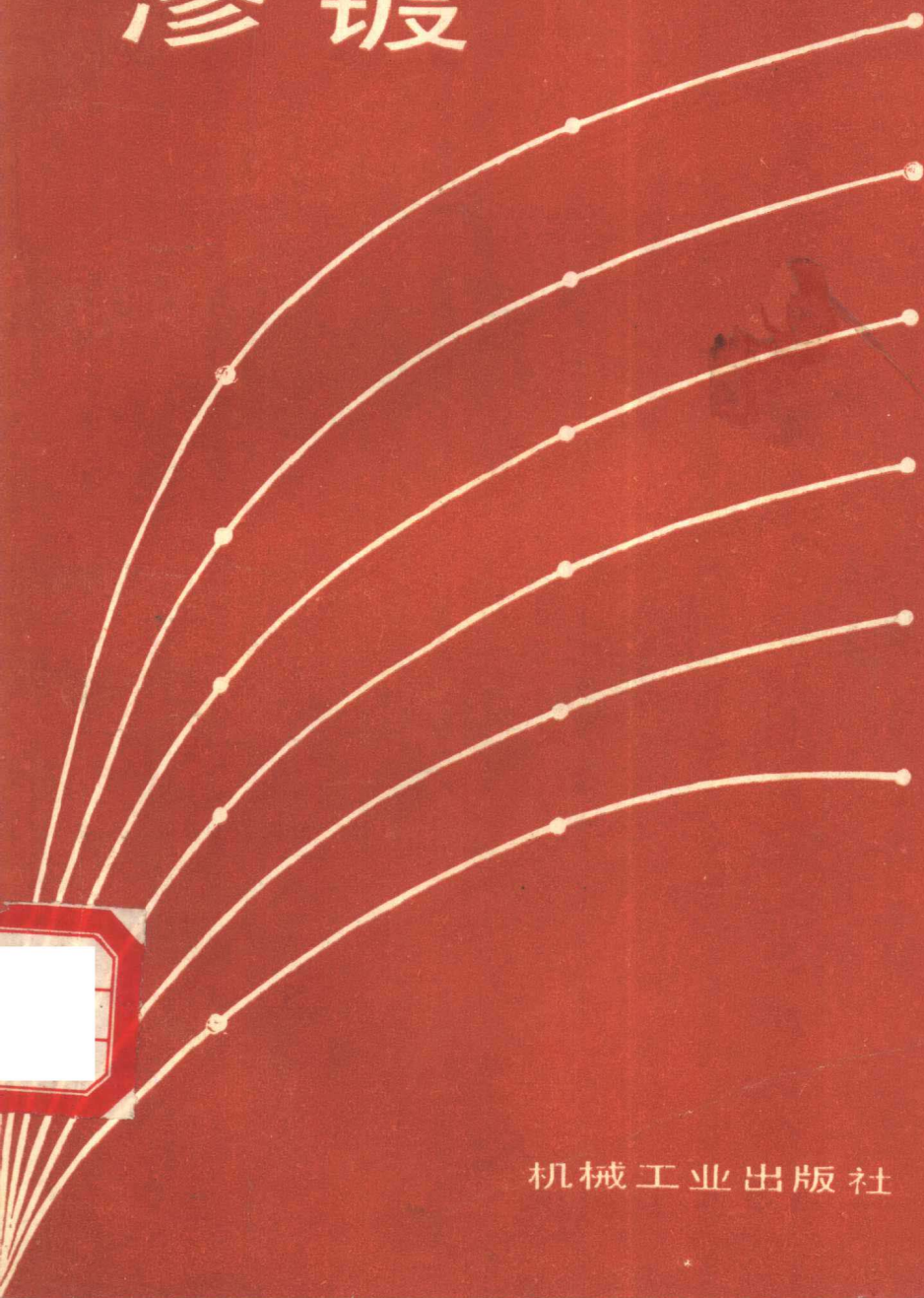


渗 镀

卢燕平 于福州 合编



机械工业出版社

渗 镀

卢燕平 于福州 合编



机械工业出版社

内 容 简 介

本书系统地介绍了渗镀（扩散镀层）的基本理论，各种渗镀方法和工艺参数，各种渗层的性能与应用，以及渗层质量的一般检验方法。为生产实用起见，本书重点阐述已成熟的渗镀工艺方法和渗层性能，并适当介绍了目前正在研究发展中的渗镀新技术。

