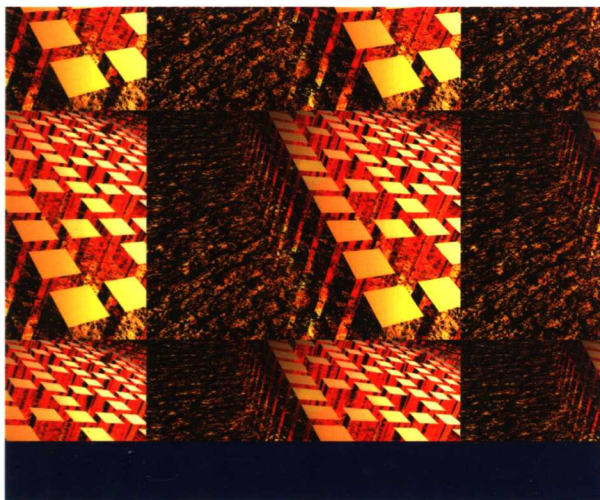


金属表面技术丛书

化学热处理技术

齐宝森 陈路宾 王忠诚 等编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

金属表面技术丛书

化学热处理技术

齐宝森 陈路宾 王忠诚 等编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化学热处理技术/齐宝森, 陈路宾, 王忠诚等编著.

北京: 化学工业出版社, 2006. 2

(金属表面技术丛书)

ISBN 7-5025-8274-6

I. 化… II. ①齐…②陈…③王… III. 化学热处理 IV. TG156.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 011864 号

金属表面技术丛书

化学热处理技术

齐宝森 陈路宾 王忠诚 等编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 宋 薇

责任校对: 宋 玮

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 16 字数 433 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8274-6

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

表面工程是包括经表面预处理后,通过表面强化处理,改变金属表面化学成分、组织结构以及应力状态,再进行后处理,以获得工件所需要的表面性能的系统工程。随着社会经济和科学技术的不断发展,零构件的服役条件日益苛刻,对不同服役条件下磨损、腐蚀与断裂,特别是疲劳断裂的抗力要求不断升级,对具有特殊功能的表面又提出越来越高的要求,而且人们对生活用品的耐用度和装饰性能的要求也在不断提高。社会需求的扩展和高新技术的发展极大地推动了表面技术的发展。表面技术在传统的表面强化技术和防护技术基础上,引入了一些科学新成就,如激光、电子束和等离子等,逐渐形成新的科学体系。表面工程是工程与科学技术中的一个非常活跃、成果突出,并与生产实践紧密相结合的学科,已经成为表面强化、表面防腐、机械修复,制作新材料、复合材料、功能材料以及表面装饰等的重要工艺手段,广泛应用于工业及科学技术领域。

表面工程是一个正在发展中的新学科,其科学体系仍处于逐步完善过程中,许多问题尚不明确,需要继续研究。为了适应表面技术学科的形成和发展,我社组织表面工程行业内专家共同编写了《金属表面技术丛书》。本套丛书包括以下几个分册:

表面熔融凝固强化技术——热喷涂与堆焊技术

表面淬火技术

化学热处理技术

水溶液沉积技术

表面涂层与涂饰

丛书的分册将分别阐述不同的表面技术、预处理技术、涂层表面机械加工和表面分析技术等。在选材上力求先进、全面,内容上

尽量做到具有一定理论深度，概念准确，重点放在提高耐磨性、耐腐蚀性及疲劳强度的应用方面

本丛书不仅适合于从事金属材料表面技术的科研与工程技术人员参考，也适合于从事陶瓷及聚合物表面改性的科研工作者参考。

化学工业出版社

2006 年 2 月

前 言

众所周知，断裂、腐蚀和磨损是零件或构件在工作过程中的三种主要失效形式，由此产生的经济损失十分惊人，而这些失效现象又大都发生在材料表面或由表面开始，因而采用化学热处理等表面强化技术，提高机械零件的耐磨性和抗腐蚀性，从而提高机电产品质量、节省材料、节省能源，对于建设节约型社会、国民经济的可持续发展有着十分重要的实际意义。

现代工业和科学技术的发展，对机电产品的自动化、小型化、可靠性、耐久性的要求越来越高，零部件的服役条件也越来越恶劣。工作在高速、高载荷、高温、高腐蚀性环境下的零部件对材料表面使用性能的要求也就更苛刻。然而在许多情况下，很难有同时满足基体和表面性能要求且较经济的材料。在这方面，化学热处理技术正显示着其重要地位和作用。

