

42770

离子氮化译丛

3

6.8

江西省机械工业局离子氮化协作攻关组

B783/27

目 录

1. 在辉光放电中化学活性和非活性气体对钢材表面的影响
..... [西德] S.JENTSCH A.F.STAINEGGER (1)
 2. 离子氮化表面在静态扭转时的性能
..... [西德] A.F.STAINEGGER S.JENTSCH (19)
 3. 离子氮化钢材表面的磨擦氧化现象
..... [西德] M.FINK A.STAINEGGER (43)
 4. 球墨铸铁通过离子氮化形成高耐磨摩擦面
..... [西德] M.FINK J.KLAUSLER (97)
-

在辉光放电中化学活性和非活性 气体对钢材表面的影响

〔西德〕S. Jentzsch A. F. Steinegger

A 基 础

1. 导 论

以前的著作〔1〕研究了离子氮化前，在辉光放电中对钢进行氢气处理的影响。当时确定，这种预先氢气处理可以非常近似地看作氢较快地扩散进表层，与以一定的速度较慢地从表层区扩散出来的碳相结合。由于脱碳，使此后离子氮化时表层硬度有所下降，但塑性大大增高。

当时，关于碳是以碳氢化合物的形式，还是以其他形式向外扩散这个问题，尚未解决。如果向外扩散的碳与氢起化学反应而形成碳氢化合物，则采用化学非活性气体，例如氩，予先处理时，就不可能产生脱碳。作为另一个尚未解决的问题是用除辉光放电之外的其他方法进行氢气处理而产生脱碳，是否能达到提高离子氮化层塑性的目的。此外，还应当说明，予先处理时，向氢气中加入百分之几数量级的氮和氧对氮化层性能的影响。因此，研究了下列气体和气体混合物对金属表面的影响，以及对接着进行离子氮化后氮化结果的影响：

- a) 氢（在马弗炉中）。
- b) 氢-氮-混合物。
- c) 氢-氧-混合物。
- d) 氩，氩-氢-混合物，氩-氧-混合物。

2. 气体在金属表面的扩散

气体在金属表面的扩散是一个复杂而难于观察的过程。在本研究中，这些关系也是复杂的。因为各种气体混合物向钢内的扩散要用多元系来阐述。这里遇到的另一个困难，就是这一过程是在辉光放电中进行的。

气体向金属内的扩散对于很多技术问题意义日益增大。基于这一点，从文献中了解了大量的研究，但有时它们的结果互有很大的出入。

在文献中，常常把气体向金属内部扩散的总过程称为“渗入”。而扩散、溶解、和吸附则作为部分过程〔1、2、3、4〕。仅仅在关于吸附的类型方面有许多种在主要点上颇相矛盾的理论。

对于吸附气体量的压力关系，Langmuir 确定了 Langmuir-等温线这个著名的关系〔5〕。由 Brunauer、Emmett 和 Teller 在将 Langmuir 的动力学考虑一般化的基础上所

建立的 BET-理论, 是几乎包括了所有特殊情况的完善的吸附理论〔6、7〕。由表面反应的活化能求得吸附过程的速度。根据表面状态的不同, 吸附过程的速度可以得到极不相同的数值, 它们对总的结果有着决定性的影响。例如氢向钢内的渗入, 对腐蚀试样比对抛光试样要快大约十倍〔8〕。通过机械处理或者通过加入一定的添加物—例如对铁加入铈和砷—能大大减少气体的渗入性〔5〕。因此, 在这方面 Fick 定律受到限制, 它只适用于完全活化的表面〔10〕。

钢的组织状态对于扩散也同样起很大的作用。Nossyrewa〔9〕发现, 氢在马氏体中扩散速度最小, 而在索氏体中扩散速度最大。这点已为 E. Jesnitzer 和 Sabath 所证明〔10〕。其原因在于马氏体组织的内应力很大。

Schwarz 和 Zitter 已经确定, 氢在钢中扩散速度的变化主要是在高温下合金元素碳、硅、铬、锰和镍影响组织转变所致。

在气体向金属内部扩散的各种情况下, 在辉光放电中的扩散具有特殊地位。例如, 在正常条件下, 没有金属会吸附惰性气体。因此, 相应地也就没有可能扩散。相反, 正如 Seeliger〔11〕, Lompe〔12〕, 和 Bartolomejczyk〔13〕所报道的, 在辉光放电中作为阴极的金属体吸附了惰性气体。Seeliger 认为, 在辉光放电中, 表面上吸附的那一部分惰性气体将渗入阴极的金属表面。

氮和氧的特性与氢不同, 它们对于很多金属—包括铁及其在钢中的伴存元素—都是活性的。在最新的研究结果的基础上, Kölbel〔14〕确认, 由于在辉光放电中, 在阴极表面进行的阴极溅射, 氮与被溅射出的小质点形成氮化物, 这些氮化物在表面分解, 氮从这些氮化物中扩散进入金属表面。可以设想, 氧的存在也会发生相似的过程。这些研究有助于进一步解释预先处理过程, 特别是关于表面脱碳。此外, 应当确定通过采用其他气体、气体混合物, 或向氢气中加入其他气体, 是否能得到与用氢气进行处理对离子氮化层性能所取得的同样的效果。

B 试 验

1、实验程序及处理方法

用 32 CrMoV 1210 钢在真空容器内以直流电进行试验。采用气体混合物时, 应用了气体混合室(图 1)。

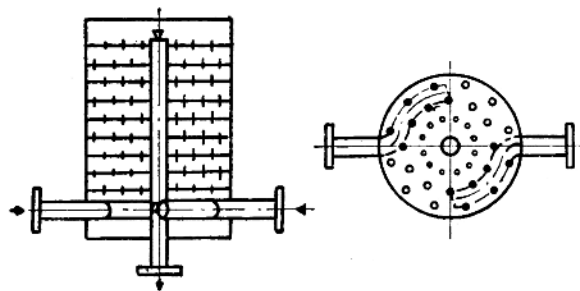


图 1 气体混合室略图

配置多孔板使两种气体更好地互相掺合,这对于试验结果的再现性具有决定性意义。每次试验用两根扭转试棒和一根圆试棒,均匀地装在容器内。扭转试棒在用不同气体予先处理后还进行离子氮化,以便研究用不同气体予先处理对氮化结果的影响。

