

钢的化学热处理

王国佐 王万智 编著

内 容 简 介

本书较系统地阐述了有关钢的各种化学热处理的原理、工艺方法、渗层的组织性能和应用范围等方面的重要问题。着重介绍各种化学热处理的工艺方法及近代国内外的有关这方面的新发展及其成果。书中并包括了编者参加试验实践所积累的若干资料和数据。

本书主要内容包括：化学热处理基础知识，渗碳、氮化、软氮化、离子氮化、电解催渗氮化、碳氮共渗、渗硫、渗硼、碳氮硼三元共渗、渗硫软氮化和渗各种金属的工艺方法，并对这些工艺方法的机理和适用范围也作了相应的介绍。

本书可供从事化学热处理生产、科研有关人员的参考，也可供高等院校有关专业的师生参考之用。

钢的化学热处理

王国佐 王万智 编著

中国铁道出版社出版

责任编辑 徐仁杰

封面设计 程 达

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

中国铁道出版社印刷厂印

开本：787×1092 $\frac{1}{4}$ 印张：26.25 字数：654千

1980年6月第1版 1980年6月第1次印刷

印数：0001—13,000册 定价：2.70元

目 录

符号名称	1
绪 论	3
第一章 化学热处理基础	6
第一节 渗入元素在钢中的作用	6
第二节 化学热处理的基本过程	18
第三节 影响扩散过程的主要因素	28
第四节 化学热处理过程中的控制因子	34
第五节 加速化学热处理的途径	36
第二章 渗碳	39
第一节 影响渗碳质量的主要因素	40
第二节 炉气碳势的测定及其控制	52
第三节 吸热式可控气氛的制备	62
第四节 滴注式气体渗碳法	74
第五节 其它渗碳工艺及其发展	88
第六节 渗碳后的热处理	95
第七节 渗碳件的质量检查	99
第八节 渗碳件热处理缺陷及其防止	107
第三章 氮化	110
第一节 气体氮化的三个过程	112
第二节 氮化层的组织及其形成机理	116
第三节 气体氮化的工艺过程	121
第四节 气体氮化工艺参数的选择	129
第五节 常用气体氮化工艺规范实例	133
第六节 氮化后的质量检查	143
第七节 氮化后的缺陷及其预防	147
第四章 软氮化	153
第一节 渗层的形成及其组织特点	154
第二节 液体软氮化法	158
第三节 气体软氮化法	162
第四节 软氮化后的性能	182
第五章 离子氮化	188
第一节 离子氮化的基本知识	189
第二节 熄灭弧光放电的方法	193
第三节 氮化炉炉型简介及其选择	196
第四节 离子氮化原理	200
第五节 离子氮化工艺及其操作	212

第六节	离子氮化的应用实例	216
第七节	有关几个问题的讨论	226
第六章	电解气相催渗氮化及其它催渗氮化	233
第一节	电解气相催渗氮化	233
第二节	采用化学方法的加速氮化法	253
第三节	利用钛的加速氮化法	255
第四节	高频氮化	256
第七章	气体碳氮共渗	260
第一节	概述	260
第二节	气体碳氮共渗气氛及其控制	262
第三节	共渗温度与时间的选择	265
第四节	气体碳氮共渗的工艺流程	270
第五节	共渗后的组织及其缺陷	276
第六节	共渗后的性能	280
第八章	渗硼处理	284
第一节	概述	284
第二节	渗硼机理及其组织	285
第三节	影响硼化物层组织的因素	291
第四节	盐浴渗硼	295
第五节	其它渗硼工艺简介	298
第六节	渗硼层的金相检查	302
第七节	渗硼处理的问题探讨	304
第九章	复合渗工艺及复合处理工艺	309
第一节	碳氮硼三元共渗	309
第二节	渗硫、硫氮共渗及渗硫软氮化	323
第三节	复合处理	337
第四节	气体硫氮共渗—蒸汽处理的复合处理	343
第十章	渗金属工艺	353
第一节	概述	353
第二节	渗铝	354
第三节	渗铬	362
第四节	渗硅	371
第五节	碳化钛涂覆工艺	379
第六节	在硼砂盐浴中渗金属	388
第七节	复合渗工艺	395
附 录		407
附录一	显示钢铁显微组织常用浸蚀剂	407
附录二	热处理常用无机化合物的性质	409
附录三	热处理常用有机化合物的性质	411
附录四	钢的各种硬度值与强度值(近似值)的换算表	412

