

金属材料与热处理译丛

化学热处理

2

原大 30/11.65

上海市科学技术编译馆

內 容 提 要

本輯譯文选自苏联、西德、英国、法国、日本等国家。内容包括氮化、硫氮共渗及渗金属等 19 篇文章。着重介绍最新盐浴软氮化, 硫化与硫氮共渗的实用工艺及性能, 渗金属部分包括渗铝渗硼等。此外, 还编选了一些综合性评述文章, 介绍钢的化学表面热处理、氮化、渗铬等近期的发展趋向。可供有关专业研究人员、工厂热处理专业人员及高校师生等参考。

金属材料与热处理译丛

(总第九辑)

化 学 热 处 理 (2)

金属材料与热处理译丛編譯委员会編

*

上海市科学技术編譯館出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

中华书局上海印刷厂印刷

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 9 1/4 字数 287,000

1965年4月第1版 1965年4月第1次印刷

印数 1—7,700

編 号 : 1 5 · 2 7 3

定 价 : (科七) 1.30 元

目 录

盐浴氮化和气体氮化零件的比較研究	[民主德国].....	1
液体軟氮化法	[苏、美、英、日等].....	5
盐浴氮化的原理及操作經驗	[民主德国].....	15
齿輪制造中的盐浴氮化	[西德].....	26
高速鋼盐浴氮化的实际操作	[日本].....	33
回火热处理与化学成分对几种氮化鋼表面层硬度的影响	[西德].....	39
鋼铁在熔融硫中的渗硫法	[日本].....	41
鑄铁在 H_2S-NH_3 混合气体中的硫化現象	[日本].....	46
硫氮共渗操作法中的硫化和氮化	[法国].....	54
硫化和硫化金属的性能	[苏联].....	69
渗金属的原理及其概况	[英国].....	75
用渗鉻法保护金属表面	[英国].....	83
D. A. L. 法渗鉻的新进展	[英国].....	114
多用途的渗鉻法	[英国].....	124
純铁与 2%銅-铁燒結件的渗鉻	[英国].....	128
在三氯化硼介质中的气体渗硼	[苏联].....	134
鋼的連續渗鋁	[英国].....	136
渗鋁鋼的疲劳裂紋	[日本].....	142
合金元素扩散时鋼表面残余应力的形成	[苏联].....	148

盐浴氮化和气体氮化零件的比較研究

[民主德国] H. Weissgerber, D. Hofmann.

一、緒 言

近年来結構零件和工具的氮化处理愈益受到重視。因为氮化法的应用已不再限于特殊鋼或氮化鋼，而其它的鋼种(例如:合金滲碳鋼,非合金滲碳鋼,合金調质鋼,非合金調质鋼,热加工鋼和高速鋼等)也可进行氮化处理。从图1可以看到氮化分成三个主要方面。

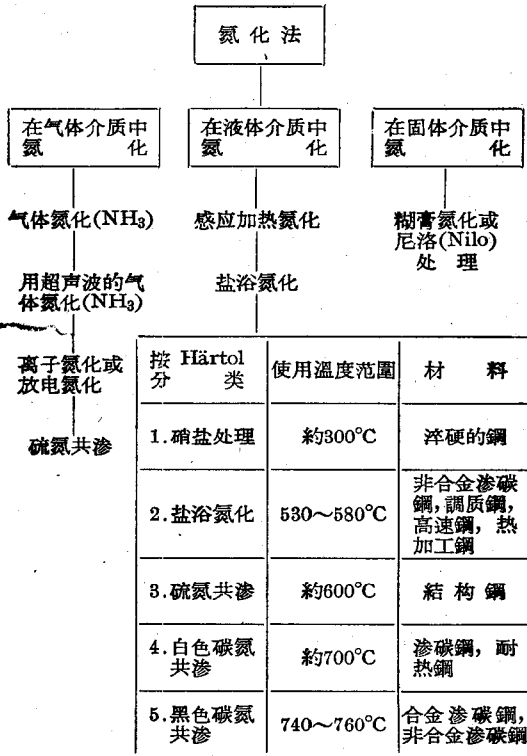


图1 氮化法分类

为了进行比較研究,选用了在 NH_3 气流中进行的气体氮化处理和盐浴氮化处理。

二、氮化法的原理和工艺

1. 气体氮化法

氮化过程是以零件在 NH_3 气流中进行处理,由

三个阶段組成:

第一阶段——在超过 $450^\circ C$ 的温度下与铁接触后(作为催化剂)由于 NH_3 的分解而生成氮。

第二阶段—— α -铁吸收生成的氮原子。这就生成 Fe_2N , 之后再生成 Fe_4N 。

第三阶段——氮扩散入鋼的内部。

在生产实践中,气体氮化处理时有效地应用罩式炉、井式炉和馬弗炉。为了密封氮化箱,应用水冷油封、鉛粉密封以及简单的砂碗密封。气体氮化的工艺过程如图2所示。

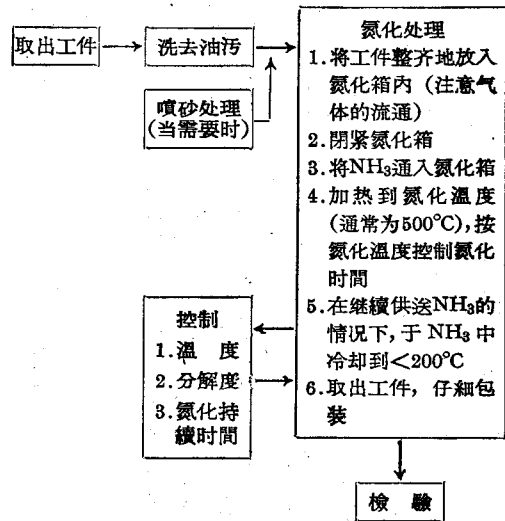


图2 气体氮化工艺过程

因为氮化层是很脆的,所以容易破裂。利用在氮化过程終了前提高温度(例如:从 $500\sim 570^\circ C$)以及保温約五小时和随后予以正常冷却的方法可以减低脆性。按照这样的方法处理后,氮化层就不能得到最佳硬度。例如 K 38CrAlMo6 調质氮化鋼在 $500^\circ C$ 温度下經過标准的氮化处理后,其硬度值可达維氏硬度 $900\sim 1000$ 公斤/毫米²。按照上述的方法处理后,这种鋼的最大硬度值仅达維氏硬度 $800\sim 850$ 公斤/毫米²。

2. 盐浴氮化法

盐浴氮化时应用含有氰化物和氰酸盐的盐浴槽。使用的温度范围在 $520\sim 580^\circ C$ 之間。当与空气

中的氧化合时，结果使氰化钾或氰化钠变成氰酸钾或氰酸钠。对氮化法说来，最重要的成分是氰酸盐的含量，而且它对氧化物的含量必须保持有一定的比例关系。在氰酸盐转变时，游离出来的元素(碳和氮)与铁及其合金组分起化学反应。在盐浴氮化处理时形成的二个区域如图3所示。