研究方法是测量表面硬度和分析显微磨片。先不腐蚀以测出硬化深度曲线;然后,在腐蚀状态(2%硝酸酒精)评定表层区的硬化组织。再测定氮化层的塑性。此时,将扭转试棒放在试验机上扭转,并测量出现第一条裂纹时的角度〔15〕。

长180mm,直径22mm的圆试棒不氮化而在予先处理后即进行试验。此试验也是测量表面硬度和评定腐蚀后的显微磨片。然后,逐层车削表面(每次0.05mm)以确定含碳量与离表面距离的关系。因为本著作是研究不同气体的影响。故所有其他试验条件均保持恒定。予先处理始终是530℃,24小时。离子氮化是采用热裂的氨气,530℃氮化24小时。只有三个试验例外,它们是在较高的温度下(700℃和900℃)在马弗炉中进行予先处理。氢的质量是在所有情况下均采用纯氢。

2、在辉光放电中氢气处理和在马弗炉中氢气处理的比较

如已再三引用的,在著作〔1〕中探讨了在辉光放电中用氢气予先处理对离子氮化层性能的影响。这一研究的结果,使得有可能通过处理条件的适当选择而显著地提高离子氮化层的塑性。现在,应进一步检验不在辉光放电中进行氢气处理时,是否能得到相似的效应。

基于此,将许多试样在马弗炉的氢气流中加热,然后用氨气进行48小时的离子氮化。试验结果表示于表1和图2。

表1 在马弗炉中氢气处理并接着离子氮化后的氮化层的工艺数据

试 验 编 号	氢 气 处 理 类 型 ⁽¹⁾	表 面 硬 度 HV _{2kp} [kp/mm ²]	硬 化 深 度 曲 线 HV _{0.2kpmax} [kp/mm ²]	硬 化 深 度 (显微镜测定) [mm]	扭 转 角 [度]
VO189	530℃马弗炉	1008	860	0.35	21
VO190	530℃ "	936	844	0.31	41
VO234	700℃ "	771	764	0.35	23
VO242	900℃ ⁽²⁾ "	988	956	0.40	15
VO243	900℃ ⁽²⁾ " (最后加热至1000℃)	929	985	0.38	15
VO182	无	936	825	0.38	25
VO359	530℃辉光放电	738	781	0.36	91

(1)用氢气处理均为24小时;离子氮化:用氨气,530℃处理48小时。

(2)予先处理结束后,在油中淬火并于680℃回火2小时。

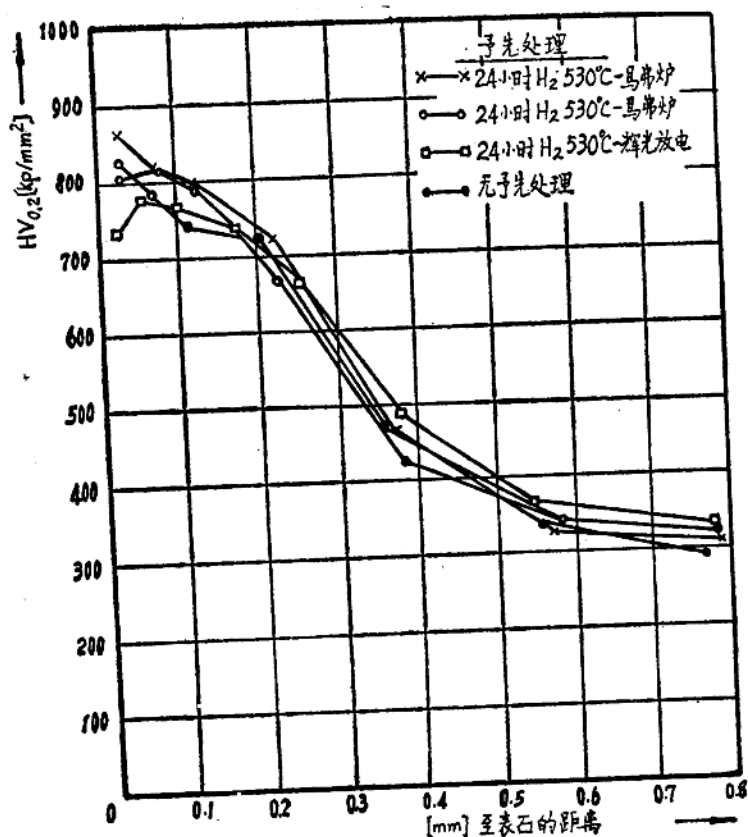


图2 在马弗炉中和在辉光放电中用氢气预先处理以及无预先处理的硬化深度曲线的比较

钢: 32CrMoV1210

处理: 530°C, NH_3 , 48小时——辉光放电

观察 VO189 与 VO190 的硬化深度曲线时, 首先发现, 在马弗炉中经 530°C 的预先处理与未经事先处理是相似的。其次, 出现第一条裂纹时的扭转角与未经预先处理的一样低。

接着研究以很高的温度在马弗炉中进行氢气处理时能否得到如同在辉光放电处理时 (530°C) 相似的效应。在这里一开始就很清楚, 通过奥氏体区的处理会产生缺点, 离子氮化的突出的优点一小的变形一消失了。此外, 为了在正确的离子氮化前获得良好的调质组织, 待氮化工件必须进行中间调质处理。

