

# 关于气体渗氮—氮碳共渗的若干问题讨论

孤鸿踏雪

济南汇九齿轮（集团）有限公司

**摘要：**本文对渗氮/氮化、氮碳共渗/软氮化等一些含混不清的基本概念、术语进行了考证和辨析，讨论了渗氮—氮碳共渗件表面脆性的形成原因、表面高硬度的形成机理及白亮层的相结构问题，阐述了氮势、氮分解率、炉压等因素对氮化质量的影响，提出了渗氮—氮碳共渗件的质量检验标准问题。

**关键词：**渗氮/氮化 氮碳共渗/软氮化 长时氮化/短时氮化 脆性 渗氮 化合物层/白亮层 相结构 表面硬度 退氮

## 0 引言

在过去的中外文献上，碳氮共渗和氮碳共渗是不加区分而混为一谈的，而在过去的一些翻译文献中又有长时氮化（ $\sim 500^{\circ}\text{C}$ ， $>10\text{h}$ ）和短时氮化（ $\sim 570^{\circ}\text{C}$ ， $<10\text{h}$ ）之分，却未见软氮化之称谓。**查阅新近文献**<sup>[1] [4]</sup>，二者均有明确定义，不是一个概念；而且，按照新近文献的定义（或者说是一种界定），软氮化就是氮碳共渗，氮化就是渗氮，也就是说软氮化不能称为氮化。

但作者认为，这些定义还有一些含混不清的地方。直观理解这些定义，“氮化/渗氮”与“软氮化/氮碳共渗”的区别应关注一下三点：

①工艺时间问题。软氮化的时间较短，有的3~5h，1~4h，还有5~7h的等；

②渗入元素问题。凡是同时渗入C和N、且以渗氮为主的，应为氮碳共渗即软氮化，而单纯渗入N的则应为渗氮或称为氮化；

③工艺温度有所不同。

## 1 基本概念の考证和辨析

众所周知：现在无论是短时渗氮还是长时渗氮，使用纯氮渗氮的已经不多，而添加弱渗碳剂（如 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、甲酰胺、尿素等）的“共渗”，大有“星星之火，可以燎原”之势。那么，仅仅从上述三点来理解这些定义和术语是远远不够的。起码，它就无法界定这样一个问题，即：采用 $\text{NH}_3+\text{CH}_3\text{OH}$ 做渗剂，以 $510^{\circ}\text{C}\times 10\text{h}+560^{\circ}\text{C}\times 10\text{h}+520^{\circ}\text{C}\times 10\text{h}$ 为设计工艺，那么它属于“渗氮/氮化”还是“氮碳共渗/软氮化”？

其实，从现有文献的定义上看：“渗氮/氮化”与“氮碳共渗/软氮化”的主要区别有以下几个关键点：

①从工艺时间上看，前者多用于时间大于 10h 的情况，而后者多用于 3~5h 的情况；

②从渗层深度看，前者的深度也应远大于后者，前者多用于层深大于 0.50mm 的工件；

③从工艺温度看，前者一般多在较低温度（如 480~520℃）下进行，而后者多在 570℃ 左右进行；

④从使用的渗剂及渗入元素上看，对普通气体氮化而言，前者多采用纯氨施渗，使工件表面渗入单一的氮原子，而后者则使用的渗剂以氨为主，另添加弱的渗碳剂，渗入元素也是以氮原子为主，同时渗入少许碳原子；

⑤从应用范围上看，前者主要用于氮化专用钢（如 38CrMoAlA、38CrAlA、38CrWVA1 等），而后者广泛用于低碳钢、低碳低合金结构钢、中碳钢、中碳低合金结构钢、高碳钢、工具钢、模具钢等。

据了解，1923 年德国克虏伯公司首先发明了气体渗氮。以氨为介质的气体渗氮，在零件表面形成  $\epsilon$  及  $\gamma'$  相组成的化合物层，这种化合物层有脆性，在冲击载荷作用下，容易剥落。后来出现了盐浴渗氮和盐浴氮碳共渗。为了解决盐浴氮化的公害问题；自上世纪 60 年代以来，发展了各种介质的气体氮碳共渗（技术），如：1970 年美国 Ipsen 公司提出的氨气加吸热式气氛（RX）的氮碳共渗（称之为 Nitemper 法）；1973 年德国 Aichelin 公司发明了氨气加二氧化碳的氮碳共渗工艺（称为 Nitroc 法）等等。

由此看来，所有的氮碳共渗工艺（技术）都是由最初的气体渗氮工艺衍生而来的，由渗氮衍生而来的工艺方法实际上形成了一个庞杂的“工艺族”，后来发展起来的分段法还可以将渗氮与氮碳共渗或其它元素共渗组合起来应用。例如，在同一温度下，前一段渗氮，末尾进行氮碳共渗，也可先进行氧氮化，再转入渗氮；还有先在 590℃ 以上渗氮，然后转入 570℃ 进行氮碳共渗等等。这就不难解释我们的 GB/T11354—2005 为什么将“渗氮”与“氮碳共渗”糅合在一个标准里了。

