

文章编号:2095-0411(2015)01-0041-05

交流电场作用下的中低碳钢低温粉末法渗硼^{*}

谢 飞^{1,2},朱丽曼¹,程 健¹,潘建伟³

(1. 常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164;2. 江苏省材料表面技术重点实验室(常州大学),江苏 常州 213164;3. 常州大学 怀德学院,江苏 常州 213016)

摘要:以低碳 20 钢、中碳 45 钢为渗扩对象进行交流电场作用下的低温粉末法渗硼,对渗硼层厚度、显微组织、相结构及硬度进行观测分析。试验结果表明:在 600℃、4h 保温条件下,20 钢、45 钢经交流电场增强渗硼获得的渗硼层厚度远远大于常规渗硼得到的渗层厚度;在交流电场作用下,渗层厚度随渗剂中硼铁含量的增加而快速增加;硼铁含量小于等于 10% 时,渗硼层基本由 Fe₂B 单相构成;而硼铁含量大于等于 15% 时,渗硼层则由 FeB+Fe₂B 两相构成。对交流电场在渗硼中的作用机制进行了初步分析。

关键词:粉末法渗硼;交流电场;碳钢

中图分类号: TG156.8+7

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2015.01.008

Low Temperature Pack Boriding Enhanced by Alternating Current Field for Low and Medium Carbon Steels

XIE Fei^{1,2}, ZHU Li-man¹, CHENG Jian¹, PAN Jian-wei³

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Key Laboratory of Materials Surface Technology of Jiangsu Province, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. Huaide College, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Alternating current field (ACF) enhanced powder-pack boriding was carried out on low carbon steel 20 and medium carbon steel 45. The thickness, microstructures, phase structures and micro-hardness of the obtained boriding case were investigated. The experimental results indicate that, compared with the conventional low temperature boriding, much thicker boriding cases were reached on the steels by the ACF enhanced boriding with a current of 4A for 4h at 600℃. The thickness of the boriding cases increased with increasing the fraction of ferro-boron in the boriding agent. The boriding case comprised single phase Fe₂B when the ferro-boron content was less than or equal to 10%; and the boriding case comprised two-phase of FeB and Fe₂B when the ferro-boron content was equal to or greater than 15%. Preliminary discussions were made on mechanisms of ACF on the low temperature powder-pack boriding.

Key words: power-pack boriding; alternating current field; carbon steel

渗硼是一种向钢或其他合金扩散渗入硼元素、以在合金表面获得硼化物层的化学热处理工艺。经

过渗硼后的钢表面具有很高的硬度和耐磨性、良好的抗腐蚀性、抗氧化性和热硬性^[1]。因此,渗硼工

* 收稿日期:2014-06-30。

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51171032)。

作者简介:谢飞(1964—),男,上海人,博士,教授,主要从事材料表面工程研究。

艺在石油化工机械与汽车拖拉机制造、纺织机械和工模具等领域具有较广的应用。目前,渗硼工艺主要有液体法、气体法、固体粉末法以及离子法等^[2]。其中固体粉末法具有不需要特殊设备、采用普通电气煤加热炉均可、工艺操作简单、渗后工件不需清洗、渗剂重复使用性好、成本较低和渗层厚度与组织易控制等优点^[3-4],应用最广。但目前粉末法渗硼由于处理温度较高^[5-6],处理后工件变形较大以及渗层较薄、渗层脆性较大等原因,限制了渗硼技术的推广应用^[7]。因此,十分有必要探索新的渗硼方法,以降低处理温度,减少工件变形,并提高渗层质量。为此,研究人员开展了很多研究^[8-9]。本研究在常规低温粉末法渗硼过程中引入交流电场,研究交流电场对中、低碳钢低温粉末法渗硼的作用。

