

活頁技術資料

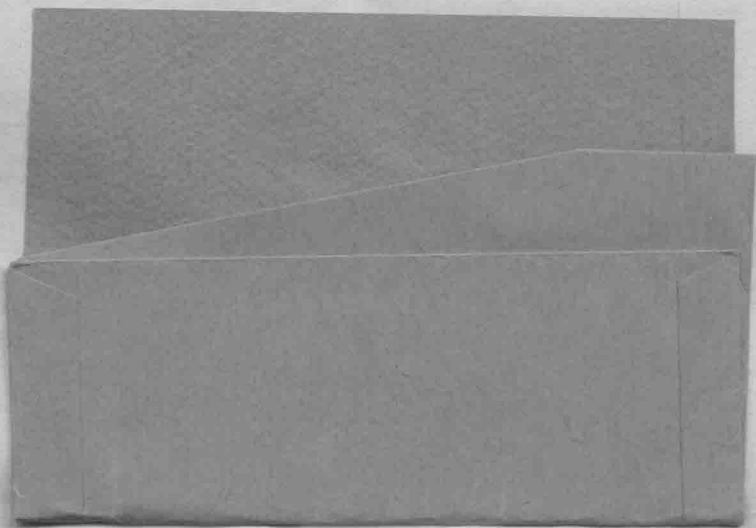
1974

第2号

洁淨氮化法

第一机械工业部情报所编

机械工业出版社



活 页 技 术 资 料

1974年第2号

(只 限 国 内 发 行)

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)
新华书店北京发行所发行 机械工业出版社印刷厂印刷

1974年10月第一版 1974年10月第一次印刷

统一书号: 15033·(内)613 定价: 0.05元

洁净氮化法

北京第二通用机械厂

一、概 述

在氮化工艺中, 气体氮化是普遍采用的一种氮化方法。这种方法是在 $500\sim 560^{\circ}\text{C}$ 温度下通入氨气(NH_3)进行长时间(60~100小时)保温的一种热处理工艺操作。经氮化处理后的工件, 具有高硬度(HV800~1200)、高耐磨、抗腐蚀、抗疲劳、变形小等优点。因此这种热处理工艺广泛地在镗床与磨床的主轴上应用, 以及一些要求性能较高的零件也是一种常用的强化方法。

气体氮化法虽然有上述的优点, 但是, 其生产准备工序较多, 对工件表面要求严格, 工艺周期长, 辅助材料消耗多, 成本高, 所以在一定程度上限制了这种氮化方法的广泛应用。近年来, 如何缩短氮化周期, 提高工艺水平, 是国内外普遍注意的热处理问题之一。

现在缩短氮化周期的途径约有以下几种:

1. 离子氮化法, 也叫辉光氮化法。这种方法需要有抽真空装置和较高的直流电压(400~600伏)设备。
2. 镀钛氮化法。利用钛能强烈形成氮化物, 以及氮化钛的高稳定性, 在 650°C 左右不发生聚集现象, 不降低硬度的特点, 在氮化前工件表面先镀上钛金属, 然后提高氮化温度, 以加速氮的扩散速度。这种方法增加了电镀工艺。
3. 合金化的方法。这种方法就是在炼钢时加入钛元素, 形成

钛系氮化钢，取代铝系氮化钢，并在氮化时提高氮化温度到 600~650°C，以达到快速氮化的目的。

但是加钛的氮化钢，要求冶炼技术高，而且由于加入了钛元素，扩大了铁素体相区，形成了铁素体组织，机械性能降低，不能满足现代机器零件的高强度要求。据了解，日本正在研究抗拉强度能达到100公斤/毫米²左右的钛系快速氮化钢。

此外还有在超声波、磁场作用下进行快速氮化的实验研究工作等等。

我厂氮化零件较多，为满足生产需要，降低成本，从现有条件出发，利用原有的钢种和设备，用简单易行的办法完成快速氮化的任务，就迫切地摆在我们的面前了。

二、快速氮化的试验

从七二年五月份起我们就开始了这方面的试验工作。我们认为，铝系氮化钢虽然氮化周期较长，但它的调质性能较好， $\phi < 80$ 毫米以下的用油， $\phi > 80$ 毫米以上的用水即能满足调质性能要求，达到较高的综合机械性能，问题是如何想法把氮化周期缩短。

