

内 容 简 介

本译文集选自两次国际热处理会议的论文集，包括十篇有关化学热处理的新材料、新技术、新工艺和新设备的文章，其内容包括有液态氮化、氮化缺陷、离子渗碳，以及碳氮共渗、气体氮碳共渗、低压氧氮碳共渗、氧氮共渗和渗硼等。

本书可供从事金属材料及热处理工作的科研技术人员和工人参考。

化学热处理译文集

谢善骥 吴颖思 朱本一 译

*

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₃₂ 印张 5¹/₂ 116千字

1981年6月第一版 1981年6月第一次印刷 印数：0,001—5,000册

统一书号：15034 2143 定价：0.59元

前 言

为了改进产品性能，延长零件使用寿命，充分发挥材料的潜在性能。近年来，化学热处理的新技术、新工艺、新设备，在我国机械工业、国防工业和其他有关工业部门得到深入的研究和迅速的推广，并取得了一定的成效。

另一方面，世界各国的热处理工作者也十分重视对化学热处理工艺和设备的研究，并在近年内取得了一些新的成果。

为了借鉴国外的先进技术和经验，“洋为中用”，促进我国热处理工作的发展以及为实现四个现代化作出贡献，我们从两次国际热处理会议的论文集中选择了有关化学热处理的文章十篇。这两次国际会议是：1973年12月在英国由英国钢铁学会热处理联合委员会召集的国际热处理会议，和1976年5月在英国由英国金属学会热处理活动组和国际热处理协会(IFHT)联合举办的第16届国际热处理会议。本文集的内容包括渗碳、氮化、碳氮共渗以及渗硼、氧氮共渗等方面，可供热处理工作者和有关人员参考。

由于我们的水平不高，谬误之处在所难免，恳请读者批评指正。

译 者

目 录

形成和不形成白层的氮化动力学.....	1
氮化中存在问题及其解决办法.....	22
液体氮化的发展与目前的应用.....	33
气体氮碳共渗.....	46
低压氧氮碳共渗.....	71
选择碳氮共渗用最佳钢种的准则	105
通过离子轰击进行渗碳和碳氮共渗的研究及其与常规 工艺的比较	118
气体氮碳共渗在超过 180 公斤/毫米 ² 赫芝压力下工作的 齿轮中的应用	133
氧氮共渗在一种为化学热处理研制的 新高速钢中的应用	148
钢和有色金属的渗硼	162

形成和不形成白层的氮化动力学

B. J. 莱特富特, D. H. 杰克●

提要 将含铬的铁和钢放在可控的氮-氢混合气体中进行氮化, 作者发现氮化速度和氮化硬度受氮化温度、合金元素含量、气氛的组成和钢的预先热处理等的影响。试验结果涉及到以前对氮化的钢铁所进行的研究。作者认为在含铝钢中可获得最佳的不形成白层的氮化速度, 但对于氮化反应取决于铬的钢, 却不存在这样的最佳氮化速度。

适用于氮化的钢可分成三大类:

第一类为含铝氮化钢 (Nitalloy), 这类钢通常在要求表面有很高硬度的情况下使用。

第二类为含 2.5~3.5% Cr 的铬-钼或铬-钼-钒钢。这类钢淬透性好, 但表面硬度不如含铝钢高。

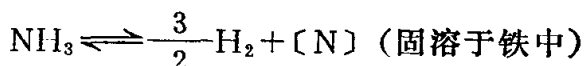
第三类为低合金钢, 例如 1% Cr-0.2% Mo 钢, 这类钢的氮化表面硬度更低。

上述各种钢通常都在淬火、回火状态下进行氮化。回火在 575°C 或更高的温度下进行, 因此金相组织在氮化温度下 (500~575°C) 是稳定的。氮化可以在盐槽内进行, 通过辉光

