

金属热处理丛书

化学热处理原理

中国机械工程学会热处理学会 主编



机械工业出版社

金 属 热 处 理 丛 书

化学热处理原理

中国机械工程学会热处理学会 主编

陈仁悟 林建生 编著

侯增寿 审校



机 械 工 业 出 版 社

本书主要讲述化学热处理的热力学、动力学，化学热处理工艺原理及工艺效果，钢的渗碳、渗氮及碳氮共渗的过程控制，化学热处理新工艺试验设计原则等。

本书可供从事热处理工作的技术人员学习和阅读，也可供大专院校有关专业师生参考。

化学热处理原理

中国机械工程学会热处理学会 主编

陈仁梧 林建生 编著

侯增寿 审校

*

责任编辑：丁文华

封面设计：郭景云

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南里一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第117号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ · 印张 $8^{3/8}$ · 字数 178 千字

1988年2月北京第一版·1988年2月北京第一次印刷

印数 0,001—5,150 · 定价：2.15元

*

ISBN 7-111-00164-8/TG·53

中国机械工程学会热处理学会
《金属热处理丛书》编委会
成 员

主任委员：朱沅浦

副主任委员：戚正风 丁文华 侯增寿

编委：（按姓氏笔划排列）

丁文华	邓 洋	朱沅浦	宋余九
陈 洵	陈仁悟	陈善述	杨 让
侯增寿	俞德刚	陆载厚	戚正风
崔 昆	裘 汲	雷廷权	樊东黎

序

热处理是机械制造中关键工艺之一，它是保证机器零件内在质量，延长服役寿命的有效方法。无论对于民用产品还是军用产品的制造，热处理都是必不可少的，因而在四化建设中起着极其重要的作用。

热处理的进步又与物理冶金和一些新技术的发展息息相关。很多热处理工艺的改进就是以物理冶金理论的新发展和一些新技术的应用为根据的。例如：根据组织性能研究的新成果，发展了一些强韧化的新工艺；由于激光、电子束的应用，发展了一些高能密度快速加热的表面改性工艺。这些知识已是许多热处理工作者感到不足的方面，需要自学加以迅速补充。

中国机械工程学会热处理学会从目前热处理行业中技术人员的普遍需要出发，由编辑出版工作委员会组织国内大专院校和科研单位及工厂具有专长的专家、学者编写了这套《金属热处理丛书》，以提高金属热处理科技人员的理论水平与技术水平，补充一些新的理论和其它领域中的新技术知识，扩大眼界，开阔思路，推动行业发展，为四化建设做出应有的贡献。

作者在编写时力求理论联系实际，取材上深度广度适宜，文字上深入浅出，便于自学，以期读者阅读后有所收获，有所提高。

由于我们的知识面不广，在选题方面和编写内容方面可能还有不恰当之处。希望广大读者提出宝贵意见，以便在第

二批丛书的选题方面和编写方面有所改进。

中国机械工程学会热处理学会
《金属热处理丛书》编委会

前 言

近二十年来随着金属材料科学研究方法的改进，金属热处理理论不断发展，新工艺层出不穷。为了满足广大热处理工程技术人员进一步提高理论水平和了解本专业各项新成就和发展动向的要求，中国机械工程学会热处理学会组织编写一套《金属热处理丛书》。本书是该丛书的一本，主要包括以下内容：一、化学热处理的热力学；二、化学热处理的动力学；三、化学热处理工艺原理及工艺效果；四、钢的渗碳、渗氮及碳氮共渗的过程控制；五、化学热处理新工艺试验设计原则。

本书是由陕西机械学院陈仁悟和林建生同志编写的。陈仁悟同志负责编写三和四两章，林建生同志负责编写一、二和五等三章，由太原工业大学侯增寿同志主审，最后由热处理学会在太原召开专门审稿会审定。

由于我们的水平有限，偏见、错误和不妥之处在所难免，诚恳地希望同行读者批评和指正。

陈仁悟 林建生

目 录

引言.....	1
第一章 化学热处理的热力学.....	1
一、化学热处理中常用的热力学函数.....	2
(一) 焓 (H)	2
(二) 熵 (S)	3
(三) 自由焓 (G)	4
(四) 化学势 (μ)	7
(五) 活度 (a)	7
(六) 平衡常数 (K)	9
二、某一化学反应可能性的粗略估计	12
三、气体化学热处理中炉气反应及组成的计算	15
(一) 水煤气反应	15
(二) CO 的分解	19
(三) NH_3 的分解	20
(四) NH_3 与炉气中渗碳组分的反应	24
(五) 常用炉气成分的计算	27
四、碳在奥氏体中的活度	30
(一) 碳在奥氏体中活度的计算	30
(二) 应用举例	32
五、渗碳气氛中可利用碳量的计算	33
六、热处理中合金元素的氧化物和碳化物形成的 热力学分析	38
(一) 形成合金元素的氧化物和碳化物的热力学条件	38
(二) 热化学相图及其应用	39

