

离子氮化译丛

2

江西省机械工业局离子氮化协作攻关组

目 录

一、离子氮化的特征及其应用方法.....	(11)
二、离子氮化法与其它氮化法处理特征的比较.....	(19)
三、从材料方面看离子氮化的应用及其改进措施.....	(32)
四、从无公害、省能量技术的角度评价离子氮化.....	(38)
五、从几个实例看离子氮化的效果	
磁心、照相机零件(碳氮共渗).....	(43)
针织机零件(狭缝部分).....	(47)
轴、齿轮、钻头及其它.....	(49)
一般机械零件、金属模、切削工具.....	(54)
氮化钢注射模塑成形机零件.....	(58)
注射模塑成形机零件、金属模、切削工具.....	(60)
(以上译文均译自日本《金属材料》1975年7期10~63页)	
附录: 钢号对照表.....	(62)

专集 离子氮化应用介绍

气体氮化花费时间很多，盐浴氮化防止公害麻烦，因而出现了离子氮化，它具有省能、无公害、低温快速等优点，获得极高的评价，但这种方法并不是十全十美的。为了适用于各种另件，还必需根据所需要的硬度、氮化层深度和材料来选择适合于另件的处理条件。离子氮化法对不同的另件和材料能发挥出不同的效果，这同其它氮化法相比，的确是一种优越的方法。

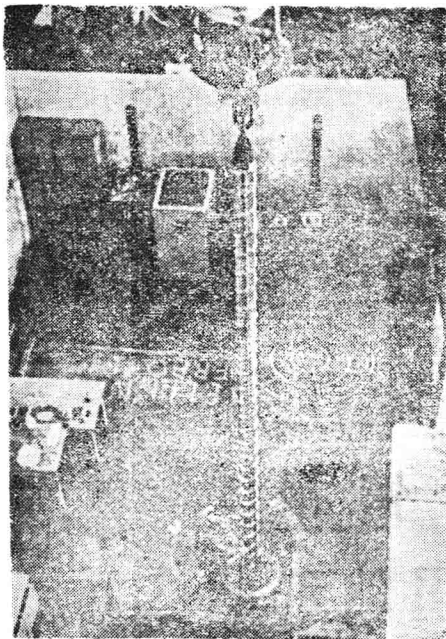
欧 洲 最 新 情 报 离子氮化应用的现状

众所周知，在工业上发展了离子氮化的是欧洲的克罗克诺尔离子工程有限公司。欧洲拥有世界上最大的产业规模，看一下设备的普及情况就可以清楚地了解其离子氮化的发展情况：小型炉（实际功率30~70瓩）21~22台；中型炉（实际功率70~150瓩）17~19台；大型炉（实际功率150~300瓩）9~10台；计划中的超大型炉（实际功率300~500瓩）3~4台。按照所处理的另件来选择合适的某种型式。

下面用图片介绍克罗克诺尔离子工程有限公司和日本离子工程有限公司的使用现状。

（日本离子工程有限公司深泽正信）

1. 注射模塑成形机



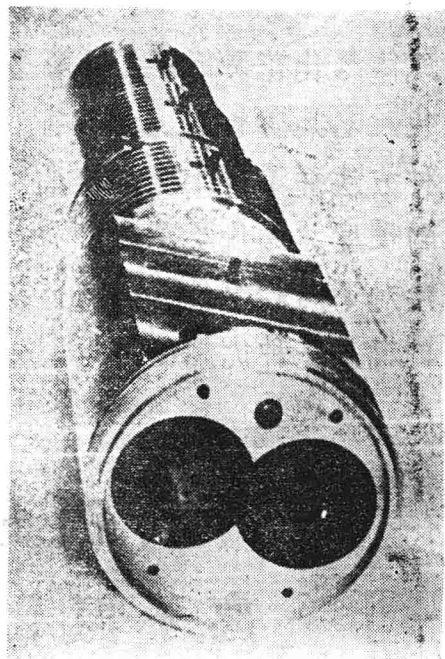
材 料: X10C 13

表面硬度: $900 \sim 1100\text{HV}_2$

重 量: 2 吨; 长 度: 7.5 米

防止变形、提高耐磨性

照片 1 挤压丝杆



材 料: 31CrMoV9

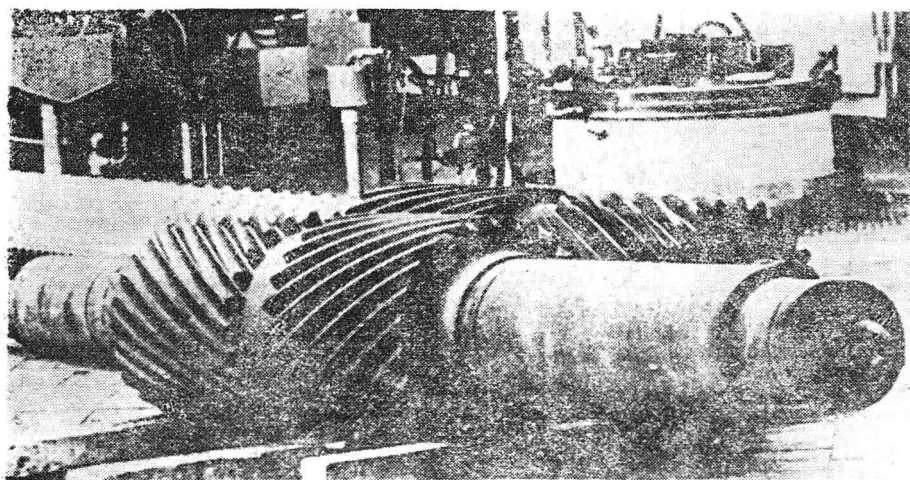
表面硬度: $700 \sim 900\text{HV}_2$

重 量: 500 公斤; 长 度: 2 米

防止变形、提高耐磨性、抗咬合性

照片 2 双滚光筒

2. 压 延 轧 辊

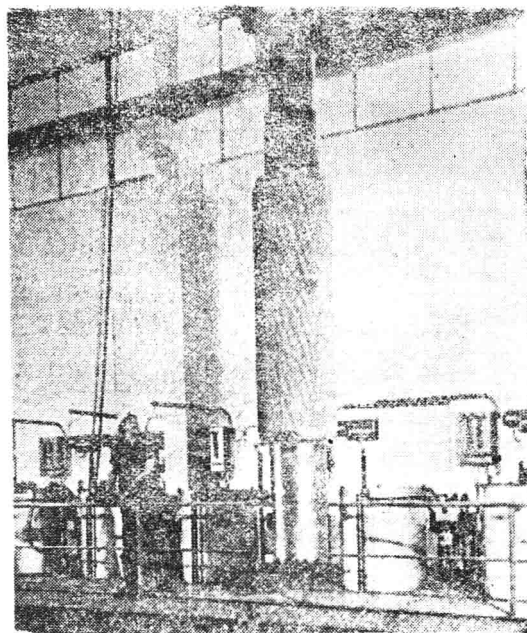


材 料: 42CrMo4
表面硬度: 550~750HV₂
重 量: 1210公斤×1.5米 } 模数14
重 量: 1560公斤×2.0米 }
防止变形、提高耐磨性、齿根强度