符 号 名 称

- A* 奥氏体——碳在 γ -Fe中的固溶体。
- A₁* 平衡时的下临界温度，对碳钢来说为723°C，在状态图上为*PSK*线。
- Ac₁* 加热时的下临界温度，对碳钢来说高于723°C，加热速度越快其值越大。
- Ar₁* 冷却时的下临界温度，对碳钢来说低于723°C，其值随冷却速度不同而变化。
- A_s* 亚共析钢平衡时的上临界温度，其值随含碳量的不同而异，在状态图上为*GS*线。
- Ac_s* 亚共析钢加热时的上临界温度，其值随含碳量和加热速度不同而异。
- Ar_s* 亚共析钢冷却时的上临界温度，其值随含碳量及冷却速度不同而异。
- Ac_m* 过共析钢平衡时的上临界温度，其值随含碳量不同而不同，在状态图上为*ES*线。
- Ac_m* 过共析钢加热时的上临界温度，其值随含碳量及加热速度不同而异。
- Ar_m* 过共析钢冷却时的上临界温度，其值随含碳量及冷却速度不同而变化。
- a_K* 冲击韧性值 (KG·m/cm²)。
- A_残* 残余奥氏体。
- B_上* 上贝氏体。
- B_下* 下贝氏体。
- F* 铁素体，碳在 α -Fe中的固溶体。
- Fe₃C* 渗碳体，铁和碳的化合物，极硬极脆。
- f* 摩擦系数。
- G* 剪切弹性模数 (kg/mm²)。
- g* 克 (重量单位)。
- G.S.* 晶粒度。
- H, h* 高度 (mm)。
- HB* 布氏硬度值 (kg/mm²)。
- HRA* 洛氏*A*标度硬度值。
- HRB* 洛氏*B*标度硬度值。
- HRC* 洛氏*C*标度硬度值。
- HV* 维氏硬度值。
- HD* 显微硬度值。
- HS* 肖氏硬度值。
- I* 电流强度 (伏)。
- KG* 公斤力 (力的单位)。
- kg* 公斤 (重量单位)。
- L, l* 长度 (毫米或米)。
- M* 马氏体，碳在 α -Fe中的过饱和固溶体，呈体心正方晶格。
- M_s* 淬火时过冷奥氏体向马氏体开始转变温度，它随含碳量及合金元素不同而不同。
- M₂* 淬火时过冷奥氏体向马氏体终止转变温度，它随含碳量及合金元素不同而不同。

- N_x 放热式气体
- n 转速 (转/分)。
- P 珠光体, 是铁素体和渗碳体的机械混合物。
- R_x 吸热式气体。
- V 电压, 单位 (伏)。
- S 索氏体, 又称为细珠光体。
- T 屈氏体, 又称为极细珠光体。
- α -相 氮在 α -Fe中的固溶体, 在 590°C 时能溶解 0.1% 氮。
- γ -相 氮在 γ -Fe中的固溶体, 在 590°C 以上存在, 650°C 时有最大的溶解度为 2.8% 。
- γ' -相 氮化物 Fe_4N , 为呈面心立方晶格的间隙相, 它存在于 $5.7\sim 6.1\%$ N的狭窄范围内。
- ϵ -相 为一可变成分的铁和氮的化合物, 在室温时, 氮浓度在 $8.25\sim 11.0\%$ 之间变化。
- ζ -相 为氮原子有序地占有铁原子组成的正交系点阵中间隙位置的 Fe_2N 相, 含氮量为 $11.0\sim 11.35\%$ 的区间内。性极脆, 是氮化层中的脆性相。
- δ 渗层厚度单位为 mm 或 μ 。
- μ 长度单位, 千分之一毫米为一 μ , 又称微米 (micron), 对薄的渗层如软氮化、渗硫、渗硼等的渗层厚度常用 μ 来表示。
- σ_b 强度极限, 单位: kg/mm^2 。
- σ_e 弹性极限, 单位: kg/mm^2 。
- $\sigma_{0.2}$ 屈服极限, 单位: kg/mm^2 。
- σ_p 比例极限, 单位: kg/mm^2 。
- σ_{CM} 接触挤压应力, 单位: kg/mm^2 。
- σ_w 弯曲应力, 单位: kg/mm^2 。
- σ_{-1} 对称循环时的弯曲疲劳极限, 单位: kg/mm^2 。
- τ_b 剪切强度极限, 单位: kg/mm^2 。
- τ_{-1} 对称循环时的剪切疲劳强度, 单位: kg/mm^2 。
- τ_0 脉动循环时的剪切疲劳极限, 单位: kg/mm^2 。
- σ_0 脉动循环时的弯曲疲劳极限, 单位: kg/mm^2 。
- ω 角速度, 单位为 $\text{m}/\text{秒}$ 。
- ψ 材料的断裂收缩率, 用百分数来表示其大小。
- δ 材料断裂时的延伸率, 用百分数来表示其大小, δ 亦用来表示渗层厚度(见前)。

绪 论

机器零件的失效和破坏，大都发生在工件表面，或是由工件表面开始。这是由于零件承受的外力，大部分都集中在表面或由表至里依次减小。例如，工件承受的扭转、弯曲、接触挤压、咬卡、胶合、滚动摩擦、滑动摩擦、磨料磨损等各种作用形式，都是使工件表面处于最大的应力状态。又由于工件表面在各种介质环境中工作，锈蚀和氧化也总是从表面开始。所以，我们可以这样说，要想提高工件的使用寿命和保持工件优良的性能，最为重要的是如何提高工件表面的质量和性能。目前改善钢铁零件表面性能的主要方法有：

(一) 表面覆盖技术：如电镀、粉末溶射，电火花喷射等。由于覆盖层与基体金属结合力小，在外力作用下极易剥落，所以不宜用于外力极其复杂的机器零件上。

(二) 表面氧化和磷化处理：它也是属于一种表面覆盖技术，表面的氧化物膜与基体金属结合不牢，而且极薄，机械性能极低，只有在空气中防腐蚀的能力。

(三) 冷作硬化处理：如喷丸、滚压、冷压冷轧等工艺。它们能提高工件的强度、硬度和疲劳强度，但提高是极其有限的，而且它也不能提高其抗腐蚀性能。所以使用并不十分广泛。