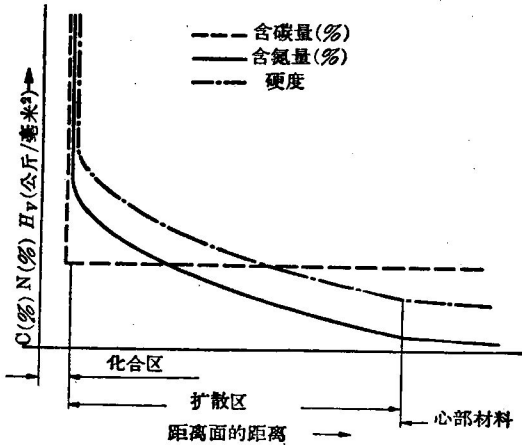


图3 盐浴氮化试样的含碳量-含氮量-硬度变化曲线

可以观察到，化合区呈现的碳和氮有相当高的浓度。当含氮量不断地向心部减小和扩散区形成时，含碳量很快地下降，直到基体材料的含碳量为止。盐浴氮化的工艺过程如图4所示。

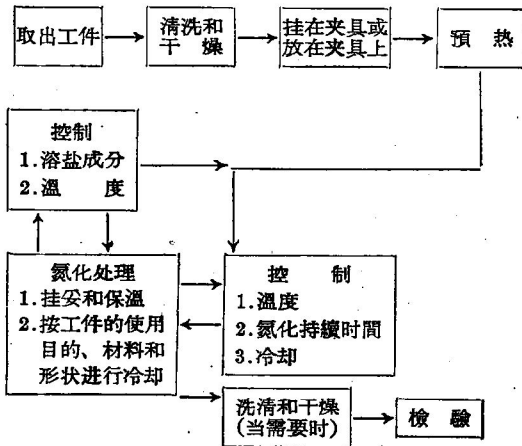


图4 盐浴氮化工艺过程

三、K38 CrAlMo6 钢的氮化深度和硬度

图5所示为进行盐浴氮化处理试样的金相组织(在560°C于氮化盐W中氮化处理6小时)，其化合区较厚，约达9微米。图6所示为气体氮化处理的

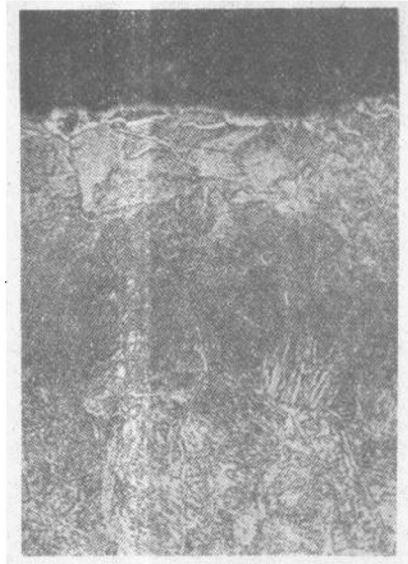


图5 盐浴氮化处理6小时的金相组织
氮化盐W 氮化温度560°C

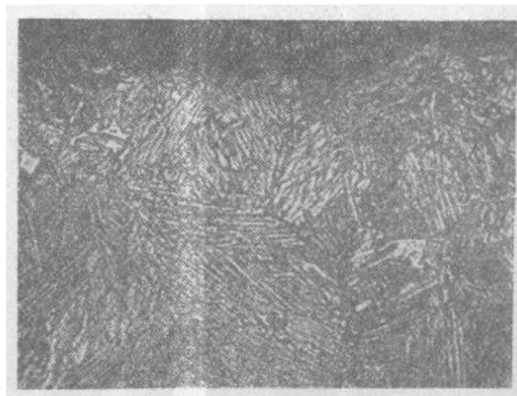


图6 在NH₃气体中氮化处理30小时的金相组织
氮化温度500°C

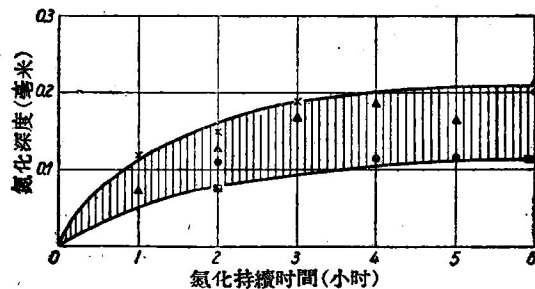


图7 盐浴氮化处理的K38 CrAlMo6钢的氮化深度(金相组织)与氮化持续时间的关系曲线
钢材调质处理 $\sigma_{2B} \approx 100$ 公斤/毫米²
氮化温度 $550 \pm 10^\circ\text{C}$ 氮化盐W

試样的金相組織(在 500°C 氮化处理 30 小时)。

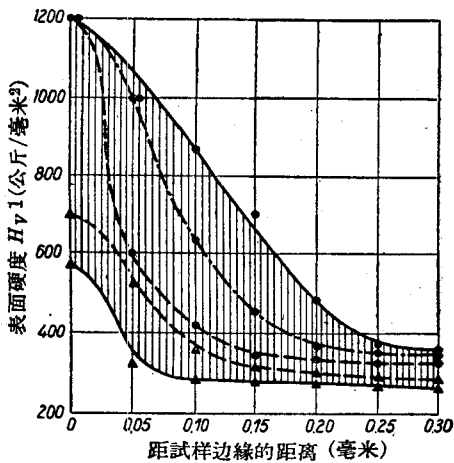
气体氮化的試样在氮化处理后经过研磨,因此在图上看不到氮化铁层。从图 7 可以看到盐浴氮化时达到的氮化深度。

可以观察到,在同样的氮化持續时间和同样的氮化溫度下所获得的氮化深度是不同的。例如在 6 小时的氮化持續时间的情况下其氮化深度为 0.12 ~ 0.22 毫米。

此外,应该认为,超过 8 小时氮化持續时,并不經濟,因为氮化深度对氮化持續时间的比值的提高是很小。

K38CrAlMo6 鋼是一种氮化鋼。在氮化处理时,这种鋼材的硬度值相当高。如气体氮化一样,提高氮化溫度可以增大氮化深度,但是表面硬度有所减低。因为析出的特种氮化物集集成較大的顆粒。

图 8 所示为 K38 CrAlMo6 調质鋼試样在 530 + 10°C 和 560 + 10°C 溫度下盐浴氮化处理后的硬度变化曲綫。

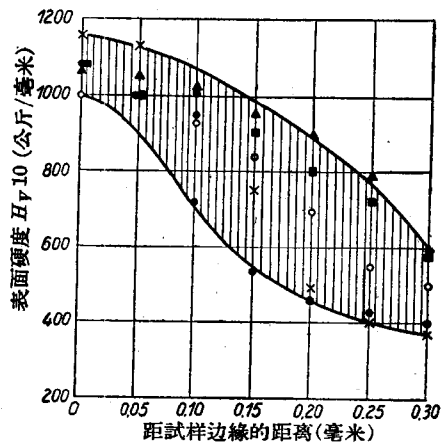


- — ● 0.072 毫米 氮化深度(金相組織)
- — ● 0.17 毫米 氮化深度(金相組織)
- — ● 0.22 毫米 氮化深度(金相組織)
- ▲ — ▲ 0.12 毫米 氮化深度(金相組織)
- ▲ — ▲ 0.072 毫米 氮化深度(金相組織)
- NaCN = 28.1%, KCNO = 26.8%
氮化溫度 530 + 10°C
- ▲ NaCN = 27.9%, KCNO = 28.4%
氮化溫度 560 + 10°C

图 8 盐浴氮化处理的 K38 CrAlMo6 鋼的硬度变化曲綫
氮化深度(金相組織)从 0.072 到 0.22 氮化盐 W 試样
調质处理 $\sigma_{2B} \approx 100$ 公斤/毫米²

此外,对零件的适用性說来盐浴氮化处理的硬度并不是唯一决定性作用的因素。在盐浴氮化处理后应当尽可能的不再进行机械加工,即不当去对結構零件的耐磨性有利的化合区^[1]。

相反,在气体氮化时,必需借磨削和研磨以去掉氮化铁层;因为这一层氮化铁层硬而脆,并没有化合区那样的有利的性能。作者认为,氮化深度小于 0.3 毫米的氮化鋼制結構零件(迄今还是气体氮化的)可以进行盐浴氮化处理,以节约时间。而且主要工艺过程并没有很大的变动。不同氮化深度的气体氮化調质結構零件的硬度变化曲綫和与此有关的研磨性如图 9 所示。



- — ● 0.19 毫米 氮化深度(金相組織)
- × — × 0.40 毫米 氮化深度(金相組織)
- — ○ 0.55 毫米 氮化深度(金相組織)
- ▲ — ▲ 0.60 毫米 氮化深度(金相組織)
- — ■ 0.70 毫米 氮化深度(金相組織)
- 氮化溫度 500°C

图 9 K38 CrAlMo6 鋼的硬度变化曲綫
調质处理 $\sigma_{2B} \approx 90 \sim 100$ 公斤/毫米² 气体氮化
处理氮化深度(金相組織)从 0.19 到 0.7 毫米

