

渗 鋁

SHEN LÜ

序 言

鎳鉻是合金鋼中使用得最广泛和最多的合金元素，無論是在結構鋼中或是在不銹耐熱鋼中通常都含有一定量的鎳鉻，而以耐熱鋼，不銹鋼含量最高。例如，18-8 不銹鋼中即含有 18% 的鉻和 8 % 的鎳，而在 X18H25C2 的耐熱鋼中要含 25% 的鎳和 18% 的鉻。目前鉻鎳在我國何不是富產的金屬，並且國際間也供不應求。而在許多場合下，又非使用耐熱鋼和不銹鋼不可。例如蒸汽輪機和燃氣輪機的主要零件，熱處理爐上的爐底板，熱電偶的套管，鹽浴爐中的坩堝，氣體滲碳爐中的裝料筐和馬弗罐以及鍋爐上的次風管，過熱管子，爐條間隔片，爐內支持架以及石油化學工業中的管道和容器等等。因此，從國家的經濟和國防利益着想，尋找不銹鋼和耐熱鋼的代用品，實為當前迫切的任務。

以滲鋁來代替耐熱鋼在蘇聯和其他資本主義國家已經廣泛採用，而在國內工業上的採用那還是近年來的事情。滲鋁法有固體滲鋁、液體滲鋁、噴鍍滲鋁、電解滲鋁和氣體滲鋁等多種。目前對於前三種的滲鋁方法已在工業上獲得了應用，其中尤以固體滲鋁法應用得比較廣泛，氣體滲鋁在國外也應用得不多。而三種滲鋁方法又各有自己的優缺點。因此在滲鋁時，必須結合具體條件來選擇滲鋁方法。例如，在沒有壓縮空氣和乙炔氧氣以及要滲的工件也不大的情況下，~~所以以固體滲鋁~~為宜。假使在沒有高溫爐的情況下，那麼可~~不用液體滲鋁~~。同樣假使工件很大，而且噴鍍設備又是現成的，則應當採用噴鍍滲鋁。作者為了生產上的需要，對此曾進行了一系列的試驗工作，而本書也主要是以作者的

試驗和在工厂實踐中的一些心得及國內外有关資料彙集而成的。由于作者才疏學淺，錯誤在所難免，尚希國內的熱處理工作者和專家們不吝指正為盼。

作者

目 次

序言	1
第一章 渗铝的一般原理	5
§1 扩散原理	5
1. 温度的影响 (7)——2. 浓度的影响 (8)——3. 固溶体点阵之影响 (8)——4. 固溶体类型之影响 (9)	
§2 渗铝过程的化学机构	10
§3 碳含量及合金元素对渗铝过程的影响	10
1. 碳含量 (10)——2. 合金元素 (11)	
§4 渗铝材料的选择	11
第二章 固体渗铝	11
§1 概述	11
1. 阿德烈尔铝化法 (11)——2. 欧洲渗铝法 (12)——3. 铝铁合金法 (12)	
§2 渗铝剂	12
1. 渗铝剂的种类 (12)——2. 渗铝剂对渗铝过程的影响 (13)——3. 铝铁合金的浇铸及其粒度的选择 (15)——4. 渗铝剂的损耗和翻新 (17)	
§3 固体渗铝用的设备	18
§4 工艺准备及其过程	19
1. 表面处理 (19)——2. 工件的装箱 (19)——3. 时间和温度的选择 (19)——4. 扩散退火和调质处理 (20)——5. 固体渗铝后冷却条件的选择 (20)	
第三章 液体渗铝	21
§1 概述	21
§2 液体渗铝设备	21
§3 工艺过程	22
1. 工件的表面处理 (22)——2. 铝液的配制 (23)——3. 时间与温度的选择 (23)——4. 扩散退火 (23)	

