

金属与合金的 电化学热处理

〔苏〕 N. H. 基金 等著

ЭЛЕКТРО-
ХИМИКО-
ТЕРМИЧЕСКАЯ
ОБРАБОТКА
МЕТАЛЛОВ
И СПЛАВОВ



机 械 工 业 出 版 社

金属与合金的电 化学热处理

[苏] И. И. 基金 等著

冯伟年 刘先曙 等译

王东昇 樊东黎 等校



机械工业出版社

**Электрохимико-термическая
обработка металлов и сплавов**
И. Н. КИДИН, В. И. АНДРЮШЕЧКИН,
В. А. ВОЛКОВ, А. С. ХОЛИН
«Металлургия» 1978

金属与合金的电化学热处理

【苏】 И. Н. 基金, В. И. 安德留舍契金 著
В. А. 洛尔科夫, А. С. 霍林
冯伟年 刘先曙 等译
王东昇 樊东黎 等校

责任编辑: 程淑华

封面设计: 方淑芬

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)
(北京市书刊出版业营业登记证出字第111号)

北京市密云县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 787×1092 1/32·印张 12 1/8·字数 267 千字
1987 年 10 月北京第一版·1987 年 10 月北京第一次印刷
印数 0,001—4,250·定价: 2.90 元

统一书号: 15083·6622**

译 者 的 话

感应加热是热处理节能的重要措施之一。它具有生产效率高、产品质量好、改善劳动条件等多方面的优点。但近年来,我国感应加热工艺发展较慢,这方面的图书出版很少。尤其在感应加热化学热处理领域,某些科研、生产单位已开始这方面的研究和应用工作,但这方面的参考资料很缺乏。

本书是苏联 И. Н. КИДИН 教授等的著作,是目前世界上仅有的关于感应加热化学热处理的专著,内容丰富实际。它详尽地介绍了感应加热和接触电加热化学热处理的理论研究成果和生产实践。既有理论分析,试验方法、数据和工艺规范,又有各种工艺方法在生产中的应用实例。对于科研工作者、高等院校师生可以扩大视野,提供新的理论探索途径,对于机械和冶金工厂现场工作的工程技术人员、工人也是一本实用的参考书。它的翻译出版,将推动本学科的应用和发展。

参加本书翻译的有冯伟年、刘先曙、蒋黎民、解斌、段雄等同志,并经王东昇、樊东黎、李人同、鲁定一同志校订。

译 者

目 录

概论	1
第一章 化学热处理过程的强化方法	4
第二章 快速加热时形成的奥氏体结构的特点	19
1. 加热速度对奥氏体晶粒度的影响	20
2. 加热速度对奥氏体晶内结构的影响	29
3. 快速加热时形成的奥氏体的不均匀性	31
第三章 快速电加热时, 金属和合金化学热处理过程 的加速原因	35
第四章 钢的渗铬	41
1. 铁镀铬层渗铬	41
2. 镀铬层的铬在钢中的扩散	53
3. 气体渗铬	66
4. 涂膏渗铬	69
5. 快速电加热渗铬的工业应用	79
第五章 钢的渗铝	85
1. 渗铝方法及其操作规范	85
2. 在不同加热速度和方法下, 形成的渗铝层的 性质和结构	95
3. 在含 FeAl 的粉末中渗铝时渗层的形成机理	106
4. 经电加热渗铝钢的性能	112
5. 钢电加热渗铝的工业应用前景	119
第六章 钢的渗钛	123
1. 气相和蒸气渗钛	123
2. 钢用活性膏剂和粉末渗钛	132
3. 用不同的速度重复加热时, 铁-钛、钢-钛双金属界面处的	

VI

扩散过程	138
第七章 钢的渗硅	147
1. 快速电加热时的渗硅动力学	150
2. 渗硅层中的气孔	155
3. 渗层中的硅浓度	169
4. 渗硅层的组织	172
第八章 铁碳合金渗钨、钼、镍及其它金属	181
1. 气相工艺方法	181
2. 膏剂和涂覆层的扩渗过程	190
3. 液体介质中的扩渗	197
第九章 钢的渗硼	199
第十章 钢的氮化	205
1. 气体氮化	205
2. 液体氮化	220
3. 涂膏氮化	225
第十一章 钢的渗碳	226
1. 碳在具有不平衡浓度缺陷的奥氏体中的扩散	226
2. 在快速电加热条件下,碳在奥氏体中的扩散	238
3. 碳在具有不平衡浓度缺陷的奥氏体中扩散系 数的计算方法	244
4. 在渗碳实践中电加热的应用	247
第十二章 钢的碳氮共渗	251
1. 在气体介质中的碳氮共渗	251
2. 涂膏的碳氮共渗	256
3. 在液体介质中的碳氮共渗	264
4. 高频加热的高温碳氮共渗规范对钢的组织 and 性能的影响	266
5. 45 钢高频电流加热淬火的碳氮共渗	272
6. 高频加热快速碳氮共渗工业应用的某些实例	274
第十三章 铁碳合金的多元共渗	277
1. 铝硅共渗和铝钛共渗	277

