

离子氮化

LIZI DANHUA

浙江大学
新技术译丛》编译组



离 子 氮 化

(译文集)

浙江大学机械系金相教研组编译
《新技术译丛》编译组

1 9 7 7



离子氮化

(译文集)

浙江大学机械系金相教研组编译
《新技术译丛》编译组

*

浙江大学《新技术丛译》编译组出版

杭州市新华书店发行

浙江诸暨印刷厂印刷

*

定价：0.65元

(国内发行)

简 介

本文集选自国外有关离子氮化的基础理论与新工艺的文章共13篇，内容包括钢、铁、合金钢的离子氮化、碳氮共渗、离子渗碳等方面。

本书可供从事离子氮化研究及操作的工人、技术人员及金相专业师生参考。

前 言

当前，全国人民在英明领袖华主席提出的抓纲治国战略决策号召下，积极贯彻党的十一大路线，深入揭批“四人帮”，各条战线欣欣向荣，蒸蒸日上。

在此大好形势下，我们编译了这本“离子氮化”专辑。离子氮化作为热处理的一种新方法新工艺，日益显示出强大的潜在能力，它可显著地提高机械产品的表面性能，从而为节约原材料、改善产品质量作出贡献。为了这项新技术的推广及进一步研究提高其效用起见，在这里选择了国外有关离子氮化基础理论与新工艺实践等方面的文章13篇，供从事热处理工作的同志参考。

由于我们的政治思想和业务水平不高，编选中难免有很多不当之处，内容和译文质量上一定存在不少缺点甚至错误，希读者批评指正。

目 录

1. 离子氮化工艺——钢和铸铁材料的化学热处理…… (1)
2. 离子氮化研究…………… (20)
3. 氮原子在“离子氮化”过程中的作用…………… (43)
4. 离子氮化…………… (49)
5. 氮离子轰击引起的钢铁氮化现象…………… (65)
6. 离子氮化的金相观测…………… (81)
7. 某些离子氮化的二元铁合金和钢的透射式电子显微镜研究…………… (108)
8. 钢的离子氮化…………… (129)
9. 常用温度范围外的氮化处理的应用和优点…………… (143)
10. 关于用城市煤气进行钢铁离子碳氮共渗的研究
…………… (169)
11. 离子氮化的气体动力学和能量的最佳参数…………… (181)
12. 离子渗碳和离子碳氮共渗与传统方法的比较…………… (190)
13. 真空离子渗碳法…………… (106)

离子氮化工艺——钢和铸铁 材料的化学热处理

提 要

气体氮化和盐浴软氮化方法已成为众所周知的表面氮化处理工艺，并已应用于世界各地。但是在德国、法国和日本等几个国家，称之为离子氮化的第三种工艺近年来在工业上也获得了同样的重要性。离子氮化工艺利用辉光放电使氮气离子化，使氮离子处于等离子体中。这一工艺也常称为辉光放电氮化或等离子氮化。

1. 引 言

离子氮化工艺的概念和原理早在 1930 年首先由 Bernard Berghaus 于德国创立⁽¹⁾，他所从事的基础研究工作涉及到以高电流建立和控制辉光放电现象⁽²⁾⁻⁽⁴⁾，其后的研究偏重于金属学领域，即研究了离子氮化在不同钢中的影响，不同的表层产物和它们的特性等⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾，这导致了离子氮化在工业上的许多应用，例如塑料机械和食品加工机械的部件、组件和工具；泵和水力机械零件；滚筒和重型齿轮；发动机和汽车构件；热锻模、冷冲模和切削工具的处理等⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁹⁾。

自 1972 年开始，西德 Klöckner 离子氮化公司曾应用过大小不同的离子氮化设备。现今在日本、苏联、法国、西班牙、奥地利、荷兰、西德、东德、波兰和罗马尼亚等国，离子氮化

装置已在运转。

离子氮化法的良好成绩导致许多国家的科学家们去研究离子氮化表面层的特性，在美国⁽²⁰⁾⁻⁽²⁷⁾、苏联⁽²⁸⁾⁻⁽³³⁾、法国⁽³⁴⁾⁻⁽³⁶⁾和日本⁽³⁷⁾⁻⁽⁴⁰⁾曾进行过许多重要的研究。所有这些研究都各自提出了离子氮化法比一般的气体氮化或盐浴氮化工艺的几个重要的优点。我们可以有趣地看到他们各自提出的这些优点几乎完全是一致的。

