

渗氮与氮碳共渗零件的金相制备

Struers

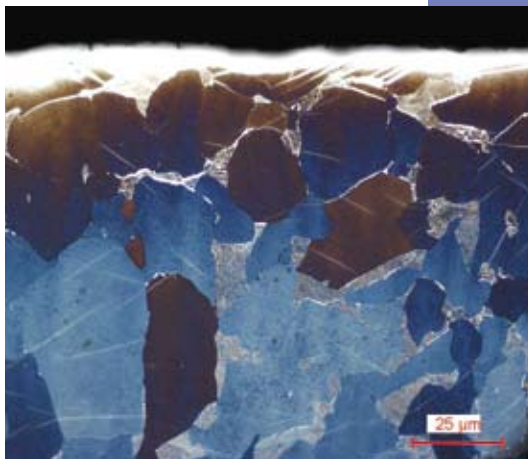
应用说明

渗氮，是指增加黑色金属表面的氮含量，从而改善零件耐磨性能的热化学过程。而在**氮碳共渗**过程中，不仅有氮，而且有少量碳元素参与其中。最终形成渗氮层，该渗氮层由复合层（“白层”）以及复合层下方的扩散区组成。

使用气体或盐浴方式的渗氮与氮碳共渗工艺过程起源于20世纪早期的德国与美国。在20世纪30年代，离子或等离子渗氮的工艺过程已开始发展起来，但直到70年代才得到商业应用。这三种渗氮方式各有优点，具体选择哪一种方式取决于渗氮零件的特定的应用场合。

通过渗氮的工艺过程，可以在碳与低合金钢以及铸铁上形成一层坚硬的耐磨层，并可以显著提高其疲劳强度，而且，通过氧化渗氮表面，还可以提高其抗腐蚀性能。

与其它表面硬化方式相比，渗氮与氮碳共渗工艺过程的主要优点在于其较低的加工温度（500-600℃），理想温度为580℃。通常，可以在完全调质与回火的条件下对零件进行渗氮，而不会对其主要性能造成负面影响。低温加工的另一个优点在于降低了产生变形的可能性。这样，零件就可以通过机械加工得到最终的尺寸，而无须花费昂贵的精加工过程，如在渗氮后进行研磨与矫直等。



渗氮钢，用Beraha试剂进行彩色浸蚀

渗氮与氮碳共渗工艺过程主要用于黑色金属零件，如机械工程与汽车工业领域中应用的阀门、凸轮轴与活塞杆等。其它应用领域包括切割工具及大型成形模具等。此外，渗氮工艺还应用于铸铁零件，如泵与齿轮箱等。

渗氮与氮碳共渗零件的金相学主要通过对其层组织进行检验，以应用于控制渗氮工艺过程。白层、扩散区、与孔隙区都经过检测与评定。而且，还对旧零件进行失效分析，以寻求故障原因是否受缺陷材料、表面磨损、或渗氮工艺等因素的影响。



渗氮零件金相制备的困难之处

- 层中碎屑与裂纹

- 边角修圆

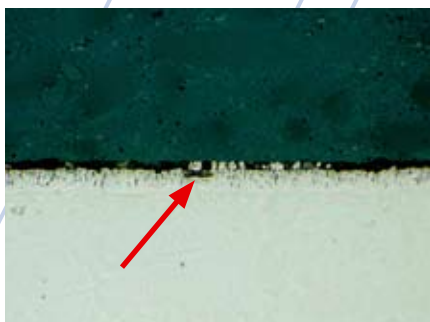


图1: 样品与镶嵌树脂间的收缩缝隙可导致渗氮层的脱落，以及腐蚀 500X

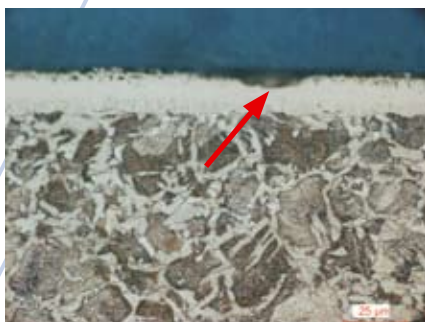


图2: 没有边角防护，在高放大倍率时，渗氮层不能聚焦

解决方案:

- 正确的镶嵌
- 用碳化硅砂纸进行粗磨
- 用金刚石进行粗磨
- 在硬布上进行金刚石抛光

渗氮层的构造与成分

在渗氮温度下，氮扩散至钢表面内，并与铁发生反应，形成 γ' 氮化铁（ Fe_4N ），含有高达6 wt% N。随着氮的增加，将形成 ϵ 相（ $Fe_{2-3}N$ ），它可吸收高达11 wt% N。这两个氮化铁相， $\epsilon + \gamma'$ ，将形成复合层，亦称为“白层”，因为当用硝酸酒精溶液对钢进行腐蚀时，其可保持为白色。该复合层不含有任何金属，而由铁与氮形成的非金属相（称之为“氮化陶瓷”）组成。在复合层的外部区域可以发现孔隙区（参见图3）。

氮化 γ' 与 ϵ 的百分比取决于钢的碳含量：碳含量愈高，愈易形成 ϵ 相；而碳含量愈低，愈易形成 γ' 相。

只有通过使用非常专业与繁复的腐蚀方法，才能在光学显微镜下区分复合层中的 ϵ 与 γ' 氮化铁。也只有通过使用深度穿透辐射进行定量的结构X-线分析，才能得到正确的组织成分分析结果。

相对而言，复合层硬度较高，而且随着形成合金元素氮化物含量的增加，其硬度将愈来愈高，而同时，渗碳层深度则将愈来愈低。渗氮碳钢的表面硬度为300-400HV，而合金钢则为700 HV-超过1000 HV。

在复合层下方是扩散区，内含氮的固溶体。而且，它还含有稳定的金属氮化物，这些氮化物由各种钢的合金元素形成，如铝、钼、铬、与钨等。

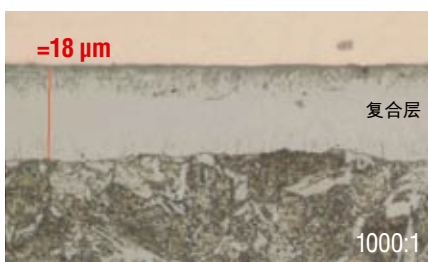


图3: 渗氮层成分详图

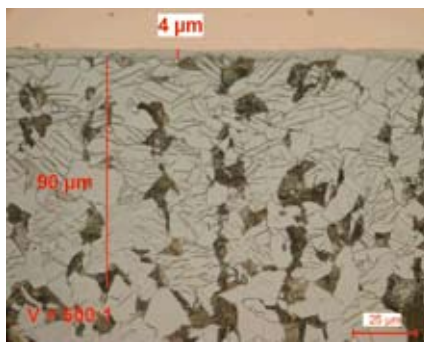


图4: 加热45分钟/300℃，并用1%的硝酸酒精溶液进行腐蚀后的氮碳共渗碳钢，在扩散区显现氮化物针状体

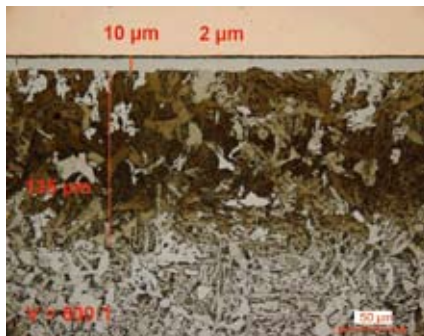
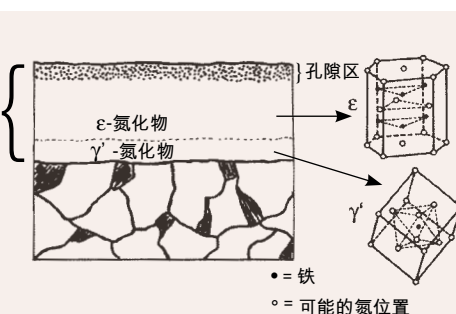


