

热处理译丛

第二輯

渗碳与碳氮共渗

上海市机械工程学会热处理专业組編譯
上海市科学技术編譯館

热 处 理 译 丛

第 二 輯

渗 碳 与 碳 氮 共 渗

上海市机械工程学会热处理专业组編譯

*

上海市科学技术編譯館出版

(上海南昌路 59 号)

上海市紡織工业局印刷所印刷 新华書店上海发行所发行

*

开本 787×1092 1/16 印張 6 1/2 字數 200,000

1962 年 9 月 第 1 版 1965 年 8 月 第 3 次印刷

印數 2701—5100

編 号 : 6016 · 49

定 价 : 1.35 元

內容簡介

本輯選譯有關滲碳及碳氮共滲方面的國外資料。主要內容：1. 滲碳劑及液體滲碳，鹽浴活性及碳勢的基本研究及滲層碳量控制方法；2. 近代氣體滲碳與碳氮共滲工藝設備，滲層組織與性能；3. 未來可能發展方向及更高溫度滲碳等。所選譯之文獻絕大多數有完整的試驗過程、試驗數據及金相圖片。可供機械工廠、中央試驗室、熱處理車間及有關工業研究所技術人員和高等院校金相熱處理專業師生作為科學研究及工藝性試驗時參考，並為提高滲碳另件質量、改進現行工藝之參考。

各篇譯文所注[1][2][3]……等系參考文獻的編號，但為節省篇幅，參考文獻均未附錄，讀者如需查閱，可參照原文。

上海市機械工程學會

熱處理專業組編譯小組

1962年8月

目 录

影响固体滲碳劑活性的因素	1
4 $\frac{1}{4}$ % 鎳—鉻—鉬表面硬化鋼的固体滲碳和箱退火	13
熱處理鹽浴的檢查	29
氣體滲碳的進展與展望	36
美國近代氣體滲碳與碳氮共滲	40
表面硬化鋼的碳氮共滲法	49
碳氮共滲層的組成物	64
碳鋼的碳氮共滲之研究	71
合金鋼的碳氮共滲	75
碳氮共滲(氣體氰化)汽車另件的強度和耐磨性	83
低碳鋼在城市原煤氣及氮氣氛中的熱處理	87
高溫滲碳	100

影响固体渗碳剂活性的因素

Sutton, M., Ragatz, R. A.

前言

本文叙述了有关固体渗碳剂的几个方面：(1)当用碳酸钡（钙及钠）与硬木木炭作渗碳剂时，催化剂浓度和温度的作用。(2)各种碳酸盐（如钡、钙及钠盐）与不同炭质物的相互作用。(3)固体渗碳剂使用中所发生的变化。(4)渗碳剂的再生。

实验方法

一、渗碳剂的制备 先把碳酸盐及木炭制成粉末状，使用前充分混合均匀，混合均匀的粉末渗碳剂与块状渗碳剂比较，可以得到较好的结果。因为块状渗碳剂常用有机物来粘结，这将使渗碳结果的判断造成困难。但也有人认为粉状物不宜于渗碳，然而，据作者的实验：当粉状与块状渗碳剂的浓度相同，而又混合均匀时，粉状渗碳剂具有较快的渗碳速度。这也证实了劳特门（Rodman）的话：“经均匀混合的粉状渗碳剂的渗碳速度，大于粒状渗碳剂，困难是粉状渗碳剂具有低的导热性”。作者的实验证明：粉状渗碳剂有良好的再生性能，如果渗碳剂的比例适当的话，并有高度的活性。

有文献指出：渗碳剂中的水份，有害于渗碳剂的活性。但劳逸斯（Lewis）指出：“很难想象，当有木炭存在，并加热至 1700°F (925°C——译注) 时，还会有保持着少量水蒸气状态的水份，并有害于渗碳的进行。……”这句话与作者的实验是符合的，作者曾使用了含水量高达 5% 的渗碳剂，而没有降低活性。但在本实验中，很少使用超过 3% 水份的渗碳剂。

二、钢试样 试样取自直径为 $1\frac{1}{2}$ 吋的热轧洋元，车成直径 $1\frac{1}{16}$ 吋、长 1 吋的试样，表面用 0 号砂布抛光，并保存在油中。使用前先在汽油中清洗，然后用酒精洗净，干燥后称其重量。

试样所采用的钢是 S. A. E. 1020（相当于我国的 20 号钢——译注），其化学成分有下列二种：

	SR39	SR40
炭(C)	0.17%；	0.20%。
锰(Mn)	0.49%；	0.47%。
磷(P)	0.018%；	0.016%。

硫(S) 0.039%； 0.029%。

如果渗碳条件相同，上述二种钢材都具有相等的渗碳速度，渗碳后的情况也正常。

三、渗碳罐 罐用 $1\frac{1}{4}$ 吋的管子制成，长 4 吋，用灰铸铁作盖。过去曾用熟铁罐，其内壁不加清理，后发现碳酸钠与罐内壁的氧化壳起作用，因此，更换镀锌钢管，在使用前清除镀锌层。盖的内面则经车削，露出清洁的表面为止，这样，整个罐的内壁都是清洁的。

渗碳时，每罐放二个试样，位于罐的中心，周围填以足够的渗碳剂。

四、渗碳用炉及其控温设备 渗碳是用电热炉来进行的，炉膛高 $5\frac{3}{8}$ 吋，宽 $7\frac{7}{8}$ 吋，长 14 吋，在炉膛内温度均匀处放四个渗碳罐，用铬—铝热电偶连接在电位计上来测温，并再用校正过的贵金属热电偶，经常校验铬—铝热电偶。

五、渗碳操作 把四个渗碳罐冷装入炉，通电加热到实验温度后，计时并保温 7 小时，然后取出，空气冷却。

六、渗碳层的测定 用二种方法测定：(一)测定单位面积内重量的增加数；(二)用显微镜测其渗碳层深度。测定深度时，用二个数值：全渗碳层厚；过共析和共析层之和。

除称重法有时因有石墨炭沉积而发生误差外，其他结果都很吻合。下面所用到的各种数值，都是二个或二个以上试样的平均值。

催化剂浓度和温度的作用

作者所进行的实验，在广泛使用的硬木木炭中，分别加入不同量的（最高 15%）碳酸钡、碳酸钙、碳酸钠作为催化剂。渗碳温度自 650°C 起，每隔 50°C 为一间隔，至 950°C 止。

实验结果如图 1 至 20 所示。图 1 至 5 表示：催化剂量一定时，试样重量的增加与温度关系。图 6 至 10 表示：催化剂为一定量时，渗碳深度与温度的关系。图 11 至 15 表示：渗碳温度不变时，试样重量的增加与催化剂浓度的关系。图 16 至 20 表示：渗碳温度不变时，渗碳深度与催化剂浓度的关系。

