

钢与铸铁的硫碳氮共渗

〔苏〕A·B·克里乌林著

机械工业出版社

钢与铸铁的硫碳氮共渗

〔苏〕 A. B. 克里乌林 著

田至敏 译

赵源 校



本书系统地阐述了能够提高钢与铸铁的抗擦伤性、耐磨性和疲劳强度的化学热处理新工艺——硫碳氮共渗的理论基础和实际应用,讲述了硫碳氮共渗工艺的应用范围,并列举了经硫碳氮共渗处理的零件长期而有效使用的范例,书末推荐有实际采用的硫碳氮共渗工艺规范和检查方法。

本书可供从事热处理工作的工程技术人员阅读,对有关专业的大专院校师生也可参考。

А. В. КРИУЛИН

СУЛЬФОЦИАНИРОВАНИЕ СТАЛИ И ЧУГУНА

《МАШИНОСТРОЕНИЕ》 1965

* * *

钢与铸铁的硫碳氮共渗

[苏] А. В. 克里乌林 著

田至敏 译

赵 源 校

•

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许可证出字第117号)

北京市顺义县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 · 新华书店经售

开本 787×1092 1/32 · 印张 7⁷/8 · 字数 171 千字

1982 年 2 月北京第一版 · 1982 年 2 月北京第一次印刷

印数 0,001 — 6,200 · 定价 0.82 元

•

统一书号: 15033 · 4914

译者序

积极推广和采用化学热处理新技术、新工艺对充分发挥金属材料的潜力，以提高产品质量，延长机器使用寿命以及节约、代用贵重金属材料有着十分重要的意义。我国目前正在积极开展多元共渗的试验研究工作，为了帮助广大热处理工作者更好地了解、掌握和运用硫碳氮共渗新方法，特将苏联A.B.克里乌林著的《钢与铸铁的硫碳氮共渗》一书译出，以供参考。

在译文中为了简练，对原书序言和绪论部分，进行了一些删节，对书中比较明显的错误作了更正。但因译者水平有限，对译文中的缺点和错误，请读者批评指正。

在本书翻译过程中得到了译者所在单位领导和同志们的大力支持，第一机械工业部武汉材料保护研究所赵源同志对译稿进行了认真仔细地校订，在此一并表示感谢。

贵阳农机铸造厂 田至敏

序 言

当前随着机器制造工业的蓬勃发展和现代机器工作规范的增大（即机器的许多最重要部件的速度、压力和温度的增高），对产品的数量和质量都提出了更高的要求，因而提高机器的寿命和可靠性问题，就是一个急待解决的课题了。

近十多年来，在国内外的文献中对能够提高机器零件可靠性和寿命的新方法——硫碳氮共渗，给予了极大的重视。到目前为止，已就硫碳氮共渗的某些问题发表了大量的论文、消息和报告。但是详细论述硫碳氮共渗问题的系统而完整的书籍，无论在苏联，还是在外国，至今尚未问世。本书的出版是试图填补这一空白。

本书是作者于1956～1963年间在列宁格勒水运研究所进行的大量研究结果的基础上写成的。书中还广泛采用了刊物上已发表的关于这方面的资料。奈因本书篇幅所限，对所有已发表的研究文献不能一一作过多的叙述，为了帮助从事硫碳氮共渗工作的读者更好地去掌握和使用已有的材料，作者在书末收集了一套较完整的有关硫碳氮共渗问题和渗硫问题的参考文献目录。在附录中，还列出了硫碳氮共渗规范和硫碳氮共渗盐浴的化学分析方法。作者希望，这对读者在实际操作中更好地利用书中所叙述的内容能有所帮助。

鉴于本书是全面论述硫碳氮共渗问题的第一次尝试，毫无疑问，它不可避免地会存在着许多缺点，乃至错误。作者希望，本书出版后能得到读者更多地批评和建议，在此，对这些读者也先行表示谢忱。

