

机 器 零 件 的 化 学 热 处 理

卡里寧、維賽洛夫合著



机械工業出版社

机器零件的化学热处理

卡里寧、維賽洛夫合著

水 冰譯



机械工業出版社

1956

出版者的話

這本書介紹了化學熱處理中各種鹽和氧化物對高溫氰化時鹽槽氰化活性的影響，以及在電解液中氰化處理方面的研究結果。書中推薦了鹽槽的合理成分和鹽槽成分的復新方法；指出了從槽中去除有害廢鹽的新方法；介紹了在井式爐和連續作業爐中各種氣體滲碳劑滲碳能力的研究結果；指出了在氣體滲碳中不預先製造滲碳氣體而直接應用照明煤油的實踐方向；敘述了在連續作業爐中滲碳的新方法。

本書供熱處理工程技術人員和金屬研究工作者參考。

蘇聯 А. Т. Калинин, Б. П. Веселов 合著 ‘Химико-термическая обработка деталей в автотракторостроении’ (Машигиз 1954 年初版)

*

*

*

NO. 1221

1956 年 12 月第一版 1956 年 12 月第一版第一次印刷

787×1092¹/₃₂ 字數 92 千字 印張 4³/₈ 0,001~6,000 冊

機械工業出版社(北京東交民巷 27 號)出版

機械工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

北京市書刊出版業營業許可証出字第 008 號 定價(10) 0.70 元

目 次

鹽槽中的液体渗碳 工程师 卡里寧	5
前言	5
鹼金屬和鹼土金屬鹽和氧化物对鹽槽活性的影响	6
概論——研究的主要材料——鹼金屬鹽和鹼土金屬鹽对氰化鈉鹽槽活性的影响——氰化鈉槽在熔化鹽时化学成分的变化——鹼金屬鹽和鹼土金屬鹽对熔氰鹽槽活性的影响——熔氰鹽槽在熔化鹽时化学成分的变化——氧化物对氰化槽活性的影响——結語	
操作时氰化槽的活性	44
氰化鈉槽化学成分和活性的变化——熔氰鹽槽化学成分的变化——同时用熔氰鹽和氰化鈉恢复鹽槽成分时鹽槽活性和化学成分的变化——結語	
在氰化鈉槽中的高溫氰化工艺	58
推荐的配方和使用的方法——高溫氰化設備——卡岡諾維奇第一軸承厂的高溫氰化經驗	
渗碳槽內固体廢鹽中氰化物的去毒处理	73
廢鹽在熔化状态去毒法的理論根据——氰化廢鹽在熔化状态下去毒的应用——电解氰化的經驗	
結論	86
参考文献	88
在井式爐和連續作業爐中用照明煤油的气体	
渗碳 工程师 維賽洛夫和卡里寧	89
前言	89
井式爐中的气体渗碳	90
各种液体碳氢化合物的渗碳活性——在含各种油的照明煤油混合物中的渗碳——渗碳零件对渗碳过程的影响	
連續作業爐中的气体渗碳	96
用高温分解—分裂气体的渗碳——將液体渗碳剂直接送入連續作	

業爐馬弗罐的滲碳——用照明煤油不加入氮氣的滲碳	
爐子馬弗罐中煤油的供給	116
設備的特性——煤油消耗量調整器——燃料設備的安裝——煤油消耗量調整器的分度——备用汽缸工作的停止——爐子操作時煤油消耗量的測量——噴射器的安裝	
技術經濟指標	125
結語	127
附錄 1. 氣體滲碳用照明煤油的補充技術條件	128
2. 井式爐氣體滲碳守則	129
3. 連續作業爐氣體滲碳守則	131
4. 滲碳過程和產品質量檢查守則	138
5. 泵浦和噴射器維護守則	139