2. X5M 钢、20钢和纯铁的铝硅共渗	278
3. 铬铝共渗和铬硅共渗	290
4. 硼铝共渗	298
5. 钢的铬、铝、硅共渗	305
第十四章 金属和非铁基合金的扩渗	325
1. 快速电加热时, 钛及其合金扩散的特点	325
2. 钛及其合金的氮化、氧化及其它元素的扩渗	343
3. 钛及其合金的渗铝	357
4. 其它金属和合金的扩渗	366
参考文献	369

概 论

化学热处理是提高机器零件寿命最有效的方法之一。在这种处理的时候,依靠工件表面层的化学成分和组织的变化,就可达到硬度、耐磨性和疲劳强度的提高,而且在一系列情况下,还可以达到耐腐蚀性和耐侵蚀性、抗酸性和抗氧化性的提高。因此,化学热处理工艺在机械制造及其它工业部门得到了广泛的应用。

当工件在炉子和浴炉中采用传统的加热方法时,金属和合金的扩散层形成的基本规律,它们的组织和性能,以及实行各种化学热处理类型的方法在近年来的许多专著[1~17, 402]和文集[18~32]中已经作了详细的论述。

在执行传统工艺的情况下,大多数化学热处理的主要缺点是需要很长的持续时间(几小时到几十小时)。这样,不仅会引起工件心部的过热组织和性能的恶化以及工件的严重的变形,而且在许多情况中使得化学热处理工艺在经济上是不合算的。同时,工件的局部(表层)扩渗也是困难的。

金属和合金应用快速电加热化学热处理 [33~35] [⊖] 后,则可大部分消除这些困难:

⊖ Андрюшечкин В. И. — В КН.: Тезисы Докладов Всесоюзного Научно-Технического Семинара «Термическая и Химико-Термическая Обработка Деталей Машин» (Г. Баку, 1974г.) М., НТО Машипром, 1974, 40~44页。

1. 零件加热到处理温度的时间明显缩短,大大地减缩过程的总持续时间。

2. 由于多种原因(参看第三章)加速了扩散层的形成,因此,进一步缩短了过程的总持续时间。

3. 实际上能够达到任意的高温(不受加热设备上个别部件耐热性的限制)。

4. 可以进行局部化学热处理,同时不必将整个零件加热。

5. 在许多场合,零件的加热层可以被限制在很薄的区域内,这就有助于零件的翘曲变形的减小并保持心部的组织不变。

6. 管状、带状、丝状以及其它工件可以实现连续顺序化学热处理。

7. 有可能实现化学热处理的全自动化和将化学热处理放置在机械加工车间的工件的总生产流水线上。

电加热化学热处理上述的明显优点,早就为许多研究工作者注意。钢化学热处理应用感应加首批试验是在1930年^①进行的,但是,只是在近年来,才进行快速电加热扩渗过程特性的全面研究。研究结果表明,对于在固体、液体和气体介质中的渗碳,在气体或液体介质中的渗氮、碳氮共渗,在熔融金属或熔盐中的氰化,在粉末、涂膏和气体中的渗铬以及钢的渗铝、渗硅、渗钛、渗硼、渗钼、渗钨,和在不同介质中渗其它元素来说,都表明了感应加热应用的可能性。也研究了铁碳合金的多元共渗和某些非铁基难熔金属和合金的电加热化学热处理,有些工艺已经在生产中应用或者处于阶段性

^① Mahoux G.—«Comptes Rendus», 1930, V. 191, № 25, p. 1328~1330; 1931, v. 193, № 1, p. 27~31.