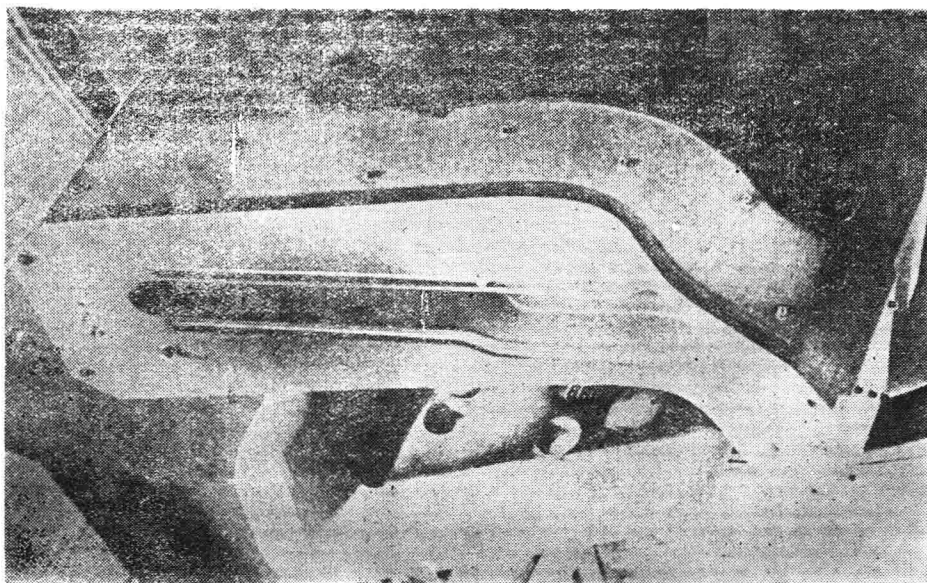
照 片 3 大 型 凸 轮 齿 轮

材 料: 42CrMo4
表面硬度: 550~750HV₂
重 量: 6吨; 长 度: 5米
提高耐磨性、防止变形

照 片 4 橡 胶 成 型 轧 辊



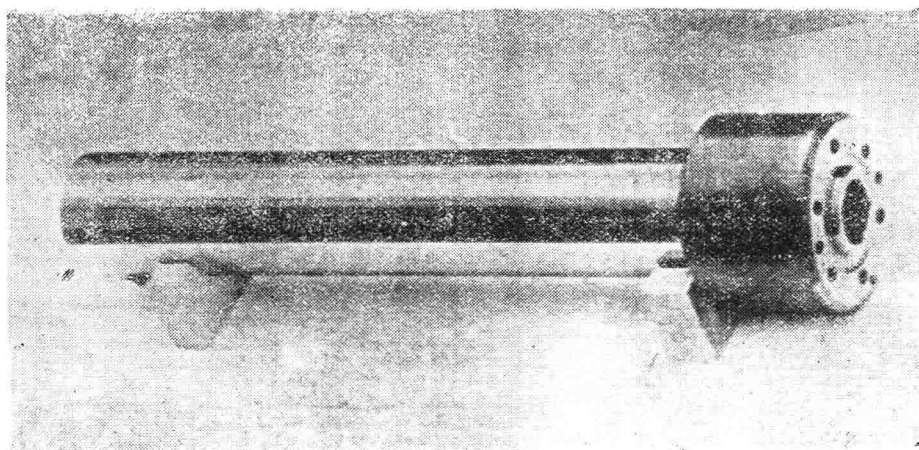
3. 金 属 模 (1)