由此看来，“渗氮/氮化”与“氮碳共渗软氮化”是血脉相连的，二者有千丝万缕的关系。

随着改革开放的深入发展，国外越来越多的氮化产品涌入国门，但由于中西语言的不同，再加上翻译过程产生的偏差，使不少国内企业的技术人员对那些似是而非、含混不清的概念和术语感到迷惘。作者每每接到这类概念问题咨询，就解释说：作为一名热处理工作者，只要给他结果即可，即无论用什么办法，满足产品的热处理技术质量要求就行。

## **2 关于氮化工件表面脆性问题**

### **2.1 渗氮的同时是否也渗入氢**

众所周知：用氨作渗氮剂，氨在工艺温度下发生如下分解反应： $\text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{【N】} + 3\text{H}_2 \uparrow$ 。实际上这个反应式应写为  $2\text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{【N】} + 6 \text{【H】}$ ， $6 \text{【H】} \rightarrow 3\text{H}_2 \uparrow$ 。其实，还有一部分【N】来不及渗入工件表面，也会发生  $2 \text{【N】} \rightarrow \text{N}_2 \uparrow$  的反应而形成  $\text{N}_2$ ，连同  $\text{H}_2$  和未分解的  $\text{NH}_3$  一同作为废气排放。那么在工件表面渗入氮的同时，是否也会渗入氢呢？如果渗入，为什么鲜有人提及渗氢一说？又为什么不讲渗氮引起的氢脆呢？

氨的分解是靠钢铁表面的触媒作用实现的，换言之，只有通过氨与钢铁工件表面接触，氨才会发生分解。有资料介绍：氨与钢件表面接触的瞬间（大约 0.5~1.5S）即发生分解。那么氨分解的瞬间它的生成物应该是活性氮原子和活性氢原子，即【N】和【H】。这时，活性氮原子即被钢的表面吸附，而来不及被表面吸附的氮原子很快便结合为氮分子，即  $\text{N}_2$ ，众所周知，氮分子是不能渗入的，所以它将以废气的形态被排出。那么，活性的氢原子也应该被吸附，进而渗入钢件基体内，吸附不及时，才结合成氢分子，随废气排出炉外。所以，废气可以点燃，其主要成分就是可燃性的氢。当然，添加弱渗碳剂的氮碳共渗气氛中也存在一定数量的可燃性气体 CO。

从氮和氢的原子半径上看，前者是 0.80 埃，而后者是 0.78 埃，那么前者能渗入，后者也必然能渗入。所以，这一点应该是毋庸置疑的。

关于渗氮技术引入的“渗氢”、“除氢”的研究，最早见诸文献<sup>[17]</sup>，但该文的研究侧重于过程氢含量的测定，而未涉及氢的渗入、逸出机理和行为研讨。

## 2.2 氢的渗入、逸出机理浅析

作者认为，渗氮的同时必然伴随着氢的渗入！不过，因为氢是不能形成化合物的元素，所以即使渗入一定深度，也会结合成氢分子，在渗氮的工艺温度下很容易逸出表面；即便氢与钢中碳结合形成甲烷（ $\text{CH}_4$ ）也会逸出表面的！

不言而喻，渗氮和渗碳的机理是不同的，二者尽管都会不同程度的渗入一些（或者说少量）氢，但由于二者的表层状态明显不同，所以渗入氢时，氢的渗入和扩散行为也应有所不同。

渗氮过程中的相行为研究指出，渗氮过程白亮层的形成以及氮原子的扩散渗入机理是： $\epsilon$  相单向（向内）长大； $\gamma'$  是双向溶解； $\alpha$  [N] 双向长大。

在渗层相组成为  $\epsilon - \gamma' - \alpha$  [N] 时， $\epsilon$  相起储氮、 $\gamma'$  起传递氮的作用。

在渗入过程中，氮扩散流强度为  $J_{\epsilon N} \geq J_{\gamma' N} \geq J_{\alpha N}$ ，通常  $\epsilon$ 、 $\gamma'$  不会阻碍  $\alpha$  [N] 扩展。

那么，在渗氮进行到一定时间（程度）后，假如表面已形成完整的化合物层，哪怕仅仅

是一层很薄的膜，则此后这种化合物层（或者说是化合物薄膜）对氢原子的继续渗入和内部氢分子的外逸，会产生什么作用呢？

### 2.3 氮化结束后的冷却方式对氢分子逸出的作用

基于上述分析，当氮化—氮碳共渗工件表面已经形成完整化合物层膜后，必然会阻止氢的继续渗入。可以认为，在工件表面形成完整化合物层膜后，便不再有渗入氢的行为发生。

仅从动力学角度考虑，在缓慢冷却过程中，钢件表面至一定厚度处已结合成分子态的氢有是机会（或者说是有时间）逸出的，但如前所述，化合物层膜的形成对其逸出有无阻碍（或完全屏蔽）作用呢？作者认为，完整化合物层膜的形成，既然能阻止氢的继续渗入，也必然会阻挡工件内部的  $H_2$  或  $CH_4$  的逸出，即化合物层膜起到了对氢的双向“屏蔽”作用。而像采用渗后油冷等快冷方式，当然会对氢分子的逸出起到一定的抑制作用。所以，在正常的氮化条件下是不应担心渗入氢的。因为根据以上分析，氢的渗入机会仅限于工件表面形成完整白亮层之前；而且因为氢与铁的亲合力远小于氮，所以在氮化工件形成完整白亮层之前，渗入氢的含量极其有限，其富集程度尚不至于造成氢损伤。

