

国外热处理

GUOWAIRECHULI

(九)

科学技术文献出版社重庆分社

《国外化学热处理》征订启事

本刊是目前国内唯一重点介绍国外化学热处理技术文献的译刊。选题以近期国外期刊、文献、专利、会议资料等为主，力求密切结合国内情况，满足生产、科研、教学的实际需要，设有综述、工艺、材料、设备、测试、专题研究、专利、讲座等专栏。在内容上力求做到普及与提高、长篇与短论、综合与专辑相结合。选题力求符合新、快、实用、可靠的要求，语种比较齐全。

考虑到整个热处理是一个不可截然分割的有机体，因此，本刊也适当刊载一些其它热处理方面的资料。

本刊读者对象为工厂、科研设计部门、大专院校从事热处理工作的生产、科研、教学人员。

本刊为双月刊，逢双月出版。16开本，64页，定期0.40元。欢迎各单位及广大读者向当地邮局订阅，本刊发行代号：44~23。

前几期刊物本部尚有少量存书，欲购者可与本部联系（80年共3期，每册0.70元；81年起每册0.40元，邮费在内）。

江西省机械设计院《国外化学热处理》编辑部

一九八一年十一月

国外热处理(九)

中国科学技术情报研究所重庆分所 编辑
科学技术文献出版社重庆分社 出版
重庆市市中区胜利路91号

四川省新华书店重庆发行所 发行
科学技术文献出版社重庆分社印刷厂 印刷

开本：787×1092毫米1/16 印张：6.125 字数：16万

1981年11月第一版 1981年11月第一次印刷

科技新书目：15—215 印数：4650

书号：15176·520

定价：0.65元

目 录

综述·动态

采用渗碳过程积分法在单室炉和多室炉中控制渗碳的发展前景···(1)

渗碳·氮化

低压渗碳对耐用性的影响·····(7)

氮化工艺分类、检测和应用的原则·····(12)

新的离子氮化法·····(17)

氮 化·····(23)

加Sn的Al半球墨铸铁的离子氮化·····(39)

氨基气氛渗碳的新方法·····(43)

渗 钒

渗钒处理后钢的耐磨性·····(50)

工艺·设备

强化热处理对低合金钢结构强度的影响·····(56)

用电化学能传导加热对钢施行高温快速淬火·····(59)

铍青铜热处理时的体积变化、翘曲和残余应力·····(63)

铜合金的热处理和强度·····(66)

细长零件热处理用的高频感应加热盐浴槽·····(72)

其 它

热处理气氛·····(73)

破断功——定量评定钢的硬化度的判据·····(80)

加压淬火法·····(82)

确定相变动力学的连续X射线衍射方法·····(86)

有机液体添加剂提高氮淬硬能力·····(87)

连 载

热处理108个问题(8)、(9)、(10)·····(91)

采用渗碳过程积分法在单室炉和多室炉中控制渗碳的发展前景

I. Montevicchi

1. 前言

约于四十年前,人们就开始将保护气氛用于热处理;同时对化学方程的热力学知识有了更深的了解,热处理的控制已离开试验阶段并采用越来越准确的科学方法。这方面进步在钢的渗碳中得到了特别广泛的应用。通过采用红外线分析仪或其它方法使渗碳自动化达到了很高的水平。

但是,今天提出的质量要求和经济要求希望我们不要忽视所取得的其它优点。因为另一方面电子元件和程序计算机为我们提供了极好的手段,我们有充分理由认为渗碳技术将会有更大进展。

本文打算分析这方面在不远将来可能获得的发展。指出实现该理想所必需的手段。

2. 研究状况

可用于控制钢的渗碳过程的方程式和平衡常数有:

$$2\text{CO} + 3\text{Fe} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{Fe}_3\text{C} \quad K' = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{1}{\alpha} \quad (1)$$

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad K'' = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} \quad (2)$$

$$\text{CH}_4 + 3\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 \quad K''' = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} \cdot \frac{1}{\beta} \quad (3)$$

因为必须同时完成所有的热力学平衡,所以要考虑满足上列任意一个方程式的条件。采用目前使用的自动红外仪测定 P_{CO_2} 和 P_{CO} ,象测定 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 一样很容易,可是测定 P_{H_2} 就不怎么简单了。因此,最合适的方法是控制 P_{CO_2} 和 P_{CO} 。下面就此加以叙述。

方程式(1)中出现的活度系数 α 是气氛处于平衡时的含碳量(称之为气氛的碳势)

和在给定温度下奥氏体碳和含碳量的函数。其验证公式如下:

$$\alpha = 10 \left[\log \frac{\%C}{\%C_{\text{奥}}} - 0.26 \left(1 - \frac{\%C}{\%C_{\text{奥}}} \right) \right] \quad (4)$$

式中,碳素钢的 $\%C_{\text{奥}}$ 可用下面参数方程式表示之:

$$\%C_{\text{奥}} = 1.66667 \cdot 10^{-10} T^3 + 6.13450 \cdot 10^{-7} T^2 + 7.21098 \cdot 10^{-4} T - 0.70597 \quad (5)$$

联立方程式(4)和(5),推导出:

$$\alpha = f_1(\%C, T) \quad (6)$$

(1) 式中 K' 为温度函数。采用由I. Barin和O. Knacke提出的热力学数据可写成如下的参数方程式:

$$\log K' = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \quad (7)$$

由此得:

$$K' = f_2(T) \quad (8)$$

解方程式(1), (6)和(8)可得以下方程式:

$$f_2(T) = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{1}{f_1(\%C, T)} \quad (9)$$

当温度 T 固定不变时,此方程式解决了含碳量的控制问题。假如用于生产载气(吸热式气体)的碳氢化合物成分不变,则:

$$P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = \text{常数} = Z$$

在这种情况下,方程式(9)变成:

$$f_2(T) = \frac{(Z - P_{\text{CO}_2})^2}{P_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{1}{f_1(\%C, T)}$$

并且在任何温度 T 下含碳量只与 P_{CO_2} 有关。

※原文误为 $P^2(Z - P_{\text{CO}_2})$ 一校者注

这里 P_{CO_2} 值也可视作相应于预定温度和要求碳势的给定值。这时迅速读出处在保温温度时炉内气氛的 P_{CO_2} 实际值，与给定值比较并通过相应计算，准确添加富化气以补偿缺少的含碳量。用这种方法调整渗碳过程比较方便，添加物多半采用天然气或丙烷。

近十年来，欧洲天然气分布网大大扩大，天然气从各个不同来源供应用户。因此在24小时供应过程中其成分变化很大。例如意大利北部的天然气是从意大利波河平原、苏联、荷兰和里平汇流来的。这种混合气体的甲烷含量变化从98%至73%，含氢气几乎从零至10%， C_2H_6 含量至12%，而且 C_3H_8 、 CO_2 和CO含量也达到一定值。

在这种情况下，为了保证准确的碳势，仅仅控制 P_{CO_2} 是不够的。必须同时提出 P_{CO} 和 P_{CO_2} 数据，把一系列周期性分析值线性化，从而算出 P_{CO} 和 P_{CO_2} 值。

渗碳过程的给定值按下式求出：

$$\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = f_2(T) \cdot f_1(\%C, T) \quad (11)$$