1 试验材料与方法

交流电场作用下的粉末法渗硼采用自制的试验装置,其具体构成参见文献^[10-11]。试验材料采用低碳 20 钢、中碳 45 钢。自制粉末渗硼剂的主要成分为硼铁(供硼源)、氟硼酸钾(活化剂,5%)、木炭(疏松剂,1%)及碳化硅(填充剂与还原剂,余量),各组分均匀混合。试样和渗剂装入渗箱密封,放入箱式电阻炉,随炉升温,当炉温到达设定值 600℃保温后,在两极间施加一定的交流电场,电场电流为 4A。作为对比,还以同样温度同样渗剂进行了一种常规低温粉末法渗硼。渗硼保温时间为 4h,其余参数见表 1。采用金相显微镜、X 射线衍射分析仪(Cu 靶, K α ,100mA 靶电流)分别观察金相组织、测量渗层厚度和分析渗层的相组成;用显微硬度计测量渗硼层表层的显微硬度及沿层深方向的硬度分布,沿层深方向的硬度分布测试是在渗硼层的横截面试样上间隔一定距离依次进行,测试点间隔 5~10 μ m,在测试靠近表面处时采用 50g 载荷,其他则用 100g 载荷,加载时间 15s。

2 试验结果

2.1 渗层厚度

常规低温粉末法渗硼的渗层是很薄的^[11-12]。本研究采用高硼势的渗硼剂(硼铁含量为 20%),经 600℃、4h 常规低温粉末法渗硼,20 钢上渗硼层厚度为 4.5 μ m,45 钢上渗硼层厚度为 3.5 μ m。图 1 给出了采用不同硼势的渗硼剂,施加 4A 的交流电场,

20 钢、45 钢的渗硼层厚度变化情况。可以看出:即使是采用很低硼势的渗硼剂(含 3% 硼铁),两种钢的渗硼层厚度都远高于采用高硼势渗硼剂的常规低温粉末法渗硼的渗层厚度。随渗硼剂中硼铁含量增加,在交流电场作用下,渗层厚度快速增加,在硼铁含量高于 10% 后,增速趋缓。

表 1 试验工艺参数

Table 1 Experimental process parameters

工艺类型	硼铁含量/%	交流电压/V
ACB1	3	57~65
ACB2	5	51~73
ACB3	10	59~78
ACB4	15	58~80
ACB5	20	53~63
NMB1	20	—

说明:ACB—交流电场作用下的粉末法渗硼;NMB—常规粉末法渗硼。

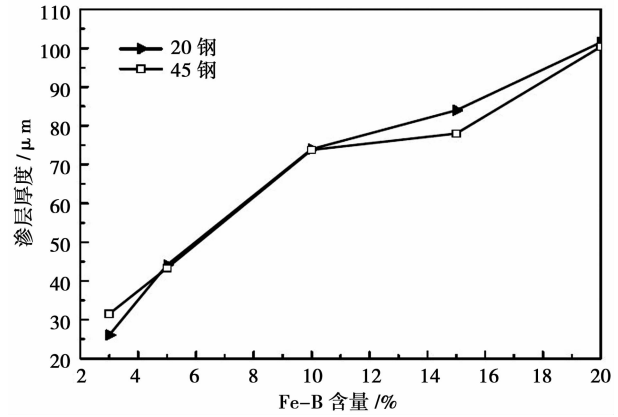


图 1 渗层厚度与渗剂中硼铁含量关系曲线

Fig. 1 The dependence of content of ferro-boron in boriding agent on thickness of borided case

2.2 渗层组织

2 种钢经交流电场作用低温粉末法渗硼和常规低温渗硼后的显微组织如图 2、图 3 所示。在渗硼剂中硼铁含量 $\leq 10\%$ 时,交流电场作用的渗硼层基本由 Fe₂B 单相构成;而硼铁含量 $\geq 15\%$ 时,可明显看出渗硼层由 FeB+Fe₂B 两相构成,FeB 位于渗层外侧,FeB 层厚度随硼铁含量增加而增加;随渗剂中硼铁含量的增加,渗层的硼化物针变得粗大致密,基体过渡区中珠光体含量增加,后一现象的出现,一方面是由于渗入的硼使基体表层的碳排入过渡区,另一方面微量硼渗入过渡区,使铁-碳相图中共析点左移,珠光体相对量增加。常规低温渗硼的渗硼层很薄,通过金相观察无法判断其相组成。

