

第一章 材料整体强化和韧化的基本理论

1.2 金属材料强韧化的意义

从通用机械到国防产品，航天航空上的零件大都用的是金属材料，由于金属材料与其他材料相比，具有更好的力学性能，（而力学性能是这些零件的主要技术参数，力学性能指标包括强度、硬度、耐磨性、塑性、韧性等）。**通过强化处理，可优化材料的力学性能指标，充分挖掘材料的潜力**，如：轴减小，设备小型化，增加屈强比 (σ_s/σ_b)，自重减少，载重量增大，**另外工件通过表面强化处理，增加耐磨性、耐蚀性、疲劳强度，提高工件的使用寿命**。但材料的强度和韧性常常是一对矛盾，增加了强度，往往牺牲了韧性，但金属材料的安全性、可靠性主要依赖于材料的韧性，所以**材料的强韧化处理就是在保证材料强化的同时，尽量提高材料的韧性**。

强度和刚度的区别：

从工程力学的角度上讲，强度是指某种材料抵抗破坏的能力，即材料破坏时所需要的应力。一般只是针对材料而言的。它的大小与材料本身的性质及受力形式有关。如某种材料的抗拉强度、抗剪强度是指这种材料在单位面积上能承受的最大拉力、剪力，与材料的形状无关。

刚度指某种构件或结构抵抗变形的能力，即引起单位变形时所需要的应力。一般是针对构件或结构而言的。它的大小不仅与材料本身的性质有关，而且与构件或结构的截面和形状有关。

③**韧性**：Toughness，物体抗磨损、抗拉伸、抗压入等的能力，也可叫做抗断裂的能力。所谓韧度高，即表示物体难于断裂。

简单地说：延展性怎样叫韧性；抗拉抗压能力叫强度；工件的抗变形能力叫刚度；抗磨损能力叫硬度。

1.2.2 金属材料的强度

强度是指零件承受载荷后抵抗发生断裂或超过容许限度的残余变形的能力。也就是说，强度是衡量零件本身承载能力（即抵抗失效能力）的重要指标。强度是机械零部件首先应满足的基本要求。

强度分类：

按所抵抗外力的作用形式可分为：抵抗静态外力的静强度，抵抗冲击外力的冲击强度，抵抗交变外力的疲劳强度等；按环境温度可分为：常温下抵抗外力的常温强度，高温或低温下抵抗外力的热(高温)强度或冷(低温)强度等。按外力作用的性质不同，主要有屈服强度、抗拉强度、抗压强度、抗弯强度等，工程常用的是屈服强度和抗拉强度，这两个强度指标可通过拉伸试验测出。

1.2.3 金属材料的韧性

韧性是断裂过程的能量参量，是材料强度与塑性的综合表现。

- 1) **当不考虑外因时，断裂过程包括裂纹的形核和扩展**。通常以裂纹形核和扩展的能量消耗或裂纹扩展抗力来表示材料韧性。
- 2) **裂纹形核前的塑性形变、裂纹的扩展是与金属组织结构密切相关的**。它涉及到位错的运动，位错间的弹性交互作用，位错与溶质原子和沉淀相的弹性交互作用以及组织形态，其中包括基体、沉淀相和晶界的作用等。

断裂时主要破坏形式，韧性是材料抵抗断裂的能力。

断裂韧性: 材料抵抗其内部裂纹扩展能力的性能指标。

冲击韧性: 材料在高速冲击负荷下韧性的度量。

1.2.4 实现钢铁材料强韧化的两个阶段

两个阶段: 液态阶段和固态阶段。

1.2.4.1 液态阶段

(1) 细化晶粒

方法: 快速冷却; 加变质剂; 振动; 搅拌; 合金化 (用 Al 脱氧、加 Nb、Ti 等)

(2) 纯洁钢材

去除杂质元素 O、S、P、H、N 及非金属夹杂物: 氧化物、硫化物、氮化物和硅酸盐等。

1.2.4.2 固态阶段

对于固体材料为提高材料的强韧化, 常采用**常规热处理**或**形变强化**两大类方法, 也可通过**表面强化**方法提高表面性能。

热处理是指材料在固态下, 通过加热、保温和冷却的手段, 以获得预期组织和性能的一种金属热加工工艺。

形变强化: 冷变形 (喷丸、滚压、挤压), 热加工 (热锻、热轧、热挤压)

表面强化: 化学热处理 (渗金属、渗非金属及多元共渗), 表面淬火 (感应表面淬火、高能密度表面淬火), 表面涂覆 (金属喷涂、PVD、CVD、TD、发蓝、磷化等)。

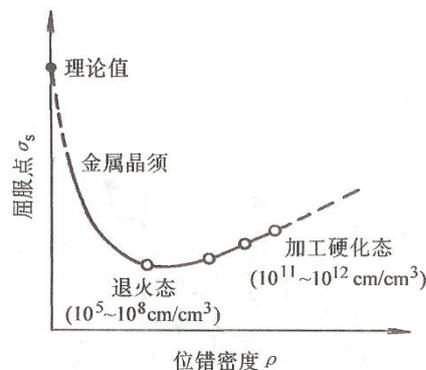
1.3 强化的两个基本途径

1.3.1 晶体的理论强度和实际强度

理论强度往往远远大于实际强度? 这是因为: 理论强度计算的是理想晶体, 而实际的金属或合金材料是非理想晶体, 有各种各样的缺陷, 这些缺陷降低了材料的强度, 如点缺陷: 空位、间隙原子、置换原子, 线缺陷如螺位错、刃位错、混合位错、不全位错等, 面缺陷如晶界、亚晶界, 体缺陷如非金属夹杂物、硅酸盐、氧化物、氮化物、第二相等, 都使材料的强度降低, 如果制作没有缺陷的晶体如须晶就已经达到其理论强度了。

但当晶体缺陷增加到一定密度之后, 又由于这些缺陷(主要是位错)与金属组织之间以及本身相互之间的作用, 使其运动受到阻碍, 变形困难而使强度增高。

强度与位错密度的关系:



纯金属单体的屈服强度由位错运动时所受到的阻力决定的, 这些阻力有晶格阻力、位错间交互作用产生的阻力等。晶格阻力即派纳力。派纳力与位错宽度和柏氏矢量有关, 两者又与晶体结构有关。位错间交互产生的阻力, 包括平行位错间交互作用产生的阻力和运动位错

与林位错交互作用产生的阻力.用公式表示： $\tau=\alpha Gb/L$ ，式中 α ——比例系数。因为位错密度 ρ 与 $1/L^2$ 成正比，故上式又可写为： $\tau=\alpha Gb\rho^{1/2}$ 。由此可见， ρ 增加， τ 也增加，所以屈服强度也随之提高。发生位错滑移时一般，升高温度，金属材料的屈服强度降低。

如何提高金属材料的强度？

- a) 尽可能减少晶体中的位错密度，使其接近完整的晶体，或者制成无缺陷的完整晶体，使金属的实际强度接近于理论强度。（晶须使一种须状的接近完整的晶体。需用特殊设备制作）；
铁晶须：直径 $1.6\mu\text{m}$ 铁单晶纤维， τ_{max} 可达 3640MN/m^2 ，十分接近铁的理论屈服强度 8200MN/m^2
- b) 在实际晶体中，尽可能增大晶体中的位错密度，并尽可能给运动着的位错设置障碍，以及抑制位错源的运动。

1.3.2 金属强化机理

金属四种强化机理：形变强化（加工硬化）、晶界强化（细晶强化）、沉淀强化（弥散强化/第二相强化）、固溶强化。

1.3.2.1 形变强化

金属材料在再结晶温度以下塑性变形时强度和硬度升高，而塑性和韧性降低的现象，又称加工硬化（冷作硬化）。

金属在塑性变形过程中位错密度不断增加，使弹性应力场不断增大，位错间的交互作用不断增强，因而位错的运动越来越困难——**位错强化机理**。

作用：提高材料的强度；使变形更均匀；防止材料偶然过载引起破坏。

不利方面：金属在加工过程中塑性变形抗力不断增加，使金属的冷加工需要消耗更多的功率形变强化使金属变脆，因而在冷加工过程中需要进行多次中间退火，使金属软化，才能够继续加工。

限制：使用温度不能太高，否则由于退火效应，金属会软化对于脆性材料，一般不宜利用应变硬化来提高强度性能。

思考题：

1) 冷加工和热加工的区别？

金属的冷变形加工和热变形加工是以**再结晶温度**来划分的，凡在金属的再结晶温度以上进行的加工称为热加工，而在再结晶温度以下进行的加工称为冷加工。例如钨的最低再结晶温度为 1200°C ，在低于 1200°C 的高温下加工仍属于冷加工，而锡的最低再结晶温度约为 -7°C ，在室温下进行的加工已属于热加工。

知识点：

工程上规定，经过大的冷塑性变形（变形是在70%以上）的金属，在1小时保温时间内能完成再结晶过程的最低温度，称为**再结晶温度**。最低再结晶温度 $=aT_m$ （K）。工业纯金属 $a=0.35-0.4$ ，高纯金属 $a=0.25-0.35$ 甚至更低。其中： T_m -金属的熔点，K-K氏温度。

2) 影响冷硬板再结晶温度的因素有哪些？

钢带的再结晶温度是指能使钢带内部组织获得足够的能量，完成再结晶过程所必需的温度，这是确定镀锌生产线加热温度的最基本的依据。影响的主要因素有：

(1)钢带的化学成分。钢带中的合金元素或杂质会影响基体组织中原子的扩散和新晶粒生长时晶界的推移，因而所需的温度要高一些。比如纯铁的再结晶退火温度约为 450°C ，而一般钢带因含有碳或其他合金元素或杂质，再结晶退火温度比这一温度要高得多。

(2)冷轧时的形变程度。冷轧薄板在冷轧过程中的变形量大约为60%~80%，形变程度越大，则内应力越高，越处于不稳定状态，因此再结晶温度越低。

(3)加热速度。对于连续退火来说，加热速度越快，即在不同温度下停留的时间越短，则再结晶温度越高。反之，再结晶温度就越低。

(4)保温时间。如钢带加热以后在再结晶温度下保温的时间较长，则再结晶有足够的时间形核、长大，再结晶所需的温度就较低。在实际生产中，一般材料的再结晶退火温度可参照热处理规范确定，然后在实际中根据产品的性能修改。而特殊材料的再结晶退火温度要靠试验获得。

3) 位错阻力主要来自于几个方面？

位错塞积、位错割阶、位错林。

位错运动遇到障碍（晶界、第二相粒子以及不动位错等），如果其向前运动的力不能克服障碍物的力，位错就会停在障碍物面前，由同一个位错源放出的其他位错也会被阻在障碍物前，这种现象称为**位错塞积**。紧挨障碍物的那个位错就被称为**领头位错**或**领先位错**，塞积的位错数目越多，领头位错对障碍物的作用力就越大，达到一定程度时，就会引起邻近晶粒的位错源开动，进而发生塑性变形或萌生裂纹。

两位错交割时，当交割产生的小段位错不在所属位错的滑移面上，则称**位错割阶**。引起位错增殖。

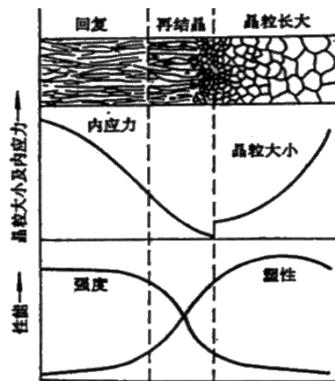
塑性变形引起位错密度增大，导致位错之间交互作用增强，大量形成缠结、不动位错等障碍，形成高密度的“**位错林**”，使其余位错运动阻力增大。

位错密度：退火态大致在 $10^{11}\sim 10^{12}/\text{m}^2$ ，正火态大致在 $10^{13}/\text{m}^2$ ，低碳位错马氏体中或表面冷变形强化的钢铁材料中大致在 $10^{14}\sim 10^{15}/\text{mm}^2$ ，剧烈冷加工态钢铁材料中最高可达 $5\times 10^{16}/\text{m}^2$ （超纯半导体中仅约 $10^8/\text{m}^2$ ）

位错强化效果：退火态：**6.4-20.3MPa**；正火态：**64MPa**；低碳位错马氏体或表面冷变形强化：**203-641MPa**；剧烈冷加工态：最高**4529MPa**（目前人们获得的最高强度就是在冷拉钢丝中通过剧烈冷加工得到）。突出的问题是位错密度测定或估算困难。

4) 为什么“再结晶”阶段的力学性能低于“回复”阶段的力学性能？

“晶粒越细小，强度越高”是基于同样变形程度（未变形=零变形）而言，并不适用于不对等变形程度的比较。发生再结晶过程是新的等轴晶粒代替旧的变形晶粒的过程，金属组织和性能发生剧烈变化。**因变形而引起的晶格畸变在再结晶时逐渐消除，位错也大大减少。**再结晶过程引起的组织结构的变化，对冷塑性变形金属的机械性能有显著影响，金属的强度和硬度显著降低。归根结底考量组织-强度关系还是看位错启动和后续运动的难易。



拓展知识：

变形金属在加热时组织和性能的变化

发生塑性变形的金属，于其组织和结构的变化，各个原子都处在不稳定的状态，有自发地想稳定状态转变的趋势。在室温的时候，外界温度较低，这种转变不容易发生；当外界温

度升高的时候,这种转变会很强烈,必然会发生一系列的组织和性能的变化(包括:回复、再结晶、晶粒长大三个阶段),并趋于稳定。

冷塑性变形会产生加工硬化,原因是:金属在塑性变形时晶粒产生滑移,滑移面和其附近的晶格扭曲,使晶粒伸长和破碎,金属内部产生残余应力等,因而继续塑性变形就变得困难,从而引起加工硬化。

(1) 回复

在加热温度不是很高时,原子的扩散能力较低,但是可以做短距离的扩散,使晶体结构发生某些变化,如晶格空位和位错等缺陷的减少,显微组织没有明显的改变,内应力显著降低,强度略有下降,塑性略有升高,这个阶段叫“回复”。

(2) 再结晶

经过回复阶段,如果继续加热,原子具有一定的能量后,晶粒形状要发生变化,产生无应变的新晶粒——再结晶核心。新晶粒不断长大,直至原来的变形组织完全消失,金属的性能也发生显著变化,这一过程称为“再结晶”。(简单的来说:新晶粒不断长大,直至原来的变形组织完全消失,金属或合金的性能也发生显著变化,这一过程称为再结晶。)此时,金属的强度和硬度显著降低,塑性和韧性重新升高,加工硬化和残余应力完全消除。

加热到再结晶温度($T_{再} = 0.4T_{熔}$),然后缓慢冷却的工艺称为“再结晶退火”,再结晶退火主要用于冷变形后,使金属硬度降低,塑性提高,便于进一步加工。

(3) 晶粒的长大

再结晶完成后,如果继续升温或者保温时间过长,晶粒又会长大(晶粒长大是由于晶界的逐渐移动,晶粒相互吞并来完成的。尤其是当晶粒大小不一致时,由于晶粒之间的大小不一致,他们之间的吞并就更加容易),此时机械性能也会相应的下降。

1.3.2.2 晶界强化

晶界强化:指金属中因晶界的存在及晶界的增多而引起的强化现象。

强化机理:

- **晶界对位错滑移的阻滞效应:**当位错运动时,由于晶界两侧晶粒的取向不同,加之这里杂质原子较多,增大了晶界附近的滑移阻力,因而滑移带不能直接进入一侧晶粒中。
- **晶界上形变要满足协调性:**需要多个滑移系统同时动作,这同样导致位错不易穿过晶界,而是塞积在晶界处,晶粒越细,晶界越多,位错阻滞效应越显著,多晶体的强度就越高。
- **细晶强化的强化规律:**晶界越多,晶粒越细,根据霍尔-配奇关系式,晶粒的平均值(d)越小,材料的屈服强度就越高。
- **细晶强化即可提高强度又能提高韧性:**细晶粒受到外力发生塑性变形可分散在更多的晶粒内进行,塑性变形较均匀,应力集中较小;此外,晶粒越细,晶界面积越大,晶界越曲折,越不利于裂纹的扩展。

必须指出,细晶强化不适应于高温,因为高温下的晶界在应力作用下会产生粘滞性流动,发生晶粒沿晶界的相对滑动。所以,细晶粒组织的高温强度反而较低。

- 当变形温度低于 $0.5T_m$ (熔点)(K)或变形速率较大时,晶界具有阻碍变形的强化作用。
- 当变形温度高于 $0.5T_m$ (K)或变形速率较小时,则变形可通过晶界移动而显示出软化

效应。

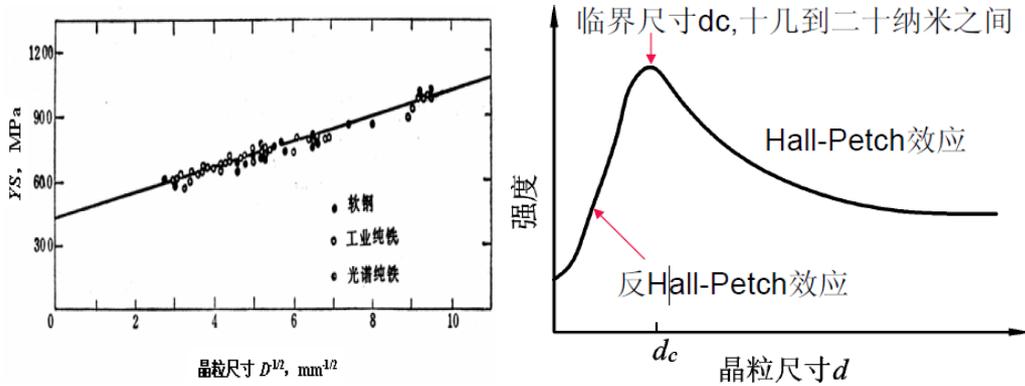
霍尔-配奇(Hall-Petch)关系式

$$\sigma_y = \sigma_i + k_y d^{-1/2}$$

σ_i 和 k_y 是两个和材料有关的常数, d 为晶粒直径, 但晶粒超细化后比例系数降低, 甚至反向。

常规的多晶体 (晶粒尺寸大于 100nm)

纳米微晶体材料(晶粒尺度在 1-100nm)



细晶强化效果

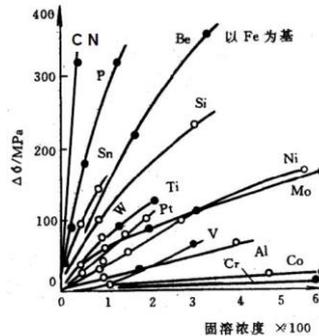
- ASTM 8 级晶粒度相当于 20 μm 的晶粒尺寸。晶粒度级别增大 2 级, 晶粒尺寸减小为一半 10 μm , 晶粒细化强度增量为 1.414 倍。
- 传统热轧钢材保证 6 级晶粒度, 晶粒细化强度增量 87MPa
- 控制轧制钢材可达 5 μm 的晶粒尺寸, 晶粒细化强度增量 246MPa

1.3.2.3 固溶强化

定义: 合金元素以置换或间隙的形式溶入基体金属的晶格中, 利用形成的缺陷对位错运动产生阻力而使金属基体获得强化。

强化机理:

- 间隙固溶体: 碳、氮等间隙式溶质原子嵌入金属基体的晶格间隙中, 使晶格产生不对称畸变造成的强化效应, 间隙式原子在基体中与刃位错和螺位错产生弹性交互作用, 使金属获得强化。
- 置换固溶体: 溶质原子占据溶剂晶格中的结点位置而形成的固溶体, 置换式溶质原子在基体晶格中造成的畸变大都是球面对称的, 因而强化效果要比间隙式原子小。



纯铁屈服强度增加量 $\Delta\sigma$ 与固溶元素含量之间的关系

- 固溶强化效果随固溶元素含量的增加而增加。
- C、N 间隙固溶强化是钢中最经济有效的强化方式, 0.2% 质量分数可提供强度增量

约 900MPa, 0.8%质量分数提供强度增量约 1800MPa (Fe-C 合金, 含氮钢的发展)
需要注意的是:

- ① 大多数置换固溶元素的固溶强化是很不经济的强化方式;
- ② 只有处于固溶态的部分才能产生固溶强化作用。

1.4 第二相粒子强化

1.4.1 分类

- 通过相变(热处理)获得析出硬化、沉淀强化或时效强化等;
- 通过粉末烧结或内氧化获得弥散强化;
- 双相合金中的第二相强化。

小知识:

时效强化是指在固溶了合金元素以后, 在常温或加温的条件下, 使在高温固溶的合金元素以某种形式析出(金属间化合物之类), 形成弥散分布的硬质质点, 对位错切过造成阻力, 使强度增加, 韧性降低。

1.4.2 强化效果

- 第二相粒子的强度、体积分数、间距、粒子的形状和分布都对强化效果有影响
- 第二相粒子强化比固溶强化的效果更为显著
- 第二相应呈片状或球状才能起到有效的强化作用

1.4.3 弥散强化

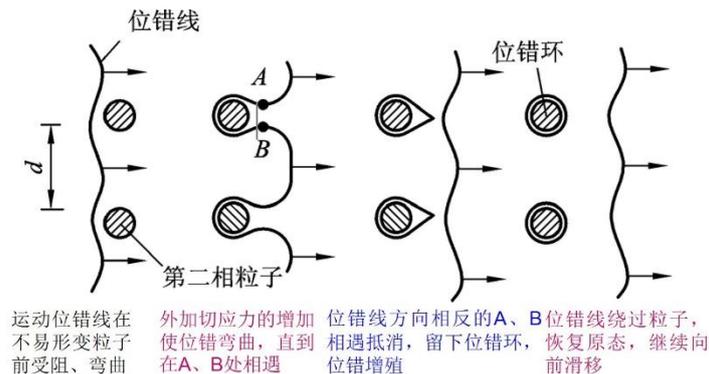
当合金中的第二相以细小弥散的质点均匀分布在基体相上时, 通过对位错运动的阻碍作用而产生很大的塑性变形抗力, 使合金表现出显著的强化效果, 称为**弥散强化**。

细小弥散分布的第二相质点(微粒)与位错交互作用, 阻碍了位错的运动, 增大了塑性变形抗力, 从而提高了合金的强度。通常可将第二相粒子分为“不可变形的”和“可变形的”两类。这两类粒子与位错交互作用的方式不同, 其强化的途径也就不同。

1.4.4 弥散强化机理

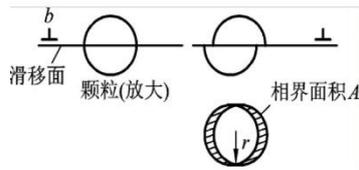
■ 不易形变的粒子

位错绕过机制 (Orowan, 奥罗万机制)

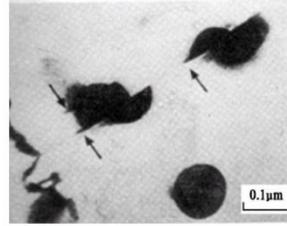


■ 易形变的粒子

位错切割机制

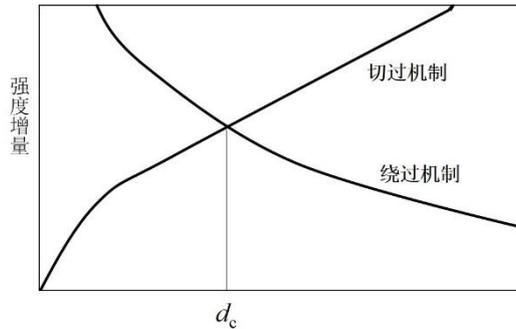


位错切过粒子的示意图



Ni-19% Cr-6% Al合金中位错切过Ni₃Al粒子的透射电子显微像

- 短程交互作用
 - ① 位错切过粒子形成新的表面积，增加了界面能
 - ② 位错扫过有序结构时会形成错排面或叫做反相畴，产生反相畴界面能
 - ③ 粒子与基体的滑移面不重合时，会产生割阶。粒子的派-纳力 τ_{p-N} 高于基体等，都会引起临界切应力增加。
- 长程交互作用（作用距离大于 $10b$ ）
 - ① 由于粒子与基体的点阵不同（至少是点阵常数不同），导致共格界面失配，从而造成应力场。



绕过机制与切过机制的比较

1.4.5 双相合金中的第二相强化

在一些合金中，两相的的体积、尺寸、结构、成分和性质相差较大，往往以非共格存在。第二相应呈片状或球状才能起到有效的强化作用。

双相合金中用于强化的第二相是硬脆相，当硬脆的第二相以连续网状分布在基体相的晶粒边界上，由于第二相本身无法产生塑性变形，对基体相产生割裂作用。引起应力集中，不仅塑性韧性降低，对强度同样产生不利影响。

$$\sigma_{0.2} = -85.9 + 8.3 S_m^{-1/2} \quad S_m \text{——层片间距}$$

小知识：

对于没有明显屈服极限的塑性材料，可以将产生 0.2% 塑性应变时的应变作为屈服指标，即为条件屈服极限。比如 $\sigma_{0.2}$ ，即规定材料发生 0.2% 延伸率时的应力为屈服强度。

1.4.6 复合强化

复合强化：多种因素综合作用而使金属强化的现象。

例：低碳或低碳合金钢经淬火后获得优异性能的原因？

- (1) 由于快速冷却，使马氏体含碳量和合金元素的含量达到过饱和状态，故有相当程度的固溶强化效果。
- (2) 马氏体转变过程中有非扩散切变和容积变化产生的滑移变形，位错密度高达 $(10^{10} - 10^{11})$ ，具有明显的形变强化效果。
- (3) 低碳马氏体具有板条状结构，在板条群（晶块）和细板条（亚晶）之间分别以大角度

和小角度晶界方式，产生晶界强化，其效果比前两者弱。

(4) 由于低碳马氏体开始转变温度较高，有细小的碳化物自马氏体中析出，故有弥散强化的效果。

1.5 韧化的途径

强度与塑性、韧性往往是一对矛盾，唯有细晶强化同时提高强度、塑性和韧性。其它的提高强度的方法均会不同程度地降低材料的塑性和韧性。

1.5.1 塑性和韧性

塑性：抵抗变形的抗力。评价指标： δ 、 ψ （是指在外力作用下，材料能稳定地发生永久变形而不破坏其完整性的能力。）

韧性：抵抗断裂的能力。评价指标： a_k 、 K_{Ic}

K_{Ic} 表明金属抵抗裂纹室温扩展的能力，可用于定量计算，对材料韧性作可靠性评价。

1.5.2 金属材料韧化的途径

(1) 减少含碳量

(2) 加 Ni，改善基体韧性

(3) 提高钢的纯度，即减少 S、P、O、N、H 及非金属夹杂物（采用真空熔炼、电渣重熔等先进熔炼方法）

(4) 细化晶粒

$$T_c = k - \beta \ln d^{-1/2}$$

T_c 为韧脆转变温度， d 为晶粒尺寸， K 、 β 常数

(5) 热处理强化

如：低碳和低碳合金钢经淬火后获得低碳板条马氏体组织；

高碳钢经等温淬火后获得贝氏体组织；

复合组织的利用：亚共析钢进行不完全淬火获得贝氏体和铁素体组织及利用淬火后的残余奥氏体来提高韧性等。

(6) 形变热处理？

形变热处理是压力加工与热处理相结合的金属热处理工艺，在金属材料上有效地综合利用形变强化和相变强化、将压力加工与热处理操作相结合、使成形工艺同获得最终性能统一起来的一种工艺方法。它包括金属材料的范性形变和固态相变两种过程，并将两者有机地结合起来，利用金属材料在形变过程中组织结构的变化，影响相变过程和相变产物，以得到所期望的组织与性能。

