

# 不锈钢耐热钢制件渗氮层缺陷的原因分析 及其改进的工艺方法

西安远东机械制造有限公司 毛信孚 朱新林 邹友柔

本文分析了 4Cr14Ni14W2Mo 钢制件经一般气体氮化的渗氮层产生裂纹和剥落等缺陷的形式和主要原因。试验论证了氨氮氮化和离子氮化等工艺方法在解决渗氮层常见缺陷方面所起到的作用和取得的效果。

关键词：撕裂岭，准解理断裂，氨氮氮化。

## The Causes of Defects on Nitrided Case for Stainless and Heat Resisting Steel Parts and Improved Technical Methods

Mao xinfu Zhu xinlin Zou youru  
(XI'AN Yuan-Dong Machine Building Company)

This paper analyses the way and the causes for cracking and spalling on nitrided case of 4Cr14Ni14W2Mo steel parts by ammonia nitriding, and deals with efficiency of ammonia-nitrogen nitriding and ion nitriding in elimination of defects on nitrided case.

Keywords: tear ridge, quasi-cleavage crack, ammonia-nitrogen nitriding.

### 一、前 言

航空发动机及其附件中，为了满足其工作表面的耐磨性和心部的强韧性等特殊要求，常采用高铬、铬镍耐热不锈钢制作活门、衬套等类零件。这些零件直接由原材料或经锻造进行机械加工，并经氮化处理。原氮化工艺是以氨分解作为气体介质。按该工艺氮化的零件，特别是 4Cr14Ni14W2Mo 钢制件的渗氮层经常出现裂纹、脆性剥落等缺陷。废品率高，时常困扰生产的正常进行，致使经济上蒙受重大损失。

本文的目的在于对渗氮层缺陷进行原因分析，提出材料质量控制因素和试验提供根绝缺陷产生的工艺方法。实践证明氨氮氮化和离子氮化是行之有效的工艺方法，渗氮层缺陷得以避免，解决了生产中的技术质量问题，具有显著的经济效益和社会效益。

### 二、试验条件

#### 1. 材料及其加工工艺方法

我公司各型发动机附件中活门、衬套等近百种零件由 4Cr14Ni14W2Mo 耐热不锈钢制成。该钢种的化学成分范围如表 1。

零件毛料经固溶时效处理-机加-渗氮等工序加工而成，其中氮化工艺为温度 560℃×60h、氨分解率 50~60%；技术要求为：渗氮层深度 0.10~0.12mm、硬度

HRC≥58、脆性 I~II 级。试验件取自生产中的废品件和成品件。

表 1 4Cr14Ni14W2Mo 的化学成分范围

化学元素	C	Cr	Ni	W	Mo
含量范围，%	0.40~0.50	13.00~15.00	13.00~15.00	2.00~2.75	0.25~0.40

#### 2. 试验设备

金相显微镜、理学 3013 型 X 射线衍射仪、JSM-35C 扫描电镜及气体氮化和离子氮化设备。

### 三、试验内容和结果

#### 1. 渗氮层缺陷的外观形貌

缺陷外观形貌主要分为三种类型：

(1) 裂纹：在零件的渗氮层内沿晶、穿晶开裂，有时在零件圆孔的棱边近处出现与圆孔呈同心圆的环形裂纹；

(2) 起皮或鼓泡：在零件渗氮层表面呈纵向条块状或半球状鼓泡隆起；

(3) 剥落：沿零件渗氮层纵向呈两侧对称状、单侧非对称状剥落，严重时渗氮层表面都有剥落现象，如图 1 所示。有时在机械加工中零件的尖角棱边处剥落。

这三种类型缺陷，就其实质或危害来说都是属于或会发生裂纹、剥落的缺陷。

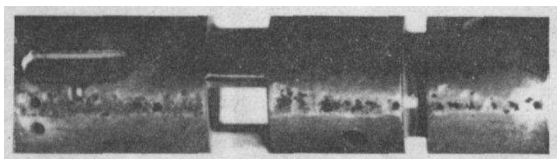


图1 渗氮层表面剥落

## 2. 显微组织特征

该钢种零件固溶时效处理后的组织是合金碳化物颗粒分布在奥氏体基体上,渗氮层组织是在上述基体上氮原子的渗入形成含氮的奥氏体基体上分布着氮化物和合金碳(氮)化合物。但是氮化零件是否合格与各自的显微组织特征有关。

