

钢的稀土化学热处理

张平仁 编著

国防工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

钢的稀土化学热处理/钟华仁编著. —北京:国防工业出版社,1998.4

ISBN 7-118-01832-5

I. 钢… II. 钟… III. 钢-化学热处理 IV. TG161.8 -

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 22619 号

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京怀柔新华印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 7 178 千字

1998 年 4 月第 1 版 1998 年 4 月北京第 1 次印刷

印数:1—1000 册 定价:15.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。

2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技发展具有较大推动作用的专著;密切结合科技现代化和国防现代化需要的高新技术内容的专著。

3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合科技现代化和国防现代化需要的新工艺、新材料内容的科技图书。

4. 填补目前我国科技领域空白的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

5. 特别有价值的科技论文集、译著等。

国防科技图书出版基金评审委员会在国防科工委的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承

担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技工业战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金 第二届评审委员会组成人员

名誉主任委员	怀国模		
主任委员	黄 宁		
副主任委员	殷鹤龄	高景德	陈芳允
	曾 铎		
秘 书 长	刘琯德		
委 员 (按姓氏笔划为序)	尤子平	朱森元	朵英贤
	刘 仁	何庆芝	何国伟
	何新贵	宋家树	张汝果
	范学虹	胡万忱	柯有安
	侯 迁	侯正明	莫梧生
	崔尔杰		

前 言

几十年前,人们就知道,在冶炼和浇注时,如果将稀土加入钢水中,钢的组织 and 性能就会发生变化。尽管也有关于稀土可能恶化钢的组织 and 性能的报道,但总的来看,只要加入量适当,稀土存在于钢中将改善钢的组织 and 性能。因此,有关稀土在钢中作用问题的研究历久不衰,取得了大量的研究成果,并在工业实践中获得了显著的社会和经济效益。

既然稀土在钢中有如此重要的作用,那么,是否可以采用化学热处理的方法将稀土渗入钢的表层,进一步改善其表层的组织和性能?

60年代以来,研究人员已开始这方面的尝试。80年代初我国学者首先将稀土引进化学热处理领域,为化学热处理工艺的发展揭开了新的篇章,引起了国内外热处理和材料科学界的广泛关注。随后,关于稀土在化学热处理中的应用效果及其机理的研究,在国内蓬勃展开,取得了大量研究成果,并且在生产中获得成功应用,取得较好的经济效益。迄今,这方面的研究和推广工作还在不断进行。

正是在这样的背景下,作者搜集了近年来发表的有关稀土化学热处理的大量研究成果和资料,其中也包括作者的工作成果,加以整理,编著成书,希望读者从中能对化学热处理的新发展有所了解,并促使其推广应用。当然,稀土在化学热处理中的应用研究还有许多工作要做,尤其是机理方面的问题尚待深入探究。故而,本书只是这方面工作的一个阶段性小结。作者期望能起到抛砖引玉的作用。

本书内容参考和引用了许多研究者的论文、工作报告和资料。

内 容 简 介

本书全面地介绍了稀土在钢化学热处理各工艺中的应用研究。全书共三章。第一章简叙了稀土化学热处理的一般概念和基本过程,以及稀土的特性和对钢组织与性能的影响。第二章详尽地叙述了稀土渗剂的配制以及稀土在渗碳、渗氮、碳氮共渗、渗硼、渗金属和多元渗等中的研究和应用情况,其中有很多应用实例。第三章初步探讨了稀土作用机理方面的几个问题。

本书可供从事金属材料 and 热处理以及稀土应用研究方面的研究人员、工程技术人员和大专院校师生阅读和参考。

ISBN 7-118-01832-5/TG · 100

定价:15.00 元

目 录

第一章 稀土化学热处理概论	1
第一节 基本描述	1
一、稀土化学热处理的概念	1
二、稀土化学热处理的基本过程	2
第二节 稀土及其在钢中作用	19
一、稀土的特性	19
二、稀土在钢中存在形式及分布	27
三、稀土对钢中相变、组织和性能影响	33
第二章 稀土化学热处理工艺研究及应用	36
第一节 稀土渗剂及其配制方法	36
一、稀土渗剂	36
二、稀土渗剂的配制方法	40
三、工艺操作中的几个问题	41
第二节 单渗稀土	42
一、压贴法	43
二、盐浴法	43
三、固渗法	45
第三节 稀土渗碳及其应用	46
一、渗碳的工艺特点	46
二、稀土在渗碳中的作用	48
三、稀土低温高浓度渗碳技术的理论与实践	54
四、稀土渗碳的应用	59
第四节 稀土碳氮共渗及其应用	60
一、碳氮共渗的工艺特点	60
二、稀土在碳氮共渗中的作用	63
三、稀土碳氮共渗工艺的应用	77

