

化学热处理

浙江大学《新技术译丛》编译组

化 学 热 处 理

(译文集)

浙江大学机械系热处理专业编译
《新技术译丛》编译组

1 9 7 4

前 言

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，批林批孔运动正深入、普及、持久地向前发展，全国人民在各条战线上又取得了新胜利，形势一派大好。

近年来，机械制造业通过化学热处理的推广和应用，在提高产品质量和节约、代用原材料方面取得了相当成效。当前，机械工业使用材料不断增加，产品用途日益广泛，各方面对产品的性能及质量要求又愈来愈高，因此，进一步研究、探索和推广新技术、新工艺，积极发挥化学热处理的作用，是有一定意义的。

遵照毛主席“洋为中用”的教导，结合教学、科研和生产，我们选译了近年来国外有关化学热处理的文章十四篇，供从事热处理工作及有关人员参考。

由于我们思想和业务水平不高，在编译时虽对原文作了一些必要的删改，但错误之处在所难免，希读者批评指正。

内 容 简 介

本译文集选自国外有关化学热处理新工艺文章共14篇，内容包括真空渗碳、电介渗碳、离子氮化、气体软氮化滴注法、高速低温氮化法以及硫化、硼化等。

可供从事热处理方面工作的工人、技术人员及有关单位参考。

目 录

1. 新的高速低温氮化法.....	(1)
2. 离子氮化法的原理和利用.....	(28)
3. 滴注式气体软氮化法.....	(47)
4. 短时间氮化的可能性——“Uninite” 气体 软氮化法.....	(52)
5. 可获得良好的硬化层——“Nitemper” 气 体软氮化法.....	(56)
6. 使用尿素的单一气体软氮化法——“Unisof” 法.....	(61)
7. 真空渗碳的原理及其特征.....	(64)
8. 电介渗碳法.....	(82)
9. 凯塞尔——诺斯科夫 (Cassel Noskuff) 法 ——可提供硬表面和抗擦伤抗磨损的能力.....	(93)
10. 金属表面硫化处理的盐浴电介法.....	(100)
11. 金属工件表面处理方法.....	(106)
12. 钢在低温玻璃浴 (B ₇) 中进行表面硬化的新 方法.....	(111)
13. 高速钢工具的电化学强化.....	(117)
14. 新的耐磨抗蚀抗氧化的表面处理——TD处理 法.....	(122)

新的高速低温氮化法*

——钛氮化法——

钢的氮化技术，自1923年采用氨气分解法以来，已经约有50年的历史了。过去氮化处理时间需长达50小时，这一主要缺点，使产量受到明显影响。但是，尽管有硬化层薄，容易剥落等缺点，但与淬火操作相比较，其形状尺寸的变化小，可以达到超硬度，而且耐磨损性能也好。由于这些优点，因而对于特殊另件的热处理，现在仍采用这一技术。当然，使用的材料，必须是特殊的氮化钢，同时在氮化处理前必须事先做好淬火和回火的工作。

为了缩短氮化时间，西德发明了盐浴氮化法——“软氮化”(Tufftride)。在处理软钢时其硬度为HV570左右，氮化层的厚度约为 10μ 。(参照图1)

作者研究了钛的电镀技术，发明了把电解钛的化学活性应用于氮化的技术。这里主要和软氮化法加以比较。

软钢经盐浴“钛氮化法”(Titanite)，处理后达到的硬度在HV 1000以上，一般标准达HV 1200，进一步发展的话可达HV 1600—1700。把氮化层的厚度作比较的话，“软氮

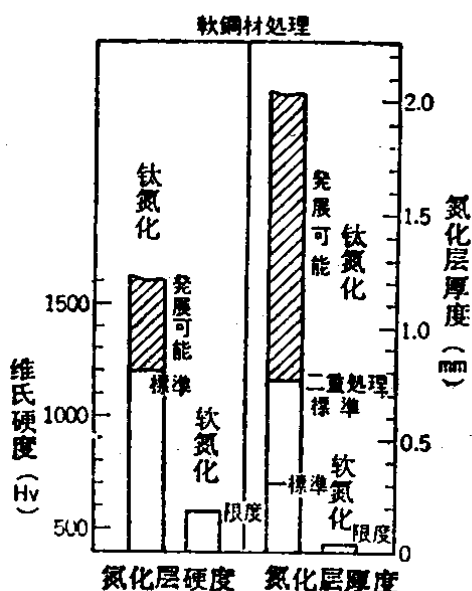


图1 钛氮化和软氮化比较
(硬度和硬化层)

* 佐藤其三，“炭素钢が高级材料に变る——新しい高速低温窒化法”

《金属材料》Vol.13, No.1, 1973, PP.85~102.

