

化学热处理应用技术

主 编 潘 邻

编写人员 (以姓氏笔划为序):

吴懿平 林 峰 夏春怀

陶锡麒 温浚沂 詹汉明



机 械 工 业 出 版 社

本书以工艺为主线，详细介绍了化学热处理工艺技术，包括化学热处理的基本原理、工艺特点和工艺选择原则、工艺规范、化学热处理设备、化学热处理件的质量检验方法，重点介绍了化学热处理各工艺的工艺参数和处理效果。另外，对一些与化学热处理紧密相关并正在得到快速发展的其他一些表面改性技术也进行了简单介绍。本书面向化学热处理工业生产，侧重于实际应用，以数据和实例为重点，尽可能多地吸收了一些新的技术成果，实用性强。

本书主要读者对象为从事热处理生产的技术人员，同时兼顾产品设计人员的需求，也可作为相关专业在校师生的参考书籍和技术工人培训的教材。

图书在版编目 (CIP) 数据

化学热处理应用技术 / 潘邻主编. —北京：机械工业出版社，

2004.6

ISBN 7-111-14641-7

I. 化... II. 潘... III. 化学热处理 IV. TG156.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 055064 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑：陈保华

责任编辑：陈保华 版式设计：冉晓华 责任校对：刘志文

封面设计：解 辰 责任印制：石 冉

北京中兴印刷有限公司印刷 · 新华书店北京发行所发行

2004 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

1000mm×1400mm B5 · 13.5 印张 · 523 千字

0 001—4 000 册

定价：38.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

本社购书热线电话 (010) 68993821、88379646

封面防伪标均为盗版

前 言

材料是制造业乃至整个国民经济的基础，金属材料又是材料领域中最重要的重要组成部分。据统计，在金属材料构件中，80%以上是因为表面失效而报废的。因此，提高零部件的表面强度、耐磨损及耐腐蚀性能，一直是材料工作者的不断追求。化学热处理着眼于材料表面，以提高工件的表面性能为目的，是一项既历史悠久，而又充满活力并不断得到发展的基础工艺技术。正因为如此，在整个材料热处理中，化学热处理是所占比重最大、内容最为丰富的部分。随着对产品服役寿命要求的提高、环境保护和可持续发展战略的不断深入实施，化学热处理技术必将得到进一步发展。

相对于化学热处理的应用现状及技术发展，化学热处理方面的专业书籍较少，而版本较新、内容较宽、实用性较强的手册类专著更为鲜见，特别是在我国作为世界制造业基地的今天，对化学热处理技术的需求日益增加，特别需要相关的技术资料以指导实际生产。有鉴于此，我们编写了这本书，希望对读者有所帮助。

本书为化学热处理的实用技术类书籍，重点介绍成熟的化学热处理工艺技术，同时介绍了化学热处理设备和质量检验方法，另外，对一些与化学热处理紧密相关并正在得到快速发展的其他一些表面改性技术也进行了简单介绍。本书的编撰宗旨是，面向化学热处理实际工业生产应用，以从事热处理生产的技术人员为主要对象，兼顾产品设计人员和院校师生的需求；侧重于实际应用，以数据和实例为主要内容，辅以少量的基础知识和基本原理介绍，尽可能多地吸收一些新技术成果，力争做到内容的科学性、实用性、可靠性和先进性。

本书以工艺类型为结构主线，共分为七章，另有附录四则。第1章由武汉材料保护研究所潘邻研究员编写，第2章由武汉材料保护研究所詹汉明高级工程师编写，第3章由武汉材料保护研究所林峰研究员编写，第4章由武汉材料保护研究所陶锡麒研究员编写，第5章由武汉材料保护研究所潘邻研究员和夏春怀高级工程师编写，第6章由

武汉材料保护研究所温浚沂研究员编写，第7章由华中科技大学吴懿平教授及温浚沂、潘邻研究员编写。全书由潘邻研究员统稿。西安理工大学安运铮教授仔细审阅了书稿，在此表示衷心地感谢！