### (1) 废品零件显微组织特征

(a)从生产中观察到历年来不同炉批的近百次废品零件渗氮层的显微组织特征,一般是沿着奥氏体晶界、孪晶界或穿晶出现裂纹,如图2所示。有时也可观察到氮化物或材料原有的合金碳化物沿晶界呈连续或断续网状分布,也有时沿孪晶界呈链状分布,如图3所示。



图2 氮化物呈连续网状分布,沿晶界出现裂纹、脆性剥落,晶粒4级 250×

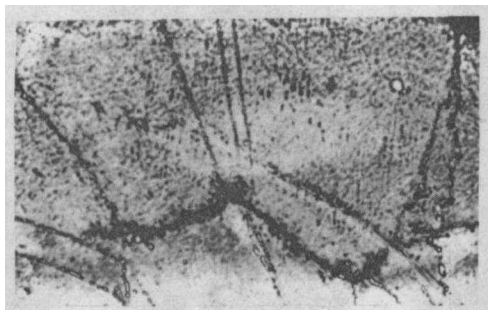


图3 合金碳化物呈断续网状分布和沿孪晶界链状分布,沿晶界出现裂纹,晶粒4级,400×

(b) 渗氮层表面纵向条块状或半球状鼓泡隆起处,往往是高氮相区,并伴随着有部分粗晶或夹杂物等。

(c) 废品件原材料横截面上的显微组织,晶粒粗大,是<6级的等轴晶或变形晶,有时晶粒大小不均,呈混晶状态;有时晶内有大量滑移线,孪晶也较多;合金碳化物少、颗粒较大,随机分布。这些组织形态约占生产中历次出现的93种不同炉批次材料的氮化废品件总数的76%。也有的沿晶界呈断续网状分布和沿孪晶界呈链状分布,如图3所示。这种组织形态下即使是晶粒度7~8级的等轴状晶,也容易

材料工程

发生氮化层脆性剥落,这约占总数的14%。纵截面上显微组织晶粒粗大,呈等轴晶状或沿纵向延伸的变形晶状(图4),以及晶粒度7级、变形较严重的变形晶,这些组织形态约占废品件总数的10%

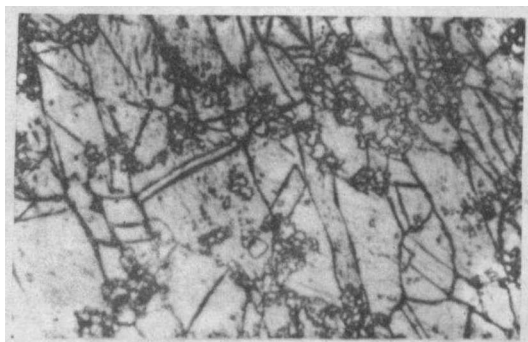


图4 晶粒粗大的变形晶,合金碳化物分布不均匀 200×

有的晶粒大小不均匀,粗或较粗的晶粒<6~8级,超细晶粒12~14级,相差5级以上,呈较严重的带状组织形态。如对32种不同炉批材料的氮化废品件,按其晶粒的级差以及合金碳化物分布等带状组织形态试验分析结果是晶粒度7~8级与超细晶粒12~14级,碳化物呈链状分布的约占84%(注:对这类同样材质的也能够生产出成品件)。晶粒度≤6级与超细晶粒12~14级的约占16%(无成品件)。分析结果表明带状组织形态愈严重则废品件愈多。带状组织愈严重而废品件绝对数反而较少,其原因在于材料本身出现这种严重带状组织情况较少。

具有这些组织形态特征的零件,渗氮层容易生成裂纹和脆性剥落。

### (2) 成品零件显微组织特征

成品零件原材料的显微组织大部分晶粒≥6级,呈细小均匀的等轴晶状;极个别的情况是晶粒度7~8级变形程度轻的变形晶;合金碳化物较多,颗粒细小呈弥散状均匀分布;孪晶少,无滑移线,如图5。

