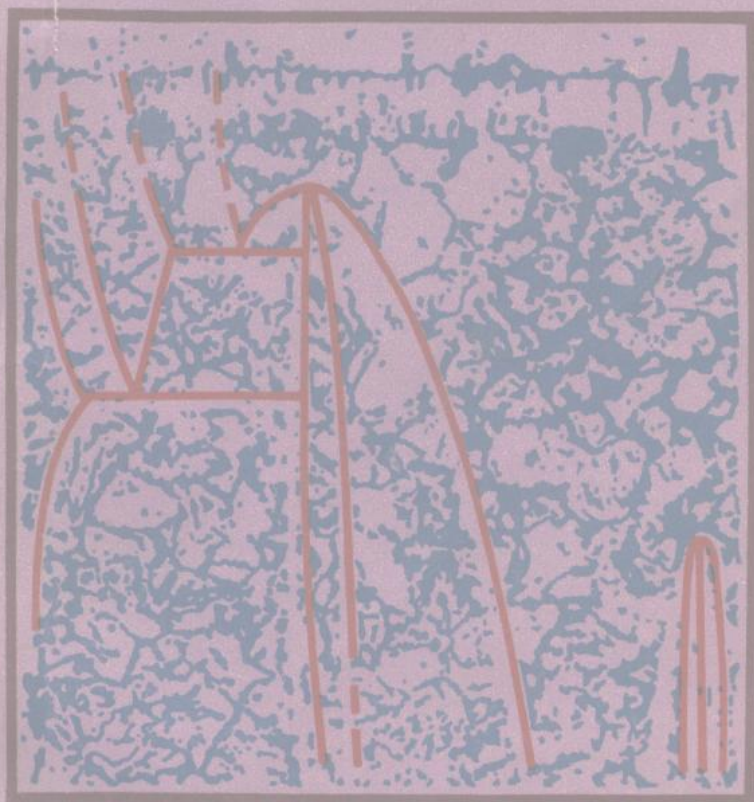


钢 的 氮 化

郭 铮 匀 译



179
8

76.17/
38/

钢 的 氮 化

郭铮匀 译



国防工业出版社

内 容 简 介

本书叙述钢氮化的一般理论和工艺过程,详细说明了在气体和液体介质中的氮化工艺以及结构钢、工具钢、铸铁和陶瓷金属氮化时各种工艺因素的影响;综述了使氮化工艺日趋完善的一些研究工作的成果,并介绍了新的氮化工艺,如辉光放电氮化、高温氮化、可控氮化、渗氮淬火强化等。

本书可供从事金属研究和热处理工作的技术人员、工人及高等院校热处理专业的师生参考。

АЗОТИРОВАНИЕ СТАЛИ
Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган
«МАШИНОСТРОЕНИЕ» 1976

*

钢 的 氮 化

郭锦匀 译

*

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业登记证出字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

850×1168¹/₃₂ 印张 8 197 千字

1979年10月第一版 1979年10月第一次印刷 印数: 00,001—18,000册

统一书号: 15034·1830 定价1.05元

前 言

《钢的氮化》是一本专著。书中详细地阐明了氮化处理的基础理论：叙述了铁-氮系统及铁-碳-氮系统状态图、铁及合金化铁合金氮化层的形成机理和动力学。其中关于含氮马氏体相变动力学及渗氮淬火强化工艺的理论 and 效果方面的论述，也是有参考价值的。

书中既叙述了一般的气体和液体氮化工艺，也介绍了六十年代获得应用的一些新的工艺方法。如辉光离子氮化、韧性氮化、压力氮化、沸腾床氮化和短时间气体氮化（包括天然气、吸热式和放热式气体）在氮化工艺中的应用。其中也指出了可控氮化工艺的途径，可以像可控气氛渗碳一样，从而使该工艺更加趋于完善。

