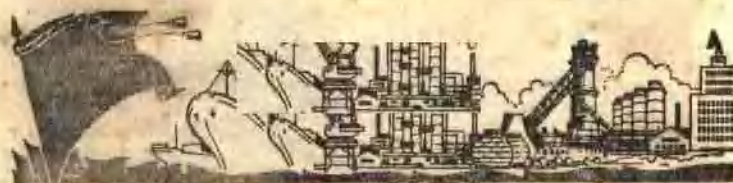


渗硼工艺及其应用

上海无线电六厂



工业技术资料

第151号

上海人民出版社

工业技术资料 第151号

上海人民出版社出版
(上海绍兴路5号)

新华书店上海发行所发行 上海市印十二厂印刷

1974年8月第1版 1975年8月第2次印刷

定价: 0.07 元

(国内发行)

渗硼工艺及其应用

在无产阶级文化大革命中，我厂模具车间热处理小组的工人和技术人员，遵照伟大领袖毛主席关于在实践中认识真理的教导，于1967年开始进行钢铁零件的渗硼工艺研究，在兄弟单位协助下，经过六年多时间的反复试验，取得了初步的经验，在生产实践中获得了较好的效果，节省了许多贵重的材料。我厂钢铁零件渗硼工艺的试验成功，充分证明实践出真知，斗争长才干的真理，“卑贱者最聪明！高贵者最愚蠢”，有力地批判了“生而知之”的“天才论”和“唯上智与下愚不移”的唯心史观。

渗硼可以有效地使钢铁零件和某些合金获得高硬度、高耐磨性、抗酸蚀、耐高温氧化等优点，是提高钢铁零件质量的一项有推广价值和发展前途的新工艺。我们的工作现在还做得比较粗糙，对渗硼层的金相组织尚未进行系统的分析，对某些工艺上的问题还没有很好的认识，有待于今后进一步的努力。

一、液体渗硼法与其他渗硼法的比较

渗硼是化学热处理方法的一种。按照使用的介质不同，可分为气体、液体、固体、电解和膏剂等多种方法。同一种方法又可因选用的材料、配方的成分和使用设备的不同，存在很大的差别。因此，选用什么方法渗硼是首先需要解决的。

现将我们所知道的几种渗硼方法列于表1，供选择时参考。

表1 几种渗硼的方法

渗硼方法	设 备	操作 情况	浸 入 种 类	其 他
电 解	直流电设备、浴槽	复杂	硼砂	对坩埚侵蚀很强烈
气 体	设备复杂	复杂	三氯化硼(或二硼烷) 和氢	
膏 剂	高频加热或箱式炉	复杂	碳化硼、氮化物	
固 体 1	通氢气或抽真空设备	复杂	硼粉	
固 体 2	抽真空或密封设备	复杂	氟化物、碳化硼	
固 体 3	密封罐(箱式电炉)		硼铁合金粉	渗硼时间长,脆性严重
液 体 1	坩埚盐浴炉	简便	氯化盐、碳化硼	渗硼层饱和浓度低
液 体 2	坩埚盐浴炉	简便	氯化盐、氟化物、碳化硼	对坩埚侵蚀强烈,气体有害
液 体 3	坩埚盐浴炉	简便	氯化盐、氟化物、氯化铬 (碳化硼、碳化硅、硼砂)	
液 体 4	坩埚盐浴炉		硼砂、碳化硅(或碳化硼、硅钙)	
液 体 5	坩埚盐浴炉		硼砂、硬铁(或铅铁、铝)	

从表1可知,液体渗硼法显然要优于其他方法。液体渗硼法也存在一些缺点,如有些配方的流动性能不够理想,清洗工作较困难;有些配方有挥发性有害气体;对不锈钢坩埚有强烈的侵蚀作用等。液体渗硼法中存在的这些缺点,有的已经得到解决,有的正在得到解决。总的说来,液体渗硼法还是比其他方法简单易行。

二、液体渗硼剂的挑选

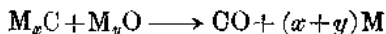
1. 渗硼剂性能的选择

渗硼剂性能的选择,首先应考虑到具有良好的工艺性能,即适中的渗硼能力,较好的流动性和缓慢的衰退性。此外,还必须注意到它的经济价值,货源充沛,无损害人体健康的挥发性气体,以及对设备无强烈的侵蚀破坏作用等。