应用。

近年来的研究, 阐明了铁碳合金和其它合金在快速电加热下用各种元素扩渗时扩散层形成的动力学特点、本质、组织和性能[40~45] [⊖]。在制订电加热化学热处理的具体工艺时, 应当考虑这些特点。

[⊖] Андрющечкин В. И., Максименко Г. У., Беляцкий Л. Я. Химико-Термическая обработка Сталей С Нагревом ТВЧ в обматках ЦИТЭИН. Вып. 10. № М-60-212/10. М. 1960, Изд. ЦИТЭИН, 19~24 页。

第一章 化学热处理过程的强化方法

金属和合金的任何化学热处理过程本身包括三种类型的相互作用：在工件周围的空间；在金属和介质的界面上；在金属本身。一般情况下，这些相互作用按顺序可以分为以下的几个阶段：1) 在介质周围(或在个别反应区)形成活性物质；2) 将活性物质送到工件的表面；3) 活性原子或分子吸附到金属表面；4) 在表面发生反应(依靠化学反应或扩散反应增加层深)并在吸附状态下形成反应生成物；5) 生成物分解反应；6) 向周围空间排出反应后的生成物。

此外，根据著作[46; 25, 21~23 页]还有一些重要的中间过程。例如，在第二阶段与第三阶段之间，还会发生形成所谓“复合过渡”，在物理吸附之前有化学吸附过程(阶段3)，将反应物向周围空间排出(阶段6)——它们用转变到物理吸附状态的方法从反应区排出。

整个来说，化学热处理过程的速度受最慢阶段进行的速度限制，化学热处理的速度也决定了可还原性的程度，一般情况下，上述化学热处理过程中的任一阶段都可能成为限制的环节。

目前，大多数应用的化学热处理强化的方法是复合法，即同时对几个阶段施加作用，很难将强化方法对某阶段的作用分类，只能适当地假定将所有应用的强化方法分为两组。

第一组是改变传统的化学热处理参数：温度、压力、介质的成分和消耗量等等，以及应用各种活性剂和催化剂。

第二组主要是从外部对金属和活性介质施加物理作用

(电加热、放电、超声、周期性弹塑性变形、静电场、电子冲击、高频电磁场、紫外照射、中子辐射等等)。目前,应该将电加热方法理解为:感应(高频和中频)加热、接触加热、电解液加热,沸腾层的电加热、辉光放热等等[35]。

提高加热温度是加热扩散饱和和最有效的途径,因为扩散系数和化学反应的速度常数是与温度成指数关系。但是,如在缓慢加热的普通炉子中的渗碳过程,钢的晶粒强烈长大,表面和心部的机械性能的降低,工件扭曲变形的增加,工件表面碳原子的过饱和及形成网状渗碳体等缺点,都阻碍着这种快速方法的应用。由此表明,渗碳温度不得高于 $950 \sim 1050^{\circ}\text{C}$ [1],在钢中渗铬、渗铝、渗硅、渗钛、渗钨、渗钼以及渗入其它元素就更为复杂了,因为这些工艺要求温度为 $1050 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 。

提高化学热处理温度,在多数情况下,温度对过程各个阶段的影响是不完全相同的。与此同时,随着温度的升高,扩散迁移率和化学活度增加,而吸附的速度常数则减小(在介质的外部特性相同的情况下),金属表面吸附的原子(或分子)数 n 与温度 T 有关(在其它条件相同时)。

$$n = k \frac{e^{\frac{Q}{RT}}}{\sqrt{T}} \quad (1)$$

式中 k ——常数;

Q ——吸附热。

随着温度升高,吸附的原子数减少,应当据此确定化学热处理的温度。在文献[48]中,从理论和实验上研究了在六氟化钨和氢作用下,温度对钨层生长的影响。在恒定压力和恒定的物质消耗量下,温度对钨层的生长速度 W 的影响,可用下式表示:

$$\begin{aligned} \bar{W} &= k_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right) k_{a,0} \exp\left(\frac{q_a}{RT}\right) k_{b,0}^2 \exp\left(\frac{3q_b}{RT}\right) T^{-2} P_0 \\ &= k' T^{-2} P_0 e^{\frac{\alpha}{RT}} \end{aligned} \quad (2)$$

式中 q_a 和 q_b ——WF₆ 和 H₂ 的吸附热;
 ε ——WF₆ 和 H₂ 之间化学反应的激活能;

$k_0, k_{a,0}, k_{b,0}$ ——常数;

$$k' = k_0 k_{a,0} k_{b,0}^2$$

$$\alpha = q_a + 3q_b - \varepsilon_0$$

由式(2)可见, 如果遵守 $\alpha = -2RT$ 的条件, 当 $T=0$ 和 $T=\infty$ 时, $\bar{W}$ 转为 0, 乘积 $\bar{W}'(T)=0$ 。

当 $T = (\varepsilon - q_a - 3q_b)/2R$ 时, 函数 $\bar{W}(T)$ 为最大值。利用取自文选中的气体吸附热和化学反应激活能的值, 作者[48]得出了在 $T_{\max} \approx 1000\text{K}$ 时, 过程的速度将是最大的, 试验也证实了理论的结论。