1.5.3 金属材料强韧化机理

物理强化：是在金属内部晶体缺陷的作用和通过缺陷之间的相互作用，对晶体的力学性能产生一定的影响，进而改变金属性能。

化学强化：是元素的本质决定的因素以及元素的种类不同和元素的含量不同造成的材料性能的改变。

机械强化：除了结构、尺寸、形状方面的机械原因外，主要指界面作用造成的强韧化。

第二章 材料表面强韧化处理概述

2.1 工件表面强化的含义（广义的）

- 1) 概念：将已经过常规热处理的零件进行某种表面处理使其表面具有某些特殊的物理、化学及机械性能。
- 2) 类型：零件表面强化包括化学热处理、表面淬火、表面涂覆、离子注入、喷丸强化、堆焊等。
- 3) 零件表面强化后仅限于精加工。
- 4) 工件表面强化后能获得的特殊性能有：耐磨性、抗粘附性、热疲劳性、机械疲劳强度、冲击韧性、耐腐蚀性、减磨性。

2.2 工件表面强化的目的（以模具为例）

- 1) 提高模具表面的硬度、耐磨性、耐蚀性和高温抗氧化性能；提高模具使用寿命。
- 2) 提高模具表面抗擦伤能力和脱模能力，提高生产效率。
- 3) 降低成本
- 4) 修复模具
- 5) 模具表面饰纹，提高塑料制品档次和附加值。

2.3 工件表面强化分类

1) 按表面状态分类

不改变表面化学成分（表面淬火，如感应表面淬火、激光束表面淬火等）

改变表面化学成分（化学热处理，如渗 C、N 等）

表面形成超硬化合物（电镀、CVD、PVD、堆焊、电镀刷等）

机械表面强化（喷丸、滚压、超声波）

2) 按处理温度不同分类

高温处理，900℃以上（渗碳、铬、钒、铌、硼）

中温处理，750-900℃（中温碳氮共渗）

低温处理，450-600℃（渗氮等）

亚低温处理，200℃以下（镀铬，发黑）

常温处理，室温下（激光束、电子束、电火花等表面淬火波）

2.4 需要进行表面强化的零件

要求表面耐磨、耐蚀、高温抗氧化性好、抗疲劳性能好而基体只需强度、韧性要求的零件通过在碳素钢或合金钢基体上进行表面强化，能赋予表面与基体材料不同的性能。如：模具、齿轮、曲轴弹簧等。

怎样合理选择表面强化方法？

了解工件的工作条件（力学、温度、腐蚀介质）及性能要求，确定零件的失效形式是关键。

2.5 模具失效形式分类

零件的失效形式比较复杂，根据零件破坏的特点、所受载荷的类型以及外在条件，零件的失效形式可归纳为**变形失效**、**断裂失效**和**表面损伤失效**三大类型。

变形失效包括弹性变形失效和塑性变形失效。

弹性形变：材料在外力作用下产生变形，当外力取消后，材料变形即可消失并能完全恢复原来形状的性质称为弹性。这种可恢复的变形称为弹性变形。弹性变形的重要特征是其可逆性，即受力作用后产生变形，卸除载荷后，变形消失。这反映了弹性变形决定于原子间结合力这一本质现象。原子处于平衡位置时，其原子间距为 r_0 ，势能 U 处于最低位置，相互作用力为零，这是最稳定的状态。当原子受力后将偏离其平衡位置，原子间距增大时将产生引力；原子间距减小时将产生斥力。这样，外力去除后，原子都会回到其原来的位置，所产生的变形便会消失，这就是弹性变形。

塑性变形：是物质-包括流体及固体在一定的条件下，在外力的作用下产生形变，当施加的外力撤除或消失后该物体不能恢复原状的一种物理现象。

区别：塑性变形是通过位错的滑移、攀移或孪生的方式发生的永久性变形，而弹性变形是由于外力的作用使得原子间距发生改变因为的，当外力去除后便恢复到变形前的状态，为非永久性变形。

断裂失效（是指零件完全断裂而且在工作中丧失或达不到预期功能称为断裂失效。）包括塑性断裂失效、低应力脆断失效、疲劳断裂失效、蠕变断裂失效、应力腐蚀断裂失效。断裂（fracture）材料或构件力学性能的基本表征。根据断裂前发生的塑性变形的大小，可把材料的断裂分为脆性断裂和延性断裂两大类。随材料和条件的不同，循环载荷作用下的疲劳断裂、高温下的蠕变断裂以及环境作用下的应力腐蚀断裂，均可表现为脆性断裂和延性断裂。在恒定或不断增加的载荷条件下，固体材料发生断裂的机制概括有四种：（1）解理断裂机制：拉伸应力使原子间发生断裂。（2）塑形孔洞长大断裂机制：孔洞长大和粗化，或通过塑性流动发生完全颈缩。（3）蠕变断裂机制：通过原子或空隙沿应力方向扩散使空穴长大、粗化。（4）应力腐蚀开裂机制：应变速率参与的发生在裂纹尖端局部的化学侵蚀。

表面损伤失效包括磨损失效、表面疲劳失效、腐蚀失效。

模具等工件在达到正常使用寿命时的主要失效形式是磨损和疲劳，这两种失效形式均发生在表面或起源于表面。

2.5.1 磨损失效

磨损：由于模具表面相对运动，而从模具的接触表面逐渐失去物质的现象。

磨损失效：当磨损使模具的尺寸发生变化或使模具表面状态发生改变而使其不能正常工作。

磨损分类：磨粒磨损、粘着磨损、疲劳磨损和腐蚀磨损

2.5.1.1 磨粒磨损

磨料磨损是最常见的，同时也是危害最为严重的磨损形式。统计表明在各类磨损形式中，磨料磨损大约占总消耗的 50%。

定义：配合表面之间在相对运动过程中，因外来硬颗粒或表面微凸体的作用而造成表面损伤（被犁削形成沟槽）的磨损称为磨粒（料）磨损。如图 1 所示。

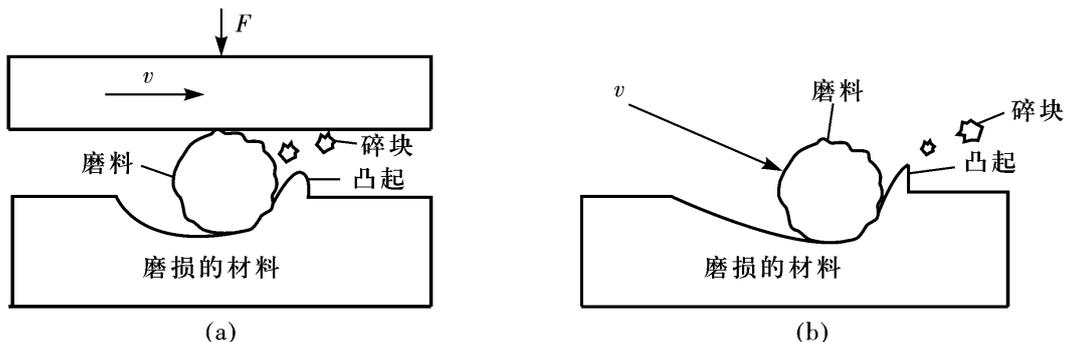


图 1 磨料（粒）磨损示意图

磨粒磨损有多种分类方法，例如，以力的作用特点来分，可分为：

(1)**低应力划伤式的磨料磨损**，它的特点是磨料作用于零件表面的应力不超过磨料的压溃强度，材料表面被轻微划伤。生产中的犁铧，及煤矿机械中的刮板输送机溜槽磨损情况就是属于这种类型。

(2)**高应力碾碎式的磨料磨损**，其特点是磨料与零件表面接触处的最大压应力大于磨料的压溃强度。生产中球磨机衬板与磨球，破碎式滚筒的磨损便是属于这种类型。

(3)**凿削式磨料磨损**，其特点是磨料对材料表面有大的冲击力，从材料表面凿下较大颗粒的磨屑，如挖掘机斗齿及颚式破碎机的齿板。

也有以磨损接触物体的表面分类，分为**两体磨料磨损**和**三体磨料磨损**。两体磨损的情况是，磨料与一个零件表面接触，磨料为一物体，零件表面为另一物体，如犁铧。而三体磨损，其磨损料介于两个滑动零件表面，或者介于两个滚动物体表面，前者如活塞与汽缸间落人磨料，后者如齿轮间落人磨料。这两种分类法最常用。

磨损机理

(1)**微观切削磨损机理**。认为磨损是从材料表面上切下微量切屑而造成的，起根据是实验室里磨损磨料损失试验所获得的磨屑像切削加工的切屑一样，呈螺旋形、弯曲形等。

(2)**多次塑变导致断裂的磨损机理**。是以前苏联克拉盖里斯基教授为代表创立的。他认为材料同磨料摩擦时，材料的同一显微体积经多次塑性变形，使材料疲劳破坏，小颗粒从表层上脱落。但他并不排除同时存在磨料直接切下材料的过程。滚动接触疲劳破坏产生的微粒多呈球形。

(3)**压痕磨损机理**。对塑性较大的材料，磨料在压力作用下压入材料表面，在摩擦过程中压入的磨料犁耕材料表面，形成沟槽，使材料表面受到严重的塑性变形，压痕两侧的材料已经受到破坏，其它磨料很容易使其脱落。

(4)**微观断裂磨损机理**。主要针对脆性材料，以脆性断裂为主。当磨料压入和划擦材料表面时，压痕处的材料产生变形，磨料压入深度达到临界深度时，随压力而产生的拉伸应力足以使裂纹产生。裂纹主要有两种形式，一种是垂直于表面的中间裂纹，另一种是从压痕底部向表面扩展的横向裂纹。在这种压入条件下，横向裂纹相交或扩展到表面时，材料微粒便产生脱落，形成磨屑。由于裂纹能超过擦痕的边界，所以断裂引起的材料迁移率可能比塑性变形引起的材料迁移率大得多。实验证明，对于脆性材料，如果磨料棱角尖锐、尺寸大，且施加载荷高时，以断裂过程产生的磨损占主要地位，故磨损率很高。

影响磨粒磨损的因素

- 1) 磨粒的形状和大小（越尖，磨损量越大；尺寸越大磨损量越大）
- 2) 磨粒硬度和模具材料硬度的比值（ <1 ，磨损量较小； >1 ，反之。）
- 3) 模具和工件的表面压力（应力加剧磨损）
- 4) 工件厚度。

减少磨粒磨损的措施

提高模具表面的硬度；及时清理模具及工件表面上的磨粒。

2.5.1.2 粘着磨损

定义：两个金属表面的微凸部分在局部高压下产生局部粘结(固相粘着)，使材料从一个表面转移到另一表面或被撕下作为磨料留在两个表面之间的现象称为粘着磨损。如图 2 所示。

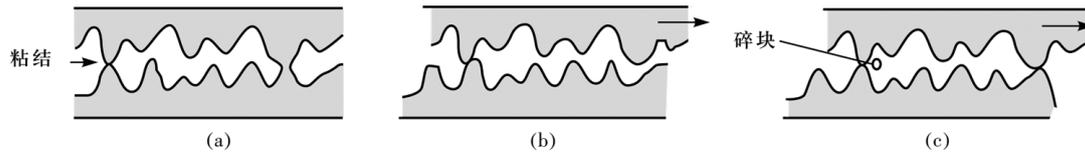


图 2 粘着磨损

如何衡量界面间发生的是**磨粒磨损**还是**粘着磨损**？

看磨粒的来源：**磨粒磨损**的磨粒是外来的。**粘着磨损**的磨粒来源于某一个摩擦副。

按照粘着结点的强度和破坏位置不同，粘着磨损有不同的**形式**：

- 1)轻微粘着磨损：当粘结点的强度低于摩擦副两材料的强度时，剪切发生在界面上，此时虽然摩擦系数增大，但磨损却很小，材料转移也不显著。通常在金属表面有氧化膜、硫化膜或其它涂层时发生这种粘着磨损。
- 2)一般粘着磨损：当粘结点的强度高于摩擦副中较软材料的剪切强度时，破坏将发生在离结合面不远的软材料表层内，因而软材料转移到硬材料表面上。这种磨损的摩擦系数与轻微粘着磨损的差不多，但磨损程度加重。
- 3)擦伤磨损：当粘结点的强度高于两对磨材料的强度时，剪切破坏主要发生在软材料的表层内，有时也发生在硬材料表层内。转移硬材料上的粘着物又使软材料表面出现划痕，所以擦伤主要发生在软材料表面。
- 4)胶合磨损：如果粘结点的强度比两对磨材料的剪切强度得多，而且粘结点面积较大时，剪切破坏发生在对磨材料的基体内。此时，两表面出现严重磨损，甚至使摩擦副之间咬死而不能相对滑动。

影响因素

粘着磨损可用艾查德公式计算

$$\Delta V = kW/3P$$

式中 ΔV 为单位滑动距离的磨损体积； W 为法向载荷； P 为较软表面金属材料的塑性流动应力（兆帕），它相当于材料的布氏硬度数值； k 为磨损系数。

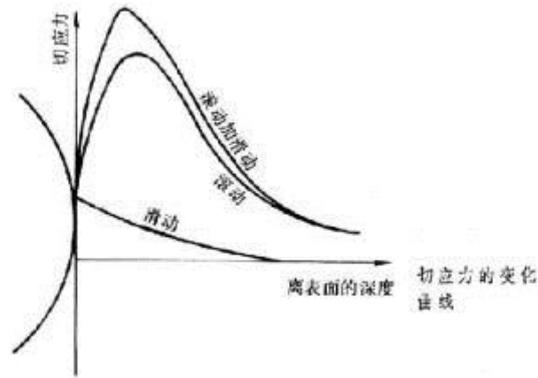
磨损量一般随压力的增大逐渐增大,当压力(以兆帕计)数值相当于摩擦副中较软零件布氏硬度数值的 1/30 时，粘着突然变得严重，摩擦副出现咬死现象。相同材料组成摩擦副容易发生粘着。影响磨损的因素很多，磨损系数的变化也很大，对洁净金属 $k=0.01\sim 0.1$,对于有氧化膜或润滑膜保护的表面， k 值可低到 10^{-6} 或 10^{-7} 。滑动速度和温度对粘着磨损也有很大的影响，摩擦热使表面温度升高，它与压力和速度互有关系。在有润滑摩擦时表面温升导致润滑膜的破坏；在无润滑摩擦时零件表面发生软化和相变等现象。

防止粘着磨损的措施是：适当地选择摩擦副的配对材料(选择与工件材料互溶性小的材料)；进行表面处理(如表面热处理、化学热处理和表面涂层等)；选择合理的润滑剂和润滑方法。

2.5.1.3 疲劳磨损

定义：在循环应力下，两接触面相互运动时产生的表面金属疲劳剥落的现象。

原理：由于循环接触应力的作用，在摩擦副工作表面或表层内部形成裂纹并扩展使表层材料剥落的一种磨损。接触运动有滚动、滑动或滚动加滑动 3 种情况。表面疲劳磨损常发生在滚动轴承、齿轮以及钢轨与轮箍的接触面上。不论是点接触还是线接触，最大压应力都发生在零件的接触表面上，最大切应力则发生在表层内部离表面一定深度处。滚动接触时，在循环切应力影响下，裂纹容易从表层形成，并扩展到表面而使材料剥落，在零件表面形成麻点状凹坑，造成疲劳磨损。若伴有滑动接触，破坏的位置逐渐移近表面（见图）。



疲劳磨损和整体疲劳之间的区别:

- (1)整体疲劳的裂纹都是从表面开始的，而疲劳磨损的裂纹，除去表面萌生外，还可能从亚表层内产生。
- (2)在整体疲劳中，一般都存在明显的疲劳极限，即对某种材料都有一个应力极限，低于这个极限，疲劳寿命可以认为是无限的。疲劳磨损疲劳寿命有经验公式计算寿命，表示疲劳失效时间 t 与最大接触应力 σ_m 之间的数值关系。 $t = \text{常数} / \sigma_m^9$ 。在点接触或者线接触的情况下，由于接触应力可以达到很高的数值，所以接触疲劳寿命要比整体疲劳寿命低得多。
- (3)在疲劳磨损中，除去循环应力作用外，材料还经受了复杂的摩擦过程，引起表层一系列物理化学变化；而整体疲劳只是简单的承受循环应力的作用。
- (4)疲劳磨损的应力计算要复杂得多，它受材料的均匀性、表面特征、载荷分布、油膜情况、切向力大小等多方面的影响。

影响因素

- 冶金质量（气体含量、非金属夹杂物）
- 材料硬度
- 表面粗糙度
- 表面应力状态

提高工件抗疲劳磨损的措施

- 加润滑剂；
- 使表面处于压应力状态；
- 提高冶金质量；
- 提高硬度；
- 降低表面粗糙度。

2.5.1.4 腐蚀磨损

定义:

腐蚀是金属暴露于活性介质环境中而发生的一种表面损耗，它是金属与环境介质之间发生的化学和电化学作用的结果。

腐蚀磨损是模具表面与其周围的环境介质发生化学或电化学反应，以及模具与工件之间的摩擦作用而引起模具表面材料的脱落现象。

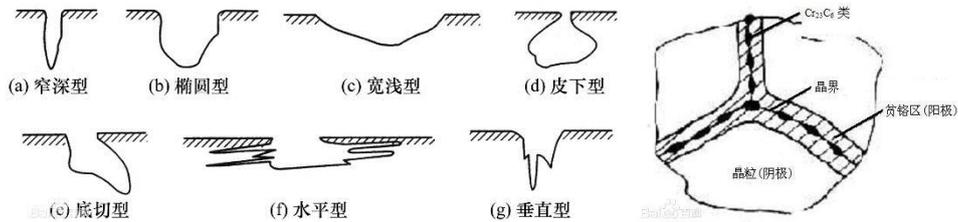
这是一种化学腐蚀作用为主、并伴有机械磨损的轮齿损伤型式。一般来说，在腐蚀过程中磨损是中等程度的。但是，由于有腐蚀作用，可以产生很严重的后果，特别是在高温或潮湿的环境中。在有些情况下，首先产生化学反应，然后才因机械磨损的作用而是被腐蚀的物质脱离本体。另外一些情况则相反，先产生机械磨损，生成磨损颗粒以后紧接着产生化学反

应。

腐蚀类型:

点腐蚀集中于局部,呈尖锐小孔,进而向深度扩成孔穴甚至穿透。金属表面受破坏处和未受破坏处形成“局部电池”,其中受破坏处是阳极,未受破坏处是阴极,腐蚀电流由阳极流向周围的阴极,阳极处很快被腐蚀成小孔。如图 3(a)所示。

晶间腐蚀发生于晶粒边界或其近旁。其主要原因是晶界处化学成分不均匀。如图 3(b)所示。



腐蚀磨损分类

1)氧化磨损

除金、铂等少数金属外,大多数金属表面都被氧化膜覆盖着,纯净金属瞬间即与空气中的氧起反应而生成单分子层的氧化膜,且膜的厚度逐渐增长,增长的速度随时间以指数规律减小,当形成的氧化膜被磨掉以后,又很快形成新的氧化膜,可见氧化磨损是由氧化和机械磨损两个作用相继进行的过程。同时应指出的是,一般情况下氧化膜能使金属表面免于粘着,氧化磨损一般要比粘着磨损缓慢,因而可以说氧化磨损能起到保护摩擦副的作用。

2)特殊介质腐蚀磨损

在摩擦副与酸、碱、盐等特殊介质发生化学腐蚀的情况下而产生的磨损,称为特殊介质腐蚀磨损。其磨损机理与氧化磨损相似,但磨损率较大,磨损痕迹较深。金属表面也可能与某些特殊介质起作用而生成耐磨性较好的保护膜。

为了防止和减轻腐蚀磨损,可从表面处理工艺、润滑材料及添加剂的选择等方面采取措施。

3)气蚀浸蚀磨损

气蚀浸蚀磨损是因为在液体中的气蚀现象而产生的一种磨损。

气蚀浸蚀不是流体浸蚀。流体浸蚀是液体、气体或气体中包含液粒的流动作用而产生的磨损。流体浸蚀不包括气蚀现象。

4)微动磨损

两个表面间由于振幅很小的相对运动而产生的磨损现象称为微动磨损。如果这种微动磨损在产生的过程中两个表面浸的化学反应起主要的作用,则称为微动腐蚀磨损。

影响腐蚀磨损的因素

腐蚀磨损与环境、温度、滑动速度、载荷和润滑条件有关,相互关系极为复杂。如内燃机轴承在湿空气中容易生锈,在润滑剂中工作也常会出现腐蚀磨损。在特殊介质中工作的选矿机械和化工机械等的零件更常出现严重的腐蚀磨损。防止腐蚀磨损应从选材(如用不锈钢和耐蚀合金等)、表面保护处理、降低表面工作温度和选择适当的润滑剂等入手。

2.5.2 断裂失效

定义:模具在工作中出现较大裂纹或部分分离而丧失正常服役能力的现象。

分类:

按断裂性质分:脆性断裂、韧性断裂;

按断裂机理分:一次性断裂、疲劳断裂;

按断裂路径分：沿晶断裂、穿晶断裂、混晶断裂。

2.5.2.1 一次性断裂

定义：模具在承受很大变形历或冲击载荷作用下，产生裂纹并迅速扩展所形成的脆性断裂。

(1) 沿晶断裂

裂纹沿晶界扩展而造成材料脆性断裂的现象（高温、杂质偏聚、晶界偏聚相的不连续易出现）。强度与温度的关系如图 3 所示。

(2) 穿晶断裂

因拉应力作用沿特定晶面的断裂。也称解理断裂。（在较低温度使用是易出现）

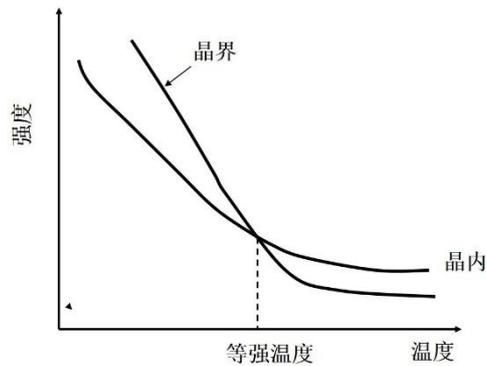
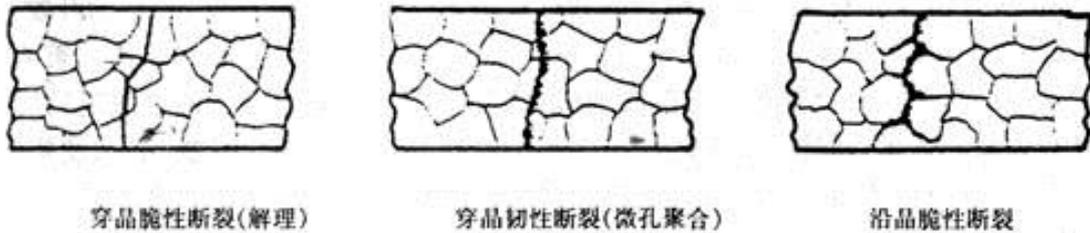


图 3 晶界强度、晶内强度与温度的关系

产生沿晶断裂一般有 3 种原因：

- (1)晶界上有脆性沉淀相。如果脆性相在晶界面上覆盖得不连续，例如 AlN 粒子在钢的晶界面上的分布，将产生微孔聚合型沿晶断裂；如果晶界上的脆性沉淀相是连续分布的，例如奥氏体 Ni-Cr 钢中形成的连续碳化物网状，则将产生脆性薄层分裂型断裂。
- (2)晶界有使其弱化的夹杂物。如钢中晶界上存在 P 、 S 、 As 、 Sb 、 Sn 等元素。
- (3)环境因素与晶界相互作用造成的晶界弱化或脆化，例如高温蠕变条件下的晶界弱化，应力腐蚀条件下晶界易于优先腐蚀等，均促使沿晶断裂产生。

预防沿晶断裂措施

- (1)、提高材料的纯洁度，减少有害杂质元素的沿晶分布。
- (2)、严格控制热加工质量和环境温度，防止过热、过烧及高温氧化。
- (3)、减少晶界与环境因素间的交互作用。
- (4)、降低金属表面的残余拉应力，以防止局部三向拉应力状态的产生。

沿晶断裂宏观形貌

沿晶脆性断裂断口宏观形貌一般有两类：

- (1)晶粒特别粗大时形成石块或冰糖状断口；
- (2)晶粒较细时形成结晶状断口。沿晶断裂的结晶状断口比解理断裂的结晶状断口反光能力稍差，颜色黯淡。将金属进行提纯、净化晶界、防止杂质原子在晶界偏聚或脱溶(见固溶处

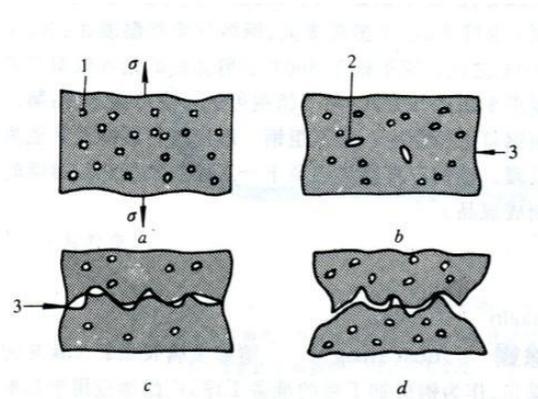
理)、防止第二相在晶界上析出、改善环境因素等,均可减少金属发生沿晶脆性断裂的倾向。

穿晶断裂机理与分类

裂纹穿过金属多晶体材料晶粒内部的一种断裂。穿晶断裂一般是韧性断裂,材料断裂前已经承受过大量的塑性变形;但也有可能是脆性断裂。其断裂机制包括剪切、解理和准解理断裂。剪切断裂是沿滑移面滑移造成的滑移面分离而产生的,它包括纯剪切和微孔聚合型断裂两种型式,后者较为常见。