书中结合结构钢、工具钢、铁素体钛钢、马氏体时效钢、奥氏体弥散强化钢、耐腐蚀钢、耐热钢、热强钢、铸铁及陶瓷金属的氮化工艺规范和零件处理的实例，说明采用各种工艺方法处理后在耐磨性、抗擦伤性能、抗粘合性能、接触疲劳性能、冲击或交变载荷下的持久强度和耐腐蚀性等使用性能方面的效果。从而说明了在一定使用条件下应合理地选择氮化层的深度、组织和相成分及可控氮化工艺方法的重要意义。

随着一系列的新型氮化工艺方法的发展和应用，不断出现新型氮化设备和控制仪器。本书也简介了一些综合性及专用设备和仪器的原理和简图。

本书在序言中介绍了氮化工艺发展简史及概述，我们相信广大读者对于这种过分的“民族优越感”会给予有力的批判。另外本书有一定的局限性，其中并没有介绍催渗氮化、真空氮化等许

多先进工艺方法。书中介绍的一些液体氮化方法也由于存在许多致命的缺点，在我国已基本淘汰。

由于译者水平所限，译文中难免存在曲解和错误之处，希望多加指正和批评。

本书在翻译中得到李祖华同志的大力帮助。也曾得到西北工大、西安交大和陕西机械学院的张宝昌系主任、康沫狂教授、俞德刚副教授和其他老师的关注和鼓励，表示深切感谢。

译者

目 录

第一章 氮化层形成的一般规律	7
§ 1. Fe-N 系统	7
§ 2. Fe-C-N 系统	10
§ 3. 合金元素与氮的相互作用	12
§ 4. 铁中氮化层的形成机理和动力学	17
§ 5. 在合金化的铁合金中氮化层的形成机理和动力学	30
§ 6. 氮化层中的相变	42
第二章 钢和铸铁的气体氮化	51
§ 1. 结构钢的氮化	51
§ 2. 铁素体钛钢的氮化	66
§ 3. 工具钢的氮化	69
§ 4. 马氏体时效钢的氮化	71
§ 5. 铁素体和奥氏体耐腐蚀及热强钢的氮化	78
§ 6. 非磁性奥氏体弥散硬化钢的氮化	85
§ 7. 铸铁的氮化	87
§ 8. 防腐蚀氮化	97
§ 9. 渗氮淬火	99
第三章 气体氮化工艺学	104
§ 1. 氮化零件的预先热处理	104
§ 2. 钢的防氮化	105
§ 3. 氮化前零件的准备	106
§ 4. 氮化工艺	108
§ 5. 氮化设备	115
§ 6. 氮化缺陷及其预防	131
§ 7. 氮化零件的质量检查	134
第四章 强化气体氮化	136
§ 1. 高频感应电流加热氮化	136

§ 2. 在超声波场内氮化	138
§ 3. 在沸腾床中氮化	139
§ 4. 高压下氮化	140
§ 5. 辉光放电氮化	140
1. 离子氮化时扩散层的形成	142
2. 调质结构钢的氮化	144
3. 马氏体时效钢的氮化	148
4. 耐腐蚀钢的氮化	149
5. 铸铁的氮化	149
6. 辉光放电氮化工艺和设备	150
第五章 液体介质中的氮化	160
§ 1. 氮化过程的化学反应	161
§ 2. 结构钢的氮化	164
§ 3. 工具钢的氮化	176
§ 4. 耐腐蚀钢、耐热钢和热强钢的氮化	182
§ 5. 铸铁的氮化	184
§ 6. 陶瓷金属的氮化	186
§ 7. 工艺过程和设备	188
1. 在氰化物-氰酸盐的熔融物中氮化	188
2. 在氰化物熔盐中氮化	203
3. 在异尿素为基的熔盐中氮化	208
4. 在亚硝酸钠熔盐和水溶液中氮化	210
第六章 短时间气体氮化	214
§ 1. 在氨气中氮化	214
§ 2. 在氨和氮的混合物中氮化	219
§ 3. 在含氧气体附加剂的氨中氮化	220
§ 4. 有含碳气体附加剂的氮化	221
1. 在氨和天然气混合物中的氮化	224
2. 用三羟基三乙胺氮化(低温氮碳共渗)	229
3. 具有含硫物质附加剂的氮化	233
4. 在氨和吸热式气体混合物中氮化	234
5. 在氨和放热式气体混合物中氮化	237
参考文献	241