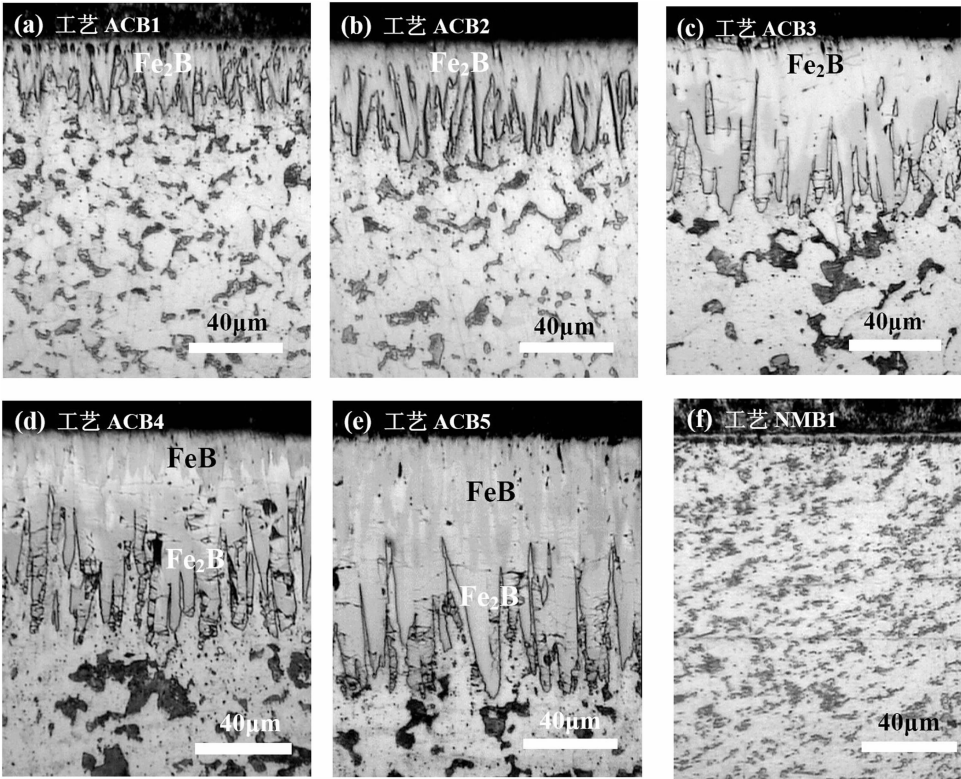


图 2 20 钢渗层显微组织

Fig. 2 Microstructures of the borided case of steel 20

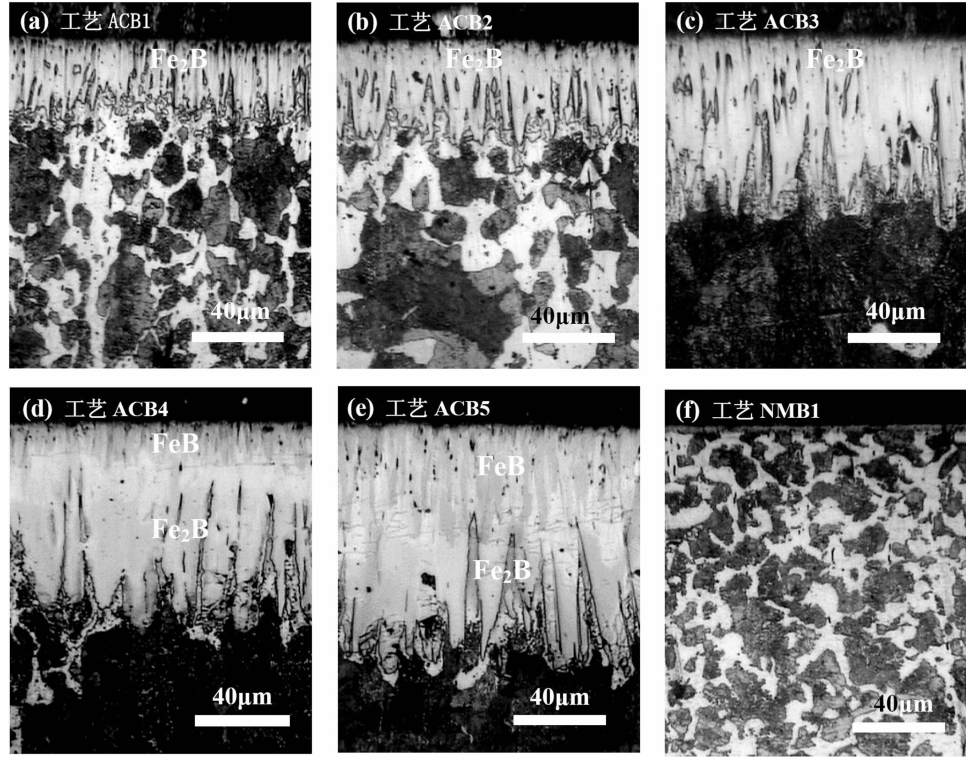


图 3 45 钢渗层显微组织

Fig. 3 Microstructures of the borided case of steel 45

2.3 渗层相结构

图 4 给出了渗剂中硼铁含量为 10% 时交流电场增强 45 钢和 20 钢渗硼试样及渗剂中硼铁含量为 20% 的 45 钢常规渗硼试样的 XRD 结果。