首先选取低于 A_1 点的 700°C 预先处理温度。然后再进行两次 900°C 的试验。其中一次预先处理后直接从 900°C 淬油, 然后 680°C, 2 小时回火。其他的于淬火前加热到 1000°C, 这是此钢种的通常淬火温度。试验结果表示于表 1 和图 3。处理温度为 700°C 时 (VO234), 硬化

深度曲线略低于在530℃处理的,塑性仍然不能满足要求(扭转角 23°)。温度升高到奥氏体区的(VO242和VO243)硬度再次提高,但塑性保持很低(扭转角15°)。

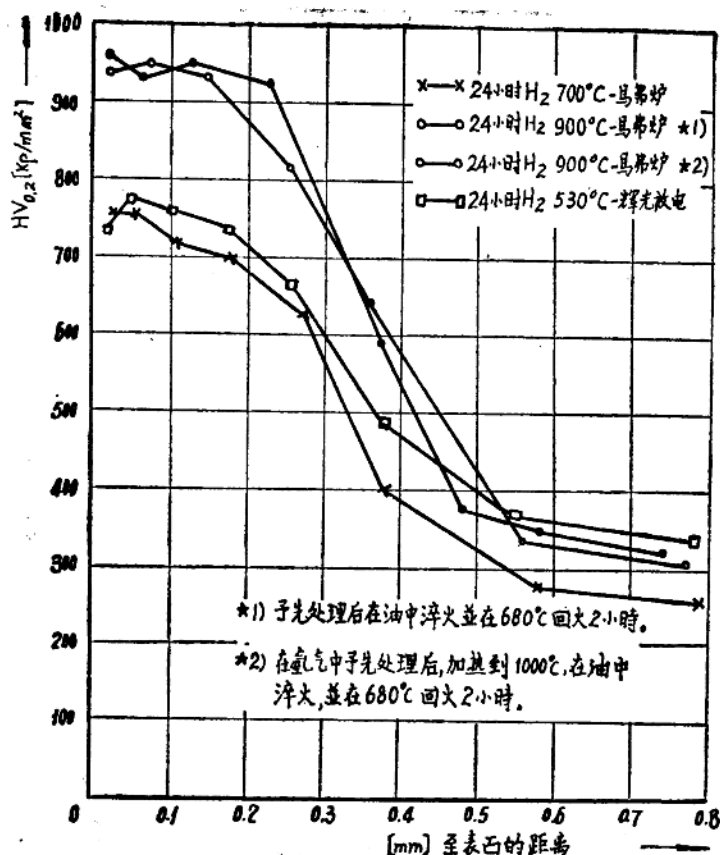


图3 在马弗炉中和在辉光放电中用氢气预先处理的硬化深度曲线的比较
钢: 32CrMoV1210
处理: 530℃, NH₃, 48小时, —— 辉光放电

900℃马弗炉中氢气处理并接着离子氮化的试验的显微磨片观察

钢: 32CrMoV1210

H₂-处理: 在马弗炉中, 900℃, 24小时

离子氮化: 在辉光放电中用氮气于530℃处理48小时

腐蚀: 0.5%硝酸酒精溶液; 放大倍数: 100x

900℃预先处理的金相显微组织表示于图4和图5。在两种情况下都发现表面脱碳。VO234(经900℃氢气中预先处理后, 加热到1000℃, 油淬)比VO242(900℃氢气预先处理, 油淬)显著得多。由于表面区域的强烈脱碳, 导致淬火时临界淬火冷却速度降低。因而在表层区域得不到调质组织, 特别是出现过量的铁素体。这两张显微照片的差异在于, VO242的

过量铁素体区约达到 0.1mm 深度, 而 VO243 则扩展到整个 0.38mm 的氮化层, 尽管两个试验的氮化层都具有高的硬度、硬化深度和脆性。

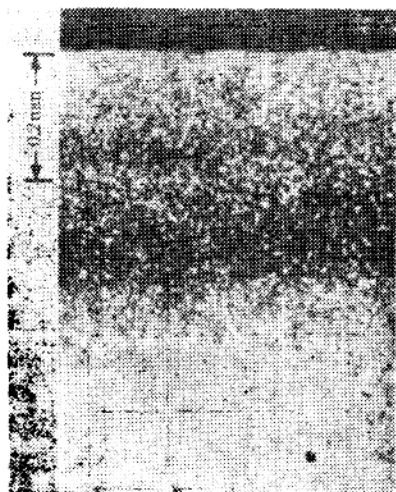


图 4 VO242

H₂—处理后油淬, 并在
680℃回火 2 小时。

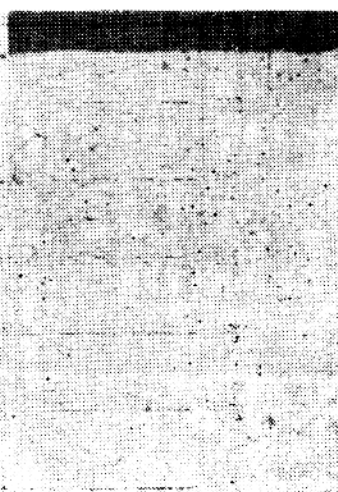


图 5 VO243

在氢气流中H₂—处理后, 加热
到1000℃, 油淬, 并在680℃回
火 2 小时。

结果可综合如下:

比较在辉光放电中和在马弗炉中的氢气预先处理, 可以看出, 其结果有很大的差异。在辉光放电中的氢气处理显著地提高了氮化层的塑性, 而在马弗炉中则无论是在一般的温度 (例如 530℃), 还是在很高的温度 (700 和 900℃) 进行氢气处理, 氮化层的塑性都没有什么变化。在 530℃ 马弗炉中的氢气处理, 由于热动力的关系, 没有引起表层脱碳。因此, 可以认为, 改善塑性的首要因素是表层脱碳效应。目前尚不能解释的问题是, 为什么在奥氏体区以氢气预先处理的氮化层, 虽然表层强烈脱碳, 但却出现高的硬度和低的塑性。

