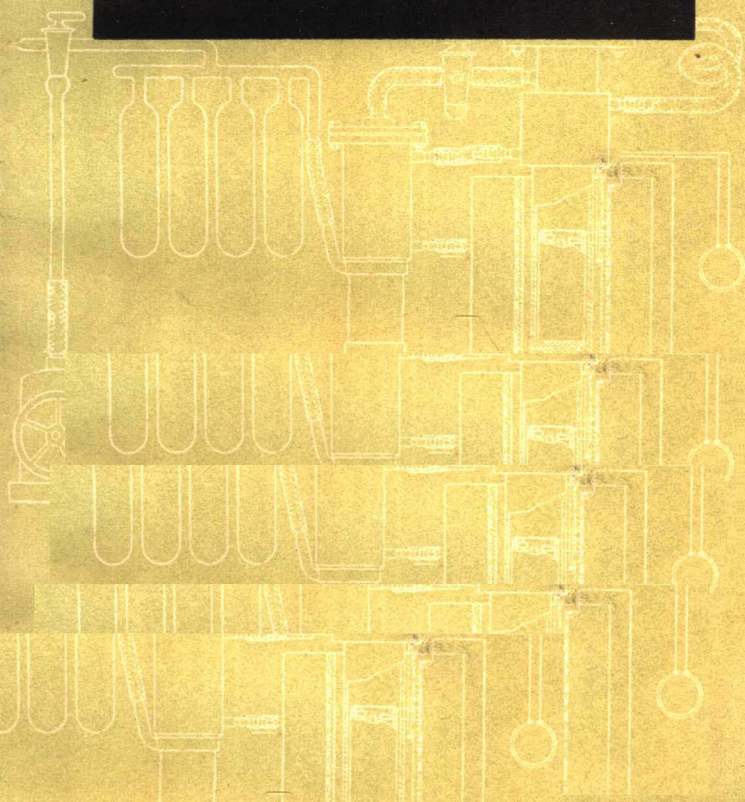


〔苏联〕H. C. 果爾布諾夫著

真空法热渗铬



內 容 提 要

本書敘述在真空裝置中熱滲鉻的方法及所用各種設備及裝置的知識；對真空法熱滲鉻與其他滲鉻方法也作了比較；最後對鉻擴散層的各种性能作了詳細的鑑定。

本書可供機械製造工廠及科學研究機關的技術人員參考研究之用。

真 空 法 熱 滲 鉻

ВАКУУМНЫЙ МЕТОД
ТЕРМОХРОМИРОВАНИЯ

原 著 者 [蘇聯] Н. С. Горбунов

原出版者 Издательство
Академии Наук СССР 1955 年版

譯 者 傅 連 俊

*

科學技術出版社出版

(上海總國西路 336 弄 1 號)

上海市書刊出版業營業許可證出 079 號

上海土山灣印刷廠印刷 新華書店上海發行所總經售

*

統一書號: 15119·504

開本 787×1092 耗 1/32·印張 15/16·字數 27,000

1957 年 4 月第 1 版

1957 年 4 月第 1 次印刷 印數 1—8,200

定價: (10) 0.20 元

目 录

緒論.....	1
1. 热滲銘的方法.....	3
2. 眞空技术設備.....	9
3. 眞空法热滲銘.....	17
4. 扩散銘复盖层的性能.....	24
参考文献.....	37

緒 論

如所周知，普通碳鋼在各种强烈的侵蝕介質中沒有足够的稳定性，同时也沒有耐磨性。为此目的，碳鋼都用特殊加入剂制成合金，例如，用鉻、鉬、钒等等。用鉻制成的合金鋼被广泛地应用在技术中，因为这种合金在侵蝕介質中具有很大的耐蝕性及耐热性。用鉻制成的合金鋼当含鉻量为 14~18% 时，就出現了較高的保护性能。