采用化学热处理技术，减少磨损、腐蚀导致的材料消耗，不仅有助于缓和钢材供需矛盾，还可以用廉价的钢材代替贵重钢材，创造显著的经济效益。化学热处理技术对传统材料性能的优化是非常有效的，对磨损、腐蚀等凡是从表面开始损伤的零部件都有显著的效果。

现阶段化学热处理技术的主要控制目标是少污染或无污染，少氧化或无氧化和节能，发展“绿色化学热处理技术”，这是时代的需要，是文明的需要，是提高生活质量的需要，也是造福子孙后代的需要。

近二三十年来，随着现代科学技术的飞速发展与工业生产的大量需求，化学热处理的应用越来越广，有关化学热处理的新技术、新工艺亦层出不穷。为此，特别需要一本能较全面反映化学热处理技术的图书。在孙希泰教授、姜江教授的指导和帮助下，我们特编

写了这本书，希望它的出版能对广大读者有所启发、帮助。

本书为化学热处理技术方面的普及实用图书，重点介绍各种化学热处理工艺技术的特点与应用，注重所编写内容的通俗性、科学性、先进性与实用性。

全书共分为 8 章。第 1、6 章由齐宝森编写；第 2 章由陈方生编写；第 3~5 章由王忠诚编写；第 3~6 章中有关质量检测、组织特征等则由胡士英参与编写；第 7 章提高耐磨性及增加减摩性的化学热处理由陈路宾编写；第 8 章提高耐蚀性的化学热处理由陈路宾编写。全书由齐宝森统稿，孙希泰教授审阅。

由于编者专业水平有限、加之时间仓促，难免出现一些错误和不足，恳请广大读者和专家批评指正。

编著者

2006 年 2 月

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 化学热处理的概念	1
1.1.1 化学热处理定义	1
1.1.2 化学热处理的分类与特点	2
1.2 化学热处理的目的与意义	7
1.3 化学热处理的发展与前景展望	9
1.3.1 化学热处理的发展历史	9
1.3.2 化学热处理的现状与前景展望	11
参考文献	20
第 2 章 化学热处理基本原理	21
2.1 活性介质与工件表面的特性	21
2.1.1 活性介质	21
2.1.2 工件表面的特性	22
2.2 化学热处理的基本过程	25
2.2.1 介质中的化学反应	26
2.2.2 在贴近工件表面处的界面层中的扩散 (外扩散)	28
2.2.3 表面吸附与界面反应	29
2.2.4 渗入元素由工件表面向里扩散	32
2.3 化学热处理过程与质量控制	36
2.3.1 化学热处理过程的控制因素	36
2.3.2 化学热处理质量控制	39
2.4 化学热处理渗层的组织特征	42
2.4.1 纯金属渗入单一元素时的渗层组织	43
2.4.2 合金化学热处理的渗层组织	46
2.4.3 影响渗层组织的因素	51
参考文献	51
第 3 章 气体渗氮、离子渗氮及其他渗氮新工艺	53

3.1 概述	53
3.1.1 应用及其特点	53
3.1.2 氮化用钢	54
3.1.3 氮化的原理与氮化层组织形态	59
3.2 气体氮化	62
3.2.1 气体氮化的过程	62
3.2.2 气体渗氮的工艺参数	68
3.2.3 气体氮化工艺规范	74
3.2.4 气体氮化的应用	88
3.2.5 氮化前的热处理	100
3.2.6 氮化后的性能	102
3.2.7 氮化件的质量检验	104
3.2.8 氮化缺陷分类及措施	107
3.2.9 气体氮化操作	108
3.3 离子氮化	121
3.3.1 离子渗氮设备	122
3.3.2 离子氮化的基本原理	124
3.3.3 离子渗氮工艺参数	127
3.3.4 离子氮化的工艺操作程序	131
3.3.5 离子渗氮后的性能	137
3.3.6 离子氮化的应用	140
3.3.7 离子氮化常见的缺陷、产生原因及预防措施	147
3.3.8 离子氮化炉的发展	149
3.4 其他氮化新工艺	150
3.4.1 氯化铵催化(洁净)氮化	151
3.4.2 电解气相催渗氮	153
3.4.3 弹性振荡渗氮	157
3.4.4 高温快速渗氮	157
3.4.5 形变渗氮	158
3.4.6 高频感应加热气体氮化	160
3.4.7 加钛催渗氮化(或渗钛渗氮)	164
3.4.8 激光渗氮	165
3.4.9 磁场中渗氮	165