鹽槽中的液体渗碳

工程师 卡里寧

前 言

在成分低的氰化鹽槽中进行高温液体渗碳或氰化，是化学热处理的新的快速方法。

这种方法是为了得到深度达1.5~1.8公厘的硬化層而採用的；它与其他化学热处理方法比較起來，尤其是与固体渗碳法比較起來，是具有許多优点的。

氰化的主要优点之一，是大大縮短了化学热处理的持續時間，这主要是因为大大縮短了工件加热到工作溫度所需要的时间的原故。

例如，在固体渗碳剂中渗碳时，加热重20公斤的齒輪，即使是單个裝箱，根据所用爐子的类型，也需要3~6小时。而在氰化鹽槽中用此同样的時間，則可將齒輪加热到氰化溫度，並得到不小於0.9~1.3公厘的氰化層。

在鹽槽中处理的方法具有很大的机动性，这一点是其他渗碳法無法达到的。因为在槽爐中处理时，單个的工件可以随时加入或取出，而不影响其余工件的加热；因此可以在不中断操作过程的条件下，使不同的工件得到不同深度的渗碳層——从零点几公厘到1.5~1.8公厘；因此，就沒有必要去挑选一大批具有相同渗碳層深度的工件在一起处理，而这一点却是在固体渗碳剂和气体渗碳剂中渗碳时所必需的。

在鹽槽中氰化时，容易控制氰化过程的進行情況，因而

能够保证所有类似的工件得到相同的结果，不论这些工件是在同一爐次或不同爐次处理的。鹽槽中的氰化过程可以完全机械化和自动化。

到目前为止，由于对这一先进方法研究得还不够，並缺少必要的經驗，因此妨碍了这一先进方法的广泛运用。

经过汽車工業部研究院工作的結果，发现了当高温时在氰化鹽槽中所进行的过程的本質，並在此基础上制訂出了氰化物含量最低的經濟鹽槽的國產成分，且能把这种經濟的國產氰化剂运用到生產中去。

鹼金屬和鹼土金屬鹽和氧化物 对鹽槽活性的影响

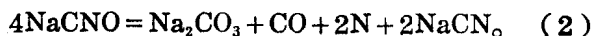
概 論

氰化鈉的分解与碳和氮活性原子的形成

根据目前的氰化理論[5]，在熔化状态中的氰化鈉与鹽槽表面空气中的氧按以下反应相互作用：



生成的一部分氰酸鈉按下面的反应分解：



而另一部分氰酸鈉則按下面的反应繼續氧化：



析出的一氧化碳分解，而按下面的反应析出原子状态的活性碳：



从上面这些反应中我們可以看到, 氰化时有两种过程——增碳和氮化在同时进行着。

結構鋼在800~850°C的溫度下进行普通氰化处理时, 在形成氰化層上碳和氮具有同等重要的意义。

为了增加擴散速度而在900~950°C的溫度下实行高溫氰化时, 在擴散層的形成中, 碳具有首要的意义, 这可以由擴散層的成分來說明〔1〕、〔11〕, 当保持高的含碳量时, 隨着操作溫度的升高, 在氰化層中發現氮的含量急剧降低^①。所以用作高溫深入氰化处理的氰化剂的主要性質之一, 是必須具有析出足够数量原子碳的能力。

由上面的反应中也可以看到, 碳並不是直接从氰化鈉中析出的, 而是从作为氰化物分解產物之一的一氧化碳中析出的。

原子碳經過中間的气体相后才析出來是一种不好的現象, 因为气体在熔鹽中的溶解度不高, 所以一氧化碳从鹽槽中揮發到大气中去, 而使原子碳大量地損失, 同时, 一氧化碳是弱的滲碳剂〔由於在高溫时平衡反应式(4)移向左, 即移向形成CO的一面〕, 結果析出原子碳的数量就減少了, 因此也就減弱了溫度對於碳分擴散速度的影响。除此以外, 由於鹽槽中積累了碳酸鈉(苏打)〔反应(2)和(3)的產物〕, 降低了各反应的速度, 因此, 鹽槽中析出原子碳和原子氮的数量也就減少了。

在鹽槽中積聚了大量碳酸鈉时, 会引起以下的反应:



① 由於在高溫下深入氰化处理时所得到的擴散層的成分是碳的含量高和氮的含量低, 所以这一过程通常又叫做液体滲碳。

这样反应的结果，碳酸钠吸收了由反应（2）和（4）析出的碳和氮，从而要妨碍深的氰化层的形成。

根据在950~1000°C的温度下有铁作为接触剂时碳酸钠、碳和氮相互作用[10]而得到氰化钠的方法，有产生反应（5）的可能，也就是说，当在高温下深入氰化时氰化槽中所得到的那种条件下，反应（5）就可能产生。

因此，根据从中间气体相CO中析出原子碳，以及碳酸钠的有害影响，应该预料到：虽然使用了高的氰化温度，而氰化钠在一般的分解时所析出的原子碳数量，仍然不足以形成深的氰化层，所以氰化速度是不高的。

在氰化用的盐槽的成分中，不但含有氰化盐，而且还含有所谓中性盐。

通常採用鹼金屬和鹼土金屬鹽作为中性鹽，如用碳酸钠（純碱） Na_2CO_3 、氯化钠 NaCl 、氯化钙 CaCl_2 、氯化钡 BaCl_2 、碳酸钡 BaCO_3 等。

关于中性成分对于氰化盐的分解和在氰化槽中析出原子碳的可能影响这个问题，到目前为止还没有充分地研究过。然而这个问题对于制订选择氰化槽的成分和使用中盐槽成分的复新方法的科学原则，却是很重要的。

鹼金屬鹽和鹼土金屬鹽

对氰化钠的分解和盐槽活性的影响

由反应（2）和（3）可以看到，鹼金屬鹽的存在不应在本質上影响到氰化钠的分解作用。

实际上，氰化钠分解的产物碳酸钠只能降低反应的速度，而不改变反应的实质。碳酸钠的积聚由于扩大了反应（5），

可能对氰化的结果有不良的影响；碳酸钠与鹽槽中析出的活性碳和活性氮，根据反应（5）作用，但是反应（5）的进行并不改变氰化钠分解过程的本质。

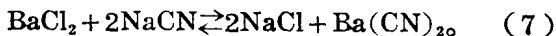
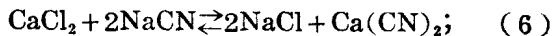
氯化钠的存在也不应改变氰化钠分解反应的本质，因为氯化钠与氰化钠是彼此不起化学作用的。

可以这样认为，鹼金屬鹽是不应该影响氰化钠的分解的，因此由氰化钠和鹼金屬鹽所组成的鹽槽，应具有低的氰化能力。

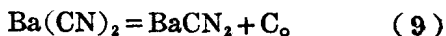
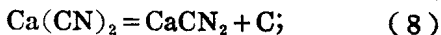
当用鹼土金屬鹽和氰化钠组成鹽槽时，应该意料到，在氰化钠分解和析出原子碳的反应中已有本质的变化。

根据氰化鹽生產中对各种鹽的合金的研究工作証明，加热时氰化钠和鹼土金屬氯化鹽混合物的作用，会生成氰酸鹽和析出碳。

初次的反应是按以下的可逆反应进行的：



接着，当存在有接触剂——铁时，便进行鹼土金屬氰化物的分解反应：



总的反应如下：



可以假定，在氰化槽中存在有鹼土金屬的氯化鹽时，将会进行反应（10）和反应（11）。在这种情况下，槽中所析出的原子碳数量应该增加。

实际上按照反应式 (10) 和 (11), 碳是直接呈原子状态析出的, 並不是根据反应 (4) 經過中間階段而由一氧化碳中析出, 这样就消除了由於槽內一氧化碳气体的揮發而造成的碳的損失。

研究反应 (1~4) 后不难确定, 当按照这些反应析出碳时, 是由四个 NaCN 分子中析出一个碳原子, 而按照反应 (10) 和 (11) 析出碳时, 則是由二个 NaCN 分子中析出一个碳原子的, 也就是說, 在相同数量的氰化鈉中析出了 2 倍的原子碳[●]。

