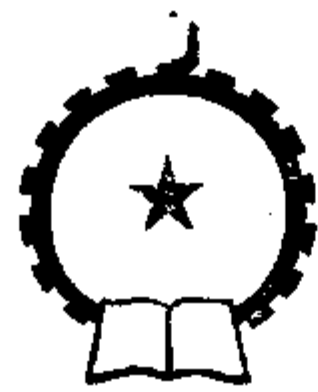


钢 的 渗 氮

夏立芳 高彩桥 编著

雷廷权 审



机械工业出版社

前 言

渗氮是本世纪 30 年代发展起来的化学热处理工艺，近十多年来，无论是在基础理论方面，或在工艺方法方面，都有很大发展，应用范围也愈来愈广，几乎可在所有钢种上应用，而且将逐渐扩展到有色金属合金中去。但至今尚无一本能反映渗氮方面的最新成就，特别是我国热处理工作者在这方面所作贡献的专著，以供广大热处理工作者参考使用。为此，本书力图在讲清渗氮基本理论基础的同时，介绍渗氮基础理论方面的最新成就，如相变扩散及其数学表达式，渗氮工艺最优化及控制渗氮原理等；在介绍具体渗氮工艺时，也尽量以基础理论为指引，把工艺中的核心问题讲透。本书较详细地介绍了各种渗氮工艺和以渗氮为主的工艺。我国在复合化学热处理、快速渗氮和离子渗氮方面取得了不少成绩，本书特设置相应章节作了较详细的介绍。为了便于根据不同零件的使用性能要求，合理选择各种渗氮工艺，本书还特设一章，分析比较各种渗氮工艺所得的组织、结构和性能，并举例阐述不同渗氮工艺的选择应用原则。

由于编者水平有限，书中难免有不当或错误之处，谨请读者不吝指正。

本书第一、二、五、六和七章由夏立芳同志编写，第三、四章由高彩桥同志编写，全书由雷廷权同志主审。

作者

目 录

引言	1
第一章 钢的渗氮基本原理	3
一、渗氮的目的及意义	3
二、铁—氮状态图, 渗氮层中的相、组织及其性能	4
三、渗氮层的形成过程	10
四、合金元素与氮的相互作用及对渗氮过程的影响	28
五、渗氮件的性能	34
六、渗氮钢及其发展	55
参考文献	57
第二章 钢的气体渗氮	60
一、气体渗氮的基本过程	60
二、气体渗氮的氮势及其测量	61
三、气体渗氮过程的数学模式及可控渗氮	66
四、结构钢和工具钢的渗氮	75
五、马氏体时效钢的渗氮	89
六、不锈钢和耐热钢的渗氮	91
七、铸铁的渗氮	97
八、抗腐蚀渗氮	101
九、非渗氮部位的防护	103
十、渗氮层的质量检查	104
十一、渗氮层缺陷及其预防与补救	110
参考文献	116
第三章 液体渗氮	118
一、反应机理	119

二、液体渗氮的配方、工艺与操作	122
三、液体渗氮层的组织	137
四、液体渗氮层的性能	153
五、液体渗氮的技术安全工作	158
参考文献	159
第四章 氮与其它元素的复合渗	161
一、氮碳共渗用的状态图	161
二、氮碳共渗的组织	169
三、合金元素对共渗层的影响	173
四、工艺参数对共渗层的影响	179
五、两种元素同时共渗	182
六、复合化学热处理	208
参考文献	215
第五章 快速渗氮法	217
一、加速渗氮过程的基本途径	217
二、洁净渗氮和电解气相催渗渗氮	218
三、弹性振荡作用下的渗氮	226
四、高压下的气体渗氮	229
五、高频感应加热渗氮	231
六、高温快速渗氮	235
七、形变渗氮	237
八、在沸腾床中加热渗氮	238
参考文献	239
第六章 离子渗氮	242
一、离子渗氮的基本原理	242
二、离子渗氮设备	252
三、离子渗氮工艺	260
四、离子渗氮的优点、存在问题及其解决办法	276
五、离子渗氮的应用	279

VI

六、离子软氮化	282
七、离子硫氮共渗和离子硫氮碳共渗	285
参考文献	288
第七章 渗氮工艺的选择、应用及发展	291
一、各种渗氮工艺的渗氮层组织和性能比较	291
二、各种渗氮工艺的选择应用	304
三、渗氮工艺的发展方向	308
参考文献	317

引 言

钢铁零件在活性氮的介质中,在一定温度和保温时间下,使其表面渗入氮元素的过程,叫做钢的渗氮或氮化。除了奥氏体钢外,一般钢铁材料的渗氮过程在 α -Fe状态下进行,因此近来一些热处理分类中,常把钢铁的渗氮列入铁素体化学热处理(Ferritic Thermochemical Treatment)范畴之内。

钢铁表面的渗氮现象,最早是在钢铁制件于氨气流中加热时发现的。在本世纪初,人们开始对此现象进行了研究。1923年,德国的A·Fri发表了题为“铁、钢及合金钢中的氮,新的表面强化方法”一文〔1〕。在该文中用金相观察、化学分析及磁性等方法详细地研究了电解纯铁于不同温度在氨气流中渗氮时所形成的渗氮层的化学成分、显微组织特征及磁性转变点,首先建立了铁—氮状态图,并对纯铁、碳钢、硅、锰、硅锰、镍、钴、钒、铬、铝、钛、铬钛、铬铝、铬锰钢等在不同温度渗氮后的显微组织及硬度进行了研究。从此,钢的渗氮作为一种提高钢铁制件表面性能的方法而被应用。

随着科学技术的发展,钢的渗氮不论在基础理论方面,还是在工程实践和应用方面均得到了很大发展。铁—氮状态图得到不断的完善;对渗氮层形成的热力学及动力学进行了大量的研究,并在这些研究的基础上,不断完善了气体渗氮工艺,逐步实现可控气体渗氮;发展了液体渗氮工艺;还发展了用化学、物理的方法强化渗氮过程的各种新的渗氮方法。在对含有不同合金元素的铁基合金渗氮层组织、结构和性能

的大量研究工作基础上，建立和发展了渗氮钢系统，并大大扩大了渗氮工艺的应用范围。此外，为了进一步满足某些渗氮制件使用性能的要求，常在渗氮同时向钢件表面渗入碳、硫、氧等其他元素，形成了氮—碳共渗、氮—硫共渗等氮与其他元素共渗的多元共渗工艺。