3.4.10	固体渗氮	165
3.4.11	盐浴渗氮	165
3.4.12	真空(脉冲)渗氮	167
3.4.13	预氧化两段快速渗氮工艺	168
3.4.14	加氧渗氮法	170
3.4.15	高压渗氮	171
3.4.16	流态床渗氮	171
3.4.17	净化气氛强韧化渗氮	172
参考文献		173
第4章 氮碳共渗及其新工艺		174
4.1	氮碳共渗的原理和特点	174
4.1.1	概述	174
4.1.2	氮碳共渗用状态图	175
4.1.3	氮碳共渗的原理	178
4.2	氮碳共渗工艺	186
4.2.1	固体氮碳共渗工艺	186
4.2.2	液体氮碳共渗工艺	187
4.2.3	气体氮碳共渗工艺	219
4.2.4	离子气体氮碳共渗	227
4.3	氮碳共渗后的性能与组织	228
4.3.1	氮碳共渗后的组织	228
4.3.2	氮碳共渗后的性能	231
参考文献		233
第5章 渗碳及其他渗碳新工艺		235
5.1	概述	235
5.1.1	渗碳的特性	235
5.1.2	对渗碳层的技术要求	235
5.1.3	渗碳层的测定	240
5.2	气体渗碳工艺	240
5.2.1	渗碳介质的选择	241
5.2.2	渗碳过程的化学平衡及炉气碳势	245
5.2.3	影响气体渗碳的因素	247
5.2.4	井式炉滴注式气体渗碳	254

5.2.5	吸热式气体渗碳	262
5.2.6	氨基气氨气体渗碳	263
5.2.7	直生式气体渗碳	264
5.2.8	气体渗碳工艺的应用	264
5.3	高浓度渗碳工艺及其进展	272
5.4	其他渗碳工艺	274
5.4.1	液体渗碳	274
5.4.2	固体渗碳	284
5.4.3	气体固体渗碳	291
5.4.4	流态床渗碳	292
5.4.5	离子轰击渗碳	294
5.4.6	真空渗碳	296
5.4.7	高频加热液体渗碳和感应加热气体渗碳	298
5.4.8	高压气体渗碳	299
5.4.9	火焰渗碳	299
5.5	渗碳用钢及其热处理	300
5.5.1	渗碳用钢	300
5.5.2	常用结构钢的渗碳、淬火、回火热处理规范及性能	301
5.5.3	常用渗碳钢渗碳前的预备热处理	303
5.5.4	渗碳后的碳浓度、渗碳层及其组织	304
5.5.5	渗碳后的热处理	305
	参考文献	312
第6章	碳氮共渗及其新工艺	314
6.1	概述	314
6.1.1	碳氮共渗及其主要特点	314
6.1.2	碳氮共渗的分类	316
6.1.3	碳氮共渗后工件的热处理与适用材料	317
6.2	气体碳氮共渗工艺	319
6.2.1	气体碳氮共渗介质	319
6.2.2	碳氮共渗工艺参数的确定	322
6.2.3	气体碳氮共渗工艺过程分析与例解	324
6.3	碳氮共渗后的组织、性能与应用举例	328
6.3.1	碳氮共渗层的组织特征	328

6.3.2	碳氮共渗层厚度的测定	330
6.3.3	碳氮共渗工件的力学性能	331
6.3.4	碳氮共渗层常见的组织缺陷	334
6.4	其他碳氮共渗工艺简介	340
6.4.1	液体碳氮共渗工艺	340
6.4.2	高浓度(过饱和)碳氮共渗工艺	345
6.4.3	其他碳氮共渗工艺	346
	参考文献	350
第7章	提高耐磨性及增加减摩性的化学热处理	352
7.1	概述	352
7.2	渗硼	355
7.2.1	渗硼工艺	356
7.2.2	渗硼层的结构	379
7.2.3	硼化物层的金相检验	382
7.2.4	硼化层的性能	386
7.2.5	渗硼用钢的选用	392
7.2.6	渗硼前零件的加工及渗后热处理	394
7.2.7	渗硼在耐磨抗蚀方面的应用	395
7.3	渗形成碳化物的金属元素	401
7.3.1	碳化物的形成	402
7.3.2	渗形成碳化物金属的工艺方法	403
7.3.3	碳化物渗层的应用	422
7.4	减摩的化学热处理	427
7.4.1	渗硫及其共渗	427
7.4.2	氧化及氧氮化	434
7.4.3	石墨化渗层	443
7.4.4	镀渗合金层	443
	参考文献	444
第8章	提高耐蚀性的化学热处理	447
8.1	概述	447
8.2	渗铬	449
8.2.1	渗铬层的组织与性能	449
8.2.2	渗铬工艺	450

