

金属材料与热处理译丛

# 化学热处理

1

上海市科学技术编译馆

金属材料与热处理译丛

(总第八辑)

**化学热处理 (1)**

金属材料与热处理译丛编译委员会编

\*

上海市科学技术编译馆出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店经售

中华书局上海印刷厂印刷

\*

开本 787×1092毫米 1/16 印张 12 字数 372,000

1965年3月第1版 1965年3月第1次印刷

印数 1—9,200

编 号：15·259

定 价：1.50 元

## 前 言

本輯收集了国外有关渗碳、碳氮共渗方面的文章共二十余篇。主要内容着重介绍国外各种化学表面热处理先进工艺,化学成分、结构组织和力学性能,以及反应机构和应用场合等等。包括液体渗碳盐浴的组成工艺、控制及应用。气体渗碳方面,着重介绍了可控制吸热气氛,气体渗碳与碳氮共渗的原理,工艺设备和自动化等。可供从事热处理专业的广大科学技术人员及有关高等院校师生参考。

本译丛自出版以来,在读者中影响日广,为提高译丛质量,加强组织领导,我们在上海市机械工程学会热处理专业编辑组的基础上成立了编译委员会。本辑系由编译委员会顾克铨同志负责主编。

限于编者水平,所选文章难免挂一漏万,不当之处,敬希广大读者不吝指正。

金属材料与热处理译丛

编 译 委 员 会

1965年1月

唐坤

4月21日/65年

龙富

T.R. 35

# 目 录

1. 鋼的化学表面热处理 .....	[法国] <i>D. Brossard</i> .....	1
2. 碳氮共渗与渗氮处理的最近进展及其趋向 .....	[法国] <i>J. Pomey</i> .....	14
3. 盐浴中的表面处理 .....	[英国] <i>F. D. Waterfall</i> .....	31
4. 盐浴中表面渗碳的研究 .....	[法国] <i>J. Dagorno</i> .....	39
5. 盐浴的应用和控制 .....	[民主德国] <i>O. Borchert</i> .....	59
6. 液体渗碳盐浴成分之选择与热处理实例 .....	[日本] 百生 孝 .....	67
7. 应用弱活性渗碳盐浴进行碳氮共渗 .....	[民主德国] <i>O. Borchert</i> .....	74
8. 关于目前所用的表面硬化鋼材之气体渗碳能力 .....	[日本] 清永欣吾等 .....	79
9. 渗碳及碳氮共渗气氛的发生和控制 .....	[英国] <i>M. A. H. Howes</i> .....	84
10. 炉子气氛分析器 .....	[美国] <i>W. L. Beselman</i> .....	90
11. 气体渗碳碳势的自动调整 .....	[苏联] <i>Ю. М. Брунзель</i> .....	96
12. 应用吸热式气氛的理论基础 .....	[苏联] <i>A. A. Шмыков</i> .....	99
13. 非合金鋼与合金鋼的边緣区在 900与1200°C 間气相 中的增碳和脱碳 .....	[西德] <i>W. Laiüprecht</i> 等 .....	103
14. 用滴入有机液体方法形成保护气氛以进行气体渗碳 和退火的原理 .....	[瑞士] <i>U. Wyss</i> .....	117
15. 用天然气进行渗碳处理 .....	[波兰] <i>M. Brachaczek</i> .....	126
16. 在液体有机介质和特殊胶体中渗碳以及高温离子渗 碳 .....	[苏联] <i>B. С. Ванн</i> 等 .....	131
17. 渗碳层的特性 .....	[美国] <i>O. W. McMullan</i> .....	135
18. 合金鋼渗碳层中碳的分布 .....	[苏联] <i>A. П. Гуляев</i> 等 .....	141
19. 12XH3A合金鋼渗碳后接触强度的研究 .....	[苏联] <i>Г. Д. Фоменко</i> 等 .....	145
20. 經气体渗碳表面硬化的鋼表面层内的反常組織 .....	[瑞典] <i>S. Gunnarson</i> .....	146
21. 在連續式炉内經碳氮共渗的零件中所观察到的缺陷 .....	[法国] <i>J. Marty</i> 等 .....	157
22. 經碳氮共渗的鋼其表面疲劳与抗腐蝕 .....	[美国] <i>M. B. Bever</i> 等 .....	160
23. 疲劳、摩擦与合适的表面組織 .....	[法国] <i>Y. de Villemeur</i> .....	165
24. 按統計原理設計的一个实验方法——分析表面硬化 时某些畸变因素的相对重要性 .....	[英国] <i>A. D. Hopkins</i> .....	174
25. 卓越的两級表面硬化法可改进产品及减少扭歪 .....	[美国] <i>R. Вугеа</i> .....	185
26. 零件渗碳后在冷却过程中生成裂縫的原因 .....	[苏联] <i>M. A. Балшер</i> 等 .....	187

