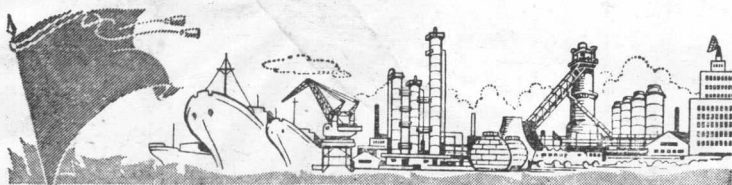


快 速 氮 化

(化学热处理资料)

上海市精密机床研究所

上 海 机 床 厂



工业技术资料

第 133 号

上海人民出版社

快速硬化

（中国科学院金属研究所）

上海机械学院图书馆

工 业 技 术 资 料



工业技术资料

第四号

（上海机械学院图书馆）

工业技术资料 第 133 号

上海人民出版社出版
(上海绍兴路5号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

1973年4月第1版 1973年4月第1次印刷 印数1—10,000

只限国内发行

定价: 0.24元



快 速 氮 化

(化学热处理法)

氮化处理是化学热处理的方法之一。

由于工件经过氮化处理后具有高的表面硬度,高的抗磨性,很好的抗蚀性,能增高疲劳强度,且变形小,以及在 400°C 工作条件下仍可保持表面高硬度等等优点,因此,在工业生产中得到了应用,特别是应用于精密零件和要求高耐磨的零件上。但是,氮化也存在着一些不足之处,如处理周期太长,生产效率低,成本高等,就造成了阻碍推广使用的局限性。如果将氮化周期有效地缩短的话,那末,氮化处理在工业生产上的使用范围就会大大地扩展起来。据我们了解,近几年来,很多国家都在重视这方面的试验研究工作,研究的面也很广泛,提出了各种快速氮化的途径和方法。如超声波氮化法、离子氮化法、通氧、氨、乙炔混合气体加速氮化法、通氧催渗氮化法、用钛催渗氮化法和用钛钢加速氮化法等等。但这些试验研究目前大都还停留在实验室阶段和理论数据方面,还没有看到在生产上的推广使用。

我国劳动人民在工业生产上采用氮化处理的方法中,经过长期生产实践,对氮化工艺、生产周期进行了不断地改革,取得了很大的成绩。如氮化周期已从100小时缩短到只有60小时。但根据我国国民经济的发展和生产上的要求来看,60小时的氮化周期还是太长,生产效率还很低,还是远远不能适合生产发展的需要。针对这种情况,有必要进行一次缩短周期的试验研究工作。

毛主席教导我们说：“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。”“我们的方针要放在什么基点上？放在自己力量的基点上，叫做自力更生。”“外因是变化的条件，内因是变化的根据，外因通过内因而起作用。”我们遵循毛主席的教导，经过分析，认为缩短氮化周期，提高效率，可以从材料、工艺、设备三方面进行研究。但考虑到充分利用和发挥现有氮化设备的作用以及便于在生产上使用的原则，我们决定从材料方面进行快速氮化的探索工作。

通过一年多来的实践和摸索，初步得到了采用含钒钢材(35MnMoAlV)进行气体氮化，使周期大大缩短到20小时左右的成績，基本上满足了提高生产效率，降低成本，适合生产发展的需要。

目前我们正在进行35MnMoAlV钢的生产验证工作。

我们这次快速氮化的探索工作，得到各单位领导的大力支持，组织了有工人老师傅参加的三结合试验小组，使试验工作大大加快，取得了一定的成果。

在这次试验工作中，曾得到上海钢铁研究所、上钢五厂、浙江省冶金研究所、浙江大学等单位的大力支持和协助，使我们的试验工作得以顺利的开展，在此特向这些单位表示衷心的感谢。

