

苏] A·C·里霍维奇 主编

多元共渗

多 元 共 渗

〔苏〕 Л.С. 里霍维奇 主编

李贻锦 赵鹭华 译

何葆祥 校



机 械 工 业 出 版 社

本书共分两篇：第一篇论述多元共渗的原理、特点、热力学以及扩散层形成的机理；第二篇主要对钢铁的多元共渗及某些三元共渗的工艺方法和渗层性能作了较为详细的描述。多元渗层可以提高钢材的抗氧化性和抗腐蚀性，因而可以改善钢的使用性能，这在生产上有现实意义。

本书适合于研究金属共渗、材料保护的科技、生产人员阅读，也可供金属学、化学热处理专业大专院校的师生参考。

本书第一篇和第二篇第一章由赵鹭华、马永年、阎庆甲、陈润甫、江鹤令和董秉祖等翻译，其他章节由李贻锦翻译。全书由李贻锦作译校，何葆祥作技术校订，并由沈百全最后审定。

**МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ
ДИФФУЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ**
ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ ДОКТОРА
ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК, ПРОФЕССОРА
Л. С. ЛЯХОВИЧА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА И ТЕХНИКА»
МИНСК 1974

* * *

多元共渗

〔苏〕 Л. С. 里霍维奇 主编

李贻锦、赵鹭华 译

何葆祥 校

*

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117号）

北京市密云县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经营

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $9 \frac{1}{2}$ · 字数 209 千字
1983 年 8 月北京第一版 · 1983 年 8 月北京第一次印刷
印数 00,001—5,200 · 定价 1.50 元

*

统一书号：15033·5480

序 言

机械制造、化学、无线电技术和工业其他新兴部门以及动力和核技术的发展对零件的工作性能，即其耐磨性、液体和气体介质中的抗腐蚀性、抗点蚀性和抗许多其他形式的外界作用等方面提出了极为严格的要求。

在大多数情况下，机械零件、工具和其他零件是从表面开始破坏的，因此，上述这些要求也就是针对表面层而提出的。在这方面，零件的整体合金化一般地说的不经济的，而且在许多场合下，由于几乎完全失去塑性和韧性，也是不现实的。所以近年来，科研工作者和生产人员日益重视各种不同的强化方法，化学热处理乃是表面合金化（即强化）的基本方法之一。

目前，金属和合金的单元渗（如：渗碳、渗氮、渗铝和渗铬等等）应用得相当广泛。而二元、三元和多元共渗的应用却非常有限。实际上，工业中仅采用一种，即碳氮共渗（过去叫氰化）。

显而易见，零件表面的二元和多元共渗能够显著地改变表面层的性能。

现在有关多元共渗的专题学术文献只限于Г. В. Земсков〔1〕，Б. Прженосил〔2〕和 А. В. Криулин〔3〕的著作。

无论单元渗或者多元共渗都是直接基于被渗金属和扩散元素所形成的相图。这个问题的研究前途宽广（不谈已经在实际中应用的），文献〔4〕的资料证明，周期表有 80 种“非稀

IV

有”元素，而其内有价值的相的元素达 27 种。我们认为，以有关扩散元素和被渗金属的电子结构及相应的二元状态图（现有的三元状态图不够详细，不太适用于这方面的目的）的资料为指导，可以有效地预测多元扩散层的相组成和性能。

本书的目的是在于确定有关金属基体、复杂的（多元）扩散源和其相互作用时所形成的扩散层的结构和性能方面的近似规律。

目 录

序言

第一篇 多元共渗的基本规律

第一章 多元共渗的某些特点	1
1. 总论	1
2. 多元共渗时组织形成的一般规律的概念	2
3. 元素的化学亲和力对多元共渗结果的影响	6
4. 扩散源的能力和介质成分-渗层厚度曲线图的主要类型	16
5. 多元共渗介质结构的某些特点	29
第二章 多元共渗过程的热力学	46
1. 在氧化物粉末介质中采用金属热还原法所进行的共渗	46
2. 电解渗	53
3. 非电解的液体渗	64
第三章 多元扩散层形成的特点	69
1. 扩散层形成开始阶段的特点	69
2. 扩散层的生长	74
第四章 多元扩散层的相的特征	81
1. 被渗金属基体上的多元固溶体	82
2. 类金属相	86
3. 金属互化物相	90
4. 多元扩散层中各相之间的相互作用	93