对于前者,衍射曲线中基本看不到 FeB 峰,说明渗层是由单相 Fe₂B 组成;对于后者,其渗层虽然很浅(参见图 3f),但仍由 FeB 和 Fe₂B 组成,同时由于渗层较薄,X 射线已穿透硼化物层检测到试样基体了,所以衍射图中还出现 α-Fe 的峰。

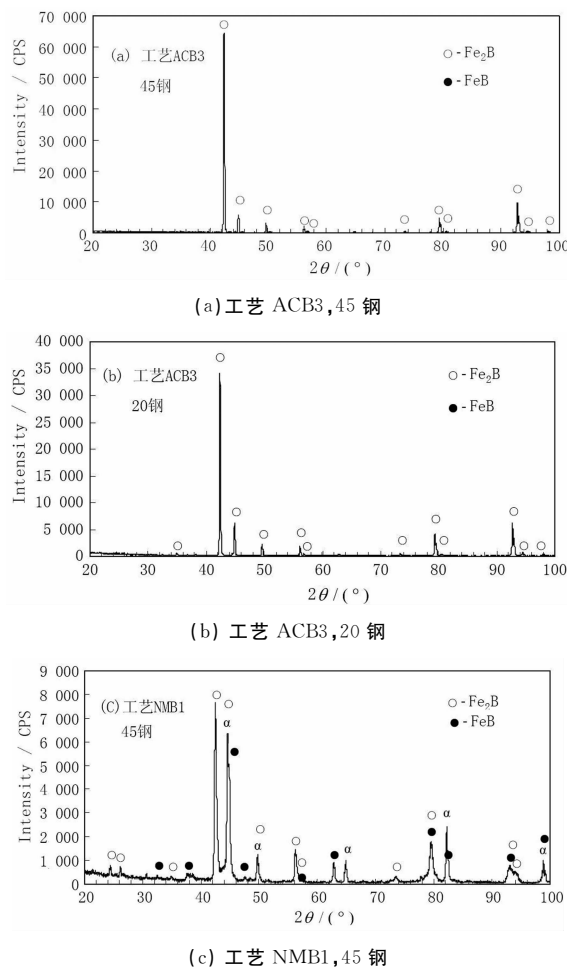


图 4 不同工艺处理试样渗硼层表面的 XRD 结果

Fig. 4 XRD result on surface of specimens borided with different processes

2.4 渗层硬度

图 5 给出了 20 钢、45 钢在两种硼势条件下经交流电场低温粉末法渗硼后渗硼层硬度沿层深的分布情况。渗剂中硼铁含量为 20% 时,渗层呈现两相,且 FeB 层较厚,FeB 的硬度高于 Fe₂B,因此显微硬度分布曲线中靠近试样表面处的硬度较高。