四、稀土对软氮化的影响	82
五、稀土离子软氮化及其应用	95
第五节 稀土氮化及其应用	98
一、氮化处理及其特点	98
二、稀土对氮化的影响	101
三、稀土对离子氮化的影响	106
四、稀土盐浴氮化应用实例	109
第六节 稀土渗硼及其应用	110
一、渗硼及其特点	111
二、稀土在渗硼中的作用	113
三、硼稀土共渗应用实例	132
第七节 稀土在含硼多元渗中的作用	134
一、稀土对硼铝共渗的影响	134
二、稀土对硼铬共渗的影响	141
三、稀土对硼钒共渗的影响	145
第八节 稀土在低温多元共渗中的应用	148
一、稀土硫碳氮共渗	148
二、高速钢刀具的稀土多元共渗	153
第九节 稀土在渗金属中的应用	155
一、渗金属的特点、方法和条件	155
二、稀土对渗铝的影响	157
三、稀土对渗铬的影响	165
四、稀土对渗钒的影响	177
第三章 稀土化学热处理机理	183
第一节 稀土渗入机理	183
一、稀土渗源和渗入条件	183
二、稀土渗入的可能机制	189
三、稀土在渗层中的分布	191
四、渗入稀土的表面效应	191
第二节 稀土催渗机理	193
一、稀土对渗剂分解的作用	193
二、稀土对界面吸附的影响	195
三、稀土对扩散的影响	198

第一章 稀土化学热处理概论

第一节 基本描述

一、稀土化学热处理的概念

1. 定义

稀土化学热处理,是将工件置于含有稀土物质的不同的介质中加热,使稀土和相应的元素渗入工件表层,改变表面化学成分和组织,从而改变其性能。

实质上,稀土化学热处理与化学热处理一样,也是金属表面与周围介质之间在一定条件下进行的物质输送过程。通常,是由介质向金属表面输送一种或几种物质,然后进入表面下的某一深度内。表面下相应深度的这一层被称为“渗层”。被输送的物质称为“渗入元素”。

2. 作用

不同的渗入元素,赋予工件表面的性能也不一样。一般情况下,稀土化学热处理对工件表面的作用,概括起来有以下三点:

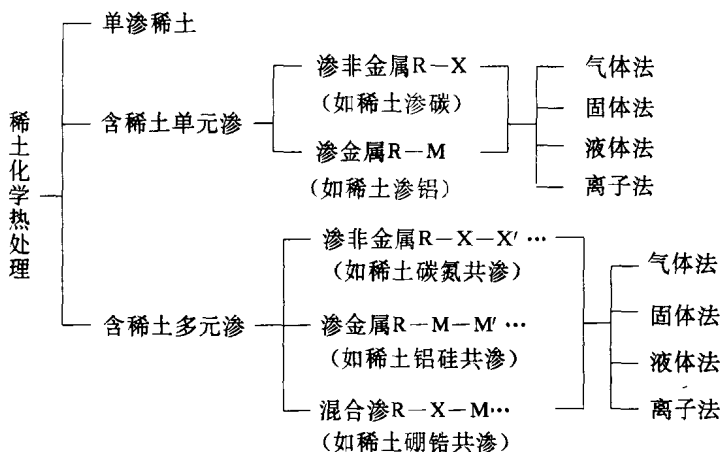
①强化或硬化表面,可以提高工件表面的疲劳强度、硬度和耐磨性等;

②滑化表面,可以降低表面摩擦系数,提高工件耐磨性;

③改善物理、化学性能,可以提高工件表面的抗腐蚀性能和抗氧化性能等。

3. 分类

迄今已报道过的稀土化学热处理方法很多,大致可分类如下:



除此之外,稀土在表面涂覆方面也有所发展和应用。

4. 特点

与一般的化学热处理相比较,稀土化学热处理的主要特点有:

① 渗剂中必然含有稀土物质,它可以是稀土合金、稀土氧化物、稀土氯化物或者混合稀土合金、混合稀土化合物等;

② 稀土化学热处理的工艺过程周期,相对于不含稀土的同类化学热处理过程要短,也就是说,由于稀土的介入,使化学热处理过程得到催化或活化,如,稀土渗碳要比单一渗碳的过程约快20%以上;

