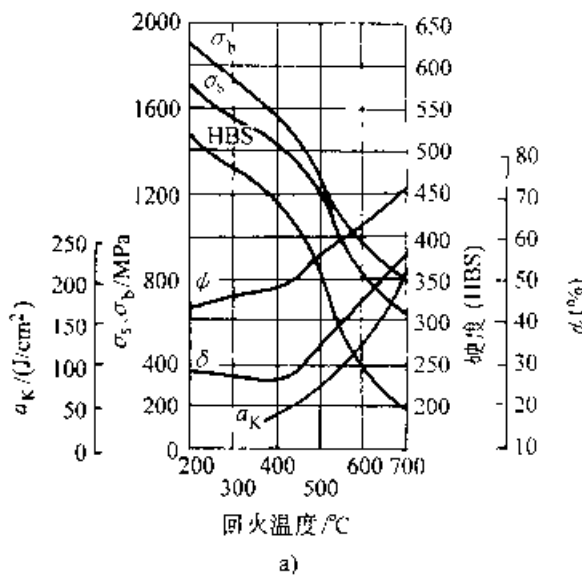
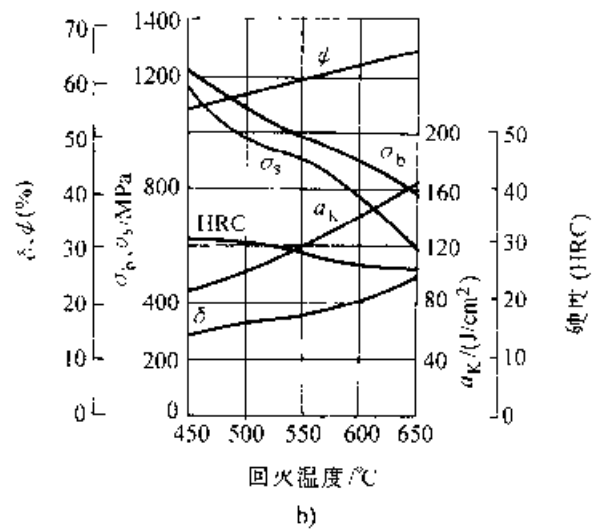


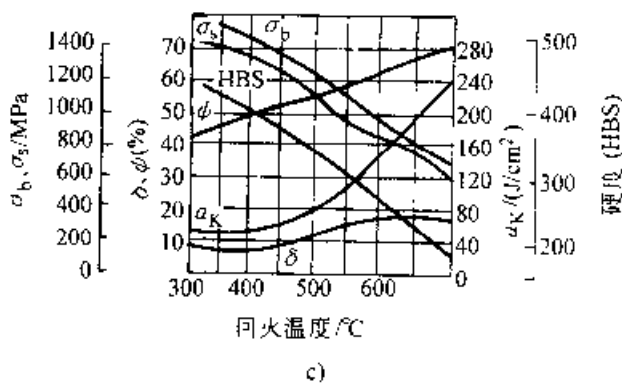
图 4-19 $w(C) = 0.41\%$ 碳钢拉伸性能与回火温度关系



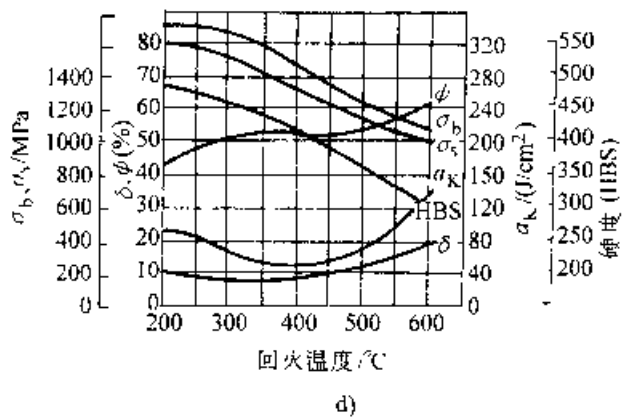
a)



b)



c)



d)

图 4-20 几种结构钢力学性能与回火温度的关系

a) 10Cr(850°C 油淬) b) 40MnB(850°C 油淬) c) 25CrMo(880°C 油淬) d) 30CrMnSi(890°C 油淬)

表 4-31 高速钢低温回火与多次回火后的力学性能

钢 号	回火工艺	抗弯强度 σ_{bt} MPa	冲击韧度 a_K $J \cdot cm^{-2}$	硬度 (HRC)	620°C×4h 加热 后的硬度(HRC)
W18Cr4V	560°C×1h, 二次	2100	33	64	59
	350°C×1h, 一次+560°C×1h, 二次	2150	36	65	60~61

3. 韧度 碳钢及一种铬镍钢的冲击值—回火温度曲线见图 4 21, 4 22。曲线表明, 在 250~100°C 回火后韧度下降, 此时的脆性称为第一类回火脆性或回火马氏体脆性, 铬镍钢在 450~600°C 回火时韧度再次下降, 由此产生的脆性称为第二类回火脆性或高温回火脆性。

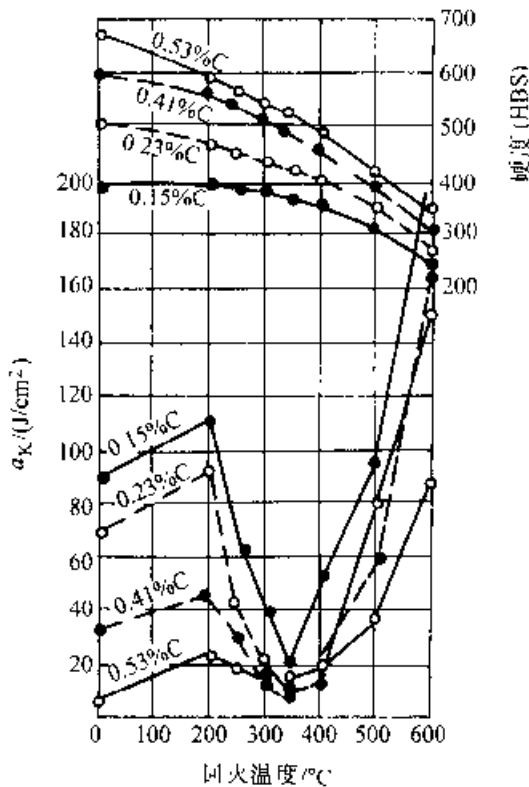


图 4-21 四种碳钢回火后的冲击韧度
注: 图中的碳含量为质量分数

4.1.3.4 回火缺陷与预防

回火后常见的缺陷主要有:

(1) 硬度不合格, 回火后硬度偏高或偏低, 或是硬度不均匀, 后者大多是在成批回火零件中在同一批内出现。主要原因是炉温不均匀、回火温度规定错误或炉温失控造成。同批零件回火硬度不均, 大多是由于回火炉本身温度不均匀造成, 如炉气循环不均匀, 装炉量过大等。

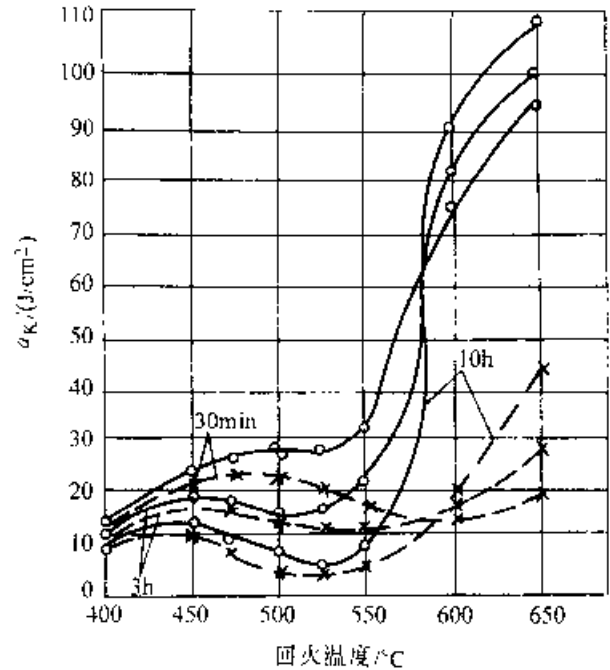


图 4 22 铬镍钢回火后的冲击韧度
($w(C)=0.35\%$ $w(Mn)=0.52\%$
 $w(Si)=0.24\%$ $w(Ni)=3.44\%$
 $w(Cr)=1.05\%$ $w(P)=0.010\%$
 $w(S)=0.020\%$) 实线—回
火后水冷 虚线—回火后炉冷

(2) 畸变, 主要由于淬火应力在回火过程中重新分布引起, 因之对形状扁平、细长零件要采用加压回火或趁热校直等办法弥补。

(3) 回火脆性, 碳钢在 200~400°C 温度范围内回火, 室温冲击韧度出现低谷, 称为回火马氏体脆性(TM6) 又称第一类回火脆性, 在合金钢中, 该类脆性发生温度范围稍高, 约在 250~450°C 之间。

某些合金钢的在 350~525°C 之间回火, 或在稍高温下回火后缓慢冷却。通过上述温度范围时, 会出现冲击韧度下降现象, 这类已脆化的钢再次重新加热至预定回火温度(稍高于脆化温度范围)然后快冷至室温, 脆性消失。这类回火脆性称为马氏体的高温回火脆性或第二类回火脆性, 也叫可逆回火脆性。

1) 第一类回火脆性(回火马氏体脆性), 造成

该类回火脆性的机理尚未完全统一,下列三种理论都有一定试验根据:①片状碳化物沉淀理论;②杂质元素晶界偏聚理论;③残留奥氏体薄膜分解理论。

2) 第二类回火脆性(马氏体高温回火脆性),现已查明这类脆性是由于Se、Sb、As、P等杂质偏聚在原奥氏体晶界引起的。研究还表明合金元素对这类回脆有重大影响。具体表现如下:

①脆化元素有氢、氮、硅、铋、硫、磷、砷、锡、锑、钨等。

②促进偏聚元素为铬。

③复合偏聚元素有锰和镍。

④增加晶界结合力元素为碳。

⑤阻止偏聚元素有钼和钒。

一般合金元素是在奥氏体化过程中向晶界偏聚,而杂质元素是在脆化处理过程中向晶界偏聚的。用俄歇能谱仪研究发现,合金元素镍、铬、锰等与杂质元素(磷、锑、砷、锡等)协同在晶界偏聚对高温回火脆性的影响更为显著,钼对抑制高温回火脆性有显著的作用。钢中加入 $w(\text{Mo})0.3\% \sim 0.5\%$ 即可。过量后形成 Mo_2C 反而使回火脆性倾向增加。

除上述理论之外,第二类回火脆性机理还有以下两种理论,一是碳化物-铁素体界面开裂理论。该理论认为碳化物沉淀时杂质被排斥到碳化物-铁素体界面上铁素体一侧,杂质在上述地点的浓缩形成了低能断裂的通道。第二种理论称为位错模型理论,该学说认为杂质原子钉扎位错造成回火脆性,并认为碳化物钉扎位错也是第二类回火脆的原因。以上两种学说并未获得广泛的承认。

除采用合金化及在回火脆性温度以上温度快冷可抑制脆性外,采用两相区热处理也可防止回火脆性,即在淬火回火处理中增加一次在两相区($\alpha+\gamma$)温度的加热淬火处理。由于沿奥氏体晶界产生了许多相当于14~16级极细晶粒度的小奥氏体晶粒,从而使杂质原子在晶界上偏聚量分散减少,同时也增大了疲劳裂纹扩展的阻力。

总之,产生第一类回火脆性的零件,需重新加热淬火,产生第二类回火脆性的零件应重新回火和回火后快速冷却。

(4) 网状裂纹,在高速钢、高碳钢中若表面脱碳,则在回火时内层比容变化大于表层,在表面形成多向拉应力而形成网状裂纹。同时由于回火时表面加热速度过快,产生表层快速优先回火而形

成多向拉应力,也会形成网状裂纹。

对于高碳、高合金钢制造的复杂刀具、模具及高冷硬轧辊,由于淬火应力很大,如果没有在淬火后及时回火,将随时有开裂的危险。

4.1.4 钢的感应穿透加热调质

利用感应加热对钢棒实行穿透加热淬冷,并随之进行感应加热透热高温回火,可在连续作业生产线上完成调质工艺。这种工艺方法对各类中碳钢(包括低合金钢)的中小截面尺寸的棒材、管材、轴类零件均适用,具有生产率高、畸变小、无氧化脱碳、不污染、生产过程易自动化等特点,特别适合于大批量生产。

4.1.4.1 穿透加热频率的选择

感应加热条件下感生电流的有效透入深度 h 为

$$h = 5000 \sqrt{\frac{\rho}{\mu f}}$$

式中 ρ —— 为工件的电阻率(Ω/cm);

μ —— 为工件的相对导磁率;

f —— 通过感应圈的电流频率(Hz)。

被加热圆棒直径 d 与电流透入深度(h)之比为4:1时对应的电源电流频率称为临界频率。设备频率低于临界频率时感应加热的效率急剧下降,高于临界频率时电效率增加不大,但设备费用却明显提高。

几种材料有效加热的临界频率与工件尺寸的关系见图4-23,感应透热加热电源频率应尽量接近临界频率。

4.1.4.2 穿透加热设备功率的选择

在穿透加热时工件截面的温升透热靠外层向内层的热传导实现,需要有一个适当的温度梯度。但为使表面不致过热,所选用的能量密度不应太高,过低又将使加热效率显著下降。

表4-32列出钢穿透加热所需功率密度。

在连续生产的感应加热调质处理生产线上,穿透加热电源设备采用的功率应考虑生产能力。此时功率 P 可用下式表示

$$P = \eta \cdot G \cdot Q$$

式中 G —— 每小时的生产能力(kg/h);

Q —— 单位重量工件加热所需能量($\text{kW} \cdot \text{h/kg}$,或 $\text{kW} \cdot \text{h/t}$)(见图4-24);

η —— 加热效率。

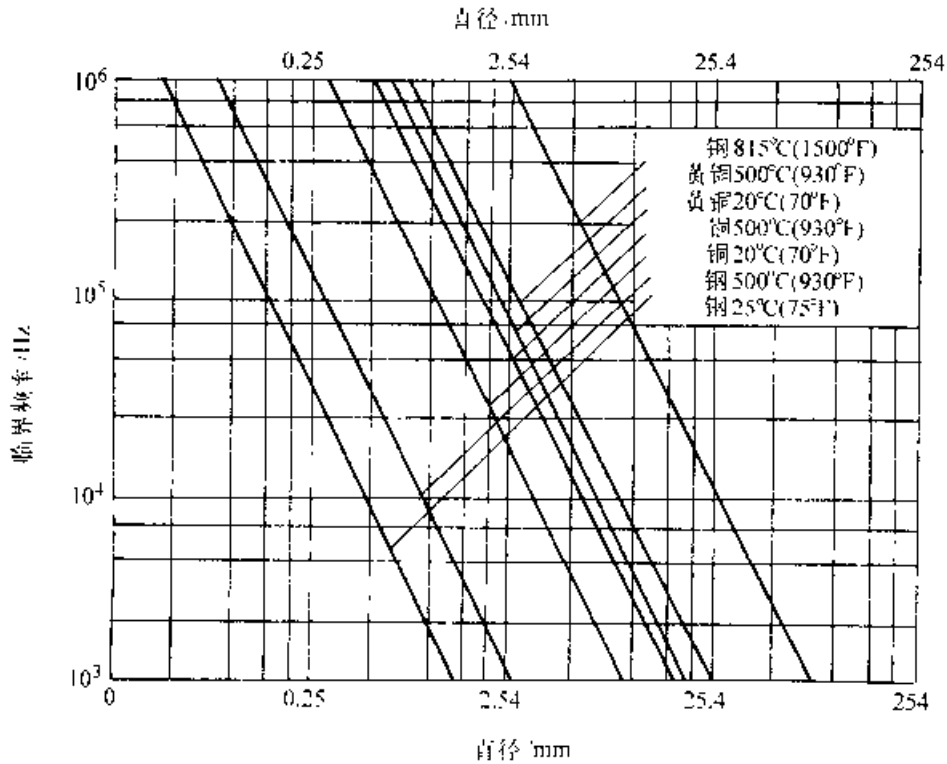


图 4-23 几种材料有效加热的临界频率与工件尺寸的关系

表 4-32 钢穿透加热所需功率密度 (kW/in²)

频率/Hz	穿透加热温度/°C			
	150~125	425~760	760~980	980~1095
1000	0.04	0.12	0.5	1.0
3000	0.03	0.10	0.4	0.35
10000	0.02	0.08	0.3	0.15

注: 1in=25.4mm.

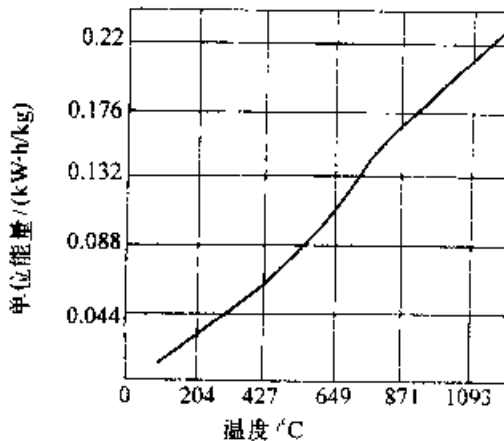


图 4-24 工件感应透热加热温度与单位重量工件所需能量

透热过程与金属的热导率 (W/mm·°C) 及感应热系数 (K_T , 单位 W/mm·°C) 有关。圆棒的

d/h 值与 K_T 及热传导系数的关系见图 4-25。

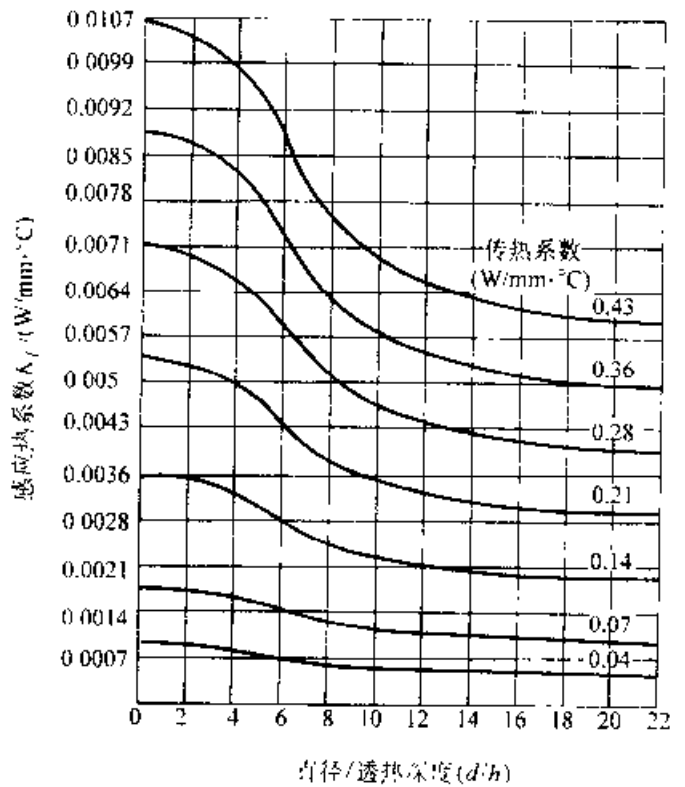


图 4-25 钢制圆棒工件 d/h 值与 K_T 及传热系数的关系

利用上图求透热功率的步骤为:

(1) 选择加热频率并计算加热圆棒形工件 d/h 之比 (d/h 在 1~4 之间)。

(2) 用金属加热时的热导率及 d/h 值, 在图 4-42 中查出对应的感应热系数 K_T 。

(3) 单位长度工件所需功率 (P_L) 由下式决定

$$P_L = K_T \cdot (t_s - t_c)$$

式中 t_s - 表面温度 ($^{\circ}\text{C}$);

t_c - 中心温度 ($^{\circ}\text{C}$)。

(4) 考虑各项功率损失的效率 η , 除以 P_L 可得到加热单位长度工件所需的功率大小。

4.1.4.3 感应加热调质连续作业生产线

图 4-26 为自动四头螺旋驱动滚动系统用于在线感应调质实例。

这种自动化感应加热线包括自动处理系统、可编程控制器及光学纤维传感器。由传送系统送到热加工区后, 工件由四头倾斜滚筒系统 QHD

处理, 滚动驱动器与头盘相联, 使工件转动或线性移动, 一旦工件进入此系统, 光学纤维传感器感觉到它的位置并开始奥氏体化加热。这个传感器还可以觉察不正常的操作 (例如进料不当), 并可自动关闭。

QHD 系统在淬火过程中, 感应发生器的频率通常是 500000Hz 或 3000~10000Hz, 在每种情况下, 一个温度控制器可自动检查工件温度是否太高或太低, 以防止不当奥氏体化工件通过系统。工件通过淬火环后可冷却到 95 $^{\circ}\text{C}$, 在移动到回火部位前形成马氏体。纤维光学系统又一次觉察到工件, 开始使用低频 (300Hz) 电流加热, 因为回火所需的温度大约是 400~600 $^{\circ}\text{C}$, 工件再一次被自动加热, 回火。

图 1-27 为管材的感应透热调质生产线示意图。

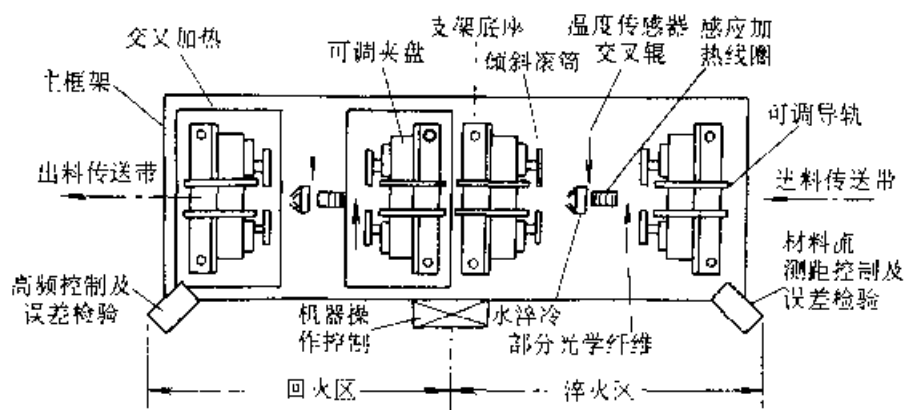


图 4-26 自动四头螺旋驱动滚动系统感应调质生产线

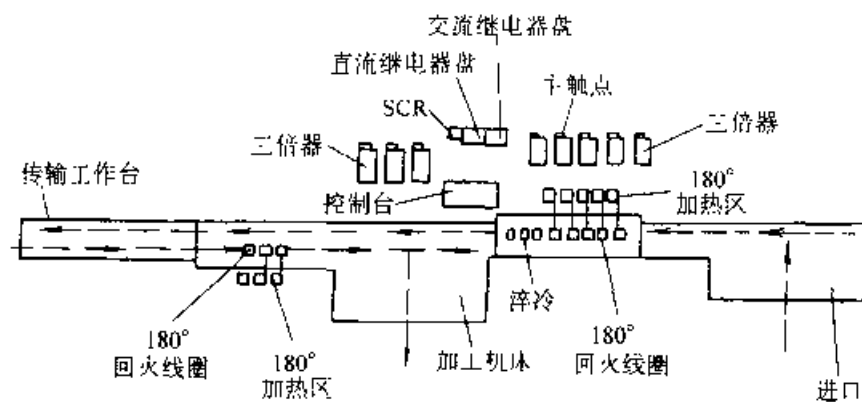


图 4 27 管材感应透热调质生产线

注: 管材从右方进入, 被奥氏体化后淬冷、输出、回火。回火后, 管材送到加工机床冷却。

4.2 铸铁的热处理

4.2.1 铸铁的分类和应用

铸铁是一种以铁、碳、硅为基础的复杂的多元合金，其含碳量(质量分数)一般在 2.0%~4.0% 的范围。除碳、硅以外，铸铁中还存在锰、磷、硫等元素。图 4-28 和表 4-33 是典型普通铸铁的化学成分范围。

铸铁的分类方法较多，表 4-34 是按铸铁的断口特征、成分特征、生产方法和组织性能进行的分类。

各种铸铁的代号及牌号表示方法见表 4-35。

各种铸铁的特点和应用范围见表 4-36、表 4-37、表 4-38、表 4-39。

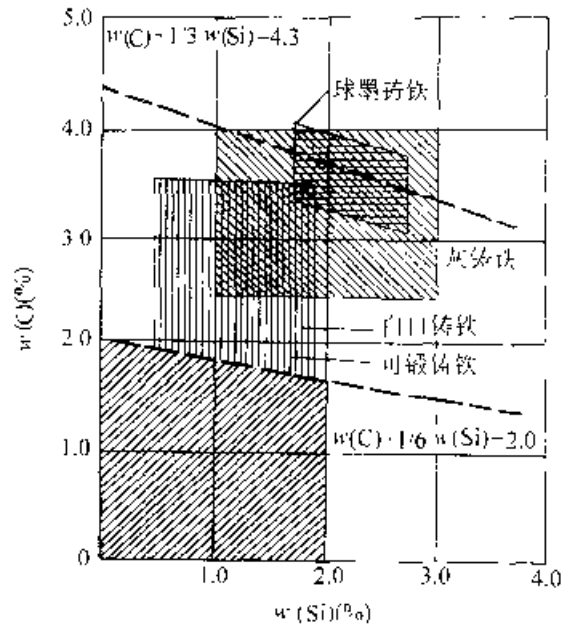


图 4-28 普通铸铁碳和硅的成分范围

表 4-33 典型普通铸铁的化学成分范围 (质量分数) (%)

铸铁类型	C	Si	Mn	P	S
灰铸铁	2.5~4.0	1.0~3.0	0.2~1.0	0.002~1.0	0.02~0.25
球墨铸铁	3.0~4.0	1.8~2.8	0.1~1.0	0.01~0.1	0.01~0.03
可锻铸铁	2.2~2.9	0.9~1.9	0.15~1.2	0.02~0.2	0.02~0.2
蠕墨铸铁	2.5~4.0	1.0~3.0	0.2~1.0	0.01~0.1	0.01~0.03
白口铸铁	1.8~3.6	0.5~1.9	0.25~0.8	0.06~0.2	0.06~0.2

表 4-34 铸铁的分类

分类方法	分类名称	说 明
按断口颜色不同而分	灰铸铁	这种铸铁中的碳大部或全部以自由状态的片状石墨形式存在，其断口呈暗灰色，故称为灰铸铁。它有一定的力学性能和良好的被切削加工性，是工业上应用最普遍的一种铸铁
	白口铸铁	白口铸铁是组织中完全没有或几乎完全没有石墨的一种铁碳合金，其中碳全部以渗碳体形式存在，断口呈白亮色，因而得名。这种铸铁硬而且脆，不能进行切削加工，工业上很少直接应用它来制作机械零件。在机械制造中，有时仅利用它来制作需要耐磨而不承受冲击载荷的机件，如拉丝板、球磨机的铁球等，或用激冷的办法制作内部为灰铸铁组织，表层为白口铸铁组织的耐磨零件，如火车轮圈、轧辊、犁铧等。这种铸铁具有很高的表面硬度和耐磨性，通常又称为激冷铸铁或冷硬铸铁
	麻口铸铁	这是介于白口铸铁和灰铸铁之间的一种铸铁，它的组织由珠光体+渗碳体+石墨组成，断口呈灰白相间的麻点状，故称麻口铸铁，这种铸铁性能不好，极少应用

(续)

分类方法	分类名称	说 明
按化学成分不同而分	普通铸铁	普通铸铁是指不含合金元素的铸铁, 一般常用的灰铸铁、可锻铸铁、激冷铸铁和球墨铸铁等, 都属于这一类铸铁
	合金铸铁	它是在普通铸铁内有意识地加入一些合金元素, 借以提高铸铁某些特殊性能而配制的一种高级铸铁, 如各种耐蚀、耐热、耐磨的特殊性能铸铁, 都属于这一类型的铸铁
按生产方法和组织性能的不同而分	普通灰铸铁	(参见“灰铸铁”)
	孕育铸铁	孕育铸铁又称变质铸铁, 它是在灰铸铁的基础上, 采用“变质处理”, 即是在铁液中加入少量的变质剂(硅铁或硅钙合金), 造成人工晶核, 使能获得细晶粒的珠光体和细片状石墨组织的一种高级铸铁。这种铸铁的强度、塑性和韧性均比一般灰铸铁要好得多, 组织也较均匀一致, 主要用来制造力学性能要求较高而截面尺寸变化较大的大型铸铁件
	可锻铸铁	可锻铸铁是由一定成分的白口铸铁经石墨化退火后而成, 其中碳大部或全部呈团絮状石墨的形式存在, 由于其对基体的破坏作用, 较之片状石墨大大减轻, 因而比灰铸铁具有较高的韧性, 故又称韧性铸铁。可锻铸铁实际并不可锻造, 只不过具有一定的塑性而已, 通常多用来制造承受冲击载荷的铸件
	球墨铸铁	球墨铸铁简称球铁, 它是通过在浇铸前在铁液中加入一定量的球化剂(如纯镁或其合金、硅铁或硅钙合金), 以促进碳呈球状石墨结晶而获得的。由于石墨呈球形, 应力大为减轻, 它主要减小金属基体的有效截面积, 因而这种铸铁的力学性能比普通灰铸铁高得多, 也比可锻铸铁好。此外, 它还具有比灰铸铁好的焊接性和接受热处理的性能; 和钢相比, 除塑性、韧性稍低外, 其他性能均接近, 是一种同时兼有钢和铸铁优点的优良材料, 因此在机械工程上获得了广泛的应用
	特殊性能铸铁	这是一组具有某些特性的铸铁, 根据用途的不同, 可分为耐磨铸铁、耐热铸铁、耐蚀铸铁等等, 这类铸铁大部分都属于合金铸铁, 在机械制造上应用也较为广泛

表 4-35 各种铸铁名称、代号及牌号表示方法实例表

铸铁名称	代号	牌号表示方法实例	铸铁名称	代号	牌号表示方法实例
灰铸铁	HT	HT100	抗磨白口铸铁	KmBT	KmBTMn5Mo2Cu
蠕墨铸铁	RuT	RuT40C	抗磨球墨铸铁	KmQT	KmQTMa6
球墨铸铁	QT	QT400-17	冷硬铸铁	LT	LTCrMoR
黑心可锻铸铁	KHT	KHT300-06	耐蚀铸铁	ST	STSi15R
白心可锻铸铁	KBT	KBT350-04	耐蚀球墨铸铁	SQT	SQTA15Si5
珠光体可锻铸铁	KZT	KZT450 06	耐热铸铁	RT	RTCr2
			耐热球墨铸铁	RQT	RQTA16
耐磨铸铁	MT	MTCuPTi 150	奥氏体铸铁	AT	

铸铁牌号示例说明如下：

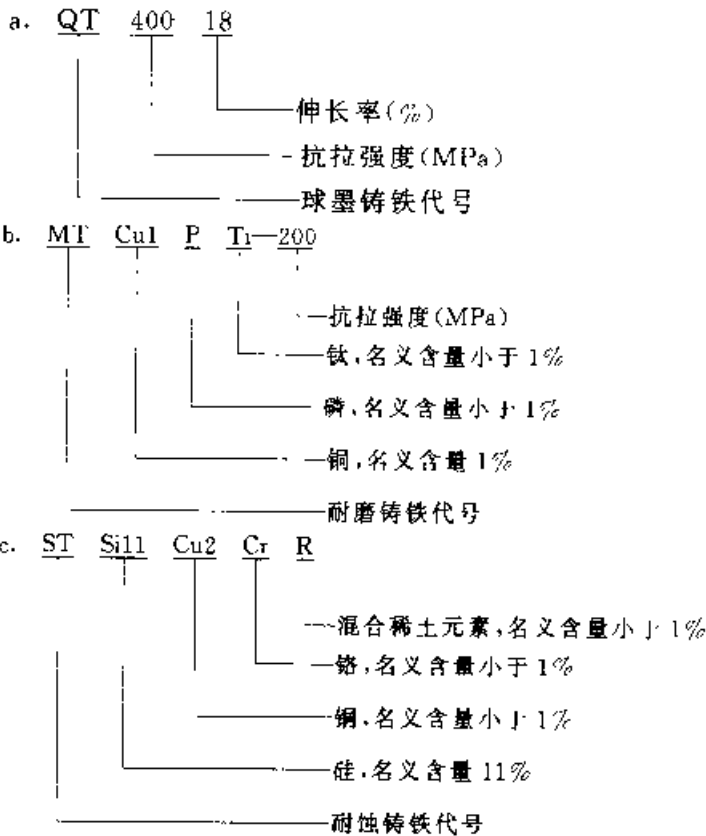


表 4-36 灰铸铁件的特点和应用范围

牌 号	铸铁级别	主要特点	应 用 范 围	
			工作条件	用 途 举 例
HT100 (铁素体灰铸铁件)	低强度铸铁,对金相组织及强度无较高要求者	铸造性能好,工艺简便;铸造应力小,不用人工时效处理;减振性优良	1) 负荷极低 2) 对摩擦或磨损无特殊要求 3) 变形很小	1) 盖、外罩、油盘、手轮、手把、支架、底板、重锤等形状简单、不甚重要的零件 2) 对强度无要求的其他机械结构零、部件

(续)

牌 号	铸铁级别	主要特点	应 用 范 围	
			工作条件	用 途 举 例
HT150 (铁素体珠光体灰铸铁件)	中等强度铸件, 基体组织为珠光体-铁素体 (F) 20%	铸造性能好, 工艺简单; 铸造应力小, 不用人工时效; 有一定的机械强度及良好的减振性	1) 承受中等应力的零件 (弯曲应力 $< 981 \text{ N/cm}^2$) 2) 摩擦面间的单位面积压力 $< 19 \text{ N/cm}^2$ 下受磨损的零件 3) 在弱腐蚀介质中工作的零件	1) 一般机械制造中的铸件, 如: 支柱、底座、罩壳、齿轮箱、刀架、刀架座、普通机床床身及其他形状复杂、对强度要求不高、不容许有甚大变形又不能进行人工时效处理的零件 2) 滑板、工作台等与较高强度铸铁床身 (如 HT200) 相摩擦的零件 3) 薄壁 (重量不大) 零件, 工作压力不大的管子配件以及壁厚 $\leq 30 \text{ mm}$ 的耐磨轴套等 4) 在纯碱或染料介质中工作的化工零件 5) 圆周速度 $6 \sim 12 \text{ m/s}$ 的带轮以及其他符合所列条件的零件
HT200 HT250 (珠光体灰铸铁件)	较高强度铸件, 基体组织为珠光体	强度、耐磨性、耐热性均较好, 减振性也良好; 铸造性能较好, 需进行人工时效处理	1) 承受较大应力的零件 (弯曲应力 $< 2940 \text{ N/cm}^2$) 2) 摩擦面间的单位面积压力 $> 49 \text{ N/cm}^2$ 3) 在磨损下工作的大型铸件 4) 要求一定的气密性或耐弱腐蚀性介质	1) 一般机械制造中较为重要的铸件, 如: 气缸、齿轮、机座、金属切削机床床身及床面等 2) 汽车、拖拉机的气缸体、气缸盖、活塞、刹车轮、联轴器盘以及汽油机和柴油机的活塞环 3) 具有测量平面的检验工件, 如: 划线平板、V形铁、平尺、水平仪框架等 4) 承受 785 N/cm^2 以下中等压力的液压缸、泵体、阀体以及要求有一定耐腐蚀能力的泵壳、容器 5) 圆周速度 $> 12 \sim 20 \text{ m/s}$ 的带轮以及其他符合所列工作条件的零件 6) 需经表面淬火的零件
HT300 HT350 (孕育铸铁件)	高强度、高耐磨性铸件 基体组织为100%珠光体, 属于需要采用孕育处理的铸件	强度高, 耐磨性好; 白口倾向大, 铸造性能差, 需进行人工时效处理	1) 承受高弯曲应力 ($< 4900 \text{ N/cm}^2$) 及抗拉应力 2) 摩擦面间的单位面积压力 $\geq 196 \text{ N/cm}^2$ 3) 要求保持高度气密性	1) 机械制造中重要的铸件, 如: 床身导轨、车床、冲床、剪床和其他重型机械等受力较大的床身、机座、主轴箱、卡盘、齿轮、凸轮、衬套; 大型发动机的曲轴、气缸体、缸套、气缸盖等 2) 高压的液压缸、水缸、泵体、阀体 3) 锻锻和热锻锻模、冷冲模等 4) 需经表面淬火的零件 5) 圆周速度 $> 20 \sim 25 \text{ m/s}$ 的带轮以及符合左栏工作条件的其他零件

表 4-37 球墨铸铁件的特性和用途举例

牌 号	基体组织 (体积分数)	主 要 特 性	用 途 举 例
QT400—18 QT400—15	铁素体 (100%)	具有良好的焊接性和切削性, 常温时冲击韧度高, 而且脆性转变温度低, 同时低温韧性也很好	农机具: 重型机引五铧犁、轻型二铧犁、悬挂犁上的犁柱、犁托、犁侧板、牵引架、收割机及割草机上的导架、差速器壳、刀剪器 汽车、拖拉机、手扶拖拉机: 牵引框、轮毂、驱动桥壳体、离合器壳、差速器壳、离合器拨叉、弹簧吊耳、汽车底盘悬挂件
QT450—10	铁素体 ($\geq 80\%$)	焊接性、切削性均较好, 塑性略低于 QT400—18, 而强度与小能量冲击力优于 QT400—18	通用机械: 1.6~6.4MPa 阀门的阀体、阀盖、支架; 压缩机上承受一定温度的高低压气缸、输气管 其他: 铁路垫板、电动机机壳、齿轮箱、气轮壳
QT500—7	珠光体+铁素体 (< 80%~50%)	具有中等强度与塑性, 切削性尚好	内燃机的机油泵齿轮, 汽轮机中温气缸隔板, 水轮机的阀门体, 铁路机车车辆轴瓦, 机器座架、传动轴、链轮、飞轮, 电动机架, 千斤顶座等
QT600—3	铁素体+珠光体 (< 80%~0%)	中高强度, 低塑性, 耐磨性较好	内燃机: 3.7~2983kW 柴油机和汽油机的曲轴、部分轻型柴油机和汽油机的凸轮轴、气缸套、连杆、进排气门座 农机具: 脚踏脱粒机齿条、轻负荷齿轮、畜力犁铧
QT700—2 QT800—2	珠光体或回火索氏体	有较高的强度、耐磨性, 低韧性 (或低塑性)	机床: 部分磨床、铣床、车床的主轴 通用机械: 空调机、气压机、冷冻机、制氧机及泵的曲轴、缸体、缸套 冶金、矿山、起重机械、球磨机齿轴、矿车轮、桥式起重机大小车滚轮
QT900—2	下贝氏体或回火马氏体、回火屈氏体	有高的强度、耐磨性、较高的弯曲疲劳强度、接触疲劳强度和一定的韧性	农机具: 犁铧、耙片、低速农用轴承套圈 汽车: 螺旋锥齿轮、转向节、传动轴 拖拉机: 减速齿轮 内燃机: 凸轮轴、曲轴

表 4-38 可锻铸铁件的特性和用途

类 型	牌 号	特 性 及 用 途
黑心可锻铸铁	KTH300—06	有一定的韧性和适度的强度, 气密性好; 用于承受低动载荷及静载荷、要求气密性好的工作零件, 如管道配件 (弯头、三通、管件)、中低压阀门以及瓷瓶铁帽等
	KTH330—08	有一定的韧性和强度, 用于承受中等动载荷和静载荷的工作零件, 如农机上的犁刀、犁柱、车轮壳, 机床用的勾型扳手、螺栓扳手、铁道扣板、输电线路上的线夹本体及压板等
	KTH350—10 KTH370—12	有较高的韧性和强度, 用于承受较高的冲击、振动及扭转负荷下工作的零件, 如汽车、拖拉机上的前后轮壳、差速器壳、转向节壳; 农机上的犁刀、犁柱, 船用电动机壳, 瓷瓶铁帽等

(续)

类 型	牌 号	特 性 及 用 途
珠光体可锻铸铁	KTZ450--06	韧性较低,但强度高、硬度高、耐磨性好,且可切削性良好;可代替低碳、中碳、低合金钢及非铁合金制造承受较高的动、静载荷,在磨损条件下工作并要求有一定韧性的重要工作零件,如曲轴、连杆、齿轮、摇臂、凸轮轴、万向接头、活塞环、轴套、犁刀、耙片等
	KTZ550--04	
	KTZ650--02	
	KTZ700--02	
白心可锻铸铁	KTB350-04	白心可锻铸铁的特性是①薄壁铸件仍有较好的韧性;②有非常优良的焊接性;可与钢钎焊;③切削性好。但工艺复杂、生产周期长,强度及耐磨性较差,适于铸造厚度在15mm以下的薄壁铸件和焊接后不需进行热处理的铸件。在机械制造业上很少应用这类铸铁
	KTB380-12	
	KTB400-05	
	KTB450-07	

表 4-39 蠕墨铸铁件的性能特点及用途举例

牌 号	性 能 特 点	应 用 举 例
RuT120 RuT380	强度高、硬度高,具有高的耐磨性和较高的热导率,铸件材质中需加入合金元素或经正火热处理,适于制造要求强度或耐磨性高的零件	活塞环、气缸套、制动鼓、玻璃模具、刹车鼓、钢珠研磨盘、吸淤泵体等
RuT340	强度和硬度较高,具有较高的耐磨性和热导率,适用于制造要求较高强度、刚度及要求耐磨的零件	带导轨面的重型机床件、大型龙门铣横梁、大型齿轮箱体、盖、座、刹车鼓、飞轮、玻璃模具、起重卷筒、烧结机滑板等
RuT300	强度和硬度适中,有一定的塑韧性,热导率较高,致密性较好,适用于制造要求较高强度及承受热疲劳的零件	排气管、变速箱体、气缸盖、纺织机零件、液压件、钢锭模、某些小型烧结机篦条等
RuT260	强度一般,硬度较低,有较高的塑韧性和热导率,铸件一般需退火热处理,适用于制造承受冲击负荷及热疲劳的零件	增压机废气进气壳体、汽车及拖拉机的某些底盘零件等

4.2.2 铸铁热处理基础

铸铁的热处理工艺方法和钢的热处理工艺基本相似,但由于铸铁中石墨的存在以及化学成分等方面的差异,其热处理又具有一定的特殊性。主要表现在以下方面:

(1) 铸铁是 Fe—C—Si 三元合金,其共析转变发生在一个相当宽的温度范围内,在这个温度范围内存在着铁素体+奥氏体+石墨的稳定平衡和铁素体+奥氏体+渗碳体的准稳定平衡。在共析温度范围内的不同温度点,都对应着不同的铁素体和奥氏体平衡量,这样,只要控制不同的加热

温度和保温时间,就可获得不同比例的铁素体和珠光体基体组织,在较大幅度内调整铸铁的力学性能。

(2) 尽管铸铁总碳含量很高,但石墨化过程可使碳全部或部分以石墨形态析出,使它不仅具有类似低碳钢的铁素体组织,甚至可控制不同的石墨化程度,得到不同数量和形态的铁素体与珠光体(或其他奥氏体转变产物)的混合组织。从而使铸铁通过热处理,既可获得具有相当于高碳钢的性能,又可获得相当于中、低碳钢的性能,而钢则没有这种可能性。

(3) 铸铁奥氏体及其转变产物的碳含量可以

在一个相当大的范围内变化。控制奥氏体化温度和加热、保温、冷却条件，可以在相当大的范围内调整和控制奥氏体及其转变产物的碳含量，从而使铸铁的性能可在较大的范围内进行调整。

(4) 与钢不同，铸铁中石墨是碳的集散地。相变过程中，碳常需作远距离的扩散，其扩散速度受温度和化学成分等因素的影响，并对相变过程及相变产物的碳含量产生很大的影响。

(5) 热处理不能改变石墨的形状和分布特性，而铸铁热处理的效果与铸铁基体中的石墨形态有密切关系。对于灰铸铁而言，热处理有一定的局限性。球墨铸铁中石墨呈球状，对基体的削弱作用较小，因而凡能改变金属基体的各种热处理方法，对于球墨铸铁件都非常有效。

铸铁的这些金相学特点和相变规律是铸铁热处理的理论基础，对于指导生产具有重要意义。

4.2.2.1 Fe-C-Si 三元相图

图 4-29 和图 4-30 分别为不同含硅量的 Fe-C-Si 三元准稳定系相图和稳定系相图。

Fe-C-Si 三元相图与 Fe-C 二元相图的主要区别是共晶和共析转变不在恒温而是在一个温度范围内进行。在共晶温度范围内，液体、奥氏体、石墨（稳定系）或渗碳体（准稳定系）三相共存；在共析转变温度范围内，铁素体、奥氏体、石墨（稳定系）或渗碳体（准稳定系）三相共存。此外，共晶点和共析点的碳含量随硅含量的增加

而减少；硅含量的增加还缩小了相图上的奥氏体区，当硅含量超过 1.0%（质量分数）以后，奥氏

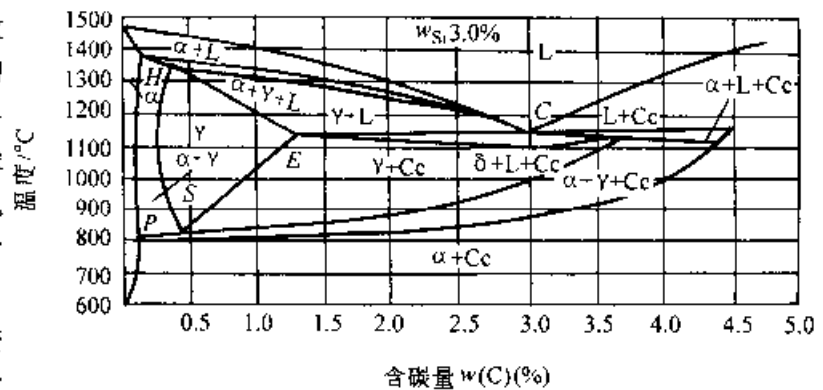
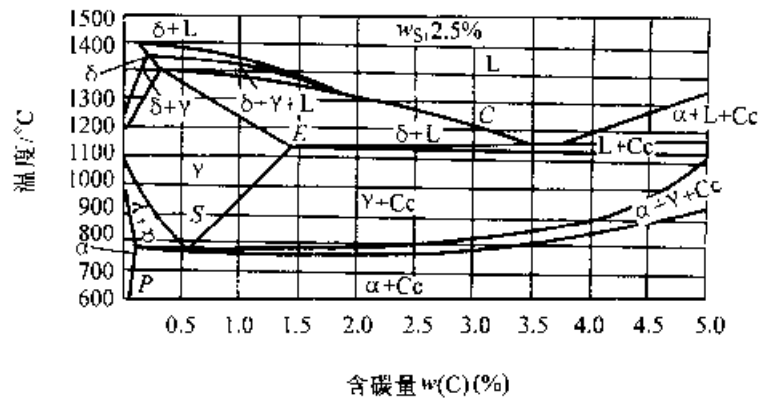


图 4-29 Fe-C-Si 三元准稳定系相图

体区趋于消失，此种合金不出现奥氏体相。

4.2.2.2 铸铁的共析温度范围及其影响因素

铸铁共析转变温度与化学成分、原始组织、石墨形状以及加热和冷却速度有关。由于铸铁共析转变发生在一个温度范围内，在此分别以 Ac_1 上限、 Ac_1 下限和 Ar_1 上限、 Ar_1 下限表示加热和冷却时的临界温度范围。表 4-40 所列为各种铸铁共析转变临界温度范围的参考数据。铸铁化学成分对共析转变温度范围的影响列于表 4-41。

合金元素对铸铁临界温度的影响列于表 4-41。

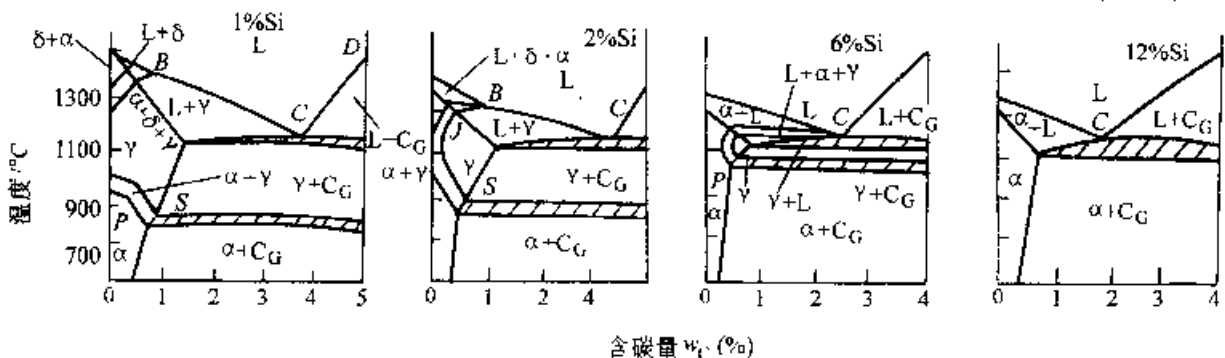


图 4-30 Fe-C-Si 三元稳定系相图

表 4-40 各种铸铁临界温度范围

铸铁类型	化 学 成 分 (%)									临 界 温 度 /°C			
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Mo	Mg	Ce	Ac ₁ 下限	Ac ₁ 上限	Ar ₁ 上限	Ar ₁ 下限
灰铸铁	3.13	2.2	0.67	0.24	0.11	-	-	-	-	770	830	-	-
	2.83	2.17	0.50	0.13	0.09	-	-	-	-	775	830	765	723
合金灰 铸铁	2.86	2.27	0.50	0.14	0.09	0.7% Cr	1.7% Ni	-	-	770	825	750	700
	2.85	2.24	0.45	0.13	0.10	2.3% Ni	0.90	-	-	780	830	725	625
可锻铸铁	2.85	2.25	0.55	0.13	0.09	3.00	-	-	-	770	825	725	680
	2.60	1.13	0.43	0.178	0.163	-	-	-	-	-	-	768	721
球墨铸铁	2.35	1.31	0.43	0.134	0.170	-	-	-	-	-	-	785	732
	3.80	2.42	0.62	0.08	0.033	-	-	0.041	0.035	765	820	785	720
	3.80	3.84	0.62	0.08	0.033	-	-	0.041	0.035	795	920	860	750
合金球 墨铸铁	3.86	2.66	0.92	0.073	0.036	-	-	0.05	0.04	755	815	765	675
	3.50	2.90	0.265	0.08	-	0.67	0.194	0.039	0.038	790	840	-	-
墨铸铁	3.40	2.65	0.63	0.063	0.0124	1.70	0.2	0.037	0.053	785	835	-	-

表 4-41 化学成分 (质量分数) 对共析转变温度范围的影响

元 素	影响趋势	每 1% 合金含量对临界温度的影响			
		加 热 Ac ₁		冷 却 Ar ₁	
		限	下 限	上 限	下 限
Si	提高, 扩大	提高 40°C	提高 30°C	提高 37°C	提高 29°C
Mn	降低, 缩小	降低 15~18°C		降低 40~45°C	
P	提高	P < 0.2% 时, 每增加 0.01% 提高 2.2°C			
Ni	降低	降低 17°C	降低 14~23°C		-
Cu	< 0.8% 时降低	降低 53°C	降低 76°C		-
	> 1.45% 时提高	提高 5°C	提高 8°C		-
Cr	提高	提高 40°C			-

硅含量增加, 铸铁的共析临界温度升高、临界温度范围扩大, 图 4-31 是不同硅含量的稀土铁球墨铸铁的临界温度曲线。

锰降低铸铁共析临界温度, 图 4-32 是不同含锰量的稀土镁球墨铸铁的临界温度曲线。

磷和镁是提高铸铁共析临界温度的元素, 镍显著降低临界温度, 铜对铸铁共析临界温度没有

显著的影响。

加热速度快, 共析临界温度升高。盐浴炉加热比空气炉加热临界温度提高 10~15°C。冷却速度每增加 1°C/h, Ar₁ 上限和 Ar₁ 下限分别降低 0.5°C。

4.2.2.3 加热时的组织转变

铸铁的铸态组织主要在铁素体+石墨、铁素

体+珠光体-石墨、珠光体+石墨三种,加热时铸铁组织的转变情况可归纳为三个方面。

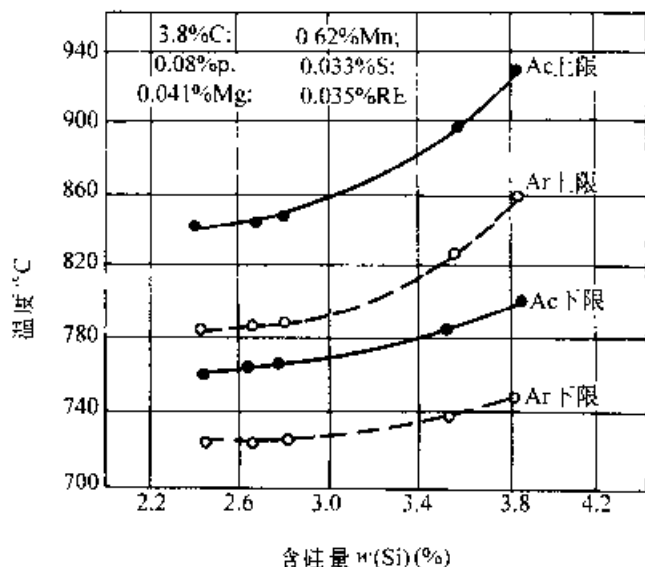


图 4-31 硅对临界温度的影响
注: 图中各元素的成分为质量分数

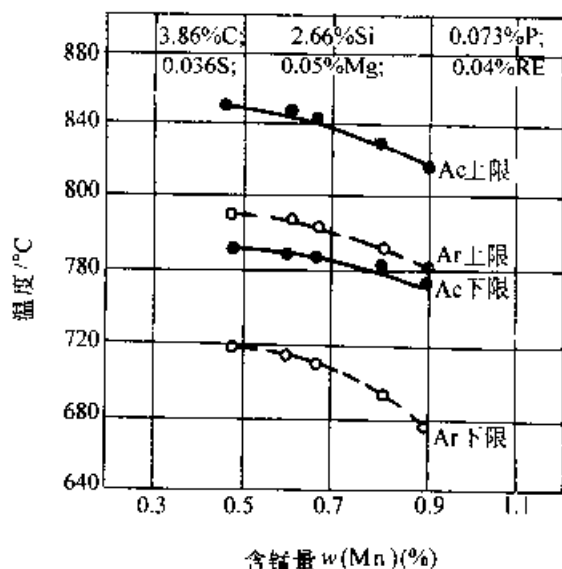


图 4-32 锰对临界温度的影响
注: 图中各元素的成分为质量分数

(1) 在临界温度 (Ac_1 下限) 以下加热时, 共析渗碳体开始球化和石墨化, 加热速度愈慢, 球化和石墨化进行得愈强烈; 加热温度提高, 共析渗碳体的分解速度增加, 珠光体的数量减少。铸铁中的硅是石墨化元素, 可促进石墨化过程的进行, 而锰、磷、铬等是稳定碳化物的元素, 对石墨化过程有抑制作用, 有利于珠光体的粒化。

(2) 在临界温度范围内加热时, 当加热温度

超过临界温度 Ac_1 下限时, 即开始铁素体向奥氏体转变的相变过程。在临界温度范围内, 铁素体、奥氏体、石墨 (稳定系) 或渗碳体 (准稳定系) 三相共存。随着加热温度的升高, 奥氏体的数量逐渐增加, 而铁素体数量相应减少, 直至加热到 Ac_1 上限温度, 铁素体完全消失。铸铁中奥氏体的形成过程符合一般的相变规律, 即形核和长大。

(3) 当加热温度超过临界温度 Ac_1 上限时, 铁素体和珠光体完全奥氏体化, 铸铁原始组织中存在的自由 (一次) 渗碳体分解为奥氏体和石墨, 即高温石墨化。随加热温度升高, 石墨化过程加速, 石墨表层一部分碳将溶入奥氏体中, 使奥氏体中碳含量增加 (沿相图中的 ES 线变化); 同时, 升高温度导致奥氏体晶粒长大和石墨的聚集。铸铁中的合金元素碳、硅、铜、铝、镍等促进石墨化过程, 可加速渗碳体分解。而铬、钼、钒、硫等稳定碳化物的元素, 则降低渗碳体的分解速度。

4.2.2.4 冷却时的组织转变

铸铁件热处理后的冷却, 主要分为以下 3 个阶段:

(1) 在临界温度以上冷却, 随着温度的降低, 过饱和的碳从奥氏体中析出。缓慢冷却时, 析出反应按稳定系进行, 碳以石墨形态析出; 冷却速度加快, 反应也可能按准稳定系进行析出渗碳体。

(2) 冷却到共析转变临界温度范围内, 奥氏体开始转变成铁素体和石墨, 形成奥氏体、铁素体和石墨三相组织共存。随温度降低, 时间延长, 铁素体数量增多。直至低于 Ar_1 下限温度时, 奥氏体全部分解为铁素体和石墨。

(3) 冷却到共析转变临界温度以下慢冷时, 奥氏体转变成铁素体和石墨; 快冷时, 将产生过冷奥氏体, 在不同的温度和冷却速度下转变成不同的组织。

1. 奥氏体等温转变 和钢的奥氏体等温转变过程相似, 铸铁的过冷奥氏体等温转变可分为三个温度区域。即高温转变区 (Ar_1 至 550°C 左右), 在此温度区间, 奥氏体发生扩散分解, 形成珠光体组织; 中温转变区 (500°C 左右至 Ms 点), 过冷奥氏体的等温转变产物为贝氏体; 低温转变区 (Ms 点以下), 过冷奥氏体转变为马氏体。

铸铁的过冷奥氏体等温转变曲线如图 4-33、图 4-34 和图 4-35 所示。

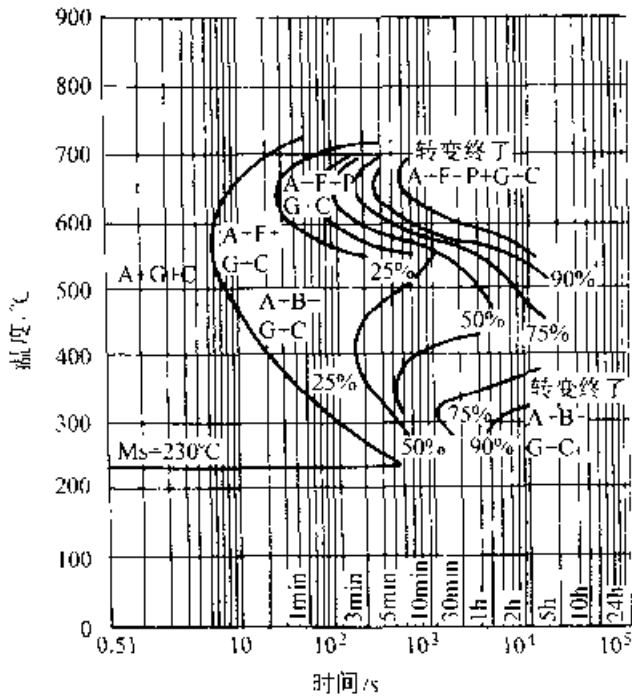


图 4-33 Cu-Mo合金球墨铸铁奥氏体等温转变动力学曲线

注：图中的百分数为转变产物的体积分数，其试件的化学成分（质量分数）为：

C3.95% Si2.6% Mn0.71% Mo0.41%
Cu0.92% S0.018% P0.08% 原始状态：
铸态 奥氏体化 810°C × 30min 加热冷却速度 2~3°C/min 加热时共析转变临界温度：
下限 Ac_1 770°C 上限 Ac_2 880°C 冷却时共析转变临界温度：下限 Af_1 670°C A—奥氏体
B—贝氏体 C—渗碳体 F—铁素体 P—珠光体 G—石墨 M—马氏体转变起始温度

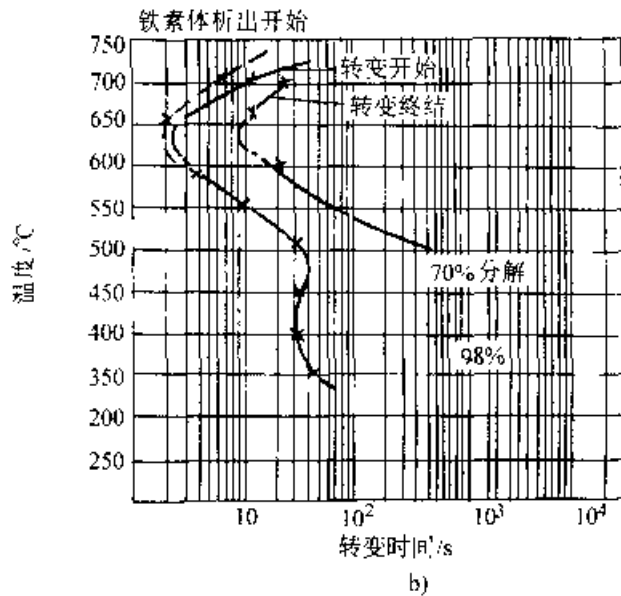
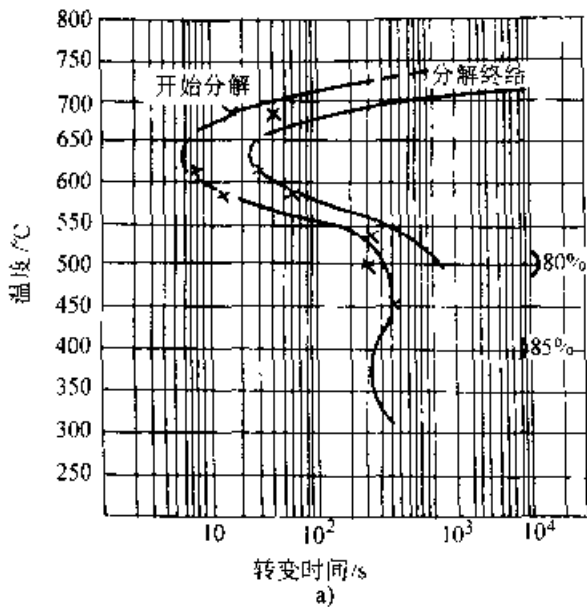


图 4-35 灰铸铁奥氏体转变动力学曲线

a) 亚共晶铸铁 b) 过共晶铸铁

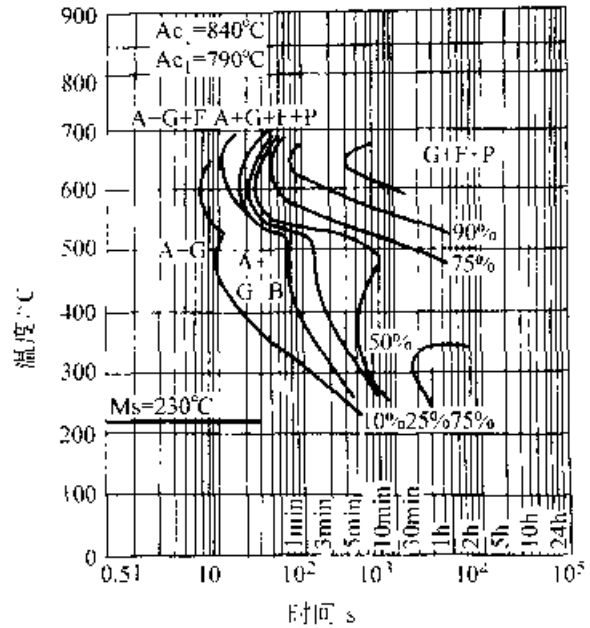


图 4-31 低Cu-Mn-Mo球墨铸铁奥氏体等温转变动力学曲线

注：图中的百分数为转变产物的体积分数，其试件的化学成分（质量分数）为：

C3.5% Si2.9% Mn0.265% P0.08%
Mo0.194% Cu0.62% 奥氏体化 880°C ×
20min A—奥氏体 B—贝氏体 C—渗碳体
F—铁素体 P—珠光体 G—石墨
Ms—马氏体转变开始温度

2. 奥氏体连续冷却转变

几种球墨铸铁的过冷奥氏体连续冷却转变曲线示于图 4-36~图 4-42。奥氏体温度为 900°C，保温 20min。图中曲线下端数字为硬度值 (HV10)，

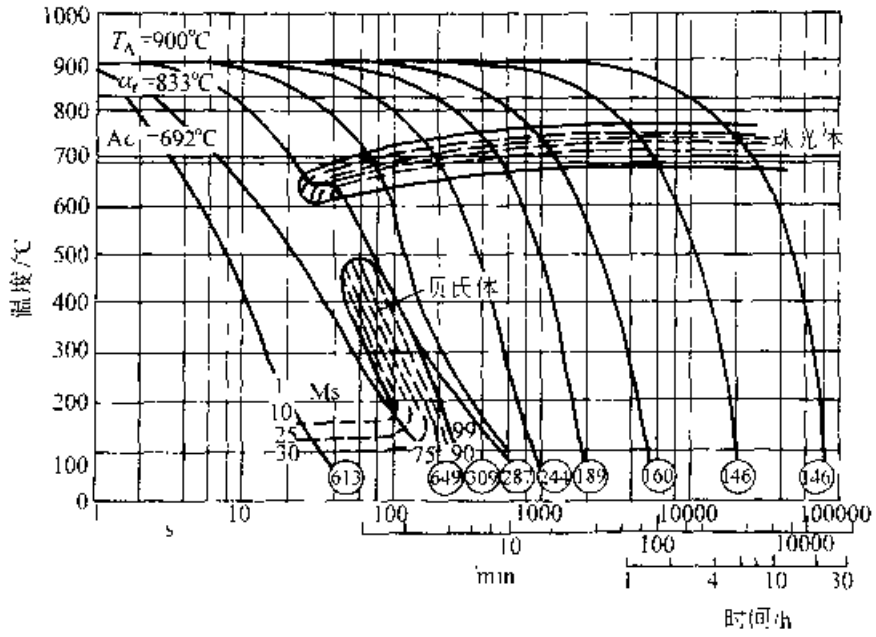


图 4-36 含 Si2.71% 非合金化球墨铸铁连续冷却转变曲线和半冷时间 硬度曲线

试样成分为 (质量分数):

C3.59% Si2.71% Mn0.29% P0.024% S0.007% Cr0.04% Ni0.03%
Mo0.022% Mg0.024%

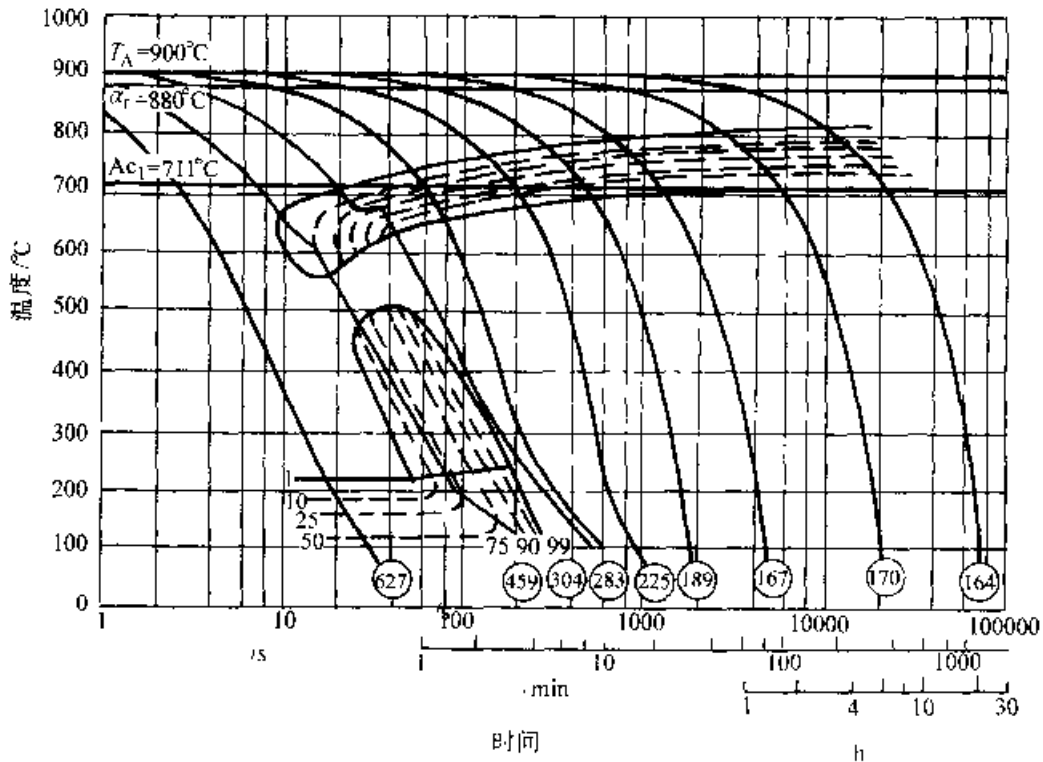


图 4-37 含 Si3.45% 非合金化球墨铸铁连续冷却转变曲线和半冷时间 硬度曲线
试样成分 (质量分数) 为:

C3.54% Si3.45% Mn0.31% P0.021% S0.005% Cr0.04% Ni0.04%
Mo0.022% Mg0.023%

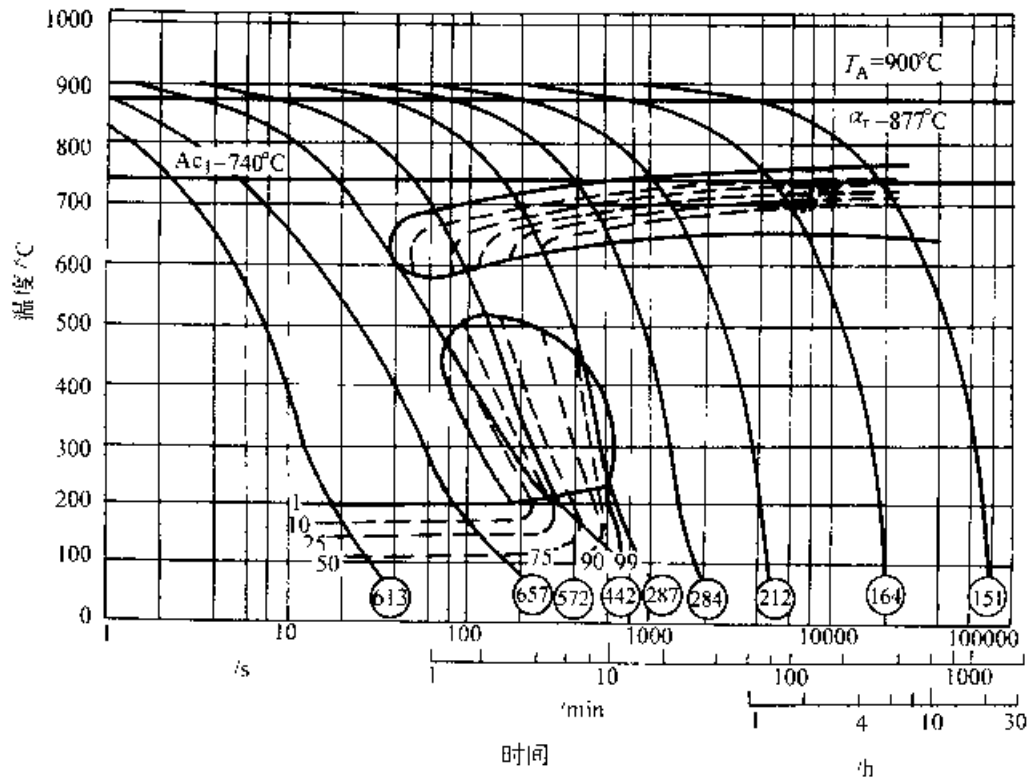


图 4-38 含 Mo0.25% 铝球墨铸铁连续冷却转变曲线和半冷时间 硬度曲线
试件成分 (质量分数) 为:

C3.33% Si2.69% Mn0.32% P0.022% S0.008% Mo0.25%

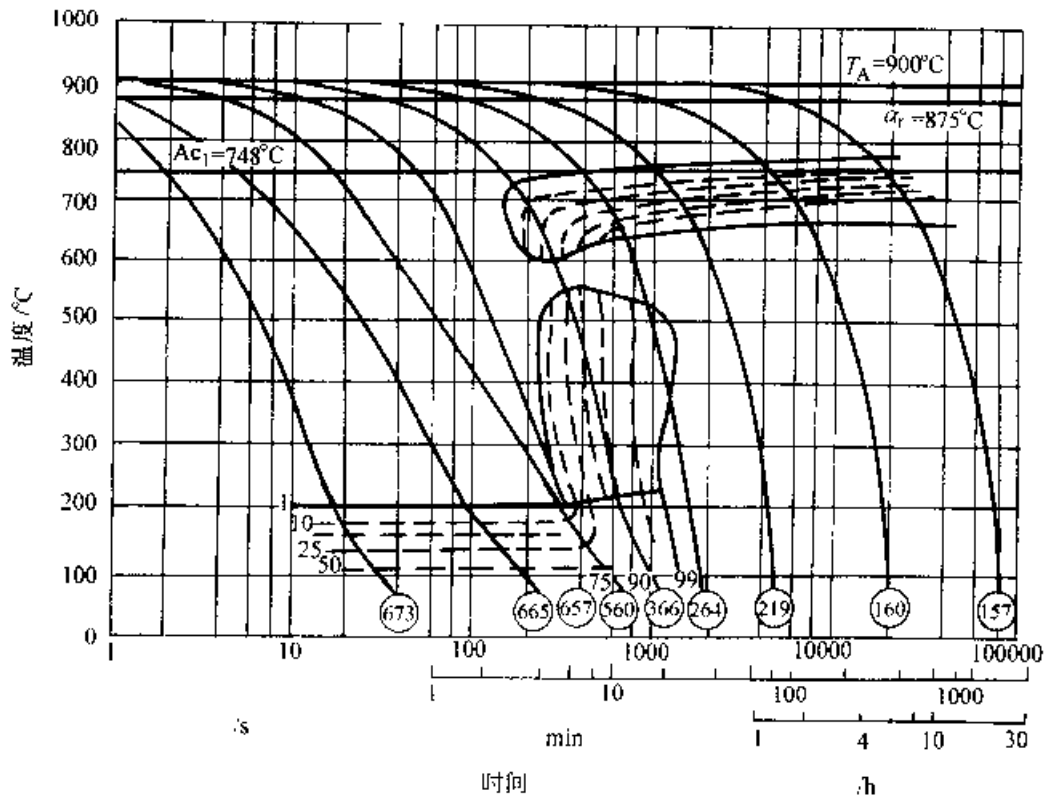


图 4-39 含 Mo0.75% 铝球墨铸铁连续冷却转变曲线和半冷时间 硬度曲线
试件成分 (质量分数) 为:

C3.33% Si2.57% Mn0.31% P0.021% S0.008% Mo0.75%

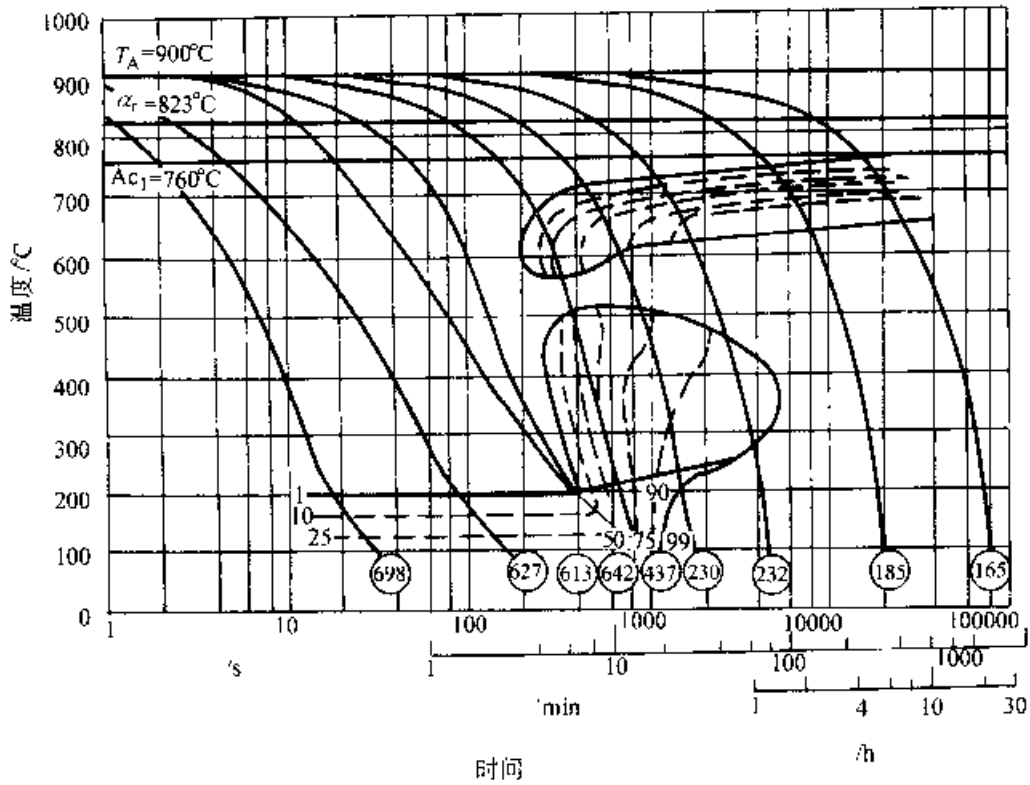


图 4-10 含 Mo0.5%Ni0.61%镍铜球墨铸铁连续冷却转变曲线和半冷时间—硬度曲线

试件成分(质量分数)为:

C3.39% Si2.45% Mn0.32% P0.023% S0.011% Ni0.61% Mo0.50%

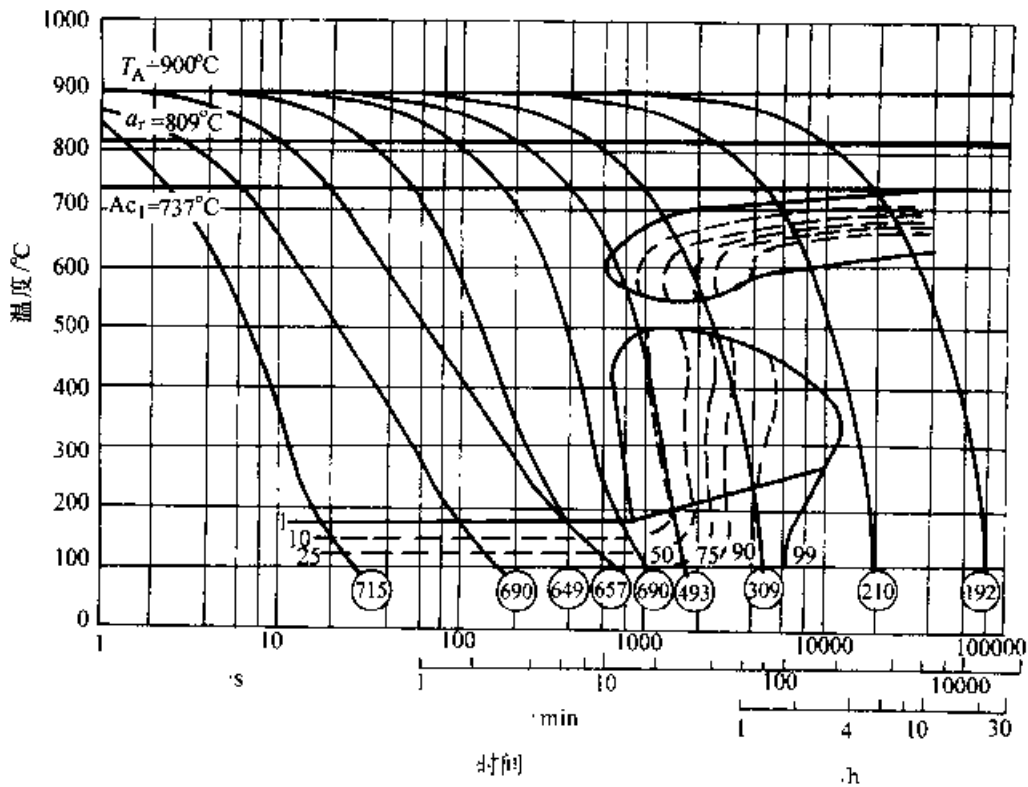


图 4-11 含 Mo0.5%Ni2.37%镍铜球墨铸铁连续冷却转变曲线和半冷时间—硬度曲线

试件成分(质量分数)为:

C3.33% Si2.40% Mn0.32% P0.021% S0.08% Ni2.37% Mo0.5%

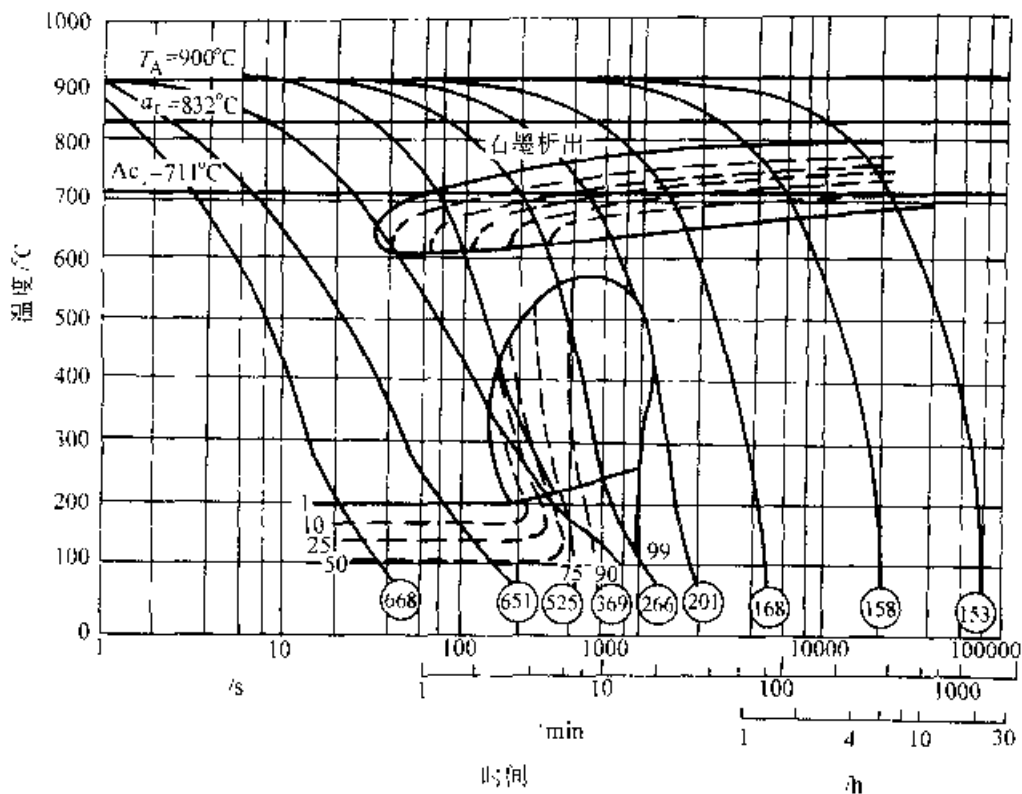


图 4-42 钼硼球墨铸铁连续冷却转变曲线和半冷时间—硬度曲线

试件成分 (质量分数) 为:

C3.61% Si2.75% Mn0.35% S0.003% Mo0.24% B0.0024% Cr0.07% Cu0.07%
Al0.020% Mg0.010%

4.2.3 白口铸铁的热处理

白口铸铁中碳完全以化合碳的形式存在, 不出现石墨。因此白口铸铁具有很高的耐磨性, 但脆性大, 抗冲击载荷能力较差。主要应用于诸如颚式破碎机的破碎板和底板、抛丸机的叶片和分丸轮、犁镜等不需切削加工的耐磨零件。

4.2.3.1 去应力退火

高合金白口铸铁, 特别是高硅、高铬白口铸铁

在铸造过程中产生较大的铸造应力, 若不及时退火, 在受到振动或环境发生变化时, 铸件易形成裂纹和开裂。

高合金白口铸铁去应力退火温度一般为 800~900°C, 保温 1~1h, 然后随炉冷却至 100~150°C 出炉空冷。

表 4-42 列举了高合金白口铸铁去应力退火规范。

表 4-42 两种高合金白口铸铁的去应力退火规范

铸铁种类和成分 (质量分数)	加热速度	退火温度 /°C	保温时间 /h	冷却速度
高硅耐蚀铸铁 (C0.5%~0.8%, Si14.5%~16%, Mn0.3%~0.8%, S<0.07%, P<0.1% 或 Si16%~18%)	形状简单的中、小件 ≤100°C/h	850~900	2~4	随炉缓慢冷却 (30~50°C/h)
	形状复杂件: 浇注凝固后, 700°C 出型入炉	780~850	2~4	随炉缓慢冷却 (30~50°C/h)

(续)

铸铁种类和成分 (质量分数)	加热速度	退火温度/°C	保温时间/h	冷却速度
高铬铸铁 (C0.5%~1.0%, Si0.5%~1.3%, Mn0.5%~0.8%, Cr26%~30%, S≤ 0.08%, P≤0.1%或 C1.5%~2.2%, Si1.3%~1.7%, Mn0.5%~0.8%, Cr32%~36%, S≤0.1%, P≤0.1%)	500°C 以下: 20~30°C/h, 500°C 以上: 50°C/h	820~850	$H - \frac{\text{铸件壁厚}}{25}$	随炉缓慢冷却 (≤25~40°C/h) 至 100~150°C 出炉空冷

表 4-43 三种白口铸铁的化学成分 (质量分数) (%)

铸件号	C	Si	Mn	S	P	Cr	V	Ti	Cu	Mo	FeSiRE 合金加 入量
1	2.5~3.0	1.5~2.0	2.5~3.5	<0.025	<0.09	2.5~3.5	0.3	0.1	0.2	0.1	1.5~2
2	2.1~2.7	<1.0	0.1~0.6	<0.04	<0.04	3.5~4.2			—	—	1.5
3	2.4~2.6	0.8~1.2	0.5~0.8	<0.05	<0.1	—	0.5~0.7	—	0.8~1.0	0.5~0.7	—

表 4-44 三种白口铸铁的淬火回火工艺及力学性能

铸件号	淬火工艺			回火工艺		回火后力学性能				铸态硬度 (HRC)
	温度 /°C	时间 /min	冷 却	温度 /°C	时间 /min	σ_t /MPa	σ_{bb} /MPa	a_k /J·cm ²	硬度 (HRC)	
1	850~860	30	在空温的变 压器油中冷 40~50s	180~200	90	141	608~736	—	61~63	43.5~55
2	850~880	20	在 180~240°C 硝盐中冷 40~60s	180~200	120	—	—	4.4~6.7	64~68	47~50
3	880	60	油冷	180	120	—	—	—	62~65	—

4.2.3.2 淬火与回火

白口铸铁的淬火与回火工艺主要应用于低碳、低硅、低硫、低磷的合金白口铸铁,表 4-43 和表 4-44 列出了制作抛丸机叶片及护板和混砂机刮板的合金白口铸铁的化学成分、淬火与回火工艺及热处理后的力学性能

4.2.3.3 等温淬火

白口铸铁贝氏体等温淬火可使脆的莱氏体和渗碳体组织转变成综合力学性能较好的贝氏体,

满足犁铧、饲料粉碎机锤头、抛丸机叶片及衬板等零件的性能要求。一般采用等温淬火工艺的白口铸铁的化学成分(质量分数)应控制在以下范围内: C2.2%~2.5%、Si<1.0%、Mn0.5%~1.0%、P<0.1%、S<0.1%。

白口铸铁等温淬火加热温度为(900±10)°C,保温 1h,等温温度(290±10)°C,等温时间 1.5h,等温温度对力学性能的影响示于图 4-13 和表 4-45。

(续)

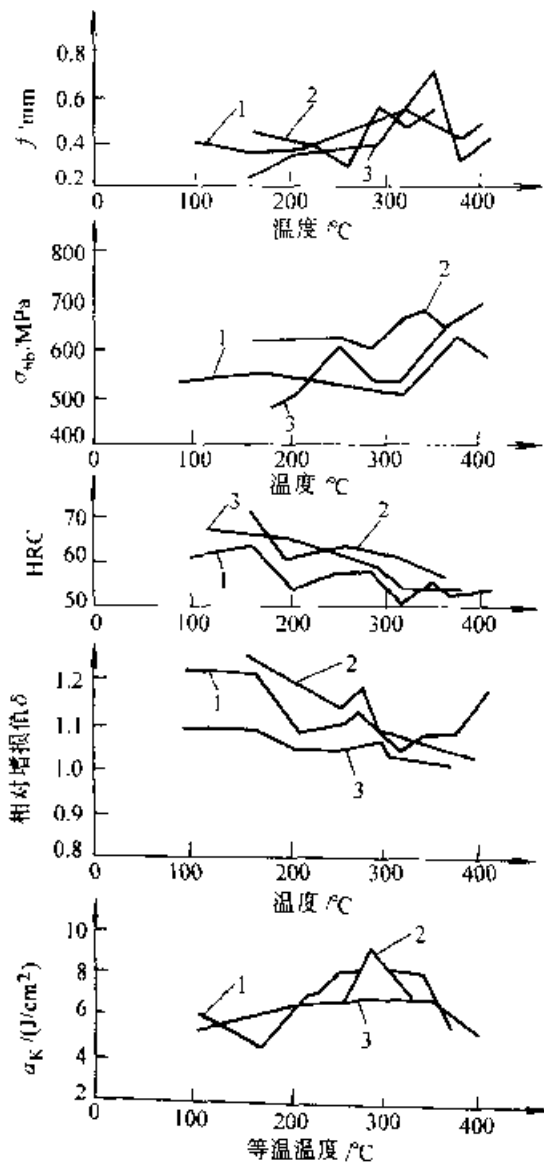


图 4-43 等温淬火规范对白口铸铁力学性能的影响 ($w_C 2.35\%$, $w_S 1.13\%$, $w_{Mn} 0.71\%$, $w_P 0.028\%$, $w_S 0.143\%$)

- 1- 950°C 保温 1h, 介质中等温 1h
- 2- 900°C 保温 1h, 介质中等温 1.5h
- 3- 900°C 保温 1h, 介质中等温 1h

表 4-45 白口铸铁不同温度淬火后的力学性能

等温温度/°C	σ_b /MPa	f /mm	a_K /J·cm ⁻²	HRC
1号试样 $w_C 3.63\%$ $w_S 0.36\%$ $w_{Mn} 0.81\%$ $w_P 0.61\%$ $w_S 0.102\%$				
铸态	475	0.32	5.3	51.0
230	667	0.32	9.8	61.5
260	732	0.39	7.8	60.4
290	869	0.89	9.1	61.6
320	597	0.69	8.9	58.2
350	797	0.84	8.6	58.0

等温温度/°C	σ_b /MPa	f /mm	a_K /J·cm ⁻²	HRC
2号试样 $w_C 2.35\%$ $w_S 1.13\%$ $w_{Mn} 0.71\%$ $w_P 0.228\%$ $w_S 0.143\%$				
铸态	475	0.29	3.9	50.2
260	629	0.30	6.7	63.4
290	603	0.58	9.1	59.3
320	659	0.48	7.6	61.0
350	689	0.62	7.5	58.4
380	636	0.38	5.4	55.0
3号试样 $w_C 2.21\%$ $w_S 0.28\%$ $w_{Mn} 0.69\%$ $w_P 0.04\%$ $w_S 0.03\%$				
铸态	668	0.48	11.3	49.3
260	1246	0.98	25.5	57.7
290	1350	1.21	24.9	56.5
320	1110	1.06	16.7	56.7
350	1245	1.00	14.3	55.8

4.2.4 灰铸铁的热处理

4.2.4.1 退火

1. 去应力退火 为了消除铸件的残余应力, 稳定其几何尺寸, 减少或消除切削加工后产生的畸变, 需要对铸件进行去应力退火。

去应力退火温度的确定, 必须考虑铸铁的化学成分。普通灰铸铁当温度超过 550°C 时, 即可能发生部分渗碳体的石墨化和粒化, 使强度和硬度降低。当含有合金元素时, 渗碳体开始分解的温度可提高到 650°C 左右。

图 4-44、图 4-45 和图 4-46 为普通灰铸铁和合金灰铸铁退火温度与内应力消除程度的关系, 图 4-47 为灰铸铁退火温度和力学性能的关系。

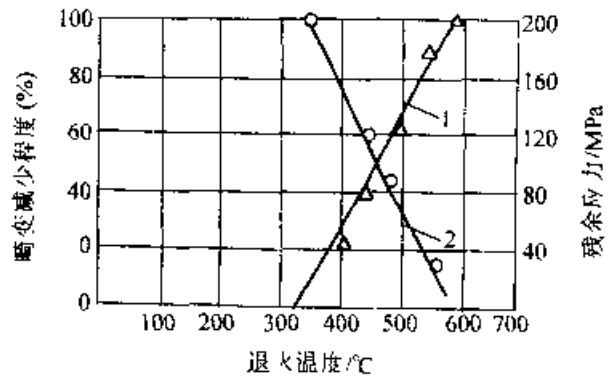


图 4-41 灰铸铁退火温度与内应力消除程度的关系
1- 变形减少程度 2- 残余内应力

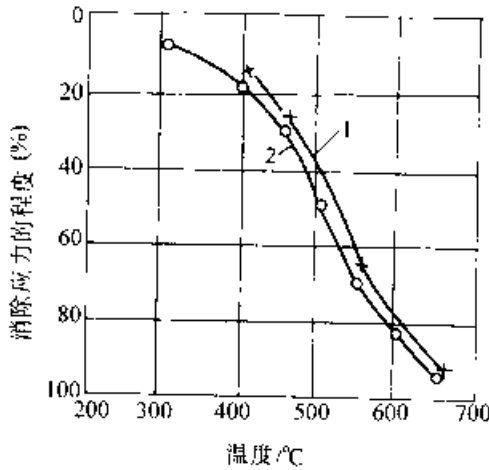


图 4-45 低 Cr, Ni 合金
灰铸铁(质量分数)(%)
(C3.2, Si2.01, Mn0.89,
P0.17, Ni0.10, Cr0.11)
退火温度与残余内应力的关系
1 原始应力低 2 原始应力高

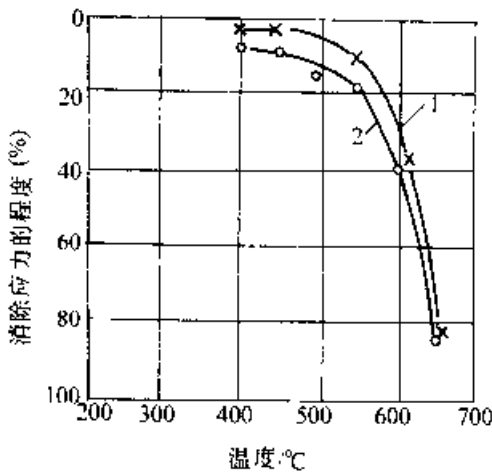


图 4-46 Ni-Cu-Cr 高合金
灰铸铁(质量分数)(%)
(C2.16, Si2.08, Mn0.75, P0.84,
Cu1.75, Cr7.11, Ni15.19)
退火温度与残余内应力的关系
1 原始应力低 2 原始应力高

通常,普通灰铸铁去应力退火温度以 550°C 为宜,低合金灰铸铁为 600°C,高合金灰铸铁可提高至 650°C,加热速度一般选用 60~120°C/h。

保温时间决定于加热温度、铸件的大小和结构复杂程度以及对消除应力程度的要求。图 4-48 为不同退火温度下保温时间与残余应力的关系。

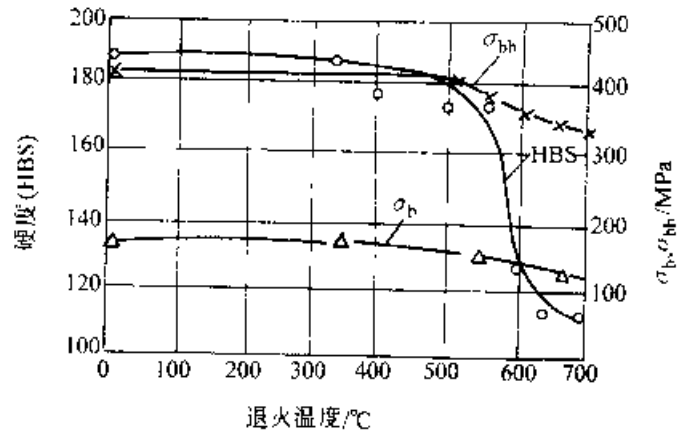


图 4-47 灰铸铁(成分为质量分数(%):
C3.61, Si2.00, Mn0.35, S0.118, P0.35)
退火温度与力学性能的关系(退火 3h)

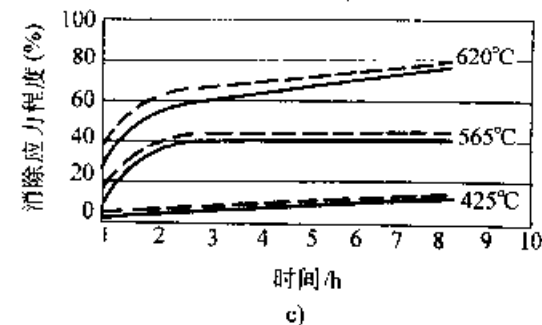
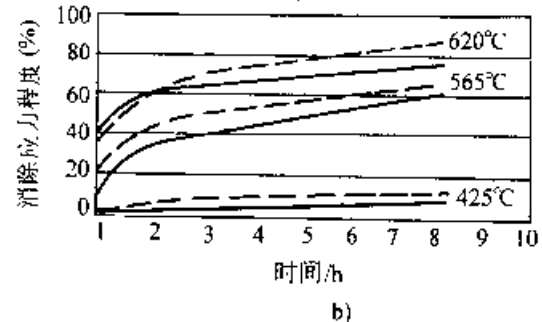
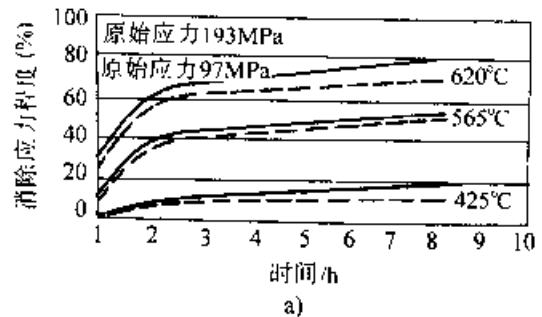


图 4-48 退火温度和时间与
残余内应力的关系

- a) 试件成分(质量分数%): C3.18, Si2.13, Mn0.70, S0.125, P0.73, Ni1.03, Cr2.33, Mo0.65
- b) 试件成分(质量分数%): C3.12, Si1.76, Mn0.78, S0.097, P0.075, Ni1.02, Cr0.41, Mn0.58
- c) 试件成分(质量分数%): C2.78, Si1.77, Mn0.51, S0.155, P0.069, Ni0.36, Cr0.10, Mo0.33, Cu0.16, V0.04

表 4-46 灰铸铁铸件去应力退火规范

铸件种类	铸件质量/kg	铸件壁厚/mm	装炉温度/°C	升温速度/°C·h ⁻¹	加热温度/°C		保温时间/h	缓冷速度/°C·h ⁻¹	出炉温度/°C
					普通铸铁	低合金铸铁			
一般铸件	<200		≤200	≤100	500~550	550~570	4~6	30	≤200
	200~2500		≤200	≤80	500~550	550~570	6~8	30	≤200
	>2500		≤200	≤60	500~550	550~570	8	30	≤200
精密铸件	<200		≤200	≤100	500~550	550~570	4~6	20	≤200
	200~3500		≤200	≤80	500~550	550~570	6~8	20	≤200
简单或圆筒状铸件	<300	10~40	100~300	100~150	500~600		2~3	40~50	<200
一般精度铸件	100~1000	15~60	100~200	<75	500		8~10	40	<200
结构复杂 较高精度铸件	1500	<40	<150	<60	420~450		5~6	30~40	<200
	1500	40~70	<200	<70	450~550		8~9	20~30	<200
	1500	>70	<200	<75	500~550		9~10	20~30	<200
纺织机械小铸件	<50	<15	<150	50~70	500~550		1.5	30~40	150
机床小铸件	<1000	<60	≤200	<100	500~550		3~5	20~30	150~200
机床大铸件	>2000	20~80	<150	30~60	500~550		8~10	30~40	150~200

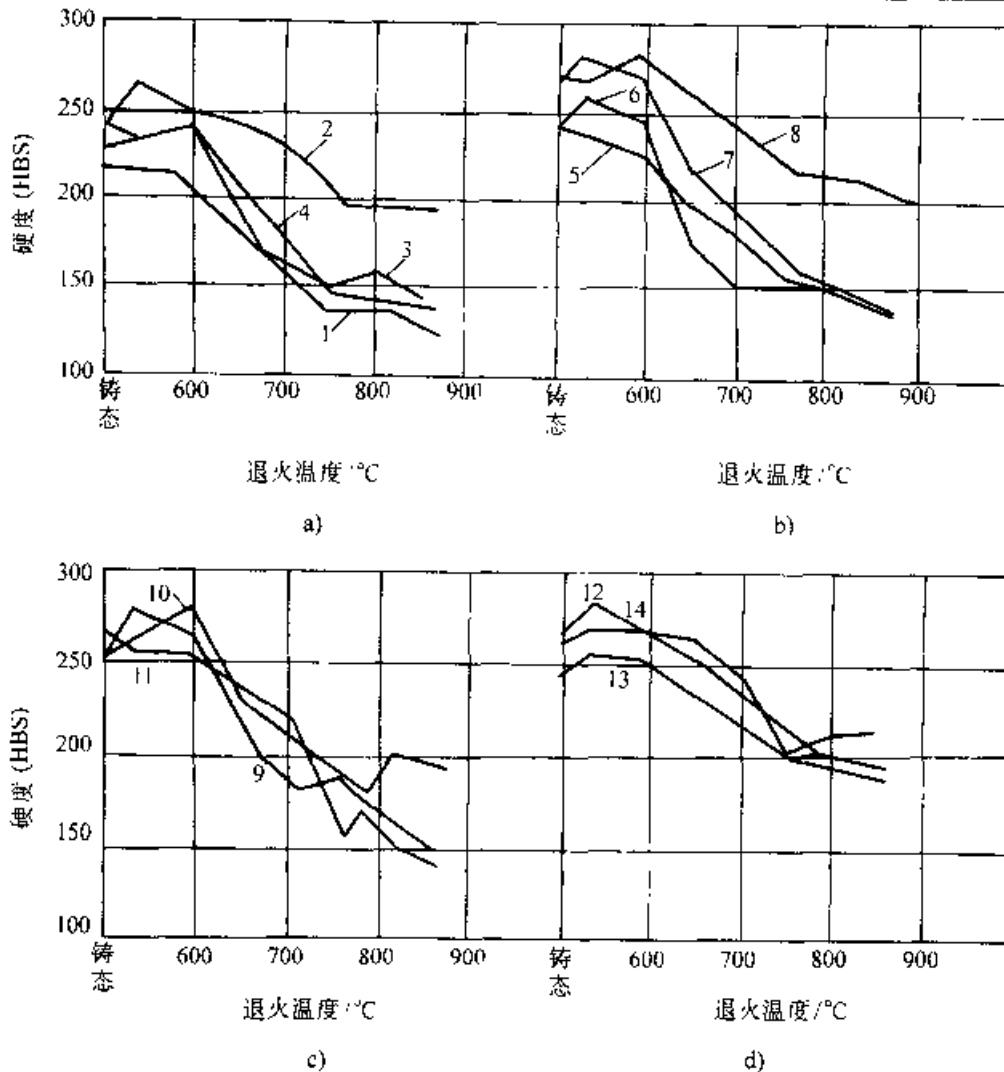


图 4-49 灰铸铁硬度随退火温度的变化

1—C3.28% Si1.93% Mn0.96% S0.03% P0.11% 2—Cr0.56%,其他成分与1同,以下成分类推 3—Ni1.72% 4—Mo0.47% 5—V0.12% 6—Cu1.80% 7—Mo0.54% Ni0.66% 8—Mo0.56% Cr0.21% 9—Mo0.34% Cu0.65% 10—Mo0.47% V0.13% 11—Cr0.19% Ni1.45% 12—Cr0.49% Mo0.43% Ni1.45% 13—Cr0.50% Cu0.52% 14—Cr0.47% Mo0.43% Cu0.52%

铸件去应力退火的冷却速度必须缓慢,以免产生二次残余内应力,冷却速度一般控制在 $20\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{h}$,冷却到 $200\sim 150^{\circ}\text{C}$ 以下,可出炉空冷。

一些灰铸铁件的去应力退火规范示于表 4-46。

2. 石墨化退火 灰铸铁件进行石墨化退火是为了降低硬度,改善加工性能,提高铸铁的塑性和韧性。

若铸件中不存在共晶渗碳体或其数量不多时,可进行低温石墨化退火;当铸件中共晶渗碳体数量较多时,须进行高温石墨化退火。

(1) 低温石墨化退火,铸铁低温退火时会出现共析渗碳体石墨化与粒化,从而使铸铁硬度降低,塑性增加。退火温度对硬度的影响示于图 4-49。

灰铸铁低温石墨化退火工艺是将铸件加热到稍低于 A_{c1} 下限温度,保温一段时间使共析渗碳体分解,然后随炉冷却,其工艺曲线示于图 4-50。

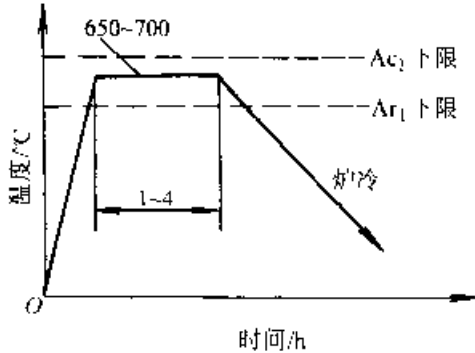


图 4-50 灰铸铁低温石墨化退火工艺曲线

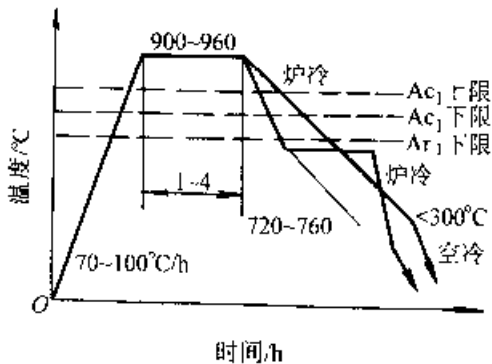


图 4-51 铁素体基体高温石墨化退火工艺

(2) 高温石墨化退火,高温石墨化退火工艺是将铸件加热至高于 A_{c1} 上限以上的温度,使铸铁中的自由渗碳体分解为奥氏体和石墨,保温一段时间后根据所要求的基体组织按不同的方式进行冷却。如要求获得高塑、韧性的铁素体基体,其工艺规范和冷却方式按图 4-51 进行;如要求获得

强度高、耐磨性好的珠光体基体组织,则其工艺规范和冷却方式可按图 4-52 进行。

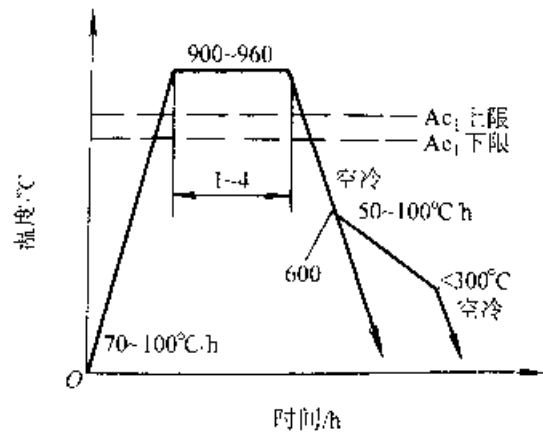


图 4-52 珠光体基体高温石墨化退火工艺

4.2.4.2 正火

灰铸铁正火的目的是提高铸件的强度、硬度和耐磨性,或作为表面淬火的预备热处理,改善基体组织。

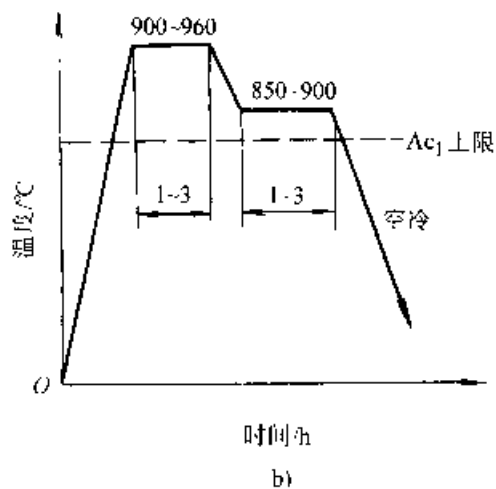
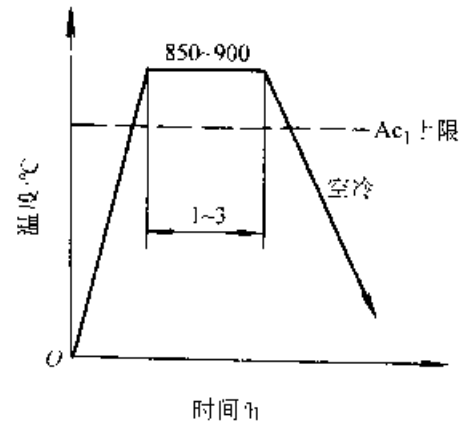


图 4-53 灰铸铁正火工艺规范

灰铸铁的正火工艺规范如图 4-53 所示。一般的正火是将铸件加热到 A_{c1} 上限 + 30~50°C, 使原始组织转变为奥氏体, 保温一段时间后出炉空冷(见图 4-53a), 形状复杂的或较重要的铸件正火处理后需再进行消除内应力的退火。如铸铁原始组织中存在过量的自由渗碳体, 则必须先加热到 A_{c1} 下限 - 50~100°C 的温度, 先进行高温石墨化以消除自由渗碳体(见图 4-53b)。

加热温度对铸铁正火后硬度的影响如图 4-54 所示, 在正火温度范围内, 温度愈高, 硬度也愈高。因此, 要求正火后的铸铁具有较高硬度和耐磨性时, 可选择加热温度的上限。

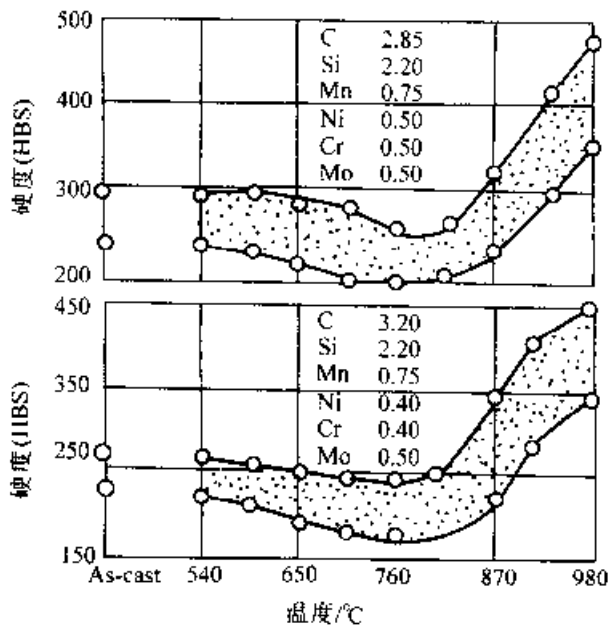


图 4-54 正火温度对灰铸铁硬度的影响
注: 图中元素的含量为质量分数(%)

正火后冷却速度影响铁素体的析出量, 从而对硬度产生影响。冷速愈大, 析出的铁素体数量愈少, 硬度愈高。因此可采用控制冷却速度的方法(空冷、风冷、雾冷), 达到调整铸铁硬度的目的

4.2.4.3 淬火与回火

1. 淬火 铸铁淬火工艺是将铸件加热到 A_{c1} 上限 + 30~50°C 的温度, 一般取 850~900°C, 使组织转变成奥氏体, 并在此温度下保温, 以增加碳在奥氏体中的溶解度, 然后进行淬火, 通常采用油淬。

对于形状复杂或大型铸件应缓慢加热, 必要时可在 500~650°C 预热, 以避免不均匀加热而造成开裂。

淬火加热温度对铸铁硬度的影响如表 4-47 所示。表 4-48 所列为上表所列铸铁的化学成分, 随奥氏体化温度升高, 淬火后的硬度越高, 但过高的奥氏体化温度, 不但增加铸铁变形和开裂的危险, 并产生较多的残留奥氏体, 使硬度下降。保温时间对硬度的影响如图 4-55 所示。

表 4-47 奥氏体化温度对灰铸铁
淬火后(油淬)硬度的影响

灰铸铁	铸态	HBS			
		790°C	815°C	845°C	870°C
A	217	159	269	444	177
B	255	207	444	514	601
C	223	311	477	486	529
D	241	355	469	486	460
E	235	208	487	520	512
F	235	370	177	480	465

表 4-48 几种铸铁的化学成分(质量分数) (%)

铸铁	TC(a)	CC(b)	Si	P	S	Mn	Cr	Ni	Mo
A	3.19	0.69	1.70	0.216	0.097	0.76	0.03	—	0.013
B	3.10	0.70	2.05		—	0.80	0.27	0.37	0.45
C	3.20	0.58	1.76	0.187	0.054	0.64	0.005	Trace	0.48
D	3.22	0.53	2.02	0.114	0.067	0.66	0.02	1.21	0.32
E	3.21	0.60	2.24	0.114	0.071	0.67	0.50	0.06	0.52
F	3.35	0.61	1.96	0.118	0.070	0.71	0.55	0.52	0.47

注: (a)TC 总碳量, (b)CC 结合碳量。

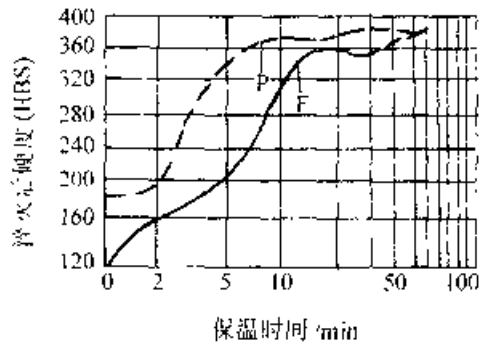


图 4-55 840°C 不同的保温时间, 铸铁金属基体原始组织对淬火后硬度的影响
化学成分(质量分数): 3.34% C; 2.22% Si;
0.7% Mn; 0.11% P; 0.1% S

灰铸铁的淬透性与石墨大小、形状、分布、化学成分以及奥氏体晶粒度有关。

石墨使铸铁的导热性降低, 从而使它的淬透性下降, 石墨越粗大, 越多, 这种影响越大。

合金元素对灰铸铁淬透性的影响如图 4-56 所示。该图中各种灰铸铁化学成分列于表 4-41。

2. 回火 回火温度对铸铁力学性能的影响见图 4-57。为了避免石墨化, 回火温度一般应低于 550°C, 回火保温时间按 $t = [\text{铸件厚度}(\text{mm}) / 25] - 1(\text{h})$ 计算。

3. 等温淬火 为了减小淬火变形, 提高铸件综合力学性能, 凸轮、齿轮、缸套等零件常采用等温淬火。

等温淬火的加热温度和保温时间与常规淬火工艺相同, 等温温度对力学性能的影响见表 4-50。

表 4-49 各种灰铸铁的化学成分(质量分数) (%)

序号	C	Si	P	S	Mn	Cr	Ni	Mo	V	其余
1	3.30	1.40	0.116	0.10	1.47	0.12	-	-	-	-
2	3.30	1.90	0.116	0.10	1.43	0.35	-	-	-	-
3	3.15	2.05	0.124	0.112	0.60	0.06	-	-	-	-
4	2.97	2.31	0.116	0.116	0.92	0.06	-	-	-	-
5	3.42	1.90	0.116	0.100	1.47	0.12	-	-	-	-
6	3.13	2.29	0.116	0.048	1.90	0.08	-	-	-	-
7	3.00	2.00	0.15	0.10	1.25	-	-	-	-	-
8	3.00	2.00	0.15	0.10	1.25	-	-	-	-	0.40Ti
9	3.15	2.05	0.124	0.112	0.60	-	-	-	-	-
10	3.10	2.25	0.120	0.160	0.65	-	-	-	-	0.05Sn
11	3.10	2.25	0.120	0.160	0.65	-	-	-	-	0.10Sn
12	3.19	1.70	0.216	0.097	0.76	0.03	-	0.013	-	-
13	3.22	1.73	0.212	0.089	0.75	0.03	-	0.47	-	-
14	3.20	1.76	0.187	0.054	0.64	0.005	Trace	0.48	-	-
15	3.22	2.02	0.114	0.067	0.66	0.02	1.21	0.52	-	-
16	3.21	2.24	0.114	0.071	0.67	0.50	0.06	0.52	-	-
17	3.36	1.96	0.158	0.070	0.74	0.35	0.52	0.47	-	-
18	3.21	2.01	0.15	0.10	1.53	0.40	-	0.13	-	-
19	3.20	2.00	0.15	0.10	1.25	0.40	-	-	0.05	-
20	3.10	2.09	0.15	0.10	1.46	0.11	-	0.14	-	0.095B
21	3.22	2.10	0.108	0.088	0.68	0.97	-	0.40	-	-
22	3.20	2.15	0.108	0.093	0.70	1.00	-	0.41	-	-
23	3.19	2.55	0.092	0.090	0.71	0.96	-	0.054	0.16	-
24	3.17	2.20	0.094	0.092	0.66	0.95	-	0.069	0.081	-
25	3.19	2.20	0.092	0.092	0.68	0.93	-	0.075	0.27	-
26	3.17	1.90	0.080	0.094	0.65	0.73	-	0.19	-	-
27	3.25	1.85	0.074	0.092	0.65	0.77	-	0.30	0.13	-
28	3.21	1.90	0.069	0.100	0.70	0.75	-	0.28	-	0.40W
29	3.20	2.20	0.096	0.090	0.68	0.94	-	0.047	0.13	0.75W
30	3.12	1.80	0.071	0.090	0.69	0.75	-	0.064	-	-
31	3.18	1.80	0.073	0.090	0.68	0.77	-	0.091	0.12	-
32	3.14	1.70	0.079	0.090	0.69	0.77	-	0.071	-	0.37W

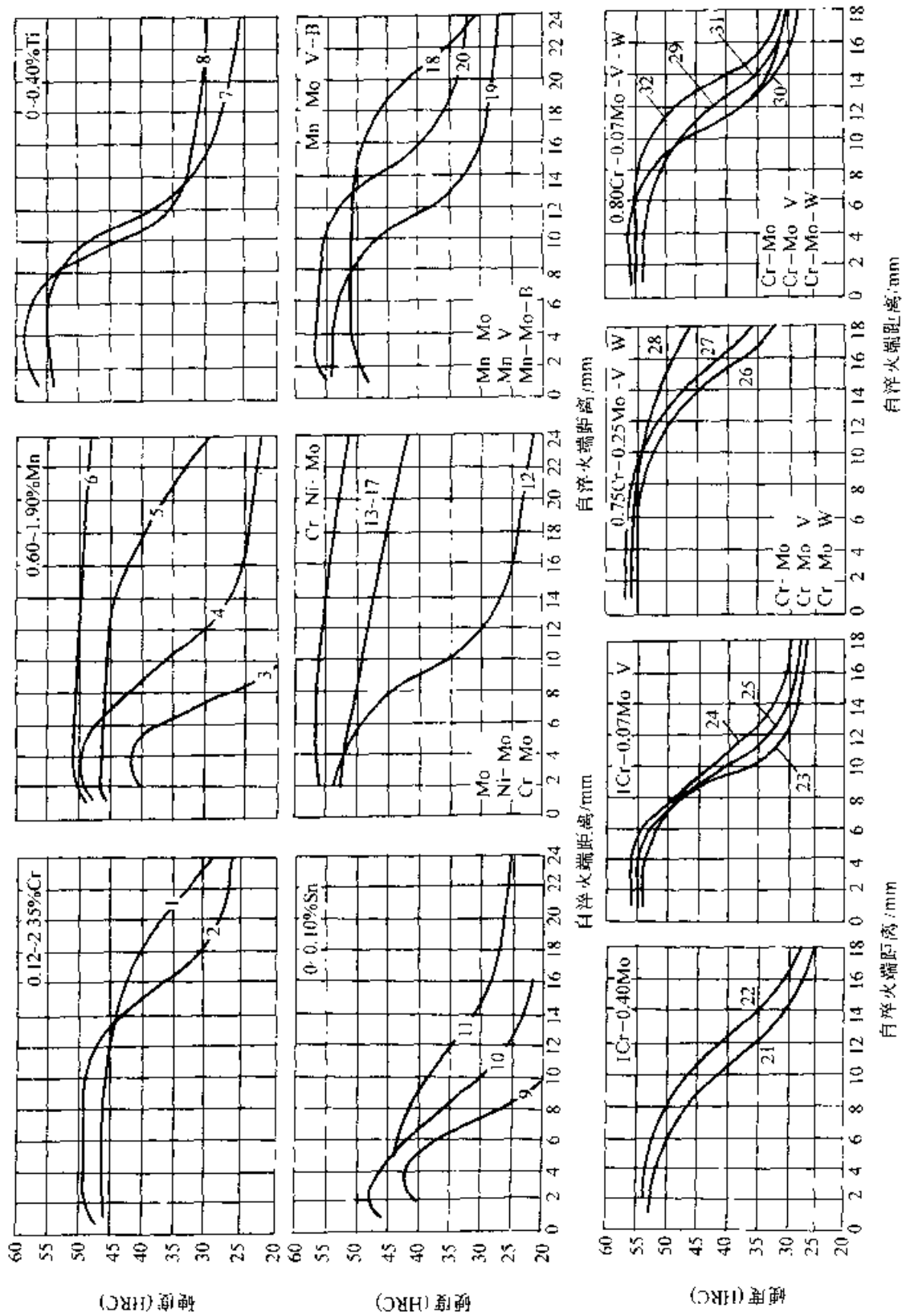


图 4-56 合金元素对灰铸铁淬透性的影响

注：图中的化学成分为质量分数

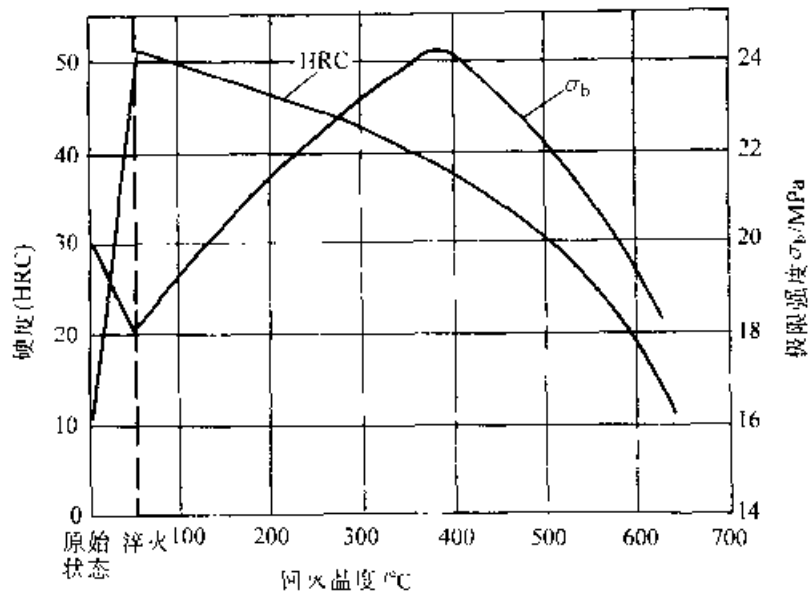


图 4-57 回火温度对淬火铸铁硬度和强度的影响

表 4-50 铸铁成分(质量分数,%)等温温度与灰铸铁的力学性能

等温温度/°C	C _B 2.83, C _R 0.7, Cr0.19, Si1.90		C _B 2.83, C _R 0.7, Cr0.15, Mo0.50, Si1.92		C _B 2.83, C _R 0.71, Cr0.14, Mo0.24, Si1.20		C _B 3.56, C _R 0.66, Si2.08	
	σ_{bt} , MPa	HBS	σ_{bt} , MPa	HBS	σ_{bt} , MPa	HBS	σ_{bt} , MPa	HBS
铸态	593	229	734	251	711	240	615	253
250	358	492	132	515	410	507	407	470
300	898	332	1076	386	1010	388	697	346
350	860	317	884	310	942	334	644	282
500	702	286	698	314	733	290	680	299
600	659	237	758	265	745	252	718	273

4.2.5 球墨铸铁的热处理

4.2.5.1 退火

1. 高温石墨化退火 当球墨铸铁铸态组织中自由渗碳体 $\geq 1\%$ (体积分数)时,为了改善切削加工性能,提高塑性和韧性,必须进行高温石墨化退火,其工艺曲线示于图 4-58。

高温石墨化退火加热温度为 A_c 上限 $-30\sim 50^\circ\text{C}$,一般为 $900\sim 960^\circ\text{C}$ 。如果自由渗碳体量占 5% 体积分数以上,特别是有碳化物形成元素存在

时,应选择较高温度($950\sim 960^\circ\text{C}$)。当铸件中存在较多量的复合磷共晶时,则加热温度高达 $1000\sim 1020^\circ\text{C}$ 。退火温度和保温时间对自由渗碳体分解的影响示于图 4-59。

高温石墨化后的冷却根据所要求的基体组织而定,采用图 4-58 中 1、2 的冷却方式可获得铁素体基体;保温后直接空冷(方式 3),可获得珠光体基体。

2. 低温石墨化退火 当铸态组织中自由渗碳体 $< 3\%$ (体积分数)时,可进行低温石墨化退

火,使共析渗碳体石墨化与粒化,改善韧性,其工艺规范示于图 4-60。

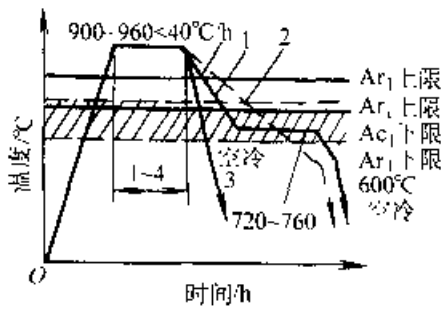


图 4-58 球墨铸铁高温石墨化退火工艺规范

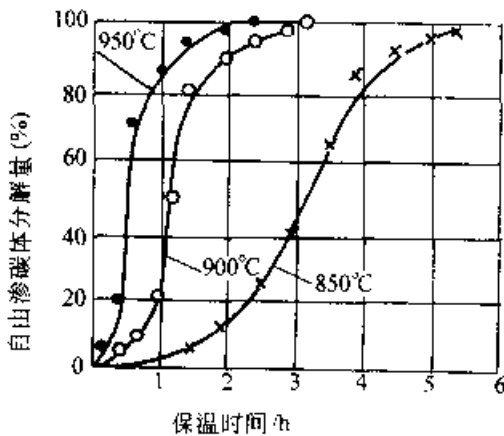


图 4-59 退火温度和保温时间对球墨铸铁 (w_c 3.2%, w_{Si} 2.5%, w_{Mn} 0.7%) 中自由渗碳体量的影响(原始组织为珠光体+牛眼状铁素体+莱氏体+球状石墨)

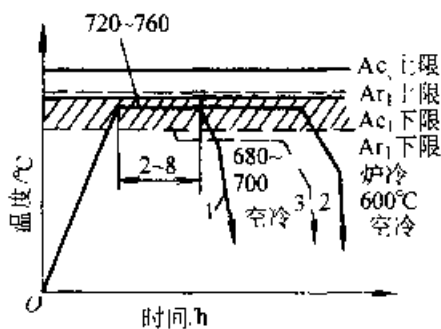


图 4-60 球墨铸铁低温石墨化退火工艺规范

退火温度选在 Ar_1 下限与 Ac_1 下限之间,一般为 720~760°C,保温时间一般按 2~8h。

3. 应用实例 球墨铸铁石墨化退火工艺应用实例列于表 4-51。

4.2.5.2 正火

1. 高温完全奥氏体化正火 球墨铸铁高温完全奥氏体化正火是将铸件加热到 Ac_1 上限+30~50°C,使基体全部转变为奥氏体并使奥氏体均匀化,冷却后获得珠光体(或索氏体)基体加少量牛眼状铁素体,从而改善切削性能,提高强度、硬度、耐磨性,或去除自由渗碳体。

高温完全奥氏体化正火工艺曲线见图 4-61,正火温度一般为 900~940°C,温度过高会引起奥氏体晶粒长大,溶入奥氏体中的碳量过多,冷却时易于在晶界析出网状二次渗碳体。当为了消除铸态组织中过量的自由渗碳体或复合磷共晶,而必须提高正火温度时,这时为了避免形成二次网状渗碳体,可采用图 4-62 所示的阶段正火工艺。图 4-63 是正火温度对珠光体量、硬度和力学性能的影响。

冷却方式对珠光体量的影响示于表 4-52。采用风冷或喷冷,加快冷却速度,可显著提高基体组织珠光体量。

球墨铸铁件正火后必须进行回火处理以改善韧性和消除内应力,回火工艺为 550~650°C,保温 2~4h,回火温度对硬度的影响示于图 4-64。

2. 中温部分奥氏体化正火 球墨铸铁中温部分奥氏体化正火是将铸件在共析临界转变温度内 (Ac_1 下限+30~50°C) 加热,基体中仅有部分组织转变为奥氏体,剩下的铁素体正火后以碎块状或条块状分散分布。中温部分奥氏体化正火的球墨铸铁具有较高的综合力学性能,特别是塑性和韧性。

中温部分奥氏体化正火工艺曲线见图 4-65,正火温度一般为 800~860°C,当球墨铸铁中存在过量的自由渗碳体或成分偏析较严重时,可采用图 4-66 所示的阶段部分奥氏体化正火工艺。正火温度和正火时间与珠光体量之间的关系示于图 4-67 和图 4-68。

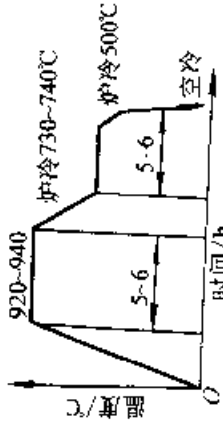
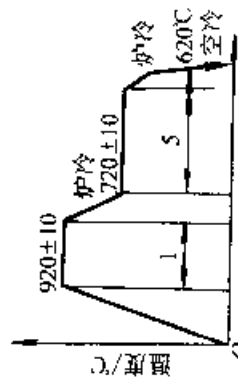
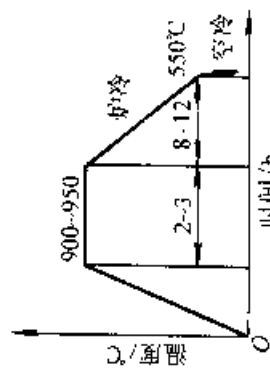
3. 正火应用实例

球墨铸铁正火工艺应用实例列于表 4-53 和表 4-54。

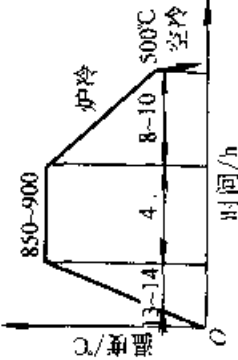
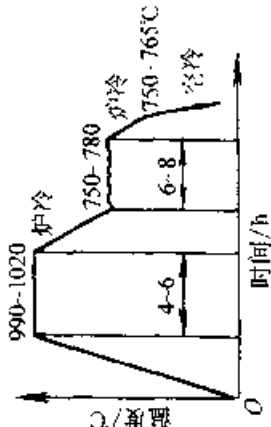
表 4-51 球墨铸铁石墨化退火工艺(高温与低温)应用实例

铸件名称	化学成分(质量分数)(%)	退火工艺曲线	力学性能	基体组织 (体积分数)	备注
高压机四级缸缸套	C 3.2~3.6; Si 2.2~2.6; Mn 0.4~0.6; P <0.1; S <0.03; Cu 0.1~0.12; Mg 0.03~0.05; RE 0.02~0.045		$\sigma_b = 440 \sim 510 \text{MPa};$ $\delta = 10\% \sim 22\%;$ $a_K \geq 4 \text{J/cm}^2$ FIBS-130~190	F $\geq 90\%$ 磷共晶 $\leq 1\%$	
拖拉机零件: 差速器壳体、摇臂、拨叉、踏板、轮毂、轴承座盖等	C 3.2~3.6; Si 2.6~2.8; Mn 0.6~0.7; P $\leq 0.1;$ S 0.016~0.03; Mg 0.035~0.038; RE 0.01~0.03		$\sigma_b = 460 \sim 500 \text{MPa};$ $\delta = 14\% \sim 22\%;$ $a_K = 6 \sim 13.5 \text{J/cm}^2$	F $\geq 80\%$ P $\leq 20\%$	铸态无自由渗碳体及严重的成分偏析
汽车连杆	C 3.6~3.8; Si 2.8~3.2; Mn <0.6; P <0.1; S 0.03~0.05; Mg 0.03~0.05; RE 0.04~0.06		$\sigma_b = 440 \sim 560 \text{MPa};$ $\delta = 14\% \sim 25\%;$ $a_K \geq 5 \text{J/cm}^2$	F $\geq 80\%$ P $\leq 20\%$	

(续)

炉件名称	化学成分(质量分数)(%)	退火工艺曲线	力学性能	基体组织 (体积分数)	备注
汽车离合器踏板、中间传动轴支架、后桥壳、壳盖等	C 3.8~4.1; Si 2.0~2.4; Mn 0.5~0.8; P <0.1; S <0.06; Mg 0.03~0.04; RE 0.03~0.04		$\sigma_b = 455\text{MPa};$ $\delta = 18\% \sim 22\%;$ $a_{K1} = 15\text{J}/\text{cm}^2$ HBS - 170	F > 90% 自由渗碳体 < 1%	
80吨油压机内缸、汽缸轮毂、手刹车支架、中压阀门等	C 3.8~4.1; Si 2.5~3.0; Mn 0.4~0.5; P <0.1; S <0.02; Ti 0.06~0.14 V 0.05~0.17 Mg 0.03~0.045; RE 0.03~0.055		$\sigma_b = 190\text{MPa};$ $\delta = 11\% \sim 22\%;$ $a_{K1} = 10 \sim 125\text{J}/\text{cm}^2$	F > 90% 少量P	
钢液起重吊吊环、缸座、高压缸体、曲轴、主动轴、片轮、冷冻机曲轴、旋涡泵叶轮、蒸汽汽轮机复泵曲轴、十字头等	C 3.2~3.8; Si 2.4~3.0; Mn <0.4; P <0.1; S <0.03; Mg 0.015~0.03; RE 0.015~0.03		$\sigma_b = 340 \sim 440\text{MPa};$ $\delta = 8\% \sim 20\%;$ $a_{K1} = 2.5 \sim 8\text{J}/\text{cm}^2$ HBS - 160~200	F > 90% 少量P	

(续)

铸件名称	化学成分(质量分数)(%)	退火工艺曲线	力学性能	基体组织 (体积分数)	备注
中、高压阀门	C 3.5~3.9; Si 2.3~3.0; Mn <0.4; P <0.1; S 0.015~0.03; Mg 0.03~0.04; RE 0.03~0.07		$\sigma_b \geq 440\text{MPa}$; $\delta \geq 12\%$; $a_k \geq 3\text{J/cm}^2$ HRS = 150~197	$F > 90\%$ 少量P	
摇臂收割机、双轮双 铧犁、机引五铧犁、红 旗100拖拉机零农具 零件	C 2.8~3.4; Si 2.4~2.8; Mn 0.4~0.7; P ≤ 0.12 ; S ≤ 0.01 ; Mg 0.05~0.08		$\sigma_b \geq 390\text{MPa}$; $\delta \leq 16\%$; $a_k \geq 13\text{J/cm}^2$ HRS = 156	$F95\% \sim 100\%$ $P \leq 5$	磷偏高

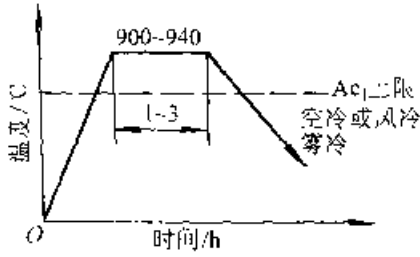


图 4-61 高温完全奥氏体化正火工艺曲线

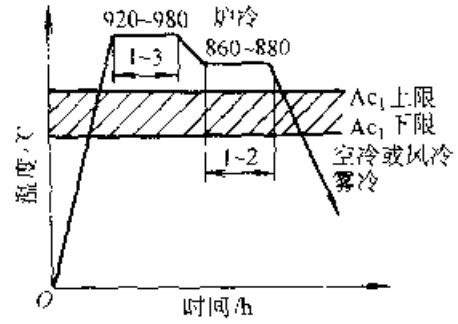


图 4-62 阶段正火工艺曲线

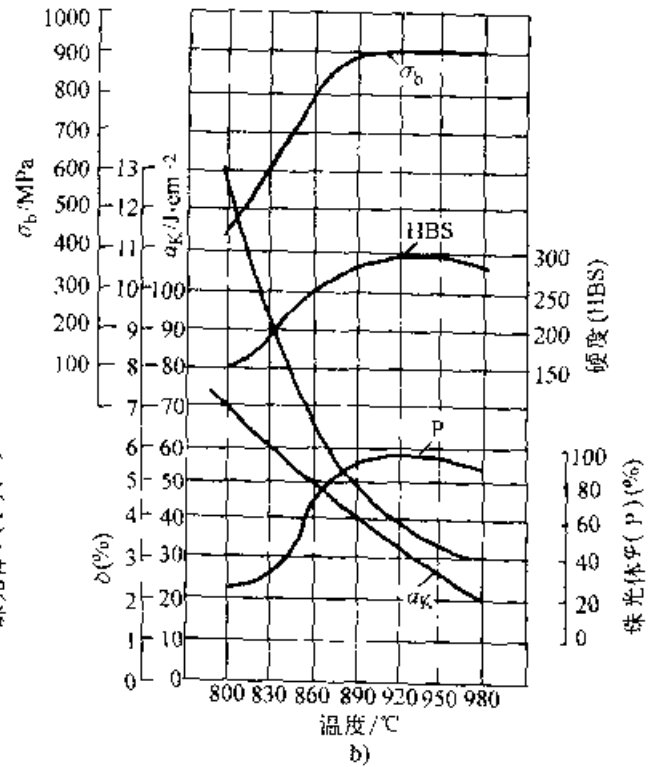
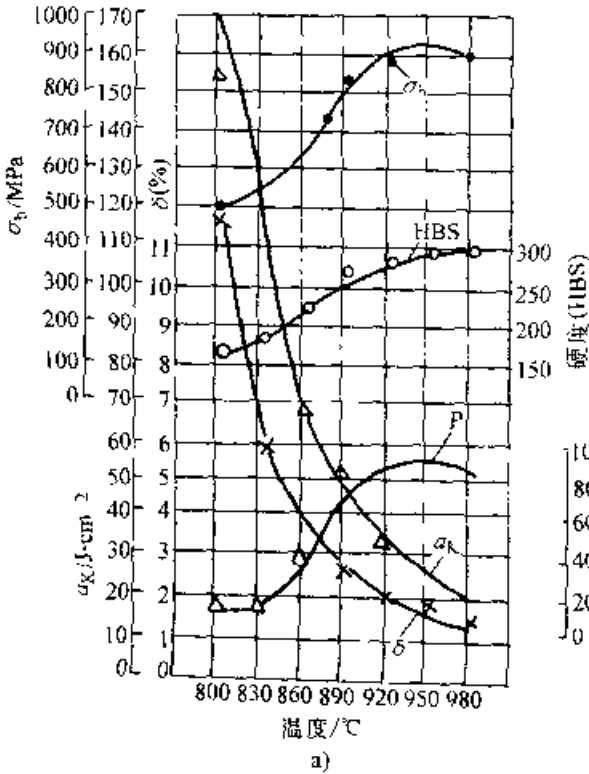


图 4-63 正火温度对球墨铸铁珠光体量和力学性能的影响
(铸态试样 25mm×25mm×(120~150)mm, 保温 30min, 风冷)

a) C0.53, Si2.92, Mn0.8, S0.013, P0.072, Mg0.04, RE0.029 b) C0.53, Si2.05, Mn0.75, S0.023, P0.059, Mg0.047, RE0.034 (成分均为质量百分数)

表 4-52 球墨铸铁正火冷却方式与珠光体量

正火温度 °C	保温时间 h	冷却方式	珠光体量 φ(P)(%)
920	1	空冷	70~75
920	1	风冷	85
920	1	喷雾冷	90~95
900	1.5	空冷	70~75
900	1.5	风冷	85
900	1.5	喷雾冷	90~95

注: 铸件成分(质量分数): C3.7~4.2, Si2.0~2.5, Mn0.5~0.8, P<0.1, S<0.05.

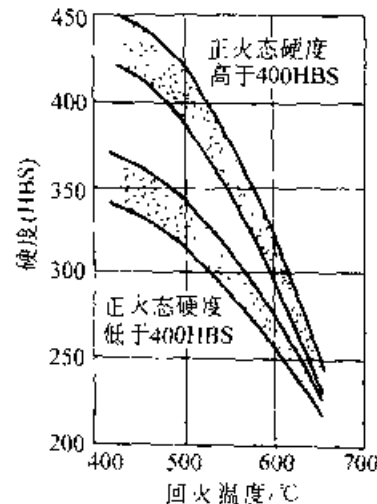


图 4-64 正火后的回火温度对球墨铸铁硬度的影响

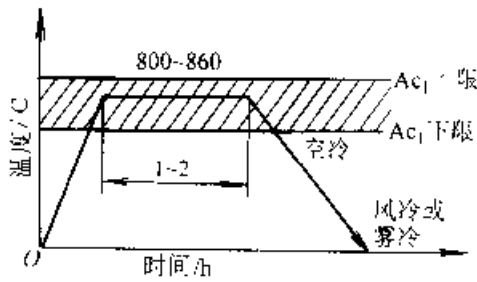


图 4-65 中温部分奥氏体化正火工艺曲线

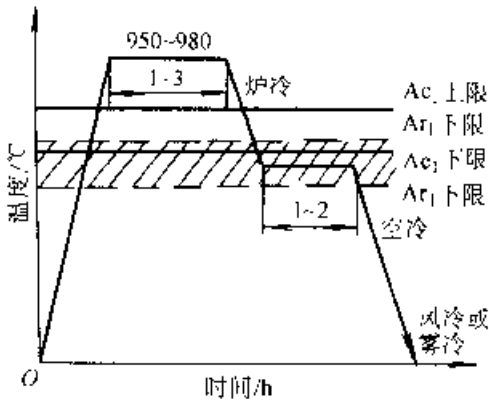


图 4-66 阶段部分奥氏体化正火工艺曲线

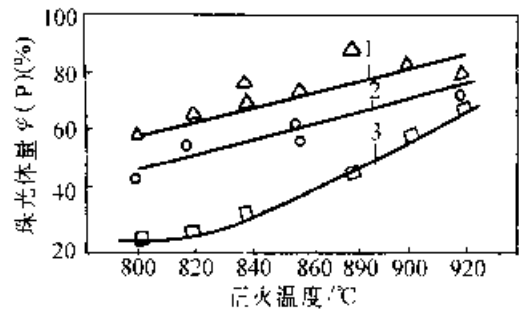


图 4-67 正火温度与珠光体量的关系
1—2.42%Si 2—2.82%Si 3—3.27%Si

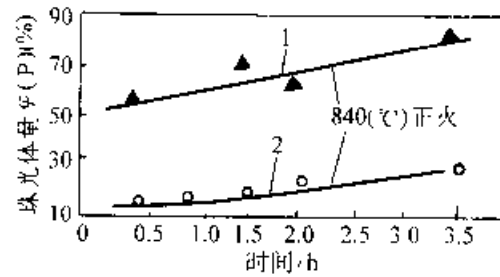


图 4-68 保温时间与珠光体量的关系
1—2.12%Si 2—3.27%Si

表 4-53 球墨铸铁完全奥氏体化正火实例

铸 件 名 称	化 学 成 分 (质 量 分 数) (%)	丁 乙 曲 线	力 学 性 能
NJ130 及 NJ230 汽车曲轴、凸轮轴、变速杆叉等	C3.8~4.05, Si2.0~2.3, Mn0.5~0.8, P<0.1, S0.02~0.03, RE0.02~0.035 Mg0.025~0.045		σ_b 850~950MPa δ 2%~4% a_K 25~50J/cm ² 255~285HBS
汽车曲轴	C3.6~3.7, Si2.4~2.8, Mn0.7~0.9		σ_b 800~900MPa δ >2.0% a_K 12~15J/cm ² 240~270HBS
压缩机大型曲轴	C3.1~3.6, Si2.6~2.9, Mn0.6~0.8		σ_b 650~800MPa δ 4%~8% a_K 15~50J/cm ² 220~255HBS

表 4-54 球墨铸铁部分奥氏体化正火实例

铸件名称	化学成分(质量分数)(%)	工艺曲线	力学性能
190,195 柴油机曲轴	C3.0~3.2, Si2.8~3.1, Mn0.6~0.8, P0.06~0.07, S0.02~0.03		σ_b 770~930MPa δ_5 8%~8.2% a_K 25~26J/cm ² 229~277HBS
大型船用空心曲轴	C3.8~3.9, Si2.2~2.4, Mn0.6~0.8		σ_b 780~850MPa δ_2 2%~2.5% a_K 20~30J/cm ²
曲轴、连杆、齿轮等	C3.7~3.9, Si2.2~2.4, Mn0.6~0.8, P<0.1, S<0.04		σ_b 700~840MPa δ_2 2%~5% a_K 16~22J/cm ² 215~254HBS

4.2.5.3 淬火与回火

1. 淬火 球墨铸铁淬火可以获得更高的耐磨性及良好的综合力学性能,淬火温度选择在 A_{c1} 上限 + (30~50°C) 比较适宜,一般为 860~900°C,保温 1~4h 淬火。在保证能完全奥氏体化的前提下,尽量采用较低的温度,以便获得碳含量较低的细小针状马氏体及较好的综合力学性能。过高的奥氏体化温度使淬火后的马氏体针变粗,并增加残留奥氏体量,甚至出现二次网状渗碳体,使力学性能大幅度降低。当存在过量自由渗碳体时,可先进行高温石墨化,然后降温至淬火温度保温后淬火。淬火温度和保温时间对球墨铸铁力学性能的影响示于图 4-69 和图 4-70。

合金元素对球墨铸铁淬透性的影响列于图 4-71、图 4-72 和图 4-73。

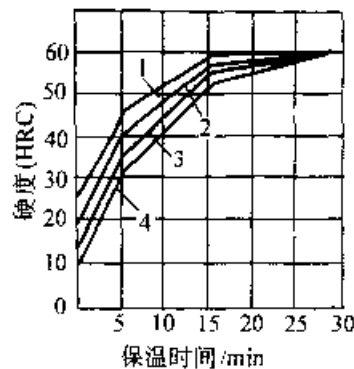


图 4-69 原始组织和淬火保温时间对球墨铸铁硬度的影响

(成分为质量分数: C3.74, Si2.63, Mn0.30, P0.020, S0.009)
1—铁素体≈15% 2—铁素体≈30%
3—铁素体≈65% 4—铁素体≈100%
(基体组织为体积分数)

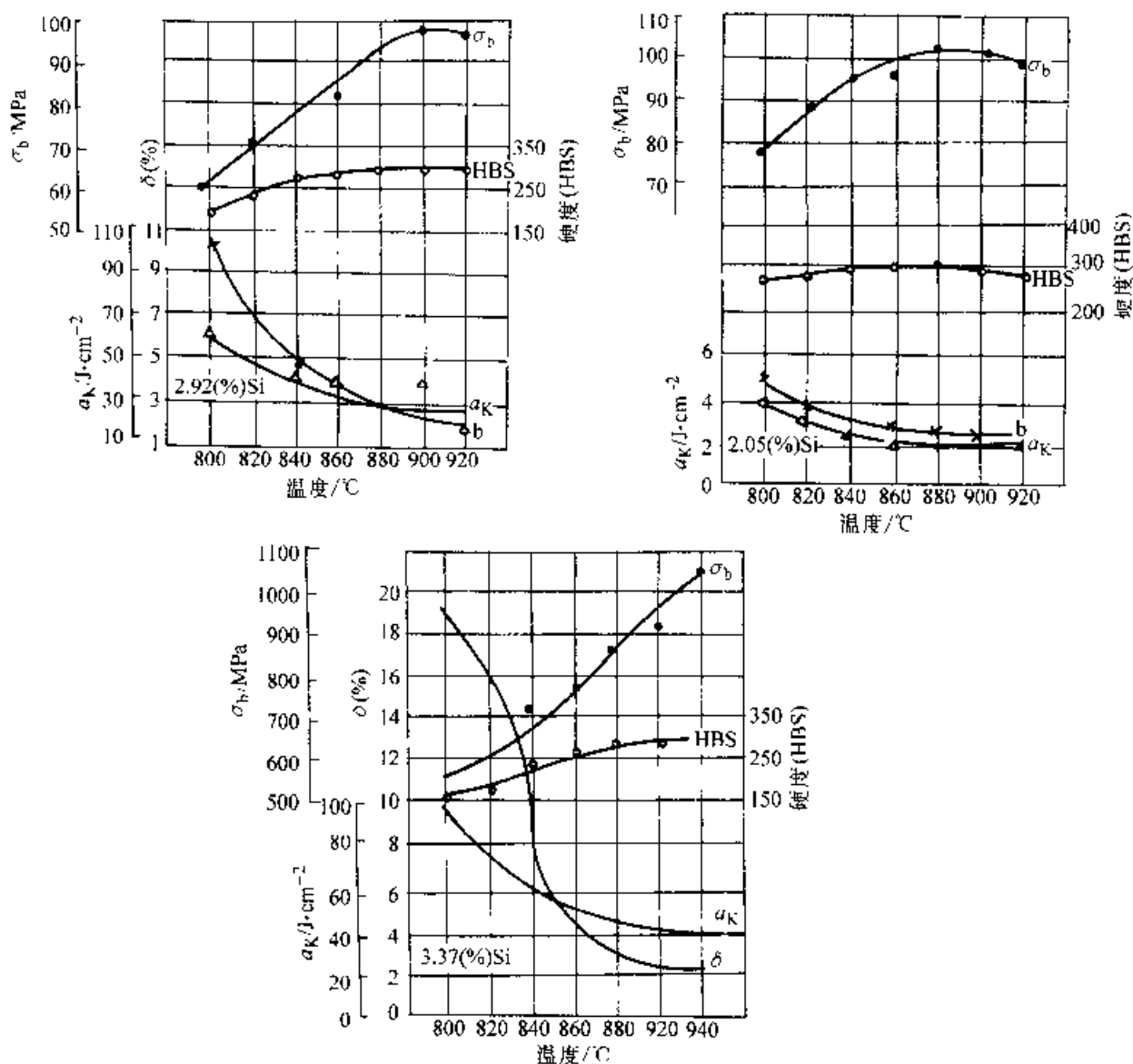


图 4-70 经不同温度淬火, 580°C 回火时力学性能变化曲线

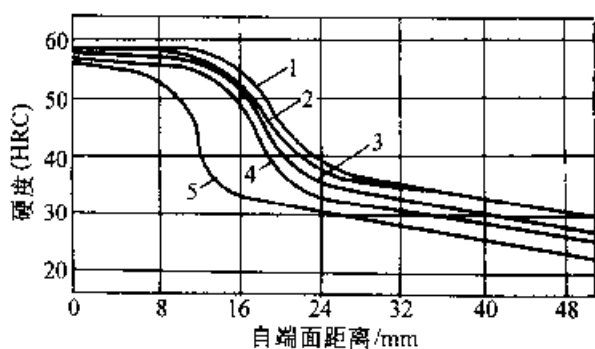


图 4-71 球墨铸铁总碳含量与淬透性的关系(成分均为质量分数:

Si3.16%, Mn0.42%, P0.036%)

Si3.16%, Mn0.42%, P0.036%)

总碳量 1 2.26% 2 2.45% 3—3.00%

4—3.55% 5 4.00%

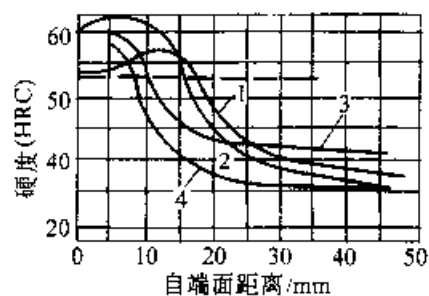


图 4-72 硅对球墨铸铁淬透性的影响(成分均为质量分数)

1—Si2.13% 2—Si2.68%

3—Si3.30% 4 Si4.03%

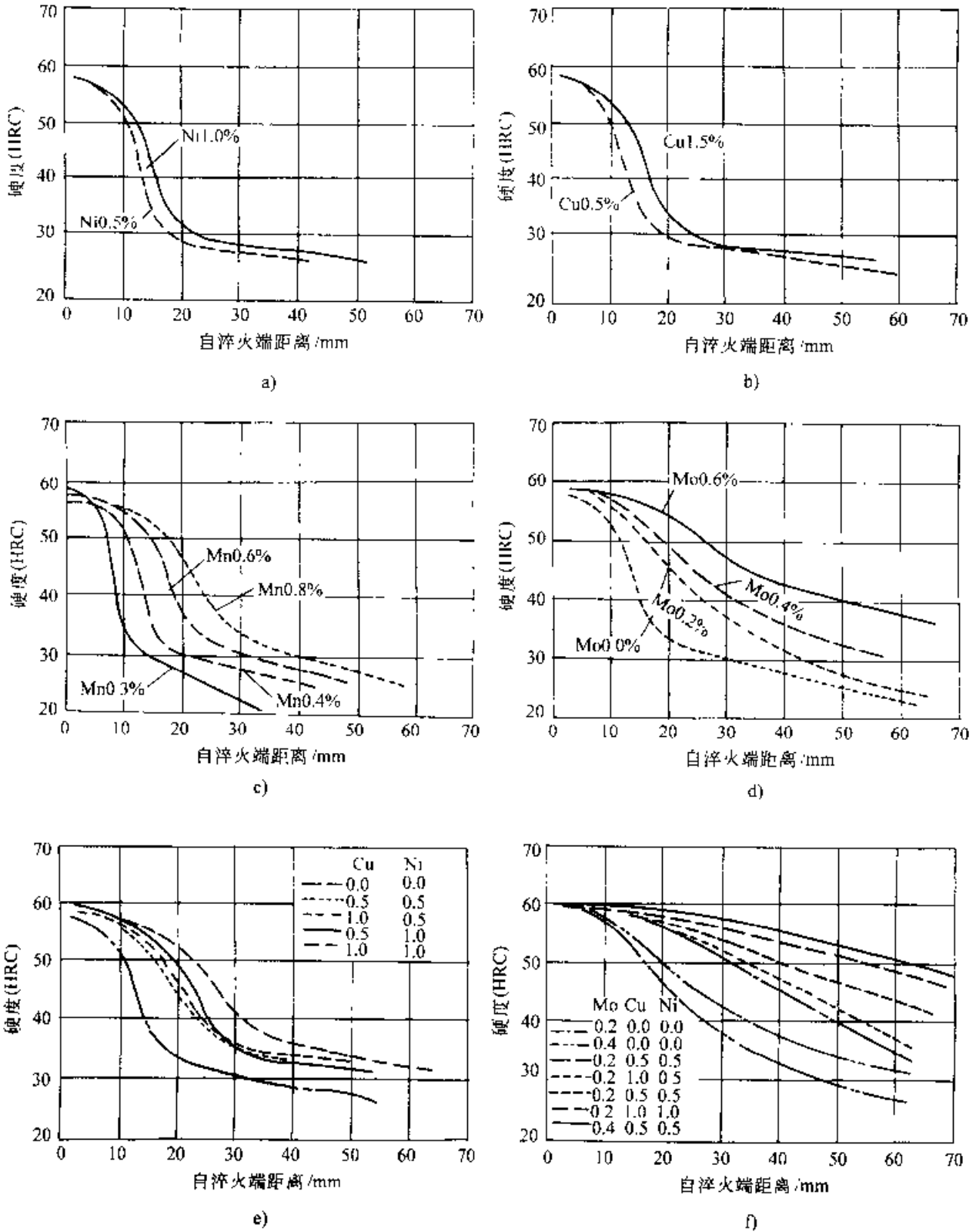


图 1-73 铜、镍、钼、锰对球墨铸铁淬透性的影响

注：图中的元素成分为质量分数

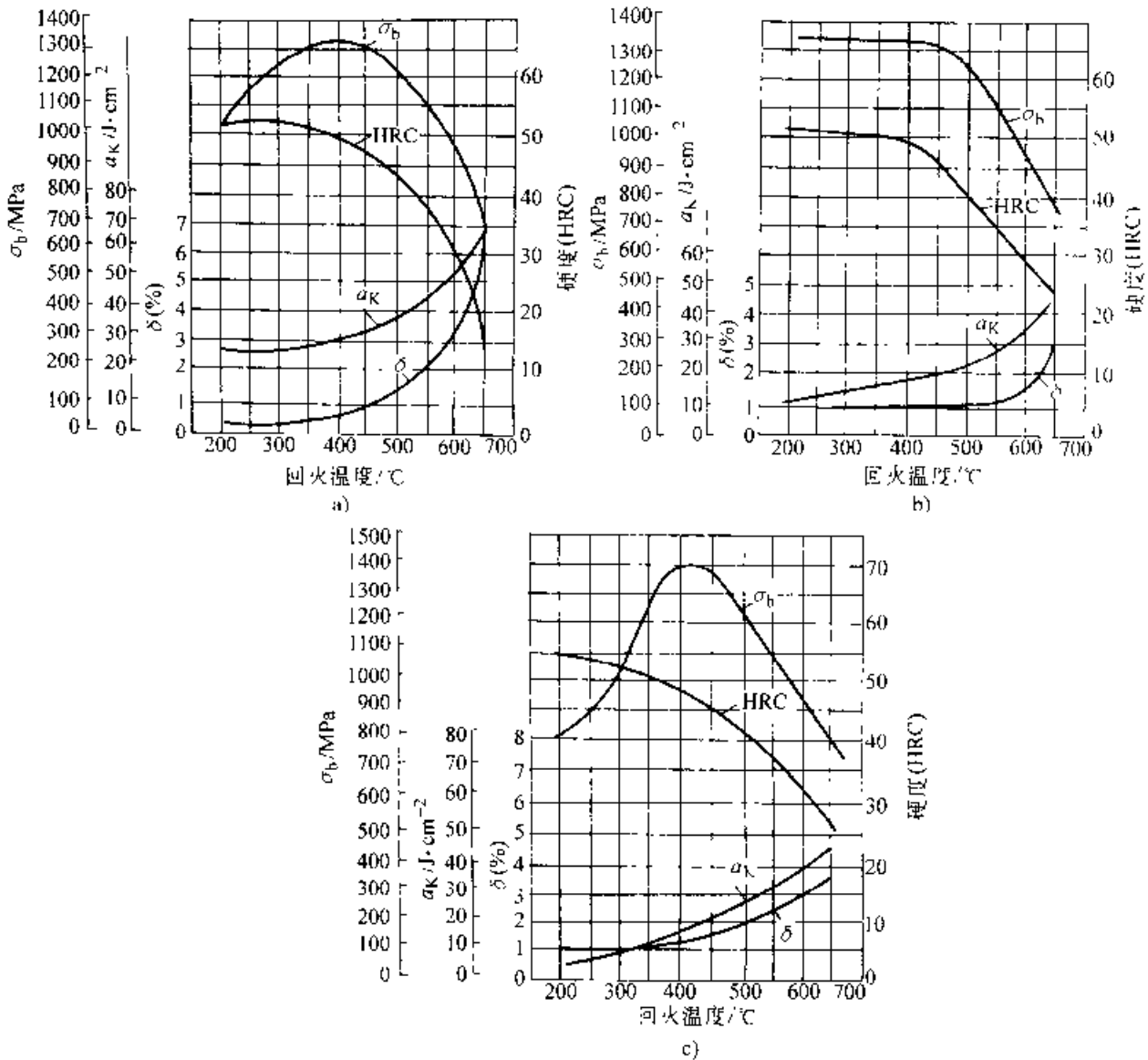


图 4-74 三种球墨铸铁在油中淬火并在不同温度回火后的力学性能

a) C3.46, Si3.37, Mn0.62, S0.009, P0.069, Mg0.056, RE0.045, 940°C 油淬 b) C3.53, Si2.92, Mn0.80, S0.013, P0.072, Mg0.04, RE0.045, 900°C 油淬 c) C3.53, Si2.05, Mn0.75, S0.023, P0.059, Mg0.047, RE0.034, 880°C 油淬 注: 成分均为质量百分数

2. 回火 球墨铸铁回火时的组织转变过程与钢相似, 回火温度对力学性能的影响示于图 4-74。

低温回火(140~250°C)后具有高的硬度和耐磨性, 常用于高压液压泵心套及阀座等耐磨性要求高的零件; 中温回火(350~400°C)较少采用; 淬火后高温回火(500~600°C)即调质工艺在生产上应用广泛, 可获得较高的综合力学性能。回火时的保温时间可按 $t = [\text{铸件厚度 (mm)} / 25 + 1] (\text{h})$ 计算, 回火时间对硬度的影响示于图 4-75

3. 淬火与回火应用实例 球墨铸铁淬火回火应用实例列于表 4-55。

4.2.5.4 等温淬火

球墨铸铁在贝氏体转变区进行等温淬火, 可

以获得良好的综合力学性能。等温淬火时的加热温度与常规淬火时加热温度相同, 为 860~900°C, 硅含量较多或铸态基体组织中 ferrite 数量较多时取上限。当要求获得上贝氏体组织时, 可采用较高的加热温度(900~950°C), 此时奥氏体中具有较高的碳含量, 形成上贝氏体的下限温度降低, 有利于上贝氏体的形成。加热温度对等温淬火后的力学性能的影响见图 4-76。

球墨铸铁下贝氏体等温淬火时的等温温度为 260~300°C, 上贝氏体等温淬火时的等温温度为 350~400°C, 等温时间 60~120min。等温温度对力学性能的影响示于图 4-77。等温时间对力学性能的影响示于图 4-78。

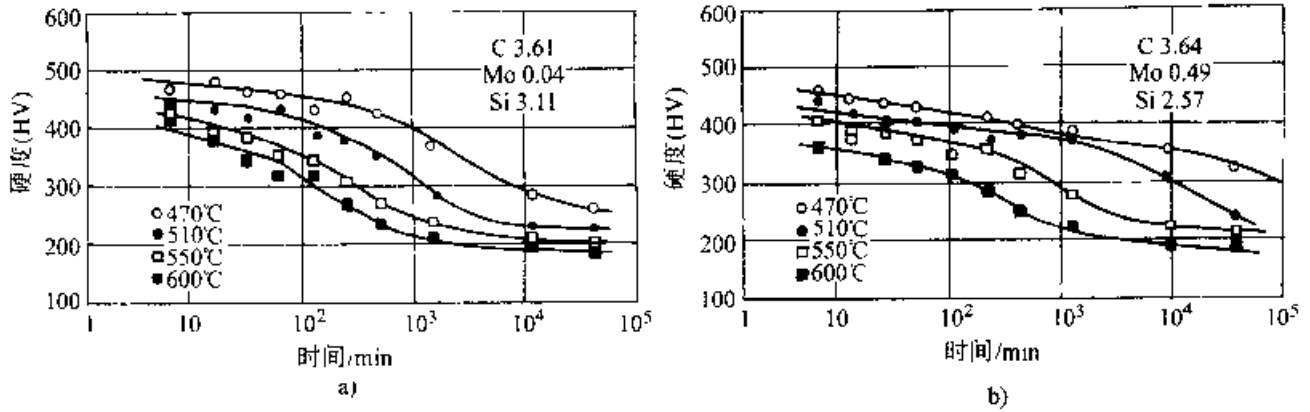


图 4-75 回火时间对硬度的影响

a) C3.61%, Si3.11%, Mo0.04% b) C3.64%, Si2.57%, Mo0.49%

注: 图中成分均为质量分数

表 4-55 球墨铸铁淬火回火实例

铸件名称	化学成分 (质量分数)(%)	工艺曲线	力学性能	备注
大型船用柴油机曲轴	C3.8~3.9, Si2.2~2.4, Mn0.6~0.8, Cu0.4, Mo0.2, Mg0.01~0.06, RE0.02~0.04		本体取样 σ_b 850~950MPa δ 1.5%~2.0% α_K 20~30J/cm ²	短时升温 以870°C 防淬火转移 时降温
6250柴油机连杆	C3.4~3.8, Si2.4~2.8, Mn0.5~0.7, S0.03, P0.06, Mg0.04~0.06, RE0.015~0.030		本体取样 σ_b 710~800MPa δ 3%~5% α_K 30~50J/cm ² 215~269HBS	属不完全 淬火
卷管机胎管	C3.67, Si2.70, Mn0.83, P0.065, S0.025, Mo0.40, Mg0.035, RE0.03		试样 σ_b 1230MPa α_K 11J/cm ² 415HBS	铸件形状 复杂,重6.5t

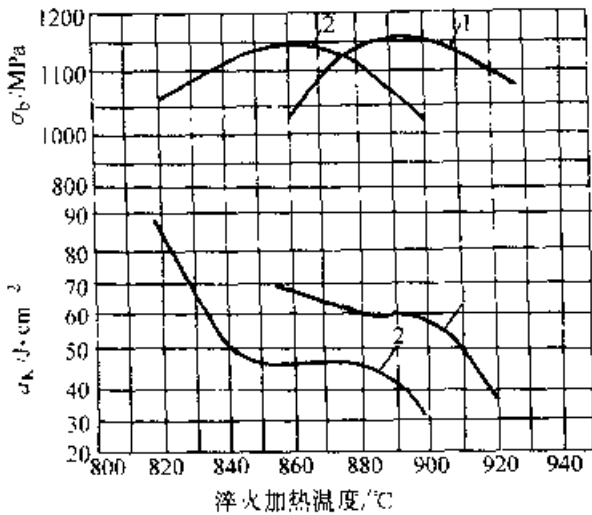


图 4-76 不同加热温度对球墨铸铁等温淬火($270^{\circ}C$)后的力学性能的影响
1—C3.53, Si2.92, Mn0.80, S0.013, P0.072, Mg0.040, RE0.029 2—C3.53, Si2.05, Mn0.75, S0.023, P0.079, Mg0.041, RE0.031
注:成分均为质量分数

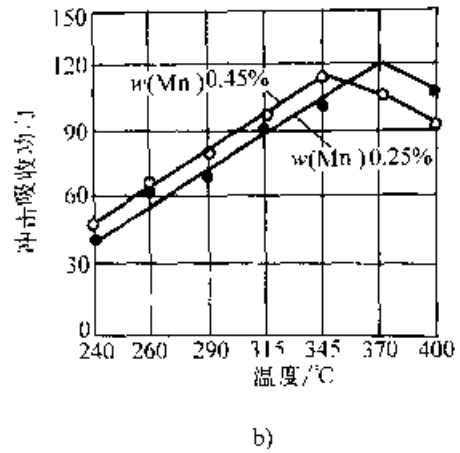


图 4-77 等温温度对球墨铸铁等温淬火后力学性能的影响(续)

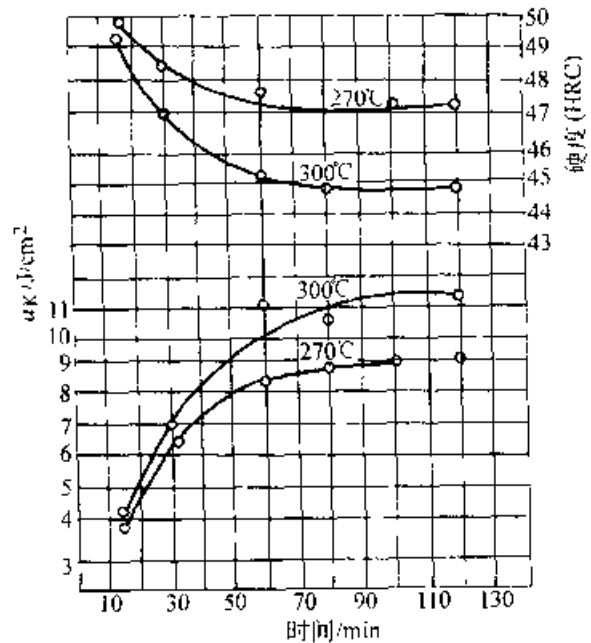
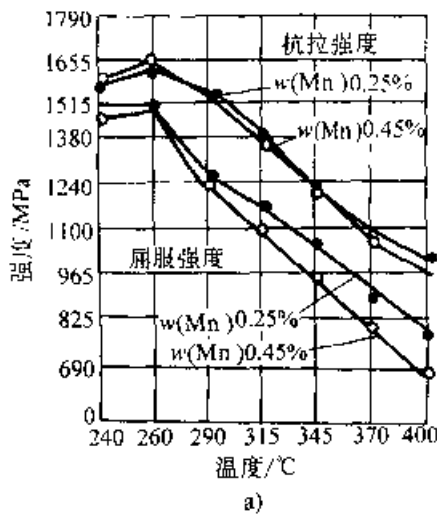


图 4-77 等温温度对球墨铸铁等温淬火后力学性能的影响

图 4-78 等温时间对力学性能的影响示意图

表 4-56 球墨铸铁等温淬火实例

铸件名称	化学成分(质量分数)(%)	工艺曲线	力学性能
拖拉机减 速齿轮	C3.3~3.6, Si2.8~3.1, Mn0.3~0.5, P<0.06, S< 0.03, Mo~0.15, Mg0.035~ 0.060, RE0.03~0.05		σ_b 1270~1500MPa δ 1%~2% α_K 60 $J \cdot cm^{-2}$ 43~45HRC

(续)

铸件名称	化学成分(质量分数)(%)	工艺曲线	力学性能
拖拉机链板	C3.6~3.8, Si2.8~3.2, Mn<0.5, P<0.1, S<0.03, Mg0.035~0.07, RE0.035~0.07		$\alpha_K 30 \text{ J/cm}^2$ 38~41HRC
柴油机凸轮轴	C3.7~4.2, Si2.4~2.6, Mn0.5~0.8, P<0.1, S≤0.02, Mg>0.04, RE0.02~0.04		$\sigma_b 1050\sim 1200 \text{ MPa}$ $\sigma_s 950\sim 1000 \text{ MPa}$ $\alpha_K 41\sim 42 \text{ J/cm}^2$ $\delta 1.2\%$ 39~46HRC
对置二冲程曲轴	C3.65~3.85, Si2.9~3.1, Mn0.4~0.6, P<0.1, S0.02~0.03, Cu0.4~0.6, Mo0.2~0.4		$\sigma_b 1336 \text{ MPa}$ $\sigma_s 11.0 \text{ MPa}$ $\delta 3.8\%$ $\alpha_K 70.1 \text{ J/cm}^2$ 415HBS

球墨铸铁等温淬火应用实例列于表 4-56。

例见表 4-58。

4.2.6 可锻铸铁的热处理

4.2.6.2 黑心可锻铸铁热处理

4.2.6.1 白心可锻铸铁热处理

黑心可锻铸铁是白口铸坯经石墨化退火后形成的。在退火过程中，白口铸坯中的自由渗碳体和共析渗碳体通过脱碳和石墨化转变为铁素体和团聚状石墨，从而使塑性和韧性得到显著提高。

白心可锻铸铁是白口铸铁在氧化介质中经长时间的加热退火，使铸坯脱碳后形成的，此过程被称为脱碳退火。生产白心可锻铸铁的加热温度为 950~1000°C。在加热和保温过程中，铸坯表面与炉中氧化性气氛反应引起脱碳，心部渗碳体石墨化并形成团聚状石墨。常用的氧化性介质及脱碳反应见表 4-57。

生产黑心可锻铸铁的石墨化退火过程可分为五个阶段，如图 4-79 所示。

薄铸件退火后心部组织为铁素体+少量珠光体+团聚状石墨。厚铸件心部常残留部分自由渗碳体，韧性较差。生产白心可锻铸铁的退火工艺实

1. 升温 升温方式和速度决定于加热炉型及铸坯孕育处理条件。在 300~400°C 保温 3~5h，或在 300~450°C 间采取 30~40°C/h 的加热速度(图 4-79 中虚线)，均可促进石墨形核，加速石墨化过程，缩短退火周期。由低温径直升温时，加热速度可在 40~90°C/h 的范围内选择。

表 4-57 生产白心可锻铸铁的脱碳剂

脱碳剂	脱碳反应	说明
8~15mm 铁 矿石或氧化铁屑 + 大粒砂与铸件 一起装箱密封, 填加量约为铸件 重量的 10%~ 20%	$\text{CO}-\text{FeO}=\text{CO}_2 \cdot \text{Fe}$ $\text{CO}+\text{Fe}_2\text{O}_3=(\text{CO}_2+3\text{FeO})$ $\text{CO}_2+\text{C}=2\text{CO}$	加热至 950~ 1000°C 保 温后炉冷 至 650~ 550°C 出炉
$\varphi(\text{CO}) \approx 4\%$ $\varphi(\text{CO}_2) \approx 11\%$ $\varphi(\text{H}_2) \approx 8\%$ $\varphi(\text{H}_2\text{O}) \approx 0.5\%$ 其余为 N_2 的 气体,通入 O_2 或 H_2O 调节	$\text{CO}_2+\text{C}=2\text{CO}$ $\text{H}_2\text{O}+\text{C}=\text{H}_2+\text{CO}$ $2\text{CO}-\text{O}_2=2\text{CO}_2$ $\text{CO}-\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+\text{H}_2$	加热至 1050°C 保 温后炉冷 至 550°C 出炉

2. 自由渗碳体石墨化 在临界温度 A_{c1} 上限以上加热使自由渗碳体分解和石墨化。温度越高,石墨化速度越快,但温度过高导致力学性能降低,并容易造成过烧,通常采用 910~960°C 的加热温度。

3. 中间冷却 图 4-79a、b、c 中表示了三种不同的冷却方式:a 为冷却至稍高于 A_{r1} 下限的温度。b 为冷却至稍低于 A_{r1} 下限的温度。c 为冷却至远低于 A_{r1} 下限的温度($\approx 650^\circ\text{C}$)。经中间冷却后,其组织成为珠光体-石墨。

4. 共析渗碳体石墨化 缓冷至 A_{r1} 下限温度以下(a)或在 A_{r1} 下限温度以下保温(b、c),使珠光体中的渗碳体分解和石墨化。

5. 最终冷却 炉冷至 650°C 出炉空冷。

生产黑心可锻铸铁的退火工艺实例见表 4-59。

表 4-58 生产白心可锻铸铁的退火工艺实例

化学成分(质量分数)(%)	(质量分数)脱碳剂	退火工艺	σ_b / MPa	δ (%)
C3.2~3.5 Si0.4~0.5 Mn0.4~0.5 P<0.25 S<0.25	赤铁矿 70% 建筑砂 30%	加热至 1080°C 需 24h,保温 70h 炉 冷 20h 至 650°C 出炉空冷	>300	>3
C2.8~3.2 Si0.4~0.6 Mn0.4~0.6 P<0.2 S<0.2	赤铁矿 60% 建筑砂 40%	加热至 960~980°C 需 24h,保温 40~50h 炉冷 20h 至 650°C 出炉空冷	>350	>3
C2.6~2.8 Si0.6~0.8 Mn0.6~0.8 P<0.15 S<0.15	赤铁矿 50% 建筑砂 50%	加热至 930~950°C 需 24h,保温 40h 炉冷 20h 至 650°C 出炉空冷	>450	>5

4.2.6.3 珠光体可锻铸铁热处理

珠光体可锻铸铁的化学成分与黑心可锻铸铁相似,生产珠光体可锻铸铁可采用三种不同的热处理工艺。

1. 自由渗碳体石墨化后正火加回火 工艺曲线示于图 4-80。

采用工艺 a 时,奥氏体中碳浓度较高,冷却时易出现二次网状渗碳体,采用工艺 b 可使这种情况有所改善。回火的目的是使可能出现的淬火组织转变为珠光体,并消除内应力,这种处理方法适用于厚度不大的铸件。

2. 自由渗碳体石墨化后淬火加回火 工艺曲线见图 4-81。

这种工艺可用于各种厚度的铸件,回火温度根据对力学性能的要求选定,一般在 600°C 以上,650°C 回火后的组织为珠光体-索氏体+少量铁

素体-团絮状石墨,力学性能可达到 KTZ700 02 的指标。

3. 自由渗碳体石墨化后珠光体球化退火 工艺曲线见图 4-82。

采用这种工艺可获得粒状珠光体基体,铸铁的力学性能可达到 KTZ450 06 或 KTZ550 04 的指标。

生产珠光体可锻铸铁的实例示于表 4-60。

4.2.6.4 球墨可锻铸铁热处理

球墨可锻铸铁是将一定化学成分的铁液进行球化处理,浇注成白口坯件后进行石墨化退火而获得具有球状石墨的可锻铸铁,兼有球墨和可锻两种铸铁的特点。

球墨可锻铸铁的热处理工艺及可获得的基体组织见表 4-61。

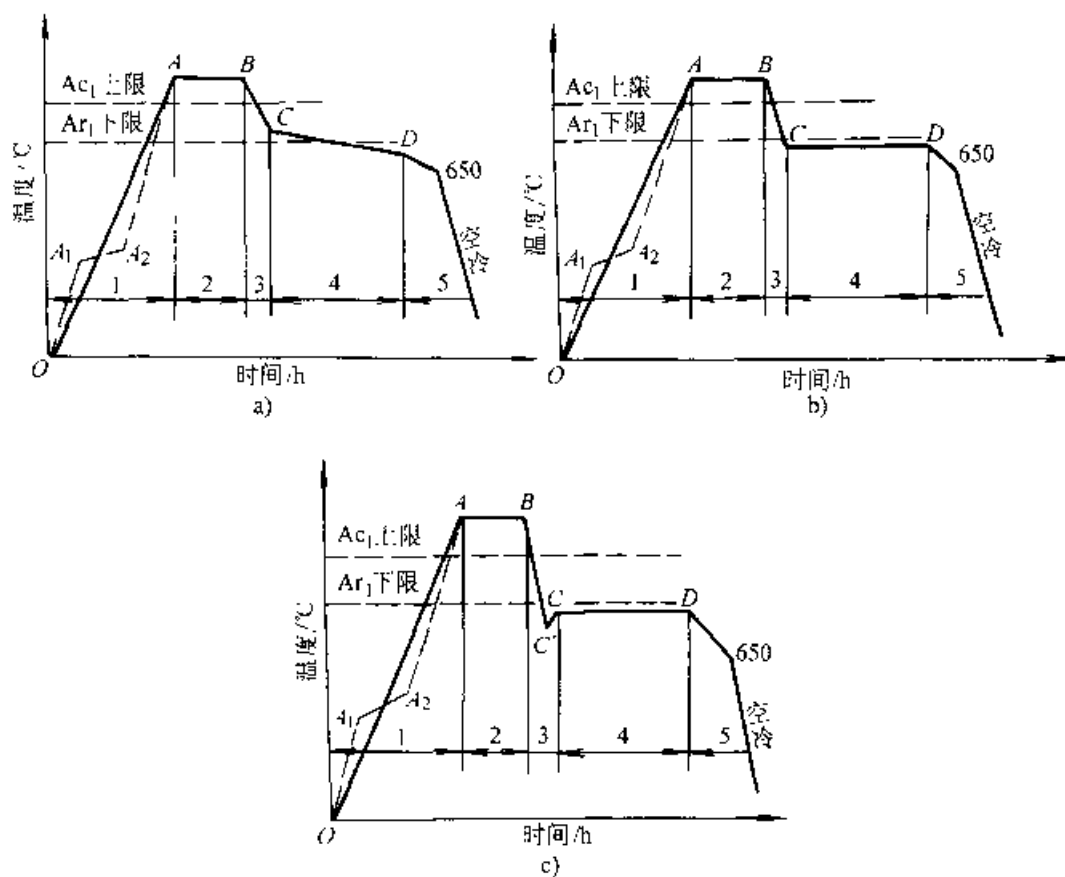


图 4-79 黑心可锻铸铁退火工艺曲线

表 4-59 黑心可锻铸铁石墨化退火工艺规范

化学成分(质量分数)(%)					孕育剂 (%)	退火炉型	退火工艺规范	相当于 GB9440-1988 中牌号	典型产品举例
C	Si	Mn	P	S					
2.55 ~ 2.76	1.2~ 1.6	0.35 ~ 0.50	< 0.10	< 0.12	B: 0.002 ~0.003 Bi: 0.007 ~0.01 Al: 0.007 ~0.015	升降式电室炉 (25t)		KTH 350-10	汽车底盘零件
2.3 ~ 2.6	1.6 ~ 1.9	0.4~ 0.6	<0.1	<0.2	Bi: 0.004 ~0.006	连续式煤粉反道炉(平均产量 1t/h)		KTH350-10 KTH370-12	汽车拖拉机零件, 铁路零件, 水管等

(续)

化学成分(质量分数)(%)					孕育剂 (%)	退火炉型	退火工艺规范	相当于 GB9440 1988 中牌号	典型产品举例
C	Si	Mn	P	S					
2.4~2.6	1.3~1.7	0.4~0.6	<0.10	<0.15	1号稀土硅铁: 0.2~0.4 Bi:0.008~0.012 Al:0.005~0.010	室式燃煤炉 4~10t		KTH350-10 KTH370-12	汽车零件: 钢板、弹簧、支座、桥壳、变速器壳 电力金具: 线夹、挂板、铁帽
2.3~2.6	1.9~2.0	0.4~0.5	<0.07	<0.16	Bi:0.002~0.015	室式煤炉 6~10t		KTH370-12 KTH350-10	铁路零件
2.5~2.7	1.6~1.9	Mn=1.7S+0.2	<0.1	<0.2	Al:0.004~0.008 Bi:0.006~0.025	室式煤炉 2t		KTH370-12	汽车零件: 后壳、支板、桥壳、轮毂等 电力铁帽

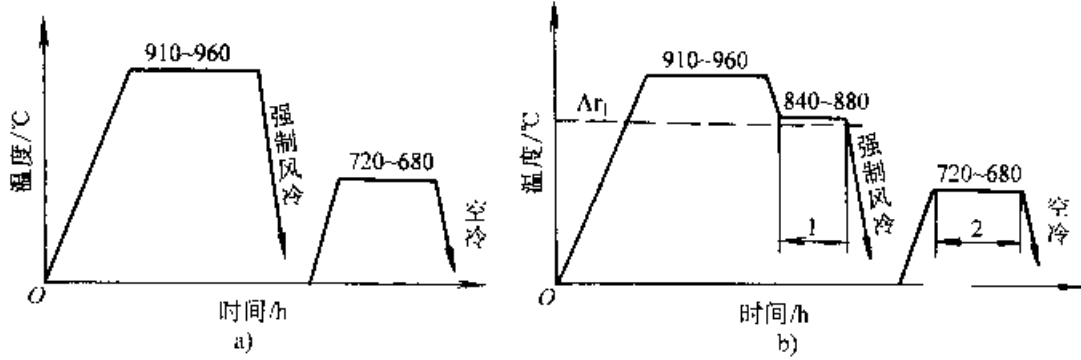


图 4-80 共晶渗碳体石墨化后正火加回火

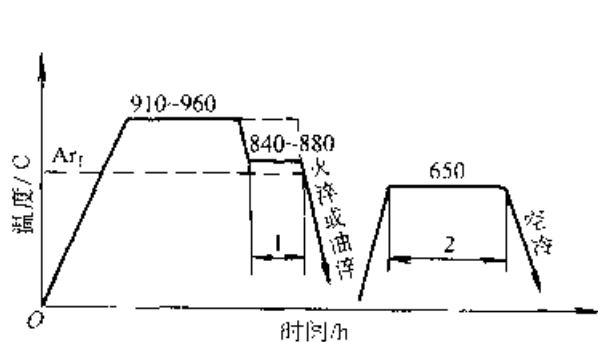


图 4-81 共晶渗碳体石墨化后淬火加回火

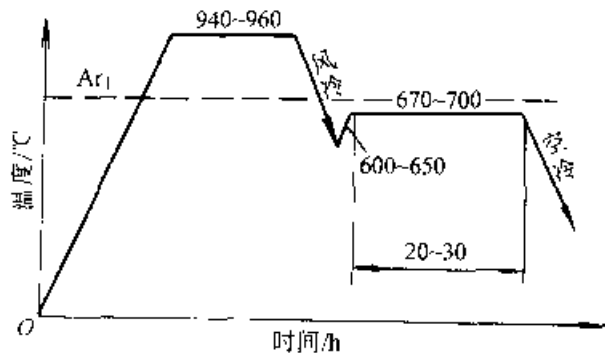


图 4-82 共晶渗碳体石墨化后珠光体球化退火工艺曲线

表 4-60 珠光体可锻铸铁退火工艺规范

化学成分(质量分数)(%)					孕育剂 (%)	退火工艺规范	相当于 GB9440-1988 中牌号	典型产品举例
C	Si	Mn	P	S				
2.4 ~ 2.8	1.0 ~ 1.3	0.85 ~ 1.25	< 0.10	< 0.15	-		KTZ450-06 KTZ550-04	台车 轮, 拖拉机 链轨板, 农 具零件等
2.3 ~ 2.5	1.3 ~ 1.6	0.4 ~ 0.6	< 0.10	< 0.16	-		KTZ650-02	旋 转 耕 作 机 零 件 等
2.4 ~2.6	1.6~ 2.0	0.8~ 1.2	< 0.10	< 0.20	Bi: 0.002 ~ 0.003		KTZ650 02	耕 作 易 耗 零 件 如 犁 刀、各 种 犁 铧、方 轴 叉 等

(续)

化学成分(质量分数)(%)					孕育剂 (%)	退火工艺规范	相当于 GB9440 典型产 1988 中牌号 品举例
C	Si	Mn	P	S			
2.4 ~2.6	1.3~ 1.5	0.84	0.028	0.173			手扶 拖拉机 轴承套、 插销、耕 作刀等
2.3~ 2.5	1.3~ 1.5	0.3~ 0.6		0.15 ~ 0.18			发动 机连杆

表 4-61 球墨可锻铸铁的各种热处理工艺

处理种类	主要目的	处理规范	金相组织	备注
铁素体化退火	消除渗碳体, 获得高韧性		铁素体+球状 石墨	
高温石墨化退火	消除渗碳体, 获得较高的综合性能		珠光体+牛眼 状铁素体+球状 石墨	

(续)

处理种类	主要目的	处理规范	金相组织	备注
高温石墨化退火—正火	消除渗碳体, 获得强度较高的珠光体组织		珠光体+球状石墨	
高温石墨化退火—中温回火	消除渗碳体, 获得较好的综合力学性能		珠光体+破碎铁素体+球状石墨	
高温石墨化+等温淬火	消除渗碳体, 获得高强度, 同时保持一定的韧塑性		贝氏体+残留奥氏体+马氏体+球状石墨	可利用铸件余热进行高温石墨化处理, 再快冷后进行等温淬火

参考文献

- 1 中国机械工程学会热处理专业分会编. 热处理手册, 第2版 第1卷. 北京: 机械工业出版社, 1992
- 2 樊东黎主编. 热处理技术数据手册. 北京: 机械工业出版社, 2000
- 3 姜振雄编. 铸铁热处理. 北京: 机械工业出版社, 1978
- 4 中国机械工程学会铸造专业分会编. 铸造手册: 第1卷. 北京: 机械工业出版社, 1993
- 5 樊东黎, 徐跃明, 佟晓辉等编. 热处理工程师手册. 北京: 机械工业出版社, 1999
- 6 American Society for Metals. Metals Handbook. 9th, Vol. 4, 1981
- 7 第一汽车制造厂, 长春汽车材料研究所编. 机械工程材料手册: 黑色金属材料卷. 北京: 机械工业出版社, 1990
- 8 沈阳铸造研究所等编. 球墨铸铁. 北京: 机械工业出版社, 1983

第5章 表面加热热处理

南京汽车制造厂 王东昇
北京机电研究所 佟晓辉

把零件表面(全部或局部)加热和冷却来改变零件表面性能的热处理方法称为表面热处理。常用的表面加热方法有感应加热、火焰加热、激光加热、电子束加热、电接触加热、电解液加热和浴池加热等。通过表面热处理可获得满足设计要求厚度的改性层。利用表面加热淬火而得到表面硬化层后,零件的心部仍可保持原来的显微组织和性能不变,从而达到提高疲劳强度、提高耐磨性并保持心部韧性的优良综合性能。若在零件表面预先涂敷含渗入元素的膏剂或合金粉末,还可实现表面化学热处理或表面合金化。表面热处理可节省能耗并减小淬火变形。

5.1 感应加热热处理

感应加热是最常用的表面加热淬火方法,具有工艺简单、工件变形小、生产效率高、省能、环境污染少、工艺过程易于实现机械化和自动化等优点。感应加热设备可按电源频率分为工频、中频、高频和超音频,各频率范围和加热的功率密度列于表 5-1。

表 5-1 感应加热方法的分类

加热方法	频率/kHz	功率密度 $\times 10^2 \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$
工频	50 (Hz)	0.1~1
中频	<10	<5
高频、超音频	20~1000	2~10
超高频脉冲	27120	100~300

5.1.1 感应加热原理

感应加热的主要依据是:电磁感应,“集肤效应”和热传导三项基本原理。

当交变电流在导体中通过时,在所形成的交变磁场作用下,导体内会产生感应电动势。由于越

接近心部感应电动势越大,导体中的电流便趋向于表层,电流强度从表面向心部呈指数规律衰减,如图 5-1 所示。这种现象即所谓交变电流的集肤效应。

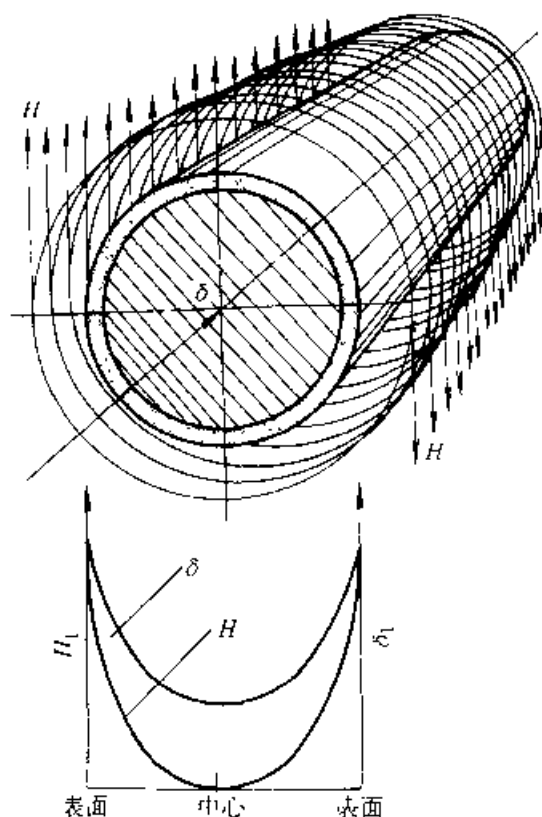


图 5-1 交变电流在导体中的分布情况

图 5-2 所示为两根矩形截面的导体通过同向电流和反向电流时的磁场分布情况。由于电源电动势和自感应电动势的相互作用,同向电流系统中最大磁场强度在导体表面的外侧,反向电流系统在导体表面的内侧,这就是邻近效应。

利用邻近效应可以选择适当形状的感应器对被处理零件表面的一定部位进行集中加热,使电流集中在与感应器宽度大致相同的区段内。

导体间的距离愈小,邻近效应表现的愈强烈。

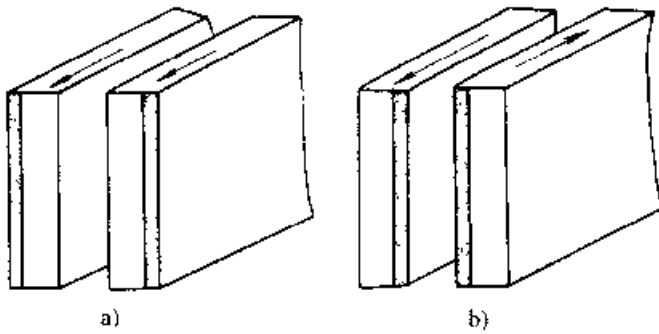


图 5-2 存在邻近效应时，磁场和电流分布示意图

a) 同向电流 b) 反向电流

通过感应圈的电流集中在内侧表面的现象称为环状效应（见图 5-3）。环状效应是由于感应圈电流交流磁场的作用使外表面自感应电动势增大的结果。

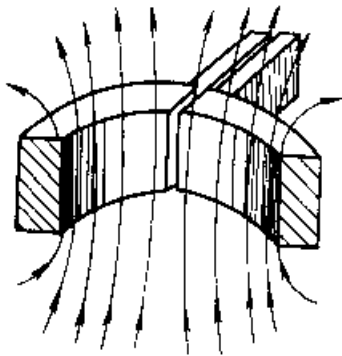


图 5-3 交变电流的环状效应

加热外表面对环状效应是有利的，而加热平面与内孔时，它却会使感应器的电效率显著降低。为提高平面和内孔感应器的效率，常需设置导磁体，以改变磁场强度的分布，迫使电流接近于零件所需加热的表面（见图 5-4）。

表面效应、邻近效应、环状效应均随交变电流频率的增高而加剧。此外，邻近效应、环状效应还随导体截面的增大、两导体间距离的减小和圆环曲率的增大而加剧。

由磁场强度分布的基本方程可得出

$$\frac{I_x}{I_0} = e^{-Kx} \sqrt{2} = e^{-x/\delta_1}$$

式中 I_0 —— 表面涡流强度；

I_x —— 距离表面 x 处的涡流强度；

K —— 系数；

δ_1 —— 涡流理论透入深度。

若将上式画成曲线图，其结果如图 5-5a 所示。

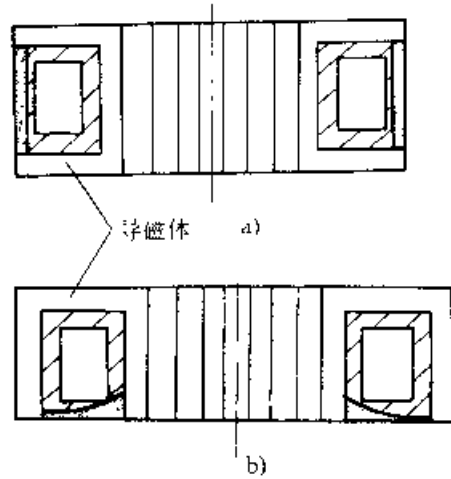


图 5-4 加导磁体后电流在感应圈中的分布

a) 内孔加热 b) 平面加热

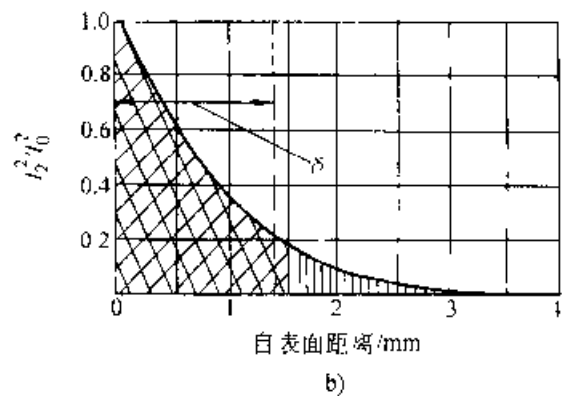
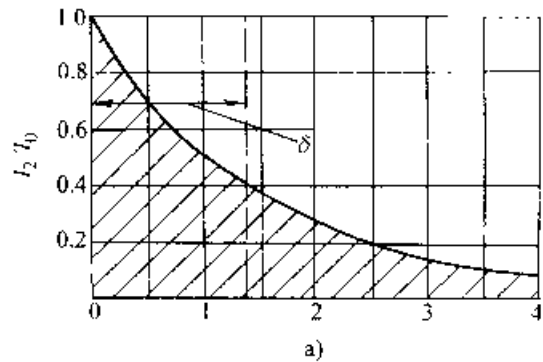


图 5-5 涡流强度由工件表面向纵深的变化

I_0 —— 表面涡流强度 I_x —— 距表面 x 处的涡流强度

从式中得知， $K = \sqrt{2/\delta_1}$ ；但由磁场强度分布的基本方程式得知， $K^2 = 8\pi^2 \mu f / \rho$ ，故

$$K = \sqrt{2/\delta_1} = 2\pi \sqrt{2\mu f / \rho}$$

$$\delta_1 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\rho / \mu f}$$

式中 ρ —— 材料的电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)；

μ —— 材料的磁导率；

f - 电流的频率 (Hz)。

磁场强度分布的基本方程表明, 涡流强度随表面距离的变化呈指数规律。涡流高度集中在工件表层中, 它随距表面距离的增大而急剧下降。在工程应用中, 规定 I_s 降至表面涡流 I_s 的 $\frac{1}{e}$ ($e=2.718$) 处的深度为“电流透入深度”, 并用 δ 表示。如果 ρ 的单位为 $\Omega \cdot \text{cm}$, 则可用下式求 δ

$$\delta = 5.03 \times 10^4 \sqrt{\frac{\rho}{\mu f}} \quad (\text{mm})$$

由于涡流产生的热量与涡流强度的平方成正比 ($Q=0.24I_s^2Rt$), 所以从表面向心部的热量的下降比涡流强度下降更快 (见图 5-5b)。计算证明, 86.5% 的热量是发生在 δ 的薄层中。因此, 在工程中可近似认为, 涡流只存在于工件表层深度为 δ 的薄层之中, 而在 δ 薄层范围以外的心部中没有涡流。上述规定在实际应用中已具有足够的精确度。

钢铁材料的电阻率 ρ 在加热过程中随温度升高不断增加 (在 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 范围内, 各类钢的电阻率基本相同, 约为 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$); 磁导率 μ 在失磁点以下基本不变 (其数值与磁场强度有关), 但在达到失磁点时, 突然下降为真空的磁导率 ($\mu=1$) (见图 5-6)。因此, 当温度到达失磁点时, 涡流的透入深度将显著增大。超过失磁点的涡流透

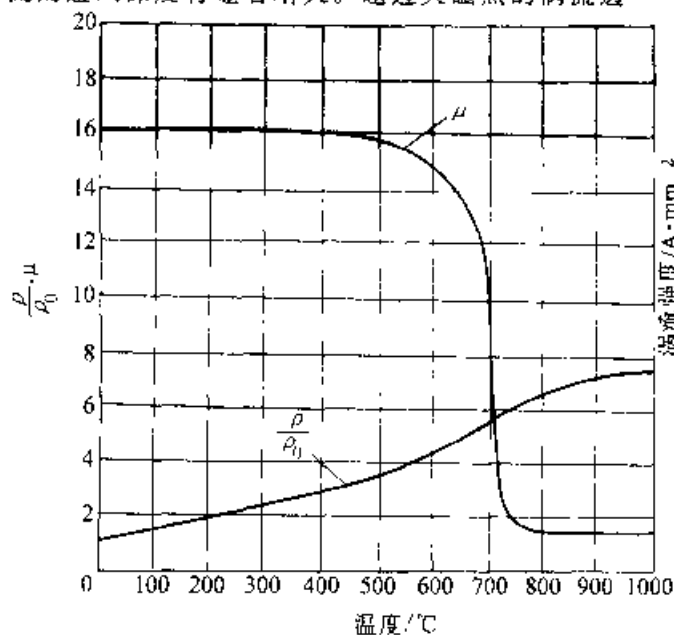


图 5-6 15 钢相对磁导率和电阻率随温度的变化

ρ - 电阻率 ρ_0 0°C 时的电阻率 μ - 磁导率

入深度称为“热态的涡流透入深度”。低于失磁点时称为“冷态的涡流透入深度”。热态涡流透入深度比冷态的大许多倍 (见图 5-7)。

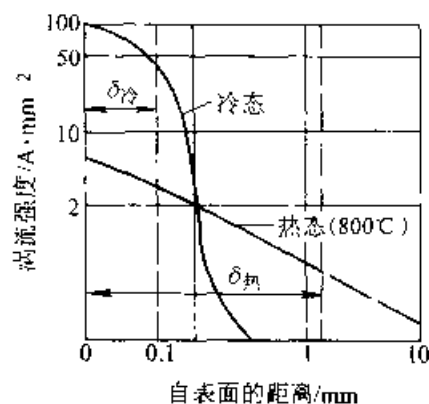


图 5-7 钢件感应加热时冷态和热态的涡流分布曲线

在感应器接通高频电流, 工件温度开始升高的瞬间, 涡流强度自工件表面向纵深的变化是按冷态特性分布的 (图 5-8 中曲线 1)。当表面出现超过失磁点的薄层时, 在和薄层相邻的内部交界处的涡流强度就发生突然变化, 工件的加热层被分成两层 (图 5-8 中曲线 2)。外层的涡流强度显著下降, 最大的涡流强度处于这两层的交界处。因而高温表层加热速度降低, 交界处升温加速, 并迅速向内部推移。

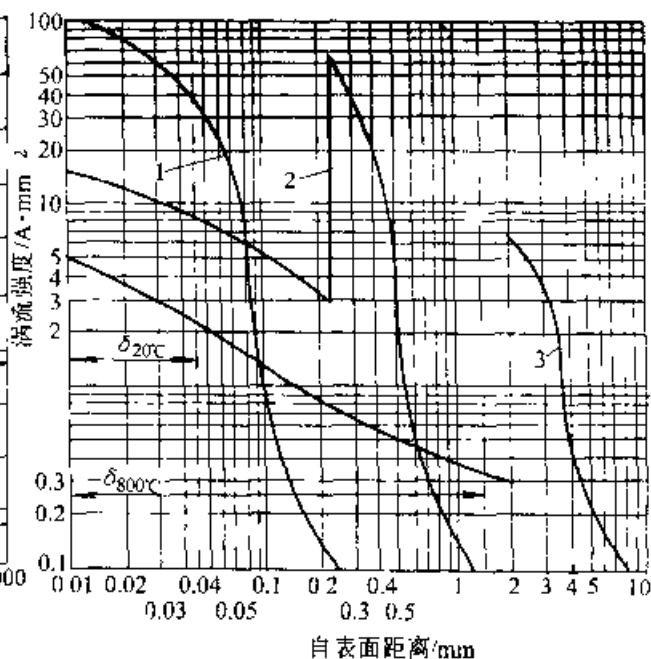


图 5-8 钢件加热过程中, 由表面向深处涡流强度的变化

表 5-2 列出了在各种电流频率下纯铜与 45 钢冷态与热态的涡流透入深度。

表 5-2 不同电流频率下 45 钢与纯铜的
电流透入深度 (mm)

电流频率 /Hz	纯铜	45 钢	
	$t=20^{\circ}\text{C}$ $\rho=2 \times 10^{-8}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ $\mu=1$	$t=20^{\circ}\text{C}$ $\rho=0.2 \times 10^{-7}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ $\mu=1$	$t=850^{\circ}\text{C}$ $\rho=1.2 \times 10^{-7}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ $\mu=1$
50	10	4.5	80
1000	2.2	1.0	18
2500	1.4	0.64	11
4000	1.1	0.50	8.7
8000	0.8	0.35	6.2
10000	0.7	0.32	5.5
70000	0.27	0.12	2.1
400000	0.11	0.05	0.9

这种靠涡流不断向内部“渗透”的加热方式是感应加热所独有的,在快速加热条件下,即使向零件输入功率较大时,表面层也不会过热。

当失磁的高温层厚度超过热态的涡流透入深度以后,加热层深度的增加主要依靠热传导的方式进行,其加热过程及沿截面的温度分布特性同用外热源加热的基本一样。它比涡流透入式加热的效率低得多。

进行一定深度的表面加热时,应该力求用涡流“透入式加热”。为了做到这一点,应正确选择电流频率,同时所选择的加热速度应能在尽可能短的时间内达到规定的加热深度。

在选择电流频率时,必须遵守下列条件:

(1) 对于一定尺寸的工件和感应器来说,所选择的电流频率不应低于某一数值 f_1 , 否则工件只能加热到失磁点左右的温度(见图 5-9)。

(2) 所选择的电流频率最好高于图 5-9 中的 f_2 。当频率为 f_2 时,感应器效率最佳。当采用 f_1 与 f_2 之间的频率时,感应器效率较低。

(3) 在所有情况下,应尽可能采用涡流“透入式加热”,而不依靠热传导加热。

为了满足上述条件, f_1 、 f_2 与工件尺寸应有如下关系

$$f_1 = \frac{5000}{d^2}$$

$$f_2 = \frac{20000}{d^2}$$

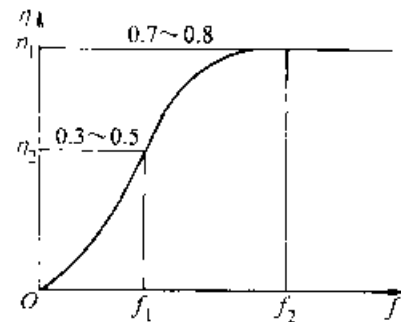


图 5-9 感应器效率与电流
频率之间的关系

η —感应器效率 f —电流频率

表 5-3 是根据上述关系所要求的电流频率与所对应的被加热工件最小直径和合理的淬火深度范围。

表 5-3 工件直径、合理的淬火层深度与
电流频率的关系

电流频率 /Hz	合理的加热 深度 /mm	淬火加热时的最小直径 /mm	
		可能的最小 直径	希望的最小 直径
50	15~80	100	200
1000	3~17	22	44
2500	2~11	14	28
4000	1.5~9	11	22
8000	1~6	8	16
10000	0.9~5.5	7	14
70000	0.3~2.5	2.7	5.4
400000	0.2~1	1.1	2.2

5.1.2 钢件感应加热时的相变特点

感应加热属于快速加热。加热速度对相变温度、相变动力学和形成的组织都有很大影响。

在分析示波器记录的钢在感应加热时的温度时间曲线(见图 5-10)时得知,钢铁材料在失去磁性之后,加热速度下降数倍,这是感应加热的特性。

分析感应加热中加热速度对有关相变过程的影响时,应采用失磁后的加热速度,它能客观地反

映相变温度区间的加热条件，可称之为相变区间的加热速度。相变区间的加热速度可以由试验确定。

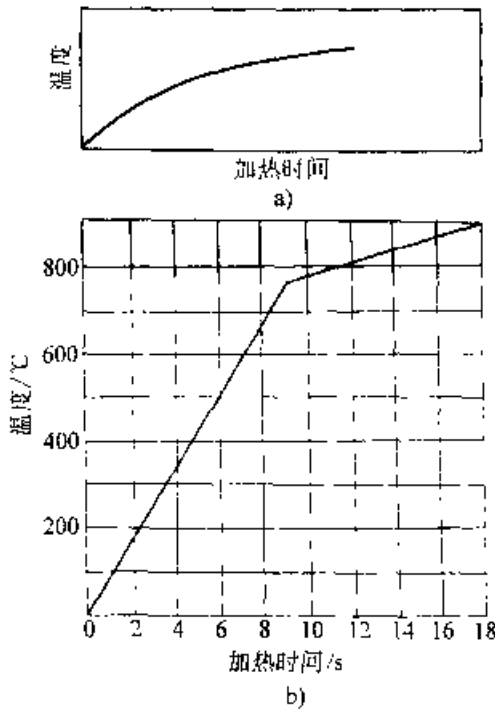


图 5-10 铁磁材料的感应加热曲线
a) 在某一定条件下记录的加热曲线
b) 简化后的加热曲线

5.1.2.1 快速加热对相变温度及相变动力学的影响

1. 加热速度对 Ac_1 、 Ac_3 和 Ac_{cm} 的影响 图 5-11 所示是纯铁、亚共析钢中自由铁素体和各种不同原始组织的共析钢 (T8) 等材料的临界点与加热速度 v_H 的试验结果。由图可见，对所有试验

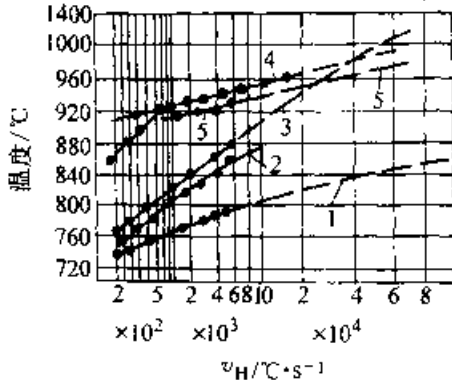


图 5-11 纯铁亚共析钢和 T8 钢的临界点与加热速度的关系
1、2、3—T8 钢原始组织相应为淬火、正火和退火状态 4 纯铁
5—亚共析钢的自由铁素体

材料、其临界点均随加热速度的增大而增高。铁素体—碳化物组织越粗大，临界点上升也越快。在快速加热时，珠光体向奥氏体转变是在图 5-12 所示的水平台阶以上几十度的温度范围内完成的。该图表明，加热速度越快，相变进行最激烈的温度和完成相变的温度越高。但亚共析钢中的自由铁素体向奥氏体转变的上限温度不会超过 910°C ，因为此时 $\alpha\text{-Fe}$ 可以在无碳的条件下转变为 γ 相。

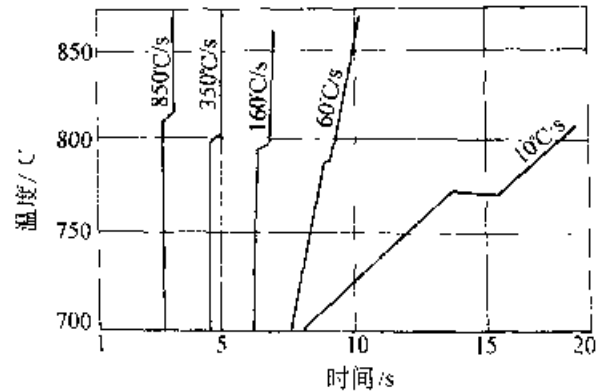


图 5-12 $w(\text{C}) 0.85\%$ 的钢在各种加热速度下的加热曲线

2. 加热速度对相变动力学的影响 在一般等温加热的条件下，珠光体向奥氏体转变的速度随等温温度的提高而加快 (见表 5-4，图 5-13)。

表 5-4 珠光体在不同温度下转变为奥氏体的时间 ($w(\text{C}) 0.86\%$ 钢)

温度/ $^{\circ}\text{C}$	725	745	775	800
时间/s	1200	340	150	20

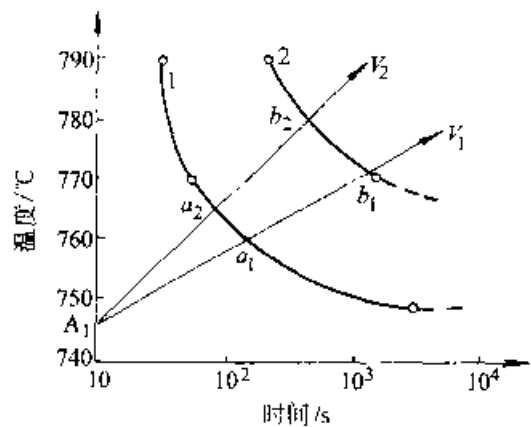


图 5-13 珠光体转变为奥氏体的等温温度与时间的关系 (GCr15)
1—相变开始 2—相变完成

在连续加热的条件下，珠光体向奥氏体转变的动力学也可用图 5-13 来说明。由 A_1 点出发的不同仰角的射线表示相变区的各种加热速度。它们分别与曲线 1（相变开始）和曲线 2（相变结束）相交于 a_1, a_2, \dots 和 b_1, b_2, \dots 。显然，加热速度越大 ($v_2 > v_1$)，进行相变的温度越高，而所需要的时间越短。

以不同加热速度加热所得到的奥氏体冷却时的等温转变动力学曲线如图 5-14 所示。由图可见，在加热温度相同的条件下，加热速度越高，奥氏体的稳定性越差。此乃由于加热速度越高，加热时间越短，形成的奥氏体晶粒越细小，且成分越不均匀。提高加热温度，奥氏体的稳定性将增加。

5.1.2.2 快速加热对相变后的组织与性能的影响

1. 加热速度对奥氏体晶粒大小的影响 实践证明，对具有均匀分布的铁素体和渗碳体组织的钢进行快速加热时，当加热速度由 $0.02^\circ\text{C}/\text{s}$ 增高到 $100 \sim 1000^\circ\text{C}/\text{s}$ 时，初始奥氏体晶粒度由 8~9 级细化达到 13~15 级。加热速度为 $10^\circ\text{C}/\text{s}$ 左右时，初始奥氏体晶粒度为 11~12 级。要得到 14~15 级的超细化晶粒必须采用 $100 \sim 1000^\circ\text{C}/\text{s}$ 的

加热速度(见表 5-5)。

应该指出，对含有自由铁素体的亚共析钢，当加热速度很大时，为了全部完成奥氏体转变，必须加热到较高的温度。因而会导致奥氏体晶粒的显著长大。

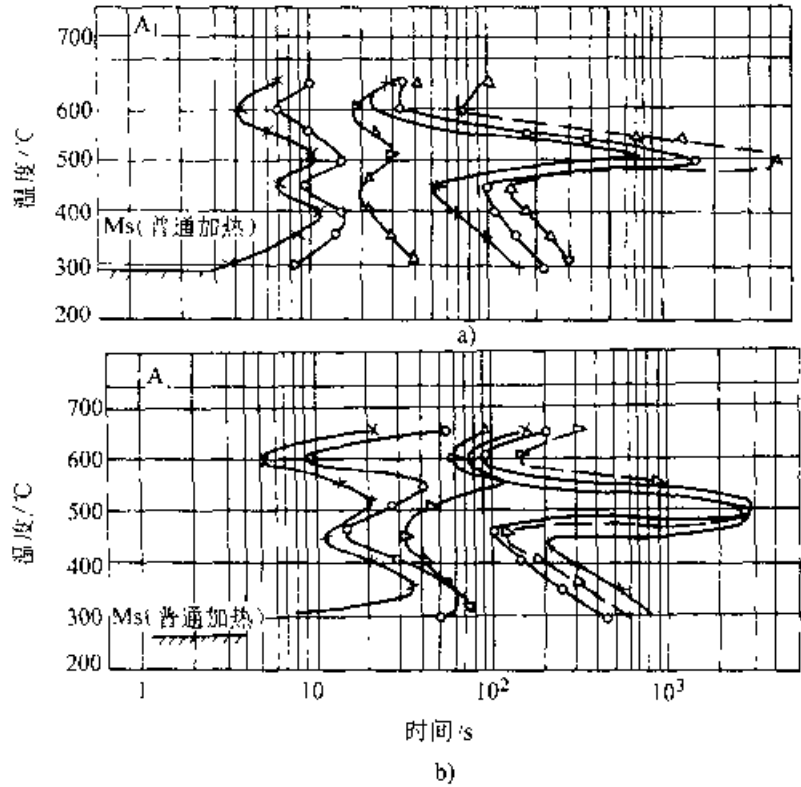


图 5-14 40Cr 和 40CrNi 钢过冷奥氏体等温转变曲线与加热速度的关系 (奥氏体化温度为 950°C)
 a) 40Cr b) 40CrNi x—感应加热, $v_h=225^\circ\text{C}/\text{s}$;
 o—感应加热 $v_h=120^\circ\text{C}/\text{s}$ Δ—炉中加热

表 5-5 各种钢在连续加热时转变终了温度 ($^\circ\text{C}$) 与初始奥氏体晶粒面积 (S) 的关系

钢号	加热速度 $^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$	原 始 组 织											
		正 火			退 火			淬 火			调质(淬火+ 650°C 回火)		
		$t/^\circ\text{C}$	$S/\mu\text{m}^2$	晶粒等级	$t/^\circ\text{C}$	$S/\mu\text{m}^2$	晶粒等级	$t/^\circ\text{C}$	$S/\mu\text{m}^2$	晶粒等级	$t/^\circ\text{C}$	$S/\mu\text{m}^2$	晶粒等级
20	0.02	870	600	7~8	—	—	—	870	900	7	—	—	—
	20	960	200	9~10	—	—	—	870	150	9~10	870	150	9~10
	100	1020	250	9	—	—	—	870	120	10	880	100	10
	1000	1150	700	7~8	—	—	—	870	50	11~12	880	40	11~12
10	0.02	800	300	8~9	—	—	—	—	—	—	800	300	8~9
	10	840	50	11~12	850	110	10	800	30	12	800	30	12
	100	870	50	11~12	—	—	—	800	12	13~14	810	12	13~14
	1000	950	40	11~12	1050	250	9	800	6	14~15	820	6	14~15

(续)

钢号	加热速度 °C·s ⁻¹	原 始 组 织											
		正 火			退 火			淬 火			调质(淬火+650°C回火)		
		t/°C	S/ μm^2	晶粒等级	t/°C	S/ μm^2	晶粒等级	t/°C	S/ μm^2	晶粒等级	t/°C	S/ μm^2	晶粒等级
45	10	830	30	12	—	—	—	790	30	12	800	30	12
	1000	950	25	12~13	—	—	—	800	6	14~15	820	6	14~15
55DlTi	10	830	30	12	—	—	—	790	25	12~13	800	25	12
	1000	930	25	12~13	—	—	—	800	6	14~15	820	3	14~15
10CrNiSi	10	—	—	—	—	—	—	800	12	13~14	—	—	—
	1000	—	—	—	—	—	—	850	5	14~15	—	—	—
	10	—	—	—	—	—	—	950	30	12	950	30	12
	1000	—	—	—	—	—	—	1050	5	14~15	1000	5	14~15
T8	0.02	735	280	8~9	—	—	—	—	—	—	740	300	8~9
	10	760	25	12~13	780	50	11~12	765	20	12~13	770	22	12~13
	100	775	7	11~15	800	10	13~14	775	7	14~15	785	7	14~15
	1000	780	1	15	820	8	14	780	4	15	800	5	14~15
T10	10	—	—	—	780	30	12	770	20	12~13	—	—	—
	1000	—	—	—	830	9	14	780	4	15	—	—	—

在生产中采用大于 $3\sim 10^\circ\text{C}/\text{s}$ 的加热速度,可得到11~12级的奥氏体晶粒。如果要得到14~15级的超细晶粒,必须预先进行淬火或调质以消除自由铁素体,并采用高达 $100\sim 1000^\circ\text{C}/\text{s}$ 的加热速度。

2. 加热速度对淬火钢组织的影响 在快速加热的条件下,珠光体中的铁素体全部转变为奥氏体后,仍会残留部分碳化物。即使这些碳化物全部溶解,奥氏体也不一定会完全均匀化。淬火后将得到碳含量不等的马氏体。提高加热温度可以减轻或消除这种现象,但温度过高又将导致奥氏体晶粒粗大。

对于低碳钢,即使加热到 910°C 以上,在快速加热的条件下仍难于完成奥氏体的均匀化,有时甚至会在淬火钢中出现铁素体。

当材料和原始组织一定时,加热温度应根据加热速度选定。

3. 加热速度对表面淬火件硬度的影响 感应加热表面淬火时,在一定的加热速度下可在某一相应的温度下获得最高的硬度(见图5-15)。提高加热速度,这一温度向高温推移(见图5-16)。

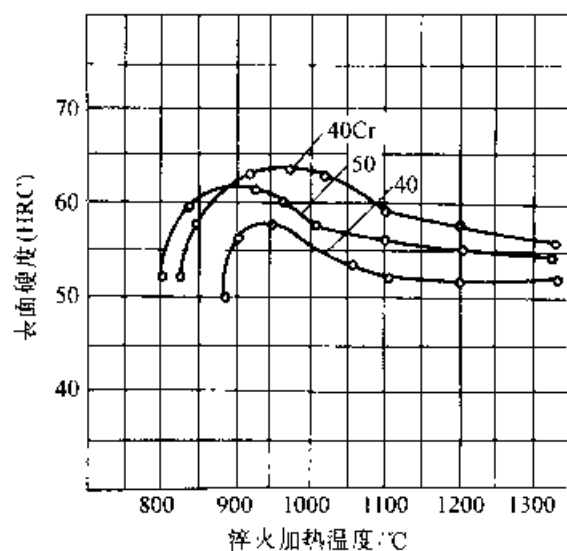


图5-15 表面硬度与加热温度的关系
(加热速度为 $380\sim 400^\circ\text{C}/\text{s}$)

对相同的材料,经感应加热表面淬火(喷射冷却)后,其硬度比普通加热淬火的高 $2\sim 6\text{HRC}$ (见图5-17)。这种现象被称为“超硬度”。

4. 表面淬火件的耐磨性 工作时发生磨损的钢制零件,其磨损量在很大程度上取决于硬度。

对同样的材料，采用高频表面淬火时耐磨性比普通淬火高得多（见图 5-18）。

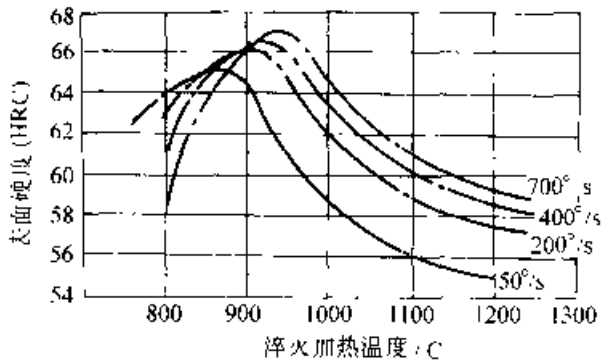


图 5-16 在不同加热速度下的表面硬度与淬火温度的关系

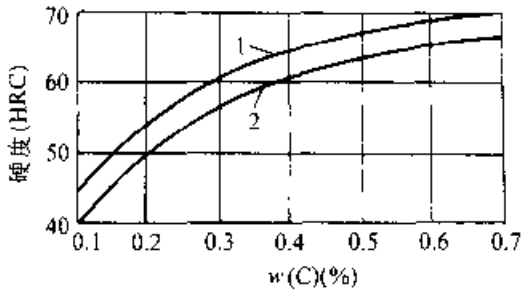


图 5-17 碳钢表面淬火时出现的“超硬度”现象

1—感应淬火 2—普通炉中加热淬火

5. 抗疲劳性能 在采用正确的表面淬火工艺和获得合理的硬化层分布时，可以显著提高工件的抗疲劳性能。

如果工件表面有缺口，采用表面淬火几乎可以完全消除缺口对疲劳性能的危害作用（见表 5-6）。

表面淬火能提高钢疲劳强度的原因除表面层

本身强度增高外，还与在表面形成很大的残余压应力有关。表面残余压应力越大，钢制工件的抗疲劳性能越高。淬硬层过深会降低表面残余压应力，只有选择最佳的淬硬层深度才能获得最高的疲劳性能（见图 5-19）。

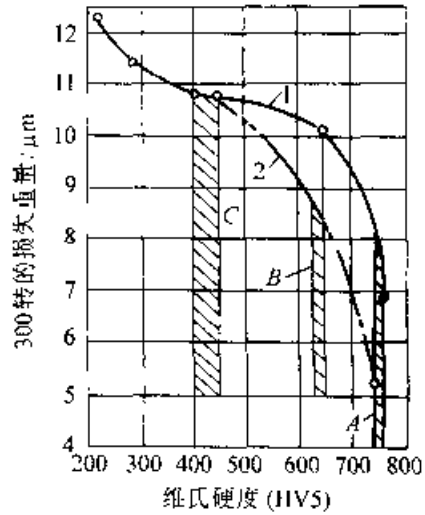


图 5-18 淬火过的 45 钢的平均磨损
1—炉中加热淬火 2—感应加热表面淬火
A—淬火，没有回火 B—淬火和在 200℃ 下回火 C—淬火和在 400℃ 下回火

表 5-6 高频表面淬火对 40CrNiMo 钢疲劳性能的影响

试样形式	疲劳极限, MPa	
	调质处理试样	高频表面淬火试样
光滑试样	441~470.4	617.4
缺口试样	137.2	588

注：缺口深度 0.4mm，锥度 60°，圆角半径 0.2mm。

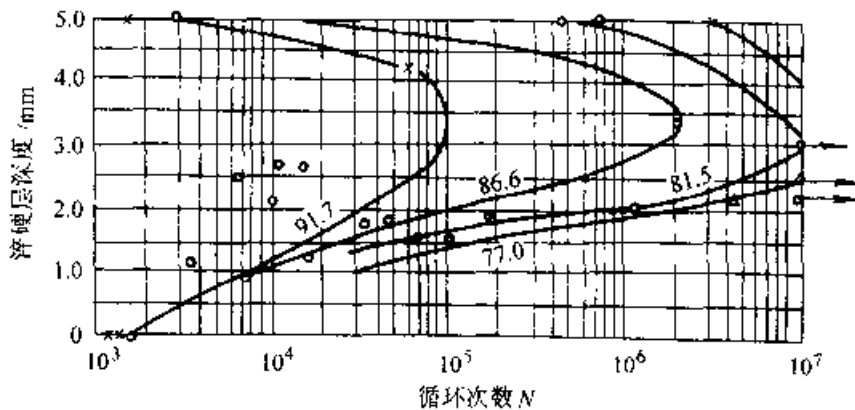


图 5-19 $w(C) 0.74\%$ 钢在各种表面淬硬层深度时的疲劳断裂次数（试样直径 10mm，曲线上数字为在试样表面所作用的交变应力 MPa）

若硬化区分布不合理，例如过渡层在工作长度内露出表面，此处就往往成为疲劳破断的起源，其结果将使疲劳寿命比不经表面淬火的工件还要低。

5.1.2.3 原始组织对快速加热相变的影响

钢的原始组织不仅对相变速度起着决定性的作用，而且还会显著地影响淬火后的组织和性能。原始组织越细，两相接触面积越大，奥氏体形核位置越多，碳原子扩散路程越短，越会加速相变。原始组织中的组成相形貌也有很大影响。片状珠光

体较粒状珠光体易于完成上述组织转变。对组织和性能要求严格的零件，采用感应淬火时，事先应对钢材施行预备热处理。结构钢的预备热处理多为调质。

5.1.3 感应器

感应器是感应加热的主要工装，选择感应器的原则是保证工件表面加热层温度均匀、电效率高、容易制造、安装操作方便。常用感应器几何形状与零件表面加热部位的对应关系如图 5-20 所示。

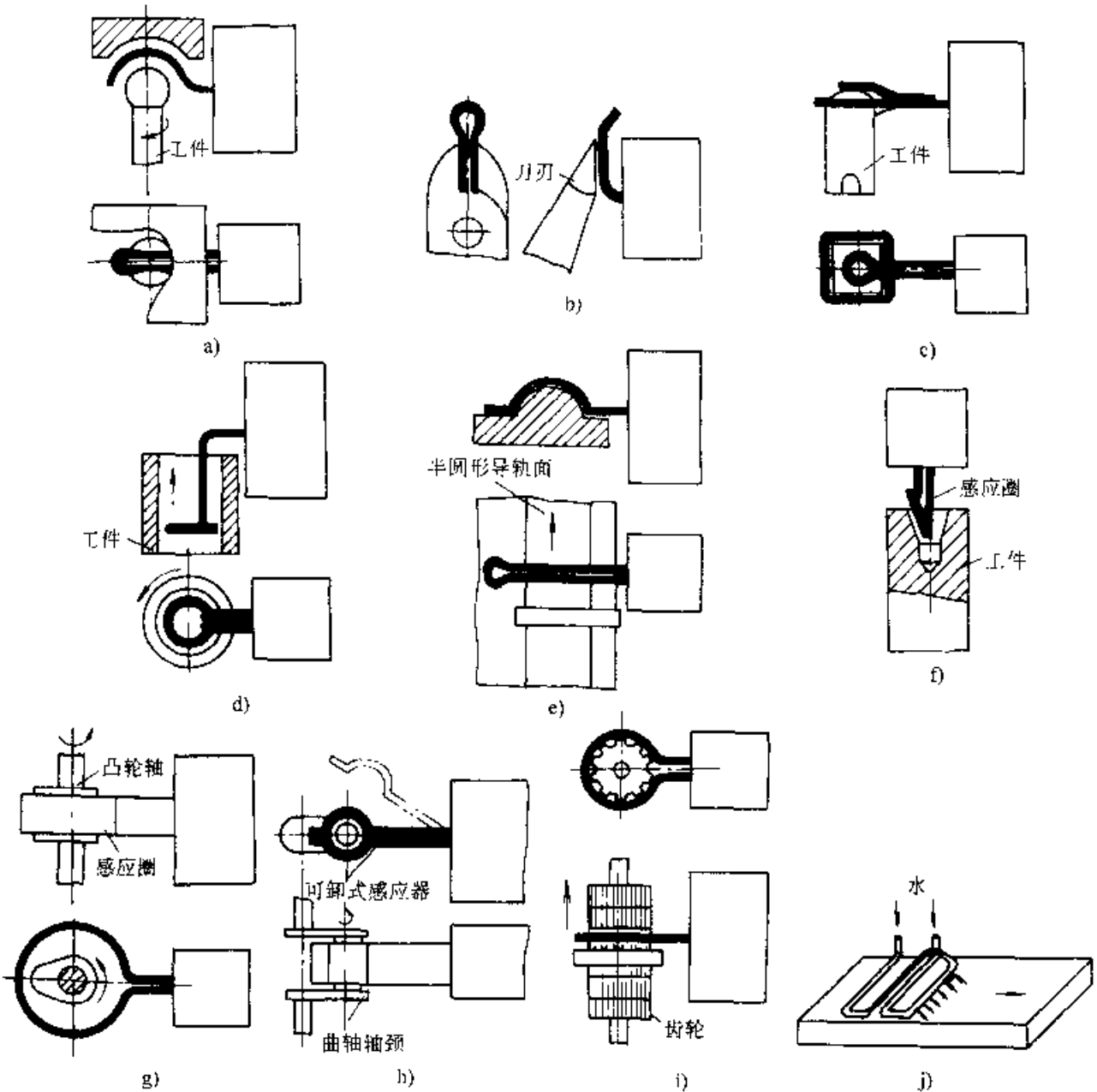


图 5-20 常用感应器几何形状与工件硬化部位的对应关系^[4]

- a) 万向节球接头表面淬火
- b) 刀刃表面淬火
- c) 锻锤锤头表面淬火
- d) 内孔表面淬火
- e) 圆弧面导轨表面淬火
- f) 镗孔内表面淬火
- g) 凸轮表面淬火
- h) 曲轴轴颈表面淬火
- i) 小模数齿轮表面淬火
- j) 平面表面加热淬火

5.1.3.1 感应器的分类

(1) 按电源频率可分为超音频和高频 (20~1000kHz)、中频 (1~10kHz)、工频 (50Hz) 感应器等三大类。

(2) 按加热方法分为同时加热和连续加热感应器等两大类。

(3) 按感应器形状可分为圆柱外表面加热感应器, 内孔表面加热感应器, 平面加热感应器以及特殊形状表面加热感应器等。

5.1.3.2 感应器的组成

感应器由下列各部分组成 (见图 5-21)。

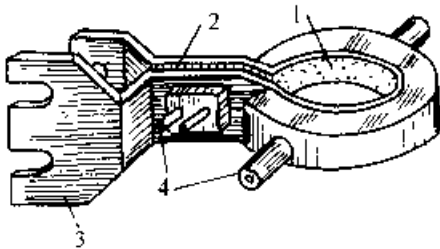


图 5-21 感应器

- 1 施感导体 2—汇流条 3 连接板
- 4—供水装置

(1) 施感导体 (或称有效圈), 由它产生磁场来加热零件。

(2) 汇流条 (又称汇流排), 它将电源电流输向施感导体。

(3) 连接板 (又称连接结构), 它将感应器的汇流条与淬火变压器夹紧。

(4) 冷却汇流条和施感导体或喷射冷却零件的冷却装置 (即供水装置)。

(5) 大型的工频感应器还要加电绝缘材料层。

在某些情况下, 感应器还装有导磁体、磁屏蔽、喷水圈和定位装置以及防止感应器变形的加固装置。

5.1.3.3 中频和高频感应器的设计

1. 施感导体 通常用纯铜制造, 其几何形状根据工件形状、尺寸、技术要求和选定的加热方式来确定。

同时加热淬火用的高频单匝感应器 (线圈) 高度不宜过高, 否则会造成加热不均匀, 其常用数据列入表 5-7 中。出现超过表中数据的情况时, 建议采用多匝感应器, 并通过改变匝间距离来调整温度的均匀性。

表 5-7 同时加热淬火用的高频单匝感应器的高度 (mm)

工件直径	感应器高度	备 注
≤ 25	$h \leq D/2$	1) 若工件淬火部位必须超过表内所列数据时, 则选用多匝感应器
25~50	14~20	
50~100	20~25	2) 多匝感应器高度与直径的比应为 $h/D=3\sim5$ 超过此值, 温度不均, 中间温度偏高
100~200	25~30	3) 连续加热时, 一般取 $h=1$ ~15mm, 如工件有淬硬的台阶、圆角时, 可取 5~8mm
> 200	< 30	

中频同时加热淬火用的单匝感应器的高度可等于或稍大于工件上淬火区的长度, 但通常不大于 150mm。

中频连续加热淬火用的单匝感应器在实际生产中有效圈的高度常用 14~30mm。当圆柱工件直径小于 50mm 时, 间隙取 2~1mm; 当圆柱工件直径在 50~150mm 范围时, 间隙取 3~5mm。

曲轴采用旋转淬火时, 由于半环形感应器上装有定位块, 间隙值更小, 通常取 15% 零件直径。

感应器与工件的间隙越小, 电效率越高。加热内孔和平面时, 因热效率低, 应尽可能地采用较小的间隙。为了使形状复杂的工件均匀加热, 可选用较大的间隙 (见表 5-8)。

表 5-8 感应器和工件的间隙 (mm)

工件或淬火部位	加热方法	高 频	中 频
简单圆柱外表面	同时	1.5~3 (≥ 5)	2~5
简单圆柱外表面	连续	2~4	2~5
齿轮	全齿同时		
模数 1.0~2.5		2.0~2.5	
模数 3.0~3.5		2.5~3.5	
模数 4.0~4.5		3.0~4.5	
模数 5.0~6.0		4.0~5.5	
模数 7.0~8.0			1.5~5.5
内 孔	同时	0.5~2	
	连续	1~2	2~3
平面		0.5~1.5	1~3

感应圈的有效截面尺寸需按电流密度及自身的机械强度要求而定。加热时不通水的感应圈应具有足够的热容量以避免温升过高，因而要求使用厚度较大的铜材。感应圈的出水温度应低于60℃；当有效截面尺寸较小时，为保证有效圈充分冷却，可采用高压水，例如曲轴半环形感应圈用0.6MPa的高压水来冷却，此时其有效圈的载流密度许用值可达1200A/cm²。

制造感应圈时所用纯铜料的厚度见表5-9。

表5-9 制造感应圈时所用纯铜料的厚度 (mm)

感应圈工作时的条件	不同频率时感应圈所用纯铜料厚度		
	200~300kHz	8000Hz	250CHz
短时加热不通水冷却	1.5~2.5	8~12	12~16
加热时通水冷却	0.5~1.3	1.0~2.0	2.0~3.0

自喷式感应器喷孔直径的数据列于表5-10，其相互间的距离见图5-22。对壁厚大于6mm的

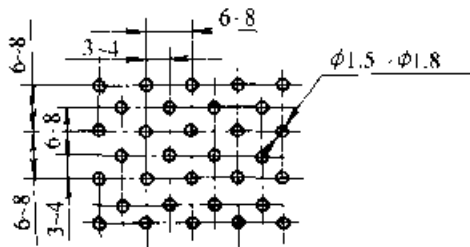


图5-22 高中频感应器喷水孔的尺寸及排列方式

表5-11 连续加热自喷式感应器喷孔分布

频率	喷孔间距 (mm)	喷孔轴线与工件轴线夹角	备注
高频/200~300kHz	1.5~3.5	25°~45°	通常为一系列孔
中频/2.5~8kHz	2.0~4.0	25°~45°	一列或四列孔

3. 感应器的供水 感应器通过较大的高(中)频电流所引起的发热量，必须用冷却水带走。在水压为0.1~0.2MPa时，高频感应器所用铜管的最小尺寸为φ5mm×0.5mm；8kHz中频为φ8mm×1mm；2.5kHz中频为φ10mm×1mm。如果用更小规格的铜管，则需要加大水压，以保证充分冷却。

纯铜，可用阶梯法钻孔。连续加热自喷式感应器的喷孔间距与排列见表5-11。

表5-10 自喷式感应器喷孔直径

冷却剂	频率/200~300kHz 中频/2.5及8kHz	
	水	0.8~1.2
聚乙烯醇水溶液	1.0~1.5	1.5~2.0
乳化液	1.0~1.2	1.5~2.0
油	1.2~1.5 (通常用附加喷头)	1.5~2.5 (通常用附加喷头)

2. 汇流条与连接板 为减小汇流条的感抗和电阻，应尽量减小其长度和间距。汇流条的间距一般为1~3mm。为减少加热深孔时的能量损失和提高加热速度，最好采用同心式汇流条(见图5-23)。中频感应器汇流条和连接板可做成一体，高频感应器的汇流条与连接板可做成一体，也可做成拆卸式的。

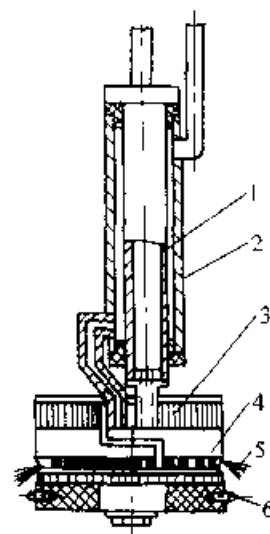
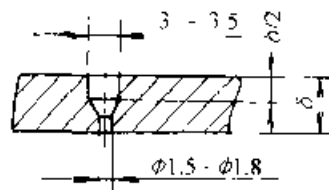
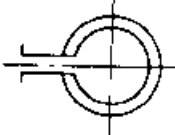
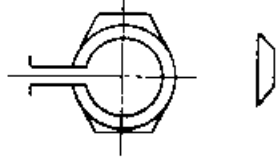
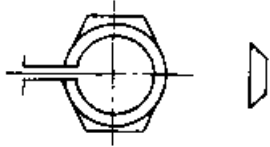
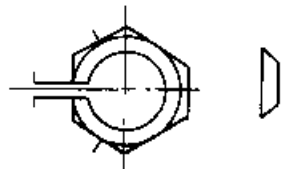
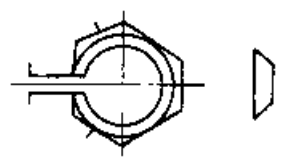


图5-23 双管同心式汇流条内孔
连续加热淬火感应器
1-内导电管(汇流条) 2-外导电管(汇流条)
3-导磁体 4-感应圈 5-淬火冷却水
6-黄铜挡销

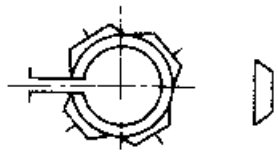
采用方形或圆形截面纯铜管弯制成感应器时,只需往内通水就可以达到既冷却感应器,又供淬火冷却用水的目的。铜管的内径很小时,可用增加出水口数量的方法来提高水的流量。

采用铜板弯制或铜料车制感应圈时,可在感应圈外附加供水装置(由水套、水斗和进水管组成)。进水管和水斗数目的多少同零件直径与淬火区段的长度有关,可参考表 5-12 选用。

表 5-12 感应器的水斗和进水管数目选用表

零件直径/mm	淬火区长度/mm	水斗与进水管	示意图
	15~30	在水套上直接焊两个进水管接头(无水斗)	
15~15	30~60	两个水斗,两个进水管	
	40~120	两个水斗,四个进水管	
	25~50	三个水斗,三个进水管	
45~80	30~120	三个水斗,六个进水管	

(续)

零件直径 mm	淬火区长度 mm	水斗与进水管	示意图
>150	30~50	四个水斗, 四个进水管	

4. 导磁体 导磁体的作用是减少磁力线的逸散和提高感应器的效率。它是平面与内孔感应加热中不可缺少的附件。此外,它还进一步强化外表面的加热和局部加热,改善复杂形状工件加热区磁场分布,以获得均匀的温度分布。图5-24所示为内孔感应器及平面感应器装上II形导磁体的驱流作用示意图。

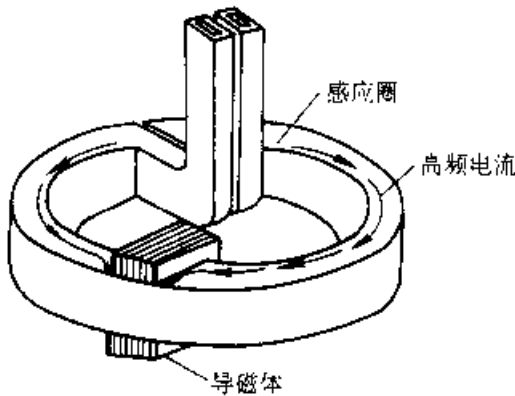


图5-24 II形导磁体的驱流作用

导磁体是用具有导磁率较大的材料制作的,为了避免额外的功率损耗,所用材料厚度必须小于电流透入深度。导磁体的厚度可用下式计算

$$\delta = \frac{(10-30)}{\sqrt{f}}$$

式中 δ 硅钢片厚度 (mm);
 f ——高频电流频率。

电子管式高频设备不能用硅钢片,只能用铁氧体(铁淦氧)。常用的导磁体种类和规格见表5-13。

形状特别复杂的感应器可用磷酸把导磁体粉末调成糊状直接粘结在感应器上。

表5-13 常用导磁体的种类和规格

电流频率 / kHz	导磁体种类	规格	备注
2.5	硅钢片	每片厚度 0.2~0.5mm	硅钢片经磷化处理,以保证片间的电绝缘
8	硅钢片	每片厚度 0.1~0.30mm	
200~300	铁氧体		

5. 屏蔽 为限制漏磁场的作用范围,防止距离较近的工作相邻部分被加热,可在感应器上设置屏蔽。屏蔽有两种方法(见图5-25)。铜环的厚度,高频为1mm;中频为3~8mm。利用钢环屏蔽时,应在钢片上开许多槽(槽宽1.5mm,深12mm;按15°等分)。以切断涡流的路程,使钢片不致加热。有时这两种屏蔽方法可以同时采用,以提高屏蔽效果。

5.1.3.4 常用高中频感应器举例(详见表5-14)

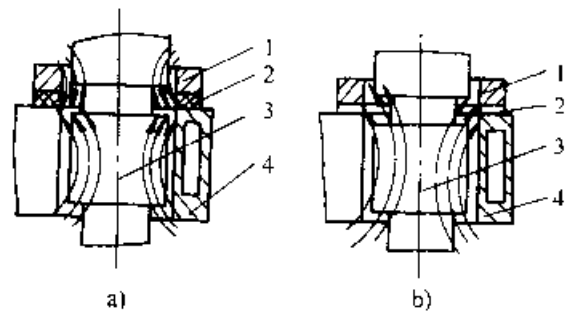


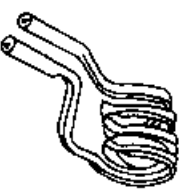


图5-25 铜环及钢环磁屏的工作原理

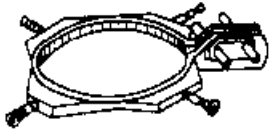
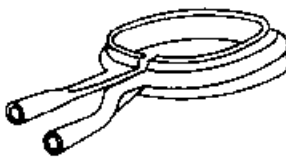


a) 铜环屏蔽 b) 钢环屏蔽

1—绝缘体 2—环 3—轴 4—感应器

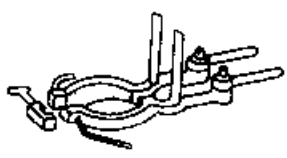
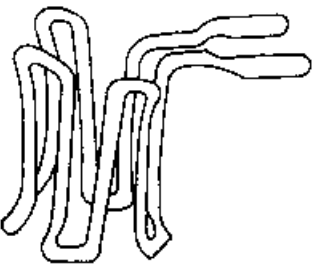
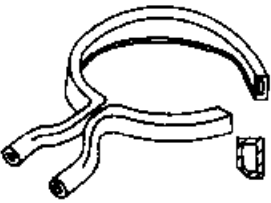
表 5-14 常用感应器的结构与实际应用举例

示例	结构图	用途	设计参数	备注																				
例 1 高频外表面同时加热感应器		齿轮、圆盘等淬火加热，亦可用于节圆锥角小于 20° 的锥齿轮的淬火加热	1) 感应圈内壁与零件间隙 a ，对于简单圆柱体 $a=1\sim 3\text{mm}$ (在特殊情况下可增大至 5mm) 对于内轮：不同的模数 m 参照以下数据选取： <table border="1" data-bbox="718 582 989 772"> <tr> <td>m / mm</td> <td>a / mm</td> </tr> <tr> <td>1.5~2</td> <td>1.5~2</td> </tr> <tr> <td>3~3.5</td> <td>2.5~3</td> </tr> <tr> <td>4~4.5</td> <td>3~3.5</td> </tr> <tr> <td>5~6</td> <td>4~5</td> </tr> </table> 2) 感应圈的高度 h 视零件端面倒角情况而定： 对于无倒角的零件， h 通常比零件高度低 10% ~ 20% ；对于有倒角的零件， h 可等于或稍高于零件高度 感应圈的最大高度 h_m 与零件直径 d 有关，通常不超过以下数值： <table border="1" data-bbox="718 1131 989 1332"> <tr> <td>d / mm</td> <td>h_m / mm</td> </tr> <tr> <td>14</td> <td>14</td> </tr> <tr> <td>50</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>100</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>100~400</td> <td>25~30</td> </tr> </table> 3) 感应圈的宽度 b 对于用纯铜管弯制的感应圈 (第一例) b 的选择以保证冷却水流量为准；对于用纯铜板弯制的感应圈 b 一般选用 $1\sim 2\text{mm}$	m / mm	a / mm	1.5~2	1.5~2	3~3.5	2.5~3	4~4.5	3~3.5	5~6	4~5	d / mm	h_m / mm	14	14	50	20	100	25	100~400	25~30	1) 零件的淬火冷却可在辅加喷水圈中进行，或采用浸液冷却 2) 在单件或小批量生产时，可用这类感应器加热较高的齿轮等零件，在加热过程中零件反复下移动，获得均匀加热 3) 用于加热节圆锥角小于 20° 的锥齿轮时，入端间隙一般为 3mm 左右 4) 在加热多联齿轮的小轮时，为防止大轮端面被加热，可把感应圈的截面设计成三角形，如图所示
m / mm	a / mm																							
1.5~2	1.5~2																							
3~3.5	2.5~3																							
4~4.5	3~3.5																							
5~6	4~5																							
d / mm	h_m / mm																							
14	14																							
50	20																							
100	25																							
100~400	25~30																							
例 2 高频外表面同时加热感应器		齿轮、圆盘、短柱等淬火加热，亦可用于节圆锥角小于 20° 的锥齿轮的淬火加热	1) 为使零件轴向温度均匀，三匝以上感应器，轴向中间部位感应圈与零件的间隙可适当增大，使感应圈呈鼓形 2) 感应圈的总长度 L_n 与感应圈高度 h_i 之比 $\frac{L_n}{h_i} > 5\sim 10$ 时，感应器效率较高，可参照此关系，设计感应圈匝数 n 和 h_i ， h_i 一般不大于 10mm ； n 一般不大于 $1\sim 5$	1) 同上 1 2) 同上 2 3) 同上 3) 4) 当零件加热所需感应圈的高度大于 h_m 时应采用多匝感应器																				
例 3 高频外表面同时加热感应器		齿轮、短轴等淬火加热	1) 为使零件轴向温度均匀，三匝以上感应器，轴向中间部位感应圈与零件的间隙可适当增大，使感应圈呈鼓形 2) 感应圈的总长度 L_n 与感应圈高度 h_i 之比 $\frac{L_n}{h_i} > 5\sim 10$ 时，感应器效率较高，可参照此关系，设计感应圈匝数 n 和 h_i ， h_i 一般不大于 10mm ； n 一般不大于 $1\sim 5$	1) 零件的淬火冷却可在辅加喷水圈中进行，或采用浸液冷却 2) 感应圈的匝间距可根据加热温度的均匀情况加以调整，一般两端匝间距比中间小 3) 多匝感应器可用于多联内轮的多工位同时加热 双联齿轮两联直径相同时，一般采用并联供电；直径不同时一般采用串联供电																				


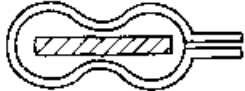
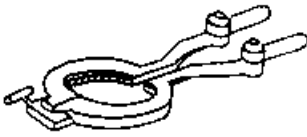
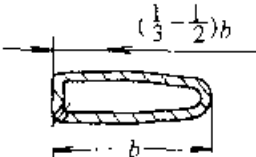


(续)

示例	结构图	用途	设计参数	备注						
<p>例4 高频外表面同时加热感应器</p>		<p>飞轮齿</p>	<p>1) 感应圈内壁与零件的间隙、齿轮a及高度h, 参照第一、二例的等淬火 设计参数选取 2) 感应圈的纯铜板厚度的选择参照表5-9 3) 喷水孔的大小与分布参照表5-10、表5-11</p>							
<p>例5 高频外表面同时加热感应器</p>		<p>锥齿轮等淬火加热</p>	<p>1) 感应圈的锥角θ_i依齿轮节圆锥角θ_{π}大小设计: $\theta_i = \theta_{\pi}$ $\theta_i = \theta_{\pi}$ $\theta_i = \theta_{\pi}$ 30°~90° $\theta_i = \theta_{\pi}$ 90°~130° $\theta_i = \theta_{\pi}$ (θ_{π}为齿轮的根圆锥角) 2) 感应圈内壁与零件的大端间隙a_k依齿轮模数m的大小设计: <table border="1" data-bbox="790 1075 1045 1198"> <thead> <tr> <th>m/mm</th> <th>a_k/mm</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><3</td> <td>1.5~2</td> </tr> <tr> <td>3~5</td> <td>2~3</td> </tr> </tbody> </table> </p>	m /mm	a_k /mm	<3	1.5~2	3~5	2~3	<p>1) 零件的淬火冷却可在辅加喷水圈中进行, 或采用浸液冷却 2) 当齿高较低时感应圈也可用翅形截面铜管制造 3) 锥齿轮亦可用单匝圆柱形感应器, 此时, 需将感应圈倾斜一定角度, 对旋转着的斜齿轮进行加热, 然后使齿轮落入喷水圈中冷却, 或浸液冷却</p>
m /mm	a_k /mm									
<3	1.5~2									
3~5	2~3									
<p>例6 高频外表面同时加热感应器</p>		<p>锥齿轮等淬火加热</p>	<p>1) 感应器锥角θ_i与大端间隙a_k同表中的例5 2) 感应圈数n和高度h, 可参照表中的例3</p>	<p>1) 零件的淬火冷却可在辅加喷水圈中进行或采用浸液冷却 2) 感应圈的匝间距可根据加热温度的均匀情况加以调整, 一般两端匝间距比中间小</p>						
<p>例7 高频外表面同时加热感应器</p>		<p>锥齿轮等淬火加热</p>	<p>感应圈波数可根据齿轮直径大小选取, 一般为3~5个</p>	<p>1) 可在感应圈外设置喷水圈喷冷, 亦可将零件离开感应圈后在喷水圈中喷冷或浸液冷却 2) 加热时零件必须旋转</p>						

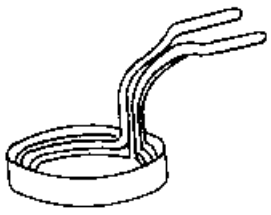
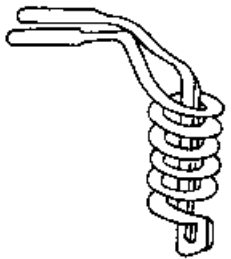
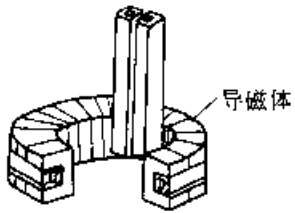
(续)

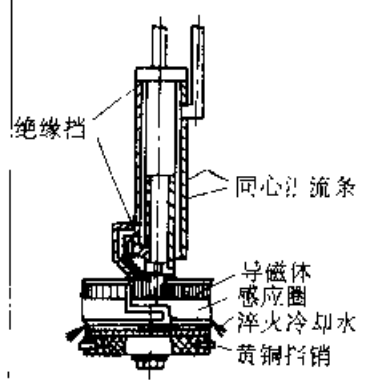
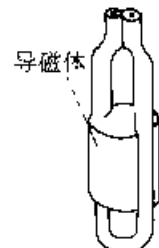
示例	结构图	用途	设计参数	备注
例8 高频外 表面同时 淬火感应 器		凸轮轴 等淬火	1) 感应圈与凸轮仿形, 但各 处间隙不同: 凸轮尖部间隙为 4 ~10mm, 其他部分间隙为 2~ 3mm 2) 感应圈高度一般不超过 30mm	1) 凸轮尖端处可另加喷水头 加强冷却 2) 淬硬层深度可达 2mm 以上 3) 感应圈亦可用铜板弯制, 加热时不通水, 而后在附加喷水 圈中冷却淬火。这种感应器制造 方便 4) 当凸轮高度较大时, 亦可采 用连续加热自喷式感应器 (一般 感应器高度 $h_i = 5 \sim 8\text{mm}$), 通常 达到的淬硬层深度为 0.8 ~ 1.5mm 5) 凸轮淬火一般采用中频同时 加热质量较好
例9 高频外 表面同时 加热感应 器		蜗杆等 淬火加热	感应圈波数一般为 3~5 个; 为防止蜗杆端面过热, 感应圈 波峰、波谷均应向外翘出; 感应 圈与零件间隙 $a = 3 \sim 5\text{mm}$	1) 可在感应圈外直接加喷水 圈冷却或离开感应圈后在喷水圈 中冷却 2) 加热时零件必须旋转 3) 蜗杆淬火加热感应器亦可 用方铜管制作成如下图所示的感 应圈, 这种感应器两相邻导线电 流方向相同, 加热效果较好, 但 制造较前者困难, 而且不宜加热 较大蜗杆
例10 高频外 表面连续 淬火感应 器		轴类 (包括花 键轴) 等 淬火	1) 感应圈内壁与零件的间隙 a 可取 1.5~3.5mm 2) 感应圈的高度 h_i 一般为 10~15mm。如零件有台肩, 过 渡处圆角需淬火时 h_i 可减少至 5~10mm 3) 感应圈的宽度的选择要保 证足够的水流量, 通常比同时 加热感应器大 4) 喷孔的尺寸、分布和喷水 角见表 5-10、表 5-11	1) 为增加加热深度及在 $\frac{L_c}{h_i}$ 小 于 5 时, 为提高感应器效率, 可把 感应圈制成双圈 2) 双圈感应器的匝间距应根 据零件直径大小而定, 一般为 4 ~8mm 3) 在冷却不足时可辅加喷水 圈

(续)

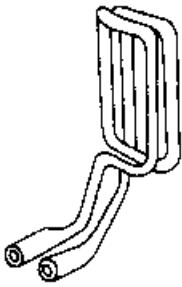

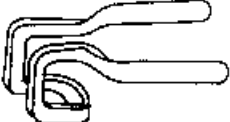
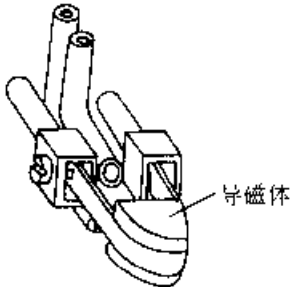
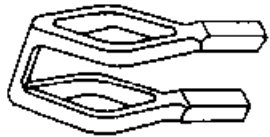
示例	结构图	用途	设计参数	备注
<p>例 11</p> <p>高频外表面连续淬火感应器</p>		<p>钳口铁及其他方截面零件的淬火</p>	<p>1) 对钳口铁淬火, 为减少淬火变形, 非淬硬面也应同时加热, 但感应圈与钳口铁各面的间隙 a、感应圈的喷水孔间距 l_n 和喷水角 α 应不同:</p> <p>钳口面 $a=1\sim 2\text{mm}$</p> <p>$l_n=2\text{mm}$</p> <p>$\alpha=45^\circ$</p> <p>其他侧面 $a=4\sim 8\text{mm}$</p> <p>$l_n=3\sim 3.5\text{mm}$</p> <p>$\alpha=55^\circ$</p> <p>2) 对一般方截面零件取 $a=1\sim 3\text{mm}$</p>	<p>1) 方截面零件淬火感应器必要时也可制成双匝和多匝</p> <p>2) 可采用连环式感应器对方棒等扁方形零件实行连续淬火, 这类感应器一般制成三匝 (结构如附图), 常用 $\phi 4\sim \phi 5\text{mm}$ 纯铜管打方后弯成</p> <p>3) 淬火时可采用自喷或在辅加喷水圈中喷冷</p> 
<p>例 12</p> <p>高频外表面连续淬火感应器</p>		<p>曲轴零件的淬火</p>	<p>1) 感应圈内壁与零件间隙 a 可取 $1\sim 3\text{mm}$</p> <p>2) 感应圈的高度 h, 一般为 $5\sim 8\text{mm}$</p> <p>3) 感应圈的宽度 b, 要保证足够的流量, 通常比一般连续淬火感应圈更宽一些; 为防止曲轴崩板而被加热, 铜管截面如例图所示</p> 	<p>1) 两汇流条同时进水自喷冷却</p> <p>2) 淬火时离合夹头必须夹紧</p>
<p>例 13</p> <p>高频平面对同时加热感应器</p>		<p>圆端平面, 锥角很大的锥齿轮等淬火加热</p>	<p>感应器螺旋圈数可根据零件加热面大小而定, 一般为 $2\sim 5$ 圈; 螺旋线间距通常为 $3\sim 6\text{mm}$</p>	<p>端面圆心附近加热温度较低, 但当零件偏心放置旋转加热时, 可消除圆心附近的低温区</p> <p>在感应圈上放置导磁体, 可以提高感应器的电效率</p> <p>零件可用辅加喷水头冷却或浸液冷却</p>
<p>例 14</p> <p>高频平面对连续加热感应器</p>		<p>加热面较长的平面对淬火</p>	<p>1) 两回线间距通常不小于感应圈与零件间隙的四倍; 为避免尖角过热, 感应圈的有效长度应小于被加热平面的宽度 (每边 $3\sim 4\text{mm}$)</p> <p>2) 感应圈铜管截面的高度 h, 应尽量减小 (一般为 $3\sim 6\text{mm}$), 宽度 b 应适当增大 (一般为 $6\sim 12\text{mm}$)</p> <p>3) 喷水孔的尺寸和分布参照表 5-10 和表 5-11 设计</p>	<p>1) 在感应圈上放置导磁体可以提高感应器的电效率</p> <p>2) 尺寸较大的感应器需附加加固装置</p> <p>3) 为提高感应器功率和效率, 感应圈可设计成多回线式, 使相间两相邻的导线电流流向相同</p>

(续)

示例	结构图	用途	设计参数	备注
<p>例 15 高频内孔同时加热感应器</p>		<p>孔的深度较浅的内孔及内齿加热</p>	<p>感应器外壁与零件的间隙 $a=1\sim 3\text{mm}$ (对简单圆柱体内表面应尽可能采用较小的间隙)</p>	<p>1) 零件可在辅加喷水圈中喷冷或浸液冷却 2) 当孔深小于 15mm 时, 可用铜管直接弯制感应圈 3) 直径较小的感应器通常都应加装导磁体</p>
<p>例 16 高频内孔同时加热感应器</p>		<p>较深内孔的淬火加热</p>	<p>感应圈一般用 2~3 匝, 匝间距可取 2~4mm 感应圈外壁与零件间隙 $a=1\sim 2\text{mm}$</p>	<p>1) 零件在辅加喷水圈中冷却或浸液冷却 2) 这种多匝感应器一般用于较小直径内孔的加热 (直径 $\phi 20\sim \phi 40\text{mm}$) 3) 当加热很小的内孔时可采用回线式感应器 (见右图), 加热时零件必须旋转</p>
<p>例 17 高频内孔连续淬火感应器</p>		<p>大深度内孔、内齿、内花键等淬火</p>	<p>1) 感应圈外壁与零件的间隙 $a=1\sim 2\text{mm}$ 2) 感应圈的高度 $h_s=6\sim 12\text{mm}$ 3) 感应圈的宽度 $b_s=4\sim 8\text{mm}$ 4) 喷水孔径大小与排列参见表 5-10、表 5-11 设计</p>	<p>1) 这种感应器一般用于加热直径大于 $\phi 50\text{mm}$ 的内孔 2) 当内孔深度很大时, 为减少汇流条感抗, 可采用同心汇流条 (参见附图) 3) 为增加加热深度, 提高感应器电效率, 这种感应器可制成双圈的</p>

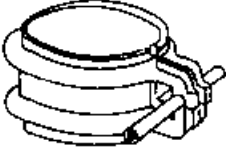
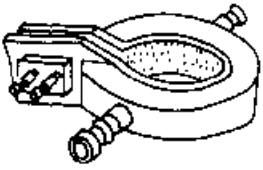
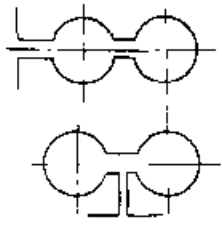



(续)

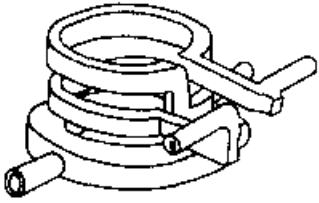
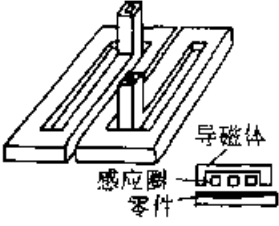
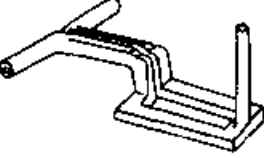

