

《机电技术简报》增刊之一

对粉末渗硼法及其渗层组织 特征的研究

邵 会 孟

沈 阳 机 电 学 院

沈阳市总工会群众技术协作委员会热处理专业组

沈阳市机电工业局技术情报站



对粉末渗硼法及其渗层组织特征的研究

渗硼处理对提高某些金属尤其是钢材料的表面硬度、耐磨性、抗蚀性能和耐热性等有着极为显著的效果,因此近些年许多国家对渗硼做了相当多的研究,并使之在实际生产上得到日益广泛地应用。^{〔1〕-〔4〕〔10〕〔17〕〔18〕}

到目前为止渗硼法大致可分为如下四种:

- 1、固体法(又可分为膏剂法和粉末法);
- 2、液体法;
- 3、电解法;
- 4、气体法。

这几种方法虽都是行之有效的渗硼法,但却是各有千秋的。例如气体法,渗层质量比较好、渗层组织易于控制、渗后表面光洁毋须清理。但渗剂(B_2H_6 、 BF_3 、 $(CH_3)_3B$ 等)来源比较困难,且有遇湿分解、有毒、易爆炸、不易管理和控制等问题,因此工业上基本未加以应用,只停留在实验室水平上。^{〔1〕〔2〕}液体法,渗剂来源方便成本低廉,然而盐浴粘稠流动性不好、处理温度高、盐浴老化变质快、渗层质量不稳定、渗后粘盐严重且不易清理、坩埚损坏很快等,因此影响了它的进一步推广和使用。电解法是用硼砂浴,在工件和电极间通以直流电,使之电解出硼以达到渗硼目的。因此可以通过电流大小对渗硼速度和渗层组织加以控制,渗层质量比较好,但设备复杂又须保护气氛、工件清理仍是问题,因此工业上应用的也不算多。固体法中的膏剂法,只须把调配好的膏状渗剂涂覆于工件欲渗之部位装箱加热或高频加热即可^{〔3〕}。但渗层质量不易控制、渗后表面粗糙化、只适宜于单件小量生产。粉末法是把工件埋入充满渗剂的箱或罐中加盖密封(不密封亦可)放入炉中加热即可。此法简单易行、不需特殊设备,极适宜于普遍推广。但在很长一段时间内,由于对其处理温度高、时间长、渗层质量无法加以控制等问题未能解决,因此工业上应用的不多。不过最近西德和日本等又重新对它很感兴趣,做了一些研究工作^{〔4〕〔5〕},是由于在渗剂中引入了氟硼酸钾(或钠) [KBF_4 (或 $NaBF_4$)] 之后使渗入温度和时间明显降低,甚至在相变点A点以下的温度亦能产生明显的渗入作用,然而对 KBF_4 在渗剂中究竟起什么作用,发生渗硼作用的机理如何,虽也有过探讨^{〔6〕〔9〕}。但尚有许多问题没有搞清楚,缺乏系统的理论剖析,而一些公布于世的所谓“最佳渗剂配方”又都没有可靠的理论依据。为了进一步搞清 KBF_4 等渗剂成分的具体作用,完善粉末法渗硼机理,以使这种比较古老而又简单易行的工艺方法在工业上获得广泛应用创造条件,我们曾对粉末法渗硼做了一些研究工作,现在把我们的研究结果介绍出来,供大家参考。

一、试验条件与试验方法

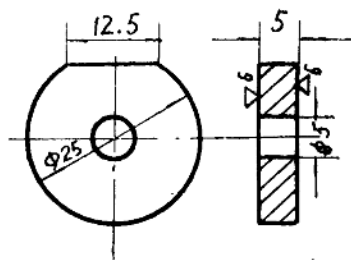


图1 试样形状及尺寸

1、试样的材质及尺寸:

在本试验中用到的钢种有: A₃、45^{*}、T8、T10、40Cr、9CrSi、GCr15、Cr12MoV、W18Cr4V等。

试样的形状及其尺寸如图1所示。

2、渗剂原料:

KBF₄、B₄C、H₃BO₃、Na₂B₄O₇、Al₂O₃、MgO等为化学纯试剂。纯Si为单晶硅碎片并粉碎成80~100目粉剂, Fe—B(硼铁)、Fe—Si(硅铁)、Fe—M(锰铁)、Cr、海绵Ti、SiC、SiO₂、木炭为工业纯, 并粉碎成80~100目粉剂。

3、渗硼器具:

用低碳钢管焊制成的 $\phi 50 \times 100$ 钢罐。

4、加热设备:

3千瓦实验用箱式电炉, 在大气中加热。

5、试验方法:

把事先粉碎好的各种不同种类的渗剂原料分别按一定重量百分比混匀装入钢罐中并把试样埋入加盖密封, 然后放进加热到指定温度的炉中, 到温后计算保温时间, 到时后连罐取出空冷至室温开罐取样。把同样材质、同样处理规范的渗后试样三个为一组串到一起用螺栓夹紧(尽量使中间无缝隙)。再把缺口处磨掉2毫米以上制备成金相试样, 腐蚀剂采用HNO₃酒精溶液、P、P、P试剂(1克黄血盐、10克赤血盐、30克苛性钾、100毫升水)。对浸蚀合格的试样做金相观察、显微硬度和层深测取, 并对个别试样做了电子探针分析。

二、试验结果与分析

(一) 试验结果:

我们曾做了五、六十炉次不同规范的试验, 现将与本文有关部分的试验数据分别列为表1、2、3、3、4。其中表1为以A₃钢为试样, 以KBF₄+SiC为渗剂, 于不同温度下处理时的试验结果。表2为以A₃钢为试样, 以10%KBF₄+90%B₄C、Fe—B、Fe—Mn、Fe—Si、纯Si、纯Cr、Al₂O₃、SiO₂、海绵Ti、MgO木炭等为渗剂的试验结果。表3为以A₃钢为试样, 以5~10%KBF₄+SiC+不同含量的B₄C、Fe—B、硼酸、硼砂、铬、Fe—Mn等为渗剂的试验结果。表4为以其他钢材为试样的部分试验结果。