由于技术水平和时间的限制，所收集的资料可能不够齐全，也难免出现一些缺点和错误，殷切地希望读者批评指正。

编 者

2004 年 3 月

目 录

前 言

第 1 章 化学热处理基础	1
1.1 化学热处理的基本过程	1
1.1.1 渗剂的分解	1
1.1.2 活性原子在工件表面的吸收过程	4
1.1.3 化学热处理中的扩散过程	6
1.2 扩散层的形成规律	11
1.2.1 扩散层的形成过程及扩散层组织	11
1.2.2 温度和时间对扩散层深度的影响	12
1.3 加速化学热处理过程的途径	14
1.3.1 新材料研制	14
1.3.2 改变化学热处理的工艺过程控制	14
1.3.3 多元共渗	15
1.3.4 催渗技术	15
1.4 化学热处理后渗层的性能评估	16
1.5 化学热处理分类	18
参考文献	19
第 2 章 渗碳及碳氮共渗	20
2.1 钢的渗碳	20
2.1.1 渗碳原理	20
2.1.2 常用渗碳钢及其预处理	23
2.1.3 气体渗碳	30
2.1.4 液体渗碳、固体渗碳及其他渗碳方法	42
2.1.5 渗碳后的热处理	48
2.1.6 渗碳层的组织和性能	54
2.1.7 渗碳件质量检查	59
2.1.8 渗碳件常见缺陷及防止措施	63
2.1.9 应用实例	67
2.2 钢的碳氮共渗	70
2.2.1 碳氮共渗原理	70

2.2.2 碳氮共渗用钢及其热处理	71
2.2.3 气体碳氮共渗	74
2.2.4 液体碳氮共渗	78
2.2.5 碳氮共渗件的力学性能	80
2.2.6 碳氮共渗件的质量检查与缺陷分析	84
2.2.7 应用实例	89
参考文献	95

第 3 章 渗氮及其多元共渗	96
3.1 渗氮及其多元共渗原理	96
3.1.1 渗氮及其多元共渗的发展、目的及意义	96
3.1.2 渗氮原理	97
3.1.3 氮碳共渗原理	100
3.1.4 盐浴硫氮碳共渗原理	102
3.2 渗氮及其多元共渗设备	103
3.2.1 气体渗氮及其多元共渗设备	103
3.2.2 盐浴氮碳共渗及硫氮碳共渗炉	104
3.3 渗氮及多元共渗用钢及其预处理	105
3.4 渗氮	108
3.4.1 渗氮介质	108
3.4.2 气体渗氮工艺参数及操作过程	109
3.4.3 结构钢与工具钢的渗氮	110
3.4.4 不锈钢与耐热钢的渗氮	113
3.4.5 铸铁的渗氮	115
3.4.6 非渗氮部位的保护	115
3.4.7 其他渗氮方法	116
3.5 氮碳共渗	118
3.5.1 气体氮碳共渗	118
3.5.2 盐浴氮碳共渗	120
3.5.3 固体氮碳共渗	122
3.5.4 奥氏体氮碳共渗	123
3.6 含氮多元共渗	123
3.6.1 氧氮共渗	123
3.6.2 硫氮共渗	124
3.6.3 硫氮碳共渗	124
3.6.4 QPQ 处理	126
3.6.5 盐浴氮碳钒共渗	126
3.7 渗氮及其多元共渗层的组织与性能	127

3.7.1 气体渗氮层的组织与性能	127
3.7.2 氮碳共渗层的组织与性能	134
3.7.3 其他多元共渗层的组织与性能	136
3.8 渗氮及其多元共渗常见缺陷及预防措施	139
3.8.1 气体渗氮常见缺陷产生原因及预防措施	139
3.8.2 氮碳共渗常见缺陷产生原因及预防措施	140
3.8.3 硫氮碳共渗常见缺陷产生原因及预防措施	141
3.9 应用实例	141
3.9.1 气体渗氮	141
3.9.2 真空脉冲渗氮	142
3.9.3 预氧化快速气体渗氮	143
3.9.4 盐浴硫氮碳共渗	143
3.9.5 气体氮碳共渗	145
3.9.6 加压气体氮碳共渗	145
3.9.7 QPQ 处理	145
参考文献	145