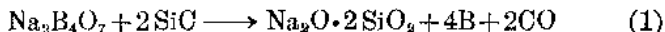
渗硼剂的渗透能力,并不是越强越好。渗硼能力强,固然容易获得较厚的渗层和硬度很高的 FeB 相,但脆性严重,有时甚至剥落;对各种类型模具的渗硼适应性差。渗硼能力过弱,则需经较长时间,基体晶粒胀大,而表面又难获得一定深度饱和的渗硼层,硬度和耐磨性无显著的提高,效果不良,也不宜采用。挑选具有适中渗硼能力的渗剂,经适当规范处理的模具,既能明显地提高硬度和耐磨性,又不出现脆性,才符合实际使用要求。经过较长时间的使用,我们认为表 2 中编号 3 的渗硼剂较好。

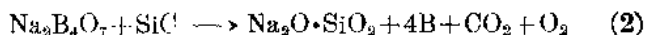
2. 配方材料及成分的选定

在以硼砂为基础的液体渗硼剂中,为了能获得游离状态的硼原子进行有效地渗硼,最初的设想是用碳化物 M_xC 加氧化物 M_yO 的混合物,在熔融状态下的反应为:



被游离出来的 M 即为渗入元素。据此设想,最先被应用的碳化物为碳化硼,但价格较贵。后来,上海材料研究所用碳化硅取代碳化硼,大大地降低了费用,为这一工艺的发展开辟了途径。以硼砂为基础配成的液体渗硼剂种类很多,表 2 仅是我们在解决实际生产问题时,所做过的一些试验情况,供参考。据有关资料介绍硼砂加入碳化硅,渗硼时反应过程如下:





式(1)中的 CO 又可与式(2)中的 O_2 进行如下反应即:



反应式中的 4B 为游离态硼元素。

· 假设式(1)与式(2)同时反应,试计算出碳化硅的重量百分比:

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 分子量为 381, SiC 分子量为 40。式(1)加式(2)即: $2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 3\text{SiC}$ 。

碳化硅重量百分比为:

$$\frac{40 \times 3}{381 \times 2 + 40 \times 3} = \frac{120}{882} \approx 13.6\%$$

在使用硼砂加碳化硅的渗硼剂时,很容易出现无渗硼能力和坍塌底部有“沉渣”,这与使用的材料有关。一般说,使用工业用的硼砂即可,而碳化硅必须使用绿色纯洁的,粒度以 150~200 目的为好。黑色的碳化硅,无渗硼能力,不能使用。粒度在 100 目以下的很容易沉淀,常会误认为是渣滓捞去,且上、下层的渗硼能力有很大差别。粒度过细的配制时容易烧毁,在使用时渗硼能力的衰退也较快。

在硼砂加碳化硅为基础的配方中,由于加入材料的不同和数量的多少,都会出现不同的效果,详见表 2 各种渗硼剂性能的比较。

在硼砂加碳化硅的渗硼剂中,按计算,碳化硅含量当以 13.6% 的为最佳。实际上,我们将碳化硅的比例从 30% 逐次降低到 5%,做了多次试验,从渗层深度到实用效果上,反映出碳化硅含量降到 10%,与 30% 时大体相等,液体的流动性却提高了很多,使操作与清洗工作都简便了。

表2 渗硼剂的比较

编号	渗硼剂成分	渗硼能力	流动性	挥发性气体	衰退情况	清洗情况
1	70% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 30\% \text{SiC}$	强	差	无	良好	粘附多,清洗困难
2	80% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 20\% \text{SiC}$	强	较差	无	良好	粘附较多,清洗较难
3	90% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\% \text{SiC}$	见注	较好	无	良好	粘附较少,清洗较易
4	95% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\% \text{SiC}$	弱	好	无		粘附少,清洗容易
5	90% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\% \text{H}_2\text{O}$	较弱	较好	无		粘附较少,清洗较易
6	95% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\% \text{H}_2\text{O}$	弱	好	无		粘附少,清洗容易
7	70% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 20\% \text{NaCl} + 10\% \text{SiC}$	较弱	较好	有少量气体		粘附较少,清洗较易
8	70% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 23\% \text{NaCl} + 7\% \text{SiC}$	弱	好	气体增多		粘附少,清洗容易
9	65% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 20\% \text{BaCl}_2 + 15\% \text{SiC}$	较弱	较差	气体增多		粘附少,清洗容易
10	55% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\% \text{NaCl} + 10\% \text{BaCl}_2 + 10\% \text{SiC} + 5\% \text{Na}_2\text{SiF}_6$	较弱	好	气体严重对坩埚侵蚀较强		粘附少,清洗容易