第二篇 铁和钢的二元和三元共渗

第一章 含铝二元共渗	96
1. 硼铝共渗	96

V

2. 铬铝共渗	118
3. 铝硅共渗	130
4. 钒铝共渗	139
5. 钛铝共渗	145
6. 锆铝共渗	151
第二章 含硼二元共渗	156
1. 硼硅共渗	156
2. 硼铬共渗	183
3. 硼钨共渗和硼钼共渗	188
4. 硼钛共渗	189
5. 硼锆共渗	191
6. 硼磷共渗	194
7. 硼铜共渗	196
第三章 含硅二元共渗	201
1. 铬硅共渗	201
2. 钼硅共渗	225
3. 钨硅共渗	231
4. 钛硅共渗	234
5. 锆硅共渗	238
第四章 含铬二元共渗	241
1. 铬锰共渗	241
2. 铬钛共渗	245
3. 碳铬共渗	250
第五章 三元共渗	262
1. 铬铝硅共渗	263
2. 铬钛铝共渗	271
3. 钛铝硅共渗	278
4. 铝锆硅共渗	282
参考文献	287

第一篇 多元共渗的基本规律

第一章 多元共渗的某些特点

1. 总 论

众所周知，任何一种化学热处理方法都有下列三个主要阶段：

1) 形成活性原子 在保证所需表面层合金化的介质中形成活性原子。显然，在单位时间内形成的活性原子的数量将是反映扩散源的能力。活性原子的形成速度与许多因素有关，如渗入介质的聚集状态和成分，介质各组分及其与被渗材料之间的相互作用的特性等等。目前，对单元渗过程已经进行了一定的研究，并着手研究多元共渗过程。

2) 吸附 所形成的活性原子在被渗零件的表面上吸附。金属（合金）表面同其周围的元素和化合物相互作用的过程是相当复杂的，目前正在从各个方面加以研究。但可以肯定，对化学热处理吸附过程的研究（该过程是在吸附的元素接着向零件内部扩散时才告完成）实际上尚未进行。因此，可以借鉴的有关吸附层形成机理方面的资料是非常有限的。

3) 扩散 元素向金属（合金）内部扩散。这一过程研究得最充分。关于自扩散和多相扩散的定性和定量方面的问题，已有大量的著作。近年来，对多元共渗时的扩散规律日

益重视。

渗入过程的上述三个阶段，对化学热处理的动力学、渗层的组织和相组成都有影响。

上述渗入的基本过程相互之间是紧密联系的，往往很难辨别其每一过程的单独影响。

本书将研究第一和第三阶段中进行的各种过程对多元共渗结果的影响。如上所述，第二阶段的资料极为有限，因而无法作出概括性的结论。

2. 多元共渗时组织形成的一般规律的概念

在这方面，各种扩散物质的可能组合的分类是最重要的问题，因为它能够预测共渗的结果。以 В. И. 阿尔哈罗夫为首的研究者以这种分类为基础，确定了扩散物质与被渗金属相互作用特性〔5、6〕。根据 В. И. 阿尔哈罗夫的意见，共渗元素（二元共渗时）的各种组合可以分成下列三种形式。

1) 两种共渗元素与被渗金属形成一些在伪二元系中可以无限互溶的化合物。由于共渗而形成了扩散物质在深度上均匀分布的单相扩散层。

当用两种非金属对过渡金属共渗时，可勉强地将 Mo-C-N 系〔7〕划归此类。显然，在由金属间互化物形成的伪二元系中，上述情况是经常碰到的。

2) 两种共渗元素与被渗金属形成一些相互有限互溶的化合物。形成的是双相扩散层。从分布情况看，接近被渗金属的是具有较大扩散迁移率的扩散物质的化合物。这种扩散物质的分布是具有极值曲线的特性。根据文献〔5、6、8和9〕的数据，属于这一类的有 Cr-O-N 系、Cr-N-S 系和 Cr-N-C 系。