化”大约限定在 10μ 左右。相反用“钛氮化法”时，标准处理可到 $200—300\mu$ 。如果用二重处理法可达 $700—800\mu$ 。如再用特殊处理法(后述)有可能达到 $1000—2000\mu$ 以上。各种试验的结果，证实它具有许多优越性，用在各种机械部件上成效甚多。

1. 两技术的经济比较

(1) 设备费。

“软氮化法”首先必须使盐浴适当地氧化，也就是在盐浴氮化之前，要将空气(或氧)强制地吹入融熔的盐浴中。由于必须生成数量相当多的氰酸盐，无论如何总要有空气压缩机的设备。即使在已有这种设备的工厂，也还需要把压缩空气送到工作炉里去的管道，和坩埚内使空气发泡的管道装置。

坩埚

“软氮化法”用的坩埚，要尽量避免铁的成分。铁制的坩埚，或者不锈钢的坩埚，都不能直接使用，必须在接触盐浴的内层有一块纯钛制的衬板。此衬板费用相当高。这是无法避免的。

相反，钛氮化法用的坩埚，只要用软钢焊接就行了。如果要耐热，也只在表面用铝作扩散处理就行了。因为不要空气压缩机，当然也就不需要上述的管道装置了。

总之，与“软氮化法”相比，“钛氮化法”的设备费只需前者的一半以下或三分之一左右。

(2) 药品消耗

采用“软氮化法”时氮化反应的主要过程是氰酸化合物分解而产生活性状态的氮的作用。因此在操作时必须经常注意使融熔盐浴中所含的氰酸盐保持必要的数量，氰酸盐的必要含量约30%多一点。如有可能，应根据每天分析的结果进行补充，

调整。向氰化物中吹入空气，比如把氰化钠氧化时，吹入空气的数量越多越好。用普通的设备即使是昼夜连续生产，一昼夜也难以生产20%的氰酸钠。因此必须由外部添加现成的氰酸钠，来达到所需要的数量（30%多一点）。

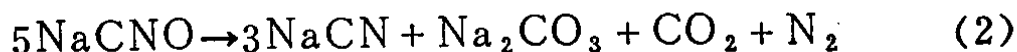
“钛氮化法”所必要的药剂仅仅是单纯的氰化钠，比较经济。而且在操作中几乎没有C,N气体析出，能够迅速而顺利地进行工作。但是，“钛氮化法”处理必须以电解钛作为触媒，因此需要有获取电解钛的设备。这个设备的容量同工作中的盐浴炉的容量有关，通常用重金属电镀的小容量设备就够了。

这里试将氮化机理在化学原理方面加以说明。如所周知，氨氮化时，铁和氨接触被加热时，钢铁和氨的接触表面起一种触媒作用。在这接触面上氨气分解的同时，析出的活性氮与钢铁发生作用，进行氮化反应。但是，铁本身氮化是困难的。比如如果不是含有铝等合金元素的钢材，就较难进行氮化，因此，用氨分解法氮化时，除了必须使用氮化钢外，由于要求强度的关系，还必须用已经过淬火及回火的工件。

“软氮化法”使用盐浴。盐本身是固体，要使其溶化成液体，与氨气相比较，成为加热介质，它的热容量较高。而且氨氮化的温度只有510℃。而软氮化却在570℃或更高的温度上处理。此外，在氰酸钠的化学反应中，所析出的活性氮的能量，不难想象，要比用氨分解所产生的氮强得多。