(二) 试验结果的分析与讨论

1、KBF₄+SiC渗剂

对于这种简单渗剂, 只要KBF₄的含量大于7%, 在800℃左右处理时便会发生明显的渗硼效应。其渗硼层组织则如照片1所示, 基本上为针齿状单相Fe₂B。渗层的硬度为Hv1200~1400, 渗层深度将因渗剂成分和处理工艺不同而相异, 大致在10~80μ范围内被动(具体情况见表1)。

其渗层的组织形态与KBF₄的含量有很密切的关系。当KBF₄的含量<7%时极易出现所谓的“反常组织”, 并且含量愈低愈严重。这种组织如照片2所示, 即为孔斯特等人所提出的12种类型渗硼组织形态中的K型组织。

在850℃的处理温度下, 当KBF₄的含量>7%时基本上是正常的针齿状或梳齿状渗

表 1

序 号	钢 种	渗剂成份 (重量%)	处理 温度 °C	处理 时间 (小时)	渗层深度 (μ)	渗 层 组 织 特 点	备 注
1	A ₃	2%KBF ₄ + 98%SiC	850°C	4	20 μ 渗Si层内侧面有5~6 μ 大小Fe ₂ B相	K型反常组织、在渗Si层内侧面有断续小齿状的Fe ₂ B相	K型组织
2	A ₃	5%KBF ₄ + 95%SiC	850°C	4	在40 μ 渗Si层内侧面有10 μ 深的Fe ₂ B相	在渗Si层内侧面有呈齿状的连续分布的Fe ₂ B相	K型组织
3	A ₃	7%KBF ₄ + 93%SiC	850°C	4	10~20	单相Fe ₂ B相呈针齿状, 个别试样有K型反常组织	K型组织
4	A ₃	10%KBF ₄ + 90%SiC	850°C	4	40~50	梳齿状单相Fe ₂ B, 个别试样局部有连续的针齿状Fe ₂ B相	
5	A ₃	15%KBF ₄ + 85%SiC	850°C	4	50~65	梳齿状单相Fe ₂ B, 极个别试样局部有不甚连的针齿状Fe ₂ B相	
6	A ₃	20%KBF ₄ + 80%SiC	850°C	4	60~86	梳齿状单相Fe ₂ B, 但有渗层深度各处不均匀现象	渗后渗剂粘 结严重
7	A ₃	10%KBF ₄ + 90%SiC	700°C	4	4	已看不出硼化物的形态, 用HNO ₃ 酒精浸蚀时只能看到一条4 μ 左右白亮层	
8	A ₃	10%KBF ₄ + 90%SiC	750°C	4	20~30	细小芒刺状Fe ₂ B相	
9	A ₃	10%KBF ₄ + 90%SiC	800°C	4	35~40	芒刺状Fe ₂ B相, 渗层比较均匀	
10	A ₃	10%KBF ₄ + 90%SiC	930°C	4	80 μ 硼化层 + 70 μ 渗Si层	Fe ₂ B相针齿明显粗化并不连续。表面为均匀连续的渗Si层	K型组织
11	A ₃	10%KBF ₄ + 90%SiC (旧渗剂)	850°C	4		出现K型组织	旧渗剂使用 次数愈多反常 组织愈严重

表 2

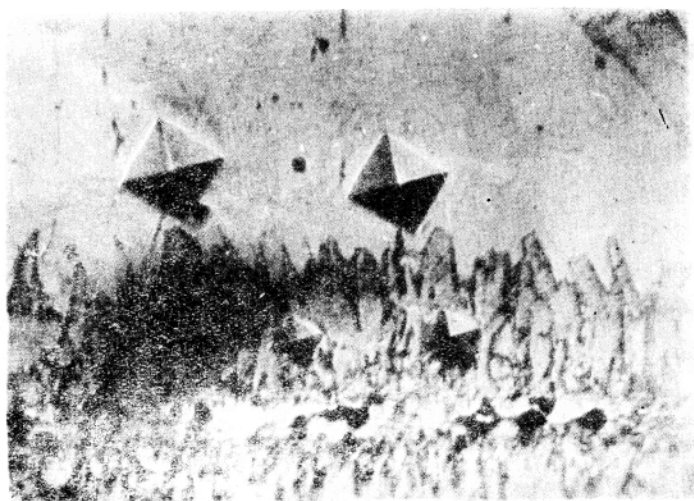
序号	钢种	渗剂成分 (重量%)	处理温度 ℃	处理时间 (小时)	渗层深度 (μ)	渗层组织特点	备注
1	A ₃	10%KBF ₄ + 90%B ₄ C	850℃	4	120~130	梳齿状FeB + Fe ₂ B相	所用Fe—B 含B为14%
2	A ₃	10%KBF ₄ + 90%Fe—B (硼铁)	850℃	4	100~110	梳齿状单相Fe ₂ B相	晶粒粗化区 约为0.65mm
3	A ₃	10%KBF ₄ + 90%Fe—Mn (锰铁)	850℃	4	12μ 渗锰层, 10μ 硼化物	K型反常组织最表面为渗锰层, 其内有 不连续的齿状硼化物, 过渡层晶粒明显粗 化	渗硅层内的 孔洞较少
4	A ₃	10%KBF ₄ + 90%Si (单 晶硅)	850℃	4	0.9mm (渗硅 层)	在整个渗Si层内有点状或蝌蚪状的硼化 物, 尤其距基体交界处20~30μ附近明显增 多	渗硅层内的 孔洞严重
5	A ₃	10%KBF ₄ + 90%Fe—Si (硅铁)	850℃	4	0.3~0.4mm (渗硅层)	在渗Si层与基体交界处有孤立的齿状硼 化物, 其余部位为粒状硼化物	无渗硼效应 只有渗铬效应
6	A ₃	10%KBF ₄ + 90%Cr	920℃	4	4~5 (渗铬层)	在渗层中看不到硼化物, 只有一层均匀 带状的渗铬层	
7	A ₃	10%KBF ₄ + 90%Al ₂ O ₃	850℃	4		无渗硼现象, 只有很厚的氧化层	
8	A ₃	10%KBF ₄ + 90%SiO ₂	850℃	4		"	
9	A ₃	10%KBF ₄ + 90%MgO	850℃	4		"	
10	A ₃	10%KBF ₄ + 90%木炭	850℃	4		无渗硼现象, 也无氧化现象	
11	A ₃	20%KBF ₄ + 80%Ti	900℃	4	10~20	表面上, 只有一层均匀分布的白亮层, 看不到硼化物形态, 该层非常硬可在玻璃 上划痕。其主要是由TiC构成。	无渗硼效应 只有渗钛效应