图5: 用1%的硝酸酒精溶液进行腐蚀后的氮碳共渗合金钢，显现黑色的扩散区，以及带有黑色氧化物涂层的白色复合区

因低碳钢扩散区中的氮化物分布极其精微，在对金相样品进行腐蚀后，它们一般不能被发现。但是，将样品加热至回火温度（200-400℃下15-30分钟）后，固溶体中的氮将以 γ' 氮化物针状体的形式沉淀。可对这些氮化物针状体进行腐蚀，于是就能发现到扩散区，并能对其厚度进行测量（参见图4）。对于合金钢，可通过硝酸酒精溶液对扩散区进行腐蚀，而在光学显微镜下则不能分辨氮化物（参见图5）。

白层与扩散区的厚度取决于多种因素，其中最重要的因素包括时间、温度、与钢成分等。根据应用需求，白层厚度在0-20 μm之间，而扩散区厚度可高达0.8mm。



渗氮工艺过程与渗氮零件的应用

在渗氮之前，应对零件进行彻底的清洁与除油污处理。任何来自研磨颗粒、油污或金属碎屑的表面污染都将导致渗氮层形成不均匀。这样，就会在涂层中产生裂纹，从而导致剥落与腐蚀（参见图6与7）。清洁后，需对零件进行干燥与预热处理，然后将其转移到实际的渗氮环境中。

各种不同的渗氮工艺过程主要根据氮来源与能源供应的不同来加以区分。就投资经济性、加工时间、环境、安全性、与质量而言，盐浴、气体渗氮、与等离子渗氮这几种方式各有其不同的优点。在许多情况下，最终的渗氮与氮碳共渗表面的属性与生产过程无关。而需要的渗碳层深度由渗氮零件的应用条件决定，且可通过渗氮温度与时间来进行调节。

下面几段将简要说明各种不同的渗氮工艺过程，以及渗氮零件的应用场合。

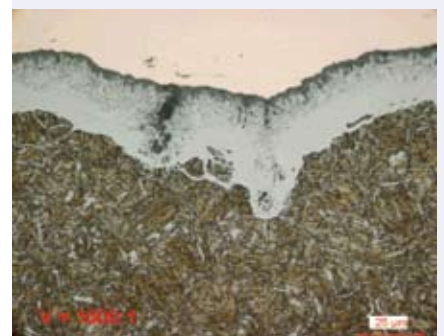
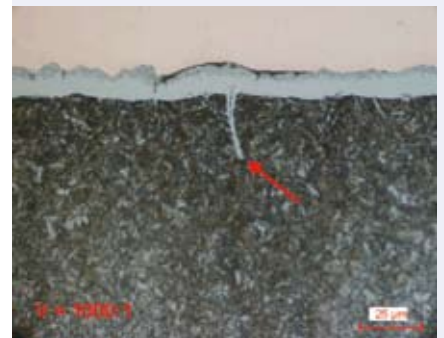


图6与7: 钢及其表面上的杂质可导致氮化层中的失效区域，并导致裂纹或腐蚀

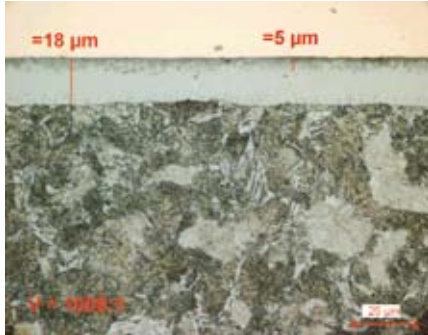


图8: 盐浴氮碳共渗合金钢 (16MnCr5), 经过1%的硝酸酒精溶液进行腐蚀, 扩散区显现为黑色, 带孔隙区的复合层显现为白色。

盐浴氮碳共渗

盐浴氮碳共渗工艺过程可在煤气或电热式坩埚炉中进行。坩埚的理想制作材料是钛。将零件预热至350℃后, 悬挂或平放于装料台架中, 如粒状材料在不锈钢或铬镍铁合金筐中, 将其淹没于盐浴中。盐浴由碱性氰酸盐与碱性碳酸盐组成。通过与沉浸的零件表面发生氧化与热反应, 碱性氰酸盐在达到渗氮温度时将生成氮与碳, 并扩散至零件表面中。盐浴过程中, 纯粹的渗氮是不可能的, 因为微量的碳元素总会扩散至表面中。通常的工艺加工参数是580℃、90分钟。