序 言

关于氮化处理的早期报导可以追溯到公元前 415 年印度德里的圆柱建筑, 该圆柱具有很高的耐腐蚀性就是因为其表面覆盖着一层氮化物薄膜[●]。

最早系统研究氮化工艺是在 1905~1914 年间进行的。

在 1905~1908 年已确定了铁和氮相互作用的可能性, 发现在氨的气氛中加热时能提高铁和钢的表面硬度及耐腐蚀性⁽⁷⁾⁽⁴⁵⁾。

在 1907~1914 年俄国科学院院士 H. П. 契热夫斯基最先对氮化过程动力学规律、含氮铁合金的结构和性能等进行了详细地研究^[124]。

H. П. 契热夫斯基的著作中曾对氮化工艺的温度规范和采用氨作为饱和气体提出了建议。H. П. 契热夫斯基的实验室设备原理图及其采用的实验方法, 已成为设计上解决现代化的氮化设备和实现这一工艺过程的基础。他还确定了铁的氮化处理最佳温度为 450~600°C, 并指出当温度高于 800°C 时, 在部分分解氨的气氛中不能生成氮化层。他最先对氮化铁金相学进行了详细研究, 确定在扩散层表面上形成氮化物 Fe_2N 的多晶组织, 发现了在 600°C 氮化后生成含氮浓度为 2.02% 的氮化层, 该层后来被称为《褐锰矿》。在契热夫斯基的著作中研究了铁-氮系统的临界点, 叙述了铁、锰、铝氮化物的性质以及用铝粉直接氮化可得到铝的氮化物 AlN 。

H. П. 契热夫斯基首先论述了含氮的铁能进行热处理的思想, 指出了铁-氮系统合金可像铁-碳系统合金那样处理后得到氮

● 据推测, 当大气中含有较高的氨并与印度的亚热带气候相结合时, 能够在圆柱的表面得到铁的氮化物保护层。

化马氏体。

20年代初德国工程师 A. 弗里把氮化工艺发展到新阶段, 1923年他提出了专门的氮化钢-渗氮硬化钢, 这种钢经氮饱和后具有很高的表面硬度^[144], 并创建了铬镍铝渗氮硬化钢, 这种钢具有很高的物理、机械综合性能^[45, 129]。

专门氮化用钢的研制成功决定了把氮化处理这一工艺广泛用于机械零件表面强化的工业中。

为了提高钢和合金的硬度、耐磨性、抗擦伤性以及疲劳极限和耐腐蚀稳定性, 采用氮化处理证明是经济合理的。

当时对氮化工艺的理论研究已很广泛, 1923年 A. 弗里又建立了第一个铁-氮状态图^[144], 取得了氮在铁中溶解度的首批资料, 确定了氮化物 Fe_4N 和 Fe_2N 的生成范围, 指明了铁氮合金中存在磁性转变和共析转变。稍后, 1930年 E. 列列尔, O. 埃津胡特和 Д. 卡乌坡提出的状态图也包含了 A. 弗里的状态图大部分的特征要点^[45]。

最新和最完善的铁-氮系统状态图则是由 B. 帕拉尼坡和其他人建立的^[178]。

Д. 凯斯捷尔对含氮铁素体时效过程的研究, A. 勃拉木列和 Г. 图尔聂尔对在奥氏体中氮扩散的研究以及 B. 包泽和 M. 加乌基斯对氮化奥氏体过冷转变研究的著作, 都促进了对氮化过程的认识。

B. 包泽和 M. 加乌基斯建立了共析成分的含氮奥氏体等温转变图, 指出了 Fe-C 和 Fe-N 系统转变动力学的相同性, 并确定了含氮马氏体的晶格常数。

B. 帕拉尼坡, 包列里乌斯, H. C. 阔尔尼和 E. T. 图尔克都详细地研究了纯铁中氮的溶解度^[126, 129]。Ю. M. 拉赫金首先确定了氮化时扩散层中各种相内氮的扩散常数^[66]。A. B. 斯米尔诺夫则提出了氮化时能够进行反应的热力学分析^[129]。