# 鋼的化学表面热处理

[法国] D. Brossard

## 一、引言

一般认为在化学热处理的过程中不仅有温度变化，鋼的化学成分亦有变化，由于表面的化学变化，因而能够获得心部与表面性质各不相同优异性能。

化学热处理的转变是由物质中的扩散所引起，以及从选择得很恰当的各元素的表面上开始的。以前，“渗碳”这个词仅指用碳对软鋼进行的化学热处理而言。

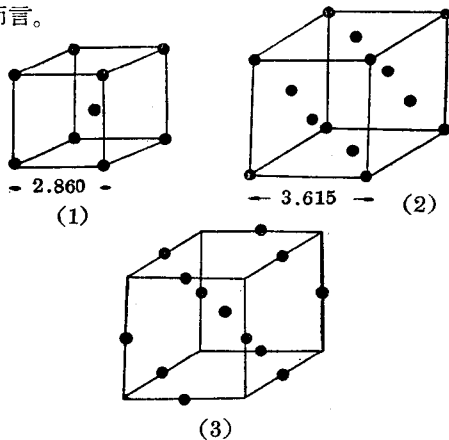


图 1 (1)环境温度下的 $\alpha$ 铁；(2)906°C下的 $\gamma$ 铁；(3)奥氏体： $\gamma$ 铁中碳的固溶体

由于平衡图理论成功地应用于实践，因而能够完善地解释渗透过程，并推广了“扩散”的这一“渗碳”概念。

为进行渗碳，必须在平衡图中找到需要渗碳元素和渗碳剂，以及一个足够高的温度范围使固溶体区域能够进行固溶体间的扩散。

## 二、表面硬化

在某些实际应用中，为了改善鋼的耐磨性而心部保持良好的冲击韧性(例如啮合的齿輪等)，有必要对含碳量低的鋼进行表面硬化。

渗碳的零件优于用硬鋼(高碳鋼——譯注)制造

的零件，往往由于尺寸与形状导致硬鋼产生淬火龟裂。

渗碳的元素应满足下面几个条件：

1. 必须能使 $\gamma$ 铁产生间隙固溶体，使固溶体通过淬火产生馬氏体。

间隙固溶体是由于极小尺寸的原子(碳、氮、氢)在晶格中固定的结果；为了使新的原子能在晶体结构的内部找到位子，这个条件是必不可少的。

$\alpha$ 态的铁(体心立方体)转变为 $\gamma$ 态(面心立方体)时，一种元素如碳的溶解，事实上在冷的条件下是不可能的，在热状态下就很方便：

(1) 在晶格中心找不到一个原子可以进入的位子；

(2) 晶格扩大了，小尺寸的原子能进入立方体的晶界。

2. 形成的馬氏体組織是脆的，低温回火(150~180°C)当将铁恢复到立方体状态，同时生产极細的铁和加入元素的硬质化合物的沉淀。

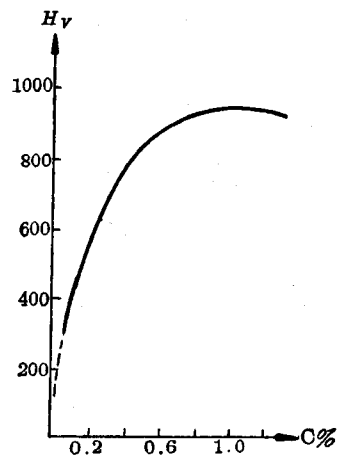


图 2 碳含量对馬氏体硬度的影响

3. 元素在 $\gamma$ 铁中扩散速度应很大，这样，小而輕的元素就能进入面心立方体晶格，在 $\gamma$ 混合晶体中能很好地被溶解。

4. 此元素由于气体成分的作用能被带到表面

层上而保证整个表面有规则地反应。

在加热作用下，气体的分子能进入 $\gamma$ 铁表面晶格原子间隙中，这就是吸收现象。

同时，分子溶解了，如自由原子的半径很小的话，就会象间隙元素一样地扩散，这就是扩散现象。

只有碳和氮能完全满足这些要求，因而得出了下列三个主要方法：

- (1) 只固定碳；
- (2) 同时固定碳和氮；
- (3) 只固定氮。

### 三、软钢渗碳

将超低碳钢或软钢的表面含碳量提高到0.9%左右，在一定的厚度上的含碳量则低一些，然后进行

淬火。淬火后的最大硬度值相当于C=0.85%的共析钢。

超过此含量，硬度迅速下降，另外，由于淬火后出现的残余奥氏体，硬度也会下降。

因此，一般碳钢的表面的含量都限于这个数字，至于特殊钢的含量，由于共析点含碳量较低而更小。

### 四、渗碳后的淬火

1. 长时间在高温下加热的金属是粗晶粒的，因而富于脆性；进行重结晶退火，由此，钢被再加热到 $A_3$ 以上(心部)，然后淬入水中。

2. 前面的操作事实上是对含碳量较低心部进行了适当的淬火，温度相当于渗碳层的 $A_3$ 点，大约是 $725^{\circ}\text{C}$ 。而 $925^{\circ}\text{C}$ 左右的淬火会产生过热淬火；加

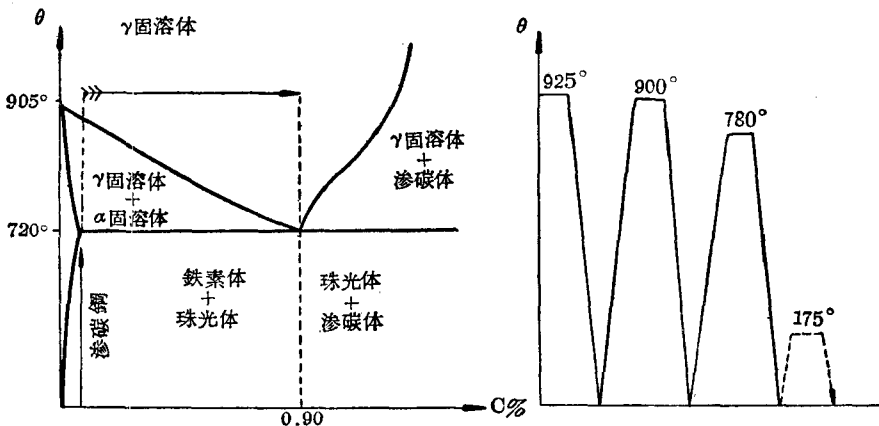


图3 超低碳钢渗碳后淬火的机理图

之过热层组织粗大。以 $800^{\circ}\text{C}$ 左右加热，然后淬入水中即能改善渗碳层。这样，钢的表面硬度很好，而心部却保持了很高的韧性。

使用软钢进行渗碳有一定的缺点：

1. 当渗碳时间一长，过热的影响就很大。而锰含量超过0.4%时更容易产生过热。

2. 心部内的机械性能比较差。

3. 为了使表面达到最高硬度，碳钢应在水中淬火，这样容易产生变形。

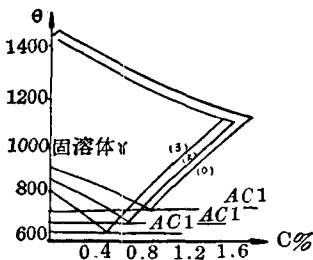


图4 Fe-C平衡图在加入镍作用下的修正 (根据 Scott)

### 五、现代渗碳方法

现代渗碳方法的目的一般为：

1. 选用一种渗碳方法，使心部和表面产生最合理的组织。

2. 避免零件变形，这样就无需再进行校正。

3. 使表面层产生有益的预加压力，以便显著地改善交变载荷下的疲劳强度。

## 六、鋼的晶粒度

粗晶粒鋼是脆性的，即对冲击及出現結晶断面現象很敏感。如果鋼进行了淬火和回火，这种脆性在回火后仍存在，那么可以說鋼是过热了。为在一次处理中得到正确組織，渗碳后应避免渗碳层及心部晶粒的粗大。为此采用了下列几种方法：

1. 可以采用細晶粒的鋼。鋼液在最終脫氧时加入 0.20% 左右的鈮或 0.03% 左右的鋇，可得細晶粒鋼。因为在 1000~1050°C 以前晶粒的长大是很弱的。

2. 可以使用一种晶粒长大能力差的特殊鋼，如鎳鋼。

3. 采用鎳、鉻和鉬鋼能降低渗碳温度和加热轉变的終了温度。

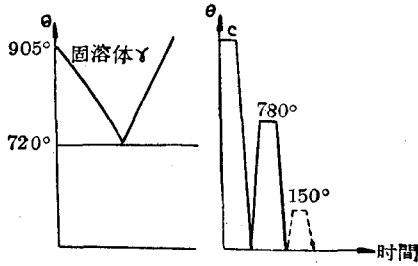


图 5 含鎳 3% 的鋼，渗碳后淬火的机理图

## 七、渗碳的特殊鋼

### 1. 鎳鋼

鎳能减低淬火温度，减小了淬火的临界速度，明显地增加了抗过热敏感性并使共析点的碳含量减少。

含鎳 3% 的鋼可在 780°C 进行油中淬火。

由于淬火温度不高，心部仍为細晶粒，特别是心部及渗碳区的临界点更接近。

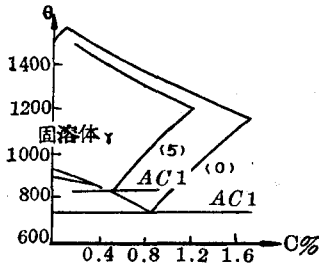


图 6 Fe-C 平衡图在加入 5% 鎳作用下的修正 (根据 Tofaute, Kuttner, Buttinghavss)