8.2.3 渗铬层的应用	456
8.3 渗硅	458
8.3.1 渗硅层的组织与性能	458
8.3.2 渗硅工艺	459
8.3.3 渗硅层的应用	462
8.4 渗锌	462
8.4.1 钢铁渗锌层的组织与性能	462
8.4.2 渗锌工艺	468
8.4.3 渗锌的应用	478
8.5 渗铝	479
8.5.1 渗铝层的组织与性能	479
8.5.2 渗铝工艺	483
8.5.3 渗铝的应用	491
参考文献	498

第1章 概 论

1.1 化学热处理的概念

1.1.1 化学热处理定义

化学热处理是利用固态扩散将其他元素渗入工件表面的热处理工艺，亦称固态扩渗表面强化，或热扩散（渗）处理（heat-diffusing process）等。

所谓化学热处理，是将工件放置于含有某种渗入元素的活性介质中，通过加热、保温和冷却，使渗入元素被吸附并扩散渗入工件表面层，以改变表面层化学成分和组织，从而使其表面具有与心部不同的特殊性能的一种工艺。

化学热处理的主要特征是：固态扩散渗入，改变工件表面层的化学成分，即工件表面不仅有组织的变化，而且有化学成分的变化，渗层与基体之间有扩散层。化学热处理的驱动力是浓度梯度。化学热处理形成渗层的结构遵守相图，其结构是连续的，属于冶金结合。

不同的渗入元素，赋予工件表面的性能也不一样。在工业生产中，化学热处理的主要用途有三个方面：一是强化表面，提高表面层强度，主要是疲劳强度和耐磨性，如渗碳、渗氮、碳氮共渗、氮碳共渗等；二是提高表面层硬度或降低摩擦系数，增加耐磨性，如渗硼、渗碳化物形成元素、渗硫、硫氮共渗、氧氮碳共渗等；三是改善表面化学性能，提高耐蚀性和抗高温氧化性，如渗铬、渗硅、渗铝及铬硅铝共渗。应该说明，有些化学热处理的功能并不是单一的，兼有几方面性能，如渗氮对提高疲劳强度很有成效，能增加耐

磨性，亦可改善耐蚀性；渗硼耐磨性好，耐蚀性亦好。

经过化学热处理的工件，其表面和心部就具有不同的化学成分、组织和性能，实际上成了一种新的层状复合材料构件。它不仅可以延长机件使用寿命，而且能用碳钢和低合金钢代替价格较贵的高合金钢和贵重金属材料，甚至可解决整体材料无法解决的难题。对于承受各种交变载荷、各种介质腐蚀、磨损以及高温等特殊条件下工作的机器零件，采用化学热处理具有极大的经济价值，因此在国内外普遍受到重视，是使用最多的主要表面强化技术。

1.1.2 化学热处理的分类与特点

1.1.2.1 化学热处理的分类

化学热处理的分类方法较多，可根据工件的工作条件和对性能的要求，选用相应的工艺处理方法。

(1) 按渗入元素的种类分类

化学热处理可分为渗碳、渗氮（氮化）、渗硼、渗铝、渗硫、碳氮共渗、碳铬复合渗等。由于渗入的元素不同，会使工件表面具有不同性能。例如渗碳、碳氮共渗可提高钢的硬度、耐磨性及疲劳强度；氮化、渗硼、渗铬可使工件表面特别硬，显著提高耐磨性和耐蚀性；渗铝可提高耐热、抗高温氧化性；渗硫可提高减摩性；渗硅可提高耐酸性等。

(2) 按渗入元素的种类和先后顺序分类

① 单元渗 渗入一种元素，如渗碳（单元渗碳）、渗硼（单元渗硼）等。

② 二元共渗 同时渗入两种元素的称为二元共渗，如同时渗入碳、氮两种元素即称碳氮二元共渗（简称碳氮共渗），同时渗入硼、铝两种元素即为硼铝二元共渗（简称硼铝共渗）等。

③ 多元共渗 同时渗入两种以上元素的称为多元共渗，如同时渗入碳、氮、硼三种元素即称碳氮硼三元共渗等。

④ 二元复合渗 先后渗入两种元素的称为二元复合渗，如先后渗入钨和碳两种元素即称钨碳二元复合渗等。

⑤ 多元复合渗 先后渗入两种以上元素的称为多元复合渗，如氮碳硫三元复合渗等。

(3) 按渗入元素的活性介质所处状态的不同分类

① 固体法 包括粉末填充法、膏剂（料浆）法、电热旋流法等。图 1-1 (a) 是固体粉末填充法示意图，将工件置于四周添满固体渗剂的箱中，用盖和耐火泥将箱密封后，送入普通箱式或井式电炉中加热，此法虽古老、劳动效率低，但操作简单、不需专用设备，所以目前还在使用，并且还会有所发展。如滚动粉末法是将工件与固体粉末和渗剂混合放入滚筒内，边滚动边加热，靠粒子动能（机械能）使工件表面点阵原子激活脱位，形成空位，降低扩散激