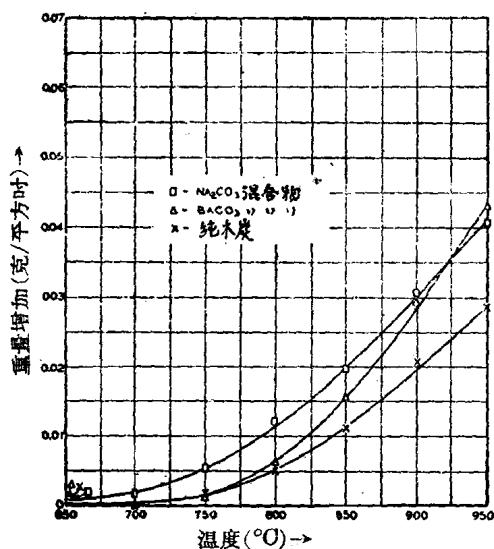


图1 S. A. E 1020 鋼, 当催化剂为 1.25% 时, 試样重量与温度关系

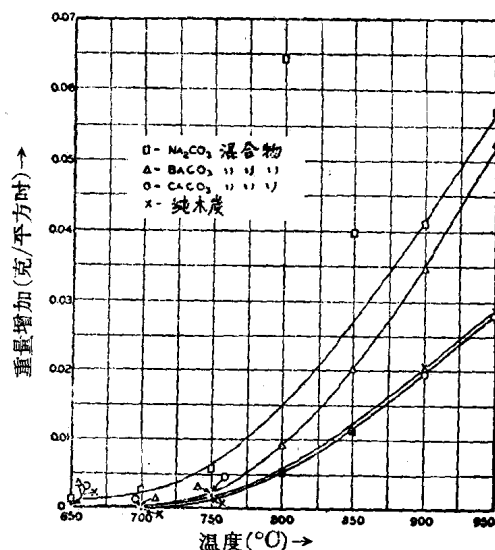


图4 催化剂含量 10% 时, 試样重量与温度关系

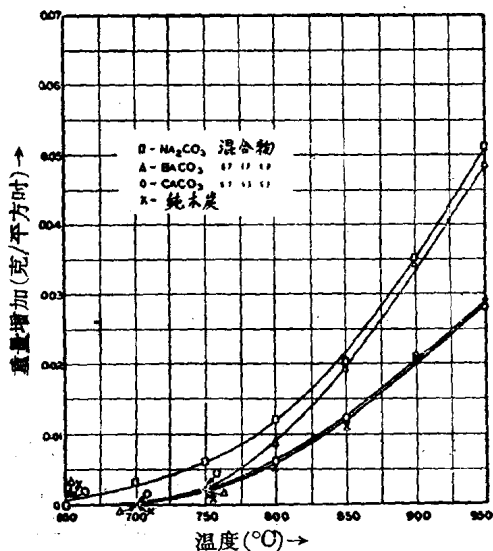


图2 催化剂含量 2.5% 时, 試样重量与温度关系

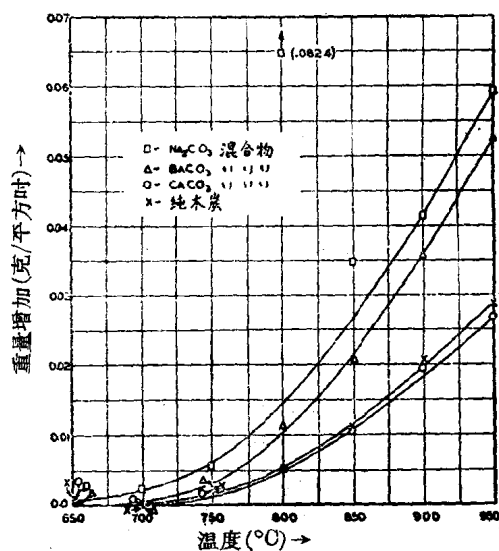


图5 催化剂含量 15% 时, 試样重量与温度关系

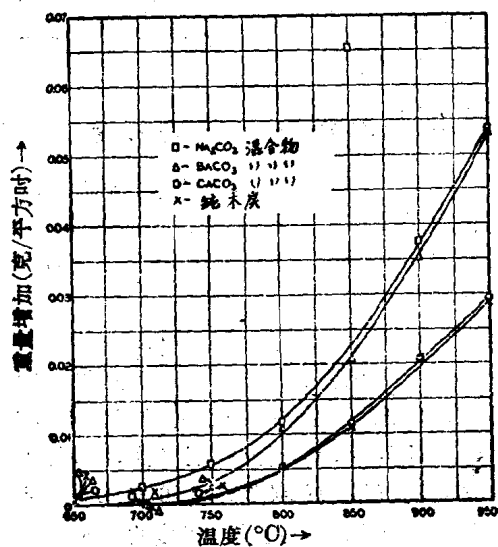


图3 催化剂含量 5% 时, 試样重量与温度关系

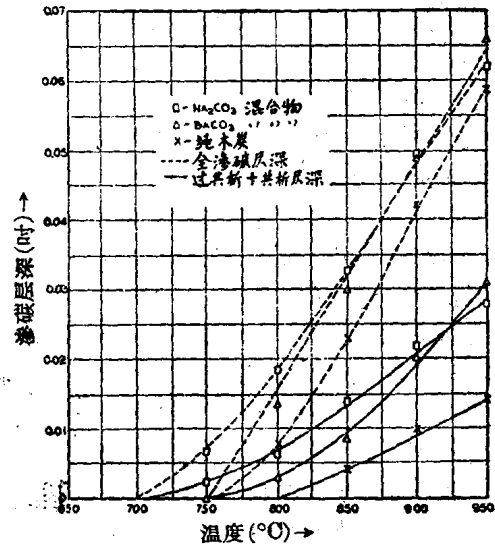


图6 催化剂含量 1.25% 时, 試样渗透层深度与温度关系

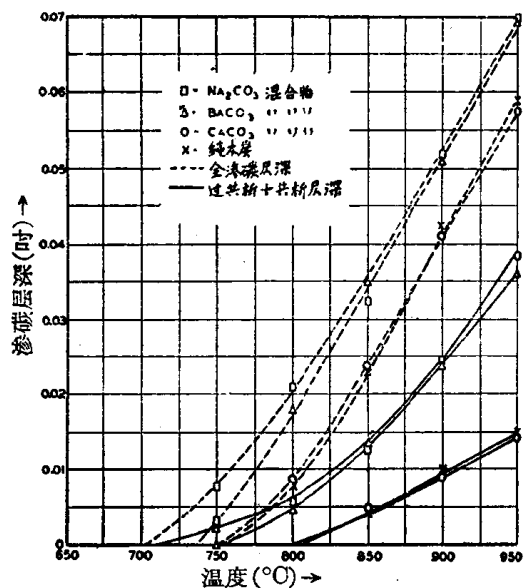


图7 催化剂含量2.5%时, 试样渗透层深度与温度关系

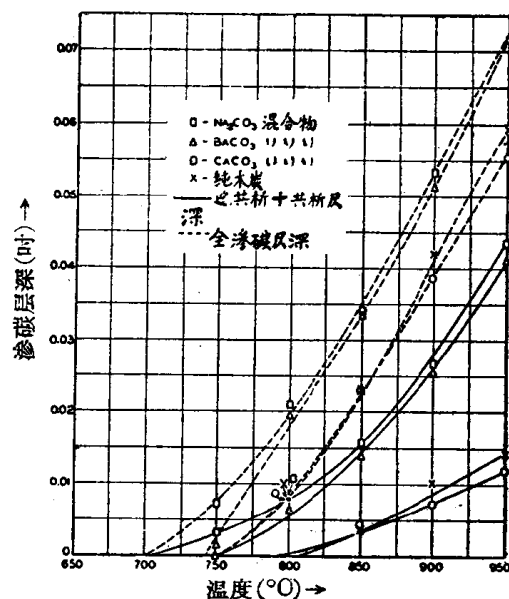


图10 催化剂含量15%时, 试样渗透层深度与温度关系

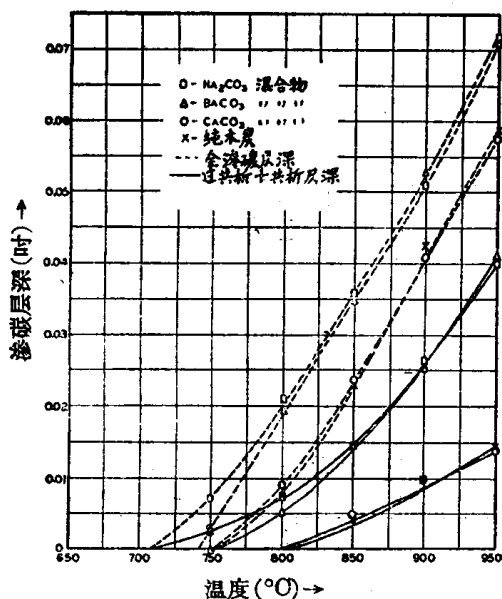


图8 催化剂含量5%时, 试样渗透层深度与温度关系

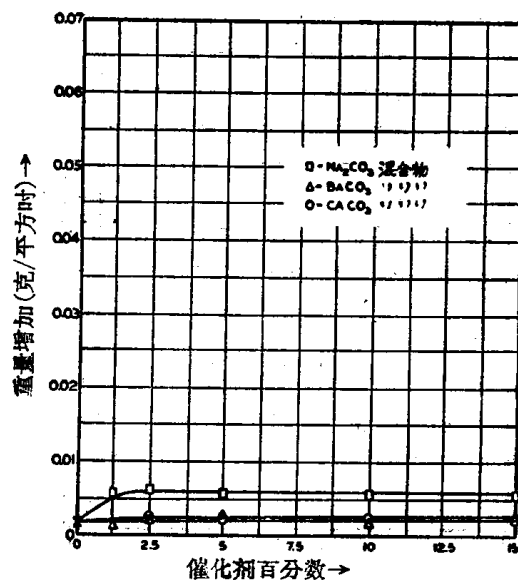


图11 当渗透温度为750°C时, 试样重量与催化剂浓度的关系

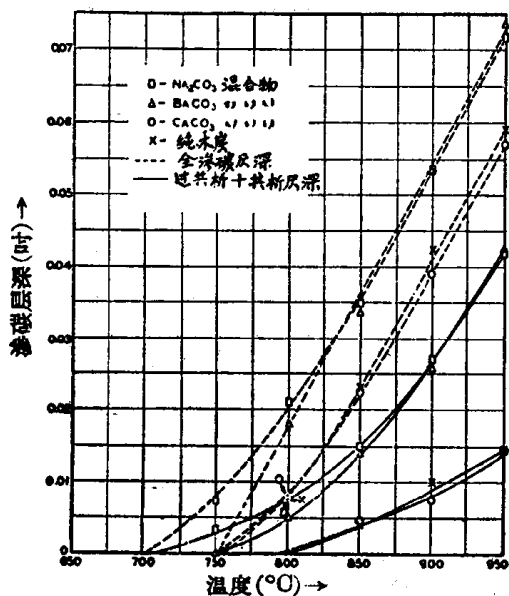


图9 催化剂含量10%时, 试样渗透层深度与温度关系

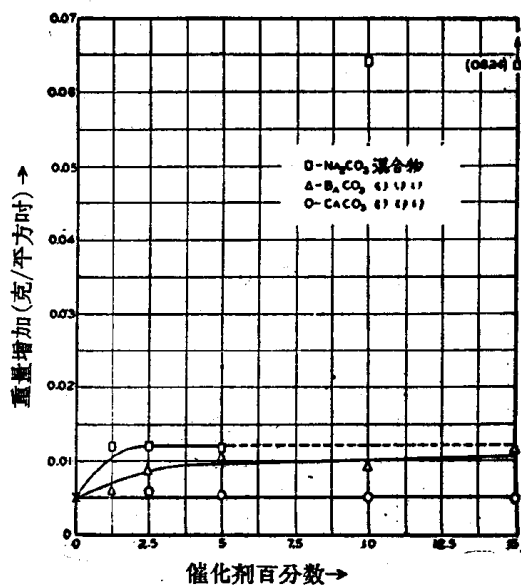


图12 当渗透温度为800°C时, 试样重量与催化剂浓度的关系

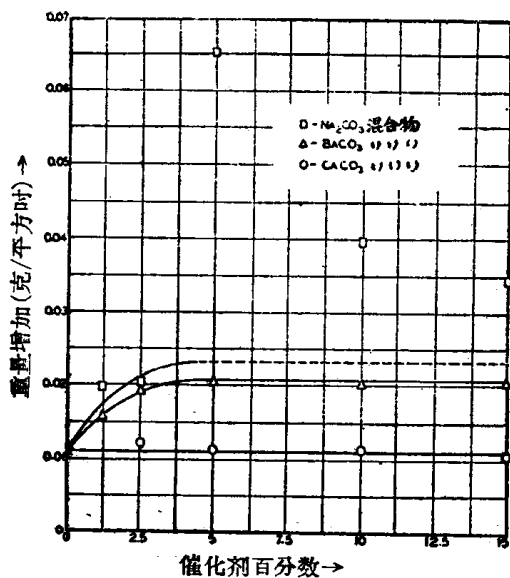