四、氮化的 K38CrAlMo6 鋼的磨耗性能

在研究盐浴氮化試样和气体氮化試样时,应用简单的比較法(图 10)。

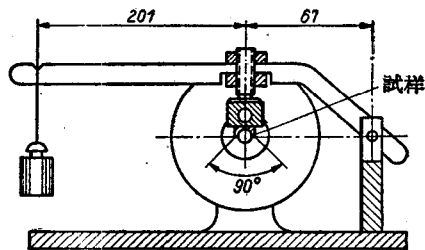


图 10 磨損試驗机原理图

磨損試驗不仅可以了解化合区的性能，而且能了解基体材料的性能。經磨削加工的磨耗試样的尺寸为 $\phi 8$ 毫米 $\times 40$ 毫米。試样的轉速为每分钟500轉。V形試样用100Cr6鋼制成，淬火后硬度达 $H_{RC} 60\sim 62$ 。V形表面亦經過磨削加工。压力直接作用于試样上。利用一相应的加载杠杆系統来改变压力(变化范围2~6公斤)。磨損持續时间为5小时。用天平秤来測定磨耗量。因为加载杠杆系統相当简单，所以选用这样的試驗装置。这种磨耗試驗缺点已众所周知，因而只能进行比较性研究。研究試驗都是在干摩擦情况下进行的。从图11可以看到，在低載

斤的場合下)，与受到低載荷的試样比較起来，盐浴氮化試样上磨耗量大为增加。可以断定，特别是化合区不能承受大的表面压力和压应力。相反，气体氮化試样在高載荷下磨耗增大很小。究竟应用气体氮化法还是应用盐浴氮化法，只有通过相应的性能試驗来确定。此外，还应注意，延长氮化持續時間(到6~8小时)，即使在高載荷下亦能改善磨耗性能。

五、結 論

通过研究所得結論是：气体氮化法优越还是盐浴氮化法优越应隨各种因素而定。这些因素主要取决于零件的結構形状、載荷、材料、作用，而不取决于生产上选择的处理方法。

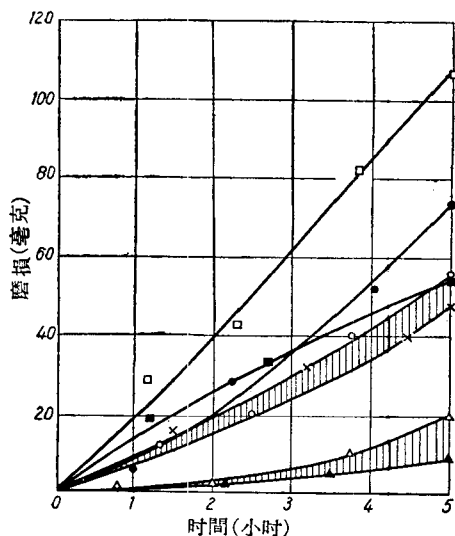
在气体氮化处理时必须將工件上的污垢洗干净(沒有油脂)，例如用噴砂处理。要注意按照操作规范將气体通入氮化箱以控制 NH_3 的分解度，在开始时(約20小时)分解度应控制在18~30%范围内，以后大約控制在40~70%范围内。

在盐浴氮化处理时，必須將工件洗干净后才能放入盐浴內。极微量的油(例如殘留的油膩)不致于影响氮化結果。盐浴的控制是比较简单的，因为盐浴成分的允許差是比较大的。只有当氮化深度小于0.3毫米和氮化层不承受大的表面压力和压应力的情况下，才能用盐浴氮化法来替代气体氮化法。此外，在盐浴內要得到較大的氮化深度是不經濟的。在較大的氮化深度(达0.6毫米和0.6毫米以上)的条件下，用气体氮化法时氮化持續時間需达100小时。大而笨重的零件氮化处理时，气体氮化法无疑是优越的。

气体氮化法的应用不应当只限于氮化鋼，而且亦象盐浴氮化那样应当扩大到渗碳或調质鋼方面。根据F. Bräutigam^[2]的报导，在西德某一热处理車間，所有的气体氮化零件中有60%不是用氮化鋼制造的。在該热处理車間內，大零件的百分比約占40%，长达11米和直徑达1.2米的零件是經過气体氮化处理的。根据参考文献^[2]，氮化处理的持續時間在35~85小时范围内。这样得到的表面硬度与盐浴氮化时得到的硬度值相等。例如

- C 15 鋼 气体氮化——375公斤/毫米²維氏硬度
- 盐浴氮化——250公斤/毫米²維氏硬度
- C 45 鋼 气体氮化——420公斤/毫米²維氏硬度
- 盐浴氮化——300~400公斤/毫米²維

(下轉第14頁)



- 在560°C盐浴氮化处理2小时(載荷6公斤) 氮化深度0.15毫米
- △——△ 在560°C盐浴氮化处理2小时(載荷2公斤) 氮化深度0.15毫米
- 在560°C盐浴氮化处理3小时(載荷6公斤) 氮化深度0.19毫米
- ▲——▲ 在560°C盐浴氮化处理3小时(載荷2公斤) 氮化深度0.19毫米
- 在500°C气体氮化处理 氮化深度0.27毫米(載荷2公斤)
- ×——× 在500°C气体氮化处理 氮化深度0.27毫米(載荷6公斤)

图11 K38 CrAlMo6鋼(試样經過調质处理 $\sigma_{2B} \approx 100$ 公斤/毫米²)

荷(2公斤)的情况下，盐浴氮化处理2小时和3小时的試样，其耐磨性比气体氮化試样有很大的提高。应该注意，气体氮化試样在氮化处理后經過磨削加工。从磨耗的理由来看，迄今延用气体氮化的和受到較小的表面加工的结构零件，改用盐浴氮化处理可能是有成效。在高載荷的場合下(在目前的6公

液体軟氮化法—Tufftriding

唐偉揚 編譯

历史发展^[1~3]

最早的氰化盐浴应用于高速鋼刀具的表面氰化,其工作温度通常为 460~570°C;通过液体氰化,提高了刀具的表面硬度。这种方法也有人称为液体氮化,并认为硬度的提高是由于合金氮化物的作用。

液体氮化也可以在 700°C 的温度下进行。铁-氮系的奥氏体共析分解温度为 590°C,因此經 700°C 的氮化,由于氮含量的增高,紧接表面渗层下,形成附加的高氮奥氏体层,在冷却时奥氏体轉变为馬氏体,此馬氏体层有助于提高工件强度。

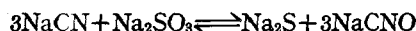
同时气体氮化法也发展起来了;气体氮化系將制件在 500~600°C 下通氨气处理,处理时间通常很长;气体氮化采用的鋼种为含 Al、Cr、Mo、V 等的合金鋼。氨分解而产生新生氮,因而在工件表面形成高硬度的氮化物层;此高硬度层具压应力,因而能提高工件疲劳强度。

对碳素鋼进行低温氰化处理最早为在 1947 年,法国的表面处理应用协会 (Société d'Application Des Traitements de Surface) 提出的专利。此法在欧洲通常称为“硫氮共渗”(“Sulfiniz”),盐浴主要包含有氰化盐和含硫的化合物,工作温度为 570°C 左右。經硫氮共渗后,工件具有极佳的耐磨性和低的摩擦系数。以后这种工艺和一些类似的工艺统称为——“硫化”。耐磨性的提高一般认为是由于表面化合物层的形成,且多认为是硫化物。硫化处理广泛地应用于承受摩擦作用的制件和工具,如汽缸套、活塞环、油泵零件、小軸、紡織和农业机械零件、模具的燕尾导槽以及高速鋼刀具及钻头等,其提高耐磨性的效果相当可观,例如能将柴油机汽缸套的服役期限提高了 600%。硫化处理的困难在于:(1)硫化操作不易控制,难以得到一致的质量;(2)工件上附着有黑色沉淀物,不易清洗除之。

分析了 570°C 氰化盐浴中加了亚硫酸鈉的作用,不仅为提高盐浴中硫化鈉含量,而且显著地提高了氰酸鈉(NaCNO)的含量(NaCNO一般认为是液体氮化中碳-氮的供应剂)。这些結果表明,硫化过

程的机构是双重的。亚硫酸鈉的加入,首先引起:

(1) 氰化鈉輕微氧化



及(2)作为促进进一步氧化的触媒。

其次是亚硫化鈉与工件表面作用而产生硫化铁。其中 NaCNO 的产生是非常有用的。

促进盐浴氧化的方法很多,一般有盐浴的机械扰动或通空气扰动,增加熔盐与空气的接触,而促进自然氧化;或者也可加入氧化铁。在氰化盐浴中通入气体以促进氰化的方法,即工业上称之为“軟氮化法”者(或称激动氮化)。軟氮化法在 1954 年始由西德 DEGUSSA 公司发展,其后美国和加拿大的 Kolene 公司与 DEGUSSA 公司进行技术协作,乃使本法得到采用并介紹出来;并称此法为“軟氮化法”——“Tufftriding”。

