

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C23C 8/80

C23C 8/40

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94109024.8

[45]授权公告日 2000年7月26日

[11]授权公告号 CN 1054891C

[22]申请日 1994.8.9 [24]颁证日 2000.5.18

[21]申请号 94109024.8

[30]优先权

[32]1993.8.10 [33]FR [31]9309814

[73]专利权人 圣艾蒂安液压机械和摩擦研究中心

地址 法国安德兹-布德龙

[72]发明人 J·鲍尔狄

[56]参考文献

US4292094 1981. 9.29

US4448611 1984. 5.15

审查员 魏保志

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陈文平

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 改进铁类金属部件的耐磨性和耐蚀性的方法

[57]摘要

一种改进铁类金属部件的耐腐蚀性和耐磨性的方法,包括将已使用氮化、扩散技术处理过的部件浸入含有碳酸盐、硝酸盐、氢氧化物和氧化碱金属盐的熔融盐浴中进行处理。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 改进铁类金属部件的耐腐蚀性和耐磨性的方法，该部件预先已使用氮化、硫化氮化或碳化氮化的热化学扩散技术进行过处理，该方法包括将已处理的部件浸入含有碳酸盐、硝酸盐、氢氧化物和碱金属氧化盐的熔融盐浴中，其中碳酸盐、硝酸盐和氢氧化物的相对阴离子重量份数，由它们的钠盐当量表示如下：

$$11 < \text{CO}_3^{2-} < 23$$

$$19 < \text{NO}_3^- < 37$$

$$6 < \text{OH}^- < 19$$

和其中碱金属氧化盐的重量份数，以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的当量表示如下：

$$0.05 < \text{氧化阴离子} < 0.5;$$

其中浴温是在 350°C 和 550°C 之间；

部件浸入浴中的时间长于 10 分钟；且

碱金属氧化盐选自重铬酸盐、铬酸盐、高锰酸盐、过氧化碳酸盐、碘酸盐和高碘酸盐。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中浴温是在 450°C 和 550°C 之间。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中热化学扩散是以这样的方式进行，使得该部件上产生一种表层，该表层具有与基材接触的、厚度在 6 微米和 12 微米之间的致密部分和位于外部的具有厚度在 3 微米和 6 微米之间的细孔部分，平均孔径在 0.1 微米和 2 微米之间。

说 明 书

改进铁类金属部件的耐磨性和耐蚀性 的方法

本发明涉及一种改进铁类金属部件的耐磨性和耐蚀性的方法，不管所处理部件的类型，均保证了具有很高的可还原效果。

多种多样的表面处理可以部分地由技术专家在工业实践中所面对的情况的复杂性和由引起表面损坏的现象的极度相互依赖性来解释。

而且，各种要求变得更加苛刻，越来越多的部件必须耐受兼有几种现象的负荷，例如，在机械工程领域：摩擦，磨损，腐蚀，甚至还有冲击和疲劳。在这些情况下，发现普通方法还是有欠缺的。

抛开性能方面的这一改进不说，在工业需要的压力下，技术专家们越来越关心就质量、可靠性或可再现性而言这些方法的工业化，换句话说，寻找“零缺陷”。

热化学扩散处理被认为在改进铁类金属部件的耐磨性方面是有益的，尤其是称为氮化的处理。

通过在氮化层的上面生长氧化物表层而能够显著地改进耐液体腐蚀性能。

存在有许多关于这些氧化处理的文献，包括以下专利，

专利 *FR-A-2 306 268* (1976 年) 描述一种氧化盐浴，它包括碱金属氢氧化物和选择性地，2%—20% (重量) 的碱金属硝酸盐。优选在 200°C 至 300°C 的温度下使用盐浴，这种盐浴主要需要已氮化的铁类金属部件在离开氰酸盐/氰化物氮化浴时进行受控冷却以及过氧化消除这些部件所携带的氰化物。

