

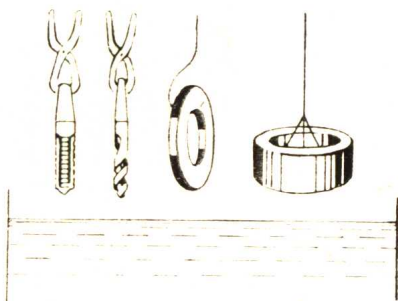
机械工人学习材料

JIXIE GONGREN XUEXI CAILIAO

渗硼热处理

陈树旺 编著

热处理



机械工业出版社

内 容 提 要

本书简要地阐述了钢渗硼的基本原理,比较系统地介绍了渗硼的工艺方法及其优缺点。内容包括渗硼用钢、渗硼操作工艺、渗硼层组织特征与形成机理以及渗硼层的性能及其检测方法。

本书可供热处理工人阅读。

渗 硼 热 处 理

陈树旺 编著

*

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业登记证出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $2^5/8$ · 字数 59 千字

1985年2月北京第一版·1985年2月北京第一次印刷

印数 00,001—5,000 · 定价 0.36元

*

科技新书目: 91-99

统一书号: 15033 · 5713

8

目 次

一 概述.....	1
1 渗硼的分类 (1)——2 渗硼层的特性 (1)——3 渗硼的应用 (4)	
二 渗硼机理及组织.....	7
1 渗硼机理 (7)——2 渗硼层组织 (10)	
三 渗硼材料及其热处理.....	25
1 渗硼材料 (23)——2 渗硼件的热处理 (25)——3 渗硼件的变形规律与控制方法 (27)	
四 固体渗硼.....	29
1 粉末固体渗硼 (29)——2 膏剂固体渗硼 (40)——3 固体渗硼原理 (42)	
五 盐浴渗硼.....	46
1 渗硼盐浴的成分 (46)——2 盐浴配方的选用与配制 (49)——3 盐浴渗硼的设备 (52)——4 渗硼工艺 (53)——5 盐浴渗硼原理 (54)——6 坩埚腐蚀原理与预防措施 (56)	
六 其他渗硼方法.....	59
1 气体渗硼 (59)——2 电解渗硼 (61)——3 离子渗硼 (63)——4 在导电粉末混合物中渗硼 (67)——5 感应加热渗硼 (69)——6 真空渗硼 (72)	
七 渗硼层的检验.....	73
1 渗硼层金相组织的检测 (74)——2 渗硼层的脆性与检测方法 (78)	

一 概 述

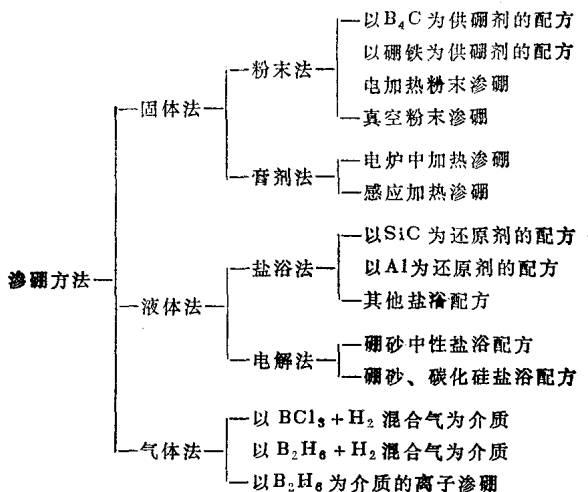
在机械工业中，工件因腐蚀、加热时氧化烧损以及磨损失效等原因，每年钢铁的消耗和浪费量很大。为了减少机械零件的腐蚀与磨损，人们已经采用了各种表面防腐和硬化措施，渗硼是其中一种非常有效的表面硬化新工艺。金属材料渗硼后，可以大幅度地提高耐磨性、耐蚀性、红硬性以及抗高温氧化性能。再加上渗硼工艺简单，对基体材料要求不高，因此近一、二十年来，国内外广泛开展了对渗硼工艺、渗硼层性能、渗硼的应用和渗硼机理等方面的研究，并取得了显著成效。据初步了解，我国已采用渗硼工艺，并取得显著经济效益的单位不下数十家。但是，与渗碳、氮化、碳氮共渗等工艺相比，渗硼工艺毕竟还是一种年轻的化学热处理方法，不论在工艺上、理论上都还存在一些问题，有待深入研究。

