

# 离子氮化的特征及使用方法

1923年德国A. Fry发明了钢的气体氮化法, 经过50多年的广泛应用, 为了克服气体氮化的处理时间长和表面脆性等缺点, 出现了盐浴渗碳氮化法、气体软氮化法和渗碳氮化法等。

离子氮化法首先在德国出现。1967年西德克鲁克纳离子公司的离子氮化具有了企业化规模。关于离子氮化的研究工作成果, 主要是在1960—1970年以后才发表, 而在日本是最近几年才开始离子氮化的研究和应用。为了正确使用离子氮化法, 有必要进行比较性地介绍离子氮化特征。

## 1. 离子氮化时使用的 气体成份的选择方 法及生成的氮化物

离子氮化时, 由于 $N^+$ 离子、 $H^+$ 离子的轰击加热了工件, 同时由于对工件表面的清洗作用, 工件表面被离子轰击飞出的Fe

原子和气氛中的N原子结合, 生成 $FeN$ (N 20%), 附着在工件表面上, 使表面的氮电位增高。因此, 比 $NH_3$ 气体氮化时间缩短了, 同时比其它氮化方法, 可以看到非常微密的完全无孔洞的氮化物层。另外, 在1—10托真空中处理, 气体利用率高, 其特征是无公害。

在西德, 离子氮化使用的气体以氮气的分解气为主, 必要时用 $N_2$ 、 $H_2$ 或者添加 $CH_4$ 。以 $NH_3$ 分解气为主, 处理时气氛成份, 按 $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ 分解为 $N_2$  25% 和 $H_2$  75%, 生成的氮化物以 $\gamma'$ 相为主。

西德对使用 $N_2$ 和 $H_2$ 混合气感兴趣, 必要时添加少量 $CH_4$ 气, 气体成分的比率根据需要用泵来确定。 $N_2$ 和 $H_2$ 混合气的特征是 $N_2$ 的比率可以自由变化。 $N_2$ 比率少时, 表面氮化物 $\gamma'$ 相容易生成; 而 $N_2$ 比率大时,  $\epsilon$ 相容易生成。除 $N_2$ 比率以外, 钢的含碳量多时,  $\epsilon$ 相也容易生成, 这从Fe-N-C系状态图上容易看出, 在气氛中添加 $CH_4$ ,

表1 各种钢材的 $N_2$ 比率与生成的氮化物 (530℃, 4小时)

		离子氮化 $N_2$ 25% (5托)				离子氮化 $N_2$ 80%			
钢种		S15C	S45C	SCM3	SACM	S15C	S45C	SCM3	SACM
生成层		$\gamma'$	$\gamma'$	$\gamma'$	$\gamma' + \epsilon$	$\gamma'$ (2托)	$\gamma' + \epsilon$ (2托)	$\gamma' + \epsilon$ (5托)	$\gamma' + \epsilon$ (5托)

- ① 气体软氮化、液体软氮化570℃ 4小时处理后, S15C钢生成的氮化物全部为 $\epsilon$ 相。 $NH_3$ 气体氮化36小时后, SACM钢得到 $\epsilon + \gamma'$ 混合相。
- ② 译注: 上述四种钢相当于我国对应钢号为15、45、35CrMo和38CrMoAlA。
- ③ 译注: 山中久彦等测定, SACMI钢氮化后表面氮化物层各相体积比为:  
离子氮化, 25% $N_2$ , 530℃ 12小时,  $\gamma'$ 相占82.2%,  $\epsilon$ 相占17.8%;  
离子氮化, 80% $N_2$ , 550℃ 4小时,  $\gamma'$ 相占69.9%,  $\epsilon$ 相占30.1%;  
 $NH_3$ 气体氮化, 550℃ 36小时,  $\gamma'$ 相占61.1%,  $\epsilon$ 相占38.9%。

表2 Fe-Si合金的N<sub>2</sub>比率和Si量对生成氮化物的影响

Si量%	N <sub>2</sub> 比率(5毛)	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,

