



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102943231 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 27

(21) 申请号 201210423565. 1

(22) 申请日 2012. 10. 30

(71) 申请人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市学府路 301 号

(72) 发明人 卢章平 纪嘉明 吴晶

(74) 专利代理机构 南京汇盛专利商标事务所

(普通合伙) 32238

代理人 吴静安

(51) Int. Cl.

C23C 8/24 (2006. 01)

C23C 8/02 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

铝及铝合金表面三段气体氮化方法

(57) 摘要

本发明涉及铝及铝合金表面三段气体氮化方法。包括 1. 去除表面氧化膜; 2. 表面氮化处理两步骤, 步骤 1 依次包含下述分步骤: 预处理; 第一次浸锌; 水洗; 退锌; 第二次浸锌; 水洗吹干。步骤 2 依次包含下述分步骤: 排除氧气, 炉温升至 300℃, 氨分解率控制在 10% 以下; 第一次升温至 560~590℃; 第一次渗氮, 炉温 560~590℃; 第二次升温至 620~640℃; 第二段渗氮, 炉温 620~640℃; 降温, 炉温降至 570~600℃; 第三段渗氮, 炉温 570~600℃; 退氮, 炉温 570~600℃。优点是: 可有效消除铝及铝合金表面致密氧化膜, 有利于氮原子渗入, 并可采用普通气体渗氮炉进行渗氮处理, 成本低, 操作简单, 适应性广, 渗层质量好。

1. 铝及铝合金表面三段气体氮化方法,包括如下步骤:
 - 1) 去除表面氧化膜
 - a. 预处理并清洗工件表面;
 - b. 第一次浸锌,在室温环境下将经清洗的所述工件浸入浸锌溶液中进行第一次浸锌,时间 50 ~ 70s;
 - c. 水洗,用水清洗经第一次浸锌后的所述工件;
 - d. 退锌,将经水洗后的所述工件在室温下浸入硝酸 HNO_3 水溶液中退锌;
 - e. 第二次浸锌,在室温环境下将经退锌的所述工件浸入浸锌溶液中进行第二次浸锌,时间 25 ~ 35s;
 - f. 水洗吹干,用水清洗经第二次浸锌后的所述工件并吹干或晾干;
 - 2) 表面氮化
 - a. 排除氧气:将经上述去除表面氧化膜的所述工件置于渗氮炉内后,使炉温升至 300°C 并保持该温度,通入氨气以排除炉内氧气,直到氨分解率小于 10%;
 - b. 第一次升温:使炉温升至 $560\sim 590^\circ\text{C}$,在升温过程中逐渐减少氨气流量,直到氨分解率达到 15~25%;
 - c. 第一段渗氮:保持炉温 $560\sim 590^\circ\text{C}$,5~10 小时,此过程保持氨分解率在 10~25%;
 - d. 第二次升温,一段渗氮完成后,使炉温升至 $620\sim 640^\circ\text{C}$,同时减少氨气流量,使此温度下的氨分解率达到 35~55%;
 - e. 第二段渗氮:保持炉温 $620\sim 640^\circ\text{C}$,8~20 小时,此过程保持氨分解率在 35~55%;
 - f. 降温:将炉温降至 $570\sim 600^\circ\text{C}$,并保持氨分解率在 25~45%;
 - g. 第三段渗氮:保持炉温 $570\sim 600^\circ\text{C}$,10~20 小时,保持氨分解率为 25~45%;
 - h. 退氮,保持炉温 $570\sim 600^\circ\text{C}$,减少氨气流量,致使氨分解率至 70~80%,此状态保持 1.5 ~ 2 小时。
2. 根据权利要求 1 所述的铝及铝合金表面二段气体氮化方法,其特征在于所述浸锌溶液是按 1 升水溶解下列质量化合物的配比关系所得溶液,