至於由反应 (10) 和 (11) 中析出的氰胺鹽是怎样繼續分解的, 就很难說了, 但是可以断言, 这些物質对氰化处理是有用的。

这可由氰胺鹽的氰化活性与氰胺鹽和氰化鈉混合物的氰化活性的研究工作得到証明, 研究工作指出, 氰胺鹽, 尤其是氰胺鹽和氰化鈉的混合物, 是最强烈的氰化剂[8]。

因此, 在氰化槽中存在有鹼土金屬的氯化物时, 可以意料槽的活性能剧烈的提高。

但是必須考慮到, 反应 (6~10) 是在將反应物質与空气中氧的作用隔离的条件下进行研究的。

在实际的氰化槽中, 由於空气中氧的氧化作用, 可能極大地改变反应的性質。这时, 一部分氰化鈉可能要按反应 (1~3) 而分解, 也就是和含有鹼金屬鹽的氰化槽的分解情形

● 有些文獻指出有下列反应的可能: $2\text{NaCN} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 4\text{Na}_2\text{O} + 2\text{N} + 5\text{CO}$ 。根据这个反应析出的碳, 應該比根据反应 (10) 和 (11) 析出的碳要多得多, 这不是正确的。热力学的計算証明, 这个反应最大的功是真的, 因此在原則上是不可能的。

一样。

由於存在鹼土金屬氯化物，在這種情況下，應該消除按這些反應而析出的碳酸鈉的有害作用，像上面指出的那樣，即消除碳酸鈉和原子碳按反應（5）的化合。

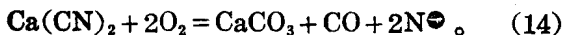
大家知道，碳酸鈉和鹼土金屬氯化物在水溶液中相互作用，會產生鹼土金屬的碳酸鹽。

試驗已經證明，在熔鹽時如有鹼土金屬的氯化物存在，可以得到相似的反應：

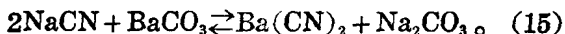


按反應（12）所形成的碳酸鋇，在 950°C 的溫度下不能與碳和氮化合〔如反應（5）的碳酸鈉一樣〕而受到損害，因為碳酸鋇與碳和氮只可能在很高的溫度（ $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ ）下才相互作用〔10〕。

還有這樣的可能性，即當存在有空氣時，按反應（6）和（7）產生的鹼土金屬氰化物 $\text{Ba}(\text{CN})_2$ 及 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ 和氯化鈉一樣，可能被氧化：



有鹼土金屬的碳酸鹽時，顯然就可能產生鹼土金屬氰化物的可逆反應：



生成的氰化鋇按反應（9）分解，而按反應（13）氧化。由於碳酸鈉始終保持自由狀態，所以由 $\text{NaCN} + \text{BaCO}_3$

● 反應（14）中的 CaCO_3 在高溫時分解為 CaO 和 CO_2 ；二氧化碳由於本身分壓力高而從槽中揮發。

組成的鹽槽的活性，應該比由 $\text{NaCN} + \text{BaCl}_2$ 和 $\text{NaCN} + \text{CaCl}_2$ 組成的鹽槽的活性要差些。

由此可見，在理論上研究關於高溫時在含有氰化鈉的鹽槽中析出原子碳的反應這一問題時，可以假定：由氰化鈉與鹼性鹽（無論是碳酸鹽或是氯化物）所組成的鹽槽應具有最低的活性，而由氰化鈉與鹼土金屬氯化物所組成的鹽槽應具有最大的活性。由氰化鈉與鹼土金屬的碳酸鹽所組成的鹽槽，按其活性來說，是居於中間地位的。

鹼金屬鹽和鹼土金屬鹽對熔氰鹽槽活性的影響

熔氰鹽或黑色氰化物是一種含有與鈉和鉀相結合的 CN 基產物。黑色氰化物的化學成分是十分複雜的。

根據庫茲涅卓夫（Л. А. Кузнецов）的資料〔4〕，在電爐中所得到的熔氰鹽的大致成分（%）如下： $\text{Ca}(\text{CN})_2$ ——21.7； NaCN ——22.8； CaCl_2 ——26.1； NaCl ——1.4； CaCN_2 ——3.5； CaO ——15.2； CaF_2 ——0.8； CaC_2 ——1.9； C ——2.5；其他雜質——5.1。