第四章 噴鍍滲鋁	24
§1 概述	24
§2 金屬噴鍍設備的要求和規格	25
1. 空氣壓縮機(25)——2. 油水分離器(25)——3. 氣噴槍(26)——4. 氧氣鋼瓶和氧氣壓力調節器(27)——5. 乙炔瓶和乙炔發生器(27)	
§3 氣噴槍的使用方法	28
1. 點火(28)——2. 調節氣體的混合(28)——3. 調節鋁絲的快慢(29) ——4. 噴射(29)	
§4 噴鍍滲鋁的工藝準備及其過程	30
1. 表面預先處理(30)——2. 噴鍍(31)——3. 保護塗料(31)——4. 噴 鍍層厚度的選擇及擴散退火工藝(33)	
§5 噴鍍時一般發生的故障及其消除方法	32
第五章 滲鋁層深度與時間和溫度的關係	40
第六章 滲鋁層的組織和性質	44
§1 鐵鋁相圖	44
§2 滲鋁層的金相組織	46
§3 滲鋁層的化學成分和顯微硬度	54
§4 滲鋁層的耐熱性	56
§5 滲鋁件之抗蝕性能	64
§6 滲鋁件之機械性能	68
§7 滲鋁後之工藝性能	69
§8 滲鋁後的冷熱急變性能	70
第七章 滲鋁件的應用範圍	71
參考文獻	72

序 言

鎳鉻是合金鋼中使用得最广泛和最多的合金元素，無論是在結構鋼中或是在不銹耐熱鋼中通常都含有一定量的鎳鉻，而以耐熱鋼，不銹鋼含量最高。例如，18-8 不銹鋼中即含有 18% 的鉻和 8 % 的鎳，而在 X18H2C2 的耐熱鋼中要含 25% 的鎳和 18% 的鉻。目前鉻鎳在我國何不是富產的金屬，并且國際間也供不應求。而在許多場合下，又非使用耐熱鋼和不銹鋼不可。例如蒸汽輪機和燃氣輪機的主要零件，熱處理爐上的爐底板，熱電偶的套管，鹽浴爐中的坩堝，氣體滲碳爐中的裝料筐和馬弗罐以及鍋爐上的次風管，過熱管子，爐條間隔片，爐內支持架以及石油化學工業中的管道和容器等等。因此，從國家的經濟和國防利益着想，尋找不銹鋼和耐熱鋼的代用品，實為當前迫切的任務。

以滲鋁來代替耐熱鋼在蘇聯和其他資本主義國家已經廣泛採用，而在國內工業上的採用那還是近年來的事情。滲鋁法有固體滲鋁、液體滲鋁、噴鍍滲鋁、電解滲鋁和氣體滲鋁等多種。目前對於前三種的滲鋁方法已在工業上獲得了應用，其中尤以固體滲鋁法應用得比較廣泛，氣體滲鋁在國外也應用得不多。而三種滲鋁方法又各有自己的優缺點。因此在滲鋁時，必須結合具體條件來選擇滲鋁方法。例如，在沒有壓縮空氣和乙炔氧氣以及要滲的工件也不大的情況下，~~所以以固體滲鋁~~為宜。假使在沒有高溫爐的情況下，那麼可~~不用液體滲鋁~~。同樣假使工件很大，而且噴鍍設備又是現成的，則應當採用噴鍍滲鋁。作者為了生產上的需要，對此曾進行了一系~~列~~的試驗工作，而本書也主要是以作者的

試驗和在工厂實踐中的一些心得及國內外有关資料彙集而成的。由于作者才疏學淺，錯誤在所難免，尚希國內的熱處理工作者和專家們不吝指正為盼。

作者

目 次

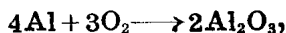
序言	1
第一章 渗铝的一般原理	5
§1 扩散原理	5
1. 温度的影响 (7) —— 2. 浓度的影响 (8) —— 3. 固溶体点阵之影响 (8) —— 4. 固溶体类型之影响 (9)	
§2 渗铝过程的化学机构	10
§3 碳含量及合金元素对渗铝过程的影响	10
1. 碳含量 (10) —— 2. 合金元素 (11)	
§4 渗铝材料的选择	11
第二章 固体渗铝	11
§1 概述	11
1. 阿德烈尔铝化法 (11) —— 2. 欧洲渗铝法 (12) —— 3. 铝铁合金法 (12)	
§2 渗铝剂	12
1. 渗铝剂的种类 (12) —— 2. 渗铝剂对渗铝过程的影响 (13) —— 3. 铝铁合金的浇铸及其粒度的选择 (15) —— 4. 渗铝剂的损耗和翻新 (17)	
§3 固体渗铝用的设备	18
§4 工艺准备及其过程	19
1. 表面处理 (19) —— 2. 工件的装箱 (19) —— 3. 时间和温度的选择 (19) —— 4. 扩散退火和调质处理 (20) —— 5. 固体渗铝后冷却条件的选择 (20)	
第三章 液体渗铝	21
§1 概述	21
§2 液体渗铝设备	21
§3 工艺过程	22
1. 工件的表面处理 (22) —— 2. 铝液的配制 (23) —— 3. 时间与温度的选择 (23) —— 4. 扩散退火 (23)	