专利 *FR-A-2 463 821* (1980 年) 声称，含有 2%—20% (重量) 的碱金属硝酸盐的相同的碱金属氢氧化物浴明显地提高了氮化部件的耐腐蚀性，如果它们浸入温度在 250°C 和 450°C 之间的浴中足够长的时间 (15 分钟至 50 分钟之间) 的话。对这一专利的研究和特别是对其涉及一种包括 37.4% (重量) 氢氧化钠，52.6% (重量) 氢氧化钾和 10% (重量) 硝酸钠的盐浴的实施例所进行的研究分析，表明改进了耐盐雾腐蚀性，但还应考虑到，在腐蚀痕迹出现之前，暴露时间实际上已加倍。

专利 *FR-A-2 525 637* (1982 年) 描述一种在氧化盐浴中处理含硫的铁类金属部件以便改进其耐腐蚀性的方法。该文献指出，将部件浸入含有碱金属氢氧化物，碱金属硝酸盐和/或亚硝酸盐和选择性地碱金属碳酸盐以及另外还有 0.5—15% (重量) 的强氧化剂的氧化浴中，在这种情况下，碱金属氧化盐相对于氢参比电极的正常氧化还原电位是 -1 伏或更低。上面提到的氧化盐是重铬酸盐，高锰酸盐，过氧化碳酸盐，碘酸盐和高碘酸盐，碱金属是钠和

钾。该专利所述的方法的特征还在于，含氧气体被吸入该盐浴中，这样该浴中不溶性颗粒物的重量百分含量保持在3%以下。该方法甚至能达到更好的性能。该方法能改进部件的耐腐蚀性(在这种情况下几乎是4倍)，而不降低它们的耐磨和耐疲劳性能，甚至能改进干摩擦下的抗扯裂性能。

但是，很明显，在实践中这种性能很难达到工业上所要求的可靠性和可再现性的标准。在实验室中，性能变化的探测是比较困难的。然而，当工业上大批量处理时，它们(性能变化)是引人注目的。当大量的小部件必须成批量处理时，或当欲处理部件的表面条件不太完善时：缺陷如冲压和模锻的疤痕，弯皱和弯曲的折痕以及焊接缺陷的存在地方是潜在的腐蚀起始部位。

对于部件例如汽车的动力气缸活塞或阻尼活塞杆及车窗刮水器和起动发动机主轴来说，参差不齐的耐腐蚀性是完全不可接受的。根据所观察到的性能变化，一种长期有效的解决方法是根据需要经常调节该浴。如前所解释的，这种解决方法不能满足工业需要。这就需要寻找新的解决方法。我们已进行深入的研究，开发了一种方法，该方法能够在工业规模上控制以前遇到的无法估量的情况。

因此，本发明的一个目的是提供一种方法：结合热化学扩散和氧化钝化使铁类金属部件的耐磨和耐腐蚀性能显著改善，同时保证了高水准的可再现性，因而表现出极少的分散(离差)性。

为此，本发明提出一种改进铁类金属部件的耐磨和耐腐蚀性的方法，这些部件以前是使用氮化、硫化氮化或碳化氮化热化学扩散技术进行处理的，该发明的方法包括将已处理过的部件浸入含有碳酸盐、硝酸盐、氢氧化物和碱金属氧化盐的熔融盐浴中，其中碳酸盐、硝酸盐和氢氧化物的相对阴离子重量份数，由它们的钠盐当量来表示如下：

$$11 < \text{CO}_3^{2-} < 23$$

$$19 < \text{NO}_3^- < 37$$

$$6 < \text{OH}^- < 19$$

和其中碱金属氧化盐的重量份数，以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的当量表示如下：

$$0.05 < \text{氧化阴离子} < 0.5.$$

本发明包括了含有除钠之外的碱金属的盐的任何组合物，可单独一种或多种混合，具有如上所述转换为钠盐当量的百分数。

在下面的叙述中，为了方便理解，所有浓度将以当量钠盐的重量百分数表示，称作“钠单位”，不管结合的金属阳离子（例如 Na^+ ， K^+ ， Li^+ ），以此为各种混合物提供一种“规范”。