目 录

译者序	
序 言	
绪 论	1
第一章 硫碳氮共渗工艺学	
§ 1-1 硫碳氮共渗的实质	11
§ 1-2 硫碳氮共渗的主要方法	18
§ 1-3 硫碳氮共渗的盐浴成分	25
§ 1-4 熔融盐硫碳氮共渗使用的设备及其工艺性	30
§ 1-5 检查方法	39
第二章 硫碳氮共渗过程的化学反应	
§ 2-1 硫盐与铁的相互作用	48
§ 2-2 在氰化钠基硫碳氮共渗盐浴中发生的过程	53
§ 2-3 在黄血盐基的中氰硫碳氮共渗盐浴中发生的过程	58
§ 2-4 在氰酸钾基的高氰 [⊖] 盐浴中发生的过程	64
第三章 硫碳氮共渗层的组织和性能	
§ 3-1 碳素钢硫碳氮共渗层的组织	71
宏观组织分析	71
逐层化学分析	72
利用放射性同位素 研究	77
X 射线结 构 分 析	79
硫碳氮共渗层的显微组织	83
硫碳氮共渗层各区的本质	89
硫碳氮共渗层在淬火、回火和低温退火时的转变	95

⊖ 原文中为“低”氰盐浴,但根据上下文及本节叙述的内容,实际应为“高”氰盐浴。——译者

§ 3-2	碳素钢和铸铁硫碳氮共渗层形成的动力学及其性能	99
§ 3-3	合金钢硫碳氮共渗层的组织、性能及形成动力学	111
§ 3-4	超声波和电解对硫碳氮共渗过程的影响	129
第四章 硫碳氮共渗钢与铸铁的耐磨性和抗擦伤性		
§ 4-1	硫碳氮共渗钢与铸铁的抗擦伤性能	136
§ 4-2	硫碳氮共渗钢与铸铁在各种类型摩擦中的耐磨性	150
	磨料摩擦	150
	水中摩擦	151
	干摩擦	152
	半干摩擦	156
	边界摩擦和半液体摩擦	158
§ 4-3	硫碳氮共渗零件在摩擦与磨损过程中硫的迁移作用	166
§ 4-4	硫碳氮共渗机器零件的台架实验和使用实验	174
第五章 硫碳氮共渗对钢和铸铁的摩擦性能、机械性能和腐蚀性能的影响		
§ 5-1	经硫碳氮共渗处理的钢与铸铁的摩擦性能	189
§ 5-2	硫碳氮共渗对金属机械性能的影响	192
§ 5-3	硫碳氮共渗和渗硫对钢腐蚀性能的影响	196
第六章 硫碳氮共渗在工业上应用的经验		
§ 6-1	硫碳氮共渗在苏联和国外工业上的应用	200
§ 6-2	在小批生产中采用硫碳氮共渗处理的经济性	205
§ 6-3	硫碳氮共渗操作的安全技术	209
	硫碳氮共渗工段的一般规则	210
	硫碳氮共渗操作的安全措施	211
	废盐的消毒处理	212
附录一 船用可逆减速器的摩擦片、起重机制动器、齿轮及其他零件硫碳氮共渗处理的工艺规范		
附录二 硫碳氮共渗熔盐的分析方法		
参考文献		

绪 论

提高机器的可靠性和寿命，是机器制造业最重要的任务之一。并且随着机械工业的蓬勃发展，要求迅速解决这个问题 的迫切性，更是与日俱增。如果各种机器的使用寿命不高，不仅要增加该种机器的生产量，而且还要额外花去大量的维修费和生产备件的费用^{[1]⊖}。

任何机械使用性能和寿命的高低，在很大程度上决定于一些主要摩擦零件表面金属薄层的状态，即主要决定于该层的耐磨性。譬如，一辆三吨载重汽车在完全磨损坏了之后，与新出厂的同型号的汽车相比，其重量之差大于一公斤^[2]。因此，在许多情况下采用强化金属表面的方法是最合理的。

现在已被广泛用来提高机器零件的耐磨性和使金属表面强化的方法，有以下几种：表面热处理（感应淬火或气体火焰淬火），化学热处理（渗碳、渗氮、碳氮共渗等）、电（电火花强化）或机械（喷丸、滚压加工）处理等。这几种强化方法中的每一种都各具优缺点，因而就局限于一定的，往往是很狭窄的使用范围。由于现代机器品种很多，其摩擦零件的工作条件也极为复杂，所以在机器制造业中对每一种能够提高零件耐磨性的新方法，都有着极大的兴趣。