(四) 表面淬火：如高频表面淬火、火焰表面淬火等，也能提高其表面的强度和硬度。但对很多要求极高硬度和耐磨的机器零件来说，还远远不能满足要求。同时，它也不能提高表面的抗腐蚀性能。

(五) 化学热处理：它与上面几种表面处理比较，具有以下几个优点。

1) 它最有效地改善钢件表面的成分、组织和性能，而且这种改变由表至里是逐渐过渡的，渗层和基体的结合是牢固的。由于渗入的元素不同，所得的性能亦是多种多样的。

2) 化学热处理方法对工件的形状几乎没有限制，无论怎样复杂的工件均能使整个外壳和内腔获得同等厚度的渗层或局部渗层。而高频表面淬火对形状较为复杂的工件，就很难达到要求。使用其它的处理方法，也是无法满足高性能要求，另外，对工件形状大小也有较大的限制。

3) 经过化学热处理后的工件，大部分具有变形小、精度高、尺寸稳定性好等特点。如化学热处理中的氮化、软氮化、离子氮化等工艺，均能使工件达到极高的精度和表面光洁度，而且尺寸稳定。

4) 大部分的化学热处理，在提高表面机械性能的同时，还能提高表层的抗腐蚀、抗氧化、减磨、抗咬卡、耐热等多种性能。

当前在化学热处理方面涌现出来的新工艺、新技术、新设备，对提高机械产品的质量，挖掘材料潜力、延长机械使用寿命具有显著的成效。它能成倍以至几十倍地延长零件使用寿命，大大节约贵重稀缺金属。从而为我国经济建设和国防建设各个部门提供高质量、长寿命、经济、适用的现代化装备，在加速四个现代化的道路上起到一定的作用。

我国铁路运输事业现代化的进程中，无论是在动力改革、车辆发展、专用机具的研制，或是科学技术研究手段的革新等方面，都会遇到这样一项最根本的问题，就是如何在我国

自有资源的客观条件下，创制新型材料和开拓增强低级材料表面性能的途径，以适应各种产品中各种不同的更高要求。例如内燃机车的柴油机曲轴、缸套、齿轮、活塞销、油泵柱塞和出油阀等零件，一般都是在较高的物理条件下进行工作，要求更高的使用性能。这些零件固然可以使用特殊的高级合金钢材制造，但是在经济效果上肯定是不尽合算的，并且某一种特殊钢材也并不能适应多种技术标准的要求。如前所述，零件的表面性能，很大程度地决定着零件的综合使用性能，因此，在解决这样问题中，化学热处理这一新技术，已经显示出它的巨大生命力。实践证明，上述一些内燃机车柴油机零件，经过不同的化学热处理后，对于它们各自所要求的性能，都有较大的提高。

国内铁路部门有好些工厂、科研单位，对化学热处理的新工艺、新方法、新设备进行了大量的研究和实验，并且有很多已应用于生产实践，取得了很好的效果。如气体氮化、离子氮化、可控气氛渗碳渗金属等，都有所采用，并均有较好的经济效果。以离子氮化为例，目前铁路工厂已有10、35、75、100、250、300安的离子氮化设备投产使用，并用于大功率柴油机曲轴的氮化工艺上，使氮化周期大大缩短，产品质量大为提高，成本更为低廉。其它的工艺方法、工艺装备和测试手段也不断地发展和更新，使化学热处理生产趋于更完善、更稳定、更可靠、更文明的生产。

近代国内外在化学热处理的各个领域里，所取得的成果，主要体现在以下几个方面。

一、化学热处理工艺方法方面：随着近代科学技术的发展，在化学热处理领域中，及时采用了化学催渗（如电介气相催渗洁净催渗等）和物理催渗（如辉光放电，熔盐电解、真空、超声、电场、磁场、应力场、流态床以及化学气相沉积）等方法。此外，还广泛使用了各种复合渗工艺，如CNB、CN、SN、SCN共渗等。同时还发展了多种多样的复合处理，使其不局限于某单一的化学热处理方法，而是采用两种或两种以上的化学热处理工艺，或者是某些其它处理方法与化学热处理方法适当地组合，如氮化高频淬火法、渗碳高频淬火法、软氮化高频淬火法、渗硫软氮化后蒸汽处理……等等。表明化学热处理正向着多种组合工艺的方向发展。

二、装备及控制手段的发展方面：近年来也不断采用新的科学技术成就，除了着眼提高效率外，更多地还是考虑温度和气氛的严格控制和调节上，以及处理过程的自动化程序化，力图避免偶然出现的差误，置化学热处理工艺于更科学的基础上，保证充分发挥所采用工艺的优越性，并使所处理的工件获得稳定良好的质量。

三、渗层组织性能的测试与研究方面：由于测试手段的不断革新和完善，如电子衍射技术、微区电子探针，扫描电子显微镜，及声发射测定脆性等测试手段，以及新的电化学检测方法，应力分析等等，对于研究阐明渗层的成分、组织、结构和强化本质，起到了很好的促进作用。在确定某种化学热处理工艺的适用范围，以及探索最佳工艺规范的过程中，必须深入研究渗层形成的条件和形成机理；弄清楚渗层的各种特性，渗层的成分、组织、结构和热处理工艺规范的关系；了解渗层与心部组织性能配比，对零件机械性能的综合影响。如碳氮共渗渗层组织及其形成规律的研究；碳氮共渗“黑色组织”形成的机理及其防止的研究；氮化及软氮化的组织和性能的研究，以及含氮马氏体的研究；硼化层相结构及其强化本质的研究；复合渗层相结构形成规律的研究等，这些内容的研究有的已经得到相应的结论，有的正在深入探讨中，这一切的成果，都大大提高了人们对化学热处理工艺的认识，为更合理地制定各种化学热处理工艺，和更好地指导热处理工作者去寻找新的工艺创造了条件。