穿晶断裂过程

微孔聚合型断裂过程是在外力作用下,在夹杂物、第二相粒子与基体的界面处,或在晶界、相界、大量位错塞积处形成微裂纹,因相邻微裂纹的聚合产生可见微孔洞,以后孔洞长大、增殖,最后连接形成断裂。用电镜观察到的断口被称为韧窝的微孔覆盖着,又称韧窝断裂。韧窝是微孔的一半。韧窝有等轴型、切变型和撕裂型3种,其形状受力状态制约,参考韧窝形状可估计造成断裂时的应力状态类型。



塑性断裂时断裂过程各阶段示意图
a—试样变形时形成裂纹;b—某些相邻微裂纹因剪切破断而聚合,从而产生可见裂纹;c—在大致与作用应力垂直的面上裂纹的扩展,这种过程在试件内部继续进行;d—与作用力成45°夹角处产生了剪切断裂的最后阶段
1—微裂纹;2—两个微裂纹的聚合;3—缩颈区

2.5.2.2 疲劳断裂

定义:在较低的循环应力作用下,工作一段时间后,由裂纹缓慢扩展,最后发生断裂的现象。

疲劳裂纹的萌生和扩展

萌生:表面不均匀处,晶界,夹杂物,第二相尺寸过渡处,加工刀痕,磨损沟痕。

扩展:在循环应力作用下已形成的裂纹便沿着主滑移面向模具材料内部扩展。

2.5.2.3 影响断裂失效的因素

主要是模具结构因素(截面突变、凹槽、尖角)和模具材料(材料韧性越高,越有利于防止裂纹的萌生和扩展)

2.5.2.4 断口的特征

①韧性断裂的特征

●宏观特征:宏观变形方式为缩颈,典型断口为杯锥状断口,底部成纤维状剪切断口,其平面和拉伸轴大致呈45°角。

●微观特征:蛇形滑移和延伸,间距不等、短而且平行、不连续的条纹韧窝,大小相当于显微空洞裂纹的一半。

②脆性断裂的特征

脆性断裂时承受的工作应力较低,通常不超过材料的屈服强度,甚至不超过常规的许用应力,所以又称为低应力脆断。这种宏观裂纹可以在生产工艺过程中产生,还可能由于疲劳或应力腐蚀而产生。

③其他断裂失效形式

其他断裂形式主要是疲劳断裂和蠕变断裂。材料在长时间的恒温恒应力作用下缓慢产生塑性变形的现象称为蠕变。

2.7. 失效分析的主要方法

2.7.1 无损检测

无损检测是针对材料在冶金、加工、使用过程中产生的缺陷和裂纹用无损探伤法进行检查,以查清其状态及分布。

原理:利用材料内部结构异常或缺陷存在引起的热、声、光、电、磁等反应的变化,以物理或化学方法为手段,借助现代化的技术和设备器材,对试件内部及表面的结构、性质、状态及缺陷的类型、性质、数量、形状、位置、尺寸、分布及其变化进行检查和测试。

常用的无损检测方法:涡流检测(ECT)、射线照相检验(RT)、超声检测(UT)、磁粉检测(MT)和液体渗透检测(PT)五种。其他无损检测方法:声发射检测(AE)、热像/红外(TIR)、泄漏试验(LT)、交流场测量技术(ACFMT)、漏磁检验(MFL)、远场测试检测方法(RFT)、超声波衍射时差法(TOFD)等。

特点:

1) 非破坏性

非破坏性——是指在获得检测结果的同时,除了剔除不合格品外,不损失零件。因此,检测规模不受零件多少的限制,既可抽样检验,又可在必要时采用普检。因而,更具有灵活性(普检、抽检均可)和可靠性。

2) 互容性

互容性——即指检验方法的互容性,即:同一零件可同时或依次采用不同的检验方法;而且又可重复地进行同一检验。这也是非破坏性带来的好处。

3) 动态性

动态性——这是说,无损探伤方法可对使用中的零件进行检验,而且能够适时考察产品运行期的累计影响。因而,可查明结构的失效机理。

4) 严格性

严格性——是指无损检测技术的严格性。首先无损检测需要专用仪器、设备;同时也需要专门训练的检验人员,按照严格的规程和标准进行操作。

5) 检验结果的分歧性

检验结果的分歧性——不同的检测人员对同一试件的检测结果可能有分歧。特别是在超声波检验时,同一检验项目要由两个检验人员来完成。需要“会诊”。

概括起来,无损检测的特点是:非破坏性、互容性、动态性、严格性以及检测结果的分歧性等。

2.7.2. 断口分析

脆性断口、韧性断口、疲劳断口

断口分析是对断口进行全面的宏观(肉眼、低倍显微镜)及微观(高倍显微镜、电子显微镜)观察分析,确定裂纹的发源地、扩展区和最终断裂区,判断出断裂的性质和机理。

2.7.3 金相分析

通过观察分析零件（特别是失效源周围）显微组织构成情况，如组织组成物的形态、粗细、数量、分布及其均匀性等，辨析各种组织缺陷及失效源周围组织的变化，对组织是否正常作出判断。

检测项目

- 1) 焊接金相检验；
- 2) 铸铁金相检验；
- 3) 热处理质量检验；
- 4) 各种金属制品及原材料显微组织检验及评定；
- 5) 铸铁、铸钢、有色金属、原材低倍缺陷检验；
- 6) 金属硬度（HV、HRC、HB、HL）测定、晶粒度评级；
- 7) 非金属夹杂物含量测定；
- 8) 脱碳层/渗碳硬化层深度测定等。

检测流程

本体取样-试块镶嵌-粗磨-精磨-抛光-腐蚀-观测

第一步：试样选取部位确定及截取方式

选择取样部位及检验面，此过程综合考虑样品的特点及加工工艺，且选取部位需具有代表性。

第二步：镶嵌。

如果试样的尺寸太小或者形状不规则，则需将其镶嵌或夹持。

第三步：试样粗磨。

粗磨的目的是平整试样，磨成合适的形状。一般的钢铁材料常在砂轮机上粗磨，而较软的材料可用锉刀磨平。

第四步：试样精磨。

精磨的目的是消除粗磨时留下的较深的划痕，为抛光做准备。对于一般的材料磨制方法分为手工磨制和机械磨制两种。

第五步：试样抛光。

抛光的目的是把磨光留下的细微磨痕去除，成为光亮无痕的镜面。一般分为机械抛光、化学抛光、电解抛光三种，而最常用的为机械抛光。

第六步：试样腐蚀。

要在显微镜下观察到抛光样品的组织必须进行金相腐蚀。腐蚀的方法很多种，主要有化学腐蚀、电解腐蚀、恒电位腐蚀，而最常用的为化学腐蚀。

2.7.4 化学分析

检验材料整体或局部区域的成分是否符合设计要求。

化学分析根据其操作方法的不同，可将其分为滴定分析（titrimetry）和重量分析（gravimetry）。

(1) 滴定分析

根据滴定所消耗标准溶液的浓度和体积以及被测物质与标准溶液所进行的化学反应计量关系，求出被测物质的含量，这种分析被称为滴定分析。也叫容量分析（volumetry）。利用溶液4大平衡：酸碱（电离）平衡、氧化还原平衡、络合（配位）平衡、沉淀溶解平衡。

(2) 重量分析

根据物质的化学性质，选择合适的化学反应，将被测组分转化为一种组成固定的沉淀或气体形式，通过钝化、干燥、灼烧或吸收剂的吸收等一系列的处理后，精确称量，求出被测组分的含量，这种分析称为重量分析。

2.7.5 力学分析

检查分析失效零件的应力分布、承载能力以及脆断倾向等。

2.8 提高模具使用寿命的关键

2.8.1 影响模具材料耐磨性的因素

硬度、晶体结构和晶体互溶性、温度、摩擦表面的残余应力。

2.8.2 提高金属材料耐磨性的基本原则

- 1) 提高硬度
- 2) 减小摩擦系数
- 3) 减少粘着磨损
- 4) 尽可能减少摩擦表面的残余应力

2.8.3 提高耐磨性的技术措施

- 1) 整体材料淬火硬化
- 2) 化学热处理
- 3) 表面淬火
- 4) 摩擦表面形成具有金属特性的硬化层
- 5) 使钢表面形成金属化合物层
- 6) 用非金属化合物层抑制粘着磨损

2.8.4 提高金属疲劳性能的强化途径

- 1) 合理设计零件几何尺寸，提高模具或工件的加工精度，降低表面粗糙度，减少应力集中。
- 2) 在保证心部具有足够渗度的条件下，提高材料表面硬度和强度，抑制在缩环应力作用下表层产生局部塑性变形。
- 3) 细化材料表层显微组织，减少材料内部的非金属夹杂物，提高冶金质量。
- 4) 使材料表面处于较高的残余应力状态，渗 C、N，滚压强化及喷丸强化等表面强化处理。

2.9 材料表面强韧化方法

2.9.1 化学热处理

化学热处理是利用化学反应、有时兼用物理方法改变钢件表层化学成分及组织结构，以便得到比均质材料更好的技术经济效益的金属热处理工艺。

包括：

- ① 渗碳
- ② 渗氮
- ③ 渗硫
- ④ 渗金属

2.9.1.1 渗碳

概念：将工件置入具有活性渗碳介质中，加热到 900-950℃ 的奥氏体区，保温足够时间后，使渗碳介质中分解出的活性碳原子渗入钢件表层，从而获得表层高碳，心部仍保持原有成分的工件。

历史：在中国，可上溯到 2000 年以前。起先是用固体渗碳介质渗碳。在 20 世纪出现液体和气体渗碳并得到广泛应用。后来又出现了真空渗碳和离子渗碳。

优点: 通过渗入碳等元素达到高的表面硬度、高的耐磨性和疲劳强度及耐蚀性，而且能够保持心部有低碳钢淬火后的强韧性，使工件能承受冲击载荷，不必通过昂贵的合金化或其它复杂工艺手段对整个材料进行处理。完全符合节能、降耗，可持续发展的方向。

2.9.1.2 渗氮

概念: 是在一定温度下一定介质中使氮原子渗入工件表层的化学热处理工艺。

历史: 钢铁渗氮的研究始于 20 世纪初，20 年代以后获得工业应用。最初的气体渗氮，仅限于含铬、铝的钢，后来才扩大到其他钢种。从 70 年代开始，渗氮从理论到工艺都得到迅速发展并日趋完善，适用的材料和工件也日益扩大，成为重要的化学热处理工艺之一。

优点: 一方面由表及里与铁形成不同含氮量的氮化铁，另一方面与钢中的合金元素结合形成各种合金氮化物，特别是氮化铝、氮化铬。这些氮化物具有很高的硬度、热稳定性和很高的弥散度，因而可使渗氮后的钢件得到高的表面硬度、耐磨性、疲劳强度、抗咬合性、抗大气和过热蒸汽腐蚀能力、抗回火软化能力，并降低缺口敏感性。

2.9.1.3 渗硫

概念: 在含硫介质中加热，使工件表面形成以 FeS 为主的转化膜的化学热处理工艺。

历史: 自从 20 世纪 60 年代在法国问世以来，钢铁渗硫技术就以极其良好的减摩、抗粘着性能引起国内外研究者的普遍关注，成为滑动零部件、合金钢工模具表面减摩、耐磨处理的重要手段。

优点: 渗硫只能用来提高已淬硬或表面已经由渗碳、渗氮而硬化的成品工件的减摩和抗咬死性能。形成 FeS 型转化膜后，摩擦系数降低至处理前的 1/4~2/5；抗咬死载荷可提高 2~5 倍。

2.9.1.4 渗金属

概念: 是指以金属原子渗入钢的表面层，使钢的表面形成合金化层。

历史: 20 世纪 80 年代起渗金属工艺得到迅猛发展。生产上应用较多的渗金属工艺有：渗铝、渗铬、渗锌、铬铝共渗、铬铝硅共渗、钴（镍、铁）铬铝钒共渗、镀钼后的铬铝共渗、镀铂（钴）渗铝、渗层夹嵌陶瓷、铝-稀土共渗等。

优点: 与渗非金属相比，金属元素的原子半径大，不易渗入，渗层浅，一般须在较高温度下进行扩散。金属元素渗入以后形成的化合物或钝化膜，具有较高的抗高温氧化能力和抗腐蚀能力，能分别适应不同的环境介质。

2.9.2 表面淬火

表面淬火是将钢件的表面层淬透到一定的深度，而心部分仍保持未淬火状态的一种局部淬火的方法。

表面淬火分类:

- ① 感应加热表面淬火
- ② 高能量密度表面淬火

2.9.2.1 感应加热表面淬火

概念: 是利用电磁感应的原理，使零件在交变磁场中切割磁力线，在表面产生感应电流，又根据交流电集肤效应，以涡流形式将零件表面快速加热，而后急冷的淬火方法。

优点:

- ① 热损失小, 因此加热速度快, 热效率高。
- ② 加热时间短, 零件表面氧化脱碳少, 零件废品率极低。
- ③ 感应加热淬火后零件表面的硬度高, 心部保持较好的塑性和韧性, 呈现低的缺口敏感性, 故冲击韧性、疲劳强度和耐磨性等有很大的提高。
- ④ 感应加热设备紧凑, 占地面积小, 使用简单(即操作方便)。
- ⑤ 生产过程清洁, 无高温, 劳动条件好。
- ⑥ 能进行选择性加热。
- ⑦ 感应加热表面淬火的机械零件脆性小, 同时还能提高零件的力学性能。
- ⑧ 感应加热设备可放置在加工生产线上, 通过电气参数对过程进行精确的工艺控制。
- ⑨ 在某些条件下可以代替工艺复杂的化学热处理。
- ⑩ 感应加热不仅应用于零件的表面淬火, 还可以用于零件的内孔淬火, 这是传统热处理所不能达到的。

缺点:

- ① 设备与淬火工艺匹配比较麻烦, 因为电参数常发生变化。
- ② 需要淬火的零件要有一定的感应器与其相对应。
- ③ 要求使用专业化强的淬火机床。
- ④ 设备维修比较复杂。

2.9.2.2 高能量密度表面淬火

概念: 在金属材料表面施以极高的能量, 使之发生物理化学变化达到强化金属表面的目的。包括激光束表面淬火、离子束表面淬火、电子束表面淬火、太阳能表面淬火、电火花表面淬火。

技术特点:

- ① 马氏体晶粒更细、位错密度更高, 硬度更高, 耐磨性更好。
- ② 变形极小, 甚至无变形, 适合于高精度零件处理, 部分场合可作为材料和零件的最后处理工序。
- ③ 无需回火, 淬火表面得到压应力, 不易产生裂纹。
- ④ 如工柔性好, 适用面广, 可方便地处理大尺寸工件和沟、槽、深孔、内孔、盲孔等局部区域。
- ⑤ 可根据需要调整硬化层深浅。
- ⑥ 硬度梯度非常小, 硬度基本不随激光硬化层深变化而变化。
- ⑦ 适合的材料广泛, 包括各种中高碳钢、工具钢、模具钢以及铸铁材料等。
- ⑧ 加工过程自动化控制, 工期短, 质量稳定。
- ⑨ 低碳环保, 无需冷却介质, 无废气废水排放。

2.9.3 其它强韧化方法

- ① 表面机械强化
- ② 化学气相沉积
- ③ 物理气相沉积

2.9.3.1 表面机械强化

概念: 是在常温下通过冷压方法使零件表面层金属产生塑性变形, 提高表面硬度, 并使表面产生残余压应力, 从而显著提高机械零件抗疲劳断裂性能, 同时还将微观凸峰压平, 降低零

件表面粗糙度数值，提高零件抗应力腐蚀开裂的能力。

分类：滚压加工、挤压加工、喷丸强化、抛丸强化

- 滚压加工：是用经过淬硬和精细抛光并可自由旋转的滚柱或滚珠，对金属零件表面进行挤压，使表面硬度提高，粗糙度值变小，并产生残余压应力。滚压方式有滚柱滚压和滚珠滚压。从滚压效果来看，外圆滚压后表面硬度最高，效果最好；平面滚压效果次之；较大直径的内孔滚压也有一定的效果。
- 挤压加工：是用截面形状与零件孔的截面形状相同的挤压工具，在有一定过盈量的情况下，推孔或拉孔强化零件表面。这种方法效率高、质量好，常用于小孔的最终加工工序。
- 喷丸强化：是利用压缩空气通过喷嘴将小珠丸高速喷射到零件需要强化的部位，打击零件表面，使其表面层产生冷作硬化层和残余压应力，提高零件的疲劳强度和使用寿命。珠丸可由铸铁、砂石、钢、玻璃、陶瓷等材料制成，根据被加工零件的材料选定。当零件有特定目标区域（部位）需要强化时，或设计使用的丸料为陶瓷珠、玻璃珠时，利用压缩空气的喷丸强化是较理想的选择。
- 抛丸强化：是利用离心力抛头将小珠丸通过离心力高速抛射到零件表面，使其表面层产生强化的工艺。抛丸强化适用于高产能、批量化的制造环境下，或有生产时间限制的条件下，如用于强化汽车板簧或圆簧时，离心力式的抛丸强化则较为理想。

2.9.3.2 化学气相沉积

概念：是一种制备材料的气相生长方法，它是把一种或几种含有构成薄膜元素的化合物、单质气体通入放置有基材的反应室，借助空间气相化学反应在基体表面上沉积固态薄膜的工艺技术。

分类：常通过反应类型或者压力来分类，包括低压 CVD(LPCVD)，常压 CVD(APCVD)，亚常压 CVD(SACVD)，超高真空 CVD(UHCVD)，等离子体增强 CVD(PECVD)，高密度等离子体 CVD(HDPCVD)以及快热 CVD(RTCVD)。

2.9.3.3 物理气相沉积

概念：在真空条件下，采用物理方法，将材料源——固体或液体表面气化成气态原子、分子或部分电离成离子，并通过低压气体（或等离子体）过程，在基体表面沉积具有某种特殊功能的薄膜的技术。

分类：真空蒸镀、溅射镀膜、电弧等离子体镀、离子镀膜，及分子束外延等。

第三章 化学热处理

3.1 相关概念

化学热处理:是指将工件放在一定的活性介质中加热,使金属或非金属元素扩散到工件表层中,同时改变工件的表面成分和组织的一种表面热处理强化工艺。经化学热处理后的钢件,实质上可以认为是一种特殊复合材料。心部为原始成分的钢,表层则是渗入了合金元素的材料。心部与表层之间是紧密的晶体结合,它比电镀等表面复护技术所获得的心、表部的结合要强得多。

目的

①提高零件的耐磨性。采用钢件渗碳淬火法可获得高碳马氏体硬化表层;合金钢件用渗氮方法可获得合金氮化物的弥散硬化表层。用这两种方法获得的钢件表面硬度分别可达HRC58~62及HV800~1200。另一途径是在钢件表面形成减磨、抗粘结薄膜以改善摩擦条件,同样可提高耐磨性。例如,蒸汽处理表面产生三氧化二铁薄膜有抗粘结的作用;表面硫化获得硫化亚铁薄膜,可兼有减磨与抗粘结的作用。近年来发展起来的多元共渗工艺,如氧氮渗,硫氮共渗,碳氮硫氧硼五元共渗等,能同时形成高硬度的扩散层与抗粘或减磨薄膜,有效地提高零件的耐磨性,特别是抗粘结磨损性。

②提高零件的疲劳强度。渗碳、渗氮、软氮化和碳氮共渗等方法,都可使钢零件在表面强化的同时,在零件表面形成残余压应力,有效地提高零件的疲劳强度。

③提高零件的抗蚀性与抗高温氧化性。例如,渗氮可提高零件抗大气腐蚀性能;钢件渗铝、渗铬、渗硅后,与氧或腐蚀介质作用形成致密、稳定的Al₂O₃、Cr₂O₃、SiO₂保护膜,提高抗蚀性及高温抗氧化性。

通常,钢件硬化的同时会带来脆化。用表面硬化方法提高表面硬度时,仍能保持心部处于较好的韧性状态,因此它比零件整体淬火硬化方法能更好地解决钢件硬化与其韧性的矛盾。化学热处理使钢件表层的化学成分与组织同时改变,因此它比高、中频电感应、火焰淬火等表面淬火硬化方法效果更好。如果渗入元素选择适当,可获得适应零件多种性能要求的表面层。

3.2 分类

(一)根据表面成分变化特点

1、渗入非金属元素

- a、单一元素: C、N、S、B、O。
- b、多元共渗: C-N、N-S、C-N-S、N-C-O、N-C-B

2、渗入金属元素

- a、单一渗入: Al、Cr、Zr、V、Ti
- b、多元渗入: Al-Cr、Al-Si、Al-Cr-Si、Cr-Si。

3、渗入金属和非金属元素: Ti-C、Ti-N、Cr-C、Ti-B。

(二)根据钢中元素和渗入元素之间的相互作用而形成相结构

分为: **纯扩散、反应扩散。**

纯扩散: 也称固溶扩散,即渗入元素溶于溶剂元素的晶格中而形成金属固溶体。

反应扩散:

- a. 扩散元素富化以致其浓度超过固溶度,则钢中元素与渗入元素相互作用形成有序相(金

属间化合物)如渗氮。

b. 渗入元素在溶剂元素晶格中的固溶度非常小以致使基体元素和渗入元素之间形成有序相。如渗硼。

(三) 根据渗入元素对钢的表面性能的作用

- 1) 提高渗层硬度和耐磨性的表面处理 (如渗 C、N、B、V、Nb、Cr、Si)
- 2) 改善零件间抗咬合性及提高抗擦伤能力的表面处理 (如渗 S、P、N、蒸汽)
- 3) 使工件具有抗氧化性的高温性能 (如渗 Al、Cr、Ni)

化学热处理应根据零件的性能要求以及工艺的易行性与经济指标,合理地选用工艺类型。例如,渗碳与渗氮可提高零件的耐磨性;但渗碳是在高温(900~1000℃)下进行,在不太长的时间内(6~10小时)可获得可观的渗层,故一般要求硬化层较深(0.9~2.5mm)的耐磨零件多采用渗碳处理,既可满足性能要求,又较经济。当零件尺寸变形要求很严时,采用低温(500~600℃)进行的渗氮处理,可保证零件尺寸精度;但渗氮层增厚缓慢,渗氮时间常需十几甚至几十个小时,是一种不经济的方法。

化学热处理类别及效用

类 别	表面硬度	耐磨性	抗疲劳性	抗氧化性	抗蚀性	适 用 钢 种
渗 碳	HRC 56~62	良	良			低碳钢及低碳低合金钢
渗 氮	HV 600~1 200	优	良		良	含 Cr、Mo、Al、V、W 的合金结构钢或工模具钢
碳 氮 共 渗	HRC 56~63	良	良		略提高	低、中碳钢及低、中碳低合金钢
渗 硼	HV ≥ 1 200	特优			优	工、模具钢及结构钢
渗 硫		优			优	工、模具钢
渗 硅				优	优	耐热钢、钨钼合金
渗 铝				优	优	耐热钢、不锈钢
渗 铬	HV 200~600	优		优	优	工、模具钢、耐热钢、不锈钢、结构钢
碳化物涂覆(Ti、V、Nb等)	HV 2 400~3 000	特优			优	工、模具钢、硬质合金
硫、氮或硫氮碳共渗	HV 600~1 200	优	良		良	同渗氮
硼硅或硼氮碳共渗	HV > 1 200	优	良			同渗硼
铬铝或铬硅或铬铝硅共渗	—	优		优	优	同渗铬

3.3 化学热处理的三个过程

(1) 分解: 即渗剂分解出活性原子;

化学渗剂是含有被渗元素的物质。被渗元素以分子状态存在,它必须分解为活性原子或离子才可能被钢件表面吸收及固溶,很难分解为活性原子或离子的物质不能作渗剂使用。例如普通渗氮时不用氮而用氨,因为氨极易分解出活性氮原子【N】: $2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + 2\text{【N】}$ 。根据化学反应热力学,分解反应产物的自由能必须低于反应物的自由能,分解反应才可能发生。但仅满足热力学条件是不够的,在生产中实际应用还必须考虑动力学条件,即反应速度;提高反应物的浓度和反应温度,虽然均可加速渗剂的分解,但受材料或工艺等因素的限制。在实际生产中,使用催化剂以降低反应过程的激活能,可使一个高激活能的单一反应过程变为由若干个低激活能的中间过渡性反应过程,从而加速分解反应。铁、镍、钴、铂等金属都是使氨或有机碳氢化合物分解的有效催化剂,所以钢件表面本身就是很好的催化剂,渗剂在钢件表面的分解速率比其单独存在时的分解速率可以提高好几倍。

(2) 吸附: 活性原子被工件表面吸附;

工件表面对周围的气体分子、离子或活性原子具有吸附能力,这种表面的物理或化学作用称为固体吸附效应。气体分子或者被钢件表面吸附,并且由于铁的催化作用而使其加速分解为活性原子;或者先分解为活性原子或离子,再被钢件表面吸附。以上两种情况何者为主,视工艺而定。被吸附的活性原子或离子在钢件表面溶入铁的晶体点阵内,形成固溶体;如果被渗元素的浓度超过了该元素在铁中的固溶度,则形成相应的金属间化合物,这些过程称为

吸收过程。

(3) 扩散：吸附在工件表面的活性原子向工件内部扩散。

渗入元素的活性原子或离子被钢件表面吸收和溶解,必然不断提高表面的被渗元素的浓度,形成心部与表面的浓度梯度。在心、表部之间浓度梯度的驱动下,被渗原子将从表面向心部扩散。在固态晶体中原子的扩散速率远低于渗剂的分解和吸收过程的速率,所以扩散过程往往是化学热处理的主要控制因素。这就是说强化扩散过程是强化化学热处理生产过程的主要方向。由扩散方程可知,提高温度,增大渗入元素在金属中的扩散常数,减小其扩散激活能的因素均可加速扩散过程。由于化学热处理的三个过程是相互联系的,在某些具体条件下分解与吸收两个过程也有可能成为主要控制因素。

3.4 化学热处理对渗剂的要求

- 1) 要有足够活性。即渗剂应能够产生足够多的活性原子。
- 2) 要有良好的工艺性。包括制备、储运及使用方便,渗剂成分易于控制和调节,化学热处理后的渗剂不易与工件表面发生附着、粘连、结焦、腐蚀等有害作用;渗剂更新、回收方便。
- 3) 要有良好的安全性。无毒、不易爆炸、不腐蚀工件及设备、安全可靠、无公害。
- 4) 成本低。

3.5 影响渗剂活性的因素

渗剂化学反应: $aA+bB=c[C]+dD$

$$k = \frac{[P_C]^c \cdot [P_D]^d}{[P_A]^a \cdot [P_B]^b}$$

则化学平衡常数:

(1) 当 T 一定时, K 一定, [C] 与 A、B 浓度有关;