该给定值如方程式(10)只将 P_{CO_2} 视为给定值一样进行运算。

3. 使用方法现状

目前几乎所有工厂企业都是根据方程式(10)仅以 P_{CO_2} 作给定值来控制渗碳过程的。虽然用这种控制方法给气体最后成分带来变化很大的缺点，但人们仍未用方程式(11)进行调节。这根本不是技术上的困难，因为现在可以按照方程式(11)的作用原理制造仪器。

在整个升温范围内，人们至今还只能用等温阶段工作，这样就浪费了宝贵的处理时间。其实在800℃到渗碳温度(通常为920—980℃)的一段时间对渗碳结果已有明显影响。

在许多场合，调节因数 P_{CO_2} 是以 P_{H_2O} 即所谓露点来代替的，此时也产生与采用方程式(10)本身所存在的相同的误差极限。

4. 目前发展状况

可以认为，按方程式(11)原理控制渗碳

过程的方法能在短期内加以实行。因为天然气成分不断变化，若不随之花很高费用去控制，例如经常分析天然气并相应改变给定值 P_{CO_2} ，就不可能继续采用方程式(10)；此时即使采取了上述措施，除去每个误差往往还得出完全错误的结果。

这种考虑适用于拥有各种不同天然气的欧洲国家，但不适用于美国，那里的情况并不一样。此外，也不适用于采用纯丙烷生产吸热式气体的场合。

在不同温度下进行渗碳而又采用方程式(10)或(11)时，就得考虑随时间变化的温度，并连续算出作为要求碳势和实际温度值函数的给定值，这个要求在目前是有重要意义的。例如，若根据方程式(10)计算并使用纯甲烷和有1%绝对湿度的空气生产吸热式气体，这样得出下列的 P_{CO_2} 值，不断作为控制仪上的给定值，以便达到0.8的碳势固定值：

℃	800℃	840℃	880℃
$P_{CO_2} \cdot 10^2$	0.65	0.40	0.26
	920℃	960℃	1000℃
	0.16	0.11	0.07

如果随温度 T 在较大范围内变化进行调节，那么改变载气成分也许是有利的，例如为了保持 $P_{CO_2} = 0.65 \cdot 10^2$ (相当于800℃温度)，就要甲烷/空气的比值不小于2.60，露点在+12℃的左右。如果在较高温度下仍保持这种载气成份，就须大大增加碳氢化合物，危险的是怕炉内达不到热力学平衡，于是未反应的碳氢化合物发生裂解，从而形成炭黑。这可以通过如下办法来消除，即将载气混合以富化气送入炉内，通过炉内原有催化剂作用，促进炉内气氛和渗碳要求之间的反应平衡。

这种办法证明可行，并且直到最高温度也能应用有效，不必改变原有载气成分。

按方程式(11)的原理，随温度 T 的变化调节渗碳过程现在还处于试验阶段，但可以认为它将在短期内被一般工业所采用。为了

保证正确应用，尚须解决温度实际值的测量问题，因为一般热电偶不是用来测量工件温度而是测量炉温的。在开始加热阶段工件温度和炉温差别很大，以致无法使用通常的温度测量方法。可以设想采用辐射高温计来解决这个问题，把高温计直接对准工件就能有效地指示出调节渗碳过程所需要的实际温度值。

目前推广这种控制方法只是由于所需仪器成本很高，经济上受到限制。但是，技术问题均已解决。

5. 未来展望

除上述控制方法外，还可看到其他改善渗碳控制的途径，而且目前已有条件得到实现。根据方程式(11)随温度T的变化进行调节时，只有当有效阶段的温度变化始终保持相同时才能取得稳定的结果。倘若在箱式炉中渗碳，这种情况就不绝对可靠。虽然加热可以实现程序化，但要有一定的可靠系数，而且升温要比炉子实际功率所允许的慢，即处理时间较规定要求的长，因而随温度变化进行调节得到的优越性会受到部分损失。反之，为了在尽可能短的时间内达到渗碳效果，必须采取以下措施。

我们考虑是以Harris公式为基础（此公式可由其它同等公式来代替）：

$$P = \frac{803 \sqrt{h}}{10^{\frac{8722}{T}}} \quad (12)$$

式中P是在温度T(°K)下和以小时(h)计的渗碳时间内所取得的总渗碳深度，以毫米为单位。此公式与平衡含碳量大体上无关。

含碳量与渗碳深度沿截面变化的关系如图1的曲线所示。在渗碳过程正常的情况下，曲线不受P值和平衡含碳量的明显影响，即换言之，一切偏离基本曲线的可能曲线均能随相应变化描绘在横座标和纵座标上。1米²钢含有的总碳量以重量计相当于：

$$Q = 7.8 \int_0^P \%C \cdot dP \quad (\text{公斤/米}^2)$$

式中7.8为钢的比重。

这里还应当考虑渗碳钢原有的含碳量，例如假设为0.15%。于是渗碳时富集的碳量总计为：

$$Q_a = 7.8 \left(\int_0^P \%C \cdot dP - 0.15\%P \right)$$

图1是用平均值计算所描绘的梯形图，其面积约为：

$$(0.8 - 1.5) \cdot 10^{-2} \frac{P}{6} + \frac{1}{2} \left[(0.8 - 1.5) \cdot 10^{-2} \frac{5}{6} P \right]^* = 0.38 \cdot 10^{-2} P$$

由此导出：

$$Q_a = 7.8 \left(\int_0^P \%C \cdot dP - 0.15\%P \right) \approx 7.8 \cdot 0.38 \cdot 10^{-2} P$$

$$Q_a \approx 0.030P \quad (\text{公斤/米}^2) \%C_{0.8}$$

亦即钢中富集的碳量（当表面含碳量相同时）与渗碳深度P成正比，在我们实例中，比例系数用方程式(13)表示。

现在引用公式(12)，通过对时间(h)的偏微分得：

$$\frac{\partial P}{\partial h} = \frac{401.5}{10^{\frac{8722}{T}}} \frac{1}{\sqrt{h}} \quad (\text{毫米/小时}) \quad (14)$$

渗碳过程中随温度变化所能达到的渗碳深度可用下面公式计算：

$$P = \int_0^h \frac{401.5}{10^{\frac{8722}{T}}} \frac{1}{\sqrt{h}} dh$$

使用这一公式似乎比较方便，但切勿忘记导出此公式的Harris公式仅适用于固定温度T不变的渗碳过程。因此，渗碳深度的增

※原文误为 $(0.8 - 0.15) \cdot 10^{-2} \frac{5}{6} P$ ——校者注

量只与渗碳时间长短有关，计算用的渗碳时间（以 h' 表示）是指等温时到达渗碳深度 P 的时间。渗碳深度 P 的增量可由下式求得：

$$P = \frac{803}{10^{\frac{8722}{T}}} \sqrt{h'}$$

由此得：

$$\sqrt{h'} = \frac{P \cdot 10^{\frac{8722}{T}}}{803}$$

在积分式中须以 $\sqrt{h'}$ 代 $\sqrt{h}$ ，并写成：

$$P = \int_0^h \frac{401.5}{10^{\frac{8722}{T}}} \frac{803}{P \cdot 10^{\frac{8722}{T}}} dh$$

$$\text{即：} P = \int_0^h \frac{322 \cdot 404.5}{P \cdot 10^{\frac{7444}{T}}} dh \quad (15)$$

若要知道钢的吸碳速度，只须将公式（13）、（14）和（15）合并计算，得公式：

$$\frac{\partial Qu}{\partial h} = 0.03 \frac{\partial P}{\partial h} = \frac{9672}{P \cdot 10^{\frac{7444}{T}}}$$