氮化过程的工业应用是沿着改善工艺、寻找强化化学热处理

新的饱和介质、改善扩散层的性能和扩大氮化处理应用范围的方向发展的。

在苏联Н. А. 明克维奇, А. Н. 明克维奇, И. Е. 康托罗维奇, Ю. М. 拉赫金, И. Ф. 阿凡斯基, О. И. 岳尔, С. Ф. 尤尔耶夫, А. В. 斯米尔诺夫, Д. А. 波罗什金, В. И. 波罗斯维里, А. А. 尤尔盖松等制定了工业应用的氮化工艺并使其规范最佳化。

И. Е. 康托罗维奇曾研究了二阶段和三阶段氮化方法, 总过程时间可缩短 $\frac{1}{2} \sim \frac{3}{5}$ [129]。他又首先发现在被氮化的制品中有巨大的内应力, 并提出减少扭曲的建议。С. Ф. 尤尔耶夫完成了氮化时变形的研究 [130]。

1939年В. Д. 亚赫尼诺伊, В. И. 波罗斯威里内, А. Н. 明克维奇研究了防腐蚀氮化并作为保护钢免于腐蚀的方法应用到生产中。

为了改善氮化层的性能和提高经济效果, А. В. 斯米尔诺夫, А. Н. 明克维奇及其同事们曾提出氮化过程采用冲淡的氨气, 用氨冲淡的氨气能够减少脆性和增加扩散层深度 [131]。将用过的渗氮气体去稀释氨是简单而经济的方法, 为此只要把一个炉子的气体出口连接到另一炉子的入口即可 [66]。为在氨和氮的混合物里实现气体氮化工艺自动化, А. В. 斯米尔诺夫, В. В. 捷木包夫斯基, Л. В. 别洛鲁切夫及其他人创制了自动分解器, 它可根据给定的规范调节炉内氨的分解度 [5]。

1931年苏联在发展气体氮化的同时还研究并应用了液体氮化 [107]。在30年代对液体氮化采用了氰化钾盐分解为基础的方法并用这种方法强化工具钢, 用这种化学热处理可提高工具寿命0.5~3倍。

50年代德意志联邦共和国提出了在氰化物-氰酸盐熔融物中通空气为基础的新液体氮化方案(软氮化《тенифер-процесс》) [127]。这种工艺成功地用于处理很多钢种, 从结构钢到热

强钢。为了减少液体氮化工艺的毒性，提出了以硫氨（尿素）为基础的和工艺上毒性很小的盐浴，又制定了短时间气体氮化工艺^[55]。

短时间气体氮化是在氨，氨与氮的混合物、氨与含碳气体（天然气，吸热式气氛，放热式气氛等）中进行的。

对活性氮来源的发掘，导致了对辉光放电氮化工艺的研究。

Б. 别尔格哈乌兹获得了稳定强电流辉光放电方面的第一个专利权。并于五十年代到六十年代在德意志联邦共和国，法国，瑞士开始了工业应用。目前已研制出功率高达 150 千瓦的系列装置，能够处理长达 12 米的大型零件。采用离子氮化能够使工艺时间缩短 $\frac{1}{2} \sim \frac{4}{5}$ ，使扩散层的成分更趋合理，从工艺上保证了氮化过程的自动化和改善氮化层的质量^[72]。

在苏联半工业用的辉光放电氮化设备是由莫斯科航空发动机研究院制造的^[72]。

目前氮化工艺已广泛地应用于各种工业部门，可以提高各种零件，如气缸套，曲轴和凸轮轴，金属切削机床主轴、冲压和切削工具，汽轮机等零件的使用可靠性。

后来，可处理的金属材料品种又有了显著扩大。А. Г. 安德烈耶娃和 М. Ф. 阿列克塞科^[2]，А. А. 尤尔根索^[129] 又对热强钢和抗腐蚀钢的氮化进行了综合研究，为将此工艺应用于工业上成功地处理那些在受腐蚀性介质侵蚀以及磨损和高温条件下工作的零件而创立了开端。