(2) 当 T 发生改变时, $K = Z \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$

对于某一特定的反应来说, E、Z 为常数, K 与 T 有关。T↑, [C]↑

如: $NH_3 = 3H_2 + 2[N]$

3.6 渗层组织的形成规律

对一定的渗入温度,在缓慢冷却的情况下,渗层组织的形成,遵循合金相图的规律;在化学热处理后进行淬火的情况,则要考虑淬火组织的特点。但不论何种情况,渗层均可当作含有较高渗入元素浓度的材料来考虑,需要注意的是渗入元素的浓度是有梯度的。

以比较简单的渗碳层为例。经渗碳后,表面碳浓度一般约为 0.9~1.2%。在渗碳温度(920℃)时,渗碳层为高碳奥氏体,心部为低碳奥氏体。总之,整个截面是单相奥氏体组织。如果缓慢冷却到室温,那么其组织基本上遵循铁碳平衡图的规律变化。碳浓度超过共析浓度的最表层将会沿奥氏体晶界析出渗碳体,其组织相当于过共析钢的退火组织;碳浓度为共析浓度的次表层,其组织相当于共析钢的退火组织;碳浓度从共析浓度降至心部浓度的过渡层,其组织相当于相应碳浓度的亚共析钢的退火组织。通常渗碳后需重新加热进行淬火及低温回火,这时各层的组织则是相应碳浓度的钢的淬火及低温回火组织。

3.7 化学热处理工艺

化学热处理工艺包括渗剂的化学组成和配比，渗剂分解反应过程的控制和参数测定，渗入温度和时间，工件的准备，渗后的冷却规程及热处理，化学热处理后工件的清理以及装炉量等等。无论何种化学热处理工艺，若按其渗剂在化学热处理炉内的物理状态分类，则可分为固体渗、气体渗、液体渗、膏糊体渗、液体电解渗、等离子体渗和气相沉积等工艺。

固体渗

所用的渗剂是具有一定粒度的固态物质。它由供渗剂（如渗碳时的木炭）、催渗剂（如渗碳时的碳酸盐）及填料（如渗铝时的氧化铝粉）按一定配比组成。这种方法较简便，将工件埋入填满渗剂的铁箱内并密封，放入加热炉内加热保温至规定的时间即可，但质量不易控制，生产效率低。

气体渗

所用渗剂的原始状态可以是气体，也可以是液体（如渗碳时用煤油滴入炉内）。但在化学热处理炉内均为气态。对所用渗剂要求能易于分解为活性原子，经济，易于控制，无污染，渗层具有较好性能。很多情况下可用其他气体（如氢、氮或惰性气体）将渗剂载入炉内；例如渗硼时可用氢气将渗剂 BCl_3 或 B_2H_6 载入炉内。等离子体渗法是气体渗的新发展，即辉光离子气渗法；最早应用于渗氮，后来被应用于渗碳、碳氮共渗、硫氮共渗等方面。气相沉积法也是一种气渗的新发展，主要应用于不易在金属内扩散的元素（如钛、钒等）。主要特点是气态原子沉积在钢件表面并与钢中的碳形成硬度极高的碳化物覆盖层，或与铁形成硼化物等。

液体渗

渗剂是熔融的盐类或其他化合物。它由供渗剂和中性盐组成。为了加速化学热处理过程进行，附加电解装置后成为电解液体渗。在硼砂盐浴炉内渗金属的处理法是近年发展起来的工艺，主要应用于钛、铬、钒等碳化物形成元素的渗入。

- F——铁素体（相），铁原子呈体心立方排列（通常晶格间隙会固溶部分碳原子），在金相中通常呈白色。
- P——珠光体（组织），铁素体和渗碳体的混合组织，通常两者呈片层交替分布，在金相中通常呈黑色。
- M——马氏体
- B——贝氏体
- Ac1：加热时珠光体向奥氏体转变的开始温度。
- Ar1 冷却时奥氏体向珠光体转变的开始温度。
- Ac3 加热时2铁素体全部转变为奥氏体的终了温度。
- Ar3 冷却时奥氏体开始析出自由铁素体的温度。
- Accm 加热时二次渗碳体全部溶入奥氏体的终了温度。
- Arcm 冷却时奥氏体开始析出渗碳体的温度。

第四章 渗碳

4.1 概述

渗碳：将工件置于含有活性炭的介质中，加热到一定温度，保温一定时间，使碳原子渗入工件表面的化学热处理工艺。

渗碳目的及应用：使工件表面具有较高的硬度和耐磨性，而心部具有较好的强韧性。同时提高表面压应力，提高疲劳寿命。主要用于热塑性塑料模的注射模、机械零件齿轮等。也广泛用于飞机、汽车和拖拉机等机械零件，如齿轮、轴、凸轮轴等。

渗碳的方法：固体、液体、气体、真空和离子渗碳。

4.2 渗碳工件的技术要求

4.2.1 表面硬度

HRC58-62（HRC（洛氏硬度）表示试验载荷 1471.1N（150KG-F）使用顶角为 120 度的金刚石圆锥头试压。通常一把好刀的刀刃硬度应在洛氏硬度 50HRC 以上，60HRC 以下。）

4.2.2 表面碳含量

0.8-1.05%；各种力学性能在此区间达到最大值。

4.2.3 渗层深度

由于扩散系数随温度增加而增加，所以相同的渗碳时间下，渗碳温度增加，渗层深度增加。但是温度增加会造成设备寿命降低，晶粒粗大，表层的含碳量过高而生成网状碳化物，工件变形。

当温度一定时，渗层厚度与渗碳时间呈抛物线关系。

4.2.4 渗层组织

在退火状态下的渗层组织：

表面-基体：渗碳体+珠光体，珠光体，铁素体+珠光体过渡层，基体铁素体+珠光体。

4.3 渗碳用钢及合金元素的作用

4.3.1 渗碳用钢

一般为低碳钢含碳量在 0.12~0.25%：低碳碳素钢，低碳低合金钢，低碳中合金钢(Me: 2~5%)，低碳中合金钢(Me>5%)

4.3.2 合金元素作用

常加入的合金元素有：Mn、Cr、Ni、Mo、W、Si、V、Ti、B 等。

(1) 对性能影响：提高钢材的淬透性，提高工件的强度和韧性；V、Ti 可以细化奥氏体晶粒。

(2) 对渗碳工艺的影响：改变渗碳层的碳浓度和渗层深度碳化物形成元素对渗碳的作用：

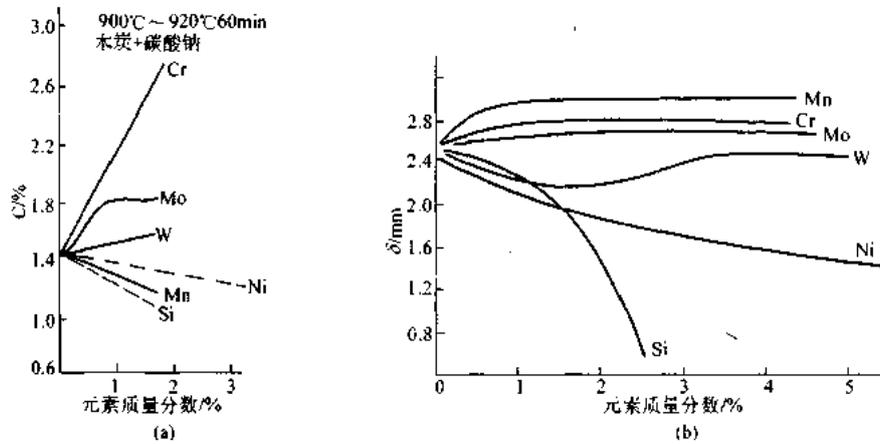
- (a) 增大钢表面吸收碳原子的能力；
- (b) 增大渗碳层表面碳浓度；
- (c) 阻碍碳在奥氏体中的扩散。

前两因素加速渗碳，有利于渗碳层的加厚，而后一因素不利于渗碳层的加厚，总的效果是铬、锰、钼等元素加大渗碳层的厚度，钛减小渗碳层的厚度。

➤ **非碳化物形成元素对渗碳的作用与碳化物形成元素相反：**

- 总的效果是镍、硅、铜等元素减慢渗碳，不利于渗碳层的加厚。

- 碳化物形成元素含量过多，将在渗碳层中产生许多块状碳化物，造成表面脆性。所以合金元素的含量要适当。
- 锰是一个较好的合金元素，既可以加速渗碳层增厚，又不过多提高渗碳层的含碳量。



合金元素对渗碳层表面含碳量和渗碳层厚度的影响

4.4 气体渗碳工艺

气体渗碳是将工件装入密闭的渗碳炉内，通入气体渗剂（甲烷、乙烷等）或液体渗剂（煤油或苯、酒精、丙酮等），在高温下分解出活性碳原子，渗入工件表面，以获得高碳表面层的一种渗碳操作工艺。

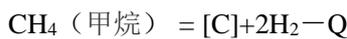
4.4.1 温度

（一般取 910°C 至 930°C），即在奥氏体状态下渗碳？由于碳在铁素体中的溶解度极小（最高约 0.025%）而在奥氏体中的溶解度较大（最高为 2.%），所以渗碳升至在 AC3 以上（大约在 850~950°C）使钢在奥氏体状态下进行。

4.4.2 渗碳介质及组成

常用渗碳介质有两大类：一类是碳氢化合物有机液体，如煤油、丙酮；另一类是气态介质，如液化石油气、天然气。

(1) 饱和碳氢化合物 (C_nH_{2n+2})



CH₄ 含量控制在 1~1.5%，太多，会形成碳黑，阻碍渗碳

(2) 不饱和碳氢化合物 (C_nH_{2n}) 控制在 0.5% 以下



反应产物是焦油的主要组成物，加热解析出 H₂，并在零件表面形成炭黑，过多，阻碍渗碳。

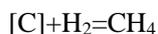
(3) CO (弱渗碳剂) 渗碳气氛中的主要组成物。



随温度升高，反应速度减慢。因此，在渗碳温度下，CO 是一个弱渗碳剂，在渗碳过程中起稀释作用。

(4) H₂

主要组成部分之一，延缓 CH₄ 分解阻碍不饱和烃的形成和炭黑的而形成，和通过氢作为还原剂，保持钢的表面不被氧化。在渗碳过程中炉内保持的必须是还原性气氛，如果有氧化性气氛，则在工件表面形成一层炭黑，使继续渗碳困难。



(5) CO₂、H₂O、O₂

属于氧化性气氛，即脱碳气氛。含量应 < 0.5%，极少量存在，促进碳氢化合物分解：
 $C_3H_8+O_2=2CH_4+CO_2$ ， $C_3H_8+H_2O=3CO+7H_2$

(6) S 有害成分

4.4.3 气体渗碳工艺

炉子降温-加热期-保温期-强渗期-扩散期-冷却期

4.4.4 渗碳剂的消耗量

随时间消耗量迅速下降再逐渐稳定。

4.4.5 渗碳时间的控制

$$x = k\sqrt{Dt}$$

4.4.6 操作要点

工件渗碳前应该去油、污、锈；

长条形工件应悬挂；若采用装箱，则工件之间有一定的距离。

4.4.7 可控气氛渗碳

- 可控气氛渗碳即根据渗碳各阶段的碳势要求，调整炉气成分。
- 碳势即渗碳气氛与奥氏体之间达到动态平衡时钢的表面含碳量。

炉内碳势的高低对渗层厚度、深层表面含碳量，以及碳浓度梯度有很大的影响，炉内碳势越高，则渗速越快，渗层越厚。渗层含碳量越高，碳浓度梯度越陡。然而，当炉内的碳势高于渗层表面的吸碳能力时，极易在表面形成碳黑，反而使渗速减慢，渗层减薄。分段控制碳势法能有效地防止碳黑的产生，使碳浓度梯度变得平缓。渗层表面碳浓度适当和较快渗速的综合效果。

(1) 原理

可采用两种不同的可控气氛，

原理一：

甲醇作为稀释气体的有机液体： $CH_3OH = CO+2H_2$

丙酮作为富化气的液体： $CH_3COCH_3=2[C]+3H_2+CO$

原理二

$C_mH_n+(m/2)(CO_2+3.76N_2)=mCO+(n/2)H_2+1.88mN_2+Q$

气体主要成分： CO 、 H_2 、 N_2 、 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 ，其中 CO 和 CH_4 为渗碳气体 $CO+H_2O=CO_2+H_2$
用露点仪测量 H_2O ，用红外线仪测 CO_2 。

(2) 可控气氛控制方法

滴入式可控气氛（原理一）和通气式可控气氛（原理二）。

4.5 固体渗碳

固体渗碳是将工件和固体渗碳剂（木炭加促进剂组成）一起装在密闭的渗碳箱中，将箱放入加热炉中加热到渗碳温度，并保温一定时间，使活性碳原子渗入工件表面的一种最早的渗碳方法。

特点：设备简单，操作容易。但渗速慢，效率低，劳动条件差质量难以控制。

渗碳剂：85%-90%木炭+10%-15% $BaCO_3$ (或 $NaCO_3$)（促进剂）

填充剂：3% $CaCO_3$ 以防烧结。

$2C+O_2=2CO$

$2CO=CO_2+[C]$

$BaCO_3$ (或 Na_2CO_3)= $BaO+CO_2$

$CO_2+C=CO$

温度：930℃

时间：由渗碳层深度决定。

平均渗速：0.10-0.15mm/h

4.6 液体渗碳

液体渗碳是利用液体介质进行渗碳，常用的液体渗碳介质有：碳化硅，“603”渗碳剂等。

1) 603 无毒液体渗碳：10%NaCl+10%KCl+80%木炭粉

2) 碳化硅盐浴液体渗碳：75-85%NaCO₃、10-15%NaCl、6-8%SiC

$2Na_2CO_3+SiC=Na_2SiO_3+Na_2O+2CO+[C]$

3) 日本无公害液体渗碳：24%NaCl、37%KCl、10%石墨粉（20-30目）

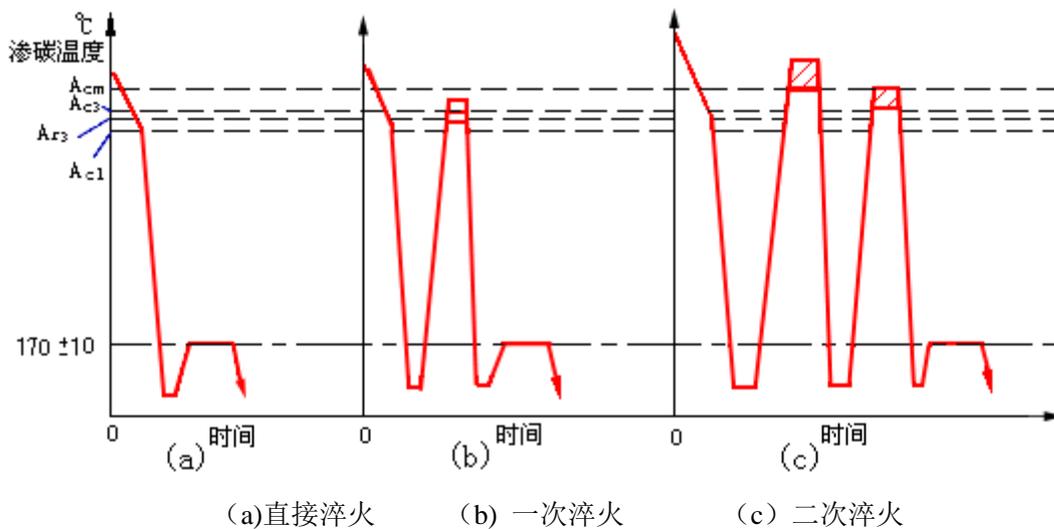
4.7 非渗碳面的防护

- 1、预留加工余量，为渗层深度的 1.5-2 倍。
- 2、镀铜法。
- 3、涂层法：耐火泥、细砂、石棉粉、水玻璃。
- 4、堵孔法：用耐火泥、石棉粉和水玻璃混合。

4.8 渗碳工件的热处理工艺

淬火和低温回火。

淬火工艺有：直接淬火\一次淬火\二次淬火。



4.8.1 直接淬火

(1) 特点：方便、生产率高零件脱碳少变形小，但只适合于本质细晶粒钢。适用范围：操作简单，成本低廉用来处理对变形和承受冲击载荷不大的零件，适用于气体渗碳和液体渗碳工艺。

(2) 淬火回火后组织（两种冷却方式）：

方式①：表面 M+A'（残余奥氏体）；心部：板条 M

（采用该方法工艺操作简单但变形较大。对于短小的简单零件可采用）

方式②：表面 M+Fe₃C+A'；心部：板条 M

（采用该方法可减少变形，提高耐磨性）

4.8.2 一次淬火

（同样可采用图 4.7b 的①和②两种冷却方式）

工艺①：即渗碳后冷至室温再加热到稍高于 Ac₃ 温度淬火

组织：表面：回火 M（高碳片状）+A'；心部：回火板条 M（低碳）

特点：心部晶粒细小，心部不出现游离的 F，表面不出现网状 Fe₃C，但此温度远高于表层正常淬火温度，表面晶粒会粗大。

适应范围：适合于心部需较高的强度和韧性的本质细晶粒钢。

工艺②：淬火温度在 AC₁ 和 AC₃ 之间（通常采用的方法）

组织：表面：表面：片状 M+Fe₃C+A'；心部：板条 M+游离 F

特点：表面晶粒细小，心部晶粒未细化

适应范围：适合于表面需较高耐磨性的工件

4.8.3 二次淬火

第一次淬火：温度应高于 AC₃ 温度，该温度远高于表层的正常淬火加热温度

目的：是细化心部晶粒及消除表层可能的网状碳化物，

缺点：表层晶粒粗大，

第二次淬火：在 AC₁ 温度以上

目的：细化表层晶粒

二次淬火后的组织：表面：细小的片状 M+粒状碳化物+A'少量；心部：板条 M+F

适应范围：适合本质粗晶粒钢

工艺缺点：工艺复杂，周期长易变形，氧化脱碳倾向大。

4.9 低碳高合金钢的热处理工艺

渗碳-淬火-回火

4.10 渗碳工件的质量检查

1、HRC 的检查

正常表面硬度为 HRC58-63，心部硬度为 HRC33-42。

2、渗层深度（退火状态下检测）

测量方法：

a、断口法（一般用于低碳钢和中碳合金钢）

粗略测量：将淬火后的工件切断，渗碳层碳含量高及片状 M，呈脆性断裂，断口为亮白色，未渗碳层淬火后为韧性断裂，断口为暗灰色。

较精确测量：将试样断口磨平，用 4%酒精腐蚀后，渗碳层呈暗灰色，心部呈浅灰色。

b、金相组织法

对于碳素渗碳钢，由表层至过渡层 1/2 处（含碳量约为 0.4% 处）为渗碳层深度。

对于合金钢，由表层至基体至过渡层的分界线部分为渗碳层。即渗碳层深度为过共析层+共析层+过渡层。

3、金相组织检查

a、碳化物，呈网状或块状，分为 8 级，1-5 级为合格。

b、自由 F，分为 8 级，1-5 级为合格。

c、M 及残余 γ ，分为 8 级，1-5 级为合格。

4.11 真空渗碳

1、特点

a、不产生氧化，可以获得光亮表面。

b、环境污染少，操作条件好。

c、适应于特殊工艺要求。

2、工艺参数

渗碳介质：甲烷、丙烷。

温度：950-1100℃。

供气方式：恒压，脉冲。

渗碳时间和扩渗比：

$$t_2 = K t_1 \left[\left(\frac{C_1 - C_2}{C_2 - C_0} \right)^2 - 1 \right]$$

式中： t_1 —强渗期时间， t_2 —扩散期时间， C_1 —强渗期碳势（渗碳时所达到的表面碳量）， C_2 —扩散期碳势（扩散时应达到的表面碳量）， C_0 —原材料中的原始碳量， K —系数。

扩渗比 $M = (\text{扩散时间}) / (\text{渗碳时间})$

4.12 渗碳件的缺陷分析

1、网状或大块状碳化物

产生原因：a、含碳量太高（通过脱碳处理消除）。

b、冷却速度过慢（防止或消除办法？）

2、 γ' 太多

产生原因：含碳量太多

防止方法：加热到 $A_{c1}+30-50^\circ\text{C}$ 使 A 中碳含量下降。

3、反常组织

先共析渗碳体周围出现铁素体层

产生原因：因脱碳产生 F。

补救：适当提高淬火温度或适当延长淬火加热的保温时间，是奥氏体均匀化，并采用较快的淬火冷却速度。

4、块状或条状的黑色组织 T

它主要出现在合金渗碳钢中。

产生原因：在渗碳过程中，氧化性气氛沿晶界渗入与合金元素作用生成氧化物。这就使得表面合金元素的含量下降，因而淬透性下降，发生 $A \rightarrow T$ 的转变。

分析 5CrMnMo 热锻模具钢进行渗碳的可能性

1、钢中含有 Cr、Mo 等 K 形成元素，在渗碳过程中，Cr、Mo 不同程度地促进钢表面对碳的吸附、活化，加速相界面反应的速度，有利于提高渗层中的碳浓度。

2、合金元素 Cr、Mn、Mo 均能使 Fe-Fe₃C 相图中 S 点左移，即使共析点的含碳量下降，因此从理论上，渗碳也是可行的。

渗碳后采用正火及高温回火消除网状碳化物，细化碳化物颗粒。

第五章 渗氮

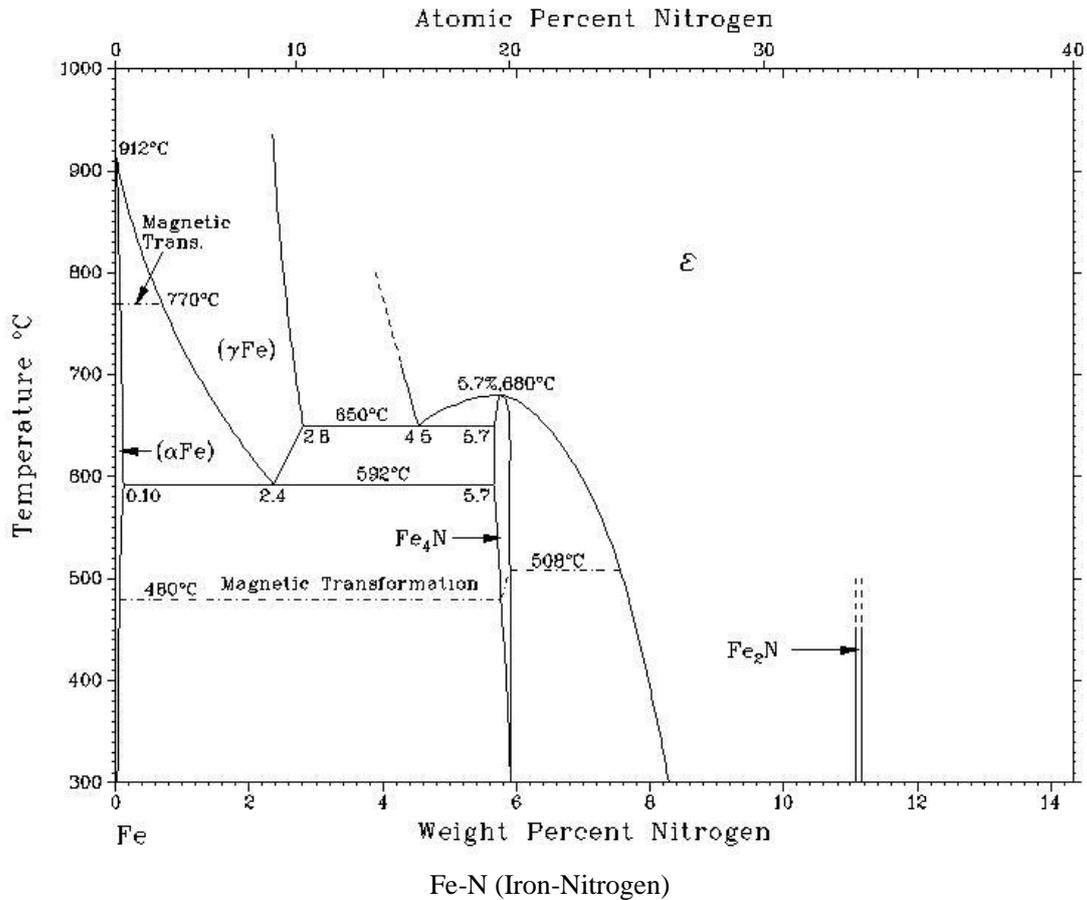
5.1 概述

渗氮也叫氮化处理，即在铁素体状态下向钢表面渗入活性氮原子的化学热处理工艺。

目的提高表面硬度和耐磨性、抗蚀性、高温抗氧化性和疲劳寿命。

适应范围适合于有上述性能要求且精度要求高及热处理后基本不再进行热处理的工件。

分类气体渗氮、液体渗氮、固体渗氮、碳氮共渗、离子渗氮。



5.2 气体渗氮

5.2.1 特点

优点

a、高的硬度、耐磨性，如硬度指标 HV950-1100，HRC65-72（渗碳 HRC58-62）。

b、高的疲劳强度

原因：氮化工件的表层为氮化物或间隙相，因而表面受压应力，压应力使得裂纹扩展困难，疲劳强度提高。

c、变形小（渗氮温度低 500-570°C）。

d、红硬性高，在 500-600°C时无明显变化（渗碳工作温度 < 200°C）。

- e、抗咬合的能力强。
- f、耐腐蚀性高，因氮化物结构极其致密。

缺点

- g、渗氮时间长，需要 50-100h。
- h、渗层薄（几十-几百微米）。承载能力低于渗碳。

5.2.2 气体氮化用钢

38CrMoAl、Cr12、3Cr2W8V、5CrNiMo、4Cr5MoSiV、Cr12MoV 应有氮化物形成元素(如：中碳的铬钼铝钢)

Al、Ti→Zr、V→W、Mo、Cr→Mn、Fe→Co、Ni（形成的氮化物稳定性依次减弱）

渗氮用钢---凡含有 Cr、Mo、V、Ti、Al 等元素的低、中碳合金结构钢、工具钢、不锈钢(不锈钢渗氮前需去除工件表面的钝化膜,对不锈钢、耐热钢可直接用离子氮化方法处理)、球墨铸铁等均可进行渗氮。渗氮后零件虽然具有高硬度、高耐磨性和高的疲劳强度,但只是表面很薄的一层(铬钼铝钢于 500--540C 经 35--65h 渗氮层深只达 0.3--0.65mm) .必须有强而韧的心部组织作为渗氮层的坚实基础,才能发挥渗氮的最大作用.总的来看,大部分渗氮零件是在有摩擦和复杂的动载荷条件下工作的,不论表面和心部的性能都要求很高.

