

航空用 38CrMoAl 和 4Cr14Ni14W2Mo 钢制件的氨氮氮化

远东机械制造有限公司 毛信孚

本文论述了氨或氨氮氮化对钢件氮化层成分、组织和性能的影响。结果表明：氨氮氮化可改善炉内气氛，利于晶体扩散，抑制相变扩散和晶界扩散，从而提高固溶体中氮含量，减轻高氮化合物形成发展，降低脆性和避免裂纹生成。取得了显著经济效益。

Nitriding of an Ammonia-Nitrogen Agent of 38CrMoAl and 4Cr14Ni14W2Mo Steel Parts for the Aviation Industry

Mao Xinfu

(XI'AN Yuan-Dong Machine Building Company)

This paper deals with the influence of the nitriding process by using an ammonia or ammonia-nitrogen agent on the composition, microstructure and mechanical properties in the nitrided case of the steel parts. The results show that the nitriding process by using an ammonia-nitrogen agent can improve the atmosphere in the furnace. It is beneficial for the diffusion of crystal, and the inhibition of the diffusions of phase transformation and grain boundary. Therefore, the nitrogen content in the solid solution is increased, the nitrides with higher nitrogen content are decreased. All these bring the reduction of the brittleness and the avoidance of the cracks. Thus, the economic benefit has been obtained obviously.

前 言

氮化生产中，38CrMoAl 和 4Cr14Ni14W2Mo 钢制件经纯氨氮化后常出现高脆性、裂纹和剥落等缺陷。采用氮化表层脱氮法可以降低脆性，但易于产生裂纹，致使氮化转子等零件成批报废。为此经试验研究，确定以氨氮氮化工艺取代纯氨氮化，即在氮化过程中同时通入氮和氨两种气体（70~90% N₂、30~10% NH₃），现经长期生产考验和产品使用情况证明：氨氮氮化比纯氨氮化能获得较好的组织和性能、降低零件氮化层脆性、避免氮化层表面产生裂纹和剥落、提高产品质量。

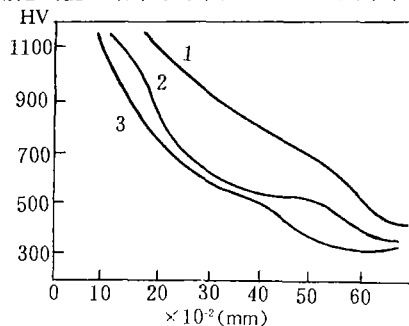
一、试验方案及参数选择

在氮化设备、材质及预备热处理正常情况下，直接影响氮化效果的主要因素有氮化气氛、温度和时间等。

38CrMoAl 钢转子纯氨氮化工艺为：第一段 520±5℃，保温时间 20 小时，分解率 40~50%；第二段 565±5℃，保温 20 小时，分解率 70~80%；在 570±5℃ 闭氨保温 4 小时，保持正压。经生产实践表明：该种钢件在纯氨介质中氮化，脆性常为 3、4 级。为降低脆性，采用闭

氨，570℃ 保温的脱氮法。4Cr14Ni14W2Mo 钢制分油活门等零件纯氨氮化工艺为 560±5℃，分解率 50~60%，50 小时。该种钢零件在纯氨介质中氮化后常在氮化层表面出现鼓泡、剥落和氮化裂纹。

对 38CrMoAl 钢制件进行同一氮化温度，不同氨、氮混合比；同一混合比、不同温度以及不同工艺的氨氮氮化和纯氨氮化试验，结果示于图 1、2、3，列于表 1。

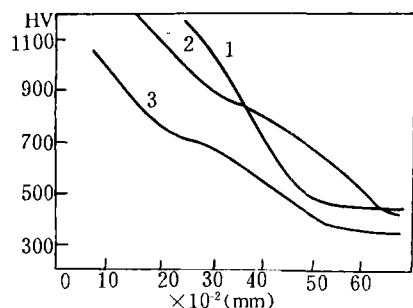


1. 530℃ 45h N₂:NH₃ = 7:3

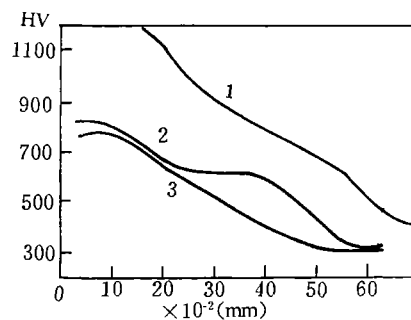
2. 550℃ 45h N₂:NH₃ = 7:3

3. 510℃ 45h N₂:NH₃ = 7:3

图 1 不同氮化温度沿氮化层硬度分布



1. 530℃ 45h $N_2:NH_3=9:1$
2. 530℃ 45h $N_2:NH_3=7:3$
3. 530℃ 45h $N_2:NH_3=8:2$
图2 不同氨氮比沿氮化层硬度分布