四、消除环境污染方面：近几年来，在发展化学热处理工艺的同时，对公害问题，也引

起热处理工作者的普遍重视。化学热处理，由于采用含氰盐一类加热介质和渗剂，使废水、废盐、灰尘和烟气中存在一定含量的毒物，处理不当即形成公害。目前国内外已广泛推广采用无公害化学热处理工艺，如真空化学热处理，辉光离子氮化、渗碳、碳氮共渗、软氮化，以及气体软氮化代替盐浴软氮化等。近年来发展起来的含氧气氛的气体软氮化，比气体软氮化更洁净无毒。在碳氮共渗工艺中，广泛采用气体碳氮共渗而代替氰盐类加热的氰化工艺。这些新工艺的使用，对减少公害方面有显著的效果。

由于上述各个方面的成果，毫无疑问，将使有关化学热处理的理论探讨和应用范围，得到更广阔的发展。

第一章 化学热处理基础

化学热处理与一般热处理的区别在于：一般热处理是不要求工件表面有化学成分的改变，而化学热处理是将工件置于不同的化学活性介质中，在工件处于固态温度下，同时向工件内部渗入化学介质，以改变钢件表面的化学成分和组织，达到改善表面性质的目的。因而，化学热处理是由化学介质的分解产生活性原子及其为工件表面所吸收和向内部的扩散等三个过程所组成的一种热处理工艺。其中起着决定性作用的是向内部的扩散过程。所以化学热处理与各种电镀以及金属的磷化和氧化处理也完全不同。化学热处理过程中，既包括各种物理化学的过程，也有复杂的冶金过程。这一过程是通过表层渗入元素向金属基体的扩散来完成的。所以渗层与金属基体的结合是冶金的结合。它们之间无明显的分界面，它们的成分、组织和性能的变化是逐步地在变化着，而金属的电镀、氧化和磷化等表面处理，仅仅在表层发生物理化学或电化学反应，没有明显的冶金的扩散过程；因而表层与金属基体在化学成分、组织和性能方面有极其明显的分界面，在外力作用下极易剥落。正由于这样，化学热处理的方法在机械制造和机车车辆制造等各个领域，特别是对机件表面需要具有高硬度、高耐磨、高疲劳强度……等多种综合性能的情况下，经过化学热处理的机件表现了更为突出的优良效果。这是由于化学热处理的过程中，被渗入的元素通过扩散过程，使渗层与金属基体成为极其紧密的冶金结合所造成的。

化学热处理的过程，是一个复杂的物理化学过程，又是一个原子扩散的冶金过程。而这一冶金过程又与我们通常所说的金属的冶炼是有差别的。金属的冶炼过程是在液态下进行的，原子的扩散速度快、过程迅速，因而所得成分、组织、性能均能大体一致。而化学热处理是在固态下进行的扩散过程。而且扩散的趋势总是由表及里，因而扩散的结果是速度慢、时间长、成分组织和性能都是由表及里依次递减的。正由于这样，化学热处理的基本原理，既与一般热处理也有一定的相同之处，也有其不同之处；与电镀、氧化及磷化等表面处理，也有其相似的地方；与冶金过程的基理也有相一致的地方；但又有很大的差别。

下面着重介绍化学热处理过程中的基本知识和基础理论。

第一节 渗入元素在钢中的作用

目前，化学热处理生产中，采用各种各样的方式将其它元素渗入钢件表面，被渗元素能否渗入钢件表面、渗入的量、渗入后在钢中的存在形态、对钢的组织结构和性能产生什么影响，在很大程度上取决于基体和被渗元素的性质。即取决于原子半径、最外层电子数、化合价、电负性、硬度、熔点和晶格类型。

一、元素原子的性质简介

至目前为止已经知道的105种元素，构成了我们周围数百万种的单质和化合物。我们已经知道元素的性质与原子的结构是有着极其密切的联系。它们之间的变化是以周期性的规律变化着。我们可以按元素周期表将这些元素的原子性质列表如下，为分析研究化学热处理提供一定的参考数据，见表1-1。

从表中我们可以清楚地看出：元素原子的原子半径、最外层电子数、电负性是呈周期性的变化。元素原子的性质，主要取决于元素原子的最外层电子数、原子半径的大小和电负性等。而在过渡族元素中，它的主要特点是最外层（S层）的电子数一般均为1~2个电子，最后一个电子布入次外层—d亚层，使最外层（S层）的电子数不变，且原子半径变化也较为缓慢，电负性的变化也较少，不象主族元素那样具有明显的变化。属于此类者是周期表中的Ⅲ~Ⅷ副族和Ⅷ族元素，即都属于金属元素。它们均具有较高的熔点、高的硬度，同时在化学反应中，常表现出较多的变价的特性。例如锰可与氧生成MnO、MnO₂、MnO₃、Mn₂O₇等氧化物；则锰的化合价分别为+2、+4、+6、+7四种化合价。其它的过渡族元素也均有多价的特性。表1—2列出了一些元素的主要化合价。