第 4 章 渗硼和渗金属	147
4.1 渗硼	147
4.1.1 渗硼工艺	147
4.1.2 钢铁件的渗硼工艺及特点	151
4.1.3 其他金属渗硼	157
4.2 渗硅	159
4.2.1 渗硅工艺	159
4.2.2 渗硅的影响因素	162
4.2.3 渗硅层的组织和性能	163
4.3 渗铬、钒、铌、钛	165
4.3.1 渗金属工艺方法	166
4.3.2 渗金属层的组织	171
4.3.3 渗金属层的性能	174
4.3.4 渗金属层的质量检验、常见缺陷及防止措施	177
4.4 渗锌和渗铝	178
4.4.1 工艺方法	178
4.4.2 渗层的组织和性能	181
4.4.3 渗锌、渗铝工件的质量检测、常见缺陷及防止措施	185
4.5 多元共渗和复合渗	185
4.5.1 硼铝共渗	185

4.5.2 硼铬共渗	187
4.5.3 硼硅共渗	189
4.5.4 铬铝共渗	189
4.6 渗硼和渗金属应用实例	190
参考文献	197

第5章 离子化学热处理	198
5.1 离子化学热处理基础	198
5.1.1 辉光放电	198
5.1.2 离子化学热处理原理	201
5.2 离子化学热处理设备及操作过程	203
5.2.1 离子化学热处理设备概述	203
5.2.2 离子化学热处理设备电气控制系统	204
5.2.3 真空炉体及配套系统	218
5.2.4 离子化学热处理设备的维护及常见故障排除	225
5.3 离子渗氮及氮碳共渗	227
5.3.1 离子渗氮炉及其基本操作过程	227
5.3.2 离子渗氮工艺	229
5.3.3 离子渗氮层的组织与性能	236
5.3.4 离子氮碳共渗	245
5.3.5 钛及钛合金离子渗氮	248
5.3.6 稀土催渗离子渗氮技术	249
5.4 离子渗碳及碳氮共渗	251
5.4.1 离子渗碳设备及其基本操作过程	251
5.4.2 离子渗碳工艺	252
5.4.3 离子碳氮共渗	253
5.5 离子渗硫及含硫介质的多元共渗	254
5.5.1 低温离子渗硫	254
5.5.2 离子硫氮共渗及离子硫氮碳共渗	255
5.5.3 离子渗硫及其多元共渗层的组织与性能	257
5.6 离子渗金属	259
5.6.1 双层辉光离子渗金属	259
5.6.2 其他离子渗金属方法	260
5.7 离子渗硼	261
5.8 离子化学热处理应用实例	262
参考文献	266

第 6 章 化学热处理件的质量检测方法	267
6.1 原材料化学成分分析	267
6.1.1 钢的化学分析方法	267
6.1.2 钢的火花检验	269
6.1.3 光谱分析	271
6.2 渗层金相组织检验的目的和试样	272
6.2.1 金相检验的目的	272
6.2.2 金相试样的制备要求	273
6.2.3 金相试样的制备	273
6.3 渗层微观组织及成分分析方法	280
6.3.1 光学金相显微镜	280
6.3.2 高温金相显微镜	282
6.3.3 电子显微镜	283
6.4 力学性能试验	285
6.4.1 硬度试验	285
6.4.2 静拉伸试验	291
6.4.3 压缩、弯曲及扭转试验	293
6.4.4 冲击试验	295
6.4.5 疲劳试验	297
6.4.6 接触疲劳	299
6.4.7 金属的摩擦与磨损	301
6.5 金属腐蚀试验	304
6.5.1 金属腐蚀的分类	304
6.5.2 金属腐蚀的评定方法	305
6.6 无损检测	306
6.6.1 内部缺陷检测	306
6.6.2 表层缺陷检测	309
6.6.3 材质与热处理质量的无损检测	311
参考文献	313
第 7 章 其他表面改性技术	314
7.1 气相沉积技术	314
7.1.1 概述	314
7.1.2 物理气相沉积	315
7.1.3 化学气相沉积	329
7.1.4 气相沉积技术的工业应用	335
7.2 离子注入技术	339