示例	结构图	用途	设计参数	备注
例 18 高频特殊感应器		模数 m 大于 15 的大模数齿轮加热	感应圈内壁和齿面间隙: 节圆以上部位间隙: 2.5~4mm 齿端面间隙: 大于 10mm	1) 为避免邻齿被加热, 用料管径应合理选择, 不易过大, 否则邻齿需带铜帽屏蔽 2) 辅加喷水头冷却 3) 齿根不能得到淬硬
例 19 高频特殊感应器		大模数: 锥齿轮加热	感应圈铜板与齿形仿形, 铜板长度每边比齿宽短 2~3mm 节圆处间隙为 1~2mm	1) 零件可用辅加喷头冷却 2) 齿根不能得到淬硬
例 20 高频特殊感应器		模数 m 为 5~14 的齿轮淬火	1) 感应圈内壁与齿面间隙: 节圆以上部位为 3~5mm; 靠近齿根部为 1~2mm 2) 感应圈与齿底间隙为 1~2mm 3) 感应圈与齿顶面间隙为 8~25mm	齿根不能得到淬硬
例 21 高频特殊感应器		模数 m 为 6~14 的齿轮的淬火	1) 感应圈与齿沟轮廓仿形, 与齿面的间隙一般为 1mm, 与齿根间隙可小于 1mm 2) 感应圈高度 $h_1 = 6 \sim 8$ mm 3) 导磁体高度为 10~12mm	加热时冷却水管喷冷导磁体, 汇流条方管出水口喷冷齿间及相邻两齿侧, 在加热淬火过程中感应圈与零件间始终为流水所充满 采用这种感应器亦可将零件埋入水中进行水下加热, 此时仍需喷水
例 22 高频特殊感应器		模数 m 为 5~12 的齿轮淬火	1) 三角形的角度根据齿形设计 2) 感应圈与齿面的间隙为 2~3mm; 与齿根的间隙为 0.5~1mm 3) 两三角形间的垂直导线截面形状为圆形或半圆形, 长度一般为 8~20mm (包括三角形部分高度)	1) 淬火冷却除自喷外, 还可采用喷冷相邻二侧面或同时采用这两种冷却方法 2) 这种感应器亦可制成单三角形形式的 (如下图) 3) 双三角形感应器常用于大模数齿轮埋油淬火



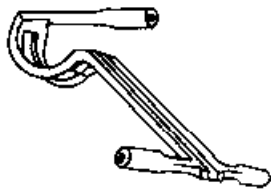
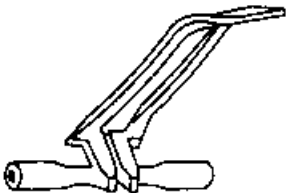
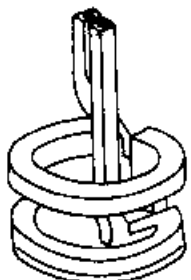
(续)

示例	结构图	用途	设计参数	备注
<p>例 23 中频外表面同时加热感应器</p>		<p>齿轮圆盘等淬火加热。亦可用于节圆角小于 20° 的锥内轮的淬火加热</p>	<p>1) 感应圈内壁与零件间隙 a 一般为 2~5mm 2) 感应圈的高度 h_i 等于或稍大于零件高度；一般小于用单条冷却水管，当工件带有台肩，并过渡圆角要求淬火时，h_i 等于或稍大于零件高度；一般小于 4mm 3) 感应圈宽度 b_i 一般为 3~4mm 4) 感应圈靠焊在外侧的半圆管通水自冷。当感应圈高度超过 70mm 时，应焊接两条自冷半圆管 5) 两冷却水管分别与两对并联的汇流条联接。这种供电能增加感应器两端的电流密度</p>	<p>1) 工件的淬火冷却可在辅加水圈中进行，或采用浸液冷却 2) h_i 65mm 以下的感应器一般用于加热节圆角小于 20° 的锥齿轮时大端间隙一般为 4~5mm 左右 3) 用于加热节圆角小于 20° 的锥齿轮时大端间隙一般为 4~5mm 左右 4) 当零件高度小于 25mm 时，这类感应器可直接用方截面纯铜管弯制；在单件或小批量生产时，可用它加热较高的齿轮等零件，在加热过程中反复使感应器和零件相对上下移动，获得均匀加热</p>
<p>例 24 中频外表面同时加热感应器</p>		<p>齿轮、圆盘、短柱、凸轮轴等淬火处</p>	<p>1) 感应圈内壁与零件的间隙 a：加热圆柱体（及齿轮）时：$a=2\sim 5\text{mm}$；加热凸轮（凸尖处）：$a=2.5\sim 3\text{mm}$ 2) 感应圈高度 h_i 加热圆柱体（及齿轮）时：h_i 等于或稍大于零件的高度；加热凸轮时，h_i 比凸轮高度大 3~6mm 3) 为加强零件两端的加热，感应圈内孔两端可设计有 2~4mm 见方的台肩；台肩处与零件的间隙为 2~4mm 4) 感应圈铜板厚度见表 5-9 5) 喷水孔的直径和分布参见表 5-10、表 5-11</p>	<p>1) 尺寸较高的外表面同时加热自喷式感应器进水管及水斗分布参见表 5-12 2) 为提高设备利用率和生产率，凸轮淬火感应器可制成双连式（如附图所示），使两根凸轮能一次得到淬火 3) 带凸肩的感应器的凸肩结构如下图</p> 
<p>例 25 中频外表面同时淬火感应器</p>		<p>曲轴等淬火</p>	<p>1) 感应圈内孔两端设计有台肩，台肩宽度为 2~3mm，台肩高度为 2~6mm 2) 感应圈内孔两端台肩与零件间隙 $a=2\sim 3.5\text{mm}$ 3) 感应圈高度 h_i = 曲轴颈长 2 倍曲轴圆角半径 4) 感应圈铜板厚度见表 5-9</p>	<p>1) 零件淬火自喷冷却由两进水管同时进水，连接板和铰链都不通水 2) 可参见例 12 设计连续淬火可分离式感应器，对曲轴颈进行连续淬火，但制作感应器的铜管管径和壁厚应按中频要求选择</p>

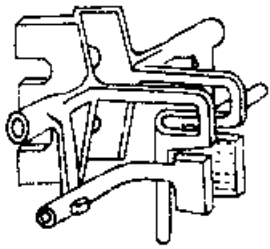
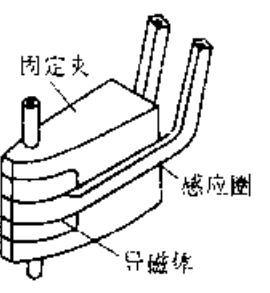
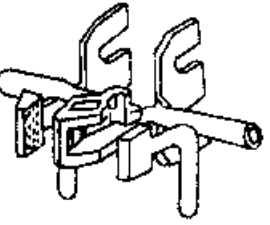
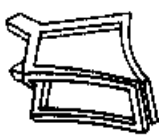
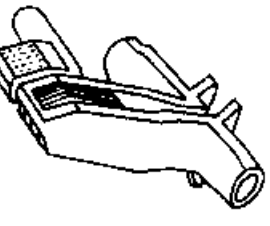
(续)

示例	结构图	用途	设计参数	备注
例 26 中频外 表面连续 淬火感应 器		轴、花 键轴、拐 轮(齿宽 大)的淬 火	1) 感应圈内壁与零件的间隙 a 一般为 $2.5 \sim 5\text{mm}$ 2) 制作感应圈用方紫铜管的 高度 $h_1 = 14 \sim 20\text{mm}$, 宽度 $b_1 =$ $9 \sim 15\text{mm}$ 3) 匝间距 一般为 $8 \sim 12\text{mm}$	1) 这类感应器除附带喷水圈 外, 可在下面一匝钻喷水孔, 进 行自喷冷却 2) 连续加热感应器亦可制成单 匝自喷式的, 其淬火深度比双匝 的要浅, 单匝感应器的设计参数 可参照以下数据选取: $a = 2.5 \sim 3.5\text{mm}$ $h_1 = 14 \sim 30\text{mm}$ $b_1 = 9 \sim 20\text{mm}$ 3) 选用喷油或喷聚乙稀醇水溶 液时, 必须用附带喷水圈冷却
例 27 中频平 面同时淬 火感应器		淬火面 较小的平 面淬火	1) 矩形感应圈有效部分(中 间二根导线), 应略大于被加热 平面, 每边大 $3 \sim 6\text{mm}$ 2) 感应圈的高度为 $6 \sim 12\text{mm}$ 3) 中间二根导线间距为 $2 \sim$ 4mm 4) 最外侧两根导线与相邻导 线间距均应大于 15mm	1) 这种感应器最主要的特征是 中间二根导线电流方向相同, 便 于安置导磁体, 具有较高的电效 率 2) 可将几个同样尺寸的感应器 串联起来, 同时使用, 提高设备 利用率; 串联数目合适时, 可省 掉淬火变压器, 直接与设备匹配
例 28 中频平 面连续淬 火感应器		淬火面 较长的平 面淬火	1) 矩形感应圈的长 B , 应比 被加热平面宽度 B 要大, 通常 $B_1 - B = 2 \times \left(\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2} \right) b_1$ 其中 b_1 为感应圈截面的宽 度, 一般为 $8 \sim 18\text{mm}$, 即加热 时感应圈每边向外伸出 $\left(\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2} \right) b_1$, 如受零件形状 限制不能向前伸出时, 可将感 应圈前端铜管宽度减少 $\frac{1}{2}$ 2) 感应圈的高度 h , 通常视宽 度 b_1 的大小在 $4 \sim 10\text{mm}$ 间选 取, 不宜过大 3) 感应圈两回线的间距不能 太小, 一般为 $12 \sim 20\text{mm}$	1) 感应圈由两进水管同时进 水, 自喷冷却, 为加强感应器自 冷, 在感应圈前端中心位置上装 一放水管 2) 感应圈与淬火面间隙应尽量 小, 一般为 $1 \sim 3\text{mm}$ 3) 机床导轨面连续淬火感应器 应与机床导轨面仿形, 为使吸热 快的转角处得到均匀加热, 感应 器常按以下附图所示的结构进行 设计 

(续)

示例	结构图	用途	设计参数	备注
例 29 中频平面连续淬火感应器		滚道淬火	<p>1) 感应圈两回线间距一般为 12~20mm</p> <p>2) 感应圈半圆端头导线应超出淬火滚道边 $\left[\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2} \right] b_1$ 长, b_1 为感应圈截面宽, 一般为 8~18mm</p> <p>3) 感应圈与滚道底间隙为 1.5~2.5mm, 靠近滚道边处间隙适当放大</p> <p>4) 感应器高度 h_1 不宜过大, 一般可取 $\frac{b_1}{2}$</p>	<p>1) 在采用油淬火或较浓的聚乙烯醇淬火时, 常采用辅加喷水头冷却</p> <p>2) 淬火时, 感应圈与淬火面间隙应尽量减少, 一般在 1~3mm 选取</p> <p>3) 把感应器制成扭转式(如下图所示), 能提高感应器效率, 但制作较困难</p> <p>4) 加热时可加导磁体</p> <p>5) 淬火面有交接软带, 其宽度一般为 25~45mm</p>
例 30 中频平面连续淬火感应器		滚轮周向连续淬火	<p>1) 感应圈两回线间距为 12~20mm, 为改善淬火交接软带, 两回线应与零件轴向成一定角度 (40'~55')</p> <p>2) 感应圈与滚道中心的间隙应比两端大</p>	<p>1) 因环形件连续淬火后将产生不利的交接软带, 使感应器倾斜一角度后可使交接带亦与工件轴向倾斜一角度, 在滚轮工作时, 软带区将不同时受力, 从而减少软带的有害作用</p> <p>2) 因中频淬硬层较浅, 而滚轮一般受力较大, 故采用整体淬火或工频同时加热表面淬火, 质量较好</p>
例 31 中频内孔连续淬火感应器		直径 $\phi > 70\text{mm}$ 深孔淬火	<p>1) 感应圈外壁与零件的间隙 a 一般为 2~3mm</p> <p>2) 感应圈截面高度 h_1 一般为 12~16mm</p> <p>3) 感应圈的匝间距一般为 8~12mm</p> <p>4) 喷水孔的直径和分布参见表 5-10</p>	<p>1) 自喷冷却水孔根据冷却要求不同可钻成一排或二排</p> <p>2) 为了减少汇流条的能量损失, 提高感应器的效率, 可制成同心式汇流条的感应器</p> <p>3) 中频内孔连续淬火感应器亦可制成单匝的, 感应器的高度 h_1 一般为 14~20mm, 宽度 b_1 一般为 9~14mm, 间隙 a 一般为 2~3mm</p> <p>1) 嵌加硅钢片导磁体后可以提高感应器的电效率</p>

(续)

示例	结构图	用途	设计参数	备注
例 32 中频特殊感应器		模数 $m > 8\text{mm}$ 的内轮淬火	1) 感应圈与齿部各面间隙 a : 节圆部位 $a = 3 \sim 6\text{mm}$; 齿根部部位 $a = 1.5 \sim 2.5\text{mm}$ 2) 感应圈加热齿根部分时, 垂直导线的长度一般为 $30 \sim 45\text{mm}$	1) 淬火的冷却由辅加喷水头进行喷冷 2) 沿齿面连续加热, 齿根部分得不到硬化
例 33 中频特殊感应器		模数 $m > 7\text{mm}$ 的内轮淬火	1) 感应圈与齿沟仿形 2) 感应圈高度 b , 一般为 $10 \sim 14\text{mm}$; 宽度 h , 一般为 $1 \sim 6\text{mm}$ 3) 导磁体块由硅钢片叠成, 其外形亦与齿沟仿形 4) 固定夹内通水冷却硅钢片, 它与齿沟相配合, 上下移动时起导模作用, 避免感应圈与零件相碰 5) 喷水孔大小与分布, 参见表 5-10、表 5-11	1) 淬火冷却方法, 依材料的性能决定, 对允许直接喷冷的材料, 可用自喷冷却; 不宜采用喷冷的材料, 可附加喷头喷冷相邻两齿面, 依靠热传导冷却 2) 这类感应器可用于埋油淬火
例 31 中频特殊感应器		模数 $m > 8\text{mm}$ 的内轮淬火	1) 感应圈与齿部各面间隙 a : 节圆部位 $a = 1.5 \sim 2.5\text{mm}$; 齿根部部位 $a = 0.5 \sim 1.5\text{mm}$ 2) 感应圈加热齿根部分时, 垂直导线长度(至两端)一般为 $20 \sim 30\text{mm}$, 可根据齿宽和模数来选定, 垂直导线加长, 齿根加热温度可以提高, 但加热终止处(齿根 E 端)未淬硬区加大	1) 工件淬火冷却应根据材料的淬硬性来定, 允许直接喷冷的材料可采用自喷冷却; 不宜采用直接喷冷的材料, 按结构图设计辅加喷水头喷冷加热齿沟的相邻两齿面, 依靠导热冷却 2) 这类感应器常用于埋油淬火 3) 采用双回路双三角形感应器能加强齿根加热, 结构如下图 
例 35 中频特殊感应器		滚道、模数 $m > 12\text{mm}$ 的内轮淬火	1) 感应圈内回线施感部分与滚槽或齿沟仿形, 间距为 $12 \sim 20\text{mm}$ 2) 感应圈与零件间隙 a 滚道淬火时: 滚道槽底部 $a = 1 \sim 2\text{mm}$; 滚道两侧上部 $a = 2 \sim 3\text{mm}$ 齿轮淬火时: 齿根部位 $a = 0.5 \sim 1.5\text{mm}$; 节圆部位 $a = 1.5 \sim 2.5\text{mm}$ 3) 感应圈两回线截面宽度 b 为 $5 \sim 7\text{mm}$	1) 淬火时由辅加喷水头冷却; 大模数内轮沿齿沟淬火时, 如齿轮材料不宜采用直接喷冷, 可附加喷水头喷冷所加热齿沟的相邻两齿面, 依靠导热冷却 2) 必须加底导磁体, 导磁体硅钢片应与感应器用云母绝缘 3) 这类感应器常用于埋油淬火

5.1.3.5 工频感应器的设计

工频感应器的分类列于表 5-15。工频感应器主要由施感线圈（简称线圈）、导磁体、电绝缘和水冷却系统等几部分组成（见图 5-26）。

表 5-15 工频感应器的分类

分类原则	类别	应用	备注
按电源	单相感应器	加热功率较小时采用	功率较大时电网负荷严重失去平衡，可用附加三相平衡装置来解决
	三相感应器	加热功率较大时采用	采用三角形或星形连接
按加热方法	同时加热感应器	用于轴向高度小加热面积小的工件	注意线圈分布，以获得均匀的加热
	连续加热感应器	用于轴向高度大、加热面积较大的工件	使用时应注意起步和终止时机，以获得均匀加热

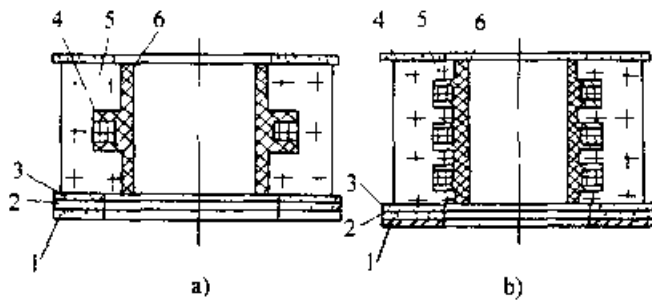


图 5-26 工频感应器的结构

1-钢板 2-石棉板 3-胶木板 4-施感线圈 5-导磁体 6-绝缘板

1. 线圈 工件形状为圆柱体时，线圈内径 d_i 由下式确定

$$d_i = d + 2a$$

式中 d 工件直径；

a 线圈与工件的间隙，通常取 $2a = 20 \sim 100\text{mm}$ 。

线圈的匝数 W 可按下式计算

$$W = K/I$$

式中的 $K = 32000 \sim 60000$ ，在一般情况下推荐 $K = 45000$ 。 I 为感应器中的电流，可参照表 5-16 中数据进行计算。

线圈匝数也可用类比法按下式求得

$$W_2 = \sqrt{\frac{U_2^2 h_2 P_1 D_1}{P_2 D_2 U_1^2 h_1}} W_1$$

式中的 P_1, U_1, D_1, h_1, W_1 与 P_2, U_2, D_2, h_2, W_2 分别为已经使用成功的感应器和新设计感应器的功率、电压、内径、高度、匝数。

线圈用纯铜管制造。管径和壁厚根据允许通过的最大电流密度进行计算。在充分水冷条件下，最大电流密度为 $20 \sim 40\text{A/mm}^2$ 。为保证足够的冷却水量（排出的水温低于 70°C ），把线圈的 $3 \sim 5$ 匝并为一组，构成水冷回路（用焊接或卡接法将各组串联起来）。

2. 导磁体 用厚度小于 0.5mm 的硅钢片制造。硅钢片的数目 $N = Kd_i/b$ （式中的 b 为硅钢片厚度； d_i 为线圈内径； K 为硅钢片的安装紧密系数， $K = 0.85$ ）。

通常将硅钢片分为 $n = 8 \sim 12$ 组。各组中的硅钢片用螺钉紧固在一起，构成块体。每个块体的硅钢片数 $n_i = N/n$ ，有效厚度 $B = n_i b$ 。

所需硅钢片的总有效导磁面积 S 可按下式求出

$$S = \frac{U \times 10^6}{4.44 f W}$$

表 5-16 工频感应器电流的计算公式和有关数据

感应器类别	计算公式 电流 I/A	有 关 数 据		
		电压 U/V	$\cos\phi$	功 率 P/kW
单相	$I = \frac{P \times 1000}{U \times \cos\phi}$	变压器次数 电压	0.35~0.45	按经验选取，例如列车车轮的同时加热感应器， $P = (0.3 \sim 0.5) d$ ，冷轧辊连续加热感应器， $P = (0.6 \sim 1.0) d$ ，其中 d 为工件外径
三相	$I = \frac{P \times 1000}{\sqrt{3} U \cos\phi}$	三相变压器 相电压	0.35~0.45	

当 $U=380V, f=50Hz$ 时:

$$S = \frac{1.71 \times 10^4}{W}$$

式中 W —— 线圈匝数。

3. 电绝缘和热绝缘 线圈各匝间的绝缘方法有:

- 1) 包扎多层玻璃布带
- 2) 包扎细布带后浸泡绝缘漆。
- 3) 包扎云母带, 外扎白布带、铜管间用云母片按要求距离隔开。

1) 包扎一层塑料布, 两层玻璃布, 一层白布带。

为了防止工件的热辐射, 线圈与工件之间的热绝缘方法可采取:

- 1) 用厚度约 15mm 的三层石棉板隔开, 每层厚度 5mm。
- 2) 用耐火陶瓷异形砖隔开。
- 3) 在线圈上抹涂料 (成分为质量分数: 50% 隔热砖粉; 20% 石棉粉 + 15% 耐火泥 + 15% 水泥耐火涂料或一份 MgO + 一份锯末, 一份石棉粉, 用适量液体和氧化镁调成糊状)。

5.1.4 感应淬火工艺

5.1.4.1 硬化层深度的确定

零件表面的硬化层深度需根据零件的服役条件来确定, 表 5-17 列出了几种典型服役条件下的硬化层深度要求。

5.1.4.2 频率的选择

电流频率是感应加热的主要工艺参数, 需根据要求的硬化层深度来确定。为了提高劳动生产率, 要求感应加热的热透入深度大于淬硬层深度, 即全部采用电磁感应加热, 而不用传导加热。为了获得较大的残余压应力, 一般要求过渡层厚度小于硬化层的 1/4。这种情况下, 选取的热透入深度为硬化层厚度的 2 倍。当加热层深度为热态电流透入深度的 10%~50% 时, 加热的总效率 (包括电效率和热效率) 最高。表 5-18 列出了电流频率与热透入深度的关系。

圆柱形工件的最佳电流频率主要根据要求的淬硬层深度来确定 (见表 5-19), 当工件的截面很小时, 频率要选得高些 (见表 5-20)。齿轮全齿同时加热淬火的最佳电流频率主要由其模数确定 (见表 5-21)。

在实际生产中, 多数情况是设备频率显得过高, 此时, 可采用下列方法以保证在表面不过热条件下获得较深的加热层, 其方法如下:

- (1) 降低比功率, 延长加热时间
- (2) 增加工件和感应器间的间隙, 延长加热时间。
- (3) 同时加热时采用断续加热法, 增加热传导时间。

(1) 进行预热, 在炉中预热到 600~700°C 后再移到感应器中进行最后加热, 亦可在感应器中预热, 轴类工件连续淬火预热时, 感应器自上而下移动, 尔后再自下而上移动进行加热淬火。

表 5-17 几种典型服役条件下的零件表面硬化层深度要求

失效原因	工作条件	硬化层深度及硬度值要求
磨损	滑动磨损且负荷较小	以尺寸公差为限, 一般 1~2mm, 硬度 55~63HRC, 可取上限
	负荷较大或承受冲击载荷	一般在 2.0~6.5mm 之间, 硬度 55~63HRC, 可取下限
疲劳	周期性弯曲或扭转负荷	一般为 2.0~12mm, 中小型轴类可取半径的 10%~20%, 直径小于 10mm 取下限; 过渡层为硬化层的 25%~30%

注: 齿轮硬化层深度 (mm) 一般取 $0.2 \sim 0.4m$, m 为齿轮模数, 参见 GB5671。

表 5-18 电流频率与热透入深度的关系

频段	高 频					超 音 频			
	高		中			中		频	
频率/kHz	100~600	300~500	200~300	100~200	50~100	8	1	2.5	1
热透入深度/mm	0.7~0.56	0.9~0.7	1.1~0.9	1.6~1.1	2.0~2.5	5.6	7.9	10	15.8

表 5-19 淬硬层深度与电流频率的关系

淬硬层深度/mm	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0	10.0
最高频率/Hz	250000	100000	60000	30000	15000	8000	2500
最低频率/Hz	15000	7000	4000	1500	1000	500	150
最佳频率/Hz	60000	25000	15000	7000	4000	1500	500
推荐使用设备	晶体管式	晶体管式或机式 (8kHz)	晶体管式或机式 (8kHz)	机式 (8kHz)	机式 (2.5kHz)	机式 (2.5kHz)	机式 (0.5, 1.0kHz)

表 5-20 根据淬硬层深度和工件直径选择频率的依据

淬硬层深度/mm	工件直径/mm	发电机式			火花式	晶体管式
		1000Hz	3000Hz	10000Hz	20~600kHz	≥200kHz
0.4~1.3	6~25				好	好
1.3~2.5	11~16			中	好	好
	16~25			好	好	好
	25~30		中	好	中	中
	>50	中	好	好	差	差
2.5~5.0	25~50		好	好	差	差
	50~100	好	好	中		
	>100	好	中	差		

注：好—表示加热效率高。中—有两种情况：a. 比“好”的频率低，尚可用米将所需淬硬深度加热到淬火温度，但效率低；b. 比“好”的频率高，比功率大时，易造成表面过热，加热效率亦低。差—表示频率过高，只有用很低的频率才能保证表面不过热。

表 5-21 不同模数齿轮全齿同时淬火时的最佳频率

齿轮模数 m/mm	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
电流频率/kHz	250	62.5	28	16	10	7	5	4	3	2.5

(5) 连续加热时采用双匝或多匝感应器。

常用感应加热设备的实用淬硬层深度，以及全齿同时加热淬火适用的齿轮模数列于表 5-22。

表 5-22 常用感应加热设备的适用范围

频率/kHz	淬硬层深度/mm			齿轮模数 (全齿同时加热淬火) m/mm
	最小	适中	可达到	
250~300	0.8	1~1.5	2.5~4.5	1.5~5 (最好 2~3)
8	1.0	2~3	4~6	6~12
2.5	2.5	4~6	7~10	(最好 8~9)

5.1.4.3 功率的确定

频率确定以后，感应加热速度取决于工件被加热面积上的比功率 (kW/cm^2)。在一定范围内，用较高的频率和较低的比功率与较低的频率和较高的比功率加热可达到相同的效果。故应按频率和要求的加热深度选择合理的比功率。淬硬层深度愈大，比功率愈小。工件淬火面积较小、形状简单、要求的硬化层较深、原始组织较细的中碳或中碳合金钢，可选择较高的比功率；反之则否。如铸铁零件、原始组织中有带状组织或大块铁素体的工件、形状复杂的工件（齿轮、花键轴及有油孔键槽的轴类零件）均应选用较小的比功率。表 5-23 是轴类零件比功率的选择范围。表 5-24 是钢件在

穿透加热时所需功率密度的近似值。采用高频设备进行齿轮全齿同时加热淬火时，如要在齿顶不过热的前提下获得一定的淬硬层，则齿轮模数愈大，所用的比功率愈小（见表5-25）。

表 5-23 轴类零件表面加热比功率的选择

频率 kHz	硬化层深度 mm	比功率 kW·cm ⁻²		
		低值	最佳值	高值
500	0.1~1.1	1.1	1.6	1.9
	1.1~2.3	1.0	0.8	1.2
10	1.5~2.3	1.2	1.5	2.5
	2.3~3.0	0.8	1.6	2.3
2.5	3.0~4.0	0.8	1.6	2.1
	2.5~5.0	1.0	3.0	2.0
8	4.0~7.0	0.8	3.0	5.0
	5.0~10.0	0.8	3.0	5.0
3	1.0~3.0	1.2	2.3	4.0
	2.0~4.0	0.8	2.0	3.5
1	3.0~6.0	0.4	1.7	2.8
	2.3~5.0	1.6	2.3	2.6
3	3.0~4.0	0.8	1.5	2.1
	4.0~5.0	0.8	1.6	2.1
1	5.0~7.0	0.8	1.6	1.0
	7.0~9.0	0.8	1.6	1.0

表 5-24 钢的穿透加热所需功率密度近似值

频率 Hz	输入 $\rho \cdot W \cdot mm^{-2}$				
	150~ 425°C	425~ 760°C	760~ 980°C	980~ 1095°C	1095~ 1205°C
60	0.09	0.23	0.4	0.4	0.4
180	0.08	0.22	0.4	0.4	0.4
1000	0.06	0.19	0.78	1.55	2.17
3000	0.05	0.16	0.62	0.85	1.09
10000	0.03	0.12	0.47	0.70	0.85

- ① 为了淬火、回火或锻造操作。
- ② 此表根据使用合适频率及设备正常的总工作效率。
- ③ 一般，这些功率密度是对12~50mm截面尺寸而言。尺寸较小的截面可使用较高的输入，尺寸较大的工件可能需要较低的功率输入。
- ④ 不推荐使用。

表 5-25 齿轮全齿同时加热时的功率
(频率为200~300kHz)

模数 m/mm	1~2	2.5~3.5	3.75~4	5~6
比功率 kW·cm ⁻²	2~4	1~2	0.5~1	0.3~0.6

对照表5-26可根据要求的淬硬层深度选择加热时间和比功率，图5-27所示是一次加热淬火时淬硬层深度、最高加热温度、加热时间、比功率之间的关系曲线，图5-28示出了连续加热淬火时淬硬层深度、最高加热温度、感应器移动速度、比功率之间的关系曲线。

表 5-26 根据淬硬层深度选择加热时间与比功率

项 目	淬硬层深度/mm		加热时间/s		比功率/(kW·cm ²)		淬硬层深度/mm		加热时间/s		比功率/(kW·cm ²)		淬硬层深度/mm		加热时间/s		比功率/(kW·cm ²)	
	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW·cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW·cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW·cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW·cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW·cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW·cm ²)
直径/mm	$f=2.5kHz$ 圆柱外表面加热																	
20	2	0.8	2.65	3	1.5	1.5	4	2	1.18	5			6			7		
30	2	1	2.62	3	2	1.35	4	3.1	1.0	5	5.5	0.65	6			7		
40	2	1	2.6	3	2.3	1.28	4	4	0.88	5	7.1	0.58	6	10	0.45	7	13.3	0.38
50	2	1	2.6	3	2.7	1.24	4	4.8	0.81	5	8.5	0.54	6	13	0.41		17.8	0.34
60	2	1	2.6	3	3.0	1.21	4	5.2	0.79	5	9.5	0.51	6	15	0.39	7	20.5	0.31
70	2	1	2.6	3	3.2	1.2	4	5.6	0.78	5	10.1	0.5	6	16.1	0.38	7	22.8	0.3
80	2	1	2.6	3	3.1	1.2	4	5.7	0.76	5	10.8	0.49	6	17.2	0.37	7	25	0.29
90	2	1	2.6	3	3.1	1.2	4	6	0.75	5	11.3	0.49	6	18	0.30	7	26.2	0.28

(续)

项 目	淬硬层深度/mm			加热时间/s			比功率/(kW/cm ²)			淬硬层深度/mm			加热时间/s			比功率/(kW/cm ²)		
	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW/cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW/cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW/cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW/cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW/cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW/cm ²)
直径/mm	$f=2.5\text{kHz}$ 圆柱外表面加热																	
100	2	1	2.6	3	3.1	1.2	4	6	0.75	5	11.7	0.49	6	18.7	0.35	7	27.8	0.28
110	2	1	2.6	3	3.1	1.2	4	6	0.75	5	11.9	0.49	6	19.2	0.35	7	28.5	0.28
厚度/mm	$f=2.5\text{kHz}$ 平面零件单面加热																	
10	2	0.7	3.7	3	3	1.8	4	5.9	1.0	5	8.8	0.8	6	11	0.66			
15	2	0.7	3.55	3	3.6	1.62	4	7.9	0.88	5	11.9	0.68	6	16.5	0.54			
20	2	0.7	3.52	3	4.0	1.54	4	8.7	0.78	5	14.2	0.6	6	22	0.46	7	29	0.4
25	2	0.7	3.52	3	4.0	1.54	4	8.7	0.78	5	16.5	0.52	6	27.5	0.4	7	38	0.38
30	2	0.7	3.52	3	4.0	1.54	4	8.7	0.78	5	17.5	0.52	6	29.8	0.4	7	41.5	0.35
35	2	0.7	3.52	3	4.0	1.54	4	8.7	0.78	5	18	0.52	6	30.7	0.4	7	42.7	0.35
40	2	0.7	3.52	3	4.0	1.54	4	8.7	0.78	5	18	0.52	6	31	0.4	7	43.5	0.35
45	2	0.7	3.52	3	4.0	1.54	4	8.7	0.78	5	18	0.52	6	31	0.4	7	44	0.35
50	2	0.7	3.52	3	4.0	1.54	4	8.7	0.78	5	18	0.52	6	31	0.4	7	44.2	0.35
直径/mm	$f=4\text{kHz}$ 圆柱外表面加热																	
20	2	1.0	2.20	3	1.88	1.25	4	2.5	0.98	5			6			7		
30	2	1.25	2.17	3	2.50	1.12	4	3.88	0.83	5	6.88	0.54	6			7		
40	2	1.25	2.17	3	2.88	1.06	4	5.00	0.73	5	8.88	0.48	6	12.5	0.37	7	16.63	0.32
50	2	1.25	2.17	3	3.38	1.03	4	6.00	0.67	5	10.63	0.45	6	16.25	0.33	7	22.25	0.28
60	2	1.25	2.17	3	3.75	1.00	4	6.50	0.66	5	11.88	0.42	6	18.75	0.32	7	25.63	0.26
70	2	1.25	2.17	3	4.00	1.00	4	7.00	0.65	5	12.63	0.41	6	20.13	0.32	7	28.5	0.25
80	2	1.25	2.17	3	3.88	1.00	4	7.13	0.63	5	13.50	0.40	6	21.5	0.31	7	31.25	0.24
90	2	1.25	2.17	3	3.88	1.00	4	7.50	0.62	5	14.13	0.40	6	27.0	0.30	7	32.73	0.23
100	2	1.25	2.17	3	3.88	1.00	4	7.50	0.62	5	14.63	0.40	6	23.38	0.30	7	34.75	0.23
110	2	1.25	2.17	3	3.88	1.00	4	7.50	0.62	5	14.88	0.40	6	24.01	0.30	7	35.63	0.23
厚度/mm	$f=4\text{kHz}$ 平面零件单面加热																	
10	2	0.88	3.10	3	3.75	1.49	4	7.38	0.83	5	11	0.66	6	13.75	0.55	7		
15	2	0.88	2.95	3	4.50	1.34	4	9.88	0.73	5	14.88	0.56	6	20.63	0.45	7		
20	2	0.88	2.92	3	5.00	1.28	4	10.88	0.65	5	17.75	0.50	6	27.50	0.38	7	36.25	0.33
25	2	0.88	2.92	3	5.00	1.28	4	10.88	0.65	5	20.63	0.43	6	34.38	0.33	7	47.5	0.32
30	2	0.88	2.92	3	5.00	1.28	4	10.88	0.65	5	21.88	0.43	6	37.25	0.33	7	51.88	0.29
35	2	0.88	2.92	3	5.00	1.28	4	10.88	0.65	5	22.50	0.43	6	38.88	0.33	7	53.38	0.29
40	2	0.88	2.92	3	5.00	1.28	4	10.88	0.65	5	22.50	0.43	6	38.75	0.33	7	54.38	0.28
45	2	0.88	2.92	3	5.00	1.28	4	10.88	0.65	5	22.50	0.43	6	38.75	0.33	7	55.0	0.29
50	2	0.88	2.92	3	5.00	1.28	4	10.88	0.65	5	22.50	0.43	6	38.75	0.33	7	55.25	0.29
直径/mm	$f=8\text{kHz}$ 圆柱外表面加热																	
20	2	1.2	1.7	3	3	0.83	4	4.5	0.58	5			6			7		
30	2	1.5	1.58	3	3.8	0.78	4	7.0	0.51	5	10	0.38	6	14	0.3	7	18	0.25
40	2	1.8	1.52	3	4.1	0.74	4	8.5	0.48	5	13.7	0.31	6	20	0.26	7	24.5	0.21
50	2	1.8	1.5	3	4.3	0.72	4	9.5	0.46	5	16	0.315	6	24	0.24	7	32	0.19

(续)

项 目	淬硬层深度/mm		加热时间/s		比功率/(kW·cm ²)		淬硬层深度/mm		加热时间/s		比功率/(kW·cm ²)		淬硬层深度/mm		加热时间/s		比功率/(kW·cm ²)	
	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW·cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW·cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW·cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW·cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW·cm ²)	淬硬层深度/mm	加热时间/s	比功率/(kW·cm ²)
直径/mm																		
f=8kHz 圆柱外表面加热																		
60	2	1.8	1.5	3	5	0.71	4	10	0.15	5	18	0.31	6	27	0.22	7	36	0.18
70	2	1.8	1.5	3	5.5	0.7	4	10.8	0.44	5	19.3	0.3	6	30	0.21	7	45	0.17
80	2	1.8	1.5	3	5.8	0.7	4	11.5	0.44	5	20.2	0.3	6	32	0.21	7	47	0.17
90	2	1.8	1.5	3	5.8	0.7	4	12	0.41	5	21	0.3	6	34	0.21	7	51	0.17
100	2	1.8	1.5	3	5.8	0.7	4	12.2	0.44	5	22	0.3	6	35.5	0.21	7	52.5	0.17
110	2	1.8	1.5	3	5.8	0.7	4	12.5	0.44	5	22.5	0.29	6	36.5	0.21	7	54.5	0.17
厚度/mm																		
f=8kHz 平面零件单面加热																		
10	2	1.5	1.77	3	1	1.1	4	8.0	0.7	5	10	0.5	6	13		7	17	
15	2	2	1.73	3	5.5	1.0	4	11.5	0.59	5	17.5	0.15	6	24.5	0.38	7	33	0.3
20	2	2	1.72	3	6	0.97	4	13	0.58	5	22	0.41	6	30.5	0.32	7	41	0.26
25	2	2	1.72	3	6	0.97	4	13.5	0.56	5	24.5	0.4	6	37	0.3	7	52	0.22
30	2	2	1.72	3	6	0.97	4	13.5	0.56	5	25	0.4	6	38	0.29	7	62	0.21
35	2	2	1.72	3	6	0.97	4	13.5	0.56	5	25	0.4	6	40	0.29	7	61	0.21
40	2	2	1.72	3	6	0.97	4	13.5	0.56	5	25	0.4	6	42	0.29	7	70	0.21
45	2	2	1.72	3	6	0.97	4	13.5	0.56	5	25	0.4	6	42	0.29	7	71	0.21
50	2	2	1.72	3	6	0.97	4	13.5	0.56	5	25	0.4	6	42	0.29	7	71.5	0.21
直径/mm																		
f=250kHz 圆柱外表面加热																		
10	2	2.5	0.5	3			4			5			6			7		
20	2	4.0	0.44	3	9.0	0.28	4	11.5	0.22	5			6			7		
30	2	7.0	0.43	3	12.5	0.27	4	19	0.205	5	23	0.165	6	29	0.145	7	34	0.125
40	2	8.0	0.425	3	16.5	0.265	4	23	0.195	5	31	0.16	6	39	0.135	7	45	0.115
50	2	9.0	0.422	3	18	0.26	4	28	0.19	5	39	0.155	6	48	0.13	7	56	0.11
60	2	9.3	0.42	3	20	0.253	4	31	0.188	5	43	0.15	6	56	0.125	7	68	0.108
70	2	9.5	0.42	3	20.5	0.255	4	34	0.187	5	49	0.148	6	62	0.12	7	78	0.105
80	2	9.7	0.42	3	21	0.255	4	37	0.187	5	52	0.148	6	69	0.12	7	86	0.103
90	2	9.8	0.42	3	22	0.255	4	38.5	0.187	5	56	0.148	6	73	0.12	7	92	0.102
100	2	10	0.42	3	23	0.255	4	40	0.187	5	59	0.148	6	79	0.118	7	99	0.101
厚度/mm																		
f=250kHz 平面零件单面加热																		
10	2	11	0.42	3	19	0.29	4	26	0.24	5	30	0.205	6	37	0.18	7	49	0.165
15	2	14	0.413	3	26	0.273	4	38	0.22	5	49	0.185	6	58	0.16	7	65	0.14
20	2	17	0.41	3	30	0.26	4	49	0.21	5	62	0.172	6	78	0.15	7	90	0.13
25	2	17	0.41	3	35	0.255	4	56	0.209	5	73	0.165	6	91	0.142	7	112	0.22
30	2	17	0.41	3	37	0.25	4	60	0.20	5	83	0.162	6	107	0.14	7	130	0.12
35	2	17	0.41	3	37.5	0.25	4	64	0.197	5	90	0.162	6	118	0.14	7	148	0.118
40	2	17	0.41	3	38	0.25	4	65	0.195	5	96	0.162	6	127	0.14	7	160	0.118
45	2	17	0.41	3	38	0.25	4	65	0.195	5	98	0.162	6	132	0.14	7	169	0.118
50	2	17	0.41	3	38	0.25	4	65	0.195	5	100	0.162	6	139	0.14	7	178	0.118

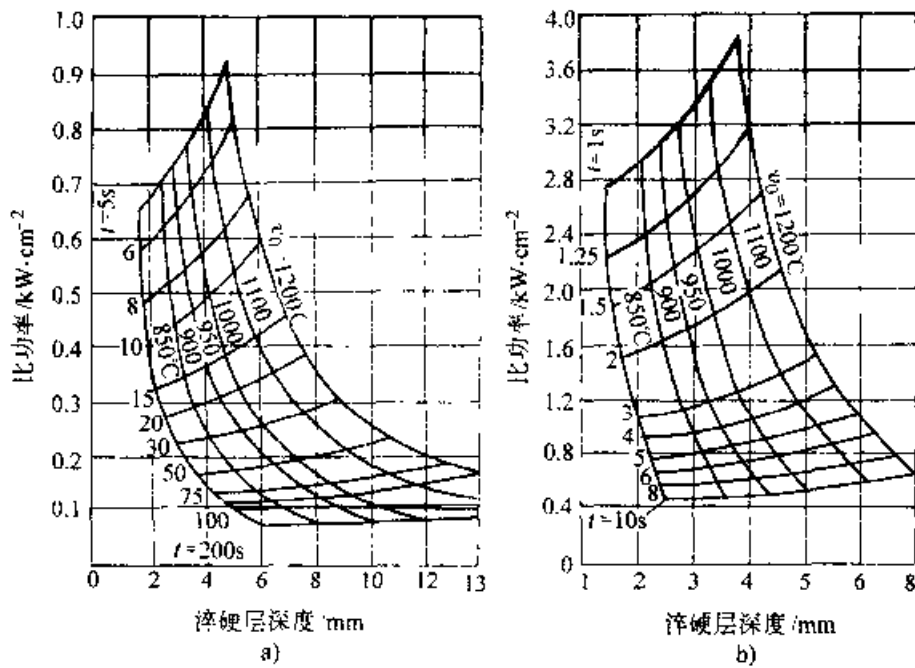


图 5-27 根据淬硬层深度与所需最高表面温度求比功率与加热时间的曲线图

a) 电源频率 $f=10\text{kHz}$ b) 电源频率 $f=4\text{kHz}$

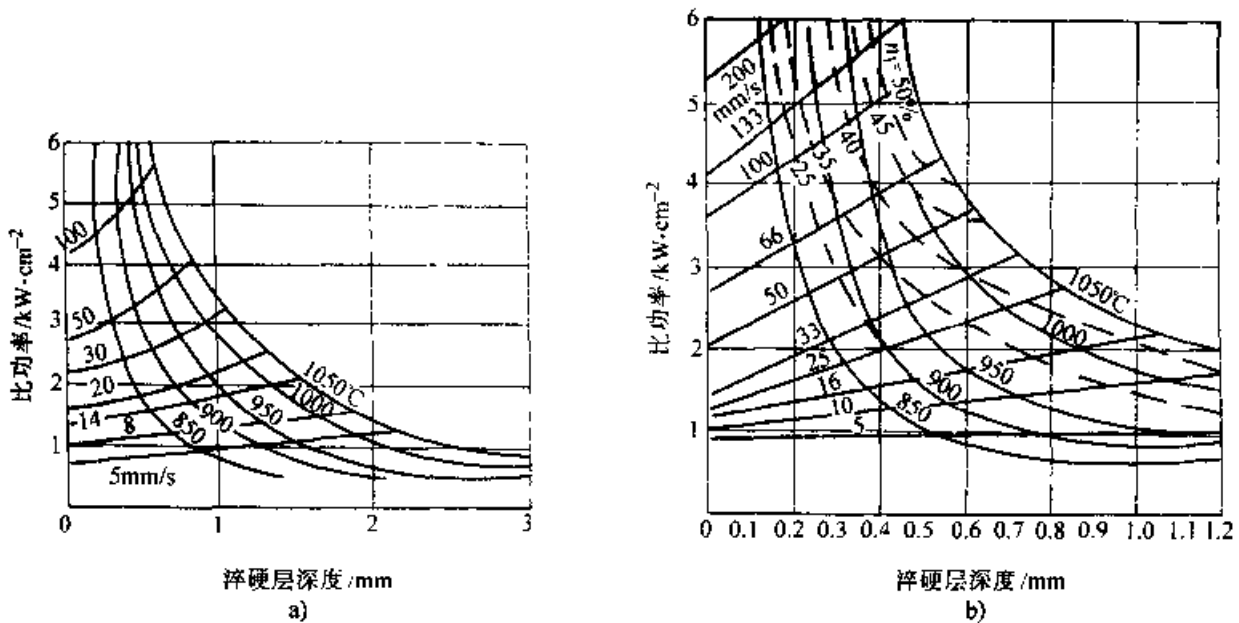


图 5-28 根据淬硬层深度与所需最高表面温度求比功率与移动速度的曲线图

a) 电源频率 $f=10\text{kHz}$ b) 电源频率 $f=550\text{kHz}$

比功率确定以后，感应加热设备的额定功率可由下式算出

$$P_E = \frac{F\rho}{\eta_1\eta_2}$$

式中 F ——一次淬火加热的面积；

ρ ——比功率；

η_1 ——淬火变压器效率，一般 $\eta_1=0.7\sim 0.8$ ；

η_2 ——淬火感应器效率，一般 $\eta_2=0.7\sim 0.85$ 。

5.1.4.4 加热方法与冷却方式

感应加热的基本方法，分为同时加热法和连续加热法两种。其选择除与零件的形状、尺寸和技术条件有关外，还与设备功率及生产方式有着密切的关系。大批量生产中，设备功率足够大时，应采用同时加热法。在单件、小批量生产中，轴类、

杆类及较大平面的零件应采用连续淬火。几种典型的加热与冷却方案列于图 5-29。图中的 a、b、c、d、k 所示为零件所有淬火表面同时置于感应器中的同时加热法，加热后的冷却方案有两种：

(1) 加热后立即喷射冷却；

(2) 加热后工件被浸入冷却。图中 e、f、h、g、i、j 为连续加热法，零件与感应器作相对运动，使零件表面逐次得到加热和冷却。表 5-27 为常用感应加热设备加热轴类工件时同时加热最大面积的经验数据

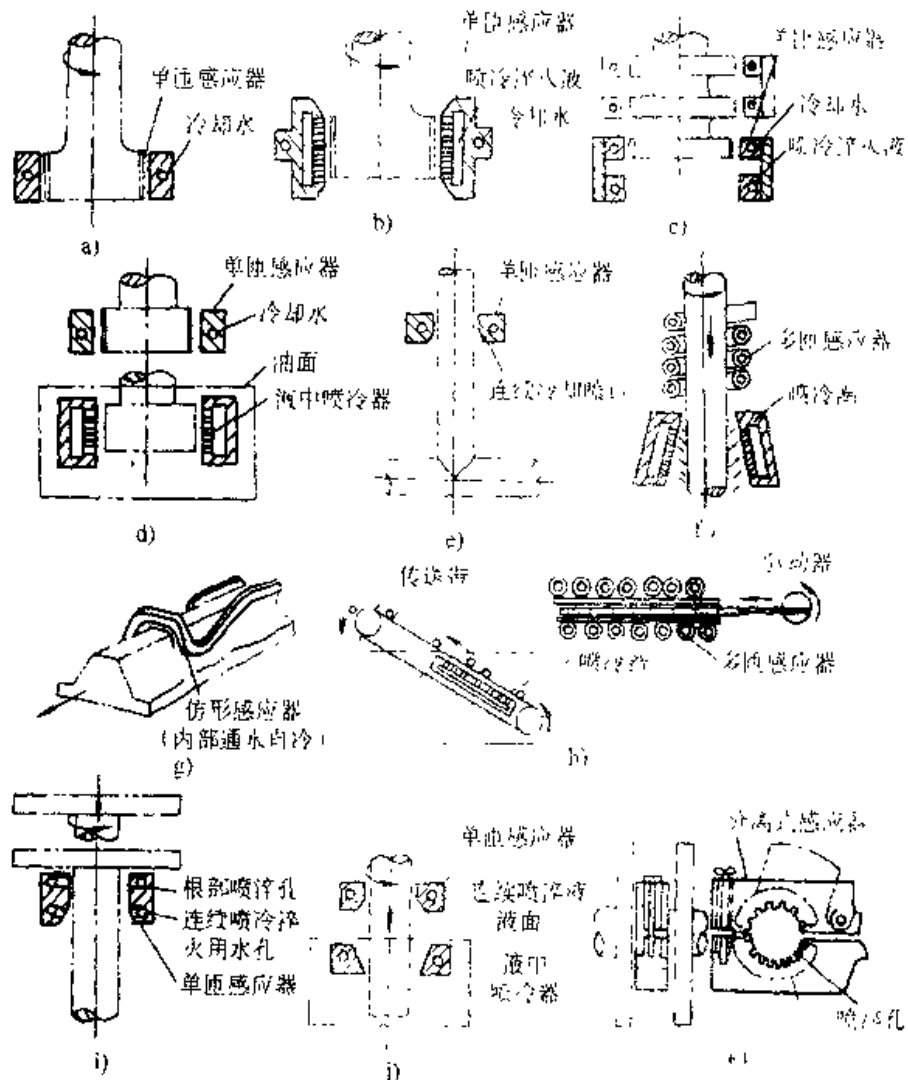


图 5-29 几种典型的加热与冷却方案

表 5-27 常用设备同时加热的最大面积

设 备	同时加热法	连续加热法	说 明
100kW 中频 (2.5 及 8kHz)	125cm ²	80cm ²	同时加热时，按比功率 1.8kW/cm ² 计算，连续加热时，100kW 设备按比功率 1.25kW/cm ² 计算，200kW 设备按比功率 2kW/cm ² 计算
200kW 中频 (2.5 及 8kHz)	250cm ²	160cm ²	
电子管式高频 (200~300kHz) GP50 (60kW) GP100 (100kW)	55cm ² 90cm ²	28cm ² 15cm ²	同时加热时，按比功率 1.1kW/cm ² 计算，连续加热时，按比功率 0.2kW/cm ² 计算

5.1.4.5 加热温度

感应加热的温度应根据钢种、原始组织及在相变区间的加热速度来确定,表 5-28 和表 5-29 列出了不同材料和典型钢种推荐的感应淬火温度,感应加热时,在较宽的温度区间均可得到良好的组织。因此,可在不变电参数的情况下,选用不同的加热时间(或在选用不变的加热时间下,选用不同的比功率)来调节淬硬层的深度。在连续加热淬火时,可以通过改变工件与感应器的相对移动速度来改变加热时间。图 5-30~图 5-40 示出了几种钢的高频感应淬火规范、组织和性能。

表 5-28 不同材料推荐的感应淬火温度及通常希望的表面硬度

金 属	淬火温度 ($^{\circ}\text{C}$)	淬火 ² 介质	硬度 (HRC)
碳钢及合金钢 ¹			
wc 0.40%	900~925	水	50
wc 0.55%	900	水	52
wc 0.70%	870~900	水	55
wc 0.85%	870~900	水	58
wc 0.90%	870	水	60
wc 0.60%	815~870	水	64
		油	62

表 5-29 常用钢种表面淬火时推荐的加热温度(喷水冷却)

钢号	原始组织	预先热处理	下列情况下的加热温度/ $^{\circ}\text{C}$			
			A_{c1} 以上的加热速度/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$			
			A_{c1} 以上的加热持续时间/s			
			炉中加热	$\frac{30\sim 50}{2\sim 4}$	$\frac{100\sim 200}{1.0\sim 1.5}$	$\frac{400\sim 500}{0.5\sim 0.8}$
35	细片状珠光体+细粒状铁素体	正火	840~860	880~920	910~950	970~1050
	片状珠光体+铁素体	退火或没有处理	840~860	910~950	930~970	980~1070
	索氏体	调质	840~860	860~900	890~930	930~1020
40	细片状珠光体+细粒状铁素体	正火	820~850	860~910	890~940	950~1020
	片状珠光体+铁素体	退火或没有处理	810~830	890~940	940~960	960~1010
	索氏体	调质	820~850	840~890	870~920	920~1000
40、50	细片状珠光体+细粒状铁素体	正火	810~830	850~890	880~920	930~1000
	片状珠光体+铁素体	退火或没有处理	810~830	880~920	900~940	950~1020
	索氏体	调质	810~830	830~870	860~900	920~980

(续)

金 属	淬火温度 ($^{\circ}\text{C}$)	淬火 ² 介质	硬度 ¹ (HRC)
碳钢及合金钢 ¹	815~815	水	64
		油	62
铸铁 ¹			
灰铸铁	870~925	水	15
球光体可锻铸铁	870~925	水	18
球铁	900~925	水	50
不锈钢 ¹			
420 型	1095~1150	油或空气	50

1 表中所列金属是成功应用于感应淬火的典型,表中所列不是包括所有的。

2 淬火介质的选择取决于所用钢的淬透性、加热区的直径或截面、层深及要求的硬度、要求最小的畸变以及淬冷裂纹的倾向。

3 最小表面硬度 HRC。

4 相同碳含量的易切削钢和合金钢可以进行感应淬火,含有碳化物形成元素(Cr、Mo、V 或 W)的合金钢要加热到比表中所示温度高 50~110 $^{\circ}\text{C}$ 。

5 钢中化合碳量至少为 wc 0.4%~0.5%,硬度随化合碳含量改变。

6 其他马氏体不锈钢如 410、416 及 440 可以进行感应淬火。

(续)

钢号	原始组织	预先热处理	下列情况下的加热温度/°C			
			炉中加热	A_{c1} 以上的加热速度/°C·s ⁻¹	A_{c1} 以下的加热持续时间/s	
15Mn2 50Mn	细片状珠光体+细粒状铁素体	正火	770~810	770~870	860~900	920~980
	片状珠光体-铁素体	退火或没有处理	770~810	800~900	880~920	930~1000
	索氏体	调质	790~810	810~850	820~880	900~960
65Mn	细片状珠光体+细粒状铁素体	正火	760~780	810~850	840~880	900~960
	片状珠光体-铁素体	退火或没有处理	770~790	840~880	860~900	920~980
	索氏体	调质	770~790	790~830	820~860	860~920
5Cr	索氏体	调质	830~870	880~920	900~940	970~1020
	珠光体+铁素体	退火	870~890	940~980	960~1000	1000~1050
40Cr 45Cr 1CrNiMo	索氏体	调质	830~850	860~900	880~920	910~960
	珠光体+铁素体	退火	850~870	920~960	940~980	980~1050
40CrNi	索氏体	调质	810~830	840~880	860~900	900~960
	珠光体-铁素体	退火	810~830	900~940	920~960	960~1020
T8A	粒状珠光体	退火	760~780	820~860	840~880	900~960
T10A	片状珠光体或索氏体(-渗碳体)	正火或调质	760~780	780~820	800~860	820~900
CrWMn	粒状珠光体或粗片状珠光体	退火	800~850	740~830	850~900	900~950
	细片状珠光体或索氏体	正火或调质	800~850	820~860	840~880	870~920

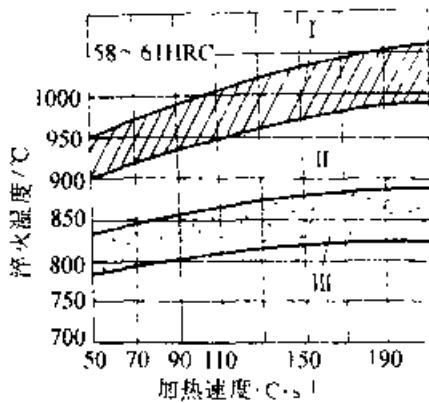


图 7-30 15 钢高频淬火最佳规范图
(材料为正火状态, 薄片珠光体-铁素体)
I、II—允许规范区 III—最佳规范区

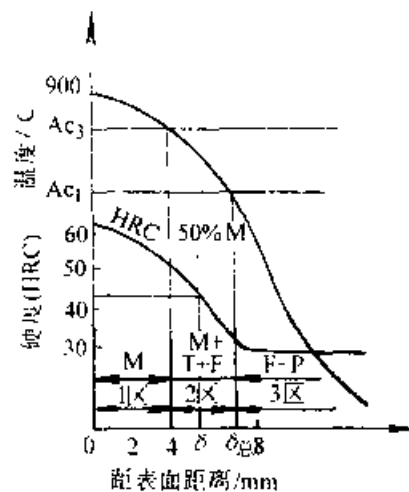


图 5-31 15 钢高频淬火温度-硬度-组织分布图

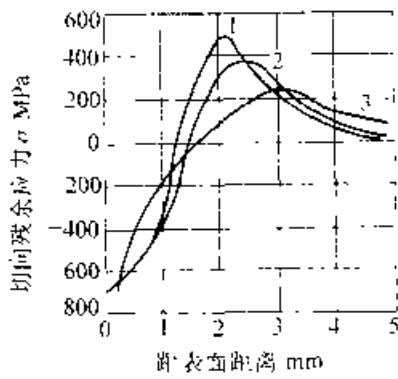


图 5-32 15 钢 ($\phi 65\text{mm}$ 试样) 高频淬火后的切向残余应力分布
1- 硬化层深度为 1.5mm 2- 硬化层深度为 2.0mm 3- 硬化层深度为 3.0mm

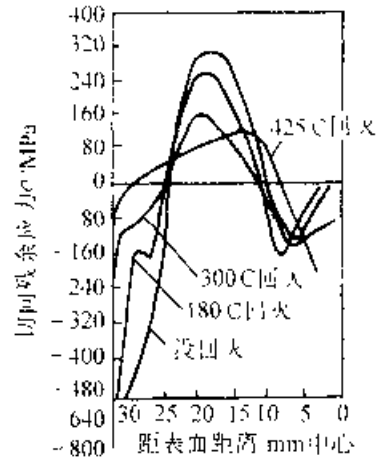
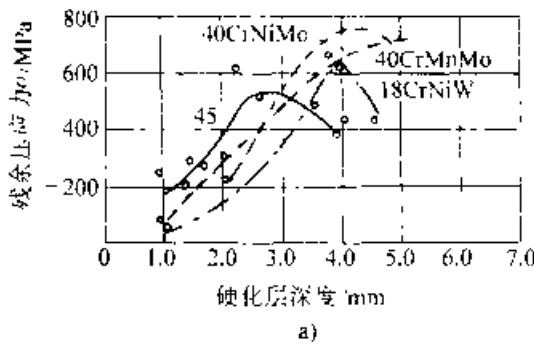
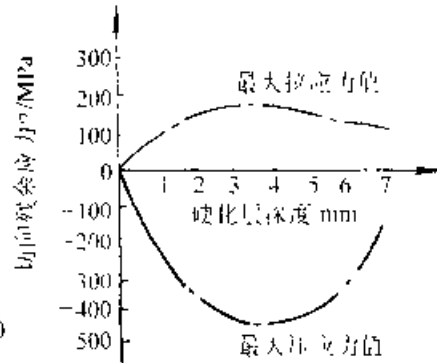


图 5-33 15 钢高频淬火后回火对残余应力分布的影响
(试样尺寸: $\phi 65\text{mm}$; 硬化层深 6mm)



a)



b)

图 5-34 硬化层深度与最大残余应力的关系

- a) 材料硬化层深度与最大残余应力的关系 (中空试样; 外径 60mm, 内径 19mm)
- b) 硬化层深度与最大残余压应力和拉应力的关系 (试样为中间带孔的圆试样)

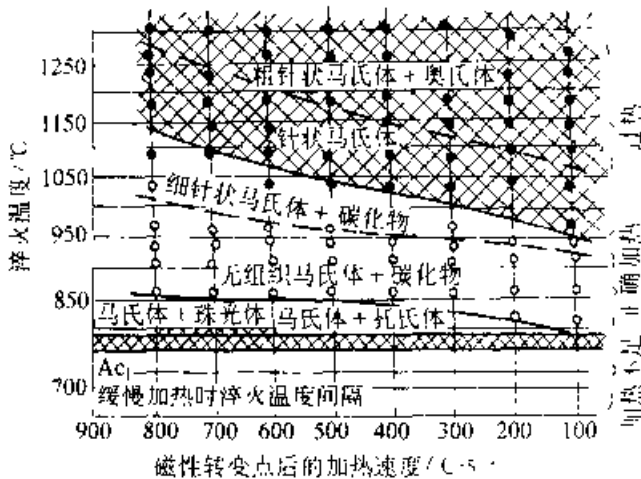


图 5-35 T10 钢高频感应淬火组织图

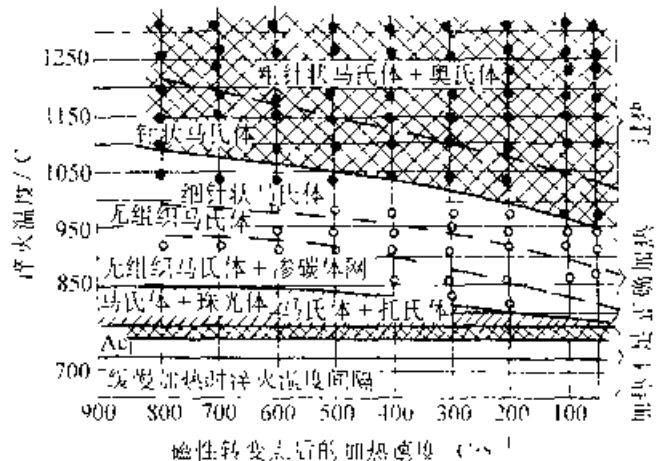


图 5-36 T12 钢高频感应淬火组织图

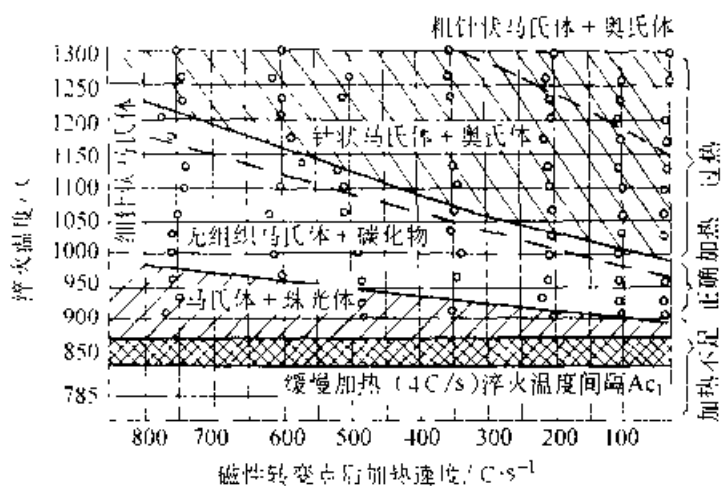


图 5-37 9CrSi 钢高频淬火组织图

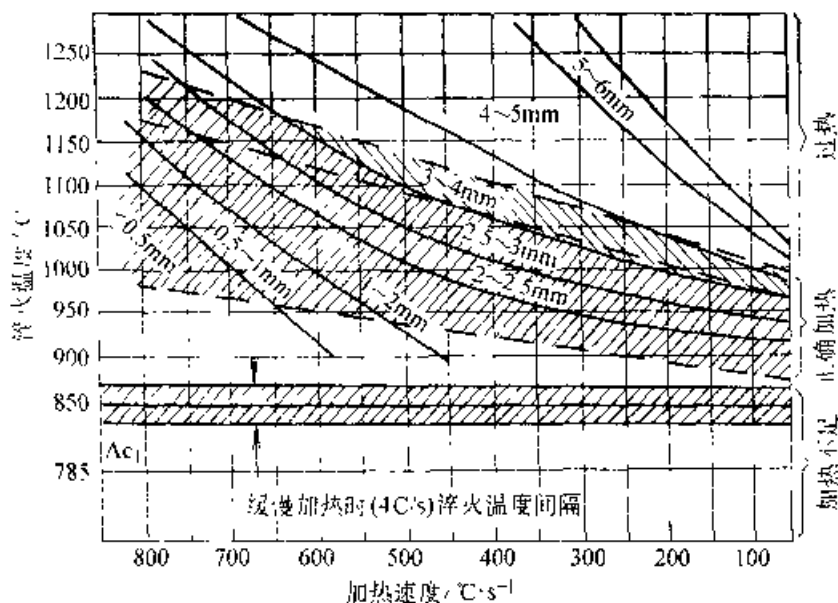


图 5-38 9CrSi 钢高频淬火规定淬火深度组织图
(频率 300~350kHz)

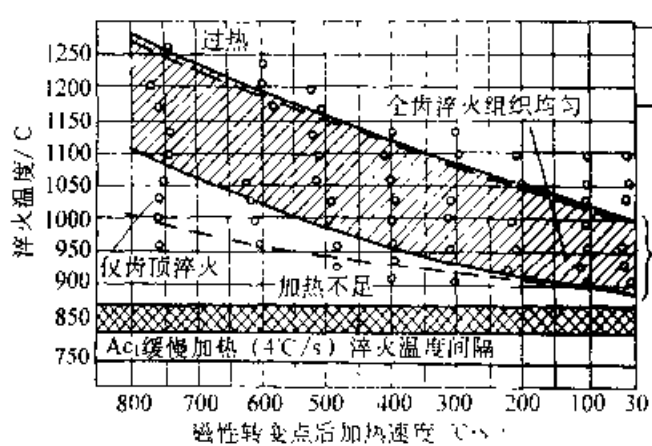


图 5-39 9CrSi 钢齿轮高频淬火组织图

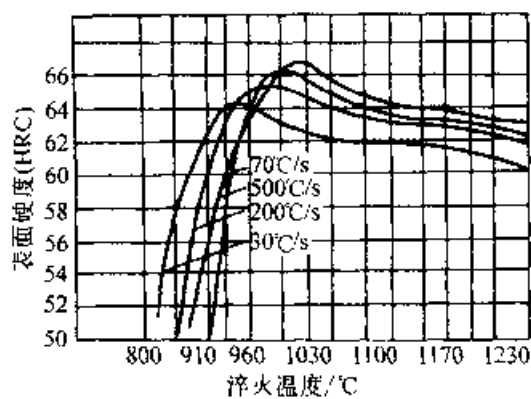


图 5-40 9CrSi 钢高频淬火温度对硬度的影响

5.1.4.6 冷却方法和冷却介质

感应加热后的淬火冷却及冷却介质应根据材料、工件形状和大小、以及采用的加热方式和淬硬层深度等因素综合考虑确定。喷射冷却和流水式冷却等快速冷却方法，具有良好的技术经济效果，因此被广泛采用。常用的冷却方法和介质见图 5-11。形状简单的工件通常采用喷水冷却。低合金钢工件和形状复杂的碳钢工件可以采用聚乙烯醇水溶液、聚稀羟乙二醇水溶液、聚丙烯胺水溶液或乳化液等进行喷射冷却。形状复杂的合金钢工件采用浸油冷却或喷射冷却以及浸油淬火等。

为避免产生淬火裂纹，必须严格控制冷却时

间，使工件既能获得足够的表面硬度，又不冷透，并能利用工件内部残存的热量进行 210~210℃ 自回火。

何时加热淬火时，当工件加热到温后，应在空气中停留一短暂的时间，以适当地降低表面温度，然后进行喷冷或浸淬。连续淬火时，可通过调整感应器与工件的相对移动速度、间隙、喷水孔与工件轴向的夹角改变工件的预冷时间。单独设置喷水圈时，改变它与感应器的距离，就可达到预期的预冷时间。

表 5-30 和表 5-31 列出了几种常用冷却介质和淬火油的冷却性能和技术条件。几种典型零件的冷却方法与冷却介质的应用实例见表 5-32。

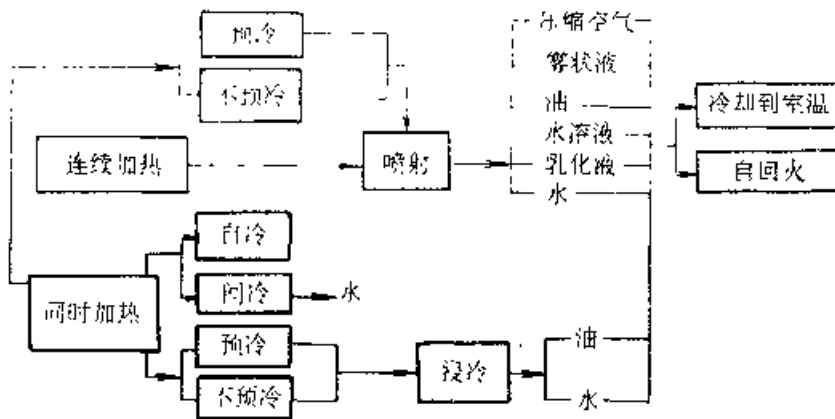


图 5-11 常用的冷却方法和冷却介质

表 5-30 几种常用冷却介质的冷却性能

冷却介质及冷却方式	喷水圈与工件的 间隙·mm	冷却条件		冷却速度 °C·s	
		压力 ×101.25kPa	温度 °C	600°C	250°C
喷水	10	4	15	1450	1900
		3	15	1250	1750
		2	15	810	860
	40	4	20	1100	100
		4	30	890	530
		4	40	650	270
		4	60	500	200
	喷油 N10(10号)油		2	20	190
		3	20	210	210
		4	20	230	210
		6	20	260	320
喷聚乙烯醇 水溶液(质量分数): 0.025% 0.05% 0.10% 0.30%		4	15	1250	1000
		4	15	730	550
		4	15	860	240
		4	15	900	320
浸水			15	180	560
浸油			50	65	10

表 5-31 工件感应淬火用的几种油的
典型技术条件

(续)

一般用途淬火油 (标准石蜡油)		快速淬火油	
10°C 时粘度	70~375 (SVS)	10°C 时粘度	75~110s (SVS)
闪点	165°C (最低)	闪点	175°C (最低)
着火点	175°C (最低)	着火点	200°C (最低)
淬火温度	50~60°C	淬火温度	50~60°C
		可溶油水混合物	
		水乳化油 (质量分数) 水中含 10%~20% 油	

表 5-32 几种典型零件的冷却方法与冷却介质举例

零件	材料	加热方法	冷却方法	冷却介质 (质量分数)	备注
光轴、杆、销子等	45	同时或连续	喷射	水	同时加热淬火时, 应注意停喷温度, 以防裂
	10Cr	同时或连续	喷射	水	
花键轴	45	同时或连续	喷射	水或 0.05% 聚乙烯醇水溶液	不预热, 加热时两端不加热, 键槽根部不淬火
	10Cr	同时	喷射或浸淬	油或 0.3% 聚乙烯醇水溶液或 10% 乳化液	
		连续	喷射	水或 0.05% 聚乙烯醇水溶液	
凸轮轴	球墨铸铁	同时	喷射	水	停喷温度 $\geq 25^\circ\text{C}$, 感应圈与零件间隙 3~3.5mm, 过小冷却不良, 喷射压力 0.5MPa
	50Mn	同时	喷射或浸淬	透平油或 N22 (20 号) 机械油	
曲轴	45	同时或连续	喷射	水或 0.05% 聚乙烯醇水溶液	
	40Cr	同时	喷射	0.3% 聚乙烯醇水溶液或 10% 乳化液	
		连续	喷射	水或 0.05% 聚乙烯醇水溶液	
	50CrMoA	同时	喷油或焊油	油	
	球墨铸铁	同时	喷油或浸淬	水或 0.05%~0.3% 聚乙烯醇水溶液	
齿轮 ($m-1\sim 3\text{mm}$)	45	同时	喷射	0.05%~0.3% 聚乙烯醇水溶液	停喷温度 $\geq 200^\circ\text{C}$
	10Cr	同时	浸淬	油	

(续)

零件	材料	加热方法	冷却方法	冷却介质 (质量分数)	备注
齿轮 ($m=3\sim 10\text{mm}$)	45	同时	喷射	水或 0.05% 聚乙烯醇水溶液	
	40Cr	同时	喷射或浸淬	油或 0.3% 聚乙烯醇水溶液 或 10% 乳化液 10.05% 聚乙烯醇水溶液或水	用 0.05% 聚乙烯醇水溶液或水喷射冷却时, 停喷温度 $\geq 260^\circ\text{C}$
齿轮 ($m\geq 5\text{mm}$)	45	逐齿同时 逐齿连续 沿齿沟连续	喷射	水	
	40Cr	逐齿同时 逐齿连续 沿齿沟连续	喷射	水或 0.05% 聚乙烯醇水溶液	
	淬透性高 J 40Cr 的 合金钢	逐齿同时 逐齿连续 沿齿沟连续	水冷 埋油淬火	水 油	用水喷冷相邻两齿面

5.1.4.7 冷轧辊工频感应加热表面淬火工艺

工频感应加热的特点是:

(1) 电流穿透层较深, 钢材失磁后可透入 70mm, 因而在大件表面可获得 15mm 以上的淬硬层。

(2) 直接使用工业电源, 设备简单, 输出功率只受到电源变压器容量的限制。

(3) 加热速度较低, 不易过热, 加热过程易控制。

工频感应的缺点是: 由于属感性电路, 功率因数低 ($\cos\varphi=0.2\sim 0.4$), 需用大量的电容器来补偿。

工频感应器的供电可直接取自电源变压器。其加热时的输出功率取决于变压器的容量、电压及感应器的参数。工频电源可采用三相动力变

器、三相或单相电炉变压器 (见表 5-33)。

如前所述, 工频感应器分单相和三相两种。单相感应器加热均匀 (其供电线路示于图 5-42a), 但在功率大时, 会使电网负荷失去平衡, 影响供电质量。此时可采用图 5-42b 所示的平衡补偿线路, 利用平衡补偿电抗和电容器来达到三相平衡。

为了减少设备, 对于功率太大的工频感应器可以采用三相供电 (见图 5-42c 和 d)。由于三相感应器的三相相位彼此相差 120° , 使第一相与第三相的磁力线相互削弱, 故需把感应器接成倒三角形或倒 Y 形, 以使三相变成彼此相差 60° 。尽管如此, 三相感应器各相区的加热温度仍有差异。对连续加热感应器来说, 这种差异对工件的加热质量不会产生多大影响。

表 5-33 工频加热用变压器特性

变压器种类	次级电压 V	工作特性
三相动力变压器	380/220	二次侧电压高, 不能调节, 所用感应器匝数多, 二次侧有电容补偿
三相或单相电炉变压器	有若干级可供调节 (一般为 100~200V)	二次侧电压低, 所用感应器匝数少, 制造简单, 但电流较大匝间振动大, 应注意加固, 一次侧和二次侧有电容补偿

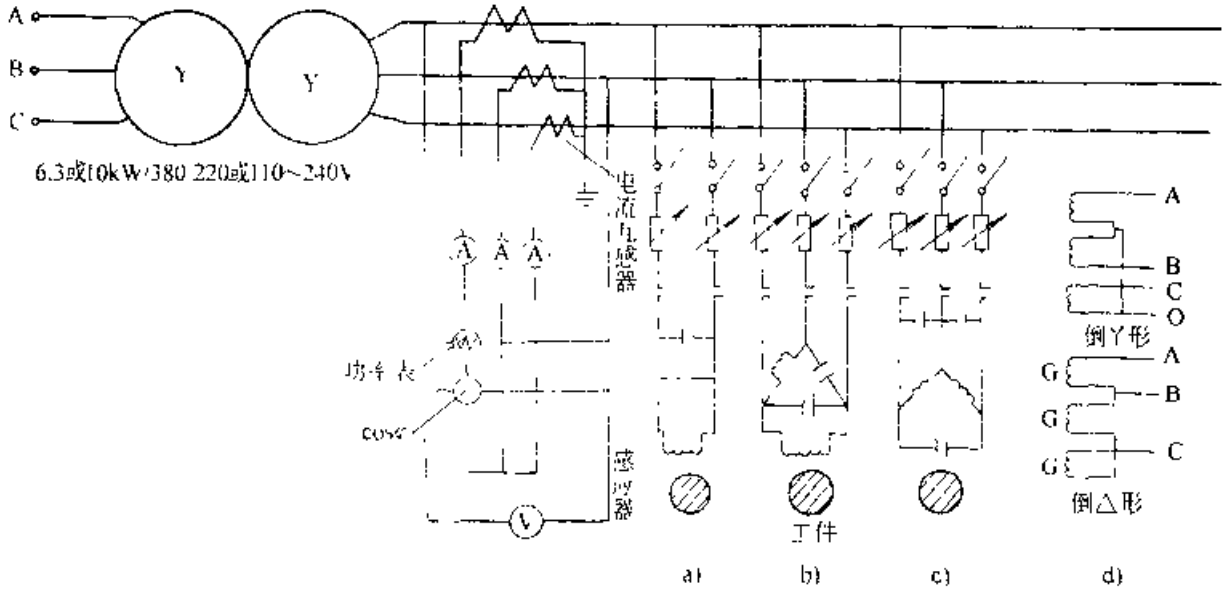


图 5-12 工频感应加热的供电系统

表 5-34 $\phi 500\text{mm} \times 1700\text{mm}$ 冷轧辊双频连续加热淬火的工艺参数和效果

双频的 频率	主要工艺参数		表面加热层特征		距辊面 15 mm 处的 奥氏体化 时间 min	距辊面 15 mm 处的 冷却速度 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$	有效 淬硬层 深度 /mm	备 注
	比功率 / $\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$	移动速度 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	温度 曲线 形状	加热到 800°C 以上的深度 /mm				
50Hz 250Hz	0.3(50Hz 为 0.2-250Hz 为 0.1)	0.5~0.7	等温 降温式	50	20 (870°C)	10	4.5	15~20 表面温度 900°C 两感应器间距 150mm

冷轧辊工频感应加热表面淬火方法有：

- (1) 工频高感应器整体表面加热淬火。
- (2) 工频连续加热表面淬火。
- (3) 工频双感应器连续加热表面淬火。
- (4) 双频连续加热表面淬火。

面硬度分布列于表 5-36。

用两个不同频率(一个工频一个中频)供电的双感应器连续加热,可以加深表面加热层的深度和延长表面加热层的奥氏体化时间,从而获得较深的淬硬层。表 5-34 所列为 $\phi 500\text{mm} \times 1700\text{mm}$ 冷轧辊双频连续加热淬火工艺参数和效果。采用工频双感应器连续加热淬火,亦可实现加深表面加热层的深度和延长表面加热层的奥氏体化时间,获得较深的淬硬层,且只需单一的工频电源,设备投资小,热处理成本低。

图 5-43 所示为 $\phi 500\text{mm} \times 1700\text{mm}$ 冷轧辊工频双感应器加热淬火法示意,其加热淬火的工艺参数列于表 5-35。上列三种加热方法沿截面温度变化对比列于图 5-44。 $\phi 500\text{mm} \times 1700\text{mm}$ 9Cr2Mo 试验辊经工频双感应器加热淬火后沿截

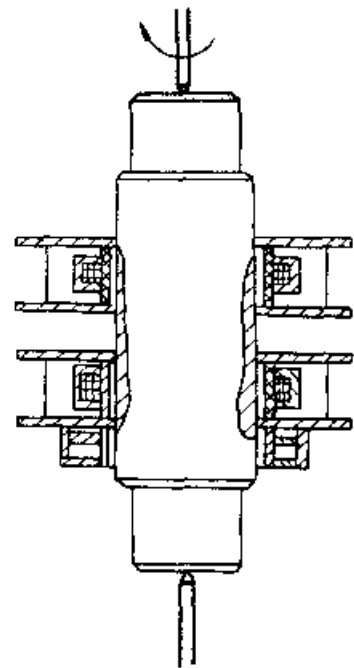


图 5-13 $\phi 500\text{mm} \times 1700\text{mm}$ 试验辊工频双感应器加热淬火示意图

表 5-35 $\phi 500\text{mm} \times 1700\text{mm} 9\text{Cr}2\text{Mo}$ 冷轧辊工频双感应器加热淬火工艺参数

序号	工艺参数		加 热		淬火加热和 冷却
			第一次	第二次	
1	感应器移动速度 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$		1	1.2	0.6
2	电压 (空载/负载) V		0.75/365		377/366
3	电 流	上感应器 A	2130		2320
		下感应器 A	1775		1538
4	比功率	上感应器 $\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.17	0.17	0.19
		下感应器 $\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.12	0.114	0.12
5	上下感应器距离 mm		80	80	80
6	喷水开始时上感应器位置 mm				150
7	平喷式喷水器进水量 MPa				10
8	停电时上感应器位置 mm				1400
9	延续冷却时间 min				3

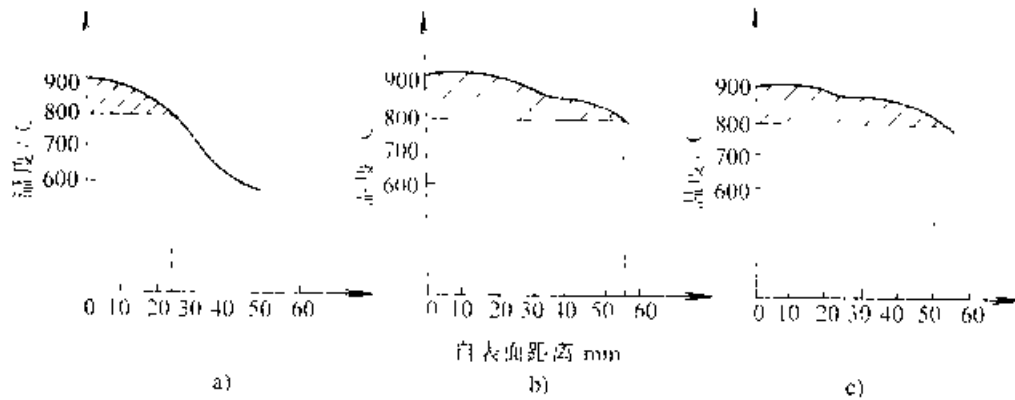


图 5-11 三种工频加热方法的沿截面温度变化
a) 单工频连续加热 b) 工频双感应器 c) 50/250Hz 双频加热

表 5-36 $\phi 500\text{mm} \times 1700\text{mm} 9\text{Cr}2\text{Mo}$ 钢试验辊工频双感应器加热淬火后沿截面硬度分布

自表面距离 mm	2.5	5.0	7.5	10	12.5	15	17.5	20	22.5	25	27.5	30	32.5	35	37.5	40	42.5
硬度 (HRC)	64	64	64	64	64	63	62	59	55	55	53	49	47	44	42	37.5	35

5.1.5 超高频脉冲和大功率脉冲感应淬火

超高频脉冲和大功率脉冲感应淬火的特点是：加热速度快、淬火后显微组织细，不必回火、硬度和耐磨性高等。表 5-37 列出了几种高频感应加热表面淬火工艺的主要参数对比。

超高频脉冲淬火面积取决于电源设备容量，

一般为 $10 \sim 100\text{mm}^2$ 。淬硬层深度为 $0.05 \sim 0.5\text{mm}$ ，最大加热宽度为 3mm 。淬火组织的硬度很高。 $w(\text{C}) 0.6\% \sim 0.7\%$ 钢的淬硬层硬度可达 900HV ； $w(\text{C}) 0.7\% \sim 0.9\%$ 钢为 $950 \sim 1050\text{HV}$ ；T10 钢为 1050HV 。

超高频脉冲感应淬火由于受冲击能量的限制，不适合于大型零件的表面加热淬火，也不适合于导热性差的合金钢，目前多用于木工工具、切削

刀片、照相机、钟表、小型仪表等零件的局部淬火。表 5-38 列出了 T10 钢超高频脉冲感应淬火后的显微组织，表 5-39 是超高频脉冲感应淬火的应用实例。

大功率脉冲感应淬火设备的振荡频率一般为 200~300kHz。对于模数小于 1 的齿轮建议使用

1000kHz，振荡功率为 100kW 以上。实际工件的淬硬层深为 1mm 左右，加热面积为 1~10cm²，加热时间为 0.2~0.6s。最近测得其加热功率密度为 5kW/cm²，加热速度为 10⁴℃/s。

表 5-40 列出了一些大功率脉冲感应淬火的应用实例。

表 5-37 几种高频感应加热表面淬火工艺比较

工 艺 参 数	超高频脉冲感应淬火	大功率脉冲感应淬火	普通高频感应淬火
振荡频率/kHz	27.29	200~300	290
振荡功率/kW		1.00	
功率密度/kW·cm ⁻²	10~30	5	0.2
加热速度/℃·s ⁻¹	10 ⁴ ~10 ⁵	10 ³	10 ² ~10 ³
加热时间/s	0.001~0.1	0.2~0.6	0.1~5

表 5-38 T10 钢（原始组织为粒状珠光体）27MHz 超高频脉冲加热表面淬火组织

加热时间/ μ s	加热温度	加热转变		淬 火 组 织	硬 度 (HV)
		铁素体	碳化物		
25	Ac ₁ ~T~Ac _{rr}		全部未溶	极细马氏体+碳化物	940
50	T~Ac _{rr}	转变为贝氏体	部分溶解	板条马氏体+碳化物	940
250	接近熔点		全部溶解	片状马氏体+残余奥氏体	940

表 5-39 超高频脉冲淬火应用举例

工件名称	工件名称	材 料	脉 冲	硬 度
锯齿类	纺织机针	Cr	13 μ s	940HV
	木工手锯	5Mn	82 μ s	950HV
	手锯	18	50 μ s	934HV
刀刃类	收割机刀片	80CrV2	100 μ s	65.5HRC
	电动剃须刀片	Cr、V 碳钢	6 μ s	930HV
	手术刀片	高碳不锈钢	80 μ s 间隔 600 μ s	
齿轮类	精密齿轮	11Si	25 μ s	55.5HRC
	打火机火石轮	渗碳钢	15 μ s	56.6HRC
其他	微型电动机轴 ($\phi 8$ mm)、钩针、排钩、打印机针等			

表 5-40 大功率脉冲淬火应用实例

零件类型	材料	淬 火 工 艺				备 注
		感应器	加热方法	加热时间	冷却方法	
汽车凸轮	45	仿形	整体加热	0.5s	喷水	67~68HRC
小模数齿轮	40Cr	仿形	整体加热	0.7s	自冷	700HV
汽车转向齿条	40Cr	环形与齿顶平行	逐齿加热	140 μ s	自冷	700HV，淬硬层浅
汽车转向齿条	40Cr	圆铜钱仿齿形	埋水逐齿加热	206 μ s	埋水冷	840~927HV 齿顶未淬硬
汽车转向齿条	40Cr	矩形铜板仿齿形	埋水逐齿加热	206 μ s	埋水冷	900HV 淬硬层理想
汽车转向齿条	40Cr	矩形铜板仿齿形	逐齿加热	140 μ s	自冷	硬度稍低

注：脉冲淬火时齿沟不淬硬，解决了齿条弯曲变形问题。

5.1.6 感应淬火件的回火

感应淬火后的零件可在加热炉中回火,也可采用自回火或感应加热回火。

5.1.6.1 炉中回火

感应淬火冷透的工件、浸淬或连续淬火后的工件以及薄壁和形状复杂的工件,通常在空气炉或油浴炉中回火,几种常用钢零件感应加热表面淬火后在炉中回火的规范列于表 5-11。

表 5-11 几种常用钢感应加热表面淬火件炉中回火规范

钢号	要求硬度 (HRC)	淬火后硬度 (HRC)	回火规范	
			温度 /°C	时间 /min
45	40~45	≥50	280~320	15~60
		≥55	300~320	15~60
		≥50	200~220	15~60
	45~50	≥55	200~250	15~60
	50~55	≥55	180~200	15~60
50	53~60	54~60	160~180	15~60
40Cr	45~50	≥50	240~260	15~60
		≥55	260~280	15~60
42SiMn	45~50		220~250	15~60
	50~55		180~220	15~60
15、20Cr 20CrMnTi 20CrMnMoV (渗碳淬火后)	56~62	58~62	180~200	60~120

5.1.6.2 自回火

自回火就是利用感应淬火冷却后残留下来的热量而实现的短时间回火。采用自回火可简化工艺,并可在许多情况下避免淬火开裂。

采用自回火时,应严格控制冷却剂的温度、喷冷时间、和喷射压力。具体的操作规范应通过具体工件的试验来确定,因此,自回火的方法主要用于大批量生产。

表 5-12 列出了 17 种达到相同硬度的自回火温度与炉中回火温度的比较。

表 5-12 达到相同硬度的自回火温度与炉中回火温度的比较

(淬火后硬度 63.5~65HRC 炉中回火 1.5h)

平均硬度 (HRC)	回火温度/°C	
	炉中回火	自回火
62	130	185
60	150	230
55	235	310
50	305	390
45	365	465
40	425	550

5.1.6.3 感应加热回火

连续感应淬火的长轴或其他零件,有时采用感应加热回火比较方便,这种回火方法,可以紧接在淬火后进行。由于回火温度低于磁性转变温度,电流的透入深度较小,另一方面,为降低表面淬火件过渡层中的残余拉应力,回火的感应加热层深度应比淬火层深才能达到回火目的。因此,感应加热回火应采用很低的频率或很小的比功率,延长加热时间,利用热传导使加热层增厚。采用同时加热法时,可利用继续加热法使加热层增厚。

感应加热回火的最大特点是回火时间短。因此要达到与炉中回火相同的硬度及其他性能时,回火温度应相应提高。

此外,采用感应加热回火,由于加热时间短,所得到的显微组织有极大的弥散度,回火后的耐磨性和冲击韧度比炉中回火高。表 5-13 和表 5-14 列出了感应加热回火的频率和功率选择。

表 5-13 感应加热回火需要的大约功率密度

频率 ¹ /Hz	输入 ² /W·mm ⁻²	
	150~125°C	425~705°C
60	0.09	0.23
80	0.08	0.22
1000	0.06	0.19
3000	0.05	0.16
10000	0.03	0.12

¹ 此表是根据设备的合适频率及正常的总工作效率。

² 一般,此功率密度适用于 12~50mm 的工件,尺寸较小的工件采用较高的输入,尺寸较大的工件可以用较低的输入。

表 5-44 各种感应回火应用的功率、频率选择

工件尺寸 /mm	最高回火温度 /°C	电源线 50 或 60 Hz	频率转换器 180Hz	固态变频或中频			晶体管大小 200kHz
				1000Hz	3000Hz	10000Hz	
3.2~6.4	705			—	—	—	良好
6.4~12.7	705			—		良好	良好
12.7~25	425	—	较好	良好	良好	良好	较好
	705	—	差	良好	良好	良好	较好
25~50	425	较好	较好	较好	良好	较好	差
	705	—	较好	良好	良好	较好	差
50~152	425	良好	良好	良好	较好	—	—
	705	良好	良好	良好	较好	—	—
152 以上	705	良好	良好	良好	较好	—	—

5.2 火焰加热表面淬火

火焰加热表面淬火是将火焰喷向工件表面，使工件表层一定厚度奥氏体化，随后将工件投入淬火槽中或将淬火介质喷射到工件表面，在工件表面得到淬硬层。

火焰加热表面淬火的特点是：

- (1) 简便易行，设备投资少。
- (2) 方法灵活，适用于多品种少量或成批局部表面加热淬火。

(3) 对处理大型零件具有优势。

其缺点是：

- (1) 只适用于喷射方便的面，薄壁零件不适合火焰加热表面淬火。

(2) 淬火质量受操作者的技能影响大。

(3) 操作中须使用有爆炸危险的混合气体。

5.2.1 火焰加热方法

5.2.1.1 固定位置加热法

固定位置加热法除火焰喷嘴固定不动外，工件在加热时亦不移动。这种操作若与淬火机床配合，可进行大批量生产。图 5-45 所示是对气门摇臂的固定法火焰加热表面淬火。

5.2.1.2 工件旋转加热法

利用一个或几个固定的火焰喷嘴，在一定时间内对旋转的工件表面进行加热并随后淬火，主要用于直径较小的圆盘状零件或模数较小的齿轮表面淬火的加热，如图 5-46 所示。

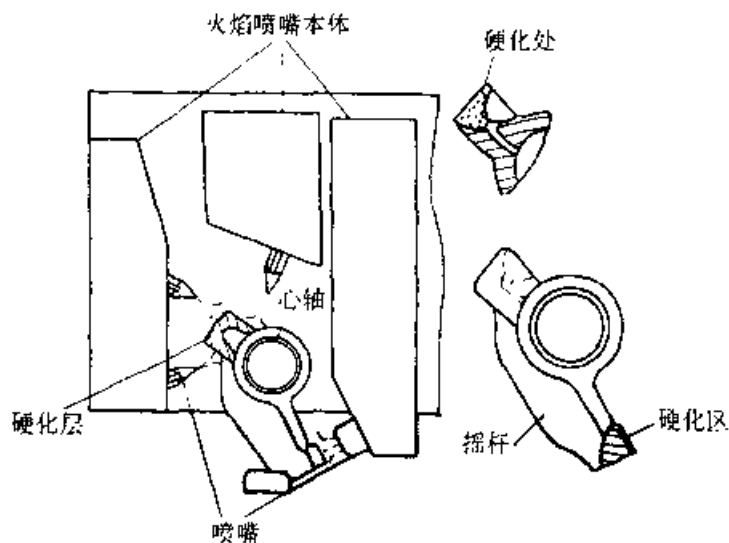


图 5-45 固定法火焰淬火 (气门摇臂)

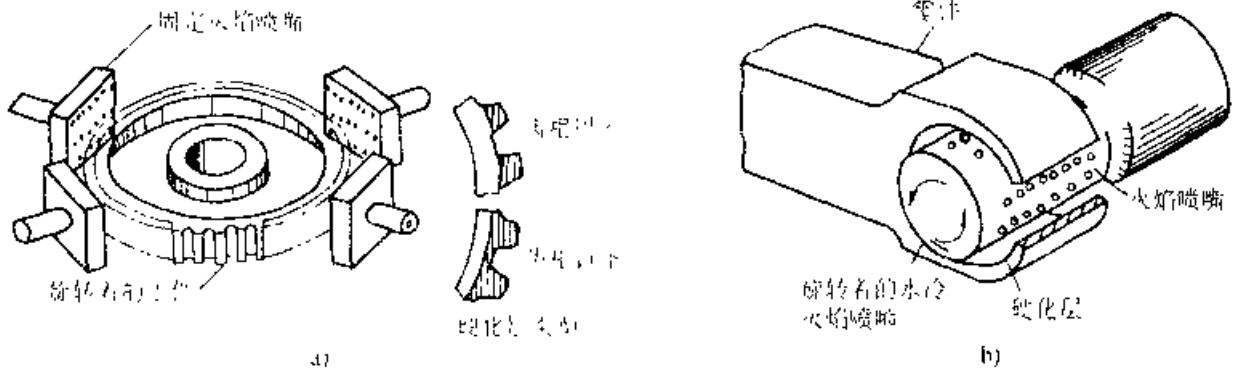


图 5-16 旋转火焰淬火

a) 固定喷嘴 b) 旋转内孔

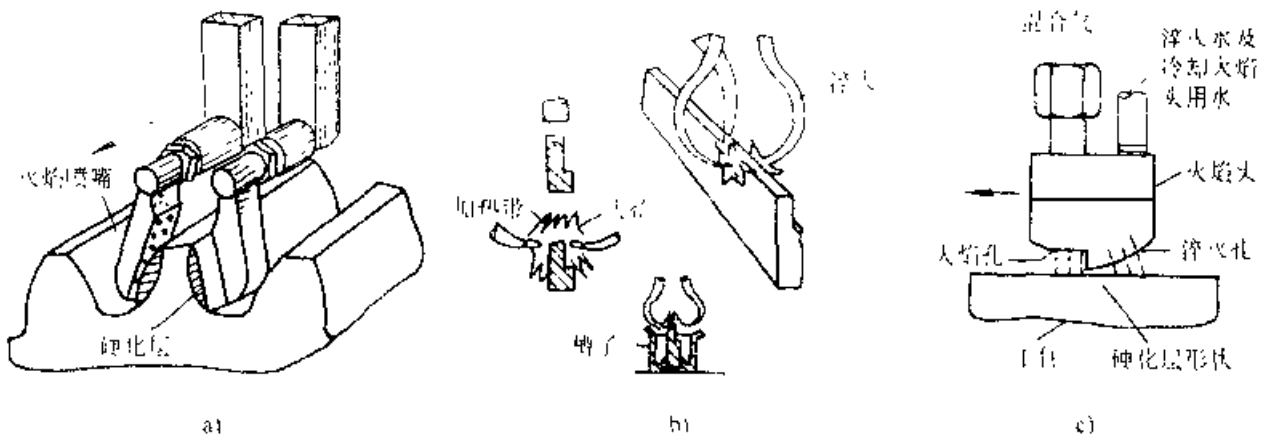


图 5-17 推进法火焰淬火示意图

a) 大齿轮淬火 b) 长刀片淬火 c) 导轨淬火

5.2.1.3 连续加热法

沿着固定不动的工件表面以一定的速度移动火焰喷嘴和喷水装置，或固定火焰喷嘴和喷水装置而移动工件的淬火方法。连续加热法在导轨、磨刀片、大型冷作模具、大内轮等零件上应用广泛，如图 5-17 所示。若在火焰喷嘴和喷水装置移动的同时，将工件自身旋转，则形成复合运动加热法，多用于长轴类零件，如图 5-18 所示。

固定法和旋转法的特点是：

- 1) 硬化层较深
- 2) 由于加热速度较慢，在工件内部储存较多的热量，冷却相应比较缓慢，不易淬裂
- 3) 淬后自回火效果好。

薄壁工件不适合。

连续加热法的特点是：

- 1) 与固定法比较硬化层较浅，一般为 2~3mm。
- 2) 由于该工艺加热、冷却迅速，需要机械操

作，喷嘴的精度与气体调整的工艺控制较为重要。

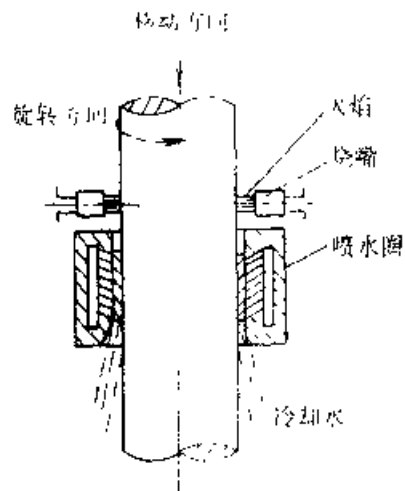


图 5-18 轴的旋转推进法火焰淬火

3) 高级钢与合金钢容易发生淬裂，应适当预热，冷却剂也应该恰当选择，可采用喷气或喷雾淬火。

5.2.2 火焰喷嘴和燃料气

火焰喷嘴是火焰加热淬火的主要工装，为了保持较长的使用寿命，火焰喷嘴须用高熔点合金或陶瓷等材料制做，火焰喷嘴的结构也应按照被加热零件和加热方式的不同而有所差异。图 5-49 和图 5-50 示出了几种典型火焰喷嘴的结构。表 5-45 列出了几种常用的燃料气。

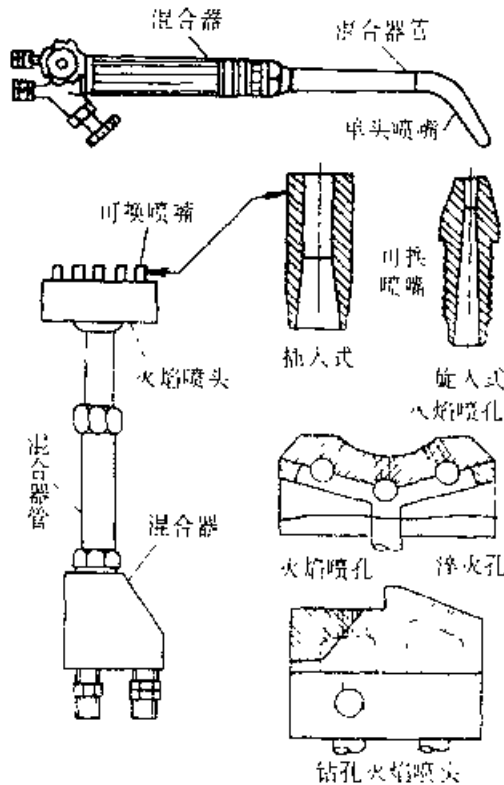


图 5-49 几种常用火焰喷头的构造示意图

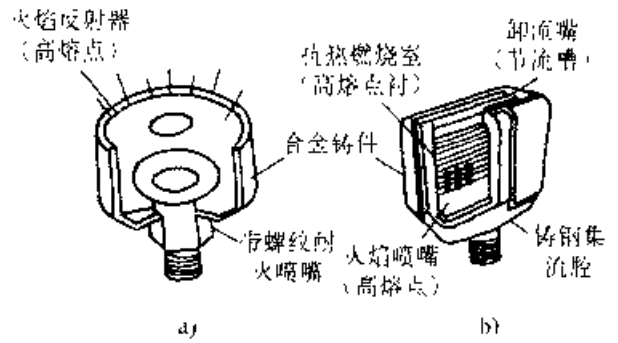


图 5-50 典型的用空气-燃气燃烧的烧嘴
a) 辐射型 b) 高速对流型(不用水冷)

5.2.3 火焰加热表面淬火工艺规范

火焰加热表面淬火加热速度比较快，奥氏体化温度向高温方向推移。但火焰表面加热工件内部温度分布曲线比较平缓，这是由于热传导所决定的（不同于感应加热）。因此，对于规定淬火深度的火焰淬火，工件表面加热温度应该高一些。不同材料的火焰加热淬火温度要比一般普通淬火温度高 20~30℃。火焰加热表面淬火适用的钢种比感应加热更为广泛。

由于火焰加热淬火具有较快的加热速度，因此对工件最好是先进行正火或调质处理，以获得细粒状或细片状珠光体。

在加热深度较大的情况下，急热又急冷易引起火焰淬火开裂。进行预热可以缓和急速加热并利用工件内部残留热量减慢冷却速度，这对防止缺陷具有良好的效果。对于连续法，可采取在加热烧嘴前加预热烧嘴。

表 5-45 用于火焰淬火的燃料气

气 体	加热值 /MJ·m ⁻³	火焰 用氧 /°C	温度用 空气 /°C	氧与 燃料气 常用比率	氧与燃料气混 合气比热值 ¹⁾ /MJ·m ⁻³	正常燃烧速率 /mm·s ⁻¹	燃烧强度 mm·MJ· (s·m ³) ⁻¹	空气与 燃料气 常用比率
乙炔	53.4	3105	2325	1.0	26.7	585	14284	--
城市煤气	11.2~33.5	2540	1985	2	4	2	3	2
天然气(甲烷)	37.3	2705	1875	1.75	13.6	280	3808	9.0
丙烷	93.9	2635	1925	2.6	18.8	305	5734	25.0

1) 氧-燃料气混合气的热值乘以正常燃烧速率的乘积。
2) 随加热值和成分而异。

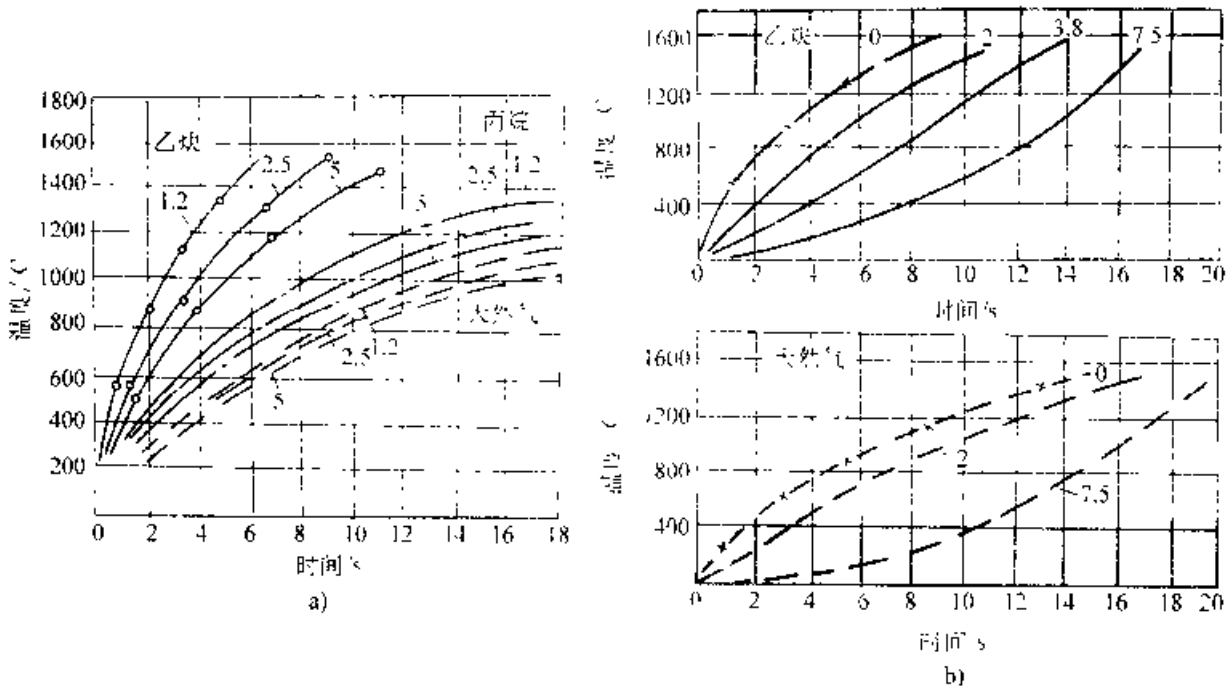


图 5-51 不同加热方式加热时表层温度与加热时间的关系

(图中数字为距表面的距离 (mm))

a) 固定法加热 (摇臂杆) b) 旋转法加热 (圆柱体)

5.2.3.1 加热温度的控制

对于固定法及旋转法火焰表面加热，工件表面温度取决于加热时间。加热时间愈长，表面温度愈高。图 5-51a 为固定法在加热摇臂杆时表面温度与时间的关系。图 5-51b 为圆柱体采用旋转法火焰表面加热的加热时间、加热温度、硬化深度之间的关系曲线。

表 5-46 烧嘴移动速度、气体消耗量与硬化层深度

硬化层深度 /mm	烧嘴移动速度 /mm·s ⁻¹	C ₂ H ₂ 消耗量 /cm ³ ·cm ⁻²	O ₂ 消耗量 /cm ³ ·cm ⁻²
8	0.8	3300	3600
6	1.25	3200	3350
5	1.67	1650	1760
3	2.1	1300	1100
1.5	2.5	1060	1180

火焰加热的加热速度与烧嘴尺寸、燃料气体种类、混合比、混合气体压力及消耗量(流量)有关。表 5-46 为使用 10cm 宽的烧嘴时，硬化层深度与移动速度、乙炔及氧消耗量的关系。此时，混

合气体压力为 10~11kPa；气体混合比 O₂/C₂H₂ 为 1.1/1.0~1.5/1.0。

图 5-52 为 25mm×30mm×100mm 的钢试样，当烧嘴移动速度为 75mm/min、烧嘴与工件表面距离为 8mm 时，实际加热时间与工件表面温度分布的关系。图 5-52a 表明在火焰表面加热空冷后表层温度的变化。图 5-52b 是火焰表面加热后水淬时表层温度分布曲线。加热 60s 后开始水冷，此时表面温度急剧下降，65s 以后表面温度已低于内层温度，继续冷却到 100s 时温度趋于一致。这种温度分布将使热应力和组织应力增加。

烧嘴与工件之间的距离对表面加热温度也有很大影响。从图 5-53 中可以看到，当移动速度一定时，烧嘴距离由 12mm 减小到 10mm 或 8mm 时，表面温度及淬火后的硬度均相应升高。烧嘴与工件间距应当保持在热效率最高的范围内，一般为焰心还原区顶端距工件表面 2~3mm 为好。

图 5-54 所示是烧嘴与工件间距一定时，移动速度与淬火表面硬度的关系。烧嘴移动速度太慢会使表面过热，反而使淬火后硬度下降。

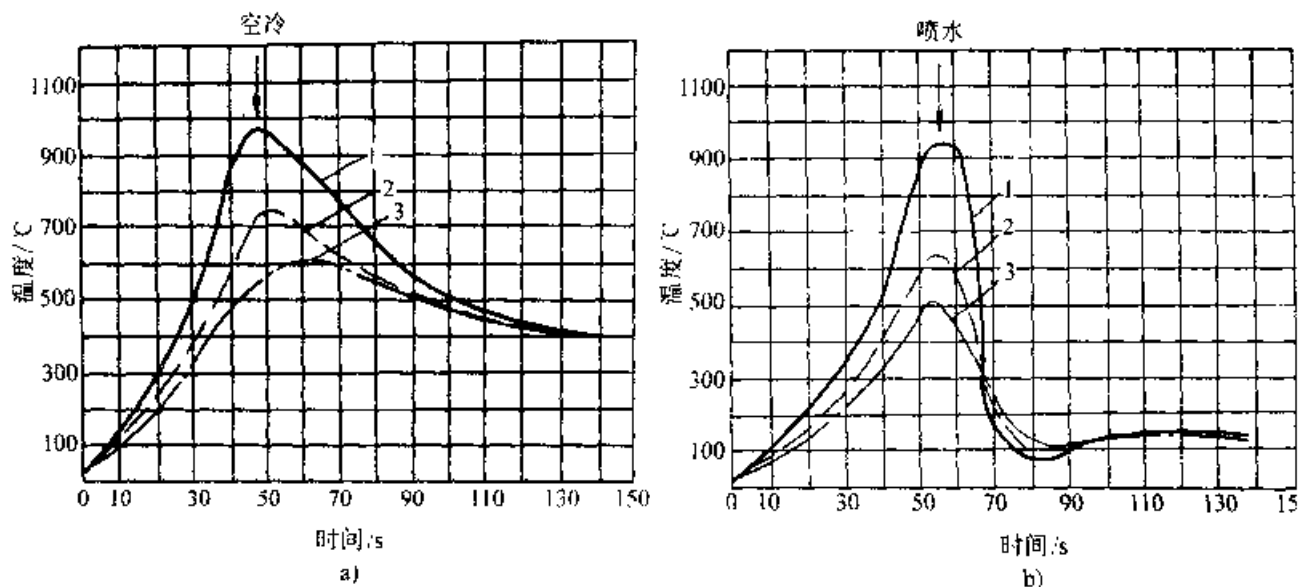


图 5-52 实际加热时间与工件表面温度分布的关系

试样尺寸 25mm×30mm×100mm 烧嘴移动速度 75mm/min 烧嘴与工件间距 8mm

a) 空冷时 b) 水冷时

1-表面温度 2-表面下 2mm 处温度 3-表面下 10mm 处温度

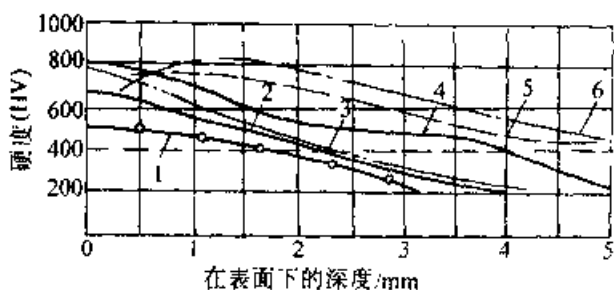


图 5-53 工件表面硬度与烧嘴距离及移动速度关系

试样 25mm×75mm×100mm, 空冷

5.2.3.2 淬火介质及冷却方式

对于手动火焰淬火, 可将工件投入油或水中冷却, 这种方法硬化层较深, 一般适用于不需要急冷的合金钢或简单碳钢小工件。要求表面硬度高的工件, 则表面需急冷, 一般在烧嘴上加工喷射孔喷射冷却剂进行连续加热冷却。对于旋转法火焰淬火, 则可采用冷却圈进行喷射淬火介质

冷却。

淬火介质的冷却速度应设法调节。除了调节淬火介质的流量、压力与温度外, 可选用不同淬火介质, 如水(一般淬火条件下水的喷射密度为 8~20cm³/(cm²·s))、不同浓度的不溶性淬火介质(如聚乙烯醇)等, 为了减少淬火开裂和变形, 对于合金钢也可用喷雾或压缩空气冷却。

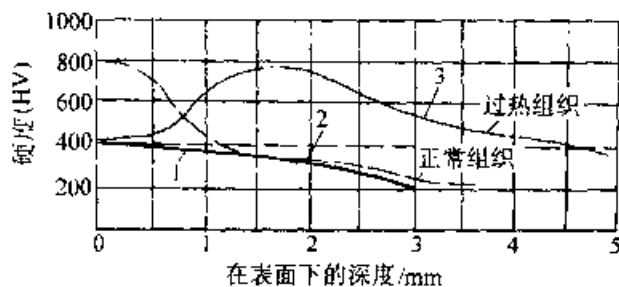


图 5-54 烧嘴距离及移动速度与表面硬度的关系

试样 25mm×75mm×100mm, 空冷

图中曲线号	1	2	3
烧嘴距离/mm	12	12	12
移动速度/(mm/min)	100	75	50

表 5-47 列出了不同材料经火焰加热后采用不同介质淬火后的硬度。

表 5-47 钢与铸铁经火焰淬火后的
硬度 (ATST)

材 料		受冷却剂影响的典型硬度 (HRC)		
		空气	油	水
碳钢	1025~1035			33~50
	1010~1050		52~58	55~59
	1055~1075	50~60	58~62	60~63
	1080~1097	55~62	58~62	62~65
	1125~1137			45~55
	1138~1144	45~50	52~57	55~62
	1146~1151	50~55	55~60	58~61
渗碳碳钢	1010~1020	50~60	58~62	62~65
	1108~1120	50~60	60~63	62~65
合金钢	1340~1315	45~55	52~57	55~62
	3140~3135	50~60	55~60	60~61
	3350	55~60	58~62	65~65
	4063	55~60	61~63	63~65
	4130~4135		50~55	55~60
	4140~4145	52~56	52~56	55~60
	4147~4150	58~62	58~62	62~65
	4337~1340	53~57	53~57	60~63
	4347	56~60	56~60	62~65
	4540	52~56	52~56	60~63
	52100	55~60	55~60	62~64
	6150		52~60	55~60
	8630~8610	48~53	52~57	58~62
8642~8660	55~63	55~63	62~61	
渗碳合金钢 ¹⁾	3310	55~60	58~62	63~65
	4615~4620	58~62	62~65	64~66
	8615~8620		58~62	62~65
马氏体不锈钢	410 和 416	41~44	41~41	---
	414 和 431	42~47	42~47	
	420	49~56	49~56	
	441 (典型的)	55~59	55~59	

(续)

材 料	受冷却剂影响的典型硬度 (HRC)			
	空气	油	水	
铸铁 (ASTM 级)	30		13~18	43~48
	40		18~22	18~32
	45010		35~43	35~45
	40017, 53004,			
	50063		52~56	55~60
	80002	52~55	56~59	56~61
	60-15-15			35~45
	80-50-03		52~56	50~60

- 1) 为了获得表中的硬度值, 在加热过程中, 那些未直接加热区域必须保持相对冷态。
- 2) 薄的部位在淬油或淬水时易于开裂。
- 3) 经旋转和旋转-连续复合加热, 材料的硬度比经连续式、定点式加热材料的硬度稍低。
- 4) 取 0.90%~1.10% 渗层表面的硬度值。

5.3 激光、电子束热处理

5.3.1 激光热处理的特点

激光具有高度的单色性、相干性、方向性和亮度, 是一种聚焦性好、功率密度高、易于控制, 能在大气中远距离传输的热源。激光在传输过程中是高度准直的, 能够远距离传输而不显著扩束并能聚焦于一个小的光斑内。激光束的发散角可以小到几个毫弧度, 光束基本上是平行的。大功率激光器发射出的光束通过聚焦能获得很高的能量密度和功率密度 ($>10^6 \text{W/cm}^2$)。激光束辐射到材料表面时, 与材料的相互作用分为几个阶段: 激光被材料吸收变为能量, 表层材料受热升温、发生固态相变或熔化、辐射移去后材料冷却, 根据激光辐射材料表面时的功率密度、辐射时间及方式不同, 激光热处理包括激光相变硬化、熔化快速凝固硬化、表面合金化和熔覆等。激光热处理的特点如下:

(1) 能快速加热并快速冷却, 激光加热金属时, 主要是通过光子和金属材料表面的电子和声子 (代表点阵振动能量的量子) 的相互作用, 吸收激光的能量。电子和电子、声子和声子的能量交

换,使处理层材料温度迅速升高,在 $10^{-1}\sim 10^{-2}$ s之内,就能使作用的深度内达到局部热平衡。此时温度升高速率是 10^{10}C/s 。由于金属本身具有优良的导热性,可使该处理层急速冷却,只要工件有足够的质量,在没有附加冷却的条件下,冷速可达 10^5C/s 以上,甚至可达 10^6C/s 以上。

(2) 可控制精确的局部表面加热,通过导光系统,激光束可以一定尺寸的束斑精确地照射到工件的很小的局部表面,并且加热区与基体的过渡层很窄,基本上不影响处理区以外基体的组织和性能。特别适用于形状复杂、体积大、精加工后不易采用其他方法强化的零件,如拐角、沟槽、不通孔底部等区域的热处理。

(3) 输入的热量少,工件处理后的畸变微小。

(4) 能精确控制加工条件,可以实现在线加工,也易于与计算机联接,实现自动化操作。

在室温下,所有金属都是 $10.6\mu\text{m}$ 波长的 CO_2 激光的良好反射体,反射率高达 $70\%\sim 80\%$ 。当金属温度达到熔点时,反射率降至 $\sim 50\%$,当达到汽化温度时,反射率进一步降至 $\sim 10\%$ 。因此在激光处理温度不超过材料熔点时,必须施加吸光涂层以增加吸收率;在熔点以上,则无须施加吸光涂层,以避免处理层不希望的污染。吸光涂层通常称为“黑化处理”,选择黑化方法时可参考以下原则:

(1) 对所使用的光线波长(如 CO_2 激光器时为 $10.6\mu\text{m}$,YAG激光器时为 $1.06\mu\text{m}$)吸收率高,反射率低。

(2) 和工件表面有较好的结合,并具有高的热导率以将其吸收的热量传入工件。

(3) 处理方法简便易行,处理所需时间较短,从处理后到能用激光处理的这段时间短,以利于流水线大量生产。

(4) 对于金属表面没有或仅有极轻微的腐蚀作用及其他不良作用。

(5) 激光处理后易于清除,或不需清除。

(6) 原料价格便宜,无毒,处理时或处理后均不污染环境。

常用的预处理方法有碳素法、磷化法和油漆法等。发黑涂料有碳素黑汁、胶体石墨、磷酸盐、黑色丙烯酸、氨基屏光漆等。此外,也可以利用线偏振光大入射角来增强激光的吸收。

1. 磷化法 磷化法是将清洗净的零件放在磷酸盐为主的溶液中,浸渍或加温后得到磷化膜的方法,分为磷酸锰法及磷酸锌法。

磷酸锰法所使用的主要原料是马日夫盐,其成分以 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 为主。简单的只用马日夫盐 15% (质量分数)的溶液,在 $80\sim 98\text{C}$ 浸渍 $15\sim 10\text{min}$ 即可。磷化膜由 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 组成,表面呈深灰色的绒状。

磷酸锌法所使用的主要原料为 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$,可以在室温下浸渍,加温后效果更好些。处理后表面呈深褐色的绒状,膜厚约 $10\mu\text{m}$ 左右,单位面积上的膜重约为 0.1g/m^2 。

磷化法的主要优点是处理方法简便,效果好,适于大量生产。并可根据磷化膜在激光束扫描照射后的状态,判断激光硬化质量。若硬化条中间部分呈黑亮色,在两边各有一狭细的白色带,即可初步判断相变硬化是成功的。黑亮色部分相当于受热 800C 以上经过硬化的区域;狭细白色带相当于受热 350C 以下磷化膜析出部分结晶水的区域。如果中间颜色较浅,两边的白色带很宽时,为激光功率密度不足未得到硬化或未得到较完全硬化的现象。如果白条特别宽,仅中间有一狭条颜色很深并且有小型黑色圆球时,表示已接近或发生了极轻微的熔化。中间呈深色且呈焊波状时说明表面已经熔化了。

磷化膜对零件表面有防腐蚀及减摩的作用,在很多情况下激光处理后即能装配使用,无需清除。如需清除亦较简单。

磷化法仅适于低碳、中碳钢及各种铸铁。对于高合金钢如不锈钢等,磷化膜层很薄,效果不好。

2. 碳素法 包括用碳素墨汁、普通墨汁或者炭黑胶体石墨悬浮于一定粘结剂的溶液中,用涂或喷涂的方法施加在清洁的零件表面上。其特点是适应性强,能涂在任何材料上,还可以在大零件的局部处涂敷,吸收激光效果亦较好。不足之处是不易涂得很均匀,激光照射时,碳燃烧产生烟雾及光亮,效果有时不太稳定,有时对材料有一定增碳的效果。

3. 油漆法 用黑色油漆涂抹在工件表面,对 $10.6\mu\text{m}$ 的激光有较强的吸收能力。它和钢铁表面有较强的附着力,又便于涂敷,易得到均匀的表面。吸光效果虽然比磷化法差一些,但比较稳定,

能适合任何材料,包括高合金钢、不锈钢等难于采用磷化法的零件。缺点是照射时有烟雾和气味,不易清除。

4. 其他方法 还有一些方法如真空溅射钨、氧化铜等,对10.6 μm 激光的吸收率均非常高,但在正式生产中很少用。

表 5-18 中列出了钢经过处理后表面对 CO 激光的反射率,可供参考。

几种不同的激光热处理工艺特点列于表 5-19,各种方法需用不同的激光功率密度和辐射时间相配合,图 5-55 示出了各种激光热处理方法的激光功率密度和辐射时间区域。

表 5-48 钢的各种表面吸收层对 CO₂ 激光的反射率典型值

表面层	砂纸打磨 1 μm	喷砂 10 μm	喷砂 50 μm	氧化	石墨	硫化铜	高温油漆	磷化处理
反射率 (%)	92.4	91.8	24.8	16.5	22.7	10.0	2~3	23

表 5-49 几种激光热处理的工艺特点

工艺特点	处理目的	措 施	功率密度 W·cm ⁻²	处 理 效 果	应 用
表面相变 硬化	获得淬火组织	表面薄层加热至奥氏体化	10 ³ ~10 ⁴	获得细针状马氏体组织	合金钢、铸铁
激光 非晶化	使工件表层结构变为非晶态	同上,但须提高冷速(附加冷却),采用脉冲激光加热	>10 ⁴	表层为明亮的非晶态结构,强度及韧性均提高,还可获得某些特殊性能	高强度材料、超导材料、磁性材料、耐腐蚀材料
激光涂覆	工件表面覆盖层金属或碳化物	在保护气氛下使施加于工件表面的金属或碳化物粉末熔化	10 ³ ~10 ⁴	覆盖层与基体结合良好,其中所含元素不会被基体稀释,畸变小	碳钢、不锈钢、球墨铸铁
激光 合金化 ^①	改变工件表层的化学成分以获得特定性能	通过电镀、溅射或放置粉末、箔、丝等合金化材料,在保护气氛下加热并保温,使合金化材料与工件表层熔融结合	10 ³ ~10 ⁴	合金化表层晶粒细小、成分均匀	各种金属材料均可应用
激光 冲击硬化	利用激光照射产生的应力波使工件表层加工硬化	使用脉冲激光并在工件表面涂覆一层可透过激光的物质(例如石英)	1~2/10 ⁶	提高疲劳强度及表面硬度	齿轮、轴承等精加工后的非平面表面
激光上釉	改善铸件表层组织	表面薄层加热至熔点以上	10 ⁵ ~10 ⁷	晶粒细化、成分均匀化,疲劳强度、耐腐蚀性、耐磨性均提高	耐酸铸造合金、高速钢

① 为防止合金化层开裂,处理前应预热工件,处理后应退火。

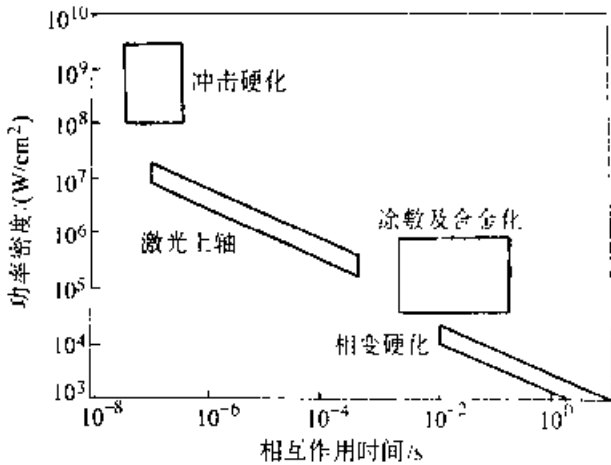


图 5-55 不同激光表面改性的功率密度和作用时间

5.3.2 电子束热处理的特点

电子束加热与激光加热的区别在于它是在真空室内进行 ($<0.666\text{Pa}$)，电子束的最大功率可达 10^9W/cm^2 ，如此高的功率密度作用于金属表面，可在极短的时间内将金属表面熔化。因此，电子束加热表面热处理与激光加热表面热处理一样，具有很快的加热和冷却速度，淬火可获得超细晶粒组织，也可进行表面合金化或熔覆。

5.3.3 表面相变硬化

5.3.3.1 激光加热表面相变硬化

对于钢铁材料而言，激光相变硬化是在固态下经激光辐照，其表层被迅速加热至奥氏体化温度以上，并在激光停止辐射后快速自淬火得到马氏体组织的一种工艺方法，所以又叫做激光淬火。适用的材料为珠光体灰铸铁、铁素体灰铸铁、球墨铸铁、碳钢、合金钢和马氏体型不锈钢等。此外，还对铝合金等进行了成功的研究和应用。激光单道扫描后典型的硬化层深度为 $0.5\sim 1.0\text{mm}$ ，宽度为 $2\sim 20\text{mm}$ 。激光相变硬化的主要目的是在工件表面有选择性的局部产生硬化带以提高耐磨性，还可以通过在表面产生压应力来提高疲劳强度。工艺的优点是简便易行，强化后零件表面光滑，变形小，基本上不需经过加工即能直接装配使用。硬化层具有很高的硬度，一般不回火即能应用。它特别适合于形状复杂、体积大、精加工后不易采用其他方法强化的零件。

1. 激光相变硬化的工艺基础

(1) 温度场，激光相变硬化通过激光束由点到线、由线到面的扫描方式来实现，其独特的热循环使得无论是升温时的奥氏体转变还是冷却时的马氏体转变均显著不同于传统热处理过程。在激光相变处理过程中，有两个温度值特别重要，一是材料的熔点，表面的最高温度一定要低于材料的熔点；另一个是材料的奥氏体转变临界温度。激光相变硬化常采用匀强矩形光斑加热，工件厚度一般大于热扩散距离，工件可视为半无限体，可以比较准确地进行温度场的计算。例如，当采用 1kW CO_2 激光，矩形光斑的宽度为 2.6mm ，以 67mm/s 的速度在钢件表面扫过，激光能量全部为工件所吸收，根据热传导理论计算出在光轴所扫过的平面内，距表面不同深度 z 处，各点温度与该点距光轴距离 x 的关系曲线如图 5-56 所示。

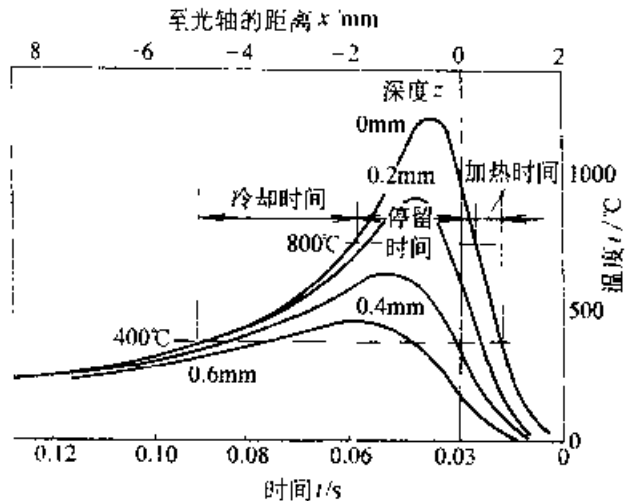


图 5-56 激光相变硬化随时间变化的温度场

由图 5-56 还可以确定下列特征值：

- 1) 不同深度处的材料在临界温度以上停留的时间，这个时间应该足够长，以形成均匀的奥氏体组织。
- 2) 不同深度处的材料在临界温度以下的冷却速度。这个冷却速度应该足够高，以避免奥氏体恒温转变曲线 (C 曲线) 的鼻子，得到马氏体组织。
- 3) 不同深度处的材料在临界温度以下的加热速度。加热速度升高，则奥氏体转变的临界温度也升高。

采用 1kW CO_2 激光，光斑长度 $2.6\sim 4.3\text{mm}$ ，其在扫描方向的宽度 ($2l$) 为长度的 0.76

~ 0.89 , 扫描速度 $v = 3 \sim 70 \text{ mm/s}$, 工件表面覆盖有磷酸锌吸收层。计算表明: 最高温度高于 800°C 的表面层厚度在 1 mm 以下, 材料在 800°C 以上温度的停留时间为 $0.01 \sim 0.6 \text{ s}$, 与传统热处理相比, 停留时间极短。自 $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 的加热时间为 $0.002 \sim 0.2 \text{ s}$, 相应的平均加热速度为 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6 ^\circ\text{C/s}$ 。而自 $800^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 的冷却时间为 $0.02 \sim 0.6 \text{ s}$, 相应的平均冷却速度为 $700 \sim 2 \times 10^4 ^\circ\text{C/s}$ 。和传统热处理相比, 加热和冷却速度均很高。

(2) 激光热处理图。应用 2 kW 连续 CO₂ 激光器对 En8 钢 (相当 T10 钢) 作了激光相变硬化工艺参数的研究, 得到淬硬深度 d 与参数 $P/\omega v$ (P 为激光功率, ϕ 为光斑直径, v 为扫描速度) 呈比例关系。对 En8 钢的关系式为

$$d = 0.1097 \cdot 3.02 P/\omega v$$

对 $w(\text{C}) = 0.6\%$ 碳钢作了激光热处理图 (图 5-57)。图中水平坐标分别为入射光束能量密度 $P/\omega v$ 和光斑半径 r_0 , 纵坐标为硬化深度 d (P 为激光功率, v 为扫描速度)。在图中明暗部分, 试样表层将发生熔化; 在相变硬化区标出了临界点 A_1 和 A_2 , 马氏体体积分数 f_M 和显微硬度计算值 HV, 它对实际应用具有一定参考意义。

2. 激光相变硬化的组织转变特点 激光加热时金属表面组织结构转变仍遵循相变的基本规

律, 但其奥氏体化过程处在一个较高较宽的温度区域中, 即激光相变区 (图 5-58)。其中 v_2, v_1 为一般热处理加热速度, v 为激光加热速度, 虚线表示激光相变区范围。激光加热的上限温度可视为金属相变温度, v_1 线与奥氏体转变终了温度交点可视为下限温度。

激光相变区经自冷淬火获得微细马氏体组织, 其硬度主要取决于与相奥氏体的碳含量和晶粒度。

(1) 奥氏体转变, 激光相变硬化的加热速度快, 因而奥氏体转变临界温度 (A_{c1}) 升高。一般认为激光相变硬化加热时, 奥氏体转变临界温度可取为 500°C 。由于材料在奥氏体转变临界温度以上停留时间极短, 因而必须考虑有无充分的碳扩散时间, 能否得到均匀的奥氏体组织的问题。

用扩散方程对奥氏体转变过程中的碳扩散计算表明, 珠光体晶粒内碳扩散均匀化的过程是很快, 尽管激光热处理加热过程快, 材料在奥氏体转变临界温度以上停留时间短, 但珠光体晶粒一般均能完成碳扩散, 转变为均匀的奥氏体组织。共析钢的奥氏体转变不存在任何问题, 至于亚共析钢, 除了含珠光体外, 还有铁素体。珠光体中的碳往铁素体中扩散, 则需较长时间。除非加热温度较高、停留时间较长, 否则难于得到均匀的奥氏体组织。

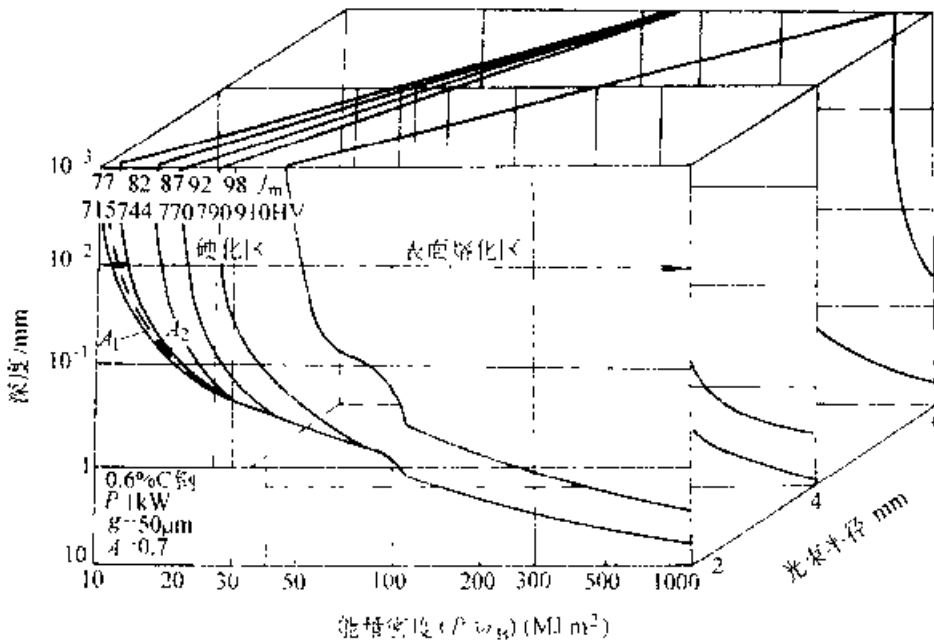


图 5-57 0.6% 碳钢的激光热处理图
 α 为晶粒尺寸, β 为吸收系数

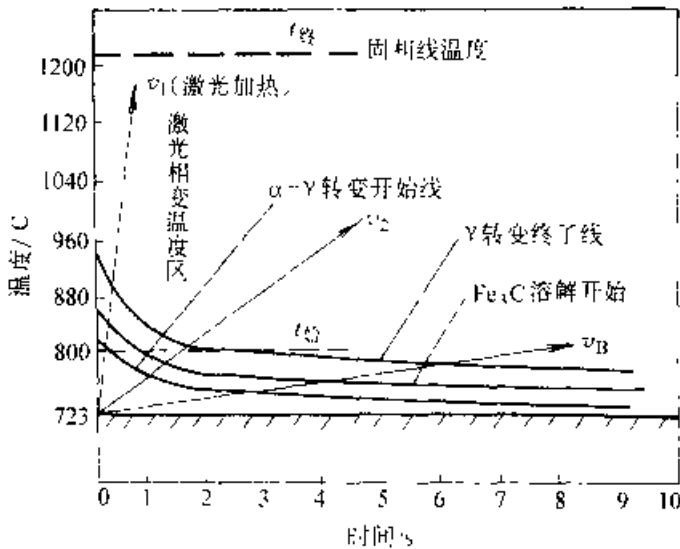


图 5-58 奥氏体转变图

(2) 马氏体转变, 激光相变硬化是靠热传导自冷, 冷却速度很快, 足以避开奥氏体恒温转变曲线的鼻子, 得到马氏体组织。如碳含量 $w(C)$ 0.1% 的低碳钢, 其奥氏体恒温转变曲线表明, 为实现马氏体转变, 由 $800^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 的冷却时间应小于 0.3s, 激光相变硬化很容易满足这一要求, 所以可处理传统热处理工艺不易处理的低碳钢。对于激光热处理, 碳钢与合金钢之间淬透性的差别也就不突出了, 由于激光淬火比传统热处理冷却速度快, 相应地处理表面的硬度通常比传统热处理工艺的高。

铸铁也可以进行激光相变硬化处理。铸铁激光处理的主要对象是珠光体铸铁, 它由珠光体和石墨组成。其中珠光体的相变过程与钢中珠光体的相变硬化相似, 在铸铁的激光相变硬化中起决定性的作用。石墨周围则由于部分碳扩散而形成马氏体壳层。珠光体铸铁可以通过激光相变硬化处理达到共析钢那样的高硬度。铁素体灰铸铁由铁素体和石墨组成。石墨往铁素体中扩散需要很长时间。采用激光热处理仅能在石墨周围形成马氏体硬壳, 不能提高其总的硬度, 但仍能改善材料的耐磨性能。

3. 激光扫描方式 激光束扫描方式如图 5-59 所示可分为三种, 具体需根据零件硬化的要求而定。

如果想用激光相变硬化得到大的硬化表面, 各扫描带之间需要重叠, 后续扫描将在邻近的硬化带上造成回火软化区, 如图 5-60 所示。

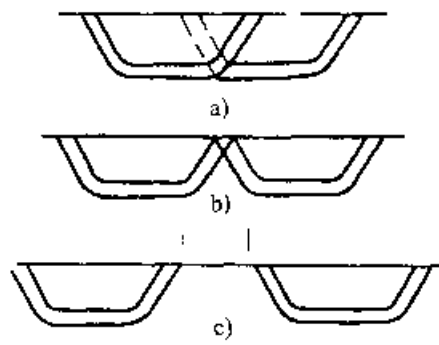


图 5-59 激光处理扫描方式

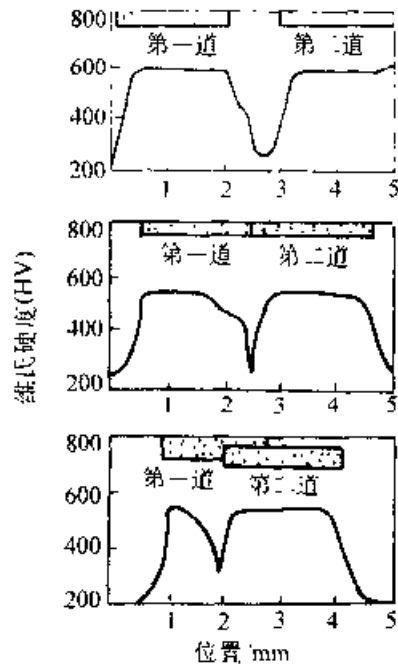


图 5-60 激光扫描光带重叠时的表面硬度分布

为了用激光处理得到一个封闭的硬化环带, 则在搭接部分, 结束处理的温度场同样会使起始硬化部分造成回火软化区。回火软化区的宽度与光斑特性有关, 具有明确分界线的匀强矩形光斑所产生的回火软化区比高斯光斑的小。

4. 激光相变硬化的工艺参数选择 激光相变硬化处理, 最重要的是要控制表面温度和淬硬层深度, 且要求在保证一定的淬硬层深度的前提下, 有较高的光斑扫描速度, 即在保证热处理质量的前提下有较高的生产率。实际操作中, 主要控制激光功率、光斑尺寸、扫描速度等工艺参数。为了避免材料表面发生熔化, 功率密度一般 $< 10^4 \text{W}/\text{cm}^2$, 通常采用 $1000 \sim 6000 \text{W}/\text{cm}^2$ 。

对于带状光斑作用, 运用热传导理论计算出

用无量纲参数表示的温度场,把不同 L 值下不同深度 z 处材料无量纲最高温度计算值 θ 表示于图 5-61 中。 θ 与最高温度 $t_{m\max}$ 的关系为 $\theta = \pi K v t_{m\max} / (2\alpha q)$ 。以此图,可计算和选择激光相变硬化处理参数。

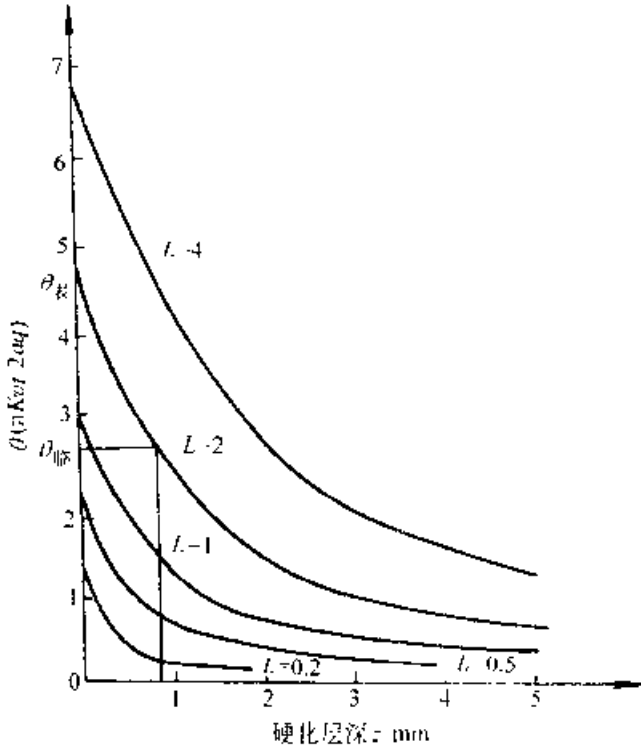


图 5-61 θ 与 z 的关系曲线

首先设定光斑宽度 $2l$ 和扫描速度 v , 根据已知的材料热扩散率 α , 可求得 $L = cl / (2\alpha)$ 。它相应于图上的一条曲线, 例如 $L=2$ 。其次, 选定表面最高温度 $t_{\#}$ 。对于钢, 其值应在 1500°C 以下, 对于铸铁, 其值约在 1200°C 以下。已知奥氏体转变临界温度 $t_{\#}$ 为 800°C , 可求得奥氏体转变临界温度与表面最高温度之比 φ 。对于钢, $\varphi_{\text{钢}} \approx 0.53$; 对于铸铁, $\varphi_{\text{铸}} \approx 0.67$ 。对于选定的 L , 曲线与纵坐标交点即为无量纲表面温度值 $\theta_{\#}$ 。在表面温度的 φ 倍处, 拉一条水平线, 相应于奥氏体转变临界温度 $\theta_{\#}$ 。该水平线与选定 L 值温度曲线的交点的横坐标, 即为无量纲的淬火层深度 z 。根据选定的速度 v 和材料的热扩散率, 即可求实际的淬火深度 $z = z2\alpha/v$ 。如果求出的热影响区深度比预期的小, 可加大 l 和减少 v , 重复上述计算, 反之亦然。 l 大, 则 L 大, 温度曲线左移, 和 $\theta_{\#}$ 线交点的横坐标 z 减少, 但其下降率小于 v 的下降率, 实际淬火层深度 z 还是增大。从另一角度来看, 材料表面上任一点的加热时间 $t = 2l/v$, 加大 l 、减小 v ,

则加热时间加长, 热穿透深度 $\sqrt{4\alpha t}$ 增加, 淬透深度增加。

光斑宽度一般取 $2l = 0.2 \sim 1.0\text{cm}$, 扫描速度 $v = 0.5 \sim 5.0\text{cm/s}$ 。 l 不能过大, v 不能过小, 以免冷却速度过低, 不能实现马氏体转变。因而激光相变硬化层深度一般均小于 2mm 。奥氏体转变临界温度与熔点的比值 φ 值越小, 则允许产生相变的温度范围越大, 硬化层深度越大。铸铁的熔点比钢的低, 其 φ 值比钢的大, 相变硬化的参数范围较窄, 较难获得深的硬化层。

最后, 根据已知的无量纲表面温度值 $\theta_{\#}$, 可求得在要求的表面温度 $t_{\#}$ 时所需的激光功率密度

$$I = \pi K v t_{\#}^2 (2\alpha A \theta_{\#})$$

式中的 A 为表面对激光的吸收率, $L A = q$ 。根据要求的相变硬化带宽度, 选定光带垂直于扫描方向的宽度 b , 则激光功率应为

$$P = 2l b I$$

5. 常用钢铁材料的激光相变硬化

(1) 碳钢

1) 低碳钢, 20 钢用常规淬火方法很难淬硬, 经激光淬火后硬化层深度可达 0.45mm 左右, 表层显微硬度为 $420 \sim 463.6\text{HV}$, 激光淬火硬化区表层组织是板条马氏体, 过渡层组织为马氏体+细化铁素体, 基体为珠光体+铁素体。

2) 中碳钢, 中碳 45 钢 (调质态) 激光淬火层的组织以细小板条马氏体为主, 过渡区为马氏体+托氏体组成的混合组织。45 钢退火态激光淬火的表层组织为细针状马氏体, 过渡区为隐针马氏体+托氏体+铁素体, 心部为珠光体+铁素体组织。

3) 高碳钢 对于 T8 钢及 T12 钢的研究^[10] 表明, 激光淬火组织为马氏体+托氏体+渗碳体组织, 此外还有一定量的残留奥氏体。

(2) 合金钢

1) 轴承钢, GCr15 钢经激光淬火后, 硬化区的组织为隐针马氏体+合金碳化物+残留奥氏体; 过渡区的组织为隐针马氏体+回火托氏体+回火索氏体+合金碳化物; 基体是回火马氏体+合金碳化物颗粒+残留奥氏体。

2) 高速钢, 18-4-1 高速钢经激光淬火后硬化区表层的组织为隐针马氏体+未溶合金碳化物+残留奥氏体; 基体为回火马氏体+合金碳化物

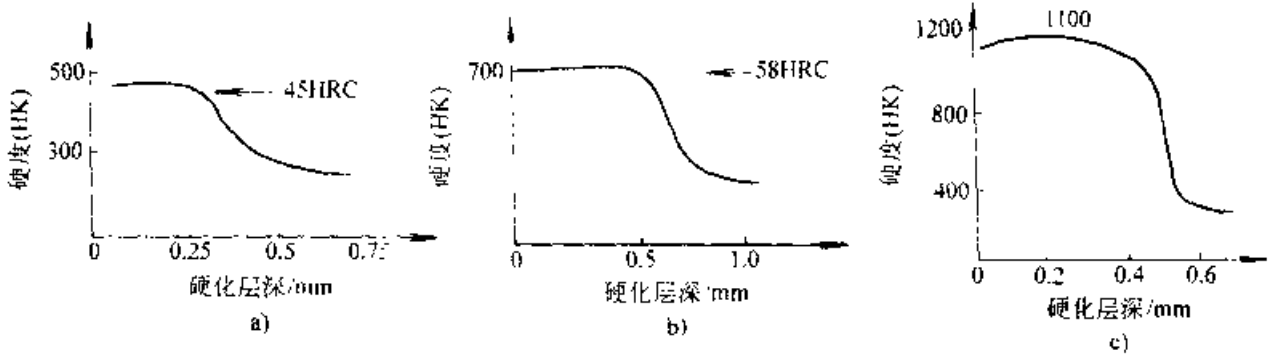


图 5-62 各种钢经激光淬火后沿硬化层截面深度的硬度分布

a) 20 钢 b) 45 钢 c) T9 钢

除了上述典型钢种外, 对许多合金钢如 20CrMnTi、40Cr、42CrMo、40CrMoA、50CrMnMo、4Cr13、38CrMoAl、18Cr2Ni4WA、Cr12 等均有研究工作报道。

(3) 铸铁, 对于 HT200, 激光淬火后的组织可分为两层, 第一层为白亮层, 是完全淬火马氏体, 第二层为淬火马氏体加片状石墨。

6. 激光相变硬化层的性能

(3) 硬度, 研究表明, 钢铁材料激光相变硬化层的硬度一般要比常规淬火法得到的高 15%~20%, 图 5-62 表示低、中、高碳钢经激光相变后所得的沿截面的硬度分布曲线。图 5-63 表示不同碳含量的钢经激光淬火后所得的硬度与常规淬火所得硬度的对比曲线。图 5-62、5-63 说明, 各种碳素钢经激光淬火后, 其显微硬度值均高于常规淬火获得的显微硬度值, 共析钢的显微硬度提高了 300HV, 且钢中碳含量越高, 显微硬度提高得越多。硬度提高的可能原因是, 激光相变硬化后形成的位错密度比常规淬火位错密度高, 且其马氏体组织极细。

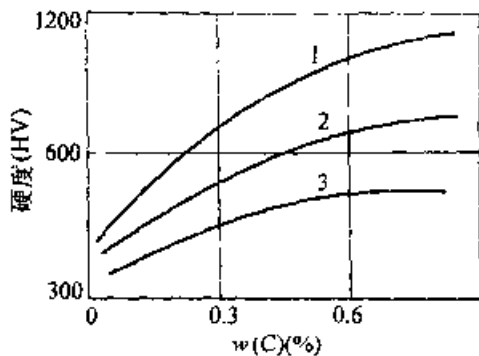


图 5-63 钢的显微硬度与含碳量之间的关系

1—激光淬火 2—常规淬火
3—非强化状态

表 5-50 和表 5-51 列出了 45 钢和 42CrMo 钢激光表面淬火的效果。图 5-64 和图 5-65 是扫描速度对 42CrMo 钢激光表面淬火效果的影响。高速钢经激光淬火后, 在随后的加热过程中, 能保持比普通热处理更高的硬度, 在 100~150°C 范围内, 硬度提高 100~150HV。

表 5-50 45 钢板激光淬火的硬化层深度

速度/mm·min ⁻¹	功率/kW	硬化层深度/mm
510	2500	0.52
510	3000	1.02
510	3600	1.37
760	3000	0.24
760	3600	0.66
760	4150	1.24

表 5-51 42CrMo 钢激光表面淬火效果

氧化处理	淬火层深度/mm	淬火带宽度/mm	硬度/HV	淬火组织
氧化	~0.25	1.3	842	隐针细针马氏体
磷化	~0.35	1.53	642	隐针细针马氏体
涂磷酸锰	~0.35	1.64	642	隐针细针马氏体

注: 激光器工作电流 25~30mA; 电压 100V; 扫描速度 6mm/s; 试样表面离焦距 +15mm。

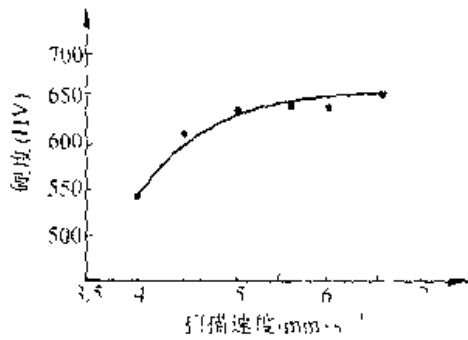


图 5-61 42CrMo 钢激光表面淬火硬度与扫描速度的关系 (输出功率 100W)

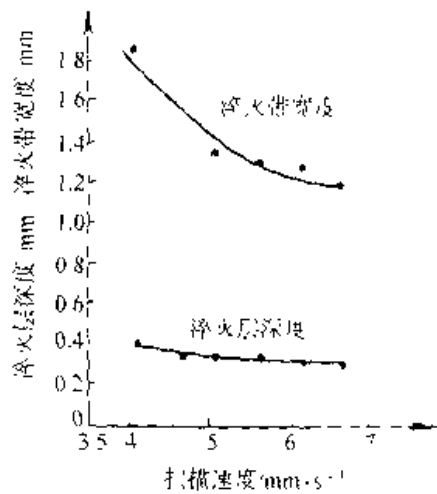


图 5-65 42CrMo 钢激光表面淬火线深度、淬火带宽度与扫描速度的关系 (输出功率 400W)

(2) 耐磨性, 激光相变硬化带的硬度比传统热处理的高, 而取决于硬度和组织的耐磨性也较好, 可比淬火+低温回火和淬火+高温回火处理后的分别提高 0.5 倍和 15 倍。由于激光处理时可以形成激光处理区(硬区)和未处理区(软区)交替并存的状态, 这也对提高耐磨性有利。用经激光淬火后与未经激光淬火的 AISI 1015 钢样品, 在销盘试验机上进行磨损对比试验, 结果见图 5-66。

在 MM200 型磨损试验机上测定了四种钢材激光淬火试样的耐磨性, 并与普通热处理试样作了对比, 结果见表 5-52。磨损试样尺寸为 10mm × 10mm × 20mm, 激光淬火区尺寸为 3mm × 20mm, 对磨滚轮 Cr12MoV 钢硬度为 60~62HRC, 转速 200r/min, 加载 1470N (150kgf), 注油润滑。可以看出, 激光处理试样的耐磨性比淬火+低温回火、淬火+高温回火试样分别高出 50% 和 15 倍左右。

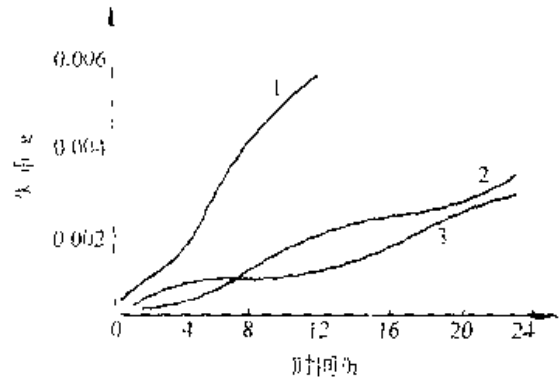


图 5-66 经激光淬火与未经处理的 AISI 1015 钢磨损试验

1 未处理; 95HRB 2- 激光处理; 55HRC
3 激光淬火; 51HRC

表 5-52 激光淬火和普通热处理试样的耐磨性

钢材	磨损体积·mm³		
	激光淬火	淬火+低温回火	淬火+高温回火
15	0.105	0.167	2.232
T12	0.082	0.131	-
18Cr2Ni4WA	0.356	0.837	2.232
4CrNiMoA	3.061	0.082	1.047

激光硬化与感应淬火相比, 耐磨性也较高。SK-5 共析钢激光相变硬化和高频淬火表面针盘磨损对比试验结果如表 5-53 所示。表中数据表明, 激光相变硬化后耐磨性提高一倍。

表 5-53 SK-5 钢激光相变硬化与高频淬火表面耐磨性对比

处理方法	材料	硬度 (HRC)	淬火深度 /mm	负荷 /N	擦伤	磨损损失
激光硬化	SK-5	64~67	0.7~0.9	989.8	未出现	0.5
感应淬火	SK-5	60~63	2~3	989.8	出现	1

7. 应用

(1) 铸铁转向器壳体, 美国通用汽车公司萨基诺工厂在 1974 年首先用 CO₂ 激光器成功地完成了汽车转向器齿轮箱内表面激光淬火新工艺研究, 在整体磷化后, 在内壁规定部位处理了 5 个硬化条, 每个硬化条约宽 1.5~2.5mm, 深 0.25~

0.35mm。经激光淬火处理后，耐磨性提高近10倍，随后用于生产。

(2) 精密异形导轨面，上海光学仪器厂的KS-63导轨原采用20钢镀铜渗碳-淬火工序，现改用45钢激光淬火，硬化层深达0.4mm，畸变 ≤ 0.1 mm，硬度达58~62HRC。经台架磨损试验滑动2万次后，表面完好无损，用于生产每年节约成本10万元。

(3) 发动机用缸套，为提高缸套的耐磨性和增加发动机的使用寿命，对铸铁缸套内壁以螺旋线进行扫描，使内壁约有40%面积被激光淬火。磨损试验表明，在提高耐磨性和耐蚀性方面都非常优越。

(4) 铰杆，GCr15钢铰杆经激光淬火后，铰

杆尖部形成冠状硬化区，硬度高于900HV，硬化层的轴向深度大于0.5mm，在对比试验中其使用寿命比常规热处理的高一倍以上。

(5) 齿轮，采用宽带激光淬火法对40Cr材料制造的轧钢机三重箱齿轮轴的试验表明，激光硬化层深1.2~1.4mm，宽20mm，表面硬度55~60HRC，心部硬度30~35HRC。获得了满意的效果。

(6) 冷作模具，对用Cr12钢、T10钢制造的冷作模具采用激光表面硬化后装机考核结果表明，使用寿命分别可提高0.33~9倍。

采用激光表面硬化的工件还有很多，如凸轮、主轴、曲轴、凸轮轴等。表5-54列出了一些零件激光相变处理试验的例子。

表5-54 典型零件激光加热表面热处理应用效果

编号	零件名称	材料及状态	激光处理工艺	优点或效果
1	梳棉用针布	60钢、65Mn钢有的还含Cr，齿高1mm，齿根宽0.5mm，齿距0.75mm，齿尖厚度0.13mm，下部有高1.3mm、厚0.8mm长带托着齿，长度可达数千米	30W激光器，扫描速度12~21.4m/min（要求12m/min以上），仅要求齿硬，底托必须经软处理后齿尖达800~950HV，组织为马氏体	比原用火焰法质量及稳定性均高，耐用性好。火焰法对短齿针布无法处理，而激光法能简易解决
2	油压继电器内杠杆上的小窝	40Cr钢要求小窝底硬度42HRC以上	125W激光，光斑约 $\phi 0.7$ mm静止照射10s	原工艺为火焰淬火，加热面积大、变形大，工艺不易掌握，处理后，组织为马氏体，硬度650~700HV（相当于57HRC），基体280HV（相当于28HRC），硬化层不论在位置、尺寸及硬度方面均符合要求
3	大型内燃发动机阀杆锁夹	42CrMo钢一般在调质后精加工状态下使用	用152W激光束纵向处理4条，深0.2mm，宽1.2mm	硬化条硬度700~780HV，耐用性大为提高，未处理的运行 12.5×10^4 km（约2000h）后，内部凸出的棱边均已磨平，而经激光处理的很少变化
4	汽车曲轴	铸造球墨铸铁	在圆弧处照射	硬度提高到55~62HRC，耐磨性和疲劳强度均能提高
5	凸轮轴	铸铁	用10kW激光器，层深1mm，每小时处理70根，不需后加工	变形 < 0.13 mm，硬度60HRC，硬化层均匀，耐磨性有很大提高
6	花键轴	钢	10kW，12.7mm/s	齿面及齿根硬化均匀

(续)

编号	零件名称	材料及状态	激光处理工艺	优点或效果
7	阀杆导孔	灰铸铁	100W 激光处理较小内孔	得到硬度高的马氏体, 提高耐磨性, 变形很小
8	活塞环 (各种尺寸)	铸铁或低合金铸铁	在环面上用激光相变硬化或熔化凝固处理, 处理后仅磨光即可	汽车活塞环耐磨性提高一倍, 不拉缸, 同时缸壁磨损量下降 35%, 现已有激光自动表面强化机在使用中, 蒸汽机汽室活塞环耐磨性提高 2~3 倍, 同时汽室套偏磨量减小到 1/2~1/3
9	活塞环槽侧面	灰铸铁或球墨铸铁	3kW, 50s	此处其他方法难以进行, 用激光可以很容易地硬化, 提高耐用性
10	各种小型气缸套	灰铸铁或合金铸铁	激光相变硬化或带微熔, 在上止点下一定宽度进行螺旋条状扫描	比用硼铸铁等成本低, 耐磨性比硼缸套提高 32%~61%, 具有较大技术经济效益
11	精密仪器 V 形导轨	45 钢	激光相变硬化纵向数条	较原来渗碳工艺减少工序, 变形极小, 成品率提高
12	针织机针筒	45 钢	仅在针槽部位硬化数条环	因工件为大直径薄空筒, 整体淬火及渗碳极易变形, 废品率高, 如不硬化则极不耐用
13	大型内燃机弹性联接垫片	50CrV	用激光相变硬化, 硬化层深 0.4~0.5mm, 隐针或细针状马氏体	硬化层深 0.1~0.5mm, 硬度 > 800HV, 变形很小, 仅 0.02mm, 和 38CrMoAl 花键轴对磨, 用高频淬火时, 变形大, 热影响区大, 使弹性下降, 激光处理能局部硬化, 避免了这些缺点
14	各种瓦基板用波纹辊	包括瓦伞或其他瓦基板用, 钢制	例如纸板用为 1.2kW 激光器, 仅处理瓦基的冠部	深度 1mm, 60~63HRC, 辊长 3.05m, 辊重 1200kg, 整体法和表面法处理均变形大, 并成本高, 激光处理能大大降低成本
15	各种齿轮	各种钢	仅对齿面进行激光加热处理	耗能小, 变形小, 硬化轮廓合理, 一般不需再磨削
16	石油井管内壁	钢制, 内壁受到钻杆的磨损	用激光在内壁处理成交叉螺纹	一般处理方法是不可可能的, 而激光能做到, 并且变形及弯曲均很小, 可以大大提高耐磨性, 延长使用寿命

(续)

编号	零件名称	材料及状态	激光处理工艺	优点或效果
17	舰艇用火箭发射安全凸轮	AISI4030 钢	在数控工作台上,扫描6mm的条,并互搭,深0.38~0.43mm 互搭区深0.22~0.25mm	硬度 62HRC,互搭区很狭,51HRC,变形很小(<0.03mm)。原来用碳氮共渗法,24h,并有环境污染问题。用激光法后耐磨性及耐蚀性均能满足要求,且能降低成本
18	M-1 或 M60 战车零件 (T-142 端头联结器)	AISI4140	5000W 激光相变硬化每个零件仅用 60s	硬度 55HRC,层深<5mm。由于激光可精密并较深地使需要的局部硬化,使得它在恶劣的使用条件下格外耐用
19	电动打字机键杆托	钢制,需硬化部位宽1mm、3mm	1.2kW 激光聚焦,光斑φ3mm。将许多个夹在一起扫描处理	由于对处理部位要求严,变形须小,要求 58HRC 等,一般方法非常困难,激光则非常适合,能很容易地解决
20	压缩机用螺旋塞	钢	用激光仅处理和套接触的螺旋顶边	变形极小、不需后加工,可以顶两个用
21	电推子齿板	wc0.7% 碳钢	用 500W 激光,遮住太细的齿尖,扫描硬化	3s 一个,硬度达 60HRC,效率高,变形小。而常用方法变形大,齿尖脆化

5.3.3.2 电子束加热表面淬火

利用电子束加热表面淬火时,一般都通过散焦方式将功率密度控制在 $10^4 \sim 10^5 \text{W/cm}^2$,加热速度约在 $10^3 \sim 10^5 \text{°C/s}$ 。

加热时,电子束流以很高的速度轰击金属表面,电子和金属材料中的原子相碰撞,给原子以能量,使受轰击的金属表面温度迅速升高,并在被加热层同基体之间形成很大的温度梯度。金属表面被加热到相变点以上的温度时,基体仍保持冷态,电子束轰击一旦停止,热量即迅速向冷态基体扩散,从而获得很高的冷却速度,使被加热金属表面进行“自淬火”。

对 45, T7, 2Cr13 及 GCr15 等材料进行电子束表面淬火试验,结果表明 T7 钢淬硬层的硬度均大于 66HRC,最高硬度达 67~68HRC; 45 钢硬度可达 62.5HRC,最高硬度可达 65HRC; 2Cr13 硬度可达 46~51HRC,最高硬度可达 56~57HRC; GCr15 钢淬硬层硬度均高于 66HRC。

表 5-55 为典型电子束淬火工艺参数。图 5-67 为 45 钢在试样移动速度为 10mm/s 情况下的硬度分布曲线。图 5-68 为 2Cr13 钢在试样移动速度为 5mm/s 时的硬度分布曲线。图 5-69 为 2Cr13、45 钢的硬度及硬化深度与加热速度之间的关系曲线。表 5-56 是 42CrMo 钢电子束表面淬火效果。

表 5-55 电子束淬火工艺参数

编号	材料	束斑尺寸/mm	加速电压/kV	束流/mA				试样移动速度/mm·s ⁻¹
				1	2	3	4	
301	45	8×6	50	35	37	33	40	5
302	45	8×6	50	45	47	43	41	10
303	45	8×6	50	55	57	53	51	20
304	45	8×6	50	65	67	63	61	30

(续)

编号	材料	束斑尺寸/mm	加速电压/kV	束流/mA				试样移动速度/mm·s ⁻¹
				1	2	3	4	
305	45	8×6	50	70	70			40
306	2Cr13	8×6	50	35	37	45		5
306'	2Cr13	8×6	50	45	49	47		10
307	2Cr13	8×6	50	55	57	59		20
307'	2Cr13	8×6	50	65	63	61		30
308	2Cr13	8×6	50	69	69			40

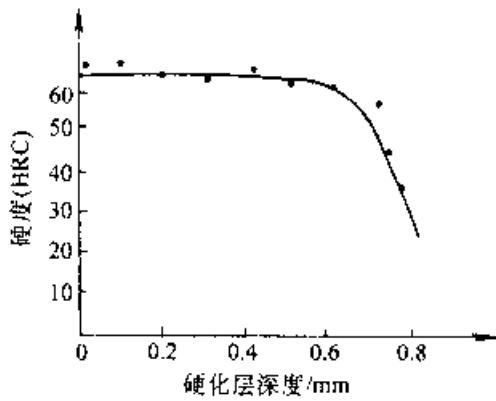


图 5-67 45 钢沿硬化深度的硬度分布

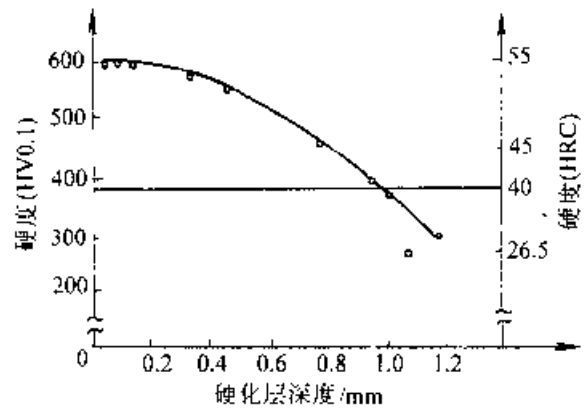


图 5-68 2Cr13 钢硬化深度的分布

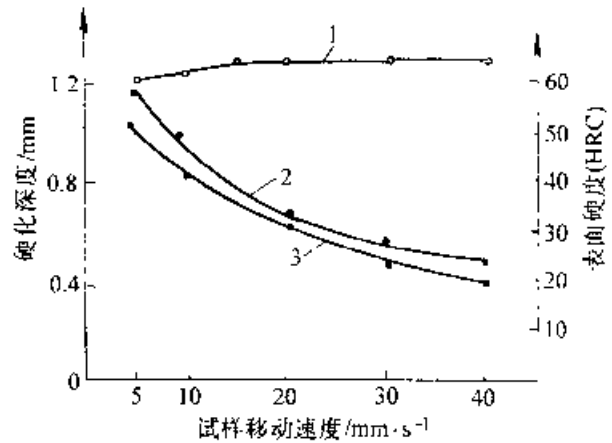


图 5-69 硬度及硬化深度与加热速度之间的关系

1—45 钢硬度曲线 2—45 钢硬化深度曲线
3—2Cr13 钢硬化深度曲线

表 5-56 42CrMo 钢电子束表面淬火效果

序号	加速电压/kV	束流/mA	聚焦电流/mA	电子束功率/kW	淬火带宽度/mm	淬火层深度/mm	硬度(HV)	表层金相组织
1	60	15	500	0.90	2.4	0.35	627	细针马氏体 5~6 级
2	60	16	500	0.96	2.5	0.35	690	隐针马氏体
3	60	18	500	1.08	2.9	0.45	657	隐针马氏体
4	60	20	500	1.20	3.0	0.48	690	针状马氏体 4~5 级
5	60	25	500	1.50	3.6	0.80	642	针状马氏体 4 级
6	60	30	500	1.80	5.0	1.55	606	针状马氏体 2 级

注：试样尺寸：10mm×10mm×50mm，表面粗糙度为 $R_a 0.4\mu\text{m}$ ；所用设备为 30kW 电子束焊机；加速电压为 60kV，聚焦电流为 500mA，扫描速度为 10.47mm/s，电子枪真空度为 $4 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ，真空室真空度：0.133Pa。

电子束表面淬火工艺，曾用于汽轮机末级叶片进汽边的防水蚀强化。叶片处理时，采用叶片移动速度为 5mm/s，这样可以保证硬化深度在 0.5mm 以上，达 1mm 左右。由于强化部位在叶

片进汽边的边缘，采用一次处理，叶片侧面不易硬化，可以采用两次处理的方法。首先处理侧面，然后处理背弧面。处理工艺如表 5-57 所列。

表 5-57 叶片处理工艺

处理部位	加速电压 /kV	束流 /mA	束斑尺寸 /mm	叶片移动速度 /mm·s ⁻¹	后道工序
侧面	50	36~46	15×8	5	235°C×3h 回火
背弧面	50	40~54	25×8	5	回火

电子束表面淬火畸变很小,汽轮机叶片电子束淬火前后的尺寸检测结果列于表 5-58,可以看出:只有 1303 号叶片的第 5 点变化量在 0.15mm 以外,其余各点的变化量均在 0.1mm 以下。与其他处理工艺相比畸变小得多,畸变量可以减少一个数量级。用户用靠模检查亦完全合格。

表 5-58 汽轮机叶片电子束处理前后的畸变量 (mm)

测量部位		1	2	3	4	5	6	7	8
工件号	处理前	0	-0.25	-0.45	-0.62	-0.52	0.81	-1.57	-0.44
	处理后	0	-0.21	0.39	-0.55	-0.46	-0.77	-1.53	-0.45
	畸变量	0	-0.04	-0.06	-0.07	-0.06	-0.04	-0.04	+0.01
1302	处理前	0	0.35	-0.75	0.09	-1.02	1.47	-2.30	-1.50
	处理后	0	-0.34	0.73	-0.95	-1.02	-1.44	-2.26	-1.49
	畸变量	0	+0.01	-0.02	±0.01	-0	+0.03	-0.04	+0.01
1303	处理前	0	-0.34	-0.69	-0.95	-0.75	-1.38	-2.17	-1.34
	处理后	0	-0.31	-0.66	-0.91	-0.90	-1.34	-2.19	-1.35
	畸变量	0	+0.03	+0.03	±0.04	-0.15	+0.04	-0.02	-0.01
1304	处理前	0	0.37	-0.77	1.05	-1.15	-1.54	-2.41	-1.18
	处理后	0	-0.43	-0.80	-1.10	-1.23	-1.64	-2.50	-1.22
	畸变量	0	-0.06	-0.03	-0.05	-0.08	-0.10	-0.09	-0.04

5.3.4 表面熔化快速凝固硬化

表面熔凝处理(表面快速熔化且快速凝固)是利用激光束或电子束在金属零件表面连续扫描,使之迅速形成一层非常薄的熔化层,随后利用工件基体的吸热作用使熔池中的金属液以 $10^3 \sim 10^4 \text{K/s}$ 的速度冷却、凝固,细化表层材料的铸造组织,减少偏析,形成高度过饱和固溶体等亚稳定相乃至非晶态,从而提高零件表面的耐磨性、抗氧化性和抗腐蚀性能。

5.3.4.1 激光熔凝工艺

激光熔凝是典型的快速加热和快速凝固过程,对于这样的快速凝固过程,可用如下三个参数描述。

(1) 冷却速度,在相同熔化深度的情况下,它主要取决于激光束的功率密度。

(2) 温度梯度,主要取决于激光束的功率密度和扫描速度。

(3) 凝固速率,它与激光束的功率密度无关,而随扫描速度变化。

为了进行激光熔化-凝固处理,激光器的功率应较大,聚焦系统也应较好,以期能得到功率密度极高的光斑,并且使这种光斑在零件上进行快速的扫描。当然也可以利用一般的激光热处理的装备,如大功率或中小功率的激光器及工作台等。一般情况下,扫描速度低或中等程度时,普通工作台是适用的,但有些情况下需要极高速度的扫描时,直线运动的工作台限于长度关系,加速区及减

速区所占台面过长,不易达到一种如图5-70所示的转盘式工作台可以用来进行高速的扫描试验。

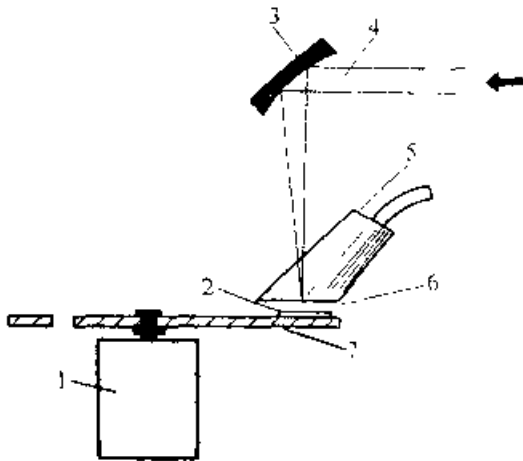


图 5-70 转盘式工作台

- 1—变速电阻 2—试样 3—聚焦镜
- 4—激光束 5—插入式气体保护罩
- 6—光束焦点 7—转盘

激光熔凝处理宜采用匀强光斑,但如果匀强光斑达不到要求的功率密度,也可采用聚焦光斑或离焦光斑。和相变硬化工艺不同,熔凝处理一般不需预覆激光吸收涂层,因为一旦表面熔化,吸收层将不复存在,而且吸收层的材料将不可避免地进入熔融金属中影响熔凝层成分;随着材料温度的升高以至熔化,表面对激光的反射率下降,有较高的吸收率。

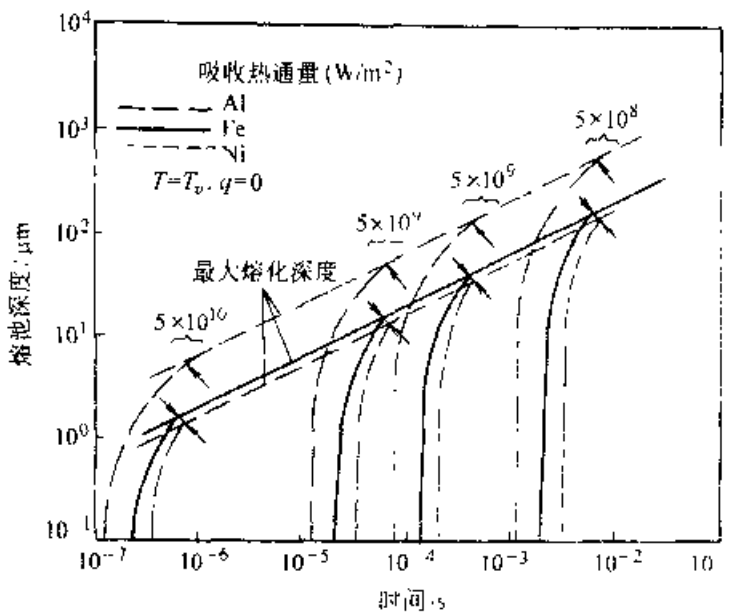


图 5-71 熔化深度与作用时间的关系曲线

对激光非晶化典型的处理条件是:功率密度为 10 W/cm^2 , 辐照时间为 $1 \mu\text{s}$, 相应要求的冷速为 $10 \sim 10^6 \text{ K/s}$ 。

激光熔凝处理时,由于采用的参数不同,得到的熔化深度也不同。图5-71是基于二维热传导模型计算出的三种金属(Al、Fe、Ni)的熔化深度与激光作用时间之间的关系曲线。可以看出,在一定的功率密度下,作用时间对熔化深度的影响非常显著。作用时间稍微增加就可使熔化深度增加很多。由于受到表面气化的影响,对于一定的功率密度,存在一个最大的熔化深度,作用时间到达一定值时,表面就开始气化。图中箭头示出了表面达到气化温度的时间。

激光熔凝要求冷却速度非常快,对于金属Ni,其冷却速度与熔化深度和功率密度的关系如图5-72所示。功率密度愈高,熔化深度愈浅,冷却速度就愈大,同时,温度梯度也愈大。当熔化深度趋近于零时,冷却速度最大,当达到最大熔化深度时,冷却速度最小。激光熔凝纯Ni时,其温度梯度曲线和凝固曲线如图5-73所示。从图中可以看出,在固液界面上的温度梯度G,当激光能量输入停止后,将从最大开始下降,当表面凝固时则变为零。凝固速度在开始凝固后从零逐渐增大,愈接近表面凝固速度愈大。

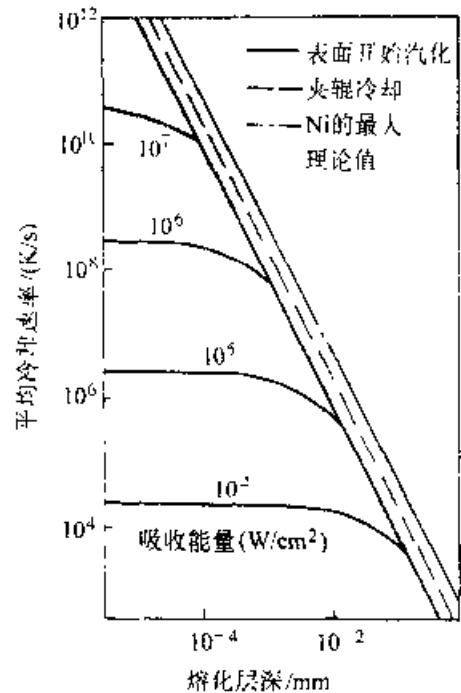


图 5-72 熔化深度及功率密度对冷却速度的影响

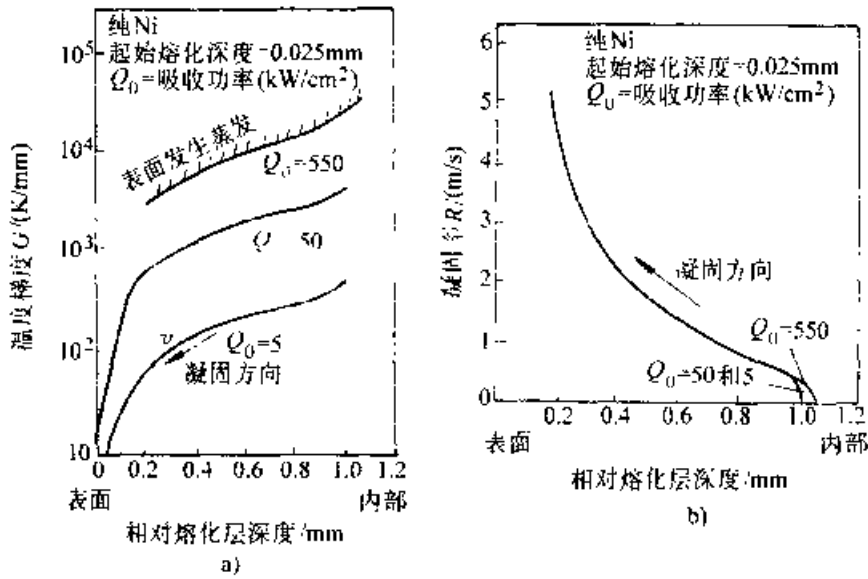


图 5-73 温度梯度曲线和凝固曲线

a) 温度梯度和熔化深度的关系 b) 凝固速度和熔化深度的关系

5.3.4.2 几种激光熔凝层的硬度及耐磨性

1. 灰铸铁 具有 250HV 硬度的珠光体基体加片状石墨铸铁, 经激光表面熔化处理后, 组织为含有马氏体的细小的白口铸铁型凝固组织, 硬度为 800~950HV, 如图 5-74 所示, 磨料磨损性能大为提高。

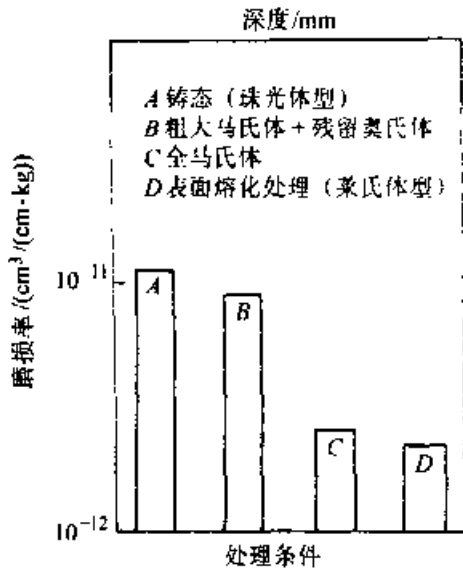


图 5-74 几种灰铸铁激光表面处理后组织的磨料磨损率对比

2. 球墨铸铁 具有 180HV 硬度的铁素体基体球墨铸铁, 经激光表面熔化处理后, 组织主要为含马氏体的细小的白口铸铁型凝固组织, 硬度为 400~950HV, 具有良好的耐磨性 (见图 5-75)。

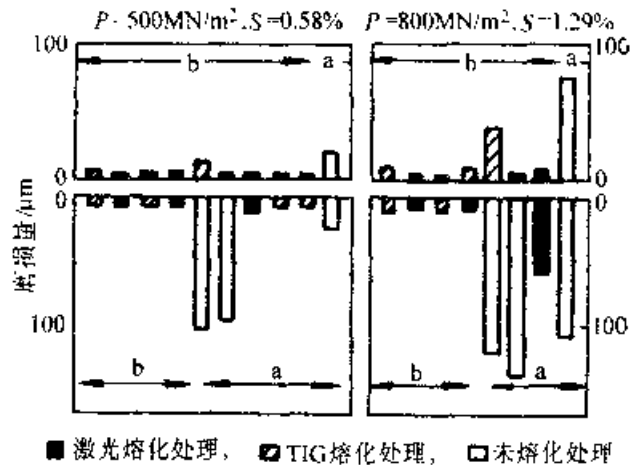


图 5-75 球墨铸铁和中碳钢的原始组织、激光表面熔化组织以及火焰表面熔化组织的耐磨性能的比较
磨损试验为滚动干磨, P 是载荷, S 是相对滚动比率
a—0.6% 钢 b—球墨铸铁

3. 白口铸铁 具有 670HV 的白口铸铁, 经激光表面熔凝处理后, 组织细化生成马氏体相, 组织形态没变, 硬度提高到 800HV 以上, 且对抗磨料磨损有良好影响。

4. 硅铸铁 含约 $w(\text{Si})$ 6.0%, 约 $w(\text{C})$ 2.5% 的铁素体基体加片状石墨铸铁, 硬度为 240HV 的硅铸铁, 经激光熔凝处理后, 得到细小的凝固组织。其最高硬度可超过 1000HV, 耐磨性得到很大提高, 见图 5-76。

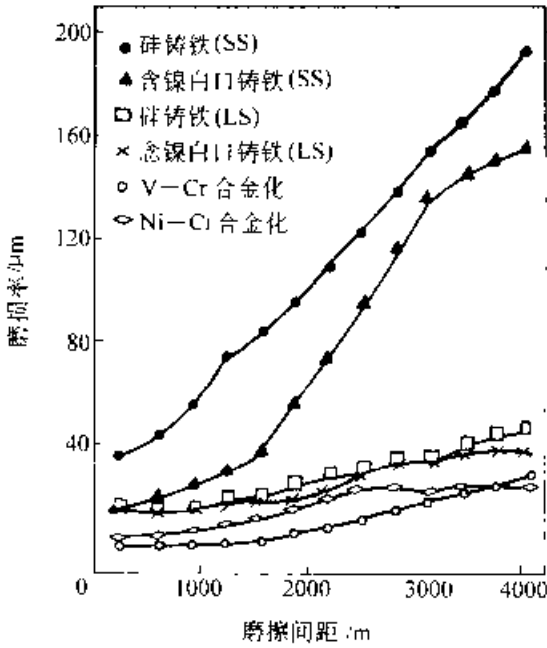


图 5-76 激光熔凝处理与原始材料的耐磨性对比
SS--原始材料 LS 激光熔凝处理

5. 含镍白口铸铁 含约(质量分数)3.5%Ni、1.5%Cr、3.2%C 的马氏体白口合金铸铁经激光熔凝处理后, 硬度值范围在 550~610HV。

6. 高镍耐热铸铁 含约(质量分数)21%Ni、3.0%C 组织为奥氏体基体加片状石墨和少量磷共晶的高镍耐热铸铁, 硬度为 160HV, 经激光处理后, 组织为细小的奥氏体+渗碳体共晶, 硬度提高到 360~450HV, 耐磨性能大为提高, 如图 15-20 所示。

7. 高铬铸铁 高铬铸铁含约(质量分数)30%Cr 和 1.0%C, 组织为铁素体基体加 M_7C_3 碳化物, 硬度约为 230HV, 经激光熔凝后硬度随冷却速度而变, 约为 300~400HV, 组织不变。

激光熔凝处理的应用实例报道尚不多见。活塞环经此种工艺处理后, 经台架耐久及田间装机试验结果表明, 其使用寿命提高一倍, 达到镀铬水平。

5.3.5 表面合金化和熔覆

表面合金化是利用激光束或电子束将金属表面与外加合金元素一起熔化后, 迅速凝固在金属表面而获得合金层。表面合金化的优点是: 能使难以接近的和局部的区域合金化; 在快速处理中能有效地利用能量; 能在不规则的零件上得到均匀

的合金化深度; 能准确地控制功率密度和控制加热深度, 从而减小畸变。就经济意义而言, 表面合金化可节约大量昂贵的合金元素, 而得到高耐磨、耐热及耐蚀的表面层。表面合金化可用于碳钢、合金钢、高速钢、不锈钢和铸铁等, 合金化元素已包括 Cr、Ni、W、Ti、Mn、B、V、Co、Mo 等。激光合金化的功率密度一般为 $10^4 \sim 10^6 W/cm^2$, 要采用近似聚焦的光束, 一般在 0.1~10ms 内形成要求的合金化熔池, 合金化熔池深度一般为 0.5~2.0mm。自激冷速度可高达 $10^{11} K/s$, 相应的凝固速度达 20m/s。表 5-59 列出了激光合金化的应用范围。表 5-60 列出了电子束表面合金化工艺及效果。

表 5-59 激光合金化应用范围

基体材料	添加的合金元素	硬度 (HV)
Fe, 45 钢, 40Cr 钢	B	1950~2100
15 钢, GCr15 钢	MoS ₂ , Cr, Cu	耐磨性提高 2~5 倍
T10 钢	Cr	900~1600
ZL101 铸造铝合金	Fe	≤1800
Fe, 45 钢, T8A 钢	Cr ₂ O ₃ , TiO ₂	≤1080
Fe, GCr15 钢	Ni, Mo, Ti, Ta, Nb, V	≤1650
1Cr12Ni12WMoV 钢	B, 胺盐	1225 950
Fe, 45 钢, T8 钢	C, Cr, N, W, YG8 硬质合金	≤900
Fe	石墨	1400
Fe	TiN, Al ₂ O ₃	≤2000
45 钢	WC+Co WC+Ni+Cr+B+Si WC+Co+Mo	1450 700 1200
铬钢	WC TiC B	2100 1700 1600
铸铁	FeTi, FeCr, FeV, FeSi	300~700
AISI304 钢(不锈钢)	TiC	58HRC

表 5-60 电子束表面合金化工艺及结果

粉 末		WC/Co	WC/Co+TiC	WC/Co-Ti-Ni	NiCr/Cr ₃ C ₂	Cr ₃ C ₂
粉末中合金元素含量 (质量分数)(%)		W82.55 C5.45 Co12.0	W68.52 C7.92 Ti13.60 Co9.96	W68.52 C4.52 Co9.96 Ti7.65 Ni9.35	Ni20.0 Cr70.0 C10.0	Cr86.7 C13.3
涂层厚度/mm		0.11~0.12	0.10~0.13	0.13~0.15	0.16~0.22	0.15~0.17
电子束 工艺参数	功率/kW	1.82	2.03	1.89	1.24	1.24
	束斑尺寸/mm	7×9	7×9	7×9	6×6	6×6
	移动速度/mm·s ⁻¹	5	5	5	5	5
合金层	深度/mm	0.50	0.55	0.50	0.45	0.36
	显微硬度/HV	913~981	≈1018	≈946	≈557	557~642
	显微组织	M+碳化物	M+碳化物	M+碳化物	γ+碳化物	γ+碳化物
合金层成分 (质量分数) (%)	C	1.55~1.65	1.81~2.22	1.51~1.67	3.85~5.12	5.80~6.52
	Ni			2.43~2.81	7.11~9.78	
	Cr				24.89~34.22	36.13~40.94
	W	18.16~19.81	12.46~16.20	17.82~20.56		
	Ti		2.47~3.21	1.99~2.30		
	Co	2.64~2.88	1.81~2.35	2.59~2.99		
	Fe	77.65~75.66	81.45~76.02	73.66~69.67	64.15~50.88	58.07~52.54

5.3.5.1 表面合金化方法

表面合金化的方法通常有预涂覆法、硬质微粒喷射法、气体合金化法等。

1. 预涂覆法 预涂覆法是采用气相沉积、电镀、离子注入、涮涂、渗层重熔、氧-乙炔和等离子喷涂、粘结剂涂覆等方法，将所要求的合金粉末预先涂覆在要合金化的零件表面，然后用激光或电子束加热熔化，冷却后在表面形成新的合金层。预涂覆法在一些铁基材料表面进行合金化时普遍采用，其中粘结剂涂覆法最简单、经济，将选择好的合金粉末与粘结剂混合调成稀糊状，涮涂或喷涂在零件表面，自然干燥12~24h后即可使用。对于粘结剂的要求是高温粘结性能要好，常用的粘结剂有硅酸钠、硅溶胶、聚乙烯醇等。

2. 硬质粒子喷射法 在工件表面加热形成熔池的同时，从一喷嘴中喷入碳化物或氮化物等

细粒，使粒子进入熔池得到合金化层，厚度约0.01~0.3cm，取决于扫描速度、使用功率和束斑尺寸等工艺参数。向激光熔化的AISI T1和M2高速钢制切削工具表面注入六方结构氮化硼粉末，获得的合金化层质量列于表5-61。

3. 激光气体合金化 在适当的气氛中应用激光加热熔化基体材料来获得合金化，主要用于软基材表面，如Al、Ti及其合金。

5.3.5.2 表面合金化层的使用性能

许多研究者对激光合金化提高表面层的硬度和耐磨性进行了研究。对于Ti合金，利用激光碳硼共渗和碳硅共渗的方法，实现了Ti合金表面的合金化，硬度由299~376HV提高到1430~2290HV，与硬质合金圆盘对磨时，合金化后耐磨性可提高两个数量级。对于20CrNiMo和20CrNi4Mo钢的研究表明，钢在渗碳、渗硼后经激光溶化使合金元素重新分布并均匀化，硬度略

有提高,提高了耐低应力磨料磨损性能。原因是激光熔化后组织的硬度、韧性及表面致密度均有提高,并消除了 Fe_2B 相的择优取向。对45钢NiCr合金化后,硬度为728HV,合金层比基体材料耐磨性高2~3倍,在高速高载荷下尤为明显。在工具钢表面的激光W、WC、TiC的合金化结果表明,由于马氏体相变硬化、碳化物沉淀和弥散强化的共同作用,使合金层的耐磨料磨损性能明显提高。

激光合金化还能够改善材料的抗高温氧化和硫化性能。BT22合金经处理后,腐蚀速度减少到原来的1/6。美国AVCO公司采用激光合金化工艺处理了汽车排气阀,使其耐磨性和抗冲击能力得到提高。在45钢上进行的TiC- Al_2O_3 - B_2C -Al复合激光合金化,其耐磨性与CrWMn钢相比,是后者的10倍。用此工艺处理的磨床托板比原用CrWMn钢制的托板寿命提高了3~4倍。在一台6.5kW激光器上对铸铁阀座进行表面合金化处理,15s内得到了厚0.75mm的高Cr合金表层,它能经受550~600°C的工作温度。

5.3.5.3 表面熔覆

表面熔覆的目的是使一种合金熔覆在基体材料表面,与表面合金化不同的是要求基体对表层合金的稀释度为最小。通常选用硬度高,具有抗磨、抗热、抗腐蚀、抗疲劳等性能的材料作为表面

熔覆材料

表面熔覆工艺通常也是用预涂覆法和气动喷射法两种。选择熔覆的合金粉末时,要使熔覆的粉末材料的熔点低于基体材料的熔点,例如,铁基、镍基、钴基等合金粉末作为熔覆材料比较理想,工艺范围较宽,工艺性能也较好。如果以提高耐磨性为主要目的,可选用镍基碳化钨,或在上述材料中添加一些高硬度的碳化物粉末,如 B_2C 、WC、TiC、 Cr_3C_2 等。

5.3.6 激光热处理设备

1. 激光发生器 激光器的种类很多,按所用的工作物质,可分为四种主要类型:固体、气体、半导体和液体激光器。用于热处理的主要是 CO_2 气体激光器。为了适应高功率的工作条件,同时加入He和N₂作为辅助气体。 CO_2 是光子振荡的工作介质,He起维持和增强光子振荡的作用,N₂帮助谐振腔的冷却。氮分子受激励后将能量传给二氧化碳分子,使之呈粒子数反转分布,随后在受激辐射下产生波长为10.6 μm 的激光。此波长具有很好的大气透过率,很多物质对此波长的辐射线具有一定的吸收率。 CO_2 激光器的理论效率达40%左右,但实际效率通常为百分之几到百分之十几。热处理用激光束的特性及种类见表5-62和表5-63。

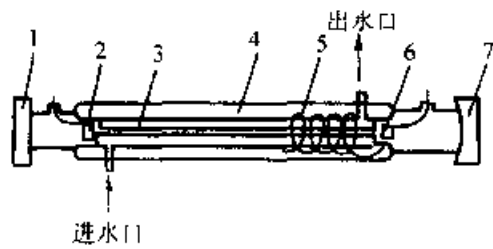
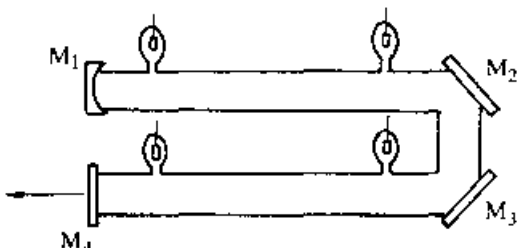
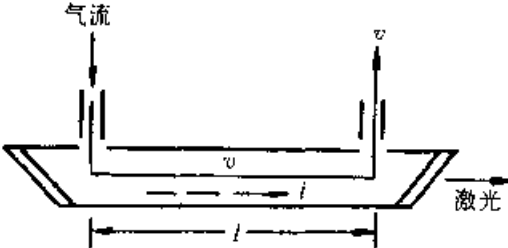
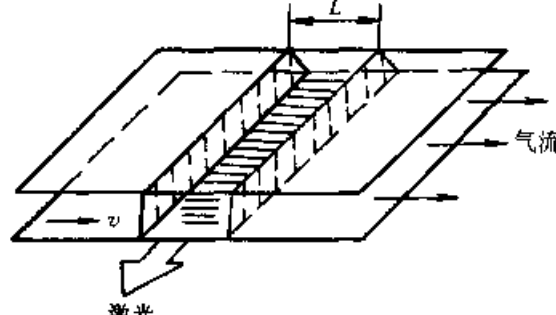
表 5-61 激光熔化-粉末喷注数据

样品	激光处理	维氏硬度范围 (HV)		熔深 μm		处理缺陷
		T1 钢	M2 钢	T1 钢	M2 钢	
1	基体熔化 (一道)	650~900	650~900	230	240	无
2	BN 粉末喷注和一次激光熔化	1140~1360	1050~1190	200	220	少量裂纹和孔洞
3	BN 粉末喷注和4次激光熔化	1570~1840	1090~1240	310	320	一些孔洞
4	BN 粉末喷注和10次激光熔化	1200~1940	1190~1840	840	670	孔洞
5	样品4次激光重熔	1750~2150	1700~1930	840	670	很少裂纹和气孔

表 5-62 热处理用激光器的特性

激光器	激光材料	振荡波长 μm	最大输出	发散角 弧度	效率 (%)
固体激光器	红宝石($Al_2O_3:Cr^{3+}$)	0.6913	脉冲大于1f 连续振荡大于200W	10°~10'	≈1
	钕玻璃	1.06			≈4
	YAG: $Nd(Y,Al_2O_3:Nd^{3+})$	1.06			≈3
气体激光器	二氧化碳 CO_2, N_2, He	10.6	连续振荡大于1000W		≈10

表 5-63 热处理用 CO₂ 激光器的种类

种类	结构示意图	特点
封离型 CO ₂ 激光器 直管式	 <p>1—平面反射镜 2 阴极 3 水冷管 4—储气管 5 回气管 6—阳极 7—凹面镜</p>	<p>输出功率与放电管长度成线性关系, 平均每米长度可获得连续输出功率 40~50W (气体配比及气压均为最佳)。</p> <p>工作寿命有限, 影响因素主要是电极溅射及 CO₂ 分子在工作过程中由于电子的非弹性碰撞而不断分解。放电管采用硬质玻璃或石英玻璃管制成, 易碎。输出功率高时, 外形长度较长</p>
折叠式	 <p>M₁—凹面镜 M₂、M₃—全反射镜 M₄—反射镜 (有一定透过率) (未画水冷套)</p>	<p>减少了输出功率较高的直管式 CO₂ 激光器的外形长度, 但增加了激光输出的反射镜损失</p>
气体流动型 CO ₂ 激光器 轴向流动型	 <p>l—放电长度 v—流速</p>	<p>工作气体流动时冷却效率最好, 每米连续输出功率可达上千瓦, 但装置比较复杂, 气体消耗量大, 气流, 电流和光轴三者同向。为增加冷却效果, 应有较高流速, 因而气体分布梯度很高, 需要庞大的抽气设备</p>
横向流动型闭合循环流动	 <p>l—放电长度 v—流速</p>	<p>激光输出垂直于气体方向, 由于气体流经的放电长度较短, 流速不必很高, 也可适当降低放电电压</p>

2. 导光系统 基体的激光导向系统(即导光系统)有透射式和反射式两种,如图5-77所示。

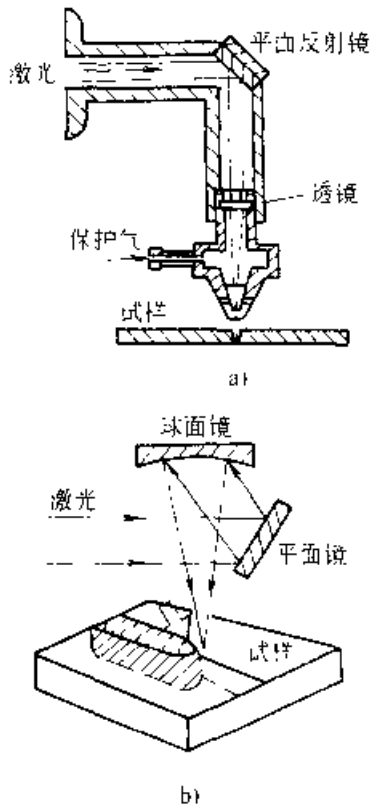


图 5-77 用于激光热处理的光学系统
a) 透射式 b) 反射式

在透射式系统中,关键元件是透镜。以 CO_2 激光为例,通常只有 KCl、ZnSe、GaAs、Ge 等几种材料适于加工成透镜。其中 KCl 吸收率最低,但由于空气中易潮解,必须用干燥气体保护,在千瓦 CO_2 激光加工系统中用得较多的是不易潮解又能透过可见光的 ZnSe。

为防止激光辐射工件表面时飞溅物朝导光系统反喷,需加装防护装置,通常采取从照射孔喷气保护,考虑到干燥及防止工件表面脱碳,保护气体常使用氩(Ar)、氦(He)、氮(N)等气体。

3. 工作台系统 工作台系统分三种:

1) 固定光束的单工作台系统。它是将输入的激光束固定,工件夹持在工作台上,工件可作 x 、 y 、 z 三维平移及沿 x 、 y 轴旋转,运动速度可调。

2) 可移动光束的单工作台系统。它是在(1)的基础上使光束作振荡或二维移动,激光束可以圆形、线形、矩形束斑照射在被处理工件表面。

3) 固定光束的多工作台系统。它的特点是采用合适的光学调节,当激光器功率循环完善之后,光束便可任意施加在各工作台上,工作台之间的距离可以相隔几十米。

为了安全,用金属壳体封闭光束传输通道。由于允许几条时间同步的生产线公用一个激光源,这样的时间调配技术显著增加了激光加工系统的利用率和柔性(FNS系统)。

1. 控制系统 控制系统用来实现逻辑处理,使装载工件的工作台按需要的运动轨迹和动作完成加工。一般采用布线逻辑方式或计算机工作方式。后者具有明显的优越性,可大大提高设备稳定性和可靠性,减少维修工作量。激光热处理装置的完整控制系统还应包括激光功率控制、气压及补偿流速的测量和控制、风机控制、电源控制及导光控制等各种功能。

5.4 其他表面热处理方式

5.4.1 电接触加热表面淬火

电接触加热表面淬火是利用触头和工件间的接触电阻使工件表面加热,并借其本身未加热部分的热传导来实现淬火冷却。这种方法的优点是设备简单、操作方便、工件畸变小,淬火后不需回火。

电接触加热表面淬火的原理示于图5-78。变压器二次侧线圈供给低电压大电流,在电极(铜滚轮或碳棒)与工件表面接触处产生局部电阻加热。当电流足够大时,产生的热能足以使此部分工件表面温度达到临界点以上,然后靠工件的自行冷却实现淬火。

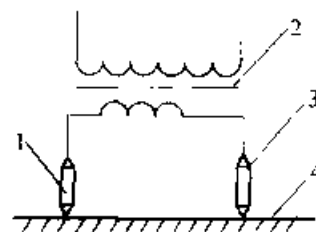


图 5-78 接触加热表面
淬火原理

1、3 铜轮电极 2- 变压器
4 工件

电接触表面淬火能显著提高工件的耐磨性和抗擦伤能力,但淬硬层较薄(0.15~0.30mm),金

相组织及硬度的均匀性都较差，目前多用于机床铸铁导轨的表面淬火，也可用于气缸套、曲轴、工模具等零件上。

电接触加热表面淬火大都在精加工（磨、刨）后进行，表面粗糙度要求在 $R_a 1.6\mu\text{m}$ 以上。

作为电极的滚轮多用黄铜或纯铜制造，手工操作时多用碳棒。图 5-79 所示为机床导轨表面淬火用的铜滚轮。轮周的花纹有 S 形、锯齿形、鱼鳞形等多种。滚轮最好有冷却系统。常用的滚轮冷却方式是用压缩空气吹冷。滚轮直径一般取 50~60mm，轮周花纹宽度 0.8~1.0mm。滚轮移动速度 2~3m/min，电流 400~600A，二次侧开路电压 $< 5\text{V}$ （负载电压约 0.5~0.6V）。加在铜轮上的压力为 4~6kg。用上列参数处理的机床导轨，可获得 0.20~0.25mm 的淬硬层，得到的显微组织是隐针马氏体和少量莱氏体及残留奥氏体。

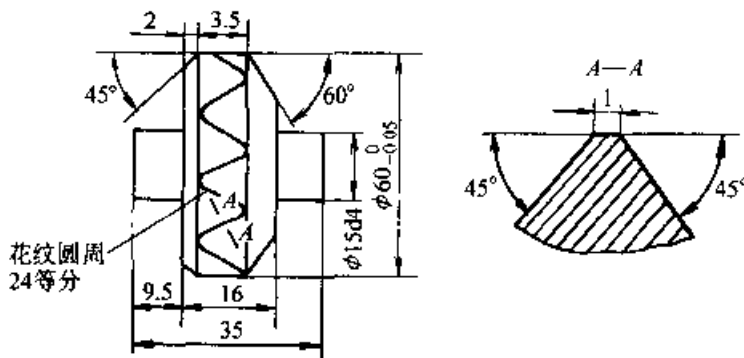


图 5-79 铜滚轮

电接触淬火后，工件表面产生一层熔融突起和氧化皮，可用油石打光。

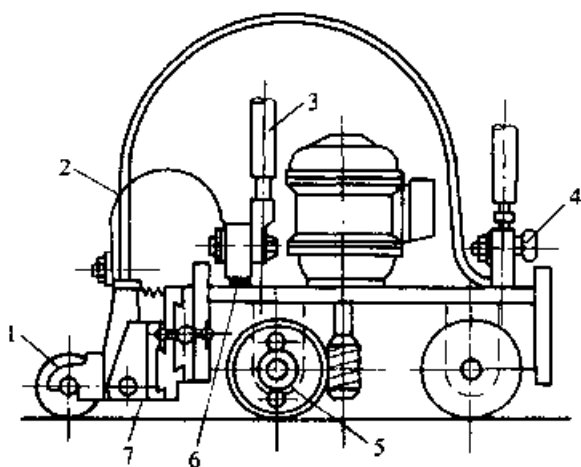


图 5-80 行星差动式淬火机结构

- 1—铜轮 2—柔性导线 3—接变压器的导线
- 4—风门 5—行星减速器 6—绝缘垫 7—电木座

电接触加热表面淬火机有多种型式，如行星差动式、可移自动往复式、传动电极式、多轮式等。图 5-80 所示为行星差动式淬火机的结构。由一个 0.125kW, 2790r/min 的电动机带动蜗杆，后者再带动安装在两个轮架之间的蜗轮（速比为 25:1）蜗轮内部装有一套行星式差动减速器。

5.4.2 电解液加热表面淬火

电解液加热表面淬火原理示于图 5-81。工件置于电解液中（局部或全部）作为阴极，金属电解槽作为阳极。电路接通后，电解液发生电离，在阳极上放出氧，而在阴极（工件）上放出氢。氢围绕工件形成气膜，产生很大的电阻，通过的电流转化为热能将工件表面迅速加热到临界点以上温度。电路断开，气膜消失，加热工件在电解液中即实现淬火冷却。

此方法使用的设备简单，淬火畸变小，适用于形状简单小件的批量生产。

可用酸、碱或盐类的水溶液作为电解液。用 5%~18% Na_2CO_3 （质量分数）溶液可达到较好效果。该溶液安全稳定，对工件和容器无腐蚀。电解液温度不可超过 60°C。温度过高，氢气膜不稳定，影响加热过程，也会加速溶液的蒸发。常用电压 160~180V，最高不超过 220V。电流密度范围 4~10A/cm²，通常可选用 6A/cm²。电流密度过大时，加热速度快，淬硬层薄。在加热过程中，应将工件的位置加以固定，否则会造成电流密度的变化，使淬硬层质量恶化。加热时间可通过试验确定，一般在 5~10s 范围内。

工件在电解液中可采用端部自由加热、端面绝缘加热、回转加热和连续加热等方式。

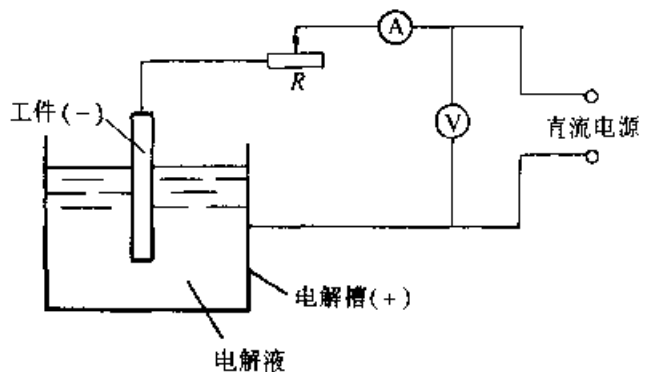


图 5-81 电解液加热表面淬火原理

5.4.3 浴炉加热表面淬火

将工件浸入高温盐浴(或金属浴)中,短时加热,使工件要求硬化的表面层达到淬火的温度后急冷的淬火方法称为浴炉加热表面淬火。此方法不需添置特殊设备,操作简便,特别适合于单件小批量生产。

所有可淬硬的钢种均可施行浴炉表面淬火,但以中碳钢和高碳钢为宜。高合金钢加热前需预热。

浴炉表面淬火因加热速度比高频和火焰淬火低,故淬硬层深度大。因加热后常采取浸液冷却,冷却条件没有喷射强烈,故表面硬度较低,但硬度梯度变化较缓。为了获得较大的加热速度,浴炉温度应比一般淬火时高 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

加热时间取决于浴温和要求的淬硬层深度。直径为 18mm 的45钢试棒在 $\text{BaCl}_2\text{-KCl}$ 盐浴中加热,淬硬层深度为 3mm 时的浴温与加热时间列于表5-64。45钢工件直径与加热时间的关系列于表5-65。

表 5-64 45 钢试棒 ($\phi 48\text{mm}$) 淬到 3mm 深度时的盐浴温度和加热时间的关系

盐浴温度 $^{\circ}\text{C}$	950	1000	1050	1100	1150
加热时间 s	90	65	56	44	38

表 5-65 45 钢工件直径与 1100°C 盐浴加热时间的关系

工件直径/mm	加热时间/s
20	20
40	40
60	65
80	98

工件在浴炉加热表面淬火前施行调质处理,以保证良好的心部综合性能。浴温在加热过程中应力求稳定,因此装炉量不可过多。工件在装炉前要先行烘干或预热。工件加热后一般应立即浸液淬火,有时也稍加预冷,以控制淬硬层深度和改善硬度梯度。此方法不太适用于各部分截面差别较大的工件。

参 考 文 献

- 1 中国机械工程学会热处理分会. 热处理手册. 第2版. 第3卷. 北京: 机械工业出版社, 1997
- 2 中国机械工程学会热处理专业学会译美国金属学会. 金属手册. 第9版. 第4卷: 热处理. 北京: 机械工业出版社, 1988
- 3 胡志忠. 钢及其热处理曲线手册. 北京: 国防工业出版社, 1986
- 4 樊东黎等. 热处理工程师手册. 北京: 机械工业出版社, 1998
- 5 冶金工业部钢铁研究院主编. 合金钢钢种手册. 第1~6册. 北京: 冶金工业出版社, 1983
- 6 曲敬信等. 表面工程手册. 北京: 化学工业出版社, 1998

第 6 章 化学热处理

武汉材料保护研究所 潘邻 吴勇^①

化学热处理是表面合金化与热处理相结合的一项技术。将金属或合金工件置于具有一定活性的介质中保温，使介质内各组分之间或某些组分在工件表面发生化学反应，一种或几种元素扩散进入工件表层，使其化学成分得以改变，并配以不同的后续热处理，赋予工件所需性能。常用化学热处理方法及其作用见表 6-1。

表 6-1 常用化学热处理方法及其作用

处理方法	渗入元素	作用
渗碳及碳氮共渗	C 或 C、N	提高工件的耐磨性、硬度及疲劳极限
渗氮及氮碳共渗	N 或 N、C	提高工件的表面硬度、耐磨性、抗咬合能力及抗蚀性
渗硫	S	提高工件的减摩性和抗咬合性
硫氮及硫氮碳共渗	S、N 或 S、N、C	提高工件的耐磨性、减摩性及抗疲劳、抗咬合能力
渗硼	B	提高工件表面硬度，提高耐磨、耐蚀能力及红硬性
渗硅	Si	提高工件表面硬度，提高耐蚀、抗氧化能力
渗锌	Zn	提高工件抗大气腐蚀能力
渗铝	Al	提高工件抗高温氧化及含硫介质腐蚀能力
渗铬	Cr	提高工件抗高温氧化、耐蚀性及耐磨性
渗钒	V	提高工件表面硬度，提高耐磨及抗咬合性能
硼铝共渗	B、Al	提高工件耐磨、耐蚀及抗高温氧化能力，表面脆性及抗剥落能力优于渗硼
铬铝共渗	Cr、Al	具有比单独渗铬或渗铝更优的耐热性能
铬铝硅共渗	Cr、Al、Si	提高工件的高温性能

根据钢中元素与渗入元素相互作用形成的相结构，化学热处理可分为两大类：第一类是渗入元素在基体金属中富化但未超过固溶度，形成金属固溶体，如渗碳（固溶扩散或纯扩散）；第二类为一种类型的反应扩散。其一是扩散元素富化超过固溶度，与钢中元素形成有序相（金属间化合物）如渗氮；其二是渗入元素在溶质元素晶格中的固溶度非常小，以致使二种元素相互作用形成化合物，如渗硼。

化学热处理通常由四个基本过程组成：

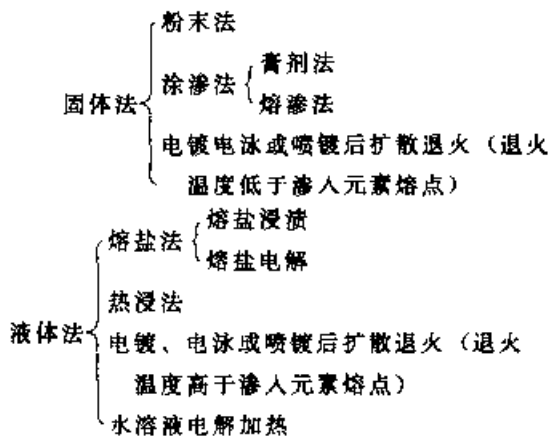
(1) 介质中的化学反应，在一定温度下介质中各组分发生化学反应或蒸发，形成渗入元素的活性组分（金属原子直接从熔融态渗入者除外）。

(2) 渗剂扩散，活性组分在工件表层向内扩散，反应产物离开界面向外逸散。

(3) 相界面反应，活性组分与工件表面碰撞，产生物理吸附或化学吸附，溶入或形成化合物，其他产物解吸离开表面。

(4) 被吸附并溶入的渗入元素向工件内部扩散，当渗入元素的浓度超过基体金属的固溶度时，发生反应扩散，产生新相。

根据介质的物理状态，化学热处理工艺大致可分为：



① 本章第二、四节由潘邻执笔，第一、三节由吴勇执笔。

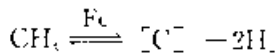
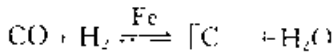
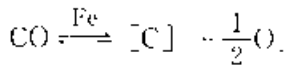
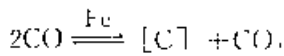
气体法 { 气体或液体化合物分解、还原或置换
真空蒸发法
流态粒子法
辉光离子法

6.1 钢的渗碳

6.1.1 渗碳原理

6.1.1.1 渗碳反应和渗碳过程

1. 渗碳反应 无论采用何种渗碳剂, 主要渗碳组分应均为 CO 或 CH₄, 产生活性碳 [C] 原子的反应分别为



2. 渗碳过程 渗碳可分为三个过程:

- 1) 渗剂中形成 CO、CH₄ 等渗碳组分。
- 2) 供碳组分传递到钢铁表面, 在工作表面吸附、反应、产生活性碳原子渗入钢铁表面, CO₂ 和 (或) H₂O 离开工件表面。
- 3) 渗入工件表面的碳原子向内部扩散, 形成一定碳浓度梯度的渗碳层。

3. 与渗碳过程有关的重要参量

1) 碳势 C_p 是表征含碳气氛在一定温度下与钢件表面处于平衡时可使钢表面达到的碳含量, 一般采用低碳钢箔片测量。将厚度小于 0.1mm 的低碳钢箔置于渗碳介质中施行穿透渗碳后, 测定钢箔的碳含量, 其数值即等于此渗碳介质在该渗碳温度下的碳势。

2) 碳活度 a_c 是渗碳过程中, 钢奥氏体中碳的饱和蒸汽压 p_c 与相同温度下以石墨为标准态的碳的饱和蒸汽压 p_c⁰ 之比, 称为钢中碳的活度 a_c, a_c = p_c/p_c⁰, 它的物理化学意义是奥氏体中碳的有效浓度。奥氏体中碳活度 a_c 与碳浓度的关系为: a_c = f_c [C%], 式中 f_c 为活度系数, 其数值与温度、合金元素品种及含量有关。

3) 碳传递系数 β 是表征渗碳界面反应速度的常数, 又称为碳的传输系数, 量纲为 cm²/s, 物

理意义为: 单位时间 (s) 内气氛传递到 1 件表面单位面积的碳量 (碳通量 J') 与气氛碳势和工作表面碳含量之间的差值 (C_p - C_s) 之比, 即 β = J' / (C_p - C_s)。

碳传递系数与渗碳温度、渗碳介质、渗碳气氛的组分等有关 (见图 6-1 及表 6-2)。

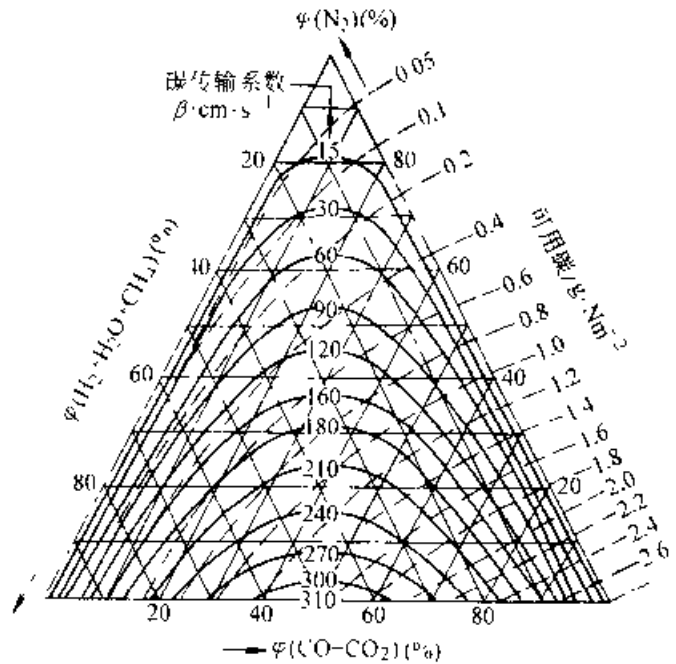


图 6-1 900°C 时, β 值与渗碳气氛组成的关系

表 6-2 几种渗碳气氛的碳传递系数 β

气 氛	880°C	1000°C
C ₂ H ₂ 制备的吸热式气氛	1.04	2.98
CH ₄ 制备的吸热式气氛	1.13	2.48
甲醇-乙酸乙酯滴注式渗碳气氛	2.43	5.53
φ(N ₂) 20% (甲醇-乙酸乙酯)	0.30	0.67
φ(N ₂) 20% (甲醇+乙酸乙酯)	0.13	0.29

一般采用钢箔渗碳的方式测量气体渗碳中 β 值, 测量方法是在一定渗碳气氛和渗碳温度下, 放入钢箔渗碳, 钢箔一般采用厚度小于 0.1mm 的低碳钢制造。因为钢箔很薄, 可近似地把它渗碳过程看作纯界面过程, 并认为钢箔内表面和心部的碳含量一致, 因而

$$\frac{\partial C}{\partial t} \delta = 2\beta(C_p - C)$$

式中 δ ——钢箔的厚度；

C ——渗碳过程中钢箔奥氏体的瞬时碳浓度；

C_p ——渗碳介质的碳势。

方程的解为

$$\beta = -\frac{\delta \ln \frac{C_p - C}{C_p - C_i}}{2t}$$

4) 碳的扩散系数与渗碳温度、奥氏体碳浓度及合金元素的品种和含量有关。其中影响最大的是渗碳温度。常用渗碳钢的碳含量及合金元素含量均不高，可不考虑它们的影响。扩散系数 D 与温度 T (K) 的关系可近似表达为

$$D = 0.162 \cdot \exp(-16575/T) \quad (6-1)$$

6.1.1.2 工艺参数对渗碳速度的影响

渗碳深度 d 可按下式近似计算

$$d = k \sqrt{t} \frac{D}{\beta} \quad (6-2)$$

式中 d ——渗碳深度；

k ——渗碳速度因子；

t ——渗碳时间；

D ——扩散系数；

β ——碳传递系数。

其中渗碳速度因子与渗碳温度、碳势成正比，与心部含碳量成反比，与合金元素品种及其含量也有关。

1. 渗碳温度 由式(6-1)可知，随着渗碳温度升高，碳在钢中的扩散系数呈指数上升，渗碳速度加快，但渗碳温度过高会造成晶粒长大，工件畸变增大，设备寿命降低等负面效应。所以渗碳温度常控制在 $900 \sim 950^\circ\text{C}$ 。

2. 渗碳时间 由式(6-2)可知，渗碳时间与渗碳深度呈平方根关系。渗碳时间越短，生产效率越高，能耗越低，但是对于浅层渗碳而言，渗碳时间太短，渗层深度控制难以准确。应通过调整渗碳温度、碳势来延长渗碳时间，以便精确地控制渗层深度。

3. 碳势的影响 介质碳势越高，渗碳速度越快，但渗层碳浓度梯度越陡（见图6-2）。碳势过高，还会在工件表面积碳。气体渗碳中常采用强渗碳——扩散的方式解决这一矛盾。

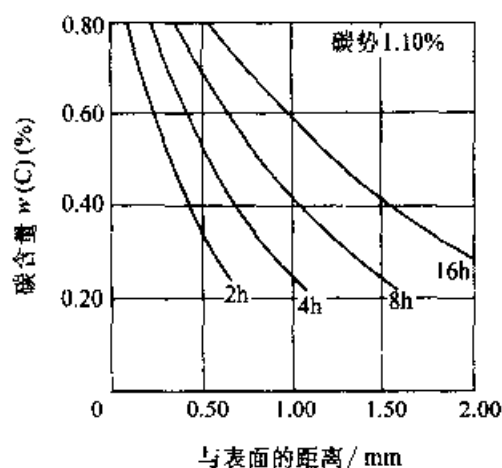
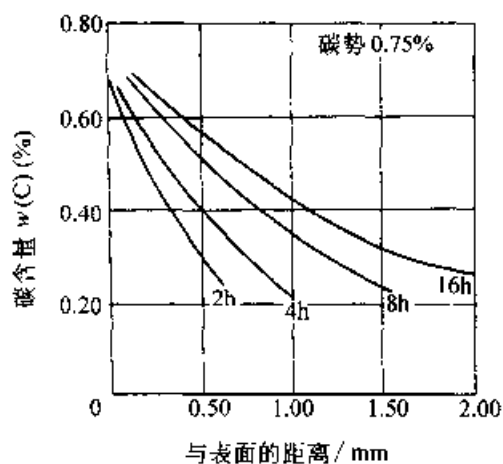
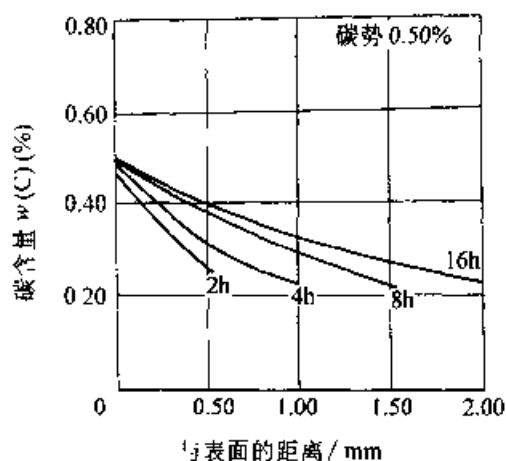


图 6-2 20 钢不同碳势下渗碳后表层的碳浓度分布
(渗碳温度: 920°C , 气氛(体积分数): 20% CO , 40% H_2)

6.1.1.3 气体渗碳中的碳势测量与控制

炉气 CO 含量保持不变的条件下, a_c 与 CO_2 、 O_2 含量存在对应关系, 可以采用 CO_2 红外仪及氧

探头间接测量碳势。在 p_{CO} 、 p_{H_2} 保持不变的条件下, 炉气中的 H_2O 含量与碳势存在对应关系, 也可采用露点仪间接测量碳势。采用上述方法测量碳势有一个前提条件, 即 CH_4 参与渗碳反应的速度较慢, 可不予考虑其渗碳作用。考虑 CH_4 的影响时可采用 CH_4 红外仪间接测量碳势。

对于气体渗碳而言, 影响气氛碳势的变量有 p_{CO} 、 p_{CO_2} 、 p_{CH_4} 、 p_{H_2} 、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 p_{O_2} 和 $[\%C]$ 等 7 组分。这七个变量共有的元素有三个。因而气体渗碳体系的自由度为 $\phi = 7 - (3 - 1) = 5$ 。从理论上讲, 要完全约束整个体系, 应控制 5 个变量。由于需要增加测控设备, 使投资增大。在一定的工艺条件下, 采用双参数控制, 如 O_2 、 CO 、 CO_2 — CO 等也能获得较好的结果。当炉气成分基本不变时, 可采用单参数控制(生产中一般用氧探头), 但应使用钢箔监测。

6.1.2 渗碳方法

6.1.2.1 滴注式气体渗碳

1. 滴注剂的选择和组成原则 滴注剂通常由一种或几种含碳的有机化合物液体组成。一般采用两种或两种以上的有机液体组成滴注剂, 其中一种为起稀释作用, 其余为渗碳剂。

选择和组成滴注剂时, 应考虑下列特性:

(1) 碳当量是指高温分解后产生一克分子活性碳原子所需的质量, 碳当量越小, 有机液体的供碳能力越强。

(2) 碳氧化 ($\text{C}(\text{O})$), 有机液体中碳原子分数与氧原子分数之比, 碳氧比越大, 有机液体的渗碳能力越强。

(3) 形成炭黑和结焦的趋向, 有机液体的高温分解产物中含有大量烷烃和烯烃时, 形成炭黑和结焦的趋势较大。使用中应加入稀释剂或采用其他办法避免形成炭黑和结焦。

(4) 分解产物中 CO 和 H_2 含量稳定, 在单参数控制碳势渗碳时这一点很重要。如前所述, 无论采用 CO_2 红外仪, 露点仪还是氧探头, 其单独控制气氛碳热的前提是炉气中 CO 和 H_2 的含量基本不变。

常用有机液体的碳当量、碳氧化、渗碳反应式见表 6-3。

2. 典型滴注剂

(1) 甲醇—乙酸乙酯滴注剂, 这种滴注剂中甲醇是稀释剂, 乙酸乙酯是渗碳剂。不同温度下该滴注剂所产生的碳势与露点、氧势之间的关系见图 6-3。

由于乙酸乙酯分解时产生 CO_2 中间产物, 所以不推荐采用 CO_2 红外仪测试碳势。

改变滴注剂中甲醇与乙酸乙酯比率, 炉气中 CO 含量基本不变(见图 6-1)。所以采用单参数控制时, 碳势控制较准确, 这是这种滴注剂的最大优点。表 6-1 为几种滴注剂用露点仪或 CO 红外仪控制时的最大碳势偏差。

表 6-3 常用有机液体的渗碳特性

名称	分子式	碳当量 g	碳氧比	渗碳反应式	用途
甲醇	CH_3OH	—	1	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	稀释剂
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	16	2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 1\text{C} + \text{CO} + 3\text{H}_2$	渗碳剂
异丙醇	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	30	3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow 2\text{C} + \text{CO} + 4\text{H}_2$	强渗碳剂
乙醚	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	24.7	4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow 3\text{C} + \text{CO} + 5\text{H}_2$	强渗碳剂
丙酮	CH_3COCH_3	29	3	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow 2\text{C} + \text{CO} + 3\text{H}_2$	强渗碳剂
乙酸乙酯	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	44	2	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	渗碳剂
煤油	航空煤油、灯用煤油 主要成分为: $\text{C}_8 \sim \text{C}_{17}$ 和 $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{17}$ 的烷烃	—	—	850°C 以下裂解不充分, 含大量烯烃(乙 烯、丙烯), 容易产生炭黑和结焦。应在 900°C $\sim 950^\circ\text{C}$ 使用, 高温下理论分解式为: n_1 $(\text{C}_x\text{H}_y) \sim \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow n_1\text{C} + n_2\text{H}_2$	强渗碳剂

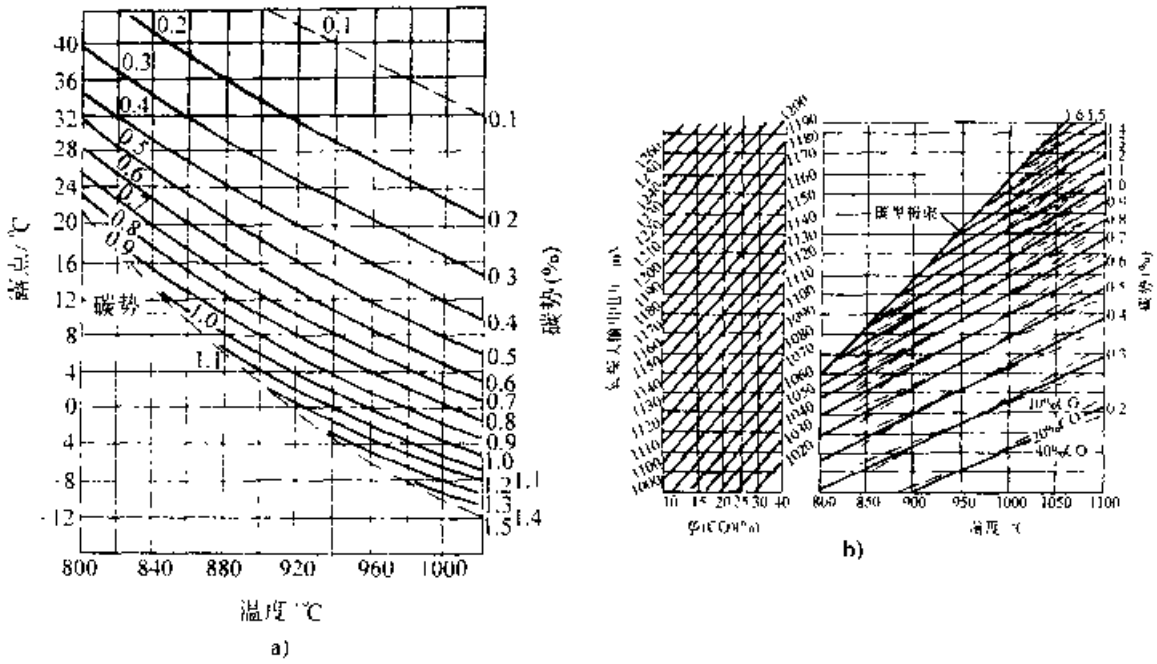


图 6-3 不同温度下甲醇-乙酸乙酯碳势与露点、氧探头输出值的关系

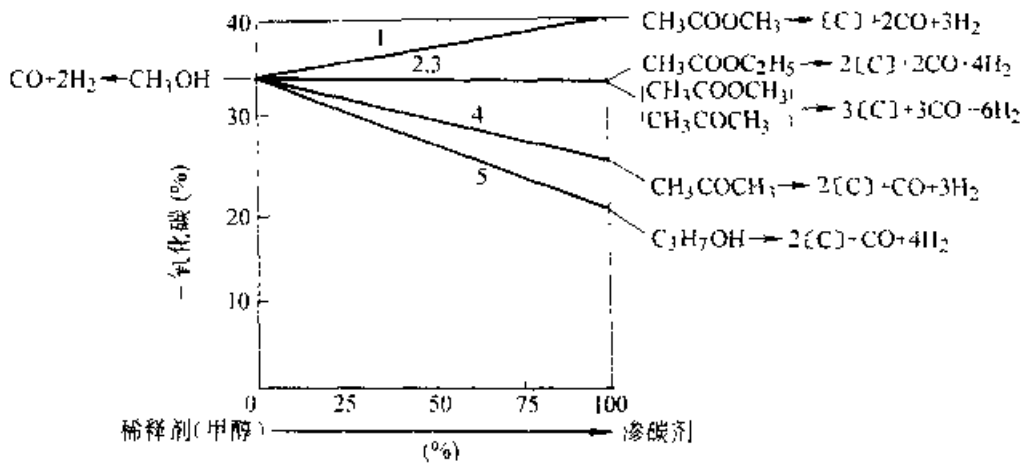


图 6-4 几种滴注剂中甲醇与渗碳剂的比率变化对 CO 含量的影响

1—乙酸甲酯 2—乙酸乙酯 3—甲醇+丙酮 4—丙酮 5—异丙醇

表 6-4 滴注剂单参数控制的
最大碳势偏差 [C%]

滴注剂	露点控制		CO ₂ 红外仪控制	
	工作范围	全范围	工作范围	全范围
甲醇-乙酸乙酯	±0.035	±0.055	±0.055	±0.08
甲醇-75%丙酮 +25%乙酸乙酯	±0.045	±0.075	±0.05	±0.05
甲醇-丙酮	±0.065	±0.105	±0.065	±0.10

注：1. 本表列举的是稀释剂与渗碳剂比例变化引起的碳势最大测量误差值(渗碳温度:920°C,碳势1.0%)。

2. 工作范围是指渗碳剂含量在15%~90%的范围内变化。

3. 全范围是指滴注剂中渗碳剂含量在0~100%内变化。

(2) 甲醇-丙酮, 由图 6-2 和表 6-3 可知, 甲醇-丙酮分解产物中, 虽然 CO 含量的稳定性略低, 但是由于丙酮的裂解性能优于乙酸乙酯, 而且采用 CO₂ 红外仪控制时优于乙酸乙酯, 所以常用丙酮代替乙酸乙酯作渗碳剂, (920±5)°C 以甲醇-丙酮为滴注剂时碳势与炉气成分的关系为

$$C_p = 0.363 - 1.113[\%H_2O] + 0.025[\%CO] + 0.312[\%CH_4] - 0.285[\%CO_2]$$

(3) 甲醇-煤油滴注剂, 国内许多厂家采用这种滴注剂。煤油价格低廉, 渗碳能力强。但是单独使用煤油存在许多缺点: 高温裂解后产生大量 CH₄ 和 [C], 使炉内积碳, 而且炉气成分和碳势不稳定, 不易控制。甲醇-煤油滴注剂中煤油的含

量一般在15%~30%范围内。高温下甲醇的裂解产物H₂O、CO₂等将CH₄和[C]氧化,可使炉气成分和碳势保持在一定的范围内,可以采用CO₂红外仪进行控制。为了保证甲醇与煤油裂解反应充分进行,炉体应保证四个条件:①炉气静压>1500Pa。②滴注剂必须直接滴入炉内。③加溅油板。④滴注剂通过400~700℃温度区的时间≤0.07s

3. 碳势调节方法 滴注式渗碳中常采用下列三种方法调节碳势:

(1) 改变滴注剂中稀释剂和渗碳剂的比例和(或)调整滴注剂的滴量。

(2) 使用几种渗碳能力不同的液体,通过改变滴液来调节碳势。

图6-5、图6-6为有机液体的滴量、种类(以C/O表示)与碳势之间的关系。

4. 典型滴注式渗碳工艺举例

(1) 通用甲醇-煤油滴注式渗碳工艺,这种通用工艺可供不具备碳势测量与控制仪器的企业使用。使用时应根据具体情况进行修正,工艺曲线见图6-7及表6-5。

(2) 甲醇-煤油滴注式渗碳实例,渗碳零件解放牌汽车变速箱五速齿轮,材料:20CrMnTi,要求渗碳层深度0.9~1.3mm,渗碳设备为RTJ-75-9T型井式渗碳炉。

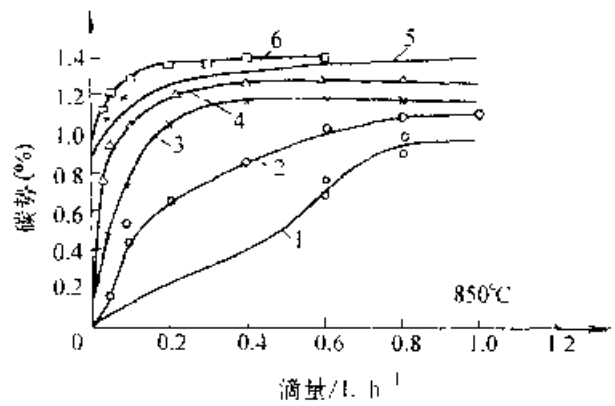


图6-5 有机液体滴量与碳势之间的关系

1-C/O=1.0 2-C/O=1.2 3-C/O=1.4
4-C/O=1.6 5-C/O=2.0 6-C/O=2.23

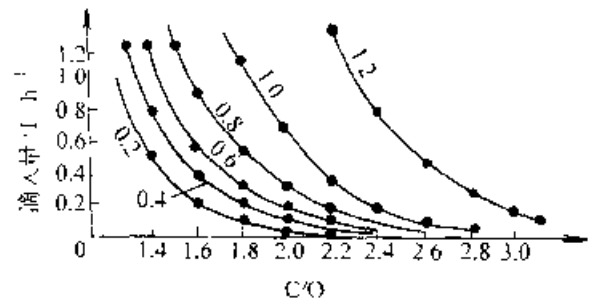


图6-6 有机液体组成(C/O)与滴量的关系(试验温度950℃,图中数字为碳势)

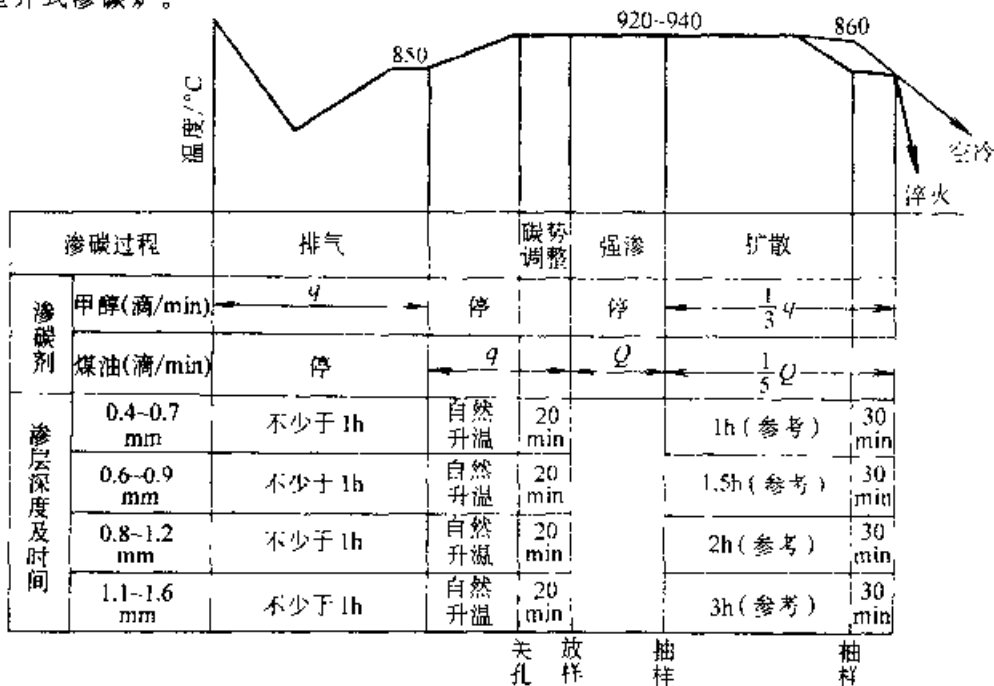


图6-7 煤油-甲醇滴注式渗碳工艺曲线 [q=0.13×渗碳炉千瓦数, Q=1×工件吸碳表面积(m²)]

表 6-5 强渗时间、扩散时间及渗碳层深度

要求的渗层深度/mm	不同温度下的强渗时间			强渗后的渗层深度/mm	扩散时间/h	扩散后的渗层深度/mm
	(920±10)°C	(930±10)°C	(910±10)°C			
0.4~0.7	40min	30min	20min	0.20~0.25	约 1	0.5~0.6
0.6~0.9	1.5h	1.0h	30min	0.35~0.40	约 1.5	0.7~0.8
0.8~1.2	2h	1.5h	1h	0.45~0.55	约 2	0.9~1.0
1.1~1.6	2.5h	2h	1.5h	0.60~0.70	约 3	1.2~1.3

注：若渗碳后直接降温淬火，则扩散时间应包括降温及降温后停留的时间。

滴控渗碳工艺如图 6-8 所示。

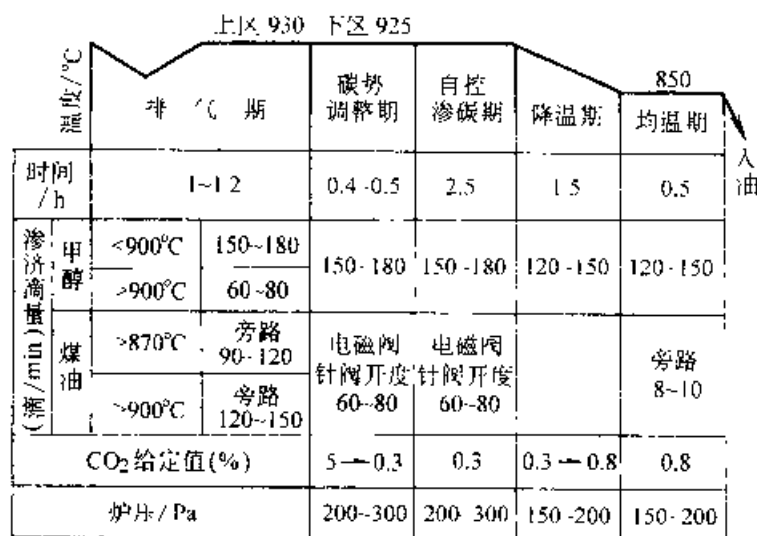


图 6-8 甲醇-煤油 CO₂ 红外仪控制滴注式渗碳工艺

3. 滴注式渗碳的操作要点及注意事项：

(1) 渗碳工件表面不得有锈蚀、油污及其他污垢。

(2) 同一炉渗碳的工件，其材质、技术要求、渗后热处理方式应相同。

(3) 装料时应保证渗碳气氛的流通。

(4) 炉盖应盖紧，减少漏气，炉内保持正压，废气应点燃。

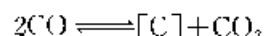
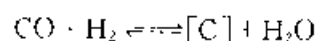
(5) 每炉都应用钢箔校正碳势，特别是在用 CO₂ 红外仪控制和采用煤油作渗碳剂时。

(6) 严禁在 750 °C 以下向炉内滴注任何有机溶液。每次渗碳完毕后，应检查滴注器阀门是否关紧，防止低温下有机溶液滴入炉内造成爆炸。

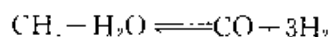
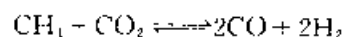
6.1.2.2 吸热式气体渗碳

1. 吸热式渗碳气氛及渗碳反应 吸热式渗碳气氛由吸热式气体加富化气组成。常用吸热式气体的成分见表 6-6。一般采用甲烷或丙烷做富化气。

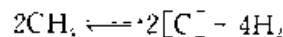
吸热式气氛中的 CO₂、H₂O、CO 和 H₂ 发生水煤气反应： $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ 渗碳时，消耗 CO 和 H₂，生成 CO₂ 和 H₂O。



加入富化气 (C₂H₆) 会反过来消耗 CO₂ 和 H₂O 补充 CO 和 H₂，促进渗碳反应进行，其反应式为



上述四个反应式相加可得出



富化气为丙烷时，丙烷在高温下最终形成甲烷，再参加渗碳反应

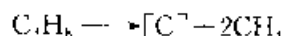
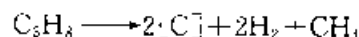


表 6-6 常用吸热式气体

成分 (体积分数) (%)

原料气	混合比 (空气:原料气)	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	CO	H ₂	N ₂
天然气	2.5	0.3	0.6	0.4	20.9	40.7	余量
城市煤气	0.4~0.6	0.2	0.12	0~1.5	25~27	41~48	余量
丙烷	7.2	0.3	0.6	0.4	24.0	33.4	余量
丁烷	9.6	0.3	0.6	0.4	24.2	30.3	余量

2. 吸热式渗碳气氛碳势的测量与控制 调整吸热式气体与富化气的比例即可控制气氛的碳势。由于 CO 和 H₂ 的含量基本保持稳定，只测定单一的 CO₂ 或 O₂ 含量，即可确定碳势，不同类型的原料气制成的吸热式气体，CO 含量相差较大，炉气中碳势与 CO₂ 含量露点氧探头的输出电势

的关系均随原料变化。图 6-9~图 6-14, 分别为由甲烷和丙烷制成的吸热式气氛中碳势与 CO_2 含量、露点及氧探头输出电势之间的关系曲线。

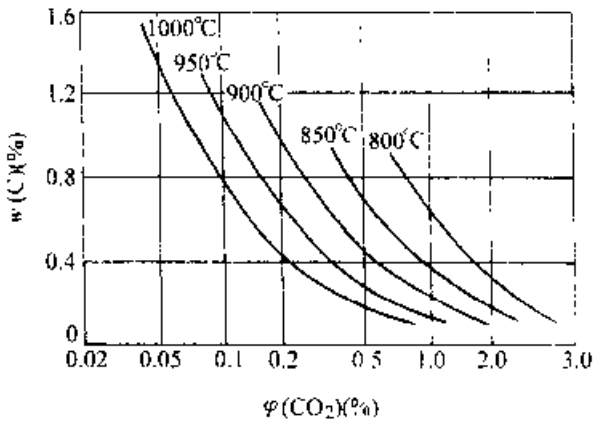


图 6-9 由甲烷制成的吸热式气氛中碳势与 CO_2 含量之间的关系

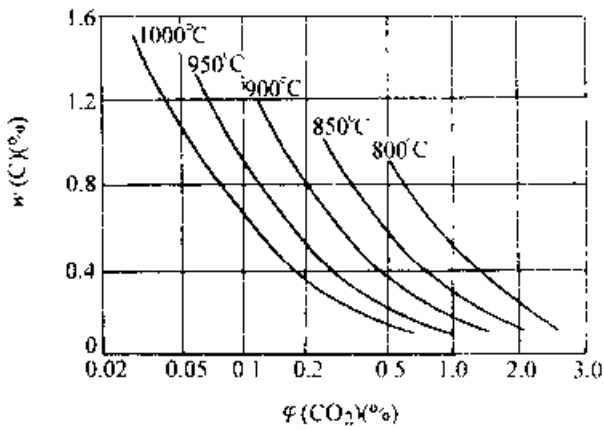


图 6-10 由丙烷制成的吸热式气氛中碳势与 CO_2 含量之间的关系

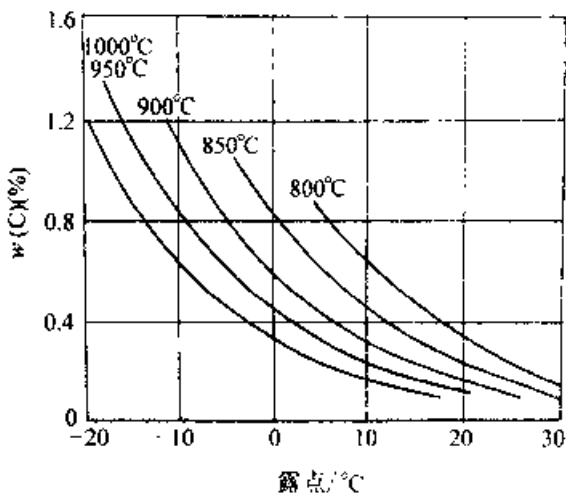


图 6-11 由甲烷制成的吸热式气氛中碳势与露点之间的关系

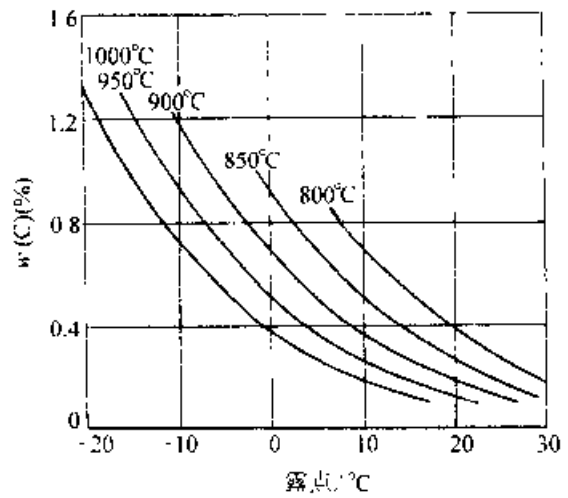


图 6-12 由丙烷制成的吸热式气氛中碳势与露点之间的关系

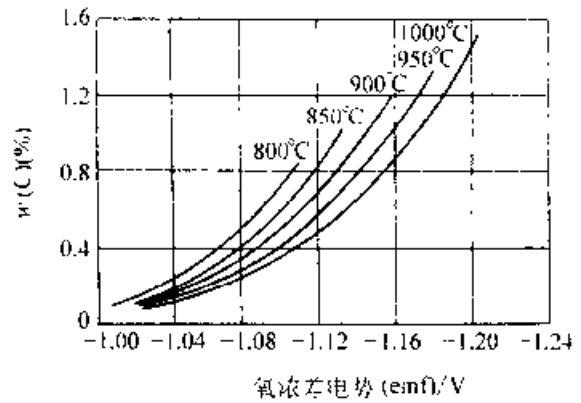


图 6-13 由甲烷制成的吸热式气氛中碳势与氧探头输出电势之间的关系

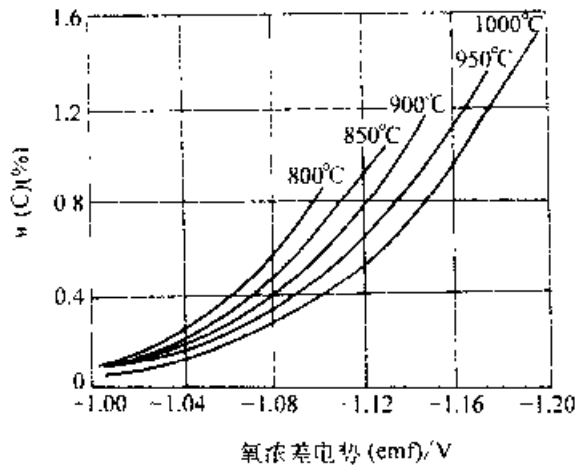


图 6-14 由丙烷制成的吸热式气氛中碳势与氧探头输出电势之间的关系

3. 吸热式气体渗碳工艺实例 国内吸热式气体多用于连续式炉的批量渗碳处理。图 6-15 为连续式渗碳炉的基本结构及碳势控制示意图。

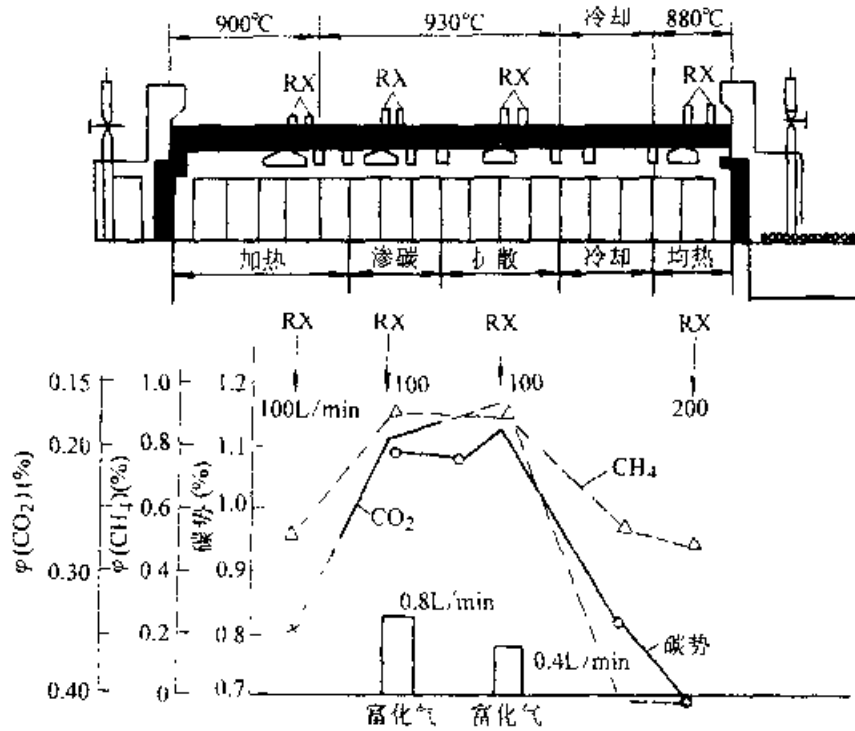


图 6-15 连续作业吸热式气体渗碳设备及工艺示意图

表 6-7 几种类型氮基渗碳气氛的成分 (体积分数)

序号	原料气组成	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	碳势 (%)	备注
1	甲醇 + N ₂ + 富化气	0.4	15~20	0.3	35~40	余量	-	Endomix 法 Carbmaag (II)
2	N ₂ + (CH ₄ = 0.7 / 空气)		11~6	6.9	32.1	49.9	0.83	CAP 法
3	N ₂ + (CH ₄ = 6.0 / CO ₂)		4.5	2.0	18.3	75.4	1.0	NCC 法
4	N ₂ + C ₂ H ₆ + H ₂ (或 CH ₄)	0.024 0.01	0.4 0.1	15	- -	- -	-- -	渗 碳 扩 散

吸热式气体渗碳气氛中的 H₂ 和 CO 的含量都超过了在空气中的爆炸极限 ($\varphi(\text{H}_2) 4\%$ 和 $\varphi(\text{CO}) 12.5\%$), 炉温一定要 $>760^\circ\text{C}$ 才能通入渗碳气氛, 以免发生爆炸。由于 CO 有毒, 炉体应有较好的密封。炉口应点火, 以防止 H₂ 和 CO 泄漏造成爆炸和发生人员中毒事故。采用 CH₄ 特别是 C₂H₆ 作富化气易在炉内形成积碳, 应定期烧除炭黑。

6.1.2.3 氮基气氛渗碳

氮基气氛渗碳是指以氮气为载体添加富化气或其他供碳剂的气体渗碳方法。该方法具有能耗低, 安全、无毒等优点。

1. 氮基渗碳气体的组成 几种典型氮基渗碳气氛的成分见表 6-7。

表列的氮基渗碳气氛中, 甲醇 -N₂- 富化气最具代表性。其中氮气与甲醇的比例以 40%N₂ + 60% 甲醇裂解气为最佳。可以采用甲烷或丙烷作富化气, 即 Endomix 法, 也可采用丙酮或乙酸乙酯, 即 (CarbmaagII) 法。Endomix 法多用于连续式炉或多用炉, CarbmaagII 法采用滴注式, 多用于周期式炉。

2. 氮基气氛渗碳的特点

- (1) 不需要气体发生装置。
- (2) 成分与吸热式气氛基本相同, 气氛的重现性与渗碳层深度的均匀性和重视性不低于吸热式气氛渗碳。
- (3) 具有与吸热式气氛相同的点燃极限。由于 N₂ 能自动安全吹扫, 故采用氮基气体的工艺

具有更大的安全性

表 6-8 氨基气氛、吸热气氛和滴注式渗碳速度比较

气氛类型及成分	吸热式气体渗碳 (体积分数): CO 20%, H ₂ 20%, N ₂ 60%	N ₂ -甲醇-富化气 (体积分数): CO 25%, H ₂ 20%, N ₂ 10%	滴注式 (体积分数): CO 33%, H ₂ 66%
碳传递系数 β (10 ⁻⁵ cm ² ·s)	1.5	3.27	2.8
渗碳工艺 (C·h)	927 × 1	927 × 1	950 × 2.5
材料	8520	8520	碳钢
渗碳速度 (mm·h ⁻¹)	0.51	0.58	0.50

注: 8620 相当于我国的 20CrNiMo 钢

(4) 适宜用反应灵敏的氧探头作碳势控制。

(5) 渗入速度不低于吸热式气氛渗碳 (见表 6-8)。

3. 氨基气氛渗碳工艺实例
 工件: 泥浆泵阀体、阀、氨基气氛渗碳
 材料: 20CrMnTi, 20CrMnMo, 20CrMo; 设备: 105kW 井式气体渗碳炉; 炉内气体成分: N₂: H₂: CO = 4: 4: 2; 渗碳层深度 δ ≥ 1.6mm, 碳化物 3~5 级, 过共析层 + 共析层不小于 1mm, 过渡层不大于 0.6mm, 表面淬火硬度 35~40HRC, 表面氧化脱碳不大于 0.03mm 采用如图 6-16 所示的渗碳, 完全可以达到上述要求。

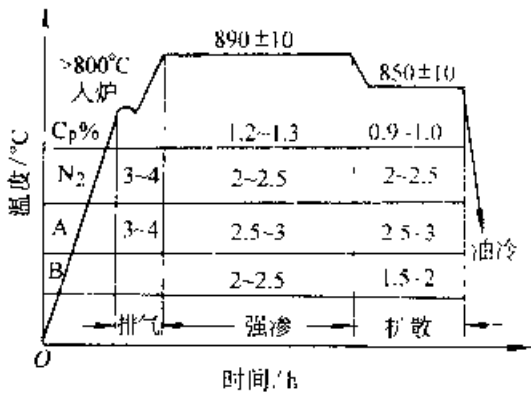


图 6-16 阀体、阀座氨基气氛渗碳工艺

N₂ 流量单位为 m³/h, A (甲醇), B (碳氮化合物) 流量单位为 L/min

6.1.2.4 直生式气体渗碳

直生式渗碳, ipsen 公司称为超级渗碳 (Supercarb), 是将燃料 (或液体渗碳剂) 与空气或 CO₂ 气体直接通入渗碳炉内形成渗碳气氛的一种渗碳工艺。随着计算机控制技术的不断成熟和完善, 直生式渗碳的可控性也不断提高, 应用正逐步扩大。图 6-17 为直生式渗碳系统简图。

1. 直生式渗碳气氛 直生式渗碳气体由富化气和氧化性气体组成。常用富化气为: 天然气、丙烷、丙酮、异丙醇、乙醇、丁烷、煤油等。氧化性气体可采用空气或 CO₂。

富化气 (以 CH₄ 为例) 和氧化性气体直接通入渗碳炉时发生以下反应, 形成渗碳气氛:

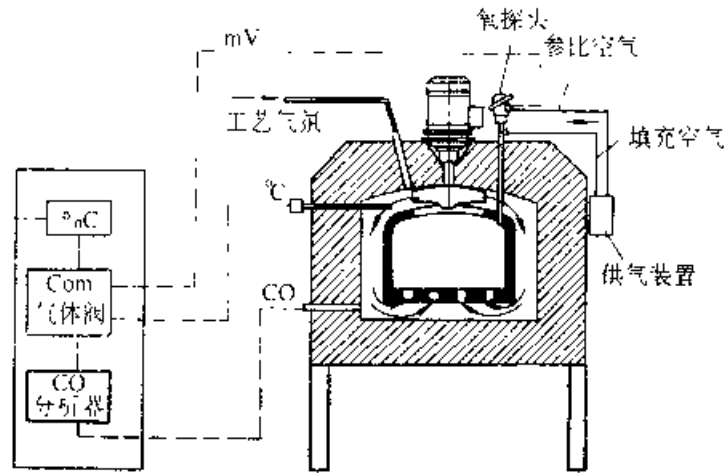
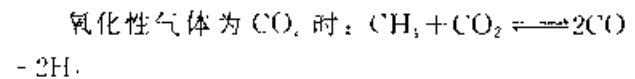
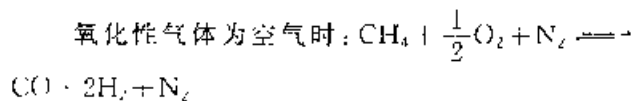


图 6-17 直生式渗碳系统简图



温度不同, 富化气和氧化性气体不同, 渗碳气氛中 CO、CH₄ 含量不同 (图 6-18)。

2. 直生式渗碳气氛的碳势及控制 直生式气体渗碳的主要渗碳反应是: $CO \rightleftharpoons [C] + \frac{1}{2}O_2$, 直生式渗碳气氛是非平衡气氛, CO 含量不稳定。所以应同时测量 O₂ 和 CO 含量, 再通过上式计算出炉内的碳势。

调整富化气与氧化性气体的比例可以调整炉气碳势。通常是固定富化气的流量 (或滴量), 调整空气 (或 CO₂) 的流量。

3. 直生式渗碳的优点

(1) 碳传递系数较高 (见表 6-9)。

(5) 原料气的要求较低, 气体消耗量低于吸热式气氛渗碳 (见表 6-10)。

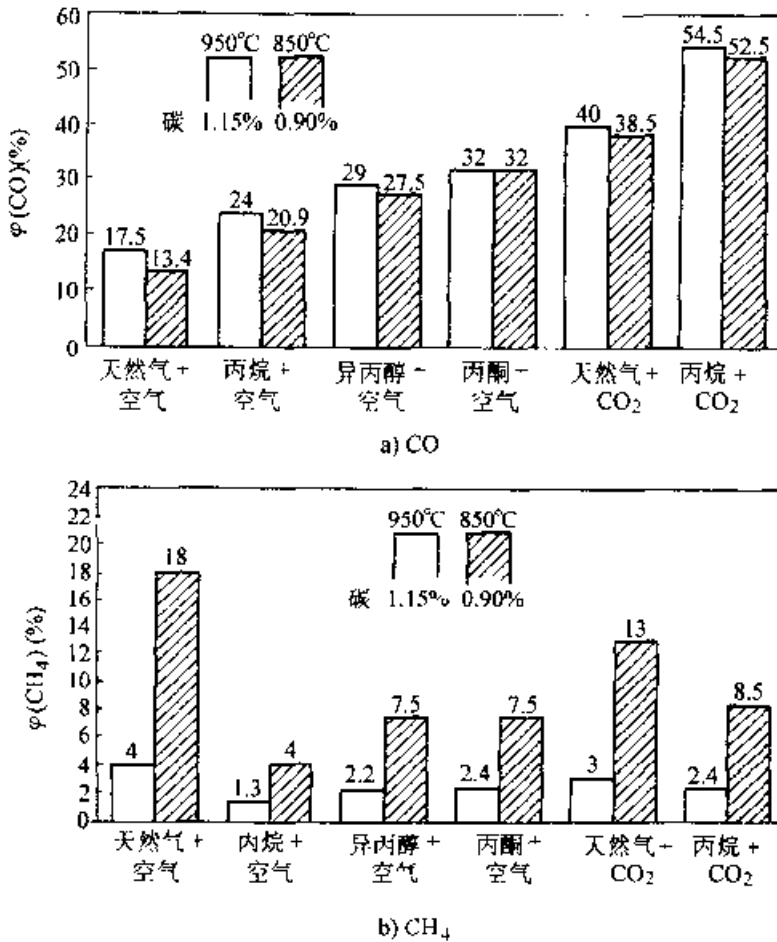


图 6-18 850°C 和 950°C 温度下, 不同直生式气氛
a) CO 平均含量 b) CH₄ 平均含量

(2) 设备投资小。与吸热式气氛渗碳相比, 可以节省一套气体发生装置。直生式渗碳炉的密封要求不高, 即使有空气漏入炉内引起炉气成分波动, 碳势的多参数控制系统也会及时调整氧化性气体 (空气或 CO₂) 的通入量, 精确地控制炉气碳势。