硫碳氮共渗是能够显著提高金属抗擦伤性和耐磨性的化学热处理的新方法之一。在硫碳氮共渗过程中，金属表面层

⊖ 本段在原书上为两段，译者删节后并为一股。——译者

虽然也扩散进来一些氮和碳，但主要还是为硫所饱和。所以该方法最主要的效果是急剧地提高金属的抗粘着能力。

早在本世纪20年代初期就已经证实：润滑油中添加硫以及磷、氯的化合物，可以大大提高润滑油的承载能力，从而防止其摩擦表面在工作中发生咬死和擦伤。从那时起，就已经能大量生产名目繁多的润滑油添加剂和含有不同浓度的硫、磷、氯化化合物的特种抗擦伤润滑油，专供在恶劣的摩擦条件下（高压、高速）工作的零件使用。用在螺旋伞齿轮蜗轮传动中的螺旋伞齿轮润滑油就是其中一种。

关于抗擦伤添加剂的作用机理，经过长时间的探讨之后，终于搞清楚了。乃是由于添加剂中的活性组份与金属发生相互作用，在零件摩擦表面形成了一层保护膜所致。1939年A.K.札依采夫教授在第一届全苏机器摩擦和磨损会议上就已经指出：“如果采用含活性硫的润滑油润滑，那么减速器齿轮之磨损量将大大地减少。这是由于硫的存在，立即在零件的摩擦表面上形成了一层硫化亚铁薄膜，因而消除了因接触点焊接而在齿廓表面产生破坏的危险^[3]”。添加剂的化学活性越高，出现咬死的危险性就越小，但此时磨损速度也越大^[4]。在一定的工作条件下，如果添加剂中的高化学活性会引起机器零件严重的化学腐蚀，那么，这种添加剂是有害的^[5]。所以含有高活性添加剂的润滑油，只用在各种机器的试运转期间摩擦零件的磨合阶段。在使用含有硫添加剂润滑油工作的钢件表面上，所形成的硫化膜极薄：有的资料记载为0.03微米^[6]，也有资料说可达4~5微米。所以当摩擦由活性润滑油转变成中性的润滑油之后，硫化物膜很快就会被磨损掉。

为了在零件摩擦表面获得比较厚的硫化膜，人们曾制定

了许多表面化学处理方法。1939~1941年间提出的“渗硫法”就是其中一种。用这种方法处理，可在零件表面获得厚达几微米的硫化物薄膜。

渗硫的实质在于：将欲处理的零件放在含有硫的苛性钠水溶液中，于 $130\sim 149^{\circ}\text{C}$ 温度下处理数分钟。汽车发动机的活塞环用此种方法处理后，在试运转期间活塞环和汽缸套出现的擦伤数目大为减少。与此同时，硫化物薄膜也迅速地被磨损掉，如再继续工作下去，它对活塞环的耐磨性就不起任何作用了[7、151]。

1947年莫斯科汽车厂制定了一种能够在钢和铸铁表面获得硫化亚铁层的新方法，即：把零件放在温度为 $135\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的、含多硫化物的碱溶液中进行处理，此时在零件表面上形成了一层比“渗硫法”更厚的，达 $8\sim 10$ 微米的疏松的硫化亚铁薄膜。汽车发动机的行星齿轮的轮齿和汽门顶杆用这种方法处理后，完全消除了原先在磨合期间就产生的咬死现象[16]。

上述两种方法，虽然对提高金属的抗擦伤性能有一定的效果，但在实际生产中并未获得广泛的应用。这主要是因为形成的硫化膜太薄，它只能改善零件在磨合期间的抗擦伤性能，而不能保证零件在以后的使用过程中有高的耐磨性。

国外技术文献于1950~1951年间首次报导了法国在1947年由Ж. К. 弗克里和Р. Ф. 什捷因麦茨(SATS公司[⊙])制定的钢和铸铁化学热处理的新工艺——“硫碳氮共渗法”(商名сульф-инуз)。该方法的实质在于：将欲处理零件放到温度为 $560\sim 580^{\circ}\text{C}$ 的熔融盐中进行1~3小时的处理。但是，

[⊙] SATS公司的全称为：Societe d'Application des Traitements de Surface.

