

(修订版)

# 钢铁化学热处理原理

胡明娟 潘健生 编著



上海交通大学出版社

13

# 钢铁化学热处理原理

(修订版)

胡明媚 潘健生 编著

上海交通大学出版社

DB25/26

## 内 容 提 要

本书主要论述钢铁渗氮、渗碳、碳氮共渗、铁素体氮碳共渗和奥氏体氮碳共渗、渗硼和渗金属等几种最常用的化学热处理工艺原理。通过一些典型实例阐明化学热处理的热力学、物质传递过程、渗层形成规律、渗层组织与性能等基本概念，使读者掌握用以分析和解决化学热处理实际问题的基本原理和方法。在有关章节中介绍了渗氮和渗碳计算机控制技术的理论基础。

本书 1988 年初版，这次再版是根据几年来的教学实践和科研成果对原书作了必要的修订。

本书包含了作者及其同事的大量研究成果，在一定程度上是一部反映作者学术观点的论著。

本书可作为大专院校金属材料与热处理专业的教材，也可供化学热处理研究人员与有关工厂技术人员参考。

责任编辑 程锡林  
封面设计

## 钢铁化学热处理原理

(修订版)

上海交通大学出版社·出版

(上海市华山路 1954 号 邮政编码 200030)

新华书店上海发行所·发行

常熟市印刷二厂·印刷

开本：787×1092(毫米) 1/16 印张：9 字数：218000

版次：1996 年 3 月第 1 版 印次：1996 年 4 月第 1 次

印数：1—1500

ISBN7-313-01592-5/TG·027 定价：7.30 元

# 再版前言

《钢铁化学热处理原理》初版于 1988 年问世，发行伊始，即告售罄。因经费无着，未能及时重印，常因无法满足读者之需而引以为憾，此次列入上海交通大学迎百年校庆百本教材计划，倍感欣慰。

籍再版之机，根据历届教学工作中的体会和近年科研成果对原书作了必要的修订，其中第 4 章和第 2 章的前半部由胡明娟重写。

化学热处理是“热处理工艺”课程中的重要内容，在学习本课程之前，学生应参加过生产实习，对常用的化学热处理工艺有初步的认识。教师可因时因地制宜结合具体的生产实例进行讲授。

俞德刚教授、候增寿教授两位前辈和其他老师对本书提出了许多宝贵意见，作者谨表感谢，书中不足之处，祈读者不吝赐正。

潘健生

1995 年 7 月

# 前　　言

化学热处理是提高钢铁零件使用性能和寿命，充分发挥钢铁材料潜力的重要工艺手段，在现代机械制造业中得到了广泛的应用。目前它已成为热处理的重要分支之一。早在 1982 年，我们就编写了《化学热处理原理讲义》，供大学生和热处理工程师进修班作为教材使用。本书是在总结多年教学实践和科学的研究的基础上，对原讲义修改、充实、更新后写成的。

本书论述钢铁渗氮、渗碳、碳氮共渗、软氮化及奥氏体氮碳共渗、渗硼与渗金属等几种最常用的化学热处理工艺原理。众所周知，化学热处理的内容十分丰富，本书限于篇幅不可能（也不必要）面面俱到。作者意在通过一些典型实例，阐明化学热处理的热力学、物质传递过程、渗层形成规律、渗层组织与性能等基本概念，使读者掌握用以分析和解决化学热处理实际问题的基本原理和方法，并收举一反三之效。考虑到现代工业对化学热处理的要求越来越高，为此在本书的有关章节中阐述了渗碳和渗氮计算机控制技术的理论基础。

本书包含作者及其同事的大量研究成果。书中图片除注明外均为作者所作或在作者参加下制成。本书在一定程度上是一部反映作者学术观点的论著，除作为教学用书之外，也可供从事化学热处理生产和研究的技术人员参考。书中不足与错误之处，敬请读者指正。

陈行康同志专为本书撰写了“渗硼共晶化”一节（6.4），并为本书提供了许多金相照片（书中用 \* 号标明）；毛立忠、郑经丝、朱文琴、张伟民等同志先后参加过与本书内容有关的部分研究；郑经丝、邵尔玉、娄鸿恩等同志为本书提供了资料和照片；陈贤萌、吴倡、方莲华、朱文琴等同志帮助制作金相照片；张伟民、杨宇丽、许德志、徐薇平等同志完成了大量的资料核对、绘图和抄写工作；上海交通大学出版社编辑程锡林同志对本书的编写提出了宝贵的意见。作者谨向他们以及为本书的编写与出版给予帮助的其他同志表示衷心的感谢。