最常常涉及的优点可总括如下：

缩短处理时间（增加扩散）

屏蔽方法容易

变形量可忽略不计

离子氮化处理不需清洗

离子氮化处理不需研磨

没有污染问题

没有安全问题

没有钝化问题

减少电和气体的消耗

可以处理所有铁基的金属材料

可控制的表层结构——厚的白亮层

——白亮层完全被抑制

——大的表面硬化层深度（直至1毫米）

延长使用寿命

经济

2. 工 艺

离子氮化法的原理与电镀相似，在阳极与阴极之间有一个

带电体为阴极提供镀层物质。

在离子氮化时，这个带电体是一种被引入真空室中的少量氮气（1~10托），在高直流电压的影响下（约500~1000伏），氮气被电离并变成带电导体。氮的正离子被阴极的工件所吸引，在该处击中工件的表面，造成了氮化作用。大部分的离子能量传递给被离子轰击的工件，用于加热工件到所需要的处理温度（400~600℃之间），工件的温度用插入炉内的热电偶来控制。

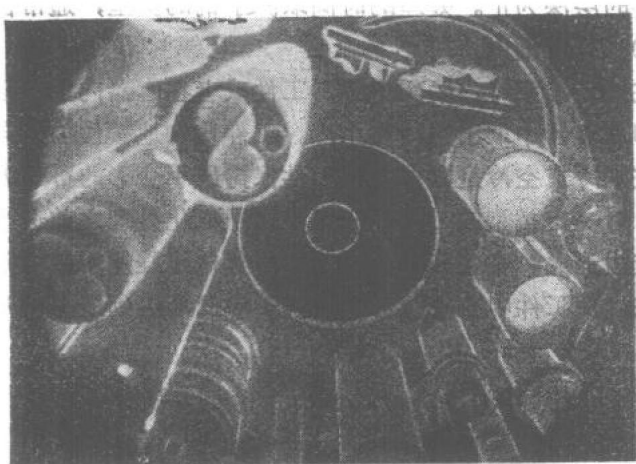


图1 处理时在离子氮化容器内部的各种圆筒、轴和模子

一个典型的离子氮化程序如下：

被处理的工件放在真空室内，然后这个真空室被抽真空至 10^{-2} 托，供气系统供给处理时所必需的气体，在容器内注入气体后压力升高至几个托（1~10托），供电部份的直流电压提高到约400伏，在容器内发生了辉光放电，激活气体的辉光完全包围了阴极。图1表示在处理圆筒、轴和模子时的离子氮化

容器内部。从图中可以看到，辉光放电遍及所有的阴极(工件)表面区域，而并不依赖于工件离阳极的距离，这保证了不同工件的有效离子轰击。

传递至工件表面的离子动能慢慢加热工件至所需要的扩散温度，在加热时，离子的溅射现象使受离子轰击的工件表面充分活化和清洁，这保证了氮完全和均匀地传递到工件表面(甚至那些由高合金奥氏体钢制成的工件)。

当这一批工件达到处理温度以后，离子氮化过程持续至获得所需的层深为止。处理的时间取决于钢的类型，通常在10分钟至20小时范围内。

在处理结束时，关闭电源，工件或者在容器内真空缓冷或者立即从容器中取出空冷或水冷。工件均匀地缓慢加热与缓慢的真空炉冷或空冷是离子氮化工件保持最小变形的可靠方法。显然，对一定类型的工件，必须在离子氮化处理之前进行小心的去应力退火。在某些情况下，离子氮化过程能用最简单的屏蔽方法，使工件中有复杂形状的模式变形达到最小⁽⁴¹⁾。

3. 离子氮化层的结构和性质

离子氮化层优异的机械性能——耐磨性、抗擦伤和摩擦性能、韧性和疲劳强度是直接来源于离子氮化层的结构，它往往比一般氮化的表面硬化层更为优越^{(8),(14),(15),(42),(43)}。