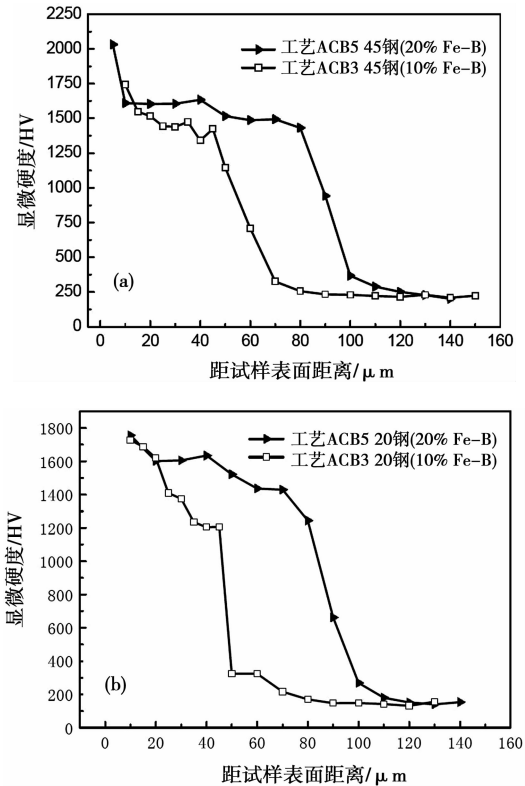


图 5 渗层显微硬度分布曲线

Fig. 5 Micro-hardness gradient in the boriding case

3 分析讨论

一般认为:以硼铁为供硼剂、以 KBF₄ 为活化剂的粉末法渗硼反应主要与表 2 所列反应有关^[13-15],反应 2、5 中的 FeB 为硼铁的主要组成物,反应 2 中的 O₂ 应该为渗罐中的残存 O₂。这些反应在 600℃ 时的标准吉布斯自由能计算结果见表 2。

表 2 粉末法渗硼涉及的主要反应及其在 600℃ 时的标准吉布斯自由能

Table 2 The standard gibbs free energy of pack boriding main reaction at 600℃

序号	反应式	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	$\text{KBF}_4 = \text{BF}_3 \uparrow + \text{KF}$	分解温度 483℃
2	$2\text{BF}_3 + 4\text{FeB} + 3\text{O}_2 = \text{BF}_2 \uparrow + \text{Fe}_2\text{B} + 2\text{FeF}_2 + 2\text{B}_2\text{O}_3$	-1 615.146
3	$3\text{BF}_2 = [\text{B}] + 2\text{BF}_3$	-499.625
4	$\text{BF}_2 + 2/3\text{Fe} = 1/3\text{Fe}_2\text{B} + 2/3\text{BF}_3$	-190.894
5	$\text{BF}_2 + \text{FeB} + 11/3\text{Fe} = 2/3\text{FeF}_3 \uparrow + 2\text{Fe}_2\text{B}$	-39.396
6	$[\text{B}] + 2\text{Fe} = \text{Fe}_2\text{B}$	-73.059
7	$\text{Fe} + [\text{B}] = \text{FeB}$	-72.211
8	$\text{Fe}_{\text{diff}} + \text{FeB} = \text{Fe}_2\text{B}$	-0.847
9	$[\text{B}] + \text{Fe}_2\text{B} = 2\text{FeB}$	-71.364

由表 2 可知,600℃ 时的渗硼应该可以实现。但化学反应的热力学结果仅能判断反应的可行性,至于反应进行的快慢则由其动力学决定。一些研究者

在诸如 600℃等低温条件下进行的实际渗硼试验证明,低温渗硼可以实现,但渗层厚度很浅^[9,11-12,16],本研究的实验结果也再次证实。这说明在低温条件下反应(1)~(9)的速度很慢,硼在钢基体内的扩散速度也很慢。