（公斤/米²小时） (16)

现在再来看方程（5），该方程式以参数形式描绘出曲线的变化，在碳素钢中受奥氏体区右边曲线限制。必须注意，在许多合金渗碳钢中奥氏体区的界限是不同的，其差别可用Gunnarson公式相当精确地计算出来， $\%C_{\text{饱}}$ 为碳素钢的含碳量； $\%C_s$ 为合金钢的相应含碳量。

用公式来表示：

$$\begin{aligned} \log \frac{\%C_{\text{饱}}}{\%C_s} &= \%Si \cdot 0.055 \\ &- \%Mn \cdot 0.013 - \%Cr \cdot 0.040 \\ &+ \%Ni \cdot 0.014 - \%Mo \cdot 0.013 \end{aligned} \quad (17)$$

假设没有明显误差，在我们探讨的范围内比值保持不变，那么可以通过对相应碳素钢奥氏体区成比例地放大和缩小来得到合金钢整个奥氏体区。

现在我们已掌握了各种方法，利用为设计的程序计算机来控制渗碳过程，算出极短一段时间 Δh 内渗碳进程的积分。在开始渗碳之前，程序计算机中必须输入下列数据：

1. 渗碳钢要求的表面含碳量；
2. 钢中 Si、Mn、Cr、Ni 和 Mo 含量（%）；
3. 要求总渗碳深度 P （或以 P 的一部分表示有效渗碳深度）；
4. 渗碳温度 T_c ；
5. 温度 $T(<T_c)$ ，希望在此温度而不是直到温度 T_c 才开始渗碳。

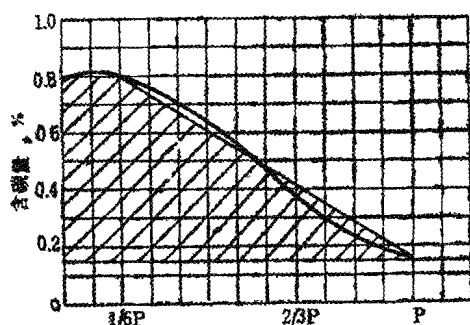


图1 含碳量与渗碳深度 P 的关系

在渗碳过程中必须把热处理件的温度值、发生炉供给的吸热式气体和炉内气氛的 CO 含量和 CO_2 含量值不断输入程序计算机。然后充分利用数据根据上述其他方程式进行运算，特别是：

$$K' = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} \frac{1}{\alpha} \quad (1)$$

$$\alpha = 10 \left[\log \frac{\%C}{\%C_s} - 0.26 \left(1 - \frac{\%C}{\%C_s} \right) \right] \quad (4)$$

$$\%C_s = f(T) \quad (5)$$

$$\log \left(\frac{\%C_{\text{饱}}}{\%C_s} \right) = f(Si, Mn, Cr, Ni, Mo) \quad (17)$$

$$\%C_s = f_3(T, Si, Mn, Cr, Ni, Mo) \quad (18)$$

$$\alpha = f_1(\%C, T, Si, Mn, Cr, Ni, Mo) \quad (6)$$

$$K' = f_2(T) \quad (7)$$

$$\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = f_2(T) \cdot f_1(\%C, T, Si, Mn, Cr, Ni, Mo) \quad (11)$$

$$P = \int_0^h \frac{322 \cdot 404.5}{P \cdot 10^{\frac{7444}{T}}} dh \quad (15)$$

$$\frac{\partial Qu}{\partial h} = \frac{9672}{P \cdot 10^{\frac{7444}{T}}} \quad (16)$$

从温度 T_1 起,程序计算机即可用于控制吸热式气体发生炉和碳氢化合物的富集量,从而使前者保持适当的 P_{CO}^2/P_{CO_2} 值,并相应地调整炉内的 P_{CO}^2/P_{CO_2} 值。这个比值是当时在 T_1 和 T_c 之间的实际温度值下炉内正常渗碳所必需的值。

程序计算机计算渗碳进程的积分,并与早先输入的要求值 P 比较,当达到相等时表明渗碳结束,并控制随后需要的处理程序(降温准备淬火等等)。根据计算机说明还有可能用来控制某种保护气体,当然这与渗碳过程本身无关。此外,程序计算机还以表格形式或图形显示下列数据:

1.以开始加热至渗碳结束的时间 h 为函数的温度 T 的变化,特别是得到 T_1 和 T_c 的瞬间读数;

2.渗碳深度增长值,特别是在达到温度 T_c 时的增长值读数;

3.发生炉输出吸热式气体的 P_{CO}^2/P_{CO_2} 值和 P_{CO_2} 值;

4.炉内气氛的 P_{CO}^2/P_{CO_2} 值和 P_{CO_2} 值。

上述调节渗碳过程在连续控制全部热力学数据中完全自动进行,因而能在极短时间内得到需要结果。

上述方法由带有描绘器的小型计算机控制,而热处理件绘出的是一条抛物线型的加热曲线。举两个实例将常规渗碳过程(到达

保温温度时开始渗碳)与新方法(800℃开始渗碳,随温度 T 的变化进行调节并不断计算渗碳进程的积分进行比较,其结果示于图2,证明评论是正确的。

实例A系在目前常用温度980℃时的渗碳情况。当总渗碳深度为2毫米(有效深度约为1.3毫米)时,可节约渗碳时间10%;渗碳深度1.2毫米(有效深度约为0.8毫米)时,节约时间15%左右。

实例B是在标准温度920℃时的渗碳情况。当总渗碳深度为1.5毫米(有效深度约1.0毫米)时,可节约时间6%;渗碳深度为1.2毫米(有效深度约0.8毫米)时节约时间提高到9%。

在所有情况下节约时间都是颇有前景的,它对热处理成本核算起着显著的作用。

从上述比较中可以得出结论,在高温下节约时间较为明显而且比已知情况好。因此可以认为,采用此方法有越来越使渗碳温度提高至950℃以上的趋向,促使钢厂生产符合这种热处理要求的质量钢。

本文研究了在固定碳势下的渗碳,即在渗碳结束时应达到相同的表面含碳量。而按渗碳过程积分的调节方法却还能适用于得多碳势条件下的渗碳,此时可通过适当扩散阶段以达到要求含碳量。

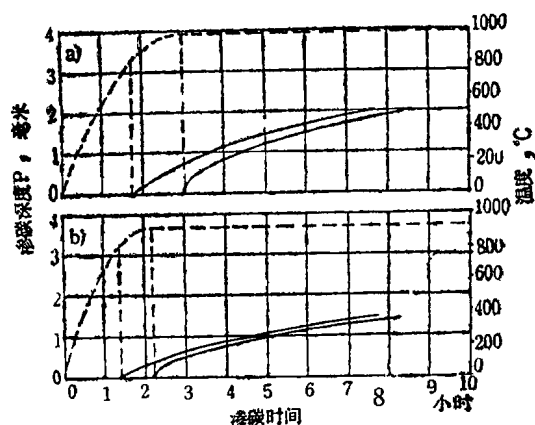


图2 温度变化和渗碳深度与渗碳时间的关系及与800℃时渗碳深度的比较:

a) 980℃时渗碳

b) 920℃时渗碳

6. 渗碳炉设计新方针

约于十年前, 鉴于生产要求大体上保持不变和产量要求较大, 选择热处理设备必然着眼于连续式设备。自动化问题采用机械方法解决, 各机构几乎总是以同一方式重复运动过程; 可变量的调节限于正好是定点的一定值上。采用简单的温度调节装置和电气开关以及普通机械零件即能毫无困难地解决所有要求。这种设备虽然缺乏灵活性, 但是操作简单, 与箱式炉相比可节省一定人员, 保证渗碳有良好的均匀性。

