

# 自保护硼氮共渗膏剂的研究

## A Study of Self-protecting Boron-nitriding Paste

戴文兵

Dai Wenbing

(张家港乔治·费歇尔莫斯纳有色压铸有限公司, 江苏张家港市港区, 215633)

(Zhangjiagang Georg Fischer Moessner Non-ferrous Die Casting Co., Ltd.

Zhangjiagang, Jiangsu, 215633, China)

**摘要** 为研究自配制的自保护硼氮共渗膏剂的性能, 对 Q235钢、45钢、T8钢和 GCr15钢等试样进行共渗试验。实验表明, 45钢以选用 890℃ 共渗为宜; 钢中的碳阻碍硼的渗入; 涂层厚度以 4 mm 为宜; 膏剂硼氮共渗试样的耐磨性与固体硼氮复合渗相当, 而比固体渗硼试样则好得多; 经膏剂硼氮共渗的试样耐 100% HCl 和 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的腐蚀性, 与固体硼氮复合渗处理过的试样相当, 二者均比 1Cr18Ni9Ti 钢要好; Q235 钢高温缓冷后易出现 Fe<sub>3</sub>N 相, 表明该膏剂共渗性能与固体硼氮相当, 而优于固体渗硼。

**关键词** 硼氮共渗膏剂 自保护 固体硼氮复合渗

中图法分类号 TG156.8

**Abstract** The composition of Boron-nitriding paste, the mechanism of self-protecting and the properties after treated were studied. Experiments show that the properties treated by this paste are as good as that treated by powder boron-nitriding, and these two are better than that of powder boronizing. This pasty agent has high ability of boron-nitriding and is easy to be operated with low costs. After treated, the parts can be washed easily, and their surfaces are clean and have no corrosive spots.

**Key words** boron-nitriding paste, self-protecting, powder boron-nitriding

与单一渗硼相比, 固体硼氮复合渗具有渗速快、渗层深、渗层机械性能好、渗剂价格低廉、表面光洁等优点, 但处理时需要装箱, 劳动强度大, 导热性差, 能源、钢材和渗剂损耗大, 且不能实现局部共渗。为此, 我们研制了硼氮共渗膏剂, 与固体硼氮共渗剂具有同等优良的性能, 且处理后试样表面易清理。

## 1 实验部分

### 1.1 渗剂原料

渗剂由供硼剂、供氮剂、催渗剂、填充剂、粘结剂所组成。

### 1.2 试样材料

试验试样有 Q235 钢、45 钢、T8 钢和 GCr15 钢等 4 种。

### 1.3 加热设备

加热可在 SX2-10-12 型电阻炉, SR-JX-8-1 型高温电炉上进行。

### 1.4 试验方法

将各种渗剂原料按比例均匀混合后, 用水调成糊状, 均匀涂敷在洁净试样表面上, 涂层厚度 3~4 mm, 经自然干燥或烘干后, 即可置于 890℃ 左右的空气炉中加热进行硼氮共渗, 加热时间为 4~5 h。共渗后工件可随炉冷却或油淬。对于淬火温度较高的合金钢, 在硼氮共渗结束后, 可直接升高至淬火温度进行淬火。处理工艺为 890℃ × 4~5 h。处理时可在涂层表面形成光滑致密的釉壳, 处理后冷至室温时, 轻敲壳体, 外壳即行脱落, 而釉壳下的涂料仍能保持疏松状态, 极易消除。

## 2 结果与分析

### 2.1 保温时间和温度对渗层深度的影响

45 钢在 890℃ 共渗时, 共渗保温时间对渗层深度的影响见表 1。

从节约时间及保证渗层性能的角度考虑, 保温时间以 5 h 为宜, 在实际应用中, 应根据所需硬化层深度选择保温时间。

45钢在共渗时间为5 h时, 共渗温度对渗层深度的影响见表2

表1 保温时间对渗层深度的影响

Table 1 The effect of heating time to the boron-nitriding depth

保温时间 Heating time (h)	渗层深度 Boron-nitriding depth (mm)
3	0.079
5	0.136
7	0.184

表2 共渗温度对渗层深度的影响

Table 2 The effect of heating temperature to the boron-nitriding depth

共渗温度 Heating temperature (°C)	渗层深度 Boron-nitriding depth (mm)
840	0.052
890	0.136
940	0.185

为保证渗层深度和工件心部的晶粒不长大, 并避免试样表面涂料的粘结<sup>[1]</sup>, 对不同材料应选择不同的共渗温度。从表2可见, 45钢以选用890°C共渗为宜。

