

综述·专论

## 气体软氮化工艺研究新进展

陈磊<sup>1</sup>, 揭晓华<sup>1</sup>, 于能<sup>2</sup>, 郑向新<sup>2</sup>

(1. 广东工业大学, 广州 510006; 2. 广东巨轮模具股份有限公司, 揭阳 515500)

**[摘 要]** 气体软氮化是以渗氮为主的低温氮碳共渗, 钢表面渗入氮原子的同时, 还有少量的碳原子渗入而形成极其细小的碳化物, 碳化物作为媒介可促进渗氮。由于该工艺处理温度低, 时间短, 所以工件变形小, 脆性低。综述了以提高表面硬度、抑制表层脆性、高温短时等为主的气体软氮化工艺的发展状况, 分别从稀土催渗、多元共渗、周期循环渗氮、可控气氛渗氮和奥氏体软氮化等 5 个方面阐述了气体软氮化渗层性能的影响机理和研究现状, 并介绍了 35 钢增压喷丸表面纳米化对气体软氮化过程的影响, 展望了表面纳米化用于气体软氮化的发展前景。

**[关键词]** 气体软氮化; 催渗氮化; 增压喷丸; 表面纳米化

**[中图分类号]** TG156.8

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)01-0081-04

## Research Progress of Gas Soft-nitriding Technology

CHEN Lei<sup>1</sup>, JIE Xiao-hua<sup>1</sup>, YU Neng<sup>2</sup>, ZHENG Xiang-xin<sup>2</sup>

(1. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Guangdong Greatoo Molds Inc, Jieyang 515500, China)

**[Abstract]** Gas soft-nitriding is low-temperature nitrocarburising which is mainly based on nitriding. While the nitrogen atoms infiltrate into the steel, a small number of carbon atoms infiltrate as well to form some extremely small carbides, which act as the medium for nitriding. As the processing temperature is low and the time is short, so the deformation of the steel would become small, brittle could also be reduced. The development of gas soft nitriding, which could improve the surface hardness, inhibit the surface brittle and possess the property of high-temperature and short-time, was reviewed; The mechanism and reasearch of the performance of gas soft-nitrided layer were described from five aspects respectively as follows: rare-earth catalyzing infiltration, multicomponent co-cementation, cyclic nitriding, controlled atmosphere nitriding and austenitic soft-nitriding. The influences of nano-crystallization by surface strengthens pressure shot penning on gas soft-nitriding of 35 steel were introduced; Development perspectives of the surface nano-crystallization for soft nitriding process were forecasted.

**[Key words]** Gas soft-nitriding; Nitriding with catalyst; Strengthens pressure shot penning; Surface nano-crystallization

相对于气体氮化工艺, 气体软氮化(氮碳共渗)具有渗氮周期短、处理温度低、渗层性能高等特点, 而且经气体软氮化处理的零件, 即使再加热至软氮化温度附近, 零件表面硬度也不会降低<sup>[1]</sup>。在倡导节能环保的今天, 缩短氮化周期, 提高渗速, 降低温度是近年来许多材料研究者研究的热点, 也取得了一定的进展。

但是由于软氮化温度过低, 导致渗氮层的硬度不高, 一般采用提高温度的手段来增加硬度, 然而温度升高容易使工件变形; 同时, 由于不能精确地控制氮势, 容易导致工件表面的脆性增加。在低温、短时的条件下获得高硬度、低脆性的氮化层是未来软氮化工艺研究的主要方向。

**[收稿日期]** 2009-10-26

**[基金项目]** 广东省教育部产学研结合项目(2008B090500084)

**[作者简介]** 陈磊(1984-), 男, 湖北仙桃人, 硕士生, 主攻金属表面强化新技术。

## 1 提高表面硬度的软氮化工艺

### 1.1 稀土催渗技术

在欲达到相同渗层深度的情况下<sup>[2]</sup>,普通软氮化需要 9 h,稀土软氮化只需 6 h,稀土可以提高软氮化渗速 30%~35%,显示出优异的催渗作用;稀土提高了渗速<sup>[3]</sup>,增加了成弥散分布的氮碳化合物的数量,加之稀土的固溶强化作用,可使渗层的硬度显著提高。稀土的催渗作用可以归纳为 3 个方面<sup>[4]</sup>:

1) 稀土能使钢表面的氧化铁还原,从而活化钢表面。

2) 稀土元素具有特殊的 4f 电子壳层结构,且电负性较小,因而具有很高的化学活性,对氢有极强的亲和力,对氮的亲和力则较弱,可促进氮氢键和碳氢键的断裂而生成活性氮、碳原子。

3) 稀土元素的原子半径约是铁原子半径的 1.5 倍,由于稀土元素与非金属之间的极化作用,导致其原子半径变为与铁原子半径相似,这使稀土元素的渗入变为可能。渗入钢表面的稀土元素将优先占据晶界位置和晶内缺陷处,使钢表层产生畸变区,降低体系的能量,加快氮、碳原子的扩散。

尹付成等人<sup>[5]</sup>研究了 3Cr2W8V 钢经气体软氮化后的硬度与稀土添加浓度之间的关系,表明:不添加稀土时,硬度为  $HV_{0.1} 699$ ;稀土添加量为 1%~10%时,3Cr2W8V 钢的硬度有不同幅度的增加;添加量为 3%时,硬度最高,达到  $HV_{0.1} 1 218$ 。石淑琴等人<sup>[6]</sup>发现,40Cr 经过稀土合金化氮碳共渗后,表面硬度提高了  $HV_5 100$ ,渗层深度增加了 0.097 mm。

### 1.2 多元共渗

多元共渗是 2 种或 2 种以上的元素在同一道工序中渗入金属或合金表面,目的是为了获得比单元渗更好的综合性能<sup>[7]</sup>。软氮化由于析出的碳化物为氮原子的渗入提供了“异质形核”的条件,有利于氮原子的吸附,因此加快了氮化速度<sup>[8]</sup>。多元共渗在材料表面形成多种化合物,能起到弥散强化的作用,有些元素能够使晶格发生畸变,提供更多的扩散通道,加快渗氮速度,使材料表面硬度、耐磨性和耐腐蚀性得到较大的提高。

李泉华<sup>[9]</sup>对高速钢圆拉刀 N-C-S-O 的共渗研究表明,由于表面形成了弥散分布的  $Fe_3N$ ,  $Fe_3W_3C$ ,  $Fe_3C$  和  $Cr_7C_3$  等硬质相,使渗层硬度达到  $HV_{0.1} 976 \sim 1 100$ ,提高了刀具的切削力和红硬性。

高速工具钢进行 S-O-N-C-B 五元共渗后发现<sup>[10]</sup>,由于 B 元素的渗入,导致晶格严重畸变,硼化物、碳化

物和氮化物起到弥散强化作用,扩散层的硬度最高可达  $HV_{0.1} 900 \sim 1 000$ ,渗层深度可达 50~70  $\mu m$ ,说明多元共渗强化能提高高速钢刀具的耐磨性。

## 2 降低表面脆性的软氮化工艺

软氮化可以在钢铁表面获得硬度高、耐磨、耐腐蚀的化合物层,但是对于一些要求高韧性的渗氮件来说,往往不希望表面形成白亮层。软氮化过程中<sup>[11]</sup>,由于碳原子促进  $\epsilon$  相的形成,而  $\epsilon$  相能够阻碍后期氮原子的渗入,降低表面的含氮量,所以能够抑制白亮层(白亮层是含氮很高的铁氮化合物)的产生。在高氮势气氛中<sup>[12]</sup>,活性氮原子富集于工件表面,在没有充分扩散的情况下,形成由脉状或网状氮化物组成的白亮层,导致工件的脆性增加;当表面氮浓度不高时容易导致表面的硬度不高<sup>[13]</sup>。因此,合理地控制氮浓度对于抑制工件的脆性和控制工件的硬度非常关键。

运用氮势的概念可实现可控气氛渗氮。求出生成白亮层  $\epsilon$  相所需的氮势理论值大小,控制实际炉气的氮势低于理论临界氮势,从而抑制白亮层的产生。

胡明娟等人<sup>[14]</sup>根据氮势阈值(一定时间内出现  $\gamma'$  氮化物气相中的氮势须达到的最低值)原理及最优扩散条件设计了可控气氛渗氮工艺,在  $W_6Mo_5Cr_4V_2$  上获得了无白亮层,深度约为 0.04 mm,扩散层硬度在  $HV1 100$  以上,脆性小的渗层。赵茂程等<sup>[15]</sup>通过调节 40Cr 氮化过程中氨分解率第 1 阶段为 28%,第 2 阶段为 45%来控制氮势,获得深度为 0.25~0.28 mm,硬度为  $HV600 \sim 670$ ,质量稳定可靠的渗层。谢黎雄<sup>[16]</sup>采用 HydroNit 探头(氢探头)及 Nitro-prof 控制软件在大范围内准确地测量和控制炉内氮势,实现了可控气氛渗氮。随着计算机技术的发展,智能抑制工件脆性的技术将会大规模运用。