(3) 碳势调整速度快于吸热式和氨基渗碳气氛。

(4) 渗碳层均匀, 重现性好。

6.1.2.5 液体渗碳

液体渗碳即盐浴渗碳, 优点是设备简单, 渗碳速度快, 渗碳层均匀, 操作方便, 特别适用于中小型零件及有不通孔的零件。但是采用剧毒的氰化物配制的盐浴对环境 and 操作者存在危害。

1. 盐浴配制 渗碳盐浴一般由基盐、催化剂、供碳剂三部分组成。

基盐一般不参予渗碳反应。常用 NaCl、KCl、BaCl₂ 或复盐配制。改变复盐配比可调整盐浴的熔点和流动性。BaCl₂ 有时兼有催化作用。催化剂一般采用碳酸盐, 如 Na₂CO₃、BaCO₃、(NH₂)₂CO。供碳剂常用 NaCN, 木炭粉、SiC。根据供碳剂及催化剂的种类可将渗碳盐浴分成两大类。

(1) NaCN 型, 这类盐以 NaCN 为供碳剂, 使用过程中 CN 不断消耗, 老化到一定程度后取出部分旧盐, 添加新盐, 增加 CN 活化盐浴。这种盐浴相对易于控制, 渗碳件表面的含碳量也较稳定, 但是 NaCN 剧毒。

(2) 无 NaCN 型, 这类盐浴常用木炭粉, SiC 或两者并用作为供碳剂, 催化剂为 Na₂CO₃、(NH₂)₂CO。这类盐浴无 NaCN, 但是 Na₂CO₃ 和 (NH₂)₂CO 在盐浴中会反应生成少量 NaCN。

以 SiC 为供碳剂的盐浴, 使用过程中盐浴粘度增大, 并有沉渣产生。以木炭粉为供碳剂的盐浴, 木炭粉易漂浮, 易造成盐浴成分不均匀。可将木炭粉、SiC 等用粘结剂制成一定密度的中间块。

表 6-9 不同气氛中的碳传递系数 (β) 比较 (渗碳温度: 950°C, 碳势 C_r = 1.15%)

渗碳气氛类型	吸热式 (天然气)	吸热式 (丙烷)	甲醇 + 40% N ₂	甲醇 + 20% N ₂	天然气 + 空气 (直生式)	丙烷 + 空气 (直生式)	丙酮 + 空气 (直生式)	异丙醇 + 空气 (直生式)	天然气 + CO ₂ (直生式)	丙烷 + CO ₂ (直生式)
φ(CO) (%)	20	23.7	20	27	17.5	24	32	29	40	54.5
φ(H ₂) (%)	40	31	40	54	47.5	35.5	34.5	41.5	48.7	39.5
β × 10 ⁻⁵ cm · s ⁻¹	1.25	1.15	1.62	2.12	1.30	1.34	1.67	1.78	2.62	2.78

表 6-10 直生式与吸热式气体渗碳的耗气量对比

炉型	生产能力 (kg·h ⁻¹)	耗气量 (m ³ ·h ⁻¹)	
		吸热式气氛 (吸热式气体—高化气)	直生式气氛 (天然气+空气)
箱式炉	350	>	1
滚筒式炉	170	15	1.5
网带式炉	淬火: 800 渗碳(渗层 0.1mm): 560	25	1.7
转底式炉	1500	1.8	3.5

2. 盐浴渗碳工艺 (见表 6-11)

3. 盐浴渗碳操作要点

(1) 新配制的盐或使用中添加的盐应事先烘干, 新配制和添加供碳剂盐浴时应加以搅拌使成分均匀。

(2) 定期检测调整盐浴的成分。

(3) 定期放入渗碳试样, 随工件渗碳淬火及回火并按要求对试样进行检测。

(4) 工件表面若有氧化皮、油污等, 进炉之前应予去除, 并保持干燥, 防止带入水分引起熔盐飞溅。

(5) 渗碳或淬火完毕后应及时清洗去除工件表面的残盐。

表 6-11 渗碳的盐浴组成、工艺及效果

序号	盐浴成分 (质量分数) (%)	渗碳工艺及效果 (成分为质量分数)										
1	NaCN-4~6, BaCl-80, NaCl-14~16	盐浴控制成分: NaCN 0.9%~1.5%, BaCl-68%~74% 20CrMnTi, 20Cr, 900°C < 3.5~4.5h, 表面最高碳含量: 0.83%~0.87%										
2	603 渗碳剂-10 ^① , NaCl-35~40, KCl-40~45, Na ₂ CO ₃ -10	盐浴控制成分: 2%~8% Na ₂ CO ₃ 该盐浴原料无毒, 但配制并加热后, 反应产生 0.5%~0.9% NaCN, 20 钢 920°C 渗碳										
		保温时间/h	1	2	3							
		渗碳层深度/mm	>0.3	>0.7	>0.9							
3	Na ₂ CO ₃ -10, NaCl-35, KCl-45, 渗碳剂-10 ^②	第一次配制加入 10% 渗碳剂, 以后补充量 6%~8%。盐浴稳定成分均匀 A3 钢 900°C 渗碳表面碳含量为 0.99%										
		渗碳时间 ₁ h	盐浴中不同位置第 1 小时试验的渗速 (mm·h ⁻¹)									
			上		中		下					
				A+D	B+D	A+D	B+D	A+D	B+D			
		1		0.48	0.54	0.48	0.52	0.49	0.51			
2		0.16	0.32	0.18	0.52	0.16	0.52					
3		0.15	0.52	0.46	0.51	0.16	0.52					
4	NaCl-12~48, KCl-42~48, 草酸混合盐-0.5~ 5.0, 碳粉-1~8	930°C 渗层深度/mm					表面碳含量					
		钢种	渗碳时间/h					钢种	渗碳工艺 / C·h ⁻¹			
			1	2	3	4	5		20×20	20×10	30×30	50×50
		20	0.46	0.62	0.74	0.82	0.87	20	0.88	1.12	0.93	1.06
20CrMnTiA	0.60	0.99	1.14	1.20	1.41	20CrMnTiA	0.92	1.18	0.98	1.10		
每使用 8h 添加 1%~3% 的碳粉, 连续使用三天后, 添加 0.5%~5.0% 的草酸混合盐												

① 603 渗碳剂成分 (质量分数) 为: NaCl-15%, KCl 10%, Na₂CO₃-15%, (NH₄)₂CO-20%。

② 渗碳剂成分 (质量分数) 为: Na₂CO₃ 木炭粉, SiC, 硼砂, 粘结剂 A 或 B, 辅助粘结剂 D (甲基纤维素)。

(6) 含 NaCN 的渗碳盐有剧毒，在原料的保管、存放及工人操作等方面都要格外认真，残盐、废渣、废水的清理及排放都应按有关环保要求执行。

6.1.2.6 固体渗碳

固体渗碳不需专门的渗碳设备，但渗碳时间长，渗层不易控制，不能直接淬火，劳动条件也较差，但可防止某些合金钢在渗碳过程中内氧化。

1. 渗碳剂 固体渗碳剂主要由供碳剂、催化剂组成。供碳剂一般为木炭、焦炭，催化剂一般是碳酸盐，如 BaCO₃、Na₂CO₃ 等。也可采用醋酸钠，醋酸钡等作催化剂。

固体渗碳剂加粘结剂可制成粒状渗碳剂，这种渗剂松散，渗碳时透气性好，有利于渗碳反应。

常用固体渗碳剂的组成见表 6-12

表 6-12 几种常用固体渗碳剂

渗碳剂成分 (质量分数)(%)	使用效果
BaCO ₃ -15, CaCO ₃ -5 木炭	920℃ 渗碳层深 1.0~1.5mm, 平均速 0.11mm/h 表面碳含量 1.0%, 新旧渗剂配比为 3:7
BaCO ₃ -3~5, 木炭	1) 20CrMnTi, 930℃×7h, 渗碳层深 1.33mm, 表面碳含量 1.07% C 2) 用于低合金钢时, 新旧渗剂比为 1:3; 用于低碳钢时, BaCO ₃ 应增至 15%
BaCO ₃ -3~4, Na ₂ CO ₃ -0.3~1, 木炭	18Cr2Ni4WA 及 20Cr2Ni4A, 层深 1.3~1.9mm 时, 表面碳含量为 1.2%~1.5%, 用于 12CrNi3 时 BaCO ₃ 需增至 5%~8%
醋酸钠-10, 焦炭-30~35, 木炭-55~60, 重油 2~3	由于含醋酸钠(或醋酸钡), 渗碳活性较高, 渗速较快, 但容易使表面碳含量过高. 因含焦炭, 渗剂热强度高, 抗烧损性能好

2. 固体渗碳工艺 图 6-19 为两种典型的固体渗碳工艺。

填入渗碳剂的渗碳箱传热速度慢，图 6-19a 和图 6-19b 中透烧的目的是使渗碳箱内温度均

匀，减少零件渗层深度的差别。透烧时间与渗碳箱的大小有关，建议参考表 6-13。图 6-19b 中扩散的目的是适当降低表面碳含量，使渗层适当加厚。

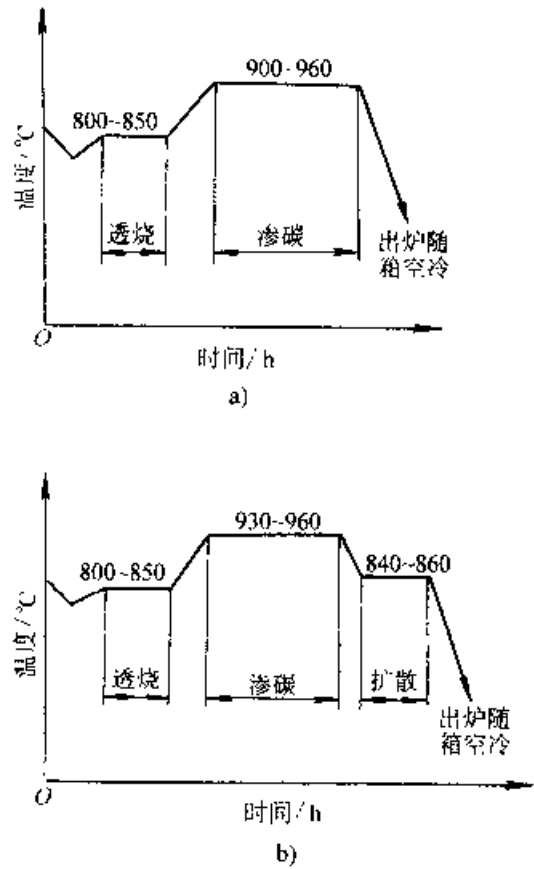


图 6-19 固体渗碳工艺

a) 普通工艺 b) 分级渗碳工艺

表 6-13 固体渗碳透烧时间

渗碳箱尺寸 (直径×高) /mm	259× 450	350× 450	350× 600	400× 450
透烧时间/h	2.5~3	3.5~4	4~4.5	4.5~5

渗碳时间应根据渗碳层要求、渗剂成分、工件及装箱等具体情况确定。往往需要试验摸索。

渗碳剂的选择应根据具体情况定，要求表面碳含量高、渗层深，则选用活性高的渗剂；含碳化物形成元素的钢，则应选择活性低的渗剂。

3. 操作要点：

(1) 工件装箱前不得有氧化皮，油污，焊渣等。

(2) 渗碳箱一般采用低碳钢板或耐热钢板焊成。渗碳箱的容积一般为零件体积的 3.5~7 倍。

(3) 工件装箱前，应先在箱底铺放一层 30~40mm 厚的渗剂，再将零件整齐地放入箱内。工件

与箱壁之间,工件与工件之间应间隔15~25mm,间隙处填上渗剂。工件应放置稳定,放置完毕后用渗剂将空隙填满,直至盖过工件顶端30~50mm。装件完毕后盖上箱盖,并用耐火泥密封。

(4) 多次使用渗剂时,应用一部分新渗剂加一部分旧渗剂使用,配制比例根据渗剂配方而定

6.1.2.7 真空渗碳

1. 真空渗碳的特点 与普通气体渗碳相比,真空渗碳具有以下特点:

(1) 可以在较高的温度(980~1100℃)下进行。真空对工件表面有净化作用,有利于碳原子在工件表面吸附,因而真空渗碳可加速渗碳过程。

(2) 工件在真空条件下渗碳,表面不脱碳,不产生晶界氧化,有利于提高零件的疲劳强度。

(3) 可直接将甲烷、丙烷或天然气通入真空炉内渗碳,无需添置气体制备设备。

(4) 对于有不通孔、深孔、狭缝的零件,或不锈钢、含硅钢等普通气体渗碳效果不好甚至难以渗碳的零件,真空渗碳都可以获得良好的渗碳层。

(5) 真空渗碳的耗气量仅为普通渗碳的几分之一或十几分之一。

(6) 对环境基本上无污染。

(7) 真空渗碳的缺点是容易产生炭黑。

真空渗碳与普通气体渗碳的工艺参数对比见图6-20。

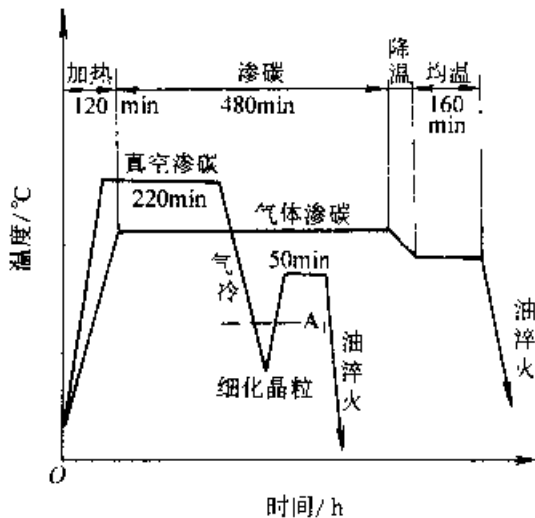


图 6-20 真空渗碳与普通气体渗碳工艺参数的比较

2. 真空渗碳工艺 真空渗碳一般是将甲烷、丙烷或天然气直接通入炉内,裂解后形成渗碳

气氛。甲烷1000℃以下裂解不充分,易产生炭黑。所以1000℃以下渗碳常采用丙烷。真空渗碳时要获得良好的渗碳层,炉内富化气不仅要达到

一定的含量,而且要求炉气达到一定的压力,1040℃下的碳势与甲烷含量,炉内压力之间的关系见图6-21。采用甲烷作为富化气时,炉气压力一般要求 $2.67 \times 10^4 \sim 4.67 \times 10^4$ Pa。以丙烷作富化气时,炉气压力一般要求达到 $1.33 \times 10^4 \sim 2.33 \times 10^4$ Pa。对于有狭缝、不通孔的零件。为了保证缝内及孔内的渗层深度与其他部位一致,可采用脉冲供气的方法。

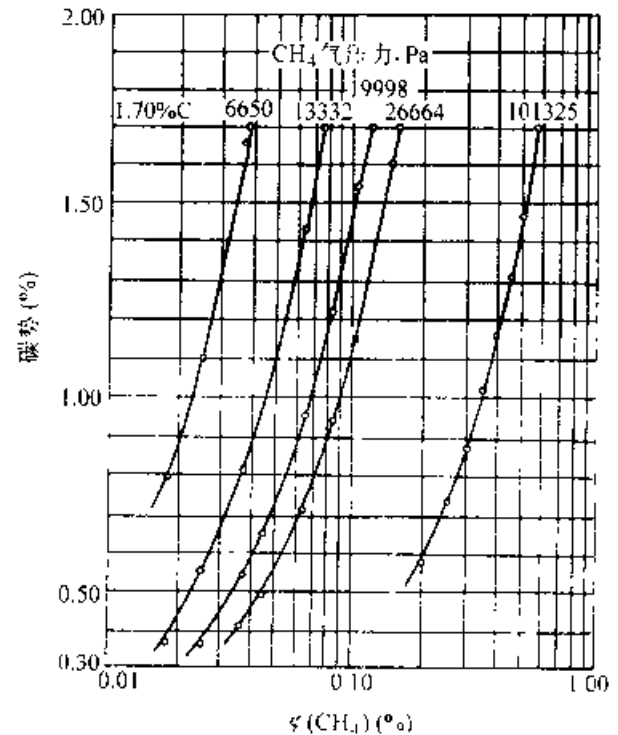


图 6-21 碳势与炉气压力

由于真空状态对零件表面产生的净化作用,活性碳原子在钢铁表面的吸附很快,碳传递系数(β)较大。根据Harris关系式,渗层深度、渗碳时间之间可定量表述为:

$$d = \frac{802.6}{10 \left| \frac{3720}{T} \right|} \sqrt{t}$$

T 渗碳温度(K), t 渗碳时间(h),计算值与真空渗碳时实测值基本一致,真空渗碳温度一般为900~1100℃,温度越高,渗碳所需时间越短,但是工件变形量越大。对于畸变量要求不严格、形状不复杂、渗碳层较深的工件,可用1040℃渗碳。一般情况采用980℃渗碳。对于形状复杂、畸变量要求严格和渗层较浅的工件,则采用980℃以下的温度渗碳。

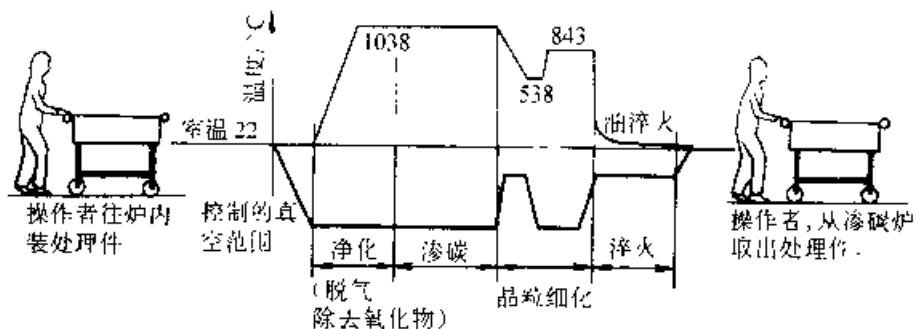


图 6-22 真空渗碳淬火工艺曲线

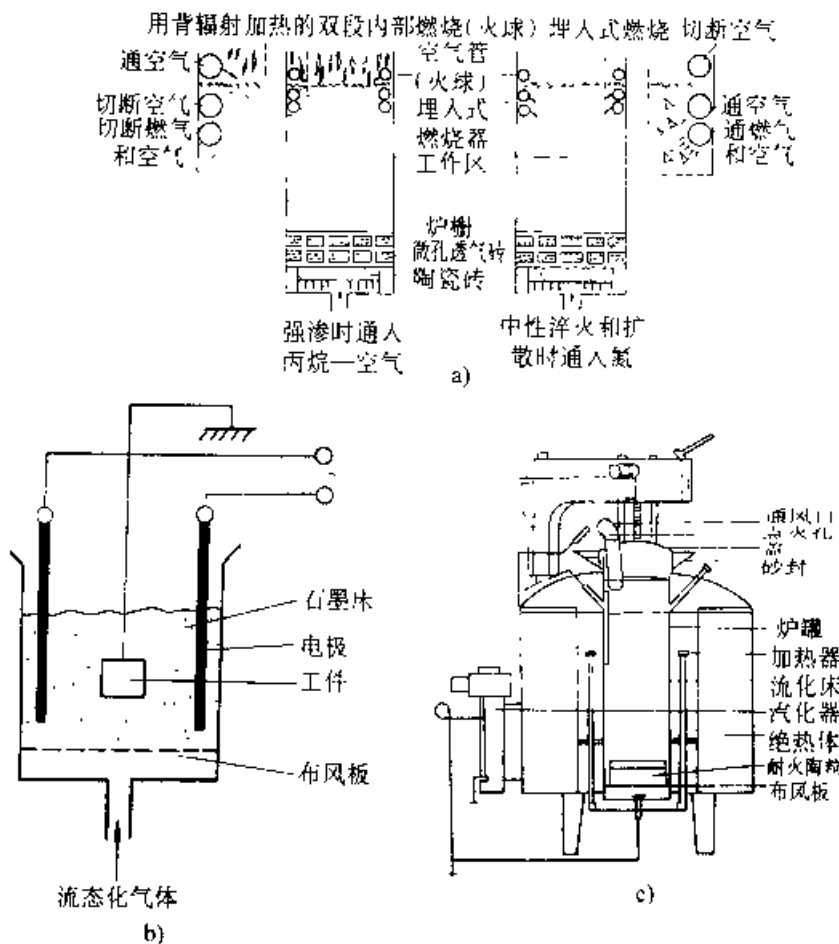


图 6-23 几种流态床渗碳简图

a) 内燃式 b) 电极式 c) 外热式

为了提高渗速,可以采用强渗+扩散的方式渗碳。强渗时间(t_1)、扩散时间(t_2)、总渗碳时间(t)之间的关系也可以按Harris公式表述:

$$t_1 + t_2 = t \left[\frac{c_1 - c_0}{c_1 - c_2} \right], \quad t_2 = t - t_1$$

式中 c_1 — 渗碳要求达到的表面碳含量;

c_2 — 强渗期结束时的表面含碳量;

c_0 — 心部含碳量。

高温真空渗碳过程中钢件心部晶粒长大,为了细化晶粒,可先将工件冷却到F₁-F₂区,再加热到淬火温度淬火。

图6-22为真空渗碳淬火工艺曲线

真空渗碳的工件,进炉前同样应去除表面污垢,以免进炉后影响渗碳或在炉内产生炭黑。不能用镀锌铁丝捆绑工件,否则会使其工件渗锌。工件间的距离可小于普通渗碳处理,但不能多层堆放。

6.1.2.8 流态床渗碳

1. 流态床渗碳的特点 近几年流态床渗碳发展很快,受到人们的广泛重视并获得应用。与气体渗碳相比流态床渗碳具有以下特点:

(1) 加热速度和渗碳速度快,生产效率

高。

(2) 流动颗粒对工件表面的冲刷,工件表面不会积炭,可以进行高碳势渗碳。

(3) 炉温均匀(温差±1.5℃),气氛均匀,渗层均匀。

(4) 操作方便,渗碳后可直接淬火。

(5) 换气速度快,可以进行多种工艺组合。

2. 常用流态床渗碳类型 流态床渗碳按流态床的类型可分为内燃式、电极式和外热式三种,如图6-23所示。

(1) 内燃式流态床渗碳,流动颗粒采用Al₂O₃。流化气一般采用空气+碳氢化合物(如CH₄, C₃H₈)或天然气。除流化外同时兼作燃气和渗碳气体。流化气进入不完全燃烧,剩余的CO、CH₄可作为渗碳气渗碳。采用空气+丙烷做流化气时,空气:丙烷=4:1~4.5:1。

(2) 电极式流态床渗碳,电极式(又称石墨式)流态床,流动颗粒采用石墨。石墨为导电物质,可以使流态床导电。当两电极产生的电流通过流

态床时,石墨发热加热工件,流化气采用空气,空气中的氧气在渗碳温度下与石墨反应,形成C-CO-CO₂渗碳气氛,碳势与温度有关,可表达为 $C_p = 7.26 \ln F - 18.76$ 。

(3) 外热式流态床渗碳,流动颗粒采用0.180mm(80目)的Al₂O₃。流化气由氮气+富化气组成,这类流态床渗碳工艺可控性较好。

3. 外热式流态床渗碳工艺及操作 外热式流态床渗碳采用氮气+富化气做为流化气,如氮气+丙烷、氮气+甲醇、氮气+丙烷+空气等。流化气进入流态床,Al₂O₃流态化的同时富化气在高温下裂解,在炉内形成渗碳气氛。通过调整氮气与富化气的比例来调整碳势。气氛的碳势可以用氧探头间接测量。图6-24所示为采用氮气+丙烷+空气为流化气渗碳淬火后渗层的硬度。

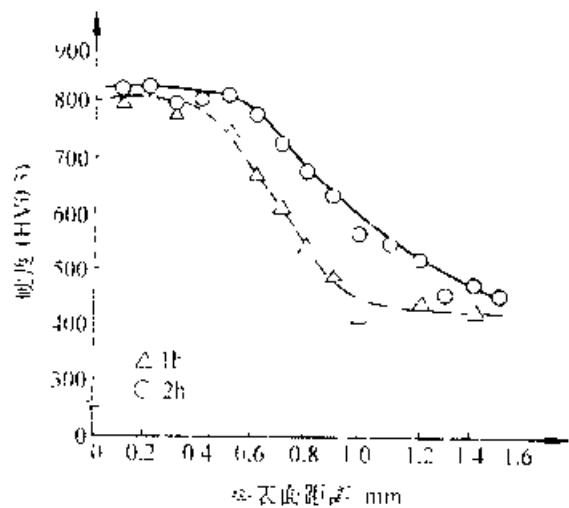


图6-24 708A25钢流态床渗碳

淬火后的硬度分布

(流化气: 氮气+丙烷+空气,

渗碳温度: 970℃, 渗淬

火温度 850℃, 油冷)

工件在流态床中渗碳表面不会沉积炭黑,可采用高碳势渗碳。708A25钢在流态床中高碳势渗碳后,表面碳含量 $w(C)$ 可达2.5%,淬火后硬度分布见图6-25。

流态床气氛转换速度非常快,大约几分钟之内就可以完成碳势由零到控制点的转换,而且重现性很好。基于这个特点,渗碳过程往往是由高碳势渗碳+低碳势扩散的多次循环组成,既可获得较理想的碳浓度梯度,又可获得较快的渗碳速度。

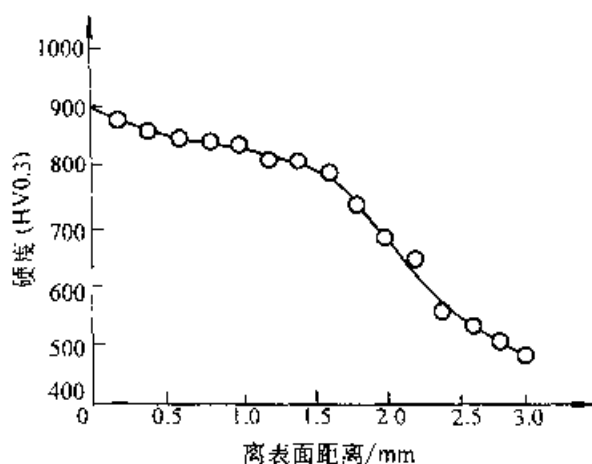


图 6-25 708A25 钢高碳势渗碳淬火后硬度分布
(970°C×8h 渗碳, 850°C, 水淬)

有不通孔的零件装炉时应尽量使孔口向下。对不需要渗碳的部位可作防渗处理,如镀铜,涂敷防渗碳涂料等,但是所选择的防渗涂层应有一定的硬度和附着力,以免 Al_2O_3 颗粒的冲刷使涂层剥落或磨蚀。

6.1.2.9 局部渗碳

有些零件,由于有特殊要求(如渗碳后需要焊接或进一步机加工等),只对某一部分或某一区域进行渗碳,这种渗碳工艺称为局部渗碳或局部防渗碳。常用的局部渗碳方法有三类:

- (1) 在非渗碳表面镀铜。
- (2) 在非渗碳表面涂覆防渗碳涂料。
- (3) 采用机加工方法将局部渗碳层去掉。

镀铜要致密。工件表面越粗糙,对镀铜层厚度要求越高,表面粗糙度值高于 $R_a 3.2\mu m$ 时,镀铜层的厚度应大于 0.013mm。

防渗碳涂料除应具备防渗碳性能外,渗后涂层应易于清除。用于盐浴渗碳的防渗碳涂料,还要考虑涂料与盐浴之间的反应和相互作用。几种防渗碳涂料配方及使用方法见表 6-14。

表 6-14 常用防渗碳涂料

涂料配方(质量分数)	使用方法
氯化亚铜 2 份 } 铅丹 1 份 } a 松香 1 份 } 酒精 2 份 } b	将 a、b 分别混合均匀后,用 b 将 a 调成糊状,用毛刷向工件防渗部位涂抹,涂层厚度大于 1mm,应致密无孔,无裂纹

(续)

涂料配方(质量分数)	使用方法
熟耐火砖粉 40% 耐火粘土 60%	混合均匀后用水玻璃调配成下糊状,填入轴孔处,并捣实,然后风干或低温烘干
(200目)玻璃粉 70%~80%, 滑石粉 30%~20%, 水玻璃适量	涂层厚度约 0.5~2mm,涂后经 130~150°C 烘干
硅砂 85%~90%, 硼砂 1.5%~2.0%, 滑石粉 10%~15%	用水玻璃调匀后使用
铅丹 4%, 氧化铝 8%, 滑石粉 16%, 水玻璃 72%	调匀后使用,涂敷两层,此剂适用于高温防渗碳

机加工去除局部渗碳层的工序,应在淬火之前进行。这种方法一般仅限于特定情况和渗层深度小于 1.3mm 的工件。

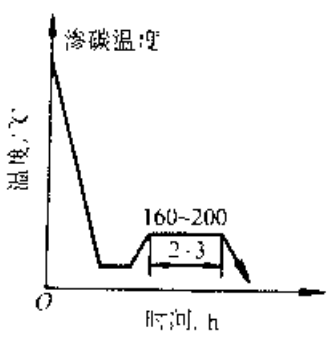
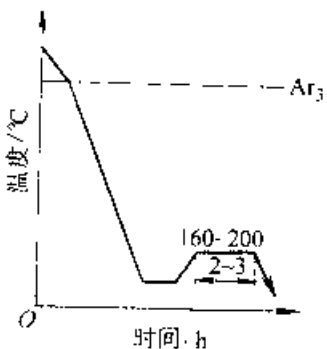
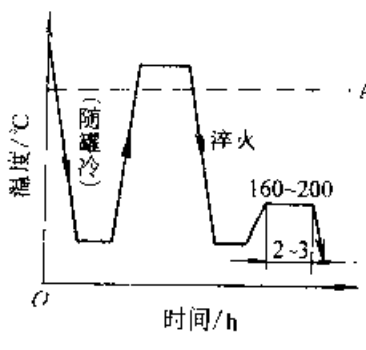
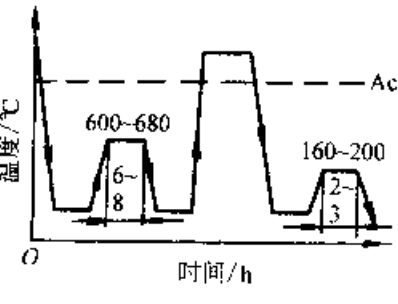
6.1.3 渗碳用钢及渗碳后的热处理

常用的渗碳钢有 Q195、Q215、Q235、08、10、15、20、25 碳钢,15Mn、20Mn、25Mn、15Mn2、20Mn2、20MnV、20Cr15Cr、20CrV、20CrMn、20CrMnTi、30CrMnTi、20CrMo、20Mn2B、20MnTiB、20MnVB、20SiMnVB、20MnTiBRE 等。高合金铬镍钢 12CrNi3、20Cr2Ni4、18Cr2Ni4WA 等是高速重载渗碳齿轮用钢。由于渗碳后直接淬火时渗碳层中含有大量残留奥氏体,从经济角度考虑,应限制使用这类渗碳钢。

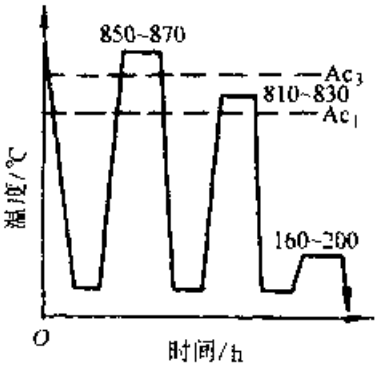
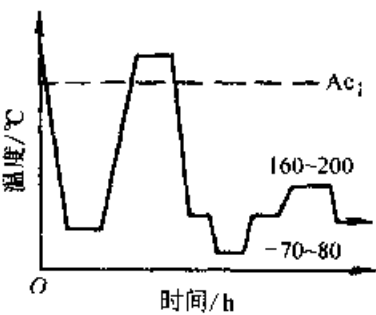
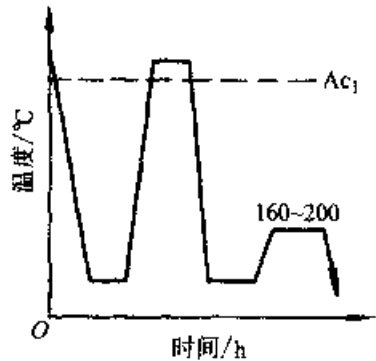
为使渗碳工件具有较高的力学性能,渗碳后应进行正确的热处理,以获得合适的组织结构。一般认为渗碳层的表层应有细针状或隐晶马氏体,碳化物呈细颗粒状弥散均匀分布,不得呈网状,渗层中残留奥氏体量应在允许范围之内。工件心部应为细晶粒组织,不允许有大块铁素体存在;工件畸变应当最小。

表 6-15 列出了渗碳件常用渗后热处理工艺及其适用范围。

表 6-15 渗碳件常用热处理工艺及适用范围

热处理工艺及曲线图	组织及性能特点	适用范围
<p>1. 直接淬火低温回火</p> 	<p>不能细化钢的晶粒, 工件淬火畸变较大, 合金钢渗碳件表面残留奥氏体量较多, 表面硬度较低</p>	<p>操作简单, 成本低廉, 用于处理变形和承受冲击载荷不大的零件, 适用于气体渗碳及液体渗碳工艺</p>
<p>2. 预冷直接淬火低温回火, 淬火温度 800~850°C</p> 	<p>可以减少工件淬火畸变, 渗碳层中残留奥氏体量也可稍有降低, 表面硬度略有提高, 但奥氏体晶粒没有变化</p>	<p>操作简单, 工件氧化、脱碳及淬火变形均较小, 广泛用于细晶粒钢制造的各种工件</p>
<p>3. 二次加热淬火, 低温回火渗碳温度 820~850°C 或 780~810°C</p> 	<p>对心部强度要求高者, 采用 820~850°C 淬火, 心部组织为低碳马氏体; 表面要求硬度高者, 采用 780~810°C 加热淬火可以细化晶粒</p>	<p>适用于固体渗碳后的碳钢和低合金钢工件。气体、液体渗碳后的粗晶粒钢, 某些渗碳后不宜直接淬火的工件及渗碳后需机械加工的零件</p>
<p>4. 渗碳、高温回火和二次加热淬火、低温回火渗碳温度 840~860°C</p> 	<p>高温回火使马氏体和残留奥氏体分解, 渗层中碳和合金元素以碳化物形式析出, 便于切削加工及淬火后渗层残留奥氏体减少</p>	<p>主要用于 Cr-Ni 合金钢渗碳工件</p>

(续)

热处理工艺及曲线图	组织及性能特点	适用范围
<p>5. 二次淬火、低温回火</p> 	<p>第一次淬火(或正火)可以消除渗层网状碳化物及细化心部组织。第二次淬火主要改善渗层组织,但对心部性能要求较高时应在心部 Ac_3 以上淬火</p>	<p>主要用于对力学性能要求很高的重要渗碳工件,特别是对粗晶粒钢。但在渗碳后需进行两次高温加热,使工件变形及氧化脱碳增加,热处理过程较复杂</p>
<p>6. 二次淬火冷处理低温回火</p> 	<p>高于 Ac_1 或 Ac_3 (心部) 的温度淬火,高合金钢表层残留奥氏体较多,经冷处理($-70\sim-80^\circ\text{C}$)促使奥氏体转变,从而提高表面硬度和耐磨性</p>	<p>主要用于渗碳后不需要机械加工的高合金钢工件</p>
<p>7. 渗碳后感应淬火低温回火</p> 	<p>可以细化渗层及靠近渗层处的组织。淬火畸变小,不允许硬化的部位(如齿轮轴孔,轮辐上的螺纹孔等),不需预先防渗</p>	<p>各种齿轮及轴类件</p>

6.1.4 渗碳层的组织和性能

6.1.4.1 渗碳层的组织

图 6-26 为碳钢渗碳缓冷后的组织。根据表面碳含量、钢中合金元素及淬火温度,渗碳层的淬火组织大致可以分为两类。一类是表面无碳化物,自表面至中心,依次由高碳马氏体加残留奥氏体逐渐过渡到低碳马氏体。图 6-27 为碳钢渗碳淬火后

渗碳层的碳含量分布、渗层残留奥氏体量及硬度分布示意图。另一类在表层有细小颗粒状碳化物,自表面至中心渗碳层淬火组织依次为:细小针状马氏体+少量残留奥氏体+细小颗粒状碳化物→高碳马氏体+残留奥氏体→逐步过渡到低碳马氏体。图 6-28 为 18CrMnTi 钢 920°C 渗碳 6h 直接淬火后渗层奥氏体中碳含量、残留奥氏体量及硬度沿层深分布曲线。细颗粒状碳化物出现,使表面

奥氏体合金元素含量减少,残留奥氏体较少,硬度较高。在与之邻接的无碳化物处,奥氏体合金元素含量较高,残留奥氏体较多,硬度出现谷值。

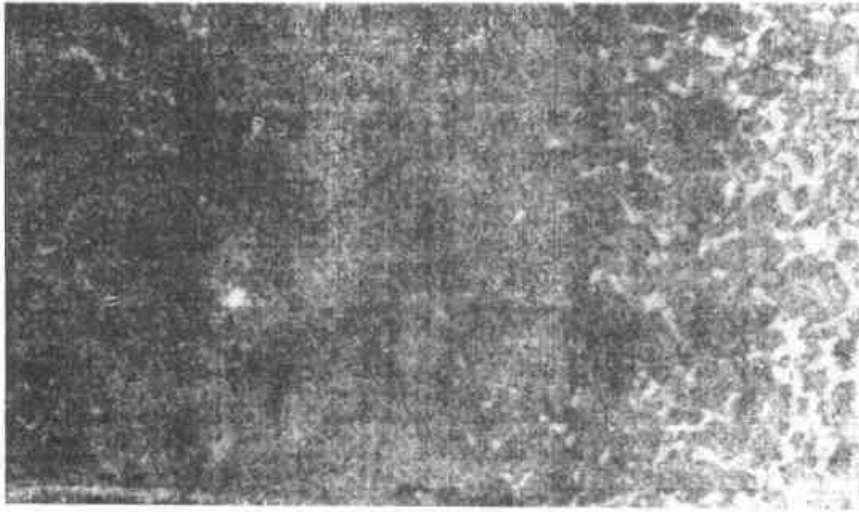


图 6-26 碳钢渗碳后缓冷时渗碳层的显微组织 250X

6.1.4.2 渗碳层的性能

渗碳层的性能,决定于表面碳含量及分布梯

度和淬火后的渗层组织。一般希望渗层碳分布梯度平缓,表面碳含量应控制在 $w(C)0.9\%$ 左右。通常认为残留奥氏体含量小于 $\varphi(A)15\%$ 。但由于

残留奥氏体较软,塑性较高,借助微区域的塑性变形,可以弛豫局部应力,延缓裂纹的扩展,渗碳层中有 $\varphi(A)25\% \sim 30\%$ 的残留奥氏体,反而有利于提高接触疲劳强度。表面粒状碳化物增多,将提高表面耐磨性及接触疲劳强度。碳化物数量过多,特别是呈粗大网状或条块状时,将使冲击韧性、疲劳强度等性能变坏,应加以限制。

6.1.4.3 渗碳件的性能

心部组织对渗碳件性能有重大影响,合适的心部组织应为低碳马氏体,但零件尺寸较大,钢的淬透性较差时,允许心部组织为托氏体或索氏体,但不允许有大块状或过量的铁素体。

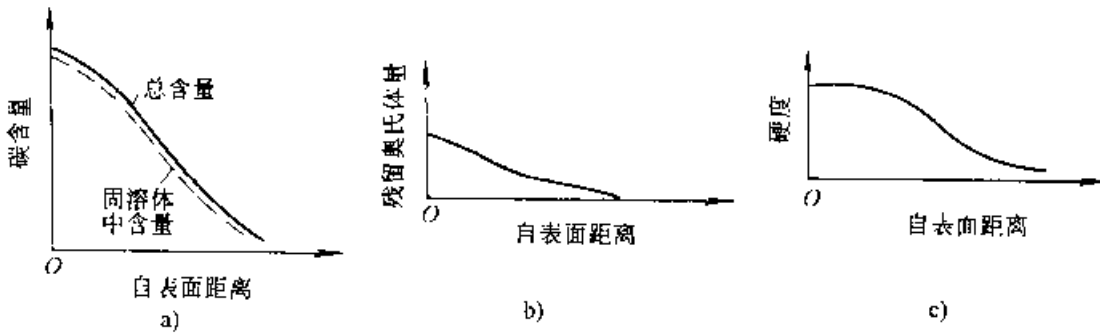


图 6-27 碳素钢渗碳后直接淬火渗层的碳含量、硬度分布及显微组织示意图

a) 碳含量分布曲线 b) 渗层中残留奥氏体量 c) 渗层硬度分布

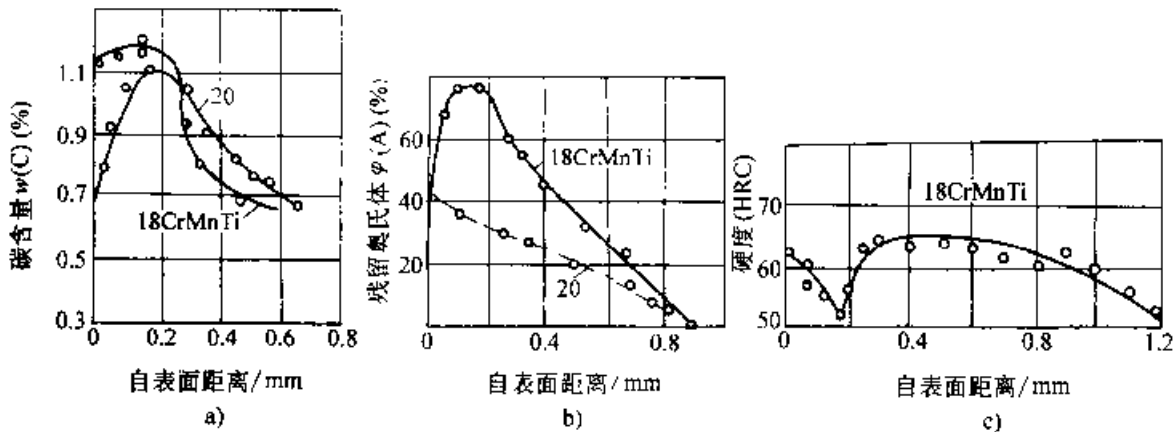


图 6-28 18CrMnTi 钢 920°C 渗碳 6h 直接淬火后渗层中奥氏体碳含量

残留奥氏体量及硬度分布曲线

a) 渗层中奥氏体中碳含量 b) 残留奥氏体量 c) 渗层硬度

在工件截面尺寸不变的情况下，随着渗层深度的减小，表面残余压应力增大，有利于弯曲疲劳强度的提高。但压应力的增大有限，渗层过薄时，由于表层马氏体的体积效应有限，表面压应力反而会减小。

渗层愈深，可承载的接触应力愈大。渗层过浅，最大切应力将发生于强度较低的非渗碳层，致使渗碳层塌落。但渗碳层深度增加，将使渗碳件冲击韧度降低。

渗碳件心部的硬度不仅影响渗碳件的静载强度，而且也影响表面残余压应力的分布，从而影响弯曲疲劳强度。在渗碳层深度一定的情况下，心部硬度增高，表面残余压应力减小，心部硬度较高的渗碳件渗碳层深度应较浅。渗碳件心部硬度过高，会降低渗碳件冲击韧度，心部硬度过低，承载时易于出现心部屈服和渗层剥落。汽车、拖拉机渗碳齿轮的渗层深度一般按齿轮模数的15%~30%的比例确定。心部硬度在齿高的1/3或2/3处测定，硬度值为33~48HRC时合格。

6.1.5 渗碳件质量检查、常见缺陷及防止措施

6.1.5.1 渗碳件质量检查 (详见表6-16)

表6-16 渗碳件质量检查

检查项目	检查内容及方法	备注
外观检查	表面有无腐蚀或氧化	
工件变形	检查工件的扭曲变形、尺寸及几何形状的变化	根据图样技术要求
渗层深度	宏观测量：打断试样，研磨抛光，用硝酸酒精溶液浸蚀，至显示出深棕色渗碳层 用带有刻度尺的放大镜测量 显微镜测量：渗碳后缓冷试样，磨制成显微试样，根据有关标准规定，测量至规定的显微组织处。例如测至过渡区作为渗碳层深度等	在渗碳淬火后进行
硬度	包括渗层表面，防渗部位及心部硬度。一般用洛氏硬度HRC标尺测量	在淬火后检查

(续)

检查项目	检查内容及方法	备注
金相组织	渗层碳化物的形态及分布，残留奥氏体数量，有无异常组织，心部组织是否粗大及铁素体是否超出技术要求等，一般在显微镜下放大400倍观察	按技术要求及标准进行

6.1.5.2 渗碳件常见缺陷及防止措施 (详见表6-17)

表6-17 渗碳件常见缺陷及防止措施

缺陷形式	形成原因及防止措施	返修方法
表层粗大块状或网状碳化物	渗碳剂活性太高或渗碳保温时间过长 降低渗剂活性，当渗层要求较深时，保温后期适当降低渗剂活性	1) 在降低碳势气氛下延长保温时间，重新淬火 2) 高温加热扩散后再淬火
表层大量残留奥氏体	淬火温度过高，奥氏体中碳及合金元素含量较高 降低渗剂活性，降低直接淬火或重新加热淬火的温度	1) 冷处理 2) 高温回火后，重新加热淬火 3) 采用合适的加热温度，重新淬火
表面脱碳	渗碳后期渗剂活性过分降低，气体渗碳炉漏气。液体渗碳时碳酸盐含量过高。在冷却罐中及淬火加热时保护不当，出炉时高温状态在空气中停留时间过长	1) 在活性合适的介质中补渗 2) 喷丸处理 (适用于脱碳层≤0.02mm时)
表面非马氏体组织	渗碳介质中的氧向钢中扩散，在晶界上形成Cr·Mn等元素的氧化物，致使该处合金元素贫化，淬透性降低，淬火后出现黑色网状组织 (托氏体) 控制炉内介质成分，降低氧的含量，提高淬火冷却速度；合理选择钢材	提高淬火温度或适当延长淬火加热保温时间，使奥氏体均匀化，并采用较快淬火冷却速度
异常组织	当钢中含氧较高 (沸腾钢)，固体渗碳时渗碳后冷却速度过慢，在渗碳层中出现先共析渗碳体网的周围有铁素体层，淬火后出现软点	提高淬火温度或适当延长淬火加热保温时间，使奥氏体均匀化，并采用较快淬火冷却速度

(续)

缺陷形式	形成原因及防止措施	返修方法
心部铁素体过多	淬火温度低,或重新加热 淬火保温时间不够	按正常工艺 重新加热淬火
渗层深度不够	炉温低,渗层活性低,炉子漏气或渗碳盐浴成分不正常 加强炉温校验,及炉气成分或盐浴成分的监测	补渗
渗层深度不均匀	炉温不均匀;炉内气氛循环不良;升温过程中工件表面氧化;炭黑在工件表面沉积;工件表面氧化皮等没有清理干净;固体渗碳时渗碳箱内温差大及催渗剂拌和 不均匀	报废或降级使用
表面硬度低	表面碳浓度低或表面脱碳;残留奥氏体量过多,或表面形成托氏体网	1. 表面碳浓度低者可进行补渗 2. 残留奥氏体多者可采用高温回火或淬火后补一次冷处理消除残留奥氏体 3. 表面有托氏体者可重新加热淬火
表面腐蚀和氧化	渗剂中的硫或硫酸盐,催渗剂在工件表面熔化;液体渗碳后工件表面粘有残盐、氧化皮、工件涂硼砂重新加热淬火等均引起腐蚀 工件高温出炉不当均引起氧化 应仔细控制渗剂及盐浴成分,对工件表面及时清理及清洗	报废
开裂	渗碳后慢冷时组织转变不均匀所致,如18CrMnMo钢渗碳后空冷时,在表层托氏体下面保留了一层未转变的奥氏体,后者在随后的冷却过程中或室温停留过程中转变为马氏体,使渗层完成共析转变,或加快冷却速度,使渗层全部转变为马氏体如残留奥氏体	报废

6.2 钢的碳氮共渗

6.2.1 概述

碳氮共渗以渗碳为主,其性能和工艺方法等与渗碳基本相似,但是由于氮原子的渗入,碳氮共渗又有其特点。

6.2.1.1 氮原子渗入对渗层组织转变的影响

氮原子的渗入可使奥氏体化温度下降,碳氮共渗可以在低于渗碳的温度下进行,从而使基体晶粒长大趋势和渗后淬火畸变减小。氮原子的渗入还使TTT曲线右移使马氏体点(Ms)下降。因此,氮的渗入可以提高渗层的淬透性(如图6-29),但同时使渗层中残留奥氏体量增加。另外,氮的渗入还会使共渗层的回火稳定性增加。

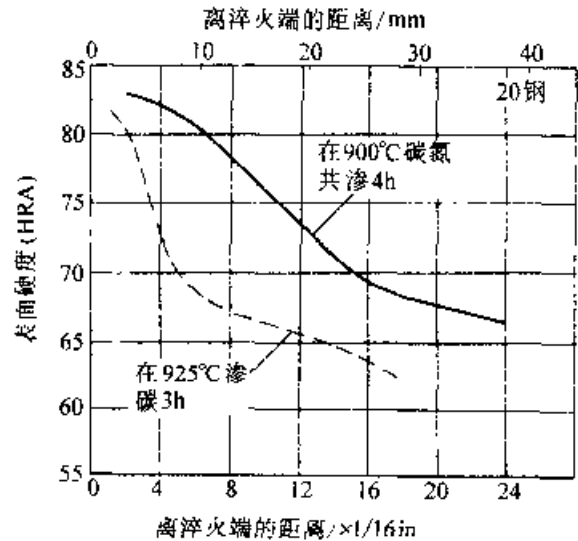


图 6-29 1020 钢成分(质量分数) C0.17%
Si0.24%, Si0.10%~0.20%, Mn0.30%
- - - 925°C 渗碳 3h
— 900°C 碳氮共渗和渗
碳层端淬曲线对比

6.2.1.2 碳氮共渗的特点

1. 温度对共渗层表面碳、氮含量的影响 随着共渗温度的升高,共渗层中的氮含量降低,碳含量先是增加,到一定温度后反而降低(见图6-30)。

2. 共渗时间对共渗层中碳、氮含量的影响 共渗初期($\leq 1h$),渗层表面的C、N浓度随着时间的延长同时提高。继续延长共渗时间,表面的碳浓度继续提高,但氮的浓度反而下降,如图6-31所示。

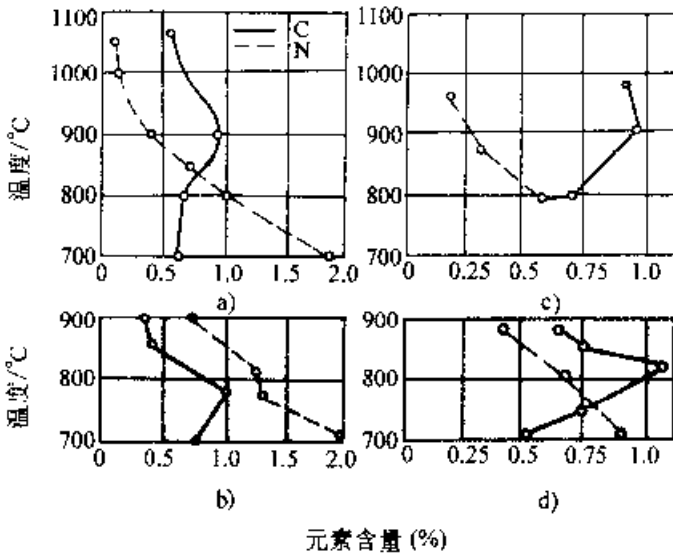


图 6-30 共渗温度对共渗层中碳、氮含量(质量分数)的影响

a) 50%CO+50%NH₃ 气体 b) 23%~27%NaCN 盐浴
c) 50%NaCN 盐浴共渗 d) 30%NaCN+8.5%NaCNO
+25%NaCl+36.5%Na₂CO₃

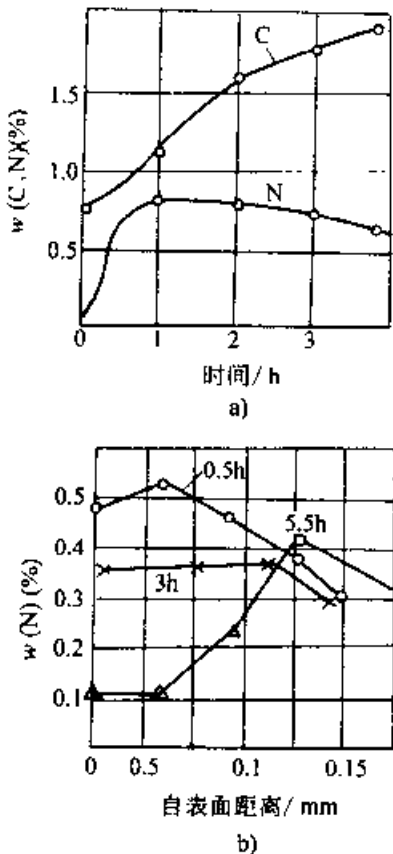


图 6-31 碳氮共渗保温时间对渗层 C、N 含量的影响

a) 不同保温时间下共渗层表面 C、N 含量(材料: T8, 温度 800°C, 渗剂: 苯+氮) b) 不同保温时间下共渗层截面中 C、N 含量分布(材料 30CrMnTi 渗剂: 三乙醇胺温度 850°C)

3. 碳、氮的相互影响 共渗初期, 氮原子渗入工件表面使其 A_{c3} 点下降, 有利于碳原子的扩散, 随着氮原子的不断渗入, 渗层中会形成碳氮化合物相, 反而阻碍碳原子的扩散。碳原子会减缓氮原子的扩散。

1. 碳氮共渗的特点

- (1) 处理温度低, 可减少工件畸变量, 降低能耗。
- (2) 渗层有较好淬透性和耐回火性。
- (3) 较高的疲劳强度和耐磨性能。
- (4) 碳氮共渗初期有较快的渗入速度, 一般都将共渗层控制在 0.2~0.75mm 范围内。共渗层表面的碳含量 $w(C)$ 大于 0.6%, 氮含量 $w(N)$ 约为 0.1%~0.4%。

6.2.2 气体碳氮共渗

6.2.2.1 碳氮共渗气氛及渗剂

气体碳氮共渗多以氨气为供氮剂。

这类共渗剂由 NH₃+渗碳剂组成, 其中渗碳剂可以是吸热式, 氨基气氛和滴注式渗碳剂。渗碳剂除向工件表面提供碳原子外, 还会与氨发生反应, 形成氰氢酸。氰氢酸分解, 形成碳、氮原子, 进一步促进渗碳和渗氮。

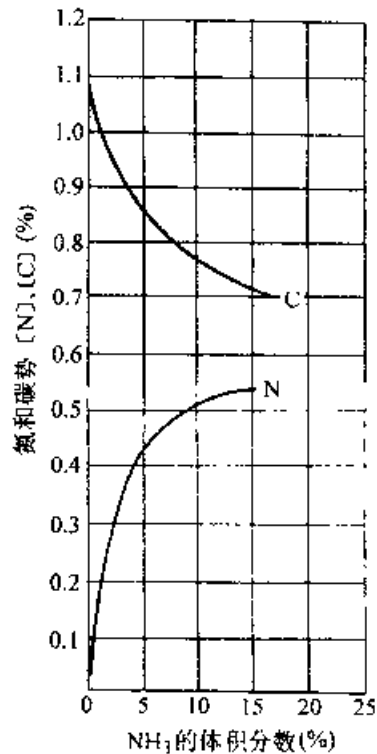


图 6-32 氨加入量对炉气内碳势、氮势的影响

共渗剂中氮加入量对炉内的氮势和碳势都有影响(如图 6-32 所示),对被渗工件所形成的共渗层的成分、性能也有一定的影响(见图 6-33)。一般而言,由氨气+富化气+载气组成的碳氮共渗剂中氮的加入量为 2%~12% (气体体积分数)。这种共渗剂通常用于连续式作业炉。在以煤油为供碳剂的碳氮共渗剂中,氮的体积分数约为 30%。

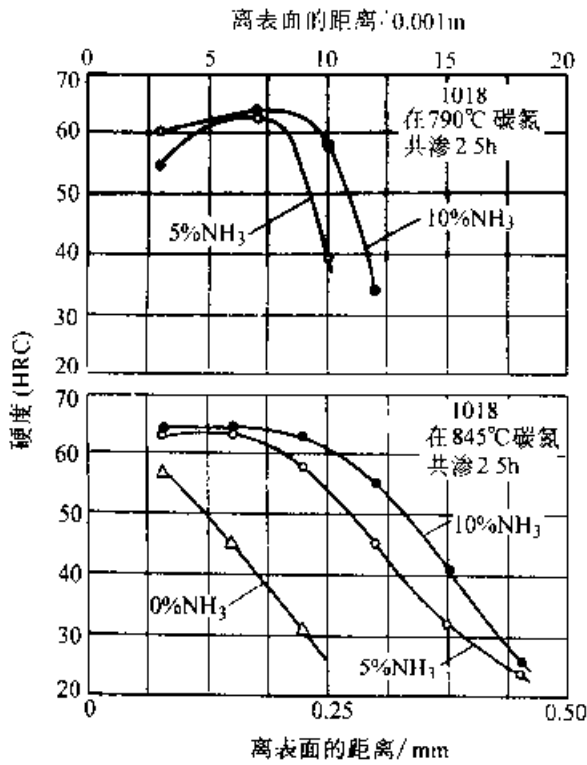


图 6-33 碳氮共渗气体中的氮量对硬度梯度的影响

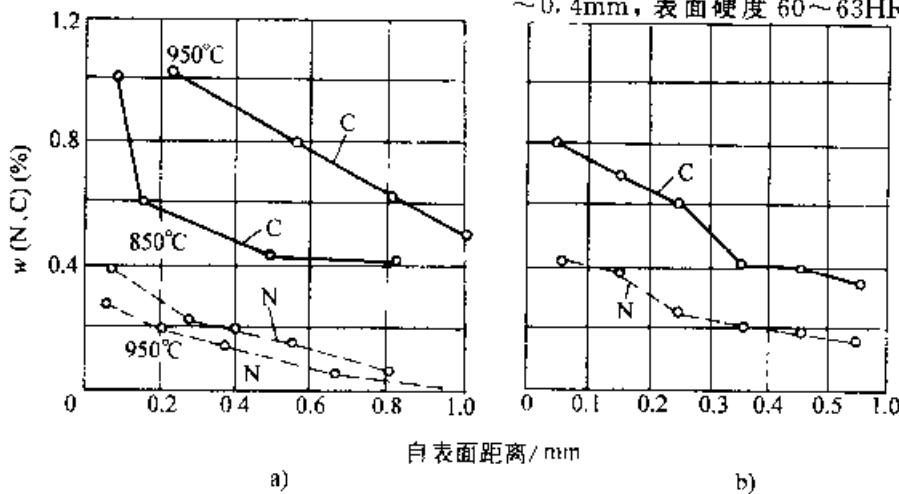


图 6-34 用三乙醇胺碳氮共渗时渗层中的碳、氮含量
a) 40 钢, 加热 40min 保温 5h b) 18CrMnTi, 加热 1.5h, 850°C 保温 1.5h

供氮剂有机液体常采用三乙醇胺、甲酰胺、尿素等。有机液体中一般均含有碳原子,裂解后都有程度不等的供碳能力。供碳能力强的有机液体(如二乙醇胺)可单独使用,供碳能力不强的可加入液体渗碳剂,以提高渗碳能力。

三乙醇胺作为碳氮共渗剂时,在炉内发生下列反应,形成碳氮共渗气氛。

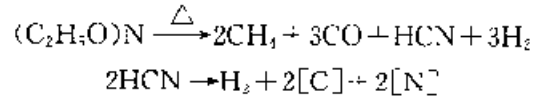


图 6-34 为三乙醇胺碳氮共渗层中的碳氮含量。

碳势测量方法与渗碳相同,可以用氧探头、红外仪或露点仪。氮势测量至今尚无成熟方法。可以通过调整共渗剂中供碳组元的流量(或滴量)来调整碳势。可通过控制氨气的流量或含氮有机化合物的滴量来调整氮势。

6.2.2.2 碳氮共渗的温度和时间

碳氮共渗温度常选在 820~860 °C 之间。共渗时间根据渗层的深度而定。共渗层深度与时间的关系可表述为

$$x = K \sqrt{t}$$

式中 x ——共渗层深度 (mm);

t ——共渗保温时间 (h);

K ——常数。温度、时间对碳氮共渗层深度的影响见图 6-35。

6.2.2.3 气体碳氮共渗工艺实例

1. 氨气+煤油滴注式气体碳氮共渗 被渗零件为 40Cr 钢汽车变速器齿轮,渗层深度 0.25~0.4mm,表面硬度 60~63HRC,心部硬度 50~

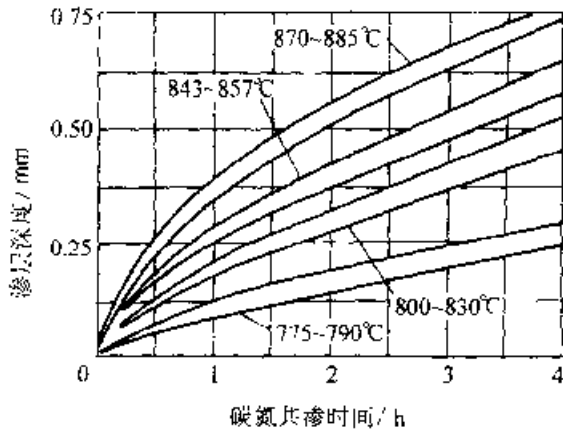


图 6-35 碳氮共渗温度、时间对碳氮共渗层深度的影响

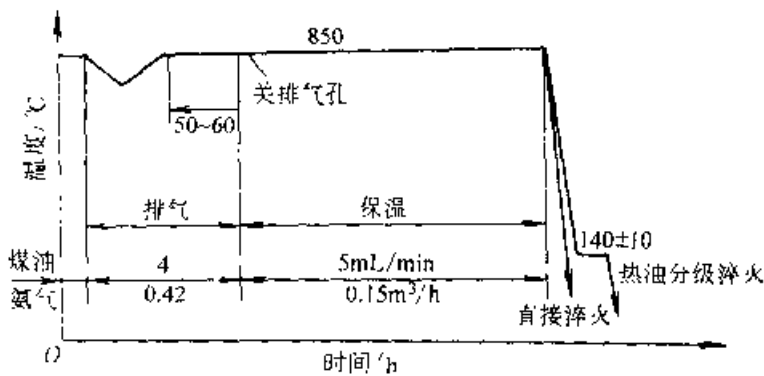


图 6-36 40Cr 钢气体碳氮共渗工艺曲线

53HRC，表面碳含量 $w(C)$ 0.8%，氮含量 $w(N)$ 0.3%~0.4%。共渗设备为 JT-60 式渗碳炉；工艺曲线如图 6-36。

2. 吸热式气氛+富化气+氨气碳氮共渗

1) 井式炉碳氮共渗，表 6-18 为在 JT-60 炉中实施的碳氮共渗工艺参数。

2) 密封箱式炉碳氮共渗，低碳 Cr-Ni-Mo 钢（质量分数：C0.2%，Cr0.58%，Ni0.64%和 Mo0.18%）齿轮，在密封箱式炉中进行碳氮共渗。每炉装工件净重 341.5kg，毛重 458.5kg，全过程以 21.2m³/h 流量，通入露点为 -15~-14℃ 的吸热式气体作为载气，在 815℃ 保温 33min 后通入丙烷和氨气，进行碳氮共渗，共渗 30min 后直接淬火。处理末期炉气的成分分析结果见表 6-19，渗层碳浓度分布曲线见图 6-37。

3. 氨基气氛碳氮共渗 采用推杆式连续渗碳和碳氮共渗生产线对 20 齿自行车飞轮进行碳氮共渗，共渗后直接淬火，再进行回火。工艺参数见表 6-20，生产过程中采用氧探头测量炉内碳势，推杆炉炉膛容积为 8.6m³。

表 6-18 JT-60 井式炉碳氮共渗工艺参数

零件材料	氨气流量 /m ³ ·h ⁻¹	液化气流量 m ³ ·h ⁻¹	吸热式气体流量 m ³ ·h ⁻¹		温度 /°C	淬火 介质	碳氮共渗层深与 时间计算： $x_r = kt$	
			装炉 20min	20min 后				
15Cr、20Cr、40Cr、 16Mn、18CrMnTi	0.05	0.1	3.0	3.0	上区 870	油	20	0.28
Y2、08、20、35	0.05	0.15	3.0	3.5	下区 860	碱水	20Cr 18CrMnTi 40Cr	0.38 0.32 0.37

注：吸热式气体成分(%)：CO₂≤1.0；O₂0.6；C₂H₂N₂1.6；CO₂26；CH₄4~8；H₂16~18；N₂余量。

表 6-19 碳氮共渗末期炉气成分
分析结果 (体积分数) (%)

取样 空间	气 体 含 量				
	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂
L 作室	0.4	20.4	1.2	34.2	余量
前室	0.8	22.4	1.2	34.2	余量

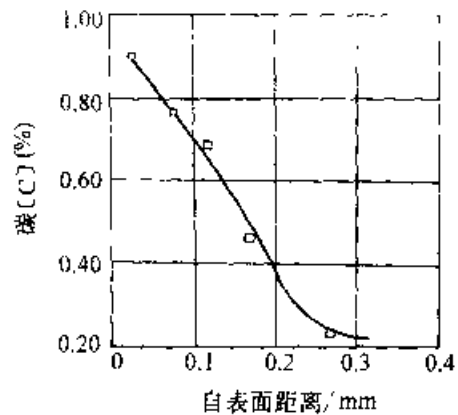


图 6-37 低碳 Cr-Ni-Mo 钢齿轮，碳氮共渗后渗层碳浓度分布曲线

表 6-20 20 齿飞轮碳氮共渗、
淬火回火工艺参数

工作区域	1 区	2 区	3 区	4 区
工作温度/°C	860	870	870	850
甲醇流量 L·h	2.5	2.5	2.5	2.5
氮气流量 m ³ ·h ⁻¹	2	2	2	2
丙烷流量 m ³ ·h		0.06~0.6	0.06~0.6	
氨气流量 m ³ ·h ⁻¹		0.3	0.3	
碳势控制值 (%)		1.1	1.05	
氧探头输出值/mV		1144	1137	
淬火油温/°C		90~110		
回火温度/°C·h		160~1.5		

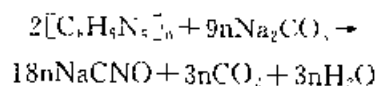
6.2.3 其他碳氮共渗方法

6.2.3.1 液体碳氮共渗

液体碳氮共渗即盐浴碳氮共渗，因最早的盐浴采用氰盐作碳、氮供剂，故也俗称氰化。盐浴碳氮共渗设备简单，但是其最大的缺点是盐浴中含氰盐，造成环境污染甚至危及人生安全。

碳氮共渗盐浴主要由中性盐和碳氮供剂组成。中性盐一般采用氯化钡、氯化钾、氯化钨中的一种或几种，其作用是调整盐浴的熔点，使之适合在碳氮共渗温度下使用。目前使用的碳氮共渗剂主要有氰盐和尿素两种。

共渗盐浴中的氰化钠和通过氧化生成的氰酸钠不断被空气中的氧所氧化，盐浴的共渗能力不断下降。为了恢复盐浴的活性，当盐浴老化到一定程度时，可往盐浴中加入再生剂，使盐浴的老化产物碳酸盐转化为氰化物，从而实现盐浴的活化达到减少污染的目的。再生剂的主要成分是一种三嗪杂环有机聚合物，分子式为 [C₃H₃N₃]_n，再生反应为



几种碳氮共渗盐浴成分及碳氮共渗工艺见表 6-21。

碳氮共渗盐浴中含有剧毒的氰化物，盐的贮存、运输及生产过程中都应采取严格的防护措施。经盐浴碳氮共渗后的工件表面均会带出残盐，这些残盐会带入清洗液、淬火油中，所以这类物质不能直接排放，废盐中也含有大量氰盐，必须按有关规定处理。

表 6-21 结构钢碳氮共渗盐浴成分及工艺

盐浴成分 (质量分数 (%)	处理 温度 /°C	处理 时间 /h	渗碳 厚度 /mm	备 注
50NaCN, 50NaCl (20~ 25NaCN, 25~ 50NaCl, 25~ 50Na ₂ CO ₃) ¹	840	0.5	0.15~ 0.2	工件碳氮 共渗后从盐 浴中取出直 接淬火,然后 在 180~ 200°C回火
	840	1.0	0.3~ 0.25	
	870	0.5	0.2~ 0.25	
	870	1.0	0.25~ 0.35	
10NaCN, 10NaCl, 50BaCl ₂ (8~12NaCN, 30~55NaCl, ≤15BaCl ₂) ²	840	1.0~ 1.5	0.25~ 0.3	工件共渗 后空冷,然后 再加热淬火, 并在 180~ 200°C回火, 渗层中氮含 量为 0.2% ~0.3%,碳 含量 0.8% ~0.2%,表 面硬度 58~ 64HRC
	900	1.0	0.3~ 0.5	
	900	2.0	0.7~ 0.8	
	900	1.0	1.0~ 1.2	
8NaCN, 10NaCl, 82BaCl ₂	900	0.5	0.2~ 0.25	盐浴面用 石墨覆盖,以 减少盐浴热 量和碳的损 耗
	900	1.5	0.5~ 0.8	
	950	2.0	0.8~ 1.1	
	950	3.0	1.0~ 1.2	
	950	3.5	1.4~ 1.6	

① 括号内给出的是盐浴工作成分；

② 盐浴活性逐渐下降后，添加 NaCN 使其恢复，通常用 NaCN : BaCl₂ = 1 : 4 的混合盐再生。

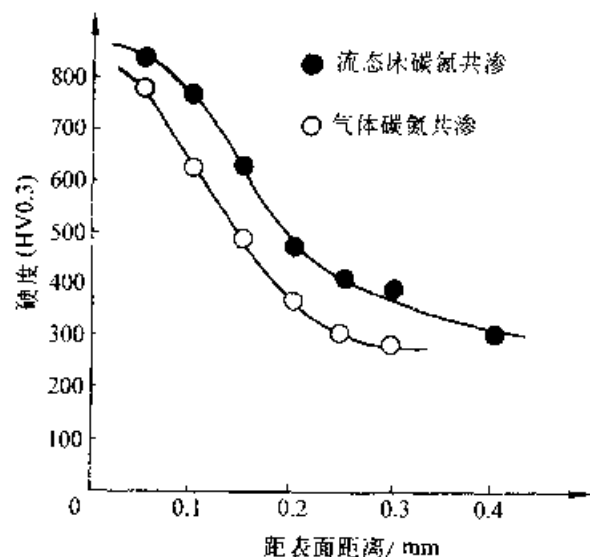


图 6-38 流体床碳氮共渗与
普通气体碳氮共渗的比较
(气氛: N₂-C₂H₆-空气-NH₃, 材料:
中碳钢, 工艺: 870°C×min)

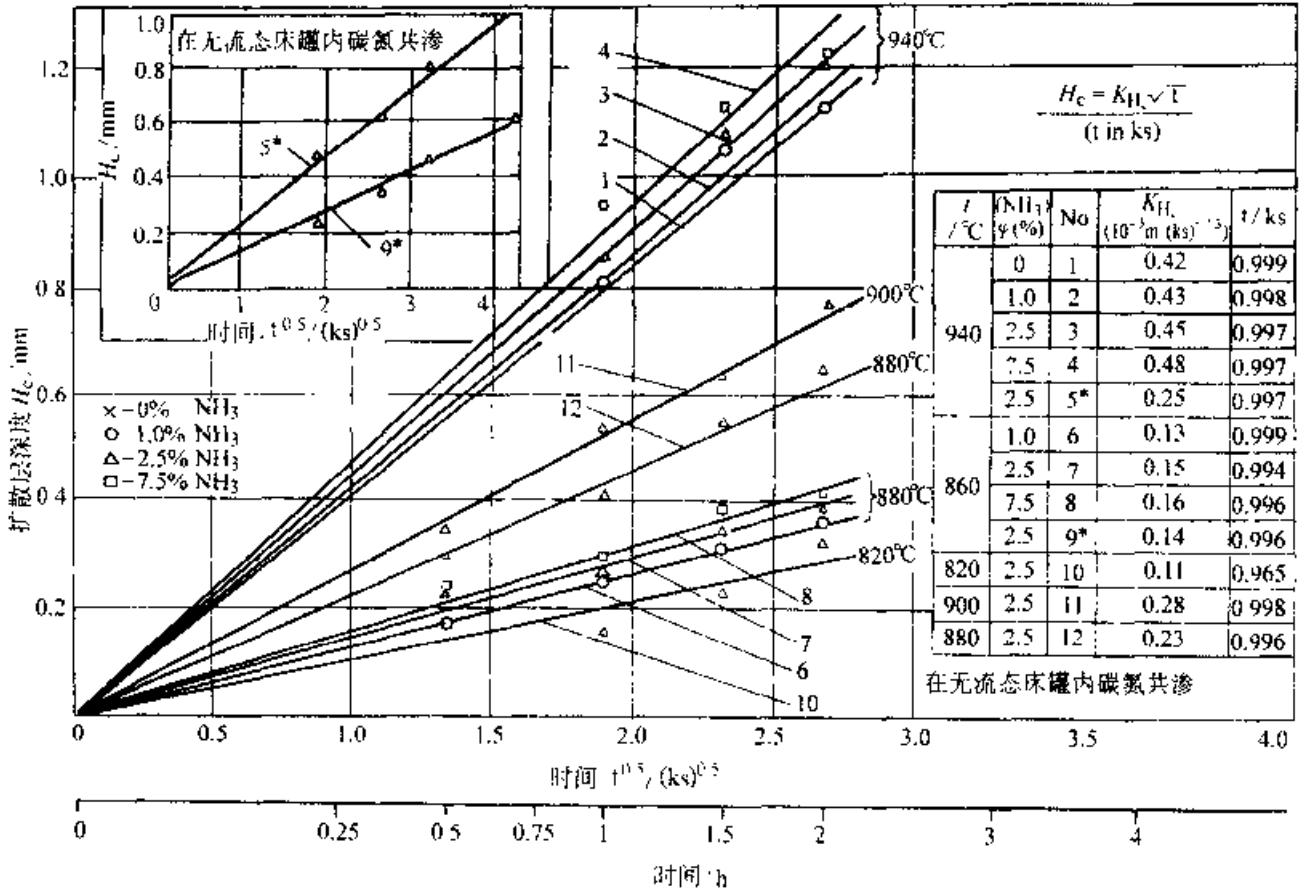


图 6-39 流动粒子炉、滚筒式炉碳氮共渗中温度、时间和 NH_3 加入量对渗层深度的影响
 (材料: 20 钢, H_c : 共渗层深度 (mm), K_{H_c} : 常数, t : 时间 (ks),
 气氛: C_2H_2 -空气- NH_3)

6.2.3.2 流态床碳氮共渗

与渗碳一样, 碳氮共渗也可以采用流态床处理。流态床碳氮共渗的速度及表面硬度均同于普通的气体碳氮共渗, 氮气的加入量对共渗层深度也有影响, 见图 6-38 和图 6-39。

6.2.3.3 真空碳氮共渗

真空碳氮共渗比常规碳氮共渗渗速快, 渗层质量好, 通常在 $1.33 \times 10^{-2} \sim 3.33 \times 10^1 \text{ Pa}$ 的低压下进行。以甲烷+氮气或丙烷+氮气作共渗气体。供气方式可采用脉冲法或恒压法, 恒压法供气时, 共渗也可以由渗入和扩散两个阶段组成。渗入工件中的氮原子, 在扩散阶段会同时向基体内和工件表面两个方向扩散, 所以扩散阶段时间不宜过长, 以免过度脱氮。AISI 1080 钢真空碳氮共渗后表面的 C、N 含量及硬度分布见图 6-40。

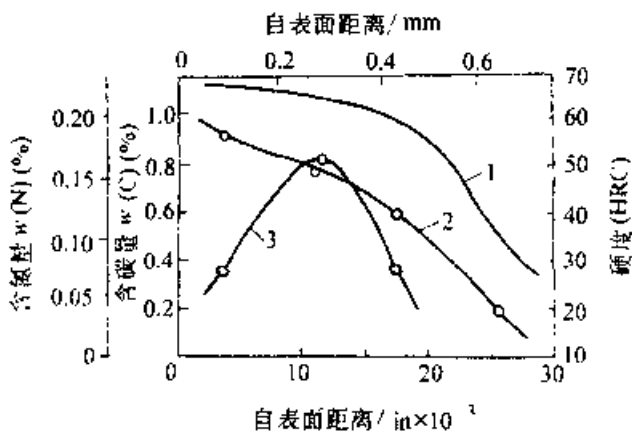


图 6-40 AISI 1080 钢 900°C 真空碳氮共渗后表层状况
 1- 硬度 2- 碳含量 3 氮含量

6.2.4 碳氮共渗用钢及共渗后的热处理

碳氮共渗用钢和渗碳用钢类似。由于碳氮共渗温度较低, 渗层较薄, 碳氮共渗用钢的碳含量可高于渗碳钢。碳氮共渗层深度在 0.3mm 以下的零件, 钢的碳含量可提高至 0.5% (质量分数), 常采用 40CrMo, 40Cr, 40CrNiMo, 40CrMnMo 钢等。

碳氮共渗以后直接淬火, 不仅畸变较小, 而且可以保护共渗层表面的良好组织状态。

碳氮共渗层淬透性较高，可采用冷却能力较低的淬火介质。

应注意的是，碳氮共渗介质中有氨、氮溶解于水形成 NH_4OH ，对铜基材料有剧烈的腐蚀作用。故连续式作业炉或密封箱式炉气体碳氮共渗时忌用水淬，否则将腐蚀水槽中铜制热交换器。

多数碳氮共渗齿轮在 $180\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 回火，以降

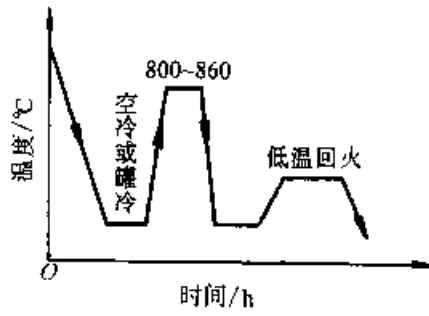
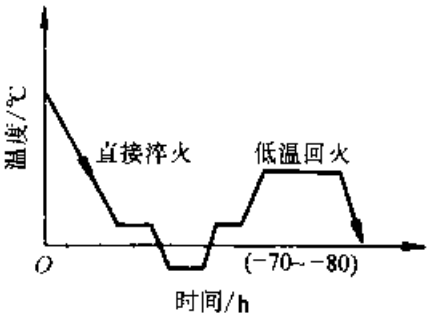
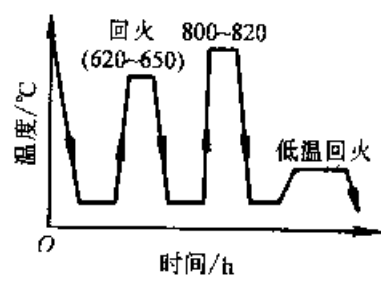
低表面脆性，同时保证表面硬度不低于 58HRC 。合金钢制零件，为了减少磨削裂纹，也应经回火处理。低碳钢零件经常在 $135\sim 175\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度回火，以减少尺寸的变化。定位销、支承件及垫圈等只需表面硬化的耐磨件，可以不回火。

表 6-22 为几种碳氮共渗后的热处理工艺及其适用范围。

表 6-22 碳氮共渗后的热处理工艺及适用范围

热处理工艺	特点及适用范围	工艺简图
1. 从共渗温度直接水淬，低温回火	工艺简单，是最普遍应用的热处理方式。适用于中、低碳钢及低碳低合金钢。只适用于液体碳氮共渗或井式炉碳氮共渗。不适用于密封箱式炉或连续式作业炉碳氮共渗。	
2. 从共渗温度直接油淬，低温回火	工艺简单，是最普遍应用的热处理方式。适用于合金钢淬火，适合于各种炉型进行碳氮共渗后的直接淬火。	
3. 从共渗温度直接分级淬火，空冷，低温回火	淬火油可以在 $40\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内使用。对要求热处理变形小的零件，可以采用闪点高的油在较高油温内淬火。对变形要求高的合金钢制零件，也可以采用盐浴淬火。	
4. 直接气淬	细小零件，采用气淬，可减小变形，降低成本，但应仔细装炉，以便气淬时气流冷却均匀。	

(续)

热处理工艺	特点及适用范围	工艺简图
5. 一次加热淬火	适用于因各种原因不宜直接淬火, 或共渗后尚需机械加工等情况。淬火前的加热应在脱氧良好的盐炉或带保护气氛的加热设备中进行	
6. 从共渗温度直接淬火冷处理	适用于含 Cr-Ni 较多的合金钢, 如 12CrNi3A, 20Cr2Ni4A 及 18Cr2Ni4WA 等, $-70 \sim -80^\circ\text{C}$ 的冷处理可减少残留奥氏体, 使表面硬度达到技术要求	
7. 从共渗温度在空气中或冷却井中冷却, 高温回火、重新加热淬火后低温回火	共渗后需机械加工者, 也可用高温回火代替水冷处理, 以减少残留奥氏体, 高温回火应在生铁屑或保护气氛中进行	

6.2.5 碳氮共渗层的组织和性能

6.2.5.1 碳氮共渗层的组织

碳氮共渗层的组织决定于共渗层中碳、氮浓度、钢种及共渗温度。Q235 钢碳氮共渗层淬火后的组织如图 6-41 所示。表层为针状马氏体基体加残留奥氏体, 往里残留奥氏体量减少, 马氏体逐渐由高碳马氏体过渡到低碳马氏体, 心部组织为铁素体和板条状马氏体。如果碳、氮浓度较低, 则表面不出现碳氮化合物。20 钢不同温度下碳氮共渗层中碳氮含量 (空冷状态) 及金相组织见图 6-42。

6.2.5.2 碳氮共渗层的力学性能

1. 硬度 图 6-43 为三种钢 850°C 碳氮共渗直接淬火后渗层硬度分布曲线。亚表层硬度降低是存在较多残留奥氏体的结果。合金元素含量越

高, 残留奥氏体数量越多, 亚表层硬度下降越多。

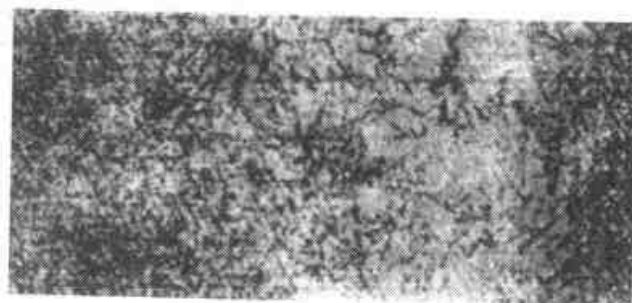


图 6-41 Q235 钢碳氮共渗层淬火后的显微组织 250 \times

2. 耐磨性 碳氮共渗比渗碳工件的表面耐磨性稍高。表 6-23 为钢渗碳及碳氮共渗后的耐磨性对比。

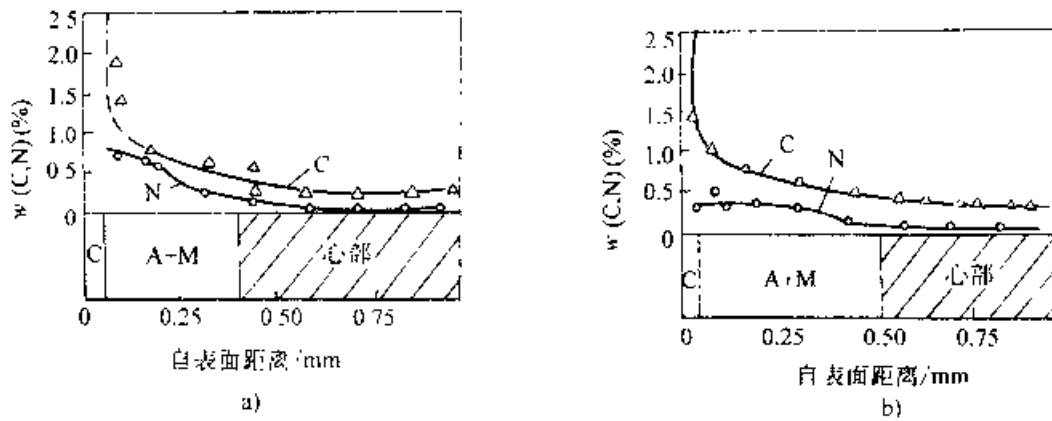


图 6-42 20 钢在不同温度碳氮共渗后, 渗层中的碳、氮含量(空冷状态)及金相组织(淬油), 共渗介质(体积分数) 40%NH₃+10%CH₄+50%吸热式气体)
a) 760°C, 4h b) 815°C, 1h C-碳化物 A-奥氏体 M-马氏体

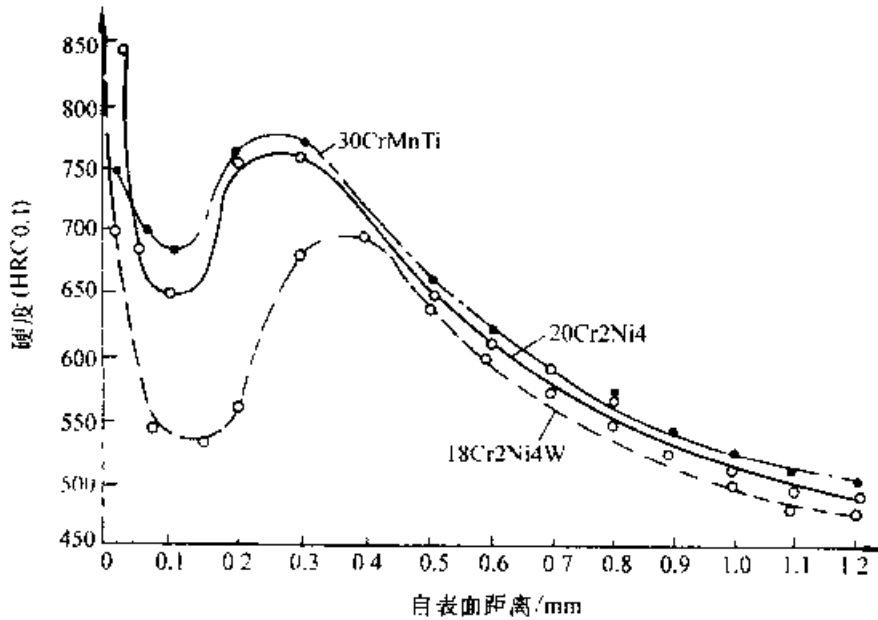


图 6-43 三种钢 850°C 碳氮共渗后直接淬火的渗层硬度分布曲线

表 6-23 钢渗碳和碳氮共渗后的耐磨性

钢 号	碳氮共渗			渗 碳	
	表层的碳氮含量		失 量 g × 10 ⁴	表层含碳量 w(C)(%)	失 重 g × 10 ³
	w(C)(%)	w(N)(%)			
20CrMnTi	0.89	0.273	0.018	0.89	0.026
	1.15	0.355	0.017	1.15	0.025
	1.27	0.426	0.015	1.40	0.021
30CrMnTi	0.92	0.257	0.018	1.00	0.025
	1.24	0.323	0.016	1.16	0.024
	1.34	0.414	0.016	1.37	0.022
20	0.81	0.315	0.024	0.80	0.030
	0.88	0.431	0.011	1.00	0.029
	0.98	0.586	0.002	1.00	0.029

3. 疲劳强度、弯曲强度与冲击韧性 共渗层中碳氮含量增加,使碳氮化合物量增加,耐磨性和接触疲劳强度提高。但氮含量过高将出现黑色组织,反而使接触疲劳强度降低。图 6-44 为 30CrMnTi 钢气体碳氮共渗层深 0.5~0.7mm 的试样中,碳氮总含量对弯曲疲劳强度,弯曲强度及冲击韧度的影响。

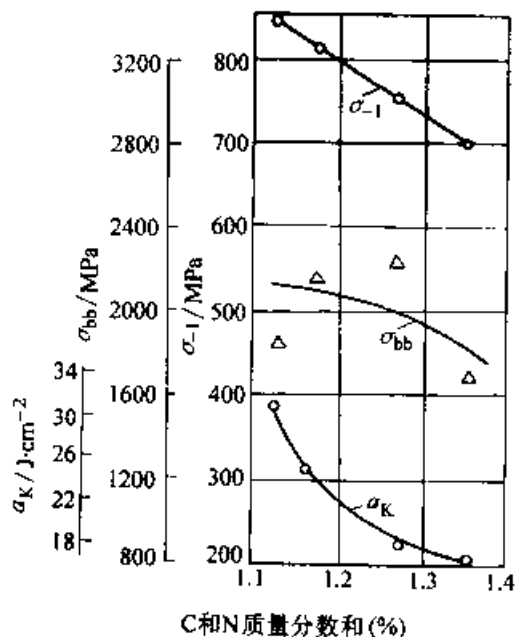


图 6-44 30CrMnTi 钢气体碳氮共渗 (层深 0.50~0.70mm) 层中碳、氮含量对弯曲疲劳强度 (σ_{-1}) 静弯强度 (σ_{66}) 及冲击韧度 α_k 值的影响

6.2.6 碳氮共渗工件质量检查与常见缺陷及防止措施

6.2.6.1 质量检查

检查项目与渗碳工件相同,当碳氮共渗层较薄时,表面硬度的检查方法可参考表 6-24。

表 6-24 碳氮共渗层硬度检查方法

层深/mm	<0.2	0.2~0.4	0.4~0.6	>0.6
硬度检查方法	锉刀或显微硬度	HR15N	HRA	HRC

常见缺陷有表面脱碳、脱氮、出现非马氏体组织,心部铁素体过多,渗层深度不够或不均匀,表面硬度低等。其表现形式、形成原因以及预防补救措施等,基本上和渗碳件相同。除此之外,碳氮共渗件中还有一些与氮的渗入有关的缺陷。

1. 粗大碳氮化合物 表面碳氮含量过高,以

及碳氮共渗温度较高时,工件表层会出现密集的粗大条块状碳氮化合物。共渗温度较低,炉气氮势过高时,工件表层会出现连续的碳氮化合物。这些缺陷常导致剥落或开裂。防止这种缺陷的办法是严格控制碳势和氮势。特别是共渗初期,必须严格控制氮的加入量。

2. 黑色组织 在未经腐蚀或轻微腐蚀的碳氮共渗金相试样中,有时可在离表面不同深度处看到一些分散的黑点、黑带、黑网,统称为黑色组织。碳氮共渗层中出现黑色组织,将使弯曲疲劳强度、接触疲劳强度及耐磨性下降。

(1) 点状黑色组织,主要发生在离表面 40 μ m 深度内,可以在未经浸蚀的金相试样上看到,如图 4-45 所示。据分析,这种黑点可能是孔洞。产生的原因可能是由于共渗初期炉气氮势过高,渗层中氮含量过大,碳氮共渗时间较长时碳浓度增高,发生氮化物分解及脱氮过程,原子氮变成分子氮而形成孔洞。

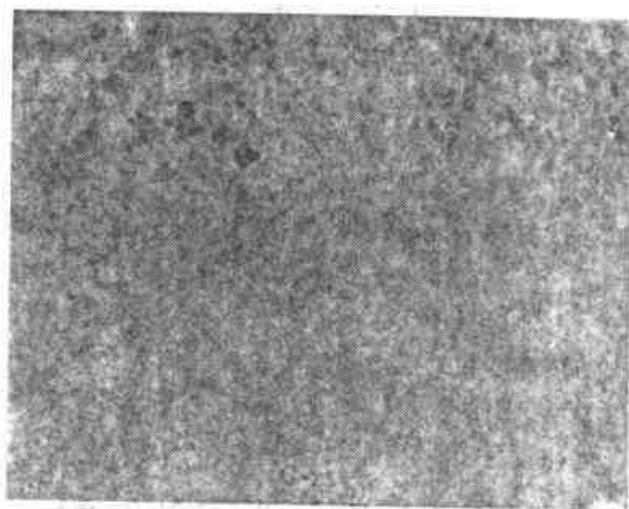


图 6-45 点状黑色组织, 20Mn₂TiB, 880°C 碳氮共渗 6h, 水冷 (未浸蚀) 400 \times

(2) 表面黑带,出现在距渗层表面 0~30 μ m 的范围内。主要是由于形成合金元素的氧化物、氮化物和碳化物等小颗粒,使奥氏体中合金元素贫化,淬透性降低,而形成托氏体。

(3) 黑色网,位于黑带内侧伸展深度较大的范围 (达 300 μ m) 内。这是由于碳、氮晶间扩散,沿晶界形成 Mn、Ti 等合金元素的碳氮化合物,降低附近奥氏体中合金元素的含量,淬透性降低,形成托氏体网。

(4) 过渡区黑带,出现于过渡区,如图 6-46

所示。主要是由于过渡区的Cr和Mn生成碳氮化合物后使局部合金化程度降低,从而出现托氏体。这种黑带表面层不出现的原因是因该处C、N浓度较高,易形成马氏体组织。

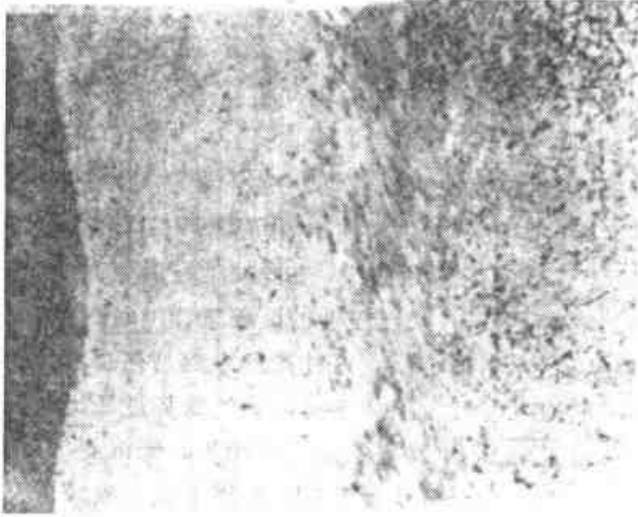


图 6-46 过渡区黑带 80×

为了防止黑色组织的出现,渗层中氮的含量不宜过高,一般超过0.5% (质量分数),就容易出现点状黑色组织,层中氮含量也不宜过低,否则容易出现托氏体网。氮的加入量也要适中,氮量过高,炉气露点降低,均会促使黑色组织出现。

为了抑制托氏体网的出现,可以适当提高淬火加热温度和采用冷却能力较强的淬火介质。产生黑色组织的深度小于0.02mm时可以采用喷丸强化补救。

6.3 渗氮及以氮为主的共渗

6.3.1 渗氮

6.3.1.1 渗氮原理

Fe-N系中存在的相见表6-25。除表中所列各项外,Fe-N系中可能出现含氮马氏体 α' 和介稳相 α'' 。前者是渗氮后快冷的产物,呈体心正方点阵,硬度较高(可达650HV左右); α'' 氮化物的分子式为 $Fe_{16}N_2$ 或 Fe_9N ,呈体心正方点阵。

渗氮过程不同于渗碳,它是一个典型的反应扩散过程。依照铁氮相图,可得出不同温度下渗层中各相的形成顺序及各层次的相组成物(表16-26)。

表 6-25 渗氮层中各相的性质 (纯铁渗氮)

相	本质及化学式	晶体结构及晶格常数/mm	氮含量(质量分数)	主要性能
α	含氮铁素体	体心立方: 0.2866~0.2877	590°C时达最大值0.11,室温下降至0.004	具有铁磁性
γ	含氮奥氏体	面心立方	≤ 2.8	仅存在于共析温度之上,硬度约为160HV
γ'	以 Fe_4N 为基的固溶体(Fe_4N)	面心立方 0.3971~0.3801	5.7~6.1	具有铁磁性,脆性小,硬度约为550HV
ϵ	以 $Fe_{2-3}N$ 为基的固溶体($Fe_{2-3}N$)	密排六方	4.55~11.0	脆性稍大,耐蚀性较好,硬度约为265HV
ϵ'	以 Fe_2N 为基的固溶体(Fe_2N)	斜方	11.1~11.35	脆性大,硬度约为260HV

表 6-26 纯铁渗氮层中各相的形成顺序及平衡状态下各层的相组成物

渗氮温度/ $^{\circ}C$	相组成顺序	由表及里的渗层相组成物
< 590	$\alpha \rightarrow \alpha_N \rightarrow \gamma' \rightarrow \epsilon$	$\epsilon \rightarrow \epsilon + \gamma' \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha_N + \gamma' C$ (过剩) $\rightarrow \alpha$
590~680	$\alpha \rightarrow \alpha_N \rightarrow \gamma \rightarrow \gamma' \rightarrow \epsilon$	$\epsilon \rightarrow \epsilon + \gamma' \rightarrow \gamma' \rightarrow (\alpha_N + \gamma')$ 共析组织 $\rightarrow \alpha_N + \gamma'$ (过剩) $\rightarrow \alpha$
> 680	$\alpha \rightarrow \alpha_N \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$	$\epsilon \rightarrow \epsilon + \gamma' \rightarrow (\alpha_N + \gamma')$ 共析组织 $\rightarrow \alpha_N + \gamma'$ (过剩) $\rightarrow \alpha$

由图6-47可说明渗氮层的形成过程。在渗氮初期的 τ 时刻,表层的 α 因溶体未被氮所饱和,氮化层深度随时间增加而增加。随着气相中的氮不断渗入,使 α 达到饱和氮含量 C_n^* ,即 τ_s 时刻。在

$\tau_1 \sim \tau_2$ 时间内, 气相中的氮继续向工件内扩散而使 α 相过饱和, 引发 $\alpha \rightarrow \gamma$ 反应产生 γ' 相。渗氮时间延长, 表面形成一层连续分布的 γ' 相, 达到 γ' 中的过饱和极限后, 表面开始形成氮含量更高的 ϵ 相

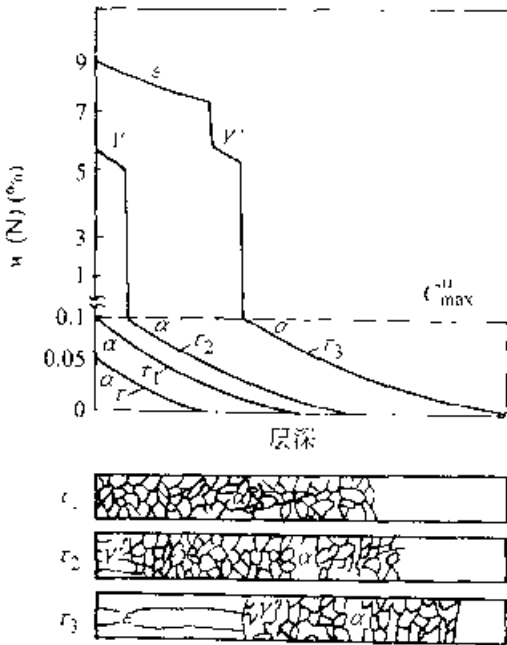


图 6-17 共析温度以下渗氮时氮含量与相组成的关系

渗氮钢中加入合金元素会形成合金氮化物, 使涂层硬度和耐磨性提高。表 6-27 列出了合金氮化物的结构与基本特点。

低碳钢化合物层的硬度约为 300HV, 中碳和

高碳钢化合物层硬度约为 500~600HV, 合金钢化合物层的硬度可高达 1000~1200HV

6.3.1.2 渗氮用钢及其预处理

渗氮工艺对材料的适用面非常广, 一般的钢铁材料和部分非铁金属(如钛及钛合金等)均可进行渗氮处理。为了工件心部具有足够的强度, 钢的碳含量通常为 $w(C) 0.15\% \sim 0.50\%$ (工模具钢碳含量高一些)。添加钨、钼、铬、钛、钒、镍、铝等合金元素, 可改善材料渗氮处理的工艺性及综合力学性能。表 6-28 列出一些常用的渗氮钢种。

38CrMoAl 钢是应用最广的渗氮钢。该钢经渗氮处理后, 可获得很高的硬度, 耐磨性好, 具有良好的淬透性。加入 Mo 后, 抑制了材料的第二类回火脆性, 心部具有一定的强韧性, 因而广泛用于主轴、螺杆、非重载齿轮、气缸筒等需高硬度、高耐磨而又冲击不大的零件。由于 Al 的加入, 在冶炼过程中易形成非金属夹杂物, 有过热敏感性, 渗氮层表面脆性倾向增大。近年来无铝渗氮钢的应用越来越多, 对表面硬度要求不很高而需较高心部强韧性的零件, 可选用 40Cr、40CrVA、35CrMo、42CrMo 等材料。对工作在循环弯曲或接触应力较大条件下的重载零件, 可选用 18Cr2Ni4WA、20CrMnNi3MoV、25Cr2MoVA、38CrNi3MoA、30Cr3Mo、38CrNiMoVA 等材料。

表 6-27 渗氮钢中氮化物的结构与基本特性

氮化物	含氮量 (质量分数, %)	晶体结构	显微硬度 / (HV)	密度 / (g/cm ³)	分解温度 / °C	熔点 / °C
AlN	34.18	六方	1225~1230	3.05	1870	2400
TiN	21.1~22.6	面心立方	1994~2160	5.43	>1500	3235
NbN	13.1~13.3	六方	1400	8.40	2300	-
Ta ₂ N	3.0~3.4	六方	1220	15.81	-	2050
TaN	5.8~6.5	六方	1060	14.36	-	3090
V ₃ N	8.4~11.9	六方	1800	5.98	-	-
VN	16.0~25.9	面心立方	1520	6.10	>1000	2360
Cr ₂ N	11.3~11.8	六方	1570	6.51	-	1650
CrN	21.7	面心立方	1093	5.8~6.10	1500 (分解)	-
Mo ₃ N	5.1	正方	-	-	-	-
Mo ₂ N	6.1~6.7	面心立方	630	8.04	600 (分解)	-

(续)

氮化物	含氮量 (质量分数,%)	晶体结构	显微硬度 (HV)	密度 (g/cm ³)	分解温度 °C	熔点 °C
MoN	12.73	六方	-	8.06	600 (分解)	-
W ₂ N	4.39	面心立方	-	12.20	800	-
WN	7.08	六方	-	12.08	600	-
Fe ₄ N	5.3~5.75	面心立方	≥450	6.57	670 (分解)	-
Fe ₃ N	8.1~11.1	六方	-	-	-	-
Fe ₂ N	11.2~11.8	正交	~260	-	360 (分解)	-

表 6-28 常用渗氮钢的钢种

类别	钢 号	渗氮后的性能特点	主要用途及备注
低碳钢	08, 08Al, 10, 15, 20, Q195, Q235, 20Mn, 30, 35	抗大气与水腐蚀	螺栓、螺帽、销钉、把手等零件
中碳钢	40, 45, 50, 60	提高耐磨、抗疲劳性能或抗大气及水的腐蚀性能	曲轴、齿轮轴、心轴、低档齿轮等零件
低碳合金钢	18Cr2Ni4WA, 18CrNiWA, 20Cr, 12CrNi3A, 12Cr2Ni4A, 20CrMnTi, 25Cr2Ni4WA, 25Cr2MoVA	耐磨、抗疲劳性能优良, 心部韧性高, 可承受冲击载荷	非重载内轮、齿圈、蜗杆等中、高档精密零件
中碳合金钢	40Cr, 50Cr, 50CrV, 38CrMoAl, 38Cr2MoAlA, 35CrMo, 35CrNiMo, 35CrNi3W, 38CrNi3MoA, 40CrNiMo, 45CrNiMoV, 42CrMo, 30Cr3WA, 30CrMnSi, 30Cr2Ni2WV	耐磨、抗疲劳性能优良, 心部强韧性好, 特别是含Al钢, 渗氮后表面硬度很高, 耐磨性很好	机床主轴、撑杆、螺杆、螺套、汽轮机轴、较大载荷的齿轮和曲轴等
模具钢	Cr12, Cr12Mo, Cr12MoV, 3Cr2W8, 3Cr2W8V, 4Cr5MoVSi, 4Cr5MoV1Si, 4Cr5W2VSi, 5CrNiMo, 5CrMnMo	耐磨、抗热疲劳、热硬性好, 有一定的抗冲击疲劳性能	冷冲模、拉深模、落料模、有色金属压铸模、挤压模等
工具钢	W18Cr4V, W9Mo3Cr4V, CrWMn, W6Mo5Cr4V2, W18Cr4VCo5, 65N6	耐磨性及热硬性优良	电池模具, 高速钢铣刀、钻头等多种刀具
不锈钢、耐钢热、超高强钢	1Cr13, 2Cr13, 3Cr13, 4Cr13, 1Cr18Ni9Ti, 15Cr11MoV, 4Cr9Si2, 13Cr12NiWMoVA, 4Cr14Ni14W2Mo, 4Cr10Si2Mo, 17Cr18Ni9, N18Co9Mo5Ti	耐磨性、热硬性及高温强度优良, 能在500~600°C服役, 渗氮后耐蚀性有所下降, 但在许多介质中仍有较高的耐蚀性	纺纱机走丝槽, 在腐蚀介质中工作的泵轴、叶轮、中壳、内燃机汽阀以及在500~600°C环境下工作且要求耐磨的零件
多钛渗氮专用钢	30CrTi2, 30CrTi2Ni3Al	耐磨性优良, 热硬性及抗疲劳性能好	承受剧烈的磨粒磨损且无冲击的零件

为了保证渗氮件心部有较高的综合力学性能,渗氮前需进行调质处理(工模具钢采用淬火+回火处理),以获得回火索氏体组织。工件表层(>渗氮层深度)切忌出现块状铁素体,否则将引起渗氮层脆性脱落。部分渗氮钢毛坯调质处理工艺及力学性能见表6-29。回火温度对渗氮层硬度及深度的影响见表6-30。

形状复杂、尺寸稳定性及畸变量要求较高的零件,在机加工粗磨与精密之间应进行1~2次去应力退火,以消除机加工引起的内应力。加热温度应高于渗氮温度 $\approx 30^{\circ}\text{C}$ 。渗氮件表面粗糙度对渗氮效果也有明显影响,表面粗糙,使渗层的不均匀性和脆性倾向增大。渗氮件表面粗糙度以 $R_{a}1.6\sim 0.8\mu\text{m}$ 为宜。

表6-29 常用渗氮钢的调质处理工艺及调质后的力学性能

材 料	调 质 工 艺			力 学 性 能					备 注
	淬火温度 $^{\circ}\text{C}$	冷却 介质	回火温度 $^{\circ}\text{C}$	σ_s /MPa	σ_b /MPa	δ (%)	ψ (%)	a_{K1} / $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$	
18CrNi4WA	850~870	油	525~575	1170	1020	12	55	117	200~220HBS
20CrMnTi	910~930	油	600~620	--	--	--	--	--	
20Cr3MoWV	1030~1080	油	660~700	880	730	12	40	--	
30Cr3WA	870~890	油	580~620	980	830	15	50	98	
30CrMnSi	880~900	油	500~540	1100	900	10	45	50	
30Cr2Ni2WVA	850~870	油	610~630	980	830	12	55	117	
35CrMo	840~860	油	520~560	1000	850	12	45	80	
35CrAlA	920~940	油或水	620~650	880	740	10	45	78	
38CrMoAlA	920~940	油	620~650	980	835	15	50	88	
38CrWVA1A	900~950	油	600~650	980	835	12	50	88	
40Cr	810~860	油	500~540	1000	800	9	45	60	
40CrNiMo	840~860	油	600~620	1000	850	12	55	100	
40CrNiWA	840~860	油	610~630	1080	930	12	50	78	
50CrVA	850~870	油	480~520	1300	1150	10	40	--	
3Cr2W8	1050~1080	油	600~620	1620	1430	11	38	34	
4Cr5MoV1Si	1020~1050	油	580~620	1830	1670	9	28	--	
5CrNiMo	840~860	油	540~560	1370	--	11	44	51	
Cr12MoV	980~1000	油	540~560	--	--	--	--	--	52~54HRC
W18Cr4V	1260~1310	油	550~570 (三次)	--	--	--	--	--	$\geq 63\text{HRC}$
W6Mo5Cr4V2	1200~1240	油	550~570 (三次)	--	--	--	--	--	$\geq 63\text{HRC}$
2Cr13	1000~1050	油或水	660~670	600	450	16	55	80	固溶处理
4Cr9Si2	1020~1040	油	700~780	900	600	19	50	--	
1Cr18Ni9Ti	1000~1100	水	--	550	200	40	55	--	
15Cr11MoV	930~960	空冷	680~730	450	240	21	61	60	
4Cr14Ni14W2Mo	820~850	水	--	706	314	20	35	--	

表 6-30 38CrMoAl 钢回火温度对渗氮层深度及硬度的影响

回火温度 /°C	回火后硬度 HRC	渗氮层深度 /mm	渗氮层硬度 HRC
720	21~22	0.51~0.58	80~81.5
760	22~23	0.50~0.51	80~82
680	24~26	0.46~0.49	80~82
650	29~31	0.40~0.43	81~83
620	32~33	0.38~0.40	81~83
590	34~35	0.37~0.38	82~83
570	36~37	0.37~0.38	82~83

注：910°C 淬火，渗氮工艺为 520~530°C，35h，氨分解率 25%~45%。

6.3.1.3 气体渗氮

1. 气体渗氮设备及渗氮介质 气体渗氮的基本装置如图 6-48 所示，它一般由渗氮炉、供氨系统、氨分解测定系统和测温系统组成。渗氮炉有井式电阻炉、钟罩式炉及多用箱式炉等多种形式，均应具有良好的密封性。炉中的渗氮罐一般用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢制造，钢中的镍及镍的某些化合物对氨的分解具有很强的催化作用，而且随着渗氮的炉次增加，催化作用增强，使氨分解率不断增加，必须加大氨的通入量才能稳定渗氮质量。因此，在使用若干炉次后，应定期对渗氮罐进行退氮处理（退氮工艺为 800~860°C，空载保温 2~4h）。目前，已有低碳钢搪瓷渗氮罐应用于实际生产，可保证运行 400h 后氨的分解率基本不变。

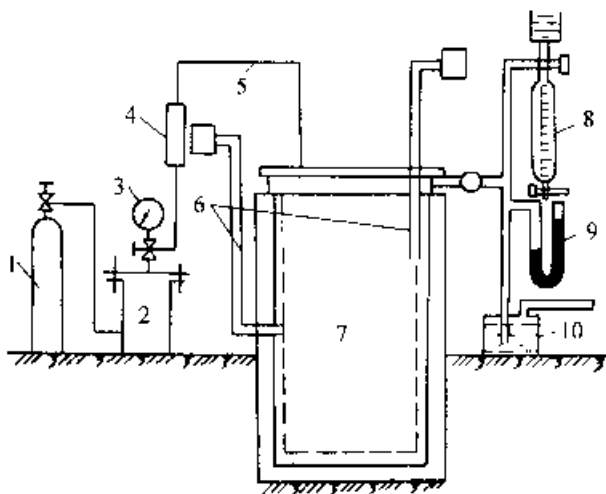


图 6-48 气体渗氮装置

- 1—氨瓶 2—干燥箱 3—氨压力表 4—流量计
- 5—进气管 6—热电偶 7—渗氮罐 8—氨分解测定计
- 9—U形压力计 10—泡泡瓶

氨气的流量和压力可通过针形阀进行调节。罐内压力用 U 形油压计测量，一般控制在 30~50mm 油柱。泡泡瓶内盛水，以观察供氨系统的流通状况。在渗氮工艺控制技术中，把渗氮气氛的“氨势”可定义为 PNH_3/PIH_2 ，可见氨分解率越低（通氮越多），氨势越高。生产中通常是通过调节氨分解率控制渗氮过程。氨分解测定计（见图 6-49）是利用氨溶于水而其分解产物不溶于水这一特性进行测量的。使用时首先关闭进水阀并将炉罐中的废气引入标有刻度的玻璃容器中，然后依次关闭排气、排水阀和进气阀，打开进水阀，向充满废气的玻璃容器注水。由于氨溶于水，水占有的体积即可代表未分解氨的容积，剩余容积为分解产物占据，从刻度可直接读出氨分解率。近年来，随着技术的发展，以电信号来反映氨分解率的测量仪器已投入生产应用，使得渗氮过程微机控制成为可能。这种氨分解率测定仪器可分为两大类，一类是利用氨气、氮气及氢气的导热性差异测定氨分解率；另一类是根据多原子气体对辐射的选择吸收作用，用红外线测量炉气成分，从而确定氨分解率。

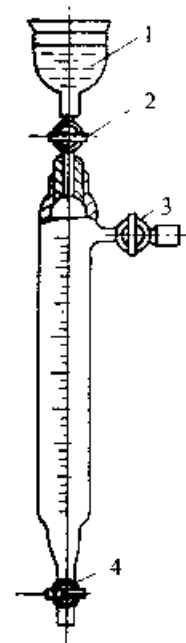


图 6-49 氨分解度测定仪

- 1—盛水器 2—进水阀 3—进气阀
- 4—排水、排气阀

渗氮用液氨应符合 GB536—1988) 一级品的规定，纯度大于 95% (质量分数)。导入渗氮罐前，应先经过装有干燥箱（装有硅胶、氯化钙、生石灰或活性氧化铝等）脱水，氨气中水的含量应小于

2% (质量分数)。

2. 气体渗氮工艺参数及操作过程

(1) 渗氮温度, 以提高表面硬度和强度为目的的渗氮处理, 其渗氮温度一般为 $480\sim 570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。渗氮温度越高, 扩散速度越快, 渗层越深。但渗氮温度超过 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 合金氮化物将发生聚集长大而使硬度下降 (见图 6-50)。

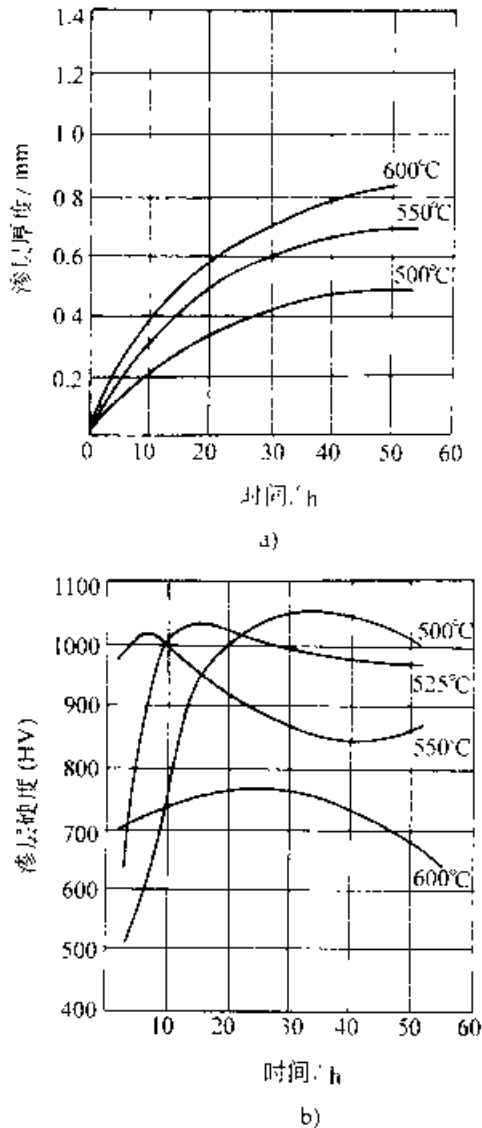


图 6-50 38CrMoAl 钢渗氮层深度及硬度与渗氮温度和时间关系

a) 对渗层深度的影响 b) 对渗层硬度的影响

(2) 渗氮时间, 渗氮保温时间主要决定渗氮层深度, 对表面硬度也有不同程度的影响 (图 6-50)。渗氮层深度随渗氮保温时间延长而增厚, 且符合抛物线法则, 即渗氮初期增长率较大, 随后增幅趋缓。渗氮层表面硬度随着时间延长而下降, 同样与合金氮化物聚集长大有关, 而且渗氮温度越

高, 长大速度越快, 对硬度的影响也越明显。

(3) 氮分解率, 渗氮过程中钢件是 NH_3 分解的触媒, 与工件表面接触的 NH_3 才能有效提供活性氮原子。因而介质氮分解率越低, 向工件提供可渗入的氮原子的能力越强。但分解率不可过低, 否则易使合金钢工件表面产生脆性白亮层。氮分解率偏低则会使渗层硬度下降。常用氮分解率为 15%~40%。

氮分解率用氨流量调节。氨流量一定时温度越高, 分解率越大。为了使氮分解率达到工艺规定的数值, 必须增加氨气流量。

装炉前, 需对工件表面的锈斑、油污、铁屑及其他杂物进行清理, 以保证氮的有效吸附。常用的清洗剂有水溶性清洗剂、汽油、四氯化碳等。用水溶性清洗剂清洗的工件用清水漂洗干净、烘干。

气体渗氮包括排气、升温、保温、冷却三个过程。

渗氮操作先排气后升温, 排气与升温可同时进行。在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 应降低升温速度, 避免超温。保温阶段应严格控制氨气流量、温度、氮分解率和炉压, 保证渗氮质量。渗氮保温结束后停电降温, 但应继续通入氨气保持正压, 以防止空气进入使工件表面产生氧化色。温度降至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 可停止供氨, 工件出炉。对一些畸变要求不严格的工件可在保温完后立即吊出炉外油冷。

3. 结构钢与工具钢的渗氮

(1) 一段渗氮, 一段渗氮是在同一温度下 (一般在 $480\sim 530\text{ }^{\circ}\text{C}$) 长时间保温的渗氮工艺。在 15~20h 内采用较低的氮分解率使工件表面迅速吸收大量氮原子, 并形成弥散分布的氮化物, 提高工件表面硬度。在中间阶段, 氮分解率可提高到 30%~40%, 使表层氮原子向内扩散, 增加渗层深度。保温结束前 2~4h, 氮分解率应控制在 70% 以上, 进行退氮处理, 减薄或清除脆性白亮层。

(2) 两段渗氮, 第一段的渗氮温度和氮分解率与一段渗氮相同, 目的是在工件表面形成高弥散度的氮化物。第二段采用较高的温度 (一般 $550\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和氮分解率 (约 40%~60%), 以加速氮在钢中的扩散, 增加渗氮层深度, 并使渗层的硬度分布趋于平缓。由于第一阶段在较低温度下形成的高度弥散细小的氮化物稳定性高, 因而其硬度下降不显著。两段渗氮可缩短渗氮周期, 但表面硬度稍有下降, 畸变量有所增加。

(3) 三段渗氮，三段渗氮是对两段渗氮所存在的一些不足进行改进而形成的。其特点是在两段渗氮处理后再在 520℃ 左右继续渗氮，以提高表面硬度。

常用结构钢和工具钢的气体渗氮工艺规范见表 6-31。

(4) 抗蚀渗氮，抗蚀渗氮的目的是获得厚度为 15~60 μm 致密的 ϵ 相层，以提高工件在大气及水中的抗蚀能力。抗蚀渗氮氮分解率不应超过 70%；渗氮温度可达 600~700℃，保温时间以获得要求的渗层深度为依据，时间过长将使 ϵ 相变脆。表 6-32 所列为纯铁、碳素钢抗蚀渗氮工艺。

表 6-31 结构钢和工具钢气体渗氮工艺规范

材 料	渗 氮 工 艺 参 数				渗层深度 mm	表面硬度	典型工件	
	阶段	温度/℃	时间/h	氮分解率 (%)				
38CrMoAl		510±10	17~20	15~35	0.2~0.3	>550HV	卡块	
		530±10	60	20~50	≥0.45	65~70HRC	套筒	
		540±10	10~14	30~50	0.15~0.30	≥88HR15N	大内圈	
		510±10	35	20~40	0.30~0.35	1000~1100HV	键杆	
		510±10	80	30~50	0.50~0.60	≥1000HV	活塞杆	
		535±10	35	30~50	0.45~0.55	950~1100HV		
		510±10	35~35	20~40	0.3~0.55	850~950HV	曲轴	
		500±10	50	15~30	0.45~0.50	550~650HV		
		1	515±10	25	18~25	0.40~0.60	850~1000HV	十字销、卡块
		2	550±10	15	50~60			
		1	510±10	10~12	15~30	0.50~0.80	≥80HR30N	大齿轮、螺杆
		2	550±10	48~58	35~65			
		1	510±10	10~12	15~35	0.5~0.8	≥80HR30N	气缸筒
		2	550±10	18~58	35~65			
		1	510±10	20	15~35	0.5~0.75	>750HV	
		2	560±10	34	35~65			
		3	560±10	3	100			
		1	525±5	20	25~35	0.35~0.55	≥90HR15N	
		2	540±5	10~15	35~50			
		1	520±5	19	25~45	0.35~0.55	87~93HR15N	
	2	600	3	100				
	1	510±10	8~10	15~35	0.3~0.4	>700HV		
	2	550±10	12~14	35~65				
	3	550±10	3	100				
40CrNiMoA		520±10	25	25~35	0.35~0.55	≥68HR30N	曲轴	
	1	520±10	20	25~35	0.40~0.70	≥83HR15N		
	2	545±10	10~15	35~50				
12Cr2Ni3A	1	500±10	53	18~40	0.59~0.72	503~599HV	齿轮	
	2	540±10	10	100				

(续)

材 料	渗 氮 工 艺 参 数				渗层深度 mm	表面硬度	典型工件
	阶段	温度 / °C	时间 / h	氮分解率 (%)			
25CrNi4WA	1	520±10	10	25~35	0.25~0.40	≥73HRA	受冲击或 重载零件
	2	550±10	10	45~65			
	3	520±10	12	50~70			
30Cr2Ni2WA		500±10	55	15~30	0.45~0.50	650~750HV	
30CrMnSiA		500±10	25~30	20~30	0.20~0.30	≥58HRC	
30Cr3WA	1	500±10	10	15~25	0.40~0.60	60~70HRC	
	2	520±10	10	25~40			
35CrNi3WA	1	505±10	10	15	≥0.7	>45HRC	曲轴等
	2	525±10	50	40~60			
35CrMo	1	505±10	25	18~30	0.5~0.6	650~760HV	
	2	520±10	25	300~50			
50CrVA		460±10	15~30	10~20	0.15~0.25	--	弹簧
		460±10	7~9	15~35	0.15~0.25		
40Cr		490±10	24	15~35	0.20~0.30	≥550HV	齿轮
	1	520±10	10~15	25~35	0.50~0.70	≥50HRC	
	2	540±10	52	35~50			
18CrNiWA		190±10	30	25~30	0.20~0.30	≥600HV	轴
18Cr2Ni4A		500±10	35	15~30	0.25~0.30	650~750HV	
3Cr2W8V		535±10	12~16	25~40	0.15~0.20	1000~1100HV	模具
Cr12, Cr12Mo	1	480±10	18	14~27	≥0.20	700~800HV	
Cr12MoV	2	530±10	22	30~60			
Cr18Si2Mo		570±10	35	30~60	0.2~0.25	≥800HV	要求耐磨的 抗氧化件
W18Cr4V		515±10	0.25~1	20~40	0.01~0.025	1100~1300HV	刀具

表 6-32 纯铁、碳素钢的抗蚀渗氮工艺

材 料	渗 氮 工 艺				ε 相厚度 /μm
	温度 / °C	时间 / h	氮分解率 (%)	冷 却 方 法	
DT (电工纯铁)	550±10	6	30~50	随炉冷却至 200°C 以下出炉空冷, 以提高磁导率	20~40
	600±10	3~4	30~60		20~40
10	600±10	6	45~70	根据要求的性能、零件的精度、分 别冷至 200°C 出炉空冷, 直接出炉空 冷、油冷或水冷	40~80
10	600±10	4	10~70		15~40
20	610±10	3	50~60		17~20
30	620±650	3	40~70		20~60
10、45、40Cr、50 以 及所有牌号的低碳钢	600±10 650±10 700±10	2~3 0.75~1.5 0.25~0.5	35~55 45~65 55~75	要求基体具有强韧性的中碳或中 合金钢零件尽可能水冷或油冷	15~50

为使渗氮层具有足够的抗蚀性，应保证ε相层具有50%以上的致密区。对抗蚀渗氮层进行质量检查，可将渗氮零件浸入10%的硫酸铜溶液中静置2~3min，以零件表面不沉淀析出铜为合格。

(5) 可控渗氮，在渗氮生产中，对应一定的渗氮时间，形成化合物层所需的最低氮势称为氮势的门槛值。材质、渗氮工艺参数、工件表面状况、炉内气流特点等都会影响氮势门槛值。氮势门槛值曲线可通过实际测量绘制，是制订可控渗氮工艺的重要依据。图6-51是通过实验作出的10CrMo(E19)钢制发动机曲轴的无白亮层气氛氮势与渗氮时间的关系曲线。

所谓可控渗氮，就是根据氮势门槛值曲线，适时调整工艺参数，获得工件所需的渗氮层组织。

4. 不锈钢与耐热钢的渗氮 由于不锈钢和耐热钢铬含量较高，与空气作用会在表面形成一层致密的氧化物薄膜(钝化膜)。这种薄膜会阻碍氮原子的渗入。不锈钢、耐热钢与结构钢渗氮最大的区别就是前者在进入渗氮罐之前，必须进行去钝化膜处理。通用的方法有机械法和化学法两大类。

(1) 喷砂，工件在渗氮前用细砂在0.15~0.25MPa的压力下进行喷砂处理，直至表面呈暗灰色，清除表面灰尘后立即入炉。

(2) 磷化，渗氮前对工件进行磷化处理，可有

效破坏金属表面的氧化膜，形成多孔疏松的磷化层，有利于氮原子的渗入。

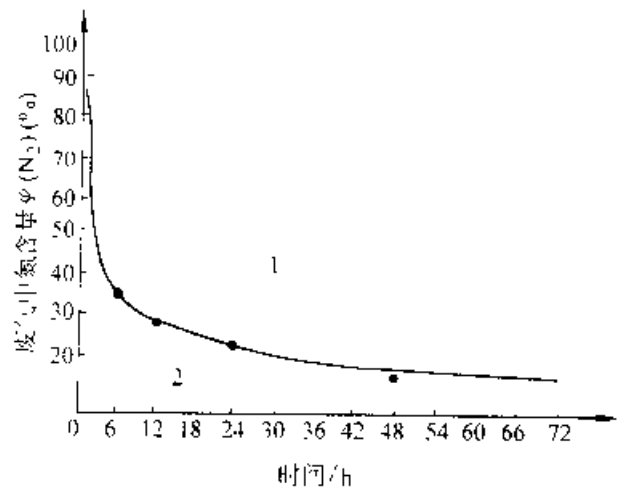


图 6-51 不出现白亮层氮势门槛值与渗氮时间的关系(渗氮温度515°C)

1—出现白亮层 2—不出现白亮层

(3) 镀铜，把工件浸入10%的热硫酸中，取出后用水冲洗并放入铜氰化物槽中镀铜，得到0.3μm厚的镀层。

(4) 氯化物浸泡，将喷砂或精加工后的工件用氯化物浸泡或涂覆，能有效地去除氧化膜。常用的氯化物有TiCl₂和TiCl₃等。

通常进行渗氮处理的有铁素体型、马氏体型及奥氏体型不锈钢和耐热钢，工艺规范和处理结果见表6-33。

表 6-33 不锈钢和耐热钢气体渗氮工艺规范

材 料	渗 氮 工 艺 参 数			渗层深度 μm	表面硬度	脆性等级	
	阶段	温度/°C	时间/h				
Cr10Si2Mo		590	35~37	30~70	0.20~0.30	81HR15V	
1Cr13		500	18	18~25	0.15	1000HV	
		560	48	30~50	0.30	900HV	
2Cr13		500	18	20~25	0.12	1000HV	
		560	48	35~35	0.25	900HV	
1Cr13	1	530	18~20	30~45	≥0.25	≥650HV	
2Cr13							
15Cr11MoV	2	580	15~18	50~60			
1Cr18Ni9Ti		550~560	4~6	30~50	0.05~0.07	≥950HV	I-II
	1	540~550	30	25~40	0.20~0.25	≥900HV	I-I
	2	560~570	45	35~60			

(续)

材 料	渗 氮 工 艺 参 数			渗层深度 /mm	表面硬度	脆性等级	
	阶段	温度/°C	时间/h				氮分解率(%)
2Cr18Ni8W2		560	24	40~50	0.12~0.14	950~1000HV	
		560	40	40~50	0.16~0.20	900~950HV	
		600	24	40~70	0.14~0.16	900~950HV	
		600	48	40~70	0.20~0.24	800~850HV	
4Cr14Ni14W2Mo		550~560	35	45~55	0.080~0.085	≥850HV	I I
		580~590	35	50~60	0.10~0.11	≥820HV	
		630	10	50~80	0.08~0.14	≥80HR15N	
		650	35	60~90	0.11~0.13	83~84HR15N	

5. 铸铁的渗氮 由于铸铁中碳、硅的含量较高,氮扩散的阻力较大,要达到与钢同样的渗氮层深度,渗氮时间需乘以1.5~2的系数。铸铁中添加Mn、Si、Mg、Cr、W、Ni和Ce等元素,可提高渗氮层硬度,但会降低渗氮速度;Al既可提高渗氮层硬度,又不会降低渗层深度。

采用渗氮处理可使铸件表面获得一定深度、致密的、化学稳定性较高的ε化合物层,能显著提高材料抗大气、过热蒸汽和淡水腐蚀能力。球墨铸铁抗蚀渗氮的预处理通常采用石墨化退火获得铁素体基体。渗氮处理温度为600~650°C、保温1~3h、氮分解率40%~70%的工艺,可获得0.015~0.06mm的渗氮层,表面硬度约为400HV。

6. 非渗氮部位保护 根据使用和后续加工的要求,工件的一些部位不允许渗氮,因此,在渗氮之前,必须对非渗氮部位进行保护处理。常用方法有以下几种:

(1) 镀锡法,锡(或 $w_{Sn}20\%$ 的锡铅合金)的熔点很低,在渗氮温度下,锡层熔化并吸附在工件表面,阻止氮原子渗入。为提高非渗氮面对锡层的吸附力及锡层的均匀性,应控制工件表面的粗糙度。表面太光滑,则锡在工件表面容易流淌,难于吸附;但表面过于粗糙,则会影响锡吸附层的均匀性,一般要求表面粗糙度在 $R_a6.3\sim3.2\mu\text{m}$ 为宜。防渗效果与镀锡厚度有关,锡层过厚容易流淌,太薄则达不到防渗效果,镀锡层一般控制在0.003~0.015mm。

(2) 镀铜法,工件的非渗氮部位镀铜,同样可达到防渗的目的。常用的镀铜方式有两种:一是粗

加工后镀铜,然后再精加工去除渗氮面的镀层;另一种是工件精加工后对非渗氮部位进行局部保护(如采用夹具、涂料、包扎等),然后镀铜。近年来发展起来的刷镀工艺,可容易实现在所需的非渗氮部位局部镀铜。镀铜法多用于不锈钢及耐热钢的防渗氮保护。采用镀铜法时,非渗氮面的粗糙度不低于 $R_a6.3\mu\text{m}$,镀铜层厚度不低于0.03mm。

(3) 涂料法,非渗氮面涂覆防渗氮涂料以隔绝渗氮介质与工件表面的接触,阻止氮的渗入,此法简单易行,应用面广。理想的防渗氮涂料应具有防渗效果好、对工件无腐蚀、渗氮后易于清除等特性。防渗氮涂料种类较多,并不断有产品问世。目前工厂使用较多的涂料是水玻璃加石墨粉,具体配方为:中性水玻璃(含 $w_{Na_2O}7.08\%$ 、 $w_{SiO_2}29.54\%$)中加入10%~20%(质量分数)的石墨粉。

防渗氮面的粗糙度在 $R_a12.5\sim3.2\mu\text{m}$ 为宜。涂覆前应对表面进行喷砂等清洁处理,然后加热到60~80°C。涂料随配随用,涂覆层应均匀,厚度为0.6~1.0mm,涂覆后可自然干燥,或在90~130°C烘干。

7. 渗氮件的质量检查

(1) 外观检查,正常的渗氮工件表面呈银灰色或浅灰色,不应出现裂纹、剥落或严重的氧化色及其他非正常颜色。如果表面出现金属光泽,则说明工件的渗氮效果欠佳。

(2) 渗层硬度检查,渗氮层表面硬度可用维氏硬度计或轻型洛氏硬度计测量。当渗氮层极薄时(如不锈钢渗层等),也可用显微硬度计。若需

测定化合物层硬度或从表面至心部的硬度曲线,则采用显微硬度法。值得注意的是,硬度检测试验力的大小必须根据渗氮层深度而定,试验力太小使测量的准确性降低,但过大则可能压穿渗层。表6-34是根据不同渗氮层深度而推荐的硬度计试验力值。

表 6-34 渗氮层表面硬度检查硬度计试验力选用表

渗氮层深度/mm	<0.2	0.2~0.35	0.35~0.5	>0.5
维氏硬度计试验力/N	<49.3	≤98.07	≤98.07	≤294.21
洛氏硬度计试验力/N	—	147.11	147.11 或 249.21	588.42

(3) 渗氮层深度检查, 渗氮层深度的测量方法有断口法、金相法和硬度梯度法三种, 以硬度梯度法作为仲裁方法。

断口法是将缺口的试样打断, 根据渗氮层组织较细呈瓷状断口而心部组织较粗呈塑性破断的特征, 用25倍放大镜进行测量。此法方便迅速, 但精度较低。

金相法是利用渗氮层组织与心部组织抗腐蚀性能不同的特点以测量渗氮层深度。经过不同试剂腐蚀的渗氮试样在放大100或200倍的显微镜下, 从试样表面沿垂直方向测至与基体组织有明

显的分界处的距离, 即为渗氮层深度(见图6-52)。对一些钢种的渗氮层显微组织与扩散层无明显分界线的试样, 可加热至接近或略低于 A_{c1} (700~800℃)的温度, 然后水淬, 利用渗氮层含氮而使 A_{c1} 降低的特点来测定层深, 此时渗层淬火成为抗蚀性能较好的马氏体组织, 而心部为抗蚀性较差的高温回火组织。采用金相法测得的渗氮层深度, 一般较硬度梯度法所测值稍浅。

硬度梯度法是将渗氮后的试样层深方向测得一系列硬度值并连成曲线, 以从试样表面至比基体硬度值高50HV处的垂直距离为渗氮层深度。试验采用维氏硬度法, 试验力规定为2.94N, 必要时可采用1.96~19.6N之间的其他试验力, 但此时必须注明试验力数值。

对于渗氮层硬度变化平缓的工件(如碳钢或低碳低合金钢制件), 其渗氮层深度可从试验表面沿垂直方向测至比基体维氏硬度值高30HV处。

(4) 渗氮层脆性检查, 渗氮层的脆性多用维氏硬度压痕的完整性来评定。采用维氏硬度计, 试验力为98.07N(特殊情况下可采用49.03N或294.21N, 但需进行换算时对渗氮试样缓慢加载, 卸去载荷后观察压痕状况, 依其边缘的完整性将渗氮层脆性分为5级(见图6-53)。压痕边角完整无缺为1级; 压痕一边或一角碎裂为2级; 压痕二边二角碎裂为3级; 压痕三边三角碎裂为4级; 压痕四边或四角碎裂为5级。其中1~3级为合格, 重要零件1~2级为合格。

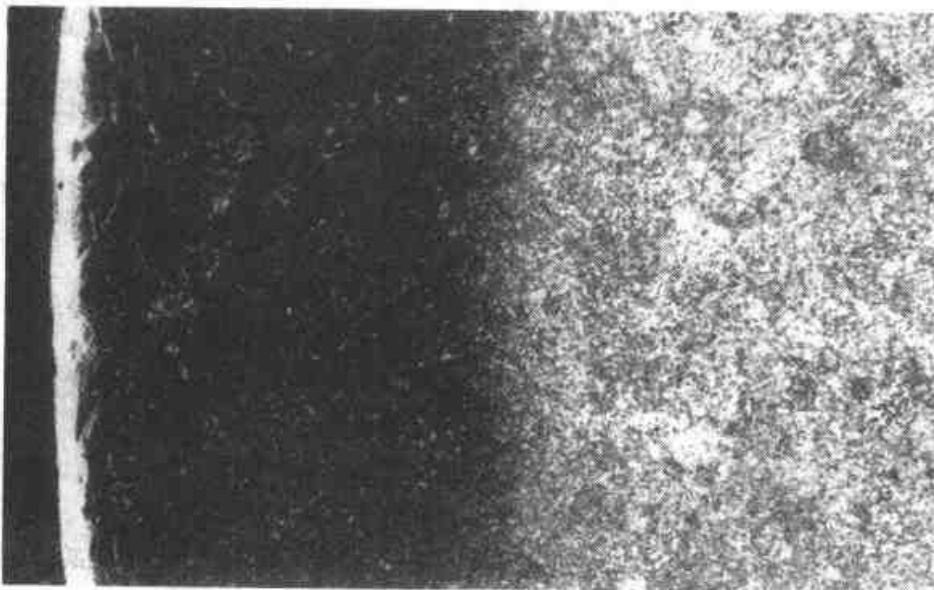


图 6-52 38CrMoAl 钢渗氮后的金相组织 100×

气体氮化表面脆性等级 (10公斤维氏硬度压痕)

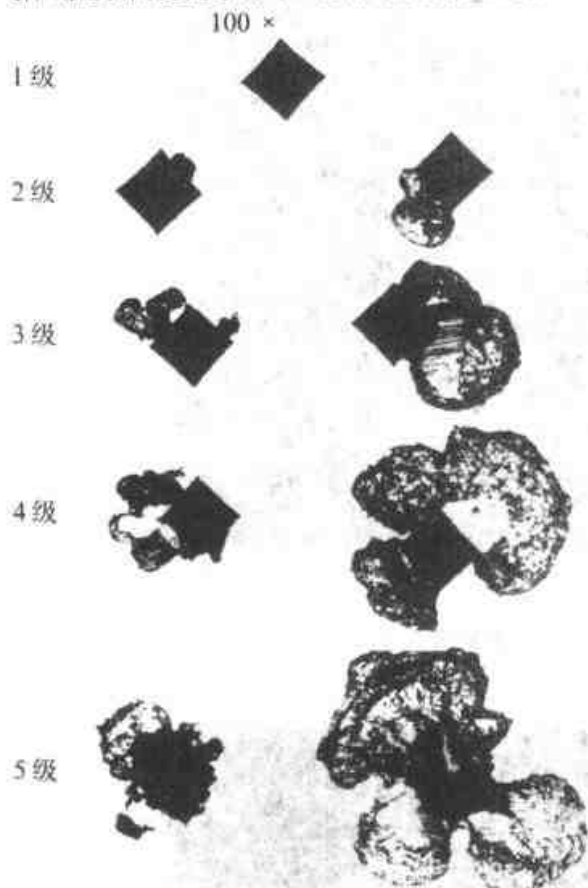


图 6-53 渗氮层脆性评定图

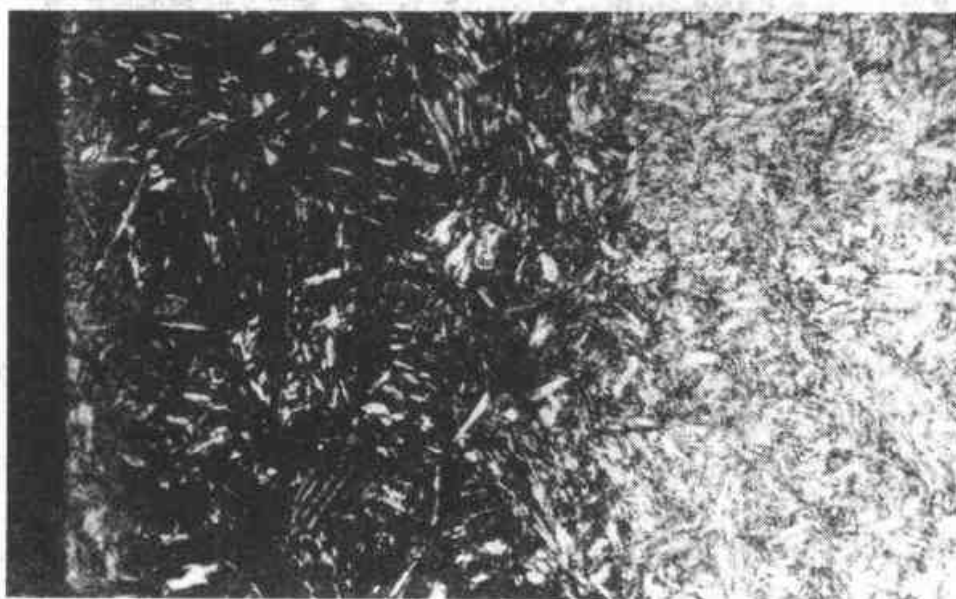
采用压痕法评定渗氮层脆性, 其主观因素较多, 目前已有的一些更为客观的方法开始应用。如采用声发射技术, 测出渗氮试样在弯曲或扭转过程中出现第一根裂纹的挠度(或扭转角), 用以定量描述脆性。

(5) 金相组织检查, 渗氮件金相组织的检查包括渗氮层组织检查及心部组织检查两部分。合格的渗氮层组织中不应有脉状、波纹状、网状以及骨状氮化物, 这些粗大的氮化物会使渗层变脆、剥落。合格的心部组织应为回火索氏体组织(调质预处理), 不允许大量游离铁素体存在。正常的渗层组织及常见不合格组织的金相照片见图 6-54~图 6-57。

(6) 渗氮层疏松检查, 将渗氮金相试样腐蚀后放在 500 倍显微镜下, 取其疏松最严重的部位进行评级。按表面化合物层内微孔的形状、数量及密集程度分为 5 级, 一般零件 1~3 级为合格, 重要零件 1~2 级为合格。

(7) 抗腐蚀性能检查, 对抗蚀渗氮件还必须进行抗腐蚀性能检查, 根据 ϵ 相层的厚度和致密度进行评定。致密区厚度通常在 $10\mu\text{m}$ 以上。耐腐蚀性的常用检查方法有以下两种:

1) 硫酸铜水溶液浸渍或液滴法, 将试样浸入 $w(\text{CuSO}_4) 6\% \sim 10\%$ 的水溶液中保持 1~2min, 试样表面无铜沉淀为合格。

图 6-54 合金钢正常的渗氮层组织 500 \times

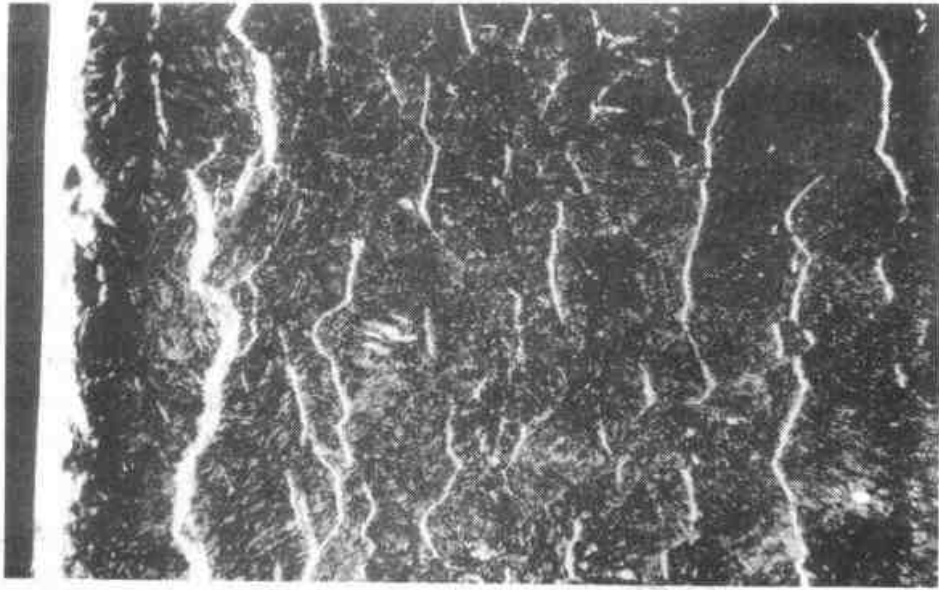


图 6-55 具有网状氮化物的不合格渗层 450X



图 6-56 具有波纹状（脉状）组织的不合格渗层

2) 赤血盐——氯化钠水溶液浸渍或液滴法，取 10g $K_3Fe(N)_6$ 及 20g NaCl 溶于 1L 蒸馏水，渗氮试样浸入该溶液中保持 1~2min，无蓝色印迹为合格。

(8) 尺寸及畸变检查，工件经渗氮处理后尺寸略有膨胀，其长大量约为渗氮层深度的 3%~4%。渗氮件的畸变量远较渗碳、淬火等处理畸变小，适当的预处理、装炉方式及工艺流程可将畸变

量降至最小。渗氮后需精磨的工件，其最大畸变处的磨削量不得超过 0.15mm。

8. 渗氮件的缺陷及预防 工件渗氮处理后产生的缺陷涉及到外观、几何尺寸、组织结构、机械及抗蚀性能等方面，有些是诸多因素共同影响的结果，情况较为复杂，必须具体分析。一些常见的缺陷及预防措施列于表 6-35。

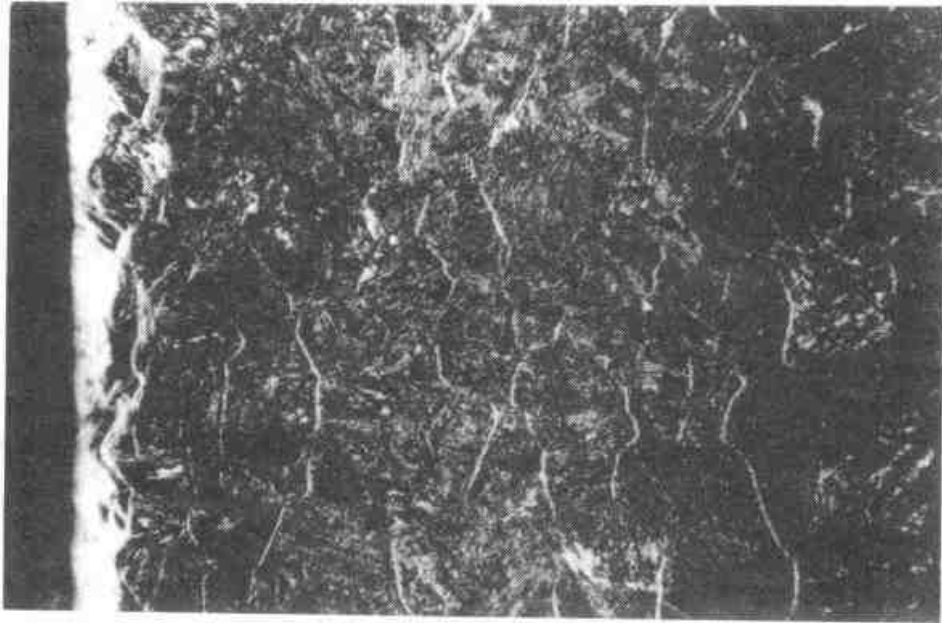


图 6-57 具有鱼骨状氮化物的不合格渗层

表 6-35 渗氮件常见缺陷产生原因及预防措施

缺陷类型	产生原因	预防措施
表面氧化色	冷却时供氮不足,罐内出现负压渗氮罐漏气,压力不正常,出炉温度过高 干燥剂失效,氮中含水量过高管道中存在积水	适当增加氮流量,保证罐内正压,经常检查炉压,保证罐内压力正常 炉冷至 200°C 以下出炉 更换干燥剂 装炉前仔细检查,清除积水
表面腐蚀	氯化铵(或四氯化碳)加入量过多,挥发太快	除不锈钢和耐热钢外,尽量不加氯化铵,加入的氯化铵应与硅砂混合,降低挥发速度
渗氮件变形超差	机加工产生的应力较大,零件细长或形状复杂 局部渗氮或渗氮面不对称 渗氮层较厚时因比容大而产生较大组织应力,导致变形 渗氮罐内温度不均匀 工件自重的影响或装炉方式不当	渗氮前采用稳定化回火(高于渗氮温度),采用缓慢,分阶段升温法降低热应力,即在 300°C 以上每升温 100°C 保温 1h; 冷却速度降低 改进设计,避免不对称,降低升温及冷却速度 胀大部位采用负公差,缩小部位采用正公差;选用合理的渗层厚度 改进加热体布置,增加控温区段,强化循环 装炉力求均匀;杆件吊挂平稳且与轴线平行,必要时设计专用夹具或吊具
渗层出现网状及脉状氮化物	渗氮温度太高,氮含水量大,原始组织粗大 渗氮件表面粗糙,存在尖角、棱边 气氛氮势过高	严格控制渗氮温度和氮含水量;渗氮前进行调质处理并酌情降低淬火温度 提高工件质量,减少非平滑过渡 严格控制氮分解率
渗层出现鱼骨状氮化物	原始组织中的游离铁素体较高 工件表面脱碳严重	严格掌握调质处理工艺 防止调质处理过程中脱碳;渗氮时严格控制氮含水量,防止渗氮罐漏气,保持正压

(续)

缺陷类型	产生原因	预防措施
渗氮件表面有亮点, 硬度不均匀	工件表面有油污 材料组织不均匀 装炉量太多, 吊挂不当 炉温、炉气不均匀	清洗去污 提高前处理质量 合理装炉 降低罐内温差, 强化炉气循环
渗氮层深度低	温度过高 分段渗氮时第一段温度太高 氨分解率过高或中断供氨 密封不良, 炉盖等处漏气 新换渗氮罐, 夹具或渗氮罐使用过久 工件表面的油污未清除	调整温度, 校验仪表 降低第一段温度, 形成弥散细小的氮化物稳定各个阶段的氨分解率 更换石棉、石墨垫, 保证渗氮罐密封性能 新渗氮罐应经过预渗; 长久使用的夹具和渗氮罐等应进行退氮处理, 以保证氨分解率正常 渗氮前严格进行除油除锈处理
渗层太浅	温度(尤其是两段渗氮的第二段)偏低 保温时间短 氨分解率不稳定 工件未经调质预处理 新换渗氮罐, 夹具或渗氮罐使用太久 装炉不当, 气流循环不畅	适当提高温度, 校正仪表及热电偶 酌情延长时间 按工艺规范调整氨分解率 采用调质处理, 获得均匀致密的回火索氏体组织 进行预渗或退氮处理 合理装炉, 调整工件之间的间隙
渗氮层脆性大	表层氮浓度过高 渗氮时表面脱碳 预先调质处理时淬火过热	提高氨分解率, 减少工件尖角、锐边或粗糙表面 提高渗氮罐密封性, 降低氨中的含水量 提高预处理质量
化合物层不致密, 耐腐蚀性差	氮浓度低, 化合物层薄 冷却速度太慢, 氮化物分解 零件锈斑未除尽	氨分解率不宜过高 调整冷却速度 严格消除锈斑

表 6-36 其他渗氮方法

渗氮方法	原理	渗剂(质量分数)	工艺及效果
固体渗氮	把工件和粒状渗剂放入铁箱中加热保持	由活性剂和填充剂二部分组成。活性剂可用尿素、三聚氰酸($(HCNO)_3$ 、碳酸胍、 $[(NH_2)_2CNH]_2 \cdot H_2CO_3$)、三聚氨基胍 $[NHC(NH_2)NHCN]$ 等。填充剂可用多孔陶瓷粒、蛭石氧化铝粒等	$520 \sim 570^\circ\text{C}$ 保持 2~16h
盐浴渗氮	在含 N 熔盐中渗氮	1) 在 50% $\text{CaCl}_2 + 30\% \text{BaCl}_2 + 20\% \text{NaCl}$ 盐浴中通氮 2) 亚硝酸铵(NH_4NO_2) 3) 亚硝酸铵+氯化铵	$450 \sim 580^\circ\text{C}$
真空脉冲渗氮	先把炉罐抽到 1.33Pa 的真空度, 加热到渗氮温度, 通氮至 50~70kPa, 保持 2~10min, 继续抽到 5~10kPa 反复进行	氮	$530 \sim 560^\circ\text{C}$
加压渗氮	通氮使渗氮工作压力提高到 300~5000kPa, 此时氨分解率降低, 气氮活度提高, 渗速快	氮	$500 \sim 600^\circ\text{C}$ 渗速快, 渗层质量好

(续)

渗氮方法	原 理	渗剂 (质量分数)	工 艺 及 效 果
流态床 渗氮	在流态床中通渗氮气氛,也可采用脉冲流态床渗氮,即在保温期使供氮量降到加热时的 10%~20%	氨	500~600°C 减少 70%~80% 氨消耗,节能 40%
催化渗氮	1) 洁净渗氮法 往渗氮罐中加入 0.15~0.6kg·m ³ 与硅砂混合的 NH ₄ Cl 2) CCl ₄ 催化法 开始渗氮 1~2h 往炉罐通 50~100mL CCl ₄ 3) 稀土催渗法,稀土化合物溶入有机溶剂通入炉罐	氨-NH ₄ Cl	500~600°C
电解气 相催渗	干燥氨通过电解槽和冷凝器再入炉罐	1) 含 Ti 的酸性电解液 海绵钛: 5~10g/L, 工业纯硫酸: 30%~50%, NaCl: 150~200g/L, NaF: 30~50g/L 2) NaCl, NH ₄ Cl 各 100g 饱和水溶液加入 110~220ml. HCl 和 25~100mL 甘油, 最后加水至 1000mL, pH=1 3) NaCl 400g, 25% H ₂ SO ₄ 200mL, 加水至 1500mL 也可再加甘油 200ml.	500~600°C
高频渗氮	工件置于耐热陶瓷或石英玻璃容器中靠高频感应电流加热,容器中通氨或工件表面涂膏剂	氨或含 N 化合物膏剂	520~560°C
短时渗氮	保持适当的氨分解率,适当提高渗氮温度在各种合金钢、碳钢和铸铁件表面获得 6~15nm 化合物层	氨	560~580°C 2~4h 氨分解率 40%~50% 表面层硬度高

6.3.1.3 其他渗氮方法 (见表 6-36)

图 6-58 所示为真空脉冲渗氮工艺曲线。38CrMoAl 钢真空渗氮和普通气体渗氮后的渗层硬度见图 6-59。表 6-37 所列为几种材料高频渗氮的效果。

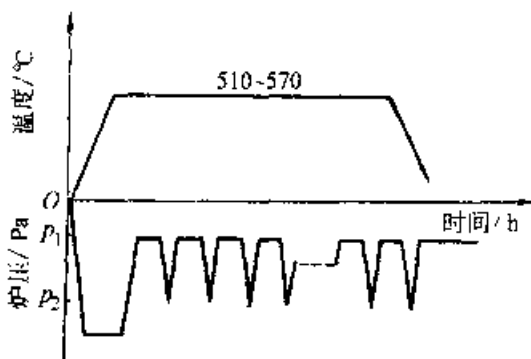


图 6-58 真空脉冲渗氮工艺

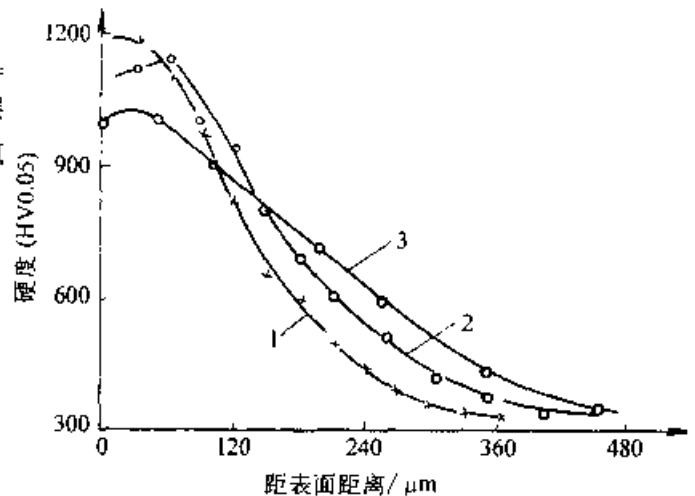


图 6-59 真空渗氮与普通气体渗氮后的硬度分布曲线

表 6-37 几种材料高频加热渗氮结果

材 料	渗氮温度/°C	渗氮时间/h	渗层深度/mm	表面硬度 (HV)	脆性等级
38CrMoAl	520~540	3	0.29~0.30	1070~1100	I
2Cr13	520~540	2.5	0.14~0.16	710~900	I
1Cr18Ni9Ti	520~540	2	0.04~0.05	667	I
Ni36CrTiAl	520~540	2	0.02~0.03	623	I
40Cr	520~540	3	0.18~0.20	582~621	I
PH15 7Mo	520~560	2	0.07~0.09	986~1027	I~II

6.3.2 氮碳共渗

在工件表面同时渗入氮、碳的工艺称为氮碳共渗。

6.3.2.1 气体氮碳共渗

根据使用的介质,气体氮碳共渗分为三大类:

(1) 混合气体氮碳共渗,氮气加入吸热式气氛(RX)可进行氮碳共渗。吸热式气氛由乙醇、丙酮等有机溶剂裂解,或由烃类气体制备而成。吸热式气氛的成分(体积分数)一般控制在 H_2 32%~40%、CO 20%~24%、 $CO_2 \leq 1\%$ 、 N_2 38%~43%,气氛的碳势用露点仪测定。 $NH_3:RX \approx 1:1$ 时,气氛的露点控制到 $\pm 0^\circ C$,可获得较理想的渗氮层和渗氮速度。

氮气中加入放热式气氛(NX)也可进行氮碳共渗,混合气中 $NH_3:NX \approx 5\sim 6:4\sim 5$ 。放热式气氛成分(体积分数)一般为 $CO_2 \leq 10\%$ 、 $CO < 5\%$ 、 $H_2 < 1\%$ 余量为 N_2 。

由于放热式气氛中CO的含量较低,它与氮气混合进行氮碳共渗比采用吸热式气氛排出的废气中有毒物质HCN的含量低得多,而且制备成本也较低,有利于推广应用。此外,氮气还可直接与烷类气体介质(如甲烷、丙烷等)混合,进行氮碳共渗。

多数钢种的最佳共渗温度为560~580°C。为了降低基体强度,共渗温度应低于调质回火温度。保温时间及炉内气氛对共渗效果的影响分别见表6-38及表6-39。

表 6-38 保温时间对氮碳共渗层深度与表面硬度的影响

材 料	(570±5)°C, 2h			(570±5)°C, 4h		
	硬度 (HV)	化合物层深度/ μm	扩散层深度/mm	硬度 (HV)	化合物层深度/ μm	扩散层深度/mm
20	480	10	0.55	500	18	0.80
45	550	13	0.40	600	20	0.45
15CrMo	600	8	0.30	650	12	0.45
40CrMo	750	8	0.35	860	12	0.45
T10	620	11	0.35	680	13	0.35

表 6-39 吸热式气氛(RX)露点对氮碳共渗层深度与表面硬度的影响

材料	炉 气 露 点								
	8~10°C			-2~2°C			-8~-10°C		
	硬度 (HV)	化合物层深度/ μm	扩散层深度/mm	硬度 (HV)	化合物层深度/ μm	扩散层深度/mm	硬度 (HV)	化合物层深度/ μm	扩散层深度/mm
45	508	20	0.65	540	20	0.50	600	20	0.45
15CrMo	542	18	0.50	580	11	0.50	650	10	0.45
40CrMo	657	15	0.55	720	14	0.50	860	12	0.45

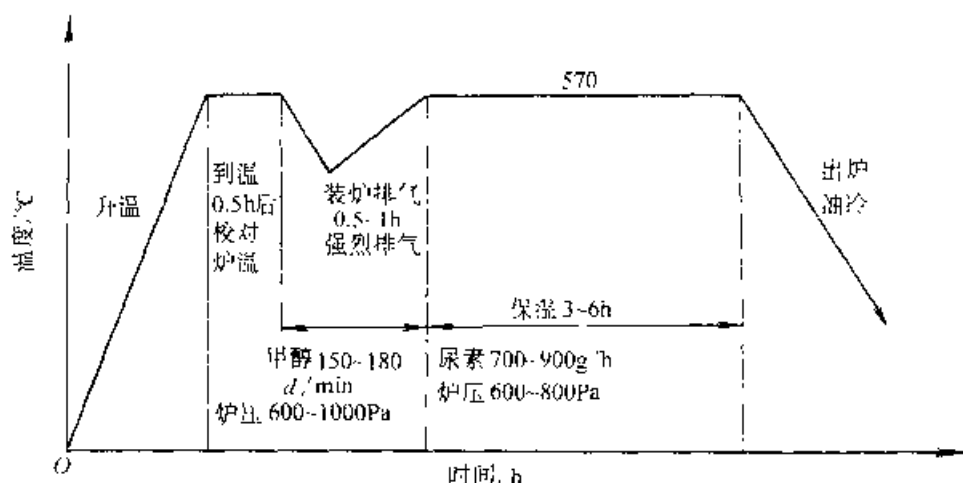
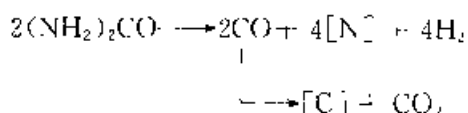


图 6-60 球墨铸铁曲轴氮碳共渗工艺

共渗条件： $\varphi_{NH_3} : \varphi_{CO_2} = 2 : 3$ ，氨分解率 20%~30%，共渗温度 570°C，保温时间 4h，油冷。

(2) 尿素热解氮碳共渗，尿素在 500°C 以上分解反应为



其中，活性氮、碳原子作为氮碳共渗的渗剂。尿素可通过三种方式送入炉内：采用机械（如螺杆式）送料器将尿素颗粒送入炉内，在共渗温度下热分解；将尿素在裂解炉中分解后再送入炉内；用有机溶剂（如甲醇）按一定比例溶解后滴入炉中，然后发生热分解。

除了共渗温度、保温时间、冷却方式等因素外，尿素的加入量对氮碳共渗效果也会产生很大

影响，根据渗氮罐大小及不同的装炉量，尿素的加入量可在 500~1000g/h 范围内变化。图 6-60 是球墨铸铁曲轴(QT500-7)在 RJJ-105 井式气体渗碳炉中进行氮碳共渗处理的实例。曲轴处理后，共渗层深度 0.05~0.08mm，表面硬度 490~680HV。

(3) 滴注式气体氮碳共渗，滴注剂采用甲酰胺、乙酰胺、三乙醇胺、尿素及甲醇、乙醇等，以不同比例配制。

表 6-10 是采用 70% 甲酰胺+30% 尿素(质量分数)作为渗剂进行气体氮碳共渗的结果(保温时间 2~3h)。

也可以在通入氨气的同时，滴入甲酰胺、乙醇、煤油等液体碳氮化合物进行滴注通氨或气体氮碳共渗。

表 6-10 70% 甲酰胺：30% 尿素氮碳共渗效果

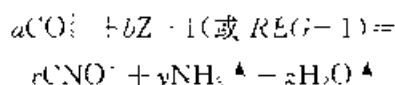
材 料	温度/°C	共渗层深度/mm		渗层硬度(HV0.05)	
		化合物层	扩散层	化合物层	扩散层
45	570±10	0.016~0.025	0.244~0.379	450~650	412~580
40Cr	570±10	0.004~0.010	0.120	500~600	532~644
HT	570±10	0.003~0.005	0.100	530~750	508~795
Cr12MoV	540±10	0.003~0.006	0.165	927	752~795
3Cr2W8V	580	0.003~0.011	0.066~0.120	846~1100	657~1114
3Cr2W8V	600	0.008~0.012	0.099~0.117	840	761~1200
3Cr2W8V	620	—	0.100~0.150	—	762~891
W18Cr4V	570±10	—	0.090	—	1200
T10	570±10	0.006~0.008	0.129	677~946	429~466
20CrMo	570±10	0.004~0.006	0.079	672~713	500~700

6.3.2.2 盐浴氮碳共渗

1. 氮碳共渗盐浴成分及主要特点 盐浴氮碳共渗是最早的氮碳共渗方法, 关键成分是碱金属氰酸盐——MCNO (M代表K⁺、Na⁺、Li⁺等元素), 常用氰酸根(CNO⁻)浓度来度量盐浴活性。按盐浴中CN⁻量可将氮碳共渗盐浴分为低氰、中氰和高氰型。由于环保因素, 中、高氰盐浴已逐步被淘汰。低氰盐浴与氧化配合, 排放的废水、废气、废盐中CN⁻量应符合国家规定标准。几种典型氮碳共渗盐浴成分及特性见表6-41。

目前应用较广的尿素——有机物型盐浴氮碳共渗, CNO⁻浓度由被处理工件的材质和技术要

求而定, 一般控制在32%~38%, CNO⁻含量低于预定值下限时, 添加再生剂即可恢复盐浴活性, 其表达式为



2. 盐浴氮碳共渗工艺 为避免氰酸根浓度下限过快, 共渗温度通常 $\geq 390^{\circ}C$, 温度低于 $520^{\circ}C$ 时, 则处理效果会受到盐浴流动性过低的影响。共渗温度及保温时间对共渗层深度的影响见表6-42, 对表面硬度的影响见图6-61。

几种材料的盐浴氮碳共渗效果见表6-43。

表6-41 几种典型的氮碳共渗盐浴及其特性

类型	盐浴配方及商品名称	获得CNO ⁻ 的方法	主要特点
氰盐型	$w_{KCN} 47\% + w_{NaCN} 53\%$	$2NaCN + O_2 = 2NaCNO$ $2KCN + O_2 = 2KCNO$	盐浴稳定, 流动性良好, 配制后需经几十小时氧化生成足量的氰酸盐方可使用, 毒性极大, 目前已较少采用
氰盐—氰酸盐型	w_{NS-1} 盐85% (NS-1盐: $w_{KCN} 40\% + w_{NaCN} 60\%$) + $w_{Na_2CO_3} 15\%$ 为基盐, 用NS-2 ($w_{NaCN} 75\%$, $w_{KCN} 25\%$) 为再生盐	通过氧化, 使 $2CN^- + O_2 \rightarrow 2CNO^-$, 工作时的成分为 (KCNO + NaCNO) 占42%~48%, (KCNO + NaCN) 约50%, CO_3^{2-} 2%~8%	不断通入空气, CN ⁻ 含量最高达20%~25%, 成分和处理效果较稳定, 但必须有废盐、废液、废水处理设备方可采用
尿素型	$w_{(NH_2)_2CO} 40\% + w_{Na_2CO_3} 39\% + w_{K_2CO_3} 20\% + w_{KOH} 10\%$	通过尿素与碳酸盐反应生成氰酸盐: $3(NH_2)_2CO + Na_2CO_3 \rightarrow$	原料无毒, 但氰酸盐分解和氧化都生成氰化物。在使用过程中, CN ⁻ 不断增多, 成为CN ⁻ ≥10%的中氰盐。国内用户使用时在CN ⁻ O=18%~45%范围内, 波动较大, 效果不稳定, 盐浴中CN ⁻ 无法降低, 不符合环保要求
	$w_{(NH_2)_2CO} 37.5\% + w_{K_2CO_3} 37.5\% + w_{Na_2CO_3} 25\%$	$2NaCNO + 2NH_3 + H_2O + CO_2$	
尿素—氰盐型	$w_{(NH_2)_2CO} 34\% + w_{K_2CO_3} 23\% + w_{NaCN} 43\%$	通过氰化钠氧化及尿素与碳酸钾反应生成氰酸盐	高氰盐浴, 成分稳定, 但必须配套完善的消毒设施
尿素—有机物型	Degussa 产品: TF-1 基盐 (氮碳共渗用盐) REG-1 再生盐 (调整成分, 恢复活性)	用碳酸盐, 尿素等合成TF-1, 其中CNO ⁻ 含量为41%~48%; REG-1 是有机合成物, 可用 $(C_8N_6H_5)_x$ 表示其主要成分, 它可将 CO_3^{2-} 转化为CNO ⁻	低氰盐, 使用过程中CNO ⁻ 分解而产生CN ⁻ ≤4%, 工件氮碳共渗后在AB1氧化盐浴中冷却, 可将微量CN ⁻ 氧化成 CO_3^{2-} , 实现无污染作业。强化效果稳定
	国产盐品: J-2U 基盐 (氮碳共渗用盐) J-2A 基盐 (氮碳共渗补充用盐) Z-1 再生盐 (调整盐浴成分, 恢复活性)	用包括 Li_2CO_3 的多种碳酸盐与尿素合成氰酸盐; J-2U 含CNO ⁻ 37.5%+2%, J-2A 含CNO ⁻ 45%±2%; Z-1 的主要成分为有机缩合物, 可将 CO_3^{2-} 转变成CNO ⁻	低氰盐, 含有LiCNO的基盐在使用过程中CN ⁻ <3%, 工件氮碳共渗后在Y-1氧化盐浴中冷却, 可将微量CN ⁻ 转化为 CO_3^{2-} , 实现无污染作业。强化效果稳定

表 6-42 不同温度保温 1.5h 氮碳
共渗层深度 (单位: μm)

材料	(540 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$		(560 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$		(580 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$		(590 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$	
	化合 物层/ 层	总渗 初层/ 层	化合 物层/ 层	总渗 初层/ 层	化合 物层/ 层	总渗 初层/ 层	化合 物层/ 层	总渗 初层/ 层
20	9	350	12	450	14	580	16	670
40CrNi	6	220	8	300	10	390	11	420

3. 盐浴氮碳共渗-氧化-抛光复合处理 (QPQ) QPQ 复合工序为: 预热 (非精密件可免去) \rightarrow 氮碳共渗 \rightarrow 在 330 \sim 400 $^{\circ}\text{C}$ 的 AB (或 Y-1) 浴中氧化 10 \sim 30min \rightarrow 机械抛光 \rightarrow 在 AB (或 Y-1) 浴中再次氧化。目的是消除工件表面残留的微量 CN、降低表面粗糙度值、较大幅度地提高耐蚀性。

6.3.2.3 固体氮碳共渗

固体氮碳共渗处理时将工件埋入盛有固体氮碳共渗剂的共渗箱内, 密封后放入炉中加热, 保温温度为 550 \sim 600 $^{\circ}\text{C}$ 。共渗剂可重复多次使用, 但每次应加入 10% \sim 15% 的新渗剂。该工艺适于单件小批量生产。常用渗剂列入表 6-44。

6.3.2.4 氮碳共渗层的组织与性能

1. 氮碳共渗层的组织 铁材料 600 $^{\circ}\text{C}$ 以下氮碳共渗处理后的组织与渗氮层组织大致相同, 由于碳的作用, 化合物层的成分有所变化, 碳素钢

及铸铁工件由表及里为: 以 Fe_3C (N, C) 为主、含有 Fe_4N 的化合物层, 有 γ' 析出的扩散层 (弥散相析出层) 和以含氮铁素体 α (N) 为主的过渡层, 在合金钢中, 还含有 Cr、Al、Mo、V、Ti 等元素与氮结合的合金氮化物。HT250 低温氮碳共渗层组织见图 6-62, 共渗层深度从工件表面测量至扩散层。

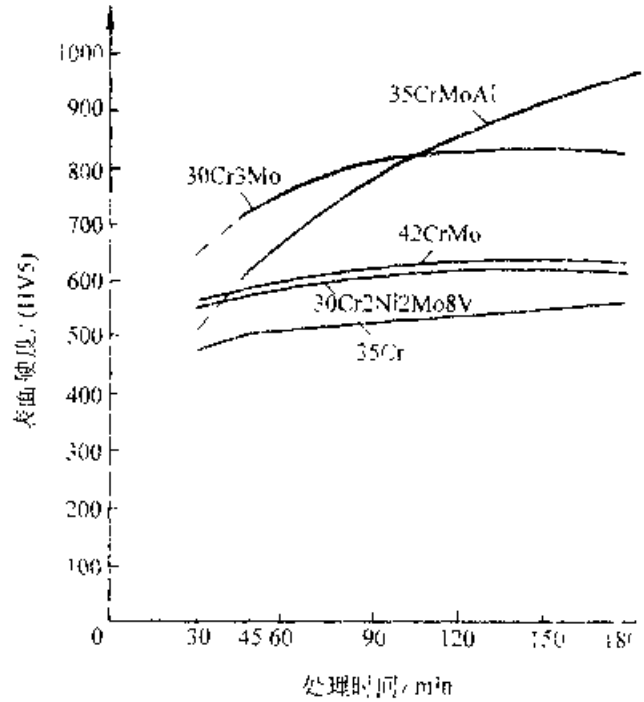


图 6-41 不同材料的试样于 580 $^{\circ}\text{C}$ 处理后表面硬度与保温时间的关系

表 6-43 盐浴氮碳共渗层深度与表面硬度

材 料	前处理工艺	化合物层深度 μm	扩散层深度/mm	表面显微硬度 (HV)
20	正火	12 \sim 18	0.30 \sim 0.45	450 \sim 500HV _{0.1}
45	调质	10 \sim 17	0.30 \sim 0.40	500 \sim 550HV _{0.1}
20Cr	调质	10 \sim 15	0.15 \sim 0.25	600 \sim 650HV _{0.1}
38CrMoAl	调质	8 \sim 14	0.15 \sim 0.25	850 \sim 1100HV _{0.2}
3Cr13	调质	8 \sim 12	0.08 \sim 0.15	900 \sim 1100HV _{0.2}
1Cr18Ni9Ti	固溶	8 \sim 14	0.06 \sim 0.10	1040HV _{0.05}
4Cr14Ni14W2Mo	固溶	10	0.06	770HV _{0.1}
20CrMnTi	调质	8 \sim 12	0.10 \sim 0.20	600 \sim 620HV _{0.05}
3Cr2W8	调质	6 \sim 16	0.10 \sim 0.15	850 \sim 1000HV _{0.2}
W18Cr4V	淬火、回火 2 次	0 \sim 2	0.025 \sim 0.040	1000 \sim 1150HV _{0.2}
HT250 (旧 HT21-44)	退火	10 \sim 15	0.18 \sim 0.25	600 \sim 650HV _{0.2}

注: 4Cr14Ni14W2Mo 于 (560 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 共渗 3h, W18Cr4V 于 (550 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 共渗 20 \sim 30min, 其余材料处理工艺为 (565 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 共渗 1.5 \sim 2.0h。

表 6-44 常用固体氮碳共渗剂配方及特点

序号	渗剂配方 (质量分数)	主要特点
1	木炭 40%~50%, 骨灰 20%~30%, 碳酸钡 15%~20%, 黄血盐 15%~20%	木炭及骨灰供给碳; 黄血盐及碳酸钡在加热时分解, 供给碳氮原子, 并有催渗作用
2	木炭 50%~60%, 碳酸钠 10%~15%, 氯化铵 3%~7%, 黄血盐 25%~35%	活性较持久, 适用于共渗层较厚 (>0.3mm) 的工件
3	尿素 25%~35%, 多孔陶瓷 (或蛭石片) 25%~30%, 硅砂 20%~30%, 混合稀土 1%~2%, 氯化铵 3%~7%	尿素的 50%~60% 与硅砂拌匀, 其余溶于水并用多孔陶瓷或蛭石吸附后于 150°C 以下烘干再用。此法适于共渗层厚度 ≤ 0.2mm 的工件



图 6-62 HT250 低温氮碳共渗 200×

2. 氮碳共渗层的性能 各种材料 (不锈钢除外) 氮碳共渗后的耐蚀性普遍提高, 具有耐大气、雨水 (镀锌发蓝相当) 及抗海水腐蚀 (与镀锌相当) 的能力。不同方法处理的 42CrMo 试样在含 3%NaCl 及 0.1% H_2O_2 的水溶液中浸 22h 的腐蚀状况见表 6-45。

表 6-45 不同表面处理后的耐蚀性

表面处理方法	腐蚀失重 / (g/m ²)	试样外观
镀硬铬 (层厚 20μm)	5.9	3h 后开始出现腐蚀点, 17h 出现锈斑, 22h 后约有 50% 表面锈蚀
氮碳共渗后氧化	痕量	目测无锈斑
氮碳共渗 → 氧化 → 抛光	0.24	边缘上有少量锈斑
氮碳共渗 → 氧化 → 抛光 → 氧化	痕量	光学显微镜检测无锈斑

6.3.2.5 奥氏体氮碳共渗

常用的共渗温度为 600~700°C, 氮碳渗入后渗层发生相变形成奥氏体。

1. 奥氏体氮碳共渗层的组织结构 共渗层最外层为 ϵ 相为主的化合物层; 次表层是奥氏体淬冷后形成的马氏体和残留奥氏体; 第三层是过渡层, 包括 $\alpha+\gamma$ 层和与基体交接的扩散层组成。共渗层淬火、回火后, 化合物层内侧出现硬度高达 1200HV 的灰色带, 过渡层的 α -Fe 中析出 γ' 相, 回火温度越高, γ' 针越粗大。

2. 奥氏体氮碳共渗工艺 表 6-46 为推荐的工艺参数。

在气体渗氮炉中进行奥氏体氮碳共渗, 氨气与甲醇之比 (摩尔分数) 可控制在 92:8 左右。工件共渗淬火后可根据要求在 180~350°C 回火 (时效); 以抗蚀为主要目的的工件, 共渗淬火后不宜回火。

表 6-46 推荐的奥氏体氮碳共渗工艺规范

设计共渗层总深度 mm	共渗温度 °C	共渗时间 h	氮分率 (%)
0.012~0.025	600~620	2~4	~65
0.020~0.050	650	2~4	~70
0.050~0.100	670~680	1.5~3	~82
0.100~0.200	700	2~4	~88

注：共渗层总深度指ε层深度和M-A深度之和。

6.3.3 氧氮共渗

在渗氮的同时通入含氧介质，即可实现钢铁件的氧氮共渗，处理后的工件兼有蒸汽处理和渗氮处理的共同优点。

6.3.3.1 氧氮共渗层的结构

氧氮共渗渗层分为三区：表面氧化膜、次表层氧化区和渗氮区。表面氧化膜与次表层氧化区厚度相近，一般为2~4μm，前者为吸附性氧化膜，后者是渗入性氧化层（在光学金相显微镜下能发现碳化物在该区中的存在），二者的分界面就是工件的原始表面。氧氮共渗后形成多孔Fe₃O₄层具有良好的减摩性能、散热性能、抗粘着性能。

6.3.3.2 氧氮共渗介质

氧氮共渗时采用最多的渗剂是浓度不同的氨水。

氮原子向内扩散形成渗氮层，水分解形成的氧原子向内扩散形成氧化层并在工件表面形成黑色氧化膜。

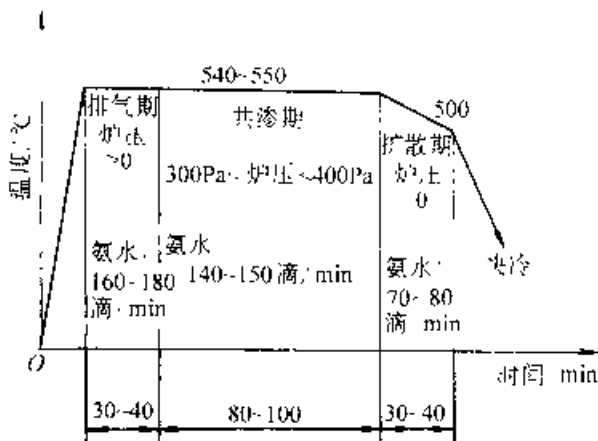


图 6-63 高速钢刀具氨水氧氮共渗工艺曲线

6.3.3.3 氧氮共渗工艺

目前，氧氮共渗主要用于高速钢刀具的表面

处理。共渗的主要参数有：氧氮共渗温度一般为540~590°C。共渗时间通常为60~120min。氨水浓度以25%~30%（质量分数）为宜。排气升温期氨水的滴入量应加大，以便迅速排除炉内空气。共渗期氨水的滴量应适中，降温扩散期应减小氨水滴量，使渗层浓度梯度趋于平缓。炉罐应具有良好的密封性，炉内保持300~1000Pa的正压。图6-63为RJJ35-9T井式气体渗碳炉中以氨水为共渗剂的高速钢氧氮共渗工艺曲线。

6.3.4 硫氮共渗

6.3.4.1 气体法

以氮气和硫化氢作为渗剂，比例为NH₃:H₂S=9~12:1，氮分解率约为15%。炉膛较大时，硫化氢的通入量应减少。

高速钢经530~560°C处理1~1.5h，可获得0.02~0.04mm的共渗层，表面硬度为950~1050HV。

6.3.4.2 盐浴法

在成分（质量分数）为CaCl₂50%+BaCl₂30%+NaCl20%的熔盐中添加FeS8%~10%，并以1~3L/min的流量导入氮气（盐浴容量较多时取上限），处理温度520~600°C，保温时间0.25~2.0h。

6.3.4.3 硫氮共渗层的组织与性能

1. 共渗层组织 钢铁件硫氮共渗层的最表层是很薄的FeS₂，内侧是连续的Fe_{1-x}S层（介质中硫的含量较低时，无FeS₂出现），在硫化层之下是硫化物与氮化物共存层，接着是渗氮层。

2. 耐磨与减摩性能 W18Cr4V钢试样的耐磨与减摩性能见表6-47，表6-48是45钢经几种工艺处理后试样的摩擦磨损性能对比。

3. 抗咬合性能 45钢和3Cr2W8试样的抗咬合性能见表6-19。

6.3.4.4 高速钢刀具的硫氮共渗

经(560±10)°C×20~60min或(590±10)°C×8~20min硫氮共渗，钻头、铰刀、铣刀、拉刀、铲刀片等刀具的使用寿命可显著提高。不重磨刀具和重磨刀具的第一轮切削数据表明，在充分润滑条件下加工硬度较低的零件时，刀具寿命可提高0.5~2倍；加工310~400HBS的调质中硬度件可提高1.5~6倍。干摩擦状态下加工的刀具寿命通常可提高2倍以上。

表 6-47 W18Cr4V 试样在 Amsler 磨损试验机上的试验结果

试样的热处理工艺	硫氮共渗参数			对磨 200 转后的试验结果		备注
	温度, °C	时间, h	P_{NH_3}/P_{H_2S}	失重, mg	摩擦因数	
淬火, 回火	-	-	-	100.80	0.065	LA-N22 全损耗系统用油海滑。气体硫氮共渗在小井式炉中进行, 因 φ_{H_2S} 高达 10%, 表层 FeS 层较盐浴法厚, 故失重较大, 但摩擦因数更小。
淬火、回火, 无氰盐浴硫氮共渗	560±10	1	-	13.10	0.030	
淬火、回火, 气体硫氮共渗	500±10	1	10	45.00	0.025	

表 6-48 40 钢渗氮与硫氮共渗摩擦磨损性能对比

表面处理条件	润滑摩擦			干润滑摩擦		
	最大载荷, N	摩擦因数	摩擦表面状态	最大载荷, N	摩擦因数	摩擦表面状态
离子渗氮 560°C, 16h	2500	0.032	部分表面发生剧烈划伤	400	0.16	有热粘着
气体氮碳共渗 570°C, 5h	1200	0.038	发生热粘着	200	0.40	试样一开始就发生热粘着
盐浴渗氮 570°C, 1.5h	2000	0.035	部分表面发生热粘着	470	0.28	粘着使摩擦因数增大, 有细磨屑出现
盐浴硫氮共渗 570°C, 2h	2500	0.032	有少数划伤	780	0.13	有塑性变形和局部划痕
盐浴硫氮共渗 570°C, 1.5h	2500	0.030	几乎没有划伤	1150	0.11	有塑性变形和浅划痕

表 6-49 经不同工艺处理试样的抗咬合性能

材料	调质试样的表面处理工艺	润滑剂	Falex 试验持续时间/s		停机时试样的情况		
			连续加载	恒载 3336N	载荷, N	试验力矩, N·m	试样表面状况
45 钢	-	L-AN22	-	2	3336	7.9	咬合
	加氧氮碳共渗	L-AN22	-	9	3336	9.0	咬合
	硫氮共渗	L-AN22	-	500	3336	4.5	尚未咬合
3Cr2W8	加氧氮碳共渗	L-AN22	140	-	11120	9.3	尚未咬合
	硫氮共渗	L-AN22	152	-	13345	8.5	尚未咬合
	加氧氮碳共渗	干摩擦	-	-	2669	6.8	咬合
	硫氮共渗	干摩擦	-	-	2669	4.1	尚未咬合

6.3.5 硫氮碳共渗

6.3.5.1 气体法

气体硫氮碳共渗是在气体氮碳共渗的基础上加入含硫物质实现的。

(1) 甲酰胺与无水乙醇以 3:1 (体积比) 混

合, 加入 8%~10g/L 硫脲作为渗剂滴进炉内, 3Cr2W8V 经 570°C×3h 共渗处理, 表面形成一薄层 FeS, 化合物层厚 9.6μm, 总渗层为 0.13mm (测至 550HV 处)。

(2) 将三乙醇胺、无水乙醇及硫脲以 100:100:2 (体积比) 混合制成滴注剂, 共渗时通入

0.1m²生氮及100滴/min的滴斗剂, W18Cr4V经550~560℃×3h共渗处理, 表面硬度可达1190HV, 共渗层深度0.052mm

6.3.5.2 盐浴法

盐浴法在进行硫氮碳共渗处理采用较多的方法, 由于无氰盐浴出现, 使得无污染作业成为可能。渗剂的成分及处理过程, 渗剂成分及工艺参数见表6-50。

无污染硫氮碳共渗盐浴工作盐浴中含CNO⁻31%~39%、碱金属离子42%~45%、CO₃²⁻14%~17%、S²⁻(5~40)×10⁻³%、CN⁻0.1%~0.8%。盐浴中的反应与盐浴硫氮碳共渗相似, 活性氮、碳原子来源于CNO⁻的分解、氧化以及其分解产物的转变, 硫促使氰化物向氰酸盐转化。盐浴中氰酸根浓度降低时, 可加入有机化合物制成的再生盐, 以恢复盐浴活性。表6-51为几种零件硫氮碳共渗实例。

氰酸根浓度对共渗层厚度、化合物层疏松区厚度以及共渗层性能有较大影响, 通常以(36±1

~2)为宜以抗咬合减摩为主要目的时控制在(38±1~2)%; 以提高耐磨性为主的工件选择(34±1~2)%为宜。

随着盐浴中S²⁻增多, 渗层中FeS增加, 减摩效果增强, 但化合物层疏松区变宽, 一般控制在S²⁻<10×10⁻³%较佳。

6.3.5.3 硫氮碳共渗层的组织与性能

(1) 共渗层组织, 工件经硫氮碳共渗处理后, 最表层为0~10μm左右的富集FeS层, 次表层为化合物层, 它由FeS、Fe₃C(N, C)、M₃N₂、Fe₄N及Fe₂O₃组成, 以下是氮的扩散层。

(2) 共渗层性能, 硫氮碳共渗层的抗咬合及减摩性能, 主要取决于化合物区的组织结构; 而共渗层的接触疲劳强度, 还需充分考虑共渗层的深度及硬度梯度。

Fe₂3N及Fe₂O₃相在碱、盐、工业大气中具有一定的耐蚀性, 因此, 硫氮碳共渗, 尤其是共渗后再进行氧化处理, 在非酸性介质中耐蚀性很好。

表 6-50 盐浴硫氮碳共渗类型及工艺参数

类 型	渗剂成分或配方	工 艺 参 数		备 注
		温度/℃	保温时间/h	
氰盐型	wNaCN65% + wKCN12% + wNa ₂ S12% + wNa ₂ SO ₄ 11%	510~560	0.1~1	剧毒, 目前已极少采用
	wNaCN95% + wNa ₂ S2.5%	560~580	--	
原料无毒	wNH ₄ 2CO ₃ 57% + wK ₂ CO ₃ 38% + wNa ₂ O5%	500~590	0.5~3	前苏联、ИИСТ-6a法, 原料无毒, 但使用时产生大量氰盐, 有较大毒性
无污染型	工作盐浴(基盐)由钾、钠、锂的氰酸盐与碳酸盐以及少量的硫化钾组成, 用再生盐调节共渗盐浴成分	500~590 (常用550~580)	0.2~3	法国的Sursulf法及我国的LT法, 应用较广

表 6-51 无污染硫氮碳共渗层的厚度及化合物层硬度

工 件	材 料	工 艺 参 数		化合物层厚度 μm	共渗层总深度 mm	化合物层致密 区最高硬度 HV0.025
		温度/℃	时间/h			
调节阀	45	565±10	1.5~2	18~24	0.20~0.31	650
齿轮	35CrMoV	550±10	1.5	13~17	--	--
链板	20	565±10	2~3	20~28	0.22~0.35	500
铝合金压铸模	3Cr2W8	565±10	2~3	--	--	1000
冷冲模	Cr12MoV	520±10	3~4	--	--	1050
刀具	W18Cr4V	560±10	0.2~0.6	--	0.02~0.05	1100
曲轴	QT600-2	565±10	1.5~2	14~18	0.74~0.12	900
潜肉泵叶轮	ZGCr28	565±10	3	10~14	0.025~0.034	--
缸套	HT200	565±10	1.5~2	12~15	0.72~0.12	800

6.4 渗金属及碳氮之外的非金属

6.4.1 渗硼

6.4.1.1 渗硼工艺

1. 固体渗硼 固体渗硼采用固体或粉末状渗剂,不需要专门设备,但劳动条件较差,渗硼后无法直接淬火,渗剂消耗较大。

固体渗硼剂一般分为 B₂C 型、B-Fe 型和硼砂型。硼砂型渗硼剂成本低,但渗硼能力弱,容易结块并粘结工件。典型固体渗硼剂及渗硼工艺见表 6-52。

表 6-52 几种典型的固体渗硼剂及渗硼工艺

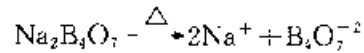
渗硼剂 (质量分数)	材料	渗硼工艺	渗硼层组织	厚度 / μm
B-Fe 72%, KBF ₄ 6%, (NH ₄) ₂ CO ₃ 2%, 木炭 20%	45	850°C ×5h	FeB+Fe ₂ B	120
B-Fe 5%, KBF ₄ 7%, SiC 78%, 木炭 8%, 活性炭 20%	45	900°C ×5h	Fe ₂ B	90
B ₂ C 1%, KBF ₄ 7%, 活性炭 2%, 木炭 8%, SiC 82%	45	900°C ×5h	Fe ₂ B	94.5
硼砂 10%~25%, Si 5%~15%, KBF ₄ 3%~10%, C 20%~60%, SiC 20%~60%, (NH ₂) ₂ CS 少量	40Cr	900°C ×4h	Fe ₂ B	124
	Cr15	900°C ×4h	Fe ₂ B	82

2. 硼砂熔盐渗硼 硼砂熔盐渗硼设备简单,一般为坩锅式盐浴炉。生产成本低,操作方便,部分材料渗后可直接淬火。缺点是熔盐流动性较差,残盐清洗比较麻烦,特别是小孔、不通孔中的残盐清洗更难。采用专门的残盐清洗可使清洗效果得到一定的改善。典型的硼砂熔盐渗硼工艺见表 6-53。

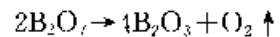
3. 膏剂渗硼 膏剂渗硼是在固体渗硼剂的基础上加粘结剂,涂覆于工件表面进行渗硼。粘结剂有水解硅酸乙酯、松香酒精、明胶、水等。可采用一般的加热方式,也可采用感应加热,激光加热、等离子轰击加热等方式。可采用保护气氛保护,也可采用自保护渗硼膏剂。典型的膏剂渗硼工艺见表 6-54。

4. 电解渗硼 电解渗硼是以石墨或不锈钢作阳极,工件作阴极,通以 10~20V, 0.1~0.5A/cm² 的直流电,在熔融的硼砂盐中进行渗硼。

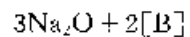
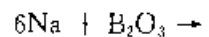
电解渗硼时硼砂受热分解并电离:



在阳极上发生反应: $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - 2e \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$



在阴极(工件)上发生反应: $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na} \uparrow$



上述反应产生的活性硼原子 [B] 扩散进入工件,形成渗硼层。电解渗硼工艺见表 6-55。

表 6-53 几种典型的硼砂熔盐渗硼工艺

渗硼剂 (质量分数)	材料	渗硼工艺	渗硼层组织	厚度 / μm	备注
10% Al, 90% 硼砂	45	950°C × 5h	FeB+Fe ₂ B	185	熔盐流动性相对较好 残盐清洗相对较易 残盐清洗不易
10% Al, 80% 硼砂, 10% NaF	45	950°C × 5h	FeB+Fe ₂ B	231	
20% SiC, 70% 硼砂, 10% NaF	45	950°C × 4h	Fe ₂ B	115	
10% Si-Ca 合金, 90% 硼砂	20	950°C × 6h	FeB+Fe ₂ B	70~200	

表 6-54 膏剂渗硼工艺

渗硼膏剂成分 (质量分数)	加热方式	材料及渗硼工艺	渗硼层组织	厚度 / μm
硼铁、KBF ₄ 、硫脲、明胶	辉光放电	材料: 3CrW8V 600°C × 4h 650°C × 4h 700°C × 2h	FeB-Fe ₂ B	≈40 ≈60 ≈65
B ₂ C 50%, Na ₃ HF ₆ 50% 水解的硅酸乙酯	高频加热	1150°C 2~3min	FeB+Fe ₂ B	100
H ₃ BO ₃ 20%~35%, 稀土合金 40%~50%, 活化剂 10%~15%, Al ₂ O ₃ 8%~15% 粘结剂为呋喃树脂	空气中自保护加热	45 钢 920°C × 6h	少量 FeB+Fe ₂ B	200

表 6-55 电解渗硼工艺 (电流密度 0.1~0.3A/cm²)

电解渗硼剂 (质量分数)	渗硼工艺	渗硼层组织	厚度/μm
100% Na ₂ B ₄ O ₇	800~1000°C ×2~6h	FeB + Fe ₂ B	60~150
80% Na ₂ B ₄ O ₇ 20% NaCl	800~950°C ×2~4h	FeB + Fe ₂ B	50~300
90% Na ₂ B ₄ O ₇ 10% NaOH	600~800°C ×4~6h	FeB + Fe ₂ B	25~100

电解渗硼的优点是：速度快，处理温度范围宽，渗层易于控制。缺点是：坩埚寿命短，形状复杂，零件渗层不均匀，盐浴易老化。

6.4.1.2 渗硼层的组织结构

渗硼层有单相 (Fe₂B) 和双相 (FeB + Fe₂B) 两种。FeB 的显微硬度为 1500~2200HV_{0.1}，Fe₂B 的显微硬度为 1100~1700HV_{0.1}。渗硼工艺、渗硼剂及渗硼材料中的合金元素及碳含量不同，渗硼层组织形貌不同，根据形貌将渗硼层组织分为图 6-64 所示的几种类型。

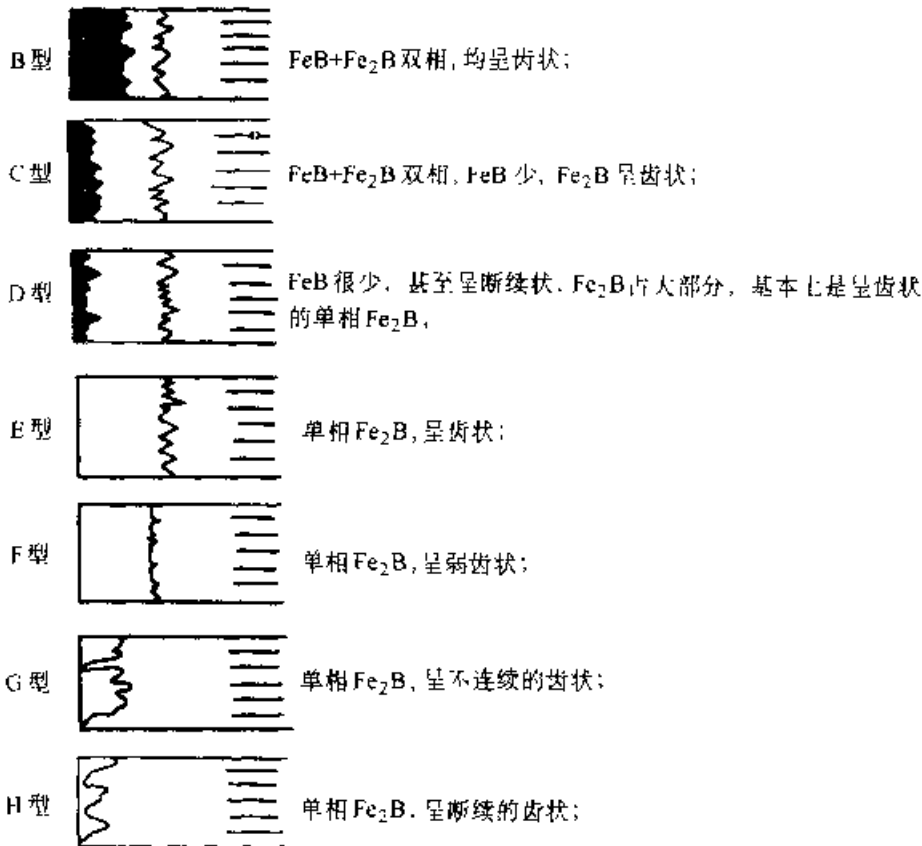


图 6-64 常见渗硼层类型

单相 Fe₂B 渗硼层脆性较低，所以多采用 E 型和 F 型渗硼层。FeB 具有比 Fe₂B 更高的硬度，在接触型低载荷的磨粒磨损条件下，也可采用 D 型渗硼层。

6.4.1.3 渗硼材料及钢中合金元素对渗硼层的影响

一般的钢、铸铁、钢结硬质合金都可以进行渗硼处理。

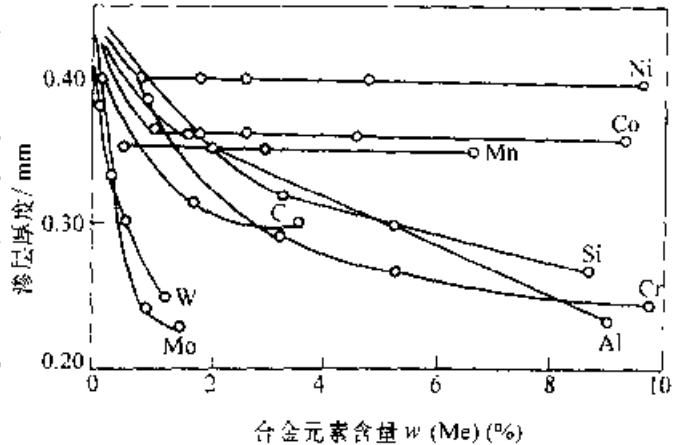


图 6-65 钢中合金元素对渗硼层深度的影响

钢的碳含量及合金元素增加，齿状渗硼组织前沿平坦化，阻碍硼的扩散，减小渗硼层的厚度，见图 6-65。

渗硼过程中碳被挤向基体，在过渡区形成富碳区。中低碳钢在渗硼后空冷，过渡区会形成过共析组织。

在渗硼过程中硅被硼原子置换，向基体内扩散。硅含量高的钢材在渗硼层下会形成铁素体软带， $w(\text{Si}) \geq 1\%$ 的钢材渗硼时，应针对工件的服役条件考虑这种铁素体软带的影响。Si 还被认为是渗硼层中产生孔洞的根源之一。

6.4.1.4 渗硼后的热处理及表面处理

在低载荷下服役的工件，渗硼后可直接使用。在高载荷下使用的工件，渗硼后应再热处理，以提高基体

强度，避免出现“蚕壳效应”。热处理工艺可参照相应钢种的常规淬火回火工艺，但是淬火加热应低于硼共晶化温度。低温回火的工具钢(Cr12型，CrWMn等)，适当提高回火温度以改善其韧性，可进一步提高工件的使用寿命。

渗硼后淬火加热应避免脱硼。建议采用保护气体、真空、中性盐浴或其他保护方式加热。回火可在空气、保护气氛、油浴中进行，但不能在硝酸盐浴中加热。

工件渗硼后，可采用金刚石、碳化硼或绿色碳化硅等磨料或磨具进行研磨加工，降低表面粗糙度。但应低转速研磨，防止渗硼层产生裂纹。

6.4.1.5 渗硼层的性能

1. 耐磨性能

(1) 渗硼表面耐磨粒磨损的性能优于渗氮、镀硬铬等(图6-66)。

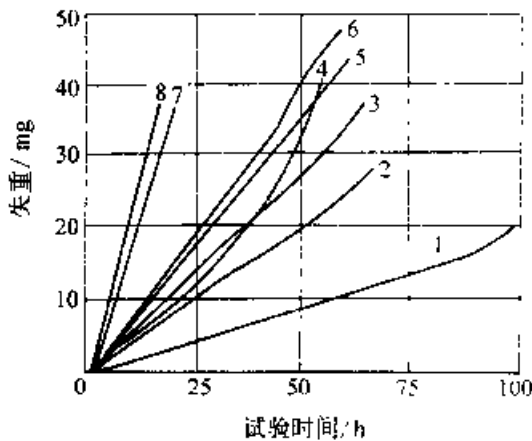


图 6-66 渗硼层与渗氮、镀铬层的耐磨粒磨损性能对比

- 1—40 钢渗硼(0.2mm, 1300~1500HV)
- 2—40 钢镀铬(0.135mm)
- 3—38CrMoAl 渗氮(910~1200HV)
- 4—Q235A(A3)钢浇合含 B 铸铁(950HV)
- 5—GCr15 钢高频淬火
- 6—T8 钢高频淬火
- 7—40 钢一般淬火
- 8—孕育铸铁淬火回火

(2) 在滚动磨损的条件下，渗硼层的耐磨性能也优于渗氮层和氮碳共渗层(见表6-56)。

2. 耐介质腐蚀性能 钢件渗硼后在硫酸、盐酸和磷酸溶液中有较好的耐腐蚀性能(见图6-67)。但在硝酸中耐腐蚀性能较差。

3. 抗高温氧化性能 渗硼层具有良好的抗高温氧化性能，可在800℃以下的空气中使用。

表 6-56^① 渗硼层与渗氮层、氮碳共渗层滚动摩擦耐磨性能对比

处理	钢	硬度	失重/mg		
			第一个10000次循环	第二个10000次循环	总计
气体表面硬化	20 C22 ^②	63~66HRC 870HV(0.025mm)	11.3	6.8	18.1
盐浴渗氮	20 C22	62HRC 770HV(0.025mm)	6.0	8.4	14.4
高温盐浴渗氮	20 C22	65HRC 850HV(0.025mm)	10.1	7.2	17.3
氮碳共渗	20 C22	63~65HRC 820HV(0.025mm)	2.1	2.6	3.0
渗硼 I ^③	45 C45 ^③	820HV(0.025mm)	1.7	1.4	3.1
渗硼 II ^④	45 C15	820HV(0.025mm)	2.4	1.8	4.2

- ① 试验条件：两块φ40mm×10mm圆环对磨。其中一块为测试圆环，另一块为GCr15对磨环，载荷为250N，转速7r/s，每旋转10000次称取一次测试环的重量，以失重多少计算磨损量。
- ② 德国钢号 DIN C22，平均碳含量 w(C) 为 0.22% 的碳钢。
- ③ 德国钢号 DIN C45，平均碳含量 w(C) 为 0.45% 的碳钢。
- ④ 渗硼 I 为熔盐渗硼，渗剂为(质量分数)：35% 硅铁，65% 硼砂。
- ⑤ 渗硼 II 为熔盐渗硼，渗剂为(质量分数)：30% 碳化硅，70% 硼砂。

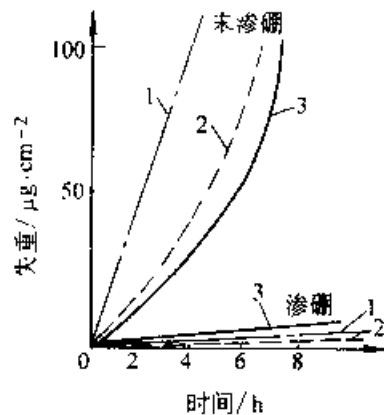


图 6-67 45 钢渗硼与未渗硼试样在酸性介质中的耐腐蚀性能对比

- 1—20% HCl
 - 2—30% H₃PO₄
 - 3—10% H₂SO₄
- 试验温度：56℃

表 6-57 渗硼在模具上的应用及其效果

模具名称	被加工零件	模具材料及工艺	使用寿命	效果
冷拔模外模	$\phi 56\text{mm} \times 2 \sim 4\text{mm}$ 3CrMoSiA 无缝钢管	5 钢, 碳氮共渗	100m/模	提高寿命近 3 倍
		15 钢, 渗硼	1500m/模	
冷墩模凹模	M5 六角螺母	Cr12MoV, 淬火、回火	2~3 万件	提高寿命 6 倍
		Cr12MoV, 渗硼	11~22 万件	
螺帽冲孔顶头	M5 螺栓	65Mn, 淬火、回火	0.3~0.4 万件	提高 4 倍
		35Mn, 渗硼	2 万件	
热冲压模	六角螺母	3Cr2W8V, 碳氮共渗	1 万件	提高 5 倍
		3Cr2W8V, 渗硼	6 万件	
挤压模	偏心螺杆	Cr12MoV, 淬火、回火	0.1~0.15 万件	提高 1~2 倍
		T10 钢, 渗硼	~0.32 万件	

6.4.1.6 渗硼的应用

渗硼工艺可在工模具、泥浆泵缸套、农机犁铧、地质牙轮钻头、矿山机械等许多要求耐磨抗腐蚀的零件上应用。也可采用普通碳素钢或低合金钢经渗硼处理后代替部分合金工模具钢、不锈钢使用。表 6-57 列举了几个渗硼工艺在工模具上的应用。

6.4.2 渗铝

钢铁材料和高温合金渗铝可提高耐腐蚀性能。按照渗铝层组织结构,可分为扩散型渗铝和热镀型渗铝。扩散型渗铝主要用于提高材料在高温条件下的耐腐蚀性能。热镀型渗铝(即热镀铝)主要用于材料在 600℃以下服役的腐蚀防护。

6.4.2.1 渗铝工艺

1. 热镀铝(液体渗铝、热浸铝)

(1) 工艺流程,将表面洁净的钢件浸入 680~780℃的熔融铝或铝合金溶液中,即可获得镀(渗)铝层。工艺流程为:工件→脱脂→去锈→预处理→热镀铝。

(2) 热镀铝层的形成以及影响因素,热镀铝层的形成可分为以下三个步骤:

- 1) 表面洁净的钢铁浸入熔融的铝液,铝液在钢铁表面浸润。
- 2) 形成由铝铁金属间化合物组成的扩散层。
- 3) 工件从铝液中提升出时表面附

着一层与铝液成分相同的覆层。

热镀铝层便是由过程 2) 形成的扩散层和过程 3) 形成的铝覆层组成。

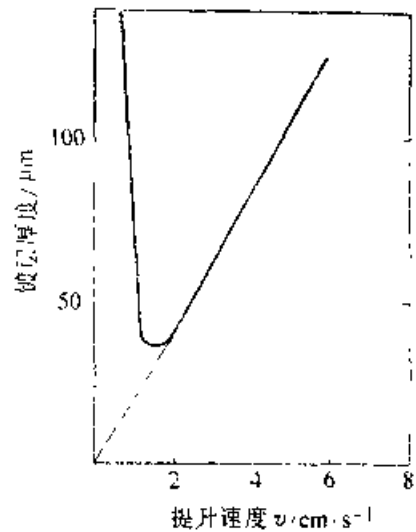


图 6-68 提升速度与热镀铝层厚度的关系

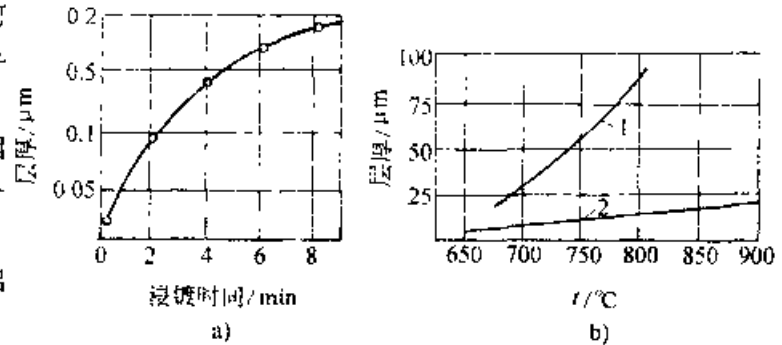


图 6-69 热镀铝温度和时间对扩散层厚度的影响

a) 热镀时间的影响(纯铝, 710℃ 软钢) b) 热镀温度的影响(15s, 1 纯铝; 2 -Al+6%Si)

热镀锌层中铝覆层的厚度与钢铁提出铝液时的提升速度有关(见图 6-68)。扩散层的厚度则与热镀锌温度、时间、铝液成分及钢中合金元素有关,其相互关系见图 6-69、图 6-70。由于扩散层塑性较差,对于热镀锌后还需进行塑性加工的工件,应尽量减薄扩散层

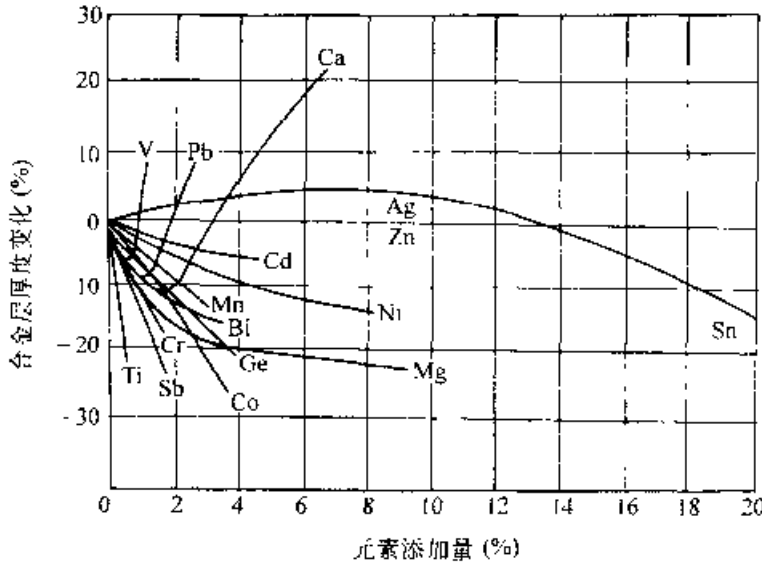
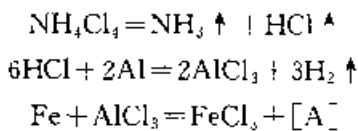


图 6-70 铝液中合金元素对扩散层厚度的影响

2. 粉末渗铝 粉末渗铝是扩散型渗铝的主要工艺之一。将钢铁或高温合金与渗铝剂一同装箱并密封,在 800~950 °C加热扩散数小时,冷却后可获得扩散型渗铝层。

渗铝剂主要为 Al (或 Al/Fe) - NH₄Cl - Al₂O₃ 型,在渗铝过程中发生如下反应



上述反应中,在钢铁表面析出的 [Al] 活性原子渗入工件,形成完全由铝铁化合物组成的渗铝层。

扩散型渗铝层的厚度与温度、时间、渗剂成分、钢中的碳及合金元素的含量有关(见图 6-71~图 6-74)。

3. 其他渗铝工艺

(1) 热镀锌扩散法,将钢铁工件热镀锌后再在 800~950 °C 的温度下进行扩散,使得热镀锌表面的铝覆盖层全部转变成铝铁化合物层,形成扩散型渗铝层。

(2) 料浆法渗铝,将固体渗铝剂加粘结剂和水调成料浆,涂覆在工件表面,加热扩散渗铝。

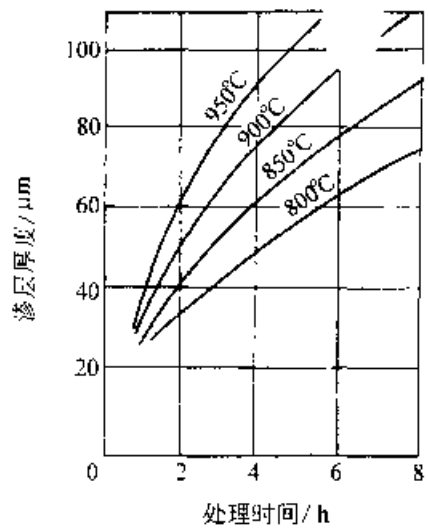


图 6-71 渗铝温度和时间与渗层厚度的关系

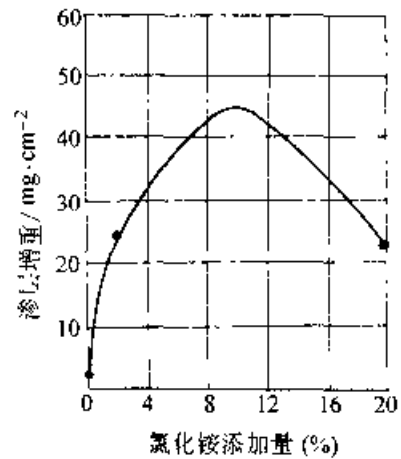


图 6-72 渗铝剂中氯化铵含量与渗层厚度的关系

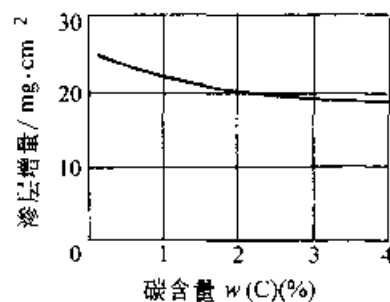


图 6-73 钢中碳含量对渗铝层厚度的影响

(3) 电泳——扩散渗铝,利用电泳法将铝粉均匀涂覆在工件表面,然后加热扩散渗铝。加热温度低于 500 °C 时,只能形成铝烧结涂层,加热温度高于 600 °C 时,可形成扩散型渗铝层。

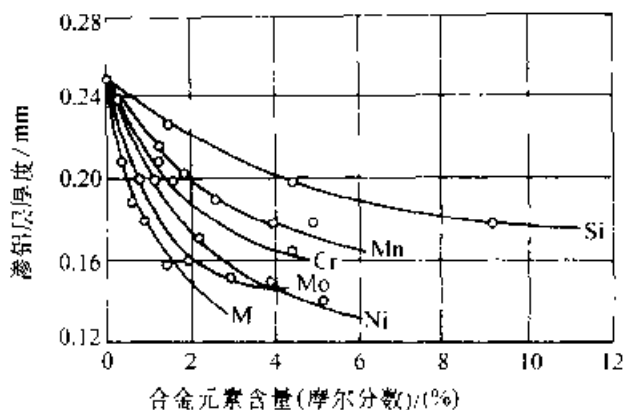


图 6-74 钢中合金元素含量对渗层厚度的影响

(4) 热喷涂—扩散渗铝，采用热喷涂或静电喷涂的方法，在工件表面上涂覆一层铝，再加热扩散渗铝。

6.4.2.2 渗铝层的性能

1. 热镀铝层的性能 热镀铝钢材具有优异的耐大气腐蚀性能，在几种大气下与热镀锌的耐腐蚀性能对比见表 6-58。热镀铝在硫化物环境、普通水、海水中的耐腐蚀性能也优于热镀锌，比较结果见图 6-75 及表 6-59。

表 6-58 几种大气环境下热镀铝与热镀锌的耐腐蚀性能对比

大气暴晒试验地区	大气类型	腐蚀率 ($\mu\text{m}/\text{a}$)		腐蚀率之比
		镀锌层	镀铝层	
Kure Beach, North Carolina (800ft 远)	海洋	1.25	0.30	5.1
Kearny, New Jersey	工业	3.975	0.50	5.0
Monroeville Pennsylvania	半工业	1.675	0.25	6.7
South Bennisylvania	半农业	1.850	0.20	9.3
Potter County, Pennsylvania	农村	1.175	0.125	9.4

注：试样尺寸 4in × 4in，腐蚀率由失重换算而得。

(2) 耐热性能，普通碳钢热镀铝后，在空气中的耐热性与 Cr13 型不锈钢相当，在 SO_2 、 H_2S 等气氛中的高温耐蚀性能甚至优于 18-8 型不锈钢。

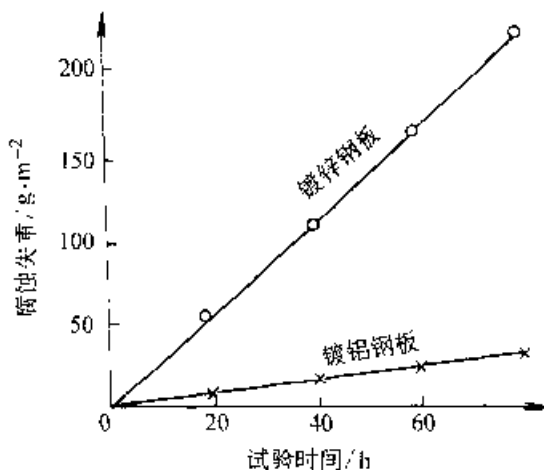


图 6-75 热镀铝与热镀锌在 SO_2 气氛下的耐腐蚀性能对比 (试验条件： SO_2 浓度 400×10^{-6} ，空气和 SO_2 的流量为 20L/min，温度为 40°C ，湿度为 95%~100%)

表 6-59 热镀铝与热镀锌在普通水和人造海水中腐蚀 10 个月的结果比较

水质	I 型镀铝钢板	II 型镀铝钢板	镀锌钢板
普通水	无变化	几乎无变化	7 个月后发生灰色锈点
人造海水 (含 8% 食盐)	无变化	稍变为灰白色	5 个月后发生灰色锈点

2. 扩散型渗铝层的性能

(1) 力学性能，钢件经渗铝后，屈服极限和伸长率基本上无变化，抗高温蠕变性能有所提高。试验结果见表 6-60。

表 6-60 渗铝钢与未渗铝钢抗高温蠕变性能对比

项目	试样断裂时间/h	试验条件
未渗铝	59	温度 760°C
渗铝	995	载荷 $1400\text{N}/\text{cm}^2$

(2) 高温下的耐腐蚀性能，扩散型渗铝主要用于提高钢铁材料及高温合金在高温空气、 H_2S 、 SO_2 、熔盐等环境下耐腐蚀性能。其性能见表 6-61、表 6-62、表 6-63。

表 6-61 不同材料经渗铝与未渗铝抗高温氧化性能对比

材 料	540°C × 1000h		650°C × 1000h		800°C × 1000h		900°C × 1000h	
	未渗铝	渗铝	未渗铝	渗铝	未渗铝	渗铝	未渗铝	渗铝
低碳钢	0.41	0.013			100h 8.59	0.048		0.1475
1.0Mo	0.353		0.836	—			—	—
5.0Cr-0.5Mo	0.163		0.366	0.008	-		-	--
18Cr-8Ni		--	0.011	0.006	-	0.033	200h 0.5240	0.0444

表 6-62 渗铝与未渗铝钢抗高温 H₂S 腐蚀性能对比

(续)

材 料	试验条件		腐蚀量 mg · cm ⁻²	
			未渗铝	渗铝
低碳钢	w(H ₂ S)6% 480°C, 21h		1.02	0.635
	w(H ₂ S)100% 650°C, 21h		1.735	0.6
18Cr-8Ni	w(H ₂ S)6% 480°C, 24h		0.029	0.12
	w(H ₂ S)100% 650°C, 24h		36.7	0.1

表 6-63 镍基 GH135 合金渗铝与未渗铝耐熔盐热腐蚀性能对比

腐蚀介质	温度 /°C	时间 h	腐蚀失重 /g · m ⁻²	
			未渗铝	渗铝
w(NaCl) 25% + w(Na ₂ SO ₄) 75%	700	3	24.1	5.5
	750		13.1	5.0
			75.7	15.2

工件名称	渗铝方法	用 途
化工生产用醋酸、柠檬酸、丙酸、苯甲酸等有机酸输送管道、煤气及含硫气体输送管道	热镀锌	耐有机酸、煤气、含硫气体腐蚀
汽车消声器、排气管、食品烤箱、粮食烘干设备烟筒	热镀锌	低于 600°C 的耐热腐蚀和抗氧化
加热炉炉管、退火钢包、各类热交换器、炼钢炉吹氧管、硫酸转化器	热镀锌扩散法或粉末法	高于 600°C 的抗高温氧化、高温含硫气氛热腐蚀
燃气轮机叶片、炉用结构件、高温紧固件、燃气、燃油烧嘴	粉末法、料浆法	抗高温氧化及热腐蚀

6.4.2.3 渗铝的应用

热镀锌生产效率高，适用于处理形状简单的管材、线材、板材、型材。这类工件在 600 °C 以上使用时，应采用热镀锌-扩散法获得扩散型渗铝层。粉末法生产效率高、操作比较麻烦，但渗层比热镀锌-扩散型易控制，一般用于渗层要求较高、形状复杂，特别是有不通孔、螺纹的工件。渗铝的用途举例见表 6-64。

表 6-64 渗铝的应用举例

工件名称	渗铝方法	用 途
高速公路护栏，电力输变电铁塔，桥梁钢结构，海上钻井塔架，自来水管，架空通信电缆，架空调心铝绞线的心线，船用钢丝绳、编织网用钢丝、瓦楞板	热镀锌	耐各种大气腐蚀、自来水、河水、海水腐蚀

6.4.3 渗锌

6.4.3.1 热镀锌工艺

1. 预处理 为了改善工件与锌液的浸润性，应在脱脂、去锈、后采用熔剂浸渍法、或微氧化脱脂后，用氢气还原活化法进行预处理。

熔剂的主要成分为 NH₄Cl，目前一般采用干法熔剂，即将钢铁工件浸入熔剂的水溶液中，取出后干燥，再进行热镀锌。进入锌液后，NH₄Cl 分解为 NH₃ 和 HCl。

HCl 可溶解工件或锌液中的氧化铁，产生 FeCl₂ 和 FeCl₃。FeCl₂ 和 FeCl₃ 被锌还原，改善锌液对铁的浸润作用。

氧化还原法又称森吉米尔法，氧化脱脂后用氢气在高温下将氧化铁还原成活性铁。此法主要用于钢带板和钢丝、钢管热镀锌。

2. 热镀温度和时间 扩散层 (由 Fe_3Zn_{10} 、 $FeZn_{13}$ 、 $FeZn_{17}$ 等组成) 的厚度取决于锌液的温度和时间, 镀层粘附层的厚度则与工件的提升速度有关。

在表述热镀锌层的形成时, 除采用镀层厚度、扩散层厚度外, 还经常采用铁损量这一参数, 铁损量是指热镀锌的扩散层中铁含量与锌渣中铁含量之和, 铁损量与热镀锌温度和时间关系见图 6-76 和图 6-77。按铁损量 (ΔW) 与时间 (t) 的关系可将热镀锌分成三个区域:

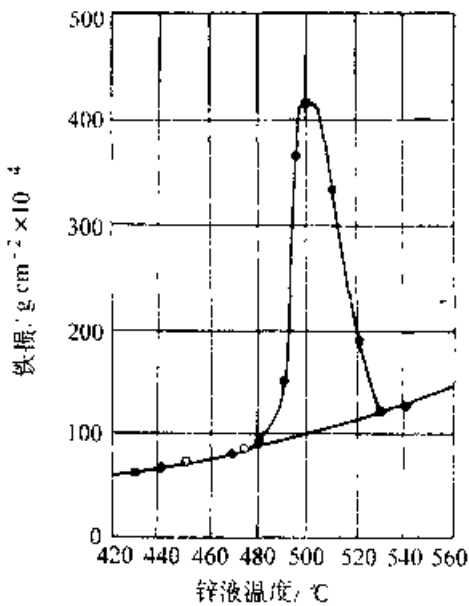


图 6-76 铁损量与热镀锌温度的关系

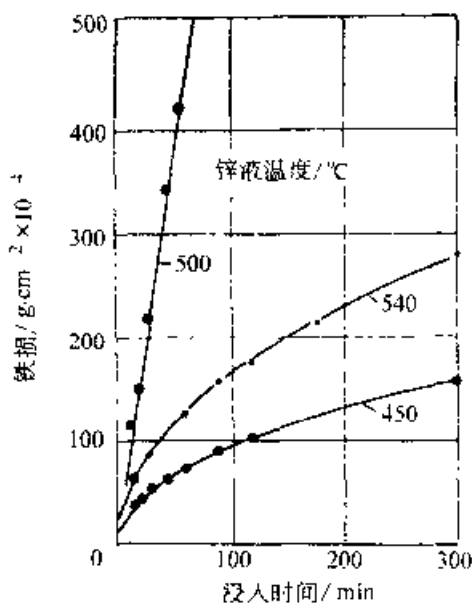


图 6-77 铁损量与热镀锌时间的关系

I 区 ($430 \sim 490^\circ\text{C}$) 为低温抛物线区, 该区内 $\Delta W = At^{1/2}$; II 区 ($490 \sim 530^\circ\text{C}$) 为直线区, 该区内 $\Delta W = Bt$; III 区 (530°C 以上) 为高温抛物线区, 该区内 $\Delta W = ct^{3/2}$ 。上述公式中的 ΔW 为铁损量; A 、 B 、 C 为常数; t 为时间。

3. 锌液成分 应用最广的是以锌为基, 适量添加铝、镁、硅、钛、锡、铋、铅等合金元素的锌基合金浴。添加 $0.03\% \sim 0.12\%$ (质量分数) 时可抑制合金浴面的氧化。加入 $\approx 0.05\%$ (质量分数) 可改善外观, $\leq 0.01\%$ 镁可提高耐蚀性。渗锌层由表面的锌基固溶体 ($w(\text{Zn}) \geq 99\%$) 及依次形成的铁锌化合物组成。渗后进行 $(550 \pm 20)^\circ\text{C}$ 、 $10 \sim 60\text{min}$ 扩散处理, 可大幅度提高渗层塑性及耐蚀性。

6.4.3.2 粉末渗锌

渗锌渗剂成分及工艺见表 6-65。

表 6-65 常用的粉末渗锌剂及处理工艺

渗剂成分 (质量分数)	处理工艺			备注
	温度 /°C	时间 /h	渗层 深度 /μm	
97% ~ 100% Zn (工业锌粉) + 0.5% ~ 3% NH_4Cl	390 ± 10	2 ~ 6	20 ~ 80	在静止的渗箱中渗锌速率仅为可倾斜、滚动的回转炉中的 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}$, 渗锌可在 $340 \sim 410^\circ\text{C}$ 进行
50% ~ 75% 锌粉 + 25% ~ 50% 氧化铝 (氧化锌), 另加 0.05% ~ 1% NH_4Cl	$340 \sim 360$	1.5 ~ 8	12 ~ 100	温度低于 360°C , 色泽银白, 表面光亮, 高于 420°C 呈灰色且表面较粗糙
50% Zn 粉 + 30% Al_2O_3 + 20% ZnO	$380 \sim 440$	2 ~ 6	20 ~ 70	

渗锌剂中含水量应低于 1% (质量分数), 为此使用前必须烘干。每使用一次, 渗剂中含锌量下降 $1\% \sim 2\%$ (质量分数), 用若干次后应及时补充新渗剂。温度及时间对渗锌层厚度的影响见图 6-78。

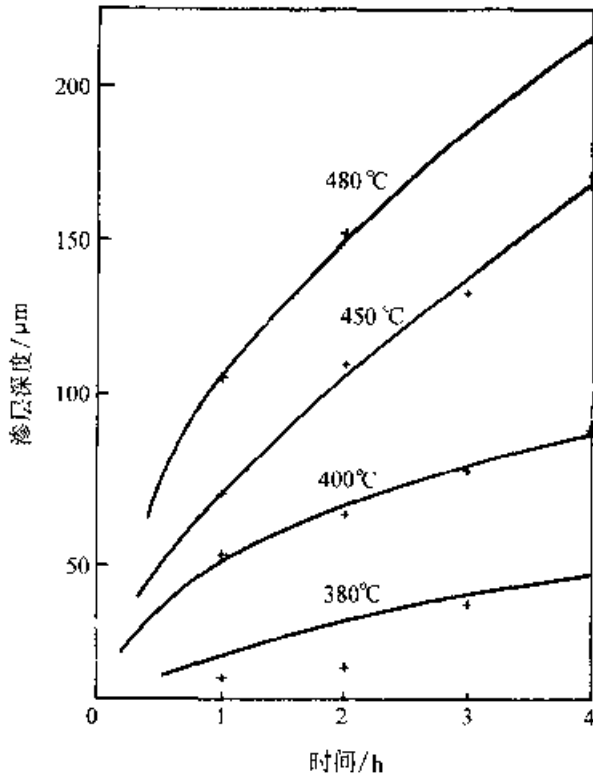


图 6-78 粉末渗锌温度及时间对渗层厚度的影响

6.4.3.3 热镀锌与粉末渗锌的应用见表 6-66.