浴温在 350°C 和 550°C 之间，优选在 450°C 和 530°C 之间，部件浸入浴中达 10 分钟以上。

碱金属氧化盐优选地选自重铬酸盐、铬酸盐、高锰酸盐、过氧化碳酸盐、碘酸盐和高碘酸盐。

定性地看来，本发明的组合物与在前面提到的专利 FR-A-2 525 637 中所公开的属于同一类型。然而，实质上看来，它明显不同于后者。这将通过下文来解释。

现已发现以前所观察到的分散的主要起因是氮化和氧化层中存在着有紧密性缺陷。

已经发现，耐磨性的改进主要归因于氮化层，耐腐蚀性的改进既取决于氮化层又取决于氧化层：两者都提供阳极保护。这种保护的效果直接取决于阻挡层的完整性：需要连续的和不可渗透的氧化物表层。已知在氧化浴中形成的层基本上由 Fe_3O_4 型氧化铁组成，它完全是惰性的。因此，没有必要改进这层的性质，所需要的是保证其不渗透性。因而，很重量的是寻找一种获得这种阻挡层的方法，以便在所有情况下，即，所有类型的部件和所有部件处在同样的负荷或处在几个递进的负荷下，得到预定的结果，而这些靠使用现有技术的浴是不可能的，这在后面的实施例中将会变得很清楚。

本发明的氧化浴的组合物与现有技术的浴的区别在于以下事实：它结合了比专利 *FR-A-2 525 637* 所声称的更低百分含量的强氧化盐，同时硝酸盐和氢氧化物的浓度也不相同。

还应注意到，浴中阳离子数仅由各自金属即碱金属的性质限定。不管存在一种还是几种阳离子并不重要，如果同时存在至少两种阳离子，它们之间的相对比例对结果影响很小。

没有必要进一步强调熔融盐浴的复杂性和强调理解其机理可行的难度和由依据逻辑推理的理论来预见它们的性能的难度。因此，本发明的浴的配方设计及其操作条件由实验方法确定。为此，

采用如下评价标准：已处理部件的耐腐蚀性，它们的耐磨性，浴的流动性，部件的颜色和结果的分散程度。

仔细选择的实验表明，本发明的组合物能使所有上述标准相协调。

尽管在各个方面都没有解释清楚浴中所进行的机理，但仍然有可能给出一些说明和提出适当的解释。

不管该机理是为何运行的，第一次氧化热化学处理在部件的表面，主要在下层的缺陷处产生了主要含有氮化物和/或碳化氮化物及小部分游离铁的层。很可能是这种游离铁，使得仅仅氮化或碳化氮化处理的部件的耐腐蚀性差。

但是，硝酸盐是温和的活性氧化剂，尽管它们能够氧化在层中存在的游离铁，但它们没有足够的能力使氮化物或碳化氮化物不稳定。

另一方面，强氧化剂如重铬酸盐、铬酸盐或高锰酸盐不仅能氧化游离铁，还能氧化一些氮化物，因而制得了更加不可渗透的层。

另一方面，太多的氧化剂将使这种层发脆，因为其中的残余应力会使它开裂，开始发生腐蚀和剥落，所有这些都是有损于它的摩擦性能的。碳酸盐的存在在某种程度上会调和这些氧化反应。

对于浴的温度来说，在处于由浴的碳酸盐含量确定的临界值以下时，不可能使熔融盐有足够的流动性，实际上，通过盐随部件一同取出而导致盐的大量消耗，同时盐在坩埚底部大量沉积。过高

的温度导致浴过早损坏，浴的效率也同时下降。

最后，必须注意到氧化作用(该反应发生在不均匀的液/固相中)首先和主要发生在氮化、硫化氮化或碳化氮化层的外部。这一层的形态和多孔性对反应动力学和强度等级有不可忽视的影响。

在这方面，在本发明一个优选的实施方案中，浸入氧化浴中的部件预先经历各种参数受到控制的热化学扩散作用而形成了两部分层：

- 与基材接触的紧密层，厚度在 $6\mu\text{m}$ 和 $12\mu\text{m}$ 之间，和
- 细孔外层，厚度在 $3\mu\text{m}$ 和 $6\mu\text{m}$ 之间，平均孔径在 $0.1\mu\text{m}$ 和 $2\mu\text{m}$ 之间。