● 作者 B. J. 莱特富特为英国谢菲尔德南区工厂监察员, D. H. 杰克在英国里兹大学冶金系, 本研究是在该系进行的。

放电进行，或象最常见的那样在氨气的作用下进行氮化。

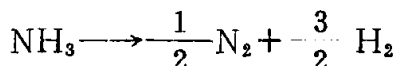
在氮化温度下，氨气是亚稳定的，当它与铁接触时就分解。分解产物是分子氢以及分子氮或间隙固溶于铁中的氮。在低于 600°C 的温度下和采用高的氨气流速时，产生的分子氮的量就减到最少，氮在铁表面的固溶度由下列平衡式所确定



由此

$$[\% \text{N}] = k \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} \quad (1)$$

式中的 k 为在给定温度下的平衡常数， p_{NH_3} 和 p_{H_2} 分别为气体中氨和氢的分压。在试验中，氮化气氛通常都是简单的氨和氢的混合气体，因而 $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{3/2}$ 不难由方程式(1)算出，这就是气体的氮势。更常见的是，把纯氨通入氮化炉内并在炉壁和零件表面发生部分分解。如果一部分氨(x)按下列反应式分解



那末

$$\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} = \left\{ \frac{1-x}{1+x} \right\} \cdot \left\{ \frac{1+x}{3x/2} \right\}^{3/2}$$

如果象通常见到的那样令炉气气氛组成的一部分氨为 $(1-y)$ 和另一部分完全分解的氨为 (y) (它们取决于排出气体的组成)，那末

$$\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} = (1-y)/(3y/4)^{3/2}$$

如果混合气体的氮势达到使氮在铁中的浓度(严格地说,应为活度)超过与氮化铁 γ' - Fe_4N 或 ε - $\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$ (表1) 相

表1 铁-氮系在低于共析温度(590°C)时的各相

相	理想分子式	N %(重量)	Bravais 点 阵	晶 胞 大 小 ($\text{\AA}$)
铁素体(α)	Fe	在 590°C 下 最大0.10	体心立方	2.8664
α'	Fe_{16}N_2	3.0	体心正方	$a = 5.72$ $c / a = 1.10$
γ'	Fe_4N	在 500°C 下 5.77~5.88	面心立方(铁原子按面心立方排列)	$a = 3.795$
ε	$\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$	在 500°C 下 7.5~11.0	六 方	$a = 2.764$ ① $c / a = 1.599$
ζ	Fe_2N	11.14	斜 方	$a = 5.530$ $b = 4.480$ $c = 4.425$

① 对于成分为 Fe_2N 的密排六方金属原子排列的晶胞。

平衡的浓度时,那末,这些氮化铁相就能在试样表面形成。生产中采用的在分解氨中的氮化通常都是在可能形成氮化铁的条件下进行的,并因此造成无光泽的灰色表面和耐蚀性较好的有时称之为“化合物区”的白层。由于白层易于剥落,尽管最近业已认识到白层的润滑性能对某些形式的磨损抗力是有利的,但往往仍在使用前通过磨削或化学处理将其去除。形成 γ' - Fe_4N 和 ε - $\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$ 的适当条件示于图1。

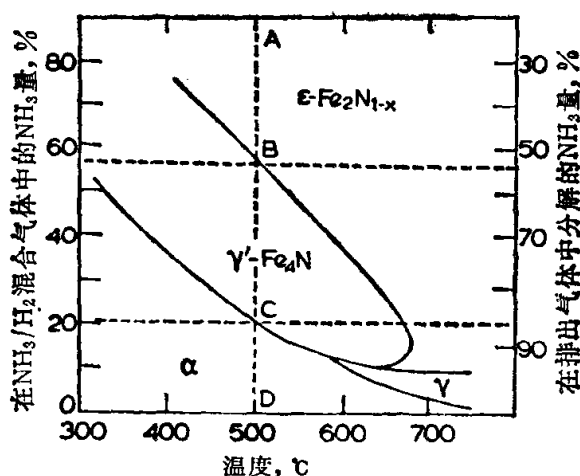


图1 氮化气氛中氮的百分比与平衡时纯铁表面所存在相的关系图(E. 莱勒)^[1]