7.2.1	离子注入技术的原理与特点	339
7.2.2	离子注入装置	340
7.2.3	离子注入技术在微电子中的应用	342
7.2.4	离子注入技术在机械工业中的应用	344
7.2.5	离子注入技术在生物和医疗方面的应用	346
7.2.6	离子注入新技术	347
7.3	热浸镀技术	350
7.3.1	概述	350
7.3.2	热浸镀锌	353
7.3.3	热浸镀铝	370
7.3.4	热浸镀锡	376
7.3.5	热浸镀铅	380
7.4	激光熔覆及激光表面合金化技术	382
7.4.1	激光表面改性基础	382
7.4.2	激光熔覆	388
7.4.3	激光表面合金化	400
	参考文献	403

附录		405
附录 A	常用硬度值换算表	405
附录 B	国内外化学热处理常用钢钢号对照表	411
附录 C	热处理金相组织检查常用侵蚀剂	415
附录 D	我国现行化学热处理相关标准目录	418

第 1 章 化学热处理基础

化学热处理是表面合金化与热处理相结合的一项工艺技术。它是将金属或合金工件置于一定温度的活性介质中保温，使一种或几种元素渗入工件表层，以改变其化学成分、组织和性能的热处理工艺。

化学热处理是一项既古老、而又充满活力的表面改性技术，在整个热处理技术中，占有相当大的比重。通过表面合金化实现表面强化，在提高表面强度、硬度、耐磨等性能的同时，保持心部的强韧性，使产品具有更高的综合力学性能；表面合金化还可以在很大程度上改变表层的物理和化学性质，提高零部件的抗氧化性、耐蚀性；同时，化学热处理也是修复工程中修复热处理技术的重要组成部分。因此，化学热处理是机械制造、化工、能源动力、交通运输、航空航天等许多行业中不可或缺的工艺技术。

1.1 化学热处理的基本过程

要实现所需元素渗入工件表层，须经历一系列物理和化学反应，传统的化学热处理通常可归纳为渗剂的分解、工件表面对活性原子的吸收以及活性原子从工件表层向内部的扩散三个过程。这三个过程又进一步划分为五个相互交叉的阶段。现以渗碳为例，说明这些过程的特点及影响因素（见图 1-1）。

1.1.1 渗剂的分解

介质中存在活性被渗元素是进行化学热处理的前提，这些活性原子大多数来源于渗剂的分解（也有其他一些获得活性物质的方式，如电离等）。如渗碳时的活性碳原子 $[C]$ ，常由 CO 分解获得，而 CO 来源于其他一些化学反应：固体渗碳时，木炭在密封的渗碳罐中不完全燃烧产生 CO ；气体渗碳时依靠丙酮、煤油等有机物的分解而产生，最终有下列反应式

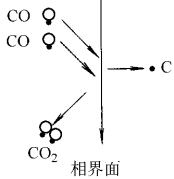


另外，也可以从某些碳氢化合物分解直接得到活性碳原子



在渗氮时，活性氮原子 $[N]$ 来源于渗氮剂的分解，如气体渗氮时常见的氨气分解



阶段	I : 渗剂中的反应	II : 渗剂中的扩散	III : 相界面反应	IV : 金属中的扩散	V : 金属中的反应
主要影响因素	T, p, p_i	T 流速	T, p 表面形状	T, α_i	DE—Me 系特性 α_i
举例 渗碳过程	固体渗碳 $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ 气体渗碳 $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	渗入组元 C 及 CO 的扩散	$2CO + Fe_r \rightleftharpoons Fe_r(C) + CO_2$ 	由于表面—心部浓度梯度而发生 C 的扩散	奥氏体中碳浓度升高、二次 Fe ₃ C 析出 (冷却时), 碳在 Me 周围富集, 碳与 Me 相互作用

