

文章编号:1671-6833(2005)03-0065-04

固体硼氮共渗的研究及其在模具中的应用

石广新, 朱世杰, 关绍康

(郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 研究了固体硼氮共渗技术的渗剂、工艺参数、共渗后的组织与性能及其在模具上的应用. 固体硼氮共渗剂由供硼剂、供氮剂、活化剂、填充剂组成, 工艺简单, 便于实施, 是一种可获得渗层性能好的化学热处理方法. 通过固体硼氮共渗使模具表面获得了可靠稳定的硼氮共渗层, 渗层由硼化物层(Fe_2B 、 FeB) 和过渡层组成, 渗后可获得高硬度的硼化物层, 渗层具有高的耐磨性、良好的耐热、耐蚀性. 硼氮共渗技术应用在模具的制造上可使模具的使用寿命大幅度提高.

关键词: 固体硼氮共渗; 硼化物; 模具; 使用寿命

中图分类号: TG 156.8 **文献标识码:** A

0 引言

硼氮共渗技术是在渗硼基础上发展的一种复合渗技术, 自从 20 世纪 70 年代末期国内外开始对硼氮共渗技术进行研究与应以来, 主要是对硼氮共渗的渗剂、工艺参数、共渗层组织与性能、硼氮共渗机理及应用进行了研究. 硼氮共渗技术的研究与发展主要以中国为代表, 并于 1987 年获得国家发明四等奖^[1]. 我们较系统地对固体硼氮共渗技术进行了研究, 主要解决渗剂的优选、工艺的简化、消除污染和降低成本, 以适应工业生产的需求, 成功地应用于各种模具.

1 硼氮共渗剂的研究

硼氮共渗方法有气体、液体和固体硼氮共渗 3 种, 但目前国内外多采用固体硼氮共渗. 这是因为固体硼氮共渗工艺有许多优点, 特别是粉末硼氮共渗工艺, 渗后工件表面洁净, 呈银灰色, 不粘附, 不需要特殊设备, 采用普通电炉、装箱密封加热, 工艺操作简单、渗后工件不需清洗、渗剂重复使用性好、成本较低, 渗层厚度与组织易控制.

固体硼氮共渗分为粉末法和膏剂法. 粉末法是在有粉末硼氮共渗剂的渗箱里加热进行. 膏剂法是将粉末硼氮共渗剂和粘接剂制成膏糊状, 刷

涂于待渗工件表面上, 干燥后加热进行硼氮共渗. 自保护膏剂硼氮共渗一般不需要装箱密封加热, 因为膏剂涂层在空气中加热时可自发形成一层玻璃状保护膜, 防止空气与渗剂间相互作用, 可直接在空气介质的炉中加热进行硼氮共渗, 省掉渗箱, 缩短加热时间. 粉末共渗剂由供硼剂、供氮剂、活化剂、填充剂组成.

供硼剂是渗剂中提供活性硼原子[B] 的组分. 大多以碳化硼或高硼硼铁为供硼剂, 碳化硼含硼量高($\text{B} > 78\%$), 具有还原性, 是一种优质的供硼剂, 采用碳化硼的固体硼氮共渗剂可形成 $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ 双相或单相 Fe_2B 硼化物层; 高硼硼铁($\text{B} > 20\%$) 作为供硼剂易获得单相 Fe_2B 硼化物层, 但用量大. 另外还有以硼砂、硼干、非晶硼为供硼剂, 但效果不好. 供氮剂是渗剂中提供活性氮原子[N] 的组分, 大多以尿素为供氮剂. 活化剂是在硼氮共渗过程中, 与供硼剂、供氮剂发生反应, 促进生成[B] [N] 的组分分解, 是影响渗速的主要因素之一. 硼氮共渗剂中常采用 NH_4Cl 、 NaF 、 KBF_4 、 NaSF_3 、硫脲、活性炭等为活化剂, KBF_4 是一种很好的活化剂, 可同时起到活化与产生[B] 的作用; 用卤化物活化, 特别是用 NH_4Cl 活化时常使硼化物层的疏松加重, NaF 易腐蚀工件. 近年来在渗剂中加入稀土化合物, 能加快渗速, 改善渗层性

收稿日期: 2005-03-20; 修订日期: 2005-05-30

基金项目: 河南省科技攻关项目(991030117)

作者简介: 石广新(1951-), 男, 河南省新乡市人, 郑州大学工程师, 主要从事金属材料及热处理的研究工作.