值得探讨的是：上述  $H_2$  与  $CH_4$  的逸出与化合物层疏松（通常认为：形成疏松的主要原因是由于亚稳态的  $\epsilon$  相发生分解，形成高压分子氮向表面逸出而形成的孔洞。有试验表明，当化合物层  $\epsilon$  相的氮及碳总含量大于 8.5% 时，便会产生明显疏松。也有人认为：在进行气体渗氮时， $NH_3$  分解后产生的氢原子也会渗入钢中，当氢原子结合成氢分子时也会产生很大压力，从而形成孔洞。）的关系。

### 2.4 渗氮层脆性的形成原因探讨

传统渗氮理论指出，所谓渗氮层的脆性，其实是指渗氮表面白亮层的脆性，是气体渗氮的主要问题之一。其形成原因和机理，尚存在不同的观点：一种认为是表层高氮的脆性  $\xi$  相  $Fe_2N$ （属斜方晶系，硬度较高，是  $\epsilon$  相的极限成分）造成的，因此必须控制表面氮含量；另一观点认为，当白亮层是两相混合组织  $\epsilon + \gamma'$  时，由于两相结构类型与比容的差异，在不规则的相界面上存在很大的三向拉应力，脆性较大。如果白亮层为单相组织，脆性就小得多。过去，有人用  $\Phi 10mm$  的圆棒做扭转试验， $\epsilon$  单相白亮层扭转  $35^\circ$  产生脆裂； $\epsilon + \gamma'$  组织的白亮层扭转  $25^\circ$  即发生脆裂，而  $\gamma'$  单相白亮层则扭转  $97^\circ$  以上才脆裂。无白亮层时可达到  $156^\circ$ 。此外还有  $\epsilon + Fe \times C$  一类相结构出现。 $\gamma'$  相的铁原子按面心立方排列，滑移系数目比  $\epsilon$  相（六方结构）多，因而塑性好一些。所以，白亮层的脆性主要取决于它的相组成，主要决定因素是渗氮方法、渗氮规范和材料的化学成分。此外，当白亮层出现明显疏松时也会

增加脆性。

基于上述理论分析，在铁素体状态下的渗氮—氮碳共渗，其工件表面白亮层（化合物层）的相结构有三种基本形态，即单相  $\epsilon$ 、复相  $\epsilon + \gamma'$  和单相  $\gamma'$ 。三种情况的表面性能也有所差别，单相组织的耐磨性、抗蚀性都较好，特别是脆性较低。由此看出，以希望获得良好的白亮层为目的的渗氮—氮碳共渗处理，应当以单相  $\epsilon$  或单相  $\gamma'$  组织为最佳。但由于形成  $\gamma'$  化合物的含氮量范围很窄，所以韧性好的纯  $\gamma'$  的厚度非常浅薄。由此可见，获得一定厚度的单相  $\epsilon$  则成了热处理工作者探讨的课题。

有报道指出：当以  $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  为介质的氨基气体进行氮碳共渗时，其化合物层是由  $\epsilon$  相及少量  $\gamma'$  相组成，当通入气体比例发生变化时，化合物层中  $\epsilon$  相所占比例将随之改变。试验证明，增加  $\text{CO}_2$  通入量，化合物层  $\epsilon$  相随之增多，当  $\text{CO}_2$  通入量达 50% 时，合金钢的化合物层由单一的  $\epsilon$  相组成。

### 3 渗氮—氮碳共渗工件的表面硬度

作者经常接到对氮化—氮碳共渗中的同一问题的咨询，即：氮化件的表面高硬度来自何种物质？是表面  $\epsilon$  相（一般表达式为  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ，氮原子有序地占据由 Fe 原子组成的密排六方晶格的间隙位置，其显微硬度约为 265 HV）？还是  $\gamma'$  相（一种成分可变的间隙相 含氮在 5.7~6.1% 范围内，当含氮量为 5.9 时，其成分符合  $\text{Fe}_4\text{N}$  化学式，氮原子有序地占据由 Fe 原子组成的面心立方点阵的间隙位置，硬度约为 550 HV）？可是按照上述解释，二者的显微硬度并不高。那么，常用的中碳低合金结构钢氮化后表面硬度要求 600HV 左右或更高，是如何实现的？

一般认为，渗氮引起硬化的原因有二：①扩散渗入的氮元素形成各种小的氮化物；②固溶氮使铁晶体点阵发生严重畸变。因此，不同化学成分的钢的渗氮性（表面硬化层的硬度和厚度）将表现出明显不同的特性。为了通过渗氮处理而使表层部分得到硬化的钢种必须含有铝、铬、钒和钼等合金元素。但在渗氮时不仅要求表面高硬度，而且还要求较厚的渗层，而合金元素对氮的扩散速度的影响恰好与对淬透性的影响相反，其顺序为  $\text{Mo} > \text{Cr}$ ， $\text{V} > \text{Al}$ ，此外，碳显著地降低氮的扩散速度。