表 3

序号	钢种	渗剂成分 (重量%)	处理温度 (°C)	处理时间 (小时)	渗层深度 (μ)	渗层组织特点	备 注
1	A ₃	10%KBF ₄ + 10%B ₄ C + 80%SiC	850°C	4	160~170	梳齿状FeB + Fe ₂ B	
2	A ₃	10%KBF ₄ + 5%B ₄ C + 85%SiC	850°C	4	160~170	"	
3	A ₃	10%KBF ₄ + 2%B ₄ C + 88%SiC	850°C	4	110~120	梳齿状单相Fe ₂ B	
4	A ₃	5%KBF ₄ + 5%B ₄ C + 90%SiC	850°C	4	160~170	梳齿状FeB + Fe ₂ B	
5	A ₃	5%KBF ₄ + 2%B ₄ C + 93%SiC	850°C	4	110~120	梳齿状单相Fe ₂ B	
6	A ₃	5%KBF ₄ + 5%B ₄ C + 90%SiC	900	4	180~200	梳齿状FeB + Fe ₂ B	
7	A ₃	5%KBF ₄ + 5%B ₄ C + 90%SiC	800	4	70~80	梳齿状FeB + Fe ₂ B	
8	A ₃	5%KBF ₄ + 5%B ₄ C + 90%SiC	750	4	30~40	细小的梳齿状Fe ₂ B相	
9	A ₃	5%KBF ₄ + 5%B ₄ C + 90%SiC	700	4	10~20	细小的梳齿状Fe ₂ B相, 试样侧面渗层深	
10	A ₃	10%KBF ₄ + 10%Fe-B + 80%SiC	850	4	80~90	梳齿状单相Fe ₂ B	Fe-B 含B 14%
11	A ₃	10%KBF ₄ + 15%Fe-B + 75%SiC	850	4	90~100	"	"
12	A ₃	10%KBF ₄ + 20%Fe-B + 70%SiC	850	4	95~105	"	"
13	A ₃	10%KBF ₄ + 40%Fe-B + 50%SiC	850	4	95~105	"	"
14	A ₃	10%KBF ₄ + 10%Fe-Mn + 80%SiC	850	4	16~50	渗层不匀, 有的试样局部有 4 μ 左右渗层, 其内硼化物呈不连续针齿状。	渗后渗剂松散
15	A ₃	10%KBF ₄ + 10%H ₃ BO ₃ + 80%SiC	850	4	50~80	渗层不匀, 单相Fe ₂ B呈稀疏针齿状	
16	A ₃	10%KBF ₄ + 10%Na ₂ B ₄ O ₇ + 80%SiC	850	4	~50	梳齿状Fe ₂ B相	渗剂粘使严重
17	A ₃	10%KBF ₄ + 40%Cr + 50%SiC	850	4	40~80	渗层厚薄不匀, 局部渗 Cr 处无硼化物	
18	A ₃	5%KBF ₄ + 5%B ₄ C + 10%Fe-Mn + 80%SiC	850	4	160~170	梳齿状 FeB + Fe ₂ B	渗后渗剂松散

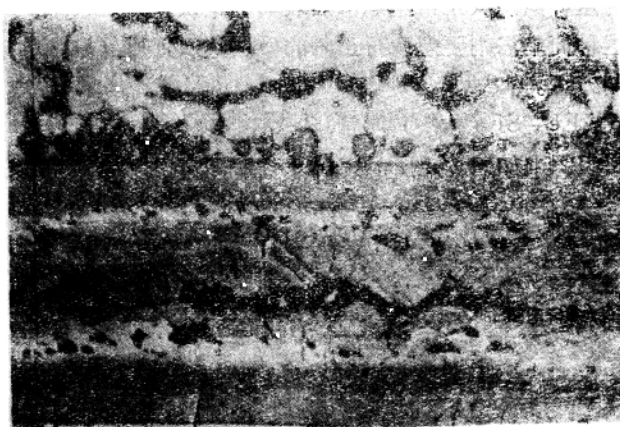
表 4

序 号	钢 种	渗剂成份 (重量%)	处理 温度 (°C)	处理 时间 (小时)	渗层深度 (μ)	渗 层 组 织 特 点	备 注
1	45 [*]	10%KBF ₄ + 90%SiC	850	4	40~50	针齿状单相 Fe ₂ B	
2	45 [*]	10%KBF ₄ + 15%Fe-B + 75%SiC	870	4	100~120	梳齿状单相 Fe ₂ B	Fe-B含硼14%
3	45 [*]	5%KBF ₄ + 5%B ₄ C + 90%SiC	850	4	160~170	梳齿状 FeB + Fe ₂ B + 网状碳化物	
4	45 [*]	5%KBF ₄ + 5%B ₄ C + 10%Fe-Mn + 80%SiC	850	4	160~170	"	渗后渗剂松散
5	40Cr	5%KBF ₄ + 5%B ₄ C + 10%Fe-Mn + 80%SiC	850	4	150~160	梳齿状FeB + Fe ₂ B + 更明显的网状碳化物	"
6	T 10	10%KBF ₄ + 15%Fe-B + 75%SiC	850	4	~50	针齿状 Fe ₂ B + 块状碳化物	
7	T 10	5%KBF ₄ + 5%B ₄ C + 90%SiC	850	4	60~80	梳齿状 FeB + Fe ₂ B + 块状碳化物	
8	9CrSi	10%KBF ₄ + 15%Fe-B + 75%SiC	860	4	~60	单相乳突状 Fe ₂ B, 齿顶与齿间有粒状碳 化物和块状相 $\propto$ 相	
9	Cr12MoV	5%KBF ₄ + 5%B ₄ C + 10%Fe-Mn + 80%SiC	900	4	~86	FeB + Fe ₂ B, 在碳化物中 残存有 大块状 和粗粒状碳化物, 碳化物不能被P.P.P染色	
10	W18Cr4V	5%KBF ₄ + 5%B ₄ C + 10%Fe-Mn + 80%SiC	900	4	40~50	FeB + Fe ₂ B, 在碳化物中残有 多量的 碳 化物, 其碳化物能为P.P.P染色。但在过 层中尚存在细小的点状的白亮相	