3) 两种共渗元素与被渗金属形成一些相互不能互溶的化合物。扩散层是单相的, 由被渗金属和与该金属有较高化学亲和力的扩散物质的化合物所组成。由于第二种元素没有渗入被渗金属中, 故不形成化合物, 虽然从热力学的角度看, 在此条件下该化合物是完全稳定的。可以归属此类的有 Cr-O-S 系、W-C-N 系和 Nb-B-C 系[10、12]。

遗憾的是, 文献[5、6等]的作者仅局限于探讨与被渗金属形成化合物的这类扩散物质的组合。

他们没有研讨那些能相互形成(包括与被渗金属的相互作用)化合物-固溶体和固溶体 I-固溶体 II 这类伪二元系的许多元素。

在敖德萨工学院 Г. Б. 泽姆斯科夫的领导下完成了大量的关于用几种元素对金属和合金进行共渗的实验研究工作[1、13~23等]。

按照 Г. Б. 泽姆斯科夫的意见, 各种共渗元素彼此间相互作用的特性是可以作为多元共渗过程分类的基础。根据这种分类, 共渗元素的各种组合可分为三组:

1) 属于第一组的是彼此间能形成固溶体或具有宽广均质区域的金属间化合物的各种元素。在扩散层中形成以金属-共渗元素这类二元系化合物为基的固溶体或以被渗金属为基的固溶体。在其中可以观察到组织变化的、元素共同扩散的区域是移向扩散速度较慢的扩散物质的一侧。随着介质中快速扩散元素量的增加, 渗层厚度也平稳地增大; 在介质成分-渗层厚度曲线图上不存在极值点。属于这一组扩散物质组合的有 Al-Si、Cr-Al、Cr-Si、Ti-Al、Ti-Si 和 Cr-Ti 等[13]。

2) 属于第二组的是在共渗温度下具有很小的互溶性并形成化合物的一些元素。在一定的配比下, 介质成分-渗层

厚度曲线图上有明显的最小值。在共渗介质中形成共渗元素的化合物。属于这一组的有 B-Al、B-Si、B-Ti、Cr-Zr、B-Mn 和 Al-Ce〔13〕。

3) 属于第三种的是不能形成固溶体,而形成具有极狭窄均质区域的稳定化合物的各种元素。这时,在一定的介质配比下,一般没有扩散层或者只有厚度很小的扩散层(B-Cr 和 B-Ce)。

不难看出,第二组和第三组之间的差别是不明显的。这种差别与其说是具有定性的性质,不如说是具有定量的性质。

文献〔13〕的作者认为,介质成分-渗层厚度曲线图上的最小值乃是在共渗介质中形成了共渗元素的稳定化合物所致;渗层厚度最小值的坐标与曲线图上相应于上述化合物的化学计算组成的点有关。

虽然 Г. Б. 泽姆斯科夫的分类不太精确(例如,在 Ti-Al 和 Ti-Si 系中,在共渗温度下具有固定组成或均质区域狭窄的稳定化合物。它们理应归入第二组或第三组;而在 B-Al 和 B-Si 系内,在共渗温度下一般不形成化合物,它们却应归入第一组),但 Г. Б. 泽姆斯科夫的分类仍应值得重视。

存在这两种分类的事实本身就已说明:在预测多元共渗结果时,必须既考虑到共渗介质内各扩散物质之间的相互作用,还必须考虑到每种扩散物质与被渗金属的相互作用,换言之,参与扩散层形成的各种元素的化学亲和力都会影响多元共渗的结果。为了证实这一论点的正确性,可以引用以下的实例。在文献〔13、14〕中列举了同时用硼和钛对工业纯铁、碳钢和 ЖС6К 合金进行共渗的结果。应予注意的是:渗层厚度最小值的坐标取决于被渗金属的性质。如果共渗结果