图 13 当渗碳温度为 850°C 时, 试样重量与催化剂浓度的关系

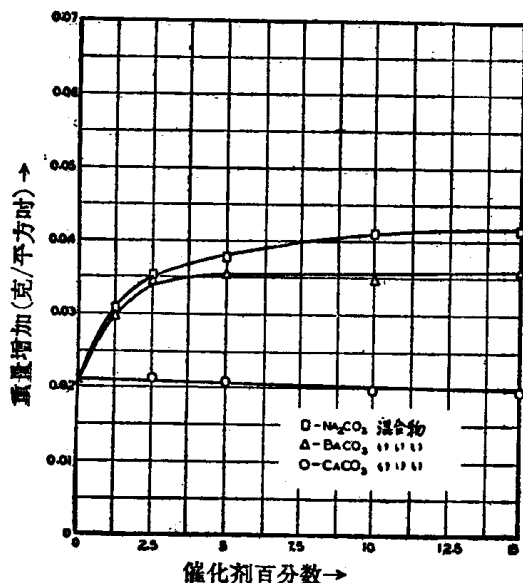


图 14 当渗碳温度为 900°C 时, 试样重量与催化剂浓度的关系

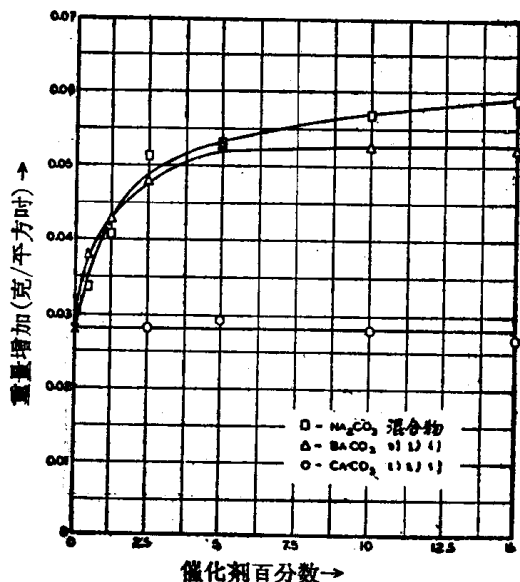


图 15 当渗碳温度为 950°C 时, 试样重量与催化剂浓度的关系

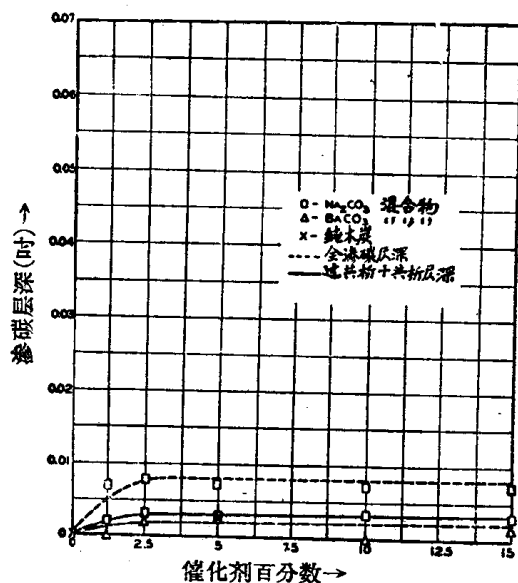


图 16 当渗碳温度为 750°C 时, 试样 渗碳层深度与催化剂浓度的关系

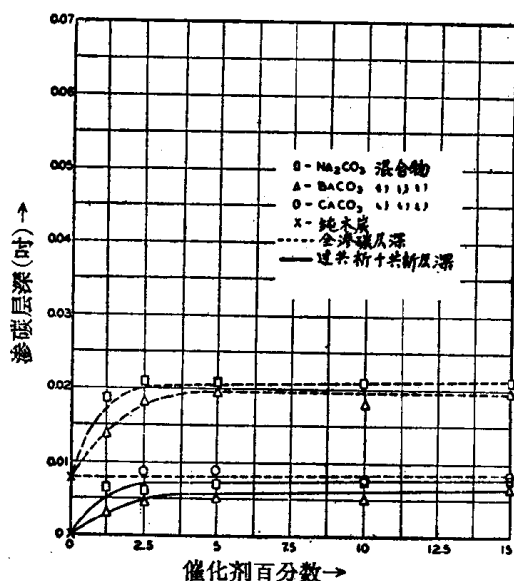


图 17 当渗碳温度为 800°C 时, 试样 渗碳层深度与催化剂浓度的关系

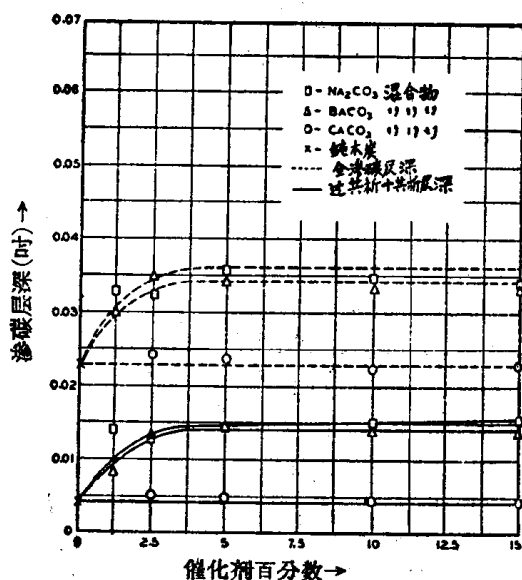


图 18 当渗碳温度为 850°C 时, 试样 渗碳层深度与催化剂浓度的关系

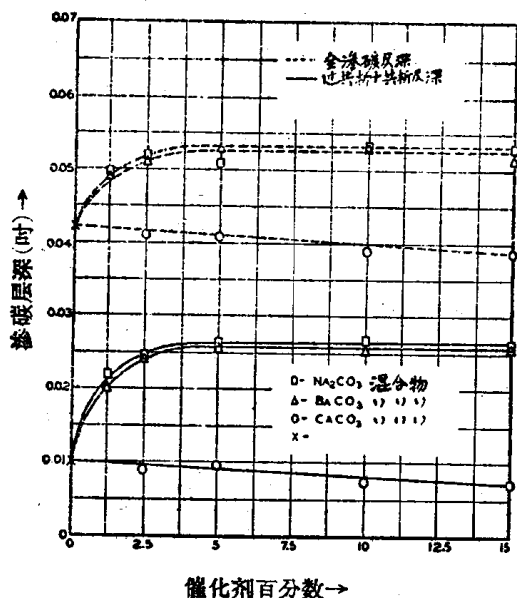


图 19 当渗碳温度为 900°C 时, 试样
渗碳层深度与催化剂浓度的关系

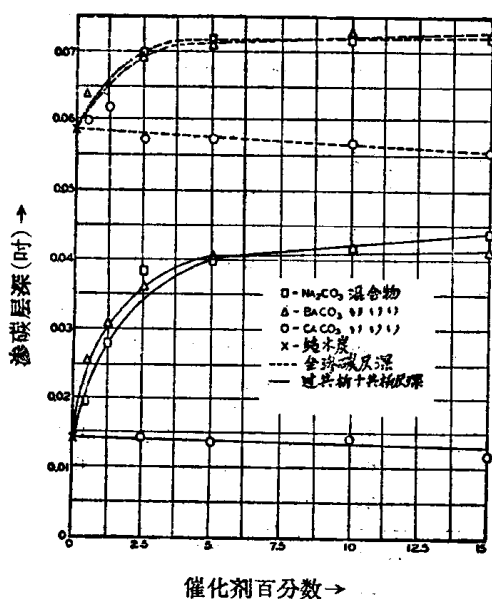


图 20 当渗碳温度为 950°C 时, 试样
渗碳层深度与催化剂浓度的关系

试样经渗碳后, 表面呈现明显的不同。在纯木炭中渗碳的试样, 表面都很光洁, 与渗碳前没有大的区别。在含有 CaCO_3 为催化剂中渗碳的试样, 表面与在纯木炭中渗碳的试样一样。但当用 BaCO_3 或 Na_2CO_3 作催化剂时, 如果渗碳温度较高, 并有足够的催化剂含量的话, 表面由于石墨炭沉积而使试样显著发黑。例如: 当渗碳温度为 950°C; Na_2CO_3 为 1.25% 时, 表面就有石墨炭沉积。 Na_2CO_3 含量增高至 10% 时, 可以看到试样表面有大量的石墨炭沉积, Na_2CO_3 超过 10% 时, 石墨炭析出量不再显著增