作　者

1988 年 7 月于上海交通大学

## 主要符号说明

- $\alpha$ - 相 氮在  $\alpha$ -Fe 的固溶体(也叫含氮铁素体), 在 590℃ 时能溶解 0.1% 氮  
 $\gamma$ - 相 氮在  $\gamma$ -Fe 的固溶体(也叫含氮奥氏体), 在 590℃ 以上存在、650℃ 时  
最大溶解度为 2.8%  
 $\gamma'$ - 相 氮化物  $\text{Fe}_4\text{N}$   
 $\epsilon$ - 相 以氮化物  $\text{Fe}_3\text{N}$  为基的固溶体  
 $\zeta$ - 相 以氮化物  $\text{Fe}_2\text{N}$  为基的固溶体  
 $\alpha$  活度  
 $\mu$  化学位  
 $K$  平衡常数  
 $V$  氮分解率  
 $r$  氮势,  $r = p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{1.5}$   
 $r_g$  气相氮势  
 $r_s$  固相(工件)表面氮势  
 $r_c$  临界氮势  
 $r_t$  氮势门槛值  
 $\beta$  物质传递系数  
 $D$  扩散系数  
 $\text{erf}(x)$  误差函数,  $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$   
 $t$  时间, h 或 min 或 s  
 $T$  温度, K  
 $x$  距表面距离, mm 或  $\mu\text{m}$   
 $i$   $x$  方向结点  
 $\Delta F$  自由能变量,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $\Delta F^\circ$  标准生成自由能变量,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $R$  气体常数,  $\text{J}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $f$  活度系数  
 $f_i$   $i$  元素的活度系数  
 $J$  物质传递通量,  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $H$  热焓(热力学函数),  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $S$  熵(热力学函数),  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $\sigma_b$  强度极限, MPa  
 $\sigma_{-1}$  疲劳极限, MPa  
 $\sigma_s$  屈服极限, MPa  
 $\delta$  延伸率, %

$\phi$  断面收缩率, %

HV 维氏硬度值

Hm 显微硬度值

HRC 洛氏 C 标度硬度值

HRA 洛氏 A 标度硬度值

# 目 录

<b>第1章 渗碳</b> .....	( 1 )
1.1 气体渗碳与传统的碳势控制方法 .....	( 1 )
1.2 气体渗碳的平衡问题 .....	( 2 )
1.3 多组分体系中几个反应的相互影响 .....	( 4 )
1.4 碳势控制方法的讨论 .....	( 5 )
1.5 钢中碳的活度及合金元素的影响 .....	( 6 )
1.6 气体渗碳过程中的物质传递问题 .....	( 7 )
1.7 渗碳工艺 .....	( 13 )
1.8 渗碳后的热处理 .....	( 16 )
参考文献.....	( 18 )
<b>第2章 渗氮</b> .....	( 19 )
2.1 铁氮状态图 .....	( 19 )
2.2 渗氮层的组织及性能 .....	( 20 )
2.3 渗氮热力学 .....	( 28 )
2.4 合金钢渗氮的热力学问题 .....	( 34 )
2.5 可控渗氮的动力学问题 .....	( 38 )
2.6 渗氮工艺 .....	( 41 )
2.7 渗氮工艺的发展 .....	( 49 )
参考文献.....	( 51 )
<b>第3章 铁素体氮碳共渗</b> .....	( 53 )
3.1 气相反应 .....	( 53 )
3.2 Fe-N-C 状态图 .....	( 57 )
3.3 铁素体氮碳共渗的渗层组织 .....	( 59 )
3.4 高速钢气体铁素体氮碳共渗组织 .....	( 64 )
3.5 气体铁素体氮碳共渗的渗层性能 .....	( 64 )
3.6 铁素体氮碳共渗与短时渗氮的比较 .....	( 67 )
参考文献.....	( 69 )
<b>第4章 奥氏体氮碳共渗</b> .....	( 70 )
4.1 气相反应 .....	( 70 )
4.2 渗层组织 .....	( 72 )
4.3 奥氏体氮碳共渗工艺 .....	( 85 )
参考文献.....	( 88 )
<b>第5章 碳氮共渗</b> .....	( 89 )
5.1 碳氮共渗概述 .....	( 89 )

5.2 气体碳氮共渗常用介质与气相反应	( 89 )
5.3 碳氮共渗的渗层组织与性能	( 92 )
5.4 内氧化的热力学条件	( 102 )
5.5 从表面渗入的间隙原子与钢中置换型溶质原子在高温时的相互作用—— 关于碳化物形态的控制	( 106 )
参考文献	( 108 )
<b>第 6 章 渗硼与渗金属</b>	( 110 )
6.1 盐浴渗硼和渗金属的综合热力学分析	( 110 )
6.2 渗硼工艺及应用	( 112 )
6.3 渗硼层的组织	( 115 )
6.4 渗硼共晶化处理	( 120 )
6.5 渗金属方法及应用	( 126 )
6.6 硼砂盐浴复渗	( 128 )
参考文献	( 128 )
<b>附录 Fick 第二定律偏微分方程的数值解法</b>	( 130 )
参考文献	( 133 )