1. 530℃ 45h $N_2:NH_3=7:3$
2. 505℃ 20h 纯氮
565℃ 15h $N_2:NH_3=7:3$
3. 520℃ 20h 纯氮
565℃ 20h 纯氮
570℃ 4h 不通氮

图3 不同氮化工艺沿氮化层硬度分布

表1 不同氮化工艺的试验结果

名 称	工 艺 规 程	氮化深度 (mm)	表面硬度 HRC	脆性 级别	表面 裂纹
氨 氮 一 段 氮 化	510±5℃ 45h 80~83% $N_2:NH_3=7:3$	0.46~0.5	64~65	1~2	无
	530±5℃ 45h 80~90% $N_2:NH_3=7:3$	0.55	64~65	1~2	无
	530±5℃ 45h 83~85% $N_2:NH_3=8:2$	0.55	61~63	1~2	无
	530±5℃ 45h 83~85% $N_2:NH_3=9:1$	0.52	63	1	无
	550±5℃ 45h 81~85% $N_2:NH_3=7:3$	0.64	62~63	1	无
	550±5℃ 45h 85~87% $N_2:NH_3=8:2$	0.64	63~64	1~2	无
氨氮二段氮化	505±5℃ 20h 30~35% 纯氮 565±5℃ 15h 87~89% $N_2:NH_3=7:3$	0.5	63~64	1	无
纯氮氮化	520±5℃ 20h 40~50% 纯氮 565±5℃ 20h 70~80% 纯氮 570±5℃ 4h 闭氮	0.6	64~65	1~4	常有
氮化转子的技术要求		0.5~0.65	>58	<2	无

结果表明：由图1可见，曲线1比曲线2，温度稍低于550℃；因温度的影响，扩散系数稍低，但却易于形成氮化表层含氮量高的高氮相与内层造成较大的浓度差，反而会加速氮化且沿氮化层达到较高硬度；由图2可见，曲线1比曲线2，沿氮化层硬度及与之有关的氮含量发生陡降，氮化速度较慢；由图3可见，曲线1比曲线2、3，也与图1中有类似的原因而沿氮化层有较高的硬度。

据有关文献介绍，采用纯氮氮化工艺，4Cr14Ni14W2Mo钢的晶粒大于6级时，是氮化层出现裂纹和剥落的因素之一。而氨氮氮化工艺，即使晶粒大到1级也不会造成氮化层剥落和裂纹。为此将经纯氮氮化后产生剥落和裂纹的4Cr14Ni14W2Mo钢制件磨去原氮化层，重新进行氨氮氮化（ $N_2:NH_3=7:3$ ），结果从根本上杜绝氮化裂纹和剥落等缺陷。

通过试验得出下列比较好的工艺方法：

1. 表1所列氨氮氮化7种工艺，除氮化层深度的要求不同而氮化时间有所选择外均能符合设计图纸的技术要求。

2. 4Cr14Ni14W2Mo钢制件在原纯氮氮化工艺基础上，按（ $N_2:NH_3=7:3$ ）比例关系的氮化工艺，也是一种行之有效的工艺方法。

二、试验结果与分析

对纯氮和氨氮氮化试样作了下列试验分析。

1. 氮化层氮的浓度

38CrMoAl钢试样按表1中纯氮氮化工艺和第二种氨氮氮化工艺氮化后，经电解剥层，取不同氮化层深度的试样进行化学分析测定其含氮量，结果列于表2和表3。

表 2 纯氮氮化

氮化层深度 mm	含氮量, %			
	固溶体	碳氮化合物	氮化相	总含量
0~0.023	4.45	0.5	2.25	7.20
0.023~0.039	2.16	0.68	0.51	3.35
0.039~0.11	1.22	0.53	0.2	1.95
0.11~0.21	0.6	0.64	0.13	1.37
0.21~0.33	0.55	0.29	0.12	0.96
0.33~0.43	0.34	0.21	0.1	0.65