但是在很多情况下，只要將直接承受侵蝕介質作用或很大机械作用的鋼的表面层制成合金就已足够。以此达到大量节省貴重而稀少的金属的目的。因此，为了使零件有高的表面硬度、耐磨性并防止金属的腐蝕，要大力推行在高溫时将鉄制件及鋼制件的表面用碳、氮、鋁、鋅及其他化学元素富滲入的方法。在这种情况下，在被复金属表面上形成了一层由被复金属及滲入元素組成的扩散层。扩散层的成分并不是一定的，因为滲入的化学元素濃度是随着扩散层的深度而逐渐变化的。因此，扩散复盖层的組織及性能与被复金属的性能有着显著地不同。

在高溫时用扩散饱和表面层的方法，使表面层形成一层防蝕的或高强度的金属复盖层的过程，叫作扩散敷金属。

高溫时扩散滲入到金属表面层的各种化学元素，在各方面都影响到所形成扩散层的性質。例如，扩散滲入到鋼中的鋅或鋁能使防蝕性能增加，然而用碳饱和时仅仅能改善机械性能，而不影响到防蝕性能。諸如鉻、氮、矽这些元素，既能增加防蝕性

能又能增加机械性能。

最老而广泛流行的扩散渗入钢制件表面的方法是钢制件的渗碳法——所谓碳化。

在比較不很高的溫度下，就已經能觀察到碳在鉄中显著的扩散速度，并伴有渗碳体薄层的形成。在更高的溫度时，碳在鋼中的扩散过程进行得非常猛烈，在較短時間內即可得到厚达 2 公厘的碳扩散层。

鋼用碳的飽和是在固体介質以及液体介質或气体介質中进行的[1~5]。

同样流行的零件扩散表面加工的方法是用氮飽和零件表面的方法[6~10]。

在 450~600°C 的溫度时，氮在鋼中的扩散过程在氮气流中进行得也相当猛烈。在这种情况下，所得到的氮扩散层坚固地貼附在被复金属的表面上，从而改善了被复金属的机械性能，并在不太厉害的侵蝕介質中防止了腐蝕。

除了渗碳和渗氮以外，在工业中实际采用的还有扩散敷金属法——用諸如鋅、鋁、鉻等元素飽和金属的表面层。其中鉻复盖层要比其他方法更常用，因为在鉻复盖层中，高度的保护防蝕性能和頗大的耐磨性能完全結合起来。

随着扩散加工的溫度与時間的不同，可以得到不同厚度的扩散鉻复盖层。同时始終有作为每个扩散规范特征的零件重量及尺寸的增加。

鉻在扩散层表面上的濃度最大(80%以上)，并逐漸地随着扩散层的深度而减少。被复零件表面层这样高的含鉻量就决定了这些零件在某些侵蝕介質中有耐蝕性。鉻扩散层的硬度显著地高于基体材料的硬度。被热渗过鉻的零件在干式摩擦以及在

重鉻酸鉀水溶液中摩擦時的耐磨性都比原來未加以擴散滲鉻的材料耐磨性大好几倍。

事實上在很多情況下，用普通鐵和碳鋼制成的零件，在熱滲鉻以後完全可以代替用高合金鋼或有色金屬制成的零件。

擴散鉻復蓋層的鍍復，最合理的是在真空中進行。真空法熱滲鉻簡化了鍍復鉻復蓋層的工藝。在真空法熱滲鉻時，被復零件表面的准备工作顯著地簡化了。而且，使用這種鍍復鉻復蓋層的方法時，不需要製造曲頸蒸餾器來檢查其嚴密性，也不必使用一般在其他熱滲鉻方法中用來獲得和干燥氣體的設備。使用真空法熱滲鉻時大大地減少了金屬鉻的消耗，並且金屬鉻也不需要腐蝕和清洗的特殊准备工作，而這些在鍍復鉻復蓋層的其他方法中却是必需的。

當由於裝置的真空部分不完善或裝置損壞時而進入空氣，致使鉻氧化的情況下，氧化了的鉻在修復裝置以後，就在實現鉻復蓋層形成過程的那個真空設備中用加熱的方法很容易使鉻還原。