这个过程的温度高于 $T_{\max}$ 是不合理的, 因为随着温度的升高, 化学反应常数(k)增大, 而吸附速度常数 k_a, k_b 减小, 当 $T < T_{\max}$ 时, k 增大, 尽管 k_a 和 k_b 减小, 而整个过程加速了(此处是化学反应受到限制的阶段)。当 $T > T_{\max}$ 时, k_a 和 k_b 下降, 使过程的速度减慢。因此, 利用提高温度作为强化化学热处理的手段, 应当分析其在各个阶段中的影响。

改变化学热处理过程的温度, 特别是相变区和同素异形转变区的温度, 在多数场合也可以强化扩散饱和。作者[49]在钢的渗硼和渗铝时发现了这一影响。改变温度广泛地用于加速某些氮化过程, 在生产中应用两阶段和三阶段温度的氮化工艺, 证明是完全有效的[1]。

活性气体介质的压力也同样影响化学热处理过程的进行速度, 因为被吸附的原子(或分子)数量随着压力的增加而增

多。利用 Леитмиор 理论和已有的假设, 作者[48]在 $WF_6 + H_2$ 混合气体中积沉钨的试验中, 获得了积沉速度与六氟化钨的分压力 P_0 之间的关系如下:

$$W = kP_0 \quad (3)$$

式中 k ——常数。

在钢的渗碳[50]、渗氮[51]与渗铬[6]的过程中, 多次观察到由于提高压力增加了第三(吸附)阶段的活性对整个过程强化的影响。

在化学热处理中, 合理的供给活性介质(阶段 2), 并同时排出反应生成物(阶段 6), 对表面反应的进行来说, 是有重大意义的。众所周知, 在渗碳的第一阶段, 增加气流速度可以稍微加快渗入过程[1]。作者的研究表明[52], 当镍在 BCl_3 和 H_2 的混合气体中渗硼时, 增加混合气体的供给速度会导致渗硼速度的提高。此时, 重要的是活性状态的原子(或离子)送到表面的速度 V_a 与其向金属内部渗入的扩散速度 V_x 之比[6], 表面及扩散层深处的元素浓度决定于上述比例关系(图 1.a)。表面的浓度(C_0)越高(在 $V_a \geq V_x$ 的条件下是可以达

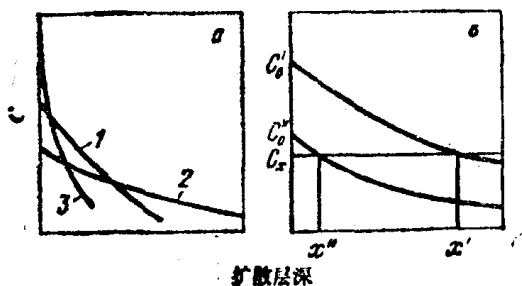


图 1 扩散元素 C 在被渗金属深度 x 处的浓度决定于:

- a) 达到工件表面的速度 V_a 与扩散速度 V_x 之比 ($1 - V_a \geq V_x$ 2- $V_a < V_x$ 3- $V_a \gg V_x$) b) 起始浓度

到的), 则扩散层的深度愈厚(图 16)。

活性介质直接向被渗金属表面供给的强烈程度将影响反应物体内的活性物和反应生成的浓度分布, 正如 Г. В. Самсо́в 和 Г. Л. Жу́ковский 指出的[49, 3~11 页], 在被渗金属的表面, 由于分解的结果, 形成生成物增高的浓度区。在渗入组元处, 相应地产生了增高原始物质的浓度区。换言之, 在两个表面处形成反应物的气态势垒(图 2)。这种势垒会降低活性原子(离子)的自由行程的距离, 并使其难于到达反应区[49, 3~11 页]。消除这种浓度势垒, 看来可以强化渗入过程。

目前, 强化方法的原理, 是促使这个势垒破裂。这些方法有使用沸腾层或类似液化层[53~55], 振动层[56, 57]⊖、以及强制循环等方法[58]。所以, 文献[54]指出, 在沸腾层中加热, 渗碳过程可以显著加速。该文作者认为, 加热的主要原因是由于在工件表面连续地提供碳原子以及由沸腾层不断地冲刷了钢表面的烟灰。很多美国厂商成功地用沸腾层将难熔金属在各种形状的大尺寸工件上堆集扩散成覆盖层[5, 5], 振动沸腾层的化学热处理是很有前途的, 在这种方法中, 似液化状态并不是用气体动力学的方法得到的, 而是用特殊振动器的机械方法获得的[56, 57]。