图1中所示的平衡系指氮对纯铁的作用。当与一定的混合气体平衡时，固溶氮的浓度就是表面的浓度。试样任一深度处的浓度是时间的函数，并可由氮在铁中的扩散方程式计算出来。如果存在与氮发生相互作用的合金元素，那末，铁合金的氮化速度将取决于这种相互作用的强度、沉淀物成核和长大的难易程度、合金元素的浓度、混合气体的氮势和进行氮化的温度。对于钢来说，钢的预先热处理也影响氮化反应特性。

本文叙述了上述参数如何影响钢铁的氮化速度和氮化硬度。对氮化的铬铁和铬钢金相检查的详细结果将在另一篇文章中介绍。

试验程序

氮化

高纯度铬铁和铬钢的氮化试验是在装有一个气密的再结

晶氧化铝管的卧式炉中进行的。为了控制进入炉内的气体组成，净化氢和无水氨经恒定的压差式流量计通入。排出气体用氨气分解率测定器进行分析，并在所有情况下都与进入气体组成相对应。试样均为正方形，边长约为 10 毫米，厚度各不相同，氮化前稍经电抛光。

氮化深度的测量

氮化速度可通过金相腐蚀、硬度分布曲线来评定，亦可用化学分析或增重法测定试样所增加的氮含量来评定。如果试样表面有氮化铁存在的话，那末氮分析法或增重法将会对氮化深度估计过深。另一方面，如果沉淀物成核或长大困难的话，那末显微硬度值或腐蚀所显示的深度将会对氮渗入深度估计过浅。在没有表面氮化物形成的情况下，本研究采用了增重法来评定氮化速度，把增重换算成深度，在此深度内，假定全部合金元素均参予反应生成合金氮化物。在存在表面氮化物的情况下，可取某一显微硬度值作为测定起始点。

铁合金的氮化

表 2 氮化钢中某些常见的合金元素的氮化物相

相	布喇维 斯 (Bravais) 点阵	晶 胞 大 小 ($\text{\AA}$)	生 成 热 (千卡/克分子氮化物)
TiN	面心立方	$a = 4.244$	-80
AlN	六 方	$a = 3.110$ $c = 4.975$	-72
VN	面心立方	$a = 4.139$	-52
CrN	面心立方	$a = 4.149$	-30
Mo ₂ N	面心立方	$a = 4.169$	-19.5
W ₂ N	面心立方	$a = 4.126$	-17

表 2 列出了氮化钢中常见的合金元素氮化物。生成热可表征氮和合金元素之间相互作用的强度。氮化物的晶体结构可表示氮化物沉淀在铁素体基体上成核难易的程度。 $a \approx 4.05 \text{ \AA}$ 的面心立方相能在铁素体立方面上以共格或半共格的板条按贝恩 (Bain) 取向生成。这些沉淀物 (在某些情况下是亚稳定区) 能均匀成核。反之, 大家知道, 具有更复杂的晶体结构 AlN 只能在位错上成核。

容易成核的强相互作用

在铁-钛合金中, 氮化反应通过形成一种硬度均一的扩散氮化物而进行, 并如图 2 (a) 所示逐渐发展到心部。当 500°C 时在 $18\% \text{NH}_3$ 中氮化的 $\text{Fe-5.6\%Cr}$ (重量) 合金中也可观察到类似的现象。此类反应是以内氧化 (氧向内运动而生成氧化物的模型——译注) 为基础的, 并且假定:

- (i) 置换型合金元素的扩散可忽略不计;
- (ii) 在氮化反应面向心部移动之前, 所有在氮化与非氮化区之间界面上的合金元素全部参予反应;
- (iii) 对于均匀沉淀的合金氮化物来说, 固溶度的乘积 $K_s = (\text{氮浓度}) \times (\text{合金元素浓度})$ 小到可以忽略不计;
- (iv) 氮从氮化气体中迅速逸出, 从而保持方程式 (1) 所示的表面氮浓度的平衡。

在上述模型中, 氮、合金元素和氮化物的浓度分别示于图 2 (b)。据分析在时间 t 内的深度 ξ 可由下式算出

$$\xi^2 = \frac{2 [N]}{r [X]} D t, \quad (2)$$

式中

$[N]$ 为表面氮浓度 (原子百分数);

$[X]$ 为起始合金元素浓度 (原子百分数);

r 为氮化物相中氮与合金元素之比;

D 为氮的扩散系数。

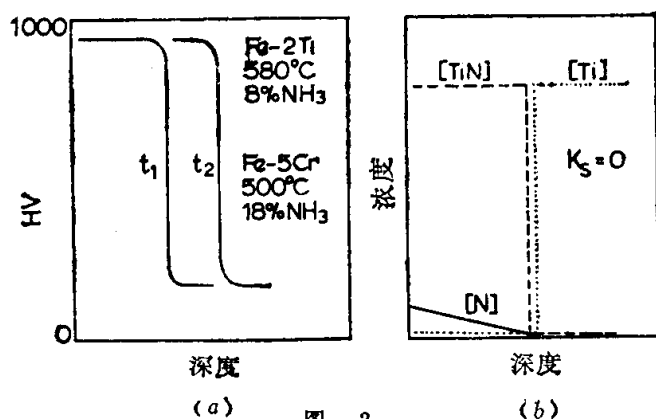


图 2
(a) “强”相互作用时的显微硬度分布曲线; (b) 经给定的氮化时间后TiN, Ti和N浓度的示意图。
设均匀沉淀时 $K_s = [\% \text{Ti重量}][\% \text{N重量}]$ 为零。

铁-钛合金在很宽的温度和氮势范围内进行氮化时均精确地服从上述关系式^[4]。从该模型可推断, 通过增加混合气体中的氨量从而提高表面氮浓度 (只要不超过形成氮化铁的临界值), 或者通过降低合金元素的含量 (但它可能会降低氮化硬度), 均可得到更高的氮化速度。

弱的即成核困难的相互作用

在上面讨论的铁-钛合金中, 沉淀过程是如此迅速, 以致氮化反应仅受氮从表面到反应前沿的体积扩散所控制。如果相互作用强度稍弱的话, 那末在达到相当大的过饱和度之前, 将不可能产生稳定的氮化物晶核, 而且当氮化层薄时, 硬化速度将被形成氮化物相的速度所控制。这种现象业已在575°C氮化的 Fe-5% Mo (重量)^[4]、退火的 Fe-Al 合金^[8] (如前所

述, 这种合金由于存在着复杂的 AlN 晶体结构而难于成核) 以及在 575°C 氮化的 $\text{Fe-1.2\%Cr}$ (重量) 中^[6]观察到。图 3 所示为这些合金的氮化硬度增高的过程。如果增加气氛中的氮量, 氮化的 $\text{Fe-5\%Mo}$ (重量) 可以更快地达到最高表面硬度 (图 4)。相反, 当 575°C 时, 在 $1.5\% \text{NH}_3$ 中氮化, 均匀氮化反应完全被抑制, 也不产生硬化。均匀沉淀速度应是过饱和度的灵敏的函数, 而且这种现象清楚地表明, 在那些具有相对不稳定的氮化物的合金中, 氮化反应特性由沉淀速度所确定。显然, 当截面较厚时, 供应到试样内部的氮量也将受到限制, 对于这种现象的简单模型还没有建立。尽管在氮化初期氮通过表面的速度或它的供应可能受抑制, 因而在观察到稳定态抛物线速度规律之前有一个孕育期, 但仍不能证明过去关于氮化速度由于缓慢的表面反应而受抑制的看法。