表 6-66 热镀锌与粉末渗锌的比较

项目	热镀锌	粉末渗锌
生产效率	高,带材、丝材和管材可连续化生产	较热镀锌低
涂层均匀性及可控性	不均匀,厚度不可控,对于有配合要求的工件,如螺栓、螺母难以达到配合要求	均匀,厚度可控,螺栓螺母等渗后不需任何加工即可达到配合要求
锌耗量	60~100kg 锌/t 产品	20~40kg 锌/t 产品
锌锅腐蚀问题	外热式热镀锌的锌锅腐蚀严重,锌锅寿命为 20 天至半年不等	无锌锅腐蚀问题
涂装性能	与漆膜结合力差,涂装易剥落	与漆膜结合力好,渗锌后可直接涂漆
适用工件及应用	钢带、钢板、钢丝、钢管型钢。应用于大气、土壤、水及海水等环境中的耐蚀保护	钢制零部件,粉末冶金件,铸铁件、钢管、型钢等。应用于大气、土壤、水及海水和 500°C 以下的空气或含硫气氛中的耐腐蚀防护

6.4.4 渗铬

渗铬可以提高钢铁材料、镍基合金、钴基合金的耐腐蚀、抗高温氧化和热腐蚀性能。一定碳含量的钢铁材料,经渗铬后还兼有良好的耐磨性能。

6.4.4.1 渗铬工艺

1. 固体渗铬 固体渗铬是采用粉状或粒状渗铬剂进行渗铬的工艺。固体渗铬剂一般由供铬剂、填充剂和活化剂组成。供铬剂一般采用铬粉或铬铁粉。填充剂一般为氧化铝、粘上等。活化剂一般为铵的卤化物。

固体渗铬不需要专门设备,只须将渗铬剂与工件一起装入渗铬罐(箱)内,罐或箱密封后放入炉内加热即可。常用渗铬温度为 950~1100°C。固体渗铬的缺点是劳动条件较差,能耗较高,渗剂消耗量较大。

2. 气体渗铬 气体渗铬的渗剂通常为气态铬的卤化物,应用较多的是 CrCl₂。CrCl₂ 是由 H₂ + HCl 气体或 NH₄Cl 分解形成的 HCl 与金属铬反应形成。将工件置于密封的炉内,预制的 CrCl₂ 气体通入炉内或直接在炉内形成 CrCl₂ 气体。使之与工件反应,在工件表面形成渗铬层。

气体渗铬渗速快,劳动强度小,适合于大批量生产,但是存在工艺过程难以控制,渗铬气氛对设备腐蚀性较大,Cl₂、HCl 有毒等缺点。

6.4.4.2 渗铬层的组织

渗铬层的形成过程及组织受钢中碳含量和渗剂成分的影响。

据铁铬二元相图,工业纯铁在 950~1100°C 范围内呈奥氏体状态。铬含量超过它在相中的溶解度时,会产生 γ→α 相变,渗铬温度下的渗铬层一般为 α+γ 两相组织,在渗铬后的冷却过程中,渗铬层中的 γ 相也会转变成 α 相。所以工业纯铁渗铬层主要由垂直于表面的含铬 α 相组成。渗铬过程中钢中的碳原子由基体向表面扩散,在钢铁的表层和 α 相晶界形成碳化物。低中碳钢的组织一般为 Cr₂₃C₆+α 相,渗铬层下往往有贫碳区。中高碳钢渗铬时,其渗铬层的组织一般为 Cr₂₃C₆-(Cr·Fe)₇C₃。渗铬剂中的 NH₄Cl 在升温过程中分解产生的 NH₃ 会对钢铁产生渗氮作用,所以渗铬层中还会出现 Cr(C, N)。

表 6-67 列出渗铬层的组织与成分,图 6-79 为粉末渗铬金相组织。

表 6-67 渗铬层的组织与成分

钢中含碳量 $w(C)$ (%)	渗铬层组织	渗层中平均铬含量 $w(Cr)$ (%)	渗层中平均碳含量 $w(C)$ (%)
0.05	α	25	
0.15	$\alpha-(Cr,Fe)_7C_3$	24.5	2~3
0.41	$(Cr,Fe)_7C_3$	30	5~7
0.61	$(Cr,Fe)_7C_3$	36.5	5~6
1.04	$(Cr,Fe)_{23}C_6+(Cr,Fe)_7C_3$	70	8
1.18	$(Cr,Fe)_{23}C_6+(Cr,Fe)_7C_3+(Cr,Fe)_3C$	80.0 以上	8

6.4.4.3 影响渗铬层厚度的因素

1. 温度和时间的影响 渗铬温度和时间与渗铬层厚度的关系见图 6-80。

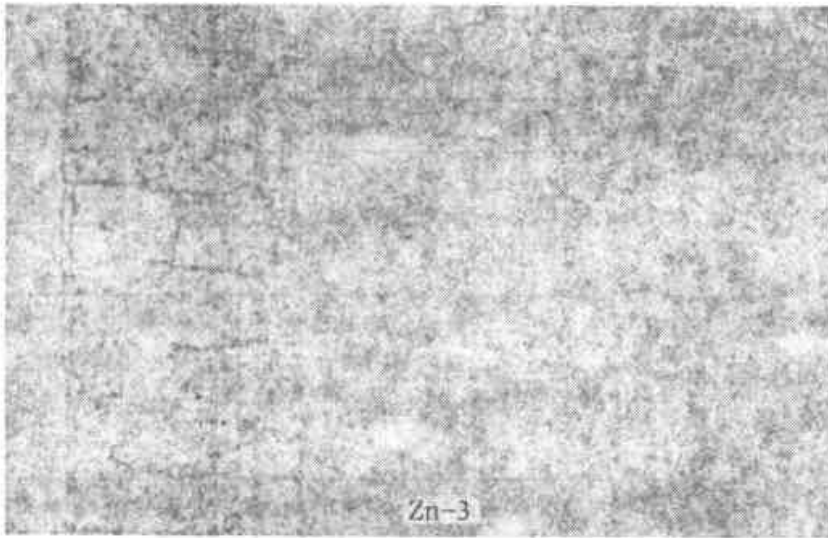


图 6-79 工业钝铁粉末渗铬层组织 250×

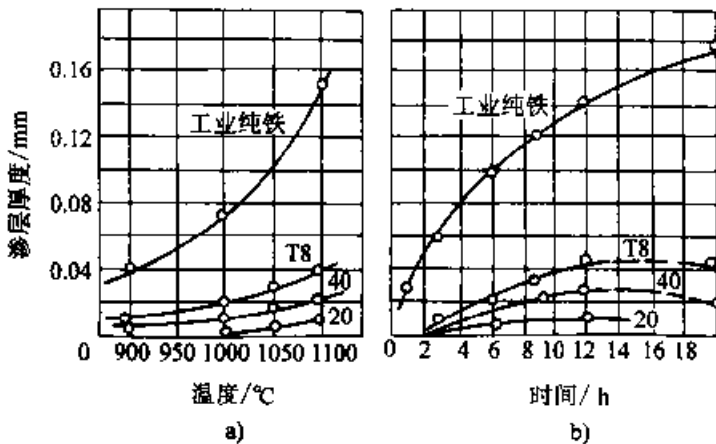


图 6-80 渗铬温度、时间与渗铬层厚度的关系
a) 温度的影响 (6h) b) 时间的影响 (1050°C)

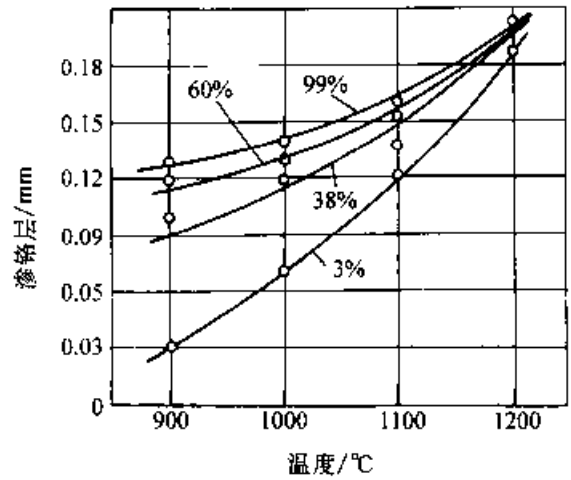


图 6-81 渗铬层厚度与 HCl 含量 (质量分数) 的关系 (3h)

2. 渗剂成分的影响 粉末渗铬中, 渗剂中的 Cr 或 $(Cr-Fe)/Al_2O_3$ 之比越大, 渗速越快, 而且 Cr-Fe 的渗速快于 Cr。 NH_4Cl 或其他铵的卤化物含量对渗速有一定的影响, 但是 NH_4Cl 的量一般为 1%~5% (质量分数), 含量过高渗铬后残留在工件表面的卤化铵会影响渗铬层的外观和耐腐蚀性能。

气体渗铬中, 渗铬速度主要与通入的 $H_2 + HCl$ 气体中 HCl 含量和炉内的压力有关 (见图 6-81, 图 6-82)。

3. 钢中碳含量的影响 钢中的碳含量对渗铬层的形成有两方面的影响。

(1) 碳与铬形成碳化铬, 不利于铬的扩散, 所以碳含量越高, 越不利于 α 相的形成。

(2) 碳与铬形成碳化物, 有利于形成 $(Cr, Fe)_7C_3$ 和 $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 。在共析点附近, 这种碳化物层最厚。

碳与渗铬层厚度的关系见图 6-83。

6.4.4.4 渗铬材料、渗层设计及渗后处理

1. 渗铬材料 各种合金钢、碳钢、铸铁、镍基合金、钴基合

金、钨、钼、钽、钛等金属材料根据需要都适合于渗铬。

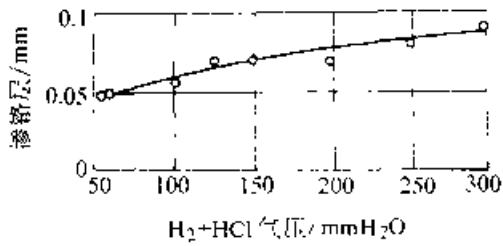


图 6-82 渗铬层厚度与 H_2+HCl 气体压力的关系 ($100^{\circ}C \times 3h$)
注: $1mmH_2O \sim 9.8Pa$

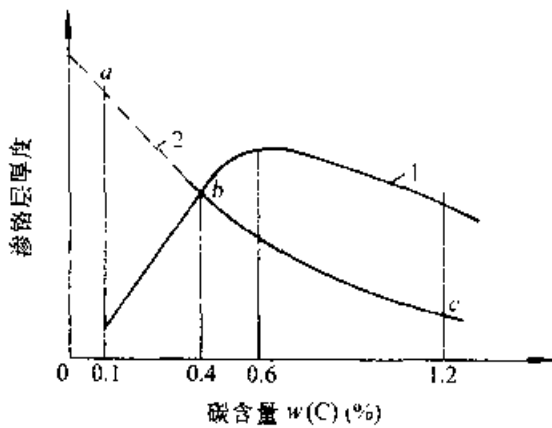


图 6-83 碳含量对渗铬层厚度的影响
1—碳化物层厚度 2— α 相厚度

2. 渗层设计 钢铁材料可根据使用环境,按表 6-68 所推荐的渗铬层结构和厚度设计渗铬层。

表 6-68 渗铬层的选择设计

使用环境	渗铬层结构	渗铬层厚度 μm
850 $^{\circ}C$ 以下的腐蚀性气体或空气	含铬的 α 固溶体相	100~150
一般大气	含铬的 α 固溶体相	50~100
850 $^{\circ}C$ 以下腐蚀氧化或有磨损同时作用	碳化铬层	20~60
磨损条件下,或工件和截面较小或有锐角	碳化铬层	10~20

850 $^{\circ}C$ 以下使用的零件,则要考虑采用耐热钢、镍基合金、钴基合金等材料渗铬。

3. 渗铬后处理

(1) 在一定载荷下工作并有强度要求的零件

渗铬后,进行正火处理可细化晶粒,提高基体的强度或韧性;进行淬火、回火处理可提高基体的强度。正火、淬火处理最好在保护气氛或其他非氧化条件下加热,否则渗铬层表面会因氧化而变色,当然这种变色只影响外观,对耐腐蚀性能影响不大。

(2) 精饰,渗铬层可以抛光,电解抛光的效果优于机械抛光。

6.4.4.5 渗铬层的质量检验,常见缺陷及其防止措施

1. 渗铬层的质量要求及检验 渗铬层应连续、致密,达到使用环境对渗层结构和厚度的要求。渗铬层的检测方法以金相法为准,作为一般情况下的生产控制可以采用硫酸铜法(浸入 15% (质量分数)的硫酸铜水溶液)检测渗层的致密性和连续性,用磁性测厚仪检测碳化铬层的厚度。

2. 常见缺陷及其防止措施(见表 6-69)

表 6-69 渗铬层常见缺陷及防止措施

缺陷类型	产生原因	防止措施
表面粘 结渗剂	粉末渗铬剂 中有水分和低熔 点杂质	焙烧氧化铝、装罐 前烘干渗剂
渗层剥落	碳化物层过厚,特 别容易出现在尖角、 淬火等条件下	减少碳化物层厚 度,改进工件结构设 计,选用正火或等温 淬火
无渗层或渗 层不连续	粉末渗铬剂失效、 渗铬罐密封不好	更换渗铬剂,密封 渗铬罐
表面有 腐蚀斑	NH_4Cl 用量过 多,表面残留量大	减少 NH_4Cl 用量

6.4.5 熔盐碳化物覆层工艺

熔盐碳化物覆层工艺可在钢铁表面获得一系列高硬度碳化物覆层。其中主要包括铬、钨、钛碳化物覆层。我国习惯上称之为熔盐渗铬、渗钨、渗钛。本工艺所需设备简单,操作方便,所获得的碳化物覆层具有极高的硬度,优异的耐磨、耐蚀性能。

6.4.5.1 工艺及碳化物覆层结构(见表 6-70)

处理完毕后清洗煮沸去除工件表面残盐。也可用专门的残渣清洗剂去除残盐。

表 6-70 碳化物覆层的工艺方法及覆层结构

类 型	盐浴成分 (质量分数)			处理工艺	覆层厚度 / μm	覆层相结构	试样材料
铬碳化物覆层	16% Cr_2O_3 、	5% Al	硼砂	1000°C × 6h	14.7	$\text{Cr}_{2.3}\text{C}_6$ $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$	T8
	10% Cr		硼砂	100°C × 6h	17.5		
钒碳化物覆层	10% V-Fe		硼砂	1000°C × 5.5h	24	VC	T12
	10% V_2O_5	5% Al	硼砂	1000°C × 8h	25		
铌碳化物覆层	10% Nb		硼砂	1000°C × 5.5h	20	NbC	T12
钛碳化物覆层	95% $(\text{KCl} + \text{BaCl}_2) + 5\% \text{K}_2\text{TiF}_6$					TiC	



图 6-84 T12A 钢 Cr-Ti 碳化物层金相组织 500×

碳化物覆层的金相组织采用 3% (质量分数) 6-71, 表 6-72。
的硝酸酒精浸蚀时为一层白亮带 (见图 6-84)。

6.4.5.2 碳化物覆层的形成及影响因素

1. 碳化物覆层的形成机理 熔盐碳化物覆层通过三个过程形成:

(1) 熔盐中产生碳化物形成元素 (Cr、V、Nb 或 Ti) 的活性原子。

(2) 活性原子在钢铁表面吸附, 并与碳原子反应形成碳化物, 钢铁表面碳含量因此而降低。

(3) 钢铁心部与表面的碳存在浓度差, 碳原子不断向表面扩散, 继续与吸附在表面的活性金属原子 (Cr、V、Nb、Ti) 反应, 形成碳化物覆层并不断增厚。

2. 碳化物覆层形成的影响因素

(1) 温度和时间, 碳化物覆层的厚度 δ (cm) 与处理时间 t (s) 及温度 T (K) 之间符合阿黑尼乌斯关系: $\delta = K_0 \exp(-Q/RT)$, K_0 及 Q 值见表

表 6-71 不同钢材在熔盐碳化钒覆层处理中的 K_0 和 Q 值

材料	$K_0/\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$Q/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
45	2.5×10^3	184~201
T10	5.2×10^{-3}	184
GCr15	2.7×10^{-2}	201
9CrWMn	4.7×10^{-3}	184
W6Mo5Cr4V2	2.7×10^{-1}	242

表 6-72 不同钢材熔盐铬碳化物覆层处理中的 K_0 和 Q 值

材料	$K_0/\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$Q/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
10	2.9×10^{-6}	125
45	1.7×10^{-3}	180
T11	4.8×10^{-3}	159

(2) 钢中碳含量的影响, 在其他条件相同的情况下, 钢的碳含量越高形成的碳化物覆层越厚(图 6-85)。

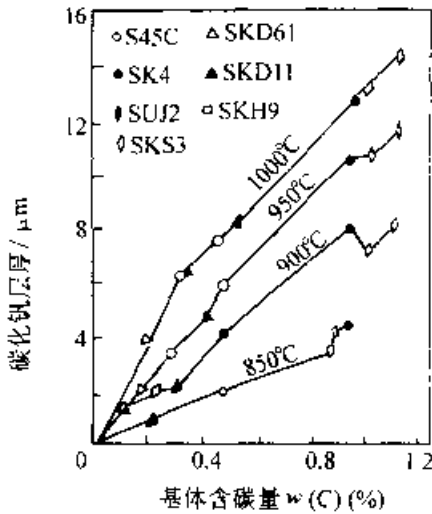


图 6-85 基体碳含量对 VC 层厚度的影响

6.4.5.3 适用钢种及覆层后的热处理

碳含量 $w(C)$ 在 0.4% 以上的碳素钢和 $w(C)$ 在 0.3% 以上的合金钢, 原则上都可以进行碳化物覆层处理。工作中承受较大载荷或一定冲击力的零件, 覆层处理后应进行淬火、回火, 以提高基体防止使用过程中因基体变形而造成覆层塌陷。经覆层处理后可随即升(降)至淬火温度后直接淬火。淬火温度低于覆层处理温度的钢材, 特别是晶粒粗化趋向较大的钢材, 如 65Mn、40MnB、T8、T11、T12 等, 为了保证其韧性, 可先正火后进行淬火、回火。

6.4.5.4 熔盐碳化物覆层的应用

熔盐碳化物覆层工艺可在耐磨抗蚀零件上应用, 特别是应用于模具, 将大幅度地提高其使用寿命, 或用普通碳钢、低合金钢经本工艺处理后代替高合金工模具钢、不锈钢等使用。应用举例见表 6-73, 应用效果见表 6-74。

表 6-73 熔盐碳化物覆层工艺应用举例

种类	工件名称	作用
热作模具	锻压模、镦锻模、轧辊模、温挤模	耐磨、抗高温氧化
冷作模具	拉深模、切边模、落料模、冷冲模、拔丝模	耐磨、抗粘着
成形模	压铸模、重力铸造套筒、玻璃模、塑料成形模、橡胶成形模	耐熔融铝、锌、铜等腐蚀、耐磨

(续)

种类	工件名称	作用
刀具	剪切刀片、钻头、丝锥、切削刀具	耐磨、抗粘着
管、泵、阀	柱塞、液压缸、阀芯、阀座、阀杆、喷嘴、泥浆泵缸套	耐化工介质腐蚀、耐冲刷
机械零件	辊、销、导向板、导轨、链、轴、衬套、心棒、棘爪等	耐磨

表 6-74 应用效果举例

工件名称	材料及工艺	使用寿命	效果	备注
缩杆模	Cr12MoV, 淬火、回火	0.7 万件	提高 2.5 倍以上	用于 A3 钢螺钉缩杆
	Cr12MoV, VC 覆层	>1.8		
拉深模	Cr12MoV, 淬火、回火	1.7~1.8	提高约 9 倍	深冲 A3 钢板
	Cr12MoV, VC 覆层	>1.73		
	Cr12MoV, 热处理—镀铬	3.0		
	55 钢, VC 覆层	>6.6	提高 1.2 倍	深冲 15 钢
落料模	Cr12MoV, 淬火、回火	—	提高 10 倍以上	冲裁 δ 为 3.2mm 的 08F 钢板
	Cr12MoV, NbC 覆层	—		

6.4.6 渗硫

钢铁工件经渗硫处理后, 可获得良好的减摩抗咬合性能。渗硫层实际上是铁与硫反应形成的硫铁化合物覆层。

低温电解渗硫应用较多。常用低温电解渗硫熔盐成分及工艺见表 6-75。

电解渗硫的工艺过程为: 工件→脱脂→热水洗→冷水洗→酸洗→水洗→热水煮→烘干→渗硫→冷水洗→热水洗→烘干→浸油。

电解渗硫所用盐浴各组分易与铁及空气中的 CO_2 之间等反应形成沉渣而老化。沉渣的主要成分为: $Fe[Fe(CN)_6]_2$, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, $FeCO_3$,

FeS₂ 等。盐浴沉渣的形成速率 $Q = 0.153 \sim 0.399 \text{g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{min})$ (工件表面积以 dm^2 计, 累计渗硫时间以 min 计)。Q 值越小, 表明该盐浴抗老化性越好。一般盐浴中沉渣量为 3%~4% (质量分数) 时, 渗硫层质量即显著降低。

电解渗硫前, 工件必须除油, 否则不仅会影响渗硫质量, 而且还会污染盐浴。渗硫盐浴含水时, 渗硫层的耐磨和抗咬合性能都将明显下降。所以工件渗硫之前应烘干。新配制的盐浴或放置时间较长的盐浴也应空载加热 1~24h 充分脱水。

老化的旧盐回收后可与新盐按 1:1 比例配制使用。旧盐按下述工艺回收:

旧盐 → 溶解于蒸馏水中 → 过滤除渣 → 二次过

滤除渣 → 加热 ($< 200^\circ\text{C}$) 蒸发水分 → 回收盐。

渗硫层是一种以 FeS 为主的硫铁化学反应覆层。250℃ 以下渗硫时, 渗硫层厚度为 5~15 μm ; 500℃ 以上的盐浴渗硫, 气相渗硫或离子渗硫层可达 25~50 μm 厚。处理不当时, 渗硫层中会出现 FeS₂, FeSO₄ 相, 使减磨性能明显降低, FeS 为六方晶系, 硬度低于 100HV0.05, 受力沿 (0001) 晶面滑移; 另外, 渗硫层中许多平均孔径为 17nm 的微孔, 这些微孔能吸附润滑油。在上述两种机理的作用下, 使渗硫层具有良好的润滑减摩作用。易于形变的渗硫层还可在工件与工件之间起隔绝作用, 避免金属与金属接触摩擦发热而造成咬死。渗硫层的减摩、抗咬死性能见表 6-76。

表 6-75 低温电解渗硫工艺方法

序号	熔盐成分 (质量分数)	工 艺 参 数			主要渗硫反应
		温度 °C	时间 min	电流密度 A · dm ⁻²	
1	75% KCNS, 25% NaCNS	180~200	10~20	1.5~3.5	熔盐中: KCNS → K ⁺ + CNS ⁻ NaCNS → Na ⁺ + CNS ⁻ 盐槽为阳极: CNS ⁻ - 2e ⁻ → CN ⁻ + S ²⁻ 工件为阴极: Fe → Fe ²⁺ + 2e ⁻ Fe ²⁺ + S ²⁻ → FeS
2	序号 1 盐, 再加 0.1% K ₄ Fe(CN) ₆ , 0.9% K ₂ Fe(CN) ₆	180~200	0~20	1.5~2.5	
3	73% KCNS-24% NaCNS, 2% K ₄ Fe(CN) ₆ , 0.07% KCN, 0.03% NaCN; 通氮气搅拌, 氮 气流量 59m ³ · h	180~200	10~20	2.5~4.5	
4	60%~80% KCNS, 20%~40% NaCNS, 1% ~4% K ₄ Fe(CN) ₆ Sx 添加剂	180~200	10~20	2.5~4.5	
5	30%~70% NH ₄ CNS, 70%~30% KCNS	180~200	10~20	2.5~4.5	

表 6-76 渗硫层的减摩、抗咬死性能

钢 号	处理工艺	试验方法	试验结果	备 注
35CrMo	调质	连续加载在 Falex 试验机上进行	18620N · S 咬合咬死 前 $\mu = 0.4$	N · S 为牛顿 · 秒, 单位之前的数字称为品质系数 F, F 越大, 摩擦学性能越好, μ 为摩擦因数
	调质后低温电解渗硫		31200N · S 尚未咬死 $\mu = 0.15$	
15CrNi	V 形块与销形试样都渗硫, 淬火, 回火至 (63 ± 1) HRC	干摩擦条件下连续加载	承载 3500~5500N 试样发生蠕变仍未咬合	在 Falex 试验机上进行试验
QT600-2	等温淬火	加载至 490N 后恒载运行	$\mu = 0.35$	
	等温淬火然后电解渗硫		$\mu = 0.35$	
W6Mo5Cr4V2	V 形块与销形试样均为淬火、回火	加载至 500N 后恒载持续	14.5min 咬合	试验在通氮气的条件下, 1 (540 ± 10)°C 进行
	淬火、回火后进行渗硫		120min 开始咬合但未咬合	

6.4.7 渗硅、钛、铌、钒、锰(见表6-77)

表6-77 渗硅、钛、铌、钒、锰的方法及性能

方法	渗剂(成分为质量分数)及工艺	渗层组织及性能	
硅	粉末法	75%~80%硅铁, 15%~20%Al ₂ O ₃ , 1050~1200°C, 6~10h, 渗层厚度: 90~900μm	渗剂层组织通常为硅在α铁中的固溶体, 有时分为两层, 外层为Fe ₃ Si(α'), 内层为含硅的α固溶体 渗硅层往往多孔, 在170~200°C油中浸煮后, 有较好的减磨性能, 渗硅能提高钢的抗氧化性能, 但较渗铬、渗铝差。渗硅层在海水、硝酸、硫酸及大多数盐及稀碱中有良好的耐蚀性, 但由于渗硅层多孔, 容易出现点蚀, 甚至浓疮腐蚀。低硅钢片渗硅后, 含硅量可提高到7%(质量分数)左右, 铁损明显降低
	熔盐法	80%~85%(50%BaCl ₂ +50%NaCl), 15%~80%硅铁, 1000°C×2h, 10号钢, 渗层厚度: 0.35mm	
	熔盐法	65%(2/3 Na ₂ SiO ₃ +1/3 NaCl) 35%SiC, 97~1050°C×2~6h, 渗层厚度: 0.05~0.14mm	
	电解法	100%Na ₂ SiO ₃ , 1050~1070°C, 1.5~2.0h, 电流密度: 0.20~0.35A/cm ² 可获得无隙渗硅层	
气体法		硅铁(或SiC), HCl(或NH ₄ Cl)也可外加稀释气, 950~1050°C	
		SiCl ₄ , H ₂ (或N ₂ , Ar) 950~1050°C	
		SiH ₄ , H ₂ (或NH ₃ , Ar) 950~1050°C	
钛	粉末法	50%TiO ₂ , 29%Al ₂ O ₃ , 18%Al, 2.5%(NH ₄) ₂ SO ₄ , 0.5%NH ₄ Cl, T8钢1000°C, 4h, 渗层厚度: 20μm	1) 渗钛层组织 工业纯铁和08钢: TiFe(或TiFe)-含钛α固溶体; 中高碳钢 TiC 2) 性能及应用 TiC的硬度为3000~4000HV, 具有很高的耐磨性可用于刀具、模具 渗钛层在海水、稀HNO ₃ 碱液、酒石酸、醋酸中具有良好的耐蚀性能, 可应用于海洋工程、化工、石油等多种领域 3) 适用材料: 钢、铸铁、硬质合金
	熔盐法	75%钛铁, 15%CaF ₂ , 1%NaF, 5%HCY, 1000~1200°C, 10h以内	
	熔盐法	16%K ₂ TiF ₆ +84%NaCl, 添加液锦钛, 石墨作阳极, 盐浴面上Ar保护850~900°C, 电压3~5V, 电流密度: 0.95A/cm ²	
气体法	Ti ₄ (或TiI ₄ , TiBr ₄), H ₂ , 750~1000°C		
气体法	海绵钛与工件同置于真空炉内, 彼此不接触, 真空度: 0.5~1~10 ⁻² Pa 900~1050°C 举例: 1050°C×16h下, 08钢可得0.34mm渗钛层, 45钢可得0.08mm渗钛层, 12Cr18Ni10Ti可得0.12mm渗钛层。		
铌	粉末法	50%Nb, 49%Al ₂ O ₃ , 1%NH ₄ Cl, 950~1200°C	低碳钢、α固溶体中高碳钢 NbC 或 Nb+α 固溶体溶体耐磨、抗蚀
	气体法	NbCl ₅ , H ₂ (或Ar) 1000~1200°C	
钒	粉末法	60%钒铁, 37%高岭土, 3%NH ₄ Cl 1000~1100°C	低碳钢: α固溶体 中高碳钢: VC 或 VC+α 耐50%HNO ₃ , 98%H ₂ SO ₄ , 10%NaCl 腐蚀, VC后耐磨
	气体法	V(或钒铁) H ₂ Cl ₃ 或 VCl ₄ , H ₂ 1000~1200°C	
锰	粉末法	50%Mn(或锰铁), 49%Al ₂ O ₃ , 1%NH ₄ Cl, 950~1150°C	低碳钢: α固溶体 中高碳钢: (MnFe) ₃ C 或 (Mn, Fe) ₃ C+α 渗锰层耐磨, 在10%NaCl具有耐蚀性
	气体法	Mn(或锰铁), H ₂ , HCl 800~1100°C	

6.4.8 多元共渗与复合渗

两种或两种以上元素在同一道工序中渗入金属或合金表面称为多元共渗。共渗元素为两种时，称为二元共渗，为三种时，称为三元共渗。

两种或两种以上元素先后在这两道或多道工序中渗入（有时也采用先镀后扩散）金属或合金表面，则称为复合渗。

多元共渗和复合渗的目的是为了获得比单元渗更好的渗层综合性能，或是为了降低生产成本。

6.4.8.1 以渗硼为主的共渗与复合渗

1. 硼铝共渗 硼铝共渗工艺列于表 6-78

硼铝共渗层比渗硼层具有更好的耐磨、耐热和抗介质腐蚀性能，可用于热作模具等工件。

表 6-78 硼铝共渗工艺

工艺方法	渗剂成分 (质量分数)	工艺参数	渗层厚度 μm	
			纯铁	45 钢 T8
粉末法	70% Al ₂ O ₃ , 16% B ₂ O ₃ , 13.5% Al, 0.5% NaF ^①	950°C × 4h	175	119~125
	70% Al ₂ O ₃ , 13.5% B ₂ O ₃ , 16% Al, 0.5% NaF ^②	1000°C × 1h	280	239~209
熔盐电解法	19.9% Na ₂ B ₄ O ₇ , 20.1% Al ₂ O ₃ , 60% Na ₂ O · K ₂ O, 电流 密度 0.3A/cm ²	950°C × 4h	130	
熔盐法	硼砂, 铝铁粉, 氟化 铝, 碳化硼, 中性盐	810~ 870°C × 3~4h	70~130	
膏剂法	8% Al, 72% B ₄ C, 20% Na ₃ AlF ₆ , 粘结剂	850°C × 6h	50	

- ① 以提高耐磨为主。
- ② 以提高耐热性为主。

2. 硼铬、硼钒、硼钛共渗 B-Cr、B-V、B-Ti 二元共渗和 B-Cr-V、B-Cr-Ti 三元共渗剂由粉末渗硼剂加上铬、钒、钛供剂组成。共渗温度为 850

~1050°C，为防止渗剂结块可通氩气或氢气保护。共渗层的耐磨性优于渗硼层。图 6-86 所示为在碳化硅磨粒磨损条件下，共渗层与渗硼层的耐磨性能对比。

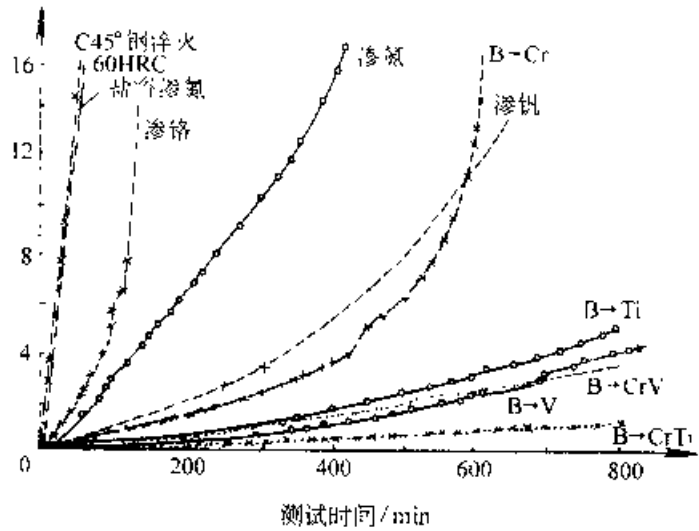


图 6-86 共渗层与渗硼层耐磨性能比较

3. 硼碳复合渗 硼碳复合渗是一种先渗碳再渗硼的工艺方法。渗碳、渗硼可采用常规工艺，通常为气体渗碳—固体渗硼。硼碳复合渗后应根据工件的材质和服役条件进行淬火和回火处理。淬火应在保护气氛中进行，以防止渗层氧化和脱碳。硼碳复合渗的抗接触疲劳强度不低于渗碳，耐磨性则比渗碳提高 1.5 倍。低合金钢经硼碳复合渗后可代替昂贵的钴基硬质合金用于地质牙轮钻头零件。

4. 硼硅共渗 可采用固体粉末法、熔盐法和电解法进行硼硅共渗处理。渗剂中 B、Si 含量不同，所获得的渗层相组成也不同（见表 6-79）。

表 6-79 渗剂中 B、Si 含量对渗层组织的影 响 (100°C × 6h)

渗剂成分 (质量分数)	渗层组织
B ₄ C80%、Na ₂ B ₄ O ₇ 15%、Si4.75%、NH ₄ Cl0.25%	FeB、Fe ₂ B
B ₄ C75.5%、Na ₂ B ₄ O ₇ 14.5%、Si9.5%、NH ₄ Cl0.5%	FeB、Fe ₂ B、FeSi
B ₄ C67%、Na ₂ B ₄ O ₇ 13%、Si19%、NH ₄ Cl1%	Fe ₂ B、FeSi
B ₄ C63%、Na ₂ B ₄ O ₇ 12%、Si23.5%、NH ₄ Cl1.5%	FeSi、Fe ₂ B

表 6-80 铝铬共渗工艺

渗剂成分 (质量分数)	钢材	工艺参数	渗层厚度 /mm	渗层元素含量 (%)	
				Cr	Al
AlFe 粉 75%, CrFe 粉 25%, NH_4Cl 1.5%	10 钢	1025°C×10h	0.53	6	37
AlFe 粉 50%, CrFe 粉 50%, NH_4Cl 1.5%	10 钢	1025°C×10h	0.37	10	22
AlFe 粉 20%, CrFe 粉 80%, NH_4Cl 1.5%	10 钢	1025°C×10h	0.23	42	3

硼硅共渗层的耐热抗腐蚀性能略高于渗硼层, 耐抗腐蚀疲劳强度则明显高于渗硼层。

6.4.8.2 以渗铝为主的共渗

1. 铝铬共渗 (或铬铝共渗) 铝铬共渗可采用多种工艺方法, 目前常用粉末法。调整 Al/Cr 比, 可以获得不同成分的共渗层, 粉末铬铝共渗工艺见表 6-80

铬铝共渗主要用于提高钢铁和耐热合金的抗高温氧化和热腐蚀性能。图 6-87 表明, 渗层的铬、铝含量不同, 耐高温氧化性能也有明显的差异。

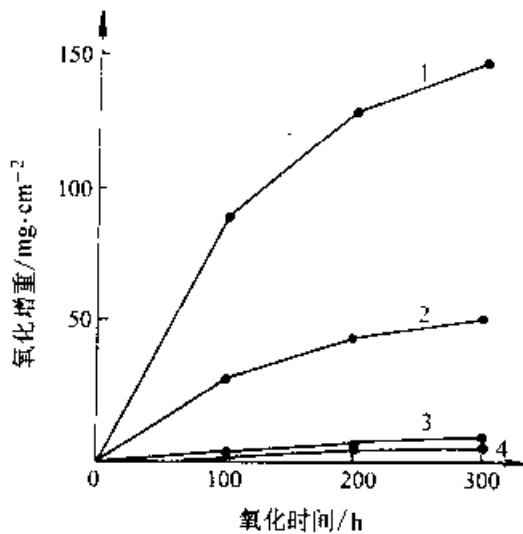


图 6-87 几种铬铝共渗层在 900°C 下的抗高温氧化性能对比

共渗层含铬、铝量 (质量分数) 为: 1—10%Cr,

0.4%Al 2—15%Cr, 5%Al 3—8%Cr,

5%Al 4—8%Al, 0.2%Cr

2. 铬铝硅共渗 铬铝硅三元共渗一般采用粉末法。铬、铝、硅供剂有两种系列, 即 Al-Cr₂O₃-SiO₂ 和 Al (或 AlFe)-Cr (或 SiC)。填充剂仍用 Al₂O₃、SiC 也可兼作填充剂。活化剂采用 NH_4Cl 或 AlF_3 。

铬铝硅三元共渗可提高钢铁和耐热合金的抗

高温氧化、热疲劳性能。几种渗层耐高温高速气体冲蚀性能对比见表 6-81。铬铝硅共渗可用于燃气轮机叶片。

表 6-81 几种渗层耐高温气体冲蚀性能

渗层种类	无渗层	渗铝	铝铬共渗	铝硅共渗	铬铝硅共渗
冲蚀深度 /μm	0.16	0.07	0.06	0.05	0.03

注: 试验条件: 温度 1150°C; 气流速度 610m/s; 试验时间 2h。

3. 镀镍渗铝及镀镍铝铬共渗 527 铁合金电镀镍后, 在 750°C×6~8h 下进行粉末渗铝或铝铬共渗。镀镍渗铝层厚度为 40~70μm, 主要为 FeAl_3 , Fe_2Al_5 和 Ni_2Al_3 ; 镀镍铝铬共渗层厚度为 25~35μm。两层渗层都具有良好的抗高温氧化性能, 与单一的渗铝抗高温氧化性能对比见表 6-82。

表 6-82 527 合金几种渗层在 800°C 下的抗高温氧化性能对比

处理工艺	氧化增重/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	
	100h	200h
未处理	37.8	58.0
渗铝	5.4	7.9
镀镍+渗铝	1.9	4.2
镀镍+铝铬共渗	2.8	9.7

6.4.8.3 稀土和其他元素的共渗

稀土元素与其他元素共渗时, 稀土元素的渗入量很小, 但是微量的稀土元素具有很明显的催渗作用, 使渗速增加 20% 以上。并且不同程度地提高了渗层的综合性能。

1. 铝稀土共渗 铝稀土共渗可提高镍基合金的耐高温氧化 (见表 6-83)、熔盐热腐蚀和抗热震性能 (见表 6-84), 可用于燃气轮机叶片的表面保护。

表 6-83 铝稀土共渗层的抗高温氧化性能

工 艺	平均氧化增重 / (mg · cm ⁻² · h ⁻¹)			
	100h	200h	300h	1000h
未保护	1.32	1.52	2.21	2.51
铬铝共渗	0.72	1.01	1.25	1.29
渗 铝	1.13	1.25	1.48	1.54
铝稀土共渗	0.24	0.28	0.39	0.62

注：试验材料成分（质量分数）为：16%Cr, 8.5%Co, 3.5%Al, 3.2%Ti, 3.0%W, 1.75%Ta, 0.13%C, 余 Ni。

表 6-84 铝稀土共渗层的耐熔盐热腐蚀和抗热震性能

处理方法	熔盐热腐蚀结果		热震循环次数
	开始破坏时间/h	100h 失重 / (g · cm ⁻²)	
未共渗	15~20	15400	80 次开裂
铝稀土共渗	>150	0.6	200 次开裂

注：试验材料：GH146 合金。

2. 硼稀土共渗 稀土元素的渗入，降低了渗硼层的脆性（见表 6-85）。硼稀土共渗层具有比渗硼层更好的耐磨抗介质腐蚀性能（见图 6-88、表 6-86）。

表 6-85 渗硼与硼稀土共渗层的脆性指标

处理方式	出现第一条显微裂纹时的挠度 / mm	对应的负荷 / N	吸收的功 / J	对应的应力 / MPa
渗硼	0.3	2150	0.37	274
硼稀土共渗	0.35	2646	0.46	304

处理方式	出现第一条宏观裂纹的挠度 / mm	脆性载荷 / N	脆断荷吸收的功 / J	脆断强度 / MPa
渗硼	0.32	2528	402	284
硼稀土共渗	0.51	3116	804	352

3. 铬稀土共渗 与渗铬相比，铬稀土共渗中加入稀土元素明显地提高了渗速。铬稀土共渗层的抗冲击疲劳、耐高温氧化、耐介质腐蚀等性能均优于渗铬层。铬稀土共渗层具有比渗铬层更低的摩擦因数。共渗层与渗铬层抗高温氧化和耐硫酸

腐蚀性能对比见表 6-87

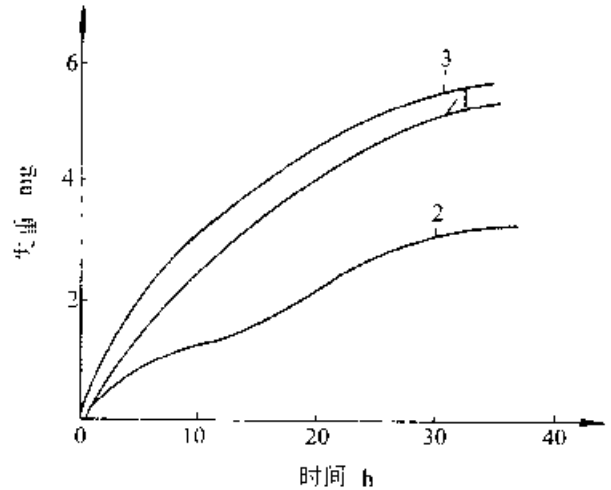


图 6-88 40Cr 钢耐磨性对比

1- 渗硼 2- 硼稀土共渗 3- 硼铝共渗

表 6-86 硼稀土共渗与渗硼层在 10% H₂SO₄ 中的耐蚀性能比较

处理方式	腐蚀失重 / (mg · cm ⁻²)		
	24h	48h	96h
未处理	10.6	15.9	22.6
渗 硼	1.1	3.0	9.2
硼稀土共渗	0.7	2.3	7.7

表 6-87 铬稀土共渗层与渗铬层抗高温氧化和耐 H₂SO₄ 腐蚀性能对比

处理工艺	平均腐蚀失重 / (mg · cm ⁻²)	
	900°C × 100h 高温氧化	45% H ₂ SO ₄ 腐蚀 50h
T12 渗铬	22.64	5.50
T12 铬稀土共渗	12.43	3.78

6.5 离子化学热处理

6.5.1 离子化学热处理基础

6.5.1.1 辉光放电

图 6-89 是稀薄气体放电伏安特性曲线。在含有稀薄气体的真空容器两极间施加电压到 c 点时，阴阳极间电流突然增大，阴极部分表面开始产生辉光，电压下降。随后电源电压增大，阴极表面覆盖的辉光面积增大，电流增大，但极间电压不变，至图中 d 点阴极表面完全被辉光覆盖。此后，

电流增加，极间电压随之增加，超过 c 点，电流剧烈增大，极间电压陡降，辉光熄灭，阴极表面出现弧光放电。 c 点对应的电压称为辉光点燃电压。在 Oc 段，气体放电靠外加电离源维持，称为非自持放电。超过 c 点即不需外加电离源，而是靠极间电压，使稀薄气体中的电子或离子碰撞电离而维持放电，称为自持放电。从辉光点燃至 d 处，称为正常辉光区， de 段为异常辉光区。离子化学热处理工作于异常辉光区，在此区可保证辉光均匀覆盖工作表面，且可通过改变极间电压及阴极表面电流密度，实现工艺参数调节。

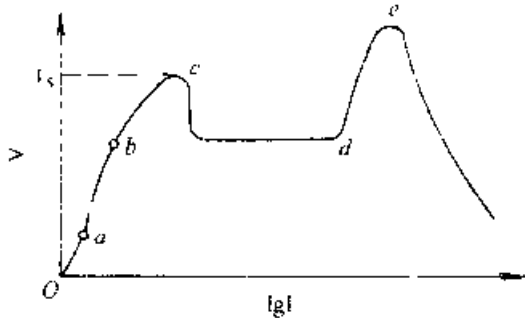


图 6-89 稀薄气体放电伏安特性曲线

气体性质、电极材料及温度一定时，辉光点燃电压与气体压强 p 和极间距离 d 的乘积有关，描述这种关系的曲线称为巴兴曲线（见图 6-90）。采用氩气进行渗氮，在室温下 $p \times d = 655 \text{ Pa} \cdot \text{mm}$ 时，点燃电压有一最低值，约为 400V；当 $p \times d < 133 \text{ Pa} \cdot \text{mm}$ 或 $> 13300 \text{ Pa} \cdot \text{mm}$ 时，点燃电压可达 1000V 以上。实现辉光放电应有足够的电压。离子渗氮的点燃电压一般为 400~500V。

进入自持放电阶段后，辉光分布并不均匀，有发光部位和暗区（见图 6-91）：从阴极发射出来的电子被阴极位降所加速，但刚离开阴极时速度很小，不能产生激发，形成无发光现象的阿斯顿暗区；在阴极层（阴极辉区），电子达到相当于气体分子最大激发函数的能量，产生辉光；电子能量超过分子激发函数的最大值时，产生电离，激发减少，发光变弱，形成阴极暗区；在负辉区，电子密度增大，电场急剧减弱，电子能量减小而使分子最有效地激发，此时光最强；此后电子能量降到很低值，与离子再复合而发光变弱，即为法拉第暗区。随后电场逐渐增

强，形成正辉柱区，此区电子密度和离子密度相等，称等离子区，这一区间的电场强度极小，各种粒子在等离子区主要作无序运行，产生大量非弹性碰撞。在阳极附近，电子被阳极吸引，离子被排斥而形成暗区；而阳极前的气体被加速了的电子激发，形成阳极辉光且覆盖整个阳极。

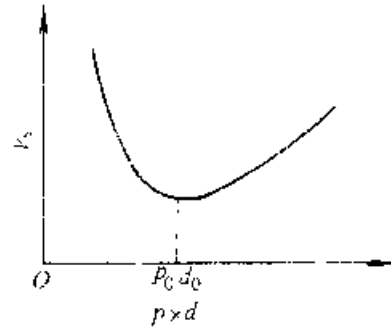


图 6-90 辉光放电点燃电压与气体压强及两极间距离乘积的关系曲线

阿斯顿暗区、阴极层及阴极暗区具有很大的电位降，总称为阴极位降，三区宽度之和即为阴极位降区 d_k ，它与气体的压强呈反比（ $p \cdot d_k = \text{常数}$ ）若阴阳极距离 d 不变，减小 p ，使 d_k 大到等于 d 时，则阴阳极间仅存在阳极位降区； p 进一步

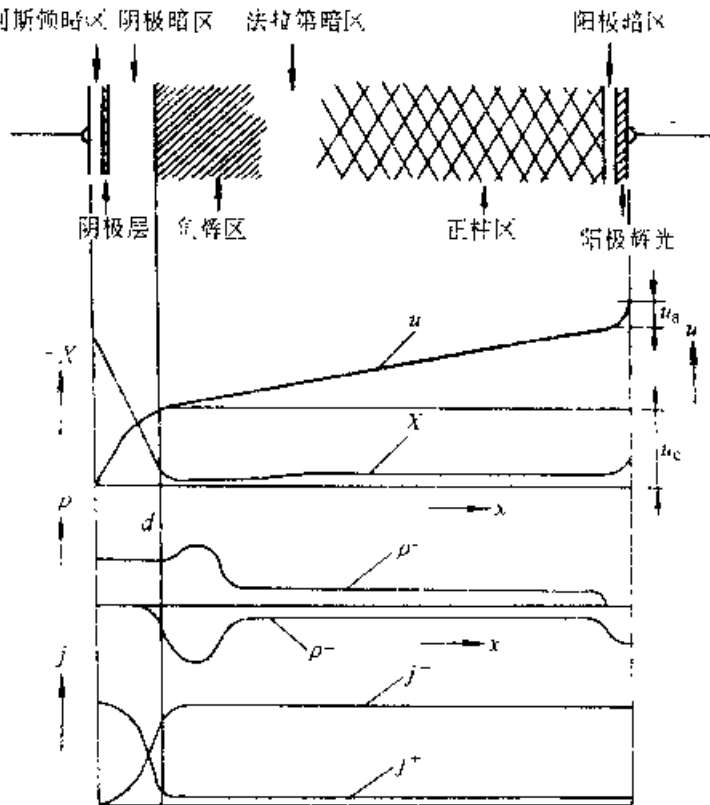


图 6-91 直流辉光放电中的电位 U ，电势 X ，空间电荷密度 ρ 及电流密度 j

减小,使 $d_k > d$,放电熄灭,故真空度高于1.33Pa时,很难发生辉光放电。若其他条件不变,当 $d < d_k$ 时,辉光立即熄火,利用此原理,可对阴极进行间隙保护,实现阴极局部起辉放电

6.5.1.2 离子化学热处理原理

开发最早且应用最广的离子化学热处理技术为离子渗氮,因此,以离子渗氮过程来说明离子化学热处理的基本原理。目前离子渗氮理论尚无定论,提出较早的是溅射与沉积理论(见图6.92)。

真空炉内,在作为阴极的工作和作为阳极的炉壁间加直流高压,使得稀薄气体电离,形成等离子体, N^+ 、 H^+ 、 NH_4^+ 等离子在阴极位降区被加速,轰击工件表面,产生一系列反应。首先,离子轰击动能转化为热能,加热工件。其次,离子轰击打出电子,产生二次电子发射。最重要的是由于阴极溅射作用,工件表面的C、N、O、Fe等原子被轰击出来,而Fe与阴极附近的活性N原子(或 N^+ 离子及电子)结合形成FeN。这些化合物因背散射效应又沉积在阴极表面,在离子轰击和热激活作用下,依次分解: $Fe \rightarrow Fe_2N \rightarrow Fe_3N \rightarrow Fe_4N$,并同时产生活性氮原子 $[N]$,该活性氮原子大部分渗入工件内,一部分返回等离子区。

溅射与沉积模型是被较多人接受的理论。此外,还有分子离子模型、中性氮原子模型以及碰撞分解产生活性氮原子模型等。

6.5.1.3 离子化学热处理设备及操作

离子化学热处理设备由炉体(工作室)、真空系统、介质供给系统、温度测量及控制系统和供电及控制系统等部分组成,如图6.93所示。

对待渗工件,应按用途、材质、形状及比面积进行处理。对非渗部位及盲孔、沟槽等处,应采取屏蔽措施;对需渗的长管件内壁以及工件温度偏低部位,还应考虑增加辅助阳极或辅助阴极。工件装炉完毕,首先抽真空至10Pa以下,然后接通直流电源,通入少量气体起辉溅射,用轻微打弧的方法除去工件表面的脏物,待辉光稳定后增加气

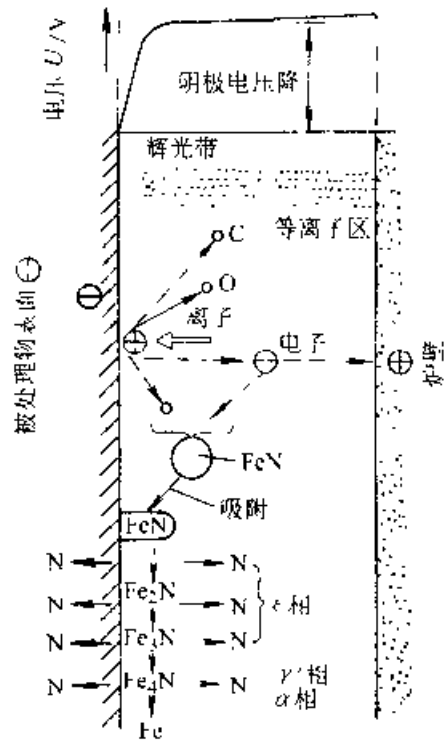


图6.92 离子渗氮过程中工件表面反应模型

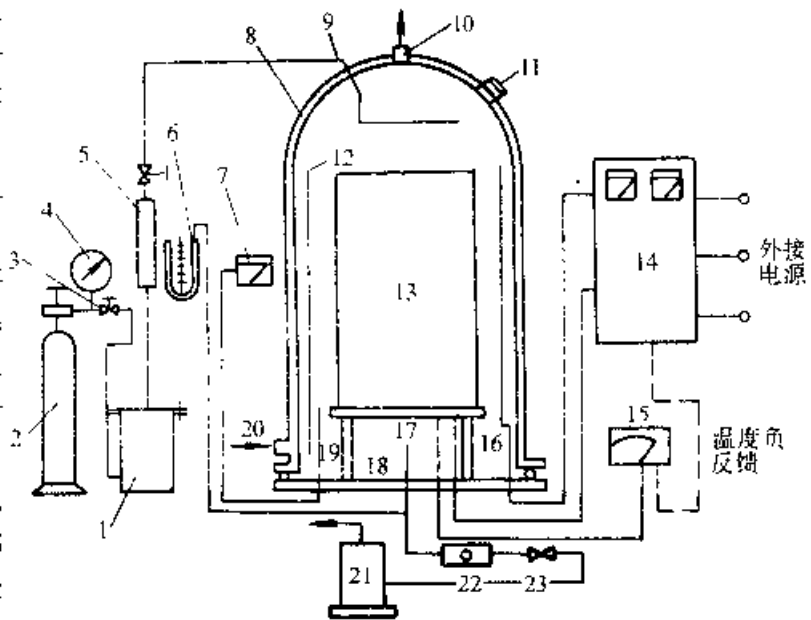


图6.93 离子化学热处理装置示意图

- 1—干燥箱 2—气瓶 3—阀 4—压力表 5—流量计 6—U形真空计
- 7—真空计 8—钟罩 9—进气管 10—出水管 11—窥视孔
- 12—阳极 13—阴极 14—直流电源 15—毫伏计 16—阴极
- 17—热电偶 18—抽气管 19—真空规管 20—进水管
- 21—真空泵 22、23—阀

体流量以提高炉压,增大电压和电流。工件到温后再调节电压,维持适当的电流密度。炉压一般控制在130~1060Pa。根据工艺要求保温适当时间。保温结束后关闭阀门,停止供气和排气,切断辉光电源,工件在处理气氛中随炉冷却至200℃以下,即可出炉。

在一般的离子化学热处理炉中,工件是依靠离子轰击获得能量升温,工件的形状及大小、摆放位置、阴阳极的距离等,都会影响工件各部位的温度。工件入炉时,必须综合考虑各种因素,力求炉温均匀。在真空炉体内增设一套电阻加热装置,实行双重加热,能使炉内形成较均匀的温度场,离子轰击电源起到待渗介质离子化的作用。这种炉型不仅使工件温度均匀测温方便,还可减少弧光放光。

离子化学热处理过程中使用的异常辉光放电容易的转变为弧光放电,使阴极位降低,电流剧增,以至烧坏工件,损坏电气系统,必须尽量避免辉光放电向弧光放电的过渡。一旦出现弧光,应尽快灭弧。灭弧系统的可靠性,直接关系到离子化学热处理设备能否正常运行。目前采用较多的灭弧方式有电感电容振荡灭弧、晶闸管旁路灭弧以及快速电子开关等儿大类型。

脉冲电源在离子化学热处理设备上的应用,是该领域近年来的一项重大技术进步。采用频率为数百至数千赫兹的脉冲电源取代直流电源,可有效解决弧光放电及空心阴极效应等问题,进一步降低能耗,提高离子化学热处理的工艺操作性能,扩大应用领域。

6.5.2 离子渗氮

6.5.2.1 离子渗氮的特点

(1) 处理温度范围较宽,即使在350℃以下,也能获得一定厚度的渗氮层。

(2) 渗氮速度较快。

(3) 化合物层结构易于控制。

(4) 可节省气源。

(5) 非渗氮部位便于保护,采用机械屏蔽,用铁板隔断辉光,即可保护。

(6) 自动去除钝化膜,不锈钢、耐热钢材料无需预先去除钝化膜。

(7) 无公害,离子渗氮处理在很低的压力下进行,排出的废气极少。气源为氮气、氢气和氨气,

基本上无有害物质产生。

6.5.2.2 离子渗氮的工艺参数

1. 气体成分及气体总压力 目前用于离子渗氮的介质有N₂-H₂、氨及氨分解气。氨分解气可视为φ25%(N₂) + φ75%(H₂)的混合气。

直接将氨气送入炉内进行离子渗氮,使用方便,但渗氮层脆性较大,而且氨气在炉内各处的分解率受进气量、炉温、起辉面积等因素的影响,并会影响炉温均匀性。对大多数要求不太高的工件,仍可采用直接通氨法。采用热分解氨可较好地解决上述问题(氨气通过一个加热到800~900℃的含镍不锈钢容器即可实现热分解),此法简单易行,值得推广。采用氨气进行离子渗氮,一般只能获得ε+γ'相结构的化合物层。

采用N₂-H₂进行离子渗氮,可实现可控渗氮。其中H₂为调节氮势稀释剂,氮氢混合比对渗氮层深度、表面硬度及相组分的影响分别见图6-94、图6-95和表6-88。

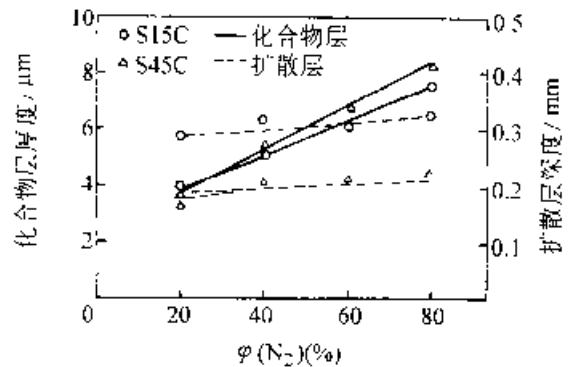


图 6-94 氮氢混合比对化合物层和扩散层深度的影响

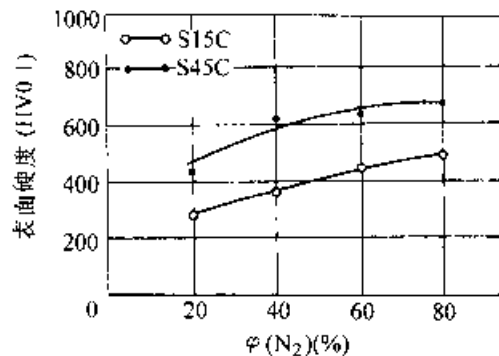


图 6-95 氮氢混合比对表面硬度的影响

离子渗氮炉气压力高时,辉光集中;气压低时,辉光发散。实际操作中,炉气压可在133Pa的范围内调整,处理机械零件采用266~532Pa,高

表 6-88 气体成分、渗氮温度、炉压对化合物层相成分的影响 (%)

气体成分 φ_{N_2} 、 φ_{H_2}	材 料	330°C, 3h				350°C, 3h	
		297~330Pa		533~600Pa		533~600Pa	
		φ_{γ}	φ_{ϵ}	φ_{γ}	φ_{ϵ}	φ_{γ}	φ_{ϵ}
1:9	45	100	0	100	0	100	0
	40Cr	100	0	93	7	89	11
	35CrMo	100	0	91	9	84	16
2:8	45	100	0	100	0	88	12
	40Cr	93	7	85	15	70	30
	35CrMo	89	11	80	20	63	37
	38CrMoAl					52	18
2.4:7.6	45			93	7		
	40Cr			76	24		
	35CrMo			73	27		
	工业纯铁			61	39		
氮	45			44	56		
	40Cr			29	71		
	35CrMo			23	77		

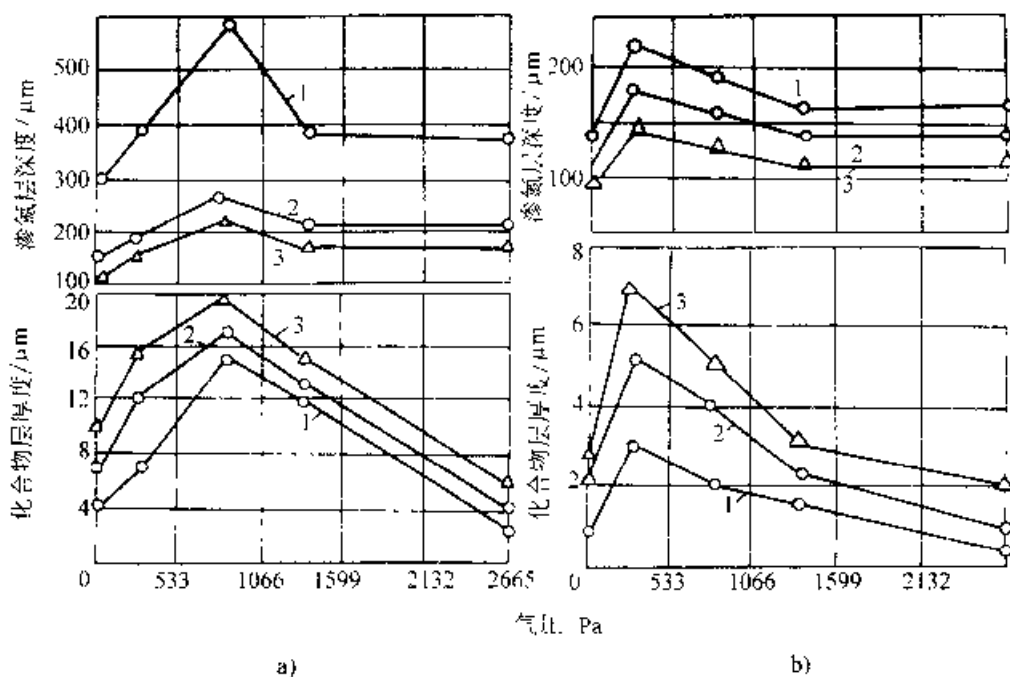


图 6-96 采用氨气在 650°C (a) 和 520°C (b) 离子渗氮 1h 气压对渗氮层深度的影响

1—纯铁 2—40Cr 3—38CrMoAl

速钢刀具则采用 133Pa 低气压。高压下化合物层中 ϵ 相含量增高，低气压易获得 γ 相。在低于 40Pa 或高于 2660Pa 的条件下离子渗氮不易出现化合物层。

气体总压力对离子渗氮层深度的影响见图 6-96。

2. 渗氮温度 离子渗氮温度对 38CrMoAl

渗层深度和硬度的影响见图 6-97 和图 6-98。表面硬度在一定温度范围内存在最大值。随着渗氮温度提高，渗氮中的氮化物粗化，致使硬度下降。

3. 渗氮时间 渗氮时间对 γ 和 ϵ 相厚度影响具有不同的规律（见图 6-99）。小于 4h 时 γ 相随时间延长而增厚，4h 后基本保持定值，而 ϵ 相厚度随渗氮时间延长单调增加。

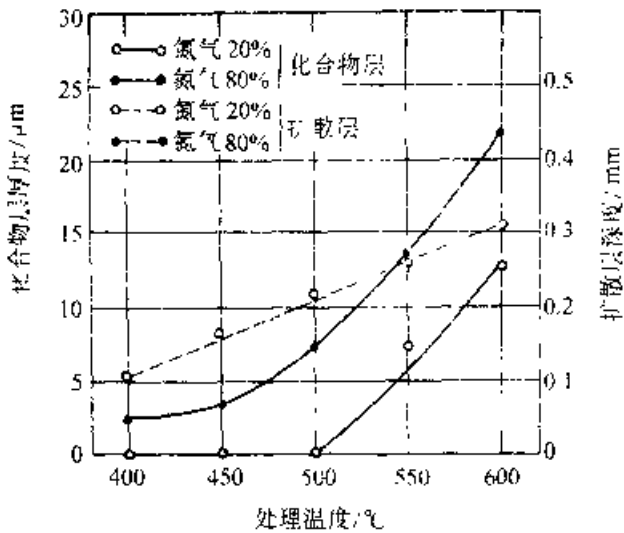


图 6-97 38CrMoAl 钢离子渗氮温度对渗层深度的影响 (保温 4h, 炉压 665Pa)

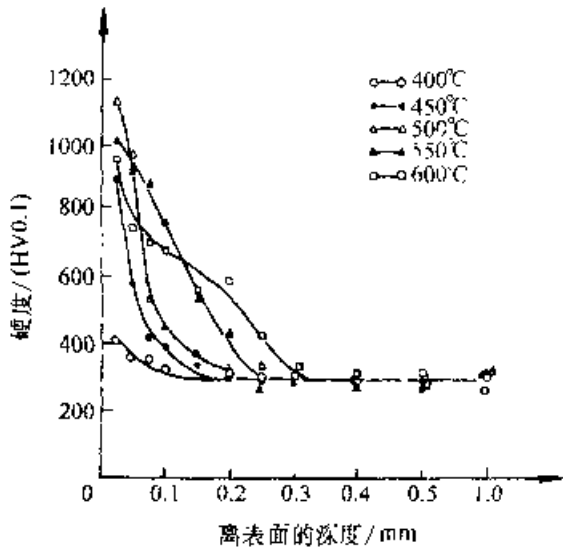


图 6-98 38CrMoAl 钢离子渗氮温度对渗层硬度分布的影响 (保温 4h, 炉压 665Pa, $\phi_{N_2} 80\%$)

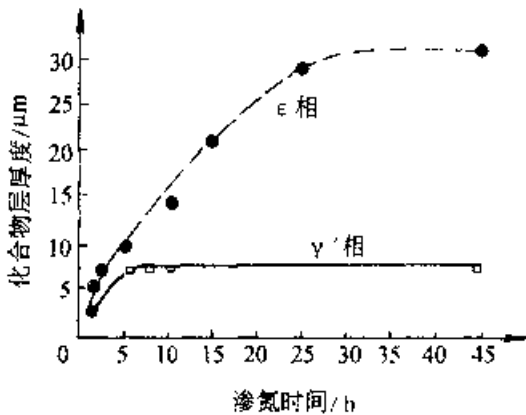


图 6-99 31Cr2MoV 钢离子渗氮时 ϵ 相和 γ' 相化合物层厚度变化

一般认为, 扩散层深度与时间之间服从抛物线关系, 其变化规律与气体渗氮相似。离子渗氮时间与渗层硬度分布的影响见图 6-100, 随着渗氮时间延长, 扩散层加深, 硬度梯度趋于平缓; 但保温时间增加, 引起氮化物组织粗化, 导致表面硬度下降。

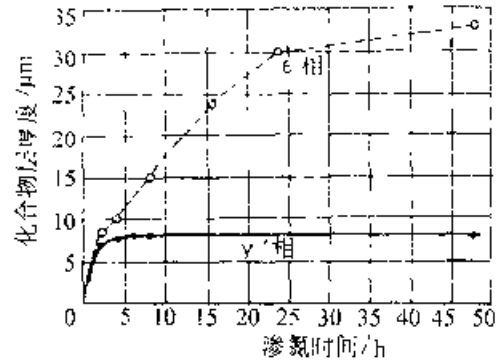


图 6-100 38CrMoAl 钢离子渗氮层硬度分布与渗氮时间的关系

4. 放电功率 图 6-101 为表面功率密度与渗氮层深度的关系, 渗氮层深度随功率密度提高而增加。

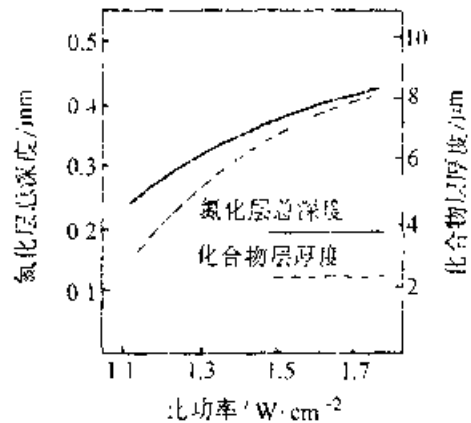


图 6-101 工件表面功率密度与渗氮层深度的关系

6.5.2.3 钛及钛合金离子渗氮

钛及其合金具有很高的比强度、耐热性、抗腐蚀能力和低温性能, 广泛用于航空、航天、化工、造船及人工关节等领域, 但存在的硬度低、耐磨性差、不耐还原性介质腐蚀等缺点, 限制了它们的使用范围。采用离子渗氮处理, 可提高钛及其合金的硬度和耐蚀能力。

钛材一般采用不含氢的气氛进行离子渗氮, 以防氢脆。若用氮氢混合气或氨气渗氮, 渗氮后冷却到 500°C 即应停止供气。钛材离子渗氮宜在较高的炉压下进行, 渗氮温度 800~950°C, 低丁

500℃无渗氮效果。表6-89是部分钛材的离子渗氮工艺。

表6-89 钛及其合金的离子渗氮工艺

牌号	工艺参数			表面硬度 (HV0.1)	深层深度 mm
	温度 ℃	时间 h	压力 Pa		
纯钛	850	4	532	1200	0.30~0.10
TA2	850	4	532	1230	0.35
TA4	940	2	1200~1330	1385~1670	0.15~0.10

6.5.3 离子氮碳共渗

离子氮碳共渗是在离子渗氮的基础上加入含碳介质(如乙醇、丙酮、二氧化碳、甲烷、丙烷等)而进行的。供碳剂的供给量和温度均会对化合物层的相组成产生影响。一般来讲,加入微量渗碳剂,有利于化合物层生成,气氛含碳量进一步增大,促使Fe₃C生成,化合物层减薄;温度升高,化合物层中ε相的体积分数降低(见表6-90和表6-91)。

共渗温度对离子氮碳共渗层深度及硬度的影响如表6-92所示。

离子氮碳共渗气氛中含碳气氛比例,应严格控制。通常情况下,φ(C₂H₆)<1%, φ(CH₄)<

3%, φ(CO₂)<5%, φ(C₂H₅OH)<10%(一些含碳介质是依靠炉内负压吸入的,因而实际通入量远远低于流量计的指示值)。

表6-93列出了部分材料在一般服役条件下适用的离子氮碳共渗的渗层深度及表面硬度。

表6-90 45钢化合物层相组成物相对量与共渗介质成分的关系

序号	NH ₃ :C ₂ H ₅ OH	体积分数(%)			备注
		Fe ₄ N	Fe ₃ N	Fe ₃ C	
1	10:0.5	33	0	0	共渗工艺(580±10)℃, 3h 氮与乙醇之比为共渗温度下裂解气的体积之比
2	10:1.0	27	72	1	
3	10:2.0	6	10	45	

表6-91 42CrMo钢氮碳共渗温度对化合物层相组成相对量的影响

序号	氮碳共渗温度/℃	体积分数(%)			备注
		Fe ₂ -(N,C)	Fe ₃ N	Fe ₃ C	
1	550±10	41.3	54.0	1.7	氮碳共渗介所为:φNH ₃ 97%—φCO ₂ 3%,处理时间6h
2	574±10	41.0	53.2	3.8	
3	590±10	20.7	37.7	6.8	

表6-92 温度对20钢、45钢和40Cr钢离子氮碳共渗层的厚度和硬度的影响

(保温时间1.5h)

材料 结果 温度/℃	20钢				45钢				40Cr钢			
	表面 硬度 (HV0.1)	白亮层 厚度 /μm	共析层 厚度 /μm	扩散层 厚度 /mm	表面 硬度 (HV0.1)	白亮层 厚度 /μm	共析层 厚度 /μm	扩散层 厚度 /mm	表面 硬度 (HV0.1)	白亮层 厚度 /μm	共析层 厚度 /μm	扩散层 厚度 /mm
540	550~720	8.52	—	0.38~0.40	550~770	8.521	—	0.36~0.38	738~814	7.5	—	0.35
560	734~810	12	—	0.40~0.43	734~830	12	—	0.38~0.40	850~923	8~10	—	0.31
580	820~880	15	15~18	0.13~0.45	834~870	15~18	17	0.10~0.42	923~940	2~13	11~13	0.35
600	876~889	19~20	17~19	0.31~0.48	876~890	20	15~20	0.42~0.45	934~937	17~18	13	0.38 0.40
620	876~889	13~15	20	0.48~0.52	820~852	14~15	20	0.45~0.50	885~934	11~12	15~16	0.40
640	413	5~7	23.4	0.54~0.55	412	5~7	25.5	0.50~0.52	410	5~6	19.88	0.43
660	373	1.42	—	—	373	2.81	—	—	429	3.25	—	0.45

表 6-93 部分材料常用离子氮碳共渗层深度及硬度

材 料	心部硬度	化合物层深度	总渗层深度	表面硬度
	(HBS 或 HRC)	μm	mm	(HV)
15	≈ 110	7.7~10.5	0.4	400~500
45	≈ 150	10~15	0.4	600~700
60	≈ 30	8~12	0.4	600~700
15CrMn	≈ 180	8~11	0.4	600~700
35CrMo	220~300	12~18	0.4~0.5	650~750
12CrMo	240~320	12~18	0.4~0.5	700~800
40Cr	210~300	10~18	0.4~0.5	600~700
3Cr2W8V	40~70	6~8	0.2~0.3	1000~1200
4Cr5MoV1Si	40~51	6~8	0.2~0.3	1000~1200
4Cr14Ni14W2Mo	250~270	4~6	0.08~0.12	800~1200
QT600-2	210~350	5~10	0.1~0.2	350~800HV0.1
HT250	≈ 200	10~15	0.1~0.15	300~700HV0.1

6.5.4 离子渗碳及碳氮共渗

6.5.4.1 离子渗碳设备

离子渗碳处理温度较高,单纯采用直流辉光放电加热工件所需电流较大,处理过程中极易转变为弧光放电而无法正常工作。目前较多采用辅助加热的炉型,如图 6-102 所示。

这种设备具有直流辉光放电和电阻辅助加热两套电源,工件升温 and 保温的热能主要由电阻加热提供,而直流电源提供离子渗碳过程中形成等离子体的能量。可分别调整的两套电源使工艺参数可在很大的范围内调节。设备的前部为淬火室,后部为渗碳室,渗碳完毕的工件可直接在真空条件下进行淬火,保证了工件的表面质量。

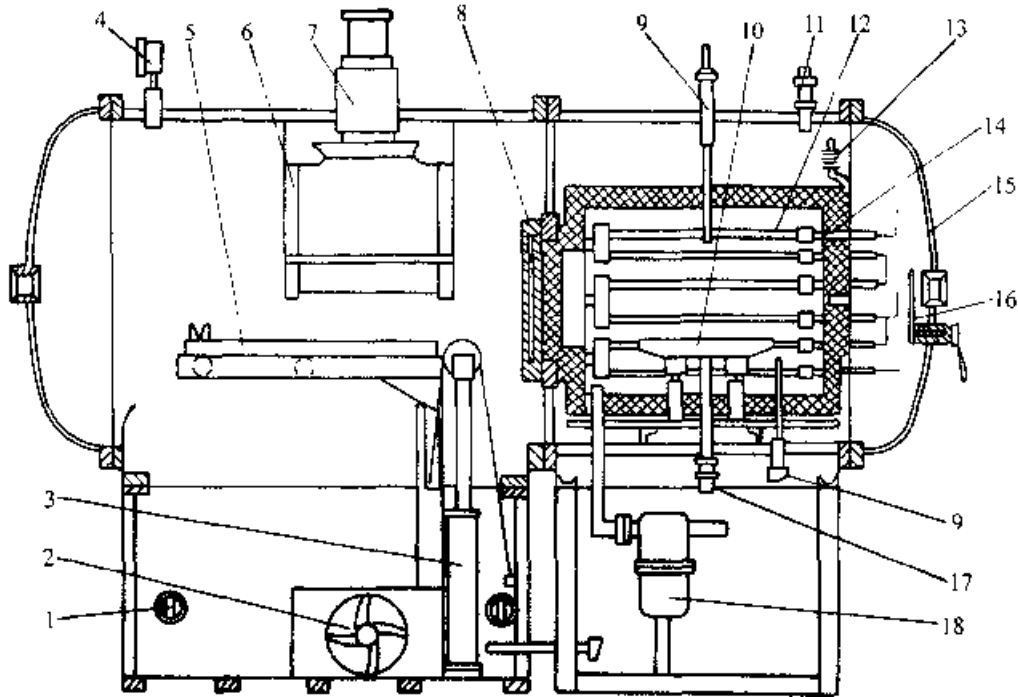


图 6-102 离子渗碳炉结构示意图

- 1-油加热器 2-油搅拌器 3-升降油缸 4-压力计 5-送料小车 6-导流板
- 7-气冷风扇 8-中间密封门 9-热电偶 10-工件料架 11-真空规管
- 12-加热体 13-进气管 14-保温层 15-水冷炉壁
- 16-观察窗挡板 17-阴极 18-废气过滤器

表 6-94 离子渗碳处理后的渗层深度 (mm)

材 料	900°C				1000°C				1050°C			
	0.5h	1.0h	2.0h	4.0h	0.5h	1.0h	2.0h	4.0h	0.5h	1.0h	2.0h	4.0h
20 钢	0.10	0.60	0.91	1.11	0.55	0.59	1.01	1.61	0.75	0.91	1.43	
30CrMo	0.55	0.85	1.11	1.76	0.81	0.98	1.37	1.95	0.94	1.24	1.82	2.75
20CrMnTi	0.69	0.99	1.26		0.97	1.08	1.56	2.15	1.04	1.37	2.08	2.86

6.5.4.2 离子渗碳工艺

大的影响,但会影响表面碳浓度达到饱和的时

1. 离子渗碳温度与时间 离子渗碳过程主 间

要受碳扩散控制,渗碳时间与渗层深度之间仍具有抛物线关系。几种材料的离子渗碳处理结果见表 6-94。

2. 强渗碳与扩散时间之比 离子渗碳时,工件表层极易建立起较高的碳浓度,一般采用强渗与扩散交替进行方式。强渗与扩散时间之比对渗层组织和深度有较大影响(见图 6-103),渗扩比过高,表层易形成块状碳化物,并阻碍碳进一步向内扩散,使总渗层深度下降;渗扩比太小,表面供碳不足,也会影响层深及表面组织。采用适当的渗扩比(如 2:1 或 1:1),可获得理想的渗层组织(表层碳化物弥散分布)并能保证渗层深度。深层渗碳件,扩散所占比例应适当增加。

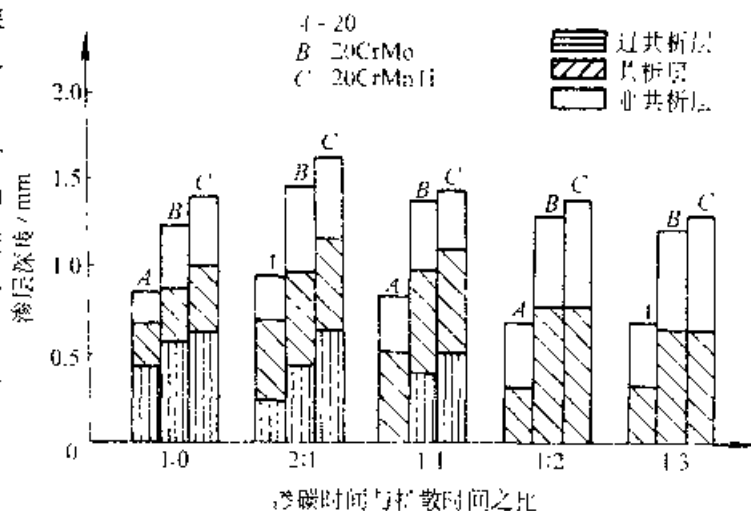


图 6-103 离子渗碳过程中渗碳与扩散时间之比对渗层深度及组织的影响(1000°C, 2h)

3. 辉光电流密度 工业生产时,电流密度一般较大,使渗层深度主要受扩散因素控制。如果排除电流密度增加使工件与炉膛温差加大这一因素,辉光电流密度对离子渗碳层深度不会产生太

4. 稀释气体 离子渗碳的供碳剂主要采用 CH₄ 和 C₂H₂, 以氢气或氮气稀释,渗碳剂与稀释气体之比约为 1:10,工作炉压控制在 133~533Pa。氢气具有较强的还原性,能迅速洁净工件表面,促进渗碳过程,它对清除表面炭黑也较为有利。

表 6-95 离子渗碳技术应用实例

工件名称	材料及尺寸	离子渗碳工艺	离子渗碳效果
喷油嘴针阀体	18Cr2Ni4WA	(895±5)°C × 1.5h 渗碳, 淬火及低温回火	渗碳层深度 0.9mm, 表面硬度 ≥58HRC
大马力推土机履带销套	20CrMo, 尺寸为 φ71.2mm × 165mm (内孔 φ48mm)	1050°C × 5h 渗碳, 中频淬火	有效硬化层深度 2.3mm, 表面硬度 62~63HRC
搓丝板	12CrNi2	910°C, 强渗 30min, 扩散 45min, 淬火及低温回火	有效硬化层深度 0.68mm, 表面硬度 830HV0.5
齿轮套	30CrMo	910°C, 强渗 30min, 扩散 60min, 淬火及低温回火	有效硬化层深度 0.86mm, 表面硬度 780HV0.5
减速器内轮	20CrMnMo, 尺寸为 φ1388mm × 405mm	(960±15)°C, 强渗 3h, 扩散 1.5h	渗碳层深度 1.9mm, 表面碳含量 wt% 0.82%

4. 离子渗碳的应用 离子渗碳应用实例见表 6-95。

6.5.4.4 离子碳氮共渗

在离子渗碳气氛中加入少量氮气，或直接用氮气作为稀释剂，可进行离子碳氮共渗处理。

离子碳氮共渗可在此气体法更宽的温度区间进行。温度升高，钢中渗入的氮减少，用普通方法进行碳氮共渗，温度均不超过 900℃。采用离子法可在 900℃ 以上实现碳氮共渗，共渗温度可达 1000℃ 以上。

6.5.5 离子硫氮（碳）共渗

6.5.5.1 离子硫氮共渗

离子硫氮共渗一般采用 NH_3 和 H_2S 作为共

渗剂，根据条件， NH_3 与 H_2S 之比为 10:1~30:1。图 6-104 为 20CrMnTi 钢在不同气氛下离子硫氮共渗层硬度分布。气氛对比对离子硫氮共渗层硬度、深度和硫含量的影响见表 6-96。硫的渗入，不仅在工件表面形成硫化物层，而且还有一定的催渗作用。气氛中的硫含量存在一最佳配比，含硫量太高易形成脆性 FeS_2 相，出现表层剥落。

离子硫氮共渗的组织为多层结构，最表面为含有 FeS 和 Fe_3S_2 相的硫化层，次表层为 ϵ 相或 ϵ, γ' 的化合物层，接着为扩散层。在较低温度或较短时间处理时，可能不出现化合物层。

离子硫氮共渗已应用于工具、模具及一些摩擦件处理，具有比其他方法共渗更高的效率（表 6-97）。

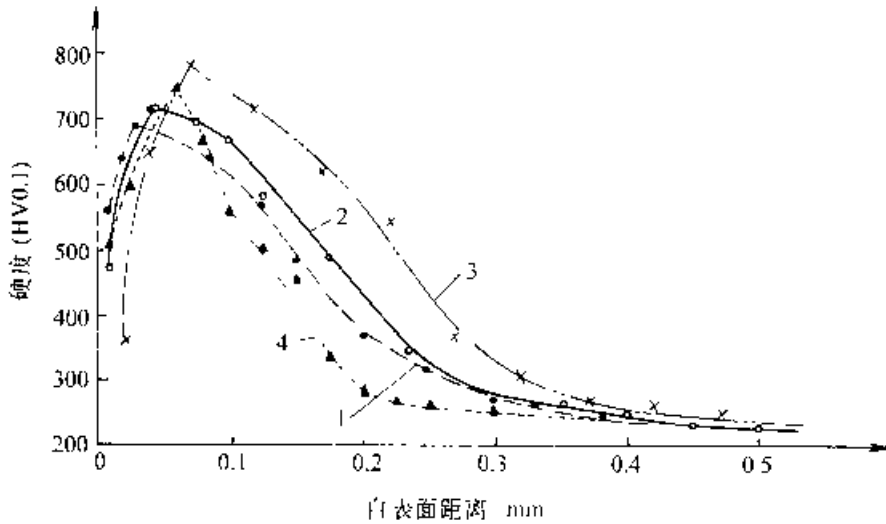


图 6-104 20CrMnTi 钢在不同 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{S}$ 比值下离子硫氮共渗层硬度分布 (570℃, 2h)
1—10:1 2—20:1 3—30:1 4—60:1

表 6-96 气氛对比对共渗层硬度、深度及硫含量的影响 ((520±10)°C, 4h)

气氛配比 $\varphi_{\text{NH}_3} : \varphi_{\text{H}_2\text{S}}$	表面硫含量 $w_s(\%)$	W18Cr4V		40Cr		脆性等级 (HV5 压痕)
		渗层深度/mm	表面硬度 HV0.05	渗层深度/mm	表面硬度 HV0.05	
氮	—	0.110	1302	0.28	692	I
15:1	0.057~0.060	0.110	1302	0.28	698	I
10:1	0.079~0.093	0.116	1283	0.31	676	?
5:1	0.13~0.18	0.130	1275	0.32	644	I
3:1		0.107	1197	0.27	575	I~II
2:1	0.36	0.093	1095	0.23	539	I

表 6-97 高速钢不同硫氮共渗方法的渗速比较

共渗工艺	离子硫氮共渗	液体硫氮共渗	气体硫氮共渗	气体硫氮共渗	碳氮氧硫硼共渗
		(550±10)°C, 15~30min	530~550°C 1.5~3h	570°C, 6h	550~560°C, 3h
渗层深度/mm	0.051~0.067	0.03~0.06	0.097	0.04~0.07	0.03~0.07

6.5.5.2 离子硫氮碳共渗

离子硫氮碳共渗可用 NH_3 (或 N_2 、 H_2 等) 加入 H_2S 及 CH_4 (或 C_2H_2 等) 作为处理介质。如 20CrMo 钢在 φ_{N_2} 20%~80%、 $\varphi_{\text{H}_2\text{S}}$ 3.1%~2%、 φ_{CH_4} 0.1%~7% 及余量 H_2 (或 Ar) 的气氛中于 400~600℃ 离子硫氮碳共渗, 硫化物及氮化合物层可达 3~50 μm , 硬度为 600~700HV。

由于采用硫化亚铁与稀盐酸反应制备 H_2S 的方法工艺性较差, 而且 H_2S 对管路的腐蚀和环境的污染较严重, 因而在实际生产中, 大多采用 CS_2 作为供硫及供碳剂, 一般将无水乙醇与 CS_2 按 2:1 (体积比) 的比例制成混合液, 靠负压吸入炉内, 再以氨气与混合液 20:1~30:1 (体积比) 的比例向炉内送入氨气, 即可进行硫氮碳共渗。

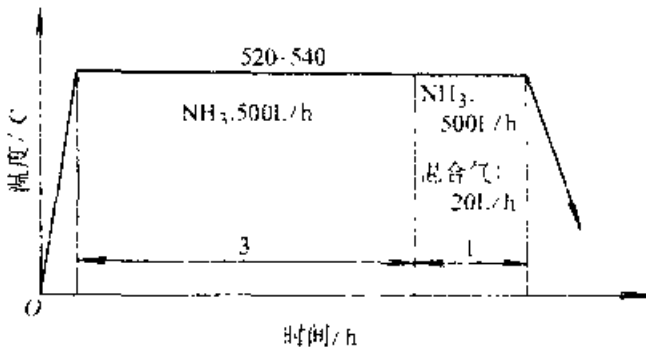


图 6-105 3Cr2W8V 钢离子硫氮共渗工艺

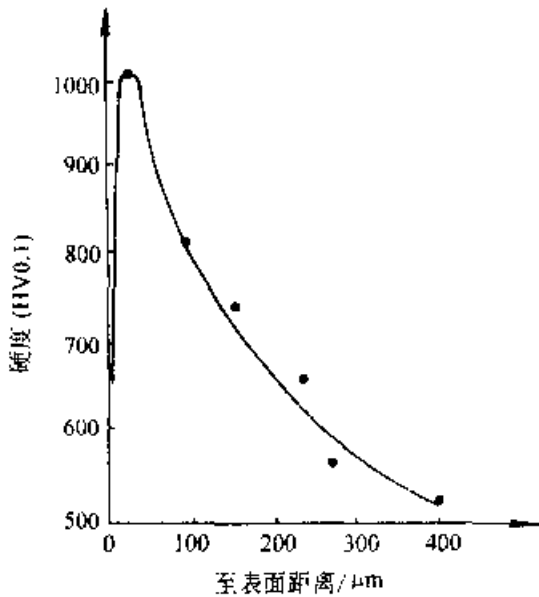


图 6-106 离子硫氮碳共渗层硬度分布

硫的通入量同样不能过大, 否则将引起工件表面剥落。3Cr2W8V 钢 (经调质处理后硬度为 48~52HRC) 经图 6-105 所示的工艺处理后, 试样的硬度分布及抗咬合性能分别见图 6-105 和图 6-

107。该工艺处理的铝合金挤压模, 使用寿命可提高 1~8 倍。

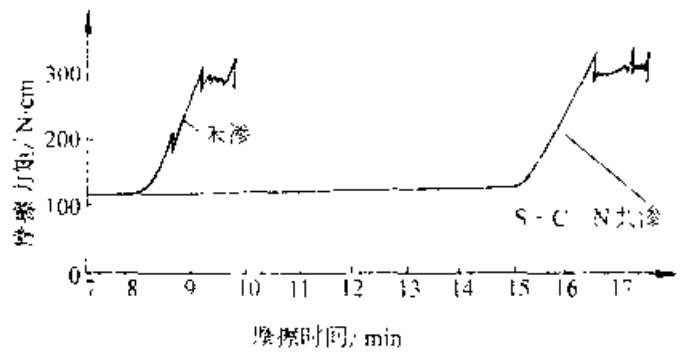


图 6-107 3Cr2W8V 钢抗咬合试验曲线

6.5.6 离子渗硼

采用离子轰击进行渗硼, 比包括电解法在内的其他方法具有更高的渗速, 并可在较低的温度下获得渗硼层。

较早的离子渗硼以 B_2H_6 和 BCl_3 作为渗硼介质。工业纯铁和 20 钢在炉压 930~2660Pa、电压 400~750V、温度 900℃ 的条件下离子渗硼 50min, 可获得厚度为 70 μm 的渗层, 由腐蚀后颜色较深的 Fe_3B 表层和 Fe_2B 次表层组成。由于 BCl_3 腐蚀性较强、 B_2H_6 有毒易爆, 因此这种方法实际应用较少。

近年来开发的膏剂离子渗硼, 实用性较大。离子渗硼膏剂由供硼剂、活化剂、填充剂及粘结剂等部分组成。

供硼剂: B_2C 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 B-Fe 等。

活化剂: KBF_4 、 Na_3AlF_6 、 NaF 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 等。

填充剂: SiC 、 CaF_2 、 ZrO_2 等。

粘结剂: 纤维素、明胶、水玻璃等。

将供硼剂、活化剂及填充剂按一定比例混合均匀, 加入粘结剂调制成糊膏涂覆在工件表面, 膏剂厚度 2~3mm, 自然干燥或在 100~200℃ 的温度下烘干后装入离子渗硼炉, 通入 N_2 、 H_2 或 Ar 进行辉光放电, 实现离子渗硼。

采用成分 (质量分数) 为 B-Fe 60%~80%、 Na_3AlF_6 60%~15%、 NaF 5%~10%、 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 2%~5% 的渗硼剂进行膏剂离子渗硼, 温度及保温时间对渗硼层的影响见图 6-108 及图 6-109。材质、温度、渗硼方式对渗硼层厚度的影响见表 6-98 及表 6-99。

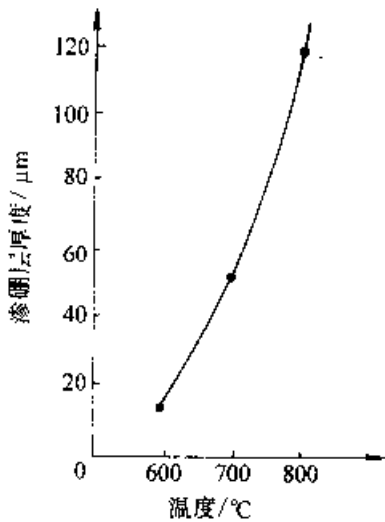


图 6-108 温度对 45 钢离子渗硼层厚度的影响 (保温 4h)

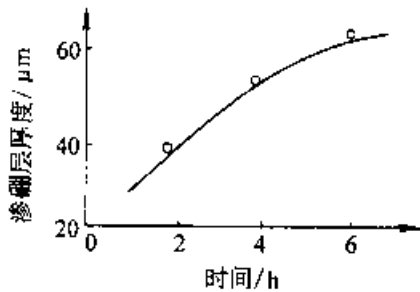


图 6-109 保温时间对 45 钢离子渗硼层厚度的影响 (温度 700°C)

表 6-98 不同材料的离子渗硼层厚度 (μm)

渗硼工艺	20 钢	45 钢	40Cr	硼铸铁
700°C, 2h	40	35	32	28
700°C, 4h	55	51	48	44
700°C, 6h	64	61.5	57	53

表 6-99 不同渗硼方法对渗硼层厚度的影响 (μm)

渗硼工艺方法	600°C, 4h	700°C, 4h	800°C, 4h
膏剂离子渗硼	13.5	51	120
电阻炉膏剂渗硼	6	28.5	54

6.5.7 离子渗金属

6.5.7.1 双层辉光离子渗金属

该技术的基本原理是在真空容器内设置阳极、阴极 (工件) 以及由欲渗金属制成的金属靶

(源极), 阴极和阳极之间以及阳极与源极之间各设一个可调直流电源 (见图 6-110)。当充入真空室的氩气压力达到一定值后, 调节上述电源, 在两对电极之间产生辉光放电, 形成双层辉光现象。氩离子轰击工件, 使其温度升至 950~1100°C, 而源极欲渗金属在离子轰击作用下被溅射成为离子, 高速飞向阴极 (工件) 表面, 被处于高温状态的工件所吸附, 并扩散进入工件内部, 从而形成欲渗金属的合金层。能渗入的合金元素有 W、Mo、Cr、Ni、V、Zr、Ta、Al、Ti、Pt 等, 除渗入单一元素外, 还可进行多元共渗, 渗层厚度可达数百微米。

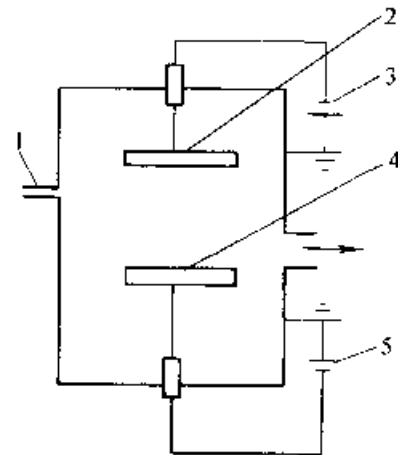


图 6-110 双层辉光离子渗金属设备结构示意图

1—氩气入口 2—金属靶 (源极) 3 靶偏压电源 4—工件 5 工件偏压电源

6.5.7.2 多弧离子渗金属

多弧离子渗金属是在多弧离子镀的基础上发展起来的技术, 图 6-111 是设备结构示意图。工作时, 首先在工件上施加 2000V 以上的负偏压, 用引弧极引燃阴极电弧, 所产生的金属离子流被加速并迅速将工件轰击加热至 1000°C 左右, 金属离子除轰击加热工件外, 还有足够的能量在工件表面迁移和扩散, 实现离子渗金属的目的。与辉光放电相比, 弧光放电具有放电电压低 (约 20~70V), 电流密度大 ($>100\text{A}/\text{cm}^2$) 的特点, 因而多弧离子渗金属渗速快, 只能加工成阴极电弧源靶材的金属或合金均可进行多弧离子渗金属处理。

08 钢在 1100°C 进行 20min 多弧离子渗钛, 可获得深度为 70μm 的渗钛层。经 13min 渗铝后, 渗层可达 60μm。

6.5.7.3 加弧辉光离子渗金属

该技术是在双层辉光离子渗金属的装置中引入冷阴极电弧源, 产生弧光放电, 选用欲渗元素的

固态纯金属或合金制成阴极电弧源靶和辉光放电辅助源极溅射源。阴极电弧作为蒸发源、加热源、离子化源，具有离化率高、能量大、渗透快、设备简单、成本低等特点。双层辉光离子渗金属的源极作为辅助供给源和辅助阴极，可增加金属离子的绕射性，易使大型、复杂工件的温度、渗层及成分均匀。一般将工件加热至 1000℃ 左右，金属离子靠轰击与扩散渗入工件表面。如 10 钢和 60 钢经 1050℃×35min 加弧辉光离子渗铝后，渗层厚度分别为 110μm 和 90μm，试样表面含铝量可达 ≈ 8% (质量分数)。

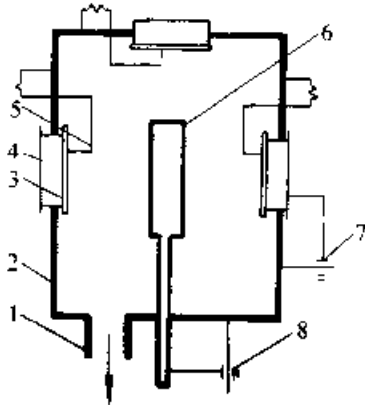


图 6-111 多弧离子渗金属设备结构示意图

- 1—真空系统 2—真空室 3—弧源靶材
- 4—阴极弧源座 5—触发极 6—工件
- 7—弧源电源 8—工件偏压电源

6.5.7.4 气相辉光离子渗金属

在离子化学热处理设备中适量通入欲渗金属的化合物蒸气，如 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $SiCl_4$ 等，通入量靠调节蒸发器温度和蒸发面积来控制，同时按比例通入工作气体（氢气或氩气）。在阴极（工件）与阳极之间施加直流电压，形成稳定的辉光放电，促使炉气电离，产生欲渗元素的金属离子。这些离子高速轰击工件表面，并在高温下向工件内部扩散，实现气相辉光离子渗金属。

6.5.8 气相沉积技术

气相沉积是利用气相中发生的物理、化学过程，在工件表面形成功能性或装饰性的金属、非金属或化合物涂层。按沉积过程的主要属性可分为化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition)，简称 CVD 和物理气相沉积 (Physical Vapor Deposition，简称 DVD)。等离子体被引入化学气相沉积技术后，便形成等离子化学气相沉积 (Plasma

Chemical Vapor Deposition，简称 PCVD 技术)。

气相沉积在工件表面覆盖一层厚度约为 0.5 ~ 10μm 的过渡族元素 (Ti、V、Cr、W、Nb 等) 的碳、氧、氮、硼化合物或单一的金属及非金属涂层。沉积层主要类别及性能见表 6-100。

表 6-100 几类沉积层的名称及其主要特性

类别	沉积层名称	主要特性
碳化物	TiC, VC, W ₂ C, WC, MoC, Cr ₃ C ₂ , B ₄ C, TaC, NbC, ZrC, HfC, SiC	高硬度，高耐磨，部分碳化物（如碳化铬）耐蚀
氮化物	TiN, VN, BN, ZrN, NbN, HfN, Cr ₂ N, CrN, MoN, (Ti, Al)N, Si ₃ N ₄	立方 BN、TiN、VN 等耐磨性能好；TiN 色泽如金且比镀金层耐磨，装饰性好
氧化物	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , CuO, ZnO, SiO ₂	耐磨，特殊光学性能，装饰性好
碳氮化合物	Ti (C, N), Zr (C, N)	耐磨，装饰性好
硼化物	TiB ₂ , VB ₂ , Cr ₂ B, TaB, ZrB, HfB	耐磨
硅化物	MoSi ₂ , WSi ₂	抗高温氧化，耐蚀
金属及非金属元素	Al, Cr, Ni, Mo, C (包括金刚石及类金刚石)	满足特殊光学、电学性能或赋予高耐磨性

6.5.8.1 化学气相沉积

利用气态物质在固态工件表面进行化学反应、生成固态沉积层的过程，称为化学气相沉积。化学气相沉积有三个要点：

- 1) 深层的形成是通过气相化学反应完成的。
- 2) 深层的形核及长大是在基体表面进行的。
- 3) 所有涂层的反应均为吸热反应，所需热量靠辐射或感应加热提供。

化学气相沉积的温度一般 > 800℃，最高可达 2000℃，工作压力 $6.7 \times 10^1 \sim 10^5$ Pa，活性气体介质为金属卤化合物和羰基化合物，还原性介质为 H₂、惰性气体是 Ar。某些活性气体来源于室温下具有较高蒸气压的液体。这些液体被加热到适当的温度（一般不超过 60℃），再由载气（如氢气

或氮气)把液体蒸气带入反应室,形成活性气相介质的液体有 $TiCl_4$ 、 $SiCl_4$ 、 CH_3SiCl_3 。有时也把固态金属或化合物转换成蒸气作为活性气体,如金属铝与氯气或盐酸反应生成 $AlCl_3$ 。

图 6-112 所示为化学气相沉积装置示意图。沉积工艺过程为:反应室先抽真空至 1.33Pa 以下,通氢气洗炉,然后加热工件到沉积温度,再保持一段通氢气时间以清除工件表面的氧化膜。然后通反应气体,保持相应时间,在工件表面形成一定厚度的固态沉积层。

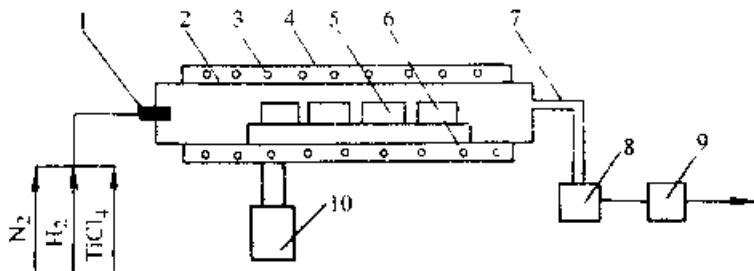


图 6-112 化学气相沉积装置示意图

- 1 进气系统 2 反应器 3 加热炉丝 4 加热炉体
- 5—工件 6—工件夹具 7 排气管 8—机械架
- 9—尾气处理系统 10 加热炉电源及测温仪表

气相沉积化学反应类型见表 6-101。表 6-102 为常用的化学气相沉积层。

化学气相沉积适于处理大批量的小工件,工件可随意堆放在反应室中。在适当条件下,无论工件形状如何,只要混合气体能够从其表面通过,都能形成均匀涂层,无需采用专用旋转夹具。

化学气相沉积的温度一般都高于 950℃,这给基材的选用带来很大限制,反应室内通入易爆的氢气,也使该技术的推广应用受到影响。目前,化学气相沉积主要用于硬质合金刀具的涂覆。由于沉积温度较高,工件产生较大的内应力和变形,

精度难以控制在 2~3μm 以内,高温造成的组织变化还会降低基体材料的力学性能。基体材料和沉积材料中的合金元素也会在高温下发生互扩散,可能在界面上形成脆性相,削弱涂层与基体的结合力。因此,有效地降低沉积温度,是扩大气相沉积技术应用范围的关键。

降低沉积温度的措施之一是选择合适的反应气体。例如,沉积氮化硅时,用 $SiH_4-N_2H_4-H_2$ 比用 $SiH_4-NH_3-H_2$ 沉积温度低;沉积碳化钨时,用 WF_6-H_2 比用 $WCl_6-C_6H_6-H_2$ 沉积温度低;沉积碳化物时用苯 (C_6H_6) 作为反应气体,比用其他碳氢化合物的沉积温度低。

近年来出现了所谓的中温化学气相沉积 (MTCVD),可使反应温度降至 500~800℃,一方面,选用金属羰基化合物(如 $Ni(CO)_4$ 和 $W(CO)_6$),可使沉积温度降至 600℃ 以下,称之为金属有机化合物化学气相沉积 (MOCVD)。另一方面,也可采用物理方法激发反应气体分子,降低沉积温度,如等离子体化学气相沉积 (PCVD) 和激光化学气相沉积 (LCVD)。

6.5.8.2 物理气相沉积

物理气相沉积的基本特点是沉积物以原子、离子、分子和离子簇等原子尺寸的颗粒形态在材料表面沉积,形成外加覆盖层。它一般包括涂料气化、输送至工件附近空间及形成覆层三个阶段。1. 件沉积温度一般不超过 600℃。高速钢、模具钢和不锈钢沉积后通常都无需再进行热处理,因而应用面较化学气相沉积广。目前,有三种物理气相沉积方式,即真空蒸镀、溅射沉积和离子镀。

表 6-101 化学气相沉积的化学反应类型

化学反应类型	反 应 举 例
热分解或高温分解反应	$CH_3SiCl_3(g) \rightarrow SiC(s) + 3HCl(g)$
还原反应	$WF_6(g) + 3H_2(g) \rightarrow W(s) + 6HF(g)$
置换反应	$TiCl_4(g) + CH_4(g) \rightarrow TiC(s) + 4HCl(g)$
氧化反应	$SiH_4(g) + O_2(g) \rightarrow SiO_2(s) + 2H_2(g)$
水解反应	$2AlCl_3(g) + 3H_2O(g) \rightarrow Al_2O_3(s) + 6HCl(g)$
共还原反应	$TiCl_4(g) + 2BCl_3(g) + 5H_2(g) \rightarrow TiB_2(s) + 10HCl(g)$
歧化反应	$2GeI_2(g) \rightleftharpoons Ge(s) + GeI_4(g)$

注: g 表示气相, s 表示固相。

表 6-102 常用化学气相沉积涂层

涂层名称	作用气体	沉积温度 °C	硬度 ($> 10^3$ HV)
VC	$VCl_4/C_2H_5CH_3/H_2$	1500~2000	20~30
Si_3N_4	$SiCl_4/NH_3$	1200~1600	12~16
SiC	$SiHCl_3/CH_4/H_2$	1000~1100	25~30
	CH_3SiCl_2	1000~1400	25~40
TiC	$TiCl_4/CH_4/H_2$	800~1000	20~27
TiN	$TiCl_4/N_2/H_2$	650~1700	20~27
B_4C	$BCl_3/CH_4/H_2$	≈ 1300	30~35
Al_2O_3	$AlCl_3/H_2/CO_2$	800~1300	20~25
W_2C	$WF_6/C_2H_6/H_2$	325~600	20~25
WC	WCl_6/CH_4	900~1100	≈ 17
HfC	$HfCl_4/CH_4/H_2$	1000~1300	18~25
BN	BCl_3/NH_3	1750~1950	很软
	BT_3/NH_3	1750~1950	~ 60

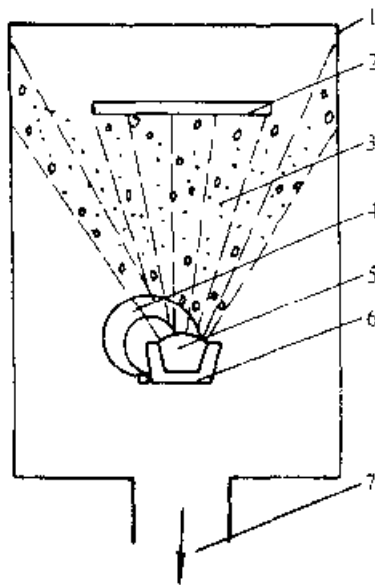


图 6-113 电子束加热真空蒸镀装置示意图

1—真空室 2—基板 3—蒸气流 4—电子束
5—金属锭 6—坩埚 7—排气系统

1. 真空蒸镀 真空蒸镀是在 $1.33 \times 10^{-3} \sim 1.33 \times 10^{-4}$ Pa 的真空容器内,用电阻加热、电子束高频感应、激光加热涂覆材料,使材料原子蒸发从表面逸出。蒸发出的原子能量不超过 1eV,在真空条件下会与残余气体分子碰撞直接沉积到工件表面,形成膜层。图 6-113 为用电子束加热的真空蒸镀装置示意图。涂覆材料一般放在坩埚中,或制

成金属片放在钨丝上方,也可将难熔金属制成电阻丝直接加热蒸发。在蒸发源附近蒸发粒子浓度最大。向工件附近通入少量氩气或采用旋转夹具转动工件,可提高涂层的均匀性。在蒸发源与工件间放置适当强度的电场,能提高沉积速率。

真空蒸镀具有方法简单、速度较快、镀层纯净的特点,但涂层的附着力较差、深孔内壁难以涂覆,故一般用于涂覆低熔点单一金属。由于难熔金属的熔点高,且蒸发产物的成分难以保持一致,不可能直接蒸发沉积难熔金属的碳化物、氮化物和氧化物。

在真空蒸镀的真空室中通入少量的反应气体,使被蒸发材料在到达基体前发生化学反应,借助产生的等离子体,使反应加速。

活性反应蒸镀的反应速度快,每分钟可形成 $3 \sim 12 \mu m$ 的涂层,而且可在很低的温度下 ($< 150^\circ C$) 进行。采用此法涂覆 TiC 的硬质合金刀具,其切削性能与普通化学气相沉积 TiC 的效果相当。

2. 溅射沉积 溅射沉积是利用离子轰击靶材的物理溅射在工件表面成膜的技术。轰击靶材的离子束来源于气体放电。用这种方法可获得金属合金、绝缘物、高熔点物质的覆层,溅射沉积时基材的温度一般为 $260 \sim 540^\circ C$ 。

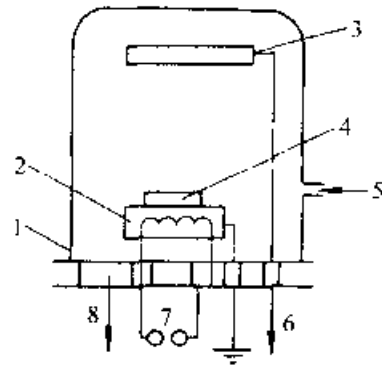


图 6-114 直流二极管型溅射沉积示意图

1—溅射室 2—加热片 3—阴极(靶) 4—基片阴极 5—Ar 气入口 6—负高压电源
7—加热基片用电源 8—接真空泵

溅射沉积最简单的装置如图 6-114 所示。其原理是直流二极管型溅射。沉积时,真空室内充以 $1.33 \sim 1.33 \times 10^{-1}$ Pa 压力的氩气,阴阳级之间施加 $3 \sim 4 kV$ 的负高压,氩气电离,产生辉光放电。在负高压的作用下, Ar^+ 离子以极高速度轰击阴极靶材。以靶材上溅射出的原子或分子又以足够

高的速度轰击放在周围的工作,在其表面形成涂层。由于被溅射出的原子仍具有高达 $10\sim 35\text{eV}$ 的动能,形成的涂层具有较强的附着力。直流二极型溅射的涂覆速度太低,已很少在工业中应用。为提高涂覆速率,开发出了一系列高效率溅射沉积技术,如高频溅射、磁控溅射及离子束溅射等。

高频溅射法与直流溅射相似。其特点是在靶材上接入的是高频电源。施加高频电压后,靶材上产生自偏压,离子被加速并轰击靶材,出现溅射效应形成溅射沉积层。这种方法特别适用于制备石英、玻璃、氧化铝等绝缘涂层。

磁控溅射是一种效率较高的沉积方式,利用磁控装置在等离子体中加入磁场。由于电场与磁场垂直,从靶材表面轰击出来的初始电子在磁场的作用下被压缩接近表面沿磁力线回旋,增加了原子碰撞电离的几率,使靶的电流密度增大(它比高频二极式溅射所获得的电流密度高 $10\sim 100$ 倍),从而提高溅射率。同时,由于基材离子流密度的明显增加,涂层具有较高的附着力和致密度。目前,大型磁控溅射装置已用于大面积玻璃的镀膜及大型工艺品、家具的装饰沉积。

把聚焦的离子束送入溅射室打在靶材上完成溅射过程,此称为离子束溅射。它的特点是沉积纯度高、容易控制,但沉积速率稍慢。由于靶和工作都接地,工件温度不会升高。溅射室真空度较高,设备较复杂,主要用于获得质量较高的涂层。

另外,在溅射过程中向真空室内送入反应气体,所产生的等离子体与从靶材溅射出的原子反应,形成化合物并沉积在基材上,即为反应溅射沉积。以钛为靶材,通入氮气,可获得TiN涂层。

3. 离子镀 离子镀是在真空蒸镀基础上发展起来的,在等离子体气氛中进行的蒸发镀膜技术。由于高能离子轰击基材表面和涂层,可使基材表面得到净化、从而改善涂层性能。离子镀的特点是工件带负偏压,沉积过程在低气压放电等离子体中进行。根据放电方式,可将离子镀分为辉光放电和弧光放电两大类型,其特点见表6-103。

表 6-103 辉光型和弧光型离子镀特点

离子镀类型	蒸发源电压/V	源电流/A	工作偏压/V	金属离子化率(%)
辉光放电型	10000	<1	1000~5000	1~15
弧光放电型	20~70	20~200	20~200	20~50

(1) 辉光放电型离子镀 辉光放电离子镀最简单的装置是直流二极型(见图6-115)。当沉积室的真空度达到 10^{-2}Pa 充入惰性气体,使工作压力达 $1\sim 10\text{Pa}$ 。接通 $1\sim 5\text{kV}$ 的负电压产生场效应,在蒸发源(阳极)和工件(阴极)间形成辉光放电,在离子轰击下使工件表面得到净化。辉光电流密度为 $0.1\sim 1\text{mA}/\text{cm}^2$ 。轰击数分钟后,蒸发源通电,使金属蒸发,蒸发出的金属原子部分电离成正离子,在电场作用下轰击工件,形成涂层。其工艺温度为 $260\sim 540^\circ\text{C}$,涂层厚度通常为 $3\sim 5\mu\text{m}$ 。该方法的金属离子化率较低,为提高离子化率,可采用各种强化放电措施。

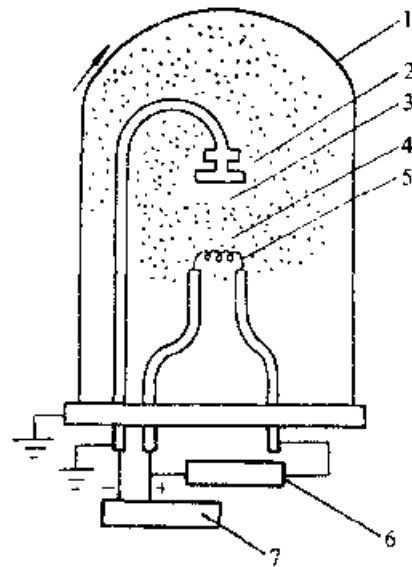


图 6-115 电阻蒸发源二极型离子镀装置示意图

1—真空室 2—工件 3—阴极压降区 4—等离子体区 5—电阻蒸发源 6—蒸发电源
7—工件负偏压电源

(2) 活性反应型离子镀(见图6-116) 在二极型离子镀设备中,引入一活化极,用电子枪作为蒸发金属源。活化极对坩埚为 $30\sim 40\text{V}$ 正电压,极间电流为 $10\sim 15\text{A}$ 。其作用是吸引电子束自金属激发出二次电子,成为二次电子汇聚的栅极。增加坩埚上方的电子密度,提高电子与蒸发金属原子的碰撞几率,提高金属离子化率。

(3) 热阴极型离子镀(见图6-117) 这种离子镀的特点是在蒸发源与工件间安置热电子发射极。热电子发射极一般接负偏压,故称热阴极。热阴极发射的高能量电子可有效提高等离子体密度,改善涂层质量。

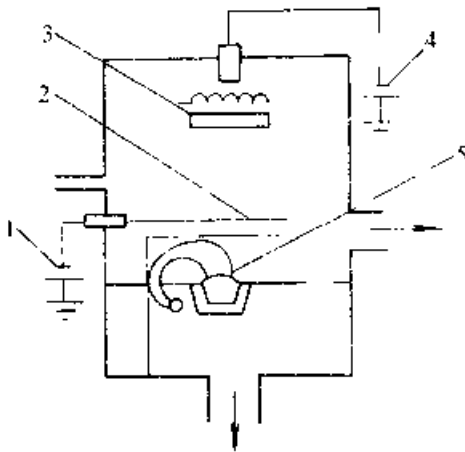


图 6-116 e 型枪蒸发源活性反应离子镀装置示意图

1—工件 2—活化电极 3—高频线圈
4—工件偏压电源 5—电子枪蒸发源

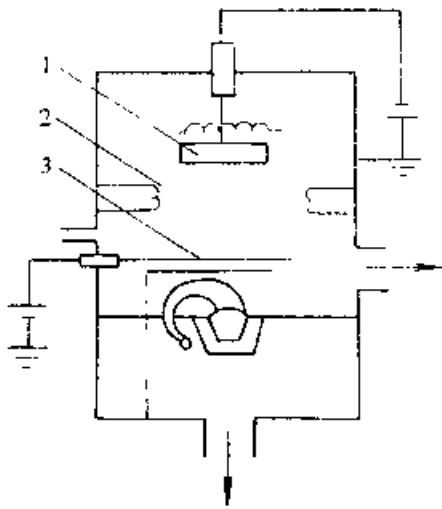


图 6-117 热阴极离子镀装置示意图
1—工件 2—热电子发射电极 3—活化电极

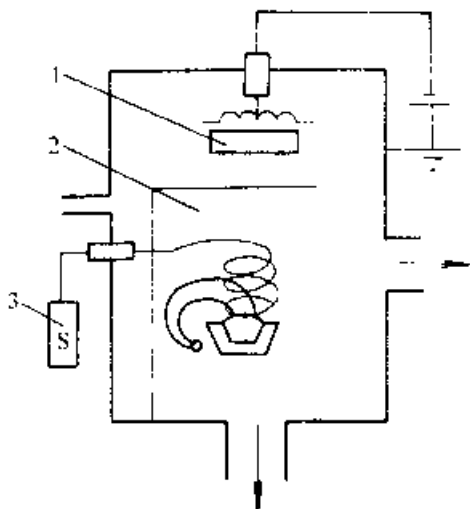


图 6-118 高频离子镀装置示意图
1—工件 2—高频线圈 3—高频电源

(4) 高频离子镀 (见图 6-118) 高频离子镀是将高频感应圈安装在坩埚上方, 通过 13.5MHz 的交流电, 形成高频电场。电子在高交变电场的作用下, 增加了与金属原子碰撞的几率, 提高离子化率。

(5) 集团离子束离子镀 (见图 6-119), 这种离子镀装置中的蒸发源为密闭坩埚, 用感应法把坩埚内的金属加热使其蒸发, 气压达到 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ Pa, 并由坩埚上方的小孔喷出。由于绝热膨胀效应, 喷出的金属蒸气凝聚成原子团。后者与热阴极发射的高能热电子碰撞形成集团离子。

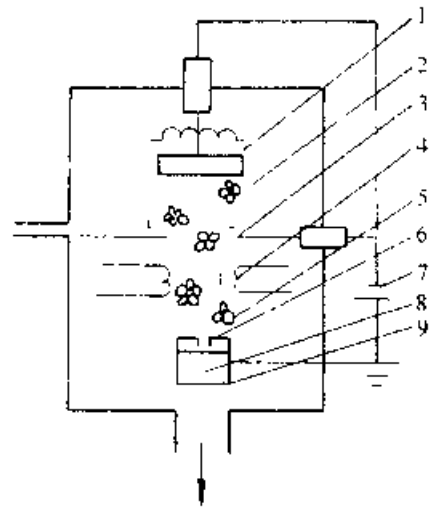


图 6-119 集团离子束镀装置示意图

1—工件 2—集团离子 3—加速电极 4—热阴极 5—集团原子 6—喷嘴 7—工件偏压电源 8—金属熔池 9—坩埚

表 6-104 为各种辉光放电离子镀的特点。

表 6-104 辉光放电离子镀特点

离子镀类型	增强放电措施	工作偏压/kV	沉积气压/Pa	金属离子化率 (%)
直流二极型	直流辉光	1~3	$1 \sim 10^{-1}$	<1
活性反应型	活性极吸引二次电子	1~3	$10^{-1} \sim 1$	3~6
热阴极型	增加高能电子密度	1~3	$10^{-1} \sim 1$	10~15
高频型	增长电子运动路程	1~3	$10^{-1} \sim 1$	10~15
集团离子束型	热阴极和加速极	<1	$10^{-2} \sim 10^{-1}$	<1

续上表

(6) 弧光放电型离子镀 由于辉光放电型离子镀普遍存在金属离子率低的缺陷,故离子镀放电方式已由辉光型向弧光型发展。弧光放电型离子镀采用弧光放电蒸发源,其放电特性为低电压、大电流,带电粒子密度高,一般要比辉光放电型高1~2个数级。这些蒸发源包括热空心阴极枪、水冷空腔阴极、热灯丝等离子枪、阴极电弧蒸发器等。它们分别按热电子发射和冷场致发射机制发射高密度弧光电子流,电子与金属碰撞几率大,离子率高。弧光放电型离子镀蒸发源电压一般为20~70V,电流20~200A,工件偏压20~200V,几种弧光放电型离子镀的特点见表6-105。

表 6-105 弧光放电型离子镀特点

离子镀名称	弧光放电特点	金属蒸发来源	金属离子率 (%)
空心阴极离子镀	热空心阴极放电	阴极坩埚熔池	20~40
冷空腔阴极离子镀	冷场致发射	阳极坩埚熔池	
热灯丝等离子枪离子镀	非自持电子弧	阳极坩埚熔池	30~50
多弧离子镀	冷场致发射	阴极本身无熔池	60~90

(7) 空心阴极离子镀 (见图6-120) 空心阴极离子镀的关键是空心阴极枪 钽管。钽管接电源负极,坩埚接正极。管内通入氩气并施加一电压后,产生空心阴极放电。因空心阴极效应,管口的电子与氩气的碰撞几率很大。大量的氩离子轰击管壁,使管壁温度急骤升至2400~2700K,管内产生热电子发射,在阴阳极之间形成稳定的电子束。这些高密度的电子束轰击坩埚内的涂覆材料,使其加热蒸发、并被激发、电离,在坩埚上方形成高密度的等离子体,其金属离子率高达20%以上。

(8) 热灯丝等离子枪离子镀 (图6-121),热灯丝弧光放电系非自持热阴极弧光放电,靠外加电源来加热阴极,产生高温以维持足够的热电子发射。热阴极灯丝发射出的热电子经聚焦、加速,轰击真空室底部为坩埚,使金属蒸发并形成金属离子,沉积于工件表面。为使涂层均匀,坩埚在底部工作一段时间后,应升至真空室中部。这种沉积方式一般采用对称结构,装炉量大,工件加热均匀。

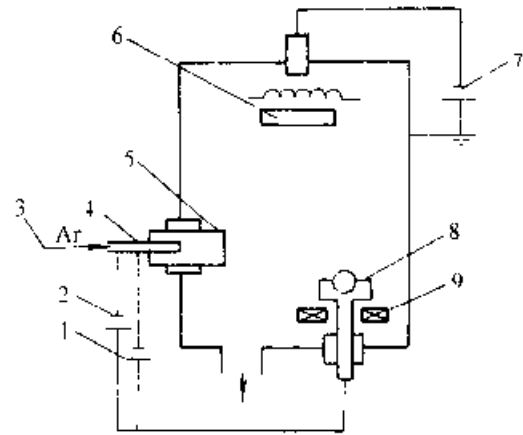


图 6-120 空心阴极离子镀装置示意图

1 上弧电源 2 点燃电源 3- 氩气进口
4 钽管 5 空心阴极枪 6- 工件 7 工件偏压电源 8 坩埚 9 聚焦线圈

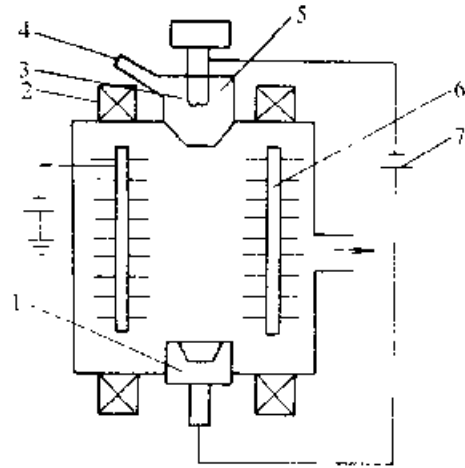


图 6-121 热灯丝等离子枪离子镀装置示意图

1 坩埚 (阳极) 2- 聚焦线圈 3 热丝 (阴极) 4 进气口 5 等离子枪室
6 工件 7- 弧源电源

本装置的另一特点是在真空室外部上、下各安置一线圈。改变线圈电流,使电子束“散焦”,用于清洗或加热工件。电子束“聚焦”于坩埚,使涂覆材料加热、蒸发,产生等离子体。线圈产生的磁场,还可使等离子体扩散均匀。在磁场作用下,等离子体沿磁力线运动,提高碰撞几率。

(9) 多弧离子镀,多弧离子镀采用多个阴极电弧源作为蒸发源,每个电弧源配一个电源和引弧触发器(图6-122)。阴极电弧源经触发极引燃后,便可自动维持冷场致弧光放电,在阴极弧源上产生许多电流密度极高且无规则迅速运行的弧斑。这些弧斑导致源材瞬时蒸发,并有大量电子发射出来。高

密度的电子流在阴极附近与金属蒸气碰撞得到大量的金属离子,金属离子化率达 60%~90%。等离子体中的电子大部分被吸往室壁,而金属离子和氢离子则受电场的作用,高速轰击基材表面,达到净化和加热基材的目的。基材达到一定温度后即可通入反应气体,形成致密的化合物涂层。

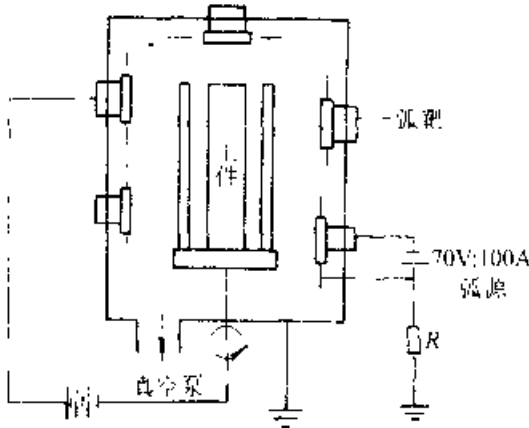


图 6-122 真空电弧离子沉积装置示意图

以钛阴极弧源为例,根据弧源尺寸大小,电压控制在 20~30V 之间,电流为 20~200A,工件负偏压 50~200V,沉积气压 $10^{-2} \sim 1\text{Pa}$ 。工件被轰击达到沉积温度后通入高纯氮气,氮被电离并与钛离子形成氮化钛涂层。

多弧离子镀膜设备结构简单、操作方便、涂层均匀、生产效率高,阴极弧源不形成熔池,并可任意安放、更换。弧源的设置也可做到方便、多样,因而该技术得到较广泛应用。

6.5.8.3 等离子体化学气相沉积

化学气相沉积技术具有设备简单、操作方便、绕镀能力强、涂层致密和结合力强的优点。由于沉积温度太高,应用范围受到限制,化学气相沉积温度是由热激活条件下生成某种化合物的热力学参数所决定的。采用等离子体激活,可使这一温度大幅度降低。该技术保持了化学气相沉积的优点,克服了物理气相沉积设备较复杂、沉积速率低、绕镀能力差、涂层均匀性及结合力较低的弱点。等离子体强化可用多种方式实现(见表 6-106),目前应用较多的是直流辉光等离子体化学气相沉积。

1. 基本原理 图 6-123 为直流辉光放电等离子体装置示意图。为便于调节工件温度,保证炉温均匀性,除直流电源外,还可另加一套电阻加热装置。真空室的极限真空度应达到 1.33Pa 。

表 6-106 等离子体化学气相沉积强化方式比较

等离子体强化方式	沉积温度 / °C
直流辉光放电	300~600
射频放电 (13.56MHz)	200~500
微波放电	室温~700

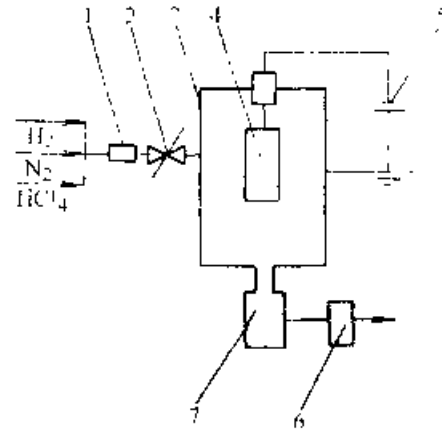
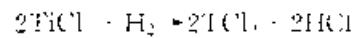
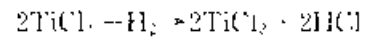


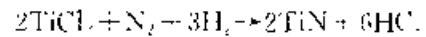
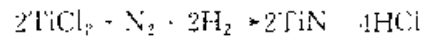
图 6-123 PCVD 装置示意图

1. 气体混合器 2. 针阀 3. 真空室 4. 工件
5. 直流电源 6. 机械真空泵 7. 冷却器

在适当的气压和直流电压下点燃气体的,产生辉光放电。由此而形成的高能电子在和气体分子的多次非弹性碰撞中,把能量传递给中性气体分子和原子,使其进行多种形式的激发和电离,以提高反应气体基本粒子的能量,降低化学反应激活能,使反应温度下降。采用 TiCl_4 、 H_2 、 N_2 混合气体在辉光放电条件下沉积 TiN 时,应首先进行 TiCl_4 的还原反应为



然后是气相分子在工件表面的吸附及其互反应,直到在工作表面生成固相沉积物,其反应式为



另外,伴随辉光放电的阴极溅射,为沉积层提供了清洁、活性的表面,提高了涂层的结合力。

2. 工艺过程 等离子体化学气相沉积的反应气体应有较高的纯度,如 H_2 的纯度应大于 99.999% (体积分数), N_2 的纯度大于 99.99% (体积分数), TiCl_4 的纯度应大于 99% (体积分数)等。沉积的基材需进行研磨、超声波清洗、内翻擦拭等严格的清洁处理,还应注意对深孔、狭缝的展敷。

沉积处理时,先抽真空至 $2.66\sim 1.33\text{Pa}$,充入氢气或氩气溅射清理工件表面。此时炉压控制在 $40\sim 50\text{Pa}$,电压为 $1500\sim 2000\text{V}$ 。随后加大氢气和氩气流量以提高电流密度,使工件升温。工件到温后通入反应气体,调节其与氮、氢的比例,然后进行沉积。经预定时间后,关掉电源及气源,只送入氢气以排除残余气体,让工件在氢气中冷却至 300°C 以下出炉。由于PCVD设备简单,成分容易调整,更易沉积复合涂层或梯度涂层。

3. 应用实例

(1) 超硬涂层。PCVD法宜于在形状复杂、面积较大的工件上获得诸如TiN等类型的超硬涂层,如刀具、模具等。沉积速率可达 $6\sim 15\mu\text{m}/\text{h}$,硬度 $>2000\text{HV}$,绕镀性好,工件无需旋转即可得到均匀的涂层,大幅度提高刀具及模具的使用寿命。如果沉积复合涂层,则效果更佳(表6-107)。

(2) 半导体元件的绝缘膜。 Si_3N_4 具有比 SiO_2 更好的绝缘性、耐酸性、耐热性,它已成为半导体元件的主要绝缘材料。过去用高温CVD法获得

Si_3N_4 ,影响了半导体元件的工艺性和质量。以 SiN_4 和 N_2 作为反应气,采用PCVD技术可将 Si_3N_4 的生成温度由原来的 900°C 降至 300°C 。用PCVD技术还可在低温下制成GaAs等其他绝缘膜。

表 6-107 高速缝纫机旋梭壳冷挤压模使用寿命比较 (件)

未涂覆	PCVD		PVD
	TiN	$\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$	TiN
500 (平均)	9130~20300	10450	~10000
3000 (最大)			

(3) 金刚石、硬碳膜及立方氮化硼的沉积,采用直流、射频及微波PCVD法都可获得这些材料。如以 CH_4 为主要原料气,在 155Pa 的压力下进行微波PCVD处理,可获得粒度为 $1\mu\text{m}$ 的金刚石。

6.5.8.4 气相沉积层的特性

1. 沉积层的物理性能 详见表6-108

表 6-108 部分沉积层的结构及物理性能

沉积层主要相	相结构	硬度/HV	密度 (g/cm^3)	熔点/ $^\circ\text{C}$	热导率 ($\text{J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)	热膨胀系数 ($^\circ\text{C}^{-1}\times 10^{-6}$)	色泽
B_4C	六方	4900~5000	2.52	2350	0.29~0.84	4.5	灰黑色
B SiC	闪锌矿结构	2800	3.21	2700	0.42	3.0	
TiC	面心立方	2980~3800	4.9	3180	0.17	7.61	亮灰色
VC	面心立方	2800	5.7	2830	0.38	6.5	
HiC	面心立方	2700	12.7	3890	0.21	6.73	
ZrC	面心立方	2600	6.5	3530	0.21	6.93	灰色
NbC	面心立方	2100	7.8	3480	0.14	6.81	亮褐
WC	六方	2000~2100	15.8	2730	0.15	6.2	灰色
TaC	面心六方	1800	14.5	3780	0.22	6.61	金褐
Mo_2C	六方	1800	9.2	2100	0.22	6.0	
C_{15}C_2	正交	1300	6.7	1890	0.10	10.3	灰色
TiN	面心立方	2400	5.4	2930	0.29	9.4	金黄
VN	面心立方	1500	6.1	2050	0.11	8.1	金黄
HN	面心立方	2000	14.0	2700	0.11	6.9	黄褐
ZrN	面心立方	1900	7.3	2980	0.11	6.0	亮黄
NbN	面心立方	1400	8.4	2300	0.29	10.1	
TaN	面心立方	1300	14.1	3090	0.09	3.6	灰色

(续)

沉积层主要相	相结构	硬度 HV	密度 (g/cm ³)	熔点 /°C	热导率 (J·m ⁻¹ ·°C ⁻¹)	热膨胀系数 (°C ⁻¹ ×10 ⁻⁶)	色泽
C-BN	面心立方	1695~8600	3.48	1500 (热解)		4.7	白色
Si ₃ N ₄	六方	1720	3.19	1900	0.106	2.5	无色
Al ₂ O ₃	菱方	1910	3.9	2015		8.3	白色
金刚石	面心立方	7000~10000	3.5	3550		1	无色
非金刚石	非晶态	1000~5000	2.3	3730			

注: 1. 钛的熔点 1660°C, 硬度 80~100HV; 钒的熔点 1700°C, 硬度 254HV; 铌的熔点 2450°C, 硬度 15~125HV。

2. Al₂O₃ 中含其他氧化物时呈不同色泽: 含 w_{Fe₂O₃} 0.5% 为橙红色; 含 w_{Fe₂O₃} 0.01%~0.5% 为桃红色; 含 w_{V₂O₅} 2%~3% 为紫色。

2. 沉积层的组织及厚度 在钢和硬质合金表面以 CVD (包括 PCVD) 和 PVD 法沉积的超硬层表面光滑, 与基体的分界面平直, 碳、氮化合物涂层中几乎不含杂质或合金元素。其金属碳、氮化合物呈 VC、TiN 和 Cr₃C₂+Cr₂C 型结构。

PVD 涂层的组织结构是致密的粒状晶, 涂层与基体间无扩散层。CVD 涂层往往成枝晶结构, 与基体间存在少量的扩散层。涂层的厚度随沉积温度的提高和时间的延长而增加 (见图 6-124)。采用 CVD 法和溅射沉积法可获得几微米至几十微米厚度的涂层。真空蒸镀和离子镀一般用于获取数微米的涂层, 适用于工模具。

3. 沉积层的硬度 气相沉积层的硬度极高。尽管各种沉积方法的涂层硬度存在差异, 但均比镀铬和淬火钢高得多。但因沉积方式、沉积条件、涂层中化合物含量及杂质等的影响, 涂层硬度波动范围大。涂层中的化合物在高温下仍能保持相当高的硬度, 当重新加热冷却至室温时, 硬度基本上能得到恢复。

4. 沉积层与基体间的结合强度及摩擦磨损性能 CVD 涂层与基体间有着牢固的冶金结合。PVD 涂层与基体间的结合强度也较高, 如离子镀涂层与基体的结合强度可达 1500~3000MPa, 约比真空蒸镀高 50~100 倍。PCVD 涂层的结合强度介于 CVD 和 PVD 之间。

气相沉积涂层具有较低的摩擦因数、优异的耐磨性能、良好的粘着抗力。钢与钢之间的摩擦因数约为 0.7, 而 TiC 与钢之间仅为 0.14。无论是有无润滑, TiC 涂层都能发挥很好的耐磨作用。图 6-125 为 TiC 涂层与同种淬火、回火材料在不同接触应力下的磨损情况对比。

另外, 采用气相沉积技术还可涂覆润滑材料, 如 Au、Ag、Pb、Pb-Sn、MoS₂、CaF₂ 等, 其中 CaF₂ 是良好的高温润滑剂, 在 800~900°C 时, 其摩擦因数低于 0.05。

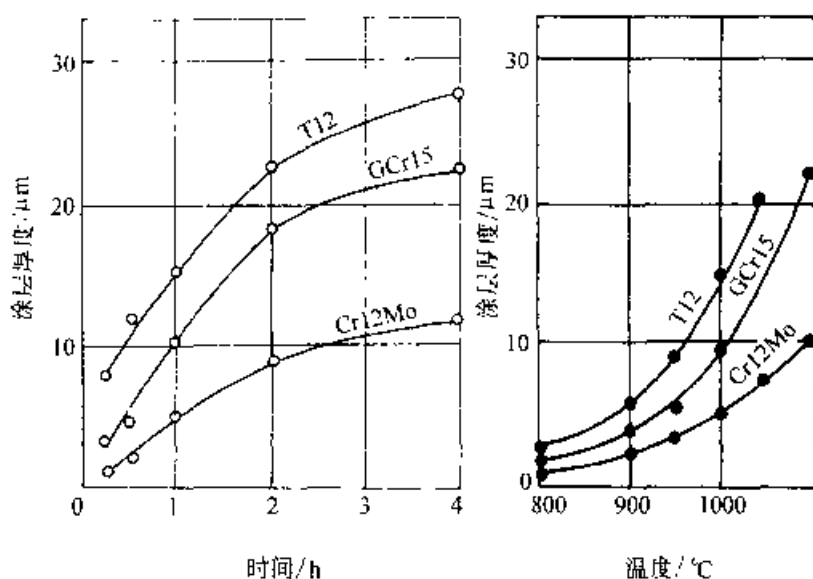


图 6-124 CVD 法沉积 TiN 时的沉积时间及温度与涂层厚度的关系

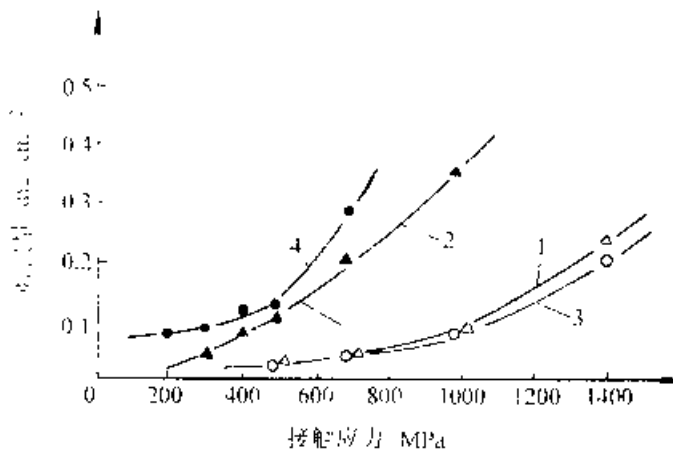


图 6-125 TiC 涂层与淬火、回火试样在不同接触应力下的耐磨情况

1-SKD₁₁(TiC) 2-SKD₁₁(QT) 3-SKH₉(TiC)
4-SKH₉(QT)

试验条件:60号锭子油 $V=3.4m/s$ $S=60000m$

5. 沉积层的耐蚀性能 碳化物涂层在盐酸、硫酸、磷酸、氯化钠及氢氧化钠水溶液中有着优良的耐蚀性能。在 20% (质量分数) 盐酸和 50% (质量分数) 硫酸水溶液中比不锈钢 (SuS304) 的耐蚀性更好。TiC 涂层在 7% (质量分数) 硫酸水溶液中浸渍 3h 不发生腐蚀。用 10% (质量分数) 盐酸加热至沸腾, TiC 表面仍能保持光亮。铌和铬的碳化物涂层抗盐雾腐蚀能力比镀铬层好得多。但若沉积层中存在微孔隙, 将使耐腐蚀能力大大下降。

6. 沉积层的切削性能 气相沉积涂覆的刀具具有高寿命的高切削速度。这是由于涂层材料的高热硬性和化学稳定性决定的。TiC 的硬度高于 TiN, 特别适用于刀具抗磨粒磨损, 而后的化学稳定性高, 有利于提高刀具抗月牙洼磨损。若采用 Ti(C, N) 复合涂层, 切削性能会更好。

Al₂O₃ 的化学性质非常稳定, 热硬性高, 尤其适用于高速切削。在硬质合金刀具上沉积 TiC 后再沉积 Al₂O₃ 形成组合涂层刀具, 切削性能更好。

HfC 具有非常稳定的化学性质和很高的热硬性 (1000℃时硬度仍可保持在 800~900HV)、低热导率、与硬质合金相似的热胀系数。

7. 沉积层的塑性与韧性 一般来讲, 气相沉积所获得的碳、氮化物层脆性较大, 塑、韧性较低。不同复合涂层、梯度涂层以及降低沉积温度等方法,

可减小涂层的脆性。

8. 几种硬质涂层制取方法和性能的比较 (表 6-109)

表 6-109 几种硬质覆层特性比较

比较项目	CVD	PVD	PCVD	TD 法
覆层化合物	TiC, TiN, Ti(C, N)	TiC, TiN, Ti(C, N)	TiC, TiN, Ti(C, N)	VC
反应类型	热化学反应	等离子反应	等离子与热化学反应(盐浴)	热化学反应(盐浴)
处理温度/℃	800~1000	200~600	300~600	950~1000
处理压力/Pa	$6.7 \times 10^{-1} \sim 10$	$10^{-4} \sim 10^{-1}$	$1.33 \sim 133$	10^5
接合力	△	△	△	△
致密性	△	△	△	△
脱落脆性	△	△	△	△
尺寸精度	△	△	△	△
工作环境	△	△	△	△
运行成本	△	△	△	△

注: (一) 较好 (有利); △ - 较差 (不利)。

6.5.9 离子注入技术

将元素的原子离子化后, 在电场中获得高能量, 强行注入材料表层的技术, 称为离子注入。离子注入是一种在低温下使材料表面改性的技术, 从而可避免工件畸变, 也不影响表面粗糙度。该技术首先在半导体掺杂中应用, 70 年代以来扩大到金属、玻璃、陶瓷以及其他材料领域。

离子注入原则上可以任意选择注入元素而不受冶金学限制, 可精确地控制注入离子的浓度、浓度分布和注入深度。它在高真空及低温下进行, 形成的表面合金不受热力学条件限制; 只改变材料表面组织和性质。注入原子与基体材料是原子混合, 属非涂覆过程, 不存在涂层的结合力问题。

6.5.9.1 离子注入设备及工艺参数

图 6-126 为离子注入装置简图。它主要由离子源、加速器、质量分离器及靶室等部分组成。注入元素进入离子源被离子化形成离子束, 通常采用的离子源为冷阴极电离计型, 也有场致放电、高频放电及微波型离子源。目前又开发出金属蒸气

真空弧、气体 金属混合等离子源,为大面积金属离子注入和多元离子注入创造了条件。

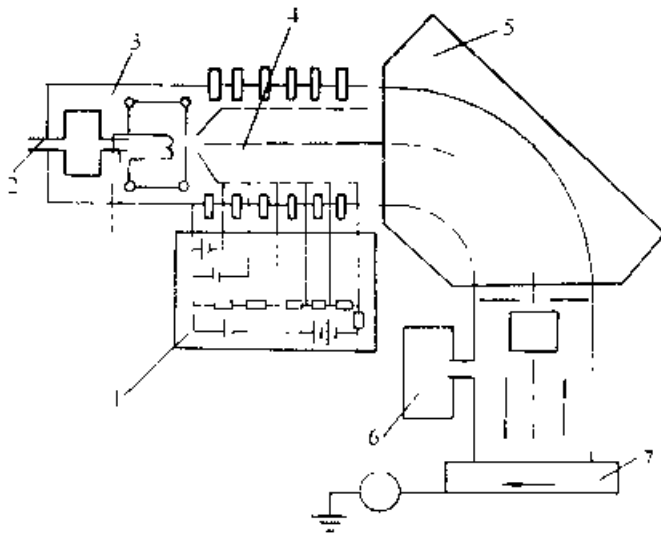


图 6-126 离子注入设备简图

- 1 高压电源 2-添加离子导入口 3 离子源
- 4 加速部分 5- 质量分析部分
- 6 抽空系统 7- 注入室

从离子源引出的离子,通过加速器加速,并在加速器与靶室间由电场收敛成离子束,再由磁质谱分离器滤去不需要的离子,最后射向靶室中的基片(工件)。靶室中附有静电场扫描离子束装置和基片移动机构,以保证离子在基片平面的均匀

注入。离子束辐射会使基体表面温度升高(尤其是在金属中、高束流强度时),故靶室中装有控温装置。

离子注入一般在 $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-4}$ Pa 的真空度下进行,加速电压 $10^3 \sim 10^6$ V (有时达 4×10^6 V),离子注入能量达数十至数百 keV,注入剂量 $10^{16} \sim 10^{18}$ 离子数/cm²。目前,材料表面改性常用的注入离子是 N⁺、C⁺、B⁺、P⁺以及其他金属离子,注入深度在 0.01~0.5μm 之间,工艺参数会直接影响离子注入工件的效果。

6.5.9.2 离子注入的应用

1. 改善材料表面的力学性能 离子注入可提高材料表面的强度、硬度、耐磨性。其强化机制主要是弥散强化和缺陷强化,不同种类的离子对摩擦机制的影响不同,可以人为地控制摩擦因数

离子注入材料表面改性主要应用于工模具及一些耐零件。注入工艺及效果见表 6-110。

2. 提高材料表面的耐蚀性和抗高温氧化性能 注入离子后,在材料表面首先形成钝化膜,或更致密的表面氧化膜,从而减少氧化膜的剥落。通过离子的优选,可降低氧化膜中的压应力,提高其塑性,控制金属阳极的溶解,达到提高材料表面耐蚀性能和抗氧化性能的目的。

表 6-110 离子注入应用效果

工件名称	基体材料	注入条件			效果(寿命)
		离子种类	剂量/10 ¹⁷	能量/keV	
冲压模	铬钢	N ⁺	1	90	提高 10 倍
塑料模	渗氮 H13 模具钢	N ⁺	2~6	50~100	提高 2 倍
铝饮料罐头压痕模	D ₂ 工具钢	N ⁺	2~6	50~100	提高 3 倍
拉深铜棒模	WC 硬质合金	C ⁺			提高 5 倍
铝型材挤压平模	H13	Ti ⁺			降低挤压力 15%
塑料裁刀刀头	金刚石	N ⁺	2~6	50~100	提高 2~4 倍
酚醛树脂丝锥	M2 高速钢	N ⁺	2~6	50~100	提高 5 倍
薄钢板切断刀片	WC-Co	N ⁺	2~6	50~100	提高 3 倍以上
铣刀片	YG8 硬质合金	N ⁺	--	--	提高 2 倍
冲头	W18Cr4V	N ⁺	-	-	提高 1 倍
金属导丝管	硬 Cr 板	N ⁺	2~6	50~100	提高 3 倍以上
人工关节假体	Ti6Al4V	N ⁺	2~6	50~100	提高 100 倍以上
电厂烧油锅炉喷嘴		B ⁺ 或 Ti ⁺	-	-	提高 5~8 倍

纯钛金属中注入 3.5%Pb⁺离子, 可使其在 20% (质量分数) 硫酸中的腐蚀行为以 6~10h 延缓 100 天。钢铁中注入 B⁻ 和 P⁻ 离子, 可形成非晶态表面层, 能有效阻止酸性溶液中的阳极腐蚀。在铁基体上注入 Ar⁺、Cr⁺、Ta⁺、Pb⁺ 等离子, 均

可提高材料在中性醋酸缓冲溶液中的耐蚀性。铝及不锈钢注入 Mo, 可提高其抗点蚀能力。

富 Cr 不锈钢中注入 Li⁺ 或稀土元素离子, 能够改善材料在 800℃ 时 CO₂ 气氛中的抗氧化能力。

参考文献

- 1 陈仁悟等, 气体渗碳过程中几个问题的研究, 金属热处理, 1989 (5): 22~28
- 2 吴兴文等, 合金元素对渗碳速度因子影响的研究, 金属热处理, 1990 (11): 42~45
- 3 胡明娟等, 钢铁化学热处理原理, 上海: 上海交通大学出版社, 1996
- 4 王国佐等, 钢的化学热处理, 北京: 中国铁道出版社, 1980
- 5 简嵩洪等, 滴注煤油气体渗碳的质量控制, 金属热处理 1980 (3): 13~17
- 6 潘惠泉等, 氨基气氛渗碳, 金属热处理, 1985 (3): 46~56
- 7 陈立人等, 泥浆泵阀体, 阀座氨基气氛可控渗碳, 金属热处理, 1992(11): 36~38
- 8 B. Edenhofer, Heat treatment of metals, 1995 (3)
- 9 郑金松等, 新型 KC₁ 液体渗碳剂的研究, 金属热处理, 1990 (5): 27~30
- 10 龙阜文等, 无氰新型液体渗碳剂的研制, 金属热处理, 1991 (11): 24~27
- 11 美国金属学会编, 渗碳和碳氮共渗, 谢善晓等译, 北京: 国防工业出版社, 1982
- 12 张永飞等, 氨基气氛在连续式气体渗碳和碳氮共渗炉上的应用, 金属热处理, 1996 (9): 37~38
- 13 文联煜等, 手用钢锯条液体碳氮共渗工艺的研究, 金属热处理, 1997 (7): 12~14
- 14 安运铮, 热处理工艺学, 北京: 机械工业出版社, 1982
- 15 夏立芳等, 钢的渗氮, 北京: 机械工业出版社, 1989
- 16 R. 加太基-非舍尔等, 渗氮和氮碳共渗 (中译本), 北京: 机械工业出版社, 1989
- 17 山中久彦, 离子渗氮 (李时锦等译), 北京: 机械工业出版社, 1985
- 18 雷廷权等, 热处理工艺方法, 北京: 机械工业出版社, 1993
- 19 Yan Mufu etc, Proceedings of The Asian Conference on Heat Treatment of Materials, Beijing, China Machine Press, 1998
- 20 《机械工程手册》编委会, 机械工程手册: 机械制造工艺及设备卷 (一), 北京: 机械工业出版社, 1996
- 21 顾国成等, 钢铁材料的防蚀涂层, 北京: 科学出版社, 1987
- 22 武汉材料保护研究所等, 钢铁化学热处理金相图谱, 1980, (10)
- 23 吴勇等, 第二届全国表面工程学术大会论文集, 中国厦门, 1996, (6)
- 24 G. N. Dubinin Diffusion Chromizing of Alloy American Publishing Co, Pvt. Ltd, 1987.
- 25 石福占等, 熔盐被覆金属碳化物工艺, 金属热处理, 1986 (7): 50~57
- 26 J. C. 里察维奇主编, 多元共渗 (中译本), 北京: 机械工业出版社, 1983
- 27 吴勇等, 熔盐 Cr-RE 共渗工艺及渗层耐蚀性能的研究, 金属热处理, 1989 (4): 39~43
- 28 周孝重等, 等离子体热处理技术, 北京: 机械工业出版社, 1990
- 29 (H) 小沼光晴, 等离子体与成膜基础, 张光华译, 北京: 国防工业出版社, 1994
- 30 潘邻等, 第六届全国热处理大会论文集, 北京: 兵器工业出版社, 1995: 67~71
- 31 P. Collignon, et al, Proceedings of the Third IFHT International Congress on Heat Treatment of Material, Shanghai, 1983: 7.29-7.37
- 32 肖继刚等, 辉光离子渗硫, 金属热处理, 1983 (3): 6~8
- 33 邹敢峰等, 3Cr2W8V 钢制铝合金热挤压模离子硫碳氮共渗, 金属热处理, 1985 (8): 11~15
- 34 王庆祝等, 钢铁材料辉光放电膏剂渗碳试验, 金属热处理, 1991 (11): 3~6
- 35 李成明等, 离子渗金属技术现状, 第五届全国化学热处理学术交流会论文集, P107~111
- 36 Deepak G Bhat, Surface Modification Technologies, Pennsylvania, A Publication of The Metallurgical Society, Inc, 1998: 1
- 37 张黔, 表面强化技术基础, 武汉: 华中理工大学出版社, 1996
- 38 赵程等, 直流 PCVD Ti (C₂N₂)_x 硬质膜及其应用, 金属热处理, 1996 (7): 17~20
- 39 曲敬德等, 表面工程手册, 北京: 化学工业出版社, 1998

第 7 章 形变热处理

北京机电研究所 樊东黎
哈尔滨工业大学 高彩桥

7.1 概述

形变热处理是对金属材料进行形变强化和相变强化,即把压力加工和热处理相结合,使材料性能得到综合提高的工艺方法。这种方法不但能获得一般加工方法达不到的高强度和高韧性的良好

组合,而且还能大大简化金属材料或工件的生产工艺过程,因而受到冶金、机械、航空、航天部门的高度重视。现有的形变热处理方法很多,工艺名称和分类方式也很不统一。表 7-1 所列为简化后的形变热处理方法分类、原理、用途和效果。

表 7-1 形变热处理工艺及应用

类别	工 艺	原 理	用 途	效 果
低温形变热处理	低温形变淬火	钢在奥氏体化后急冷至等温转变区 (500~600°C), 施行 60%~90% 形变后淬火。	高强度零件, 如飞机起落架, 火箭蒙皮、高速钢刀具、模具、炮弹及穿甲弹壳、板簧。	保持韧性, 提高强度和耐磨性。可使高强钢的强度从 1800MPa 提高到 2500MPa 以上。
	低温形变等温淬火	钢在奥氏体化后急冷至贝氏转变孕育区 (300~600°C), 施行形变后在贝氏体区等温淬火。	热作模具。	在保持较高韧性前提下, 提高强度至 2300~2400MPa。
	等温形变淬火	在等温淬火的奥氏体-珠光体或奥氏体-贝氏体转变过程中形变。	适用于等温淬火的小零件, 如小轴、小模数齿轮、棒片、弹簧、链条等。	提高强度, 显著提高珠光体转变产物的冲击韧性。
	连续冷却形变处理	在奥氏体连续冷却转变过程中施行形变。	适用于小型精密耐磨、抗疲劳件。	可实现强度与韧性的良好配合。
	诱发马氏体的低温形变	对奥氏体钢施行室温或更低温度的形变 (一般为轧制), 然后时效。	18-8 型不锈钢、PH13-7Mo 过渡型不锈钢以及 TRIP 钢。	在保证韧性前提下提高强度。
	珠光体低温形变	钢丝奥氏体化后在铅浴或盐浴中等温淬火得到细珠光体组织, 再施行 >80% 形变量的拔丝。	制造钢琴丝和钢绞线。	使珠光体组织细化、晶粒畸变, 冷硬化显著提高强度。
	马氏体(回火马氏体、贝氏体)形变时效	对钢在回火马氏体或贝氏体状态施行室温形变, 最后 200°C 时效。	低碳钢淬成马氏体, 室温下形变, 最后回火。	使屈服强度提高 3 倍, 冷脆温度下降。
	预形变热处理	钢材室温形变强化, 中间软化退火, 然后快速加热淬火、回火。	适用于形状复杂, 切削量大的高强钢零件。	提高强度及韧性, 省略预备热处理工序。
	晶粒多边形强化	钢材于室温或较高温度施行小变形量 (0.5%~10%) 形变, 于再结晶温度加热, 使晶粒呈稳定多边形组织。	锅炉紧固件、汽轮或燃气轮机零件。	提高高温持久强度和蠕变抗力。

(续)

类别	工艺	原理	用途	效果
高温形变热处理	高温形变淬火	精确控制终锻和终轧温度, 利用锻、轧余热直接淬火, 然后回火	加工量不大的碳钢和合金结构钢零件, 如连杆、曲轴、刀片、弹簧、农机具及枪炮零件	提高强度 10~30%, 改善韧性, 疲劳抗力, 回火脆性, 低温脆性和缺口敏感性
	高温形变正火	适当降低终锻、终轧温度, 然后空冷、或强制空冷、或等温空冷	适用于改善以微量元素 V、Nb、Ti 强化的建筑、结构钢材的塑性和碳钢及合金结构钢锻件的预备热处理	提高钢材韧性, 降低脆性转变温度, 提高疲劳抗力
	高温形变等温淬火	利用锻、轧后余热施行珠光体区或贝氏体区域内的等温淬火	用于 $\sigma_c(\text{C}) > 1\%$ 钢绞线和高碳钢丝及小直径紧固件	提高强度及韧性
	低温形变淬火	在 A_{c1} 和 A_{c2} 间施行形变淬火	在严寒地区工作的构件和冷冻设备零件	明显改善合金结构钢脆性, 降低冷脆域
	利用形变强化遗传性的热处理	用高温或低温形变淬火使毛坯强化, 然后施行中间软化回火, 以便于切削加工, 最后二次淬火, 低温回火, 可再现形变强化效果	适用于形状复杂、切削量大的高强度零件	提高强度和韧性, 取消毛坯预备热处理工序
	表面高温形变淬火	用高频或盐浴使工件表层加热至 A_{c1} 或 A_{c2} 以上, 施行滚压强化淬火	高速传动轴、轴承套圈等圆柱形或环形零件, 扇形板和机铲等磨损零件	显著提高零件疲劳强度和耐磨性以及使用寿命
复合形变热处理	把高温形变淬火和低温形变淬火复合, 或将高温形变淬火与马氏体形变时效复合	适用于 Mn13、工具钢和冷作模具钢等难以强化的材料	提高强度、韧性、疲劳强度和耐磨性等综合力学性能	
形变化学热处理	利用锻热渗碳淬火或碳氮共渗	零件在奥氏体化以上温度模锻成形, 随即在炉中渗碳或碳氮共渗, 淬火、回火	中等模数齿轮	节能, 提高渗速, 硬度及耐磨性
	锻热淬火渗氮	钢件锻热淬火后, 高温回火时渗氮或氮碳共渗	模具、刀具及要求的耐磨件	加热渗氮或氮碳共渗过程, 提高耐磨性
	低温形变淬火渗硫	钢件低温形变淬火后, 回火与低温电解渗硫结合	高强度摩擦偶件, 如柴油机活塞、牙轮钻等	心部强度高, 表面减摩
	渗碳件表面形变时效	渗碳、渗氮、碳氮共渗零件渗后, 在常温下施行表面喷丸或滚压, 随后低温回火, 使表面产生形变时效作用	航空发动机齿轮、内燃机缸套等耐磨及疲劳性能要求极高的零件	显著提高零件表面硬度、耐磨性, 使表面产生压应力, 明显提高疲劳抗力
	渗碳表面形变淬火	用高频电流加热渗碳件表面, 然后施行滚压淬火, 也可在渗碳后直接施行滚压淬火	齿轮等渗碳件	零件表面可获得极高的耐磨性

7.2 低温形变热处理

低温形变热处理也称亚稳奥氏体形变淬火。其工艺过程为：把钢加热至奥氏体状态，保持一定时间，急速冷却至 A_{c1} 以下、高于 M_s 点的某一中间温度施行锻压或轧制成形，随后立即淬火获得马氏体组织（见图 7-1）。为了获得强度和韧性的良好配合，一般不希望在亚稳奥氏体的形变和随后的冷却过程中产生非马氏体组织，因而过冷奥氏体应具有足够的稳定性。

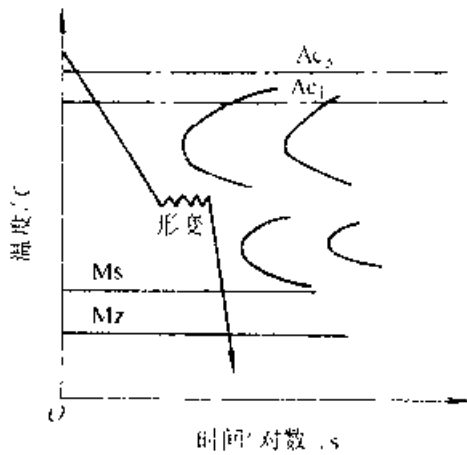


图 7-1 低温形变淬火示意图

7.2.1 低温形变热处理工艺

低温形变热处理工艺的优化取决于影响形变热处理效果的各工艺参数的选择。这些工艺参数是：奥氏体化温度、形变温度、形变前后的停留和再加热、形变量、形变方式、形变速度和形变后的冷却。

7.2.1.1 奥氏体化温度

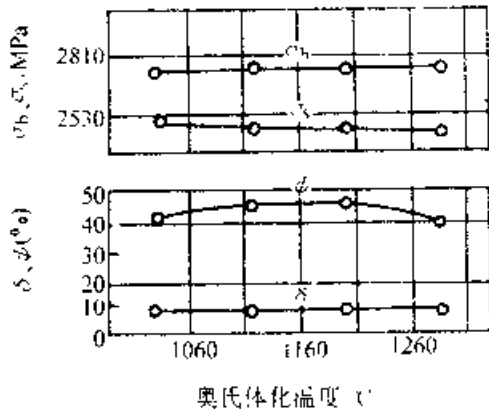


图 7-2 H11 钢奥氏体化温度对低温形变 (91%) 淬火回火后拉伸性能的影响 (538°C 回火)

奥氏体化温度对低温形变淬火效果的影响与钢的化学成分有很大关系。奥氏体化温度对 AISI H11 钢形变淬火后的性能几乎没有影响（见图 7-3），而对（质量分数）0.3% C - 3% Cr - 1.5% Ni 钢则拉伸性能指标随奥氏体化温度的提高有逐步降低现象（见图 7-3）。19CrNiMo 钢的抗拉强度随奥氏体化温度的提高有明显的降低（见图 7-4）。因此，在低温形变淬火时，应尽量采取较低的奥氏体化温度。

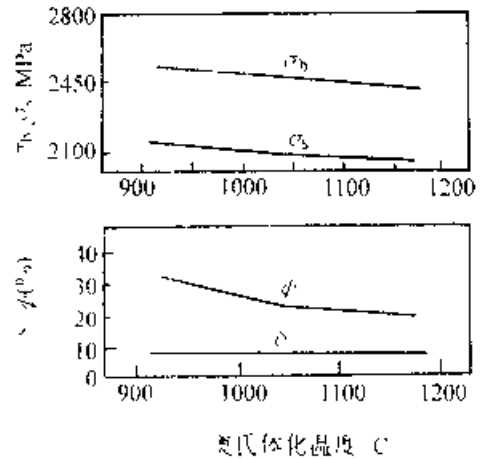


图 7-3 0.3% C - 3% Cr - 1.5% Ni 钢奥氏体化温度对低温形变 (91%) 淬火回火后拉伸性能的影响 (100°C 回火)

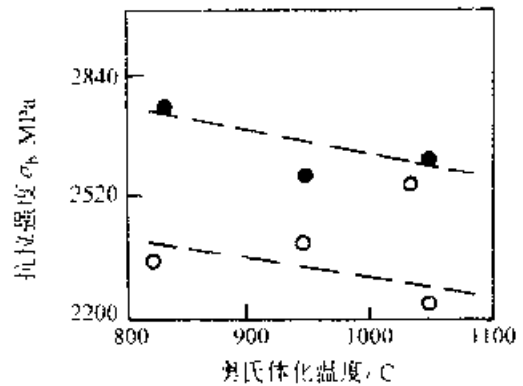


图 7-4 19CrNiMo (En24) 钢奥氏体化温度对低温形变淬火抗拉强度的影响
○ 1300°C 预固溶处理 ● 无预先固溶处理

7.2.1.2 形变温度

图 7-5 所示为 18CrNiW 钢强度和塑性指标随形变温度的变化。H11 钢（成分为质量分数，0.35% C、1.5% Mo、5.0% Cr、0.4% V）形变温

度对低温形变淬火、回火后的力学性能的影响示于图 7-6。形变温度对 30CrNiMo 钢力学性能的影响示于图 7-7。由图中数据可知，对于这些钢种随形变温度的降低，硬度和强度都增加，而塑性指标都明显降低。而对于 H11 钢，形变量对形变温度的影响非常明显，形变量大、形变温度对力学性能的影响大，否则相反，形变温度对力学性能影响的总趋势是：形变温度愈低，强化效果愈大，但塑性和韧性明显下降；在形变过程中或在形变后的冷却时形成贝氏体，则显著降低强化效果。

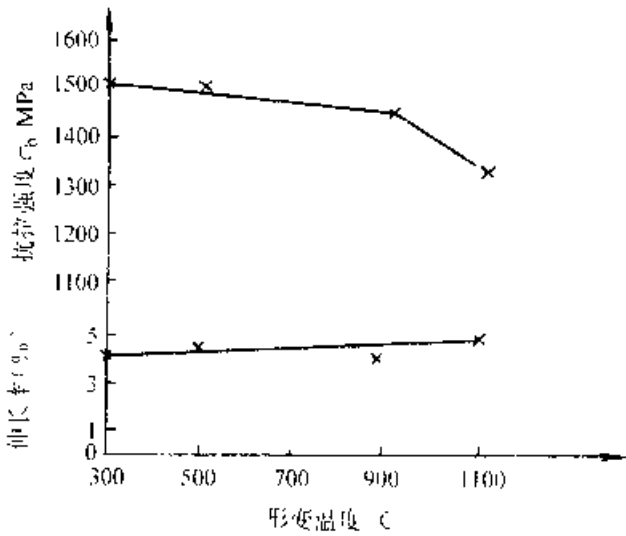


图 7-5 18CrNiW 钢形变温度对形变淬火后拉伸性能的影响 (形变量 60%，回火温度 100°C)

7.2.1.3 形变前后的停留及形变后的再加热

如果奥氏体的稳定性较高，钢材奥氏体化后冷却到形变温度并保留一段时间，奥氏体不发生分解，则形变前的停留对低温形变淬火后的性能没有影响。

为获得理想强化效果，低温形变淬火时的形变量应达到 60%~70% 以上。在一般低温形变条件下，一次得到如此大的形变量是非常困难的。从许多研究结果发现，多次形变累积形变量达到要求与一次达到形变量要求的效果几乎没有差异 (见表 7-2、表 7-3)。

低温形变后不一定必须立即淬火。事实上形变后停留一段时间不但不会影响形变淬火效果，甚至在形变后把钢件加热到略高于形变温度并在此温度保温，能进一步提高某些钢的强度和塑性

(见表 7-4)。这是由于形变后的加热和保温可使奥氏体产生晶粒多边化的稳定过程。

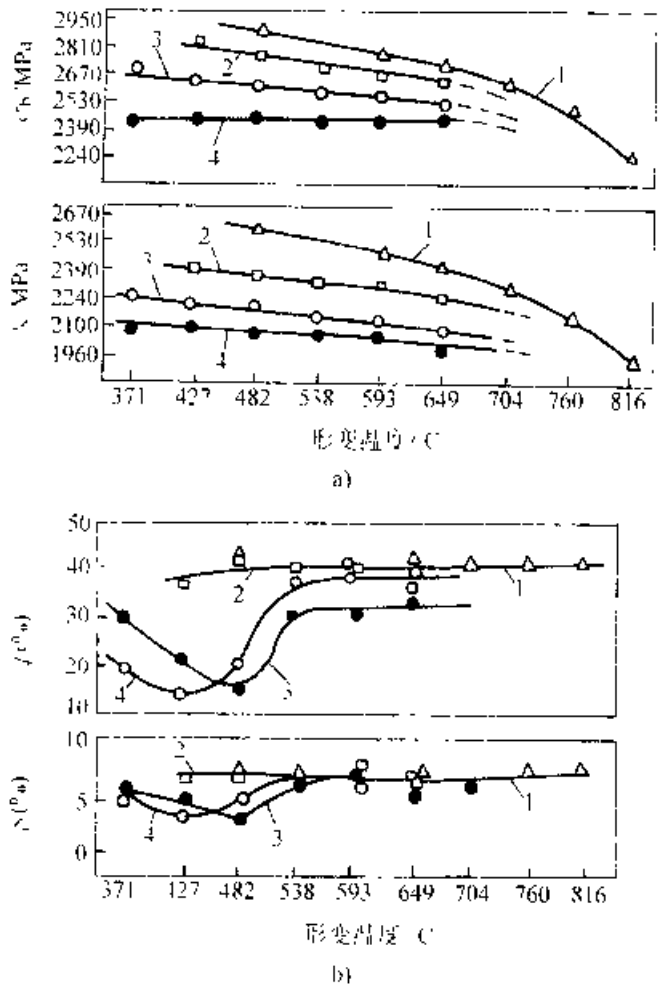


图 7-6 H11 钢 (0.35%C, 5.0%Cr, 1.5%Mo, 0.1%V) 形变温度对形变淬火回火后力学性能的影响 (一般处理时 σ_s 2170MPa, σ_b 168MPa)
形变量: 1-0%, 2-75%, 3-50%, 4-30%

7.2.1.4 形变量

在低温形变淬火工艺中，形变量是一个很重要的工艺参数。一般情况下，形变量愈大，对金属材料的强化效果愈好。

图 7-8 所示为形变量对 0.3%C-3.0%Cr-1.5%Ni 钢拉伸性能的影响。由图 7-8 可见，抗拉强度和屈服强度随形变量直线上升，对伸长率几乎没有影响，而断面收缩率则稍有下降趋势。对这种钢和 AISI4340 钢，每增加 1% 形变量，屈服强度上升 5MPa。

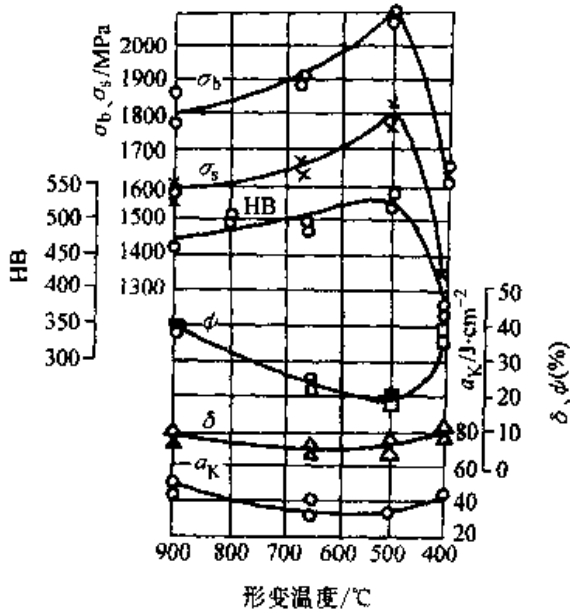


图 7-7 30CrNiMo 钢形变温度对力学性能的影响 (奥氏体化温度 1150°C, 形变量 50%, 形变淬火后 200°C 回火 1h)

表 7-2 中间加热对 30CrMnSiNiA 钢低温形变淬火力学性能影响^①

工艺过程	σ_b /MPa	σ_s /MPa	α_k /J·cm ⁻²
900°C 油中淬火	2100	1880	34
900°C 奥氏体化 → 550°C 形变 63% → 油淬	2360	2170	20

(续)

工艺过程	σ_b /MPa	σ_s /MPa	α_k /J·cm ⁻²
900°C 奥氏体化 → 550°C 形变 25% → 550°C 保持 1h → 再形变 25% → 550°C 再保持 1h → 再形变 13% → 油淬	2350	2130	22

① 回火温度 275°C。

表 7-3 中间加热对 H11 钢低温形变淬火回火后力学性能的影响^①

工艺过程	σ_b /MPa	σ_s /MPa	ϕ (%)	δ (%)
形变量 91%, 形变后立即淬火	2737	2531	37	7.6
形变量 50%, 540°C 保持 2h, 继续形变到 91%, 淬火	2760	2559	35	7.2
形变量 50%, 540°C 保持 4h, 继续形变到 91%, 淬火	2812	2642	36	6.8
形变量 91%, 540°C 保持 20h, 淬火	2812	2587	39	7.4

① 奥氏体化温度 1040°C, 形变温度 540°C, 回火温度 510°C。

表 7-4 多边化处理温度和时间对 15CrNiMoV、15Cr12NiMoWVA、25Cr2MnSiNiWMo 和 28Cr3SiNiMoWVA 钢低温形变淬火后性能的影响

多边化处理温度 / °C	保持时间 / s	15CrNiMoV ^①		15Cr12NiMoWVA ^②		25Cr2MnSiNiWMo ^③		28Cr3SiNiMoWVA ^④	
		σ_b /MPa	ϕ (%)	σ_b /MPa	ϕ (%)	σ_b /MPa	ϕ (%)	σ_b /MPa	ϕ (%)
普通热处理		1600	16	1700	38	1900	20	1980	17
低温形变淬火		2050	18	2000	33	2120	26.8	2230	28
700	5	1900	25	1975	34	—	—	—	—
	20	1800	28	1965	31.5	—	—	—	—
	34	1780	33	—	—	—	—	—	—
	100	—	—	1960	34.5	—	—	—	—
	400	—	—	1910	34.5	—	—	—	—
	1000	—	—	1815	37	—	—	—	—

(续)

多边形处理 温度/℃	保持时间 (s)	15Cr1NiMoV ¹⁾		15Cr12NiMoWVA ²⁾		25Cr2MnSiNiWMo ²⁾		28Cr13SiNiMoWVA ²⁾	
		σ_b (MPa)	ϕ (%)	σ_b (MPa)	ϕ (%)	σ_b (MPa)	ϕ (%)	σ_b (MPa)	ϕ (%)
650	5	2000	20	1980	28.5	2155	30.6	2225	30
	20	1920	21	1980	28.5	2150	31	2220	32
	31	1880	23						
	100			1970	28.5	2150	31	2220	32
	400			1940	28.7	2135	30	2220	31.8
	1000			1870	29	1860	32	2210	31.5
600	5	-		202	32	2180	30.8	2250	31.5
	20	-		2030	30	2170	36.6	2280	34
	100	-		2050	31	2180	35	2280	34
	400	-		2010	28	2150	35	2290	34
	1000	-		1980	25	2100	30	2290	31
550	5	-		2080	29.5	2210	29	2350	25.5
	20	-		2090	29	2210	21	2315	24.5
	100	-		2090	22	2200	29.5	2320	23.5
	400	-		2080	27	2180	31.5	2305	26
	1000	-		2070	25	2180	35	2395	26.5

- ① 形变量 35%~37%。
- ② 形变量 30%~33%。

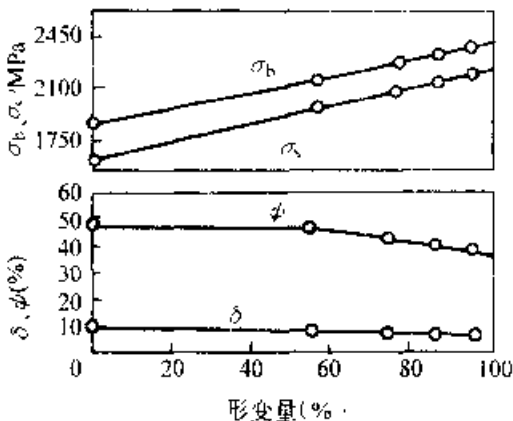


图7-8 形变量对0.3%C、3.0%Cr、1.5%Ni钢拉伸性能的影响(奥氏体化温度930℃、形变温度540℃、回火温度330℃)

7.2.1.5 形变方式

可供选择的形变方式有轧制、挤压、旋压、锤锻、爆炸成形和深拉伸。一般棒材、钢带、钢板都采用轧制形变。棒材也可用挤压方式(直径<

230mm的管材可用旋压,各种锻件可用锤锻和压力机锻压成形,直径<176mm管材可用爆炸成形,直径<30.5mm管材可用深拉伸。

研究结果表明,低温形变淬火强化效果只和形变温度和形变量有关,而与形变方式无关。不同形变方式所导致的强化效果的差别是因不同的形变速度引起的金属材料内部温度变化(即形变温度的变化)所致(见图7-9)。

7.2.1.6 形变速度

形变速度对强化效果的影响没有一致的规律,有时表现为随形变速度提高,强度指标下降,有时则相反。当截面较大的工件形变时,由于机械能向热能的转化,心部温度随形变速度提高而迅速增加,由于形变温度提高的作用,强化效果降低。工件截面小时,随形变速度的增加,工件的温度升高不大,使形变过程基本在恒定温度下进行,从而导致强化效果的提高。

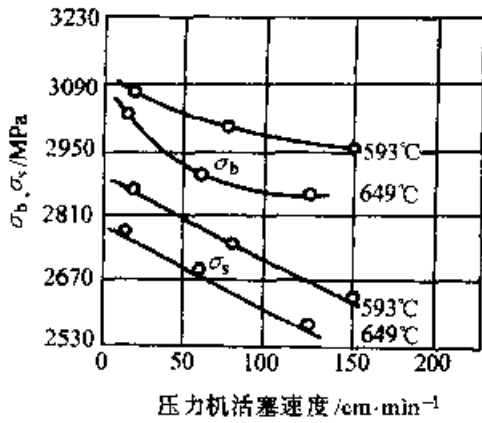


图 7-9 压力机活塞运动速度对以挤压方式低温形变淬火的 VascoMA 钢拉伸性能的影响 (开始挤压温度为 593°C 和 649°C, 形变量 70%, 回火温度 552°C)

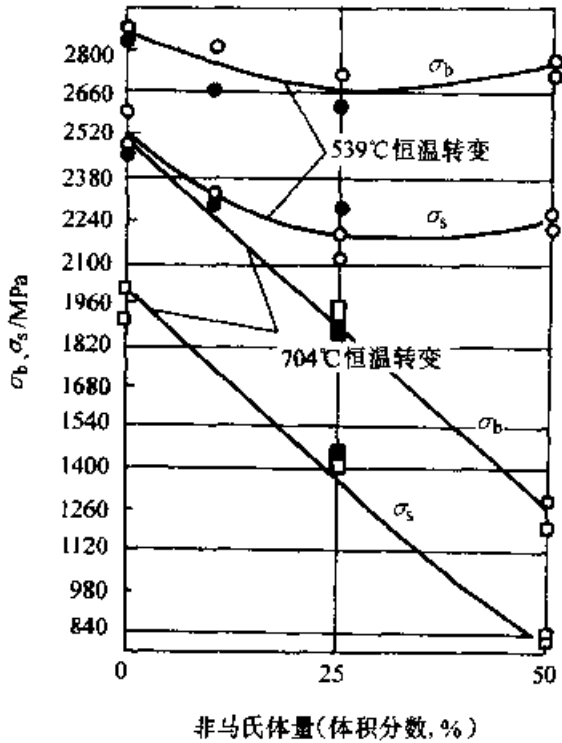


图 7-10 非马氏体组织对 H11 钢低温形变淬火后拉伸性能的影响

- 539°C 轧制, 形变率 75%
- 482°C 轧制, 形变率 75%
- 539°C 轧制, 形变率 25%
- 482°C 轧制, 形变率 25%

7.2.1.7 形变后的冷却

形变后是否需要立即淬火, 取决于钢中过冷奥氏体的稳定程度。在过冷奥氏体相当稳定不会

产生非马氏体组织前提下, 形变后的保温和加热对强化效果影响不大, 有时甚至还有正面作用 (见 7.2.1.3)。当过冷奥氏体形变中或形变后分解形成珠光体组织时, 强化效果明显下降, 分解形成贝氏体组织时, 强化效果下降幅度较小。图 7-10 所示为非马氏体组织对 H11 钢低温形变淬火后拉伸性能的影响。

7.2.2 钢低温形变热处理的组织变化

7.2.2.1 形变淬火马氏体组织的细化

低温形变淬火可使马氏体细化。在一定奥氏体化温度下, 形变量愈大, 马氏体组织愈细, 钢的屈服强度愈高。图 7-11 所示为 (成分为质量分数) 含 0.32% C、3.0% Cr、1.5% Ni 的钢在 930°C、1040°C 和 1150°C 奥氏体化, 595°C 形变、形变率为 0.50%、75%、90% 时的马氏体片的细化程度。为此推导出了低温形变淬火的抗拉强度 σ_b 和屈服强度 σ_s 与马氏体片尺寸 d 间的 Petch 关系

$$\sigma_b = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}$$

$$\sigma_s = \sigma_0 + k'd^{-\frac{1}{2}}$$

式中的 $\sigma_0 k$ 和 k' 均为常数。

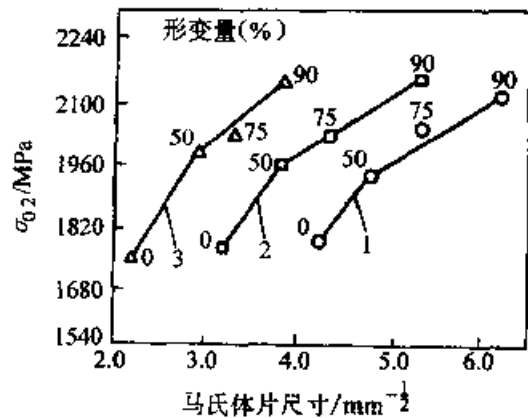


图 7-11 0.32% C—3.0% Cr—1.5% Ni 钢低温形变淬火后屈服强度与马氏体片尺寸间的关系

奥氏体化温度: 1—930°C, 2—1040°C, 3—1150°C

也曾发现这样的事实, 即在不同形变量和不同奥氏体化温度下, 可以获得同样尺寸的马氏体, 但具有不同的屈服强度。所以不能说马氏体组织的细化是在钢低温形变淬火后获得强化效果的唯一原因。

7.2.2.2 钢形变淬火组织中存在大量晶体缺陷

低温形变淬火马氏体中有大量位错，在位错线有细小弥散的碳化物析出，在马氏体细片中还存在更微细的亚晶块结构。亚晶块边界由位错组成，是大量位错集聚的场所。在研究 0.2% C—5% Cr—2% Mo 钢和 0.2% C—5% Ni—2% Mo 钢低温形变淬火显微时，发现在钢的屈服强度与亚晶块尺寸 d 间存在 Petch 关系（见图 7-12）。

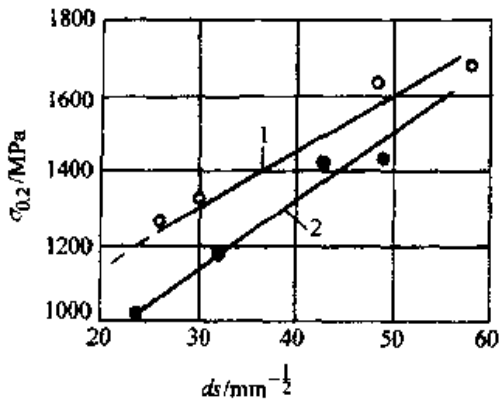


图 7-12 低温形变淬火钢屈服强度和亚晶块尺寸 d_s 间的关系 (600°C 形变、形变量 20%~75%，200°C 回火)
1—0.2% C—5% Cr—2% Mo 钢；
2—0.2% C—5% Ni—2% Mo 钢

低温形变淬火马氏体的组织结构是从形变奥氏体继承下来的。在形变奥氏体中有较高的位错密度和在形变中析出的细小弥散的碳化物，形变奥氏体确实处于加工硬化状态。

为了研究奥氏体的形变强化以及碳化物形成元素的影响，还必须引入奥氏体加工硬化度 (nK) 的概念。假定奥氏体在 427~538°C 温度下形变，其真应力 σ 与真应变 ϵ 之间符合下列关系

$$\sigma = K\epsilon^n$$

式中 K ——强化系数；

n ——加工硬化系数。

从此式可求出，加工硬化率 $\delta\sigma/\delta\epsilon = nK\epsilon^{n-1}$ ，定义 $\epsilon=100\%$ 时的加工硬化率为加工硬化度，即 $|\delta\sigma/\delta\epsilon|_{\epsilon=100\%} = nK$ 。

从图 7-13 中可以看出，形变淬火钢的强度与奥氏体加工硬化度之间存在良好的线性关系。形变淬火钢强度与奥氏体强化程度间，形变淬火马氏体硬度与形变奥氏体流变应力间都存在着一一定的线性关系（见图 7-14 和图 7-15）。从这些关系中不难看出，形变奥氏体的亚晶结构确实被随后转变成马氏体继承下来。

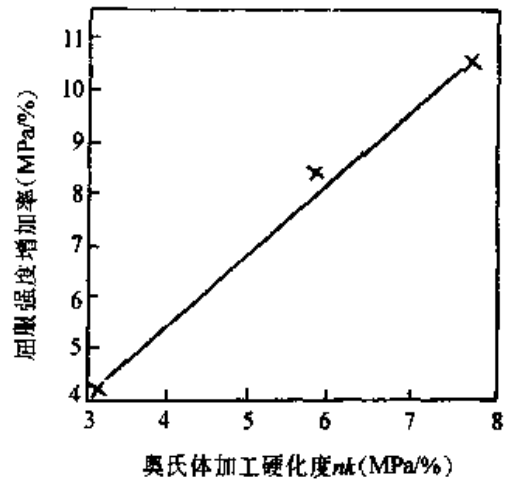


图 7-13 Fe—Ni—C 合金低温形变淬火后的屈服强度增加率与奥氏体加工硬化度 nK 间的关系

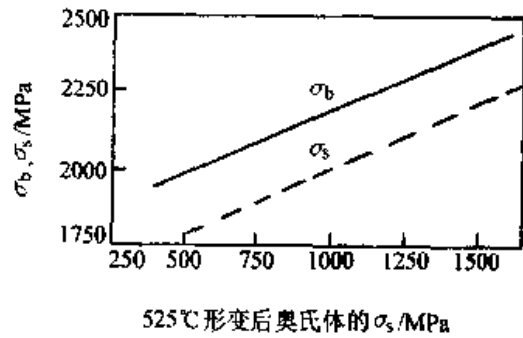


图 7-14 45Cr3Ni8Si 钢形变淬火后的强度与奥氏体强化程度间的关系（形变温度 525°C，形变奥氏体屈服强度是在不同形变量条件下获得）

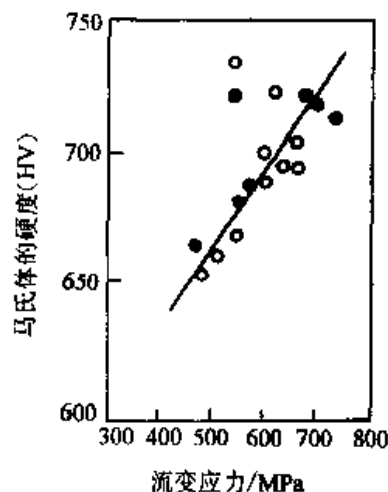


图 7-15 AISI4340 钢低温形变淬火马氏体硬度与形变奥氏体流变应力间的线性关系 (550°C 和 650°C 形变)

7.2.2.3 形变奥氏体中的碳化物析出

在钢的低温形变淬火时,亚稳奥氏体强度随形变率的增加而不断上升,当形变率超过 40% 时,强度上升速度更快(见图 7-16)。此现象不能用单纯的位错密度增加来解释,因为位错密度的增加呈抛物线规律。当形变率超过 10% 时,位错数量的增长变缓。

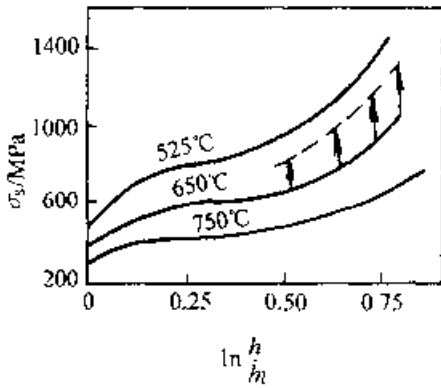


图 7-16 45Cr3Ni8Si 钢亚稳奥氏体在不同温度下压缩时的强度曲线

一些研究结果证实,在 400~500°C 的温度下,未形变奥氏体中的碳化物形核比较困难,只能沿晶界生成粗粒状碳化物,而形变之后却可以在位错上形核。说明在 500°C 左右的形变温度下,形变奥氏体中可以直接沉淀形成碳化物。碳化物在形变奥氏体位错上的沉淀反过来又影响形变中产生的位错密度,因为碳化物沉淀能很快钉扎已有位错,使得在进一步形变时能以更大的速度产生新的位错。这样就可以提供更多的沉淀部位,相互促进,往复不断。这就可以解释图 7-16 中出现的亚稳奥氏体形变的高应变强化速度,也可以解释低温形变淬火钢强度与形变量间的线性关系,还可以解释低温形变淬火钢为什么具有较高的耐回火性。

在形变温度下,许多合金钢亚稳奥氏体中的碳溶解度极低,其中的碳处于过饱和状态,析出碳化物后固溶体以及随之转变形成的马氏体含碳量很低。总之,低温形变淬火所形成的马氏体含有较高的位错密度、细小弥散的碳化物和较低的固溶体含碳量。固溶体含碳量低可能就是低温形变淬火钢比普通淬火钢有较高塑性和韧性的主要原因。

7.2.3 钢低温形变热处理后的力学性能

7.2.3.1 钢材化学成分对形变淬火后力学性能的影响

钢材化学成分不同,低温形变淬火强化效果也不同。影响强化效果最显著的元素是碳。在合金结构钢中的含碳量(质量分数)从 0.3% 到 0.6% 的范围内,低温形变淬火后的强度随含碳量的增加成直线上升(见图 7-17)。钢形变淬火屈服强度随形变量的增加而增大,随着钢含碳量的增加,此效果愈益明显(见图 7-18)。对某些多元合金钢,随着含碳量的增加,形变淬火后抗拉强度的变化在 $\approx w(C) 0.48\%$ 处存在极大值,超过此含碳量,强度逐步下降(见图 7-19)。因此,为了获得力学性能的良好配合,低温形变淬火用钢的含碳量应控制到 0.5% (质量分数) 以下。

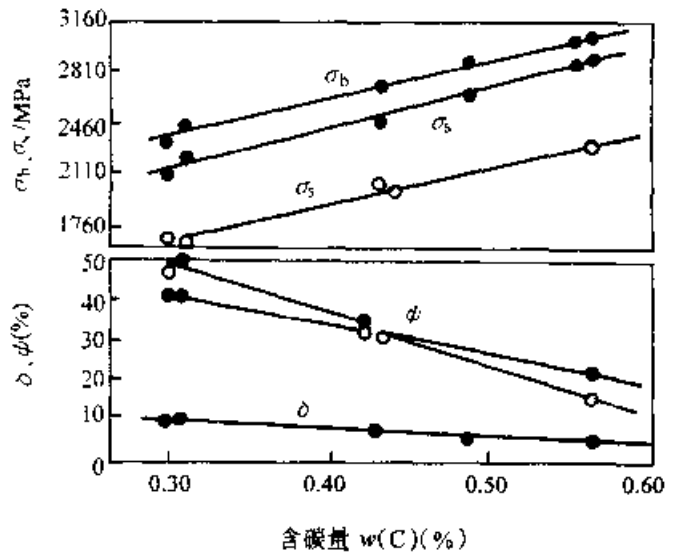


图 7-17 含碳量对 3%Cr—1.5%Ni 钢拉伸性能的影响 (900°C 奥氏体化, 540°C 形变 91%, 330°C 回火)
●—● 低温形变淬火
○—○ 普通热处理

Cr、Mo、V 等碳化物形成元素对钢低温形变淬火强化效果亦有明显影响。图 7-20 所示为 Cr、Mo、V 元素总量达 7% 的 H11 钢与不含碳化物形成元素钢形变淬火强化后屈服强度变化的比较。Fe-Ni-C 合金为每 1% 的形变量,屈服强度增加 5MPa,而 H11 钢的屈服强度增加率为 9MPa。

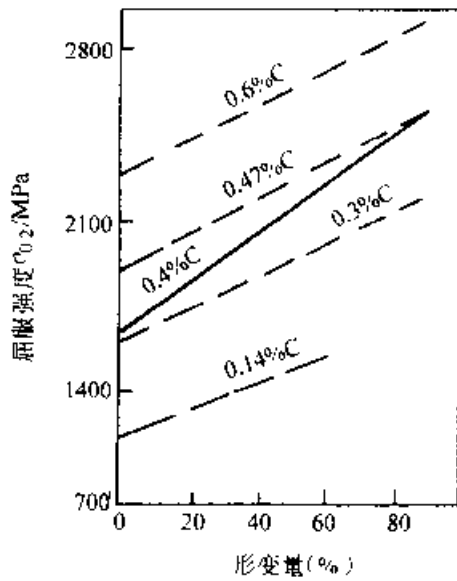


图 7-18 低温形变热处理时的形变量对不同含碳量（质量分数）钢屈服强度的影响

— 3%Cr 钢
 - - - SAE4310 钢
 - · - 410 不锈钢

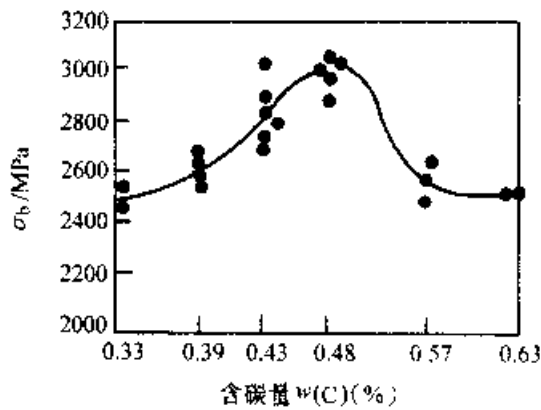


图 7-19 含碳量对 1.86%Cr--2.33%Ni 1.05%Mn--1.03%Si--1.03%W--0.47%Mo 钢低温形变淬火抗拉强度的影响 (1000°C 奥氏体化、550°C 形变 90%，100°C 回火)

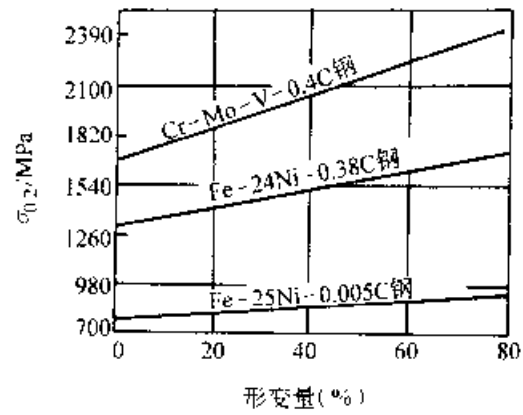


图 7-20 含碳化物形成元素的 H11 钢和不含碳化物形成元素的 Fe-Ni-C 合金的低温形变淬火屈服强度的增加率

表 7-5 所列各种合金亚稳奥氏体形变强化的试验结果列于表 7-6。由此可知，碳化物形成元素能显著提高 Fe-Ni-C 合金奥氏体的加工硬化度 nK ，其中以 Mo 的影响最大，其次是 V，再次是 Cr；在 Fe-Mn-C 奥氏体合金上也得到了类似结果；碳化物形成元素能显著提高强度增加率；碳化物形成元素能显著提高低温形变淬火马氏体的强度。

表 7-5 试验合金的化学成分(质量分数)

序号	C(%)	Ni(%)	碳化物形成元素(%)	奥氏体化温度(°C)
1	0.30	27.94	--	1200
2	0.32	25.16	0.56Nb	1290 ^①
3	0.32	20.15	4.70Cr	1200
4	0.32	16.40	4.72Cr	1200
5	0.30	24.82	0.30V	1290
6	0.29	24.73	1.85V	1290
7	0.28	21.92	4.50Mo	1200

①在 1290°C 奥氏体化时，NbC 未溶于固溶体。

表 7-6 碳化物形成元素对 Fe-Ni-C 合金力学性能的影响

合金	奥氏体试验温度 427~527°C			奥氏体室温试验		马氏体室温试验		深冷至液氮 温度时的 马氏体量 (体积分数) (%)
	n	K	nK	每 1% 形变 量的抗拉强 度增加值	每 1% 形变 量的屈服强 度增加值	每 1% 形变 量的抗拉强 度增加值	每 1% 形变 量的屈服强 度增加值	
28Ni-0.3C	0.441	70	31	0.57	≈0.91			≈75
25Ni-0.5Nb-0.3C	0.400	78	31		≈0.77	0.31	0.41	≈75
20Ni-5Cr-0.3C	0.509	113	58	0.90	≈1.12			0
16.5Ni-5Cr-0.3C	0.523	112	59	0.93	≈1.26	1.04	0.83	≈50
25Ni-0.3V-0.3C	0.540	109	58	0.76	≈1.05	0.78	0.84	≈70
25Ni-1.8V-0.3C	0.525	137	72	1.12	≈1.60			≈70
25Ni-4.5Mo-0.3C	0.545	111	77	1.21	≈1.60	0.88	1.05	≈25

非碳化物形成元素 Si 能显著提高钢的耐回火性。在 0.4% C (质量分数) 的 Cr-Ni-Mo 钢中加入 1.5% Si (质量分数), 在形变淬火和 200~300°C 回火后的抗拉强度达到 2670MPa, 屈服强度达到 2350MPa, 而加入 0.3% Si (质量分数) 其 σ_b 只有 2200MPa, σ_s 只有 1960MPa。Mn 对于提高钢形变淬火的强韧性没有贡献, 但价格便宜, 可用来代替 Ni 提高亚稳奥氏体的稳定性, 便于钢施行低温形变淬火。

低温形变淬火可以提高钢的耐回火性, 即经过低温形变的钢加热到较高温度尚可保持形变强化效果。图 7-21 所示为 45CrMnSi 钢在 950°C 奥氏体化, 535°C 压缩形变 30% 然后油淬的硬度-回火硬度曲线。由图 7-21 可见, 形变淬火的钢在加热到较高的回火温度尚可保持较高硬度。

低温形变淬火可改变淬火回火时有二次硬化特性钢的性能。图 7-22 所示为低温形变淬火改善 1% Ni-2% Cr-Mo-V 钢回火二次硬化效果的情况。

300M (成分为质量分数: 0.43% C, 0.83% Cr, 0.35% Mo, 0.07% V, 1.67% Ni, 0.79% Mn, 0.007% P, 0.004% S, 1.62% Si, 0.11% Al), H11 (成分为质量分数: 0.35% C, 5% Cr, 1.5% Mo, 0.4% V) 和 Vasco MA (成分为质量分数: 0.5% C, 0.45% Cr, 2.75% Mn, 2.0% W, 1.0% V) 钢普通淬火、回火时都有明显的二次硬化现象, 但经过低温形变淬火后出现了被抑制的硬化, 表现出

较高的耐回火性 (见图 7-23)。

Si 能促进一些钢的二次硬化。w(Si)1.5% 的 0.3% C-3% Cr 钢形变淬火、回火无明显的二次硬化, 而 w(Si)3.0% 的这种钢二次硬化现象却很明显, 在 310~450°C 回火时的抗拉强度和屈服强度也普遍较高 (见图 7-24)。

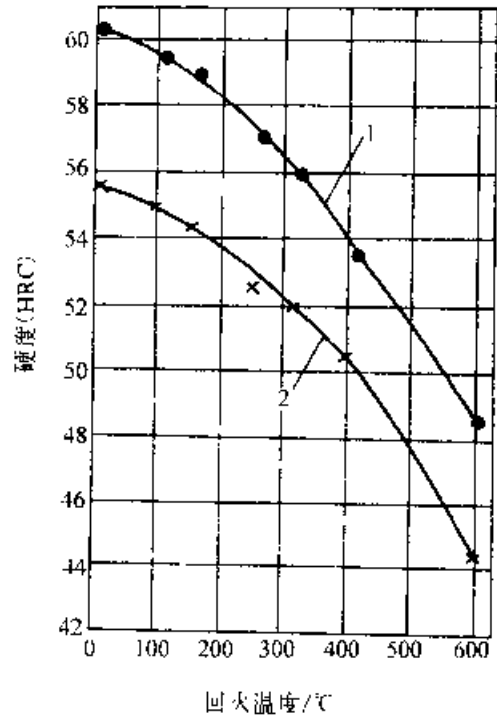


图 7-21 45CrMnSi 钢低温形变淬火与普通淬火试样的硬度-回火温度曲线
1—低温形变淬火 2—普通淬火

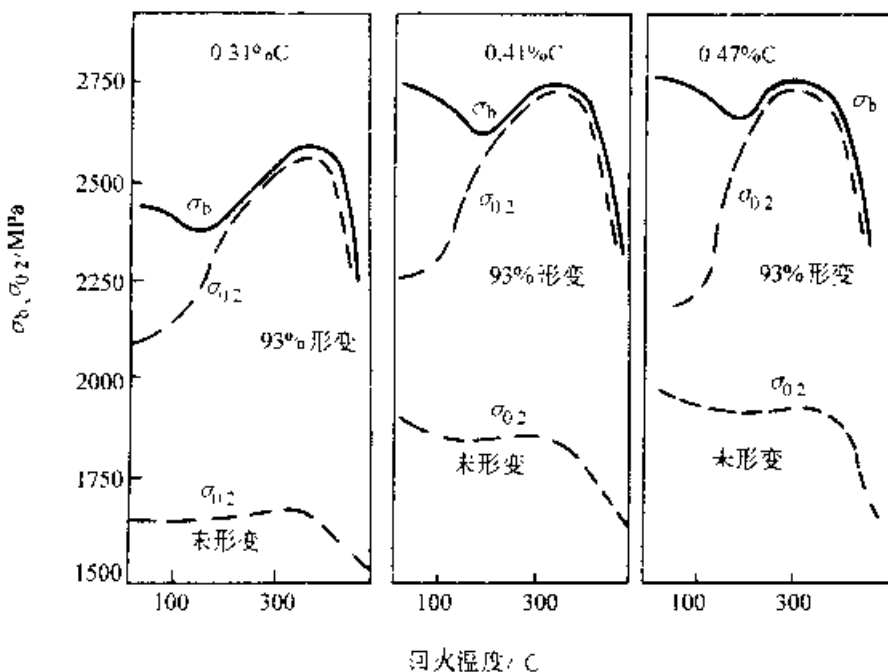


图 7-22 1% Ni-2% Cr-Mo-V 钢 93% 低温形变淬火后的回火特性

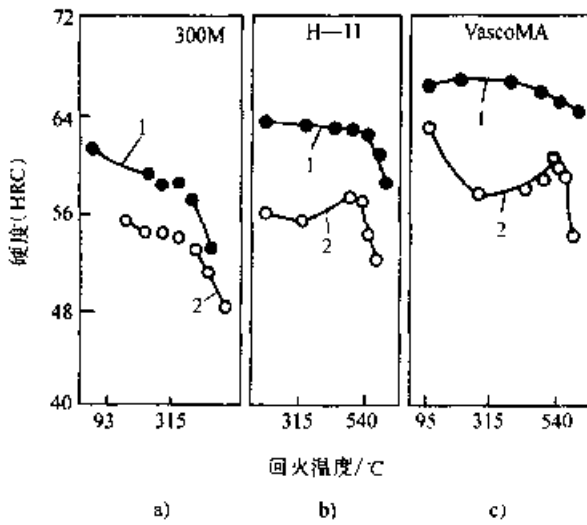


图 7-23 300M, H11 和 VascoMA 钢低温形变淬火后的回火特性
 a) 593°C 形变 68%, b) 455~565°C 形变 91%, c) 595°C 形变 91%
 1—低温形变淬火 2—普通淬火

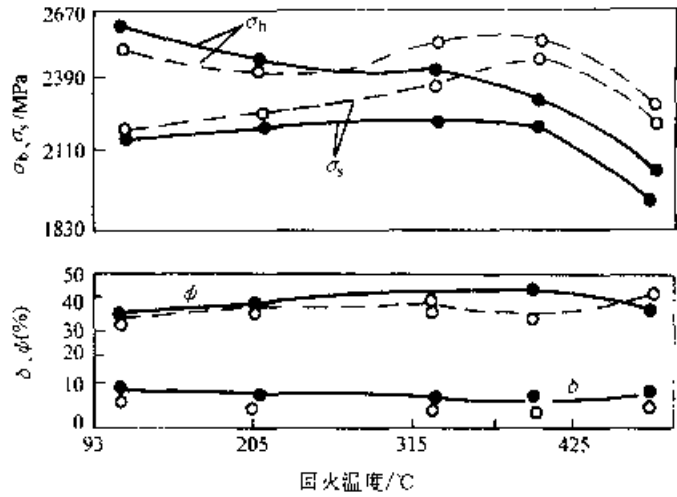


图 7-24 含 Si0.3%Cr-3%Cr 钢低温形变淬火后的回火特性 (510°C 形变 94%)
 —0.31% C, 3% Cr, 1.5% Si
 ----0.29% C, 3% Cr, 3.0% Si
 (成分为质量分数)

表 7-7 低温形变淬火钢的力学性能

钢 种	低温形变淬火			抗拉强度 σ_b		屈服强度 σ_s		伸长率 δ	
	形变温度 /°C	形变量 (体积分数) (%)	回火温度 /°C	/MPa		/MPa		(%)	
				低温形变 淬火	普通 热处理	低温形变 淬火	普通 热处理	低温形变 淬火	普通 热处理
Vasco MA	590	91	570	3200	2200	2900	1950	8	8
V63(0.63C--3Cr--1.6Ni--1.5Si)	540	90	100	3200	2250	2250	1700	8	1
V48(0.48C--3Cr--1.6Ni--1.5Si)	540	90	100	3100	2400	2100	1550	9	5
D6A	590	71	--	3100	2100	2300	1650	6	10
A41(0.41C--2Cr--1Ni--1.5Si)	540	93	370	3750	--	2750	1800	--	--
A47(0.47C--2Cr--1Ni--1.5Si)	540	93	315	3750	--	2750	1900	--	--
H11	500	91	540	2700	2000	2450	1550	9	10
Halcomb 218	480	50	--	2700	2000	2100	1600	9	4.5
B12(0.4C--5Ni--1.5Cr--1.5Si)	540	75	--	2700	2200	1950	1750	7.5	2
Labelle HT	480	65	--	2600	1900	2450	1700	5	6
A31(0.31C--2Cr--1Ni--1.5Si)	540	93	370	2600	--	2600	1600	--	--
A26	540	75	--	2600	2100	1900	1800	9	0
Super Tricent	480	65	--	2400	2200	2100	1800	10	6
AISI 4340	840	71	100	2200	1900	1700	1600	10	10
12Cr 不锈钢	430	57	--	1700	--	1400	--	12	--
12Cr--2Ni	550	80	430	1650	1280	1400	1000	15	21
12Cr--8.5Ni--0.3C	310	90	--	--	--	1800	420	--	--
24Ni--0.38C	100	79	150	--	--	1750	1350	--	--
25Ni--0.005C	260	79	--	--	--	980	840	--	--
34CrNi4	--	85	--	--	--	2880	2970	12	2
40CrSiNiWV	--	85	--	2760	2000	2260	1660	5.9	5.5
40CrMnSiNiMoV	--	85	--	2800	2110	2250	1840	7.1	8.0
En30B	450	46	250	1820	1520	1340	1070	16	18

7.2.3.2 低温形变淬火钢的力学性能

1. 拉伸性能 在一般情况下,低温形变淬火比普通淬火能提高强度 300~700MPa。对 Vasco MA 合金甚至能提高 1000MPa。表 7-7 所列为已发表的低温形变淬火钢的拉伸性能数据。低温形变淬火不但能提高钢的常温力学性能,而且能提高其高温性能。Vasco MA 钢低温形变淬火和普通淬火后的高温瞬时抗拉强度变化示于图 7-25。

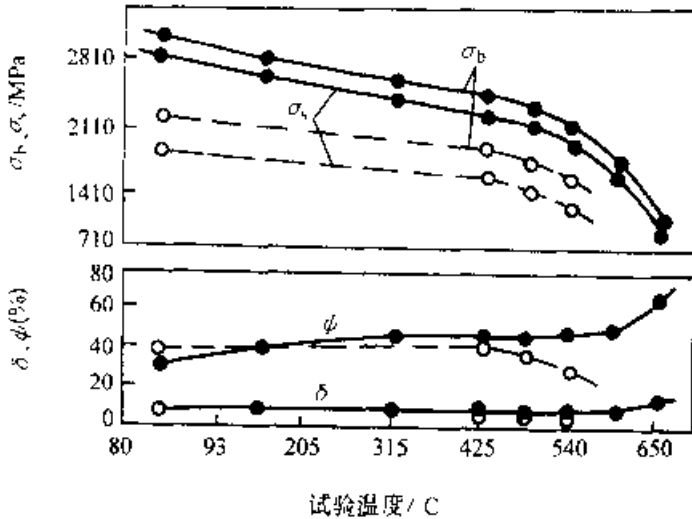


图 7-25 Vasco MA 钢低温形变淬火和普通淬火后的高温瞬时抗拉强度

●—● 91%形变淬火, 550°C回火
○—○ 普通淬火, 580°C回火

2. 冲击韧度 目前低温形变淬火对钢冲击韧度的影响规律尚无一致的认识。有的试验结果表明,低温形变淬火可提高某些钢的冲击韧度;部分试验结果认为无影响,还有的试验结果正好相反。

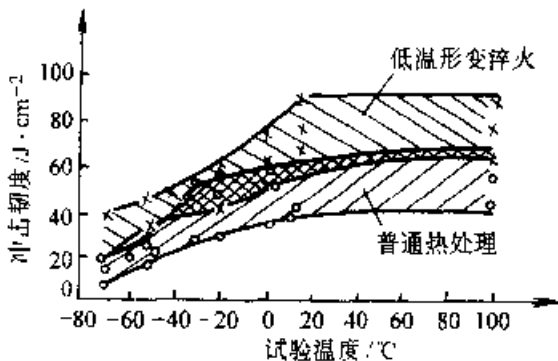


图 7-26 Cr13 钢低温形变淬火后的冲击韧度和普通淬火的比较

图 7-26 是 Cr13 钢低温形变淬火后提高冲击韧度的数据。对 Cr5Mo2SiV 钢的研究结果则认为,在 0~0.4% 含碳量(质量分数)范围内,钢

经低温形变淬火的冲击值都比普通淬火的低,而高温形变淬火者却都有普遍提高(见图 7-27)。

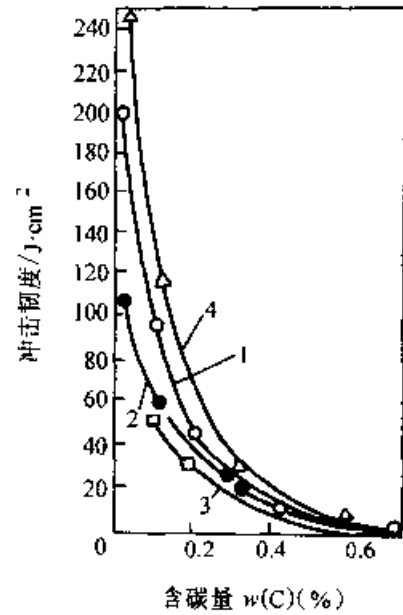


图 7-27 各种处理方式对不同含碳量的 Cr5Mo2SiV 钢冲击韧度的影响

1—普通热处理(真空熔炼)
2—普通热处理(一般熔炼)
3—低温形变淬火(真空熔炼)
4—高温形变淬火(真空熔炼)

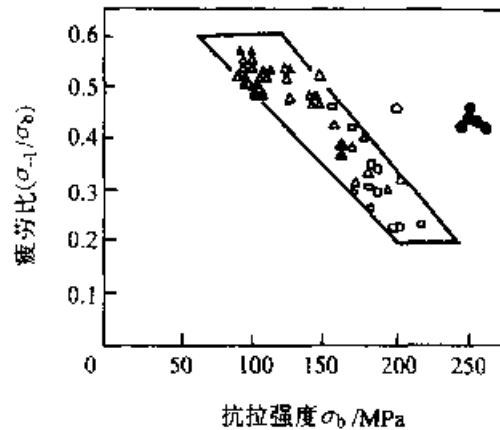


图 7-28 钢的疲劳比(σ₋₁/σ_b)与抗拉强度 σ_b 之间的关系

△、▲、□—取自不同研究者的数据; ○—H-11 钢普通淬火回火; ●—H-11 钢低温形变淬火回火

3. 疲劳性能 在一般情况下,钢材的疲劳极限随钢的静拉伸强度的提高而降低。如图 7-28 所示,当钢的 σ_b < 1000~1200MPa, σ₋₁/σ_b ≈ 0.5~0.6; 当 σ_b ≈ 1500MPa 的高强度状态时, σ₋₁/σ_b 便降到 0.3~0.4; 而 σ_b ≈ 2000MPa 的超高强度状态, σ₋₁/σ_b 只有 ≈ 0.3。这种现象和钢强度提高导致塑性降低这一因素密切相关。通常认为,疲劳极限值 σ₋₁ 与抗拉强度 σ_b、断面收缩率 φ 间的关系

为 $\sigma_{-1} = \psi \sigma_b$ 。低温形变淬火在提高钢的强度的同时,能使塑性指标基本不变。可想而知,这就使钢维持高的 σ_{-1}/σ_b 值,从而延长机器零件的使用寿命。图 7-29 所示为 H-11 钢 (0.35% C, 1% Si, 5% Cr, 1.5% Mo, 0.4% V) 在不同热处理状态下的疲劳极限。在 $N=10^7$ 循环下, H-11 钢经普通热处理后的疲劳极限平均值为 960MPa, 而低温形变淬火后则为 1180~1210MPa, 即提高了 20%~26%。从图 7-30 可知, H-11 钢低温形变淬火和普通淬火后的缺口疲劳极限差别不大。

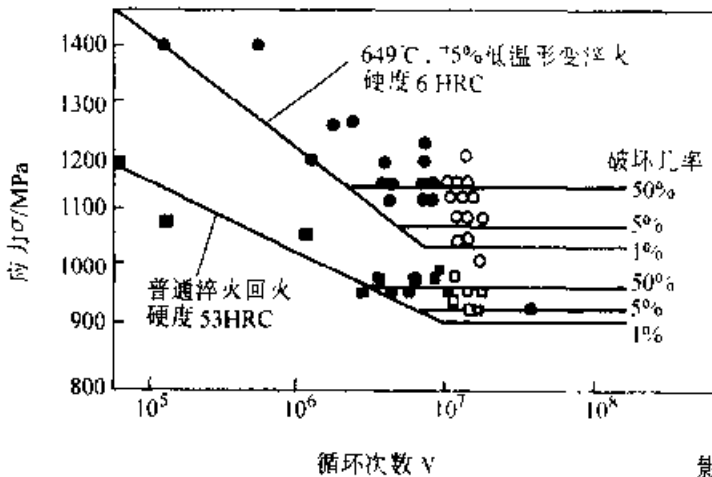


图 7-29 H-11 钢低温形变淬火和普通淬火、回火的应力-循环曲线
●、□—破坏；○、□—未破坏

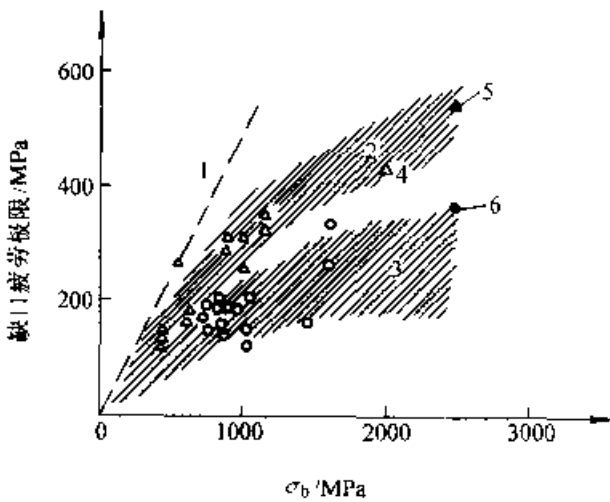


图 7-30 几种结构钢和低温形变淬火 H-11 钢的缺口试样疲劳极限与抗拉强度间的关系
1—无缺口 2—应力集中系数 $K_f = 1.75 \sim 2.1$ (Δ)
3—应力集中系数 $K_f = 2.75 \sim 3.0$ (\square) 4—H-11 钢普通淬火回火 5、6 H-11 钢低温形变淬火

4. 延迟断裂倾向 强度在 1200MPa 以上的高强钢,在含 H_2 介质中经受静载荷所引起的应力在屈服强度以下,但经过一定的加载时间后会

发生突然的脆断,此即为延迟断裂现象。低温形变淬火能显著改善钢的延迟断裂性能。

图 7-31 所示为 D6AC 钢 (成分质量分数 0.48% C, 0.71% Mn, 1.12% Cr, 0.97% Mo, 0.13% V) 低温形变淬火后的延迟断裂时间和屈服强度的关系。

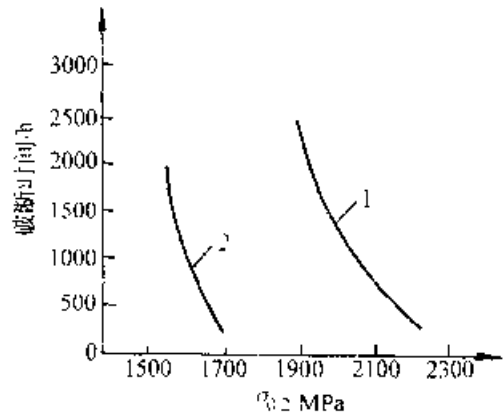


图 7-31 D6AC 钢的延迟断裂 (介质为蒸馏水, $\sigma = 0.75 \sigma_{0.2}$)
1—低温形变淬火 (900°C、2h 奥氏体化, 338°C 65% 形变) 2—普通淬火回火

5. 断裂韧度 低温形变淬火对钢断裂韧度的影响数据比较零乱,难以作出一致结论。对于真空熔炼的 H-11 钢 (成分为质量分数 0.41% C, 0.21% Mn, 0.012% P, 0.006% S, 1.0% Si, 5.12% Cr, 1.39% Mo, 0.49% V), 低温形变淬火可提高钢的断裂韧度 (见图 7-32), 而对于 SKD-5 (成分为质量分数 0.25%~0.35% C, 2.0%~3.0% Cr, 9.0%~10.0% W, 0.3%~0.5% V), 低温形变淬火的断裂韧度取决于形变量和回火温度 (见图 7-33)。

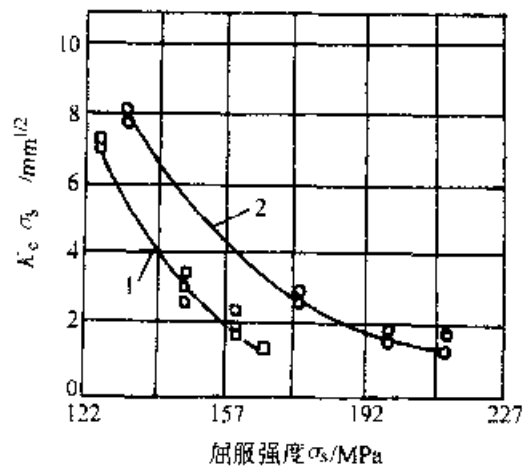


图 7-32 H-11 钢低温形变淬火断裂韧度和屈服强度的关系
1—普通淬火 2—65% 形变淬火

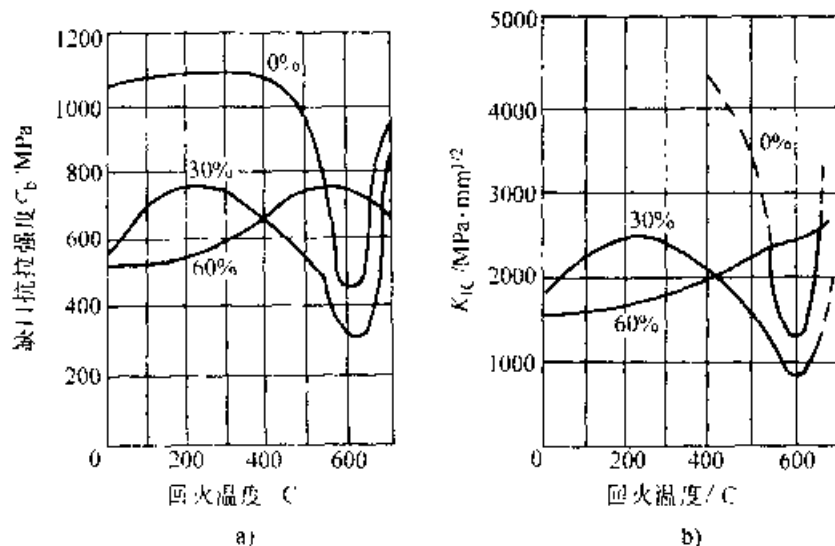


图 7-33 SKD-5 钢低温形变淬火后的缺口抗拉强度 (a) 和断裂韧度 (b) 的回火温度关系曲线

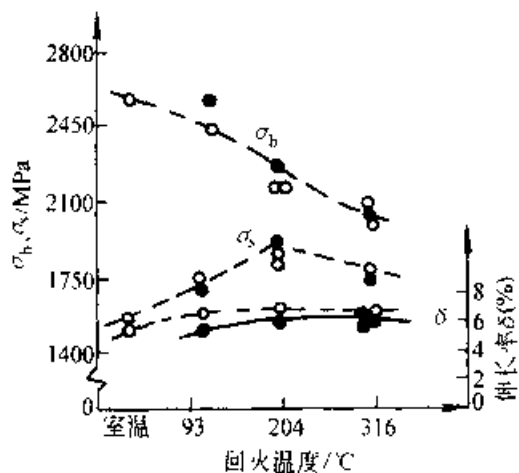


图 7-34 0.4% C - 9% Ni - 4% Co 钢低温形变淬火后力学性能的方向性
●—横向 ○—纵向

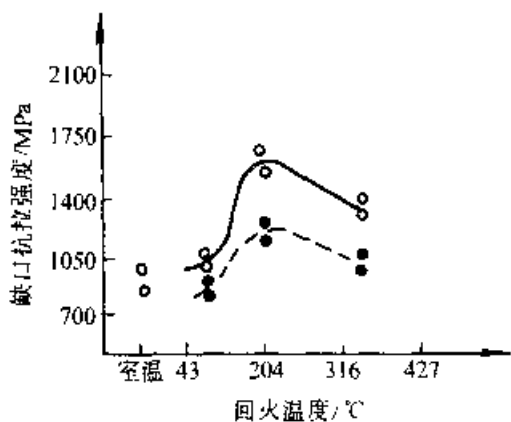


图 7-35 0.4% C - 9% Ni - 4% Co 钢低温形变后的纵向与横向缺口抗拉强度随回火温度的变化
●—横向 ○—纵向

6. 各向异性 低温形变淬火的力学性能具有方向性。图 7-34 和图 7-35 所示为 9%Ni - 4%Co - 0.40% C 钢低温形变淬火后沿压延方向(纵向)和横向的拉伸力学性能。强度数据虽未表现出明显方向性,但塑性、韧性指标的方向性明显,而且各向异性随形变量的提高而增大,随形变温度的提高而减小(见图 7-36)。

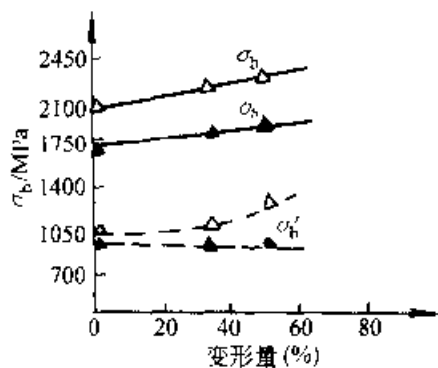


图 7-36 HP-9-4-40 钢(成分质量分数: 0.4% C, 1.0% Cr, 8% Ni, 1% Mo, 4.5% Co, 0.08% V)低温形变淬火时形变量对各向异性的影响
△—纵向 ▲—横向
σ_b—缺口抗拉强度

7.2.4 其他低温形变热处理

7.2.4.1 等温形变淬火

等温形变淬火是在奥氏体等温分解过程中施行形变,可在提高钢材强度的同时,获得较高的韧

性,可分为获得珠光体组织和获得贝氏体组织等温形变淬火两类(见图 7-37)。

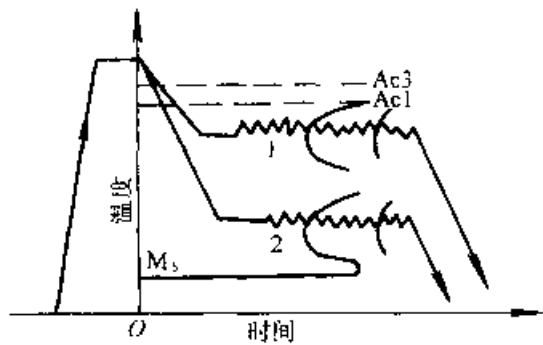


图 7-37 等温形变淬火工艺示意图

1—获得珠光体组织 2—获得贝氏体组织

1. 获得珠光体组织的等温形变淬火 这种方法对提高钢材强度作用不大,对于提高韧度和降低脆性转变温度效果十分显著。 $w(C)0.4\%$ 钢在 600°C 等温形变淬火的屈服强度达 804MPa , 20°C 时的冲击破断功高达 230J 。En18 钢(成分为质量分数 $0.48\%C$, $0.98\%Cr$, $0.18\%Ni$, $0.86\%Mn$, $0.25\%Si$, $0.021\%S$, $0.023\%P$) 的等温形变淬火工艺列于图 7-38, 经不同规范处理后的力学性能列于表 7-8。

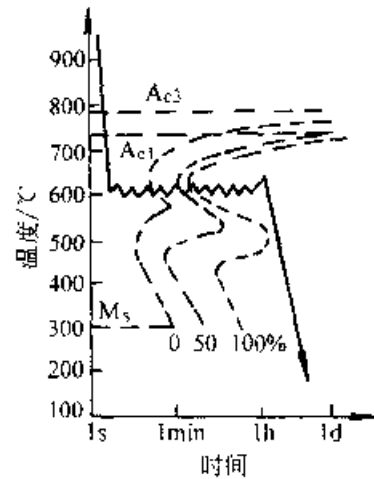


图 7-38 En18 钢等温形变淬火工艺示意图 (950°C 加热 1h, 铅浴冷至 $550\sim 700^{\circ}\text{C}$ 轧制, 形变量 70%)

2. 获得贝氏体组织的等温形变淬火 这种工艺对于提高强度的作用显著,同时能保持理想的塑性,表 7-9 所列为 40CrSi 钢(成分质量分数 $0.41\%C$, $1.57\%Cr$, $1.22\%Si$) 贝氏体等温形变淬火力学性能的试验结果。

表 7-8 En18 钢经不同规范等温形变淬火后的力学性能

序号	处 理 规 范	硬度 HV30	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_b (MPa)	δ (%)	ψ (%)	室温夏氏 冲击功 /ft·lbf ^②	冲击功为 40 ft·lbf 时的脆 性转变温度/°C
1	热轧空冷, 未回火	333	622	1093	14.6	32.0	5	-
2	热轧空冷, 200°C 回火 1h	348	628	1297	7.9	36.8	6	-
3	热轧空冷, 400°C 回火 1h	342	998	1218	9.5	44.6	5	-
4	热轧空冷, 600°C 回火 1h	282	716	923	13.5	56.5	13	-
5	热轧水冷, 未回火	702	1080	2008	2.2	4.6	3	-
6	热轧水冷, 400°C 回火 1h	-	1020	1611	9.6	41.0	8	-
7	热轧水冷, 600°C 回火 1h	-	1010	1124	16.7	50.4	24	-
8	热轧水冷, 700°C 回火 1h	-	659	973	25	68	79	-40
9	650°C 等温淬火	260	380 ^①	798	22.2	39.2	8	-
10	750°C 形变 70%, 650°C 等温淬火	275	609 ^①	999	15.9	43.4	18	+100
11	650°C 等温淬火, 700°C 球化退火 100h	180	314	754	25.4	57.8	15	+100
12	600°C, 70% 等温形变淬火, 空冷	312	857	1039	25.5	63.4	160	-40
13	600°C, 70% 等温形变淬火, 水冷	318	907	1083	19.1	62.0	165	-

① 下屈服点。

② 1 ft·lbf=1.356J。

表 7-9 40CrSi 钢在不同等温形变淬火规范处理后的力学性能

处 理 规 范				力 学 性 能						金 相 组 织 (面 积 分 数)		
形变温度 / °C	形变速度 $\dot{\epsilon} / s^{-1}$	形变量 (%)	奥氏体转变量 (%)	硬度 (HRL)	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ_{10} (%)	δ_{40} (%)	ψ (%)	残留奥氏体 (%)	马氏体 (%)	贝氏体或珠光体 (%)
350	10^{-2}	16	10	19	1890	1890	7.1	1	56	13	0	87
	10^{-2}	19	5	33	1920	1670	10.0	9.5	54	10	43	47
	10^{-2}	28	0	49	2000	2000	8.5	1	58	0	0	100
400	10^{-2}	17	4	42	1460	1460	16.5	11.5	62	14	10	76
	10^{-2}	17	2	42	1420	1420	18.5	13.5	64	16	9	75
	10^{-2}	30	0	45	1750	1700	12.0	8.5	57	0	0	100
450	10^{-3}	16	10	38	1460	920	19.0	16.0	46	25	7	68
	10^{-3}	15	22	38	1420	1040	20.5	17.2	50	25	3	72
550	0	0	-	36	1230	1020	11.0	8.5	50	-	-	100
	10^{-2}	17	46	36	1250	1070	12.0	10.0	54	-	-	100
	10^{-2}	40	2	36	1260	1140	14.5	10.0	60	-	-	100
600	0	0	-	34	1180	920	12.0	9.5	55	-	-	100
	10^{-1}	17	0	34	1200	1020	15.0	10.0	64	-	-	100
	10^{-3}	40	5	34	1260	1150	16.0	11.0	68	-	-	100
700	0	0	-	22	940	540	16.0	11.0	62	-	-	100
	10^{-2}	18	0	22	940	610	17.0	12.0	70	-	-	100
	10^{-2}	30	5	22	960	670	20.0	13.0	70	-	-	100

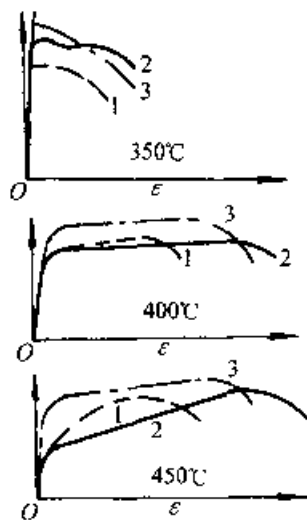


图 7-39 40CrSi 钢在不同温度贝氏体等温形变和不同形变量时的拉伸曲线

1-0%形变量 2-<20%形变 3->20%形变

40CrSi 钢在不同温度贝氏体等温形变和不同形变度时的拉伸曲线示于图 7-39。在 350°C 等温形变时,屈服强度高,塑性差,而在 400°C 和

450°C 大于 20%形变量时强度和塑性同时提高。贝氏体等温形变淬火不但可以提高强度,改善塑性,而且还可以提高 40CrSi 钢的韧度(图 7-40)。

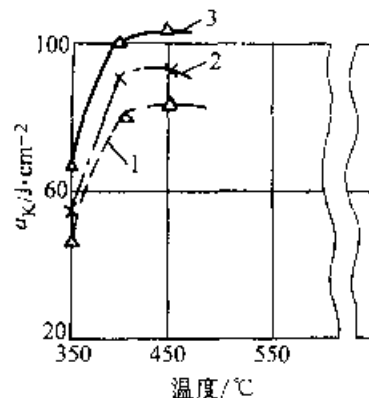


图 7-40 40CrSi 钢在不同温度贝氏体形变淬火后的冲击韧度

1-18%形变量的等温形变淬火 2-普通淬火回火 3-等温形变淬火回火

7.2.4.2 钢的珠光体温形变

这是一种制造高强度钢琴丝和钢缆丝的传统方法,是在钢丝奥氏体化“淬铅”(或盐浴等温)之后得到细珠光体或珠光体+铁素体组织,再经大形变量(>80%)拉拔,得到 $\sigma_s \geq 2100\text{MPa}$ 高强度钢丝的形变工艺。图7-41所示为 $w(\text{C})0.93\%$ 钢丝的屈服强度与温形变量的关系。AISI1027(相当于我国30钢)钢经80%形变量于不同温度下拔丝后的力学性能示于图7-42。

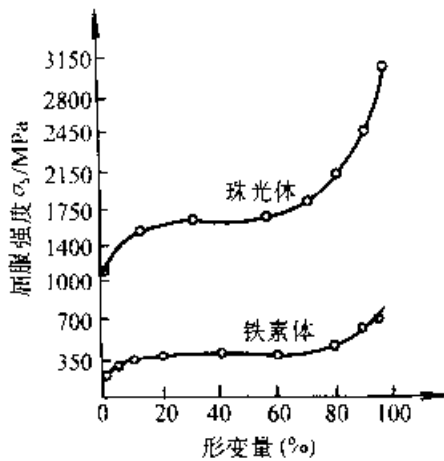


图 7-41 $w(\text{C})0.93\%$ 钢珠光体温形变的屈服强度与形变量(截面压缩率)的关系

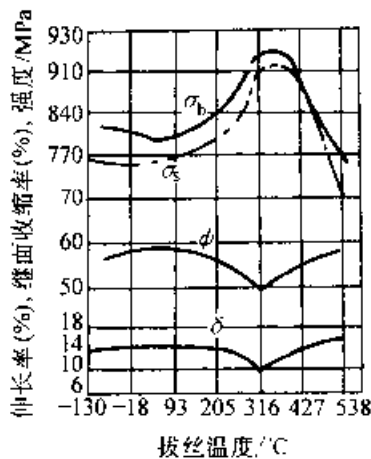


图 7-42 AISI 1027 钢在不同温度下拔丝(形变量 80%)后的力学性能

事先经珠光体温形变处理能显著缩短珠光体组织的球化过程(见图7-43),且可提高轴承钢淬火、回火后的力学性能(见图7-14)。

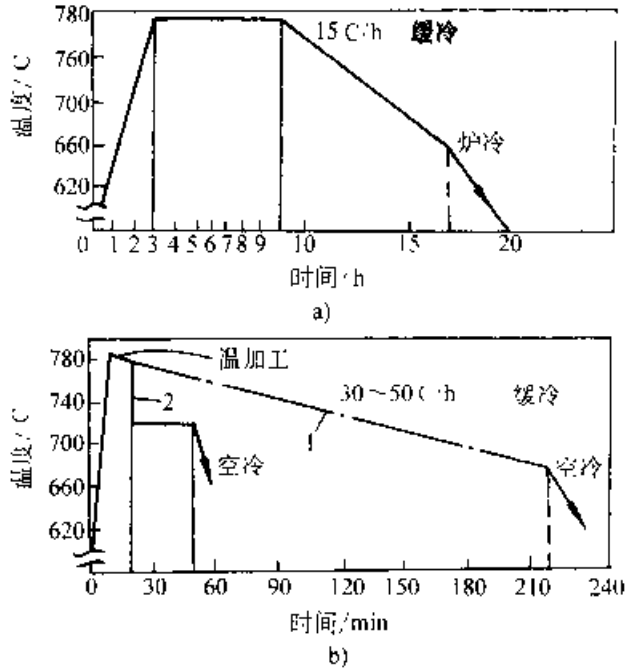


图 7-43 SUJ 2 (相当于我国的 GCr15) 钢的球化退火工艺

a) 普通球化退火 b) 快速球化退火
1—温加工后缓冷 2 温加工后降温保持

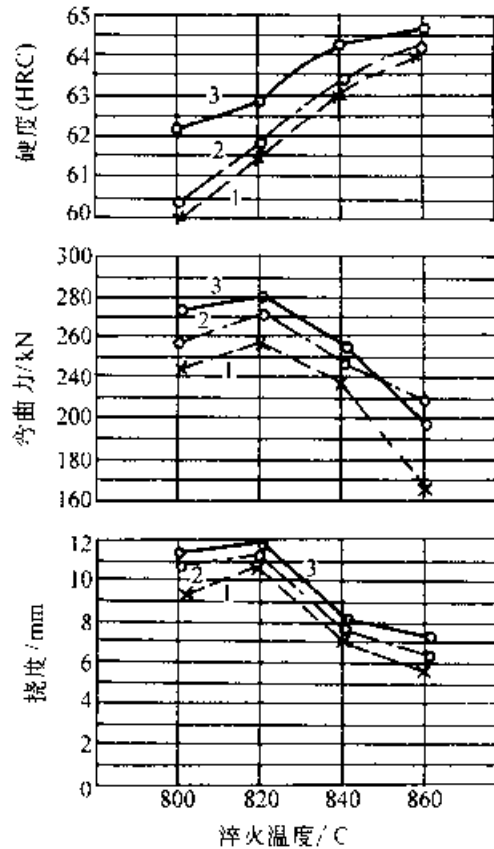


图 7-44 SUJ 2 钢经不同球化、800~860°C 奥氏体化淬火, 180°C 回火后的力学性能
1 普通球化退火 2 温加工后缓冷快速球化
3 温加工后降温保持快速球化

7.2.4.3 马氏体形变

1. 马氏体转变过程中的形变 马氏体转变过程中的形变包括两个方面:

1) 对奥氏体在低温(室温)下比较稳定的钢进行形变,诱发马氏体相变以获得具有双相(奥氏体与马氏体)组织的、处于冷作硬化状态的高强度钢。

表 7-10 变塑钢的化学成分(质量分数)(%)

钢号	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
A 1	0.31	1.92	2.02	8.89	8.31	3.80
A 2	0.25	1.96	2.08	8.88	7.60	4.04
A 3	0.25	1.90	0.92	8.80	7.80	4.00
B	0.25	—	—	—	24.40	4.10
C	0.23	—	1.48	—	22.0	4.00
D	0.24	—	1.48	—	20.97	3.51

2) 利用变塑现象(相变诱发塑性)对变塑钢(TRIP 钢)进行形变。部分变塑钢的成分如表 7-

10 所列。变塑钢的处理方法如图 7-45a)、b) 所示。变塑钢经 1120°C 固溶处理后,冷至室温,全部成为奥氏体(Ms 点低于室温),然后于 450°C 左右形变(温加工),并进行深冷处理,使之发生马氏体相变。由于钢的 Ms 点较低,深冷处理只能形成少量马氏体,为了增加马氏体量,将钢于室温或室温附近形变。这样不仅可使奥氏体进一步加工硬化,而且能产生更多马氏体,从而达到调整强度及塑性的目的。

经过上述处理后,强度达 1410~2210MPa,伸长达 25%~80%。变塑钢在室温形变后有时还进行 400°C 左右的最终回火(图 7-45 中的 b)。

变塑钢具有很高的塑性,9.0%Cr, 8.0%Ni, 4%Mo, 2%Mn, 2%Si, 0.3%C 标准成分变塑钢的断裂韧性 K_{Ic} 和 K_{IIc} 值都很高。屈服强度 1620MPa 时, $K_{Ic} = 8750 \text{N} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ 左右,室温下的 K_{Ic} 约为 $3250 \text{N} \cdot \text{mm}^{-3/2}$, -196°C 时为 $4860 \text{N} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ 。变塑钢有这样高的断裂韧性是由于在破断过程中发生奥氏体向马氏体的转变所致。

2. 马氏体转变后的形变时效

1) 淬火马氏体的形变时效现象,淬火马氏体的形变能显著提高钢的弹性模量和屈服强度,而塑性和韧性相应下降。这种方法在钢丝、钢棒和高强度螺栓的生产上受到重视。

形变对 20 钢马氏体(双相钢)拉伸性能(抗拉强度、伸长率等)的影响示于图 7-46。

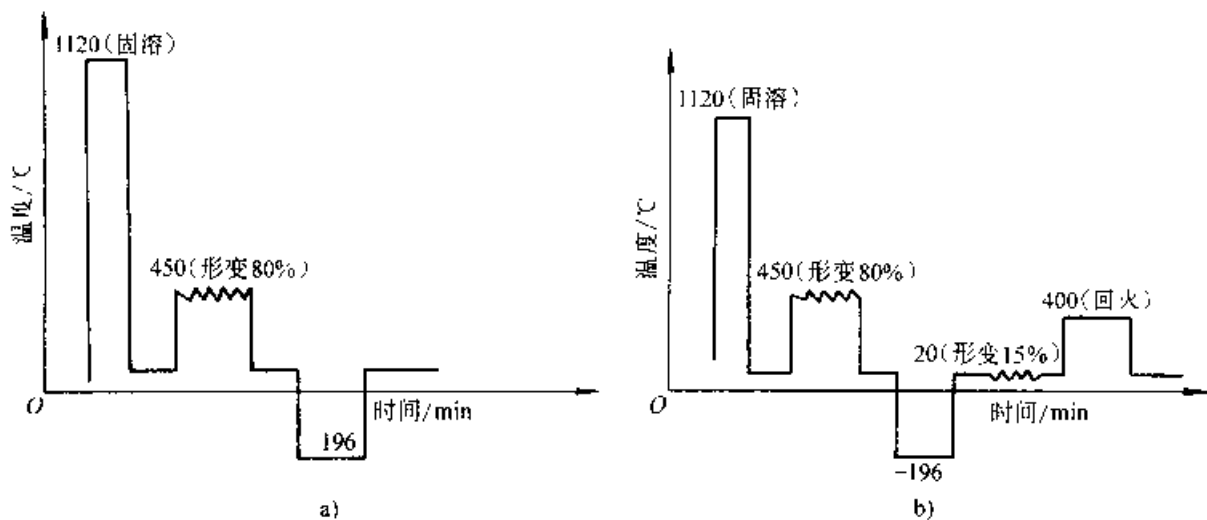


图 7-45 变塑钢的处理方法

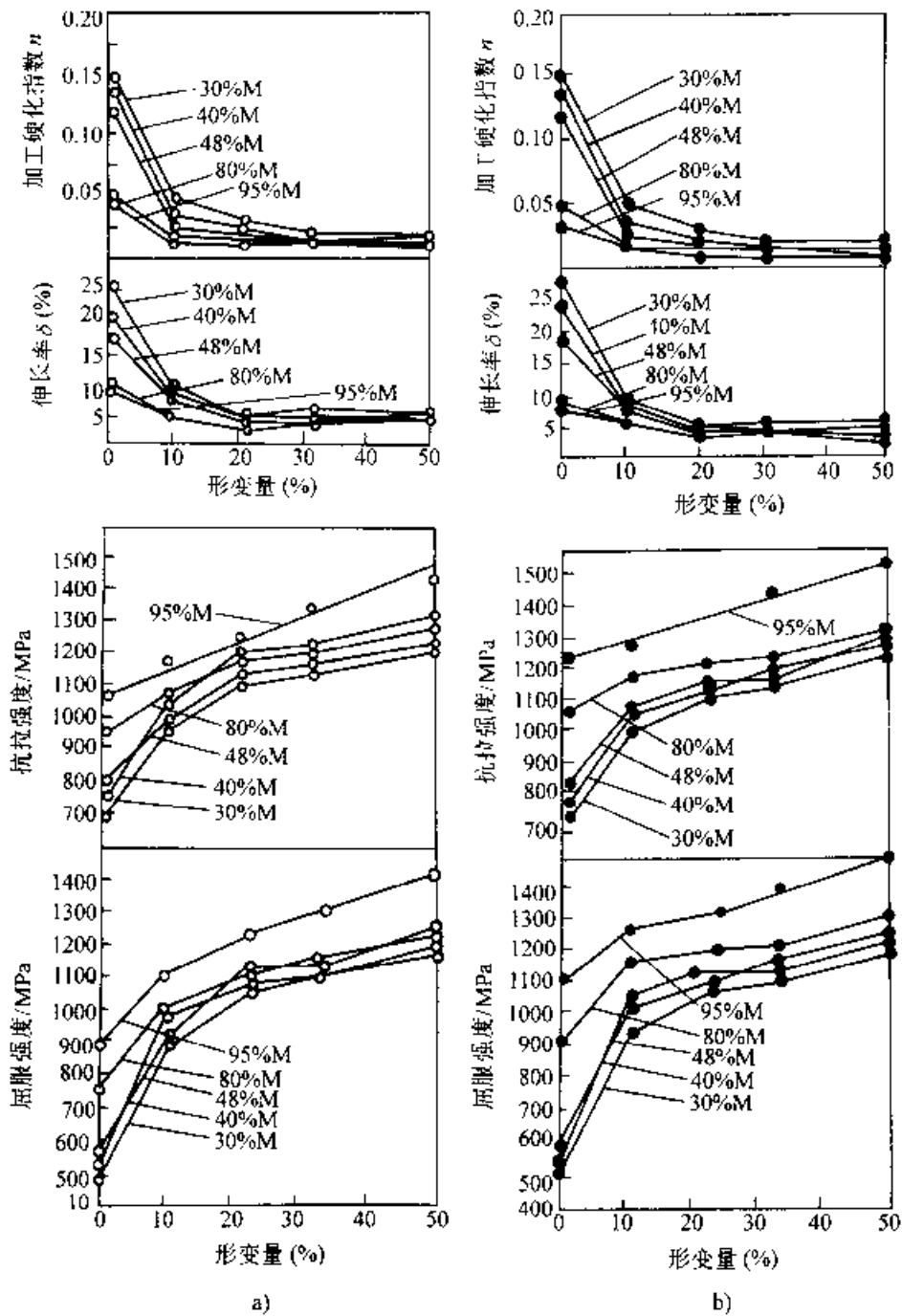


图 7-46 冷轧形变量对双相 20 钢拉伸性能的影响
 a) 未经预淬 b) 经 920°C 预淬
 (图中马氏体量为体积分数)

形变量较小时 (10%) 加工硬化能力特别显著, 伸长率下降也比较快, 而后强化趋势减慢。伸长率基本稳定。

2) 回火马氏体的形变时效 回火马氏体形变时效可以显著提高钢材的强度。回火马氏体的形变时效工艺如图 7-47 所示。

形变时效对 30CrMnSi 钢的硬度、抗拉强度及伸长率的影响示于图 7-48 及图 7-49。

28CrNiSiMoWV 钢 920°C 淬火、620°C 回火、室温形变 30%、50%、70% 后经不同温度时效后的强度与塑性示于图 7-50。形变量为 50% 时, 回火温度对形变时效后 σ_s 的影响示于图 7-51。

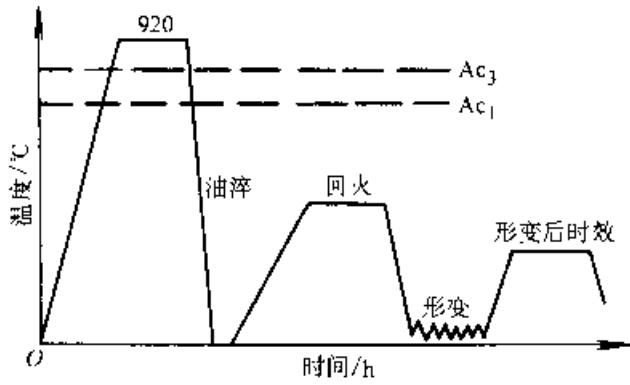


图 7-47 淬火回火状态室温形变处理示意图

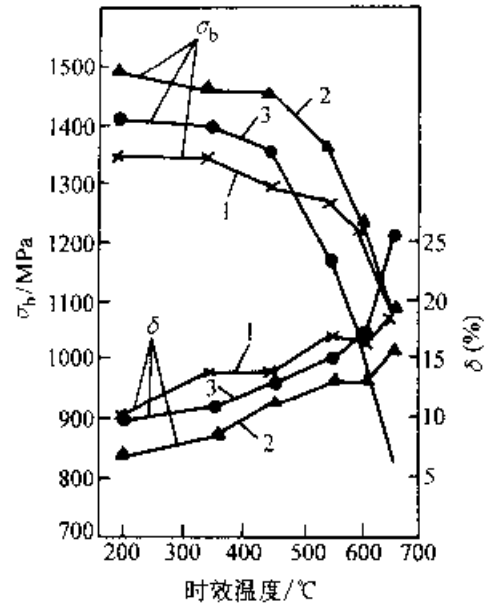


图 7-50 淬火, 620°C 回火, 室温形变后的力学性能与时效温度的关系
1 形变量 30% 2 形变量 50%
3—形变量 70%

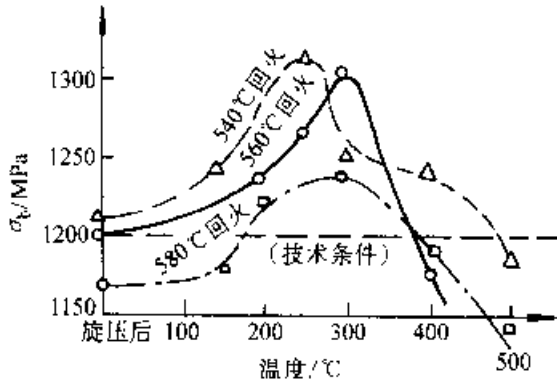


图 7-48 不同温度回火后 30CrMnSi 钢经形变(成形)及不同温度时效后的强度值

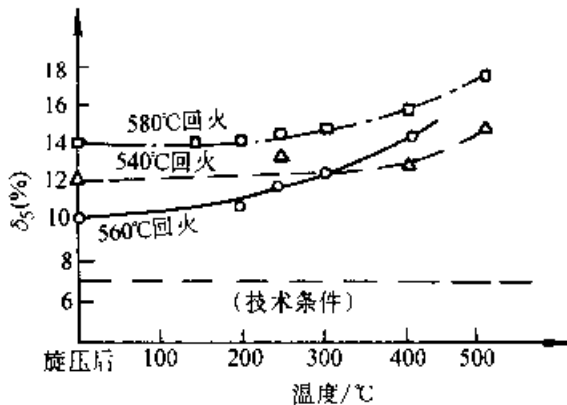


图 7-49 不同温度回火的 30CrMnSi 钢经形变(成形)及不同温度时效的伸长率

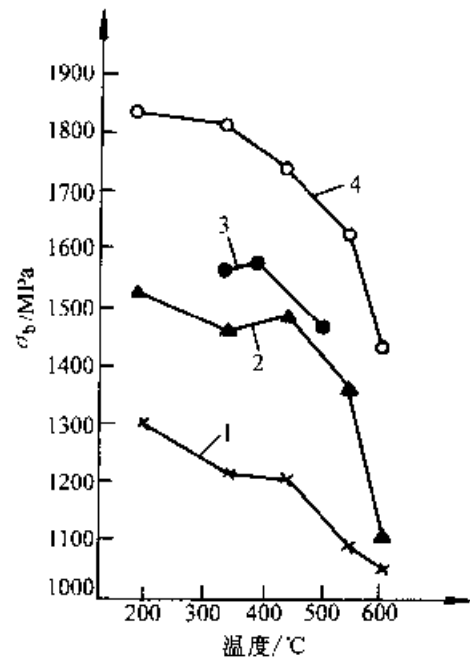


图 7-51 淬火后不同温度回火, 室温形变 50% 及时效后的力学性能
1—660°C 回火 2—620°C 回火
3—600°C 回火 4—570°C 回火

7.3 高温形变热处理

将钢加热到稳定奥氏体区保持一段时间，在该状态下形变，随后进行淬火以获得马氏体组织的综合处理工艺，称为高温形变淬火。

高温形变淬火辅以适当温度的回火处理，能在提高钢的 σ_b 和 σ_s 的情况下，改善钢的塑性和韧性。高温形变淬火可提高钢材的裂纹扩展功、冲击疲劳抗力、断裂韧度、疲劳断裂抗力（特别是在超载区的疲劳破断抗力）、延迟破断裂纹扩展抗力、高接触应力下局部表面破损抗力和接触疲劳抗力（尤其是在超载区）。此外，高温形变淬火可降低钢材脆性转变温度及缺口敏感性，在低温破断时呈现韧性断口，但强化效果不及低温形变淬火。

高温形变淬火对材料没有特殊要求，一般碳钢、低合金钢均可应用。

高温形变淬火的形变温度高，形变抗力小，因而在一般压力加工（轧、锻）条件下即可采用，并容易安插在轧制或锻造生产流程中。

从力学性能组合、工艺实施和对钢材要求的角度来看，高温形变淬火比低温形变淬火有许多优越性，因此近年来发展较快。

7.3.1 高温形变热处理工艺

高温形变热处理的工艺参数为形变温度、形变量、形变后淬火前的停留时间、形变速度和形变淬火后的回火。

7.3.1.1 形变温度

图 7-52 所示为形变温度对 18CrNiW 钢形变强化效果的影响。形变温度对 30CrMnSiA 钢在 -195°C 下拉伸性能的影响示于图 7-53。形变温度对 SCM5（成分为质量分数 0.44% C, 0.73% Mn, 1.01% Cr, 0.19% Mn）的抗拉强度和断裂韧度的影响示于图 7-54。

从图 7-53 和 7-54 中的数据可知：

(1) 随形变温度的降低，钢在形变淬火、回火后的强度不断升高，而塑性则下降。

(2) 高温形变淬火能显著提高钢的脆断强度和塑性，形变温度愈低，效果愈好。

(3) 形变温度愈低，高温形变淬火钢的强度和断裂韧度愈高。

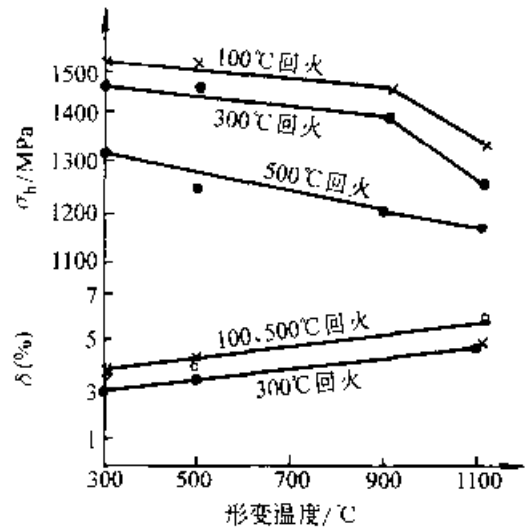


图 7-52 形变温度对 18CrNiW 钢拉伸性能的影响（形变量 60%）

× — 100°C 回火 ● — 300°C 回火
○ — 500°C 回火

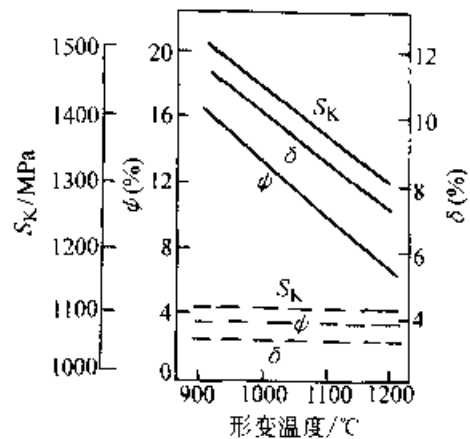


图 7-53 高温形变温度对 30CrMnSiA 钢在 -195°C 的拉伸性能的影响（形变量 30%）

--- 普通淬火
- - - 高温形变淬火

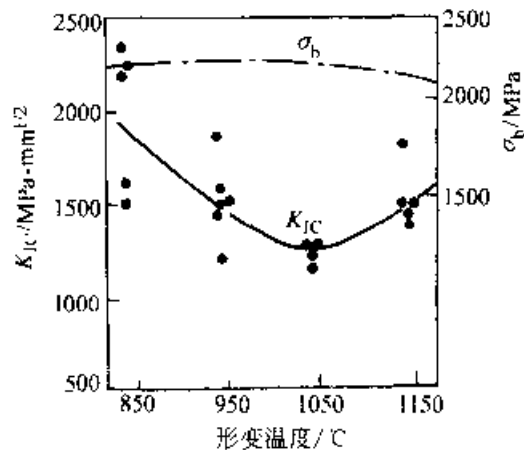


图 7-54 形变温度对 SCM5 钢断裂韧度和抗拉强度的影响（形变量 60%）

7.3.1.2 形变量

形变量对高温形变淬火钢力学性能的影响大体可归纳成两种类型：力学性能随形变量单调增减或在性能-形变量曲线上出现极大或极小值。

典型的第 一种类型是形变量对 45CrMnSiMoV 钢拉伸性能的影响（见图 7-55）。钢在 1000°C 奥氏体化后，在 900°C 轧制，然后淬油，315°C 回火。由图中曲线可见，随着形变量的增加，钢的抗拉强度、硬度、伸长率和断面收缩率都不断提高。40Cr2Ni4SiMo 钢也有类似规律（见图 7-56）。

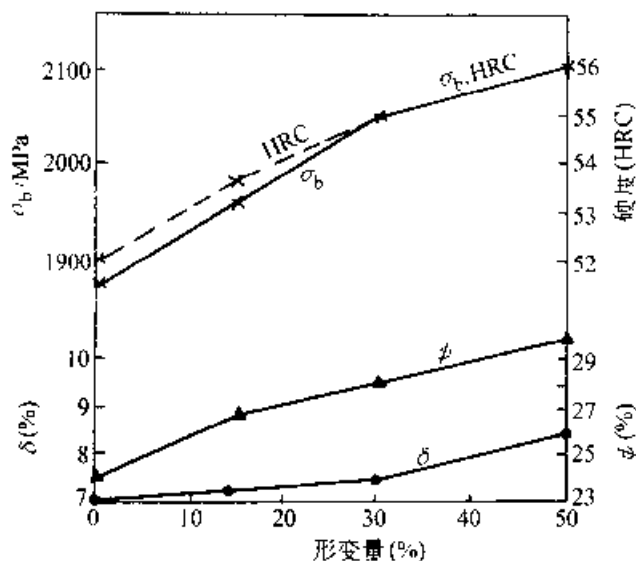


图 7-55 45CrMnSiMoV 钢拉伸性能和形变量的关系

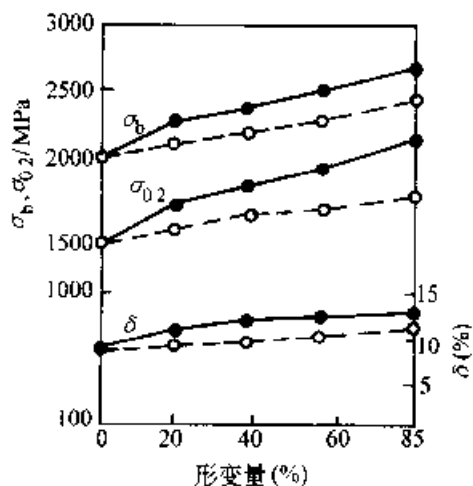


图 7-56 40Cr2Ni4SiMo 钢的形变量对拉伸性能的影响

---- 轧制形变
- - - 锻造形变

55CrMnB（俄罗斯钢号 55A1P）钢拉伸性能和形变量间的关系属于第二种类型，当形变量为 25%~40% 时力学性能最好（图 7-57）。形变量和力学性能的关系存在极值的现象在钢中较为普遍。力学性能极值的出现是和形变奥氏体中的形变强化与再结晶弱化这一对矛盾因素相互作用的结果。

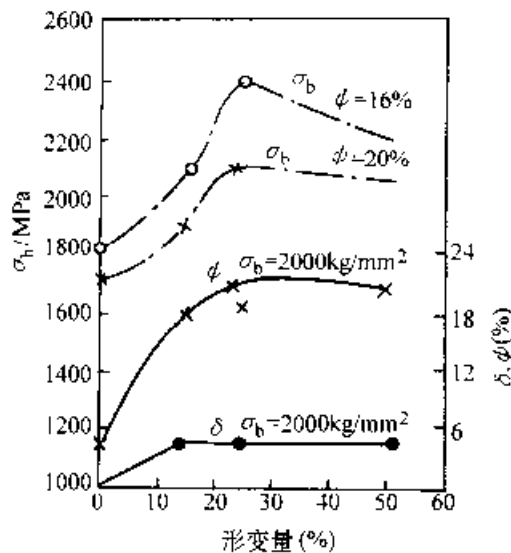


图 7-57 55CrMnB 钢抗拉强度（当 $\phi=16\%$ 和 20% 时）和塑性（当 $\sigma_b=2000\text{MPa}$ 时）与形变量间的关系

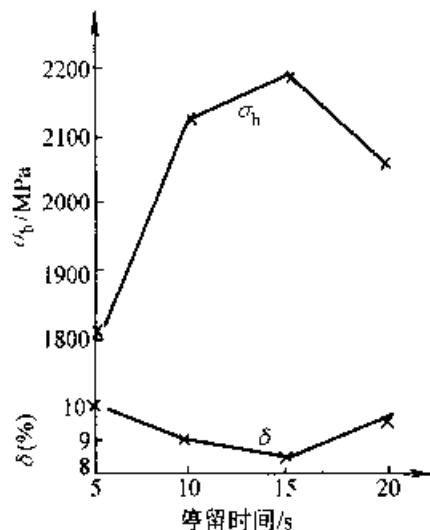


图 7-58 45CrMnSiMoV 钢形变后淬火前的停留时间对力学性能的影响（1000°C 奥氏体化，900°C 形变，淬火，250°C 回火）

7.3.1.3 形变后淬火前的停留时间

高温形变淬火的形变温度比奥氏体再结晶温度高，故形变后的停留必然会影 响钢形变淬火后的组织和性能。图 7-58 所示为 45CrMnSiMoV 钢轧制后停留不同时间淬火、回火后的强度和塑性变化。抗拉强度随停留时间的延长先增长后降低。

伸长率则先降低后增加,强度的最大值和伸长率的最小值对应相同的停留时间。40Cr1NiWA (40X1HBA)和30CrMnSiNiA (30X1ГCНA)钢也有类似结果(图7-59)。

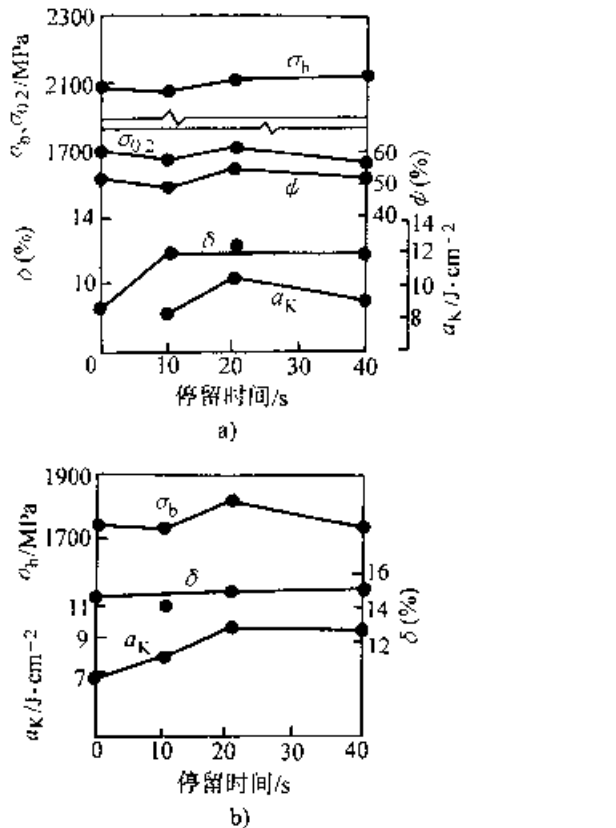


图 7-59 停留时间对 40Cr1NiWA 钢(a)和 30CrMnSiNiA (b)钢力学性能的影响(1030℃奥氏体化,900℃形变淬火,200℃回火)

7.3.1.4 形变速度

形变速度对钢高温形变淬火效果影响的研究成果不多,但一般都认为在一定形变温度和形变量条件下,对应最佳强化效果应该有一个最佳形变速度。图7-60所示为形变速度对40钢力学性能的影响。当形变速度小时,随着形变速度的增加,钢的强度持续上升,塑性值也较高。形变速度较大时,由于内部热量的积聚、发生再结晶的可能性增大,强度上升减缓,塑性开始下降。形变速度更大时,钢的去强化过程来不及进行,强度继续升高,塑性缓慢下降。

在实际生产条件下,形变速度是由采用的轧制和锻压设备所决定的。各种型材、带材、板材的轧制速度的变化范围可从每秒零点几米到十几米,甚至数十米。而锻压设备的形变速度大致有如下的数值:

液压机	0.02~0.3m/s;
机械压力机	0.05~1.5m/s;
落锤锻机	3~8m/s;
高速锻机	10~30m/s。

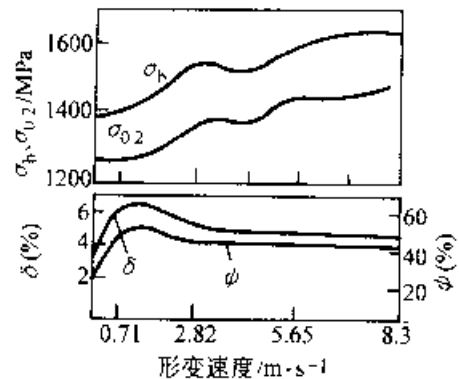


图 7-60 形变速度对 40 钢力学性能的影响(950℃形变、轧制形变量 37%、淬火后在 350℃回火 40min)

7.3.1.5 回火

高温形变淬火钢马氏体的含碳量比普通淬火态低,因而具有高的强度,较高的塑性和韧性,可以在较低的温度下回火,而不必担心发生脆断。由于此时形成非常稳定的、由细而弥散碳化物钉扎、有规则排列的位错亚结构,高温形变淬火钢具有很高的耐回火性。

55Si2Mo(俄罗斯钢号 55C2M)钢高温形变淬火后的回火温度对力学性能的影响列于表 7-11。回火温度对 55Si2 (55C2) 和 55Si2W 钢力学性能的影响示于图 7-61 和图 7-62。

表 7-11 回火温度对高温形变淬火的 55Si2Mo 钢力学性能的影响^①

回火温度 /℃	抗拉强度 σ_b /MPa	屈服强度 σ_s /MPa	伸长率 δ (%)	断面收缩率 ψ (%)
250	2520 脆断	2300 脆断	7 脆断	20 脆断
300	2520 2200	2300 2000	7 4	22 12
350	2400 2150	2260 1860	7.5 6.0	27 20
400	2220 2000	2080 1860	7.5 8.0	33 27
450	1870 1700	1760 1610	8 9	34 28
500	1750 1550	1640 1450	9 10	34 28

①分子数值为形变量 50% 的高温形变淬火,分母为普通淬火。

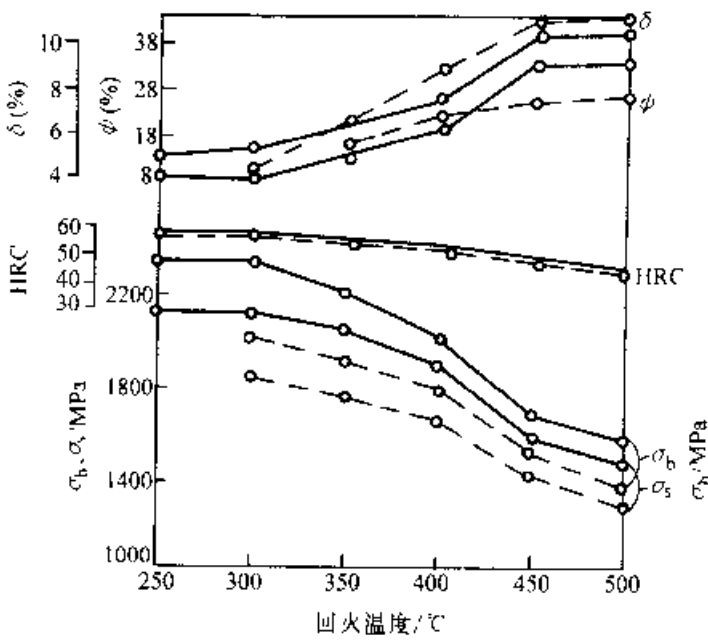


图 7-61 55Si2 钢高温形变淬火的回火温度对力学性能的影响 (950°C 形变 50%)
 ——高温形变淬火
 ----普通淬火

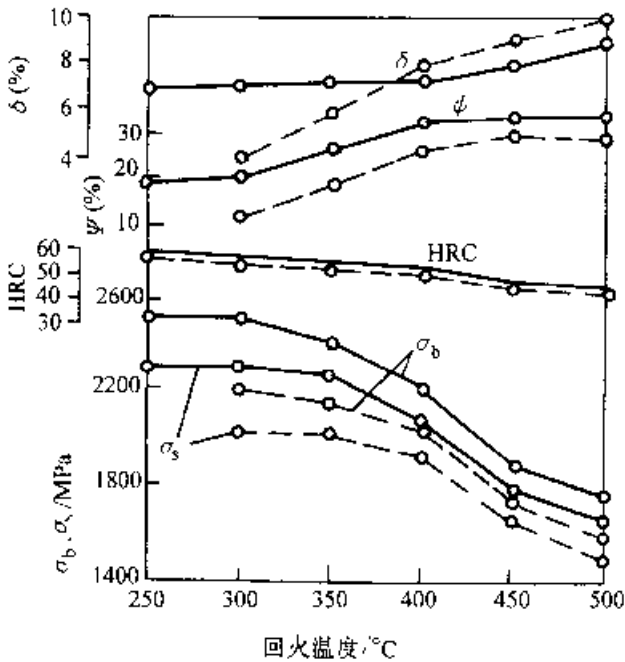


图 7-62 55Si2W 钢高温形变淬火后的回火温度对力学性能影响 (960°C 形变 50%)
 ——高温形变淬火
 ----普通淬火

面和低温形变淬火相似,随着形变量的增大,马氏体组织不断细化。但是,只有当形变奥氏体在初始再结晶时晶粒高度细化,在淬火后才能获得细而短的马氏体针。形变奥氏体在初始再结晶时,又会发生位错密度的严重降低,以致明显减弱形变强化效果。

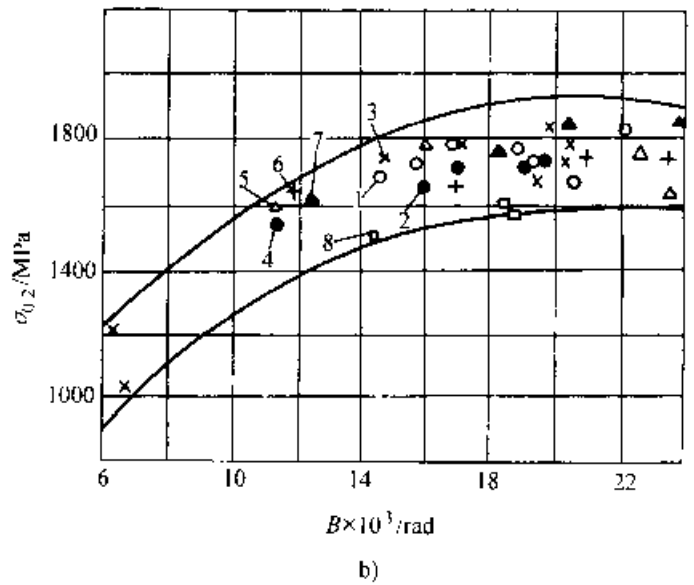
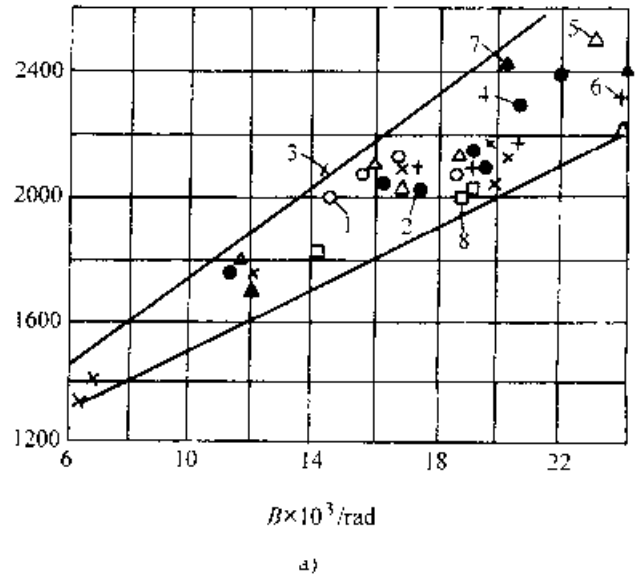


图 7-63 40CrNiMoA 钢形变淬火后的强度与回火马氏体 (110) 线条宽度的对应关系
 ○—550°C ●—850°C ()— $\epsilon=70\%$ ⊖— $\epsilon=70\%$, 850°C △— $\epsilon=70\%$, 550°C +— $\epsilon=80\%$, 850°C ▲— $\epsilon=80\%$, 550°C □—普通淬火后,不同温度回火

7.3.2 钢高温形变淬火的组织变化

7.3.2.1 马氏体形态与精细结构

高温形变淬火能显著细化马氏体组织,在这方

高温形变淬火、回火后,马氏体位错密度显著增加,位错结构也发生变化。形变淬火的钢的高强度就是高位错密度的反映,而马氏体组织的细化主要表现在塑性的改善。图 7-63 所示为

40CrNiMoA 钢高温形变淬火后的 X 射线结构分析结果,表明强度与回火马氏体 (110) 线条宽度 (表征位错密度) 间有良好对应关系 表 7-12 所列 为 GCr15 钢高温形变淬火对回火马氏体精细结构的影响。60Si2 钢形变淬火对精细结构的影响 示于图 7-13。

表 7-12 高温形变淬火对 GCr15 钢 精细结构的影响^①

形变量 (%)	线条宽度		嵌镶块 尺寸 D / 10^{-6}cm	第二类内 应力 $\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ / 10^{-3}rad	位错密度 ρ / 10^{11}cm^{-2}
	$\beta_1(110)$	$\beta_2(211)$			
0	8.64	16.0	4.42	2.61	1.11
10	9.15	17.7	3.45	2.65	1.67
35	9.55	19.4	2.94	2.61	2.24
60	11.05	20.5	2.54	2.60	2.12
89	12.72	20.9	1.90	1.89	3.24

① 300°C 回火 2h。

表 7-13 高温形变淬火对 60Si2 钢 精细结构的影响

形变量 (%)	轧制 道次	嵌镶块 尺寸 D / 10^{-6}cm	第二类内 应力 $\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ / 10^{-3}rad	位错密度 ρ / $10^{11}\text{cm}^{-2} \times 10^{-3}$
0	0	2.96	3.12	37.80
70	1	2.52	1.36	19.40
70	2	1.35	0.975	34.80
70	3	1.09	0.21	73.60

7.3.2.2 奥氏体组织结构

奥氏体在高温形变过程中的晶粒多边化具有 普遍性。此现象对高温淬火钢的强度、韧 性和强化效果稳定性都有正面作用。多边 化过程是晶粒内部嵌镶块间小角边界上 的位错攀移形成墙的结果。

在高温形变过程中,奥氏体晶粒被拉 长,有时还在 900~1100°C、20%~30% 形 变量条件下形成锯齿状晶界。后者有阻碍 滑移向相邻晶粒内扩展的作用,从而也是 提高强度,改善塑性,抑制回火脆性以及 阻碍蠕变破断的有利因素。

7.3.2.3 残留奥氏体

关于高温形变淬火钢中的奥氏体量

增多或减少,其说不一,大多数人的试验结果是增 多,少部分人认为是减少,还有人认为无影响。实 际上形变淬火钢中的残留奥氏体受两个因素制 约。其一是碳化物自奥氏体中析出,使奥氏体的 含碳量和合金元素含量减少,马氏体点升高、奥氏体 马氏体转变的形核率提高,从而使残留奥氏体 减少。另一是形变奥氏体中有大量位错,压应力, 细化的嵌镶块结构造成马氏体转变形核的困难, 使形变淬火后的残留奥氏体增多。从图 7-61 可看 出在 T12 和 50CrNi4M。钢形变淬火后的残留奥 氏体量与形变量的关系中存在一个极大值。这是 因为在形变量小时,奥氏体析出的碳化物少,本 身却受到高度强化,使马氏体转变受阻,残留奥氏体 逐步增加,而在较大形变量时,由于动态回复或动 态再结晶过程,使奥氏体的强化减弱,碳化物析出 起到主要作用。奥氏体中碳化物和合金元素的明 显减少,使马氏体转变点升高,残留奥氏体不断降 低。

7.3.2.4 碳化物析出

钢在高温形变时,在高度压应力作用下,碳在 奥氏体中的溶解度会明显下降,导致形变中碳化 物的析出。这可以在 T12 钢形变淬火后残留奥氏 体晶体点阵常数随形变量的增加而逐步减少的事 实(见图 7-65)中得到证实。55CrMnSiVA 钢的强 度和马氏体含碳量与形变量间的关系示于图 7- 66。自图中规律可知,马氏体含碳量随形变量增加 而先减后增。先减是由于奥氏体中的碳化物析出 起主导作用,后增是因为奥氏体的再结晶过程主 导的结果。而形变温度由 950°C 降到 850°C 时,由 于再结晶过程受阻,马氏体含碳量随形变量增加 持续下降(图 7-66 中的虚线)。

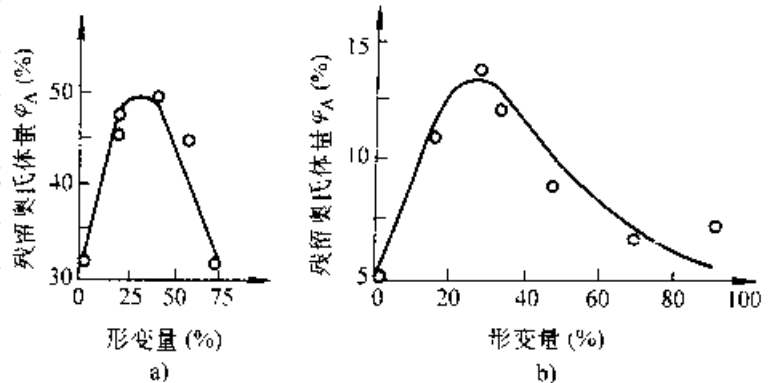


图 7-61 T12 (a) 和 50CrNi4Mo (b) 钢 900°C 形变淬火 (未回火) 后的残留奥氏体量与形变量的关系

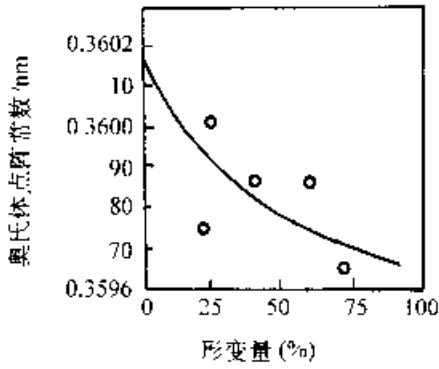


图 7-65 T12 钢残留奥氏体晶体点阵常数与形变量的关系(1100°C 奥氏体化, 900°C 形变, 10% NaCl 液中冷却)

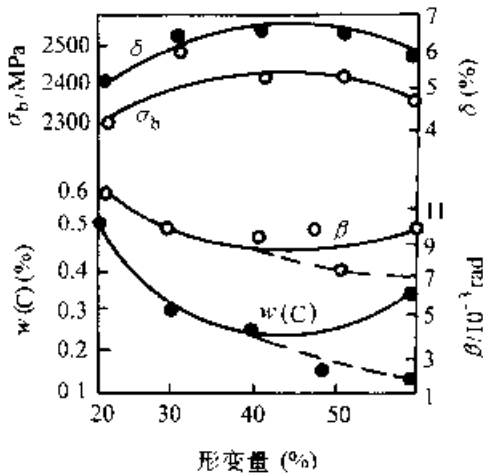


图 7-66 55CrMnSiVA 钢高温形变淬火后的力学性能、马氏体含碳量、(110)线宽度和形变量间的关系(实线形变温度为 950°C, 虚线 850°C)

7.3.3 钢高温形变热处理后的力学性能

高温形变淬火能显著改善钢的强韧性,其效果有时比低温形变淬火更明显,且在工艺上更容易实现。用于形变的轧辊和模具的要求较低,在同样条件下,比低温形变轧辊、模具的寿命高。

高温形变淬火可提高钢材的抗脆性破坏能力,例如,裂纹扩展功、冲击疲劳抗力、断裂韧性、疲劳破坏抗力,尤其是钢在超载条件下的疲劳抗力、延迟破断裂纹的扩展抗力,高接触应力下的局部表面破坏抗力以及抗磨损能力、接触疲劳抗力、降低钢材脆性转变温度和缺口敏感性。

7.3.3.1 钢材化学成分对高温形变淬火后力学性能的影响

合金元素对钢材高温形变淬火效果的

影响与低温形变有很多相同之处。区别在于高温形变时,形变温度对合金元素作用的影响更为强烈。这是因为形变温度高会加速原子扩散,加速点阵缺陷(位错)的运动和重组,因此通过高温形变发展钢中合金元素作用潜力,形成稳定的、对钢材力学性能有正面影响的位错结构是至关重要的。

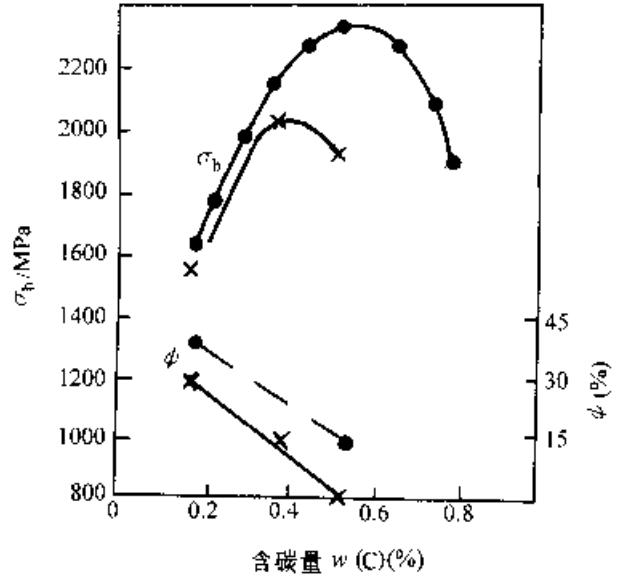


图 7-67 含碳量对 Cr—Mn—B 钢力学性能的影响(200°C 回火)

●—● 高温形变淬火
×—× 普通淬火

1. 碳的作用 随着钢中含碳量的增加,高温形变强化效果明显提高,而塑性指标则连续下降。钢的强度变化与含碳量的关系曲线存在一个极值(见图 7-67 和图 7-68)。为获得强度和塑性的合理配合,钢的强度不宜提高到最大程度。

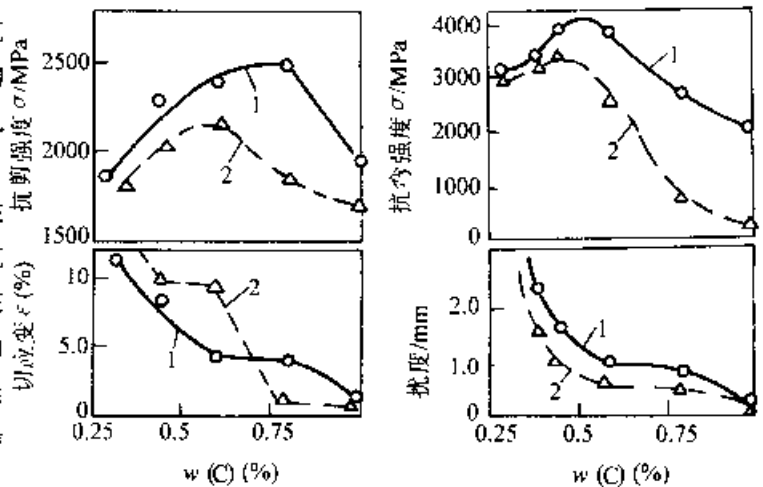


图 7-68 含碳量对碳钢扭转和弯曲强度与塑性的影响
1—高温形变淬火 2—普通淬火

2. 其他合金元素的作用 增加钢中的含硅量能提高高温形变强化效果。含碳量对 $w(C)0.6\%$ 钢高温形变淬火、回火后力学性能的影响示于图7-69。试验钢种的化学成分和临界点列于表7-11。

表 7-14 试验钢种的化学成分及加热临界温度

钢 号	C	Si	Mn	Ac ₁	Ac ₃
	(质量分数) (%)			°C	
60	0.60	0.21	0.24	740	800
60Si0.6	0.58	0.65	0.24	750	820
60Si1.5	0.61	1.34	0.33	770	845
60Si2	0.62	2.08	0.25	780	890

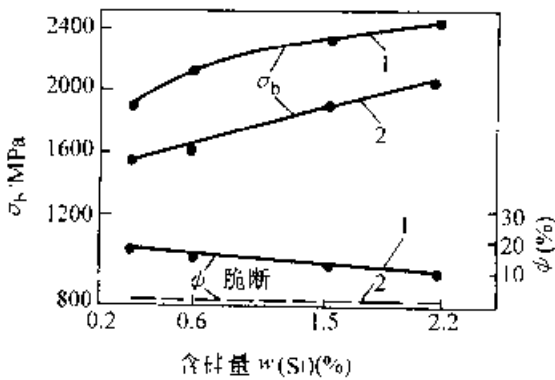


图 7-69 含硅量对 $w(C)0.6\%$ 钢力学性能的影响 (300°C回火 1h)
1—高温形变淬火 2—普通淬火

Cr、W、Mo、V等碳化物形成元素以及Mn、Ni、Si都对形变奥氏体的再结晶有抑制作用，从而可明显提高钢高温形变淬火回火后的强度和塑性。表7-15所列Cr、W、Mo、V对55Si2钢高温形变淬火效果的影响。Ni对碳钢高温形变再结晶过程的阻碍作用示于图7-70。

表 7-15 Cr、W、Mo、V元素对55Si2钢高温形变淬火效果的影响

钢 号	普通淬火 (250°C回火)					900°C形变淬火				
	σ_b /MPa	σ_s MPa	δ (%)	ψ (%)	HRC	σ_b /MPa	σ_s MPa	δ (%)	ψ (%)	HRC
55Si2	脆断				56	2370	2110	5	7	56
55Si2Cr	脆断				57	2540	2310	5	10	57
55Si2Mo	脆断				57	2580	2330	5	12	57
55Si2B	2230	1980	4	10	57	2610	2360	6	11	57
55Si2MoV	2300	2080	5	11	57	2580	2330	6	14	57

钢 号	960°C形变淬火					1050°C形变淬火				
	σ_b MPa	σ_s MPa	δ (%)	ψ (%)	HRC	σ_b MPa	σ_s MPa	δ (%)	ψ (%)	HRC
55Si2	2320	2060	7	9	56	2280	2030	7	10	56
55Si2Cr	2540	2310	9	18	57	2480	2250	9	25	57
55SiMo	2520	2300	7	20	57	2500	2290	9	25	57
55Si2B	2600	2330	9	24	57	2550	2390	9	24	57
55Si2MoV	2580	2330	8	18	57	2600	2340	9	26	57

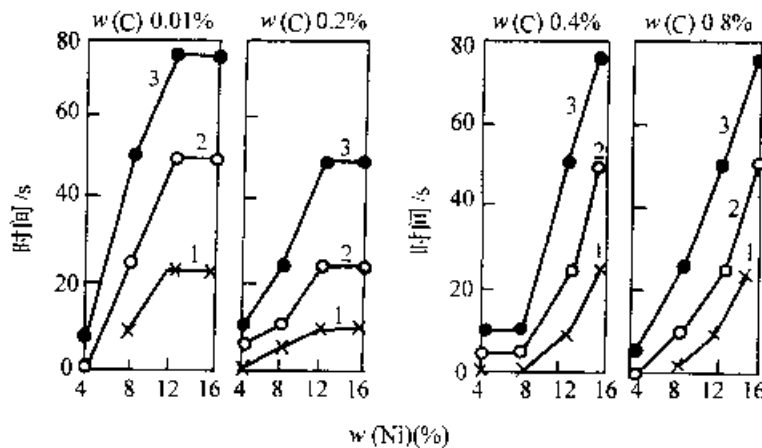


图 7-70 高温形变淬火时Ni对钢再结晶过程的阻碍作用

1 加工硬化状态 2 加工再结晶 3 聚集再结晶

7.3.3.2 高温形变钢的力学性能

1. 拉伸性能 与普通淬火、回火相比, 高温形变淬火、回火能提高抗拉强度 10%~30%, 提高塑性 40%~50%, 而且高温形变量可降到 20%~50% (低温形变则高达 60% 以上), 不但能提高

钢材的室温拉伸性能, 而且还能提高高温拉伸性能。表 7-16 所列为高温形变淬火钢的拉伸性能, 高温形变淬火对 2Cr13 钢高温拉伸性能的影响列于表 7-17 中。

表 7 16 高温形变淬火钢的力学性能

钢 种	σ_b / MPa		σ_s / MPa		δ (%)		高温形变热处理工艺		
	高温形变淬火	普通淬火	高温形变淬火	普通淬火	高温形变淬火	普通淬火	形变量 (%)	形变温度 / °C	回火温度 / °C
50CrNi4Mo	2700	2400	1900	1750	9	6	90	900	100
50Si2W	2610	2230	2360	1980	6	4	50	900	250
55Si2MoV	2580	2300	2330	2080	6	5	50	900	250
60Si2Ni3	2800	2250	2230	1930	7	5	50	950	200
M75 (俄钢轨钢)	1750	1300	1500	800	6.5	4	35	1000	350
Mn13	1155	1040	430	447	53.3	53.3	45	1050	—
45CrMnSiMoV	2100	1875	—	—	8.5	7	50	900	315
20	1400	1000	1150	850	6	4.5	20	—	200
20Si2	1350	1100	1000	800	11	5	10	—	200
40	2100	1920	1800	1540	5	5	40	—	200
40Si2	2280	1970	1750	1400	8	3	40	—	200
60	2330	2060	2200	1500	3.5	2.5	20	—	200
Q235 (A3, Cr3)	690	—	63.5	350	—	—	30	940	—
45CrMnSiNiWTi	2410	2100	2160	2000	5	4	40	800~820	100
20CrMnSiWTi	1760	1520	1560	1340	7.8	8.3	50	800	—
45CrNi	1970	1740	—	—	8.2	4.5	50	950	250
18CrNiW	1450	1150	—	—	—	—	60	900	100
AISI, SAE4340	2250	2230	1690	1470	10	9	40	845	95
55CrMnB	2400	1800	2100	—	4.5	1	25	900	200
40Cr2Ni4SiMo	2500	2000	1900	1350	13	8	60	—	—
17Cr8	2420	1650	2200	1520	8	3.5	75	—	200
50Si2	2220	1820	2010	1750	—	—	15~20	—	300
50SiMn	2040	1750	1760	1540	—	—	15~20	—	300
40CrSiNiWV	2370	2000	2150	1660	8.1	5.9	85	—	200
40Cr2NiSiMoV	2300	1910	2140	1590	9.1	6.4	95	—	200
40CrMnSiNiMoV	2200	1960	1750	1530	10.5	8.3	85	—	200
55Cr5NiSiMoV	2280	2110	1990	1840	9.0	7.1	85	—	250

表 7-17 2Cr13 钢高温形变热处理后的拉伸性能

形变量 (%)	拉伸试验温度 500°C			650°C		
	σ_b /MPa	δ (%)	ψ (%)	σ_b /MPa	δ (%)	ψ (%)
0	597	11	68	312	20	90
25	576	9.7	71	340	18	88
33	620	11	66	356	21	97
58	621	9.7	63	---	---	---
76	800	14	66	---	---	---
试样处理	加热到 1200 ~ 1100°C 形变淬火 - 600°C 回火 2h			加热到 1200 ~ 1100°C 形变淬火 - 700°C 回火 2h		

2. 冲击性能 高温形变淬火能使钢材的冲击韧度数倍增长,使脆性转变温度明显下降,在合理选择工艺的前提下,减轻钢的第一类回火脆性,完全消除第二类回火脆性。图 7-71 所示为 AISI5150 钢(成分为质量分数 0.5% C, 0.9% Mn, 0.11% Ni, 0.8% Cr) 在 843°C 奥氏体化并空冷至 792°C 施行 60% 形变量的形变后的冲击功随硬度

的变化。高温形变淬火对 AISI4340 钢(相当于 40CrNiMo) 冲击值的影响示于图 7-72。高温形变淬火对 Cr5Mo2SiV 钢脆性转变温度的影响列于表 7-18。高温形变淬火对 37CrNi3A 和 40CrNi4 钢回火脆性的影响示于图 7-73。

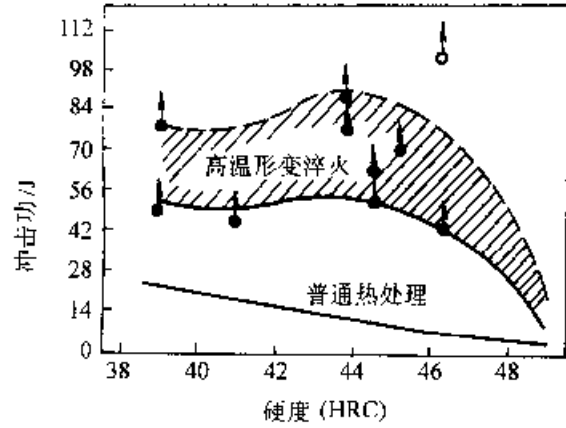


图 7-71 高温形变对 5150 钢冲击韧度的影响 (箭头表示试样未破断)

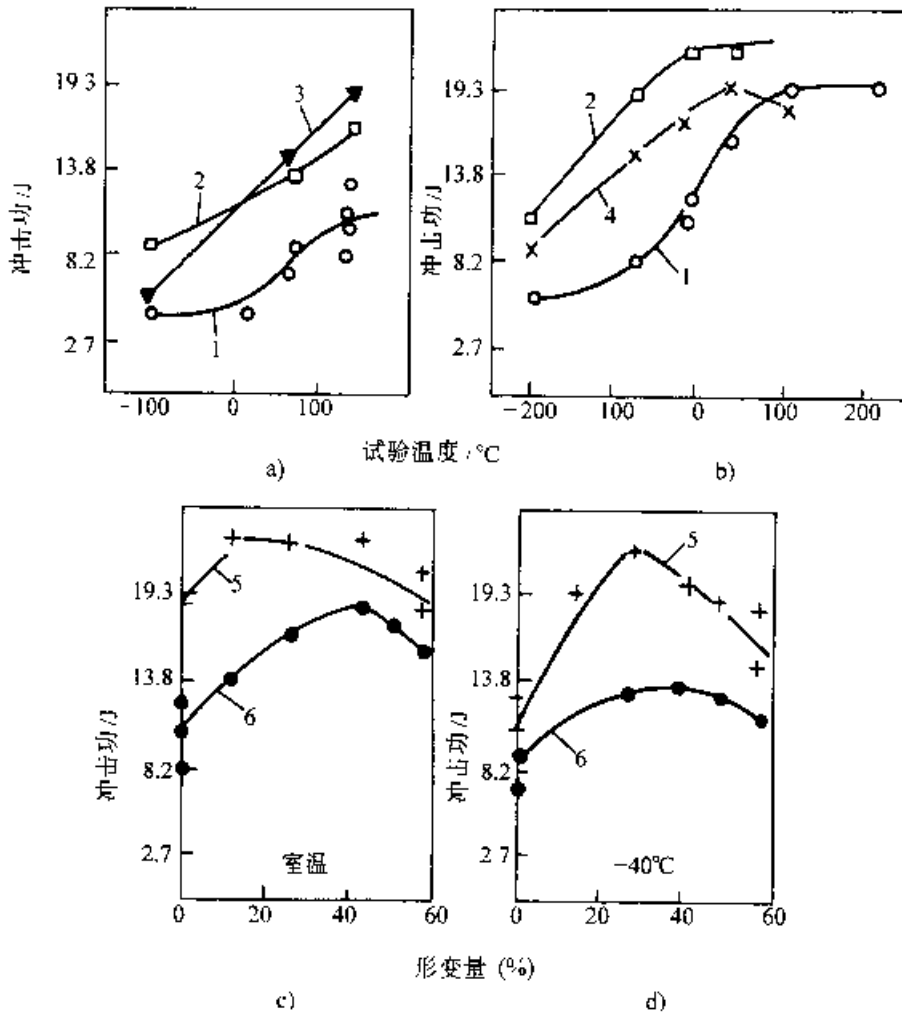
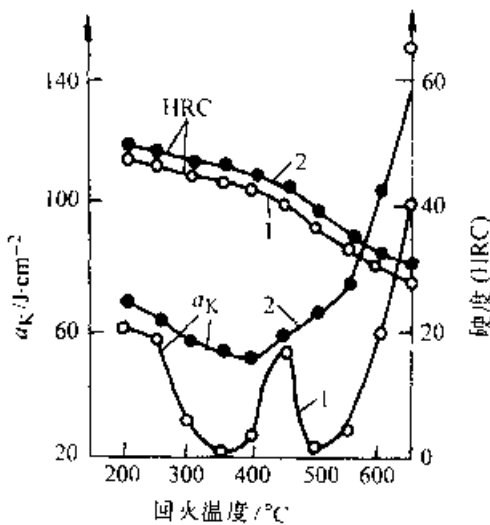