真空法熱滲鉻是保護零件免于腐蝕的最有效方法，也是增高被復零件表面機械性能的非常可靠的方法。

1. 熱滲鉻的方法

鋼制零件的熱擴散滲鉻可以最簡單地在熔化了了的鹽類中實現。採用熔化了了的礆金屬氯化物及礆土金屬氯化物的混合物作為這種鹽類[11, 12]。混合物的成分要這樣選擇，使混合物具有低的熔化溫度及在工作溫度範圍(900~1000°C)內較小的汽化壓力。當混合物熔化並加熱到根據敷金屬規範所要求的溫度之

后，將碎鉻或碎鉻鉄及被复試件加到这种混合物的成分中。

鉻的滲入速度及鉻复盖层的厚度是由扩散过程的溫度及時間决定的。扩散过程的溫度較高及時間較長就决定了鉻較深地滲入到被加工零件的表面层中。

使用在熔化了了的鹽类中滲鉻的方法时，被热滲过鉻的零件可以在滲鉻之后直接进行淬火，避免了零件的額外加热过程。

但是应当強調指出，在熔化了了的鹽类中热滲鉻时，当零件浸沒在已加热的鹽类混合物中以后，零件就被迅速地加热，其次在滲鉻后，零件又被迅速地冷却，这可能要引起試件的彎曲或变形。对于大型試件，这种危險特別大。在零件表面用鉻饱和以后，將零件直接在炉中冷却，能使变硬了的鹽类粘附在金属上，这在生产条件下是非常不方便的。

在生产中有时采用其他的热滲鉻方法，就是：將放在封閉特別严密的套筒中的待加工零件，用配料中加有防止鉻質点与零件表面焊接的惰性附加剂的鉻粉或鉻鉄粉填滿。粉碎了的熟耐火粘土、砂子、浮石、矽膠、氧化鋁或任何其他具有高熔化溫度的矿粉都被用作这种惰性附加剂。放在套筒中的工作配料一般每一分重量的惰性粉中含有一、二分重量的鉻及 2~5% 使滲鉻过程容易的氯化鉍。为了保护零件及鉻粉免于氧化，在套筒中放置有襯垫，并在襯垫上撒上活性炭或鉄屑，使这层撒料以厚度不少于 2~3 公分的連續层盖住配料和零件。然后將套筒严密地封住并放在加热炉中。使用这种方法时，零件的加热过程及冷却过程进行得十分緩慢，从而消除了零件彎曲或变形的可能性[13]。

但是在粉狀料中热滲鉻并重复利用同一混合物时，在混合物中会积聚大量使滲鉻过程困难的并能吸收水分的氯化鉻及氯

化鉄。实际上当配料使用 3~4 次以后,虽然配料中的鉻量仍然很多,它就已經不能再用了。所以,这种方法的主要缺点是鉻的利用系数太低——总共只有 3~5%。

某些作者[14, 15]推荐,为了保护鉻和被复金属的表面免于氧化,可在氫的还原气氛中进行用鉻使鋼扩散饱和的过程。在这些作者的著作中特別注意到仔細清除氫气中的水迹及氧气的必要性。为此目的,在高温下使氫气通过被加热的銅屑,然后再通过焦性沒食子酸的硷性溶液,除此之外,还要加以数次干燥。使沒有氧气及水分的氫气通过进行鉻复盖层形成过程的加热炉。

在氫气中鍍复鉻复盖层时的爆炸危險及仔細清除氫气中的杂质及水分的必要性,限制了这种方法在工厂实践中的广泛应用。在这个意义上講,比較可取的是在氫气和氯化氫的混合气中[16, 17]或是就在純氯化氫气体中[18, 19]热滲鉻的方法。

在氫气和氯化氫的混合气中进行热滲鉻过程并不能排除这个方法的爆炸危險。除此而外,这种形成鉻复盖层方法的重大缺点是必須保持工作系統全部連接部分良好的气密性。气密性的破坏,就使空气中的氧气进入加热炉的反应室中,以致引起碎鉻及被复金属强烈的氧化而破坏了滲鉻过程。