E. Mitchell 和 C. Dawes 进一步將氰化物盐浴处理分为二类,第一类称为“液体氮化”——为含低百分数(3~7%)氰酸根的氰化盐浴;第二类称为“激动氮化”——为含高百分数(20~30%)氰酸根的盐浴。

軟氮化法之特点概述^[2,3]

軟氮化法使普通碳素鋼及鑄铁制件之耐磨性及疲劳强度提高。其特性概述如下:

- (1) 尺寸及精度不变;
- (2) 对不銹鋼及耐热鋼而言,可提高其耐磨性;
- (3) 在潤滑油不足(干摩擦)及在高温磨損的情况下不致燒結;
- (4) 增加普通碳素鋼及低合金鋼之耐蝕性;
- (5) 提高疲劳强度;
- (6) 降低生产成本。

因此,用此新氮化法后,表层不脆,有一定韌性和良好的耐磨性。經处理后的制件无变形或漲縮,因此可直接进行装配。

另一点值得提出的是处理后綜合性能得到改善,疲劳寿命显著增加,低碳鋼增加 80%, 18-8 不銹鋼 35%, 灰口鑄铁 20%。疲劳强度改善,使有可能

用低价材料代用原来的材料；或在同样材料的情况下，在设计上减轻重量。防止了万向接头、齿轮、推力轴承套圈、曲轴以及其它一些零件的疲劳损坏。

普通碳素钢及低合金钢之耐蚀性方面也得到改善，从计算机零件方面应用新的氮化法的例子来看，可以省去防蚀电镀——镀锌或镀锌。

软氮化法处理的低碳和中碳钢的硬度稍低，但应记住脆性通常随硬度的增高而增加，实际上这也正是一般氮化(处理周期很长——常达50小时——这也是不利的)的主要缺点。液体氮化后的外层不脆而韧，处理后在制件表面能形变加工而无裂纹发生。

设备和操作^[2,4,5]

软氮化处理通常采用燃料或电热的坩埚浴炉(图1)，低压的干空气由置于坩埚底部的迴形喷射管通入盐浴，迴形管上有很多喷射空气的小孔。在英国 Vickers Sperry Rand 工厂采用气体燃料的“软氮化”盐浴炉，坩埚用钛金属衬涂。在盐浴炉的旁边设烘炉，将欲处理的制件先在烘炉中彻底干燥和预热，制件通常在370~430°C预热，以防止盐浴降温过甚；然后取出浸入“软氮化”盐浴炉中，一般氮化周期为90分钟。当氮化结束后，将零件自盐浴中取出，空冷至预定温度，然后放在冷水槽中激冷，最后置于热水中冲洗，以去除制件表面上附着的氰化盐。

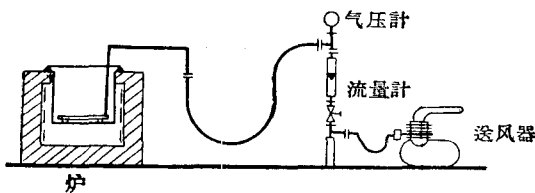


图1 DEGUSSA-Durferrit 软氮化坩埚浴炉

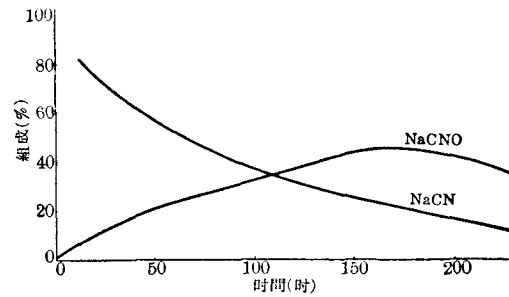
在氮化过程中，“软氮化”盐浴的氧化会使氰酸盐的成分增加，而氧化物的组成每天会下降1~2%。因而需经常用滴定法测定。当氧化物的成分不足时，就需添加和补充。

盐浴组成与渗层组织^[1,3,5,6]

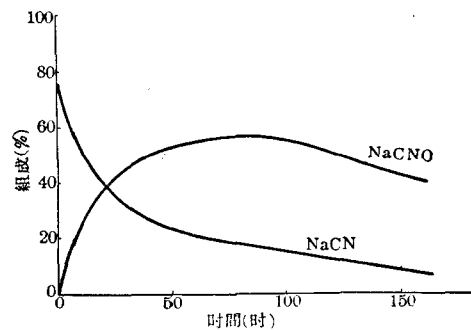
盐浴的主要组分为碱金属氰化盐(KCN, NaCN)与氰酸盐(KCNO, NaCNO)。常用的盐浴组成为45%NaCN, 35% KCNO(NS350盐浴)^[6]。也有在

盐浴中加部份碱金属氰化盐的。

当空气通入熔盐时，不仅使盐浴激动，并且使盐浴与空气接触更多，促使氰化盐氧化而成为氰酸盐。E. Mitchell 与 C. Dawes 考察了50% NaCN-50% KCN混合氰盐在570°C的温度下通空气激动的作用(图2)，其最大氰酸钠含量于较自然氧化早一半的时间达到，氰酸钠含量的最高值也较自然氧化高11%。盐浴为了方便起见用钠-基的盐来表示。



(a) 自然氧化



(b) 通空气激动

图2 氰化盐(50%NaCN-50% KCN)盐浴在570°C氧化的情况

在560~580°C进行软氮化处理，在保温1~3小时后，制件表面氮碳化合物层深度为5~15微米。当其它条件相同时，钢中碳与合金元素的增加会使渗层深度减小。深层深度并与氰酸盐的含量有关

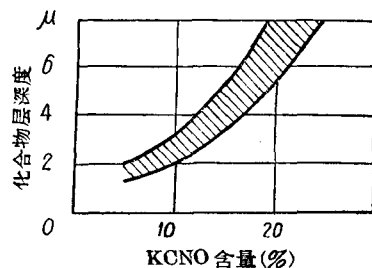


图3 盐浴中氰酸盐含量与化合物层深度的关系

(图 3)。为了在 550~600°C 时获得最大的渗层深度，最合适的 KCN 含量为 30~35% (NS350 盐浴)^[5]。

随着温度的提高，氰酸盐最合适的含量降低；当 700°C 时，氰酸盐的含量应该为 16~18%。

盐浴中的氰酸盐提高了盐浴的势位，提供了扩散所需的氮与碳原子。当氰酸盐与钢铁表面接触时，游离出碳与氮原子；虽然氮和碳在铁素体中的扩散能力大体相同，但由于氮在铁素体中的溶解度 10 倍于碳，大量的氮原子（以及少量的碳原子）渗入制件表面；碳很快地成为 Fe₃C 质点在制件表面层沉

淀出来，而成为氮化铁(Fe₃N 和 Fe₄N)沉淀的核心。在这种情况下，制件表面很快的形成了一层薄而硬的渗层，或称为“化合物层”。根据 X-射线的测定，该层为 Fe₃N、Fe₄N 以及约 20%Fe₃C。处理过程继续进行，氮从此层下扩散入钢中。于 1.5~2 小时的时间内，渗层达 0.018 吋 (0.4~0.5 毫米) 左右，如图 4 所示。实际处理时间取决于所用钢种及所需的结果。

盐浴中氰化盐的组成(NaCN 与 KCN)对渗层的表面组织有很重要的影响。E. Mitchell 和 C. Dawes 的试验证明 NaCN 与 KCN 虽然其化学性质是相同的，但却有不同的氧化效果。氰化钾的含量比例高时，化合物层较薄(图 5)。不仅如此，试样在单纯由 NaCN 组成的盐浴中处理后，有起皮剥落的现象，这缺陷可以在低碳钢薄片上重复产生；处理后的低碳钢薄片稍加弯曲，表面即起皮剥落，起皮区域的截面示于图 6，由图可以看出缺陷在渗层中沿着弱线而剥落。