我们的试验是利用现有设备，在老氮化钢 38CrMoAl 上进行的。根据氮化的全过程，分析了氮化工艺时间长的各种因素，得出了阻碍快速氮化的主要矛盾是：

(1) 氮化物聚集和提高氮化温度的矛盾

要想缩短氮化的时间，一个途径是提高氮化温度，使氮原子扩散速度加快，在较短时间内得到满意的氮化效果。但温度提高就加速了氮化物的聚集，因而使氮化硬度下降。据明克维奇著《化学热处理》一书介绍，氮化 ϵ 相在560°C分解， γ 相在650°C分解，这两相是硬度较高的相，因此，在这温度范围内氮化，其

硬度必然要降低。又据一机部情报所编《机床零件材料选用与热处理及其质量检查》一书介绍,氮化温度超过 600°C 时会降低氮化物的弥散度,而使氮化层硬度显著下降,并建议第一段温度不能超过 $500\sim 520^{\circ}\text{C}$,否则在此阶段内氮化物很容易聚集,使表面硬度降低。

我们对 38CrMoAl 的氮化物聚集情况进行了实验,把按 510°C (30小时) + 560°C (32小时) 工艺氮化后的试块,在分解的氨气中重新按 580°C 、 600°C 、 620°C 、 640°C 加热,保温 2 小时后测其硬度,可以得到硬度随温度变化的曲线 (图 1)。从图 1 中可看出,温度超过 580°C 时,其硬度值就有下降的趋势了。当温度超过 620°C ,硬度 $\text{HV} < 1000$,温度超过 640°C ,硬度 $\text{HV} < 900$ 。这就可以看出, 580°C 氮化物已开始聚集。所以提高氮化温度而氮化物又不聚集,是缩短氮化周期的关键之一。

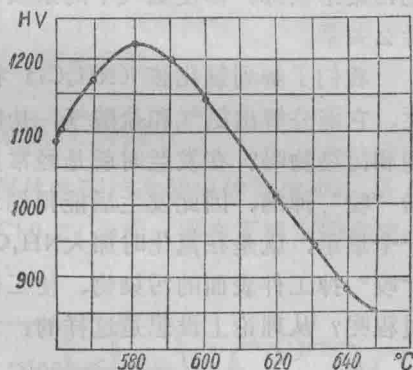


图 1 38CrMoAl 老工艺氮化后的硬度和重新加热温度的关系曲线

(2) 表面污染和缩短氮化时间的矛盾

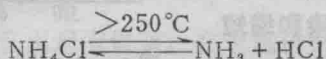
气体氮化时,氨气经干燥箱进入马弗罐,目的是想用干燥剂 (CaCl_2 , 硅胶等) 去掉氨气中的水分和杂质。但是不管怎样,氨气中的水分和杂质是不可能 100% 地去掉的,总会有一部分水和杂质随氨气进入马弗罐内。这些水分和杂质在氮化温度下,就会污染工件洁净的表面,甚至使工件表面氧化。这种污染表面的存在,阻碍了氮原子的渗入,降低了扩散速度,这就是氮化周期较长的另一个原因。所以,要

缩短氮化时间，应使工件在炉内能保持洁净的表面是另一个重要的关键。

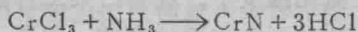
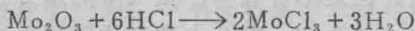
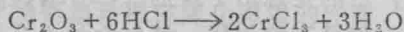
由此可见，以上两点是氮化周期长的主要原因，若解决了这两个矛盾，氮化时间就会缩短。我们就从如何保持工件在炉内有一个洁净的表面和如何提高氮化温度，突破 580°C 的束缚这两方面入手。

如何保持工件在炉内的洁净呢？使氮气保持高纯度是一种办法，但要达到氮的高纯度在实际生产中有很多困难。另一种办法是在炉内打主意，当工件在炉内表面被污染或氧化后，如有办法把污染给去掉，即使氮气中的杂质和水分被带入炉内，那也没有什么关系。