加。在 950°C 用 BaCO_3 作催化剂时, 含量自 1.25% 开始, 在试样表面有石墨炭析出。随 BaCO_3 含量增高至 10%, 石墨炭的析出量也增加, BaCO_3 超过 10% 后, 析出石墨炭量不再增加。一般说来, 如果渗碳温度相同, 催化剂 BaCO_3 或 Na_2CO_3 的浓度又一样, 则石墨炭的析出量并无大区别。如果降低渗碳温度, 那末, 促使石墨炭析出所需的 BaCO_3 或 Na_2CO_3 的浓度也要增加。例如: 在 800°C 或更低的温度, 即使含有 15% BaCO_3 , 也不足以形成可见的石墨炭沉积。在 750°C 或更低的温度, 含 15% Na_2CO_3 , 也不会有石墨炭析出。

纯木炭或含有 CaCO_3 的木炭作渗碳剂时, 试样表面没有石墨炭沉积。但使用强烈的 BaCO_3 及 Na_2CO_3 作催化剂时, 就有石墨炭沉积, 这似乎可以表示钢的吸碳作用也在加速。

表面沉积石墨炭的大多数试样, 石墨炭易于清除。表面清洁的试样, 重量增加, 在图 12 及 13 中, 用实线表示。但在有些情况下, 如 800°C 时, 当 10% 及 15% Na_2CO_3 或 850°C, 含有 5%、10% 及 15% Na_2CO_3 的时候, 沉积在试样表面的石墨炭, 紧密得难于去除。这时, 试样的重量增加, 就不能表示渗碳程度, 因此, 在图 12 及 13 中, Na_2CO_3 量超过 5% 时, 就用点线表示。当催化剂浓度高时, 由于石墨炭沉积, 试样重的增加就偏高。

650°C 在纯木炭, 或木炭中含有 BaCO_3 (或 CaCO_3) 中加热的试样, 表面也出现黑色, 但这种黑色, 在淡酸溶液中会溶解, 证明这层黑色外壳, 是氧化壳而不是石墨炭。在含有催化剂 Na_2CO_3 的渗碳剂中, 加热至 650°C, 表面很光洁, 没有氧化壳附着。

根据以上情况及图表, 可以看到:

1. CaCO_3 在硬木木炭中, 不是强的催化剂。
2. Na_2CO_3 及 BaCO_3 是强烈的催化剂, 当与硬木木炭混合渗碳时, 它们具有相同的催化能力。 Na_2CO_3 在通常渗碳时所用的高温时, 具有较 BaCO_3 稍高的活性。在 650°C, 700°C, 及 750°C 时, Na_2CO_3 也有一定的活性, 而 BaCO_3 则完全没有作用。

3. 图 11 至 20 中表示: 当含量超过 5% Na_2CO_3 或 (5% BaCO_3) 时, 能稍微增加一些活性, 曲线略为上升, 当含量在 2.5% 到 5% 之间, 曲线是平的。图 1 到 20 说明, 当用硬木木炭与 BaCO_3 , Na_2CO_3 或 CaCO_3 作渗碳剂时, 温度及催化剂浓度对渗碳作用, 有很大影响。

碳酸鋇, 碳酸鈣及碳酸鈉對 不同炭質物的相互作用

眾所周知, 各種不同炭質物, 具有對鋼滲碳的不同能力。焦炭雖經常用以滲碳, 但焦炭本質上不具有滲碳能力, 而木炭則有此種能力。然焦炭作滲碳劑時, 能減少滲碳劑的收縮, 同時改善了熱傳導性。馬奎特 (Mequaid) 指出: “木炭的滲碳能力, 大於碎片狀的炭極棒; 也大於石墨或焦炭”。雖然沒有說明其中是否有催化劑。

本實驗中, 採用下述的炭質物來進行探討: (1) 硬木木炭。(2) 經預加熱處理的硬木炭, 即木炭在 950°C 下加熱 1 小時, 以除去揮發物。這樣處理後, 平均重量損失達 23.4%。(3) 純蔗糖製成的木炭。即把蔗糖在玻璃皿上加熱, 成為塊狀木炭, 再在滲碳罐中, 在 950°C 加熱 1 小時。(4) 石墨。(5) 炭黑。

(6) 精炭 (Retort Carbon)。(7) 冶金用焦。除石墨與炭黑, 可不經加工即為粉狀外, 余均在使用前, 製成粉狀。各種炭質物內所含的水份及灰份如下表:

表 1 各種炭質物內所含水份及灰份

炭質物名稱	水份(%)	充分乾燥後 的灰量(%)	與熱的淡 鹽酸作用
硬木木炭	2.48	3.30	完全溶解
預加熱的硬木炭	0.20	4.00	完全溶解
糖制木炭	0.24	0.40	不溶解
石墨	0.00	0.03	不溶解
炭黑	1.33	0.05	不溶解
精炭	0.06	2.53	不溶解
冶金用焦	0.05	7.38	部分溶解

實驗所用的滲碳劑, 都是 90% 乾燥的炭質物, 加 10% 乾燥的催化劑。滲碳時是在 950°C 下保溫 7 小時後空氣冷卻。

實驗結果綜合列於表 2。

表 2 各種炭質物的滲碳作用綜合表

炭質物	測定方法	催 化 劑			純 木 炭
		Na ₂ CO ₃	BaCO ₃	CaCO ₃	
硬 木 木 炭	平均重量增加(克/平方吋)	0.0540	0.0484	0.0270	0.0287
	平均過共析十平均共析層(吋)	0.0391	0.0364	0.0112	0.0124
	平均全滲碳層厚(吋)	0.0695	0.0685	0.0569	0.0564
預加熱的木炭	平均重量增加(克/平方吋)	0.0509	0.0504	0.0244	0.0244
	平均過共析十平均共析層(吋)	0.0392	0.0389	0.0072	0.0079
	平均全滲碳層厚(吋)	0.0700	0.0699	0.0471	0.0520
糖 制 木 炭	平均重量增加(克/平方吋)	0.0516	0.0506	0.0241	0.0203
	平均過共析十平均共析層(吋)	0.0407	0.0398	0.0078	0.0053
	平均全滲碳層厚(吋)	0.0714	0.0699	0.0516	0.0494
石 墨	平均重量增加(克/平方吋)	0.0393	0.0353	0.0018	0.0036
	平均過共析十平均共析層(吋)	0.0300	0.0209	—	—
	平均全滲碳層厚(吋)	0.0665	0.0638	—	0.0042
炭 黑	平均重量增加(克/平方吋)	0.0506	0.0452	0.0094	0.0082
	平均過共析十平均共析層(吋)	0.0394	0.0347	—	—
	平均全滲碳層厚(吋)	0.0678	0.0672	0.0288	0.0310
精 炭	平均重量增加(克/平方吋)	0.0452	0.0113	0.0079	0.0027
	平均過共析十平均共析層(吋)	0.0350	—	—	—
	平均全滲碳層厚(吋)	0.0694	0.0298	0.0098	—
冶 金 用 焦	平均重量增加(克/平方吋)	0.0353	0.0434	0.0311	0.0029
	平均過共析十平均共析層(吋)	0.0208	0.0322	0.0133	—
	平均全滲碳層厚(吋)	0.0628	0.0633	0.0642	—

得到如下的結論:

1. 當沒有催化劑時, 三種不同的木炭, 優於其

余的炭質物。經預加熱的木炭的活性較一般木炭差, 大概是揮發的碳氫化合物, 已揮發的緣故。糖制

木炭是三种木炭中活性最差的一种。石墨、炭黑、精炭及冶金用焦，虽可渗碳，但渗碳能力与木炭相较，要差得多。

2. 碳酸鈣的活性很差，若与冶金用焦混合作渗碳剂时仍有渗碳能力，但不能与碳酸鋇或碳酸鈉相提并論。試图用下列設想来闡明当碳酸鈣与冶金用焦作渗碳剂时，所以具有活性的机理：資料証明，煤的灰份，大部份由 SiO_2 、 Al_2O_3 及 Fe_2O_3 所組成。無論在灰份中、在原煤中或在焦中，所有这些氧化物都不是单独存在的。在原煤或焦中，鉄是以硫化物或硅酸盐的形式存在，因此，鉄就不能作为催化剂而参与反应。当加入强碱性的 CaCO_3 后， CaCO_3 与硫或二氧化硅結合，使鉄还原。在渗碳的条件下，这种还原了的鉄是以細小的金属状态参与反应，正如資料中指出的那样，金属鉄与鎳一样，能具有催化作用。劳特門 (Rodman) 发现渗碳剂的活化，只用 Fe_2O_3 与 CaCO_3 ，而完全不用 BaCO_3 或 Na_2CO_3 作催化剂。

3. 碳酸鈉与各种炭质物混合使用时，都有良好的活化性能。

4. 除精炭外，碳酸鋇与其余的炭质物均有活化效能。大概是因 BaCO_3 与精炭中灰份結合，大大的降低活性之故。

5. 虽在大多数情形下，碳酸鋇或碳酸鈉，具有同样的活化效能。但碳酸鈉的活性似稍好。当用冶金用焦时，碳酸鋇則較碳酸鈉好。

6. 当不用催化剂时，經預热的木炭的活性較差，但当加入碳酸鈉或碳酸鋇后，渗碳速度稍减或并不减小。

7. 其余几种混合物，如糖制木炭与碳酸鈉 (或碳酸鋇)；炭黑与碳酸鈉的活性，与木炭及相应的碳酸盐混合后的活性一样。

8. 灰份很低的炭黑及石墨与純炭相似，但若沒有催化剂，渗碳能力不强 (炭黑較好)。当加入碳酸鈉或碳酸鋇后，渗碳能力显著增加 (炭黑仍优于石墨)。

9. 試样表面沉集的石墨炭量与渗碳能力之間，有一定关系。有石墨炭析出于試样表面时，也即表示具有高的渗碳能力。硬木木炭、預加热的木炭及糖制木炭中含有碳酸鈉 (或鋇盐) 时，易于沉析石墨，特別当使用碳酸鈉作催化剂时，最易发现石墨。炭黑与碳酸鈉作渗碳剂时，情况也相同。其余各种不易析出石墨炭，它的渗碳能力也差。