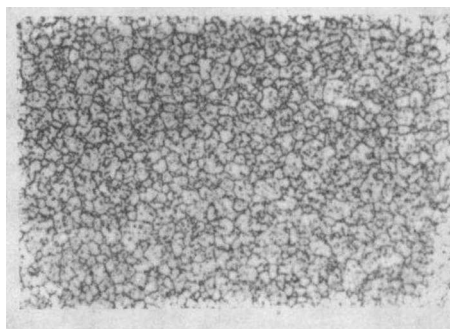


图5 等轴状细晶,合金碳化物均匀分布 100×

具有这些组织形态特征的零件,渗氮层一般不会生成裂纹和脆性剥落。

上述试验分析结果表明废品件与成品件的显微组织形态上有较大的差异,是造成渗氮层缺陷生成与否的内在因

素。其差异的概况，如表 1。

表 1 废品件与成品件显微组织差异

	晶粒形态	合金碳化物	双晶和 滑移线	带状组织形态
废 品 件	<6 级的等轴晶或变形晶，7~8 级变形度大的变形晶或等轴晶，但其中碳化物呈网状分布。	少量，颗粒较大，随机分布，有的呈断续状网状分布和沿孪晶界分布。	无或较多	晶粒度≤6~8 级与超细晶粒之间级差 5 级以上的不均匀分布；有时有较大颗粒合金碳化物呈链状分布。
成 品 件	≥6 级的等轴晶，个别情况是 7~8 级的变形程度轻的变形晶。	一般情况是少量，细小，呈弥散状分布。	无或少量	晶粒度≥9 级与超细晶粒之间级差 5 级以上的不均匀分布；晶粒度 6~8 级与超细晶粒之间级差 5 级以下的较均匀分布。