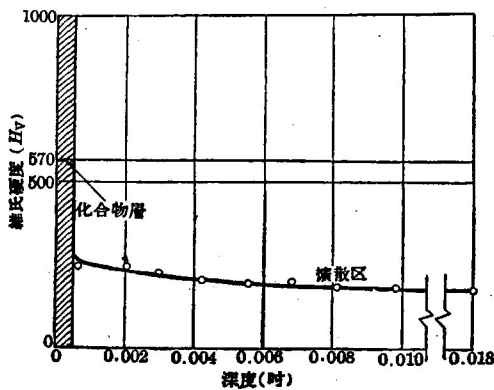


图 4 碳素钢(0.15%C)经 1050°F(570°C)氮化 90 分钟，并在 575°F(300°C)回火 60 分钟。回火在实际生产中并不需要；回火后在铁素体基体中析出针状 Fe₄N。

上图曲线示出化合物层以下硬度显著降低。苦味酸酒精溶液浸蚀；×800

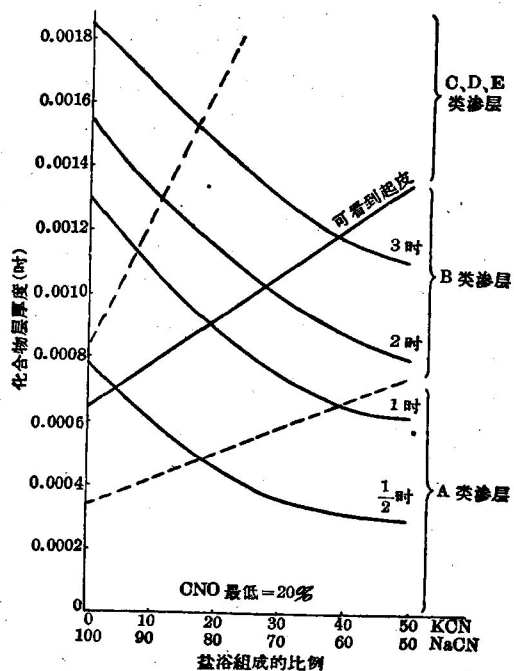
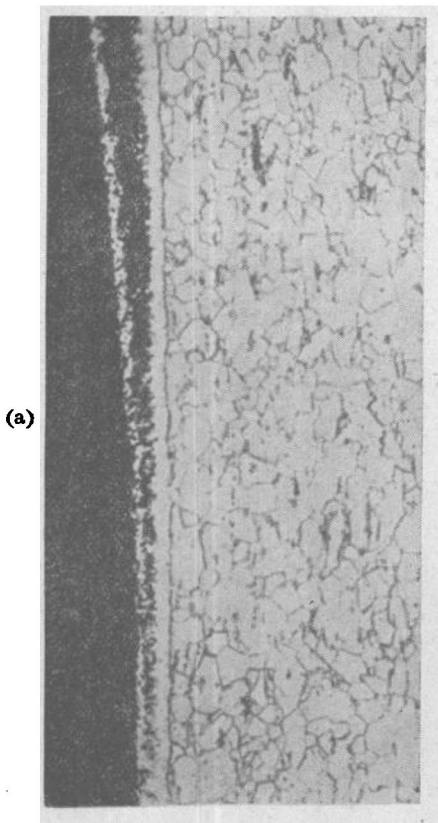


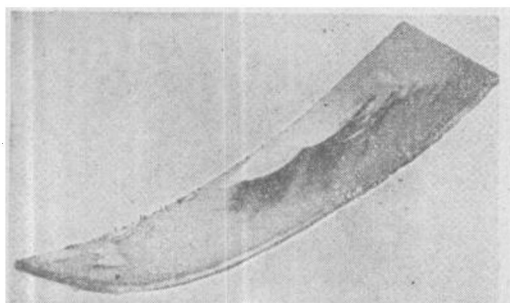
图 5 在 570°C 时 NaCN/KCN 含量比对渗层厚度，渗层类型和起皮的影响

E. Mitchell 和 C. Dawes 将试验过程中所发现的状态分为 5 大类，这 5 类的金相组织示于图 7。图 6 的情况属于 D 类。

由图 4 可以看出倘要得到较厚的渗层，而又不能有起皮现象，可以增加混合盐中氰化钾的含量比



(a)



(b)

图 6 起皮剥落现象: (a)起皮区域截面显微组织 (b)薄铁皮弯曲后的外观

例。在“起皮线”以上，C、D和E类型的渗层，是不好的，很容易起皮；在“起皮线”以下，则可得A和B类型的渗层，这类渗层具有较好的韧性。应用60~40NaCN—KCN混合盐，低碳钢处理3小时后不起皮的情况。

E. Mitchell 和 C. Dawes 的试验说明起皮为C和D类型的组织，起皮沿着“弱线”发生，这相应于在表面下的高度多孔区域；在高倍显微镜下可以看出这些黑点确系微孔，但这些细孔是否原先为第二相所填充，而在制备试样时剥落则未可知。

试验证明了这些黑点为微孔。将具有D型渗层的低碳钢试样在570°、700°和900°C于真空中或中性盐浴中进行扩散处理，然后检查其显微组织。检查发现渗层已扩散到钢中去了，而黑色区域仍留在原处；这说明黑色区域为孔穴。X-射线检验也证明了这一观点，X-射线检验试样脱落的皮，证明皮的内外均为ε相(Fe₃N)；很难解释此层之间尚能有其它类型的化合物。此外，可以观察到经此法氮化的钢迅速地吸油，可能这是由于表面层中有相互连通的孔穴。

在仅含NaCN盐的盐浴中处理的试样有表面起皮剥落现象。E. Mitchell 和 C. Dawes 认为是由于盐浴的氮势高，渗层形成的速度较快，因而引起较高的内应力。所得到的ε-相衍射线条很宽，因而证明了上述的假定^[4]。

E. Mitchell 等的试验证明用部分的KCN代替NaCN避免了起皮现象；其主要理由之一也许是由于钾的原子量(约39)较钠(约23)大得多，因此等量的氰化钾盐的氰根较氰化钠盐为低。

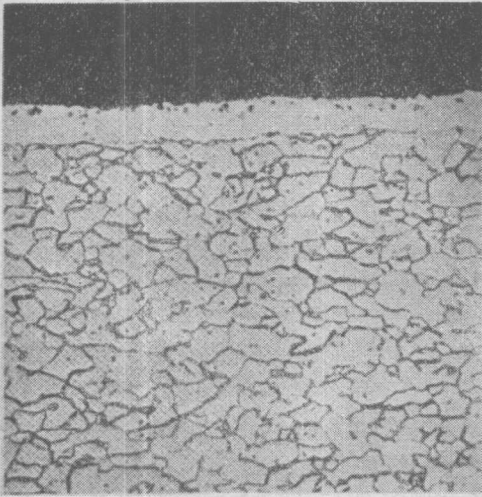
渗层特性^[3,6]

低碳钢和中碳钢经此新法处理后，渗层硬度不象通常的气体氮化那么硬(通常气体氮化表面层硬度达1200维氏硬度甚至更高)，仅化合物层有较高的硬度，为570维氏硬度(合金钢为680维氏硬度)。因为这层的深度很小，因此硬度只能用最小载荷来测定。在扩散区，不仅是当氮是固溶状态，即使将制件于300°C回火(或者缓慢冷却)，氮为沉淀状态(Fe₃N)，其硬度均不急剧提高。正因为如此，所以这种氮化法称之为“软氮化”法。(用新法处理的不锈钢和有些空气硬化钢的硬度高达1000~1200维氏硬度)。

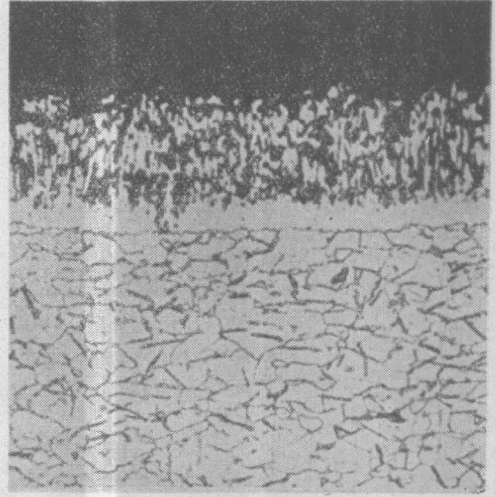
由图4和图8可以看出碳钢和合金钢对这工艺过程的反应不相同；对0.15% C钢，于渗层下虽然氮已向内扩散，但硬度显著降低；而在合金钢(0.37% C, 1% Cr)中，渗层以下硬度下降渐缓，因而可得到较厚的硬化深度。