从下面针对本发明的特定实施方案和所附实施例的叙述，尤其是它们对氧化浴的各个组成部分的各自功能的说明，本发明的特征和优点将会清楚地显现出来。

实施例 1

本发明优选实施方案的叙述和所处理部件的性能

0.38%碳的非合金钢部件首先按照专利 *FR-A-2 171 993* 和 *FR-A-2 271 3 07* 通过浸入盐浴中达 90 分钟进行硫化氮化，该盐浴含有 37%(重量)的氰酸根离子和 17%(重量)的碳酸根离子，剩余物含有 K^+ ， Na^+ 和 Li^+ 碱金属阳离子及不超过 10ppm 至 15ppm 的 S^{2-} 离子。熔融盐的温度是 570°C 。

部件从该浴中取出后，再浸入另一个恒温在 475°C 和具有以

“钠单位”表示的下列组成的浴中达 20 分钟：

CO_3^{2-} ： 13.1%

NO_3^- ： 36.5%

OH^- ： 11.3%

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ： 0.1%

Na^+ 当量： 39%

该部件然后用 pH13.5 的水洗涤并干燥。最后，它们由腐蚀试验和摩擦试验表征。

a) 腐蚀试验：试件是 50 平方毫米的板材，用清漆保护边角。绘制充气酸介质的电流强度/电位曲线，得到以下结果：

试件的种类	腐蚀(或孔蚀)电位 (mV/ECS*)
未处理的	130—150
仅氮化的	175—225
氮化，然后以本 发明的方法氧化的	1000—1300

* 饱和甘汞电极。

还应注意，由氮化、然后氧化试件所得到的值：1000 毫伏/ECS 至 1300 毫伏/ECS，短语“腐蚀电位”是有些近似的，因为在这

种水平上，与其说测得的是孔蚀电位不如说是水溶液的氧化电位；由氮化物/氧化层提供的保护实际上是充分的。

b) 摩擦试验：试件是直径 35 毫米的环和 $30\text{mm} \times 18\text{mm} \times 8\text{mm}$ 平行六面体状的板。摩擦试验按以下步骤进行：干燥，将环紧压在板的较大的表面上，负荷从起始值 10daN 开始并逐渐增大，滑动速度为 0.55m/s 。所得结果总结在下表：

试件	持续时间 (分钟)	两部件累积磨损 (μm)	摩擦系数
未处理的	2	咬合	咬合
仅氮化的	30	50	0.40
氮化/由本 发明方法 氧化的	60	35	0.25

实施例 2

本发明的方法与 *FR-A-2 525 637* 中所述方法的对比

以盐容量为 120Kg 的两种氧化浴为基础进行对比，两者在 460°C 下操作并分别具有以下组成：

组成	CO_3^{2-}	NO_3^-	OH^-	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Na^+ 当量
FR-A-					
2 525 637	6.5	24.7	20.7	4.6	43.5
本发明	13.1	36.5	11.3	0.1	39

在每一浴中约处理十堆部件。该部件是直径为 10mm 和长度为 100mm 的在一端有螺纹的非合金钢锭子。每一堆包括 100 个锭子，总重 10Kg。

其它操作条件(预先氮化，部件浸入氧化浴中的时间，最终洗涤/干燥操作)与实施例 1 相同。

所得结果由可还原的两个准则判定是否合格，一个以部件的颜色为基础，另一个以它们耐标准化盐雾腐蚀性为基础。

颜色范围在深黑色(最佳需要，对于处理过的部件的外观来说)至红棕色(应避免)

所有已处理部件的结果如下：

颜色	FR-A-2 525 637	本发明
黑色	65%	95%
棕色	35%	5%

对于腐蚀试验，它们(部件)的持续时间相应于在将部件浸入盐雾氛围中和出现第一个蚀孔之间所经历的时间，孔蚀在大多数情况下发生在试件的螺纹部分。从冶金学观点来看，这一区域是极其不规则的，引起氮化层有太多的缺陷，为孔蚀提供了许多可能的部位。

由每一堆的五个部件样品进行盐雾试验，在出现第一个蚀孔之后，得到以下结果：

	FR-A-2,525,637	本发明
从暴露在盐雾中的时间		
到出现第一个蚀孔的	10—480	144—504
变化间隔(小时)		
平均	245	280
标准偏差	220	105