图 7-72 高温形变淬火对 4340 钢冲击值的影响
1—普通淬火 2 形变 25% 3—形变 40% 4 形变 54% 5—232°C 回火 6 淬火态

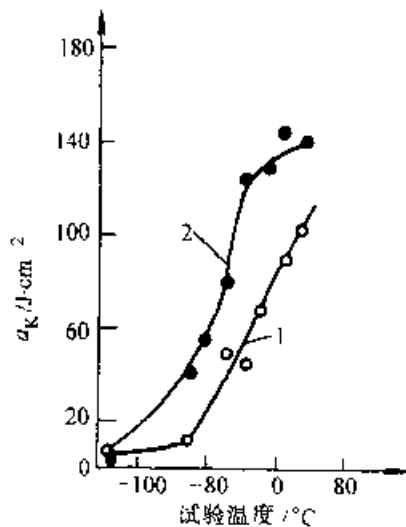
表 7-18 高温形变淬火对不同含碳量的 Cr5Mo2SiV 钢脆性转变温度的影响

含碳量 $w(C)(\%)$	冶炼方式	脆性转变温度 $t_c/^\circ C$		
		低温形变 淬火	高温形变 淬火	普通淬火
0.3	一般	-	190~ -30	210~ 10
	真空	200~ 10	160~ -40	190~ -30
0.4	一般	-	210~ -10	235~ 20
	真空	260~ 40	190~ -30	210~ -20

① 表中数据分子为上限温度、分母为下限温度。



a)



b)

图 7-73 高温形变淬火对 37CrNi3A 钢 (a) 和 10CrNi6 钢 (b) 冲击韧度的影响

1 普通淬火 2 高温形变淬火

3. 疲劳性能 高温形变淬火能提高钢的疲劳极限, 但仍特别注意形变量的作用。对一些钢种, 形变量与疲劳极限间的关系存在极大值、过度的形变会使疲劳极限降低。图 7-74 所示为不同高温形变热处理工艺对 55Si2 钢疲劳性能的影响。形变热处理工艺对 50CrMnA 钢疲劳性能的影响示于图 7-75。图 7-76 所示为 AISI 5160 钢疲劳极限和形变量间的关系。

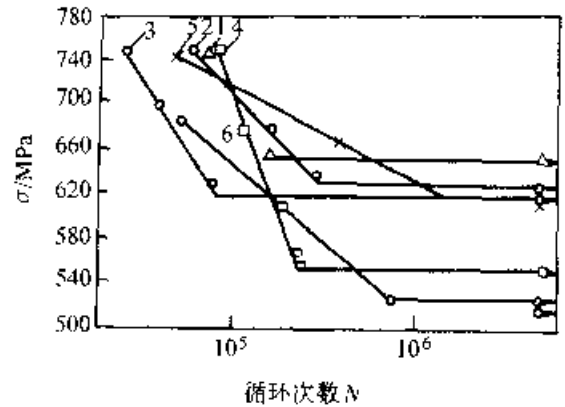


图 7-74 不同高温形变热处理工艺对 55Si2 钢疲劳性能的影响 (950°C 奥氏体化、油冷淬火)

1 高温形变, 轧后 6~8s 淬火, 160°C 回火 30min
2 同 1, 300°C 回火 1h 3 同 1, 250°C 回火 1h
4 同 1, 400°C 回火 1h 5 高温形变, 轧后 15s 淬火, 300°C 回火 1h 6 普通淬火, 500°C 回火 30min

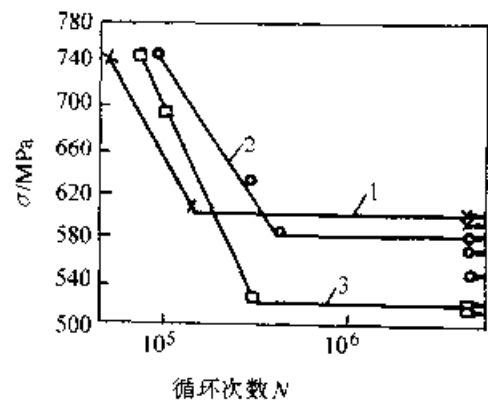


图 7-75 高温形变热处理规范对 50CrMnA 钢疲劳性能的影响 (900°C 奥氏体化、油冷淬火)

1 高温形变, 轧后 6~8s 淬火, 300°C 回火 1h
2 同 1, 400°C 回火 1h 3 普通淬火, 500°C 回火 1h

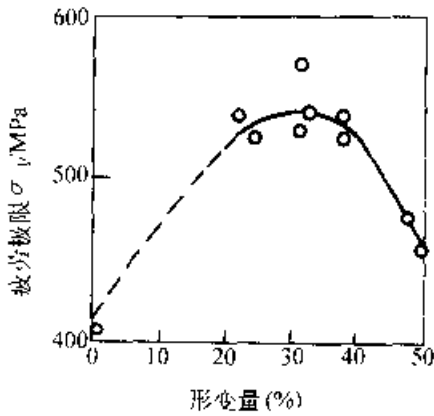


图 7-76 AISI 5160 钢(相当于 60MnCr)疲劳极限与形变量间的关系

4. 裂纹扩展功与断裂韧度 高温形变淬火能提高钢材的裂纹扩展功和断裂韧度,降低缺口敏感性。钢材断裂韧度 K_{Ic} 随形变量的变化有极大值关系。在相同屈服强度下,高温形变淬火钢材的断裂韧度比普通淬火者高得多。图 7-77 所示为各种处理方法对不同含碳量的 5%Cr-2%Mo-Si-V 钢裂纹扩展功的影响。高温形变淬火工艺对 Q235(俄 CT3)和 35MnSi 钢断裂韧度 K_{Ic} 的影响示于图 7-78。60Si2 钢断裂韧度和屈服强度的关系示于图 7-79。

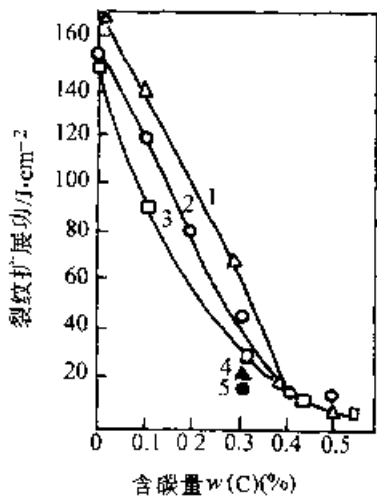


图 7-77 不同处理方法对不同含碳量的 5%Cr-2%Mo-Si-V 钢裂纹扩展功的影响

▲●——一般熔炼 □△○——真空熔炼 1、4—高温形变淬火 2、5—普通热处理 3—低温形变淬火

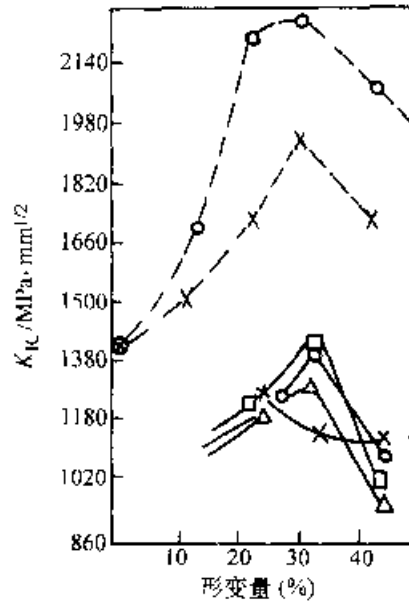


图 7-78 高温形变淬火工艺对 Q235(俄 CT3)和 35MnSi 钢断裂韧度 K_{Ic} 的影响

----35MnSi 钢 ————Q235(CT3) ○—950°C 形变 △—900°C 形变 □—850°C 形变 ×—800°C 形变

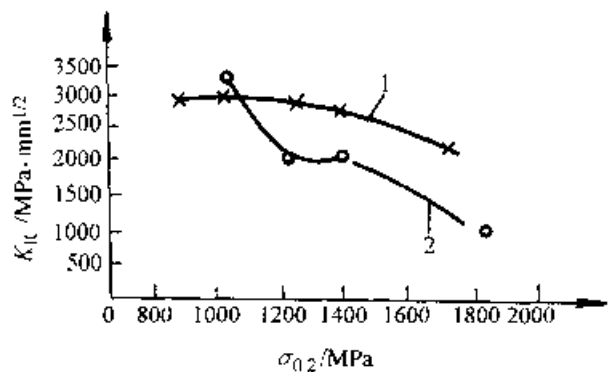


图 7-79 60Si2 钢断裂韧度和屈服强度的关系 1—高温形变淬火 2—普通淬火

5. 延迟断裂性能 高温形变淬火能提高钢的延迟断裂性能。图 7-80 所示为 32MnSi 钢应力与断裂时间的关系。高温形变淬火可提高该钢种的延迟断力抗力 40% 高温形变淬火的断裂应力为 1370MPa,断裂时间 320min,而普通热处理为 985MPa,断裂时间 220min。

6. 热强性 高温形变淬火能延长钢的持久破断时间、降低第二阶段蠕变速度,因之是各种形变热处理方法中提高结构钢热强性效果最好的措施。图 7-81 所示为 2Cr13 钢的持久破断时间和第二阶段蠕变速度与形变量的关系。当形变量为

33%时持久破断时该钢种的持久破断时间由 111h 延长到 326h, 第二阶段蠕变速度由 $5.4 \times 10^{-4}/h$ 降低到 $2.2 \times 10^{-4}/h$, 在 33%~60%形变范围内, 持久破断时间和形变量关系存在一个最佳形变量的极值。

高温形变淬火还能提高钢的耐磨性和抗蚀性。

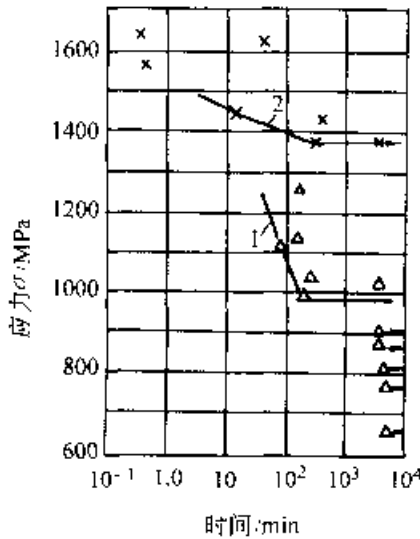


图 7-80 32MnSi 钢断裂应力与断裂时间的关系
(形变温度 800~900°C, 形变量 20%~28%)
1—普通淬火 2 高温形变淬火

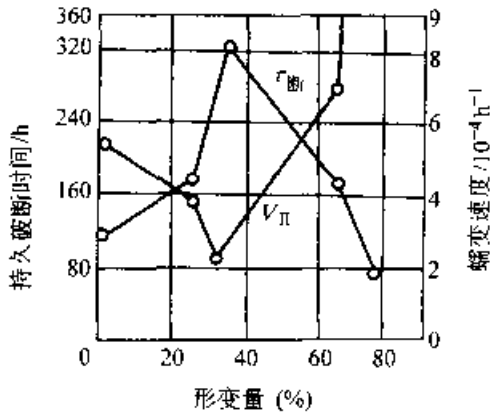


图 7-81 2Cr13 钢的持久破断时间和第二阶段蠕变速度与形变量的关系(试验温度 550°C, 应力 300MPa, 试样 1200°C 奥氏体化, 1100°C 形变淬火, 600°C 回火 2h)

7.3.4 钢的锻热淬火

钢的锻热淬火也称锻造余热淬火。这是一种奥氏体化温度较高(一般 1050~1250°C)的最典

型的高温形变热处理工艺。由于锻后余热的利用, 节省了热处理(正火和调质)的重新加热, 是一项很重要的热处理节能措施, 且能显著提高钢材的强韧性, 因而获得广泛应用。

7.3.4.1 锻热淬火钢的力学性能

锻热淬火可明显提高钢的淬透性(见图 7-82), 且使晶内的亚结构细化, 马氏体组织变细。晶体缺陷的增多和继承以及碳化物的弥散析出使钢的拉伸、冲击和疲劳性能显著提高。表 7-19 所列为 S45C 钢(日本钢号, 相当于我国 45 钢)锻热淬火后的力学性能。锻热淬火与普通淬火钢力学性能比较列于表 7-20。锻热淬火对 50 钢疲劳性能的影响见图 7-83, 对 33CrNiSiMnMo 钢断裂韧性 K_{IC} 的影响见图 7-84。锻热淬火的奥氏体化(形变)温度对 10Cr 钢力学性能的影响列于图 7-85。回火温度对 S45C 钢力学性能的影响列于图 7-86。

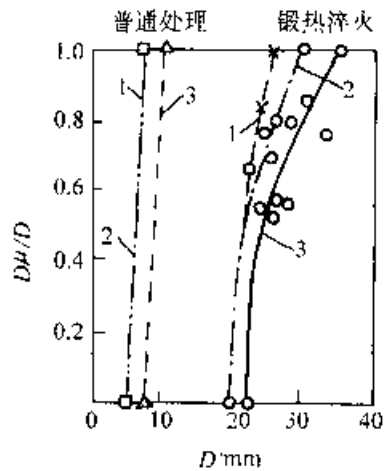


图 7-82 锻热淬火对碳钢淬透性(临界直径)的影响

1—0.46%C 钢 2—0.51%C 钢 3—0.55%C 钢
(成分为质量分数)

7.3.4.2 影响锻热淬火效果的工艺因素

影响钢锻热淬火效果的首要因素是锻造温度。锻造温度过高, 容易发生奥氏体晶粒的集聚再结晶, 使钢的强度明显下降。图 7-87 所示为锻造温度对 50 钢(日本钢号 S50C)硬度和冲击韧度的影响。钢锻后淬火前的停留时间对锻热淬火效果也有很大影响, 停留时间过长, 也容易使形变奥氏体发生再结晶, 使强度和硬度下降。图 7-88 所示为形变后停留时间对 45(S45C)钢力学性能的影响。停留时间对 45 钢锻热淬火硬度的影响示于图 7-89。

表 7-19 S45C(45)钢锻热淬火的力学性能

回火温度 /°C	抗拉强度 MPa				伸长率(%)			
	锻热淬火	普通淬火	差值	增加率(%)	锻热淬火	普通淬火	差值	增加率(%)
500	960	900	6	6.7	8.5	6.1	2.4	39
550	930	855	7.5	9.4	9.2	8.0	1.2	15
600	770	725	4.5	6.2	11.2	9.0	2.2	24.5
650	750	705	4.5	5.6	12.0	11.0	1.0	9.2
700	645	610	3.5	5.5	16.0	12.0	4.0	33

回火温度 /°C	冲击韧性 J·cm ⁻²				硬度(HRC)			
	锻热淬火	普通淬火	差值	增加率(%)	锻热淬火	普通淬火	差值	增加率(%)
500	96	82	14	17	35.2	31.0	4.2	13.5
550	145	118	27	23	31.0	30.0	4.0	13.3
600	160	146	14	9.6	31.0	27.2	3.8	13.3
650	180	162	18	11.1	26.6	25.6	1.0	3.9
700	195	180	15	8.3	25.8	23.2	0.6	2.4

表 7-20 锻热淬火与普通淬火钢力学性能比较

零件名称 (钢 号)	工 艺	力 学 性 能					
		σ_s MPa	σ_b MPa	δ (%)	ψ (%)	α_K J·cm ⁻²	硬度
农机耙片 (65Mn)	锻热淬火	—	—	—	—	13	49HRC
	普通淬火	—	—	—	—	119.6	49HRC
1115 连杆 (45)	锻热淬火	820	—	—	46	102	250HBS
	普通淬火	770	—	—	63	123	221HBS
拖拉机接片 (45)	锻热淬火	880	—	16	47	56	—
	普通淬火	790	—	17	43	58	—
拖拉机转向臂 (45)	锻热淬火	—	—	—	—	100	255HRC
	普通淬火	—	—	—	—	105	—
拖拉机立支螺管 (45)	锻热淬火	785	690	22.5	11	—	22HRC
	普通淬火	840	660	15	32	—	25HRC
拖拉机主动升降臂 (45)	锻热淬火	925	778	10.0	42	70	23HRC
	普通淬火	830	635	30.0	57	120	21HRC
拖拉机转向节半轴 (45)	锻热淬火	770	680	23	62	92	—
	普通淬火	—	—	—	—	110	—
拖拉机转向臂轴 (45)	锻热淬火	860	705	15	20.5	—	18HRC
	普通淬火	755	720	24	59	—	14HRC
S195 连杆 (45)	锻热淬火	1000	—	13.6	48.8	67	302HBS
	普通淬火	841	—	19.6	64	113	294HBS
S195 连杆 (45)	锻热淬火	942	829	13.6	61	125	27.8HRC
	普通淬火	867	708	21.6	58.1	123	24.4HRC
K701 拖拉机连杆 (45)	锻热淬火	1000	—	13.7	44.3	130	290HBS
	普通淬火	745	—	17.2	61	84	280HBS
K701 拖拉机吊物 (40Cr)	锻热淬火	1130	—	10.7	37.1	88	327HBS
	普通淬火	1002	—	9.6	45.2	57	235HBS
135 柴油机连杆 (40Cr)	锻热淬火	830	—	21	68	175	250HBS
	普通淬火	770	—	19	66	160	235HBS
高强螺母 (20CrMn)	锻热淬火	868	769	21.0	71.3	—	247HBS
	普通淬火	727	655	22	73.2	—	210HBS
履带链板 (10Mn)	锻热淬火	870	780	2.0	—	89	268HBS
	普通淬火	800	620	21.8	—	87	248HBS
汽车第一轴突缘 (45)	锻热淬火	816	—	—	—	103	264HBS
	普通淬火	817	—	—	—	105	225HBS

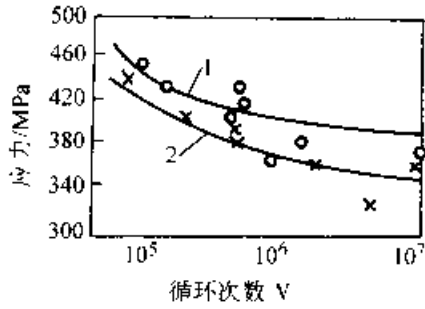


图 7-83 锻热淬火对 50 钢疲劳性能的影响

1—锻热淬火 2—普通淬火

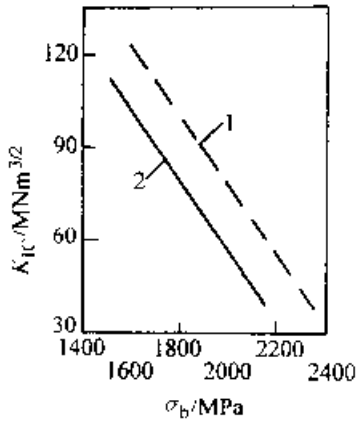


图 7-84 锻热淬火对 33CrNiSiMnMo 钢断裂韧性 K_{Ic} 的影响

1—锻热淬火 2—普通淬火

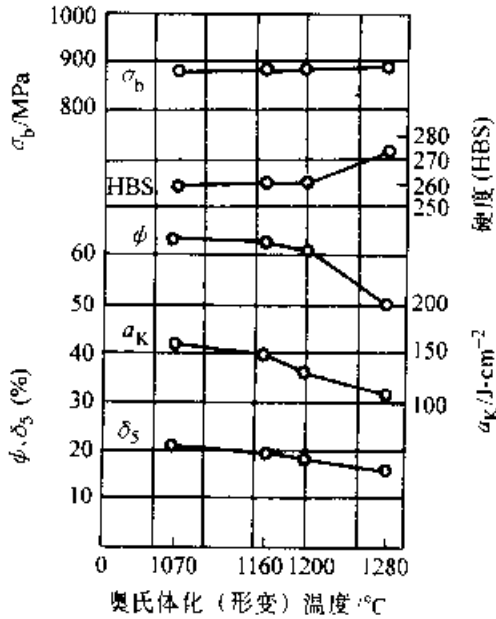
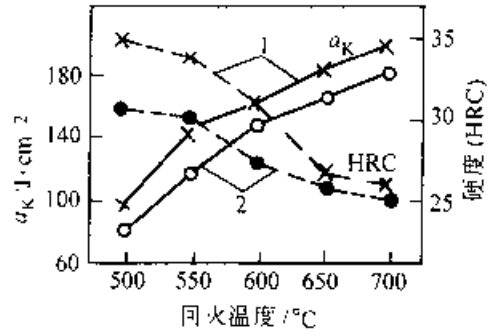
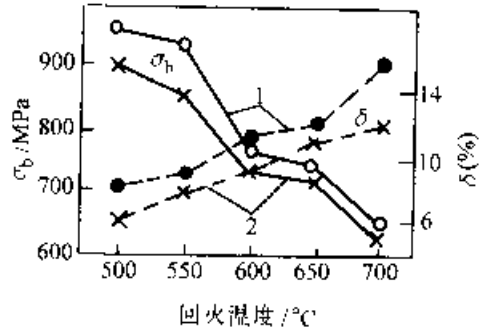


图 7-85 锻热淬火的形变温度对 40Cr 钢力学性能的影响(形变后停留 30s 淬火, 形变量 60%)



a)



b)

图 7-86 回火温度对 45(S45C) 钢力学性能的影响

1—锻热淬火 2—普通淬火

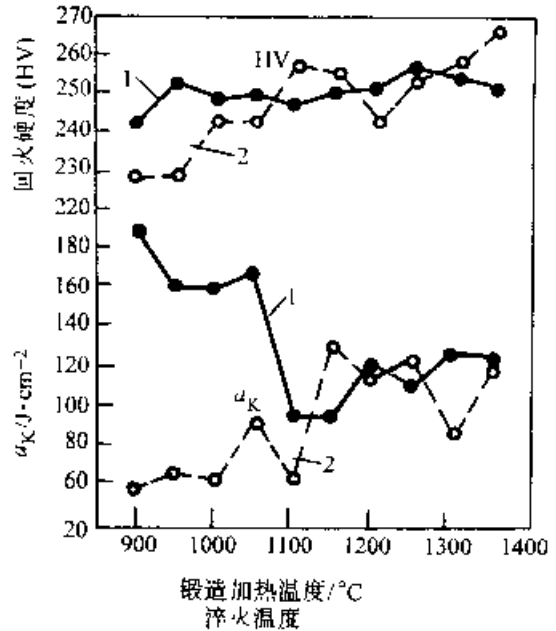


图 7-87 锻造温度对钢锻热淬火后硬度和冲击值的影响(回火温度 600°C)

1—锻热淬火 2—普通淬火

从图中数据可知，锻热淬火的锻造温度不宜过高，锻后应立即淬火，对碳钢可有 3~5s 的锻后停留，对合金钢可稍长。

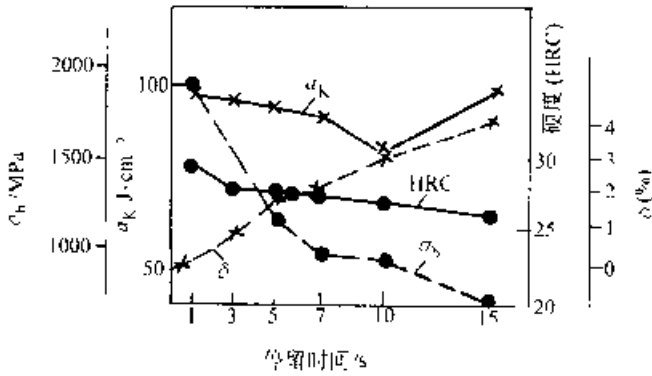


图 7-88 退后停留时间对 45 钢力学性能的影响 (600°C 回火 1h)

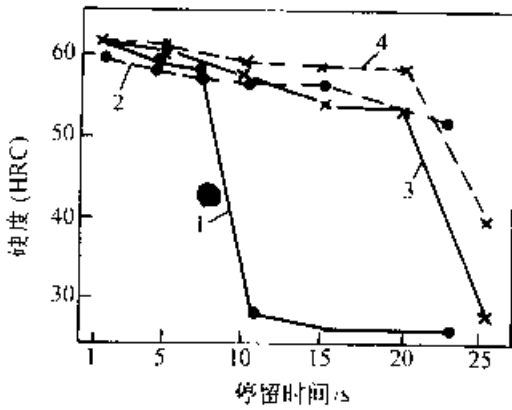


图 7-89 退后停留时间对 45 钢退热淬火硬度的影响

1—900°C,形变量 48% 2—1050°C,形变量 51%
3—1200°C,形变量 60% 4—1200°C,形变量 70%

7.3.5 控制轧制

钢材轧制后通过严格控制冷却速度可以获得不同程度的强韧化效果,其机理与高温形变热处理一样。各种板材、带材、棒材和管材都可以此途径施行处理。

板材控制轧制强化效果最为明显。表 7-21 所列为试验用钢 10XHCII(俄罗斯钢号,相当于 10CrNiSiCu)和 CT3(俄罗斯钢号,相当于 Q235)的化学成分。这两种钢板轧后淬火的冷却制度列于表 7-22。其标准力学性能要求列于表 7-23,经各种规范处理后的力学性能列于表 7-24 和表 7-25。

表 7-21 试验钢种 10XHCII 和 CT3 的化学成分(质量分数) (%)

钢号	成分序号	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu
10XHCII	1	0.100	0.590	0.970	0.0150	0.0240	0.730	0.520	0.57
	2	0.120	0.790	0.980	0.0200	0.0290	0.810	0.520	0.44
	3	0.080	0.630	0.850	0.0280	0.0100	0.620	0.550	0.48
	4	0.110	0.720	0.940	0.0110	0.0150	0.640	0.590	0.53
CT3	1	0.180	0.570	0.260	0.0310	0.0350	0.100	0.080	0.05
	2	0.190	0.570	0.260	0.0300	0.0380	0.060	0.060	0.06
	3	0.190	0.480	0.200	0.0360	0.0080	0.080	0.080	0.05
	4	0.170	0.500	0.230	0.0400	0.0060	0.080	0.090	0.08

表 7-22 CT3 和 10XHCII 钢板轧后淬火的冷却制度

板厚/mm	终轧温度/°C	淬火温度/°C	耗水量, m ³ ·h ⁻¹		钢板移动速度/m·s
			上喷水管	下喷水管	
8	890~	800~	715~	1400~	0.75
	950	860	780	1665	
10~12	980~	920~960	715~	1350~	0.50
	1010		865	1650	
16~20	960~	910~	715~	1300~	0.25
	1060	1000	920	1900	
25~40	1010~	950~	950~	2000~	0.25
	1100	1050	1200	2700	

表 7-23 CT3 和 10XHCII 钢板标准力学性能

钢板	σ _B /MPa	σ _s /MPa	δ (%)	α _K (-40°C)/J·cm ⁻²
CT3 ГОСТ380-60	440~470	240	25	50
10XHCII ГОСТ5038-63	510	400	—	50

表 7-24 10 XHCII 钢板经各种处理后的力学性能

成分 序号 ^①	板厚 /mm	钢板处理状态	σ_b MPa	σ_s MPa	δ (%)	ψ (%)	a_K (时效前) /J·cm ⁻²	a_K (时效后) /J·cm ⁻²
1	10	淬火机上快冷	820~990	720~840	12~19	—	30~35	35~40
	10	热轧	540~560	400~420	15~25	22~23	24~35	26~48
	20	淬火机上快冷	890~1010	750~840	7.5~14	41~58	35~60	41~63
	20	补充回火	690~730	550~640	19~22	—	50~40	55~104
	20	热轧	570~580	410~450	21~30	58~64	15~20	21~26
	20	淬火压床上冷却	720~820	680~750	16~20	51~61	25~35	30~41
2	12	淬火机上快冷	760~890	630~750	15~12	—	45~52	49~56
	12	热轧	560~580	400~420	26~30	—	20~32	23~36
	20	淬火机上快冷	880~970	720~850	8.8~14.5	45~54	—	—
	20	淬火压床上冷却	700~790	650~680	12~21	—	45~90	48~95
3	25	淬火机上快冷	690~790	570~670	9~16	30~42	45~50	51~76
	25	补充回火	570~610	430~490	19~25	—	55~100	60~121
	25	热轧	470~490	300~350	25~26	50~52	20~25	24~28
4	20	淬火机上快冷	820~1080	700~860	12~20	30~55	31~45	34~49
	20	热轧	480~490	320~340	26~29	55~57	23~31	28~56
	20	淬火压床上冷却	720~820	590~720	8~9	38~58	28~40	34~61

① 钢的成分见表 7-21 中的序号。

表 7-25 C T 3 钢板经各种处理后的力学性能

成分 序号 ^①	板厚 /mm	钢板状态	σ_b MPa	σ_s MPa	δ (%)	ψ (%)	a_K (时效前) /J·cm ⁻²	a_K (时效后) /J·cm ⁻²
5	10	淬火机上快冷	590~700	400~560	8~20	34~38	53~82	57~68
	20	淬火机上快冷	630~670	470~570	11~19	38~57	31~42	35~46
	20	淬火机上快冷, 补充回火	530~580	380~450	21~31	—	35~58	40~63
	20	热轧	470~480	310~330	26~28	50~57	30~38	35~45
	12	淬火机上快冷	540~640	360~450	12~24	—	60~96	63~102
	12	热轧	450~490	300~350	30~31	53~55	13~43	38~45
	20	淬火机上快冷	570~590	390~480	12~24	—	30~80	33~82
	20	淬火机上快冷, 补充回火	500~590	310~410	20~27	51~58	40~88	42~91
	20	热轧	400~510	270~310	25~31	—	28~31	31~85
	20	淬火压床上冷却	520~550	380~400	20~28	46~61	30~60	35~61
	20	淬火机上快冷	650~700	500~550	12~19	44~47	20~49	23~52
	20	淬火机上快冷, 补充回火	480~570	360~440	19~29	50~56	35~53	39~58
	20	热轧	480~490	320~340	26~29	55~57	21~25	21~28
	16	淬火机上快冷	580~720	430~570	13~19	42~57	27~65	31~70
	16	淬火机上快冷, 补充回火	520~550	420~470	21~26	—	40~60	45~46
	16	热轧	460~470	300~340	26~30	52~55	21~25	24~30

① 钢的化学成分见表 7-21 中的序号。

7.3.6 非调质钢

70年代国际上开发出微合金化的非调质钢,即在中碳钢基础上添加微量钒、钛、铌等元素的钢。钢材在锻轧后施行控制冷却,用这种钢材加工出的工件可免除毛坯的调质处理,其力学性能不低于甚至高于调质处理的中碳钢和中碳低合金钢。目前这类钢已广泛用于曲轴、连杆、半轴、齿轮轴等汽车、拖拉机零件。几种用于柴油机连杆的非调质钢的锻造工艺和控冷方式列于表7-26。表7-27所列为这些钢锻冷后的力学性能和金相组织,用其制造连杆的疲劳抗力列于表7-28。连杆整体抗拉试验数据列于表7-29。

表 7-26 几种非调质钢和调质钢的锻造工艺和控冷方式

钢号	加热温度 °C	始锻温度 °C	终锻温度 °C	控冷方式
S53C	1200±10	1100±10	950±20	锻后调质
35MnVS	1210±10	1120±10	960±20	先空冷后堆冷
40MnVS	1200±10	1100±10	950±20	
35MnVNbS	1210±10	1120±10	960±20	

表 7-27 几种非调质钢和调质钢锻冷后的力学性能比较

钢号	σ_b (MPa)	σ_s (MPa)	屈强比	δ (%)	ψ (%)	a_{kv} $J \cdot cm^{-2}$	硬度 (HBS)	金相组织	晶粒度
S53C	875~885	660~670	0.75	17~19	55~57	60~63	231~248	S+F	6~8
35MnVS	875~890	610~630	0.70	17~20	46~50	45~50	249~260	P+F	5~7
40MnVS	875~932	610~634	0.68	15~18	46~50	50~72.5	260~277	P+F	5~7
35MnVNbS	970~1123	684~765	0.69	12~16	32~46	47.5~65	265~288	P+F	5~7

表 7-28 非调质钢疲劳抗力和安全系数

钢号	处理工艺	疲劳抗力 /kN	安全系数 n	强度比 (%)
S53C	调质	57.7	1.7	100
35MnVS	锻后控冷	85.0	2.5	147
40MnVS	锻后控冷	77.5	2.3	134
35MnVNbS	锻后控冷	89.1	2.6	154

表 7-29 非调质钢连杆抗拉试验结果

钢号	断裂负荷 平均值/kN	最小截面积 /mm ²	整体抗拉 强度/MPa	强度比 (%)
S53C	221	257	976	100
35MnVS	230	257	1021	104
40MnVS	242	257	1102	112
35MnVNbS	286	257	1167	120

7.4 表面形变热处理

将钢件表面形变强化,如喷丸、滚压等与整体热处理强化或表面热处理强化相结合可显著提高其疲劳和接触疲劳强度,延长机器零件使用寿命。

7.4.1 表面高温形变淬火

用感应加热的方法使工件表面奥氏体化,并在高温下用滚压法使表面层产生形变,然后施行淬火的方法为表面高温形变淬火法。这种方法能显著提高钢件的疲劳强度和耐磨性。图7-90所示为轴类钢件表面高温形变(旋压)淬火后的力学性能列于表7-30。9Cr钢表面形变(旋压)淬火后的力学性能列于表7-30。9Cr钢表面形变淬火后接触疲劳强度与滚压力的关系示于图7-91、图7-92所示为9Cr钢的接触疲劳曲线。40、10Cr钢表面形变淬火后的接触疲劳极限与滚压力间的关系示于图7-93。40Cr钢经各种处理后的接触疲劳极限列于表7-31。

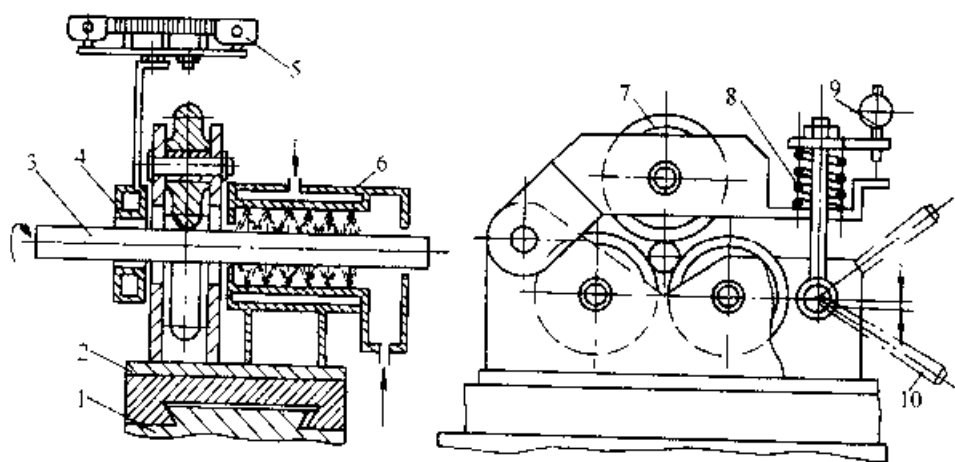


图 7-90 轴类钢件表面高温形变淬火装置示意图

1,2-夹具 3-工件 4-感应器 5-高频变压器 6-喷雾器 7-压辊
8-校准弹簧 9-千分表 10-调整机构

表 7-30 9Cr 钢表面高温形变淬火后的力学性能^{1,2}

形变温度 / °C	弯矩 / kN·m	弯曲强度 σ_{bt} / MPa	挠度 f / mm	强化层深度 / mm	硬度 (HRC)
850	3133/3194	3747/3790	18.7/17.5	3.0/2.7	67-66
900	3270/3318	3932/3940	18.2/17.7	5.0/4.5	68-67
950	3044/3518	3714/4438	13.7/16.6	穿透	66-66
1000	2911/3268	3431/3842	10.0/9.3	穿透	66-67

1) 拉拔速度 0.5m/min, 140°C 回火 1.5h。
2) 分子的形变量为 10%, 分母的形变量为 15%。

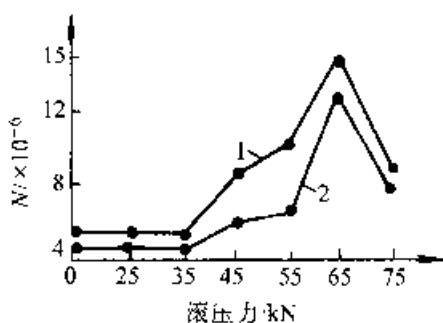


图 7-91 9Cr 钢表面高温形变淬火后接触疲劳强度与滚压力的关系

1-形变温度 950~970°C
2-形变温度 900~920°C

表面高温形变淬火也能显著改善结构钢的耐磨性。图 7-94 所示为 40、65Mn 钢耐磨性与滚压力间的关系，表 7-32 所列为 40Cr 钢表面高温形

变淬火的强化层深度和相对耐磨性。高温表面形变淬火可明显改善钢的表面粗糙度(见图 7-95)，从而能提高钢件的疲劳极限。

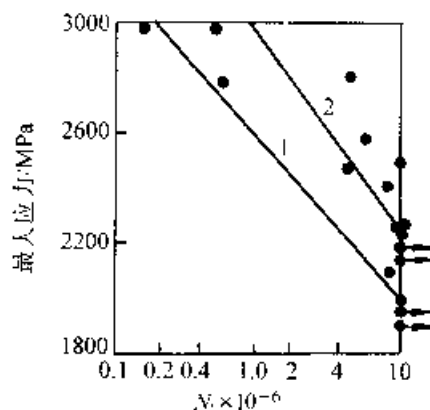


图 7-92 9Cr 钢接触疲劳曲线的对比
1-普通高频淬火 2-950°C 滚压形变、滚压力 650kN, 160~180°C 回火

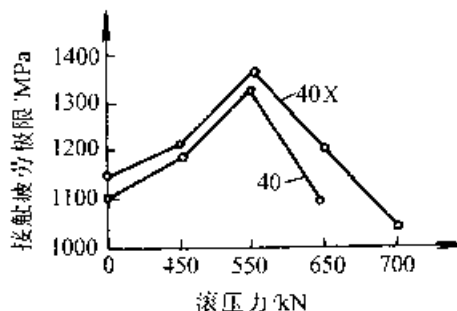


图 7-93 40、40Cr 钢表面形变淬火后的接触疲劳极限与滚压力的关系(形变温度 950°C, 回火温度 180~200°C)

表 7-31 40Cr 钢经各种处理后的接触疲劳极限

处 理 工 艺	硬 度 (HRC)	接 触 疲 劳 极 限 /MPa
整体淬火,低温回火	46~48	940
整体淬火,低温回火,喷丸强化	49~51	1080
高频淬火,低温回火	51~53	1180
高频淬火,低温回火,喷丸强化	51~56	1233
高温滚压淬火(930°C,55kg), 180~200°C 回火	50~52	1270

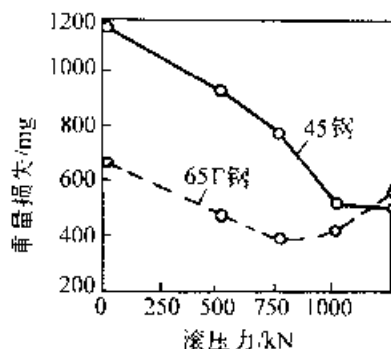


图 7-94 40、65Mn 钢耐磨性与滚压力间的关系

表 7-32 40Cr 钢表面高温形变淬火后的强化层深度和相对耐磨性

滚压力 /kN	形变温度 850°C		形变温度 950°C		
	形变时间/s				
	6	8	6	8	10
强化层深度/mm					
600	2.10	1.30	2.30	2.00	1.65
800	2.10	2.00	2.50	2.20	1.90
1000	2.90	2.30	3.00	2.70	2.10
1200	3.70	2.90	3.90	3.50	3.10
相对耐磨性 ^①					
600	1.08	0.97	1.13	0.91	0.80
800	1.19	1.05	1.34	1.09	0.93
1000	1.30	1.16	1.43	1.23	1.04
1200	1.16	1.10	1.21	1.04	0.90

① 以高频加热淬火的耐磨性作为1。

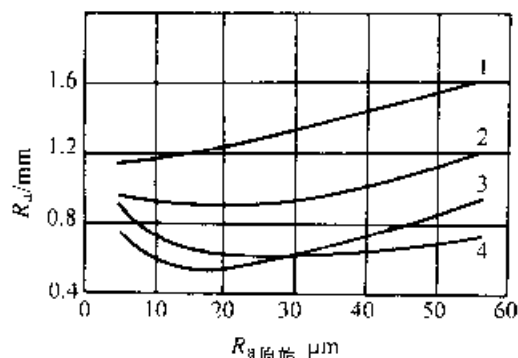


图 7-95 钢体表面高温形变淬火后的表面粗糙度(R_a)与原始粗糙度($R_{a原始}$)及形变力间的关系

1—600kN 2—800kN 3—1000kN 4—1200kN

7.4.2 预冷形变表面形变热处理

钢件预先施行 1000~3000kN 压力的预冷形变,然后再进行表面形变淬火也能发挥冷形变的遗传作用,得到好的强化效果。预冷形变可使钢件在表面高温形变热处理时形成高的残留压应力(见图 7-96,图 7-97),从而可显著提高其抗疲劳极限。此工艺还可提高钢件的耐磨性(见表 7-33)和改善其表面粗糙度(见图 7-98)。

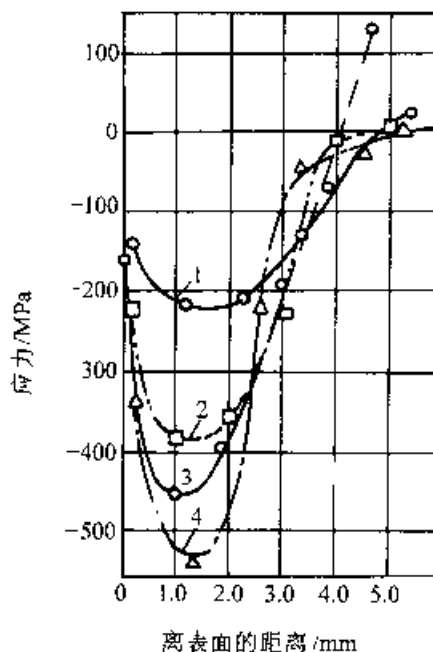


图 7-96 50 钢履带链节经不同表面强化后的表层残留应力

1—高频表面淬火 2—表面高温形变热处理
3—冷滚压和表面高温形变淬火 4—表面高温形变热处理后冷滚压

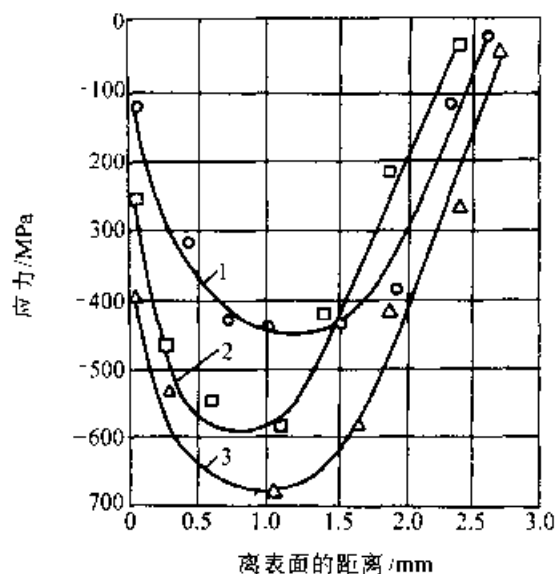


图 7-97 40Cr 钢经不同表面强化后的表层残留应力

1—感应淬火 2—预冷形变表面高温形变淬火
3—表面高温形变热处理

表 7-33 40Cr 钢经预先冷形变表面高温形变淬火后的强化层深度和相对耐磨性^{①②}

滚压力/kN	中间回火温度/°C		
	未回火	200	400
强化层深度/mm			
200	0.80/0.90	0.70/0.75	0.80/0.70
250	1.00/1.00	0.85/1.00	1.00/0.90
300	1.70/1.80	1.70/1.90	1.80/1.80
350	2.10/2.20	2.20/2.20	1.85/2.20
400	2.40/2.40	2.50/2.30	2.30/2.40
相对耐磨性			
200	0.96/1.09	1.15/1.18	1.03/1.02
250	1.01/1.25	1.20/1.25	1.10/1.18
300	1.08/1.30	1.28/1.30	1.12/1.12
350	1.02/1.10	1.19/1.10	1.08/1.08
400	1.00/1.08	1.10/1.08	1.05/0.99

① 以高频淬火效果为 1。
② 分子为 850°C 淬火温度,分母为 950°C 淬火温度。

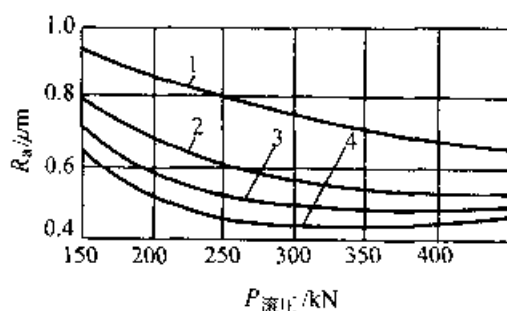


图 7-98 钢件预冷形变表面形变淬火后的表面粗糙度与形变进给量和形变力之间的关系

1—形变进给量 0.25mm/r 2—0.2mm/r
3—0.15mm/r 4—0.10mm/r

7.4.3 表面形变时效

钢件在喷丸或滚压冷形变强化之后再加以补充回火也使疲劳强度进一步提高。图 7-99 所示为 55Si2 和 60Si 钢喷丸强化和补充回火后的疲劳强度。

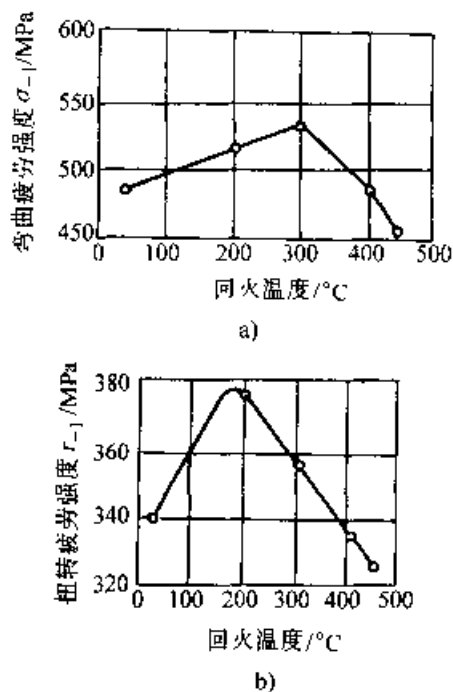


图 7-99 喷丸强化后补充回火对钢材疲劳强度的影响

a) 55Si2 钢弯曲疲劳强度
b) 60Si2 钢扭转疲劳强度

7.5 形变化学热处理

形变既可加速化学热处理过程,也可强化化学热处理效果,是一种值得重视的热处理新工艺。

7.5.1 形变对扩散过程的影响

应力和形变均可加速钢中铁原子的自扩散和置换原子的扩散。研究结果证实,不论是弹性形变、小塑性形变,还是大塑性形变,拉应力都能加速铁的自扩散过程。在应力不变条件下,随塑性形变量的增大,铁的自扩散能力不断增大,而自扩散激活能不断减小(见图 7-100)。应力和形变对置换固溶体溶质原子的扩散的影响和对铁自扩散的影响类似。这是由于随应力和形变量的增加,金属中晶体缺陷(位错密度)增多,使原子容易沿位错线择优扩散,从而加速扩散过程。

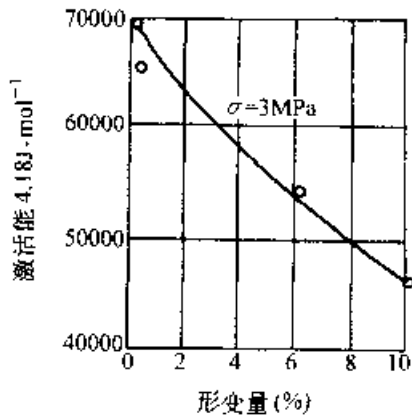


图 7-100 形变量对铁自扩散激活能的影响

形变对间隙原子(碳、氮)扩散的影响比较复杂。一方面形变造成的组织结构差异,位错密度和结构的变化,晶粒大小和亚结构的变动,碳化物析出形成的合金元素再分配等因素都会影响碳的扩散。其中既有阻碍因素,也有促进因素。如形变后的再结晶形成的晶粒细化使晶粒边界扩大,加速碳的沿晶粒扩散,晶体内孔隙密度增加也会加速间隙原子扩散,而碳原子在奥氏体晶体内位错附近的聚集会使碳的扩散系数减小。因此,欲加速间隙原子在钢中扩散,即加速渗碳和渗氮过程,必须选择适当的形变和后热处理条件。图 7-101 所示为 22CrNiMo 钢渗碳层深度和形变量的关系。形变量对 22CrNiMo 钢渗层碳含量分布的影响示于图 7-102。图 7-103 所示为形变对 15Cr 钢渗碳层碳含量和硬度梯度的影响。

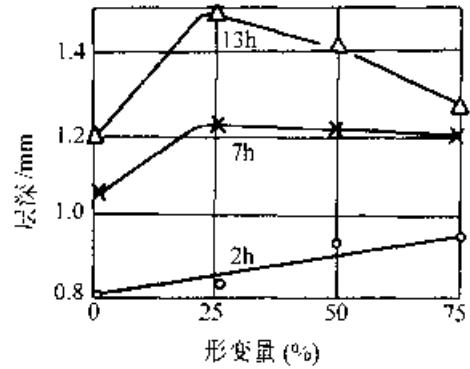


图 7-101 22CrNiMo 钢渗碳层深度和形变量的关系

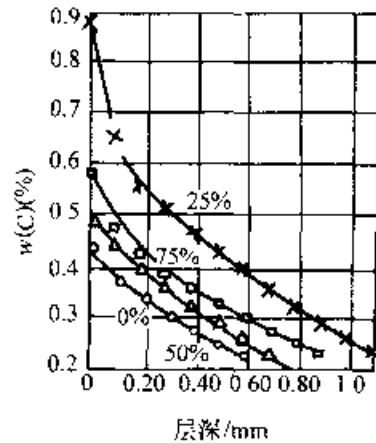


图 7-102 形变量对 22CrNiMo 钢渗层中碳分布的影响(2h 渗碳,曲线上的数字为形变量)

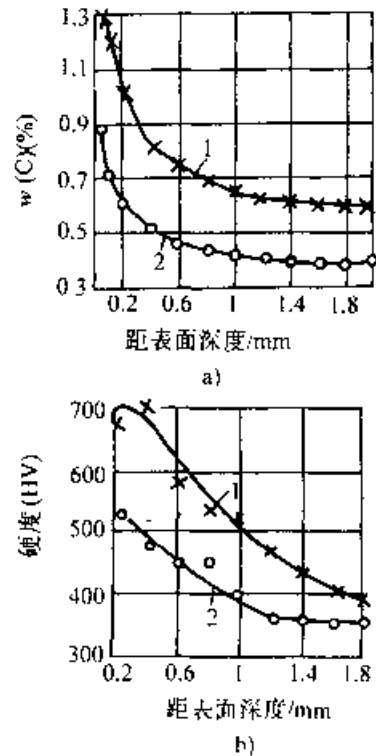


图 7-103 形变量对 15Cr 钢渗碳层碳浓度(a)和硬度梯度(b)的影响
1 形变量(%) 2 未形变

7.5.2 钢件化学热处理后的冷形变

钢件经渗碳、渗氮等化学热处理后施行滚压、喷丸等表面冷形变可获得进一步强化的效果,得到更高的表面硬度、耐磨性和疲劳强度,进一步延长使用寿命。

冷形变能促使渗层晶内亚结构的变化,部分残留奥氏体转变为马氏体,在表面层形成巨大的压应力。这些都是提高钢件表面硬度和综合力学性能的原因。表7-34所列为18Cr2Ni4WA钢样化学热处理后冷形变和一般热处理后的力学性能比较。

表 7-34 18Cr2Ni4WA 钢化学热处理后冷形变和一般热处理后的力学性能比较

试样编号	处理方式	强化层深度/mm	硬度(HRC)		弯曲疲劳极限 MPa
			表面	心部	
1	淬火+低温回火	--	--	36~38	270
2	调质+渗氮	0.35~0.40	650~750HV	32~34	480
3	渗碳、高温回火、淬火、低温回火	0.9~1.1	57~60	36~38	510
4	同3	0.55~0.70	57~59	36~40	540
5	淬火、低温回火、2000kN压力下滚压	0.6	38~40	36~38	425
6	同3,随后2500kN压力下滚压	渗碳层0.9~1.1,滚压强化层~0.5	59~62	36~38	559
7	同3,随后喷丸强化	渗碳0.9~1.1,喷丸强化~0.2	58~61	36~38	629

7.5.3 钢件化学热处理后的表面高温形变淬火

如前所述,高温形变淬火能显著提高结构钢,

尤其是中碳结构钢的耐磨性和疲劳强度,而在渗碳等化学热处理后再施行表面高温形变淬火,能进一步提高强化效果。图7-104所示为18CrMnTi钢渗碳表面高温形变淬火的渗层硬度梯度。其磨损失重的比较示于图7-105。

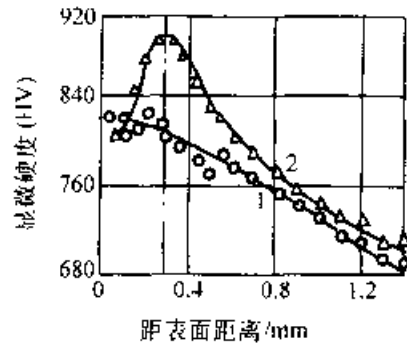


图 7-104 18CrMnTi 钢渗碳高温形变淬火的渗层硬度梯度比较
1—普通高频淬火 2—表面高温形变淬火

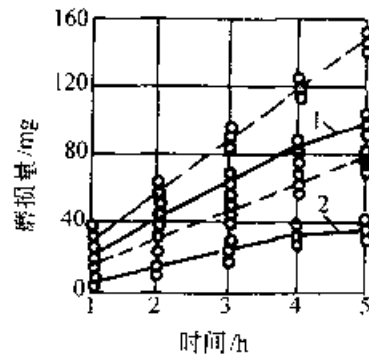


图 7-105 18CrMnTi 钢渗碳表面高温形变淬火的渗层磨损失重量的比较
1—普通高频淬火 2—渗碳表面高温形变淬火
--- 与淬火的45钢块对磨
—— 与铸铁对磨

7.5.4 钢件晶粒多边化处理后的化学热处理

钢件经低温形变的晶粒多边化处理再施行渗氮可以有效地提高力学性能、蠕变抗力和持久强度。这是由于多边化建立的亚晶界(位错墙)被间隙原子(N)所钉扎的结果。表7-35所列为 $w(C)$ 0.08%钢经该工艺和其他工艺处理后力学性能的对比。图7-106所示为 $w(C)$ 0.08%钢经各种工艺处理后的持久强度。

表 7-35 $w(C)0.08\%$ 钢经多边化+渗氮和其他热处理, 化学热处理后的力学性能

处 理 工 艺	σ_s /MPa	σ_b MPa	δ (%)
原始状态	357	195	38.8
多边化处理; 室温拉伸 2.1%, 600°C 退火 8h	372	231	36.9
400°C 渗氮 6h, 550°C 退火 110°C	418	246	34.3
室温拉伸 2.1%, 600°C 退火 8h, 400°C 渗氮 6h, 550°C 退火 110h	420	272	26.2

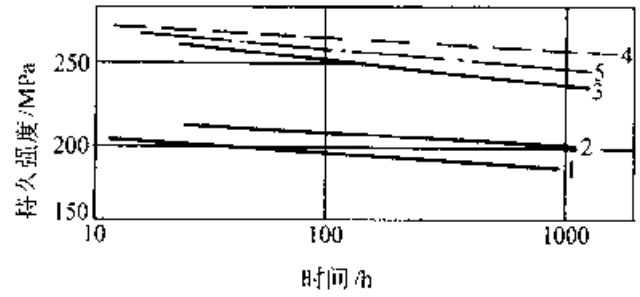


图 7-106 $w(C)0.08\%$ 钢经各种工艺处理后的持久强度

1 原始状态 2 多边化处理 3- 渗氮 4- 多边化
化处理+渗氮 5- 渗氮+多边化处理

参 考 文 献

- 1 雷廷权等著. 钢的形变热处理. 北京: 机械工业出版社, 1979
- 2 Ю. М. Лахтин и А. Г. Рахштадт. Термическая обработка в машиностроении. Справочник. Машиностроение, Москва, 1980
- 3 哈尔滨工业大学金属材料及热处理教研室编. 形变热处理. 北京: 中国工业出版社, 1965
- 4 О. П. Шабрин. Технологии оборудования Термомеханической обработки деталей. Машиностроение, Москва, 1983
- 5 唐新民. 非调质钢柴油机连杆的开发利用. 金属热处理, 1998(10)

第 8 章 非铁金属的热处理

哈尔滨工业大学

安希嶠

东北轻合金加工厂职工工学院

李西铭

在 70 多种金属元素中,按其产量及使用的广泛性,可粗略地分为铁及非铁金属两大类。

由于大量非铁金属及其合金都具有颜色和光泽,如金黄色、银白色、紫铜色等,故在工业生产中,又将钢铁称为黑色金属,而将大量非铁金属称为有色金属。

工业中,又将诸多种非铁金属按其在地壳中蕴藏量的多少,及其密度的大小划分为下列四大类:

(1) 轻金属材料 一般把密度小于 4.5g/cm^3 的金属材料称为轻金属材料。主要的轻金属材料有铝、镁、锂及其合金等。

(2) 重金属材料 一般把密度大于 4.5g/cm^3 的金属材料称为重金属材料。主要的重金属材料有铜、镍、铅、锌、锡、镉及其合金等。

(3) 稀有金属材料 把地壳中蕴藏量很稀少的金属称为稀有金属。主要的稀有金属有钛、锆、铪、钨、钼、钽、铌等。这些金属及其合金称为稀有金属材料。主要稀有金属在地壳中的蕴藏量如表 8-1 所示。

表 8-1 稀有金属在地壳中的蕴藏量
(质量分数)(%)

元 素	钛 (Ti)	锆 (Zr)	铪 (Hf)	钨 (W)
蕴藏量	0.61	0.025	0.0004	0.007
元 素	钼 (Mo)	钽 (Ta)	铌 (Nb)	
蕴藏量	0.01	2.1×10^{-4}	2.4×10^{-3}	

(4) 贵金属材料 金、银和铂族金属——钯、铑、钌、铱、铂通称为贵金属。铂族金属又称为稀贵金属。这些金属及其合金称为贵金属材料。

贵金属在地壳中的蕴藏量极少,而且分散,贵金属在地壳中的蕴藏量见表 8-2。

非铁金属材料的生产量虽然比钢铁材料少得多,但它们在国民经济中却占有非常重要的地位。例如在宇航、航空、航海、核能、电力、电子、电信、机械、仪表、建筑、交通、医疗、农业、化工、轻工、装饰等工业和国民经济其他各部门都有广泛应用。还有许多非铁金属元素,如镍、锰、铬等也是制造好钢铁中的重要合金元素。因此,无论国际、国内对非铁金属及其合金材料的研制、开发和利用都十分重视,促使非铁金属材料的生产 and 开发都在不断地发展和壮大。

表 8-2 贵金属在地壳中的蕴藏量(g/T)

元 素	银 (Ag)	钯 (Pd)	铂 (Pt)	金 (Au)
蕴藏量	0.1	0.01	0.005	0.005
元 素	铼 (Rh)	铱 (Ir)	钌 (Ru)	锇 (Os)
蕴藏量	0.001	0.001	0.001	0.001

由于非铁金属的种类繁多,涉及面很广,受本书篇幅所限,本章只能选择“铜及铜合金热处理”,“铝及铝合金热处理”,“镁合金热处理”和“钛及钛合金热处理”等四种最重要、使用最广泛的非铁金属材料及其热处理予以阐述。

8.1 铜及铜合金的热处理

8.1.1 铜及铜合金

1. 铜 纯铜通常呈紫红色,又称紫铜 在现有金属中,纯铜的导电性、导热性和塑性仅次于金和银而居第三位。且在极低的温度下仍保持良好的塑性和韧性。纯铜的熔点为 $1083\text{ }^\circ\text{C}$,密度为 $8.89 \sim 8.95 \times 10^3\text{kg/m}^3$,电阻系数为 $1.67 \sim 1.68 \times 10^{-6}\ \Omega \cdot \text{cm}$ ($20\text{ }^\circ\text{C}$),热导率为 $391\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$,线胀系数为 $17.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。在淡水及

海水中纯铜均有良好的稳定性。工业纯铜的牌号及化学成分见表 8-3。变形纯铜制品的种类、特性及用途举例见表 8-4。

2. 铜合金 铜合金按生产工艺可分为变形(轧制、挤压、锻造)铜合金及铸造铜合金两大类。按化学成分又可分为黄铜、青铜及白铜三类。以锌为主要合金元素的称为黄铜,代号 H。以锡、铝、

铍、硅、铬为主要合金元素的称为青铜,代号 Q。以镍为主要合金元素的称为白铜,代号 B。各类铜合金又按主要添加元素不同分为若干类。各类加工铜合金的牌号及化学成分列于表 8-5~表 8-7。铸造黄铜的牌号及化学成分见表 8-8,铸造青铜的牌号及化学成分见表 8-9。

表 8-3 工业纯铜的牌号及化学成分(质量分数)(%)

分类	名称	牌号	主要成分(%)		主要杂质(%)						
			Cu	P	Bi	Sb	Pb	As	S	P	O
纯铜	一号铜	T1	99.95	—	0.001	0.002	0.003	0.002	0.005	0.001	0.02
	二号铜	T2	99.90	—	0.001	0.002	0.005	0.002	0.005	—	0.06
	三号铜	T3	99.70	—	0.002	0.005	0.01	0.01	0.01	—	0.1
	四号铜	T4	99.50	—	0.003	0.005	0.005	0.005	0.001	—	0.1
无氧铜	一号无氧铜	TU1	99.97	—	0.001	0.002	0.003	0.002	0.004	0.002	0.002
	二号无氧铜	TU2	99.95	—	0.001	0.002	0.004	0.002	0.004	0.002	0.003
脱氧铜	磷脱氧铜	TUP	99.5	P<0.04	0.003	0.05	0.01	0.05	0.01	—	0.01
	锰脱氧铜	TUMn	99.6	—	0.002	0.002	0.007	0.002	0.005	0.003	—

表 8-4 变形工业纯铜的制品种类、特性及用途举例

代号	制品种类	特 性	用 途 举 例
T1	棒、箔等	有高的导电、导热、耐蚀性和加工性能。含降低导电、导热性的杂质较少。 $w(O)0.02\% \sim 0.06\%$ 氧对导电、导热和加工等性能影响不大,但易“氢病”,不能在高温(如 $>370^{\circ}C$)还原气氛中加工(退火、焊接)使用	用作导电、导热、耐蚀器材,如电线、电缆、导电螺钉,爆破用雷管、化工用蒸发器、储藏器及各种管道等
T2	板、带、条、箔、管、棒、线等	有较好的导电、导热、耐蚀性和加工性能,但含降低导电、导热性的杂质较多,含氧更高,更易“氢病”,不能在高温还原气氛中加工使用	用作一般铜材,如电气开关、垫圈、垫片、铆钉、管嘴、油管及其他管道等
T3	板、带、条、箔、管、棒、线等	有较好的导电、导热、耐蚀性和加工性能,但含降低导电、导热性的杂质较多,含氧更高,更易“氢病”,不能在高温还原气氛中加工使用	用作一般铜材,如电气开关、垫圈、垫片、铆钉、管嘴、油管及其他管道等
T4	板、带、条、管、棒等	有较好的导电、导热、耐蚀性和加工性能,但含降低导电、导热性的杂质较多,含氧更高,更易“氢病”,不能在高温还原气氛中加工使用	用作一般铜材,如电气开关、垫圈、垫片、铆钉、管嘴、油管及其他管道等
TU1 TU2 及高纯无氧铜	条、带、管	纯度高,导电、导热性极高,无“氢病”或极少“氢病”。含磷极低(如 $w(P)<0.0008\%$ 或 $w(P)\geq 0.0003\%$)的无氧铜,加热生成的氧化膜致密、不剥落,与玻璃封结性好,加工性能、焊接性、耐蚀性、耐寒性好	电真空器件
TUP	管、板、条	工艺性能好,焊接性能、冷弯性能好,一般无“氢病”,可在还原气氛中加工使用,但不能在氧化气氛中加工使用	主要以管材应用,也可以板、条供应。作汽油、气体供应管,排水管,冷凝管,水雷用管,冷凝器,蒸发器,热交换器及火车箱零件等
TUMn	线	软化温度比铜高,受热不易变形,能保持足够的尺寸稳定性,有良好的工艺性能,一般无“氢病”	在电子管工业中,只用作电子管栅极边杆,因锰易挥发,影响电子管性能

(续)

组别	牌号	代号	元素	化学成分 (质量分数)(%)											杂质总和		
				Cu	Sn	Al	As	Fe	Pb	Sb	Bi	P	Zn				
铅 黄 铜	63-3 铅黄铜	HPb63-3	最小值	62.0		0.5			0.10	2.4	0.005	0.002		0.01	余量	0.75	
			最大值	65.0													
	63 0.1 铅黄铜	HPb63 0.1	最小值	61.5						0.05	0.05					余量	0.5
			最大值	63.5		0.2		0.15	0.3	0.005	0.002	0.01					
	62-1.8 铅黄铜	HPb62-0.8	最小值	60.0		0.7				0.2	0.5	0.005	0.002		0.01	余量	0.75
			最大值	63.0							1.2	0.005	0.002				
61-1 铅黄铜	HPb61 1	最小值	59.0							0.6					余量	0.75	
		最大值	61.0		0.2		0.15	1.0	0.005	0.002	0.01						
59-1 铅黄铜	HPb59-1	最小值	57.0		0.2					0.8	0.01			0.02	余量	1.0	
		最大值	60.0				0.5	1.9	0.01	0.003	0.02						
加 砷 黄 铜	77-2 铅黄铜	HA177-2	最小值	76.0		1.8									余量	0.3	
			最大值	79.0		2.3		0.06	0.05	0.05	0.002	0.02					
	70-1 锡黄铜	HSn70 1	最小值	69.0	0.8											余量	0.3
			最大值	71.0	1.3		0.03	0.10	0.05	0.005	0.002	0.01					
	68A 黄铜	H68A	最小值	67.0							0.03					余量	0.3
			最大值	70.0				0.06	0.10	0.05	0.002	0.01					
90-1 锡黄铜	HSn90-1	最小值	88.0	0.25											余量	0.2	
		最大值	91.0	0.75			0.10	0.03	0.005	0.002	0.01						
锡 黄 铜	62-1 锡黄铜	HSn62-1	最小值	61.0	0.7						0.10	0.005	0.002		余量	0.3	
			最大值	63.0	1.1			0.10	0.10	0.005	0.002	0.01					
	60-1 锡黄铜	HSn60-1	最小值	59.0	1.0										余量	0.01	
			最大值	61.0	1.5			0.10	0.30	0.005	0.002	0.01					

表 8-6 加工青铜化学成分及牌号(GB/T5233 1985)

组别	牌 号	代 号	元 素	化 学 成 分 (质量分数)(%)											杂质总和
				Sn	Al	Zn	Mn	Fe	Pb	Sb	Bi	Si	P	Cu	
锡 青 铜	4-3 锡青铜	QSn4-3	最小值	3.5		2.7	-	0.05	0.02	-	0.002	0.002	0.03	0.2	
			最大值	4.5	0.002	3.3	-	0.05	0.02	0.002	0.002	0.002	0.03	0.2	
	4-1-2.5 锡青铜	QSn4-4-2.5	最小值	3.0		3.0	-	0.05	1.5	-	0.002	0.002	0.03	0.2	
			最大值	5.0	0.002	5.0	-	0.05	3.5	0.002	0.002	0.002	0.03	0.2	
	1-4-4 锡青铜	QSn4-1-4	最小值	3.0		3.0	-	0.05	3.5	-	0.002	0.002	0.03	0.2	
			最大值	5.0	0.002	5.0	-	0.05	4.5	0.002	0.002	0.002	0.03	0.2	
	6.5-0.1 锡青铜	QSn6.5-0.1	最小值	6.0		-	-	0.05	-	-	-	-	0.10	0.1	
			最大值	7.0	0.002	-	-	0.05	0.02	0.002	0.002	0.002	0.25	0.1	
	6.5-0.4 锡青铜	QSn6.5-0.4	最小值	6.0		-	-	0.02	-	-	-	-	0.26	0.1	
			最大值	7.0	0.002	-	-	0.02	0.02	0.002	0.002	0.40	0.15	0.1	
7-0.2 锡青铜	QSn7-0.2	最小值	6.0		-	-	0.05	0.02	0.002	0.002	0.02	0.10	0.1		
		最大值	8.0	0.01	-	-	0.05	0.02	0.002	0.002	0.25	0.15	0.1		
4-0.3 锡青铜	QSn4-0.3	最小值	3.5		-	-	0.02	0.02	0.002	0.002	0.02	0.20	0.1		
		最大值	4.5	0.002	-	-	0.02	0.02	0.002	0.002	0.40	0.1	0.1		
5 铝青铜	QAl5	最小值		4.0	0.5	0.5	0.5	0.03	-	-	-	-	1.6		
		最大值	0.1	6.0	0.5	0.5	0.5	0.03	0.03	0.01	0.01	1.6	1.6		
7 铝青铜	QAl7	最小值		6.0	0.5	0.5	0.5	0.03	-	-	-	-	1.6		
		最大值	0.1	8.0	0.5	0.5	0.5	0.03	0.03	0.01	0.01	1.6	1.6		
9-2 铝青铜	QAl9-2	最小值		8.0	1.0	1.5	0.5	0.03	-	-	-	-	1.7		
		最大值	0.1	10.0	1.0	2.5	0.5	0.03	0.03	0.01	0.01	1.7	1.7		
9-4 铝青铜	QAl9-4	最小值		8.0	1.0	1.0	2.0	0.01	-	-	-	-	1.7		
		最大值	0.1	10.0	1.0	0.5	4.0	0.01	0.01	0.01	0.01	1.7	1.7		
10-3-1.5 铝青铜	QAl10-3-1.5	最小值		8.5	0.5	2.0	1.0	0.03	-	-	-	-	0.75		
		最大值	0.1	10.0	0.5	2.0	1.0	0.03	0.03	0.01	0.01	0.75	0.75		

(续)

化学成分 (质量分数)(%)

组别	牌号	代号	元素	Sn	Al	Zn	Mn	Fe	Pb	Sb	Bi	Si	Ni	S	Mg	Cr	Zr	As	Cd	P	Cu	杂质 总和	
锰 青铜	1.5	QMn1.5	最小值	-	-	-	1.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			最大值	0.05	0.07	-	1.30	0.1	0.01	0.005	0.002	0.1	0.01	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	余量
锰 青铜	2	QMn2	最小值	-	-	-	1.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			最大值	0.05	0.07	-	2.55	0.1	0.01	0.005	0.002	0.1	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	余量
锰 青铜	3	QMn3	最小值	-	-	-	4.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			最大值	0.1	-	0.4	5.55	0.35	0.002	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	余量
铬 青铜	0.2	QZr0.2	最小值	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			最大值	0.05	-	-	0.05	0.01	0.005	0.002	-	-	-	0.15	0.2	0.01	-	-	0.30	-	-	-	余量
铬 青铜	0.4	QZr0.4	最小值	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			最大值	0.05	-	-	0.05	0.01	0.005	0.002	-	-	-	0.30	0.2	0.01	-	-	0.50	-	-	-	余量
铬 青铜	0.5	QCr0.5	最小值	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			最大值	-	-	-	0.1	0.1	0.005	-	-	-	-	0.4	0.05	-	-	-	-	-	-	-	余量
铬 青铜	0.5-0.2 -0.1	QCr0.5 0.2-0.1	最小值	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.4	-	-	-	-	-	-
			最大值	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.25	1.0	-	-	-	-	-	余量
铬 青铜	0.6-0.4 0.05	QCr0.6 0.4-0.05	最小值	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04	0.4	0.3	-	-	-	-	-	-
			最大值	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	0.05	-	0.08	0.8	0.6	-	-	-	0.01	-	余量
铜 青铜	1	QCd1	最小值	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			最大值	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8
镁 青铜	0.8	QMg0.8	最小值	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			最大值	0.002	-	0.305	0.005	0.005	0.005	0.002	-	-	-	0.006	0.005	0.70	0.85	-	-	-	-	-	余量

注：表中仅列出最大值的为杂质成分，其余为+成分。

表 8-8 铸造黄铜的牌号及主要成分(质量分数)(%)

牌 号	Cu	Al	Fe	Mn	Si	Zn	Pb	杂质总量 ≤
ZCuZn38	60.0~63.0					其余		1.5
ZCuZn25Al6Fe3Mn3	60.0~66.0	4.5~7.0	2.0~4.0	1.5~4.0		其余		2.0
ZCuZn26Al4Fe3Mn3	60.0~66.0	2.5~5.0	1.5~4.0	1.5~4.0		其余		2.0
ZCuZn31Al2	66.0~68.0	2.0~3.0				其余		1.5
ZCuZn35Al2Mn2Fe1	57.0~65.0	0.5~2.5	0.5~2.0	0.1~3.0		其余		2.0
ZCuZn38Mn2Pb2	57.0~60.0			1.5~2.5		其余	1.5~2.5	2.0
ZCuZn40Mn2	57.0~60.0			1.0~2.0		其余		2.0
ZCuZn40Mn3Fe1	53.0~58.0		0.5~1.5	3.0~4.0		其余		1.5
ZCuZn33Pb2	63.0~67.0					其余	1.0~3.0	1.5
ZCuZn40Pb2	58.0~63.0	0.2~0.8				其余	0.5~2.5	1.5
ZCuZn16Si4	79.0~81.0				2.5~4.5	其余		2.0

表 8-9 铸造青铜的牌号和主要化学成分(质量分数)(%)

合 金 牌 号	Sn	Zn	Pb	Ni	Al	Fe	Mn	Cu	杂质总量 (≤)
ZCuSn3Zn8Pb6Ni1	2.0~ 4.0	6.0~ 9.0	4.0~ 7.0	0.5~ 1.5				其余	1.0
ZCuSn3Zn11Pb4	2.0~ 4.0	9.0~ 13.0	3.0~ 6.0					其余	1.0
ZCuSn5Pb5Zn5	4.0~ 6.0	4.0~ 6.0	4.0~ 6.0					其余	1.0
ZCuSn10Pb1	9.0~ 11.5						P0.5~ 1.0	其余	0.75
ZCuSn10Pb5	9.0~ 11.0		4.0~ 6.0					其余	1.0
ZCuSn10Zn2	9.0~ 11.0	1.0~ 3.0						其余	1.5
ZCuPb10Sn10	9.0~ 11.0		8.0~ 11.0					其余	1.0
ZCuPb15Sn8	7.0~ 9.0		13.0~ 17.0					其余	1.0
ZCuPb17Sn4Zn4	3.5~ 5.0	2.0~ 6.0	14.0~ 20.0					其余	0.75
ZCuPb20Sn5	4.0~ 6.0		18.0~ 23.0					其余	1.0
ZCuPb30			27.0~ 33.0					其余	1.0
ZCuAl8Mn13Fe3					7.0~ 9.0	2.0~ 4.0	12.0~ 14.5	其余	1.0
ZCuAl8Mn13Fe3Ni2				1.8~ 2.5	7.0~ 8.5	2.5~ 4.0	11.5~ 14.0	其余	1.0
ZCuAl9Mn2					8.0~ 10.0		1.5~ 2.5	其余	1.0
ZCuAl9Fe4Ni4Mn2				4.0~ 5.0	8.5~ 10.0	4.0~ 5.0	0.8~ 2.5	其余	1.0
ZCuAl10Fe3					8.5~ 11.0	2.0~ 4.0		其余	1.0
ZCuAl10Fe3Mn2					9.0~ 11.0	2.0~ 4.0	1.0~ 2.0	其余	0.75

8.1.2 铜及铜合金的热处理概述

纯铜常用的热处理方式为再结晶退火。铜合金常用的热处理方式有：均匀化退火、去应力退火、再结晶退火、固溶及时效处理。均匀化退火主要目的是使铸锭、铸件的化学成分均匀，一般在冶金厂或铸造车间进行。

1. 去应力退火 主要目的是消除在变形加工过程中或铸造及焊接过程中产生的残余内应力，稳定冷变形或焊接件的尺寸与性能，防止工件在切削加工时产生变形。冷变形黄铜、铝青铜及硅青铜，其应力腐蚀破裂倾向严重，必须进行去应力退火。铜合金去应力退火加热温度一般比再结晶退火温度低 30~100℃，约为 230~300℃。成分复杂的铜合金，去应力退火温度约为 300~350℃。保温时间为 30~60min。

去应力退火对合金的强度和硬度无明显影响。变形程度很大的合金在较低温度下进行去应力退火时，往往会出现“退火硬化”现象，Zn 含量大于 10% (质量分数) 的黄铜、Al 含量大于 4% (质量分数) 的铝青铜、Mn 含量大于 5% (质量分数) 的锰青铜等合金的这种现象尤为明显。退火硬化现象可能与形成有序固溶体或溶质原子在位错周围构成气团有关。

2. 再结晶退火 包括加工工序之间的中间退火和产品的最终退火，目的是消除加工硬化，恢复塑性和获得细晶粒组织。黄铜的晶粒度对其冷加工性能有较大的影响。细晶粒组织的合金强度

高，加工成形后表面质量好，但变形抗力较大，成形难度大。粗晶粒组织易加工，但表面质量不好，疲劳性能也差。因此，用于压力加工的黄铜，再结晶退火时，必须根据需要控制晶粒度。

3. 光亮退火 铜及铜合金在加热过程中容易氧化。为了防止氧化，提高工件表面质量，需在保护气氛或真空中进行退火，即所谓光亮退火。

常用的保护气氛有水蒸气、分解氨、不完全燃烧并脱水的氨、氮气、干燥的氢气以及部分燃烧的煤气(或其他可燃气体)等。可根据合金的种类、成分及要求选用。常用炉气的类型见表 8-10。

4. 固溶处理及时效 铜合金固溶处理的目的是获得成分均匀的过饱和固溶体，并通过随后的时效处理取得强化效果。有些合金(如铍青铜、硅青铜等)固溶处理可提高塑性，便于进行冷变形加工。复杂铝青铜经固溶处理后可获得类马氏体组织。

铜合金固溶处理温度须严格控制。温度过高会使合金晶粒粗大，严重氧化或过烧，材质变脆。温度过低，固溶不充分，又会影响随后的时效强化。炉温精度应控制在 ±5℃。加热保温后一般采用水冷。

铜合金一般采用人工时效或热加工后直接时效。

已进行过时效的材料，为了消除由某种原因而产生的内应力，需要进行再时效(温度低于前段人工时效温度)。对于悬臂弹簧片和在较高温度下工作的复杂零件，再时效是非常重要的。

表 8-10 铜合金退火时常用的炉气类型

材 料	退火用炉气类型	使用注意事项
含锌量小于 15% (质量分数) 的黄铜、铝青铜	1) 含 2% (体积分数) H ₂ 的燃烧氨气 2) 含 2%~5% (体积分数) H ₂ 和 CO 的不完全燃烧炉气 3) 水蒸气	1) 使用水蒸气时，蒸汽管道中的积水必须排出方能通气，为防止冷却时合金表面产生水迹，冷却时用不完全燃烧的炉气保护
含锌量小于 15% (质量分数) 的黄铜和锌白铜	强还原性气氛，或采用快速退火方法以减少氧化	2) 使用分解氨气时，通过燃烧来减少氢含量，将其中的水蒸气完全排除
锡青铜及含 Sn 及 Al 的低锌铜合金	不含 H ₂ S 的中等还原性气氛	3) 使用氨气时必须除去氧，以防止爆炸
铝青铜、铍青铜、硅青铜、铍青铜	纯氢或分解氨	4) 在大批量生产中可采用真空(含 Zn 较高的合金除外)或低真空(10 ⁻² × 133.322Pa)与通入氮或氩相配合

表 8-11 纯铜管材、棒材、带材、线材的退火温度及保温时间

产品类型	牌 号	规格 /mm	退火温度 /°C	保温时间 /min
管 材	T2、T3、T4、TP1 及 TU1、TU2	$\phi \leq 1.0$	470~520	40~50
		$\phi 1.05 \sim \phi 1.75$	500~550	50~60
		$\phi 1.8 \sim \phi 2.5$	530~580	50~60
		$\phi 2.6 \sim \phi 4.0$	550~600	50~60
		$\phi > 4.0$	580~630	60~70
棒 材	T2、TU1、TU2、TP1	软制品	550~620	60~70
带 材	T2	$\delta \leq 0.09$	290~340	
		$\delta = 0.1 \sim 0.25$	340~380	
		$\delta = 0.3 \sim 0.55$	350~410	
		$\delta = 0.6 \sim 1.2$	380~440	
线 材	T2、T3、T4	$\phi 0.3 \sim \phi 0.8$	410~430	

时效可在盐浴中进行，炉温精度应控制在 $\pm 3^\circ\text{C}$ 。处理前须将工件表面油污去除，以防止熔盐产生剧烈化学反应，使工件表面质量变坏。处理后必须将工件清洗干净。

固溶处理及时效工艺适用于复杂的铝青铜、铍青铜、硅青铜、铬青铜、锆青铜、铝白铜等。

8.1.3 工业纯铜的热处理

工业纯铜进行再结晶退火的目的是改变晶粒度、消除内应力、使金属软化。退火温度为 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 。常用加工材料的退火温度见表 8-11。

为了防止氢病，必须将工件认真清洗干净。对于含氧铜，特别是含氧量大于 0.02% (质量分数) 的纯铜，退火应在弱还原性气氛保护下进行，最好在真空炉中进行，或将退火温度限制在 500°C 以下，此时 H、C 等元素在固态铜中扩散缓慢，因而与铜中氧(还原)反应很慢，氢病不易发生。退火完毕，工件应迅速水冷，以减少氧化。

8.1.4 黄铜的热处理

二元铜 锌合金又称普通黄铜，按其组织可分为简单黄铜(也称 α 黄铜)， $w(\text{Cu})$ 为 $100\% \sim 62.4\%$ ，和两相黄铜(即 $\alpha + \beta$ 黄铜)， $w(\text{Cu})$ 为 $56.6\% \sim 62.4\%$ 。Zn 在 Cu 中的固溶度随温度降低而增大，故无热处理强化效果。经常采用退火来改善黄铜的冷加工性能。黄铜半成品退火后的力学性能及冷变形性能主要取决于晶粒尺寸。图 8-1 及图 8-2 表明纯铜及黄铜晶粒大小与硬度的关系及退火温度与保温时间对黄铜硬度的影响。

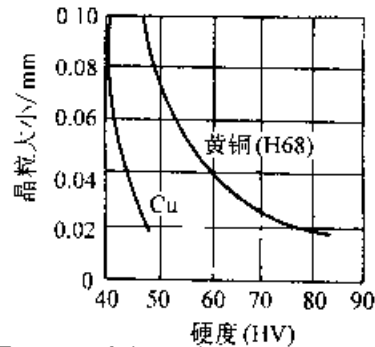


图 8-1 纯铜及黄铜(H68)晶粒大小

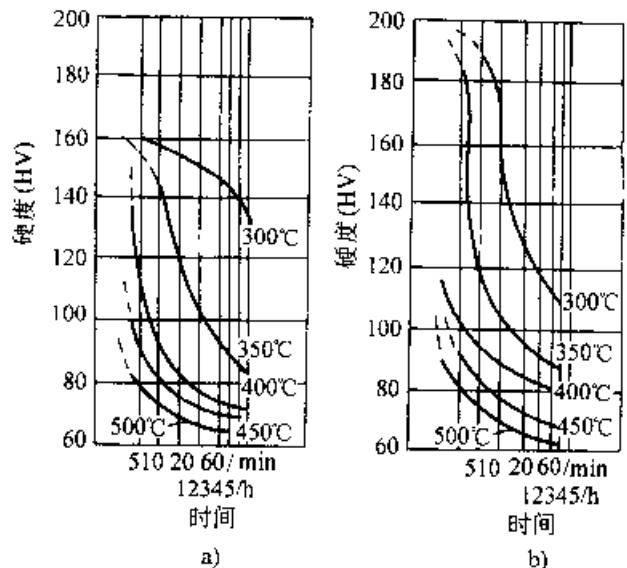


图 8-2 退火温度与时间对黄铜(H68)

硬度的影响

a) 变形量 30% b) 变形量 50%

表 8-12 所列是各种冷成形用退火铜合金的标准晶粒度，表中数据适用于高锌黄铜。含 Zn 量

较低的黄铜,冷作硬化率较低,可采用较小的晶粒度(例如深冲件可采用0.035mm的标准晶粒度)。

表 8-12 各种冷成形用退火铜合金的标准晶粒度

标准晶粒度/mm	用途
0.015	轻度成形
0.025	轻冲件
0.035	冲压后有高度光滑表面
0.050	深冲件
0.070	冲压厚工件

黄铜冷加工中间退火及管材、棒材、线材最终退火温度见表 8-13~表 8-15。

含 Zn 量大于 20% (质量分数) 的黄铜冷变形后存在残余应力时,在潮湿大气(尤其是含有氨、氯盐的大气)、汞和汞盐溶剂中极易产生应力腐蚀开裂,必须进行去应力退火。

Al、Ni、Fe、Sn、Si、Mn 和 Pb 等元素主要溶入 α 和 β 相,它们能使 α 和 β 相的相对量发生变化。一般特殊黄铜同样不能进行时效强化处理,只有含 Al 量大于 3% (质量分数) 的铝黄铜才能进行时效强化处理。HAl59-3.2 的热处理强化工艺是 800℃ 固溶处理,350~150℃ 时效。黄铜的力学性能及用途列于表 8-16。

表 8-13 黄铜冷加工中间退火温度 (°C)

牌 号	$\delta > 5\text{mm}$	$\delta = 1 \sim 5\text{mm}$	$\delta = 0.5 \sim 1\text{mm}$	$\delta < 0.5\text{mm}$
H96	560~600	540~580	500~540	450~550
H90、HSn70-1	650~720	620~780	560~620	450~560
H80	650~700	580~650	540~600	500~560
H68	580~650	540~600	500~560	440~500
H62、H59	650~700	600~660	520~600	460~530
HFe59-1-1	600~650	520~620	450~550	420~480
HMn58-2	600~660	580~640	550~600	500~550
HSn70-1	600~650	560~620	470~560	450~560
HSn62-1	600~650	550~630	520~580	500~550
HPb63-3	600~650	540~620	520~600	480~540
HPb59-1	600~650	580~630	550~600	480~550

表 8-14 黄铜管材、棒材再结晶退火温度

产品类型	牌 号	退 火 温 度 /°C		
		硬	拉制或半硬	软
管 材	H96			550~600
	H80			180~350
	H68、H62	340	400~450(半硬)	
	HPb59-1、HSn70-1		420~500(半硬)	
	H60 圆型、矩型波导管	200~250		
棒 材	H96			550~620
	H90、H80、H70		250~300	650~720
	H68		350~400	500~550
	H62、HSn62-1		400~450	
	H59-1、HFe59-1-1		350~400	
	HMn58-2		320~370	

表 8-15 黄铜线材的再结晶退火温度

牌 号	规格范围/mm	退 火 温 度 /°C		
		硬	半 硬	软
H96	0.3~0.6			390~410
H90, H88	0.3~6.0	160~180		390~410
H68	0.3~6.0	160~180	350~370	460~480
H62	0.3~1.0	168~180	160~180	390~410
	1.1~4.8	160~180	240~260	390~410
	5.0~6.0	160~180	260~280	390~410
HPb59-1	0.5~6.0	250~270	330~350	410~430
	0.3~6.0	160~180		390~410

8.1.5 青铜的热处理

1. 锡青铜的热处理 锡青铜凝固温度范围很宽,铸锭(铸件)枝晶偏析较严重,常须进行均匀化退火。锡青铜通常不进行固溶处理。 $\alpha_2(\text{Sn})$ 小于7%的锡青铜线材、带材可进行再结晶退火及去应

力退火,退火时应防止粘结。卷批要松,加热温度应适当降低,保温时间适当延长,用作弹簧的锡青铜 QSn4-3、QSn6.5-0.4 等只能进行去应力退火,退火温度为 250~300°C。锡青铜中间退火温度及棒材、线材成品退火温度见表 8-17 及表 8-18。

表 8-16 黄铜的力学性能及用途

合金名称	牌 号	状 态	σ_b /MPa	δ (%)	用 途
普通黄铜	H96	退火	240	52	用制导波管、冷凝管、散热管、散热片、导电零件等
	H90	退火	260	44	水箱带供水和排水管、电阻帽、奖章、供制双金属等
	H80	退火	310	52	用制造纸网等薄壁管、波纹管、房屋建筑用品等
	H68	退火	330	56	用制各种复杂的冷冲件和深冲件、散热器外壳、导波管、波纹管等,用途极广
	H62	退火	360	49	用制各种销钉、铆钉、螺帽、垫圈、导波管、夹线板、环形件及散热器零件,制糖工业、船舶工业、造纸工业用零件等
锡黄铜	HSn70-1	退火(冷变形 50%)	350(700)	(60)(4)	海轮冷凝器管
	HSn62-1	退火(冷变形 50%)	400(700)	40(4)	船舶零件
	HSn60-1	退火(冷变形 50%)	380(560)	40(10)	船舶焊接件焊条
铅黄铜	HPb74-3	退火(冷变形 50%)	350(550)	50(4)	汽车拖拉机及一般机器上要求切削性好的零件
	HPb64-2	退火(冷变形 50%)	330(600)	55(5)	钟表和汽车上要求切削性好的零件

(续)

合金名称	牌号	状态	σ_b MPa	δ (%)	用途
铅黄铜	HPb63-3	退火(冷变形 50%)	350(600)	35(5)	主要用于钟表要求切削性极高的零件
	HPb60-1	退火(冷变形 50%)	370(670)	45(4)	热冲击和切削加工件
铝黄铜	HA185-1-0.5	退火	300	60	
	HA177-2	退火(冷变形 50%)	400(650)	55(12)	海船冷凝器管
	HA160-1-1	退火(冷变形 50%)	450(750)	45(8)	在海水中工作的高强度零件
锰黄铜	HMn59-3-2	退火(冷变形 50%)	380(650)	50(15)	常温下工作的高强度零件
	HMn58-2	退火(冷变形 50%)	400(700)	40(10)	船舶及弱电工业用零件
铁黄铜	HFen57-3-1	退火(冷变形 50%)	550(700)	25(3)	耐蚀零件
	HFe59-1-1	退火(冷变形 50%)	450(700)	50(70)	在摩擦和海水腐蚀条件下的零件及垫圈、衬套等
镍黄铜	HNi65-5	退火	380	65	压力计管, 冷凝管等
硅黄铜	HSi80-3	退火	500	40	蒸汽管、水管配件可代用耐磨锡青铜
	HSi65-1.5-3	退火	300	20	

表 8-17 锡青铜中间退火温度 (°C)

牌 号	$\delta > 5\text{mm}$	$\delta = 1 \sim 5\text{mm}$	$\delta = 0.5 \sim 1\text{mm}$	$\delta < 0.5\text{mm}$
QSn4-3	600~650	580~630	500~600	460~500
QSn4-4 2.5	580~650	550~620	520~680	450~520
QSn7-0.2	620~680	600~650	530~620	500~580
QSn6.5-0.1	600~660	600~650	520~580	470~530
QSn6.5-0.4	600~650	600~650	520~580	470~530

表 8-18 锡青铜棒材及线材成品

退火温度 (°C)

牌 号	规格	硬	软
QSn6.5-0.1	棒材	250~300	
QSn6.5-0.4	线材		420~440
QSn7-0.2			

2. 铝青铜的热处理 Cu-Al 合金相图 8-3 表明, 铝在铜中的最大溶解度可达 9.4% (质量分数) (565°C)。含 Al 量低于 9.4% (质量分数) 的铝青铜在极其缓慢的冷却条件下, 可获得单一的 α 固溶体。杂质使 (α - β) 相区左移, $w(\text{Al})$ 8%~9% 的铝青铜中也会出现 (α + γ_2) 共析组织。当冷速较快时, $\beta \rightarrow \alpha$ 转变不完全, 部分 β 相被保留下来, 随后分解为 $\alpha + \gamma_2$ 。 γ_2 相较脆, 为防止出现 γ_2 相, 压力加工用的简单铝青铜 $w(\text{Al})$ 应小于 7%。这种

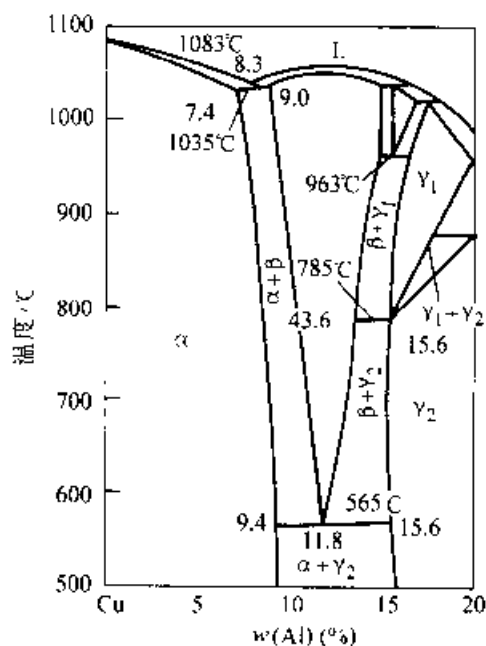


图 8-3 Cu-Al 合金状态图

铝青铜不能时效强化,只能冷作硬化。用作弹性元件的QA1-在硬态制作弹性元件时,为了保证性能的稳定性,需进行300~360°C退火以消除残余应力。复杂铝青铜可进行固溶时效处理。例如,Cu+7%Al-1.5%Co+5%Ni及Cu+2.8%Al-1.8%Si+0.4%Co两种合金在800~900°C固溶处理及400~450°C时效后,强度可显著提高。时效前增加一次予先冷变形,强化效果更好,几种铝青铜的热处理工艺见表8-19。

铸造铝青铜($w(\text{Al}) \geq 10\%$),为提高强度和改善加工性能,可采用800°C加热、炉冷至530°C

后空冷的退火工艺。

3. 弹性青铜合金的强化和热处理 一些铜合金的弹性极限高,抗蚀性好,可做为弹性材料,制造弹簧及其他弹性元件。如铍青铜是著名的弹性材料。还有锡青铜、锡磷青铜等也被广泛用作弹性材料。此外如单相铝青铜、硅锰青铜、黄铜、锌白铜等也可用作弹性材料。对于这些单相合金,提高弹性极限的方法是冷塑性变形后低温退火。冷塑性变形度愈大,低温退火后弹性极限提高愈大。一般弹性铜合金获得最好弹性极限及应力松弛抗力的最佳退火温度如表8-20所示。

表8-19 几种两相铝青铜的热处理工艺

牌 号	退火温度/°C	固溶处理温度/°C	时效温度/°C	硬度(HBS)
QA19-2	650~750	800	350	150~187
QA19-4	700~750	950	250~300(2~3h)	170~180
QA110-3-1.5	650~750	830~860	300~350	207~285
QA110-4-4	700~750	920	650	200~240
QA111-6-6	—	925(保温1.5h)	400(24h空冷)	365(HV)

表8-20 一般弹性青铜、黄铜、白铜的最佳退火工艺

牌 号	成分(质量分数)(%)	予冷变形60%后的 最佳退火工艺	弹性极限 MPa			HV
			$\sigma_{0.002}$	$\sigma_{0.05}$	$\sigma_{0.2}$	
QSn4-3	4Sn,3Zn,余Cu	150°C,30min	463	532	593	218
QSn6.5-0.1	6.5Sn,0.1P,余Cu	150°C,30min	489	550	596	—
QSi3-1	3Si,1Mn,余Cu	275°C,1h	494	565	632	210
QA17	7Al,余Cu	275°C,30min	630	725	790	270
H68	32Zn,余Cu	200°C,1h	452	519	581	190
H80	20Zn,余Cu	200°C,1h	390	475	538	170
H85	15Zn,余Cu	200°C,30min	349	405	454	155
BZn15-20	15Ni,20Zn,余Cu	300°C,1h	548	614	561	230

4. 铍青铜的热处理 铍青铜是一种典型的沉淀硬化型合金,经固溶时效后,强度可达 1250~1500MPa,硬度可达 350~400HBS,接近中强度钢水平。铍青铜的热处理特点是:在固溶状态具有极好的塑性,可进行冷加工成形。固溶处理后进行冷变形,再进行时效,不仅可提高强度、硬度,同时能显著提高弹性极限,减小弹性滞后值,这对仪表弹簧具有特别重要意义。

(1) 铍青铜的固溶处理,固溶加热温度及保温时间的选择原则是使强化相充分固溶,而且使晶粒度保持在 0.015~0.45mm 范围之内。一般固溶加热温度在 780~820°C 之间。对用作弹性元件的材料,加热温度受晶粒度的限制,采用 760~780°C。固溶加热温度的精度应严格控制在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。保温时间一般可按 1h/25mm 计算。对于薄板、带材,可参考表 8-21 所列数据选定。

表 8-21 铍青铜薄板、带材及厚度很小的工件固溶处理时的保温时间

材料厚度/mm	保温时间/min
<0.13	2~6
0.11~0.25	3~9
0.25~0.76	6~10
0.74~2.30	10~30

铍青铜在空气或氧化性炉气中进行固溶处理时,表面会形成氧化膜。这种氧化膜连续而坚韧,虽然对材料时效强化后的力学性能影响不大,但具有研磨作用,在冷成形时会导致工模具磨损。为避免氧化,应在真空炉或在氮气、惰性气体或还原性气氛中加热,以获得光亮热处理效果。另外,还应注意尽量缩短淬火转移时间,以免时效后性能达不到技术要求。厚度较薄的零件不得超过 3s,一般零件不得超过 5s。淬火介质一般采用水,复杂零件为了避免变形也可采用油。

铍青铜的固溶处理也可在空气电炉或煤气炉中进行。淬火后应进行酸洗,去除氧化皮。铍青铜不能在盐浴炉中进行固溶处理,因为大多数熔盐都会使材料表面发生晶间腐蚀和脱铍。

铸造铍青铜的固溶处理是与均匀化退火相结合,保温时间较长,一般最少需要 3h 以上,以消除铸造组织的枝晶偏析。

(2) 铍青铜的时效,Cu—Be 合金相图示于图 8-4,含 $w(\text{Be})$ 小于 2.1% 的合金均宜进

行时效强化。对于 $w(\text{Be})$ 高于 1.7% 的合金,最佳时效温度为 300~330°C,保温 1~3h。 $w(\text{Be})$ 低于 0.5% 的高导电性电极合金,由于熔点升高,最佳时效温度为 450~480°C,保温 1~3h。近年来又发展了双级和多级时效,即先在高温短时效,形成大量的 G、P 区,而后在低温下长时间保温时效,使 G、P 区逐渐长大,但又不形成大量的中间过渡相 γ' ,从而获得更好的性能,而且畸变也小。铍青铜 QBe2 的时效曲线如图 8-5 所示。

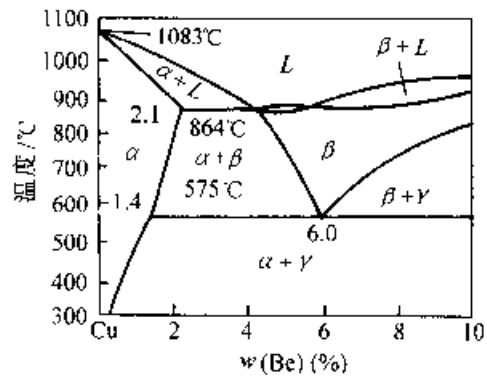


图 8-4 Cu—Be 合金状态图

一些铍青铜固溶处理及时效温度列于表 8-22。

固溶处理制度对 QBe2 及 QBe1.9 时效后力学性能的影响列于表 8-23。时效温度及时效时间对 QBe2 力学性能的影响列于表 8-24 及表 8-25。

各种铍青铜过时效倾向相差很大,QBe1.9 在 320°C 时效 4h 未发现过时效软化现象,而 QBe2 在 320°C 时效 1.5h 后便显著软化(图 8-6)。

铸造铍青铜的时效特征与成分相同的变形合金基本一致。四种铸造铍青铜的时效制度及性能见表 8-26。

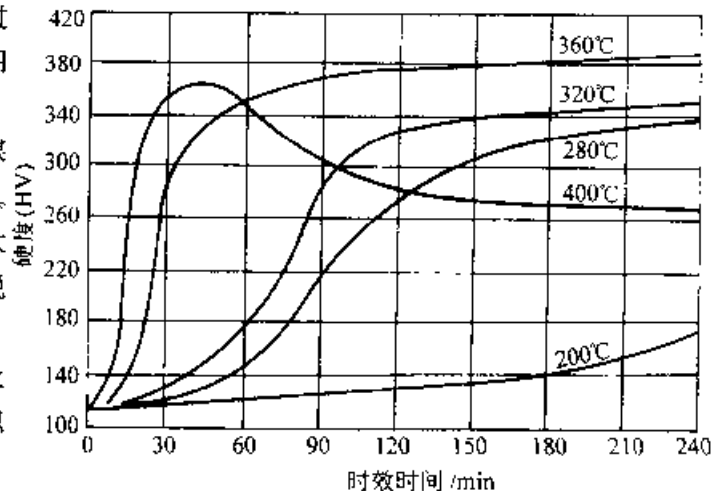


图 8-5 QBe2 时效曲线

表 8-22 铍青铜的固溶处理及时效温度

合 金 (质量分数)	固溶处理温度/°C	时效温度/°C
Cu-1.9%~2.2%Be-0.2%~0.5%Ni	780~790	320~330
Cu+2.0%~2.3%Be (<0.4%Ni)	780~800	300~345
Cu-1.6%~1.85%Be-0.2%~0.4%Ni+0.10%~0.25%Ti	780~800	320~330
Cu-1.85%~2.1%Be-0.2%~0.4%Ni+0.10%~0.25%Ti	780~800	320~330
Cu-1.9%~2.15%Be-0.25%~0.35%Co	785~790	305~325
Cu+1.6%~1.8%Be+0.25%~0.35%Co	785~790	305~325
Cu+0.45%~0.6%Be+2.35%~2.60%Co	920~930	450~480
Cu+0.25%~0.50%Be+1.4%~1.7%Co+0.9%~1.1%Ag	925~930	450~480
Cu+0.2%~0.3%Be+1.4%~1.6%Ni	950~960	450~500
Cu+0.63%Be+2.48%Ti	780~800	400~450
Cu+2%~2.3%Be+0.35%~0.45%Co+0.07%~0.11%Fe	800~820	295~315

表 8-23 固溶处理制度对 QBe2、QBe1.9 时效后力学性能的影响

材 料	固 溶 处 理			320°C(2h)时效后力学性能		
	温度/°C	时间/min	晶粒度/mm	σ_b /MPa	δ (%)	硬度(HV 0.2)
QBe2 (0.33mm 厚)	760	5	0.015~0.020	1165	10.5	360
	780	15	0.025~0.030	1220	9.5	380
	800	10	0.035~0.040	1250	7.5	400
	820	15	0.040~0.045	1260	6.0	405
QBe2 (0.33mm 厚)	840	120	0.055~0.065	1210	4.0	380
QBe1.9 (0.85mm 厚)	740	25	0.008~0.012	1220	11.5	355
	760	25	0.012~0.018	1280	9.5	370
	780	25	0.016~0.025	1310	9.0	380
	800	25	0.025~0.035	1310	8.0	395
	820	25	0.035~0.045	1280	7.0	388
	840	25	0.045~0.055	1265	6.0	380

表 8-24 时效温度对 QBe2^①力学性能的影响

时效温度/°C	抗拉强度 σ_b /MPa	伸长率 δ (%)	硬度(HV0.2)
300	1205	11.5	360
310	1250	9.0	380
320	1255	8.5	380
330	1200	8.5	355
340	1135	8.0	330

① 试样厚度为 0.3mm, 780°C 固溶 25min 水淬, 时效 2h。

表 8-25 时效时间对 QBe2 力学性能的影响

处理制度	抗拉强度 σ_b /MPa	伸长率 δ (%)	硬度(HV0.2)
780°C, 25min 水淬 + 320°C, 1h	1225	10.0	375
780°C, 25min 水淬 + 320°C, 2h	1245	9.0	380
780°C, 25min 水淬 + 320°C, 3h	1240	9.0	380
780°C, 25min 水淬 + 320°C, 4h	1240	9.0	380
780°C, 25min 水淬 + 320°C, 5h	1200	8.0	365
780°C, 25min 水淬 + 320°C, 6h	1190	7.0	355

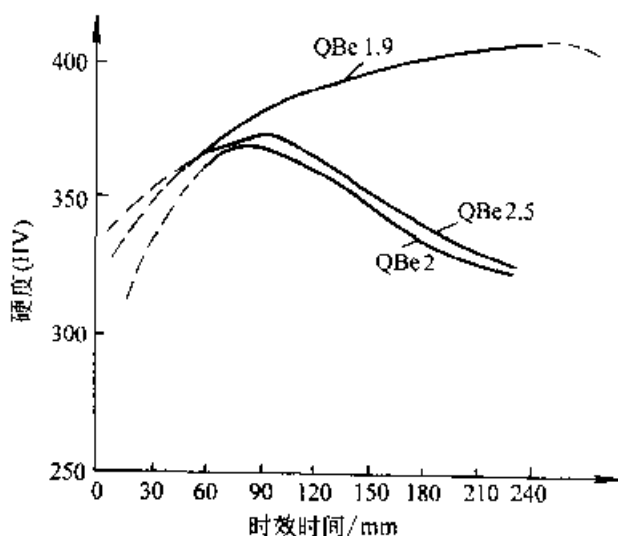


图 8-6 QBe1.9、QBe2.0 及 QBe2.5 在 320°C 时效的硬化曲线

为保证铍青铜工件时效后的尺寸精度，可采用夹具夹持进行时效，有时还采用两段时效，即先进行一段不装夹具的时效，然后用夹具夹持充分时效。当工件形状允许时，夹具设计应能使工件重叠装夹（见图 8-7）。形状更复杂的工件，例如图 8-8 所示膜片，热处理时无论边缘或中心都要固定。波纹形隔圈处只需使顶部和底部与夹具呈点状接触，使之受到适当的约束。

(3) 去应力退火，铍青铜去应力退火温度为 150~200°C，保温 60~90min，可用于消除因切削

加工、校直、冷成形等产生的残余应力，稳定零件在长期使用过程中的形状和尺寸精度。

5. 其他青铜的热处理

(1) 硅青铜的热处理，Si 在 Cu 中的最大溶解度可达 5.3%（质量分数），温度降低时，溶解度有明显变化，但已证实无明显的时效硬化效应。二元 Cu—Si 合金一般不进行时效强化热处理。工业上常用的硅青铜 QSi3-1 在用来制造弹性元件时，只进行 275~325°C 的消除应力退火。

含 Ni 的硅青铜可出现金属化合物 Ni₂Si，含 Ni 硅青铜有显著的时效强化效果并具有较高的强度和较高的导电性。QSi1—3 的热处理制度为：850°C 保温 2h 水淬，450°C 时效 1~3h。

(2) 铬青铜、铈青铜的热处理，Cr 在 Cu 中的最大溶解度仅为 0.65%（质量分数），但随温度下降溶解度剧烈变化（400°C 时为 0.02%（质量分数）），可以进行时效强化。工业用铬青铜 QCr0.5 在 950~980°C 保温 30min 固溶处理（在盐浴或氨分解气氛中），400~450°C 时效 6h，强度显著提高。

$w(\text{Cr})0.5\% \sim 1\%$ 的铬青铜 (QCr0.5) 具有较高的力学和导电、导热性能。再结晶温度较高，因而耐热性能好，能在 400°C 以下工作。用于制作电机的整流子及电焊机的电极。

表 8-26 四种铸造铍青铜时效温度与性能

化学成分(%)	时效温度/°C	抗拉强度/MPa	伸长率(%)	导电率 IACS(%)
Cu—Be0.5—Co2.5	480, 3h	720	10	45
Cu—Be0.4—Ni1.8	480, 3h	720	9	45
Cu—Be1.7—Co0.3	345, 3h	1120	2.5	18
Cu—Be2.0—Co0.5	315, 3h	1160	2	18

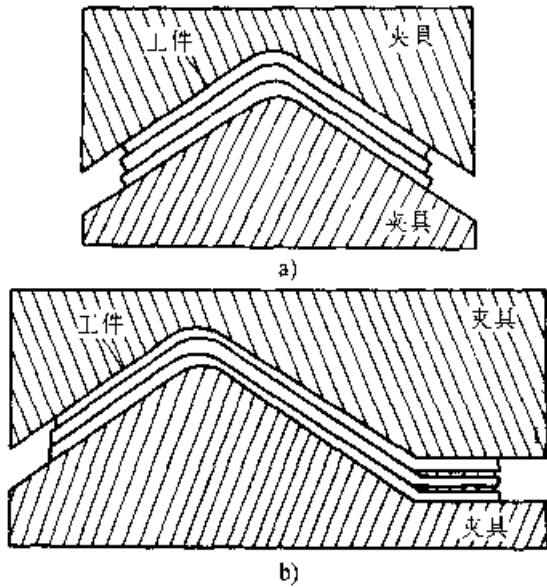


图 8-7 为达到严格的尺寸公差而在夹具中时效时能够重叠 a) 和不能重叠 b) 的工件示意图

Zr 在 Cu 中的溶解度最大为 0.15% (质量分数), 随温度下降而急剧降低, 有时效强化效果。一般在固溶后进行冷变形, 然后再进行时效, 保证较好的综合性能。 $w(\text{Zr})0.24\%$ 的锆青铜, 热处理工艺为: 920°C 固溶, 冷变形 75%, 450°C 时效。

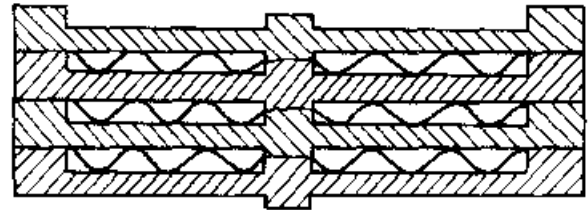


图 8-8 供膜片热处理用的可叠式夹具

$w(\text{Cr})0.35\% \sim 0.6\%$ 和 $w(\text{Zr})0.2\% \sim 0.35\%$ 的铬锆青铜其导电率为铜的 70%~90%, 热处理强化效果很好, 是目前耐热性最好的高导电材料。此合金热处理工艺为: 950°C (保温 1.5h), 冷变形 50%~60%, $460 \sim 470^{\circ}\text{C}$ 时效 3~4h。

青铜的力学性能及用途列于表 8-27。

表 8-27 青铜的力学性能及用途

牌号	状态	退火温度/ $^{\circ}\text{C}$	σ_b/MPa	$\delta(\%)$	用途
QSn4-3	退火	600	350	40	用于制造扁弹簧、圆弹簧、簧片等弹性元件以及管配件、化工器械、耐磨零件和抗磁零件等
QSn4-4-2.5	退火	600	300~350	35~40	用于制造航空、汽车、拖拉机工业及其他工业中承受摩擦的零件, 如衬套、圆盘、轴套的衬垫等
QSn6.5-0.1	退火	600~650	350~450	60~70	用于制造导电性能好的弹簧接触片或其他弹簧, 精密仪器中的耐磨零件和抗磁元件
QSn6.5-0.4	退火	600~650	350~450	60~70	用于制造金属网、耐磨零件以及弹性元件等
QSn4-0.3	退火	600~650	340	52	用于生产控制测量仪表和其他设备中所需各种尺寸的管材
ZQSn10	金属模铸造	420	200~250	3~10	连杆、衬套、轴瓦、蜗轮等高速运行耐磨件
ZQSn10-2			200~250	2~10	
ZQSn8-4			200~250	4~10	
ZQSn6-6-3 (铸造用)			180~250	1~8	

(续)

牌号	状 态	退火温度/°C	σ_b /MPa	δ (%)	用 途
ZQSn10-1	金属模铸造		250~350	7~10	连杆、衬套、轴瓦、蜗轮等高载高速运行的耐磨件
ZQSn8-12			150~200	3~8	
ZQSn5-25 (轴承用)			140~180	6~8	
QA15	退火(冷变形)	600~700	380(750)	65(5)	用于制造弹簧和要求耐蚀的其他弹性元件
QA17	退火(冷变形)	650~750	470(980)	70(3)	用于制造高强度零件
QA19-2		600~750	450(600~800)	20~40(4~5)	
QA19-4	退火(冷变形)	700~750	500~600 (800~1000)	40(5)	用于制造高强度、耐磨零件,如轴承、轴套、齿轮、涡轮等;还可制造接管嘴、法兰盘、扁形摇臂、支架等
QA110-3-15	退火(冷变形)	650~750	500~600 (700~900)	20~30 (9~12)	用于制造高强度零件及各种标准件,如齿轮、轴承、圆盘、导向摇臂衬套、飞轮、固定螺帽和接管嘴等
QA110-4-4	退火(冷变形)	650~750	600~700 (900~1100)	35~45 (9~15)	用于制造高强度的耐磨零件和 400°C 以下工作的零件,如轴衬、轴套、齿轮、球形座、螺帽、法兰盘等
QBc2	固溶		$\leq 400\sim 600$	≤ 30	用于制造重要的弹簧和弹性元件、各种耐磨零件以及在高速、高压和高温下工作的轴承、衬套;还用于制造仪表零件、膜片、膜盒、波纹管、微型开关、矿山和炼油厂用的冲击不生火花的工具以及各种深冲零件等
	固溶+冷变形		≤ 650	≤ 2.5	
	固溶+时效		≤ 1150	≤ 2.0	
	冷变形+时效		≤ 1200	≤ 1.5	
QBc1.9	固溶		$\leq 400\sim 600$	≤ 30	用于制造重要的弹簧、精密仪表的弹性元件、敏感元件以及承受高变向载荷的弹性元件等
	固溶+冷变形		≤ 650	≤ 2.5	
QBc1.7	固溶+时效		≤ 1150	≤ 2.0	
	冷变形+时效		≤ 1200	≤ 1.5	
QBc1.7	固溶+冷变形		≤ 600	≤ 2.5	
	冷变形+时效		≤ 1100	≤ 2.0	
QSi3-1	固溶		350~380	40~45	用于制造各种弹性元件和在腐蚀条件下工作的零件以及蜗轮、蜗杆、齿轮、衬套、制动销和杆等耐磨零件
	固溶+冷变形		700~750	1~2	

(续)

牌号	状态	退火温度/°C	σ_b /MPa	δ (%)	用途
QSi1-3	挤压		600	12	用于制造发动机中的各种重要零件,例如在较高温(300°C以下)工作、润滑不良、单位压力不大的摩擦零件,排气门和进气门的导向套等
QCr0.8	固溶时效		430	18	电机整流子及电焊机的电极
QZr0.4	固溶+冷变形+时效		420	16	作电阻焊接零件及高导电、高强度电极材料

8.1.6 白铜及其热处理

1. 白铜简介 $w(\text{Ni})$ 低于 50% 的铜镍合金称为白铜。铜中加入镍能显著提高强度、耐腐蚀性、电阻和热电性。工业用铜镍合金根据性能特点和用途不同分为耐蚀结构用白铜和电工用白铜。铜镍二元合金称为简单白铜(普通白铜)。白铜的牌

号用“B”后加镍的含量表示。还含有其他合金元素的白铜称为复杂白铜(或称特殊白铜),如含有锰的称为锰白铜,牌号为 BMn40-1.5($w(\text{Ni})$ 40%, $w(\text{Mn})$ 1.5%)。表 8-28 及表 8-29 为耐热结构用白铜的力学性能及用途和常用电工白铜的主要物理参数。

表 8-28 耐蚀结构用白铜的力学性能及用途

牌 号	材料种类及状态	直径或厚度/mm	力学性能 \geq		用 途 举 例
			σ_b /MPa	δ (%)	
B5	带材 M	—	220	32	船舶用耐蚀零件
	带材 Y	—	100	10	
	带材 Y	—	400	10	
B19	带材 M	—	300	25	在蒸汽、淡水和海水中工作的精密仪器、仪表零件,金属网和抗化学腐蚀零件
	带材 Y	—	400	3	
	板材 M	—	300	30	
	板材 Y	—	400	3	
B30	带材 M	—	380	—	在蒸汽、海水中工作的耐腐蚀零件,在高温、高压下工作的金属管和冷凝管
	带材 Y	—	550	—	
	板材 M	—	380	23	
	板材 Y	—	550	3	
BMn3-12	带材 M	—	360	25	
	板材 M	—	360	25	
BZn15-20	带材 M	—	350	3.5	仪器、精密机械零件;工业用器皿、医疗机械
	带材 Y	—	550	1.5	
	带材 T	—	650	1	

(续)

牌 号	材料种类 及状态	直径或厚度 /mm	力学性能 \geq		用 途 举 例
			σ_b /MPa	δ (%)	
BZn15-20	板材 M		350	3.5	仪器、精密机械零件,工业用器皿、医疗机械
	带材 Y		500	2	
	板材 L		650	1	
	控制棒材 Y	5~20	150	5	
		21~30	100	7	
	控制棒材 M	31~40	350	12	
BA16-1.5	板材	5~40	300	30	制造弹簧(BA113-3可制造高强度零件)
			550	3	

表 8-29 常用电工白铜的主要物理性能

合金名称	合金牌号	线膨胀系数 α ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	比热 C ($\text{J}/\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C}$)	导热系数 λ ($\text{W}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$)	电阻率 ρ ($10^{-8}\Omega\cdot\text{m}$)	电阻温度系数 $^{\circ}\text{C}^{-1}$
简单白铜	B0.6	—	—	272	0.031	0.0028
	B16	15.3	—	—	0.223	0.0028
锰铜	BMn3-12	16.0	410	22	0.435	0.00003
康铜	BMn40-1.5	14.4	410	21	0.480	0.00002
考铜	BMn43-0.5	14.0	—	24	0.490	-0.00014

2. 白铜的热处理 铝白铜(BA113-3、BA16-1.5)可进行热处理强化,经固溶(900 $^{\circ}\text{C}$)、冷轧(50%)并时效(550 $^{\circ}\text{C}$)处理后,强度可达 800~900MPa,而固溶态时仅为 250~350MPa。

白铜铸锭晶内偏析严重,必须进行均匀化退火。白铜的均匀化退火温度及保温时间见表 8-30。

白铜的热处理制度与使用性能有很大关系,精密仪表用的 BMn3-12 应进行去应力退火,使电阻稳定。在高温下工作的 BMn40-1.5 应在较高温度(750~850 $^{\circ}\text{C}$)下进行短时退火(水冷或空冷)。用于制作弹性元件的锌白铜 BZn15-20,则

可采用 325~375 $^{\circ}\text{C}$ 的低温退火,白铜加工产品的退火温度见表 8-31 和表 8-32。

各国铜合金牌号对照见表 8-33。

表 8-30 白铜均匀化退火制度

牌 号	均匀化退火	
	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/h
B19、B30	1000~1050	3~4
BMn3-12	830~870	2~3
BMn40-1.5	1050~1150	3~4
BZn15-20	940~970	2~3

表 8-31 白铜加工产品的中间退火温度

($^{\circ}\text{C}$)

牌 号	$\delta > 5\text{mm}$	$\delta = 1 \sim 5\text{mm}$	$\delta = 0.5 \sim 1.0\text{mm}$	$\delta < 0.5\text{mm}$
B19、B25	750~780	700~750	620~700	530~620
BZn15-20、BMn3-12	700~750	680~730	600~700	520~600
BA16-1.5、BA113-3	700~750	700~730	580~700	550~600
BMn40-1.5	700~850	700~800	600~750	550~600

表 8-32 白铜棒材、线材成品退火温度 (°C)

牌 号	规 格 mm	半 硬	软
BZn15-20	棒材		650~700
	线材 $\phi 0.3 \sim \phi 6.0$	160~420	600~620
BMn3-12	线材 $\phi 0.3 \sim \phi 6.0$		500~510
BMn4.0 1.2	线材 $\phi 0.3 \sim \phi 0.8$		670~680
	线材 $\phi 0.85 \sim \phi 2.0$		690~700
	线材 $\phi 2.1 \sim \phi 6.0$		710~730

表 8-33 各国铜合金牌号对照表

中 国 GB(YB)	前 苏 联 ГОСТ	美 国 ASTM	英 国 BS	西 德 DIN	日 本 JIS
T1	M0				
T2	M1				
T3	M2				
T4	M3				
TU1	M61	101			EOFCUP
TU2	M62	102	C103		OF-CUP
H96	.196	210			RBS1
H90	.190	220	CZ101	MS90	RBS2
H80	.180	240	CZ103	MS80	RBST4
H70	.170	260	CZ106	MS70	BSP1
H68	.168	268			
H62		272,274	CZ108	MS63	BSP2B
QSn4-3	БРОЦ4-3			MSnBZ4	
QSn4-4-4	БРОЦ4-4-4	B139BZ		MSnBZ4Pb	BC6
QSn6.5-0.1	БРО ϕ 6.5-0.15	B139, B159	407-3	SnBZ6	
QSn6.5-0.4	БРО ϕ 6.5-0.4	519			PB62
QSn7-0.2	БРО ϕ 7-0.2				
QA15	БРА5	B169A			
QA17	БРА7	B169B			
QA19-2	БРАМЦ9-1				
QA110-3-1.5	БРАЖМЦ10-3-1.5				AB1
QA110-4-4	БРАЖН10-4-4	AMS4640	2033	NiAlBz	AB5
QBe2	БР2	172			BeCu2
QBe1.9	БРБНТ1.9				
QBe1.7	БРБНТ1.7	170			BeCu1
QSi3-1	БРКМЦ3-1	B98-D	1948		
QCd1.0	БРКЦ1.0				
QCr0.5	БРх0.5				
B19	МН19	B171	B372-2	CuNi20	
BMn3-12	МНМЦ3-12				
BFe30-1-1	МНЖМБ30-0.8-1	715			
BZn15-20	МНЦ15-20	B206 D	CN106		CNTF3

8.2 铝及铝合金的热处理

在非铁轻金属中,铝及铝合金是应用最广泛的一类金属结构材料,其产量仅次于钢铁。铝在地壳中的蕴藏量与其他金属元素相比则占首位。我国铝的资源很丰富。

8.2.1 铝及铝合金

8.2.1.1 分类简介

1. 工业纯铝 纯铝非常柔软,具有高导热性、导电性、抗蚀性及低密度等优点。工艺性能十分优良,易于铸造、切削及加工成形。由于纯铝的强度较低,一般不用作承力结构材料。

在纯铝中加入合金元素而形成的铝合金,具有高的比强度和比刚度,如用它代替钢铁可显著减轻设备的重量和增加结构的稳定性。

2. 变形铝合金 变形铝合金是经不同变形加工方式生产出的各种半成品,如板、棒、管、线、型材及锻件等。

3. 铸造铝合金 一些铝合金具有良好的铸造成型性能,铝合金铸件在航空、机械制造、仪表等工业中得到广泛的应用。

8.2.1.2 工业纯铝

纯铝的主要物理性能列于表 8-34。

铝与氧有极高的化学亲和力,在室温下能形成致密的 Al_2O_3 保护膜(厚约 5~10nm),可防止继续氧化,温度升高至熔化时,仍能维持氧化膜的保护作用。由于 Al_2O_3 是具有酸、碱两性的氧化

物,在酸性和碱性介质中都易被溶解,它在硫酸、盐酸、碱、盐和海水中均不稳定。

退火纯铝板, $\sigma_s = 80 \sim 100\text{MPa}$, $\sigma_{0.2} = 30 \sim 50\text{MPa}$, $HBS = 25 \sim 30$, $\delta = 35\% \sim 40\%$ 。纯铝具有良好的低温性能,随着温度下降,强度和塑性升高,详见表 8-35。

表 8-34 纯铝的主要物理性能

名称	数值
原子序数	13
原子量	26.9815
点阵常数(面心立方)	0.40495nm
原子直径	0.286nm
密度(25°C时)	2.698g/cm ³
熔点	660.24°C
沸点	2467°C
热导率(0~100°C)	22.609W/(m·K)
电阻系数(20°C)	2.67 $\mu\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$
膨胀系数(20~100°C)	23.8 $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

表 8-35 工业纯铝的低温力学性能

材料规格、状态	试验温度 /°C	抗拉强度 σ_b , MPa	伸长率 δ_{10} (%)
板材 (厚 15mm) 退火态	+20	80	36
	70	105	43
	-196	175	51

纯度对铝的性能有显著影响,铝中主要杂质是 Fe 和 Si。增加杂质 Fe 和 Si 的含量,虽略能提高强度,却使塑性、导电性和抗蚀性下降。

纯铝的纯度及杂质含量列于表 8-36。

表 8-36 铝的纯度及杂质含量

类别	牌 号	杂 质 (质量分数)(%)						总和
		Al \geq	Fe \leq	Si \leq	Fe+Si \leq	Cu \leq	其他 \leq	
工业高纯铝	LG5	99.99	0.0030	0.0025	—	0.005	—	0.010
	LG4	99.97	0.015	0.015	—	0.005	—	0.03
	LG3	99.93	0.04	0.04	—	0.01	—	0.07
	LG2	99.90	0.06	0.06	—	0.01	—	0.10
	LG1	99.85	0.10	0.08	—	0.01	—	0.15
工业纯铝	L1	99.7	0.16	0.16	0.26	0.01	—	0.30
	L2	99.6	0.25	0.20	0.36	0.01	—	0.40
	L3	99.5	0.30	0.30	0.45	0.015	—	0.50
	L4	99.3	0.35	0.40	0.60	0.05	—	0.70
	L5	99.0	0.50	0.50	0.90	0.05	—	1.0
	L6	98.8	0.50	0.55	1.0	0.10	Zn0.1, Mn0.1 Mg0.1, 其他 0.1	1.2

8.2.1.3 变形铝合金

按热处理特点及性能、用途可分为：硬铝、超硬铝、锻铝及铝锂合金，可热处理强化；纯铝和防锈铝，不能被热处理强化。

1. 硬铝 具有强烈的时效硬化能力，硬铝以Al—Cu—Mg系为主，除具有较高的室温强度外，耐热性也好，但抗蚀性及可焊性较差。硬铝可制作飞行器的各种承力构件，如蒙皮、壁板、框架、桨叶、活塞、联接件以及火箭上的液体燃料箱等。硬铝由LY字头及合金顺序号组成，如LY12。

2. 超硬铝 以Al—Zn—Mg—Cu系为主，在变形铝合金中强度最高。它的缺点是有应力腐蚀倾向，热稳定性较差。超硬铝的牌号由LC为字头及合金顺序号组成，如LC4。

3. 锻铝 以Al—Mg—Si系为主，具有良好的冷、热加工、焊接、抗蚀、低温、疲劳、光制等性能。适合于制作航空用各种锻件。锻铝的牌号由LD为字头与合金顺序号组成，如LD2、LD5。

4. 防锈铝 易于加工成型和焊接，并具有良好的光制和低温性能，抗蚀性能好。因不可热处理强化，故强度低。适于制作在腐蚀环境下工作的受力不大的零件。防锈铝的牌号由LF为字头与合金顺序号组成，如LF6、LF21。

常用变形铝合金的牌号、化学成分及用途列

表 8-37 常用变形铝合金的牌号、化学成分及用途

分类	牌号	化 学 成 分 (质量分数)(%)						用 途	
		Cu	Mg	Mn	Zn	Cr	Fe/Si		其它
硬 铝 合 金	LY2	2.6~3.2	2.0~2.4	0.15~0.7	0.1	—	0.30/0.30	1. 作温度在200~300℃的涡轮喷气发动机轴向压气叶片	
	LY6	3.8~4.3	1.7~2.3	0.5~1.0	0.1	—	0.50/0.50	0.001~0.005Be 0.03~0.15Ti	
	LY10	3.9~4.5	0.15~0.30	0.3~0.5	0.10	—	0.20/0.25	0.15Ti	要求强度较高的铆钉，工作温度低于100℃
	LY11	3.8~4.8	0.4~0.8	0.1~0.8	0.30	0.10Ni	0.7/0.7	0.15Ti	中等强度的零件和构件，冲压的连接部件
	LY12	3.8~4.9	1.2~1.8	0.3~0.9	0.30	0.10Ni	0.50/0.50	0.10Ti	除锻件外各种高载荷的零件和构件

于表 8-37。变形铝合金各国牌号对照列于表 8-38。美国常用变形铝合金的牌号、化学成分列于表 8-39。

5. 铝锂合金

锂是最轻的金属元素，密度仅为 0.534g/cm³。铝合金中加入锂可有效地降低密度，提高弹性模量。锂在铝中可形成平衡相 δ (AlLi)和亚稳相 δ' (Al₃Li)。铝锂合金能时效强化。铝锂合金中加入铜、镁、锰、锆等可形成强化相CuAl₂(θ)、Al₂CuLi(T1)、Al₆CuLi₃(T2)、Al₃CuLi₂(TB)、Al₂MgLi(T)、Al₃Mn、Al₃Zr等，使合金力学性能得到改善。铝锂合金固溶处理温度一般在500℃左右，例如2020合金在505℃固溶处理可获得最佳力学性能，现有铝锂合金均采用固溶处理及人工时效。铝锂合金主要用作结构材料，如飞机机翼、蒙皮、起落架，也可用于低温，如航天器中的大型低温液体燃料箱等。铝锂合金在国外80年代初开始研究，美国、前苏联已研制出商品铝锂合金。铝锂合金具有良好的抗腐蚀性能及低温性能(见表 8-40及 8-41)，其牌号、成分、性能列于表 8-42。

8.2.1.4 铸造铝合金

铸造铝合金的化学成分及杂质允许含量如表 8-43A、B所示。各国铸造铝合金牌号对照见表 8-44。

(续)

分类	牌号	化 学 成 分 (质量分数)(%)						用 途	
		Cu	Mg	Mn	Zn	Cr	Fe/Si		其它
硬铝合金	LY16	6.0~7.0	0.05	0.4~0.8	0.10	—	0.30/0.30	0.1~0.2 Ti 0.20Zr	用于在250~300°C以下工作的零件如发动机叶片、盘等
	LY17	6.0~7.0	0.25~0.45	0.4~0.8	0.10	—	0.30/0.30	0.1~0.2 Ti	
超硬铝合金	LC3	1.8~2.4	1.2~1.6	0.10	6.0~6.7	—	0.2/0.2	0.02~0.08 Ti	受力构件的铆钉
	LC4	1.4~2.0	1.8~2.8	0.2~0.6	5.0~7.0	0.1~0.25	0.5/0.5		受力构件和高负荷零件
锻铝合金	LD2	0.2~0.6	0.45~0.9	0.15~0.35 (或Cr)	0.20	—	0.5/0.5~1.2	0.15Ti	中等负荷的零件和构件,形状复杂的锻件和模锻件
	LD5	1.8~2.6	0.4~0.8	0.4~0.8	0.30	—	0.7/0.7~1.2	0.1Ni 0.15Ti	形状复杂和中等强度的锻件和模锻件
	LD6	1.8~2.6	0.4~0.8	0.4~0.8	0.30	0.01~0.2	0.7/0.7~1.2	0.02~0.1 Ti	形状复杂的锻件
	LD7	1.9~2.5	1.4~1.8	0.2	0.30	0.90~1.5 Ni	0.9/1.5~0.35	0.02~0.1 Ti	内燃机活塞和在高温下工作的其他零件
	LD8	1.9~2.5	1.4~1.8	0.2	0.30	0.90~1.5 Ni	1.0~1.6/0.5~1.2	0.15Ti	同LD7
	LD9	3.5~4.5	0.4~0.8	0.2	0.3	1.8~2.3 Ni	0.5~1.0/0.5~1.0	0.15Ti	同LD7
	LD10	3.9~4.8	0.4~0.8	0.4~1.0	0.3	0.1Ni	0.7/0.6~1.2	0.15Ti	高负荷的锻件和模锻件
	LF2	0.10	2.0~2.8	0.15~0.4 (或Cr)	—	—	0.4/0.4	0.15Ti	在液体中工作的焊接零件、管道、容器及其他中等负荷零件,线材用作焊条及铆钉
	LF3	0.10	3.2~3.8	0.3~0.6	0.20	—	0.5/0.5~0.8	0.15Ti	中等强度的焊接结构件
	LF5	0.10	4.8~5.5	0.3~0.6	0.20	—	0.5/0.5	—	液体容器,管道和零件的焊接件
LF6	0.10	5.8~6.8	0.5~0.8	0.20	—	0.4/0.4	0.0001~0.005Be 0.02~0.1 Ti	焊接容器,受力零件,骨架零件	
LF10	0.20	4.7~5.7	0.2~0.6	—	—	0.4/0.4	0.15Ti	铆接铝合金和镁合金结构用铆钉	

表 8-38 一些国家变形铝合金牌号对照表

中 国	前苏联	美 国	英 国	法 国	前西德	日 本
GB(YB)	ГОСТ	AA-ASTM	BS	NF	DIN	JIS
L1	AOO	1080	1A			A1080
L2	AO	1070、1060			(Al99.6)	A1070
L3	A1	Ec1050	1B	A5	Al99.5	A1050
L4	A.Π	1030				
L5	A2	1100	1C	A1	Al99	A1100
L6	A.I	1200				A1200
LF2	AMr	5052	N4	A-G2	AlMg2	A-5052
LF3	AMr3	5154	N5	A-G3	AlMg3	A-5154
LF5	AMr5	5056	N6	A-G5	AlMg5	A-5056
LF6	AMr6	r6				
LF10	AMr50	5056	N6	A-G5	AlMg5	A-5056
LF11	AMr51	5356				
LF21	AMn	3003	N3	A-M1	AlMn	A-3003
LY2	B.ΠΠ					
LY4	.ΠΠ1					
LY6	.ΠΠ9					
LY8	.ΠΠΠ	2017		AU4G	AlCuMg1	A2017
LY9	.ΠΠΠΠ	2024	H14	AU4G1	AlCuMg2	A2024
LY10	B65					
LY11	.ΠΠ	2017	DTD	A-U4G	AlCuMg1	A2017
LY12	.ΠΠ6	2024		A-U4G1	AlCuMg2	A2024
LY13	AM4					
LY16	.ΠΠ0	2219		A-U6MT		
LY17	.ΠΠ1	2021				
LD2	AB	6061	H20		AlMgSiCu	A6061
LD5	AK6					
LD6	AK6-1		H11			
LD7	AK4-1	2618	H16	A-U2GN (RR59)		
LD8	AK4			A-U2N (RR56)		
LD9	AK2	2018		A-U4N (RR58)		A2018
LD10	AK8	2014	H15	A-U4SG	AlCuSiMg	A2014
LC3	B94					
LC4	B95	7075		A-Z5GU	AlZnMg1.5	A7075
LC9 (807)		7075		A-Z5GU	AlZnMg1.5	A7075
LT1	AK	4043	N21		SA1Si5	A4043

表 8-39 美国常用变形铝合金的牌号及化学成分(质量分数)(%)

牌号	国内相应牌号	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Mn	Cr	Ti
2011	LD10	0.25	0.20~0.8	3.9~5.0	0.7	0.50~1.2	0.40~1.2	0.10	0.15
2024	LY12	0.25	1.2~1.8	3.8~4.9	0.50	0.50	0.30~0.90	0.10	—
2124	高纯 LY12	0.25	1.2~1.8	3.8~4.9	0.30	0.20	0.30~0.90	0.10	—
2219	LY16	0.10	0.02	5.8~6.8	0.30	0.20	0.20~0.4	—	0.02~0.10
2618	LD7	—	1.3~1.8	1.9~2.7	0.9~1.3	0.25	—	—	0.04~0.10
2048	—	0.25	1.5	3.3	0.20	0.15	0.4	—	—
5052	LF2	0.10	2.2~2.8	0.10	0.45Fe+Si	—	0.10	0.15~0.35	—
5056	LF10	0.25	4.7~5.5	0.10	0.40Fe+Si	—	0.5~1.0	0.05~0.2	0.2
6061	LD2	0.25	0.8~1.2	0.15~0.40	0.70	0.40~0.80	0.15	0.04~0.35	0.15
7075	LC4	5.1~6.1	2.1~2.9	1.2~2.0	0.50	0.40	0.30	0.18~0.35	0.20
7079	—	3.8~4.8	2.9~3.7	0.40~0.8	0.10	0.30	0.10~0.30	0.10~0.25	0.10
7175	—	5.1~6.1	2.1~2.9	1.2~2.0	0.20	0.15	0.10	0.18~0.30	0.10
7175	—	5.2~6.2	1.9~2.6	1.2~1.9	0.12	0.10	0.06	0.18~0.25	0.06
7049	—	7.2~8.2	2.0~2.9	1.2~1.9	0.35	0.25	0.20	0.10~0.22	0.10
7050	—	5.7~6.7	1.9~2.6	2.0~2.8	0.15	0.12	0.10	0.04	0.06

表 8-40 铝锂合金的力学和抗蚀性能

牌 号	2091			CP276			8090	
	板	板	板	棒	锻件	板	棒	锻件
尺寸/mm	1.2~3.5	13~10	12~30	10~30	<160	6~12.7	10~30	<120
热处理制度	T8X	T8X51	T851	T851	T852	T851	T851	T852
样品取向	TL	TL	TL	L	L	TL	L	L
σ_b /MPa	445	455	605	630	535	500	550	180
拉伸 σ_y /MPa	330	340	595	565	480	455	500	135
δ (%)	17	11	7	7.5	3	7	7	5
腐蚀 EXCO 速率	EA	EB	—	EA	—	EA—EB	EA	EA EB
K_{IC} (LT)/(MPa \sqrt{m})	145	39	—	41	—	33	35	—

注: TL 横长向, LT 长横向, L 长向; K_{IC} 平面应力断裂韧性值; EXCO 剥落腐蚀, EA 轻度, EB 中等。

表 8-41 铝锂合金 2090 T81 不同温度下的力学性能

试验温度/K	σ_b /MPa	σ_y /MPa	δ (%)	E /GPa	K_{IC} /MPa \sqrt{m}
300	565	535	5.0	78.3	34
77	715	600	7.0	86.9	57
4	820	615	17.0	87.6	72

注: 试样取向 L'LT。

表 8-42 美、前苏 Al-Li 系合金的成分及性能

合金牌号	化学成分 (质量分数)(%)										热处理	σ_b / MPa	σ_c / MPa	δ (%)	K_{IC} / MPa \sqrt{m}	ρ / (g/cm ³)	E / (GPa)
	Li	Cu	Mg	Zr	Mn	Fe	Si	Cd/Ti									
美 Alcoa 公司	Alithali- teB2090	1.9~ 2.6	2.4~ 3.0	<0.25	0.08~ 0.15	—	<0.12	<0.10	—	—	T8 板,纵	569	530	7	42.5	2.59	78.6
	Alithali- teA8090	2.1~ 2.7	1.1~ 1.6	0.8~ 1.4	0.08~ 0.15	—	<0.15	<0.10	—	—	T8 板,纵	476	400	9	45.6	2.55	78.6
	Alithali- teD	2.1~ 2.7	0.5~ 0.8	0.9~ 1.4	0.08~ 0.15	—	<0.15	<0.10	—	—	T8 板,纵	488	405	7.5	45.3	2.55	78.6
美 Alcam 公司	litalA 8090	2.3~ 2.7	1.0~ 1.6	0.5~ 1.0	0.08~ 0.16	—	<0.3	<0.2	—	—	T8 板,纵	500	450	5.5	36	2.54	—
	litalB 8091	2.4~ 2.8	1.6~ 2.2	0.5~ 1.2	0.08~ 0.16	—	<0.3	<0.2	—	—	T8 板,纵	560	520	4.0	28	2.55	—
	litalC	2.3~ 2.6	1.0~ 1.6	0.5~ 1.0	0.08~ 0.16	—	<0.3	<0.2	—	—	—	150	400	5.0	45	2.54	—
美 Pecluney 公司	CP271 8090	2.2~ 2.7	1.0~ 1.6	0.6~ 1.3	0.04~ 0.16	—	<0.3	<0.2	—	—	T6 薄板 T651 薄板	555 540	445 490	7 7	37 37	2.52~ 2.54	81.2
	CP274 2091	1.7~ 2.3	1.8~ 2.5	1.1~ 1.9	0.04~ 0.16	—	<0.3	<0.2	—	—	T651 薄板	480	430	12	—	2.57~ 2.59	78.8
	CP276	1.9~ 3.3	2.5~ 3.3	0.2~ 0.8	0.04~ 0.16	—	<0.3	<0.2	—	—	T651	600~ 655	575~ 625	5	—	2.57~ 2.60	80.2
前苏联	2020	0.9~ 1.7	4.0~ 5.0	0.03	—	0.3~ 0.8	0.4	0.4	0.1~ 0.25	—	T6	561	505	13	20.3	2.67	78.1
	BA-123	1.0~ 1.4	4.9~ 5.8	0.05	—	0.4~ 0.8	0.3	0.3	0.1~ 0.3	0.15	—	—	—	—	—	—	—

表 8-43A 铸造铝合金化学成分(质量分数)(%)

合金牌号	合金代号	Si	Cu	Mg	Zn	Mn	Ti	其他	Al
ZAlSi7Mg	ZL101	6.5~7.5		0.25~0.45					余量
ZAlSi7MgA	ZL101A	6.5~7.5		0.25~0.45			0.08~0.20		余量
ZAlSi12	ZL102	10.0~13.0							余量
ZAlSi9Mg	ZL104	8.0~10.5		0.17~0.3		0.2~0.5			余量
ZAlSi5Cu1Mg	ZL105	4.5~5.5	1.0~1.5	0.4~0.6					余量
ZAlSi5Cu1MgA	ZL105A	4.5~5.5	1.0~1.5	0.4~0.55					余量
ZAlSi8Cu1Mg	ZL106	7.5~8.5	1.0~1.5	0.3~0.5		0.3~0.3	0.10~0.25		余量
ZAlSi7Cu1	ZL107	6.5~7.5	3.5~4.5						余量
ZAlSi12Cu2Mg1	ZL108	11.0~13.0	1.0~2.0	0.1~1.0		0.3~0.9			余量
ZAlSi12Cu1Mg1Ni1	ZL109	11.0~13.0	0.5~1.5	0.8~1.3				Ni: 0.8~1.5	余量
ZAlSi9Cu2Mg	ZL111	8.0~10.0	1.3~1.8	0.4~0.6		0.10~0.35	0.10~0.35		余量
ZAlSi7Mg1A	ZL114A	6.5~7.5		0.45~0.60			0.10~0.20	Be: 0.01~0.07 ¹⁾	余量
ZAlSi5Zn1Mg	ZL115	4.8~6.2		0.10~0.65				Sb: 0.1~0.25	余量
ZAlSi8MgBe	ZL116	6.5~8.5		0.35~0.55			0.10~0.30	Be: 0.15~0.40	余量
ZAlCu5Mn	ZL201		4.5~5.3			0.6~1.0	0.15~0.35		余量
ZAlCu5MnA	ZL201A		4.8~5.3			0.6~1.0	0.15~0.35		余量
ZAlCu10	ZL202		9.0~11.0						余量
ZAlCu1	ZL203		4.0~5.0						余量
ZAlCu5MnCdA	ZL204A		4.6~5.3			0.6~0.9	0.15~0.35	Cd: 0.15~0.25	余量
ZAlCu5MnCdVA	ZL205A		4.6~5.3			0.3~0.5	0.15~0.35	Cd: 0.15~0.25 V: 0.05~0.3 Zr: 0.05~0.2 B: 0.005~0.06 Ni: 0.2~0.3 Zr: 0.15~0.25 R: 4.1~5.0 ⁴⁾	余量
ZAlR5Cu3Si2	ZL207	1.6~2.0	3.0~3.4	0.15~0.25		0.9~1.2			余量
ZAlMg10	ZL301			9.5~11.0					余量
ZAlMg5Si	ZL303	0.8~1.3		4.5~5.5		0.1~0.4			余量
ZAlMg8Zn1	ZL305			7.5~9.0	1.0~1.5		0.1~0.2	Be: 0.03~0.1	余量
ZAlZn11Si7	ZL401	6.0~8.0		0.1~0.3	9.0~13.0				余量
ZAlZn8Mg	ZL402			0.5~0.65	5.0~6.5		0.15~0.25	Cr: 0.1~0.6	余量

1 在保证合金力学性能前提下,可以不加Be。

2 混合稀土中含各种稀土总量不小于98%(质量分数),其中含铈(Ce)约45%(质量分数)。

表 8-43B 铸造铝合金杂质允许含量(质量分数)(%)

合金牌号	合金代号	Fe		Si	Cu	Mg	Zn	Mn	Ti	Zr	Ti~Zr	Be	Ni	Sn	Pb	其他	杂质总和	
		S	J														S	J
ZAlSi7Mg	ZL101	0.5	0.9	0.2	0.3	0.35	0.1	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	1.0	1.4	
ZAlSi7MgA	ZL101A	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	0.6	0.6	
ZAlSi12	ZL102	0.7	1.0	0.30	0.1	0.5	0.20	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	2.0	2.2	
ZAlSi9Mg	ZL104	0.6	0.9	0.1	0.25	0.15	0.15	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	1.1	1.4	
ZAlSi5Cu1Mg	ZL105	0.6	1.0	0.3	0.3	0.5	0.1	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	1.1	1.1	
ZAlSi8Cu1MgA	ZL105A	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.5	0.5	
ZAlSi8Cu1Mg	ZL106	0.6	0.8	0.2	0.2	0.2	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.9	1.0	
ZAlSi7Cu4	ZL107	0.5	0.6	0.1	0.3	0.5	0.01	0.05	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	1.0	1.2	
ZAlSi12Cu2Mg1	ZL108	0.7	0.7	0.2	0.2	0.2	0.20	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	1.2	1.2	
ZAlSi12Cu1Mg1Ni1	ZL109	0.7	0.7	0.2	0.2	0.2	0.20	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	1.2	1.2	
ZAlSi9Cu2Mg	ZL111	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	1.0	1.0	
ZAlSi7Mg1A	ZL114A	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.75	0.75	
ZAlSi5Zn1Mg	ZL115	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.8	1.0	
ZAlSi8MgBx	ZL116	0.60	0.60	0.3	0.3	0.1	0.20	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	1.0	1.0	
ZAlCu5Mn	ZL201	0.25	0.3	0.3	0.05	0.2	0.2	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	1.0	1.0	
ZAlCu5MnA	ZL201A	0.15	0.1	0.05	0.1	0.1	0.15	0.05	0.15	0.05	0.15	0.05	0.15	0.05	0.15	0.4	0.4	
ZAlCu10	ZL202	1.0	1.2	0.3	0.3	0.5	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	2.8	3.0	
ZAlCu4	ZL203	0.8	0.8	1.2	0.05	0.1	0.20	0.1	0.20	0.1	0.20	0.05	0.05	0.01	0.05	2.1	2.1	
ZAlCu5MnCdA	ZL204A	0.12	0.12	0.06	0.05	0.1	0.15	0.05	0.15	0.05	0.15	0.05	0.15	0.05	0.15	0.4	0.4	
ZAlCu5MnCdVA	ZL205A	0.15	0.15	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.3	0.3	
ZAlR5Cu3Si2	ZL207	0.6	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.05	0.2	0.05	0.2	0.05	0.2	0.05	0.2	0.8	0.8	
ZAlMg10	ZL301	0.3	0.3	0.30	0.10	0.15	0.15	0.15	0.15	0.20	0.20	0.07	0.05	0.01	0.05	1.0	1.0	
ZAlMg5Si1	ZL303	0.5	0.5	0.10	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.05	0.05	0.01	0.05	0.7	0.7	
ZAlMg8Zn1	ZL305	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.01	0.05	0.9	0.9	
ZAlZn11Si7	ZL401	0.7	1.2	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.05	0.05	0.01	0.05	1.8	2.0	
ZAlZn6Mg	ZL402	0.5	0.8	0.3	0.25	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.01	0.05	1.35	1.65	

注: S 为砂型铸造; J 为金属型铸造。

表 8-44 各国铸造铝合金牌号对照

中 国	欧 共 体			ISO	日 本	俄 罗 斯	美 国
	德 国	法 国	英 国				
ZLD101	GB-ASi7Mg	A-S7G-03	LM25	AlSi7Mg	AC4C.4	A.19	356.1
ZLD102	GB--AlSi2	A--Si3	LM6	AlSi2	AC3A.2	A.12	A413.1
ZLD103			LM22	AlSi5Cu3	AC1D.1	A.13	363.1
ZLD104	GB—AlSi10Mg	A S9G	LM9	AlSi10Mg		A.14	360.2
ZLD105			LM16	AlSi5Cu1Mg		A.15	355.1
ZLD106						A.132	328.1
ZLD107	GB—AlSi6Cu4		LM21	AlSi6Cu4			380.2
ZLD108						A.125	339.1
ZLD109			LM13	AlSi2Cu		A.130	332.1
ZLD110			LM12			A.110B	
ZLD203						A.1	295.2
ZLD301	GB—AlSi10Mg	AG10Y4				A.127	320.2

注：相应牌号只是指化学成分接近，并不是完全相同。

8.2.2 变形铝合金的退火

一般采用退火工艺来消除变形铝合金中的残余应力，并使其成分和组织均匀，以改善其使用性能和工艺性能。退火又分去应力退火、再结晶退火、均匀化退火。后者多用于铸锭和铸件等。

8.2.2.1 去应力退火

铸件、焊接件、切削加工件、变形加工件等（特别是冷变形工件），往往有较大的残余应力，使合金的应力腐蚀倾向显著增加，组织及性能的稳定性下降，因此必须进行去应力退火。去应力退火是一个回复过程。去应力退火的温度低于再结晶开始温度，保温后缓慢冷却。温度的选择十分重要，加热温度过低，需要较长的保温时间，才能较充分地消除残余应力，影响生产效率，加热温度过高，导致强度下降较多，不能保证产品质量。去应力退火主要用于防锈铝合金和工业纯铝。表 8-45 列出几种防锈铝合金的去应力退火制度。

表 8-45 几种防锈铝去应力退火工艺制度

牌 号	退火温度/°C	保温时间 /min	
		厚度 < 6mm	厚度 > 6mm
LF2	150~180	60~120	
LF3	270~300	60~120	
LF21	250~280	60~150	60~150

8.2.2.2 再结晶退火

再结晶退火的目的是细化晶粒，充分消除残

余应力和使合金硬度降低，塑性提高，变形加工易于进行。再结晶加热温度应在再结晶开始温度以上，保温后缓慢冷却，对于可热处理强化的合金，冷速快慢对性能无影响。影响再结晶温度的主要因素是变形程度，变形量愈大则再结晶温度愈低。再结晶退火一般为 $0.7 \sim 0.8T_g$ (T_g 为合金熔点的绝对温度)。对于不同的要求和目的，可以选择高或低的再结晶退火温度。如对形状复杂的加工件需要有充分的塑性，便于变形加工，则采用较高的再结晶退火温度。如尚需保持一定的强度和硬度，则采用稍低的再结晶退火温度。对于经热处理强化的铝合金，为了消除强化和冷作硬化效应以利于继续对形状复杂的工件进行变形加工，也应选择高的再结晶退火温度。表 8-16 和 8-47 列出变形铝合金的再结晶退火工艺制度。

表 8-46 变形铝合金再结晶退火工艺制度^①

牌 号	退火温度 /°C	保温时间 /min		冷却方法
		厚度 < 6mm	厚度 > 6mm ^②	
工业纯铝	350~400			热透为止 30 空冷或炉冷
LF21	350~420 ^③			
LF2	350~400			
LF3	350~400			
LF5	310~335			
LF6	310~335			

(续)

牌 号	退火温度 /°C	保温时间/min		冷却方法
		厚度 <6mm	厚度 >6mm ²	
LY11	350~370	40~60	60~90	炉冷
LY12	350~370			
LY16	350~370			
LD2	350~370			
LD5	350~400			
LD6	350~400			
LD10	350~370			
LC4	370~390			

- ① 表中所列是在空气循环炉中加热的制度。盐浴加热,保温时间可按表中数据缩短1/3,静止空气炉则应增加1/2。
- ② 工件厚度>10mm时,在硝酸盐槽内加热,工件厚度每增加1mm应增加2min,在空气循环炉中则应增加3min。
- ③ LF21在硝酸盐槽中加热时,加热温度为450~500°C。

表 8-47 经热处理强化后,变形铝合金的再结晶退火制度

牌号	退火温度 /°C	保温时间 /h	冷却方式
LY6	390~420	1~2	以 30°C/h 的速度冷至 260°C,然后空冷
LY11	390~420	1~2	
LY12	390~420	1~2	
LY16	390~420	1~2	
LY2	390~420	1~2	
LC4	390~430	1~2	以 30°C/h 的速度冷至 150°C,后空冷

8.2.3 变形铝合金的固溶处理与时效

固溶处理与时效是变形铝合金(防锈铝除外)的主要热处理工艺。

铝合金中的合金元素都能溶于铝,形成以铝为基的固溶体,它们的溶解度都随温度下降而减少。将铝合金加热至较高的温度,保温后迅速冷却,可获得过饱和固溶体。这种操作属于淬火,对铝合金而言称之为固溶处理。过饱和固溶体在常温下放置或在高于常温的温度下保温,将发生脱

溶沉淀过程,形成包括G·P区在内的各种过渡相或平衡的次生相。由于这些脱溶沉淀产物十分细小,而且与基体共格或半共格,它们的出现可使合金强度大幅度提高,故称其为强化相,这种过程称为时效。常温下进行的时效称为自然时效,高于常温进行的时效称为人工时效。

8.2.3.1 固溶处理

1. 加热温度 选择铝合金固溶处理加热温度的原则是:①必须防止过烧;②使强化相最大限度地溶入固溶体。

过烧是合金中低熔点共晶熔化的表现,其特征为晶内出现共晶复熔球、晶界变宽、三叉晶界呈三角形,如图8-9所示。变形铝合金固溶处理加热温度及熔化开始温度、铝合金制品实测过烧温度分别见表8-48、表8-19。固溶处理加热温度对LY12板材性能的影响见表8-50。

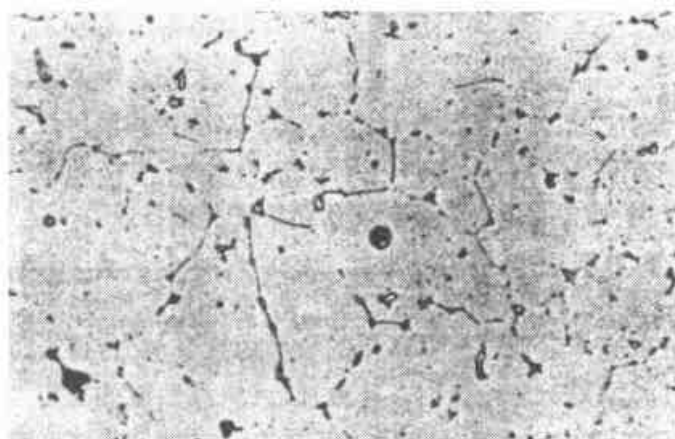


图 8-9 LY12 压挤棒材淬火过烧组织
(515°C 保温 1 小时淬火,混合酸水溶液浸蚀 210×)

2. 保温时间 保温的目的在于使工件透热,并使强化相充分溶解和固溶体均匀化。对于同一牌号的合金,确定保温时间应考虑以下因素:

(1) 工件厚度 截面大的半成品及形变量小的工件,强化相较粗大,保温时间应适当延长,使强化相充分溶解。大型锻件、模锻件和棒材的保温时间比薄件长好几倍。

(2) 塑性变形程度 热处理前的压力加工可加速强化相的溶解。变形程度越大,强化相尺寸越小,保温时间可以缩短。经冷变形的工件在加热过程中要发生再结晶,应注意防止再结晶晶粒过分粗大。固溶处理前不应进行临界变形程度的加工。挤压制品的保温时间应当缩短,以保持挤压效应。

表 8-48 变形铝合金固溶处理加热温度及熔化开始温度

牌 号	强化相(括号中为少量的)	加热温度, °C	熔化开始温度, °C
LY1	CuAl ₂ , Mg ₂ Si	495~505	535
LY2	Al ₂ CuMg(CuAl ₂ , Al ₁₂ Mn ₂ Cu)	495~506	510~515
LY6	Al ₂ CuMg(CuAl ₂ , Al ₁₂ Mn ₂ Cu)	503~507	518
LY10	CuAl ₂ (Mg ₂ Si)	515~520	516
LY11	CuAl ₂ , Mg ₂ Si(Al ₂ CuMg)	500~510	514~517
LY12	CuAl ₂ , Al ₂ CuMg(Mg ₂ Si)	495~503	506~507
LY16	CuAl ₂ , Al ₁₂ Mn ₂ Cu(TiAl ₃)	528~593	545
LY17	CuAl ₂ , Al ₁₂ Mn ₂ Cu(TiAl ₃ , Al ₂ CuMg)	520~530	540
LD2	Mg ₂ Si, Al ₂ CuMg	515~530	595
LD5	Mg ₂ Si, Al ₂ CuMg, Al ₂ CuMgSi	503~525	>525
LD7	Al ₂ CuMg, Al ₉ FeNi	525~595	—
LD8	Al ₂ CuMg, Mg ₂ Si, Al ₉ FeNi	525~540	—
LD9	Al ₂ CuMg, Mg ₂ Si, Al ₉ FeNi, AlCu ₃ Ni	510~525	—
LD10	CuAl ₂ , Mg ₂ Si, Al ₂ CuMg	495~506	509
LC3	MgZn ₂ (Al ₂ Mg ₂ Zn ₃ , Al ₂ CuMg)	460~470	>500
LC4	MgZn ₂ (Al ₂ Mg ₂ Zn ₃ , Al ₂ CuMg, Mg ₂ Si)	465~485	>500

表 8-49 变形铝合金制品实测过烧温度

牌 号	种 类	规格/mm	变形度(%)	加 热 方 式	保温时间/min	过烧温度, °C
LY2	棒材	D20	99.4	强制空气循环炉	40	515
LY6	板材	3.0	54.0	盐浴炉	20	515
	棒材	3.0	54.0	盐浴炉	30	510
LY11	板材	3.0	54.0	盐浴炉	20	514
	棒材	D14	94.5	强制空气循环炉	40	514
	冷拉管材	D110×3.0	9.0	盐浴炉	20	512
LY12	板材	2.0	60.0	盐浴炉	17	505~507
	棒材	D15	94.3	强制空气循环炉	40	505
	冷拉管材	D40×1.5	73.3	盐浴炉	20	507
	冷拉管材	D80×2.0	24.0	盐浴炉	20	505
LY16	板材	1.6	53.0	盐浴炉	17	517
	棒材	D12	95.0	强制空气循环炉	40	517
LY17	棒材	D30		盐浴炉	30	535
LD2	板材	1.0	40	盐浴炉	27	565
	棒材	D22	95	空气循环炉	40	565
LD5	棒材	D22	95	空气循环炉	40	515

(续)

牌 号	种 类	规格 /mm	变形度(%)	加 热 方 式	保温时间/min	过烧温度/°C
LD5	锻件			空气循环炉	40	545
LD6	锻件			空气循环炉	40	550
LD7	棒材	D22	94.4	空气循环炉	40	545
	锻件	--		空气循环炉	40	545
LD10	板材	2.0	60.0	盐浴炉	17	517
	棒材	D20	94.4	空气循环炉	40	515
	锻件	--	--	空气循环炉	40	517

表 8-50 固溶温度对 LY12 合金性能的影响

淬火温度 /°C	拉伸性能		晶 间 腐 蚀				最大应力 σ_{max} /MPa	K σ_{max} / σ_b	至破坏的循环次数 N
	σ_b /MPa	δ (%)	σ_h /MPa	δ (%)	强度损失 (%)	伸长率损失 (%)			
500	487	21.6	487	20.6	0	45	304	0.7	8841
513	489	18.4	431	8.5	10	53	308	0.7	8983
517	478	18.1	348	4.1	27	77	304	0.7	8205

(3) 原始组织 完全退火的合金强化相粗大,保温时间需增长。经过固溶时效的工作,进行重复固溶加热时,保温时间可缩短一半。

表 8-51 列出几种变形铝合金在盐浴炉中固溶加热时保温时间的参考数据。表 8-52 所列几种变形铝合金在空气中加热固溶的保持时间。

表 8-51 几种变形铝合金在盐浴炉中固溶加热保温时间

合金牌号	包铝板材		不包铝	
	板材厚度 /mm	保温时间 /min	板材厚度 /mm	保温时间 /min
LY6	0.3~0.8	9	6.1~8.0	35
LY11	1.0~1.5	10	8.1~12.0	40
LY12	1.6~2.5	17	12.1~25.0	50
	2.6~3.5	20	25.1~32.0	60
包铝板材	3.6~4.0	27	32.1~38.0	70
	4.1~6.0	32		
LY11	0.3~0.8	12	2.6~3.5	30
LY12	0.9~1.2	18	3.6~5.0	35
不包铝板材	1.3~2.0	20	5.1~6.0	50
	2.1~2.5	25	>6.0	60
LD2	0.3~0.8	9	3.1~3.5	27
LC4	1.0~1.5	12	3.6~4.0	32
不包铝板材	1.6~2.0	17	4.1~5.0	35
	2.1~2.5	20	5.1~6.0	40
	2.6~3.0	22	>6.0	60

表 8-52 几种变形铝合金在空气炉中固溶加热保温时间

制品种类	棒材、线材直径型 材锻件厚度 /mm	保温时间 /min	
	铝合金棒材、型材	<3.0	30
3.1~5.0		45	60
5.1~10.0		60	75
10.1~12.0		75	90
12.1~30.0		90	100
30.1~40.0		105	135
40.1~60.0		150	150
60.1~100.0		180	180
>100.0		210	210
LY8、线材		所有尺寸	60
铝合金锻件	<30.0	75	
	31~50	100	
	51~100	120~150	
	101~150	180~210	

3. 冷却 铝合金淬火冷却必须有足够的速度,以免析出粗大的过剩相。另一方面,由于铝合金强度较低,尽管导热性好,淬火产生的内应力较

小,仍难免畸变和开裂。控制淬火转移时间、选择适宜的淬火介质,是保证铝合金淬火质量的重要措施。

(1) 淬火转移时间 淬火转移时间是指工件从加热炉转移至淬火槽所经历的时间。转移时间过长,过饱和固溶体在转移过程中将发生分解,使合金时效后的强度显著下降,抗蚀性能变坏。LC4 合金板材淬火转移时间对力学性能的影响列于表 8-53。

表 8-53 LC4 合金板材淬火转移时间对力学性能的影响

淬火转移时间/s	σ_b , MPa	$\sigma_{0.2}$, MPa	伸长率 (%)
3	522	193	11.2
10	515	195	11.7
20	507	182	11.3
30	480	377	11.3
40	418	347	11.0
60	396	310	11.0

一般规定,铝合金厚度小于 4mm 时,淬火转移时间不得超过 30s。当成批工件同时淬火的数量增多时,转移时间可增长,对硬铝和锻铝合金可增至 20~30s,对超硬铝可增加到 25s。

(2) 淬火冷却介质及冷却方式

1) 水温调节淬火 铝合金最常用的淬火介质是水,水的淬火冷却特性与水温有关,冷却速度随水温的升高而降低(图 8-10)。常温下的水,冷却能力大,最大冷却速度可达 750 °C/s 以上。冷却太快,工件内产生较大的内应力,导致淬火畸变或出现裂纹。可以用调节水温的办法获得接近理想的淬火冷却速度。一般可采用调节水温的淬火装置来实现(图 8-11)在生产中水温一般应保持在 10~30 °C 范围内。对于形状复杂的大型工件,为了防止畸变和开裂,水温可升至 30~50 °C,特殊情况下,水温可允许提高到 80 °C。

2) 聚合物水溶液淬火 聚合物水溶液的冷却速度介于室温水与沸水之间,采用水温调节淬火,温度不易控制,且消耗能量较大。因此,采用聚合物水溶液淬火,是一种很有前途的淬火新工艺。不同浓度的聚乙烯醇水溶液对 LC4 合金淬火畸

变的影响示于图 8-12。图 8-13 和图 8-14 所示为厚 5mm 的铝板在 20 °C 水、沸水、液氮和相对分子质量为 $0.5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ 、浓度为 0.25%~2.5% (质量分数)的聚氧化乙烯水溶液中淬火的冷却曲线。根据上述冷却曲线求得 5mm 厚铝板的冷却速度列于表 8-51。

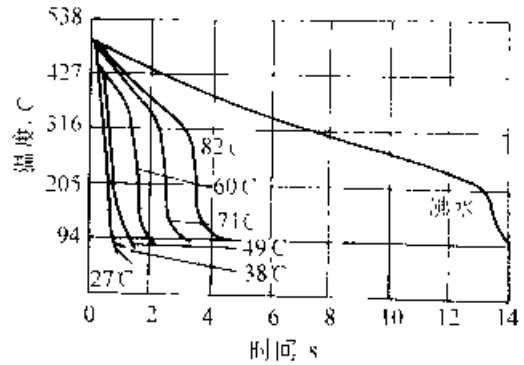


图 8-10 纯铝板材在水中淬火时的冷却曲线(板厚 1.6mm,曲线上的数字表示水温)

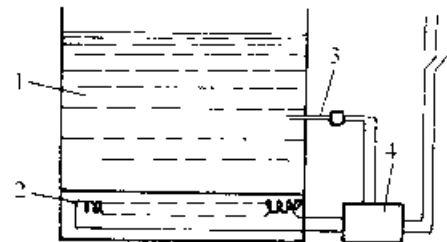


图 8-11 热水淬火装置及温度调节系统
1 热水槽 2 加热器 3 热电偶
4 温度调节器

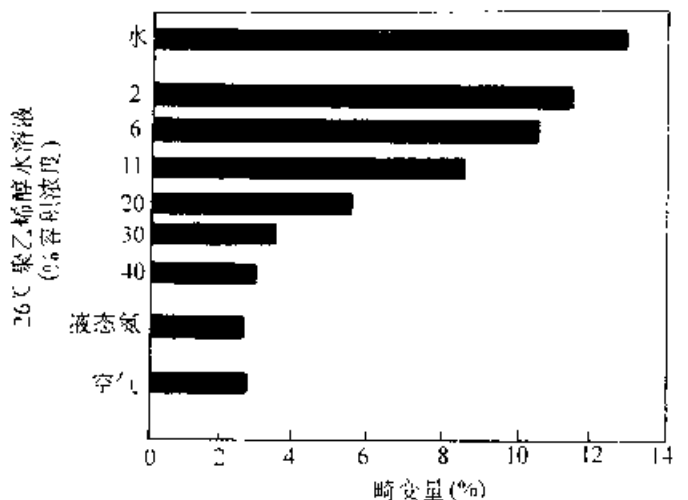


图 8-12 超硬铝 LC4(7075)板材(1×150×200mm)在各种冷却介质中淬火时产生的畸变量

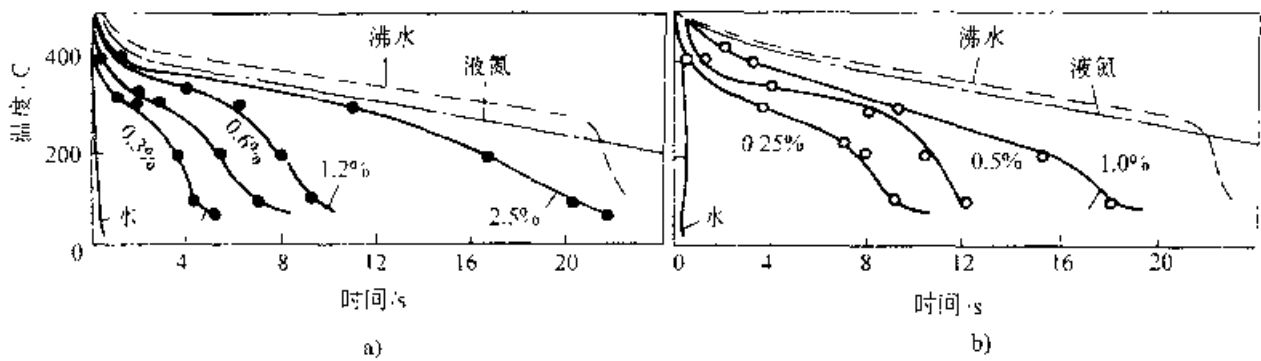


图 8-13 厚度为 5mm 的铝板在不同浓度的聚氧化乙烯水溶液中淬火时的冷却曲线
(曲线旁边的数字表示聚氧化乙烯的质量分数)
a) 相对分子质量为 3.3×10^6 b) 相对分子质量为 5×10^6

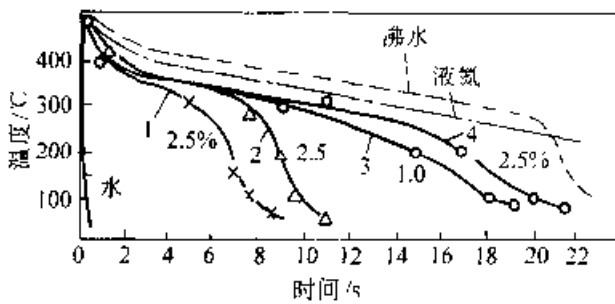


图 8-14 厚度为 5mm 的铝板在聚氧化乙烯水溶液中淬火时的冷却曲线
1 相对分子质量为 0.5×10^6 2—相对分子质量为 1×10^6 3 相对分子质量为 3.3×10^6
4 相对分子质量为 5×10^6 (曲线旁边的数字表示聚氧化乙烯的质量分数)

对厚度 2mm 和 5mm 的 L16(相当于 LY12)包铝板在相对分子质量为 5×10^6 、浓度(质量分数)为 0.12% 和 0.25% 的聚氧化乙烯水溶液中淬火自然时效后的力学性能与 20°C 水中淬火自然时效者相同(表 8-55)。25mm × 25mm 的 L16 板材(图 8-15)周围各点所测淬火畸变翘曲量列于表 8-56。

作为淬火介质的聚合物水溶液近 20 余种。其中聚乙烯醇、聚醚、聚氧化乙烯的水溶液已开始应用于生产。聚合物水溶液具有逆溶性,当灼热工件淬入其中时,工件周围的液温急剧上升,聚合物从水中析出,介质混浊,粘度上升,并在工件表面形成连续均匀的薄膜。随着工件的冷却,膜又逐渐溶解,使工件低温时加速冷却,这样工件在高温和低温时都具有比较均匀的冷却速度,从而减少工件由于冷却不均匀而造成畸变开裂现象。对于厚度

不一,结构复杂的工件,由于这种冷却的自调节过程,可使其各部位趋近均匀冷却,防止畸变。

表 8-54 5mm 厚铝板在聚氧化乙烯水溶液中的冷却速度

淬火介质	相对分子质量	浓度质量分数 (%)	在下列温度范围内的冷却速度 (°C/s)		
			500~380°C	380~200°C	200~100°C
聚氧化乙烯水溶液	5×10^6	1	80	10~20	30
		0.5	100	20~60	80
		0.25	280~100	20	70
		0.12	500	20~30	100
	3.3×10^6	2.5	50~70	15~20	30
		1.2	70~80	20~30	70
		0.6	110~160	20~50	100
		0.3	160~260	30~60	120~190
		0.15	300~420	20~60	120~140
		1×10^6	2.5	90	10~60
1.2	140		20	150	
0.6	170		350	100	

3) 液—气雾化介质淬火 液—气雾化介质淬火是喷射淬火的一种。一般的液束喷射冷却淬火,冷却速度较大,冷却烈度大于浸没冷却淬火。而液—气雾化介质冷却淬火,尤其是轻雾喷淬,使工件冷却速度较为平缓,而且可以在较大范围内调节,适用于不同厚度、对冷却速度有不同要求的铝合金工件。

表 8-55 LY16 板材(2mm、5mm)固溶处理+自然时效后的性能

热处理制度	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	电导率 $M/\Omega \cdot \text{mm}^2$
0.25% (质量分数) 聚氧化乙烯水溶液中淬火+自然时效	460	285	20.5	18.2
0.12% (质量分数) 聚氧化乙烯水溶液中淬火+自然时效	460	290	20.3	18.6
20°C 水中淬火+自然时效	460	290	19.2	18

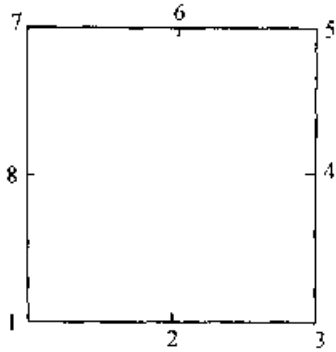


图 8-15 测量翘曲量用的试样图(数字表示测量点)

一般的雾化设备是由水压系统(其喷嘴向工件喷射液束)和空压系统(其喷嘴与液束成一定角度)组成。高压气体使液束碎化成雾,形成液-气雾联合喷在灼热的工件表面上。由于水压、气压使雾滴以一定速度喷射在工件上,不可能出现明显的气膜冷却、泡沸腾冷却和对流冷却三个阶段,使整个温度范围都均匀冷却而避免畸变与开裂。雾

化介质淬火的工艺参数有:喷水压力与流量、气压及气流量、喷射的均匀度。一般情况下,水压与水流量大而气压与气流量小时,雾粒大,冷却烈度(H)大;当液束压力较小,流量也小,而气压、气流量大时,雾粒较细,冷却烈度较小。此外,喷嘴距工件的距离也是重要的工艺参数。喷嘴距离及分布情况也影响冷却烈度和冷却均匀程度。在生产中首先进行工艺参数的摸索试验,然后选择工艺参数。雾化介质可用水,也可用聚合物水溶液。

4) 分级淬火 为了减小锻件和模锻件淬火时产生畸变,固溶加热后可采用先在温度较高的介质中短时保温,然后在室温水中冷却的分级淬火工艺。表 8-57 列出 LY16 合金锻件采用一次淬火和分级淬火,并时效后的力学性能。表中试验数据表明,采用两种淬火工艺处理后,力学性能差别不大。但分级淬火畸变明显减小。为了保证淬火质量,分级淬火的盐浴槽应比同时投入的锻件总体积大 20 倍以上。

表 8-56 铝板淬火翘曲变形量测定值

淬火介质	浓度 (质量分数) (%)	在各点上的翘曲量/mm							
		1	2	3	4	5	6	7	8
相对分子质量为 5×10^5 的聚氧化乙烯水溶液	0.25	0.80	3.90	0.40	0	0.85	3.2	0	0
相对分子质量为 5×10^6 的聚氧化乙烯水溶液	0.12	0.50	5.1	0	0.60	0.50	1.55	0	0.55
20°C 水	-	2	6	3	0	15.5	9.2	7.0	0

注:淬火+自然时效后测量 5 个试样的平均值。

表 8-57 LY16 锻件一次淬火和分级淬火并时效后的力学性能

力学性能	一次淬火(30°C 水)	在不同温度的熔盐中分级淬火			
		160°C	170°C	180°C	190°C
σ_b /MPa	449	432	443	433	455
$\sigma_{0.2}$ /MPa	304	299	307	303	310
δ (%)	14.3	9.8	11.1	13.4	15.0

8.2.3.2 时效

淬火获得的过饱和固溶体处于不平衡状态,有发生分解和析出第二相的自发倾向,有些合金在常温下便开始进行这种析出过程,称为自然时效。自然时效由于温度低,一般只能完成析出的初始阶段,有些合金则要在温度升高,原子活动能力增大以后,才开始进行这种析出过程,称为人工时效。

1. 时效温度与时间 几种变形铝合金的时效硬化曲线如图8-16~图8-21所示。这些曲线表明,自然时效硬化明显地表现为三个阶段。开始一段时间强度变化不大;第二阶段合金强度随时间的延长急剧上升;第三阶段合金强度基本达到稳定,合金成分不同,第一和第二阶段经历的时间不同。

人工时效时硬化曲线有一强度峰值。超过峰值时效温度后,加热温度越高,强度峰值越低,出现峰值所用的时间越短;人工时效时合金塑性随强度的上升明显降低。

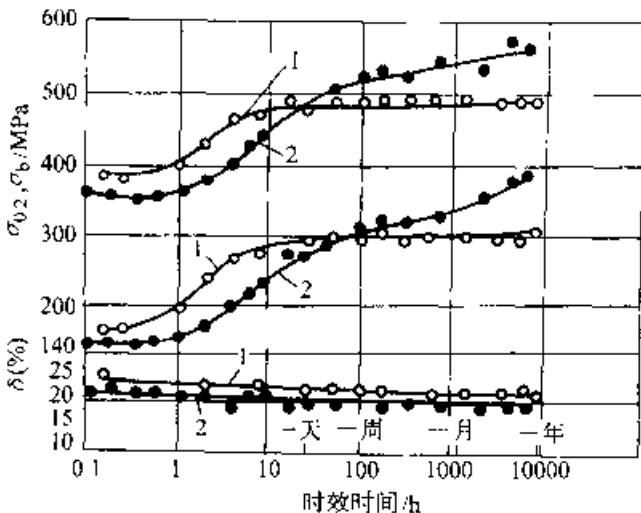


图 8-16 2024 和 7075 合金自然时效硬化曲线
1—2024(相当于 LY12)493°C, 20min
2—7075(相当于 LC4)466°C, 20min,
1mm 厚的板材冷水淬火

在各种可时效硬化的合金系中,硬铝常采用自然时效,其他合金一般是在人工时效状态下使用。人工时效温度和时间应严格控制。温度低、时间短,强度达不到峰值,称为欠时效。温度过高或时间过长,使合金强度下降,称为过时效。常用变形铝合金的时效制度见表 8-58。进行人工时效的铝合金淬火后不宜在常温下长期停留,以免影响人工时效强化效果。

铝合金自然时效或在低于 100°C 的温度下人工时效后,抗晶间腐蚀能力较高。在较高的温度下进行人工时效,则可提高合金的抗应力腐蚀能力。

2. 分级时效 分级时效是指将淬火工件在不同温度不进行两次或多次时效。与一次时效相比,虽然工艺比较复杂,但时效后组织较均匀,拉伸性能、疲劳和断裂性能、应力腐蚀抗力之间能够获得良好的配合,而且能缩短生产周期。这种工艺应用于 Al-Zn-Mg 和 Al-Zn-Mg-Cu 系合金,得到了较满意的效果。

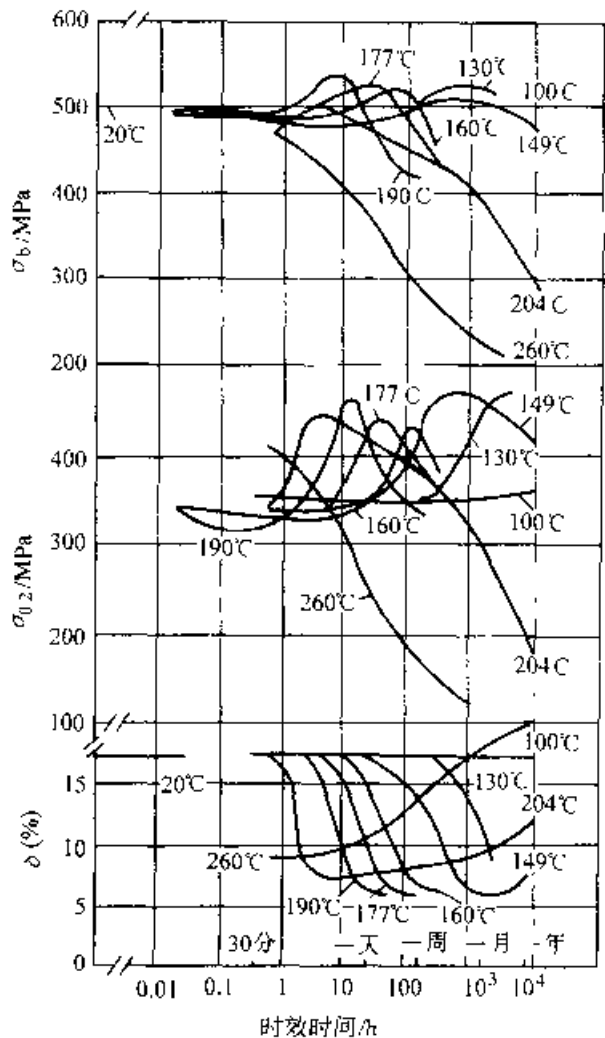


图 8-17 2024(相当于 LY12)板材人工时效硬化曲线

分级时效一般为两段时效,分为预时效和终时效两个阶段。预时效温度 T_1 , 终时效温度 T_2 与析出相成核的临界温度 T_c 之间的关系示意于图 8-22。每种铝合金都有自己的 G、P 区和过渡相存在的温度范围,有一个临界温度。低于临界温度,

亚稳相本能存在,高于临界温度就溶解或析出。 T_c 不是一个常数,与合金成分和状态有关。一般分级时效的温度是 $T_1 < T_c < T_2$ 。短时时效温度较低,其目的是在此温度下,形成高密度和均匀的 G、P 区,可成为随后时效析出相的核心,借以控制基体析出相的弥散度、晶界析出相的尺寸以及晶间无析出带的宽度。经过在较高温度的最终时效,调整析出相的结构及尺寸和分布,保证在强度保持或下降甚小的情况下,显著提高抗应力腐蚀性能和断裂韧性。两种常用铝合金的分级时效制度见表 8-59。LC4 合金单级时效与分级时效对应力腐蚀的影响列于表 8-60。由表 8-59 可知 LC4 合金单级时效有明显的应力腐蚀倾向,而分级时效则显著提高了抗应力腐蚀性能。

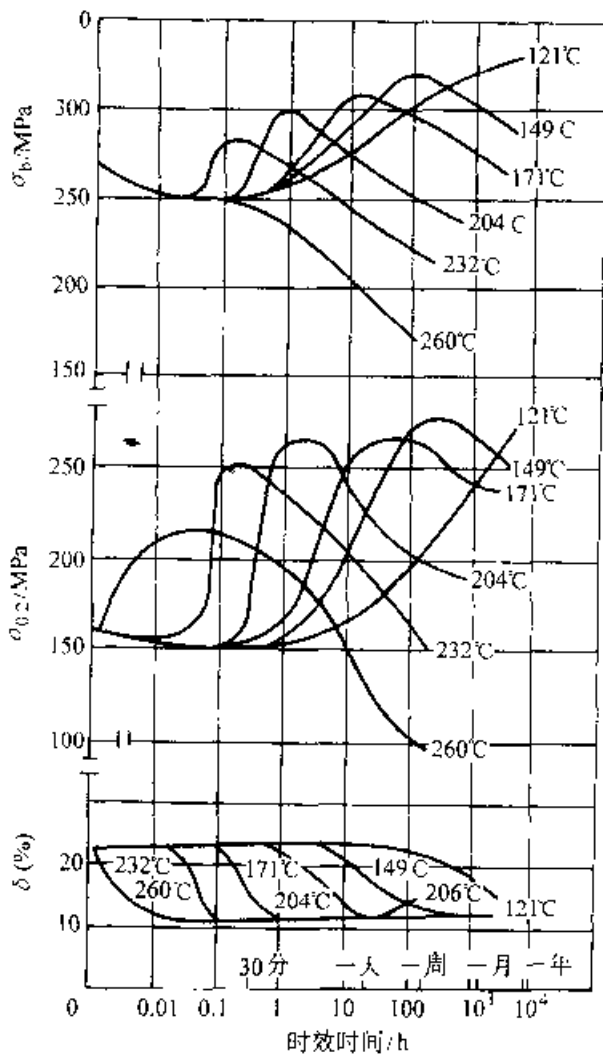


图 8-18 6061(相当于 LD2)板材人工时效硬化曲线

3. 回归再时效(RRA 处理) 时效态铝合金,在较低温度下短时保温,使硬度和强度下降,

恢复到接近淬火水平,然后再进行时效处理,获得具有人工时效态的强度和分级时效态的应力腐蚀抗力的最佳配合,这种工艺称为回归再时效(RRA 处理)。如对超硬铝系 7050 合金(淬火+人工时效)在 200~280℃进行短时再加热(回归),然后按原时效工艺进行再时效处理,其性能与淬火+人工时效态及分级时效态对比列于表 8-61。由表可知 RRA 处理后,抗拉强度比淬火+人工时效状态下下降了 4%,而屈服强度却上升了 2.6%,应力腐蚀抗力与分级时效态相当。

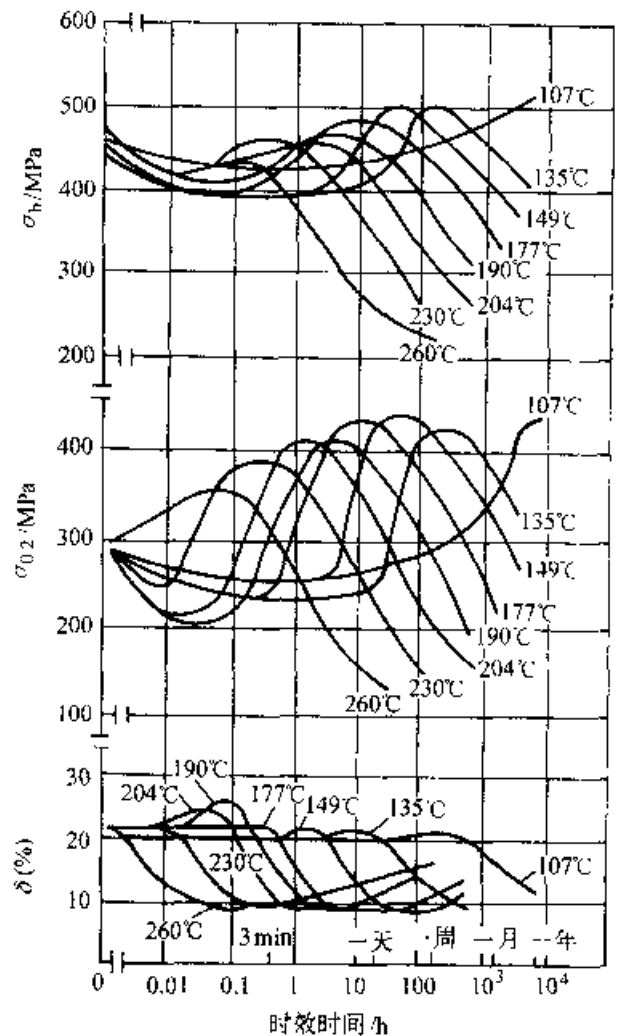


图 8-19 2014 板材(相当于 LD10)人工时效硬化曲线

理论上早已确认,合金强度主要取决于基体析出相的尺寸与分布,抗应力腐蚀性能则取决于晶内析出相及晶界状态。根据透射电镜微观组织观察(图 8-23),可以证实这一点。经济火+人工时效处理后(T_c),晶内析出相细小,其组成是 G、P 区- η' 相,晶界上析出相呈链条状连续分布,晶

界上还有·一·排位错列塞积,它与晶界的交接点在应力作用下会产生应力集中,往往成为应力腐蚀的裂纹源。在回归加热过程中,淬火·人工时效状态中的G、P区发生了溶解,而基体中 γ 相有稍许长大,晶界析出相也发生了明显变化,由链条状连续分布变为点状分布。再时效过程使淬火·人工时效状态下具有临界核心尺寸的那些基体析出相,原有的 γ 相·短时回归过程中在缺陷部位生核的析出相都有所长大。由图8-23b可知,7050合金经RRA处理后,析出相的弥散度非常高,尺寸也长大了些,但仍属于小尺寸(约15nm)范围,晶界析出相尺寸变大并呈点状分布。有研究工作得出:晶界析出相尺寸增加到某一临界值后,可成为氢原子的陷阱,它可降低晶界上氢原子的浓度,因而保证了晶界的结合能。可以认为应力腐蚀抗力

的提高与RRA处理后,晶界析出相长大及其间距增加有密切关系。

回归处理的温度,主要取决于合金中溶质原子的浓度。几种硬铝合金的回归处理制度列于表8-63。

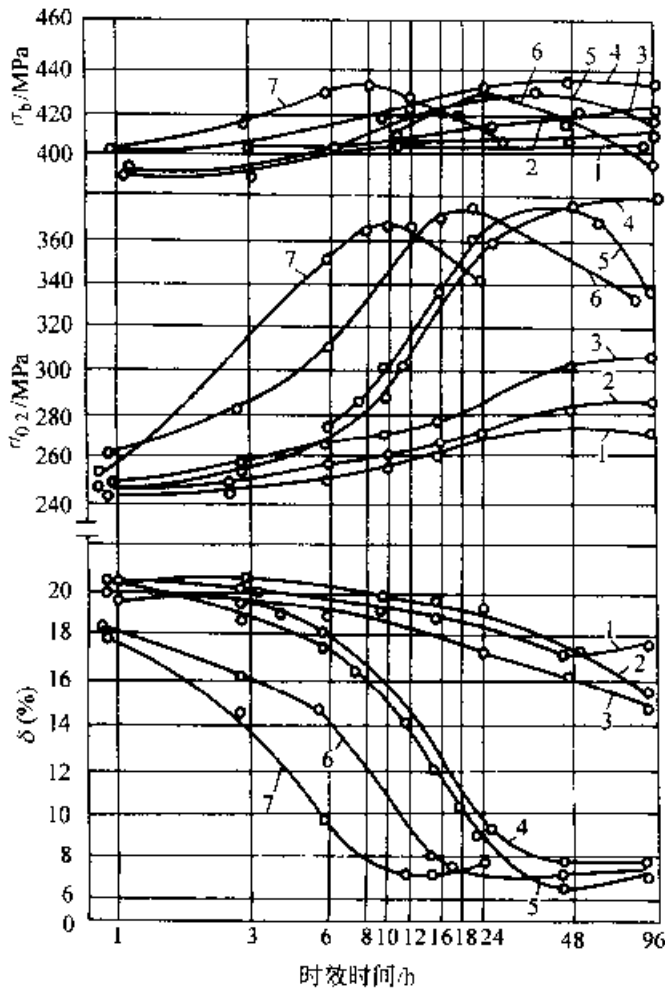


图8-20 AK4-1合金(相当于LD7)时效硬化曲线

1 150°C 2-160°C 3-170°C 4 180°C
5 190°C 6-200°C 7 210°C

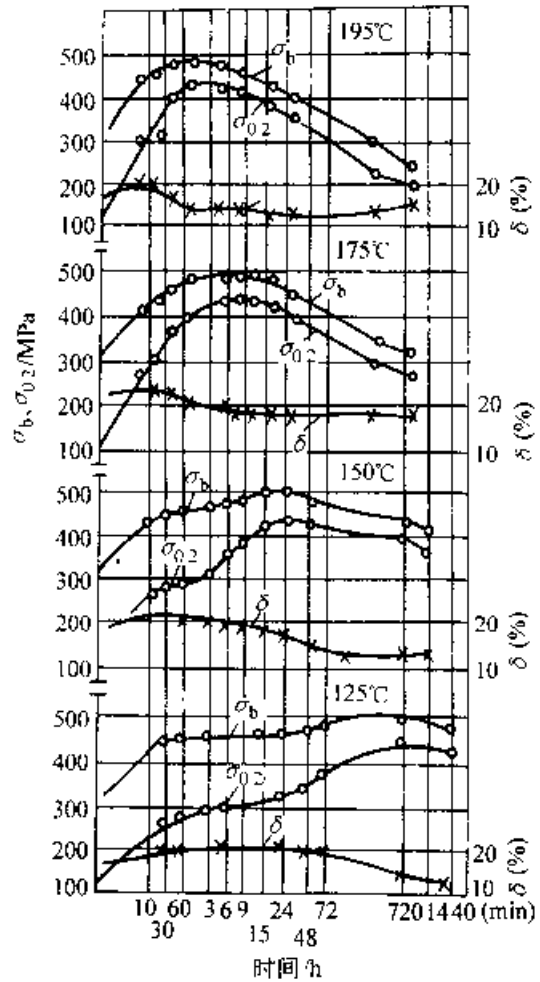


图8-21 AK6合金(相当于LD5)时效硬化曲线

表8-58 常用变形铝合金时效制度

牌号	制品种类	时效温度 /°C	时效时间 /h
LY2	管、棒、型、锻件	165~170	16
LY6	板材	室温	≥96
	板材	125~135	10
LY11	板材	室温	≥96
LY12	板材	室温	≥96
LY16	板材	160~170	14
	管、棒、型材	165~170	16

(续)

牌号	制品种类	时效温度 /°C	时效时间 /h
LY17	板材	室温	≥96
LC4	板材	125~135	16
	管、棒、型材	138~143	16
LC9	板材	125~135	16
	线材	150~160	8
LD5	板材	室温	≥96
	管、棒、型材	150~155	3
LD6	锻件	153~160	6~12
	管、棒、型材	150~155	3
LD7	管、棒、型材	185~190	8
	锻件	185~190	10~11
LD8	管、棒、型材	170~175	8
	锻件	160~180	8~12
LD9	管、棒、型材	165~170	8
LD10	板材	室温	≥96
	板材	155~165	12
	管、棒、型材	150~155	8

表 8-60 时效制度对 LC4 合金性能的影响

牌号	品种	时效制度	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	应力腐蚀断裂时间/h
LC4	板	120°C/24h	600	547	12	58
LC4	板	120°C/8h + 170°C/8h	574	518	10	1500 未断

表 8-61 7050* 铝合金三种工艺处理后性能对比

热处理制度	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	抗应力腐蚀断裂时间/h
477°C/30min + 120°C/24h	565.46	509.60	13.3	83
477°C/30min + 120°C/6h + 177°C/8h	446.88	371.42	15.1	720 未断
477°C/30min + 120°C/24h + 200°C/8min (油冷) + 120°C/24h	511.91	523.32	14.8	720 未断

* 7050 合金成分见表 8-62。

(续)

牌号	制品种类	时效温度 /°C	时效时间 /h
LD2	管、棒、型材	155~160	8
	锻件	150~165	8~15
	板材	室温	240~360

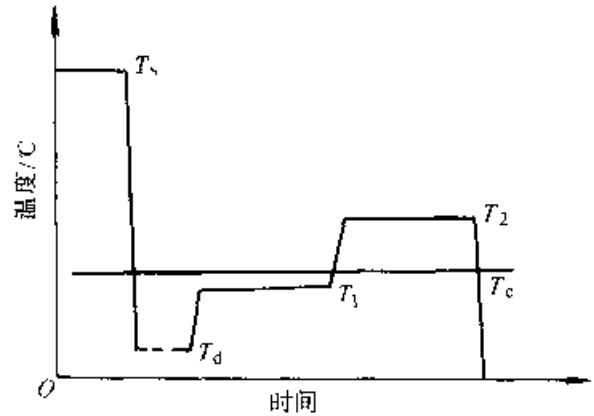


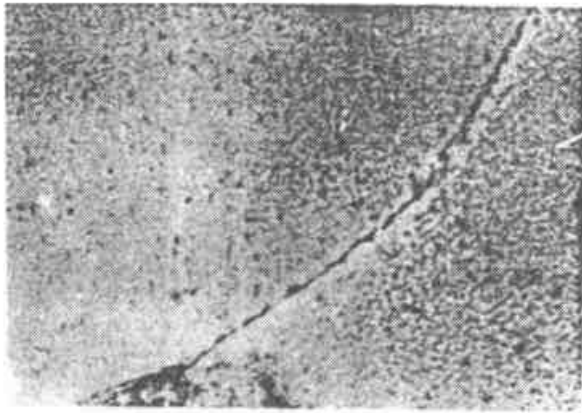
图 8-22 分级时效温度-时间关系示意图
 T_s - 固溶处理温度 T_d - 淬火温度(介质温度)
 T_1 - 第一阶段时效温度 T_2 - 第二阶段时效温度 T_c - 临界温度

表 8-59 两种常用变形铝合金的分子及时效制度

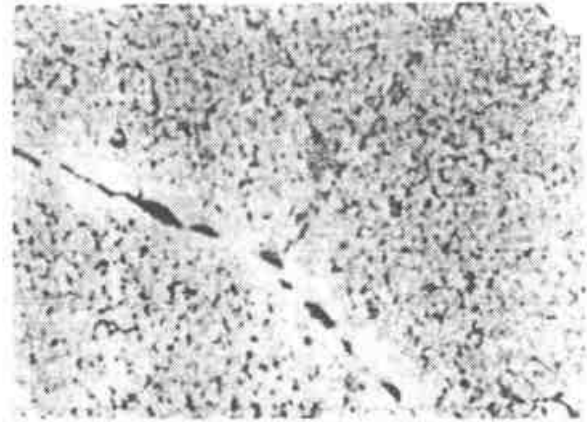
合金牌号	制品种类	时效温度 /°C	时效时间 /h
LC3	模锻件或	115~125	2~4
	其他半成品	160~170	3~5
LC4	板材	~120, ~170	8

表 8-62 7050 合金成分(质量分数)(%)

Zn	Mg	Cu	Zr	Mn	Cr	Ti	Fe	Si	Al	其他总和
6.3	2.4	2.3	0.12	0.1	0.04	0.06	0.12	0.10	余量	0.1



a)



b)

图 8-23 7050 合金厚板透射电镜照片

a) 7050 合金厚板 T6 状态(48000×) b) 7050 铝合金经 RRA 处理(48000×)

表 8-63 几种硬铝合金的回归处理制度

合金牌号	LY11	LY12	LY6
回归处理温度/°C	240~250	265~275	270~280
回归处理时间/s	20~45	15~30	10~15

8.2.4 其他热处理

8.2.4.1 稳定化热处理

在航空、航天工业中,铝合金应用广泛,有些形状复杂的工件,还有些仪表零件,特别是惯性器件,要求很高的尺寸稳定性,以防止在放置、安装、使用过程中发生微小的尺寸变化。稳定化处理的目的是通过消除工件的残余应力、稳定其微观组织结构来达到尺寸稳定。

一般采用稳定化时效,时效温度高于正常时效温度,对几种铸造铝合金的稳定化时效制度如下:

- (1) ZL101:时效温度 215~235 °C,时间 3~5h。
- (2) ZL201 和 ZL202:时效温度 250 °C,时间 3~10h。
- (3) ZL501 时效温度 250~300 °C,1~3h 或 175 °C,5~10h。

也采用多级时效做为稳定化处理,固溶处理后,先进行预时效,然后进行正常时效,最后进行终时效。

目前广泛采用的高、低温循环处理的稳定化处理工艺,这是一种将时效和冷(深冷)处理结合起来反复进行的工艺。其优点是既可降低材料的残余应力、稳定微观组织结构,又能保证力学性能。高、低温循环处理其高温即该合金的时效温度,低温采用-70 °C、-196 °C(干冰酒精溶液、液氮)。一般认为高温与低温温差愈大,应力消除愈多。高、低温循环处理制度对铝合金残余应力的影响如图 8-24、图 8-25 所示。由此可见,高、低温循环处理对铝合金工件的尺寸稳定是行之有效的工艺。LY12 铝合金的高、低温循环处理工艺为:

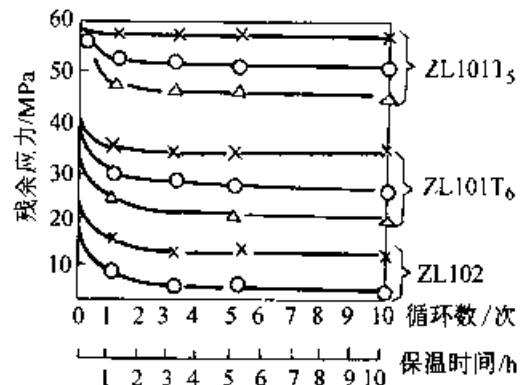


图 8-24 循环处理制度对铸造铝合金残余应力的影响

—x— -150°C 长时保温时效
—o— 70°C(10min)+150°C(1h)循环
—Δ— -196°C(10min)+150°C(1h)循环

190°C(4h)→(-196°C, 2h)三次循环。最后一次循环必须结束于 190°C(4h)。

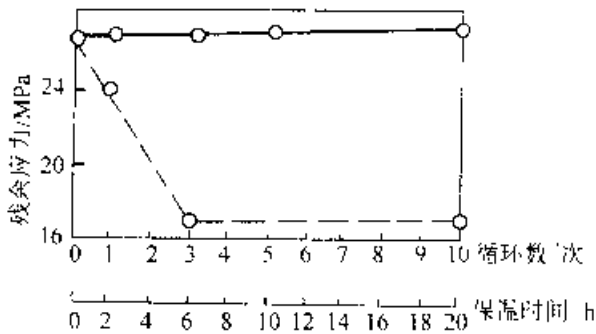


图 8-25 循环处理制度对硬铝 LY12 残余应力的影响
 -- 150°C 时效处理
 70°C(1h)+150°C(2h)循环

8.2.4.2 形变热处理

形变热处理是将变形与热处理结合进行的工艺,其目的是改善析出相的分布及合金的微观组织结构,以获得较高的强度、韧性(包括断裂韧性)以及应力腐蚀抗力。

铝合金的形变热处理分为两大类,即中间形变热处理和最终形变热处理,前者包括铸造后及在接近再结晶的温度下热态压力加工后立即进行热处理(包括固溶处理和时效),使其热加工组织大量保存下来,以改善合金的韧性和应力腐蚀抗力,对 Al-Zn-Mg-Cu 系合金效果更好。由于常需在热加工工序间再增加设备、工序,涉及车间改造,故未广泛应用。

最终形变热处理是在热处理工序之间进行一定量的塑性变形,一般可分为以下几种:

- (1) 淬火→冷(温)变形→终时效。
- (2) 淬火→预时效→冷(温)变形→终时效。

(3) 淬火→终时效→冷变形。

(4) 淬火→自然时效→变形→人工时效。

终时效包括自然时效和人工时效。塑性变形为过渡相(G、P 区除外)的非均匀形核提供了更多的位置,使过渡相分布更加弥散。在提高强度的前提下,可使强度、塑性、韧性、疲劳性能和应力腐蚀抗力得到很好的配合。形变热处理可以加速时效过程,并能使合金疲劳性能得到改善。对 LY12 硬铝合金推荐的最佳形变热处理工艺为:

(1) 固溶处理:190~500°C,保温时间以过剩相充分溶解为原则,于室温水冷却。

(2) 第一次时效:185~190°C(165~135min),迅速冷却至室温。

(3) 15%~20% 塑性变形(包括轧制、锻造、拉伸或其他形式的机械变形)。

(4) 第二次时效:144~151°C(25~35min),迅速冷却到室温(防止组织发生变化)。

(5) 15%~25% 的附加变形。

(6) 第三次时效:144~151°C(35~40min),迅速冷却至室温。

厚度为 3.17mm 的板材,经上述工艺处理后, $\sigma_b = 598 \sim 668 \text{MPa}$, $\sigma_{0.2} = 527 \sim 598 \text{MPa}$, $\delta = 8\% \sim 10\%$ 。

形变热处理还可以提高合金的高温力学性能。LY12 合金板材在人工时效后进行冷变形,100°C 下瞬时抗拉强度可提高 13%~18%。采用形变热处理使 LY12 合金获得的强度增量可保持至 175°C。

Al-1.5Cu-1.5Mg-0.56Mn-0.33Fe-0.14Si 合金板材在各种形变热处理条件下的力学性能列于表 8-64。

表 8-64 Al-1.5Cu-1.5Mg-0.56Mn-0.33Fe-0.14Si 合金板材经各种形变热处理后的力学性能

热处理类型	工 艺 参 数	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)
TA1	A1=190°C×10h	486	402	14.5
THA1	A1=190°C×8h	537	529	8.1
THA1	A1=190°C×2h, H=40%	582	562	6.6
TA1HA2	A1=140°C×8h, A2=140°C×8h, H=40%	609	546	11.4
TA1HA2	A1=140°C×8h, A2=180°C×8h, H=20%	561	518	12.6

(续)

热处理类型	工 艺 参 数	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)
TH1A1H2A2	A1=140°C×12h, A2=140°C×20h, H1=6%, H2=20%	584	519	13.3
TA1H	A1=190°C×10h, H=40%	587	567	3.5

注: A1为预时效(60~200°C); A2为终时效, 温度至少与A1相同; H为塑性变形, 压下量约10%~30%; TA1为常规制度, 单级时效; TA1A2为常规制度, 非等温双级时效。

由上表可知, TA1HA2和TH1A1H2A2制度可使合金获得强度和塑性的最佳配合。这两种制度适用于Al—Zn—Mg—Cu、Al—Cu—Mg—Si、Al—Mg—Si等合金系。

8.2.4.3 铆钉线材铝合金的热处理

用作铆钉、螺栓、双头螺栓及其他零件的线材有LY8、LY9、LY10、LC3、LF2和LF10等。这些合金的热处理制度列于表8-65。

LF2、LF10铆钉在退火状态下进行铆接。

LY8、LY9合金一般在新淬火状态下进行铆接。此时合金具有较好的塑性, 不易铆裂。铆接后时效比时效后铆接剪切强度低10~20MPa, 铆接

变形量不大时, 可以在时效状态铆接。

LY10合金在淬火时效状态具有良好的塑性, 随时可以进行铆接。此合金自然时效需经10昼夜。为了缩短工艺过程, 常采用人工时效处理。要求合金有很高塑性时, 可采用自然时效。新淬火状态下铆接后时效, 剪切强度将降低30MPa。

LC3合金在时效状态下仍具有足够的塑性, 可进行铆接。新淬火状态铆接后再进行时效时, 剪切强度将降低10~20MPa。此合金在淬火后不得迟于10昼夜进行阶段时效, 否则, 合金力学性能和抗腐蚀性能将变坏。

表 8-65 铆钉线材铝合金的热处理工艺制度

合金牌号	铆钉直径 /mm	固溶处理(盐浴)		时 效		铆接状态, 允许铆接时间
		温度/°C	保温时间 /min	温度/°C	保温时间	
LY8	2~5 6~9.5	500±5	20 30	室温	不少于 4昼夜	一般用于新淬火后2h内 铆完, 亦可在自然时效4昼 夜后铆接
LY9	2~5 6~9.5	495±5	20 30	室温	不少于 4昼夜	新淬火后1h之内铆完
LY10	2~5 6~9.5	515±5	30~40 40~50	75±5	24h	淬火时效后铆接时间不 限。亦可在自然时效状态铆 接
LC3	2~5 6~9.5	470±5	30~40 40~50	分级时效 第一阶段: (100±5)°C, 第二阶段: (168±5)°C	3h 3h	淬火时效状态铆接时间不 限
LF2	退火, 300~400°C 保温1~3h, 水冷或空冷(空气循环炉加热)					铆接时间不限
LF10	退火, 300~360°C 保温1~2h, 空冷(空气循环炉加热)					铆接时间不限

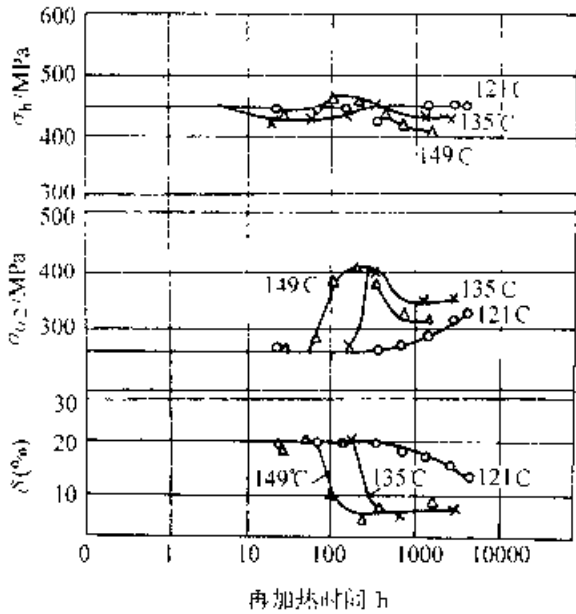


图 8-26 2024(相当于 LY12)包铝板材淬火并均整状态在 121°C~149°C 再加热时力学性能变化曲线

铆钉或工件的固溶加热可在空气炉或硝酸盐槽中进行。在空气炉中加热的保温时间较盐浴炉延长 1~1.5 倍,重复淬火的加热时间比第一次缩短 1/3~1/2。淬火冷却在 10~30°C 流动水槽中进行。铆钉淬火后应在 40~50°C 水槽中清洗。LY8、LY9 合金铆钉在清洗槽中停留时间不应超过 1~2min,以免引起合金性能下降。LY10、LC3 合金铆

钉可延长到 5~10min。

8.2.4.4 再加热

变形合金在时效状态下,由于服役条件或成形的需要,常常经受再次加热。这将对合金性能产生较大的影响。图 8-26、图 8-27 所示曲线可用来确定合金成形时允许的加热温度和保温时间。表 8-66 列出再加热允许的最长保温时间。

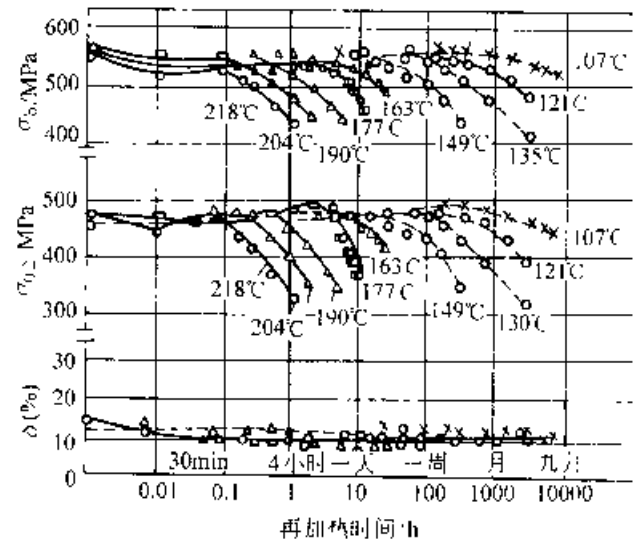


图 8-27 7075(相当于 LC1)包铝板材人工时效状态在 107°C~218°C 再加热时的力学性能变化曲线

表 8-66 铝合金再加热工艺制度

再加热温度 / °C	LD10(人工时效状态)	LY12(淬火+冷作硬化或均整人工时效)	LD2(人工时效状态)	LC1(人工时效状态)
149	20~50h	20~40h	100~200h	10~12h
163	8~10h	—	50~100h	1~2h
177	2~4h	2~4h	—	1~2h
190	30~60min	1h	—	0.5~1h
205	5~15min	30min	30min	5~10min
218	极短时间	15min	15min	极短时间
232	极短时间	5min	5min	极短时间

注: 1. 表中列出的制度是当强度下降不超过 5% 的正常情况。

2. LY12、LD10 两种合金在自然时效状态下,不适于重复加热,以免降低抗腐蚀性能。

8.2.5 变形铝合金加工及热处理状态标记

8.2.5.1 我国变形铝合金加工及热处理状态标记(详见表 8-67)

表 8-67 我国变形铝合金加工及热处理状态标记

名称	代号
退火	M
淬火	C
淬火+自然时效	CZ
淬火+人工时效	CS
硬	Y
3/4 硬、1/2 硬	Y1、Y2
1/3 硬、1/4 硬	Y3、Y4
特硬	T
热轧、热挤	R
优质表面	O
优质表面(退火)	MO
优质表面(淬火)	CO
不包铝	B

8.2.5.2 美国变形铝合金加工及热处理状态标记

美国在合金牌号后面附有材料加工和热处理代号,如 6061—T62、5083—H343 等,其标记如表 8-68 所示。

表 8-68 美国变形铝合金加工及热处理状态标记法

代号	说明
F	原加工状态,指变形合金而言,是对力学性能不作严格要求的最初加工状态,如热轧、挤压状态
O	退火再结晶状态
W	固溶处理,不稳定处理状态
H	冷作硬化状态
T	固溶处理后时效。在 T 字后面的第一位数字表示热处理基本类型(从 1~10),其后面各位数字表示在热处理细节方面有所变化
T1	从成形温度冷却并自然时效至大体稳定状态
T2	退火状态(只用于铸件)
T3	固溶处理,冷作后自然时效

(续)

代号	说明
T31	固溶处理冷作(1%)后自然时效
T35	固溶处理冷作(5%)后自然时效
T37	固溶处理冷作(7%)后自然时效,用于 2219 合金
T4	固溶处理后自然时效
T41	固溶处理后沸水淬火
T411	固溶处理后空冷至室温,硬度在 O 与 T6 之间,残余应力低
T42	固溶处理后自然时效,由用户进行处理,适用于 2024 合金,强度比 T4 稍低
T5	从成形温度冷却后人工时效
T6	固溶处理后人工时效
T61	T41+人工时效
T611	固溶处理,沸水淬火
T62	固溶处理后人工时效
T7	固溶处理后稳定化,可提高尺寸稳定,减小残余应力,提高抗蚀性
T72	固溶处理后过时效
T73	固溶处理后进行分级时效,强度比 T6 低,抗蚀性显著提高
T76	固溶处理后进行分级时效
T8	固溶处理冷作后人工时效
T81	固溶处理后冷作,人工时效,可改善固溶处理后的变形及改善强度
T86	固溶处理后冷作(6%),人工时效
T87	T37—人工时效
T9	固溶处理后人工时效再冷作
T10	从成形温度冷却,人工时效后冷作
TX51	为消除固溶处理后的残余应力进行拉伸处理,板材有 0.5%~3% 的永久变形,棒、型材有 1%~3% 的永久变形,X 代表 3、4、5 或 8,例如 T351、T451、T651、T851,适用于板、拉制棒、线材,拉伸消除应力后不作任何矫正而时效。T3510、T4510、T8510,适用于挤压型材,拉伸消除应力后为使平直度符合公差进行矫正,并时效

(续)

代号	说明
TX52	为消除固溶处理后的残余应力进行压缩变形。固溶处理后进行2.5%的塑性变形然后时效,例如T352、T652
TX53	消除热应力
TX51	为消除精密锻件固溶处理后的残余应力而进行的压缩变形

8.2.6 铸造铝合金的热处理

8.2.6.1 铸造铝合金热处理的种类

1. 均匀化退火 铸锭或铸件由于浇铸时冷却速度较大,结晶在不平衡状态下进行,往往出现

成分偏析、不平衡共晶、第二相晶粒粗大以及硬脆相沿晶界分布等缺陷。消除这些缺陷需进行均匀化退火。均匀化退火温度高于再结晶退火温度,接近合金熔点温度。保温后缓慢冷却。

2. 去应力退火 铸件形状一般比较复杂,为了减小在切削加工后产生变形,可进行去应力退火。

3. 固溶处理及时效 与变形合金的区别仅在于时效工艺。某些铸造合金的合金元素含量较高,硬脆相数量较多,为了保证合金有足够的塑性、韧性,只能采用欠时效处理。对尺寸稳定性要求很高的铸件,可采用过时效或稳定化时效,以及高、低温循环处理。铸造铝合金热处理类型(代号)及工艺制度如表8-69、表8-70所示。

表 8-69 铸造铝合金热处理类型及代号

代号	热处理类型	工艺特点	目的和应用
T1	不固溶处理,人工时效	铸造后快冷(金属型铸造、压铸或精密铸造)后直接进行人工时效	改善切削加工性能,提高工件表面质量
T2	退火		消除内应力,提高合金塑性
T4	固溶处理,自然时效		提高零件强度和耐腐蚀性
T5	固溶处理,不完全时效	淬火后进行短时间时效或温度较低的时效	得到一定的强度,保持一定的塑性
T6	固溶处理,充分时效		得到高强度
T7	淬火,稳定化回火(时效)	时效温度比T5、T6高,接近零件的工作温度	保持较高的组织稳定性和尺寸稳定性
T8	淬火,软化回火	时效温度比T7高些	降低铸件硬度,提高塑性

表 8-70 铸造铝合金的热处理规范和力学性能

合金代号	热处理状态	固溶处理			时效			力学性能			零件工作条件及要求
		加热温度/ $^{\circ}\text{C}$	保温时间/h	冷却	加热温度/ $^{\circ}\text{C}$	保温时间/h	冷却	σ_b / MPa	HBS	δ (%)	
ZL101	T4(J)	535 \pm 5	2~6	(60~100) $^{\circ}\text{C}$ 水				190	50	4	要求高塑性
	T4(S)							180	50	4	
	T5(J)	535 \pm 5	2~6	(60~100) $^{\circ}\text{C}$ 水	150 \pm 5	2~4	空冷	210	60	2	
	T5(S)							200	60	2	
ZL101	T6(SB)	535 \pm 5	2~6	(60~100) $^{\circ}\text{C}$ 水	200 \pm 5	3~5	空冷	230	70	1	要求高强度
	T7(SB)	535 \pm 5	2~6	(60~100) $^{\circ}\text{C}$ 水	225 \pm 5	3~5		200	60	2	要求一定强度,较高尺寸稳定性

(续)

合金代号	热处理状态	固溶处理			时效			力学性能			零件工作条件及要求
		加热温度 °C	保温时间 h	冷却	加热温度 °C	保温时间 h	冷却	σ_b MPa	HBS	$\delta(\%)$	
ZL101	T8(SB)	535±5	2~6	(60~100)°C 水	250±5	3~5	—	160	55	3	要求高的尺寸稳定性和塑性
ZL104	T1(J,Y)	—	—	—	175±5	5~7	—	200	70	1.5	中等负荷
	T6(D)	535±5	2~6	(60~100)°C 水	175±5	10~15	—	240	70	2	高负荷
	T6(S,B)	—	—	—	—	—	—	230	70	2	—
ZL105	T1(S,J)	—	—	—	180±5	5~10	—	160	65	0.5	中等负荷
	T5(S)	525±5	3~5	100°C 水	160±5	3~5	—	230	70	0.5	中等负荷
	T6(J)	525±5	3~5	(60~100)°C 水	180±5	5~10	—	260	70	0.5	高负荷
	T7(S,J)	525±5	3~5	(60~100)°C 水	240±10	3~5	—	200	65	1.0	较高温度下工作
ZL107	T6	515±5	10	(60~100)°C 水	155±5	10	—	—	—	—	—
ZL108	T1	—	—	—	190~210°C	10~14	—	—	—	—	—
	T6	515±5	3~8	(60~80)°C 水	205±5°C	6~10	空冷	—	—	—	高温下工作的大负荷零件
	T1	—	—	—	230±5	7~9	—	—	—	—	改善切削加工性的零件
ZL109	T4	535±5	2~6	(60~100)°C 水	—	—	—	—	—	—	要求高塑性零件
	T5	535±5	2~6	(60~100)°C 水	155±5	2~7	—	—	—	—	要求屈服强度高、硬度高的零件
	T6	535±5	2~6	(60~100)°C 水	225±5	7~9	—	—	—	—	要求高强度、高硬度的零件
	T7	535±5	2~6	(60~100)°C 水	250±5	2~4	—	—	—	—	—
ZL201	T4(S)	535±5 545±5	5~9	(60~100)°C 水	—	—	—	300	70	8	分级加热
	T5(S)	535±5 545±5	5~9	(60~100)°C 水	175±5	3~5	空冷	340	80	4	分级加热高强度、高温工作
ZL202	T6(S)	510±5	12	(60~100)°C 水	155±5	10~14	—	—	—	—	要求高强度、高硬度零件
	T6(J)	510±5	12	(60~100)°C 水	175±5	7~14	—	—	—	—	—
	T2	—	—	—	290±5	3	—	—	—	—	消除残余应力, 要求尺寸稳定
	T7	515±5	3~5	(80~100)°C 水	200~250	3	—	—	—	—	高温下工作
ZL203	T4	515±5	10~15	(60~100)°C 水	—	—	—	220	65	8	高强、高塑性零件
	T5	515±5	10~15	(60~100)°C 水	150±5	2~4	—	250	80	5	高屈服强度、高硬度
ZL301	T4	435±5	8~20	(80~100)°C 水	—	—	—	350	80	10	—

注: J — 金属型; S — 砂型; B — 不变质。

8.2.6.2 铝合金铸件热处理要点

1. 加热速度和加热方法 形状简单的薄壁件允许在盐浴中加热,但 Al-Mg 系合金铸件应避免在硝酸盐中加热,以防止爆炸。对于形状复杂的大型铸件,由于存在铸造应力和低熔点共晶,为了防止畸变、开裂和保证原子充分扩散,要求缓慢加热,一般采用空气炉加热。形状复杂的铸件要控制加热速度,发动机机匣和气缸头等采用小于 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度,加热至淬火温度的时间应不小于 2h。炉温应控制在 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以内。

为了防止铸件在高温下氧化,可用干燥的氧化铝粉、耐火粘土或石墨粉进行保护。

2. 固溶加热 铸造铝合金中合金元素及杂质的含量都较高,常存在低熔点共晶体。为了避免发生过烧,固溶加热温度应低于共晶温度 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$,在不发生过烧的前提下,应尽量提高固溶加热温度,促进合金元素的溶解。

铸造铝合金固溶加热保温时间应比变形铝合金长。各合金系的强化相溶解速度不同,加热保温时间相差较大。例如 Al-Si 系的 ZL104 中强化相 Si 和 Mg_2Si 易溶解,保温时间 2~5h 即可,而 ZL105 合金中,除 Si 和 Mg_2Si 外,还有溶速较慢

的 CuAl_2 相,保温 10h 以上才能全部溶解。Al-Mg 系合金中 (ZL301) Mg_2Al_3 溶解甚慢,需保温 8~24h。保温时间的长短也与铸件原始组织有关,而这又与铸造方法、铸件壁厚、化学成分的波动等因素有关。砂型铸件的保温时间应比金属型长 20%~30%。铸造合金中强化相类型及热处理效果见表 8-71。

3. 淬火冷却 铸件一般在 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ 水或热油中淬火,目的是减少内应力和畸变、开裂。铸件淬火转移时间应尽量缩短,防止过饱和固溶体早期分解,影响合金强化效果。为了减少铸件的淬火畸变,可采用等温淬火:加热保温后的铸件淬入 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的热浴槽中并保持一定时间,然后空冷。这种处理方法,实际是将淬火和时效合并完成。在硝酸盐槽中加热的铸件,淬火后应在 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 热水中清洗,但不允许在热水中停留时间过长,以免影响时效效果。

4. 时效 铝合金铸件淬火后应立即进行时效,一般采用空气循环加热炉,要求炉温均匀。

8.2.7 铝合金的热处理缺陷

铝合金热处理缺陷及消除方法见表 8-72。

表 8-71 铸造铝合金中主要合金相的热处理效果

合金系	合金牌号	主要合金相	结晶时合金相的形成条件	在固溶温度下溶于固溶体的程度(质量分数)	自然时效强化效果	人工时效强化效果
Al-Si	ZL102	Si	在任何结晶速度下	溶解 1.5%	无	很微
Al-Si-Mg	ZL109	Si	在任何结晶速度下	0.2%	无	无
		Mg_2Si	在较慢结晶过程中(砂型和金属型)	完全溶解	很微	很大
Al-Si-Mg-Mn	ZL104	Si	在任何结晶速度下	溶解 $< 0.5\%$	无	无
		Mg_2Si	在不大的结晶速度下	完全溶解	很微	很大
		AlSiMnFe	在不大的结晶速度下	实际不溶	无	无
Al-Si-Cu-Mg	ZL105	Si	在任何结晶速度下	$< 0.3\%$	无	无
		CuAl_2	Mg 量上限, Cu 量上限	全部溶解	很小	极大
		Mg_2Si	当 Mg 不全部在 W 相时	全部溶解	微弱	极大
		W	缓慢结晶时, Si、Cu、Mg 量能满足时	部分溶解	无	甚微
Al-Cu	ZL203	CuAl	在任何结晶速度下	全部溶解	不大	极大
	ZL202	CuAl_2	在任何结晶速度下	溶解后析出	实际无	不显著

(续)

合金系	合金牌号	主要合金相	结晶时合金相的形成条件	在固溶温度下溶于固溶体的程度(质量分数)	自然时效强化效果	人工时效强化效果
Al—Cu—Mn—Ti	ZL201	CuAl ₂	在任何结晶速度下	全部溶解	有影响	极大
		T(Al ₁₂ Mn ₂ Cu)	在任何结晶速度下	析出新的T相	无	微弱
Al—Mg	ZL301	β(Mg ₂ Al ₃)	在不大的结晶速度下(砂型和金属型)	全部溶解	无	不要求β相析出
Al—Zn—Si—Mg	ZL401	Si	在任何结晶速度下	不溶	无	无
		Zn	在很缓慢的结晶条件下	溶解	甚微	显著

表 8-72 铝合金热处理缺陷及消除方法

缺陷类型	缺陷特征	产生原因及消除方法
过烧	<p>1) LY12 合金轻微过烧时, 界面变粗发毛, 此时强度和塑性都有所增高; 严重过烧时, 呈现液相球和过烧三角形, 强度和塑性降低</p> <p>2) 铝硅系合金组织中 Si 相粗大呈圆球状。铝铜系合金组织中 α 固溶体内出现圆形共晶体。铝镁系合金零件表面有严重黑点。在高倍组织中沿 α 晶粒边界发现流散的共晶体痕迹, 晶界变宽</p> <p>3) 严重过烧时工件翘曲, 表面存在结瘤和气泡</p>	<p>1) 铸造铝合金中形成低熔点共晶体的杂质含量过多, 应严格控制炉料。变形合金由于变形量小, 共晶体集中, 应降低加热温度</p> <p>2) 铸造合金加热速度太快, 不平衡低熔点共晶体尚未扩散消失而发生熔化。可采用随炉以 200~250°C/h 的升温速度缓慢加热, 或者采用分段加热</p> <p>3) 炉温仪表失灵。应经常检验炉温仪表, 并安装警报电铃或红灯</p> <p>4) 炉内温度分布不均匀, 实际温度超过工艺规范。应定期检查浴炉或空气炉的炉温分布状况</p>
裂纹	<p>经热处理后零件上出现可见裂纹。般出现在拐角部位, 尤其在壁厚不均匀之处</p>	<p>1) 铸件在淬火前已有显微或隐蔽裂纹, 在热处理过程中扩展成为可见裂纹。应改进铸造工艺, 消除铸造裂纹</p> <p>2) 外形复杂, 壁厚不均, 应力集中。应增大圆角半径, 铸件可增设加强肋。太薄部分用石棉包扎</p> <p>3) 升温 and 冷却速度太大。附加过人的热应力导致开裂, 应缓慢均匀加热, 并采用缓和的冷却介质或等温淬火</p>
畸变	<p>热处理后工件形状和尺寸发生改变如翘曲、弯曲</p>	<p>1) 加热或冷却太快, 由于热应力引起工件畸形。应改变加热和冷却方法</p> <p>2) 装炉不恰当, 在高温下或淬火冷却时产生畸形。应采用适当的夹具, 正确选择工件下水方法</p> <p>3) 淬火后马上矫正</p>
	<p>机械加工后工件出现畸形</p>	<p>工件内存在残余应力, 经切削加工后, 应力重新分布产生畸形。应采用缓慢冷却介质减少残余应力或采用消除应力退火</p>
腐蚀	<p>1) 在盐浴加热的工件表面上, 特别是在铸件有疏松的部位有腐蚀痕迹</p> <p>2) 在工件的螺纹、细槽和小孔内有腐蚀斑痕</p>	<p>1) 熔盐中氯离子含量过高, 应定期检验硝酸盐的化学成分, 氯离子含量不得超过 0.5% (质量分数)</p> <p>2) 工件在淬火后清洗时未将残留硝酸盐全部去除, 应当用热水仔细清洗。清洗水中的酸碱度不应过高</p>

(续)

缺陷类型	缺陷特征	产生原因及消除方法
腐蚀	工件的抗蚀性能不良	热处理不当,因素较多。对有应力腐蚀倾向的合金应在热处理后获得更均匀的组织。为此,应确保工件均匀快速冷却,缩短淬火转移时间,水温不得超过规定要求,正确选择时效规程
	包铝材料中合金元素完全渗透包铝层	加热温度过高,保温时间过长,重复加热次数过多,使锌、铜、镁向包铝层扩散
力学性能不合格	性能达不到技术条件规定的指标	1) 合金化学成分有偏差,根据工作材料的具体化学成分调整热处理规范,对下批铸件应调整化学成分 2) 违反热处理工艺规程,一般由于加热温度不够高,保温时间不够长或淬火转移时间过长
	淬火后强度和塑性不合格	固溶处理不当,应调整加热温度和保温时间,使可溶相充分溶入固溶体,缩短淬火转移时间,重新处理
	时效后强度和塑性不合格	时效处理不当,或淬火后冷变形量过大使塑性降低,或清洗温度过高停留时间过长,或淬火至时效间的时间不当。应调整时效温度和保温时间。过硬者可以补充时效
	退火后塑性偏低	退火温度偏低,保温时间不足或退火后冷却速度过快形成淬火。应重新退火
	锻件和铸件壁厚和壁薄部分性能相差很大	工件各部分厚薄相差悬殊,原始组织和透烧时间不同,影响固溶化效果。应延长加热保温时间,使之均匀加热,强化相充分溶解
气泡	淬火板材或退火板材上呈现气泡	1) 包铝层压合工艺不当,在包铝层和基本材料之间存在空隙,此间残留空气或水气,在加热至高温时气体膨胀使包铝层鼓泡 2) 板材表面有润滑油,污垢等脏物
粗晶	退火板材和淬火板材晶粒粗大,冲压成形时呈“桔皮”状表面	1) 退火或固溶处理之前经受临界变形度(5%~15%)的变形,加热时晶粒剧烈长大。消除办法有采用高温快速短时加热;在正规热处理之前增加一次消除应力退火,解除那些促使晶粒长大的应力;调整加工变形量(如毛坯预拉伸或多次成形等工艺),使变形量在临界变形量之外,每次变形加工前,采用消除应力退火 2) 固溶处理和退火温度过高,保温时间过长
板材软硬不均	硬铝退火板材硬度不均匀,工艺塑性很差,成形时易脆断	退火时冷作硬化消除不充分,尚保留变形结构。力学性能试验反映不出来。应采用补充退火,加热400℃、保温20min,以30℃·h的速度冷至260℃后空冷

(续)

缺陷类型	缺陷特征	产生原因及消除方法
表面变色	铝合金热处理后表面呈灰暗色	1) 空气炉中水气太多,产生高温氧化。应尽量少带水分进炉,待水气蒸发逸出炉外后关闭炉门 2) 淬火液的碱性太重,应更换淬火液 3) 为了得到光亮表面可在硝酸盐中加入(质量分数): 0.3%~2.0%的重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)。盐浴的碱度(换算成 KNO_3)不应超过1%,氯化物量(换算成氯离子)不应超过0.5%。但应注意重铬酸钾有毒。还可采用在浓度为3%~6%的硝酸水槽中清洗数分钟,就能保证很好的发亮作用 4) 工件表面残留带腐蚀性的油迹,在挥发后留下斑痕或腐蚀痕迹
	铝镁合金表面呈灰褐色	含镁量较高的铝镁合金高温氧化所致。可采用埋入氧化铝粉或石墨粉中加热

8.3 镁合金的热处理

8.3.1 镁及镁合金

镁是地壳中蕴藏量很丰富的元素,其储量约占地壳总重量的2%。镁的化合物不仅广泛分布于陆地上,还大量蕴藏在海水、盐泉和湖泊之中。我国镁的资源很丰富。

镁及镁合金具有很多优良性能。例如镁的密度较小,仅为 $1.7g/cm^3$,但其比强度和比刚度却较高。减震能力好,可承受较大的冲击振动负荷。镁及镁合金具有优良的切削加工和抛光性能。镁的化学性能很活泼,易氧化,可用作还原剂。镁及镁合金的主要缺点是在潮湿大气中的抗腐蚀性能差,缺口敏感性较强。

镁具有密排六方结构,在室温和低温下塑性很低,易于脆断。但当温度高于 $225^\circ C$ 时,镁的滑移系统增多,塑性明显提高,故镁及镁合金的塑性变形都在热状态下进行。

在航空工业中,镁合金用于制作各种框架,壁板、起落架的轮毂、发动机的机匣、机架和操纵系统的支架等。它在宇航工业、光学仪器、无线电技术、采矿、纺织及交通运输等部门也得到了应用。

镁合金中的主要合金元素有锰、铝、锌、锆及稀土元素等。

镁合金可分为变形镁合金和铸造镁合金两大类。

工业变形镁合金按其应力腐蚀破裂倾向的不同又可分为三组:

第一组—无应力腐蚀破裂倾向的镁合金,如MB1、MB8、MB15等。

第二组—应力腐蚀破裂倾向较小的镁合金,如MB2、MB3等。

第三组—有应力腐蚀破裂倾向的镁合金,如MB5、MB7等。

铸造镁合金又可分为高强镁合金和耐热镁合金两类。前者具有较高的室温强度,但耐热性差,工作温度不能超过 $150^\circ C$ 。而耐热镁合金可在 $250\sim 300^\circ C$ 长期工作。

国外还研制了一批能在更高温度下($300\sim 350^\circ C$)工作的,以钍(Th)和稀土元素钕(Nd)、钇(Y)等为主要合金元素的镁合金和一种Mg—Li系的新型超轻镁合金。

锂(Li)的密度很小,仅为 $0.53g/cm^3$,而Mg—Li系合金的密度仅为 $1.3\sim 1.65g/cm^3$,它比常用的镁合金轻10%~30%。Mg—Li系合金的主要优点是强度高,尤其是压缩屈服强度明显高于其他镁合金,其塑性及低温塑性和韧性良好,缺口敏感性小,具有好的工艺性能,易于加工和焊接。

铸造及变形镁合金的主要化学成分及室温和高温持久性能见表8-73。

国外耐热镁合金及超轻镁—锂合金的主要化学成分及室温和高温蠕变性能见表8-74。

各国常用镁合金牌号对照表见表8-75

表 8-73 镁合金主要成分及力学性能

类别	牌号	主要成分(质量分数)(%)										热处理 状态	20°C		150°C		250°C		300°C	
		Zn	Zr	Mn	RE	Nd	Ce	Al	σ_b /MPa	δ (%)	σ_t /MPa		δ (%)	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa			
铸 造 合 金	ZM1	3.5~5.5	0.5~1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	SZS	240	5.0	-	-	-	-	-	-
	ZM2	3.5~5.0	0.5~1.0	-	0.7~1.7	-	-	-	-	-	-	S	220	4.0	-	-	-	-	-	-
	ZM3	0.2~0.7	0.4~1.0	-	2.3~4.0	-	-	-	-	-	-	M	145	3.0	-	145	25	110	-	-
	ZM4	2.0~3.0	0.5~1.0	-	2.5~4.0	-	-	-	-	-	-	S	130	4.0	-	130	30	95	-	-
	ZM5	0.2~0.8	-	0.15~0.5	-	-	-	7.5~9.0	-	-	-	Z(ZS)	230(230)	5(2)	-	-	-	-	-	-
	ZM6	0.2~0.7	0.4~1.0	-	-	2.0~3.0	-	-	-	-	-	ZS	260	3.0	-	170	38	110	-	-
	ZM8	5.5~6.5	0.5~1.0	-	2.0~3.0	-	-	-	-	-	-	ZS	310	9.5	-	-	-	-	-	-
	ZM9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	S	220	8.0	-	140	51	115	27	-
	变 形 镁 合 金	MB1	-	-	1.3~2.5	-	-	-	-	-	-	-	M	210	4	130	60	-	-	-
MB2		0.2~0.8	-	0.15~0.5	-	-	-	3.0~4.0	-	-	-	M	240	12	-	-	-	-	-	-
MB3		0.8~1.5	-	0.4~0.8	-	-	-	4.0~5.0	-	-	-	M	250	12	-	-	-	-	-	-
MB5		0.5~1.5	-	0.15~0.5	-	-	-	5.5~7.0	-	-	-	M	260	8.0	-	-	-	-	-	-
MB6		2.0~3.0	-	0.20~0.5	-	-	-	5.0~7.0	-	-	-	M	290	7.0	-	-	-	-	-	-
MB6		2.0~3.0	-	0.20~0.5	-	-	-	7.0	-	-	-	Z	300	10.0	-	-	-	-	-	-
MB7		0.2~0.8	-	0.15~0.5	-	-	-	7.8~9.2	-	-	-	Z	300	8.0	-	-	-	-	-	-
MB8		-	-	1.5~2.5	-	-	0.15~0.35	-	-	-	-	M	250	18	160	120	-	-	-	-
MB15		5.0~6.0	0.3~0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	Z	280	23.4	-	-	-	-	-	-
MB15	6.0	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	ZS	370	9.5	-	-	-	-	-	-	

注: RE 为 Ce=15% 的混和稀土; Nd 为 Nd>35% 的混和稀土; $\sigma_{0.2}$ 为 100h 内残留变形≤0.2% 的蠕变强度。

表 8-74 国外耐热镁合金及超轻镁锂合金成分(质量分数)及力学性能

牌 号	Nd, Th (%)	Zr (%)	Zn (%)	Mn (%)	La, Ce, Y (%)	Ni, Cd, Sn, Al (%)	σ_b (MPa)		δ (%)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)		
							σ_b	$\sigma_{0.2}$		$\sigma_{0.2}^1$	$\sigma_{0.2}^2$	$\sigma_{0.2}^3$
耐热铸造 镁合金	MA19	1.62~2.3 (Nd)	0.4~1.0	0.1~0.6	—	—	220	120	4	—	30	7
	HK31	3.2 (Th)	0.7	—	—	—	190	90	4	—	23	7
	HZ32	2.5~4.0 (Th)	0.4~1.0	1.7~2.5	—	—	190	90	6	—	37	18
	HM21	2(Th)	—	—	0.6	—	—	—	—	—	63	—
	HZ11	0.8 (Th)	0.6	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—
耐热变形 镁合金	MA11	2.5~5.5 (Nd)	—	—	1.5~2.5	0.1~0.22 (Ni)	—	—	—	—	—	—
	MA12	2.5~3.5 (Nd)	0.3~0.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	MA15	—	0.45~0.9	2.5~3.5	—	0.7~1.1 (La)	1.2~2.0 (Cd)	300~370	250~260	6~14	—	—
	MA19	1.4~2.0 (Nd)	0.5~0.9	3.5~7.0	—	—	0.2~1.0 (Cd)	380~400	310~360	5~8	—	—
	MA20	—	0.05~0.12	1.0~1.5	—	0.12~0.25 (Ce)	—	240~260	140~180	15~20	—	—
超轻镁 合金	NMB1	—	—	—	—	0.6~1.2 (Sn)	290~300	210~220	8	—	—	—
	MA21	—	—	0.18~2.0	0.1~0.5 (Li)	3.0~5.0 (Cd)	—	—	—	—	—	—
	MA18	—	—	2.0~2.5	0.1~0.1 (Li)	0.5~1.0 (Ce)	160~220	120~180	15~40	—	—	—

1. 在 100°C 下 100h 内残留变形 $\leq 0.2\%$ 的蠕变强度;
 2. 在 200°C 下 100h 内残留变形 $\leq 0.2\%$ 的蠕变强度;
 3. 在 350°C 下 100h 内残留变形 $\leq 0.2\%$ 的蠕变强度。

表 8-75 各国镁合金牌号对照表

合金类别	中 国	前苏联	美 国	英 国	西 德	日 本
	GB(YB)	ГОСТ	AA, AS1M	BS	DIN	JIS
铸造镁合金	ZM1	M.112	ZK51A	ZL127		
	ZM2		ZE41A	ZL128		
	ZM3	M.111				
	ZM5	M.115	AZ81A	3L122		
变形镁合金	MB1	MA1	AM1A	DTD737		
				DTD142		
				DTD118		
				AM503		
	MB2	MA2	AZ31C	MAG111	MgAl ₃ Zn	M1
	MB3	MA2-1				
	MB5	MA3	AZ61A	MAG121	MgAl ₃ Zn	M2
	MB6	MA4				
	MB7	MA5	AZ80X	88B	MgAl ₃ Zn	AZ61A
	MB8	MA8				A280A
	MB15	BM65-1	AK60A	DTD5031		AK60A
			DTD5011			

8.3.2 镁合金热处理的主要类型

镁合金热处理的类型与铝合金不完全相同,其主要类型有退火、固溶处理、直接人工时效处理、固溶处理和人工时效等。近年来,对含有稀土的镁合金还采用氢化处理方式。常用的镁合金热处理状态符号见表 8-76。

表 8-76 常用镁合金热处理状态符号

热处理类型	状态符号		主要特点
	中国	美国	
退火	M	T2	达到完全再结晶的退火
固溶处理 (淬火)	Z	T4	只进行固溶淬火处理,不进行人工时效
人工时效	S	T1	在铸造或加工变形后,直接进行人工时效,而不进行固溶淬火处理
固溶淬火+ 人工时效	ZS	T6	工件先进行固溶淬火后,再进行人工时效
固溶热水淬 火后人工时效	—	T61	工件在固溶加热后,在热水中淬火,再进行人工时效

8.3.2.1 退火(M)

镁合金的退火可分为消除内应力退火和完全再结晶退火两种。前者用于消除在铸造、冷、热压力加工,矫直或焊接后工件内所产生的内应力。其退火温度较低,不超过合金的再结晶温度,退火保温时间也较短。后者用于消除因塑性变形等原因所引起的冷作硬化,恢复和提高工件的塑性,便于继续进行加工变形。其退火温度较高,应高于该合金的再结晶开始温度,退火保温时间也较长。

对于尺寸要求严格的镁合金铸件,必须进行消除内应力退火。例如 ZM5 合金铸件的消除内应力退火温度为 250℃,保温 1h 后空冷。对某些热处理强化效果不明显的镁合金,如 ZM3 等,完全再结晶退火是其最终热处理。

几种变形镁合金的退火规范见表 8-77。

8.3.2.2 固溶处理和时效

1. 直接人工时效处理 有些镁合金,如 MB15 等,在成形铸造或加工变形后,不进行固溶处理而直接进行人工时效。这种处理工艺简单,也可获得相当高的时效强化效果。尤其对 Mg—Zn

表 8-77 变形镁合金退火规范

合金牌号	完全退火		消除内应力退火			
	温度/°C	时间/h	板 材		挤压件和锻件	
			温度/°C	时间/h	温度/°C	时间/h
MB1	310~320	3~5	265	1	260	0.25
MB2	350~400	3~5	150	1	260	0.25
MB3	—	—	250~280	0.5	—	—
MB8 ¹	280~320	2~3	—	—	—	—
MB15	380~400	6~8	—	—	260	0.25

1 当要求较高的 σ_b 和 σ_s 时,可以在260~290°C进行退火;当要求较高的塑性时,则需要320~350°C进行退火。

2 表中所列保温时间应以工件发生完全再结晶为限,时间可适当缩短。

系合金,重新加热淬火将使晶粒长大粗化,不如直接进行人工时效的效果佳。

2. 固溶淬火处理 有些镁合金如ZM5、MB6等在成形铸造或压力加工后,只进行固溶淬火而不进行人工时效处理,其状态代号为“Z”。这种处理后可使合金的抗拉强度和伸长率同时提高。

镁合金中原子扩散较慢,为保证强化相充分固溶,需要较长的加热保温时间。对砂型厚壁铸件的加热保温时间最长,薄壁件或金属型铸件其加热保温时间可缩短,变形合金可更短。固溶温度和保温时间对工件的性能影响较大。图8-28为固溶温度和保温时间对ZM5合金力学性能的影响。

3. 固溶淬火及人工时效处理

这种热处理的状态代号为“ZS”。其目的是提高合金的屈服强度,但塑性有所降低。“ZS”处理主要应用于Mg—Al—Zn系及Mg—RE—Zr系合金。为了充分发挥时效强化效果,对含铈量高的Mg—Zn—Zr系合金也可选用这种处理。

4. 热水中淬火加人工时效处理 镁合金淬火时一般多采用在静止或流动空气中冷却。采用热水淬火,可提高强化效果。尤其对冷却速度敏感性较高的Mg—RE—Zr系合金,例如对含(质量分数)Mg—2.2%~2.8%Nd—0.4%~1.0%Zr—0.1%~0.7%Zn的合金,和铸态相比,采用“ZS”处理可使强度提高40%~60%,而采用热水加人工

时效方法处理,则可使强度提高60%~70%,伸长率仍可保持原有水平。

8.3.2.3 氢化处理

氢化处理是近20年来开发的一种新型热处理工艺。采用这种工艺可显著提高Mg—Zn—RE—Zr系合金的力学性能。

在Mg—Zn—RE—Zr系合金中,Mg—RE—Zn化合物常呈大块状沿晶界分布成网络。这种化合物十分稳定,难于溶解和破碎。当在氢气中加热固溶处理时,可使氢气与Mg—RE—Zn化合物发生反应,形成稀土氢氧化物,把沿晶界连续分布的粗块状化合物变为断续分布的细点状稀土氢氧化物,

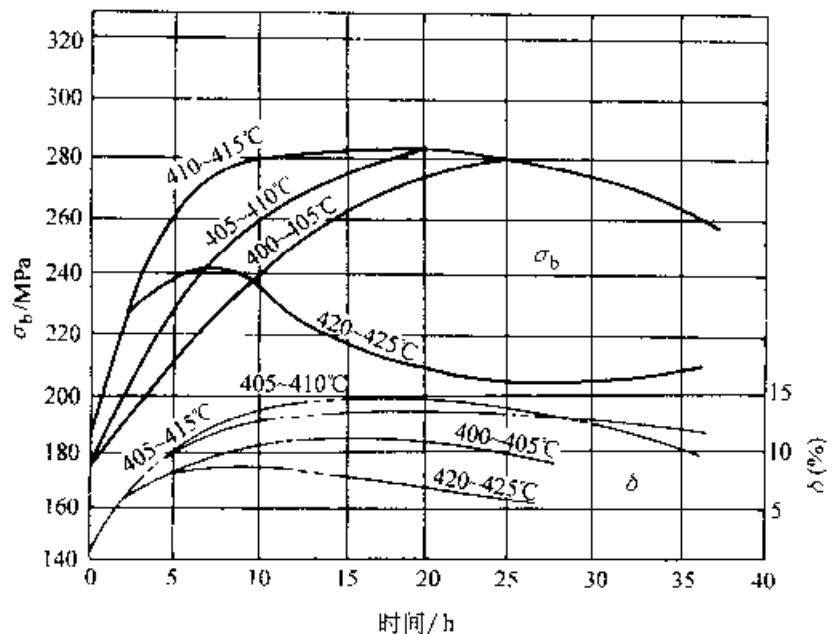


图 8-28 固溶温度和时间对 ZM5 合金性能的影响
实线为 σ_b 曲线,点划线为 δ 曲线

使原化合物中的锌被释放输入基体,从而可显著提高合金的力学性能。

所需要的保温时间较长,并需要使用专门的渗氢设备。

氢化处理的缺点是因氢的扩散较慢,厚壁件

常用镁合金热处理规范见表 8-78。

表 8-78 常用镁合金热处理规范

合金类别	合金系	合金牌号	热处理类型	固溶处理			时效(或退火)		
				加热温度 °C	保温时间 h	冷却介质	加热温度 °C	保温时间 h	冷却介质
高强度铸造镁合金	Mg-Al-Zn	ZM5	Z	415±5	14~24	空气	175±5	16	空气
			ZS	415±5	14~24	空气	200±5	8	空气
			Z	415±5	6~12	空气	175±5	16	空气
			ZS	415±5	6~12	空气	200±5	8	空气
	Mg-Zn-Zr	ZM1	S	—	—	—	175±5	28~32	空气
				—	—	—	195±5	16	空气
		ZM2	S	—	—	—	325±5	5~8	空气
		ZM8	ZS	480(H ₂ 中)	24	空气	150	24	空气
耐热铸造镁合金	Mg-RE-Zn-Zr	ZM3	S	—	—	—	250±5	10	空气
		ZM4	M	—	—	—	325±5	5~8	空气
			Z	570±5	4~6	压缩空气	—	—	—
			ZS	570±5	4~6	压缩空气	200	12~16	空气
	ZM6	ZS (或 T61) ^①	530±5	8~12 (4~8)	压缩空气	205	12~16 (8~12)	空气	
	Mg-Y	ZMg	S	—	—	—	310	16	空气
高强度变形镁合金	Mg-Mn	MB1	M	—	—	—	340~400	3~5	空气
	Mg-Mn-Ce	MB8	M	—	—	—	280~320	2~3	空气
	Mg-Al-Zn	MB2	M	—	—	—	280~350	3~5	空气
		MB3	M	—	—	—	250~280	0.5	空气
		MB5	M	—	—	—	320~380	1~8	空气
		MB6	M	—	—	—	320~350	1~6	空气
			Z	380±5	—	—	—	—	—
		MB7	M	—	—	—	200±10	1	空气
	ZS	415±5	—	—	—	175±5	10	—	
	Mg-Zn-Zr	MB15	S ZS	— 515	— 2	— 水	— 150	— 2	— 空气
耐热变形镁合金	Mg-Nd-Zr ^②	MA11	ZS	490~500	—	水	175	24	空气
		MA12	ZS	530~540	—	水	200	16	空气
锂镁合金	Mg-Li		M	—	—	—	175	6	空气
				—	—	—	150	16	空气

① T61 为美国热处理状态符号,在热水中淬火加入工时效处理。

② 此二合金牌号为前苏联牌号。

8.3.3 热处理设备和操作

8.3.3.1 热处理用炉

镁合金的热处理多采用装有高速或中速电风扇的强制空气循环电炉。炉膛工作区的温度控制在 15°C 以内。炉膛内任一点的温度都不能超过最高允许温度。炉子的气密性要好,镁合金零件与电炉加热元件之间应装有用不锈钢制作的屏蔽罩或防护隔板,以免氧化皮掉落在镁合金加热工件上而引起腐蚀。

盐浴炉应用较少,应严格禁止使用硝盐。

8.3.3.2 装炉

加热工件必须清洁,应去除掉镁屑、碎片及油污等。在高温下固溶处理时尤须注意。在同一炉内只允许装入同一种合金。严禁在镁合金炉内装入铝合金料。装炉必须十分整齐,不应妨碍炉内空气循环。

8.3.3.3 保温时间

按照加热炉的种类、容积、装炉量、工件尺寸和截面厚度以及工件在炉内的排列方式不同,其保温时间应有所不同。表8-78中所推荐的保温时间适用于电炉加热,装炉量适当及中等截面厚度($<25\text{mm}$)的工件。当炉子容积较小、装炉量大,工件尺寸较大且截面厚度大于 25mm 时,必须考虑适当增加保温时间。

8.3.3.4 保护气氛

当加热温度超过 400°C 时,必须采用保护气体,以防止镁合金氧化和燃烧。

常用的保护气体有二氧化硫和二氧化碳,也

可采用惰性气体(如氩气)来保护。二氧化硫可用瓶装的,也可随炉加入一些黄铁矿石(FeS_2),其用量为每立方米炉膛容积加入黄铁矿石 $1\sim 2\text{kg}$ 。加热时,黄铁矿受热分解,放出二氧化硫气体进行保护。二氧化碳可用瓶装的,也可以由气体燃烧炉中的循环气体获得。 $\varphi(\text{SO}_2)$ 为 0.7% 时可使合金加热至 165°C 而不燃烧。 $\varphi(\text{SO}_2)$ 为 3% 时可加热到 510°C 而不燃烧; $\varphi(\text{SO}_2)$ 为 5% 时加热到 538°C 而不燃烧。

二氧化硫在炉中易生成硫酸,对设备有腐蚀作用,需经常清理。二氧化硫对铝合金有腐蚀作用,因此不能在镁合金热处理炉中处理铝合金。如果必须在同一炉中处理镁合金和铝合金时,则应改用二氧化碳作为保护气体。

8.3.3.5 淬火介质

镁合金固溶体的分解速度低,常在空气中冷却淬火。当装炉工件密集或工件很厚时,应采用鼓风冷却或在水中冷却。

8.3.3.6 畸变的控制

镁合金加热时强度降低,往往在自重作用下引起畸变。同时,由于工件中的内应力在加热过程中被消除,也可引起工件的翘曲畸变。为了防止畸变,应使用专用的夹具和支架。尽管如此,有些铸件在热处理后仍需矫直。工件在固溶处理后,人工时效前进行矫直是比较容易的。

8.3.4 热处理缺陷及防止方法

镁合金热处理时产生的缺陷及防止方法见表8-79。

表 8-79 镁合金热处理时产生缺陷的原因及其防止方法

缺陷名称	产生原因	防止方法
氧化	热处理时未使用保护气体	使用 $\varphi(\text{SO}_2)$ 为 $0.5\%\sim 1.5\%$ 或 $\varphi(\text{CO}_2)$ 为 $3\%\sim 5\%$ 或在真空、惰性气体保护下进行热处理
过烧	1) 加热速度太快 2) 超过了合金的固溶处理温度 3) 合金中存在有较多的低熔点物质 4) 炉温控制仪表失灵,炉温过高 5) 加热不均,使工件局部温度过高产生局部过烧	1) 采用分段加热或从 260°C 升温到固溶处理温度的时间要适当缓慢 2) 炉温控制在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 范围以内,加强对控温仪表的检查校正 3) 降低合金中的锌含量至规定的下限 4) 保持炉内热循环良好,使炉温均匀
畸变与开裂	1) 热处理过程中未使用夹具和支架 2) 工件加热温度不均匀	1) 采用退火处理消除铸件中残余应力 2) 加热速度要慢 3) 工件壁厚相差较大时,薄壁部分用石棉包扎起来 4) 采用夹具、支架和底盘等

(续)

缺陷名称	产生原因	防止方法
晶粒长大	铸件结晶时使用冷激铁,使局部冷却太快,在随后热处理时,未预先消除内应力	热处理前先进行消除内应力处理;在铸造结晶时注意选择适当的冷却;必要时采用间断加热方法进行固溶处理
性能不均匀	1) 炉温不均匀,炉内热循环不良或炉温控制不好 2) 工件冷却速度不均	1) 用标准热电偶校对炉温,热循环要良好 2) 控制炉温时热电偶应放在规定的炉温均匀的地方 3) 进行第二次热处理
性能不足 (不完全热处理)	1) 固溶处理温度低 2) 加热保温时间不足 3) 冷却速度过低	1) 经常检查炉子工作情况 2) 严格按热处理规范进行加热 3) 进行第二次热处理
ZM5 合金 阳极化颜色不良	1) 固溶处理后冷却速度太慢 2) 合金中含铝量过高使 Mg_2Zn_3 相大量析出	1) 应在固溶加热处理后强烈鼓风冷却 2) 调整铝含量至规定的下限

8.3.5 镁合金热处理安全技术

镁合金易燃,一点火星即可引起镁屑燃烧,潮湿的镁屑则会发生剧烈爆炸。在热处理时必须十分重视安全技术。在加热前要准确地校正仪表及检查电气设备。装炉前必须把工件上的毛刺,碎屑、油污及水拭擦清洗干净,工件上不得带有尖锐棱角。镁合金件绝对禁止在硝酸盐槽中加热,以免发生爆炸。车间内必须配备防火器具。

当发生控制仪表失灵或误操作而使炉内工件燃烧时,应立即切断电源,关闭电风扇和停止保护气体供应。炉内发生镁燃烧的标志是炉温急剧上升,从炉内冒出白烟。

当发生燃烧时绝对禁止用水灭火。刚刚发生燃烧时火焰较小,迅速用石棉布或石棉绳严密地封闭加热炉上所有能进入空气的孔眼,使空气隔绝,火焰即可扑灭。如果火焰继续燃烧,火焰不大而且燃烧中的工件可以接近并能安全地从炉内移出时,可以把工件移入钢桶中,而后用灭火剂扑灭。如果燃烧中的工件既不能接近又不能移出时,可用泵把灭火剂打入炉中,覆盖在燃烧的工件上来灭火。

镁及镁合金常用的灭火剂如下:

(1) 二号熔剂:其组成(质量分数)为 $Mg-Cl_2$ 38%~46%, KCl 32%~40%, CaF_2 3%~5%, $BaCl_2$ 5%~8%, $(NaCl + CaCl_2) < 8%$, $MgO < 1.5%$,制成干粉状。

(2) 三号熔剂:其组成(质量分数)为 $Mg-Cl_2$ 33%~40%, CaF_2 15%~20%, MgO 7%~

10%, $(NaCl + CaCl_2) < 6%$,制成干粉状。

(3) 干沙。

(1) 干粉状石墨。

此外,还可采用瓶装的 BF_3 或 BCl_3 气体灭火,其方法是:先切断电源和保护气体,再将 BF_3 通过炉门或炉壁的四氯乙烯导管通入炉内,最小浓度体积分数为 0.01%。随着 BF_3 的不断注入,可使火焰熄灭,待炉温下降到 370℃ 以下时,再打开炉门。

或将 BCl_3 气体通过炉门或炉壁的橡胶管注入炉内,其最低浓度(体积分数)为 0.4%。使用时,最好给气瓶加热,以保证气体的充足供应。 BCl_3 可与燃烧的镁发生反应生成浓雾覆盖工件,以达到灭火的目的。气体的注入直至炉温下降到 370℃ 时为止。

当炉内的镁合金工件已燃烧很长时间,且在炉底上已有很多液体金属时,则上述两种气体已不能完全扑灭火焰。

BCl_3 和 BF_3 这两种气体相比, BF_3 所需的有效浓度较低,且不需给气瓶加热,它为镁合金件的反应物较 BCl_3 的危害小。而且 BCl_3 的蒸气有腐蚀性,并有恶臭,危害健康。

灭火人员除备有一般安全装备外,还要戴上有色眼镜,以防激烈白光照射,保护眼睛。

8.4 钛及钛合金的热处理

在宇航、航空、化工、造船等工业部门中,钛及钛合金是一种得到日益广泛应用的重要非铁金属

材料。钛及钛合金具有很多优良性能。首先,它的密度小而比强度很高。钛的密度为 $4.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,位于铝和铁之间,而有些钛合金的室温抗拉强度可高达 1400MPa (如 TB2),在 $-253\sim 600^\circ\text{C}$ 的温度范围内,它的比强度(抗拉强度/密度)。在金属材料中几乎最高,如图 8-29、图 8-30 和图 8-31 所示。其次是它的耐热性能和耐腐蚀性能较好。它在较低的温度(-253°C)下仍能保持良好的塑性。此外,它还具有非磁性和线膨胀系数小等特点。因此,在许多高新技术领域中它都受到高度重视和广泛应用。

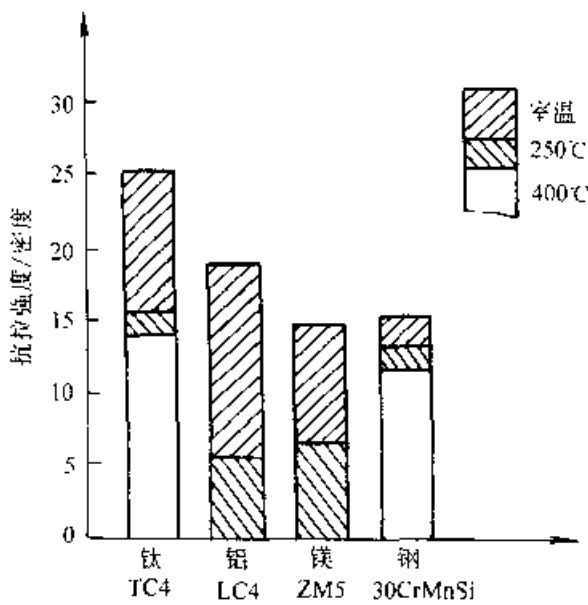


图 8-29 几种金属材料在不同温度的比强度

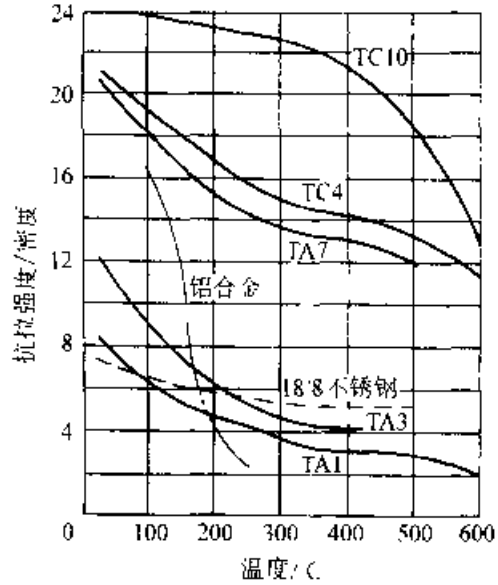


图 8-30 几种工业用合金的高温比强度

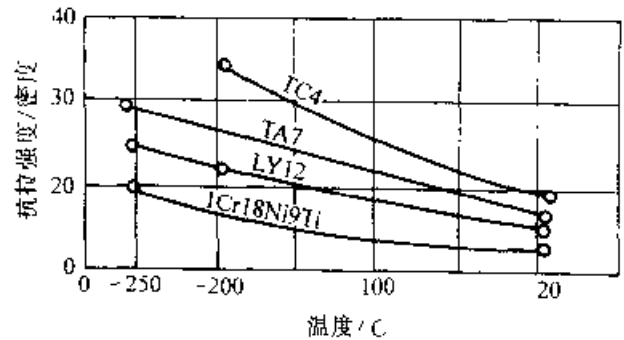


图 8-31 几种工业用合金的低温比强度

钛及钛合金在宇航、航空、化工、造船等工业部门中的应用情况简介如表 8-80。

表 8-80 钛及钛合金的应用情况简介

应用领域		材料的使用特性	应用情况
飞机制造业	喷气发动机	在 500°C 以下具有高的比强度和比疲劳强度,有良好的热稳定性,优异的抗大气腐蚀性能,可减轻重量	在 500°C 以下部位使用,如压气盘、叶片、燃烧室外壳,喷气管等
	机身	在 300°C 以下比强度高	如蒙皮、大梁、起落架、隔框、舱门、拉杆、导管等
火箭、导弹、宇宙飞船工业		在常温及超低温下,比强度高,有足够的塑性和韧性	如高压容器、燃料储箱、火箭发动机、导弹壳体、宇宙飞船的蒙皮、骨架、登月舱等
舰船工业		比强度高,在海水及海洋气氛下有优异的耐腐蚀性能	耐压舰体、构件、球体、泵、管道等
化学工业		在氧化性和中性介质中有良好的耐蚀性	在石油、化工、纤维、造纸、化肥、酸、碱、氯气等工业中作热交换器、反应塔、合成器、阀门、管道、泵等