表 3 氨氮氮化

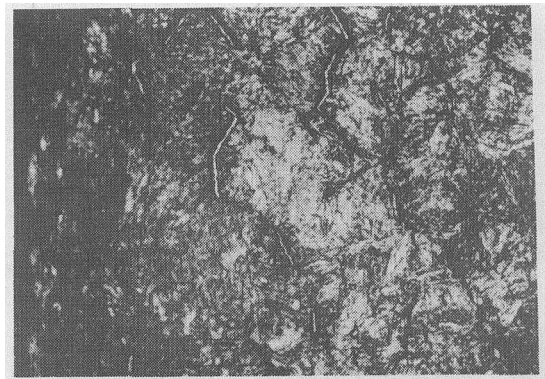
氮化层深度 mm	含氮量, %			
	固溶体	碳氮化合物	氮化相	总含量
0~0.025	6.33	0.49	0.37	7.19
0.025~0.055	2.71	0.43	0.2	3.34
0.055~0.11	1.46	0.42	0.14	2.02
0.11~0.23	1.14	0.32	0.13	1.59
0.23~0.34	0.76	0.31	0.11	1.18
0.34~0.44	0.53	0.18	0.11	0.82

结果表明: 经纯氮和氨氮氮化工艺后的试样, 沿氮化层总的含氮量无明显的差别; 但氨氮氮化比纯氮氮化的固溶体中含有较高的氮, 而碳氮化合物和氮化物相中的化合氮含量却较低; 离氮化层表面愈近, 这种差别愈显著, 这对于获得较好的组织和性能的氮化层是有利的。

2. 氮化层的显微组织

据 Fe-N 二元相图, 渗入元素 N 的浓度超过溶解度 8% 后, 因相变扩散在氮化层会形成 ϵ 、 Fe_2N 及 γ' 、 Fe_4N 相, 还有可能生成 ζ 、 Fe_2N 脆性相。这就需要调整炉内气氛中氮原子浓度来抑制白亮层的产生。但纯氨氮化通常氮化表层的白亮层相当厚, 是 ϵ 和 γ' 两相混合结构以及白亮色的网状或脉状氮化物。

在同样的氮化温度、时间和炉内气氛条件下, 粗晶粒比细晶粒的晶界面积要少得多; 沿晶界扩散的氮元素在粗晶粒界上比细晶粒界上易于为氮所饱和, 易在粗晶粒界上形成网状或脉状氮化物; 故 38CrMoAl 钢制件氮化前调质处理的淬火温度不宜过高。



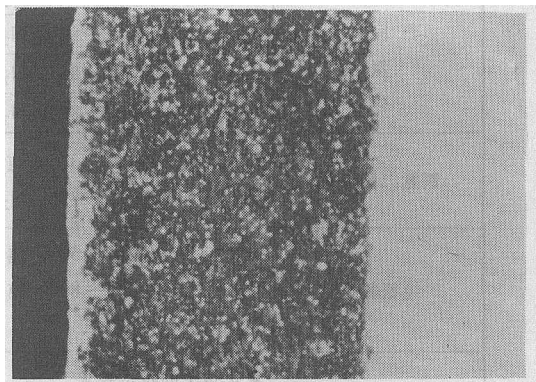
400×

图 5 氮化层少量白亮层和脉状氮化物

38CrMoAl 钢制件经纯氮氮化后的氮化层显微组织示于图 4。

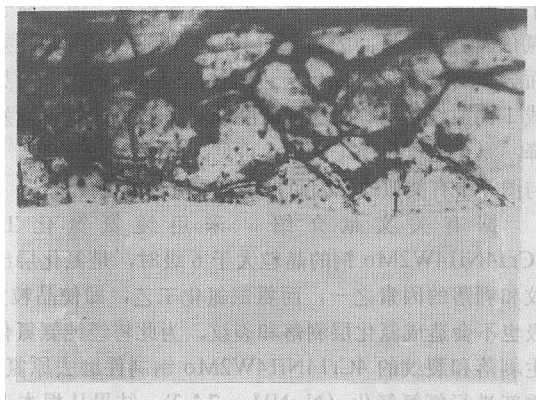
38CrMoAl 钢制件经氨氮氮化后的氮化表层的高氮相发展程度较轻, 是较薄的 ϵ 和 γ' 相白亮层及脉络状氮化物, 其显微组织示于图 5。