由于钢的渗氮层具有一系列独特的性能，有广阔的应用范围，一直为广大的金属材料及热处理科技工作者所重视。对钢的渗氮，在理论上和实践上已做了大量工作，取得了很大成就，目前正在进一步发展。

第一章 钢的渗氮基本原理

一、渗氮的目的及意义

渗氮的目的是为了提高钢铁制件的表面硬度、耐磨性、疲劳强度及抗腐蚀能力。

渗氮钢，例如 38CrMoAl 钢，在调质状态下渗氮后表面可达维氏硬度 HV1100~1200（相当于洛氏硬度 HRC 68~72），大大超过了淬火渗碳钢或碳氮共渗钢的表面硬度，而且渗氮层的硬度当再次加热时下降也比较缓慢。例如把 38Cr MoAl 钢渗氮后再次加热到 600℃时，虽然渗氮层的硬度有所降低，但仍保持着相当高的硬度值（HV600）〔2〕。合金钢渗氮层的耐磨性也要比渗碳淬火钢的高。钢制零件经渗氮后可显著提高疲劳强度，疲劳极限一般可提高 15~35%。

钢渗氮后还有很好的抗腐蚀性能。在自来水、过热蒸气、以及碱性溶液中的渗氮件都有良好的抗腐蚀性能。因此，有的钢制零件，专门为了提高其抗腐蚀性能而进行了渗氮（即抗腐蚀渗氮）。

由于钢渗氮后有上述许多良好的性能，因而被广泛用于动力机器制造业，如蒸汽轮机的轴套及各类阀、阀杆，柴油机中的曲轴、汽缸套，燃料配给泵零件，柱塞对、针形阀等。石油化工机器上的零件，塑料机械零件等也广泛采用渗氮工艺。

因为渗氮温度比其他化学热处理工艺温度低，一般在 500~560℃的温度进行，所以渗氮处理后工件的扭曲变形等

很小，因而在精密机床及精密机器的耐磨零件上也广泛采用渗氮。

近年来，由于离子渗氮及低温氮碳共渗（软氮化）的问世，不少成型刀具，各种工具、量具，以及在 500°C 以上温度回火状态下使用的各种模具，愈来愈广泛地采用渗氮。特别是经渗氮后钢的对液态铝合金的溶解抗力提高3~4倍〔9〕，因此铝及其合金的钢制压铸模采用渗氮可以显著地提高使用寿命，而且压铸模渗氮后脱型性能良好，铸铝件表面光洁。

此外，如耐热钢、不锈钢及马氏体时效钢等，为了提高其表面耐磨性，也广泛地采用渗氮。

因此，研究渗氮过程的基本理论，掌握和发展各种渗氮工艺及设备，如何根据零件使用性能的要求，正确地采用渗氮工艺等问题，不仅具有理论意义，而且具有重大的实际意义。

二、铁—氮状态图，渗氮层中的相、组织及其性能

铁—氮状态图如图 1-1 所示〔4〕。铁—氮状态图中所出现的相及其组织、性能分述如下。

α 相（含氮铁素体）是氮在体心立方点阵 $\alpha\text{-Fe}$ 中的固溶体。随着含氮量的不同，点阵常数在 $2.8664\sim 2.877\text{ \AA}$ 范围内变化。氮原子位于 $\alpha\text{-Fe}$ 点阵的八面体空隙内。氮在 $\alpha\text{-Fe}$ 的溶解度在温度为 590°C 时最大，达 0.10%（重量），而在室温时降至 0.004%。该相具有铁磁性。

γ 相（含氮奥氏体）是氮在面心立方点阵 $\gamma\text{-Fe}$ 中的固溶体。 γ 相的点阵常数随着含氮量的变化如图 1-2 所示。例如当含氮量为 1.45%（重量）时， γ 相的点阵常数为 3.61 \AA ，

