

鋼鐵表面處理學



原書編者

金屬熱處理技術便覽 一日刊編集委員會

金屬表面加工理論 一大谷南海男

表面熱處理 一河口益夫等編集委員

王龍祥 編譯

漢文書局

鋼鐵表面 處理學

原書編者 { 金屬熱處理技術便覽—日刊編集委員會
金屬表面加工理論—大谷南海男
表面熱處理—河上益夫等編集委員

王 龍 祥 編譯

復 文 書 局



鋼鐵表面處理學

目次

第一章 金屬表面加工法

- 1.1 金屬表面加工法與加工學..... 1
- 1.2 關係協會及其活動..... 4

第二章 合金的平衡狀態圖

- 2.1 合金的平衡狀態圖..... 6
 - 2.1.1 相律..... 6
 - 2.1.2 一成份系..... 9
 - 2.1.3 二成份系..... 12
 - 2.1.4 平衡狀態圖的理論..... 19
- 2.2 平衡的偏離..... 26
 - 2.2.1 固相線的偏離..... 26
 - 2.2.2 過飽和與析出..... 27
- 2.3 Fe-C系的平衡狀態圖..... 28
 - 2.3.1 純鐵的變態..... 28
 - 2.3.2 Fe-C系的平衡狀態圖..... 29
 - 2.3.3 熱處理引起的組織變化..... 31
 - 2.3.4 表面淬火法..... 34
- 2.4 合金的構造與性質..... 34
 - 2.4.1 固溶體..... 35
 - 2.4.2 規則格子..... 36
 - 2.4.3 金屬間化合物..... 37
 - 2.4.4 合金的性質與缺陷..... 37

第三章 金屬的表面

- 3.1 加工後的金屬表面..... 45

3.1.1	Beilby 層與塑性變形層	45
3.1.2	表面加工引起的其他變質	46
3.1.3	表面粗度	47
3.2	表面皮膜	50
3.2.1	性質	50
3.2.2	方位排列性	50
3.2.3	表面皮膜與機械性質	51
3.3	反應性與活性點	53
3.3.1	表面的缺陷與活性點——互視性的觀察	53
3.3.2	差排與坑洞的形成——微視性的探討	57
3.4	表面的熱力學	62
3.4.1	表面能量	63
3.4.2	界面的性質與不純物的偏析	65
3.4.3	固相界面的性質	68
3.4.4	表面能量的測定法	70

第四章 滲碳與氮化

4.1	前言	73
4.2	滲碳理論	73
4.2.1	滲碳反應機構	73
4.2.2	鋼在 $\text{CO} + \text{CO}_2$ 混合氣中的滲碳情況	74
4.2.3	鋼在 $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ 混合氣中的滲碳情況	79
4.3	滲碳的種類	80
4.4	滲碳用鋼	81
4.4.1	滲碳用鋼必備條件	81
4.4.2	合金元素的影響	83
4.4.3	滲碳用鋼與適用範圍	85
4.4.4	異常組織與異常鋼	85
4.5	固體滲碳	86
4.5.1	固體滲碳劑	86
4.5.2	促進劑的影響	87
4.5.3	固體滲碳的操作	89
4.6	鹽浴	97

4. 6. 1	鹽浴應具備的條件	99
4. 6. 2	鹽浴的種類	99
4. 6. 3	鹽浴的劣化及侵蝕作用	100
4. 6. 4	鹽浴的管理	100
4. 6. 5	實用的鹽浴	102
4. 6. 6	鹽浴爐	102
4. 7	液體滲碳	105
4. 7. 1	液體滲碳反應	106
4. 7. 2	液體滲碳劑	107
4. 7. 3	實用液體滲碳劑	110
4. 7. 4	液體滲碳操作	111
4. 7. 5	液體滲碳爐	113
4. 8	氣體滲碳	113
4. 8. 1	各種氣體的性質	114
4. 8. 2	氣體滲碳反應	116
4. 8. 3	滲碳用周圍氣的合成法	116
4. 8. 4	露點與含碳量	122
4. 8. 5	實用的合成氣體	126
4. 8. 6	管理周圍氣的測定器	126
4. 8. 7	氣體滲碳操作	130
4. 8. 8	鋼的處理實例	133
4. 8. 9	周圍氣處理爐	134
4. 9	氣體滲碳氮化	137
4. 9. 1	適於滲碳氮化處理的機件與鋼種	138
4. 9. 2	氣體滲碳氮化操作	140
4. 9. 3	鋼經滲碳氮化處理後的種種性質	142
4. 9. 4	氣體滲碳氮化處理爐	146
4. 10	高溫滲碳	147
4. 11	氮化	148
4. 11. 1	Fe - N 平衡狀態圖	149
4. 11. 2	氮化理論	149
4. 11. 3	合金元素的影響及碳化鋼	150
4. 11. 4	氮化層의各種性質	153