由于增加了碳也有同样结果。

钢中添加合金元素，能促进ε相生成，如表1表示N<sub>2</sub>比率的影响。表2表示Fe-Si合金按N<sub>2</sub>比率变化，生成氮化物的情况，含碳、硅多的铸铁容易生成ε相。从表1可看出增加碳或Cr、Al、Mo合金元素容易生成ε相，表2表明增加Si量同样容易生成ε相。图1表示氮化钢经过NH<sub>3</sub>分解气(N<sub>2</sub>25%)离子氮化只生成γ'相，若添加少量碳就生成ε相，进一步增加碳量会生成Fe<sub>3</sub>C。

离子氮化的特征之一，是生成的表面氮化物容易得到γ'相，其它氮化法只生成γ相是不可能的。γ'相具有面心立方晶格，富于韧性。应根据使用目的，来决定选用气体的成分。

## 2. 选择表面氮化物为γ'相或ε相

如上所述，离子氮化的最大特征之一，是可能生成具有面心立方晶格和富于韧性的γ'相。图2表示扭转试验结果，性能的变化

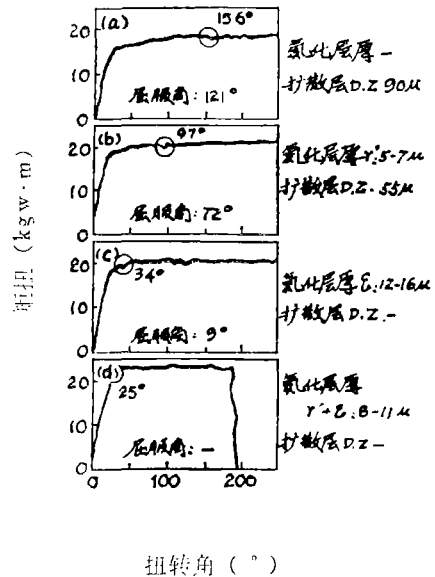


图2 各种氮化层与扭转韧性(氮化钢)

(a)(b)(c)离子氮化510℃, 24时  
 (d)氨气氮化500℃, 36时  
 表面硬度 Hv kgw: 760—820hbar  
 氮化深度 Nht500: 0.19—0.22mm

化取决于表面氮的状态。最大的扭转韧性是表面不生成氮化物，只有内部氮的扩散层，其次是表面氮化物γ'、ε和ε+γ'，按此顺序变脆。

氮化钢(31CrMoV9)离子氮化后生成γ'，如图3表示。γ'相的生成随时间延

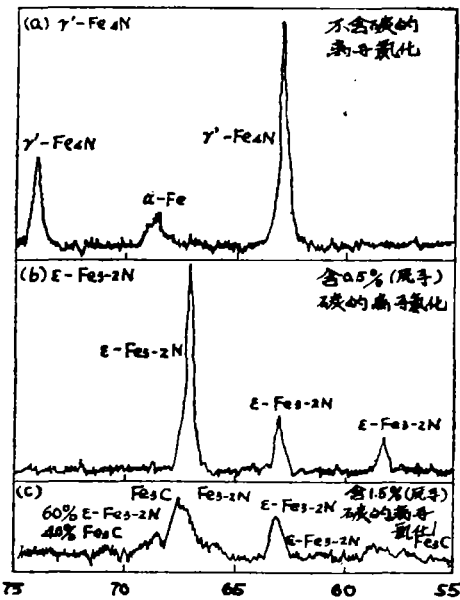


图1 离子氮化条件与生成物(氮化剂)

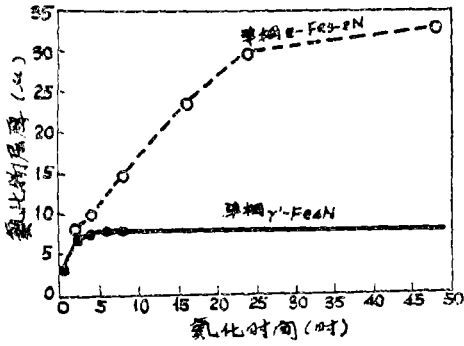


图3  $\gamma'$ 、 $\epsilon$  相层深与处理时间 (氮化钢)