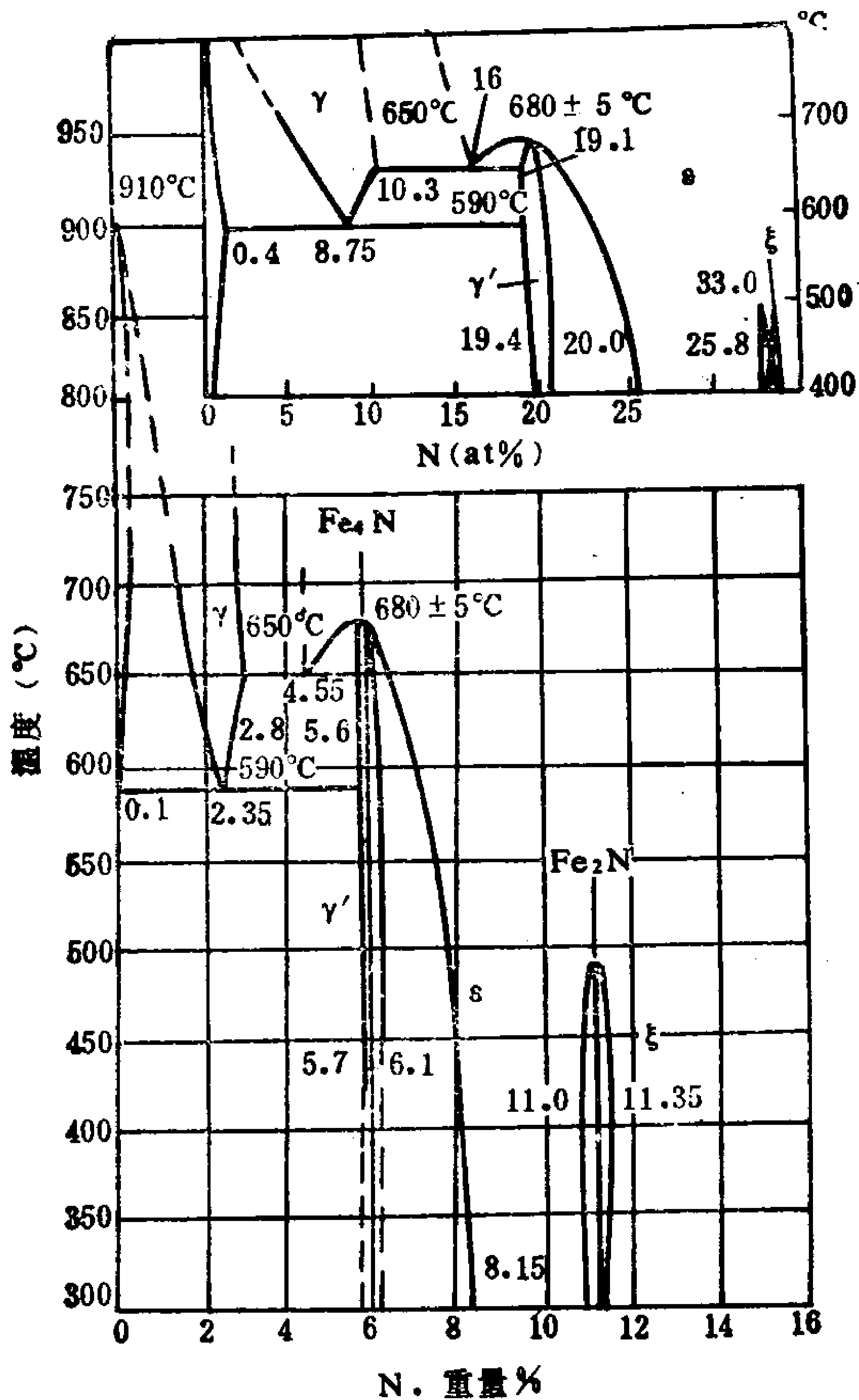


图1-1 铁—氮状态图^[4]

而当含氮量为 2.79% (重量) 时则为 3.64 \AA [5]。氮原子无序地分布于 γ -Fe 的八面体空隙中。氮在 γ -Fe 中的溶解度在 650°C 时最大, 达 2.86% (重量)。

γ 相在 590°C 的温度时有共析转变, 在慢冷时将发生 γ

→ $\alpha + \gamma'$ 的共析分解，而在快冷时则发生 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 的马氏体型转变。和 Fe-C 合金中一样， α' 相为 N 在 α 相中的过饱和固溶体，具有体心正方点阵，其点阵常数与含氮量的关系如图 1-3 所示。在相同原子比例情况下，含氮马氏体的正方度比含碳马氏体的小。 α' 相分解初期形成 α'' 相，为 Fe_{16}N_2 氮化物，然后形成氮化物 Fe_4N ，即 γ' 相。

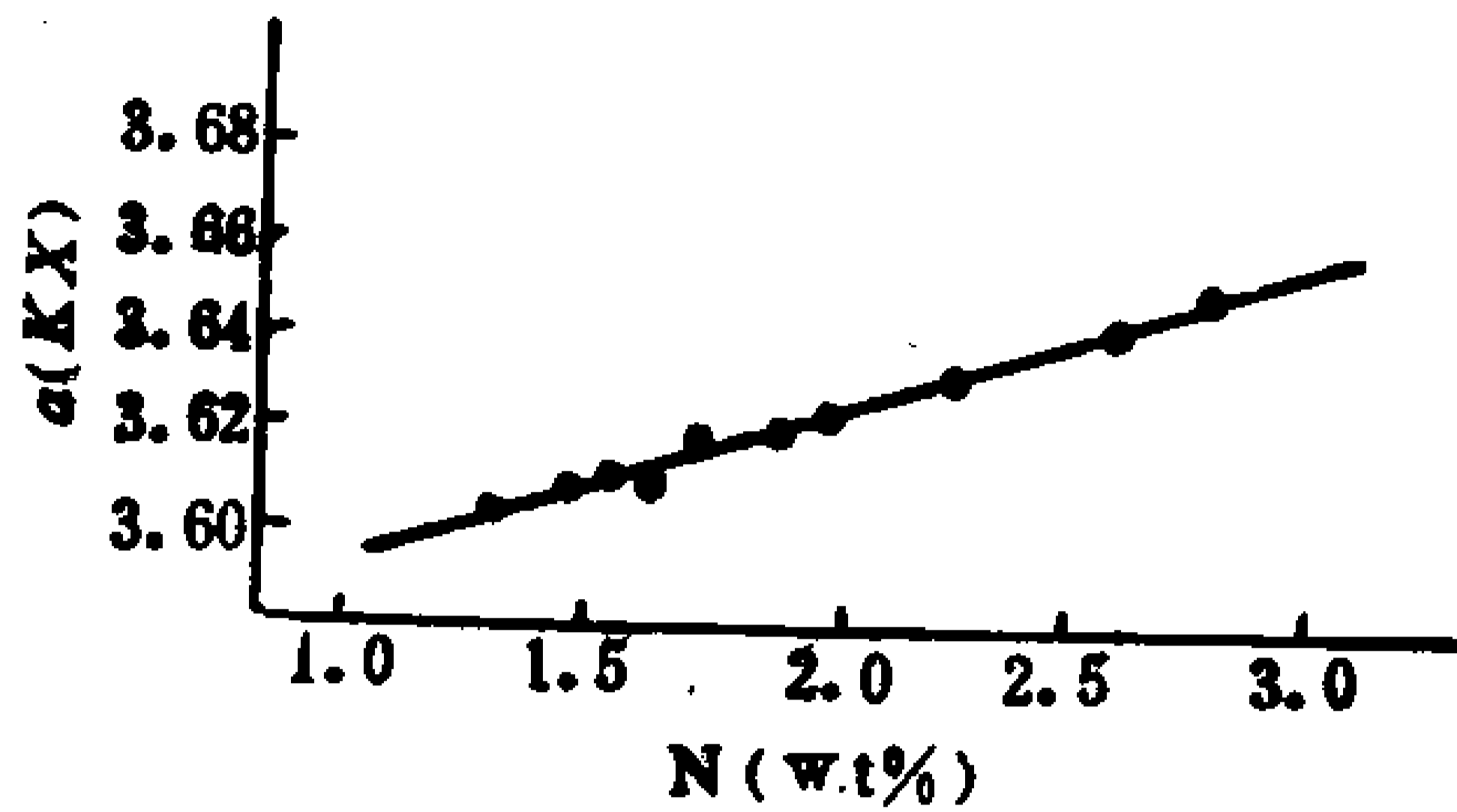


图1-2 γ 相点阵常数随着含氮量的变化^[8]

