球墨铸铁曲轴气体软氮化后的失效分析

山东滨州海得曲轴有限责任公司 (256600) 李永真 王士杰 崔文庆

【摘要】 球墨铸铁曲轴在生产过程中，经气体软氮化抛光后，曲轴轴颈出现麻麻点点的现象，严重影响表面粗糙度。经研究分析，该现象是电化学腐蚀造成的，并由此制定防止措施。

我公司在球墨铸铁类曲轴生产过程中，存在着曲轴气体软氮化抛光后，局部出现麻点，甚至有的麻点还连成片。麻点直径约在0.2mm左右，分布、严重程度不等，有的集中在大盘端及小头轴颈，有的集中在主轴颈、连杆颈、斜油孔周围，影响了外观及轴颈表面粗糙度，不得不批量报废，给公司造成了一定的经济损失。

经追溯、跟踪、分析及研究，且在查阅大量资料的基础上，我们判定曲轴表面出现的“麻点”就是由化工介质参与的局部发生的电化学腐蚀，是一种典型的点蚀。

1. 电化学腐蚀原理

金属的电化学腐蚀是金属与电解液介质接触时由电化学作用引起的自溶解过程。其特点是形成腐蚀电池，当其表面覆盖一层电解质薄膜时，铁、碳及电解质溶液就构成微型腐蚀电池。

铁比碳及其他杂质的电极电位低作阳极，在阳极发生氧化反应，铁失去电子：$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$。

碳作为阴极，如果电解质溶液是酸性，则阴极上有氢气放出，即析氢腐蚀，方程式为：$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$；如果电解质溶液是中性或碱性，则阴极上发生吸氧反应，即吸氧腐蚀，$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$。

金属的析氢腐蚀和吸氧腐蚀往往同时发生，但以吸氧腐蚀为主。

从上面的分析可以看出：所形成的腐蚀电池，阳极反应一般都是金属的溶解过程。

电化学腐蚀的条件为：①有电极电位差。②有电解液（含氧气）。③相互接触。三个条件都具备，才可能产生点蚀。如果有适宜的温度会加速电化学腐蚀的形成。

2. 现场状态

氮化后出现该现象的曲轴，其轴颈、配重、中心孔、心孔等呈锈色斑斑的氧化色——红色的铁锈，有的部位铁锈呈堆积状，伴随着氧化皮剥落。用砂纸打磨掉轴颈表面的氧化皮，就露出麻麻点点，这种情况下，不易抛光。据现场操作工说，该类曲轴，用一根砂带抛不好；而正常的曲轴，用一根砂带能抛六条曲轴。如图1~3所示。

气体软氮化后的曲轴，表面正常色泽应是金属灰，且色泽均匀，如图4~6所示。

图1 曲轴气体软氮化后呈氧化色

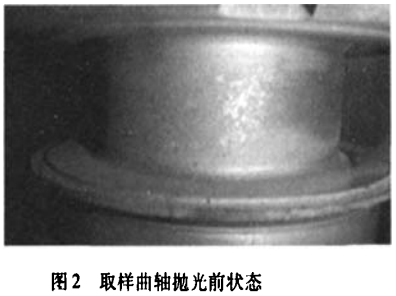

图2 取样曲轴抛光前状态

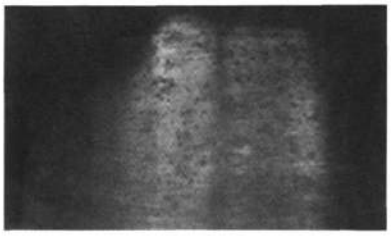

图3 取样曲轴抛光后呈麻点状态

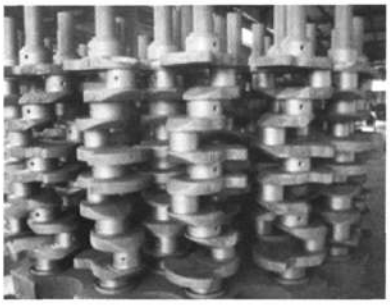

图4 合格曲轴氮化后正常色（金属灰）

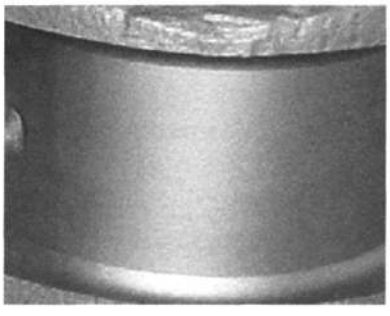

图5 合格曲轴氮化后正常色（金属灰）

图6 合格曲轴抛光效果

3. 点蚀的形成

（1）气体软氮化工艺：空炉预热到550℃→装炉→加盖密封→升温排气（用酒精）→580℃通氨气氮化（2~4h）→出炉空冷。

（2）曲轴在抛光过程中用的合成切屑液，是以各种水溶性添加剂（如润滑、冷却、防锈、清洗）和水按小于5%的浓度配制而成。氮化前不清洗，那么曲轴附着一层油污及切屑液，大盘端、小头的中心孔，心孔，斜油孔，以及配重臂等非加工面尤其严重，且在室温下，切屑液的水基很难挥发，这就是电解液的来源。