盐浴中活性的氮释放剂是碱性氰酸盐。通过氰酸盐离子的反应, 盐浴中碱性碳酸盐的量将会增加。通过添加有机聚合物, 盐浴中氰酸盐将再次得以补充, 达到最优含量。

氮碳共渗后, 可在氧化盐浴 (380-420℃) 中淬火, 以在表面生成黑色的铁氧化物 (Fe_3O_4)。它将填充复合层中的孔隙, 并起到附加的防腐蚀的保护作用。零件冷却至室温后, 可对其进行抛光, 然后根据应用情况, 可对其进行重新氧化。

氮碳共渗的零件特别适用于抗磨损、擦伤、滑动摩擦、与腐蚀的场合。孔隙表面可保持滑润剂, 从而增加如凸轮轴等零件 (参见图8) 的运动性能。

盐浴氮碳共渗是一个快速便捷、灵活方便、经济高效的工艺过程。典型的应用领域包括汽车工业中应用的零部件, 如: 活塞杆、曲轴、凸轮轴、阀门、齿轮等。此外, 氮碳共渗零件还应用于飞行器、船舶工业、机械工程等领域。

气体渗氮与氮碳共渗通常在一个封闭、钟状的渗氮炉中进行, 渗氮炉可提供良好的气体循环。可通过调节氨的分解度, 对整个工艺过程加以控制。氨气在500-520℃下与钢表面发生反应, 并分解, 从而产生初生态氮, 然后氮将扩散至钢表面内。因气体渗氮温度较低, 加工时间一般长达40-80小时。通过添加含碳的气体, 亦可进行气体氮碳共渗 (参见图9与10)。这样, 加工时间就可缩短。

复合层与扩散区的构造与属性与盐浴渗氮形成的复合层与扩散区类似。但是, 在气体渗氮条件下, 可对复合层厚度进行更为精确的控制, 甚至完全抑制。这样, 就可使钢表面变得非常硬, 而不脆。该方法还可形成深度扩散区, 该扩散区对因振动与扭转而产生的机械应变具有有益的影响作用。带钻孔、凹槽、或空腔的零部件, 如烧结钢等, 比较适宜采用气体渗氮的工艺, 因为当气体在压力炉中循环时, 可以很容