#### 3.1 合金结构钢工件表面高硬度的形成

据文献资料介绍：渗氮层的硬度一般随钢中合金元素种类及含量不同而不同。实验数据表明：凡能形成最稳定氮化物并极度弥散分布的元素，也将使渗氮层获得最高的硬度，如铝、铬等。合金元素形成的氮化物硬度  $\text{Cr}_2\text{N}$ ：1570HV， $\text{CrN}$ ：1093HV， $\text{Mo}_2\text{N}$ ：630HV， $\text{AlN}$ ：1225~

1230HV,  $V_3N$ : 1900HV, VN: 1520HV。相反, 不形成氮化物的元素, 如镍、硅等, 对氮化层的硬度, 几乎没有什么影响。所以, 三段渗氮法中三个阶段时间可以基本等长, 第二段所用时间不宜过长, 否则将有耗尽表层内强氮化物形成元素的可能, 从而使得在第三段中无法再形成非常细微和弥散分布的氮化物, 导致不能获得高硬度表面层的危险。

合金钢渗氮时,  $\gamma'$  相和  $\epsilon$  相中的一部分铁原子被合金元素置换, 形成含有铁和合金元素的氮化物或氮碳化合物  $(Fe, Me)_4N$ 、 $(Fe, Me)_{2\sim3}N$ 、 $(Fe, Me)_{2\sim3}(N, C)$  等, 有些合金元素如铝、硅、钛在  $\gamma'$  相中固溶度较大, 并且扩大  $\gamma'$  相区, 合金元素的  $\epsilon$  相具有高的硬度和耐磨性。

由此看来, 合金结构钢氮化后的表面硬度应与这些合金氮化物有密切关系, 这也同时说明: 45#之类的碳素结构钢进行同样的氮化(或软氮化)工艺处理, 其表面难以达到合金结构钢硬度。

渗氮层的高硬度, 不仅因为合金氮化物本身的硬度高, 而且与合金氮化物的状态有关。有人认为氮化物的晶格常数比基体  $\alpha$  相大得多。因此, 当它与母相保持共格联系时, 会使母相晶格产生很大的弹性畸变, 阻碍位错运动, 提高硬度。显然, 弥散强化的效果与合金元素的种类、氮化物与母相的共格程度及氮化物的弥散度有关。不同合金元素的硬化效果是不同的。渗氮温度与生成氮化物的结构都影响渗层硬度。渗氮温度过高, 氮化物与母相脱离共格并聚集球化, 硬度下降。

还有人用 GP 区的形成来解释渗氮强化的机理。认为在低于共析温度渗氮时, 最大显微硬度区域在扩散层, 这是因为在过饱和的  $\alpha$  相中发生合金元素原子与氮原子偏聚, 形成类似于铝合金具有的那种 GP 区。

### 3.2 碳素结构钢渗氮—氮碳共渗后的表面硬度

其实, 前述的  $\epsilon$  和  $\gamma'$  相的硬度是纯铁与氮的化合物的硬度值。然而, 这两种化合物在氮碳共渗(软氮化)时是可以兼容“碳”的, 相关资料显示: 500~600℃时, 碳在  $\gamma'$  相中最大的固溶度仅为 0.2%; 而在  $\epsilon$  相中最大固溶度则随温度不同而有所变化, 由 450℃的 5% 到 700℃的 3%。(这显然远远高于该温度下碳在钢基体中的固溶度, 可参阅 Fe-N-C 三元平衡图), 有人用  $\epsilon(C)$ 、 $\gamma'(C)$  来表示。由于碳的溶入, 可在一定限度内提高其硬度。

所以, 对于碳素钢, 同一工艺条件下渗氮时, 形成的白亮层是随着钢的含碳量增加而有所提高。氮碳共渗正是利用这一特性在渗氮气氛中添加一些弱的渗碳剂, 使白亮层中的‘碳’按照人的意愿适当增多, 从而在含碳量较低的碳素钢表面也能够获得含碳量较高的白亮层组

织，进而使其硬度和其它某种性能得到改善。

需要强调的是：氮碳共渗时，供碳剂过多，超过了该温度下化合物相的溶解限度，或者温度波动较大时，则会在白亮层中形成或析出碳化物类（F×C）的第三相。

### 3.3 渗氮—氮碳共渗后的冷却方式与表面硬度

根据对渗氮—氮碳共渗后外观颜色的不同要求，渗氮后常用的冷却方式有随炉缓冷、缓冷罐缓冷、水冷、油冷、空气冷，或空冷到 250℃ 以下水冷等。

但基于上述分析和讨论，合金钢渗氮—氮碳共渗后硬度的高低，除去过程工艺参数因素的控制外，主要取决于合金元素的多少，与冷却方式无关。高合金钢不能直接水冷，否则会开裂。对于一些表面要求高的不锈钢零件，我们采取在密封罐（外加水冷套）中通入氮气（或 CO<sub>2</sub>）快速冷却的方法，取得了良好效果。而碳素结构钢要想获得较高的表面硬度，则必须在渗氮—氮碳共渗后进行快速水冷；SK7、SPCC 钢制造的要求有一定弹性的电器开关、接触器等零件，经渗氮—氮碳共渗后立即水冷会有脆性，应预冷 5min 左右，以保证硬度并避免脆性。