本书可供从事金属材料生产、机械制造和材料保护的工人、工程技术人员、研究人员参考，也可供大专院校有关专业的师生参考。

渗 镀

卢燕平 于福洲 合编

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）

中国农业机械出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ · 印张 $6 \frac{1}{2}$ · 字数 168 千字

1985年11月北京第一版·1985年11月北京第一次印刷

印数 0,001—3,650 · 定价 1.95 元

统一书号：15033·6113

前 言

渗镀，又称为扩散渗镀，能赋予金属表面以优异的使用性能，如抗高温氧化、耐腐蚀、耐磨等等。它是在化学热处理、表面处理、表面科学的基础上发展起来的。当今，它不单纯是各种机械零件的某种表面强化处理手段，而且已经发展成为生产表面材料的一项重要新工艺。可以说，渗镀是材料科学中的新兴学科——表面材料学的重要组成部分。目前，在一些工业发达的国家用渗镀方法已经可以大批生产具有特定表面性能的新型金属材料，例如渗铬钢带卷、渗锌钢管、渗铝钢丝（线）等等。

生产实践证明，用渗镀方法生产的具有特殊表面性能的金属材料和机械零件，不仅能提高设备、零件及各种机械产品的质量 and 使用寿命，并可使普通碳素钢代替高合金钢，节约大量昂贵的合金元素，降低成本。因而在航天、航空、海洋开发、能源工程、冶金、化工、机械制造以及交通运输等工业部门得到了广泛应用。

鉴于国内还没有系统论述渗镀的专著，为了帮助读者了解国外正在迅速发展着的渗镀技术，促进我国表面材料工业的发展，更好地为四个现代化建设服务，我们编写了这本小册子。本书从渗镀的基本理论入手，着重介绍了比较成熟的渗镀生产工艺及其渗层性能特点，以供读者实际使用时参考。书中还列举了常用的渗层质量检验方法，简要地介绍了正在研究发展中的渗镀新技术。

由于编者的业务水平和实际工作经验所限，书中难免出现一些缺点和错误，敬请读者批评指正。

编者

1984年4月于北京

目 录

第一章 渗镀概论.....	1
第二章 渗镀原理.....	8
第一节 渗层形成的条件	8
一、渗入元素与基体间形成固溶体或金属间化合物的条件	8
（一）原子相对尺寸因素.....	9
（二）化学亲合力因素.....	1
（三）点阵类型因素.....	1
（四）相对原子价因素.....	12
二、通过化学反应提供活性原子的热力学条件	14
（一）置换反应.....	14
（二）还原反应.....	16
（三）热分解反应.....	17
第二节 渗层的形成机理和组织特征	18
一、渗层形成机理	18
（一）产生活性原子的过程.....	19
（二）吸附和吸收过程.....	19
（三）扩散过程.....	19
二、渗层组织特征	20
（一）渗层的相组成和化学成分.....	20
（二）渗层最外层有无渗剂金属的纯金属层的问题.....	23
（三）渗层中各相的相对厚度.....	23
（四）渗层结构中的柱状晶的形成.....	23
第三节 渗镀速度	24
一、化学反应速度控制阶段的渗镀速度	25
（一）化学反应速度方程.....	25
（二）影响化学反应速度的主要因素.....	26
二、扩散速度控制阶段的渗镀速度	31

(一) 扩散速度方程.....	31
(二) 扩散深度或多相扩散层中某个相的厚度与时间的关系.....	32
(三) 影响扩散速度的主要因素.....	34
第四节 多元共渗的某些特点	38
一、多元共渗对渗剂活性的影响	39
二、多元共渗对活性原子吸附速度的影响	40
三、多元共渗对扩散速度的影响	41
四、多元共渗对渗层性质的影响	43
第三章 渗镀工艺.....	47
第一节 工件表面的清理	47
一、除油	47
(一) 化学除油.....	47
(二) 电解除油.....	49
(三) 有机溶剂除油.....	49
二、除锈	50
(一) 化学浸蚀.....	51
(二) 电化学浸蚀.....	54
第二节 渗铝	56
一、渗铝方法	56
(一) 固体粉末渗铝.....	56
(二) 热浸渗铝.....	60
(三) 料浆渗铝.....	64
(四) 气体渗铝.....	66
(五) 喷镀渗铝.....	66
(六) 电泳渗铝.....	67
(七) 电解渗铝.....	68
(八) 快速电加热渗铝.....	69
二、渗铝层的性能及应用	71
(一) 渗铝层的性能.....	71
(二) 渗铝的应用.....	75
第三节 渗铬	77
一、渗铬方法	77
(一) 固体粉末渗铬.....	77