表1—2

族	Ⅲ副	Ⅳ副	Ⅴ副	Ⅵ副	Ⅵ副	Ⅵ副	Ⅶ副	Ⅶ副	Ⅶ副	Ⅶ副	Ⅰ副	Ⅰ副	Ⅱ副
元 素	钪 Sc	钛 Ti	钒 V	铬 Cr	钼 Mo	钨 W	锰 Mn	铁 Fe	钴 Co	镍 Ni	铜 Cu	银 Ag	锌 Zn
电子层结构	3d ¹ 4s ²	3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁵ 4s ¹	4d ⁵ 5s ¹	3d ⁴ 4s ²	4d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ¹	4d ¹⁰ 5s ¹	3d ¹⁰ 4s ²
主要化合价	+3	+3 +4	+3 +4 +5	+2 +3 +6	+4 +6	+4 +5 +6	+2 +4 +6 +7	+2 +3	+2 +3	+2 +3	+1 +2	+1	+2

过渡族元素的金属性仍然呈周期性的变化，其金属性从右至左仍然是依次减弱的。而在同一副族族内，从下至上金属性也依次减弱，但不象主族元素那样显著和规律性那么强而已。

二、金属元素的晶体结构

在自然界中以晶体形式存在的物质极其繁多，晶体类型也各式各样，结构很复杂。但对金属来说：由于金属原子之间的键力很强，且无方向性。所以在金属中，原子总是具有趋于最紧密排列的倾向。这使晶格排列组合形式大为减少，而且常常形成具有高度对称性的比较简单的几何形式。在固体金属中最常见的形式是立方、正方、斜方及六方四种，而大多数以体心立方，面心立方和密排六方形式出现。

根据元素在周期表中的位置，可以将金属分为两类：

一类是处在周期表的左侧，到Cu, Ag, Au之前为止，包括镧系与铜系。这一类元素金属性较为显著，因而多具有面心、体心和密排六方这三种较为典型的金属结构。而且有许多金属如Fe、Se、Ti、Zr、Co……等存在有同素异形转变的事实，表明了这三种结构之间能量的差异是不太大的。这是由于它们三者之间的排列方式差别较少的原由。一般来说，碱金属或靠近碱金属的过渡族金属，以体心立方结构为多。而后部分，靠近Cu、Ag、Au元素者又多为面心立方结构。在其中的铜系和镧系元素，一般是密排六方结构。

另一类是处于周期表的右侧，即Cu、Ag、Au之后的金属元素。它们的晶体结构介于金属与非金属之间。与Cu、Ag、Au越接近者，原子结构的金属型越明显；越靠近非金属，元素原子结构就越具有非金属型的特点，即多具有共价型的结构。

表1—3所示为各种元素原子的晶体结构。

元素原子的晶体结构

表 1—3

期	I主	II主	III副	IV副	V副	VI副	VII副	VIII	I副	II副	III主	IV主	V主	VI主	VII主	0		
1	H															He		
2	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

说明: 面心立方 体心立方 密排六方
 简单立方 复杂立方 面心四方
 正交 菱形 单斜
 钻石立方 四方 六方
 晶格类型有两种以上者, 旁侧数字表示转变温度(°C)
 上面是高温状态, 下面是室温状态。

三、渗入元素溶入 α -Fe或 γ -Fe中

(一) 元素在铁中的溶解度

化学热处理的温度范围内常用的元素在铁中的溶解度是不同的。同种元素在不同的铁的同素异形体中的溶解度也不一样。多数元素在 γ -Fe中的溶解度大于在 α -Fe中的溶解度。但也有少数元素, 如Cr、Al、Si等在 α -Fe中的溶解度却大于在 γ -Fe中的溶解度。

元素在铁中的溶解度的大小及溶解方式与元素的晶体结构类型、原子半径、原子最外层电子数目、电负性等多种因素有关。表 1—4 列出了各种元素在 α -Fe中和 γ -Fe中的溶解能力。元素在铁中的溶解度随温度条件而变。例如碳在 α -Fe中的溶解度, 在 600°C 时为 0.006% , 而在 723°C 时为 0.02% 。所以表中所列的溶解度均是某元素在 α -Fe或 γ -Fe中的最大溶解度。

(二) 元素在铁中的溶解方式

当前化学热处理被渗入钢铁中的元素是多种多样的。根据它们的性质和在周期表中的位置, 可分为两类。一类是非金属, 如碳、氮、硼、硅、磷、氧等。一类是金属, 如铬、铝、锌、钛、钒、铌、锆、钨、镍等。前者多以间隙固溶体的方式溶解。后者多以置换固溶体的方式溶解。大部分的元素在 α -Fe中或 γ -Fe中的溶解度是有限的, 特别是非金属元素碳、氮、硼在钢中的溶解能力都很低。而化学热处理渗层表面的渗入元素的浓度远大于其溶解度。所以化学热处理的渗层表面除了被渗元素溶入 α -Fe和 γ -Fe的反应外, 还能与铁及钢中的碳及合金元素形成化合物。这些化合物的形式也有多种多样, 下面就分别加以讨论。