如果用碳钢进行渗氮,形成 Fe₄N 和 Fe₂N 较不稳定。温度稍高,就容易聚集粗化,表面不可能得到更高的硬度,并且其心部也不能具有更高的强度和韧性.

为了在表面得到高硬度和高耐磨性,同时获得强而韧的心部组织,必须向钢中加入一方面能与氮形成稳定氮化物,另外还能强化心部的合金元素.如 Al、Ti、V、W、Mo、Cr 等,均能和氮形成稳定的化合物.其中 Cr、W、Mo、V 还可以改善钢的组织,提高钢的强度和韧性.

当前专门用于渗氮的钢种是 38CrMoAlA,其中铝与氮有极大的亲和力,是形成氮化物提高渗氮层强度的主要合金元素.AIN 很稳定,到约 1000C 的温度在钢中不发生溶解.由于铝的作用使钢具有良好的渗氮性能,此钢经过渗氮表面硬度高达 1100--1200HV(相当 67--72HRC).38CrMoAlA 钢脱碳倾向严重,各道工序必须留有较大的加工余量.

5.2.3 气体渗氮用介质

NH₃

5.2.4 原理

分解、吸收和扩散

- (1) 分解 $NH_3 \rightarrow [N] + 3H_2$
- (2) [N]原子被铁素体吸收，溶于铁素体中
- (3) 在化学位的作用下，是[N]扩散

5.2.5 氮化工艺

(1) 渗氮件的制造工艺路线:

在渗氮零件的整个制造过程中，渗氮往往是最后一道工序，至多再进行精磨或研磨。渗氮零件的工艺流程一般为：锻造→正火（退火）→粗加工→调质→精加工→去应力→精磨→渗氮→精磨→装配。

氮化前的预热处理包括正火（退火）、调质处理、去应力。

- a. 正火（退火），其目的是细化晶粒、降低硬度、消除锻造应力。
- b. 调质处理，可以改善钢的加工性能，获得均匀的回火索氏体组织，以保证零件心部有足够的强度和韧性，同时又能使渗氮层和基本结合牢固。
- c. 去应力处理，对于形状复杂的精密零件，在渗氮前应进行 1~2 次去应力，以减少渗氮过程中的变形。

注意事项

(1)渗氮前的预备热处理调质--渗氮工件在渗氮前应进行调质处理，以获得回火索氏体组织调

质处理回火温度一般高于渗氮温度。

(2)渗氮前的预备热处理去应力处理--渗氮前应尽量消除机械加工过程中产生的内应力以稳定零件尺寸。消除应力的温度均应低于回火温度，保温时间比回火时间要长些，再缓慢冷却到室温，断面尺寸较大的零件不宜用正火，工模具钢必须采用淬火回火，不得用退火。

(3)渗氮零件的表面粗糙度 Ra 应小于 1.6 μ m，表面不得有拉毛、碰伤及生锈等缺陷。不能及时处理的零件须涂油保护，以免生锈。吊装入炉时再用清洁汽油擦净以保证清洁度。

(4)含有尖角和锐边的工件，不宜进行氮化处理。

(5)局部不氮化部位的保护，不宜用留加工余量的方法。

(6)表面未经磨削处理的工件，不得进行氮化。

(2) 生产准备

a. 去污处理。零件装炉前要用汽油或酒精进行脱脂、去污处理，零件表面不允许有锈蚀及脏污。

b. 防渗处理。对零件非渗氮部分，可用电镀或涂料法进行防渗氮处理（a、镀锡；b、涂层（水玻璃+石墨粉））。

c. 渗氮件的表面质量应良好，不允许有脱碳层存在，因此，零件在预先热处理前应留有足够的加工余量，以便在渗氮前的机加工能将脱碳层全部去除，以保证渗氮层的质量。

d. 装炉前检查设备和渗氮夹具、电系统、管道、氨分解测定仪等应保证正常使用；渗氮夹具不允许有脏物或氧化皮，如有应清除。

e. 随炉试样。随炉的试样应与渗氮零件通材料并经过同样的预先处理。

(3) 氮化工艺参数

a、温度： 480-570 $^{\circ}$ C，通常在 510-560 $^{\circ}$ C。

b、时间：气体氮化时间，几十至几百小时；离子氮化时间短些(速率 0.06-0.1mm/h)，离子氮化对于浅层氮化速度加快，深层氮化与气体氮化差不多（0.35mm 以前离子渗速快）

c、NH₃ 分解率:15%-40%（太大，吸附大量 H₂，妨碍对 N 原子的吸收；太低，NH₃ 来不及分解，活性氮原子少）

d、氮化方法

有三种：等温氮化、二段氮化、三段氮化

a. **等温渗氮** 也称一段式渗氮法。它是在恒温下进行长时间保温的渗氮工艺，渗氮温度 510~530 $^{\circ}$ C，其渗氮工艺曲线如 5-1 图所示。

第一阶段保温 15~20h，为吸氮阶段。这一阶段采用较低的氨分解率（18%-25%）。零件表面因洗后大量氮原子而与零件心部形成氮浓度差。第二阶段为扩散阶段。在这个阶段为减少活性氮原子的数量而将氨分解率提高到 30%~40%，保温时间在 60h 左右。

为减少渗氮层的脆性，在渗氮结束前 2~4h 进行退氮处理，氨分解率提高到 70%以上，退氮温度提高到 560~570 $^{\circ}$ C。

等温渗氮工艺过程简单，渗氮温度较低、渗层浅、零件变形小、表面硬度高，但渗氮速度慢，产生周期长，适用于渗氮深度浅，尺寸精度和硬度要求高的零件。



图 5-1 等温氮化

b. 两段式渗氮 两段式渗氮工艺曲线如图 2-43 所示。第一阶段的工艺参数（除保温时间外）与等温渗氮相同。第二阶段把渗氮温度提高到 550~560℃，以加速氮原子的扩散，缩短渗氮周期，氮分解率提高到 40%~60%。根据对渗氮层的脆性要求，急速前也应提前 2h 提高氮分解率和温度进行退氮处理。

两段式渗氮的时间比等温渗氮短，表面硬度稍微低，变形略有增大，适用于渗氮层较深批量较大的零件。

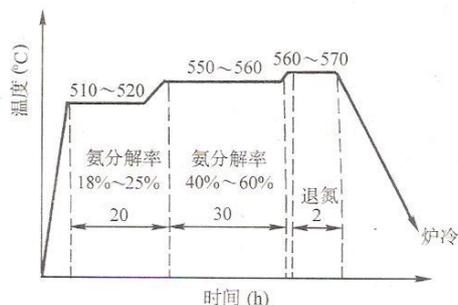


图 5-2 两段式氮化

c. 三段式渗氮 三段式渗氮工艺曲线如图 5-3 所示。

它是在二段式渗氮基础上发展起来的。这种工艺是将第二阶段的温度适当提高，以加快渗氮过程，同时增加较低温度的第三阶段，以弥补因第二阶段氮的扩散快而使表面氮浓度过低，保证表面含氮量以提高表面硬度。

三段式渗氮能进一步提高渗氮速度，但硬度比一段渗氮工艺低，脆性、变形等比一段渗氮工艺略大。

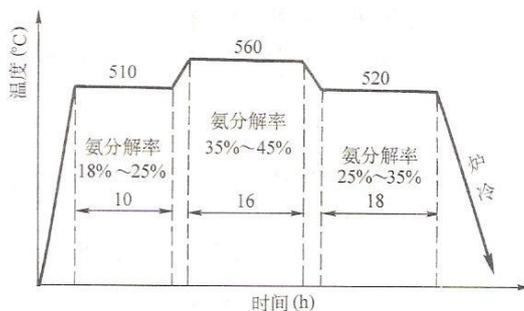


图 5-3 三段式氮化

5.2.6 氮化层的检查

(1) 硬度检查

在维氏硬度计上检查，HV950-1100

(2) 脆性检查

a. 根据测定维氏硬度时渗氮层表面压痕的平整程度来评定，分 1-4 级，有国家标准。

级别	渗氮层脆性级别说明
1	压痕边角完整无缺
2	压痕一边或一角碎裂
3	压痕二边或二角碎裂
4	压痕三边或三角碎裂

b、渗氮层脆性检验一般采用维氏硬度计，试验力 10 公斤，试验力的加载必须缓慢（在 5-9S 内完成），试验力加载完成后必须停留 5-10S，然后卸载试验力，特殊情况也可采用 5KG 或者 30KG 试验力。

c、维氏硬度压痕在显微放大 100 倍下进行检查，每件至少测 3 点，其中两点以上处于相同级别时，才能定级。否则需重新检验。

d、渗氮层脆性应在零件工作部位或随炉试样的表面上检测，一般零件为 1-3 级为合格，重要零件 1-2 级为合格，对于渗氮后留有磨痕的零件，也可在磨去加工余量后的表面上进行测定

e、经气体渗氮后的零件，必须进行检验。

（3）氮化层深度检查

有断面法、金相法、硬度法和淬火法。较精确的测量方法是金相法

5.2.7 应用

通常用于压铸模、塑料膜、轴类零件等

5.2.8 气体氮化的不足

需用专门的钢种，生产周期长，费用高

5.2.9 氮化常见的缺陷

（1）氮化层硬度低

原因：a、渗氮温度高，氮的分解率大，大量氢气阻止氮的渗入。

b、氨气浓度高，氮的分解率大。

（2）氮化层深度浅

原因：a、氮化温度过低。b、时间短。c、氮的分解率过高。

（3）网状或针状氮化物（脆性大）

原因：氮化温度过高，晶粒粗大；（纠正：退氮处理）

预处理不当致使晶粒粗大，氮化物沿晶界扩散成网状或针状。

（4）氮化层硬度不均匀

原因：炉温不均匀、氨气气流分布不均匀或工件上有油污。

（5）工件变形大

原因：装炉方法不正确、未充分消除应力、炉内温度不均匀，加热或冷却速度过快。

（6）表面氧化

原因：含水量高、出炉温度过高、炉内造成负压（消除措施：进行 3 小时退氮处理， NH_3 分解出 H_2 还原氧化物。

（7）脆性大（措施：退氮处理）

5.3 碳氮共渗

碳氮共渗为碳氮原子同时渗入工件表面并以渗氮为主的化学热处理工艺。

分类：

- 按共渗温度，碳氮共渗一般分为：**高温碳氮共渗**（880~950℃，以渗碳为主，少用。原因 880-950℃ 渗碳中通氮进行 C-N 共渗，在实际的气氛炉（真空 C-N 共渗除外）中很少采用，主要是温度超过 880℃ 后【N】的溶入量减少，实际效果与渗碳区别不大，因此，传统高温 C-N 共渗工艺没有实际工程意义。）；**中温碳氮共渗**（780~850℃，碳氮同时渗入，大多用于结构钢的耐磨零件）；**低温碳氮共渗**（500~560℃，以渗氮为主，氮碳共渗，气体软氮化，主要用于模具、量具和刀具）。
- 按使用介质不同，碳氮共渗分为固体、液体、气体三种。

5.3.1 特点及原因

- 1) 温度低: 530-570°C
- 2) 速度快
- 3) 不受材料限制
- 4) 变形小
- 5) 形成以 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 为主的氮化物层, 韧性高, 脆性小, 抗疲劳强度高, Fe_3N 对缺口敏感性小。
- 6) 硬度低, 渗层薄。

原因

- 1) 氮的渗入降低了钢的临界点。氮是扩大 γ 相区的合金元素, 降低了渗层的相变温度 A1 与 A3, 碳氮共渗可以在比较低的温度进行, 温度不易过热, 便于直接淬火, 淬火变形小, 热处理设备的寿命长。
- 2) 氮的渗入增加了共渗层过冷奥氏体的稳定性, 降低了临界淬火速度。采用比渗碳淬火缓和的冷却方式就足以形成马氏体, 减少了变形开裂的倾向, 淬透性差的钢制成的零件也能得到足够的淬火硬度。
- 3) 碳氮同时渗入, 加大了它的扩散系数。840~860°C 共渗时, 碳在奥氏体中的扩散速度几乎等于或大于 930°C 渗碳时的扩散速度。
- 4) 共渗层比渗碳具有较高的耐磨性、耐腐蚀性和疲劳强度; 比渗氮零件具有较高的抗压强度和较低的表面脆性。

5.3.2 低温气体碳氮共渗

气体碳氮共渗, 是把含碳、氮的气体或液体有机化合物通入炉内, 使其在一定温度下析出碳和氮的活性原子并渗入工件表面的工艺。气体碳氮共渗不用氰盐, 只要把一般气体渗碳设备稍加改装, 便可进行共渗处理。

5.3.2.1 软氮化的工艺

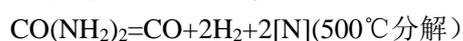
(1) 渗剂

a、渗碳剂加氨: 50% NH_3 +50%吸热气体 (20% CO +40% H_2 +40% N_2)



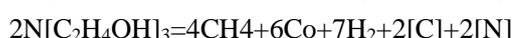
含有碳氮元素的有机化合物:

b、尿素 (500-1000 克/小时)



尿素 (NH_2) $_2$ CO 的甲醇溶液 (最大溶解度为 20%) 也可以作为共渗介质, 直接滴入炉内。

c、三乙醇胺



三乙醇胺是一种暗黄色粘稠液体, 主要缺点是粘度大、流动性差, 管道容易堵塞。为此, 必须加大滴液管直径并增设冷却水套。有的单位先将其裂化 (840~860°C), 再通入工作炉; 也有些单位用乙醇稀释 (三乙醇胺与乙醇 1: 1) 后使用。

配置共渗溶液时, 应该综合考虑液体的粘度和流动性、合理的碳氮配比等诸因素, 确定溶液的混合比。例如, 某单位以三乙醇胺、甲醇及尿素的混合液为共渗剂, 其成分为: 三乙醇胺 500ml+甲醇 500 ml+尿素 180g, 取得了良好效果。

(2) 工艺参数

共渗层的碳氮浓度和深度主要取决于**共渗温度、时间和介质成分与供应量**等因素:

1) **共渗温度** 共渗温度直接影响到介质的活性和碳氮原子的扩散系数, 共渗速度随温度的升高而加快。

共渗温度还影响表层的碳氮浓度, 渗层的含碳量随温度升高而增加, 含氮量随温度的升高而下降。高温碳氮共渗, 以渗碳为主; 低温碳氮共渗, 以渗氮为主。表层的碳浓度在 900°C

出现最大值，这是因为 CO 是弱渗碳剂，温度过高，活性碳原子供应不足造成的。

表层氮浓度随共渗温度上升而降低的原因有三个：一是温度愈高，氨分解速度愈快，大量的氨在与工件表面接触之前就分解完毕，减少了工件获得活性氮原子的机率；二是从状态图可知，氮在奥氏体中的溶解度于 650℃ 随温度升高而降低；碳在奥氏体中的溶解度却随温度升高而增加，碳的存在进一步降低氮在奥氏体中的溶解度；三是随着温度升高，氮原子向内部扩散加剧，活性氮原子又供不应求，更易使表面含氮量下降。

共渗温度还影响直接淬火后表面的残余奥氏体量。每一种钢有一个最低残余奥氏体量的对应温度。超过这个温度，表层含碳量太高，残余奥氏体太多；低于这个温度，表层的含氮量过多，残余奥氏体也过量。

共渗温度的选择应综合考虑渗层质量、共渗速度与变形量等因素。国内大多数工厂的碳氮共渗温度在 820~860℃ 范围内。温度超过 900℃，渗层中含氮量太低，类似单纯渗碳，而且容易过热，工件变形较大。温度过低，不仅速度慢，而且表层含氮量过高，容易形成脆性的高氮化合物，渗层变脆。另外还将影响心部组织的强度和韧性。

对于某些受载不大的薄壁耐磨零件(如缝纫机零件，碾米机米筛)可以选择较低的温度，例如在 750~810℃ 进行短时间碳氮共渗。直接淬火后，表面能得到含氮马氏体与一定量的残余奥氏体，保证了硬度与耐磨性，并具有一定的韧性。且因共渗温度在 Ac3 以下，心部保留部分铁素体，具有良好的塑性，便于校正变形。

少数零件可以采用 Ac1 以下碳氮共渗，经急冷淬火后表面获得一薄层含氮马氏体，心部组织保持不变，仍为铁素体+珠光体，变形最小。

2)共渗时间 共渗时间主要决定于共渗温度、渗层深度和钢材成分。渗剂的成分和流量、工件的装炉量等因素也有一定的影响。

共渗层深度与温度、时间的关系基本符合抛物线规律。实验测得：渗层深度在 0.50 mm 以下时，平均共渗速度为 0.20~0.30 mm/h；渗层深度为 0.50~0.90 mm/h 时，平均共渗速度约为 0.20 mm/h，与气体渗碳相似。实际生产中，工件出炉前必需观察试棒，检查渗层深度。

随着时间延长，碳在化合物层中的浓度增加，使氮向金属内部扩散变得困难。因此延长时间增加渗层深度是有限的。38CrMoAl 一般不超过 3h，高速钢刀具更短

3)共渗介质的配比与供应量 氮在共渗介质中所占的比例，影响渗层的碳氮浓度与组织状态。在一定范围内加大氨量，能使表层含碳量增加。氮的渗入能降低钢的临界点，增加了碳在奥氏体中的溶解度，加快碳原子的扩散速度，有利于碳的吸收与扩散。但是，表面含氮量的增加是有一定限度的，这个限值与共渗温度有关。过量的氨分解出大量的氮和氢，还会阻碍工件吸收碳。

氮在共渗介质中的比例，对共渗速度和共渗层深度也有影响。在煤油热解气氛中通入 20~40% 氨气的效果最好。低于这个比例，气氛的活性太差，共渗速度低；高于这个比例，表面形成碳氮化合物层，阻碍了碳氮原子的吸收与扩散，共渗速度下降。

综上所述，碳氮共渗时氨气所占比例应根据共渗温度、表层质量要求及渗碳介质的种类而加以合理选择。当采用煤油和氨气进行中温气体碳氮共渗时，氨气所占的比例一般控制在 40% 左右；当利用稀释气+富化气+氨气进行碳氮共渗时，氨气一般只占炉气总体积的 2~10%。假如仅考虑渗碳富化气与氨气两项，则氨气占渗碳富化气与氨气总和的 40% 以上。

共渗介质的供应量应能满足下列工艺要求：供应适量的碳氮原子，并使炉内保持正压，保证气氛均匀流动。排气阶段要输入大量共渗介质，以迅速排除炉内的氧化性气氛，恢复炉气的正常成分。扩散阶段应适当减少介质供应量，以控制渗层碳氮浓度，减少淬火后的残余奥氏体数量。一些资料介绍，碳氮共渗时气体介质每小时的正常流量应为炉罐容积的 6~10 倍，即保证每小时换气 6~10 次。如果采用煤油+氨共渗，可将煤油每小时的滴入量换算成渗碳气体的体积(炉温 850℃ 时，煤油的产气量为 0.7~0.8m³/L) 进行计算，换气次数要低些，

一般为 3~8 次。

4)碳氮共渗后的热处理 碳氮共渗后的热处理和渗碳后的热处理极为相似，都要接着淬火和低温回火使之强化。共渗处理的温度与正常淬火的温度很相似，一般零件可以直接淬火。为了减少表层的残余奥氏体数量，有些零件采用预冷淬火，预冷温度应该避免心部出现大块铁素体。某些零件共渗处理后还要进行机械加工，则共渗后缓冷，机加工后重新加热淬火。缓冷和再次淬火加热时必须防止工件表面脱碳和脱氮。

共渗层中含碳氮的奥氏体比渗碳后的奥氏体稳定，允许选用比较缓和的淬火介质。一般零件采用油淬，也可以采用分级淬火，在 180~200℃ 的热油或碱浴（63%KOH+37%NaOH）中停留 10~15min，然后空冷至室温。

回火温度为 180~260℃，根据工件材料与技术要求适当选择。共渗层的回火稳定性比渗碳的高，回火温度可高些。有时为了减少某些零件共渗层的残余奥氏体含量，可以在回火前安排一次冷处理，也可以在淬火前先经高温回火。

5.3.2.2 低温气体碳氮共渗的组织 and 性能

(1) 组织



对于合金钢，扩散层易浸蚀而发暗，与浅色的基体明显分开

对于碳钢，扩散层与基体难以分辨，一般在 300℃ 进行 1-2h 回火，扩散层析出针状 γ'

(2) 性能

a、疲劳强度↑↑

b、硬度提高，比渗碳一般要高。

c、耐磨性：致密的相具有较好的耐磨性，含氮 M 次之，疏松的相较差；在相同温度下，气体软氮化合物层较液体碳氮共渗致密，因此气体软氮化耐磨性较高。

d、耐蚀性较高：形成化学稳定性高的 Fe_3C 白亮层，其耐蚀性与发蓝及镀锌相当。

e、抗咬合性和抗擦伤性较好：氮化物层具有较低的摩擦系数。

原因

共渗淬火钢的硬度取决于共渗层组织。马氏体与碳氮化合物的硬度高，残余奥氏体的硬度低。氮增加了固溶强化的效果，共渗层的最高硬度值比渗碳高。但是，共渗层的表面硬度却稍低于次层。这是由于碳氮元素的综合作用而使 M_s 点显著下降，残余奥氏体增多。

碳氮共渗还可以显著提高零件的弯曲疲劳强度，提高幅度高于渗碳。这是由于当残余奥氏体量相同时，含氮马氏体的比容大于不含氮的马氏体，共渗层的压应力大于渗碳层。还有人认为，由于细小的马氏体与奥氏体均匀混合，使得硬化层的微观变形均匀化，可以有效防止疲劳裂纹的形成与扩展。

5.3.2.3 低温气体碳氮共渗在模具中的应用

(1) 用于热挤压模、压铸模

如 3CrW8V 制作的铝合金或铜合金压铸模经常规热处理后再进行低温气体碳氮共渗，硬度高，摩擦系数小。抗咬合性能好。

(2) 用于 W18Cr4V 高速钢刃口模（消除粘膜）

(3) 用于冷冲压模（避免崩刃）

5.3.3 低温液体碳氮共渗

以前,液体碳氮共渗是采用含氰化物的盐浴作为共渗介质,利用氰化盐分解产生的活性碳、氮原子进行,也称**氰化**。氰化盐通常由 NaCN (KCN)、Na₂CO₃ (K₂CO₃) 以及 NaCl (KCl) 三种物质组成,其中 NaCN 是产生活性碳原子的来源,Na₂CO₃ 和 NaCl 用以控制盐浴的熔点,调节流动性。为了解决氰盐的剧毒与价格昂贵的问题,国内有些单位研制了以尿素和碳酸盐为原料的无毒液体碳氮共渗剂:

5.3.3.1 液体共渗介质

(1) 40%(NH₂)₂CO (尿素的一种,别名碳酰二胺、碳酰胺、脲)+30%Na₂CO₃+20%KCl+10%KOH (熔点 340℃)

(2) 30%(NH₂)₂CO+20%Na₂CO₃+50%KCl (熔点 420℃)

5.3.3.2 原理

$2(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCNO} (\text{氰酸钠}) + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$2\text{NaCNO} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + 2[\text{N}]$

$2\text{CO} = \text{CO}_2 + [\text{C}]$

5.3.3.3 工艺

因钢种而异,高合金模具钢 3Cr2W8V, 520~540℃, 1~2h; 高速钢 W18Cr4V 刀具, 540~560℃, 20~60min

缺点: 在反应中仍存在氰酸盐,未从根本上消除氰化物。

5.3.4 加氧碳氮共渗

氧、氮、碳三元共渗,氧的加入可以提高渗氮气氛的氮化能力,并在化合物层的内侧形成极细微的多孔性氧化物层,进一步提高渗层的耐磨性、抗咬合性、抗擦伤性和散热能力。

加氧的作用: 在碳氮共渗的过程中,会有氰根出现,氧化可以将工件上面粘住的氰根清除同时在工件的表面形成一层四氧化三铁薄膜,增加防腐能力,提高耐磨性。(Fe₃O₄ 是磁性物质,有抗腐蚀效果,如钢铁制件的发蓝(又称烧蓝和烤蓝)就是利用碱性氧化性溶液的氧化作用,在钢铁制件表面形成一层蓝黑色或深蓝色 Fe₃O₄ 薄膜,以用于增加抗腐蚀性、光泽和美观。)

1) 渗剂

(1) 氧氮共渗: 25%氨水溶液

(2) 氧氮碳共渗: 30-50%甲酰胺溶液

2) 原理

$\text{H}_2\text{O} = [\text{O}] + \text{H}_2 (500^\circ\text{C})$

$\text{HCONH}_2 (\text{甲酰胺}) = \text{HCN} (\text{氰化氢}) + \text{H}_2\text{O} (400\sim 700^\circ\text{C})$

$2\text{HCN} (\text{氰化氢}) = 2[\text{N}] + \text{H}_2 + 2[\text{C}]$

$\text{NH}_3 = 2[\text{N}] + \text{H}_2 + 2[\text{C}] (400\sim 700)^\circ\text{C}$

3) 工艺

(1) 温度: 550℃;

(2) 时间: 热锻模, 8~10h; 刀具, 1~2.5h

4) 特点

加少量的氧可以得到与气体氮化相当的性能,但时间大大缩短只需几小时,氧的添加量约为设备总容积的 1.25%

如: 3Cr2W8V 铝合金压铸模 560℃ ×3h, 化合物层 (Fe₃O₄+ε-氮化物) 约 12.3um, 扩散层 (γ') 200um, HV 达 1060。

5) 氧氮化合物层的形成机理 (以渗剂采用尿素+水为例)

$\text{CO} (\text{NH}_2)_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2 + 2[\text{N}]$

$4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Fe} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$

6) 氧氮化合物层的组织结构

黑色的Fe₃O₄ 5-10um, HV500-600	白亮的氮化物Fe₄N 10-15um HV800-1000	基体
---	---	-----------

5.3.5 低温固体碳氮共渗

渗剂:

- (1) 60~80%木炭（提供活性）+40~20%黄血盐 K₄Fe(CN)₆（提供活性 C 或 N）
- (2) 40~50% +20~30%黄血盐 K₄Fe(CN)₆+40~20%碳酸盐（Na₂CO₃ 或 BaCO₃），其中碳酸盐除了提供活性 C，还有催渗作用。

温度：550~600℃

时间：3~4h

5.3.6 零件软氮化后的质量检查

1) 表面硬度 HV_{0.1}（显微维氏硬度，HV_{0.1} 是指测试力大小为 0.1g 重力，就是 0.98N，它的压痕非常非常小，通常需要放大 400 倍才能被测量，HV_{0.1} 对被测试样表面光滑度要求很高，因此它表征的通常是微区硬度。）