近几年来由于自动化方面应用更加广泛(但仍采用常规仪器), 混合设备也应用得越来越多。当炉子操作要求灵活性较大时, 人们对箱式炉又重新发生兴趣。

要保证渗碳均匀性, 目前有可能用全价廉而性能绝对可靠的电子控制装置实现之。在许多场合下采用全自动控制的间歇式炉子而在另一些场合下采用混合设备又是比较现实的。与连续式炉子相比, 操作灵活乃是其较大优点。

使用上述建议所提出的新调节方法时, 只考虑了箱式炉。象目前的标准设计可由任何良好的炉子制造公司提供, 用户再配上测量热处理件温度的仪表并将其数据输入电子计算机中。这种控制方法对连续式炉也有优点, 但在这方面要有处理过程是否能满足需要的最终结果要求。这种全自动调节必须能自动改变热处理件的进给速度。因为炉内的进给速度与热处理件的预处理和最后处理有密切关系, 只能通过一系列繁重的自动化手续改变整个生产设备运转情况。

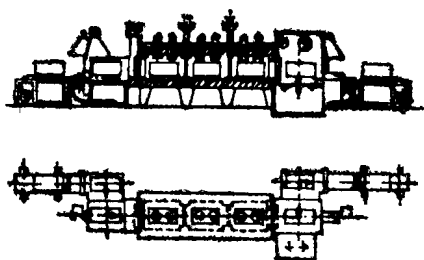


图3 具有三个炉室的渗碳设备

相反, 顺序排列有炉室的炉子采用这种方法就简单得多。图3所示为三室炉的最佳解决方法, 它既不是连续式炉, 也不是箱式炉, 而是混合炉, 渗碳时进料可更换炉室, 根据各炉室编制的程序值来改变炉温。

全自动控制时可根据渗碳进程的积分确切地改变进料速度, 这时候应根据炉料密度、材料和炉子效率的变化, 选择进给周期平均值。

为了应用先进的控制方法, 这种炉子与单室炉或双室炉联用证明是一种最好的解决办法, 它可利用简单方法进给热处理件, 传送机构在加热区工作只有短暂时间, 在强制空气循环的情况下, 控制温度极为精确, 处理料批大, 装炉间隔长(几小时), 只是偶然需要管理, 占地面积小, 炉料最大尺寸可到0.7(宽) × 0.8(高) × 2.1(长)米。当有效渗碳深度为0.8毫米时, 生产能力约为0.5吨/小时。

7. 结 论

可以预料在不远的将来, 程序计算机就可用来控制渗碳过程, 使整个处理过程实现完全自动化。因此, 将会优先采用箱式炉或带有一、二、三个炉室的混合设备。在许多场合下不宜再推荐购置极好的连续式设备了。

公式符号	单位
α ——活度系数	—
%C——钢的含碳量	—
%C _奥 ——奥氏体饱和含碳量	—
%C _奥 ^C ——碳素钢奥氏体饱和含碳量	—
%C _奥 ^合 ——合金钢奥氏体饱和含碳量	—
h——时间	小时
K——热力学常数	—
p——分压	—
P——渗碳深度	毫米
Q——钢的单位碳量	公斤/米 ³
T——温度	°K

原载《HTM》, 1979, 34, №5,
213—218。

〔张士才译 包友清校〕

低压渗碳对耐用性的影响

(一)

低压或真空渗碳可提高热处理的质量。能去除氧的真空炉可消除很多热处理疵病,并且由于没有通常在高温下发生的料筐、卡具和其他炉子部件的氧化而降低了生产成本。

但低压渗碳对零件热处理后机械性能或使用寿命的影响尚未得到充分的研究。

在含氧气氛中进行热处理常因抗疲劳性能下降而导致工件过早的失效。已经查明,炉内气氛造成的晶界面氧化与抗疲劳性能的下降有关。

低压渗碳前由于氧已从真空炉中抽出,晶界面的氧化不会发生,故抗弯曲疲劳性能亦应有所改善。

考虑到上述情况,特此对几种汽车齿轮用钢低压渗碳与常规气体渗碳对抗弯曲疲劳性能的影响进行了对比。试验用材料系取自一家通用发动机厂的EX33、SAE4118、SAE1527和EX24四种牌号的齿轮用圆钢(见表1)。

试样采用过去几年曾报导过的 Inco 及 Climax Moly 公司在几家齿轮钢工厂中使用的形状,这种试样创始于一家德国齿轮公司,模拟了齿轮的齿和齿根。

每种钢加工成两种尺寸的试样:一种厚度为0.300英寸(7.6毫米)(见图1),另一

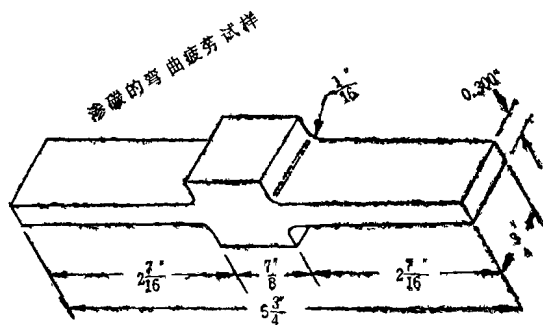


图1 弯曲疲劳试样

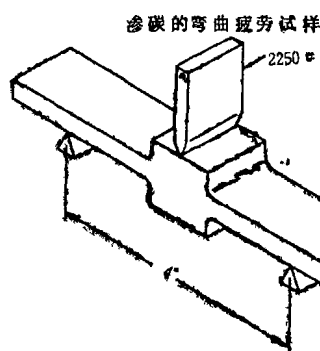


图2 试样载荷示意图

种为0.312英寸(7.9毫米)。每种钢制成的试样分成四组进行渗碳及淬火。所有试样总渗碳深度都规定为0.043英寸(1.1毫米),每炉的渗碳时间及温度都是为达到这一总渗碳深度而确定的,这里只考虑达到同样的总渗碳深度,而有效的渗碳深度可能并不相同。

第一炉采用渗碳、淬火连续进行的工艺,在真空炉中加热至1040℃(1900°F)进行渗碳,然后冷至845℃(1550°F)淬火。

第二炉加热和渗碳与第一炉相同,只是渗碳后冷至600℃(1100°F),再重新加热至845℃(1550°F)淬火。这样做的目的是确定细化晶粒的工艺是否有好处。

第三炉是标准型的渗碳工艺,也是在真空炉中进行的。加热至930℃(1700°F)渗碳,然后冷却到845℃(1550°F)淬火。应该说明的是,为达到同样总渗碳深度,第三炉使用的渗碳时间比第一炉长一倍。

表 1 弯曲疲劳试样使用的钢种

	EX33	SAE4118	SAE1527	EX24
C	0.20	1.8	0.25	0.19
Mn	1.00	0.79	1.35	0.95
Si	0.30	0.20	0.24	0.24
S	0.030	0.036	0.035	0.017
P	0.012	0.012	0.007	0.011
Ni	0.30	0.03	0.02	0.09
Cr	0.57	0.54	0.16	0.52
Mo	0.07	0.12	0.01	0.27
Cu	0.14	0.02	0.02	0.11