(二) 气体渗铬	86
(三) 盐浴渗铬	87
(四) 带卷薄钢板的渗铬处理	89
二、渗铬层的性能及应用	91
(一) 渗铬层的性能	91
(二) 渗铬的应用	95
第四节 渗硅	97
一、渗硅方法	97
(一) 固体渗硅	97
(二) 液体渗硅(盐浴渗硅)	101
(三) 气体渗硅	102
二、渗硅层的性能及应用	105
(一) 耐腐蚀性能	105
(二) 抗氧化性能	106
(三) 耐磨性能	107
第五节 渗硼	108
一、渗硼方法	108
(一) 固体渗硼	108
(二) 气体渗硼	112
(三) 液体渗硼	112
二、渗硼层的性能及应用	116
(一) 渗硼层的性能	116
(二) 渗硼的应用	117
第六节 渗锌	120
一、渗锌方法	120
(一) 粉末渗锌	120
(二) 热浸镀锌	122
二、渗锌层的性能及应用	127
第七节 渗钒与渗钛	130
一、渗钒	130
(一) 渗钒方法	130
(二) 渗钒层的组织与性能	130
二、渗钛	135

(一) 渗钛方法	135
(二) 渗钛层的组织与性能	135
第八节 二元与多元共渗	137
一、铬铝共渗	138
二、铝硅共渗	140
三、铬铝硅三元共渗	141
四、硼铝共渗	142
五、铬硼共渗	145
六、硼硅共渗	147
七、新发展的特种多元渗层	150
第九节 化学气相沉积	153
一、化学气相沉积的原理与工艺	153
二、化学气相沉积的应用	158
(一) 以耐磨为主要目的的应用	159
(二) 以耐蚀为主要目的的应用	160
第十节 离子镀渗	161
一、离子镀渗的基本原理与方法	161
二、离子镀渗应用举例	165
(一) 离子镀铝	165
(二) 离子镀三氧化二铝	165
(三) 离子镀渗钴铬铝钇合金	166
(四) 离子镀渗耐点蚀镀层	166
(五) 离子镀渗TiC、TiN耐磨镀层	167
第十一节 离子注入表面合金化	168
一、离子注入工艺及其特点	168
二、离子注入技术的应用和发展前景	170
(一) 提高金属表面的耐磨性	170
(二) 提高金属表面的耐蚀性	172
第四章 渗层检验方法	174
第一节 渗层组织结构分析	174
一、显微组织检验	174
二、相分析(X射线衍射)	179
(一) 粉末法(Debye-Scherrer法)	179

(二) X 射线衍射仪测定法	181
第二节 渗层厚度与孔隙度测定	183
一、渗层厚度测量方法	183
二、渗层孔隙度测定方法	185
第三节 渗层力学性能检验	187
一、硬度试验	187
二、磨损试验	189
三、粘附强度试验	190
第四节 渗层腐蚀试验	192
一、盐雾箱腐蚀试验	192
二、全浸腐蚀试验	193
三、高温氧化试验	194
四、热腐蚀试验	196
参考文献	199

第一章 渗 镀 概 论

用加热扩散的方法使欲镀金属渗入金属材料或工件的表面形成表面合金镀层，叫做渗镀。所形成的镀层叫做渗镀层（简称渗层）或扩散渗镀层（*Diffusion Coatings*）。

渗镀和电镀、喷镀、包镀、化学镀等一样，都是为金属材料或工件制备金属镀层的方法。但渗镀的特点是：镀层的形成主要依靠加热扩散的作用，所得镀层（渗层）与基体金属之间是靠形成合金来结合的（即所谓冶金结合），因而结合非常牢固，镀层不易脱落。这是其它镀覆方法所不及的突出优点。

依渗入金属之不同，可以在同一种材料的表面获得不同的组织和性能，还可使材料或工件表面具有抗高温氧化、耐腐蚀、耐磨损等优良性能。近年来，由于渗镀新工艺的发展，不仅使渗镀层的性能和质量得到显著地提高，而且进一步扩大了渗镀的使用范围。因此，渗镀在国外已获得广泛应用，国内已开始引起人们的重视。

渗镀方法很多，以与工件相接触的介质来分，有固渗、液渗和气渗；以联合用其他涂层方法来分，有电泳渗、料浆渗或膏剂渗、喷镀渗、电镀渗和化学镀渗等方法。另外，除在空气中渗外，还有在氢气、氩气等保护性气氛中渗及抽真空（即低压法）渗。为清楚起见，渗镀方法的分类可参见图1.1。