Г. В. 沙木索诺夫，Ю. М. 拉赫金及其同事们对难熔金属和合金的高温氮化工艺进行了研究。用氮与表面的钛、钼、铌、钒化合能够提高表面的耐腐蚀性，耐磨性，热强性和其他使用性能并可以推荐到工业生产中予以试验^[69]。可以预想用由氮化得到铝、硼、铬、铌的氮化物强化表面的制品可应用到各种技术领域^[113, 114]。

目前，在各种饱和气氛中，已能在很宽的温度范围内进行氮化

处理。

一般把低于 600°C (低于 Fe-N 状态图上共析转变点) 的氮化称为低温氮化, 而高于 600°C 则称为高温氮化。

钢在低温氮化时, 在各种饱和介质中都优先进行氮的扩散, 而扩散层的组织和相成分由 Fe-N 状态图确定[●]。

钢在高温 ($>600^{\circ}\text{C}$) 氮化时仅应用氮和氨 (或各种含氮气体混合物) 作为饱和介质。在含有碳的气体〔盐〕中, 在该温度范围内可实现氮碳同时扩散并把这一过程称为氮碳共渗[●]。

各种氮化工艺过程的方案表示在如下的方框图中。

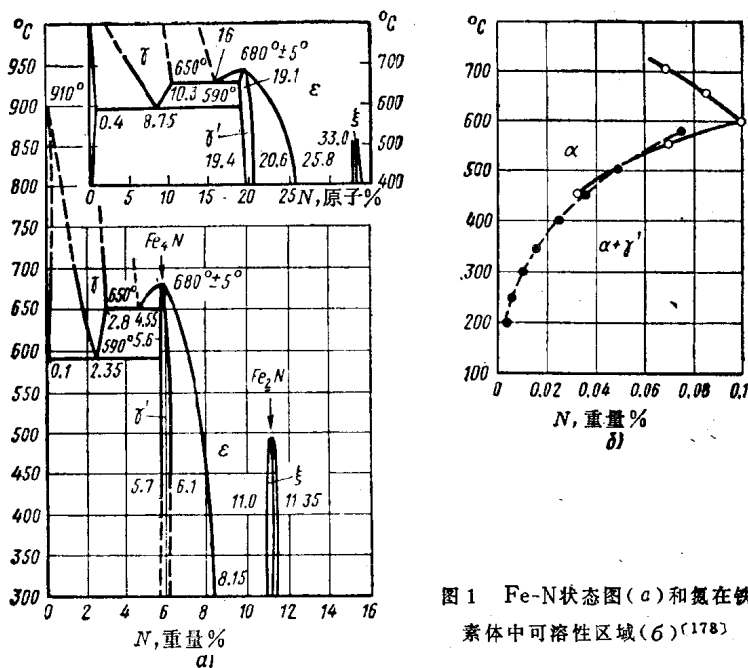
● 按 C3B 分类——氮化或碳氮共渗。

● 按 C3B 分类——氮碳共渗。

第一章 氮化层形成的一般规律

§ 1 Fe-N 系统

在稳定的 Fe-N 平衡系统中, 存在氮在铁中的 α 与 γ -固溶体和气态氮。高氮化合物(氮化物)分解时析出氮, 在高压下形成的氮集聚在晶格的缺陷部位(如位错、晶粒边界等), 开始时氮为原子状态, 而后为分子形式^①。可是, 正如 Fe-C 系统那样, 在大多数情况下是不平衡状态, 而亚稳定的 Fe-N 系统如图 1 所示, 在亚稳定的 Fe-N 系统中生成下列的相(见图 1 和图 2)。



● 在氮化时这是疏松和裂纹等缺陷的起源。

α -相是具有体心立方晶格的含氮铁素体(图2),晶格常数(取决于含氮量)为 $2.8664 \sim 2.877 \text{ \AA}$ 。氮位于 α -铁晶格的八面体间隙中。在共析温度下 α -相中氮的溶解度不超过 0.11% ,降低到室温时氮的溶解度只有 0.004% (见图1 σ)。含氮铁素体是铁磁体。