材 料: X165CrMo12
表面硬度: 800~1100HV₂

提高耐磨性、抗咬合性

照 片 5 冲 模

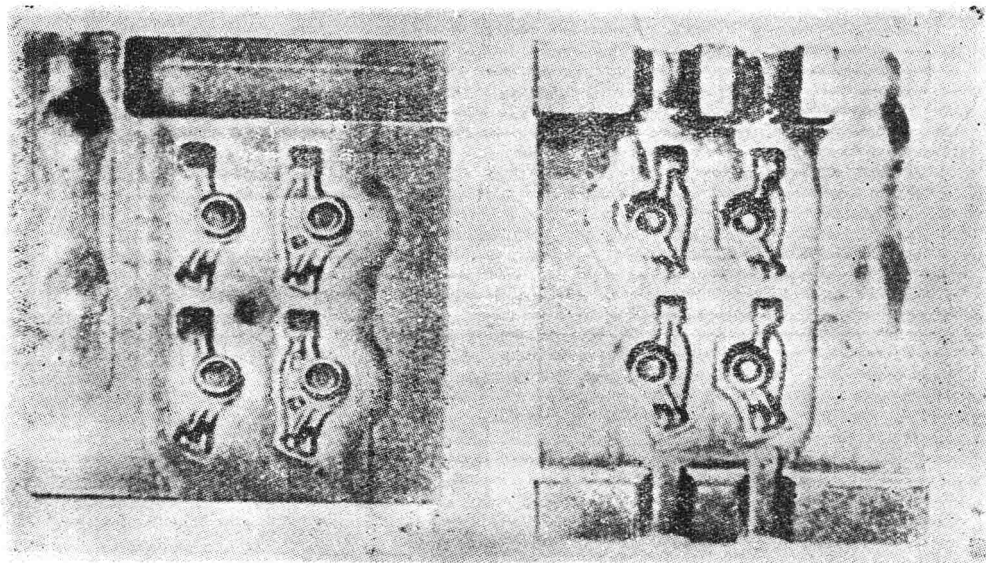


材 料: S6—5—2
表面硬度: 1200~1400HV₂

重量: 155公斤
比镀铬件寿命延长约 4 倍

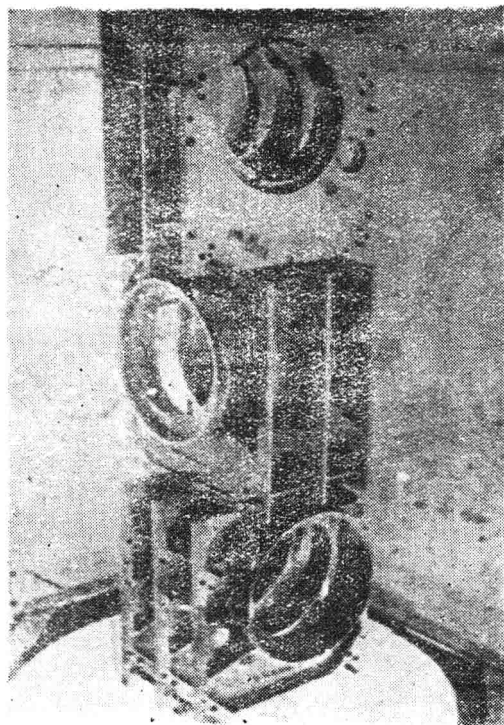
照 片 6 挤 压 柱 塞

4. 金 属 模 (2)