在鉻的羰基气体中也可以將鉻扩散层鍍复在被复金属的表面上[20]。在把鉻的羰基送到加热炉反应室中之前,要和惰性气体混合,然后使这种混合气在羰基不大的分压力下送入加热炉中。所形成鉻复盖层的厚度与加工的溫度及時間以及鉻的羰基的蒸汽分压力有关。当利用这个方法时,也必須創造高气密性的条件,因为在这种情况下,除了鉻的表面及被复金属的表面要氧化以外,工作人員还可能因鉻的羰基的蒸汽而中毒。

在苏联科学院物理化学研究所中曾研究了氯气法热渗铬 [21], 这个方法曾在工厂条件下经过试验并在工业中采用。使用氯气法热渗铬时与其他在气体中镀复铬复盖层的方法不同, 最好是在冷却时用氯气充满加热炉的反应空间, 而不能让氯气在形成铬复盖层的整个时间内通过加热炉。在工厂条件下可使用金属瓶中的氯气而不用加以干燥。里面装有待加工零件及铬粉的曲颈蒸馏器的尺寸可能很大, 因为氯气可以在很高的压力下(从 3~5 大气压)从金属瓶中流出而使所使用的设备没有爆炸的危险。

表 1 加热炉中的压力与在氯气中热渗铬的
温度及时间的关系

加热时间 (分)	加热炉的加热温度 (°C)	加热炉中的压力 (公厘水银柱标准)
15	40	774
30	100	780
45	310	794
60	610	380
75	760	184
90	910	154
105	1000	46
255	1000	44
315	1000	24
345	1000	16
375	1000	14

将反应空间充满氯气并将加热炉加热到 400~500°C 以后, 就出现了氯气和碎铬及被复金属表面的反应并形成氯化铬及氯

化鉄。所形成的金属氯化物凝結在曲頸蒸餾器冷的部分上，而在加热炉的反应空間中，由于氯气濃度减少的结果而产生了抽空。抽空程度与热滲絡过程的溫度及時間有关。在表 1 及图 1 中列有当氯气和放在加热炉中的金属表面反应时随加热溫度及時間而变的，并可作为特征的加热炉反应空間中的压力变化数据。

由表 1 及图 1 中可以看出，在加热的初期由于氯气热膨胀的结果，加热炉中的压力較之大气压力有了增加。但是当溫度繼續增高到 $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 时，气体氯与放在加热炉中的金属起了反应，所以压力便急剧地下降了。

应当指出氯气法热滲絡的重大缺点就是必須將曲頸蒸餾器焊住，檢查其气密性，还必須采用塞头及特殊閥門。除此而外，在进行实验以后需要將碎絡或碎絡鉄加以清洗及干燥以便重复使用。

所有在气体介質中的各种热滲絡方法所固有的这些缺点，在苏联科学院物理化学研究所最近几年所研究出的新方法中完全没有。

大家知道，所有的物体，其中也包括固体，都能汽化。但是在室溫时，大部分固体的汽化是极小的，其表现的蒸汽压力非常之低。随着溫度的增高，汽化度增加了，蒸汽压力也增大，而

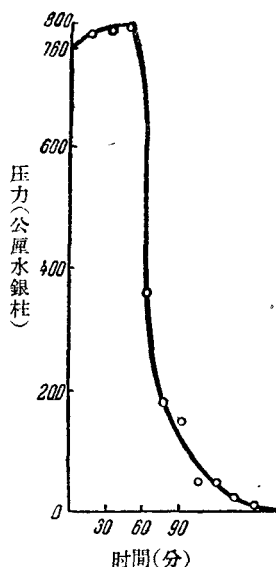


图 1. 加热炉中的压力变化与在氯气中热滲絡時間的关系

在某些情况下还在固体熔化以前很久就可以达到完全可量的数值。

各种固体可以在不同的温度时达到同一蒸汽压力，这是因为这些物体的汽化度不同的关系。表 2 中列有某些金属汽化度的比较资料[22、23]。

表 2 某些金属的熔化温度及蒸汽压力达到 1.8 公厘水银柱标准时的汽化温度

金 属	熔化温度(°C)	汽化温度(°C)
镉	323	420
锌	419	505
银	850	880
铜	960	1340
铋	1244	1280
铬	1800	1950
铁	1535	1860
镍	1452	1930