## 3 快速软氮化工艺

### 3.1 奥氏体软氮化

奥氏体氮碳共渗<sup>[17]</sup>是将碳钢加热至 590~720  $^{\circ}C$ ,由于氮原子的渗入,降低了共析温度,此时共渗温度介于 Fe-N-C 三元系共析温度(565  $^{\circ}C$ )与 Fe-C 系共析温度(727  $^{\circ}C$ )之间。在 600  $^{\circ}C$  以上共渗处理后,除了在表面获得较厚的  $\epsilon$  相外<sup>[18]</sup>,在次表层可获得  $\gamma$  相,水冷或油冷后, $\gamma$  相发生马氏体转变,得到含氮马氏体组织而使渗层得到强化。奥氏体氮碳共渗与铁素体氮碳共渗相比,时间缩短近一半,这是因为奥氏体比铁素体溶解碳的能力更强,奥氏体氮碳共渗由于提高

了温度使渗速增加,短时间内即可在表层形成一定厚度的化合物层,次表层形成高氮奥氏体层。

程晓敏等<sup>[19]</sup>在 650 °C 对 15 钢奥氏体氮碳共渗 2 h 后,获得了氮浓度分布平缓,表面无疏松,深度较深的渗层。杨学斌等人<sup>[20]</sup>对 45 钢在 680 °C 进行奥氏体气体软氮化,共渗时间仅 1.5 h,经回火后便可获得硬度达到 HV1 010~1 100 且耐磨性良好的细密含氮贝氏体层。

### 3.2 周期循环渗氮

采用周期循环氮化,可以使  $\epsilon$  相转变为  $\alpha$  相和  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,形成  $\alpha$  通道和若干缺陷及界面,降低渗氮件表面氮的活度,破坏介质中氮势和工件表面氮活度的平衡关系,强化界面反应,增强氮原子在工件内扩散的驱动力,充分利用强参与扩散的高速阶段,达到提高渗速的目的。

周上祺等<sup>[21]</sup>采用快速渗氮将渗氮的速度提高了 1 倍,使 45 钢能够完全渗透,层深超过 4 mm;此外他们的研究还表明,对于 25Cr2MoVA 钢,采用常规渗氮技术处理时,渗层深度为 0.4 mm,而采用快速渗氮工艺时,渗层深度可达 1 mm。

谢飞等<sup>[22]</sup>采用循环两段快速气体渗氮工艺:第 1 阶段采用较低温(490~520 °C)和高氮势,使表面获得比较高的氮浓度,当钢表面氮浓度逐渐增大,其化学位趋近于炉气化学位时,则吸氮速率下降;第 2 阶段提高温度,进入扩散阶段,在扩散阶段,当钢件外层氮势降低,内扩散对增加层深效果已不明显时,马上进入第 2 循环。采用该方法可比普通气体渗氮的周期缩短 1/3~1/2。

### 3.3 增压喷丸后气体软氮化

喷丸过程中,弹丸从各个方向与材料表面发生碰撞,促使材料表面产生位错,位错之间相互缠结形成胞状结构<sup>[23~24]</sup>。表面发生强烈的塑性变形时,工件表面能形成更加细小的纳米晶层<sup>[25]</sup>。冯淦等人<sup>[26]</sup>利用超声喷丸技术在 20 钢上制备出具有纳米结构的表面层,表层晶粒尺寸约为 10 nm,喷丸处理 1 800 s 的样品表面的纳米晶层厚约 10  $\mu\text{m}$ 。表面纳米化预处理可以提高氮原子在基体中的扩散系数和表面反应传递系数,降低氮势门槛值<sup>[27]</sup>,从而明显提高渗氮速度。佟伟平<sup>[28]</sup>对表面纳米化纯铁的低温渗氮进行了研究,发现渗氮温度可降低到约 300 °C。