因此, 利用强制送给活性介质到被渗表面以及强制排出反应生成物的方法可以在相当大的范围内控制渗入速度。必

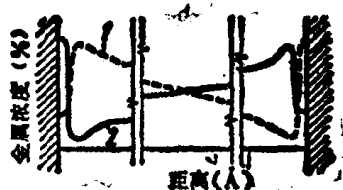


图 2 原始物质 (1) 和生成物 (2) 在反应区的浓度变化[49, 3 页]

⊖ 工件在振底炉中热处理, Обзор Зарубежной Техники ЦИНТИМАШ, 1962, 840. с. ил.

须指出,非接触的真空喷镀金属[13]、气溶胶[60]、使用释能涂膏[61]以及其它一些强化方法,也是部分的以加速化学热处理过程的第二阶段和第六阶段为基础的。

渗剂的物理—化学性质对表面反应的进行有决定性影响。归根到底,影响其渗入过程。到目前为止,还是凭经验选定合理的渗剂。为了确定选用最佳渗剂成分要进行很多试验。这方面的大量资料列于著作[1]中。不久前发表的著作[25, 21 页; 49, 4~13 页]中企图综合这些资料,在此基础上提出了某些预测化学热处理过程的概念并试图(设计)出扩渗过程。

因此,根据著作[25, 21 页],要控制扩渗过程和找出可能强化的方法必须了解渗入物质的化学吸附热和分解热以及反应生成物的热;了解表面填充度增加与上述数值变化特性的关系;了解反应区内物质的化学吸附的激活能,如果渗入物质是极性的或被极化的,则要了解分子的偶极矩方向;热力学上可能相的形成热。在这种情况下,扩散过程的(设计)可归结为与上述数据进行简单的对比。

因此,渗剂成分的选择,应当使渗入组元的原子具有高的化学吸附热并应牢固的吸着在表面上。同时,很重要的是,反应产物应易于渗入物体内部,也就是在工件表面上要具有低的吸附热值。此外,如用混合气体为渗剂时,其中必要元素的组分应当具有高的吸附热,如果不具备这些条件,则被渗工件就会被其它物质构成的覆盖物所覆盖,使渗入过程显著减慢。甚至在纯氮中扩渗时,钨和氧与氮的作用下,就会观察到上述现象[49, 3~11 页]或在减压条件下,钛和空气作用下,也能观察到这种现象[62]。

近来,广泛应用的强化渗碳过程的方法是基于改变渗入

过程中气体介质的活性,也就是应用复合的扩渗周期[63]。也观察了周期性地改变真空室中甲烷残余压力,使真空渗碳过程强化。

正确的选择化学热处理过程的活性剂,可以对扩渗过程各个阶段的强化发生影响。著作[3]中,在总体上对活性剂提出了要求。活性剂应当以形成的气相加速向工件提供扩渗元素;加热时应当分解和蒸发;将扩渗区内的空气排出;并能清除金属表面的氧化膜,也就是得到准备好的表面等等。多数作者[31 32, 22 页]将采用的各种催化剂分为三大组:含氢的(氢、尿素、碳、氢、氨等等);含氧的(碱金属或碱土金属碳酸盐以及分解时形成 CO 、 O_2 或 SO_2 的其他化合物,如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 、 BaSO_4 等等)和卤素及其各种化合物。所有这些催化剂在各个方面都能满足上面提出的要求,因此,显著地强化了化学热处理过程[1, 3, 6]。

近年来,出现了一系列能加速化学热处理过程的新的渗入介质和催化剂,例如用于气体渗碳的气体渗碳剂是由戊烯—氮己环馏和水热分解得到的[22, 93 页],这种渗碳剂在 $930\sim 950^\circ\text{C}$ 对 20 钢渗碳 $15\sim 20\text{ min}$, 可得到 $0.8\sim 0.9\text{ mm}$ 的渗碳层,作者[22, 93 页]应用气相光谱分析,确定了观察到的强化原因,现已发现,与甲烷和乙烯的同时,在气相中还有一种由碳和氢的原子族与两个碳氢键结合的原子团构成的组成物。根据作者的意见[22, 80 页],这种分馏物重要的作用是在表面产生高的化学势,由此得到过程第一阶段高速的渗碳。

在有锂蒸气的介质中渗碳时,同样能加速渗碳过程,并减少渗碳混合气的消耗量。

对于在固体介质中的渗碳说来,渗剂的活性剂是醋酸钠