现将常用的渗镀方法简介如下。

1. 粉末包渗法 粉末包渗法是固渗中最普通的方法。它也是历史悠久的渗镀法，至今各国中仍以此法的应用为最多。此法就是把工件埋入装有欲渗金属粉末、防粘结粉末（如 Al_2O_3 ）和活化剂的混合物（粉末渗剂）的容器中（图1.2），然后密封容器高温加热。活化剂一般为卤化物，如 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 等。

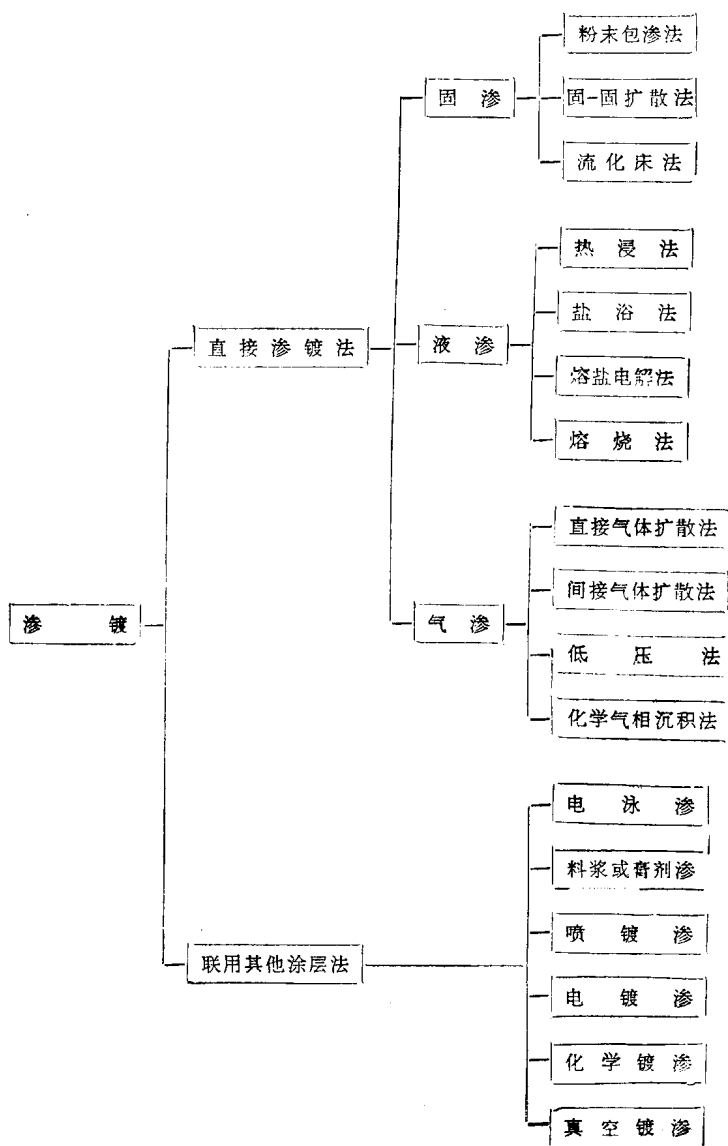
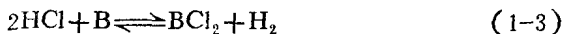


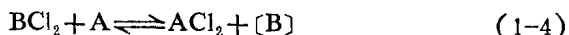
图 1.1 渗镀方法的分类

现以 NH_4Cl 为例来说明粉末包渗法的基本原理。

加热时，卤化物分解，由铵生成的氮与氢排除容器内的空气造成还原气氛，卤素与欲渗金属粉末B（设其为2价）反应生成金属氯化物 BCl_2 。



随着加热的进行，金属卤化物 BCl_2 气化，与基体金属A反应，生成欲渗金属的活性原子[B]，



活性金属原子[B]随后扩散渗入基体金属的表面中，与基体形成表面合金镀层。

粉末包渗法的优点是设备简单，容易操作，适用于形状复杂工件的渗镀。当然，它还兼有各种渗镀方法所共有的优点，即镀层与基体金属结合牢固。粉末包渗法的缺点是：渗件的尺寸和数量受到限制，粉尘使劳动条件恶化，由于处理温度较高且时间较长，故基体金属机械强度有所降低。