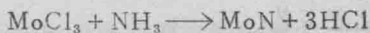
我们了解到氯化铵 (NH_4Cl) 在温度 $\geq 250^{\circ}\text{C}$ 时具有一种特性，它能分解出氨气和盐酸气，盐酸不是能腐蚀掉工件上的氧化物和污染物吗？在发兰时就是经常用盐酸把工件上的锈蚀和污点给“咬”掉的，因此发兰后能得到均匀美观的表面。这给了我们一个启示，就是在氮化时加入 NH_4Cl 是否能使其分解出来的 HCl “咬”掉工件表面的污染物，使工件表面保持洁净，以加速氮化过程呢？从理论上设想是这样的：



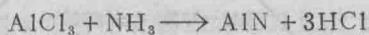
如氮化时工件表面有污染，假如是铬、铝、钼等的氧化物 ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mo}_2\text{O}_3$ 、 Al_2O_3)，那么：



氮化层



氮化层



氮化层

氧化膜被“咬”掉了，形成了氮化层和盐酸气，一部分盐酸气被带出炉外，其余的又和氧化膜起反应，如此反复就能使工件表面保持洁净，排除了再形成污染表面的可能性，从而活化了工件表面，加速了氮化过程。这种能使工件表面保持干净的氮化方法，我们取名为洁净氮化法。

这只是理论上的设想，是否合乎客观实际呢？只有通过实践来验证，于是我们进行了多次反复的实验。

三、探索性实验

我们实验时用的是II-60 气体渗碳炉改装成的氮化炉，马弗罐体积 0.2 米^3 ，一次加 NH_4Cl 0.24 公斤，盛在不锈钢的盒中，放入马弗罐底部如图 2 所示。

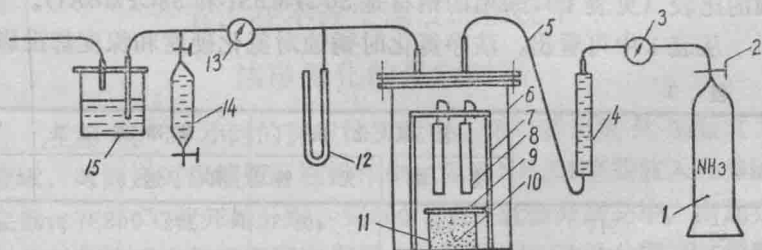
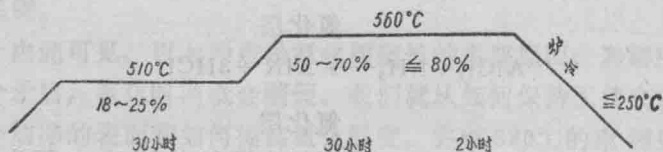


图 2 设备简图

- 1—氨气瓶；2—阀；3—压力表；4—流量计；5—进气管；
6—马弗罐；7—支架；8—工件；9—不锈钢盖；10— NH_4Cl
+ 石英砂；11—不锈钢盒；12—“U”形管压力计；13—出气
阀；14—分解率测定仪；15—泡泡瓶

38CrMoAl 氮化老工艺:



要求: 38CrMoAl HV $\geq$ 900, HV10* 850~900

厚度 $\geq$ 0.50毫米, 脆性 $\leq$ 2级

时间由原来 60 小时改为 37 小时作实验, 试块经调质处理。

结果: HV946, HV10 1030, 厚度 0.55 毫米, 脆性 1 级。

* HV10是距表面0.10毫米处的维氏硬度值

在相同的工艺下 62 小时才能达到的结果, 洁净氮化 37 小时即能满足了, 实验证明, NH_4Cl 的作用和我们预想的一样, 能够起洁净表面加速氮化的作用。

四、洁净的作用

我们还做了洁净氮化法和老氮化法的比较, 即有锈蚀和没锈蚀的比较(见表1), 采用的钢材是 30CrMnSi 和 38CrMoAl。

从表1中可看出, 洁净氮化时锈蚀对氮化硬度和深度都没影

表 1

		老 氮 化 法		洁 净 氮 化 法	
		有 锈	无 锈	有 锈	无 锈
30 CrMnSi	HV	493	493	572	572
	HV10				
	厚	0.50	0.55	0.60	0.60
38 CrMoAl	HV		980		1097
	HV10		824		920
	厚		0.60		0.68