材 料: 56NiCrMoV7
表面硬度: 650~800HV₂
提高模具寿命

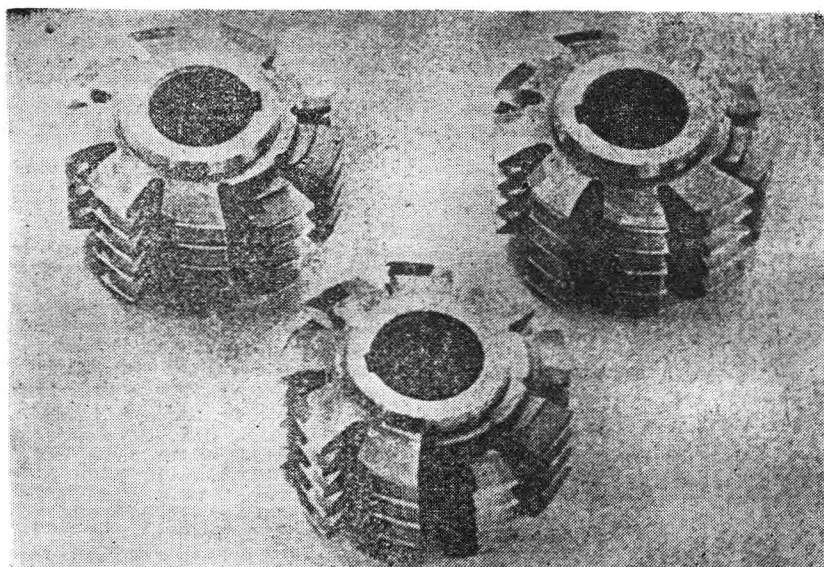
照片 7 摇杆锻模



材 料: GG25
表面硬度: 350~500HV₂
重 量: 45公斤
提高耐磨性、耐蚀性

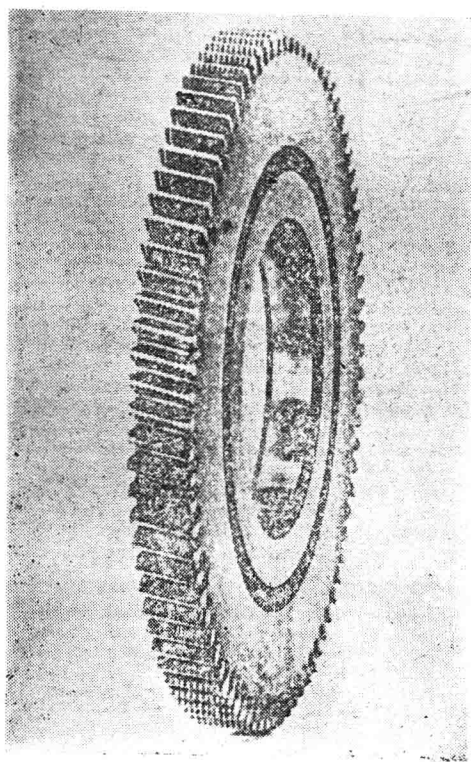
照片 8 泵 套

5. 工 具



材 料: S18-0-1
表面硬度: 1000~1300HV₂
提高寿命

照 片 9 滚 刀



材 料: S3-3-2
表面硬度: 1000~1300HV₂
φ200毫米
提高寿命

照 片 10 剃 齿 刀

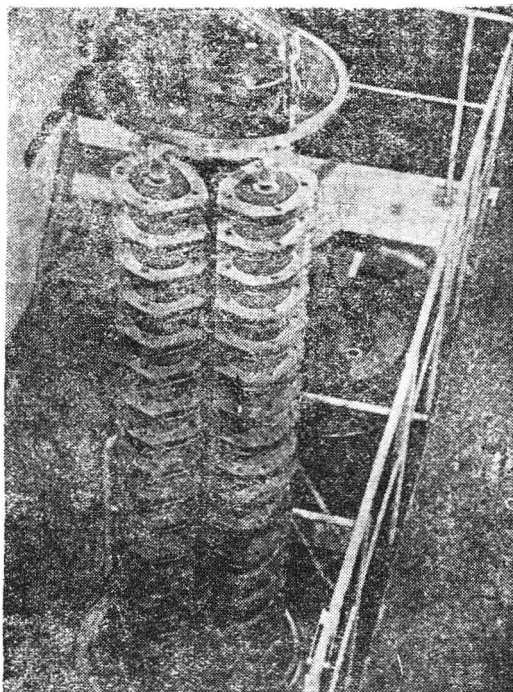
6. 发 动 机

材 料: GG60

表面硬度: $350 \sim 500\text{HV}_2$

照片是产品的装料状况

照 片 11 转子发动机缸体

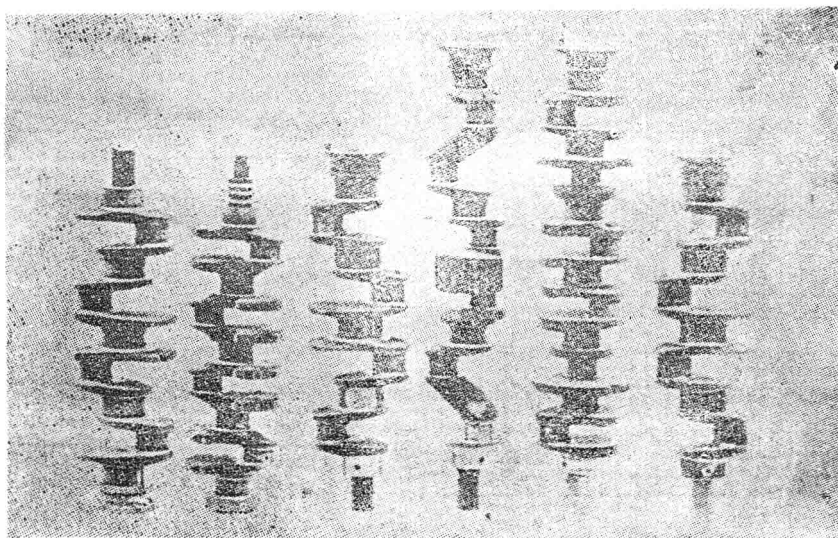


材 料: CK45

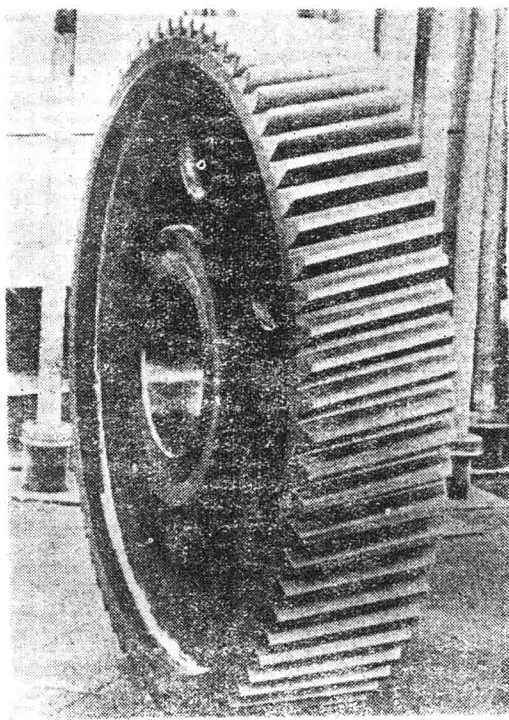
表面硬度: $300 \sim 450\text{HV}_2$

防止变形、提高疲劳强度, 增加耐磨性

照 片 12 曲 轴



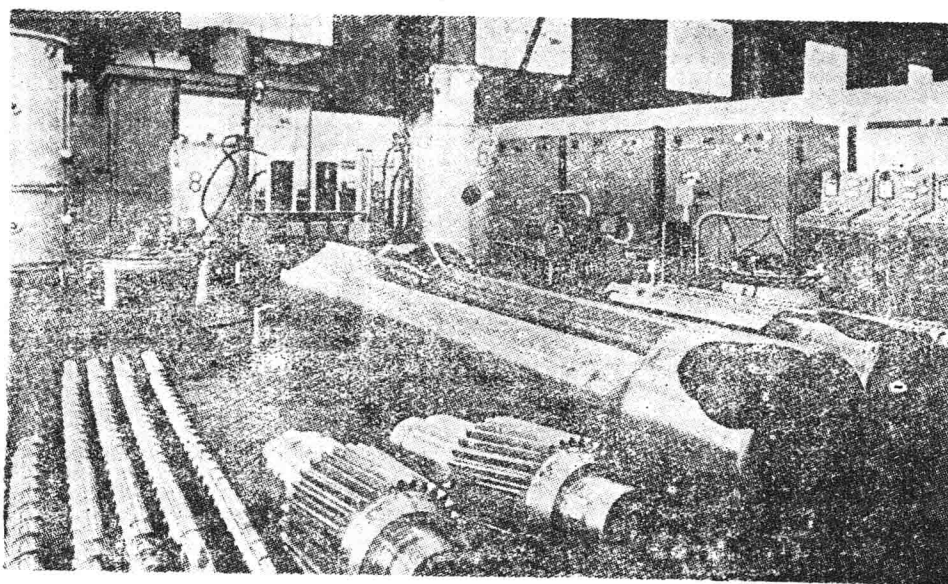
7. 变速器及其它(上面是克罗克诺尔离子工程有限公司的例子)



材 料: 42CrMn4
表面硬度: 550~750HV₂
重 量: 400公斤; 直径: 1.5米
提高齿根强度, 提高接触强度

照 片 13 大型传动齿轮

照 片 14 各种离子氮化另件
(现场情况)

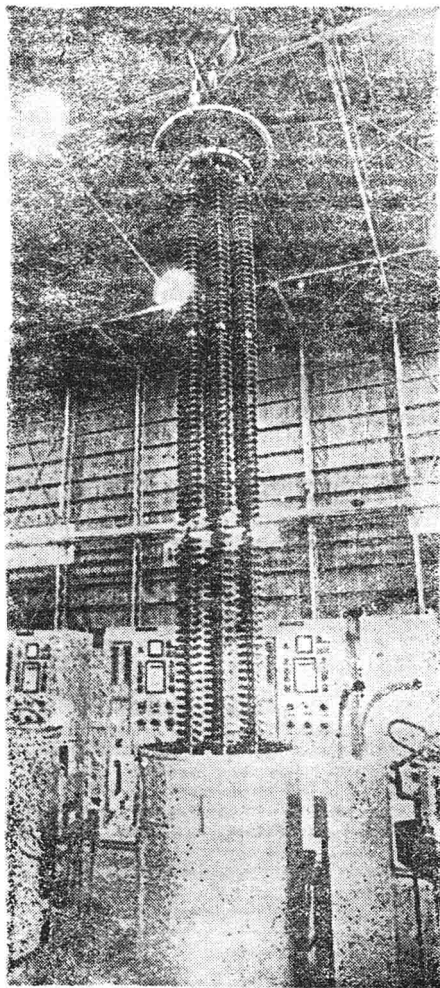


8. 国内的应用例(日本离子工程有限公司)