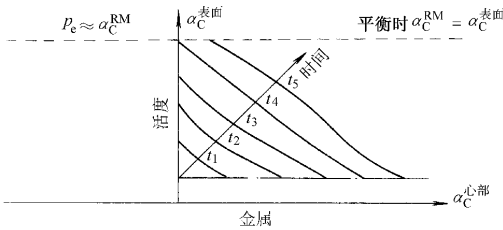


图 1-1 化学热处理的基本过程

α_i —元素的活度 α_C^{RM} —渗碳介质中碳的活度 $\alpha_C^{表面}$ —工件表面碳的活度 $\alpha_C^{心部}$ —工件心部碳的活度
DE—扩散元素 Me—金属 p —总压力 p_i —渗剂组元的分压 T —温度 t —时间

渗剂的分解反应能否进行，应由该反应的热力学条件所决定，即需该反应的标准自由焓变化 $\Delta G^\circ \leq 0$ 。事实上，在化学热处理过程所处的体系中，发生的化学反应是非常复杂的，除了渗剂本身的分解外，还存在与其他元素的相互作用，推动或者制约主要反应的进行。特别是在多元共渗时，既需要考虑到共渗介质内各扩散物质之间的相互作用，还必须注意每种扩散物质与被渗金属之间的反应，即参与扩散层形成的各种元素的化学亲和力都会影响共渗的效果。因此，在进行化学热处理时，只有充分考虑到存在的所有化学反应，才能准确预测处理的结果。

渗剂分解时，除考虑反应的热力学判据外，还应计算反应的动力学过程，即反应速度问题。一个在热力学上可行的化学反应，可能会因为反应速度太慢而失去实际应用的价值。影响化学反应速度的因素很多，其中包括化学介质的性质、反应物的浓度、压强、工件表面状况及催化剂等。

在化学热处理中，常用渗剂的活性来衡量渗剂所能提供活性原子的能力。由

于化学热处理常用混合渗剂，可将渗剂的化学反应写成通式



式中，[C] 为活性渗入组元；D 为反应生成物；A、B 为反应物。

则化学平衡常数为

$$K = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (1-5)$$

从式 (1-5) 可知，为提高渗剂活性，促使反应正向进行，必须增加渗剂成分 A 或 B 的分压，即活性原子 [C] 的浓度与炉气成分 A、B 的浓度成正比，而与炉气成分 D 的浓度成反比。因此，可以用反应物质 A、B 的分压与反应生成物 D 的分压之比值来度量这种介质的活性。所以，化学平衡常数 K 与活性的大小直接相关，且与温度之间符合阿累尼乌斯公式