3、在辉光放电中处理钢材表面时, 向氢气中加入不同数量的氮气的影响

为了研究预先处理时, 逐级向氢气中加入氮的作用, 进行了加入氮量为 0, 1, 2 和 4 % 的系列试验, 而所有其他试验参数保持不变。

表层脱碳的结果列于表 2。与用纯氮相类似, 表层脱碳仅发生在 50mm 的深度之内。在此范围内, 表层脱碳随氮量的增加而减少, 只有基准试验 (0 % 氮) 是例外。

由于向氢气中加入了氮气, 预先处理时, 在周围薄层中, 就已出现了氮化。人们曾经期望, 通过氮化时通以大量的氮气, 这个效应可以完全消失。但实际上并非如此。氮化后的硬化深度曲线随着预先处理时氮量的增加而发生很大的变化 (图 6), 而且越来越失去它的 S-曲线型的形状而变为直线 (4 % 氮)。在加入 2 % 氮量时, 这个效应就已经存在, 但在表层区还不那么明显。表 3 表示该试验的氮化层的工艺数据。从此可以知道两个明显的关系。一是出现第一条裂纹的扭转角随氮量的增加而减少, 如图 7 所示。二是经预先处后硬

度值急剧地增大。

表 2

氨气处理时表层脱碳的结果与加入氮量的关系

试 验 编 号	氢 气 处 理 (辉光放电)	含 碳 量 (%)									
		离 表 面 的 距 离 (mm)									
		0.00- 0.05	0.05- 0.10	0.10- 0.15	0.15- 0.20	0.20- 0.25	0.25- 0.30	0.30- 0.40	0.40- 0.60	0.60- 0.80	心 部
VO228	H ₂	0.14	0.30	0.32	0.31	0.31	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
VO229	H ₂ + 1%N ₂	0.05	0.29	0.32	0.32	0.31	0.30	0.29	0.29	0.32	0.32
VO230	H ₂ + 2%N ₂	0.06	0.28	0.31	0.32	0.32	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
VO231	H ₂ + 4%N ₂	0.13	0.29	0.29	0.30	0.30	0.30	0.32	0.32	0.32	0.32

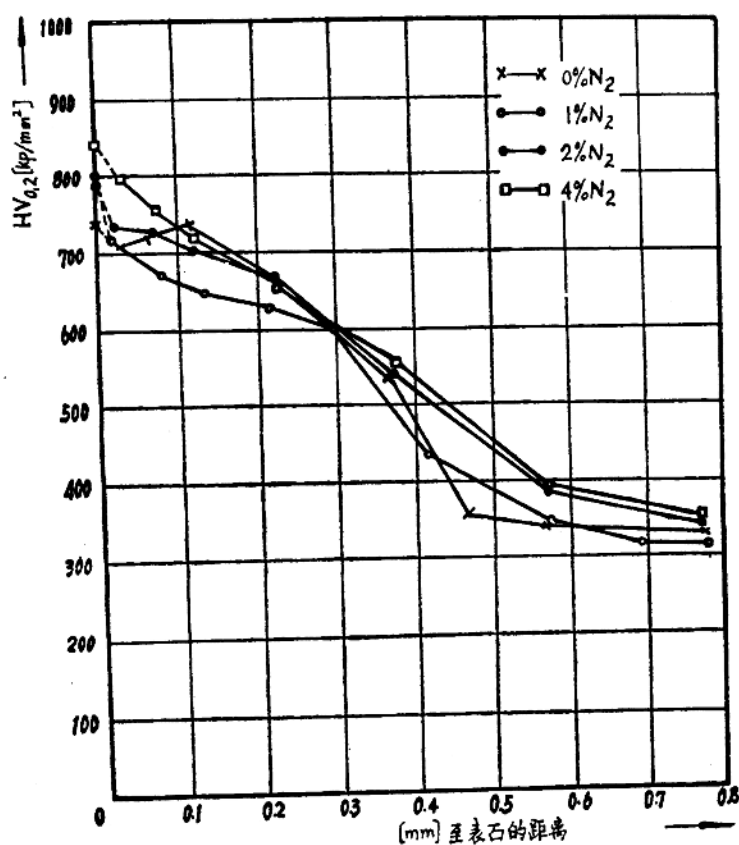


图 6 预先处理时，向氨气中通以不同量氮气情况下的硬化深度曲线

钢：32CrMoV1210

预先处理：530℃，24小时，H₂。

处理：530℃，48小时，NH₃。

表3 氢气处理时氮化层的工艺数据与氮加入量的关系(接着进行离子氮化之后)

试 编 号	氢 气 处 理 (辉光放电)	表 面 硬 度 HV_{2kp} [kp/mm ²]	硬化深度曲线 $HV_{0.2kpmax}$ [kp/mm ²]	硬 化 深 度 (金相显微测定) [mm]	扭 转 角 [度]
VO228	H ₂	737	733	0.38	91
VO229	H ₂ + 1% N ₂	799	717	0.38	76
VO230	H ₂ + 2% N ₂	795	736	0.40	63
VO231	H ₂ + 4% N ₂	843	798	0.42	49