4Cr14Ni14W2Mo 钢制件氮化层显微组织一般是含氮奥氏体和碳氮化合物, 但常因粗晶和表面强烈为氮所饱和, 纯氨氮化时容易在氮化表层和奥氏体晶界上生成白亮色高氮相, 其显微组织示于图 6 和图 7。



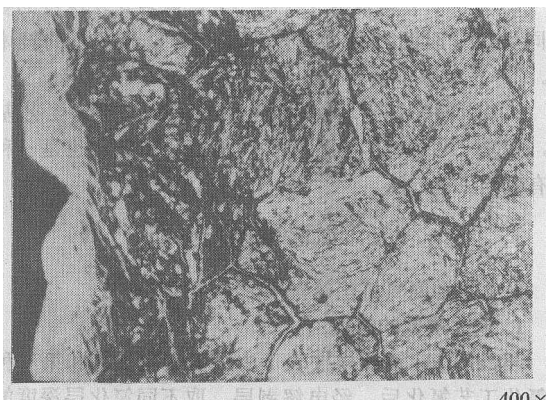
400×

图 6 氮化层表面较厚的白亮层



400×

图 7 氮化层沿含氮奥氏体晶界的高氮相



400×

图 4 氮化层表面厚白亮层和网状高氮相及铁素体

3. 氮化层的脆性和裂纹

钢制件脆性是在维氏硬度计上经载荷作用后的压痕形状对照氮化层脆性等级图而测定的。38CrMoAl 钢制件经纯氮氮化后, 氮化层脆性常达 3~4 级, 这与氮化过程中形成和发展 ϵ 和 γ' 高氮相及其混合相区有关; ϵ 和 γ' 相的晶界及组织不规则分布, 易于产生组织应力, 在外力作用时会产生裂纹, 因此纯氮氮化的氮化层存在着高脆性问题。

据有关专著及苏联原工艺规程规定: 采用氮化终止后, 闭氮保持正压, 570℃ 保温 4 小时的脱氮方法来解决脆性问题。其作用是利用炉内气氛中氢与氮化表层中的氮之间的脱氮作用及氮向钢内部继续扩散而减少高氮相中的化合氮含量, 减轻高氮相及其混合相区的形成, 从而降低氮化层脆性。但这却会因脱氮作用而使氮化层组织较为激烈地分解, 随之体积比变化, 产生组织应力, 特别是有外力作用时, 往往造成氮化层表面裂纹。在裂纹形成初期, 其表面含氮浓度较低; 在继续氮化或闭氮保温过程中, 气体介质中氮原子吸附到裂纹周围, 裂纹表面继续为氮所饱和, 往往会在裂纹周围基体金属上形成白亮色氮相区和网状、脉状氮化物, 氮化裂纹处组织示于图 8。

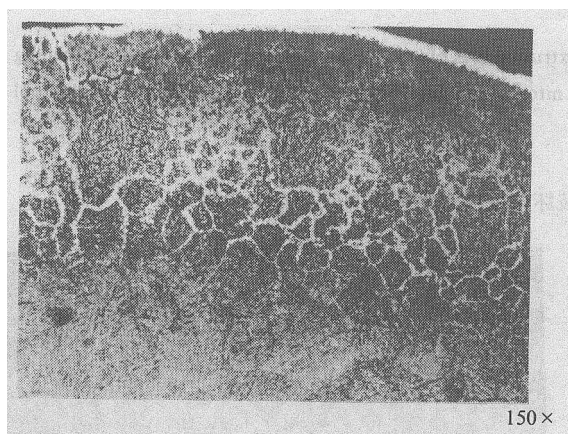


图 8 氮化层裂纹和白亮色层及网状氮化物

钢制件经氨氮氮化, 其氮化层具有低脆性等级, 这是由于氨氮混合介质可得以调整比例而控制和改善炉内气氛, 使之比在纯氮介质中氮化, 在钢表面的介质中含有较少的活性氮原子及氢原子而含有较多的分子氮。钢在这种气体介质中氮化可以减轻相变扩散和晶界扩散, 有利于氮原子的扩散而相应地提高氮化层固溶体中氮含量, 减少碳氮化合物及氮化物相中的化合氮含量, 减轻高氮相形成和发展, 而降低氮化层脆性。不需要氮化终止后用脱氮法来降低脆性, 从而避免氮化层表面裂纹。