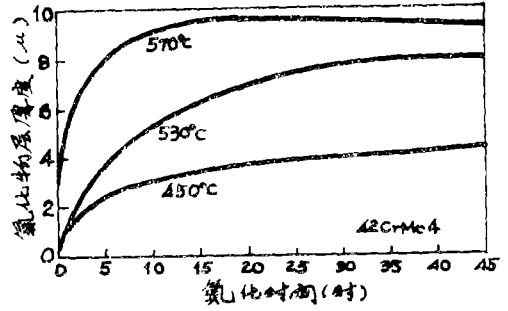


图4 Cr-Mo钢 (C 0.38—0.45, Cr 0.90—1.2, Mo 0.15—0.25) 的处理温度与氮化物层

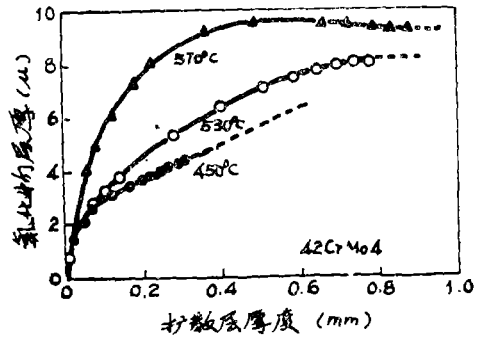


图5 处理温度与氮化物层及扩散层

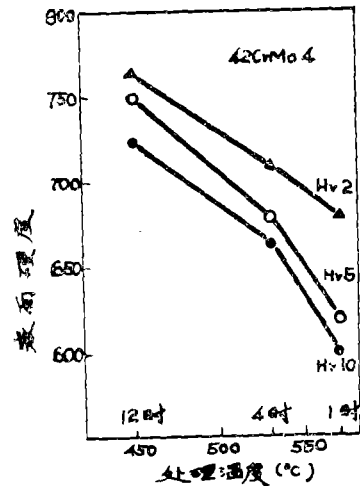


图6 处理温度与表面硬度

长而增加, 大约保温到 4 小时,  $\gamma'$  相厚达到一定值  $8 \mu$ , 以后保持不变, 只扩散层加深。但是  $\epsilon$  相厚一直随时间而增加。在含有碳的等离子气体中容易生成  $\epsilon$  相, 并生成  $Fe_3C$ , 即  $\epsilon + Fe_3C$ , 必须注意这容易引起龟裂。

以上叙述的是以  $\gamma'$  相为主体的选择方法。对以  $\epsilon$  相或  $\epsilon + \gamma'$  相为主体的选择方法, 应根据使用目的选用。 $\gamma'$  相可保持耐磨而又有韧性, 在西德是进行以  $\gamma'$  相为主体的处理, 含  $N_2$  25% 的  $NH_3$  分解气被推荐使用。

耐磨性和耐腐蚀性同时需要的场合, 希望存在含碳的  $\epsilon$  相。碳溶解在  $\epsilon$  相中, 使低碳钢硬度上升。原材料含碳多, 气氛中碳的影响变小, 含合金元素时, 硬在合金氮化物, 也使它的影响变小。

### 3. 合金钢氮化层厚度和硬度与处理条件的关系

以 Cr-Mo 钢 (42CrMo4, SCM3—C 0.38—0.45, Cr 0.90—1.2, Mo 0.15—0.25) 为例, 经  $N_2$  25% 离子氮化的  $\gamma'$  相厚度与处理温度的关系, 如图 4 所示。处理温度在 450—570°C, 温度增高厚度增加。图 5 表示氮化物层厚度增加扩散层深度也增加, 在 570°C 扩散层深度在 0.4mm 以上时,  $\gamma'$  相厚度达到一个定值, 保持在大约 9—10 $\mu$ 。