氧化锌 ZnO	10~30 g ,
氢氧化钠 NaOH	50~70g ,
酒石酸钾钠 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	50 ~90g。
3. 根据权利要求 1 所述的铝及铝合金表面二段气体氮化方法,其特征在于所述去除表面氧化膜步骤中的退锌过程所用硝酸 HNO_3 水溶液为 1 : 0.8 ~ 1 : 1.1 容积比 的水与硝酸 HNO_3 的混合溶液,所述工件浸入该溶液中的时间为 6~12s。
4. 根据权利要求 1 所述的铝及铝合金表面二段气体氮化方法,其特征在于所述去除表面氧化膜步骤中的预处理过程包含依次进行的化学除油、热水洗、冷水洗、酸浸蚀和水洗的分步骤。
5. 根据权利要求 1 所述的铝及铝合金表面的氮化方法,其特征在于所述表面氮化的排气步骤中,在所述工件置于渗氮炉内后,将炉子升温,在炉温升至 300°C 时开始通入氨气。

铝及铝合金表面三段气体氮化方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明涉及一种铝合金的热处理工艺,尤其涉及一种铝及铝合金的表面二段气体氮化方法。

背景技术

[0003] 铝及铝合金在工程结构和机器制造特别是汽车行业的应用十分广泛,因为他们具有比强度高,比重小,在不降低安全性和稳定性的前提下,可以减轻工程结构和机器整机的重量,同时铝及铝合金还具有良好的机械加工性。但随着工业技术的发展,铝及铝合金较低的硬度、较低的耐磨性以及耐蚀性使它已经不能胜任构件之间高的相对运动、高质流和高腐蚀等苛刻服役条件的要求。

[0004] 目前常用的铝及铝合金表面强化手段有:阳极氧化(硬质阳极氧化、微弧氧化)、激光和电子束合金化,离子溅射,表面镀铬和一些复合处理等方法。但是阳极氧化(硬质阳极氧化)形成的氧化膜易产生热裂纹,降低了防腐蚀效果,同时铝及铝合金氧化层之间硬度差较大,在高应力负荷工作有条件,会出现氧化层脱落现象。而其他强化方法均较昂贵,不适应批量生产。

[0005] 近年来通过对铝及铝合金进行氮化处理,在铝表面形成高硬度铝氮化物层来提高铝及其合金的硬度和耐磨性已经越来越引起人们的兴趣。

[0006] 但是由于铝的化学性质很活泼,纯铝及铝合金表面都存在稳定性很好的自然氧化膜。根据环境中水分含量,氧化膜的厚度最厚可达 $0.1\mu\text{m}$ 左右,严重阻碍了氮原子向铝基体中的扩散,这也是铝及铝合金实现表面渗氮的难点,所以一般认为传统的渗氮工艺很难在铝及铝合金表面实现渗氮。

[0007] 目前主要研究和采用的铝及铝合金渗氮工艺为辉光放电等离子体渗氮。

[0008] 常规的直流辉光放电等离子体渗氮工艺一般采用双极系统,工件为阴极,真空容器为阳极,在阴、阳极间加上直流电压,使气体辉光放电产生等离子体,正离子在外加偏压的作用下向阴极工件加速运动,与工件表面碰撞并渗入表面,完成渗氮的过程。

[0009] 但是这种方法常常需要在渗氮前进行预溅射以消除氧化膜。同时温度较高,有的甚至达到 650°C ,引起铝合金局部熔化以及由于 AlN 的电阻很高,在普通的直流辉光放电渗氮时,随 AlN 层的增厚,为维持放电过程,必须改变工艺参数,因而增加了渗氮难度等。

[0010] 为了获得更好氮化效果,很多研究工作者对工艺和装置进行了改进,先后提出了增强等离子体离子渗氮、激光诱导等离子体渗氮、ECR(electron cyclotron resonance)微波等离子体渗氮、射频(高频)等离子体渗氮等,但上述铝及其铝合金的氮化工艺的共同点是:设备要求及生产成本低、操作复杂难控制,对于大尺寸和结构复杂的工件很难得到理想均匀的氮化层。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于克服现有技术之不足,提供一种氮化层均匀可控,成本低,且工艺简单易行的铝及铝合金氮化方法。所述铝及铝合金表面二段气体氮化方法具体步骤如下:

1) 去除表面氧化膜

- a. 预处理并清洗铝及铝合金工件;
- b. 第一次浸锌,在室温环境下将经清洗的所述工件浸入浸锌溶液中进行第一次浸锌,时间 50 ~ 70s;
- c. 水洗,用水清洗经第一次浸锌后的所述工件;
- d. 退锌,将经水洗后的所述工件在室温下浸入硝酸 HN03 水溶液中退锌;
- e. 第二次浸锌,在室温环境下将经退锌的所述工件浸入浸锌溶液中进行第二次浸锌,时间 25 ~ 35s;
- f. 水洗吹干,用水清洗经第二次浸锌后的所述工件并吹干或晾干;

2) 表面氮化

- a. 排除氧气:将经上述去除表面氧化膜的所述工件置于渗氮炉内后,使炉温升至 300°C 并保持该温度,通入氨气以排除炉内氧气,直到氨分解率小于 10%;
- b. 第一次升温:使炉温升至 $560\sim 590^{\circ}\text{C}$,在升温过程中逐渐减少氨气流量,直到氨分解率达到 15~25%;
- c. 第一段渗氮:保持炉温 $560\sim 590^{\circ}\text{C}$,5~10 小时,此过程保持氨分解率在 10~25%;
- d. 第二次升温,一段渗氮完成后,使炉温升至 $620\sim 640^{\circ}\text{C}$,同时减少氨气流量,使此温度下的氨分解率达到 35~55%;
- e. 第二段渗氮:保持炉温 $620\sim 640^{\circ}\text{C}$,8~20 小时,此过程保持氨分解率在 35~55%;
- f. 降温:将炉温降至 $570\sim 600^{\circ}\text{C}$,并保持氨分解率在 25~45%;
- g. 第三段渗氮:保持炉温 $570\sim 600^{\circ}\text{C}$,10~20 小时,保持氨分解率为 25~45%;
- h. 退氮,保持炉温 $570\sim 600^{\circ}\text{C}$,减少氨气流量,致使氨分解率至 70~80%,此状态保持 1.5 ~ 2 小时。

[0012] 所述浸锌溶液是按 1 升水溶解下列质量化合物的配比关系所得溶液,

氧化锌 ZnO	10~30 g ,
氢氧化钠 NaOH	50~70g ,
酒石酸钾钠 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	50 ~90g。

[0013] 所述去除表面氧化膜步骤中的退锌过程所用硝酸 HN03 水溶液为 1 : 0.8 ~ 1 : 1.1 容积比 的水与硝酸 HN03 的混合溶液,所述工件浸入该溶液中的时间为 6~12s。

[0014] 所述去除表面氧化膜步骤中的预处理并清洗工件表面包含依次进行的化学除油、热水洗、冷水洗、酸浸蚀和水洗的分步骤。

[0015] 所述表面氮化的排气步骤中,在所述工件置于渗氮炉内后,将炉子升温,在炉温升至 300°C 时开始通入氨气。

[0016] 上述本发明技术方案产生如下有益效果:

- 1) 经过浸锌处理后,可以有效去除铝及铝合金表面致密氧化物并阻止其再度形成,有利于氮原子的渗入;

- 2) 采用普通气体渗氮炉或可进行渗氮处理的气体渗碳炉就可实现铝及铝合金渗氮, 渗氮设备要求不高, 生产成本低, 操作简单易行;
- 3) 适应性广, 可以处理各种形状和尺寸的工件;
- 4) 渗层质量好, 工件所有表面能得到厚度均匀的氮化铝化合物层, 且渗层厚度可控。