响,而在老氮化时锈蚀虽然对硬度影响不大,但可以看出锈蚀严重地影响了氮原子向钢内的扩散,因而影响了氮化的深度,见图3、图4。从图3和图4可看出有锈蚀的老氮化的 ϵ 相特薄,而有锈蚀的洁净氮化的 ϵ 相较厚,从这里也可看出,在洁净氮化中氮原子并不受锈蚀的阻碍。这进一步证明了 NH_4Cl 中分解出来的 HCl 能够“咬”掉工件上的锈蚀,使氮原子顺利地达到金属表面。

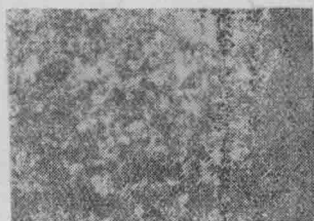


图3 有锈蚀的老氮化



图4 有锈蚀的洁净氮化

五、在不改变温度的情况下

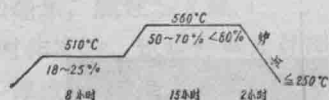
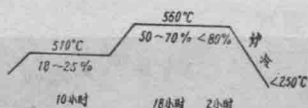
洁净氮化的最短时间

在第一次37小时的探索性实验中,可以看出氮化层超过了要求,时间还可以缩短。在操作中也发现 NH_4Cl 直接放入马弗罐底部,在 250°C 就开始分解,到 560°C 很快就会分解完毕,因此在氮化后期发现出气管不冒白烟了,这证明 NH_4Cl 已分解完,影响了氮化的结果。所以必须让 NH_4Cl 在氮化的全过程中起作用,最理想的情况是让 NH_4Cl 缓慢地分解。如何达到这个要求呢?我们把 NH_4Cl 和石英砂混合起来,再放在不锈钢的盒子里,并在盒上加盖,这样 NH_4Cl 分解后要经过比较曲折的路程才能跑进马弗罐

内，这样减缓了 NH_4Cl 的分解过程，使 NH_4Cl 能在较长的时间内起作用。

按上述想法，我们进行了实验，用0.08公斤的 NH_4Cl ，同80倍的石英砂混合。

结果如下：



30小时，HV974，HV10 946

厚度

0.60毫米

脆性

1级

25小时，HV920，HV10 946

厚度

0.50毫米

脆性

1级

从上述结果可以看出，在不变动原来工艺温度的情况下，洁净氮化的最短时间可以缩短到25小时。

六、进一步缩短洁净氮化时间的试验

经上述实验后，硬度和深度的潜力都挖掘得差不多了，只有在温度上打算盘。我们想在 NH_4Cl 气氛中氮化是否和在 NH_3 气氛中氮化一样，提高氮化温度氮化物有聚集的趋势呢？我们作了洁净氮化的最高温度和硬度变化的实验。钢材为38CrMoAl（见图5）。从图5中可看出，当洁净氮化的温度超过620°C时，其硬度才有下降的趋势，这比老氮化滞后了40°C。洁净氮化温度超过670°C时，其硬度 $\text{HV} < 1000$ ，这比老氮化滞后了50°C，洁净氮化

温度超过 700°C 时，其硬度 $\text{HV} < 900$ ，这比老氮化滞后了 60°C 。这些实验证明：洁净氮化所形成的氮化物比老氮化所形成的氮化物有更大的稳定性，因此在较高的温度下还不发生聚集，能保持较高的硬度，这给提高洁净氮化温度进一步加速氮化过程提供了有利条件。

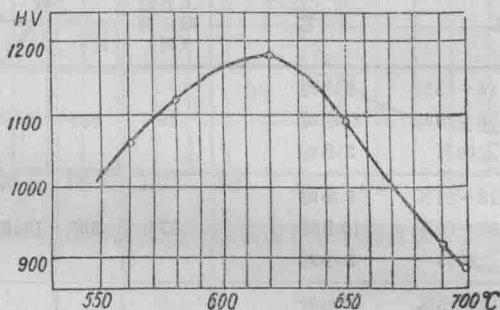


图5 洁净氮化最高温度和其硬度的关系曲线 (38CrMoAl)