表面硬度值如图 6 所示, 处理温度低时硬度较高, 测定硬度负荷愈大硬度值愈小, 因此测定氮化工件表面硬度时, 必须注明测定用的负荷。

合金钢在低温处理时, 由于  $\alpha$ -Fe 中析出多种硬的氮化物, 使硬度增加, 这种现象

在含有生成氮化物元素的合金钢中存在。

## 4. 碳素钢离子氮化的选择方法

对于碳素钢，与软氮化法一样是为了提高疲劳强度。从氮在扩散层  $\alpha$ -Fe 中最大溶解度温度 570℃ 快冷， $\alpha$ -Fe 被氮过饱和，可以显著提高疲劳强度。

在离子氮化时，使用  $N_2 + H_2$  混合气，在密闭容器中处理后，处理后进行快冷是困难的，可以考虑采用  $N_2$  气冷却或者空冷。炉冷时，由于冷却太慢， $\gamma'$ ( $Fe_4N$ ) 向氮化物层下面扩散，在内层析出  $\alpha''$ ( $Fe_{16}N_2$ ) 氮化物。 $\gamma'$  呈针状而  $\alpha''$  呈细小粒状，所以使硬度下降。因此，比从 570℃ 快冷者疲劳强度下降。如果重新加热到 570℃，使析出物溶入  $\alpha$ -Fe 再快冷，疲劳强度会提高。

为防止变形和提高耐磨性，离子氮化后应进行炉冷。根据工件的使用条件，碳素钢的处理也可采用。在日本，以前是从经济上的考虑，采用软氮化法。然而，使用合金钢时，则不同，希望合金钢作为离子氮化用钢。

## 5. 离子氮化的测温问题

离子氮化的问题之一，是炉内工件的重要部分，要求均匀的辉光和均匀的温度。炉中心部位的温度较高，一般不在中心部位空间处理工件，这就限制了同时处理很多零件。

工件的放置，辅助电极等问题，多数靠经验，应仔细考虑。测温的自动化应考虑均匀性，同时还应将辉光的目测作为一个因素考虑。在西德采用热电偶测温，在日本增加了观察窗口，多数采用红外线辐射温度计。测温问题，对于单一品种的多件处理和各种形状工件同时装入的情况下，有很多问题应考虑。随着电子工业的发展，实现测温的自

动化，会给氮化的自动化创造条件。

## 6. 离子轰击消除变形退火

长工件用普通退火方法消除变形是困难的。用 H 离子、Ar 离子消除变形退火很方便。钢一般采用 600℃ 左右退火。其特点是：

- ① 工件在辉光放电中均匀加热；
- ② 工件的全部表面上具有一定的离子密度，使工件的温度均匀分布；
- ③ 在真空炉中缓冷。

日本一公司，处理氮化钢 (34 CrAeNi 7, C 0.33—0.37, Cr 1.6—1.8, Ni 0.9—1.1, Ae 1.0—1.2) 长轴，直径 500 毫米，长 6 米，重约 5 吨，用  $H^+$  离子进行 600℃ 2 小时的消除变形退火。由于采用氢气使工件表面脱碳，在离子氮化工序之前应进行机械加工。

## 7. 离子氮化的适用举例

首先，要确定离子氮化处理零件的经济性，仔细地研究适用零件的性能，选定合适的钢种。下面介绍一部分西德发表的一些材料供参考。

### ① 不锈钢的离子氮化

不锈钢表面有 Cr 的氧化膜存在，氨气氮化时，氮化前必须进行表面处理，而离子氮化时，由于 H 离子的溅射造成的清洗作用，进行氮化是非常容易的，可认为是最合适的氮化法。

Cr 不锈钢和 Ni-Cr 奥氏体不锈钢，离子氮化的目的是提高表面硬度和耐磨性，提高抗咬合性，同时耐腐蚀性要下降。奥氏体不锈钢，提高硬度与耐腐蚀性时，表面不生成氮化物层，选择氮在  $\gamma$  相中溶解的条件，可以提高耐磨性和耐腐蚀性，这必须保持氮的低电位，很深是困难的。但是，当要求表面