主要的类型：含鎳 2%、3% 和 6%。

### 2. 鎳-鉬鋼

鉬能增加抗过热敏感性及淬透性，并回火后硬度的下降使大为减弱。这些作用都很激烈；加入少量就能引起重要的效应。

主要的类型：

Ni=1.75% Mo=0.25%

Ni=4% Mo=1%

### 3. 鎳-鉻鋼

鉻能提高处理后各种机械性能和抗过热敏感性。能减低淬火的临界速度，并能产生一种延迟回火时变化的效应。另外，鉻还具有提高  $A_1$  (图 6) 降低  $A_3$  的特性，这就縮小了心部和渗碳层轉变最終温度的間距。



图 7

a) 硬鋼(高碳鋼)淬火后

H=700; R=250 公斤; K=0

b) 軟鋼淬火后

H=180; R=60 公斤; K=20

c) 軟鋼渗碳和淬火后

表面: H=700; R=250 公斤; K=0

心部: H=180; R=60 公斤; K=20

d) 渗碳和淬火的 Ni-Cr-Mo 鋼

表面: H=700; R=250 公斤; K=0

心部: H=280; R=120 公斤; K=10

H=硬度; R=强度; K=冲击韧性

形成脆性的碳化物是不适宜的，且可能引起回火脆性敏感性。加入 0.25% 以上的鉬能大大地减低回火脆性。

主要的类型：

Ni=3% Cr=0.75%

Ni=5% Cr=1.50% Mo=0~0.30%

Cr=1% Mo=0.25%

如此加入的元素，其效果不是相加，而是按乘法增长。特別同时加入鉻、鎳、鉬，效果更好。

## 八、有利应力的产生

零件表面最易受疲劳，最易受磨損，压应力区域的存在能增加零件的寿命，不易产生因疲劳而引起的断裂。往往，表面具有高的压应力較机械性能更高而没有压应力存在則更为有利。应用温度梯度的規律可以改变冷却时轉变的次序。可以先在心部产

生相变, 然后在外部产生转变, 并且改变表面应力的方向。增加含碳量为 0.10~0.90% C, 马氏体开始转变点降低到 150°C, 并增加转变孕育的时间。

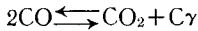
淬火包括下面两个过程:

- (1) 心部无应力的均匀转变;
- (2) 随着表面层厚度的增加, 渗碳层转变为马氏体。

因为膨胀只在渗碳层发生, 随着冷却在内部产生了收缩, 膨胀受到限制, 压应力就在渗碳层上产生。

## 九、渗碳工艺

1901 年 G. Charpy 提出一氧化碳可逆反应使钢渗碳:



然后在 1909 年, 他证实了要获得曾被怀疑过的渗碳现象, 气体在零件表面上需要有一定的速度。

根据经验表明, 在表面上形成的碳酸气扩散很慢, 限制平衡值低到不及炉气的平均成分, 就在表面上聚集起来。

### 1. 用渗碳箱渗碳

这种方法是将零件埋在碳基固体渗碳剂中, 然后装在封闭的箱中, 置于高温下。于是, 碳晶粒间的空气就与碳起反应, 得到丰富的 CO 和碳化氢化合物气体。碳在表面固定及向表面层中扩散后, 就可打开箱子, 将零件取出和淬火。

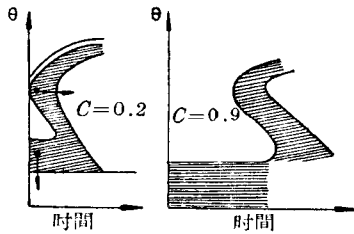
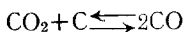


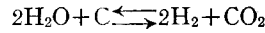
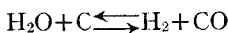
图 8 碳含量对亚共析体钢等温转变曲线位置的影响

渗碳剂:

主要由非结晶碳以反应体形式组成, 如木炭。加入碳酸钡盐作为助渗剂:



有时利用石灰浆将碳酸钡盐固定在木炭颗粒上, 这样一开始加热, 水蒸汽的排出就有助于 CO<sub>2</sub> 对零件的冲刷。另外, 气体与水产生平衡反应:



此外, 引入氢, 有利于加速渗碳反应。

表 1

保温时间(小时)	1	2	4	6	8
共析层深度(毫米)	0.14	0.25	0.37	0.46	0.62
总深度	0.55	0.75	1.10	1.30	1.50

典型的固体渗碳剂是 Caron 渗碳剂:

60% 木炭

40% 碳酸钡盐

渗碳剂在 800°C 分解, 生成有下列成分的混合气体:

CO=60%

H<sub>2</sub>=30%

CO<sub>2</sub>=2.5%

O<sub>2</sub>=1%

N<sub>2</sub>=6.5%

渗碳深度:

钢的性质: 超低碳软钢

渗碳温度: 925°C

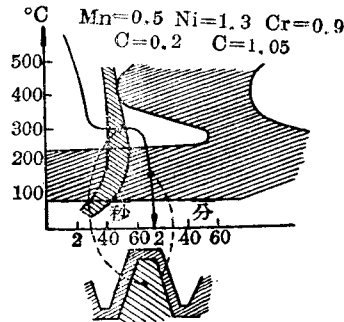
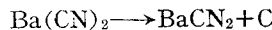


图 9 特殊钢表面产生压应力的处理示意图 (根据 Pomey)

### 2. 盐浴渗碳

零件浸渍在一定温度的熔融盐浴中, 以产生化学反应和扩散。渗碳剂来自碱性氰化物的 CN<sup>-</sup> 根。对 880~900°C 高温深度渗碳; 氰化物的作用就是和碱土金属离子结合, 给出如下的反应:



这碳或组成奥氏体中的固溶体或将碳酸气还原成 CO 盐浴的组分。

氰化物盐浴有毒性, 应避免分解得太快, 因此需经常加入少量的碱性氰化物使盐浴保持一定浓度。

用象碳酸盐和氯化物等稳定和易熔盐来达到稀释。前者被研究用在高温碳的深度渗碳, 而后者清



洗效果很好。

表 2 渗碳盐浴组分(%)

渗碳温度	880°C	900°C
NaCN	15	15
NaCl		25
KCl	15	
BaCl <sub>2</sub>	45	35
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	25

渗碳的持续时间及深度:

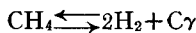
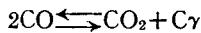
在盐浴中达到所需温度的时间是很短的, 对小零件来说, 不超过 5 分钟。操作需时 20~30 分钟, 从不超过 1 小时。

表 3 盐浴中渗碳的深度(1/10 毫米)

超低碳软钢	13NC6	
浸渍时间(分)	20'	40'
840°渗碳	1.5	2
890°渗碳	2.5	4

### 3. 气体渗碳

最简单的, 能产生碳的气体成分是一氧化碳和甲烷:



(1) 使用工业的 CO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气加入少量的气态碳氢化合物。

CO-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 为基础的混合气一般含有:

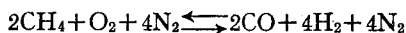
CO 40%

H<sub>2</sub> 20~40%

N<sub>2</sub> 40%

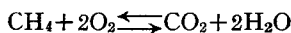
此气体可由木柴发生炉煤气或木炭发生炉煤气的混合煤气, 加入适量的水蒸汽还原 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 得到。

(2) 天然煤气主要由甲烷组成, 与空气混合按下式起反应:



此反应在 900~950°C 被镍催化。

需要有适量的甲烷, 使副反应还原到最小:



(3) Renault 方法在于将城市煤气与空气按适

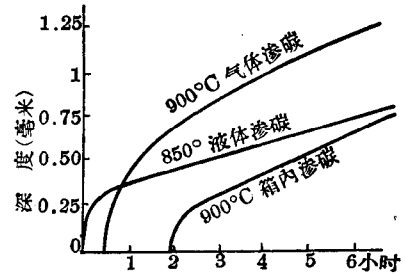


图 10

当比例混合, 并在 1000°C 以镍触媒进行催化燃烧, 然后不经冷却以木炭还原为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

气体渗碳法的优点是:

温度的精确性、均匀性良好;

渗碳温度比较低(840~850°C);

工作条件更清洁。

总的来说, 气体渗碳是最好的渗碳法。

## 十、三种渗碳法有效渗碳深度的比较

用液体渗碳法, 零件能很快地达到盐浴温度, 渗碳的开始几乎是同时产生的。气体渗碳, 加热就比较慢, 和前者相比, 渗碳的开始就滞后了。

固体渗碳, 热的透入特别慢, 尤其是需要穿透相当厚的渗碳剂才能达到零件时, 更为如此。

渗透(吸收)规律的精确性随着渗碳方法而不同, 具有一定程度的不精确的变化。

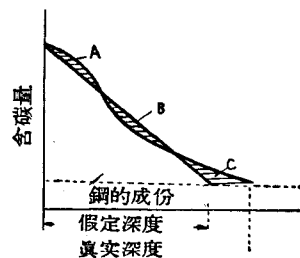


图 11 假定的渗碳深度的定义  
面积 B = 面积 A + 面积 C

720° 左右扩散开始, 温度上升到规定数值(925~950°C), 扩散也就加剧。

这个过渡阶段愈短, 对预计的随后进行的等温反应的结果愈精确。

从渗碳箱渗碳(加热慢)到气体渗碳, 再到液体渗碳(加热很快), 使预测的正确度愈来愈高。

Harris 表明, 含 0.15% 碳钢的, 气体渗碳的假

定深度由以下关系给出:

$$x=0.600 \sqrt[3]{t} \quad 950^{\circ}\text{C}$$

$$x=0.575 \sqrt[3]{t} \quad 925^{\circ}\text{C}$$

$$x=0.525 \sqrt[3]{t} \quad 875^{\circ}\text{C}$$

$$x=0.450 \sqrt[3]{t} \quad 800^{\circ}\text{C}$$

$t$  以小时表示。

图 11 所示的渗碳假定深度介于真实曲线和自曲线起点开始的直线间, 阴影线表示面积一致。

## 十一、渗碳和淬火零件的变形

由于渗碳和淬火引起的变形, 可采取下列措施以减小之:

(1) 在最后加工操作以前,  $700^{\circ}\text{C}$  回火可消除其剩余应力;

(2) 采用特别的装置来支撑零件, 以免在高温下零件蠕变;

(3) 在  $800\sim 950^{\circ}\text{C}$  的温度范围内, 减低加热速度。在渗碳前通过正火处理, 使渗碳零件的结构均匀化;

(4) 转变的同步性: 在盐浴中 ( $\Theta = \sim 225^{\circ}\text{C}$ ) 或热油 ( $\Theta = 125^{\circ}\text{C}$ ) 中保持几分钟, 然后慢慢冷却到周围温度。

## 十二、氰化和碳氮共渗

氮的原子直径稍比碳的小, 也是一种间隙元素, 它与铁构成的平衡图的形状与 Fe-C 平衡图中的纯铁区域相同。

碳与氮同时以扩散方式渗入, 可以得到很高的表面硬度 (1,000 维氏硬度)。但碳奥氏体和氮奥氏体的形成机理有某些不同之点:

(1)  $\gamma_n$  的成形温度 ( $590^{\circ}\text{C}$ ) 比  $\gamma_c$  的低 ( $720^{\circ}\text{C}$ );

(2) 随着温度的升高, 碳和氮的扩散速度增长各不相同。

三种不同类型的反应:

(1) 铁为  $\gamma$  态时, 碳和氮在高温下同时溶解;

(2) 在中等温度下, 氮先溶于  $\gamma$  相区域, 而碳溶于  $\alpha + \gamma$  相区域;

(3) 温度在  $590\sim 720^{\circ}\text{C}$  时, 仅氮被溶解, 碳在  $\alpha$  铁中不溶解。

固溶了 0.3% 氮的奥氏体能使铁-碳平衡图的转变温度  $A_1$  降低至  $600^{\circ}\text{C}$ 。

被处理的零件在  $625^{\circ}\text{C}$  加热, 然后浸入  $200^{\circ}\text{C}$  左

右的盐浴内 (氮降低淬火的临界温度), 表面生成了碳和氮的馬氏体。

由于温度梯度不高, 变形大大减少。

对于中碳钢, 由于淬火前它的转变点比零件其它部分的低, 不用担心在表面层会出现馬氏体。对某些零件来说, 表层可以获得高的机械强度。一般选用 35 CD 4 类型的钢 ( $C=0.35\%$ 、 $Cr=1\%$ 、 $Mn=0.8\%$ 、 $Ni=0.30\%$ 、 $Mo=0.25\%$ )。

零件在  $850^{\circ}\text{C}$  左右处理, 渗碳厚度可达  $0.2\sim 0.4$  毫米, 然后淬入稍高于  $180^{\circ}\text{C}$  的盐浴中。

在这些条件下, 渗碳层的  $MS$  点对这种钢来说是  $180^{\circ}\text{C}$ , 渗碳层为奥氏体, 而心部转变为贝氏体和馬氏体的混合组织。

随后在静止空气中冷却, 心部贝氏体和表面层转变为馬氏体。

低温回火 ( $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ) 使含碳的馬氏体分解, 引起了软化, 但并不减低表面层的硬度, 因表面层含氮的馬氏体在更高温度下才分解。

## 十三、氰化

碳和氮在  $0.2\sim 0.3$  毫米厚度的表面层上扩散, 以提高其耐磨性。氰化区域不需要校正。

零件浸渍在一定温度下熔融的盐浴中, 以产生化学反应和扩散。

对普通软钢或中碳钢 (一般的或特殊的) 进行浅度的氰化, 在  $\gamma$  态 ( $800\sim 840^{\circ}\text{C}$ ) 或  $\alpha$  态 ( $660\sim 700^{\circ}\text{C}$ ) 反应如下:

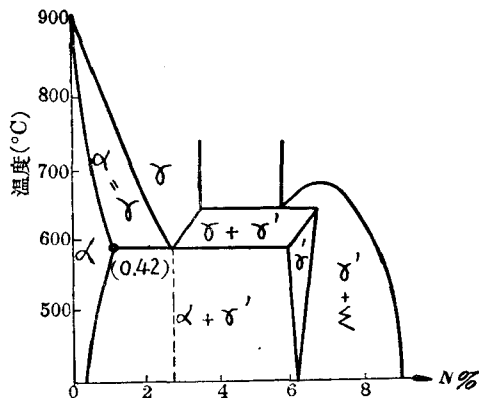
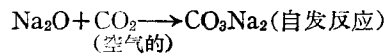
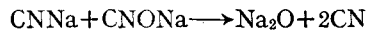


图 12 铁-氮状态图的开端部分 (根据 Lehrer)

氰沒有釋出自由离子  $CN^-$ ，碳和氮同时对鋼作用，化学反应和扩散后，零件就被淬火了。

氰化的优点是加热均匀和有規則的化学反应，即使是处理有細长的凹凸不平的空心零件也是如此。

在低温氮化时 ( $\sim 690^\circ C$ )，中碳鋼和高碳鋼心部仍为  $\alpha$  态的，应阻止氰酸盐和氧化物的含量，以免反应太激烈而产生脆性的碳氮化物。

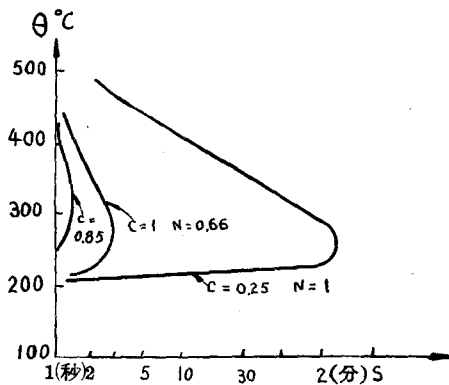


图 13 鋼的含氮量对奥氏体-貝氏体转变孕育時間的影响 (根据 J. Pomey)

操作持續時間一般不超过 1 小时；最后，为了避免淬火后产生残余奥氏体，需进行特殊的冷处理 (液态氮) 或喷射铁丸处理。

## 十四、碳氮共渗

这是一个在 30 多年以前就提出的方法，近几年来，由于能使重要零件硬化而不产生变形，提高了硬度，且获得十分高的压应力，因而有了很大的发展。

气体渗碳剂以碳氢化合物、气态氮为基，有时还有一氧化碳。

表 4 氰化盐浴的組成 (%)

氰化溫度	820~840°C	680~700°C
NaCN	27	2
KCN		2
NaCl	27	44
KCl		44
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40	
KOCN	5	8
NSCN	<1	<1

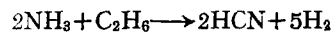
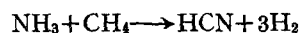
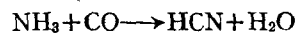
一般愿选用气态氮与甲烷和乙烷的反应，而不采用一氧化碳，因为上述反应不产生对渗碳有害的水蒸汽。

有时用包含有  $CH_3CN$  乙腈的渗碳气体 ( $CO=20\%$ ,  $H_2=40\%$ ,  $N_2=40\%$ ) 来代替烟和氨。

表 5 盐浴渗碳深度 (0.1 毫米)

鋼 的 性 质	35 CD 4	
浸漬持續時間 (分)	20'	40'
840°C 渗氮化	4	6

气态氮与碳的化合物起作用，生成氢氰酸：



采用乙腈的好处在于同时能供給碳和氮。

事实证明：在一定的時間和給定溫度下渗碳的量是与混合气体中活性氮的数量有关。这是由于这两种元素同时存在时，它們的扩散系数都分别增长。

碳氮共渗后，观察到两种主要組織的情况：

- (1) 表面层是白色脆性的，溫度减低，但厚度增加；
- (2) 表面层下为奥氏体和馬氏体混合組成的区域，含氮量越高，奥氏体成分越多，也就是說碳氮共渗是在較低的溫度下进行的。

## 十五、碳氮共渗用鋼

細晶粒、用鋁脫氧較好的鋼，可以在碳氮共渗后进行一次淬火。鋁和氮形成了很薄和很硬的一氮化鋁 (NAI) 的表面层。选择碳氮共渗鋼的理由是由于下列条件决定的：

(1) 降低心部加热时的轉变溫度；

适用于高度机械化的現代装备；

可以减少淬火时的变形；

有助于氮的溶解。

(2) 貝氏体淬火不变形的性能；

由于含碳量的增加，大大地改善了这种性能。

与碳化物形成元素間，象 Mn、Cr、Mo 应有合理的比例，这些元素大大地增加了奥氏体的孕育時間。

## 十六、处理的特点

### 1. 在法国的情况

为了在高温(800~825°C)下碳氮共渗, 使用部分燃烧过和清洗过的城市煤气, 加入丙烷和氨; 或用处理过的煤气发生炉的煤气; 或用水洗过的煤气, 加入丙烷和氨; 或用以下物质的汽化和裂化产物:

(1)  $C_{10}H_6$  (松节油) 和乙醇的混合液体, 加入氨;

(2) 四乙撑五胺和乙醇的混合物, 有或无  $C_{10}H_2$ 。

在3或4小时内得到0.3~0.4毫米的厚度。

### 2. 在美国的情况

主要利用天然煤气和氨, 或用丙烷和氨在600~700°C间进行处理。

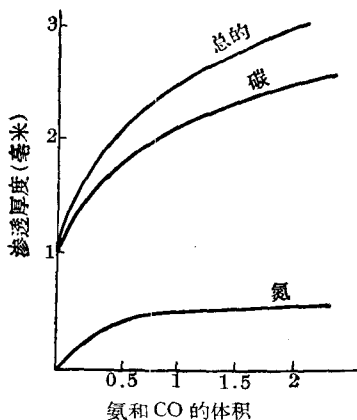


图 14 软钢于1,000°C/0小时的碳氮共渗 (根据 Bramley)

## 十七、低温碳氮共渗

低温碳氮共渗是在Fe-C共析成分的 $A_1$ (720°C)以下和Fe-N平衡图的共析点的(590°C)以上进行的。

在低于 $A_1$ 的温度下, 铁素体为碳所饱和, 因此再也不可能使这一元素扩散。

相反, 氮在 $\alpha$ 相中很容易扩散, 假使温度超过590°C, 则一旦达到饱和就形成了 $\gamma$ 相。

随着氮含量逐渐增加,  $\gamma$ 得到发展而 $\alpha$ 相减弱; 于是碳能被溶解并在奥氏体中扩散。当表面层的成分接近Fe-C-N的共析成分时, 就能使铁素体完全

消失。

表 6 几种钢最佳的处理条件

成分						
C	0.85	0.55	0.42	0.35	0.85	0.39
Mn	0.40	0.45	0.65	0.55	0.65	0.63
Cr	—	—	0.95	1	1	0.97
Ni	—	—	—	—	0.30	0.38
Mo	—	—	—	0.25	0.25	0.22
温度°C	750	780	810	810	810	810
持续时间	3小时	2小时 30分	1小时 45分	1小时 45分	1小时 45分	1小时 15分