③ 稀土介入后,使渗层组织结构发生新的变化,性能也得到相应改变。

二、稀土化学热处理的基本过程

稀土化学热处理原理是探讨有关工艺内在规律,指导和促进工艺发展的理论基础。遗憾的是,目前该领域的理论还很不成熟,需要探究的问题太多,很多问题要借助其他领域的理论和成就来阐明,相当多的新的成就仍在发展中,找不到确切的结论。正是在这样的背景下,本章结合作者的观点和研究成果,将现有的一些理论问题以及很多研究人员公开发表的看法予以综述,使大家对有

关问题有所了解和思考。

(一)五个分过程

稀土化学热处理的基本过程,在现有的文献资料中,大多仍沿用了传统的三过程的化学热处理基础理论。这个理论认为,任何化学热处理过程都是由下述三个连续的分过程构成:

- ①介质中经过各种化学反应形成欲渗元素的活性原子;
- ②活性原子被金属表面所吸附;
- ③被吸附的活性原子扩散入表层一定深度,形成渗层。

这一理论具有较强的“直观性”,容易被理解,有其合理的部分。但是,所强调的活性原子以及认定扩散是化学热处理最重要,甚至唯一控制步骤等,则有进一步研讨之必要。尤其在探究稀土化学热处理的基本过程时更是如此。

如所周知,在没有金属表面作催化剂的条件下,通常,在化学热处理时所列举的各种析出活性原子的化学反应,几乎都不能进行。此外,如果在介质中真的形成了“活性原子”,尤其像稀土这样的活性原子,其高活性必然导致其极不稳定。纵然“存活”,时间也极短暂(活性很大的稀土原子在介质中的存在状态应为稳定的或介稳的“化合”态或者所谓的某种“反应物”态)。因此,按上述连续三过程,在介质中形成某种活性原子并保持其活性状态,“长驱直入”到达金属表面并渗入内层一定距离,几乎是不可能的,过程的描述过于简单。

我们认为,就稀土化学热处理的基本过程而言,它仍然具有一般化学热处理基本过程的特点,同时又有其本身的特殊性。

就一般化学热处理基本过程而言,我们认为,到形成渗层为止,仔细划分起来,应该由以下五个分过程构成:

- ①渗剂(介质)中发生化学反应;
- ②紧靠金属表面处的介质中,为交换反应物与反应生成物所进行的扩散(外扩散);
- ③介质中某些“反应生成物”(诸如欲渗元素原子或离子以及含欲渗元素原子的某种物质等,以下同,并用FS表示)在金属表面

上进行吸附和由此产生的各种界面反应；

④[FS]由金属表面向纵深迁移([FS]指界面反应后的FS)；

⑤[FS]与金属中存在的原子之间的反应。

通过上述五个相互关联、相互制约(或促进)、相互交叉又缺一不可的分过程,最终在金属表层形成渗层。当然,这五个分过程进行的程度有所不同。

以普通渗碳为例,曾将化学热处理基本过程图解为图 1-1 所

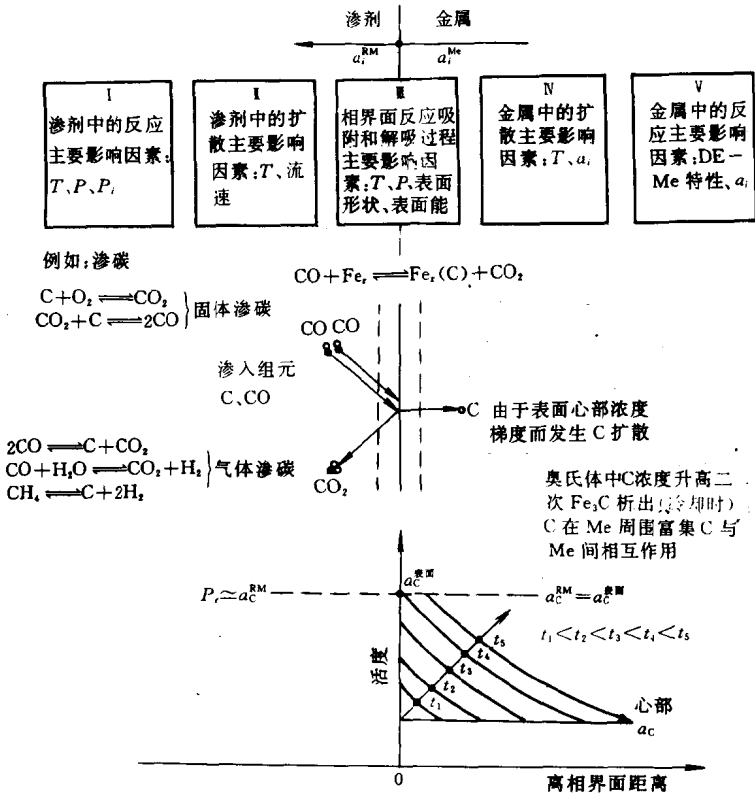


图 1-1 化学热处理基本过程示意图(五个基本分过程)