### 3.4 氮碳共渗中渗入的“碳”与传统渗碳淬火工艺中渗入的“碳”

在现有的科技文献（如工具书、参考书、院校教材等）中，对“氮碳共渗（软氮化）”的描述，基本上都是以“在 A<sub>1</sub> 温度以下（或铁素体状态下），同时将氮、碳渗入钢件表面，并以渗氮为主”为基调而一笔带过，给人一种模糊不清、似懂非懂的感觉，从而使不少人感到迷惘。

现在的院校教材，在渗碳、碳氮共渗、渗氮、氮碳共渗等章节安排上，几乎无一例外的把氮碳共渗放在渗碳和渗氮的后面。上述描述，虽然简单但不够明晰，极易使初学者在对渗碳和碳氮共渗中“碳”的渗入与氮碳共渗中“碳”的渗入，在认识上陷入误区！使其自然而然的将其混为一谈，误以为氮碳共渗中的“碳”也像渗碳或碳氮共渗那样渗到基体中去了，只是“由于温度低而渗入得少而浅一些”罢了！

从理论上讲，由于碳的原子半径（0.86 埃）比 α-Fe 晶格的间隙半径大得多，所以从纯几何观点看，α-Fe 中是不可能溶解碳的，但由于晶体内部存在缺陷（如位错、空位、晶界等），所以实际上 α-Fe 中可以溶解微量的碳，而且随着温度的升高，溶碳量逐渐提高。铁素体在室温时溶碳量几乎为零，600℃ 时溶碳量达 0.0057%，而在 727℃ 时可增至 0.0218%。

由此可见，氮碳共渗的工艺温度下，渗入钢件基体中的碳微乎其微！这一段互相抄来抄去但只注重现象却没有实质性解析的描述，不知道使多少人产生误解，有的人（包括不少热处理工作者）可能会终其一生糊涂下去。

## 4 关于渗氮—氮碳共渗白亮层的相结构问题

可控渗氮理论指出：不同材料氮化时是否形成白亮层（即化合物层）均有一氮势阈值。当渗氮时的实际氮势高于阈值时，才可能形成白层，但所形成的白层厚度与工艺时间有关，随着时间的不断增长，白层厚度不断增加，但增加到一定厚度后，便不再增加。此后，白层的化合物相起着储氮和传递氮的作用。如果实际氮势值低于阈值，则无论工艺时间多长，也不会形成白层。

实验表明：在氨气中进行 520℃ 气体氮化（分解率为 29~50%），仅在氮化 24h 之后 42CrMo 和 34CrAl6 钢才形成相应的白亮层（即化合物层），工艺时间较短时，则不形成白层；而在同一工艺条件下，在 15#、45# 和 20CrMn 钢中则绝不形成化合物层。

在氨气中进行 580℃ 气体氮化（分解率为 55~73%），在 45# 钢表面仅形成一个断续的、不均匀的化合物层；而在其它钢的表面所形成的化合物层厚度随工艺时间的增加而增长。

### 4.1 纯铁渗氮时白亮层的相结构

分析关于白亮层的相结构问题，前人已经做了不少研究。展开来看，不同的相结构对性能的影响同样具有多样性和复杂性。

根据 Fe—N 相图，在 500℃ 以下， $\epsilon$  相的成分大致在  $\text{Fe}_3\text{N}$  (8.1%N) 和  $\text{Fe}_2\text{N}$  (11.1%N) 之间。温度升高，N 浓度的可变范围更大，温度降低，则从含氮量小于 8.25%N 的  $\epsilon$  相中析出  $\gamma'$  相，所以， $\epsilon$  相一般表达为  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ，氮原子有序地占据 Fe 原子组成的密排六方晶格的间隙位置， $\epsilon$  相是一种间隙相，它的显微硬度如前所述，约为 265HV。

根据相图：对于纯铁，若在 500~590℃ 范围渗氮，表面首先形成含氮固溶体，当氮浓度达到饱和时，便形成  $\gamma'$  相，随后再形成  $\epsilon$  相。所以，在渗氮温度下，工件由表及里依次为  $\epsilon \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha$ 。将这种组织缓冷至室温，如果表层的氮含量达 11.1% 以上，则  $\epsilon$  相可能转变为  $\xi$  相，里边低浓度的  $\epsilon$  相则会析出针状的  $\gamma'$  相， $\alpha$  相中也将有少量  $\gamma'$  相沿一定晶界面析出。依次，渗氮后缓冷组织由表及里的分布应该是  $\xi \rightarrow \epsilon \rightarrow \epsilon + \gamma' \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha + \gamma'$ 。显然，如果表面氮浓度低于 11.1%，则不出现  $\xi$  相。