渗碳剂在使用中所发生的变化

一、催化剂的損耗及其对渗碳活性之关系 为了解鈉 (鋇或鈣) 在使用中損耗情况，通过一系列的实验后指出：当渗碳剂未使用前，鈉 (鋇或鈣) 可以 100% 的提取回收，已用过的渗碳剂，則不能全部回收。这些金属的損耗量，往往超过加入量的 50%，但这是指活性强的碳酸鈉和碳酸鋇而言，碳酸鈣由于活性不强，使用后回收仍可达 100%。

进一步的实验发现，碳酸鈉 (或鋇盐) 并非真正損耗掉，用通常的提取方法时，残留在低温时所形成的灰份中，若灰份亦予回收，則鈉或鋇量几可完全回收。

用 90% 木炭加 10% 催化剂，在 950°C 至 650°C (每 50°C 为一間隔) 保温 7 小时，空气冷却，其余工艺仍如前述，結果如图 21 至 23 所示。

图中表明，碳酸鈣在任何情况下，几乎沒有損耗，也說明了碳酸鈣作催化剂时是几乎沒有活性的。碳酸鋇的損耗，随渗碳温度的提高而增加。用增加重量与渗碳层深度来表明渗碳程度的曲线說明，在低温时，碳酸鋇的損耗小，因而它不是强烈的催化剂。但当高温时，碳酸鋇的損耗量也增大，因而在高温下，碳酸鋇是强烈的催化剂。碳酸鈉的損耗，自 650°C 开始随渗碳温度的提高而增大，在 800°C 处出現最高峰，从图 22 及 23 的重量增加及渗碳层深度表明，碳酸鈉在各个进行实验的温度下，活性都是很强的。

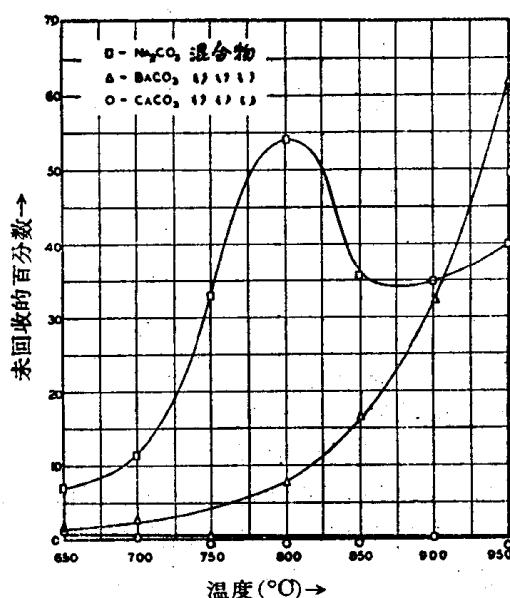


图 21 未回收的 Na 、 Ba 及 Ca 的百分数与温度的关系

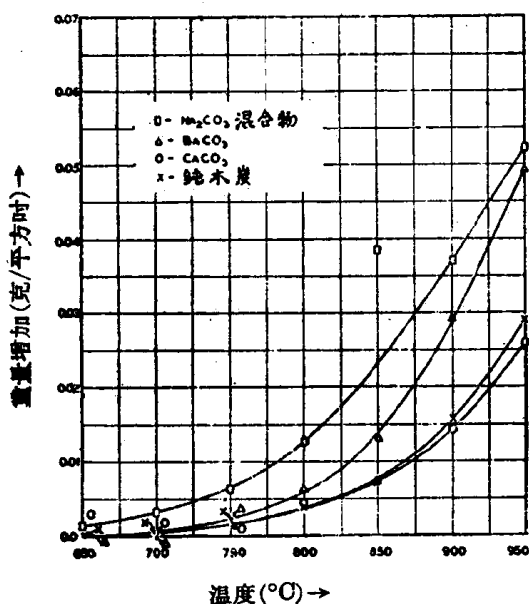


图 22 催化剂含量 10% 时, 试样重量增加与温度的关系

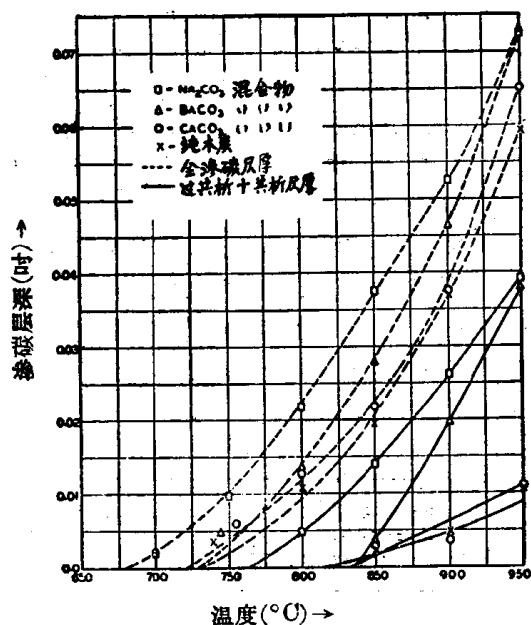


图 23 催化剂含量 10% 时, 试样渗碳层度与温度的关系

考查渗碳后试样表面: 用碳酸钠 (或钡盐) 作催化剂, 当渗碳温度足够时, 有石墨炭析出。碳酸钠在 850°C 时所沉集石墨炭, 已多得不易清除。因而用测定重量增加的办法, 也就没有意义。

钠与钡的碳酸盐易有石墨炭沉析, 而碳酸钙则无, 同时, 钠与钡的碳酸盐, 在使用中有损耗, 而碳酸钙则无。根据这些现象, 可以得出结论: 催化剂的损耗, 是由于形成沉析出石墨炭, 包围了催化剂的颗粒, 使它们在回收的溶液中不溶化。如碳酸钡, 在第三次用热的淡盐酸处理后的溶液中, 没有发现钡, 但

在沉淀的残灰中, 可发现其余的钡。在第三次处理中, 仍可发现少量的钠。

问题在于这种被石墨炭包围了的催化剂, 在下次使用中, 能否继续发生作用? 用糖制木炭 (制备方法如前) 90%, 与催化剂 (钠或钡的碳酸盐) 10% 混合, 作为渗碳剂。在 950°C 保温 7 小时, 共前后连续渗碳三次, 每次使用后均经测定催化剂的含量, 使用前并经 105°C 烘干, 所得结果如图 24 及 25。图中每次余存的碳酸盐量, 系根据测得的钠或钡量换算而成 (虽然, 余存的催化剂不一定是碳酸盐)。

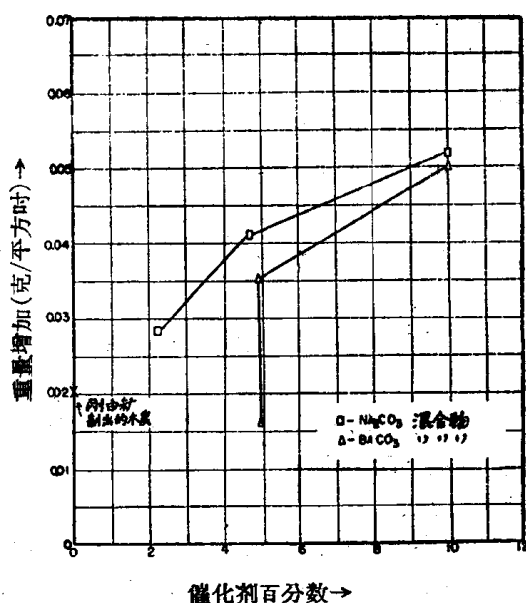


图 24 在 950°C 时, 余存催化剂量与试样重量间的关系

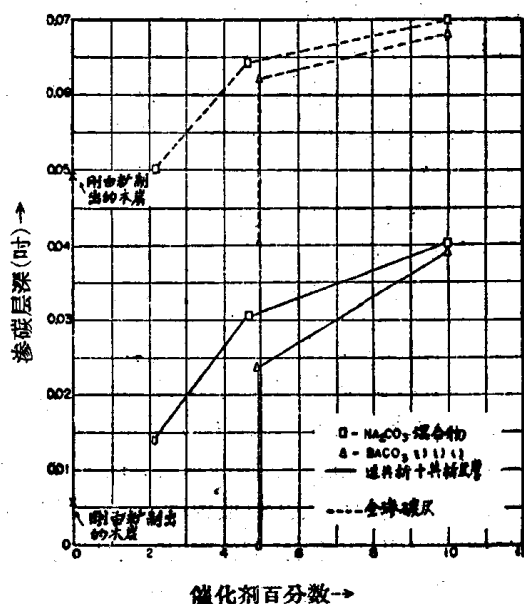


图 25 在 950°C 时, 余存催化剂量与试样渗碳层深度的关系

上图曲线说明,碳酸钠虽经三次使用,仍具有活性,而碳酸钡,在第二次使用时,尚有活性,但在第三次使用时,虽还余存 5% BaCO_3 , 但活性已几乎没有了。

二、使用时碳酸盐的分解 几次试验表明,在 950°C 、7 小时的渗碳过程中,碳酸钠是完全分解的,因为当分析时,提取的碱,都是以氢氧化化合物的形式出现的。关于渗碳时 Na_2CO_3 的分解速度,还须进一步研究。