γ' 相是以氮化物 Fe_4N 为基的固溶体，具有面心立方点阵，氮原子有序地排列在面心立方点阵单位晶胞的中心 $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 。

γ' 相中氮的浓度在 5.30~5.75% N (重量) 范围内变化。随着含氮量的变化，点阵常数也随之在 3.791 Å ~ 3.801 Å 之间变化。

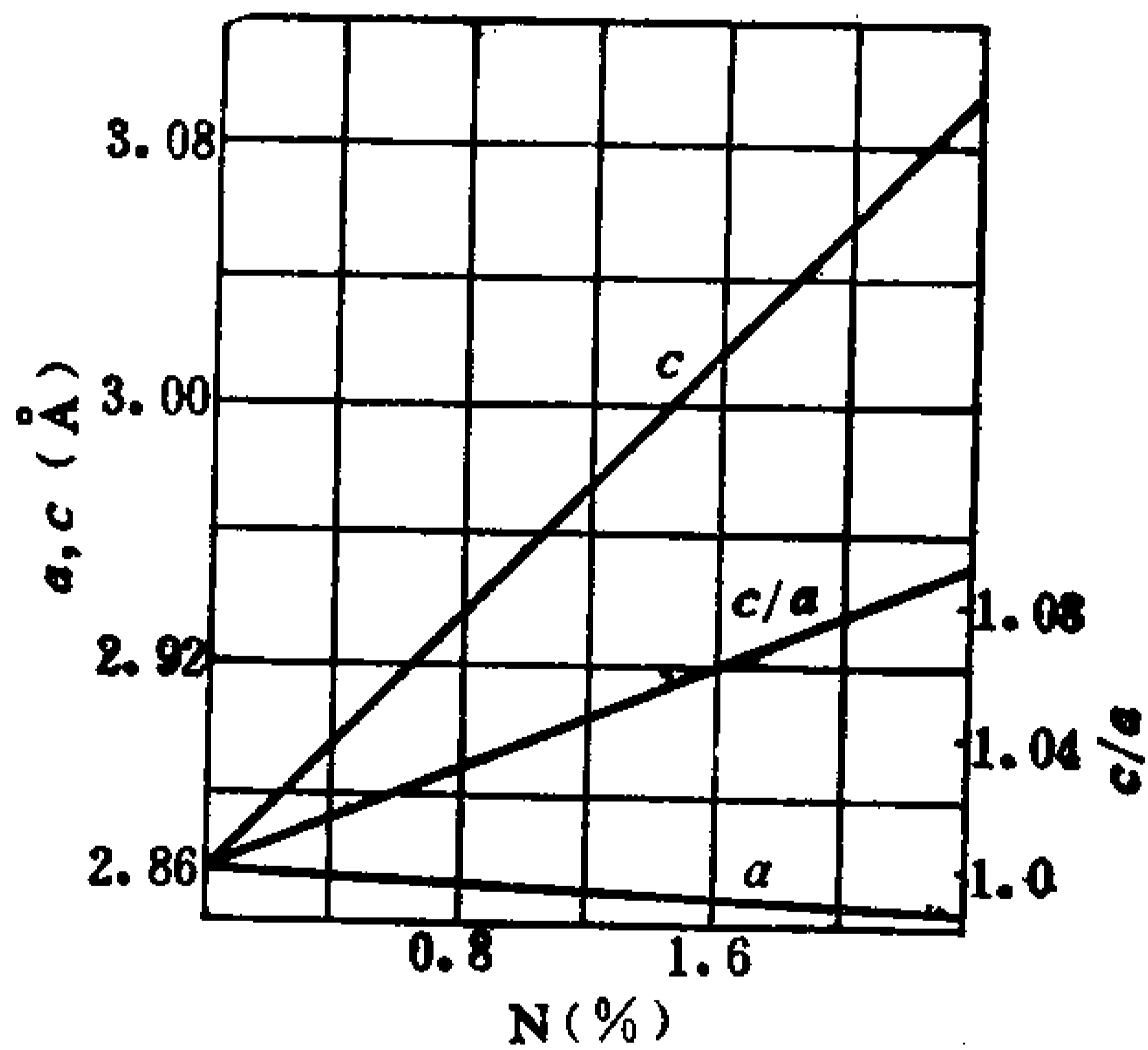


图1-3 含氮马氏体的正方度与含氮量的关系

γ' 相是铁磁相，在温度低于 670°C 时稳定，当温度高于 670°C 转变成 ϵ 相。

ϵ 相，是以氮化物 Fe_{2-3}N 为基的固溶体，铁原子成密堆六方排列，氮原子位于八面体空隙中，氮浓度变化范围很宽（4.55~11.0% N 重量）。点阵常数随着含氮量的变化如图 1-4 所示。 ϵ 相是铁磁相，在 650°C 发生共析分解：