第四炉是常规的气体渗碳过程，是在航空用周期式气体渗碳炉中进行的。加热至 930℃ (1700°F) 渗碳，冷到 845℃ (1550°F) 进行扩散并淬火。

渗碳并淬火后，将 0.312 英寸厚的试样磨成 0.300 英寸，即每边磨去 0.006 英寸 (0.15 毫米)，这样可以提供关于低压渗碳和常规气体渗碳造成的表面效应的资料。

在一台能量 80000 磅的材料试验装置上以 156 千磅/英寸²的载荷对 190 个试样作了单向弯曲疲劳试验。

虽然这是一个较高的载荷量，但其他几个项目的数据也采用这种高载荷来取得，以缩短试验时间。当然，这种载荷量会使数据的分散程度大于正常试验的结果。

四炉中每种钢的数据经过分组、分析然后画在韦伯 (Weibul) 概率坐标纸上 (见图 3—6)。疲劳试验数据一般都用韦伯概率记录，这种方法可以从一个试样估计这类试样的性能。X 轴表示试样失效前的弯曲试验次数，Y 轴是失效试样的累积百分数。

虽然有几组数据由于试验误差而不太完

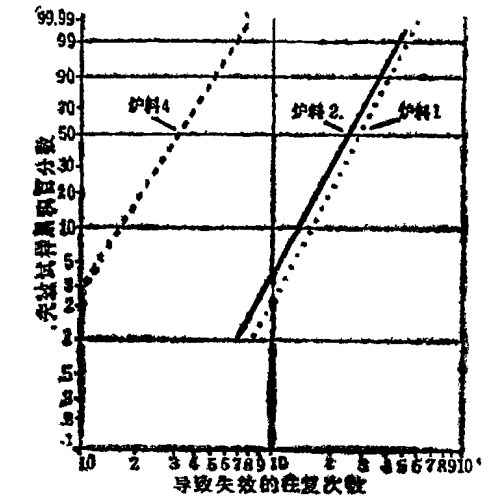


图3 以韦伯概率表示的三组SAE 33钢的试验结果

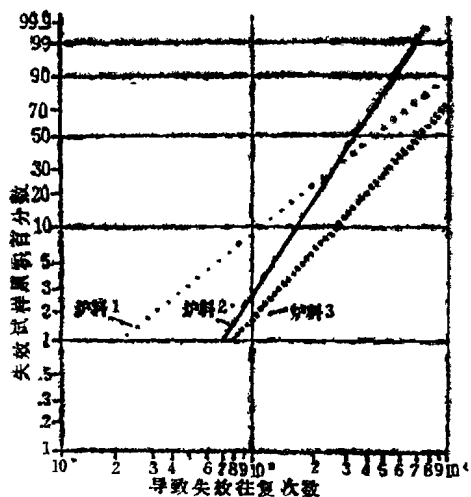


图5 以韦伯概率表示的三组SAE 1527钢的试验结果

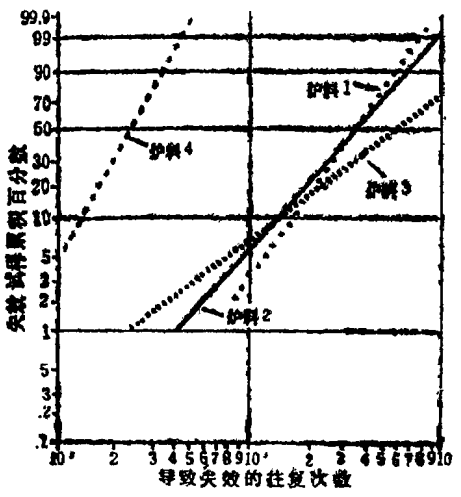


图4 以韦伯概率表示的四组SAE 4118钢的试验结果

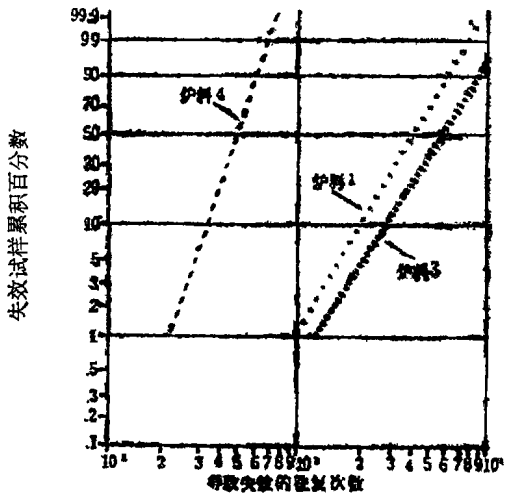


图6 以韦伯概率表示的三组SAE 24钢的试验结果

整,但所得到的数据显示出十分令人注目的结果。

人们一般都承认经过真空热处理改进了工件表面状况,从而使抗疲劳性能有所改善,且本试验表明这种改善的程度之大是十分惊人的。

低压渗碳试样的B-10抗疲劳性能比常规气体渗碳者高出将近达10倍。

不同材料所得到的特性曲线十分相似,顺序明显,这一点将在以后述及。曲线斜率中所表现出的数据的明显差异或分散,是由于高载荷应力所引起的。

渗碳温度对抗疲劳性能也有影响。试验表明,在930℃渗碳的试样的抗疲劳寿命比在1040℃渗碳者约高50%。而采用“细化晶粒”或二次低压渗碳的工艺未显示出有何明显的差别。

渗碳的疲劳试样的表层显微组织显示出,常规气体渗碳的试样中有晶间氧化现象,而真空处理的试样中却从未发现这种现象。

显微探针研究显示出表面有MnO和SiO₂,证实了这种氧化确实存在,疲劳性能上的差别很可能就是因此而造成的。显微组织也显示出,高温渗碳的工件的组织比低温渗碳的组织粗大。

(二)