1 渗硼的分类 渗硼是将金属材料置于含硼介质中，经过加热与保温，使硼原子渗入其表层，形成硼化物的工艺过程。这个工艺过程被称为“渗硼”或“硼化”。

渗硼的种类很多，根据使用的介质及设备不同可作如下分类：

2 渗硼层的特性 钢铁渗硼后表层获得一定厚度的致密硼化物。硼化物一般由 $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ 双相或 Fe_2B 单相构成，所以渗硼层的特性决定于这些硼化物的性质，这些硼化物具有以下特性：

(一) 硬度与耐磨性：钢铁渗硼后表面具有极高的硬度，其



显微硬度值约为 $HV1290 \sim 2300$ ，因各种资料所列的数据，是根据各自不同的测试条件获得的，所以其显微硬度值稍有差异。由上述硬度值可以看出，渗硼层远比 HRC67 硬得多。

因渗硼层硬度很高，可以有效地提高工、模具及零件的耐磨性。尤其对于在磨料磨损、氧化磨损和摩擦磨损条件下工作的工件，渗硼件的耐磨性优于渗碳与氮化。图 1 为 15 钢制成的试样，在各种热处理状态下的磨损情况。用各种处理状态的销轴与淬火高碳铬钢圆盘作滑动摩擦来进行磨损试验，摩擦一定行程后，测量其磨损量。由此图可以看出，在各

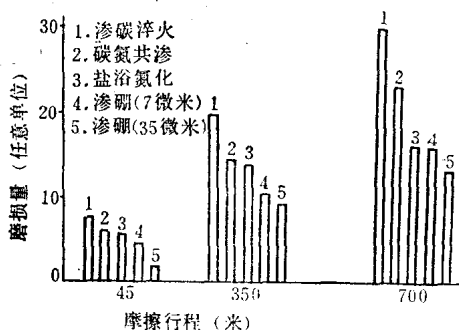


图 1 经各种处理的 15 钢对淬火的高碳铬钢圆盘的磨损情况

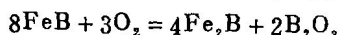
种不同行程下，渗硼销轴的磨损量都小于其他处理状态试样的磨损量。

(二) 高温抗氧化性及红硬性：钢铁渗硼后所形成的铁硼化合物 (FeB 、 Fe_2B)，是一种十分稳定的金属化合物，它具有良好的红硬性。经渗硼处理的工件一般可以在 600°C 以下可靠地工作。

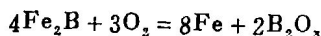
渗硼层的抗高温氧化性也很好。当将渗硼试样在电炉中，不加保护地加热至 800°C 以上，保温 30 分钟空冷后，检验其渗硼层组织时，发现硼化物仍保持完好无损（见图 2），说明它具有良好的抗高温氧化能力。

渗硼层之所以具有良好的抗高温氧化性能，是与它在高温条件下氧化过程中的化学反应有关。渗硼层的氧化过程可分为两个阶段：

第一阶段：表面层的 FeB 首先被氧化，生成具有光泽的玻璃状的 B_2O_3 和含硼低的 Fe_2B 。即：



第二阶段：在表面 Fe_2B 中的硼被氧化，生成 $\alpha\text{-Fe}$ 层。即：



上式各反应产物中均有 B_2O_3 。 B_2O_3 是良好的防氧化保护剂，所以，虽然开始加热时氧化速度很快，但因 B_2O_3 的形成，渗硼层受到保护，氧化过程会很快停止，或者减到极缓慢。