盐浴的确切成分，在这次报导中^[152、153]和随后发表的许多论文里^[154~159]均未透露过。只指出，盐浴中含有硫酸、氰盐和中性盐。按上述资料的说法，“硫碳氮共渗法”的主要作用是在被处理零件表面形成了富硫层；SATS 资料报导，该层厚度达0.3毫米。

据同一资料报导，钢和铸铁零件在SATS盐浴中处理后，其在各种摩擦条件下（有润滑、无润滑及在非润滑油的液体介质中）的抗擦伤性和耐磨性皆显著提高。还指出：在某些情况下，这一新方法比渗碳和淬火之类的经典强化方法有着更高的效果。例如，文献^[153、155、157]中都列出了：原始试样、淬火试样和“硫碳氮共渗”试样在 Фавиль-Левалли型（摩擦体呈线接触）摩擦机上实验的结果。实验在1500公斤载荷下无润滑地进行了60分钟。实验结束时，原始试样磨损了750毫克，淬火试样——250毫克，“硫碳氮共渗”试样（在法国固定用《сульф-инуз》这个术语）——19毫克。

“硫碳氮共渗”方法于1947年首先出现在法国专利中^[8]，随后在英国、德国、美国和其它一些国家的专利中也相继出现^[9、10、11]。

法国、英国及其他国家的杂志在1952~1955年期间关于“硫碳氮共渗”问题所发表的许多论文中，仅仅列举了用此种方法处理的各种零件进行实验的主要结果，而对该方法的工艺性谈得比较肤浅^[160~167]。这些文献的作者都证实：硫碳氮共渗后的汽车发动机的活塞环，其磨损减少了94%，缸套磨损减少了80%，还有人指出：一些机械中的青铜件可以用经硫碳氮共渗处理的钢和铸铁件来代替。也有人认为：切削刀具经硫碳氮共渗处理后，其寿命将提高好几倍等等。须要指出的是：在这段时间发表的绝大多数论文，多半带有

广告色彩，而对该方法的理论知识（渗层的组织，过程进行的化学反应等）叙述得不多。许多研究者甚至断言：这一新方法的出现意味着一次“小小的工业革命”[154、156、158]。近几年来（1956~1959年），国外关于硫碳氮共渗问题发表的论文不断增多[168~197]。

1954年曾经报导了，法国的许多工厂已经建立了专门的硫碳氮共渗车间或工段，对汽车发动机汽缸套、活塞环、各种规格的轴瓦等许多零件施行硫碳氮共渗处理[157]。英国ICI[⊖]康采恩从法国买到了在英国应用“硫碳氮共渗”方法的许可证。于是，这一新方法就越出了实验研究的范围，开始运用在生产实践中，尽管当时使用范围十分狭窄。

对这种能大大提高金属抗擦伤性和耐磨性的化学热处理的新方法，在许多国家里都引起了极为浓厚的兴趣。不少国家对该方法的工艺性和被处理金属的性能作了更深入地探讨。从事这方面研究的，除法国外，还有英国[159、165、168、184]、捷克斯洛伐克[166、170、167、175]、美国[169]、西德和东德[177]、波兰[176]、意大利[178]、西班牙[171、179]以及日本、罗马尼亚和其他一些国家。

捷克斯洛伐克的阿克莫夫金属保护研究所、金属材料与工艺研究所、司可达工厂、列宁工厂（Плзень）等一系列的科研机关和企业单位都参与进行了这一新方法的研究。

捷克斯洛伐克研究人员试制成功了各种成分的盐浴，研究了经“扩散渗硫”（捷克斯洛伐克对这一新方法的称呼）处理的零件的摩擦性能、机械性能及其在高温下的状态等。所以早在1956年，这一新的化学热处理方法就已经在捷克斯