照片 15 主动被动齿轮 (FC25; S45C;
KC45等) 摩托车零件

表面硬度: 550~750HV_{0.1}; 600~700个/每
炉, 工时减少, 由于改变材料成
本降低。

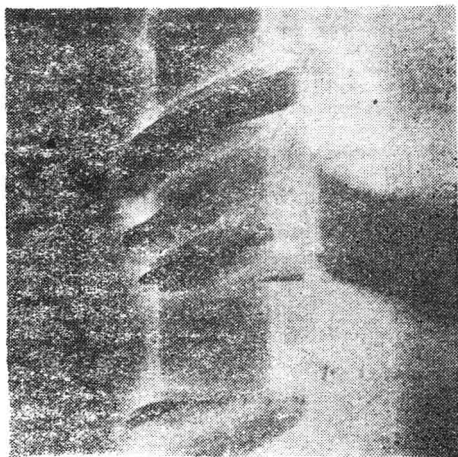
↓ 照片中表示装料情况



照片 16 注射模塑成形机的加热圆筒
→ (SACM1)

表面硬度: 800~1100HV₂

重量: 800公斤—2吨; 长度: 2—4米
变形极小, 完全不要再加工, 寿
命增加

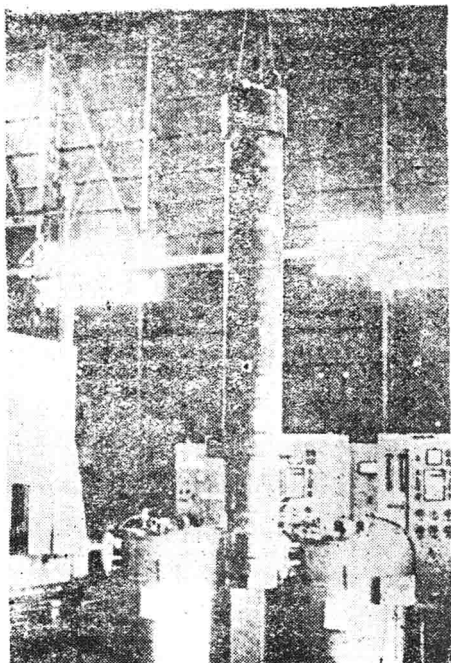


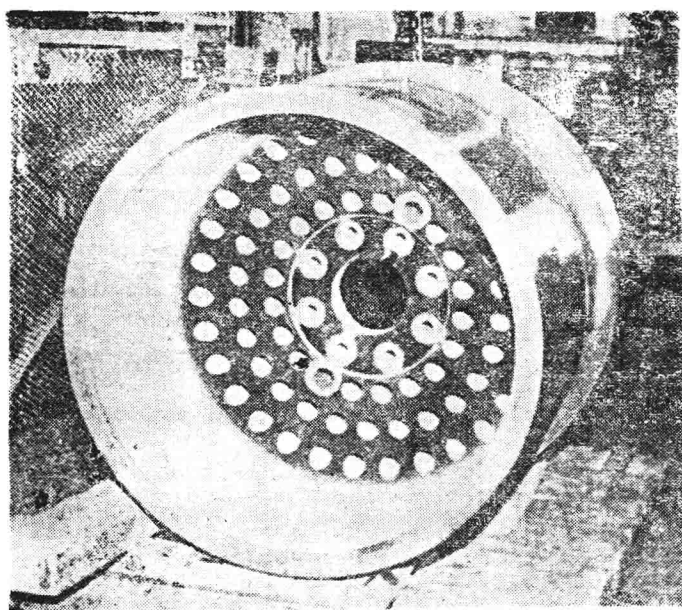
↑ 照片 17 注射模塑成形机的丝杆
(SACM1或SUS)

表面硬度: 800~1100HV₂

重量: 100~125公斤; 长度: 2—2.5米

装料: 8根/每炉; 变形极小(不需要再
矫正变形、研磨等的再加工);
寿命增加





照片 18 汽轮机的阀门(SUS系)

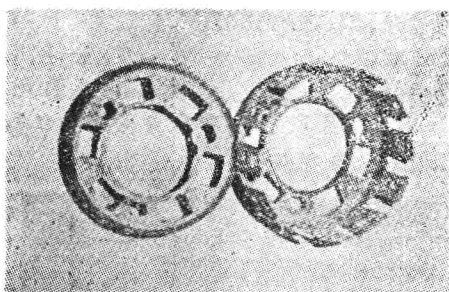
表面硬度: $900 \sim 1200 \text{HV}_{0.1}$

防止变形, 提高耐磨性

照片 19 齿轮变速拨叉(SPC)

表面硬度: $450 \text{HV}_{0.1}$ 以上

防止变形, 提高耐磨性, 由于改变材料, 成本降低。



照片 20 罩 圈(SPC)

表面硬度: $450 \text{HV}_{0.1}$ 以上

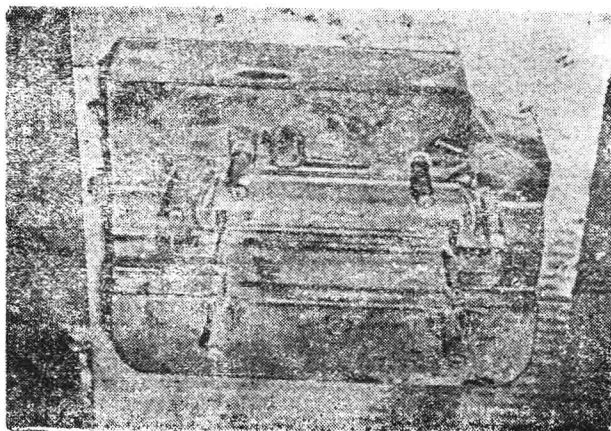
防止变形, 提高耐磨性, 由于材料改变, 成本降低



照片 21 锌铸件模具
(SKD61)

表面强度: $800 \sim 1100 \text{HV}_2$

脱模性好, 抗咬合性提高, 寿命增加



离子氮化的特征及其应用方法

高 濂 孝 夫

1923年由Fry·Ad发明的氮化法经过50多年至今还广泛地应用着。氮化法是由氨气分解出氮原子，在钢的表面形成较硬的氮化物，达到表面硬化的方法，但这种方法存在处理时间长，氮化效率低，生成的氮化物比较脆等缺点。另外，盐浴碳氮共渗应用也很广泛，我国把它作为一种主要的化学热处理方法，在工业生产中取得了实际成绩。