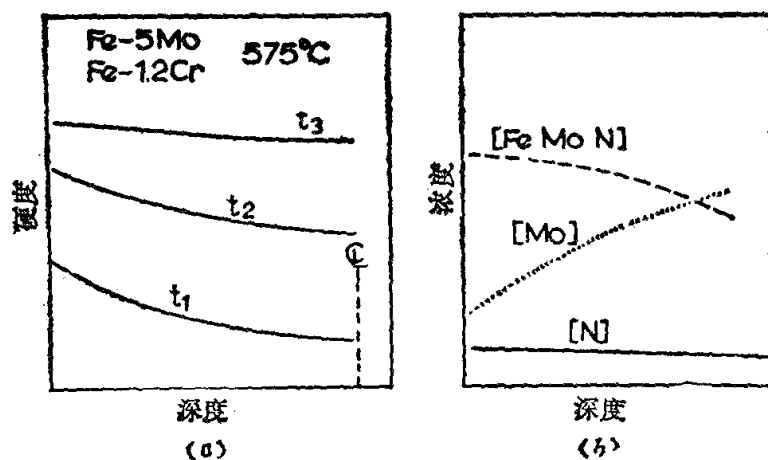


图 3

(a) “弱”的即成核困难的相互作用的显微硬度分布曲线; (b) 氮化物相(在此情况下为亚稳定区)、Mo 和 N 的浓度示意图。

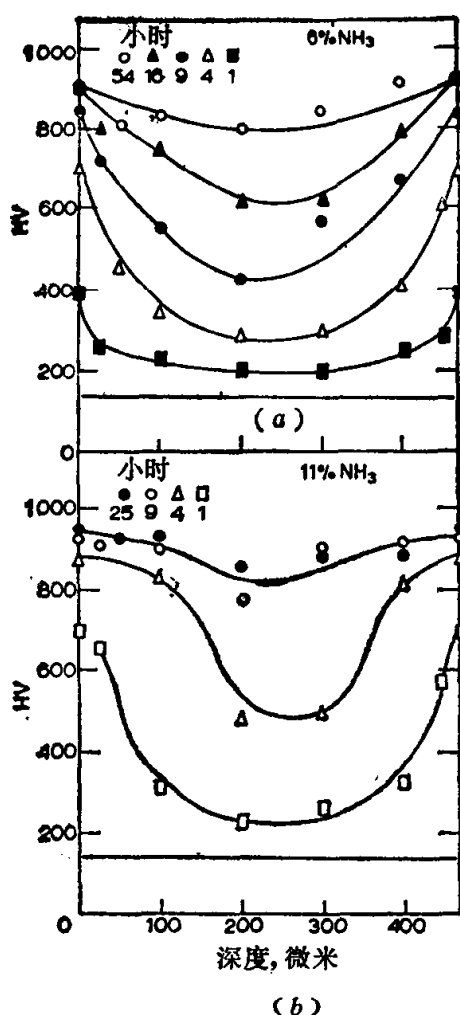


图4 在575°C氮化的Fe-5%Mo(重量)的显微硬度分布曲线
 (a) 6%NH₃, 94%H₂;
 (b) 11%NH₃, 89%H₂。

中等相互作用：铁-铬合金的特性

根据含铬量的不同，铁-铬合金可表现为“强”或“弱”相互作用的氮化反应特性。图5(a)所示，则为中等相互作用类型的特性。与典型的“强”相互作用比较，其扩散氮化

物与心部界面处的硬度变化没有那样急剧，但其最高表面硬度是在氮化开始时达到的。造成这种现象的原因是均匀沉淀物成核的临界溶解度乘积 $K_s = [\%Cr][\%N]$ 比 TiN 的高，但又比 Fe-Mo 合金中的氮化物低。梅杰林已经指出^[6]，界面扩散度〔即图5(b)中的 $\Delta x/\xi$ 〕与 K_s 或 $[\%N][\%Cr]$ 成正比，其中 $[\%N]$ 是表面的氮浓度， $[\%Cr]$ 是原始的含铬量。因此，随着氮化温度的增加， K_s 将增大，界面扩散度也随之增大。随着混合气体中氨量的增加以及合金元素含量的增加，过渡区将变得更陡。正如图6所示，这种现象可在铁-铬合金中观察