硬度的情况下，应含有高的 Cr 量，才会显著硬化，可达 Hv 1000—1200。

## ② 工具钢的离子氮化

工具钢作为处理对象也是适用的。在日本离子氮化已用处理热锻模或铝挤压模具，而对于切削工具，需要逐渐实现实用化。在西德，对于各种工具，如热作工具、冷作工具、切削工具、刨工用工具等已实现实用化。例如，锻模 X40CrMoV51钢，经 540℃ 16 小时离子氮化，表面硬度  $Hv_{0.2}$  1000 以上，扩散层 0.2—0.4 毫米。某锻模用 56NiCrMoV7 钢 (C 0.56, Cr 1.0, Mo 0.45, Ni 1.7, V 0.1) 制造，重 170 公斤，经离子氮化后比原来提高寿命 3—4 倍，比软氮化处理寿命长 1.5—2 倍，除寿命提高以外，锻件还容易脱模。

切削工具问题最多，主要使用的高速钢，淬火回火后 HRC 64 进行离子氮化，氮的低电位抑制了表面氮化物的生成，在 500℃ 10—40 分处理可望得到的扩散层只有 20—30 $\mu$ 。切削工具离子氮化的条件应十分注意，按照各种工具的处理条件进行实用试验后，决定采用与否。

对于冷冲压模具，在日本液体软氮化或气体软氮化法都有适用的成果。对于离子氮化法，只有比原来的软氮化提高寿命和确保经济性才能适用。

## ③ 汽车零件举例

在日本广泛利用软氮化法，和西德利用离子氮化法一样，哪一种适用，取决于性能和处理成本，以及从公害方面的考虑，下面举例说明。

### 1) 四缸发动机的操纵杆

材料为 1%Cr 钢 (37Cr 4, 译注—相当于我国 40Cr 钢)，经 580℃ 1 小时离子氮化处理，可延长寿命 1.5 倍。炉高 3 米，每炉装 4500 只，1 日可处理 31500 只。

### 2) 凸轮轴、曲轴、转向节、进气门、

### 出气门及转动齿轮

小形曲轴 (CK 45 译注—相当于我国 45 钢) 处理 1—2 小时，大形曲轴直径 80 毫米，重 70 公斤，经 570℃ 20 小时离子氮化，氮化层深 0.7 毫米，氮化物层厚 10—15 $\mu$ ，硬度 Hv 400，直径 80 毫米胀大 10 $\mu$ 。这个结果和氨气氮化 40 小时的结果相当，而处理时间缩短了一半。

### 3) 转子发动机零件

含 Cr 0.25% 的铸铁局部氮化 (用铁板作屏蔽防止氮化)，适用于边缘和中心套及盘。对盘要求高的耐磨性，采用 540℃ 12 小时离子氮化处理。

### 4) 齿轮

汽车用的小齿轮，在高应力下运转的、齿轮、小齿轮、直伞齿轮和凸轮齿轮等，主要用低合金钢制造，进行离子氮化处理。在日本，由于渗碳硬化法经济上优越而被广泛采用。

采用离子氮化的主要理由，是表面氮化物层可得到韧性  $\gamma'$  相，另外氮化物层容易控制，氮化后可省去机械加工。

例如：凸轮齿轮，重 3 吨，用 42CrMo 钢 (C 0.4 Cr 1, Mo 0.2, 译注—相当于我国 40CrMo 钢) 制造，经 530℃ 24 小时离子氮化处理，氮化层深 0.6 毫米，这相当于氨气氮化的 70 小时的结果。