# 第1章 渗 碳

渗碳赋予钢件表面具有高碳钢淬火后的硬度和耐磨性，心部则具有低碳马氏体或临界区淬火的强韧性，利于提高零件的承载能力和使用寿命。例如，重载齿轮用“硬齿面”（低合金钢渗碳淬火）替代“软齿面”（合金钢调质），重量减轻 $2/3$ ，而使用寿命提高几倍至十几倍，生产成本降低40%，综合经济效益十分显著<sup>[1]</sup>。

渗碳是最典型的化学热处理工艺。广泛应用于各种大规模生产的机械制造部门。虽历史悠久，但对渗碳问题的研究至今仍为世界各国热处理工作者普遍重视。人们在长期的生产实践和科学试验中认识到，渗碳件的各项性能与渗层的浓度分布及组织结构有密切的关系。不同的零件服役条件各异，对性能的要求不一。通过试验确定每一种零件各自最佳的渗层浓度分布和渗层组织，就有可能大幅度提高渗碳零件的使用寿命。现代工业对零件性能的要求愈来愈高，这就要求在渗碳过程中实现精确的碳势控制并作合理的渗后热处理。本章着重讨论碳势控制的理论基础以及可控气氛渗碳的工艺问题。渗后热处理只作扼要的叙述，因为对已具备钢铁热处理原理的知识的读者来说，掌握渗后热处理并非难事。

## 1.1 气体渗碳与传统的碳势控制方法

碳在 $\alpha$ -Fe中的溶解度很小，渗碳应在奥氏体状态下进行。气体渗碳是最常用的渗碳方法。向密封的炉罐中通入能够分解出碳原子的介质，形成渗碳气氛（见表1-1），通过下述反应实现渗碳：



表 1-1 几种气体渗碳法的炉气基本成分

气氛类型 *	炉气基本成分 (%)			
	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
用甲烷制备的吸热型气体	~20	~40	~40	<1.5
用丙烷制备的吸热型气体	~23	~30	~46	<1.5
氮、甲醇气氛（氮与甲醇的 mol 数之比为 2:1）	~20	~40	~40	<1.5
丙烷加空气直接生成气氛	~23	~30	~46	<2
滴注式气氛（甲醇与乙酸乙酯）	~32	~65	—	<2
滴注式气氛（甲醇与异丙醇）	25/30	70/75	—	<2

\* 气氛制备方法在《热处理设备》课程中介绍。

为了控制渗碳层的含碳量，发展了“碳势控制”技术。“碳势”是工程术语，被定义为与气相平衡的钢中含碳量。将厚度小于0.1mm的钢箔置于渗碳炉内，经过穿透渗碳后测定其含碳量，即代表炉气的“碳势”。

碳势控制技术以化学热力学为理论依据，而且传统的碳势控制方法局限于按照某一个反应的平衡常数计算气相的碳势。例如，按反应(1-1)：

$$a_C = K_{p_1} \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}, \quad (1-5)$$

式中： $a_C$  是碳活度； $K_{p_1}$  是平衡常数，

$$\lg K_{p_1} = \frac{8978}{T} - 9.247. \quad (1-6)$$

碳活度与钢中碳浓度关系：

$$a_C = f_C [\%C], \quad (1-7)$$

活度系数与碳浓度关系：

$$\lg f_C = \frac{2300}{T} - 2.24 + \frac{181}{T} [\%C]. \quad (1-8)$$

由此计算出的[%C]是反应(1-1)式达到平衡时钢中的碳浓度，用 $C_{p_1}$ 表示。这就是用红外仪进行碳势控制的依据。

按反应(1-2)式：

$$a_C = K_{p_2} \frac{p_{CO}}{p_{O_2}^{1/2}}, \quad (1-9)$$

$$\lg K_{p_2} = \frac{5927}{T} + 4.545. \quad (1-10)$$

由式(1-9)、(1-10)和(1-7)、(1-8)计算出的[%C]是反应(1-2)达到平衡时钢中的碳浓度，用 $C_{p_2}$ 表示，这就是用氧探头进行碳势控制的依据。

传统的碳势控制技术还不尽人意。 $C_{p_1}$ 或 $C_{p_2}$ 与实测值之间常常出现偏差。在碳势控制问题上长期存在争论。文献<sup>[2][3]</sup>等认为，只要按某一单独反应的平衡常数即可计算碳势，而不必考虑其他渗碳反应和其他气体成分的影响。文献<sup>[4]</sup>则认为气体渗碳是一个不平衡的过程，对传统的渗碳技术持否定态度。为了提高碳势控制技术的水平，有必要深入探讨碳势控制的基本原理。

## 1.2 气体渗碳的平衡问题

为了解气体渗碳过程与平衡状态偏离的程度，研究了炉气碳势的实测值 $C_g$ 与 $C_{p_1}$ 或 $C_{p_2}$ 之间的关系<sup>[5][6]</sup>。