2、氮化层（白亮层）检查（未腐蚀前检查）

3、扩散层深度检查

5.3.7 共渗层的组织缺陷

一般缺陷 共渗淬火后的汽车齿轮等零件也要检查硬度、渗层深度和显微组织（碳氮化合物等级、马氏体与残余奥氏体等级、心部组织），并按相关标准评级。碳氮共渗的组织缺陷与渗碳类似，例如**残余奥氏体量过多、形成大量碳氮化合物，以致出现壳状组织等**。

过量的残余奥氏体会影响表面硬度、耐磨性与疲劳强度。为此，应严格控制表面碳氮浓度，也可在淬火后继之以冷处理，在淬火之前先经高温回火。

如果共渗层中碳氮化合物过量并集中与表层壳状，则脆性过大，几乎不能承受冲击，再喷丸及碰撞时就可能剥落。产生这种缺陷的主要原因在于共渗温度偏低，氮的供应量过大，过早地形成化合物，碳氮元素难以向内层扩散。这是必须防止的缺陷。

关键工艺参数控制：碳氮共渗控制碳势的高低，也要控制氮气的通入量，有机的结合才能达到合格的组织。

碳氮共渗最难解决的组织缺陷还是“三黑”问题；即“黑网、黑洞、黑带”。这也是中温碳氮共渗工艺与渗碳相比最大缺点之一。“三黑缺陷”使中温碳氮共渗工艺应用受到了很大的限制。

三黑本质：

- 1) **黑色组织：**类似于渗碳淬火的晶界内氧化和非马问题，形成机理也基本一样。但较渗碳工艺更容出现黑网，深度也较深。
- 2) **黑洞：**是光学显微镜下观察到的“黑洞”，本质上是空洞，空洞内可能光滑干净也可能有少量氧化物存在。（有学者用电子显微镜对新打断面进行了观察研究得到的结论）。
- 3) **黑带：**空洞严重时连成一片，形成黑带；也可能是表面因为内氧化而形成较厚的非马组织浸蚀后表现为黑带。

“三黑”形成机理：（仅抛光后不浸蚀观察到的三黑情况）

- 1) **分子 N₂ 析出观点：**N 在 A 中达到一定活度后，析出分子 N₂ 形成黑洞，渗层中【N】含量不应超过 0.3-0.5%，说以一般教科书和资料都推荐含氮量 0.15-0.25%。渗层中 C+N 总量要<1.0%，否则，容易出现黑洞。
- 2) 黑色组织是各种**复杂氧化物（夹杂物）**在制样中脱落形成了沿晶分布黑网。
- 3) **H₂ 分子学说：**【H】能在低温下析出、聚集 H₂ 而形成空洞；【H】能在 600-700℃左右促

进钢中溶解的【N】的析出和{氮化}并形成孔洞。

有学者利用脆性断口研究了黑色组织的形态,避免在断口打断时空洞的形貌被扭曲和伤害。结果表明,气体C-N共渗中黑色组织实际上是气体形成的沿晶小空洞,不是氧化物或石墨化在晶界形成和脱落后留下的残孔。

2) 黑色组织 是气体碳氮共渗极易出现的一种缺陷。根据它们的形状与分布状态,有黑点、黑网和黑带之分。严重的黑色组织显著降低零件的表面硬度、接触疲劳强度和弯曲疲劳强度,造成早期磨损,降低零件的使用寿命。

黑点又称黑色斑点状组织,在抛光未经腐蚀的试样上呈斑点状,位于表层0.10mm以内。氮势很高的气氛中碳氮共渗时,容易形成这种缺陷。

目前一般认为,黑色斑点组织主要由大小不等的孔洞所组成,某些孔洞中可能存在石墨与氧化物夹杂。有人对形成机理做这样的解释:共渗初期形成的高氮 ϵ 相(因温度低、氮势高所致),于高温长时间停留而逐渐分解,转变为含氮较低的渗碳体 $Fe_3(C,N)$ 。这一过程中析出的过剩氮原子互相结合成分子,聚集于高氮相(比容大)转变为低氮相(比容小)因体积收缩而留下的显微孔洞后,形成合金元素及铁的氮化物, CH_4 则可能分解析出石墨。降低氮的通入量和提高共渗温度,可以减轻黑色孔洞的形成趋势。

在浸蚀后的金相试样上观察到黑网和黑带,主要是由屈氏体、贝氏体等非马氏体组织构成的,有时在共渗层内呈带状,有时沿着奥氏体晶界呈网状,有时出现在粒状化合物的周围。

造成这类组织缺陷的原因很多:有可能是共渗温度低,炉气活性差,表面碳氮含量不足,奥氏体不够稳定;也可能是缓慢冷却或淬火加热过程中发生表面脱碳或脱氮;还可能是碳氮化合物的析出,使附近奥氏体中合金元素与碳氮浓度明显下降。上述因素降低了相应部位过冷奥氏体的稳定性,提高了临界淬火速度,形成了非马氏体组织。

造成黑网和黑带的另一个重要原因是**合金元素的内氧化**。所谓内氧化,就是氧原子在钢材内层与合金元素化合,发生的氧化反应。

使合金元素内氧化的气氛不外是二氧化碳,氧气和水蒸气。一定成分的炉气,对铁而言是还原性和渗碳性的;而对那些与氧亲和力强的合金元素而言,则可能是氧化性的。这样,在生产条件下,就可能同时出现工件的渗碳与合金元素的内氧化。碳氮共渗过程中,氧原子在工件表面聚集,并沿着奥氏体晶界向内层扩散,而合金元素原子则由内层向表面沿晶界扩散,与氧结合,形成合金元素的氧化物。

合金元素与氧的亲合力是不同的,在碳氮共渗温度下(如 $860^{\circ}C$)从大到小的顺序可排列为Al、Ti、Si、V、Mn、Cr、Fe、Mo、W、Co、Ni、Cu。铬锰钛钢进行碳氮共渗时容易出现内氧化,其内因即在于此。合金元素的内氧化,贫化周围奥氏体中的合金元素含量,降低奥氏体的稳定性,而氧化物又促进扩散型转变的非自发成核。油冷淬火时,这部分合金元素贫化了的奥氏体转变为极细珠光体与贝氏体等非马氏体组织。

实践证明,碳氮共渗的内氧化倾向较气体渗碳大,这可能与共渗气氛的氧势较高有关。**碳氮共渗氧势较高的原因是:**

①碳氮共渗的温度比渗碳低,煤油热解不完全,产气量少,排气速度慢,炉内氧化性气体的消失速度也慢,氧势较高;

②液氨中经常存在一定水分,当氨气干燥不充分时,水分被带入炉内;

③氨气在炉内会与一氧化碳、二氧化碳及氧气发生化学反应,生成水蒸气,进一步提高炉内氧势,促进内氧化。实验证明,随着供氨量增加,特别在排气阶段,将使炉内氧势升高,内氧化加剧。

从选材考虑,含钼钢种发生内氧化的倾向较小。在工艺方面,可以适当提高共渗温度(如 $850^{\circ}C$ 以上),充分干燥氨气,控制排气阶段的供氨量,或采用甲醇(乙醇)和氨共同排气等措施,都有利于内氧化。

5.4 离子氮化

5.4.1 离子化学热处理基础知识

1) **概念:** 在低压可控气氛中, 利用阴极(工件)和阳极间产生辉光放电, 使工件加热并在工件表面形成扩散层或覆盖层的表面化学热处理。离子化热处理可以进行离子渗氮、离子渗碳、离子碳氮共渗、离子渗硫和离子渗金属。

2) **特点:** 周期短、无污染、无公害、劳动条件好、节能、易控制渗层和覆盖层, 工件变形小, 材料适应性强(几乎适应所有钢铁材料), 渗前不需钝化处理, 处理温度范围较宽。

离子化学热处理属于气相法化学热处理范畴, 与普通气相法不同的是: 炉内介质是辉光放电电离的气体, 依靠离子轰击工件表面形成扩散层和覆盖层。

3) 辉光放电

低压气体在高压直流电场作用下, 被带电气体离子以高速互相冲击而出现的一种均匀辉光物理现象。带电体在阴极与阳极之间引起连续的放电电流。

4) 弧光放电及其产生原因

极间电压过高, 阴极表面上有强烈的电子发射源, 极间电流突然变大电压迅速降低, 辉光熄灭, 而在阴极极小的面积上产生强烈的弧光。

产生原因: 工件上的油污、杂质、小孔和沟槽。

5) 弧光放电的危害

破坏工件表面质量。工件烧伤、烧熔。

6) 消除弧光放电的方法

- a、适当控制和正确调节极间电压、电流和炉内气压
- b、工件表面和沟槽孔内必须洁净
- c、工件上的小孔槽、铸件上的疏松、砂眼以及工件之间和工件与阴极之间在安放时形成小缝隙等, 都应设法消除或屏蔽。
- d、与阴极接触的绝缘材料应屏蔽好, 屏蔽间隙要小于 1mm, 深度要大于 10mm。

7) 离子化学热处理设备

炉体、真空系统、电源系统、供气系统和检测系统。

5.4.2 离子氮化的基本原理

阴极溅射:

离子氮化在低压真空 ($10^2 \sim 10^3 \text{Pa}$),

炉壁: 阳极, 工件: 阴极。N₂ 和 H₂ 被电离, 正离子轰击工件表面。

1) 离子动能→热能(不需外部加热)

2) 溅射效应: a、产生 0.05mm 位错层, 提高 N 的吸收与扩散。b、净化表面, 尤其是 H 离子。

3) 凝附: Fe 与 N 形成 Fe-N 化合物, 从表至里一次形成: FeN→Fe₂N→Fe₃N→Fe₄N→αFe

离子氮化速度比普通氮化速度快的原因?

(1) 表面加热速度快, 可缩短加热及冷却时间, 到十分之一至十二分之一。而且除处理表面加热外其余部分均处在低温(100℃左右)状态, 既节约了加热功率又减少零件的变形。

(2) 扩散过程快, 在高压电场作用下, 由于氮化原子的运动速度比气体氮化快许多倍, 渗入速度更快, 一般只需要 3—10h。

5.4.3 离子氮化工艺

1) 离子氮化前的准备工作

- a、预处理: 调质
- b、清洁工件表面(油污、锈迹涂漆易引起弧光放电)

c、非氮化面的防护非氮化面用钢板屏蔽，屏蔽物与工件之间的间隙小于 1mm) 小孔、小槽用销子、螺钉、粗铁丝堵住。

d、检查模具或工件与阴极之间的接触是否良好。

2) 离子氮化工艺参数的确定

(1)气源选定：氨气或氮气和氢气的混合气

采用 N_2 和 H_2 混合物的优点：可根据工件性能要求，改变 N_2 和 H_2 的比例获得合适的组织。

N_2 : H_2 在 1:9 和 9:1 之间变化， $N_2 \uparrow$ ， ϵ 相 \uparrow ，HRC \uparrow ，韧性 \downarrow 。

(2) 真空度 $5 \times 10^{-1} \text{mmHg}$

作用：a.起辉的重要条件 (V: 400-500V)；b.防止氧对渗氮的影响。

(3) 气体总压力：267-1330Pa

(4) 氮化温度：450-700 $^{\circ}\text{C}$

在一定的温度范围内，温度 \uparrow ，化合物层厚度 \uparrow ，扩散层 \uparrow ，HRC \uparrow ，但化合物层氮浓度 \downarrow 。因此并不是渗氮温度越高越好。

20、45 钢， $T > 550^{\circ}\text{C}$ ，HRC \downarrow ，氮化层厚度 \downarrow

38CrMoAl， $T > 650^{\circ}\text{C}$ ，氮化层厚度 \downarrow

(5) 氮化时间 (速率 0.06-0.1mm/h)

由工件材料和氮化层深度决定。离子氮化对于浅层氮化速度加快，效果明显，对于深层氮化，与普通气体氮化基本相当。0.35mm 前离子渗速快得多，0.5mm 后两者渗速相当。

(6) 辉光电压和电流

a、电压：900-1100V

b、电流密度大小与炉内氮化工件表面积有关，0.5~20mA/cm²

工件数量小，表面积小，电流密度小，工件升温难应增加工件数量或陪衬料。

当工件数量一定时，电流密度由氮化温度决定，升温时，电流密度大，保温时，电流密度小。

(7) 阴阳极间距：30-70mm

(8) 冷却：炉冷，100 $^{\circ}\text{C}$ 后出炉，防止氧化。

5.4.4 离子氮化层的组织和性能

1) 组织：离子氮化层的组织和性能，可通过控制炉内气氛比例而调节。

2) 性能

高硬度、高耐磨性、良好的韧性和疲劳强度。硬度、韧性及疲劳性能等与钢的种类、渗层组织和渗层深度有关。合金钢因形成高度弥散的合金氮化物，硬度更高。对于韧性，仅有扩散层而无氮化物层 (白亮层) 韧性最好。 γ' 次之， ϵ 相更次之， $\gamma'+\epsilon$ 混合相更差。深度 \uparrow ，脆性 \uparrow 。适当降低氮化物层厚度，疲劳寿命提高。

5.4.5 离子氮化的应用

1) 3Cr2W8V 压铸模、挤压模：淬火+高温回火，520~540 离子氮化 6~9h，提高寿命 2~3 倍。

2) W18Cr4V 钢铣刀、铰刀、钻头：淬火+高温回火+500~520 离子氮化 30~60h，提高寿命 2~5h。

第六章 渗硼

6.1 概述

6.1.1 渗硼及其方法

将金属材料置于含硼介质中，经过加热靠他们之间的化学或电化学反应，使硼原子渗入材料表层形成硼化物的工艺过程。渗硼可在 650~1000℃进行，常用 850~950℃。

渗硼后：淬火+回火

渗硼方法：固体法、液体法、气体法。

6.2 渗硼件的特点、应用范围及材料要求

6.2.1 特点

a、形成 FeB+Fe₂B 双相或单相 Fe₂B 硼化物层。当渗层的硼含量达到 9%时，就形成 Fe₂B 化合物层，当渗层的硼含量达到 9%~16%时，就形成 Fe₂B 和 FeB 两种化合物的混合层。其中，Fe₂B 是正方面心晶系，硬度为 1290~1680HV，脆性较小。FeB 为斜方晶系，硬度为 1890~2340HV，脆性较大。德国 KONST 研究表明：由于 Fe₂B 和 FeB 的密度不同(Fe₂B 为 7.32g/cm³，FeB 为 7.15g/cm³)，所以在这两种化合物之间存在较大的内应力，并产生平行于表面的微裂纹，在受外力时，渗硼层容易一块一块地剥落，所以从实用出发，希望获得 Fe₂B 的单相层，这时硬度较低，耐磨性比 FeB 差一倍，但韧性较好，不易剥落。

b、硼化物层 HV1200-2000。

c、耐磨性好。

d、红硬性好。

e、抗高温氧化性好。

f、缺点：渗硼温度高，时间长，工件变形大，渗硼层脆性大，易剥落。

2) 应用范围

a、易磨损件

b、高温下工作的工件

c、腐蚀介质中的工件

3) 选材

不受钢种限制，但 Si≤1%。

6.2.2 钢件渗硼后的组织特点

由表及里→FeB→Fe₂B→过渡区→基体组织（渗硼可在 650~1000℃进行，常用 850~950℃）

1) **硼化物层**：呈齿状或指状插入基体，常见Fe₂B单相或FeB+Fe₂B双相。随碳↑，合金元素↑，齿状平坦化。**呈齿状的原因**硼化物沿 [002] 晶向的生长速度最快，在表面形核的硼化物在随后的生长过程中，若其生长方向不垂直试样表面，则容易和其他硼化物晶粒相碰而停止生长。只有那些与试样表面垂直，且生长速度最快的晶粒，才能不断地向试样心部生长。，这种结构特征使硼化物层与基体金属链接牢固，不易剥落。

2) 过渡层

a、珠光体增多。

b、过渡区晶粒粗大，与基体有明显界线。

c、合金钢中碳化物增多，晶粒无明显增粗现象，碳化物呈块状分布。

d、含硅合金钢，过渡层中易出现铁素体软带，强度低，容易被压陷。

富碳化物和软带的原因

这是由于碳和硅不溶于硼化物之故，表层形成 Fe₂B 后，引起碳原子和硅原子的内迁，碳原子的内迁对渗硼层无坏的影响，而硅原子的内迁往往在渗硼层下面形成一软带，因为 Fe₂B 硬度 1332HV，而铁素体硬度为 354HV，由于硼化层没有坚强的支撑物，在受力时易于剥落，形成软带的原因可能是因为 Si 是铁素体形成元素，硅原子的内迁，在硼化层下面形成硅富集区，当加热到奥氏体化温度时，仍保持铁素体状态，在淬火冷却时，这种铁素体不产生相变，并被保留下来。

6.3 渗硼工艺

6.3.1 粉末固体渗硼

1) 渗硼剂：由供硼剂、活化剂和填充剂组成。

供硼剂：硼铁、碳化硼、脱水硼砂或硼酐。

活化剂：氟硼酸钾、氟硅酸钠、氟铝酸钠等

填充剂：碳化硅、氧化铝、活性炭和木炭等

2) 原理（在 B₄C 和 KBF₄ 中渗硼）

$KBF_4 = KF + BF_3 \uparrow$ （催渗作用）

$2BF_3 + B_4C = 3BF_2 \uparrow + 3[B] + C$

$3BF_2 = 2BF_3 \uparrow + [B]$

3) 粉末固体渗硼工艺

(1) 渗剂选择

(2) 固体渗硼温度：850-950℃；一般的高碳工具钢：≤850℃；Cr12 型钢：900-980℃
硬质合金钢：950-1000℃

(3) 时间：<6h，固体渗硼时间应根据所用渗剂成分、要求的硼化物层深度、渗箱尺寸定。

6.3.2 膏剂固体渗硼

1) 渗硼剂市场有售：B₄C（供硼剂）+Na₃AlF₆（活化剂）+填充剂

2) 渗硼前用 CCl₄ 清洗工件然后将膏剂涂敷其上，涂层厚度 2-3mm

3) 非渗硼面防护：用水玻璃将 Cr₂O₃ 调成糊状涂上加以保护。

4) 温度：960-980℃

5、时间： $\delta = kt^{0.726}$

6.3.3 盐浴渗硼

1) 特点：渗硼剂供应充足，价格低廉，设备及操作简单渗层组织易于控制及热处理质量好。但是盐浴的流动性较差，所用的坩埚寿命短，模具及工件表面的残盐清洗较困难。

2) 原理：用碳化硅还原硼砂中的硼，或用 B₄C 还原

$Na_2B_4O_7 + SiC = Na_2SiO_3 + CO_2 + O_2 + 4[B]$

$Na_2B_4O_7 + 6B_4C = 28[B] + 6Co + Na_2O$

3) 渗剂

(1) 60% 硼砂+40%B₄C

(2) 50%-60% 硼砂+40-50%SiC

4) 温度：950℃，太高：盐浴蒸发量大，污染大，晶粒粗大，脆性增加，机械性能下降；过低，盐浴粘度大，流动性差，渗硼的成分不均匀。

5) 时间：1-6h，一般 1-3h

6.3.4 气体渗硼

1) 气体渗硼是以 H_2 或 N_2 作载体和稀释气体, 将 BCl_2 、 BBr_2 (溴化硼)、 BF_3 等气体通入密封炉内于 600-1000 加热而实现气体渗硼。

2) 特点

优点: 速度快, 渗层均匀, 表面质量好, 有利于形状复杂或带有盲孔的模具或工件渗 B。

缺点: 气体渗硼介质不稳定, 有爆炸性和腐蚀性等危险 (仅处于实验室阶段)。

6.3.5 电解渗硼

1) 电解渗硼是在熔融的硼砂中, 以石墨或不锈钢作阳极以模具或工件作阴极: 电流密度, $0.1-0.5A/cm^2$; 电压, 10-20V; 温度: $900-950\text{ }^\circ C$ 。渗层厚度: 10-40um

2) 特点

优点: 控制电流和电压控制渗速, 渗速快

缺点: 坩埚易腐蚀, 熔盐易老化, 残盐难清洗, 只适合于形状简单模具或工件。

6.4 渗硼层的质量检查

1) 渗硼层的表面外观检查

有无粘附硬壳 (盐浴渗硼)、局部是否有熔化 (电解渗硼)、裂纹 (电流过大或冷速过快)、剥落 (Fe_2B+FeB 或渗层过厚)、表面浸蚀 (电解渗硼)。

2) 金相组织检查

(1) 用 4% 硝酸酒精溶液显示基体组织、过渡层、和硼化物层 (白亮色), 但不能区分 FeB 和 Fe_2B

(2) 用三钾试剂即 (PPP) 试剂, $60^\circ C$ 浸蚀 10s 或室温浸蚀 10-15min 显示 FeB 和 Fe_2B , FeB 呈褐色, Fe_2B 呈黄色, 时间长, FeB 呈浅蓝, Fe_2B 呈棕色。

三钾试剂: 1 克黄血盐, 10 克赤血盐, 30 克氢氧化钾, 100 克水。

3) 渗层深度

由表及里:

$FeB \rightarrow Fe_2B \rightarrow$ 过渡层或扩散层 \rightarrow 基体

渗层深度则是从表面至扩散层的距离。

4) 表面硬度检查

测显微硬度, 需制成金相样品, 显示 FeB 和 Fe_2B , 然后在 100g 或 50g 的维氏硬度计上检测,

FeB : $HV_{0.1}$ 1500-2200

Fe_2B : $HV_{0.1}$ 1100-1700

6.5 多元硼共渗

目的: 降低渗硼层 (最外层) 的脆性, 进一步提高渗硼层的耐磨性, 耐热性 (高于 $800^\circ C$ 耐氧化性急剧下降) 和耐蚀性 (硝酸腐蚀), 满足各种使用条件下对不同性能的要求。

方法: B-Al、B-Cr、B-V、B-Zr、B-Mo、B-Ti 等

(一)、硼铝共渗

共渗方法: 顺序渗、同时渗

1) 顺序渗硼铝 (如 45、3Cr2W8V)

通常为先渗硼后渗铝

(1) 工艺

a、渗剂

渗硼剂: 无定型硼 50% + Al_2O_3 45% + NH_4Cl 5% 或 B_4C 84% + NaB_4O_7 16%

渗铝剂：铝铁粉 50% +Al₂O₃45%+NH₄Cl15% 或铝铁粉 97%+ NH₄Cl15%

b、温度：1000℃

c、时间： 2~4h

(2) 碳钢顺序渗硼铝后的组织

2) 同时渗硼铝 (如 45、3Cr2W8V)

(1) 工艺方法：粉末法、膏剂法、电解法和气体法。

a、粉末法

在铝铁合金 (50%Al-50%Fe)、硼砂和氯化铵等混合物中进行。

配方及工艺：

21%B₄C+4%Na₂B₄O₇+72%Al+3%NH₄Cl

或者 49%Al₂O₃+29.4%B₂O₃+19.6%Al 粉+2%NaF

将渗剂混合均匀,与工件同时装入密封箱内,用水玻璃调耐火泥密封,干燥后装入炉内。

在 800-1050℃ 渗硼 4-6h。

b、膏剂法

供硼剂 (硼或碳化硼)、供铝剂 (铝或铝的化合物) 及粘结剂组成。

配方：70%Al 粉+30%B+粘结剂 (水解硅酸乙酯、硝化纤维) 或者

50%B₄C+50%Na₃AlF₆+粘结剂

工艺：950-1050℃,1-6h。

c、电解法

Na₂B₄O₇ 90-92%+铝粉 8-10%，850-900℃,2h,电流密度 (0.1-0.2) ×10⁻⁴ A/m²。

d、气体法

(2) 渗层组织 (取决于共渗方法、共渗剂的成分、共渗温度、时间和钢种)

共渗层表层组织不但与钢的成分和处理温度、时间有关,而且还与渗剂中硼、铝含量有关,渗剂中硼占优势,则表面为针状 Fe₂B。底层与 B、Al 含量基本无关。

(3) 性能：疲劳寿命提高、抗熔铝、熔锌腐蚀性能提高。

(二) 硼铬复合渗

顺序渗硼铬、顺序渗铬硼和铬硼同时渗。

顺序渗硼铬：表层：FeB 柱状晶+铬的碳化物+齿状硼化物；内层：铬的碳化物+网状 FeB 相

同时渗硼铬 (效果最好)：铁和铬的硼化物及复杂成分的碳化物

(三) 硼钛共渗

典型渗剂成分：B₄C 45-60%+钛粉 5-15%+NaF 5-10%+Al₂O₃ (余量)。

一般先渗硼后渗钛或先渗钛后渗硼,复合法可采用粉末法或电解等方法来实现。

硼钛复合渗 (1000℃,6h 后可获得致密的与基体结合良好的硼化钛 (TiB₂) 渗层。

渗层 3 个区：TiB₂, Ti 和 B 在铁中的固溶体,硼化铁 (Fe₂B 等)

渗层性能：具有很高的显微硬度、耐磨性、热稳定性、耐蚀性以及有色金属熔体中的稳定性。有资料显示,硼钛共渗层的耐磨性比渗硼层以及硼铬和硼铝共渗层的都要好,但不能提高抗高温氧化的能力。

6.6 单相渗硼

目的：获得 Fe₂B 单相渗层组织。解决 FeB 高脆性,双相间内应力,破碎剥落。

途径：一次性渗硼处理,仅产生 Fe₂B 单相。二次处理,双相渗层中 FeB 相的经过相变转为 Fe₂B,获得单相渗层。

6.6.1 渗硼工艺

1) 渗剂

对于 45#钢, GCr 钢获得单相 Fe₂B 渗层的配方为:

(1)高 B-Fe 5%, KBF₄ 7%, 木炭 10%, SiC 78%。

(2)BC 1%, KBF₄ 7%, 木炭 10%, SiC 82%。

渗硼工艺为 900 °C, 4 小时。在 (1) (2) 的配方中 B-Fe, B₄C 为供硼剂, KBF 主要为活化剂, 也有一些供硼的作用, SiC 是填充剂, 木炭是为了使渗剂疏松而加入的。

2) 碳氮共渗+渗硼: 在渗硼前进行碳氮共渗(或软氮化), 可以扩大钢的 γ 相区, 降低了钢的下临界温度, 可用较低的温度渗硼, 且在渗硼时又对碳氮共渗层进行了一次扩散处理, 渗层一般为单相的Fe₂B, 次表层的含氮及微量的硼可强化过渡层, 提高对高硬度表层的支撑作用, 消除单一渗硼时齿状硼化物的齿向和齿间的“黑色组织”, 取而代之的是颗粒状的碳氮化合物分布在Fe₂B 的前沿, 具有较好的结合力, 使表层不规则的Fe₂B齿根不易脱离基体, 承受较大的交变载荷时不致龟裂和剥落。此外, 碳氮共渗层具有高的抗氧化、抗咬合擦伤能力、良好的耐磨性与减摩性、较高的疲劳强度。