(三) Richardson 图及其应用	43
第一章 参考文献	48
第二章 化学热处理的动力学	50
一、化学反应动力学原理概述	51
(一) 浓度对化学反应速度的影响	51
(二) 温度对化学反应速度的影响	53
(三) 复杂化学反应的动力学分析	54
(四) 化学反应速度理论简介	60
(五) 反应级数及速度系数的确定	68
(六) 试验方法	72
二、典型化学热处理中所涉及的化学反应及动力学	75
(一) 渗碳中化学反应及动力学	75
(二) 渗氮中化学反应及动力学	94
三、渗入元素在钢中的扩散	97
(一) 有关扩散的基本概念	97
(二) 影响扩散的因素	99
(三) 合金元素对碳、氮和硼等元素在钢中扩散的影响	103
(四) 多元共渗时的扩散	104
第二章 参考文献	106
第三章 化学热处理工艺效果及工艺原理	108
一、化学热处理工艺效果	108
二、化学热处理的工艺原理	109
(一) 化学热处理能够进行的条件	109
(二) 化学热处理的过程	110
(三) 化学热处理的控制因素和判别方法	117
(四) 化学热处理对介质的要求	125
三、影响化学热处理工件质量的因素	128
(一) 影响化学热处理工件表面浓度的因素	128
(二) 工艺参数对层深及渗入元素沿层深分布的影响	129

X

(三) 渗层组织及影响因素	134
四、化学热处理零件的性能	150
(一) 硬度	151
(二) 耐磨性	152
(三) 抗摩擦、抗咬合(抗胶合)性能	154
(四) 弯曲疲劳强度	154
(五) 接触疲劳强度	155
第三章 参考文献	156
第四章 钢的渗碳、渗氮及碳氮共渗的过程控制	159
一、过程的判断	159
二、气氛碳势和氮势控制原理	161
(一) 碳势的测量和控制原理	161
(二) 氮势的测量和控制原理	167
(三) 碳氮共渗时气氛碳势和氮势的测量和控制原理	168
三、碳势和氮势的测量和控制仪器	173
(一) 碳势的直接测量仪器	173
(二) 碳势的间接测量仪器	175
(三) 氮势测量仪器	186
四、化学热处理过程中介质化学势的控制	188
(一) 气体渗碳中碳势的控制	188
(二) 气体渗氮中氮势控制	190
五、表面浓度、层深和沿层深浓度分布曲线的预计和 控制方法	191
(一) 表面浓度的预计	191
(二) 碳浓度分布曲线的计算	193
(三) 层深的计算	195
第四章 参考文献	196
第五章 化学热处理新工艺试验设计原则	198
一、化学热处理新工艺试验设计的原则	198

(一) 有关资料的收集研究	198
(二) 试验设计的依据	199
(三) 试验方案的制订和试验结果的分析	202
(四) 试验结果在生产中的应用	220
二、汽车和拖拉机上齿轮变碳势渗碳工艺的试验设计	221
(一) 齿轮热处理中存在的技术问题	222
(二) 齿轮渗碳的控制因子和强化途径	222
(三) 表面碳含量的确定	225
(四) 渗层的设计	231
(五) 变碳势渗碳工艺参数确定的原则	237
(六) 减少齿轮变形的渗碳淬火工艺的设计原则	245
第五章 参考文献	252

引 言

机械制造、化工、动力、核工业技术和其他工业部门对工件的耐磨性、抗腐蚀性、抗疲劳性、抗咬合性 和 其他 性能，提出愈来愈高的要求。而这些性能主要取决于工件表面层的化学成分、显微组织和残余应力状态等。

化学热处理是表面强化的重要手段之一。它是将工件放在一定介质中，加热到一定温度，使介质内各组分之间及某些组分在工件表面上发生化学反应，并通过扩散，以改变表面层化学成分，随后进行必要的热处理，使其具有所需要的性能，从而满足各种不同的要求。可见，化学热处理是通过表面合金化以实现表面强化。它在使工件表面层具有所需要性能的同时，心部仍保持较高的强韧性。通过化学热处理可使工件使用寿命和可靠性显著提高，往往具有十分突出的经济效益，因此在工业上得到广泛应用。