(续)

应用领域		材料的使用特性	应用情况
	冶金	有高的化学活性和良好的耐蚀性	在Ni,Co等有色金属冶炼中做耐蚀材料,在钢铁冶炼中是良好的脱氧剂和合金元素
其他工业	医疗卫生	对人体体液有极好的耐蚀性、无毒性,与肌肉组织亲合性良好	做医疗器械和外科矫形材料,还用于制牙,心脏内瓣、隔膜、骨关节,钛骨头等
	超高真空	有高的化学活性,能吸附氯、氧、Co、CO ₂ 、甲烷等气体	制钛离子泵等

8.4.1 钛合金中的合金元素

钛具有同素异构转变,其转变温度为882.5°C。在882.5°C以下为 α 钛,它具有密排六方结构($a = 2.9511 \times 10^{-7}$ mm, $c = 4.6843 \times 10^{-7}$ mm, $c/a = 1.5873$)。在882.5°C以上直到熔点((1668 \pm 5)°C)之间为 β 钛,它具有体心立方结构($a = 3.282 \times 10^{-7}$ mm)。

钛合金中主要合金元素有铝、锡、锆、钒、钼、锰、铁、铬、铜、硅及镍等。

这些合金元素与钛形成的Ti-Me二元相态图可分为四大类,如图8-32所示。

1. α 稳定型相图(图8-32a) 属于这类合金系中的合金元素有铝、镓、氮、碳、氧、硼等,其中应用最广泛的是铝。

2. β 无限互溶性相图(图8-32b) 属于这类合金系中的合金元素有钼、钒、铌、钽等,它们被称为 β 同晶型元素。

3. β 共析型相图(图8-32c) 属于这类合金

系中的合金元素有铁、铬、锰、钴、镍、铜、硅、氢等。它们被称为 β 共析型元素。

1. α, β 无限互溶型相图(图8-32d) 这类合金系中的合金元素有锆。锆在 α 钛及 β 钛中均是无限固溶的。

上述钛合金中主要合金元素按其同素异构转变温度($(\alpha+\beta)/\beta$ 相变点)的影响和在 α 相或 β 相中的固溶度又可分为三大类:

(1) α 稳定元素:它们能提高相转变温度,可较多的固溶于 α 相中,扩大 α 相区。

(2) β 稳定元素:它们能降低相转变温度,可较多的固溶于 β 相中,扩大 β 相区。

(3) 中性元素:它们对相转变温度影响不大,并能在 α 相和 β 相中均能大量溶解或完全互溶。钛及钛合金中常见元素的分类如表8-81所示。

β 共析型及 β 同晶型元素都是 β 稳定型元素。当它们在 β 相中的固溶浓度达到临界值时,可以阻止 β 发生平衡相变。这些元素的临界浓度见表8-82。

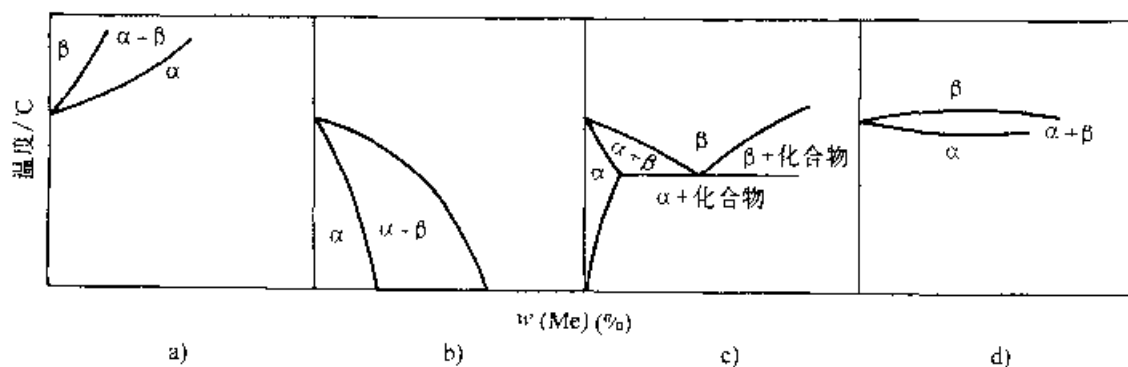


图8-32 钛与常见元素(Me)间的四种典型相图(示意图)

表 8-81 钛及钛合金中常见化学元素的分类

分 类			元 素 名 称
α 稳定元素	间隙式		O, C, N, B
	置换式		Al, Ga
中性元素	置换式		Zr, Sn
β 稳定元素	置换式	同晶型	Mo, V, Ta, Nb
		共析型	活性共析型
	非活性共析型		Cr, Mn, Fe, Co
	间隙型		H(Si)

注: Si 是间隙型 β 稳定元素, 但在钛合金中作为活性共析型元素使用。

表 8-82 β 稳定元素的临界浓度

合金元素	临界浓度		电子浓度	元素类别
	(体积分数)(%)	(质量分数)(%)		
铁	4.5~4.9	5.2~5.7	4.2	β 共析型
锰	5.0	5.7	4.2	
钴	4.9	6.0	4.2	
镍	5.8~6.3	7.0~7.6	4.2~4.3	
铈	8.4	9.0	4.2	β 同晶型
钪	5.8	11.0	4.1	
钒	18.4	19.3	1.2	
铪	6.0	20.0	4.2	
铌	8.7	26.6	4.2	β 共析型
铈	23	26.8	4.2	β 同晶型
钽	21	50.0	4.2	β 同晶型

8.4.2 钛及钛合金的分类

按照退火组织, 钛及钛合金可分为 α 钛及钛合金、β 钛合金和 α+β 钛合金三大类, 分别以 TA、TB 和 TC 表示。

8.4.2.1 工业纯钛

工业纯钛为 α 钛, 按其杂质元素含量不同, 又可分为三个等级, 即 TA1、TA2 和 TA3, 其化学成分如表 8-83 所示。

工业纯钛主要应用于要求塑性高, 有适当的强度, 有良好的耐蚀性及可焊性的零件。工业纯钛的冷加工和热加工性能好, 可制成各种规格的板材、棒材、型材、带材、管材和箔材。板材可进行冷冲压。三个牌号的工业纯钛都在退火状态交付使用。冶标规定的工业纯钛室温力学性能列于表 8-84。

表 8-83 工业纯钛及化学成分

工业纯钛牌号	杂质元素含量(不大于)(质量分数)(%)						钛
	铁	硅	碳	氢	氧	氮	
TA1	0.15	0.10	0.05	0.03	0.15	0.10	余量
TA2	0.30	0.15	0.10	0.05	0.15	0.15	
TA3	0.30	0.15	0.10	0.05	0.15	0.15	

表 8-84 冶标规定的工业纯钛室温力学性能

牌号	产品种类	规格/mm	室 温 力 学 性 能 (不小于)					弯曲角度(°)
			σ_s (MPa)	δ_5 (%)	δ_{10} (%)	ψ (%)	a_K (KJ·m ²)	
TA1	板材	0.3~2.0	350~500	40				140
		2.1~10.0	350~500	30				130
	棒材		350	25		50	800	
	带材	0.5~0.8	350	40				110

(续)

牌号	产品种类	规格 mm	室温力学性能 (不小于)					弯曲角度 (°)
			σ_s MPa	δ_2 (%)	δ_{10} (%)	ψ (%)	a_{K1} (KJ/m ²)	
TA2	板材	0.3~2.0	150~600	30				100
		2.1~10.0	450~600	25				90
	棒材		450	20		15	700	
		带材	0.5~0.8	150	30			
	管材		150~600		20			
TA3	板材	0.3~2.0	550~700	25				90
		2.1~10.0	550~700	20			80	
	棒材		550	15		40	500	
		管材		550~700		20		

8.4.2.2 α 钛合金(TA)

α 钛合金的主要合金元素是 α 稳定元素铝及中性元素锆和锡,它们在合金中有固溶强化作用。这类合金多呈单相 α 固溶体,不能热处理强化。近年来,发展了添加少量($<4\%$ (质量分数)) β 稳定元素的“类 α 钛合金”,又称“近 α 钛合金”。近 α 钛合金具有微弱的热处理强化效应。例如,含铜的 TA8 钛合金即为时效硬化型 α 钛合金。

α 钛合金中的含铝量超过 6% (质量分数)时,可能产生有序相 Ti_3Al (α_2 相),有助于提高合金的强度和蠕变抗力,但使塑性和断裂韧性急剧下降,并使热加工变形更加困难。

α 钛合金通过不同的退火工艺可以得到不同的显微组织。在 α 相区加热退火,可以得到等轴的 α 细晶粒,具有较好的综合性能。在 β 相区加热退火时,晶粒急剧长大,空冷后形成片状的 α 组织,

称为魏氏组织。如在 β 相区加热后淬火,则形成片状马氏体(α'),但它没有强化效果。

α 钛合金的化学成分见表 8-85。

8.4.2.3 $\alpha+\beta$ 钛合金(TC)

在钛合金中同时加入 α 稳定元素和 β 稳定元素则形成 $\alpha-\beta$ 钛合金,可使 α 相和 β 相同时得到强化。 β 稳定元素的加入量(质量分数)约为 $4\% \sim 6\%$,则可获得足够数量的 β 相,以改善合金的塑性和热处理强化能力。在 $\alpha+\beta$ 钛合金中使用的 α 稳定元素主要是铝,其次是锡和锆; β 稳定元素主要有钒、钼、铬、锰和硅等。这类合金的牌号及主要化学成分见表 8-86。

$\alpha+\beta$ 钛合金的显微组织比较复杂。当在 β 相区锻造或加热后缓冷可得到魏氏组织(见图 8-33);而在 $\alpha-\beta$ 两相区锻造或退火,则可得到等轴晶粒的两相组织(见图 8-34)。

表 8-85 α 钛合金的化学成分

合金牌号	化学元素 %					杂质元素(不大于) %				
	Al	Sn	Cu	Zr	Fe	Sr	C	N	H	O
TA4	2.0~3.5	—	—	—	0.30	0.05	0.10	0.05	0.015	0.15
TA5	3.3~4.7	—	—	0.005B	0.30	0.15	0.10	0.01	0.015	0.15
TA6	4.0~5.5	—	—	—	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.15
TA7	4.0~6.0	2.0~3.0	—	—	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.20
TA8	4.5~5.5	2.0~3.0	2.5~3.2	1.0~1.5	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.15



图 8-33 Ti-6Al-4V 的魏氏组织 500×

8.4.2.4 β钛合金(TB)

在钛合金中含有多量的β稳定型合金元素,如钼、铬、钒、锰、镍等则形成了β钛合金,以TB表示。工业中已使用的β钛合金有TB1、TB2等,其化学成分见表8-87。

β钛合金由高温空冷或水冷后能得到单一的β相组织,通过时效可提高合金的强度。

TB1和TB2合金具有良好的冷成形性和可

焊性,在固溶处理和时效状态下,其室温抗拉强度分别可达1300MPa和1400MPa, TB1的伸长率大于5%,TB2的在7%~8%以上。TB1钛合金焊接后的时效处理将使焊缝脆化。TB2钛合金在焊接结构中使用时应降低强度使用,它一般用于在350℃以下使用的高强度结构件上。

各国钛及钛合金牌号对照列于表8-88。

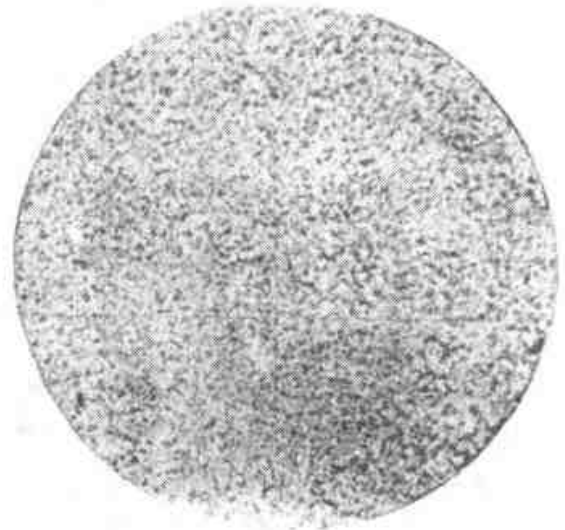
图 8-34 Ti-6Al-4V 的退火组织
(加热温度800℃) 500×

表 8-86 α+β钛合金的牌号和主要化学成分

合金 牌号	代 号	主要化学成分(质量分数)(%)								
		Al	Cr	Mo	Sn	Mn	V	Fe	Si	B
TC1	Ti-2Al-1.5Mn	1.0~ 2.5	—	—	—	0.8~ 2.0	—	—	—	—
TC2	Ti-3Al-1.5Mn	2.0~ 3.5	—	—	—	0.8~ 2.0	—	—	—	—
TC3	Ti-5Al-4V	4.5~ 6.0	—	—	—	—	3.5~ 4.5	—	—	—
TC4	Ti-6Al-4V	5.5~ 6.8	—	—	—	—	3.5~ 4.5	—	—	—
TC5	Ti-5Al-2.5Cr	4.5~ 6.2	2.0~ 3.0	—	—	—	—	—	—	—
TC6	Ti-5Al-2Cr-2Mo- 1Fe	4.5~ 6.2	1.0~ 2.5	1.0~ 2.8	—	—	—	0.5~ 1.5	—	—
TC7	Ti-6Al-0.6Cr-0.4 Fe-0.4Si-0.01B	5.0~ 6.5	0.4~ 0.9	—	—	—	—	0.25~ 0.6	0.25~ 0.6	0.01
TC8	Ti-6.5Al-3.5Mo- 0.25Si	5.8~ 6.8	—	2.8~ 3.8	—	—	—	—	0.2~ 0.35	—
TC9	Ti-6.5Al-3.5Mo- 0.25Sn-0.3Si	5.8~ 6.8	—	2.8~ 3.8	1.8~ 2.8	—	—	—	0.2~ 0.4	—
TC10	Ti-6Al-6V-2Sn- 0.5Fe-0.5Cu	5.5~ 6.5	—	—	1.5~ 2.5	—	5.5~ 6.5	0.35~ 1.0	—	0.35~ 1.0Cu

表 8-87 β 钛合金的主要化学成分

合金牌号	名义组成	主要合金元素含量(质量分数)(%)				
		Al	Mo	Cr	V	Ti
TB1	Ti-3Al-8Mo-11Cr	3.0~4.0	7.0~8.0	10.0~11.5		余量
TB2	Ti-3Al-5Mo-5V-8Cr	2.5~3.5	4.7~5.7	7.5~8.5	1.7~5.7	

表 8-88 各国钛及钛合金牌号对照

合金类别	中国 GB(YB)	前苏联 ГОСТ	美国 ASTM	英国 IMI	西德 BWB	法国 NF	日本 JIS	
工业纯钛	TA1	BT1-0	Ti-35A	IMI115	LW3.7024	T-35	KS50	
	TA2	BT1-1	Ti-50A	IMI125	LW3.7034	T-40	KS60	
	TA3	BT1-2	Ti-65A	IMI135	--	--	KS80	
	TA4	18-T2	--	--	--	--	--	
α 钛合金	TA5	18-OT3	--	--	--	--	--	
	TA6	BT5	--	--	--	--	KS115AS	
	TA7	BT5-1	Ti-5Al-2.5Sn	IMI137	--	TA5E	--	
	TA8	BT10	--	--	--	--	--	
β 钛合金	TB2	BT15	--	--	--	--	--	
	TC1	OT1-1	--	IMI1315	--	--	ST-A(90)	
	TC2	OT3	--	--	--	--	--	
$(\alpha+\beta)$ 钛合金	TC3	BT60	--	--	--	--	--	
	TC4	BT6	Ti-6Al-4V	IMI1318	LW3.7164	T-A6V	--	
	TC6	BT3-1	--	--	--	--	--	
	TC7	AT6	--	--	--	--	--	
	TC9	--	--	--	--	--	--	
	TC10	--	--	Ti-6Al-6V-2Sn	--	--	T-A6V6-Sn2	--

8.4.3 钛合金中的不平衡相变

8.4.3.1 马氏体型相变

钛合金自高温(β 相区)快速冷却时,根据合金成分的不同, β 相可以转变成马氏体 α' (α'')、 ω_1 或过冷 β 亚稳相(见表 8-89)。当 β 稳定化元素含量不高时,则 β 相由体心立方结构转变为密排六方结构,这种过饱和固溶体称为六方马氏体(α')。 β 稳定化元素含量较高时,转变阻力大,不能直接转变成六方马氏体,只能转变成斜方马氏体(α'')。若 β 稳定化元素含量更高,马氏体转变开始点 M_s 下降到室温以下, β 相将被固定到室温,这种 β 相称为“残余 β 相”或“亚稳 β 相”,用 β_r 表示。

表 8-89 钛合金自高温快速冷却时 β 相转变形式及转变产物

原始 β 相条件	转变形式	转变产物的结构及名称
β 稳定化元素含量一般	$\beta \rightarrow \alpha'$	六方马氏体
β 稳定化元素含量较高	$\beta \rightarrow \alpha''$	斜方马氏体
β 稳定化元素含量更高	$\beta \rightarrow \beta_r$	残留 β 相或亚稳 β 相
β 稳定化元素含量在临界浓度范围	$\beta \rightarrow \omega_1$	六方 ω 相

马氏体转变开始温度 M_s 随 β 稳定化元素含量的增加而降低(图 8-35),当 β 稳定化元素增加到临界浓度 C_k 时, M_s 点降低到室温, β 相不再发生马氏体转变。

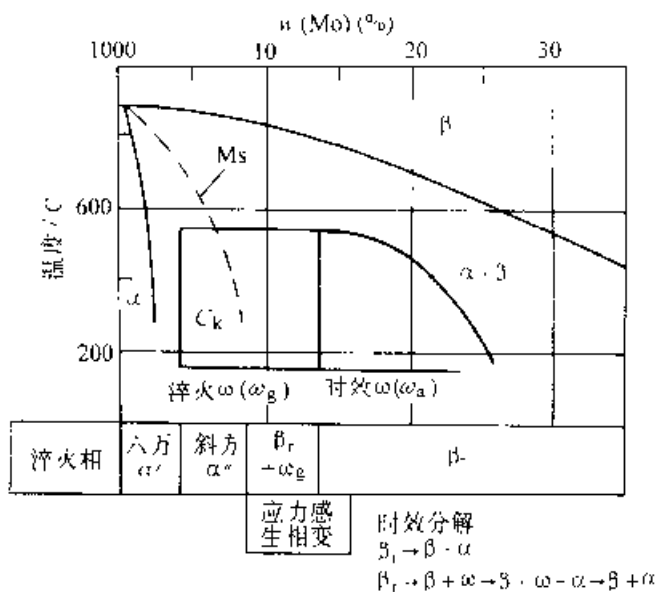


图 8-35 Ti—Mo 系二元合金相变过程的综合分析图

α' 马氏体 β_r 过冷 β 相 ω_g —淬火 ω 相
 ω_a 时效 ω 相 M_s 马氏体转变开始温度

六方马氏体有两种形态。合金元素含量低、 M_s 点高时,形成板条马氏体,位错密度较高。反之,合金元素含量较高、 M_s 点低时,形成片状马氏体。除位错外,还有层错和大量 $\{10\bar{1}1\}_\alpha$ 孪晶。

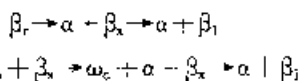
β 稳定型钛合金的成分接近临界浓度 C_k 时,除 α' 和 β 外,还能形成淬火 ω_q 相,属六方晶系,与 β 相共生并共格。 ω_q 相硬而脆,在淬火和回火时都要避免它的形成。

8.4.3.2 回火(时效)转变

钛合金淬火形成的 α' 、 α'' 、 ω_q 和 β_r 相都是不稳定的,在随后的加热过程中要发生分解。

1. 马氏体分解 马氏体在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 开始发生分解。在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 时效可获得高度弥散的 $\alpha-\beta$ 相混合物,使合金弥散强化。

2. 亚稳相 β_r 相分解 β_r 相分解有两种方式



β_x 是浓度比 β 高的 β 相; β_1 是平衡的 β 相, ω_a 是时效的 ω_q 相。

时效温度高时,可以跨过形成 ω_a 阶段,直接

按第一种方式进行分解 时效温度低时,先从 β_r 析出 ω_a ,使 β 相浓度升至 β_x ,随后 ω_a 再分解出 α ,使 β_x 的浓度升至 β_1 。

3. ω_q 相的分解 ω_q 相是 β 稳定元素在 α 相中的过饱和固溶体,时效分解也很复杂,与 α' 分解过程基本相近。

8.4.4 钛合金的热处理工艺

8.4.4.1 退火

退火的目的是消除由于压力加工、焊接、机械加工等造成的内应力,提高塑性、保证一定的力学性能,稳定组织。常用的退火方式有消除应力退火及完全退火。有时还采用等温退火、双重退火和真空除氢退火等。

1. 消除应力退火 消除应力退火的目的是消除在冷加工、冷成形及焊接等工艺过程中造成的内应力。在这种退火过程中金属内部要发生回复,有时也称为不完全退火。退火温度应低于合金的再结晶温度,一般在 $450 \sim 650^\circ\text{C}$ 之间。退火保温时间取决于工件截面尺寸、残余应力大小,加工历史及希望消除内应力的程度;对机械加工件一般为 $0.5 \sim 2\text{h}$,焊接件为 $2 \sim 12\text{h}$ 。退火温度越高,保温时间越长,内应力消除得越彻底(见图 8-36)。

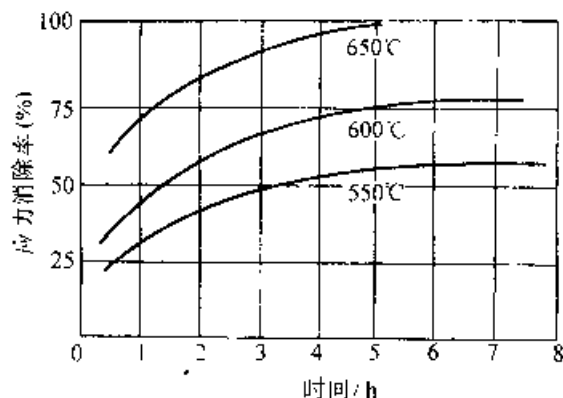


图 8-36 加热温度和时间对于消除 Ti—6Al—4V 合金中残余应力的影响

对于含有较多 β 稳定化合金元素的 $\alpha+\beta$ 钛合金,应尽量避免过高的加热温度,否则将会形成亚稳 β 相,并使工件在使用过程中析出脆而硬的 ω 相,使性能恶化。

表 8-90 列出了钛及钛合金消除应力退火的工艺规范。对于复杂的焊接件,应采用表中推荐温度的上限。退火加热后在空气中冷却。

表 8-90 钛及钛合金的消除应力退火规范

合金牌号	加热温度 / °C	保温时间 / h
工业纯钛 ¹	480~595	0.25~4
TA1	640~660	1~1.5
TA5	640~660	1~1.5
TA6	640~660	1~1.7
TA7 ²	610~630	1~1.5
TA8	610~630	1~1.5
TC1	520~560	1~1.5
TC2	550~580	1~1.5
TC3	550~650	0.5~4
TC4 ³	580~620	1~1.5
TC6	630~670	1~1.5
TC7	550~650	0.5~2
TC9	550~650	0.5~4
TC10 ⁴	480~650	1~8
TB2	610~630	1~1.5

- ① 可采用的规范: 540°C, 0.5~1h; 480°C, 2~4h; 427°C, 8h。
 ② 可采用的规范: 510~650°C, 0.25~4h。
 ③ 可采用的规范: 480~650°C, 1~5h, 或用 590°C, 1h。
 ④ 可采用的规范: 590°C, 2h。

2. 完全退火 完全退火的目的是使钛合金的组织性能均匀, 在室温下具有适当的韧性和最大的伸长率。对于耐热合金是使其在高温下具有尺寸和组织的稳定性。大部分 α 和 $\alpha+\beta$ 型钛合金是在完全退火状态下使用的。

α 型钛合金的完全退火过程中主要是发生再结晶。退火温度一般选择在 α 相区内, 约在 $(\alpha+\beta)$ 相变点以下 120~200°C。温度过高会引起不必要的氧化和晶粒长大, 温度过低则再结晶不完全。退火后在空气中冷却。

近 α 钛合金和 $\alpha+\beta$ 钛合金的完全退火一般选择在 $\alpha+\beta$ 相区。它在完全退火中除了发生再结晶外, 还有 α 相和 β 相在组成、数量及形态上的变化, 确定退火工艺也较复杂。在冶金厂, 为了获得塑性好和稳定的组织, 退火温度一般选择在 $(\alpha+\beta)$ 相变点以下 120~200°C, 冷却方式采用空气冷却。但对于产品最终使用前的退火, 一定要根据退火工艺对显微组织和力学性能的影响通过试验来确定。钛合金退火规范列于表 8-91。

表 8-91 钛及钛合金退火规范

合金牌号	退火处理类别	产品类型	加热温度 / °C	保温时间 ¹⁾ / min	冷却方式
工业纯钛	完全退火	棒材、锻件、型材	570~700	30~120	空冷
		板材	530~550	30~120	空冷
TA4	完全退火		700~750	30~120	空冷
TA5	完全退火	棒材、锻件、型材	800~850	30~120	空冷
		板材	750~800	30~120	空冷
TA6	完全退火	棒材、锻件、型材	800~850	30~120	空冷
		板材	750~800	30~120	空冷
TA7	完全退火	棒材、锻件、型材	800~850	—	空冷
		板材	750~800	—	空冷
TA8	完全退火		750~800	60~120	空冷
TC1	完全退火	棒材、锻件、型材	700~730	—	空冷
		板材	650~670	—	空冷
	等温退火		840±10	—	炉冷
TC2	完全退火	棒材、锻件、型材	700~730	—	空冷
		板材	650~700	—	空冷

(续)

合金牌号	退火处理类别	产品类型	加热温度 °C	保温时间 min	冷却方式
TC1	等温退火		840±10	-	炉冷
			850±10	60~90	空冷
TC3	完全退火		700~800	60~120	空冷
			700~800	60~120	空冷
TC4 ^①	等温退火		840±10	60~90	炉冷
			750±10	60~90	空冷
	多次退火		730°C 以 55°C/h 冷到 565°C	240	炉冷、空冷
			850°C 以 45°C/h 冷到 565°C		炉冷、空冷
			677°C 以 55°C/h 冷到 565°C	60	炉冷、空冷
	除氢退火		200~815°C 炉冷到 590°C	30~120	炉冷、空冷
TC6	完全退火		750~850	60~120	空冷
			870±10		炉冷
	等温退火		650±10	60~90	空冷
TC7	完全退火	棒材、锻件、型材、板材	850~850	60~120	空冷
			920±10		空冷
	双重退火		590±10		空冷
TC9 ^②	完全退火		600	60	空冷
TC10	完全退火		700~830	45~120	空冷
TB2	完全退火		800±10	30	空冷

① 退火保温时间除注明者外,均按表 8-91 或经验公式计算。

② TC4 的完全退火也可采用下述规范:690~760°C 保温 30~120min,空冷或炉冷。等温退火可采用下述规范:对于板材,700~730°C 保温后以不大于 30°C/h 速度炉冷到 430°C 后空冷;对于棒材和锻件,690~720°C 保温 2h,空冷;对于挤压件,690~720°C 保温 2h,以不大于 165°C/h 速度冷到 525~550°C 后空冷。

③ 可采用双重退火规范:930°C,30min 空冷;530°C,360min,空冷。

对于可热处理强化的 β 型钛合金,其完全退火实际上也就是固溶处理,退火温度一般选择在 $(\alpha+\beta)/\beta$ 相变点以上,冷却方式采用空冷。

棒材和铸件的退火温度应略高于板材。

退火保温时间的选择与退火工件的尺寸有关。薄件一般不超过 0.5h,厚件可相应延长,如表 8-92 所示。

表 8-92 退火保温时间

截面最大厚度/mm	<1.5	1.5~2.0	2.1~3.5	>3.5
保温时间/min	10	15	25	60

保温时间也可按下列经验公式来计算

$$T=15+AD$$

式中 T ——保温时间(min);

A ——保温时间系数(1~1.5min/mm);

D ——工件的有效厚度(mm)。

退火后一般在空气中冷却。

3. 等温退火和双重退火 等温退火适用于 β 相稳定化元素含量较高的 $\alpha-\beta$ 钛合金。由于 β 相稳定性高,空冷不能保证 β 相充分分解,常采用等温退火,即将工件加热至比相变点低 30~80°C 下保温(表 8-93 列出常用钛合金的 $\alpha+\beta \rightleftharpoons \beta$ 相变

温度),然后炉冷或将工件移至某一较低温度(比相变点低 300~400℃)保温后空冷。经过这种处理后的工件具有较好的塑性和热稳定性。

表 8-93 常用钛合金的 $\alpha+\beta\Rightarrow\beta$ 相变温度

合金牌号	β 转变点 /℃	合金牌号	β 转变点 /℃
工业纯钛	820~920	TC1	980~990
TA4	960~980	TC5	950~980
TA5	980~1000	TC6	950~980
TA6	1000~1020	TC7	1010~1030
TA7	1000~1020	TC8	1000~1020
TA8	950~980	TC9	1000~1020
TC1	910~930	TC10	930~960
TC2	920~940	TB1	750~780
TC3	960~970	TB2	740~760

双重退火是为了改善 $\alpha-\beta$ 钛合金的塑性、断裂韧度和组织稳定性,采取两次加热后空冷。第一次加热温度高于或接近再结晶终止温度,使再结晶充分进行,但又不使晶粒明显长大,空冷后的组织尚不够稳定,需要第二次再加热至稍低的温度,保温较长的时间,使 β 相充分分解、聚集,以保证工件在长期工作过程中组织稳定。

1. 真空除氢退火 当钛合金中的氢含量超过规定值时,有导致氢脆的危险,必须在真空炉中进行除氢退火。对于不再进行加工或要求精密尺寸公差的薄壁件,也采用真空退火处理。真空处理时,焊接件表面易于腐蚀,晶粒长大倾向严重,退火温度不宜过高,时间不宜过长,一般采用 510~760℃,2~4h。

8.4.4.2 固溶处理和时效

1. 固溶加热温度 固溶加热温度应根据合金成分及所要求的性能来确定。 $\alpha+\beta$ 型钛合金常在 $\alpha+\beta$ 相区加热。固溶加热温度对 Ti-6Al-4V (TC4) 合金力学性能的影响如图 8-37 所示。对于亚稳 β 型钛合金 (TB1、TB2),应在稍高于 β 转变点的温度加热,以免晶粒过分长大。钛合金的固溶处理和时效规范见表 8-94。

2. 保温时间 固溶处理温度通常都比较高,氧化比较严重,在热透的前提下应尽可能缩短加热时间。保温时间可按下列经验公式计算

$$T = (5 \sim 8) - AD$$

式中 T —— 保温时间 (min);

A —— 保温时间系数 (3min/mm);

D —— 工件有效厚度 (mm)。

3. 淬火转移时间 β 相稳定化元素含量较少的 $\alpha+\beta$ 钛合金 (如 TC4),其 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变迅速,转移时间超过 2s 便会致 α 相析出,使力学性能下降,截面大的工件转移时间也不能超过 10s。合金中 β 相稳定化元素含量较多时,转移时间可相应延长。 β 型钛合金甚至在空气中冷却也可得到单相 β 相组织

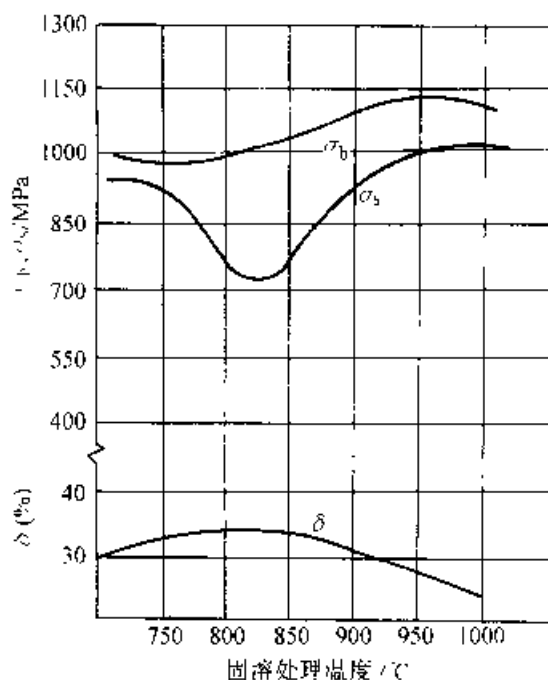


图 8-37 固溶处理温度对 Ti-6Al-4V 合金性能的影响

4. 淬火介质 水是应用最广泛的介质,高闪点、低粘度的油也可使用。厚度在 4mm 以下的板材可在盐槽中淬火,可使用亚硝酸盐或硝酸盐,但不能使用含有氯化物的盐类。

5. 时效 钛合金的时效规范可参阅表 8-94,时效规范的选择取决于对合金力学性能的要求。Ti-6Al-4V (TC4) 合金在 500℃ 时效时强度最高,在 540℃ 时效后的强度和伸长率均较好,在 675℃ 时效时,可得到较高的断裂韧度。

由于钛合金中多含有过渡族元素钼、钒、铬、锰等,时效温度较低时,易于析出脆性的 ω 相。为了防止 ω 相的形成,常在 500℃ 以上进行时效。

生产中大多采用时间较长的时效,使组织接近于平衡状态,提高热稳定性。

为了消除淬火和时效后机械加工所造成的内应力,还可以进行补充时效,但温度不应超过原时效温度,时间为 1~3h。时效温度偏差一般应保证在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 范围以内。

表 8-94 钛合金固溶处理和时效规范

合金 牌号	产品类型	固溶处理			时 效		
		加热温度 /°C	保温时间 ¹ h	冷却 介质	加热温度 /°C	保温时间 ¹ h	冷却 介质
TC3		800~850	—	水	520~550	1~6	空气
TC1 ²		925±10	0.5~2	水	530±10	1	空气
	棒材、锻件、型材	900~950	0.5~1	水	530~550	2~3	空气
TC6	--	840~880	1~1.5	水	550~560	2~4	空气
TC9	--	900~950	1~1.5	水	500~600	2~6	空气
TC10 ²	板材	880~930	0.25~0.5	水	570±50	4~8	空气
	棒材、锻件、型材	870~930	0.5	水	540~620	4~8	空气
TB2		800±10	0.5	水	500±10	8	空气

1 除注明者外,可按经验公式计算。

2 可采用下述规范:对于薄板,900~910°C加热5~10min,水淬;对于大于6.4mm的厚板,925~950°C加热0.5h,水淬;对于棒材,锻件和挤压件,(955±15)°C加热2h,水淬,时效均为540°C保温4h后空冷。

3 固溶处理可采用下述规范:工件厚度≤25mm时,845°C加热1h,水淬;工件厚度在25~50mm时,870°C加热1h,水淬;工件厚度>50mm时,900°C加热1h,水淬。

8.4.4.3 形变热处理

钛合金的形变热处理方法主要有两种,即高温形变热处理(变形温度在再结晶温度以上)和低温形变热处理(变形温度在再结晶温度以下)。这两种形变热处理可以分别进行,也可以组合进行。图8-38所示为一种 β 钛合金管材的形变热处理工艺示意图。

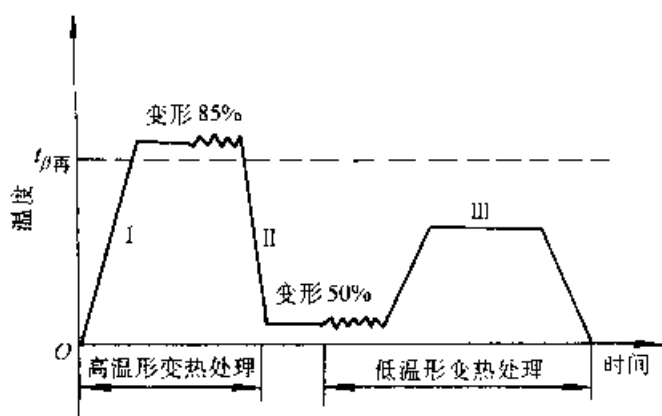


图 8-38 高温形变热处理+低温形变热处理示意图

I—加热 II—水冷 III—时效

形变热处理不但能显著提高钛合金的室温强度和塑性,也可以提高合金的疲劳强度和热强性

以及抗蚀性。

形变热处理能够改善合金力学性能的原因是变形可使晶粒内位错密度增加,晶粒及亚晶细化,促进了时效过程中亚稳相的分解,析出相能均匀弥散分布。形变时基体发生多边化,形成稳定的亚组织,对提高合金的室温及高温性能也有一定贡献。

α · β 型钛合金和 β 型钛合金经形变热处理后, σ_b 提高约5%~20%, σ_s 提高约10%~30%。例如Ti-6.5Al-3Mo-0.5Zn-0.3Si(前苏联BT8)合金经920°C变形40%~60%,淬火时效后, $\sigma_b=1400\text{MPa}$, $\delta=12\%$, $\psi=50\%$ 。而经普通热处理后 $\sigma_b=1160\text{MPa}$, $\delta=15\%$, $\psi=42\%$ 。

影响形变热处理强化效果的因素主要是合金成分、变形温度、变形程度、冷却速度及随后的时效规范。

合金中 β 相稳定化元素含量增加时,淬火后亚稳 β 相的数量增加,使形变热处理效果增大。变形程度的影响规律比较复杂,一般是加大变形程度时,时效效果增加。

α + β 型钛合金形变热处理时,在形变后采用水冷。 β 型钛合金可采用空冷。变形加工完毕至水冷之间的时间间隔应尽量缩短。

低温形变热处理应在淬火后快速加热至变形

温度,以防止塑性较好的亚稳 β 相过早分解。“过热” β 相在其稳定性最低的温度下分解孕育期约为 5min,变形要在 5min 内完成。亚稳定 β 相的低温变形有利于随后时效分解。例如 Ti-5Al-5Mo-5V-1Fe-1Cr(前苏联 B122) α - β 型钛合金在 750°C 淬火后,以 10°C/s 速度加热至 500°C,1min 内变形 50%,在 500°C 时效 8h 后,其 $\sigma_b = 1380 \sim 1550\text{MPa}$, $\delta = 6\% \sim 12\%$;而常规淬火时效

处理后,其 $\sigma_b = 1250 \sim 1380\text{MPa}$, $\delta = 10\% \sim 30\%$ 。

α - β 型钛合金多采用高温形变热处理,在稍低于 β 相变点的温度变形 40%~70%,然后水冷,可获得最好的强化效果。

几种钛合金在不同热处理状态的力学性能列于表 8-95。表 8-96 列出几种钛合金最佳形变热处理工艺规程及力学性能对比。

表 8-95 钛合金的力学性能

牌号	材 料	热处理 状态	试验温 度 C	σ_b		δ_5 (%)	α_K (kJ/m ²)	σ_{100}	$\sigma_{0.2,0.01}$	
				MPa						MPa
TA1	锻件 (截面 \leq 70mm)	退火	20	730	640	22	781	—	—	
			200	120	360	28	1372	—	—	
			300	370	320	26	1764	—	—	
TA3	板材 (厚 12mm)	退火	20	700	650	15(δ_2)	588	—	—	
			300	400	300	15.7	—	—	—	
			500	380	300	13.5	—	—	—	
TA5	板材	退火	20	800	690	15	291~490	—	—	
			150	130	350	14	—	—	—	
			700	350	—	—	—	200	—	
TA7	板、棒	退火	20	750~950	650~850	8~15	3924	—	—	
			350	500~600	340~460	—	—	450~500	—	
			500	150~520	300~400	—	—	20	—	
TA8	板、棒 ($\phi 12$)	退火	20	1030~1150	985~1040	10~13.5(δ_2)	235.2~313.6	—	—	
			450	770	620	18	—	730	400	
			500	750	620	17(δ_2)	—	500	320	
TC1	板(厚 \leq 10mm)	退火	20	600~800	—	20~25(δ_5)	—	—		
TC2	板(厚 \leq 10mm)	退火	20	700	—	12~15(δ_2)	—	—	—	
			退火	20	900	—	8~10(δ_5)	—	—	—
TC3	板(厚 \leq 10mm) 棒材	退火	20	1000~1150	900~1050	10~15(δ_2)	343~588	—	—	
			退火	350	850	—	13	—	—	—
			退火	500	750	—	14	—	—	—
			棒材	退火	20	950	—	10(δ_2)	392	—
TC4	棒材、锻件	退火	20	1190	—	13(δ_2)	—	—	—	
			退火	350	777	650	16.8(δ_2)	—	—	—
			退火	400	650	—	—	—	580	360

(续)

牌号	材料	热处理 状态	试验温 度, °C	σ_b	$\sigma_{0.2}$	$\delta_{10}(\%)$	α_K (kJ/m ²)	σ_{10^7}	$\sigma_{0.2, 10^7}$
				MPa				MPa	
TC6	棒材	淬火 时效	20	1100	1000	12(δ_5)	—	—	—
		—	400	600	190	14(δ_5)	—	600	306
		—	500	560	120	15(δ_5)	—	360	53
TC7	棒材	—	20	1000~1100	950~1050	10~15(δ_5)	343~588	—	—
		—	400	867	—	11.9(δ_5)	—	700	—
		—	500	771	—	17.2(δ_5)	—	500	150
TC9	棒材	退火	20	1200	1030	11(δ_5)	—	—	—
			400	900	720	13(δ_5)	—	—	—
			500	870	720	14(δ_5)	—	≥650	280~310
			550	810	660	15(δ_5)	—	≥450	120~150
TC10	棒材(φ22)	退火	20	1100~1150	1000	10~14(δ_5)	>343	—	—
			400	—	—	—	—	800	—
			150	800	600	19(δ_5)	—	>550	—
TB2	板材(厚1.0~ 3.5mm) 棒材	淬火 时效	20	1350	—	8(δ_5)	—	—	—
		—	20	≤1000	—	20(δ_5)	—	—	—
		—	20	1350	—	7(δ_5)	147	—	—
		—	20	≤1000	—	18(δ_5)	294	—	—

表 8-96 几种钛合金最佳形变热处理工艺规范及力学性能对比

合金	热处理工艺	室温性能				450°C 高温瞬时			450°C 持久强度	
		σ_b /MPa	δ (%)	ψ (%)	σ_{-1} /MPa	σ_b /MPa	δ (%)	ψ (%)	应力 /MPa	破坏时 间/h
Ti-6Al-2.5 Mo-2Cr-0.3Si -0.5Fe(BT3-1)	850°C 淬火+550°C, 5h 时 效	1150	10	18	560	770	15	46	690	73
	850°C 变形 50%~70%, 水冷, 500°C, 5h 时效	1160	10	45	610	920	13	67	690	163
Ti-6Al-4V (TC4)	880°C 淬火-590°C, 2h 时 效	1160	15	43	500	743	18.5	63.5	750	110
	920°C 变形 50%~70%, 水冷, 590°C, 2h 时效	1400	12	50	590	985	15	63	750	120
Ti-4.5Al- 3Mo-1V	880°C 淬火+480°C, 12h 时效	1165	10	37	590	845	15	67	600	24
	850°C 变形 50%~70%, 水冷, 480°C, 12h 时效	1270	10	39	620	900	17	65	600	36
BT22	820°C 变形 30%, 水冷, 630°C, 2h 时效	1350	10	35	—	—	—	—	—	—

8.4.5 影响钛合金热处理质量的因素

在高温下钛有很高的化学活性,容易为炉气中的氢、氧、氮、氟等元素化合,对性能产生不良影响,必须予以控制。

8.4.5.1 氢

合金中含氢量通常限制在 $w(\text{H})0.15\% \sim 0.2\%$ 以下,超过限量时,可能导致氢脆破断。加热最好在真空炉中进行,在盐浴炉和空气电炉中加热尚可。在燃烧炉中加热时,火焰不能直接喷向工件,应将炉气调整成中性或略带氧化性。

8.4.5.2 氧

在热处理加热时,钛与氧作用会生成氧化膜,其厚度与温度的关系列于表 8-97。此外,氧向内部扩散后形成富氧的 α 层,其厚度一般可达 $10 \sim 80\mu\text{m}$ 。富氧 α 层的塑性很差,在使用时易剥落,可通过机械加工予以清除。精密的细薄件一般采用真空、惰性气体介质加热或涂层保护。

表 8 97 工业纯钛在不同温度下于空气中加热半小时后的氧化膜厚度

温度 /°C	氧化膜厚度 /mm	温度 /°C	氧化膜厚度 /mm
316	极薄	816	< 0.025
427	极薄	871	< 0.025
538	极薄	927	< 0.051
619	0.005	982	0.051
704	0.005	1033	0.102
760	0.0076	1093	0.353

8.4.5.3 氟化物

加热至 290°C 以上,在氟盐和应力作用下,钛合金会产生应力腐蚀。应力腐蚀程度与时间、温度和应力大小有关。氯化物的离子可能来源于指痕和清洗液。在热处理前后搬运和清洗工件时要特别注意。

8.4.5.4 氮

钛合金如吸收大量氮,会使塑性显著下降。但钛合金在热处理过程中吸氮的速度比吸氧慢得多,不致造成严重影响。

参 考 文 献

- 1 重有色金属加工手册编写组. 重有色金属加工手册:第1、2、3、4分册. 北京:冶金工业出版社,1979
- 2 轻金属材料加工手册编写组. 轻金属材料加工手册:上册. 北京:冶金工业出版社,1979
- 3 有色金属及热处理编写组.《有色金属及其热处理》. 北京:国防工业出版社,1981
- 4 上海市机械工程学会热处理分会. 国外热处理有色金属热处理. 上海:上海科学技术文献出版社,1982
- 5 林肇琦. 有色金属材料学. 沈阳:东北工学院出版社,1986
- 6 Ф. П. 科瓦索夫, И. Н. 弗里兹良捷尔编. 工业铝合金. 韩秉诚等译. 北京:冶金工业出版社,1981
- 7 Металловедение алюминия и его сплавов. Справочник. М. Металлургия, 1983
- 8 稀有金属材料加工手册编写组. 稀有金属材料加工手册. 北京:冶金工业出版社,1984
- 9 贵金属材料加工手册编写组. 贵金属材料加工手册. 北京:冶金工业出版社,1978

第9章 铁基粉末冶金件及硬质合金的热处理

合肥工业大学 邓宗钢
北京机电研究所 樊东黎

(续)

9.1 概论

粉末冶金是制取金属材料的一种冶金方法，也是机器零件的一种加工方法。它是少无切削加工工艺之一，可用以制造用其他方法难以成形的零件和各种精密机器零件。

9.1.1 粉末冶金的应用范围

粉末冶金法的应用范围列于表 9-1。

表 9-1 粉末冶金法的应用范围

顺序	应用范围	材料	性能	零件
1	制取多组元材料	摩擦材料	高摩擦系数、抗咬合、高耐磨性、无组元、密度偏析	离合器片、制动片
		电工触头材料	耐电弧冲击，高电导率	电器开关触头
		金刚石工具材料	高硬度、高切削性能	各种金刚石工具、磨具
		纤维增加复合材料	高强度、高耐磨性	高强度、高韧性航空及航天器零件
2	制取多孔材料	过滤材料	具有可控制的孔隙度	青铜、不锈钢、镍、钛等多孔过滤元件
		热沉材料	可连续渗透冷却液体，高温下渗透低熔点金属以带走热量、冷却零件	燃气轮机叶片、钨浸铜火箭喷管
		减摩材料	孔隙中可容纳润滑油，硫或特氟隆制成自润滑材料	含油轴承、金属塑料轴承、密封环、活环等

顺序	应用范围	材料	性能	零件
3	制取硬质合金和带熔材料	硬质合金	以 WC、TiC、TaC、NbC 为基，以 Co、Ni 作粘结相的高硬度合金	刀具、模具、凿岩工具、石材锯片、耐磨零件等

9.1.2 粉末冶金方法

粉末冶金生产过程包括粉料制备、成形和后处理。

粉料制备过程包括金属粉末的制取，掺加成形剂、增塑剂等粉料的混合以及制粉、烘干、过筛等预处理。制粉方法列于表 9-2。粉料混合方法分为干式、半干式和湿式。当组元粉末密度接近和要求均匀性不高时采用干式法，采用半干式法时，在粉料中加入约 0.1% (质量分数) 的润滑油，以减轻粉料的密度偏析。采用湿法时，在粉料中加入大量汽油、酒精等易挥发液体，并施行球磨，以使混合均匀，增加组元粉粒间接触面，并改善烧结性能。为改善粉末的成形性和可塑性，在其中尚需加入汽油橡胶液或石蜡等增塑剂。对细粉末要施行制粒处理，以改善粉粒的流动性。湿粉要烘干，混合粉需过筛。

通过成形过程，使粉料成为具有一定形状、尺寸和密度的型坯。粉末冶金件的各种成形方法列于表 9-3。

粉末件成形后通过烧结使颗粒间发生扩散、熔焊、化合、溶解和再结晶等物理化学过程，从而获得所需要的物理、力学性能。通常的粉末件烧结方式列于表 9-4。粉末件成形烧结后的处理方法列于表 9-5。

表 9-2 金属粉末生产方法

生产方法		简要说明	适用范围	
机械法	固体粉碎	球磨	用滚动或振动的筒运动,使球对物料进行撞击,粉碎成粉末	脆性金属及合金
		研磨	用气流或液流,带动物料颗粒互相碰撞摩擦而成粉末	脆性、韧性金属丝或小块边角料
	液体粉碎	雾化法	用高压气体、液体或高速旋转的叶片或电极,将熔融金属分散成雾状液滴,冷却后成粉末	较低熔点的金属
物理化学法	还原法		用还原剂还原金属氧化物或盐类,使其成为金属粉末	金属氧化物或卤族化合物
	电解法		在溶液或熔盐中,通入直流电,使金属离子电解析出,成为金属粉末	金属盐类
	热分解法		金属与 CO、H ₂ 或 Hg 作用,生成化合物或汞剂,加热后重新分解出 CO、H ₂ 或 Hg,制得金属粉末	能与 CO、H ₂ 或 Hg 生成化合物或汞剂的金属
	化学置换法		用活性(负电性)大的金属,置换活性小的金属离子而得到金属粉末	较贵重的金属

表 9-3 金属粉末成形方法

成形方法	简要说明	应用举例	
钢模压	粉末在刚性封闭模中,通过模冲对粉末加压成形。压坯密度较高,精度高,生产效率高,不宜压制过大、过长、过薄、锥形及难以脱模的制品	铁、铜、不锈钢及硬质合金等中小柱状制品,宜大批生产	
弹性模压	粉末放在弹性模(用塑料或橡胶)型腔中,弹性模放在刚性模中,模冲压力通过弹性模将粉末压实成形	成形单位压力较小的硬质合金锥、球等制品	
常温加压	挤压	将拌以润滑油的粉末放入挤压筒内,通过压柱对粉末加压,粉料被压出挤压嘴成形	各种截面的条、棒或麻花钻类的螺旋条棒
	液等静压	粉末放入弹性(用塑料或橡胶)包套中,包套放入等静压机的高压容器内,通过高压液体压实套内粉末	各种棒材、管材及其他大型制品
	粉末轧制	将粉末送入两个相对转动的轧辊之间,靠摩擦力将粉末连续咬入辊缝压实成带(片)材	多孔、摩擦、硬质合金、复合材料等带材
爆炸成形	将粉末放在塑料包套内,包套放入高压容器中,引爆炸药,产生高压冲击波,通过容器中的水,将包套内的粉末压实成形	成形性很差的各种粉末的棒材、管材	
加温加压	热压	粉末或预制坯放在模具中,经传导、自身电阻或感应等方式加热,在低于基体金属熔点下加压,用小压力可获得致密制品。模具材料有石墨、陶瓷、高镍铬合金及高速钢等	硬质合金、金属陶瓷、金刚石工具等制品
	热锻	将粉末预制坯加热,放入锻模中进行无飞边锻造,获得致密并接近成品要求的制品	铁基高强度齿轮、链轮、连杆等结构件

(续)

成形方法	简要说明	应用举例
加温加压	热挤压 将粉末装入金属包套内,抽真空后封口。包套及粉末加热后,在模壁有润滑剂的挤压模内挤压成材	钢结硬质合金及粉末高速钢的型材
	热等静压 将粉末装入金属包套内,抽真空后封口。粉末被压机内高温、高压气体压实	硬质合金、粉末高速钢等人制品
无压成形	松装烧结合成 粉末装入模具中振实,连同模具一起放入炉内烧结,使粉末成形 心板放在模腔下,模腔中装满粉末刮平,取出模具,心板连同一层均匀松装粉末入炉烧结,使粉末成形,并牢固地焊接在心板上,经复压或轧制,达到所需的密度	多孔过滤元件及多孔浸渍材料 摩擦片及铜铅轴瓦等双金属材料
	粉浆浇注 粉末与加有粘结剂的水调成粉浆,注入石膏模内,干燥后使粉末成形	高合金、精细陶瓷等形状复杂制品
	冷冻浇注 将加有水的粉末,注入金属模内,冷冻后成形,埋入和细填料中,经干燥后烧结合成制品	高合金、精细陶瓷等形状复杂制品
	无压浸渍 将基体粉末装入石墨模中,注入可浸润或可形成化合物、固熔体的熔融金属,利用毛细现象浸入孔隙,冷却后使粉末成形	金属陶瓷材料
	注射成形 将超细粉末与塑料搅拌并制粒,在塑压温度下,用注塑机将混合物注射到模腔中成形,工件在填料中经缓慢加热排塑,并烧结合成高精度的致密制品	铁、镍、不锈钢、硬质合金及精细陶瓷等形状复杂的制品

表 9-4 常用的烧结方式

烧结方式	简要说明	应用举例
按防氧化条件分	填料保护烧结 用碳(石墨、木炭、焦炭)、氧化铝、硅砂等作填料,工件埋入其中烧结	无保护气体时烧结铁、铜基制品
	气体保护烧结 用还原性的氢、一氧化碳、分解氨及高纯氮等气体保护工件烧结	铁、铜、不锈钢、硬质合金等制品
	真空烧结 用真空条件,防止工件氧化	硬质合金、不锈钢、铝、钛等易氧化制品
按烧结炉结构分	连续烧结 工件顺序连续通过炉子的预热带、保温带及冷却带,完成烧结过程,热利用率及生产率高	大批生产时用,通常用保护气体,亦可真空
	间歇烧结 工件随炉升温、保温和降温,完成烧结过程	小批生产或试验时用
	半连续烧结 工件装入容器中,在热炉中升温、保温,炉外冷却	摩擦片生产
特殊烧结方式	加压烧结 烧结时对工件加压,以提高制品密度,防止变形,使工件与钢背粘结牢固	摩擦片、双金属减摩材料
	浸渗烧结 工件端部(上或下)放置低熔点金属片(或块),烧结时,低熔点金属熔化并渗入多孔骨架中	铜钨、铁铜等合金的致密制品
	电阻烧结 工件自身作为电热体,利用自身电阻发热烧结	钨、钼等难熔金属

(续)

烧结方式	简要说明	应用举例
特殊烧结方式	活化烧结 用物理方法(振动、循环温度)或化学方法(加卤族化合物、预氧化、加低熔点组元、用氯化钛保护)加快烧结过程,改善质量	铁、铜、不锈钢、金刚石工具等
	电火花烧结 粉末体通直流电流及脉冲电流,使粉末间产生电弧进行烧结,同时逐渐加压	双金属、摩擦片、金刚石工具、钛合金

表 9-5 粉末冶金件成形烧结后处理

处理方法	简要说明	应用举例
压力加工	整形 工件在整形模中受压,校正烧结变形,提高精度,减小表面粗糙度	铁、铜、不锈钢制品
	复压 工件在复压模中受压,提高密度	铁、铜、不锈钢制品
	精压 工件在精压模中受压,金属流动,改变形状	需改变形状的塑性件
	滚挤压 工件受滚轮或标准齿轮对滚挤压,提高精度、密度	齿轮、球面轴承、钨钨管
浸渗	浸油 多孔件孔隙吸入润滑油,改善自润滑性能并防锈	铁、铜基减摩零件
	浸塑料 多孔件孔隙吸入聚四氟乙烯分散液,经热固化后,实现无油润滑	金属塑料减摩零件
	浸硫 多孔件孔隙吸入熔融硫,起润滑及封孔的作用	减摩件、需封孔的结构件
	浸熔融金属 多孔件孔隙吸入熔融金属,以提高强度及耐磨性	铁基件浸铜或铅
热处理	整体淬火 需在保护气氛下加热,孔隙的存在可减小内应力,一般可不回火,其余工艺要求同致密材料	不受冲击而要求耐磨的铁基零件
	表面淬火 通常用感应加热,工艺同致密材料	要求外硬内韧的铁基零件
	渗碳淬火 孔隙易渗透,应根据孔隙度大小,适当减少渗碳时间;或经硫化封孔后再渗碳。其余工艺要求同致密材料	要求外硬内韧的低碳铁基零件
	碳氮共渗 经硫化封孔或高密度工件,用一氧化碳和分解氨为介质,在850°C左右进行碳氮共渗,比渗碳硬度高,速率快	要求外硬内韧的低碳铁基零件
	渗硼 将脱水硼砂与氯化钠加热到900~920°C(呈熔融状),将铁基件浸入2~2.5h,渗层达0.8~1mm,浸入10%(质量分数)氢氧化钠水溶液中洗净	提高表面硬度,耐磨,堵塞孔隙,有防锈要求的铁基零件
	硫化处理 经浸硫的工件,在氢气保护下,于720°C保温0.5~1h,生成硫化铁的润滑组元	铁基减摩材料
表面处理	蒸汽处理 铁基零件在550~600°C温度下,通入过热蒸汽,使工件表面及孔隙生成坚固的氧化膜	要求防锈、耐磨及封孔防高压渗漏的铁基零件
	电镀 经封孔并表面净化(喷砂)后的工件,按传统工艺电镀	表面防锈、美观及耐磨的零件
	渗锌 用锌与氧化铝混合粉为填料,将工件埋入其中,在400~420°C下渗1~2h。若工件与填料在旋转筒中加热渗锌,工件表面质量更佳	表面防锈的仪表零件、锁芯等铁基零件

(续)

处理方法	简要说明	应用举例	
机械加工	切削加工	除硬质合金等超硬材料外, 大多粉末冶金材料可进行车、铣、刨、钻等加工。粉末冶金材料均可磨削及电加工	铁、铜、镍、铝、钨、铂等制品均可切削加工, 为提高精度或改变形状时用
	锻造	钨、钼棒可压延锻打, 钢结硬质合金可热自由锻。锻后均需退火	致密材料需改变形状时用
	焊接	铁基材料可对焊, 不锈钢、钛合金用氩弧焊, 硬质合金用铜焊, 金刚石工具用银焊, 铜基件用锡焊	粉末冶金材料与致密材料需连接时用

9.1.3 粉末冶金材料的分类

的金属和合金, 以及非金属、金属纤维等复合材料, 其按用途的分类列于表 9-6。

粉末冶金材料包括各种以粉末冶金方法制成

表 9-6 粉末冶金材料分类

类别	主要性能要求	应用举例	
机械零件材料	减摩材料	承载能力 (pv 值) 高, 摩擦系数低, 耐磨且不伤对偶。需要时, 可满足自润滑, 低噪声、耐高温等工况要求	铁、铜基含油轴承, 含高石墨及二硫化钼的铁、铜基轴承, 金属塑料制品, 铜铅双金属制品
	结构材料	硬度、强度及韧性。需要时, 可满足耐磨、耐腐蚀、密封及导磁等工况要求	钢、铁、铜、不锈钢基的受力件, 如齿轮, 汽车及冰箱压缩机零件
	多孔材料	可控孔隙的大小、形态、分布及孔隙度。需要时, 可满足耐热、耐腐蚀、导电、灭菌、催化等功能要求	铁、铜、镍、不锈钢、银、钛、铂、碳化钨基的过滤、减震、消声、止火、催化、电极、热交换及人造骨等制品
机械零件材料	密封材料	静密封材料质软, 易与接触对偶贴紧, 本身不渗漏; 动密封材料耐磨, 本身不渗漏	多孔铁浸沥青的管道密封垫, 热力管通上热胀冷缩球形补偿器的密封件, 泵用的硬质合金或精细陶瓷密封环
	摩擦材料	摩擦系数高且稳定, 耐短时高温, 导热性好, 高的能量负荷(摩擦功与摩擦功率的乘积), 耐磨, 抗卡且不伤对偶	铁基、铜基、半金属及碳基的离合器片及刹车带(片)
工具材料	刀具材料	硬度、红硬性、强度、韧性、抗切屑粘附性及耐磨性	硬质合金, 粉末高速钢、氮化硅、氧化锆等精细陶瓷, 硬质合金与金刚石复合材料
	模具及凿岩工具材料	硬度、强度、韧性及耐磨性	高钴 ($w(\text{Co})$ 为 15%~25%) 硬质合金、钢结硬质合金
	金刚石工具材料	金属胎体的硬度、强度, 与金刚石的粘结强度, 及金刚石本身的强度	砂轮修正工具, 石材加工工具, 玻璃加工工具, 珩磨工具, 拉丝模, 切削工具
高温材料	难熔金属及其化合物基合金材料	热强性、抗冲击韧度及硬度	钨、钼、钽、铌、锆、钛及其碳化物、硼化物、硅化物、氮化物基的高温材料
	弥散强化材料	热强性、抗蠕变能力	铝、铜、银、镍、铬、铁与氧化铝、氧化钇、氧化锆、氧化钽弥散相组成的抗晶粒长大的材料
	精细陶瓷材料	热强性、红硬性、硬度、耐磨性、抗氧化性及韧性	氮化硅、碳化硅、氮化铝、氧化铝、氧化锆及 SIALON 等高温结构、耐磨材料、刀具及模具材料

(续)

类别	主要性能要求	应用举例
电丁材料	触头材料	电导率、耐电弧性
	集电材料	电导率、减摩性及耐电弧性
	电热材料	电阻率、耐高温性能
磁性材料	软磁材料	磁导率、磁感应强度、矫顽力
	硬磁材料	磁能积

9.2 铁基粉末冶金件及其热处理

铁基粉末冶金件是用铁粉或合金钢粉为主要原料,以粉末冶金方法制成的机器零件。其特点和性能列于表 9-7。

表 9-7 铁基粉末件的特点和性能

顺序	特点	工艺特性	性能
1	材料和零件的同一性	材料和零件在同一个工艺流程下获得,具有少无切削加工特点	
2	多孔性	通过调整材料成分、粒度和生产工艺,可以控制孔隙尺寸、孔隙度和孔隙分布,孔隙度愈小,生产成本愈高	均匀孔隙可浸入润滑油,改善耐磨性,但降低抗拉强度。均布的球形孔隙有利于零件在小能量多冲载荷条件下的抗疲劳性能
3	合金化及金相组织的特殊性	材料中的合金元素通过添加合金粉末方式实现	由于不经熔炼,添加元素的种类和数量不受溶解度限制和密度偏析影响,可制成无密度偏析或过饱和的合金及假合金
4	晶粒度可调	选择不同粒度粉末可获得不同晶粒度、孔隙的存在阻碍晶粒长大。添加对氧亲和力较大的合金元素较困难,烧结时要求严格控制保护气氛的还原性	可获得很细的晶粒度。添加扩散系数小的元素或扩散温度较低时,材料中会出现合金元素的浓度梯度,金相组织呈多种组织共存的非平衡态

9.2.1 铁基粉末冶金材料的分类

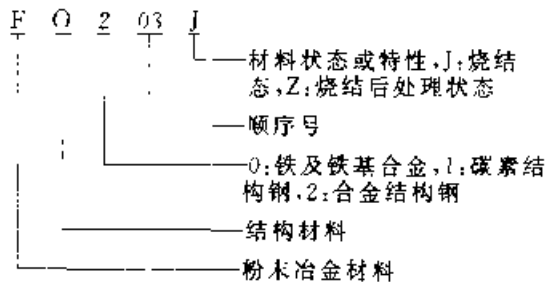
表 9-8 所列为铁基粉末冶金材料的分类和特性。

表 9-8 铁基粉末冶金材料的分类和特性

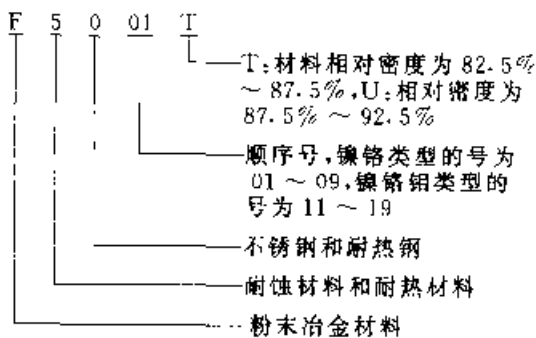
分类原则	类别	性能或说明
按化学成分	烧结铁	用低碳铁粉、化合碳的质量分数不大于 0.2%
	烧结钢	化合碳质量分数为 0.2%~1.0%,余为铁
	烧结合金钢	除碳外,还添加一种或多种合金元素,如 Cu、Ni、Mo、S、P、Cr、V、Mn、Si、B 及 RE,余为 Fe
按材料强度分	烧结不锈钢	以 Cr、Ni 奥氏体不锈钢为主,还有马氏体、铁素体不锈钢。通用雾化的预合金粉为原料
	低强度烧结钢	抗拉强度 < 400MPa
	中强度烧结钢	抗拉强度 400~600MPa
	中高强度烧结钢	抗拉强度 600~800MPa
按材料密度分	高强度烧结钢	抗拉强度 > 800MPa
	低密度烧结钢	密度 < 6.2g/cm ³
	中密度烧结钢	密度 6.2~6.8g/cm ³
	中高密度烧结钢	密度 6.8~7.2g/cm ³
	高密度烧结钢	密度 > 7.2g/cm ³
	全致密烧结钢	密度 理论密度

9.2.2 铁基粉末冶金材料的标记方法

按 GB/T4309-1984, 铁基粉末冶金结构材料的标记方法为:



粉末冶金烧结不锈钢的标记方法为:



9.2.3 铁基粉末冶金件的制造工艺流程

图 9-1 所示为铁基粉末冶金结构件的工艺流程。

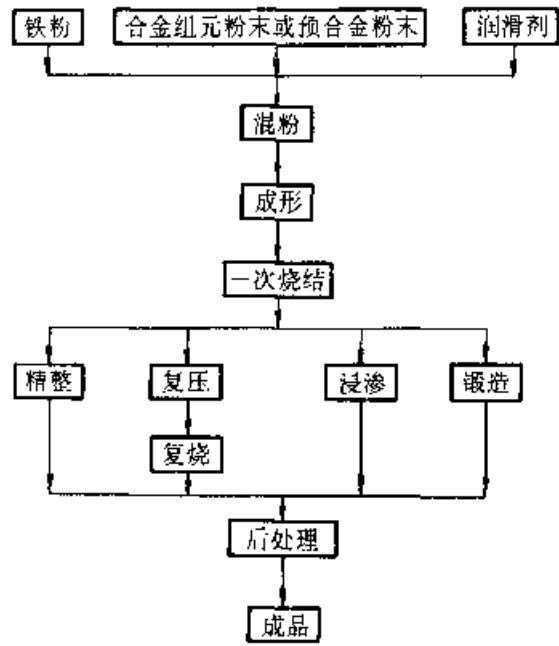


图 9-1 铁基粉末冶金结构件的制造工艺流程

9.2.4 粉末冶金用铁和铁合金粉末

表 9-9 所列为粉末冶金用还原铁粉的化学成分和性能。

表 9-10 所列为粉末冶金用水雾化铁及其合金粉末化学成分和性能。

表 9-9 粉末冶金用还原铁粉化学成分和性能

牌号	级别	化学成分的质量分数(%)							松装密度 /(g/cm ³)	流动性 /(s/50g) 不大于	压缩性 ^① /(g/cm ³) 不小于	粒度组成(%)			
		总铁 不小于	Mn	Si	C	S	P	盐酸 不溶物				>180μm	>150μm	<45μm	
															不大于
FHY80.23	—	98.00	0.400	0.150	0.07	0.030	0.030	0.400	0.50	2.30± 0.10	40	6.40	≤1	—	≤20
FHY100.25	I	98.50	0.350	0.100	0.04	0.030	0.030	0.250	0.35	2.50± 0.10	36	6.55	0	≤5	≤35
	II	98.00	0.400	0.150	0.07	0.030	0.030	0.400	0.50	2.50± 0.10	36	6.45	0	≤5	≤35
FHY100.27	—	98.50	0.350	0.100	0.03	0.030	0.030	0.200	0.25	2.70± 0.10	32	6.70	0	≤2	≤35

① 成形压力为 490MPa。

表 9-10 粉末冶金用水雾化铁及其合金粉末化学成分和性能

牌号	化学成分的质量分数(%)								松装密度 (g/cm ³)	流动性 (s/50g) 不大于	压缩性		粒度组成(%)				
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	盐酸 不 溶物			/ (g/cm ³) 不小于	$p_1^{①}$	$p_2^{②}$	200~	160~	100~	63以
	不大于													160 μ m	100 μ m	63 μ m	下 μ m
WPL200 (-1)	0.020	0.050	0.15	0.015	0.015			0.2	0.20	2.6± 0.1	33	6.5	7.0	5~15	25~ 45	20~ 40	15~ 40
WPL200 (-2)	0.030	0.060	0.20	0.015	0.035			0.2	0.35	2.6± 0.1	28	6.45	6.95	5~15	25~ 45	20~ 40	10~ 30
WP200 (-1)	0.020	0.050	0.15	0.015	0.025	—		0.2	0.25	3.0± 0.1	28	6.6	7.03	<15	20~ 30	20~ 40	15~ 35
WP200 (-2)	0.030	0.060	0.20	0.015	0.035	—		0.2	0.35	2.8~ 3.1	30	6.5	7.0	<15	20~ 50	20~ 40	10~ 40
Fe-Ni-Mo (-1)	0.020	0.050	0.15	0.020	0.025	1.7~ 2.0	0.5~ 0.6	0.2	0.25	3.0± 0.1	28	6.3	6.8	<20	20~ 50	20~ 40	10~ 40
Fe-Ni-Mo (-2)	0.030	0.060	0.20	0.020	0.035	1.6~ 2.0	0.4~ 0.7	0.2	0.35	3.0± 0.1	30	6.2	6.7	<20	20~ 50	20~ 40	10~ 40

① p_1 为 392MPa

② p_2 为 588MPa

含有合金元素的预合金粉末一般以雾化法为主制造,也有用其还原法制造的 Fe-Mo、Fe-Ni-Mo 预合金粉末。用这些方法制成的碳钢和合

金钢粉末列于表 9-11。表 9-12 所列为几种新牌号的合金钢粉末。

表 9-11 碳钢和合金钢粉末化学成分和性能

粉末名称	生产方法	牌 号	粉末性能				用途	
			成分的质量分数(%)	粒度/ / μ m	流动性/ (s/50g)	松装密度/ (g/cm ³)		压缩性/ (g/cm ³)
碳钢粉	涡旋研磨	08	总 Fe: 98.0~99.6, C: 0.11~0.06, O: <1.0 考核杂质: Si, Mn, S, P	<15 μ	40~45	2.4~2.6	$\geq 5.8^{①}$	粉末冶金零件
低合金钢粉	雾化法	Ni2Mo	Fe 余量, C: 0.15, O: 0.15~0.2, Ni: 2.00, Mo: 0.5	<280	≤ 29	3~3.5	—	中高强度粉末冶金制品
		NiMnMo	Fe 余量, Mn: 0.35~0.45, Ni: 0.5, Mo: 0.5, O: 0.15~0.20	<280	26~32	3~3.5	—	中高强度粉末冶金制品
	油雾化法	4100S	Fe 余量, Mn: 0.6~0.9, Cr: 0.8~1.1, Mo: 0.15~0.30, O: ≤ 0.18 , C: ≤ 0.03	—	≤ 30	3.0~3.3	$\geq 6.8^{②}$	高强度和耐磨烧结零件

(续)

粉末名称	生产方法	牌 号	粉 末 性 能				用途	
			成分的质量分数(%)	粒度 μm	流动性 (s/50g)	松装密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)		压缩性 (g/cm^3)
低合金钢粉	油雾化法	4600H	Fe 余量, Mn: 0.24, Ni: 1.94, Mo: 0.53, O: 0.059	--	20.7	3.16	$\geq 6.8\%$	高强度和耐磨烧结零件
		2CRMS	Fe 余量, Cr: 2.11, Mn: 0.75, Mo: 0.23, O: 0.19, C: 0.017		20.9	3.10	$\geq 6.63\%$	
		2CRMV	Fe 余量, Cr: 3.24, Mn: 0.31, Mo: 0.44, V: 0.27, O: 0.052, C: 0.13		20.7	3.27	--	
不锈钢粉	雾化法	1Cr18Ni9	Fe 余量, Cr: 17~19, Ni: 8~11, C: ≤ 0.14	< 180	17~26	3.4~4.2	--	粉末冶金多孔过滤元件, 耐酸、耐腐蚀制品, 耐磨、耐腐制品, 及仪器、仪表零件
		BF410	Fe 余量, Cr: 12.0~13.5, Si: 0.8~1.3, C: ≤ 0.04	< 180	28~34	3	5.3~5.8 \downarrow	
		FJ316	Fe 余量, Cr: 17.75, Ni: 11.76, Mo: 2.06, Si: 1.33, Mn: 0.93, 总 O: 0.027, C: 0.07	--	27~28	3	5.8~5.9 \downarrow	
		BF302	Fe 余量, Cr: 17~20, Ni: 8~11, Si: 1.5~2.0, C: 0.15~0.25, Mn: ≤ 2 , Cu: 1.0~1.3	< 180	31~32	2.9	5.9~6.0 \downarrow	
		BF316	Fe 余量, Cr: 17~20, Ni: 11~13, Mo: 1.5~2.0, Si: ≤ 1 , C: ≤ 0.1 , Mn: ≤ 2.0	< 180	32~33	2.8	5.9~6.0 \downarrow	
高速钢粉	雾化法	W18Cr4V	Fe 余量, Cr: 5.25~5.5, W: 17.4~18.0, V: 1.15~1.50, C: 1.05~1.10, 考核杂质 S, P	< 154	3.5~6.4	3.9~5.0	--	粉末冶金高速钢刀具、工具、模具及耐磨零件
		W10Mo5Cr4VCo12	Fe 余量, Co: 12.0~12.5, Cr: 3.75~4.5, W: 9.0~10.0, Mo: 4.5~5.5, V: 1.3~1.5, C: 0.9~1.10		--	--		
		M2	Fe 余量, C: 0.75~0.85, Cr: 3.84~4.10, W: 5.56~6.19, Mo: 4.55~5.71, V: 2.17~2.26	< 180	≤ 15	1.7~3.0	--	
		F3701	Fe 余量, W: 5.5~6.75, Mo: 4.4~5.5, Cr: 3.75~4.5, V: 1.75~2.2, C: 0.8~0.95, Si: ≤ 0.3 , Mn: ≤ 0.4 , O: ≤ 0.1		29~36	2.3~3.0	--	
		F3702	Fe 余量, W: 5.5~6.75, Mo: 4.4~5.5, Cr: 3.75~4.5, V: 1.75~2.2, C: 0.9~1.2, Si: 0.9~1.2, Mn: ≤ 0.4 , O: ≤ 0.1		--	--	--	
F3711	Fe 余量, W: 12.0~13.0, Mo: 6.0~7.0, Cr: 3.5~4.5, V: 1.5~3.5, C: 1.7~2.0, Si: ≤ 0.3 , Mn: ≤ 0.4 , O: ≤ 0.1		39~40	2~2.1	--			

(续)

粉末名称	生产方法	牌 号	粉 末 性 能				用途	
			成分的质量分数(%)	粒度 (μm)	流动性 (s/50g)	松装密度 (g/cm^3)		压缩性 ^① (g/cm^3)
硅钢粉	雾化法		Fe 余量, Si: 3.0~3.4, Mn: ≤ 0.15 , 考核杂质: S、P	$< 15\mu$	—		磁性材料	
轴承钢粉	雾化法	GCr15	Fe 余量, C: 0.75~0.85, Cr: 1.42~1.58, Si: ≤ 1 , Mn: 0.28~0.40		≤ 40	2.3~2.9	3.2~5.3 ^②	粉末冶金滚珠轴承, 耐磨零件
磁粉	雾化法	FeCo23Ni9	Fe: 68 \pm 1, Ni: 9 \pm 1, Co: 23 \pm 1	$< 7\mu$		$H: 25 \cdot 4\pi \times 10^3 \sim \frac{30}{1\pi} \times 10^3$ (A·m) B: 1.3~2 (T)	磁粉离合器	

① 压力为 392MPa

② 压力为 490MPa

表 9 12 新牌号合金钢粉末的化学成分和性能

粉末名称	牌 号	成分的质量分数(%)	全氧 (%)	压缩性 ^① (g/cm^3)	特 点
磷钢粉	Fe—P45	P: 0.4~0.5, C: < 0.05 , Si: < 0.05 , Mn: < 0.2 , S: < 0.020	< 0.3	6.38	预合金粉末, 可做强度较高、伸长率好的粉末冶金零件
	RZ P30	P: 0.25~0.35, C: < 0.05 , Si: < 0.10 , Mn: < 0.25 , S: < 0.025	< 0.35	6.61	扩散型合金粉末, 粉末压缩性好, 可做中高强度、伸长率好的粉末冶金零件
	RZ—P45	P: 0.4~0.5, C: < 0.05 , Si: < 0.10 , Mn: < 0.25 , S: < 0.025	< 0.35	6.61	
	WPL—P30	P: 0.25~0.35, C: < 0.05 , Si: < 0.05 , Mn: < 0.25 , S: < 0.020	< 0.30	6.81	
	WPL—P45	P: 0.4~0.5, C: < 0.05 , Si: < 0.05 , Mn: < 0.15 , S: < 0.020	< 0.30	6.84	
硫钢粉	RZ S50	S: 0.5, C: < 0.03 , Si: < 0.10 , Mn: < 0.25 , P: < 0.035	< 0.35	6.58	扩散型合金粉末, 可做易切削的粉末冶金制品
	WPL S50	S: 0.5, C: < 0.03 , Si: < 0.05 , Mn: < 0.15 , P: < 0.015	< 0.25	6.87	
铜钢粉	Fe—Cu4	Cu: 4, C: < 0.03 , Si: < 0.05 , Mn: < 0.20 , P: < 0.020	< 0.25	6.40	预合金粉末, 可做高密度、高强度的粉末冶金结构件
	Fe—Cu10	Cu: 10, C: < 0.03 , Si: < 0.05 , Mn: < 0.20 , P: < 0.020	< 0.25	6.50	
	Fe—Cu20	Cu: 20, C: < 0.03 , Si: < 0.05 , Mn: < 0.20 , P: < 0.020	< 0.25	6.55	

(续)

粉末名称	牌 号	成分的质量分数(%)	全氧 (%)	压缩性 (g/cm ³)	特 点
镍钼钢粉	Fe-Ni-Mo	Ni: 1.7~2.0, Mo: 0.5~0.6, C: <0.02, Si: <0.05, Mn: <0.20, P: <0.020, S: <0.020	<0.25	6.65	预合金粉末, 可做高强度零件, 烧结态制品强度可达700MPa, 900°C 油淬, 250°C 回火后, 强度可达1000MPa
铬钼钒钢粉	Fe-Cr-Mo-V	Cr: 2.5~3.5, Mo: 0.2~0.4, V: 0.2~0.4, C: <0.08, Si: <0.10, Mn: <0.20, P: <0.020, S: <0.020	<1.00	6.27	

i. 压力为490MPa

9.2.5 烧结铁、钢、不锈钢粉末冶金件的性能

烧结铁、钢、合金钢和不锈钢粉末冶金件的性能列于表9-13和表9-14。

表 9-13 烧结铁和烧结钢件性能

类别	合金成分的质量分数 ^① (%)	密度 (g/cm ³)	烧结态力学性能(≥)				热处理态力学性能(≥)		
			抗拉强度 /MPa	断后伸长率 (%)	冲击韧度 ^② / (J/cm ²)	硬度 (HBS)	抗拉强度 /MPa	冲击韧度 ^② / (J/cm ²)	硬度 HRA
烧结铁	C: ≤0.1	6.4	100	3.0	5.0	40			
		6.8	150	5.0	10.0	50			
		7.2	200	7.0	20.0	60			
烧结低碳钢	C: >0.1~0.4	6.2	100	1.5	5.0	50			
		6.4	150	2.0	10.0	60	400	3.0	50
		6.8	200	3.0	15.0	70	450	3.0	55
烧结中碳钢	C: >0.4~0.7	6.2	150	1.0	5.0	60	—	—	—
		6.4	200	1.5	5.0	70	450	3.0	45
		6.8	250	2.0	10.0	80	500	5.0	50
烧结高碳钢	C: >0.7~1.0	6.2	200	0.5	3.0	70			
		6.4	250	0.5	5.0	80	500	3.0	50
		6.8	300	1.0	5.0	90	550	5.0	55
烧结碳钢	C: >0.5~0.8 Cu: 2~4	6.2	250	0.5	3.0	90			
		6.4	350	0.5	5.0	100	550	3.0	55
		6.8	500	0.5	5.0	110	650	5.0	60
烧结铜钼钢	C: 0.4~0.7 Cu: 2~4 Mo: 0.5~1	6.4	400	0.5	5.0	120	550	3.0	55
		6.8	550	0.5	5.0	130	700	5.0	65
烧结磷钢	C: 0.4~0.7 P: 0.6	6.4	390~450		5~10	100~130			
		6.8	490~600		10~20	150~160			

(续)

类别	合金成分的质量分数 (%)	密度 (g/cm ³)	烧结态力学性能(≥)				热处理力学性能(≥)		
			抗拉强度 MPa	断后伸长率 (%)	冲击韧度 ^② (J/cm ²)	硬度 (HBS)	抗拉强度 MPa	冲击韧度 ^② (J/cm ²)	硬度 HRA
烧结铜磷 钼钢	C:0.1~0.7 Cu:1.0 Mo:0.5 P:0.6	7.0	730~850	1.5~2.0	5~10	170	950~1000	5~10	68~71
							850~900	25~30	61~65
烧结镍 钼钢	C:0.1~0.7 Cu:0~1.5 Mo:0.5~1.0 Ni:1~4	6.8	160~350	1.5	10~15	130~150	750~800	10~15	60~62
		7.0	600	2.5~4.0	17~25	160~190	1000~1170	15~18	66~68

- ① 表中 C 均指化合碳。
- ② 无缺口。
- ③ 600°C 回火,其余均 200°C 回火。

表 9-14 烧结不锈钢件性能

类别	牌号	合金成分的质量分数 (%)						密度 (g/cm ³) ≥	力学性能 ≥	
		Ni	Cr	Mo	Mn	Si	C		抗拉强度 /MPa	硬度 (HBS)
镍 铬	F5001T	8~11	17~19	-	≤2.0	≤1.5	≤0.08	6.4	230	68
	F5001U							6.8	310	80
镍-铬 钼	F5011T	10~14	16~18	1.8~2.5	≤2.0	≤1.5	≤0.08	6.4	230	68
	F5011U							6.8	295	75

表 9-15 所列为提高铁基粉末冶金零件性能的方法。

9.2.6 提高铁基粉末冶金件性能的方法

表 9-15 提高铁基粉末冶金零件性能的方法

方法	原 理	工 艺	效 果
提高密度	复压、复烧	二次压制、烧结	使铁基结构件密度达 7.0~7.4g/cm ³ ,其他性能的提高见表 9-16
	熔渗	将铜或钢合金熔渗到铁基材料的孔隙	可使孔隙度降低 2%~5%,力学性能提高见表 9-17
	粉末热锻	加热烧结坯,模锻成零件	相对密度可达 98% 以上,晶粒细,且均匀,提高强度、韧性和硬度(见表 9-18)
合金化	加入合金元素可活化烧结,球化孔隙,固溶强化,细化晶粒,提高淬透性	加入 C、Cu、Ni、Mo	提高强度、硬度和淬透性,Cu 还有活化烧结和调节烧结收缩作用
		加入 S、P	粉末结构件烧结后一般不施行热加工,不必担心热脆,w(S)≤0.4% 可提高伸长率,w(S)≤0.2% 可提高抗弯强度,改善切削加工性;P 可活化烧结,提高密度,P 加入量一般 ≤0.6% (质量分数)
		加入 Cr、Mn、V	提高强度、硬度、淬透性。使烧结态抗拉强度达 800MPa,热处理后达 1100MPa。用 Mn、V、Mo 预合金粉制件热处理后强度可达 1200MPa

(续)

方法	原理	工艺	效果
高温烧结		通常 1030~1180°C, 可提高至 1180~ 1300°C	使孔隙球状化、合金元素均匀扩散,提高力学性能
热处理	淬火、回火、感应加热淬火、化学热处理		有效提高材料强度、硬度、耐磨性,烧结合金钢只有经过热处理才能充分发挥合金化的作用

表 9-16 复压复烧后粉末冶金件性能

成分的质量分数(%)	密度/ g·cm ⁻³	抗拉强度/ MPa	伸长率 (%)	硬度 (HBS)
Fe—C1.1	7.25	600	2~3	193
Fe—C1.1 —Cu2.5	7.20	810	1~2	213
Fe—Cu2 —Ni5	7.35	440	3.5~5	140

表 9-17 渗铜烧结粉末冶金件性能

成分的质量分数(%)			密度/ g·cm ⁻³	抗拉强度/ MPa	伸长率 (%)	硬度 (HBS)	冲击吸收功/J
Fe	Cu	C					
余量	25	0.50	7.89	640	4	87	2.1
余量	25	0.75	7.90	710	4	90	1.7
余量	25	1.00	7.96	720	4	93	1.4
余量	15	0.50	7.89	710	4	100	1.8
余量	15	0.75	7.91	780	4	102	1.8
余量	15	1.00	7.93	830	2	110	1.4

表 9-19 铁基粉末冶金件在汽车发动机中应用举例

零件名称	材料成分的质量分数(%)	密度/g·cm ⁻³	备注
凸轮轴与曲轴链轮	Fe—C0.9	6.2~6.4	进行热处理
定时齿轮	Fe—C0.9	6.6~6.7(齿部) ≥6.3(毂部)	
摇臂支架	Fe—C(0.6~1.0) Cu2.5	6.2~6.6	热处理 700~715HV
转子泵定子	Fe—C0.25—Cu3.0	5.7~6.0	蒸汽处理
转子泵转子	Fe—C0.75—Cu2.0	6.6~6.8	

表 9-18 AISi 粉末热锻钢的力学性能

牌号	制造工艺	密度/ g·cm ⁻³	抗拉强度/ MPa	屈服强度/ MPa	伸长率 (%)	断面收缩率 (%)	硬度 (HRC)
1040	粉末热锻	7.8	1075	830	12	35	40
	致密锻件	7.8	860	650	20	56	40
4140	粉末热锻	7.8	1480	1350	10	39	40
	致密锻件	7.8	1290	1205	15	52	40
4340	粉末热锻	7.8	1100	1260	12	18	42
	致密锻件	7.8	1405	1205	15	53	42

9.2.7 铁基粉末冶金件的应用

表 9-19 所列为铁基粉末冶金件在汽车发动机零件中的应用举例,在汽车变速器零件中的应用列于表 9-20,在农机具中的应用列于表 9-21,在电动工具中的应用列于表 9-22。

(续)

零件名称	材料成分的质量分数(%)	密度/g·cm ⁻³	备注
摇臂镶块	--	7.0	
水泵叶轮	Fe-C0.5	6.5	
分电器齿轮	Fe-C(0.8~1.0) Cu2.0	6.6~6.8	
气门导管	Fe-C2.0 Cu4.5 P0.25	6.5(平均)	
组合凸轮轴的凸轮	Fe-C2.5 Cr5.0 Mo1.0 Cu2.0 P0.5 (其他)2	7.5	
带轮	Fe-C0.4-Cu2.0-Ni2.0	6.5	用铜钎焊组装
凸轮轴链轮	Fe-C0.9-Cu2.0	6.1(整体) 6.4(内部) 6.6(整体)	
曲轴链轮	Fe-C0.9-Ni2.0	6.8(齿部)	
双联链轮	Fe-C0.8-Cu3.0	6.4	
水泵带轮轮毂	Fe-C(0.6~0.9)-Cu2.5	6.4~6.8	
水泵法兰	Fe-C0.6-Cu1.0-Ni4.0-S0.5	6.4	
连杆	Fe-C0.5-Cu2.0-S0.09	7.82	日本生产
调速器平衡块	T 15 高钒工具钢	8.16	
曲轴轴承盖	Fe-C0.6-Cu(2.0~4.0)-P(0.3~0.6)	6.8	
进气门阀座	Fe-C _g (0.9~2)-C _{tt} (0.9~1.2)-Cu1.0-Mo0.6	6.4~6.8	热处理到 770HV
排气门阀座	Fe-C _g (0.9~2)-C _{tt} (0.9~1.1)-Cr11.5-Cu6.0-Mo0.4 固体润滑剂 ₃	6.4~6.8	
摇臂球座轴承	Fe-C(0.6~0.09)	6.8	热处理
凸轮轴护圈	Fe-Cu2.5-C(0.6~0.9)	6.8	磷化处理
凸轮轴护板	Fe-C(0.3~0.6)-Ni(2~4)-Cu(1~3)	6.8	蒸汽处理和高频淬火
凸轮轴压紧托架	Fe-C(0.3~0.6)	6.8	磷化处理
燃料泵偏心轮	Fe-C(0.4~0.7)-Cu(1~2)	6.6	
曲轴链轮	Fe-Ni-C	6.8	渗碳淬火及回火
阀挺杆导承	Fe-C0.6-Ni1.0-Mo0.5-Mn0.25	7.4	
节气阀凸轮镶件	304 不锈钢	6.7~6.8	

表 9-20 铁基粉末冶金件在汽车变速器中应用举例

(续)

使用部位	零件名称	材 料	热 处 理
离合器	导向轴承	Fe-C-Pb, Fe-C-Cu	

使用部位	零件名称	材 料	热 处 理
离合器	操纵索导承	Fe-Cu	渗碳淬火
	分离轴承	Fe-Cu	渗碳淬火

(续)

使用部位	零件名称	材 料	热处理
离合器	踏板衬套	Fe, Fe-Cu-C	渗碳淬火
	摩托车用滚柱导承环	Fe-Cu-C	
	摩托车用滚柱	Fe-Ni	
	摩托车用升降机臂	Fe-Ni-C	
齿轮变速器	摩托车用分离杆	Fe-Ni	渗碳淬火
	同步器毂	Fe-Cu-Ni-C	
	止动环, 同步器环	Cu基, Fe-Ni-Mo-C	
	变速器键	Fe-Ni	渗碳淬火
	止推垫圈	Fe-Cu-C	
	齿轮衬套	Fe基	
	换挡操纵零件	Fe-Cu-C	
自动变速器	透平毂	Fe-Cu	熔渗
	离合器轮毂	Fe-Cu	熔渗
	压力板	Fe基	
万向节	挡板, 内内轮, 外齿轮	Fe-Cu-C	渗碳淬火
	中心球	Fe-Cu	
	联轴器轴保持架	Fe基	

表 9-21 铁基粉末冶金件在农机具中应用举例

农机具	零件名称	材料	热处理
田植机	从动机构凸轮	Fe-Cu-C	渗碳淬火
	纵向进给凸轮	Fe-Cu	渗碳淬火
联合收割机和割捆机	驱动链轮, 拉起链轮	Fe-Cu-C	高频淬火
	中间链轮, 捆扎夹持器齿轮	Fe-Ni-C	渗碳淬火
	凸轮板, 油泵齿轮	Fe-Cu	
	调节器平衡锤	Fe-Cu-C	渗碳淬火
离合器	毂、靴	Fe-Cu-C, Fe-Cu	渗碳淬火
农业汽车	差速器齿轮	Fe-Ni-C	渗碳淬火
汽油机	螺旋齿轮	Fe-Ni-Mo-C	渗碳淬火
柴油机	曲轴齿轮, 凸轮轴齿轮	Fe-Cu-C	渗碳淬火

表 9-22 铁基粉末冶金件在电动工具中应用举例

工具	零件名称	材 料	热处理
手电钻	联轴器	Fe-Cu-C	高频淬火
	止、斜内轮	Fe-Cu-C	
振动钻	变换器	Fe-Cu-C	渗碳淬火
	棘轮	Fe-Cu	渗碳淬火
	止动件	Fe-Cu-C	蒸汽处理
电刨	带轮	Fe-Cu-C	蒸汽处理
电圆锯	垫圈	Fe-Cu-C	蒸汽处理
电座标锯	齿轮、齿轮座	Fe-Cu-C	渗碳淬火
	平衡锤	Fe-Cu	
台钻	内轮	Fe-Cu-C	

9.2.8 铁基粉末冶金件的热处理

热处理是改善铁基粉末冶金零件使用性能, 提高强度、硬度、耐磨性和抗蚀性的有效方法之一。在压制成形、烧结后可以进行淬火、回火, 时效处理和化学热处理。表 9-23 为汽车粉末冶金零件的性能和常用热处理。铁基粉末冶金零件由于内部存在孔隙, 在热处理时应注意以下几点:

1) 熔盐渗入零件后很难清洗, 孔隙内表面易被腐蚀, 孔隙度超过 10% 的结构零件不应在盐浴炉内加热。

2) 零件孔隙在热处理过程中容易氧化和脱碳, 一般采用采用保护气氛或在固体填料保护下加热。

3) 由于零件存在孔隙, 使其导热性能降低, 淬火加热温度应比普通钢件提高 50°C, 加热时间也应适当延长。

4) 粉末冶金件应在油中淬火, 不宜在盐水或碱水中淬火。

5) 粉末冶金件中孔隙的存在可能促使出现淬火裂纹; 如果零件密度分布不均匀, 由于热应力和组织应力的作用, 在冷却时易引起畸变。

我国热处理状态铁基粉末冶金结构材料的化学成分和力学性能如表 9-24 所示。

表 9-23 汽车粉末冶金零件的性能和热处理举例

零件名称	材 料	节省加工工时	性 能				
			耐磨性	耐热性	渗碳淬火、回火	蒸气处理	铜合金熔浸
计时齿轮	Fe, Fe-C	○	○		○		
计时链轮	Fe, Fe-C	○	○		○		
凸轮轴止推板	Fe-Cu	○	○		○		
阀座	特殊合金	○		○			
气阀摇臂球体	Fe-Cu-C		○		○		
气阀摇臂盖	Fe-C	○					○
阀簧抵座销	Fe-C-Ni	○			○		
燃料泵偏心轮	Fe	○	○		○		
燃料泵次摆线转子	Fe-Cu	○	○				
燃料泵摇杆	Fe-C	○			○		
燃料泵控制齿轮	Fe-Cu-Ni, Fe-Cu-C	○					
风扇带轮	Fe-Cu	○					
水泵叶轮衬垫	Fe-C	○					
热调节阀推杆	不锈钢	○		○			
V形带轮	Fe-Cu	○					○
启动器减速齿轮	Fe-Cu, Fe-Cu-Ni, Fe-Cu-C	○					
启动器链轮	Fe-Cu, Fe-Cu-C	○					
配油调速器离心锤	Fe-Cu-C	○					○
轴承环	Fe-Cu-C	○					
同步器环	Fe-C	○	○				
同步离合器毂	Fe-C-Ni	○	○				
连杆球座	Fe-C-Mn		○				
球接头	Fe-C	○	○		○		
减震器销	Fe-C, Fe-Cu-C	○					
减震导向器	Fe-C	○					○
推杆类零件	Fe, Fe-Cu, Fe-Cu-C, Cu-Sn	○					
离合器毂	Fe-Cu-C	○					○
球座盖	Fe-Cu-C	○					
转向器座零件	Fe-C-Ni	○			○		
车窗开闭调节器齿轮	Fe-Cu-C	○			○		
车门撞销	Fe-Cu-C	○	○		○		

注：“○”指可以采用的工序及可能提高的性能。

表 9-24 热处理状态铁基粉末冶金结构材料的力学性能

类别	钢种	牌 号	密度 ρ , cm^{-3} 不低于	化学成分(质量分数)(%)					力学性能			
				Fe	C	Cu	Mo	其他	抗拉强度 σ_b (不小于) MPa	冲击韧度 α_K (不小于) (J/cm ²)	硬度 (HRA) (不低于)	
第 2 类	烧结 低碳钢	FTG30 15(40R)	6.5	余量	>0.1~0.1				≤ 2.0	400	3	50
		FTG30 20(45R)	6.8	余量	>0.1~0.1				≤ 2.0	450	3	55
第 3 类	烧结 中碳钢	FTG60 20(45R)	6.5	余量	>0.4~0.7				≤ 2.0	450	3	45
		FTG60 25(50R)	6.8	余量	>0.4~0.7				≤ 2.0	500	5	50
第 4 类	烧结 高碳钢	FTG90-25(50R)	6.5	余量	>0.7~1.0				≤ 2.0	500	3	50
		FTG90-30(55R)	6.8	余量	>0.7~1.0				≤ 2.0	550	5	55
第 5 类	烧结 铜钢	FTG70Cu3 35(55R)	6.5	余量	>0.5~0.8	2~4			≤ 2.0	550	3	55
		FTG70Cu3 50(65R)	6.8	余量	>0.5~0.8	2~4			≤ 2.0	650	5	60
第 6 类	烧结 铜钼钢	FTG60Cu3Mo- 10(55R)	6.5	余量	>0.4~0.7	2~4	0.5~ 1.0		≤ 2.0	550	3	55
		FTG60Cu3Mo 55(70R)	6.8	余量	>0.4~0.7	2~4	0.5~ 1.0		≤ 2.0	700	5	60

9.2.8.1 铁基粉末冶金件热处理用炉及保护气氛

1. 热处理用炉 铁基粉末冶金零件通常在气体介质炉中加热,可采用表 9-25 所示的各种热处理用炉。

表 9-25 铁基粉末冶金零件的热处理用炉

间歇式炉	箱式、带式、管式或马弗式
连续式炉	推料式、网带传送式、辊道传送式

2. 保护气氛 在确定热处理气氛时,除了应考虑气氛对铁基粉末冶金零件的力学、物理和化学性能影响外,还要考虑经济性。铁基粉末冶金零件的热处理气氛如表 9-26 及表 9-27 所示。

表 9-26 铁基粉末冶金零件的热处理气氛

中性气氛	氮基气氛、吸热式气氛、放热式气氛
还原气氛	氢、分解氢、碳氢化合物或混合气

表 9-27 常用空气 天然气混合气氛的特性

气氛	成分(体积分数)(%)				空气 煤气
	N ₂	CO	CO ₂	H ₂	
放热式	86.8~	~10.5	10.5~	1.2~	9.0~
	71.5		5.5	12.5	6.0
吸热式	45.1~	19.6~	0.4~0	34.6~	2.6~
	39.8	20.7		38.7	2.5
放热 吸热式	63.0~	17.0~	—	20.0~	20.0~
	60.0	19.0		21.0	21.0

9.2.8.2 铁基粉末冶金件的淬火、回火和时效处理

1. 淬火与回火处理

铁基粉末冶金零件的力学性能取决于合金元素的种类和含量、零件的密度和热处理。碳含量、密度对铁基粉末冶金件抗拉强度的影响如图 9-2 所示。回火温度对 $w(\text{C})$ 0.8% 铁基粉末冶金材料(密度 6.0g/cm^3) 抗拉强度和硬度的影响如图 9-3 所示。回火温度超过 100°C 时,硬度很快下降。经 300°C 回火后抗拉强度具有最高值。通常,中碳

和高碳的铁-碳、铁-碳-铜粉末冶金件可以热处理强化。淬火加热温度为 790~900°C，油冷；在 175~250°C 下空气或油中回火 0.5~1h。几种高碳粉末冶金材料经淬火、回火后的力学性能如表 9-28 所列。

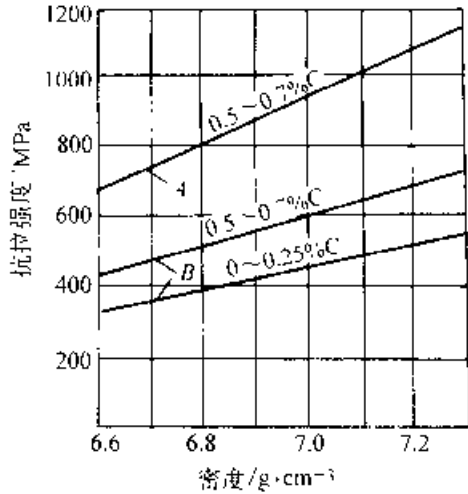


图 9-2 热处理和粉末冶金件的密度对抗拉强度的影响
A—热处理后的铁基烧结件
B—未经热处理的铁基烧结件

铁基粉末冶金结构材料的淬透性同样是用顶端淬火法测定。冷却介质、奥氏体化温度和时间、合金元素的分布、晶粒大小及加热气氛等都能影响淬硬层深度，其中影响最大的是粉末冶金件的密度和合金元素的种类及含量。零件密度愈高，水

冷端的硬度愈高，其硬化层也较厚，但比同一成分的锻钢淬透性低，其主要原因是密度低、导热性差。

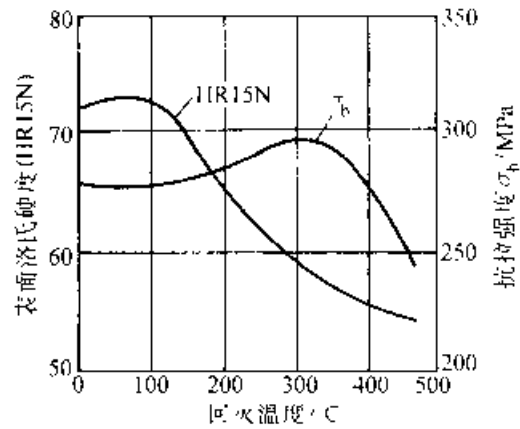


图 9-3 铁系烧结材料回火温度与性能之间的关系

镍、铬、钼和铜等合金元素能显著提高零件的淬透性，特别是当它们同时存在时，这一影响更加明显。几种特殊粉末冶金铁基结构材料经热处理后的典型力学性能列于表 9-29 和表 9-30。

2. 时效处理

某些铁基粉末冶金材料在热处理时有时效硬化现象。在高温烧结时，合金元素溶入铁粉内，随即快速冷却以抑制过剩相析出，然后在适当的温度下加热时效，使过饱和固溶体发生分解，并析出强化相，可使材料的强度和硬度提高。

表 9-28 几种高碳粉末冶金材料经淬火、回火后的力学性能

材料	化学成分(质量分数)(%)					密度 'g· cm ⁻³	抗拉强度 'MPa	热处理前		热处理后	
	Fe	Cu	Ni	C	其他			基体硬度 (HV _{0.2})	表面硬度 (HRB)	基体硬度 (HRC ₁₅)	表面硬度 (HRA)
Fe-C系	余量	—	—	0.5~0.8	<1	>6.4	>350	180~230	>35	600~800	>35
	余量	—	—	0.6~0.8	<1	>6.6	>400	180~230	>45	600~800	>40
Fe-Cu-C系	余量	3~5	—	0.6~0.8	<1	>6.4	>450	200~240	>50	600~800	>45
	余量	3~5	—	0.6~0.8	<1	>6.6	>500	200~240	>60	600~800	>52
	余量	3~5	—	0.6~0.8	<1	>6.8	>550	200~240	>65	600~800	>57
Fe-Cu-Ni-C系	余量	3~5	—	0.6~0.8	<1	>6.6	>500	180~230	>60	600~800	>50
Fe-Cu-Ni-C系	余量	3~5	—	0.6~0.8	<1	>6.8	>550	180~230	>65	600~800	>55

(j) 为 Cu、Ni 金属粉末成分的总和。

表 9-29 特殊粉末冶金材料制件的热处理效果

成分 (质量分数) (%)								密度比	烧结后		热处理后	
Fe	C	Cu	Mn	Ni	Mo	Co	Si		抗拉强度 (MPa)	硬度 (HRB)	抗拉强度 (MPa)	硬度 (HRC)
其余	0.5	-	0.40	0.25	0.75		0.25	75	221	46	255	28
								80	298	58	300	38
								95	351	68	448	48
其余		--	0.40	0.35	0.75		0.25	74	125	76	180	27
								79	207	80	248	39
								84	234	91	389	40
其余	-	2.25	0.40	1.0	1.25	0.5	0.25	74	296	53	470	20
								79	196	62	586	30
								81	676	75	773	40

表 9-30 特殊粉末冶金件经不同热处理后的力学性能

碳含量 $w(C)$ (%)	铜含量 $w(Cu)$ (%)	压制压力 (MPa)	热处理条件	屈服点 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	伸长率 (%)
0.2	30	110	f. c.	552	635	3
	30	110	w. q. t. ²		703	—
	25	276	f. c.	607	655	3
	25	138	w. q. t.	683	718	2
	20	164	f. c.	648	662	3
	20	164	w. q. t.	683	721	2
0.4	30	110	f. c.	552	600	3
	30	110	w. q. t.	669	718	3
	25	138	f. c.	565	614	3
	25	138	w. q. t.	586	718	3
	20	164	f. c.	599	607	3
	20	164	w. q. t.	711	738	3
0.6	20	164	o. q. t. ³	669	833	—
	25	138	f. c.	311	531	1
	25	138	o. q. t.	455	572	3
	20	164	f. c.	504	669	1
	20	164	o. q. t.	524	669	—
	15	276	f. c.	339	602	1
	15	276	o. q. t.	531	641	2

(续)

碳含量 w_c (C) (%)	铜含量 w_{Cu} (Cu) (%)	压制压力 MPa	热处理条件	屈服点 MPa	抗拉强度 MPa	伸长率 (%)
0.6	10	500	l. c.	545	559	1
	10	696	o. q. t.	517	620	2
	10	690	w. q. t.	752	793	
1.1	25	158	l. c.	111	524	4
	25	158	o. q. t.	536	600	2
	20	161	l. c.	559	676	4
	20	161	o. q. t.	545	731	2
	15	276	l. c.	547	662	2
	15	276	o. q. t.	570	690	

1 l. c. —— 炉冷；

2 w. q. t. —— 炉冷，再加热，水淬，回火；

3 o. q. t. —— 炉冷，再加热，油淬，回火。

根据 Fe—Cu 相图，铜在 α -Fe 中的溶解度随温度的降低而减小，在共析转变温度 835°C 时，铜在 α -Fe 中的最大溶解度为 5%，如果将合金加热到 900°C，然后迅速冷却，形成过饱和固溶体，在 100~500°C 时效硬化处理 2~4h，可使铁铜粉末冶金材料的抗拉强度和硬度显著提高。铜含量对铁—铜粉末冶金材料时效硬化的影响如表 9-31 所示。铜液溶渗后的粉末冶金件的热处理效果见表 9-32 和表 9-33。

表 9-31 铜含量对铁—铜系粉末材料时效硬化的影响

铜含量 w_{Cu} (Cu) (%)	热处理工艺	抗拉强度 MPa	
		热处理前	热处理后
1		340~390	540~580
2	加热到 925°C，油	380~440	620~670
3	中淬火，100~500°C	120~480	710~730
4	时效 2~4h	460~500	720~740
5		440~520	730~770

表 9-32 铜溶液渗后的粉末冶金件的热处理效果

成分(质量分数)(%)			热处理工艺	密度 $g \cdot cm^{-3}$	σ_b (MPa)	σ_s (MPa)	硬度 (HRB)	伸长率 (%)	冲击功 J
Fe	Cu	C							
其余	25	—	900°C, 水冷 500°C 回火 2h	7.97	856	671	106	5.0	1.4
			740°C 回火 2h	8.01	402	289	70	25.0	20.2
			840°C, 水冷 840°C, 水冷; 315°C 回火	7.93	1100	670	108	3.2	1.35
其余	25	1.0	650°C 加热 18h	7.94	1059	713	109	3.1	2.47
			790°C, 水冷	7.95	512	368	80	10.0	1.26
其余	25	1.0	790°C, 水冷 790°C, 水冷; 315°C 回火	7.96	1292	680	116	1.5	0.69
			650°C, 加热 18h	7.96	1251	722	112	3.0	1.07
			790°C, 水冷	7.88	505	376	90	11.0	0.32

表 9-33 青铜浸渍铁的性能

铁骨架的 密度(%)	理论最终 浸渍密度 (%)	相对密度 (%)	屈服点 MPa	极限抗拉 强度 MPa	伸长率 (%,标距 25.4mm)	断面 收缩率 (%)	硬度 (HRB)	铜含量 $w(\text{Cu})$ (%)
75	100	99.3	180	580	5	1.8	89	25.7
	85	94	100	520	8	1.6	85	22.5
	90	89.7	150	450	3	1.1	78	17.8
	85	84.7	400	400	2	0.8	66	12.75
80	100	99.3	520	580	4	4	93	21.65
	95	95.1	560	590	5	2.7	89	17.10
	90	90.3	620	560	3	2	84	13.55
	85	85.5	170	170	2	1.3	75	9.00
85	100	99.7	660	710	1	1.7	100	15.80
	95	97.5	620	690	3	2.9	97	13.65
	90	91.5	560	580	3	2.2	87	9.65
	85	85.1	160	170	3	4.9	71	2.30
90	100	99.8	590	710	1	6.5	98	12.10
	95	95.2	610	670	1	4.1	95	8.95
	90	91.3	200	210	2	—	76	3.85
	85	90.8	220	220	2	—	83	2.35

(1) 用分度仪测定。

9.2.8.3 铁基粉末冶金件的化学热处理

1. 渗碳和碳氮共渗 低碳铁基粉末冶金件可通过渗碳淬火或碳氮共渗淬火进行表面强化,以提高硬度和耐磨性。铁基粉末冶金件多采用固体渗碳和气体渗碳。固体渗碳剂与用于钢铁者相同,在中温箱式炉中加热,900~950℃保温2~5h,渗碳层厚度1.3~1.57mm,表面含碳量 $w(\text{C})$ 1.1%~1.3%,表面硬度52~58HRC,心部硬度120HBS。固体渗碳操作简便,但生产周期长,效率低;渗层质量难于控制,零件孔隙易被渗碳剂污染,已逐渐被气体渗碳或碳氮共渗所取代。

气体渗碳或碳氮共渗在密封的箱式炉、井式炉或连续式炉中进行。气体渗碳温度可取900~930℃,用煤油或吸热气氛作渗剂,碳势可控制在 $w(\text{C})$ 0.8%~1.2%,渗碳时间1.5~3.5h,渗碳件在炉内降温到850~870℃后淬火,150~200℃回火2h,渗碳后表面含碳量 $w(\text{C})$ 为0.8%

~1.0%,表面硬度约50HRC。

气体碳氮共渗温度可在820~870℃范围内选择,采用煤油或工业酒精和氨气作渗剂,根据渗层厚度要求,共渗时间可取1~3h,共渗后直流淬火,180~200℃回火2h。

粉末冶金件的密度对渗层质量有很大影响,铁基粉末冶金件密度对渗碳淬火后的表面硬度影响如图9-4所示。由图可知,在渗碳时间较长的情况下,密度愈大,渗碳层硬度愈高;当渗碳时间不够长时(例如0.5h),硬度和密度关系曲线上有一最小值。渗碳时间增加,其最小值消失。为了保证渗层的表面硬度,必须采用足够的渗碳时间。铁基粉末冶金件密度对渗层在淬火后硬度分布特性的影响如图9-5所示。粉末冶金件密度愈低,其硬化层愈厚,硬度分布愈平缓;密度愈大,其硬化层愈薄,硬度分布愈陡,接近于碳钢碳氮共渗后的硬度分布特性。

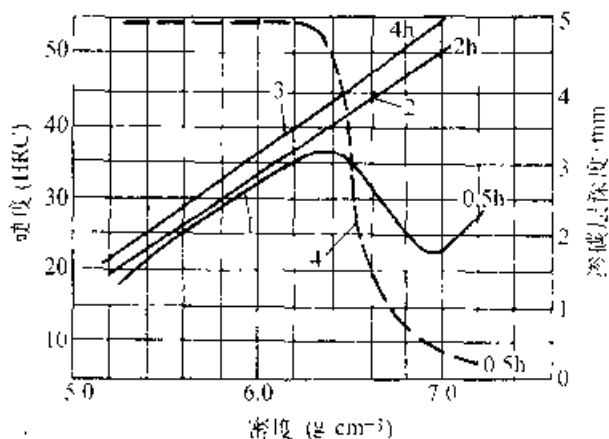


图 9-1 材料密度对渗碳淬火后硬度的影响
(试样尺寸 $10 \times 20 \times 25\text{mm}$)
1、2、3 硬度 4 渗碳层深度

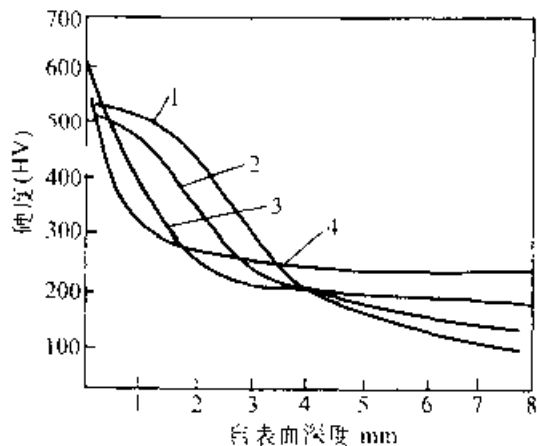


图 9-5 粉末冶金件密度与碳氮共渗层
硬度分布特性的关系
1 6.0g/cm^3 2 6.7g/cm^3
3 6.8g/cm^3 4 T8A 钢

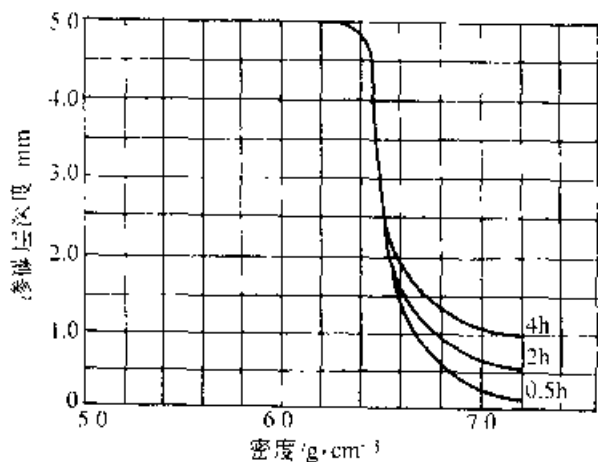


图 9-6 材料密度和渗碳时间对渗碳层
深度的影响 (910°C 在 100 目碳粉中渗碳)

铁基粉末冶金件密度对其渗层深度的影响如图 9-6 所示。当试样密度低于 6.5g/cm^3 时, 经 0.5h 渗碳即可使试样渗透。当密度大于 6.4g/cm^3 时, 0.5h 渗碳刚能形成渗碳层, 其渗层将随渗碳时间的延长而增厚。铁基粉末冶金件密度对其渗碳淬火后的有效淬硬层深度影响如图 9-7 所示。密度越大, 有效淬硬层越薄。

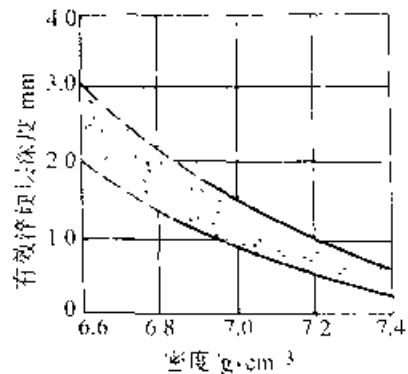


图 9-7 渗碳淬火后的有效淬硬层深度
与材料密度的关系 (900°C 渗碳
 $1.5 \sim 2\text{h}$, 850°C 淬火 200°C 回火)

在密度不变的情况下, 合金元素铜、镍和硫也能增加渗碳层表面硬度和淬硬层深度。铜、镍对铁基粉末冶金材料渗碳淬火后的硬度分布的影响如图 9-8 所示。

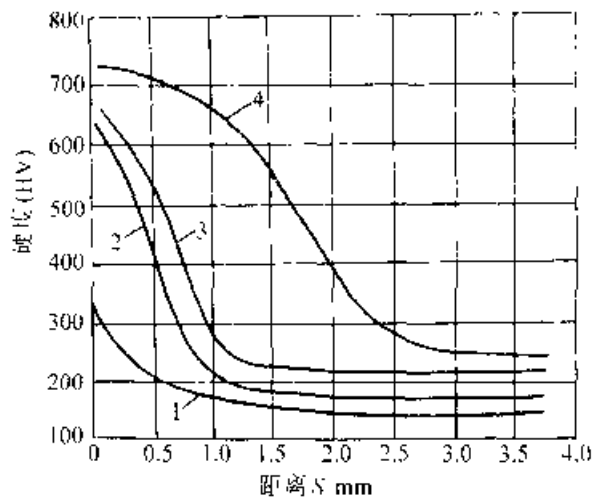


图 9-8 渗碳层淬硬性与铜、镍的影响(烧结
密度 $6.7 \times 10^3\text{kg/m}^3$, 气体渗碳 850°C , 2h)
1 $\text{Fe} + 0.5\% \text{C}$ 2 $\text{Fe} + 2.5\% \text{Cu} + 0.5\% \text{C}$
3 $\text{Fe} + 2.5\% \text{Cu} + 1\% \text{Ni} + 0.5\% \text{C}$
4 $\text{Fe} + 2.5\% \text{Cu} + 2.5\% \text{Ni} + 0.5\% \text{C}$
(元素成分为质量分数)

各种低碳粉末冶金件渗碳淬火后的硬度列于表 9-34; 铁、铁铜系粉末冶金件渗碳淬火后的典型力学性能列于表 9-35。

表 9-34 各种低碳粉末冶金件渗碳淬火后的硬度

材 料	成分 (质量分数) (%)					硬度 HV _{0.2}	
	Fe	Cu	Ni	C	其他	热处理前	热处理后
Fe 系	余量				<1	80~120	600~800
Fe-Cu 系	余量	2~3			<1	150~200	600~800
Fe-C 系	余量			0.2~0.4	<1	150~200	600~800
Fe-Cu-C 系	余量	3~5		0.2~0.4	<1	150~200	600~800
Fe-Cu-Ni-C 系	余量	3~5 ¹⁾		0.2~0.4	<1	150~200	600~800

1) 为 Cu、Ni 金属粉末成分的总和。

表 9-35 铁、铁-铜系粉末冶金件
渗碳淬火后的典型力学性能

材料	密度 g·cm ⁻³	硬化层 深度 mm	硬 度		冲击 功 J	抗拉 强度 MPa
			HRC	HR30N		
Fe 系	7.0	0.27	-	45	4.31	617
		0.35	-	48	1.08	638
		0.70	15	55	3.81	810
Fe 系	7.18	0.35	-	43	6.20	824
		0.50	-	54	5.52	912
		0.80	22	59	1.56	952
Fe-Cu 系	7.28	0.40	-	65	4.19	1080
		0.60	-	70	3.24	853
		0.90	15	70	3.43	952

2. 气体渗氮和气体氮碳共渗 为了在畸变较小的前提下提高铁基粉末冶金件的表面硬度和耐磨性,特别是提高其抗蚀性,可采用气体渗氮和气体氮碳共渗。

铁基粉末冶金件的气体渗氮与钢铁制品相同,在分解氨中进行。图 9-9 为 Fe-1.5 Cu-0.5% C 烧结材料在 500°C 渗氮 1h 的硬度分布曲线。由图可见,铁基粉末冶金材料可在较短的渗氮时间内得到较理想的硬度和硬度分布特性。

气体氮碳共渗温度为(570±10)°C,采用工业酒精(或甲醇)和氨气或三乙醇氨作渗剂,共渗时间为 1.5~2.5h,出炉油冷。金相组织和低碳钢气体氮碳共渗相似。

3. 蒸汽处理(氧化处理) 为了提高铁基粉

末冶金件的抗蚀性,减小摩擦系数,改善摩擦特性,可采用蒸汽处理。蒸汽处理是将粉末冶金件放在过热和过饱和蒸汽中加热氧化,其表面形成一层均匀、致密、有铁磁性、厚度为 3~4μm 的蓝色四氧化三铁薄膜,它具有良好的抗蚀性;能吸油,降低摩擦系数,改善摩擦特性;对粉末冶金件的封孔效果显著。采用蒸汽处理的零件有:汽车减震器活塞、缝纫机拨叉、齿轮、计算机齿轮等。

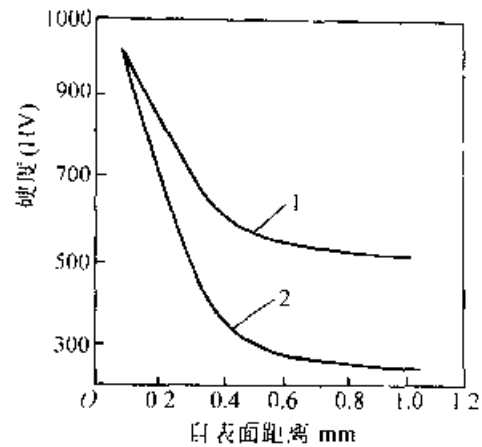


图 9-9 烧结 Fe-Cu-C 材料渗氮层硬度分布曲线

1 7.1g/cm³, 500°C, 1h

2 7.3g/cm³, 500°C, 1h

蒸汽处理的主要工艺参数包括:温度、时间、蒸汽流量和压力。蒸汽处理的温度和时间对粉末烧结件形成氧化膜的影响如图 9-10 所示。一般处理温度为 540~560°C,处理时间为 40~60min。加热温度低,时间短,氧化膜薄,颜色淡,抗蚀性能差;加热温度过高,时间过长,氧化膜容易剥落。经适宜的蒸汽处理后可形成 3~4μm 厚的四氧化三铁薄膜,不仅能使粉末烧结零件表面发蓝,而且能使开口孔隙发蓝。

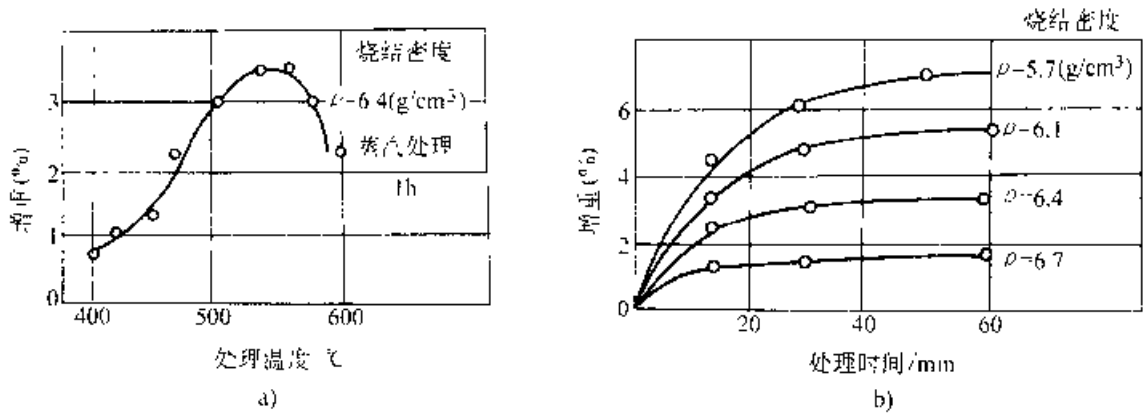


图 9-10 蒸汽处理温度和时间对氧化膜生长的影响

a) 处理温度的影响 b) 处理时间的影响

蒸汽流量和压力也是影响氧化膜质量的重要参数,在不影响炉温温度的前提下,蒸汽气流和炉膛压力应尽量提高,以促进四氧化三铁的形成和保证炉腔内的水蒸汽呈饱和状态,蒸汽处理对铁基粉末冶金件力学性能的影响如图 9-11 所示,在铁基粉末冶金件中充填各种物质和蒸汽处理对提高力学性能的效果对比示于图 9-12 中。

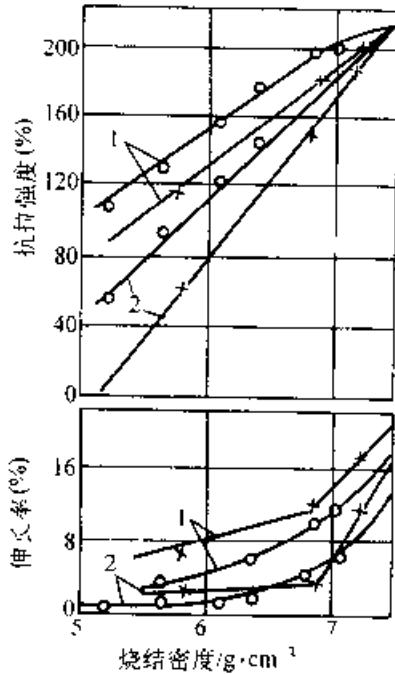


图 9-11 蒸汽处理对粉末冶金件力学性能的影响

(550°C, 1h, 蒸汽压 0.1MPa)

1 烧结体 2 经蒸汽处理

(○) 还原铁粉 (×) 电解铁粉

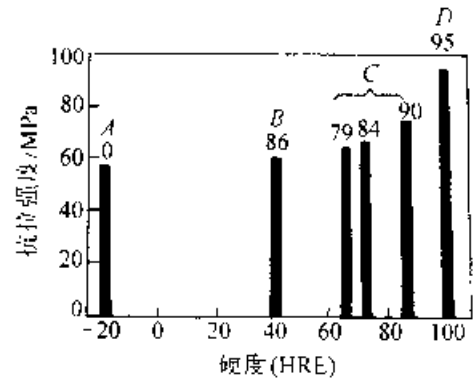


图 9-12 充填各种物质和蒸汽处理对提高抗拉强度和硬度的比较 (用还原铁粉烧结, 密度 5.2g/cm³, 图中黑柱上面的数字为充填率) A 烧结体 B—充填石蜡 C 充填塑料 D—蒸汽处理 (550°C, 1h, 蒸汽压力 0.1MPa)

在大批量生产时,由于装炉量过大,经一次处理后,氧化膜往往颜色较淡或不均匀,对此,可进行第二次蒸汽处理,进一步加深颜色,改善表面质量。

4. 渗硫处理 为了提高铁基粉末冶金件表面硬度和耐磨性,改善其加工性能和运转状态下的润滑条件,防止咬合现象,可采用渗硫处理。

铁基粉末冶金零件可采用气体、液体和固体渗硫法及低温电解渗硫。也可将烧结粉末零件置于熔融的硫中施行熔浸。浸硫处理的工艺过程如下:

(1) 将固态硫磺放在加热炉中加热,温度控制在 130°C 左右,此时硫磺的流动性最好。温度过高则硫磺液变稠不利浸渍,要严格控制硫磺液温

度,以利浸硫效果。

(2) 将制品装入铁丝筛内,一起放入液体硫中。如果首先将零件预热到 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 时,浸渍时间仅须 $3\sim 4\text{min}$ 。不进行预热的制品浸渍时间为 25min 。当然还应根据制品的密度、壁厚及所要求的含硫量来决定浸渍时间。例如,对密度为 $6\sim 6.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的制品,浸渍时间为 25min ,浸渍后含硫量 $w(\text{S})$ 为 $3\%\sim 4\%$ 。

(3) 浸完后将制品取出,放入预先加热到 $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的L-AN22型全损耗系统用油中,停留 30s 后,将制品上下搅动一下,制品表面硫磺液即可被冲刷去除,然后将制品放在筛网上空冷。为了保证浸油的使用效果和清洁,需要定期地把油中的硫分离出来。

5. 渗锌处理 为了提高铁基粉末冶金零件的抗锈蚀能力,可采用渗锌处理。渗锌工艺为:将工业锌粉 80% (质量分数)和二氧化铝粉 20% (质量分数)与粉末冶金件同时密封于渗锌箱内,为防止锌粉氧化必须严密封箱,在 $(400\pm 10)^{\circ}\text{C}$ 下保温 $2\sim 3\text{h}$ 。粉末冶金件经渗锌处理后,渗层无脆性、无剥落现象,表面呈银白色,厚度为 $0.05\sim 0.05\text{mm}$ 。与电镀锌相比,渗锌工艺简单,而且防锈质量比电镀锌好。

6. 渗铬处理 为了提高铁基粉末冶金件的抗氧化性和抗蚀性,特别是提高其表面硬度和耐磨性,可采用固体渗铬处理。渗铬剂的组成(质量分数)为:铬铁粉(铬含量 60% 以上, $280\mu\text{m}$) 60% (重量);二氧化铝($280\mu\text{m}$) 37% (重量);氯化铵(三级试剂) 3% (重量)。将渗铬剂与粉末冶金件共同装箱密封后升温至 $1050\sim 1100^{\circ}\text{C}$,保温 $5\sim 8\text{h}$,炉冷到 500°C 以下出炉,空冷到 200°C 以下开箱。

7. 渗硼处理 为了提高铁基粉末件的表面硬度和耐磨性,还可采用渗硼。渗硼主要采用 $\text{B}_2\text{C}-\text{KBF}_4-\text{SiC}$ 固体渗剂。含 1% (质量分数)C的铁基粉末冶金零件渗硼后再经淬火,表面硬度可达 1500HV ,为了改善渗硼层脆性,可采用硼硅共渗。铁基粉末冶金件在高温化学热处理时极易过热,使材料晶粒长大,性能降低,必须加以注意。

9.2.8.4 铁基粉末冶金件的电镀

铁基粉末冶金件在仪器仪表、电影机械、缝纫机零件等方面也得到了广泛应用,其中不少零件需要进行电镀处理。

铁基粉末冶金件可进行镀锌和装饰性镀铬,其工艺过程与一般钢铁零件电镀相同。由于粉末冶金零件的多孔性,在镀前需要封闭表面孔隙,防止镀液渗入零件内部发生腐蚀。镀锌件常采用蜡封,并用滚桶打光至表面无蜡层为止。装饰镀铬件的孔隙度小于 5% 时,不需要采取封闭表面孔隙的措施;孔隙度大于 5% 时可采用手工抛光、钢球抛光、表面精压。当孔隙度较大时,可浸渍硬脂酸锌(180°C);孔隙度达 20% 时,可用硅树脂浸渍,在浸渍硬脂酸锌和硅树脂后应用滚筒打光,然后方可进行装饰镀铬。

铁基粉末冶金件镀锌时,可采用无氰电镀,其工作液配方及工艺条件如下:

氯化铵:	$200\sim 230\text{g}/\text{L}$
氯化锌:	$50\sim 55\text{g}/\text{L}$
硼酸:	$25\sim 30\text{g}/\text{L}$
硫脲:	$1.5\sim 2.5\text{g}/\text{L}$
pH值:	$6\sim 6.2$
阳极电流密度:	$0.8\sim 1.5\text{A}/\text{dm}^2$

镀锌零件在钝化后加热时温度不宜过高,以免充入零件中的蜡熔化,而使钝化膜破坏,一般为 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$,烘 10min 。

铁基粉末冶金件进行装饰性镀铬时,先将制品浸入 180°C 的硬脂酸锌中 20min ,使硬脂酸锌溶液进入制品孔隙,然后取出、冷却、封闭表面孔隙。由于表面也没有硬脂酸锌,影响电镀,需要将制品放入装有锯木屑的滚筒打光,以擦除表面硬脂酸锌,然后再进行电镀。电镀工艺和一般电镀铬工艺相同。

9.2.8.5 铁基粉末冶金件热处理后的检验

铁基粉末冶金件热处理前后的质量控制主要是测量硬度。粉末冶金材料是由固体材料和孔隙组成的复合体,通常将用布氏、洛氏和维氏硬度试验机测得的烧结粉末冶金材料硬度值称为表观硬度,以区别于致密材料的硬度值。

1. 表观硬度的测定

粉末冶金零件的表观硬度与其化学成分、密度、加工工艺及测定部位有关,在测量横截面上硬度基本均匀,或距表面 5mm 范围内硬度基本均匀的粉末冶金材料的硬度时,必须注意下列各点:

(1) 试样表面必须清洁、平滑、无氧化皮和外来污物。在测量维氏硬度时,这一要求更为重要。通常用金相砂纸或 $6\mu\text{m}$ 金刚砂研磨膏对试样表

面抛光。在制备试样时,不能使表面受热或加工硬化。

(2) 先用 5kgf 载荷测量试样的维氏硬度 (HV5) 确定属于哪种硬度等级, 然后根据其等级按表 9-36 选定硬度试验类型及条件。洛氏硬度试验条件如表 9-37 所列。

表 9-36 试验类型和条件的选择

硬度级 (HV5)	试验条件		
>15~60	HV5	HBS2.5/62.5/30	HRH
>60~105	HV10	HBS2.5/62.5/15	HRF
>105~180	HV30	HBS2.5/63.5/10	HRB
>180~330	HV50	HBS2.5/187.5/10	HRA
>330	HV100	HBS2.5/187.5/10	HRC

表 9-37 洛氏硬度试验条件

洛氏硬度	压头类型	预载荷 / N	总载荷 / N
HRA	金刚石锥体 120°	100	600
HRB	钢球 1.5875mm (1/16in)	100	1000
HRC	金刚石锥体 120°	100	1500
HRF	钢球 1.5875mm (1/16in)	100	600
HRH	钢球 3.175mm (1/8in)	100	600

(3) 当对选择的等级有怀疑, 或一种材料的技术条件规定硬度值跨两个等级时, 应选择较低的一级试验条件。洛氏硬度试验方法有争议时, 应以维氏硬度为基准方法。

(4) 测量硬度的部位, 两压痕的中心距或压痕中心至试样边缘的距离由供需双方协商解决。

(5) 打出五个合格压痕, 计算或读出相应的硬度值, 将最低的硬度值舍去, 报出其余四个硬度值的算术平均值, 四舍五入成整数。试验报告可用各点硬度值或用硬度范围表示, 同时写明选定的硬度试验类型及试验条件。

(6) 硬度值不允许由一种标度 (如维氏、布氏或洛氏) 换算成另一种标度。不能用硬度值来估算强度大小。

(7) 经化学热处理后, 在截面上距表面层 5mm 深度以内的硬度不均匀, 表观硬度应采用维

氏硬度 (HV5) 或洛氏硬度 (HR15N) 测量。如有效渗层很浅, 可采用 HV1。表观硬度很高时, 可采用 HR30N。

如测定单位没有维氏硬度计来确定硬度等级, 可以暂时采用 $\phi 2.5\text{mm}$ 的钢球测布氏硬度, 只要保证其压痕直径 d 在 $0.25D < d < 0.6D$ 范围内即可。

2. 化学热处理渗层的测定

铁基粉末冶金件在渗碳或碳氮共渗淬火后, 可用显微硬度试验法测定其有效渗层深度。有效渗层深度是指硬度下降到规定值处至表面的垂直距离。

显微硬度 (HV0.1) 在垂直于试样表面的剖面上测量, 测量区由供需双方商定, 测量表面应抛光, 应防止试样棱角破坏、过热和孔隙引起的表面轮廓不清。

测量有效渗层深度的显微硬度压痕位置如图 9-13 所示。在每一深度 d_1 、 d_2 、 d_3 等位置上至少打出三个压痕, 过低和过高的硬度值都舍去, 从表面向内部测量, 在 d_1 、 d_2 、 d_3 ……等处按 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.75、1.0、1.5、2.0、3.0mm 距离测量硬度, 相邻两压痕间的距离 S 不应小于压痕对角线长度的 2.5 倍, 压痕分布在垂直于表面、宽度 W 为 1.5mm 的区域内。

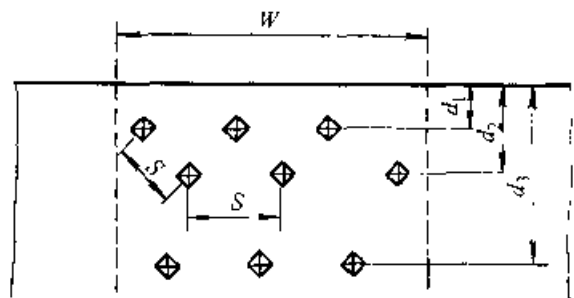


图 9-13 硬度压痕位置

算出渗层每一深度上各点硬度的算术平均值, 画出“硬度—至表面距离”曲线 (见图 9-14), 对应规定的硬度值 HG 点作水平线, 它与硬度变化曲线交点的横坐标, 即为有效渗层深度 IX' 。

在工厂实际生产中, 可用下述方法测量有效渗层深度: 将硬度随距离的变化看成一条直线, 并在距表面两个深度 d_1 和 d_2 处测定显微硬度 (见图 9-15), d_1 小于所估计的有效渗层深度; d_2 大于

所估计的有效渗层深度，但小于全渗层深度， d_1 和 d_2 可根据类似材料的已有经验数据估计。这两个深度上至少测定五次显微硬度，并标出相应的硬度算术平均值，用下式计算有效渗层深度DC：

$$DC = d_1 + \frac{(d_2 - d_1)(H_1 - HG)}{H_1 - H_2}$$

式中 HG 规定的硬度值；

H_1 、 H_2 在 d_1 和 d_2 处所测得的硬度算术平均值。

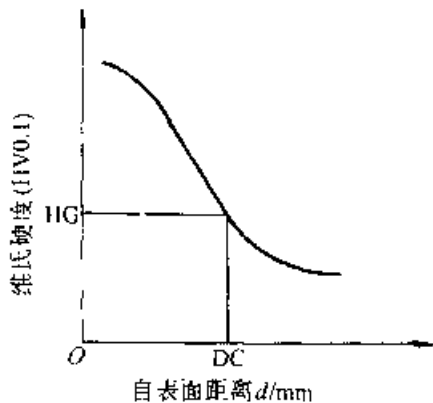


图 9-14 测定有效表面层深度的方法 A

在试验报告中应说明热处理情况及试样试验部位、所使用的测量方法、有效渗层深度的规定硬度值及所得到的试验结果等。

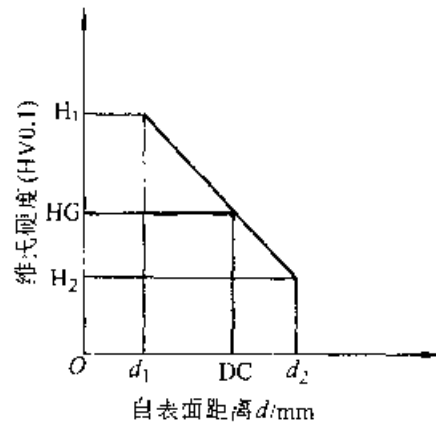


图 9-15 测定有效表面层深度的方法 B

9.2.9 国外铁基粉末冶金件的牌号、成分和性能

国外粉末冶金材料的牌号、成分和性能分别列于表 9-38 及表 9-39。

表 9-38 美国粉末冶金材料的牌号、成分和性能

材料	指令性数值						参考用近似数值								
	化学成分 (质量分数, %)						物理、力学性能								
	C _{化合}	Cu	Ni	Mo	Fe	其他元素总量	密度 ρ / g·cm ⁻³	拉伸强度 / MPa	表观硬度 HV5	相对密度 (%)	屈服强度 / MPa	伸长率 ^② (%)	适当处理后的表观硬度 ^③ HV5	表观洛氏硬度	
铁	P1022--						≥5.6	≥70	≥30	75	40	1		10HRH	
	P1023--						≥6.0	≥100	≥40	80	60	2		70HRH	
	P1024	≤0.25	--	--	--	余量	2.0	≥6.1	≥140	≥50	85	80	3	400	80HRH
	P1025							≥6.8	≥180	≥65	90	100	4		15HRB
	P1026--							≥7.2	≥220	≥80	94	120	6	500	30HRB
碳	P1033--							≥6.0	≥140	≥55	80	90	--		20HRB
	P1034--	0.30~				余量	2.0	≥6.4	≥190	≥75	85	120	1		45HRB
	P1035--	0.60						≥6.8	≥240	≥90	90	130	2	400	60HRB
钢	P1042--							≥5.6	≥150	≥50	75	120	--		35HRB
	P1043--	0.60~				余量	2.0	≥6.0	≥200	≥80	80	160	--		50HRB
	P1044--	0.90						≥6.4	≥250	≥100	85	210	1		65HRB
	P1045--							≥6.8	≥300	≥120	90	250	1	100	75HRB

(续)

材 料	指令性数值						参考用近似数值								
	化学成分(质量分数,%)						物理、力学性能								
	C _总	Cu	Ni	Mo	Fe	其他 元素 总量	密度 ρ :g· cm ⁻³	拉伸 强度 MPa	表面 硬度 HV5	相对 密度 (%)	屈服 强度 MPa	伸长 率 δ (%)	适当处理 后的表面 硬度 δ HV5	表面 洛氏 硬度	
铜	P2022						≥ 5.6	≥ 120	≥ 45	75	90			70HRH	
	P2033	≤ 0.25	1.0~	-	-	余量	≤ 2.0	≥ 6.0	≥ 160	≥ 55	80	120	1	80HRH	
	P2034		1.0					≥ 6.4	≥ 200	≥ 65	85	140	2	300	15HRB
	P2035							≥ 6.8	≥ 240	≥ 75	90	170	3	400	25HRB
铜	P2032							≥ 5.6	≥ 160	≥ 60	75	120			80HRH
	P2033	≤ 0.25	1.0~	-	-	余量	≤ 2.0	≥ 6.0	≥ 200	≥ 75	80	140	-		90HRH
	P2034		8.0					≥ 6.4	≥ 240	≥ 85	85	190	1		20HRB
	P2035							≥ 6.8	≥ 280	≥ 95	90	230	2	400	30HRB
铜 碳 钢	P2043							≥ 6.0	≥ 220	≥ 80	80	190	-		45HRB
	P2044	0.30~	1.0~	-	-	余量	≤ 2.0	≥ 6.4	≥ 280	≥ 100	85	230	-	350	60HRB
	P2045	0.60	4.0					≥ 6.8	≥ 350	≥ 120	90	280	1	450	75HRB
	P2053							≥ 6.0	≥ 270	≥ 100	80	210	-		60HRB
	P2054	0.60~	1.0~	-	-	余量	≤ 2.0	≥ 6.4	≥ 340	≥ 120	85	270	-	350	70HRB
	P2055	0.90	4.0					≥ 6.8	≥ 420	≥ 140	90	330	-	450	80HRB
	P2063	0.30~	4.0~	-	-	余量	≤ 2.0	≥ 6.0	≥ 250	≥ 90	80	210	-		60HRB
	P2064	0.60	8.0					≥ 6.4	≥ 320	≥ 110	85	260	-	350	70HRB
镍 钢	P2073	0.60~	4.0~	-	-	余量	≤ 2.0	≥ 6.0	≥ 300	≥ 110	80	240	-		65HRB
	P2074	0.90	6.0					≥ 6.4	≥ 300	≥ 130	85	230		350	75HRB
镍 钢	P3014	≤ 0.20	≤ 0.80	1.0~	-	余量	≤ 2.0	≥ 6.4	≥ 200	≥ 50	85	140	6		
	P3015			3.0				≥ 6.8	≥ 250	≥ 60	90	170	3		
铜	P3025	≤ 0.20	≤ 0.80	3.0~	-	余量	≤ 2.0	≥ 6.8	≥ 300	≥ 80	90	200	6		
	P3034	≤ 0.25	1.0~	1.0~	-	余量	≤ 2.0	≥ 6.4	≥ 240	≥ 70	85	170	3		
镍 钢	P3035		3.0	3.0				≥ 6.8	≥ 270	≥ 90	90	200	4		
	P3044	0.30~	1.0~	1.0~	-	余量	≤ 2.0	≥ 6.4	≥ 300	≥ 100	85	260	2		
铜	P3045	0.60	3.0	3.0				≥ 6.8	≥ 340	≥ 110	90	300	2		
	P3054	≤ 0.25	1.0~	3.0~	-	余量	≤ 2.0	≥ 6.4	≥ 250	≥ 70	85	190	3		
	P3055		3.0	6.0				≥ 6.8	≥ 290	≥ 90	90	220	4		

(续)

材料	指令性数值							参考用近似数值							
	类别 ^①	化学成分 (质量分数, %)					其他元素总量	物理、力学性能							
		C _{化合}	Cu	Ni	Mo	Fe		密度 $\rho/g \cdot cm^{-3}$	拉伸强度 /MPa	表观硬度 HV5	相对密度 (%)	屈服强度 /MPa	伸长率 ^② (%)	适当处理后的表观硬度 ^③ HV5	表观洛氏硬度
铜镍钢	P3064	0.30~	1.0~	3.0~	—	余量	≤2.0	≥6.4	≥320	≥100	85	280	1		
	P3065	0.60	3.0	6.0	—	余量	≤2.0	≥6.8	≥360	≥120	90	320	2		
铜镍钢	P3074	≤0.25	0.1~	1.0~	0.30~	余量	≤2.0	≥6.4	≥210	≥80	85	170	3		
	P3075	≤0.25	0.3	3.0	0.70	余量	≤2.0	≥6.8	≥270	≥100	90	200	4		
铜镍钢	P3084	0.30~	1.0~	1.0~	0.30~	余量	≤2.0	≥6.4	≥330	≥120	85	300	2	350Δ ^④	
	P3085	0.60	3.0	3.0	0.70	余量	≤2.0	≥9.8	≥440	≥130	90	360	3	400Δ	
铜镍钢	P3094	0.60~	1.0~	1.0~	0.30~	余量	≤2.0	≥6.4	≥350	≥140	85	330	极小	350Δ	
	P3095	0.90	3.0	3.0	0.70	余量	≤2.0	≥6.8	≥460	≥170	90	400	极小	400Δ	
铜镍钢	P3104	0.30~	1.0~	3.0~	0.30~	余量	≤2.0	≥6.4	≥410	≤150	85	350	1	350Δ	
	P3105	0.60	3.0	6.0	0.70	余量	≤2.0	≥6.8	≥600	≥180	90	520	1	400Δ	
材料	指令性数值							参考用近似数值							
	类别	化学成分 (质量分数, %)					其他元素总量	物理、力学性能							
		C _{化合}	Ni	Mo	Cr	Fe		密度 $\rho/g \cdot cm^{-3}$	拉伸强度 /MPa	表观硬度 HV5	相对密度 (%)	屈服强度 /MPa	伸长率 (%)	适当处理后的表观硬度 ^③ HV5	表观洛氏硬度
不锈钢	P311	≤0.20	—	—	12.0~ 14.0	余量	≤2.0	≥6.0	≥290	≥150	80	260	1	300Δ ^④	
	P3114	—	—	—	—	—	—	≥6.4	≥320	≥180	85	290	1	350Δ	
	P3121	≤0.08	8.0~ 11.0	—	17.0~ 19.0	余量	≤2.0	≥6.4	≥320	≥85	85	190	4		
	P3125	—	—	—	—	—	—	≥6.8	≥400	≥95	90	240	6		
	P3134	≤0.08	10.0~ 14.0	2.0~ 3.0	16.0~ 18.0	余量	≤2.0	≥6.4	≥300	≥80	85	180	4		
	P3135	—	—	—	—	—	—	≥6.8	≥380	≥90	90	230	6		

① 这些材料可以加入添加物以提高切削性能。

② 此栏中“nm”表示无法测量。

③ 仅对经过适当硬化处理的材料测量此种硬度。

④ “Δ”表示取决于热处理方法。

美国金属粉末工业联合会(Metal Powder Industries Federation)铁基粉末冶金结构件化学成

分列于表 9-40。MPIF 碳钢和低合金钢粉末冶金件的力学性能列于表 9-41。表 9-42 所列为美国以

预制粉末为基的高强度合金钢粉末件的力学性能。而高温烧结对高强钢预合金化粉末件热处理后性能的影响示于表 9-43。铜、镍、镍—钼钢部分粉末件化学成分和热处理后的力学性能列于表

9-14。MPIF Ni—Mo 低合金钢粉末锻件力学性能列于表 9-15。蒸气处理对 MPIF 各种粉末冶金件硬度和力学性能影响列于表 9-46 和图 9-16、图 9-17 和图 9-18 中。

表 9-39 瑞典部分预合金化低合金钢粉制造的烧结钢的化学成分和力学性能

粉末牌号	化学成分(质量分数)(%)					烧结态力学性能				热处理态力学性能			
	C	Si	Cu	Ni	Mo	抗拉强度 (MPa)	伸长率 (%)	硬度 (HV20)	密度 (g/cm ³)	抗拉强度 (MPa)	伸长率 (%)	硬度 (HV20)	密度 (g/cm ³)
Distaloy SA	0.01	0.02	1.5	1.75	0.5	600	2	180	7.00	1000	1	400	7.00
Distaloy SE	0.01	0.02	1.5	4.00	0.5	700	2	200	7.00	1050	1	400	7.00
Distaloy AB	0.01	0.02	1.5	1.75	0.5	600	3	200	7.15	1100	2	400	7.15
Distaloy AE	0.01	0.02	1.5	4.00	0.5	750	3	200	7.15	1120	2	420	7.15

注：材料制造参数：在 6t/cm² (≈600MPa) 压制，1120 于吸热式气氛中烧结 30min，冷却速度 1°C/s，材料化合碳含量（质量分数）0.5%；热处理条件：在 850°C 奥氏体化 30min，在 50°C 油中淬火，于 175°C 在空气中回火 60min。

表 9-40 美国粉末冶金结构件化学成分

类别	MPIF 标记	化学成分(质量分数)(%) ¹⁾			
		C	Ni	Cu	Fe
铁和碳钢粉末件	F-0000	0~0.3			
	F-0005	0.3~0.6			
	F-0008	0.6~0.9			
Fe-Cu 和 Cu-钢粉末件	F-0200	0~0.3		1.5~3.9	93.8~98.5
	F-0205	0.3~0.6		1.5~3.9	93.5~98.2
	F-0208	0.6~0.9		1.5~3.9	93.2~97.9
Fe-Ni 和 Ni 钢粉末件	FN-0200	0~0.3	1.0~3.0	0~2.5	92.2~99.0
	FN-0205	0.3~0.6	1.0~3.0	0~2.5	91.9~98.7
	FN-0208	0.6~0.9	1.0~3.0	0~2.5	91.6~98.4
	FN-0405	0.3~0.6	3.0~5.5	0~2.0	89.9~96.7
	FN-0408	0.6~0.9	3.0~5.5	0~2.0	89.6~96.4
Cu 渗透钢粉末件	FX-1005	0.3~0.6		8.0~14.9	82.5~91.7
	FX-1008	0.6~0.9		8.0~14.9	82.2~91.4
	FX-2005	0.3~0.6		15.0~25.0	72.4~84.7
	FX-2008	0.6~0.9		15.0~25.0	72.1~84.4
低合金钢粉末件	FL-4205	0.4~0.7	0.35~0.55	0.50~0.85	95.9~98.75
	FL-4405	0.4~0.7		0.70~1.00	96.3~98.9
	FL-4605	0.4~0.7	1.70~2.00	0.40~0.80	94.5~97.5
	FLN-4205	0.4~0.7	1.35~2.50 ²⁾	0.50~0.85	93.95~97.75

1) 其它元素总差别最大值为 2.0%，其中包括特种用途的微量添加元素。

2) 在基础粉末中至少加入 1% 的 Ni。

表 9-41 碳钢和低合金钢粉末冶金件的力学性能

材料代号	最低值 ^①		典型值 ^②									
	最低强度 度 ^③ /MPa	拉伸性能 ^④		弹性常数		无缺口 夏氏冲 击功 J	弯曲 强度 /MPa	压缩屈 服强度 (0.1%) /MPa	洛氏硬度		疲劳极限 (38%抗 拉强度) /MPa	密度 /g· cm ⁻³
		强度 /MPa	伸长率 (%)	杨氏 模量 /GPa	泊松比				宏观 (表面)	微观 (渗碳)		
F-0005 -50HT	340	410	<0.5	115	0.25	4	720	300	20HRC	54HRC	156	6.6
-60HT	410	480	<0.5	130	0.27	5	830	350	22	58	182	6.8
-70HT	480	550	<0.5	140	0.27	5	970	420	25	58	209	7.0
F-0008 55HT	380	450	<0.5	115	0.25	1	690	290	22HRC	60HRC	171	6.3
-65HT	450	520	<0.5	115	0.25	5	790	400	28	60	198	6.0
-75HT	520	590	<0.5	135	0.27	6	900	520	32	60	224	6.9
-85HT	590	660	<0.5	150	0.27	7	1000	590	35	60	248	7.1
FC-0205 -60HT	110	480	<0.5	110	0.25	3	660	390	19HRC	58HRC	182	6.2
-70HT	480	550	<0.5	105	0.25	5	760	490	25	58	209	6.5
-80HT	550	620	<0.5	130	0.27	6	830	590	31	58	236	6.8
-90HT	620	690	<0.5	140	0.27	7	930	660	36	58	262	7.0
FC-0208 -50HT	340	450	<0.5	105	0.25	3	660	400	20HRC	60HRC	171	6.1
-65HT	450	520	<0.5	120	0.27	5	760	500	27	60	198	6.4
-80HT	550	620	<0.5	130	0.27	6	900	630	35	60	236	6.8
-95HT	660	720	<0.5	150	0.27	7	1030	720	43	60	274	7.1
FN-0205 -80HT	550	620	<0.5	115	0.25	5	830	530	23HRC	55HRC	236	6.6
105HT	720	830	<0.5	135	0.27	6	1110	620	29	55	315	6.9
130HT	900	1000	<0.5	150	0.27	8	1310	680	33	55	380	7.1
-155HT	1070	1100	<0.5	155	0.28	9	1480	710	36	55	418	7.2
-180HT	1240	1280	<0.5	170	0.28	13	1720	770	40	55	486	7.4
FN-0208 -80HT	550	620	<0.5	120	0.25	5	830	680	26HRC	57HRC	236	6.7
-105HT	720	830	<0.5	135	0.27	6	1030	850	31	57	315	6.9
-130HT	900	1000	<0.5	140	0.27	7	1280	940	35	57	380	7.0
-155HT	1070	1170	<0.5	155	0.28	9	1520	1120	39	57	445	7.2
-180HT	1240	1340	<0.5	170	0.28	11	1720	1300	42	57	509	7.4
FN-0405 -80HT	550	590	<0.5	105	0.25	5	790	460	19HRC	55HRC	224	6.5
-105HT	720	760	<0.5	130	0.27	7	1000	610	25	55	289	6.8
-130HT	900	930	<0.5	140	0.27	9	1380	710	31	55	353	7.0
-155HT	1070	1100	<0.5	160	0.28	13	1690	850	37	55	418	7.3
-180HT	1240	1280	<0.5	170	0.28	18	1930	910	40	55	486	7.4
FL-4205 -80HT	550	620	<0.5	115	0.25	5	930	550	28HRC	60HRC	236	6.6
-100HT	690	760	<0.5	130	0.26	5	1100	760	32	60	289	6.8
-120HT	830	900	<0.5	140	0.26	5	1280	970	36	60	342	7.0
-140HT	970	1030	<0.5	155	0.27	6	1480	1170	39	60	390	7.2
FL-4405 -100HT	690	760	<1.0	120	0.25	7	1100	⑤	24HRC	60HRC	289	6.7
-125HT	860	930	<1.0	135	0.27	9	1380	⑤	29	60	355	6.9
150HT	1030	1100	<1.0	150	0.27	12	1590	⑤	34	60	418	7.1
-175HT	1210	1280	<1.0	160	0.28	15	1930	⑤	38	60	486	7.3

(续)

最低值		典型值 ^④										
材料代号	最低强度 ^① MPa	拉伸性能 ^①		弹性常数		无缺口夏氏冲击功 J	弯曲强度 MPa	压缩屈服强度 (0.1%) MPa	洛氏硬度		疲劳极限 (38%抗拉强度) MPa	密度 g·cm ⁻³
		强度 MPa	伸长率 (%)	杨氏模量 GPa	泊松比				宏观 (表面)	微观 (渗碳)		
FL-4605-80HT	550	590	<0.5	110	0.24	5	900	630	24HRC	60HRC	224	6.55
-100HT	690	760	<0.5	125	0.25	6	1110	790	29	60	280	6.70
-120HT	830	900	<0.5	140	0.26	8	1340	960	34	60	342	6.95
-140HT	970	1070	<0.5	155	0.27	9	1590	1170	39	60	407	7.20
FLN 4205 80HT	550	620	<1.0	115	0.25	7	900	⑤	24HRC	60HRC	236	6.60
105HT	720	790	<1.0	130	0.27	9	1170	⑤	30	60	300	6.80
-140HT	970	1030	<1.0	145	0.27	12	1590	⑤	36	60	391	7.05
-175HT	1210	1280	<1.0	160	0.28	19	2000	⑤	42	60	486	7.30

① 代号中数值表示以 10³psi 计的强度最低值。

② 生产试样试验室力学性能数据。

③ 260°C 回火针对 P/N 镍钢粉末件；177°C 针对其他。

④ 拉伸和屈服强度与可热处理材料大致相同。

⑤ 正在测试的数据将在随后公布的标准中发表。

数据来源：MPIF Standard 35, "Materials Standards for P/M Structural Parts", 1994 Edition, Published by the Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey 08540 6692.

表 9-42 以预制粉末为基的高强度合金钢粉末件的力学性质

添加成分(质量分数,%)		成形压力 MPa	密度 g·cm ⁻³	表面硬度 (HRC)	$\sigma_{0.2}$ MPa	σ_b MPa	δ (%)	冲击强度 J	热处理后强度 MPa
以 4600 型(1.8%Ni, 0.55%Mo)预制合金粉为基	0.5%Cl	618	6.96	36	906	989	1.1	12.2	1410
	2%Ni, 0.5%C	618	7.00	36.5	831	1013	1.3	16.2	1614
以 0.85%Mo 预制合金粉末为基	2%Ni, 0.5%C	618	7.07	40	1004	1226	1.5	14.9	1593
	4%Ni, 0.5%C	618	7.15	39.5	907	1188	1.6	17.6	1743
0.85%Mo 预合金粉末为基, 一次和二次压制	0.6%C 一次压制, 烧结	694	7.15	32	—	750	0.5	12.2	(疲劳极限) 275
		694/694	7.51	36	1048	1259	0.9	29.8	436 (疲劳极限)

注：1. 碳以石墨形式加入。

2. 从 1ft·lbf=1.356J 关系换算而得。

3. 从 1ksi=6.895MPa 关系换算而得。

4. 从 1tsi=15.4443MPa 关系换算而得。

表 9-43 4600 预合金化粉末钢高温烧结对热处理后性能的影响

合金粉末件	烧结温度 °C	抗拉强度 MPa	屈服强度 MPa	伸长率 (%)	硬度 (HRC)	疲劳强度 MPa	冲击抗力(无缺口夏氏试样)/J
0.5%C 预合金化钢粉末件 550MPa 压制	1120	895	-	1.0	40	345	11~14
410MPa 二次压制	1260	1170	1035	1.5	45	425	16~19

(续)

为使铁基粉末冶金件获得理想的耐磨性和心部强度的推荐热处理工艺

密度 /g·cm ⁻³	淬 火		淬冷时间/s	淬冷介质	回火/°C
	温度/°C	保温/min			
6.4~6.8	870~890	30~45	<8	快速油	--
6.8~7.2	850~870	45~60	<12	快速油	150~180
>7.2	820~850	60~75	<25	中速油~快速油	170~220

表 9-44 铜、镍、镍-钼钢部分粉末件化学成分和热处理后的力学性能

粉末合金钢	MPIF 代号 ^①	化学成分(质量分数,%)					密度 /g·cm ⁻³	抗拉 强度 /MPa	弯曲 强度 /MPa	表面 硬度 (HRC)	冲击 强度 /J
		Fe	C	Cu	Ni	Mo					
铁 铜 在 ATOMET 1001 钢 粉 ^② 基础上添加合金元素 粉末	FC-0205-HT	97.5	0.5	2	—	—	6.8	786	1170	27	—
		7.0	869	1345	30	--					
		96.5	0.5	3	—	—	6.8	765	1235	27	—
		7.0	883	1370	29	--					
	FC-0208-HT	97.3	0.7	2	—	—	6.8	862	1360	35	—
		7.0	1030	1595	40	—					
		96.3	0.7	3	—	—	6.8	848	1435	34	—
		7.0	979	1745	38	--					
铁-镍 在 ATOMET 1001 钢 粉 ^② 基础上添加合金元素 粉末	FN-0205-HT	97.4	0.6	—	2	—	6.8	792	1235	36	8.13
		7.0	993	1545	41	10.84					
		7.2	1165	1795	14	13.56					
镍-钼 以 4201 和 4601 预低合 金钢粉为基	FL-4205-HT	98.45	0.5	—	0.45	0.60	6.8	765	1480	34	—
		7.0	889	1780	38	—					
		7.1	979	1930	40	—					
	FL-4605-HT	97.15	0.5	—	1.8	0.55	6.8	876	1505	33	—
		7.0	1035	1795	39	—					
		7.1	1150	1950	42	—					

① MPIF 为金属粉末工业联合会。

② 所有混合粉含 0.5% 硬脂酸锌 $[Zn(C_{16}H_{35}O_2)_2]$, 在 1125°C 于吸热式气烧结 30min, 热处理: 815°C 奥氏体化 15min, 65°C 油中淬火, 175°C 回火 60min。

数据来源: Quebec Metal Powder Ltd.

表 9-45 Ni-Mo 低合金钢粉末锻件力学性能

(续)

性 能 ^①	FL-4200		FL-4600	
	碳含量 w(C)(%)	0.28	0.70	0.24
回火温度/°C	176	343	176	440
抗拉强度/MPa	1052	1806	1565	1454
屈服强度 $\sigma_{0.2}$ /MPa	896	1561	1427	1172

性 能 ^①	FL-4200		FL-4600	
	伸长率(%)	10.6	5.0	13.0
断面收缩率(%)	42.8	11.8	42.0	32.0
室温夏氏 V 形缺口冲击功	21.7	6.78	16.27	13.56
心部硬度(HRC)	35	52	49	48

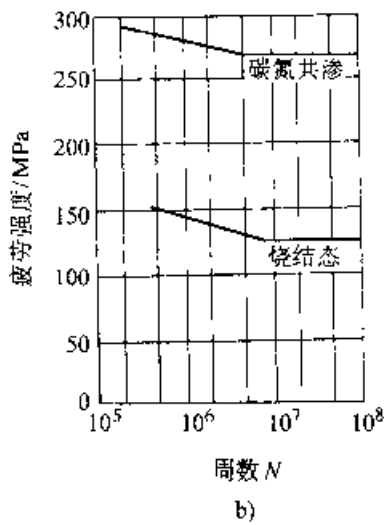
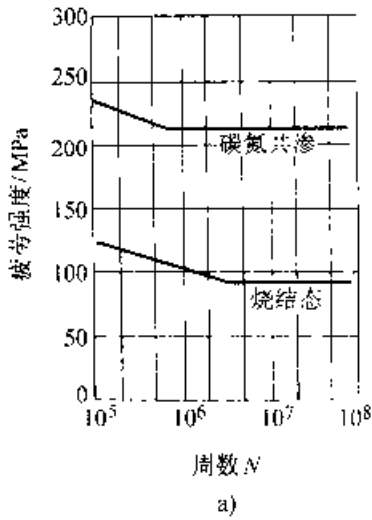


图 9-16 碳氮共渗对两种低碳钢粉末件缺口疲劳强度的影响
a) F-0000 碳钢 b) FC-0205 渗碳钢，密度 7.1g/cm^3

表 9-46 蒸汽处理对粉末冶金钢件密度和硬度的影响

材 料	密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		硬度	
	烧结态	蒸汽处理	烧结	蒸汽处理
F 0000 N	5.8	6.2	7HRF	75HRB
F--0000-P	6.2	6.4	32HRF	61HRB
F 0000 R	6.5	6.6	15HRF	51HRB
F 0008 -M	5.8	6.1	11HRB	100HRB
F 0008 P	6.2	6.4	58HRB	98HRB
F 0008 R	6.5	6.6	60HRB	97HRB
FC-0700 N	5.7	6.0	14HRB	73HRB
FC--0700 -P	6.35	6.5	49HRB	78HRB
FC--0700--R	6.6	6.6	58HRB	77HRB
FC--0708--N	5.7	6.0	52HRB	97HRB
FC--0708--P	6.3	6.4	72HRB	94HRB
FC--0708--R	6.6	6.6	79HRB	93HRB

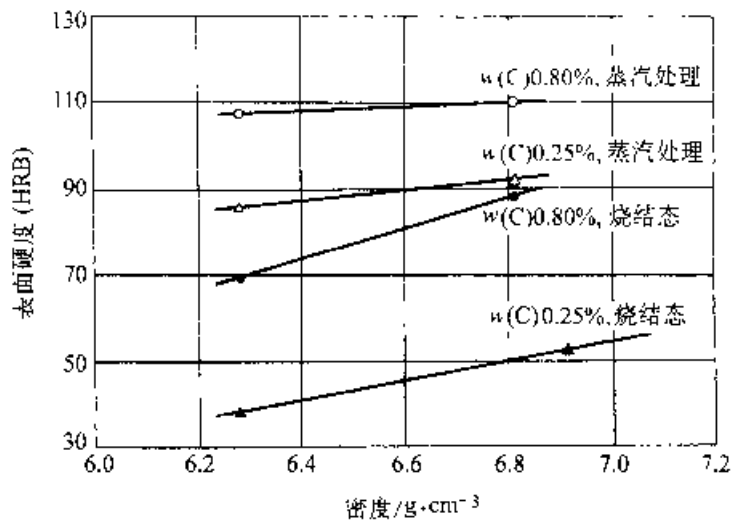


图 9-17 蒸汽处理对铁基碳钢粉末件表面硬度的影响

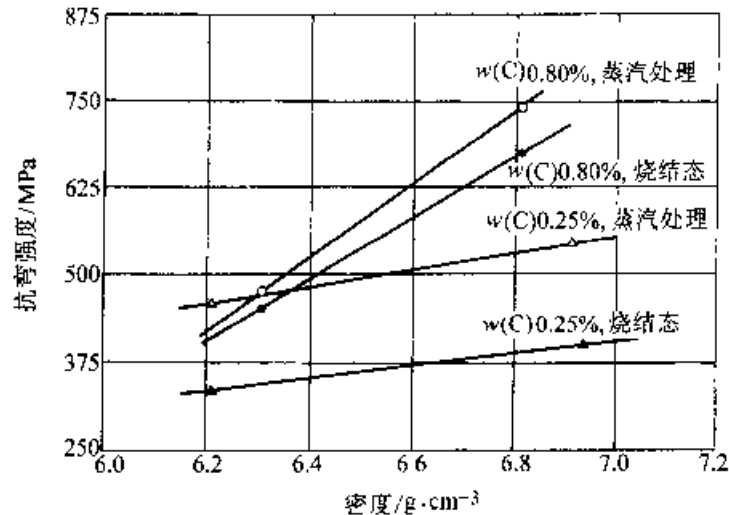


图 9-18 蒸汽处理对碳钢粉末烧结件弯曲断裂强度的影响

9.3 钢结硬质合金及其热处理

9.3.1 钢结硬质合金的特点、牌号、性能和用途

表 9-47 所列为钢结硬质合金的特点,其牌号和化学成分列于表 9-48,其性能列于表 9-49。表 9-50 所列为钢结硬质合金的相变点。钢结硬质合金的应用列于表 9-51。

表 9-47 钢结硬质合金的特点

相组成	性质	适用范围
WC, TiC; WC+TiC Cr—Mo 工具钢、高速 钢、高锰钢、 粘结相含量 >50%	具有与某些硬质合金相近的硬度和耐磨性,又具有工具钢的可加工性、可热处理、锻造及焊接。比工具钢耐磨,比硬质合金韧性好,易于加工	介于硬质合金和工具钢性能之间的刀具材料

表 9-48 钢结硬质合金的类型、牌号、钢基体种类和化学成分

钢结硬质合金类型	牌号或代号	钢基体种类	化学成分(质量分数)(%)								
			TiC	WC	C	Cr	Mo	V	Ni	其他	Fe
合金工 具钢钢结 硬质合金	GT35	高碳中铬钨合金钢	35	—	0.5	2.0	2.0	—	—	—	余量
	R5	高碳高铬钨合金钢	30~40	—	0.6~0.8	6.0~13.0	0.3~3.0	0.1~0.5	—	—	余量
	TLMW50	高碳铬钨合金钢	—	50	0.5	1.25	1.25	—	—	—	余量
	GW50	高碳低铬钨合金钢	—	50	<0.6	0.55	0.15	—	—	—	余量
	GJW50	中碳低铬钨合金钢	—	50	0.25	0.5	0.25	—	—	—	余量
不锈钢 钢结硬质 合金	R8	半铁素体不锈钢	30~40	—	<0.15	12~20	0~4	—	—	Ti:0~1.0	余量
	ST60	奥氏体不锈钢	50~70	—	—	5~9	—	—	3~7	La ₂ O ₃ : 0~0.5	余量
高速钢 钢结硬质 合金	D1	高速钢	25~40	—	0.4~0.8	2~4	—	0.5~1.0	—	W:10~15	余量
	T1	高速钢	25~40	—	0.6~0.9	2~5	2~5	1.0~2.0	—	W:3~6	余量
高锰钢 钢结硬质 合金	TM60	奥氏体高锰钢	30~50	—	0.8~1.4	—	0.6~2	—	0.6~2	Mn:9~12	余量
	TM52	奥氏体高锰钢	40~60	—	0.8~1.2	—	0.6~2	—	0.6~2	Mn:8~10	余量

表 9-49 钢结硬质合金物理力学性能

牌 号	密度 /(g/cm ³)	硬度(HRC)		抗弯强度 /MPa	抗压强度 /MPa	冲击韧度 /(J/cm ²)	弹性模量 GPa
		退火态	淬火态				
GT35	6.40~6.60	39~46	68~72	1400~1800	—	≥5	306
TM6	6.60~6.80	—	≥65 ^①	≥2000	—	—	—
R5	6.35~6.45	44~48	70~73	1200~1400	—	≥3	321
R8	6.15~6.35	≤45	62~66	1000~1200	—	≥1.5	—
T1	6.60~6.80	44~48	68~72	1300~1500	—	3~5	308
D1	6.90~7.10	40~48	69~73	1400~1600	—	—	—
ST60	5.70~5.90	70%	—	1400~1600	—	≥3	—
TLMW50	10.21~10.37	35~42	66~68 ^①	≥2000	—	8~12	—
GW50	10.20~10.40	38~40	67~71	1700~2300	≥3780	≥12	—
GJW50	10.20~10.30	35~38	65~66	1500~2200	—	≥7	—
DT	9.70~9.90	32~38	62~64 ^①	2500~3600	≥2850	18~25	280
BR40	9.50~9.70	38~43	60~66 ^①	1650~1750	—	5~8	—
BR20	—	32~38	58~60	2000~2400	—	12~20	—
GA5	12.50~13.50	—	85~87HRA ^①	2450~3040	≥4110	6.86~10.8	522

① 淬火回火态。

② 该牌号无热处理效应。

表 9-50 钢结硬质合金的相变点 (°C)

牌号	Ac ₁	Ac ₂ (Ac _m)	Ar ₁	Ar ₂ (Ar _m)	Ms
GT35	740	770			
R5	780	820		700	—
T1	780	800	—	730	—
TLMW50	761	788	693	730	—
GW50	745	790	710	770	
GJW50	760	810	710	763	253
DT	720	752	—		245
BR40	748	796	645	700	133

表 9-51 钢结硬质合金应用举例

钢基体	牌 号	应 用 举 例
模具钢	GT35 TM6 TLMW50 GJW50 GW50	冷作模具(冷镦、冷挤、拉拔、冲裁、弯曲等)、量具、卡具、镗杆、轧辊、滚压工具、耐磨机械零件
	DT	较大载荷下使用的上模具和耐磨机械零件
	R5 BR40 BR20	热作模具
高速钢	T1 D1	切削加工非铁金属及其合金、耐热合金, 不锈钢用多刃刀具
不锈钢	R8 ST60	热挤压模, 磁场中工作的工模具, 耐腐蚀机械零件
	TM32 TM33	圆珠笔球珠
高锰钢	GA5	采煤机截齿, 抗冲击耐磨零件

9.3.2 钢结硬质合金的热处理

一般钢铁热处理技术均适用于相应的钢结硬质合金基体的热处理。

9.3.2.1 退火

钢结硬质合金常以退火态毛坯供应, 为了进一步降低硬度, 改善切削加工性, 或对已淬火的钢结硬质合金进行改制, 可施行退火处理。退火是将

其加热到临界点以上, 保温一定时间后, 以规定的冷却速度冷却到室温。

亚共析钢钢结硬质合金退火温度为

$$t_{\text{退火}} = Ac_3; (50 \sim 100^\circ\text{C})$$

过共析钢钢结硬质合金退火温度为

$$t_{\text{退火}} = Ac_1 + (50 \sim 100^\circ\text{C})$$

钢结硬质合金一般采用等温退火工艺, 几种典型钢结硬质合金的等温退火工艺规范如图 9-19~图 9-23 所示。

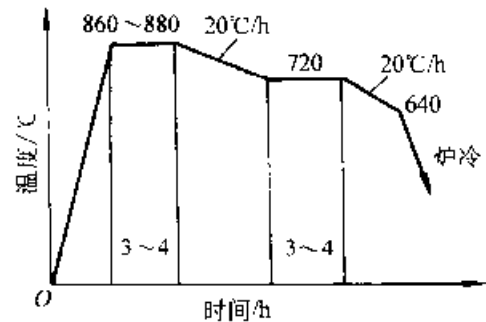


图 9-19 GT35 合金的退火工艺规范

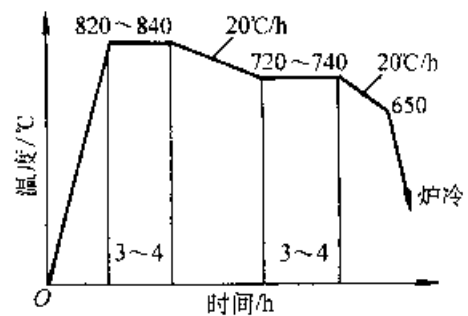


图 9-20 R5、T1 合金的退火工艺规范

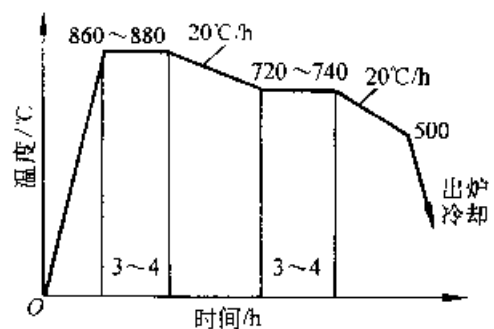


图 9-21 TLMW50 合金的退火工艺规范

钢结硬质合金可在箱式炉、井式炉、连续式炉或真空炉内退火, 在使用普通退火炉时, 为防止合金表面氧化脱碳, 常用木炭、铸铁屑或还原性气氛加以保护。

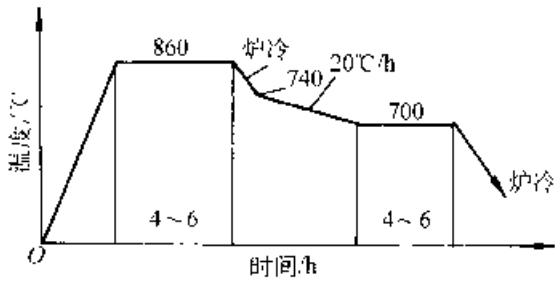


图 9-22 GW50 合金的退火工艺规范

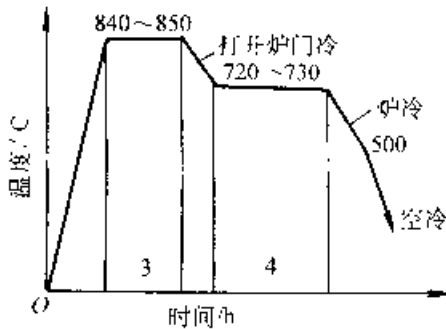


图 9-23 GJW50 合金的退火工艺规范

9.3.2.2 淬火

钢结硬质合金可采用普通淬火、分级淬火和等温淬火。其淬火加热温度范围很宽，可根据化学成分、对组织和性能的要求以及零件形状复杂程度具体确定。钢结硬质合金的导热性较低[热导率为 $1.25 \sim 2.65 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$]，在加热过程中应采用一次预热 ($800 \sim 850^\circ\text{C}$) 或两次预热 (500

$\sim 500^\circ\text{C}$; $800 \sim 850^\circ\text{C}$)，几种典型钢结硬质合金的淬火工艺如表 9-52 所列。

淬火加热采用盐浴炉时，为了防止零件氧化脱碳或产生麻点，盐浴应充分脱氧和除渣。当采用箱式炉加热时，为了防止氧化脱碳，应采用木炭或铸铁屑作保护填料。保温时间取决于加热设备类型：盐浴炉加热，热透速率可按 $0.7 \text{ min}/\text{mm}$ 计算；在通入保护气氛的箱式炉加热，热透速率可按 $2.5 \text{ min}/\text{mm}$ 计算。

9.3.2.3 回火

淬火后的钢结硬质合金必须进行回火处理。回火工艺规范可根据其化学成分和用途确定。GT35 合金在磨损条件下工作时，可在较低的温度下回火 ($200 \sim 250^\circ\text{C}$)，以获得高硬度和高耐磨性；在冲击负荷下工作时，可在较高的温度下回火 ($450 \sim 500^\circ\text{C}$)，以获得较高的强度和韧性。R5 合金在 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 回火，可获得最高硬度值。碳化钨系钢结硬质合金在 200°C 回火可获得良好的综合力学性能。高速钢钢结硬质合金 (11, D1) 可采用高速钢的回火工艺，在 560°C 三次回火。几种钢结硬质合金的回火曲线如图 9-24 所示。由图 9-24 可知，高碳中铬钼合金钢结硬质合金 GT35，硬度随回火温度升高而单值降低。含铬、钼、钨、钒较高的钢结硬质合金 R5、R8、T1 具有二次硬化现象。其硬度峰值出现在 $500 \sim 550^\circ\text{C}$ 。低铬钼合金钢结硬质合金 (碳化钨系) 也具有二次硬化现象。

表 9-52 几种典型钢结合金的淬火工艺制度

牌号或代号	淬火设备	淬火工艺条件					淬火硬度 (HRC)
		预热温度 / $^\circ\text{C}$	预热时间 /min	加热温度 / $^\circ\text{C}$	保温时间 ^① 按速率计, (min/mm)	冷却介质	
GT35	盐浴炉	800~850	30	960~980	0.5	油	69~72
R5	盐浴炉	800	30	1000~1050	0.6	油或空气	70~73
R8	盐浴炉	800	30	1150~1200	0.5	油或空气	62~66
T1	高温盐浴炉	800	30	1240	0.3~0.4	600 $^\circ\text{C}$ 盐浴空冷	73
D1	高温盐浴炉	800	30	1220~1240	0.6~0.7	560 $^\circ\text{C}$ 盐浴油冷	72~74
TLMW50	盐浴炉	820~850	30	1050	0.5~0.7	油	68
GW50	箱式炉	800~850	30	1050~1100	2~3	油	68~72
GJW50	盐浴炉	800~820	30	1020	0.5~1.0	油	70

① 保温时间 = 工件有效尺寸 \times 热透速率, min。

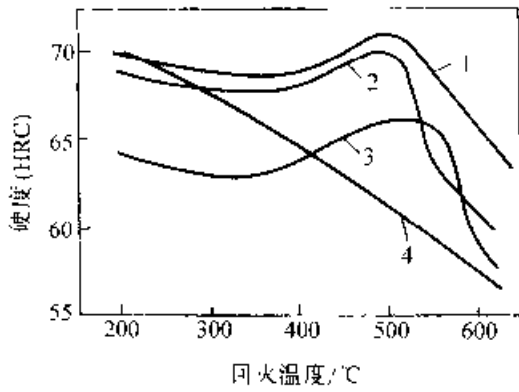


图 9.24 几种钢结合金的回火特性曲线
1—T1 合金 2 R5 合金
3 R8 合金 4 GT35 合金

9.3.2.4 时效硬化

钢结硬质合金的时效硬化包括固溶处理和时效硬化处理两个工艺过程。目前,我国尚无公开发表的时效硬化型钢结硬质合金的资料。表 9-53 为美国几种时效硬化型钢结硬质合金的热处理工艺规范。

表 9-53 时效硬化型钢结合金的热处理工艺规范

牌号 Ferro- TiC	基体类型	热处理工艺	
		固溶处理	
M-6 M 6A M-6B	超低碳高镍马氏体时效钢	在 816°C 下保温 1~1.5h 后空冷	
MS-5	镍铬马氏体不锈钢	在 980°C 下保温 30min 后空冷	
HT 2	铁铬镍奥氏体合金	在 1093°C 下保温 15h 后空冷	
牌号 Ferro- TiC	热处理工艺	硬度 (HRC)	
		时效硬化	退火态
M-6 M 6A M-6B	在 482°C 下保温 3~6h 后空冷	49 54 58	63 67 68
MS 5	在 482°C 下保温 10h 后空冷	46~50	60~62
HT 2	在 788°C 下保温 8h 后空冷	43~45	51~54

9.3.2.5 化学热处理

为了进一步提高钢结硬质合金表面的硬度和耐磨性,又不致降低钢结硬质合金的整体强度和韧性,可采用化学热处理。目前,钢结硬质合金的化学热处理方法有三种,即渗氮、氮碳共渗和渗硼处理,其他化学热处理方法尚有待开展。

渗氮通常采用氨气作介质,渗氮温度 $(500 \pm 10)^\circ\text{C}$,渗氮时间 1~2h。时效硬化型钢结硬质合金的时效处理可与渗氮同时进行,但渗氮时间应相应延长。渗氮后表面硬度为 68~72HRC,渗氮层厚度约为 0.1~0.15mm。渗层组织中有 ϵ 相 (Fe_2N)、 γ 相 (Fe_3N) 和含氮铁素体。渗氮后的氮化钛颗粒为坚硬、强韧的渗层基体所支撑,使表面具有优异的耐磨性和抗擦伤性。

钢结硬质合金可进行气体氮碳共渗和盐浴氮碳共渗。气体氮碳共渗时通常采用乙醇通氨或三乙醇胺作氮碳共渗介质,共渗温度为 $(570 \pm 10)^\circ\text{C}$;共渗时间 1~4h。盐浴氮碳共渗盐浴成分为:60%~70% 钠盐和 30%~40% 钾盐。其中钠盐成分(质量分数)为:96.5% NaCN, 2.5% Na_2CO_3 , 0.5% KCl 及 Na_2O , 钾盐成分(质量分数)为:96.0% KCN, 0.75% KNCN , 0.5% KCl, 0.6% Na_2CO_3 及 K_2O 。共渗温度 $(565 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。采用此法可将高速钢结硬质合金表面硬度提高 2~3HRC。液体氮碳共渗在西德钢结硬质合金中已得到广泛应用。国内多采用气体氮碳共渗和无公害的盐浴氮碳共渗。

钢结硬质合金可进行盐浴渗硼和固体渗硼,其渗硼剂和工艺与钢铁渗硼相同。 $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{B}$ 共晶温度为 1149°C ,渗硼温度必须低于这一温度。钢结硬质合金渗硼后可进行常规热处理。经渗硼处理后的钢结硬质合金表面不仅具有高硬度、高耐磨性和低的摩擦系数。抗氧化性和抗蚀性也较高。

9.3.2.6 沉积硬质化合物层

在钢结硬质合金表面上沉积薄层耐磨的 TiC、TiN、Ti(C、N) 和 TiC—TiN 层能显著提高其耐磨性,沉积方法主要是化学、物理气相沉积和离子镀。沉积 TiC 后可施行渗碳处理或沉积 TiC 后再进行烧结处理,镍—磷镀层也可提高钢结硬质合金刀具的切削寿命,因为它可降低切削力

9.3.3 钢结硬质合金的组织与性能

9.3.3.1 钢结硬质合金的组织特征

钢结硬质合金基体的组织取决于其化学成分和热处理工艺：表 9-54 和表 9-55 为化学成分对钢结硬质合金显微组织和性能的影响；表 9-56~表 9-59 所列为热处理对钢结硬质合金显微组织的影响。

表 9-54 不锈钢的组织状态与主要合金元素含量的关系

序	组织状态	主要合金元素含量		
		C	Cr	Ni
1	马氏体	0.4~1.0	12~18	-
2	半铁素体	<0.1	12~18	--
3	铁素体	<0.15	25~28	---
4	奥氏体	<0.1	>18	>8

表 9-55 用不同硬质相及高速钢制备的钢结硬质合金的性能变化

合金序	成分 (质量分数, %)				V _{碳化物} V _{高速钢}	密度 / (g/cm ³)	硬度 (HRC)			可加工性
	TiC	WC	W18Cr4V 高速钢	Mo9Cr4V 高速钢			退火态	淬火态	560°C 三次 回火态	
1	30	—	70	—	43.2/56.8	7.02	43~46	70~73	66~68	易
2	—	40	60	—	27/73	10.60	50~54	59~61	70~72	难
3	23	7	70	—	39/61	7.56	43~46	68	68	易
4	25	5	70	—	40.5/59.5	7.41	43~46	65	65	易
5	5	25	70	—	24.5/75.5	9.47	52~53	60~63	70	难
6	5	25	—	70	23/77	8.62	41~43	53~55	66	易
7	30	—	—	70	41.2/58.8	6.70	42~44	66~69	67	易

表 9-56 典型合金工具钢钢结硬质合金各种热处理状态的组织特征

牌号或代号	组织特征				
	烧结态	退火态	淬火态	回火态 ^①	
				低温	高温
GT35	TiC + 贝氏体	TiC + 珠光体	TiC - 马氏体	TiC + 回火马氏体 + 碳化物	TiC + 索氏体 (或托氏体) + 碳化物
R5	TiC + 马氏体 + (Cr, Fe) ₇ C ₃	TiC + α 铁素体 + (Cr, Fe) ₂₃ C ₆ + (Cr, Fe) ₇ C ₃	TiC + 淬火马氏体 + (Cr, Fe) ₇ C ₃	TiC + 回火马氏体 + (Cr, Fe) ₇ C ₃	TiC + 索氏体 (Cr, Fe) ₂₃ C ₆ + (Cr, Fe) ₇ C ₃
TLMW50 GW50	WC + 细珠光体	WC + 珠光体 + 复式碳化物	WC + 马氏体	WC + 回火马氏体 + 复式碳化物	WC + 索氏体 + 复式碳化物
GJW50	WC + 索氏体 + 复式碳化物	WC + 索氏体 + 复式碳化物	WC + 马氏体 + 残留奥氏体	WC + 回火马氏体	WC + 索氏体

① <300°C 回火态, 回火马氏体; 450°C 回火态, 托氏体; 600°C 回火态, 索氏体。

表 9-57 典型不锈钢钢结硬质合金各种热处理状态的组织特征

牌号或代号	组织特征			备注
	烧结态	退火态	硬化态	
R8	TiC + 铁素体 - 复式碳化物桥接相		TiC - 铁素体 + 少量马氏体	有淬火硬化效应
ST60	TiC + 奥氏体		TiC - 奥氏体	无热处理效应

表 9-58 典型高速钢钢结硬质合金各种热处理状态的组织特征

牌号或代号	组织特征			
	烧结态	退火态	淬火态	500°C 回火态
D1 T1 (托氏体)	TiC - 极细珠光体	TiC + 球化体 + 碳化物	TiC - 马氏体 + 残留奥氏体	TiC - 托氏体 + 碳化物

表 9-59 典型高锰钢钢结硬质合金各种热处理状态的组织特征

牌号或代号	组织特征	
	烧结态	水韧处理态
TM6C TM5Z	TiC + 珠光体 + 碳化物	TiC + 奥氏体

9.3.3.2 钢结硬质合金的物理、力学性能

常用钢结硬质合金的热膨胀系数如表 9-60 所列。典型合金工具钢钢结硬质合金、典型不锈钢钢结硬质合金、典型高速钢钢结硬质合金和典型高锰钢钢结硬质合金的物理、力学性能分别列于表 9-61~表 9-64。

高锰钢钢结硬质合金在工作过程中，耐磨表面层随工作磨损不断产生加工硬化，同时工件的心部保持很高的韧性。因此，它在与其他耐磨材料对比试验时显示出优异的性能（见表 9-65）。试验是在冲击磨料磨损试验机上进行的，磨料为 150 目细砂纸（硅砂 1000HV）。

表 9-60 常用钢结硬质合金的热膨胀系数

温度范围/°C	热膨胀系数 α ($\times 10^{-6}/K$)						
	GT35	R5	TLMW50	GW50	ST60	R8	T1
20~100	6.09	8.34	6.72	8.90	8.6	6.63	4.37
20~200	8.43	9.16	8.06	9.10	10.1	7.58	8.54
20~300	10.04	9.95	8.65	9.34	11.8	8.68	9.68
20~400	10.37	10.53	9.07	9.10	11.2	9.81	10.38
20~500	11.22	10.71	9.62	9.52	11.5	9.98	10.86
20~600	11.51	10.82	10.15	9.70	11.6	10.40	11.25
20~700	11.83	11.13	10.60	9.86	11.8	10.60	11.46
20~800	—	—	—	—	11.7	10.80	11.10
20~900	—	—	—	—	11.9	11.00	11.14

表 9-61 典型合金工具钢钢结合金的物理、力学性能

牌号或代号	密度/ (g/cm ³)	硬度(HRC)		抗弯强度 ¹⁾ /MPa	冲击 韧度 ²⁾ (J/cm ²)	弹性模量 ($\frac{MN}{m^2}$)		比电阻/ ($\frac{\Omega \cdot mm^2}{m}$)		摩擦 系数 ³⁾		矫顽 力 ⁴⁾ (Oe)
		退火态	淬火态			退火态	淬火态	退火态	淬火态	自配对	与 T10 配对	
GT35	6.40~6.60	39~46	68~72	1400~1800	5.89	30600	29800	0.812	0.637	0.030	0.109	68
R5	6.35~6.45	44~48	72~73	200~1400	2.94	32100	31300	0.784	0.269	0.044	0.104	90
TLMW50	10.21~10.37	35~40	66~68	2000	7.85	—	—	—	—	—	—	—
GW50	10.20~10.40	38~43	69~70	1700~2300	11.8	—	—	—	—	—	—	—
GJW50	10.20~10.30	35~38	65~66	1520~2200	6.97	—	—	—	—	—	—	—

1) 系淬火态性能；

2) 采用国产 MM200 型摩擦磨损试验机，滑动摩擦，以 L-AN22 全损耗系统用油润滑。

表 9-62 典型不锈钢钢结合金的物理、力学性能

牌号或代号	密度 (g/cm ³)	硬度(HRC)		抗弯强度 MPa	冲击韧度 (J/cm ²)	摩擦系数 ^①	矫顽力 (Oe)
		烧结态	淬火态				
R8	6.15~6.35	40~46	62~66	1000~1200	1.47	0.215	53
ST60	5.7~5.9	70	70	1400~1600	2.94	—	82

① 采用国产MM200摩擦磨损试验机,对偶材料为石墨,干态滑动摩擦。

表 9-63 典型高速钢钢结合金的物理、力学性能

牌号 或 代号	密度/ (g/cm ³)	硬度(HRC)			抗弯强度 MPa	冲击韧度 (J/cm ²)	抗拉强度/MPa		抗扭强度/MPa		矫顽 力 (Oe)
		退火态	淬火态	二次回火态 (500°C)			与 P18 对焊	与 45Cr 对焊	与 P18 对焊	与 45Cr 对焊	
D1	6.90~7.10	40~48	69~73	66~69	1400~1600	—	>690	545	>830	>755	—
T1	6.60~6.80	44~48	68~72	70.1	1300~1500	3~5	—	—	—	—	80

注:断裂发生在对焊的钢基上。

表 9-64 典型高锰钢钢结合金的物理、力学性能

牌号或代号	密度/ (g/cm ³)	硬度(HRC)		抗弯强度 /MPa	冲击韧度 (J/cm ²)
		烧结态	水韧处理态		
TM60	6.2±0.05	59~61	59~61	2100	9.81
TM52	6.1±0.1	60~62	60~62	1900	7.95

表 9-65 高锰钢钢结合金与其他
耐磨材料的耐磨性对比试验结果

序号	耐磨材料	热处理方式	硬度	相对耐 磨性 ^① β
1	ZGMn13	1050°C 水淬	210HV	1.16
2	Mn13 (1.53%C)	1050°C 水淬	230HV	1.30
3	高韧白口 铸铁	900°C 加热 300°C 等温淬火	58HRC	1.47
		900°C 油淬	62~64HRC	1.23
4	45SiMn2VB 铸钢	960°C 淬火 180°C 回火	—	1.24
5	7Cr2WVSi 铸钢	1000°C 淬火, 400°C 回火	—	1.37
6	GT35 钢 结合金	950°C 油淬, 200°C 回火	68~70HRC	9.0

(续)

序号	耐磨材料	热处理方法	硬度	相对耐 磨性 ^① β
7	TM52 钢 结合金	1050°C 水淬	61~62HRC	16.5

① 采用 20 号热轧钢 (HV=190MPa) 作为标准材料。所谓相对耐磨性是指材料的磨损量与标准材料磨损量之比值。从表中可以看出, TM52 的耐磨性比硬度与其相当的高锰钢要高十几倍,而同样以 TiC 作硬质相的 GT35,尽管其硬度比 TM52 高,但耐磨性几乎比 TM52 低一半。这再次表明,钢结合金的耐磨性与钢基体组织状态有很大关系。

9.3.3.3 钢结硬质合金的化学性能

合金工具钢钢结硬质合金具有良好的抗氧化性。由图 9-25 可知, R5 合金具有良好的抗氧化性,甚至比奥氏体不锈钢钢结硬质合金 ST60 还好; GT35 合金的抗氧化性能较差。

R5、GT35 和 R8 合金在各种酸性介质中的腐蚀速度如表 9-66 和表 9-67 所列。

美国钢结硬质合金牌号、成分和性能分别列于表 9-68、表 9-69 及表 9-70。

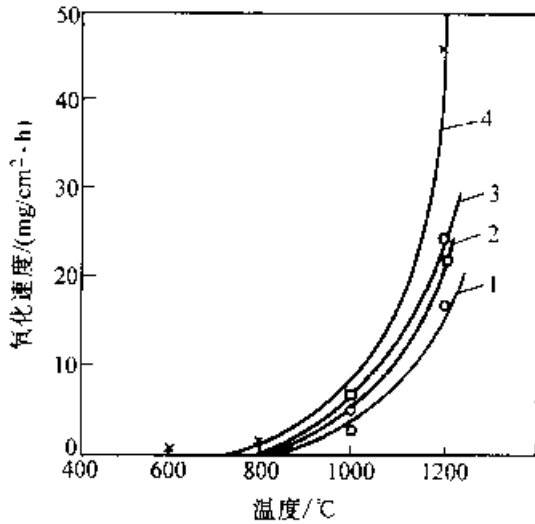


图 9-25 几种钢结硬质合金在不同温度下的氧化程度

1—R5 合金 2—ST60 合金 3 R2 合金
(铬含量 $w(\text{Ni})$ 为 6.5%，其他成分同 R5)
4—GT35 合金

表 9-66 R5 和 GT35 合金在不同酸性介质中的腐蚀情况

合金	热处理状态	腐蚀介质 (质量分数)	腐蚀速度 (mg/cm ² ·d)	腐蚀情况
R5	淬火态	浓 HNO ₃	6.58	稳定, 腐蚀二天后仍具金属光泽
R5	回火态		7.57	稳定, 腐蚀二天后仍具金属光泽
GT35	淬火态		6.73	稳定, 腐蚀二天后仍具金属光泽

表 9-68 美国的钢结硬质合金牌号与成分

牌 号 Ferro-TiC	化学成分 (%，质量分数)												
	C	TiC	WC	Cr	Ni	Mo	W	Co	Cu	Ti	Al	V	Fe
C	0.40	33	—	2.0	—	2.0	—	—	—	—	—	—	余量
S 45	—	39	—	11.0	7.3	—	—	—	—	—	—	—	余量
S-55	—	52	—	8.6	5.7	—	—	—	—	—	—	—	余量

(续)

合金	热处理状态	腐蚀介质 (质量分数)	腐蚀速度 (mg/cm ² ·d)	腐蚀情况
R5	淬火态	50% H ₂ SO ₄	3.67	开始时略有反应, 30min 后稳定
R5	回火态		3.18	开始时略有反应, 30min 后稳定
GT35	淬火态		4.29	开始时略有反应, 30min 后稳定
R5	淬火态	30% HCl	20.64	反应激烈
R5	回火态		24.05	反应激烈
GT35	淬火态		88.31	反应很激烈
R5	淬火态	30% H ₃ PO ₄	44.03	反应很激烈
R5	回火态		93.20	反应很激烈
GT35	淬火态		133.85	反应非常激烈

表 9-67 R8 合金的抗蚀性
(试验温度 13~21°C)

腐蚀介质 (质量分数)	腐蚀速度 (mg/(cm ² ·d))
30% HCl	12.40
68% HNO ₃	0.60
50% H ₂ SO ₄	3.80
10% NaCl	0.10
50% NaOH	0.03
10% CH ₃ COOH (醋酸)	0.12

(续)

牌 号 Ferro-TiC	化学成分 (% , 质量分数)												
	C	TiC	WC	Cr	Ni	Mo	W	Co	Cu	Ti	Al	V	Fe
J	0.47	16.5	38.5	2.75			6.6	—				1.1	余量
CM	0.56	31		6.6		2.0	—			—	—		余量
CS 40	0.43	31		11.55	—	0.33			—	—			余量
M6	—	33			12	3.2	—	5.7		0.7	—	—	余量
M6-A		37.5		—	11.2	2.9		5.3		0.6	—	—	余量
M6-B	—	42.5			10.5	2.5		5.0	—	0.5	—	—	余量
MS 5	—	33.6	—	9.4	1.0	2.7	—	3.4	—	1.0	—	—	余量
HT-6	—	33	—	12	47.6	—	—	—	—	1.31	0.67	—	5.1
DN 1		33		—	余量			—	—		3.0		—
CN 5	—	—	60	—	12	—	—		余量	—	—	—	—
SK	0.3	25		3.75	0.375	3							余量

表 9-69 美国钢结硬质合金的力学性能

牌 号 Ferro-TiC	碳化物 (%, 体 积分数)	基体合金 类型	硬度 (HRC)		可加 工性 评价	最高工 作温度 /°C	密度 (g/cm ³)	弹性模量 (MN/m ²)	抗弯 强度 /MPa	抗压 强度 /MPa	冲击韧 度/(J cm ²)
			退火态	硬化态							
CM	45	高铬工具钢	46	69	2	535	6.15	31900	1750	3400	420
C	45	中合金工具钢	43	70	2	200	6.60	31500	2100	2900	550
SK	40	热作工具钢	38	65	1	535	6.80	27500	2160	2500	830
LT	40	时效硬化 钴铁合金	45	55	4	650	6.66	27506	1800	—	790
CRHS	15	高速钢	37	66	1	650	8.25	24600	1500	—	880
CS-40	45	马氏体不锈钢	50	68	3	425	6.45	31000	1750	3200	340
M-6	45	时效硬化 马氏体钢	49	63	3	450	6.68	30200	2250	1350	900
MS-5	45	时效硬化 马氏体不锈钢	49	62	4	450	6.55	29500	1950	2550	830
HT 2	45	时效硬化 镍铁合金	44	54	5	760	6.37	29500	1750	2100	820
HT-6	45	时效硬化 镍基合金	46	54	6	1090	6.67	31800	2150	1890	840
HT-6A	35	时效硬化 镍基合金	46	50	3	1090	7.00	28100	1400	—	1000
CN-5	45	时效硬化 铜镍合金	44	52	5	450	11.80	23200	1950		
J	40	高速钢	59	71	1	650	8.80	31000	1600	2950	340
S-45	45	奥氏体不锈钢	45	—	5	650	6.40	31000	1950		

1. 评价“J”的牌号能很容易地进行铣、车、车螺纹、刨或其他机加工；评价“6”的牌号适于加工困难，或仅能考虑车、锯或磨削。

表 9-70 美国钢结硬质合金的物理性能

牌号 Ferro TiC	热膨胀系数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)		热震 循环 数 ¹	比电阻 ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)		磁性 (高斯)		矫顽力 /Oe	热处理时 尺寸变化 (%)	备 注
				退火态	硬化态	磁饱和	剩磁			
CM	20~90°C 6.23 20~535°C 8.35		1	0.57	0.61	5150	3230	61	±0.025	良好的抗回火性。用于耐 磨零件或重成形或中温 (≤600°C)工作的工模具
C	20~90°C 6.39 20~200°C 7.83		2	0.34	0.53	9650	3475	66	+0.04	用于工具、模具和耐磨零 件。在退火态下具有优异的 震荡阻尼值
SK	20~90°C 8.82 20~535°C 9.15		15	0.36	0.57	—	—	64	±0.03	有良好的抗热震与抗冲击 性能,适用于热加工用途,冷 锻模和锤头
LT	20~90°C 7.56 20~650°C 8.64		33	—	—	—	—	—	0.02	比 SK 还好的抗热震和高 温硬度。适用于中温热作用 用途
CRHS	20~90°C 9.09 20~650°C 11.34		35	—	—	—	—	—	+0.15	最好的抗热震性,适于苛 刻的热作用用途
CS-40	20~90°C 5.55 20~315°C 6.80		1	0.74	0.80	2170	1620	60	+0.043	具有 400 型不锈钢的高硬 度和抗腐蚀性
M-6	20~90°C 6.05 20~425°C 7.81		12	0.89	0.78	7120	3760	19	±0.03	热处理简单,无变形。抗 强卤化物腐蚀
MS-5	20~90°C 7.74 20~480°C 8.64		8	1.14	1.03	4700	2010	24	±0.020	良好的抗腐蚀性与尺寸稳 定性,比 M-6 更抗弱酸
HT-2	20~90°C 9.54 20~535°C 10.71		12	—	—	稍具磁性		—	±0.01	良好的抗腐蚀性、抗氧化 性,具有优异的尺寸稳定性, 抗应力腐蚀与抗热震
HT-6	20~90°C 7.61 20~535°C 11.03		1	1.23	1.20	非磁性		—	-0.042	优异的抗氧化性与抗腐蚀 性,良好的红硬性与高温硬 度
HT-6A	20~90°C 8.10 20~535°C 11.61		3	—	—	非磁性		—	0.045	类似于 HT-6,但更易加 工,并较韧性些
CN 5	20~315°C 9.50		—	—	—	非磁性		—	+0.026	有优异的抗海水腐蚀能力
J	20~90°C 6.32 20~650°C 8.06		1	0.59	0.77	570	3380	53	+0.15	良好的耐热性,用于 ≤ 730°C 的高温工具
S 45	20~875°C 12.42		—	—	—	非磁性		—	—	具有 300 型不锈钢的抗腐 蚀性

1 加热到 1000°C,在油中激冷,反复进行直到出现裂纹的次数。

9.4 粉末高速钢及其热处理

把高速钢粉末冷压烧结制成接近成品的坯件,用热挤压法制成棒材或用热等静压法制成大型坯料。粉末高速钢成分组织均匀、碳化物颗粒小($<5\mu\text{m}$)。力学性能高,加工性能好,刀具寿命长,可用于拉刀、铣刀、滚刀、插齿刀、成形刀等大型、精密、复杂形面刀具;用于高温合金、钛合金、高强度钢等难加工材料的切削刀具;用于自动机床刀具,冷、热作模具,以及摇臂镶块、气门座和叶片泵叶片等耐磨零件。

9.4.1 粉末高速钢类别和性能

粉末高速钢按密度的分类列于表 9-71。表 9-72 为冷压烧结粉末高速钢的牌号和化学成分,其密度、硬度和热处理列于表 9-73。表 9-74 所列 SM2 和 SR 粉末高速钢的物理、力学性能。

表 9-71 粉末高速钢按密度的分类

代号	密度类别	相对密度/%
M	中密度	78~84
H	高密度	81~98
F	全密度	>98

表 9-72 冷压烧结粉末高速钢牌号及化学成分

牌号	化学成分的质量分数(%)									
	W	Mo	Cr	V	Si	C	Mn	P ⁽¹⁾	S ⁽¹⁾	O
F3702M F3702H F3702F	5.50~ 6.75	4.50~ 5.50	3.80~ 4.40	1.75~ 2.20	≤ 0.40	0.80~ 0.90	≤ 0.40	≤ 0.03	≤ 0.03	≤ 0.10
F3703M F3703H F3703F						0.50~ 0.80				
F3711F	12.00~13.00	6.00~7.00	3.50~4.50	4.50~5.50	≤ 0.30	1.70~1.90	≤ 0.40	≤ 0.03	0.03~0.08	≤ 0.10

(1) 不作限定指标。

表 9-73 冷压烧结粉末高速钢密度、硬度及热处理制度

牌号	密度 (g/cm^3)	退火态硬度 (HBS)	淬火温度 / $^{\circ}\text{C}$	冷却剂	回火温度 / $^{\circ}\text{C}$	回火时间 \times 次数	淬火回火态硬度 (HRC)
F3702M	6.40~6.80	≤ 251	1150~1200	油或氮气	540~560	2h \times 2	45~55
F3702H	6.80~7.95		1150~1200	油或氮气		2h \times 2	45~55
F3702F	≥ 7.95		1180~1230	油或盐浴		1h \times 3	62~65
F3703M	6.40~6.80		1150~1200	油或氮气		2h \times 2	45~55
F3703H	6.80~7.75		1150~1200	油或氮气		2h \times 2	45~55
F3703F	≥ 7.95		1180~1230	油或盐浴		1h \times 3	62~65
F3711F	≥ 8.05	≤ 283	1210~1250	油或盐浴	540~560	1h \times (3~4)	65~69

表 9-74 冷压烧结粉末高速钢的性能

代号	牌 号	硬度 (HRC)	抗弯强度 MPa	冲击韧度 (J/cm^2)	相对密度 (%)	碳化物平均尺寸 / μm
SM2	F3702F F3703F	63~66	1800~2000	8~10	≥ 99	2~4
SR	F3711F	66~69	1800~2400	8~12	≥ 99.5	2~4

9.4.2 热等静压和热挤压粉末高速钢

表 9-75 所列热等静压和热挤压粉末高速

钢 FT15 的化学成分、其热处理工艺和热处理后的性能见表 9-76 和表 9-77。

表 9-75 粉末高速钢 FT15 化学成分

元素	化学成分的质量分数 (%)									
	C	W	Cr	V	Co	Mn	Si	P	S	O
含量	1.45~1.60	11.50~13.60	3.60~4.50	4.20~5.20	4.20~5.20	≤0.4	≤0.3	≤0.03	≤0.03	≤270×10 ⁻⁴

表 9-76 热等静压 FT15 热处理制度及性能

相对密度 (%)	退火态硬度 (HBS)	淬火温度 / °C	回火温度 / °C	回火时间、次数	淬火回火态硬度 (HRC)	抗弯强度 / MPa	碳化物平均尺寸 / μm
100	≤290	1200~1210	720~510	2h×3	65~68	≥4000	1.1

表 9-77 热挤压 FT15 热处理制度及硬度

退火态硬度 (HBS)	淬火温度 / °C	冷却剂	回火温度 / °C	回火时间×次数	淬火回火态硬度 (HRC)
≤280	1230~1260	油	520~510	2h×3~1	65~68

9.5 硬质合金及其热处理

硬质合金于 20 世纪 20 年代开发应用, 对于切削工具的进步具有划时代的意义。它是由难熔金属碳化物 WC、TiC 和 CO、Ni 等金属粘结相构成, 具有很高的硬度 (83~93HRA), 高的抗压强

度 (3260~6100MPa), 高的弹性模量 ($E=370\sim680\text{GPa}$), 高的抗弯强度 (500~2800MPa), 唯冲击韧度较低 ($<10\text{J}/\text{cm}^2$)。表 9-78 所列为硬质合金用各种碳化物的性能。碳化物在铁族金属中的溶解度列于表 9-79。

表 9-78 各种碳化物与其性能

碳化物类型	相对分子质量	含碳量 $w(\text{C})$ (%)	晶体类型	熔点 / °C	密度 ($\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)		弹性模量 / MPa	抗压强度 / MPa	抗弯强度 / MPa	硬度 (HV)
					计算值	实测值				
TiC	59.9	20.05	NaCl 型	3200	4.23	4.25	321000	2910	280~400	2850±10
WC	195.9	6.12	六方晶型	2900	15.52	15.6	720000	2910	490~600	1780
TaC	192.9	6.23	NaCl 型	3800	13.95	14.49	289000			1600
NbC	104.9	11.46	NaCl 型	3800	8.20	7.76	346000			1961±95
W ₂ C	380.0	3.16	密集六方	2850	17.15	17.2	421000	—	—	—
Cr ₃ C ₂	180.1	13.31	斜方晶	1750	6.92	6.68	—	—		1336
VC	63.0	19.07	NaCl 型	2800	5.25	5.36	270000			2094

表 9-79 碳化物在铁族金属中的溶解度 (1250°C) (%)

项目	Co	Ni	Fe
WC	22	12	7
TiC	3	5	<0.5
TaC	3	5	0.5

(续)

项目	Co	Ni	Fe
NbC	3	5	0.5
Cr ₃ C ₂	13	12	8

9.5.1 硬质合金的分类和用途

硬质合金的分类列于表 9-80, 表 9-81 所列为 ISO513 中的分类及用途。

(续)

应用范围分类		用途分组		性能提高方向	
代号	被加工材料类别 颜色	代号	被加工材料	适用的加工条件	切削性能 合金性能
M	长切屑或短切屑的黑色金属和有色金属	M10	钢、铸钢、铸铝、灰铸铁和合金铸铁	中或高切削速率、小或中等切屑截面条件下的车削	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓
		M20	钢、铸钢、奥氏体钢或锰钢、灰铸铁	中等切削速率、中等切屑截面条件下的车削、铣削	
		M30	钢、铸钢、奥氏体钢、灰铸铁、耐高温合金	中等切削速率、中等或大切屑截面条件下的车削、铣削、刨削	
		M10	低碳易切削、低强度钢、有色金属和轻合金	车削、切屑、特别适于自动机床上加工	
K	短切屑的黑色金属、有色金属及非金属材料	K01	特硬灰铸铁、肖氏硬度大于85的冷硬铸铁、高硅铝合金、淬火钢、高耐磨塑料、硬纸板、陶瓷	车削、精车、镗削、铣削、刮削	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓
		K10	布氏硬度高于220HBS的灰铸铁、短切屑的可锻铸铁、淬火钢、硅铝合金、铜合金、塑料、玻璃、硬橡胶、硬纸板、瓷器、石料	车削、铣削、钻削、镗削、拉削、刮削	
		K20	布氏硬度低于220HBS的灰铸铁、有色金属、铜、黄铜、铝	用于要求硬质合金有高韧性的车削、铣削、刨削、镗削、拉削	
		K30	低硬度灰铸铁、低强度钢、压缩木料	用于在不利条件下可能采用大切削角的车削、铣削、刨削、切槽加工	
		K40	软木或硬木、有色金属	用于在不利条件下可能采用大切削角的车削、铣削、刨削、切槽加工	

注：不利条件系指原材料或零件铸造或锻造的表皮、硬度不均和加工时的切削深度不均、间断切削以及振动等情况。

9.5.2 影响硬质合金性能的因素

表9-82所列为影响硬质合金性能的各种因素。含钴量对WC+Co硬质合金力学性能的影响示于图9-26。而钴含量和WC-Co合金抗弯强度和自由程的关系示于图9-27。

表9-82 影响硬质合金性能的各种因素

影响因素	影响方式
碳化物种类	YG类合金强度、导热性和韧性一般高于YT类，硬度低于YT类。在合金中加入TaC或NbC可提高高温硬度、高温强度和抗氧化能力。YT合金硬度高、热稳定性好、高温硬度高

(续)

影响因素	影响方式
碳化物颗粒大小和形态添加剂	细晶粒合金硬度高、强度高。非均匀晶粒合金强度高、韧性好。粘结金属含量高，强度高，韧性好。硬度和耐磨性低，添加少量 Cr_3C_2 或 VC 可细化晶粒，提高硬度和耐磨性，加入微量稀土元素可提高强度和韧性
碳含量	含游离石墨的 YG 合金切削性能差，硬度低。若 YG 合金含可相时，硬度略高，强度下降

(续)

影响因素	影响方式
组织缺陷 热处理	粉末被污染和孔隙度大会降低强度和韧性。硬度可改变粘结相成分、结构和分布，提高碳化物在粘结相中的溶解度，明显提高强度和韧性
表面处理	表面沉积 TiC、TiN、Ti(C、N) 可期望提高耐磨性，抗氧化能力。离子注入氮可提高耐磨性

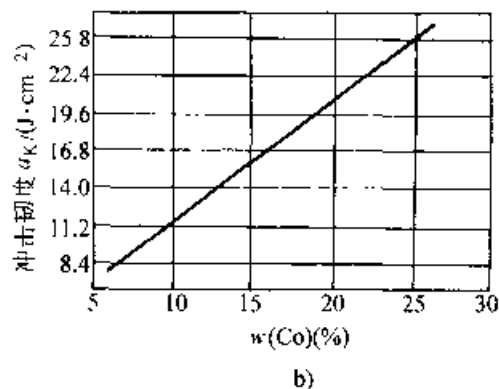
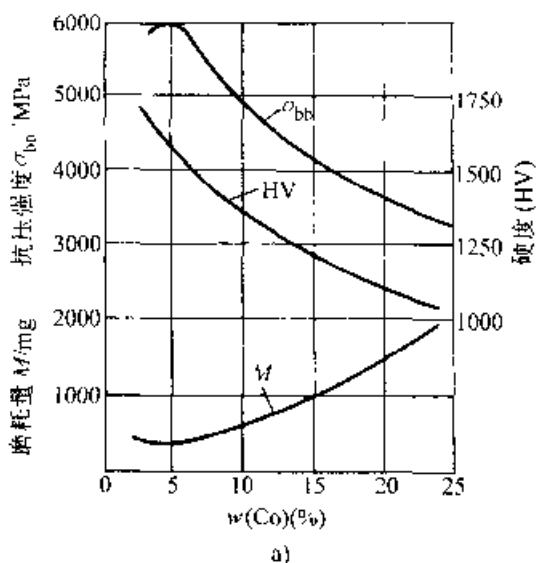


图 9-26 WC-Co 合金的钴含量对力学性能的影响

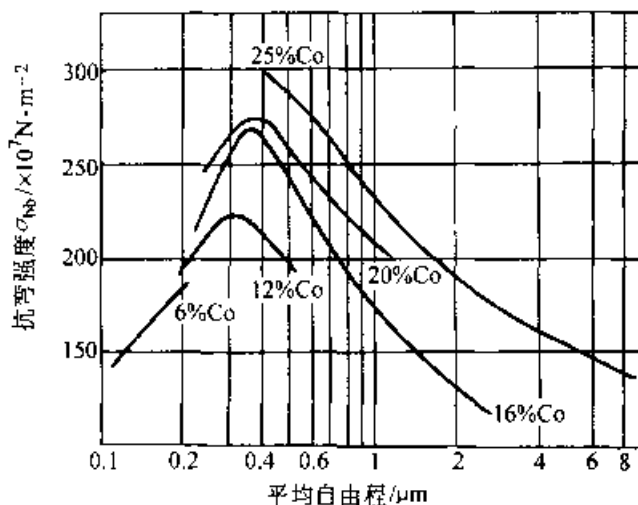


图 9-27 不同钴含量 (质量分数) 的 WC-Co 硬质合金的抗弯强度与平均自由程的关系

9.5.3 硬质合金的牌号、性能和用途

性能列于表 9-83。表 9-84 所列常规牌号硬质合金的性能和用途。新牌号硬质合金的应用范围列于表 9-85。

我国硬质合金的牌号、化学成分和物理、力学

表 9-83 我国硬质合金的牌号、化学成分和物理、力学性能

类别	牌 号	代号	化学成分 (质量分数) (%)				物理、力学性能		
			WC	TiC	NbC	Co	密度' ($\times 10^3 \text{kg}/\text{m}^3$)	硬度 (HRC) (不低于)	抗弯强度' ($\times 10^7 \text{N}/\text{m}^2$) (不低于)
钨钴型	钨钴 3 合金	YG3	97		--	3	14.9~15.3	91	105
	钨钴 3X 合金	YG3X	97		--	3	15.0~15.3	92	100
	钨钴 4C 合金	YG4C	96	--		4	14.9~15.2	90	140
	钨钴 6 合金	YG6	94	-	--	6	14.6~15.0	89.5	140
	钨钴 6X 合金	YG6X	94	--		6	14.6~15.0	91	135
	钨钴 8 合金	YG8	92	--		8	14.4~14.8	89	150
	钨钴 8C 合金	YG8C	92		--	8	14.4~14.8	88	175
	钨钴 11 合金	YG11	89		--	11	14.0~14.4	88	180
	钨钴 11C 合金	YG11C	89	--		11	14.0~14.4	87	200
	钨钴 15 合金	YG15	85	-		15	13.0~14.1	87	200
	钨钨合金	YA6	92		2	6	14.4~15.0	92	140
钨钛钴型	钨钨合金	YG8N	91~91.8	-	1	7.5~8	14.67	91	210
	钨钛钴 5 合金	YT5	85	6	-	9	12.5~13.2	89.5	130
	钨钛钴 14 合金	YT14	78	14	--	8	11.2~12.7	90.5	120
	钨钛钴 15 合金	YT15	79	15	--	6	11.0~11.7	91	115
	钨钛钴 30 合金	YT30	66	30	-	4	9.35~9.7	92.8	90
	钨钛钨合金	YW1	86	4	4	6	12.6~13.0	92	125
	钨钛钨合金	YW2	84	4	4	8	12.4~12.9	91	150

注：C—粗颗粒 X—细颗粒。

表 9-84 硬质合金常规牌号的性能和用途

牌号	硬度 (HRA) ≥	抗弯强度 /MPa (≥)	相当的分类 分组号	用 途 举 例
YG3	91	1100	K01	切削刀具。适于切削铸铁、非铁金属、非金属材料、钛及钛合金等 YG3X、YG6 还适于切削合金钢、淬硬钢，YG6X 还适于切削冷硬铸铁和耐热钢 适于制作拉丝模的牌号有 YG3X、YG6、YG6X、YG8 和 YG15 适于制作冷冲压模具的牌号有 YG8C、YG11C、YG15、YG20 及 YG20C 适于制作量具和耐磨零件可选用 YG6、YG8、YG15 和 YG20 制作凿岩工具可选用 YG4C、YG6、YG6C、YG8、YG8C、YG11C、YG15、YG15C
YG3X	91.5	1100	K01	
YG4C	89.5	1450		
YG6	89.5	1450		
YG6C	91	1350	K10	
YG6A	91.5	1400	K10	
YG6X	91	1400		
YG8	89	1500	K20、K30	
YG8N	89.5	1500	K20、K30	
YG8C	88	1750		
YG11	86.5	2100		
YG15	86.5	2100		
YG15C	86	2500		
YG20	86	2600		
YG20C	82	2200		

(续)

牌号	硬度 (HRA) ≥	抗弯强度 (MPa) (≥)	相当的分类 分组号	用途举例
YT5	89.5	1400	P30	适于用作切削碳钢和合金钢的刀具, YT05 适于切削淬火热钢、合金钢、高强度钢的精加工和半精加工。
YT14	90.5	1200	P20	
YT15	91	1150	P10	
YT05	92.5	1100	P05	
YT30	92.5	900	P01	
YW1	91.5	1200	M10	适于用作切削高锰钢、不锈钢、耐热钢、高级合金钢及其他难加工的钢材的刀具
YW2	90.5	1350	M20	
YW3	92	1300	M10、M20	
YW4	92	1250	M20	
YN05	93	900	P01	适于用作合金钢、不锈钢、工具钢、淬热钢的连续精加工切削刀具
YN10	92	1100	P01	

表 9-85 硬质合金新牌号应用范围

相当的分类 分组号	牌号名称	应用范围
P10	YC12 707	淬热钢、高锰钢、不锈钢、高强度钢的切削刀具 YS30、YS25、YT535、798、758 可用于铣削 YT5R、YC35、YC45 可用于铸钢、锻钢表面粗加工
P10 P20	YC15 758 715 712	
P20 P25	798	
P25 P30	YS30 YT535	
P30	YT5R YS25	
P35	YC35	
P40 P50	YC45 YT540	
M10	YD15 YC12 643 712 707 材 24	高锰钢、不锈钢、高强度钢的切削刀具 726、758、798、640 可用于铣削
M10 M20	767 材 20 材 22	
M20	813 726 758 798 YG532	
M20 M30	YS25	
M30	YS2T	
M40	640	
K01 K05	YD05 610 600	淬热钢、冷硬铸铁、合金铸铁、高合金钢、高温合金、不锈钢、耐热钢、有色金属及合金、非金属材料切削加工刀具 YS2T、726、640 可用于铣削和刨削 YG546 适于粗加工
K05 K10	YM053 YM052 726 643	
K10	YM051 YD10 YD15 813	
K10 K20	YDS15 YG532	
K30	YS2T	
K30 K40	640 YG546	
	YK20、YK25、YK252、YA85、YKP4、K610	矿山工具

9.5.4 硬质合金的热处理

9.5.4.1 退火

两相 WC—10%Co 合金中钨的溶解度曲线如图 9-28 所示, 该曲线亦即 $\gamma(\text{Co}) \rightarrow \text{WC}$ 转变

为复相 (WC+ γ +Co₃W) 的临界温度曲线。在临界温度以上进行退火, 可获得两相组织。在临界温度以下进行退火, 可获得 (WC+ γ +Co₃W) 三相组织。退火对 WC—Co 合金抗弯强度的影响如表 9-86 和图 9-29 所示。

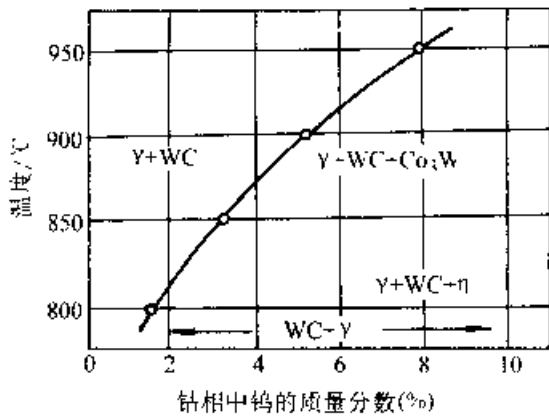


图 9-28 WC-10%Co 两相合金 粘结相中 W 的固溶度

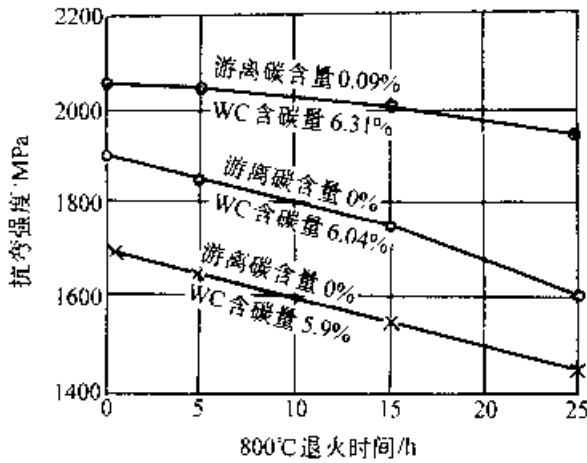


图 9-29 800°C 退火对 WC-10%Co 合金抗弯强度的影响
图中元素含量为质量分数

表 9-86 650°C 退火对 WC-11%Co 合金抗弯强度的影响

退火时间/h	抗拉强度, MPa
165	2590±250
	2320±250

9.5.4.2 淬火

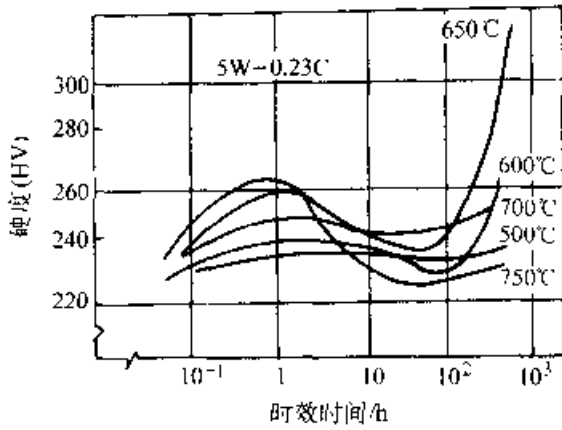
淬火可抑制 WC 析出及钴的同素异构转变 (Co 密排六方晶 $\xrightarrow{417^\circ\text{C}}$ Co 面心立方)。实践表明, 含钴 40% (质量分数) 的合金经淬火后强度可提高 10%, 但含钴 10% (质量分数) 的合金经淬火后强度却降低。

9.5.4.3 时效硬化

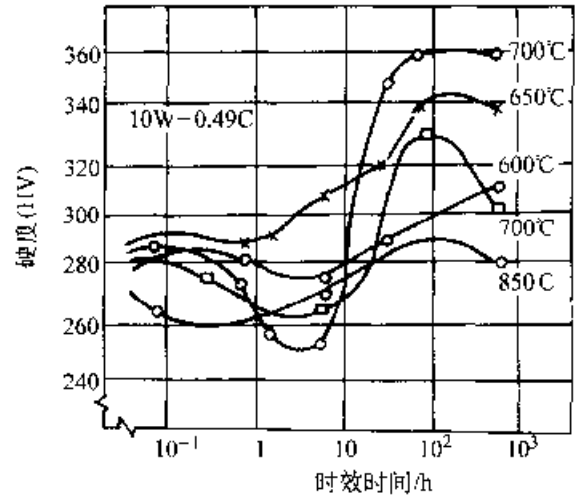
在 1250°C 固溶处理和不同温度分解后的组织如表 9-87 所示。WC-Co 合金在 850~950°C 等温可出现 η_1 和 η' 相。 η_1 和 η' 相的成分接近于 η ($\text{Co}_3\text{W}_2\text{C}$), 但 η_1 相的钨含量稍低, η' 相的钨含量稍高, 其晶格常数比 η_1 相大。在 725~775°C 等温转变时出现 α' 相, 电子显微镜观察表明, 它是析出在粘结相 α -Co 内的一种极细小的分散相 α' (Co_3WC_x)。在 550~650°C 等温时有 ϵ' 相出现, 它是一种接近于 Co_3WC_x 的致密组织。经 165h 等温处理后还可以见到 Co_3W (针状组织) 和 ϵ -Co (密排六方结构)。在 250~400°C 等温可形成 Co_2C 相。

表 9-87 Co 过饱和固溶体等温分解时的相转变 (溶解温度 1250°C)

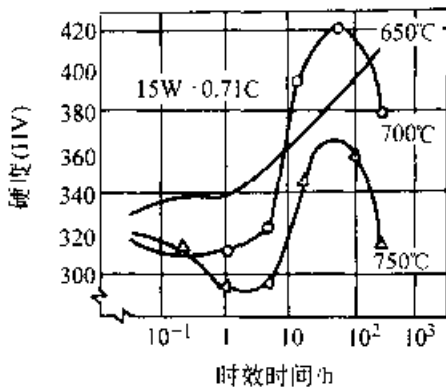
温度范围/°C	相 转 变
950~1250	$\alpha\text{-Co}(\text{W}\cdot\text{C}) \rightarrow \alpha\text{-Co} + \text{WC}$
350~950	$\alpha\text{-Co}(\text{W}\cdot\text{C}) \rightarrow \alpha\text{-Co}(\text{重结晶}) + \eta_1 + \text{WC} \rightarrow \alpha\text{-Co} + \eta' + \text{WC}$
750~850	$\alpha\text{-Co}(\text{W}\cdot\text{C}) \rightarrow \alpha\text{-Co}(\text{C}) + \text{Co}_3\text{W} \rightarrow \epsilon\text{-Co} + \eta_1 + \text{WC} \rightarrow \epsilon\text{-Co}(\eta) + \eta' + \text{WC}$
725~775	$\alpha\text{-Co}(\text{W}\cdot\text{C}) \rightarrow \alpha\text{-Co} + \alpha' \rightarrow \alpha\text{-Co}(\text{C}) + \text{Co}_3\text{W}(\text{针})$
600~750	$\alpha\text{-Co}(\text{W}\cdot\text{C}) \rightarrow \alpha\text{-Co} + \alpha' \rightarrow \epsilon\text{-Co}(\text{C}) + \text{Co}_3\text{W}(\text{六方})$
650~750	$\epsilon\text{-Co}(\text{W}\cdot\text{C}) \rightarrow \epsilon\text{-Co}(\text{C}) + \text{Co}_3\text{W}(\text{针})$
550~650	$\epsilon\text{-Co}(\text{W}\cdot\text{C}) \rightarrow \epsilon\text{-Co}(\text{C}) + \epsilon' \rightarrow \epsilon\text{-Co}(\text{C}) + \text{Co}_3\text{W}(\text{针})$
550~650	$\epsilon\text{-Co}(\text{W}\cdot\text{C}) \rightarrow \epsilon\text{-Co}(\text{C}) + \epsilon' \rightarrow \epsilon\text{-Co}(\text{C}) + \text{Co}_3\text{W}(\text{六方})$
250~400	$\epsilon\text{-Co}(\text{W}\cdot\text{C}) \rightarrow \epsilon\text{-Co}(\text{W}) + \text{Co}_2\text{C}$



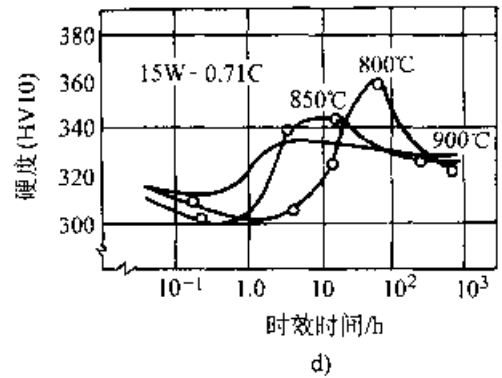
a)



b)



c)



d)

图 9-30 WC—Co 合金粘结相硬度与时效时间的关系

WC—Co 合金时效时，合金硬度因 α' 相和 ϵ' 相析出而提高，但当发生 Co_3W 析出时，硬质合金硬度将会降低。时效时间对 WC—Co 合金粘结相及合金硬度的影响如图 9-30 和图 9-31 所示。

虽然硬质合金热处理后 α' (Co_3WC_x) 分散相能使合金的硬度提高，但由于热处理时间较长，抗弯强度降低，在生产实践中一般不采用时效硬化方法来提高硬质合金的强度。

为了进一步提高硬质合金的耐磨性，可以在其表面气相沉积 TiC 或 TiN 涂层。表 9-88 所列为有沉积层硬质合金牌号及推荐用途。

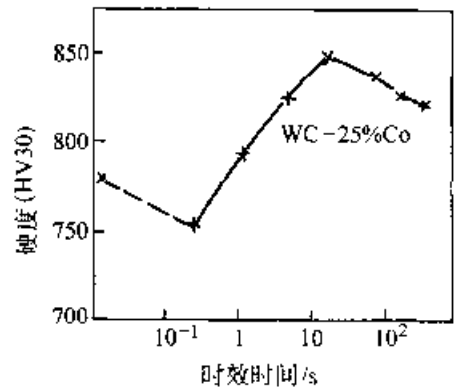


图 9-31 WC—Co 合金硬度与时效时间的关系

表 9-88 有沉积层硬质合金牌号及推荐用途

合金牌号	基体材料牌号	涂层材料	推荐用途	相当的分組号
CN15	YW1	TiC + Ti(C, N) + TiN	钢件精加工	P05~P20/K05~K20
CN25	YW2	TiC + Ti(C, N) + TiN	钢件精加工和半精加工	M10~M20/K10~K30

(续)

合金牌号	基体材料牌号	涂层材料	推荐用途	相当的分类分组号
CN35	YT5	TiC+Ti(C,N)+TiN	钢件粗加工	P20~P40/K20~K40
CN16	YG6	TiC-Ti(C,N)+TiN	铸铁、有色金属及其合金精加工	M05~M20/K05~K20
CN26	YG8	TiC+Ti(C,N)+TiN	铸铁、有色金属及其合金半精加工和粗加工	M10~M20/K20~K30
CA15	特制	TiC+Al ₂ O ₃	铸铁、有色金属及其合金精加工	M05~M20/K05~K20
CA25	特制	TiC+Al ₂ O ₃	铸铁、有色金属及其合金半精加工和粗加工	M10~M30/K20~K30

9.5.5 国外硬质合金牌号、性能及用途

硬质合金牌号、性能和用途列于表 9-89、表 9-90、表 9-91 和表 9-92。

引进瑞典 Sandvik 公司技术，我国生产的硬

表 9-89 硬质合金切削工具性能及用途

牌 号			性 能			推 荐 用 途
国产	Sandvik	ISO	密度 (g/cm ³) (≥)	硬度 (HV3) (≥)	抗弯强度 (MPa) (≥)	
YC10	S1P	P05~P15	10.3	1550	1650	钢和铸钢的精加工和半精加工
YC20	S2	P20	11.7	1500	1750	钢和铸钢的精加工和半精加工
YC30	S4	P25~P35	11.4	1480	1850	钢和铸钢的中等载荷切削、重力切削
YC40	S6	P35~P45	13.1	1100	2200	钢和铸钢的重力切削，条件特别恶劣时的端面铣削
YD10.1	H10	K05~K10	14.9	1750	1700	铸铁的精加工、半精加工，可制作铰刀、刮刀等，是铣削铝材的理想牌号
YD10.2	H1P	K01~K20	12.9	1850	1700	铸铁、青铜、黄铜、锰钢、淬火钢的精加工、半精加工。可高速车削、粗车、铣削
YD20	H20	K20~K25	14.8	1500	1900	铸铁、钢、铜、轻合金的粗加工
YL10.1	H13A	K15~K25 M10~M30	14.0	1550	1900	铸铁、耐热合金的精车与铣削
YL10.2	H10F	K25~K35 M25~M40	14.5	1600	2200	低速粗车和铣削耐热合金、钛合金，也可加工玻璃钢
YM20	SH	M20	13.9	1580	1900	钢、铸钢、锰钢和长屑可锻铸铁的粗加工
SD15	HM	K15~K25	12.9	1680	1600	铣削低合金钢、铸钢的理想牌号
SC25	SMA	P15~P40	11.1	1550	2000	铣削钢和铸钢的理想牌号
SC30	SM30	P20~P40	12.9	1530	2000	铣削钢和铸钢的理想牌号

表 9-90 硬质合金矿用工具性能及用途

牌 号		性 能			主 要 用 途
国产	Sandvik	密度 (g/cm ³) (≥)	硬度 (HV3) (≥)	抗弯强度 MPa (≥)	
YK05	40	11.9	1180	1900	中小规格的冲击钻用球齿、钎片、钻凿中硬岩石
YK10	38	14.7	1280	2000	中小规格的冲击钻用球齿、钎片
YK20.1	42	14.5	1200	2300	击回转钻头,钻凿中硬、较硬岩石
YK25.1	702	14.5	1200	2400	牙轮钻齿和矿用钎片,钻凿中硬、较硬岩石
YK30	11	14.4	1150	2400	冲击钻用球齿和矿用钎片,钻凿坚硬岩石
YK35	CB08	14.6	1000	2500	牙轮钻齿和矿用钎片,钻凿坚硬、较硬岩石

表 9-91 硬质合金模具和异型刀具性能及用途

牌 号		性 能			主 要 用 途
国产	Sandvik	密度 (g/cm ³) (≥)	硬度 (HV3) (≥)	抗弯强度 MPa (≥)	
YL05	CS05	15.1	1800	1500	小规格拉丝模
YL10.1	H13A	14.9	1550	1900 2600 ^①	成形为棒材,制作钻头、刀具
YL10.2	H10F	14.5	1600	2200 3000 ^①	成形为棒材,制作小直径微型钻头、钟表加工刀具、整体铰刀等刃量和耐磨零件
YL15	CS10	14.9	1750	1700	制作人造金刚石用顶锤
YL15.1	H10	14.9	1750	1700 2500 ^①	成形为棒材,制作小直径微型钻头、钟表加工刀具、整体铰刀等刃具和耐磨零件
YL20	CG20	14.9	1500	1900	中、小规格拉丝模
YL30	CG40	14.3	1250	2500	大规模拉丝模、人造金刚石用压缸
YL50	CG60	13.9	1150	2600	冲模、冲头和耐磨零件

① 经热等静压处理。

表 9-92 硬质合金涂层刀片牌号及用途

牌 号		涂 层 材 料	推 荐 用 途
国产	Sandvik		
YB115 (YB21)	GC315	TiC	铸铁和其他短切屑材料的粗加工
YB125 (YB02)	GC1025	TiC	钢、铸钢、轧钢、锻造不锈钢、铸铁的精加工及半精加工
YB135 (YB11)	GC135	TiC	钢、铸钢、可锻铸铁、球墨铸铁及轧制与锻造奥氏体不锈钢的钻削

(续)

牌 号		涂层材料	推 荐 用 途
国产	Sandvik		
YB215 (YB01)	GC015	TiC-Al ₂ O ₃	各种工程材料的精加工及半精加工
YB415 (YB03)	GC115	TiC + Al ₂ O ₃ + TiN	铸铁、钢、铸钢及轧制与锻造不锈钢的精加工及半精加工
YB435	GC435	TiC + Al ₂ O ₃ + TiN	钢和铸钢等材料的中等粗加工和半精加工

参 考 文 献

- 1 北京市粉末冶金研究所. 粉末冶金标准汇编: 第一册. 1984
- 2 韩凤麟译. 苏联粉末冶金材料性能手册. 1984
- 3 [美] H. H. 豪斯纳著, 北京市粉末冶金研究所译. 粉末冶金手册. 1982
- 4 马莒生主编. 精密合金及粉末冶金材料. 北京: 机械工业出版社, 1982
- 5 北京市粉末冶金研究所. 粉末冶金国外标准汇编: 第一册·国际标准部分. 1981
- 6 珠州硬质合金厂. 钢结硬质合金. 北京: 冶金工业出版社, 1982
- 7 《国外硬质合金》编写组. 国外硬质合金. 北京: 冶金工业出版社, 1976
- 8 George E. Totten, Maurice A. H. Howes. Steel Heat Treatment Handbook. New York, 1997
- 9 机械工程手册编辑委员会. 机械工程手册. 第2版: 工程材料卷. 北京: 机械工业出版社, 1996

第 10 章 功能合金的热处理

郑 明 新

功能合金是指具有特殊功能或效应的金属材料。这里主要阐述电器、仪表制造业中使用的、要求具有特殊物理性能的精密合金,包括磁性合金、膨胀合金、弹性合金和形状记忆合金等。精密合金的性能都与其成分和结构有极密切的关系,所以为了获得高性能,从炉料的选择开始,直到最后的加工和处理,都要进行严格的控制,而热处理是其中最重要的一环。

本章重点介绍几种常用功能合金热处理的原则和规范。

10.1 磁性合金的热处理

物质在外磁场 H 中磁化时,按照磁化率 χ 值或磁性能的大小,大致分为弱磁性物质(包括抗磁性物质和顺磁性物质)和强磁性物质(包括铁磁性物质和亚铁磁性物质)两大类。工程上有较大实际意义的磁性合金,都是强磁性材料。根据磁特性和应用特点,强磁性合金一般又分为软磁合金和永磁(或硬磁)合金两大类。

10.1.1 软磁合金的热处理

软磁合金主要用于制造电力和电子工业中的信息变换、传递和存储元件。对它的基本要求是:矫顽力 H_c 小(磁带损耗小,效率高),饱和磁感应强度 B_s 高(储能高),初始和最大磁导率 μ_i 、 μ_m

高(灵敏度高),以及性能的稳定性好。软磁合金的磁滞回线都很窄。在许多具体情况下,还要求合金具有较高的耐蚀性、耐磨性,一定的机械强度,给定的线膨胀特性等物理、化学、力学性能。

软磁合金的磁导率、矫顽力和磁带损耗等是很强的组织敏感性能,对合金中的杂质和非金属夹杂、晶体结构、结构的择优取向、晶体缺陷、内应力等非常敏感,而上述各项又取决于合金的成分、加工方法和热处理制度。为了保证高的软磁性能,必须使合金的组织尽可能地趋近于平衡状态,获得大晶粒,并消除各种晶体缺陷。最合适的软磁合金是纯铁族金属(特别是纯铁),以及铁基或其他铁磁金属基的单相合金,而热处理则主要是各种形式的退火操作。

主要的软磁合金有工业纯铁、硅钢、铁镍合金、铁铝合金等。

10.1.1.1 电工用纯铁

电工用纯铁有原料纯铁(DT1、DT2)、电磁纯铁(DT3、DT4、DT5、DT6)和电子管纯铁(DT7、DT8)等三种。它们的饱和磁感应强度高,磁导率高,矫顽力小,但电阻率低,铁损较大,是应用最早、易于加工和最便宜的软磁材料和原料。应用最广的为电磁纯铁,一般用于制造铁心、磁极、衔铁、磁屏等,它的成分、性能和应用特点见表 10-1。

表 10-1 电磁纯铁的牌号、成分、主要性能和应用特点

牌号	主要成分(质量分数)(%)不大于 ^①					主要磁性能			应用特点
	C	Si	P	S	Al	$H_c/(A/m)$ 不大于	μ_m 不小于 $/(H/m)$	B_{25}/T 不小于 ^②	
DT3	0.04	0.20	0.020	0.020	0.50	96	7.5×10^{-1}	1.62	不保证磁时效的一般电磁元件
DT3A						72	8.75×10^{-1}		
DT4	0.03	0.20	0.020	0.020	0.15~0.50	96	7.5×10^{-1}	1.62	在一定时效工艺下,保证无时效的电磁元件
DT4A						72	8.75×10^{-1}		
DT4E						18	11.25×10^{-1}		
DT4C						32	15×10^{-1}		

(续)

牌号	主要成分(质量分数)(%)不大于 ¹⁾					主要磁性能			应用特点
	C	Si	P	S	Al	H (A/m) 不大于	μ_0 不小于 (H/m)	B_c T 不小于 ²⁾	
DT5	0.030	0.20~0.50	0.020	0.020	0.30	96	7.5×10^{-3}	1.62	不保证磁时效的一般磁元件
DT5A	0.030	0.20~0.50	0.020	0.020	0.30	72	8.75×10^{-3}	1.62	
DT6						96	7.5×10^{-3}	1.62	在一定时效工艺下, 保证无时效, 磁性范围较稳定的电磁元件
DT6A						72	8.75×10^{-3}	1.62	
DT6E	0.030	0.30~0.50	0.020	0.020	0.30	48	11.25×10^{-3}	1.62	
DT6C						32	15×10^{-3}	1.62	

1) 其余为 Fe。

2) 磁场强度为 2500A/m 时的磁感应强度。

纯铁的磁性能与纯度有关, 纯度愈高, 则软磁性能愈好。影响最大的有害杂质是碳, 它使磁导率下降, 矫顽力提高, 铁损增大, 磁化困难(见图 10-1)。

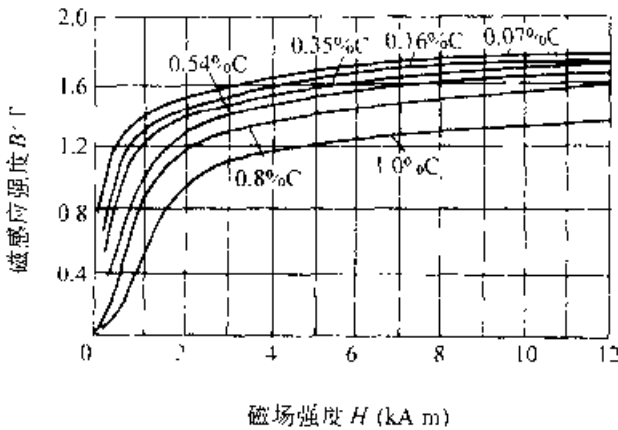


图 10-1 碳对纯铁磁化曲线的影响
(图中的碳含量为质量分数)

碳、氧、硅、锰等降低铁的饱和磁感应强度(见图 10-2)溶解在纯铁的 α 相中时, 间隙固溶杂质(如碳、氮、氧)的有害作用比置换固溶杂质

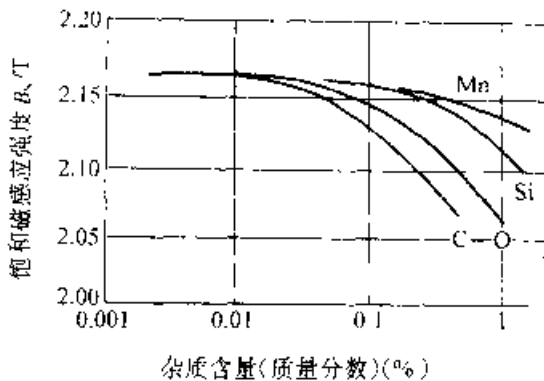


图 10-2 杂质对纯铁饱和磁感应强度的影响

(如硅、锰等)大。另外, 碳、氮、氧还常以碳化物、氮化物、氧化物夹杂的形式出现在纯铁中。这时杂质对磁性能的影响, 不仅与杂质的性质和数量有关, 而且还与其颗粒大小、形状及分布有关。杂质性质和基体差别越大, 数量越多, 颗粒越小, 弥散度越大; 呈针状或片状均匀分布时, 对纯铁磁性能的破坏作用越大。尤其当杂质颗粒大小与畴壁厚度相当时, 由于能阻碍畴壁的移动, 使铁的磁化困难, 降低其软磁性能。

纯铁的热处理有下述几种。

1. 人工时效 电工用纯铁在常温或 150°C 以下长期使用, 特别是当温度较高时, 超过溶解度的碳从 α 相中析出, 形成细小弥散的弱磁性相 Fe_3C , 使硬度提高, 致使磁导率明显下降(约 30%~50%), 铁损增大, 矫顽力可能增大若干倍, 这种现象叫做磁时效。氮和氧也能引起磁时效。为了避免发生磁时效, 电工用纯铁在退火后, 可以在 130°C 保温 50h 后空冷, 或在 100°C 保温 100h 后炉冷, 进行一次人工时效处理, 使组织和性能稳定化。

2. 高温净化退火 为了提高电工用纯铁的纯度, 一方面冶炼时采用强烈的脱氧剂(如用 Al 或 Si 脱氧)真空去氧, 以及真空重熔等先进工艺; 另一方面就是在固态下在氩气中进行高温净化处理。在 1200~1500°C 的高温下长时间保温时, 溶解在金属内部的碳、氮、氧、硫等杂质原子扩散到表面被消除, 它们的夹杂物 (Fe_3C 、 Fe_4N 、 FeO 和 FeS) 也可被还原而减少。一些不与氢起作用的少数杂质(如硅、锰、铜、铝)则保留在固溶体内, 发生不大的坏作用。采用高温真空退火处理, 同样可得到净化效果。电工用纯铁经净化退火以后, 由于杂质含量降低和晶粒粗化, 软磁性能大大提高。

最大磁导率可提高一个数量级。例如，纯铁在氢气中于1480℃保温18h后，缓慢冷却到880℃，再保温12h后缓慢冷至室温时，得到的磁导率 $\mu_m \approx 25 \times 10^{-6} \text{H/m}$ ； $\mu_r \approx 300 \sim 10^4 \text{H/m}$

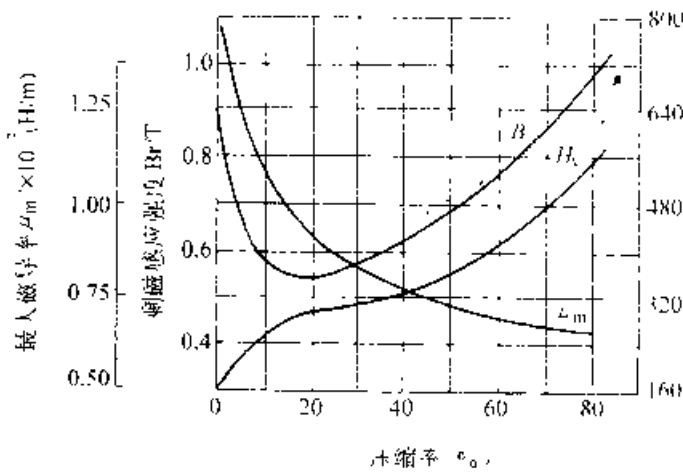


图 10-3 冷变形对工业纯铁磁性能的影响

3. 去应力退火 冷加工造成纯铁内部多种晶体缺陷(位错、层错等)，并引起内应力，增加磁畴壁运动的难度，使 H_c 增大， μ_m 值降低(见图10-3)。为了消除这些不良影响，可以进行去应力退火或再结晶退火。退火温度对磁性能的影响如图10-4所示。退火温度高，晶粒粗大，对磁性能

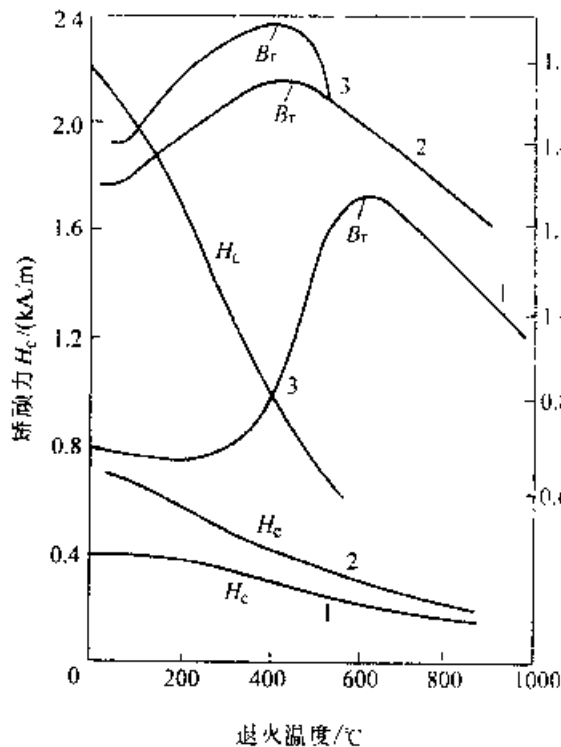


图 10-4 冷加工纯铁的磁性能与退火温度的关系

压缩率: 1—45% 2—94% 3—99.9%

有利，所以去应力退火一般采用不发生 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变的最高温度，避免冷却时发生相变使晶粒细化。因此，纯铁消除冷加工应力通常采用的再结晶退火工艺制度是：在600℃以下装炉，随炉升温至800℃，再慢速加热到830~890℃，保温1h，然后以不大于50℃/h的冷速冷至700℃，最后随炉冷到500℃以下出炉。整个退火在氢气或真空中进行。退火工艺曲线如图10-5所示。

10.1.1.2 电工用硅钢

电工用硅钢实际上就是工业纯铁中含 $\omega(\text{Si})$ 1%~4.5%的铁硅合金。它在室温下具有含硅的单相铁素体组织。硅溶于铁中形成置换固溶体，引起晶格畸变，使电阻率增大，涡流损耗减少。晶格畸变也使矫顽力增大，但因硅在高温下可获得粗大晶粒，且冷却时无相变引起的晶粒细化，所以总结果仍使矫顽力降低。另外，硅能促进碳的析出并与氧化合，减轻碳、氧在铁中间隙固溶的强烈有害作用，增大磁导率，使磁化变得比较容易，并降低磁滞损耗；同时因减小了磁时效倾向，也提高了磁性能的稳定性。硅对磁性能的影响如图10-6所示。但硅的加入使钢的脆性增大，导电性降低，使材料的成形加工性能变坏，所以含量一般不超过 $\omega(\text{Si})$ 1.5%。

电工用硅钢磁感应强度高，铁损(包括磁滞损耗和涡流损耗)较小，加工性能良好，主要用于制造电机和变压器的铁心，因此也常称电机钢或变压器钢，是目前最大的一种软磁材料。

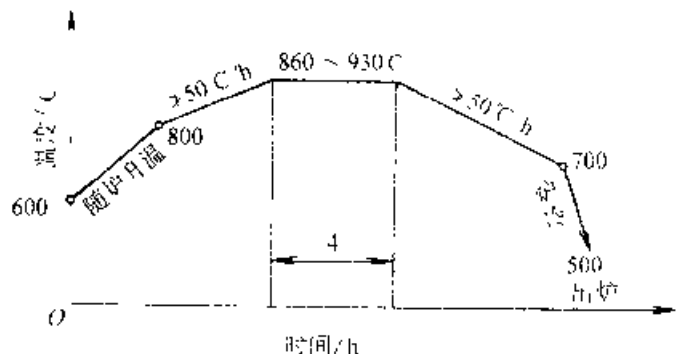


图 10-5 电工用纯铁的去应力退火工艺曲线

影响铁心硅钢片磁性能的主要因素，除了硅含量以外，还有成分中的杂质、结构的择优取向程度、应力状况和钢片厚度等。①硅钢中碳、氧、氮、硫等杂质的存在，均使磁性恶化，但少量磷的存在

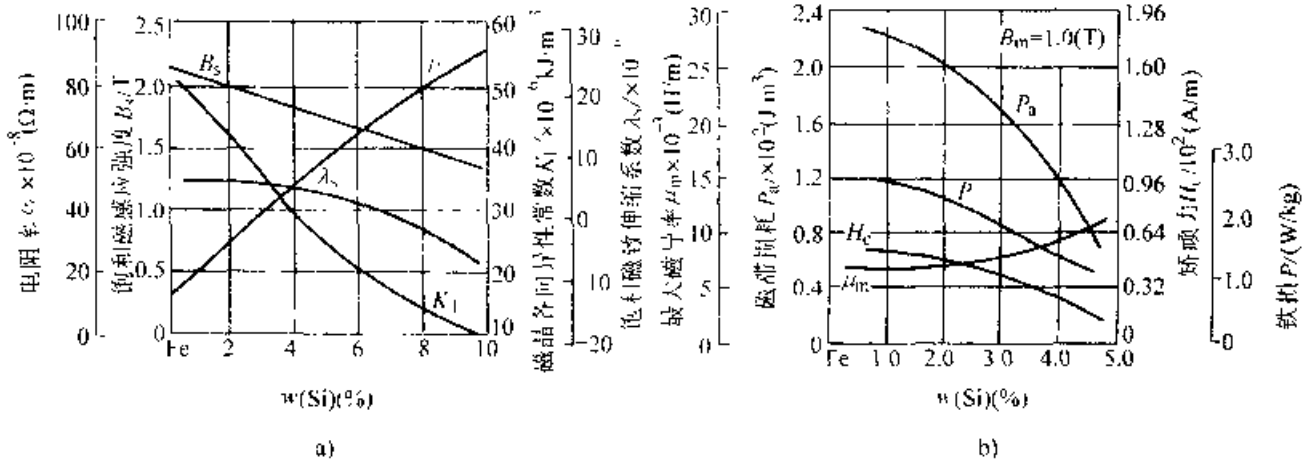


图 10-6 硅含量对电工用硅钢磁性能的影响

有利于获得粗晶,对磁性有益。②铁素体具有明显的磁晶各向异性,易磁化方向为(100)。当大多数晶粒的(110)面平行于硅钢片轧制时的轧面,[001]方向平行于轧向,形成高斯织构(110)[001]时,硅钢片沿轧向有良好的磁性,为单取向硅钢片;而当大多数晶粒的(100)面平行于轧向,一个[001]方向平行于轧向,另一个[010]方向垂直于轧向,形成立方织构(100)[001]时,则硅钢片沿轧向和垂直轧向均有良好的磁性,为双取向硅钢片。③磁性对应力比较敏感,加工过程中产生的任何应力均使磁性恶化。④硅钢片的厚度愈大,涡流损耗也愈大。所以,为了获得高磁性,硅钢片应该是杂质少(特别是碳)、晶粒大、取向度高的薄铁硅合金片。这就是硅钢片生产工艺安排的原则。

高性能硅钢片的生产工艺是:冶炼出给定硅含量和最低碳含量(实际上一般约为 $w(C)$ 0.05%)的钢坯,然后热轧成约 2.5mm 厚的钢带,最终冷轧为常用厚度 0.5~0.35mm 的薄钢片。冷轧之前要进行退火,并在此道工序中把碳降到 $w(C)$ 0.02% 以下;最后要进行成品的高温退火,以消除加工硬化和使晶粒粗化。这两种退火是硅钢片生产中最典型和最重要的热处理。如果冷轧变形度较大(45%~60%),得到的是有组织的组织,取向度约达 90%;若冷轧变形较小(<7%~10%),则获得取向度小的组织。如果只在热态下轧制,则硅钢片得不到组织,沿轧向和垂直轧向的性能一样。因此,根据组织取向的特点,硅钢片分为无取向热轧硅钢片、低取向度冷轧硅钢片和取向冷轧硅钢片,它们的性能见表 10-2。

表 10-2 电工用硅钢片的磁性能

钢牌号	磁感应强度	单位重量铁损
	B_{50}/T	$P_{50}/(W/kg)^1$
热轧硅钢片 (厚度 0.50mm)	D11	3.20
	D12	2.80
	D21	2.50
	D22	2.20
	D31	2.00
	D32	1.80
	D41	1.60
	D42	1.35
	D43	1.20
低取向度冷轧 硅钢片 (厚度 0.50mm)	D1100	3.30
	D1200	2.80
	D1300	2.50
	D3100	1.70
取向冷轧硅钢片 (厚度 0.50/ 0.35mm)	D310	1.15/0.90
	D320	1.05/0.80
	D330	0.95/0.70

① 用 50 周波反复磁化到最大磁感应强度达 1T 时的单位重量铁损。

1. 热轧硅钢片的热处理 热轧无取向硅钢片是含硅的低碳镇静钢板坯,经多次加热连续热轧或叠片热轧制成的。成品在连续式隧道炉、箱式炉或带钢连续炉中退火。退火温度和时间随硅钢片品种及生产工艺的不同,一般为 700~1200°C 和保温一天到数天,炉内通保护气体,通过去除应力、脱碳和晶粒长大,使产品达到性能要求。

热轧无取向硅钢片的性能不如冷轧取向硅钢片（见图 10-7），有逐渐被后者取代的趋势。

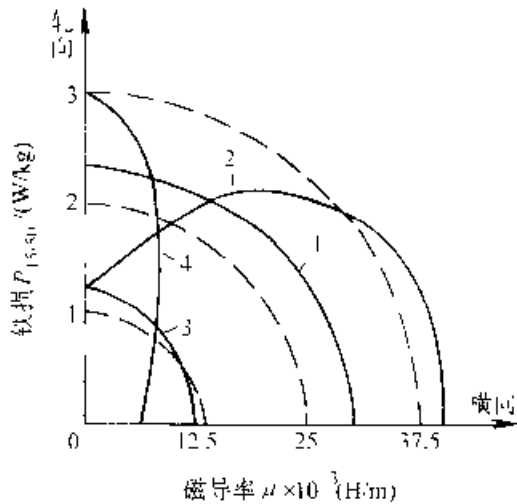


图 10-7 热轧和冷轧取向硅钢片的磁性与取向的关系

- 1—热轧无取向硅钢片 (α (St)11) 的 P_{15-50} ；
2—冷轧单取向硅钢片的 P_{15-50} ；3—热轧无取向硅钢片在 1T 时的 μ 值；4—冷轧单取向硅钢片在 1T 时的 μ 值。

2. 冷轧无取向硅钢片的热处理 冷轧无取向实际上是低取向。冷轧硅钢片的磁性较高，厚度较均匀，表面质量较好。许多情况下（如电机用硅钢片）要求硅钢片磁各向同性，所以 50 年代以后出现了冷轧无取向硅钢片，并且发展很快。这种硅钢片目前一般采用一次冷轧或临界变形法生产，其工艺流程为：冶炼 → 铸锭 → 初轧开坯 → 热轧 → 酸洗 → 冷轧（→ 中间退火 → 临界变形）→ 成品热处理。生产方法的基本思想是：通过冷轧制度和最终热处理制度的适当配合，破坏择优取向，获得各向同性。一次冷轧法生产效率高，但因无中间退火的脱碳过程，难以保证高磁性。临界变形法是在冷轧中间退火后进行变形，破坏已产生的各向异性，同时获得大晶粒。压下率一般为 8%~10%，但此法常保留有一定的各向异性。

中间退火在 800~900°C 于氢气或保护气氛中进行。

最终成品热处理有低温和高温退火两种。①在 900°C 以下退火时，二次再结晶不能显著进行，磁各向异性不大，磁感应强度高。②最终退火温度高于 1100°C 时，由于发生 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变，破坏了晶粒的择优取向，使磁各向异性降低。最终退火均在氢

气或保护气氛中进行，采用罩式炉或连续炉处理。

3. 冷轧取向硅钢片的热处理 为了获得高磁性的单取向硅钢片，钢中必须含有有利杂质。它们在 850°C 以下呈细小颗粒弥散分布在钢内，稳定地抑制晶粒长大；但在 850°C 以上能溶解于基体中，便于二次再结晶的进行，并可促进 (110)[001] 取向的优先长大，而在高温下则易分解而被去除。常用杂质为硫化物、氮化物和碳化物，如 MnS、AlN、VC 等。