笔者采用增压喷丸技术使 35 钢表面形成了晶粒取向随机分布的纳米晶层(厚度约为 40  $\mu\text{m}$ ),并对经过和未经过增压喷丸处理的 2 种 35 钢试样进行软氮化<sup>[29]</sup>,图 1、图 2 分别是试样经过软氮化工艺后的金相照片和扫描电镜照片。

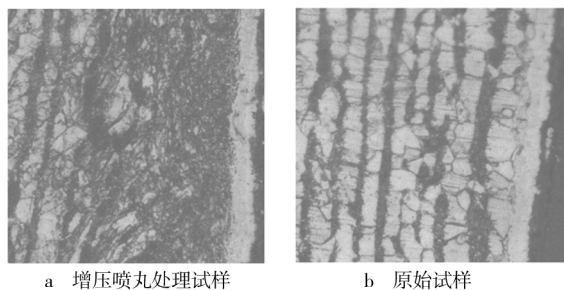


图 1 试样气体软氮化后的微观组织 400 $\times$

Fig. 1 The microstructure of gas soft-nitriding

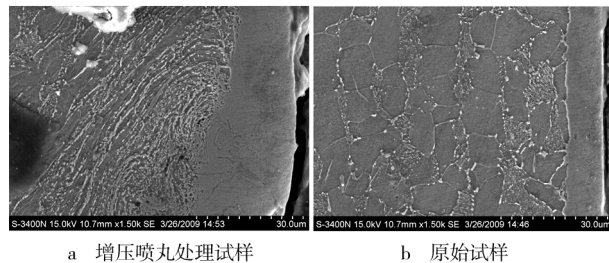


图 2 试样气体软氮化后的扫描照片

Fig. 2 The SEM images of gas soft-nitriding

由图 1 可以看出,增压喷丸试样由 3 层组成:表面为  $\epsilon$  相;次层是合金氮化物和  $\gamma'$  相分布在珠光体的  $\alpha$  相晶面上,由于增压喷丸的影响,在近表层的白色氮化物被细化,不存在脉状分布的氮化物,降低了工件的脆性;心部基体为铁素体和片状珠光体。而原始试样几乎没有扩散层,只有表面的一层白亮层,基体与白亮层间隔不明显,氮化效果不明显。此外,形成的纳米晶层提供了更多的扩散通道,促进了氮碳原子的扩散,使渗层增厚,将软氮化的时间由 10 h 缩短为 3 h,所获得的渗层完全符合要求。

由图 2 可以看到,增压喷丸处理后的样品和原始样品经气体软氮化后,其表面都形成了一层化合物,前者的化合物层厚度大约为 23  $\mu\text{m}$ ,而原始试样的化合物层厚度大约为 11  $\mu\text{m}$ 。相对于气体软氮化后的 35 钢,先经增压喷丸处理再气体软氮化的 35 钢基体仍然保持着强塑性变形的痕迹,呈螺旋状分布,化合物层与扩散层之间没有明显的分界现象,工件的脆性较低。

## 4 展 望

以提高表面硬度、抑制表层脆性和高温短时为主的气体软氮化工艺,在提高渗氮层的性能、增加渗氮层深度、提高氮化速率等方面的研究都取得了一定的成果,但在降温方面还有待突破。而表面纳米化在降温方面的作用已具雏形,将表面纳米化技术与软氮化工艺相结合,降低温度的快速软氮化工艺将是未来发展