01822

第四章 噴鍍滲鋁	24
§1 概述	24
§2 金屬噴鍍設備的要求和規格	25
1. 空氣壓縮機(25)——2. 油水分離器(25)——3. 氣噴槍(26)——4. 氧氣鋼瓶和氧氣壓力調節器(27)——5. 乙炔瓶和乙炔發生器(27)	
§3 氣噴槍的使用方法	28
1. 點火(28)——2. 調節氣體的混合(28)——3. 調節鋁絲的快慢(29) ——4. 噴射(29)	
§4 噴鍍滲鋁的工藝準備及其過程	30
1. 表面預先處理(30)——2. 噴鍍(31)——3. 保護塗料(31)——4. 噴 鍍層厚度的選擇及擴散退火工藝(33)	
§5 噴鍍時一般發生的故障及其消除方法	32
第五章 滲鋁層深度與時間和溫度的關係	40
第六章 滲鋁層的組織和性質	44
§1 鐵鋁相圖	44
§2 滲鋁層的金相組織	46
§3 滲鋁層的化學成分和顯微硬度	54
§4 滲鋁層的耐熱性	56
§5 滲鋁件之抗蝕性能	64
§6 滲鋁件之機械性能	68
§7 滲鋁後之工藝性能	69
§8 滲鋁後的冷熱急變性能	70
第七章 滲鋁件的應用範圍	71
參考文獻	72

第一章 渗鋁的一般原理

鋁最特殊的性能，就是有同氧強烈結合的傾向，所以我們將鋼或鑄鐵進行渗鋁以後，使得渗鋁層生成了鋁鐵化合物或含鋁的 α 固溶體。而其中之鋁在高溫下與氧作用：



形成一層致密的氧化鋁（ Al_2O_3 ）保護薄膜。電子顯微鏡的研究表明，氧化鋁薄膜是連續的，並且是無孔的。由於這一層薄膜的存在，因而防止了氧再繼續侵入而生成氧化鐵。因此它能使一般不耐高溫的鋼或鑄鐵件，在經過渗鋁處理後，變成耐熱耐腐蝕的優良材料。

一般說來，渗金屬的過程，就是元素向鋼鐵內層移動的擴散過程，渗鋁也是渗金屬中之一，因此了解擴散的原理，對理解和應用渗鋁是十分必要的。

§1 擴散原理

金屬的擴散，就是金屬內部原子之間的位移，根據費克第一定律：

$$dM = -D \frac{dc}{dx} dF \cdot d\tau \quad (1)$$

式中 dM ——經過 $d\tau$ 秒鐘後所擴散物質之量；

$\frac{dc}{dx}$ ——濃度梯度；

D ——擴散係數 $= \frac{1}{6} \alpha \delta^2$ ；

α ——一秒鐘內每平方公分面積上擴散元素從穩定位置

跳到另一位置的或然率；

δ —— 扩散原子跳一次的距离(常数)。

由方程式(1)可以知道，通过圆面积 dF (公分²)，于距离原平面 dx (公分)处，经过 $d\tau$ (秒)时间后，所扩散的物质，与浓度梯度成正比。而扩散系数 D ，相当于在1秒之内通过1平方公分的面积，在浓度梯度等于1的条件下所扩散的物质。由此可知，元素在固溶体中扩散的量和速度，主要是与扩散系数及表面浓度有关。它说明扩散物质之量，与扩散系数成正比。