这些资料证明,除了铬以外,对于上列全部金属,蒸汽压力达到 1.8 公厘水银柱标准时的温度都超过了本身的熔化温度。

从表 2 中可以看出,铬在固体状态时具有非常高的汽化度。这种情况就使铬特别适合于热渗铬的目的。

当金属的蒸汽压力约为 10^{-2} 公厘水银柱标准时,在真空中用其他金属使某种金属扩散饱和的过程就已经进行得足够猛烈了。

表 3 中列有当其蒸汽压力达到 10^{-2} 公厘水银柱标准时各种金属的温度。

表3 当蒸汽压力达到 10^{-2} 公厘水銀柱标准时某些金属的汽化温度

金 属	汽化温度 °C	金 属	汽化温度 °C
鉀	207	鉻*	917
銅*	268	銀	1046
鈉	292	金	1172
鋅*	350	鋁	1188
鎳*	439	銅	1289
錳	640	鉄	1421
鉛	727	鎳*	1444
錫	875		

注：当金属蒸汽压力等于 10^{-2} 公厘水銀柱标准时，带有 * 号的金属尚未熔化

从表3中可以作出一个对实践很重要的結論。在表3中鉄以上的全部金属，在比鉄低得很多的温度时都有本身所需的蒸汽压力。由此得出結論，这些金属中的每一种金属都可以用来作为鉄的饱和剂而不使鉄本身有一点点显著的汽化，因为这些金属的蒸汽压力要随着温度的降低而迅速地下降。

在开始講述真空法热渗鉻以前，必須先熟悉一下真空技术設備。

2. 真空技术設備

大容积中的抽空最有效的是用專門的真空泵来造成。

真空泵有二种型式。第一种型式的真空泵是不必預先抽空即可工作的滑油真空泵。类似这种型式的真空泵将气体直接抽到大气中，工作得很快，但造成的真空不高： $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 公厘水

銀柱标准。

用这种型式真空泵所造成的抽空叫作预备真空，而这种真空泵则叫作预备真空泵。

得到最广泛推广的是回轉滑油预备真空泵。这种真空泵的

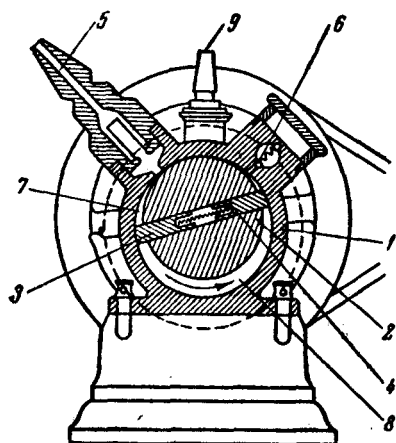


图 2. 滑油预备真空泵简图

简图示于图 2 中。

回轉滑油预备真空泵由金属外壳 1 及一个在外壳里面与外壳中心成偏心安裝的并在直径上帶有通槽的回轉圓柱体 2 組成。在圓柱体 2 的槽中裝入二个薄板 3 及 4，在二个薄板中間有一个使薄板分开的彈簧，將薄板 3 及 4 紧紧地

压在圓柱体 1 的内表面上。外壳 1 用管子 5 及 6 和外界相通。

当圓柱体 2 按箭头所示方向回轉时，空气經過孔 5 被吸到腔室 7 中，而腔室 8 中的空气則被压缩并經過裝有閥門的孔 6 排到滑油室內，再从滑油室中經過管接头 9 排于大气中。圓柱体 2 每經過半轉就重复吸入一分新空气并將压缩的那部分空气排到外面去。这样就完成了从任何封閉空間中將空气或其他气体的連續抽出。

为了更好的隔离，在真空泵的内部要加填特殊的滑油。

第二种型式的真空泵是凝結水銀真空泵或凝結滑油真空泵。

这种型式的真空泵是高度的真空泵，这种真空泵只能在回

轉預備真空泵造成預備抽空以后再抽出氣體。凝結高度真空泵所造成的抽空可達到 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 公厘水銀柱標準。凝結水銀真空泵的原理圖如圖 3 所示。