碳钢在575°F(300°C)回火后出现针状Fe₃N；而在合金钢中则有明显的大块碳化物。在实际生产中回火工序并不需要。

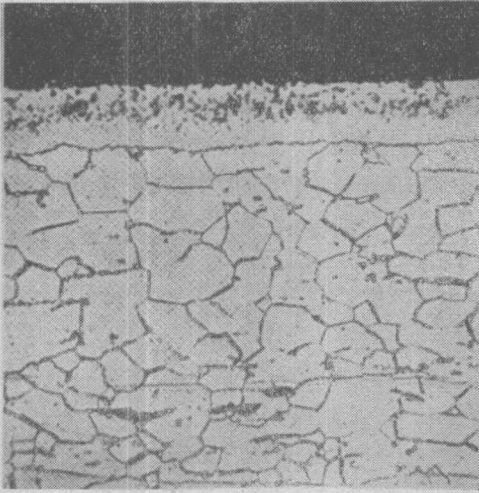
Müller^[6]认为在调质的34Cr4钢中，扩散区内形成铬的氮化物，由于这种特殊氮化物的沉淀，在氮富集的表面层使硬度提高，并出现表面膨胀。经浸



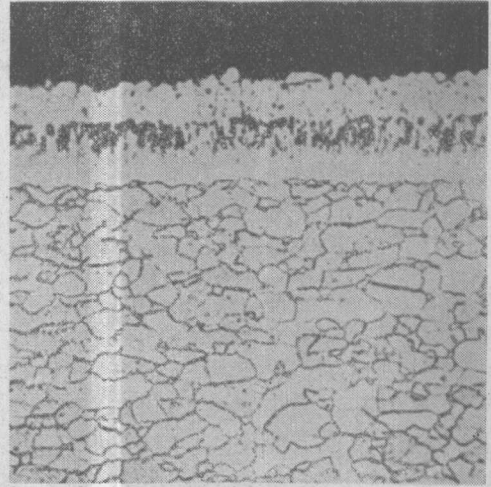
(A)类



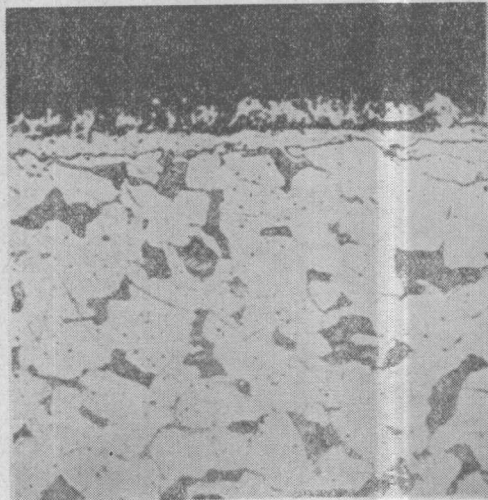
(C)类



(B)类



(D)类



(E)类

图 7 5层类型的化合物层

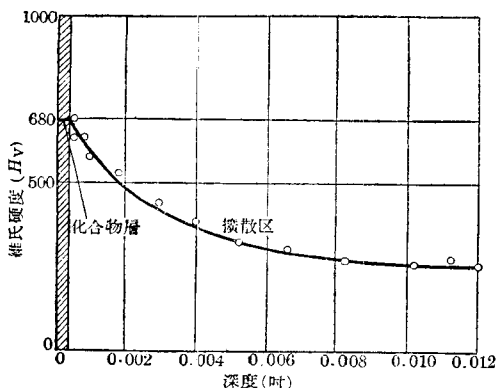


图 8 合金鋼(0.37% C, 1% Cr)于 1020°F(550°C)氮化 6 小时, 空冷。心部形成的碳化铬有强固化合物层的作用, 因此硬度下降不象碳素鋼那样突然

蚀后合金鋼的扩散区, 同未經氮化的相比較, 这区显得特別暗, 其厚度为 0.2~0.3 毫米, 而化合物层的厚度是 5~10 微米。

渗层性能^[1,3,5,6]

經軟氮化后的工件虽然硬度不高, 但其耐磨性却很高; 在抵抗擦伤方面, 甚至超过硬化的馬氏体表面。耐磨試驗在“Mekatest”或“Favilla-Levally”耐磨試驗机上进行; 試样为标准 $\phi 1/4 \times 1 1/4$ 吋圆柱試样, 轉速为每分钟 300 轉, 載荷通过二个固定的 V 形槽块而加压力于圆柱試样上。图 9 示出三种处理情况不同, 含 0.15% C 鋼圆柱試样的試驗結果; 未經

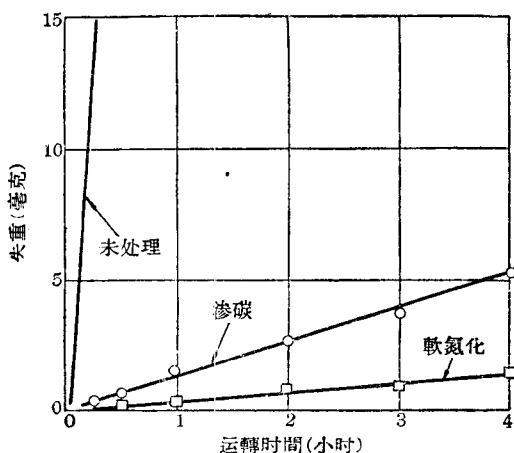


图 9 用 Favilla-Levally 耐磨試驗机进行的耐磨試驗的結果。可以看出軟氮化的鋼柱比渗碳或未处理的鋼柱的失重小得多

处理的鋼柱在 2 分钟左右即磨損 15 毫克; 渗碳后硬化的鋼柱(1700°F 渗碳 3 小时, 油淬) 4 小时磨損 5 毫克; 而用此法氮化的鋼柱在 4 小时磨損 1.5 毫克。

在同一种試驗机上可以进行擦伤試驗, 压力通过 V-形块逐渐加在旋轉着的鋼柱上, 加到鋼柱不能忍受为止。A. I. S. I. 3135 鋼柱的試驗证明未經处理的鋼柱在 300 磅的載荷下迅速磨損和表面严重擦伤; 而經軟氮化的鋼柱磨損很少, 在 1300~1500 磅的載荷下表面光滑, 无擦伤发生。事实上其耐磨性极强, 以至在 V-形块上磨出槽来, 并变得很淺, 使表面氧化而变色。

用渗碳鋼 16MnCr5 和低碳鋼經軟氮化后作比較研究也获得类似的数据^[5]。

对經处理和未經处理的可鍛鑄铁进行了相同的試驗也同样证明这种工艺是有发展前途的。正如 Chicago Malleable Casting Co. 的試驗所指出, 在 75,000 轉后, 經处理的铁块(1 吋方铁)的磨損率为每 10,000 轉 0.190 克; 而未經处理的铁块则为 0.871 克。Hans J. Heine 指出, 在特定的条件下, 这种处理能使可鍛鑄铁制件的耐磨性提高 10 倍^[3]。

具体零件如齿輪和鑄铁气缸套在正規生产中已采用新方法氮化。二家德国汽車制造业 Porche 和 Borgward 指出: 此方法可以很成功地使許多汽車零件提高耐磨性和疲劳强度^[3]。

点火分配凸輪軸的齿輪对(材料为 34Cr4)經軟氮化与表面淬火作比較試驗, 获得了下述重要結果; 当在 30,000 公里全負荷运行試驗后, 經軟氮化的零件都沒有发现磨損; 而淬火硬化的齿輪对都显示出显著的磨損^[6]。而且經 100,000 公里以后, 其差別还会扩大^[6]。

疲劳强度的提高也是渗层的重要性能特点。經軟氮化后在制件表面形成残余压应力, 使疲劳极限强度显著提高(图 10)。随着軟氮化后冷却速度的增大, 疲劳极限也随之增高。Müller 指出, 疲劳极限强度的大小与盐浴中氰酸盐含量有关(图 11)^[6]。

H. Wiegand 和 M. Koch 发现碳鋼經軟氮化后, 其疲劳极限强度的相对增高远大于合金鋼; 例如 C15 鋼的疲劳强度大約提高 80%, CK 35 鋼大約提高 60%, 16MnCr5 鋼大約提高 30%, 34Cr4 調质鋼当調质到抗拉强度为 88 公斤/毫米²时, 大約提高 20%。这些数据是根据氮化温度为 550°C、氮化时间为 2 小时而得出的^[6]。