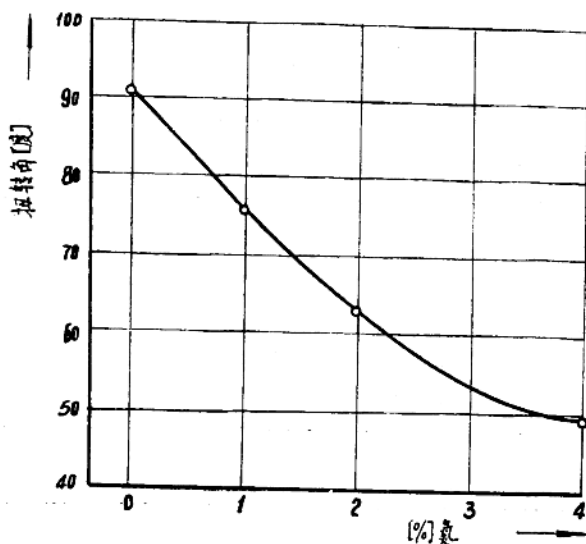


图7 出现第一条裂纹时的扭转角与氮加入量的关系

钢: 32CrMoV1210 予先处理: 530℃, 24小时, N₂-H₂-混合气。 处理: 530℃, 48小时, NH₃。

此外, 硬度值 (HV_2 和 $HV_{0.2max}$) 与氮化层厚度随氮气加入量的增加而增大, 这是因为由于氮气加入量的增加, 在予先处理时就已进行了氮原子的扩散。这可以从经更长时间的氮气的作用硬度不升高而得以说明。扭转角随氮气加入量的增加而下降, 这是由于这种予先处理大大地失去了予先处理所固有的特性, 因而宁可说它是一种在稀释了的氮气气氛中的氮化处理。这种予先处理加上此后的离子氮化, 可以视为没有予先处理的二段离子氮化。这时, 在第一段处理时间内通入很少量的氮气, 而在第二段处理时间内供以正常的氮量。

表4 逐级加入氮的试验的显微组织评定

试 编 号	予先处理气体	予先处理后的氮化层厚度 [mm]	强化晶界的始点* [mm]	强化晶界的终点* [mm]
VO228	H ₂	0.00	0.11	0.38
VO229	H ₂ + 1% N ₂	0.13	0.17	0.42
VO230	H ₂ + 2% N ₂	0.16	0.16	0.41
VO231	H ₂ + 4% N ₂	0.23	0.26	0.46

*离表面的距离

氢气处理时加入 N_2 ，接着进行离子氮化后的试验的金相磨片。

H_2 -处理：530℃，24小时，加入 N_2 。

离子氮化：530℃，48小时，用 NH_3 。

腐蚀：2%硝酸酒精溶液。放大倍数：100x。

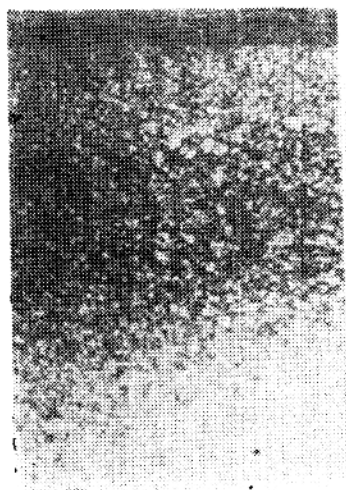


图8 Vo228, 0% N_2

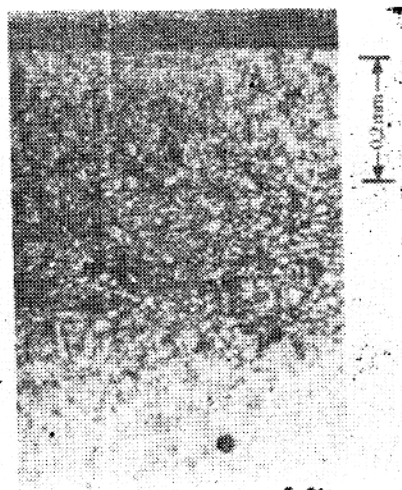


图9 Vo229, 1% N_2

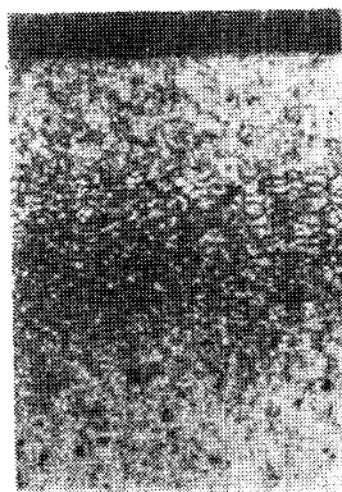


图10 Vo230, 2% N_2

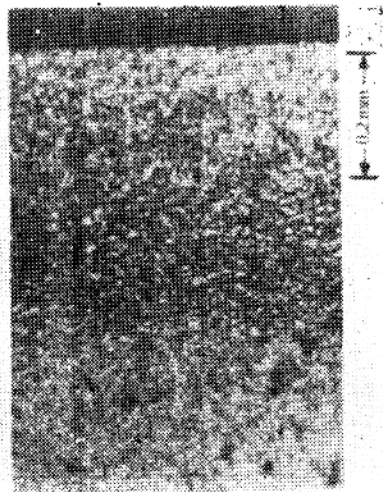


图11 Vo231, 4% N_2

比较图 8—11 的显微组织及其评定 (表 4) 得出, 随着 N_2 量的增加, 明显的晶界氮化物区域向内部推移。这可能与下述现象有关, 即予先处理时所形成的狭窄的氮化区随着氮加入量的增大而加宽。在到目前为止的一些研究中发现, 明显的晶界氮化物的始点大致上与脱碳区的终点相重合。当氢气中加入氮时, 在这方面就存在完全另一种关系。这时, 在予先处理时, 氮已进入表层区, 并产生化学的结合。