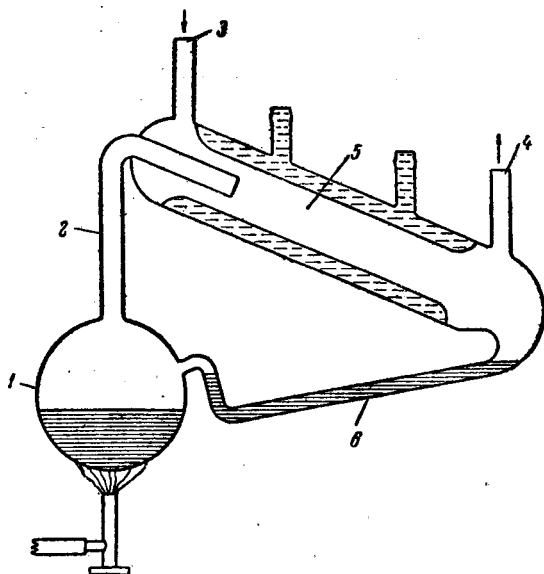


圖 3. 凝結水銀真空泵簡圖

水銀在燒瓶 1 中汽化后，經過管子 2 進入管子的噴咀中。待抽空容器經過尾端 3 接在管子上。從容器中排出的氣體經過管子 4 排出。氣體在凝結真空泵的室 5 中與從管子 2 的噴咀中出來的水銀蒸汽流接觸，並被水銀蒸汽帶走。水銀在室 5 的壁上凝結以後，經過管子 6 又回到蒸餾器 1 中。當真空泵工作時，蒸餾器中的水銀用電加熱或煤氣加熱使之汽化。

圖 4 中載有擴散滑油真空泵的簡圖。

這種真空泵由外部及內部組成。外殼的下部同時作為蒸餾器。擴散滑油真空泵的內部在需要的情況下很容易拆卸。

扩散真空泵的外壳装有一个带进水管及出水管的冷却水套。在蒸发器加热以后, 滑油蒸汽沿着管子上升, 从喷嘴中喷出并凝结在外壳壁上。在汽化、凝结和滑油向下流的过程中, 在蒸发器中就进行抽出气体。扩散滑油真空泵的使用非常方便, 并在良好的预备真空时, 能迅速地在系统中造成高度真空。

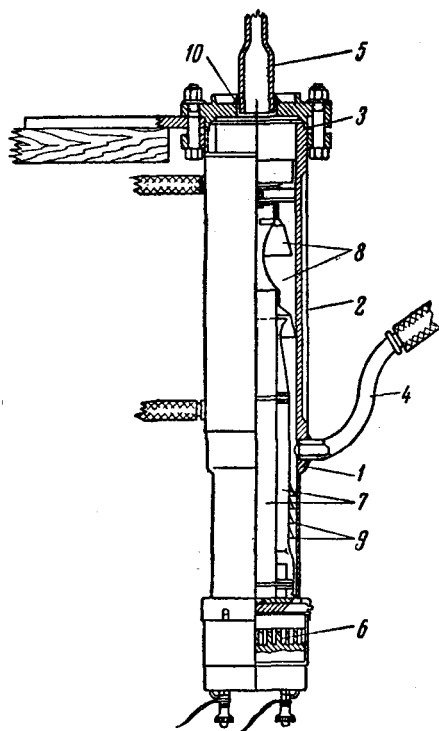


图 4. 扩散滑油真空泵简图

1—真空泵外壳; 2—水套; 3—铅垫; 4—连接管(连接回轉真空泵); 5—连接管(连接装置); 6—电热器; 7—蒸汽管; 8—真空泵喷嘴; 9—压盖; 10—塑料(云杉苷 $\text{CH}_3\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{·O·C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$)