在欧洲也曾对实际零件进行了疲劳試驗; 将一系列的 0.37% C、1% Cr 鋼制的曲軸热处理至

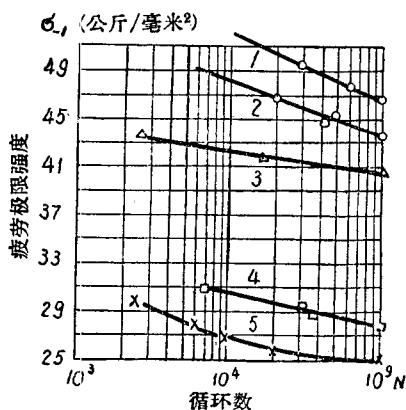


图 10 C15 鋼經軟氮化后的疲劳强度。在 570°C 保温 90 分钟后以下列方式冷却：1-在水中；2-在空气中；3-炉冷；4-在 NS430 盐浴中，經 600°C 保温 30 分钟后水冷；5-未經氮化处理

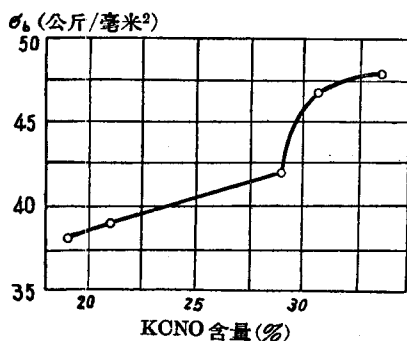


图 11 軟氮化試样的疲劳强度与盐浴中氰酸盐含量的关系

128,000 磅/吋²，用三种方法表面硬化后——感应加热淬火，感应加热淬火再加以噴丸，以及盐浴氮化——曲軸用弯曲来得出疲劳极限强度；对感应加热淬火硬化的軸，其疲劳极限强度为 14,900 磅/吋²；噴丸提高疲劳极限至 16,400 磅/吋²；而用新氮化法则提高至 27,000 磅/吋²；較感应加热的高 80%。

另外一些用 0.15% C 和 1.5% Ni 鋼鍛造成的曲軸用二种方法处理——感应加热和氮化——其结果也相同；氮化的曲軸的疲劳极限为 24,800 磅/吋²，而感应加热淬火的曲軸为 19,900 磅/吋²。灰鑄铁和球墨鑄铁制的曲軸在盐浴中氮化也有有利的作用^[3]。

H. Wiegand 和 M. Koch 指出氮化后在 100°C 以上回火时，固溶的氮以 Fe₄N 的形式析出，使硬度与屈服强度下降；同时疲劳强度也随回火温度的增加而下降。因此他們认为低碳鋼在处理后的疲

劳强度的提高是由于在表面层中氮被保留在固溶体中的緣故。既然疲劳强度受氮的固溶度的影响，因而有必要強調指出，在研究中采用的直徑为 7.5 毫米的疲劳試样，在空气中冷却后，可以保留很大部分的氮在固溶体中；而冷却率随制件截面尺寸增大而降低，因此当制件尺寸较大时，有必要用水冷却以保留氮于固溶体中，从而获得最佳的疲劳强度^[1]。

此外經軟氮化后的鋼能保持高的抗脆性破坏强度。碳鋼及低合金鋼經短时軟氮化后，冲击韧性的降低远小于任何形式的化学热处理^[5]。

变形的情况^[1,2]

硫氮共渗后一般随硫浓度的增加，而引起尺寸的减小，单位表面尺寸的变化为 -0.0002~0.0005 吋。軟氮化引起尺寸的变化甚微，单位表面尺寸的变化为零到 0.0001 吋。当温度提高到 700°C 时，不論氮化或硫氮共渗都使尺寸增大；氮化时单位表面增大为 0.0002~0.0006 吋，硫氮共渗尺寸增大为 0.0019 吋。这时尺寸的增大主要是由于形成了較厚与多孔性的渗层^[4]。

由于氮化处理的温度低于鋼的共析温度，热处理变形甚小，一般均在加工公差容許范围以内。而渗碳淬火、高频淬火，淬火变形较大，热处理后必需补充加工。

各种材料的液体氮化效果^[1]

1. S110 不銹鋼(18-8)

570°C 液体氮化二小时后表面有起皮现象，但当盐浴中 NaCNO 含量低于 15% 时，表面光洁。氮的透入深度用显微硬度梯度测定約为 0.001 吋，最高表面硬度为 900HV (用 0.1 公斤显微硬度测定)。若处理温度提高至 700°C，渗层厚度大为增加，表面硬度約为 1000HV，但有起皮现象。

制件尺寸变化极微，仅为 -0.0001 吋或更小；抗咬合擦伤能力从 300 磅提高到 1200 磅；用噴盐水和潮湿試驗可以看出抗腐蚀能力大为降低。甚至低于經軟氮化的低碳鋼。但在很多情况下制件并不在潮湿的环境中工作，如石油产品管道，燃气渦輪等；因此將試块悬于燃气渦輪中进行試驗，证明其对防氧化能力并无显著变化。

对馬氏体不銹鋼(S80、S62)經氮化处理后的情况也相似。馬氏体不銹鋼在 700°C 处理后表面硬度

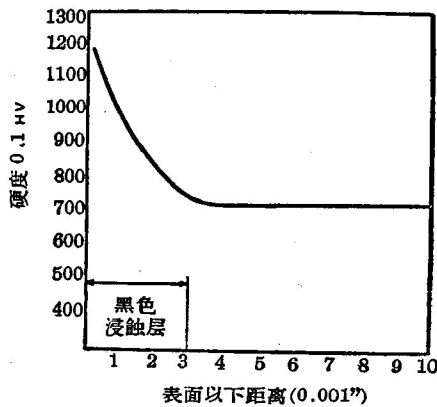
降低至 760HV。

2. 高速鋼(18-4-1)

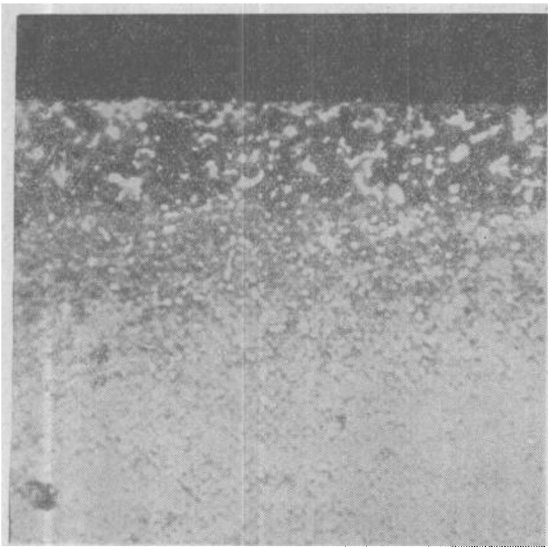
軟氮化处理(570°C)使表面硬度提高至1250HV, 經 2 小时的处理使氮的渗入深度約为 0.03 吋。(图 12)軟氮化所产生的表面高硬度和很薄的化合物层能使許多类型的高速鋼刀具的寿命提高, 减低金属沾粘现象。然而高速鋼处理必須很小心, 因为高硬度伴随着脆性, 小刃具渗透后很易崩刃; 因此氮化的时间必需仔細考虑。

3. 氮化鋼(E_n41B)

氮化鋼适宜于 570°C 进行軟氮化处理, 处理温度过高(700°C)使心部回火而强度下降。



表面以下距离 (0.001") 抗擦伤能力 - 950 磅
表面外观 - 无起皮直至 35% NaCNO 表面
硬度 - 1250HV



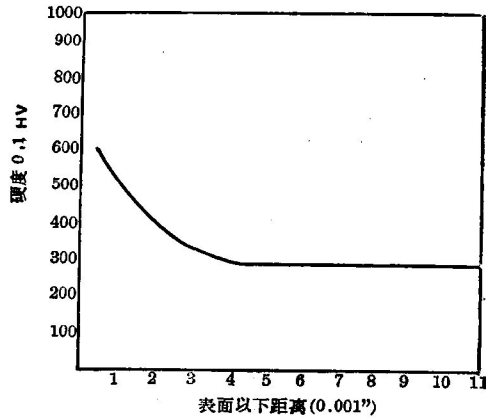
显微組織 浸蚀后, 400X

图 12 高速鋼 (18-4-1) 于 570°C 軟氮化 2 小时后的硬度和显微組織

氮化鋼的成分經特殊的考虑, 使其有最宜的氮化性能, 因而可以期望軟氮化后有良好的結果。在 570°C 处理 2 小时得到表面硬度仅为 600HV (图 13); 而气体氮化通常可达 1100HV。但是必須看到通常气体氮化周期在 24 小时以上。增长軟氮化处理的时间是可以获得更高的硬度值。