实施例 3

氧化浴中重铬酸盐或其它氧化盐的含量的影响

按照实施例 1 中的操作步骤，只是氧化浴中 $Cr_2O_7^{2-}$ 阴离子浓度从 0 变为 1%。

没有重铬酸盐和任何浴温在 350°C 和 550°C 之间，部件的颜色在棕色和黑色之间有非常明显的分散。同时，在腐蚀试验中通过绘

制电流强度/电位曲线测得了较低的腐蚀(或孔蚀)电位并在 100 毫伏/*ECS* 和 300 毫伏/*ECS* 之间变化,测得了钝化层中存在致密性缺陷的特性。

向浴中引入重铬酸盐,有可能得到部件的正常的黑颜色,并同时提高腐蚀电位至 1000 毫伏/*ECS* 以上。

该效果发生在浴中有 0.05% $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 阴离子时。最好在 0.2% $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; 高于 0.2% 到至多 0.5%, 则没有进一步改进; 高于 0.5% $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 时, 该层会发脆并倾向于剥落。

在用高锰酸盐或铬酸盐取代重铬酸盐时, 用同样的浓度能得到相同效果。

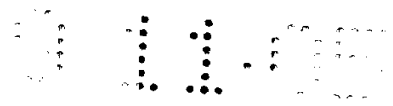
实施例 4

氧化浴中各组分的性质的影响

使用实施例 2 的步骤和具有以下组成的浴进行三种试验:

浴	CO_3^{2-}	NO_3^-	OH^-	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Na^+ 当量
1 号	15.6	21.7	18	0.16	40.44
2 号	19.4	21.8	15.1	0.09	43.61
3 号	5.7	21.9	25.2	0	47.2

1 号浴和 2 号浴的组成是根据本发明的方法, 而 3 号浴则不是。



按照实施例 2 那样, 所得结果由已处理部件颜色的正常程度和由它们耐标准化盐雾腐蚀性来判断是否合格:

浴	部件显示正常黑色的百分数
1 号	96%
2 号	70%
3 号	45%

对于腐蚀试验, 取自每一堆部件的五个试件作为一批, 成批的部件在 1 至 3 号浴中的每一个当中进行处理直到出现第一个蚀孔时所花费的时间列于下表:

浴	在出现第一个蚀孔之前的平均时间(小时)	标准偏差
1 号	270	95
2 号	250	120
3 号	120	95

实施例 5

氧化浴控制

采用与实施例 1 具有相同组成的实验浴, 其中各堆钢部件正常处理几天时间。进行以下观察:

a) 随着更多堆的部件被处理, 浴中的碳酸盐含量增加。这是

因为，在这种处理之间，离开氮化浴时，这些部件夹带主要由碱金属氰酸盐和碳酸盐组成的盐。氰酸盐通过与氧化盐进行反应被转化成碳酸盐。

当超过临界饱和度时，碳酸盐会沉积在坩埚的底部，因此必须将它们除去。

b) 部件在离开氧化浴时也夹带盐。这一损失，连同碳酸盐的除去，导致氧化浴的液面的下降。

c) 为了补足该液面，向浴中加入新的盐，即，向该浴中加入活性硝酸盐和重铬酸盐(或等量的氧化盐)。这就解释了为什么甚至当氧化盐在浴中含量非常低时，它们并不随着成堆的部件被处理而消失，也解释了为什么它们的效果是长久的。

d) 除了以上解释之外，该浴的化学组成表明随时间有很小的固有变化。

实施例 6

初期热化学扩散的其它方法

如果钢部件的硫化氮化处理被在盐浴中的氮化或碳氮化处理代替，会得到同样效果，而这已经叙述过。

如果热化学扩散是通过离子或气相途径的，则使用同样的方法，与实施例 5 所描述的相比较，只是氧化浴的控制改变了：不再夹带氮化盐；碳化作用和氧化浴的液面的下降因而减弱了。为了保持浴有恒定的氧化能力，需要定期向浴中添加氧化盐，按正常间

隔通过分析检查浴的组成。