照片 1 渗硼组织

材质：45# 钢 渗剂：10%KBF₄+90%SiC
 处理温度：860℃ 时间：5 小时，
 腐蚀剂：P.P.P. 放大倍数：400×

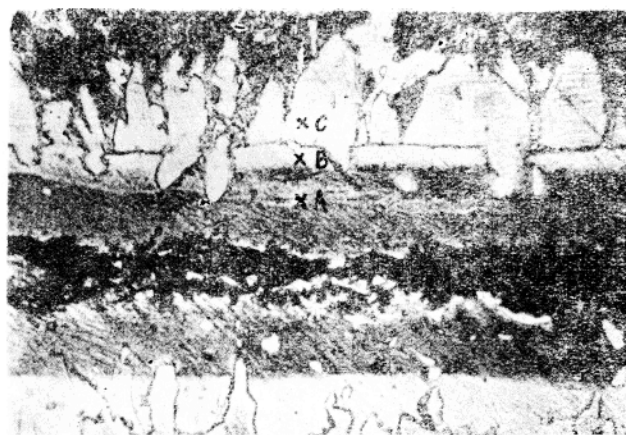


照片 2 渗硼中的反常组织

材质：A。 渗剂：2%KBF₄+98%SiC 处理温
 度：850℃ 处理时间：4 小时 放大率800×

硼组织。并随着KBF₄的含量增加层深增加，但>20%以后渗硼作用有所下降，层深明显下降、渗层的不均匀性加剧，渗后渗剂粘结严重、试样也往往出现腐蚀斑点。这可能是由于KBF₄量太多使渗剂粘结透气性不佳所致。

如将 KBF_4 固定在10%，当渗入温度变化时，渗层组织亦将发生明显的变化。当渗入温度在 700°C 以下时，基本上看不到硼化物的组织形态。 $>750^\circ\text{C}$ 便出现细小的针齿状 Fe_2B 相，随着温度的升高，针齿变得粗大，层深明显增加。但当温度 $>880^\circ\text{C}$ 时，则又将出现如照片3所示那样的反常组织。这种变质层仍属于K型组织，只不过更粗大些罢了。



照片3 温度高所造成的反常组织

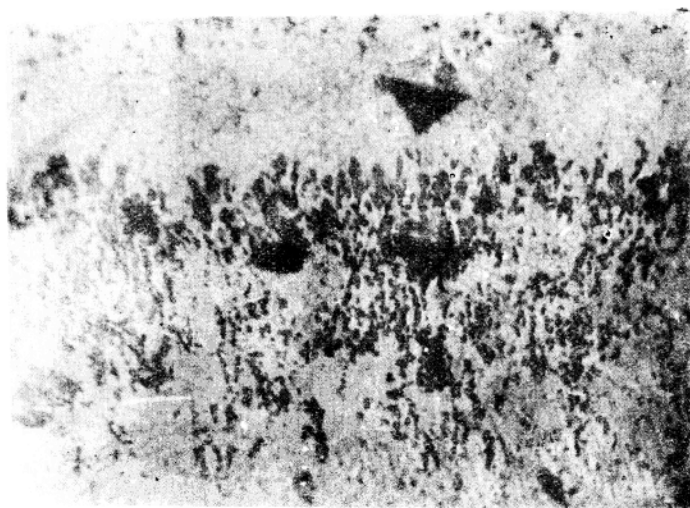
材质：A₃ 渗剂：10% KBF_4 +90% SiC
处理温度： 930°C 处理时间：4小时
腐蚀剂： HNO_3 酒精+P.P.P. 放大率：400×

这类反常的K型组织不仅在 KBF_4 含量 $<7\%$ 或处理温度高时容易产生，就是在10% KBF_4 于 850°C 的处理条件下，处于渗硼容器上部封口处的试样有时也能发现，另外在渗后的试样上凡是出现了银白色的亮斑亦为这种组织（正常组织渗后表面为银灰色）。

由此可见对于这种简单渗剂要想取得正常的渗层组织，对其渗剂的成分百分比和处理温度必须严加控制方可。

2、 KBF_4 +Si或Fe—Si（硅铁）渗剂

这种渗剂的渗层组织则如照片4所示，虽也有渗硼作用，但却基本以渗硅为主，当



照片4 KBF_4 +Si
的渗层组织

材质：45# 钢
渗剂：10% KBF_4
+90%Si
处理温度： 850°C
处理时间：4小时
腐蚀剂： HNO_3 酒精+P.P.P.
放大率：400×

以10% KBF_4 +90%Si为渗剂在850℃只是处理4小时便得到0.6~0.8毫米的硅、硼共渗层。照片上的白色基底为含有硅的 α 相，棕黄色蝌蚪状的相为 Fe_2B 相。可见这种渗剂具有强烈的硅、硼共渗性能，已无法作单纯渗硼剂使用。

KBF_4 +Fe-Si渗剂也具有 KBF_4 +Si渗剂同样的作用，只不过渗层比之稍浅、硼化物比例稍多、渗层孔洞严重而已。

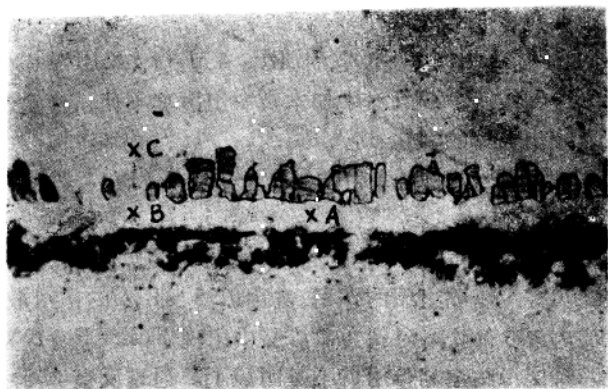
3、 KBF_4 + B_4C 和 KBF_4 +Fe-B（硼铁）渗剂。

这二种渗剂都具有比较强烈的渗硼能力，并能取得正常的渗硼组织，渗层的深度亦可达到实用程度（ $>100\mu$ ）。其中 KBF_4 + B_4C 渗剂的渗硼能力更强些，不仅渗层较深而且出现较多的含硼量高的FeB相。