從上面的化學分析中可以看到，熔氰鹽中含有氰化鈣，氰化鈣能按反應（8）分解而直接析出原子碳；熔氰鹽中還含有氯化鈣，它可以與成分中的氰化鈉發生作用，按反應（6）將氰化鈉轉變為氰化鈣。

此外，氯化鈣能消除由氰化鈉中析出的碳酸鈉的有害作用，使它轉變為氧化鈣。

在熔氰鹽的成分中有氰胺鈣 CaCN_2 和剩余的碳存在時，對於作氰化劑用的熔氰鹽的活性是有利的。

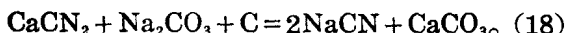
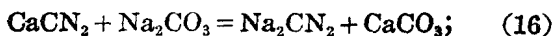
由此可見，熔氰鹽應該是比氰化鈉更為強烈的氰化劑。

在含有熔氰鹽的槽中，採用鹼金屬和鹼土金屬鹽作為中性成分時，可以根本的影響作氰化劑用的熔氰鹽的活性。

在由 Na_2CO_3 和熔氰鹽所組成的槽中，可能產生以下的過程：

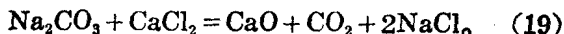
1) 碳酸鈉可能與槽中析出的碳和氮按反應 (5) 化合。

2) 碳酸鈉可能與氰胺鈣相互作用而形成氰胺鈉，而氰胺鈉又與原子碳化合，其反應如下：



由氰胺鈣和碳酸鈉得到氰化鈉的過程，就是這些反應可能性的証據。

3) 碳酸鈉可能按下面的反應與氯化鈣作用：



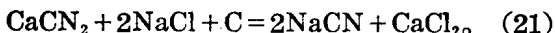
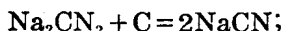
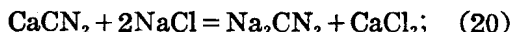
於是，就消除了 CaCl_2 與存在的 NaCN 按反應 (10) 作用的可能性；反應 (10) 作用的結果是會得到大量的原子碳的。因此，氰化鈉就按反應 (1~4) 分解而析出不足量的原子碳。

由以上的說明可知，在由 Na_2CO_3 和熔氰鹽組成的槽中，造成了不利於原子碳大量析出的條件。

在由 NaCl 和熔氰鹽組成的槽中，很顯然的，是沒有像反應 (5) 中使碳酸鈉表現出有害影響的條件的，因為按反應 (2) 和 (3) 由這槽內的氰化鈉（熔氰鹽中的）中析出的碳酸鈉將按反應 (19) 轉變為氧化鈣。

但是，在這種槽內，氯化鈉會將氰化鈣轉變為較弱的氰化劑——氰化鈉，而有力地阻礙氰化鈣的分解過程，同時氰胺

鈣將按下式与活性碳化合：



因此，鹼金屬鹽對於熔氰鹽分解的影响就在於能將熔氰鹽中所含的強烈氰化劑——氰化鈣轉變為較弱的氰化劑——氰化鈉，因而不能保證足夠數量原子碳的析出。所以，在由熔氰鹽和鹼金屬鹽所組成的槽中，很顯然的，是不能達到很高的氰化速度的。

在熔氰鹽的氰化槽中採用鹼土金屬鹽作為中性成分時，應該預料到，這能大大的提高氰化槽的活性，正如在氰化鈉的槽中一樣。

在含鹼土金屬氰化物（氯化鈣和氯化鋇）的槽中，消除了碳酸鈉的有害影响，而使直接呈原子狀態析出碳的反應能正常的進行。

必須強調指出，由 CaCl_2 和熔氰鹽所組成的槽內，在熔氰鹽中所含的氰化鈣的分解作用，應該比在由 BaCl_2 和熔氰鹽所組成的槽中進行得更為劇烈，因為我們知道，在氯化鈣含量很高的合金中，氰化鈣的穩定性要降低。所以可以預料到，含有氯化鈣的槽，其活性要比含有氯化鋇的槽來得高。