仅只取决于共渗介质中各扩散物质的相互作用的话，则这种情况当然是不应发生的。

采用介质成分-渗层曲线图（确切地说，是介质成分-渗层厚度-扩散层的相组成曲线图）能够最完整地说明多元共渗的结果。这种曲线图反映了有关共渗结果的最为重要而且比较完整的情况。

从文献〔1、13~23 和 325 等〕所列数据的分析中可以看到，除了元素化学亲和力之外，影响共渗结果（即介质成分-渗层厚度-相组成曲线图）的还有扩散源的能力、元素的扩散迁移率与与扩散系数有关的浓度。必须考虑上述因素的原因是：在 Zr-Si、Zr-Al 和 Ti-Si 等系中，在共渗温度下具有固定组成或均质区域狭窄的稳定化合物，而在介质成分-渗层厚度曲线图上不存在极值点；相反，在 B-Al 和 B-Si、特别是 Si-Al 和 Mo-W 系中，在共渗温度下不会使共渗介质中形成化合物，而却于一定的共渗条件下在上述曲线图上有明显的渗层厚度的最小值。

从文献〔1、5、6 和 13~23 等〕中所列结果的分析中也可看出，渗层的相组成主要是取决于元素的化学亲和力和扩散源中各扩散物质的能力，而介质成分-渗层厚度曲线图的形式和所获得的扩散渗层厚度的绝对值还取决于渗入元素的扩散迁移率与与扩散系数有关的浓度。

根据文献中现有的资料以及作者本人对介质成分-渗层厚度-相组成曲线图的研究结果，可以初步归纳如下。

为了获得扩散渗层，可以使用各种不同的共渗方法：采用纯元素粉末不加活性剂和加活性剂的共渗（按 Г.Н. 杜比宁分类的气相法和气体接触法），采用氧化物粉末的共渗（铝热法）以及采用熔盐的共渗（电解法和非电解法）。

3. 元素的化学亲和力对多元共渗结果的影响

根据参与形成渗层的各元素的化学相互作用的特性，可将三元系（两种扩散物质和被渗金属）分成四种基本类型。

第一类 在此系内一种扩散物质既可和被渗金属，也可和第二种扩散物质形成固定组成的（更确切地说，是均质区域很狭窄的）化合物。属于此类的是这样的一些系，即扩散物质之一——原子量小的共价非金属（C、N、B和Si）是以稳定的类金属化合物为基（主要是具有共价金属键的化合物），而第二种扩散物质是过渡金属，其 d -电子层有很大的空缺。

在此种情况下，在共渗介质中形成了实际上是固定组成的类金属化合物。

扩散层的相组成和用一种扩散物质渗入时相同。这种扩散物质在渗层厚度上的分布与用相同能力扩散源进行单元渗时的分布相类似。第二种元素在扩散层中的数量，不超过其在扩散层相应相中的溶解度。扩散物质在渗层厚度上的分布特性也由此而定。共渗介质中各元素的相互作用是通过扩散源中每种扩散物质能力的变化而影响共渗结果。在此情况下，扩散源的能力（就每种扩散物质而言）不仅随介质成分的改变而变化，而且也与介质中形成稳定化合物的结果有关。介质成分-渗层厚度曲线图有缺口或者具有明显的渗层厚度的最小值。

在对铁共渗时，属于这一类的有：Cr-B、Mo-B、W-B、Ti-B、Cr-C、Mo-Si、W-Si、Mo-C、W-C、Nb-B、Nb-C和Zr-C等。

现在研究与这一类有关的一些实验数据。

钢的硼铬共渗是采用添加氧化铬的硼砂熔盐的电解法进行的。当熔盐内 Cr_2O_3 的含量低于 5% 时, 进行的是“单纯的”渗硼; 当含量为 8~10% 时, 实际上没有渗层; 而当氧化铬的含量较高时, 则进行的是渗铬。在共渗介质中可观察到硼化铬。以前在用纯元素粉末进行硼铬共渗时, 也曾获得同样的结果〔325〕。