3) 预涂稀土涂层: ① 预涂稀土涂层渗硼可获得均匀单一的 Fe₂B 渗硼层, 且明显强化渗硼过程, 渗硼层组织致密均匀, 连续性好。② 预涂稀土涂层渗硼能显著提高渗硼层厚度而且比通常的 RE-B 共渗工艺的催渗作用更为明显。③ 预涂稀土涂层渗硼可提高渗硼层的硬度, 所获得的渗层性能优于单一渗硼层。

6.6.2 渗硼后热处理

1) 渗硼后感应加热复合处理: 20Cr 钢固体渗硼后, 再经高频感应加热, 随感应加热时间的增加, 硼化物层深度增加, 渗层中的 Fe₂B 相逐渐变成 Fe₂B 相, 加热时间达到 30 s 时已几乎全部变成 Fe₂B, 从而防止工件产生磨粒磨损。

2) 盐浴处理: 渗硼后, 经 800 °C 以上真空淬火+盐浴处理一段时间后, 可将渗硼层的两相结构转变为单相 Fe₂B 结构。

3) 真空淬火+回火处理

第七章 渗硫

7.1 概述

20 世纪廿年代初期已经证实，润滑油中添加硫的化合物，可以大大提高润滑油的承载能力，从而防止摩擦表面在工作中发生咬死或擦伤。A.K.札依采夫认为这是由于硫的存在，立即在零件摩擦表面形成了一层硫化亚铁薄膜的缘故。但这种形式形成的硫化物膜极薄。为了在零件摩擦表面获得比较厚的硫化物膜，人们曾制定了许多表面化学热处理方法。1939-1941 年提出的“渗硫法”就是其中一种。用这种方法处理，可在零件表面获得达几微米厚的硫化物薄膜。法国 HEF 研究所（法国液力机械与磨损研究所）提出的 SulfBT 法或 Caubet 法（低温电解渗硫）是在 200℃（相当于低温回火温度）左右，在含有硫化物的电解盐浴中进行，处理时间为 10 min。处理后在钢铁表面形成数微米厚的 FeS 层。该方法已在工业中得到广泛应用。70 年代，法国 HEF 研究所开发并在几十个国家广泛应用的 Sursulf 工艺，是在加有含硫的 Na_2SO_3 、 K_2S 等盐类的渗氮盐浴中在 550℃ 左右进行处理的方法，它在表面层除形成 FeS、 Fe_{1-x}S 等硫化物外，还形成氮化物和碳化物，保证硫化物减摩性能的基础上，改善材料的耐磨性能。

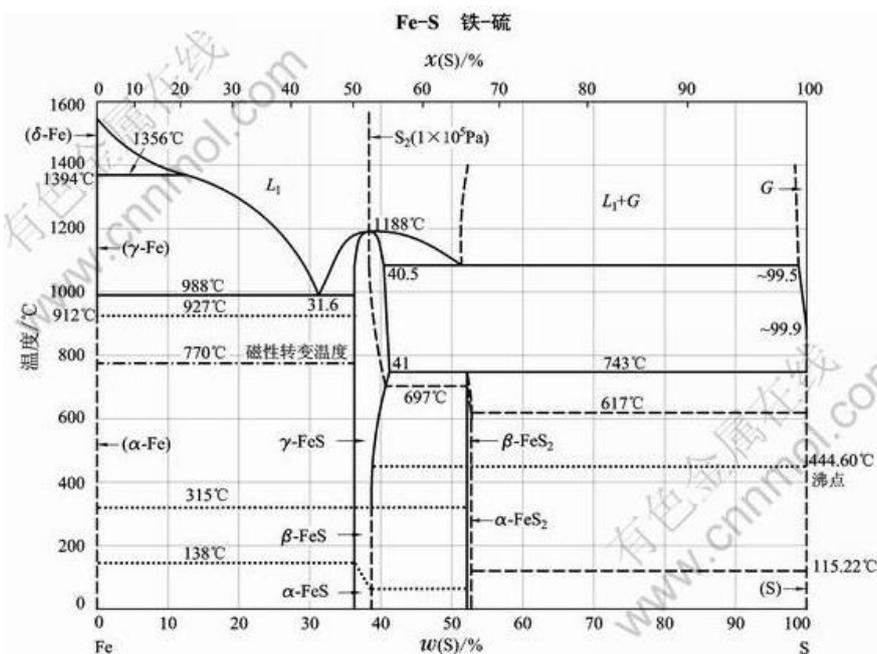


图 Fe-S 铁-硫二元合金相图

1) **概念**：渗硫是将模具或工件置于含硫的介质中加热，使其表面形成一层铁与硫的化合物-FeS 的表面处理工艺。硫不固溶于 α 铁，且迄今尚未证实渗硫工件的 FeS 膜内侧有硫的扩散层存在，故亦有称此工艺为硫化。

2) **目的**：降低模具或工件的表面摩擦系数（降低至处理前的 1/4~2/5）并提高其抗咬合能力（提高 2~5 倍），但渗硫无益于抗磨粒磨损。

3) 适用范围

渗硫只能用来提高已淬硬或表面已经由渗碳、渗氮而硬化的成品工件。

4) 渗硫的主要方法

低温熔盐电解渗硫；离子渗硫

7.2 渗硫层的组织和性能

1) 组织

主要为 FeS (密排六方晶格)

2) 硫化物层的特性

- ① 硫化物为密排六方晶体结构, 具有优良的减摩、抗摩作用。
- ② 硫化物层质地疏松、多微孔, 有利于储存润滑介质。
- ③ 硫化物层隔绝了工件间的直接接触, 可有效地防止咬合的发生。
- ④ 硫化物层软化了接触面的微凸体, 在运动过程中有效避免了硬微凸体对对偶面的犁削作用, 并起到削峰填谷作用, 增大了真实接触面积, 缩短磨合时间。
- ⑤ 硫化物层的存在使接触表面形成应力缓冲区, 有效提高抗疲劳能力及承载能力。

7.3 低温电解渗硫

7.3.1 原理

75% 硫氰酸钾和 25% 硫氰酸钠, 模具为阳极, 盐槽为阴极, 电流 2.5A/cm³, 电压 0.8-2V, 温度 180-190℃, 发生化学反应 $KSCN=K^++SCN^-$, $NaSCN=Na^++SCN^-$ $SCN^-+2e=S^{2-}+CN^-$
 $Fe=Fe^{2+}+2e$ $Fe^{2+}+S^{2-}=FeS$

7.3.2 工艺

1) 工艺参数: 温度、时间、电流和电压

- (1) 温度: 190±5℃, 太低, 盐液流动性太差, 太高, 挥发性大。
- (2) 时间: 10-30min, 太短, 表面不连续; 太长, 表面粗糙。
- (3) 电流密度: 2-3.2A/dm², 太小, 深层薄, 不耐磨, 太大, 表面粗糙。
- (4) 电压, 以保证电流密度和零件表面不析出硫磺为原则每种盐液都有一个极限电量, 超过此值, 电压就会突然升高, 析出硫磺, 在盐液中加入适量的铁氰酸钾 (K₃Fe(CN)₆) 和亚铁氰酸钾, 可提高盐液通过的允许电量, 即开始析出硫磺的电压升高。

2) 低温电解渗硫的工艺操作过程

工艺流程:

- (1) 装夹具 (Cr>15% 的高 Cr 钢制作, 即采用不易渗硫的夹具)
- (2) 去油 (50-60g/l NaOH+20-80g/l Na₂CO₃ 煮沸 15-20min)
- (3) 热水煮沸数分钟去除零件表面的碱液
- (4) 酸洗 (15-30% 工业盐酸+10% 甲醛清洗 1min) 去除氧化物
- (5) 热水浸 (100℃ 开水, 以缩短渗硫时间)
- (6) 渗硫 (按选定的工艺参数进行, 可从坩埚底部通 N₂ 搅拌, 均匀温度和成分)
- (7) 清洗
- (8) 浸油 (80-100℃ 热油浸泡 30-60min, 使多孔状的渗层吸满油, 润滑, 防锈)

7.4 硫氮共渗

工件表层同时渗入硫和氮的化学热处理工艺。我们知道, 工业应用盐浴氮化和盐浴渗硫共同缺点是使用了毒性氰化物盐浴, 辅助工序多, 盐浴成分需要经常调整, 处理成本高。

7.4.1 目的

硫氮共渗的目的是为了兼顾渗硫、渗氮两者的优点。

7.4.2 工艺

盐浴法、气体法、离子法

7.4.3 组织

经气体硫氮共渗后的金相组织分为三层。最外层是 FeS，第二层是以 Fe₂~3N 为主的氮化物白亮层，第三层是氮的扩散层。FeS→Fe₃N→氮的扩散层。

7.4.4 性能

具有渗硫的低温渗氮的优点（渗层最外层的微孔组织可储存润滑油、降低摩擦系数，次层硬度较高。），抗粘着磨损及抗疲劳性能更好，进一步提高工件或模具的寿命。硬度峰值可达 HV0.051000，由表及里的硬度变化较平缓。用高速钢刀具进行了硫氮共渗处理与不处理的对比试验发现，在不润滑条件下前者使用寿命较后者提高 2 倍以上；在润滑条件下，加工低硬度零件时可提高 0.5~2 倍，加工中硬度零件（HB310~400）时可提高 1.5~6 倍。

7.5 硫氮碳共渗

于 500-600℃下，在含有活性 C、N、S 原子的介质中保持一定时间，使工件同时渗入 C、N、S 的化学热处理工艺。

硫氮碳共渗又称硫氰共渗，也称渗硫软氮化，实质是渗硫与氮碳共渗的结合。有碳的渗入，即使用低碳钢零件也能获得较好的强化效果。可赋予表面减磨、耐磨、抗咬合性能和抗疲劳性能。

7.5.1 共渗方法及工艺

硫氮碳共渗有粉末法、膏剂法、气体法、液体法和离子法。

7.5.2 组织及性能

(1) 组织

表层：硫化物层：FeS 及少量 FeS₂。

次层：白亮层，Fe₂(N.C),Fe₃(N.C)，Fe₄(N.C)含 N 马氏体及残余奥氏体。

过渡层：含 N、C 的 α 固溶体及微量的 Fe₄(C.N)。

(2) 性能

耐磨性、抗疲劳性能及耐蚀性等均有明显提高。

第八章 渗金属

8.1 概述

采用加热扩散的方法,使一种或多种金属渗入零件表面形成表面合金层,形成的表面层叫渗层或扩散渗层。以使工件表面具有某些合金钢、特殊钢的特性,如耐热、耐磨、抗氧化、耐腐蚀等。

方法: 直接扩散法和镀涂法。

首要条件: 金属原子渗入基本后,必须同金属基体形成固溶体或金属间化合物。

设计渗层成分和组织时应全面考虑的几个因素:

与渗非金属相比,金属元素的原子半径大,不易渗入,渗层浅,一般须在较高温度下进行扩散。金属元素渗入以后形成的化合物或钝化膜,具有较高的抗高温氧化能力和抗腐蚀能力,能分别适应不同的环境介质。

原子相对尺寸、异种原子间的化学亲和力、点阵类型、相对原子价及其他因素(如:温度、时间、介质等。)

渗金属的特点:

优点:

- 1) 成本低。
- 2) 渗入金属元素形成碳化物或铝的氮化物,降低摩擦系数,提高其抗咬合性,耐磨性及耐蚀性、耐热性。
- 3) 与渗B相比,渗层硬度高、脆性小。

缺点:

- 1) 处理温度高,950°C-1050°C。
- 2) 保温时间长。
- 3) 工件变形大。

渗金属的方法

主要有固体法(如粉末包装法、膏剂涂渗法等)、液体法(如熔盐浸渍法、熔盐电解法、热浸法等)和气体法。金属元素可单独渗入,也可几种共渗,还可与其他工艺(如电镀、喷涂等)配合进行复合渗。生产上应用较多的渗金属工艺有:渗铝、渗铬、渗锌、铬铝共渗、铬铝硅共渗、钴(镍、铁)铬铝钒共渗、镀钼后的铬铝共渗、镀铂(钴)渗铝、渗层夹嵌陶瓷、铝-稀土共渗等。

8.2 渗铬

渗剂: 50%铬粉+48-49%Al₂O₃+1-2%NH₄Cl

8.2.1 渗铬的机理及目的

(1) 机理: 分解、吸收、扩散

a、氯化物分解



b、生成铬的氯化物沉积在零件表面



(2) 目的: 改善钢和耐热合金的耐蚀性和抗氧化性,提高持久强度和疲劳强度;用普

通钢材代替昂贵的不锈钢、耐热钢和高铬合金钢。

8.2.2 固体粉末渗铬实际操作中应注意事项

- (1) 将原料干燥或熔烧，粒度均匀，烘干后马上使用或密封保存。
- (2) 渗箱应密封可靠，以防氧化。
- (3) 装箱前零件须经活化处理，一般用硝酸或盐酸浸泡。
- (4) 渗铬温度和保温时间可根据零件材料和要求的渗层深度等因素确定。C%<0.3%低碳钢或低合金钢采用 950-1100℃；中碳钢、高合金钢、合金铸铁、可锻铸铁 900-1000℃；高碳钢和普通铸铁 800-950℃；渗铬后应随炉冷却到 200℃空冷。
- (5) 渗铬后由于渗剂粘结，会使零件表面不平度有所变化，经清理，三角形陶瓷磨料加水在滚筒中滚磨抛光数分钟，清洗，吹干。

8.2.3 渗铬层的组织

$\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3$ 或者 $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6 + (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ 即 M_{23}C_6 、 M_7C_3 型。

(碳化物层→过渡层→贫碳层)

8.2.4 影响渗铬层深度的因素

- (1) 含碳量 : C↑, δ↓
- (2) 温度、时间 : T↑, t↑, δ↑
- (3) Me: 扩大 γ 区元素 (Nb、Ti、Mo、W、V、Cr、Si), δ↑; 缩小 γ 区元素 (Ni、Co、Mn), δ↓
- (4) 渗剂: 活性 Cr 原子↑, δ↑ (H₂ 对 CrCl₂ 和钢表面的氧化膜有还原作用, 能使钢的表面脱模, δ↑)

8.3 铬铝共渗

1) 意义:

共渗或复合渗可以使工件获得较单一扩散保护层优越的性能。铬铝共渗件有良好的抗含硫燃气腐蚀和抗高温氧化性能。

2) 渗剂及处理工艺

50%Cr、Fe 粉+50%Al 粉+1%NH₄Cl, 950℃,12-15h。

50%Cr、Fe 粉+40%Al-Fe 粉+10%Al₂O₃+1%NH₄Cl, 1050℃,8-10h。

25%Cr 粉+50%Al 粉+1%NH₄Cl+余量 Al₂O₃, 1000-1050℃,5-7h。

3) 组织特点

Al 多表现为渗铝的特点, 渗层厚, Cr 多表现为渗铬的特点, 渗层薄。

8.4 渗 V

特性: HV 可达 1850-3380, 在硫酸和磷酸中耐蚀性高, 与渗硼相比, 脆性低。

渗剂: V-Fe

组织: VC (细小均匀的白亮层) +过渡层 (贫 C) +基体

8.5 Cr-V 复合渗

比渗氮处理寿命高 3 倍以上。预先在表面镀铬, 然后在硼砂浴中渗矾, 保持渗矾的高硬度、高温抗氧化性、耐蚀性。矾在 500℃会氧化, 单一渗矾不能用于热作模具, 但 V-Cr 共渗可克服此缺点。

第九章 碳化物表面被覆处理

9.1 碳化物被覆处理的三种方法

盐浴被覆处理 (TD 法)、化学气相沉积法(CVD 法)、物理气相沉积法 (PVD 法)

9.2 强化的基本原理

在模具或工件表面形成坚实的碳化物层, 以提高其表面硬度和耐磨性。

9.3 TD 法

20 世纪 60 年代末至 70 年代初, 日本丰田汽车公司中央研究所研究出硼砂盐浴渗金属技术的专利, 并以 Toyota Diffusion Process 简称 TD 处理为商品名。该技术的学术名称是热扩散法碳化物覆层技术 (Thermal Diffusion Carbide Coating Process), 因此又称之为热扩散法碳化物覆层处理技术, 简称 TD 覆层处理技术。我国也称作熔盐渗金属。

9.3.1 形成机理

是一种利用原子扩散形成碳化物的表面强化方法。(将工件置于硼砂熔盐混合物中,) 在 900-1000℃ 下保温 2-8h, 原固溶于奥氏体或铁素体中的碳扩散至表面与金属原子形成 (数微米至数十微米的) 碳化物。该碳化物覆层可以是钒、铌、铬的碳化物, 也可以是其复合碳化物目前使用性能最高应用最广泛的是碳化钒覆层。碳化钒覆层具有极高的硬度 HV 可达 2800-3200 左右。具有极高的耐磨、抗咬合、耐蚀等性能, 覆层致密光滑与基体冶金结合可进行多次重复处理, 是目前解决冷成型模具拉伤问题最有效而经济的方法, 可提高工件寿命数倍至数十倍, 具极高的使用价值。

9.3.2 影响被覆层厚度的因素

$$D^2 = A t \exp(-Q/RT)$$

D: 涂层厚度 (um); t: 浸镀时间 (s); T: 浸镀温度 (K); Q: 碳原子扩散激活能 (KJ/mol);

R: 气体常数 (J/mol.K); A: 钢中碳量决定的常数

9.3.3 TD 覆层处理技术主要性能指标及特点

(1) TD 覆层厚度: 4-20μm, 覆层致密光滑。碳化物成分不受基体中其它元素影响, 无微孔呈白亮色, 与基体有明显区别。

(2) TD 覆层表面硬度: HV2800-3200, 具有极高的耐磨, 抗拉伤性能、热硬性、回火稳定性高, 摩擦系数小, 与金刚石耐磨性相当, 具有极高的耐蚀性能。

(3) 覆层与母材冶金结合。由于是通过扩散形成的, 所以覆层与基体具有冶金结合, 覆层与基体的结合力较镀铬和 PVD 或 PCVD 的镀钛层高得多, 使用中不会脱落, 这一点对在成型类模具上的应用极其重要。

(4) TD 覆层处理可以重复进行。

9.3.4 适应范围

适用于冷镦模, 因处理温度高, 变形大, 只适用于形状简单及精度要求不高的模具或工件。

具体来说, 可以解决或改善这样一些问题:

1) 由各类磨损所引起的模具与工件或工件与工件之间的拉伤、粘附问题, (如包括镀层在内的各类钢板或有色金属的引伸、拉延、弯曲、翻边、滚压成型等成型模具或其它有相对运动的工件表面), TD 覆层处理是目前此类问题最好的解决方法之一。

2) 因磨损而引起的工件尺寸超差等问题(如冲裁, 冷镦, 粉末冶金等模具或其它配件), 通过 TD 覆层处理后, 可提高使用寿命数倍至数十倍。

9.3.5 主要效益

1) 成型类模具而言, 由于解决了模具表面的拉伤问题, 带来的好处是: 生产中无须经常停机修模, 大幅度提高了生产效率, 改善了产品的外观;

2) 由于模具的寿命大幅度的提高, 提高了被加工产品的尺寸均一性, 提升了产品的品质;

3) 由于大幅度提高工模具或零配件的使用寿命, 节省生产成本或运行成本。

4) 摩擦系数降低, 抗咬合性能大幅度提高, 无须润滑或减少润滑或无须采用高级润滑产品。

9.3.6 优缺点

1) 优点:

受热均匀变形量小, 少无氧化脱碳, 加热快, 能很快转变工件内部组织结构, 保温性能和加热均匀性能好, 可以进行固溶处理加热, 适用性广泛, 可进行近乎无氧化的出货处理等。

2) 缺点:

工作环境恶劣, 对工件有一定腐蚀, 使用寿命相对较短, 工作空间尺寸和功率来讲, 功率较大, 尺寸较小。而且废盐对环境有些污染, 如果客户有对无氧化有较高要求的话可以考虑, 成本一般情况。

9.3.7 注意事项

TD覆层处理温度是850℃-1050℃, 是一种高温处理过程, 处理过程中必然会产生热应力; 对于钢铁材料而言一般都还会有相变过程, 相变的结果会形成相变应力和工件比容的变化。热应力, 相变应力, 比容的变化都会使工件会产生变形甚至开裂的现象。而一般TD覆层处理是模具的最终加工工序, 处理后不容许再加工, 所以TD覆层处理技术能否成功应用的关键是第一: 形成合格的表面覆层; 第二: 尽量减小工件的变形, 并杜绝开裂现象。根据经验, 要用好该技术除需要专业的指导以外还必须特别注意以下问题:

1) 材料要求: 对于各类模具, 须采用热处理微变形钢。一般推荐SKD11, D2, DC53, XW-42, Cr12MoV等高铬模具钢, 实际上目前该技术在模具上应用最多的也是此类材料; 须说明的是, 目前国产模具钢材质量参差不齐, 要是用国产的钢材, 建议用品质优良的钢材, 否则容易出现变形超差的问题。

2) 焊补问题: 在模具或工件加工过程中, 由于各种因数的影响, 有可能需要焊补。焊补过的模具或工件如要进行TD覆层处理, 对焊补材料和焊接方法有要求, 原则是焊补过后可以进行正常的淬火回火等热处理而在焊补处不出现裂纹; 否则, TD覆层处理后的工件难以保证不出现裂纹。

3) 设计方面: 截面急剧变化或内部有尖角的钢件, 热处理过程中会产生很大的内部应力, 使工件容易变形或开裂。所以要TD覆层处理的工件设计时要尽量避免截面急剧变化和有内尖角的结构。

4) 热处理: 工件的热处理状况对后续热处理变形量有重要影响。

5) 要 TD 覆层处理的工件如已做过其他表面处理, 如各类渗氮, 渗硼, 镀硬铬, PVD 沉积等, 需将原表面处理层彻底清除, 否则会影响 TD 覆层的表面质量。

9.4 化学气相沉积

9.4.1 概念

化学气相沉积 (CVD): 高温下将炉内抽成真空或通入氢气, 并导入反应气体, 以通过化学反应在金属表面形成金属间化合物。

9.4.2 CVD 过程动力学

气体输入→气体对流→气相扩散→表面吸附→表面反应→表面脱附/薄膜成核生长。

表面过程是化学气相沉积过程的核心。表面过程可以有不同的历程：

(1)表面吸附→表面反应→表面扩散→并入晶格；

(2)表面吸附→表面扩散到适当格点→表面反应。

过程可由一种途径完成；也可能两种历程同时存在，即发生平行反应。

- ❖ 平行反应情况：反应速率快的历程对总的生长速率起决定的作用，这与邻接反应恰恰相反，
- ❖ 表面成核过程也可以是速率控制步骤，但在导出表面机理与宏观速率的关系时，总是假定它是一个较快的步骤而不予考虑。

9.4.3 CVD 原理

9.4.3.1 反应原理

1) 热分解反应：在真空或惰性气氛下将衬底加热到一定温度后导入反应气态源物质使之发生热分解，最后在衬底上沉积出所需的固态材料。

2) 氧化还原反应：一些元素的氢化物及有机烷基化合物常常是气态的或者是易于挥发的液体或固体，CVD 技术中如果同时通入氧气，在反应器中发生氧化反应时就沉积出相应于该元素的氧化物薄膜。氢还原法是制取高纯度金属膜的好方法，工艺温度较低，操作简单，因此有很大的实用价值。

3) 化学合成反应：由两种或两种以上的反应原料气在沉积反应器中相互作用合成得到所需要的无机薄膜或其它材料形式的方法。与热分解法比，这种方法的应用更为广泛，因为可用于热分解沉积的化合物并不很多，而无机材料原则上都可以通过合适的反应合成得到。

4) 化学输运反应：把所需要沉积的物质作为源物质，使之与适当的气体介质发生反应并形成一种气态化合物。这种气态化合物经化学迁移或物理载带而输运到与源区温度不同的沉积区，再发生逆向反应生成源物质而沉积出来。这样的沉积过程称为化学输运反应沉积。也有些原料物质本身不容易发生分解，而需添加另一种物质（称为输运剂）来促进输运中间气态产物的生成。

5) 等离子体增强反应：在低真空条件下，利用 DC、AC、RF、MW 或 ECR 等方法实现气体辉光放电在沉积反应器中产生等离子体。由于等离子体中正离子、电子和中性反应分子相互碰撞，可以大大降低沉积温度。

6) 其他能源增强反应：采用激光、火焰燃烧法、热丝法等其它能源也可以实现增强反应沉积的目的。

9.4.3.2 热动力学原理

CVD 反应结构分解：

不同物质状态的边界层对 CVD 沉积至关重要。所谓**边界层**，就是流体及物体表面因流速、浓度、温度差距所形成的中间过渡范围。

- (a)反应物已扩散通过界面边界层；
- (b)反应物吸附在基片的表面；
- (c)化学沉积反应发生；
- (d) 部分生成物已扩散通过界面边界层；
- (e)生成物与反应物进入主气流里，并离开系统。

9.4.4 CVD 适用范围

1)模具方面的应用

CVD 的 TiN 涂层作为模具的表面保护层具有下列性能，从而显著地降低了所产生的的磨损：

- 与基体材料的结合力好，因此在成形时能转移所产生的高摩擦-剪切力。

- 有足够的弹性，模具发生少的弹性变形时不会出现裂纹和剥落现象。
- 减少了成形材料的粘着，因此降低了“咬舌”的危险。
- 好的润滑性能，它能降低模具的磨损并能改善成形工件的表面质量。
- 高的硬度，它能降低磨粒磨损。

2) 耐磨涂层机械零件方面的应用

- TiC、Si₃N₄ 涂层：耐磨性好、摩擦因数低、与基体的粘附性好，用于滑动零件（如活塞、轴承等）；
- SiC、Si₃N₄、MoSi₂ 等硅系化合物：耐磨、耐腐蚀、耐高温氧化和耐辐射，用于特殊环境中使用的材料；
- Mo 和 W 的 CVD 涂层：具有优异的高温耐腐蚀性，用于涡轮叶片、火箭发动机喷嘴、煤炭液化和气化设备、粉末鼓风机喷嘴等设备零件上。

9.4.5 化学气相沉积 TiC

1) 工艺

$TiCl_4 + CH_4 = TiC + 4HCl$ (900-1100℃ 温度下反应)

2-3h 或 10-30um 的 TiC

2) 化学气相沉积 TiC 的使用范围

(1) 只适用于含碳量大于 0.8-1.0% 的高碳钢或铸铁。

(2) 不适用作热作模具的表面处理(由于 TiC 在 400℃ 以上的氧化性气氛中会被氧化成 TiO₂，是表面硬度明显降低。

9.4.6 CVD 特点

优点：涂层形成是通过气相的化学反应形成的；涂层的形核及长大是在基体表面进行的；所有涂层的反应均为吸热反应，所需热量均靠热辐射或感应加热供给；CVD 法要求钢材的含碳量大于 0.8%；不受模具形状控制。