具有高斯织构的单取向冷轧硅钢片的典型生产流程为：冶炼 → 铸锭 → 开坯 → 热轧（至厚约 2.2mm）→ 退火 → 酸洗 → 冷轧（至厚约 0.7mm）→ 中间退火 → 冷轧（至最终厚度 0.35mm）→ 脱碳退火 → 成品退火 → 涂层 → 拉伸回火 → 成品。在这个生产过程中，热处理对产品的生产和最终性能都有极重要的作用，各道热处理的目的和工艺可以说明如下。

(1) 黑退火，是将杂质（有利杂质除外）含量较少的热轧钢带，在冷轧之前，在 760~780°C 保温 8~15h，然后炉冷，目的是将钢中的 $\omega(C)$ 脱至 0.02% 以下，以有利于以后促进获得高斯织构的杂质均匀析出，并获得细小的晶粒，为冷轧和后续工序作组织准备。

(2) 中间退火，经第一次冷轧后，钢带即成为最后的冷轧坯带，同时获得冷轧（变形）织构，为再结晶织构的形成创造条件。中间退火一般在 800~900°C 进行，炉中通湿氢或分解氨，保温数分钟，目的是软化组织；为高斯织构的形成提供一定量的 (110)[001] 取向晶粒可变为此种取向的 (111)[112] 取向晶粒；同时进一步脱碳，使 $\omega(C)$ 降低到约 0.01%，第二次冷轧后钢带达到最终尺寸，并获得更多更强的 (111)[112] 织构。

(3) 脱碳退火，退火温度为 780~830°C，一般采用连续炉通湿氢处理，使钢中 $\omega(C)$ 降低到 0.008% 以下；利用有利杂质对晶粒长大的阻碍作用；获得细小的再结晶晶粒；并使 (110)[001] 取向的晶粒增多，为二次再结晶生成高斯织构提供更多的晶核。

(4) 成品退火，通常在电热罩式炉中的氢气、保护气氛或在真空下进行，温度为 1150~1200°C 或更高，在 950~1100°C 范围内控制加热速度，使杂质的溶解速度与 (110)[001] 取向晶粒的长大速度相适应，发生 (110)[001] 的择优长大。通

过这样的二次再结晶,获得完善的、高取向度的高斯织构,并在更高的温度下去除杂质,得到粗大晶粒。典型的工艺制度如图 10-8 所示。

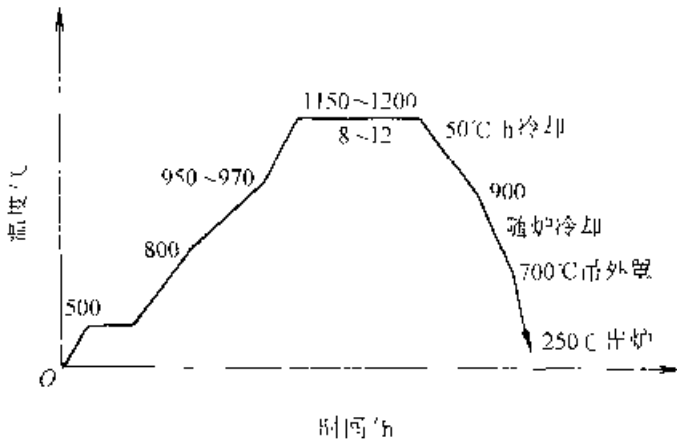


图 10-8 单取向硅钢片最终退火工艺曲线
(5) 拉伸回火,硅钢片涂绝缘层后要要进行拉伸回火。回火温度为 700~750℃、氢气保护,拉伸应力不大于 10MPa,变形量不超过 0.2%。回火的目的是矫正钢卷在高温退火中产生的板面弯曲和轧制时的翘变,并可使铁损降低和磁感应改善。

除单取向外,还有具有立方织构的双取向硅钢片。其生产方法是,以高纯度单取向硅钢片为原料,采用两次冷轧(变形率为 60%~70%),在 1050℃ 进行中间退火,最终退火在 1150~1200℃ 进行,保温 7~10h。此法生产的成品取向度高,但厚度不能超过 0.20mm,大厚度双取向硅钢片采用柱状晶法生产,将坯带顺其柱晶轴向热轧,然后在高真空或干氢中进行长时间高温(1200~1300℃)退火,使 $w(C)$ 脱至约 0.002%,并以 40% 的压下率冷轧。这种方法获得的立方织构的取向度较低。目前,双取向硅钢片应用还不多。

10.1.1.3 铁镍合金

铁镍软磁合金常称坡莫合金。与纯铁和电工钢相比,它的特点是,在弱磁场中有很高的磁导率和很低的矫顽力,磁损也小,常具有矩形磁滞回线;广泛应用于电信、计算机和控制系统。

图 10-9 为铁镍合金相图。 $w(Ni)$ 小于 30% 时,合金中有 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 相变, $w(C)$ 高于 30% 时,合金呈单相 γ 固溶体状态,加热和冷却时不发生 $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ 相变。当冷却经过居里点时,合金由顺磁性 γ 相转变为铁磁性 γ' 相。含约 $w(Ni) 79.5%$ 的合金缓慢冷却时,在 506℃ 时发生有序化转变,形成“超结构”相 $FeNi_3$ 。此有序化转变与合金中的具

他元素和冷却速度有关。 Mo 、 Cu 、 Cr 等阻碍有序化过程的发展,使有序化转变温度下降, Mn 等则相反,在转变温度范围内,改变冷却速度可以控制有序化发展的程度。

图 10-10 展示各种磁性能与合金镍含量的关系。 $w(Ni) 78\% \sim 80\%$ 的合金的饱和磁致伸缩系数 λ 和磁晶各向异性常数 K_1 都接近于零,初始及最大磁导率 μ 和 μ_m 都具有极大值; $w(Ni) 50\%$ 的合金的饱和磁感应强度 B_s 值高,电阻率 ρ 也高;含 $w(Ni) 65\%$ 的合金的居里点 T_c 最高,有利于获得较好的磁场热处理效果。这些铁镍合金都是优良的导磁合金。

铁镍软磁合金的种类较多,根据其特性和用途可进行表 10-3 所示的分类,它们的主要成分和性能见表 10-4。

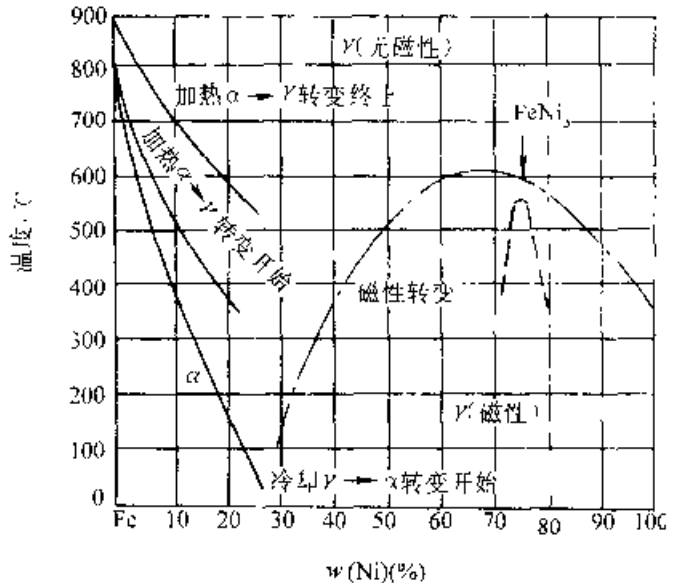


图 10-9 铁镍合金相图

合金的磁性能除了决定了成分、成分的均匀性和杂质状态以外,许多组织敏感性能还取决于组织结构、结构的均匀性、结构的取向特性、晶格畸变状态和晶粒大小等等,所以磁性合金要进行热处理。对于各向异性合金,特别是矩磁合金和恒磁合金,还要进行磁场热处理。铁镍合金的热处理主要有三种。

1. 中间退火 铁镍合金的塑性很好,可以冷轧成薄带或极薄带(如高频用厚 0.01~0.005mm 的薄带)。薄带由多次冷轧获得,变形量较大,对于 1J50 类合金,采用中等压下率,压下率一般为 60%~80%。为了进一步变形加工,必须进行中间退火。为了改善磁性元件机械加工的工艺性能,

也应进行预先热处理(退火),这类中间退火或预先热处理均在真空或氢气中进行。加热温度为

850~870°C,保温1~4h,然后以200~300°C/h的冷速冷至600°C,再空冷或炉冷。

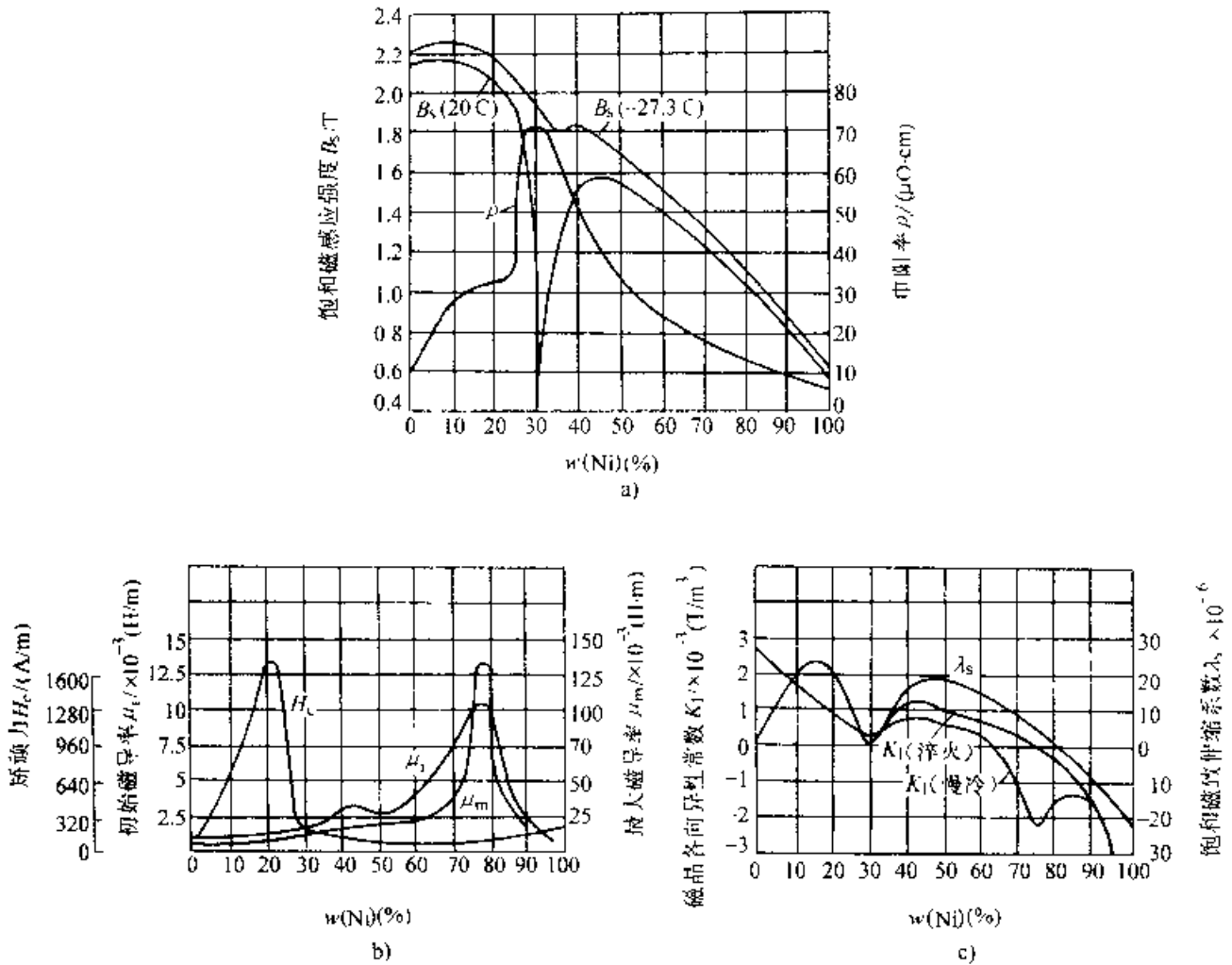


图 10-10 铁镍合金的各种磁性能与镍含量的关系

表 10-3 铁镍合金的类型、性能特点和主要用途

类型	牌号	w(Ni)(%)	磁性能特点	主要用途
1J50类	1J46 1J50 1J54	36~50	饱和磁感应强度高,磁导率低和矫顽力较大	中小功率变压器,扼流圈和控制微电机等的铁心
1J51类	1J51 1J52 1J34	34~50	具有晶粒取向或磁畴取向(磁场热处理后),沿易磁化方向磁化具有矩形磁滞回线,其他磁性能与1J50类相近	中小功率的、高灵敏度的磁放大器,中小功率的脉冲变压器和记忆元件
1J65类	1J65 1J67	~65	磁场热处理后获得磁畴取向,沿易磁化方向直流磁导率最高,磁滞回线呈矩形,但磁性不稳定	中等功率的磁放大器和扼流圈,计算机的记忆元件,但合金的电阻率低,不宜在较高的频率下使用
1J79类	1J79 1J80 1J83 1J76	74~80	在低磁场下有很高的最大磁导率,初始磁导率仅次于1J85类合金,矫顽力也很低,但饱和磁感应强度不高	在低磁场下使用的高灵敏性的小功率变压器,小功率磁放大器,继电器,扼流圈和磁屏蔽等

(续)

类型	牌号	μ (N ₁₀₀)	磁性能特点	主要用途
软磁合金	1J85	70	具有最高的初始磁导率, 极低的矫顽力和很高的最大磁导率, 对微弱信号反应灵敏, 电阻率比 1J75 类高, 但饱和磁感应强度低, 应力对磁性的影响很明显	仪表和电信工业中作扼流圈, 音频变压器, 高精度电桥变压器, 互感器、快速磁放大器以及精密电表中的动片和定片
	1J80	85		
	1J77	77		
1J76 (恒磁头)	1J55	65	横向磁场热处理后具有磁畴取向, 在相当宽磁场, 一定宽的温度和频率范围内磁导率不变	各种用途的机电感, 中等功率的单极性脉冲变压器等

表 10-4 铁镍合金的主要成分和磁性能(厚度 0.05~0.09mm)

牌号	主要成分 (%)	μ 不小于 (H·m)	μ_0 不小于 (H·m)	H_c 不小于 (A·m)	B_c 不小于 (T)	B_r/B_m ($H=80A/m$) 不小于	T_c (°C)	ρ ($\mu\Omega \cdot cm$)
1J46	Ni46	2.875×10^{-3}	23.5×10^{-3}	24	1.5		480	45
1J50	Ni50	3.3×10^{-3}	35×10^{-3}	20	1.5		500	15
1J51	Ni50		52.5×10^{-3}	16	1.5	0.9	500	45
1J65	Ni65		187.5×10^{-3}	4.8	1.3	0.9	600	25
1J34	Ni31Co29Mo3		112.5×10^{-3}	9.6	1.5	0.9	610	50
1J54	Ni50Cr4Si	2.5×10^{-3}	25×10^{-3}	16	1		360	90
1J79	Ni79Mo4	42.5×10^{-3}	137.5×10^{-3}	2.8	0.75		150	55
1J80	Ni80Cr3Si	25×10^{-3}	112.5×10^{-3}	3.2	0.65		330	62
1J85	Ni80Mo5	35×10^{-3}	137.5×10^{-3}	2.4	0.7		400	56
1J77	Ni77Cu1Mo5	37.5×10^{-3}	175×10^{-3}	2	0.6			62
1J76	Ni76Cu5Cr2	22.5×10^{-3}	125×10^{-3}	3.2	0.75		—	65
1J67	Ni65Mo2		250×10^{-3}	4.8	1.2	0.9	560	47
1J52 ^①	Ni50Mo2		87.5×10^{-3}	16	1.4	0.9	560	60
1J83	Ni80Mo3	8.75×10^{-3}	187.5×10^{-3}	2.4	0.8	0.8	180	50
1J86	Ni81Mo6	50×10^{-3}	187.5×10^{-3}	1.44	0.6		400	70
1J66 ^②	Ni65Mo1	感应磁导率 $\mu \approx 3.75 \times 10^{-3}$		交流稳定值 $\alpha \sim \leq 7(\%)$		交直流稳定值 $\alpha \approx \leq 6(\%)$		温度稳定值 $\alpha_T \leq 5(\%)$

① 其余为 Fe。

② 厚度 0.05~0.10mm。

2. 高温退火 软磁合金的最终热处理多为高温退火, 目的在于消除应力, 净化成分, 获得均匀的组织, 调整和提高磁性能。

(1) 退火介质 软磁合金的高温退火必须在保护气氛(通常用氢)或真空中进行, 以防氧化并去除杂质。

在氢气中, 湿度越高, 薄带厚度越小, 杂质越易于从内部扩散到表面而被清除。氢的纯度越高, 流量越大, 去除杂质的效果越好。氢气应干燥, 露点在 -40°C 以下。在真空中, 溶解在合金中的气体较易从表面逸出, 一些杂质化合物也较易分解挥发, 使合金净化。真空度和温度越高, 净化效果

越好。一般，真空度应不低于 1.33Pa。

实践表明，非真空冶炼的合金，采用真空处理效果较好；而真空冶炼的合金，以采用氢气处理较为适宜。厚度小于 0.05mm 的薄带，特别是含铬、硅的合金，对氢纯度要求较高，不论真空或非真空冶炼，一般以真空热处理为好。但若有高纯氢气，由于其高温下的还原能力很强，则无论何种方法冶炼的合金，氢气退火更为适宜。在氢气中处理时，要注意合金的渗氢问题。为此，必须采取缓冷或氢气—真空双联处理，以保证磁性能和力学性能不受影响。

(2) 加热条件 加热速度对软磁合金一般不很重要。为了最好地消除应力，净化成分，获得要求的组织和较好的磁性能，铁镍合金的退火温度都选定在 1000~1300°C 之间。提高退火温度可显著提高合金的磁导率（见图 10-11），明显地降低矫顽力。但温度过高时会引起变形。除超低矫顽力合金的退火温度为 1300°C 外，一般高导磁铁镍合金的退火温度多在 1100°C 左右。对于要求具有矩磁特性的铁镍合金，因经过较大的冷轧变形，压下率常在 95% 以上，为了避免织构的破坏，退火温度可以低一些，常选在 1000°C 以下。图 10-12 和图 10-13 展示退火温度对 Ni29Mo4 合金的磁导率、矫顽力和矩形比的影响。采用较低的退火温度，对合金的力学性能和防止变形也较为有利。

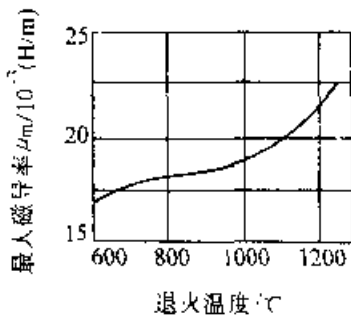


图 10-11 $w(\text{Ni})45\%$ 的铁镍合金的磁导率与退火温度的关系

退火保温时间与合金的类型、光件尺寸、装炉量、性能的要求等因素有关，一般为 3~6h；矩磁合金的时间为 2h 左右。

(3) 冷却制度 退火加热后的冷却方法对铁镍软磁合金的磁性具有极重要的作用。合金的有序化程度直接影响磁晶各向异性常数 K 和磁致伸缩系数 λ ，因而影响磁导率 μ 的大小。从退火温

度 1100°C 到接近有序化转变温度 600°C，一般采用 150~200°C/h 的冷却速度，平稳地进行冷却。冷速不宜超过 25°C/h，以免产生内应力，导致磁性下降。

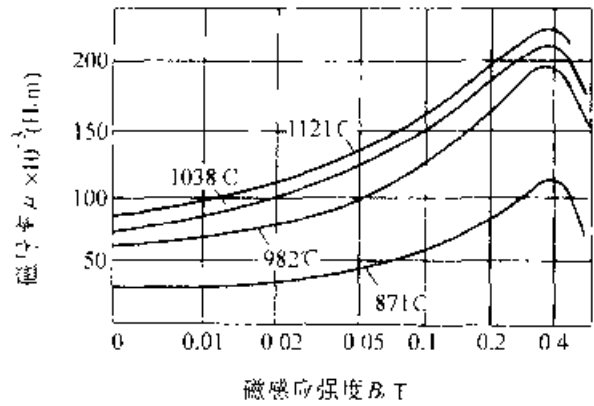


图 10-12 退火温度对 Ni29Mo1 合金磁导率的影响

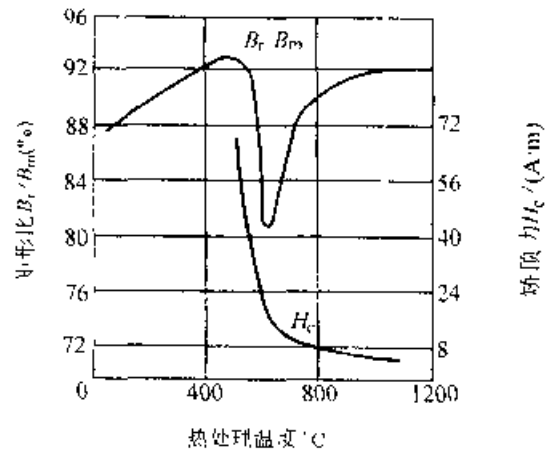


图 10-13 退火温度对 Ni79Mo4 合金矫顽力和矩形比的影响

在有序化转变温度范围 (600~400°C) 内，冷却速度尤须适当，以使 K 值和 λ 值趋近于零或足够小，得到尽可能高的磁导率 μ 。图 10-14 示出不同成分的 Ni—Fe—Mo 合金磁导率与退火冷却速度的关系。它表明随合金中钼含量的增加，对应于最大初始磁导率的最佳冷却速度降低。这是钼阻止 FeNi₃ 有序相形成的结果。图 10-15 示出 Ni—Fe—Mo 合金的镍含量对最佳冷却速度的影响。可见镍含量越高，获得高磁导率的冷却速度越大。

一般，对于镍含量低于 65% 的合金，由于有序化转变不明显，冷却速度的作用不大，允许采用较快的冷却速度，但以不引起较大内应力为原则。

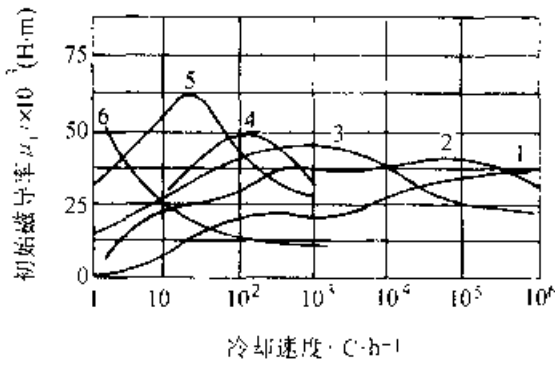


图 10-14 Ni-Fe-Mo 合金的磁导率与冷却速度和钼含量(质量分数)的关系
 1-Ni79.8%, Fe17.2%, Mo3% 2-Ni80.1%, Fe13.9%, Mo4% 3-Ni80.5%, Fe14.5%, Mo5% 4-Ni80.5%, Fe14.3%, Mo5.2%
 5-Ni80.9%, Fe13.1%, Mo6% 6-Ni81.3%, Fe11.7%, Mo7%

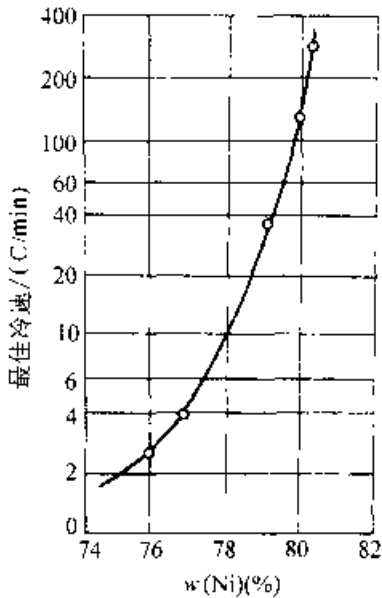


图 10-15 Ni-Fe-Mo 合金中镍含量对最佳冷却速度的影响

3. 磁场退火 有些软磁合金在高温退火之后还要进行磁场退火。磁场退火有两种方法：一种是将合金重新加热到居里点以上约 50°C (600°C 左右)，保温一段时间后，在磁场中缓慢冷却；第二种是加热到居里点以下一定温度 (400°C 左右)，加磁场并保温较长时间，再进行冷却。后者叫做等温磁场退火。经过磁场退火后，合金中的磁畴采取与外磁场方向一致的分布，形成磁织构，显示出在外磁场方向上的单轴各向异性，沿磁场方向和垂直磁场方向的磁性能产生明显的差异。图 10-16 是 $w(\text{Ni}) 78.5\%$ 的铁镍合金经一般退火和磁场退火后的磁导率变化曲线。

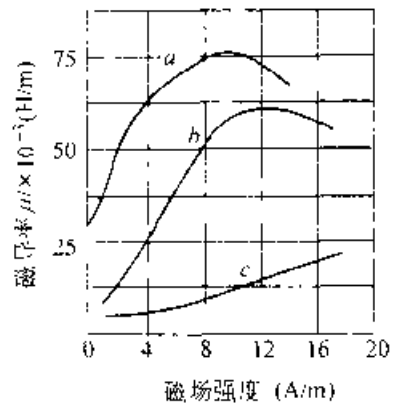


图 10-16 $w(\text{Ni}) 50\%$ 的铁镍合金的磁导率经热处理后的变化

a 沿外磁场方向退火 b 无磁场的退火
 c 垂直外磁场的方向退火

矩磁合金通常进行纵向磁场退火，即热处理时使磁场方向与应用时的磁化方向一致。退火后合金的 μ 值和 B_r 值提高 (图 10-16 中曲线 a 在曲线 b 之上)， H_c 和铁损降低，矩形比 B_r/B_m 增大，磁滞回线呈矩形，如图 10-17 所示。恒磁合金则进行横向磁场退火，使磁场方向与应用时的磁化方向垂直。这时合金的 μ 值和 B_r 值下降 (图 10-16 中曲线 c 在曲线 b 之下)，磁滞回线呈扁平状， μ 值在一定磁场强度范围内变化不大。

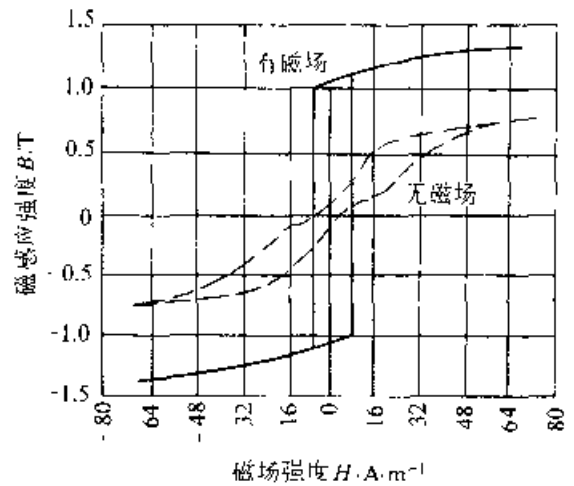


图 10-17 $w(\text{Ni}) 65\%$ 的铁镍合金的磁滞回线

必须提出的是，磁场退火前、高温退火后的合金应处于无序状态，以保证随后在磁场的作用下形成磁织构。否则，由于有序状态下结构稳定而使磁场退火的效果降低。另外，合金的居里点对磁场退火的效果有影响。居里点低时，因磁场退火的温度较低，形成磁织构所必需的原子扩散较为困难，磁场热处理的效果较小。对于依靠磁场热处理产

生磁各向异性的合金，居里点越高效果越大。图10-18表明合金的最大磁导率与居里点的对应关系。

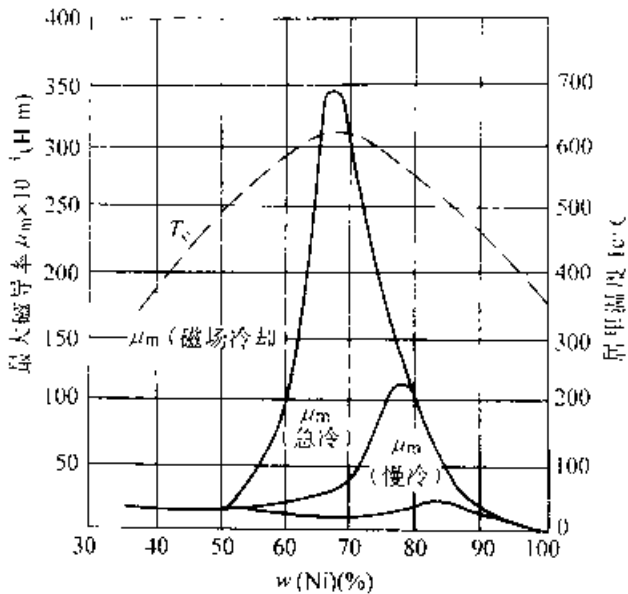


图 10-18 铁镍合金最大磁导率范
围与居里温度的关系

常用高导率、矩磁和恒磁铁镍合金推荐的热处理工艺见表 10-5。

表 10-5 铁镍合金的热处理工艺

合金牌号	退火介质	加热温度及速度	保温时间	冷却制度
1J46 1J50 1J79	氢气或真空	1050~1150°C 随炉升温	3~6h(根据尺寸 与装炉量定)	以 100~200°C/h 速度冷却到 300°C 出炉
1J51	氢气或真空	1050~1100°C 随炉升温	1h	以 100~200°C/h 速度冷却到 300°C 出炉
1J63	第一步同上	1000~1150°C 随炉升温	3~6h(根据尺寸 与装炉量而定)	以 100~200°C/h 速度冷却到 300°C 出炉
1J34	第二步氧气	650~700°C	1~2h	在 1200~1600A/m 磁场中以 30~100°C/h 速度冷却到 200°C 出炉
1J54	氢气或真空	1100~1150°C 随炉升温	3~6h(根据尺寸 与装炉量而定)	以 100°C/h 速度冷却到 300°C 出炉
1J80	氢气或真空	1100~1150°C 随炉升温	3~6h(根据尺寸 与装炉量而定)	以 100~200°C/h 速度冷却到 400°C 出炉
1J85	氢气或真空	1100~1200°C 随炉升温	3~6h(根据尺寸 与装炉量而定)	以 100~200°C/h 速度冷却到 180°C, 再快冷到 400°C 出炉
1J77	氢气或真空	1100~1200°C 随炉升温	3~6h	以 100~150°C/h 的速度冷却到 500°C, 然后以 30~50°C/h 的速度冷却到 300°C 出炉

10.1.1.4 铁铝合金

铁铝合金是一类较重要的软磁合金。它具有较高的磁导率，密度较小，电阻率较高，铁损小，硬度高，耐磨性好，有较好的防锈和耐锈性能，对应力不敏感，抗振动和耐冲击性能好，磁时效不严重。价格也比较便宜。但铝含量较高（超过 $w(\text{Al})10\%$ 时，合金变脆，塑性降低，加工比较困难。

$w(\text{Al})$ 低于 34.4% 的铁铝合金在高温下的组织皆为含铝铁素体。在这个成分范围内，随铝含量和温度的变化，合金中发生 FeAl 和 Fe_3Al 的有序转变和磁性转变（见图 10-19）。改变成分和进行热处理，可以显著改变铁铝合金的磁性能。图 10-20 显示主要磁性能的变化。由图可见，高导磁合金的铝含量（质量分数）应为 16% 或 12%（图 10-20a）；高磁致伸缩合金的铝含量质量分数为 14%（图 10-20c）；高磁感应合金的铝含量（质量分数）约为 6%（图 10-20b）。

按照性能特点和用途，我国生产的铁铝磁性合金主要有四种牌号，其铝含量范围、特点和用途见表 10-6；主要性能见表 10-7。

(续)

合金牌号	退火介质	加热温度及速度	保温时间	冷却制度
1J75	氢气或真空	1100~1150°C 随炉升温	3~6h	以 100°C/h 的速度冷却到 500°C, 然后以 10~50°C/h 的速度冷却到 300°C 出炉
1J67	第一步同上	1100~1150°C 随炉升温	3~6h	以 100~200°C/h 的速度冷却到 600°C, 炉冷到 300°C
	第二步氢气	650°C 随炉升温	1h	在 1200~1600A/m 恒磁场中以 30~100°C/h 的速度冷却到 200°C 出炉
1J52	氢气或真空	1050~1150°C 随炉升温	1h	以 100~200°C/h 的速度冷却到 600°C, 炉冷到 300°C 出炉
1J83	氢气或真空	1050~1150°C 随炉升温	3~5h	以 100~200°C/h 的速度冷却到 500°C, 炉冷到 300°C 出炉
1J66	氢气或真空	1100~1200°C 随炉升温	3~6h	以 100°C/h 的速度冷却到 500°C, 然后以 30~100°C/h 的速度冷却到 300°C 出炉
1J68	第一步氢气	1200°C 随炉升温	3h	以 100°C/h 的速度冷却到 600°C, 再炉冷到 300°C 出炉
	第二步氢气	650°C 随炉升温	1h	在大于 1600A/m 的横向磁场中以 50~100°C/h 的速度冷却到 200°C 出炉

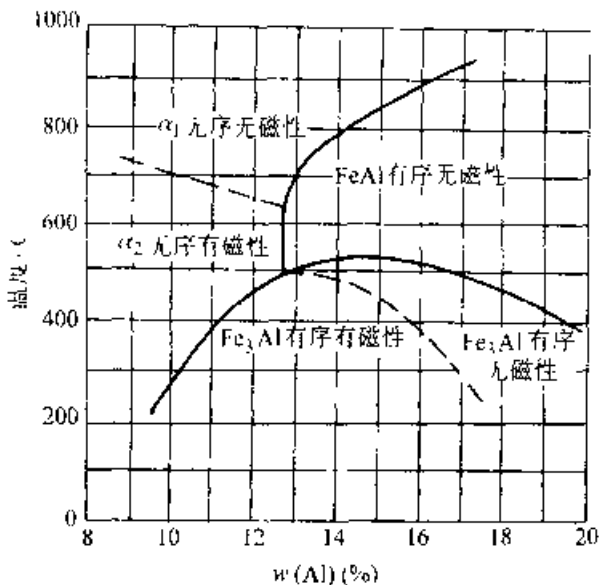


图 10-19 铁铝合金相图 (左下部分)

铁铝合金的生产工艺流程是：真空冶炼→钢锭剥皮→锻造→热轧→温轧 (1J12、1J13、1J16) 或冷轧 (1J6)→软化处理→成品加工→最终热处理→测试→包装。在这个流程中，热处理有以下几个过程。

1. 软化处理 1J6、1J13 和 1J12 经温轧或热轧制成的带材，因铝含量较高而较硬较脆，进行冲、剪、弯等加工之前，必须先经过软化处理，降

低硬度，提高塑性。软化处理的推荐工艺见表 10-8。软化退火温度不高，且合金的抗氧化性能较好，加热可以在空气中进行。铁铝合金即使进行了软化处理，其加工还是比铁镍合金更耗费模具，1J6 的加工塑性较好，一般可不进行软化处理。

2. 最终热处理 最终热处理为高温退火，由它保证产品的性能。

(1) 退火介质 处理在保护气氛中进行。这除了使合金进一步净化外，还可防止铝的渗氮和高温挥发。目前较多采用氢气气氛，效果较好。炉内气氛的露点应在 -60°C 以下。也可采用真空，在空气中处理时，合金的磁性能下降。

(2) 加热条件 升温速度对磁性影响不大，多随炉升温，时间约 2h。在再结晶温度 (约 750°C) 附近放慢升温速度对晶粒长大有利，于磁性也有好处。

高温退火的目的是使轧制后的合金发生再结晶，消除加工硬化；通过扩散实现净化；获得无序的结构状态和粗化晶粒，为使产品最终获得高磁性创造条件。加热温度应远高于图 11-19 中 FeAl 的有序无序转变温度。例如，1J16 和 1J13 的退火温度多定在 1100°C 左右，保温时间一般采用 2h；温度低时采用 3h。

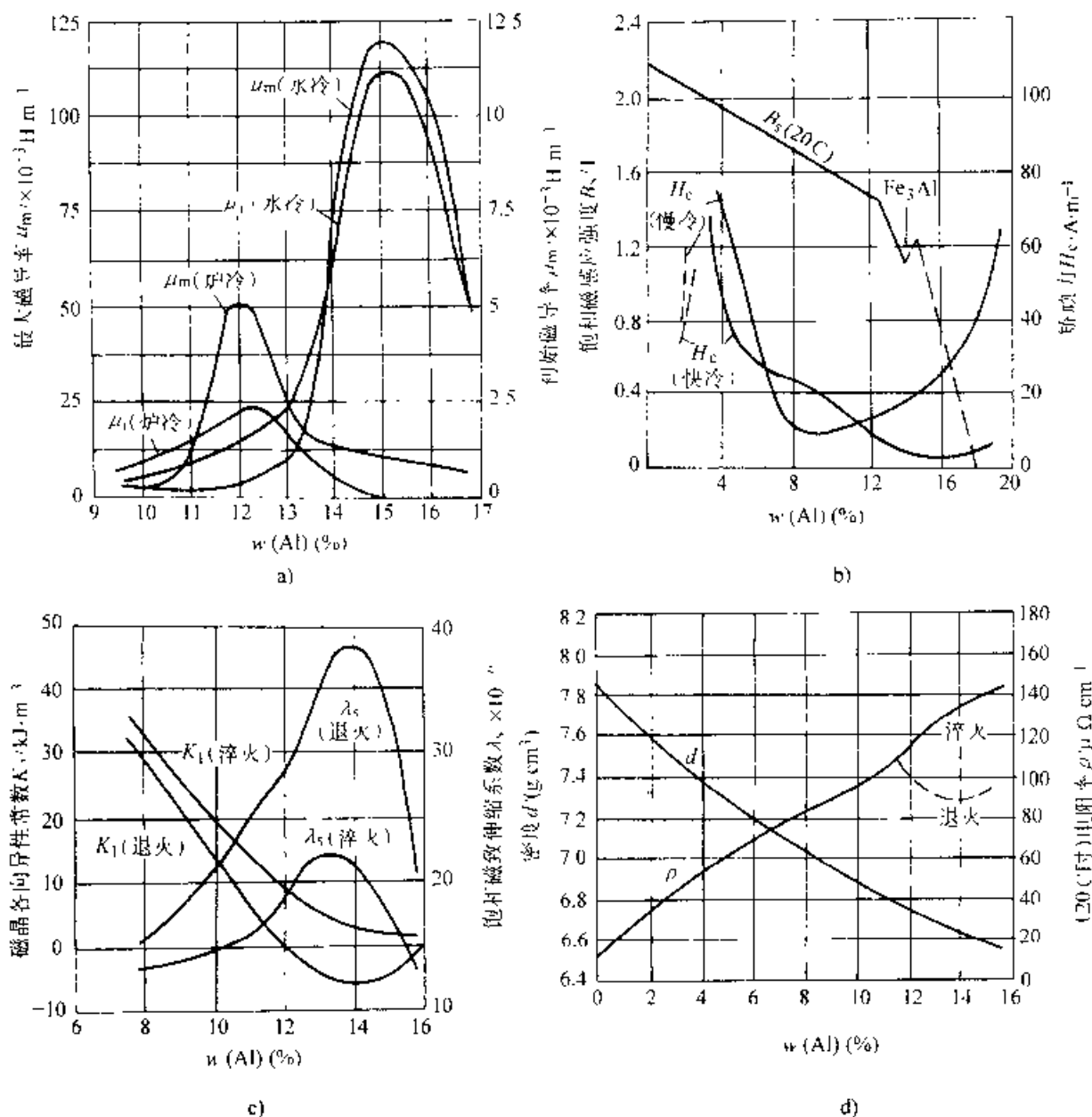


图 10-20 铁铝合金主要磁性能以及有关性能 (分图 a、b、c、d) 随铝含量的变化

表 10-6 铁铝合金的牌号、特点和用途

牌号	铝含量范围 w(Al)(%)	特 点	主 要 用 途
1J6	5.5~6.0	在铁铝合金中有最高的饱和磁感应强度,其磁性能不如硅钢片,但有较好的耐蚀性能	微电动机、电磁阀的铁心
1J12	11.6~12.4	磁导率和饱和磁感应强度介于1J6与1J16之间,与1J50属于同类型的合金,有高的电阻率的抗应力、耐辐照的能力等	控制微电动机、中等功率的音频变压器、脉冲变压器和继电器等的铁心
1J13	12.8~14.0	与纯镍相比,饱和磁感应强度高,矫顽力低,饱和磁致伸缩系数接近,但抗腐蚀性能不如纯镍	水声和超声器件,如超声清洗、超声探伤、研磨、焊接等器件
1J16	15.5~16.3	在铁铝合金中,它的磁导率最高,矫顽力最低,但饱和磁感应强度不高	在低磁场下工作的小功率变压器磁放大器、互感器、磁屏蔽等

表 10-7 铁铝合金的主要磁性能

牌号	厚度/mm	μ_r (H/m)	μ_m (H/m)	H_m (A/m)	
1J6	0.35		$3.75 \sim 7.5 \times 10^{-3}$	32~48	
1J12	0.3~0.5		$1.98 \sim 62.5 \times 10^{-3}$	5.6~12	
1J13			$6.25 \sim 12.5 \times 10^{-3}$	48~57.5	
1J16	0.35	$1 \sim 10 \times 10^{-3}$	$62.5 \sim 125 \times 10^{-3}$	1.6~2.4	
牌号	B (T)	B_r (T)	ρ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	d (g/cm^3)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
1J6	$B_{25} = 1.55 \sim 1.50$		70(退火后)	7.2	730
1J12	$B_{32} = 1.10 \sim 1.30$	$B_{25} = 0.25 \sim 0.50$	100(退火后)	6.7	650
1J13	$B_{25} = 1.005 \sim 1.10$		90(退火后) 125~130(淬火后)	6.6	510
1J16	$B_{25} = 0.65 \sim 0.75$	$B_{25} = 0.27 \sim 0.37$	110~160(淬火后)	6.5	400

注： $\mu_{0.1}$ 表示磁场强度为0.1A/m时的磁导率值； B_{25} 、 B_{25} 、 B_{32} 和 B_{25} 、 B_{32} 分别表示磁场强度为24、25、32A/m时的磁感应强度和剩磁感应强度值。

表 10-8 铁铝合金带软化处理工艺

牌 号	使用炉子	处理介质	升温	软化温度/ $^{\circ}\text{C}$	保温时间/h	冷 却
1J12	一般马弗炉	空气	随炉	550~750	1~3	空冷
1J13						油冷
1J16						水冷

(3) 冷却规范 加热后进行炉冷，冷却速度约为 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。炉冷比控制降低的效果好。冷却规范对合金的性能有重要作用。各种牌号铁铝合金的性能要求相差较大，它们的冷却方法有明显的不同。

1J16要求高的磁导率和低的矫顽力，希望各向异性常数 K_1 和饱和磁致伸缩系数 λ_s 同时具有较低值。根据图10-19，可由快冷（或淬火）来控制合金的有序度。关键是掌握快冷开始温度。温度过高应力太大，过低则有序度过高，一般以 $600 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 开始快冷较为适宜。实践表明，在 650°C 淬火 μ_1 和 μ_m 都最大。为了保证淬火速度，可采用冰水作冷却介质，生产上也可采用冰盐水、水、油或其他冷却值。

1J13要求高的饱和磁致伸缩系数 λ_s 。所以合金冷却时，在 730°C 附近必须缓慢进行，使 α 相有序化；而在 520°C 左右更缓慢进行，以使其转变为 Fe_3Al 有序结构。实验表明，这个合金在氢气中以小于 $250^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速度冷却通过 520°C 时，可以获得最大的磁致伸缩系数。

1J12要求兼有较高的磁导率和磁感应强度。根据图10-19，冷却时合金在约 470°C 发生磁性 α 无序固溶体向磁性 Fe_3Al 有序固溶体的转变。如果从 470°C 以上缓慢冷却，当有序化较充分时，各向异性常数 K_1 超于零值（见图10-20c），有利于获得高磁导率（见图10-20a）。如果较快冷却（淬火），则 K_1 值较大，磁导率降低。饱和磁致伸缩系数 λ_s 的情况与磁导率相反（见图10-20c）。可见 K_1 与 λ_s 不能同时都趋于零。为了获得最佳磁性能，确定最佳冷却制度，特别是 Fe_3Al 有序化温度以下的冷却速度或冷却温度，具有重要意义。目前主要依靠试验来确定。

1J6要求具有高的饱和磁感应强度。合金在热处理过程中不发生有序化转变。一般采用比较简单的缓慢冷却方法。出炉温度较低，以降低矫顽力和提高磁导率。为了提高磁性，退火后进行一次磁场热处理。其工艺为：在氢气中重新加热至 $700 \sim 750^{\circ}\text{C}$ ，外加 $1200 \sim 1600\text{A}/\text{m}$ 的磁场，保温2~4h，然后以 $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速度冷却到 250°C 出炉。

四种铁铝合金推荐的热处理工艺见表10-9。

表 10-9 铁铝合金的热处理工艺

牌号	退火气氛	加热温度 (°C)	保温时间 (h)	冷却速度
1J15	氢气或真空	950~1050 随炉升温	2~3	以 1.0~1.50°C/h 的速度冷却到 250°C 出炉
1J17	氢气或真空	1050~1200 随炉升温	2~3	以 1.0~1.50°C/h 的速度冷却到 500°C, 快炉冷(吹风)至 200°C 以下出炉
1J18	空气或氮气	900~970 随炉升温	3	以 100°C/h 的速度冷至 550°C, 再以不大于 50°C/h 的速度冷却到 200°C 以下出炉
1J16	氢气或真空	950~1150 随炉升温	2	炉冷(时间 40~70min)或 100~1500°C/h 的速度冷至 600~700°C, 在冰水、水、油或其他介质中淬火

3. 时效处理 1J18 的温度稳定性不够理想。为了改善其温度稳定性, 方法之一是进行人工时效处理。工艺为 50~150°C 保温 10~20h。

10.1.2 永磁合金的热处理

永磁合金又称硬磁合金, 主要用于制造电动机、仪器、仪表中的永久磁铁, 对它的基本要求是矫顽力 H_c 大, 剩磁感应强度 B_r 高, 最大磁能积 $(BH)_m$ 大 (因而磁滞回线宽, 去磁曲线凸起系数大), 性能的稳定性高。此外, 还希望加工性良好。

永磁性能中最主要的是矫顽力。磁晶各向异性常数 K 和磁致伸缩系数 λ 大时, 合金磁矩转动退磁的阻力大, 矫顽力高。形成固溶体时矫顽力提高不多; 而形成固溶体加第二相时可使矫顽力大大提高。第二相弥散度越大, 矫顽力提高越多。加工硬化或相变引起的内应力、晶粒细化和导致合金组织偏离平衡状态的过程, 都能阻碍畴壁的移动, 显著地提高矫顽力。合金化和热处理淬火, 是改善硬磁合金性能的主要方法。

常用硬磁合金主要有高碳钢、铁镍铝和铝镍钴合金、铁钴钒和铁铬钴合金、铂钴合金以及稀土钴合金等。

10.1.2.1 高碳钢

1. 高碳碳钢 高碳碳钢是最早的永磁合金。它淬火后可形成马氏体、弥散剩余碳化物和残留奥氏体组织。碳含量越高, 淬火后内应力越大, 剩余弥散碳化物越多, 非磁性的残留奥氏体越多, 矫顽力越大, 但使剩磁感应强度降低, 如图 10-21 所示。碳钢同时具有较高矫顽力和剩磁感应强度的碳含量 $w(C)$ 在 0.8% 左右。马氏体磁钢的碳含量 $w(C)$ 一般为 1.0%~1.5%。为了在保持剩磁感

应强度不降低的条件下提高矫顽力, 常采用三重热处理: 在 A_{c1} 以上 20~30°C 加热淬火; 在 500°C 左右高温回火; 在 A_{c1} 以上 30~50°C 进行最终淬火。由于性能稳定性差和脆性较大, 高碳淬火磁钢现已较少应用。

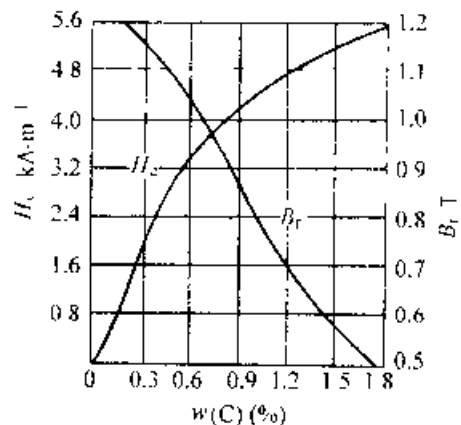


图 10-21 碳钢的磁性能与碳含量的关系

2. 高碳合金钢 钨使弥散碳化物增多, 溶于马氏体中可引起晶格畸变。降低钨钢中碳的含量, 可使矫顽力、剩磁感应强度和最大磁能积都增大。但钨含量过高时饱和磁感应强度降低。钨钢一般含 $w(W)$ 6%, $w(C)$ 0.7%。

铬钢的情况与钨钢基本相同。铬和碳对磁性能的影响如图 10-22 所示。铬提高钢的淬透性。常用铬钢的碳容量 $w(C)$ 为 1% 左右, 铬含量 $w(Cr)$ 有 3.5% 和 6% 两种。

钴钢的剩磁感应强度、矫顽力和磁致伸缩系数随钴含量的增大而提高。钴不形成碳化物, 为了用弥散碳化物更多地提高矫顽力和最大磁能积, 钴钢中常加入 $w(W)$ 3%~8% 和 $w(Cr)$ 3%~5%。

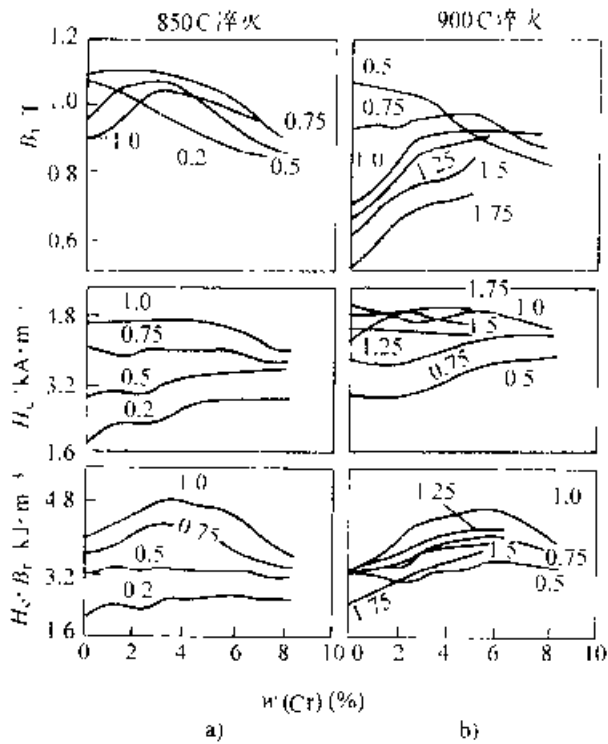


图 10-22 铬钢在 850°C(a)和 900°C(b)淬火时铬含量和碳含量(图中数字表示 $w(C)$)% 对磁性能的影响

钨钢、钼钢、钴钢的退磁曲线如图 10-23 所示。它们的热处理与高碳磁钢相似,也采用三重热处理。由于它们的淬透性较好,第一重热处理在加热之后,可以采用较慢的冷却速度(空冷)为了减轻碳化物分布不均匀的状况,加热温度应该较高(但钨钢较易过烧)。第一重热处理中重要的是获得均匀的奥氏体组织。第二重热处理是进行高温回火,温度在 700°C 左右,保温时间不能过长,以免碳化物长大。第二重热处理的目的是使马氏体—奥氏体分解为均匀的回火托氏体。第三重处理是最终淬火。为了防止加热时碳化物凝聚和淬火后残留奥氏体量过多,淬火温度不宜过高(钴钢的温度可以高些),保温时间不宜太长,同时

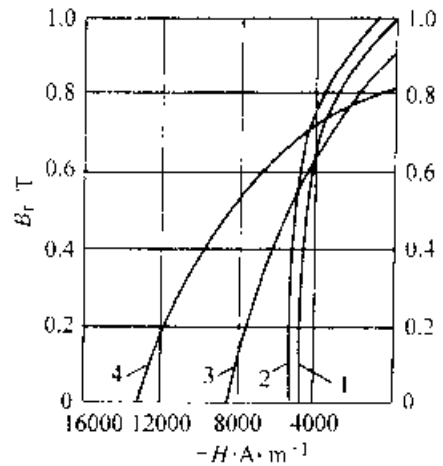


图 10-23 钨钢、钼钢、钴钢的退磁曲线
1 铬钢 2 钨钢 3 钼钴钢
4 铬钨钼钢

要控制炉气,避免发生表面脱碳。冷却在油中进行,以减轻畸变和开裂。为了增大磁性能的稳定性,淬火后常进行 100~120°C 时效处理。

钨钢、钼钢、钴钢的成分、热处理和性能见表 10-10。

10.1.2.2 铁镍铝合金和铝镍钴合金

铁镍铝基合金曾经是风行一时的铸造永磁合金,它的矫顽力和最大磁能积高、性能稳定,温度系数小,广泛应用于电器仪表和通信器械,曾经是永磁合金中最重要的一族。近 20 年来,由于铁氧体、稀土钴和可变形永磁合金等材料的开发,加之它本身脆性较大而且难以加工,用量日趋下降。

以铁镍铝为基础的永磁合金品种较多,最重要的是不含钴的 FeNiAl 系合金(AlNi 型合金)和含钴的 FeAlNiCo 系合金(或 AlNiCo 型合金)两大类。我国生产的铁镍铝铸造永磁合金的牌号、成分和性能见表 10-11。

表 10-10 常用铬钢、钨钢、钼钢的成分、热处理和磁性能

序号	主要成分(质量分数)(%)				热 处 理				主要性能		
	C	Cr	W,Mo	Co	正 火	高温回火	淬 火	时 效	H_c (A/m)	B_r (T)	$(BH)_m$ (kJ/m ³)
1	0.9~ 1.1	2.8~ 3.6			加热 1000~ 1050°C, 10~ 15min, 空冷		加热 800~ 840°C, 10~ 20min, 油冷或 随后水冷和油 冷	室温下空冷 24h, 然后在 100~120°C 回 火 4~5h	4800	0.95	2.40

(续)

序号	主要成分(质量分数)(%)				热处理				主要性能		
	C	Cr	W, Mo	Co	正火	高温回火	淬火	时效	H_c (A·m)	B_r (T)	$(BH)_m$ (kJ/m ³)
2	0.68~ 0.78	0.3~ 0.5	5.2~ 6.2W	-	加热1000°C, 保温5~10min, 空冷		加热800~ 840°C, 保温 15min, 水冷或 空冷	室温下空冷 24h, 然后在 100~120°C回 火4~5h	4800	1.00	2.64
3	0.9~ 1.05	5.5~ 6.5		5.5~ 6.5	加热1200°C, 保温15min, 空 冷	加热700°C, 保温1h 空冷	加热930~ 980°C, 保温 15min, 油冷	100~120°C 回火4~5h	7200	0.85	3.20
4	0.9~ 1.05	8~10	1~ 1.7Mo	13.5~ 16.5	加热1200°C, 保温5~10min, 空冷	加热700°C, 保温1h 空冷	加热1000°C, 保温10min, 油 冷或空冷	100~120°C 回火1~5h	12000	0.80	4.16

表 10-11 我国铁镍铝铸造永磁合金的牌号、成分和性能

牌 号	各向同性或 各向异性	成分(质量分数)(%)						永 磁 特 性			备 注	
		Al	Ni	Co	Cu	Fe	Si	H_c (kA·m)	B_r (T)	$(BH)_m$ (kJ/m ³)		
LN8	同性	13.5	34				1	余	57	0.45	8	各向同性 FeNiAl 合金
LN10	同性	13	23.5		3			余	36	0.60	10	各向同性 FeNiAl 合金
LNG13	同性	10	21	12	6			余	48	0.75	13	-
LNG13	同性	9.5	20	15	3.5			余	48	0.70	13.1	-
LNG20	异性	10	19	18	3			余	52	0.90	20	-
LNG34	异性	8	14	24	3			余	47	1.20	34	相当于等轴晶 AlNiCo5
LNG52	异性	8	14	24	3			余	56	1.30	52	相当于柱状晶 AlNiCo5
LNG32	异性	7	15	34	3	5		余	100	0.80	32	相当于等轴晶 AlNiCo8
LNGT56	异性	7	15	34	4	5		余	104	0.95	56	相当于柱状晶 AlNiCo8
LNGT72	异性	7	15	34	4	5		余	107	1.05	72	相当于柱状晶 AlNiCo8

1. 铁镍铝合金

(1) 铁镍铝合金的成分 铁镍铝合金的矫顽力与铝含量和镍含量的关系如图 10-24 所示。矫顽力和磁能积以含 $w(\text{Ni})26\% \sim 30\%$ 和 $w(\text{Al})11\% \sim 15\%$ 的合金为最好。在这样的成分范围内, 镍、铝含量增大时 H_c 值提高, 但 B_r 降低(见图 10-25)。这个成分范围约相当于相对原子质量 25% Al、25% Ni 和 50% Fe。重要的是镍、铝原子百分比保持 1:1 的关系。

(2) 铁镍铝合金的组织 图 10-26 为典型铁镍铝合金相图的垂直截面。著名的 MK 合金

($w(\text{Ni})24\% \sim 28\%$, $w(\text{Al})12\% \sim 14\%$, 其余为 Fe) 在 1300~900°C 范围内是单相 α 固溶体, 具有体心立方结构。冷却到 900°C 以下时, α 相发生调幅分解, 生成 α_1 和 α_2 两相。全部过程表现为: 在整个 α 固溶体区域内, 同时交替发生铁原子的富集和镍、铝原子的富集。富铁区的周围是富镍、铝区、而富镍、铝区的周围为富铁区, 并由此连续发展成富铁的 α_1 相和富镍、铝的 α_2 相的相互交替状态。 α_1 相为铁基固溶体, 具有体心立方结构、原子排列无序, 是强磁性相; α_2 相为以 NiAl 相为基础的有序相, 也具有体心立方结构, 是弱磁性相。 α_1

和 α_2 两相的晶格常数十分接近, 相差不大于 1%。 α_1 与 α_2 以 (100) 晶面共格相连, 无明显的分界面。调幅分解的 α 相常在 α_2 相基体中呈隔离的片条状分布, 形成特殊的所谓调幅结构。

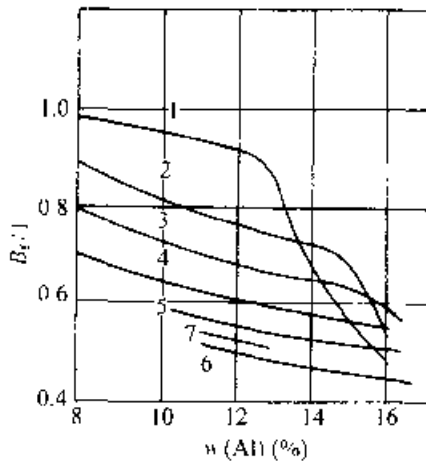


图 10-24 FeNiAl 合金的矫顽力 H_c 与铝、镍含量的关系
($w(\text{Ni})$ 含量: 1%~15% 2%~20%
3%~22.5% 4%~25% 5%~27.5%
6%~30% 7%~32%)

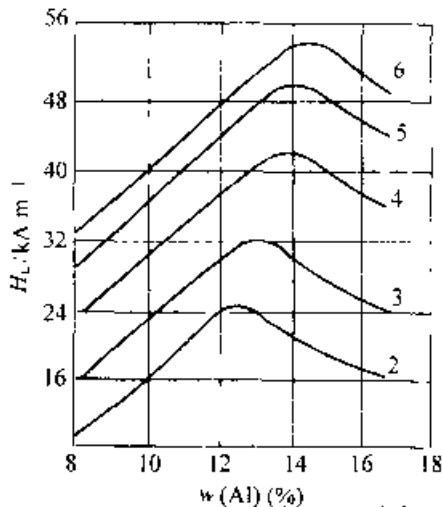


图 10-25 FeNiAl 合金的剩磁感应强度 B_r 与铝、镍含量的关系
($w(\text{Ni})$ 含量: 2%~20% 3%~22.5%
4%~25% 5%~27.5% 6%~30%)

调幅结构的高矫顽力主要来自 α_1 的形状各向异性。因此, α_1 相必须为细长的单畴片条, α_1 相片条应相互平行, α_1 相与基体 α_2 相的成分相差要大。调幅结构的磁能积 $(BH)_m$ 则取决于 α_1 相有序分布的程度。

(3) 铁镍铝合金的热处理 为了获得完善的调幅结构, 根据具有调幅分解的合金的相图(见图

10-27), 必须使合金冷却时在调幅分解线以下发生分解, 而不能在溶解度线和调幅分解线之间发生分解。随着成分的不同, 铁镍铝合金存在原则上不同的两种热处理方法。

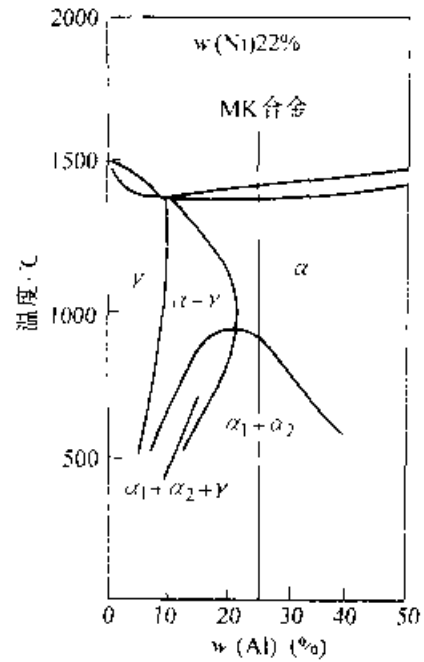


图 10-26 FeNiAl 合金相图的一个垂直截面图

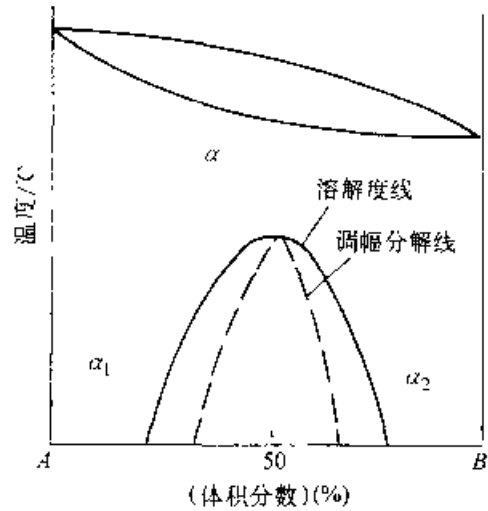


图 10-27 具有调幅分解的二元合金相图 (示意图)

1) 连续冷却处理 由图 10-27 可见, 含 Fe 约 50% (体积分数) 的合金, 在成分上处于调幅分解区的中心, 只需要简单的连续冷却, 即可发生调幅分解。由图 10-28 可以看出, 合金从约 1100°C 的 α 单相区以适当的冷速冷却时, 在调幅分解温度以下分解为 $\alpha_1 + \alpha_2$ 。分解初期温度较高 (约 800°C), α_1 相总量少于 α_2 相。随着温度的下降, 铁

原子向 α_1 相富集, 使 α_1 相的铁磁性增强, 总量增多; 镍、铝原子则向 α_2 相富集, 结果 α_1 和 α_2 相的成分及磁性相差越来越大, 最后形成单畴 α_1 相片条散布于弱铁磁性的 α_2 相基体中的结构, 使合金具有较高的 H_c 值。

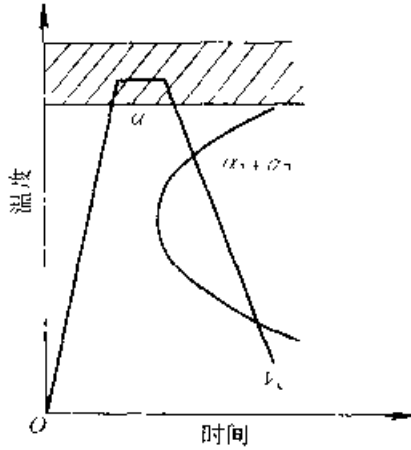


图 10-28 FeNiAl 永磁合金连续冷却处理示意图

冷却速度必须控制恰当, 过快时两相分解达不到适当的程度, H_c 值不高; 太慢时 α_1 相易长大粗化, 超过单畴尺寸, 使 H_c 值降低。图 10-29 表明, 对于含 $w(\text{Ni})27\%$ 和 $w(\text{Al})15\%$ 的铁镍铝合金, 当冷速约 $10^\circ\text{C}/\text{s}$ 时, H_c 值最高, 达到 $40\text{kA}/\text{m}$ 以上。一般称使合金获得最佳永磁性能的冷却速度为临界冷却速度 V_c 。

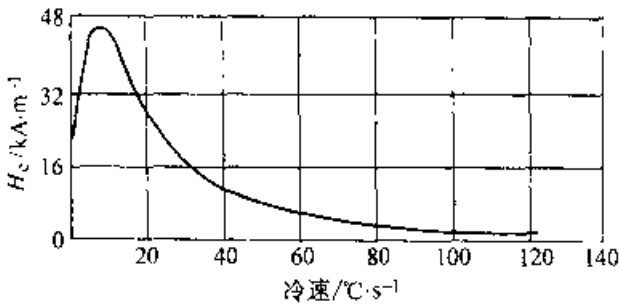


图 10-29 FeNiAl 合金 ($w(\text{Ni})27\%$ 、 $w(\text{Al})5\%$) 的 H_c 值与冷速的关系

合金的临界冷却速度主要与其成分有关。镍含量增加时, 临界冷却速度增大; 铝含量增加时, 临界冷却速度减小, 如图 10-30 所示。铜可代换部分镍, 使 H_c 和 B_r 提高而 V_c 降低, 并降低 V_c 对成分波动的敏感性, 有利于提高性能的一致性。FeNiAl 合金中一般都加入 $3\% \sim 4\% \text{Cu}$, 硅也降低 V_c 和对成分的敏感性, 常在大铸件中少量加入。锰、碳扩大奥氏体范围, 有利于高温下 γ 相的出

现, 使磁性能恶化。一般要求 $w(\text{C}) < 0.03\%$, $w(\text{Mn}) < 0.35\%$, $w(\text{P}) < 0.025\%$ 。钛、钨、钨能与碳化合, 减弱其有害作用。合金的理想成分是使它的临界冷却速度接近于在空气中的自然冷却速度 (约 $10^\circ\text{C}/\text{s}$), 以便合金铸件在空气中冷却即可获得较高的永磁性能, 而不需要进行热处理。

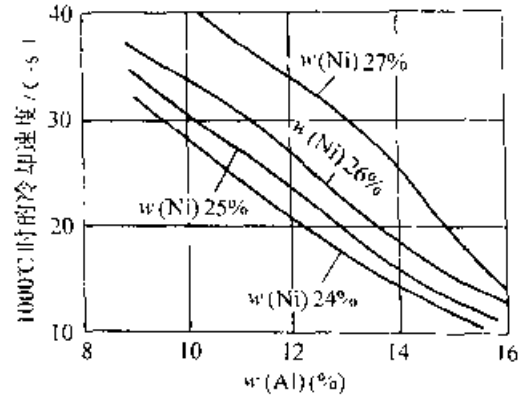


图 10-30 镍、铝含量对 FeNiAl 合金最佳冷却速度的影响

采用临界冷却速度冷却, 主要是为了获得最大的矫顽力和磁能积。为了提高剩磁感应强度, 合金冷却到室温后, 有时要在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 回火若干小时。

2) 淬火和回火, 由图 10-27 可知, 铁含量与 50% (体积分数) 偏离较大的合金, 不能采用连续冷却处理, 而要采用淬火加回火处理。例如, 含 Fe 大约 35% (体积分数) 的合金, 淬火可使 α 相不发生分解, 而后在调幅分解线以下回火获得调幅结构。但是必须合理选定回火温度和回火时间, 控制 α_1 相单畴尺寸, 使合金成为形状各向异性的单畴的集合体, 而且具有较高的矫顽力。

2. 铝镍钴合金

(1) 铝镍钴合金的成分 为了进一步提高铁镍铝合金的磁性能, 加入钴而产生了铝镍钴合金。

钴的作用是: ①提高合金的 H_c 、 B_r 值。调幅分解的富钴 α_1 相, 比无钴 α_1 相具有更高的饱和磁化强度; 钴还能显著地提高磁能积 $(BH)_m$ 。钴含量越高, 合金的永磁性能越好。②提高合金的居里温度 t_c , 同时降低调幅分解温度 T_s , 这都有利于采用磁场处理, 发挥磁场处理的效果, 使合金沿原外磁场方向获得较高的 H_c 、 B_r 和磁致密度 γ_w 。③降低 α 相的分解速度, 使临界冷却速度降低, 增大合金的磁淬透性, 有利于铸造大型磁铁。

铁镍铝合金中加入钴后, 一般要适当降低镍

和铝的含量($w(\text{Ni}) < 21\%$ 、 $w(\text{Al}) < 11\%$), 并应配入适量的铜, 才能使 B_r 、 H_c 和 $(BH)_r$ 值同时提高。铝镍钴合金的牌号有许多种(见表 10-11), 最主要就是 AlNiCo_5 和 AlNiCo_8 两种。合金的性能与其晶粒形态有关, 图 10-31 示晶粒形态对退磁曲线的影响。合金的晶粒形态可由铸造时的凝固过程来控制, 利用定向结晶技术控制凝固过程, 可以得到沿 $\langle 100 \rangle$ 相互平行的粗大柱状晶结构的合金, 其沿柱头晶轴向的永磁性能很好。

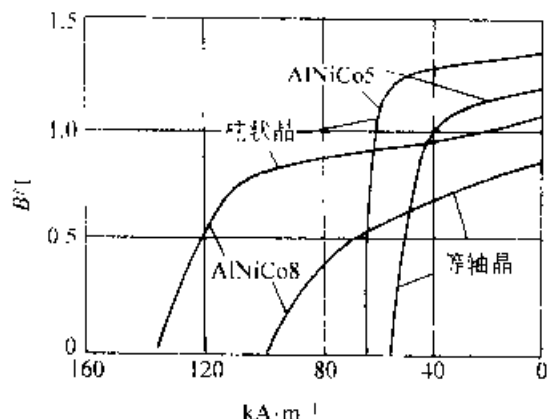


图 10-31 晶体形态对 AlNiCo_5 和 AlNiCo_8 合金退磁曲线的影响

(2) 铝镍钴合金的组织 图 10-32 是 AlNiCo_5 合金相图的截面, 可见在 1200°C 以上是单相 α 固溶体; 在 900°C 以下发生 $\alpha \rightarrow \alpha_1 - \alpha_2$ 调幅分解。 α_1 为体心立方结构, 富 Fe、Co, 饱和磁化强度高; α_2 同样为体心立方结构, 富 Ni、Al 在 $1200 \sim 850^\circ\text{C}$ 范围内, 冷却时 α 相中可能析出 γ 相。在 600°C 以下长期加热, 还可能析出 γ' 相。 γ 和 γ' 相皆为面心立方结构, 属于有害相(见图 10-33)。为了保证合金的水磁性能, 必须抑制 γ 和 γ' 相的析出。

AlNiCo_5 的 γ 相在 1050°C 左右析出最强烈, 而 AlNiCo_8 的 γ 相在 1100°C 左右析出最强烈。

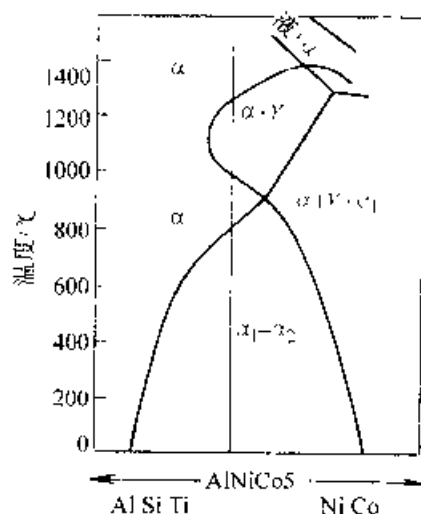


图 10-32 AlNiCo_5 合金相图的截面图

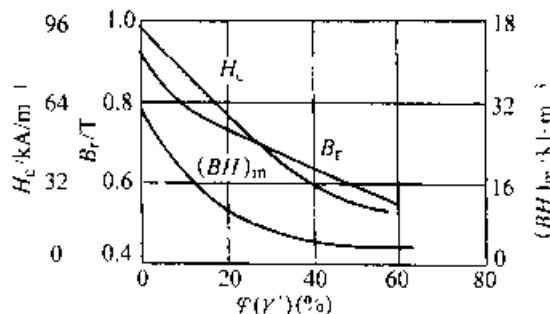


图 10-33 γ 相的含量对 AlNiCo_8 合金磁性能的影响

AlNiCo_8 的情况与 AlNiCo_5 相近, 它们的组织转变及组成相见表 10-12。和 FeNiAl 合金一样, AlNiCo 合金较理想的结构也是具有显著形状各向异性并充分弥散有序分布的 $\alpha_1 - \alpha_2$ 调幅结构。

表 10-12 AlNiCo_5 和 AlNiCo_8 合金中的相

合金	温度	存在的相	相结构
AlNiCo_5	1200°C 以上	α	α : 体心立方 $a = 2.87 \text{ \AA}$ (有超结构)
	$1200 \sim 850^\circ\text{C}$	$\alpha + \gamma$	γ : 面心立方
	850°C 以下	$\alpha_1 + \alpha_2$	α_1 : 体心立方 α_2 : 体心立方
	600°C 以下	$\alpha_1 + \alpha_2 + \gamma'$	γ' : 面心立方, $a = 3.56 \text{ \AA}$
AlNiCo_8	1250°C 以上	α	α : 体心立方 $a = 2.86 \text{ \AA}$ (有超结构)
	$1250 \sim 845^\circ\text{C}$	$\alpha + \gamma$	γ : 面心立方, $a = 3.65 \text{ \AA}$
	$845 \sim 800^\circ\text{C}$	$\alpha + \alpha_2 + \gamma$	α_1 : 体心立方 $a = 2.90 \text{ \AA}$
	800°C 以下	$\alpha_1 + \alpha_2 + \gamma'$	γ' : 面心立方, $a = 3.59 \text{ \AA}$

注: $\text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ 。

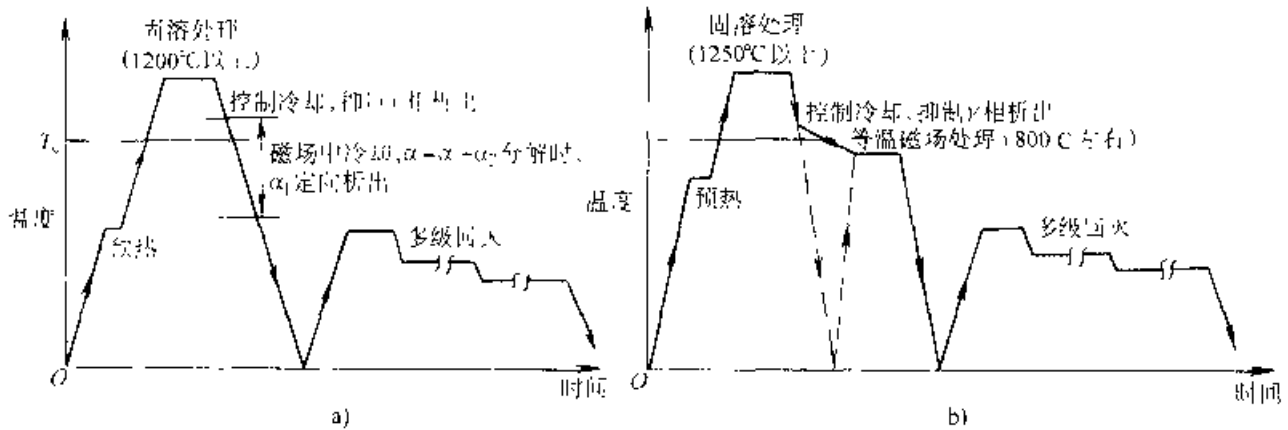


图 10-34 AlNiCo5(a)和 AlNiCo8(b)的典型热处理工艺过程示意图

(3) 铝镍钴合金的热处理 铝镍钴合金热处理的要点是,防止在高温发生 $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ 转变;使 $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ 充分完成;增大 α_1 相的形状各向异性及择优取向,以获得最佳的永磁性能。AlNiCo5 和 AlNiCo8 的典型热处理过程如图 10-34 所示,主要包括固溶处理(或淬火)、磁场处理和回火三种工序。

1) 固溶处理 合金的成分特别是 Al 的分布应该十分均匀(生产中的许多质量事故往往与 Al 的不充分合金化有关)。固溶处理的目的是加热获得单相 α 固溶体,使铸态的 γ 相完全溶解,并使成分均匀化。加热温度应高于 $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ 转变温度,但不能高于 α 单相区的上限。图 10-35 表明了 AlNiCo5 的磁性能与加热温度的关系,其中有两个最佳温度范围,一般选用高温范围(1200°C 以上);AlNiCo8 则选在 1250°C 以上。加热到固溶温度后,根据产品尺寸适当保温,使产品内外都达到固溶温度。

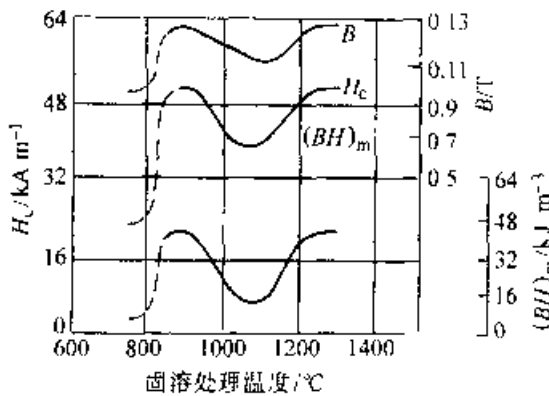


图 10-35 AlNiCo5 经不同温度固溶处理(磁场处理)后的磁性能

有些合金的 α 相稳定性高的温度范围相当狭窄(925~850°C 之间),如果处理前的原始组织中

没有残余 γ 相,也可以采用中温处理,这时加热时间不必过长。硅能抑制 γ 相的析出,改善合金的淬透性,含 $w(Si) 0.2\% \sim 0.4\%$ 的大型磁铁,适宜采用中温处理。

合金加热获得完全的 α 相后,为抑制 γ 相析出,应以不造成过大内应力的临界冷却速度冷却到室温(如图 10-34, b 中虚线所示),或者冷却到约 900°C,接着进行磁场处理。

2) 磁场处理 钴含量 $w(Co)$ 大于 15% 的各向异性 AlNiCo 合金,一般都采用磁场处理工艺来提高永磁性能。具体方法是:将被冷却到居里点以上 50~100°C (即 900°C 左右)的合金置于磁场中,以一定的速度继续冷却,或者在热磁处理炉中保温一定时间,依靠磁场的作用,使调幅分解形成的 α_1 相沿接近外磁场的易磁化方向排列,形成磁织构,以获得高的矫顽力。

在磁场中的冷却速度不宜过快,以便 $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ 充分完成;但冷却速度也不能太慢,以保证 α_1 相的高度弥散分布。图 10-36 表明冷却速度对各向异性的 AlNiCo5 磁性能的影响,可以看出冷却速度为 0.8~1°C/s 时磁性能较好。具体合金在磁场中的临界冷却速度皆由试验来确定。

钛含量 $w(Ti)$ 大于 3% 的铝镍钴合金(例如 AlNiCo8), $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ 分解较慢,必须进行等温磁场处理,等温处理温度与时间的确定,以分解充分完成、产物获得最佳形态的原则。AlNiCo8 的等温磁场处理温度为 800°C 左右,约比 $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ 的分解温度低 50°C。保温时间一般为 10~20min,时间不得过长,以免析出相长大,磁性能降低。

对于在磁场中控制冷却的无钛少钛合金(例如 AlNiCo5),磁场强度应不小于 120~160kA/

m 、磁场有效作用的温度范围一般都很窄,常常为 20°C 左右。为了保证铁磁性相 α_1 析出时立即受到磁场的作用,以发挥磁场处理的效果,多在较宽的范围(一般为 $850\sim 750^{\circ}\text{C}$,有时为 $900\sim 650^{\circ}\text{C}$)内施加磁场。对于含钛 $w(\text{Ti})$ 超过 3% 的合金(例如 AlNiCo8),等温磁场处理的磁场强度应大于 200kA/m ,磁场在开始保温时施加。

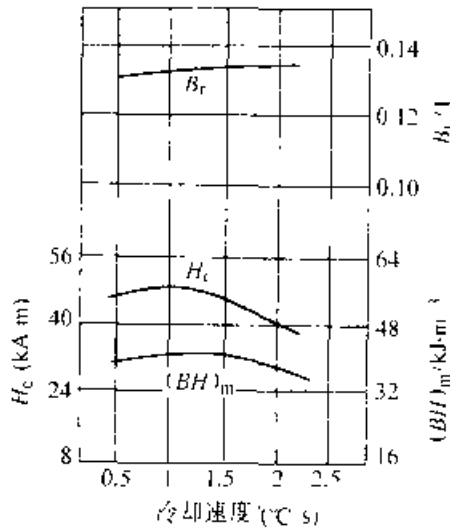


图 10-36 各向异性 AlNiCo5 合金在磁场中的冷却速度对磁性能的影响 (经 600°C 回火)

3) 回火 低钴 ($w(\text{Co}) < 12\%$) 合金和无钴合金一样,在固溶加热和以临界冷却速度连续冷却之后,为了提高剩磁感应强度,进行一次回火,回火温度为 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。

钴含量 $w(\text{Co})$ 超过 15% 的合金,进行固溶加热及随后的磁场处理时,由于钴含量较高,调幅分解不可能一次到底,为了进一步提高矫顽力和磁能积,必须进行回火。

回火的目的是使调幅分解继续发生,进一步调整 α_1 和 α_2 中的合金元素含量,使 α_1 中的铁、钴含量增高,铁磁性增强,并使 α_2 中的镍、铝含量增多,铁磁性减弱,结果使矫顽力显著增大。

为了获得更好的效果, AlNiCo5 采用二级回火,而 AlNiCo8 甚至要求采用多级回火。第一级回火的温度为 $600\sim 650^{\circ}\text{C}$,保温时间为 $2\sim 10\text{h}$ 。第二级回火温度比第一级低 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$,保温 $15\sim 20\text{h}$ 。回火温度越低,最佳保温时间越长,保温时间过长要发生过回火。如果过回火是可逆的,进行一次温度略低的第二次回火可以使性能恢复,若过回火是不可逆的,则必须重新固溶处理和磁场处理,然后再进行正确的回火。

为了提高铝镍钴合金的机械加工性能,可以进行退火。具体工艺是:加热到 $1000\sim 1150^{\circ}\text{C}$,保温 $3\sim 6\text{h}$,空冷,因有 γ 相析出,合金退火后的硬度降低,但塑性和韧性提高(不发生 $\alpha \rightarrow \gamma + \alpha$ 转变的、无 Co 的 FeNiAl 合金,或此种转变被抑制的、含 Ti 和 Si 的 AlNiCo 合金不进行退火处理)。

FeNiAl 和 AlNiCo 合金的典型热处理工艺制度见表 10-13。

表 10-13 铸造铁镍铝和铝镍钴永磁合金的典型热处理工艺制度

合金类型	固溶处理温度 $^{\circ}\text{C}$	冷却速度 ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)		磁场处理	回火级数与制度
		在 $(800^{\circ}\text{C}$ 左右)	在 $(800\sim 500^{\circ}\text{C}$ 范围内)		
FeNiAl (AlNi 型)	$1100\sim 1200$	空气或沸水	空气或沸水		
AlNiCo	$1200\sim 1250$	$>100\sim 150$	$<15\sim 20$	—	—
AlNiCo (各向异性)	$1250\sim 1300$	$>150\sim 200$	$<15\sim 20$	在 $830\sim 750^{\circ}\text{C}$ 范围内加磁场	$600^{\circ}\text{C}, 2\text{h}$ ^①
AlNiCoCu (各向异性) AlNiCoCu (定向结晶)	$1250\sim 1300$	$>200\sim 300$	$<10\sim 15$	在 $830\sim 750^{\circ}\text{C}$ 范围内加磁场	二级回火: (I) $630\sim 660^{\circ}\text{C}, 2\text{h}$ (II) $530\sim 560^{\circ}\text{C}, 6\sim 10\text{h}$
AlNiCoCuTi (各向异性) AlNiCoCuTi (定向结晶)	$1200\sim 1230$	$>200\sim 300$		$800\sim 820^{\circ}\text{C}$ 保温 $15\sim 20\text{min}$, 加磁场	多级回火: (I) $680^{\circ}\text{C}, 2\text{h}$ (II) $660^{\circ}\text{C}, 2\text{h}$ (III) $640^{\circ}\text{C}, 2\text{h}$ (IV) $560, 10\sim 12\text{h}$ (V) $530^{\circ}\text{C}, 6\text{h}$

① 钴含量 $w(\text{Co})$ 低于 $12\%\sim 15\%$ 时无需回火。

表 10-14 各向异性铁钴钒磁滞合金的回火制度

牌 号	成分(质量分数)(%)	回 火 温 度
2J3	Co48, V3.5	620~660°C, 保温 20~30min, 空气冷却
2J4	Co45, Ni6, V4	600~660°C, 保温 20~30min, 空气冷却
2J7	Co52, V7	600~660°C, 保温 20~30min, 空气冷却
2J8, 2J10	Co52, V9; Co52, V10	580~660°C, 保温 20~30min, 空气冷却
2J11, 2J12	Co52, V11; Co52, V12	580~660°C, 保温 20~30min, 空气冷却

10.1.2.3 铁钴钒合金和铁铬钴合金

铁钴钒和铁铬钴合金是两种用量较大的变形永磁合金。

1. 铁钴钒合金 铁钴钒合金为相变型变形永磁合金, 是重要的磁滞合金。一般 $w(\text{Co})$ 51%~53%, $w(\text{V})$ 钒 13% 以下。加钴的目的是保证最高的矫顽力和剩磁感应强度; 加钒的目的是抑制 α 相的有序化, 改善加工性能。可用铬代替一部分钒。合金在淬火状态下塑性很好, 可加工成薄带或丝材。它的磁性能主要依靠淬火后的冷变形和回火来控制。

合金的热处理和冷加工工艺一般为: 900~1100°C 淬火 → 变形量 90% 以上的冷加工 → 560~660°C 回火。表 10-14 中给出了各向异性铁钴钒磁滞合金的回火制度。图 10-37 和图 10-38 所示是冷变形量和回火温度对磁性能的影响。变形对硬磁性能有利; 在 600°C 左右回火可获得最佳磁性能。

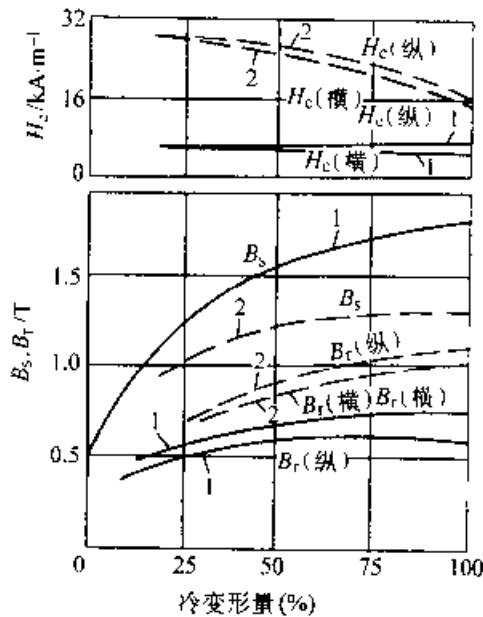


图 10-37 铁钴钒(含 $w(\text{Cr})$ 2%~3%) 合金的冷变形量对磁性能的影响
1—冷变形 2—冷变形后 600°C 回火

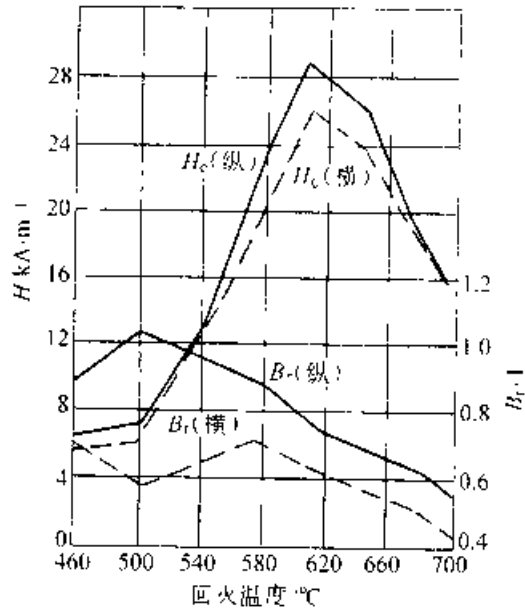


图 10-38 回火温度对铁钴钒 $w(\text{Co})$ (52%, $w(\text{V})$ 13%) 合金磁性能的影响

铁钴钒合金具有 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 转变, 淬火组织为 α' 。经大量冷变形后, 可能残余的 γ 相可完全转变为 α' 相, 它呈长条状分布并形成织构。回火时发生 $\alpha' \rightarrow \alpha + \gamma$ 转变, 非磁性的面心立方 γ 相呈薄片状, 在磁性的体心立方 α 相边界析出, 将原 α' 相分割为大量细小的 α 相磁块, 其大小皆小于单畴临界尺寸, 并处于被隔离的磁绝缘状态。由于保留和产生了晶体与形状的各向异性, 合金的 H_c 大大提高。此时纵向和横向磁性能相差很大(见图 10-37), 纵向性能比横向好得多。

铁钴钒合金的饱和磁致伸缩系数 λ_s 较大 [(40~80) × 10⁻⁶], 回火过程中施加应力(应力回火), 可以获得类似于磁场处理的效果。

2. 铁铬钴合金 铁铬钴合金是 70 年代发展起来的一种析出型变形永磁合金。它具有较好的韧性, 可以冷、热加工, 轧带拉丝, 也可以由铸造和粉末冶金方法生产。合金在较低的温度范围内发生 $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ 调幅分解, 形成富铁、钴的强铁磁相 α_1 和富铬的非铁磁相 α_2 , 使合金具有很好的永磁性能。

图 10-39 为含 $w(\text{Nb})1\%$ 、 $w(\text{Al})1.5\%$ 的 Fe-Cr-Co15 合金相图截面。铬含量低时易出现 γ 相, 严重损害磁性能。含量过高则易形成 σ 相 (FeCr 金属间化合物), 严重损害韧性。铬使饱和磁感 B_s 和居里点 T_c 降低。钴能提高合金的调幅分解温度, 扩大分解温度范围, 同时提高 B_s 和 T_c , 并在一定的成分范围内保证合金有高的 H_c 和 B_s 。加入钼、硅等可改善加工性能和热处理工艺性能, 且提高磁性能。目前, 铁铬钴合金的成分主要为 $w(\text{Cr})27\% \sim 28\%$ 、 $w(\text{Co})23\% \sim 26\%$ 、 $w(\text{Mo})3\%$, 或 $w(\text{Si})0.7\% \sim 1.0\%$ 。

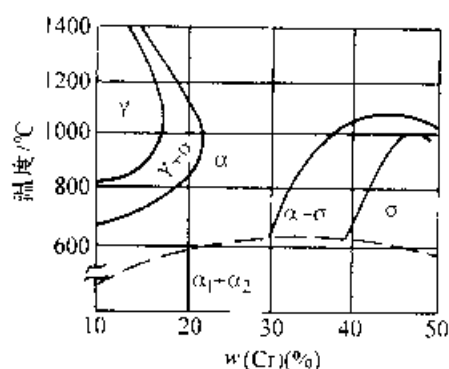


图 10-39 FeCrCo 合金含 $w(\text{Co})15\%$ 的纵截面图

铁铬钴合金的典型热处理和加工工艺为:

1300~1330°C 固溶处理 (水冷) → 冷加工 → 620~640°C 磁场处理 → 时效处理 (多级时效)。几种常用合金的热处理工艺与性能见表 10-15。从 1300°C 以下快冷, 是防止 γ 相和 σ 相析出, 获得单一的 α 相组织。在居里温度 T_c (660~680°C) 以下的调幅分解区 (510~640°C) 进行磁场处理 (一般为 610~650°C, 磁场强度应大于 160kA/m)。由于 $\alpha_1 + \alpha_2$ 分解比 σ 相的析出快得多, σ 相不析出, 而 α_1 弥散析出, 呈细长条状沿磁场方向与 α_2 相形成调幅结构。磁场处理温度越高, 析出相的粒子越粗大。保温时间越长, 两相的成分差也越大。为了使两相大小适中, 而成分差尽可能大, 以提高永磁性能, 一般进行分级时效处理。新的研究表明, 铁铬钴合金高矫顽力的获得, 主要决定于调幅结构所产生的畴壁钉扎效应, 而不是孤立状单畴颗粒“一致转动”的作用。

10.1.2.4 铂钴合金

铂钴合金为有序转变型变形永磁合金, 具有很高的矫顽力和磁能积; 良好的塑性, 可加工成细丝和薄带, 可任意加工而磁性不变, 极耐腐蚀, 耐火, 适用于微型或超微型磁系统, 可制造形状复杂的元件, 例如计时、医疗和飞机航行记录仪表中的磁元件等。

表 10-15 几种常用铁铬钴合金的热处理和磁性能

成分(质量分数)(%)	热 处 理 制 度	B_r / T	H_c / (A/m)	$(BH)_m$ / (kJ/m ³)
Fe-31Cr-23Co	1300°C, 30min 固溶处理 640°C, 10min 磁场处理 600°C, 1h; 580°C, 2h 分级时效	1.16	48000	33
Fe-28Cr-23Co-1Si	1300°C, 30min 固溶处理 630°C, 1h 磁场处理 600°C, 2h; 580°C, 4h 分级时效	1.30	46000	42
Fe-30Cr-25Co-3Mo	1300°C, 30min 固溶处理 630°C, 30min 磁场处理 600°C, 2h; 580°C, 4h 分级时效	1.15	62000	40
Fe-21Cr-15Co-3V-2Ti	1100°C, 1h 固溶处理 670°C, 1h 磁场处理 620°C, 1h; 600°C, 1h; 580°C, 1h 580°C, 1h; 540°C, 5h 多级时效	1.40	46000	48

铂钴合金形成连续固溶体，硬磁性能以大约等量铂、钴原子浓度（相对原子质量 $x(\text{Co})$ 23%~26%）时为最好，如图 10-40 所示。这样的合金，在 825°C 以上为无序的面心立方结构；825°C 以下为有序的面心正方结构，同时表现出铁磁性。825°C 既是该合金的有序转变温度，也是合金的居里点。

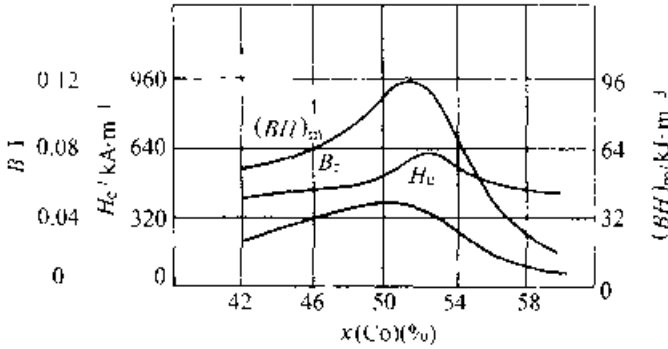


图 10-40 PtCo 合金的永磁性能与钴含量的关系

为了获得良好的永磁性能，必须恰当地控制合金的有序度，因为完全有序时矫顽力太低，有序相的畴壁能高，当无序相中弥散分布为有序相时，畴壁横切有序相，会使畴壁能升高，使畴壁被钉住，矫顽力增大，有序相颗粒尺寸以 20~50 μm 为最好。

铂钴合金的热处理一般是：加热到 1000°C 左右，获得无序结构，以大约 150°C/min 的冷却速度冷至室温，然后在 600°C 左右进行时效，使合金达到要求的有序化程度。图 10-41 所示是时效处理时间对合金磁性能的影响。表 10-16 中给出了几种铂钴合金的热处理工艺和所得的磁性能。

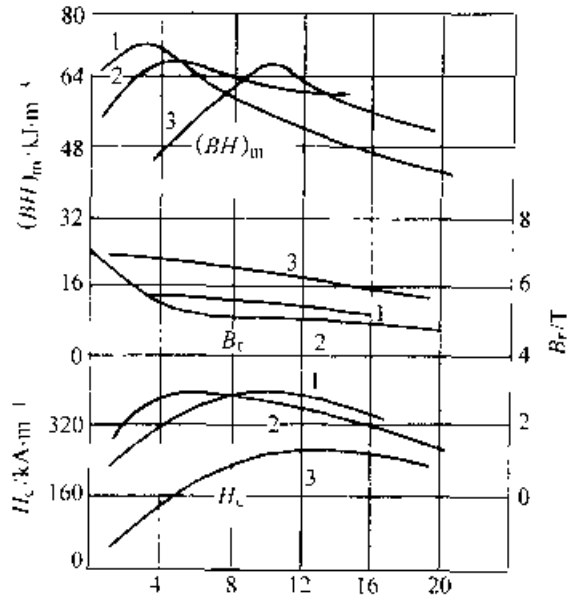


图 10-41 不同钴含量的 PtCo 合金经淬火 (1000°C 加热, 以 78°C/min 的速度冷却) 后在 600°C 时效时磁性能与保温时间的关系
1— $x(\text{Co})$ 45.5% 2— $x(\text{Co})$ 48%
3— $x(\text{Co})$ 54%

10.1.2.5 稀土钴合金

稀土钴合金是 60、70 年代出现的以稀土元素与钴金属之间形成的金属间化合物为基体的新型永磁合金。其磁化强度高，磁晶各向异性大，居里点高，磁能积的大小较传统的永磁合金有突破性的提高，被认为是比较理想的永磁材料。已应用于电子工业中的元器件，如制作雷达行波管内电子聚焦的周期永磁体阵列、微波器件和电子手表的永磁体；飞机及飞船电动机和仪表；限制器、隔离器和集成电路隔离器；磁泡储存器的永磁薄膜；以

表 10-16 几种铂钴合金的成分、热处理和磁性能

序号	成分(摩尔分数)(%)						热处理制度	H_c / (kA/m)	B_r / (T)	$(BH)_m$ / (kJ/m ³)
	Pt	Co	Pd	Fe	Ni	Cu				
1	47.5	52.5	—	—	—	—	1000°C 水淬, 600°C 时效, 保温 15~30min	312	0.79	93.6
2	49	51	—	—	—	—	1000°C 加热水淬, 600°C 时效, 保温 20~60min	400~416	0.7~0.72	96~100
3	48~45	50	2~3	—	—	—	1000°C 加热, 以 14~20°C/min 冷速冷至 600°C, 保温 1~5h	320~400	0.62~0.72	76~84
4	20~50	20~50	—	5~10	—	—	900°C 加热, 620°C 等温淬火, 600~650°C 时效	320~352	0.77~0.8	84
5	49.5	44.5	—	5	1	—	900°C 加热, 620°C 等温淬火, 600~650°C 时效	—	—	108
6	49.45	41.5	—	5	1	0.05	900°C 加热, 620°C 等温淬火, 600~650°C 时效	—	—	116

表 10-17 我国稀土钴永磁合金的磁性能

合金牌号	剩磁 B_r (T)	磁感应矫顽力 H_{cb} (kA/m)		最大磁能积 $(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)
		不小于		
XGS86/36	0.60	320	360	64~88
XGS96/40	0.70	360	400	88~104
XGS112/96	0.73	520	960	104~120
XGS128/120	0.78	560	1200	120~135
XGS144/120	0.84	600	1200	135~150
XGS160/96	0.88	640	960	150~183
XGS196/96	0.96	690	960	183~207
XGS196/40	0.98	380	400	183~204
XGS208/44	1.02	420	440	200~220
XGS240/46	1.07	440	460	220~250

表 10-18 我国稀土钴永磁合金的其它物理性能

合金牌号	磁感应温度系数 (0~100°C) $\alpha_B/\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$	居里温度 t_c (°C)	密度 d (g/cm ³)	相对回复 磁导率 μ_{re}	维氏硬度 (HV)	线膨胀系数 α	电阻率 ρ ($\Omega\cdot\text{m}$)
	XGS86/36	-9	450~500	7.8~8.0	1.10	450~500	10
XGS96/40	-9	450~500	7.8~8.0	1.10	450~500	10	5×10^{-7}
XGS112/96	-5	700~750	8.0~8.3	1.05~1.10	450~500	10	5×10^{-7}
XGS128/120	-5	700~750	8.0~8.3	1.05~1.10	450~500	10	5×10^{-7}
XGS144/120	-5	700~750	8.0~8.3	1.05~1.10	450~500	10	5×10^{-7}
XGS160/96	-5	700~750	8.0~8.1	1.05~1.10	450~500	10	5×10^{-7}
XGS196/96	-5	700~750	8.1~8.3	1.05~1.10	450~500	10	5×10^{-7}
XGS196/40	-3	800~850	8.3~8.5	1.00~1.05	500~600	12.7	9×10^{-8}
XGS208/44	3	800~850	8.3~8.5	1.00~1.05	500~600	12.7	9×10^{-8}
XGS240/46	-3	800~850	8.3~8.5	1.00~1.05	500~600	12.7	9×10^{-8}

及微型马达、微型继电器、医疗器具等。我国的稀土钴合金见表 10-17 和表 10-18，这类合金的发展并不悖于我国的资源条件，但原材料较稀缺和昂贵仍然是存在的主问题。

钐钴合金是最基本的稀土钴合金，其相图见图 10-42。Sm 与 Co 生成一系列金属间化合物，其中 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 最重要，分别构成两种钐钴合金的基础。目前，两种稀土永磁合金皆主要采用粉末冶金的方法生产，其工艺流程为：原材料→冶炼→制粉→磁场取向与压力成形→真空烧结与热处理→机械加工→表面处理→检测。也可以采用

还原扩散、树脂粘结、熔体急冷、铸造、机械合金化等方法进行生产，且各有其特点。

1. SmCo_5 型合金 简单表达为 1:5 (指两种原子数之比) 型合金，是以 SmCo_5 化合物为基体的钐钴合金，最早出现于 60 年代中，被称为第一代稀土永磁合金。

SmCo_5 化合物具有 CaCu_5 型六方结构，有极高的磁晶各向异性常数 ($K_1=15\sim 19\times 10^4\text{kJ}/\text{m}^3$)，较高的饱和磁化强度 ($M_s=0.8\text{kA}/\text{m}$)，由其制成的合金可以获得极大的矫顽力 (达 $1191\sim 3184\text{kA}/\text{m}$) 和很高的磁能积 ($127\sim 183\text{kJ}/\text{m}^3$ 以

上),磁性能比著名的铸造 AlNiCo 合金有成倍的提升。这种合金按组织可分为两种:以 SmCo₅ 型化合物为基体的单相合金和在此基体中还析出有少量 Sm₂Co₇ 型化合物的多相合金。总体上,合金的矫顽力机制主要基于磁畴的形核和畴壁在晶界上的被钉扎,所以合金的晶粒要非常细小(1~10μm),基本上为单磁畴粒子。

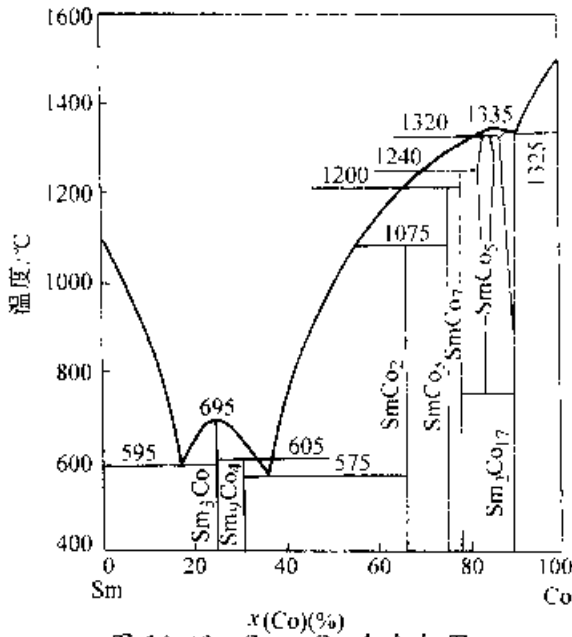


图 10-42 Sm-Co 合金相图

SmCo₅ 的化学计量成分(质量分数)是 33.8%Sm 和 66.2%Co。其中的钐和钴可相应用其他较便宜的和有特性的稀土元素 R(包括混合稀土合金 MM)和过渡族金属 TM 来取代,于是得到一系列新的合金。单相合金有 RCo₅(例如 SmCo₅、PrCo₅、(Sm,Pr)Co₅ 等)、MMCo₅ 以及 (Sm,MM)Co₅ 等;多相合金主要是 Ce(Co, Cu, Fe)_z(z=5~6) 等。纯 SmCo₅ 合金的成分,Sm 的含量一般都略高于化学计量比(w(Sm)为 37.2%),以利于消除工艺过程中氧的影响,提高收缩率和磁性能。(Sm,Pr)Co₅ 合金中,用较经济的 Pr 取代部分 Sm,既使合金更便宜,还可提高磁化强度和磁性能的稳定性。Ce(Co, Cu, Fe)_z 合金中,Ce 是资源丰富的元素,Cu 代 Co 可通过沉淀硬化提高矫顽力,而 Fe 的加入可提高磁化强度。所以合金的磁性能比较高,虽剩磁和磁能积有所下降,但成本大大降低。典型 SmCo₅ 型合金的主要性能见表 10-19。

SmCo₅ 型合金一般采用液相烧结法制备:在 SmCo₅ 基相粉末中添加富 Sm 成分(质量分数)

(含约 60%Sm 和 40%Co)合金的粉末,混合,球磨,得到细粉料(平均粒径为 1~10μm),在磁场中取向和预压,进行等静压成形,然后在真空中加热到 1100~1200°C 烧结约 1h。烧结时,添加的富 Sm 合金粉末转变成液相,逐渐被固体基相粉末吸收,并以此加快基相的烧结过程,提高其致密度,且使磁性能改善。表 10-20 中的数据表明,烧结温度的提高能全面提高合金的磁性能,但超过 1150°C 后,由于晶粒长大,晶界对畴壁钉扎的强度降低,矫顽力和磁能积显著下降,所以合金存在一个较合理的烧结温度。

表 10-19 SmCo₅ 型合金的主要磁性能

合金	B _r /T	H _{CB} (kA/m)	H _{UJ} (kA/m)	(BH) _m (kJ/m ³)
SmCo ₅	1.06	792	1360	221
(Sm _{0.7} Pr _{0.3})Co ₅	1.03	804	1320	207
(Sm _{0.5} Pr _{0.5} Nd _{0.2})Co ₅	1.05	770	1150	210
(Sm _{0.8} MM _{0.2})Co ₅	0.88	660		140
PrCo ₅	0.76	313		95.8
Sm(Co _{0.95} Cu _{0.11} Fe _{0.04}) ₅	1.04	500		210
Ce(Co _{0.92} Cu _{0.11} Fe _{0.11}) ₅	0.72	398	421	99
Ce(Co _{0.91} Cu _{0.11} Fe _{0.17}) _{5.2}	0.74	358		94.7
Ce(Co _{0.91} Cu _{0.14} Fe _{0.12}) _{5.4}	0.68	310		70.6
Ce(Co _{0.95} Cu _{0.11} Fe _{0.09}) _{5.4}	0.76	318		95.5

表 10-20 SmCo₅ 合金经不同温度烧结后的磁性能

烧结温度 /°C	B _r /T	H _{CB} (kA/m)	(BH) _m (kJ/m ³)
1120	0.790	597	120.2
1130	0.795	621	124.9
1140	0.820	625	129.7
1150	0.910	685	159.2
1160	0.905	581	113.3

为了改善矫顽力,SmCo₅ 型合金在烧结之后必须进行一种特殊的退火处理:直接从烧结温度缓慢(以不大于 3°C/min 的速度)冷却至 850~950°C,保温一定时间或不保温,然后以较快(不低于 30°C/min)的速度冷却至室温。合金的烧结

一热处理曲线如图 10-43 所示。必须注意,退火温度不能低于 800°C, 并且冷却速度在 800~500°C 之间一定要很快(一般采取油冷), 以免在 750°C 左右 SmCo_5 相分解或生成较粗大的第二相析出物, 而使合金的矫顽力降低。

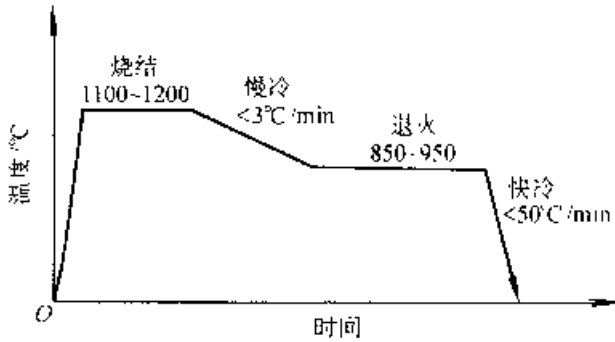


图 10-43 SmCo_5 型合金的烧结—热处理工艺曲线

2. $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型合金 亦简称为 2:17 型合金, 是以 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 化合物为基体的钐钴合金, 20 世纪 70 年代末出现, 被称为第二代稀土永磁合金。

$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 化合物在 1250°C 以上具有 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型六方结构, 1250°C 以下具有 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型菱方结构。与 SmCo_5 相比, 磁晶各向异性较低 ($K_1 = 3.3 \times 10^5 \text{ kJ}/\text{m}^3$), 但饱和磁化强度较高 ($M_s = 0.95 \text{ kA}/\text{m}$), 且可固溶而能进一步提高, 是更有效的高性能永磁合金的基体。 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型合金按组织也分两种: 以 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型化合物为基体的单相合金和在其基体上还沉淀有 SmCo_5 型化合物的多相合金。单相合金应用者较少, 实际上 2:17 型合金基本上为沉淀硬化的多相合金。其矫顽力机制主要是基于沉淀相粒子在畴壁上的钉扎作用, 因此要求合金组织中的沉淀相高度弥散分布和基体成分的高度微观不均匀性。

$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 化合物中的 Sm 用其他稀土元素 (例如 Pr, Nd) 取代会降低磁晶各向异性, 用 MM (例如 CeLa 合金) 取代会降低饱和磁化强度。所以在 R_2Co_{17} 型合金中, Sm 是最重要的、难以完全取代的稀土元素。其他稀土元素之所以引入, 主要是为了获得较便宜的合金。某些重稀土元素如 Er, Gd, Dy, Ho 等可部分取代 Sm, 可制得低温系数系的 R_2TM_{17} 永磁合金。一般 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型合金中 Sm 的含量比化学计量比低为 10%~20% (质量分数)。 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 化合物虽是易 C 轴的, 但其矫顽力还是偏低, 难以制作实用的永磁合金。现在, 合金在两个方面发展。一是用 Fe 代部分 Co, 提高

合金的饱和磁感应强度, 形成 $\text{Sm}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)$ 合金系。在其基础上加入 Mn、Cr 等来提高磁性能, 已开发 $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.15})_{17}$ 和 $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_{0.02})_{17}$ 两种。它们为单相合金, 矫顽力决定于反磁化畴的形核与长大的临界场。由于其磁性能的温度稳定性差, 制造工艺较复杂, 在工业上很少应用。二是加入 Cu, 利用其沉淀硬化作用, 形成 $\text{Sm}-\text{Co}-\text{Cu}$ 系。Cu 含量的增加能急剧增大合金的矫顽力, 但同时也使饱和磁感应强度很快下降, 所以也难得到有实用价值的合金。于是再加入少量能提高饱和磁感应强度的 Fe, 形成 $\text{Sm}-\text{Co}-\text{Cu}-\text{Fe}$ 系。并且还进一步加入能提高磁晶各向异性的金属 (例如 Zr、Ti、Hf 等), 形成 $\text{Sm}-\text{Co}-\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Zr}$ 系等性能优异的永磁合金系列。部分 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型合金的主要性能见表 10-21。

表 10-21 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型合金的主要磁性能

合金	B_r (T)	H_{CB} (kA/m)	H_{C1} (kA/m)	$(BH)_m$ (kJ/m ³)
$\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_{0.15})_{17}$	1.10		579	238.8
$\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{0.15})_{17}$	1.13		1066.6	222.8
$\text{Sm}(\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{0.05})_{17.5}$	0.93		496	163.5
$\text{Sm}(\text{Co}_{0.75}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.15})_{17.0}$	1.00		796	161.5
$\text{Sm}(\text{Co}_{0.75}\text{Cu}_{0.15}\text{Fe}_{0.1})_{17.1}$	0.98		573.1	185.4
$\text{Sm}(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.01})_{17}$	1.10		520	240
$\text{Sm}(\text{Co}_{0.75}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.20}\text{Zr}_{0.02})_{17.5}$	1.07	760	1000	216
$\text{Sm}(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.02})_{17.8}$	1.20		1110	263
$\text{Sm}(\text{Co}_{0.672}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.028})_{18.25}$	0.85		760	132
$\text{Sm}_{0.7}\text{Ce}_{0.5}(\text{Co}_{0.75}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.25}\text{Zr}_{0.02})_{17.5}$	1.06	648	744	210

$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型合金的制备过程与 SmCo_5 型合金相近。粉末经磁场取向及压制后进行烧结和热处理。以 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$ ($7.0 \leq z \leq 8.5$) 合金为例, 其烧结和热处理的工艺过程如图 10-44 所示。一般采用的烧结温度为 1190~1220°C, 时

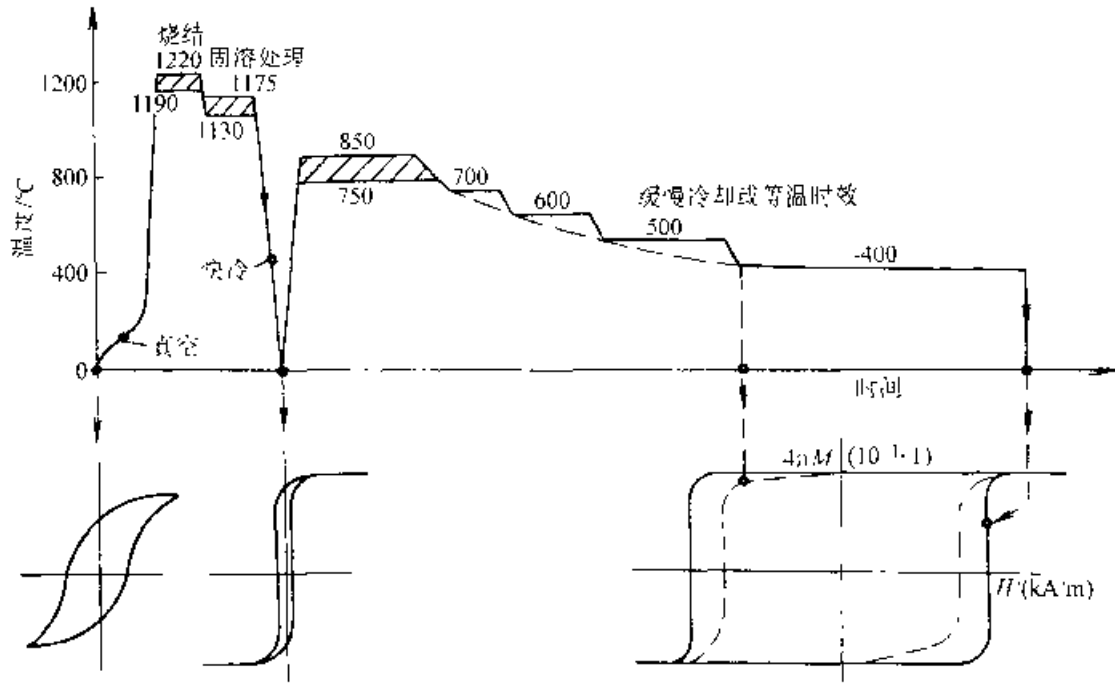


图 10-44 Sm_2CO_{17} -型合金 $[Sm(Co,Cu,Fe,Zr)_z(7.0 \leq z \leq 8.5)$ 合金]的烧结—热处理工艺曲线及磁滞回线变化示意图

间约 1~2h, 得到致密的合金, 接着慢冷至固溶处理温度 1130~1175°C, 保温约 0.5~10h, 以获得均匀的单相固溶体, 并由油淬或氩气流冷却, 将固溶体组织保持到室温。为了提高矫顽力, 然后将合金置于 750~850°C 进行时效处理, 时效的时间与合金的成分有关, 含 Zr 低时为 20~40min, 高时达 8~30h。时效之后不可快冷, 采取控速冷却, 冷速约为 0.3~1.0°C/min, 也可进行分级时效。合金经分级时效处理的矫顽力比经一次时效的要高得多, 见图 10 45。含 Zr 的合金大多实行分级时效, 即再在 700°C 保温 1h, 600°C 保温 2h, 500°C 保温 4h, 400°C 保温 8~10h, 之后急冷至室温。含 Cr 较高的合金, 如采用控速冷却至 100°C 后, 一定要在此温度再时效一些时间。在经过 750~850°C 的时效处理后, 合金的单相固溶体转变为两相的细胞状组织。胞粒为含 Fe、Zr 的 2:17 型基体相, 胞壁是富 Cu 的 1:5 型沉淀相, 它们之间保持一定的共格关系。合金的矫顽力就决定于沉淀相胞壁对畴壁的钉扎作用, 而与两相的磁晶各向异性和畴壁能的差、胞径和胞壁宽度等有关。适当的多级时效可利用其所造成的两相成分及形态的扩大的, 逐渐地、尽可能地提高合金的矫顽力。

10.1.2.6 稀土铁合金

稀土铁合金是 80 年代出现的以稀土元素(主

要是钆)与铁(或铁硼)形成之金属间化合物为基体的最新型永磁合金(即钆铁硼合金)。它具有比稀土钨合金更大的剩磁(达 $B_r = 1.48T$)、更高的矫顽力(达 $H_c = 684.6kA/m$)和最大的磁能积[达 $(BH)_m = 407.6kJ/m^3$]。为第三代稀土永磁合金, 被誉为“磁王”。这类合金的力学性能也比第二代的好, 不那么容易破碎, 密度也比较小(约低 13%), 因而更利于实现磁性元件的轻量化, 薄型片, 小型化和超小型化。另外, 一个最大优点是原

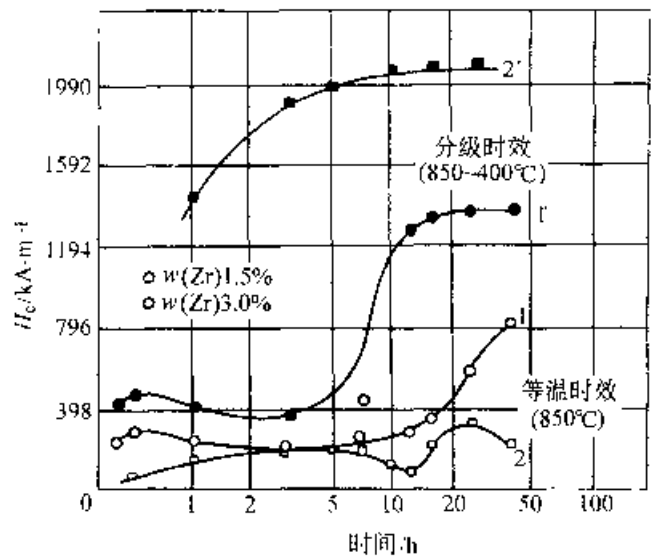


图 10 45 25.5Sm- Co -6Cu -15Fe -Zr 合金一级时效和分级时效时矫顽力的变化

材料丰富且价格便宜，只相当于钕钴合金的 1/2 左右，所以钕铁硼得到了极大的重视，正在逐步取代钕钴和铝镍钴永磁合金。

NdFeB 合金以 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物为基体。 $Nd_2Fe_{14}B$ 属四方晶体结构，为铁磁性多畴体相，具有很高的磁晶各向异性 and 优异的内禀磁参数。NdFeB 的磁性能主要是建立在 $Nd_2Fe_{14}B$ 的这些特性基础之上的，所以合金的成分基本上设计接近于此化合物的成分。但是，单相化合物的永磁性能并非很理想。试验证明，获得最好永磁性能的合金成分必须含有比化合物更多的一些 Nd 和 B，一般为（质量分数）约 36%Nd、约 63%Fe 和约 1%B，即合金的组织除了 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物基体相外，还含有一定量的富 Nd 相和富 B 相。后两种相基本上为非铁磁性物质，它们的合理含量完全由试验来确定。

图 10-16 所示 Nd 含量对 NdFeB 合金磁性能的影响。随含量的增加，富 Nd 相增多，有利于合金烧结，增大收缩量和致密度，使 B_r 急剧升高。但当 $x(Nd)$ 约 12% 时，因非铁磁性相增多， B_r 开始迅速下降。合金在 $x(Nd)$ 为 14%~15% 时获得最高的 B_r 。在 Nd 含量增大时 H_c 一直是增长的，所以由 Nd 含量的控制可以调整合金的矫顽力。必须指出，Nd 含量太高会促进合金晶粒长大，反之使矫顽力下降。图 10-17 所示为 B 含量对 NdFeB 磁性能的影响，B 是促进 $Nd_2Fe_{14}B$ 相形成的关键元素，含量低于 $x(B)$ 5% 时，合金处于 $Nd_2Fe_{14}B + Nd_2Fe_{17} + Nd$ 的三相区（见图 10-18）。

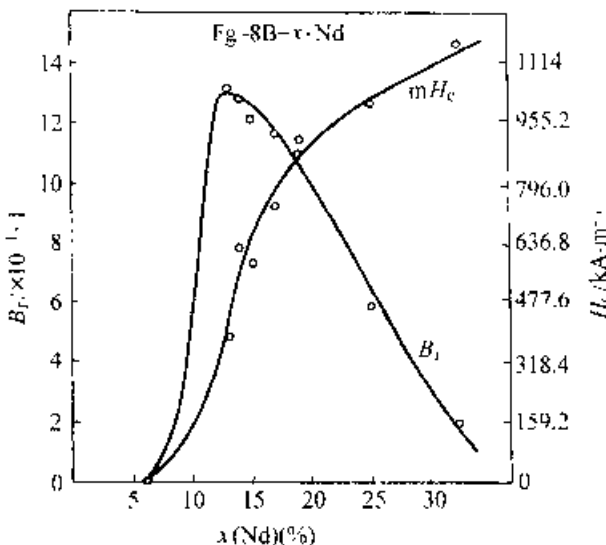


图 10-16 Nd 含量对 $Nd_xFe_{14-x}B_{1-x}$ 合金磁性能的影响

其中 Nd_2Fe_{17} 是易基面相，磁性很软，所以合金的 H_c 和 B_r 都很低。在 $x(B)$ 6%~7% 时合金的 B_r 和 H_c 值最佳。B 过量后，过多的非磁性富 B 相使 B_r 降低。为了获得最大的磁能积，合金的 Nd、B 的含量还是应尽可能地接近 $Nd_2Fe_{14}B$ 的成分。目前磁能积最高的 $Nd_{2.1}Fe_{11.9}B_{0.9}$ 合金的 Nd 和 B 的含量只比化合物 $Nd_2Fe_{14}B$ 的相应高（摩尔分数）0.6%Nd 和 0.02%B。另外，提高 Fe 的含量能明显提高合金的磁能积（见图 10-19）。

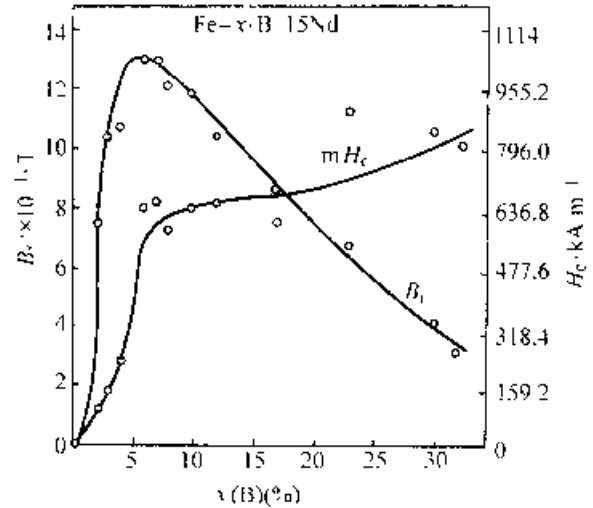


图 10-17 B 含量对 $Nd_{14-x}Fe_{82-x}B_x$ 合金磁性能的影响

高性能烧结 NdFeB 合金的磁性能见图 10-20。

NdFeB 合金目前还有不足之处，主要是热稳定性较差，居里温度偏低，磁感应温度系数和矫顽力温度系数偏高（见表 10-22）。这些问题的解决直接影响其全面取代稀土钴和铝镍钴合金的进程和范围。在这方面，采取合金化的途径取得了一定进展。如用 Co 取代部分 Fe，可提高居里温度，使磁感应温度系数降低，但矫顽力也有所降低。用 Dy 取代部分 Nd，可提高各向异性场和矫顽力，降低矫顽力温度系数，但会牺牲剩磁和磁能积。复合加入 Co 和 Al、Co 和 Dy 的综合效果较好。此外，少量加入 Ga 或 Nb，也可有效地提高矫顽力和其热稳定性。合金化的 NdFeB 的性能见表 10-23。NdFeB 的另一个缺点是抗氧化和耐腐蚀性能较差。因此必须采取表面防护，如蒸镀 Ni、Cr、Al 金属，镀 Al-Cr 或 Cu-Ni 合金薄膜，化学沉积 Ni-P 镀层，涂含氟树脂或环氧树脂等效果都很好。合金中添加 Al、Si、P 等元素，耐蚀性可以改善，而加入 V、Nb、Cr 时，除了改善耐蚀性外，还可提高磁性能。

表 10 23 合金化 NdFeB 合金的磁性能

合 金	B_r T	H_{c1} $kA \cdot m^{-1}$	H_{c2} $kA \cdot m^{-1}$	$(BH)_{max}$ $kJ \cdot m^{-3}$	T $^{\circ}C$	$B_{0.5}$ $\% \cdot K^{-1}$	$H_{0.5}$ $\% \cdot K^{-1}$
Nd-Fe-B	1.23	880	950	290	312	0.126	0.6
Nd ₂ (Fe _{1-x} Co _x) ₁₄ B ₄	1.25		800	290	398	0.085	
Nd ₂ (Fe ₁₂ Co ₂ Al ₁) ₁₄ B ₄	1.32		880	328	500	0.071	
Nd ₂ (Dy _x Fe _{1-x} Co ₂) ₁₄ B ₄	1.10	858	1862	236	580		
Nd ₂ (Fe _{1-x} Co _x Ga _{1-x} B ₄)	1.35		570	318	90	0.07	-0.5
Nd ₂ (Hf _x (Dy) _{1-x} Fe ₁₄)B ₄	0.75	757	1639	118		0.029	
Nd ₂ Fe ₁₄ Ti ₂ B ₄	1.22	861	960	256		-0.03	

NdFeB 合金一般采用与稀土钴合金类似的粉末冶金技术制备。典型工艺是将真空熔炼的铸锭破碎成平均粒度约 3 μ m 的粉末，在横向磁场中取向并压制成形，然后进行真空或氩气烧结和热处理。为了保证最好的磁性能，生产过程都采用无氧工艺，以最大限度地降低铁的氧化与损失，使合金中的含氧量不超过 1500 $\times 10^{-6}$ ，非磁性相的体积分数小于 1%。

合金的性能对烧结和热处理工艺参数特别敏感，烧结温度越高或粉末尺寸越大，则合金的晶粒越粗大而硬磁性能越低，若烧结温度过低，则烧结不完全和合金的致密度低而性能不好。所以必须选定合理的烧结温度范围。一般，NdFeB 的烧结温度为 1060~1100 $^{\circ}C$ ，与稀土元素的种类和含量有关，如含 La、Ce 或混合稀土时，温度应当低些，烧结之后的冷却对性能有影响，以随炉冷却的结果为好。但生产上为了避免炉冷时炉料冷却不均匀而导致产品性能不同，通常在烧结之后采取快速冷却，然后再进行适当的热处理。

NdFeB 在烧结并快冷的状态下磁性能不高，但可用随后的回火处理来显著提高（见图 10-51）。采用一次（或一级）磁硬化回火时，一般是将烧结合金加热至 570~600 $^{\circ}C$ ，保温 1h，然后水冷（如图 10-52a 所示）。效果较好、应用最多的是采用二级回火，其典型的回火工艺是，将烧结合金加热到 900 $^{\circ}C$ ，保温 2h，以 1.3 $^{\circ}C/min$ 的速度控制冷却至室温，然后再加热至 550~700 $^{\circ}C$ ，保温 1h，接着水冷。二级回火也可在烧结之后不快冷至室温，而直接降温至一级回火和二级回火温度连续分级进行处理，如图 10-52b 所示。大量试验表明，获得最佳磁性能的一级回火温度为 900 $^{\circ}C$ ，

与合金成分的变化关系不大；二级回火的最佳温度与合金的成分有一定关系，由试验来确定，但一般不超过 700 $^{\circ}C$ 。

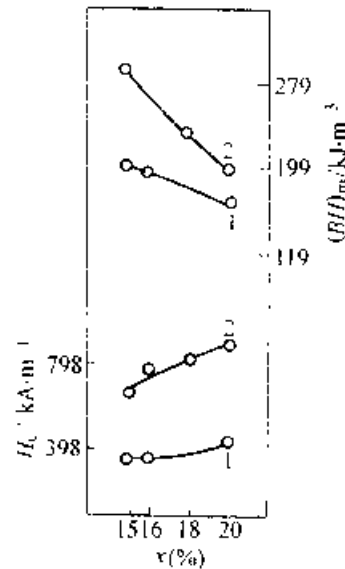


图 10-51 Nd₂Fe₁₄B_x合金回火前后磁性能的变化
1—烧结态 2—回火态

NdFeB 在烧结状态下的显微组织主要为基体相 NdFe₁₄B 的晶粒，其尺寸远大于其单畴粒子临界大小，晶内极少晶体缺陷，也不存在精细结构。富 Nd 相熔点较低，大多数以不同厚度膜片状的形式分布在基体晶界上和三叉晶界处，也有少量呈小块状和细粒状散落在基体的晶界上和晶粒内。富 B 相则大部分以多边形颗粒的形式存于三叉晶界和一般晶界上，个别亦会出现在晶粒内。合金的组织中还可能存在着少量氧化物（主要是 Nd₂O₃）、富 Fe（主要是 α -Fe）、外来杂质和烧结残留的空洞。热处理不会改变基体、富 B 相和其

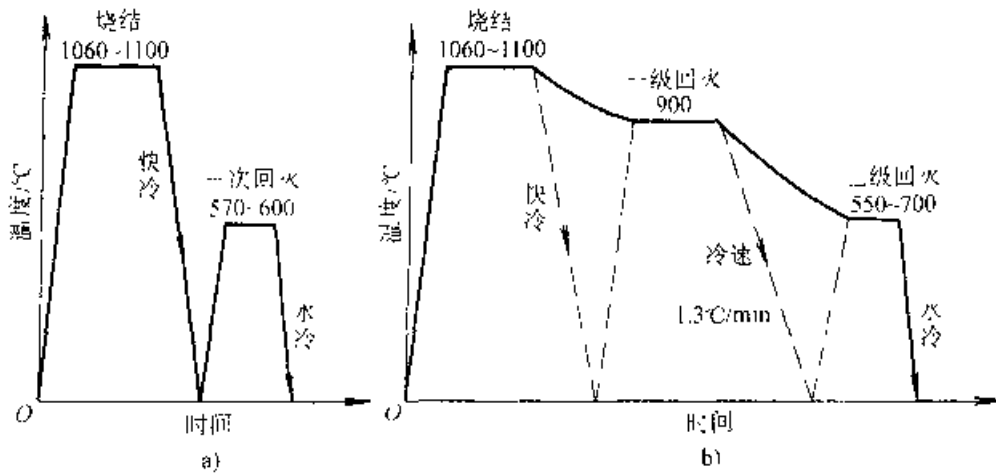


图 10-52 NdFeB 合金的烧结—热处理工艺曲线

a) 一级回火 b) 二级回火

他杂质,热处理能改善合金的磁性能,只与其中富Nd相的形态、分布、数量等的变化有关系。关于NdFeB的矫顽力机制,多数观点认为,是反磁化畴的形核场起控制作用。富Nd相在基体晶界上合理分布能有效地减少反向畴的形核点,同时还可钉扎跨晶界的畴壁,阻碍畴壁运动。NdFeB在900°C的第一级回火处理时,晶粒表面缺陷减少,富Nd相转变为液相,并沿晶界发生合理的再分布,为随后的分解创造有利条件;而在550~700°C间进行第二级回火时,富Nd液相分解,趋于三元共晶成分,形成有利的组织形态,并使晶界上特别是在与富Nd相相接触的基体相表面上存在的BCC相结构层消失,而使合金的矫顽力值大大提高。

10.2 膨胀合金的热处理

金属和合金受温度的作用时一般是热胀冷缩,胀缩的大小用线膨胀系数表达。膨胀系数为金属和合金的体积性能,基本上决定了其组元或组成相的性质与含量,并大致呈直线关系,而对组织

的形态不敏感。

以铁族金属为基体的合金,由于存在铁磁性,在居里点以下有反常的热膨胀;而一些反铁磁性合金,在奈尔点以下也发生反常的热膨胀。具有特殊热膨胀特性或效应的合金通称为膨胀合金。它们主要应用于制造电真空器件,精密仪器、仪表元件及自动控制元件等。

按照热膨胀和磁特性,膨胀合金可分为低膨胀合金、铁磁性定膨胀合金、无磁性定膨胀合金和高膨胀合金等四类

10.2.1 低膨胀合金的热处理

低膨胀合金常称因瓦合金,是指在常温或低温范围内具有很低的膨胀系数的合金。其热膨胀系数 $\alpha_{20-100} \leq 1.8 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$,主要用于制造精密仪器、仪表中要求尺寸不变的零件,例如标准量具、标准电容器、精密天平、大地测量尺、微波谐振腔、热双金属的被动层、液态气体容器等。几种著名合金的成分及性能见表10-24。目前获得广泛应用的是因瓦和超因瓦合金。

表 10-24 低膨胀合金的成分和性能

合金名称	主要成分(质量分数)(%)	线膨胀系数 $\alpha (10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	居里点 $t_c (^{\circ}\text{C})$	$\gamma \rightarrow \alpha$ 相变温度/ $^{\circ}\text{C}$
因瓦(4J36)	36Ni—Fe	1.2	232	-120
超因瓦(4J32)	4Co—32Ni—Fe	0.0	230	-100
不锈钢因瓦	11Cr—52Co—Fe	0.0	117	—
铁铂合金	25Pt—Fe	30	80	-70
铁钯合金	31Pd—Fe	0.0	340	—
锰钯合金	35.5Mn—Pd	1.5	—	—
无磁因瓦	5.5Fe—0.5Mn—Cr	~0.0	$t_N \downarrow \sim 50$	—

(1) 奈尔点。

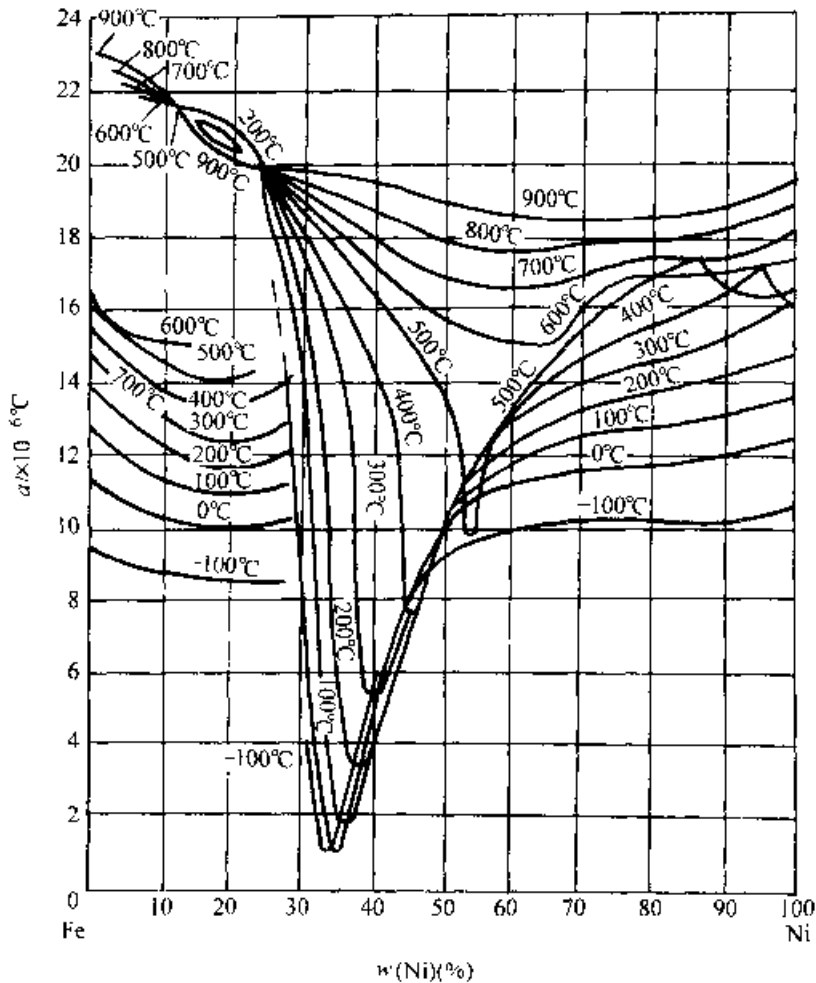


图 10-53 铁镍合金在不同温度下的热膨胀系数

10.2.1.1 因瓦合金

1. 因瓦合金的成分和性能 含 $w(\text{Ni})36\%$ 的铁镍合金在 230°C 以下 (低至 -253°C) 具有极低的膨胀系数 (见图 10-53), 为最典型的因瓦合金, 我国牌号为 4J36。4J36 合金试样, 在保护气氛或真空中加热到 $850\sim 900^\circ\text{C}$, 保温 60min, 以 $\leq 300^\circ\text{C}/\text{h}$ 的冷速冷至 200°C 以下出炉, 膨胀系数 $\alpha_{20\sim -100^\circ\text{C}} \leq 1.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。膨胀曲线如图 10-54 所示, 成分和线膨胀系数见表 10-25。

图 10-55 所示是铁镍合金的热导率 λ 和比热容 C 的变化, 图 10-56 所示是铁镍合金的电阻率 ρ 和电阻温度系数 α_R 的变化。

因瓦合金成分接近于面心与体心的相界 (见图 10-57), 相当于磁矩开始急剧下降与较低居里点所对应的成分 (见图 10-58)。图 10-59 表明, 在居里点以上, 因瓦合金的膨胀系数与一般金属类似, 而在居里点以下膨胀系数特小, 室温时接近于零值。因瓦合金这种反常的小热膨胀, 是由于在居里点以下铁磁性改变所引起的本征体积磁致伸缩导致的收缩, 抵消了正常的热膨胀。

4J36 合金中, 除铁磁性元素钴等以及少量铜以外, 加入或带入任何元素和夹杂, 都会使膨胀系数增大。常见元素的影响见图 10-60。少量硅对合金的膨胀系数影响不大, 但使居里点下降。碳的影响很大, 如图 10-61 所示。碳含量较高时, 合金尺寸的时间稳定性变坏。在保证合金可加工性的前提下, 应尽量降低硅、锰、碳的含量。

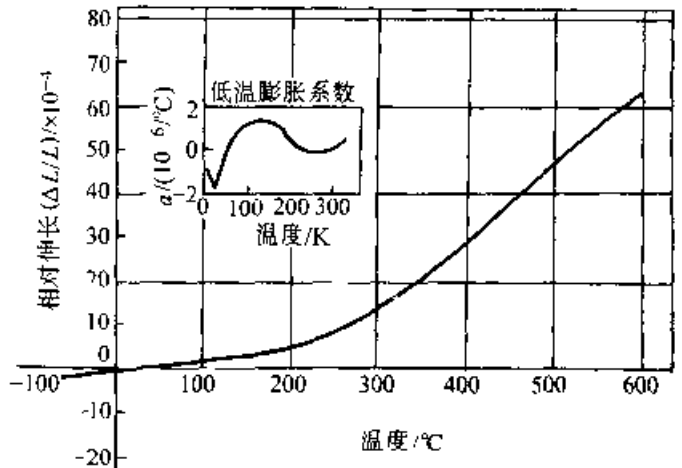


图 10-54 4J36 合金的膨胀曲线

表 10-25 4J36 合金的化学成分和膨胀系数

化学成分(%)	C	P	S	Mn	Si	Ni	Fe
(质量分数)	≤0.05	≤0.02	≤0.02	≤0.6	≤0.3	35.0~37.0	余量
膨胀系数	-129~18°C	-40~21°C	0~21°C	21~100°C	21~200°C	21~300°C	21~400°C
$\alpha' (10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	1.98	1.75	1.58	1.40	2.45	5.16	7.80

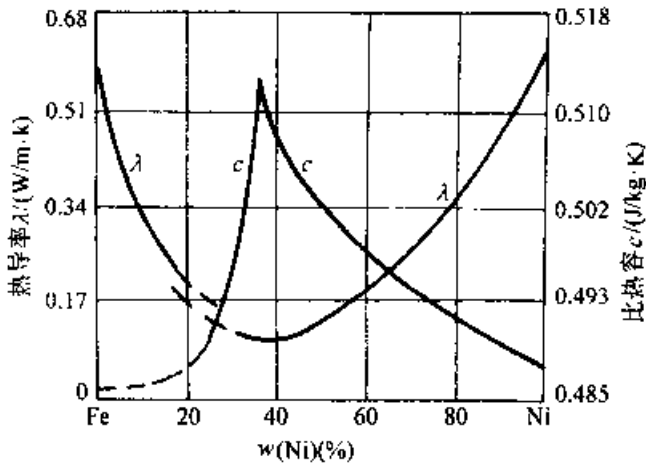


图 10-55 铁镍合金的热导率 λ 和比热容 c 的变化

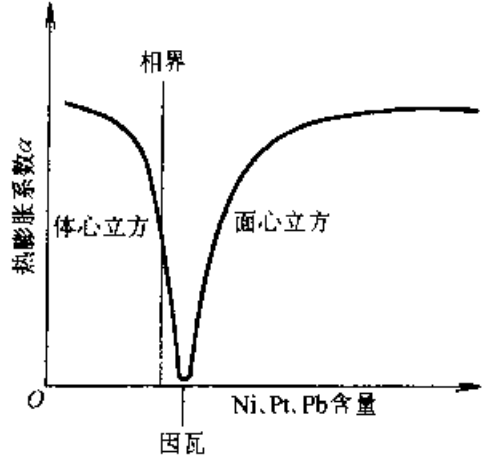


图 10-57 典型因瓦合金室温膨胀系数 α 与成分关系的示意图

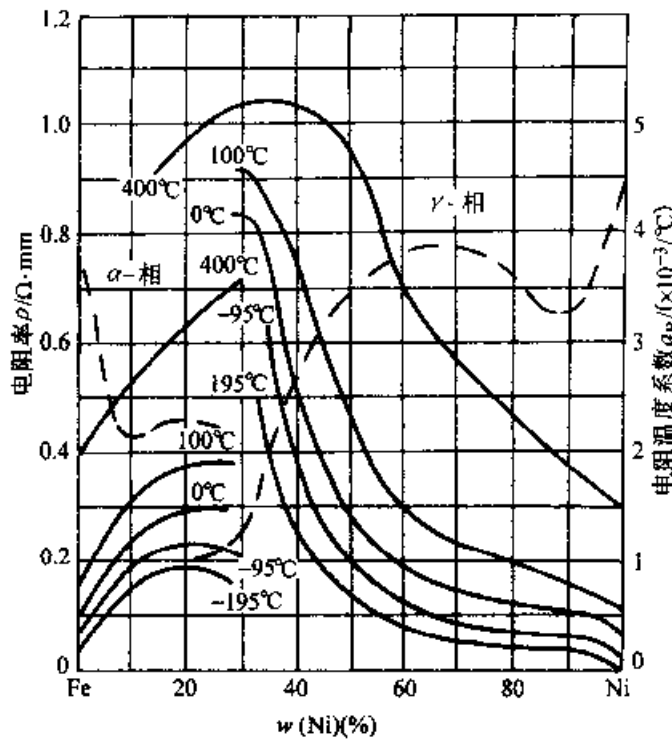


图 10-56 铁镍合金的电阻率 ρ (实线) 和电阻温度系数 α_R (虚线) 的变化

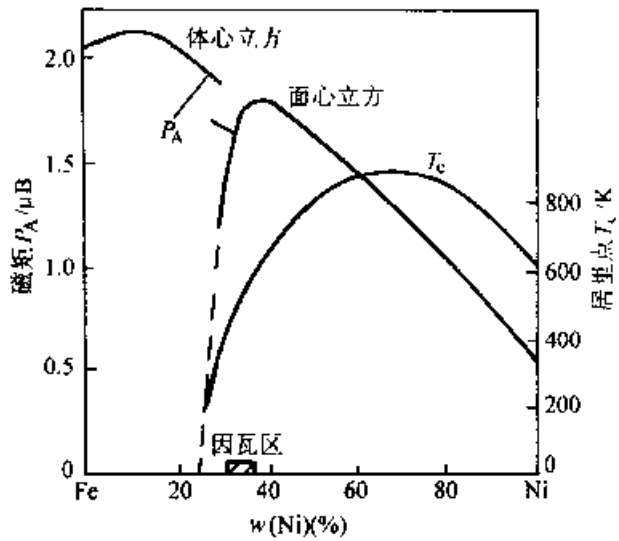


图 10-58 铁镍合金的磁矩 P_A 和居里点 T_C 与成分的关系

2. 因瓦合金的热处理 膨胀合金的生产流程一般是: 坯料→热变形(热轧)软化热处理→冷变形(冷轧、冷拔、冷拉)→中间热处理→冷变形→成品热处理。因此,因瓦合金的热处理主要包括坯料和成品的热处理两方面。

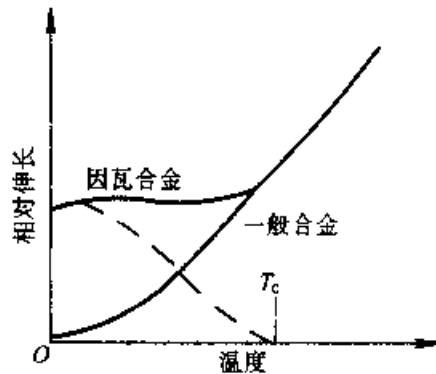


图 10-59 因瓦合金与一般金属的热膨胀曲线的比较(示意图)(虚表示在 T_C 以下因瓦合金因铁磁性降低而产生的相对收缩)

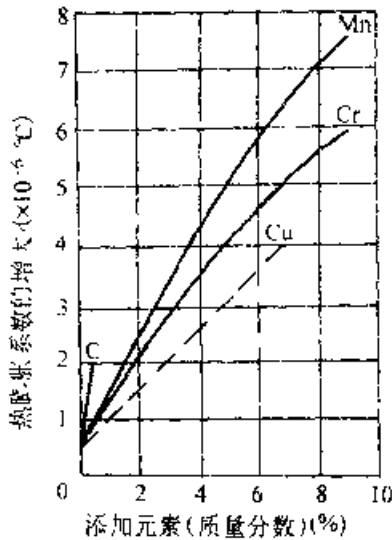


图 10-60 常见元素对 4J36 合金热膨胀系数的影响

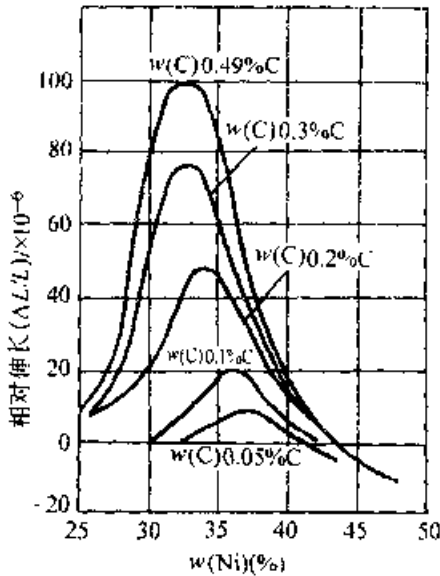


图 10-61 碳含量对铁镍合金热膨胀的影响

(1) 坯料的热加工和热处理 铁镍膨胀合金的导热性很差,热加工的加热速度不宜过快,热锻温度一般为 1150~1240°C;热轧温度约 1120°C。加热时间不应过长,以免晶粒长大和晶界粗化,使机械加工性能降低。加热时应控制气氛中的硫、碳等有害元素。合金的冷变形抗力不大,很容易冷加工,但冷变形量不要超过 60%~70%,以免形成变形组织,或再结晶组织。要避免产生表面缺陷。

冷变形前和两次冷变形之间,为了提高或恢复合金的塑性,必须进行软化退火和中间退火。退火都在还原(不得含硫)或保护气氛中进行,加热温度为 830~880°C,可炉冷或空冷。

冷加工或变形之后,为了消除应力,在 530~

550°C 进行退火。

(2) 成品热处理 铁镍合金形成均匀的 γ 固溶体,但在 900°C 以下,由于在因瓦成分($w(\text{Ni})$ 36%)以内 $\gamma \leftrightarrow \alpha$ 相变热滞很严重,实际上起作用的是图 10-62 所示的亚稳态相图,由图可知,热处理不能改变 4J36 合金的组织(始终为 γ 相),不能使其强化。合金的强化只能依靠冷变形。但热处理和冷变形都可改变合金的膨胀性能。

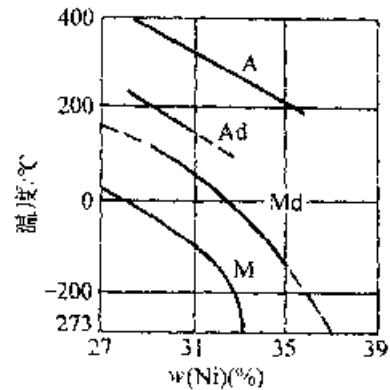


图 10-62 因瓦成分区铁镍合金的亚稳状态图

表 10-26 热处理和冷变形对 Ni36 合金热膨胀系数的影响

热处理和冷变形条件		$\alpha' / (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$	
		17~19°C	1~250°C
热锻后		1.66	3.11
850°C 固溶处理		0.64	2.53
850°C 固溶处理再时效		1.02	2.13
由 850°C 经 19 小时冷至室温		2.01	2.89
850°C 退火		1.709	
冷拔	变形量 30%	0.126	
	变形量 47.2%	-0.233	
	变形量 57.2%	-0.83	
	变形量 65.5%	0.36	

表 10-26 中给出了因瓦合金经不同热处理和不同变形量冷拔后的热膨胀系数。固溶处理能使合金的热膨胀系数减小,而固溶处理后继之以回火,或固溶加热后慢冷时,热膨胀系数回升甚至增大。冷变形时,随变形量的增大,热膨胀系数一直减小,甚至变为负值。固溶处理和冷变形的作用在于它们带来了晶体缺陷(空位、位错等),破坏了原子的短程有序度,影响了合金的自发磁化强度,因而降低了合金的热膨胀能力。此外,温度升高时内应力松弛,或可能有马氏体逆转变,都会导致体

积的收缩,减小实际热膨胀量。显然,冷变形的作用比热处理更有效。但靠冷变形获得低膨胀系数并不可取,因为效果不稳定,随时间和温度的变化,膨胀系数会增大。所以成品在冷变形之后必须进行热处理。

成品的热处理大致分以下几种情况。

1) 一般进行三段热处理:①先固溶处理,在空气中加热到 830°C,保温 20min,淬火,使合金成分均匀化。②再回火,在空气中加热到 315°C,保温 60min,消除固溶处理的应力。③最后稳定化处理,加热到 95°C,保温 18h,使组织和尺寸趋于稳定。

2) 对于形状复杂或尺寸稳定性要求高的产品,采用加热到 850~870°C,保温 30min,以 10~50°C/h 的冷速冷却的退火工艺;或加热到 850~870°C,保温 30min,空冷,再在 315°C 回火的工艺。有时回火要交替进行多次。

3) 对于冷加工或机械加工的高精度零件,采用的热处理制度是,先进行消除应力回火,加热到 315~370°C,保温约 60min 后空冷;再进行稳定化处理,加热到略高于使用温度,缓冷到稍低于使用温度,再缓慢加热到略高于使用温度,缓冷到室温。为了改善稳定性,在居里点附近的冷却要极

其缓慢地进行

1) 在特殊情况下,例如用于大地测量和计量的器具,除化学成分和冶炼方法要求严格之外,还要采取特殊的处理方法,如机械加工后,先进行消除应力退火,然后进行快速时效。快速加热至 150°C,保温 24h,按每 24h 降低 25°C 的冷却速度冷至室温。

(3) 低温用因瓦合金的热处理 在低温和超低温条件下使用的容器、管道及其他装置,除了要求低膨胀系数外,常常还希望有较高的强度和韧性。为此,在因瓦合金的基础上,添加一些铬、铜等元素。较重要的低温用因瓦合金有 Ni36Cr、Ni36Cu、Ni39 等。它们的成分见表 10-27。Ni36Cr 主要用于 20K 以下的低温装置;Ni39 主要用于 200~300°C 至 -269°C 温度范围内使用的结构和管道。

Ni36Cr 合金的热处理是,加热到 (840±10)°C,保温 15min 后水冷;再加热到 315°C,保温 60min 后空冷。Ni39 合金的热处理是,加热到 850~900°C,保温 15min 后空冷。

Ni36Cr 合金在不同热处理状态下的低温膨胀性能见表 10-28。Ni36Cr 和 Ni39 合金经 950°C 加热,5min 保温和水冷处理后,低温下的力学性能见表 10-29。

表 10-27 几种低温因瓦合金的成分

牌 号	化学成分、质量分数(%)						
	Ni	Mn	Si	C	Cu	Cr	Fe
Ni36Cr	36	0.15	0.3	0.05	0.25	0.5	余量
Ni36Cu	36	0.5	<0.5	<0.15	<0.5		余量
Ni39	39	0.4	0.25	0.05	—		余量

表 10-28 Ni36Cr 合金的低温膨胀系数

状态及热处理制度	膨 胀 系 数 ($\alpha \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)										
	259	-253	-218	225	195	173	-123	-73	-23	27	
63%冷变形	-0.1	2.0	2.4	-2.6	0.5	1.2	1.3	0.8	0.4	0.6	
淬火					1.0	1.4	1.6	1.2	0.7	0.9	
淬火+315°C,1h回火					1.0	1.5	1.9	1.4	0.9	1.1	
950°C空冷					1.0	1.7	2.1	1.6	1.3	1.5	
950°C炉冷					0.9	1.6	2.2	1.8	1.5	1.8	
600°C,5h退火,冷到100°C,保温90h		-1.5	-1.8	1.3	1.5	2.1	2.6	2.5	2.2	2.5	

表 10-29 Ni36Cr 和 Ni39 合金的低温力学性能

牌号	试验温度 / °C	σ_s / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ (%)	ψ (%)	α_K (J/cm ²)
Ni36Cr	27	430	260	50	83	280
	-196	850	570	13	72	260
	-253	970	690	50	68	230
Ni39	27	480	340	-	-	240
	-196	890	620	-	-	236
	-253	1050	650	-	-	180

10.2.1.2 超因瓦合金

1. 超因瓦合金的成分和性能 由图 10-63 和表 10-30 可知, 在 Ni36 合金中, 镍含量约为 32% (质量分数), 钴含量约为 4% (质量分数) (即 Ni32Co4 合金), 膨胀系数 $\alpha_{20 \sim 100^\circ\text{C}}$ 接近于零。与 Ni36 合金相比, Ni32Co4 合金的居里点与其相同, 马氏体点 Ms 略高, 但膨胀系数低得多。这个合金一般叫做超因瓦合金, 我国的牌号为 4J32。它在大气温度变化范围 (-60~80°C) 内, 膨胀系数差不多只有 4J36 的一半。

4J32 合金的典型成分及膨胀系数见表 10-31。根据对试样膨胀系数的要求, 规定用两种热处理工艺。

(1) 在保护气氛或真空中加热到 850~900°C, 保温 60min, 以小于 300°C/h 的冷速冷却至 200°C 以下出炉, $\alpha_{20 \sim 100^\circ\text{C}} \leq 1.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

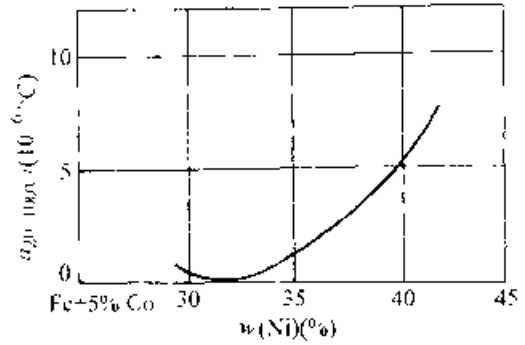


图 10-63 Ni31Co5 合金中镍含量对膨胀系数的影响

(2) 在保护气氛中加热到 850~900°C, 保温 90min 后淬火; 然后加热到 300~320°C, 保温 1h, 以小于 80°C/h 的冷速冷却至 80°C 以下出炉, $\alpha_{20 \sim 100^\circ\text{C}} \leq 1.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

4J32 合金的膨胀曲线如图 10-64 所示。

2. 超因瓦合金的热处理 4J32 合金的组织为单相奥氏体, 加工性能与 4J36 合金相似, 很容易变形, 也不能用热处理强化。热处理工艺有以下几种。

(1) 去应力退火, 加热温度为 530~550°C。

(2) 冷加工后恢复塑性的退火, 加热温度为 830~880°C。

(3) 尺寸稳定化处理: 先在空气中加热到约 830°C, 保温 20min 以后水淬; 再在还原性气氛或空气中 (表面保护) 加热到 315°C, 保温 60min 后空冷; 最后在 95°C 保温 18h。

表 10-30 铁镍钴合金中不同镍、钴含量时的膨胀系数

合金成分 (质量分数)(%)	Co	0	3.5	4	4	5	5	6	6	
	Ni	36.5	31	32.5	33	33.5	31.5	32.5	30.5	31.5
	Co-Ni	36.5	37.5	36.5	37	37.5	36.5	37.5	36.5	37.5
$\alpha_{20 \sim 100^\circ\text{C}} / (\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$		1.2	0.3	~0	0.1	0.5	~0	0.5	~0	0.1

表 10-31 4J32 合金的化学成分和膨胀系数

化学成分 (质量分 数)(%)	C	P	S	Si	Mn	Ni	Co	Cu	Fe
	0.020	0.003	0.004	0.08	0.27	32.2	3.7	0.62	余量
膨胀系数 $\alpha' (\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$	20~-60°C	20~-20°C	20~0°C	15~-130°C	15~-200°C	15~-300°C	15~-400°C	15~-500°C	15~-600°C
	-0.92	-0.60	-0.74	0.86	2.91	4.88	7.70	9.61	10.80

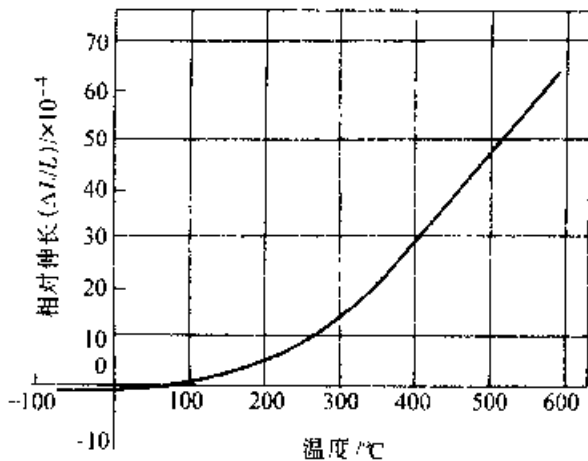


图 10-64 4J32 合金的膨胀曲线

热处理制度对膨胀系数影响很大。同 4J36 合金一样，4J32 合金在 850°C 以上温度退火时，膨胀系数较大；冷却速度快时，膨胀系数减小。淬火、退火状态的膨胀系数见表 10-32。

表 10-32 4J32 合金退火和淬火状态下的热膨胀系数 $\alpha(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$

温度范围/°C	炉号 A		炉号 B		炉号 C	
	退火	淬火	退火	淬火	退火	淬火
室温~50	0.83	0.22	0.94	0.31	0.86	0.25
室温~100	1.09	0.43	1.19	0.47	1.04	0.41
室温~150	1.44	0.80	1.57	0.87	1.31	0.80
室温~200	2.07	1.44	2.01	1.47	1.78	1.25

注：退火、淬火加热温度均为 830°C。

表 10-33 4J9 合金的化学成分和膨胀系数

化学成分 (质量分数)(%)	C	P	S	Si	Mn	Co	Cr	Fe
	0.024	0.005	0.08	0.08	0.20	53.35	9.10	余量
膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	21~-60°C	21~-20°C	21~0°C	21~100°C	21~200°C	21~300°C	21~400°C	21~500°C
	-0.61	-0.68	-0.67	0.42	5.54	8.86	11.04	12.94

表 10-34 4J9、4J32、4J36 合金的耐蚀性(比较)

牌 号	炉 号	腐 蚀 失 重 $AP/(\times 10^{-4}\text{g}/\text{cm}^2)$			
		时 间	10 天	22 天	42 天
4J9			0.16	0.70	0.99
4J32			2.00	2.80	3.70
4J36			4.40	6.20	8.30

10.2.1.3 其他因瓦合金

除了一般因瓦和超因瓦合金外，还有一些兼有某种特殊性能的低膨胀合金，例如不锈因瓦合金，高强度因瓦合金，非铁磁性因瓦合金，以及贵金属因瓦合金等。

1. 不锈因瓦合金

(1) 不锈因瓦合金的成分和性能 含(质量分数)约 54%Co、37%Fe、9%Cr 的合金，具有很高的耐蚀性能和极低的线膨胀系数 ($\alpha_{20} = 1.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)，我国的牌号为 4J9。它的成分和膨胀系数见表 10-33，耐蚀性和膨胀曲线(与 4J36、4J32 对比)分别如表 10-34 和图 10-65 所示。

(2) 不锈因瓦合金的热处理 4J9 合金的成分处于 γ 同 $\gamma-\alpha$ 间的相界区，为了得到低膨胀的单一 γ 相状态，必须从高温淬火。这种合金的 M_s 点较高，铬低时约为 -10°C ；随铬含量增加而降低，在 $w(\text{Cr})$ 为 9.5% 时降到 -80°C 左右。为了避免淬火应力或变形引起 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变，应进行去应力退火。

4J9 的热处理是，加热到 1000°C ，保温 1h，然后以 $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的冷速冷却。

2. 高强度因瓦合金

(1) 高强度因瓦合金的成分和性能 含少量钛、接近超因瓦成分的铁镍钴合金，除膨胀系数小外，由于存在弥散硬化的作用，还具有较高的强度和硬度，同时可获得较高的加工表面质量。我国生产的 4J35 合金，其成分和膨胀系数见表 10-35。试

样经规定的热处理(加热到 950°C,保温 30min 后水淬,再加热到 650°C,保温 4h,回火空冷),其膨胀曲线如图 10-65 所示。在 -100~100°C 温度范围内,合金具有较低的膨胀系数。

加热到 950°C,保温 30min 后水淬,再加热到 650°C 回火,保温 4h,空冷。还可以进行其他热处理。4J35 合金经不同热处理后的力学性能见表 10-36。

(2)高强度因瓦合金的热处理 常用工艺是:

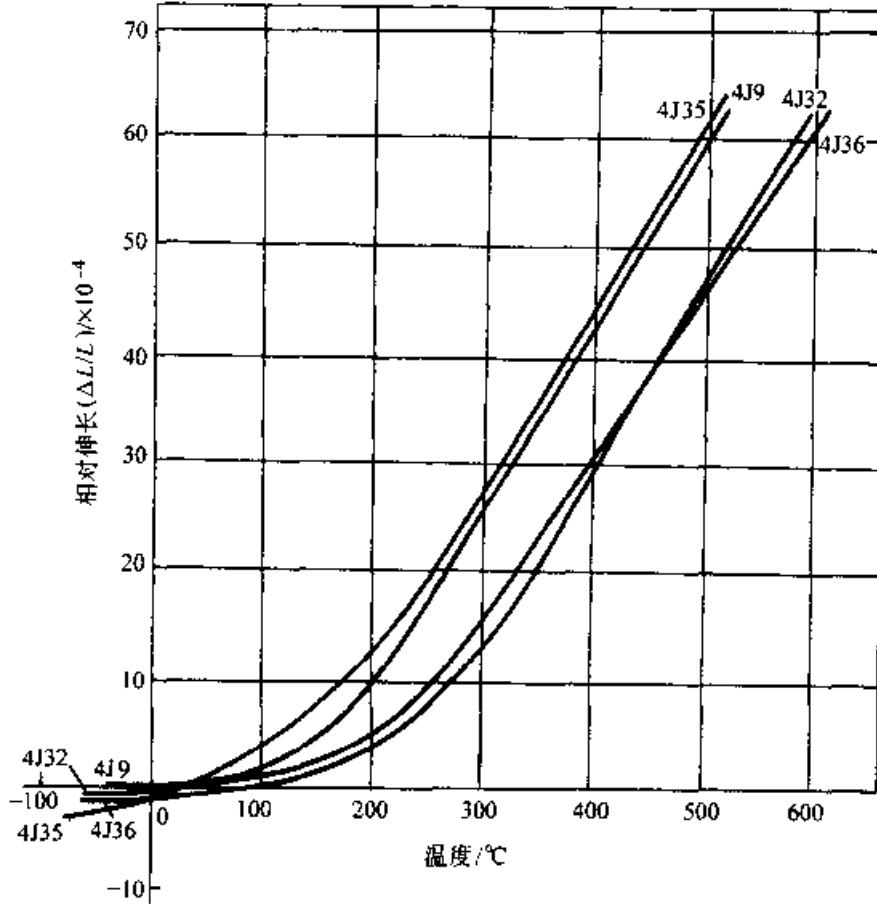


图 10-65 4J9、4J32、4J36、4J35 合金的膨胀曲线

表 10-35 4J35 合金的化学成分及膨胀系数

化学成分 (质量分数)(%)	C	Si	Mn	Ni	Co	Ti	Fe
	≤0.05	≤0.50	0.20~0.40	34.0~35.0	5.0~6.0	2.2~2.8	余量
膨胀系数 $\alpha/(10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	-100~20°C	20~100°C	20~200°C	20~300°C	20~400°C	20~500°C	
	3.0	3.6	6.2	9.2	11.2	12.5	

表 10-36 4J35 合金经不同热处理后的力学性能

热 处 理 制 度	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\delta(\%)$	$\psi(\%)$	HBS
950°C	620	380	40	—	163
950°C 空冷	660	400	—	—	—
{ 1100°C 加热,2h 保温,以 100°C/h 冷至 750°C,再以 50°C/h 慢冷至 650°C,再以 20°C/h 缓冷至 550°C,再炉冷	1150	1100	8	10	320

10.2.2 铁磁性定膨胀合金的热处理

定膨胀合金通称柯伐 (Covar) 合金, 是指在一定温度范围内膨胀系数大致恒定的合金。其热膨胀系数 $\alpha_{25 \sim 400^\circ\text{C}} = (4 \sim 11) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 主要用作在电真空技术中与玻璃、陶瓷等封接, 构成电真空器件的材料, 所以也常称为封接合金。对它的基本要求是, 热膨胀系数与被封接材料相近, 由封接温度 (约 $500 \sim 600^\circ\text{C}$) 至室温, 合金与玻璃热膨胀系数的差值不应大于 10%。此外, 封接合金还应有良好的塑性、导电性、导热性以及加工性能。

软玻璃的软化点为 450°C 左右, 大体上平均热膨胀系数 $\alpha_{20 \sim 450^\circ\text{C}} = (9 \sim 11) \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 。硬玻璃的软化点约为 $550 \sim 600^\circ\text{C}$ 、平均热膨胀系数 $\alpha_{20 \sim 500^\circ\text{C}} = 5 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 。95% Al_2O_3 (质量分数) 陶瓷的平均热膨胀系数 $\alpha_{20 \sim 500^\circ\text{C}} \approx 7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。电真空器件主要使用硬玻璃和陶瓷。

最重要的定膨胀合金有 Fe-Ni、Fe-Ni-Co、Fe-Ni-Cr、Fe-Ni-Cu、Fe-Cr、Fe-Mn、Ni-Cu、Ni-Mo 系合金, 以及高熔点金属等。按照磁特性, 定膨胀合金可分为铁磁性和非铁磁性 (或无磁性) 两大类。

铁磁性定膨胀合金在居里点 ($300 \sim 580^\circ\text{C}$) 以下, 线膨胀系数 ($(4 \sim 12) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 接近于无机电介质 (玻璃、陶瓷、云母等), 并保持有导电性、

导热性、塑性等的良好配合。常用合金为铁镍、铁镍钴、铁镍铬、铁铬合金等。

10.2.2.1 铁镍定膨胀合金

镍含量 $w(\text{Ni})$ 为 30%~70% 的铁镍合金都具有因瓦反常现象。控制镍含量, 可以获得在不同温度范围内具有各种低膨胀系数的合金。常用定膨胀铁镍合金镍含量 $w(\text{Ni})$ 在 12%~58% 之间, 牌号有 4J42、4J43、4J45、4J50、4J52、4J54、4J58。它们的镍含量和膨胀系数见表 10-37。随镍含量增加居里点升高, 定膨胀温度范围也逐渐增宽, 但组织皆处于 γ 相状态。

1. 4J42、4J45、4J50、4J52、4J54 合金 前四种用于和相应的软玻璃或陶瓷进行匹配封接; 4J54 主要用于和云母封接。它们的物理、力学性能见表 10-38。

这类合金带材使用时要受引伸成形, 须先进行退火。规范是: 加热到 $750 \sim 850^\circ\text{C}$, 保温 (时间决定于规格、装炉量和炉型)。为了防止晶界氧化, 退火应在真空或保护气氛中进行。

2. 4J43 合金 主要用于制造复铜丝的心材。复铜的铁镍合金丝一般称为杜美丝, 广泛用作为软玻璃封接的灯泡、电子管等器件的引线, 热处理工艺和膨胀系数见表 10-37。物理、力学性能见表 10-38、10-39。

杜美丝的生产流程及热处理制度如图 10-66 所示。

表 10-37 铁镍定膨胀合金的成分、膨胀系数和应用

合金	主要化学成分 (质量分数)(%)		试样热处理制度	膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$			应用
	Ni	Fe		室温~50°C	室温~300°C	室温~400°C	
4J42	41.5~42.5	余量	在保护气氛或真空中, 加热至 $850 \sim 900^\circ\text{C}$, 保温 1h, 以 $\leq 300^\circ\text{C/h}$ 的速度冷至 400°C 以下出炉	—	4.4~5.6	5.4~6.6	与软玻璃或陶瓷封接
4J43	42.5~43.5	余量		—	5.0~6.2	5.6~6.8	杜美丝心材
4J45	44.5~45.5	余量		—	6.5~7.7	6.5~7.7	与软玻璃或陶瓷封接
4J50	49.5~50.5	余量		—	8.8~10.0	8.8~10.0	与软玻璃或陶瓷封接
4J52	51.5~52.5	余量		—	9.8~11.0	9.8~11.0	与软玻璃或陶瓷封接
4J54	53.5~54.5	余量		—	10.2~11.4	10.2~11.4	与云母封接
4J58	57.5~58.5	余量		—	10.0~11.5	—	作基线尺和线纹尺

表 10-38 几种铁镍定膨胀合金的物理、力学性能

合金 牌号	剩磁 B_r T	矫顽力 H_c (A/m)	热导率 λ (J·cm·s ⁻¹ ·°C ⁻¹)	电阻率 ρ (20°C) ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)	弯曲 点 °C	弹性模 量 E (GPa)	棒 材				带 材		杯突值 mm	
							σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ (%)	ψ (%)	σ_b MPa	δ (%)		HV
4J12	0.99	28.8	0.146	0.61	360	150	450~650	-	≥30	65	580	29	137	9.6
4J45	0.80	76.0	0.116	0.19	120	151	450~650	-	≥30	-	-	-	-	-
4J50	1.03	10.4	0.167	0.41	170	161	540	200	34	-	550	37	136	10.2
4J52	0.77	89.6	0.167	0.41	500	161	150~650	-	≥30	65	-	-	-	-
4J54	0.64	64.6	0.188	0.35	520	160	350	210	38	-	-	-	-	-

① 磁场强度为 2000A/m 时。

表 10-39 4J43 合金的物理性能和力学强度

剩磁 B_r ^① T	矫顽力 H_c ^① (A/m)	热导率 λ (J·cm·s ⁻¹ ·°C ⁻¹)	电阻率 ρ (20°C) ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)	弯曲点 °C	弹性模量 E (GPa)	冷拔变形后的强度 σ MPa			
						0(%)	30(%)	50(%)	70(%)
0.98	47.2	0.1463	0.56	370	150	500	750	800	850

① 磁场强度为 4000A/m 时。

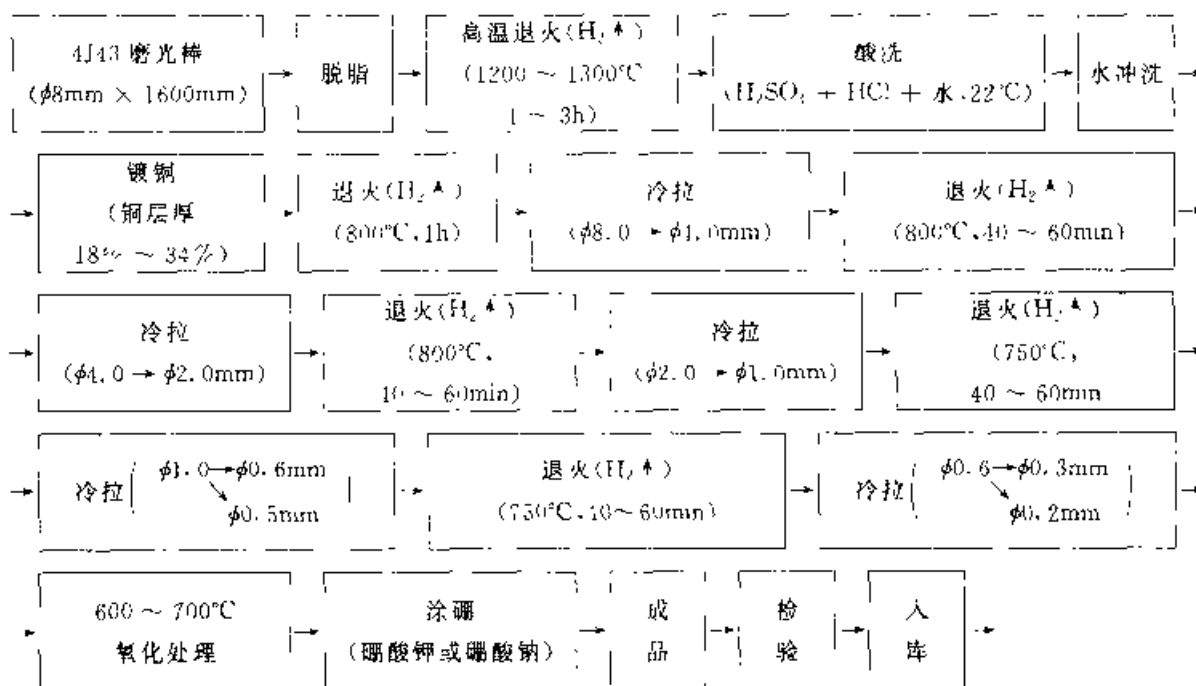


图 10-66 杜美丝的生产流程及热处理制度

3. 4J58 合金 在 600°C 以下线膨胀系数变化极小，在气温变化范围内与钢铁的线膨胀系数基本上相同，长期使用中有良好的尺寸稳定性，可制作基线尺和线纹尺。合金经表 10-37 中所给的

热处理后，其物理、力学性能见表 10-10。

为了稳定尺寸，进行各种机械加工后，都要施行去应力回火或稳定化时效处理。4J58 合金线纹尺的生产流程及热处理制度如图 10-67 所示。

表 10-40 4J58 合金的物理、力学性能

剩磁 B_r ^① T	矫顽力 H_c ^① (A/m)	导热系数 λ (J·cm·s ⁻¹ ·°C ⁻¹)	电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)	弯曲点 °C	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ (%)
0.49	50.4	0.269	0.30	~600	570	210	37

① 磁场强度为 4000A/m 时。

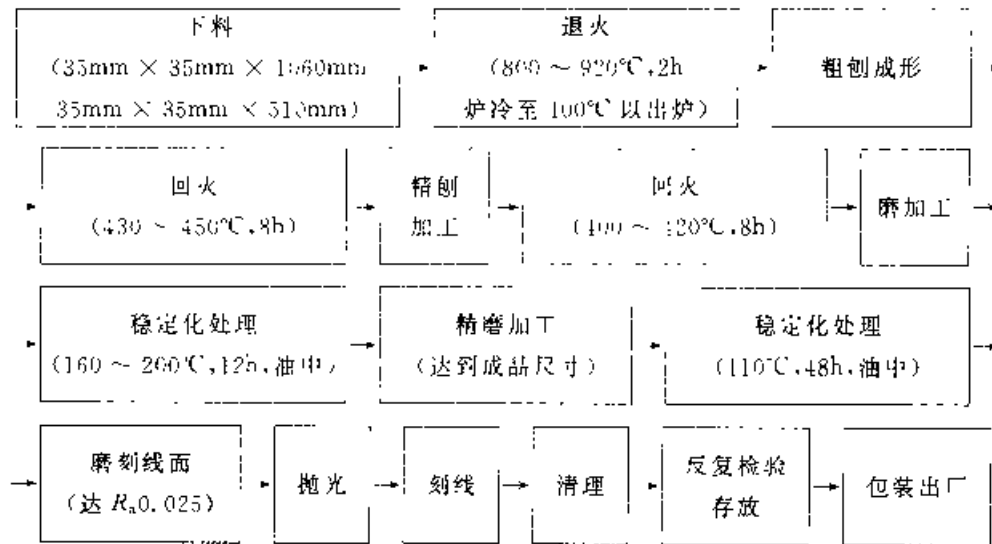


图 10-67 4J58 合金线纹尺的生产流程及热处理制度

表 10-41 铁镍铬封接合金的成分和膨胀系数

合金牌号	主要化学成分(质量分数)(%)			试样热处理制度	线膨胀系数 $\alpha(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	
	Ni	Cr	Fe		室温~300°C	室温~400°C
4J6	41.5~42.5	5.5~6.3	余量	在保护气氛或真空中, 加热到 850~900°C, 保温 1h, 以 $\leq 300^{\circ}\text{C}$ 上的速度冷至 40°C 以下, 出炉	7.5~8.5	9.5~10.5
4J47	46.5~47.5	0.8~1.4	余量		7.8~8.8	8.2~8.7
4J48	46.0~48.0	3.0~4.0	余量		8.2~9.2	8.5~9.5
4J49	46.0~48.0	5.0~6.0	余量		8.4~9.4	9.2~10.2

10.2.2.2 铁镍铬封接合金

在铁镍合金中加入铬, 能使合金的居里点下降而膨胀系数增大。调节铬的加入量, 可使其适于与某些软玻璃匹配。铬的氧化能力很强, 能改善铁镍合金的氧化物结构, 使之与基体金属的结合力增强, 同时能被玻璃润湿, 所以可提高合金的封接性能。

我国铁镍铬封接合金的牌号有 4J6、4J47、4J48 和 4J49。它们的成分和热膨胀系数见表 10-41。合金的成分处于 γ 相稳定区。目前应用较多的是 4J47 和 4J49。

合金的膨胀曲线如图 10-68 所示。它们的物理、力学性能见表 10-42。热处理有以下几种。

1. 软化退火 一般在真空或保护气氛中进行, 加热温度为 800~900°C, 保温 30~60min, 任意冷却。图 10-69 表明, 4J49 合金在 700~900°C 间进行再结晶退火时, 塑性最好, 强度降低, 晶粒不明显长大。加热温度不可超过 1000°C。

2. 封接前退火 在湿氢(露点 $\geq 30^{\circ}\text{C}$) 中加热至 950~1050°C, 保温 15~30min, 进

一步使表面净化, 降低表层中碳、硫、磷和气体的含量, 保证封接时不出气泡。

3. 氧化处理 合金封接时的最佳氧化规范是, 在空气中于 700~750°C 氧化 15min。4J49 合金在 900~1000°C 湿氢中退火, 或在 800°C 空气中加热 15~20min, 均能获得良好的氧化效果。

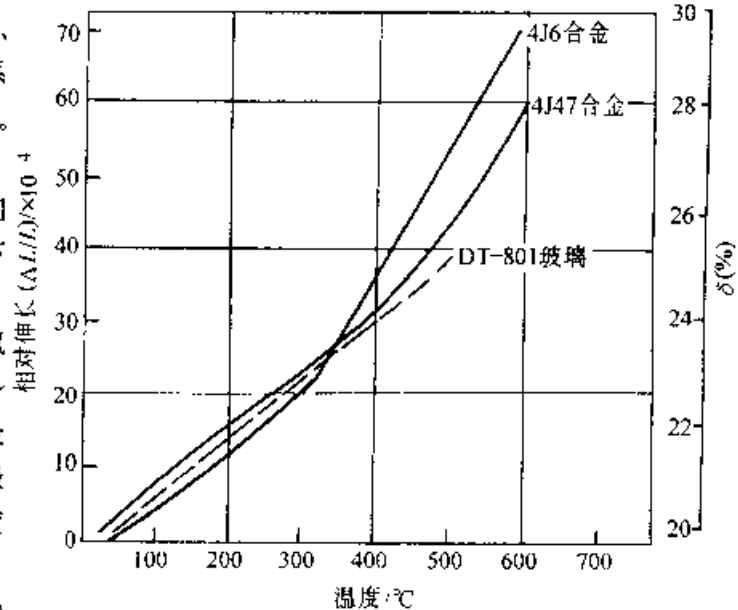


图 10-68 4J6、4J47 和 DT-801 玻璃的膨胀曲线

表 10-42 铁镍铬封接合金的物理、力学性能

物理性能 合金牌号	剩磁 B_r (T)	矫顽力 H_c (A/m)	电阻温度系数 $\alpha_R (\times 10^{-3}/^{\circ}\text{C})$		导热系数 λ ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$)	电阻率 ρ ($\Omega\cdot\text{mm}^2/\text{m}$)	弹性模量 E (GPa)
			室温~300 $^{\circ}\text{C}$	室温~400 $^{\circ}\text{C}$			
4J6	0.64	22.4	—	—	0.032	0.92	150
4J17	0.97	29.6	26	26	0.048	0.55	145
4J18	0.76	18.4	11.5	10.0	0.040	0.80	178
4J19	0.69	25.6	8.0	7.0	0.043	0.90	163

物理性能 合金牌号	σ_b / MPa		σ_s / MPa		δ (%)		HV	杯突值 / mm
	锻棒	带材	锻棒	锻棒	带材	带材		
4J6	500	510	180	33	35	128	9.5	
4J17	530	560	190	33	31	148	10.3	
4J18	520	570	190	32	34	134	9.6	
4J19	530	560	210	33	33	136	9.6	

† 磁场强度为 4000A/mm 时。

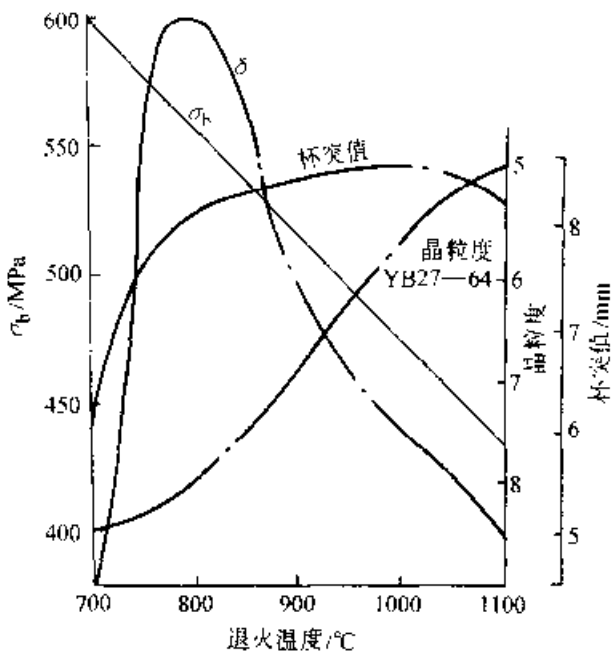


图 10-69 退火温度对 4J19 力学性能和晶粒度的影响

4J6 合金是出现最早、应用最广的铁镍铬软玻璃封接合金。因为铬含量较高,氧化处理必须在湿氢中而不是在空气中进行,以便生成更致密、与基体结合更牢固、同玻璃有很好的润湿性能的氧化膜,以获得良好的封接性能。

10.2.2.3 铁镍钴封接合金

铁镍钴合金比铁镍合金有较高的居里点,在改变镍含量的情况下,可以获得一系列膨胀系数低而且在较宽的温度范围内保持恒定的合金,适于与高介电性的耐热玻璃(膨胀系数为 $3.7\sim 5.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,软化温度为 $550\sim 800^{\circ}\text{C}$)和一些陶瓷封接。这类铁磁性铁镍钴封接合金主要有玻璃封接合金 4J29,陶瓷封接合金 4J34、4J31、4J33,含铜封接合金 4J30,以及低钴封接合金 4J44、4J46 等。它们的成分和膨胀系数见表 10-43。

1. 4J29 玻璃封接合金

表 10-43 铁镍钴封接合金的成分和膨胀系数

合金 牌号	主要化学成分(质量分数)(%)			试样热处理规范	线膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C})$			
	Ni	Co	Fe		室温~300 $^{\circ}\text{C}$	室温~400 $^{\circ}\text{C}$	室温~500 $^{\circ}\text{C}$	室温~600 $^{\circ}\text{C}$
4J29	28.5~29.5	16.8~17.8	余量	在保护气氛或真空中加热到 850~900 $^{\circ}\text{C}$,保温 1h,以 $\leq 300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 速度冷至 400 $^{\circ}\text{C}$ 以下出炉	1.7~5.5	4.6~5.2	5.9~6.4	—
4J34	28.5~29.5	19.5~20.5	余量		6.3~7.5	6.2~7.6	6.5~7.6	7.8~8.4
4J31	31.5~32.5	15.2~16.2	余量		6.2~7.2	6.0~7.2	6.4~7.8	7.8~8.5
4J33	32.5~34.0	13.6~14.8	余量		6.0~7.0	6.0~6.8	6.5~7.5	7.5~8.5
4J44	34.2~35.2	8.5~9.5	余量		4.3~5.1	4.6~5.2	6.4~6.9	—
4J46	39.0~41.0 (Ni+Cu)	5.0~6.0	余量		5.5~6.5	5.6~6.6	7.0~8.0	≤ 9.5

† 热处理后,在 -70 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻 30min 以上,组织为单相奥氏体。

(1) 4J29合金的性能 4J29合金即常指的可伐合金，在很宽的温度范围（-80~150℃）内膨胀曲线与许多高硅硼硬玻璃很吻合（见图10-70），封接和加工性能良好，各国广泛用来制作高真空玻璃-金属气密封接器件。合金的物理、力学性能见表10-44。

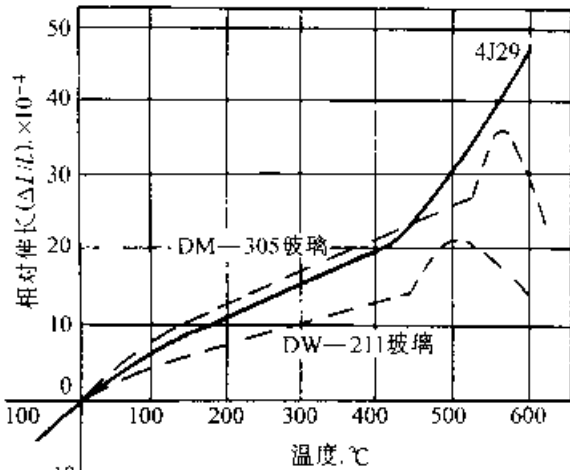


图 10-70 4J29合金和两种玻璃的膨胀曲线

(2) 4J29合金的加丁和热处理 4J29合金的生产流程大体是：冶炼→浇注（1530~1550℃）→锻造（加热温度1150~1180℃，经锻温度>900℃，锻后空冷）→热轧（加热温度1100~1180℃）→冷成形（冷轧、冷拔）→中间退火→冷加工→成品热处理（退火）。

4J29合金的热处理有三种。

1) 冷成形中间热处理 目的是消除加工硬化，恢复塑性，便于继续加工。工艺制度是：加热

至750~900℃，保温1~2h（决定于坯件尺寸和重量），炉内介质为保护气氛、干氢（露点在-40℃左右）、分解氨或真空，可炉冷或炉冷后空冷，但冷速一般不能大于5℃/min。

2) 成形后最终热处理 4J29合金的室温平衡组织为α+γ，成分接近于γ相区边界。在通常退火冷速下，因热滞很大，室温组织实际上为单相γ，但冷却到Ms点（约80℃），以下时也生成马氏体。最终热处理一般为退火。目的是得到均匀的γ相组织，净化表面，去除表面气体，同时消除加工应力。热处理制度是：加热至950~1050℃，保温约15min，炉内气氛采用湿氢。

3) 封接前预氧化处理 为了与玻璃封接，必须生成良好的氧化膜。氧化制度是：在空气中加热至800℃，保温15min；或在900℃保温5min。不能采用还原气氛。

(3) 4J29合金应用举例，图10-71所示为用4J29合金制造Fu-23Z电子管的生产流程及其热处理制度。

2. 4J34、4J31、4J33陶瓷封接合金 4J34、4J31、4J33合金的成分和膨胀系数见表10-43。它们的膨胀性能与4J29合金稍微不同，但其他性能大致一样。膨胀曲线在-60~600℃范围内与高氧化铝陶瓷（即含95%Al₂O₃（质量分数）以上的陶瓷）很接近，如图10-72所示。陶瓷由于强度高，耐高温，介电性能好，介质损耗小，可获得精确尺寸，在超高频电真空工业中能取代玻璃，成为电子管电真空器件外壳的主要材料。

表 4-44 4J29合金的物理、力学性能

剩磁 B_r ^① T	矫顽力 H_c ^② /(A/m)	电阻温度系数 α_R ($\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$)		导热系数 λ [J/cm·s·°C]	电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)	弹性模量 E GPa	
		室温~300℃	室温~500℃			硬 度	
0.98	68.8	37	30	0.192	0.46	134	
力学性能		σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)	ψ (%)	硬 度	
状 态						HV	HBS
锻材(退火)		530	310	26	65	178	<82
带材(退火)		560	-	31	-		
带材(冷变形)		800	750	5	-	<100	

① 磁场强度为4000A/m时。



图 10-71 用 4J29 合金制造 Fu-23Z 电子管的生产流程和热处理制度

4J34、4J31、4J33 合金的物理、力学性能见表 10-45。

这类合金的热处理与 4J29 合金类似。用这类合金采用高温金属敷镀膜法封接制造陶瓷管的生产流程和热处理制度见图 10-73。

3. 4J30 玻璃封接合金 4J30 合金是在 -70 ~ 400°C 范围内膨胀系数与铜相近的含铜的铁镍钴合金，用于与钨组电真空玻璃封接，制造磁控管和调速管等。铜改善合金抗氧化能力和封接性能，但因含量很少，其合金的性能和生产工艺与前述铁镍钴合金相同，它的成分和膨胀系数见表 10-46，膨胀曲线如图 10-74 所示，物理、力学性能见表 10-47。

4J30 合金的热处理工艺与 4J29 合金相同。

4. 4J44、4J46 封接合金 为了节约钴，我国创造了两种低钴封接合金。4J44 为硬玻璃封接合金，4J46 为陶瓷封接合金。它们的成分和膨胀系数见表 10-43。

4J44 合金经 900°C、1h 的退火后，物理、力学性能见表 10-48。经 70% 冷变形后，在不同温度下退火 30min（炉冷）后的晶粒度见表 10-49。

4J46 合金的再结晶全图、再结晶温度与冷变形度的关系，见图 10-75 和图 10-76 所示。

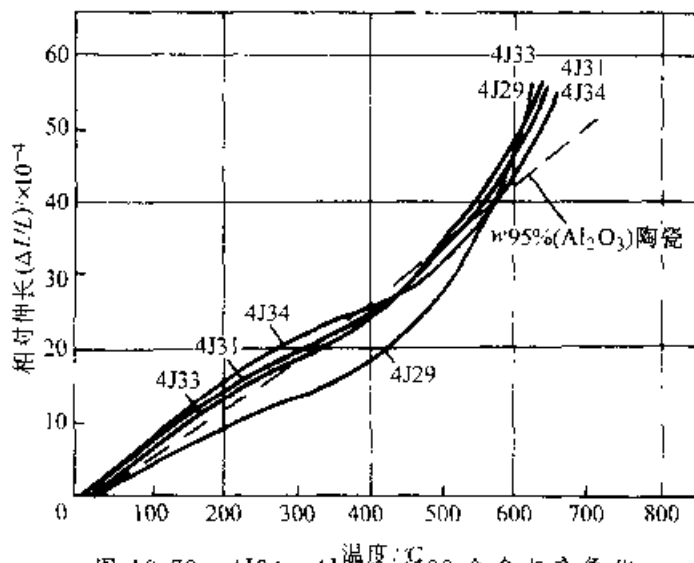


图 10-72 4J34、4J31、4J33 合金与高氧化铝陶瓷的膨胀曲线

表 10-45 4J34、4J31、4J33 合金的物理、力学性能

物理性能	剩磁 B_r ^① / T		矫顽力 H_c ^① / (A/m)		电阻温度系数 $\alpha_R (\times 10^{-4}/^\circ\text{C})$			热导率 λ / (J/cm·s·°C)	电阻率 ρ / ($\Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}$)	弹性模量 E / GPa
					室温 ~ 300°C	室温 ~ 400°C	室温 ~ 500°C			
合金										
4J34	0.01	88.0								
4J31	0.02	89.6	59	36	32					
4J33	1.06	63.2	59	36	32	0.042	0.41	180		

力学性能	σ_b / MPa		$\sigma_{0.2}$ / MPa		δ (%)		HV	
	锻材	带材	锻棒	带材	锻棒	带材	锻棒	带材
合金								
4J34	550	550	350	—	27	32	—	168
4J31	530	550	350	—	30	31	—	175
4J33	530	570	310	—	30	31	—	160

① 磁场强度为 1000A/mm 时。

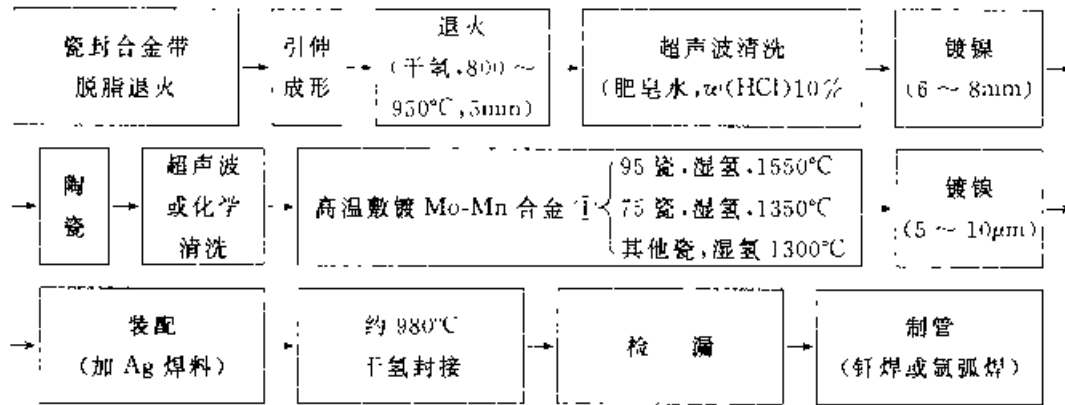


图 10-73 4J34、4J31、4J33 合金由高温金属敷镀法封接制造陶瓷管的生产流程与热处理制度

① Mo-Mn 合金的主要成分 (质量分数) 含 65% Mo、17.5% Mn、7.5% Al₂O₃

表 10-46 4J30 合金的成分和膨胀系数

化学成分 (质量分数) (%)	C	P	S	Mn	Si	Ni	Co	Cu	Fe
	0.01	0.003	0.013	0.20	0.09	31.1	13.9	0.28	余量
膨胀系数 $\alpha / (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$	19~50°C	19~100°C	19~150°C	19~200°C	19~250°C	19~300°C	19~400°C	19~500°C	19~600°C
	4.19	4.52	4.29	4.08	3.78	3.68	4.06	6.11	7.86

表 10-47 4J30 合金的物理、力学性能

剩磁 B_r ^① / T	矫顽力 H_c ^① / (A/m)	电阻温度系数 $\alpha_R (\times 10^{-4} / ^\circ\text{C})$				热导率 λ / (W/(m·K))	电阻率 ρ / ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)	弹性模量 E / MPa	弯曲点 / °C
		室温 ~ 200°C	室温 ~ 300°C	室温 ~ 400°C	室温 ~ 500°C				
0.92	85.6	33	30	26	22	5.815	0.52	137	370
σ_b / MPa		$\sigma_{0.2}$ / MPa		δ (%)		HV		杯突值/mm	
锻棒	带材	锻棒	带材	锻棒	带材	锻棒	带材	锻棒	带材
520	570	360	—	25	28	—	162	—	3.4

① 磁场强度为 4000A/m 时。

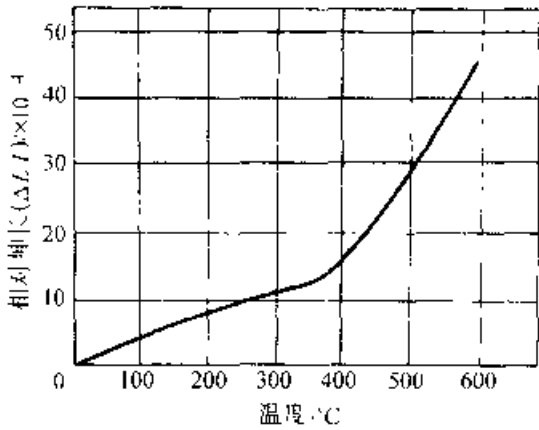


图 10-74 4J30 合金的膨胀曲线

表 10-48 4J44 合金的物理、力学性能

热导率 λ [J/(cm·s·°C)]		电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)	弹性模量 E GPa	σ MPa
0.196		0.55	131.5	535
δ (%)	ϕ (%)	杯突值 mm	HV	
31.3	87.6	9.27	151.5	

表 10-49 4J44 合金退火后的晶粒度

退火温度/°C	800	850	900	1000	1050	1100
晶粒级别	≤ 8	≤ 8	≤ 8	7~8	5~6	3.5~4

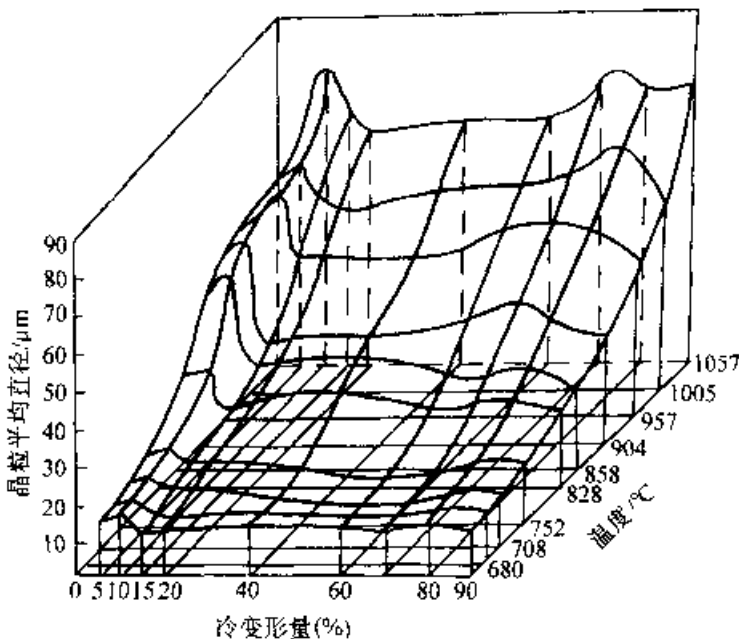


图 10-75 4J46 合金的再结晶全图

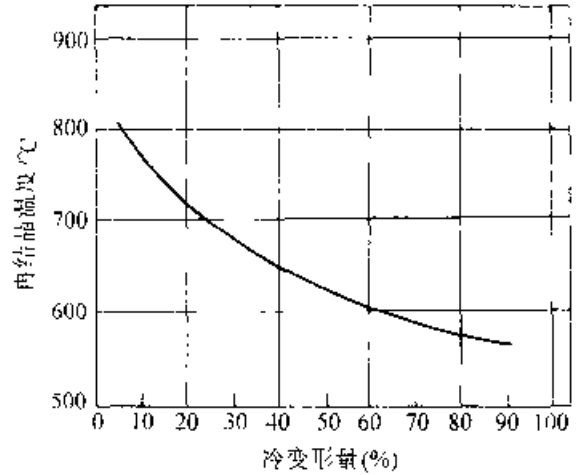


图 10-76 4J46 合金的再结晶温度与变形度的关系

10.2.2.4 铁铬膨胀合金

1. 铁铬膨胀合金的成分与牌号 铁铬合金的热膨胀系数与软玻璃相近，是耐蚀的封接合金，目前应用的合金 $w(\text{Cr})$ 为 17% 和 28%，牌号为 1J18 和 4J28。它们的膨胀系数极小（见图 10-77）。组织为铁素体，含铬低时易出现奥氏体，所以 4J18 中加入少量 Ti、Al、Nb、Mo、V，以稳定组织（抑制奥氏体的出现）；同时细化晶粒，提高抗氧化和耐晶间腐蚀的能力。

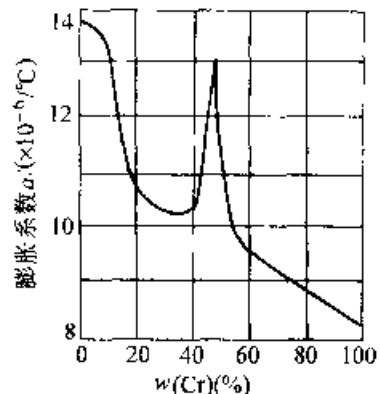


图 10-77 铁铬合金的膨胀系数与铬含量的关系

4J18 和 4J28 合金的成分和膨胀系数见表 10-50。膨胀曲线如图 10-78 所示。

2. 铁铬膨胀合金的热加工和热处理

(1) 热加工 铁铬合金的塑性不如铁镍合金。热加工加热温度为 1050~1150°C，应充分保温。终加工温度为约 800°C。

表 10-50 4J18、4J28 合金的成分和膨胀系数

合金牌号	化学成分(质量分数)(%)		试样热处理制度	线膨胀系数 α ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)			
	Cr	Fe		室温~300°C	室温~400°C	室温~500°C	室温~600°C
4J18	18.08	余量	在保护气氛或真空中,加热到 800~850°C,保温 1h,以 $\leq 300^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度冷至 100°C 以下出炉	10.29	10.70	11.10	11.35
4J28	27~29	余量		10.22	10.54	10.76	10.99

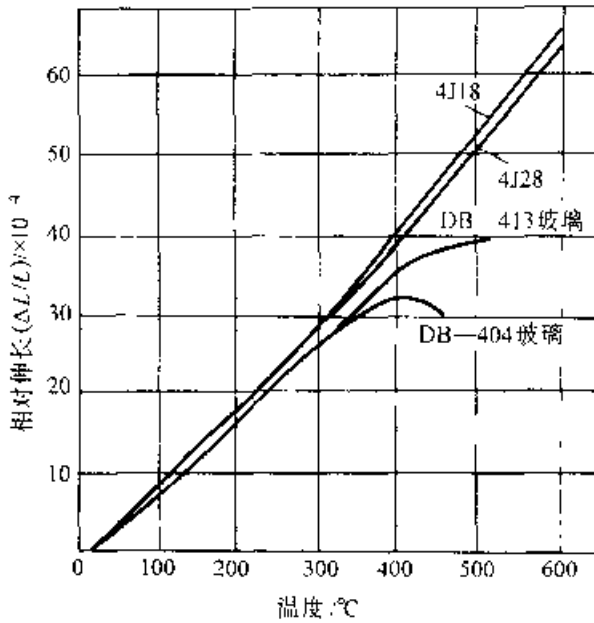


图 10-78 4J18、4J28 合金和软玻璃的热膨胀曲线

(2) 软化退火 铁铬合金在 400~540°C 长时间保温时,会变硬变脆,即产生所谓“475°C”脆性。热加工和热处理时,要避免在这一温度区间保温或慢冷。为了提高塑性,改善冷加工性能,热加工后的坯料加热至 800°C,经适当的保温后,采取

淬火处理,冷加工之间的软化退火,亦应采取加热至 800°C,保温约 0.5h,淬火或其他快冷处理

(3) 预氧化处理 封接前的预氧化处理,一般在湿氢中进行。加热温度为 950~1150°C,生成以 Cr_2O_3 为主体的氧化物薄层(暗绿色),以利于与玻璃封接。

4J18、4J28 合金的物理、力学性能见表 10-51,在不同温度下的力学性能如图 10-79 所示。

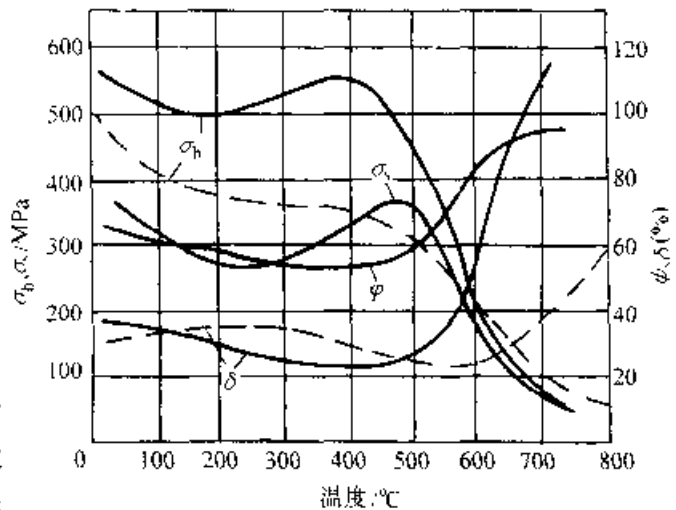


图 10-79 4J18、4J28 合金在不同温度下的力学性能(虚线为 4J18;实线为 4J28)

表 10-51 4J18、4J28 合金的物理、力学性能

物理性能	剩磁 B_r ① /T	矫顽力 H_c / (A/m)	电阻温度系数 α_R ($\times 10^{-1} / ^\circ\text{C}$)			热导率 λ [J/(cm·s·°C)]	电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)	弹性模量 E /GPa
			室温~300°C	室温~400°C	室温~500°C			
合金								
4J18	0.720	117.6	20	21	18	0.230	0.56	220
4J28	0.745	195.2	15	14	13	0.167	0.66	200
力学性能	σ_b /MPa		$\sigma_{0.2}$ /MPa		δ (%)		HV (带材)	杯突值 /mm
	锻棒	带材	锻棒	带材	锻棒	带材		
合金								
4J18	470	480	310	340	24		132	—
4J28	620	640	450		13	26	231	7.7

① 磁场强度为 1000A/m 时。

10.2.3 无磁性定膨胀合金的热处理

不少无线电元件,例如电子束聚焦和在强磁场下工作的电子器件,要求封接材料具有小膨胀系数的同时,还应有良好的抗磁、导电、导热及其他性能。为了适应这种需求,开发了一类无磁性的膨胀合金。这类合金在 $-80\sim 900^{\circ}\text{C}$ 范围内热膨胀系数为 $(6\sim 14)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$;有时还要求耐热,弹性高,强度高,塑性好。最主要的非磁性合金有铬基、镍基、钴基、钛基、铜基、锰基合金和难熔金属等。

10.2.3.1 铬基合金

铬和铬基合金(加入少量 Co、Fe、Mn、Re、Ru、Rh、Os、Pd、Pt、Ta 或 La 等)具有很小甚至负值的热膨胀系数,如图 10.80 所示,合金元素的作用,在于扩大其磁性转变(由顺磁态过渡为铁磁态)体积效应的温度范围。

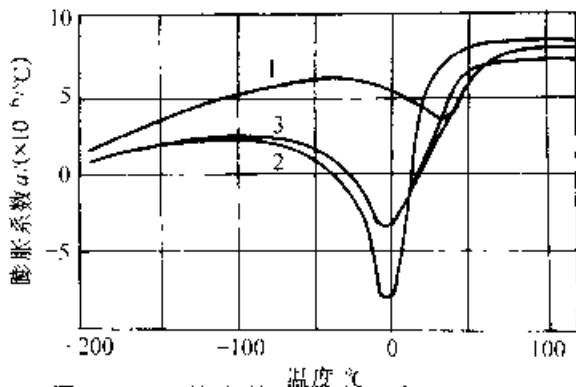


图 10.80 铬和铬基合金(成分为质量分数)的热膨胀系数与温度的关系

- 1 Cr
- 2 Cr-6.6%Fe-0.5%Mn
- 3 Cr-5%Fe-0.5%Mn(无磁固瓦)

铬及铬基膨胀合金均为 α 单相组织,极易发生加工硬化。锻、轧和冷变形后进行 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$

温度的去应力退火,软化退火一般在氢气或氩气中进行,加热温度为 $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 。

10.2.3.2 镍基合金

以 Mo、W、Cr、Mn、Cu 等为合金元素的镍基合金具有中等膨胀系数 $(10\sim 15)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,磁导率 $\mu < 1.256\times 10^{-4}\text{H}\cdot\text{m}$,是目前较适于与陶瓷封接的无磁性膨胀合金。主要有 Ni75Mo、Ni80MoW、Ni80MoWCr3、Ni76CrWMn 等。它们的成分和膨胀系数见表 10.52。

镍基合金可以冷热变形。热变形在真空或氢气中加热,冷变形之间的中间软化热处理制度是:在真空或氢气中加热至 $1050\sim 1100^{\circ}\text{C}$,保温 $20\sim 40\text{min}$,水冷(小于 1mm 厚的带材或 $\phi 0.7\text{mm}$ 的丝材)。对于尺寸更小的材料,中间热处理和最终热处理都在真空或氢气中进行,应尽量快冷,冷速不低于 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

镍基合金的韧性较高,特别是在软化处理状态,所以机械加工有一定困难。Ni75Mo、Ni80MoW、Ni80MoWCr3 合金器件最好采用冲压生产。为了改善切削加工性能,对于 Ni75Mo 合金可以采用双重热处理工艺:在 $1050\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 退火或淬火,然后在 $650\sim 700^{\circ}\text{C}$ 回火 2h。

Ni80MoW、Ni80MoWCr3 合金的组织为单相 γ 固溶体。Ni75Mo 合金经 $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 加热、水淬后的组织亦为单相 γ 固溶体,但在 $650\sim 850^{\circ}\text{C}$ 间回火后, γ 固溶体发生部分有序化,形成 Ni4Mo 相,硬度升高,电阻降低。

1. Ni75Mo、Ni80MoV、Ni80MoWCr3 合金
Ni75Mo 和 Ni80MoW 合金能与高氧化铝陶瓷真空密封,且封接牢固。Ni80MoW 和 Ni80MoWCr3 合金能与许多软玻璃封接。铬改善氧化膜的成分,有利于金属与玻璃间的结合。

表 10-52 镍基无磁性膨胀合金的成分和膨胀系数

合金 ⁱ	化学成分(质量分数)(%)				线膨胀系数 α' ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)			
	Mo	W	Cr	Ni	20~300 $^{\circ}\text{C}$	20~500 $^{\circ}\text{C}$	20~700 $^{\circ}\text{C}$	20~800 $^{\circ}\text{C}$
Ni75Mo(75HM)	24.5~26.0	—	—	余量	11.5	12.0	12.2	12.3
Ni80MoW(80HM)	9.5~11.0	10.5~11.5	—	余量	12.0	12.6	13.4	13.8
Ni80MoWCr3(80HMBX3)	9.5~11.0	10.5~11.5	3.0~4.0	余量	11.7	12.3	13.3	13.5
Ni76CrWMn(76HXBI ⁱ)	—	1.0~5.0	13.6~14.6	余量	14.3	11.9	16.0	16.4

i 括号内为原苏联牌号。

表 10-53 镍基无磁性膨胀合金的物理性能和耐蚀性

合金	弹性模量 E MPa	电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{mm}$)	磁化率 χ ($\times 10^{11}$)	在 $\alpha(\text{NaCl})3\%$ 溶液中的耐蚀性 ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)
Ni75Mo	235	1.29	3.1	0.0016
Ni80MoW	229	0.89	7.9	0.0011
Ni80MoWCr3	—	1.14	1.7	—

表 10-54 镍基无磁性膨胀合金的力学性能

合金	热处理制度	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ (%)
Ni75Mo	塑性变形	2180	2120	1
	在氢气中退火, 1050°C, 40min	1070	530	10
	在氢气中退火, 1100°C, 40min	1020	460	42
Ni80MoW	塑性变形	1760	1660	2
	在氢气中退火, 1450°C, 40min	830	350	32
	在氢气中退火, 1100°C, 30min	740	400	35
	在真空中退火, 1000°C, 1h	900	420	40
Ni80MoWCr3	在氢气中退火, 1050°C, 40min	880	440	50

Ni80MoW 的氧化膜的基本组成是 NiO。Ni80MoWCr3 在 700~750°C 氧化后, 表面生成 NiO、NiCr₂O₄ 和 Cr₂O₃ 的混合物。在空气介质中形成的氧化物非常不均匀, 为了封接牢靠, 在与玻璃封接之前, 器件直接在湿氧中退火并氧化。

镍基合金的磁化率很低, 与顺磁性金属铬、钛相近。软化热处理后的物理性能、耐蚀性能见表 10-53。冷变形和热处理后的力学性能见表 10-54。

2. Ni76CrWMn 合金 Ni76CrWMn 合金是工作温度可达 1000°C 的耐热膨胀合金。一次加热即能在表面生成致密的保护性氧化膜, 随后即使多次加热, 厚度不再明显增大, 可用来制作测量热膨胀系数的标样。经过均匀化处理(加热到 1100°C, 保温 48h) 中间热处理(在真空或氩气中加热到 (1100±20)°C, 保温 2h, 以 50°C/h 的冷速冷至 300°C) 和最终热处理(在真空或氩气中加热至 (1050±20)°C, 保温 30min, 以小于 50°C/h 的冷速冷至 300°C) 后, 合金的线膨胀系数可保持稳定不变。

Ni76CrWMn 合金的成分见表 10-52, 它退火后(退火制度为: 在真空中加热至 1050°C, 保温 30min, 以 50°C/h 的冷速冷至 200°C) 经 1 次和 16 次加热后的膨胀系数详见表 10-55, 其热膨胀系

数的重复性较好。

表 10-55 Ni76CrWMn 合金经多次加热后的膨胀系数

加热次数	线膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$							
	20~100°C	20~200°C	20~300°C	20~400°C	20~500°C	20~600°C	20~700°C	20~800°C
1	13.4	13.8	14.3	14.6	14.9	15.5	16.0	16.4
16	13.5	13.8	14.2	14.6	14.9	15.5	15.9	16.4

10.2.3.3 锆基合金

加钛的锆基合金是无磁性的耐蚀合金, 具有中等热膨胀系数 ($6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 其值在 -70~(750~770)°C 温度范围内基本不变, 可用于与氧化铝陶瓷的真空封接, 以及抗磁、耐海水腐蚀的小型电子器件。最主要的合金有 Zr93Ti (原苏联牌号为 93HT), 它的成分和热膨胀系数见表 10-56, 热膨胀曲线如图 10-81 所示。

合金在 750~770°C 以下为单相密排六方 α 固溶体, 在 830~850°C 以上为体心立方高温 β 固溶体。相变时体积发生明显的变化, 但不降低金属陶瓷接点在真空或氩气中的封接质量。

合金在 α 相状态退火, 即在真空中加热到 700°C, 保温, 以 10°C/min 的冷速冷却, 所得物理、力学性能见表 10-57。

表 10-56 Zr93Ti¹ 合金的成分和膨胀系数

成分(质量分数)(%)		线膨胀系数 $\alpha' (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$						
Zr	Ti	20~100°C	21~200°C	20~300°C	20~500°C	20~700°C	20~800°C	20~900°C
92~94	6~8	5.6	5.1	6.8	7.0	7.1	6.3	6.6

1) 原苏联牌号为 B31T

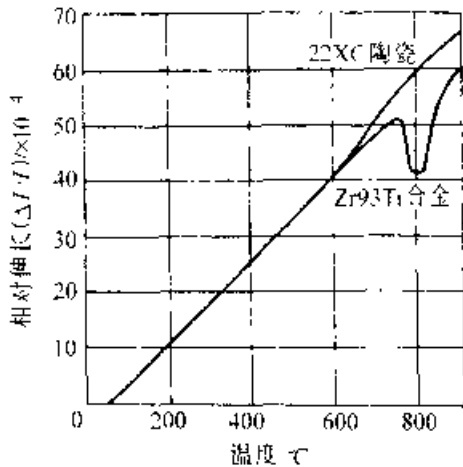


图 10-81 Zr93Ti 合金和 XC 陶瓷 (原苏联牌号) 的热膨胀曲线

表 10-57 Zr93Ti 合金的物理、力学性能

物理性能	密度 ρ	电阻率 ρ	磁化率 χ	弹性模量
	(g/cm^3)	$(\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}) \times 10^{11}$	$\times 10^{11}$	E GPa
	6.5	0.63	2.2	96
力学性能	σ_b	σ_s	δ	HRB
	MPa	MPa	(%)	
	400	280	23	65~70

合金可以冷、热成形为线材、棒材和带材。冷成形前应退火。退火和热变形加热温度为 700°C 以上, 并应在氩气、氮气或真空中进行。合金与氧的反应能力很强, 特别是在较高的温度 (500~700)°C 条件下。氧的渗入会使合金的电阻增大, 塑性降低, 甚至导致脆性。

10.2.3.4 钛基合金

以钒和钼为合金元的钛基合金, 从室温直到熔点都是具有体心立方结构的单相 β 固溶体, 没有磁性, 导热性不好, 密度不大, 但在真空中有很好的密封性能。

Ti72V、Ti75Mo (原苏联牌号为 72TФ、75TM) 合金的热膨胀系数为 $(8\sim 10) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, 同铅、铂族软玻璃和某些陶瓷相近, 能与它们严密封接, 封接强度很高。合金先在真空中加热至 700~800°C 进行预退火, 然后在氩气中加热至 950~1100°C 进行封接。

Ti72V 和 Ti75Mo 合金的成分和线膨胀系数见表 10-58, 膨胀曲线如图 10-82 所示, 物理、力学性能见表 10-59。

合金可冷、热变形, 并可生产出棒材、板材、丝材和带材。

10.2.3.5 铜基合金

无磁性的铜基合金系高膨胀合金, 膨胀系数为 $(17\sim 20) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, 强度较高, 牌号有 Cu56MnNiCr (原苏联牌号为 56M1HX) 等, 可用于与合适的高线膨胀轻合金匹配。

Cu56MnNiCr 合金的退火制度是: 加热到 750°C, 保温 30min, 在空气中冷却。得的组织为 γ 固溶体。强化热处理制度是: 加热到 425°C, 保温。由于沿晶界析出强化相, 合金的强度提高。强度与保温时间的关系如图 10-83 所示。经上述热处理后的力学性能见表 10-60, 热物理性能见表 10-61。合金的耐蚀性能较好。

表 10-58 Ti72V、Ti75Mo 合金的化学成分和膨胀系数

合金 ^①	化学成分(质量分数)(%)			线膨胀系数 $\alpha' (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$						
	V	Mo	Ti	20~200°C	20~300°C	20~400°C	20~500°C	20~600°C	20~700°C	20~800°C
Ti72V(72TФ)	28	—	余量	9.2	9.4	9.6	9.7	9.7	9.9	10.2
Ti75Mo(75TM)	—	25	余量	8.1	8.3	8.4	8.5	8.5	8.7	9.0

(1) 括号内为原苏联牌号。

($\Delta L/L_0$) / ($\Delta T/L_0$)

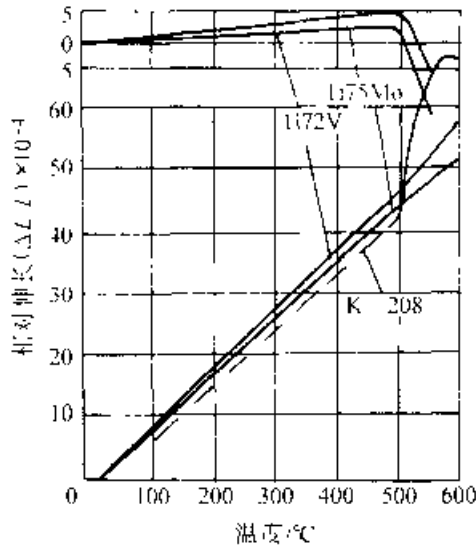


图 10-82 Ti72V 和 Ti75Mo 合金和 K-208 玻璃 (原苏联牌号) 的膨胀曲线

表 10-59 Ti72V、Ti75Mo 合金的物理、力学性能

合金	密度 ρ (g/cm^3)	导热系数 λ ($J/cm \cdot s \cdot ^\circ C$)	电阻率 ρ ($\Omega \cdot mm/mm$)
Ti72V	4.9	0.022	1.2
Ti75Mo	5.3	0.022	1.25

合金	磁化率 χ ($\times 10^{11}$)	弹性模量 E (GPa)	σ_b (MPa)	σ (%)
Ti72V	8.2	97	1070	10
Ti75Mo	5.6	92	880	17

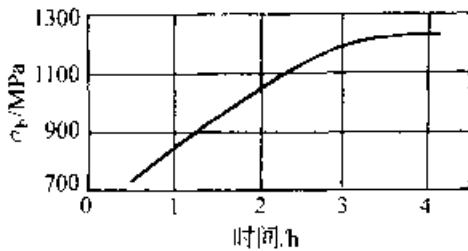


图 10-83 Cu56MnNiCr 合金的强度与退火后在 425°C 下保温时间的关系

表 10-60 Cu56MnNiCr 合金的力学性能

热 处 理	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	α_k (J) (cm^2)	E (GPa)
退火: 750°C 加热, 30min 保温, 空气中冷却	690	360	46	--	--
强化退火: 425°C 加热, 2h 保温, 空气中冷却	1050	850	10	0.5	150

〔苏联牌号为 56.11HХ.〕

表 10-61 Cu56MnNiCr 合金的热物理性能

性 能	温度 $^\circ C$			
	20	100	200	300
热扩散系数 α ($10^5 (m^2/s)$)	0.337	0.373	0.426	0.489
热导系数 λ ($W/cm \cdot s \cdot ^\circ C$)	0.115	0.130	0.155	0.180
比热容 C ($J/kg \cdot ^\circ C$)	419.3	439.3	459.4	479.4

性 能	温度 $^\circ C$			
	400	500	600	700
热扩散系数 α ($10^5 (m^2/s)$)	0.570	0.616	0.638	0.686
热导系数 λ ($W/cm \cdot s \cdot ^\circ C$)	0.226		0.268	0.311
比热容 C ($J/kg \cdot ^\circ C$)	489.1		519.2	549.3

Cu56MnNiCr 合金经 750°C、30min、空冷退火后, 在工作温度范围 (20~200°C) 内膨胀系数为 $(17 \sim 20) \times 10^{-6} / ^\circ C$, 基本上不受强化程度的影响。

锻造棒材要经 750°C 空冷退火, 成品应经强化处理: 冷炉装料, 加热至 425°C, 保温 2h, 空冷。保温时间过长会导致脆化。

合金的成形性能很好, 可生产出带材和丝材; 切削性能良好。

10.2.4 高膨胀合金的热处理

高膨胀合金是指在一定温度范围内具有较高热膨胀系数的合金, 其膨胀系数 $\alpha_{0-200} \geq 12 \times 10^{-6} / ^\circ C$, 主要用作热双金属的主动层和控温敏感元件。

热双金属为由热膨胀系数不同的两层或多层金属全面焊接而成的复合材料。其中高膨胀合金为主动层, 被动层为低膨胀合金。有时在主动层和被动层之间还配置一高导热、导电性的中间层, 作为热敏感材料, 热双金属应该热灵敏度高和使用温度范围广。灵敏度反映温度变化时热双金属弯曲或偏转的大小, 用比弯曲 $K (^\circ C)$ 表示, 主要决定于主动层和被动层间线膨胀系数的差值。通常希望主动层的热膨胀系数大。使用温度范围即为主动层和被动层膨胀系数差保持近似恒定的温度范围, 一般要求被动层合金热膨胀系数弯曲点的温度高。

10.2.4.1 热双金属的组成和性能

热双金属主动层主要采用: $(Fe(Ni)18\% \sim$

27%的铁镍合金,其中还常补充加入Cr、Mn、Mo或Cu等合金元素,线膨胀系数为 $(18\sim 22)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。(2)锰基合金,线膨胀系数为 $(25\sim 30)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。(3)黄铜,线膨胀系数为 $(18\sim 26)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,但电阻率低

被动层合金通常为因瓦合金Ni36和线膨胀系数为 $(4.5\sim 9.5)\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 的 $\alpha(\text{Ni})$ 为12%~

50%的铁镍合金。要求低电阻率的热双金属的中间层为铜或镍。

主动层和被动层合金以及中间层金属的成分和性能见表10-62。

由主动层和被动层合金组成的常用热双金属及其性能见表10-63。

表 10-62 热双金属的组合层合金的成分和性能

合金牌号	化学成分(质量分数)(%)						物理性能			
	Ni	Cr	Fe	Cu	Mn	其他元素	膨胀系数 $\alpha(20\sim 200^{\circ}\text{C})$ ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	电阻率 ρ (20°C) ($\Omega\cdot\text{mm}^2/\text{m}$)	热导率 λ ($20\sim 200^{\circ}\text{C}$) ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)	弹性模量 $E(20^{\circ}\text{C})$ (GPa)
主 动 层										
Ni19Cr11(1J19)	18~21	9~12	余量	—	3.3~3.8	—	17	0.80	4.391	193
Ni20Mn6(1J20) ¹	19~21	—	余量	—	5.5~6.5	—	19	0.78	4.510	175
3Ni21Cr2(1J21) ¹	22~23	2~3	余量	—	0.3~0.6	—	18.5	0.83	4.154	190
Ni29Cr8Ti2A(28HXT0) ²	28~30	8~9	余量	—	0.3~0.6	2.2~2.6Ti 0.4~0.8Al	16	0.93	3.916	195
Cu62Zn38(1J62) ¹	—	—	<0.15	66.5~63.5	—	余量Zn	20.5	0.07	30.86	115
Cu96Zn4(1J96) ¹	—	—	<0.10	88.0~91.0	—	余量Zn	18.5	3.04	17.17	105
Mn75Ni15Cu10(1J15) ¹	14~16	—	<0.8	6.3~11.0	余量	—	29	1.72	24.92	125
Mn76Ni25Cr5(76H1X) ²	24.3~25.7	4.5~5.2	<0.8	—	余量	—	25	1.60	—	135
中 间 层										
Cu	—	—	<0.05	>99.9	—	<0.005Zn	17.5	0.0178	109.32	115
Ni	99.3	—	<0.15	<0.15	—	—	13.5	0.085	16.85	210
被 动 层										
Ni34	33.5~35.0	—	余量	—	<0.6	—	2.6	0.86	4.629	—
Ni36(1J36) ¹	35~37	—	余量	—	<0.6	—	1.0	0.79	4.629	150
Ni42(1J42) ¹	11~13	—	余量	—	<0.6	—	4.8	0.60	4.747	155
Ni58(1J58) ¹	49~50.5	—	余量	—	<0.6	—	9.8	0.43	5.815	163
Ni46(1J46) ¹	45~17	—	余量	—	0.3~0.6	—	7.5	0.16	5.222	160
Ni45Cr6(45H1X) ²	41~46	5.0~6.5	余量	—	0.3~0.6	—	8	0.90	4.272	175
Ni45Ti2A(45HXT0) ²	44.4~46.5	—	余量	—	0.3~0.6	2.2~2.6Ti 0.4~0.8Al	5.2	0.93	4.510	165
Ni30Co17(30H1X) ²	29~30	—	余量	—	<0.3	16.5~17.5Co	5.5	0.50	4.747	150

3. 括号内为我国牌号 2. 括号内为原苏联牌号

表 10-63 我国主要热双金属和其主要性能

牌号	组合层合金			比弯曲 μ (室温~150 $^{\circ}\text{C}$) ($10^{-3}/^{\circ}\text{C}$)	电阻率 ρ (20+5 $^{\circ}\text{C}$) ($\Omega\cdot\text{mm}^2/\text{m}$)	弹性模量 E (GPa) 不小于	线性温度范围 ($^{\circ}\text{C}$)	允许使用温度范围 ($^{\circ}\text{C}$)
	主动层	被动层	中间层					
5J11	Mn75Ni15Cu10	Ni36	—	18.0~22.0	1.08~1.18	130	20~200	-70~250
5J14	Mn75Ni15Cu10	Ni45Cr6	—	14.0~16.5	1.19~1.30	140	-20~200	-70~250
5J16	Ni20Mn6	Ni36	—	13.8~16.0	0.77~0.82	160	-20~180	-70~450
5J17	Cu62Zn38	Ni36	—	13.4~15.2	0.14~0.19	110	-20~180	-70~250

(续)

牌号	组合层合金			比弯曲 K (室温~150°C) (10 ⁻³ ~°C)	电阻率 ρ (20±5°C) ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)	弹性模量 E (GPa) 不小于	线性温 度范围 °C	允许使 用温度 范围/°C
	主动层	被动层	中间层					
5J18	3Ni24Cr2	Ni36	-	13.2~15.5	0.77~0.84	150	-20~180	70~450
5J19	Ni20Mn7	Ni36	-	13.6~15.0	0.76~0.84	160	-50~100	80~450
5J20	Cu70Zn10	Ni36	-	12.0~15.6	0.09~0.14	120	-20~180	-70~180
5J23	Ni19Cr11	Ni36	-	9.5~11.7	0.67~0.73	170	0~300	70~450
5J24	Ni	Ni36	-	8.5~11.9	0.14~0.19	170	-20~180	-70~430
5J25	3Ni24Cr2	Ni36	-	6.6~8.4	0.54~0.59	170	0~400	70~450
5J101	3Ni24Cr2	Ni36	Cu	12.0~15.0	0.11~0.18	160	-20~180	-70~250

10.2.4.2 热双金属的种类

按照性能特点,热双金属分为五类

1. 高灵敏度热双金属 特点是比弯曲值高,电阻率高或较高。主动层皆由锰合金(Mn75Ni15Cu10和Mn70Ni25Cr5)构成。此种合金的线膨胀系数高,弹性模量低,耐蚀性低。此类热双金属主要用于热补偿器、测温器的敏感元件、温度调节器及电网保护自动装置等。

2. 较高热敏感热双金属 特点是比弯曲值较高,电阻率较高,弹性模量高。主动层由含 $w(\text{Ni})18\% \sim 27\%$ 的多元铁镍合金(Ni20Mn6、3Ni24Cr2、Ni19Cr11、Ni27Mo6)构成。被动层为Ni36合金。这类热双金属广泛用于制造温度和电流继电器、自动开关的热敏感元件。

3. 中等和较低热敏感度热双金属 特点是比弯曲值中等或较低,电阻率中等,弹性模量高,耐蚀性中等。主动层由 $w(\text{Ni})$ 为 $18\% \sim 27\%$ 的多元铁镍合金构成,被动层 $w(\text{Ni})$ 为 $42\% \sim 50\%$ 的铁镍合金。这类热双金属可用于电流继电器、电网自动保护装置及工作温度为 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 的温度调节器。

4. 低电阻率热双金属 主动层由低电阻的黄铜(H62、H90)或铁镍合金(3Ni24Cr2)构成。为了保证低电阻率,还要加镍或中间层。被动层则皆为因瓦合金Ni36。这类热双金属可制作电器保护装置的敏感元件。

5. 高电阻率热双金属 主动层由较厚的高电阻锰合金(Mn75Ni15Cu10)构成,被动层为Ni36。这类热双金属的热敏感度较第一类低(约低 $20\% \sim 30\%$),但弹性模量降低不明显,可制造小电流热敏感元件。

10.2.4.3 热双金属的热处理

热双金属以冷轧带材的形式供应,冷轧变形量一般为 $30\% \sim 60\%$ 。由带材制成热敏感元件,

然后进行装配。在生产过程中,元件中要产生内应力,为了保证和稳定元件的热敏感度和尺寸,热双金属元件(热敏感元件)一定要进行低温($280 \sim 450^\circ\text{C}$)稳定化处理,使内应力松弛,发生回复过程,并使组织稳定化。

稳定化处理的温度一般规定在使用温度以上 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 。弥散硬化型合金的热处理温度约为 630°C ,升温速度不宜太快,保温时间为 $1 \sim 3\text{h}$ 。冷却速度不规定,但最好是在静止空气中冷却。加热均在真空或保护气氛中进行,元件间应保留足够的间隙,以免受热弯曲时相碰,进行多次(3次以上)的循环处理,可以得到较佳的稳定化效果。常用热双金属元件稳定化处理的推荐规范见表10-64。应注意以下问题。

表 10-64 热双金属成品常用稳定化热处理规范

牌号	试样热处理规范		
	加热温度/°C	保温时间/h	冷却方式
5J11	260~280	1~2	空冷
5J14	260~280	1~2	空冷
5J16	300~350	1~2	空冷
5J17	150~200	1~2	空冷
5J18	300~350	1~2	空冷
5J19	300~350	1~2	空冷
5J20	150~200	1~2	空冷
5J23	380~400	1~2	空冷
5J24	300~350	1~2	空冷
5J25	400~420	1~2	空冷
5J101	230~250	1~2	空冷

(1) 具体稳定化热处理温度,应根据热双金属的组合层合金成分、元件的热敏感度和使用特点,由试验确定。元件工作的最高温度低于表中推荐温度时,采用推荐温度;如高于推荐温度,则处理温度应略高于最高工件温度。

表 10 65 铁镍铬高弹性合金的成分、性能和用途

合金	主要化学成分(质量分数)(%)					最高工作温度(°C)	线膨胀系数 α ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	密度 d (g/cm^3)	电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)	性能特点和用途
	Ni	Cr	Ti	Al	Mo					
Ni36CrTiAl (3J1)	31.5~11.5~ 36.7	13.5	2.8~ 3.2	0.9~ 1.2	-	250	12~14	7.9	0.9~1.0	热处理后弹性良好,耐腐蚀性和工艺性能较好,用于膜片(盒)波纹管、弹簧管、螺旋弹簧以及压力传感器的传送杆,转子发动机刮片弹簧等。
Ni36CrTiAlMo3 (3J2)	34.5~ 36.7	11.5~ 13.5	2.8~ 3.2	0.9~ 1.2	5.1~ 6.5	300	12~14	8.0	1.0~1.1	耐热性较好,从室温到300°C,强度下降不超过4%,其他同3J1
Ni35CrTiAlMo3 (3J3)	31.5~ 36.5	11.5~ 13.5	2.8~ 3.2	0.9~ 1.2	7.5~ 8.5	350	12~14	8.3	1.0~1.1	耐热性更好,从室温到500°C,强度下降不超过11%,其他同3J1

1) 括号内为我国牌号

2) 其余成分为Fe。

最广的铁基弹性合金,但其耐腐蚀性较差,性能不稳定。加入大量镍、铬的铁基合金或铁镍铬合金,具有良好的弹性、较小的弹性后效,同时也有较好的耐腐蚀性、弱磁性和良好的热稳定性。焊接性能也较好。使用温度一般为150~200°C,有的可达100~450°C。我国使用的铁基高弹性合金主要是3J1、3J2、3J3,其主要成分和基本性能见表10-65。用于制作仪表中的波纹膜盒、波纹管、螺旋弹簧等。

合金在真空感应炉中冶炼,或进行电渣重熔。热加工的锻轧温度一般控制在1150~1180°C,停锻温度不低于900°C。冷变形前轧坯要进行固溶处理,各道冷变形之间须进行中间软化处理。变形量以50%~70%为宜。软化处理的温度为950~1250°C,成品元件在650~800°C进行时效强化处理。

合金中镍的作用在于保证冷却至-196°C时仍为 γ 相组织,以保持良好的塑性和韧性。铬的作用是为了提高强度和弹性模量,提高耐腐蚀性,保证无磁性(降低居里点)。钛、铝的作用是形成强化相,提高弹性和强度。钼可提高合金的弹性和热稳定性,使使用温度达到400~450°C。碳是不利元素,其含量应控制在 w_c 0.05%左右。

2. 合金的热处理

(1) 淬火、回火处理 铁镍铬合金的淬火和回火,特别是薄件的热处理,都在真空或保护气氛中进行。

3J1(Ni36CrTiAl)等合金在室温下的平衡组织为 γ 相基体和少量 $\text{Ni}_3(\text{Ti, Al})$ 、 Ni_3Ti 及 TiC 、 TiN 等第二相。为了提高塑性便于冷变形,或适于

时效后获得较高的力学性能,将合金加热到900°C以上,保温后水冷,得到单相 γ 固溶体。

图10-86表示淬火加热温度对性能及晶粒度的影响。在900~950°C之间淬火,可完成再结晶,其晶粒细小,强度和硬度缓慢降低,而塑性、晶格常数和电阻率继续显著增大。温度超过1000°C后,晶粒过分长大,塑性加工性能降低。

合金淬火和回火处理时,淬火加热温度对力学性能的影响如图10-87所示。在700°C、4h回火时,淬火加热温度约950°C时强度最高;而在950~975°C时塑性最好。

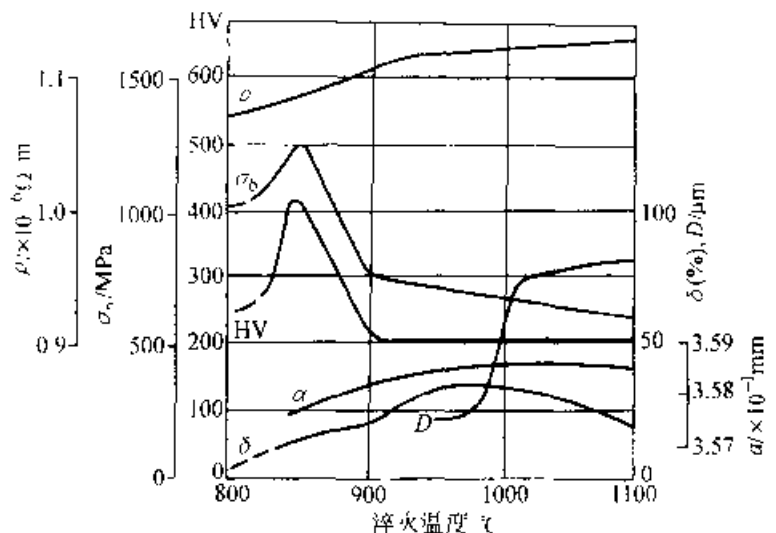


图 10-86 3J1 合金淬火加热温度对性能的影响(保温 2min, 水冷)

淬火后的组织为过饱和 γ 固溶体。回火的目的是使过剩相弥散析出,提高合金的强度和弹性。回火处理决定合金的最终性能。图10-88显示3J1合金经不同温度淬火后力学性能与回火温度的关

系。合金于不同温度淬火后,回火温度超过 550°C 后硬度即迅速提高,塑性显著下降;在 650°C 左右达到或接近极限值。700°C 以后,强度开始快速降低。一般最佳回火温度为 600~700°C,这时析出相的尺寸和分布情况最佳。

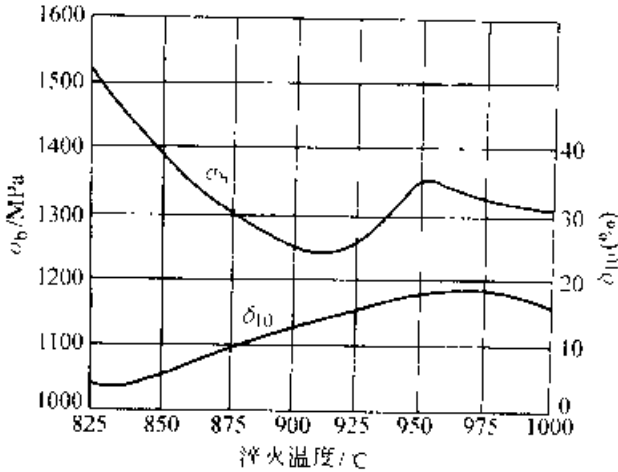


图 10-87 3J1 合金淬火回火处理时淬火加热温度对力学性能的影响 (回火规范为:700°C,保温 4h)

3J1 合金经不同温度淬火后在 700°C 回火时,回火时间对力学性能的影响如图 10-89 所示。强度和弹性的变化符合一般的时效规律,并有一个时效硬化峰值的最佳时间范围。超过此范围时,强化相聚集粗化,合金强度降低。这个时间范围大约为 2~3h。

图 10-88 和图 10-89 还表明,3J1 合金进行淬

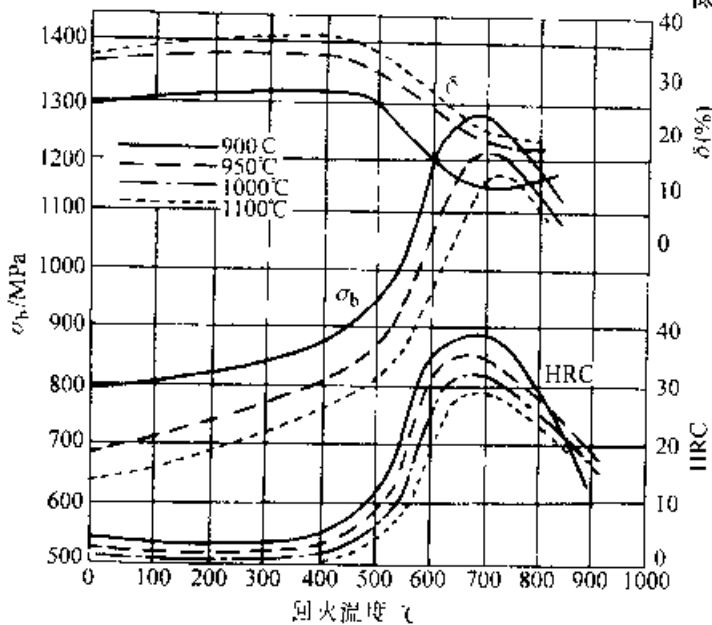


图 10-88 3J1 合金经不同温度淬火后力学性能与回火温度的关系

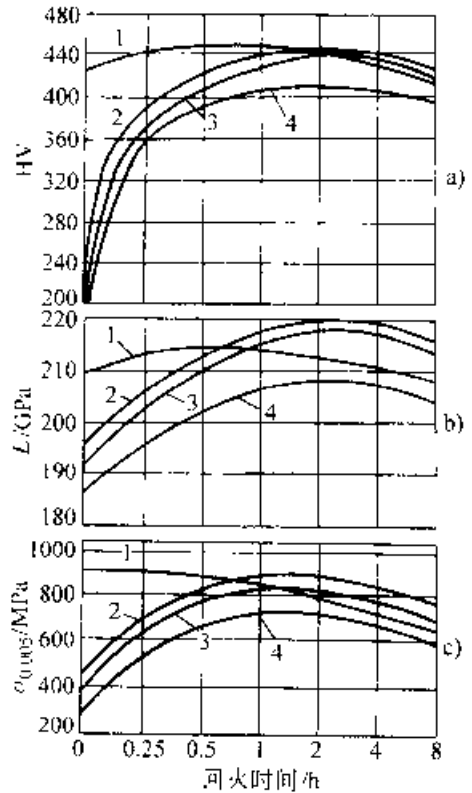


图 10-89 3J1 合金经不同温度淬火后在 700°C 时的回火曲线
淬火温度:1—850°C 2—900°C
3—950°C 4—1100°C

火和回火处理时,在 900°C 以上,淬火温度的变化不改变合金在随后回火时按时效过程发表的规律;但随淬火温度的提高,合金的强度和硬度降低。

在铁镍铬合金中加入钼,可提高弹性和热稳定性。3J1、3J2、3J3 合金淬火后回火温度对强度的影响如图 10-90 所示。含钼的合金的强度普遍较高,回火时的强度峰值温度往高温方向移动,同时屈强比(σ_s/σ_b)也较高(见图 10-91)。钼还提高合金在较高温度下的强度与松弛抗力,如图 10-92 和图 10-93 所示。

几种不同钼含量的铁镍铬合金的热处理和力学性能见表 10-66。

(2) 形变热处理 淬火后进行冷变形,能促进随后回火过程中强化相高度弥散析出,提高合金的强度和弹性。三种合金经不同程度冷变形后的硬度与回火温度的关系如图 10-94a, b, c 所示。随变形度的增大,合金回火后的硬度提高;硬度曲

线的峰值向低温方向移动。但变形度超过 70% 时,硬度不再提高,而塑性有所下降。较合适的变形度为 50%~60%。

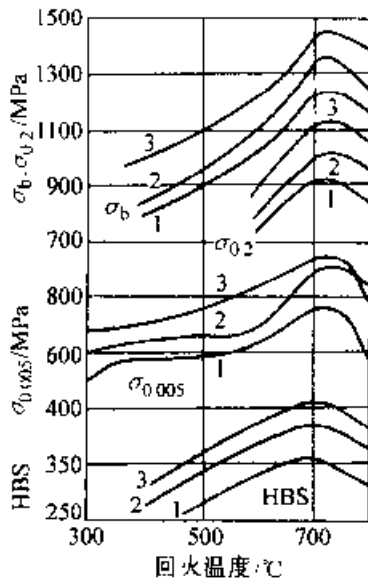


图 10-90 铁镍铬合金淬火后力学性能与回火温度(保温 4h)的关系
1—Ni36CrTiAl(3J1)
2—Ni36CrTiAlMo5(3J2)
3—Ni36CrTiAlMo8(3J3)

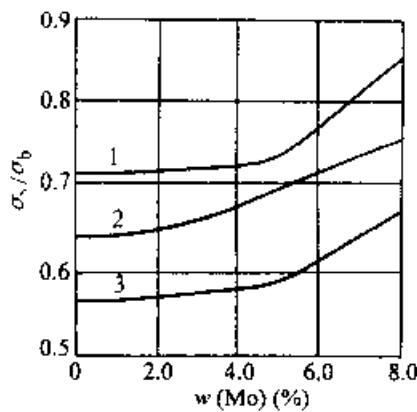


图 10-91 钼含量对铁镍铬合金在不同温度淬火和 700°C 回火后的屈强比(σ_e/σ_b)的影响
1—900°C 水淬+回火 2—950°C 水淬+回火
3—1100°C 水淬+回火

冷变形的强化作用,对含钼的合金的影响更为强烈。表 10-67 中给出了冷变形合金回火后的力学性能。铁镍铬合金经冷变形后,较佳的回火制度见表 10-68。

淬火和冷变形后,再进行一次快速淬火而后回火时,由于快速淬火的加热能使冷变形造成的

缺陷重新均匀分布(不是消失),其微塑性变形抗力和松弛性能可以得到提高。表 10-69 中的结果说明,这种两次淬火形变热处理,具有与一次淬火形变热处理相近的弹性极限,但使伸长率成倍提高。在两次淬火形变热处理中,快速淬火的加热时间对合金的性能影响极大,也最敏感。加热时间增长时,强度降低而塑性提高。

合金的表面状态对性能的影响很大。用电抛光除去有缺陷的表层,可提高表面强度和耐热性,并可降低其弹性滞后。所以,合金形变热处理后配合以电抛光,能明显地提高弹性极限,如图 10-95 所示。

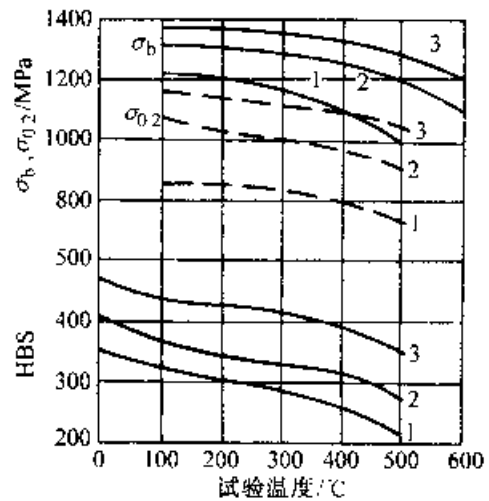


图 10-92 铁镍铬合金在不同试验温度下的强度和硬度
1—Ni36CrTiAl
2—Ni36CrTiAlMo5
3—Ni36CrTiAlMo8

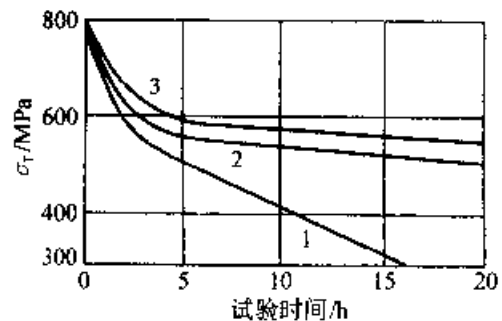


图 10-93 铁镍铬合金在 500°C 下的松弛抗力
1—Ni36CrTiAl
2—Ni36CrTiAlMo5
3—Ni36CrTiAlMo8

表 10-66 铁镍铬高弹性合金的热处理和力学性能

合金	推荐的热处理制度	抗拉强度 σ_b /MPa	伸长率 δ (%)	屈服极限 $\sigma_{0.2}$ /MPa	弹性极限 σ_e /MPa	弹性模量 E /GPa	弹性模量 温度系数 β /(10 ⁻⁶ /°C)	硬度 HV
Ni36CrTiAl (3J1)	淬火: 920~980°C, 水冷 软回火: 650~720°C, 2~4h 硬回火: 600~650°C, 2~4h	750~800 >1200 >1100	35~40 >8 >5	250~400 850~1100 1300	800 ^① 900 ^②	175~215 180~220	100	150~180 340~360 360
Ni36CrTiAl Mo5 (3J2)	淬火: 980~1000°C, 水冷 软回火: 750°C, 2~4h 硬回火: 700°C, 2~4h	850~900 1250~1400 1400	30~35 8~10 5	500~600 900~1100 1300	850	190	100	200~215 420~450 450
Ni36CrTiAlMo8 (3J3)	淬火: 980~1050°C, 水冷 软回火: 750°C, 2~4h 硬回火: 700°C, 2~4h	900~950 1400~1450 1400	20~25 6~7 5	600~650 1100~1150 1300	950	210	100	200~230 485~495 495

①. 为弯曲弹性极限。

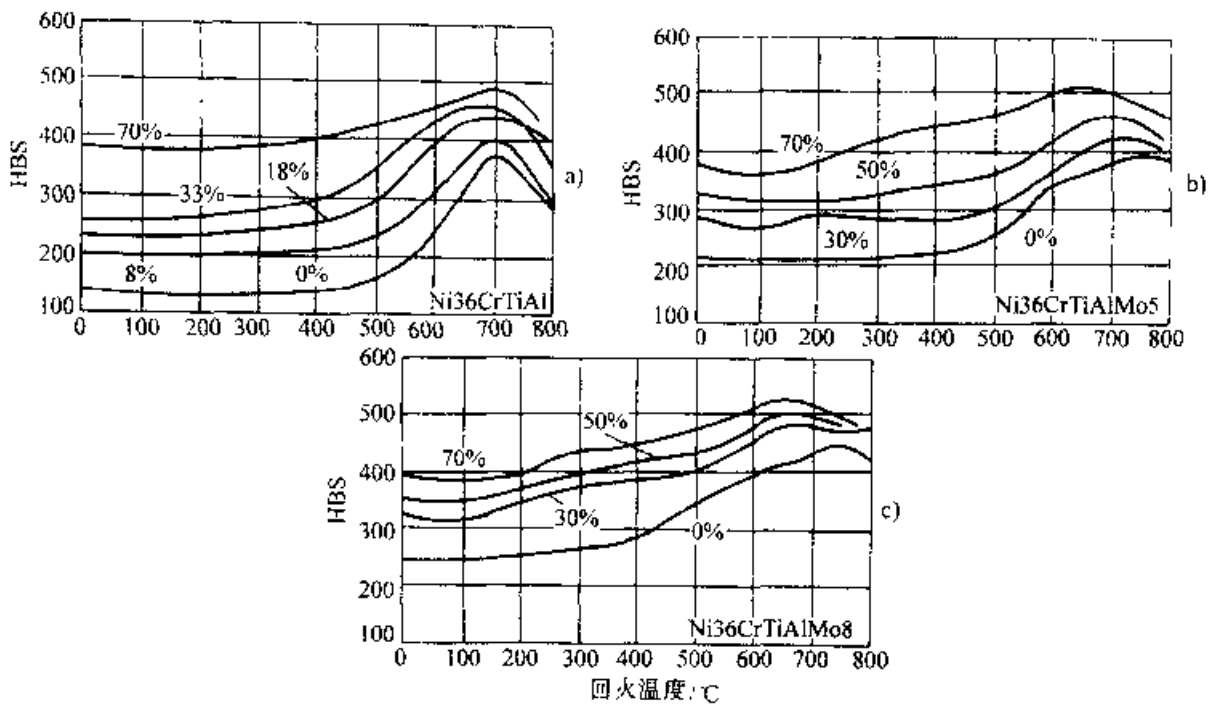


图 10-94 铁镍铬高弹性合金经不同量冷变形后的硬度与回火温度的关系

表 10-67 冷变形铁镍铬合金回火后的力学性能

合金	热处理规范	σ_b /MPa	σ_s /MPa	$\sigma_{0.005}$ /MPa	δ (%)	HBS
Ni36CrTiAl (3J1)	950°C, 水淬 >50%冷变形 700°C, 2h 回火	1400~1650	1300~1450	1120 ^①	8~12	330~350
Ni36CrTiAlMo5 (3J2)	980°C, 水淬 >50%冷变形 750°C, 4h 回火	1400~1750	1300~1600		5~10	400~420
Ni36CrTiAlMo8 (3J3)	1000°C, 水淬 >50%冷变形 750°C, 4h 回火	1400~1900	1300~1600	1300 ^②	5~10	420~450

①. 50%冷变形, 700°C 回火 0.5h.

②. 50%冷变形, 750°C 回火 0.23h.