4.11.5	氮化操作	154
4.11.6	氮化爐	156
4.11.7	氮化促進法	156
4.11.8	不銹鋼的氮化	157
4.11.9	工具鋼的氮化	158
4.11.10	鹽浴氮化法	158
4.12	災害的預防	159
4.12.1	高壓氣體	159
4.12.2	中 毒	160
4.12.3	火 災	161
4.12.4	爆 炸	161
4.12.5	作業上應注意事項	162
4.13	硬化層的測定	164
4.13.1	硬化層測定法	164
4.13.2	硬化層測定法 (JIS)	165
4.14	表面硬化與疲勞強度	166
4.14.1	滲碳與疲勞強度	166
4.14.2	滲碳氮化與疲勞強度	168
4.14.3	氮化與疲勞強度	168
4.15	表面硬化與耐磨耗性	169
4.15.1	各種滲碳處理與耐磨耗性	169
4.15.1	氮化與耐磨耗性	171
4.16	近來開發的滲碳法	172
4.16.1	使用固體滲碳劑的氣體滲碳	172
4.16.2	使用有機溶劑的氣體滲碳	173
4.16.3	其他方法	174

第五章 表面淬火法

5.1	高週波表面淬火法	176
5.1.1	感應加熱的沿革	176
5.1.2	感應加熱的原理	182
5.1.3	高週波表面淬火裝置	205
5.1.4	感應子的形狀與尺寸對感應加熱效果的影響	215

5. 1. 5	應感加熱的經濟效果及橫向磁通感應加熱	227
5. 1. 6	高週波表面淬火與鋼材的性質	229
5. 1. 7	高週波表面淬火處理所引起的變形與殘留應力	238
5. 1. 8	高週波淬火後的處理	247
5. 1. 9	高週波淬火的缺陷及其防止法	248
5. 2	火焰淬火法	252
5. 2. 1	火焰淬火的基礎	252
5. 2. 2	火焰淬火用材料	254
5. 2. 3	火焰淬火硬化法	257
5. 2. 4	火焰淬火前的處理	258
5. 2. 5	火焰淬火的作業基準	258
5. 2. 6	火焰淬火作業的實例	264
5. 3	電解淬火法	268
5. 3. 1	加熱機構	268
5. 3. 2	電解液	270
5. 3. 3	電極	272
5. 3. 4	要點	272
5. 3. 5	各種淬火法	272
5. 3. 6	其他	277

第六章 特殊表面硬化法

6. 1	物理表面硬化法	278
6. 1. 1	硬質合金熔覆法	278
6. 1. 2	放電硬化法	283
6. 1. 3	電離氣體熔融噴射法	288
6. 2	化學表面硬化法	292
6. 2. 1	微粉狀碳粒滲碳法	292
6. 2. 2	滴下式滲碳法	295
6. 2. 3	金屬滲透法	298
6. 2. 4	硼化法	301

第七章 輝面熱處理

7. 1	輝面熱處理的目的	313
------	----------	-----

7.2	金屬的高溫氧化.....	314
7.2.1	氧化反應與氧化親和力.....	314
7.2.2	氧化速度.....	316
7.2.3	氧化速度及二次性因子的影響.....	318
7.3	鋼鐵氧化與脫碳.....	319
7.3.1	鐵氧化物的種類與氧化層的構造.....	319
7.3.2	鋼鐵的高溫氧化.....	320
7.3.3	脫碳現象與脫碳過程.....	322
7.3.4	脫碳層的碳濃度分佈.....	323
7.3.5	脫碳速度.....	324
7.4.	輝面加熱.....	325
7.4.1	輝面加熱的分類.....	325
7.4.2	輝面加熱法的種類.....	326
7.5.	真空減壓法.....	327
7.5.1	真空加熱爐.....	327
7.5.2	真空加熱.....	328
7.6.	周圍氣調節法.....	330
7.6.1	成分氣體的性質.....	330
7.6.2	周圍氣的反應性.....	332
7.6.3	實用周圍氣之種類.....	336
7.6.4	不活性周圍氣.....	336
7.6.5	還原性周圍氣體.....	340
7.6.6	實用還原性周圍氣體.....	345
7.6.7	周圍氣爐(熱處理爐).....	347
7.7	固態劑密封法.....	349
7.7.1	固態劑的包封方式.....	350
7.7.2	固態劑的種類與形成的周圍氣.....	350
7.8	熔融浴浸漬法.....	353
7.8.1	中性鹽浴.....	353
7.8.2	鹽浴的性質.....	357
7.8.3	鹽浴的變質.....	358
7.8.4	鹽浴用劣化防止法.....	359
7.8.5	鹽基分析及鑄箔試驗.....	360