共析体中含氮量为 4.5% N（重量）。

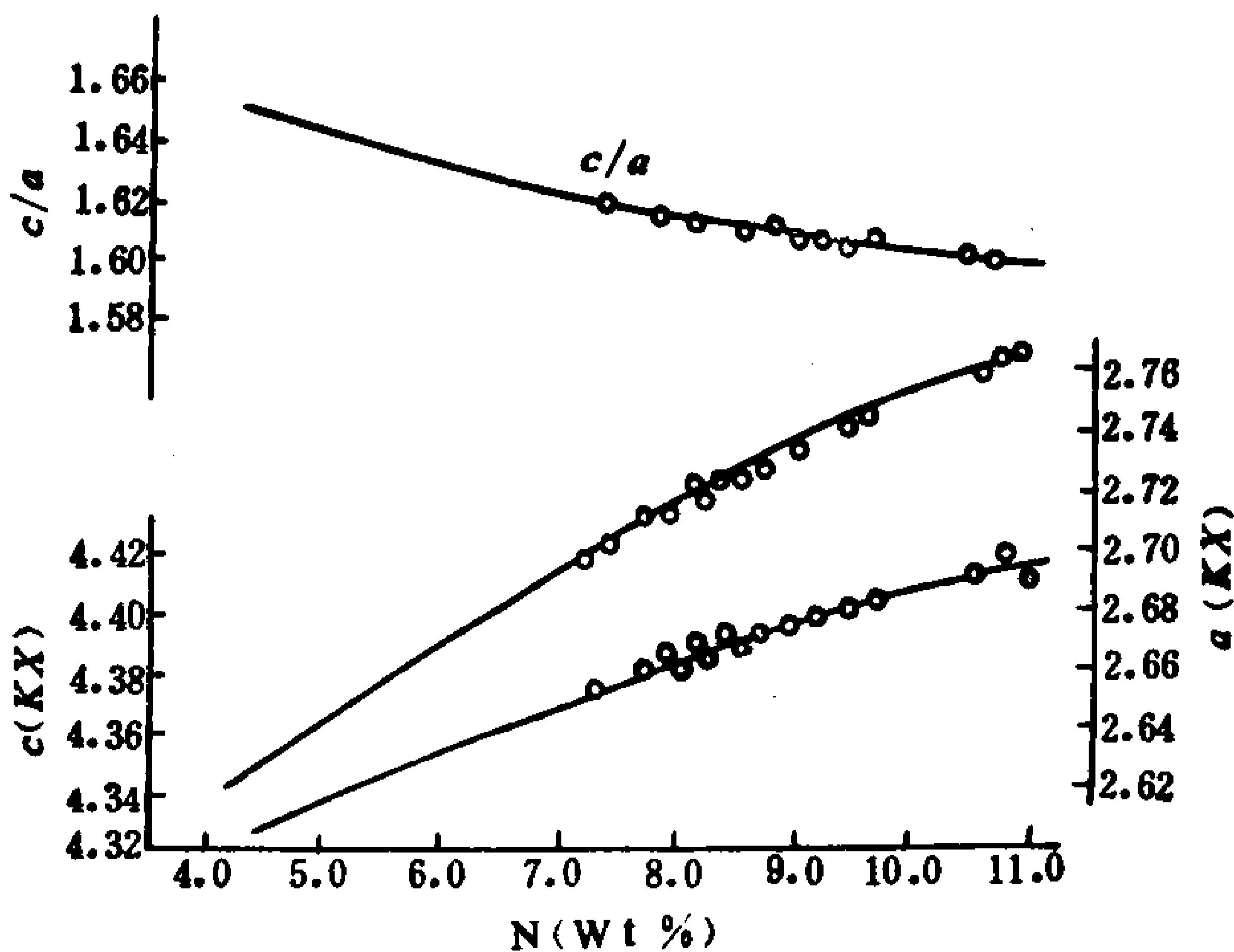


图1-4 ϵ 相氮化物点阵常数与含氮量关系

ξ 相 (Fe_2N) 是相当于化学当量为 Fe_2N 的氮化物 [4, 6]。点阵结构为氮原子有序排列的斜方点阵，也可看作略经变形的六方点阵，大量氮原子引起点阵中的铁原子剪切位移。氮的浓度变化范围不大（11.07~11.18% 重量）。氮原子在 ξ 相中的排列较紧密。 ξ 相只有在温度低于 450°C 时与氮能保持平衡，在较高温度时它将分解。

纯铁渗氮时，渗氮层中所有可能出现的相和组织可以根

据铁氮状态图进行分析。例如图 1-5 为纯铁于 620°C 渗氮后缓冷的金相组织〔7〕，自表面向里依次为： ϵ 相 $\rightarrow\gamma'$ 相 $\rightarrow\alpha + \gamma'$ （共析组织） $\rightarrow\alpha$ 相。这与铁氮状态图上 620°C 温度线所交的相完全对应。如把在此温度时的渗层浓度分布曲线画出来的话，应如图 1-6 所示。在渗氮温度时，渗氮层金相组织自表面向里应为 $\epsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ 相，若渗后快冷， γ 相区发生马氏体相变，相当于 γ 相区为含氮马氏体，其余相区不变。若渗后慢冷至室温，除了 γ 相区分解成 $\alpha + \gamma'$ 共析组织外，由于 ϵ 相、 γ' 相和 α 相中氮溶解度的变化，将分别自 ϵ 相中析出 γ' 相和从 α 相中析出 γ' 相，故缓冷至室温时的渗层金相组织自表面至中心依次为 $\epsilon \rightarrow \epsilon + \gamma' \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma' + \alpha \rightarrow \alpha$ ，如图 1-6 所示。

同理，在其他温度进行渗氮时，对渗氮层的相及组织也可作类似分析。

纯铁渗氮后，渗氮层中所出现的相和组织性能如下述。

据测定 ϵ 相的硬度约为 HV 265， γ' 相的硬度为 HV 550， γ 相的硬度为 HV 160， α' （氮马氏体）的硬度为 HV 650〔8〕。图 1-7 为纯铁在 700°C 渗氮水冷（a）或油冷（b）后渗氮层各相的硬度。