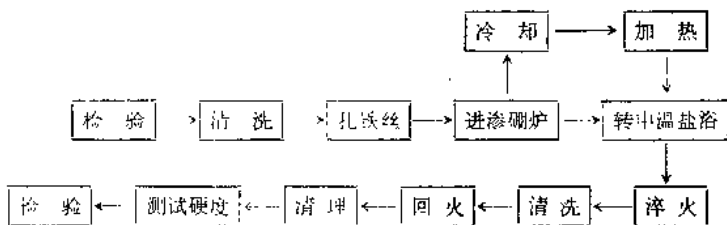
注: 1. 表2中渗硼能力的强弱是与表内编号3作比较而言, 编号3的渗硼能力见图2a, 编号2的渗硼能力见图2b、c。

2. 表内硼砂重量一律按未脱水前重量计算。

在以硼砂加碳化硅为基础的渗硼剂中，加进氯化盐的目的是为了提高液体的流动性，但会使渗硼能力减弱，因而不能在保持渗硼能力相等的情况下提高流动性。以等量的碳化硼代替碳化硅，渗硼能力并不提高。以氟化物代替部分的氯化盐，虽能在不降低渗硼能力下提高流动性，但气体严重，对坩埚侵蚀破坏较强，不利因素较多。

三、液体渗硼工艺的操作过程

1. 液体渗硼工艺流程



每道工序的要求如下：

(一) 检验

- (1) 火花核对钢种；
- (2) 查看金加工是否全部完成；
- (3) 精度与光洁度是否达到图纸要求。

(二) 清洗

- (1) 放入稀盐酸中浸蚀数秒钟；
- (2) 用冷水冲洗去酸；
- (3) 清洁模腔、小孔内油污，并揩干。

(三) 扎铁丝

- (1) 铁丝先经酸洗去锌，然后用水冲洗，揩干；
- (2) 结扎要注意到铁丝强度与模具重力平衡；

(3) 在深小孔内插入铁丝,要留下使用部位。

(四) 进渗硼炉

(1) 模具在 $900\sim 950^{\circ}\text{C}$ 时进炉;

(2) 待温度回升到符合渗硼规范时,计算保温时间。

(五) 冷却 对基体强度要求高的模具,先出炉不经盐炉清除渗硼剂,空冷正火,细化晶粒

(六) 加热 回到渗硼炉内加热,时间要比用盐浴加热的适当增长。

(七) 转中温盐浴

(1) 模具取出渗硼炉立即转入中温盐炉;

(2) 待模具表面渗硼剂溶去,取出清理小孔;

(3) 若温度低于钢的 A_{c1} 时,回盐炉加热后淬火。

(八) 淬火

(1) 经盐炉等温清除渗硼剂后,取出只许短暂预冷,时间长容易出现氧化,破坏光洁度;

(2) 根据不同钢种,选择冷却介质。

(九) 清洗

(1) 模具温度须在 50°C 以下时,放入沸腾的开水中煮洗 30~60 分钟;

(2) 不许浸在水中清洗过夜,以防锈蚀。

(十) 回火

(1) 低温回火视模体大小放在 $160\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的油炉中回火 1~3 小时;