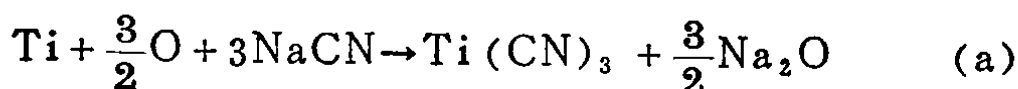
综上所述，可知氮化反应是在极其短的时间内进行。

这里说明一下化学反应，首先是通过吹入空气的氰化盐的氧化过程如下：

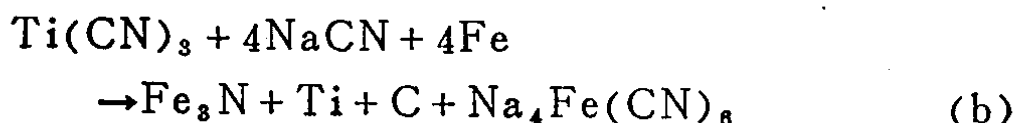


在(2)式中活性的N₂是担当氮化作用的主要因素。主要反

应是由化学分解反应所产生的氮来进行的。这一点希望能注意到。然而，“钛氮化法”的主要反应，通过使用触媒，发生循环触媒反应，由于反复的化学变化，氮化得以继续进行，因而不是象分解反应那样，主要化合物分解消失，无法收回。从这一点看来，对消耗材料较多的方法相比，它只消耗一点点材料。因此氮化费用低廉。也就是：



电解钛触媒浸入盐浴中如被气化成极细微的粒子状，构成钛氮化物的中间体，分布在盐浴里，这就成为促进氮化反应的强大能源。因此可以理解它起到使氰化盐和铁直接化合的媒介作用。



由(b)式还原的钛，再由(a)式构成钛媒介化合物，在(b)式反应中反复地起媒介作用。因此从理论上来说，如果存在着一定量的钛触媒体的话，只要补充氰化钠的消耗量，就可合理地经济地进行氮化处理。在实际操作时，应当考虑到粘附在工件和夹具等上面所造成的消耗。尽管如此，也不会象“软氮化法”那样，需要每次操作添加氰酸盐，或者通过化学分析检定其含量，加以调正或补充。此外，考虑到完全不需要吹进大量的空气等等。可见“钛氮化法”在经济上是非常有利的。

2. 钛氮化法疑问解答

(1) 氮化处理后为何水冷？

从常规考虑，因为工件上粘附着盐浴膜，所以氮化处理完

毕后，用水急冷，能较方便地把工件表面清洗干净。“钛氮化法”处理时的水冷操作，实际上有重大意义。以下稍作一些说明，在这里还介绍一般不能说明的事实，以引起读者的注意。氮对铁的作用和碳对铁的作用很相似。不过，氮具有这样的性质，即它在比碳低的温度下渗入铁中，然后在低温下与铁形成化合物。碳原子的大小（原子半径的数值）是 $0.75\text{\AA}$ 左右（ 10^{-7}mm ， 1cm 的一亿分之一），相反，氮的原子半径，是 $0.70\text{\AA}$ 左右，比碳原子小，这一点也是能在低温渗入铁中的原因。

铁—氮系二元状态图²⁾，（参照图2）和铁—渗碳体系状态图，对钢铁技术人员不是生疏的，但对氮的问题可能有些人还不十分清楚，这里想初步涉及一下。此状态图中有些地方是不完整的，将逐步改正。如图所示，在 590°C 的共析点以下， α 相中的氮的固溶度是 0.1% ，随着温度的下降，溶解度逐渐减小，在 300°C 左右，接近于0。在常温的情况下极小，犹如硬铝状态图。从这一点可知如从高温急冷，就会硬化。图3表示 α 铁部份的扩大图³⁾。如果对照一下供参考的铁和碳（正确应为铁—渗碳体）状态图时，可知碳在 725°C 时碳的溶解度是 0.022% ，而氮是 0.1% ，溶解度高出约五倍。由于急冷产生的点阵畸变能量要比碳大，因而急冷的效果，对硬度的升高有着很大的作用。为使形成铁—氮系的“马氏体”，要进行所谓“氮化铁的淬火操作”。在铁—渗碳体系中，由于碳含量变化而产生相变点的变化，相变点的上升，因此淬火温度要比 725°C 高。同样，在铁—氮系中氮含量在 2.35% 以下时，当然相变点要比 590°C 高。作者所发明的“钛氮化法”，是在 600°C 水冷，这一实际温度比 590°C 的共析点要高出 10°C ，即从最适合的“淬火温度”开始冷却。这是为了对点阵畸变供给强大能量之故。