具体实施方式

[0017] 下面结合具体实施例对本发明的作进一步说明。

[0018] 下述实施例都是在 RQ3-35-9 气体渗碳炉进行的。

[0019] 实施例 1

工件材料为 1050 纯铝, 其化学成分为铝 Al 99.50%、Si 0.25%、Cu 0.05%、Mg 0.05%, 另有极少量 Zn、Mn 等。首先对该纯铝工件进行去除表面氧化膜处理, 具体由下述步骤完成:

1) 预处理, 对纯铝工件表面依次进行化学除油、热水洗、冷水洗、酸浸蚀和水洗, 其中化学除油、酸浸蚀按照现有一般工业纯铝表面处理方法进行处理, 不再赘述。

[0020] 2) 第一次浸锌, 先配制浸锌溶液, 按 1 升水溶解下列质量化合物的配比关系进行配制:

氧化锌 ZnO	10 g,
氢氧化钠 NaOH	50g,
酒石酸钾钠 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	50g,

在室温环境下(指 5 ~ 35°C, 下述相同)将上述经清洗的工件浸入配制好的浸锌溶液中进行第一次浸锌, 浸入时间 55s。

[0021] 3) 水洗, 用水清洗经第一次浸锌后的所述工件。

[0022] 4) 退锌, 先配制退锌溶液, 按水与硝酸 HNO_3 的容积比 1:1 进行配制, 在室温状态下将上述经水洗后的工件浸入退锌溶液中, 进行退锌, 浸入时间为 6s。

[0023] 5) 第二次浸锌, 在室温环境下将经退锌的工件浸入浸锌溶液中进行第二次浸锌, 时间 25s; 第二次浸锌溶液与第一次浸锌溶液相同, 并且本实施例共用同一槽溶液。

[0024] 6) 水洗吹干, 用水清洗经第二次浸锌后的工件并吹干。

[0025] 上述步骤完成后使工件表面致密的氧化层被去除, 在铝金属表面得到一层极薄的锌覆盖层, 以防止铝的氧化膜产生。接着对工件表面进行氮化处理, 具体由下述步骤完成:

1) 排除氧气: 先打开炉盖, 将经上述去除表面氧化膜的工件置于所述的渗氮炉内后盖好炉盖, 将炉子升温, 在炉温升至 300°C 并保持该温度, 通入氨气, 通过氨气来排除炉内氧气, 炉内空气排除状况可通过监控氨分解率获得, 炉内空气越少氨分解率越小, 反之氨分解率越大。本实施例的氨分解率控制在 10% 以下, 对氨分解率控制是通过控制氨气流量来实现的。

[0026] 2) 第一次升温: 使炉温升至 560°C, 在升温过程中逐渐减少氨气流量, 将氨分解率控制在 15%。

[0027] 3) 第一段渗氮: 保持炉温 560°C, 5 小时, 此过程保持氨分解率在 15%。

[0028] 4) 第二次升温: 一段渗氮完成后, 使炉温升至 620°C, 同时减少氨气流量, 使此温度下的氨分解率达到 35%;

5) 第二段渗氮: 保持炉温 620°C, 8 小时, 此过程保持氨分解率在 35%;

6) 降温 : 当二段渗氮完成后, 将炉子温度降至 570℃, 并增加氨气流量, 使炉子 570℃ 时的氨分解率降低至 25% ;

7) 第三段渗氮 : 保持炉温为 570℃, 渗氮时间为 10 小时, 保持氨分解率为 25% ;

10) 退氮 : 保持炉子温度为 570℃ ; 减少氨气流量, 使氨分解率提高至 70%, 在此状况下保持时间 1.5 小时 ;

8) 退氮, 保持炉温 570℃, 减少氨气流量, 致使氨分解率至 70%, 此状态保持 1 小时。

[0029] 上述步骤使工件的表面氮化处理完成, 关掉炉子电源, 使工件随炉冷却, 在此过程中应保持炉内压力为正压, 当炉子温度降为 150℃ 时, 打开炉门并取出工件, 测得渗层深度为 11 μ m, 工件表面显微硬度为 70.5HV0.1。