(2) 补充回火根据要求另订。

(十一) 清理 拆除铁丝,揩清模面,清理模腔和小孔中残留的渗硼剂或氯化盐。

(十二) 测试硬度

- (1) 利用锋利部位刻划玻璃测试有无渗硼层;
- (2) 挑选适当部位用砂轮磨去表层, 用洛氏硬度计测量基体的 HRC 值。

(十三) 检验

- (1) 查看表面光洁度和有无其他缺陷;
- (2) 检验尺寸;
- (3) 符合要求者送交使用。

2. 渗硼炉设备

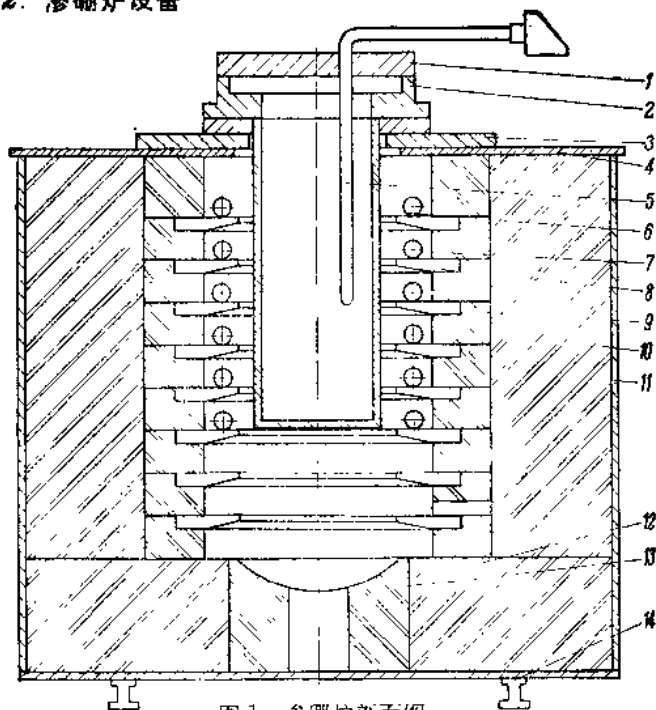


图1 渗硼炉剖面图

- 1—炉盖板; 2—支架底座; 3—垫圈; 4—炉面板; 5—热电偶;
6—不锈钢坩埚; 7—电热丝; 8—捆丝砖; 9—弧形砖; 10—保温砖;
11—炉壳; 12—耐火砖; 13—耐火砖底座; 14—工字铁

3. 液体渗硼剂的配制过程

将硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，先放入容器中，在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 的箱式电炉中除去分子中的结晶水。然后将已脱水的硼砂逐次少量地加入已升温到 800°C 以上的不锈钢坩锅中，待全部熔成液体后再将碳化硅逐次少量加入，并以金属棒不断搅拌，使之均匀后即可使用。

如将未经脱水的硼砂直接放入已升温到 800°C 以上的不锈钢坩锅中亦可，但要注意硼砂在熔化过程中有大量的水分，因气化蒸发而产生压力，使液面不断升高，容易结成硬块，处理时要小心，注意安全。待全部熔化后，亦可按前法逐次少量加入碳化硅。渗硼剂在使用过程中损耗掉的部分，按配方成分添补即可，无需定期全部更新。

4. 温度、时间与渗硼层深度的关系

图 2 是我们在生产中使用的两种配方，渗硼能力大致相等。用它来对几种常用的钢进行渗硼，其温度、时间与渗硼层深度的关系如下。

液体渗硼与其他的化学热处理相似，渗层的厚度要受到温度、时间、钢的化学成分和渗剂能力强弱等因素的影响。图 2 中 *a* 是以 $90\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\% \text{SiC}$ 成分的渗硼剂用相同的渗硼规范处理，因钢种含碳量和化学成分的不同，渗层厚度差别悬殊。以低碳钢 20 号渗层为最厚，高碳高铬钢 Cr12 为最薄，两者的厚度之差达三倍之多。碳素钢 20 号、45 号和 T8 随着含碳量的增加而渗层的厚度相应地减少，含碳量和合金元素都很高的 Cr12 的渗层厚度较碳钢或低合金钢 CrWMn 要薄得多。当然，不同的合金元素及其含量的多少对渗层厚度的影响是不一样的，这在后面还要谈到。

图 2 中 *b* 和 *c* 都是用 $80\% \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 20\% \text{SiC}$ 成分的渗