## 2.2 不同材料对渗层深度的影响

不同钢材经890°C×5 h共渗后, 材料对共渗层深度的影响见表3

表3 材料对共渗层深度的影响

Table 3 The effect of Base Materials to the boron-nitriding depth

钢材牌号 Steel Grade	渗层深度 Boron-nitriding depth (mm)
Q235	0.145
45	0.136
GCr15	0.112
T8	0.085

钢中的碳阻碍硼的渗入, 因而在碳含量增加时, 将使渗层深度下降。合金元素与碳一样, 也阻碍硼在钢中的扩散。铬不仅使渗硼层层深减小, 而且使针状插入变得平坦<sup>[1]</sup>。Q235、45、T8和GCr15钢890°C×5 h处理后, Q235和45钢因碳和合金元素含量低, 因而渗速度快, 渗层深。

## 2.3 涂层厚度和粘结剂对渗层深度的影响

涂层厚度对层深的影响见表4

实验证明, 涂层太薄, 会对试样产生腐蚀, 且渗层浅。但涂层达到一定厚度后, 再增加厚度, 则对层深影响不大。涂层厚度以4 mm为宜。

表4 涂层厚度对层深的影响

Table 4 The effect of coating thickness to the boron-nitriding depth

涂层厚度 Coating thickness (mm)	渗层深度 Boron-nitriding depth (mm)
2	0.065
3	0.085
4	0.132
5	0.138

注 Note: Steel 45钢, 890°C×5 h

表5 不同粘结剂对渗层深度的影响

Table 5 The effect of adhesives to the boron-nitriding depth

粘结剂 Adhesive	渗层深度 Boron-nitriding depth (mm)
水+纤维素 Water+ cellulose	0.136
松香+酒精 Colophony+ alcohol	0.053
水玻璃+少量纤维素 Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + little cellulose	0.013

注 Note: Steel 45钢, 890°C×5 h

安阳钢铁公司膏剂渗硼曾用过松香+酒精作为粘结剂。孙希泰(孙希泰等. 涂保护层膏剂渗硼的研究, 见: 第三届全国渗硼学术讨论会论文集, 1985.) 介绍用水玻璃+纤维素作为保护涂层。试验结果表明, 以少量水调和纤维素作粘结剂为最佳。

## 2.4 耐磨性

试验在MM-200型磨损试验机上进行, 试样外径为40 mm, 内径16 mm, 截面厚度10 mm。共渗后试样在10 kg负荷下, 进行高速对磨试验。试验结果见表6、表7。

表6 膏剂和固体硼氮共渗耐磨性对比

Table 6 The compare of wear-resistance of paste and powder boron-nitriding

试样处理方法 Boron-nitriding Method	失重 Weight loss (mg)
膏剂 Paste	36.6
固体 Powder	30.2

注 Note: Steel 45钢, 890°C×5 h

表7 膏剂硼氮共渗和固体渗硼耐磨性对比

Table 7 The compare of wear-resistance of paste boron-nitriding and powder boronizing

试样处理方法 Treating method of sample	失重 Weight loss (mg)
膏剂硼氮共渗 Paste boron-nitriding	66.7
固体渗硼 Powder boronizing	159.1

注 Note: Steel 45钢, 890°C×5 h

试验结果表明, 膏剂硼氮共渗试样的耐磨性与固

体硼氮复合渗相当, 而比固体渗硼试样则好得多, 其原因是, 硼氮共渗时氮的渗入强化了过渡层, 改善了高硬度渗硼层的剥落、开裂倾向<sup>[2]</sup>。测得试样表层、过渡层和基体的硬度分别为 HV 1800~ 1850 HV 670~ 720和 HV 190~ 200

### 2.5 耐腐蚀性

腐蚀试验结果见表 8 表 8 结果表明, 经膏剂硼氮共渗的试样耐 10% HCl 和 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的腐蚀性与固体硼氮复合渗处理过的试样相当, 二者均比 1Cr18Ni9Ti 钢要好。文献 [3, 4] 中测试试样经硼氮复合渗后的电极电位, 结果是经复合渗试样的电极电位不仅高于未经复合渗的钢试样, 而且高于不锈钢, 所以其抗硫酸、盐酸腐蚀能力比不锈钢还好。

表 8 腐蚀对比试验结果

Table 8 Test result of corrosion-resistance

试验处理条件 Treating method of sample	腐蚀失重 Weight loss(%)	
	100% HCl	30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Steel Q235 钢 膏剂硼氮共渗 Paste boron-nitriding 固体硼氮复合渗 Powder boron-nitriding 未处理 Not treated	0	0
	0	0
	19	76(84 h)
Steel 1Cr18Ni9Ti 钢	2	23

注 Note 20°C, 浸蚀时间 Test time 96 h.