(三) 耐蚀性能：渗硼层在酸（除硝酸外）、碱和盐的溶液

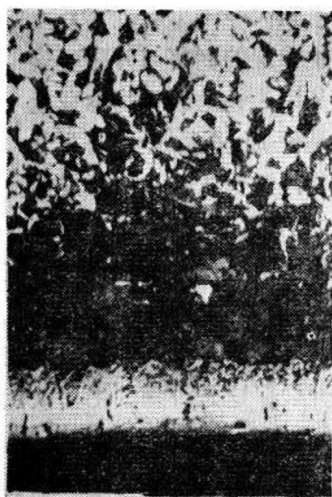


图 2 Ti10钢渗硼后经 850°C 加热空冷后的组织
4%硝酸酒精浸蚀 125×

中都具有较高的耐蚀性，特别是在铬酸、盐酸、硫酸、醋酸和磷酸中具有很高的耐蚀性。例如：45钢渗硼后在硫酸、盐酸水溶液中的寿命较未渗硼者可提高 5~14 倍（见图 3）；在氢氧化钠水溶液中提高 8~34 倍；在氯化钠水溶液中提高 9~29 倍。另外渗硼层还可以防止熔化的锌、铝等对材料的浸蚀。

（四）渗硼层的脆性：渗硼层的硬度高，但脆性较大。渗硼工件在承受强大冲击力时，容易发生渗层的剥落与开裂。这是因为铁的硼化物本身就是硬而脆的金属间化合物，又在工件表面形成连续的薄壳状；同时这些硼

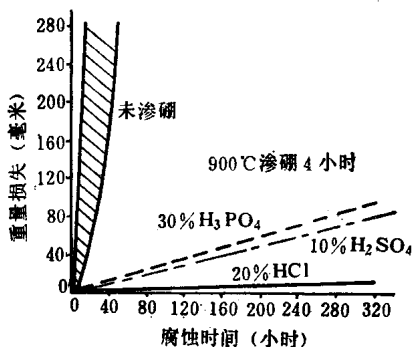


图 3 45钢渗硼试样在三种酸腐蚀介质中的耐蚀性能

化物与基体的连接方式又主要是机械楔合，这种楔合方式也不牢固；再加上基体组织、硼化铁和硼化二铁的比容不相同，膨胀系数不同，产生不利的残余应力，致使渗硼层脆性大，容易剥落和开裂。这是渗硼的主要缺点也是它的应用范围受到限制的一个原因。

为了降低渗硼层的脆性，渗硼件在形状上应避免存在尖锐的棱边和棱角。而且应该选择合适的渗硼工艺，力求获得致密的单相 Fe_2B 组织；渗层也不宜过厚，一般取 0.03~0.10 毫米就已足够。渗后采用恰当的热处理工艺，可以减少脆性，防止剥落与开裂。渗后的扩散退火以及共晶化处理，也是降低脆性的有效措施。

3 渗硼的应用 渗硼在工业上的应用始于 1975 年，目前国

外工业发达的国家应用已较普遍,国内应用刚刚开始,应用范围还比较窄。根据近年来国内外资料的介绍,渗硼最适宜用来提高易磨损工件的使用寿命和在高温、腐蚀介质中工作零件的寿命。可以采用渗硼进行表面强化,以提高其使用寿命的工件,建议按表1所列范围进行选用。

表1 适宜采用渗硼提高使用寿命的工件

生 产 部 门	建 议 采 用 渗 硼 的 零 件
机械工业	芯棒、涡轮衬套、轧辊、导向衬套、导向杆、滑块、夹板、热蒸气喷管、斜齿轮、离合器衬片、支承板、支承辊子、冲头、深冲阳模、磨盘、混料盘、螺旋传动件、冲压工具、碟形弹簧、导环、螺栓、销子、柱塞偶件、油嘴偶件、卡规、塞规、标准件冲模
汽车工业	传动件、气门摇臂、气门
农机工业	犁铧、履带、收割机刀片
建筑工业	水泥输送及制备装置的零件、制砖模板
化学工业	泵壳、耐酸泵轴衬、耐酸泵叶轮、螺旋壳
塑料和纺织工业	喷头、喷口板、引线器、外壳、挡板、管件、圆盘、蜗杆、圆筒、塑料制品成型模
食品工业	输送管、弯头、磨盘、筛板
陶瓷工业	孔板、阴模、冲头、管件、蜗杆、刀头样板、旋螺头、螺母、筛板、销子
铸造工业	衬套、芯棒、镶件、喷铸口、浇铸管、流嘴、浇铸塞、底板、硬模、导流件、搅拌器、护管、下浇铸口
轻工业	缝纫机耐磨易损件、卷烟机易损件、打火机辊轮、自行车辐条冲模、电度表壳成型模、电影放映机的易损件