缺点：温度高，变形大；氢气易爆炸，且可能引起工件的氢脆；HCl 有害。

9.5 物理气相沉积

9.5.1 概念

在真空条件下，利用热蒸发或辉光放电、弧光放电等物理过程，将金属汽化成原子、分子或电离成离子沉积到工件表面。

基本过程：提供气相镀料（蒸发）、镀料向所镀制的工件输送（传输）、镀料沉积在基片上构成膜层（凝固）。

9.5.2 强化机理

用物理方法将预涂覆的物质涂覆在模具或工件表面以提高表面硬度及耐磨性的一种表面强化处理技术。

9.5.3 方法

真空蒸镀、真空溅射和离子镀。

真空蒸镀是在真空中使金属合金或化合物蒸发并凝聚、堆积在试样表面以提高其使用性能的方法。

真空溅射是利用高能粒子冲击物质（靶子）的表面，使其产生溅射现象，从靶子溅射出来的粒子堆积在试样表面。

离子镀是将蒸发源蒸发出来的粒子用某种方式使之离子化，离子与其他中性粒子一起在模具或工件表面上沉积而形成覆膜的技术。

在进行 PVD 处理时，工件的加热温度在 600℃ 以下。

物理气相沉积的三种基本方法比较

9.6 TD 和 PVD, PCVD 的优劣势

有关 TD 覆层处理技术和 PVD, PCVD 覆层处理技术的优劣势

1) 两种表面处理形成覆层的种类

(1)TD 覆层处理可以在工件表面形成硬度很高的一种或多种金属碳化物复合的覆层,其中目前应用较多的是碳化钒(VC)覆层;

(2)PVD(物理气相沉积), PCVD(物理化学气相沉积)处理技术可以在工件表面更多的表面强化相,包括金属碳化物、氮化物、氧化物或其复合的化合物;单就表面硬度,由于 PVD、PCVD 处理技术可以方便地改变覆层的成分,也可以通过改变工艺方法改变表面覆层的组织结构,所以 PVD 处理法可以形成比 TD 法更高的表面硬度;但目前 PVD、PCVD 法在模具上的应用较多的是氮化钛(TiN)、氮碳化钛(TiCN)、氮铝化钛(TiAlN)、氮化铬(CrN)一类的覆层,其硬度一般低于 TD 覆层碳化钒的硬度。

2) 两种表面处理的处理温度及对基体材料的要求

(1)TD 覆层处理是属于高温处理,温度一般是 900°C-1050°C,对于工模具为达到比较好的使用效果,一般处理后需要进行淬火回火过程,所以 TD 覆层处理技术有变形的问题,控制不好有可能会开裂问题。为减小工件变形和减少开裂倾向,对工件的材质要求比较高,一般需要采用淬火变形量比较小的高合金钢,如常用的高铬合金工模具钢 Cr2MoV, SKD11,DC53, D2 等;对于变形要求不太严格的工件对材质品质也可以要求不高,如采用 Cr12 或冶炼质量比较差的 Cr12MoV。

(2)PVD、PCVD 处理技术处理温度比较低,一般 400°C-600°C,对于钢制工件其突出优点是处理后工件变形都很小。要取得比较好的使用效果 PVD 处理对母材材质要求很高,一般应用最多的是高速钢或粉末高速钢,或是品质优良的高铬合金工模具钢如 Cr12MoV, SKD11, DC53, D2 等,要是材质不均匀或成分没有达到标准,PVD、PCVD 覆层处理以后效果难以体现。

3) 两种表面处理对前期热处理的要求

(1)需要进行 TD 覆层处理的工件,一般对工件的前期热处理没有要求,只是对于汽车组合模具,考虑各种因素要求高温回火(480°C-520°C)。

(2)需要进行 PVD、PCVD 处理的工件,一般都是工件材料已作过高温回火的零件。对于高速钢,粉末高速钢,此类材料一般都是高温回火状态使用,所以可以直接进行 PVD、PCVD 处理;对于高铬合金模具钢如 Cr12MoV,SKD11,DC53,D2 等材料,对于前期热处理必须采用高温回火(480°C-520°C)才可以进行 PVD、PCVD 处理。

4) 两种表面处理与母材的结合力比较

TD 覆层处理后覆层与母材冶金结合,使用中不容易脱落;PVD、PCVD 覆层与母材结合力有如电镀,属于机械结合,覆层结合的好坏与覆层加工厂家的水平有很大关系,水平较低的厂家有可能毫无效果,而水平较高的厂家,有可能可以满足要求。无论采用何种加工技术,TD 覆层可以承受比 PVD、PCVD 覆层大得多的应力而不会脱落。

5) 两种表面处理工艺的应用领域及效果比较

两种表面处理都可以用于提高模具寿命和解决模具表面拉伤问题。其中 TD 覆层用于受力比较大的场合,PVD、PCVD 覆层用于受力比较小的场合;对于 1mm 以上的强度高于 400MPa 的高强度钢板成型,一般采用 TD 覆层处理;厚度较薄,强度较低的可以采用 PVD 处理技术。

一般精度要求很高的工件只能采用 PVD、PCVD 处理。此外模具总体寿命 TD 覆层处理一般远高于 PVD、PCVD 覆层寿命。

第十章 表面淬火及其他表面强化方法

10.1 概述

表面淬火是将钢件的表面层淬透到一定的深度,而心部仍保持未淬火状态的一种局部淬火的方法。

10.1.1 表面淬火用材料

含碳量在 0.40~0.50%的中碳调质钢及球墨铸铁最适用于表面淬火材料。

10.1.2 表面淬火目的

在工件表面一定深度范围内获得马氏体组织,而心部仍保持表面淬火前的组织状态(调质或正火状态)以获得表面层硬而耐磨,心部又有足够塑性、韧性的工件。

10.1.3 特点

淬火工艺简单,强化效果显著,热处理变形小,设备机械化,自动化程度高。

10.1.4 表面淬火分类

要实现表面加热必须给工件以极高的能量密度来加热,使工件表面的热量来不及向心部传导,造成极大温差。一般认为若加热装置能提供 $\geq 10^2 \text{w/cm}^2$ 能量密度就可实现表面加热。

根据加热方式不同,可分为:

感应加热表面淬火(Induction hardening)、火焰加热淬火(Flame / Torch hardening)、激光表面加热淬火(Laser hardening)、电子束表面加热淬火等(Electron-beam hardening)、电接触表面加热淬火(Contact hardening)

10.1.5 表面淬火工艺原理

(一) 钢在非平衡加热时的相变特点

1) 对相变临界点的影响

(1) 提高加热速度将使 A_{c3} 、 $A_{c_{cm}}$ 线升高。当速度大于 200°C/s 时,变化趋于平缓。

(2) 加热速度对 A_{c1s} 开始点影响不大,但对 A_{c1f} 点有明显的影响,随着加热速度的提高, A_{c1f} 点显著提高。原始组织愈不均匀, A_{c1f} 形成温度提高愈多。

2) 对奥氏体晶粒度影响

提高相变区加热速度使奥氏体起始晶粒度显著细化。

原因:

◆奥氏体形核不仅在铁素体与碳化物相界,而且在 α 相亚结构边界形核;晶核尺寸仅为亚结构边界宽度 $1/10$ — $1/5$,形成极细的起始晶粒。

◆在高速加热条件下,起始晶粒度不易长大,从而细化晶粒。

◆所形成的奥氏体晶粒内部受热应力和组织应力的作用,形成许多位错胞。

3) 奥氏体成分均匀化影响

奥氏体成分不均匀性随着加热速度的增加而增加。

原因:

◆ 快速加热条件下形成的奥氏体,其含 C 量随加热速度提高而偏离其平衡成分。

◆ 大部分合金元素在碳化物中富集,从而使合金元素在快速加热时更难固溶于奥氏体并不易均匀化。

◆ 原始组织对奥氏体均匀化有很大影响。

4) 对过冷奥氏体转变及回火的影响

(1) 降低过冷奥氏体的稳定性

(2) 改变马氏体转变点 (M_s 、 M_f) 及马氏体组织形态

10.1.6 表面淬火的组织与性能

1) 组织: 淬火后可分为淬硬层、过渡层以及心部原始组织。不同原始组织表面淬火后金相组织:

- (1) 对于退火状态共析钢 (P):
- (2) 对于正火态 45 钢, 原始组织为 F+P:

2) 表面淬火后性能

- ◆ 表面硬度: 快速加热, 激冷淬火的工件表面硬度往往比普通淬火高 2~5 个百分点;
- ◆ 耐磨性: 快速加热表面淬火后工件的耐磨性优于普通淬火;
- ◆ 疲劳强度: 采用正确的表面淬火工艺可以显著提高零件的抗疲劳性能;
- ◆ 残余应力分布: 表面淬火后的残余应力大小和分布与钢种、零件尺寸、硬化层深度及加热冷却等多种因素有关。

实验表明:

- 在工件直径一定的情况下, 随着硬化层深度的增厚, 表面残余压应力先增大, 达到一定值后, 继续增加硬化层厚度, 表面残余压应力反而减少。
- 残余应力与沿硬化层深度的硬度分布有关。过渡区硬度降落愈陡, 表面压应力虽较大, 但紧靠过渡区的张应力峰值也最大; 过渡区硬度降得愈平缓, 过渡区愈宽, 张应力峰值内移且减少, 表面的残余压应力也减少。
- 残余应力的分布和钢中的含碳量有关。含碳量愈高, 残余压应力愈大。

10.2 感应加热表面淬火

10.2.1 概念

工件在交变磁场作用下产生了较高的感应电势并在表面形成涡流, 利用感应电流在零件表面产生的热效应而使零件加热称为感应加热; 将感应加热后的零件快速冷却的淬火工艺称为感应加热淬火。

10.2.2 分类

根据设备输出频率高低, 感应加热的种类: 工频; 中频; 高频、超音频; 超高频脉冲。

10.2.3 感应加热基本原理

(a) 电磁感应: 当工件放在通有交变电流的感应圈中时, 受到交变磁场作用, 其表面产生感应电动势:

$$e = -K \cdot \frac{d\Phi}{dt}$$

e —瞬时电势, V

Φ —零件上感应电流回路所包围面积的总磁通, Wb, 其数值随感应器中的电流强度和零件材料的磁导率的增加而增大, 并与零件和感应器之间的间隙有关。

$d\Phi/dt$ 为磁通变化率, 其绝对值等于感应电势。电流频率越高, 磁通变化率越大, 使感应电势 P 相应也就越大。中的负号表示感应电势的方向与 $d\Phi/dt$ 的变化方向相反。

零件中感应出来的涡流的方向, 在每一瞬时和感应器中的电流方向相反, 涡流强度决定于感应电势及零件内涡流回路的电抗。

涡流——零件在感应电势的作用下产生的电流。

$$I_f = \frac{e}{Z} = \frac{e}{\sqrt{R^2 + X_L^2}}$$

$$Q = 0.24I_f^2 \cdot R \cdot t$$

I_f —涡流电流强度, A; Z —自感电抗, Ω ; R —零件电阻, Ω ; X —阻抗, Ω

由于 Z 值很小, 所以 I_f 值很大

零件加热的热量为

$$Q=0.24I_f^2Rt$$

式中 Q —热能, J; t —加热时间, s;

需要注意的是: 对铁磁材料(如钢铁)而言, 涡流加热产生的热效应可使零件, 温度迅速提高。钢铁零件是硬磁材料, 它具有很大的剩磁, 在交变磁场中, 零件的磁极方向随感应器磁场方向的改变而改变。在交变磁场的作用下, 磁分子因磁场方向的迅速改变将发生激烈的摩擦发热, 因而也对零件加热起一定作用, 这就是磁滞热效应。这部分热量比涡流加热的热效应小得多。

钢铁零件磁滞热效应只有在磁性转变点 $A_2(768^\circ\text{C})$ 以下存在, 在 A_2 以上, 因钢铁零件失去磁性, 所以磁滞热效应不存在奇因此, 对钢铁零件而言, 在 A_2 点以下, 加热速度比在 A_2 点以上时快。

(b) 表面效应(集肤效应)

定义: 涡流强度随高频电磁场强度由零件表面向内层逐渐减小而相应减小的规律。

因此, 零件感应加热时, 其感应电流在零件中的分布从表面向中心里指数衰减, 可表示为离表面 x 处的涡流强度为:

$$I_x = I_0 e^{-\frac{x}{\Delta}}$$

式中 I_0 ——表面最大的涡流强度 (A)

x ——到零件表面的距离 (cm)

$$\Delta = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{\rho}{\mu f}} \quad \text{与材料物理性质有关的系数}$$

从式中看出: $x=0$ 时, $I_x=I_0$

$x>0$ 时, $I_x<I_0$

$x=\Delta$ 时, $I_x=I_0/e=0.368I_0$

工程上规定: 当涡流强度从表面向内层降低到表面最大涡流强度的 36.8% 即 I_0/e 时, 该处到表面的距离 Δ 称为电流透入深度, 用 δ 表示。

δ 的大小与金属的电阻率 (ρ), 相对磁导率 $U_r=u/u_0$ 和电流频率 (f) 有关:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega u_0 u}}$$

对钢而言简化为:

$$\delta = 50300 \sqrt{\frac{\rho}{uf}}$$

由式可见: 电流透入深度随着工件材料电阻率的增加而增加, 随材料的导磁率及电流频率的增加而减小。

频率越高, 电流透入深度越浅; 当频率不变时, 温度超过居理点以后, 电流透入深度显著增加。

生产上可简化为:

▲ 20℃时

$\delta_{20} = 20/\sqrt{f}$ 冷态电流透入深度

▲ 800℃时

$\delta_{800} = 500/\sqrt{f}$ 热态电流透入深度

▲可见，频率愈高，电流透入深度愈浅；频率不变时，温度超过居里点以后，电流透入深度显著增加。

10.2.4 感应加热表面淬火工艺

1) 根据零件尺寸及硬化层深度要求，合理选择设备。

(a) 设备频率选择

(b) 比功率的选择

比功率是指感应加热时工件单位表面积上所吸收的电功率。比功率选择主要决定于频率和要求硬化层深度。

设备比功率：设备输出功率与零件同时被加热的面积比。

$$\Delta P = \frac{P}{A} \quad \Delta P_{\pm} = \frac{P}{A} \cdot \eta = \Delta P \cdot \eta$$

η -设备总效率 0.4~0.6

感应加热的其他条件及感应器确定后，比功率的调整依靠感应加热装置的电参数来调整，如：阳极电压、阳极电流、栅极电流和槽路电压。

2) 淬火加热温度和方式的选择

淬火加热温度应根据材料原始组织、零件的要求来确定；一般比普通淬火温度高 30~200℃加热。

常用的加热方式有两种：同时加热法、连续加热法

3) 冷却方式和冷却介质的选择

- 最常用的冷却方式是喷射冷却和浸液冷却法。
- 对于细、薄工件或合金钢齿轮，为减少变形、开裂，可将感应器与工件同时放于油槽中加热，断电后冷却，这种加热方法称为埋油淬火法。
- 常用的冷却介质有水、油等。

4) 回火工艺

- 感应加热一般只进行低温回火，目的是为了降低残余应力和脆性，又不致降低硬度，
- 一般采用的回火方式有炉中回火、自回火和感应加热回火。

10.2.5 感应器设计简介

感应器是将高频电流转化为高频磁场对工件实行感应加热的能量转换器。

材料

感应器中电流密度可达 6000A/m²，故所用的材料的电阻率必须尽可能小，一般采用电解铜，通常用紫铜制作。

组成

有效线圈（又称施感导体）；汇流接线板；汇流条；冷却装置等。

感应圈形状与结构

感应圈的几何形状主要根据工件硬化部位的几何形状、尺寸及选择的加热方式来确定。

设计时应注意以下几种效应：临近效应、环状效应、尖角效应。

邻近效应——当高频电流在两导体中彼此反向流动或在一个往复导体中流动时，电流会集中于导体邻近侧流动的一种特殊的物理现象。频率和磁导率愈高，电阻系数愈小，这种现象愈

显著。

环状效应——高频电流通过圆柱形状、圆环状或螺旋圆柱管状件时，最大的电流密度分布集中在圆柱状（圆环状或螺旋圆柱管状）零件的内侧，即圆环内侧的电流密度最大，这种现象称为环状效应。环状效应的大小，与电流频率和圆环状的曲率半径有关。频率越高，曲率半径越小，环状效应越显著。

尖角效应——将尖角（棱角）或形状不规则的零件放在圆环形的感应器中，如果零件的高度小于感应器高度，感应加热时，在零件拐角处的尖角部位或棱角部分由于涡流强度大，加热激烈，在极短时间内升高温度，并造成过热，这种现象称为尖角效应。

感应圈尺寸的确定

感应圈管壁厚度应略大于高频电流穿透厚度。

$$\delta \approx 67 / \sqrt{f} \text{ (mm)}$$

10.3 高能量密度表面淬火

10.3.1 概述

1) 概念：在金属材料表面施以极高的能量，使之发生物理化学变化达到强化金属表面的目的。

2) 加热特点：加热速度快；可获得超细晶粒度；能进行表面快速熔化和合金化，在极短时间内可获得用一般热处理十几小时才能达到的金属渗层；能进行表面上釉处理，获得高耐蚀性及耐磨性的非晶态或微晶组织；能进行表面涂层强化。

3) 分类

根据采用的能源不同：激光束表面淬火；离子束表面淬火；电子束表面淬火；太阳能表面淬火；电火花表面淬火。

10.3.2 激光束表面淬火

激光束是一种亮度极高、单色性和方向性极强的光源。

激光束表面强化的特点：加热速度极快，淬火不需要冷却剂(即可实现自淬火)；可实现局部选择性淬火；工件几乎不发生变形；可利用激光加热进行局部合金化处理；无公害，劳动条件好，节能。

10.3.3 离子束表面强化

离子束表面强化是指在真空中，利用离子轰击进行镀膜或处理的方法。有离子镀、溅射镀和离子注入。

离子镀：在几千伏电压下，用气体离子或蒸发物质离子轰击的一种蒸发镀膜方法。

溅射镀：在离子轰击下原子或原子团逃离表面，并以一定的能量沉积在模具或工件的表面上的镀膜方法。

离子注入：在几千伏或几百伏电压下将某种元素的离子注入到模具或工件的表面。

特点：处理温度低，变形小，表面光亮，无污染，镀层纯度高、密实、孔隙少，镀层附着力强，应用较广泛，但投资大，高新技术含量大。

10.4 形变强化

分类：分为喷丸强化、滚压强化和挤压强化。

形变强化的原理：一方面，形变产生加工硬化，使工件耐磨性提高，另一方面，以上方式的形变引入压应力，并使表面质量提高从而提高工件的疲劳寿命。

喷丸强化是利用大量的珠丸（直径一般为 $\Phi 0.4 \sim 2\text{mm}$ ）以高速打击已加工完毕的工件表面，使表面产生冷硬层和残余压应力，可以显著提高零件的疲劳强度。

第十一章 稀土元素在表面强化中的应用

11.1 概述

11.1.1 稀土元素的特性

原子序数从 57~71 的镧系元素加钪 (Sc) 和 Y 的总称, 共 17 个元素。

- a、能与过渡族金属生成金属间化合物。
- b、稀土元素及化合物具有极高的化学活性。
- c、稀土元素随原子序数的增加, 其原子半径不断减小。
- d、稀土元素燃点低, 并在燃烧时放出大量的热。

11.1.2 稀土元素的作用

稀土元素在铁素体或 γ 体中的溶解度都很小所以一般钢中稀土元素的加入量一般不大于 0.30%。

a、强化作用。

稀土元素能改善表层的组织结构, 因而能强化模具表面, 主要通过以下途径来实现:

(1) 固溶强化。稀土元素的原子半径大于常见金属, 因此稀土元素在这些金属中的固溶度极低, 几乎不能形成固溶体; 由于稀土元素具有很高的化学活性, 极易与气体(如氧)、非金属(如硫)及金属作用, 生成相应稳定的化合物, 稀土元素在钢中仍有一定的固溶度, 同时导致严重的晶格畸变, 并产生球形对称的应力场, 起一定的固溶强化作用。稀土元素的微合金化是由于稀土金属的原子半径同工业金属的原子半径差异很大, 稀土金属在铁液中的固溶度很小, 很难形成固溶体, 微合金化的强韧化程度通常取决于微量稀土元素的固溶强化、稀土元素与其它溶质元素的交互作用、稀土的存在状态以及稀土对模具钢表面组织结构的影响等。

(2) 形成化合物。稀土元素在钢中的分布是不均匀的, 往往偏聚于晶界, 这是由稀土元素的高化学活性及晶界本身的特性所决定的。稀土元素除 La 以外, 能与铁形成多种化合物。当稀土元素与其它元素发生交互作用时, 除引起晶界结构、化学成分和性能的变化外, 还会影响其它元素的扩散和新相的成核与长大, 最终导致组织和性能的变化。特别是当渗入元素与钢中的其它元素形成高熔点、高硬度和高弥散度的化合物时, 将使模具的表面硬度及耐磨性大大提高。

(3) 细化晶粒和枝晶组织, 提高热塑性。稀土可细化合金的铸态组织, 使枝晶网络更为清晰, 从而改善合金的热塑性。稀土化合物微小的固态质点提供了异质晶核或在结晶界面上偏聚阻碍晶胞的长大, 为钢液结晶细化提供了较好的热力条件, 由于稀土元素的原子偏聚于晶界, 这不仅降低了晶界能, 从而降低了晶界迁移的驱动力, 阻碍晶粒的长大, 而且偏聚于晶界的稀土原子还将与晶界处的杂质原子形成稀土化合物。这一方面能对奥氏体晶界起钉扎作用, 阻碍晶界的移动, 另一方面还会使晶界强化。这都会导致渗层的强度、塑性和韧性的进一步提高。

b、催渗作用。

稀土元素可以使渗碳、渗氮、碳氮共渗、渗硼及渗金属等的速度提高 25%~30% 左右, 缩短处理时间 1/3 以上, 而且还能显著降低其处理温度, 这对于减少模具的变形与开裂倾向是极为有利的。稀土元素在表面强化中的催渗机理, 目前较为一致的看法有如下几种观点:

(1) 稀土元素能加速渗剂的分解。由于稀土元素的化学活性极强, 在共渗过程中不仅是一种很好的催渗剂, 而且还是一种很好的还原剂。它能使渗剂中的硼原子及金属原子等被还原出

来, 因而能加速活性原子的产生, 即能加速渗剂的分解。

(2) 稀土元素能加速模具(基体)表面对活性原子的吸收。由于金属表面具有宏观和微观不均匀性, 如磨痕、晶界、亚晶界、位错及空位等, 因而在表面强化过程中, 稀土元素的原子首先被吸附于金属(基体)的表面, 从而使体系能量降低。当稀土原子被吸附于金属表面后, 一部分便以活性稀土原子的形式提供稀土源, 并不断向内部扩散; 而另一部分则由于稀土元素的电负性低, 将夺取钝化膜中的氧并形成氧化物, 同时还会与其它元素形成稀土化合物。这不仅起了净化和活化金属表面的作用, 而且所形成的稀土化合物又能起到催化剂的作用。因为这种稀土化合物是一种疏松多孔性的物质, 能显著增加金属表面的活性中心, 进而加速其对渗入原子的吸收过程。

(3) 稀土元素能加速渗入原子的扩散。当稀土元素的原子渗入模具表面后, 将优先吸附于晶界、空位及位错等晶体缺陷处。由于稀土原子与其它原子及晶体缺陷间的弹性交互作用、静电交互作用及化学交互作用, 因而在稀土原子周围将形成包含渗入元素原子在内的原子团, 这种原子团可迅速达到饱和状态, 使表面浓度升高, 浓度梯度相应增大, 从而使渗入原子的扩散加速。同时, 其化学位亦随之升高, 原子扩散的驱动力增大。加之由于大尺寸稀土原子的渗入, 会导致严重的晶格畸变, 并产生大量的空位及位错等晶体缺陷, 这就为渗入原子向内扩散提供了众多的通道, 减少渗入原子扩散时所需消耗的摩擦功, 使其扩散激活能大大降低。这就是说, 由于稀土元素能改变共渗过程中的热力学条件, 并加速其动力学过程, 因而使渗速加快。

c、净化作用

在模具表面强化中, 稀土元素具有较强的净化作用。在钢洁净度不断提高的今天, 稀土元素在钢中的作用将更好地得到发挥。稀土在钢中的净化作用主要表现在: 可深度降低氧和硫的含量, 降低磷、硫、氢、砷、锑、铋、铅、锡等低熔点元素的有害作用, 一方面能与模具钢中的 P、S、As、Sn、Sb、Bi 及 Pb 等低熔点有害杂质发生作用, 形成熔点较高的化合物, 改变非金属夹杂物的组织形貌和分布状况, 另一方面还能抑制这些杂质元素在晶界上的偏聚, 从而降低渗层的脆性。

11.2 稀土-碳共渗

可降低渗碳温度, 提高渗碳速度, 有催渗作用。

11.2.1 催渗机制

- a、对气体金属表面及周围介质的净化和活化作用。
- b、促进渗剂分解。
- c、加速碳原子扩散。
- d、原子间的极化作用。

11.2.2 稀土-碳共渗工艺

- a、渗剂: 稀土 ReCl_3 +甲醇: 丙醇=2:5, 稀土化合物的加入量一般为渗剂总量的 3~5%。
- b、工艺参数: 800~900°C, 2~4h, 直接淬火。

11.2.3 稀土-碳共渗的应用效果

- a、减少工具与模具变形, 阻止奥氏体晶粒长大。
- b、渗碳时间 1~2h。
- c、可改善渗层脆性。

11.3 稀土-硼共渗

加速渗剂分解; 加速 B 原子吸附和扩散。

(1) RE-B 共渗的耐磨性较单一渗硼提高 1.5-2 倍, 与常规淬火态相比提高 3-4 倍, 而韧性则

较单一渗硼提高 6-7 倍；

(2)可使渗硼温度降低 100-150℃，处理时间缩短一半左右；

(3)采用 RE-B 共渗可使 Cr12 钢制拉伸模寿命提高 5-10 倍，冲模寿命提高几倍至数十倍。
3Cr2W8V 钢制六角螺母热作模经 RE-B 共渗后，使用寿命提高 3-4 倍。

11.4 稀土金属共渗

1、模具表面渗金属目前面临着两大难题

a、时间长

b、温度高，易变形，晶粒粗大，性能差。

2、稀土-金属共渗后的效果

a、渗速快 2~4h。

b、渗层厚，可达几十微米，与基体结合牢固。

c、处理温度低，900~950℃，A 晶粒不易长大，模具或工件变形小。