γ 相(含氮奥氏体)具有面心立方晶格,氮原子无序地分布在八面体的间隙中。 γ 相的晶格常数取决于含氮量,见图3 a 。氮在 γ 相的最大溶解度为 2.8% (见图1 α)。

在温度为 590°C 时 γ -相发生共析转变即 $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ 。在较大的过冷度条件下 γ -相发生位移马氏体相变,含氮马氏体(α' -相)是氮在 α -铁中的过饱和固溶体。

含氮马氏体具有正方形的体心晶格(见图2),氮原子在其中分布位置,相应于单位晶胞棱边的中间,并引起铁结晶格的畸变(见图2),马氏体晶格常数的变化见图3 σ 。在同样的原子对比下含氮马氏体正方度比含碳马氏体小。在 α' -相回火分解时开始形成亚稳定的 α'' -相, α'' -相相当于氮化物 Fe_{16}N_2 (在100个铁原子中有12.5个氮原子),而后生成氮化物 Fe_4N , α'' -相的结构表示在图2上,它具有很大的单位晶胞和扭曲的伪奥氏体面心立方结构形式。

α'' -相的单位晶胞是8个扭曲的原来是 α' -相体心立方晶格的晶胞(见图2),氮原子分布在 $(0\ 0\ 1/4)$ 和 $(1/2\ 1/2\ 3/4)$ 的位置上,相当稀少,但有序的占据八面体全部间隙的 $1/24$ 。自由氮原子可能占氮位置的一半。化合物 Fe_{16}N_2 的 α'' -相的晶格常数具有下列数值: $a = 5.72 \text{ \AA}$ 和 $c = 6.29 \text{ \AA}$ 。

γ' -相相应于以氮化物 Fe_4N 为基的固溶体。在 590°C 时单相区(见图1)位于含氮量为 $5.30 \sim 5.75\%$ 的范围,使 γ' 相由铁原子结晶为面心立方晶格,氮原子有序地分布在单位晶胞中心 $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ (见图2)^[2]。

从铁一边计算晶格常数为 $a = 3.791 \text{ \AA}$ 而从氮的一边算晶格常

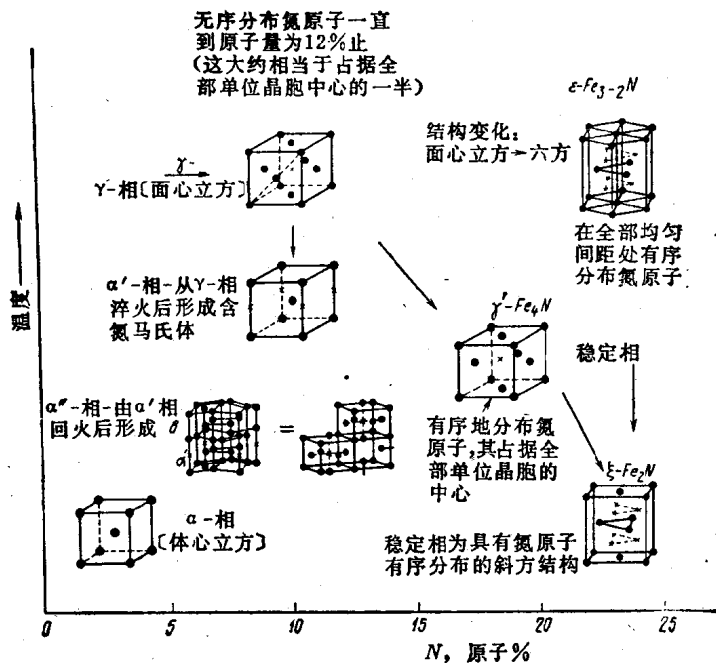
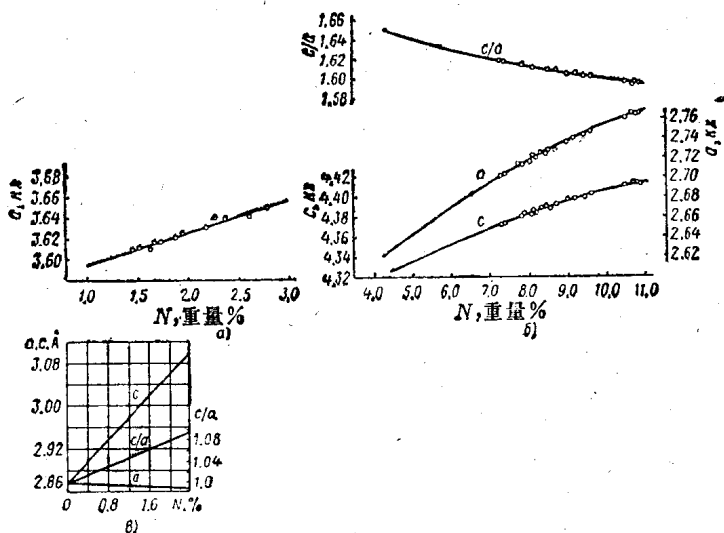
图2 Fe-N系统中相的结晶结构⁽⁴¹⁾