能^[3],并能较好的实现低温硼氮共渗^[3].还原剂是在共渗过程中与高价硼反应,生成低价硼或[B]的组分.填充剂是共渗过程中调节硼势,防止烧结的组分,它可以减少供硼剂和活化剂的用量.固体硼氮共渗剂大多采用SiC或木炭作填充剂.SiC和木炭稳定性好,具有还原性,可与渗剂中其它组分反应,起活化作用,是较为理想的填充剂.粘结剂是使渗剂制成膏状所需的粘结组分.

硼氮共渗剂重复使用是生产应用中的一个关键问题,因为渗剂的价格较昂贵,若一次性使用则成本较高,难以大量用于生产.为解决渗剂的重复使用,降低渗剂成本,便于推广应用,我们研制的硼氮共渗剂保证硼氮共渗质量且能多次重复使用,使用过的渗剂经粉碎可作为填充剂用于配制新渗剂,重复使用率约为65%,在使用中不结块、不粘工件,共渗件表面呈洁净的银灰色.

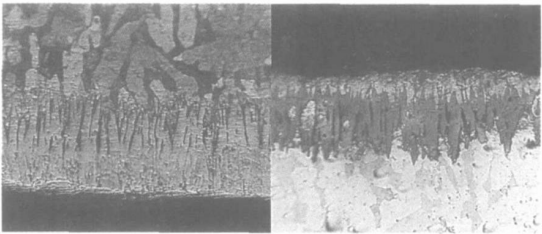
2 硼氮共渗工艺参数的研究

固体硼氮共渗的工艺参数只有温度和时间两项,其中影响硼氮共渗厚度的主要参数是温度.粉末硼氮共渗温度一般采用两段法^[4],即在(570~630℃)×3h+(850~900℃)×(5~6h)的条件下进行,有的直接采用高温^[3]即在(850~900℃)之间进行,一般用于要求渗层厚的工件,但直接采用高温硼氮共渗时渗层中的氮含量较低.我们研制的渗剂一般采用两段法.当然渗层厚度还与时间有关,渗层厚度与时间一般符合抛物线规律,共渗时间可根据要求的渗层厚度来确定.一般低碳钢、低合金钢硼化物层厚度以0.07~0.15mm为宜;高合金钢因合金元素对硼扩散的阻碍作用大,即使在较高温度硼氮共渗速度也较低,硼化物层厚度宜确定在0.03~0.06mm^[4].硼氮共渗后宜采用随炉冷或在出炉后随硼氮共渗箱空冷至室温再开箱,渗后无需淬火表面即可达到HV1100以上的硬度;若渗后需要淬火的工件则可根据钢种,选择淬火工艺上限温度,渗后开箱直接淬火.

3 硼氮共渗的组织结构

硼氮共渗层的组织由外向内依次为硼化物层、过渡层和心部基体组织.硼化物层主要为Fe₂B单相或Fe₂B+少量FeB双相组织,如图1所示.Fe₂B和FeB具有按<002>方向择优生长的性质,故硼化物层垂直于工件表面.在碳钢和低碳合金钢中由表面向基体呈锯齿形楔入;合金钢的锯齿

齿形变的平直,指状Fe₂B曲折模糊,这是由于合金元素的阻渗作用.硼氮共渗层的致密度较渗硼层为高,由于硼氮共渗时550℃左右形成的氮化物在高温阶段分解,在钢表面的扩散通道上留有一些空位和空穴,有助于硼原子的扩散,同时氮原子渗入扩大了γ区,降低了共渗温度,又加深了共渗层,所以共渗速率较渗硼稍快,且渗层稍厚,共渗后热处理工艺对硬度影响不大.