7. 8. 6	鹽浴爐	360
7. 8. 7	金屬浴	361

第八章 金屬表面的化學

8. 1	電極電位	363
8. 1. 1	Nernst 的電離溶解壓學說	363
8. 1. 2	電極電位在熱力學上的解法	365
8. 1. 3	電極電位的意義	367
8. 2	界面電氣二重層	370
8. 3	內部電位與外部電位	372
8. 4	平衡電位的測定	376
8. 4. 1	可逆電極及其種類	376
8. 4. 2	標準氫電極	377
8. 4. 3	氯化汞電極	379
8. 4. 4	氧電極	380
8. 4. 5	液間電位差	381
8. 4. 6	平衡電位的測定法	382
8. 5	過電壓及其種類	383
8. 5. 1	過電壓	383
8. 5. 2	過電壓的種類	384
8. 5. 3	活性化過電壓	384
8. 5. 4	濃度過電壓	389

第九章 金屬的腐蝕與防蝕法

9. 1	腐蝕的電氣化學說	391
9. 1. 1	腐蝕反應	391
9. 1. 2	局部電池的產生原因	392
9. 2	腐蝕的型式	392
9. 2. 1	氫產生型的腐蝕	392
9. 2. 2	氧消費型的腐蝕	393
9. 2. 3	高電位金屬的腐蝕	394
9. 2. 4	氧化劑的作用	395
9. 3	腐蝕反應平衡論的探討	397

9.3.1	腐蝕反應的自由能變化	397
9.3.2	電位 - PH 圖	397
9.4.	腐蝕反應速度論的探討	400
9.4.1	分極化與腐蝕電位	400
9.4.2	分極化曲線的形狀	402
9.4.3	不動態	403
9.4.4	分極化曲線的測定法	407
9.4.5	由分極化曲線的測定來推定腐蝕速度	408
9.5	溶液中有關腐蝕作用的因素	409
9.5.1	氫離子濃度 (PH)	409
9.5.2	中性鹽類的濃度	410
9.5.3	溫度	411
9.6	金屬中有關腐蝕作用的因素	411
9.6.1	變態	411
9.6.2	熔接	412
9.6.3	時效、析出	413
9.6.4	Tammann 的作用限與規則格子	415
9.7	提高合金耐蝕性的方法	416
9.8.	耐蝕合金	418
9.8.1	耐蝕合金的分類	418
9.8.2	二元鐵合金的耐蝕性	418
9.8.3	不銹鋼	420
9.9	孔蝕	421
9.9.1	會發生孔蝕的環境與條件	421
9.9.2	孔蝕的理論	422
9.9.3	孔蝕的機構	423
9.9.4	防止法	424
9.10	應力腐蝕裂痕	425
9.10.1	應力腐蝕裂痕的特性	425
9.10.2	裂痕的產生機構	427
9.10.3	今後的問題點	433
9.11	防蝕法	434
9.11.1	防蝕法概論	434

9.11.2	防銹油	435
9.11.3	抑制劑	438
9.11.4	陰極防蝕法	440
9.11.5	陽極防蝕法	442

第十章 化學的表面加工法

10.1	電解研磨	443
10.1.1	有關研磨機構的假說	445
10.1.2	平滑化機構	446
10.1.3	陽極液層	446
10.1.4	光澤化機構	447
10.2	化學研磨	449
10.2.1	研磨機構	459
10.3	化成處理法	451
10.3.1	鋁的陽極氧化	451
10.3.2	磷酸鹽處理	454
10.3.3	鉻酸鹽處理	457
10.4	電 鍍	458
10.4.1	前 言	458
10.4.2	電鍍的理論	469
10.4.3	電鍍溶液的諸性質	465
10.4.4	電鍍層的構造與性質	466
10.4.5	合金電鍍的原理	479
10.4.6	輝面電鍍	471
10.5	電氣游動電鍍法	471