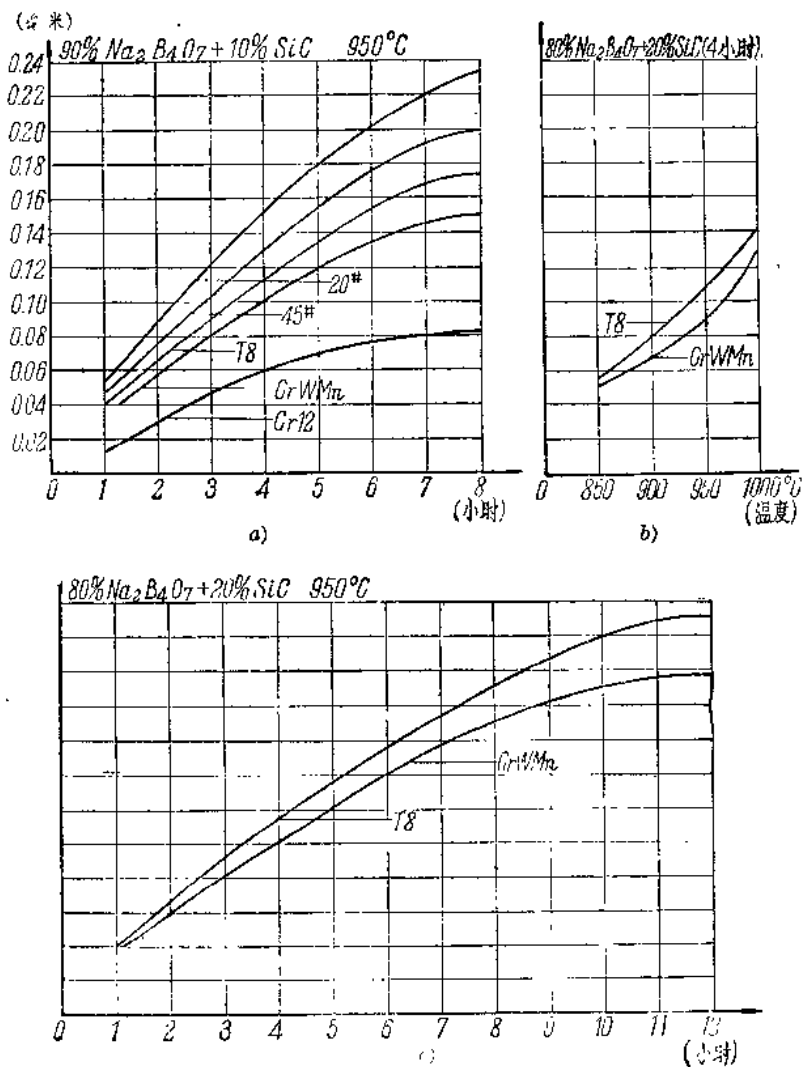


图2 温度、时间与渗硼层深度的关系

硼剂。 b 表示同一钢种在同一时间、不同温度下渗硼,从图线可以看出:渗层的厚度随着温度的升高成正比例的增加,且有更大的增加趋势。 c 是在相同的温度下渗硼,渗层厚度的增加则随着时间的延长而减慢。因此,温度、时间和钢种化学成分对渗层厚度都有各自不同的影响。

6. 渗硼前的准备工作和操作注意事项

(一)渗硼前的检验 渗硼是在模具完成切削加工后进行的,因此,模具在渗硼前必须进行检验,符合要求才能进行渗硼处理。检验时,查看模具加工是否全部完成,精度是否符合要求,特别是模具表面使用部位的光洁度是否良好。如有划伤或加工残留的痕迹,在渗硼前都应予以消除。否则,渗硼后会扩大成缺陷,甚至报废。有些模具在渗硼前经过热处理(如调质、经淬火及高温回火二次加热和冷却)以及磨削加工的影响,很容易给模具造成微细裂纹,在检查时又极难发现,渗硼后常因此扩大成宏观裂纹。对此必须采取措施或改进模具生产工艺过程,防止产生微细裂纹,以保证质量。

(二)渗硼前的清洗 熔融状态下的硼砂对金属表面有清洁作用,因此模具渗硼前的清洗工作,可以比氮化、渗铬的要求低些。为了保护渗硼剂不受污染和有效地渗硼,对模具表面、型腔和螺孔内的油污必须清理干净,并在稀盐酸中作短暂几秒钟的侵蚀,然后用水冲洗,并揩干净。