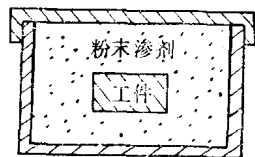


图 1.2 粉末包渗示意图

2. 流化床法 流化床法与粉末包渗法有某些相似但又有所不同，它是将工件放在带有固体金属渗剂的流化床内，把工件和金属渗剂粒子加热，然后将活性卤素气体跟随运载气体（如氢、氩）一起通入床内，使之与流体粒子反应产生欲渗金属的活性原子，随后活性原子渗入工件，并形成表面合金层。

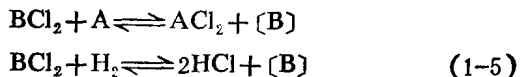
流化床法的最大优点是，传热性好、渗速快、渗层质量高，并有利于渗镀过程的机械化和自动化。然而，由于高温流化床设备装置成本极高，运转费用大，因此，这种方法在目前工业生产中尚未推广使用。

3. 热浸法 热浸法又称为热镀，就是将金属材料或工件直

接浸入欲渗液态的金属中，经较短时间即形成合金镀层。当浸渍时间极短时，所形成的镀层只是附着层而不是扩散层，因而与基体金属结合不牢。这种情况下一般在热浸后还要加热使镀层软熔扩散，以形成合金层。热浸渗的优点是设备简单，容易操作，因而也是历史悠久的渗镀方法之一，多用于冶金产品——钢铁材料或制件的镀锌、镀铝和镀锡。这种方法比粉末包渗法快，因而生产率较高。缺点是镀层厚度不易均匀，而且只适于渗镀熔点较低的镀层金属，例如锌、铝、锡、铅及其合金。

4. 熔烧法 熔烧法是先把欲渗金属或合金粉末（加粘结剂）制成料浆，然后将料浆均匀涂敷于工件表面上，干燥后在惰性气体或真空环境（真空度小于0.133Pa）中以稍高于料浆配方熔点的温度加热烧结，通过液-固相扩散而形成合金镀层。与热镀法相比，熔烧法能获得成分和厚度都很均匀的渗层，同时具有热传递性好，渗镀速度快等特点，因而近年来颇受重视。

5. 气参与化学气相沉积 气渗就是把工件加热到能够产生显著扩散的温度，当含欲渗金属卤化物（ BCl_2 ）的氢气流经过工件表面时，靠工件金属（A）可置换出欲渗金属的活性原子〔B〕，或被氢气还原出欲渗金属的活性原子，使之渗入工件表面的渗镀方法。化学反应可用下列通式表示：



式中 BCl_2 和 H_2 可按式（1-1）～（1-3）由 NH_4Cl 制取。实现气渗工艺原理的具体方法是多种多样的。就渗剂金属同工件是否处于同一空间而论，则分为两大类：一类是使欲渗金属同工件不处于同一空间，使用氢气（或氩气、或氮气）作为载体（称为载气）输运欲渗金属卤化物气体流经工件表面进行渗镀；另一类则是使渗剂金属同工件处于同一空间，不需要运用载气，而是使 HCl 气体先流过被加热的渗剂金属，产生金属氯化物气体，随即使后者流经附近的工件表面进行渗镀。

动，在工件表面上放电、沉积，形成镀层。电泳渗的优点是渗层厚度均匀，外观光洁，工艺简便，生产率高。国外已成功地应用于镀层制品的生产，如钢板或钢带电泳渗铝、铬等。

7. 料浆或膏剂渗 料浆或膏剂渗，就是将欲渗金属粉末同粘结剂、溶剂按适当比例调和成料浆或膏剂，用喷、浸或刷的方法涂敷到基材上，干燥后在保护气氛中加热扩散形成渗层。溶剂一般使用有机溶剂（例如沸点较高的醇类、酯类或酮类），这时可使用硝化纤维和醋酸纤维作粘结剂；如果金属粉不易氧化，可用水作溶剂以避免使用有机溶剂时的气味和毒性，这时可使用水溶性的聚乙烯醇作粘结剂。料浆或膏剂渗的优点是设备简单，操作方便，渗层厚度均匀，适用于金属材料或大尺寸工件的渗镀。

8. 喷镀渗 喷镀渗就是先把欲渗金属（一般是丝状）在喷枪内用电弧或气体焰加热熔融，借助压缩空气把它雾化并喷射到工件或设备表面上做成喷镀层，然后再加热扩散使之形成渗层。喷镀渗可以克服单纯喷镀镀层多孔以及与基体金属结合不好的缺点，从而扩展了喷镀在防腐蚀方面的应用范围。