曾取在纯氮介质中氮化出现裂纹的零件磨去氮化层重新进行氨氮氮化, 结果不出现裂纹, 由此验证了

38CrMoAl 钢制件氨氮化杜绝氮化裂纹的生成。

氨氮氮化的零件有时也会有高脆性问题, 但这是与原始成分、热处理、加工操作过程中不正常因素有关, 而不是该工艺本身原因。如材料表面脱碳和淬火温度过低而在两相区淬火, 结果会造成氮化层存有游离铁素体或淬火温度过高, 因过热、晶粒长大而使晶界形成严重的网状氮化物, 这些因素均易造成氮化层高脆性和裂纹。

4Cr14Ni14W2Mo 钢制件纯氮氮化时, 因晶粒粗大或因表面脱碳, 在预先热处理中晶粒长大, 晶界面积较细晶粒时为少, 易在奥氏体晶界上出现高氮相。高氮相性脆, 且与氮化奥氏体体积比容不一致, 其氮化层容易开裂和剥落或因晶粒变形, 材质性能各向异性, 氮化后在性能的薄弱部位也容易开裂和剥落, 剥落情况示于图 9。

因氮化零件脆性和剥落问题, 纯氮氮化时对于这种钢的晶粒度大小、均匀性、变形程度、孪晶和碳化物分布情况均有控制要求。如晶粒度大小应控制在大于或等于 6 级。氮化前正火温度也不宜过高, 以免晶粒因过热而长大。

钢制件在气体氮化特别是纯氮氮化时氮化温度、时间和氨气分解率应予严格控制, 以免分解率偏高使炉内气氛中氮原子成分过高或因氮化温度过高使氮化层表面吸氮过多, 而使高氮相严重发展和氮化层高脆性。

4. 疲劳极限强度

疲劳试验在 38CrMoAl 钢制 $\Phi 8\text{mm}$ 试样在维列尔疲劳试验机上进行。试验结果是按表 1 中纯氮氮化工艺的试样的疲劳极限强度为 622.3MPa; 第二种氨氮氮化工艺的试样的疲劳极限强度平均值为 666.4MPa; 最低值也不小于纯氮氮化试样的疲劳极限强度。可见氨氮氮化比纯氮氮化疲劳极限强度有所提高。两种氮化工艺试样疲劳极限强度随循环周期变化的曲线示于图 10。

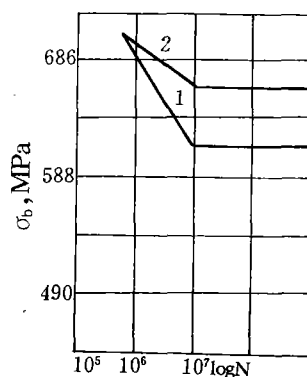


图 10 1-纯氮氮化; 2-氨氮氮化

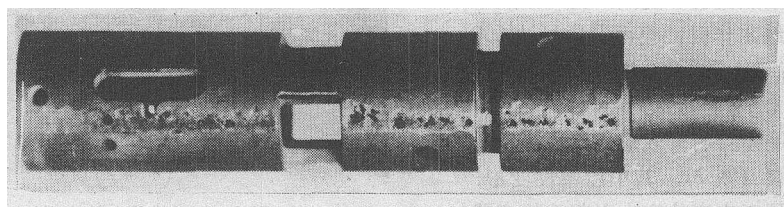


图 9 氮化层表面剥落

(下转第 18 页)

αN_{m-1}) 是寿命的失效概率。

由于 EPA (I) 和 EPA (II) 的热解动力学参数已求出, 故可根据式 (6) 直接求不同温度时热解速率常数, 以及进行寿命预测。本文取失重 10% 为失效标准, 见

表 3 EPA (I) 和 EPA (II) 的耐热寿命预测及可靠性(失重 10%)