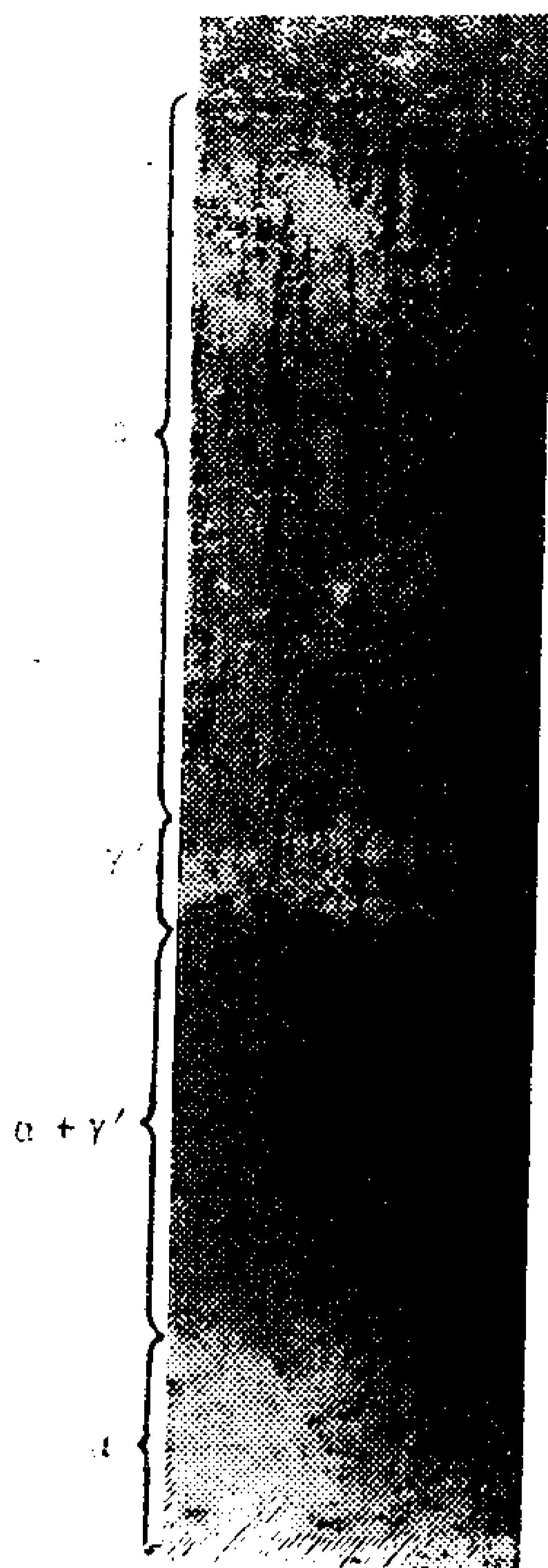


图1-5 纯铁于 620°C 渗氮后缓冷渗层金相组织〔7〕 $\times 400$

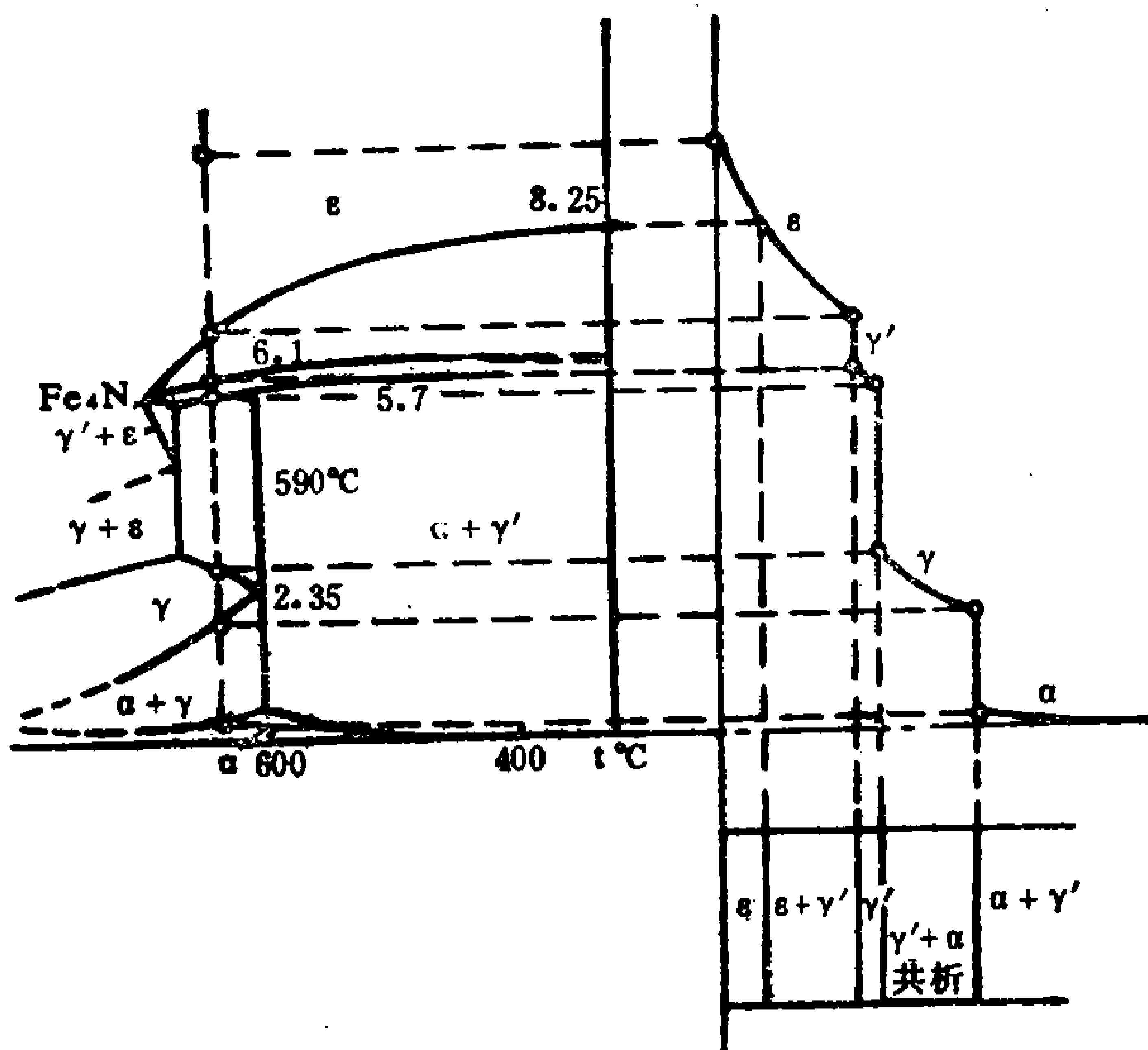


图1-6 620°C渗氮时渗层浓度分布曲线及渗
后缓冷组织示意图

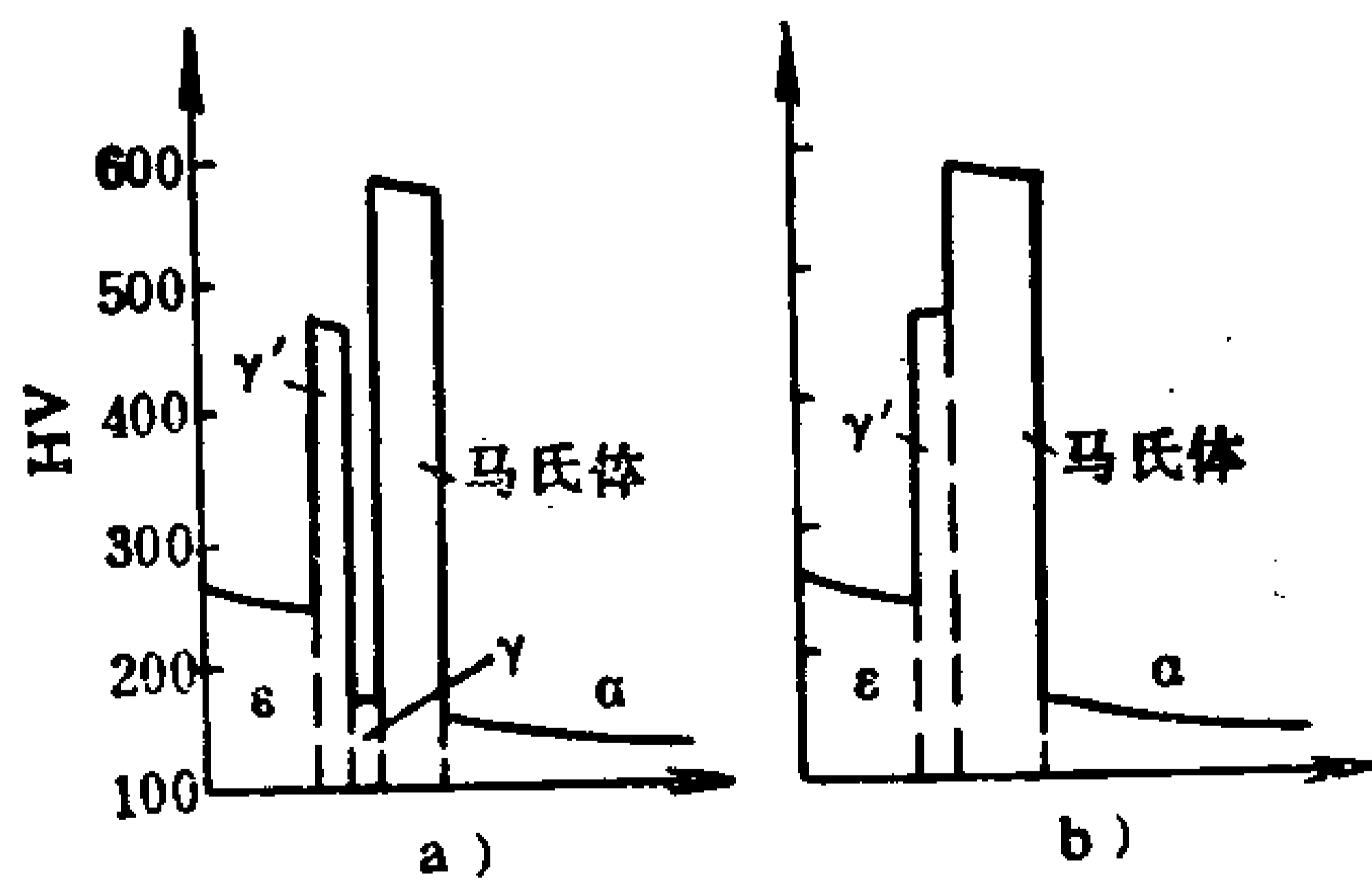


图1-7 纯铁600°C渗氮水冷 (a) 或油冷 (b)
后各相硬度⁽⁸⁾

α 和 γ' 相具有良好的韧性〔9〕, ϵ 相韧性随着含氮量的增加而降低, ξ 相的韧性极差。 ϵ 相具有高的耐磨性。

γ 相的膨胀系数最小, 为 0.79×10^{-5} ; 其次是 α 相, 为 1.33×10^{-5} ; ϵ 相的膨胀系数最大, 达 2.2×10^{-5} 〔8〕。 