图1-1是用 $CO_2$ 和 $CO$ 红外仪进行碳势控制试验的结果。将三种不同的炉型和五种不同渗剂的试验结果(约250组数据)叠绘在一起，[数据点散落在对角线的两侧，约90%落在 $(C_{p_1} - 0.07\%C)$ 至 $(C_{p_1} + 0.23\%C)$ 范围内。数据带的中间值基本上与对角线平行，两者相差约 $0.08\%C$ ]。虽然，图1-1的数据分散性相当大，但可看出，不同渗剂所得的数据分布在不同范围内，对于同样渗剂而言，约有90%的数据点落在各自数据带中值 $\pm 0.1\%C$ 范围内(图1-2, 1-3)。

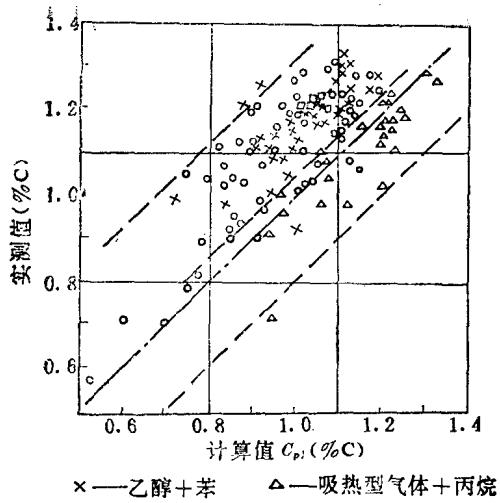


图 1-1 挂片含碳量实测值与  $C_{p1}$  之间的关系

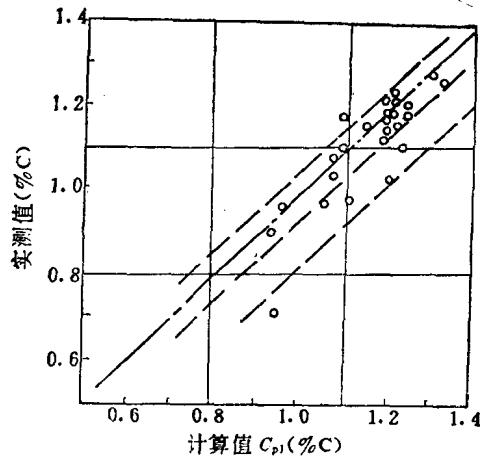


图 1-2 挂片含碳量实测值与  $C_{p1}$  的关系  
(大型贯通式推杆炉, 吸热型气体 + 丙烷)

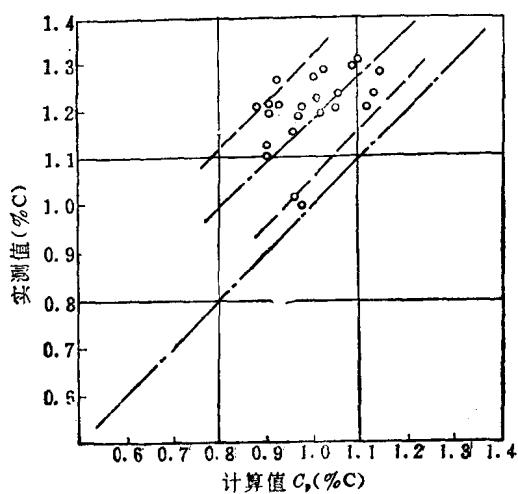


图 1-3 挂片含碳量实测值与  $C_p$  的关系(甲醇 + 丙酮, 105kW 井式炉)

图 1-4(a) (b) 是在同一台炉子内同时用红外仪和氧探头进行试验的结果。两者的计算值都和实测值有偏差, 但数据点都集中在各自的数据带内, 数据带的中间值也基本上与对角线平行。

上述结果说明, 在实际生产条件下, 渗碳反应与式(1-1)或(1-2)的平衡条件都有一定偏离, 但是在很大程度上仍然受这两个反应的平衡条件所制约。在同一渗碳条件下,  $C_{p1}$  和  $C_{p2}$  与实测值之间的偏差是有规律的。因此可以用数理统计的方法求出特定渗碳条件下的修正式, 例如, 用图 1-4 的数据可得:

$$C_{e1} = C_{p1} + 0.15\% \text{C},$$

$$C_{e2} = C_{p2} - 0.25\% \text{C}.$$

$C_{e1}$  和  $C_{e2}$  是经过修正后的碳势计算值, 它们和实测值之间的偏差很小(见图 1-5, 1-6)。应该指出, 碳势修正式因渗碳炉的炉况和渗剂种类等因素而异, 必须针对具体生产条件下的测试结果, 分别统计出相应的修正式, 才能实现精确的碳势控制, 所以迄今所用的各种碳势控制