这份资料仅是快速氮化试验小结，由于我们水平有限，有不恰当和错误之处，请读者们批评指出。

一、试验设备及管道情况

一、试验设备——氮化炉

这次试验我们自制了一只小氮化炉(见图1)，功率为25瓩、

氮化包尺寸为 $\phi 200 \times 500$ 毫米。采用二根热电偶来测量和控制氮化包内的温度。



图1 氮化炉外形

另外，我们也曾用上海精密机床研究所热处理车间生产上使用的小氮化炉进行验证试验，氮化包尺寸为 $\phi 300 \times 500$ 毫米。

二、管道布局情况

如图2所示，1为冷却通风管道、2为热电偶插入孔、3为氮化炉、4为红外线灯油或油炉、5为液面指示管、6为氨分解率控制箱。

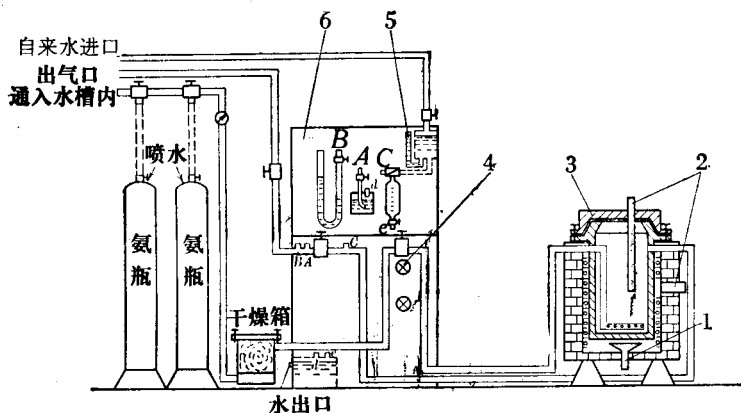


图2 管道布局

1—冷却通风管道； 2—热电偶插入孔； 3—氮化炉； 4—红外线灯泡(或电炉)； 5—液面指示管； 6—氨分解率控制箱

说明:

1. 氨分解率控制箱中 A-A、B-B、C-C、d-d、e-e 几对口子用橡皮管或塑料管接通。
2. 为便于经常拆换管道,宜采用活动接头连接。

二、检验方法

一、硬度测定

1. 硬度测定一般是在与零件一块进行氮化处理的同材料试样上进行的。也可在零件上直接进行。我们这次试验是采用试样进行的。考虑到测定方法的不同和数据的准确性,我们采用圆环试样和楔形试样(见图3)。

测定方法可采用显微硬度计、维氏硬度计、表面洛氏硬度计,也可用 HRA 的方法测定(氮化层深度应大于0.3毫米)。我们这次是采用苏联的 ИИТ-3 型显微硬度计和意大利 SA-200 型表面硬度计来进行的。

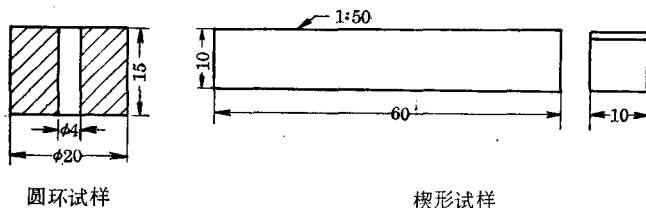


图3 测定硬度的试样

按 38CrMoAlA 钢技术条件的要求, 其表面硬度值应不低于下列数值:

表面洛氏硬度计 15 N > 93

30 N > 84

维氏硬度计 HV > 900

显微硬度计 HD 100 g > 950

洛氏硬度计 HRA > 84

我们推荐用表面洛氏硬度计 15 N 和维氏硬度计 10 公斤来测定比较准确些。

2. 氮化层硬度曲线测定:

我们是将圆环试样氮化后沿直径方向切割后磨平抛光, 在显微硬度计上按每 0.05 毫米测定一点值来绘制成曲线的, 这是第一种方法; 另外, 楔形试样在氮化后磨平, 在原 1:50 斜面上每隔 2.5 毫米 (即实际深度为 0.025 毫米) 用 15 N 测定一点绘制成曲线的, 这是第二种方法。从二种曲线比较情况来看, 规律完全相同。当然, 从绝对值来说, 显微硬度值总是要偏高一点。为了结合生产条件, 我们推荐用楔形试样 15 N 来测定比较方便。

二、深度测定

一般都是取氮化试样的垂直断面来进行深度测定的。断口

经抛光后,用4%硝酸酒精浸蚀或用氯化高铁苦味酸溶液擦拭,腐蚀后吹干,在100倍显微镜下测定。

由于各厂对氮化层深度测量标准不一致,如有的单位测到扩散层的一半;有的测到与基体明显交界处;也有的测到比明显交界处减少0.05毫米的地方;还有用硬度曲线突变处来计算;以及硬度在HV400时和比基体硬度高25%那点为深度界限的,多种多样。为了使检验统一起见,本市各单位曾在市科技交流站的主持下经过讨论统一,初步拟定测至与基体明显交界处为宜。这一点与用硬度法测至比基体硬度高25%的深度差不多。因此,我们也是采用这种方法测量的。