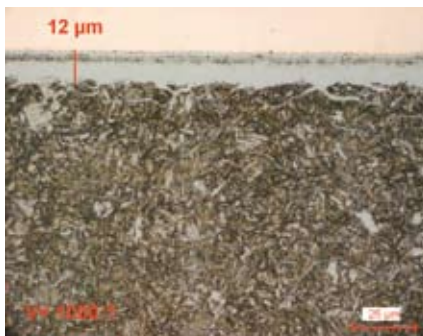


图9: 合金钢 (42CrMo4), 经过510℃/36小时气体渗氮, 并用1%的硝酸酒精溶液进行腐蚀, 扩散区显现为黑色, 带孔隙区的复合层显现为白色。

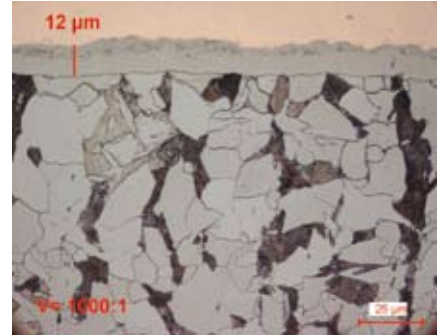


图10: 气体氮碳共渗碳钢, 580℃/1.5小时

易地进入任何一处地方。对于不应氮化的掩蔽区域, 可以使用镀铜或其它特殊的抵抗性材料。

典型的气体渗氮零件主要有: 机械轴、可锻铁泵箱、门锁机械装置、水泵零部件、气体压缩机活塞等。

等离子渗氮与氮碳共渗工艺过程在氮气-氢气大气环境下进行, 温度为400-600℃, 压力为约50-500Pa。对于氮碳共渗, 需添加含有碳的气体, 如甲烷等。等离子在高电压环境下的真空中产生, 其中, 工件充当阴极, 真空管充当阳极。因为氮气与氢气可各自独立送入真空室, 可对氮气相对于氢气的比例进行控制, 从而调节复合层的厚度与成分。这样, 不仅可对低碳钢, 而且可对奥氏体钢、粉末冶金黑色金属、难熔金属等进行等离子渗氮。

渗氮钢金相制备的困难之处

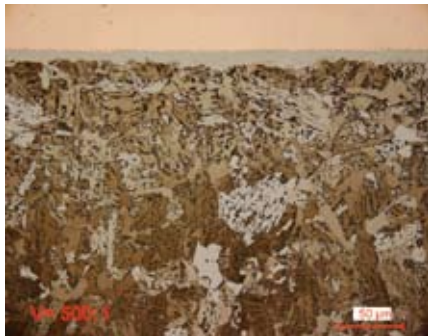


图11: 合金钢 (16MnCr5N), 等离子氮碳共渗, 570 c/6小时

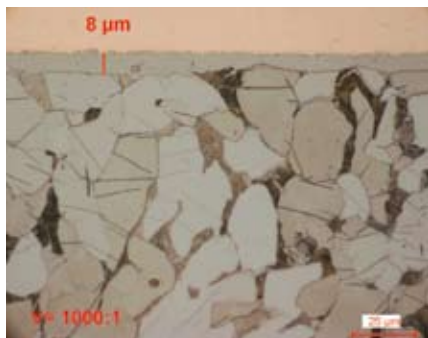


图12: 碳钢, 等离子氮碳共渗, 570 c/6小时。渗氮层都没有孔隙区, 并具有非常精细的表面光洁度。

等离子渗氮可形成非常精细的表面光洁度, 几乎无孔, 这样, 有助于对零件进行高精度抛光 (参见图11、12)。因为具有这种低孔隙度的特性, 渗氮与氮碳共渗零件, 如凸轮轴与曲轴等, 可用于高性能电机。因等离子渗氮可形成许多各种各样的渗氮层, 其应用领域也就非常广泛。例如: 诸如大型塑料挤压模与汽车车身冲压模的表面处理; 不锈钢工具深冲压、铸造、热锻与挤压模。此外, 还应用于其他专业领域, 如耐腐蚀发动机气门、高速钢切割工具及在机械工程领域的广泛应用。

渗氮零件制备过程中的主要问题是: 孔隙区的碎屑与复合层的裂纹 (参见图1、2、13)。在研磨的首道工序就极可能产生这些破坏因素。同时, 如镶嵌不当及用软布长时间抛光, 都会造成毛边。用1000x的放大率进行涂层评定时, 毛边可能导致厚度测量值不正确。

渗氮钢制备的建议

为了防止对渗氮层产生破坏, 建议在切割机上用水冷方式进行谨慎切割, 以达到金相制备的目的。为了进行切割, 需根据渗氮零件的硬度选择氧化铝铝切割轮。这通常是一个中等硬度或较软的切割轮。

镶嵌: 为了避免产生收缩缝隙, 建议采用热压缩镶嵌, 并使用纤维增强型树脂 (IsoFast, DuroFast)。此外, 在镶嵌之前使用一个薄的纯铜箔 (0.05mm) 包裹切割后的样品, 可提高边角防护性能。*