由于氮的浓度很高, 假如冷却没有到达室温以下, 则淬火后的残余奥氏体将会很多。

## 十八、附加处理

马氏体在很低的温度下转变 (对N=2.25, Ms为30°C, 而对C=0.90, Ms为250°C), 在碳氮共渗层里的残余奥氏体的数量比渗碳层里的更多。

应调整残余奥氏体的数量, 使它正好适合碳氮共渗层使用的需要。

(1) 冷却作用 淬火后, 冷却继续进行到室温以下, 使奥氏体继续向马氏体转变。冷却一般限止在-20°C或-40°C, 使用-80°C的较少。钢的加入元素越多(主要是形成奥氏体的元素Ni-Mn), 则温度应越低。

(2) 喷丸作用 为了减少残余奥氏体的数量, 也可采用淬火或回火零件的喷丸法; 金属丸使表面层冷硬化, 就引起了 $\gamma \rightarrow \alpha$ 的转变。

用此操作过程所得的硬化不仅由冷作硬化取得, 并且与冷作硬化同时产生的应力有关, 特别是与随着残余奥氏体的转变使比容增加有关。

## 十九、氮的溶解

### 1. 渗氮

渗氮就是某些特殊钢用氮来进行渗入热处理; 软钢用碳的标准渗碳方法和碳氮共渗方法, 都是在奥氏体范围内进行, 渗氮是氮在低于590°C的温度下的 $\alpha$ 相区域被溶入的结果。

因为 $\alpha$ 固溶体提供了很大的范围。虽然在室温下溶解度很低(0.001%), 但在590°C就提高到0.42%。

渗氮的目的是在渗氮后无需其它热处理的情况下获得大的硬度。

氮对普通碳素钢的机械性能的影响并不显著；铁的硬度(H=90)在加入0.16%的氮后，只提高到H105；氮化四铁 $NFe_4$ 的硬度与渗碳体 $Fe_3C$ 的硬度是相似(Hv=800)，其组织 $Fe-Fe_4N$ 似乎应和珠光体 $Fe_3C-Fe_3C$ 的硬度相似。因此普通碳素钢的渗氮并没有什么益处。

添加剂是必要的；由于在 $\alpha$ 铁中形成不溶的特殊碳化物，并且以很细小的颗粒沉淀，因而渗氮会使硬度增加。元素Cr、Mo、Al、W使氮的扩散受到抑制，这样在高硬度(Hv=1,200)的表面层上浓度大大增加；对摩擦面来说，这个表面层并不太脆。

## 2. 渗氮钢

在实际生产中，加入元素对所得结果的作用都经过十分精确的调整。

加入剂的影响一般如下所示：

(1) 铝：抑制扩散并形成提高硬度的氮化物的作用最大；

(2) 铬：和铝的作用一样，只是程度差一些，但能改善心部的性能；

(3) 钼：改善亲和力，防止了回火脆性。

薄的零件，要以最小的硬化深度而得到最大的硬度，那么含铝量可提高至1.2%。相反，尺寸很大的零件，要求增大渗氮层的脆的硬化深度，可将铝减至0.5%。

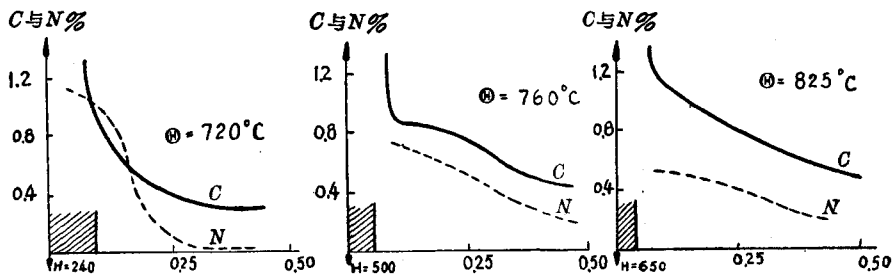


图 15 在 720°C、760°C、825°C 下 4 小时的碳氮共渗 (根据 Rengstorff)

操作时将干燥空气通入盐浴槽以引入氧。处理的温度在 550~590°C 之间。

所获得的硬度随钢种而不同：低碳钢为 550~650 维氏硬度；渗氮钢为 1,200 维氏硬度；不锈钢和自硬钢为 1,000~1,200 维氏硬度。

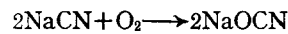
经观察证实，合金钢或非合金钢零件和生铁零件的耐磨性和疲劳极限均有明显的增加。 $x$  光衍射

表 7 标准的渗氮钢

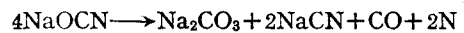
C	Cr	Mo	Va	Al	Ni
0.3	2.5~3.5	0.2			
0.3	2.5~3.5		0.3		
0.3~0.5	1.5~1.7	0.3		0.5	
0.3~0.5	1.5~1.7		0.3	0.5	
0.3	1.2	0.3		1	3.5
0.45	1.5~1.7	0.4		1.2	

## 3. 盐浴渗氮

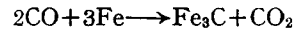
当氰化钠在空气中溶解时，产生了部分氧化而生成氰酸钠：



氰酸钠加热溶解，生成碳酸钠、一氧化碳及氮：



这个反应被铁催化，一氧化碳与铁按下式反应：



氰酸盐在较低温度下是稳定的，所以在不超过 550°C 的温度下操作时，钢吸收的氮很可观；在此温度下被固溶的碳的数量是可忽略的。

最近几年在德国已采用盐浴进行的新的渗氮方法。

渗氮的标准处理方法需要的时间很长；但以这种方法，澄清在主要含有氰化钾(KCN)和氰酸钾(KCNO)的盐浴中约 2 小时，即可以获得 0.4~0.5 毫米的渗氮层。

图表明，渗氮层是由  $Fe_3N \cdot Fe_4N$  和 20% 左右的  $Fe_3C$  构成的。

由于使用盐浴渗氮并不能经常获得足够的渗氮厚度，在此情况下，应选用气态氮渗氮。

## 4. 气体渗氮

气体渗氮在 520°C，于部分分解的氨中进行。

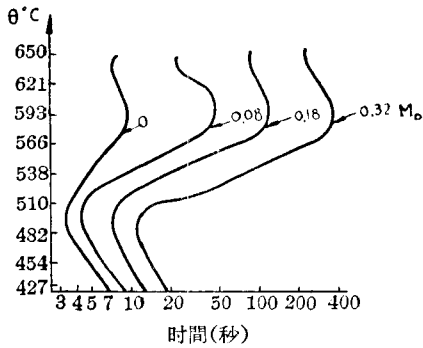


图 16 对含 C 0.4%、含 Cr 0.9% 的钢，不同钼含量对两种转变形式孕育时间的影响 (根据 Hodge, Giouc 和 Storm)

原则上， $\text{NH}_3$  的浓度越大，表面硬度越大，硬化深度越小；事实上只有含 1.5~2% 的铬，不含铝的钢是符合上述条件。

良好的操作在开始时分解氨以 35% 的比例保持几个小时，以生成“白色层”，然后将百分比增加到 85%，以保证供应白色层所需的氮。

处理持续时间约 50~100 小时，产生如图 9 所示不同深度的硬化。

## 5. 预先热处理

淬火、退火或回火钢，假如只考虑其渗层的硬度的话都可以进行渗氮。相反，如果心部已经过调质处理，则可显著地改善交变载荷下的持久强度性能。

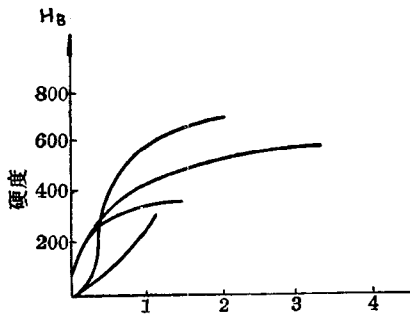


图 17 添加剂对渗氮层硬度的影响 (根据 French 和 Homerberg)