(三) 被渗元素在钢中形成间隙固溶体象C、N、B、H等类金属元素, 当浓度不大时, 它们多以间隙固溶体的形式溶解, 即这些元素溶解在铁原子的空隙里。图 1—1 所示即为固溶体的原子分布平面示意图。极易理解, 只有溶剂原子直径甚大, 而溶质原子直径很小时, 方有可能实现这种溶解方式。所以形成间隙固溶体的溶质元素都是原子直径甚少的类金

表 1-4

元素在 α-Fe 和 γ-Fe 中的溶解度

族 周期	I 主	II 主	III 副	IV 副	V 副	VI 副	VII 副	VIII	I 副	II 副	III 主	IV 主	V 主	VI 主	VII 主	0
1	H															He
2	Li 极有限	Be 有限														Ne
3	Na 不溶	Mg 有限														Ar
4	K 不溶	Ca 不溶	Sc	Ti 0.63 ~7	V ~1.4 无限	Cr 12.8 无限	Mn 无限 ~8	Fe	Ni 无限 ~10	Cu 8.5 ~1	Zn 有限	Ga	Ge 有限	As 有限	Se 有限	Kr
5	Rb 不溶	Sr 不溶	Y	Zr 0.7 ~0.3	Nb 2.0 1.8	Mo ~8 37.5	Tc 有限	Ru 有限	Pd 无限 有限	Ag 不溶	Cd 不溶	In	Sn 有限	Sb 有限	Te 有限	Xe
6	Cs 不溶	Ba 不溶	La 有限	Hf	Ta 有限	W 3.2 33	Re 有限	Os 有限	Pt 无限 有限	Au 有限	Hg 不溶	Tl	Pb 不溶	Bi 不溶	Po 不溶	Rn
7	Fr 不溶	Ra 不溶	Ac													

说明: 1. 上面数字表示元素在 γ-Fe 中的最大溶解度 (%), 下面数字表示元素在 α-Fe 中的最大溶解度 (%)
 2. H、O 等元素在铁中的溶解度缺少准确数字, 在表中以“极有限”或“有限”表示。

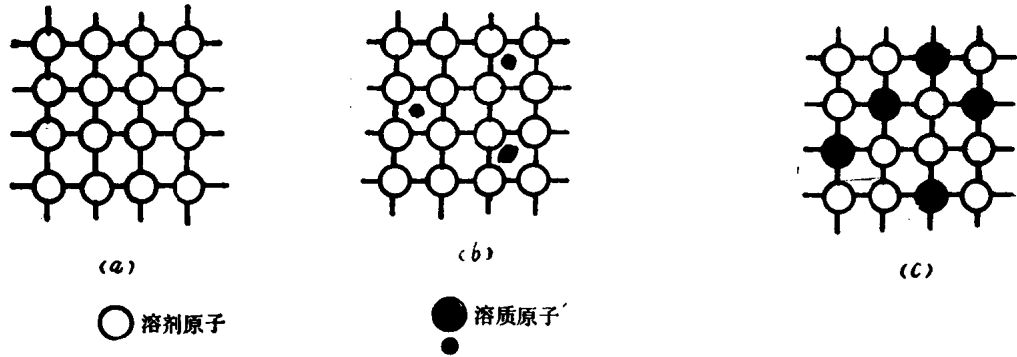


图 1-1 纯金属和固体中的原子分布示意图
a) 纯金属; b) 间隙固体; c) 置换固体。

属如C、N、B等。当这些元素在Fe中以固溶体的形式出现时，多以间隙固溶体的形式出现。在高温时，溶入 γ -Fe中的面心立方晶格的中心如图 1-2 所示，即为碳在 γ -Fe中的固溶体——奥氏体的晶胞结构。在 γ -Fe晶格中，最大的孔隙在中心。此空隙的直径为1.02 Å。如果我们用碳原子将 γ 晶格的空位全部填满时，那么奥氏体的构造便如图 1-2b 所示。如果要填满晶格内所有的空隙，显然很容易算出共需要 $(12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4)$ 四个碳原子。亦即碳在 γ -Fe内的溶解度最大可达50%原子数。碳与铁的原子数之比为1:1，按重量比碳原子应为17.7%。但实际上碳在 γ -Fe中的最大溶解度远少于此值，最大仅达2.06%。这应作如下理解：由于碳原子直径（自由状态下）等于1.54 Å、远大于 γ -Fe中的最大空隙的直径（1.02 Å）。因而，碳原子嵌入 γ -Fe中的最大空隙会使晶格发生变形。当碳浓度达到2.06%时，变形已大到使晶格不再稳定。由此可见，当在晶格的某一空隙中有碳原子存在时，则其相邻的若干空隙上就不可能再溶解碳原子。其余的类金属元素如B、N、H也都能在 γ -Fe中有一定的溶解度。由于这些元素溶入 γ -Fe中的空隙中，而引起 γ -Fe的晶格发生变形和畸变，溶解这些元素的量越大，晶格变形和畸变也就越大。因而，固溶强化的效果也就越大。钢的化学热处理中的渗碳、氮化、软氮化，以及碳氮共渗、碳氮硼三元共渗中的过渡层中的C、N等元素，多以固溶的方式溶入Fe或其它合金元素中，起到固溶强化的作用。