## ④ 塑料机械的离子氮化

不论是小零件还是大零件都可处理。塑料机械零件材料在使用中，由于存在纤维质、氧化物、石棉等含有使磨损增大的物质，因此，表面处理时必须硬而有韧性。例如：不锈钢丝杠 (X10Cr 13, 译注—相当于我国 1Cr 13 钢)，经过离子氮化处理后，可达到原来氨气氮化的 6—10 倍寿命。大件重 2000 公斤，长 8.5 米，在 9 米高的炉中垂直处理，8.5 米长变形只有 0.3 毫米。

(下转第 59 页)

压情况下工作。分辨率为850条线(电视),即便是300伏的电压,其分辨率亦可达到650条线(以前为500条线),相对调制度为36%(以前为20%以下),残留图象9%(以前为

15%)暗电流3 nA(以前为7—8 nA)。它作为一般工业用光导摄像管是有广阔前景的。

译自“画像技术”1975, Vol 6, No 7, P11.

## 为高速飞机的红外窗口寻找抗腐蚀材料

在一些研究团体打算降低红外窗口材料对高功率激光束的吸收的同时,另一些团体正在研究抗腐蚀和类似材料在未来的红外侦察中的应用。对于激光的应用,需要减少象溴化钾这样材料的低吸收窗口引起的透过光的畸变。然而在8至12微米的被动的红外侦察的飞机应用中,关键的问题是:在战斗机的敌对环境窗口的工作能力。

根据 Waltham, Mass 的 Raytheon 公司研究部的 Claude A. Klein 说明,先进的战斗机的绝热层的温度随高度而在  $360^{\circ}$ — $560^{\circ}$ K 的范围内变化。在这样的温度下,窗口发射红外辐射,然而窗口的极度发射产生的噪音会降低成象系统的探测能力。对于常规的锗窗口,这种发射使系统的探测能力降低到额定性能的40%以下, Klein 又说,考

虑到先进的战斗机就取消固有的锗窗口。

第二个问题是抗风和抗灰尘的腐蚀,在高速飞机上需要一个  $12 \times 18$  吋的窗口。尽管砷化锗和化学蒸发淀积的硒化锌的极好长久潜力,但其腐蚀仍然限制了目前的应用。当深入发展能使砷化镓和硒化锌适合做未来的红外窗口时, Klein 说,化学蒸发淀积的硫化锌是“有效方案或是临时的解决办法”,因为它具有“足够的”抗腐蚀并比锗在  $330^{\circ}$ K 以上温度时的红外辐射低。

Klein 又说,将研制一种既有低的吸收又有良好抗腐蚀的红外辐射材料,能允许依靠红外激光进行主动侦察系统的发展。

译自 Laser Focus September,  
1976, Vol. 12, No 9, P32  
于和平 译

\* \* \* \* \*

(上接第56页)

### ⑤ 小零件的离子氮化

极小的零件,像20—50毫米各种形状缝纫机零件,每月处理10000个,使用的材料包括碳素钢、铁基烧结合金和易削钢等。处理规范550 C 2—4小时。最小的代表性的零件是Cr不锈钢制圆珠算笔钢珠,每炉处理20分钟,1日处理600万个,炉内径600毫米,高1000毫米,处理过程全自动化。

### ⑥ 需要特别耐磨和耐蚀的零件

对于碳素钢和低合金钢,希望得到 $\epsilon$ 相表面氮化物,并希望其中溶解碳,层厚可达 $15\mu$ 以上。对于不锈钢和高合金钢,如前所

述,离子氮化后耐蚀性降低。奥氏体不锈钢的 $\gamma$ 相中有氮溶解,对耐磨性有利。

## 8. 离子氮化适用范围

如前所述,离子氮化不仅对钢和铸铁适用,对钛合金和其它非铁合金也适用。这项技术可能应用在离子渗碳和离子渗碳氮化,特点是比气体渗碳处理时间缩短,气体消耗量减少,西德目前正在研究阶段,还不能实用。日本的研究也有进展。在不久将来,可期望实现实用化。离子镀技术与此也有很大关系。

(摘译自<金属材料>1975, Vol. 15,  
No 7, 19—25)  
(杜树芳 译 韩昌元 校)