可见，在渗氮温度下，氮原子的扩散是在多相体系中进行的，氮在不同相中的扩散速度是不同的，如前 (2.2) 所述： $\epsilon$  相单向（向内）长大； $\gamma'$  是双向溶解。 $\alpha$  [N] 双向长大；在渗层相组成为  $\epsilon - \gamma' - \alpha$  [N] 时， $\epsilon$  相起储氮、 $\gamma'$  起传递氮的作用。在渗入过程中，氮扩散流强度为  $J_{\epsilon\text{N}} \geq J_{\gamma\text{N}} \geq J_{\alpha\text{N}}$ ，通常  $\epsilon$ 、 $\gamma'$  不会阻碍  $\alpha$  [N] 扩展。

### 4.2 渗氮钢白亮层的相结构分析

在工业生产中，渗氮材料不可能是纯铁，而是含有碳和合金元素的钢或铸铁，所以必须考虑碳与合金元素的影响作用。

#### 4.2.1 碳的影响

实验表明：碳可溶于含氮的 $\gamma$ 相，形成含碳、氮的奥氏体；也可溶于 $\epsilon$ 相，组成含碳的氮化物 $Fe_{2-3}(N, C)$ 。如前(3.2)所述，碳在 $\epsilon$ 相中的固溶度很高，在 $500\sim 600^{\circ}C$ 其值可达 $3.4\sim 3.8\%C$ 。含碳的 $\epsilon$ 相具有较高的硬度、耐磨性、耐蚀性和疲劳强度，并具有一定的韧性。碳在 $\alpha$ 相和 $\gamma$ 相中的固溶度极小，对其组织与性能的影响甚微。

#### 4.2.2 合金元素的作用

钢中加入合金元素，能改变氮在 $\alpha$ 相中的固溶度。过渡族元素W、Mo、Cr、Ti、V及微量元素Zr、Nb溶于铁素体中，提高了氮在 $\alpha$ 相中的固溶度，Al和Si的作用较小。例如，合金结构钢(38CrMoAlA、30CrMo、12Cr2Ni4WA等)渗氮时，氮在 $\alpha$ 相中的固溶度可达 $0.2\sim 0.5\%$ ，这些元素将延迟渗氮层高氮相的形成。

合金钢渗氮时，还能形成合金元素的氮化物。大多数过渡族元素的氮化物属于间隙相，他们具有高的硬度与熔点，但很脆。

合金元素与氮的亲合力按以下顺序依次递增： $Ni \rightarrow Co \rightarrow Fe \rightarrow Mn \rightarrow Cr \rightarrow Mo \rightarrow W \rightarrow Nb \rightarrow V \rightarrow Ti \rightarrow Zr$ 。与氮的亲合力愈强，形成的氮化物愈稳定。铝不属于过渡族元素，但其与氮的亲合力极强，能形成高硬度的稳定氮化物。

合金元素的存在，还阻碍氮在铁中的扩散，与氮亲合力愈强，阻碍扩散的作用愈大，在相同工艺条件下渗氮时渗层愈浅。

#### 4.2.3 氮碳共渗件的白亮层及扩散层

在共渗温度下，共渗介质发生分解，产生活性氮原子和活性碳原子。如前(3.4)所述，在该温度下，碳在 $\alpha-Fe$ 中的固溶度远比氮在 $\alpha-Fe$ 中的固溶度小，钢的表面首先被碳饱和，形成许多超显微的碳化物，这种碳化物作为媒介促进了氮化物的形核和氮原子的渗入，由表及里依次形成 $\epsilon$ 相与 $\gamma'$ 相组成的化合物层及扩散层。 $\epsilon$ 相溶碳能力很强，它的形成和存在又给碳原子的渗入创造了条件。这就是氮碳共渗过程中两种元素的原子渗入时的相互促进作用。

随着工艺时间的延长，氮碳原子同时向工件内部扩散。由于碳在 $\alpha-Fe$ 中的固溶度很小，浓度梯度小，扩散量很少，实际上主要是氮的扩散，形成一定深度的含氮扩散层。

氮碳共渗层由白亮的化合物层( $5\sim 20\mu m$ )和暗黑色的扩散层组成，白亮的化合物层主

要是  $\epsilon$  相【 $\text{Fe}_{2\sim3}(\text{N}, \text{C})$ 】和  $\gamma'$  相 ( $\text{Fe}_4\text{N}$ )，含碳的  $\epsilon$  相具有足够的韧性、耐磨性和抗咬合性能。扩散层主要是含氮的  $\alpha$  相，如果共渗后缓慢冷却，则  $\alpha$  相将有针状的  $\gamma'$  相析出，常据此确定扩散层深度；反之，若共渗后急冷，可使  $\alpha$  相呈过饱和状态，若要显示扩散层深度需再经  $300^\circ\text{C}$  回火。