对于交界层不太清楚的试样,我们建议可将试样在780°C保温淬水或300°C回火一小时的办法来解决,这样处理后的交界层就比较清晰得多了。

三、金相组织

一般正常氮化层的组织应由 ε 、 $\varepsilon+\gamma'$ 、 $\gamma'+\alpha$ 和 α 等组成。但由于 ε 和 $\varepsilon+\gamma'$ 层都是比较难侵蚀而呈白亮色,而且这两相层在实际上要求越薄越好的情况下是比较难于区分的,因此一般都说是由白亮层、 $\gamma'+\alpha$ 层和 α 层三层所组成。这是因为这三层比较明显地可以区分而已。

从一般氮化零件的要求来看,富氮的 ε 相层是不希望太深的(包括 ε 沿晶界的波浪组织),以避免脆性太大的缺陷。故有些重要零件都要经退氮处理就是这个原因。

四、脆性

脆性的测定一般是根据维氏硬度计(或洛氏硬度计)在测量硬度值时所得到的压痕形状来测定的。由于脆性与载荷大小有很大的关系,如载荷5公斤就不易反应出来,故结合脆性考虑载荷应在10公斤为宜,这样硬度和脆性一举两得同时测出。脆性

分四级,以 ≤ 2 级为合格。

五、抗 蚀 性

测抗蚀的方法很多,一般比较方便的是用 10% 硫酸铜溶液。试样在该溶液中静置 2~3 分钟后,凡是在孔洞、裂纹处以及氮化层过薄的地方都会出现铜沉淀在上面的现象,借此以检验氮化的质量情况。

钢在氮化后抗蚀性将大大提高,一般在自来水中、湿空气中、气体燃烧产物中、强烈过热的水蒸汽中、苯中、不洁之油中、弱碱溶液及海水中均能很好地抗蚀。而在酸及酸溶液内就不稳定了,故需特别注意。

三、快速氮化钢成分的探索

我们确定从材料方面进行快速氮化探索试验的方案后,根据资料介绍的情况,经过讨论分析,我们认为合金元素钛(Ti)、钒(V)、铌(Nb)等元素都能加快氮化速度,但结合我国资源情况,我们决定进行含钛钢和含钒钢二大系列的试验研究工作,共进行了三次钢材的冶炼,计 39 种牌号。现将主要系列钢材的化学成分列表,请看表 1。

一年多来,我们对上述钢种进行了各种工艺和不同炉子的验证。试验结果表明,从材料方面探索快速氮化是行得通的,是有前途的,是能达到预定的各项指标的。现将试验情况初步分述如下:

含钛钢(简称钛钢) 通过试验使我们对合金元素 Ti 有了一定的认识,我们认为 Ti 是能够加速氮化作用,达到快速效果的。当含 Ti 量一般达到 $Ti/C > 4.5$ 以上时,快速才明显地表现出来。但由于含 Ti 量过高后带来的一些缺陷,也影响到在生产上的实用价值。我们认为其原因有:

表 1 主要系列钢材的化学成分(%)

系 列	编 号	C	Mn	Cr	Mo	Al	Ti	V	其 他
Ti 系	Ti-1	0.25	1.62	—	0.52	1.32	2.85	—	Ti/C=11.4
	Ti-2	0.22	0.60	1.00*	0.30*	0.80*	2.56	—	Ti/C=11.6
	Ti-3	0.25*	0.50*	1.00*	0.30*	0.80*	2.12	—	Ti/C=8.5
	Ti-4	0.25*	0.50*	1.00*	0.30*	0.75	2.04	—	Ti/C=8.0
	Ti-5	0.25*	0.50*	1.00*	0.30*	0.73	1.50	—	Ti/C=6.0
	Ti-6	0.25*	0.50*	1.00*	0.30*	0.80*	1.26	—	Ti/C=5.0
	Ti-7	0.25	1.76	—	0.53	1.37	0.72	—	Ti/C=2.9
	Ti-8	0.25	0.50*	1.0*	0.50	0.85	0.58	—	Ti/C=2.3
	Ti-9	0.26	2.40	—	0.50*	0.91	0.52	—	Ti/C=2.0
Ti-V 系	Ti-V-1	0.26	1.61	—	0.42	1.00*	0.57	0.36	
	Ti-V-2	0.42	1.90	—	0.27	0.90*	0.30	0.29	
	Ti-V-3	0.41	1.83	—	0.29	0.71	0.30	0.53	
	Ti-V-4	0.43	0.50*	0.99	0.40*	1.04	0.60	0.51	W=0.45
V 系	V-0	0.36	1.66	—	0.30*	1.05	—	—	
	V-1	0.39	1.43	—	0.29	0.84	—	0.28	
	V-2	0.41	1.39	—	0.31	0.85	—	0.38	
	V-3	0.38	1.74	—	0.37	1.14	—	0.51	
	V-4	0.35	1.66	—	0.28	1.24	—	0.57	
	V-5	0.39	1.73	—	0.34	1.21	—	1.02	Cu=0.140
	V-6	0.35	1.66	—	0.30*	1.20*	—	1.41	
	V-7	0.30	1.64	—	0.30*	1.20*	—	1.86	
	V-8	0.37	1.92	—	0.28	0.88	—	0.53	
	V-9	0.44	0.95	—	0.48	1.12	—	0.51	