4. 密烘鑄铁

軟氮化处理在密烘鑄铁表面形成的渗层虽很薄, 小于 0.0005 吋, 但具有十分高的抗咬合擦伤性能。这可能是由于石墨片伸出于渗层外面, 起着干



表面以下的距离 (0.001")
高于 35% NaCNO 表面出現白色层抗咬合擦伤能力 - 1200 磅
表面外观 - 无起皮现象, 直至 35% NaCNO 表面硬度 - 500HV



× 400

图 13 氮化鋼 (E_n41B) 在 570°C 軟氮化 2 小时

潤滑劑的作用。

处理后尺寸有微小的增加(約 0.0001 吋)含有石墨的鑄鐵如密烘鑄鐵,在氰-基鹽浴中處理,引起一種顧慮,即氰鹽從石墨片中滲入也許會在使用過程中產生腐蝕;然而潮濕試驗證明,經軟氮化的密烘鑄鐵較未處理者具有略高的抗蝕能力。將試塊放在屋頂上作曝置試驗 6 個月,發現在三星期內試樣都產生了氧化皮,但即使放置 6 個月也沒有由於氰鹽而引起腐蝕的現象。可是普通灰鑄鐵試塊在軟氮化後確實顯示出有幾處氰滲入的腐蝕標記。

5. 鋅壓鑄模材料

採用 570°C 軟氮化較為合適,溫度再高使心部軟化。5%CrV 鋼軟氮化後表面形成滲層,以下為黑色浸蝕區,其中有白色網狀氮化物,可能為 Fe_2N ,表面硬度極高,達 1100HV,硬化層深度為 0.0015 吋。

1%CrV 鋼處理後表面硬度較低,約 600HV,但深度較深(600HV 的深度為 0.005 吋)。

化合物層雖極薄,但有高的抗擦傷能力,並且不與其它金屬的表面焊合。

6. 尼莫尼克 75

用金相與硬度法對處理後的試塊進行考察,發現組織沒有變化,硬度也沒有提高。尼莫尼克對熔融氰鹽的抗拒性說明這是工夾具和料框等的很合適的材料^[1]。

實際應用^[3,2,7]

如前所述,當制件需要抵抗磨損、擦傷和疲勞時,軟氮化法能解決問題。例如 Burgess Norton 公司肯定在許多情況下,压制沖模(用高速鋼制成,用以將鐵粉在成形模中壓緊)可以通過這種氮化法大大提高其使用期限;沖模的使用期限的顯著增高——每套工具的生产件數從 7,000 件提高到 82,000 件——顯然是由於提高了耐磨性與疲勞寿命的緣故。此外,通用汽車公司 Euclid 分公司試驗證明,此法使沖模的耐磨性大為提高,鋼板沖孔的沖模用此法處理後,其使用期限提高了 6~7 倍。

Sperry-Rand 的分公司 Vickers 公司經過大量試驗工作後,在其工廠中裝備了處理設備,把油泵軸,閘杆和其它液壓泵零件進行氮化處理。一般認為,此法為提高疲勞極限和產生高硬度的耐磨表面的既方便又合理的方法。另一優點為零件在精加工和氮化處理後尺寸變化極少。

Demco 工具公司也舉了一個成功的例子,按該

公司稱,在為某一電子管廠製造了一個零件所用鋼為 A. I. S. I. 1018,因這一零件需在表面上做幾個深而精密的直槽,由於切削的性質和材料很軟,零件只有在鉋刀非常鋒利時才能得到滿意的切削。當鉋刀開始變鈍,切屑切下來時會脹,而產生拉毛和擦傷現象。二次磨刀期內最多的加工槽數為 1922 個,而平均鉋槽數為此數的一半。然而當鉋刀磨銳後用新法氮化,可以生產 10,000 個合格的槽;並且沒有一次是少於 3,000 個的。

高速鋼帶鋸的壽命提高了 50%。而 A4150 (C 0.5%, Mn 0.85%, Cr 1%, Mo 0.2%) 製造之沖頭經軟氮化後變成高速鋼之代用品,生產量提高 4 倍。手用刀具則無法計算^[2]。

汽車工業中,有關下列各零件經軟氮化後均顯示出良好的結果,如前車輪轂子、方向接頭、曲軸、凸輪軸、油泵齒輪、緩沖零件、螺絲、螺帽、傳動齒輪及梢子、前后刹車零件、頸圈、花鍵軸、發動機齒輪和齒杆臂軸等。氣缸體、制動滾子、離合器、活塞環等目前正在試驗中,成績可在意料之中^[2]。

在機床工業領域內,齒輪、滑板、軸類等都因軟氮化而得到良好的結果。經軟氮化的鑄鐵軸承可以代替青銅軸承使用。

縫紉機和日用機械零件在製造過程中,很難避免熱處理變形,用軟氮化法能滿意地解決這個問題。這種處理僅使金屬表面組織改變,尺寸及形態均無影響^[2]。此外照相機製造廠將軟氮化應用到快門零件等不能使用潤滑劑的地方。

據柴油機製造廠談:非磁性柴油引擎之製造,在材料的透磁率問題上很感困難,18-8 不銹鋼曲軸在軟氮化後,在透磁率方面無不良影響;而如用氣體氮化則使透磁率顯著增大^[2]。

大家一致認為新氮化法是表面硬化法中值得歡迎的一種新方法。

如果考慮軟氮化工藝在使用上的注意點,可能會有二個方面,其一為與其熱處理特點顯然有關者,因氮化是在 560~570°C 進行,因此調質回火溫度就限制在這溫度範圍或更高些,因為調質處理在氮化之前進行;不然若氮化的溫度高于原先回火的溫度,就會使制件進一步的回火。

另一注意點為氰鹽浴對任何形式的銅都很敏感,即用銅焊的制件不能進行氮化,也不能採用塗銅防滲以達選擇硬化的目的。這種限制是所有鹽浴滲入硬化法所共有的。這樣使制件部分硬化不能實現。但是這並不十分重要,因氮化層相當韌,在特殊地區

(如螺紋部分等)不需特別进行防滲措施, 可以将制件整体氮化而无不良影响^[3]。

总的說来絕大多数試用了此法的单位, 都称述其在各种特殊应用中皆有良好效果。随着時間的进展和更多知識的获得, 将会有更多的使用者。

参 考 文 献

- [1] E. Mitchell & C. Dawes.
Metal Treatment and Drop Forging Vol. 31,
№ 220, p. 3~16; № 221, p. 49-58; № 222, p.
88-96.
[2] 河上益夫

- 机械工业(日) 3卷(1963) 8号 p. 58~62.
[3] Metal progress Vol. 80 (1961), №1, p. 77~82.
[4] G. W. Mason. Machinery (London) Vol.102,
№. 2632, p. 955~957.
[5] Г. Н. Нейсиров. Митом (1962) № 6, p. 57~
60.
[6] J. Müller. VDI—Zeitschrift (1958) Vol.100, p.
235~239.
[7] Metal Treatment and Drop Forging Vol. 31, №
222, p. 113.

(本文根据蔡泽高、李永清、唐偉揚、楊安靜
譯文編譯)

=====

(上接第4頁)

氏硬度
41Cr4 鋼 气体氮化——520 公斤/毫米²維氏硬度
盐浴氮化——500 公斤/毫米² (K 30 Si
MnCr4 鋼)維氏硬度

参 考 文 献

- [1] Weißgerber u. Hofmann : Vermeidung von
Fertigungsfehlern an ersatzgehärteten und ni-
trierten Zahnrädern im Triebwerksbau. Fer-

- tigungstechnik und Betrieb H. 12/1962, S. 839~
843.
[2] Bräutigam, F. : Neue Erkenntnisse über das
Weichnitrieren Werkstatt und Betrieb, Heft
12/1961, S. 946~948.

(秦曾志譯自《Der Maschinenbau》
1963年12卷10期413頁~416
頁 蔡安源校)