我们进一步提高洁净氮化的温度作了实验。温度提高了，我们把 NH_4Cl 的量也适当地增加到 $0.10 \sim 0.15$ 公斤，和石英砂混合的比例是 $1:200$ 。几次实验的结果见表2。从表2中可以看出洁净氮化的最高温度只提高到 650°C ，但从图5可以看出，如果洁净氮化的最高温度不超过 700°C ，氮化后还是能保持较高的硬度值的，这样对氮化周期还能进一步缩短。但是因为本厂的氮化件都要求有较好的机械性能，而调质的回火温度是 650°C ，如果洁净氮化的温度超过了 650°C ，势必会影响了调质后的机械性能，降低了产品的质量，所以 650°C 是我们洁净氮化时的一个界限。从表2还可以看出一段温度没有超过 580°C ，实验证明把一段温度保持在 $530 \sim 580^{\circ}\text{C}$ 范围内，氮化后表面硬度较为理想。如果使一段温度

超过了580℃, 表面硬度就有下降的趋势, 如超过600℃氮化后, 表面硬度将激烈地下降, 见图6。因此我们在洁净氮化时一段温度稳定在580℃左右。从表2 还可以看到一段温度580℃, 二段温度650℃, 总工艺时间10 小时, 其氮化效果较理想。

表2 不同洁净氮化工艺的比较

序号	工 艺			工艺总 时 间 (时)	效 果			
					HV	HV10	深度 毫米	脆性
1	510℃	18~25%	8 小时	25	920	946	0.50	1
	560℃	50~70%	15小时					
	560℃	≥80%	2 小时					
2	530℃	18~25%	5 小时	17	907	1003	0.50	1
	580℃	50~70%	10小时					
	600℃	≥80%	2 小时					
3	560℃	18~25%	4 小时	15	1097	907	0.53	1
	600℃	50~70%	9 小时					
	600℃	≥80%	2 小时					
4	580℃	18~25%	2 小时	10	1097	920	0.68	1
	650℃	50~70%	6 小时					
	650℃	≥80%	2 小时					
5	580℃	18~25%	2 小时	8	974	885	0.67	1
	650℃	50~70%	5 小时					
	650℃	≥80%	1 小时					

把上述实验所得到的洁净氮化试块, 每磨去0.10毫米测其硬度值, 可绘出老氮化 60 小时和洁净氮化 15 小时和 10 小时的浓度梯度比较曲线。见表3 和图7。

从图7 可以看出, 老氮化的浓度梯度只在0.10毫米之前优于洁净氮化, 而0.20毫米之后洁净氮化的浓度梯度和老氮化的浓度梯度接近。这说明洁净氮化的浓度梯度能满足要求。图8 和图9

为老氮化和洁净氮化的金相组织比较。从洁净氮化的金相组织可以看出无网状氮化物和须状组织，金相也满足要求。

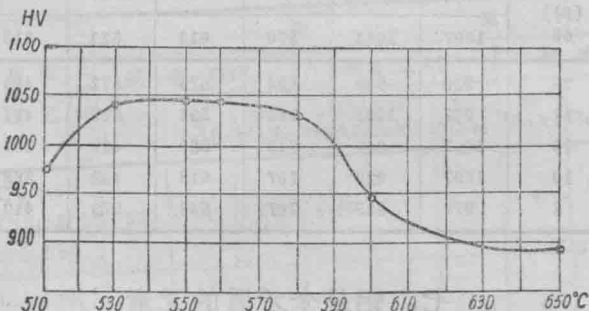


图6 洁净氮化的一段温度和表面硬度的关系曲线

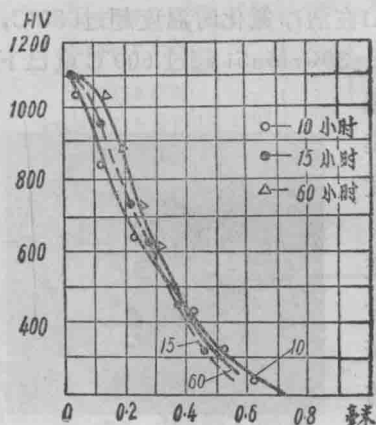


图7 老氮化60小时和洁净氮化10小时，15小时距表面不同深度的硬度变化曲线的比较



图8 38CrMoAl, 510°C (30小时) → 560°C (32小时) 两段氮化后的金相组织 (×100)