采用 KBF_4 +Fe-B渗剂，渗硼后渗层的深浅和是否出现FeB相与所用Fe-B含硼量和有害杂质硅、铝含量多少有直接关系。当含硼量 $<16\%$ 时，只会产生 Fe_2B 单相，只有含硼量 $>16\%$ 时才出现FeB相。当硅、铝含量 $>4\%$ 以上时，不仅影响到层深，同时有出现反常组织的可能。

4、 KBF_4 +Fe-Mn（锰铁）和 KBF_4 +Cr或 KBF_4 +Fe—Cr（铬铁）以及 KBF_4 +Ti渗剂。

对于 KBF_4 +Fe—Mn渗剂也具有一定的渗硼能力不过渗层组织却是K型反常组织。如照片5所示最表面的白亮层为渗锰层，在其与基体的交界处那些不连续的犬齿状的相才是硼化物。由此可见这种渗剂具有Mn—B共渗性质。也无法单纯作渗硼剂用。



照片5 KBF_4 +Fe—Mn渗剂渗层组织

材质： A_3 钢 渗剂：10% KBF_4 +90%Fe—Mn

温度：850℃ 时间：4小时 蚀剂：P.P.P.

放大率：800×

对于 KBF_4 +Cr，（或Fe—Cr合金）渗剂，则只能在表面上形成一层4~5 μ 的渗铬层（见照片6）。根本看不到硼化物的痕迹。可见这类渗剂只有渗铬作用而无渗硼效应。

KBF_4 +Ti（海绵钛）渗剂，与 KBF_4 +Cr渗剂相似，只能在表面上形成一连续的



照片6 $\text{KBF}_4 + \text{Cr}$ 渗剂的渗层组织

材质: A_3 渗剂: $10\% \text{KBF}_4 + 90\% \text{Cr}$ 处理工艺: $850^\circ\text{C} \times 4$ 小时
 蚀剂: FeCl_3 盐酸水溶液 放大率: $800\times$

渗钛层, 也无渗硼效应。所形成的渗钛层虽然很薄, 但却非常硬, 能在玻璃上划痕。由此可推测该渗钛层主要是由 TiC 构成。

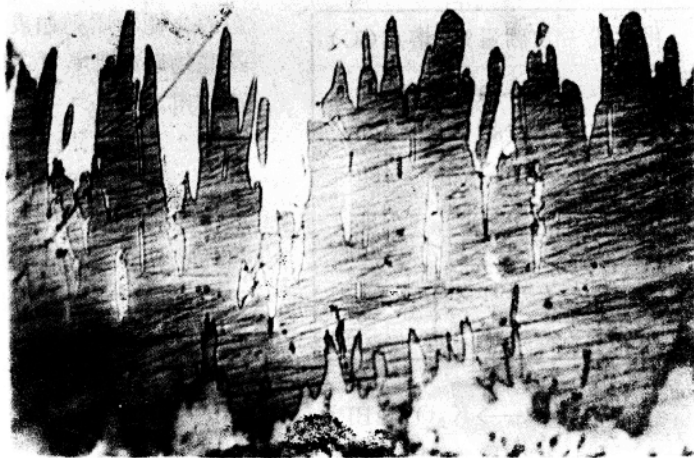
5、 $\text{KBF}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KBF}_4 + \text{SiO}_2$ 、 $\text{KBF}_4 + \text{MgO}$ 、 $\text{KBF}_4 +$ 木炭 渗剂

这几种渗剂皆无渗硼作用, 并且除了加木炭一组渗剂不使试样发生氧化外, 其他几种都能使试样表面形成比较厚的氧化物层。

6、在 $\text{KBF}_4 + \text{SiC}$ 渗剂基础上添加 B_4C 、 Fe-B 、 H_3BO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Fe-Mn 、 Cr 等所组成的渗剂。

在简单渗剂 $\text{KBF}_4 + \text{SiC}$ 中添加一定量的 B_4C 、 Fe-B 、 H_3BO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 具有不同程度地增加层深和稳定渗硼组织的作用。其中以添加 B_4C 的作用最强, 只须 $2\% \text{B}_4\text{C}$ 便会使层深明显增加, $> 5\% \text{B}_4\text{C}$ 时就会使渗层中出现 $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ 双相组织。当再进一步增加其含量时, 对层深的增加作用就不甚明显了。通过反复实验发现 $5\% \text{KBF}_4 + 5\% \text{B}_4\text{C} + 90\% \text{SiC}$ 是这类渗剂能取得层深最厚, 而 KBF_4 和 B_4C 用量又最少的较好配方 (渗层组织见照片7) 这一配方具有在不添加任何其他成分条件下可连续使用多次, 还保有效能的特点。

添加 Fe-B 也能比较显著地增加渗硼能力。但是, 像前面指出的那样, 其渗硼能力的大小尚取决于 Fe-B 的含硼量和有害杂质硅、铝、钛等的含量。含硼量愈多, 渗硼能力愈大。当含硼量 $< 16\%$ 时无论添加多少, 这种 Fe-B 也只能形成 Fe_2B 单相。而有害杂质含量多时不仅影响层深, 还易于出现反常组织。添加 Fe-B 的渗剂, 当 Fe-B 的含量 $> 20\%$ 以后对渗硼能力的提高作用已微乎其微了, 然而却会使渗剂烧结现象趋于严重。因此妄图用增加 Fe-B 比例的办法去提高这类渗剂的渗硼能力, 就不一定有利。另



照片7 $\text{KBF}_4 + \text{B}_4\text{C} + \text{SiC}$ 渗层组织

材质: 45# 钢 渗剂: 5 % KBF_4 + 5 % B_4C + 90 % SiC

处理工艺: $900^\circ\text{C} \times 4$ 小时 腐蚀剂: P.P.P.