与研究的重点。

### [参 考 文 献]

- [1] Bell T, Kinali M, Munsterman G. Physical metallurgy aspects of the austenitic nitrocarburising process [J]. Heat Treatment of Metals, 1987, (2): 47—51.
- [2] 胡德昌. 稀土元素在气体碳氮共渗中的作用研究[J]. 宇航材料工艺, 1992, (1): 25—30.
- [3] 陈文华, 秦展琰. 稀土对 45 钢软氮化性能的影响[J]. 南京航空航天大学学报, 1998, 30(2): 215—219.
- [4] 丁定远, 程先华, 许志华. 稀土元素对软氮化过程催渗、组织和性能的影响及生产应用[J]. 稀土, 1990, 11(6): 27—32.
- [5] 尹付成, 洪振声. 稀土对模具钢低温氮碳共渗层性能的影响[J]. 机械工程材料, 2000, 24(1): 17—19.
- [6] 石淑琴, 李文英, 蒋敦斌, 等. 稀土合金化氮碳共渗工艺的研究[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2002, 22(2): 56—59.
- [7] 中国机械工程学会热处理学会. 热处理手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001.
- [8] 河田一喜, 杨如生. 氮基软氮化法[J]. 国外金属热处理, 1999, (5): 19—24.
- [9] 李泉华. 高速钢圆拉刀氮碳硫氧共渗[J]. 金属热处理, 1997, (10): 11—13.
- [10] 何宁, 潘良贤, 姚炎. 多元共渗处理提高高速钢刀具加工钛合金的切削性能[J]. 航空学报, 1992, 13(12): B686—B687.
- [11] 周上祺. 快速深层渗氮处理工艺[P]. 中国专利: ZL911007261. 6, 1996-03-02.
- [12] 赖福贵. 材料、装炉量和氨分解率对气体渗氮效果的影响[J]. 金属热处理, 1999, (1): 43—44.
- [13] Bell T. Source Book on Nitriding[M]. OH: ASM Metals Park, 1977.
- [14] 胡明娟, 潘健生, 毛立忠, 等. 高速钢刀具可控渗氮[J]. 金属热处理学报, 1998, 19(1): 31—36.
- [15] 赵茂程, 潘一凡, 陆荣鉴. 气体渗氮中的氮势控制[J]. 热加工工艺, 2005, (5): 31—32.
- [16] 谢黎雄. 氮势控制技术及其应用[J]. 金属热处理, 2002, 27(5): 25—27.
- [17] Stratton P. Surface engineering with carbon and nitrogen [J]. Mater. World, 1995, 3(11): 530—533.
- [18] 潘健生, 朱文琴, 胡明娟, 等. 奥氏体氮碳共渗层组织的金相观察[J]. 材料热处理学报, 1991, 12(4): 9—16.
- [19] 程晓敏, 陶应龙, 吴兴文. 奥氏体氮碳共渗层的相组成与氮浓度分布[J]. 金属热处理, 2003, 28(7): 28—31.
- [20] 杨学斌, 乔毅南, 孔翠荣. 奥氏体氮碳共渗层中的 Fe-N-C 贝氏体[J]. 热加工工艺, 1995, (6): 21—23.
- [21] 周上祺, 范秋, 林任勤, 等. 快速深层渗氮工艺的设计[J]. 金属热处理, 1998, (3): 2—4.
- [22] 谢飞, 马宝钿, 何家文. 钢的快速深层渗氮研究进展[J]. 材料导报, 1998, 12(5): 19—22.
- [23] 陈玉华, 吴晓春, 汪宏斌. 喷丸对 H13 钢等离子渗氮处理的影响[J]. 金属热处理, 2008, 33(6): 47—49.
- [24] 葛利玲, 路彩虹, 井晓天, 等. 40Cr 钢表面纳米化组织与性能的研究[J]. 表面技术, 2008, 37(2): 11—13.
- [25] Lu K, Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 375(37): 38—45.
- [26] 冯淦, 石连捷, 吕坚, 等. 低碳钢超声喷丸自纳米化的研究[J]. 金属学报, 2000, 36(3): 300—303.
- [27] 卑多慧, 吕坚, 顾剑锋, 等. 表面纳米化预处理对低碳钢气体渗氮行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(1): 19—24.
- [28] 佟伟平. 纯 Fe 和 38CrMoAl 钢的表面纳米化及其低温氮化行为的研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2003.
- [29] 陈磊, 揭晓华, 于能, 等. 35 钢表面增压喷丸纳米化对气体软氮化的影响[J]. 热加工工艺, 2009, 38(22): 130—132.

(上接第 76 页)

- [2] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化工艺技术应用进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [3] Tsangaraki-Kaplanoglou I, Theohari S Dimogerontakis Th, Kallithrakas-Kontos N. An investigation of electrolytic coloring process of anodized aluminum coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 2 749—2 759.
- [4] 赵景茂, 谷丰, 赵旭辉, 等. 铝阳极氧化膜的半导体特性[J]. 物理化学学报, 2008, 24(1): 147—148.
- [5] 赵艳, 李玉海. 铝合金微弧氧化工艺研究[J]. 表面技术, 2009, 38(1): 51—53.
- [6] 刘忆, 刘凤霞. 工业纯铝硬质阳极氧化的工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 35—36.