(三)结扎铁丝 悬挂在温度较高、保温时间较长的液体中进行渗硼的模具,因刚性下降、塑性增加,在结扎的铁丝又不能使其平衡的情况下,常由自身重力的作用引起畸变,甚至报废。为此,必须足够重视。还应注意结扎铁丝的强度,以防在渗硼过程中或在渗硼完成后提取模具时断掉。结扎铁丝时应注意避开使用部位,特别是锋利的刀口,必要时可用螺栓旋入螺孔内辅助

结扎，以防在模具上渗硼后留下伤痕。而结扎用的铁丝须经酸洗处理，除去表面的锌层，以减少模具因铁丝的覆盖而影响渗硼质量。

(四)对带有深小孔模具的处理方法 渗硼后残留在模具深小孔中的渗硼剂，最好趁热时清除，冷却后清除较困难，如果孔内壁光滑、又不太小，能在回火后用金属棒塞住孔口轻轻敲击排出渗硼剂。如果是螺孔或内壁粗糙且小的孔非但不能用清洗方法除去，即是用钻头钻取也很不易。我们对这样的深小孔处理办法是在结扎铁丝时先插入粗细适当的铁丝（或多股拧紧的），在渗硼后将模具立即转入中温盐浴炉中，等模具表面、型腔内的渗硼剂溶去，将插入深小孔内的铁丝最好向下抽出，让渗硼剂顺势流出，再回到盐浴炉中加热，并能继续清除孔内的渗硼剂。如果在渗硼前未插入铁丝的深小孔，可在模具从盐浴炉取出时用铁丝穿入孔内将渗硼剂排出。经盐浴炉清除和排除深小孔内渗硼剂处理的模具，淬火后清洗工作大体与盐浴炉淬火的模具清洗相同。流入盐浴炉中的渗硼剂能起脱氧作用，也很容易捞去渣滓。

(五)操作中几点注意事项 (1) 坩埚内液而不宜过高或过低，一般约为坩埚深度的五分之三，在进出炉工作完毕之后随手盖好，这样能提高液面温度，是改善液体的流动性、减少渗硼剂损耗的有效措施，且能便利进出炉操作。(2) 不要将几只体积大的模具同时进炉，这样会使温度急剧下降，将被夹在模具中间部分的渗硼剂凝固面粘结在一起，使一时操作困难。(3) 模具间应保持一定距离，避免因相互倾轧而造成变形、碰伤和渗硼层厚薄不匀等现象。(4) 被带出炉的渗硼剂，应注意保持清洁，尽量回用，但不能为了要节约渗硼剂，在模具出炉时从表面上刮取，这样会严重破坏模具的光洁度，造成不良后果。

四、渗硼及淬火后模具的变形问题

多数模具在渗硼后,须经淬火,硬化基体组织,这会带来一定程度的变形,但决不能因此而放松对减少变形工作的努力,我们应根据渗硼模具使用的要求,将模具变形缩小到允许范围以内。在试验渗硼工艺过程中,我们对变形问题比较重视,也取得了一些进展。现根据我们在工作中碰到的问题,谈一些粗浅的看法:

1. 不同规范的影响

渗硼后模具变形量的大小与渗硼规范有关,随着时间的增长和温度的升高,变形量亦在对应地增大。例如:以相同的渗硼剂对同一类型及尺寸的模具进行渗硼,时间长的比时间短的变形大些;温度高的又要比温度低的变形大些,这是符合化学热处理一般变形规律的。从归纳渗硼模具变形情况来看:用 900°C 渗硼后的变形要比 950°C 的小些,采用 1000°C 渗硼的变形又会比 950°C 的大些。如在相同温度下渗硼的模具 1~2 小时的变形要比 3~4 小时的小些,采用低温短时,如 900°C 、1 小时渗硼的模具其变形量的大小常与一般淬火后的变形无多大差别。