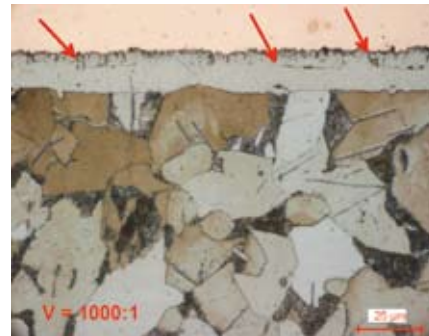


图13: 在制备过程中产生的涂层裂纹

同时, 铜的颜色可以增加涂层相对于镶嵌树脂的对比度, 这对于与氧化零件一起工作的情况, 效果更为显著 (比较图14、15及图16、17)。

*将铜箔用剪刀锋刃拉伸, 犹如丝带, 并将其用速溶胶粘附在样品上, 缠绕包裹, 并再次粘附。过量的铜箔将会在表面上弯曲凸起, 用指尖或指甲将其紧紧下压。通过后续的初磨工艺, 可除去样品表面上的铜箔。



图14: 合金钢 (16MnCr5N), 盐浴氮碳共渗, 无铜箔镶嵌。渗氮层剥落, 且不能从镶嵌树脂中鉴别薄氧化层。

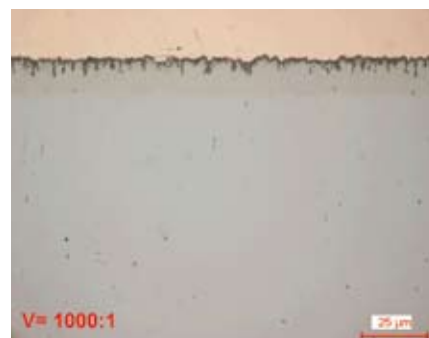


图15: 与图14相同。用铜箔镶嵌, 黑色的氧化层清晰可见, 与铜箔的颜色形成鲜明对比。该层得到良好保护。

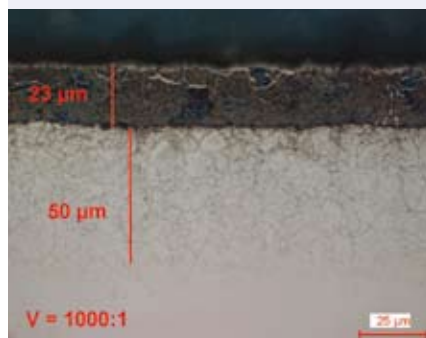


图16: 高合金钢 (X45CrSi9V), 盐浴氮碳共渗, 氧化, 用1%的硝酸酒精溶液进行腐蚀, 扩散区显现为黑色, 且不能从镶嵌树脂中鉴别复合层。

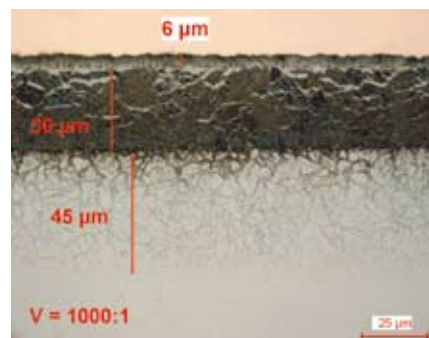


图17: 与图16相同。用铜箔镶嵌, 复合层清晰可见, 与铜箔的颜色形成鲜明对比, 且可对其进行测量。

研磨

步骤	PG	FG
表面	SiC砂纸 220#	MD-Largo
悬浮液		DiaPro Allegro/Largo
润滑液	水	
转/分钟	300	150
压力 (牛顿)	150	150
时间	按需要	5分钟

表1: 渗氮钢的制备方法

研磨与抛光: 用碳化硅砂纸180#和/或200#进行初磨。为了确保边角防护, 用金刚石在精磨盘 (MD-Largo) 上进行精磨就显得非常重要。然后, 在人工合成丝布 (MD-Dac) 上进行金刚石抛光, 并用1 μm的金刚石或氧化硅进行短暂的终抛光。这种后续工艺可使渗氮钢试样实验结果较好并有可重现性。最终将得到六个镶嵌样品的制备数据, 样品直径30mm, 并夹在夹具内。根据样品尺寸与涂层的类型, 可对抛光时间稍做修改。