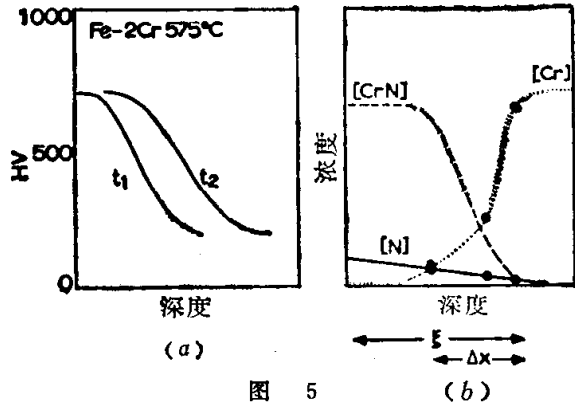


图 5

(a) “中等”相互作用的显微硬度分布曲线；(b) CrN、Cr 和 N 的浓度示意图。对曲线上所有的点， $K_s = [\%Cr(\text{重量})][\%N(\text{重量})]$ 为常数，不等于零。

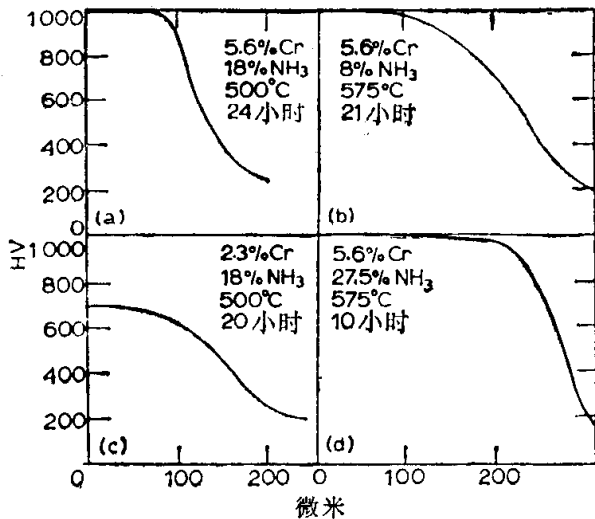


图6 在以 $\Delta x/\xi \propto K_s$ (或 $[N][Cr]$) 表示的条件下氮化的铁-铬合金的显微硬度分布曲线 (a) 和 (b) 是对比温度变化的影响，也就是 K_s 的影响；(a) 和 (c) 是对比合金元素 $[Cr]$ 浓度的影响；(b) 和 (d) 是对比表面氮浓度 $[N]$ 的影响。

到。可以预计，渗层-心部交界处的陡度势必影响氮化零件的机械性能，并且上述分析也意味着对过渡区的陡度实行某些控制是可能的。

在界面推进时，氮化速度仍然受氮的体积扩散所控制。如果使用增重法估算有效氮化深度，那末氮的近似扩散系数就可以从方程式（2）计算出来。图 7 表明，上述计算结果

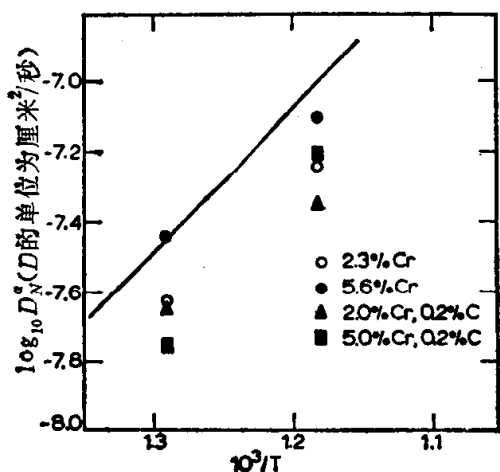


图 7 实验测定的氮在 500℃ 和 575℃ 时的扩散系数。整条直线代表由式 $D_N^a = 7.7 \times 10^{-8} e^{-18940/RT}$ 厘米²/秒计算所得的扩散系数