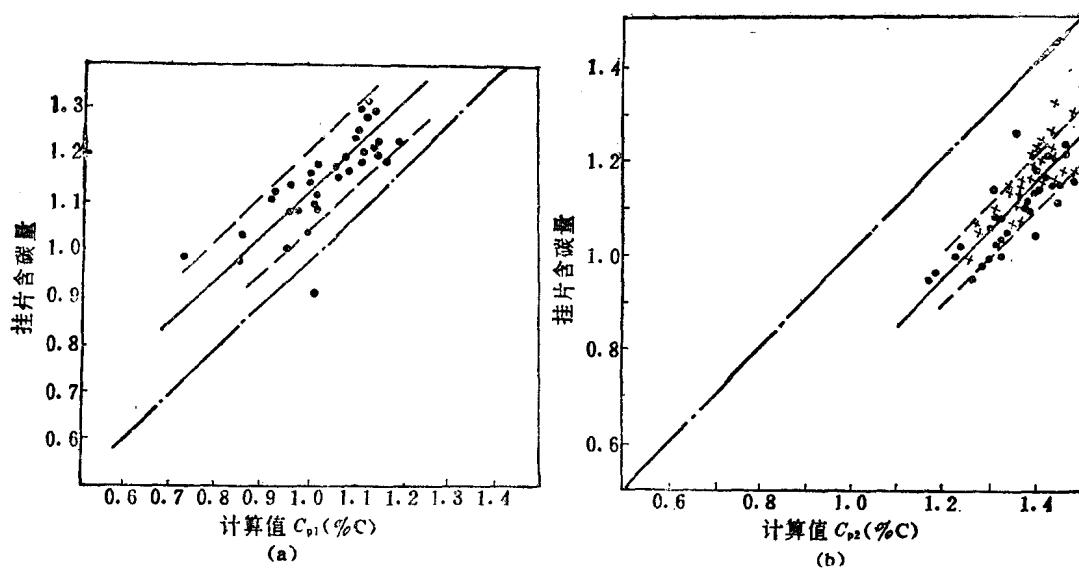


图 1-4 实测挂片含碳量与  $C_p$  的关系

(乙醇 + 苯, 250大型井式气体渗碳炉)

(乙醇 + 苯, 250大型井式气体渗碳炉)

技术，仍需经常用挂片试验来进行校正。

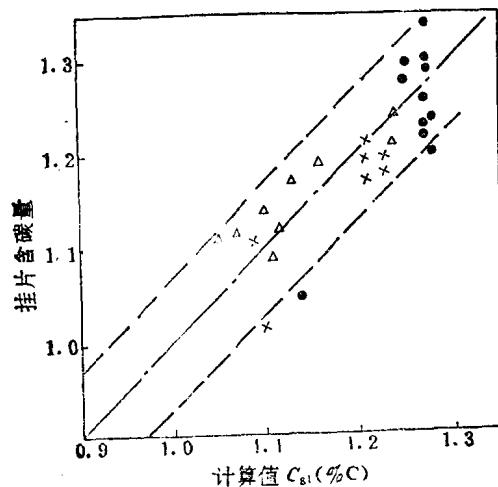


图 1-5 实测挂片含碳量与  $C_{g1}$  的关系

(乙醇 + 苯, 250 大型井式气体渗碳炉)

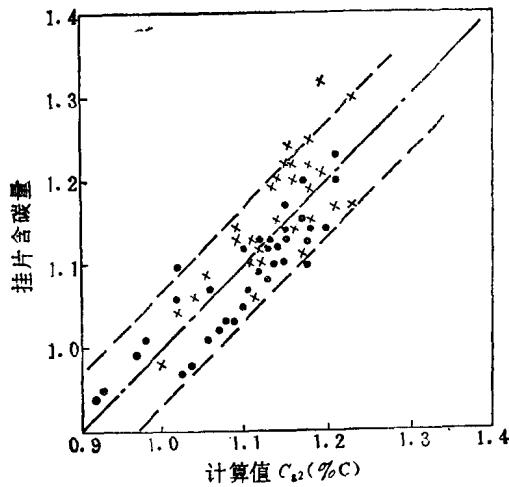


图 1-6 实测挂片含碳量与  $C_{g2}$  的关系

(乙醇 + 苯, 250 大型井式气体渗碳炉)

### 1.3 多组分体系中几个反应的相互影响

图 1-4 的试验是在 180kW 特大型井式气体渗碳炉中进行的，渗碳时有一定数量空气进入炉内，使得炉内  $\text{CH}_4$  含量保持在 0.5% 以下，甲烷渗碳反应的影响可略去不计。在图 1-2 和图 1-3 的渗碳条件下，得到的碳势修正式为

$$C_{g1} = (18 \cdot p_{\text{CH}_4} + 0.851) C_{p10} \quad (1-11)$$

修正后的碳势计算值和实测值之间的关系见图 1-7 和 1-8。由此可见在一般情况下，必

须考虑甲烷渗碳反应的作用。

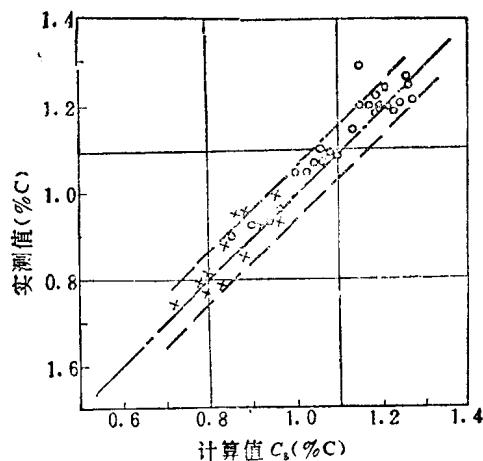


图 1-7 批片含碳量实测值与按(1-11)式  
修正后计算值的关系(条件同图 1-2)