前述实验结果表明施加适当的交流电场显著促进低温粉末法渗硼,这可能是由几方面因素综合作用形成。一方面,交流电场对渗剂具有一定的电阻加热作用,强化渗剂间的化学反应;交变电场的电磁作用也会使渗剂分子的振动加剧,促进渗剂的电离分解,加速渗剂间的化学反应;交变电场的直接加热作用与电磁搅拌作用结合,还将显著增强活性硼原子及含硼活性基团在渗箱内的扩散。另一方面,交变电场在被渗试样中的电磁作用也使得试样表层原子的热振动加剧,应有利于在试样表层形成诸如空位之类的点缺陷,从而促进硼在试样内的扩散,这不仅增加了渗层厚度(如图 1 所示),还降低了表层硼含量,易获得单相 Fe₂B 渗硼层或减少渗硼层中脆性 FeB 相的相对量(如图 2、图 3 所示)。

4 结 论

1)在 600℃外热温度、4h 保温条件下,对粉末法渗硼施加 4A 的交流电场,在 20 钢、45 钢上获得厚度远远大于常规低温粉末法渗硼的渗层。

2)交流电场作用下的低温 600℃粉末法渗硼渗层厚度随渗剂中硼铁含量的增加而快速增加;硼铁含量小于等于 10%时,渗硼层基本由 Fe₂B 单相构成;而硼铁含量大于等于 15%时,渗硼层则由 FeB + Fe₂B 两相构成。

参考文献:

[1]洪班德,刘志如,夏立芳,等. 化学热处理[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1980:416.

[2] 钱苗根. 材料表面技术及其应用手册[M]. 北京:机械工业出版社,1998:631-635.

[3] 袁晓波,杨瑞成,陈华,等. 固体渗硼最佳工艺技术及其发展趋势[J]. 中国表面工程,2003(5):5-10.

[4] 陈树旺,程焕武,陈卫东. 渗硼技术的研究应用发展[J]. 国外金属热处理,2003,24(5):8-12.

[5] 郝少祥,苗全生,朱晋华. 刀碗落料模具的正交渗硼[J]. 热加工工艺,2008,37(14):67-69.

[6] Li C M, Shen B L, Li G J, et al. Effect of boronizing temperature and time on microstructure and abrasion wear resistance of Cr12Mn2V2 high chromium cast iron [J]. Surface&Coatings Technology, 2008(202):5882-5886.

[7] 孙希泰,李木森. 固体渗硼的发展概况[J]. 金属热处理, 2005(7):5-7.

[8] 章桥新,张建红. 微波场下渗硼层的制备与研究[J]. 武汉理工大学学报, 2006,28(4):8-10.

[9] 郭仁红,许斌,张南南. 低温固体渗硼工艺的研究现状及展望[J]. 材料热处理技术, 2008,37(18):82-85.

[10] Xie F, Sun L, Chen J. Alternating current field assisted pack boriding to Fe₂B coating [J]. Surface Engineering, 2013,29:240-243.

[11] 牟克,姚玉环,王涛,等. 粉末法低温渗硼[J]. 佳木斯大学学报, 2000,18(4):349-351.

[12] 王庆芳,吴晓春. H13 钢等离子低温渗硼的研究[J]. 上海金属, 2009,31(2):7-11.

[13] Xie F, Sun L, Pan J W. Characteristics and mechanisms of accelerating pack boriding by direct current field at low and moderate temperatures [J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206:2839-2844.

[14] Spence T W, Makhlof M M. Characterization of the operative mechanism in potassium fluoborateactivated pack boriding of steels [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 168:127-136.

[15] 孟秀玉. 低温固体渗硼[J]. 金属热处理, 1983,25(4):52-57.

[16] 余煜玺,朱世杰,马庆勇,等. 钢的低温渗硼剂的研制[J]. 郑州工业大学学报, 2001,22(2):107-109.

(责任编辑:李艳)