本文第二部份旨在通过对第一部份所得数据的研究以确定低压渗碳与常规气体渗碳相比对几种汽车齿轮钢抗弯曲疲劳性能的影响。

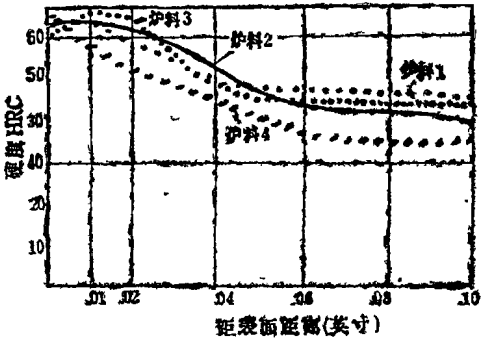


图7a 渗碳 SAE EX33 弯曲疲劳试样的显微硬度分布

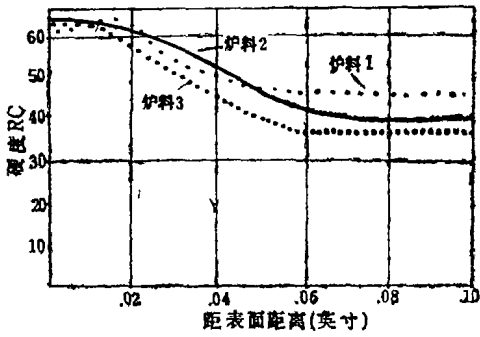


图7b 渗碳 SAE 1527 弯曲疲劳试样的显微硬度分布

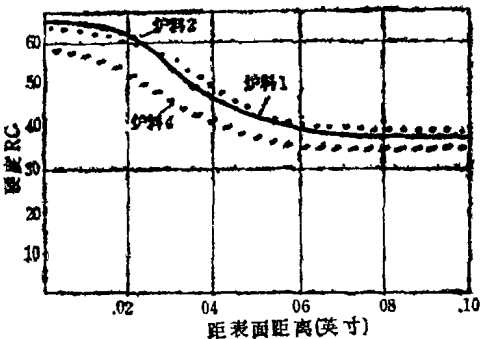


图7c 渗碳 SAE EX24 弯曲疲劳试样的显微硬度分布

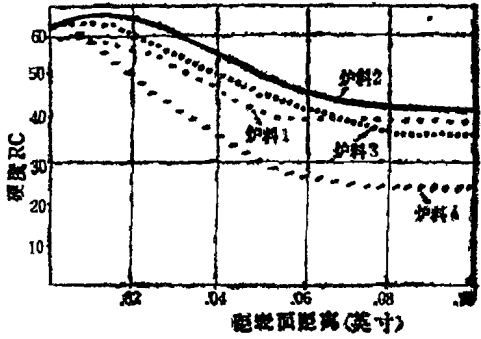


图7d 渗碳 SAE 4118 弯曲疲劳试样的显微硬度分布

对每炉试样从表层到中心测定了显微硬度的分布(见图7a—d)。测定结果表明,真空处理者由表层直至约0.025英寸深度的硬度都在HRc60以上,而常规气体渗碳的最好只达到0.015英寸。

经真空炉处理的试样,其心部硬度较常规气体渗碳者要高些。这种心部硬度较低和某些表面硬化层较浅,是由于冷却速度较慢和淬火温度较低所造成的。

为查明残余奥氏体的多少,将SAE4118试样进行深冷,其显微硬度曲线与冷处理前比较未显示出多大变化,这表明残余奥氏体的数量极少。

试样去除0.006英寸(0.15毫米)表层后进行疲劳试验,所有试样的抗疲劳性能都有提高,部分试验结果见图8—9。低压渗碳者提高300—400%,而提高最多的是常规气体渗碳的试样,约达600%。

正如前面指出的,这些曲线表明了试验材料抗疲劳性能的排列次序,EX33最差,4118最好。

这些数据可以说明表层对所有疲劳试验

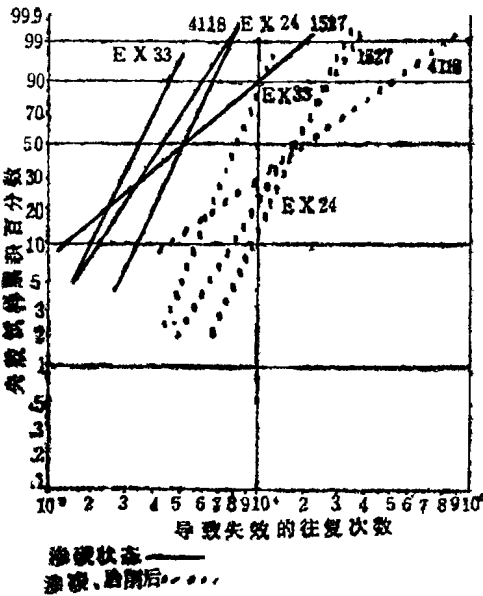


图8 以韦伯概率表示的先经磨削除去最表层再进行试验的第一炉低压渗碳试样试验结果

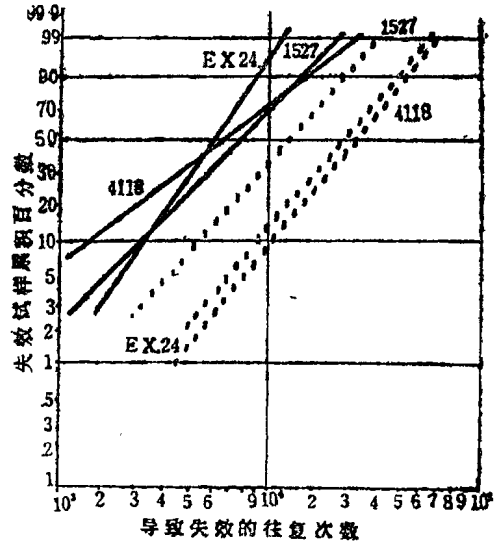


图9 以韦伯概率表示的先经磨削除去最表层再进行试验的第三炉低压渗碳试样试验结果

的影响。热处理后疲劳试验前的磨削去除了低压渗碳造成的不连续性和常规渗碳形成的内部晶间氧化和最表层的低碳层。

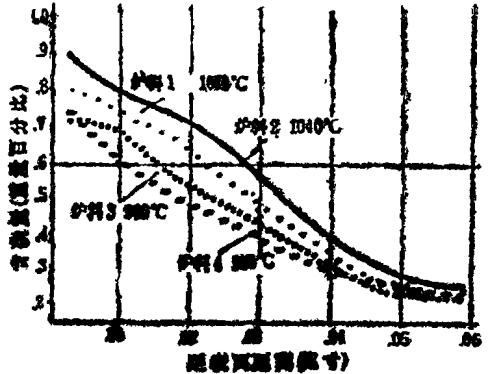


图10 1英寸直径棒材在各炉中渗碳后的碳浓度梯度

图10中的碳浓度梯度也表明了低压渗碳的几个重要方面。低压渗碳时进入工件的碳量(或总重量)要比常规气体渗碳时多,这是由于炉内碳势较高的缘故,其结果是当工件适当淬火后硬度和强度梯度都有所改善。

表层碳量较低以及与此对应的残余应力

可能是低压渗碳效果良好的关键之一。以前曾报导过渗碳工件表层残余压应力的大小与表层和心部的 M_s 温度成比例关系。由于 M_s 温度是随含碳量而变化的,因此残余压应力和抗疲劳性能基本上是可以根据渗碳工件碳浓度梯度来预测的。

在真空炉渗碳过程的扩散期间,碳只向工件内部扩散,但常规气体渗碳时,则碳向炉内气氛和工件内部扩散同时进行,这就使得最大压应力形成于低压渗碳工件的表层,但其应力的尺寸稍低于常规气体渗碳者。

应用铁-碳平衡图可以较容易的想象到,在真空炉中进行低压渗碳的碳势可以使工件得到饱和碳的奥氏体。随着渗碳时间的进展,工件表层将达到这一理论值。在渗碳过程的扩散期,真空度增大,渗碳气氛被抽去;随着时间的推移,碳向内部扩散,而表层碳量下降。

由于在真空炉中消除了氧化和脱碳的物质,碳就不会重新返回气氛中,因此表面含碳量仅只随渗碳温度和渗碳-扩散时间比而变化。

常规气体渗碳时的碳量控制比较复杂,因为氧存在,因此对炉气成份必需仔细监控才能得到预期的结果。

最好的办法是控制 CO-CO_2 或 $\text{H}_2\text{-CH}_4$ 的比例。可采用红外线和露点方法。

在实际生产中不使用碳势高于1.0—1.1的炉内气氛,因为这将使碳势的控制十分困难。在渗碳过程的扩散期至淬火前,降低炉内碳势使工件表层碳量达到约0.85%。碳一面返回炉子气氛,一面向工件内部扩散以使表层碳量与气氛达到平衡。