3. 断口形貌分析

经扫描电镜观察废品零件渗氮层裂纹、剥落扩展区的断口，发现其形貌特征主要是：沿奥氏体晶界扩展的冰糖块状

的沿晶断裂，贯穿奥氏体晶粒扩展的撕裂岭源于晶粒界的解理状穿晶断裂和源于晶内的准解理状穿晶断裂以及沿孪晶界扩展的孪晶界断裂，如图 6a、b、c、d。

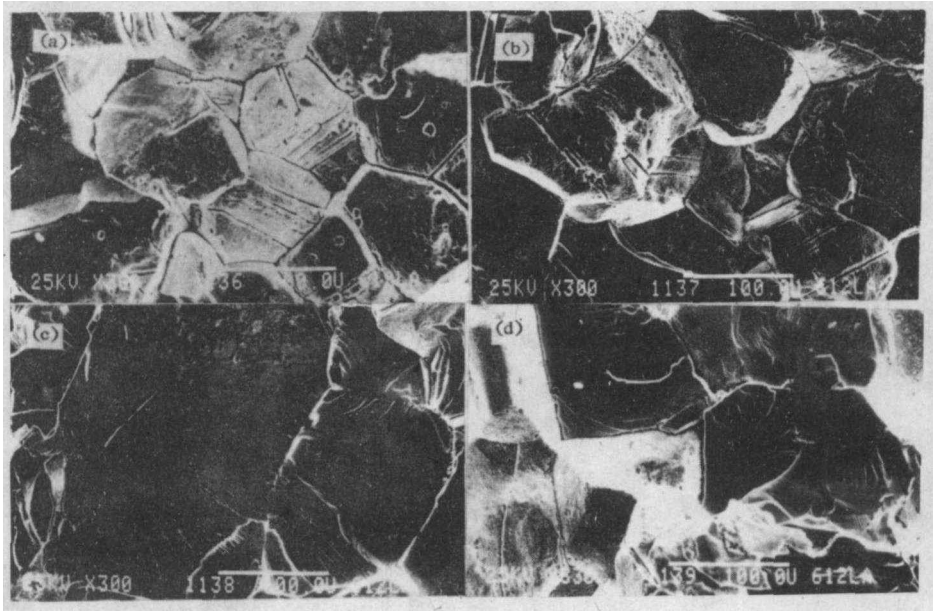


图 6 断口形貌 300×

(a) 沿晶和孪晶界断裂；(b) 沿晶和孪晶界断裂；(c) 解理断裂；(d) 沿晶和准解理断裂

分析结果表明废品零件渗氮层裂纹、剥落扩展区的断口形貌具有脆性断裂特征。

4. X 射线结构分析

渗氮层表面裂纹、剥落扩展区经 X 射线衍射仪测定，其 X 射线结构分析结果如下：

渗氮层裂纹、剥落扩展区主量相为  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>3</sub>；少量相为 (FeCr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>，(CrFeWMo)<sub>23</sub>C<sub>8</sub>-Fe<sub>21</sub>(WMo)<sub>2</sub>C<sub>8</sub>，(FeNi)<sub>23</sub>C<sub>8</sub>，CrN，Mo<sub>2</sub>N，W<sub>2</sub>N 及  $\gamma$ -Fe 相。

5. 工艺试验及结果

这种钢制件要达到 0.10~0.12mm 氮化层，一般的气体氮化法处理周期长，生产效率低，渗氮层经常出现裂纹和脆性剥落。

该工艺方法的工艺参数现经改进和调整，经生产实践证明可以减少裂纹的生成和脆性剥落的机率。但对材料仍有较为严格的质量控制要求。

为了从根本上改善氮化工艺方法，经试验分析和实践证

明, 氮氮氮化和离子氮化是行之有效的工艺方法。

(1) 氮氮氮化: 分别对超出正常固溶温度, 经 1160℃ 固溶时效处理, 使之晶粒粗化的零件和气体氮化中出现裂纹、剥落的废品零件磨去渗氮层后进行氮氮氮化; 该工艺为 560℃ × 50h,  $\text{NH}_3 : \text{N}_2 = 3 : 7$ , 分解率 50~60%, 材质晶粒度均为 4 级。其结果为: 渗氮层深度 0.10~0.11mm, HRC > 58, 脆性 I 级, 无裂纹和剥落。

(2) 离子氮化: 分别采用如同氮氮氮化中所用的二种试验件, 进行离子氮化, 该工艺分别选择 650℃ × 15h, 560~570V, 5~6Torr 和 700℃ × 15h, 560~580V, 4~6Torr。其结果为: 渗氮层深度 0.10~0.11mm, HRC > 58, 脆性 I 级, 无裂纹和剥落。

#### 四、分析与讨论

上述试验结果表明:

1. 4Cr14Ni14W2Mo 钢制零件的一般气体氮化, 因其工艺的本身因素, 活性氮原子过多, 且氮原子易于沿着晶界扩散, 致使晶界处, 尤其是尖角棱边处, 甚至钢表面为氮所饱和, 相变扩散生成高氮相。因其组织比容的变化所引起的内应力, 加之外力的作用, 渗氮层易生成裂纹和脆性剥落。

2. 该种钢制件经一般气体氮化后, 渗氮层裂纹生成和剥落发生与否的主要原因在于材质晶粒的大小, 晶粒变形程度, 带状组织形态以及合金碳化物分布情况等; 其中晶粒大小是更为主要的影响因素。凡是晶粒度 < 6 级的等轴晶、≤ 8 级的变形晶, 渗氮层往往会生成裂纹、脆性剥落。这是因为粗晶粒比细晶粒晶界面少, 且氮原子易于沿晶界面扩散, 则在晶界上容易由氮所饱和, 相变扩散形成网状  $\gamma'$  氮化物相, 甚至在渗氮表面形成高氮相区; 因经氮化的含氮的粗晶粒奥氏体比含氮的细晶粒奥氏体强韧性差, 又因合金碳化物重新固溶, 随着冷却过程在粗晶中比在细晶中更多析出, 容易形成网状分布。这些组织因素在外力作用下容易产生微裂纹, 随着扩展, 进而引起渗氮层的脆性剥落。再者, 渗氮层内的变形晶, 由机械特性各向异性所引起的性能薄弱部位受到外力作用生成微裂纹, 随后扩展, 进而引起脆性剥落。晶粒度 ≥ 6 级的等轴晶, ≥ 8 级变形程度轻的变形晶, 一般不会生成裂纹、脆性剥落。