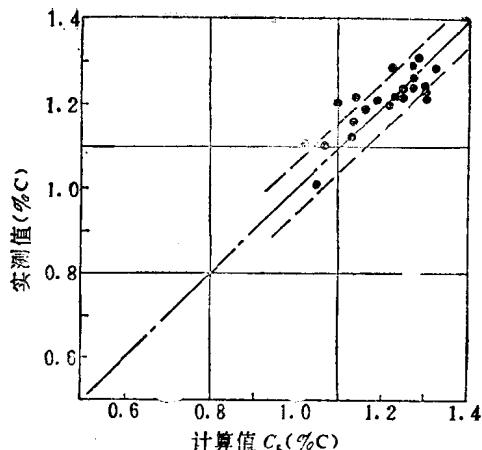


图 1-8 挂片含碳量实测值与计算值的关系  
(甲醇 + 丙酮) 105kW 井式炉

## 1.4 碳势控制方法的讨论

微型计算机多因素碳势控制是一种比较完善的方法，有良好的适应性。用氧探头(或 CO<sub>2</sub>红外仪)及 CO 红外仪及 CH<sub>4</sub>红外仪进行多因素控制，即使使用通常认为难以控制的渗剂，也能达到很高的控制精度。直接向炉内通入渗碳气体和空气进行渗碳，是渗碳技术的重要发展方向之一。多因素碳势控制法为这种“直接渗碳法”(国外称“超级渗碳”)提供有效的控制手段。对于密封性较差的渗碳炉，只要维持炉膛正压，那怕漏入空气引起炉气成分波动，也能用多因素法保证碳势控制精度。渗碳炉经停炉或大修后重新启用时，在多因素碳势控制的条件下，允许适当缩短预渗炉罐的时间。大型贯通式渗碳炉采用多因素控制可以进一步提高控制精度、降低对原料气体纯度的要求，还可以延长烧碳黑的周期。总之，多因素碳势控制技术不仅提高了控制精度，并在降低渗碳设备总投资和渗碳成本方面有很大潜力。从经济上考虑，也不失为合理的选择。

向炉内通入空气抑制 CH<sub>4</sub> 的含量，就可以在多因素碳势控制方法中省去一台 CH<sub>4</sub> 红外仪。同样可以保证碳势控制的精度。

在实际生产中多种气体参与渗碳——脱碳反应。为了阐明究竟需要控制几个参数才能精确控制碳势的问题，提出了体系自由度的概念。

等温等压条件下，体系中所有物质的 mol 分数(或分压或浓度)一经确定，体系的状态随之确定。体系中有 L 种物质，就有 L 个变量。对于气体渗碳，有 p<sub>CO</sub>、p<sub>CO<sub>2</sub></sub>、p<sub>CH<sub>4</sub></sub>、p<sub>H<sub>2</sub></sub>、p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>、p<sub>O<sub>2</sub></sub> 和 [%C] 共 7 个变量。

体系中每种元素各有一个物料平衡方程。在气体渗碳体系中有：

$$\begin{aligned} n_C &= n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} + n_{ICl}, \\ n_H &= 2n_{H_2} + 2n_{H_2O} + n_{CH}, \\ n_O &= n_{CO} + 2n_{CO_2} + 2n_{O_2}. \end{aligned}$$

n<sub>i</sub> 是 i 物质的 mol 数或克原子数。

当体系达到平衡时有 ΔF<sub>体系</sub> = 0

所以，体系中有  $M$  种元素就有  $M+1$  个约束条件。于是体系自由度

$$\phi = L - (M + 1), \quad (1-12)$$

对于气体渗碳

$$\phi = 7 - (3 + 1) = 3。$$

从理论上说，在一定温度下同时控制三种气体成分就可以实现精确的碳势控制。

多因素碳势控制原理并非一概否定在一定条件下单因素法的合理性；而是着重指出，唯有在某个反应趋近平衡且炉气基本成分保持不变的前提下，传统的单因素法才可望获得较好的效果。为此，必须对渗碳设备和原料提出严格的要求，设备总投资和生产成本都比较大。

式(1-5)和(1-9)表明，氧探头或  $\text{CO}_2$  红外仪单因素控制都受  $\text{CO}$  含量波动的影响。但前者受  $p_{\text{CO}}$  影响的敏感性显然小于后者，因此，氧探头单因素控制的精度优于  $\text{CO}_2$  单因素控制。如果采用多因素控制技术，因计算中已包含  $p_{\text{CO}}$  项，氧探头和  $\text{CO}_2$  红外仪在控制精度上已无明显差别。