腐蚀: 首先, 对渗氮涂层不进行腐蚀, 并检查, 以评定孔隙区以及孔的尺寸与形状。然后, 用1-3%的硝酸酒精溶液进行腐蚀, 将显现白色的复合层, 以及合金钢中的黑色的扩散区。优良的基底材料对于质量较好的渗氮零件而言非常重要。最初表面的裂纹、杂质、嵌条、变形将对渗氮层的质量产生决定性的影响。因此, 对于基底材料结构的评定至关重要。

对于低碳钢, 可通过在300 °C/45分钟下加热样品, 并用1%的硝酸酒精溶液进行腐蚀的方法对扩散区进行鉴定 (参见图4)。

抛光

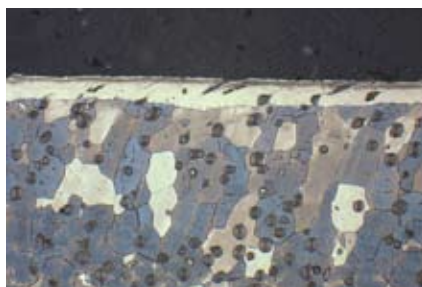
步骤	DP 1	DP 2	OP*
表面	MD-Dac	MD-Nap	MD-Chem
悬浮液	DiaPro Dac	DiaPro Nap B	OP-AA or OP-U
转/分钟	150	150	150
压力 (牛顿)	180	150	90
时间	6分钟	1分钟	1分钟

*可选步骤
作为DiaPro多晶体金刚石悬浮液P的替代方案, 可与蓝润滑液一起使用9 μm, 3 μm, 1 μm。

结论:

渗氮工艺是一个热化学过程, 通过该过程, 可增加黑色金属表面的氮含量, 从而提高零件的耐磨与耐腐蚀性能。可使用三种渗氮方法: 盐浴氮碳共渗、气体或等离子渗氮与氮碳共渗。通过渗氮与氮碳共渗, 可形成非常坚硬的金属表面, 该表面由复合层与扩散区组成。渗氮层的金相学理论主要用于质量控制、渗氮工艺过程控制、以及失效分析等。

制备渗氮层的主要困难在于: 研磨与抛光过程中复合层产生的毛边、裂纹与碎屑。通过使用薄铜箔在热压缩镶嵌之前包裹样品, 可克服该问题。可使用碳化硅砂纸或在精磨盘上使用金刚石进行精抛光, 后者可以产生更好的边角防护效果。有必要进行足够长时间的、后续的金相学抛光工艺过程, 以消除在制备过程中对复合层产生的破坏作用。



铁素体球铸铁, 气体渗氮, 用3%硝酸酒精溶液进行腐蚀

500x





Struers A/S
 Pederstrupvej 84
 DK-2750 Ballerup, Denmark
 Phone +45 44 600 800
 Fax +45 44 600 801
 struers@struers.dk

作者:

Elisabeth Weidmann, Anne Guesnier,
 Struers A/S, Copenhagen, 丹麦

致谢:

感谢德国 **Durferrit GmbH**, Mannheim 允许我们翻印其照片与图表。

感谢 Ulrich Baudis 博士的专业支持。特别感谢 Sabine Riesbeck 女士为我们提供样品制备, 并无私提供第 1 页中的彩色显微照片与图 2-17。

感谢德国 **Eltro GmbH**, Baesweiler 提供等离子样品材料。

感谢德国 **Carl Gommann KG**, Remscheid 提供气体渗氮样品材料。

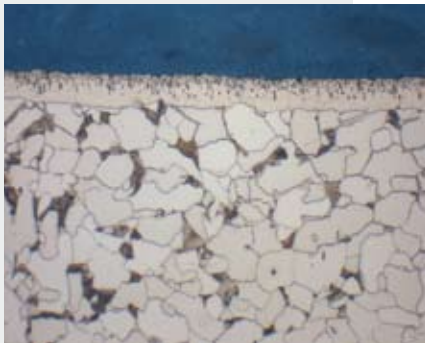
参考书目:

Practical nitriding and ferritic microcarburizing,
 David Pye, ASM International, 2003

ASM Handbook, Vol. 9, Metallography and
 Microstructure, ASM, 2004

Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen, Nitrieren
 und Nitrocarburieren, D. Liedtke u.a., expert verlag,
 Renningen, 2006