α 相、 γ' 相和 ϵ 相的密度分别为 7.88g/cm^3 、 7.11g/cm^3 和 6.88g/cm^3 。

ϵ 相具有高的抗大气和淡水腐蚀的能力。

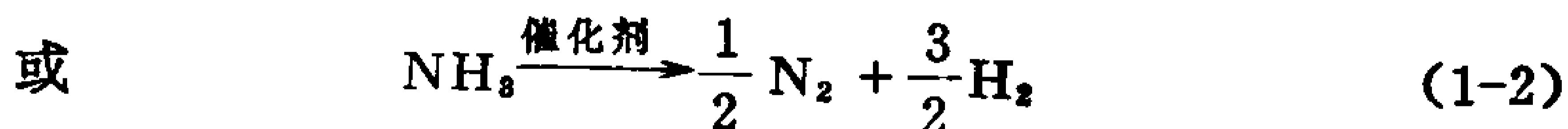
三、渗氮层的形成过程

铁的渗氮过程和其他化学热处理过程一样, 包括渗剂中的反应, 渗剂中的扩散, 相界面反应, 铁中的扩散及扩散过程中氮化物的形成 (主要指渗氮钢中合金氮化物的形成)。渗剂中的反应主要指渗剂分解出含有氮元素的物质的反应, 该物质通过渗剂中的扩散, 输送至铁表面, 参与界面反应。在界面反应中产生的原子态氮被铁表面吸收, 继而向内部扩散。

1. 渗氮介质的分解反应

使用最多的渗氮介质是氨气。

在渗氮温度时, 氨是亚稳定的。其可能分解反应为:



反应(1-1)为氨气未与炉内铁制构件接触而进行的热分解过程, 而过程(1-2)则为氨气与铁制构件表面接触时在铁等催化剂参加下的分解过程。

氨在无催化剂时, 气相分解活化能约为 376kJ/mol , 而当有铁、钨、镍等催化剂的参加下, 其活化能约为 167kJ/mol 。

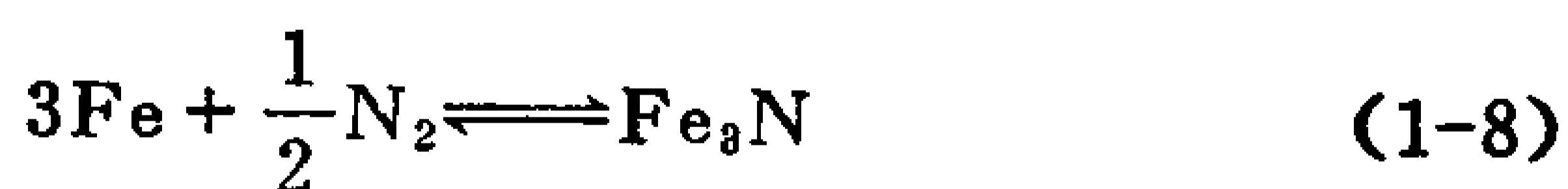
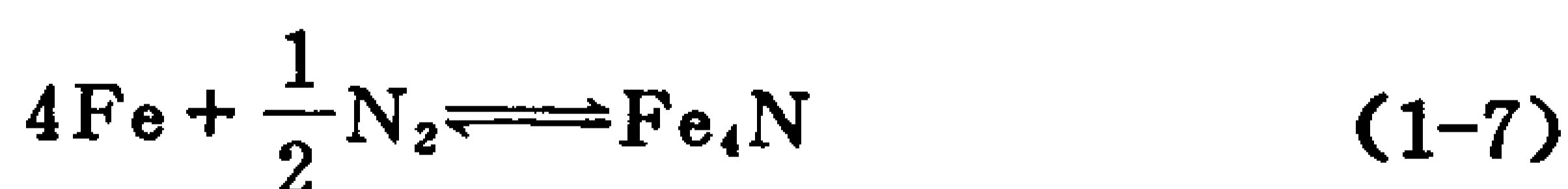
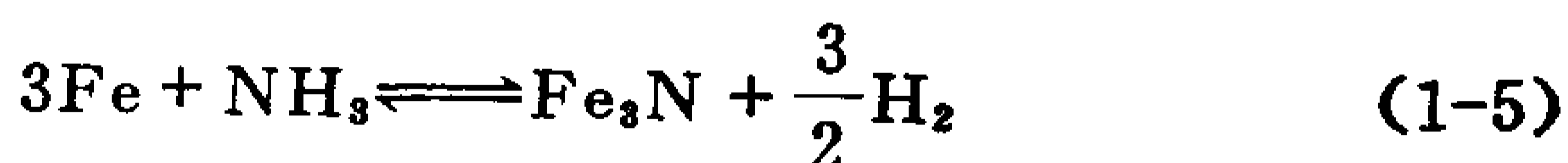
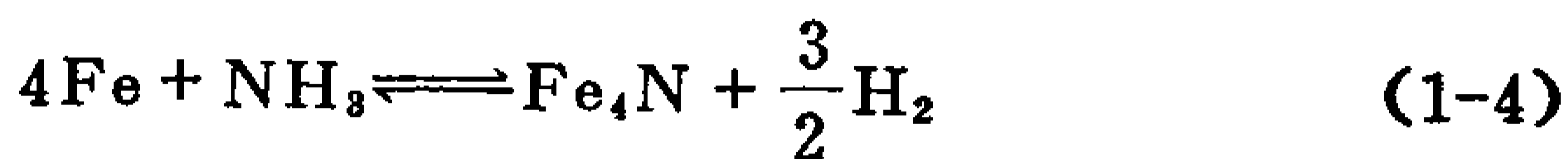
因此渗氮时氨的分解主要在炉内管道、渗氮箱、挂具及工件本身等由钢铁材料制成的构件表面通过催化作用而进行，而在气相中自行分解的数量是很少的。

钢铁制件渗氮时，通入炉内的氨气，一部分在未到达工件表面前已按上述反应分解，其分解产物有的通过渗剂中的扩散到达工件表面，有的逸出炉外；剩余未分解的氨气与分解产物类似，或到达工件表面，或逸出炉外。

到达工件表面的上述气相物质，则根据热力学条件，参与界面反应。

2. 渗氮时铁表面的界面反应及氮的吸收过程

当用氨气作渗氮介质时，铁表面所产生的界面反应有：



以及反应(1-2)。这些反应能否进行，要看热力学函数等温等压位 G 的变化值 ΔG 。 ΔG 可以范霍甫等温方式求得^[10]，对应于式(1-2)~(1-8)，分别为：

$$\Delta G_{(2)} = \Delta G_{(2)}^\circ + RT \ln \frac{P'_{\text{H}_2}{}^{\frac{3}{2}} \cdot P'_{\text{N}_2}{}^{\frac{1}{2}}}{P'_{\text{NH}_3}} \quad (1-9)$$

$$\Delta G_{(3)} = \Delta G_{(3)}^{\circ} + RT \ln \frac{P'_{\text{H}_2}{}^{\frac{3}{2}} a_{(3)}}{P'_{\text{NH}_3}} \quad (1-10)$$

$$\Delta G_{(4)} = \Delta G_{(4)}^{\circ} + RT \ln \frac{P'_{\text{H}_2}{}^{\frac{3}{2}} a_{(4)}}{P'_{\text{NH}_3}} \quad (1-11)$$

$$\Delta G_{(5)} = \Delta G_{(5)}^{\circ} + RT \ln \frac{P'_{\text{H}_2}{}^{\frac{3}{2}} a_{(5)}}{P'_{\text{NH}_3}} \quad (1-12)$$

$$\Delta G_{(6)} = \Delta G_{(6)}^{\circ} + RT \ln \frac{a_{(6)}}{P'_{\text{N}_2}{}^{\frac{1}{2}}} \quad (1-13)$$

$$\Delta G_{(7)} = \Delta G_{(7)}^{\circ} + RT \ln \frac{a_{(7)}}{P'_{\text{N}_2}{}^{\frac{1}{2}}} \quad (1-14)$$

$$\Delta G_{(8)} = \Delta G_{(8)}^{\circ} + RT \ln \frac{a_{(8)}}{P'_{\text{N}_2}{}^{\frac{1}{2}}} \quad (1-15)$$

式中 $\Delta G_{(i)}^{\circ}$ ，为这些反应在标准态时的自由能变化值，当温度一定时为定值，可由下式求得^[13]：

$$\Delta G_{(i)}^{\circ} = \Delta H_0 - 2.3aT \lg T - \frac{1}{2}bT^2 - \frac{1}{6}cT^3 + \dots + IT \quad (1-16)$$

在氮和氮中得到铁的氮化物时式(1-16)的相应值如表 1-1 所列。

由上列数据可以看出，铁在氮中实际上不能渗氮，因为在 α -Fe 渗氮温度范围内， $\Delta G > 0$ 。

渗氮时相界面反应中铁表面氮的活度用 a_N 表示，因此它代表反应处于平衡时铁表面氮的浓度。显然，当渗氮温度一定时，铁表面与之平衡的氮浓度与炉内气氛中 $P'_{\text{NH}_3}/P'_{\text{H}_2}{}^{3/2}$ 成比例，故把比值 $r = P'_{\text{NH}_3}/P'_{\text{H}_2}{}^{3/2}$ 称做氮势。

按照反应式(1-3)与氨气平衡的 α -Fe 中氮含量可按下