(a) 4%硝酸酒精浸蚀 (b) 三钾试剂浸蚀

图1 20钢硼氮共渗的金相组织(200×)

Fig.1 Microstructure of boronitrided case of 20 steel

形成双相时,表面为Fe₂B,次层为Fe₂B,用三钾试剂浸蚀可以把Fe₂B(浅黄色)和FeB(呈兰色、棕色和深棕色)区分开来,如图1(b);硼化物层与基体之间为过渡区.过渡层为珠光体及极少量的网状渗碳体,用3%硝酸酒精腐蚀,发现共渗层较亮、组织致密、渗层中分布着细小的氮碳化合物.硼化物层指状楔入基体时,渗层与基体结合牢固,不易剥落.

Q235钢经900℃×5h膏剂硼氮共渗的硼化物层除含有Fe₂B、FeB相外还有氮化物^[4],如Fe₄N相,但不影响硼化物层的形态.45钢加稀土硼氮共渗^[3]表层为Fe₂B+少量FeB,过渡区为碳的富集区(Fe₃C)和氮的富集区(ε-Fe₂-3N),但加入稀土后Fe₂B和FeB相的相对含量发生变化,Fe₂B相增加,FeB相减少,且Fe₂B相在<002>方向上择优取向程度增加.Fe₂B相的增加和择优生长对于提高渗层的使用性能非常有利.

从以上可以看出硼氮共渗层的表层主要为硼的化合物,次表层和过渡区有少量的碳、氮的化合物,因此从组织结构上看,硼氮共渗实际上是以渗硼为主的.

4 硼氮共渗的性能

由于Fe₂B和FeB硬度高,热稳定性好,所以硼氮共渗后钢铁工件表面具有高硬度(1100~

1 800 HV)、良好的耐磨性、红硬性、抗高温氧化性和耐腐蚀性。大量研究表明, 硼氮共渗层由单相 Fe₂B 组成效果最好。

硼氮共渗后表层的显微硬度一般在 1 100~2 300 HV, 显微硬度梯度较单一渗硼时的显微硬度梯度平缓, 如图 2。硼氮共渗时, 由于氮的原子半径相对较小, $r_N=0.075\text{nm}$, 而硼的原子半径相对较大, $r_B=0.082\text{nm}$, 氮的渗入能力强, 可到达硼原子难以达到的表层区域, 并且可强化过渡区, 这样将使得硼氮共渗后硬度梯度较单一渗硼时的硬度梯度平缓, 脆性小, 这有利于发挥硼氮共渗处理的优点; 但较渗氮、渗碳的硬度高, 梯度陡, 脆性大。硼氮共渗形成单相 Fe₂B 时, 从硼氮共渗温度冷却下来后, 渗层表面产生压应力, 提高疲劳性能, 脆性小。如果由 Fe₂B + FeB 双相组成, 由于 FeB 脆性大, 而且 FeB、Fe₂B 的热膨胀系数不一致, 冷却过程中两相间极易产生微观裂纹, 使用时容易导致裂纹扩展和硼化物层剥落, 脆性大。

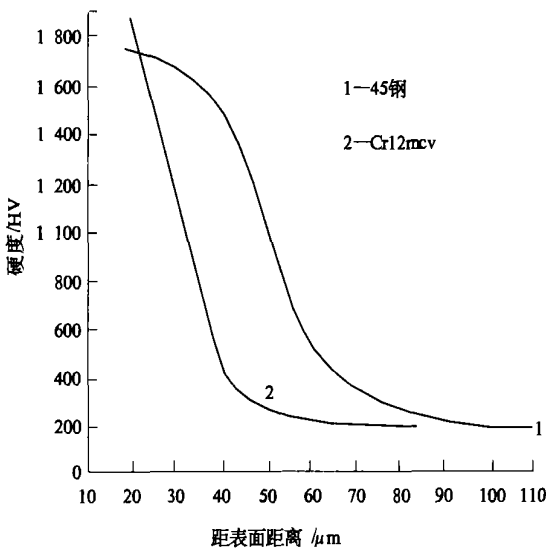


图2 硼氮共渗层的显微硬度分布
Fig.2 Microhardness distribution of boronitrided case

硼氮共渗后工件的耐磨性大大提高, 尤其是将硼氮共渗层最表层的疏松层磨掉以后, 45 钢 B-N 共渗和 B-C-N 共渗磨损结果显示耐磨性比单一渗硼大幅度提高^[8], 说明硼氮共渗层具有优良的抗磨损性能。B-C-N-RE 共渗层的耐磨性和耐蚀性优于 B-C-N 共渗层^[9]。