⊖ “ICI”全称为Imperial Chemical Industries, Ltd,

洛伐克的许多工厂里开始采用了[58]。

在苏联, 1951年底第一次发表了关于“硫碳氮共渗”方法的报导, 1953年开始进行研究。为了强调硫在该过程中起的主导作用, 我们把这一方法叫做“渗硫”。虽然在我们报道这个消息时, 当时国外杂志上还没有透露过关于 SATS 盐浴成分的资料, 但从该方法比通常的碳氮共渗更能显著地提高金属的抗擦伤性能上, 看出了硫在这一过程中起着重要作用。然而由于我国的许多工厂和科研机关对这一方法的研究都是单独进行的, 各单位在自己研究结果的基础上制定了自认为最佳的工艺规范, 因而大大地阻碍了对该方法的进一步探讨。1953~1959年期间曾从两方面着手对渗硫方法进行大量研究。其中有些单位研究了, 在以氰化钠、黄血盐和其他类似组份为基的高氰和中氰盐浴中进行渗硫处理的方法, 另一些单位研究并制定了金属在不含剧毒组份的固体、气体和液体介质中获得较深渗硫层的新渗硫法。应该指出, 到1959~1960年对这两方面研究已没有什么明显地区别了。一个单位常常同时进行两方面研究, 有些单位还制定了许多介于两者之间的, 在低氰盐浴中进行渗硫处理的新方法。

1953~1956年汽车工业部门对渗硫进行了极为广泛地探讨。许多汽车工厂[12, 16, 19, 21, 22, 28, 56, 76, 77, 69]和相应的科学研究所[17, 18, 28, 29, 47, 66, 81, 90]都不同程度地参与了实验和研究。

同一时期, 其他工业部门的许多企业和机关也对金属化学热处理的新方法——渗硫进行了研究[14, 20, 23, 25, 26, 27, 32, 33, 34]。

必须指出, 上述各单位对渗硫问题的研究, 多数情况下都是单独进行的, 彼此间既无联系, 更无配合。虽然在协作

上有所动议，那也只是尝试而已！（例如，苏联科学院机械学研究所1956年12月举办了渗硫问题讨论会）。毫无疑问，这种状态无论是对新方法理论基础的进一步探讨，还是对其最佳工艺规范的日臻完善，都起着阻碍作用。这一期间出版的许多技术书籍^[12~34]，通常仅只列举渗硫试样或零件短时间实验结果，或者推荐该方法的某些新工艺，而且书中的提法常常是相互矛盾的。有的认为：^[12,15,16]该方法的效果特别大；反之，也有人认为：渗硫对提高零件的耐磨性没有什么明显的作用^[14,66,77]。

得到如此矛盾的数据显然是对渗硫工艺没有很好研究的结果。首先表现在，推荐的渗硫盐浴和固体混合物的成分极多而繁杂；同时对渗硫层的组织、性能以及盐浴本身所发生的过程没有完全搞清楚，也是造成矛盾结果的重要原因。

由于上述矛盾的结果，随后几年（1956~1960年）人们对这一新方法曾产生了怀疑，致使许多单位停止了对渗硫过程的研究。但也有不少单位，不仅没有停止，反而使用了更科学的现代物理化学分析方法继续进行了研究，诸如：X-射线分析法、热谱图法、电子自动摄影法、放射性指示剂法等等。

明斯克汽车厂(МАЗ)、罗斯托农业机械厂(Ростсельмаш)、莫斯科小型汽车厂(МЗМА)和乌拉尔机器制造厂(Уралмашзавод)、全苏化工机械制造科学研究所(НИИхиммаш)、汽车工业科学研究所(НИИТавтопром)、苏联乌克兰科学院机械学和自动装置研究所(ИМА АН УССР)、苏联白俄罗斯科学院物理技术研究所(ФТИ АН БССР)、中亚细亚工学院、列宁格勒水运研究所(ЛИВТ)以及其他许多单位，在这一期间进行了大量的研究工作，对各种渗硫方法

的优缺点作了比较，并在研究基础上确定了每种渗硫方法的最佳应用范围^[35~83]。业已证实：在钢和铸铁表面只能得到渗硫层（尽管该层很深）的“纯”渗硫方法，虽然在短时间内可以急剧提高金属的抗擦伤性，但由于只有渗硫层，深度毕竟有限，而且强度又低，所以用“纯”渗硫处理不能保证金属在长时间工作中，仍然具有很高的耐磨性和抗擦伤性。