表3 不同深度处的硬度值

老 氮 化	工艺总 时 间 (时) 60	距表面不同深度(毫米)的硬度 (HV)						
		0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
		1097	1064	870	613	523	312	
洁 净 氮 化	25	920	946	894	673	572	488	296
	17	907	1003	753	592	525	464	284
	15	1097	907	743	620	429	297	284
	10	1097	920	707	613	498	368	236
	8	974	885	707	643	579	410	242

七、铝是个矛盾的元素

在洁净氮化时，我们同时还放进了 35CrMo、30CrMnSi 的试块，其氮化结果见表 4。

从表 4 中可以看出：38CrMoAl 在洁净氮化时温度超过 650°C，硬度才有下降的趋势，而 35CrMo、30CrMnSi 超过 600°C 就已下降了。这证明，在 NH_4Cl 气氛中氮化所得到的氮化铝有强烈地抗聚集能力，它较为稳定，在较高的温度下还能保持较高的弥散度，而 Cr、Mo、Mn、Si 等元素的氮化物抗聚集能力就较差。从表 4 还可以看出，在相同的工艺下，35CrMo 所得到的氮化层始终比 38CrMoAl 的要厚，而硬度始终比 38CrMoAl 要低。这证明钢中的铝元素虽然有强烈地形成氮化物的倾向，而氮化后表面的高硬度完全依靠 AlN 来支

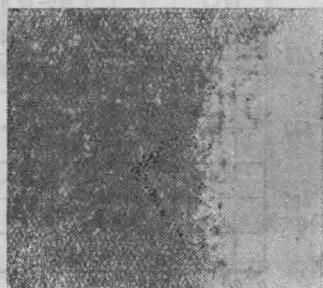


图9 38CrMoAl, 580°C
(2小时)→650°C(8小时)
两段氮化后的金相组织
(×100) NH_4Cl 0.03公斤

持；它在洁净氮化时所形成的氮化铝有较高的稳定性，抗聚集的能力比较强烈。但它又是一种强烈地阻碍氮原子扩散的元素。

表 4 不同钢种洁净氮化后的比较

氮化 最高 温度 ℃	洁 净 氮 化 工 艺	工 艺 总 时 间 (时)	结 果								
			硬 度 (HV)			深度(毫米)			脆 性 (级)		
			38Cr MoAl	35 CrMo	30Cr MnSi	38Cr MoAl	35 CrMo	30Cr MnSi	38Cr MoAl	35 CrMo	30Cr MnSi
560	510℃ 8 小时										
	560℃ 15 小时	25	920	642	542	0.50	0.63	0.42	1	1	1
	560℃ 2 小时										
600	530℃ 5 小时										
	580℃ 10 小时	17	907	734	690	0.50	0.55	0.40	1	1	1
	600℃ 2 小时										
640	550℃ 3 小时										
	620℃ 7 小时	12	1048	585	514	0.53	0.70	0.56	1	1	1
	640℃ 2 小时										
650	580℃ 2 小时										
	650℃ 6 小时	10	1097	585	572	0.68	0.70	0.55	2	1	1
	650℃ 2 小时										
700	650℃ 2 小时	4	894	488	421	0.46 ~ 0.50	0.70	0.45	1	1	1
	700℃ 2 小时										

八、几个值得注意的问题

1. “鳞剥”问题

洁净氮化时加入的 NH_4Cl 量必需注意，在U-60炉0.2米³的马弗罐体积内加入0.24公斤的 NH_4Cl ，（平均1.2公斤/米³），氮化时出气管发现有严重地堵塞现象，阻碍了氮化的正常进行。因