注: 1. 表中化学成分数据有*者为配料成分;无*者为实际抽验成分。

2. 其他在 38CrMoAlA 钢基础上加 Nb、Zr、稀土元素等的钢种,因效果不显著故不尽举。

(1) Ti 强烈地提高了钢的临界点,在 0.3% C 的钢中,含 Ti 量大于 0.7% 时,临界点就提高到 1000°C 以上。这就造成在实际上失去进行热处理的作用,大大降低了作为结构钢在生

产上应用的价值。

(2) Ti 和钢中的 C 很易形成十分稳定的化合物 TiC, 在一般奥氏体化温度情况下, TiC 是很难溶解的。按其 TiC 的分子式计算, 约有相当于 $\frac{1}{4}$ Ti 含量的 C 被固定到碳化物中去了。例如在 0.3% C 的钢中加入 1% Ti 的话, 就会有 0.25% C 与 Ti 形成化合物 TiC, 那末在固溶体中只剩下 0.05% 的 C, 其金相组织必然是单一的铁素体了。

(3) 由于钢中的 C 大部分被 Ti 化合成难溶的 TiC, 以致使基体贫 C, 成为单一铁素体组织, 其机械性能是很低的。虽可以通过加入合金元素来强化, 但提高的数值也是有限的, 故要达到预定的性能指标 ($\sigma_s \geq 85$ 公斤/毫米²; $\sigma_b \geq 100$ 公斤/毫米²; $a_k > 6$ 公斤·米/厘米²) 是很困难的。

(4) 由于 Ti 易形成化合物, 因此当钢中加入 Ti 以后, 其韧性就显著下降。我们在 V-8 的钢中加入 0.3% Ti 成为 Ti-V-3 钢, 经过同样热处理 (930°C 油淬, 680°C 回火) 后进行比较, V-8 的 a_k 值为 16.6; 而加入 0.3% Ti 的 a_k 值却只有 5.83, 下降了 65%。

(5) Ti 是强氮化物元素, 在氮化时吸氮能力很强, 而扩散就慢得多。因此, 当钢中含 Ti 量在 1% 左右时, 一般在 500~550°C 氮化温度下处理后, 其表面硬度高, 深度浅, 脆性大, 硬化曲线陡。随着含 Ti 量的增加, 硬度亦增高, 脆性亦越大, 硬化曲线也越陡得厉害 (见图 4)。当含 Ti 量超过 1.5% 后, 表面脆性更为严重, 可以看出表面锐角剥落和起壳 (见图 5)。

这种情况虽可以采用提高温度的办法来改善 (因为一般温度必须在 650°C 以上, 深度和硬化曲线陡度是可以略有改善的), 但在这高温下处理将失去变形小的优点, 和使表面硬度下降 (一般在 HV 850 左右), 脆性问题还是不能解决。

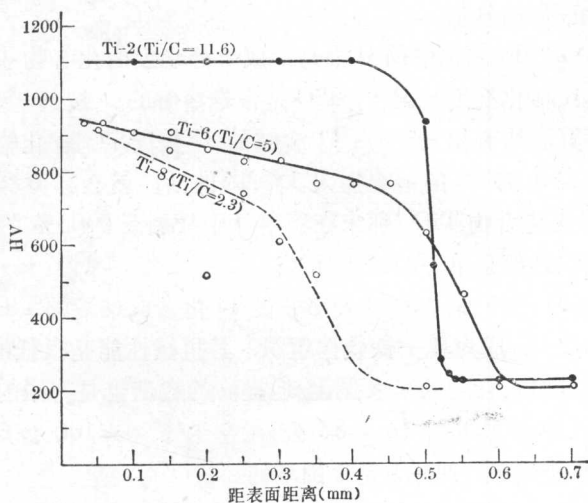


图4 Ti钢硬化曲线

(试样经 540°C 10 小时 + 600°C 10 小时氮化处理)