由于这种方法所使用的是氰盐，所以对于限制公害极严的日本来说，更期待着完善的消除公害的措施，正是因为这样，在日本都采用由Degussa公司或其它公司研究推广的所谓无公害盐浴氮化法（使用氰酸盐），以及法国水力机械研究所研究推广的无公害硫氮共渗法。与西德和法国不同，对于土地狭窄人口过密的日本来说，在考虑如何限制和消除由氰基所引起的公害问题时，可以想象它的严重性，更应该采取十分有效的措施。从限制盐浴氮化的公害问题出发，采用RX气+NH₃气的软氮化，在我国其应用范围正在不断扩大。任何氮化法，都各有优缺点，同时还需从经济性上考虑，针对适当的材料、场合加以选择利用。这里所谈的离子氮化法，最初是1967年由西德的Klöckner Ionon公司投入生产的，可是关于离子氮化的研究，从五十年代就开始了，1960~1970年最多有70多篇论文，最近西德的论文特别多。关于离子氮化的研究和应用在日本还是最近的事，这方面的成绩比较少。应用离子氮化时，要与历来的氮化法进行仔细的比较，针对离子氮化的特征，订出其使用方法，这一点对于日本来说比其它先进工业国更为重要。

1. 气体成分的选择方法与氮化生成物

离子氮化是由氮离子、氢离子的轰击来加热处理零件，同时还有清洗表面的作用，由于离子的轰击，从处理零件的表面溅射出的铁原子和活性氮原子生成FeN(N20%)吸附在表面，使表面氮势增高，加上其它原因，使离子氮化比氨气氮化时间大为缩短，同时与其它方法相比，其氮化生成物十分致密，完全不出现疏松层。在1~10托的真空度中进行处理，气体的利用率高，并且无公害。在西德所使用的气体主要是以氨分解气为主体，按照需要适当地添加氮、氢或甲烷，在以氨分解气为主体的气氛中，工作气氛的气体成分由2NH₃→N₂+3H₂反应而得到氮25%，氢75%，所以生成的氮化物主要是γ'相，许多文章谈到了关于具有γ'相表面氮化物组织的钢的性质和用途。

日本所研究的技术与西德的方式差不多，使用氮和氢的混合气，根据需要添加少量的甲烷气。最好采用固定气体成份比例的储气瓶来供给气体。氮+氢混合气体的特点是：能够自由地改变氮的比率，氮比率少时，容易生成γ'相表面氮化物，比率多时，容易生成ε相。除氮比率之外，含碳量高的钢容易生成ε相，即使从铁—氮—碳系平衡图也能够想象到，往工作气氛中添加甲烷，也可以得到同样结果。

另一方面，添加合金元素，可以促进ε相的生成。表1是不同的氮气比率所生成的氮化物和钢种的关系。表2表示在铁—硅合金中，氮的比率和氮化物的生成状况。含碳、硅多的铸铁容易生成ε相。从表1可以看到如果增加碳或铬、铝、钼等合金元素，就容易生成ε相。

表1 各种钢材的氮比率和氮化生成物 (530°C × 4 小时)

钢 种	N ₂ 25% (5 托)				N ₂ 80% (2 托或5 托)			
	S15C	S45C	SCM3	SACM	S15C	S45C	SCM3	SACM
生成层	γ'	γ'	γ'	γ' + ε	γ' (2 托)	γ' + ε (2 托)	γ' + ε (5 托)	γ' + ε (5 托)

以750°C × 4 小时进行气体软氮化、盐浴软氮化时, S15C所生成的氮化物全部是 ε 相, SACM钢用氨气氮化经36小时处理, 生成的是 ε + γ' 混合相。

表2 Fe-Si合金的氮比率及含Si量和氮化生成物

N ₂ 比率 Si% (5 托)	10%	20%	33%	50%
1	γ'	γ'	γ' + ε	ε + γ'
2	γ'	γ'	γ' + ε	ε + γ'
3	γ'	γ'	ε + γ'	ε + γ'
4	γ'	γ' + ε	ε + γ'	ε + γ'

从表2也可以看出含硅量增加, 同样容易生成 ε 相。图1是用氨分解气 (20%氮) 处理氮化钢, 此时只生成 γ' 相, 如少量地添加碳则生成 ε 相, 如果再增加碳, 就可能生成渗碳体。离子氮化的特点之一是很容易得到 γ' 相的表面氮化物, 而用其它氮化法则不可能生成单一的 γ' 相。γ' 相是面心立方晶格, 富有韧性。气体成份的选择方法应该由使用目的而决定。

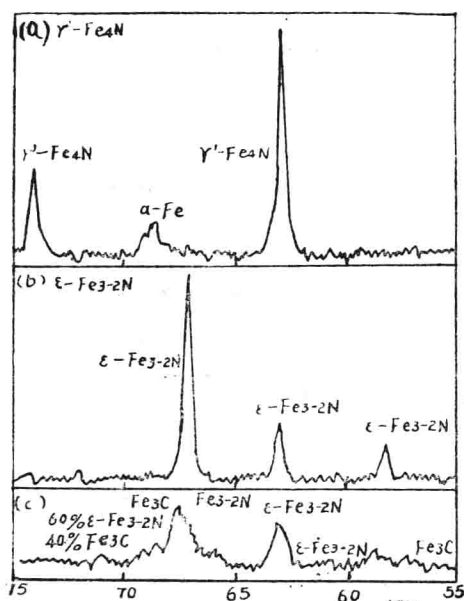


图1 离子氮化条件和生成物 (氮化钢)