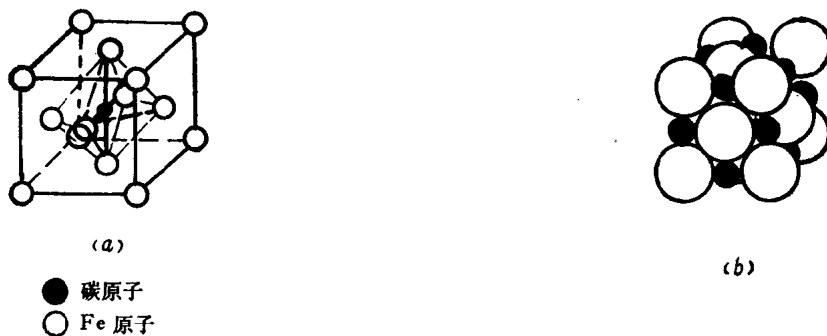


图 1-2 碳在 γ -Fe中的位置
a) 在晶胞中; b) 原子模型。

而在 α -Fe中，由于它的原子排列与 γ -Fe不同，因而溶解这类元素（类金属元素）的能力也不同。一般来说， α -Fe中溶解类金属元素C、N、B等的能力是极微的。这是由于 α -Fe是体心立方晶格。如图 1-3a 所示。碳及其它类金属原子在其中的位置如图 1-3b 和 c 所

示。图 1—3 b 所示的每个面的中心处有一个孔隙，它位于一个八面体中，孔的形状是扁平状，所以不能容纳碳原子。在体心立方晶格中的另一种孔隙是在晶格棱的附近，位于四面体的中心如图 1—3c 所示。这个孔各个方向上是对称的，但其尺寸仅等于 0.72 \AA ，远远小于面心立方晶格中的最大孔隙尺寸 (1.04 \AA)。这样小的空隙，显然是很难容纳类金属元素的原子的。因为这些类金属元素的原子直径远大于孔隙的有效直径 0.72 \AA ，更大于图 1—3b 所示的扁平状孔隙的有效直径。这里我们所指的有效直径，实际上就是原子孔隙的最小距离尺寸。虽然这种简单的而纯粹是从几何的观点出发还是不足以完全说明这个问题的。因为实际的溶解方式和能力不但与溶剂原子的晶格类型、溶质原子半径有关外，还与其它很多因素有关。正由于此，使这些类金属元素可以微量的溶解在 $\alpha\text{-Fe}$ 中，并且它的溶解度随温度的不同而发生变化。在所有类金属元素中，其溶解量是极微的。

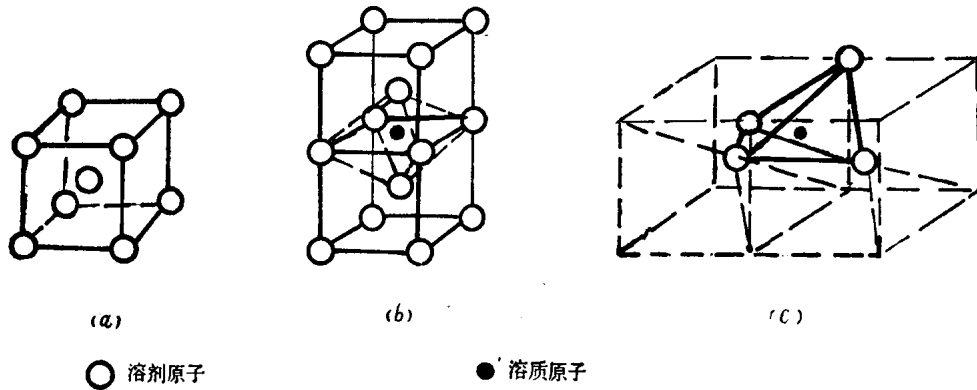


图 1—3 类金属元素在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解方式
a) 体心立方晶格； b) $\alpha\text{-Fe}$ 晶格中的八面体孔； c) $\alpha\text{-Fe}$ 晶格中的四面体孔。

由于 $\alpha\text{-Fe}$ 与 $\gamma\text{-Fe}$ 溶解碳、氮等类金属元素的能力不同，且 $\gamma\text{-Fe}$ 溶解能力远大于 $\alpha\text{-Fe}$ ，因而在热处理中，常采用快冷，使溶解在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的类金属固溶在 $\alpha\text{-Fe}$ 中，而获得高碳马氏体和含氮马氏体，使表层获得高硬度、高耐磨的渗层。由于渗层溶入类金属元素，类金属元素也具有增加 $\gamma\text{-Fe}$ 的稳定性的能力，从而起到增加淬硬的作用。

(四) 被渗元素与铁形成置换固溶体。

铁和其它元素的另一种溶解方式，是铁原子晶格上的原子被溶质原子所置换，而形成置换固溶体。大多数金属元素如 d 区的 Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ni 等和 d 、区的 Cu 及 P 区的 Al、Si、Sn 等原子，都以置换 Fe 晶格上的部分铁原子的形式溶于铁中，如图 1—4 所示的硅溶入 $\alpha\text{-Fe}$ 中的固溶体。

置换固溶体的溶解度大小可以用“相似的相溶”的溶解度规律来予以解释。但置换固溶体的情况比较复杂，能否溶入铁中以及溶解度的大小，则与元素在周期表中的位置、电子层结构、原子半径、电负性及晶格类型等因素有关。一般来说，越靠近铁的元素，且原子半径、晶格类型、电子层结构和电负性等越接近者，其形成置换固溶体的倾向也就越大。由于