实际上渗氮层无法用刀具切削加工，也不能进行校正，零件应在操作前加工，要求有一个约 100 公斤/毫米<sup>2</sup> 的抗拉强度。其最佳组织为索氏体。

回火的温度比渗氮的温度高，以免产生总体积或尺寸变形；相隔 110~130°C 温度一般是可行的。

渗氮后缓慢冷却，这样不致产生应力，应力松弛会引起变形。

## 6. 渗氮过程中体积的变化

渗氮时会伴随渗氮层比容的增加；同时生成的氮引起脱碳，减少了非渗氮部分的比容。

渗氮层浅，则其膨胀程度也差，它随温度及铝和铬的浓度的倒数而增长。

表 8

钢的成分 C: 0.35 Cr: 1.5 Al: 1 Mo: 0.2				
时 间		96 小时		
温 度	膨 胀	470°C	500°C	520°C
		1/100	2/100	4/100

## 十九、渗氮的优缺点

### 优点

- (1) 表面硬度比淬火层高得多；
- (2) 变形小；
- (3) 表面压应力很高，疲劳极限增加；
- (4) 受热硬度保持不变。

### 缺点

- (1) 操作时间长：80~100 小时；
- (2) 硬化厚度小（100 小时后为 0.3 毫米）；
- (3) 必须对预先热处理达到高强度的金属进行切削加工。

## 二十、碳、氮和硫同时共溶-硫-氰处理

硫-氰处理方法应用于铁合金，通过表面百分之几毫米的硫、碳和氮的组合来达到改善其摩擦性能和强度的目的。

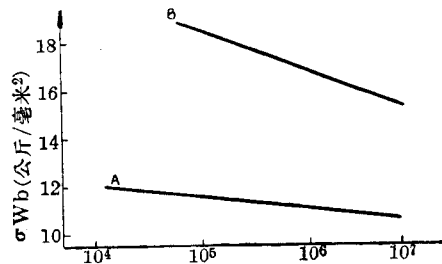


图 18 以 35 CD 4 钢制成的曲轴挠度强度的 Wöhler 曲线

(1) 将材料处理到达 90 公斤/毫米<sup>2</sup> 强度后进行表面硬化;

(2) 将材料处理到达 90 公斤/毫米<sup>2</sup> 强度, 然后进行 90 分钟輕微的渗氮处理。

硫由于被吸附, 会在鋼的表面上生成一层硫化物的薄膜, 或向心部扩散。

反应将随温度而变化; 反应在以下各种溶盐浴槽中进行: 碱土金属碳酸盐; 碱土金属氰化物; 碱土金属氰酸盐; 碱土金属硫化物, 亚硫酸盐或硫代氰化物。

例如: NaCN: 20%, KCNO: 30~60%, Na<sub>2</sub>S: 1.5%, 碳酸盐。

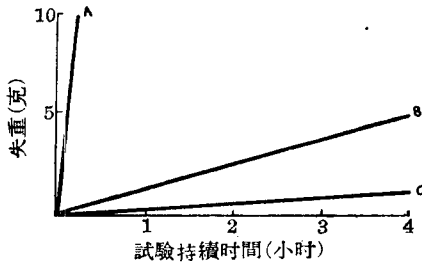


图 19 35 CD 4 鋼制的曲軸耐磨試驗結果  
A. 未处理; B. 渗碳的; C. 渗氮的

在 570°C 下处理 2 1/2~3 小时。根据 Courtel 的图 21 和 22 给出了渗氮层深度随时间变化的关系以及表面深度与硫含量变化的关系。

能获得几微米厚的多孔、不均匀和脆性的表面层。在表面层下可观察到的区域为氮化物针状化合物形式或是以細颗粒附聚物形式析出。x 衍射分析能看出一定数量的 FeS 和 Fe<sub>2</sub>N。

H. Bücrlé, R. Courtel 和 F. Sebilléau 对含 C0.35% 的硫化鋼进行观察可看到一个十分之几毫米宽的扩散区域, 并含有大量的沉淀物; 表面的硬化层是由約 20 微米厚的脆性层所构成。

由于 2% 硝酸酒精剂的浸蚀, 沉淀物在铁素体中显示出来。

对同样条件下硫氰处理的另一試样, 用电解浸蚀 (10% CrO<sub>3</sub> 水溶液), 观察到珠光体中有这些沉淀物。铁素体中的有一些针状析出物在珠光体前停止或者它的弧綫沿着珠光体; 而其余的則向珠光体内渗入。

硫氰处理同时配合使用附着的、热的 MoS<sub>2</sub>, 可以得到卓越的效果。硫氰处理可防止摩擦, 使摩擦系数从 0.12 降到 0.09; 使用 MoS<sub>2</sub>, 則更下降到 0.04~0.06, 因而也减少了发热。在某些条件下,

可用来代替潤滑油。

潤滑油有两个明显的作用, 即能使表面隔离、转变和扩散摩擦而引起的热量。

二硫化鉬的第一种作用很显著, 但第二种作用較差。

应用: 齿輪、拉絲模、模板等, 硫氰处理后进行通常的淬火使形成的表面层消失, 但時間很短的高頻加热淬火能获得較好的耐磨强度及高的硬度。

硫氰处理的方法是将零件浸入預先在 130°C 加热的混合溶液 (1,000 克苏打和 37% 和 50% 的硫磺)。零件取出时呈黑色, 耐磨性比未处理过的零件好多了。

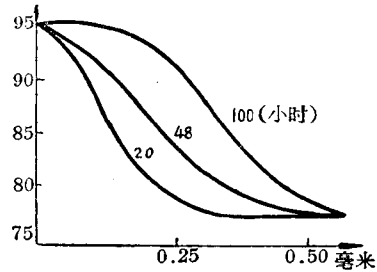


图 20 525°C 下持續時間对渗氮层中硬度分布的影响 (根据 Floc)

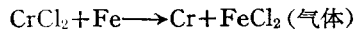
## 扩散渗金属法

大部分金属和类金属和一定的金属紧密接触会产生扩散现象和提高鋼表面层的含量渗碳和渗氮不过是总問題里的一个重要的特殊情况。

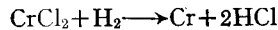
## 二十一、渗 鉻

鋼零件渗鉻能把鉻元素作为抗腐蚀、抗磨損剂发挥最大效用。

气体介质中的反应大致如下:



Cr 在金属中扩散



第二个反应会使零件重量增加; 鉻的富集比铁的損失多得多。

用此方法可以形成表面合金化, 含鉻量可达到 20%; 用超低碳軟鋼經 2~15 小时处理能渗透十分之几毫米。

需渗鉻的零件首先装在由粉状鉻和惰性敷底物組成的渗鉻剂的箱子内。然后用氯化物, 作为鉻的载体; 氯化物是在有催化剂 (氯化鉍) 的情况下, 通入以盐酸作用于鉻铁和非活性物质 (碎的瓷器) 混合物所获得的氫气而获得。