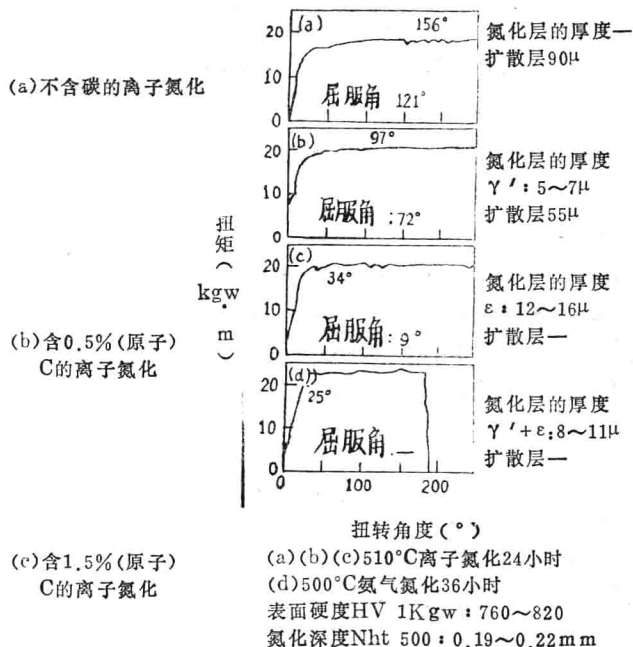


图2 各种氮化层和扭转韧性 (氮化钢)

2. 如何选择 γ' 相或 ε 相

如同前述, 离子氮化的一大特点是可能生成富有韧性的面心立方晶格的 γ' 相。图 2 是扭转试验随氮的状态而变化的情况, 韧性最好的是 (1) 表面不生成氮化物, 氮只向内部扩散, 形成扩散层的试样, 其次是 (2) 表面为 γ' 相的试样, 然后按表面生成 ε , $\varepsilon + \gamma'$ 的次序逐渐变脆。

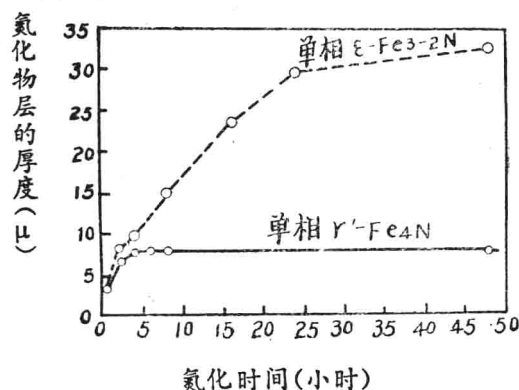


图 3 γ' 、 ε 相的深度和处理时间的关系(氮化钢)

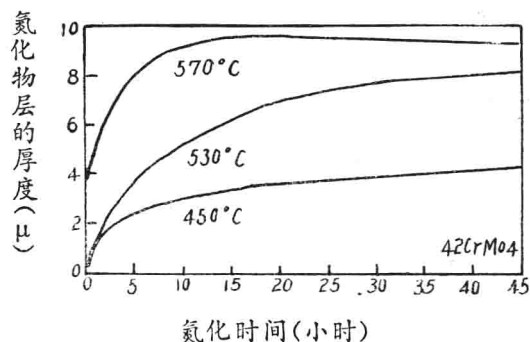


图 4 Cr—Mo 钢 (C0.38~0.45, Cr 0.90~1.2, Mo0.15~0.25) 的处理温度和氮化物层厚度的关系

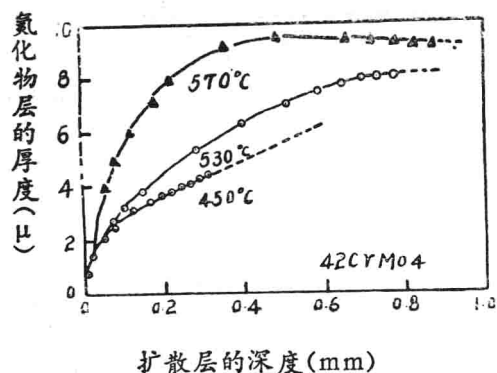


图 5 处理温度与氮化物层厚度及扩散层深度的关系

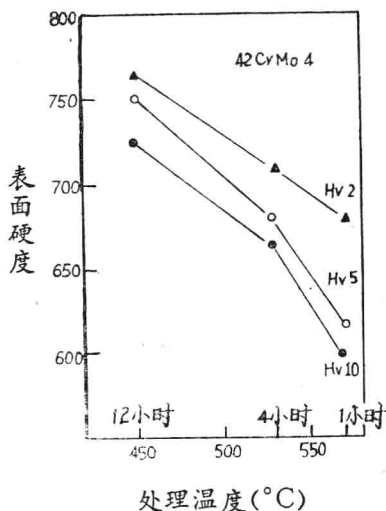


图 6 处理温度和表面硬度的关系

现在将氮化钢 (31CrMoV9) γ' 生成的情况以图 3 来说明, γ' 相的生成开始是随氮化时间的延长而增加, 其厚度在大约 4 小时后达到 8μ , 以后保持一定值(但扩散层加深)。可是 ε 相则随时间的延长而继续增加。在含碳的等离子体中容易形成 ε 相, 如果还生成渗碳体, 则表层就成为 $\varepsilon + \text{Fe}_3\text{C}$, 必须注意在这种情况下容易产生龟裂。

如上所述, 是选用以形成 γ' 相为主体的方法, 还是选用以形成 $\varepsilon + \gamma'$ 相为主体的方法, 要按氮化处理的目而定。由于 γ' 相能够保持足够的耐磨性而又得到较好的韧性, 所以在西德一般处理都是以形成 γ' 相为主体, 估计是用氨分解气以氮 25% 的比率进行处理的。要求具有耐磨性和耐腐蚀性时, 希望存在含碳的 ε 相。碳固溶在 ε 相中, 可以使低碳钢硬度

上升, 原材料含碳量多时, 工作气氛中碳的影响减少, 含合金元素时, 由于合金元素的氮化物较硬, 碳的影响也减少。

3. 合金钢中氮化物厚度、硬度和处理条件的关系

现在以铬—钼钢(42CrMo4, SCM3)为例, 图4表明用氮25%生成的 γ' 相厚度和处理温度的关系。处理温度(450~570°C)越高, 厚度越增厚, 图5示出 γ' 相厚度和扩散层的关系, 厚度增加, 扩散层深度也增加, 在570°C扩散层深度达0.4mm以上时, γ' 相的厚度就达到一定值, 约保持在9~10 μ 。表面硬度如图6所示, 处理温度越低, 硬度越高, 同时测定硬度的负荷越大, 显示出的硬度值就越小。因此测定氮化层硬度时, 一定要明确记下测定负荷。