不超过氮在铁中的扩散系数的两倍，扩散系数可由下式⁽⁷⁾计算：

$$D_N^a = 7.7 \times 10^{-8} e^{-18940/RT} \text{ 厘米}^2/\text{秒}$$

这同时也证明了内氧化模型的正确性。图 8 示意地表示了氮化参数对氮化铁特性的影响。

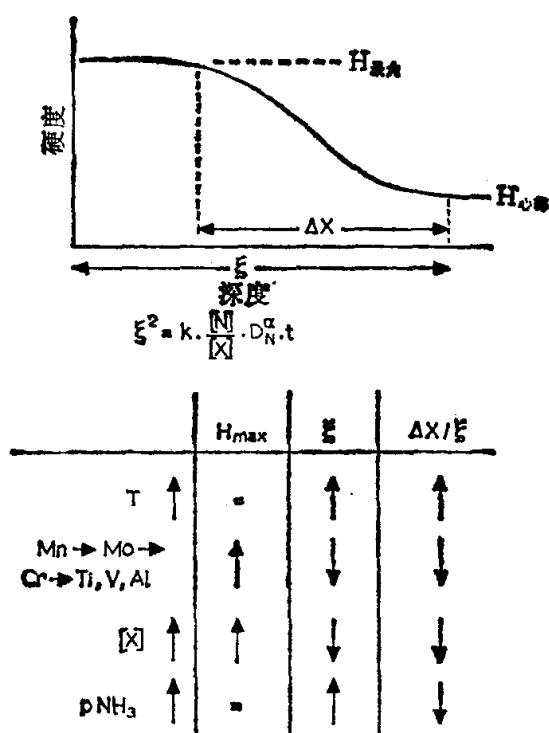


图8 示意图表明在表面不形成氮化铁的条件下氮化时，气体氮化中的参数如何影响铁合金的氮化硬度 t = 时间， T = 氮化温度， D_N^α = 氮的扩散系数， $[X]$ = 合金元素的类型和浓度， p_{NH_3} = 混合气体中的氮含量， $[N]$ = 表面的氮浓度， H = 氮化后的硬度， ξ = 总渗层深度， $\Delta X / \xi$ = 界面扩散度

铬钢的无白层氮化

在氮化的铬钢中也观察到上述可能产生的氮化反应特性，但是可使铬偏析的碳化物的存在却影响了氮化硬度的提高。所研究的三种钢是：

- (i) Fe-5%Cr (重量)-0.2% C,
- (ii) Fe-2%Cr (重量)-0.2% C,
- (iii) Fe-5%Cr (重量)-0.8% C.

0.2% C 的合金在氮化之前先在600℃回火 1 小时；而另一方面，为了模拟大量的铬在渗碳体中的偏析，则对 0.8% C 的合金在 700℃下回火 50 小时。

氮化硬度的形成

图 9 所示是在 575℃和 500℃氮化的 0.2% C 钢的特性。在 500℃时，氮化硬度以及氮化硬度分布曲线的形状与类似成分的铬铁一致，但是这种氮化特性曲线在 575℃时则比较接近于含铬量较低的合金。这是由于在 575℃氮化时钢在氮化反应面之前继续回火以及碳化物变为富铬。这些富铬质点是大而无硬化效应的 CrN 的晶核，使合金中有效铬含量降低。在 500℃氮化时，就不可能产生上述“过回火”现象。