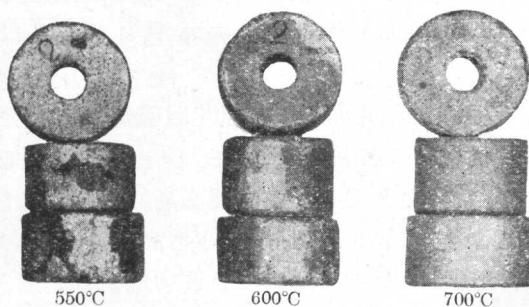


图5 高Ti钢氮化后脆性剥落情况

(氮化温度越低, 表面剥落越严重)

(6) Ti 和 O_2 也有很大的亲和力, 在冶炼中极易生成氧化夹杂物。因此, 国外冶炼一般都是采用真空熔炼办法来避免, 这

就造成冶炼工作的局限性。

综合以上几点情况可知, Ti 高会产生表面脆性剥落; Ti 少则快速效果就不显著。所以,在目前情况下,把 Ti 作为快速氮化的主要途径是不适合的,故对 Ti 钢情况就不详细介绍了。

含钒钢(简称钒钢) 通过试验得知, V 和 N_2 的亲合力也很好,因此能促进氮化速度。一般在 V 含量达 0.5% 以上时,就明显地表现出快速的效果来。这是因为 V 也是强氮化物形成元素,吸氮能力强,其 VN 化合物不象 TiN 化合物那样稳定,故能通过一定温度的扩散以达到预定效果。如含 V 的 35MnMoAlV 钢,经过 520°C 保温 5 小时和 580°C 保温 10 小时氮化处理后,其深度可达 0.40 毫米,表面硬度在 HV 1000 以上。而且硬度在 HV 850 以上的有效氮化层厚度比 38CrMoAlA 钢好,硬化曲线也平缓。心部机械性能及加工性能都不亚于 38CrMoAlA

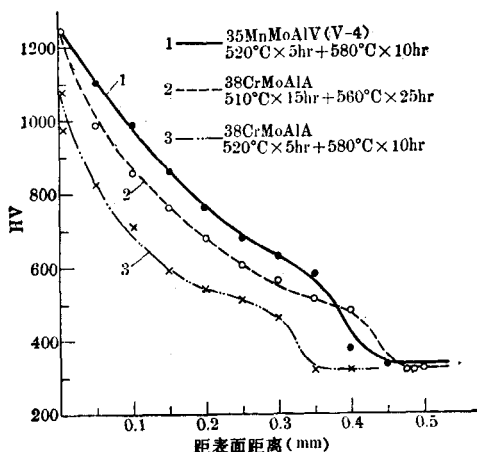


图 6 35MnMoAlV 钢(V-4, 含 0.57V)氮化情况
(用 ПМТ-3 显微硬度计在 100 克载荷下测定的比较曲线)

钢,脆性情况良好。下面就是 35MnMoAlV 钢经 15 小时氮化和 38CrMoAlA 钢经 15 小时与 40 小时氮化后相比较的曲线情况 (见图 6、图 7)。

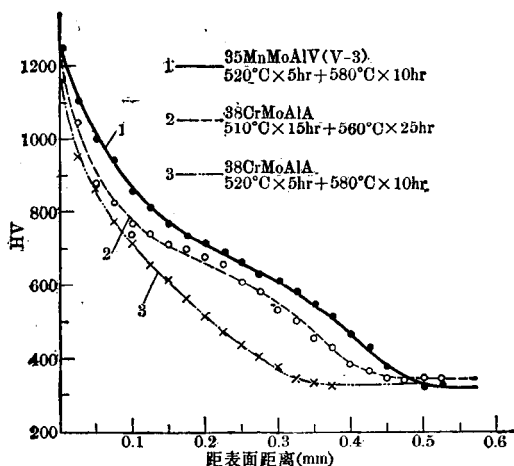


图 7 35MnMoAlV 钢(V-3, 含 0.51V) 氮化情况
(用 SA-200 型表面硬度计在 15 公斤载荷下测定的比较曲线)