附錄 • 硬度換算表

第一章 金屬表面加工法

1.1 金屬表面加工法與加工學

金屬表面的原子分爲兩半，一半與金屬內部的原子接觸，另一半則暴露於空間形成一個界面。雖然，在金屬表面上，原子已成不連續狀態，可是這並不是意謂着原子間的引力場突然在金屬表面上消失，而只是在表面上形成了一個空檔罷了。因此，如果有其他物質靠近這個引力場，則它將會與金屬表面作用而引起種種現象。

這些現象，有些屬於物理性，有些屬於化學性，不過由於表面的活性及相關因子十分複雜，這些金屬表面現象的再現性，以往只能憑很少的經驗性知識來了解它。爲克服這個缺點，就非得針對著這些根本問題，而從各種角度來研究有關金屬表面狀態的所謂金屬表面科學不可。以下舉一個大家都很熟悉的例子，即金屬表面的腐蝕現象。在這方面的研究，須藉重於電氣化學法及金屬學法的共同研究，這兩種方法的關係是相互性的，不能各自分離。前者就好比是舞台上的演員，須注重演技，後者就好比是舞台本身，須注意種種複雜的效果。舞台是問題的關鍵，換句話說，金屬的“表面狀態”常會因劇本的內容而有種種複雜的變化。表面狀態是金屬固有的性質，有些已包含在金屬學的研究領域中，有些則至今尚未研究出其所以然來。尤其是影響表面狀態的因素相當多，甚難將表面的狀態限制於狹窄的義理中。就說剛舉的腐蝕現象，雖然如今腐蝕的理論已經是非常的發達，可是仍有其難以解析的地方，以上這些有關金屬表面的種種狀況，在所有加工技術方面也有相同的傾向。

現在，金屬表面加工法的對象十分廣泛，從以往的美化金屬表面，修飾金屬表面，直到現在已更進一步要求改善金屬表面的機械性質及化學性質，所有這些加工技術統稱爲“金屬表面加工法”。

“金屬表面加工法”雖已成了定名，可是“金屬表面加工學”却一直尚未被認爲是一個學問體系。儘管如此，30~40年代間，Gibbs在表面科學理論上的研究有十分明顯的進步。近年來這些加工法與工業正逐漸輝煌的發展着，這方面技術的重要性，也逐漸爲世界所重視，實爲可喜可幸之事。

希望在不久的將來，“金屬表面加工學”能自成一個學問體系，這也是

2 金屬表面處理之理論與實際

本書的目標之一。不過，這方面的問題，決不是單靠一兩個人的研究就能獨立完成的，必須由專門的科學協會，共同努力，共同發展，始能有非凡的成效。最近，日本金屬表面技術協會，已有科學性的研究機構，他們的目標是想用現代科學的立場來討論金屬表面加工技術的基礎。盼望在不久的將來，他們能發展出“金屬表面加工學”。

金屬表面加工法的發展，從以往的“利車”到現在，已發展至“人造衛星”方面的應用。人造衛星的外殼須反射太陽的光線，因此非得使用能耐激烈溫度變化的材料不可。在這方面，蘇俄的人造衛星是使用鋁合金，美國的人造衛星則使用經特殊表面加工的鎂合金。美國人造衛星所使用的鎂合金，首先是利用蒸發法在其上面覆上一層銅合金，然後再鍍金、鍍銀，然後又鍍上一層金膜。接着，又覆上緻密性甚佳的Cr膜及SiO₂膜，然後再用蒸發法覆上一層厚度約1000 Å的Al膜，最後再覆上一層SiO₂皮層以適當調整熱量吸收與放出的比率。這是一個非常非常複雜的表面加工例子，平常很少這樣。

目前，金屬表面加工法分類的方法有很多種，不過依其披覆的特性可分為：

(1)使金屬表面的質地發生變化者。

(2)不使金屬表面的質地發生變化，而只在其表面上披覆一種不同的物質者。

等兩種，事實上，在第一種方法中，並不是利用披覆作用，而是利用機械性、化學性或冶金性的方法將表面層變換成所需要的表面層；在第二種方法中，才是利用披覆的效果，使金屬表面達到所需要的性質，它有化學性及冶金性等方法。所使用的披覆物質依其狀態，可分為固體、液體（離子）、熔融體及氣體等等。表1.1表示各種金屬表面加工法。

這些各形各類的加工法，不僅可以加工、美化或修飾金屬表面，還可改善其化學性質（如耐蝕性），及機械性質（如硬度、耐磨性）等等。

本書內容是以金屬表面加工法為主要課題，書中詳細敘述金屬表面加工的基礎與實際作業。第二章及第三章敘述金屬組織學、合金狀態圖、金屬及合金的構造等各種有關的金屬學以及金屬表面的性質，以作為進一步研究的基礎。