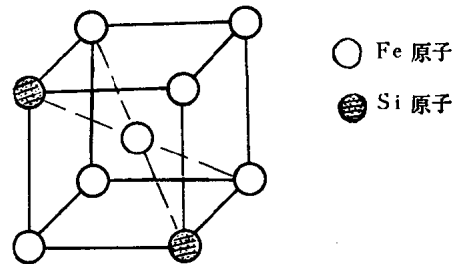


图 1—4 金属元素溶入铁中形成的置换固溶体

各种合金元素的原子半径、晶格类型、电子层结构和电负性的差异，因而合金元素溶入 $\alpha\text{-}$

Fe (或 γ -Fe) 中, 均会使其晶格发生变形或畸变。对同种元素来说, 溶解的量越多, 变形或畸变也就越大。当变形达到一定限度时, 就阻止其进一步溶解。对不同种类的合金元素来说, 最大溶解度具有极大的差别。如 γ -Fe能无限制地溶解Co、Ni等金属元素, 而仅能溶解1.1%铝; α -Fe能无限溶解V、Cr等金属元素, 而仅能溶解10%的镍等等。

由上可知, 化学热处理中的任意元素溶入铁中, 当形成固溶体时, 无论是那一种固溶体, 都有使金属晶格发生变形歪扭畸变等特点, 从而起到固溶强化的作用。一般来说合金元素的溶入使 α -Fe (或 γ -Fe) 的强度、硬度提高, 而韧性下降。固溶强化的作用与溶入元素的种类、方式和数量有关。一般来说当溶入人类金属元素如C、N、B等, 由于形成间隙固溶体, 所以溶入较小的量可以起到较大的固溶强化的效果。当溶入金属元素如Al、Cr、V、W、Ni等, 由于形成置换固溶体, 固溶强化的效果就不象类金属那样显著。但这些金属元素渗入钢件表面形成一层很薄的所渗金属层, 因而改变了钢件表面的电极电位和抗氧化等性能, 使渗金属的工件具有高的抗腐蚀、抗氧化、抗热等性能。这就使经过化学热处理渗金属的一般钢材, 有可能部分地代替不锈钢、抗氧化、耐热钢, 因而大大节约昂贵的铬、镍、钼等合金元素。所以渗金属也是一种极有发展前途的化学热处理工艺。

四、渗入元素在钢件表面形成化合物

渗入钢中的元素除了能形成固溶体外, 还能形成各种化合物。当渗碳时, 碳除能溶解于铁中形成固溶体外, 还能与铁化合形成化合物。这种铁和碳的化合物, 我们称它为渗碳体 (Fe_3C)。如使用的渗碳件是采用合金钢时, 如20CrMnTi, 则除了有渗碳体外, 还会有TiC、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 、 Cr_{22}C_6 和 Mn_7C_3 、 Mn_3C 等合金碳化物。当氮化时, 氮除能溶于铁中形成固溶体外, 还能与铁在渗层表面形成氮化物 ζ 相 (Fe_2N)、 ϵ 相 ($\text{Fe}_2\text{N}\sim\text{Fe}_3\text{N}$) 和 γ' 相 (Fe_4N)。如氮化时采用38CrMoAlA氮化钢时, 还会有CrN、 Cr_2N 、AlN、MoN、 Mo_2N 、 Mo_3N 等合金氮化物。而渗硼时, 在钢件表面上, 硼能微量溶于铁中形成固溶体外, 也能与铁形成铁的硼化物 Fe_2B 、FeB和合金硼化物, 如 TiB_2 、TiB、 VB_2 、VB、 CrB_2 、CrB等。这些碳化物、氮化物、硼化物等渗层组织是很薄的, 但它们对钢的硬度、耐磨、耐疲劳、抗腐蚀、抗咬合等性能具有显著的提高作用。下面分别讨论这些化合物在钢中的存在形式、它们的共性和特性、它们在钢中的热稳定性、化学稳定性和对钢的性能所起的作用。

(一) 碳化物的形成及其特性

碳能以间隙固溶体的形态溶解在 α -Fe和 γ -Fe中, 但溶解度不大, 在平衡状态时, 723°C α -Fe中也仅能溶解0.02%的碳, 在室温时 α -Fe溶解碳的能力更低(0.008%的碳)。而 γ -Fe能溶解较多的碳, 在 1147°C 时能溶解2.06%的碳, 在渗碳温度范围内 ($900\sim 950^\circ\text{C}$) 能溶解1.2~1.5%的碳。

碳也能与大多数元素形成碳化物。与金属性极强的碱金属或碱土金属作用形成碳化物时, 如 CaC_2 , 工业上叫作电石, 它们是由离子键结合的, 因而它们的性能与组成元素的性能有很大的差别。如渗碳钢里含有的合金元素中有碱金属或碱土金属时, 有可能形成离子键碳化物。但钢中这些金属元素是微乎其微的, 故很少有这类化合物存在。

钢中, 特别是合金钢中, 含有较多的过渡族元素, 即周期表中的d区或d₁区元素。它们金属活泼性比前者较弱。如Ti、Zr、Nb、Ta、V、Cr、Mo、W、Mn、Fe等元素与碳作用形成的碳化物。由于这些过渡族元素的金属性不那么活泼, 就不能与碳以离子键结合。因而不能形成离子型化合物, 而形成金属型化合物——间隙相。这种金属型化合物与固溶体不同, 也与典型的离子键相结合的化合物不同。它既具有金属的特性、有金属光泽能导电导