离子氮化表面硬化层包括二种最经常生成的渗层结构：

a) 5~10微米厚 γ' 氮化物相(Fe_4N)所组成的非常薄的白亮层加上扩散层；

b) 仅有扩散层，在扩散层外缘没有白亮层。

这样二种渗层的形态几乎是所有常用钢种如调质钢、氮化

表1 钢和铸铁的离子氮化数据

钢铁材料类别与牌号 DIN (西德标准)	相应的我国牌号 ****	一般形成的离子氮化层结果				
		心部硬度 HB(HRC)	表面硬度 Hv*	渗层深度 毫米**	白亮层厚度 微米	白亮层相 ***
碳素结构钢						
S+60 (1.0540)	A6 (GB)	~170	250—400	0.38—0.76	10—15	ϵ
C45 (1.0503)	45 (GB)	~150	250—400	0.38—0.76	10—15	ϵ
C60 (1.0601)	60 (GB)	~180	250—400	0.38—0.76	10—15	ϵ
铸 铁						
GG25灰口	HT24—44 (JB)	~250	350—500	0.12	10—15	ϵ
GGG42球铁	QT40—10 (JB)	~250	400—600	0.12~0.25	10—15	ϵ
GGG60球铁	QT60—2 (JB)	~300	450—650	0.12—0.25	10—15	ϵ
渗 碳 钢						
C15 (1.0401)	15 (GB)	~140	250—400	0.38—0.76	10—15	ϵ
16MnCr5 (1.7131)	15CrMn (YB)	~180	600—700	0.38—0.62	7.5—10	γ'
14NiCr14 (1.5752)	12CrNi3A (ГОСТ)	~200	550—700	0.30—0.38	7.5—10	γ'

调质钢

34Cr4 (1.7933)	30Cr (YB)	240—300	500—600	0.38—0.62	5—7.5	γ^t
42CrMo4 (1.7225)	42CrMo (YB)	240—320	550—650	0.38—0.62	5—7.5	γ^t
37MnSi5 (1.5122)	35SiMn (YB)	240—300	400—500	0.38—0.62	5—7.5	γ^t
32CrMo12 (1.7361)	—	240—300	800—900	0.30—0.38	5—7.5	γ^t
34CrNiMo6 (1.6582)	—	250—350	550—650	0.38—0.62	5—7.5	γ^t
氮化钢						
34CrAlNi7 (1.8550)	—	260—330	900—1100	0.30—0.50	5—10	γ^t
34CrAlMo5 (1.8507)	38CrMoAlA (YB)	260—330	900—1100	0.38—0.50	5—10	γ^t
31CrMo12 (1.8515)	—	300—380	780—880	0.30—0.38	5—7.5	γ^t
39CrMoV13—9 (1.8523)	—	330—420	800—900	0.30—0.38	5—7.5	γ^t
热锻模钢						
X40CrMoV51 (1.2344)	—	HRc				
X37CrMoW51 (1.2606)	—	30—50	900—1150	0.25—0.38	2.5—5	γ^t
X30WCrV93 (1.2581)	3Cr2W8 (YB)	30—50	900—1115	0.25—0.38	2.5—5	γ^t
56NiCrMoV (1.2714)	5CrNiMo (YB)	35—53	900—1115	0.12—0.25	2.5—5	γ^t
冷作工具钢		30—40	600—700	0.25—0.50	5—7.5	γ^t
X155CrVMo121 (1.2379)	—	55—60	950—1300	0.12—0.25	—	—

X100CrMoV22 (1.2002)	Cr12MoV (YB)	~58	950—1200	0.12—0.20	—	—
X210Cr12 (1.2080)	Cr12 (YB)	~50	850—1100	0.08—0.20	—	—
90MnV2 (1.2342)	9Mn2V (YB)	~40	450—600	0.25—0.62	5—7.5	—
高速钢						
S8—5—2 (1.3343)	—	63—66	900—1200	0.025—0.10	—	—
S12—1—4—5 (1.3242)	W12Cr4V5M-Co5 (Focr)	64—66	900—1200	0.025—0.10	—	—
S16—0—1 (1.3355)	W18Cr4V (YB)	64—66	900—1200	0.025—0.10	—	—
马氏体时效钢						
X2NiCoMo16 85 (1.6359)	—	52—55	800—950	0.12	2.5—5	γ'
Ni2CoMo18 2 4 (1.6356)	—	59—62	800—1000	0.12	2.5—5	γ'
不锈钢						
X15Cr13 (1.4024)	1Cr13 (YB)	250—300HB	900—1200	0.12—0.25	—	—
X30CrMo17 (1.4022)	3Cr13Mo (YB)	280—340	950—1150	0.12—0.25	—	—
X12CrNi18 8 (1.4300)	1Cr18Ni9 (YB)	~170	950—1200	0.03—0.12	—	—
X10CrNiNb189 (1.4550)	1Cr18Ni11Nb (YB)	~170	950—1200	0.08—0.12	—	—
耐热钢						
X15CrNiSi20 20 (1.4842)	Cr25Ni20Si20 (Focr)	~170	900—1150	0.05—0.10	—	—
X30CrMnNi229 (1.4671)	250—400	250—400	700—1000	0.025—0.05	—	—