2. 不同钢种的影响

模具渗硼后变形量的大小,除与渗硼规范有关外,不同的钢种对变形有明显的差别。以微变形著称常被用来制造精密模具的 CrWMn 钢,经渗硼后由于体积胀大倾向明显,所引起的变形较大,T8 钢就较小,而 45 号钢又比 T8 小些。以实体型为例,45 号钢渗硼后经空冷至室温体积胀大微小,如有型腔的凹模外部胀大很少,型腔常出现收缩与 CrWMn 钢模腔明显地胀大相反。Cr12 类型钢在接近 950°C 渗硼后体积略有胀大倾

向,若用 1000°C 渗硼后体积就会缩小,变形的方向相反。从这现象表明引起变形的原因除与渗硼层的出现有关外,尚与各种钢自 950°C 左右的高温空冷后所得到不同组织的比容大小有关。

3. 几何形状与模体尺寸的影响

以有型腔的 CrWMn 钢模具为例,渗硼后变形量的大小与型腔尺寸对壁厚之比大小有关。若外部尺寸相同,渗硼后壁厚的与壁薄的外部胀大量相差不多,壁厚的常略大些,但型腔的胀大则随着壁厚的增加而减小。当壁厚在不同方向上对应地大于或等于型腔尺寸的 2 倍时,型腔的胀率就会显著地减小了,有时出现不胀或稍胀。这并不只是指形状简单的模具,对形状复杂的情况也类似。模体尺寸大的变形亦要对应地增大些。

4. 淬火、预先热处理和二次渗硼及淬火影响

淬火能使带型腔的 CrWMn 钢的模具,在渗硼时已胀大了的基础上又要胀大些,且型腔的胀大要比外部明显。T8 钢淬火在渗硼时胀大的基础上会出现型腔和外部同时胀大或缩小,但胀缩量不大且与冷却碱槽性能有关;而 45 号钢更趋向缩小。Cr12 类型钢种的淬火体积的胀缩和变形方向象渗硼时一样与温度有关。除个别情况外,现在我们对渗后的模具,已不再先经空冷而直接转入盐浴,除去渗硼剂和达到分级冷却,这比在高温下直接淬火的变形要小些。

预先热处理,如先经正火、调质或去应力退火后再渗硼,在减小变形问题上能起一些作用,但并不超越渗硼规范、钢种和几何形状的影响。其中以调质的能使渗硼后的变形减少略明显些。但因工艺繁复,且易造成微细裂纹,若要采用时须多加注意。二次渗硼的模具(即使用后经退火修复后再渗

硼)变形情况仍受规范、钢种等因素的支配。二次及以后渗硼的模具,表面容易产生龟裂现象,渗硼时的温度、时间宜采用下限。

综合上述情况来看,在模具上获得了渗硼层,固然是引起体积变化的一个因素,但不是唯一的因素。例如,Gr12钢种在渗硼时温度高的渗硼层应厚一些,体积反而趋向缩小;温度低的体积趋向胀大。T8钢与CrWMn钢在相同的规范下,经渗硼并各自淬火后,T8钢的体积胀大要比CrWMn钢的小些;CrWMn钢自身虽经相同规范渗硼,但也可由于选用不同的淬火工艺,变形量的大小也不同。这些情况都说明虽经相同规范渗硼,在淬火后变形量的大小及方向与渗硼后经空冷下来的情况有相似之处,即在很大程度上与淬火后所得到的基体组织与原始组织的比容之差有关。因而,对进一步缩小模具渗硼后的变形问题就大有周旋余地了。

渗硼后的模具硬度高、耐磨性好,能够延长模具的使用寿命,这是基本的方面;同时,也带来一些不良的因素,如基体组织的粗大和表面可能出现一定程度的脆性等,这就需进一步加以克服。

在进行渗硼工作的最初时,试样渗硼后的表面脆性和变形都较大,随着变更渗硼剂的成分、选用渗硼规范和改进操作方法等能使模具的渗硼后脆性和变形获得不断地下降。渗硼层的脆性已基本克服,部分模具的变形亦已与淬火的无多大差别。这里谈到的只是基本的,部分地解决了一些问题,随着生产的发展和需要,今后必然地还会出现新的问题,这有待于今后逐步地加以解决。

现将我们在不同时期的试样和模具的变形情况列于表3。