仅仅构成氮化物，就已能显著提高硬度，再加上点阵畸变的能量，就更进一步提高了硬度。

如打字机细而长的齿条，材材为S55C，氮化后空冷，其表面硬度为HV618，而氮化后马上进行水冷，则硬度为HV890（再使其回火可达到HV1034）。

“软氮化法”同样规定处理后马上进行水冷，但硬度为什么不上升呢？按规定是570℃水冷，这样即使渗入了相当多数量的氮（达到2.35%），但570℃这一温度是在淬火硬化温度以下，因此不能通过淬火来达到点阵畸变的效果。还有，用“软氮化法”时，氮化层薄，因此氮含量估计为2.35%以下。这样就很难希望从570℃水冷，得到高硬度。

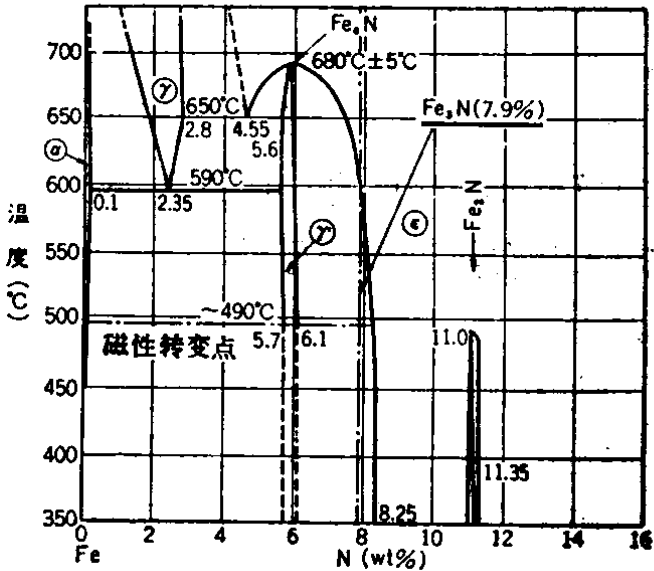


图2 Fe-N系平衡状态图

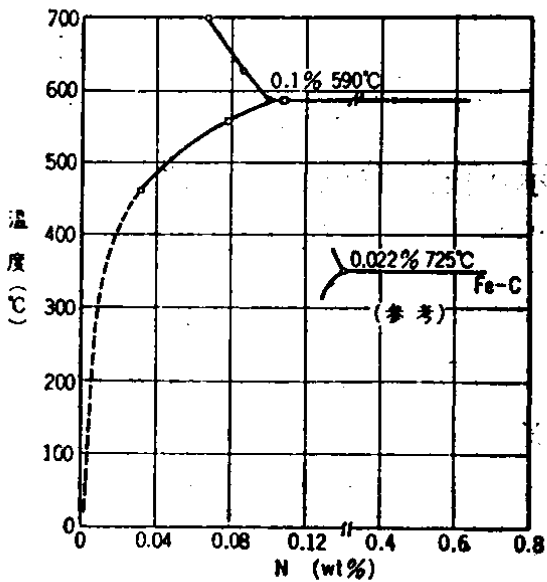


图3 N在α铁中的溶介度

(2) 时效硬化极缓慢的理由

像高速钢这种特殊钢，它在淬火后进行回火所达到的硬度比淬火后的硬度要高。这个称之为析出硬化，这是因为通过回

火，钢的组织中有新的组织析出之故。硬铝水冷（淬火时）后在常温中放置几小时后所达的硬度比未放置前要高。这个称之为时效硬化。用本技术氮化后水冷，也会发生极缓慢的时效硬化现象。例如：SS41钢材进行氮化时，水冷后其表面硬度是HV780左右，相反在三日后测定同一表面时为HV890左右，也就是三日内（约70小时）的时效硬度约上升HV100左右，以极其缓慢的速度进行时效硬化。纯铝在进行氮化时，同样表现出三日左右的缓慢时效硬化特性。利用这个特性，比如对细而长的钢材进行氮化的场合，万一产生极微小的弯曲，在氮化水冷后，当时可进行矫正，在2、3日后，因为硬化，矫正就不可能了。