因此, (1) 该种钢在锻轧过程中, 锻轧的终止温度不宜过高, 以免晶粒长大粗化, 也不得低于再结晶温度, 以免晶粒变形; (2) 依据再结晶图, 温度、锻压比应控制在晶粒变形, 经再结晶成等轴晶粒, 使晶粒均匀细化, 达到 ≥ 6 级的程度; (3) 钢材表面脱碳, 会使阻碍晶粒长大的因素如合金碳化物减少, 在热加工中晶粒容易长大粗化, 往往会使渗氮层生成裂纹和脆性剥落, 故脱碳层必须加工掉; (4) 固溶温度不宜过高, 以免晶粒长大粗化和合金碳化物固溶过多, 随着冷却过程中沿晶界和孪晶界析出。

显微组织为沿纵向呈带状组织形态, 其晶粒度 < 6~8 级与细晶粒相差 5 级以上, 以及即使晶粒度 ≥ 6~8 级的等轴晶, 但其中合金碳化物呈网状分布, 一般都会生成裂纹和

材料工程

脆性剥落。

3. 渗氮层表面纵向条块状或半球状鼓泡隆起处, 有如夹杂物的存在, 阻碍氮原子扩散渗入或部分粗晶处晶界面减少, 降低氮原子的扩散渗入速率。这二种因素的作用都会使氮在局部位置处富集, 相变扩散生成的高氮相区比其它部位要厚, 因其组织比容急剧增加, 使渗氮层表面呈鼓泡隆起形貌, 甚至与基体之间出现剥离现象。

4. 钢在氮氮气体介质中氮化, 由于可以调整氮氮混合介质比例而控制和改善氮化气氛, 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, 钢表面不易为氮所饱和, 可减轻高氮相形成和发展, 这种因素有利于避免渗氮层裂纹生成和脆性剥落。

5. 钢的离子氮化也有利于氮原子沿着晶内扩散, 并且易于沿着位错攀移方向加速氮原子的扩散渗入, 从而抑制晶界扩散和相变扩散, 还可以通过调整氮化气氛的成分、温度和时间, 能使零件表面的碳因溅射作用而进行脱碳氮化, 得到  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 型单相化合物层或在有一定的碳原子的氮化气氛中形成  $\epsilon$ -Fe<sub>3.2</sub>N 型单相化合物层, 这些单相化合物层因其均匀、致密和有韧性, 可避免渗氮层裂纹生成和脆性剥落。

#### 五、结论

1. 4Cr14Ni14W2Mo 钢制件经一般气体氮化:

(1) 因工艺的本身因素使活性氮原子过多, 且氮原子比较容易沿着晶界扩散, 有时晶界处甚至钢表面为氮所饱和, 相变扩散生成高氮相, 这种内在因素在外力的作用下往往造成渗氮层裂纹生成和脆性剥落。

(2) 因其材质上的粗晶、变形晶、较严重的带状组织以及合金碳化物网状分布等不利因素的影响, 渗氮层容易生成裂纹和脆性剥落。

2. 该种钢制件在氮氮气体介质中氮化, 气体介质可以调整和控制, 氮原子容易沿着晶内扩散, 抑制晶界扩散、相变扩散, 钢表面不易为氮所饱和, 减轻高氮相区的形成和发展, 渗氮层不会生成裂纹和脆性剥落。

3. 该种钢制件的离子氮化, 氮原子也容易沿着晶内扩散且易于沿着位错攀移方向加速氮原子的扩散渗入、抑制晶界扩散和相变扩散, 钢表面不为氮所饱和, 减轻高氮相区的形成和发展, 还可以通过调整氮化气氛、温度、时间以形成单相型高氮相, 因其均匀、致密、有韧性, 这些因素均不利于在渗氮层生成裂纹和脆性剥落。

#### 参考文献

1. 明克维奇《钢的化学热处理》机械工业出版社 1956. 5
2. 郭铮匀译《钢的氮化》国防工业出版社 1979. 10
3. 胡得林等 4Cr14Ni14W2Mo 奥氏体钢渗氮层剥落的研究《金属热处理》1988. 4. 3~5
4. 浙江大学《新技术译丛》编译组《化学热处理》1974
5. 毛信孚 航空用 38CrMoAl 和 4Cr14Ni14W2Mo 钢制件的氮氮氮化《材料工程》1991. 6. 36~38