化学热处理的结果，或钢中转变进行的速度，并不能单独地由扩散系数来确定，而确定扩散系数

的第二个数值是扩散物质在金属或合金表面上的浓度。当扩散系数为一常数时表面的浓度 $C'_0 > C''_0$ (图1)。那末当扩散系数的表面浓度为 C'_0 时，在一定时间内所渗入的深度便较大($X'' > X'$)，即表面浓度较高时，渗入的深度也较大。若 C_0 为一常数，则深度达 x 处之浓度 C_x 的变化，将遵从下列由费克第二定律导出的方程式：

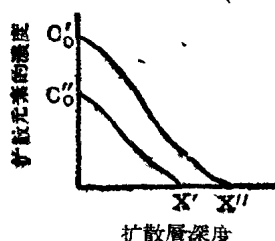


图1 元素在表面之浓度对扩散过程的影响。

$$C_x = C_0 \left[1 - \phi \left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right) \right] \quad (2)$$

式中 τ —— 时间；

C_0 —— 扩散元素在表面处的浓度；

$\phi \left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right)$ —— 高斯误差函数积分式(可根据特殊函数表，依圆括弧内之数值求得)。

由此可知，在渗铝时，所用的渗铝剂必须要有一定的成分含

量，并与表面貼紧以增高表面濃度。这样可使扩散进去的量和厚度加大，在实际进行操作时，表面濃度变动不大，但扩散系数却受到下列很多因素的影响。

1 温度的影响 温度对扩散系数影响最大，它們之間的关系可由下列方程式表示：

$$D = A \times e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3)$$

式中， D ——在绝对温度下的扩散系数；

R ——气体常数(1.987卡/克原子)；

e ——自然对数之底(2.718)；

A ——主要由晶格之类型和若干其他因素(原子之跳跃值，扩散原子之振动频率)所决定的一个系数；

Q ——一克原子的激活能。

由方程式(3)中可以看出，扩散特别是与以指数形式出现在方程式中的温度和激活能有关。为了了解这些因素的意义，应该研究一下关于扩散机构的近代概念。

激活能 Q 系代表由格子中的某一位置轉移到另一位置时所需之能量。 Q 的数值愈大，则 D 减低得愈剧烈。

大家都知道，温度反映着系统的能量，能量含蓄在原子的振动中，并且统计地分布于諸原子間；因此，在点陣上的正离子，它不时的在振动，它的频率达 10^{13} 。正常的情况下，正离子虽在振动，但不离开它的位子，这是因为在点陣上的位能最低，要使正离子离开它的位置，必需要有克服能峰的能量，若某原子得到了热波动所給予过剩的能量，它就从原来稳定的位置跳到另一位置。由于这样，在点陣的結点上便形成了空位。点陣有这样的自由空位，就保证了置換式固溶体有进行扩散的可能(在嵌入式固

溶体内，扩散是凭借间隙原子在结晶格子内部的移动而进行的。升高温度能够使这种自由空位的数目显著地增加，因而扩散速度也跟着增大。由圖（2）可知， D 值随着温度的增高而急剧上升。另外，铝在铁中的扩散系数在 900°C 时为 3.8×10^{-9} ；而在 1050°C 时为 2.0×10^{-8} 。因此，在固体渗铝时，必需选择在比较高的温度。