为了正确选用和扩大渗硼的应用范围,除了考虑工件的服役条件及失效形式外,还可参考国内外已经采用的渗硼实例,大胆选择、进行渗硼尝试,在不断总结经验的基础上,开辟渗硼更加广泛的应用领域。国内渗硼应用实例见表2。

表 2 国内渗硼应用实例

序号	零件名称	材料	渗硼工艺	提高寿命	应用单位
1	热压铸模	45	盐浴920℃	3.5倍	南京电瓷厂
2	冷挤压凹模	Cr12Mo	盐浴990℃	10.7倍	南京电瓷厂
3	碳化硅压形模	T10	盐浴920℃	17.5倍	南京电瓷厂
4	螺母六角套模	Cr12MoV	950℃	2倍	旅大标准件厂
5	汽车软轴绕制模	45	950℃	20倍	四平东风仪表厂
6	气动测量头	GCr15	粉末920℃	10~18倍	山东工学院
7	挤压冲头	40Cr	粉末920℃	1倍	山东工学院
8	柱塞冷锻模	40Cr	粉末900℃	4~5倍	山东工学院
9	火石轮	A3	920℃	10倍	山东工学院
10	自行车辐条冲模	45	850℃	4倍	徐州机械研究所
11	天线棒干冲压模	45	900℃	10~20倍	徐州机械研究所
12	整形芯棒	35	渗硼淬火	3~5倍	贵州朝晖机械厂
13	拉丝模	45	渗硼淬火	5~6倍	沈阳标准件厂
14	冲孔模	W18Cr4V	渗硼淬火	1倍	沈阳标准件厂
15	切边模	Cr12MoV	渗硼淬火	2~2.5倍	沈阳标准件厂
16	冷拔模	45	920℃	7倍	安阳钢厂
17	螺栓阴模	Cr12	970℃	5~6倍	邢台标准件厂
18	保险簧片落料模	Cr12MoV	920~980℃	7~10倍	南京7316厂
19	托肩冲压成形模	T10A	900~920℃	30倍	南京7316厂
20	特种扳手上压模	45	910℃	3~4倍	南昌航校
21	硫酸泵耐腐蚀叶轮	灰口铸铁	渗硼	1倍多	郑州工学院
22	高速钢锯条拔齿模	GCr15	920℃	5~8倍	上海淬火厂

(续)

序号	零件名称	材料	渗硼工艺	提高寿命	应用单位
23	磁性材料成型模	CrWMn	900~950°C	2~5倍	上海无线电六厂
24	压铸机喷嘴	3Cr2W8	960°C	30倍	上海工艺所
25	冷锻六方螺母凹模	Cr12MoV	960°C	5倍	北京标准件五厂
26	油泵油嘴偶件	GCr15	850°C	8倍	南阳油泵油嘴厂
27	高压阀门	2Cr13	950°C	3~4倍	北京阀门厂
28	拔丝模	硬质合金	850~950°C	3~5倍	天津第一钢丝厂
29	铝压铸机冲头	45	900°C	14倍	南京电影机械厂
30	粉末冶金雾化片	铁基粉末冶金	950°C	节油效果显著	北京技术开发研究所
31	耐火砖成型模具	Cr12	960°C	4~5倍	北京冶金设备研究所
32	拉伸模具	Cr12	950°C	7~8倍	哈尔滨东光机械厂

在工作中承受严重冲击的工件，易发生脆性损坏；形状复杂、尺寸要求高度精密的零件，处理时不易满足要求，而且渗层的磨削加工有困难；承受接触疲劳应力的零件，因渗硼层薄，改善不了接触疲劳强度。所以，上述工件都不适宜进行渗硼处理。