曾经试图用硼和钼(或钨)共渗的方法以获得二元扩散渗层, 也同样未获成功〔323〕。进行的只是渗硼或渗钼(渗钨), 而在一定的熔盐成分范围内根本没有扩散层。

文献〔323〕是采用电解法来研究以硅和活性硅化物的形成元素(Mo 和 W)对钢进行共渗。钼硅共渗和钨硅共渗时, 是利用添加钼酸钠或钨酸钠的硅酸钠熔盐。钼硅共渗的结果示于图 1。

只有在盐浴中完全没有钼时, 才能渗硅。当存在 5% 的 Na_2MoO_4 时, 在中碳钢上没有扩散层; 在工业纯铁上形成了较薄的 α 相渗层(此乃是硅扩散源能力减小和固溶体中硅和钼的共同扩散所致)。在所有的其他熔盐中主要是进行渗钼:

在工业纯铁上乃是 α 相渗层, 而在 45 钢上则为 Mo_2C 碳化物。钨硅共渗的结果与钼硅共渗是完全相似的。这类例子不胜枚举〔24 和 134 等〕。

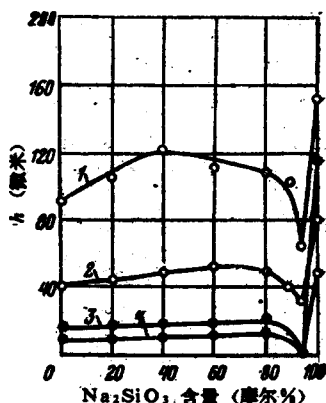


图 1 在 0.25 安/厘米² 的电流密度下用电解法对铁和 45 钢进行的钼硅共渗

1 和 2—工业纯铁 3 和 4—45 钢

1 和 3—1100°C 2 和 4—950°C

由于上述原子量小的非金属的化学活性很大，因此它们同共渗介质中第二种组元相互作用的事实本身，和由此引起的渗层厚度的减小是不容置疑的。然而，对所获得结果的这种解释方法看来是过于简单化。在介质中形成的化合物，不应导致在很狭窄的共渗介质成分配比范围内减小渗层的厚度（因为除了在纯元素以外的整个成分配比范围内都能形成化合物）或者成为完全没有扩散层的原因，因为利用稳定化合物作为扩散源的例子甚多〔25~32〕。由此可见，上述论点已被扩散物质和被渗金属相互作用的特性（即在扩散层中形成的各种组织的相互作用的特性）所证实。

现以硼铬共渗为例来研讨这个论点。在富硼介质中共渗时，铁上形成硼化物层。不论铬的数量多大，在硼化铁中，它不会被溶解〔33〕。由于大部分铬粉来不及与硼起反应，因而实际上没有参与渗层的形成（硼化铁中是含有铬的，但没有改变讨论的基本情况），只是起惰性添加剂的作用。在富铬介质中对钢共渗时也可观察到类似的情况，形成的碳化铬实际上是不溶解硼的。

因此，第二种元素实质上不参与扩散层的形成。

上述因素（在介质中形成化合物和在渗层中形成的各种组织的相互作用）的影响综合起来就是所观察到的这种结果的理由。

第二类 在这类三元系中，两种扩散物质不仅相互之间，而且还与被渗金属形成主要是具有金属共价键或金属键的化合物。这类化合物没有第一类中的化合物稳定，而且一般具有宽广的均质区域。在共渗介质中，和在第一类三元系中一样，在有利条件下可形成化合物。它们对共渗结果的影响情况和第一类共渗元素的化合物作用相同（减小扩散源的

能力就能减小渗层的厚度)，但程度要小得多。

通常，扩散层是以被渗金属为基或者以一种扩散物质与被渗金属所形成的化合物为基的固溶体。但是，也不排除（在扩散源的能力很大时）形成双相扩散层。在这种情况下，表面上有一层迁移率较低的扩散物质与被渗金属所形成的化合物，而在其下面则是快速扩散元素的化合物。这种化合物（指后者）在渗层厚度上的分布状况，具有极值的特性。介质成分-渗层厚度曲线图是具有不明显最小值的曲线，或者是没有极值点的曲线。后一种情况是下列三元系所特有的：在这些三元系中实际上未发生化学反应，而其一种扩散物质的扩散迁移率大大地超过另一种扩散物质〔(Mo、W 和 Cr)-Al 等〕。