第一章 化学热处理的热力学

热力学和动力学是化学热处理的基础。通过对化学热处理中可能发生的化学反应的热力学计算和分析，可以得出某些反应能够向某一方向进行的条件，也可以用来研究某些反应在给定条件下进行的方向和限度。在某些特定的条件下，有可能根据某些热力学数据粗略地估计反应或过程能否进行及进行的方向和限度。在研究化学热处理时，通过热力学计

算和分析有利于减少试验的盲目性。

若化学热处理涉及的主要化学反应达到平衡状态，则通过化学平衡常数的计算，还可以为渗入元素活度（浓度）的控制提供必要的理论根据。

可见，了解热力学在化学热处理中的应用对化学热处理工作者来讲是很有意义的。这里准备在读者熟悉的热力学基础上，通过一些例子以介绍在化学热处理中如何应用热力学。为了叙述方便起见，将对所要用到的有关热力学函数作一简要的说明。

一、化学热处理中常用的热力学函数

（一）焓（ H ）

焓或热函是体系的状态函数，它的定义是

$$H \equiv U + PV \quad (1-1)$$

式中 U ——体系的内能；

P ——体系的压强；

V ——体系的体积。

在恒压下发生的化学反应的热效应 Q_p 按下式计算

$$Q_p = H_{\text{生成物}} - H_{\text{反应物}} = \Delta H \quad (1-2)$$

即在恒压下反应的热效应等于生成物与反应物之间焓的差值。若 $\Delta H < 0$ ，则为放热反应；若 $\Delta H > 0$ ，则为吸热反应。

一些物质的标准生成焓 $H_{f,298}^\ominus$ （在 25°C 和 $1\text{ atm}^\ominus$ 下由稳定单质生成 1 摩尔化合物时的焓变）可从热力学手册^[1,2]中查到。根据盖斯定律和反应涉及物质的 $H_{f,298}^\ominus$ ，可以计算在 25°C 和 1 atm 下各种反应的焓变：

$^\ominus 1\text{ atm} = 101325\text{ Pa}$ ，下同

$$Q_{P298} = \Delta H_{298} = \Sigma(H_{298}^{\circ})_{\text{生成物}} - \Sigma(H_{298}^{\circ})_{\text{反应物}} \quad (1-3)$$

在其他温度下的焓变, 可用下式求得

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_P \cdot dT \quad (1-4)$$

$$\text{或} \quad \Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T (\Sigma C_{P\text{生成物}} - \Sigma C_{P\text{反应物}}) dT \quad (1-5)$$

式中 C_P ——恒压热容。

某些物质的 C_P 为

$$C_P = A + B \cdot 10^{-3} T + C \cdot 10^5 T^{-2} + D \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (1-6)$$

式中 A 、 B 、 C 和 D 为温度系数, 可以从文献[1]和[2]查出。

应该指出, 若反应物或/和生成物在 298 K 和反应温度 T 之间有相变, 则在式 (1-5) 中应计入相变而引起的焓变。

(二) 熵 (S)

熵定义为

$$dS \equiv \frac{\delta q_r}{T} \quad (1-7)$$

式中 δq_r 为可逆过程中体系在温度 T 下所吸收的无限小的热量。

从统计物理角度上说, 体系的熵取决于体系内质点的排列和质点内能量量子 (Energy Quanta) 的排列^[3]。体系的熵 S 与它的热力学几率 ω 之间的关系为

$$S = K_B \cdot \ln \omega \quad (1-8)$$

式中 K_B ——玻兹曼常数;

ω ——体系的热力学几率, 且等于体系内微观状态数。

在文献[1]和[2]中可查到一些物质在 25°C 和 1 atm 下

的标准熵，而在 1 atm 和其他温度下的熵可用下式求出

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_P}{T} dT \quad (1-9)$$

(三) 自由焓 (G)

自由焓又称为 Gibbs 自由能，它定义为

$$G \equiv H - TS \quad (1-10)$$

在温度 T 下某一化学反应所引起的自由焓变化 ΔG 为

$$\Delta G = \sum G_{\text{生成物}} - \sum G_{\text{反应物}} \quad (1-11)$$

或
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-12)$$

式中 ΔH ——恒压过程的焓变（热效应）；

ΔS ——熵变，表示了化学反应所引起体系内粒子混乱程度的变化。

式 (1-12) 表示了 ΔG 与 ΔH 和 ΔS 之间的关系。 $T\Delta S$ 是由于混乱度变化而消耗的无用功； ΔG 则为某一过程可以得到的最大有用功的量度。

在文献 [1] 和 [2] 中可查到一些物质的标准自由焓 G_{298}° 。在任一温度下的标准自由焓变化 ΔG_T° 可由下式求出：

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad (1-13)$$

或
$$\Delta G_T^\circ = (\Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_P dT) - T \left(\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \right) \quad (1-14)$$