二 渗硼机理及组织

1 渗硼机理 渗硼和其他化学热处理相似，硼的渗入过程是由含硼介质的分解，产生的活性硼原子被工件表面吸附和硼原子由工件表面向内部扩散三个过程组成的。

由于硼原子半径 ($r_b = 0.82 \text{ \AA}$)，比碳 ($r_c = 0.77 \text{ \AA}$)、氮 ($r_n = 0.75 \text{ \AA}$) 原子半径大，且原子结构与性质也趋向于金属（硼具有金属性与非金属的双重性），因而它的扩散与碳、氮等在钢中的扩

散是有区别的。硼在钢中的扩散主要特点如下：

(一) 硼在钢中可形成固溶体：硼在钢中的溶解度极低，随温度的变化最大溶解度也不超过 0.02%（见图 4），由铁-硼二元相图可知：硼和铁在不同温度下可以形成 δ 、 γ 和 α 固溶体。

硼在 α -Fe 中只能形成置换固溶体，而在 γ -Fe 中则形成间隙和置换两种固溶体。因为在置换固溶体中的扩散远比在间隙固溶体中要困难得多，扩散速度要小得多。在相同条件下，硼在 α -Fe 中或 γ -Fe 中的扩散速度远低于碳和氮在其中的扩散速度。由于硼在 γ -Fe 中主要是形成间隙固溶体，因而硼在 γ -

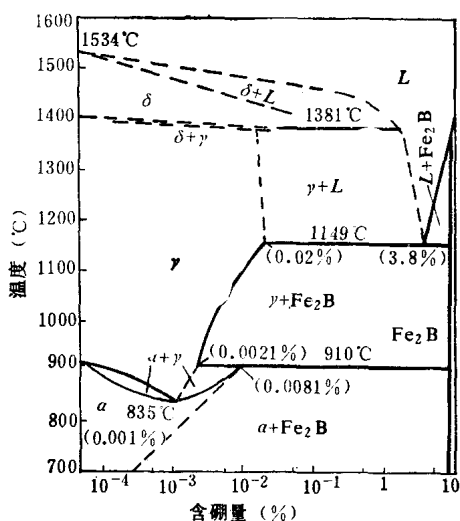


图 4 铁-硼系二元相图

Fe 中的扩散速度，大于硼在 α -Fe 中的扩散速度。

(二) 硼和钢中铁、碳可形成化合物

(1) 硼置换碳化物中的碳而形成碳硼化合物：在渗硼过程中，会有大量硼原子渗入钢中，其含量远远超过铁-硼固溶体的溶解度。当含硼量 $\geq 0.001\%$ 时，硼就可以置换 Fe_3C 中的碳而形成碳硼化合物。由图 5 Fe- Fe_3C 二元系中 γ -Fe 与 $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ 和 $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})$ 平衡图可知，由于微量硼的渗入，使 Fe- Fe_3C 相图中的 A_{cm} 线显著左移。这是因为相当数量的硼在 Fe_3C 中置换碳形成含硼化合物，使奥氏体中的碳浓度下降。硼在 Fe_3C

中可置换 4.8~5.3%的碳。

当硼含量 $\geq 0.003\%$ 时, 硼在钢中在 600~970°C 温度范围内 (图 5 中的阴影区), 还会形成碳与硼原子比差不多为一的特殊碳化物, 即 $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ 型化合物。这种碳硼化合物为面心立方晶格, 晶格常数随含硼量而变化, 一般在 10.59~10.63 Å 之间。它是固态反应生成的相, 可以溶解钢中其他合金元素 (如铬、钼等) 形成 $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ 合金碳硼化合物, 提高其稳定性。所以在合金钢 (尤其含 Cr 钢) 的渗硼层中还会有 $\text{M}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ 型化合物存在。