合金钢在低温处理时, 硬度增加, 这是由于 α -Fe中析出了数种较硬的氮化物, 这种倾向是在含有氮化物形成元素的合金钢中出现的现象。

4. 碳钢的离子氮化

在处理碳钢时, 也和其它软氮化法一样, 要注重疲劳强度。在570°C时氮最大限度地固溶在扩散层的 α -Fe中, 从此温度急冷, 使氮过饱和地固溶于 α -Fe中, 这样就可以明显地提高疲劳强度。

由于离子氮化使用氮+氢混合气体, 在封闭的容器中处理, 所以处理后的急冷比较困难, 这时可考虑采用在氮气中或空气中冷却的方法。如在炉中冷却, 因冷却迟缓, 故在紧靠氮化物层下面的扩散层中析出 γ' (Fe₄N), 更靠内部则析出 α'' (Fe₁₆N₂)的氮化物。因 γ' 呈针状, 比微细粒状 α'' 的硬度还要低。其结果与从570°C急冷的零件相比疲劳强度下降, 可是再加热到570°C, 然后急冷, 使析出物固溶于 α -Fe中, 这时疲劳强度再次上升。

至于变形问题, 如从耐磨性着眼来考虑, 则即使离子氮化后炉冷也能达到提高耐磨性的目的, 因此对这一类零件, 可以用碳钢进行离子氮化处理。这一方法应与历来的软氮化法在经济性等方面进行比较研究后予以采用。在使用合金钢时, 变形问题不突出, 故离子氮化用钢以采用合金钢为宜。

5. 离子氮化的测温问题

离子氮化法的问题之一是如何在炉内, 使处理零件的重要部分得到均匀的辉光放电, 以及使温度均匀化。炉子的中心部分温度往往较高, 处理时一般使工件与中心部分保持一定距离。从经济上考虑, 每次应尽可能满载处理。产品的堆放, 辅助电极等问题都凭经验。采用自动化技术, 可使温度更均匀, 同时目测辉光放电也是一种方法。西德采用热电偶测温, 我们增加观察窗口, 并且许多地方还使用红外线辐射温度计。测温问题不论是大量的单一零件处理, 还是各种形状零件同时装炉, 都还有许多问题。这将依靠电子工业的发展, 通过自动化测温 and 自动调节氮化条件的途径来加以解决。

6. 由离子轰击进行消除变形退火

长工件用普通的方法进行消除变形退火是很困难的, 采用氢离子、氩离子进行消除变形的退火却极为方便, 一般的钢退火温度在600°C左右较好。这时:

(I) 在辉光放电中产品均匀加热。

(II) 整个产品表面均具有一定的离子密度, 处理零件的温度分布均匀。

(III) 在真空炉中缓冷。

Klöckner Ionon 公司将氮化钢(34CrAlNi 7, C0.33~0.37, Cr1.6~1.8, Ni 0.9~

.1, AI1.0~1.2) 作成直径500毫米, 长6米, 重5吨的轴, 用氢离子轰击, 进行 $600^{\circ}\text{C} \times 2$ 小时的消除变形退火, 由于使用氢, 表面有脱碳层, 经机械加工除去后, 再进行离子氮化。

7. 离子氮化的应用例

我国离子氮化和其它软氮化发展较快, 我们选定离子氮化零件和钢种的方式跟西德以及其它国家差不多。首先应当根据处理零件的经济性、性能要求仔细地选定适用零件和钢种。目前我国, 这还只能算做一种实用技术。另一方面, 工厂除了非常基础的研究之外, 其它方面都是保密的, 由于不能发表我国的资料, 所以下面仅介绍一部分西德的应用例, 以供参考。

① 不锈钢的离子氮化

不锈钢因为存在Cr的氧化保护膜, 所以用氨气氮化时, 必须进行氮化前的预先处理, 以消除氧化保护膜。离子氮化时, 由于氢离子的溅射有清洗的作用, 因此可以很容易地进行氮化处理, 可以说它对不锈钢是一种最适当的氮化法。不锈钢有只含Cr的不锈钢和以Ni-Cr为主体的奥氏体不锈钢, 而离子氮化的目的是使表面硬化, 提高耐磨性、抗烧伤性能。在这种情况下, 耐腐蚀性会不同程度的下降。在奥氏体钢中, 要提高硬度和耐腐蚀性, 表面就不能生成氮化层, 假如选择氮固溶于 γ' 相中的条件, 以提高耐磨性、耐腐蚀性, 则氮势必然下降, 因而就很难提高氮化深度。可是要求表面硬度时, 因钢中含铬量多, 所以硬度显著地提高, 可得到HV1000~1200的硬度。图7~图10表示各种不锈钢在 $530^{\circ}\text{C} \sim 580^{\circ}\text{C}$, 12~20小时处理时硬度的分布, 表3表示化学成分、原材料的机械性能以及处理后的表面硬度(负荷2kg)和氮化深度。

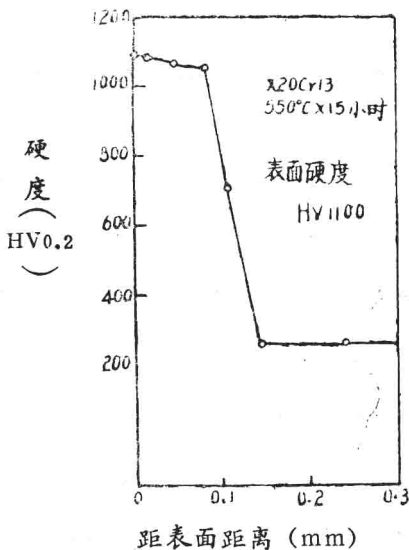


图7 13%Cr钢的离子氮化

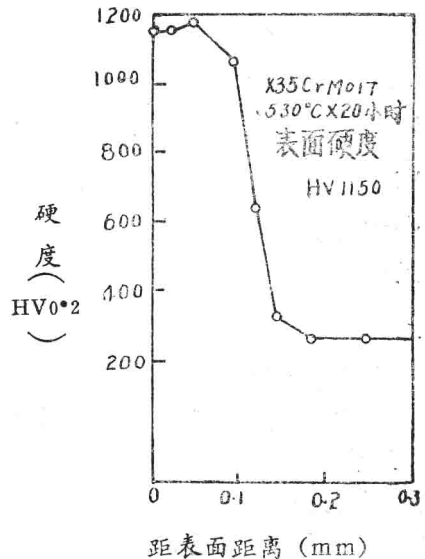


图8 16.5%Cr-1.15%Ni钢的离子氮化