4、在辉光放电中处理钢材表面时, 向氢气中加入不同数量氧的影响

为了试验予先处理时氢气中含氧量的影响, 进行了在氢气中逐级地加入氧的系列试验。此时, 氧含量在 0.3—10.5% 范围内变化。

表 5 表示在不同试验时, 含碳量与离表面距离的关系。从表可见, 最外表层 (0.00—0.05mm) 的含碳量明显地与氧加入量有关 (图 12)。

较内层的含碳量有时出现颇大的波动。目前还不能解释为什么氧还能影响到这样大的深度上的含碳量。

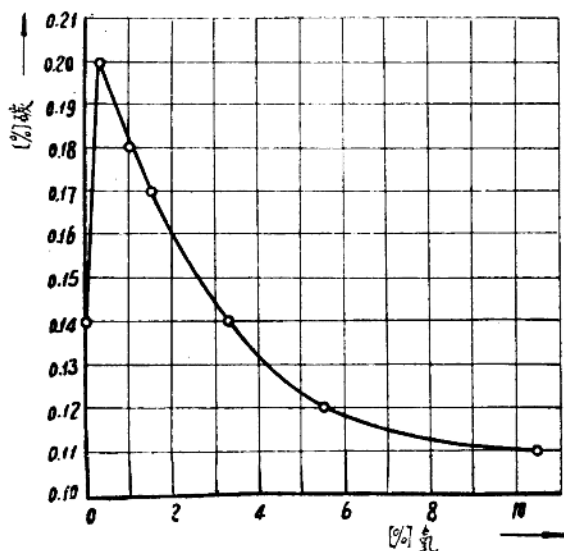


图12 最外层碳含量与氧加入量的关系

钢: 32CrMoV1210

予先处理: 530℃, 24小时, H_2-O_2 -混合气

表 6 中逐一列举了氮化层的试验结果。由此可知, 在任何情况下, 它们与氧的加入量都没有明显的关系。作为最突出的事实就是: 出现第一条裂纹时的扭转角, 比用纯氢予先处理的要低。而三个加入少量氧的试验的硬度值, 比用纯氢气予先处理的要高。用 0.3% O_2 的试验, 得到最高的表面硬度 (HV_2 , HV_5 , 和 HV_{10}) 和最低的扭转角。在更高的氧含量时, 表面具有较低的硬度。但是, 在用 $HV_{0.2}$ 表示硬化深度曲线的最大值时, 图形发生了移动, 以

致于采用1.5%O₂的试验得到最大值。此结果从硬化深度曲线上可以清楚地看出(图13)。由此可知,用1.5%O₂试验的硬化深度曲线不仅对于硬度,同时对于从表层到0.3mm的具有决定意义的区域的硬化深度,都显示出最有利的走向。

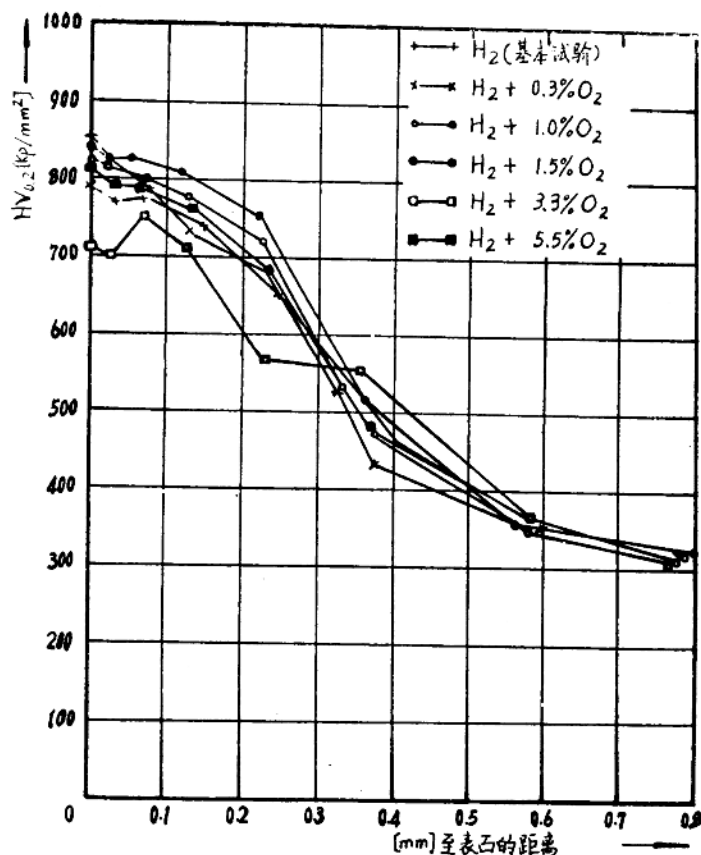


图13 予先处理时向H₂中加入不同数量O₂的硬化深度曲线
 钢: 32CrMoV1210
 予先处理: 530℃, 24小时。
 处理: 530℃, 48小时, NH₃

由于这个出乎意料的结果在试验中以同样的结果重复了两次,所以可以认为它是真实的。65°的扭转角表明,氮化层的塑性是良好的。此外,在这样的氧含量时,硬度和硬化深度均得到最佳值(也比用纯氢气予先处理要好)。这表明予先处理时,向氢中加入1.5%O₂最好。这一数值与所研究的钢材有关。可以想象,不同钢材的试验结果将有所不同。