从上面的比较情况中可以看出, V 钢是具备快速氮化的效果的,是有发展前途的。因此,我们对含 V 的快速氮化钢情况作进一步的研究。

四、快速氮化钢成分的确定

上面已经谈到含 V 钢具有快速氮化发展前途的问题。为了进一步确定快速氮化钢的成分,我们对 35MnMoAlV 钢中的 Mn、Al、V 等主要元素含量对氮化性能的影响作了一些探索。现将情况介绍如下:

一、不同含 V 量对氮化性能的影响

为了探索合金元素 V 对氮化性能的影响, 我们还是选择中碳合金钢 35MnMoAl 为基础, 其中加入不同的 V 量来进行比较的(成分见表 1 中的 V 系)。在作比较的成分中, 其他合金元素 Mn、Mo、Al 的含量基本相近。由于 C 量较难控制, 变化的幅度稍大一些, 但大多数还是在规范内的。由于钢中 C 会增加激活能, 从而急剧地降低了扩散系数, 影响到渗氮层的深度和硬度, 因此分析时要加以考虑。

上述比较材料均经过 930°C 正火处理, 并经 520°C 保温 5 小时(分解率 25~35%) 和 580°C 保温 10 小时(分解率 55~65%) 的氮化处理(整个氮化周期为 15 小时), 氮化后经 SA-200 型表面硬度计和 ПМТ-3 型显微硬度计测定并相互校合后, 硬化

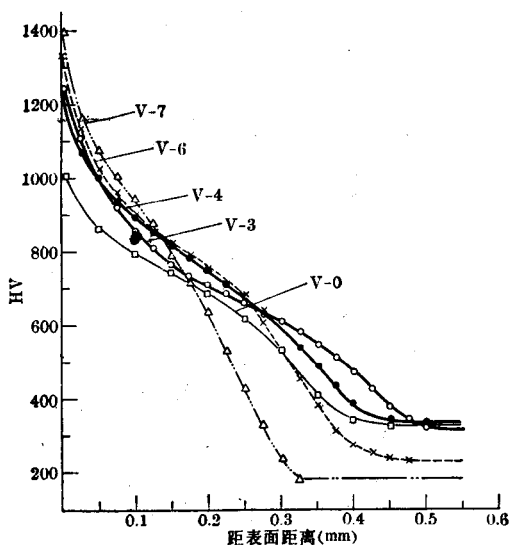


图 8 不同含 V 量硬化层比较曲线

- 说明: 1. V-1、V-2 由于元素变化太多无法作比较, 故不列入。
2. V-5 试验情况与 V-3、V-4 相似, 故也未列入。

层比较曲线如图 8 所示。其氮化层深度及组织情况如图 9、图 10、图 11、图 12 和图 13。

从上面的比较情况可以看出：

(1) 随着含 V 量的增加，表面氮浓度亦增加，则表面硬度也随之增加。如含 V 量在 1.4% 以上，则表面硬度达 HV1400，脆性增大为 2~3 级；含 V 量在 0.57% 时，表面硬度为 HV1245；不含 V 者却为 HV1160，脆性均小于 2 级。

(2) 随着含 V 量的增加，急剧地降低了扩散系数，使氮化层深度减小。

(3) 随着含 V 量的增加，心部硬度却随之下降，这是由于 V 夺取了钢中的 C 结合成 V_4C_3 、VC 等化合物，使心部基体贫 C。从上面金相图片中清楚地看出，含 1.86% V 的 V-7 心部基体为铁素体组织；而含 0.51~1.02% V 的 V-3、V-4、V-5 经正火处理后却是索氏体组织。所以心部的硬度和强度都比较高。

(4) 随着含 V 量的增加，表面硬度增加，心部硬度降低，氮化层减薄，硬化曲线就越陡，氮化层和心部基体的结合性能就越差，脆性也随之而增加。

综合上述情况，要达到氮化要求，就既要有快速效果又要保持心部一定的机械性能、加工性能，同时还要考虑经济效果和节约资源的精神，上述材料中 V-3、V-4、V-5 的含量是比较合适的，即实际含 V 量在 0.5~1% 都可以。严格说来，V 含量只要在 0.6% 左右就已经可以了。

二、合金元素 Al、C、Mn、Mo 含量对氮化性能的影响

合金钢与碳钢不一样，合金钢在氮化处理时，除了氮和铁发生作用外，而且与其他合金元素也会发生作用。由于我们采用 35MnMoAlV 合金钢来探索快速氮化钢的成分，故除了探索上述含 V 量的影响外，我们对其他合金元素 Al、C、Mn、Mo 等也