鹼金屬和鹼土金屬氧化物對氰化槽活性的影响

在研究關於槽中氰化鈉分解的問題時，已經發現，按照通常的氰化原理，氰化物是在受空氣中氧的氧化作用下，按反應（1）和（3）分解的。

由此可見，用輔助人工氧化氰化槽的方法，可以加速氰

化物的分解反应，於是增加了析出碳和氮的数量，因而也就加速了氰化过程。

關於这个假定，已有文献作过証实。阿勃拉姆松 (Я. П. Абрамсон) 和依林 (М. М. Ильин) [2] 在氰化槽中加入氧化剂——二氧化碳和氧化鉄后，大大地加速了氰化过程。这一资料就指出了氧化物在增加氰化速度方面是有有效影响的。但是在研究關於氧化物对氰化槽活性的影响問題上，必須考慮到，槽中的氧化物不但在与氰化物相互作用时可能被还原，而且在与活性原子碳相互作用时，也可能被还原。在后一种情况下，氧化物的影响是沒有益处而且有害的，因为这时氧化物能吸收形成擴散層所必須的原子碳，从而降低了氰化速度。

關於在鹽槽中氧化物与碳相互作用的可能性，可以根据阿芬斯基 (И. Ф. Афонский) 和克洛施金 (А. А. Крошкин) 的研究[3]來判定。他們的研究指出，用來热处理的鹽槽發生脫碳作用的原因，是因为在高溫时鹽类分解的結果而在鹽槽中積聚了氧化物的原故。

上述關於氧化物有利影响的資料，是在800~850°C溫度下的普通氰化时的結果。根据热力学对氰化槽中 CO_2 和 FeO 还原反应最大功的計算可以断定，在中等的氰化溫度(800~850°C)下，氧化物与氰化物互相反应，因而顯出了氧化物的有利作用。

在高溫(900~950°C)氰化的情况下，發生氧化物与原子碳相互作用的反应，因而显出了氧化物的有害作用。

由於氧化物在高的氰化溫度下对氰化槽的活性可能發生不良的影响，所以就有必要比較鹼金屬和鹼土金屬的影响。

根据阿芬斯基和克洛施金的資料[3]，在鹽槽中鹼金屬和鹼土金屬氧化物的脫碳作用是不一样的。

例如当含 0.7% C 的鋼脫碳时，在 A_{c1} 点以上任何溫度氧化鉀都可以使这种鋼中的碳氧化成 CO 和 CO_2 。在低於 $800^{\circ}C$ 的溫度下，氧化鈉可促使碳氧化成 CO，而在 $800^{\circ}C$ 以上的溫度时，氧化鈉將促使碳氧化成 CO_2 。

使鹼土金屬氧化物还原是很困难的。氧化鋇要在 $1100^{\circ}C$ 以上的溫度下才开始氧化含 0.7% C 的鋼中的碳，而氧化鈣則要在 $1250^{\circ}C$ 以上才把鋼中的碳氧化成 CO。这些氧化物是不能將碳氧化成 CO_2 的。

因此，在普通鋼淬火时的加热溫度下，鹼金屬氧化物是屬於脫碳的氧化物，而鹼土金屬氧化物在普通的淬火溫度下，是不会使鋼脫碳的。

可以假定，在氰化槽中，鹼金屬氧化物的氧化作用要比鹼土金屬氧化物的氧化作用强烈得多，也就是說，鹼金屬氧化物对氰化槽活性的影响，显著地要比鹼土金屬氧化物的影响有害得多。

究研的主要材料

在研究鹼金屬和鹼土金屬氧化物和鹽对氰化槽活性影响的試驗时，採用了碳酸鈉（焙燒的苏打）、氯化鈉、氯化鋇、氯化鈣、碳酸鋇、氫氧化鈉和氫氧化鋇。

採用氰化鈉和熔氰鹽（黑色氰化物）作为氰化剂。

除了 $CaCl_2$ 、 $BaCO_3$ 、 $NaCN$ 、熔氰鹽和氧化物外，所有的鹽都經過焙燒，以去除湿氣。

鹽和氧化物的化学分析列於表 1。