由于和渗铬剂接触，零件的表面常常是无光泽的。

## O. N. E. R. A 方法 (Galmiche)

此方法的特点是采用了氟化铬蒸汽来传递铬；氟化铁在高温下是不挥发的，在处理时对零件不产生附带的反应，大部分加入的铬未被沾污；加之需渗铬的零件不是放在渗铬剂内，而是放在旁边。

在氢气中氟化铬生成氟氢酸，氟氢酸与铬生成氟化铬，氟化铬的沸腾温度比扩散所需的温度高。

反应大致如下：



如前所述也使重量增加。

此方法与前面的作比较，其优点为：表面光滑并有光泽；零件加热快，因而可大大缩短处理时间。

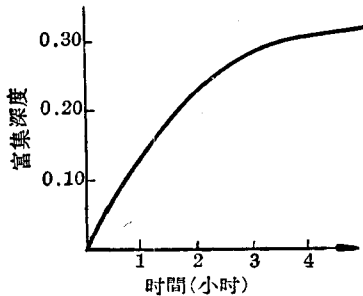


图 21 中碳钢硫氰共渗处理(根据 Courtel)

## 二十二、碳的影响

在纯铁或低碳软钢中，铬的扩散是比较容易的。表面层迅速地富集成含量能达到 60% 的铁铬固溶体，形成的表层是不氧化的，硬度差但韧性很高。

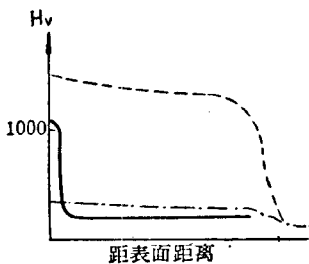


图 22 中碳钢的硫氰处理

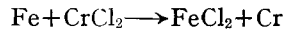
用含碳量较高的钢 (C: 0.4%)，形成很硬的 (800~1,000 维氏硬度) 碳化铬使硬化层厚度大大减小。其用途可以抗氧化 (厚度超过 0.1 毫米)；耐

磨耗，只具有一层很薄的硬膜时才能起这个作用。

与优质的铬不锈钢相比，镀铬的优点很多，假如零件是大尺寸的，则可以大大减低费用，而效果是一样的。

## 盐浴中渗铬

氯化铬也是活泼的元素，与溶解的氯化钡一样保存在稀释剂中。



对这个反应有许多不同的修正：如应用更易熔的盐类：CrCl<sub>2</sub>: 30%、BaCl<sub>2</sub>: 49%、NaCl: 21%；或将氯化氢气体通入盐浴中；在盐浴表面上通氢气或氯气。

为使反应活泼，应在高温 1, 100~1, 200°C 下进行。

## 二十三、渗 铝

钢的渗铝解决了钢的抗氧化这个重要的问题。

Fe-Al 状态图表明了铁旁边一个宽广的固溶体区域，而后是化合物的固溶体。因此铝在铁中的扩散是可能的。

渗铝剂的组成为：铝粉：48%、氧化铝：49%、氯化铵：3%。

后来 Martin 和 Weiss 更精确地提出了工艺的最佳条件，特别是组成为：铝粉\*：45%、氧化铝：45%、氯化铵：10%、萘：2% (为了排除空气)。

在 900°C 渗铝后，零件被置于 850~925°C 下约 30~50 小时，这使铝含量减至 25% 左右，并由于扩散，渗铝层厚度可达约 1 毫米。在 925°C 以下金属完全不氧化。

硫化气体的接触表面最好钝化。一般在高温下使用的零件用铝保护：炉子和锅炉的零件、燃烧室的零件、过热器、热交换器。

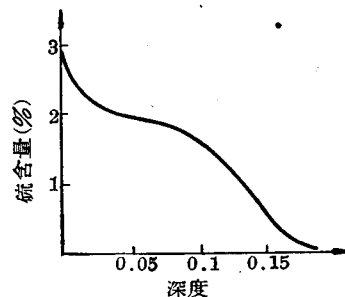


图 23 表面硬化深度(根据Galmiche)

\* 原文为 alumine 恐有誤，应为 aluminium—譯者注



渗铝主要可应用在工业或取暖用的热气发生炉的构造中。它能保护热交换器的管子不受烟及管子冷却后因浓缩而产生的腐蚀作用。

钢: C=0.4    钢: C=0.2

含碳 0.4 的钢,脱碳层深度 0.4 毫米,再进行渗铬和渗氮。

## 二十四、渗 硅

目前,气体渗硅已进入工业生产阶段,而盐浴渗硅还停留在实验室阶段。硅的扩散比铬和铝更差;为了在 6 小时内获得 0.1 毫米的厚度,铝需加热到 925°C,铬加热到 1,025°C,而硅则要 1,125°C。

IHRIG 工业方法用碳化硅作渗硅剂,向碳化硅通入 1,000°C 的氯气。在 2 小时内渗硅层达到 0.8 毫米。

获得的 Fe-Si 表面层含硅量为 15%,表层牢固而富有韧性虽经受变形而不发生龟裂。

硅的迁移将碳向心部推移,对软钢来说这是无关紧要的;相反,硬钢的渗硅层内部含碳量能达到

0.90%,因而会引起内层很大的脆性。

将含有硅酸盐、碳酸盐、氟化物和溶剂的电解液在 1,000°C 下加热电解,可得到含硅量 50% 的表面层。

渗硅的主要应用在抗高温氧化;抗硝酸、盐酸、硫酸;抗磨损等场合。

## 二十五、渗 锌

在常温下要获得良好的抗湿蚀性,可以采用渗锌。在 350~375°C 下将零件与锌粉接触;根据处理温度不同,可以获得灰色、多孔的薄层或是脆性的粗晶粒层。在 360°C 下处理 6 小时可得到约 0.05 毫米的厚度。处理后检查金属表面层指出只有一层 FeZn<sub>7</sub> 或 FeZn<sub>10</sub>,加热后转变为 FeZn<sub>3</sub>。

对铁来说,此表面层是阳极的;表面含锌量越高,防锈性能越好。

## 参 考 文 献

- [1] J. Cournot: Cours de Métallurgie.
- [2] Général C. Grard et J. Cournot: Métaux et Alliages.
- [3] A. Sourdillon: Traitement thermique des aciers de construction.
- [4] J. Pomey: Précontraintes et durcissement superficiels.

(杨 苑译自《La métallurgie et la Constructoin mécanique》1962 年 94 卷 1~2 期 33~39 页,171~179 页 严国泰校)

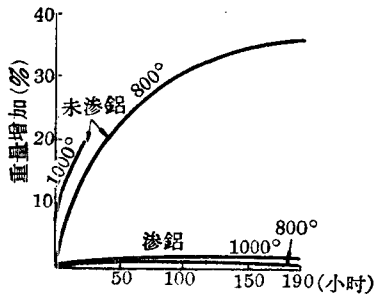


图 24 处理时间对重量增加%的影响