原注：* 维氏硬度测定时荷重为 5 公斤。

** 渗层深度按表面至心部硬度+50处计算，如有需要，可增加渗层深度。

*** 表内列出的白亮层相是对于这种钢材最合适的相。如有需要，其他相也是做得到的。

译注：**** 为便于参考，把原表中英国牌号改为我国相应的牌号，其中：
GB 国家标准，YB 冶金部标准，JB—机部标准，ГосСт 借用相应的苏联牌号。

钢 (γ') 和高合金工具钢 (没有白亮层) 的表层结构。表 1 列出了不同钢铁材料最常生成的离子氮化层的几组典型例子。

薄的 γ' 白亮层是非常韧和极耐磨损的，因此不应研磨掉。这是离子氮化工艺的一个特点，同时也是塑料机械零件和齿轮等在离子氮化后具有长的使用寿命的原因。

含有 10% 以上合金元素的工具钢出现一个极硬的 $\geq 1100\text{Hv}$ 扩散层。这个扩散层它本身就具有非常高的耐磨性，添加一个白亮层，其耐磨性不可能有很大的改善，对这些钢白亮层组成物常常被抑制，这对提高韧性是有利的——对切削刀具和冷冲压工具特别重要。

如表所示，碳钢和铸铁离子氮化时通常生成厚约 5~10 微米的单相白亮层，由于碳钢和铸铁的扩散层是十分软的，在 300~500Hv 范围内。因此一个具有良好的抗磨损性能和滑动性能的稍厚的白亮层 (ϵ 相) 是可取的，这是材料离子氮化表面硬化层的第三种情况。

图 2 显示了渗层形态实例。在 X40CrMoV51 (HB) 钢材表面上生成的这三种渗层形态的金相照片。左边可看到 γ' 白亮层，这是十分致密的，厚约 5 微米。中间一张照片是 ϵ 化合物层，实质上通常 ϵ 层比 γ' 层厚，在这个例子中，它有 15 微米

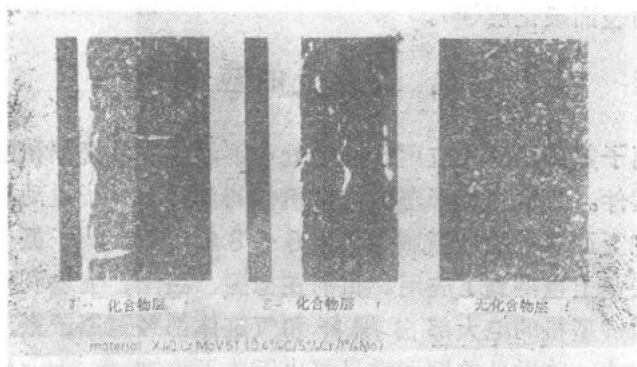


图2 三种离子氮化层形态的金相照片

厚。由离子氮化形成的 ϵ 相跟 γ' 相一样也是致密的，而不像盐浴软氮化所生成的类似的 ϵ 层中有许多孔洞那样。

一个没有化合物层的扩散层示于图2的右边。在离子氮化时，简单地选择一个具有极低含氮量的混合气体，就容易获得这样一个表层结构。当要求一个薄 γ' 白亮层时，只要调整增加混合气体中氮的含量，如果混合气体中含有较高氮量的同时含有少量的碳，将获得一个纯 ϵ 相白亮层^{(15), (43)}。由于这些混合气体的调整是比较容易的，所以白亮层的结构和厚度的调整是不成问题的。

扩散层的硬度和深度主要依赖于在钢中形成氮化物元素的含量，特别是Cr、Al、Mo、W、V、Ti和Mn。合金化程度愈高则愈硬，但表面硬化层愈薄，表1证明了这一点。

除了钢的合金元素含量以外，离子氮化处理的温度和时间对扩散层的硬度和深度有决定性的影响^(44, 45, 46)。它遵循扩散定律，随处理温度 and 时间的增加，层深将增加，处理温度对扩散层硬度的影响是有点复杂的。在350~650℃温度范围内，许多离子氮化试验的最主要结果是合金钢在450℃温度将产生高