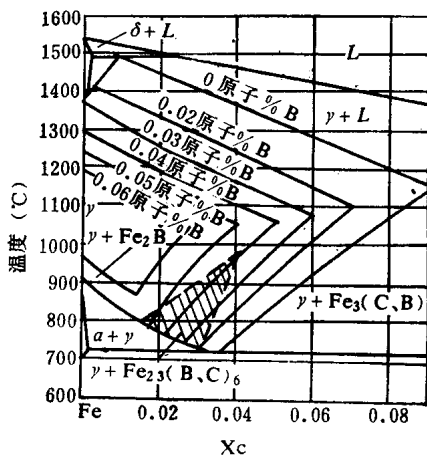


图 5 Fe- Fe_3C 二元系中 $\gamma\text{-Fe}$ 与 $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ 和 $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ 平衡图
图中 X_c 为奥氏体中碳的浓度 (原子%)

(2) 硼与铁形成铁的硼化物: 由高含硼量的铁硼相图 (图 6) 可知: 当渗硼时间较长, 硼的浓度远远超过固溶体中的含硼量, 当含硼量达到 3.8% 时, 铁和硼在 1149°C 可发生共晶反应形成共晶体。但一般渗硼温度都低于这个温度, 所以不会形成共晶体, 而是随着硼浓度的升高与铁形成铁硼化合物。当含硼量达到 8.84% 时, 硼和铁便形成稳定的中间化合物 Fe_2B , 含硼量增加至 16.23% 时, 又会形成含硼更高的稳定化合物 FeB 。铁的硼化物主要物理性能见表 3。

Fe_2B 晶格常数: $a = 5.109 \text{ Å}$, $c = 4.249 \text{ Å}$,
 $c/a = 0.832$

FeB 晶格常数: $a = 4.061 \text{ \AA}$, $b = 5.506 \text{ \AA}$,
 $c = 2.952 \text{ \AA}$

表 3 铁硼化合物的物理性能

化 合 物	密度(克/厘米 ³)	晶 系 类 型	熔融温度(°C)	硬度(HV)
Fe ₂ B	7.32	正方	1389	1290~1680
FeB	7.15	斜方	1550	1890~2340

2 渗硼层组织 从图 6 铁-硼(高硼)相图可以看出: 钢铁渗硼后的渗层组织由表至里随硼的浓度不同, 依次为 $\text{FeB} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow$ 过渡区 $\rightarrow$ 基体组织, 即由硼化物物层、过渡层和基体组织三部分组成。

(一) 硼化物组织特征: 由于硼在 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-Fe}$ 中的溶解度很低, 在渗硼时, 硼与铁主要形成 Fe_2B 和 FeB 两种化合物。这些化合物的显微组织呈梳齿状, 其方向与试样表面相垂直, 齿尖插入基体组织中。硼化物的组织形态随钢的成分与渗硼工艺不同而变化。一般常见的硼化物组织为 Fe_2B 单相与 $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ 双相, 其形态大致如图 7 所示的 12 种情况。