钢经硼氮共渗后表面形成十分稳定的化合物, 故硼氮共渗可以提高工件的耐腐蚀性和抗高

温氧化能力, 使硼氮共渗工件能在高温下工作。45 和 T8 钢硼氮共渗后在 H₂SO₄、KOH、NaCl、HCl 溶液溶液中腐蚀比较慢, 硼氮共渗件的抗蚀性比未硼氮共渗件大幅度提高, 耐蚀性优于不锈钢^[4,9]。但硼化物不耐硝酸腐蚀, 硼氮共渗后的耐硝酸腐蚀性仅为未硼氮共渗者的 1/9, 所以硼氮共渗层不适宜在硝酸环境中使用。在水中也有轻微的腐蚀。一般来说, 耐蚀性对不同硼氮共渗方法稍微有点差别, 进行 B-C-N-RE 共渗层的耐腐蚀性能明显优于 B-C-N 渗层。硼氮共渗可以提高疲劳强度, 但提高的程度随着钢种而异, 合金元素含量高的钢, 疲劳强度提高显著。但是如果渗层太厚, 会引起龟裂, 所以一般要求硼氮共渗层在 100 μm 左右。单相 Fe₂B 时, 疲劳强度较高而且表面残余应力对提高疲劳强度有利, 所以从提高硼氮共渗层的疲劳强度的角度来看, 硼氮共渗处理时, 最好获得单相 Fe₂B 层。

5 固体硼氮共渗技术在模具中的应用

我国把硼氮共渗技术首先应用于模具, 并取得成功。影响模具寿命的主要因素是耐磨性。模具经硼氮共渗处理后表面具有超高硬度, 特别适用于要求抗磨损的模具, 可使模具使用寿命提高几倍到几十倍。

经硼氮共渗处理的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢模具在生产中使用寿命达 8~10 万次, 无磁钢模具使用寿命延长 1.5~2 倍, 而且产品质量好^[10]。4Cr5MnVS 钢铝合金型材热挤压模具采用硼氮共渗的寿命可显著提高模具, 比常规热处理模具提高 2~4 倍^[11]。3Cr2W8V、4Cr5MnVS 钢制作的挤压模具在挤压 5454 高强铝合金管材时, 常规处理模具寿命只有 1.3t, 而经用硼碳氮共渗处理后可提高到 3~4t, 比常规热处理模具提高 2~3 倍, 达到美国同类模具的使用寿命 (3~5t), 且型材表面粗糙度大为改善^[4]。5CrMnMo 钢热锻模采用二段法硼氮共渗进行等温淬火、回火空冷工艺制造截齿热锻模可至少模锻 15 000 件, 而常规等温淬火的热锻模模锻 4 000 件失效报废, 提高使用寿命 3 倍以上^[12]; 柴油机连杆 5CrMnMo 钢热锻模的寿命提高 2~3 倍^[13]。硼氮碳复合渗工艺适用于注塑模的表面强化, 模具变形可以很好控制, 模具寿命显著提高^[14]。采用硼氮共渗强化精度要求较高的医用一次性注射器针座、护套、输液器针座等塑料注射模的寿命提高一倍以上^[13]。硼氮碳复合处理可使 A3 钢耐火砖模具的使用寿命比渗碳提高 3

~5 倍^[9].

6 结 论

(1) 固体硼氮共渗技术是渗层性能好, 工艺简单, 实施容易, 不需要特殊设备, 可以广泛推广用的技术.

(2) 钢铁工件均可硼氮共渗, 渗后可获得高硬度的硼化物层, 是目前比较价廉的获得耐磨、耐热、抗蚀性能好的化学热处理方法.