## 1.5 钢中碳的活度及合金元素的影响

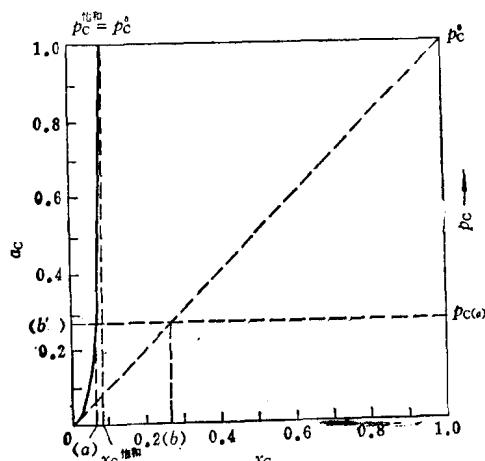


图 1-9 Fe-C 系内碳的活度、饱和蒸气压与碳 mol 分数之间的关系(示意图)

在碳势控制技术中，碳活度通常以石墨为标准态。也就是以饱和碳的  $\gamma-\text{Fe}$  为标准态。在渗碳温度下  $\text{Fe}-\text{C}$  系的成分、饱和蒸气压与活度之间的关系如图 1-9 所示。

例如，成分为  $x_{\text{C}} = (a)$  的  $\gamma-\text{Fe}$ ，碳的饱和蒸气压为  $p_{\text{C}}(a)$ ，相当于在一个假定是完全互溶，并符合拉乌尔定律的假想的  $\text{Fe}-\text{O}$  系中， $x_{\text{C}} = (b)$  时的饱和蒸气压。如果在作图时使图 1-9 的纵轴和横轴相等，则  $0b$  长度等于  $0b'$ ，于是从  $0b'$  可读出碳活度。即  $x_{\text{C}} = (a)$  时， $a_{\text{C}} = (b')$ 。用这种方法计算的  $a_{\text{C}}$  是以纯石墨为标准态，并按拉乌尔定律修正的碳活度。

$a_{\text{C}}$  可以表示为

$$a_{\text{C}} = \gamma x_{\text{C}}, \quad (1-13)$$

式中  $\gamma$  为活度系数。

由于在热处理生产实践中习惯上采用质量百分数。故  $a_{\text{C}}$  又可以表示为

$$a_{\text{C}} = f_{\text{C}}^1 [\% \text{C}]. \quad (1-14)$$

式中  $f_{\text{C}}$  为浓度单位采用质量百分数时的活度系数。 $f_{\text{C}}$  的大小与温度及  $[\% \text{C}]$  有关，根据实测数据可得以下经验公式：

$$\lg f_{\text{C}} = \frac{2300}{T} - 2.24 + \frac{181}{T} [\% \text{C}]. \quad (1-15)$$

钢中各种合金元素都对碳的活度系数有影响。对于含单一合金元素的合金钢可按以下经验公式计算碳的活度系数：

$$\lg f_{\text{C}} = \frac{2300}{T} - 2.24 + A [\% \text{C}] + B [\% \text{Me}], \quad (1-16)$$

式中的系数  $A$  和  $B$  见表 1-2。

对 Ni—Cr 钢有以下经验公式：

$$\lg f_C = \left(0.228 - \frac{180}{T}\right)\%C - \left(0.009 - \frac{31.4}{T}\right)\%Ni + \left(0.108 - \frac{175}{T}\right)\%Cr - 2.12 + \frac{2215}{T} \quad (1-17)$$

至于多元合金钢，目前尚缺少碳活度系数的数据。为了估计多元合金钢渗碳后表面平衡

表 1-2 经验公式 (1-14) 至 (1-16) 中的系数  $A$  和  $B^{[7]}$

合金系	$A$	$B$	适用范围		
			%C	%Me	T(K)
Fe—Ni—C	$183/T$	$(1.92/T + 2.9 \times 10^{-3})$	0~1	0~25	1073~1473
Fe—Si—C	$179 + 8.9(\%Si)/T$	$(62.5/T + 0.041)$	0~1	0~3	1121~1420
Fe—Mn—C	$181/T$	$(-21.8/T)$	0~1	0~15	1120~1420
Fe—Cr—C	$179/T$	$-(102/T - 0.033)$	0~1.2	0~12	1121~1473
Fe—Mo—C	$182/T$	$-(56/T - 0.015)$	0~1.2	0~4	1121~1473
Fe—V—C	$179/T$	$-117/T$	0~1.2	0~2	1121~1473

含碳量，可采用下列经验公式：

$$\lg \frac{C_a}{C_c} = \%Mn \times 0.013 - \%Si \times 0.005 + \%Cr \times 0.040 \\ - \%Ni \times 0.014 + \%Mo \times 0.013. \quad (1-18)$$

式中： $C_a$  是指合金钢表面达到的实际含碳量； $C_c$  是在相同的  $a_c$  时碳钢表面的含碳量。

$\frac{C_a}{C_c}$  称为合金因子，在合金钢渗碳时应按该钢种的合金因子修正碳势的计算值，才能正确控制合金钢渗碳层的碳浓度。一般的微型计算机碳势控制系统都应具备这种功能。