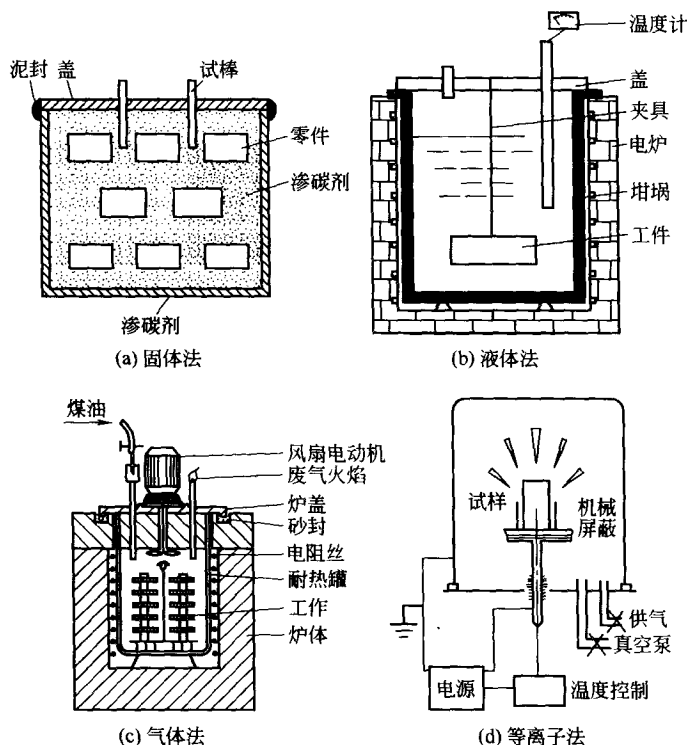


图 1-1 化学热处理各种工艺方法示意图

活能，大幅度降低了扩渗温度，缩短了扩渗时间，节能效果显著，是 20 世纪 90 年代我国开发的新技术。

② 液体法 包括盐浴法、电解盐浴法、水溶液电解法等。图 1-1 (b) 为盐浴法示意图，它是将工件放入含有渗入元素的盐浴坩埚中加热，进行扩散渗入。此法所用设备简单，操作容易，处理时间短，渗后可直接淬火，但应注意防止环境污染，需增设相应消除有害气体危害的辅助设备。

③ 气体法 包括真空法、固体气体法、间接气体法、流动离子炉法等。图 1-1 (c) 为滴注式气体法示意图，它是将工件放入封闭的炉膛或渗罐中，直接通入气体渗剂，或者滴入液体渗剂然后在炉膛内分解为气体渗剂，进行扩散渗入。此法的优点是能实现成分自动控制，渗层质量好，劳动强度低，便于直接淬火；缺点是需要专用设备，不适于单件、小批量生产。它是目前使用最多、发展最快的化学热处理工艺。

④ 离子轰击法 包括离子轰击渗碳、离子轰击氮化、离子轰击渗金属等。图 1-1 (d) 为离子轰击法示意图，采用 10~10000Pa 真空度，向真空罐里通入稀薄气体，在高压电场作用下引起辉光放电，使气体电离，用所产生的正离子轰击工件表面，正离子具有高动能转化热，能将工件加热，并使表面点阵原子激活脱位，形成空位、位错等晶体缺陷，变为点阵缺陷扩散，大幅度缩短扩渗时间、生产周期，节省电源和气源，无公害，劳动条件好，是一项发展较快的化学热处理工艺。

(4) 按照表面化学成分的变化特点分类

扩散渗入又可分为四个类别：渗入各种非金属元素，渗入各种金属元素，同时渗入金属、非金属元素，扩散消除杂质元素等。

(5) 按照渗入元素与钢中元素形成的相结构分类

① 第一类是渗入元素溶于溶剂元素的晶格中形成固溶体，图 1-2 (a) 所示的渗碳是固溶扩散（纯扩散）。

② 第二类是反应扩散，此类又可分两种：第一种是渗入元素与钢中元素反应形成有序相（金属化合物），如图 1-2 (b) 所示的