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + \ln Z \quad (1-6)$$

式中， R 为气体常数； E 为激活能 (J/mol)； Z 为频率因子。

对一定反应来说， E 、 Z 均为常数。化学热处理中常用反应式的化学平衡常数与温度的关系见表 1-1。

表 1-1 化学热处理中常见反应的化学平衡常数与温度的关系

反 应 式	平 衡 常 数	平衡常数与温度的关系
$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	$K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}$	$\lg K = \frac{8720}{T} - 9.01$
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	$K = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}}$	$\lg K = -\frac{4775}{T} + 5.77$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$K = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\lg K = \frac{1725}{T} - 1.59$
$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2$	$K = \frac{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{3/2}}{P_{\text{NH}_3}}$	$\lg K = -\frac{2831}{T} + 6.1$
$\text{Fe} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}$	$K = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$	$\lg K = -\frac{1080}{T} + 1.3$
$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2$	$K = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\lg K = -\frac{960}{T} - 0.6$
$\text{Mn} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{CO}$	$K = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$	$\lg K = \frac{5240}{T} - 0.75$
$\text{Mn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{H}_2$	$K = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\lg K = \frac{7250}{T} - 1.1$
$2\beta\text{Cr} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO}$	$K = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$	$\lg K = \frac{4970}{T} - 0.08$
$2\beta\text{Cr} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$	$K = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\lg K = \frac{6325}{T} - 1.75$
$\frac{1}{2}\text{Mo} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{MoO}_2 + \text{CO}$	$K = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$	$\lg K = -\frac{198}{T} + 0.65$

(续)

反 应 式	平 衡 常 数	平衡常数与温度的关系
$1/2\text{Mo} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/2\text{MoO}_2 + \text{H}_2$	$K = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\lg K = \frac{1710}{T} - 1.1$
$\text{Ti} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{TiO} + \text{CO}$	$K = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$	$\lg K = \frac{12200}{T} - 0.2$
$\text{Ti} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO} + \text{H}_2$	$K = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\lg K = \frac{14100}{T} - 1.97$
$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{TiC} + 4\text{HCl}$	$K = \frac{P_{\text{HCl}}^4}{P_{\text{TiCl}_4} P_{\text{CH}_4}}$	$\lg K = -\frac{13830}{T} + 12.57$

在诸多因数中，温度对反应速度的影响最大，大多数化学反应都随温度的升高而迅速加快，因此，化学热处理过程必须要在一定的温度条件下进行。

另外，催化剂在化学热处理过程中也起到非常重要的作用，一些处理过程在无催化剂的条件下甚至难以进行。如式（1-2）的甲烷热分解反应，在无催化剂时，600℃以下不会析出炭黑，约在 600℃时才有炭黑出现，而甲烷在钢件表面的分解速度约为陶瓷表面分解速度的七倍。又如式（1-3）的氨分解反应，必须在铁、镍等金属的作用下，才会分解出足够的活性氮原子。因此，进行化学热处理时应充分考虑催化剂所产生的影响，如 Fe、Co、Ni、Cr、Ti 等对 CO 分解起催化作用；Fe、Pt、W、Ni 等对 NH₃ 分解起催化作用；Cr、Fe、Ni、Pt、W 等对碳氢化合物分解起催化作用等。

1.1.2 活性原子在工件表面的吸收过程

吸附是物质在相界面上自动集聚的过程，固体的吸附就是固体物质自发地把周围介质中的分子、原子或离子吸附到固体表面的现象。这是由于固体表面的分子（或原子、离子）具有一定的表面能，它有吸附某种物质以降低其表面能的倾向。能吸附外来质点的物质称为吸附剂，被吸附的物质叫吸附质。

物质的吸附能力用吸附量来表示，它是指吸附达到平衡后，单位质量的吸附剂上吸附气体（或溶质）的量，用式（1-7）表示

$$\Gamma = \frac{x}{m} \tag{1-7}$$

式中， Γ 为吸附量 (mL/g)； x 为吸附的气体（或溶质）的量 (mL)； m 为吸附剂的质量 (g)。

吸附量是压力 (p) 和温度 (T) 的函数，图 1-2 为碳粒吸附氨气的吸附

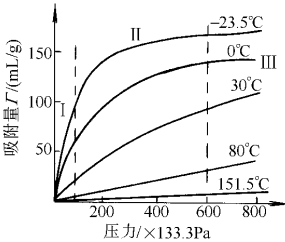


图 1-2 碳粒吸附氨气的吸附等温线

等温线，其中温度为 -23.5°C 时的吸附线具有最典型的吸附等温线的一般特征。由该曲线可见，在等温线的不同部位，压力的影响是不同的。在低压区，压力的影响特别显著（Ⅰ区），此时， p 与 Γ 近似于正比关系；在中压区（Ⅱ区），压力的影响降低；到高压区，吸附剂已经饱和，压力不再影响吸附量。但总的来讲，气体的压力越大，吸附量越大。