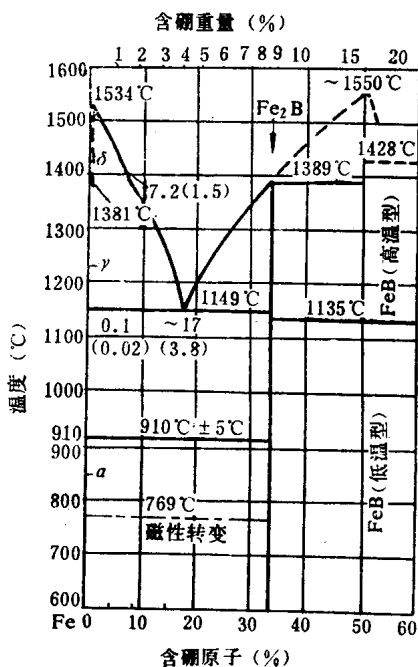


图 6 铁硼相图

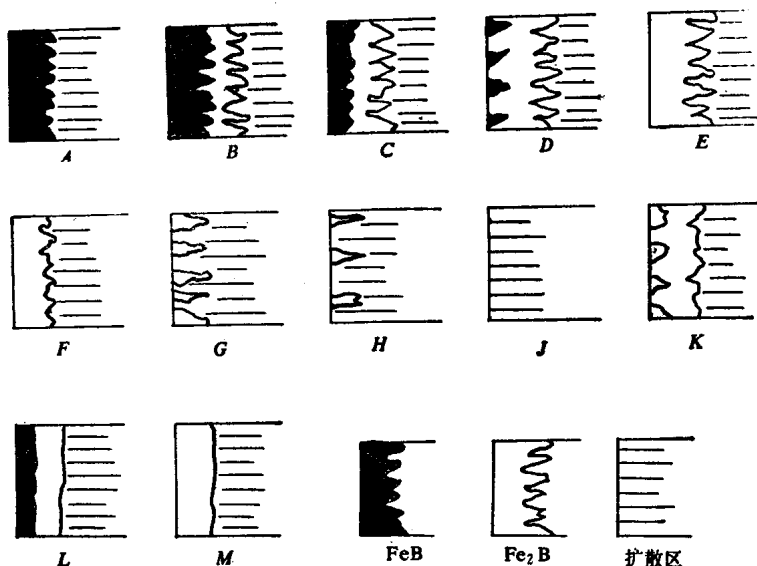
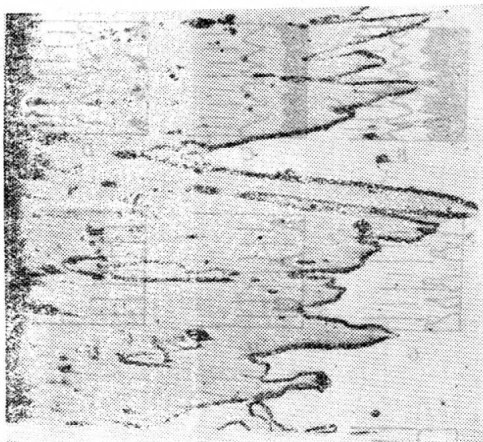


图7 硼化物层的类型

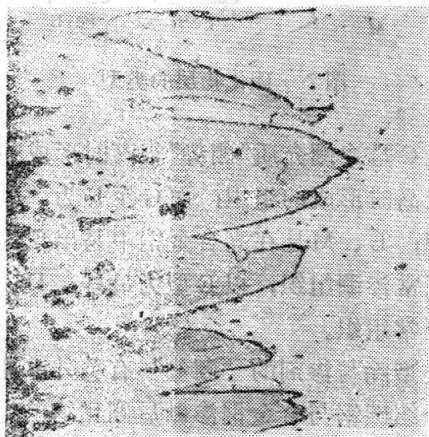
图7中A至C是渗硼介质“硼势”很高时形成的硼化层；D至F为“硼势”较高时形成的组织；而G至K为“硼势”过低时形成的非正常组织；L、M是在高合金钢中易出现的组织。其中A型至F型都为正常渗硼组织，以E型为最好，D、F型次之；其他类型都为非正常组织。

渗硼层的类型除与渗剂的“硼势”有关外，还决定于钢的成分。下面分别介绍碳钢与合金钢渗硼后硼化物的组织特征。

(1) 碳钢硼化物组织特征：低、中碳钢渗硼后，硼化物均呈梳齿状，这种齿状硼化物以长短不齐的方式插入基体，与基体结合牢固，见图8。当钢中含碳量增高（ $>0.8\%C$ ）时，由于碳阻碍硼原子的扩散，略为减慢硼化物的形成速度。当硼化物结晶



a)



b)

图8 20、45钢渗碳层组织

薄层, 用 P.P.P 试剂浸蚀 250×。8 图是 45 钢渗碳层组织。更详细见图 20 钢 a) 45 钢 b)

面上析出游离渗碳体时，碳开始阻碍硼化物的生长，使梳齿平坦化，而呈舌状，见图9。因此，高碳钢渗硼后，硼化物层与基体的接触面减少，削弱了与基体的结合强度。

由X射线衍射测试结果得知，硼化层中存在着 $M_3(C, B)$ 型碳化物，这些碳化物呈极细颗粒状弥散分布于 FeB 和 Fe_2B 中。在显微镜下可以观察到，在硼化物齿之间及末端，碳硼化合物则呈须状，点块状或羽毛状，见图9。碳虽然不溶于 FeB 与 Fe_2B 中，但它可以在硼化物的结晶面上析出游离的渗碳体。同时，硼可取代 Fe_3C 中相当数量的碳原子而形成 $Fe_3(C, B)$ ，并且不改变 Fe_3C 的晶格类型。