[0030] 实施例 2

工件材料为 5050 铝合金, 其化学成分及含量 (wt%) 为 : Si0.4、Fe0.7、Cu0.2、Mn1.1、Mg1.4、Zn0.25、其它 0.15、余量为铝。首先对该铝合金工件进行去除表面氧化膜处理, 具体由下述步骤完成 :

1) 预处理, 对铝合金工件表面依次进行化学除油、热水洗、冷水洗、酸浸蚀和水洗, 其中化学除油、酸浸蚀按照现有一般工业纯铝表面处理方法进行处理, 不再赘述。

[0031] 2) 第一次浸锌, 先配制浸锌溶液, 按 1 升水溶解下列质量化合物的配比关系进行配制 :

氧化锌 ZnO 20 g ,

氢氧化钠 NaOH 60g ,

酒石酸钾钠 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 70g,

在室温环境下将上述经清洗的工件浸入配制好的浸锌溶液中进行第一次浸锌, 浸入时间 60s。

[0032] 3) 水洗, 用水清洗经第一次浸锌后的所述工件。

[0033] 4) 退锌, 先配制退锌溶液, 按水与硝酸 HNO_3 的容积比 1:1.1 进行配制, 将上述经水洗后的工件浸入退锌溶液中, 进行退锌, 温度为室温, 浸入时间为 10s。

[0034] 5) 第二次浸锌, 在室温环境下将经退锌的工件浸入浸锌溶液中进行第二次浸锌, 时间 30s ; 第二次浸锌溶液与第一次浸锌溶液相同, 并且本实施例共用同一槽溶液。

[0035] 6) 水洗吹干, 用水清洗经第二次浸锌后的工件并烘干。

[0036] 上述步骤完成后使工件表面致密的氧化层被去除, 在铝金属表面得到一层极薄的锌覆盖层, 以防止铝的氧化膜产生。接着对工件进行表面进行氮化处理, 具体由下述步骤完成 :

1) 排除氧气 : 先打开炉盖, 将经上述去除表面氧化膜的工件置于所述的渗氮炉内后盖好炉盖, 将炉子升温, 在炉温升至 300℃ 并保持该温度, 通入氨气, 通过氨气与炉内空气中的氧气作用来排除炉内氧气, 炉内空气排除状况可通过监控氨分解率获得, 炉内空气越少氨分解率越小, 反之氨分解率越大。本实施例的氨分解率控制在 10% 以下, 对氨分解率控制是通过控制氨气流量来实现的。

[0037] 2) 第一次升温 : 使炉温升至 580℃, 在升温过程中逐渐减少氨气流量, 将氨分解率控制在 20%。

[0038] 3) 第一段渗氮 : 保持炉温 580℃, 7 小时, 此过程保持氨分解率在 20%。

[0039] 4) 第二次升温:一段渗氮完成后,使炉温升至 630℃,同时减少氨气流量,使此温度下的氨分解率达到 40%;

5) 第二段渗氮:保持炉温 630℃,12 小时,此过程保持氨分解率在 40%;

6) 降温:当二段渗氮完成后,将炉子温度降至 580℃,并增加氨气流量,使炉子 580℃时的氨分解率降低至 30%;

7) 第三段渗氮:保持炉温为 580℃,渗氮时间为 15 小时,保持氨分解率为 30%;

10) 退氮:保持炉子温度为 580℃;减少氨气流量,使氨分解率提高至 75%,在此状况下保持时间 1.7 小时;

6) 退氮,保持炉温 630℃,减少氨气流量,致使氨分解率至 75%,此状态保持 1.5 小时。

[0040] 上述步骤使工件的表面氮化处理完成,关掉炉子电源,工件随炉冷却,在此过程中应保持炉内压力为正压,当炉子温度降为 150℃时,打开炉门并取出工件,测得渗层深度为 27 μm,工件表面显微硬度为 247HV0.1。

[0041] 实施例 3

工件材料为 2A12 铝合金,其化学成分及含量(wt%)为:Cu4.3、Mg1.6、Mn0.6、Si0.4、余量为铝。首先对该铝合金工件进行去除表面氧化膜处理,具体由下述步骤完成:

1) 预处理,对铝合金工件表面依次进行化学除油、热水洗、冷水洗、酸浸蚀和水洗,其中化学除油、酸浸蚀按照现有一般工业纯铝表面处理方法进行处理,不再赘述。

[0042] 2) 第一次浸锌,先配制浸锌溶液,按 1 升水溶解下列质量化合物的配比关系进行配制:

氧化锌 ZnO	30 g ,
氢氧化钠 NaOH	70g ,
酒石酸钾钠 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	90g,

在室温环境下将上述经清洗的工件浸入配制好的浸锌溶液中进行第一次浸锌,浸入时间 70s。

[0043] 3) 水洗,用水清洗经第一次浸锌后的所述工件。

[0044] 4) 退锌,先配制退锌溶液,按水与硝酸 HNO_3 的容积比 1:0.8 进行配制,将上述经水洗后的工件浸入退锌溶液中,进行退锌,温度为室温,浸入时间为 12s。

[0045] 5) 第二次浸锌,在室温环境下将经退锌的工件浸入浸锌溶液中进行第二次浸锌,时间 35s;第二次浸锌溶液与第一次浸锌溶液相同,并且本实施例共用同一槽溶液。

[0046] 6) 水洗吹干,用水清洗经第二次浸锌后的工件并吹干。

[0047] 上述步骤完成后使工件表面致密的氧化层被去除,在铝金属表面得到一层极薄的锌覆盖层,以防止铝的氧化膜产生。接着对工件进行表面进行氮化处理,具体由下述步骤完成:

1) 排除氧气:先打开炉盖,将经上述去除表面氧化膜的工件置于所述的渗氮炉内后盖好炉盖,将炉子升温,在炉温升至 300℃并保持该温度,通入氨气,通过氨气与炉内空气中的氧气作用来排除炉内氧气,炉内空气排除状况可通过监控氨分解率获得,炉内空气越少氨分解率越小,反之氨分解率越大。本实施例的氨分解率控制在 10% 以下,对氨分解率控制是通过控制氨气流量来实现的。

[0048] 2) 第一次升温:使炉温升至 590℃,在升温过程中逐渐减少氨气流量,将氨分解率

控制在 25%。

[0049] 3) 第一段渗氮:保持炉温 590℃,10 小时,此过程保持氨分解率在 25%。

[0050] 4) 第二次升温:一段渗氮完成后,使炉温升至 640℃,同时减少氨气流量,使此温度下的氨分解率达到 55%;

5) 第二段渗氮:保持炉温 640℃,20 小时,此过程保持氨分解率在 55%;

6) 降温:当二段渗氮完成后,将炉子温度降至 600℃,并增加氨气流量,使炉子 600℃时的氨分解率降低至 45%;

7) 第三段渗氮:保持炉温为 600℃,渗氮时间为 20 小时,保持氨分解率为 45%;

10) 退氮:保持炉子温度为 600℃;减少氨气流量,使氨分解率提高至 80%,在此状况下保持时间 2 小时;

4) 退氮,保持炉温 600℃,减少氨气流量,致使氨分解率至 80%,此状态保持 2 小时。

[0051] 上述步骤使工件的表面氮化处理完成,关掉炉子电源,使工件随炉冷却,在此过程中应保持炉内压力为正压,当炉子温度降为 150℃时,打开炉门并取出工件,测得渗层深度为 43.5 μm,工件表面显微硬度为 353HV0.1。

[0052] 本发明绝不局限于上述实施例,依据本发明所述技术方案结合本领域现有技术手段可组合出更多的实施方案,这些均落入本发明所要保护技术方案的范围。此外本发明所用渗碳炉也不限于上述实施例所述的 RQ3-35-9 气体渗碳炉,其它类型气体渗氮炉或气体渗碳炉同样可按上述本发明所述步骤及工艺条件进行实施。