吸附是一个放热过程，根据平衡移动原理，温度升高，平衡向吸热方向转移，所以，在相同的压力下，温度升高，将使吸附量下降。

按其作用力的性质，固体表面吸附气体可分为物理吸附和化学吸附。

物理吸附是由分子间力所引起的，是一种物理过程，一般不具有选择性，任何固体对气体都有物理吸附作用，只是在程度上有所不同。由于固体原子之间存在较强的作用力，在固体内各个原子之间的相互作用力是平衡的，而在表面的原子，则处于引力的不平衡状态。所以，当周围气体或溶质分子碰撞到达固体表面时，就会被表面原子所吸引，产生吸附现象。其间，没有电子的转移和化学键生成，这种弱的物理作用力引起的吸附又称为范德瓦尔斯（Vanderals）吸附。物理吸附能迅速达到平衡，可在较低温度下发生，温度升高吸附量下降，温度降低吸附量又增加，它是完全可逆的，而且，吸附质在吸附剂表面大多数能形成多分子层的吸附。在物理吸附过程中，吸附热一般为 $20 \sim 40 \text{ kJ/mol}$ 。

化学吸附是由于吸附剂和吸附质之间作用形成某种化学结合，它接近于发生化学反应，需要活化能，故易于在高温下进行，吸附热达 $40 \sim 400 \text{ kJ/mol}$ ，具有明显的选择性。化学吸附时，吸附质与吸附剂之间存在电子交换，组成离子键或共价键结合，因此，化学吸附只能是单分子层吸附。

物理吸附与化学吸附不能截然分开，常常是相伴发生。如金属钨吸附氧时，既有原子态的氧（化学吸附），也有分子态的氧（物理吸附）；又如镍对氢的吸附，低温时为物理吸附，高温时为化学吸附。

吸附作用并非在固体表面均匀进行，吸附中心往往出现在表面的一些缺陷处，固体表面吸附的同时，还伴随着解吸（即吸附质脱落）的发生，这一过程可用渗碳时 CO 与铁表面的相互作用进行说明。

如前所述，气体渗碳时，CO 分解如式（1-1）所示。该反应的实质是一个 CO 分子从另一个 CO 分子中夺取氧原子而生成 CO_2 ，同时析出一个活性碳原子。碳和氧之间的结合力很强，单靠两个 CO 分子间的猛烈碰撞来破坏 C—O 键、完成上述转化几乎是不可能的，所以，在气相中进行这一反应需要很高的活化能。实验表明，当存在金属铁时，反应速度明显加快，它不仅吸收分解出来的活性碳原子，而且对 CO 分解起催化作用。此时，CO 的分解可作如下解释。

首先，CO 分子中的 C 和 O 分别被吸附在相邻的 Fe 原子上



由于 Fe 晶格中原子核间距 (0.228nm) 差不多比 CO 分子中核间距 (0.115nm) 大一倍, 一旦发生化学吸附, CO 被强烈地变形, 从而削弱碳和氧之间原有的结合力, 为破坏 C—O 键提供了有利条件, 这样, 被吸附在 Fe 上而产生变形的 CO 分子就很容易与 CO 作用成为 CO₂ 和 [C]



吸附在 Fe 上的 [C] 可进一步渗入 Fe 的晶格而溶解。由此可见, 吸附作用在渗碳和其他化学热处理过程中是普遍存在的, 而且, 由于吸附 (特别是化学吸附) 加速了化学介质的分解过程和活性原子的形成过程, 使活性原子进一步向工件内部扩散成为可能。

1.1.3 化学热处理中的扩散过程

在固体介质中, 原子在化学位梯度 (浓度、压力、电位、应力、磁场、晶体缺陷等) 驱使下而引起的物质的宏观定向迁移, 称之为扩散。如当试件表层存在浓度梯度时, 高浓度区的原子向低浓度区扩散, 从而形成渗层, 其结果将导致系统的自由能降低。