表 10-68 冷变形铁镍铬高弹性合金的回火制度

合 金	合 金 状 态	回 火 制 度
Ni36CrTiAl	淬火带材	650~700°C, 2~4h
	淬火后冷轧带材	600~650°C, 2~4h
	淬火后冷拔丝材	600~650°C, 2~4h
Ni36CrTiAlMo5 和 Ni36CrTiAlMo8	淬火合金	700~750°C, 4h
	淬火后冷变形合金	650~700°C, 4h

表 10-69 铁镍铬合金经各种热处理后的性能

Ni36CrTiAl 合金				Ni36CrTiAlMo8 合金			
热处理规范	$\sigma_{0.005}$ MPa	δ (%)	HV	热处理规范	$\sigma_{0.005}$ MPa	δ (%)	HV
常规热处理				常规热处理			
950°C, 2min 水淬	350	38	180	1000°C, 2min 水淬	500	22	220
700°C, 2h 回火	800	15	380	700°C, 2h 回火	1000	6	430
形变热处理				形变热处理			
950°C, 2min 水淬	350	38	180	1000°C, 2min 水淬	500	22	220
50%冷变形	580	8	330	50%冷变形	820	4	380
700°C, 0.25h 回火	1150	2	435	700°C, 0.25h 回火	1300	3	540
二次淬火形变热处理				二次淬火形变热处理			
950°C, 2min 水淬	350	38	180	1000°C, 2min 水淬	500	22	220
50%冷变形	580	8	330	50%冷变形	820	4	380
950°C, 3s 快速淬火	820	25	315	1000°C, 3s 快速淬火	920	22	450
700°C, 0.25h 回火	1120	8	430	700°C, 0.25h 回火	1240	8	560

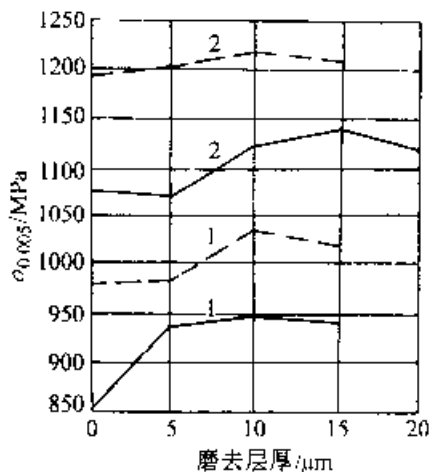


图 10-95 形变热处理和电抛光对铁镍铬合金弹性极限的影响

- 1—Ni36CrTiAl 实线: 950°C 水淬, 700°C 回火 2h; 虚线: 950°C 水淬, 20% 变形, 700°C 回火 2h
2—Ni36CrTiAlMo8 实线: 1020°C 水淬, 750°C 回火 2h; 虚线: 1020°C 水淬, 20% 变形, 750°C 回火 2h

10.3.1.2 镍基高弹性合金

镍基高弹性合金的主要特点是耐热性和低温韧性好, 工作温度可低于零度或高于 180°C; 耐蚀性较好, 但弹性性能较差。合金主要有高导电性镍铍合金和高温镍铬合金两类。

1. 镍铍合金

(1) 合金的特性 合金有很高的导电性(所以也称为高导电弹性合金), 同时还具有高的强度、弹性和疲劳极限, 高的抗氧化性能和耐蚀性, 但有磁性。由于耐热性较好, 一般可用作在较高温度下工作的导电弹性材料, 并可取化铍青铜制造导电弹性元件, 如航空仪表中的导电弹性敏感元件, 仪表用膜盒、膜片和内燃机用的各种阀门弹簧等

典型的合金为 NiBe2。铍含量超过 2% (质量分数) 以后, 合金的热加工性能变坏。加入 B、Co、Mo、W 可提高耐热性, 且降低电阻温度系数。主要的镍铍合金及其性能、用途见表 10-70。

表 10-70 镍铍高弹性合金的成分、性能和用途

合金 (主要成分(质量分数)%)	最高工 作温度 /°C	线膨胀系数 α' (10^{-6} /°C)	密度 d (g/ cm ³)	电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{mm}^2$ ·m)	主要特点和用途
NiBe ₂ (Be 2, Ni 余量)	250	13.5 (硬回火)		0.35(软态) 0.10(硬回火)	室温和高温弹性优于 3J1, 用于微动开关接触簧片和高温下工作的特殊弹簧等
NiBe ₂ Ti (Be 2, Ti 0.5, Ni 余量)	250		8.84		合金中加入钛后, 疲劳抗力和耐腐蚀性更好, 用于微动开关接触簧片和高温下工作的特殊弹簧等
NiBe ₂ Co ₃ W ₆ (Be 1.7, Co ₃ , W ₆ , Ni 余量)	400			0.35	耐热性优于 NiBe ₂ , 电阻温度系数较低, 用于微动开关接触簧片和高温下工作的特殊弹簧等
NiBe ₂ Co ₃ W ₈ (Be 1.7, Co ₃ , W ₈ , Ni 余量)	450			0.52	耐热性更高, 用于微动开关接触簧片和高温下工作的特殊弹簧等

(2) 合金的热处理 镍铍合金在淬火状态下为单相固溶体, 塑性很好, 容易加工成元件。为了提高弹性和导电性, 合金必须回火。图 10-96 为 NiBe₂ 合金经不同温度淬火后在 550°C 时的回火曲线, 回火过程中 β 相 (NiBe) 沉淀析出造成硬化。表 10-71 中给出了镍铍合金的热处理制度和相应的力学性能。

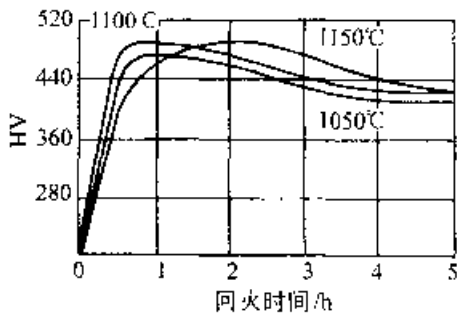


图 10-96 NiBe₂ 合金经不同温度淬火后在 550°C 时的回火曲线

2. 镍铬合金

(1) 合金的特性 镍铬高弹性合金主要是镍铬铌合金, 有很高的热强性、热稳定性、耐蚀性(在浓硝酸溶液中)和高温松弛抗力, 所以被称为耐热、耐蚀高弹性合金或高温高弹性合金。在淬火状态下, 合金为单相过饱和 γ 固溶体, 塑性很好, 可用冷变形制造形状复杂的弹性元件。回火后, 由于弥散析出 Ni₃Nb 型的 γ' 和 γ'' 相, 合金的强度和弹性极限大大提高, 松弛抗力的稳定性温度达到

500~550°C。制造形状不复杂的弹性元件时, 采用形变热处理可进一步提高强度水平及在 550~650°C 下的松弛抗力。这类合金有 Ni70CrNbMoAl、Ni70CrNbMoWAl、Ni60CrNbMoWAl 等, 其成分见表 10-72。

(2) 合金的热处理 通常, Ni70CrNbMoAl 合金的最佳淬火温度为 1100~1150°C。含钨的 Ni70CrNbMoWAl 以及 Ni60CrNbMoWAl 合金的淬火温度约为 1150°C。图 10-97 是两种含钨合金的回火曲线。它们获得最高强度和弹性极限的最佳回火温度在 750°C 左右。三种镍铬铌高弹性合金的热处理制度和力学性能见表 10-73。松弛抗力如图 10-98 所示。它们的松弛抗力都很好, 在较高温度(550~600°C)下, 以 Ni70CrNbMoWAl 合金为最佳。

回火前的冷变形(20%~30%)可提高合金的强度和松弛抗力(见图 10-99 和图 10-100), 并使回火曲线的峰值温度提前到 650~700°C。

合金在氧化性浸蚀条件下的耐蚀性很高, 其中以 Ni60CrNbMoWAl 最好。它在形变热处理(淬火+冷变形+回火)状态下的腐蚀速度(0.00005mm/a), 比一般热处理(淬火+回火)状态下的腐蚀速度(0.00057mm/a)低很多。

Ni70CrNbMoWAl 和 Ni60CrNbMoWAl 合金, 经 1150°C 淬火、冲压和 750°C 回火 5h 后, 具有高的承受高温循环载荷的能力和高温蠕变抗力, 适于制造工作温度达 550°C 的膜片型弹性敏感元件。

表 10-71 镍铍高弹性合金的热处理和力学性能

合金	热处理制度及合金状态	抗拉强度 σ_b MPa	伸长率 δ (%)	屈服极限 $\sigma_{0.2}$ /MPa	弹性极限 σ_e /MPa	弹性模量 E /GPa	硬度 HV
NiBe2	软化:1020~1050°C,水冷	<850	>2.5	<450			<250
	软回火:500~520°C,2~3h	1700~1830	3.5~7.5	1400~1500		200	500
	硬回火:480~500°C,2~3h ¹	>1700	>3	>1450	>1200	210	>450
NiBe2Ti	软化:1020~1050°C,水冷	1600		1400	850	200	225 500
	硬回火:500°C,2~3h						
NiBe2Co3W6	软化:1060°C,水冷 硬回火:600°C,45min	1750		1700	1646	200~210	165~185 130~560
NiBe2Co3W8	软化:1060°C,水冷 硬回火:600°C,45min	1750		1720	1650	200~210	100~220 510~590

① 以高导电性为主要指标时,热处理温度可提高至530°C。

表 10-72 镍铬铌高弹性合金的化学成分(质量分数%)

合金	C	Cr	Nb	Mo	W	Al	Ni
Ni70CrNbMoAl	≤0.08	14~16	9.5~10.5	4~6		1.0~1.5	余量
Ni70CrNbMoWAl	≤0.06	14~16	9~10	3~4	1.7~2.3	0.6~1.1	余量
Ni60CrNbMoWAl	≤0.06	24~26	8~9	3~4	1.7~2.3	0.6~1.1	余量

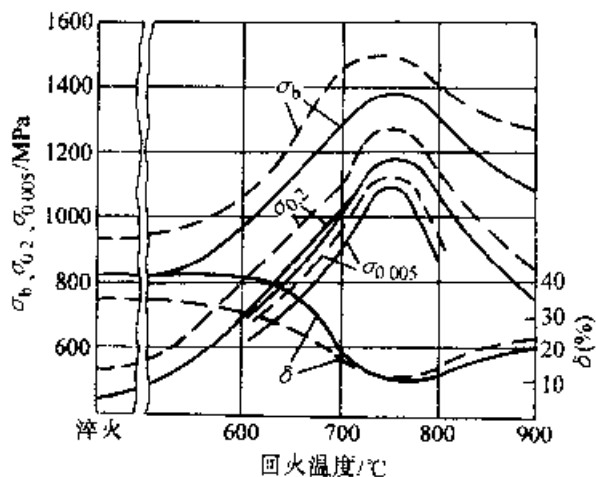


图 10-77 Ni70CrNbMoWAl(虚线)和 Ni60CrNbMoWAl(实线)合金 1150°C 淬火后的回火(保温 5h)曲线

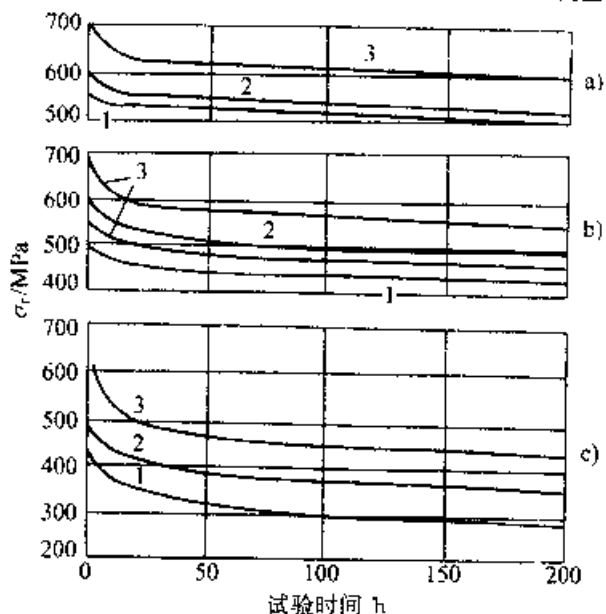


图 10-78 镍铬铌高弹性合金在 500°C(a)、550°C(b)和 600°C(c)的应力松弛曲线
1--Ni70CrNbMoWAl 2--Ni60CrNbMoWAl 3--Ni70CrNbMoAl

表 10-73 镍铬铌高弹性合金的热处理制度和力学性能

合金	热处理制度	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\sigma_{0.005}$ /MPa	$\sigma_{0.002}$ /MPa	δ (%)	HRB
Ni70CrNbMoAl	1000~1150°C, 水淬	580~840	420~620	—	—	32~40	93~99
	1000~1150°C 淬火, 750°C 5h 回火	1350~ 1600	1200~ 1350	1100~ 1200	—	8~13	45~ 48HRC
	1150~1175°C, 水淬	770~1000	450~540	—	—	30~39	95
Ni70CrNbMoWAl	1150~1175°C 淬火, 750°C 5h 回火	1500~ 1700	1240~ 1460	1100~ 1200	950~ 1120	10~12	48HRC
	1150°C, 水淬	500~940	370~450	—	—	36~42	93
Ni60CrNbMoWAl	1150°C 淬火, 750°C 5h 回火	1350~ 1470	1150~ 1310	1100~ 1200	950~ 1070	7~12	45~46 HRC

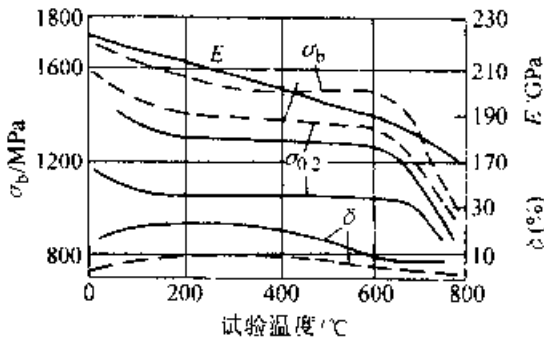


图 10-99 Ni70CrNbMoAl 合金的力学性能与温度的关系
实线—淬火+回火
虚线—淬火+冷变形+回火

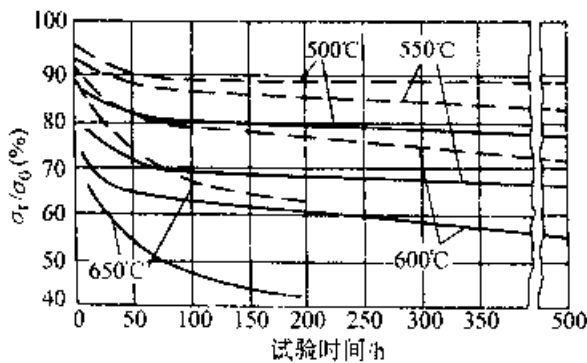


图 10-100 Ni70CrNbMoAl 合金在不同温度下的应力松弛率 ($\sigma=540\sim 600\text{MPa}$)
实线—淬火+回火
虚线—淬火+冷变形+回火

10.3.1.3 钴基高弹性合金

钴基合金的特点为, 无磁性, 耐腐蚀, 弹性好, 抗疲劳, 抗冲击, 耐高温和热稳定性好, 是主要的高弹性合金。钴基高弹性合金主要包括弥散硬化钴镍合金和形变强化钴铬镍合金两种类型。

1. 钴镍合金

(1) 合金的特性 钴镍合金具有高的强度和弹性, 在 400~450°C 有高的松弛抗力, 同时有着相当低的电阻率和电阻温度系数。常用合金主要是 Co67Ni28Nb5, 用于制作导电的弹性元件、电磁继电器和水银继电器的接触弹簧等。其成分、热处理制度和力学性能见表 10-74。合金很耐蚀, 对汞的浸润性良好, 磁性弱。

(2) 合金的热处理 这类合金一般由 1000~1050°C 淬火, 获得单相 γ 固溶体, 塑性很好。回火时从固溶体中析出与母相共格的而心立方弥散相 (Co, Ni)₃Nb, 使合金强化。合金经不同温度淬火, 在不同温度下回火后, 强度和电阻率如图 10-101 所示。获得最高强度和最低电阻率的回火温度为 600~650°C。

回火前进行冷变形能提高合金的弹性性能和强度。图 11-102 和图 11-103 表示冷变形丝材和带材的强度和电阻率与回火制度的关系。变形度相同时, 丝材的强度比带材高 18%~20%。合金同时获得低电阻率和在 400~450°C 时的高松弛抗力 (见图 10-104) 的热处理制度是: 1000°C 淬火, 35%~40% 冷变形, 650°C 回火 1h。

2. 钴铬镍合金

(1) 合金的特性 $w(\text{Co})$ 为 40% 的钴铬镍合金, 具有高的强度、疲劳极限、硬度、耐磨性和低的缺口敏感性, 高的弹性极限、弹性模量、弹性储能 (σ_e^2/E) 和低的弹性后效, 高的耐热性、耐蚀性, 而且无磁性。用于制造航空仪表和钟表工业中的弹性元件和弹力元件; 在腐蚀性介质中或在 300~400°C 温度下工作的耐热耐蚀弹簧及其他弹性元件, 如轴夹、平膜片、发条、游丝和特殊轴承等。

表 10-74 钴镍高弹性合金 Co67Ni28Nb5 的成分、热处理制度和力学性能

合金(主要成分的质量分数%)	热处理制度	σ_b MPa	σ_c MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	E GPa	δ (%)	HRC
Co67Ni28Nb5	1000°C 水淬	735	—	—	—	≥ 40	18
(Ni27~29, Nb4.8~5.2, Ti0.03,Co余量)	1000°C 水淬,35%~40% 变形,650°C 回火 1h(带材)	1150~1480	1350~1370	880	185~195	2.3~5	30
	1000°C 水淬,40%变形, 650°C 回火 1h(线材)	1860~1960	—	—	—	2.3~3	—

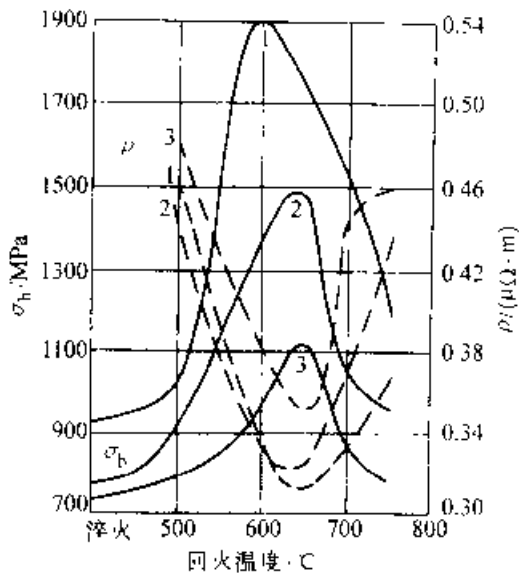


图 10-101 Co67Ni28Nb5 合金的强度和电阻率与淬火和回火温度的关系
1—950°C 淬火 2—1000°C 淬火
3—1050°C 淬火

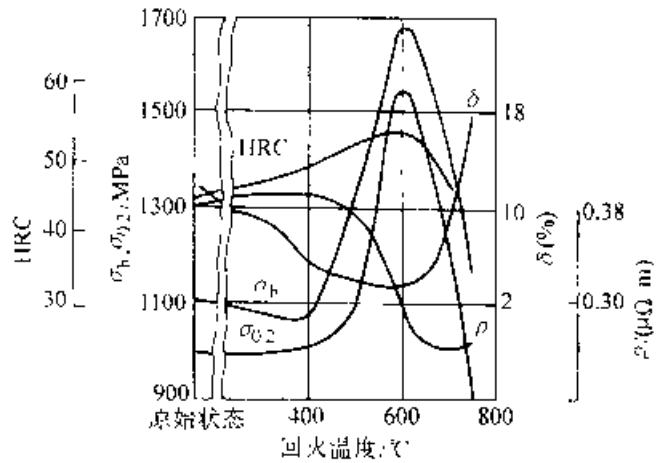


图 10-103 Co67Ni28Nb5 合金带(厚 0.3mm)的力学性能和电阻率与回火温度的关系
(原始状态的冷变形为 40%)

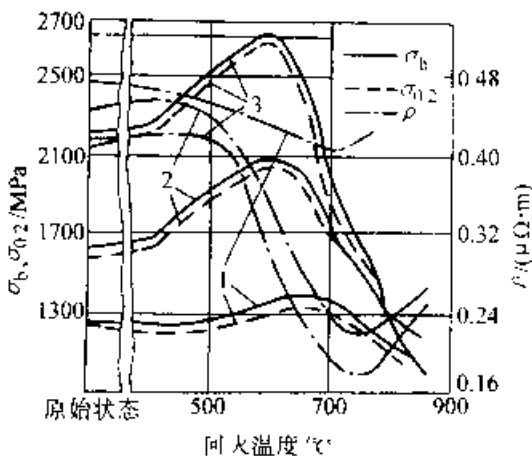


图 10-102 Co67Ni28Nb5 合金丝(φ0.3mm)的力学性能和电阻率与回火温度的关系
原始状态的冷变形为:
1—24% 2—43% 3—70%

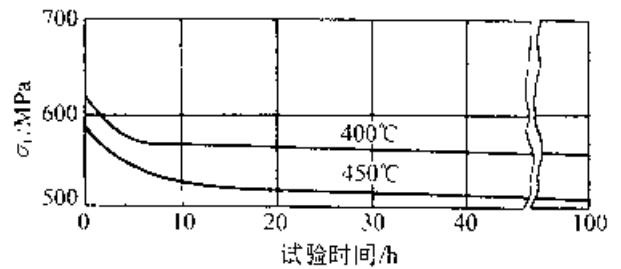


图 10-104 Co67Ni28Nb5 合金在 400°C 和 450°C 时的松弛抗力

重要的牌号有 3J21 (Co40CrNiMo)、3J22 (Co40CrNiMoW)、3J24 (Co40CrNiMoWTiAl) 和 YC-11 (Co42NiCrWMoMn), 它们的成分、性能和用途见表 10-75。基体中加入较多的钨、钨, 是为了提高强度、弹性、热强性和耐蚀性; 同时由于在回火时能形成复杂碳化物, 可产生补充的强化作用。钛、铝在回火过程中以强化相的形式析出, 亦能强化合金。

表 10-75 钴铬镍钼高弹性合金的成分、性能和用途

合金 (主要成分的 质量分数%)	最高工作 温度 /°C	线膨胀系 数 α / ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	密度 d /($\text{g}\cdot\text{cm}^3$)	电阻率 ρ /($\Omega\cdot\text{mm}^2$ /m)	主要特点和用途
Co40CrNiMo(3J21) ^① (Co40, Ni15, Cr20, Mo7, Mn2, C<0.12, Fe 余量)	400	13~16	8.3	0.9~1.0	弹性高, 耐磨和耐蚀性好, 能耐 硫化氢腐蚀, 用于精密机械的轴 尖、弹簧、平膜片、发条、游丝等
Co40CrNiMoW(3J22) ^① (Co40, Ni15, Cr20, Mo3.5, W4, Mn2, C<0.12, Fe 余量)	450	14~16	8.3	0.9~1.0	冷热加工性能比 3J21 有所改 善, 有较高的加工时效强化效应, 用于精密机械的轴尖、弹簧、平 膜片、发条、游丝等
Co40CrNiMoWTiAl(3J24) ^① (Co40, Ni19, Cr12, Mo3.5, Ti2, Mn2, Al0.5, C<0.12, Fe 余 量)	400	14.0	8.3	1.0~1.1	具有很高的冷变形能力, 时效 后组织为 γ 固溶体、金属间化合 物和少量碳化物, 强化效果强; 软 态时效也有一定强化效果。用于 形状复杂的弹性元件
Co42CrNiWMoMn(YC—11) ^① (Co42, Cr17, W10, Mo4, Mn2, C<0.08, Ni 余量)	400				耐蚀、耐磨、抗冲击。丝材淬火 和冷变形时, 塑性优于 3J22, 便于 校直下料, 时效温度范围宽, 用于 航空和电测仪表轴尖及其他弹性 元件

① 括号内为我国牌号。

这类合金冶炼质量要求较高。采用真空冶炼于合金的寿命有利, 采用电渣重熔可大大改善合金的工艺性能, 提高拔丝时的冷变形量, 并提高丝材和带材的强度和弹性水平。这类合金最有效的强化方法是冷变形。但变形度大的轧材, 弹性性能有明显的各向异性。

(2) 合金的热处理 弹性元件的热处理均在真空或惰性气氛(如氩气)中进行。

1) 淬火 钴铬镍钼合金的退火组织由 γ 固溶体和多元合金碳化物(Cr, Fe, Mo)₂₃C₆ 组成。为了获得良好的塑性, 便于变形加工, 必须进行淬火, 使组织完全转变成奥氏体。在这种软化状态下, 合金能够承受变形量很大的冷拉、冷轧或冷压成形。

图 10-105 所示为 Co40CrNiMo 合金的淬火温度对力学性能的影响。淬火温度一般选在 1120~1180°C 范围内。碳含量较高时, 淬火温度应相应提高(多为 1150~1180°C), 以便提高塑性, 进行元件生产所要求的大变形量(90%以上)加工。

2) 冷变形 Co40CrNiMo 合金只有预先经过冷变形、回火后才能获得明显的强化效果。冷变

形是这类合金强化的主要手段。变形度对 Co40CrNiMoW 合金丝强度和塑性的影响见图 10-106。图 10-107 表明, 变形度增大(图中的百分数)使强度的温度稳定性降低, 所以耐热弹性元件不能采用很大的冷变形。一般弹性元件的变形度为 30%~50%, 只有轴夹、丝材等才采用大的(90%以上)变形度。

冷变形强化的机制有三种: 位错滑移、孪生和强烈变形阶段产生的滑移相变 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 。它们还可为随后回火时的硬化过程打下有利基础。

3) 回火 淬火和冷变形后的合金要经过回火才能进一步提高强度。Co40CrNiMoW 合金经不同冷变形(图中百分数)后回火时的硬度变化如图 10-108 所示。未变形者, 回火对硬度没有影响; 经过冷变形者, 随着变形度的增大, 回火产生的硬化作用增强。图 10-109 和图 10-110 所示为 Co40CrNiMo 和 Co40CrNiMoWTiAl 合金在不同冷变形度下回火时力学性能的变化。变形度低(15%)时, 回火的强化作用不大。含钨、钛、铝的合金, 淬火后不经冷变形而回火时, 虽有一定强化作用, 但作用不大。

图 10-108、图 10-109 和图 10-110 都表明,所有合金的回火强化作用皆随变形度的增大而增强。

回火温度的作用大致可分为两个阶段,在约 300~550°C 之间,由于 $(Cr,Fe,Mo)_2C$ 、 $(Cr,Fe,Mo,W)_2C$ 以及 $(Co,Ni,Fe)_3(Ti,Al)$ 相析出,并快速进行回复和再结晶过程,合金的强度和硬度降低。强度和硬度的最大值大约出现在 500~550°C 范围内

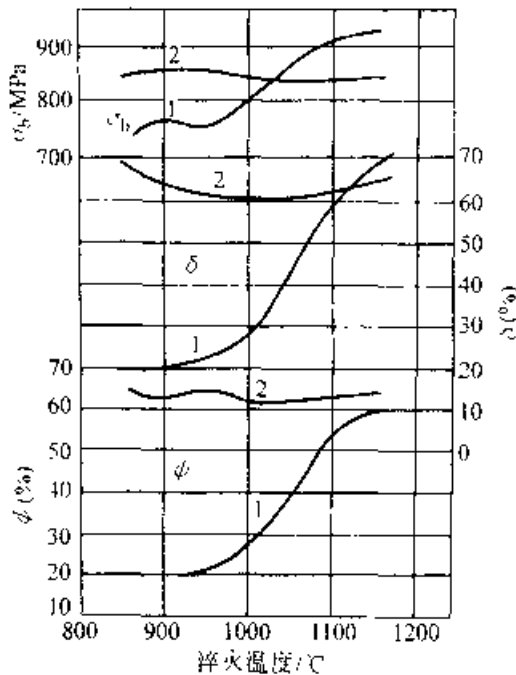


图 10-105 淬火温度对 Co40CrNiMo 合金力学性能的影响
1- 合金含 $w(C)0.15\%$
2- 合金含 $w(C)0.06\%$

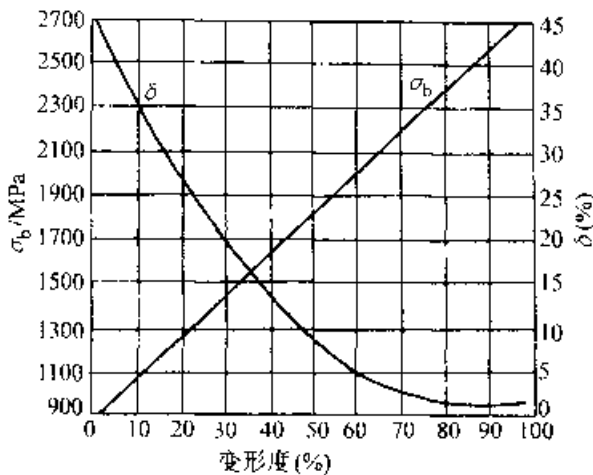


图 10-106 冷变形度对 Co40CrNiMoW 合金(含 $w(Ce)$ 、 $w(La)$ 各 0.001%) 丝的强度和塑性的影响

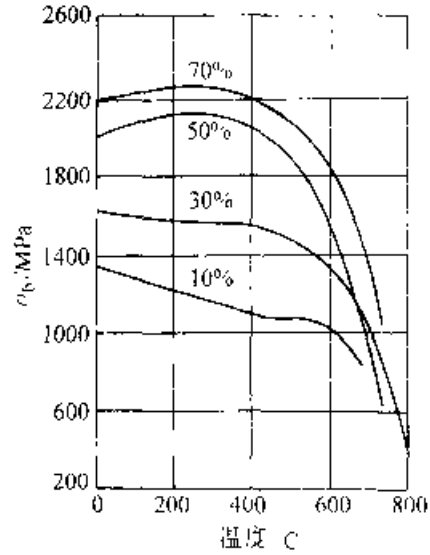


图 10-107 Co40CrNiMo 合金的强度与温度的关系

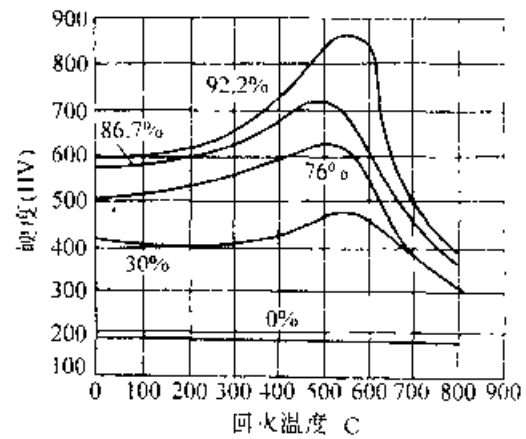


图 10-108 Co40CrNiMoW 合金在不同冷变形度下回火时的硬度变化

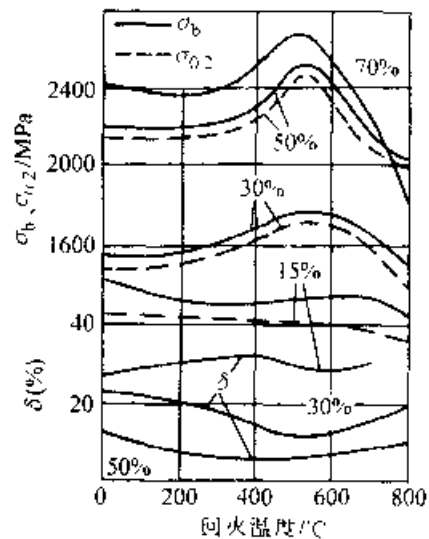


图 10-109 Co40CrNiMo 合金在不同冷变形度下回火时力学性能的变化

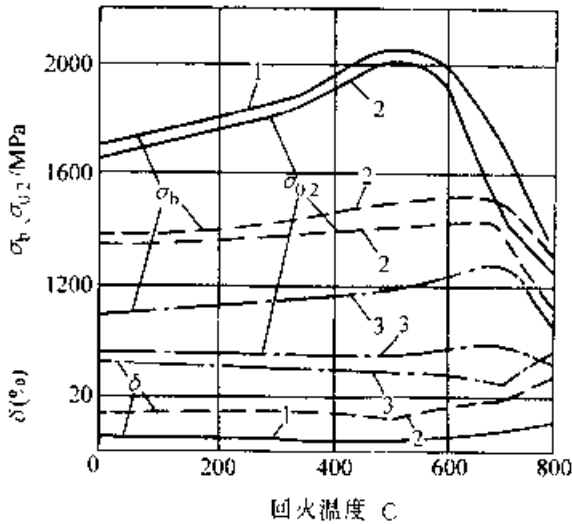


图 10-110 Co40CrNiMoWTiAl 合金在不同冷变形度下回火时力学性能的变化
冷变形度:1—50%
2—30% 3—15%

合金的弹性极限和电阻率与冷变形度和回火温度的关系,具有类似的变化规律,如图 10-111 和图 10-112 所示。最大值也出现在 500~550°C 范围内,唯电阻率随变形度的增大而降低。

经过冷变形的合金回火时,其滞弹性效应的降低与强度的提高是同时发生的,图 10-113 表明回火温度对合金的弹性后效 $\Delta\epsilon$ (%) 以及强度的影响。

为了获得全面良好的性能,钴铬镍钼弹性合金在淬火和冷变形后,多在 500~600°C 的温度范围内回火。几种主要钴铬镍钼高弹性合金的热处理制度和力学性能见表 10-76。

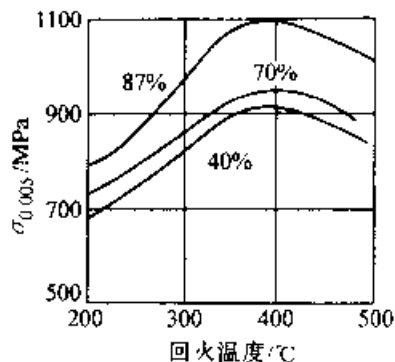


图 10-111 Co40CrNiMoWTiAl 合金丝 ($\phi 0.3\text{mm}$) 的弹性极限与变形度和回火温度的关系

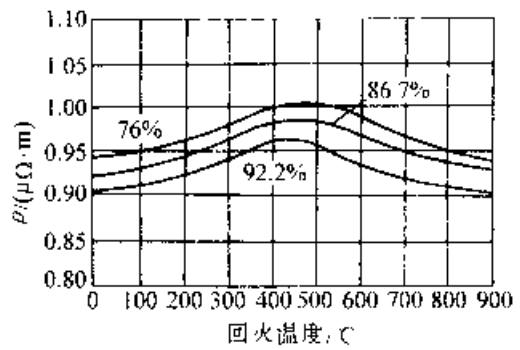


图 10-112 Co40CrNiMoW 合金丝的电阻率与变形度和回火温度的关系

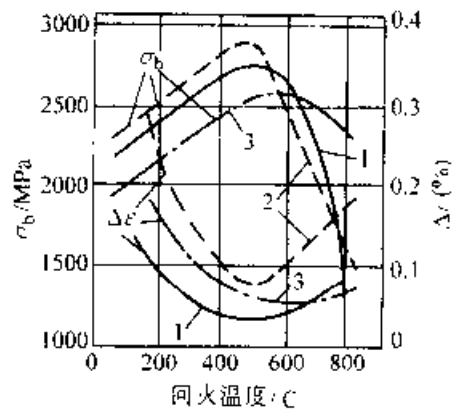


图 10-113 钴铬镍钼弹性合金的弹性后效($\Delta\epsilon$)和强度与回火温度的关系
1—Co40CrNiMo 2—Co40CrNiMoW
3—Co40CrNiMoWTiAl

10.3.1.4 铜基高弹性合金

这类合金的显著特点是,导电性和耐大气腐蚀性能很好。主要用于制造弹性敏感元件,也用于制作要求高导电性的弹性元件,例如电器中的刷片、簧片,仪表中的张丝、游丝等。

铜基弹性合金的合金元素有锡、铍、钛、锰、硅、磷、铬、镉、铝等。按照硬化特点,合金可分为加工硬化型和时效硬化型两类。

1. 加工硬化型铜基弹性合金 这类合金应用最广的主要是各种锡青铜、硅青铜和某些白铜合金。它们的典型牌号、成分、性能、特点和应用见表 11-77。

锡青铜中加入 $w(\text{P})0.05\% \sim 0.5\%$,能显著提高强度、弹性极限、弹性模量和疲劳强度。锡磷青铜是最重要的仪表弹簧材料。锡青铜中溶入一定量的锌,可改善力学性能。为保证塑性,加入量不得超过

4% (质量分数)。锡锌青铜有很好的耐蚀性,主要用于制造电器、精密机械中的板簧和圆簧件。硅能较多地溶于铜中, $w(\text{Si})$ 低于4%的硅青铜塑性加工性能很好。为了改善性能,还加入少量锰、镍、锡等元素。硅锰青铜的加工性能和耐酸性能与不锈钢相近,在

化工、海船、造纸和石油工业中用作弹簧材料,可制成板、棒、线材。含锌的铜镍合金(锌白铜)有高的强度、弹性和耐蚀性,在空气中不生锈,在各种盐溶液和有机酸中也极稳定,是仪器、精密机械、医疗器械中用途很广的弹性材料。

表 10-76 钴铬镍钼高弹性合金的热处理制度和力学性能

合金	热处理制度与状态	抗拉强度 σ_b MPa	屈服极限 $\sigma_{0.2}$ MPa	弹性极限 σ_e MPa	弹性模量 E GPa	伸长率 δ (%)	硬度 HV	弹性模量 温度系数 $\beta/(10^{-6}/^{\circ}\text{C})$
Co40CrNiMo (3J21)	软化:1150~1180°C水淬 硬回火:淬火, < 76%冷 75%冷变形, 500~550°C4h 回火, 空冷	700~800 2500~2700	2300~2500	1400~1600	200	40~50 3~5	180~200 600~700	200~250
Co40CrNiMoW (3J22)	软化:1150~1180°C水淬 硬回火:淬火, < 85%冷 变形, 500~550°C4h回火, 空冷	700~750 3000~3200	2300~2800	1650~1700	210	40~50 4~6	180~200 ≥ 750	200~250
Co40CrNiMoWTiAl (3J24)	软化:1150~1180°C水淬 回火:淬火 500~550°C4h 回火, 空冷 硬回火:淬火, < 85%冷 变形, 500~550°C4h回火, 空冷	700~800 900~1100	350~400 400~500			55~60 30~40	140~160	
Co42CrNiWMoMn (YC-11)	软化:1100~1160°C水淬 硬态:淬火, 90%冷变形 硬回火:淬火, 冷变形, 500~600°C4h回火	950~1100		≥ 100 ≥ 1100	≥ 180 ≥ 230	≥ 40	≥ 280 ≥ 560 ≥ 804	

表 10-77 加工硬化型铜基弹性合金的成分、性能和用途

合金 (主要成分的 质量分数%)	最高工作 温度 /°C	线膨胀系 数 α ($10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	密度 d (g/cm^3)	电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{mm}^2$ 'm)	主要特点和用途
锡青铜 QSn6.5-0.1 (Sn6.5, P0.1, Cu 余量)	100	17.2	8.8	0.128	良好的弹性、耐磨性、抗磁性和可焊性,耐大气和淡水腐蚀。用于膜片、波纹管、簧片等
锡青铜 QSn6.5-0.4 (Sn6.5, P0.1, Cu 余量)	100	17.7	8.8	0.176	良好的弹性、耐磨性、抗磁性和可焊性,耐大气和淡水腐蚀。用于膜片、波纹管、簧片等,弹性略有提高,疲劳极限高,耐海水腐蚀,用于弹簧管、合金丝等
锡青铜 QSn4-3 (Sn4, Zn3, Cu 余量)		18.0	8.8	0.09	弹性低于 QSn6.5-0.1,但冷热加工性能优良,用于电表中游丝、张丝等
硅青铜 QSi3-1 (Si3, Mn1, Cu 余量)		15.8	8.4	0.15	加工硬化后,有高的屈服极限和弹性极限,耐磨性优良,低温下塑性不降低,用于螺旋弹性等
锌白铜 BZn15-20 (Ni15, Zn20, Cu 余量)		16.6	8.6	0.26	化学稳定性高,冷热加工性能好,弹性优于 QSn6.5-0.1 等锡青铜,焊接性能略差,用于弹簧管、簧片等

上述合金在 600~650°C 或 700~750°C 退火后,为 α 单相组织,硬度低,塑性好,它们不能由热处理强化,但可加工硬化。为了提高强度和获得高的弹性,一般只能采用冷变形加工,为了使弹性极限进一步提高和弹性后效降低,可在冷变形后进行短时间的低温回复退火。回复退火制度为:加热到 150~300°C,保温 0.5~1.0h,回复过程中发生溶质原子与缺陷的交互作用,产生硬化效果,而不发生软化现象。

加工硬化型铜基弹性合金的热处理制度和力学性能见表 10-78。

2. 时效硬化型铜基高弹性合金

(1) 合金的特性 铍青铜和钛青铜具有高强度、高弹性、高弹性储能,良好的导电性和导热性,高的硬度和耐磨性;具有耐热、耐蚀、耐疲劳、耐低温,无磁性和冲击时不产生火花等特性;冷热加工性能良好,易钎焊和电镀,是综合性能最好的高导电弹性合金。它们广泛用于制造电器、仪表、精密机械中的重要弹性元件,特别是导电耐磨元件。铍青铜、钛青铜的主要牌号、成分、性能、特点和用途见表 10-79。

表 10-78 加工硬化型铜基弹性合金的热处理和力学性能

合金	热处理制度和合金状态	抗拉强度 σ_b /MPa	弹性极限 σ_e /MPa	弹性模量 E /GPa	伸长率 δ (%)	硬度 (HV)
锡青铜 QSn6.5-0.1	软化:600~650°C,空冷	>300			>38	70~90
	硬态	>550	350 ⁽¹⁾	95	>8	160~200
	特硬态	>680	400 ⁽¹⁾	115	>2	
	60%冷变形					
	60%冷变形,260°C,1h 回复退火		550			
锡青铜 QSn6.5-0.4	软化:600~650°C,空冷	>300		112	>38	80
	硬态	>550			>8	180
	特硬态	>680			>2	
	60%冷变形					
锡青铜 QSn4-3	软化:600°C,空冷	>300			>38	60
	硬态	>550		124	>3	160
	特硬态	>680			>2	
	60%冷变形		440			
	60%冷变形,150°C,30min 回复退火		530			
硅青铜 QSi3-1	软化:700~750°C,空冷	>380			>45	
	硬态	>680		120	>5	
	特硬态	>750			>2	
	60%冷变形		380			
	60%冷变形,275°C,1h 回复退火		540			
铍青铜 BZn15-20	软化:700~750°C,空冷	>350		126	>35	77
	硬态	>550		140	>1.5	183
	特硬态	>650			>1.0	
	60%冷变形		500			
	60%冷变形,300°C,4h 回复退火		620			

(1) 弯曲弹性极限。

表 10-79 时效硬化型铜基弹性合金的成分、性能和用途

合金 (主要成分的 质量分数%)	最高工作 温度 /°C	线膨胀系 数 α' ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	密度 d (g/cm^3)	电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{mm}^2$ m)	主要特点和用途
铍青铜 QBe2 (Be2, Ni0.1, Cu 余量)	150	16.6	8.2	0.06~0.10	弹性后效较小($H_{10} < 0.2\%$), 对大气海水有良好的耐蚀性, 用于制造膜片、波纹管、弹簧管、游丝、张丝、簧片、耐磨零件
铍青铜 QBe1.9 (Be1.9, Ni0.3, Ti0.2Cu 余量)	150		8.3		有优越的疲劳极限, 弹性极限高于 QBe2。对热处理时效的敏感性小, 弹性后效 $H_{10} < 0.2\%$, 弹性后效较小($H_{10} < 0.2\%$), 对大气、海水有良好的耐蚀性, 用于制造膜片、波纹管、弹簧管、游丝、张丝、簧片、耐磨零件
铍青铜 QBe1.7 (Be1.7, Ni0.3, Ti0.2, Cu 余量)	150				特性大体与 QBe1.9 相似, 但力学性能略低。用于制造膜片、波纹管、弹簧管、游丝、张丝、簧片、耐磨零件
钛青铜 QT3.5 (Ti3.5~4.0, Cu 余量)	150	16.6	8.6	0.12~ 0.57	力学性能与 QBe2 接近, 成本较低, 但耐蚀性和抗氧化性能较差。用于簧片、弹簧等
钛青铜 QT16-1 (Ti6, Al1, Cu 余量)	150	15.0	8.4	0.97	力学性能高于 QT3.5, 成本比铍青铜低。在 $w(\text{NaCl})10\%$ 中有较好的耐蚀性, 耐疲劳性能好, 用于簧片、弹簧等

铍青铜中加入微量 Ni、Co, 能缓和过饱和固溶体的分解, 抑制晶界反应和过时效的软化进程。钛青铜中加入少量 Al、Cr, 能改善抗氧化性能和耐热性, 提高时效硬化效果, 提高硬度和强度。

(2) 合金的热处理 由 Cu-Be、Cu-Ti 合金相图(图 10-114 和图 10-115)可知, 铍青铜和钛青铜都是可热处理强化的合金。铍青铜加热到 780~800°C, 钛青铜加热到 850~900°C, 快冷, 均可获得过饱和 α 固溶体, 使塑性提高, 硬度降低, 便于元件的加工, 并为时效硬化作准备。

固溶处理是影响元件质量和性能的关键。铍

青铜固溶处理时须先用有机溶剂清洗表面; 在保护气氛中加热, 保温后迅速淬入 25~30°C 以下的冷却水中, 并立即烘干, 避免锈蚀。

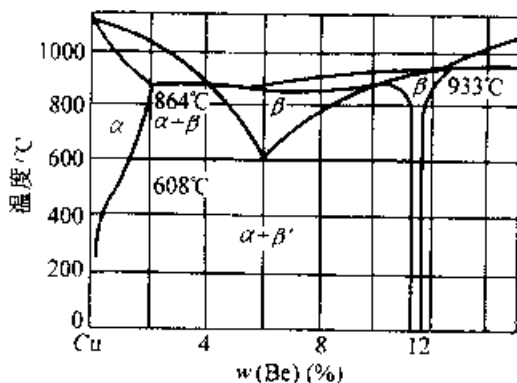


图 10-114 Cu-Be 合金相图(Cu 侧)

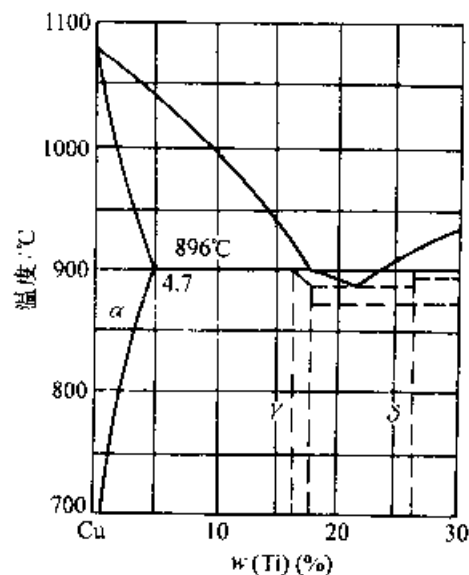


图 10-115 Cu-Ti 合金相图(Cu 侧)

合金淬火后时效, 过饱和 α 固溶体分解, 发生时效硬化过程。图 10-116 表明铍青铜在不同温度下时效时性能的变化。合金的时效硬化效果强烈, 时效制度一般为: 300~330°C, 1~3h。钛青铜时效

制度以 400~450°C, 2~8h 为最好。时效时要防止氧化、畸变和表面污染。

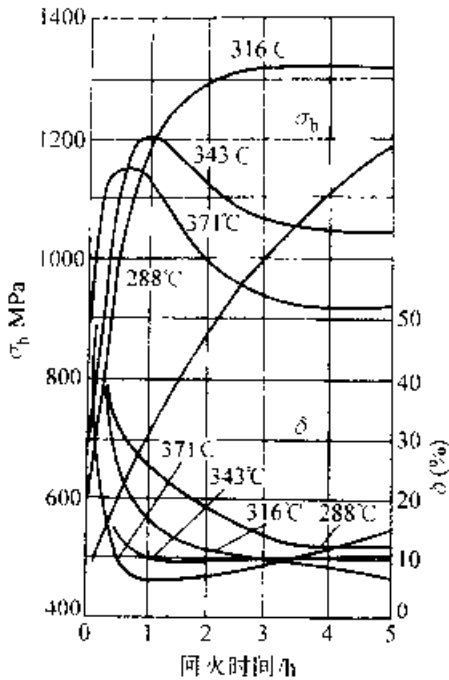


图 10-116 铍青铜 ($w(\text{Be})1.9\%$, $w(\text{Co})0.2\%$) 淬火后在不同温度下回火时性能的变化

铍青铜、钛青铜都是应变时效倾向较强的合金。时效前的冷变形能促进时效时的时效硬化过程, 提高合金的强度和弹性。图 10-117 表示铍青铜经淬火和冷变形后时效时性能的变化。同图 10-116 相比, 强度显著提高, 塑性和导电率降低, 图 10-118 显示冷变程度对时效时弹性极限的影响。在时效峰值 (300~350°C) 以前, 弹性极限随变形度增大而提高。为了获得较好的综合性能, 冷变形合金比未冷变形合金的时效温度略低。冷变形度一般为 20%~40%。

时效硬化型铜基高弹性合金的热处理和力学性能见表 10-80。

10.3.1.5 高弹性超高强度钢

高强钢和超高强度钢具有高的弹性, 可以用作弹性和弹性敏感元件。具有高弹性的超高强度钢, 主要是时效硬化型半奥氏体沉淀硬化不锈钢和马氏体时效钢两种, 它们都极耐腐蚀, 属于超高强度不锈钢。

1. 半奥氏体沉淀硬化不锈钢

(1) 钢的特性 由于铬镍含量不高, 奥氏体较易转变为马氏体。常在淬火奥氏体状态下成形加工, 制造元件, 而通过调整 (或稳定) 处理、深冷

处理或冷变形, 使奥氏体转变为马氏体, 最后进行回火, 使硬化相析出, 提高钢的强度和弹性。这类钢的性能优于 3J1 合金。耐腐蚀性好, 焊接性能好, 淬透性高, 可用于制作在较高温度下工作的元件, 但有磁性。主要的高弹性不锈钢及其性能、特点和用途见表 10-81。

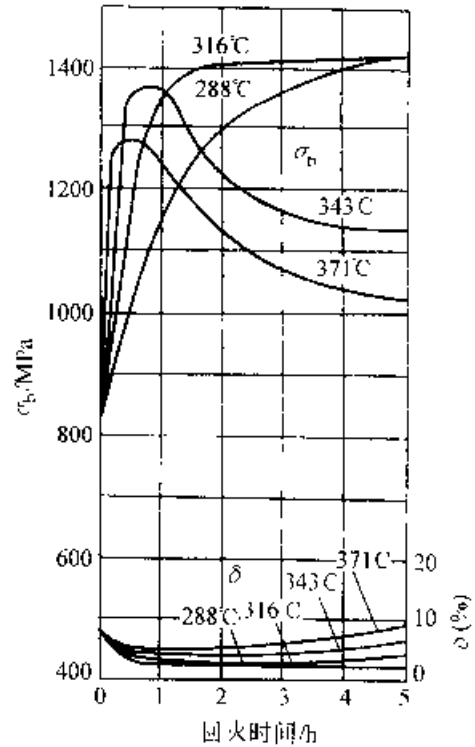


图 10-117 铍青铜 ($w(\text{Be})1.9\%$, $w(\text{Co})0.2\%$) 淬火和冷变形后在不同温度下回火时性能的变化

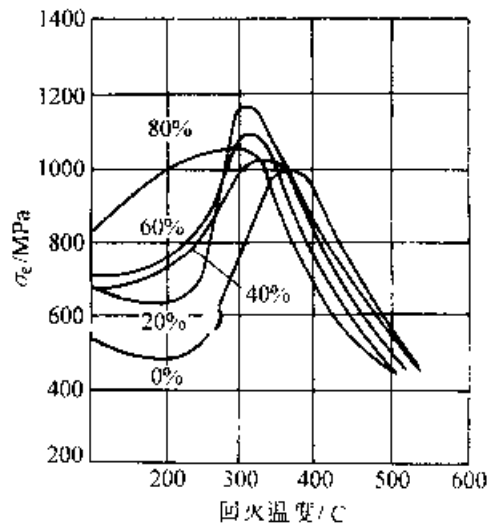


图 10-118 冷变程度对铍青铜 ($w(\text{Be})2\%$) 时效时弹性极限的影响

表 10-80 时效硬化型铜基弹性合金的热处理和力学性能

合金	热处理制度和合金状态	抗拉强度 σ_b /MPa	弹性极限 σ_e /MPa	弹性模量 E /MPa	伸长率 δ (%)	硬度 (HV)
铍青铜 QBe2	软化: 780~800°C, 氨气保护, 水冷	400~600			>30	<130
	硬态:	>650			>2.5	>170
	软时效: 310~330°C, 2h	>1150	750 ^①	110	>2	>320
	硬时效: 310~330°C, 2h	>1200	820 ^①	130	>1.5	>360
铍青铜 QBe1.9	软化: 780~800°C, 氨气保护, 水冷	400~600			>30	<120
	硬态:	>650			>2.5	>160
	软时效: 310~330°C, 2~2.5h	>1150	780 ^①	115	>2	>350
	硬时效: 310~330°C, 2~2.5h	>1200	870 ^①	135	>1.5	>370
铍青铜 QBe1.7	软化: 780~800°C, 氨气保护, 水冷	440		107	50	<120
	硬态:	>600			>2.5	>150
	软时效: 310~330°C, 2h	1150		124	3.5	>310
	硬时效: 310~330°C, 2h	>1100		130	>2	>340
钛青铜 QTi3.5	软化: 850~900°C, 水冷	<500		122	>30	120~130
	冷轧	700~900		125	2.5~4.5	230~260
	硬时效: 400°C, 2h	960~1160	800	139	5~11	310
钛青铜 QTi6-1	软化: 850~900°C, 水冷	400~600			3.0	140
	硬态	850		120	2.5	200
	软时效: 450°C, 2h	1100	610	126	2	320
	硬时效: 420°C, 2h	1200	790	128	1.5	350

① 为弯曲弹性极限

表 10-81 几种高弹性不锈钢的成分、性能和用途

合金 (主要成分的 质量分数%)	最高工作 温度 /°C	线膨胀系数 α_t ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	密度 d (g/cm^3)	电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{mm}^2$ /m)	主要特点和用途
0Cr17Ni7Al (Cr17, Ni7, Al1, $C \leq 0.09$, Fe 余量)	400	(20~300°C) 17.5(固溶处理) 11.8(高温调整) 10.9(中温调整) 12.0(冷变形)	7.65~7.67	0.84~0.87	对氧化性腐蚀介质有良好的耐 蚀性, 可焊接, 高温性能好。用于 弹簧和结构
0Cr15Ni7Mo2Al (Cr15, Ni7, Mo2, Al1, $C \leq 0.09$, Fe 余量)	430	(20~320°C) 15.3(固溶处理) 10.1(高温调整) 11.0(中温调整)	7.68~7.80	0.80~0.82	淬火后塑性优于 3J1, 易加工成 深波纹膜片, 回火后弹性很好, 具 有特别高的蠕变强度。冷处理后 回火变形很小, 用于膜片, 弹簧等

(续)

合金 (主要成分的 质量分数%)	最高工作 温度 /°C	线膨胀系数 α ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	密度 d (g/cm^3)	电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)	主要特点和用途
0Cr14Ni8Mo2Al (Cr14, Ni8, Mo2, Al1, C0.05, Fe余量)	425		7.68~7.95		性能与0Cr15Ni7Mo2Al相似, 由于含碳量较低, 抗晶界腐蚀能力和韧性较高, 在400°C左右有较好的高温稳定性, 用途同上
Cr12Mn5Ni4Mo3Al (Cr12, Mn5, Ni4, Mo3, Al1, C \leq 0.09, Fe余量)		(20~100°C) 16.21(固溶处理) 13.74(回火)	7.71~7.80	0.797	固溶处理后不必进行中温调整, 直接冷处理和回火, 可获得良好综合力学性能。也可在固溶处理后经不同冷变形和回火获得很高的强度。用于弹簧等

(2) 钢的热处理 这类钢的热处理包括淬火、调整处理和回火等三个步骤。

1) 淬火 为了保证良好的成形工艺性能, 一般从1000~1060°C空冷, 进行高温固溶处理。得到的组织为过饱和奥氏体(有少量残余 δ 铁素体), 塑性比3J1合金还好, 可进行形状复杂的元件的成形加工。

2) 调整处理 淬火状态的合金, 马氏体点(M_s 和 M_f)都在室温以下。要使合金得到马氏体, 并调整到一定的数量, 以满足强化的要求, 必须进行调整性的加工处理。主要的处理方法是调整处理、深冷处理、冷变形等。

①调整处理 这种处理是指经固溶处理和加工后的元件, 重新进行加热淬火。0Cr17Ni7Al钢的 M_s 点与调整处理温度的关系如图10-119所示。在加热温度下, 从奥氏体中析出碳化物, M_s 点上升, 奥氏体稳定性降低, 空冷后生成的马氏体量增多。这时残留的 δ 铁素体不完全分解, 仅在 δ/γ 相界面上析出碳化物(Cr_{23}C_6); 而残留的奥氏体只能在随后的回火过程中进行分解。

0Cr17Ni7Al钢在700~800°C范围内进行调整加热时, 碳化物的析出速度和析出量最大, 使 M_s 点升高的效果最好(可由-100°C以下升高到50°C以上)。在950°C左右的调整称高温调整, 750°C左右的调整为中温调整。

②深冷处理 0Cr17Ni7Al钢经1065°C固溶处理后, M_s 点低于室温, M_f 点低于-120°C。经950°C高温调整处理后, M_s 点上升到约60°C, M_f 点上升到约-80°C。固溶处理后在-130°C以下深冷处理, 或固溶、调整处理后在-73°C以下深

冷处理(在酒精和干冰的饱和溶液中冷却), 均可得到以马氏体为主的组织。深冷处理的效果列于表10-82中。

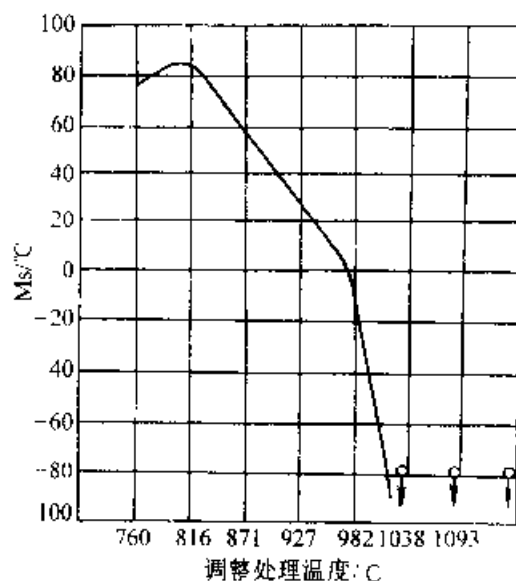


图10-119 0Cr17Ni7Al钢的 M_s 点与调整处理温度的关系

③冷变形 沉淀硬化不锈钢属于不稳定的马氏体钢。在固溶处理后的奥氏体状态下, 冷变形能促进碳化物析出, 使马氏体转变温度提高, 并最终转变为马氏体。冷变形对0Cr17Ni7Al钢马氏体量和硬度的影响如图10-120所示。在冷变形量达50%~60%时, 奥氏体基本上转变为马氏体。冷变形对0Cr17Ni7Al钢的弹性极限和对Cr15Ni9Al钢的马氏体量及力学性能的影响见图10-121和图10-122。冷变形能显著地提高钢的强度和弹性, 而且变形量越大, 强度和弹性提高也越多, 但塑性下降。

表 10-82 Cr15Ni9Al 钢在不同热处理制度下的马氏体量和力学性能

热处理规范			马氏体量 (%)	σ_b (MPa)	σ_s (MPa)	δ (%)	ψ (%)	α_K (J·cm ⁻²)
淬火 / °C	冷处理 / °C	回火 / °C						
975			0	930	240	24	63	340
975	70		35~40	1100	900	24	60	120
975		500	0	950	300	34	62	350
975	-70	500	35~40	1380	1100	19	55	750

间的关系如图 10-124 所示。

几种主要半奥氏沉淀硬化不锈钢的热处理制度和力学性能见表 10-83。

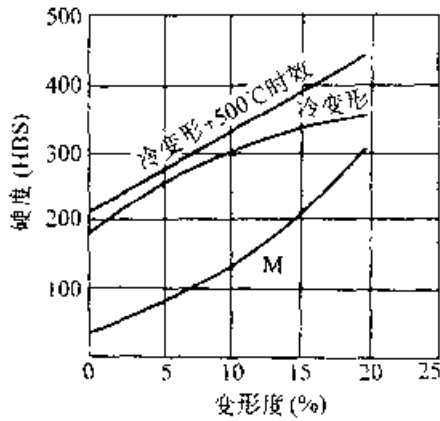


图 10-120 冷变形对 0Cr17Ni7Al 钢马氏体量和硬度的影响

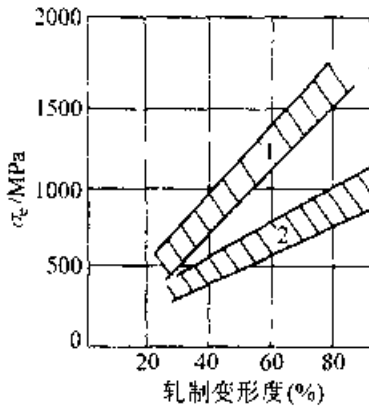


图 10-121 冷轧变形对 0Cr17Ni7Al 钢弹性极限的影响
1 - 冷轧 ($E=170\text{GPa}$) 2 - 475°C 回火 1h ($E=180\text{GPa}$)

3) 回火 经调整处理、冷处理或冷变形后，为了进一步提高强度和弹性，须进行回火处理，使马氏体中析出金属间化合物，并使残留奥氏体分解。回火温度对淬火和冷处理之后的 Cr15Ni9Al 钢力学性能的影响见图 10-123。较佳的回火温度在 450~500°C 范围内。弹性和硬度与回火时间之

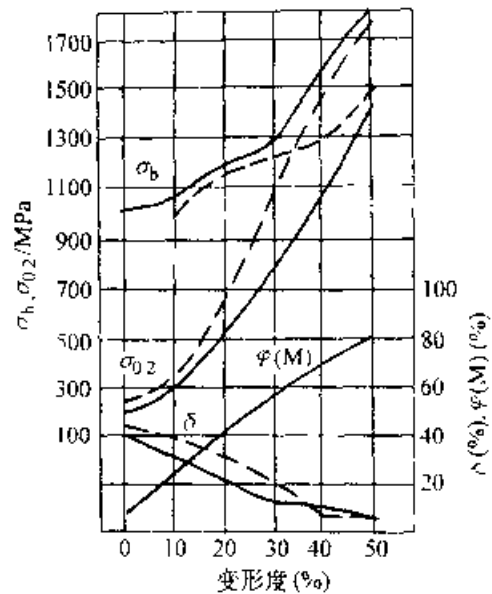


图 10-122 冷轧变形对 Cr15Ni9Al 钢中马氏体量和力学性能的影响
实线—冷轧 虚线 -180°C 回火 1h

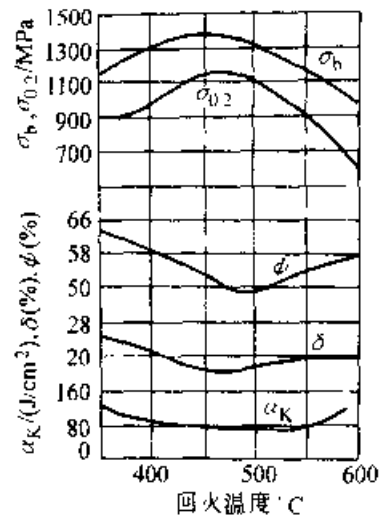


图 10-123 回火温度对 Cr15Ni9Al 不锈钢力学性能的影响
(钢经 975°C 淬火, -70°C, 3h 冷处理)

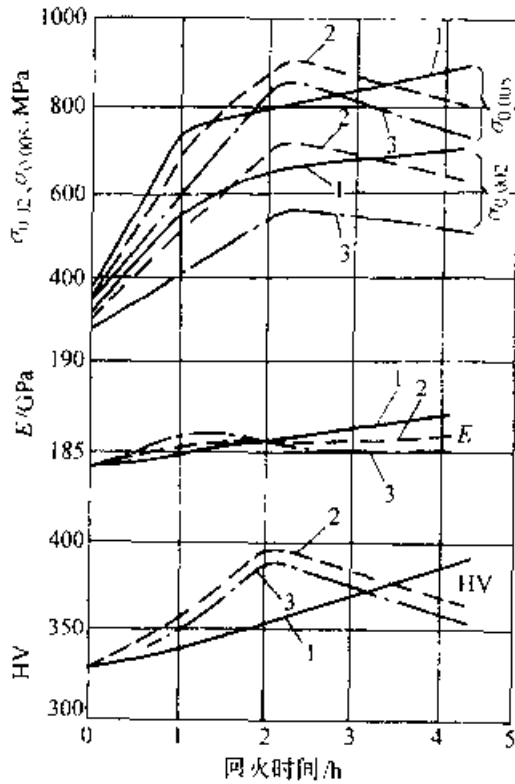


图 10-124 Cr15Ni9Al 不锈钢在不同温度下回火时弹性和硬度随时间的变化 (钢经 1000°C 淬火, -70°C, 1h 冷处理)
1—125°C 2—150°C 3—475°C

2. 马氏体时效钢

(1) 钢的特性 这类钢主要是 Fe—Ni、Fe—Ni—Co、Fe—Ni—Cr、Fe—Cr—Co 系中加入 Mo、Ti、Al 等元素的合金钢, 牌号有 Ni18Co9Mo5Ti、Ni10Cr12Cu2TiNb、Ni20TiZrB 等。它们的成分、性能见表 10-84。其特点是弹性极限很高, 弹性储能很高, 而滞弹性效应很小, 且弹性模量温度系数可以调节。用它们制造的气压膜盒敏感元件, 比用铁镍铬合金 (例如 Ni36CrTiAl 或 Ni36CrTiAlMo8) 制造者具有更低的弹性滞后。

这类马氏体时效钢因碳、氮含量低而具有高的塑性和低的强化系数, 塑性加工工艺性能极好, 在固溶状态下能承受很大的冷变形或成型加工, 无需中间软化退火。经时效处理析出大量中间相后, 强度可大大提高, 却仍保持很高的韧性。

(2) 钢的热处理 马氏体时效钢中存在固溶强化、马氏体强化、加工硬化和时效硬化等四种强化机制, 所以热处理有四个层次。

1) 退火 马氏体时效钢的综合力学性能水平很高, 工艺性能也很好, 但杂质对性能的影响很大, 强度级别高的钢须采用真空冶炼, 成分不均特别是钛的偏析倾向性很大, 存在碳氮化合物或金

表 10-83 几种高弹性不锈钢的热处理及力学性能

合金	热处理制度与合金状态	抗拉强度 σ_b /MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ /MPa	弹性模量 E /GPa	伸长率 δ (%)	硬度 (HV)
0Cr17Ni7Al	固溶处理: 1030~1050°C, 空冷	910	280		35	165
	高温调整: (1030~1050°C 固溶) + 950~960°C	930	290		19	165
	冷处理: (1030~1050°C 固溶) + (-73°C) 8h	1230	880		9	348
	回火: (1030~1050°C 固溶) + 450~500°C, 4h	1620	1520		7	470
	中温调整: 750~760°C, 1.5h	1020	700		9	293
	回火: (1030~1050°C 固溶) + 550~575°C, 1.5h	1410	1360		6	460
	50% 冷变形	1510	1300		5	430
	回火 (1030~1050°C 固溶) + 480°C, 20~30min	1760	1690	206.5	2	528
0Cr15Ni7Mo2Al	固溶处理: 1030~1050°C, 空冷	910	380		30	183
	高温调整: (1030~1050°C 固溶) + 950~960°C	1050	280		12	165
	冷处理: (1030~1050°C 固溶) + (-73°C), 8h	1260	880		7	392
	回火: (1030~1050°C 固溶) + 450~550°C, 4h	1690	1510	204	6	510
	中温调整: 750~760°C, 1.5h	1010	670		7	276

(续)

合金	热处理制度与合金状态	抗拉强度 σ_b	屈服极限 σ_s	弹性模量 E	伸长率 δ	硬度
		/MPa	/MPa	/GPa	(%)	(HV)
0Cr15NiMo2Al	回火:(1030~1050°C 固溶); 550~575°C, 1.5h	1170	1400	204	7	460
	50%冷变形	1540	1330		5	460
	回火(1030~1050°C 固溶)+480°C, 20~30min	1860	830		2	540
0Cr14Ni8Mo2Al	固溶处理: 975~1000°C, 空冷	880	390		25	176
	高温调整:(975~1000°C 固溶)—925, 1h					
	冷处理:(975~1000°C 固溶)+(-73°C), 8h					
	回火:(975~1000°C 固溶)+500°C, 1h	1650	1510		5	528
Cr12Mo5Ni4Mo3Al	固溶处理: 1040~1060°C, 空冷	1160		189	24	185
	冷处理:(1040~1060°C 固溶)+(-78°C)	1430	1050	193	16	440
	回火:(1040~1060°C 固溶)+ (520±10°C), 1~2h	1640	1440	203	16	516
	冷变形回火: 冷变形—(520±10°C) 1~2h	1650~2400		213		

表 10-84 高弹性马氏体时效钢的成分和性能

钢号	化学成分(质量分数)(%)							回火温度① /°C	力学性能					
	C	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Cr		σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	ψ (%)	δ (%)	HRC	σ_K / (MJ/m ²)
Ni18Co9Mo5Ti	≤0.03	17.7~19.0	8.5~9.5	4.6~5.5	0.5~0.8	0.15	—	500	2200	1950		8	55	0.35
Ni18Co12Mo5Ti2	≤0.03	17.0~18.0	11.8~13.2	3.3~4.2	1.5~1.9	0.20	—	500	2450	2350	35	7	60	—
Ni16Co4Mo5Ti2Al	≤0.03	15.0~17.0	4.0~5.0	4.0~5.0	1.5~1.9	0.15~0.35	—	480	2050	1980	40	7.5	55	0.20
Ni17Co12Mo5Ti	≤0.01	17.0~18.0	11.5~12.5	4.5~5.0	1.3~1.9	—	—	500	2050	2000	45	8	54	0.30
Ni18Co14Mo5Ti	≤0.03	17.0~19.0	13.0~15.0	4.5~5.5	1.1~1.6	0.15	—	480	2400	—	35	9	57	—
Ni18Cr12Co5Mo3Ti	≤0.03	7.0~9.0	5.0~6.0	2.0~3.0	0.8~1.2	0.15~0.35	11.5~12.5	480	1700	1600	55	10	48	0.50
Ni10Cr11Mo2Ti	≤0.03	10.5~11.5	—	2.0~3.0	0.8~1.2	0.15~0.35	9.5~10.5	500	1550	1480	50	8	46	0.50

① 奥氏体化温度为 880~1000°C。

属间化合物沿晶间析出造成热脆性的危险。退火可使这些化合物溶入固溶体,既可消除上述疵病,又能充分发挥固溶强化的作用,退火温度为 1200~1260°C(不含铜的钢)

2) 淬火 $w(\text{Ni})$ 含 18% 的马氏体时效钢的热处理工艺曲线如图 10-125 所示

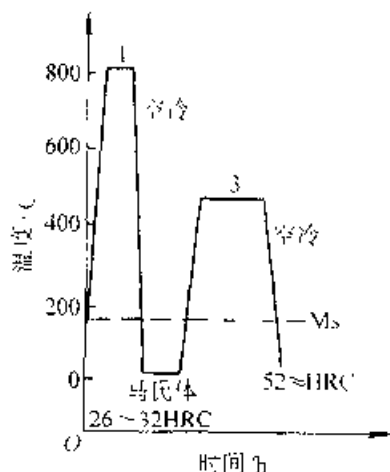


图 10-125 含 $w(\text{Ni})18\%$ 的马氏体时效钢的热处理工艺曲线

马氏体时效钢的 A_{c3} 约为 730~760°C,加热到达 800°C 以上即可完全奥氏体化。这种钢的淬透性很好,空气冷却能够转变为马氏体,且不发生变形与开裂,故适于制造大截面和形状复杂的弹簧和弹性元件。冷却时在大约 155~100°C 的温度区间内奥氏体转变为马氏体,室温下残留奥氏体含量很少。

提高马氏体时效钢的淬火温度,会使晶粒长大,弹性极限降低(见图 10-126),所以淬火温度一般采用 810°C 或稍高一些,或者在 A_3 以上 50~200°C。

3) 回火 图 10-126 说明,马氏体时效钢回火时,强度和弹性极限因发生时效过程而继续提高,在大约 450~500°C 范围内达到极大值。 $w(\text{Ni})18\%$ 的钢多在 480°C 左右回火。

马氏体时效钢的回火过程具有明显的阶段性。图 10-127 所示的 $\text{Ni}18\text{Co}8\text{Mo}5\text{Ti}$ 钢的 500°C 回火曲线可分为三个阶段:第一阶段,强度和弹性急剧增大,此时合金元素原子发生迁移,形成气团,并同时发生位错分解;第二阶段,强度继续升高,但趋势减弱,

此时新相形核并长大;第三阶段,强度下降,新相长大至一定临界大小,与母相的共格关系破坏,发生聚集,位错密度降低。回火时间的确定,应以保证第二阶段充分发展为原则。为了充分发挥时效强化的作用,可采用双重时效处理。例如,先在 550°C 回火 1h,再在 400°C 回火 2h。

4) 变形 马氏体时效钢在淬火状态下塑性极好,且在大量变形(轧带、拔丝)时仍不降低。在略高于 M_s 点的温度下变形时,由于能生成晶体缺陷较多的形变马氏体,增大其随后回火时的分解趋势以及强化相的形核,而使强度特别是弹性极限明显提高(见表 10-85)。 $\text{Ni}18\text{Co}8\text{Mo}5\text{Ti}$ 钢弹簧带经不同量变形后,强度和弹性极限随回火温度的变化如图 10-128a、b 所示。

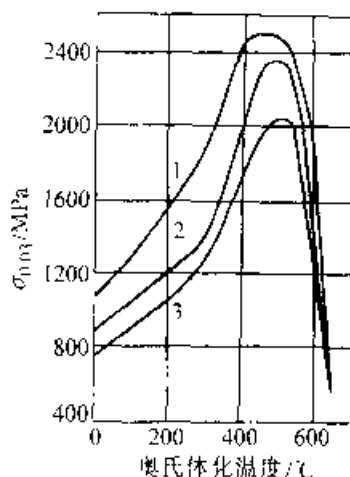


图 10-126 $\text{Ni}16\text{Co}4\text{Mo}5\text{Ti}2\text{Al}$ 钢奥氏体化温度对弹性极限的影响
1—800°C 2—900°C 3—1200°C
(变形度 60%,回火 1h)

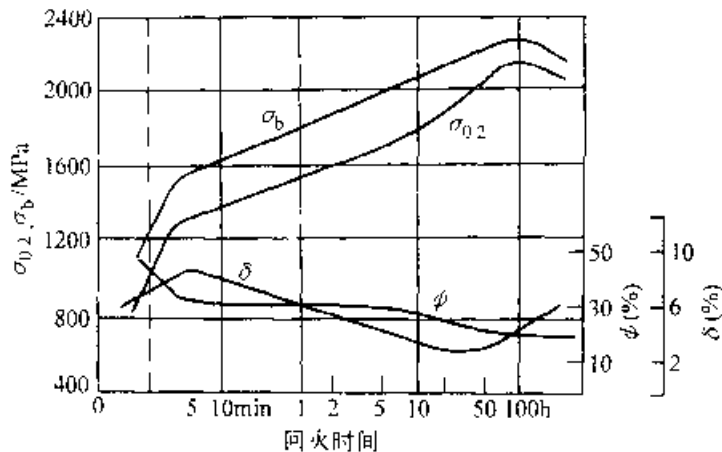


图 10-127 $\text{Ni}18\text{Co}8\text{Mo}5\text{Ti}$ 钢在 500°C 回火时力学性能的变化

表 10-85 Ni18Co8Mo5Ti 钢在不同回火温度时的弹性性能

热处理制度	弹性极限 σ_e MPa	平均热弹性系数 ($\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$)	
		+20 ~ 100 $^\circ\text{C}$	+20 ~ 150 $^\circ\text{C}$
810 $^\circ\text{C}$, 20min 水淬; 80 $^\circ\text{C}$, 3h 回火	2000	-212	217
810 $^\circ\text{C}$, 20min 水淬; 570 $^\circ\text{C}$, 3h 回火	1550	-172	-255
810 $^\circ\text{C}$, 20min 水淬; 600 $^\circ\text{C}$, 3h 回火	1380	-36	33
810 $^\circ\text{C}$, 20min 水淬; 620 $^\circ\text{C}$, 3h 回火	1250	0	-44
810 $^\circ\text{C}$, 20min 水淬; 650 $^\circ\text{C}$, 3h 回火	1100	-52	58
815 $^\circ\text{C}$ 油淬; 84% 变形; 520 $^\circ\text{C}$, 3h 回火	2250	160	-234
815 $^\circ\text{C}$ 油淬; 84% 变形; 550 $^\circ\text{C}$, 3h 回火	2050	78	-11
815 $^\circ\text{C}$ 油淬; 84% 变形; 580 $^\circ\text{C}$, 3h 回火	1000	-72	-43

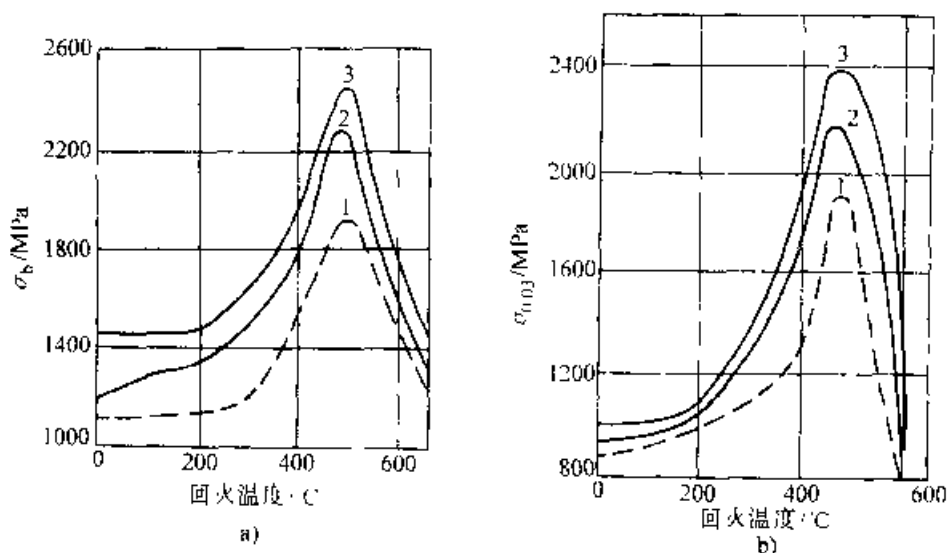


图 10-128 Ni18Co8Mo5Ti 钢弹簧带丝不同量变形后强度(a)
和弹性极限(b)与回火温度的关系
变形量: 1—0% 2—60% 3—75%

10.3.2 恒弹性合金的热处理

恒弹性合金又称埃林瓦合金,特点是弹性模量不随温度变化或变化不大,在常温附近基本上保持恒定值。一般规定在 $-60\sim 100^\circ\text{C}$ 范围内 $\beta \leq 120 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。同时要求这类合金有较高的强度和弹性模量、较低的弹性后效及较好的耐蚀性。

恒弹性合金广泛用于制造无需恒温和补偿的精确控制装置的弹性敏感元件,以及各种频率元件。可制造特殊钟表机构的游丝和弹簧、各式叠片弹簧、平卷簧和螺簧、电力滤波器的谐振器、气盒、膜盒、传声器、波登管、电动机速度调节器、压力传送器等。

目前主要使用的恒弹性合金为 Fe—Ni—Cr

和 Fe—Ni—Co 系的铁磁性合金。它们在居里点以下都保持有很小的弹性模量温度系数,但对化学成分和热处理特别敏感。它们的弹性和强度较高。按照强化相的特性,恒弹性合金大致分为碳化物强化型和金属间化合物强化型两类。前者应用渐少,后者的综合性能较好,应用较广。为了克服磁性的影响,现已开发出反铁磁性 Mn—Cu 系恒弹性合金和顺磁性 Nb—Zr 系恒弹性合金。

10.3.2.1 碳化物强化型恒弹性合金

1. 合金的特性 图 10-129 为 Fe—Ni 合金的弹性模量温度系数曲线。在 $w(\text{Ni})28\% \sim 44\%$ 范围内,合金弹性模量温度系数为正值,在 $w(\text{Ni})$ 为 36% 左右其弹性温度系数达最大值,当 $w(\text{Ni})$ 在 28% 和 44% 时其弹性温度系数为零值。但此两

合金对成分的偏离极敏感,具有极大的 ΔE_c 效应(由磁致线伸缩引起的弹性模量的变化)。加入 Cr 能大大降低合金的弹性模量温度系数。由图 10-130 可见,当 $w(\text{Cr})$ 增加到 12% 时,合金的弹性模量温度系数曲线下降至零线以下,且对应于 $w(\text{Ni}) 36\%$ 合金的曲线的极大点,变得较为平坦,降低了该成分合金的弹性模量温度系数对成分偏离的敏感性。最早出现的恒弹性合金为 Fe-36%Ni-12%Cr 成分(质量分数)的合金,此即为经典的埃林瓦合金。

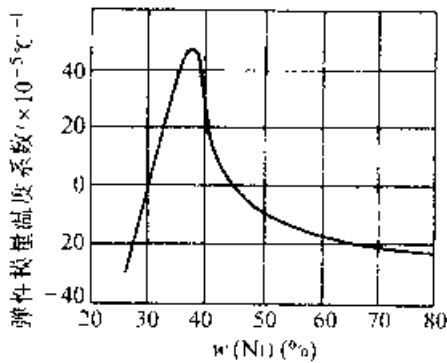


图 10-129 Fe-Ni 合金的弹性模量温度系数曲线

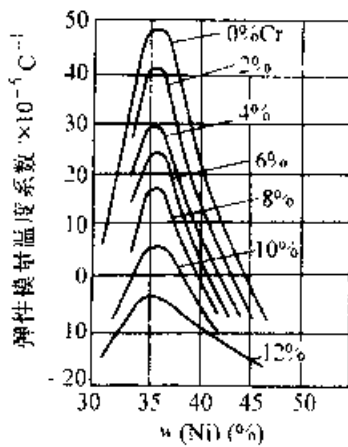


图 10-130 Cr 含量对 Fe-Ni 合金弹性模量温度系数曲线的影响
(图中的 Cr 为质量分数)

Fe-36%Ni-12%Cr 合金为单相奥氏体合金,弹性模量和强度比较低,可加入碳 $w(\text{C})$ (0.6%~1.2%) 和碳化物形成元素钨、钼等,形成稳定的复杂碳化物来进行强化。这同时降低了饱和磁致伸缩系数 λ_s ,抑制了 ΔE_c 效应。此类合金的优点是弹性模量温度系数比较稳定,且 $\beta=0$ 的回

火温度接近于游丝的定型温度(见图 10-131) 但其塑性较低,加工性能较差,内耗大,耐腐蚀性差,而且磁性较强。主要用于制造形状比较简单的弹性元件,如游丝等。

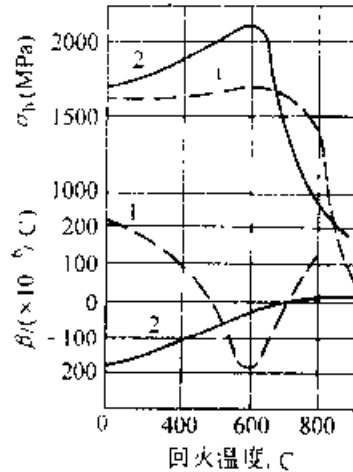


图 10-131 回火温度对 Fe-36%Ni-12%Cr 合金抗拉强度及膨胀系数的影响

这类合金的牌号不多,适用作钟表游丝的合金是 Ni35CrMoW,其化学成分见表 10-86

表 10-86 Ni35CrMoW 合金的化学成分(质量分数%)

Ni	Cr	W	Mo
31.3~35.7	8.5~9.5	0.55~0.85	1.8~2.2
C	Si	Mn	Fe
1.11~1.20	0.2~0.4	0.8~0.9	余量

2. 合金的热处理 Ni35CrMoW 为时效硬化型合金,其热处理基本上包括淬火和回火两步。

(1) 淬火 Ni35CrMoW 合金游丝的走时温度误差主要与淬火温度有关。

淬火在真空中进行。加热时,合金中的碳化物溶解, γ 固溶体中铬、钨、钼的含量增大,因而镍含量相对降低,如图 10-132 所示。与此同时,合金淬火后强度、硬度及电阻率提高,固溶体晶格常数增大,如图 10-133 所示。淬火加热温度在 $900\sim 1050^\circ\text{C}$ 范围内增高时,合金中的碳化物急剧减少,基体中的 Ni 含量很快降低(见图 10-132)。镍含量对最佳成分的少许偏离(如 0.3%~0.7% (质量分数)),皆导致合金走时温度误差的显著增大(0.5~1.0s/($^\circ\text{C}\cdot 24\text{h}$))。

淬火后的冷变形能进一步提高合金的强度。随淬火温度的提高,加工硬化的效果显著增大(见

表 10-87), 但游丝半成品($\phi 0.3\text{mm}$)的变形度达 95%, 并在成形时会产生脆性。为了避免脆性和获得成分适宜的固溶体, 淬火温度一般采用 950~1000°C。

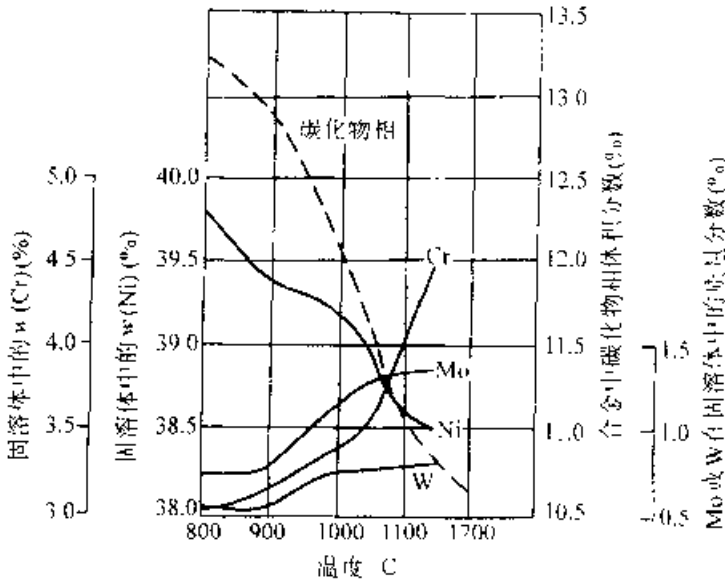


图 10-132 Ni35CrMoW 合金淬火加热时碳化物相含量和固溶体中 Ni、Cr、Mo、W 含量的变化

(2) 回火 回火应在真空炉或惰性气体保护

炉中进行, 炉温要均匀。

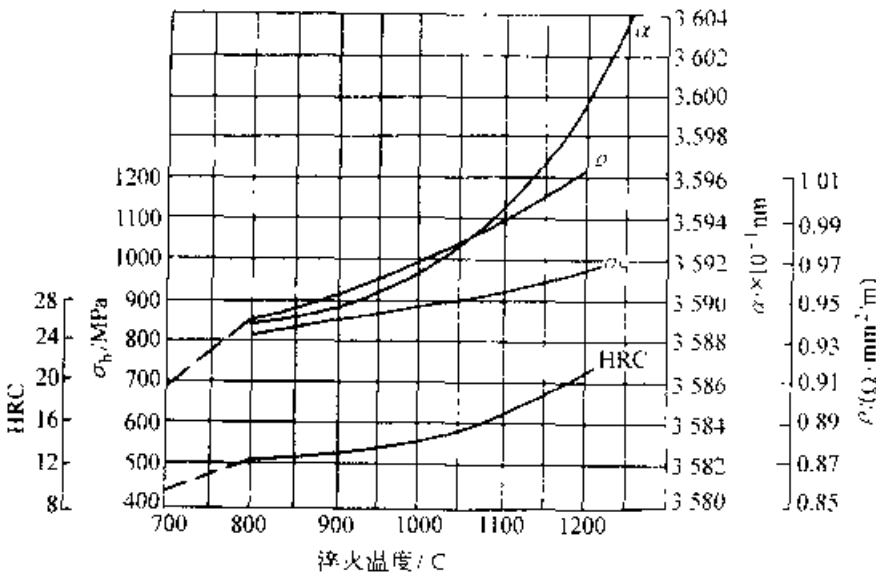


图 10-133 Ni35CrMoW 合金淬火加热时物理、力学性能的变化

表 10-87 Ni35CrMoW 合金在不同温度下淬火及冷变形后的强度

在真空中淬火的温度 °C	抗拉强度 σ_b / MPa	
	在真空中淬火后	冷变形后
900	800	1150
1000	820	1270
1050	860	1320

回火时, 从淬火或淬火后冷变形的合金中析出 (Fe, Cr, Mo, W) C_x 型复杂碳化物而使合金强化。图 10-134 表明, 淬火未变形的合金回火时, 晶格常数 a 的变化不大; 淬火后变形的合金回火时,

a 显著减小, 而且变形度越大, a 值的减小越多, 合金出现最低 a 值的回火温度也越低。淬火后的冷变形可强烈促进合金的时效过程, 增强碳化物弥散硬化的效果

图 10-135 表明, 在 400~550°C 间回火时合金的强度最高。淬火后不冷变形的合金强度变化不大; 淬火后冷变形的合金的强化效果显著。变形度越大, 强度提高越多。在相同变形度下回火时, 淬火温度高的 (1050°C) 比淬火温度低的 (900°C) 强度高。

对于 Ni35CrMoW 合金丝半成品, 在加工成游丝时, 最后一次总变形度一般应大于 90%; 为了便于游丝的定型, 回火温度皆定为 500~550°C。

10.3.2.2 金属间化合物强化型恒弹性合金

1. 合金的特性 Fe-Ni-Cr 埃林瓦合金中加入 Ti, 热处理后弥散析出金属化合物

Ni₃Ti, (Fe, Ni)₃Ti, 使弹性和强度大大提高。这类合金的弹性模量温度系数 β 和频率温度系数 β_f 小, 弹性和强度较高, 膨胀系数低, 弹性后效较小, 耐蚀性较好。合金的塑性良好, 易于加工成各种形状复杂的弹性元件。缺点是对磁场比较敏感, 使用温度范围较窄, 对化学成分和热处理参数的变化也比较敏感。

这种合金的应用主要分三方面。第一, 是制造各种频率元件, 如机械滤波器中的振子, 频率谐振器中的音叉, 谐振继电器中的簧片和延迟线等, 要求合金

具有小的频率温度系数。第二, 是制造各种弹性元件, 如波纹膜盒、波登管、精密弹簧等, 要求合金的弹性模量温度系数 β 与膨胀系数 α 的负值相同, 即 $\beta = -\alpha$, 以保证 $\beta_s = 0 (\beta - 2\beta_s - \alpha)$ 。第三, 是制造仪器和钟表的游丝, 要求合金的 β 为正值。总之, 根据用途的特点, 合金的弹性模量温度系数和

频率温度系数皆有一定要求,而这些都是可以由合金的化学成分和热处理来调节控制。

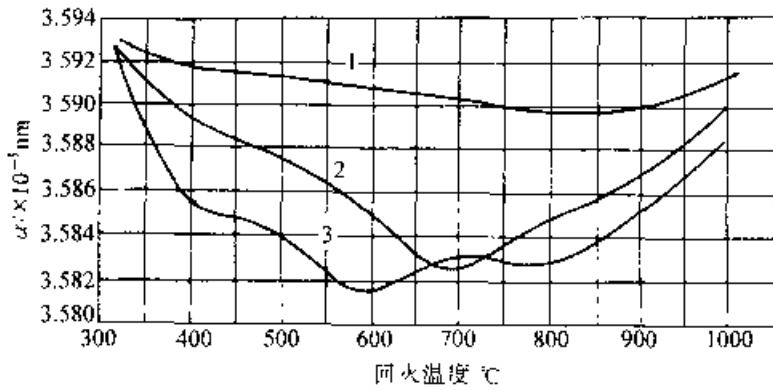


图 10-134 回火温度对 Ni35CrMoW 合金基体晶格常数的影响(回火时间 5h)
变形度:1 0% 2 40% 3-90%

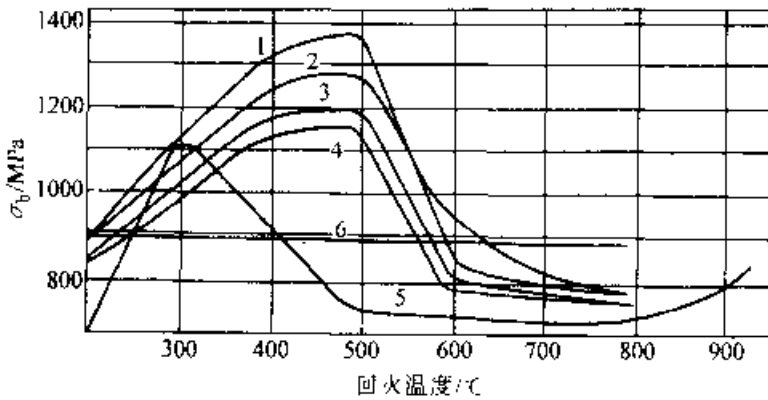


图 10-135 回火温度对 Ni35CrMoW 合金经不同温度淬火和冷变形时强度的影响
1-1050°C 水淬,ε=63% 2-1050°C 水淬,ε=40%
3-900°C 水淬,ε=63% 4-900°C 水淬,ε=40%
5-退火,ε=63% 6-900°C 水淬

Fe—Ni—Cr 合金中加入少量 Ti 后,部分 Ti 与 Ni 形成强化相。为了保证基体成分符合于 β 较稳定的最佳 Ni 含量(w(Ni)36%),合金中的总 Ni

含量应比碳化物强化型合金高。加 Ti 可降低基体弹性模量温度系数。合金加钛后 Cr 含量可以减少(w(Cr)≤12%)。Cr、Ti 亦可部分由 Mo、Cu 来代换,这还可以在一定程度范围内降低合金的弹性模量温度系数。主要的金属间化合物弥散强化型恒弹性合金的成分、性能和用途见表 10-88。

2. 合金的热处理

(1) 淬火 淬火的目的是软化组织,为随后的冷变形或冷成形创造条件,并为经回火后获得较高的强度作准备。两种合金的淬火温度对性能的影响如图 10-136 所示。在 900°C 以上,剩余的金属间化合物可完全溶解,合金转变为单一的 γ 相,塑性提高,强度降低。当温度超过 950°C 后,晶粒长大,塑性开始下降。这时合金基体含 Ni 过高,弹性模量温度系数变为负值。淬火温度都选在 900~950°C,一般不超过 1000°C。

淬火时的冷却速度(水冷或空冷)对合金的性能影响不大。

(2) 回火 回火在保护气氛中进行,以保证元件表面光洁。合金经淬火或淬火+冷变形后,在 500°C 以上回火。由于弥散析出 γ' 相[(Fe, Ni)₃(Ti, Al)],并使基体中的镍含量降低,可提高合金的强度和弹性,

使弹性模量温度系数由负向正变化,趋向于零值;同时改变合金基体的铁磁性能。

表 10-88 金属间化合物弥散强化型恒弹性合金的成分、性能和用途

合金 (主要成分的 质量分数%)	工作温度 范围 /°C	线膨胀系 数 α/ (10 ⁻⁶ /°C)	密度 d /(g/cm ³)	电阻率 ρ /(Ω·mm ² 'm)	居里点 t _c /°C	主要特点和用途
Ni42CrTiA(3J53) ^① (Ni42, Cr5.5, Ti2.5, Al0.75, Co.05, Fe 余量)	-40~80	8.3	8.4	1.0~1.1	115~120	低的弹性模量温度系数与频率温度系数。机械品质因素大于 9000,缺点是性能对成分变化较敏感。用于弹性敏感元件,如膜片、弹簧管等,以及频率元件,如机械滤波器中的振子、频率谐振器中的音叉、谐振电路中的簧片等

(续)

合金 (主要成分的 质量分数%)	工作温度 范围 /°C	线膨胀系 数 α ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	密度 d (g/cm^3)	电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$)	居里点 T_c /°C	主要特点和用途
Ni42Cr6Ti (Ni42, Cr6.5, Ti2.8, C0.05, Fe余量)	-50~60	8.7	8.1	1.0~1.2	86~90	切变模量温度系数较3J53低, 对成分敏感性小。用于螺旋弹簧、延迟线等
Ni42CrMoTi (YC-12) ^① (Ni42, Cr3.5, Ti2, Mo2.5, Cu0.3, C0.05, Fe余量)	20~150	7.0			186~185	频率温度系数 $\leq 1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 对热处理敏感性比3J53小, 机械品质因素大于1000。用于频率元件及弹性元件
Ni43CrTiAl (3J58) ^① (Ni43, Cr5.5, Ti2.5, C0.05, Fe余量)	-40~120	8.3		1.0	150~160	频率温度系数比3J53小, 工作温度范围有所扩大。用途同3J53
Ni45CrTi (Ni45, Cr6, Ti2.5, C0.05, Fe余量)	-40~200	8.0		1.0		增加镍含量, 工作温度范围进一步扩大。用途同3J53
Ni39Mo8Ti (Ni39, Mo8, Ti2, Fe余量)	20~40			1.0		弹性后效小, 用作0.2级电磁系电表张丝, 其力矩温度系数小于0.05%/10°C, 但与铜基合金相比则电阻大, 较难焊接, 有磁性
Ni39Mo5CrTi (Ni39, Mo5, Cr3, Ti2, Fe余量)	20~40			1.1		利用适当的冷变形和热处理, 可使张丝的力矩温度系数小于0.03%/10°C, 弹性后效小于0.03%, 弱磁性用于0.1级电磁系电表张丝

① 括号内为我国牌号。

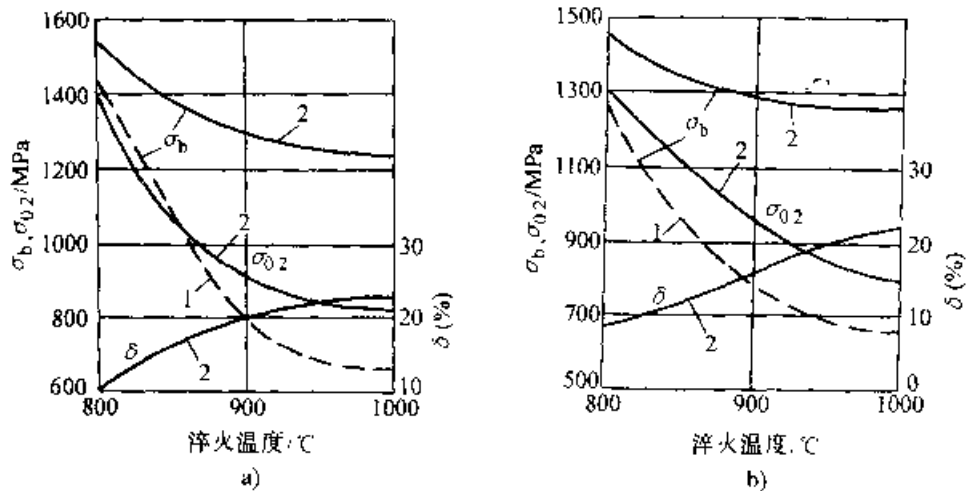


图 10-136 Ni42CrTiAl(a)和 Ni44CrTiAl(b)合金的淬火温度对力学性能的影响

1 淬火 2--淬火+700°C, 4h 回火

图 10-137 表明, Ni₄₂CrTiAl 合金淬火后在 600~700°C 间回火时, 弥散强化的效果显著, 强度峰值出现在 680~700°C。淬火—冷变形的合金回火时, 弥散强化的水平更高, 强度峰值温度下降至约 600°C。

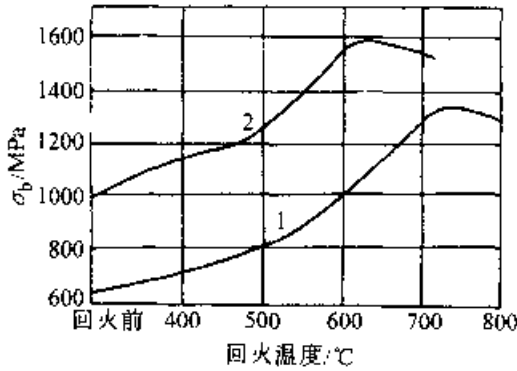


图 10-137 回火温度对 Ni₄₂CrTiAl 合金强度的影响

1—淬火+回火 2 淬火—75%变形+回火

图 10-138 表示回火温度对 Ni₄₂CrTiAl 合金弹性模量温度系数的影响。回火温度提高时, β 由负值往正值方向移动。在 550°C 以下回火时, 由于基体成分变化不大, β 值基本上不变; 高于 550°C, 特别是在 600~700°C 之间回火时, 强化相的弥散析出加剧, 基体中 Ni、Ti、Al 含量降低, β 值升高; 在 650°C 左右回火时, 基体中镍含量降至约 36%, 合金的 β 值趋近于零。

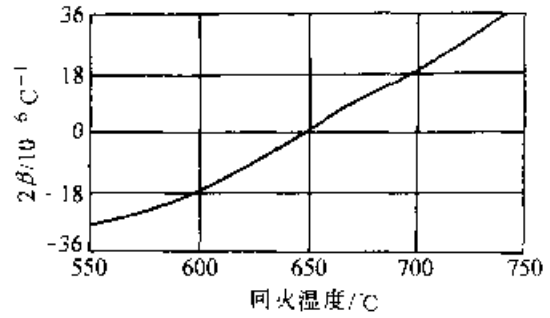


图 10-138 Ni₄₂CrTiAl 合金的弹性模量温度系数随回火温度的变化

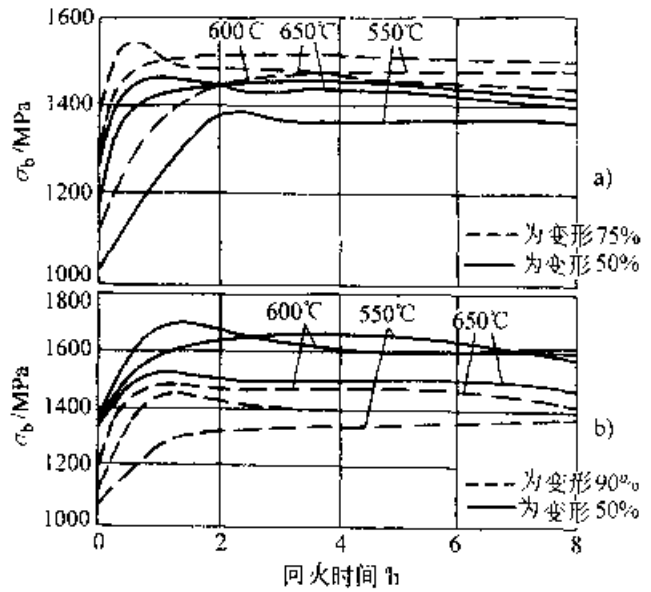


图 10-139 Ni₄₂CrTiAl 合金带(厚 1.5mm)

(a)和丝(φ1.5mm)(b)经不同程度变形后在几种温度下回火时强度随时间的变化

图 10-139 表示 Ni₄₂CrTiAl 合金丝、带经不同程度变形后, 在几种温度下回火时强度随时间的变化。为获得充分的强化效果, Ni₄₂CrTiAl 合金在 550~650°C 范围内回火, 保温 2~4h。

常用金属间化合物强化型恒弹性合金的热处理制度和力学性能见表 10-89。

表 10-89 金属间化合物强化型恒弹性合金的热处理和力学性能

合金	热处理制度及合金状态	抗拉强度 σ_b /MPa	弹性模量 E /MPa	弹性模量温度系数 $\beta/(10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	伸长率 δ (%)	硬度 (HV)
Ni ₄₂ CrTiAl (3J53) ^①	软化: 950~980°C, 水冷 软回火: 650~700°C, 2~4h 硬回火: 600~650°C, 2~4h	550 >1100 >1250	>175 >180	<20 <20	40 >8 >5	360 460
Ni ₄₂ Cr6Ti	软化: 950°C, 水冷 硬回火: 650°C, 4h	1600	70(切变模量)	10	>5	440
Ni ₄₂ CrMoTi (YC-12) ^②	软化: 980~1000°C, 水冷 硬回火: 500~600°C, 4h	>1400	200		>3	>400
Ni ₄₃ CrTiAl (3J58) ^③	软化: 950~980°C, 水冷 硬回火: 550~650°C, 4h	550 1400	185		5	≥360

(续)

合金	热处理制度及合金状态	抗拉强度 σ_b /MPa	弹性模量 E /MPa	弹性模量 温度系数 β , (10^{-6} /°C)	伸长率 δ (%)	硬度 (HV)
Ni45CrTi	软化: 910~950°C, 水冷	650	180~190		45	130
	软回火: 700°C, 4h	1200			20	300
	硬回火: 600°C, 4h	1500			10	
Ni39Mo8Ti ^②	软化: 950~1000°C, 水冷	850		20	2~4	120
	硬回火: 650~700°C, 2h	1450~1560			>400	
Ni39Mo5CrTi ^②	硬回火: 600~630°C, 2h	>1500	190~200	-50		>500

① 括号中为中国牌号。

② 丝材。

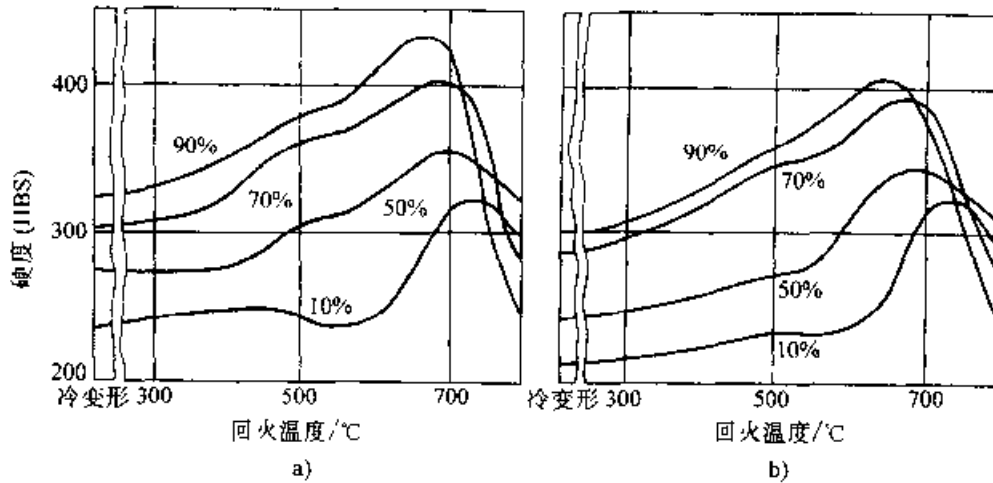


图 10-140 变形度和回火温度对 Ni42CrTiAl(a) 和 Ni44CrTiAl(b) 合金硬度的影响

(3) 变形 合金淬火后的冷变形对随后回火时的析出强化过程有极强烈的影响, 能提高整个

合金的硬度和强度, 并将硬度和强度峰值提早(即回火温度降低或回火时间缩短), 如图 10-140 和

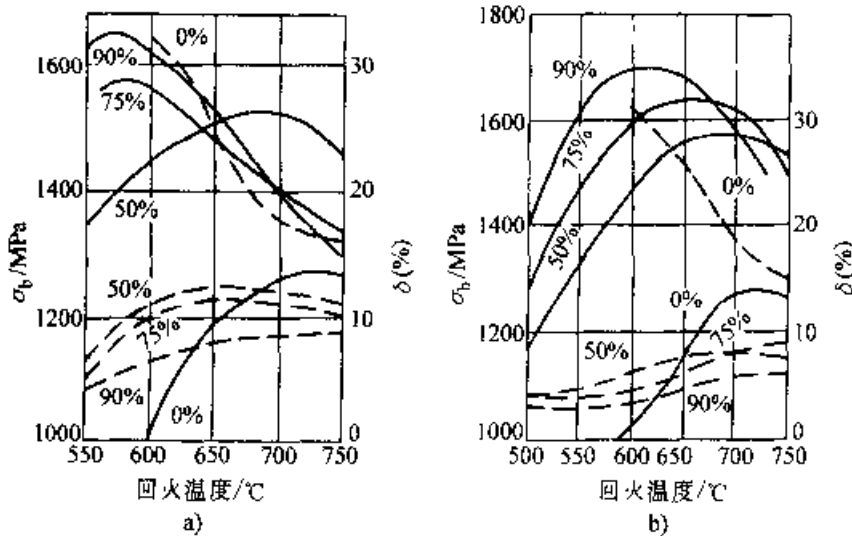


图 10-141 变形度和回火温度对 Ni42CrTiAl(a) 和 Ni43CrTiAl(b) 合金强度(实线)和塑性(虚线)的影响

图 10-141 所示。然而, 当变形度足够大(例如 90%)时, 进一步增大变形度将不会继续提高峰值强度的水平。峰值强度的获得, 决定于回火温度和回火时间的配合, 如图 10-142 所示。淬火后带材一般采用的变形度为 50%~70%, 丝材可超过 75%。

图 10-143 表示 Ni42CrTiAl 合金经过常规热处理和形变热处理后弹性极限的变化。淬火后回火前的冷变形, 显然也大大有利于弹性极限的提高。

(4) 二次淬火 淬火和冷变形之后, 再进行一次快速加热淬火

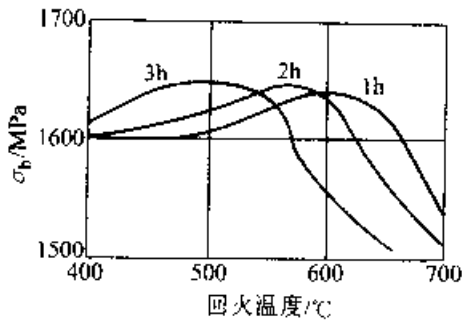


图 10-142 经 90%变形的 Ni42CrTiAl 合金丝(φ0.135mm)的强度与回火温度和时间的关系

而后回火,即采用二次淬火形变热处理工艺,能使晶体缺陷分布均匀,显著提高合金的微塑性变形抗力和松弛抗力。表 10-90 中所载为 Ni42CrTiAl 合金经常规热处理、形变热处理和二次淬火形变热处理后的力学性能。可见,二次淬火形变热处理

在保持形变热处理的高弹性极限和硬度水平的同时,能明显改善合金的塑性。

表 10-91 中给出了 Ni42CrTiAl 合金在 910°C 二次快速淬火时,在变形度和淬火加热时间不同的条件下所得到的力学性能。表中数据说明,在各种变形度下,淬火加热时间(实际加热速度)对性能的影响极大,3s 加热的淬火制度可获得最高的弹性极限和硬度。

表 10-92 中的数据表明 Ni42CrTiAl 合金二次淬火形变(变形度为 50%)热处理时,预淬火温度、快速淬火温度、回火温度和时间对弹性极限和硬度的影响。可以看出,预淬火温度在 910°C 以后再提高,对弹性极限和硬度都是不利的。获得最高弹性极限的热处理工艺制度为:910°C 预淬火+50%冷变形+910°C 快速淬火+700°C 的 0.5h 回火。

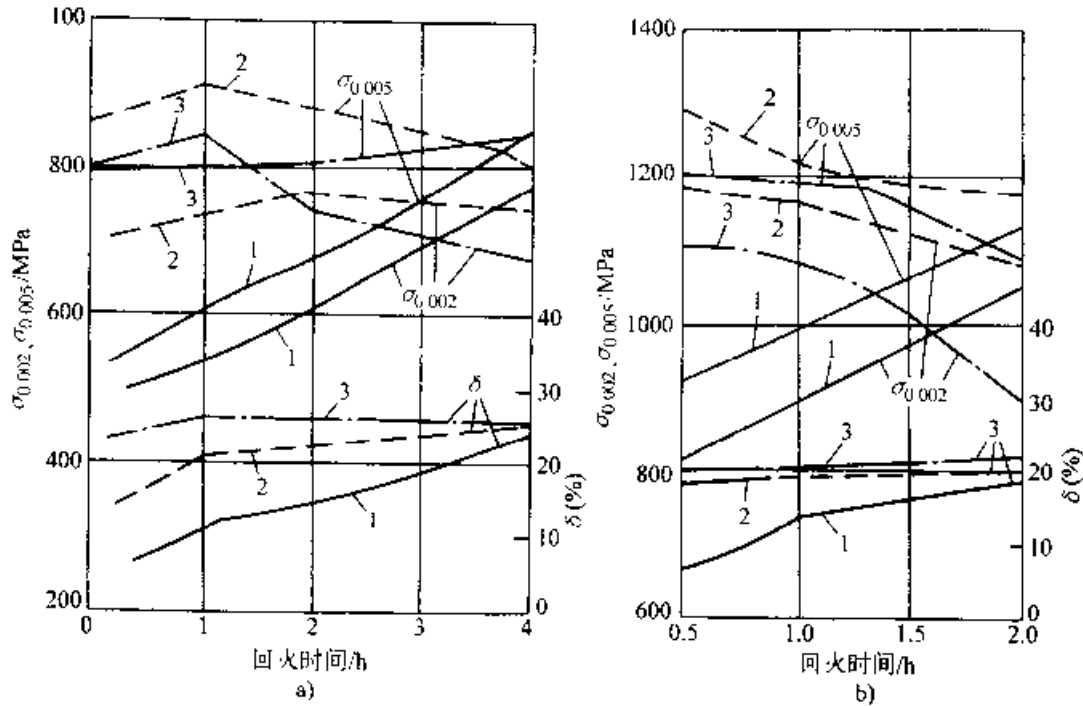


图 10-143 Ni42CrTiAl 合金经常规热处理(910°C 水淬+回火)(a)和形变热处理(910°C 水淬+50%变形+回火)(b)后弹性极限(沿轧制方向)的变化
1—600°C 2—650°C 3—700°C

表 10-90 Ni42CrTiAl 合金经三种热处理后的力学性能

热处理方法	热处理工艺制度	$\sigma_{0.002}/\text{MPa}$	$\delta(\%)$	HV
淬火一回火	920°C, 40s, 水淬	400	42	170
	上述处理后,再经 600°C, 4h 回火	800	18	425
形变热处理	920°C, 40s, 水淬, 再 20%冷变形	550	10	305
	上述处理后,再经 690°C, 2h 回火	1100	8	430
二次淬火形变热处理	920°C, 40s, 水淬, 20%冷变形;再经 910°C, 3s 快速淬火	970	22	360
	上述处理后,再经 600°C, 2h 回火	1120	14	430

表 10-91 Ni42CrTiAl 合金二次快速淬火
(910°C)时加热时间对力学性能的影响

预先冷变形 (%)	快速淬火加热时间 s	$\sigma_{0.002}$ /MPa	$\sigma_{0.025}$ /MPa	δ (%)	HV
10	0	410	565	20	265
	3	689	750	28	255
	5	633	689	32	235
	10	589	670	33	230
	40	410	499	37	174
20	0	550	687	9	304
	3	975	1089	21	362
	5	700	836	30	321
	10	480	565	38	183
	40	400	498	39	170
50	0	664	792	5	325
	3	890	971	20	330
	5	659	776	28	274
	10	513	620	39	176
	40	410	535	40	172

表 10-92 Ni42CrTiAl 合金二次淬火形变热处理时工艺制度
对弹性极限(带材轧向)的影响

预淬火温度 /°C	冷变形度 (%)	快速淬火温度 /°C	回 火		弹性极限 σ_s /MPa			HV
			温度/°C	时间/h	$\sigma_{0.002}$	$\sigma_{0.025}$	$\sigma_{0.1}$	
910	50	910	650	1	991	1150	1240	425
950				1	993	1120	1214	418
1000				1	907	1020	1093	412
910	50	910	700	1	990	1132	1328	427
950				1	960	1125	1240	414
1000				1	978	1110	1205	423
910	50	85	700	1	1075	1180	1260	427
		910		1	990	1132	1328	427
		950		1	960	1130	1220	435
910	50	910	700	1	1136	1220	1310	418
				1	990	1132	1328	427
				1	920	973	1024	300

图 10-144 为 Ni42CrTiAl 合金经不同热处理后的松弛曲线。结果表明,形变热处理和二次淬火形变热处理均可提高合金的松弛抗力。松弛抗力最高的是二次淬火形变热处理:910°C 预淬火 + 50% 冷变形 - 910°C 快速淬火 - 700°C 的 0.5h 回火。二次淬火形变热处理主要适用于截面小的元件和半成品。在二次快速淬火之后,合金仍然可以进行冲压、弯曲和其他冷塑性加工。

10.3.2.3 非铁磁性恒弹性合金

铌具有很好的埃林瓦特性。铌基合金的弹性模量温度系数很低,甚至在 700°C 时仍可保持为 $(1\sim 2)\times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ 。弹性模量也低,约为一般弹性合金的 50%~60%。铌基合金无磁性,磁化率仅为 10^{-4} 数量级。此外,它的强度高,松弛抗力高,耐高温和耐腐蚀。所以铌基合金是性能最优良的高温无磁性恒弹性合金。它的缺点是价格昂贵,冶炼、加工、处理都比较困难。已获得应用的两种铌

基合金的成分、热处理制度、力学性能和用途见表 10-93。

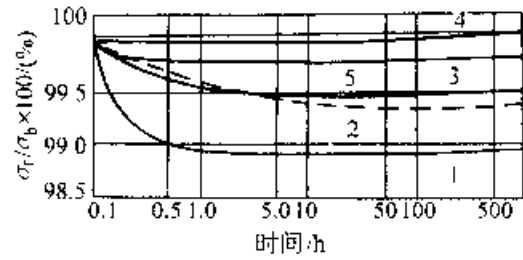


图 10-144 Ni42CrTiAl 合金在各种热处理条件下的松弛曲线

1—910°C 预淬火 + 700°C, 1h 回火 2—910°C 预淬火 + 50% 变形 + 650°C, 0.5h 回火 3—910°C 预淬火 + 50% 变形 - 700°C, 1h 回火 4—910°C 预淬火 + 50% 变形 + 910°C 快速淬火 + 700°C, 0.5h 回火 5—910°C 预淬火 + 50% 变形 + 910°C 快速淬火 - 700°C, 1h 回火

表 10-93 两种铌基无磁性恒弹性合金的成分、热处理、力学性能和应用

合金 (成分 质量分数%)	热处理制度和合金状态	抗拉强度 σ_b MPa	弹性模量 E GPa	弹性模量 温度系数 β (10^{-6} /°C)	伸长率 δ (%)	硬度 (HV)	工作温 度范围 °C	主要特点和用途
NbTi39Al5 (Ti39.5, Al5.5, Nb 余量)	软化: 1000°C, 真空炉 冷	600~ 680			25~ 28			无磁性, 高温及耐蚀性好。弹性模量及其温度系数较小。弹性极限高。在 150°C 的 5% (质量分数) 硫酸、盐酸和磷酸中, 在 200°C 的 35% (质量分数) 硝酸和有机酸中均有良好的耐蚀性。用于无磁恒弹性张丝和特殊用途弹簧
	软回火: 700~725°C 5~12h	>950	113	-70~-90 (20~ 500°C)	3	>300	20~ 500	
	硬回火: 725°C, 1h	1050~ 1200			2	330		
NbMo3Zr2.5- Cr2Ti2 (Mo3.5, Zr2.5, Cr2, Ti2, Co.03, Nb 余量)	软化: 1600°C, 真空炉 冷			1~2				无磁性。高温及耐蚀性好。弹性模量及其温度系数较小。弹性极限高。在 150°C 的 5% (质量分数) 硫酸、盐酸和磷酸中, 在 200°C 的 35% (质量分数) 硝酸和有机酸中均有良好的耐蚀性。用于无磁恒弹性张丝和特殊用途弹簧。工作温度更高, 抗松弛性能良好。在 700°C, 200h 时, 应力下降 5%~6%
	软回火: 950°C, 2~3h	900~ 1000	105~ 115	(20~ 700°C)	3~6	350	20~ 600	

10.4 形状记忆合金及其成形处理

通常,弹性是指金属卸载后恢复原来形状、不残余永久变形的能力。它反映金属原子之间结合力的大小。由于原子间的结合力较大,金属的弹性变形都比较小,一般只有0.1%~1.0%,且与应力保持直线的、严格单值的和完全可逆的关系。但是,有许多合金,在一定的状态下卸载时,可以发生很大的弹性变形甚至塑性变形,当去除载荷或去除载荷再稍加热之后,也能够完全恢复到原来的形状。金属合金的这种非线性的大变形弹性性能,是金属合金的一种特殊的超弹性现象。例如,弹性储能最好的仪器仪表弹簧材料Cu—Be合金的弹性变形量最大达0.5%,而Cu—Al—Ni合金弹簧材料,经过一定的变形和热处理后,可以获得10%~15%以上的超弹性变形量,把金属合金的弹性变形能力提高了一个数量级以上,所以,具有超弹性的和形状回复(或记忆)效应的合金是一类新的功能材料,在工程上特别是高新技术领域有很好的应用前景。

10.4.1 超弹性和形状记忆效应

研究表明,金属合金的异常超弹性和大变形的形状回复效应,基本上是金属合金中的马氏体相的逆转变所引起的。

10.4.1.1 马氏体的热弹性

图10-145a的左图表示,许多具有马氏体相变的合金以较快的速度从高温冷却时,在 M_s 点(马氏体形成开始温度)以下,高温相(母相)无扩散地以切变的方式转变为马氏体,且随温度下降,马氏体晶体逐渐长大,马氏体量(V_m/V 为体积百分数, V_m 和 V 分别表示已转变为马氏体的和冷却合金的总体积)增多,合金储存的能量(见右图, σ_s 表示马氏体内的相变应力)也跟着增大;到 M_f 点(马氏体形成终止温度),合金全部转变为马氏体,储能达到最大。之后,再以较大的速度加热,合金温度上升到 A_s 点(高温相奥氏体形成开始温度)时,马氏体发生逆转变,马氏体晶体缩小,数量减少,储存的能量也跟着降低,到 A_f 点(奥氏体形成终止温度)后完全转变为母相,储能消失。这种转变在晶体学上是完全可逆的。

热力学上,马氏体转变决定于化学驱动力与

相变阻力(主要是储存能)之间的平衡。当驱动力超过相变阻力时(例如冷却时),则马氏体相变发生;否则马氏体相就逆转变。由温度的变化引起的马氏体可逆转变的特性,称为马氏体的热弹性。

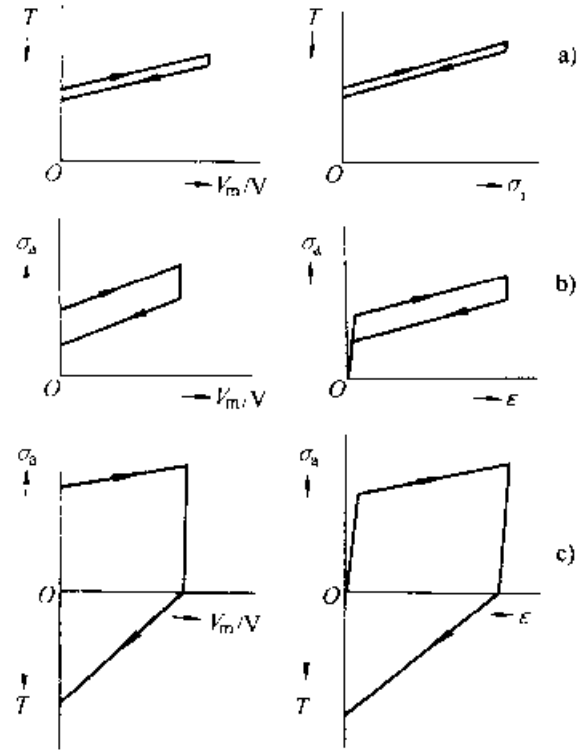


图10-145 热弹性a)、超弹性b)和形状记忆效应c)示意图

热弹性马氏体相变有两种类型。第一种类型相变发生在 $A_f > A_s > M_s > M_f$ 的条件下,其 M_s — M_f 温区较小,合金有AuCd·CuAlNi等;第二种类型的条件是 $A_f > M_s > A_s > M_f$, M_s — M_f 温区较大,合金有 Fe_3Pt 、InTa、CuZn、AgCd、AuZn、NiAl等。

并非所有合金的马氏体都具有热弹性。碳钢中的碳在 α 铁中的扩散速度较大,加热时易发生分解,其马氏体难以发生逆转变,就不具有热弹性。只有那些 A_s — M_s 差值很小(即相变滞热很小)的合金,它们的马氏体转变所需要的驱动力不大,或阻力很小(界面能和塑性变形能小至可以不计),才生成热弹性马氏体。因此,热弹性马氏体相变在结构上具有特点,即马氏体形成时结构和体积的变化很小(钢铁可达40%),与母相保持高度的共格,且界面容易移动,所以母相基本上(少数例外)是有序化结构的体心立方晶体(见表10-94)。这类结构主要有B2和 DO_{19} 两种,对称度较

高,属于 β 相。马氏体的结构则较复杂,对称性低,原子面呈长周期的规则堆垛(可最长达 18 层),易形成层错和孪晶,绝大部分为单斜晶体。

马氏体转变(或晶体切变)时,相对于母相的 γ 方位向形成许多晶体学等同、而惯习面指数不同的马氏体变体(多达 21 种)。由于相邻变体之间产生自动协调效应,各变体切变造成的变形可彼此抵消,使由变体组成的马氏体晶体和合金的总体形状不变,并随时保持着马氏体与母相界面的热弹性平衡。加热逆转变时,母相同样也形成许多变体,但因马氏体对称性低,存在的等同晶体方向少,有时只有一个即母相的原来位向(尤其是母相长程有序时),所以逆转变只能形成单一位向的母相,结果原来的母相晶体完全回复,合金的形状自然也就完全恢复了。

10.4.1.2 超弹性(或伪弹性)

应力和形变影响马氏体转变。具有马氏体相变的合金,在 M_s 点特别是 A_f 点以上但低于 M_d 点(即形变引起马氏体转变的最高温度)的温度范

围内承受应力时,发生母相向马氏体转变,形成应力诱发马氏体,这种马氏体也是弹性马氏体,由应力控制,为应力弹性马氏体。与热弹性马氏体一样,如图 10-145b 所示,应力 σ_s 增大时,马氏体长大(见左图),宏观应变 ϵ 增大,直达很大的量(见右图);反之,马氏体逆转变时缩小,应变减小(但存在一很小的迟滞效应),应力消除后马氏体完全消失。合金的这种受载产生马氏体可引起较大的变形,而去载后立即回复原形的特性,叫做伪弹性或超弹性,或者弹性的形状记忆效应。

实际上,应力可作为马氏体相变的驱动力,增大惯习面上的拉伸分应力,提高 M_s 点,促使马氏体形成,增加马氏体量;同时促进马氏体晶体顺应力方向的分布,将切变累积成较大的变形。另外,应力还能使马氏体中孪晶界移动,也造成变形。所以应力可以使母相发生很大的变形。但是,在 A_f 点以上,这些变形是不稳定的,随应力的去除和马氏体逆转变而立即消失。一般,实际上表观塑性变形能恢复约达 7% 的非线性弹性都属于超弹性。

表 10 94 具有热弹性的各种马氏体转变

种类	马氏体转变与结构	等效对应晶格数	等效惯习面数	合金
A	B2 \rightarrow 9R DO ₃ \rightarrow 18R	12	24	Cu—Zn, Cu—Zn—X(X=Al, Sn, Ga, Si) Cu—Au—Zn
	B2 \rightarrow 2H DO ₃ \rightarrow 2H	6	24	Ag—Cd, Au—Cd Cu—Al—Ni, Cu—Sn
	B2 \rightarrow B19	12	24	Ti—Ni
	B2—3R	3	24	Ni—Al
B	B2—R	3	3	Ti—Ni
C	FCC \rightarrow FeCT	4	4	In—Ti, In—Cd, Fe—Pd, Mn—Cu, Mn—Ni
D	L1 ₂ \rightarrow BCT	12	24	Fe—Pt
E	FCC \rightarrow BCT	12	24	Fe—Ni—Ti—Co

注:符号代表的结构是

B2—CsCl 或 β' Cu—Zn 型立方有序结构

DO₃—BiF₃ 或 BiLi₃ 型面心立方有序结构

B19— β' AuCd 型正交晶格

FCT—面心正交晶格

L1₂—AuCu₃ 型立方有序结构

BCT—体心四方晶格

H, R, M 相应表示六方、斜方、单斜结构的马氏体,其密排面的周期堆垛结构是

2H: ABABAB...; 3R: ABCABC...; 6R: AB'CA'BC'...; 9R: ABCBCACAB...; 18R: AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB'...; 或 AB'AB'CA'CA'CA'BC'BC'BC'AB'...

超弹性合金主要是那些马氏体转变为体心立方→正交结构和面心立方→正方结构的合金(见表 10-95),如 Cu—Al, Cu—Al—Ni, Cu—Al—Mn, Cu—Zn—Sn, Ag—Cd, In—Tl 等。它们在 Af—Md 温度范围内表现出很好的超弹性,合金在承受大大超过屈服强度的应力之后,当去除应力时,原来的形状都能马上完全恢复。

表 10-95 一些超弹性合金的马氏体转变与结构

合金	母相及马氏体结构
Cu—Zn	体心立方→正交
Cu—Sn	体心立方→正交
Cu—Zn—Sn	体心立方→正交
Cu—Al—Ni	体心立方→正交
Cu—Al—Mn	体心立方→正交
Cu—Au—Zn	体心立方→正交
Ag—Cd	体心立方→正交
Au—Cd	体心立方→正交
Fe ₃ Be	面心立方→正交(有序体心立方)
Fe ₃ Pt	面心立方→正交
In—Tl	面心立方→正方
Ni—Ti	体心立方→正方

10.4.1.3 形状记忆效应

具有马氏体相变的合金,在 Af 点特别是 As 点以下受载时,依照热弹性马氏体和应力弹性马氏体的特性,应力和温度对马氏体相变的影响如图 10-145c 所示。在图的上部所表示的温度不变的情况下,随外加应力 σ_e 的增大,马氏体不断形成(见左图),产生较大的宏观应变(见右图);而当外加应力去除后,已产生的马氏体量和塑性应变不减小。但是,如图的下半部所表达的温度影响表明,从 As 点起,温度的升高使马氏体发生逆转变,宏观塑

性应变逐渐减小,在 Af 点以上马氏体消失后,应变降低至零,合金完全恢复原来的形状。合金的这种受载产生塑性变形,而去载经加热回复原来形状的现象,叫做形状记忆效应,或塑性的形状记忆效应。

形状记忆效应的机制如图 10-146 所示。简化的全过程是:①原始形状的单晶母相合金。②冷却至 Ms 点以下完全转变为马氏体,其变体产生自动协调效应,微观切变相互抵消,使宏观形状不变化。③受外应力作用时发生孪生变形,界面的移动使部分变体吞并其他变体而长大,形成宏观变形。④继续受外力作用,宏观变形增大。⑤加热到 Af 点以上,发生马氏体的逆转变,母相合金最后回复原始形状。

形状记忆效应有三种(如图 10-147 所示),①单程形状记忆,即按前述使母相冷却或受应力转变成马氏体;然后对马氏体进行变形,改变其形状;再加热,使马氏体发生逆转变,而母相完全回复原形状(图 a)。②双程形状记忆,即让由上述过程完全回复原状的母相再次冷却,又使得原来的马氏体的形状也完全回复(图 b)。③全程形状记忆,即母相冷却与变形后的马氏体逆转变加热的循环,使母相回复为与原来完全相反的形状(图 c)。

根据分析,具有形状记忆效应的合金,必须具备三个条件:①低温相为热弹性马氏体,保证由逆转变使形状完全回复。②母相为有序化结构,使马氏体发生完全的晶体学可逆转变。③马氏体的亚结构是孪晶或层错,避免出现不可回复的滑移变形。已知的一些形状记忆合金的结构见表 10-96。

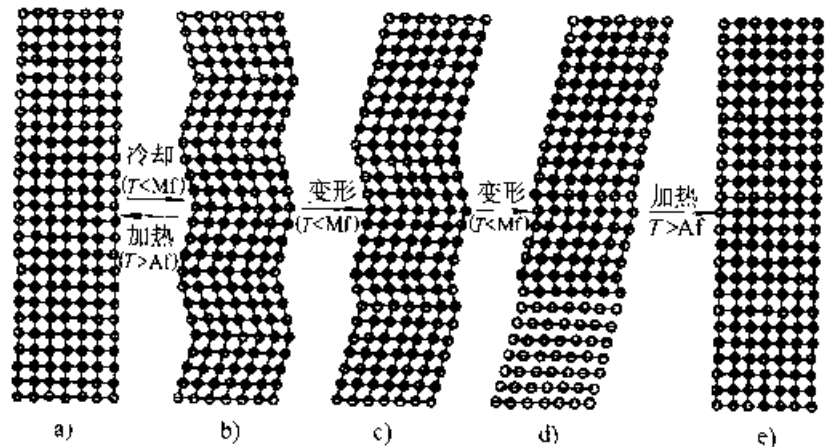


图 10-146 形状记忆效应机制示意图

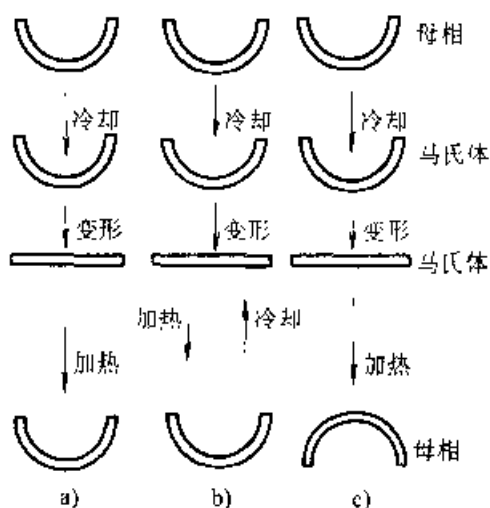


图 10-147 三种形状记忆效应示意图

a) 单程 b) 双程 c) 全部

表 10-96 一些形状记忆合金的马氏体转变与结构

合金	母相及马氏体结构	马氏体的亚结构
Cu-Zn	体心立方 → 正交	层错、孪晶
Cu-Sn		层错
Cu-Al		层错
Cu-Zn-Al	立方 FeAl ₃ 结构 → 单斜	层错
Cu-Al-Ni	体心立方 → 正交	孪晶

(续)

合金	母相及马氏体结构	马氏体的亚结构
Ag-Cd	体心立方 → 正交	孪晶
Au-Cd	体心立方 → 正交	孪晶
Co-Ni		层错
Fe-Pt	面心立方 → 正方	孪晶
In-Tl	面心立方 → 正方	孪晶
Ti-Ni	体心立方 → 正方	孪晶
Ti-Nb	体心立方 → 正交	孪晶
含 Mn 不锈钢	部分形状记忆效应	
Fe-Mn-C	部分形状记忆效应	

10.4.1.4 超弹性和形状记忆效应的应力-温度图

实际上,同一种合金既具有超弹性也具有形状记忆效应,例如 Cu-14.5Al-4.4Ni 合金。图 10-148 为该合金在不同温度下的应力-应变曲线。在 Ms 点以上拉伸时(见图 c、d、e、f、g),曲线上出现反映屈服现象的线段,试样产生明显的塑性变形,它是由应力诱发马氏体转变引起的。如果是在 As 点以上),去除载荷后则发生马氏体逆转变,塑性变形完全消失,试样的形状恢复(见图 e、f、g),产生超弹性现象。在 As 和 Ms 点之间拉伸

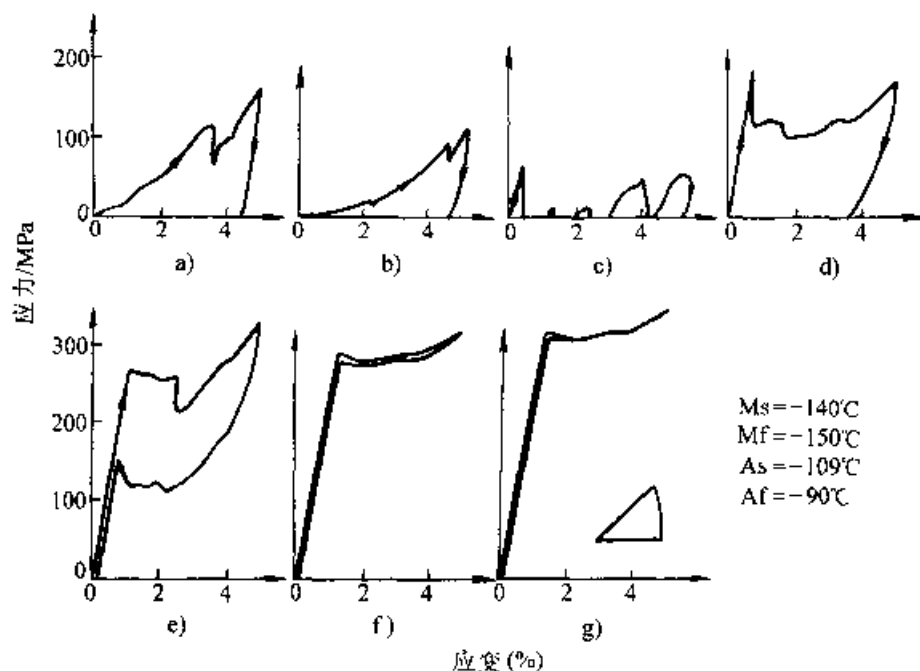


图 10-148 Cu-14.5Al-4.4Ni 合金单晶体在各种温度下的应力-应变曲线(形变速度为 $2.5 \times 10^{-3}/\text{min}$)

a) -160°C b) 141°C c) -129°C d) -114°C e) 81°C f) -70°C g) -61°C

时(见图 c、d),去除载荷后马氏体仍能稳定存在,试样保留塑性变形后的外形。在 Ms 点以下拉伸时(见图 a、b),马氏体产生塑性变形,载荷去除后变形也残余不变。但是,若将(a、b、c、d)的试样加热到 Af 点以上,则发生马氏体逆转变,变形消失,形状复原,产生形状记忆效应。由此可见,超弹性和形状记忆效应的基础是一样的,都是马氏体

的逆转变。合金究竟表现出超弹性或形状记忆效应,主要取决于形变温度与马氏体逆转变温度 (As、Af 点)的相对位置关系。一些形状记忆合金的相变温度见表 10 97。合金在较高的温度范围内呈超弹性状态,而在低的温度范围内具有形状记忆效应。图 10-119 是合金出现高弹性和形状记忆效应的应力-温度条件图。

表 10 97 一些形状记忆合金的相变温度

合金	成分(摩尔分数%)	Ms/°C	Mf/°C	As/°C	Af/°C
Ti-Ni	50Ni	65	10	95	105
Ti-Ni-Co	45.5Ni, 4.5Co	-50			
Ti-Ni-Fe	45.3Ni, 4.7Fe	-196			
Cu-Sn	25Sn	10	-70	0	90
Cu-Zn ^a	38.8Zn	22	-78	-62	-7
Cu-Zn-Sn	33.1Zn, 4.5Sn	30	-100	40	80
Cu-Zn-Al	12~21Zn, 6~18Al	-90~50			
Cu-Al	12~25Al	300~350			
Cu-Al-Ni ^d	14.5Al, 4.4Ni	-140	-150	-109	-90
Cu-Mn-Al	10~14Mn, 8~10Al	150~-160	196	-165~-185	-130~-155
Cu-Au-Zn	23~28Au, 45~47Zn	-20			
Mn-Cu	10~25Cu	90~150	50~100		
Mn-Ni	14~17Ni	120~190			
Mn-Ge	10~15Ge	25~100		25~100	
Mn-Ga	24Ga	60~90			
Fe-Ni	9.5Ni	525	477	680	703
Fe-Ni-Ti	30Ni, 3Ti	-95		580	730
Fe-Pt	25.7Pt	-60	-120	60	240
Co-Ni	19~30Ni			290	
Ni-Al	35~38Al	100~180		280	
Ag-Cd	41.8Cd	-63	-84	60	-40
Ag-Zn	38Zn	160	180	170	-150
Au-Cd	47.5Cd	60	50	68	78
In-Tl	17~23Tl	60~100	50~90	55~90	60~110

① 为质量分数。

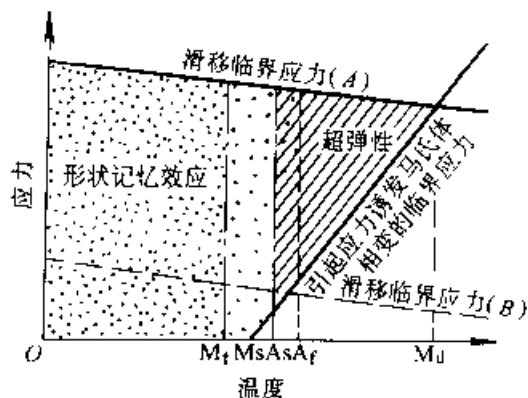


图 10-149 具有热弹性马氏体相变的合金出现超弹性和形状记忆效应的应力-温度条件(示意图)

图中右侧斜直线表示,在 Ms 点以上发生的马氏体相变,是外加应力引起的。离 Ms 点越远,即离母相的稳定区域越近,所需应力越大,所以引起诱发马氏体相变的临界应力随温度的升高而呈直线增大,直至 Md 点所对应的应力。图中正面的两条平行斜直线(A、B)表示合金两种水平的滑移变形临界应力与温度的关系。显然,合金处于较软的状态而滑移变形临界应力很低时(B),在任何温度下都不具有超弹性;但在强化状态下,因提高了滑移变形的临界应力(A),合金在广泛的温度范围内可以获得很好的超弹性以及形状记忆效应。

10.4.1.5 形状记忆合金的种类

超弹性和形状记忆效应自 50 年代初期在

AuCd 合金中被发现以来,至今已发现了几十种具有这些效应的合金。由于它们的生产 and 加工比较困难,加上许多问题不清楚,应用特别是成功的应用还很有限,但前景是十分诱人的。比较重要的合金及其基本数据见表 10-98。而最实用化和引

人注目的是 TiNi 合金和 CuZnAl 合金、CuAlNi 合金以及 MnCu 合金。FeMnSi 合金(奥氏体钢)由于成本低,刚性好和容易加工,受到了重视,但尚处于开发之中。合金的基本性能见表 10-99。下面主要介绍 TiNi 合金和两种铜基合金。

表 10-98 主要形状记忆合金及其基本数据

合金	成分(摩尔分数,%)	Ms 点 /°C	相变温度滞后 /°C	晶体结构变化	有无序结构	体积变化 (%)
AgCd	41~49Cd	-190~-50	~15	B2→2H	有序	-0.15
AuCd	46.5~50Cd	30~100	~15	B2→M2H	有序	-0.41
CuAlNi*	14~14.5Al 3~4.5Ni	-140~100	~35	DO ₃ →M18R	有序	-0.30
CuAuZn	23~28Au 15~47Zn	-190~40	~6	Heusler ^① →M18R	有序	-0.25
CuSn	~15Sn	-120~30		DO ₃ →2H 或 18R	有序	
CuZn*	38.5~41.5Zn	180~-10	~10	B2→9R 或 M9R	有序	-0.5
CuZnX*	n 个 X	-180~100	~10	B2→9R 或 M9R	有序	
(X=Si, Sn, Al, Ga)				DO ₃ →18R 或 M18R		
InTi	18~23Ti	60~100	~4	FCC→FCT	无序	-0.2
NiAl	36~38Al	-180~100	~10	B2→M3R	有序	-0.42
TiNi	49~51Ni	-50~100	~30	B2→B19	有序	-0.34
FePt	~25Pt	~-130	~4	L1 ₂ →底心正方点阵	有序	0.8~-0.5
FePd	~30Pd	~-100		FCC→FCT→BCT	无序	
MnCu	5~35Cu	-250~180	~25	FCC→FCT	无序	

① Heusler 锰铝铜磁性合金(惠斯勒磁性合金)。

合金代*者,其成分为质量分数。

表 10-99 TiNi、Cu 基、FeMnSi 形状记忆合金的性能

性能	TiNi 合金	CuZnAl 合金	CuAlNi 合金	FeMnSi 合金
熔点 /°C	1240~1310	950~1020	1000~1050	1320
密度 / (kg/m ³)	6400~6500	7800~8000	7100~7200	7200
比电阻 / 10 ⁻⁶ Ωm	0.5~1.10	0.07~0.12	0.1~0.14	1.1~1.2
热导率 / (W/m°C)	10~18	120(20°C)	75	—
热膨胀系数 / 10 ⁻⁶ ·°C ⁻¹	10(奥氏体) 6.6(马氏体)	— 16~18(马氏体)	— 16~18(马氏体)	— 15~16.5
比热容 / J·(kg°C) ⁻¹	470~620	390	400~480	540
热电势 / (10 ⁻⁶ V·°C)	9~13(马氏体) 5~8(奥氏体)	—	—	—

(续)

性能	TiNi 合金	CuZnAl 合金	CuAlNi 合金	FeMnSi 合金
相变热 (J·kg)	3200	7000~9000	7000~9000	—
弹性模量·GPa	98	70~100	80~100	—
屈服强度·MPa	150~300(马氏体); 200~800(奥氏体)	150~300 —	150~300 —	35($\sigma_{0.2}$) —
抗拉强度(马氏体)/MPa	800~1100	700~800	1000~1200	700
伸长率(马氏体)(%)	40~50	10~15	8~10	25
疲劳极限/MPa	350	270	350	—
晶粒大小/ μm	1~10	50~100	25~60	—
转变温度/ $^{\circ}\text{C}$	-50~100	-200~170	-200~170	-20~230
温度滞后($\Delta s-Af$)/ $^{\circ}\text{C}$	30	10~20	20~30	80~100
最大单向形状记忆(%)	8	5	6	5
最大双向形状记忆(%)	—	—	—	—
$N=10^2$	6	1	1.2	—
$N=10^5$	2	0.8	0.8	—
$N=10^7$	0.5	0.5	0.5	—
上限加热温度(1b)/ $^{\circ}\text{C}$	400	160~200	300	—
阻尼比(SDC·%)	15	30	10	—
最大超弹性应变(单晶)(%)	10	10	10	—
最大超弹性应变(多晶)(%)	4	2	2	—
回复应力/MPa	400	200	—	190

10.4.2 钛镍形状记忆合金

目前,性能最好,最可靠和应用最成功的是钛镍合金。

10.4.2.1 TiNi 合金的相图与结构

1. TiNi 合金相图 钛镍二元合金相图见图 10-150。它是目前最有参考价值的相图。从中可见合金有三种重要的金属间化合物: Ti_2Ni 、 TiNi 和 TiNi_3 。

Ti_2Ni 相是在 1025°C 由包晶反应 $\text{L} + \text{TiNi} \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{Ni}$ 生成的,为面心立方晶体。 TiNi_3 相的熔点为 1378°C ,具有六方晶格。最重要的 TiNi 相的熔点为 1240°C ,在高温下为 B2 型体心立方结构的 β 相。

图中, β 相区范围上宽下窄,在 1000°C 时含 $x(\text{Ni})$ 48%~54%;在 800°C 时含 $x(\text{Ni})$ 51%~52.5%;在 500°C 以下时约含

$x(\text{Ni})$ 51%。 β 相在约 1090°C 时发生有序转变,转变为有序的 B2 结构的 β_2 相。

Ti-Ni 合金在 625°C 有一个包析反应 $\beta +$

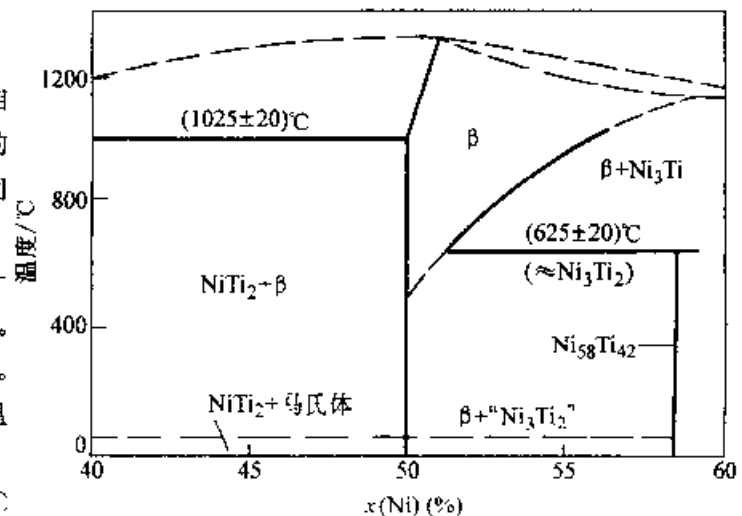


图 10-150 Ti-Ni 二元合金相图

TiNi₃ + Ti₁₂Ni₅₈, 生成的 Ti₁₂Ni₅₈ 是亚稳定相, 可分解生成 TiNi₃; 同时, 在温度由 625°C 下降至约 100°C 的过程中, 合金中还析出 Ti₁₁Ni₁₃ 相, 此相也为亚稳定相(但对合金的形状记忆效应很有影响)。所以, 在高温有很大溶解度的 β 相冷却时, 依次析出 TiNi₃、Ti₁₂Ni₅₈、Ti₁₁Ni₁₃。

2. TiNi 合金的结构 具有形状记忆效应的 TiNi 合金的 Ti、Ni 原子数很相近, 为 1:1 左右, 重量比为 Ti: Ni=45:55。TiNi 合金在低温下, 以切变机制由 B2 结构的 β 母相转变为单斜结构的马氏体。试验证明, TiNi 合金发生马氏体相变时, 在母相和马氏体相之间存在有中间相变过程。图 10-151 为马氏体正逆转变时的电阻-温度曲线。B2 结构的母相冷却至电阻开始升高的温度时, 首先生成 IC 相(无公度相), 相变只有很少原子变位, 晶格不发生变化。冷却约 10°C, 在 T_R 温度形成菱形结构的 R 相, 使相的形状变化但不大, 只有马氏体相变变形量的 1/10。继续冷至 M_s 点形成马氏体, 而到 M_f 点时马氏体转变结束。反过来, 加热时从 A_s 点开始逆转变, A_f 点后完全转变为 R 相, 再经 IC 相回复到 B2 结构的母相。

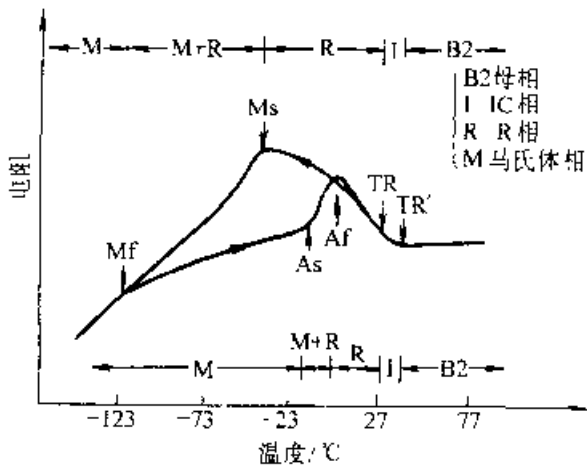


图 10-151 TiNi 合金马氏体正逆转变时的电阻-温度曲线与相结构

R 相与母相是晶体学可逆的, 它的最大特点是重复特性稳定, 相变应变很小, 逆转变温度滞后很小。R 相变也可以由应力诱发产生。所以 R 相变也具有形状记忆效应和超弹性。

10.4.2.2 TiNi 合金的制备和加工

1. TiNi 合金的熔炼 合金的马氏体转变温度主要决定于其成分。在 TiNi 合金的实用成分 ($x(\text{Ni})$ 49.5%~51.5%) 范围内, $x(\text{Ni})$ 0.1% 的偏

差, 会造成 M_s 点 10°C 的变化; 而当合金进行记忆训练时, 在 $x(\text{Ni})$ 为 54.6%~55.1% 范围内, $x(\text{Ni})$ 变化 0.1%, A_f 点的变化可达 10~20°C。所以对合金成分及其均匀性的控制十分重要。

另外, 熔炼过程中存在活性元素 C、N、O 等, 可能与 Ti 形成 TiC、Ti₃N₂O 等夹杂物, 使合金的力学性能恶化, 降低其加工性能, 因此必须考虑熔炼的气氛和坩埚材料。一般皆采用真空熔炼并用水冷铜结晶器或石墨坩埚。表 10-100 是各种熔炼方法的比较。

表 10-100 TiNi 合金各种熔炼方法的比较

项 目	电子束熔炼	电弧熔炼	等离子体熔炼	高频熔炼
气氛	真空	真空	不活性气体、真空	不活性气体、真空
坩埚	水冷铜	水冷铜	水冷铜	石墨坩埚
成分的控制	差	合格	好	很好
成分的均匀性	合格	好	好	很好
夹杂物情况	合格	很好	很好	合格

工业规模的生产多采用高频感应和等离子体熔炼法。高频感应熔炼中有良好的电磁搅拌作用, 铸锭的成分特别均匀; 使用石墨坩埚能减少氧的混入, 可使 $x(\text{O})$ 控制在 0.045%~0.06% 以内。可能有微量碳混入, 但能控制在 $x(\text{C}) < 0.05\%$ 。等离子体熔炼也能生产出杂质少、成分比较均匀的铸锭。生产上也可采用联合熔炼法, 如高频感应-电弧熔炼法、等离子体-电弧熔炼法等。电子束熔炼法成本高, 目前只用于实验室。无论采用何种熔炼方法, 真空条件是必须保证的。高频感应熔炼的真空气度要求较低, 但必须充以惰性保护气体(Ar)。

2. TiNi 合金的加工 TiNi 合金的热加工性能很好, 图 10-152 为 Ti-50Ni 合金在不同温度下的应力-应变曲线。由图可见, 随温度的提高, 合金强度下降而塑性提高, 因而热加工性能不断得到改善。但温度超过 900°C 后, 合金表面甚至内部急剧氧化, 容易造成热裂, 所以热成形温度一般以 700~850°C 为最合适。为使合金中非平衡相充

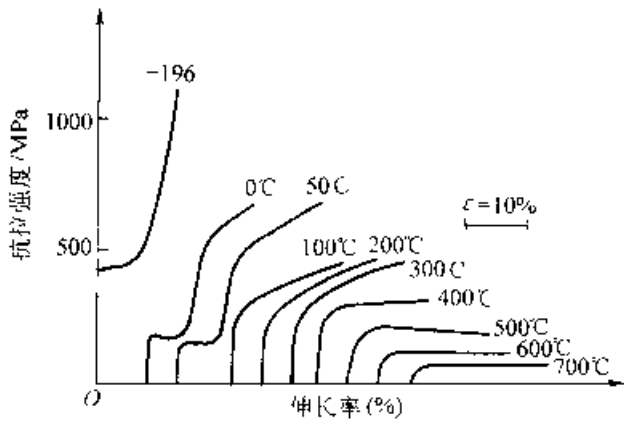


图 10-152 TiNi 合金的温度-应力-应变曲线
分溶解,加工前的加热应有足够长时间的保温。只要加热温度及其均匀性控制恰当,热轧、热压、热锻等热塑性加工是不难进行的。

TiNi 合金是可冷加工的金属间化合物,但实际上冷加工很困难,因为冷加工必须在屈服强度最低的温度下即 M_s 点附近进行,而这个温度为约 50°C ;并且一旦加工产生的热量使合金温度升高,屈服强度就会立即大幅度提高;加工时要迅速发生加工硬化,如图 10-153 所示。所以,冷塑性加工必须依靠多次的中间退火来反复地进行。退火温度要随变形率的不同而变化。变形率为 $10\% \sim 20\%$ 时,适宜的退火制度为: $700 \sim 850^\circ\text{C}$ 、 $5 \sim 10\text{min}$ 。还必须注意,每次退火时都应考虑形状回复效应对尺寸的影响。

TiNi 合金的切削加工非常困难,特别是

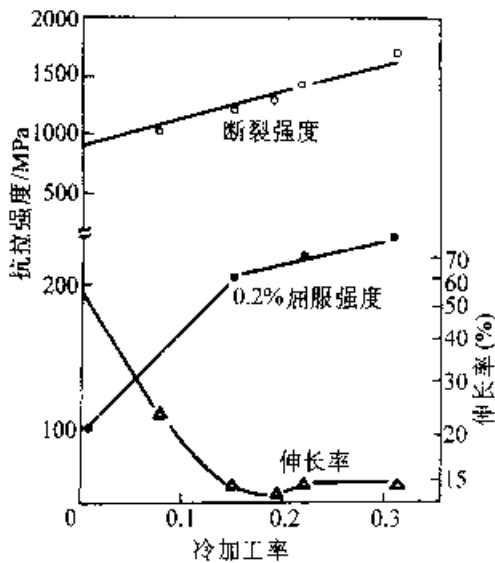


图 10-153 TiNi 合金冷加工时拉伸强度和伸长率的变化

管件,加工热引起硬化,且形状回复效应造成管径收缩。钻孔也很困难,高速钢钻头使用寿命很短,一般使用硬质合金刀具,并采用合适的切削规范。

10.4.2.3 TiNi 合金的形状记忆热处理

使合金记住成形后的形状的热处理叫做形状记忆热处理或记忆训练。单程和双程形状记忆热处理的工艺不一样。

1. 单程形状记忆热处理 一般有三种方法。

(1) 中温处理 使经轧制、拉拔等冷加工并充分硬化的成形合金在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 温度下保温若干分钟到数小时。图 10-154 和图 10-155 分别是 Ti-49.8Ni 合金在 400°C 和 500°C 经 1h 热处理后、在各种温度下的应力-应变曲线。由图中曲

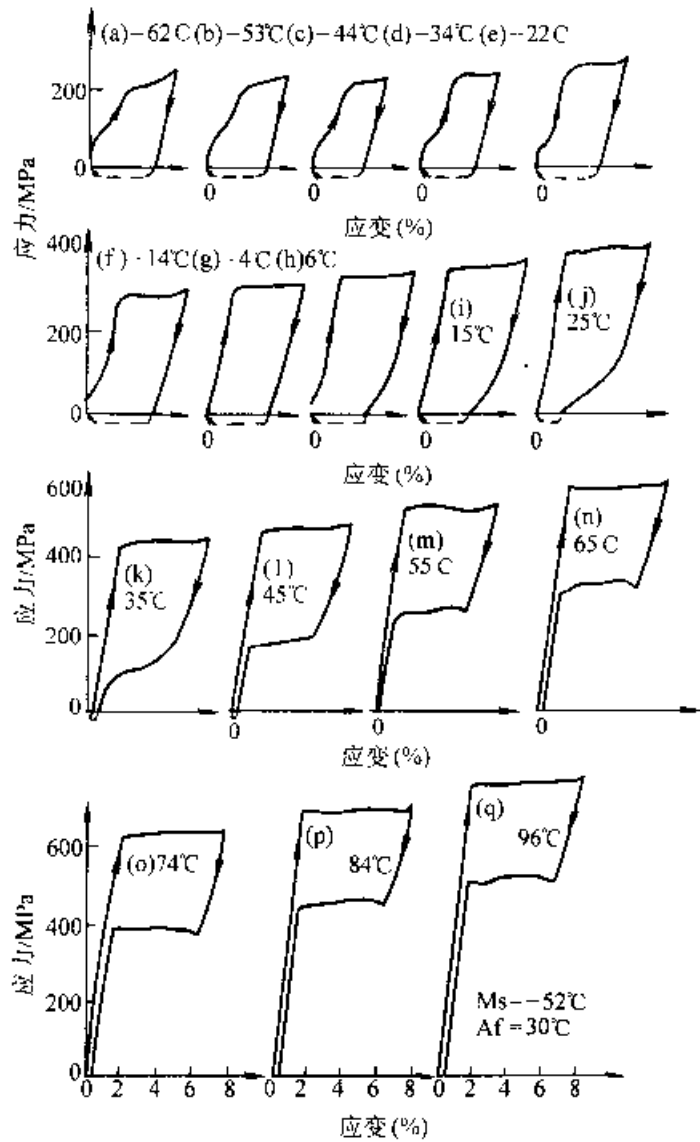


图 10-154 Ti-49.8Ni 合金经 400°C 记忆热处理后的系列应力-应变曲线
(虚线表示加热可以回复的应变量)

线比较可见,①400°C 和 500°C 两种温度的热处理都得到了很好的形状记忆效应和超弹性。②高温阶段表现出超弹性的曲线的下侧部所反映的回复力,400°C 处理的比 500°C 的大得多,差值相当于给合金加热时的回复力。③500°C 处理的合金在 Ms 点附近屈服应力很小。所以从使用性能和寿命考虑,合金的处理温度选定为 100~500°C 最合理

处理数小时。利用合金较高的 Ni 含量,析出金属间化合物造成硬化,不仅能提高滑移变形的临界应力,还可能引起 R 相变,减小逆转变的温度滞后。图 10-156 是 Ti-50.6Ni 合金经 1000°C 加热、冰水淬火后,在 400°C 时效处理 1h 后的一组应力-应变曲线。可见形状记忆特性与中温处理的很相近(与图 10-154、图 10-155 比较) 但时效记忆处理只适用于 $\alpha(\text{Ni})$ 为 50.5% 以上的 TiNi 合金。另外,工艺也比较复杂些

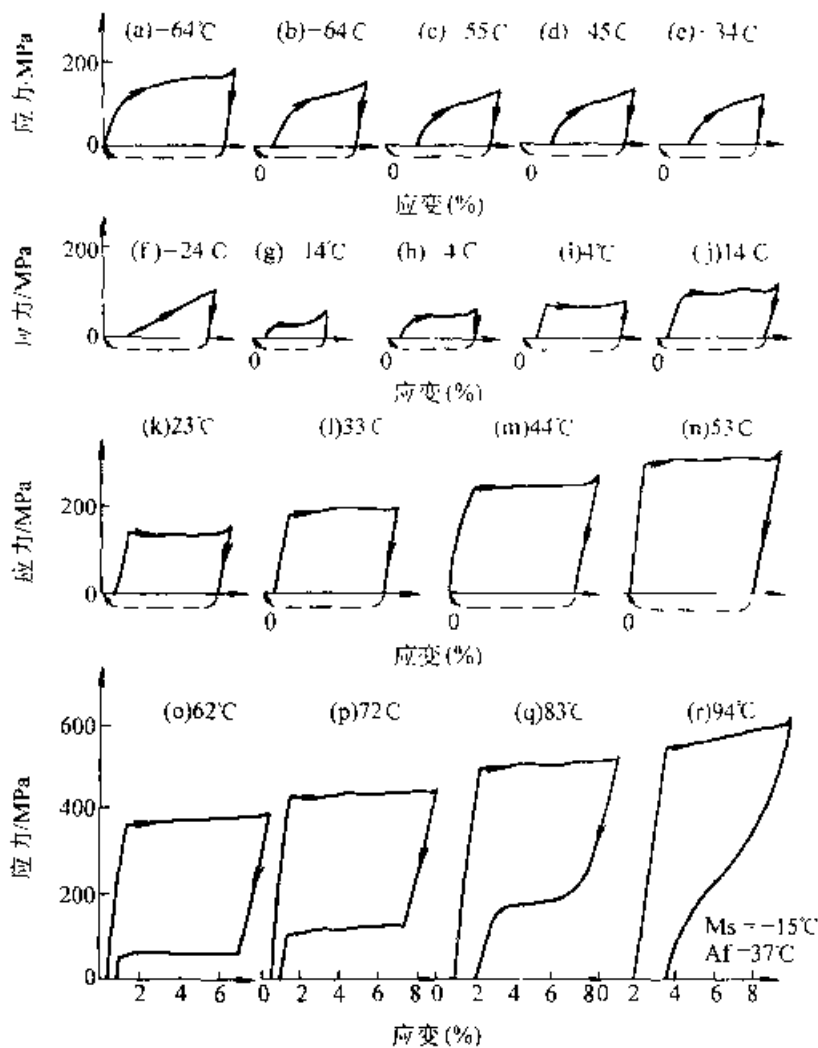


图 10-155 Ti-49.8Ni 合金经 500°C 记忆热处理后的系列应力-应变曲线

(2) 低温处理 使经 800°C 以上温度完全退火,在室温加工成形的合金,在 200~300°C 温度区间保温数分钟至数十分钟。经完全退火的合金十分柔软,非常易于加工成形状复杂、曲率半径很小的产品。低温处理的合金的形状记忆功能,特别是受反复作用时的疲劳寿命,都比中温处理的低。

(3) 时效处理 使经 800~1000°C 均匀加热后急冷的固溶处理合金,在约 400°C 温度下时效

2. 双程形状记忆热处理 双程形状记忆热处理的目的是使合金在反复多次的升温降温过程中可逆地发生形状变化;加热升温时合金回复高温时的形状,冷却降温时合金回复低温时的形状。双程记忆处理的训练方法有三种,如图 10-157 所示。

(1) 进行形状记忆效应循环训练 将合金冷却至 Mf 点以下,对其变形,形成择优取向马氏体,然后加热到 Af 以上,如图 10-157 中 AEFGLHJA 回线所示。此过程重复多次(20 次),合金记忆趋于稳定。

图 10-158 是经 950°C、1h 真空退火的 Ti-49.85Ni 合金,受 15% 强制拉伸变形后的热膨胀曲线。第一次循环加热时,合金在 90°C 附近即发生很大的收缩,第二次及以后的循环加热皆在 0°C 时伸长、40°C 时收缩,已形成很好的双程形状回复效应。

(2) 进行应力诱发马氏体循环训练 在 Af 点以上,对合金变形,产生应力诱发马氏体,然后去除应力,应力诱发马氏体消失,如图 10-157 中 ABCDA 回线所示。过程重复多次,记忆位移趋于稳定。

(3) 进行形状记忆和应力诱发马氏体的综合循环训练 在 Af 点以上,对合金变形,保持已变化了的形状不变的条件下将其冷却至 Mf 点以下,然后逐渐卸载,并加热到 Af 点以上,过程如图 10-157 中 ABCGHIJA 回线所示。

试验表明,含 Ni 量较高的合金,例如 Ti-

51Ni 合金,经 800°C 均匀化加热,在冷水中固溶处理,然后约束成圆状在 400°C 进行 100h 的时效处理时,由于有沉淀相析出,可以得到全方位形状记忆效应

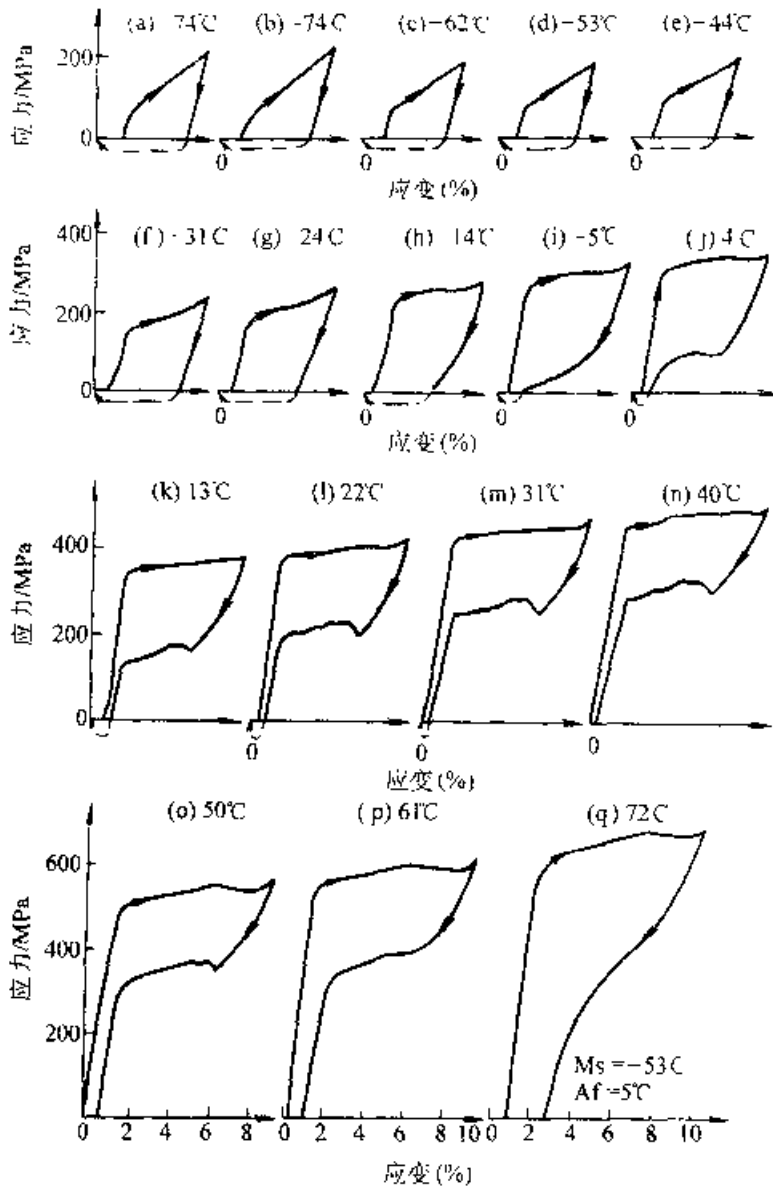


图 10-156 Ti-50.6Ni 合金经固溶处理再在 400°C 时效处理后的应力-应变曲线

10.4.2.4 TiNi 合金循环工作的稳定性

形状记忆元件在应用中,始终受到热和应变的循环作用,在这样的条件下,元件材料工作的稳定性必然成为被要求和考察的特性。

1. 热循环的稳定性 TiNi 合金的特点是,马氏体相变比较复杂,却可采用任何的淬火速度使其发生;但是固溶处理后不论进行多快的冷却也难以保证获得单一的马氏体相组织。合金从高温母相冷却时,在发生马氏体转变之前,先发生菱形

结构的 R 相变,使电阻陡然升高,在马氏体相变发生后,电阻又急剧降低,形成一个特殊的电阻峰。反复地进行马氏体相变的热循环时,合金的相变温度将发生移动,图 10-159 为固溶处理的 Ti-

49.8Ni 合金在热循环过程中的电阻-温度曲线的变化(N 为热循环数)。可见,随热循环次数的增加,电阻峰增高,同时 ($M_s - M_f$) 的相变温度区间也增大。但若在该状态下对合金进行变形量大于 20% 的深度加工,则热循环的上述影响可以消除。根据研究,这是因为固溶态合金的屈服强度很低,热循环造成位错增殖使母相发生稳定化,而深度加工的作用,就是增大位错的密度,提高合金的屈服强度。采用时效处理使合金生成稳定的析出物,也可以阻止滑移变形的进行,达到稳定相变温区的目的。图 10-160 为 Ti-50.6Ni 合金在固溶处理和 400°C、1h 的时效处理之后,经过 100 次相变热循环后的电阻-温度曲线。可见一组曲线几乎完全不变,热循环次数对电阻峰值和 ($M_s - M_f$) 温区范围都没有影响。因此,热循环的效应,是在其过程中引进了位错,而不是发生时效的结果。

2. 形变循环的稳定性 形变循环主要影响 TiNi 合金超弹性的稳定性。形变循环的影响,除了应力大小外,与变形方式还有很强的依赖关系。图 10-161 为 Ti-Ni 合金在不同处理状态下反复变形时的应力-应变回线。固溶处理的合金的屈服强度很低,若以 5% 的应变量为限度,一般经 1 次循环即产生滑移变形,图 10-161 中 a 回线几乎不显示形状回复效应。经固溶时效处理的合金的回线变化很大,特别是含 Ni 较高的合金(图 10-161 中 b、c、d 回线),即使形变应力很高也显示出稳定的超弹性。时效处理后进行冷加工综合处理或训练的合金,其回线基本上不变,可以保持更稳定的超弹性(图中 e、f 回线)。

以上结果表明,从热循环、形变循环的稳定性以及冷加工性能综合考虑,Ti-(50.5~51.0)Ni 合金采用时效与冷加工的复合处理,是合金合理设计的一条重要途径。实际上,合金使用前常进行的训练,就是为了获得稳定可靠的特性。

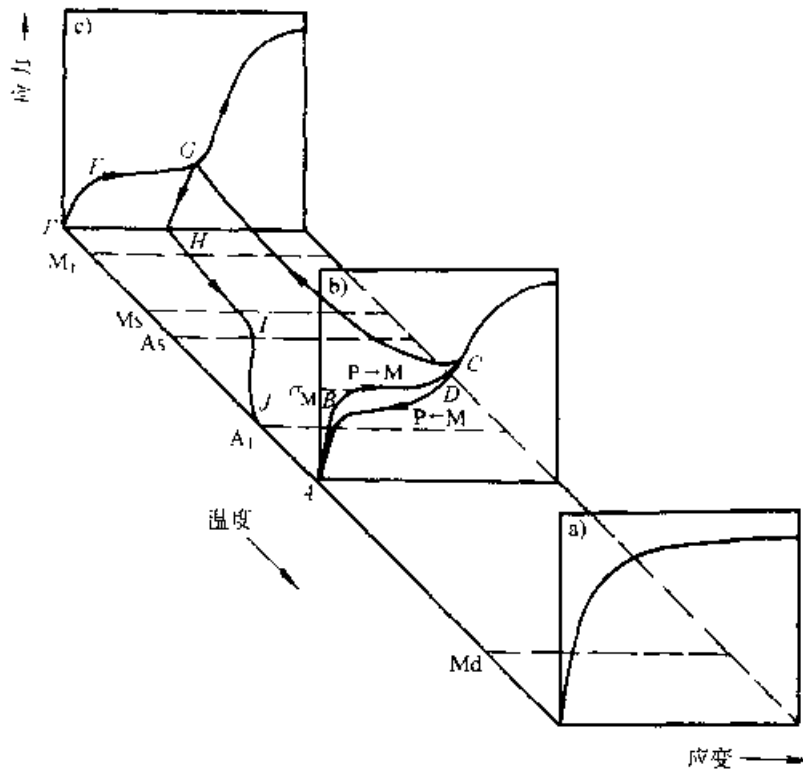


图 10-157 双程形状记忆训练示意图

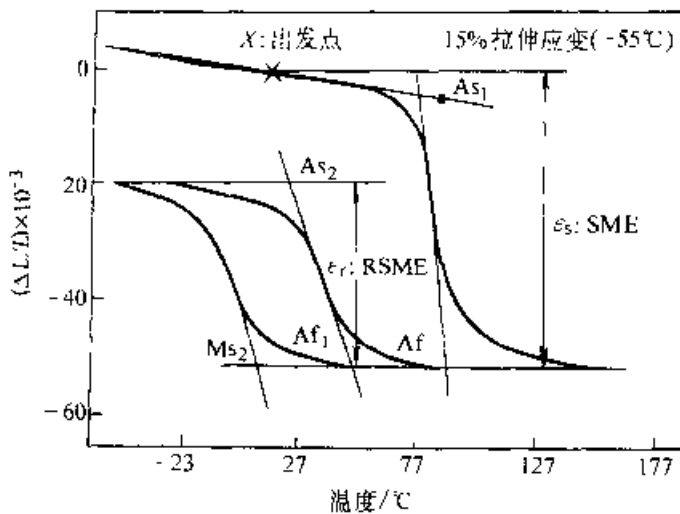


图 10-158 Ti-49.85Ni 合金经 15% 拉伸变形后的热膨胀曲线 (SME: 形状记忆效应 RSME: 双程形状记忆效应)

顺便指出, TiNi 合金马氏体相变前的 R 相变, 本质上也是一种马氏体类型的相变。R 相变及其逆相变的温区很窄 (约 2°C), 相变应变很小 (1% 以下), 虽然因应变小使记忆元件设计的动作范围受到很大的限制, 但因温度滞后小使元件的循环特性变得极稳定, 以至经过 5×10^6 次循环后, 应力-应变回线几乎不变化, 表现出一般马氏体相变所没有的高特性。所以在一些特殊的条件下, 这种合金将还有更广阔的应用前景。

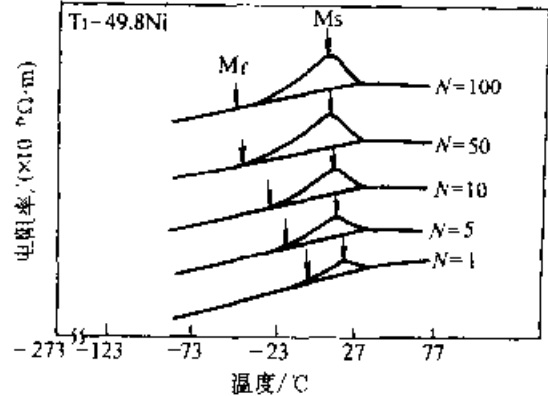


图 10-159 热循环对固溶处理的 TiNi 合金电阻-温度曲线的影响 (1000°C, 1h 固溶处理)

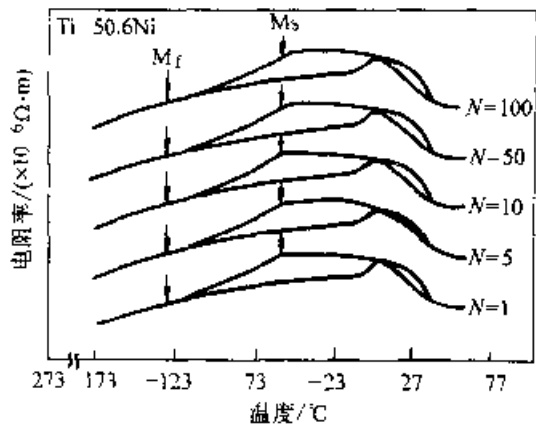


图 10-160 热循环对固溶、时效热处理的 TiNi 合金电阻-温度曲线的影响 (1000°C, 1h 固溶, 400°C, 1h 时效)

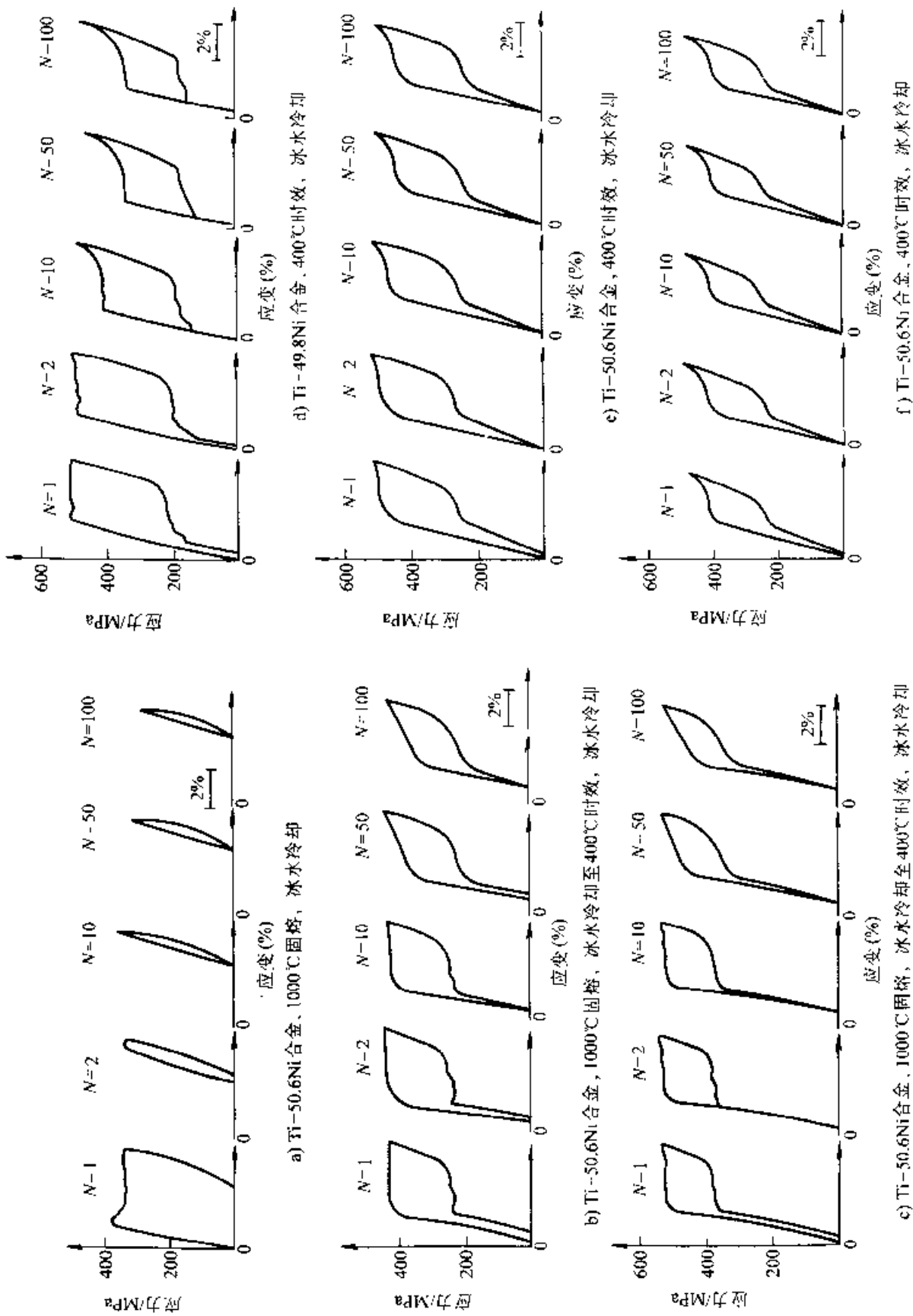


图 10-16 Ti-Ni 合金在不同处理状态下反复变形时的应力-应变回线
 a) 固溶处理 b) (c) 固溶、时效处理 d) 冷加工 e) 冷加工+复合处理 f) 经训练后

10.4.2.5 TiNi 合金的力学性能

1. 抗拉性能 合金主要与形状记忆特性有关的力学性能见表 10-101 在室温下,马氏体相合金的硬度比母相奥氏体低得多,因而软得多,抗拉强度和屈服强度也相应低得多;且马氏体和奥氏体相的抗拉强度与屈服强度的比值都很高(超过 3),而前者的更高,因而马氏体相具有更大的塑性储备,塑性更好。这是 TiNi 形状记忆合金重要的力学性能特点。

表 10-101 TiNi 合金的与形状记忆特性有关的力学性能

硬度(HV)	180~200(马氏体相) 200~350(奥氏体相)
抗拉强度/MPa	700~1100(热处理后) 1300~2000(未热处理)
形状记忆合金屈服强度 ^① /MPa	50~200(马氏体相) 100~600(奥氏体相)
超弹性合金屈服强度 ^② /MPa	100~600(加载时) 0~300(卸载时)
伸长率(%)	20~60 ^③

- ① 随使用温度与相变温度之差的不同而有变化。
- ② 随使用温度不同而有变化。
- ③ 随热处理条件不同而有变化。

大部分力学性能实际上与温度有关。图 10-

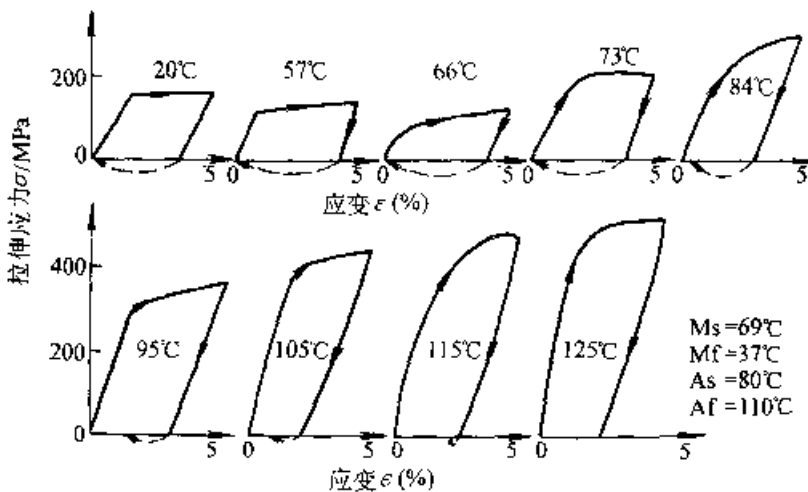


图 10-162 一系列温度下 Ti-50Ni 合金的应力—应变曲线

162 是 Ti—50Ni 合金的一组拉伸应力—应变曲线,其中应变量为 5%。可见合金在 66°C 附近屈服强度最低。在 66°C 以上,随温度的升高屈服强度增长较快,而在 66°C 以下随温度下降屈服强度增长缓慢。

Ni 含量对合金的强度的影响如图 10-163 所示。经 800°C 淬火的三种 Ni 含量合金的屈服强度与温度的关系相似,Ni 含量较高者屈服应力—温度关系曲线偏左,即屈服应力较高或所对应的温度较低。

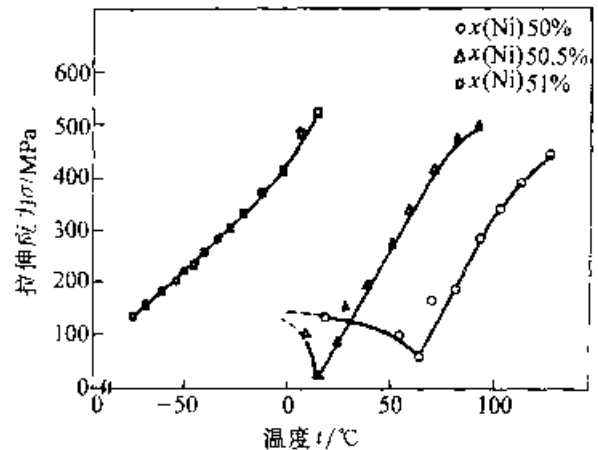


图 10-163 淬火 TiNi 合金的屈服应力—温度曲线

根据试验,从高温单相区淬火的 TiNi 合金的应力—应变曲线及其变形机制,可按试验温度区间分为五种类型,如图 10-164 所示。(1)试验形变温度 $t_d < M_s$ 时(I型),合金为全马氏体相,变形以马氏体相内孪晶界面的迁移和晶体间的相互吞并的方式进行。(2) $M_f < t_d < M_s$ 时(II型),变形以已有马氏体的应力诱发发生、新应力诱发马氏体的形成的方式,以及 I 型机制进行。(3) $M_s < t_d < A_f$ 时(III型),变形只以应力诱发马氏体的生长的方式进行。(4) $A_f < t_d$ 时(IV型),呈现形变超弹性,马氏体只在有应力存在的条件下存在。(5) $A_f \ll t_d$ 时(V型),应力诱发马氏体形成之前,首先是母相发生塑性变形。

2. 疲劳性能 合金在使用过程中,形状记忆效应反复发生,热循环和应力循环的稳定性缓慢变化,使形状记忆特性逐渐减弱以至消失,引起疲劳甚至断裂。

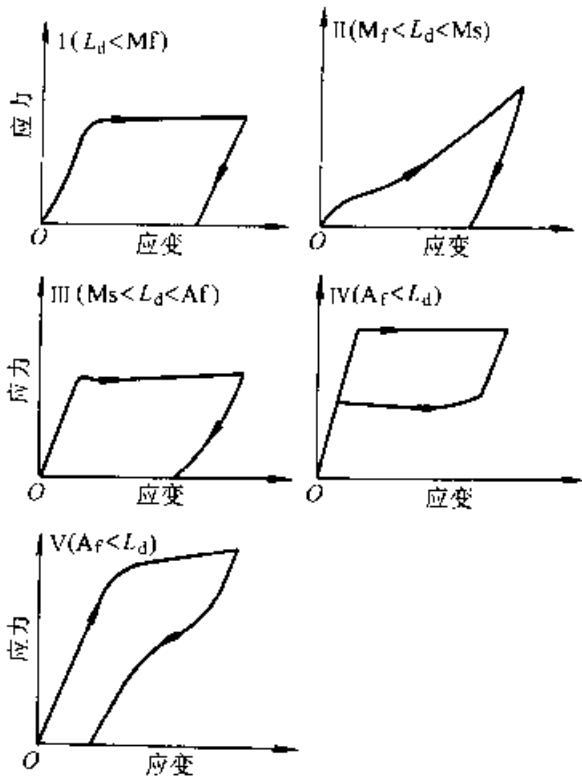


图 10-164 TiNi 合金的五种类型应力—应变曲线示意图

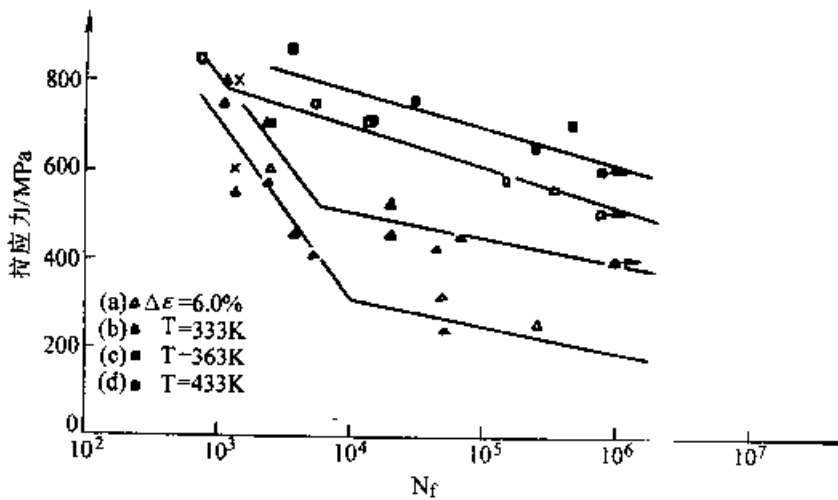


图 10-165 Ti—50.8Ni 合金冷加工后经 400°C 退火的疲劳曲线

图 10-165 为 Ti—50.8Ni 合金的拉伸疲劳曲线。图中 a 曲线是固定应变为 6%，由改变试验温度来控制应力而测得的，其 S-N 曲线分为两个不同斜率的直线段。斜率小但寿命长的线段对应于合金在马氏体状态的弹性变形阶段，斜率大但寿命低的线段对应于超弹性状态。图中 b、c、d 为固定温度、由改变应力测得的疲劳寿命曲线，也分为两段直线，长寿命段对应于弹性变形状态，而低寿命段与超弹性状态有关。根据研究，超弹性状态

合金的寿命低，原因是在发生马氏体转变和逆转变的循环中可能产生位错，位错的堆积促进疲劳裂纹形成。

与铜基以及其他形状记忆合金相比，TiNi 合金的塑性特好，拉伸断裂前有颈缩现象；韧性也好，受载破坏时形成韧性断口。另外，合金晶粒也非常细小。因此，①弹性各向异性小的 TiNi 合金不易在晶界上造成较大的应力集中。②应力诱发马氏体转变时在晶界两侧造成的相变应变不均匀性及其所引起的应力集中，因晶粒细小而大大缓解，保证晶界上应变分布的连续性，降低裂纹形成的几率。③优异的塑性则由于容易引进滑移而使应力集中发生松弛，所以 TiNi 合金是目前形状记忆特性最好、疲劳寿命很高的合金。它在马氏体状态受 490MPa 应力作用时，疲劳寿命可达 2.5×10^7 次。但是必须注意，即使是很小的一点腐蚀斑痕，都会引起合金的快速疲劳断裂。

3. 形状记忆特性 形状记忆效应显示在马氏体转变的过程之中。①形状记忆合金随温度的变化表现出很好的形状回复效应，同时产生回复应力。②马氏体转变与其逆转变之间存在有一定的

温度滞后（即 $A_s - M_s \neq 0$ ）。

③经过一定的热循环或应力循环之后，形状记忆效应开始逐渐衰减，消失，而最后疲劳失效。与形状记忆效应有关的各种性能皆为合金的形状记忆特性。

TiNi 合金的形状记忆特性见表 10-102。具体数值与合金的成分、加工工艺以及热处理方法等有关。

比较好的能较全面提高形状记忆特性的方法是晶粒细化技术。晶粒细化能减轻合金晶界上的应力集中，增长反复循环时的寿命，能提高合金的屈服强度，提升形状回复应力；能改善超弹性性能。采取时效处理—冷成形加工—再结晶的基本工艺路线，可以获得细晶粒合金。推荐的工艺过程和加工处理制度见图 10-166。试验证明，经 677~727°C 再结晶处理后，合金得到均匀的晶粒，直径可减至固溶处理后的约 1/8，且 M_s 点和 M_f 点升高，同时使抗拉强度和疲劳强度得到提高。

表 10-103 几种铜基合金的晶粒度和 Ms 点温度^①

序号	合金成分(质量分数,%)					Ms °C	晶粒大小 mm	制备方法
	Al	Zn	Ni	Ti	Cu			
1	5.96	20.6	—	—	余量	39	1.2	熔炼法
2	4.04	25.9	—	—	余量	40	2.0	熔炼法
3	4.32	27.7	—	—	余量	129	1.3	熔炼法
4	13.66	—	3.14	—	余量	51	0.75	熔炼法
5	13.40	—	4.03	—	余量	40	0.60	熔炼法
6	13.66	—	3.37	—	余量	40	0.08	粉末冶金法
7	14.10	—	3.58	—	余量	-76	0.55	熔炼法
8	13.80	—	3.66	0.56	余量	26	0.15	熔炼法
9	14.86	—	3.26	0.45	余量	-92	0.15	熔炼法

① 合金均在 β 相区固溶加热10~30min后水冷。

2. CuZnAl合金 图10-168表明,含 α (Zn)40%~50%的黄铜在高温固态下有一个较大的 β 相区。无序体心立方结构的 β 相淬火时,在约447°C转变为有序结构的 β_2 相,冷却到低温时发生马氏体相变。Cu-Zn二元合金的马氏体转变温度过低(°C以下),且淬火的冷速要求较快。所以真正获得实用综合性能最好的合金,一般都加入效果特别好的第三元素Al($w(\text{Al})2\%\sim8\%$),作成CuZnAl三元合金。随Al含量的增加, β 相区向低Zn含量方面大幅移动,但其分解温度往高温方向扩大,因此提高了 β 相的稳定性和其马氏体转变温度。CuZnAl三元合金冷却形成的母相 β_2 ,为B2型有序结构。根据成分的不同,它有时在较高温区发生 $B2\rightarrow DO_3$ 有序转变,而在常温下为 DO_3 结构。冷却时, $B2\rightarrow 9R$ 马氏体; $DO_3\rightarrow 18R$ 马氏体。调整成分,可使CuZnAl合金的Ms点处于(-70~150°C)温度范围。

10.4.3.2 Cu基合金的制备、加工和热处理

1. Cu基合金的熔炼 粉末冶金法可以制备出成分准确、晶粒细小、性能和功能很好的合金,但成本较高。现在最常用的还是熔炼法,以采用感应炉冶炼较为理想,并使用石墨坩埚。

为了便于操作和保证合金成分的均匀性,原料多采用中间合金。例如冶炼CuZnAl合金时,使用Cu70-Zn30或Cu69-Al31的二元中间合金,然后添加Zn或Al来调整和控制成分,以获得相变点满意的合金。要求细化晶粒时,可以加入少量Ti、Zr等元素。合金在大气或真空中冶炼,大气中

冶炼时使用C、 CaC_2 、 Mg_3B_2 等脱氧(含锌的合金可不用脱氧剂),用NaCl助熔的复盖剂。

2. Cu基合金的加工 合金的成形加工性能决定于其组织和晶粒度。表10-103是几种Cu基合金的平均晶粒度与Ms点温度。

CuAlNi合金的 β 相晶粒比较粗大,其淬火组织很硬,并常常存在有很脆的 γ_2 相,所以成形加工性能很差,冷成形几乎不可能。但加入Ti后晶粒细化,冷热成形加工性能得到改善,合金在300°C下可压缩变形20%;在350°C以上可拉伸变形,650°C时的伸长率能达300%左右,显示出超塑性特性。合金本没有冷变形能力(伸长率为0),加Ti后可进行变形度达10%的冷轧或冷拔成形,如果再加入Mn时,变形量可达32%。

CuZnAl合金处于 β 相状态时晶粒粗大,其性能较脆,不易成形;组织中有脆性 γ 相时更难加工。若采用少量V或Nb使晶粒细化,单相的 β 相合金塑性明显提高,可显著改善其冷成形性能。但是,试验表明(见表10-104),采取在500~600°C退火,使合金获得 $\alpha+\beta$ 两相组织之后,其冷加工性能大大改善(这只有在Al和Zn的含量都相对较低时才可能)。一次退火后的冷加工变形度即可达35%,经反复退火、加工,能将合金冷塑性加工成薄板或细丝。另外,两相状态下合金的热塑性加工性能更好,实际上可以产生超塑性效应,能够较容易地进行形状复杂的产品成形加工。所以,CuZnAl合金的冷、热成形性能都是很好的。

3. Cu基合金的形状记忆热处理

(1) 单程形状记忆热处理 Cu 基形状记忆合金的单程形状记忆热处理就是将成形后的合金(元件)进行 β 化处理和淬火处理(包括直接淬火和分级淬火)。

表 10-104 Cu25.06—Zn4.50Al 合金的退火温度对组织力学性能和冷塑性加工性能的影响

退火条件	组织	抗拉强度 MPa	伸长率 (%)	冷塑性加工 度 ^① (%)
500°C, 30min	$\alpha + \beta$	726	13.8	35
600°C, 30min	$\alpha + \beta$	751	9.0	36
700°C, 30min	β	595	1.8	13
800°C, 30min	β	585	4.3	13

① 直至材料断裂为止的变形度。

表 10-105 CuZnAl 合金的 β 化处理温度与相变温度

β 化处理条件	Ms °C	Mf °C	As °C	Af °C
650°C 保温 10min 后淬入室 温水中	---	---	---	---
700°C 保温 10min 后淬入室 温水中	---	---	---	---
750°C 保温 10min 后淬入室 温水中	8	-32	-21	16
800°C 保温 10min 后淬入室 温水中	19	2	8	23
850°C 保温 10min 后淬入室 温水中	8	-11	8	22
900°C 保温 10min 后淬入室 温水中	15	-	5	22
950°C 保温 10min 后淬入室 温水中	25	0	0	28

1) β 化处理 将合金加热到 β 相区并保温,获得均匀的 β 单相组织。在此状态下固定合金的形状,然后在保持即得形状的条件下进行淬火处理。表 10-105 是 β 化温度对相变温度的影响。在 700°C 以下,合金处于 $\alpha + \beta$ 两相状态,冷却后组织不发生变化,合金无热弹性马氏体转变。在 750°C 以上,合金进入 β 单相区,淬火后能发生热弹性马氏体转变,且随 β 化温度的提高,合金相变点升高。

CuZnAl 合金的 β 化加热温度以 800~850°C 为宜,保温时间一般约 10min。温度过高,加热和保温时间过长,易造成晶粒粗化,而使性能降低。

2) 直接淬火 将 β 化加热的合金直接淬入水中或冰水中,元件尺寸较大时淬入冷却能力更大的介质(例如 KOH 淬火剂)中。冷却速度不能慢,否则会析出 α 相,使合金中 β 相含量降低和 β 相中 Al、Zn 含量增大,导致 Ms 点下降,而形状记忆效应降低。一般,淬火介质温度较低时(低于 Ms 点),直接淬火都会形成稳定化的马氏体,这种马氏体加热时难以回复转变为母相,而使形状记忆特性变坏。因此必须将淬火得到的 β_1 相立即投入 100°C 左右的温度中,保持适当时间进行时效或稳定化处理,以使热弹性马氏体形成。随 β_1 相时效时间的增长,马氏体转变温度和可逆转变量逐渐趋于固定。 β 相经过充分时效的合金,在随后的加热循环中将具有较稳定的马氏体正逆转变特性。

直接淬火中,合金发生的相变是:无序 $\beta \rightarrow$ 有序 $B2 \rightarrow 9R$ 马氏体。由于冷却很快,在 337°C 附近 $B2 \rightarrow DO_3$ 的转变来不及进行,部分 $B2$ 相直接转变为 $9R$ 马氏体,剩余部分 $B2$ 母相最终转变成有序的 DO_3 相。 $9R$ 马氏体与 DO_3 母相不共格,所以有时直接淬火后合金完全不具有热弹性;有时虽开始阶段表现出热弹性,但很容易发生马氏体的稳定化,并随时间的推移逐渐失去热弹性,而使形状记忆效应恶化。因此,淬火介质的温度一定要控制在 Af 点以上。

3) 分级淬火 将 β 化加热的合金淬入一定温度的油中,保温一定时间,然后再淬入室温水中。表 10-106 和表 10-107 是 Cu-26.77、Zn-4.04Al 合金经 800°C β 化后,分别淬入不同温度的油中,保温 5min 后再淬入水中和合金先淬入 150°C 油中、保温不同时间后再淬入水中的试验结果。由此可见,只有在一定温度区间的油中分级淬火,合金才发生较完全的热弹性马氏体转变,而以 150°C 分级淬火时的 Ms 点温度最高,在此温度保温 5min 后,可获得完全的形状记忆效应。相变温度则随保温时间的增长而升高。

CuZnAl 合金在分级淬火中的相变过程是:无序 $\beta \rightarrow$ 有序 $B2 \rightarrow$ 有序 $DO_3 \rightarrow 18R$ 马氏体。由于 $B2 \rightarrow DO_3$ 的转变充分,18R 和 DO_3 母相共格,所以合金表现出很好的热弹性。

表 10-106 CuZnAl 合金经 800°C β 化、在不同温度油中分级淬火后的相变点

分级温度/°C	70	90	110	130	150	170	190	210	230	250
相变点/°C										
Ms	-	71	73	81	85	76	78	74	82	-
Mf	-	65	67	69	72	63	65	57	73	-
As	-	112	108	97	98	95	108	85	119	-
Af	-	124	115	107	112	108	126	102	142	-

表 10-107 CuZnAl 合金经 800°C β 化、淬入 150°C 油中、保温不同时间后的相变点

保温时间/s	5	20	60	120	300	1200
相变点/°C						
Ms	-	66	86	88	88	90
Mf	-	55	79	72	73	71
As	-	116	104	105	106	106
Af	-	130	127	117	117	120
ρ(马氏体量)(%)	-	25	75	90	100	100

(2) 双程形状记忆热处理 Cu 基合金的双程形状记忆处理方法与 TiNi 合金的相同,也可采用强制变形法、约束加热法或训练法。Cu 基合金比较容易获得双程记忆效应。目前,工业上 Cu 基形状记忆合金的制备主要采用训练法,如图 10-169 所示。将形状记忆合金弹簧与偏压弹簧组合起来。在低温的马氏体状态下,偏压弹簧的弹力大,使形状记忆合金弹簧处于压紧状态。加热后,形状记忆合金发生马氏体逆转变,回复到 β 相状态,由单程形状记忆效应产生的回复力克服偏压弹簧施加的压力而得以伸长。反复多次地加热、冷却,形状记忆合金弹簧受到多次的伸长、压缩训练。经过若干反复后,去掉偏压弹簧再加热、冷却,形状记忆合金弹簧即会自动地在热循环中作伸长和收缩的可逆动作。

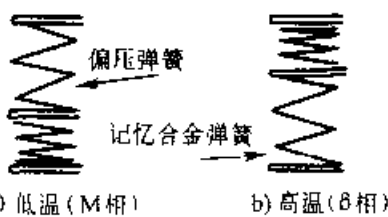


图 10-169 双程铜基形状记忆合金的加载热处理训练法示意图

10.4.3.3 Cu 基形状记忆合金的变形行为

1. 单晶合金的变形行为 单晶 CuAlNi 合金的应力-应变曲线见前面的图 10-148。在 Ms 点以下,以等温马氏体形式存在的 γ' 马氏体,在低的应力作用下,可以相界面或内孪晶界面迁移的方式进行变形,变形比较容易,曲线(a、b)几乎没有弹性变形区。在 Ms - Af 温区(曲线 c、d),应力先使母相发生弹性变形,一旦引起应力诱发马氏体 γ' ,应力立即大幅度降低。 γ' 马氏体是在大范围内突然产生的,所以能够同时释放出很大的应变量。这些大应变在卸载后部分或全部保留,而在随后加热时完全消失,使合金恢复原来的形状。在 Af 点以上温度形变时,产生 β 应力诱发马氏体相变,不引起应力大的降落(曲线 e、f、g),然而当接近 Af 点温度时,在 β 马氏体导致的变形过程产生 γ' 应力诱发马氏体相变,结果造成应力的大大降低(曲线 e)。温度高于 Af 点时,马氏体热力学上不稳定,卸载使其发生逆转变,而合金的形状完全恢复,呈现出超弹性。所以,CuAlNi 合金单晶的变形特点是,当 γ' 马氏体导致变形时,出现大的应变滞后现象(曲线 e);相反,当只有 β 马氏体导致变形时,则几乎不出现应变滞后现象(曲线 f 和 g)。

CuZn 基三元合金单晶体变形行为与 CuAlNi 的上述相似。最大的差异只是,CuAlNi 合金较难产生滑移变形,完全显现形状记忆效应或超弹性的极限应力高达约 600MPa,而 CuZn 基三元合金的极限应力比较小,低于 200MPa。

2. 多晶合金的变形行为 图 10-170 是 CuAlNi 合金多晶体的应力-应变曲线。在 Ms 点以下,由于晶粒之间的约束,马氏体相界面或内孪晶界面的迁移较(单晶)困难,合金具有马氏体状态的弹性变形区(曲线 a)。在 Ms - Af 温区,与单晶合金一样,马氏体诱发应力随温度的升高而增大(曲线 b、c)。在 Af 点以上,多晶合金不呈现超弹性,未达马氏体诱发应力即发生断裂,断裂前的变形是可逆的(曲线 d)。因为发生晶界断裂,合金的断裂应力约为 280MPa,比其单晶合金的 600MPa 小得多。

CuZn 基三元合金在多晶状态下有很好的塑性,是最有希望的 Cu 基合金,实际上已早有了 CuZnAl 合金制品。图 10-171 是 CuZnSi 多晶合金的应力-应变曲线,显示合金不仅具有完全的形

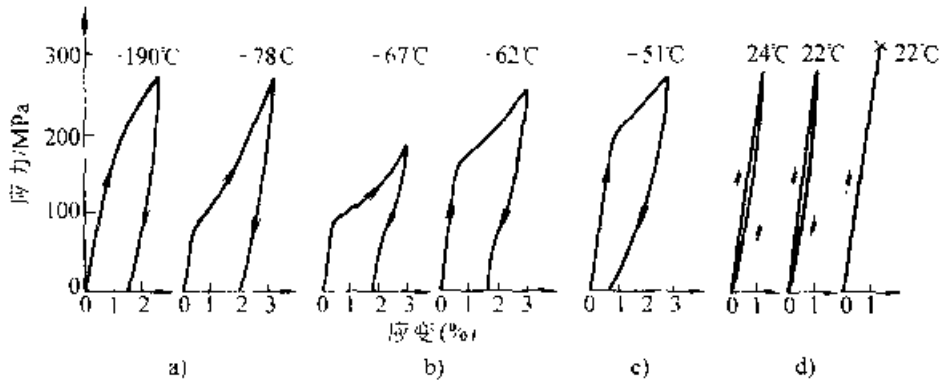


图 10-170 Cu-14.5Al-4.4Ni 合金多晶体的应力-应变曲线
($M_f = -82^\circ\text{C}$, $M_s = -70^\circ\text{C}$, $A_s = -60^\circ\text{C}$, $A_f = -48^\circ\text{C}$)

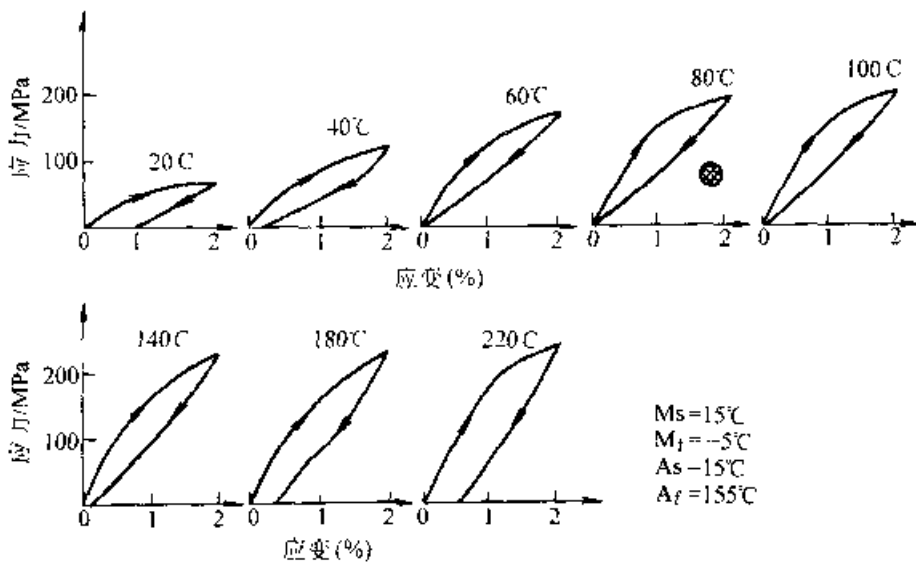


图 10-171 CuZnSi 合金多晶体的应力-应变曲线

状记忆效应,而且在 200MPa 应力范围内有完全的超弹性。但是当形变应力超过 200MPa,即使在 A_f 以上的温区,例如在 180°C 或 220°C 时,卸载皆不能使形状完全恢复,因为形变产生的滑移造成了永久变形。CuZn 基三元合金易于发生滑移,使形变过程中晶界上的应力集中得以松弛,在一定程度上阻碍了裂纹的形成。

总的说,多晶 Cu 合金的晶界是应力集中地区,应力集中使晶界或者畸变,或者形成裂纹。一次形变时合金表面可以完全恢复原形,反复形变时滑移的积累会改变应力-应变曲线的形状。大量的形变循环最终将导致裂纹的扩展,而引起晶间疲劳断裂,这是 Cu 基合金应用中的主要问题。

10.4.3.4 Cu 基形状记忆合金的形状记忆特性的稳定性

Cu 基形状记忆合金在应用中,普遍有在记忆能力逐渐衰退的现象。热循环、反复变形和工作温

度下的时效过程,随时在影响形状记忆特性的稳定性。

1. 热循环的影响 图 10-172 是热循环对 CuZnAl 合金相变温度的影响。随热循环次数的增加, M_s , A_f 升高(图 a), M_f 下降, A_s 基本不变(图 b),即马氏体转变和逆转变的温度区间扩大,马氏体的稳定性提高。研究表明,这是热循环引入位错所导致的结果。位错固定马氏体形核和消失的位置,位错的增殖使马氏体正逆转变的滑移变形变难,位错密度趋于定值使相变温度基本趋于稳定。

图 10-173a 显示, CuZnAl 合金在循环约 300 次后, M_s , A_f 分别升高并趋于定值。但是,由于合金中生成残留马氏体,经约 10^7 次热循环后,开始出现形状记忆效应的衰退。CuAlNi 合金的特性与 CuZnAl 大不一样,如图 10-173b 所示,随热循环次数的增加, M_s 和 A_f 几乎平行地缓慢降低,直至 10^7 次仍未完全稳定下来,因而可望得到更稳

定的特性。这种合金的滑移应力较高；热循环中形成的位错可使 DO_3 结构的母相的有序度下降，不形成残留马氏体，所以比较不易受热循环的影响。

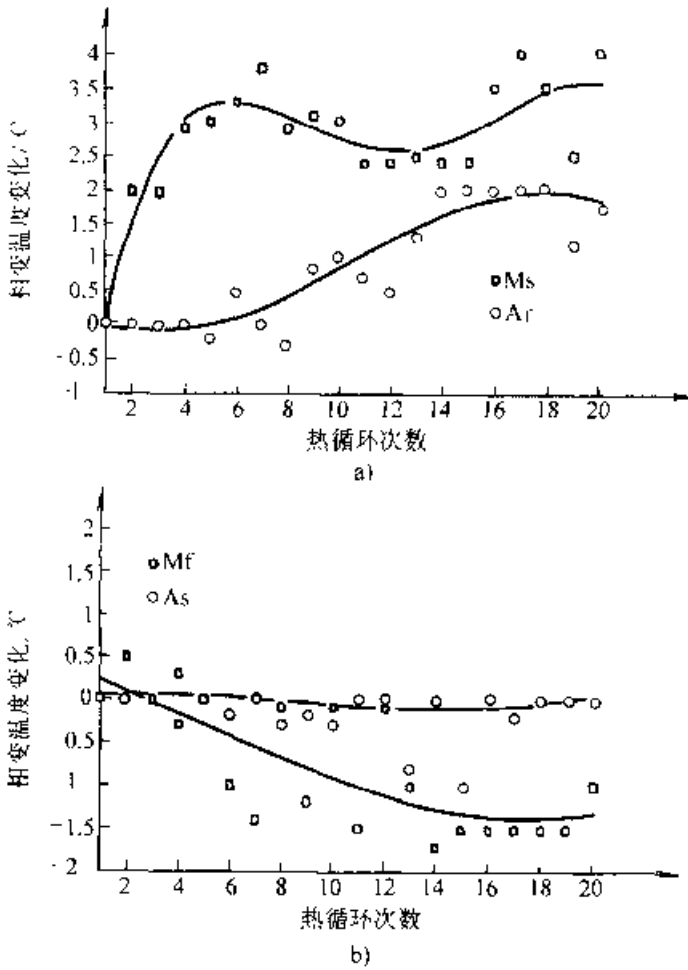
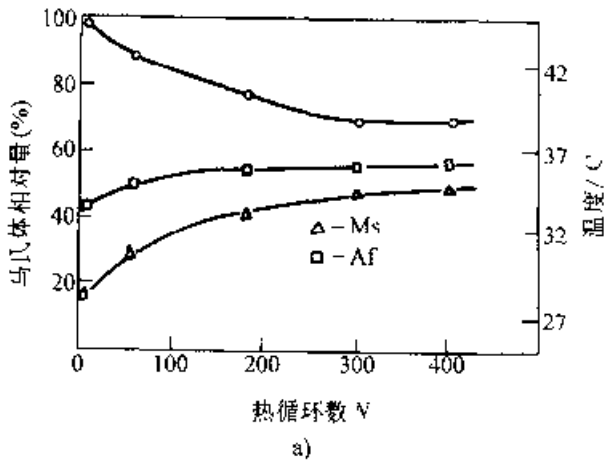


图 10-172 CuZnAl 合金的相变点与热循环次数的关系



2. 反复变形的影响 图 10-174 是 CuZnSn 多晶合金在 A_f 点以上温度下反复变形时的应力-应变回线。可见回线宽度变化明显：第一次变形时，弹性变形范围大，一旦应力诱发马氏体相变出现，变形则在大致固定的应力下发生。第二次以及以后的变形中，弹性区不断变窄，马氏体在低的外力下诱发产生。在马氏体形成的过程中，应力逐渐增大。实际上，第一次变形之后就产生了残余变形，这种残余滑移变形所导致的位错组织形态构成一定的应力场，有助于随后的变形，而与外力一起引起诱发马氏体的形成。同样，在等温马氏体相变中，这种应力场也有促进马氏体形成的作用，因此造成 M_s 点变化。CuZn 基三元合金的滑移应力较低，在超弹性反复变形中，滑移变形的逐渐积累，致使可逆应变不断减小。容易滑移变形是曲线明显变化的原因，但它也阻碍裂纹的形成，所以该合金的实用断裂寿命比 CuAlNi 优越。考虑到稳定性问题，合金应尽量在低应力下使用，或者预先进行训练处理。

图 10-175 是 CuAlNi 多晶合金在 $M_s - A_f$ 温区间反复变形时的应力-应变曲线。偏离弹性变形区的部分表示应力诱发马氏体相变伴生的变形。卸载后的残余变形，通过加热得到恢复，然后再进行下一次变形。与 CuZnSn 合金（见图 10-174）相比，曲线变化不大，表现出稳定性好的特性。原因是滑移应力较高，难得发生滑移变形。但是，反复变形次数不多（仅 9 次）就断裂了，因为为保持晶界上应变的连续性所形成的弹性应力场，不易得到滑移变形来松弛，致使生

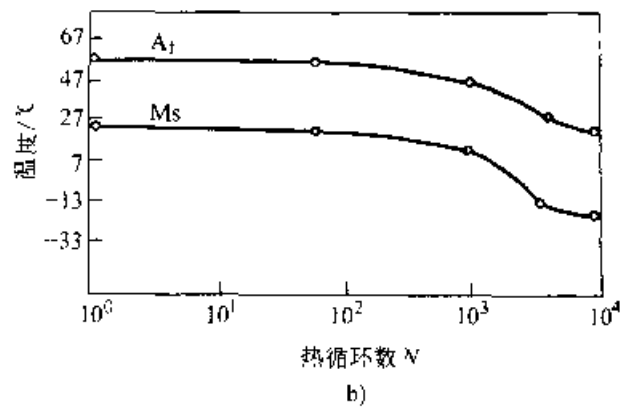


图 10-173 两种铜基合金的相变点与热循环次数的关系
a) CuZnAl 合金 b) CuAlNi 合金

成品界裂纹而导致断裂。

3. 时效的影响 在使用中,母相和马氏体都会发生时效,使合金的形状记忆特性变得不稳定。

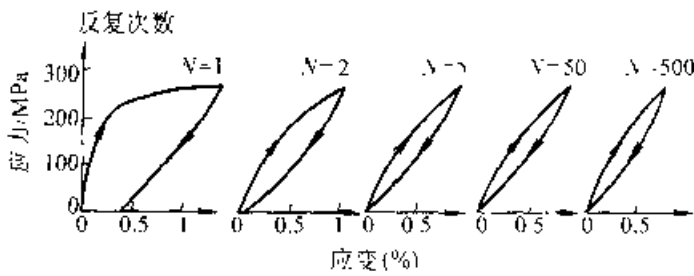


图 10-174 CuZnSn 合金多晶试样在反复变形中应力-应变曲线的变化

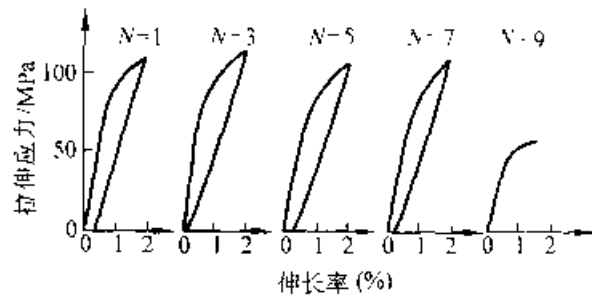


图 10-175 CuAlNi 合金多晶试样在反复变形中应力-应变曲线的变化

(1) 母相状态下的时效 Cu 基合金的 β 母相在高温 (200°C 以上) 时发生时效, CuZnAl 合金分解析出 α 相和 γ 相; CuAlNi 合金分解析出 α 相和 γ_2 相, 使 M_s 点移动, 马氏体形成受阻和马氏体量减少, 因而导致合金形状回复率降低, 如图 10-176 所示。 γ_2 相的析出还使 CuAlNi 合金的硬度增高。

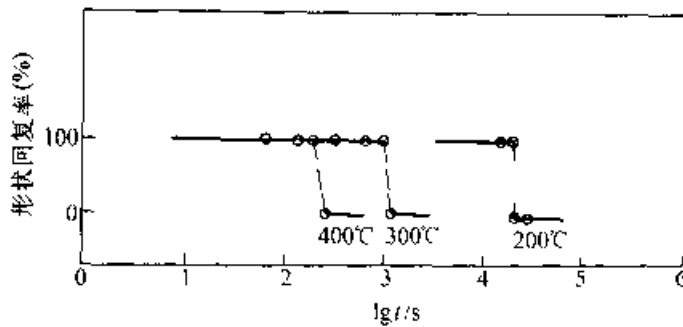


图 10-176 时效对 CuAlNi 合金形状回复率的影响

图 10-177 为 Cu-25Zn-8.8Al 合金在 39°C 低温时效时相变温度 (M_x 点和 A_x 点是扫描示差热分析峰值所对应的温度, 相应为 M_s 与 M_f 和 A_s 与 A_f 的中点温度) 与时效时间的关系, M_s 、 A_s 点随时效时间的增长而升高, 在 $20\sim 30\text{min}$ 内可

升高 20°C 左右, 然后趋于稳定不变。这种效应是合金固溶淬火时部分未来得及的 $B2 \rightarrow B0$ 、有序化转变发生转变的结果, 并无新相析出, 但有高温快冷形成的过剩空位所引起的原子快速扩散。由于低温时效在短时间内即可达到饱和, 所以它在生产上没有太大的影响。

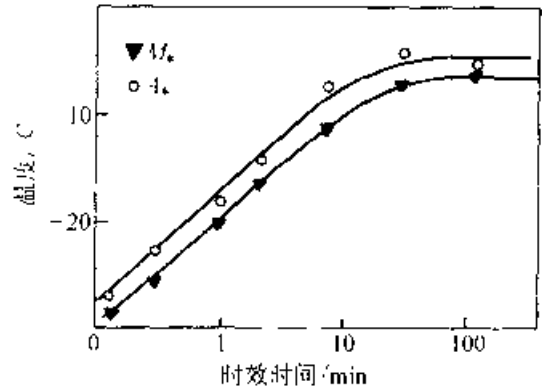


图 10-177 CuZnAl 合金固溶处理后在 39°C 时效时相变温度与时效时间的关系

(2) 马氏体状态下的时效 Cu 基合金在马氏体状态的时效对其逆转变温度有很大的影响。Cu-18.5Zn-6.2Al 合金淬火得到马氏体, 在 100°C 时效 12 天后, A_s 点升高约 60°C , 表明低温时效对马氏体有显著的稳定化作用。原因是: 淬火留下大量空位的马氏体时效时, 扩散过程较快, 原子可能发生新的重排, 使马氏体的自由能降低而稳定性提高。由于在室温附近马氏体可以发生时效过程, 导致 A_f 点较大的升高 (升高到 100°C 以上), 所以马氏体的时效也是 Cu 基合金使用中的一个重要问题。

10.4.3.5 Cu 基形状记忆合金的疲劳、断裂和晶粒细化

Cu 基合金的基本问题是使用寿命较低, 形状记忆特性较不稳定, 容易发生疲劳断裂。

1. 疲劳 图 10-178 是 CuAlNi 单晶和多晶合金在三种状态下变形时的疲劳特性曲线。图 10-178a 是 β_1 母相弹性变形时的疲劳曲线。图 10-178(b) 是 $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_1'$ 应力诱发马氏体相变时的疲劳曲线, 其中虚线是经加热发生马氏体逆转变后的变形; 点划线是残留应力诱发马氏体时的变形。图 10-178c 是冷却生成的 γ' 马氏体再取向变形的疲劳曲线。由曲线的对比分析可见, ①单晶合金在各种情况下的疲劳寿命都比多晶合金高; 无

论是单晶抑或多晶合金,疲劳特性都与变形的类型有关。②母相弹性变形时的疲劳特性最佳。③马氏体再取向变形者疲劳性能次之。④存在有应力诱发马氏体相变时的疲劳寿命最差。其他 Cu 基合金也具有类似的规律。

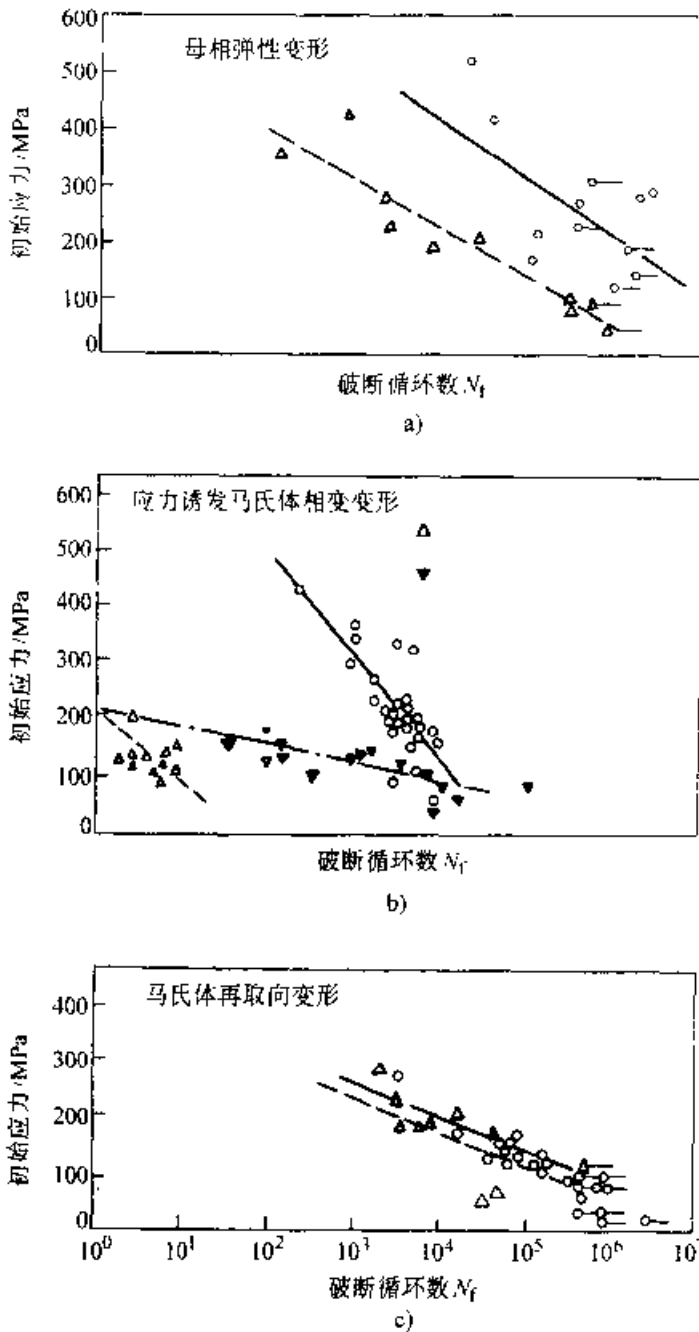


图 10-178 CuAlNi 单晶和多晶合金在三种状态下变形时的疲劳特性曲线
 a) β_1 母相弹性变形 b) $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_1$ 应力诱发马氏体相变变形 c) γ_1 马氏体再取向变形
 ○单晶 △、▼多晶

发生应力诱发马氏体相变变形时疲劳寿命低的原因是,在母相与马氏体间的相界面,或晶界面上,为保持相变应变的共格关系,产生较大的应力

集中,导致裂纹形成,采用电子扫描分析,可观察到全面沿晶断裂的疲劳断口。马氏体再取向变形时,马氏体间界面或马氏体内孪晶界面的共格关系良好,不难在低应力下发生迁移,晶界上的应力集中容易得到松弛,所以疲劳寿命相对较高,但合金在这种状态下最终还是以晶界断裂面疲劳失效。由此可以看到,晶界的存在和其特性不仅使多晶 Cu 基形状记忆合金的疲劳性能比单晶差得多,也是影响使用寿命十分关键的因素。

2. 断裂 Cu 基合金的实用化除了主要的疲劳外,也还有塑性和断裂问题。

与 TiNi 合金相比,CuAlNi 合金的变形行为显然不同,图 10-179 是这两种合金的应力应变曲线。TiNi 合金的塑性很好,发生典型的韧性断裂。CuAlNi 合金的断裂伸长率只有 2%~3%,是脆性的晶间断裂。引起晶间断裂的原因主要有:①合金的弹性各向异性很大。②晶粒粗大。③相变应变取向性大。④晶界有偏析等。试验表明,CuAlNi 多晶合金无论是弹性变形阶段还是相变以后,只要在晶界上产生应力集中,就会出现晶间断裂,而不在于晶界本身的脆性。因此,为了抑制 Cu 基合金的晶间断裂,应增大合金的塑性,避免在晶界上造成应力集中,或采用可使晶界应力集中容易松弛的变形方法。

表 10-108 中举出了 Cu 基合金和 TiNi 合金的各种结构特性与断裂方式。可见两类合金的基本结构相同,不考虑有序性时均为体心立方结构,它们的相变应变对取向都有很强的依赖性,弹性变形时在晶界上皆难以保持应变的共格关系。但是,Cu 基合金的弹性各向异性参数、晶粒度和滑移变形开始应力都比 TiNi 合金大得多,相应约为其 7 倍、2 个数量级和 2 倍以上。所以 TiNi 合金弹性变形时在晶界上很难产生应力集中,固溶处理状态下滑移导致的屈服应力很低,不会发生晶间断裂,是塑性很好的形状记忆合金;而 Cu 基合金则完全具备在晶界上形成应力集中的条件,常发生晶间断裂。其中,结构为 B2 的 CuZnAl 合金与 DO₃ 结构的 CuAlNi 合金相比,晶体内的位错运动容易得多,滑移变形开始应力低得多,而使晶界上的应力集中较易得到松弛,也会出现穿晶断裂。所以,防止 Cu 基合金的晶间断裂的方法,主要在于提高塑性。其方法有强化织构和细化晶粒两种。

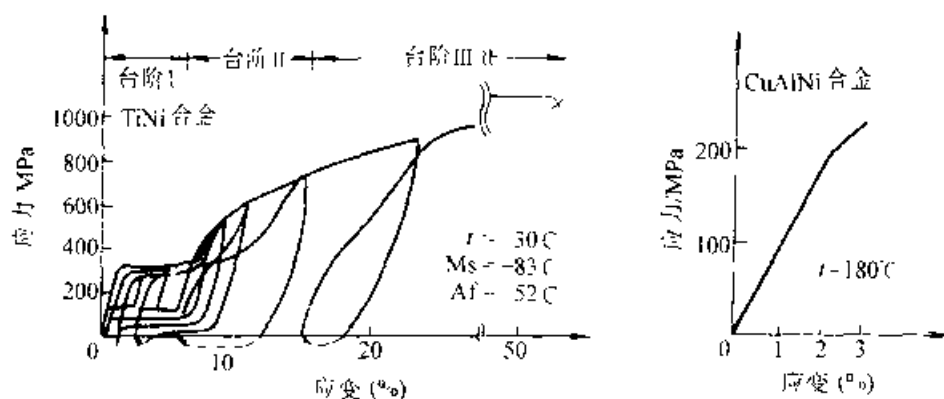


图 10-179 TiNi 合金和 CuAlNi 合金多晶试样的应力-应变曲线
符号 > 表示试样断裂点

表 10-108 形状记忆合金的断裂方式与各种特性的关系

合金	弹性各向异性因子	相变应变对取向的依赖性	母相晶体结构	滑移变形开始应力/MPa	断裂方式
CuAlNi	13	大	DO ₃	~600	晶间断裂
CuZnAl	15	大	B2	~200	穿晶断裂
CuZnAl	15	大	DO ₃	高	晶间断裂
TiNi	2	大	B2	~100	穿晶断裂

3. 细化晶粒 细化晶粒是目前改善 Cu 基合金疲劳性能和防止晶间断裂的主要方法。

(1) 添加微量元素 主要是冶炼时加入 Ti、Zr、V、B、稀土元素等。

CuZnAl 合金中加入 V 时, Cu-21.7Zn-6Al-0.55V 合金经 600°C 热轧、800°C 退火 30min 后, 晶粒度为 250 μ m, 虽延长退火时间, 晶粒也不长大, V 有抑制 β 相长大的作用。同时, 合金在室温马氏体状态下可冷轧 20%、在母相状态可冷轧 10% 而不出现裂纹。冷轧后的合金加热到 700°C、保温 10~15min 进行再结晶后, 晶粒细化为 100~150 μ m, 所以 V 还有改善加工性能的作用。加 V 的细晶合金的可恢复形状记忆应变为 5%, 超弹性应变为 5.5%, 比一般粗晶合金提高约 1%, 且发生穿晶断裂。另外, CuZnAl 合金在 β 相区热处理后的晶粒为 1.0mm, 加入 $w(B)$ 0.01% 后, 合金晶粒可细化到 1/10, 而加入 $w(B)$ 0.025% 时能细化至 50 μ m 以下, 并且改善形状记忆特性。

CuAlNi 合金中加入 Ti 可抑制铸造时柱状晶的生长, 促进细等轴晶的形成, 还能阻碍加热时晶粒的长大。合金加 Ti 使母相晶粒细化到 60 μ m 左右, 对疲劳寿命的提高不明显, 但当细化到 20 μ m

以下时, 疲劳寿命大幅提高, 而细化到 15 μ m 以下后, 疲劳寿命即可与 TiNi 合金相当。

(2) 快速凝固 采用熔化、喷射、滚筒水冷法制备微晶薄带, CuAlNi 合金的晶粒度可达约 μ m 级, 塑性没有改善, 但因室温时效可使其趋于稳定的恒定状态, 可望获得常规合金不可能得到的稳定的形状记忆效应和超弹性。CuZnAl 合金的晶粒度可达 10~20 μ m, 但因有 Zn 的蒸发, 难以得到稳定的记忆特性。此法只适用于作该合金的薄带。

(3) 粉末冶金 用喷雾粉末压制、烧结的方法制备的 CuZnAl 合金, 晶粒度约为 30 μ m, 与一般冶炼法制取的晶粒度约 2mm 的合金比较, 在 10⁴ 次循环下, 前者的疲劳强度达 400~530MPa, 后者为 100MPa 左右, 疲劳性能大幅改善, 但此法比较昂贵。

10.4.4 形状记忆合金的应用

形状记忆合金在 60 年代还只是限于申请专利或发表设想而已, 真正的实际应用是 70 年代以后才开始的。

现在, 形状记忆合金已远超过 100 种, 基本的合金系也有 10 种以上, 但获得实际应用的主要是

TiNi 合金和 Cu 基 (特别是 CuZnAl 两种)。前者性能好得多,而后者价格便宜些,它们的技术性能比较见表 10-109。

表 10-109 TiNi 合金和 CuZnAl 合金技术性能的对比

特性	TiNi 合金	CuZnAl 合金
恢复应变	最大 8%	最大 1%
恢复应力	最大 300MPa	最大 200MPa
循环寿命	10^5 ($\epsilon=0.02$) 10^7 ($\epsilon=0.005$)	10^2 ($\epsilon=0.02$) 10^4 ($\epsilon=0.005$)
耐腐蚀性	良好	不好,出现应力腐蚀断裂
加工性能	不好	不太好
记忆处理	较容易	相当难

合金应用的基本的技术设想就是: ①利用合金马氏体转变时发生的形状变化。②马氏体逆转时形状回复产生的应力。③马氏体正、逆转时发生的形状变化和产生的形状回复应力。实际选用取决于用途、用法、环境和成本等因素的综合考虑。

形状记忆合金的实际应用和潜在应用面都非常广泛,下面仅以在工业、医学和日用等三个方面的典型实例进行介绍。

10.4.4.1 工业应用

工业是形状记忆合金最基本和最大的应用领域,主要用作机械和电子器具。已显成效的机械器具有各种形式的紧固件和定位器、各种接头和连接件、压板、柱塞、密封器、防火壁启动器、热敏阀门、排气自动调节喷管、温室窗户自动调节弹簧、住宅暖房用温水送水管阀门、发动机防热风扇离合台器、柴油机卡车散热器孔自动开关、深井液压泵驱动装置、工业内窥镜、太阳能电池帆板、喷气发动机内窥镜、F-14 战斗机和潜艇用油压管、机器人用微型调节器、智能机械和仿生机械等;电子器件有各种温度自动调节器、火灾报警器、双金属代用开关、集成电路软钎焊、光纤通信纤维连接器、电路连接器、自动干燥库门开闭器、空调用风口自动调节器、笔尖记录器、人造卫星天线、卫星仪器舱窗门自动启闭装置等。现举几个实例讨论。

1. 紧固件 在原子能、宇航、海底、真空等工业装置中,一些密闭中空结构的严密紧固是很难进行操作的,但应用形状记忆合金的紧固销钉或

螺栓很简单地就能可靠地完成。如图 10-180 所示,用 Af 点低于室温的合金(例如 TiNi)制造紧固销钉,将其尾部加工并形状记忆处理成开口(图 10-180a)。紧固操作前,把销钉置于干冰或液态空气中充分冷却,然后拉直开口(图 10-180b),插入销孔中(图 10-180c),停留一定时间之后,销钉温度回升至室温,依靠形状回复而将结构紧固起来。

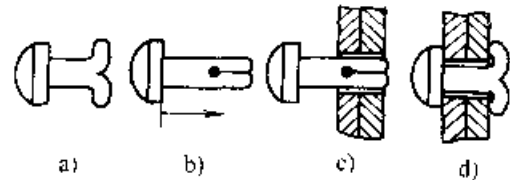


图 10-180 形状记忆合金紧固销钉的动作原理

2. 管接头 TiNi 合金的第一个工业应用就是作管接头。如图 10-181 所示,管接头的内径比被接管的外径约小 4%。连接时,将管接头先在液态空气中充分冷却,并在低温下把锥形心模压入其中,使内径扩大约 7%~8% (扩径用润滑剂为聚乙烯薄膜),然后抽出心模,从两端插入接管。当管接头的温度逐渐回升到室温时,经过马氏体逆转,内径回复到扩径前的尺寸,而将被连接的管子紧紧地箍住,不用担心漏油漏水。这种管接头在 F-14 喷气战机的油压系统和石油制品输送管道上已成功应用;在核潜艇和水上快艇的管路上以及在大口径(150mm)海底输油管道的修补工程中都得到了应用。由于连接的高度可靠性和拆卸检修操作方便,类似原理的电路连接器在飞机、火箭、潜艇以及光导纤维等电、光系统的连接上获得了应用。

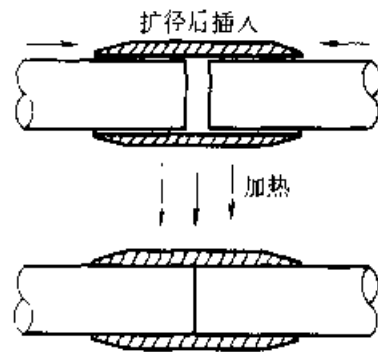


图 10-181 形状记忆合金管接头

4
二
二

3. 传感器 形状记忆合金传感器可用于与温度有关的传感与控制。根据使用要求选取适当的合金,控制其 M_s 、 A_f 及变温范围,依靠形状记忆功能达到传感与控制的目的。这比一般只有传感功能的光电、压电、热电等传感器有很大的优越性,有利于实行小型化和轻量化。图 10-182 所示为一种形状记忆合金电源开关。将一普通偏置弹簧与形状记忆合金弹簧串联起来,当温度升高超过 A_s 点时,马氏体发生逆转变,切断电源;而当温度下降时,合金为较软的马氏体组织,偏置弹簧的弹力超过形状记忆合金,使电路接通。这种开关可用于制作温室天窗的自动控制器、室内空调器的阀门、汽车散热器的风扇离合器、防火安全装置的自动调节阀。马氏体相变存在温度滞后,选用具有 R 相变的 TiNi 合金,可以将温度滞后控制在 1.5°C 以内。

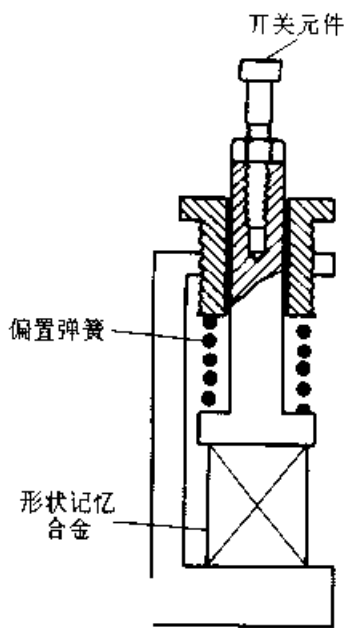


图 10-182 形状记忆合金电源开关

4. 热机 利用温差制成的形状记忆合金材质的热机,可将工业废热水、温泉、地热、太阳能等低热能大量地转变成有用的机械能,因而有很大的社会、经济意义。TiNi 合金产生的形状回复力高达 400MPa ;其动作温度的特点是,在 30°C 以下与 35°C 以上的载荷—变位曲线差别很大。在 $>35^\circ\text{C}$ 时受力变形后,一旦应力去除,合金即可回复原状,且温度越高回复能力越大。而在 $\leq 30^\circ\text{C}$ 时,合金受力变形后会残余塑性变形。所以在 $30\sim 35^\circ\text{C}$ 之间合金存在有相变温度,可以利用高于 35°C 的高温源与低于 30°C 的低热源之间的温差

来生产机械能。这种热机的效率与热循环的路线有关,在最简单的等温相变的情况下热效率约为 $4\%\sim 5\%$ (此时卡诺效率为 35%)。

形状记忆合金热机按照结构可分为偏心曲轴式、涡轮式、场式、旋转斜盘式和液压式等类型,图 10-183 为偏心曲轴式热机的结构,是最早出现的一种热机。将 20 根 $\phi 1.2\text{mm}\times 150\text{mm}$ 的 TiNi 合金丝弯曲成 U 形,安装在以固定轴为中心而旋转的曲轴与以偏离固定轴的中心而旋转的驱动轮之间。U 形合金丝在温水槽中伸直时,推动驱动轮旋转,当合金丝转入冷水槽中时又弯曲成 U 形。如此反复循环生产出机械能。这种热机利用由太阳能加热的 48°C 的温水和 24°C 的冷水之间的温差,在转速为 $60\sim 80\text{r/min}$ 时,可实现 0.2W 功率的输出。经过 2 年达 10^8 次的运转, TiNi 合金丝的性能不衰减。据报导,现已研制出输出功率达到 650W 的形状记忆合金热机。

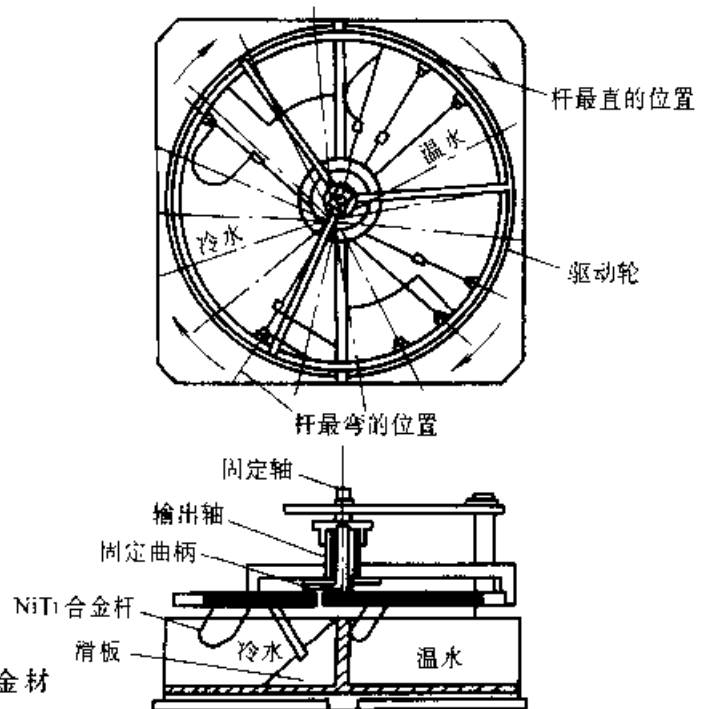


图 10-183 一种形状记忆合金偏心曲轴式热机结构图

5. 机械手 制造机械手等智能机械是形状记忆合金最有前景的用途。图 10-184 所示为形状记忆合金机械手的一种结构。它是一只手臂,具有肩、肘、手腕、手指等机构和动作,有 5 个自由度。手指和手腕靠 TiNi 合金螺旋弹簧的伸缩实现收放和摆动动作,肘和肩则依靠直线状 TiNi 合金丝的伸缩来分别实现收放和摆动动作。全部形状记

忆合金元件都由直接通入脉冲电流加热的方式来驱动,并由脉宽的调节来控制各部件的位置和动作速度。整个机械手的连续动作则按照微型计算机的安排来进行操作。这种机械手的特点是可小型化,动作柔和。由于输入的是小的脉冲电流,输出的是不很大的力(形状回复力),有着近似于人体肌肉的作用。目前已制成与人手大小相当的五指机械手,中指和食指各有两个关节(其他手指均只有一个关节),第一关节可转动 54° ,第二关节可转动 24° ,很近似于人手的动作。因此可用于制造微型机器人以及在显微镜下操作的机械手

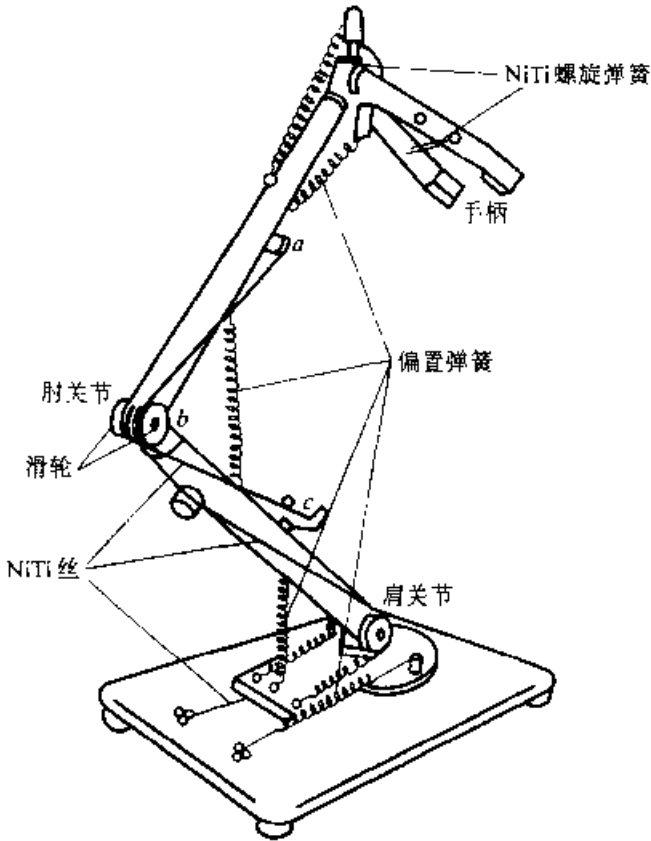


图 10-184 形状记忆合金机械手结构立体图

6. 人造卫星天线 美国最先成功地用 TiNi 形状记忆合金制作人造卫星的天线网。卫星发射之前,在地面室温条件下,将经形状记忆处理的 TiNi 合金丝的网状天线卷折成直径小于 5cm 的小球,收缩安装在卫星内。卫星被发射进入轨道后,依靠加热器或太阳能使合金丝升温,当温度达到 77°C 时丝网球即向空间张开,形成事先设定的抛物面网状天线。图 10-185 所示为形状记忆合金人造卫星天线的原理图。

7. 储能器 形状记忆合金的超弹性可回复

应变量大达 10%~20%,比普通金属的弹性变形大 1~2 个数量级;其应力与应变的非线性关系使得虽受载荷相同,但变形不同。若采用应力诱发相变前的可利用的弹性变形阶段(约 2%),制成的弹簧可以有较大的弹性应变量,而具备有较高的储能密度。Ti-50.6Ni 合金经加工和时效硬化处理后,能获得很好的超弹性特性,其储能密度 E_{2m} 达到 $42.2\text{MJ}/\text{m}^3$,储能效率 η_{2m} 达到 81%,而一般弹簧钢的储能密度大约为 $1\text{MJ}/\text{m}^3$ 。所以形状记忆合金在超弹性状态的储能能力约为弹簧钢的 40 倍。因此,用这种合金作成储能器(弹簧),安装在汽车上(见图 10-186),可以把刹车时汽车失掉的动能储存起来(弹簧卷缩),供汽车起动时再利用(弹簧伸张),则将大幅降低燃料的消耗。

10.4.4.2 医学应用

医学是形状记忆合金最活跃和最有潜力的应用领域。

应用于医学领域的形状记忆合金,除了满足机械功能的要求外,还必须满足化学(生物机体的恶化、合金的分解、溶解、腐蚀等)和生物学(生物相容性、毒性、致癌性、抗血栓性、抗原性等)要求。到目前为止的研究表明,与广泛应用的人体金属不锈钢和 CoCr 合金比较,TiNi 合金是一种生物相容性大致相同或更好的医用材料,已成功地开始应用于牙科、整形外科、内科功能器件和医疗器具。在牙齿矫正丝、人工关节、人造骨头、脊椎矫正棒、脑动脉瘤手术用固定器、避孕器具、医用内窥镜、去除胆固醇用环、去除凝血的过滤器、人工心脏收缩用元件、人工心脏活门、人工肾脏泵等器具的研究上取得了实用化和近于实用化的结果。

1. 牙齿矫形丝 牙齿前后不齐、啮合不正的畸形,过去是在牙齿上安上一个托架,托架上预先设置好缝槽,从缝槽中穿过一根直接与牙齿接触的高弹性合金丝,依靠合金的强弹力使排列不齐的错位牙齿逐渐发生移动而得到矫正。

传统使用的弹性合金丝为不锈钢或 CoCr 合金丝。1978 年,国外根据 TiNi 合金加工硬化后具有超弹性特性,开发出了加工硬化型 TiNi 合金丝,并用于牙齿的矫形。我国也利用 TiNi 合金的

应力诱发马氏体相变超弹性,开发出了超弹性 TiNi 合金丝,来取代传统的牙齿矫形丝。

力增加不多,可始终保持适宜的大小。可见采用 TiNi 合金丝矫正牙齿的畸形,操作较简便,疗效好,还可减轻患者的不适感。

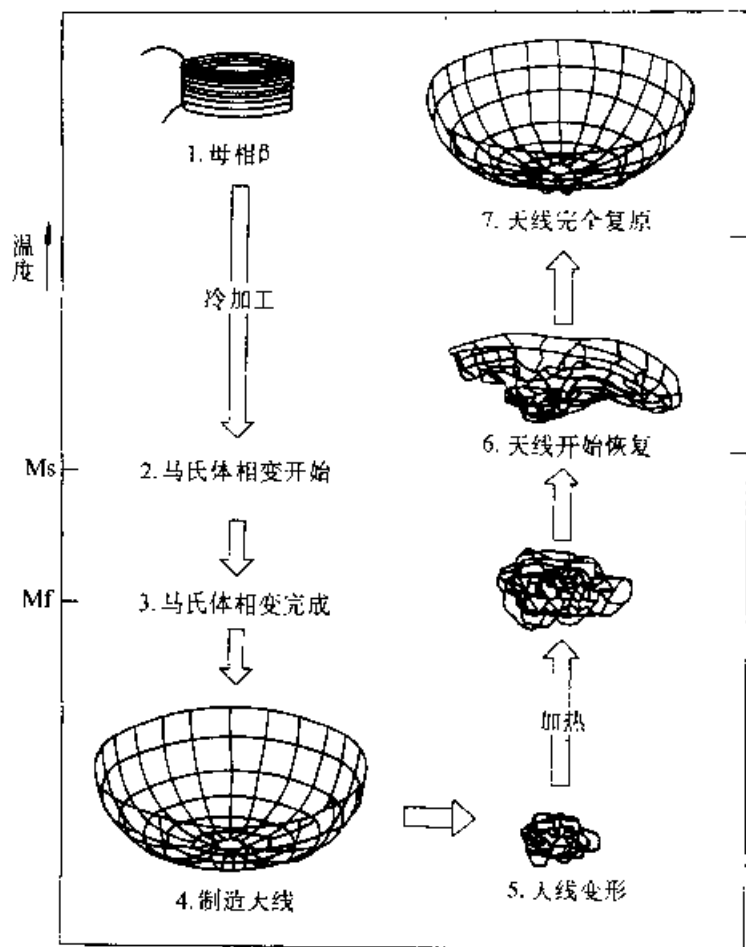


图 10-185 TiNi 形状记忆合金人造卫星天线原理图

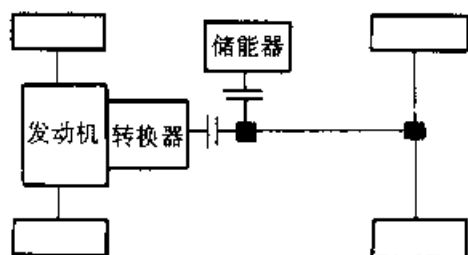


图 10-186 超弹性合金汽车
储能器作用示意图

各种牙齿矫形合金丝的载荷—变位特性曲线如图 10-187 所示。比较分析说明,不锈钢和 CoCr 合金的弹性模量高,弹性应变小,而相变超弹性和加工硬化的 TiNi 合金丝的弹性模量较小,弹性范围很大。因此前两者的微小变形都可产生很大的矫正力,而后两种 TiNi 合金在很大的变形范围内矫正力可基本上不变。前两者较易发生永久变形,而 TiNi 丝即使应变高达 10% 也不会发生塑性变形,且由于弹性模量呈非线性,应变的增大使矫正

另外,表 10-110 中四种合金矫形丝的弯曲试验结果表明,超弹性 TiNi 合金丝的永久变形低且偏差小,至断裂的弯曲次数多而使用寿命长。所以超弹性 TiNi 合金丝是一种新的比较理想的牙齿矫形材料。

2. 人造关节 人在工作和劳动中,关节一般要承受体重 3~6 倍的负荷,有时可达到 10 倍以上,股关节一年至少反复承受 $(1\sim3)\times 10^6$ 次这样的负荷。所以人造关节不仅应具备良好的长期生物相容性,还要有很好的耐磨性和机械强度等性能。

传统的人造关节使用 CoCr 合金制造,它的生物相容性和力学性能都好,但是在经过 2×10^6 次的反复负荷后,关节表面产生线形的摩擦伤痕。因此试验采用生物相容性、耐磨性和机械强度皆佳的 TiNi 合金制作人造关节。

为了提高合金的屈服强度、断裂韧度以及耐磨性能,在 TiNi 合金中加入一定量的 Mo 和 Fe,Fe 还可扩大合金中间相的稳定性温度范围。所以试验用 TiNi 合金的成分(质量分数)为: Ti14.14%、Ni 52.5%、Mo1.79%、Fe1.57%。两种材料制造的人造关节进行了对比试验。在 37°C 林格氏溶液中承受 60kg 静负荷、75kg 循环负荷的条件下,经过 2×10^6 次的反复试验后,磨损量测试的结果

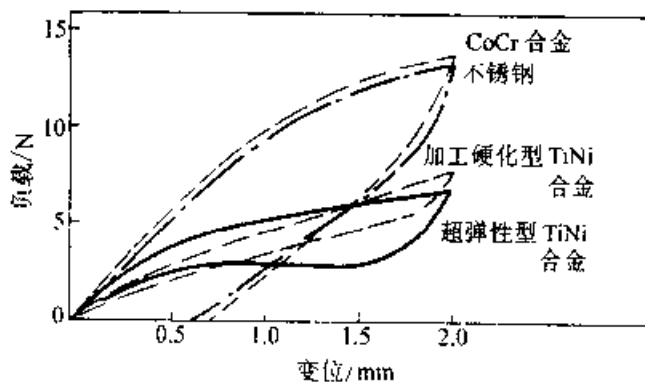


图 10-187 几种牙齿矫形合金丝的
负载—变位曲线比较

表 10-110 TiNi 合金丝与传统合金丝的弯曲实验结果对比

合金	弯曲 90°后的永久变形 (%)	标准偏差 (%)	断裂前弯曲次数/次	标准偏差 /次
超弹性 TiNi 合金丝	0	0	2013.8	297.38
加工硬化 TiNi 合金丝	1.34	0.20	435.8	59.38
CoCr 基合金 A 丝	25.4	0.66	56.4	4.08
CoCr 基合金 B 丝	38.8	1.80	63.8	10.43
不锈钢 A 丝	10.3	0.50	142.0	14.68
不锈钢 B 丝	34.0	0.55	46.0	6.80

(见表 10-111)表明, TiNi 合金关节中的骨头和节套的磨损量都比 CoCrMo 合金的小得多, 且表面光亮无任何划痕, 而 CoCrMo 合金不仅磨损量大, 并在摩擦 2×10^7 次后即出现了伤痕线。可见含 Fe、Mo 的 TiNi 合金是一种比较理想的人造关节材料。

表 10 111 两种材料人造关节中骨头和节套的磨损量对比

人造关节材料	磨损量/(mm ³ ·10 ⁶ 次循环)	
	骨头	节套
TiNi 合金	0.08	1.17
CoCrMo 合金	0.95	7.04

3. 人工心脏 正常成年人的心脏, 安静时每分钟输出血液 5~6L, 平均每天输送出 7200~8640L。换算成功率, 安静时约为 1W, 运动时约为 3~5W。当心肌梗塞或先天性疾病造成心脏起搏功能衰弱时, 一般是可修复时就采用修复的方法, 例如瓣膜疾患, 可修复瓣膜或使用人工瓣膜。但是, 大手术后或者心肌梗塞造成一时起搏功能衰弱, 用强力药物也不起作用时, 只能使用辅助的人工起搏器、辅助的人工心脏, 更严重时就得考虑移植人工心脏了。

人工心脏由泵和瓣膜构成, 采用气压隔膜泵和吸入泵驱动。1976 年试制形状记忆合金人工心脏, 在一个由高分子材料制作的弹性质口袋状人工心室表面, 装上经形状记忆处理成正弦形的 $\phi 0.5\text{mm}$ 的 TiNi 合金丝, 以仿制人工心脏的收缩性人造肌肉; 由 6 根 TiNi 丝为一组构成一个驱动节, 以平行或串并联的形式贴在心室壁上, 用作为收缩驱动器。TiNi 合金丝采取脉冲通电方式加热和自然冷却, 依靠收缩和伸张造成人工心室有规

律搏动。初步得到每分钟 12~15 次的搏动和达到 15680Pa 的压力。

1983 年试制的形状记忆合金人工心脏的原理如图 10-188 所示。采取通电加热和送风冷却, 使螺旋形记忆合金丝产生变位。TiNi 合金丝的直径为 1.0mm, 螺旋弹簧的直径为 10mm, 用 12A 电流加热, 空冷, 可得到每分钟 40 次的搏动。目前, 形状记忆合金丝的响应速度不够理想, 力学性能尚嫌不足。但是, 小型化的、达到人体正常状态起搏频率的形状记忆合金质人工心脏, 肯定是现实可行的。

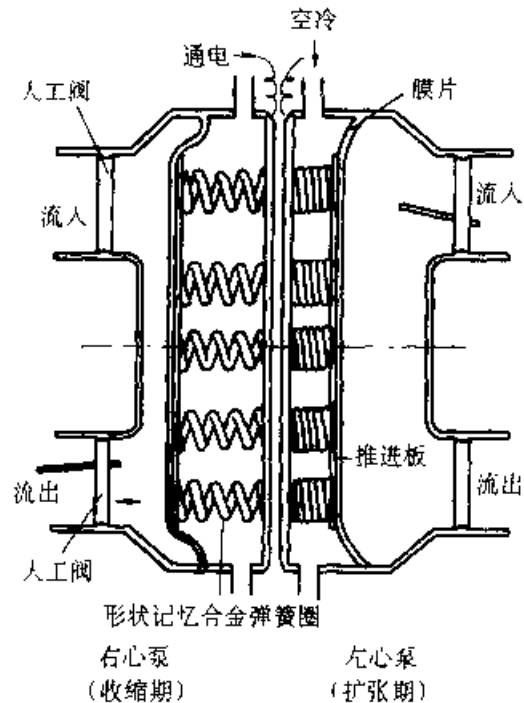


图 10-188 形状记忆合金人工心脏原理图

1. 人工肾脏用微型泵 便携式人工肾脏系统药剂输入用微型泵, 要求工作可靠、流量极微、

体积小,其结构如图 10-189 所示,由直径 0.2mm TiNi 丝(其 A_f 点为 45°C)的驱动元件、可产生预应变的波纹管 and 单向阀组成。合金丝直接通电加热时,波纹管收缩,药剂输出;在大气中自然冷却,每一加热冷却循环的时间为 15s。为了使驱动元件 TiNi 合金丝具有较大的回复力和应变回复率, TiNi 丝在退火后,先在 6% 的预应变下进行 10 次左右的形状记忆循环训练,然后再作为驱动元件使用。这种微型泵结构不同于传统,非常简单,重量仅 4.4g,耗电只有 0.2W,且 TiNi 丝与人体相容性好,不腐蚀。试验表明,微型泵在 10^4 次循环下流量可达到 $40\mu\text{L}/\text{min}$ 。但实用化要求可靠性至少要保证 10^6 次循环,所以还需要进一步改进。

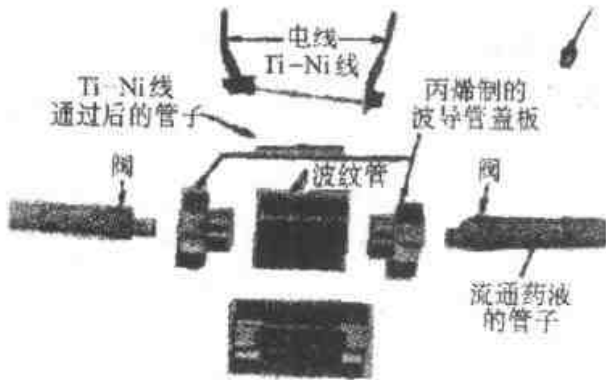


图 10-189 人工肾脏用形状记忆合金微型泵部件图

10.4.4.3 日常应用

日用品行业也是形状记忆合金应用的不可忽视的一个方面,多用来制作各种有趣味的动作玩具宠物、自动收进烟头的烟灰缸、可改变卷发管直径的卷发轴环、女性胸罩、眼镜框、咖啡牛奶壶、电子灶、自动干燥箱、自动调节百叶窗、太阳跟踪装置、热水控温阀、煤气安全阀、通风管道紧急起闭阀等等。

1. 眼镜框 超弹性合金眼镜框是记忆合金应用最早的日用商品之一。TiNi 合金丝套过镜片的下侧槽,两端由铆钉或螺钉将镜片紧固在眼镜框架上(见图 10-190)。合金的 A_f 点为 -5°C ,在室温下处于超弹性状态,性能软如橡胶。将镜片吊装好后,不用改变温度,去除外力即可使形状回复,而把镜片弹性地、稳定可靠地固定在框架上。这就避免了热膨胀系数大的塑料框架在使用中常

有的松动,也消除了传统 TiCr 合金丝用长久伸长引起的松动,以及寒冷使镜片收缩而脱落的危险。所以形状记忆合金是非常理想的眼镜框材料。

2. 咖啡壶 咖啡壶的结构如图 10-191 所示。在开关控制元件中安装一 TiNi 合金螺旋弹簧,丝的直径为 1.0mm,弹簧的直径为 7.0mm,回复动作温度为 $95\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。当咖啡煮沸后,壶中的蒸汽喷出,使形状记忆合金弹簧感受温度,发生形状回复,压缩偏压弹簧,推动阀杆,将给水阀顶开,同时切断电源,煮好了的咖啡就自动流入下面的容器。这种咖啡壶的结构,是形状记忆合金的一项成功应用。

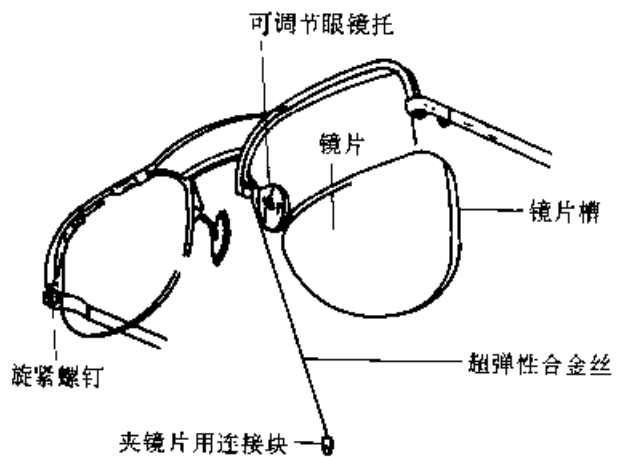


图 10-190 超弹性合金丝眼镜框结构简图

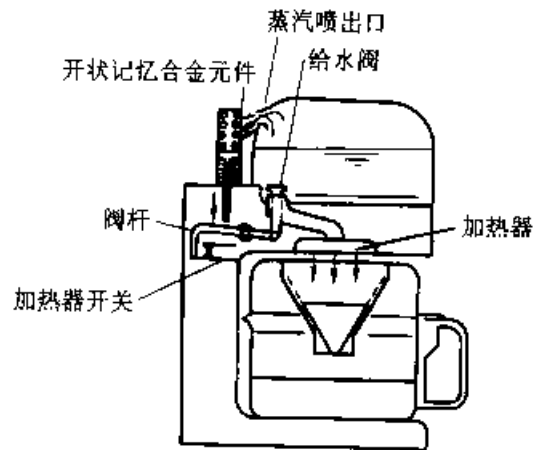


图 10-191 形状记忆合金咖啡壶结构简图

3. 热水控制阀 淋浴用太阳能热水器的冷水加热和热水保温,可以利用形状记忆效应进行自动控制。利用具有双程形状记忆效应的 CuAnAl 合金制作的热水控温阀的结构如图 10-192

所示合金的螺旋弹簧元件与阀芯固定相连,按照用途要求设定动作温度。随水温的升高和降低,记忆弹簧在阀体内作往复运动。水温高时弹簧伸长,依据结构设计要求,可以实现水路的关闭,起阻止高温水流出的作用;也可以实现水路的开通,起将高温水送入储存箱的作用。当水温冷却到低温时,又完成将阀门打开或关闭的功能。

形状记忆合金热水控温阀的结构比较简单。由于形状记忆合金存在有温度滞后,且CuZnAl合金相变温度的精确设定有一定困难,所以在保证流量稳定的情况下,机械设计中应考虑给出一个调整的范围,因而只能用于温控精度不很高的场合。热水控温阀的精度为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

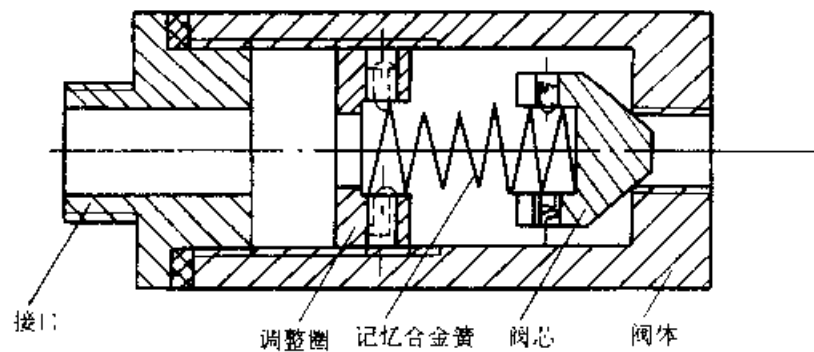


图 10-192 太阳能热水器热水控温阀结构简图

参考文献

- 1 功能材料及其应用手册编写组. 功能材料及其应用手册. 北京:机械工业出版社,1991
- 2 工程材料实用手册编辑委员会. 工程材料实用手册(4). 北京:中国标准出版社,1989
- 3 软磁合金手册编写组. 软磁合金手册. 北京:冶金工业出版社,1975
- 4 陈国钧等. 金属软磁材料及其热处理. 北京:机械工业出版社,1986
- 5 周寿增等编. 稀土永磁材料及其应用. 北京:冶金工业出版社,1990
- 6 膨胀合金手册编写组. 膨胀合金. 北京:冶金工业出版社,1979
- 7 陈复民,李国俊,苏德达. 弹性合金. 上海:上海科学技术出版社,1986
- 8 杨杰,吴月华. 形状记忆合金及其应用. 合肥:中国科学技术大学出版社,1993
- 9 近角聪信等编. 磁性体手册. 上册[日]. 黄锡成等译. 北京:冶金工业出版社,1984
- 10 舟久保熙康编. 形状记忆合金[日]. 于东范译. 北京:机械工业出版社,1992
- 11 Мельников, Б. В (Редактор). Прядильные станки. Справочник. С 1131. 2-е Изд. и перераб. Л. М. Металлургия, 1983
- 12 Пятин Ю. М. Материалы в приборостроении и автоматике, М. Машиностроение, 1982
- 13 K. Adachi, J. Perkins, C. M. Wayman, Proc. Int. Conf. on Martensitic Trans. (COMAT - 86), Nara, Japan Inst. Metals, 1987, 838
- 14 E. P. Wohlfarth (Editor). Ferromagnetic Materials, handbooks on the properties of magnetic alloys ordered substances, Vol. 1, Vol. 2 and Vol. 3. North-Holland Publishing Company, 1980, 1982