表5

氢气处理时表层脱碳与氧加入量的关系

试 验 编 号	氢 气 处 理 (辉光放电)	含 碳 量(%)								
		离 表 面 的 距 离(mm)								
		0.00- 0.05	0.05- 0.10	0.10- 0.15	0.15- 0.20	0.20- 0.25	0.25- 0.30	0.30- 0.40	0.40- 0.60	心部
VO 228	H ₂	0.14	0.30	0.32	0.31	0.31	0.28	0.29	0.29	0.29
VO 204	H ₂ +0.3%O ₂	0.20	0.32	0.31	0.33	0.35	0.40	0.35	0.34	0.31
VO 203	H ₂ +1.0%O ₂	0.18	0.31	0.24	0.20	0.36	0.45	0.34	0.31	0.32
VO 205	H ₂ +1.5%O ₂	0.17	0.30	0.37	0.34	0.35	0.35	0.40	0.30	0.31
VO 206	H ₂ +3.3%O ₂	0.14	0.32	0.32	0.30	0.30	0.31	0.32	0.34	0.32
VO 208	H ₂ +5.5%O ₂	0.12	0.29	0.33	0.33	0.30	0.32	0.37	0.36	0.31
VO 209	H ₂ +10.5%O ₂	0.11	0.32	0.32	0.33	0.33	0.32	0.36	0.34	0.30

表6 氢气处理时氮化层的工艺数据与氧加入量的关系(接着进行离子氮化之后)

试 验 编 号	氢 气 处 理 (辉光放电)	表 面 硬 度 HV _{2kp} [kp/mm ²]	硬化深度曲线 HV _{0.2kpmax} [kp/mm ²]	硬 化 深 度 (显微组织测定) [mm]	扭 转 角 [度]
VO 228	H ₂	737	733	0.38	91
VO 204	H ₂ +0.3%O ₂	855	825	0.33	48
VO 203	H ₂ +1.0%O ₂	825	813	0.33	60
VO 205	H ₂ +1.5%O ₂	837	837	0.35	65
VO 206	H ₂ +3.3%O ₂	708	752	0.41	58
VO 208	H ₂ +5.5%O ₂	736	746	0.35	69
VO 209	H ₂ +10.5%O ₂	803	788	0.34	87

5、纯氩和加有氢和氧的氩对辉光放电中钢材表面的影响

为了进一步解释表面脱碳效应,在辉光放电中用纯氩和加有氢和氧的氩对钢材表面进行了处理。

这些研究的结果综合于表7。引人注目的是氮化层的韧性——用出现第一条裂纹时的扭转角表示——在无论是用纯氩还是用加有氢和氧的氩的所有试验中,都比在同样条件下用氢气处理的要低。下述测定支持了这一论断,即表面硬度(HV_{2kp})平均比硬化深度曲线的最大显微硬度高200单位。仅仅试验VO233(加有20%氢的氩)和VO199(加有10%氢的氩)是例外。这表明最外层(最大到10μm)是很硬而脆的层,硬化深度曲线不包括它在内。在试验VO233中,因为氢份量较大而出现缓和的效应。在试验VO199中,非常硬而脆的表层区很厚。这可能是由于除了氩之外的氧的附加渗入所致,这时可能形成ε-氧化物,从而

显示出 27° 的低扭转角。当比较硬化深度曲线时，（图14和15），这些试验在高硬度值方面是有区别的。在所讨论的试验的显微照片上（图16~19）放大倍数为100和200:1时，除图19外，看不出确定的硬的表层区。

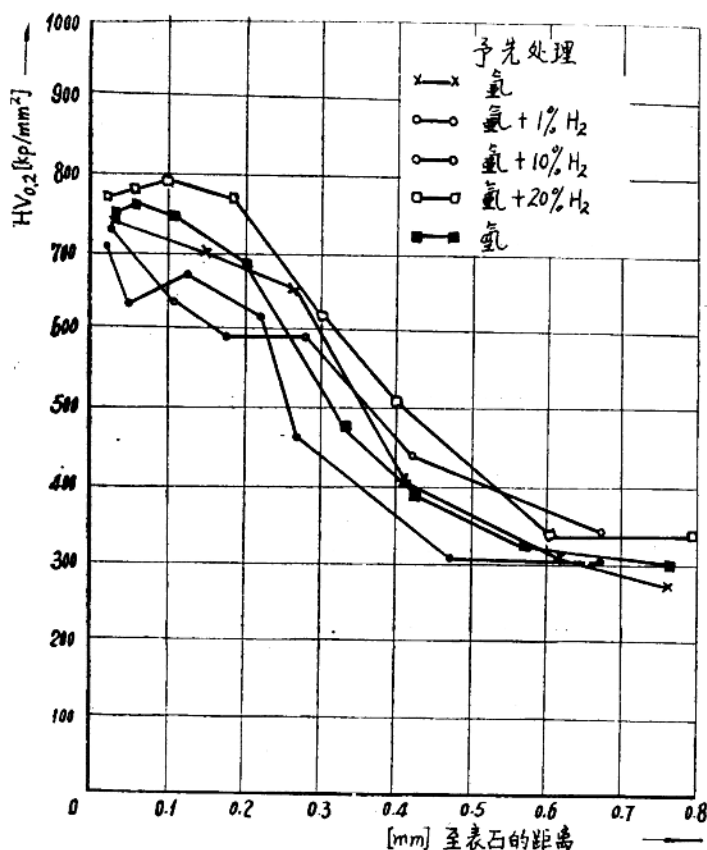


图14 用氢或含氢的气体预先处理时的硬化深度曲线

钢: 32CrMoV1210
预先处理: 530℃ 24小时
离子氮化处理: 530℃ 48小时 NH_3

由表8可以看到通过氢气预先处理而出现的表层脱碳。此表层脱碳一般比在同样条件下用氢气处理要深一些，虽然用纯氢绝不会发生化学反应。因此，必须放弃以前那种将所出现的表层脱碳归结为扩散进去的氢与存在的碳发生化学反应的假设。除试验VO233（加有20%氢的氮）外，在脱碳层之后，出现含碳较高的层（约在0.2和0.4mm之间）。在这些结果的基础上假设，有一部份碳（约20%）从表面区不断向内部扩散。