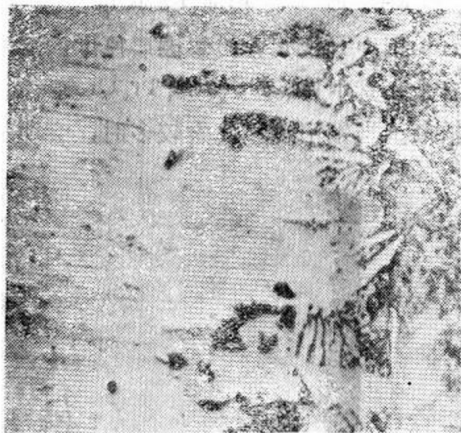


图9 T8钢渗硼层

苦味酸钠浸蚀 800×

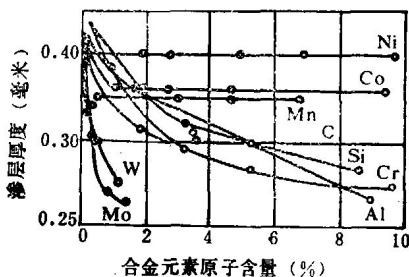


图10 钢中合金元素含量对渗硼层厚度的影响

(2) 合金钢硼化

物的组织特征：合金钢渗硼后，硼化物的基本形态特征与碳钢相似，尤其是低、中碳的低合金钢，其硼化物的形态特征几乎与碳钢相同。只有含碳较高或合金元素较高的中、高合金钢，由于存

在的大量合金元素对硼的扩散起阻碍作用，而使渗硼速度减慢，并使硼化物梳齿平坦化或无明显的齿状特征，但仍可获得较均匀的 $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ 双相或 Fe_2B 单相硼化物层。

钢中合金元素对渗硼层厚度的影响见图 10。由图 10 可知，合金元素中 W、Mo、V、Ti、Cr 等缩小 γ 相区的元素都阻碍硼的扩散。当钢中这些元素较多时，会明显降低渗硼速度减少硼化物

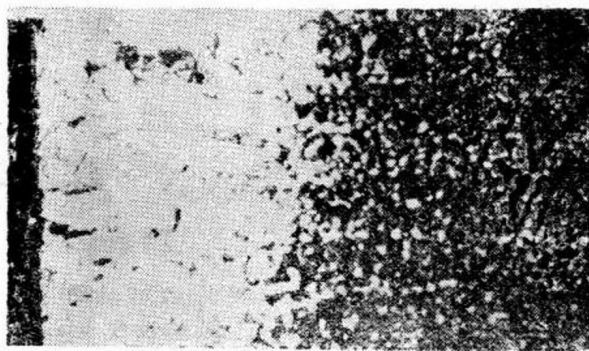


图11 CrWMn钢渗硼层组织

400×

层厚度，但 Ni、Co、Mn 对渗硼层厚度影响不大。合金元素 Mn、Cr 还会影响硼化物的形态，使硼化物插入基体的末端呈舌状。

图 11 至图 14 分别为 CrWMn、GCr15、3Cr2W8V 和 Cr12MoV 钢经 $930 \sim 950^\circ\text{C}$ 盐浴 4 小时渗硼后的渗硼层组织。都是用 4 %

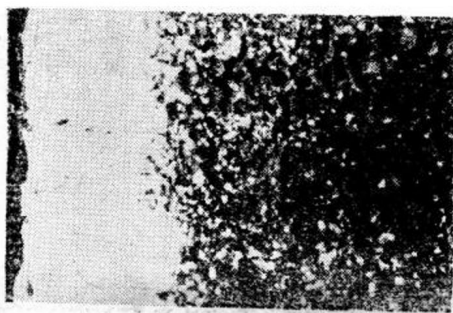


图12 GCr15钢渗硼层组织

400×