1.1.3.1 扩散过程的宏观规律

渗入元素的原子在基体金属中内部扩散的宏观规律, 可用 Fick 定律及其方程表达。

Fick 第一定律: 在稳态扩散条件下 (即扩散通量不随时间而变化), 在单位时间内通过单位面积的扩散物质质量与在扩散方向上的浓度梯度成正比, 见下式

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1-10)$$

式中, J 为扩散通量 ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 或原子数 $/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$); D 为扩散系数 (cm^2/s); c 为扩散原子的体积浓度 (g/cm^3 或原子数 $/\text{cm}^3$); dc/dx 为扩散原子在 X 方向的浓度梯度 (g/cm^4 或原子数 $/\text{cm}^4$), 负号表示下坡扩散的方向。

Fick 第一定律描述了扩散处于稳定状态时, 任何点的浓度不依时间而变化。Fick 第一定律还可用下式表达

$$dm = -D \frac{dc}{dx} d\tau \times dF \quad (1-11)$$

式中, dm 为通过横截面的物质数量; dF 为横截面面积; $d\tau$ 为间隔时间。

Fick 第二定律: 在实际情况下, 扩散物质的流量随距离而变化, 即扩散物质的通量 J 是不稳定的, 如图 1-3 所示, 在物质流过长度为 dx 的体积

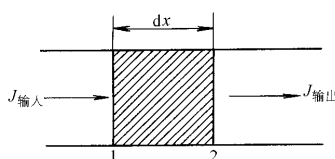


图 1-3 单向扩散的微体积元

元时, $J_{\text{输入}} \neq J_{\text{输出}}$, 故有:

$$\text{输入的质量} - \text{输出的质量} = \text{积累的质量} \quad (1-12)$$

通过平面 1 进入体积元的通量为

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1-13)$$

通过平面 2 流出体积元的通量为

$$J + \frac{\partial J}{\partial x} dx = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx \quad (1-14)$$

则相距为 dx 的扩散物质改变率为

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1-15)$$

因为 $\partial J / \partial x$ 是单位时间内流过体积元的物质的差值, 所以, 它等于这两个平面之间浓度变化率的负值 ($-\partial c / \partial \tau$), 于是有

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1-16)$$

式 (1-16) 即为 Fick 第二定律的数学表达式, 如果 D 与浓度无关, 且只考虑一维方向的扩散, Fick 第二定律又可表达为

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1-17)$$

由于式 (1-17) 是在假定 D 与浓度无关的条件下推导出的, 这只有在纯金属的自发扩散时才可能做到。但在化学热处理过程中, 扩散原子的浓度梯度很大, 必然会带来较大误差, 因而 Fick 第二定律只能粗略地描述化学热处理中渗层各点的浓度和浓度梯度随时间变化的情况。

概括地讲, Fick 第一定律描述了扩散通量 J 与浓度梯度的关系, 而 Fick 第二定律则描述了渗层内浓度梯度与时间 τ 的关系。

1.1.3.2 扩散机制

在化学热处理过程中, 固态金属内部的扩散具有多种可能的方式。当某种原子依靠能量起伏获得足够的能量时, 就能挣脱周围原子的束缚而跳离原来的位置, 即发生原子的扩散。事实上, 目前人们对金属原子在固态下的扩散机制还不了解, 也无法直接进行观察, 一般假设原子的扩散有以下几种机制。

1. 交换型扩散 处于两相邻点阵位置的原子, 依靠热振动有可能互换位置, 原子以这种方式不断地交换时, 就产生了扩散现象 (见图 1-4)。原子基本上可看成刚性的球体, 一对原子进行交换时, 必然会引起很大的瞬间畸变, 这种晶格发生的畸变需要很大的能量, 因

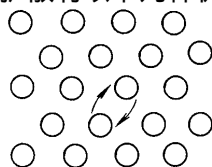


图 1-4 原子直接交换模型