从这些试验可得到以下几点结论:

1. 在真空炉中进行低压渗碳可得到比常规气体渗碳优越得多的抗疲劳性能。使抗疲劳性能提高的原因有二:其一是真空炉中

没有氧,消除了晶间氧化或晶内氧化;其二是改善了碳的分布曲线。

虽然提高抗疲劳性能的结果是通过试样取得的,但是有理由相信如果用低压渗碳取代常规气体渗碳和淬火工艺时在提高工件抗疲劳性能方面至少能取得相当可观的效果。对工件本身的试验正在进行,以期确定实际提高的程度。

2. 因为低压渗碳与常规气体渗碳相比对任何规定的总深度来说都能得到比较深的有效渗碳深度,因此可以采用比较浅的总渗碳深度。

这是由于低压渗碳时碳的活度较高或碳势较高的缘故,这样就可以提高热处理炉的产量和生产效率。

3. 高温渗碳对机械性能的好处极微,但能显著的提高产量。

4. 采用冷却到540℃然后再奥氏体化的措施以细化晶粒对提高抗疲劳性能无所裨益。

这些结论说明通过低压渗碳提供了改进产品性能的潜力,因此热处理制品规定的安全系数可以降低。产品可以重新设计,采用较小的零部件达到同样的效果,而重量可以减轻。或者产品品质可以因抗疲劳性能的提高而提高,从而为用户提供了更高质量的制品。

低压渗碳有希望成为未来热处理工作的主要组成部份,它使产品设计和制造成本降低并提高了产品质量。在任一温度下,其规定的有效渗碳深度都可以比采用常规气体渗碳更快地达到,而真空炉的构件和料筐的损坏则很小。设计和制造良好的真空炉可使装卸和操作达到与常规气体渗碳同样的效率。

原载《Heat Treating》,1980, 12,

№6, 38—44; №7, 34—39。

〔雷仲眉译 陈知斌校〕

氮化工艺分类、检测和应用的原理

S. Böhmer

Ю. М. Лахтин

氮化工艺的分类 五十多年前研制出含铝氮化专用钢后，氮化工艺便开始在工业中得到了广泛的应用。这种被称为经典氮化法的氮化工艺是在部分分解氨的气氛中进行的，它能提高氮化材料的硬度、耐磨性和疲劳极限。这种工艺的主要缺点是工艺周期太长。

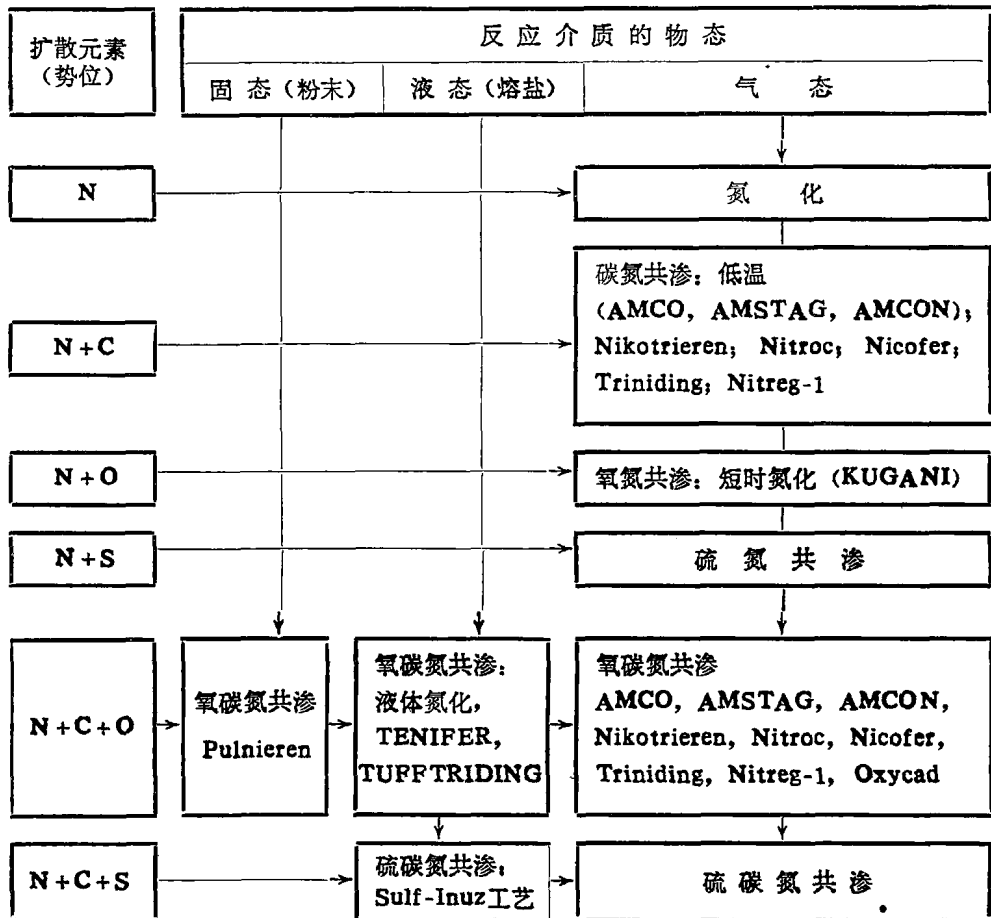
经过二十年之后，除气体氮化外，在氰盐浴和氰盐-氰酸盐浴中的液体氮化法也得到了广泛的应用。这种工艺的优点是等温保温时间短，而缺点是所用的熔盐有毒。

应该指出，在标准气体氮化时形成的扩散层是由内氮化层和表面氮化物层组成的，而表面氮化物层往往在零件最终机械加工时被磨削掉。

液体氮化通常是最终工序，此时形成比气体氮化时较薄的内氮化层和较厚的碳氮化合物层。

最近十五年来，曾研制出了许多种时间较短的氮化工艺，采用这些工艺时也形成在组织和性能方面相似的扩散层。各个公司用

氮化过程按扩散元素和渗入介质的物态的分类



不同的名称来称呼这些工艺 (Nitroc, TUFFTRIDING, Nikotrieren, Nitemper等), 这就使针对具体零件和使用条件选择某一工艺发生困难。

氮化工艺的多种性要求工艺师、设计师和热处理工作者制定评定各种氮化工艺的结构-工艺客观标准。

因此, 有必要将现有的氮化工艺进行分类和针对各种零件及使用条件确定渗层质量标准。曾按不同原则提出了几种氮化工艺的分类法。按氮化温度、渗入介质的成份和被强化材料将氮化工艺进行分类是最广泛采用的分类法。

下图是按反应介质的物态和渗入元素的种类与势位对低温氮化工艺 (<600℃) 进行的新的分类, 图中归纳了目前所有已知的氮化工艺。

必须指出, 只有在“经典的”气体氮化时, 表层只渗入一种氮元素。而极大多数的工艺是多元共渗, 此时除氮外, 还有碳、氧和硫也参与渗层的形成。

表1列出了不同工艺方案中氮化介质的成分和决定渗入元素势位的主要反应式。与固体和液体介质的氮化工艺相比较, 气体氮化工艺较易控制。在所有气体氮化工艺中, 造成氮势的基本组分是氨, 此时渗层的形成