表面加工法更具體的說明，可依其加工的原理分類如下：

(1)機械性表面加工法

金屬的表面，平常可利用切削及研磨等機械性加工，將表面加工至所希

表 1.1 金屬表面形成法與表面披覆法

方法		機械性方法	冶金性方法	化學性方法		
目的	方法					
金屬表面形成法	表面變質	珠擊法	表面硬化(表面淬火、滲碳、氮化) 擴散皮膜法			
	表面加工	切削、精磨、噴砂、研磨、超加工、研磨、雕刻。		電解研磨，酸洗，化學研磨，酸蝕雕刻。		
披覆物質	金屬		固體	氣體	離子	
		包金法 (Cladding)	熔融體	真空蒸著	電氣覆膜法	
	無機化合物		包金法 (Cladding)	射法，包金法(鑄造法)	著色	陽極氧化處理著色
	有機化合物		包金法 (Cladding)	珠擊處理	油膜 塗裝	

4. 金屬表面處理之理論與實際

望的狀態。其種類很多，有噴砂法，搪磨法，研磨法，珠擊法，……等，不勝枚舉。這些方法較通俗，本書中略而不述。

(2) 冶金性表面加工法

本法是採用冶金性的手段，在金屬表面上作成一層變質層或變化層。譬如：滲碳法、氮化法可從鋼表面滲入碳元素或氮元素，以增加鋼表面的硬度，而提高其耐磨性及其他機械性質。鋼鐵表面在某種特殊情況下與滲碳或氮化性氣體接觸，鐵與氣體間就會產生種種物理性或化學性的變化。其他，還有金屬擴散披覆法，熔融浴披覆法，這些是利用金屬與氣相或金屬與液相間的原子擴散作用，在金屬表面上產生一層披覆層。本書中，第四章至第七章，將敘述各種冶金性的表面加工法。諸如滲碳、氮化、滲碳氮化、滲鉻、硼化處理、……等的基本理論與實際操作以及其他種種重要的表面淬火法。

(3) 化學性或電氣化學性表面加工法

本方法中，最為人熟悉的方法，有電鍍、化學披覆法，鋁的陽極氧化處理（Alumilite），磷酸鹽處理等所謂的表面變換處理法及電解研磨法、著色法等。

這些加工法的基礎主要是電氣化學理論。本書中第八章說明這方面的理論基礎，第九章將說明表面加工法的主要目的之一，金屬的耐蝕性及防蝕性。接着，第十章將更進一步說明具體的化學表面加工法的基礎及其注意事項。

1.2 關係協會及其活動

在日本已有專門研究金屬表面加工技術的金屬表面技術學會，是為這方面研究活動的核心，並已發行「金屬表面技術」等雜誌。其他，日本金屬學會第三分科會（金屬表面物理化學），日本鋼鐵協會，電氣化學協會，日本化學會及輕金屬協會等，也從各種角度在機械雜誌上發表各種有關金屬表面的論文，或介紹各種新技術。又，日本學術振興會腐蝕防止第97委員會，也熱心的研究著腐蝕及防蝕的種種現象，同時已發行了「防蝕技術」等機械雜誌。

在其他國家，美國的American Electroplater's Society（機械雜誌Plating），Electrochemical Society（機械雜誌J. Electrochemical Society），National Association of Corrosion Engineers（機械雜誌Corrosion, Materials Protection）等，都是電鍍法、電氣化

學、腐蝕與防蝕方面等，最具有權威的工程學會。英國方面，有 Institute of Metal Finishing (機械雜誌 Transacting of FS), Corrosion Science Society 及 Corrosion and Protection Association (共同的機械雜誌 Corrosion Science)。德國方面，有 Bunsen Gesellschaft (機械雜誌 Zeitschrift fur Electrochemie) 等等。

其他有關的技術雜誌有：

日本：金屬、金屬材料、工業材料。

美國：Metal Finishing, Product Finishing, Industrial Finishing, Materials and Methods.

英國：Metal Industry, Electroplating.

德國：Metalloberflache, Korrosion and Metallschutz, Oberflachentechnik, Werkstoffe und Korrosion.

有關金屬表面加工技術的參考書籍，種類很多，內容也各相異。一般都偏重於具體性及技術性上的解說，很少作體系性與理論性的說明，本書則兩者並重，以使讀者能作深刻了解，避免隔霧看花。