## 5 关于炉压对氮化质量的影响作用

传统渗氮理论将工艺温度、工艺时间、氮分解率及氮势作为控制参数，而对软氮化则更简化为工艺温度和时间。对炉压的要求非常简约，一般仅限于“正压”即可。

近年来有人专门研究了炉压对渗氮—氮碳共渗质量的影响，研究表明：炉压对氮化/软氮化产品质量的影响作用不容忽视。因为氮分解率取决于渗氮温度、氮气流速、炉内压力、渗氮工件的表面状态以及有无催化剂等多种因素，可见炉压影响氮气流速，从而影响氮分解率。

例如，文献<sup>[12]</sup>对一盲孔零件进行软氮化试验，当炉压为  $0\sim 5\text{mm}$  水柱时，盲孔内无白层，炉压在  $20\sim 70\text{mm}$  水柱范围时，盲孔内壁可形成  $7\sim 10\mu\text{m}$  厚度的白层。文章作者指出：**炉压的作用不仅在于阻止空气侵入炉内，而且保证足够的氮、碳浓度；另外，在气体软氮化过程中，由于气体介质对流，工件表面存在一层平行于界面流动的层流流体，即边界层。在炉压较低时，工件盲孔内壁处由于气体介质传递受阻，边界层加厚。**

文献<sup>[13]</sup>则指出：**在实际生产中发现：对炉压不作具体规定时，小炉子加工的产品均合格，包括硬度和外观颜色的均匀性，但大炉子在装炉量比较小时合格，而装炉量较大时，靠炉底部位硬度和外观合格，但炉子中上方的工件颜色比较亮，硬度也严重不均匀。**

**当炉内压强始终保持在  $5\text{Kpa}$  左右（炉内压强用膜盒压力表测定），渗氮结束后罐冷至  $100^\circ\text{C}$  以下出炉，其工件外观均匀、硬度均匀、渗层均匀。**

**控制工艺温度、时间、分解率和炉压的气体渗氮工艺，对于气体氮碳共渗也同样适用。氮碳共渗时，通过控制其温度、时间、炉压及其理想的效果是，炉压保持在  $12\text{Kpa}$  左右。**

## 6 关于调质硬度对氮化/软氮化表面硬度的影响作用

关于氮化/软氮化工件的原始调质（基体）硬度对于氮化/软氮化后表面硬度的影响作用已成公论，也有不少科技工作者进行试验验证，即：调质硬度高者，氮化/软氮化后表面硬度亦高；反之亦然。

但作者也做过大量的试验，对上述结论进行验证，大量对比试验和测试结果表明：影响氮化/软氮化工件表面硬度的因素较多，多数情况下，调质硬度的影响作用被弱化，甚至会得

出一个相反的结论。例如，在渗氮（或共渗）层较浅时，如果用较小的试验力测试表面硬度，就不能反映基体调质硬度的影响作用；反之，若用较大或很大的试验力测试其表面硬度时，则由于基体调质硬度的不同造成的表面硬度差异就被明显地反映出来。

## **7 关于氮化/软氮化所使用的液氮纯度问题**

据介绍，渗氮液氮应符合 GB536-1988 中一级品规定，纯度大于 95%（质量分数）。导入渗氮罐之前，应先经过干燥缓冲稳压箱（内装硅胶、氧化钙、生石灰或活性氧化铝等干燥剂）脱水，氨气中水分的含量应小于 2%（质量分数）。

在实际生产中，当氮化/软氮化产品质量出现异常（如外观不合格、表面硬度不合格）时，有很多现场工艺人员往往将第一怀疑因素锁定到液氮上。认为液氮纯度有问题，含水、含杂质超标等，作者长期结合企业上百种氮化/软氮化产品的质量跟踪控制，当质量特性每每出现异常时，虽然也曾屡次怀疑到氨的问题，但从对氮化/软氮化生产中屡次出现质量异常问题的排除和解决情况看，没有一次是因为液氮问题所造成的。

现在设备厂司出厂的氮化炉一般都配置有氨柜。其实，氨柜的外形就像一个电控柜，除了在面板上安装几个用于计量不同气体流量的流量计以外，就是另外在柜内安装一个氨干燥缓冲稳压罐，这个所谓的“氨干燥缓冲稳压罐”就是一个密闭的钢筒，钢筒内置干燥剂。氨气的输送是先经过氨干燥稳压罐，再经过流量计，最后输入炉罐。

根据作者的实际经验，其实那些干燥剂不一定有什么作用。因为任何干燥剂都有一定的有效使用期限，应当定期更换，但某司的 75KW 氮化炉自 2006 年 7 月开始投入使用，所做产品都是要求很高的出口产品和国内军工产品，至今未更换过干燥罐内的干燥剂，并未见对产品质量有什么影响！其次，该司的一台 60KW 氮化炉是 10 余年前购置的，压根儿就没有配置这个东西！至于它是否有“稳压作用”也不好下结论。