表 1

工 艺	渗入介质的 主要气体或 主要组分	补充气体或组分	反应介质的 总 成 分	主 要 反 应 式	势 位			
					N	C	O	S
气体氮化	NH ₃	—	NH ₃ , H ₂ , N ₂ (H ₂ O)	NH ₃ →N _{原子} + ³ / ₂ H ₂	+	-	-	-
低温气体 碳氮共渗	NH ₃	CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₃ H ₈ 等	NH ₃ , H ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C _n H _m , H ₂ O	NH ₃ →N _{原子} + ³ / ₂ H ₂ 2CO⇌C+CO ₂ CO ₂ +H ₂ ⇌CO+H ₂ O CH ₄ ⇌C _{原子} +2H ₂	+	+	-	-
气体氧氮 共 渗	NH ₃	O ₂ , H ₂ O	NH ₃ , H ₂ , N ₂ , H ₂ O	NH ₃ →N _{原子} + ³ / ₂ H ₂ 2H ₂ +O ₂ ⇌2H ₂ O H ₂ O→2H+O _{原子}	+	-	+	-
气体氧碳 氮共渗	NH ₃	CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₃ H ₈ , O ₂ , H ₂ O	NH ₃ , H ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , C _n H _m	与碳氮共渗和氧氮共渗相似	+	+	+	-
液体氧碳 氮共渗 (熔盐)	氰酸盐, 氰 盐	—	30—50% KCNO	4KCNO→2KCN+K ₂ CO ₃ +2N+CO	+	+	(-)	-
		O ₂	>20% NaCN	4NaCN+4O ₂ →2Na ₂ CO ₃ +2CO+N ₂	+	+	+	-
固体氧碳 氮共渗 (粉末)	氨基氰, CaCN ₂	活化剂, H ₂ O	—	CaCN ₂ +3H ₂ O→CaO+CO ₂ +2NH ₃ NH ₃ →N _{原子} + ³ / ₂ H ₂ CO+H ₂ O⇌CO ₂ +H ₂	+	+	+	-
气体硫氮 共 渗	NH ₃	H ₂ S, SO ₂ , S	NH ₃ , H ₂ , N ₂ , H ₂ S, SO ₂	NH ₃ →N _{原子} + ³ / ₂ H ₂ H ₂ S→S _{原子} +H ₂	+	-	-	+
液体硫碳 氮共渗	氰酸盐, 氰盐	Na ₂ S	9.4% NaCN 11.7% NaCNO 0.18% Na ₂ S	2NaCNO→2NaCN+Na ₂ CO ₃ +2N+CO 4NaCN+4O ₂ →2Na ₂ CO ₃ +2CO+N ₂	+	+	+	+

是按Fe-N相图进行的。氮的分解和释放出的氢（氮除外）使表层脱碳。在氨气氛中加入含碳气体（CO，CO₂，CH₄，C₃H₈等）使气氛达到一定的碳势，就能使碳扩散到表面的氮化物层中去，并且使脱碳过程受到抑制；此时渗层的形成是按Fe-N-C三元相图进行的。

在气氛中添加氧或水蒸汽可以获得高的氧势和实现向钢中同时渗入氮、氧和碳的工艺。此时氧和碳主要是渗入表面氮化物层，而形成含氧碳的氮化物。

气体氮化工艺的种类是最多的。

为了加速氮化过程，可采用各种电物理方法：施加静电场，磁场，超声波，气体放电氮化，感应加热化学热处理，真空化学热处理，高压化学热处理，等等。

这些加速扩散过程的方法对于所有气体氮化工艺都可采用，不受渗入介质成分的影响（见分类图）。

氮化层的性能及其检验标准和氮化工艺的选择 虽然形成氮化层的工艺很多和渗入组分的势位不同，但是所获得的渗层组织基本上是相同的。

一般情况下，用下列参数来表征渗层：

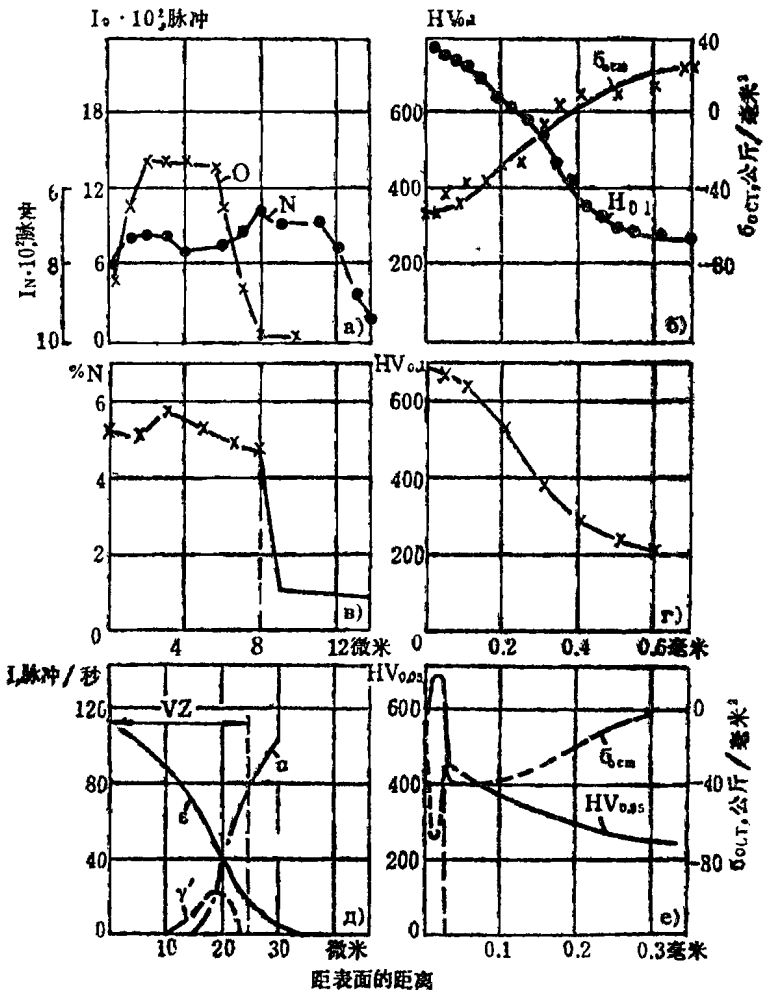
1) 几何尺寸（渗层厚度和渗层中各区的相互位置）；

2) 浓度（氮和其它扩散元素的含量及其梯度）；

3) 组织（渗层中各相的类型、数量和分布情况）。

渗层的几何特征是表层为化合物层和表层下面为扩散层——内氮化层。

采用先进的研究方法可以获得关于渗层结构的详尽数据。下图示出了扩散元素浓度和各相沿渗层厚度分布的一些数据。除了组织参数之外，还可用强度指标、硬度及其沿渗层深度的分布、耐磨性、残余应力沿零件截面的分布和交变负荷的抗力等来表征渗层。图中还示出了在不同氮化工艺中所获得的最典型的性能数据。



于550℃ (a—g) 和570℃ (д, e) 氮化后渗层的某些性能

氮化时间：a—16小时，б—32小时，в—8小时，г—10小时，д, e—4小时。a、в、д—31CrMoV9钢，б、г、e—30CrMoV9钢