（3）球墨铸铁合金，除了含有铁元素外，还含有石墨、渗碳体、硫化物、其他金属，大多没铁活泼。当球墨铸铁曲轴表面吸附一层溶解杂质的水膜——电解液时，就构成了腐蚀电池，铁为阳极，碳和其他杂质作阴极，由于铁与杂质紧密接触，使得腐蚀不断进行。

球墨铸铁的高价氧化物的腐蚀，因有氧的补充，会继续并加重。这就是抛光擦净后，点蚀坑的部位又出现锈蚀的原因。

（4）酒精在氮化过程中起催化作用，促进化合层的形成。升温排气阶段，一般用它作驱赶剂。如果曲轴低温装炉，因酒精管路堵塞或酒精滴量太小，会造成排气不及时，或炉罐本身就漏气严重，这样就给曲轴轴颈表面提供了含氧的电解质，当充分必要条件具备时，就发生了电化学反应，升温排气时间太长，加速了点蚀的形成。铁失去电子，形成氧化物，这一过程也叫吸氧腐蚀。

在升温排气阶段发生以下反应。

阳极的反应：

$$2Fe + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_2 \quad (1)$$

生成的 $Fe(OH)_2$ 被氧所氧化，生成 $Fe(OH)_3$ 脱水生成 Fe_2O_3 铁锈。

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 \quad (2)$$

$$Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O \quad (3)$$

这一过程使曲轴表面呈阳极的铁不断地熔解腐蚀掉，轴颈抛光后就是一个个可见的小麻点，影响了外观和表面粗糙度。因表面电解液分布、供氧不均匀，导致点蚀分布、严重程度不一。

以上反应主要是在曲轴装炉后升温排气阶段产生的，随着炉温升高，酒精、氨气介质源源不断的加入，打破以上反应的平衡，电解反应停止。

4. 采取的措施

（1）清洗烘干，尤其确保大盘、小头中心孔、心孔、斜油孔、配重臂洁净干燥，因其光洁度不够，容易附着铁屑、油污及切屑液，腐蚀相对更严重。

（2）确保设备的完好，排气管、介质管、冷却管要畅通，严禁设备带病作业。

某型航空发动机活塞特种固体润滑涂层的加工

北京航科发动机控制系统科技有限公司 （102200） 沈 琳

我厂某型发动机燃油调节器上的活塞，图样要求内孔及外圆表面涂覆一种黑色的，以 PTFE（聚四氟乙烯）为润滑剂、聚酰胺为粘结剂的有机加热型固体润滑涂层。该涂层与润滑油脂的相容性较好，在中速低负荷条件下，与润滑油脂配合使用，可以改进初期磨合，防止起动咬合，并可延长零件使用寿命。该涂层采用类似于油漆的涂装工艺，在摩擦部件表面上成膜，以降低其摩擦与磨损，是一种新型润滑技术，为国内首次在航空发动机上使用。涂层生产过程比较复杂，满足图样要求有较大的加工难度。

在产品试制初期，存在的主要问题如下：

（1）涂层质量不稳定，经常产生起泡、内部疏松、不致密等问题。

（2）机械加工涂层时，出现局部车削不着，边缘崩边掉块，零件外圆涂层加工时尤为突出。

不合格涂层返修耗时费力，涂层厚度容易超差，造成零件报废。高返修率、易出废品的问题不解决，将直接影响产品质量和生产进度。为此，公司成立联合攻关小组，最终解决上述问题，提高了固体润滑涂层加工质量。

一、技术要求

1. 活塞涂覆部位图样要求

涂层厚度：0.025～0.050mm。内孔：$\phi12^{+0.027}_{0}$mm，外圆：$\phi17^{-0.006}_{-0.017}$mm。外圆与 ϕ6mm 孔之间跳动量不大于 0.04mm（参见图 1）。

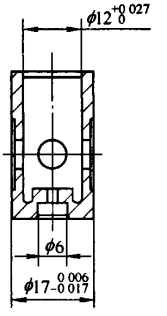

图 1 零件涂覆部位

2. 攻关技术指标

（1）保证零件涂层均匀、致密，无疏松，涂层厚度满足后续机械加工要求。

（2）保证涂层机械加工后，外观及厚度均符合图样要求。

二、难点分析

（1）该零件要求内孔及外圆均进行涂覆及机加处理，工艺流程的设计直接关系到能否加工出合格的零件。试制初期，为了方便加工，内孔和外圆一同喷涂涂层，再一同机加涂层，经常出现内孔涂层完好而外圆涂层不合格的情况。经过分析，我们认为只有外圆涂层不

（3）酒精、氮气的纯度一般要求≥95%，水份≤0.5%，金属切屑液，确保 pH 值 8～10，防腐蚀性 A 级。

（4）空炉预热到温很重要，装炉、加密封圈盖严、排气升温应及时、迅速，球铁材质不适合长时间气体软氮化，保温阶段取 2～4h 最合理。

5. 结语

曲轴表面出现小坑“麻点”，且在麻点处堆有黄色金属锈蚀物是典型的金属电化学腐蚀现象——点蚀。主要是曲轴低温装炉后，升温排气不及时或炉罐本身就漏气严重，如果曲轴抛光后不清洗，这样就给附着一层溶有杂质水膜的曲轴提供了含氧的电解质，轴颈表面及其他部位的铁和碳、硫等杂质构成了无数的原电池，氮化炉提供了温度，且随着炉体升温加速形成电化学腐蚀。

MW （20100821）