关于液氮含水量对渗氮质量的影响作用，文献<sup>[15]</sup>中有比较详细的介绍，但这个结果是需要验证的，而验证又有诸多困难，希望同行们加以关注。

## **8 关于渗氮—氮碳共渗件表面硬度的分散度问题**

过去日本工业标准（JIS B 6915）曾规定气体渗氮的表面硬度偏差为： $\pm$ 同一工件内允许偏差 80HV 以内，同一批工件内允差为 140HV 以内。但我国相关标准（GB/T11354—2005）对此项质量特性却未有相关规定。

作者在长期对氮化—氮碳共渗产品的质量检测分析中发现：氮化/软氮化产品的表面硬度分散度（或称之为散差）不仅与工件材质有关、还与氮化/软氮化工艺时间及检测方法有关。

例如，在工艺条件和测试方法相同的情况下，铸铁材料的表面硬度分散度远大于钢件的分散度；同一种材料的工件，工艺时间越短，其表面硬度分散度越大，亦即短时氮化比长时氮化分散度大，软氮化比氮化的表面硬度分散度大；在其它条件相同时，测试表面硬度的试验力越小，表面硬度的分散度越大。

## 9 关于氮化/软氮化产品的退氮处理及返渗

作者曾对一批因几何尺寸不合格的氮化产品进行高温（720℃）整体退氮处理，然后对其几何形状、尺寸进行返修，但当几何形状及尺寸返修合格而重新氮化处理时发现：无论对退氮返修工件进行什么样的前处理（比如用喷砂、酸洗等活化表面的方法），则返渗后表面硬度都无法恢复原来的高硬度。为了使已返修的产品起死回生，查阅了大量的资料，均未找到相关报道。后来在文献<sup>[15]</sup>找到关于这个问题的一句很简单概述：**将渗氮零件加热到 980℃保温 2h 以上，使渗氮层全部被溶解而脱掉，用这种方法退氮后的工件再重新渗氮不会得到高硬度。**再后来，看到了文献<sup>[18]</sup>关于“退氮处理对合金结构钢渗氮层性能及组织”的报道，这篇文章报道了几种材料的试验结果，其中 42CrMo 的结果与本文作者当初的试验结果相吻合，即：返渗氮后的表面硬度与首次氮化硬度相差 200~350HV！

作者在当初处理这批产品的反复多次试验中竟意外地发现：这些几乎被判“死刑”的产品，经 880℃ 浅渗碳（0.20~0.30mm）后，再用原氮化工艺进行返渗，能够使返修产品获得很高（不低于初次氮化）的表面硬度，经对渗氮层进行全面检测，其组织结构（包括白亮层）并无异常。显然，这种返修试验的成功必须依赖一个前提条件：那就是要充分考虑产品的变形量问题。

**结束语：**本文以较长的篇幅对渗氮—氮碳共渗技术中的若干问题进行了分析讨论，意在使各位同行对该领域熟视无睹而似是而非的问题引起关注，对一些悬而未解的问题进行广泛而深入的研讨，希望拙文产生抛砖引玉的效果。

## 参考文献

1. 全国热处理标准化技术委员会. 金属热处理工艺术语 (GB/T7232—1999) [S]. 北京: 中国标准出版社, 1999, 12.
2. 全国热处理标准化技术委员会. 化学热处理渗剂 技术条件 (JB/T9209—1999) [S]. 北京: 中国标准出版社, 1999, 6.
3. 雷廷权等. 技术热处理工艺方法 500 种 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1998, 327, 335, 359, 379.

4. 樊东黎等. 热处理工程师手册 (第2版) [M]. 北京: 机械工业出版社, 2005, 40.
5. 孙珍宝等. 合金钢手册 (上) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984, 4, 12, 369~373.
6. 安正昆. 钢铁热处理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1985, 285286, 314.
7. 潘 邻. 化学热处理应用技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2004, 109.
8. 丁隆飞等. 氨基气氛氮碳共渗工艺的研究与应用 [J]. 金属热处理, 1992 (11), 20~23.
9. 章子元. 渗氮动力学 [J]. 金属热处理, 1988 (5), 13~18.
10. 上海机械工程学会热处理学组. 国外热处理 (增刊)·第十七届国际热处理会议选集 [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1980, 9~13.
11. 贺 毅等. 渗氮及氮碳共渗中的相行为和间歇供氮法 [J]. 热加工工艺, 2002 (3) 11~13.
12. 楼白杨. 炉压对软氮化渗层质量的影响 [J]. 热加工工艺, 1991 (4), 54.
13. 李 峰等. 炉压对气体渗氮过程的影响 [J]. 热处理技术与装备, 2008 (5), 66~67.
14. K. Sachs D. B. clayton. 气体氮化和气体碳氮共渗 [J]. 国外热处理 (四), 1979, 6~11.
15. 张玉庭. 简明热处理手册 (第2版) [M]. 北京: 机械工业出版社, 1998, 462, 466, 475.
16. 李红革. 常用氮化材料的调质硬度对氮化层性能的影响 [J]. 机械工人 (热加工), 2005 (8)
17. 王彦华. 气体氮化后除氢工艺的研究 [J]. 热加工工艺 (材料热处理版), 2007 (12)
18. 李耀华. 退氮处理对合金结构钢渗氮层性能及组织 [J]. 热处理, 2007 (2)