三、使用时的活性衰退 实验是用硬木木炭,分别与 2.5% Na_2CO_3 (或 BaCO_3 , 或 CaCO_3) 的混合物作为渗碳剂,连续使用三次而不添新料。其所以采用 2.5% 的催化剂,是因为从图 1 至 20 中,知道催化剂含量小于 2.5% 时,活性易于衰退。

第一次渗碳,是用 4 个渗碳罐,内装相同的渗碳剂,经前述工艺渗碳并空气冷却。当第二次则合并 4 罐的渗碳剂,装入二个罐来渗碳。第三次则合并装入一罐。所以这样做,是因渗碳剂在每次使用中减少了体积的缘故,结果如下图 26 及 27。

用碳酸钠(或钡盐)作催化剂的渗碳试样,表面均有黑而平滑的石墨炭沉集。第一次渗碳较第二及第三次更多。用木炭加碳酸钙或纯木炭作渗碳剂时,试样表面均甚光洁。

不论使用何种催化剂,第一次渗碳后,渗碳剂损耗重量约 25%,第二及第三次渗碳后,损耗的量很小,且损耗百分率也相似。

用木炭加碳酸钙或纯木炭作渗碳剂时,第二次活性比第一次衰退,是由于挥发物的去除之故。在

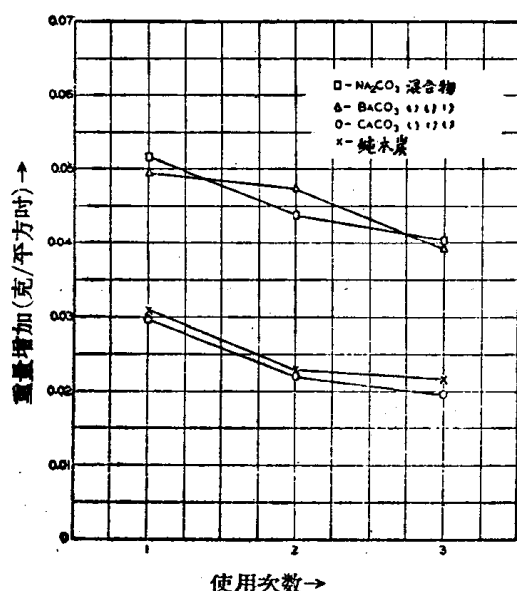


图 26 活性衰退与使用次数对试样重量增加

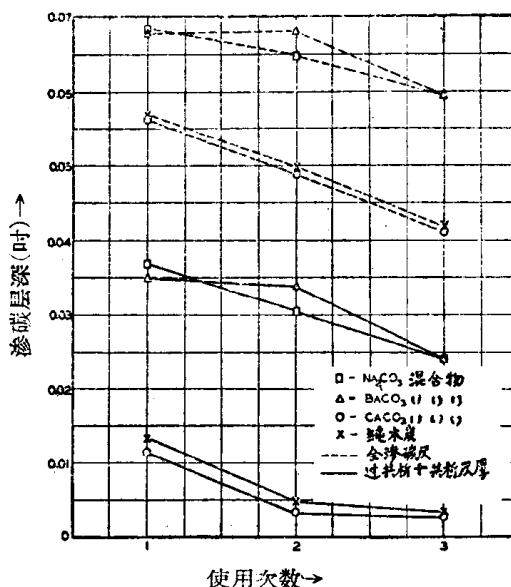


图 27 活性衰退与使用次数对试样渗碳层深度

图 26 及 27 中,测定增加重量及过共析加共析层厚的结果表明,第三次使用时的活性衰退,不及第二次来得多,这说明第三次渗碳时,碳酸钙的活性已稳定。

碳酸钠(或钡盐)作催化剂的渗碳剂,活性的不断衰退,可以这样来了解:第一次渗碳,损耗了约 25% 的挥发物,这样,一方面增加了催化剂的浓度,提高了渗碳速度。另一方面,则减少了渗碳剂的容量,同时,由于石墨炭包围了催化剂,也降低了渗碳的活性。由于第二次渗碳稍为减少了重量,因而提高了催化剂的浓度,所以第二及第三渗碳时,实际上催化剂的浓度是相等的。第三次渗碳时,活性所以衰退,是因为活性确已衰退了,同时,可以用部分催化剂颗粒被石墨炭所包围来解释。

渗碳剂的再生

最广泛流行的渗碳机理,认为这样:渗碳剂中的碳酸盐,逐渐分解成 CO_2 , CO_2 再与炭作用,生成具有活性的 CO 来进行渗碳的。这种理论的代表者说:“渗碳剂的再生,只要将渗碳剂经过时效处理(在渗碳时,碳酸盐分解而成的氧化物,当有机会吸收二氧化碳后,可再行结合为碳酸盐),来恢复活性。但依诺斯(Enos)则说:“朴多(Potter)虽用不同的方法来试验,但都未能使催化剂再生完全”。

本文作者对这个问题所做的实验,以下列四种渗碳剂来进行:(1)纯硬木木炭。(2)90% 木炭加 10% Na_2CO_3 。(3)90% 木炭加 10% BaCO_3 。(4)90% 木炭加 10% CaCO_3 。每种渗碳剂所用的木炭,均经干

干燥处理。試驗用下列三种方法：

(1) 4个渗碳罐中，都装相同的渗碳剂。在950°C保温7小时后，空气冷却約15分钟，立即合并装入二个罐內，再进行第二次渗碳。

(2) 另外4个渗碳罐中，都装相同的渗碳剂。經第一次渗碳后，取出渗碳剂，放空气中时效5个月。再經干燥处理后，合并装入二个罐內，进行第二次渗碳。

(3) 另外4个渗碳罐中都装相同的渗碳剂，經第一次渗碳后，取出渗碳剂。在渗碳剂中通入带有水蒸气的 CO_2 气体，直到渗碳剂中催化剂全部变为

碳酸盐为止。再經干燥处理后，合并装入二个罐內，进行第二次渗碳。

空气时效处理5个月后的渗碳剂，分析結果，表明含99.2% Na_2CO_3 及0.8% NaHCO_3 。鋇及鈣也沒有完全轉变为碳酸盐。通二氧化碳的渗碳剂，經連續緩慢地通了5个月，其間并不时取样分析，直到全部轉变为碳酸盐。鋇最先轉变完全，其余如鈉及鈣还要更长的時間。所以通水蒸汽是为了加速 CO_2 的吸收，但当通了4个月时，一种也未轉变完全，到5个月終了，鈣才完全轉变，鈉則仍含有碳酸鈉与重碳酸鈉。

表3 渗碳剂再生的平均数值

重量增加 (克/平方吋)	过共析 + 共析层厚 (吋)	全 渗 碳 层 厚 (吋)
	第一次渗碳 (新渗碳剂) 碳酸鈉混合物	
0.0593 0.0588 0.0579	0.0438 0.0424 0.0425	0.0744 0.0738 0.0733
	碳 酸 鋇 混 合 物	
0.0516 0.0525 0.0526	0.0419 0.0410 0.0406	0.0718 0.0733 0.0703
	碳 酸 鈣 混 合 物	
0.0304 0.0309 0.0289	0.0176 0.0163 0.0136	0.0588 0.0576 0.0582
	純 木 炭	
0.0306 0.0313 0.0291	0.0179 0.0170 0.0163	0.0589 0.0572 0.0570
	第二次渗碳 (已經处理)	
未时效 通 CO_2 空气时效	未时效 通 CO_2 空气时效	未时效 通 CO_2 空气时效
	碳 酸 鈉 混 合 物	
0.0513 0.0507 0.0524	0.0415 0.0420 0.0420	0.0724 0.0722 0.0723
	碳 酸 鋇 混 合 物	
0.0485 0.0485 0.0498	0.0390 0.0390 0.0394	0.0710 0.0704 0.0708
	碳 酸 鈣 混 合 物	
0.0221 0.0219 0.0189	0.0071 0.0068 0.0035	0.0523 0.0514 0.0491
	純 木 炭	
0.0213 0.0237 0.0218	0.0070 0.0075 0.0060	0.0490 0.0497 0.0496

实验結果如表3，由表中可看出，不論是空气时效，或通 CO_2 的渗碳剂的活性，与渗碳后立即进行第二次渗碳的活性，沒有大的区别。

问 题 討 论

(1) 魏若理 (John. F. Wyzalek.) 书面提問：

1. 由于生产上常用碳酸鈣作催化剂，并常与碳酸鋇合用。作者文中指出，碳酸鈣的活性很差，但用

不同量的 CaCO_3 与 BaCO_3 合用，作为催化剂的試驗，是否进行过？

2. 作者指出， BaCO_3 在第三次使用后，活性大为衰退，这与一般概念相反，希望能与生产相似的情况下，进行一系列的試驗，可能会得到不同的結果，例如用耐热合金罐来代替現在的熟鉄罐，同时罐的設計与大小也能与生产中使用的接近，渗碳温度能在1675~1700°F之間，无疑的，不同的情况会得

不同的結果。

(2) 馬亨 (E. G. Mahin) 書面提問: 大體說來, 雖然加熱條件、保溫時間、材料性質相似, 實際生產與小規模的實驗室試驗的結果, 不能完全相似, 更可惜的是, 作者用這樣小的滲碳罐與粉狀的滲碳劑。