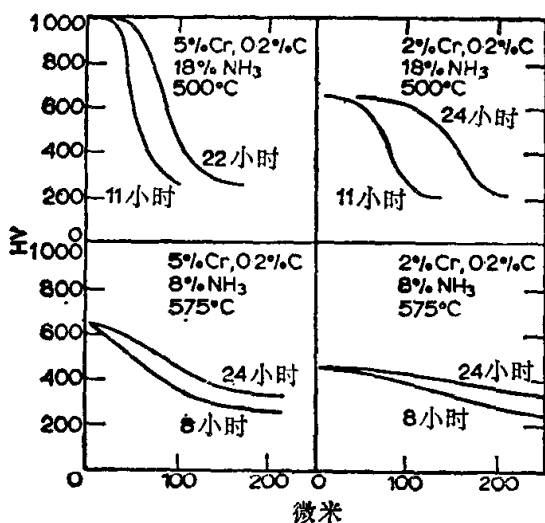


图 9 在 500℃和 570℃下氮化的铬钢的显微硬度，可看到温度和合金元素含量对硬度分布曲线形式和最高表面硬度的影响

由于在所有温度下氮化时在氮化层形成之前形成了一个富铬层，从而使硬化变得更加复杂化。CrN 的沉淀使得含铬渗碳体即 $(Fe, Cr)_7C_3$ 变得不稳定，同时碳向富铬的心部扩散，并在此沉淀出含更多铬的渗碳体。因此，硬化过程取决于铬从碳化物扩散出来的速度，从而与时间有关，并具有

“弱”相互作用的某些特性。在 500°C 时也存在碳化物层, 但其中的碳化物以较细的颗粒弥散分布, 溶解得较快, 在某种程度说来并不影响硬化过程。

过回火的 $0.8\% \text{C}$ 合金指的是类似于在高温下长时间氮化后的富碳层的状

态。硬度分布曲线如图 10 所示, 由图可见, 表面硬化率与时间有关, 而且最大硬度低, 也就是有效铬含量已经减少到“弱”相互作用的水平。这种结论与以前霍奇森和巴朗^[8]关于含碳量和回火温度与随后氮化反应特性有关的研究是一致的。

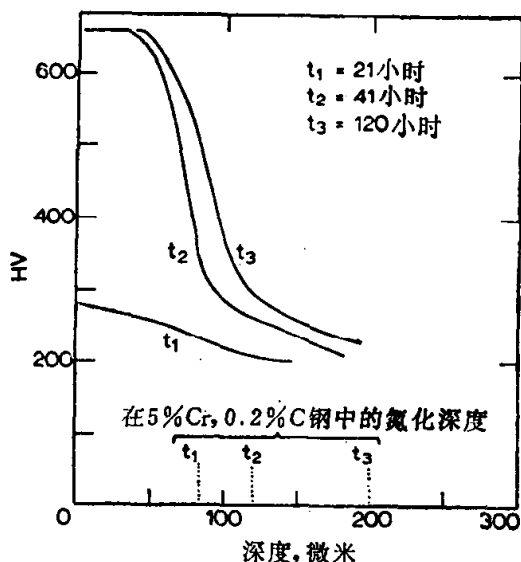


图10 在 700°C 回火 50 小时, 随后在 500°C 于 $18\% \text{NH}_3$, $82\% \text{H}_2$ 中氮化的 $5\% \text{Cr}$ (重量) $-0.8\% \text{C}$ (重量) 钢的显微硬度分布

氮的渗入速度

氮在铁素体中的扩散系数近似值可用氮化后的 $0.2\% \text{C}$ 钢的增重以及方程式 (2) 予以确定, 其结果如图 7 所示。所得的值与有关的假设和误差所建立的模型是一致的, 并可合理地用来预计在双因素范围内在特定条件下氮化一定时间的一系列铬铁和铬钢的有效氮化深度。图 11 示意地显示了所研究钢的氮化特性。