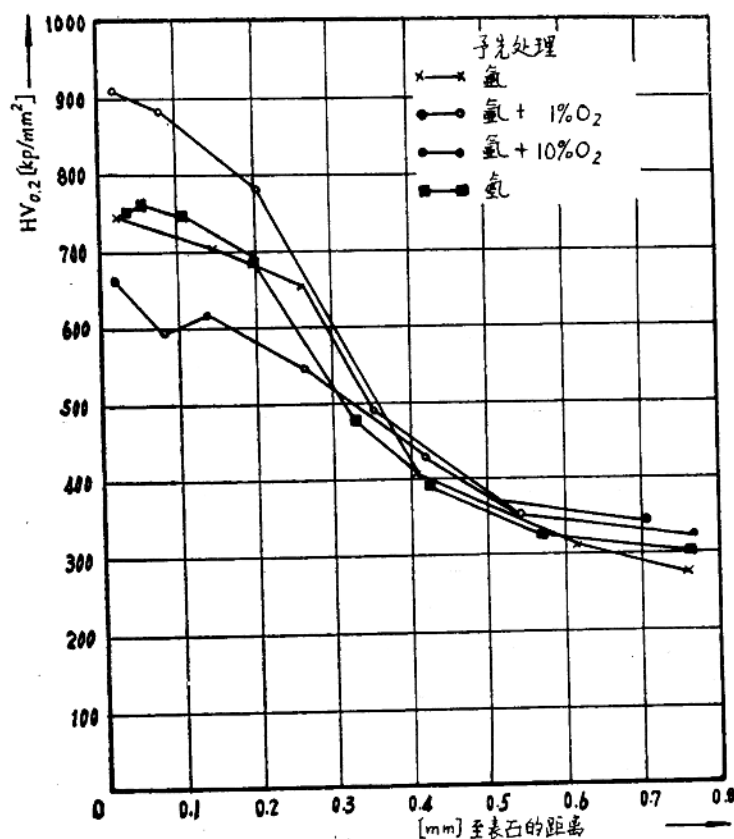


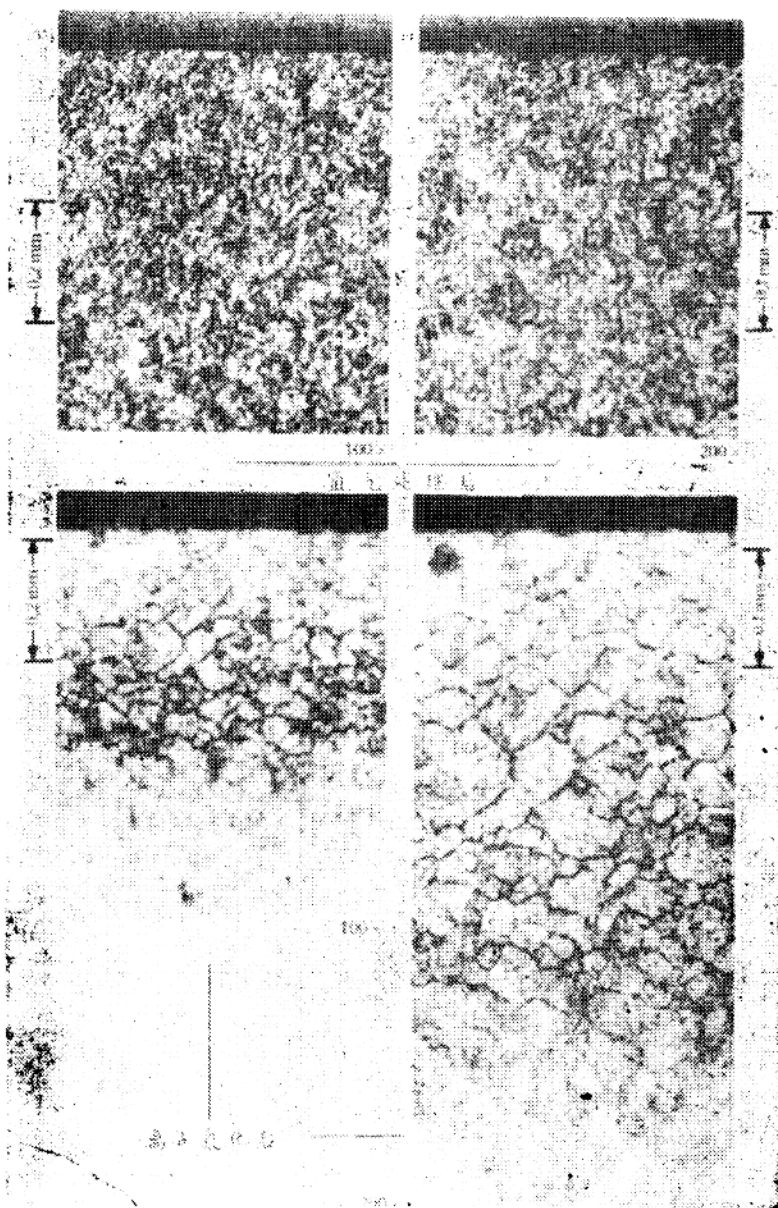
图15 用氮或含氮的气体预先处理时的硬化深度曲线

钢: 32CrMoV1210

预先处理: 530℃, 24小时。

处理: NH_3 , 530℃, 48小时

在这些结果的基础上, 可以确定, 在辉光放电中, 氮和其他惰性气体向金属表面的扩散是可能的, 而在纯粹的热处理中, 到目前为止, 还未能证实出这样的效应[5]。同样, 在高温下(例如900℃)用氮气进行钢材表面的热处理时, 也没有出现表面脱碳。这表明惰性气体是除真空之外的有效的保护气氛[16]。



试验VO199的显微照片——予先处理时向氩气中加入10%氧。

钢：32CrMoV1210

氩气处理：用Ar和10%O₂在530℃处理24小时。

离子氮化：用NH₃在530℃处理48小时。

氩气处理后。