9. 电镀渗 电镀渗，就是先对工件进行电镀形成电镀层，然后加热扩散使镀层与基体金属之间形成合金层的渗镀方法。由于电镀渗形成的渗镀层是同基体金属冶金结合的合金层，所以不仅改善了原电镀层同基体金属的结合力，还可能赋予工件表面以新的性能——合金层的特性。对于某些镀层（例如铬镀层）来说，电镀渗还可以消除原电镀层的多孔性，提高防腐蚀能力。

10. 化学镀渗 化学镀渗，是先用化学镀的方法制得镀层，然后加热扩散做成合金层的渗镀方法。

至于化学镀，则是利用置换作用或化学试剂的化学还原作用（不用电解），将溶液中的金属离子还原析出在工件表面上的制取金属镀层的方法。化学镀包括置换镀（例如钢铁的置换镀铜）和化学还原镀（例如钢铁的化学还原镀镍）。置换镀的条件是：工件必须是金属，而且其电极电位必须低于以离子状态存在于溶液中的镀层金属的电极电位。置换镀层同基体金属结合一般是不

牢的。化学还原镀的条件是：必须使用还原剂，而且还原剂的氧化还原电位必须低于以离子状态存在于溶液中的镀层金属的电极电位。化学还原镀层一般结合较牢。

化学镀的优点是可以给任何形状的工件制取镀层，而且厚度均匀。例如细长管子的内壁可以进行化学镀。因而化学镀渗在具有上述优点的同时，可以赋予镀层以更好的性能（耐蚀性高，耐磨性好，结合力强等）。

11. 真空镀渗 真空镀渗，就是先用真空蒸发镀或真空溅镀的方法做成镀层，然后经加热扩散制取渗层。至于真空蒸发镀，是把欲镀金属或其化合物放在真空度为 $(10^{-2} \sim 10^{-3}) \times 1.33 \text{Pa}$ 的真空室中加热，蒸发出金属原子或化合物分子沉积在工件表面上，形成镀层。真空溅镀，是用荷能粒子（通常为带正电的气体离子）轰击由镀层材料做成的靶，使其表面原子从中逸出，沉积在工件表面上形成镀层。真空镀渗层均匀而致密，具有耐腐蚀，抗氧化或耐磨的特性。这种渗层很薄，特别适于尺寸小、形状简单但精度要求高的零部件的表面强化。但由于真空镀渗使用的设备比较复杂，加工成本高，目前只是应用在某些特殊的工业用途中，例如宇航工业、电子仪表零件等。

除了上述列举的方法外，渗镀也和其他表面强化技术一样，目前正向着优质、高效、节能、无公害的方向迅速发展。

第二章 渗 镀 原 理

哪些金属相结合，在什么条件下才能形成渗镀层呢？渗镀过程的机理如何？渗镀过程的速度又受哪些因素影响呢？这些都是渗镀理论的一些基本问题，本章将分别加以讨论，并以二元共渗为例简述多元共渗理论的某些特点。

第一节 渗层形成的条件

由于渗层是渗入元素的原子同基体金属的原子相互扩散而形成的合金层，即金属固溶体层或金属间化合物层，或者是二者兼有的表面层，所以形成渗层的首要条件是，渗入元素必须能够同基体金属形成固溶体或金属间化合物。第二，要创造必要的工艺条件来实现欲渗金属同基体金属有直接的紧密接触。第三，要有一定的渗镀速度。反之，如果渗镀过程极其缓慢，在生产上就没有使用价值。为了得到一定的渗镀速度，譬如说要加热到能产生显著扩散的温度就是必不可少的条件之一。

对于有化学反应的渗镀过程（大多数渗镀过程属于这一类，包括气渗、化学气相沉积以及使用活化剂的固渗等），还要有第四个条件：生成活性原子的化学反应，必须满足热力学条件。

上述四个条件中，工艺条件是显而易见的；有关渗镀速度的条件将在本章第三节中加以讨论；本节将集中讨论第一和第四两个条件。

一、渗入元素与基体间形成固溶体或金属间化合物的条件

根据金属学理论，影响金属固溶度、直至决定能否形成固溶体或金属间化合物的因素是很多的，其中主要有：（1）原子相对尺寸；（2）异种原子间的化学亲和力；（3）点阵类型；（4）相对原子价；等等。下面分别讨论这四个因素。