滲碳作用決定於參與物彼此之間的接觸、加熱周期以及滲碳劑的化學成份與物理性質。所謂接觸, 也包含著塊狀滲碳劑與滲件間的气体流通, 而粉狀滲碳劑不符這種理想。同時, 試樣直徑 $7/16$ 吋, 長 1 吋, 周圍只有 $9/32$ 吋的粉狀滲碳劑, 粉狀滲碳劑易被塞得過緊或過松而形成阻力 (這可以用大的滲碳箱及小塊的滲碳劑來避免形成阻力)。

此外, 沿軸心方向觀察試樣的滲碳層深度時, 觀察是否不止一處, 滲碳層的均勻性如何? 因為根據實驗情況, 試樣的頭部, 滲碳層會較深。

作者指出: 用鋇或鈉的碳酸鹽作催化劑的滲碳劑, 會在試樣表面形成石墨析出, 在某些情形下, 且不易清除, 作者是否作過實驗來証實這析出物確是石墨炭? 一般說來, 石墨炭析出物是易于清除的。目前的析出物, 可能是有部份熔融的催化劑, 膠結了粉狀滲碳劑, 附着於試樣外表, 這就難於清除了。

作者指出: 滲碳劑中含有 2~3% 的水份, 當滲碳劑中有催化劑存在時, 不影響滲碳效果。關於上述這點可能在理論上有相反的观点: 在加熱初期, 水份的蒸發與膨脹, 使部分空氣逸出滲碳罐, 而余下的水氣在高溫與炭作用的結果, 產生了相等體積的氫與一氧化碳。氫則會降低滲碳能力, 因此未經干燥又未加催化劑的木炭, 就降低了活性。但若有催化劑存在時, 能分解出二氧化碳, 從滲碳罐中驅逐了大部份水蒸氣。使水份的不利作用減到最小。

此外, 用過的滲碳劑, 在空氣中時效來再生的問題, 對我來說, 有不同的观点。在滲碳溫度下, 炭是逐步被氧化的, 包括灰份在內的无机化合物, 必然在某種程度上, 會與碱性的催化劑結合。成為部份熔融象渣似的物質使部分催化劑不可能與二氧化碳結合而再生。

(3) 威廉 (G. T. Williams) 口頭提問: 根據我的經驗, 當使用低活性的滲碳劑時, 用一根一面經過機械加工而另一面仍留存著氧化皮的試樣來滲碳, 則經機械加工的一面具有低的滲碳層及低的炭含量。我們曾用試驗証實在機械加工的一面生銹後 (氧化皮), 或塗上一層氧化鐵以後, 則兩面具有同等的滲碳能力。用碳酸鋇的滲碳劑也是這樣 (碳酸鋇

含量不高時)。我們曾發現, 當在滲碳箱底層, 放一層厚 $1/8$ 吋的水後, 經機械加工的一面, 就會有相等深度與濃度的滲碳層。這可能是具有氧化皮的一面, 先取得碳, 若碳富余時, 就無區別。

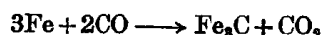
(4) 賈利 (H. H. Lurie) 口頭提問: 實際生產中, 滲碳劑用的催化劑, 常包括不同量的三種碳酸鹽 (指鈉、鋇及鈣的碳酸鹽——譯注), 以前的研究者指出: 在 $1300 \sim 1400^{\circ}\text{F}$ 間, 碳酸鈉具有很大的活性; 碳酸鈣則在 $1500 \sim 1600^{\circ}\text{F}$ 之間; 碳酸鋇在 $1600 \sim 1700^{\circ}\text{F}$ 之間。我們相信, 它與合金元素一樣, 其中某些元素只有很少作用, 甚至沒有作用, 但當與另一種或多種合金元素合用時, 能表現出很大的作用。因此, 在 CaCO_3 中再加入其他的催化劑, 成為二種或三種的催化劑組, 這是合乎邏輯的。

作者解答

威廉先生提出的關於鋼樣表面有一層氧化鐵, 會加速滲碳的問題, 本文作者未進行過這種試驗, 但曾有人用氧化鐵與硬木木炭混合滲碳, 發現有一定的活化作用。此外 Guthrie 曾在氣體滲碳時, 發現薄層的氧化鐵會增加炭的吸收速度。這兩個例子表明, 氧化鐵可以還原成為金屬鐵, 這種細粒狀的金屬鐵可加速滲碳反應。

馬亨及魏若理兩先生提出的關於本文作者實驗設備及方法與生產條件不完全符合的問題, 本文作者考慮所採用的實驗設備與方法, 可以得到正確結果。這是因為根據滲碳的原理, 可以用小型的實驗室設備來進行研究, 正如研究其他化學反應一樣。作者認為, 進行滲碳原理的實驗, 採用大設備會造成解釋困難與錯誤的結論。例如: 考慮到小的滲碳罐可以加熱快些, 滲碳劑的熱傳導就變得不重要, 滲碳罐心部的溫度在爐溫到達後幾分鐘內就可以到達。所有在滲碳罐中的試樣, 可以很好的獲得相似的效果。如採用大的生產設備時, 則加熱慢, 熱傳至滲碳罐中心就須要很長的時間。同時試樣在滲碳罐中的位置, 對滲碳的程度也有影響。

如果所有的其他因素相同, 關於粉狀滲碳劑是否不及塊狀的問題。本文作者回答說: 從理論上來說, 粉狀滲碳劑的滲碳速度大於塊狀。當鋼在滲碳過程中, 有兩種反應同時發生。在鋼的表面有下列反應:



在滲碳劑之間有 $\text{C} + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO}$ 的反應。這種反應繼續不斷的進行。气体的扩散过程是根据 Fick

的扩散定律来进行的： $\frac{dW}{d\theta} = KA\left(\frac{dc}{dx}\right)$

$$\frac{dW}{d\theta} = \text{物质迁移速度}$$

K = 扩散常数

A = 表面积

$$\frac{dc}{dx} = \text{浓度梯度}$$

在其他因素相同时,如果浓度梯度 $\frac{dc}{dx}$ 增加,在钢与木炭之间,物质的迁移速度也增加。因为,在钢与气体之间及木炭与气体之间的气体成份,处于平衡状态。

以上两种不同表面的浓度差,与渗碳温度及钢表面奥氏体的含碳量有关。我们若用改变渗碳剂颗粒大小的办法,来减小钢与炭之间的平均作用距离,则浓度梯度 $\frac{dc}{dx}$ 就会增加,钢与木炭之间的气体流速也相应增加。几年前,在本文作者指导下的两位大学生曾进行过试验,并得到同样的实验数据,他们用两种方法来进行试验,即:(1)用不同粒度的木炭来进行*,结果是木炭粒子愈小,渗碳速度愈快,综合其结果如下表:

木 炭 大 小		渗炭后增加的重 量(克/平方吋)
通过筛号	未通过筛号	
3*	4*	0.0154
4	6	0.0175
6	10	0.0181
10	20	0.0186
20	35	0.0193
35	—	0.0226
粉末状	—	0.0236

(2) 用生产上常用的渗碳剂来进行,但渗碳剂的颗粒分为块状及细粉状两种,这两种渗碳剂试验后,也是粉末状的具有快的渗碳速度,其结果综合如下:

渗 碳 剂	渗炭后增加的重量(克/平方吋)	
	块状渗碳剂	粉状渗碳剂
生产上用的渗碳剂甲	0.0448	0.0469
生产上用的渗碳剂乙	0.0349	0.0434

注: 渗碳工艺: 950°C 下保温 6 小时后空气冷却。

本文作者感到,粉末状渗碳剂可以增快渗碳速度,同时试样上的渗碳层厚是均匀的。

馬亨教授提出的试样表面黑色沉析物的问题,本文作者认为,所以证实这沉析物是石墨炭的原因是:当摩擦试样表面时,呈黑色光泽,有润滑的感觉,又不溶于热水。

本文作者说,他对馬亨教授所提出的关于渗碳剂中催化剂的作用的理论是了解的。理论阐明了碳酸钠与碳酸钡之能加速反应,是由于碳酸盐逐渐分解了二氧化碳,而 CO_2 又与渗碳罐内热的木炭作用,生成了富有 CO 的气氛。馬亨 (Mahin) 教授的理论的特点是:已用过的渗碳剂,当再加热到渗碳温度时,渗碳剂中的氧化物,能与 CO_2 结合而自动再生。同时,说明了渗碳剂中的氧化物,或氢氧化合物与 CO_2 结合后,其活性与等量的碳酸盐一样。

本文作者,同意馬亨教授的意见,即文中所列表 3 中的结果,不能否定馬亨教授的理论,正如馬亨教授所设想的,碳酸盐能在加热时自动再生,那末,在室温下时效,能否吸收 CO_2 ,就不会有结果了。表 3 中的结果,仅能证实使用过的渗碳剂,用时效来增加活性,是没有事实根据的。

本文的论点,不是根据碳酸钠的接触作用,而是依据 Na_2CO_3 逐渐分解而产生 CO_2 的理论。如前文中所述, Na_2CO_3 的提取及分析试验表明,钠是以氢氧化合物形式出现的。这说明碳酸盐实际上已完全分解。虽然还没有证据,当碳酸盐近乎全部分解时,接触催化作用会减弱。

(傅松園摘译自 Transaction of American Society for Metals Vol. 29, 1941, p. 167—209)

* 渗碳剂是未加催化剂的硬木木炭。

渗碳工艺: 950°C 下保温 6 小时后空气冷却。

4 1/4% 鎳-鉻-鉬表面硬化鋼的 固体渗碳和箱退火

Dawes, O.