Technologie der Salzschnmelzen, Ulrich Baudis
 und Michael Kreutz, Die Bibliothek der Technik, Band 224,
 verlag moderne industrie, 2001



低碳钢中带孔隙区的白层

500X

USA and CANADA
Struers Inc.
 24766 Detroit Road
 Westlake, OH 44145-1598
 Phone +1 440 871 0071
 Fax +1 440 871 8188
 info@struers.com

SWEDEN
Struers A/S
 Smältvägen 1
 P.O. Box 11085
 SE-161 11 Bromma
 Telefon +46 (0)8 447 53 90
 Telefax +46 (0)8 447 53 99
 info@struers.dk

FRANCE
Struers S. A. S.
 370, rue du Marché Rollay
 F- 94507 Champigny
 sur Marne Cedex
 Téléphone +33 1 5509 1430
 Télécopie +33 1 5509 1449
 struers@struers.fr

NEDERLAND/BELGIE
Struers GmbH Nederland
 Electraweg 5
 NL-3144 CB Maassluis
 Tel. +31 (0) 10 599 72 09
 Fax +31 (0) 10 599 72 01
 glen.van.vugt@struers.de

BELGIQUE (Wallonie)
Struers S. A. S.
 370, rue du Marché Rollay
 F- 94507 Champigny
 sur Marne Cedex
 Téléphone +33 1 5509 1430
 Télécopie +33 1 5509 1449
 struers@struers.fr

UNITED KINGDOM
Struers Ltd.
 Unit 25a
 Monkspath Business Park
 Solihull
 B90 4NZ
 Phone +44 0121 745 8200
 Fax +44 0121 733 6450
 info@struers.co.uk

JAPAN
Marumoto Struers K.K.
 Takara 3rd Building
 18-6, Higashi Ueno 1-chome
 Taito-ku, Tokyo 110-0015
 Phone +81 3 5688 2914
 Fax +81 3 5688 2927
 struers@struers.co.jp

CHINA
 司特尔(上海)国际贸易有限公司
 中国上海市杨浦区大连路970号
 海上海9号楼702室
 邮编: 200092
 电话: +86(21)5228 8811
 传真: +86(21)5228 8821
 struers.cn@struers.dk

DEUTSCHLAND
Struers GmbH
 Karl-Arnold-Strasse 13 B
 D-47877 Willich
 Telefon +49(0)2154) 486-0
 Telefax +49(0)2154) 486-222
 verkauf.struers@struers.de

ÖSTERREICH
Struers GmbH
 Zweigniederlassung Österreich
 Ginzkeyplatz 10
 A-5020 Salzburg
 Telefon +43 662 625 711
 Telefax +43 662 625 711 78
 stefan.lintschinger@struers.de

SCHWEIZ
Struers GmbH
 Zweigniederlassung Schweiz
 Weissenbrunnstrasse 41
 CH-8903 Birmensdorf
 Telefon +41 44 777 63 07
 Telefax +41 44 777 63 09
 rudolf.weber@struers.de

CZECH REPUBLIC
Struers GmbH
 Organizační složka
 Milady Horákové 110/96
 CZ-160 00 Praha 6 – Bubeneč
 Tel: +420 233 312 625
 Fax: +420 233 312 640
 david.cernicky@struers.de

POLAND
Struers Sp. z o.o.
 Oddział w Polsce
 ul. Lirowa 27
 PL-02-387 Warszawa
 Tel. +48 22 824 52 80
 Fax +48 22 882 06 43
 grzegorz.uszynski@struers.de

HUNGARY
Struers GmbH
 Magyarországi fióktelep
 Puskás Tivadar u. 4
 H-2040 Budaörs
 Phone +36 (23) 428-742
 Fax +36 (23) 428-741
 zoltan.kiss@struers.de

SINGAPORE
Struers A/S
 10 Eunios Road 8,
 #12-06 North Lobby
 Singapore Post Centre
 Singapore 408600
 Phone +65 6299 2268
 Fax +65 6299 2661
 struers.sg@struers.dk