“纯”渗硫处理在工业上应用很少，仅限于铸铁件和金属陶瓷制品。象各种低速机构中的轴套、轴瓦、密封圈等铸铁件进行渗硫处理，以改善其磨合性，有时也可用来代替同类的青铜件。众所周知，铸铁件经渗硫处理后，在与钢形成摩擦付时具有良好的耐磨性。正因为如此，所以乌拉尔机器厂采用了渗硫方法^[93]。多孔的金属陶瓷零件在渗硫过程中，将在零件的整个厚度或在相当大的深度上，沿晶粒周围形成渗硫层。在这种情况下，“纯”渗硫效果很高，显著提高了金属陶瓷件在干摩擦或边界摩擦中的工作能力和寿命^[88, 198]。高尔基城莫洛托夫汽车厂（ГАЗ）等许多工厂对减摩的金属陶瓷施行了渗硫处理^[76]，即：将汽车发动机排气阀上的金属陶瓷导向轴套浸没在温度为 $130\sim 140^{\circ}\text{C}$ 的熔融硫中，然后将温度升至 $650\sim 700^{\circ}\text{C}$ ，此时在零件所有浸润部分上形成了均匀分布的硫化物。这种处理的实质，等于在配料中直接加入了硫化亚铁金属陶瓷。

许多低氰渗硫处理方法在铸铁和钢上主要形成渗硫层，而渗氮、碳氮共渗作用很弱，因此获得的碳氮化物层很薄，寿命较短，同时这类盐浴的工艺性，绝大部分都很差，所以这种处理方法在工业上未被采用。

在中氰和高氰盐浴中或气体介质中进行渗硫时，零件表

面除了形成渗硫层外，还有较深的碳氮化物层。因而使零件不仅具有良好的磨合性和高的抗擦伤性，而且能保证零件在长期工作中仍然具有很高的耐磨性。所以这几种渗硫方法在许多工业部门获得了较为广泛地应用。

由苏联高尔基城莫洛托夫汽车厂，莫斯科小型汽车厂，汽车工业科学研究所和列宁格勒水运研究所等单位制定的、在高氰或中氰盐浴中进行的渗硫处理，和国外采用的“硫碳氮共渗”方法一样，都是同时用硫、氮、碳（S、N、C）来饱和钢与铸铁表面。因而单用“渗硫”这个名称，不能如实地反映盐浴中所发生过程的实质，而改用“硫碳氮共渗”，则更确切一些。近几年来，已被公认的“硫碳氮共渗”这个术语^[59,64,71,83,90,91]，不仅准确地反应了该工艺的实质，而且也表明了所得共渗层的组织。

国内外在1960~1963年期间发表了许多论文^[84~96,199~217]，专门对硫碳氮共渗过程和经硫碳氮共渗处理的金属性能进行了研究。总而言之，到现在为止，在硫碳氮共渗方面已经积累了相当丰富的资料。但遗憾的是，这些资料都分散发表在各种杂志上，没有加以整理和集中。尽管实际生产中迫切需要系统而全面地阐述硫碳氮共渗问题的书籍，然而不论在苏联，还是在外国，这类书籍至今尚未出版。近几年来，硫碳氮共渗的应用范围还在继续扩大^[211,212]。目前已广泛采用硫碳氮共渗处理（特别是在外国）来提高具有中等载荷的，在半干摩擦和边界摩擦条件下工作的绝大多数零件的耐磨性和抗擦伤性，以及提高在高温、非润滑油的液体介质中工作的零件耐磨性^[164,191]；在很多情况下，硫碳氮共渗还成功地代替了感应淬火和普通淬火；在一定条件下，贵重的有色金属零件也可以用经过硫碳氮共渗处理的、同类型

的铸铁件来代替。近年来，经过列宁格勒基洛夫工厂和列宁格勒水运研究所共同的研究证实：硫碳氮共渗是提高摩擦零件，如船用可逆减速器的摩擦片和拖拉机传动变速箱摩擦片的寿命及使用性能的有效处理方法^[96]。

本书试图把当前已有的关于硫碳氮共渗的工艺，硫碳氮共渗层的组织和性能，硫碳氮共渗过程的化学反应以及该工艺的实际应用等方面的资料作一总结。作者在书中广泛地利用了国内外发表的，关于硫碳氮共渗问题的材料，同时也叙述了作者自己从事硫碳氮共渗和渗硫研究的一些成果。