为 NH_4Cl 的分解是一个可逆的反应,分解的 NH_3 和 HCl 遇冷($\leq 300^\circ\text{C}$)后会重新凝固成固体的 NH_4Cl ,这些 NH_4Cl 沉淀在出气管中,就堵塞了管路,影响了操作。

另一方面,如 NH_4Cl 加入过量,氮化后工件表面氮浓度过高,工件就会产生在外力微弱的作用下自行剥落的现象,我们称之为“鳞剥”现象。见图10所示白色部分。所以 NH_4Cl 必须加入适量,按马弗罐体积计算,每立方米放 NH_4Cl 0.5~0.7公斤为合适。(注:在小于 600°C 氮化时)。

2. 网状氮化物和浓度梯度“突降”问题

在实验过程中我们发现有时会出现网状氮化物,并在磨去0.15~0.20毫米后硬度值有突然下降的现象,我们称之为“突降”现象。这是什么原因呢?我们进行了研究,发现在相同的工艺温度下,网状氮化物的产生和加 NH_4Cl 有关系。不加 NH_4Cl 的没有网状氮化物,而加 NH_4Cl 的可以清晰地看见网状氮化物(NH_4Cl 0.15公斤)。如果把 NH_4Cl 的加入量改成0.03公斤,那么氮化后网状氮化物即消失,出现了正常的金相组织。这证明在相同的工艺温度下,网状氮化物的出现和 NH_4Cl 的加入量有关,见图11。

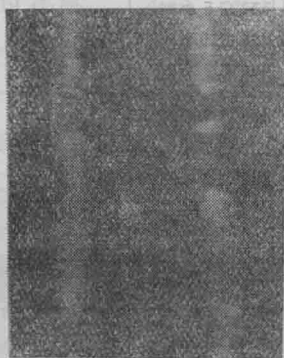


图10 NH_4Cl 加入过多, 洁净氮化后的“鳞剥”现象

我们又发现,在加入 NH_4Cl 的量一定时(0.15公斤),网状氮化物的产生又和氮化时的最高温度有关系, 600°C 时没有网状氮化物,而 620°C 、 640°C 、 650°C 均产生了网状氮化物。所以网状氮化物的产生应辩证地看。在 600°C 以下洁净氮化时,不易产生网状

氮化物，因此这时加入的 NH_4Cl 量不用严格地限制，以每立方米的马弗罐体积加入 NH_4Cl 0.5~0.7公斤为合适。但当超过600℃洁净氮化时，就必须严格地控制 NH_4Cl 的加入量，以每立方米的马弗罐体积加入 NH_4Cl 0.20~0.30公斤为合适。

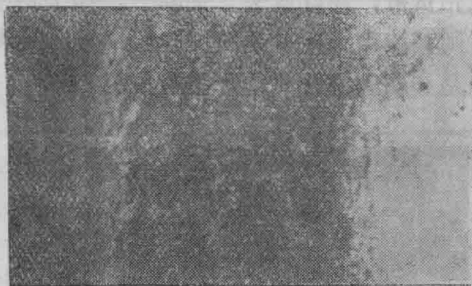


图11 38CrMoAl, 580℃ (2小时)→650℃
(8小时) 洁净氮化 NH_4Cl 0.03公斤

网状氮化物基本是富氮相 ϵ 和 γ' 相。这种富氮相的扩散形式有两种，一种是沿晶间扩散，一种是沿晶内扩散，在任何情况下都是以其中的一种扩散形式为主。当温度高、氮浓度大时，富氮相的扩散形式以晶间扩散为主，尤其是在铁-铝、铁-砷的合金中这种现象更为明显。因此当温度高， NH_4Cl 量加得多的情况下，在38CrMoAl钢中就形成了网状氮化物。网状氮化物和其它的如网状碳化物不同，它是在扩散中形成的，而不是在冷却过程中从晶界上析出来的，因此冷却方式改变不了它的形状。

铁-铬、铁-钼合金和铁-铝合金不同，它的富氮相的扩散形式是以晶内扩散为主。因此当相同的工艺温度下，装入的 NH_4Cl 量相同时，38CrMoAl钢中已经形成了网状氮化物，而35CrMo钢中还远无网络的痕迹，见图12。

随着网状氮化物的出现在硬度梯度上会出现“突降”现象。