硬度的表面硬化层⁽⁴⁶⁾。

4. 工业上的应用

离子氮化法首先应用于其他处理不能解决其磨损和强度问题的零件。特别应用于塑料成型机械的部件和转子发动机的部件。在上述二种机械领域中使用6~8年以后，离子氮化法在国防工业上也得到了应用。目前在德国、法国、奥地利和日本生产的挤型机的绝大部分螺杆和气缸体都经过离子氮化。被用来制造这些零件的钢通常是氮化钢或不锈钢，像31CrMo12，34CrAlMo5（38CrMoAlA）或X35CrMo17（见表1）。530℃，24小时处理的离子氮化态螺杆的使用寿命比510℃、90小时气体氮化处理螺杆的长得多（在3~10倍之间，这决定于钢的类型）⁽¹⁴⁾。

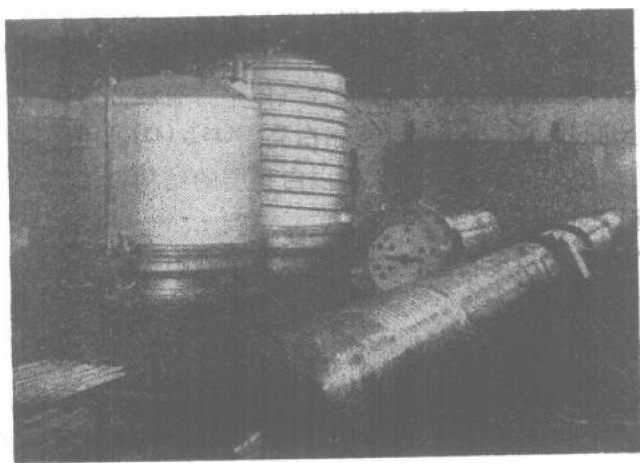


图3 离子氮化车间的一部分，在左面有二个大钟罩型容器（直径180厘米，高198~244厘米），重14吨的压杆销在图中央，700厘米长、3.8吨重的挤压缸体在右边

图3 照片中，前面是准备离子氮化的长700厘米抗压缸体，它由31CrMoV9钢制造，重3.8吨。照片中央是目前离子氮化的最大的重型工件之一，这是一个重型锻压机的压杆销，重14吨、长183厘米、直径约135厘米，由42CrMo4 (42CrMo) 钢制造，离子氮化深度0.5毫米。今天已有长达13.5米的真空室，像图3中所显示的那些大型零件非常适宜于离子氮化。目前绝大部分离子氮化工件是十分小的零件，如阀、拨叉、齿轮、钻头、丝锥等，例如一家日本汽车公司每经常有50000多个小齿轮和60000多个拨叉离子氮化。被离子氮化的最小工件是直径为0.75毫米的园珠笔钢球，有个非常小的离子氮化车间，每天有一百万只以上小钢球进行全自动离子氮化。

近六年来，除了曾由离子氮化硬化的转子发动机壳体以外，汽车车辆结构中应用离子氮化法的还较少。灰铸铁的转子发动机壳体采用离子氮化的原因是在于经离子氮化的铸铁材料具有卓越的抗磨损和滑动性能，以及壳体处理后优良的尺寸稳定性。为使壳体非常平整（直径约40厘米的截面上翘曲小于0.025毫米），运用了一种特殊的薄片屏蔽工艺把离子氮化限制在受力的表面区域，而壳体的水冷通道内壁不致发生氮化。屏蔽的薄片能使用数百个小时。转子发动机壳体经离子氮化后可直接进行装配，整理、清洗、机加工和抛光都可以省去，至今已有70000多个转子发动机零件用离子氮化法处理过。

目前在汽车制造工业中，离子氮化除上述的拨叉、齿轮外，尚用于摇臂、凸轮、顶杆、凸轮轴和曲轴等发动机零件。图4是离子氮化装料情况。约有600个主动齿轮正准备下降至离子氮化炉内，这些齿轮是由灰铸铁制成，在530℃下离子氮化8小时。

汽车曲轴通常用CK45 (En8) 碳素钢制造。氮化后可显