放大率: $400\times$

外这种渗剂另一弱点是重复使用性能较差^[15]。

添加硼酸 (H_3BO_3) 或硼酐 (无水硼酸 B_2O_3) 也具有一定的增加渗硼能力的作用。添加 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 对层深的增加作用不大, 但却会加重渗剂烧结。因此 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 并不是很理想的添加剂。

添加 Fe—Mn 虽不具有多大的促进渗硼的作用, 但却会有有效地使渗剂松散化, 这对粉末渗硼而言则也是个可取之处。至于为什么 Fe—Mn 会有这种作用却是个谜。

添加铬也并不具有促渗作用, 而且含量多时易造成渗层各处厚薄不均, 甚至会出现局部渗铬而使该处根本无硼化物。

三、对粉末法渗硼机理及其渗层组织的探讨

(一) 粉末法渗硼机理

1、粉末法渗硼剂中各组元成份的作用

关于渗剂中各种成份的作用, 一般都认为 B_4C 、Fe—B、元定形 (非晶质) 硼等为供硼剂, KBF_4 、 NaBF_4 、 NH_4Cl 、 Na_2CO_3 等为活化剂, SiC 、 Al_2O_3 、木炭等为填充剂。但通过我们的反复实验发现: 其对某些成份尤其是对 KBF_4 (或 NaBF_4) 的看法是不完全对的。对于简单渗剂 $\text{KBF}_4 + \text{SiC}$ 而言已具有相当可观的渗硼能力了, 而其中的 SiC 根本就不会含硼, 这只能说明 KBF_4 不单单是个活化剂而同时又是供硼源。否则这种渗剂居然能产生渗硼作用就无法解释了。而对 SiC 也不能只是简单地认定它就是单纯的填充剂, 它还起着一定的促渗作用, 不然 $\text{KBF}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 或 MgO 等渗剂不具有渗硼作用又做何解释呢? 表 2 中的试验结果已清楚地表明: 只有 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 等才能说它是单纯的填充剂, 而 SiC 应既是填充剂又是促渗剂。

表5 固体渗硼供硼剂

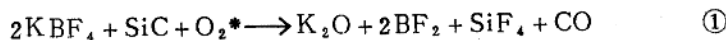
品 名	化学式	含硼量%	熔点(℃)
非晶质硼	B	95~97	2050
碳化硼	B ₄ C	78	2450
硼 酐	B ₂ O ₃	37	450
硼 铁	Fe-B	17~23	—
无水硼砂	Na ₂ B ₄ O ₇	20	740
氟硼酸钠	NaBF ₄	10	} 分 解
氟硼酸钾	KBF ₄	7.8	

对于粉末法渗硼可能作为供硼源的含硼物质列如表5。实验证明这些物质确都具有不同程度的这方面作用。

2、粉末法渗硼机理

上述渗剂组元之间又是通过什么样的具体反应机构而产生渗硼作用的呢？根据我们反复实验结果和参考文献⁽¹⁾⁽²⁾，初步认为是通过下述反应而实现的。

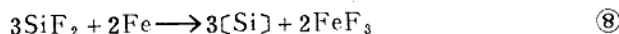
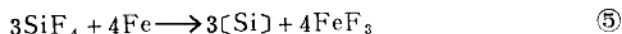
对于KBF₄+SiC渗剂：



(2) (3) (4) 反应式中析出的初生原子态的硼都应具有渗入作用。但其中(3)

(4) 反应只能在渗硼初期与工件表面的Fe起置换反应，一旦表面形成了连续的硼化物层之后，由于无法与铁直接作用而失去渗硼作用。其中反应式(2)，因为它是由BF₂本身分解而析生初生态的硼，因之是始终起作用的因素。这与单纯用CrCl₃气体渗铬往往达不到渗铬目的，而用CrCl₂却能很好地实现渗铬的道理是一样的。否则若以(3) (4) 反应为主渗后试样就不会增重和尺寸胀大了(因为把铁置换出去的硼要比铁轻的多了)

上述的反应式不仅可以说明渗硼的机理，又能很好地解释当KBF₄含量<5%或处理温度高于880℃时，为什么会出现反常组织的原因。这是因为反应式(1)中的SiF₄尚能通过下式发生渗硅作用。



这样当KBF₄的含量低于5%时之所以会在表面上形成渗硅层，硼化物却处在渗硅层与基体的交界处是由于在渗入处理的开始阶段，通过(1)~(4)式先发生渗硼作用，当KBF₄全部分解完毕供B源也就枯竭了，但(5)~(8)式的反应却仍可进行。这是由于作为供硅源的SiC是大量存在的，(6)和(7)式是可以持续发生的、初生态的Si源源不断供给结果必然就会在本来就不连续的渗硼层外侧形成了连续带状的Si固溶体。

* 因为本试验未加保护气，只是在大气中加热，即便是密封了在渗剂中也不可避免地要存在一定量的氧或含氧成份因此O应是参与反应的成份。

对于 KBF_4 含量低于 7%，处理温度高 ($>880^\circ$) 时也会出现反常组织、是由于在高温下 KBF_4 分解加快，开始时渗硼能力较大，但也有些渗硅作用，这样就形成了粗大的不连续的齿状硼化物。一旦 KBF_4 分解完毕，渗硼能力失去后，渗硅作用却依然存在，因之在粗大的齿状硼化物的外侧又形成了一个连续的渗硅层（见照片 3）。

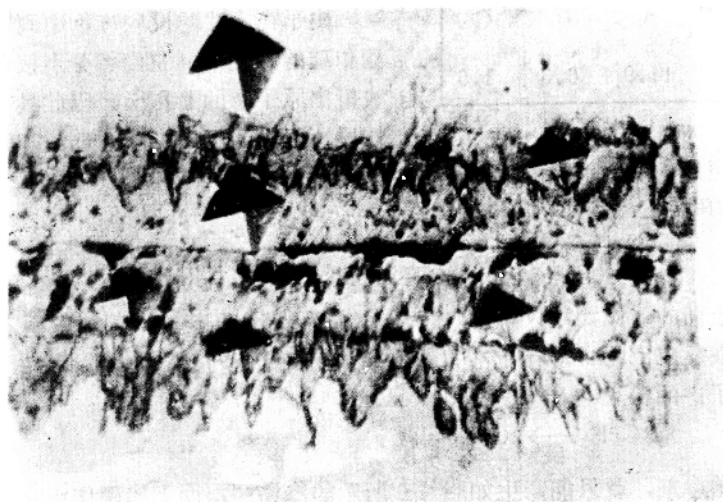
为了确证是否真的具有这种渗硅效应，特意对照片 3 试样上的 A、B、C 三点做了电子探针微区分析，其结果列表 6。