2 浓度的影响 扩散为一自發的过程，在浓度不均匀的固溶体内，它趋向于转变为均匀的固溶体。

这一过程使它的自由能减少。但是固溶体内的浓度差别虽不是扩散的动力，而扩散与浓度差是有关系的。

某元素在溶剂金属内扩散时，如该元素在溶剂金属中的浓度大时，则扩散系数也增大。根据理論計算，当元素在固溶体内扩散时，扩散系数与浓度间的关系可用下列方程式表明：

$$D = D_0 \frac{C_m}{C_m - C_x} \quad (4)$$

式中 C_m ——元素在固溶体内部的饱和浓度；

C_x ——扩散元素的浓度；

D_0 ——当被溶组元之浓度减低至零时，扩散系数所趋向之極限。

由此可知，浓度为 C_x 时，扩散系数的值是由扩散元素的浓度与该元素在奥氏体内溶解度之比决定的。而当浓度趋近于溶解限度时，其值也随之增加。

3 固溶体点阵之影响 点阵的类型，对元素的扩散也有着很大的影响。由許多研究得知，在 α 铁中的扩散较在 γ 铁中为

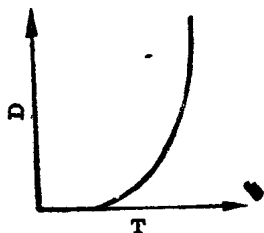


圖2 扩散系数和温度的关系。

快，尤其是自扩散，更是如此。

$$\text{例如: } D_{\gamma-\text{Fe}} = 0.58 \times 10^{-\frac{67900}{RT}};$$

$$D_{\alpha-\text{Fe}} = 5.8 \times 10^{-\frac{59700}{RT}}; \quad \frac{D_{\alpha-\text{Fe}}}{D_{\gamma-\text{Fe}}} > 1。$$

这是因为面心体的构造比体心体来得紧密，所以在面心体内的扩散比较不容易。因此，我们一般的耐热钢都希望它为面心体。耐热钢抗热强度好的原因，就是因为它的再结晶温度高，而再结晶本身就是一个扩散过程，由于在面心体内的扩散不易，因而使得再结晶温度提高。

关于这一点，作者在做液体渗铝时，曾发现用20钢渗铝，在相同的时间，800°C所得到的渗铝层深度反较820°C和840°C的深度为大。我们就以 γ 相的增多来作为解释，因为20钢的 $A_{c1} = 735^\circ\text{C}$ ，而 A_{c3} 为854°C。这时随着温度的升高， γ 相也逐渐增多。

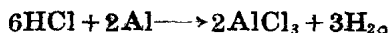
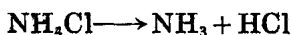
4 固溶体类型之影响 如果元素与溶剂金属造成嵌入式固溶体，则扩散系数就大，成缺位式固溶体时，扩散系数也较大。这是由于元素在嵌入式固溶体或缺位式固溶体中的扩散易于进行，它并不需要溶剂原子迁移到不规则的位置上去。因此碳在铁中扩散时，其激活能 Q 的值约为32000卡/克原子。而在置换式固溶体内，例如金属在 γ 铁中扩散时，则 $Q = 55000 \sim 60000$ 卡/克原子。铝同铁造成置换式固溶体。在元素中与铁形成置换式固溶体的激活能，以铝为最小。但其 Q 值仍有44000卡/克原子。

除了以上几个因素影响外，同时固溶体成分，结晶方向、晶粒的大小以及晶格的扭歪等等也影响着扩散系数。但是由于渗铝是在高温中进行，而在高温时，实际上有些影响已不存在，所以在这里不再多述。

§ 2 渗铝过程的化学机构

在铝粉或铝铁合金粉末中渗铝时，钢铁中渗入的铝，主要是依靠钢件表面与铝或铝铁合金的直接接触而发生的。

在含有氯化铵的混合物中加热时，发生下列反应：



其中三氯化铝又依下列反应发生作用：



反应的结果，在钢的表面上析出了原子状态的铝，也就是活性铝，并立即渗入钢件的表面中。 NH_4Cl 的存在可促使产生活性铝加速渗铝过程，同时还有另外的作用，当加热时它能把空气从渗铝箱或炉膛内排挤出去，阻止铝粉氧化的作用。