T —温度; t —时间; P —总压力; P_i —渗剂组元的分压; a_i —元素的活度;

P_c —碳势; Me—金属; DE—扩散元素; RM—渗剂;

a_c^{RM} —渗碳介质中碳的活度; $a_c^{表面}$ —工件表面碳的活度。

示的五个分过程。

对于稀土化学热处理来说,除了具有上述一般过程的特征而外,至少还有两个特点:

一是,由于稀土的加入,使这五个分过程的内涵变得更为复杂;稀土对每个分过程都将产生影响;

二是,稀土元素本身也有可能通过上述五个分过程,以特有的方式进入金属表层内。

据此,稀土在基本过程中的可能行为可参见图 1-2。五个箭头表示稀土的加入对五个分过程会产生影响。其余部分表示稀土本

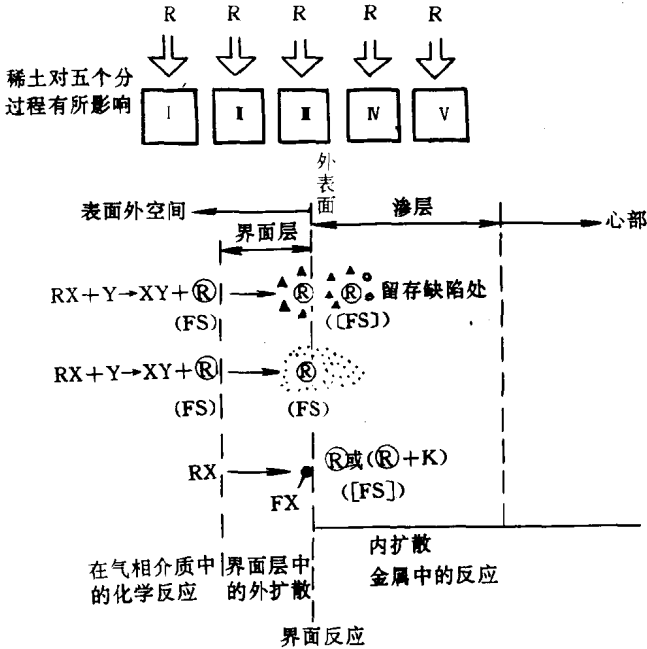


图 1-2 稀土在基本过程中的可能行为

RX 、 Y —渗剂中的组分; \textcircled{R} 或 FS —活性稀土原子或含稀土的反应生成物;

XY 、 FX —反应产物; K —金属内组元; $[FS]$ —进入渗层的 FS ;

\blacktriangle 、 \circ —界面层和金属中的“杂质”原子; \bullet —欲渗组元原子。

身在化学热处理过程中的可能行为。

除稀土单元渗而外,稀土化学热处理的绝大多数工艺方法,都可归入二元或多元渗。因此其实际过程将十分复杂。以稀土渗碳为例,在整个处理过程中,其化学热处理体系中可能同时存在图 1-1 和图 1-2 所示的全部分过程。毫无疑问,这些过程尽管程度有所不同,也同样是既相互关联、相互制约(或促进),又相互交叉,缺一不可的。

(二)介质中的化学反应

稀土化学热处理时,被处理的工件必须置于含有稀土物质的特定的渗剂中加热。渗剂可能是气态的,也可能是液态或固态的。渗剂是工件获取热量的传输介质,但更主要的是渗入元素的供应源。在处理温度下,渗剂将发生某些化学反应,以便将渗入元素由渗剂介质中输送到工件表层内。

渗剂往往由多种物质组成,在这样一个多相体系中,发生的化学反应往往不止一个,通常是十分复杂的。对于处理过程来说,这些反应的重要性并不等同,甚至有些化学反应不仅无益,反而有害,换言之,有些化学反应可能会对组元渗入起促进作用,有些可能起阻碍作用。