像硬铝（合金）制的铆钉进行铆接操作时，过去严格要求必须在淬火后二小时内进行。而在氮化处理时，操作时间就有余地。对于钢也同样，其状态图近似于硬铝的状态图。 α 中的N的固溶度在共析温度 590°C 时约为0.1%左右。随着温度的下降，溶解度逐渐降低，在室温下为极微量。自 590°C 以上急冷到室温时，其中含有过饱和的氮。但这部份过饱和的氮并不是固定不变的，它将逐渐转变为其他形态，因此就需要适当的时间。而在室温下再成为平衡状态的过程中，硬度就慢慢地增加，最后引起长时间的时效硬化。

此外，还有其它有利的原因，开始发生马氏体转变的温度，也就是一般所称的 M_s 点，同铁—碳合金比较，是在非常低的温度范围之内，特别是氮含量高的情况下， M_s 点往往在 0°C 以下。因为自氮化固溶体（奥氏体）转变为氮化马氏体是在常温附近慢慢析出的（参照图4）。因此不能完全象铁—碳合金那样产生几乎是全部的马氏体转变。但这种状态的组织，作为氮化组织，大体上已经可以供使用了。但是在铁—碳合金

中，还需低温回火，使残余奥氏体转变为马氏体。

如前所述，氮和铁的关系与碳和铁的关系很相似，回火也是相似的。图5为奥氏体的回火温度对硬度的关系（Fe-N同Fe-C的对比）。应该注意到在200—250℃之间明显的转折点。也就是铁—氮合金按上述温度加热一小时左右，就能得到由奥氏体分解而造成的硬度上升。在轻合金中，把这个回火操作叫做人工时效硬化。总之，无非是通过回火，使硬度上升，也就是为了在短时间里达到最高的稳定硬度，要在氮化处理后立即水冷，进行淬火操作，以后再在250℃的温度中加热一小时左右。但是，在铁—碳合金中，如果进行长时间的回火，就会变成索氏体，反而软化。在铁—氮合金中却不易软化这是一个优点。