现在制有多种型式大功率的扩散蒸汽滑油真空泵, 这种真空泵当入口直径等于 80 公分时, 能保证气体的抽出速度等于 14000 公升/秒。经过这么大直径的管子的最大理论抽出速度等于 60000 公升/秒 [24]。因此扩散滑油真空泵获得了很大的推广, 而水银扩散真空泵则主要是用于实验室装置上。

当从系统中抽出空气或气体时, 应当估计到能引起对于造成高度抽空有利条件的因素。在系统中造成的抽空与真空泵的性能及其中需要得到适当抽空的设备

状态有关。

如果 p_s 代表真空泵所造成的最大压力, 则真空泵的抽出速度 v 由下列方程式确定 [25]:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{v}{V}(P - P_s),$$

式中 V ——待抽空系统的容积。

积分这个方程式, 则得到:

$$\ln \frac{P_1 - P_s}{P_2 - P_s} = \frac{v}{V}(t_2 - t_1).$$

开始, 当 P 比 P_s 大很多时, 抽出速度 v 很大。以后, 当 P 值接近真空泵所造成的最大压力 P_s 时, v 就减小了, 而当 $P \approx P_s$ 时, v 等于零。

真空泵对整个系统的抽出速度不仅与该种真空泵固有的数据有关, 而且也连接抽空系统与真空泵的, 并对被抽气流造成一定阻力的管路数据有关。

令连接系统的通过性等于 L , 压力 $P_s = 0$, 而 P 及 P_p 分别表示任何瞬间内被抽容积 V 及真空泵入口的压力值。

则每秒通过的气体量 M 可以用下列关系表示:

$$M = L(P - P_p) = v_p P_p = vP,$$

式中 v ——气体的实际抽出速度。

由此得出:

$$P = \frac{M}{v}; \quad P_p = \frac{M}{v_p}; \quad P - P_p = \frac{M}{L}$$

或

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_p} + \frac{1}{L}.$$

最后的方程式说明, 应当把 $\frac{1}{v}$ 、 $\frac{1}{v_p}$ 及 $\frac{1}{L}$ 三个数值看成

是該系統的“阻力”。从这个方程式中可以看出，从系統中排出空气的总系統阻力主要是与系統的連接部分有关[25]。因此为了更好地利用这种抽气真空泵的功率，必須使連接抽空系統与真空泵的連接管子尽可能用大的直徑及短的長度。

被强烈抽空的气体压力的測量是用專門的压力計完成的。一般的 U 形水銀压力計可作为压力在 1 公厘水銀柱以下的最簡單的測量仪器，压力計的一端接在真空裝置上，而另一端或是焊住或是仍然开着。在采用尾端开启的压力計的情况下，压力計每个彎管的長度必須不小于 760 公厘。尾端焊住的水銀压力計要用專門設備充填水銀。

图 5 表明压力計充填水銀的示意图。在压力計 1 上焊上一个帶有容器 3 的管子 2，而容器中裝有水銀。管子用真空橡膠与回轉真空泵連接起来后从整个系統中將空气抽出。当由系統中排出空气时，將压力計 1 及容器 3 加热，然后水銀即溢出到压力計中。將充滿水銀的压力計与系統截开即可准备使用。

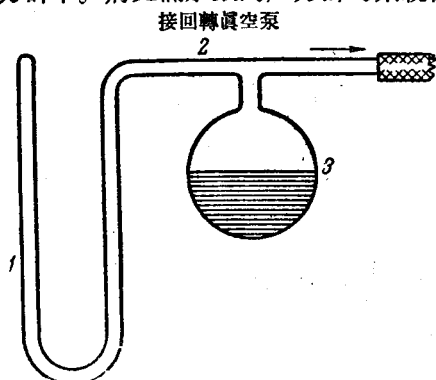


图 5. 尾端焊住的压力計充填水銀示意图

为了測量被强烈抽空的气体压力，可采用 Мак Леода 水銀压力計。Мак Леода 压力計在真空技术中有着較大的推广。这种压力計的工作原理是根据波义耳-馬略特定律为基础的。

Мак Леода 压力計的簡图載于图 6 中。压力計由尾端焊有毛細管 2 的罐 1 組成，第二个同样的毛細管 3 則焊在管 4 上。