(3) 硼氮共渗技术在模具上的应用可大幅度提高使用寿命, 产生显著的经济效益. 根据服役条件, 某些工件也可通过硼氮共渗处理而采用廉价的普通碳素钢、低合金钢代替高合金钢制造, 节约原材料.

(4) 对于强韧性要求不高的模具, 硼氮共渗后可不进行热处理, 以简化工艺, 减少工件的变形. 对于强韧性要求高的工件, 硼氮共渗后需淬火回火, 淬火温度要恰当选择.

参考文献:

[1] 楼南金. 硼氮共渗提高模具使用寿命 [Z] . 北京: 国家科学技术委员会, 1987.

[2] 朱世杰, 杨凯军, 楼南金. 稀土对 45 钢固体硼氮共渗过程的影响 [J] . 郑州工业大学学报, 2002, 23 (4) : 42 ~ 45.

[3] 谷志刚, 席忠来. 钢在 A1 相变点之下的稀土硼氮共

渗 [J] . 热加工工艺, 1999, (2) : 26 ~ 28.

[4] 楼南金, 杨凯军. 铝合金型材热挤压模具的硼碳氮共渗处理 [J] . 金属热处理, 1994, 19 (1) : 47 ~ 50.

[5] 许 斌, 冯承明. 固体硼氮共渗提高渗层的耐蚀性和抗高温氧化性能 [J] . 热加工工艺, 1998, (3) : 17 ~ 19.

[6] 陈树旺, 程焕武. 渗硼技术的研究应用发展 [J] . 国外金属热处理, 2003, 24 (4) : 8 ~ 13.

[7] 戴文兵. 自保护硼氮共渗膏剂的研究 [J] . 广西科学, 2003, 10 (4) : 273 ~ 275.

[8] 韩文样, 曹晓明, 姜信昌. 改善渗硼层性能的研究 [J] . 河北工学院学报, 1995, 24 (4) : 59 ~ 64.

[9] 杨顺贞, 左 禹. 低温固体硼碳氮稀土共渗的研究 [J] . 北京化工大学学报, 1999, 26 (1) : 61 ~ 64.

[10] 吕耀坤, 李建国, 阮广德. 不锈钢硼氮共渗工艺的研究及应用 [J] . 金属热处理, 1994, 19 (3) : 26 ~ 28.

[11] 张枝棒. 铝合金型材热挤压模具的热处理 [J] . 热加工工艺, 1995, (6) : 33 ~ 34.

[12] 李学伟. 硼氮共渗提高 5CrMnMo 钢热锻模使用寿命的研究 [J] . 煤矿机械, 2002, (8) : 39 ~ 40.

[13] 楼南金, 郭喜云. 硼氮复合渗提高 5CrMnMo 钢热锻模寿命 [J] . 金属热处理, 1988, 14 (10) : 10 ~ 13.

[14] 谢 飞, 黄志荣, 蒋邵辛. 硼氮碳复合渗提高注射模寿命的研究 [J] . 模具工业, 1994, (2) : 51 ~ 54.

[15] 谢 飞. 提高塑料模具寿命研究进展 [J] . 模具技术, 1997, (2) : 11 ~ 15.

[16] 楼南金. 用渗碳和硼氮共渗复合处理提高耐火砖模具的寿命 [R] . 郑州: 郑州工学院, 1990.

Study on and Application of Des of Pack Boronitriding

SH Guang -xin , ZHU Shi -jie , GUAN Shao -kang

(School of Materials Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002 , China)

Abstract : The boronitriding medium , process paramaters , microstructures and properties of case application on dies of pack boronitriding are studied in this paper . The pack boronitriding medium consists of boriding medium , nitriding medium , activator , packing material . It is the very chemical heat treatment method that can obtain layer of good properties . The reliable and stable boronitridied case is obtained on the surface by pack boronitriding . Boronitridied case is composed of boron compound (Fe₂B , FeB) and transitional zone . They are of high hardness and wear resistance , good corrosion resistance and heat -resisting in penetrating case . The service life of expentency of some dies fitting by boronitriding is raised considerably .

Key words : pack boronitriding ; boron compound (Fe₂B , FeB) ; die ; service life of expentency