温度 T (°K)	加速系数式(7) $\tau(G_i \sim 293), G_i = T_i$		λ 式(6) (min^{-1})		t_m 式(8) (年)		可靠度式(9)	失效概率 式(10)
	EPA (I)	EPA (II)	EPA (I)	EPA (II)	EPA (I)	EPA (II)		
598	4.7×10^5		4.7×10^{-3}		22.4(min)		0.74	0.26
594	4.3×10^5	8.4×10^5	4.3×10^{-3}	4.9×10^{-3}	24.5(min)	21.5(min)	0.74	0.26
323	11.0	12.1	1.1×10^{-7}	7.0×10^{-8}	1.82	2.86	0.74	0.26
313	5.2	5.5	5.2×10^{-8}	3.2×10^{-8}	3.86	6.26	0.74	0.26
303	2.4	2.4	2.4×10^{-8}	1.4×10^{-8}	8.35	14.32	0.74	0.26
293			1.0×10^{-8}	5.8×10^{-9}	20.0	34.56	0.74	0.26

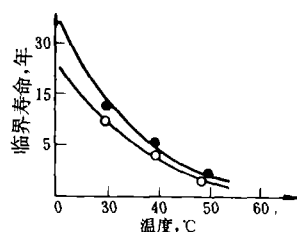


图 5 温度-临界寿命曲线

○—EPA (I)
●—EPA (II)

表 3 的计算结果表明, 温度确有加速 EPA (I) 和 EPA (II) 的热解效果。并且, 当使用温度到达 TG 试验温度时, 其临界寿命预测值 t_m 与 TG 曲线特征值误差分别为 13.7% 和 10.8%, 从而证实寿命预测可信性。此外, 由加速系数得知, 当温度升高 10℃, 热解速率常数增加 2 倍, 而温升高达 300℃ 热解速率常数几乎增加 10^5 多。可靠性分析表明寿命预测值的可靠度, 其中可靠度和失效概率分别相等是因为 EPA (I) 和 EPA (II) 临界标准相同。图 5 表明, 使用温度与寿命之间呈非线性变化, 温度较低时寿命长, 随着温度上升寿命几乎加速下降。显然,

(上接第 37 页)

三、结 论

氨氮氮化工艺经生产验证和应用, 证明是一种简便行之有效的工艺方法, 具有推广应用价值。经试验和生产实践证明:

1. 氨氮混合气体介质氮化的零件具有较好的组织与成分。氨氮氮化不象纯氨氮化易在零件表面生成较厚的白亮色 ϵ 和 γ' 混合相, 即使生成, 也是少量较薄的或是条纹状的 ϵ 和 γ' 相。

氨氮氮化比纯氨氮化, 氮化层的总含氮量无显著差别, 但氨氮氮化的氮化层固溶体中含有较高的氮, 碳氮化合物和氮化物中氮含量却较低, 这就有利于抑制 ϵ 和 γ' 高

表 3。图 5 是根据表 3 结果得到的温度-临界寿命曲线。图 6 是式 (10) 中给定不同寿命 t , 求出对应失效概率作的寿命-失效概率曲线。

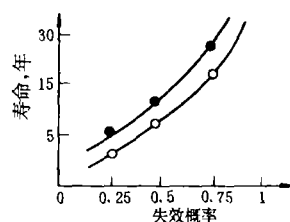


图 6 40℃ 空气中寿命-失效概率曲线

○—EPA (I)
●—EPA (II)

这是符合聚合物热解一般规律的。图 6 表明, 寿命与失效概率同样是非线性关系, 随着使用时间延长, 聚合物的某些性能必将失去。

综上所述, 可得出如下结论: 1. 本文采用的热解动力学参数计算及寿命预测方法简单、准确, 并具有较好的可操作性及较高的可信性; 2. 在常温下 EPA (II) 比 EPA (I) 寿命长, 在高温时 EPA (I) 比 EPA (II) 热稳定性好, 因此 EPA (I) 可在较宽温度范围内长期使用。

参考文献(略)

氮混合相的形成。

2. 氨氮氮化可以降低氮化层脆性, 不需要闭氨保温的脱氮方法, 也就避免氮化表层产生裂纹。

3. 在氮化温度、氮化时间相同的条件下, 氨氮氮化的零件氮化层深度和硬度不低于纯氨氮化之深度和硬度, 多数情况下还会有所提高。

4. 零件氨氮氮化比纯氨氮化具有较高的疲劳极限强度, 是因为氨氮氮化零件的氮化层表面 ϵ 和 γ' 高氮混合相减少, 脆性降低的缘故。

5. 经氨氮氮化的零件, 从根本上解决纯氨氮化中所存在的各类技术问题。长期以来, 使用情况一直良好, 足以证明零件具有良好的使用寿命。

参考文献(略)