图3 含氮量对含氮奥氏体晶格常数的影响(a), 氮含量对ε-相晶格常数的影响(b)和氮含量对含氮马氏体晶格常数的影响(c)

1107571

数为 $a = 3.801 \text{ \AA}$ (见图 2)。 γ' -相为铁磁体, γ' -相的稳定性仅至 670°C , 在更高的温度下它转变成 ε -相。

ε -相是以氮化物 Fe_{2-3}N 为基的固溶体, 存在于 $4.55 \sim 11.0\%$ 的很宽浓度范围内 (见图 1 和图 2)。它的结晶组织基础是呈紧密六方排列的铁原子, 氮原子分布在形成类石墨晶格的八面体间隙中。 ε -相晶格常数的变化取决于氮含量 (见图 3 6)。 ε -相在 650°C 发生共析分解成为 $\gamma + \gamma'$ -相, 氮含量为 4.5% 。 ε -相为铁磁性物质。

ξ -相 (Fe_2N) 为斜方晶格, 氮原子呈有序分布。 ξ -相的结晶结构可以认为是 ε -相扭曲的变体 (伪六方晶格)。由于较大量的氮原子引起铁原子位移, 在 ξ -相中氮原子排列是比较紧密的。 ξ -相的单相区不大 ($11.07 \sim 11.18\% \text{ N}$)。高价的氮化铁在用氢气平衡时, 稳定温度可达 450°C , 但在更高温度的氢气中则甚至在含氢不太多的情况下也会分解。

ε -相, γ -相和 α -相及它们的分解产物, 如图 4 所示, 硬度不太高, α' -相的硬度是 $H_{50} 700 \sim 800$; ε -相在大气和淡水中具有较高的耐腐蚀稳定性和抗磨损性能。

ε -相的电化学电位为 $0.12 \sim 0.15$, 这一电位是根据 NaCl 溶液中与饱和的氯化亚汞电极的比率 (电极+, 试样-) 确定的。在 ε -相范围内氮浓度的变化不影响它的耐腐蚀稳定性。氮化层在酸中容易溶解。含氮量高的 ε -相 ($10 \sim 11\%$) 为脆性物质。

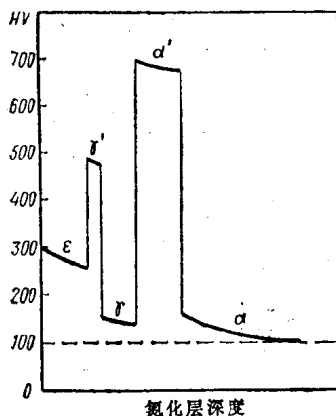


图 4 Fe-N 系统中相的硬度 (虚线表示氮化前铁素体的硬度)

§ 2 Fe-C-N 系统

在钢氮化或往钢中同时扩散氮和碳的情况下 ε -相具有碳氮化