根据热力学的分析和计算,可以判断一些化学反应(或其他过程)的可能性,以及反应所能达到的限度。当然,也可以找出一种反应向某方向进行达到某种限度所必须具备的条件。利用热力学的计算,找出过程中控制渗入元素表面浓度的方法,已成为近代可控化学热处理的基础。

判断化学反应可能性的是吉布斯自由能的变化($\Delta G_{\text{反应}}$):

$$\Delta G_{\text{反应}} = \Sigma G_{\text{生成物}} - \Sigma G_{\text{反应物}}$$

各物质的吉布斯自由能可按下式计算:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

反应达到平衡时,各组元的含量可用平衡常数 K_p 计算,如反应: $a+b=c+d$, 则

$$K_p = \frac{[P_c] \cdot [P_d]}{[P_a] \cdot [P_b]}$$

判断过程中物质输送方向的主要判据是化学势 μ 。某物质转移输送的驱动力是某组元在不同相中化学势的差异。转移方向必然是从高化学势的相中转移到低化学势的相中。化学势的定义是恒温恒压条件下的偏克分子自由能,即:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P, n}$$

反应进行的速率和反应的历程,是由化学动力学决定的。

温度对反应速率影响很大。有学者曾提出,温度每升高 10K,反应速率将增大 2~4 倍。下面我们将叙及,由于稀土的加入,获得相同渗层厚度的温度,可以比不加稀土时降低十几甚至几十度。由此可以反衬,稀土对反应速率影响之大。

(三)界面层中的外扩散

就第二个分过程来说,其前提条件是,工件本身处于流体介质(气体或液体)之中。事实上,无论是气体或液体渗,还是固体渗,稀土化学热处理基本上也都是在流体介质中进行的。即使采用固体介质(粉末或颗粒)也要通过反应先变成流体,然后才能与工件表面发生作用。

通常情况下,流体介质流过工件表面时,其流速会因工件表面的阻滞作用而减缓,故在表面一定距离之内将出现一个流动方向与表面基本保持平行的层流层。这一层的出现不受流体流动速率和方向变化的影响,该层流层称之为“界面层”。当然,在界面层中流体的流速也不均等,在紧靠工件表面处的流速接近于零,离开表面距离增大,流速逐渐增加。

界面层的厚度 δ 可按式求出:

$$\delta = k \sqrt{\eta/v}$$

式中, k 为常数, η 为流体运动的粘滞系数, v 为流体的流速。

气体介质的界面层厚度,一般约为百分之几毫米,熔盐的界面

层厚度比气体介质要大几个数量级,原因是其 η 大而 v 小。

由于界面层中介质的流动方向与工件表面是平行的,而介质向工件表面输送物质的方向与工件表面是垂直的,所以,界面层内的物质输送不能靠介质本身的流动。这一物质输送过程是靠界面层两面的浓度差而实现的。界面层中出现介质中不同组元的浓度差,是由于界面反应的结果,必然使反应生成物集聚在紧靠工件表面处,而在该处的反应物浓度势必有所降低。这一浓度差的存在导致扩散过程产生,其方向与工件表面相垂直,亦即与层流方向垂直。这种扩散发生在工件表面外的介质中,故常称之为“外扩散”。正因为有了外扩散,工件表面上的界面反应才能不断进行,介质与工件间的物质输送才能实现。

外扩散是在流体介质中进行的,其速率要比在工件内部进行的内扩散快得多。因此,一般情况下外扩散不会成为整个过程的制约因素。不过,在某些特定的情况下,外扩散也可能成为过程进行的关键所在。使外扩散受到抑止的情况主要有:

①在工件某些特殊部位流体介质接近静止状态,如直径不大的深孔内壁、盲孔内壁等;

②流体介质粘度太大,如工件在硼砂盐浴中处理时。

从上述分析可见,外扩散是整个过程中必不可少的一个分过程,对元素的渗入效果有大的影响,应予以重视。

(四)表面吸附和界面反应

介质中的某些分子(或离子)或反应产物(FS)通过外扩散与工件表面直接接触时,就有可能被金属表面吸附并发生各种界面反应。表面吸附和界面反应几乎可以说是同时发生的。

就吸附而言,通常将之分为两大类,即物理吸附与化学吸附。造成物理吸附的力只是范氏力,因此在吸附表面与被吸附分子之间不发生电子转移或电子对共有之类的变化,而在化学吸附时将发生电子转移或电子对共有之类的反应,产生了类似于化学键的键力,结果使吸附质不再保持其原有的结构,形成了所谓的“吸附态”。这两种吸附的差异如表 1-1 所列。