在对铁进行共渗时，属于第二类三元系的有：Cr-Ti、Cr-Al、Ni-Al、Mn-Al、Nb-Al、V-Al 和其他金属间互化物系。

以铝化物系为例，可以简便地看清楚用第二类三元系元素进行共渗的结果。这类三元系的特性曲线图示于图 2。钒铝共渗、钛铝共渗、铬铝共渗和钨铝共渗的定性结果是类似的。当介质中过渡金属氧化物的含量较高时，渗层就是相应的碳化物（对高碳钢而言），或者是复杂的 α 固溶体（对铁而言）；当氧化物含量居中时，出现二元共渗，并根据过渡金属和铝的扩散速度比的大小而增加或减小铁素体层的厚度。在介质中铝含量较高时，进行的是“单纯的”渗铝。在 Mo-Al、Zr-Al、Cr-Si 和 Cr-Ti 等其他系中，得到了类似的结果。图 2，6 的曲线上没有极值点，显然和扩散物质与被渗金属之间相互作用的特性无关，而是由于渗层厚度的减小效应较小和试验技术比较粗糙所造成的。换句话说，第二

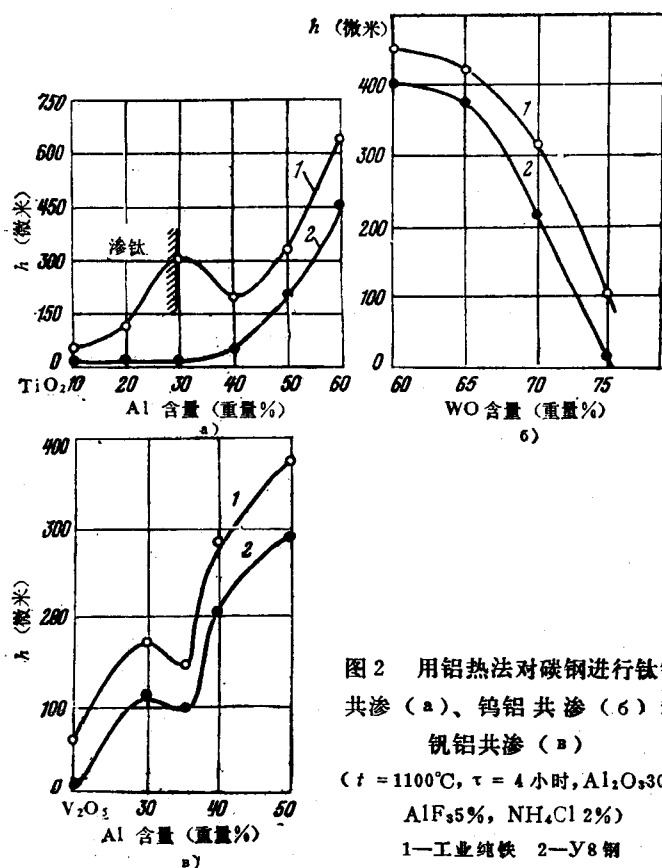


图2 用铝热法对碳钢进行钛铝共渗 (a)、钨铝共渗 (b) 和钒铝共渗 (c)

($t = 1100^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ 小时, $\text{Al}_2\text{O}_3 30\%$, $\text{AlF}_3 5\%$, $\text{NH}_4\text{Cl} 2\%$)

1—工业纯铁 2—Y8 钢

类三元系的介质成分-渗层厚度曲线图的形状和第一类三元系是相同的,但在第一类三元系中,渗层厚度的减小效应显得更为微弱。

第三类 在此三元系中扩散物质和被渗金属形成复杂的固溶体。这时,扩散层是以被渗金属为基的多元固溶体。