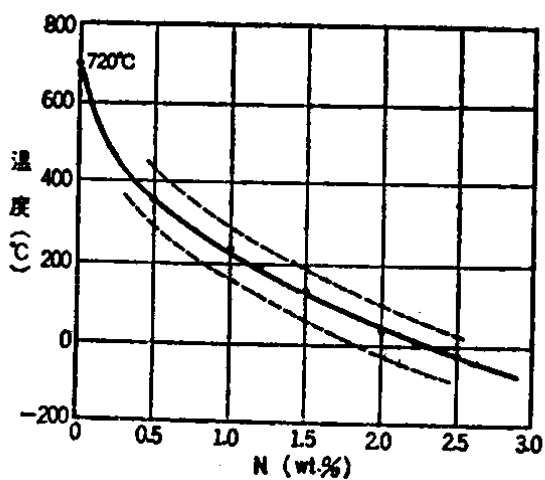


图4 Fe—N合金的Ms点（平均值）
（马氏体转变开始温度）

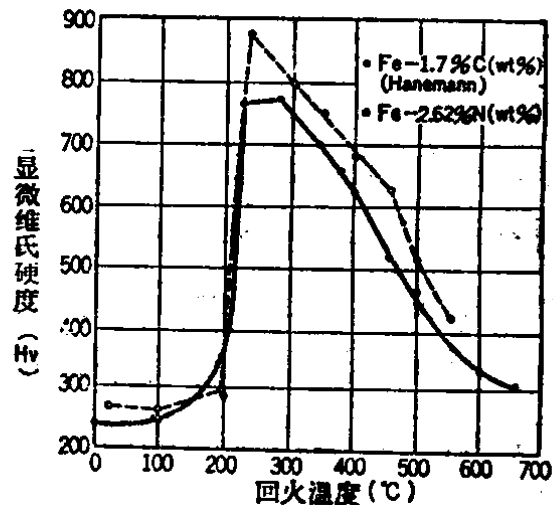


图5 Fe—N合金和Fe—C合金
的奥氏体回火硬度的变化

（3）处理前后翘曲和变形微小的理由

通过“钛氮化法”处理所形成的表面硬化层，在X光结构分析中已经确认全部氮化物是 Fe_3N 。从分子式来计算 Fe_3N 的

话，N相当于7.9%。在前面提到的二元系状态图中（图2）所示的 ϵ 相是六方晶格。而这个氮化物 Fe_3N ，如在电子显微组织所示那样，多数学者认为Fe同N是一个广泛固溶的密集六方晶格。从这一点看，由“钛氮化法”所产生的硬化层的氮化马氏体与铁—碳合金中所产生的通常马氏体，当后者由面心立方晶格向体心正方晶格转变时，发生相当数量的体积变化，而前者的 γ 相向密集六方晶格的转变，只不过是产生了微小的体积变化而已。因此，可以认为氮化时马氏体的生成，不像铁—碳合金那样有一个显著的晶体结构的变化。

（4）耐疲劳破坏的理由

从航空发动机曲轴等疲劳破坏的状况进行调查所得的经验，发觉微小的表面缺陷，是造成疲劳破坏的原因。因而对精密研磨加工后表面部份的缺陷检查，必须十分严格。

典型的破坏断面通常一部份呈贝壳状。疲劳破坏的主要原因是存在内部缺陷尤以非金属夹杂物居多。此外，由于外部表层硬度太低，也是重要的破坏原因。再加上往复载荷的作用，其中以弯曲载荷或者扭转载荷以及这两种载荷所合成的往复载荷居多，有时当然还要加上冲击载荷。对能够经受往复载荷的材料，很早就进行了研究，认为使表层保持较大的残余压缩应力就能起到提高耐疲劳破坏的作用。

与渗碳淬火相比较，沿断面硬度的分布大致的倾向，除表面硬度外，本氮化技术的特点在于50—100 μ 以内存在着最高硬度，如电子显微组织所示，系铁氮化物的集积部份，当然在这一部份有相当大的浓度。由急冷被夺去的热量，在外周部份较大而引起收缩。如前所述的50—100 μ 的内层部份存在着高浓度的氮化物层。特别在此层，冷却速度不能均匀地减少，直到常温为止，慢慢出现时效硬化。冷却达到常温以后，上述内

层部份比外层部份有相当多量的膨胀，这一点是不难想象的。从而可以理解外周表面部份必定在常温下保持着残留压缩应力。而在常温下保持的残留压缩应力对耐疲劳是有很大的作用的。而且这个现象是三维的，对任何表面部份都是这样，因而对车轴等长尺寸的东西有较强的疲劳强度，同样对齿轮的齿根部份也可以同样加大疲劳强度，伤齿现象等极为少见。某工厂进行了严格的实用试验，同淬火齿轮，高频淬火齿轮，渗碳齿轮相比较，强度显著增高，几乎杜绝了齿轮的点蚀损伤倾向。

(5)耐冲击性增大的理由

如上所述的氮化层电子显微组织那样（参看照片2、3）。在 α -铁基体中有极其微细分布的渗碳体微细粒子。由于铁的氮化物 Fe_3N 和微细分布的渗碳体 Fe_3C 的共同作用，而加强了硬度。这里 α -铁基体的存在使得物体具有微小塑性变形能力。通过这一概念，因而耐冲击性得到强化。事实也充分地证明了这一现象。

(6)耐磨性

关于超硬度，一般认为是超耐磨损性。其实，根据各种另件不同的用途，有不同的要求。比如，有时除要求耐磨性外，还要求耐腐蚀性；有时则除耐磨性外还要求耐热性，特别是在载荷大的或者高速旋转的场合下。

作为重载荷的例子，如轧辊最近使用冷轧辊的机械很多。这种要求耐重载荷而且耐热的轧辊，如成形轧辊就是一例。冷轧钢板，轧制薄钢板的轧辊，要求很大的耐荷重和耐热耐磨损。过去一般是用特殊工具钢SKD钢材的成形轧辊，并且经过淬火回火后来使用的。某工厂原用SKD钢材，用S35C钢材通过钛氮化后，结果得到比SKD的钢材好得多的成绩。高价的