表 6 电子探针微区分析结果

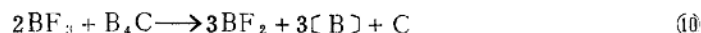
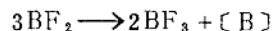
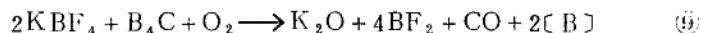
测试点	A	B	C
含 Si %	3.5	3.4	0.14

对反常组织亦可用显微硬度加以鉴别，照片 8 所示即为反常组织各部位硬度差别。由照片上的硬度压痕明显可见，硼化物硬度最高（1400Hv 左右）渗硅层硬度次之（40Hv 左右），基体硬度最低，（200Hv 左右）。

对于 $\text{KBF}_4 + \text{B}_4\text{C}$ 渗剂是通过如下反应实现渗硼的：

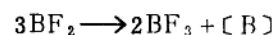
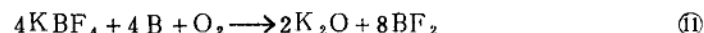


照片 8 具有反常组织的渗层硬度

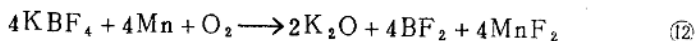


因为 (9) 反应即能直接析出硼，而 BF_2 分解亦可析出 B，因此这种渗剂的渗硼能力强。另外由于存在 (10) 式的反应，才使这种渗剂具有不补加其他成份亦可重复使用的特点。

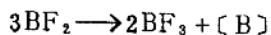
对于 $\text{KBF}_4 + \text{B}$ 或 $\text{Fe}-\text{B}$ 渗剂：



对于 $\text{KBF}_4 + \text{Fe}-\text{Mn}$ 渗剂：

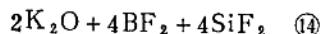
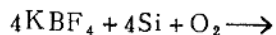


因为在这一反应式中同时存在 BF_2 和 MnF_2 ，因此可能按下式反应而具有硼、锰共渗性质。



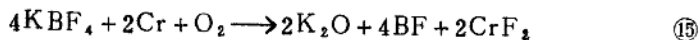
为了确证这一点，我们对 $\text{KBF}_4 + \text{Fe}-\text{Mn}$ 渗剂处理后取得了照片 5 那样组织的试样也进行了电子探针微区分析。测取部位如照片 5 上所标示的 A、B、C，其结果见表 7。由表 7 可知确实发生了渗锰作用，表层的带状白亮层是 $\text{Fe}-\text{Mn}$ 固溶体。

对于 $\text{KBF}_4 + \text{Si}$ 或 $\text{F}-\text{Si}$ 渗剂



由于在上式的反应产物中同时存在低价的硼和硅的氟化物，它们将分别按 (2) 和 (7) 式析出原子态的 B 和 Si，因此具有硼、硅共渗性质，但由于硼源有限而硅源却是大量的，因此才造成如照片 4 所示那样的以渗硅为主的结果。

对于 $\text{KBF}_4 + \text{Cr}$ 或 $\text{Fe}-\text{Cr}$ 渗剂，

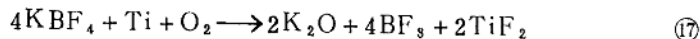


由于在上面的反应式中只有 BF_2 而无低价氟化硼 (BF_3)，因此发生不了有效的渗硼作用，但在反应产物中却存在铬的低价氟化物 (CrF_2) 因为 CrF_2 可按下式分解，并析出初生原子态的铬。



因此这种渗剂，就只能产生如照片 6 所示的渗铬层，而无渗硼作用。

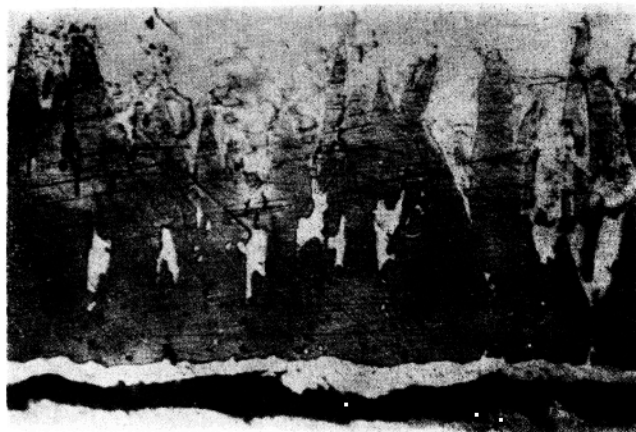
因为 $\text{KBF}_4 + \text{Ti}$ 渗剂有着与 $\text{KBF}_4 + \text{Cr}$ 渗剂相似的如下反应：



因此 $\text{KBF}_4 + \text{Ti}$ 渗剂，亦只能发生渗钛反应，而无渗硼作用，又因为钛是强碳化物形成元素，极易与钢中的碳形成高硬度的 TiC ，因此其渗层才具有很高的硬度。

由上述的分析，不难得出如下结论：只要把 KBF_4 添加到能使之分解，并能夺取其中一部分氟而产生氟化亚硼 (BF_2) 的物质中，才会发生渗硼作用。否则就不具有渗硼作用。属于前者的物质有： SiC 、 B_4C 、 B 、 $\text{Fe}-\text{B}$ 、 Si 、 $\text{Fe}-\text{Si}$ 、 $\text{Fe}-\text{Mn}$ 、等。其中 Si 、 $\text{Fe}-\text{Si}$ 、 $\text{Fe}-\text{Mn}$ 等除了有促使渗硼作用外，还会使之发生强烈的渗 Si 或 Mn 的作用。也就是说有 $\text{Si}-\text{B}$ 或 $\text{Mn}-\text{B}$ 共渗性能。属于后者的物质有： Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、木炭、 Cr 、 Ti 等。其中的 Cr 和 Ti 虽不具有渗硼作用，但却有使之发生渗 Cr 和 Ti 的作用。而渗 Ti 层又往往是由硬度极高的 TiC 构成。因此 KBF_4 这种物质，很有希望作为粉