## 1.6 气体渗碳过程中的物质传递问题

### 1.6.1 物质传递数学模型及其解析解

在研究渗碳层浓度分布的变化规律时，引入物质传递的概念：实际渗碳过程中，工件表面的碳势随着渗碳时间的延长而不断提高，并且不断地趋近气相的碳势，但始终不等于气相的碳势，气相碳势与工件表面的碳势之差是碳从气相介质过渡到工件表面的驱动力。如果认为这一反应是一级反应，则

$$J = \beta(C_g - C_s). \quad (1-19)$$

式中： $J$  为在单位时间内传递到工件表面单位面积上的碳量，简称碳的通量； $\beta$  为传递系数； $C_g$  为气相的碳势； $C_s$  为工件表面的碳势，它是时间的函数。

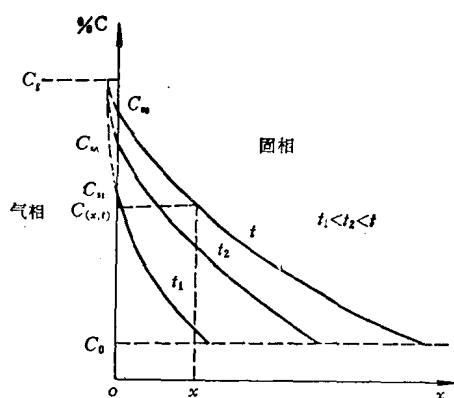


图 1-10 气体渗碳过程物质传递的模型示意图

气体渗碳过程中物质传递的模型可以用图 1-10 表示。整个物质传递过程包括：1) 在边界层中气体的扩散(渗碳组分扩散到工件表面，以及渗碳反应的产物——脱碳组分离开工件表面)；2) 通过表面反应，使碳从气相转移到工件表面；3) 在固相中碳从表面向内扩散。实验测定的数据说明，上述第一个过程的速度很快，不是影响物质传递速度的环节；第二个过程的速度与  $(C_g - C_s)$  有关，也与传递系数有关；第三个过程受扩散系数所制约。如所周知，为了描述固体内经过一定时间扩散之后的碳浓度分布，可以按具体的边界条件和初始条件求解扩散第二定律(菲克第二定律)偏微分方程：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (1-20)$$

以前讨论化学热处理渗碳的浓度分布时，习惯上采用以下初始条件和边界条件：

- 1) 当  $t = 0$  和  $0 < x < \infty$  时， $C = C_0$ ；
- 2) 当  $x = 0$  和  $0 < t < \infty$  时， $C = C_{ss}$ 。

根据这些初始条件和边界条件得式 (1-20) 的解析解：

$$\frac{C(x, t) - C_0}{C_{ss} - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (1-21)$$

但是从图 1-10 可以看出，在实际的渗碳过程中  $C_s$  不是常数，而是时间的函数。因此按式 (1-21) 计算的碳浓度分布，与实际情况有一定的偏差。

根据图 1-10 所示的模型可得：

当  $t = 0$  和  $0 < x < \infty$  时， $C = C_0$ ；

当  $t > 0$  时，在  $x = 0$  处有

$$\beta(C_g - C_s) = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}.$$

按上述初始条件和边界条件求得式 (1-20) 的解析解是<sup>[8]</sup>

$$C(x, t) = C_0 + (C_g - C_0) \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \exp \left( \frac{\beta x + \beta^2 t}{D} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{\beta\sqrt{t}}{\sqrt{D}} \right) \right], \quad (1-22)$$

式中： $C(x, t)$  是在  $t$  时刻，距表面  $x$  处的浓度； $C_0$  为试样原始碳浓度； $C_g$  为按气相碳势计算的碳浓度； $D$  为碳在奥氏体中的扩散系数； $\beta$  为气—固界面反应的传递系数。

当  $D$  和  $\beta, C_g$  已知时，可按式 (1-22) 计算不同时间渗碳后的碳浓度分布曲线。

虽然式 (1-22) 是扩散微分方程的精确解，但是它的适用条件受到严格的限制。然而，实际渗碳过程十分复杂，实测数据与按式 (1-22) 计算的结果比较，常常出现一些偏差。此外，对于气相碳势非恒定的复杂边界条件，解析解是无能为力的。因此，式 (1-22) 不能作为实际渗碳过程的模拟计算和电子计算机实时控制的依据。

### 1.6.2 数值解法及其应用

前面已指出，渗层内的碳浓度分布符合菲克第二定律，即偏微分方程 (1-20)。用数值方法求解此方程，不仅可以适合于电子计算机计算，而且能处理各种复杂的边界条件和初始条件，因此可以根据实际工艺过程的具体情况进行计算，从而使计算结果更加符合于实测的结果。

根据本书附录所述的方法，式 (1-20) 可以用一系列差分方程替代，得到以下大型联立方