§ 3 碳含量及合金元素对渗铝过程的影响

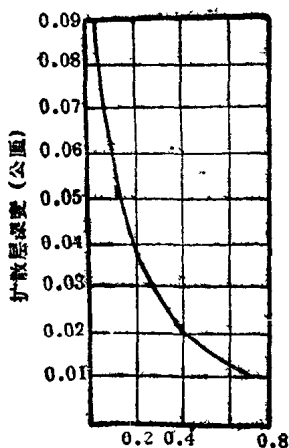


图 3

1 碳含量 碳对其他元素在铁中扩散的影响有很大的实践意义。钢中含碳量增高时，则减低碳化物形成

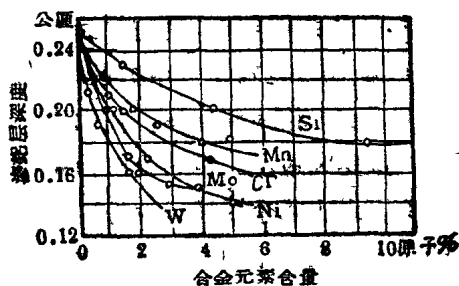


图 4 合金元素对渗铝层深度之影响(950°C, 6小时)。

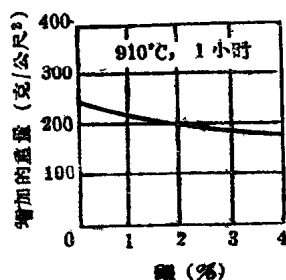
元素的扩散能力，使扩散层深度降低(圖 3)。

2 合金元素 根据苏联学者拉赫欽、吉奥尔吉耶夫斯基，用各种不同元素的铁(0.02%碳)进行试验的结果证明，一切元素均使渗铝层的厚度减少，而尤以镍、钨、钼为甚(圖 4)。

§ 4 渗铝材料的选择

鉴于碳含量的增多会使渗铝层的厚度降低，并且低碳钢渗铝后的耐热性，也较 Y 7、Y 10 钢及铸铁渗铝后的耐热性为高。因此，低碳钢是渗铝最好的材料。但有时为了成型的方便，也可以采用球墨铸铁及灰铸铁。圖 5 是用含碳量 0.3%、0.9%、2% 的碳钢和含碳量 4% 的白口铁。在 910°C 中，经一小时

渗铝后的试验曲线(渗铝剂为 50% 铝粉，48% 铝氧粉和 2% 的氯化铵)。



由圖可知，渗铝量是随着含碳量的增加而减少的。

圖 5

第二章 固体渗铝

§ 1 概述

固体渗铝法的工艺，基本上和固体渗碳一样，因此它在工业上获得了优先推广。目前大家都已知道的固体渗铝方法，有下列几种：

1 阿德烈尔铝化法 阿德烈尔建议将工件放在密闭的转筒中，筒中装填有成分为 49% 铝粉、49% 三氧化二铝和 2% 氯化铵

的混合物。并在氫、氮或其他惰性气体的气氛中，于 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热。当氯化鋁加热后，就在轉筒中造成中性气氛。而三氧化二鋁則是用以防止鋁粉的互相粘結的。此法的缺点是表面附着很多的鋁。

2 欧洲渗鋁法 它所不同于上法者，是采用 $35\sim 50\%$ 的鋁粉和 $65\sim 50\%$ 煅烧过的粉状粘土。并且它不需要氫气或氮气。所以这种方法的工艺要較鋁化法为簡單。不过它还使用鋁粉，因此成本仍很昂貴。

3 鋁鉄合金法 这一方法是将工件放在鋁鉄合金和氯化鋁的混合物中渗鋁。渗鋁温度为 $900\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 。鋁鉄合金是用鋁和鉄澆鑄而成的，它的含鋁量在 50% 左右。此法因鋁鉄合金粉不会熔在工件的表面，所以表面很光滑。而且此法所得到的渗鋁層，大多数为 α 固溶体而非化合物，因此这种渗鋁表面在高温下所生成的鋁氧層不脆。渗鋁層的厚度一般在 0.3 公厘左右，有时也能渗到 1 公厘以上。同时这种方法的渗鋁速度要較前两种为大，而在成本上也要比上述两种經濟。因此在固体渗鋁法中，又以鋁鉄合金法为主。

§2 渗鋁剂

1 渗鋁剂的种类 鋁粉和鋁鉄合金的粉末或鋁銅鉄合金的粉末是鋼在渗鋁时鋁的来源。在生产条件下，对于渗鋁最有利的渗鋁剂成分如表1。

第一种渗鋁剂，很早以来就在苏联的工厂中使用，而且所得到的效果十分良好。不过这种渗鋁剂的渗鋁速度，不如第二和第三类大。在二、三类渗鋁剂中，其所以未加惰性粉末，是因为鋁鉄合金、及鋁銅鉄合金不易發生燒結。在这种渗鋁剂中若有惰性