必须指出，若在 298 K 和 T 之间反应物或/和生成物有相变发生，则在式 (1-14) 中要引入相应的修正项。

在近似计算中，设 $\Delta C_P = \text{常数}$ 或 $\Delta C_P = 0$ ，则式 (1-14) 分别简化成

$$\Delta C_P = \text{常数}, \quad \Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \Delta C_P(T - 298)$$

$$-T \ln \frac{T}{298}) \quad (1-15)$$

$$\Delta C_p = 0, \Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ \quad (1-16)$$

在应用式 (1-16) 计算 298 K 以上温度反应的 ΔG_T° 时, 所引起的误差不大。这是因为 ΔH_T° 随温度的变化可以被忽略; 反应的 ΔS_T° (至少在 298 K 以上的温度) 几乎与温度无关。因为在大多数场合下, 生成物和反应物的熵随温度升高而增大的值恰好相抵消。因此, 认为 $\Delta G_T^\circ - T$ 的曲线具有直线形状, 且斜率为 $-\Delta S_{298}^\circ$ 和截距为 ΔH_{298}° 。

对恒压和恒温下的过程可以应用如下判据:

(a) 若 $\Delta G = 0$, 体系处在平衡之中;

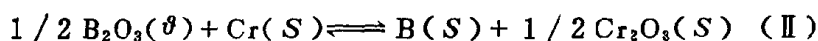
(b) 若 $\Delta G < 0$, 正向反应或过程倾向于自发进行, 即在恒压和恒温下由于反应或过程的进行将产生有用功;

(c) 若 $\Delta G > 0$, 逆向反应或过程倾向于自发进行, 或者说为了使正向反应或过程在恒压和恒温下进行, 必须由环境对体系作功, 即正向反应或过程是非自发的。

若反应物和生成物都是处在 1 atm 下的气体或/和纯凝聚相, 则通过对反应的标准自由焓变化 ΔG_T° 的计算, 可以确定这类反应自发进行的方向。例如渗硼时常以 B_2O_3 为供硼剂, 设渗硼温度为 1300 K, 则是用硅还是用铬作为 B_2O_3 的还原剂更为合适? 从文献[2]查得有关物质的 ΔG_{1300}° (见表 1-1), 设硅和铬还原 B_2O_3 的反应为

表 1-1 渗硼反应中有关物质的 ΔG_{1300}°

物 质	$B_2O_3(g)$	$Si(s)$	$Cr(s)$	$B(s)$	$SiO_2(s)$	$Cr_2O_3(s)$
$G_{1300}^\circ(\text{kcal/mol})$	-345.245	-10.920	-13.214	-5.877	-245.597	-320.732



把有关数据代入式 (1-11), 得反应 (I) 的 $\Delta G'_{1300} = -9.262 \text{kcal}^\ominus$; 而反应 (II) 的 $\Delta G'_{1300} = 19.594 \text{kcal}$ 。所以, 在 1300 K 下硅可作为 B_2O_3 的还原剂 (因 $\Delta G'_{1300} < 0$); 而铬不能作为还原剂 (因 $\Delta G'_{1300} > 0$)。

通过计算 $\Delta G' = 0$ 的温度, 可以估计在 1 atm 下反应达到平衡的温度和某些纯物质热分解的最低温度。例如渗硼时常以 H_3BO_3 经脱水制备供硼剂 B_2O_3 , 现需知道 H_3BO_3 发生脱水反应的最低温度。已知 $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{S})$ 受热分解的反应为



从文献 [2] 中分别查出 $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{S})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{S})$ 的 H'_{298} 和 S'_{298} (见表 1-2)。当反应达到平衡时 $\Delta G'_T = 0$, 由式 (1-16) 可知, 反应达到平衡的温度为

$$T = \frac{\Delta H'_{298}}{\Delta S'_{298}} = \frac{22.575 \times 1000}{52.909} \\ = 426.676 \text{K} \approx 153.676^\circ\text{C}$$

表1-2 H_3BO_3 热分解反应涉及物质的 H'_{298} 和 S'_{298}

物 质	$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$
$H'_{298}(\text{kcal/mol})$	-261.6	-57.95	-304.2
$S'_{298}(\text{cal}/(\text{mol} \cdot \text{K}))$	21.2	45.106	12.9

即温度超过约 153.676°C 时会发生热分解。同理, 可求得固体渗碳所用的催渗剂 CaCO_3 和 BaCO_3 等物质的热分解温度。

$^\ominus$ $1 \text{cal} = 4.1868 \text{J}$, 下同