提 要

本文介绍各种固体渗碳剂对 4 1/4% 鎳-鉻-鉬鋼的渗碳, 以及这些固体渗碳剂对渗碳层的“淬火”硬度、显微組織、含碳量和退火特性等的影响以及防止生成大量网状碳化物的渗碳剂和标准退火处理法。本文的第一部分为有关渗碳問題, 而第二部分则为有关退火問題。

以习用的方法对普通低碳鋼进行固体渗碳和热处理, 现已发展成为一种专门工艺, 且在很久以前已积累了一些实际資料。但自从使用合金表面硬化鋼以来, 渗碳剂和退火方法都未作较大改进。

目前这些渗碳剂可使渗碳层的含碳量高达 0.90% 以上。象这样的含碳量只适宜于普通碳鋼。至于合金成份较高的鋼, 特别是 En39B 一类, 高碳分将引起下列不良的后果:

(1) 在渗碳层的外部边缘发展成大量球状碳化物組織层, 这种球状碳化物組織层的形成, 必然使奥氏体中的合金成份大为减少, 結果, 渗碳层外圍的 $M_s - M_f$ 温度范围提高。因此, 淬火硬化时, 首先完成转变的为外圍层, 而最后完成转变的則是中間层或中間地带(因 $M_s - M_f$ 温度范围較低)。所以后者转变时所造成的膨胀将产生足使已硬化的表面层发生断裂的应力。

(2) 在晶界周围产生过量的网状渗碳体的碳化物, 使构件必須加以磨光, 因而这种构件在进行研磨工序时常会发生裂縫。

(3) 在渗碳后的冷却时, 殘留的奥氏体使退火性能复杂化。

(4) 在淬火硬化时, 殘留的奥氏体使渗碳层的硬度值降低。

采用固体渗碳法时, 如果以变动温度或通过扩散来控制高碳成份, 則所得的結果不能令人滿意。因此作者曾改变各种固体渗碳剂成份, 也即改变催化剂的质和量, 以观察其效果, 并在本文第一部分中加以討論。

由于生产上的原因, 往往有必要在渗碳处理后对构件进行机械加工, 而不能以电镀或其它方法来

防护某些需要保持软化的部分。普通低碳表面硬化鋼因渗碳层与中心部分的硬度均相当低, 所以经过“渗碳”以后, 机械加工并不困难。但对于 En39B 一类的高合金表面硬化鋼情况就不同, 这种鋼即使经过固体渗碳和箱冷却以后, 其硬度值仍在 40 至 60 洛氏 C 之間。这是因为高合金鋼的转变性能极为緩慢。高合金鋼经过渗碳处理和相当緩慢的冷却以后, 其組織为奥氏体基体中包含着貝氏体和馬氏体的硬性針状組成物。本文第二部分叙述了确立最短退火周期方面所作之調查研究, 以便获得有利于机械加工的組織。

固 体 渗 碳

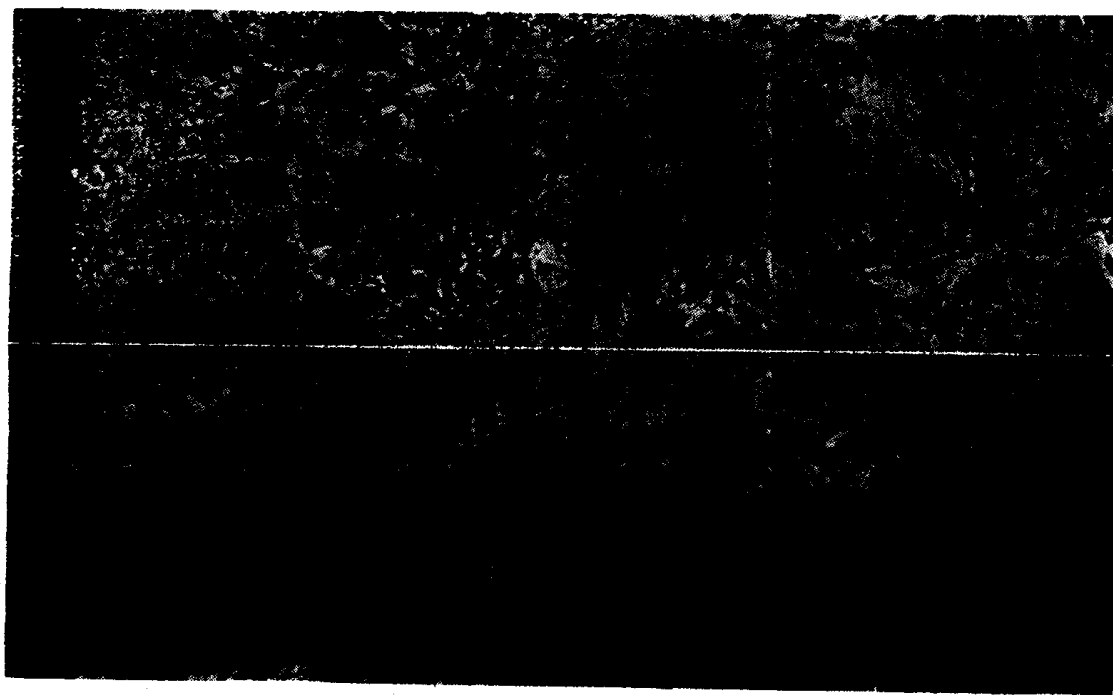
目前的渗碳剂

目前市上有两大类固体渗碳剂, 其特点在于所加催化剂的方法有所不同。第一类固体渗碳剂, 即一般所謂“涂表面催化剂”, 是由木炭所組成, 在木炭的表面粘附着一种常用糖浆凝結起来的催化剂, 通常为碳酸鉬。在另一类平常称之为“浸渗催化剂”的固体渗碳剂中, 所采用的催化剂为水溶性浸渗催化剂。制成这一类固体渗碳剂的方法是将木炭浸在碳酸鈉或碳酸鈣的溶液中。

大多数渗碳剂虽然以各种名称出售于市場而不詳細列明成份, 但木炭上所加催化剂的量一般可在 5 到 20% 的变动范围內。表 1 所示为目前所采用的各种固体渗碳剂以及它們的一般化学成份。

渗碳处理时, 新旧渗碳剂可以混合使用, 新剂的比例視情况而定, 通常为 5 至 10%, 采用新剂的目的在于补偿因尘損和过燒所引起之損失。

图 1a 与图 1b 所示为 En39B 試样的典型显微



×250

图1 在900°C温度下渗碳16小时的En39B鋼,所采用的固体渗碳剂为:

(a) 9% BaCO₃, 2% Na₂CO₃, 3% CaCO₃, 9:1 加以稀釋; (b) 5% Na₂CO₃, 9:1 加以稀釋

金相, 試样曾在9份旧剂和以1份新剂的1号和2号(表1)固体渗碳剂中900°C时經受了16小时的渗碳处理。

表1 目前普通固体渗碳剂项目

填充物料编号	种 类	催 化 剂 分 析
1	硬木木炭	9% BaCO ₃ , 3% CaCO ₃ , 2% Na ₂ CO ₃
2	硬木木炭	5% Na ₂ CO ₃
3	焦炭和木炭	8% BaCO ₃
4	硬木木炭	9% BaCO ₃ , 4% CaCO ₃
5	硬木木炭	50% 骨灰

试 验 工 作

鋼材規格

研究工作的主要部分只限于4¹/₄% 鎳-鉻-鉬鋼(En39B-S82型)的渗碳处理,但是为了增加兴趣起見,也以普通碳鋼(En32A-S14)作了一些額外的試驗。

	碳%	硅%	錳%	硫%	磷%	鎳%	鉻%	鉬%
En39B								
最高	0.18	0.35	0.50	0.05	0.05	4.50	1.40	0.35
最低	0.12	0.10	—	—	—	3.80	1.00	0.15
En32A								
最高	0.15	0.35	0.70	0.05	0.05	—	—	—
最低	—	0.05	0.40	—	—	—	—	—

試样

从直径1¹/₄吋的退火鋼条上切取直径1吋、长1吋的試样作金相檢驗。測定含碳量梯度所用之En39B試样为直径2¹/₂吋、长8吋的机制鋼管,管壁的厚度1¹/₂吋,而En32試样则为直径1¹/₂吋的机制鋼条;8吋长的試样由这种鋼条切成。測定渗碳层之硬度梯度的試样系由直径3/4吋的退火鋼条制成,鋼条經過机械加工后成为直径1/2吋、长3吋的試样。

渗碳情况

研究过程中所采用的各种特定的固体渗碳剂列于表2。供金相檢驗用的試样(1)在新剂中和(2)在9份旧剂与1份新剂的混合物中經受了渗碳处理。渗碳周期在900°C下为2、6和16小时,使渗碳层的深度分别达到0.020、0.040和0.060吋左右。含碳量梯度和硬度梯度的測定只限于某些試样,这些試样在显微檢驗下試驗看来似乎頗有成功希望。

表2 檢驗时所采用的固体渗碳剂

种 类	催 化 剂
硬木木炭——水溶性催化劑	5% 碳酸鈉
硬木木炭——水溶性催化劑	1% 碳酸鈉
硬木木炭——水溶性催化劑	2% 氧化鋇
硬木木炭——以糖漿粘結的催化劑	2 ¹ / ₂ % 碳酸鋇
硬木木炭	无催化劑