SKD钢材完全可以不用，而改用氮化处理的S35C钢 材，非常经济。

3.二重处理法

从过去通过氨气分解而形成的氮化层来看，总感到氮化层的厚度太薄。用“钛氮化法”处理时，经标准处理的软钢其氮化层厚度为 200μ ，这一数字同过去的方法相比较，是空前的。但是如与渗碳方法的硬化层厚度为 1000μ 相比较，则仍然感到不够。因而，希望能形成更厚的氮化层，至少能象渗碳方法所达到的厚度。当然氮化层的硬度大大超过淬火的硬度，因此没有必要同渗碳层的厚度完全相同。不过，有时还是要求能够有厚的氮化层。如果延长操作时间，厚度是可以相应增加的。增加氮化层厚度效率比较高的方法就是两重处理。（参照图 6）

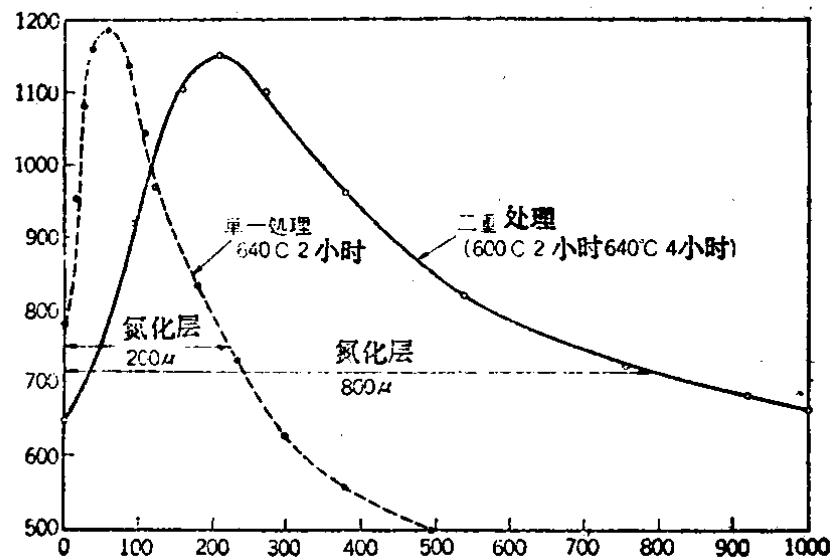


图 6 软钢处理的硬度分布曲线（单一处理和二重处理）

比如对软钢在 600°C 下处理两小时，得到氮化层的厚度为 200μ ，在同一温度下，即使再进行处理，氮化层的增大效果

也是不大的。因为已在表面构成了氮化层，要在这氮化层上面再增大氮化作用，就必须提高处理的温度。

第二次的处理温度假定提高到 640°C ，处理时间增加到三小时以上。这时与第一次处理比较是以更大的能量进行氮化，所以与前一次处理比较，氮化层厚度可增大。

根据上述理由，适当选定第二次处理的温度和时间可以高效率地增大氮化层。要形成与渗碳层相同程度的氮化层的厚度也是容易的。但是，如前所述，考虑到氮化硬化层的硬度与渗碳淬火的硬化层两者之间的硬度差，再考虑到所形成的硬化层的特性，就不要求两者厚度绝对相等。特别是对必须要求能够耐重载荷的场合，可以进行二重处理法。但就代替渗碳淬火法的用途来说，标准的单一钛氮化法所形成的氮化层厚度是已足够了。

在渗碳时，若需加厚渗碳层，如要求得到 1mm 以上的渗碳层，这时表层碳含量约为 1% 左右，这样往往会引起网状渗碳体组织的出现，这一点已为多数热处理工作者所熟悉。如果进行淬火，渗碳层难免会脆弱。而用“钛氮化法”所形成的硬化层，却几乎没有这种脆弱的表现。如下面电子显微镜所示的组织那样，这硬化层不仅具有超硬性，同时还具有韧性。这一特性是其他处理所没有的。

4. 触媒电解钛的异状特性

金属钛在近几年来已作为工业用金属，因为它具有很高的耐腐蚀性，为化学工业方面广泛使用。数年前钛还仅限于军事用途。其原因是，钛的冶炼技术，还未充分发展，其加工制品如板材、棒材、管材等价格昂贵。例如，厚度约为 1mm 的规定尺寸的板材，比奥氏体不锈钢材大约贵 $8—10$ 倍左右。因