末法渗金属或沉积 TiC 的活化剂得到广泛应用。有关这方面的情况，等我们进一步做些更深入的探讨后，再详加介绍。至于木炭，非但不具有促进渗硼的作用，反而会使已渗了硼的工件发生脱硼效应。照片 9 即为把已渗成照片 7 那样渗层组织的试样埋入木炭粉中，于 850℃ 加热 4 小时，所出现的脱硼现象。这样处理后的试样表面上有一层黑色的一碰即剥落的脆性相，经化验其为 B_4C 。这一层里面就是照片 9 上所看到的白色的带状全脱硼层。并且原有的 FeB 相全部消失， Fe_2B 相中亦有全脱硼相。



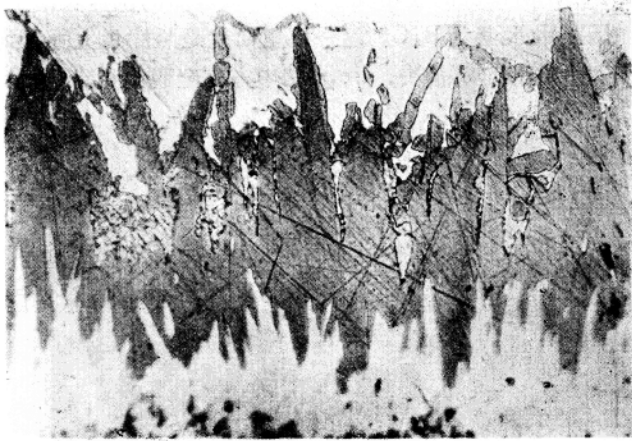
照片 9 把已渗成如照片 7 所示的渗层组织的试样埋入木炭粉中，于 850℃ 加热 4 小时所出现的脱 B 现象：最表面出现全脱 B 的白亮层，FeB 相全部消失， Fe_2B 相中也出现块状的全脱 B 相

对于简单渗剂 $KBF_4 + SiC$ 来说，虽已具备了一定的渗硼作用，但其渗硼能力却比较低（因为 KBF_4 含硼量低），又不能通过无限制地增加其含量的办法加以解决（过多的 KBF_4 会使渗剂粘结严重以至渗不上硼），就应在其基础上通过添加含硼物质如非晶质硼、 B_4C 、Fe—B、 B_2O_3 等来解决。这类物质添加后之所以能具有提高渗硼能力的作用。一方面是由于这类物质的绝大部分本身就具备了 SiC 那种促渗作用，另一方面其本身又含有比较多量的硼，弥补了 KBF_4 供硼不足的缺欠而促成的。

按着上述的渗硼机理，又通过我们反复实验的结果认为：5 ~ 10% $KBF_4 + 1 \sim 5\% B_4C + SiC$ （余量）渗剂是比较理想的配方。因为这种配方在 700℃ 的低温已具有相当可观的渗硼作用，如果把 B_4C 控制在 2% 以下就能取得单相 Fe_2B 渗层组织。要想进一步提高表面硬度，只要把 B_4C 含量提高到 5% 以上便能形成 FeB + Fe_2B 双相组织。而且这类渗剂亦有不补充任何成分可重复使用 3 ~ 5 次的特点。 $KBF_4 + Fe - B + SiC$ 渗剂虽也具有较好的渗硼效果，但其渗硼能力和渗层组织往往要受到 Fe—B 本身的含硼量与有害杂质影响，不易有效地加以控制。至于添加非晶质硼和 B_2O_3 的渗剂，由于前者来源比较困难、成本又高，目前尚无法用于生产，而 B_2O_3 效果不太理想在实用上尚存在问题。

（二）不同钢种渗硼组织特征

关于各类钢渗硼后的组织形态国内外已有不少研究^{〔13〕〔14〕〔15〕〔16〕}。对于已有定论的东西在此就不重复了，现把我们在试验中发现的新现象以及与别人有不同看法的部分提出来以供参考。



照片10 45# 钢渗B后的横断面组织

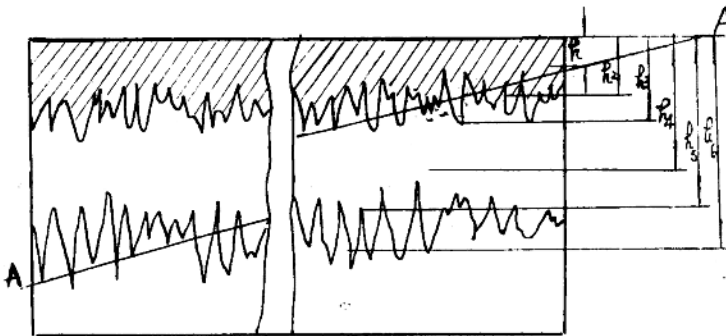


图2 试样剖磨法示意

1、对于渗硼层组织形态的研究，一般都取如照片10所示的横断面。为了更进一步弄清渗硼组织在不同深度的水平截面上的组织形态，我们按图2所示办法磨取了与表面只有很小夹角的金相试样。这样就可以把各种相在不同深度上的形态更清楚地显示出来。其结果如照片11(a)(b)(c)(d)(e)(f)所示。其中(a)是距表面 h_1 处的组织形态，全都是FeB相，显微硬度最高。(b)是距表面为 h_2 处的组织形态，是在FeB(深褐色)相的基底上出现了团块状的 Fe_2B 相(黄褐色)，其硬度明显地低于FeB相。(c)是深度为 h_3 处的组织，在 Fe_2B 相(黄褐色)的基底上还残存有点状的FeB相。(d)是深度为 h_4 处的组织，几乎全部为 Fe_2B 相，其中杂有少量尖角形的相，但