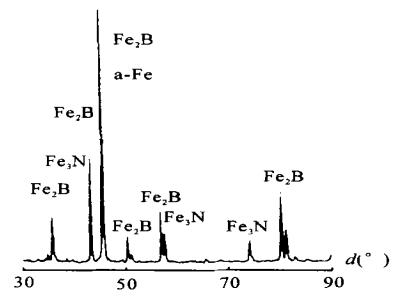
### 2.6 相结构

Q235 钢经 900°C × 5 h 膏剂硼氮共渗后, 渗层的相结构分析结果如图 1 所示。表层为 Fe<sub>2</sub>B α-Fe Fe<sub>3</sub>N 相, 第二层为 Fe<sub>2</sub>B Fe<sub>3</sub>N α-Fe, 第三层为 Fe<sub>2</sub>B Fe<sub>3</sub>N α-Fe 相, 基体为 α-Fe 相。试样在加热过程中, 氮原子先渗入, 后渗入硼原子形成硼化物。由于氮原子在 γ-Fe (900°C 高温时 Q235 钢的主要固溶相) 中的扩散系数比在 α-Fe 中扩散系数小得多, 在 900°C 保温时, 氮原子则很难向内部继续扩散。因此, 在一定深度范围内就富集了许多氮原子, 高温缓冷后易出现 Fe<sub>3</sub>N 相 (机械工业部机电研究所. 钢铁材料渗氮层金相组织图谱, 1984.)

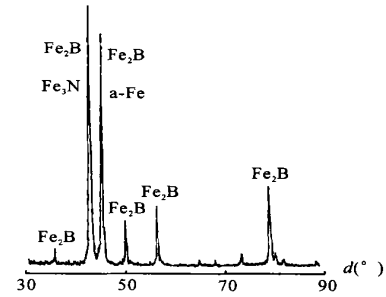
### 2.7 膏剂表面壳层相结构分析及自保护机理

(1) 壳层相结构 经高温加热后的膏剂在表面形成的壳体, 在室温下的相结构分析表明, 表面壳层为非晶的玻璃态物质。

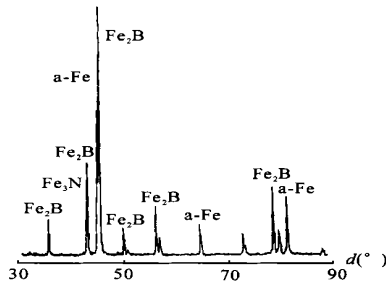
(2) 自保护机理 孙希泰 (孙希泰等. 涂保护层膏剂渗硼的研究, 见: 第三届全国渗硼学术讨论会论文集, 1985.) 认为, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 在 890°C 处于熔融状态, 可形成表面玻璃态膜, 此膜能阻止外界空气进入, 防



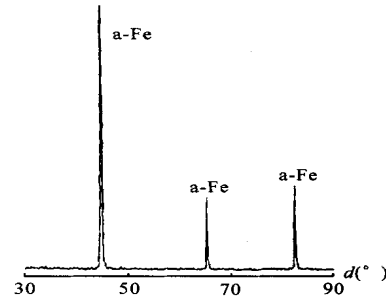
(a)



(b)



(c)



(d)

图 1 膏剂硼氮共渗层的 X 射线衍射图谱 (CuKα, 40 kV, 40 mA, 扫描速度 Scanning speed 20 s/deg)

Fig. 1 X-ray diffractive spectra of paste boron-nitriding layer (a) 表层; (b) 次一层; (c) 次二层; (d) 基体  
(a) Surface layer; (b) The second layer; (c) The third layer; (d) Base

(下转第 281 页 Continue on page 281)

## 5.6 样品测定

取芒果牌龙血竭,按对照品溶液及供试品溶液的制备项操作,将对照品溶液及供试品溶液 20 $\mu$ l 分别注入液相色谱仪,以外标法计算,结果龙血竭中剑叶龙血素 C 的含量为 52.44 $\mu$ g/g

## 6 讨论

本文首次建立了反相高效液相色谱法测定龙血竭中剑叶龙血素 C 的含量,为进一步完善龙血竭的质量标准提供了准确、简单、可行的测定方法。

### 6.1 流动相的选择

比较了甲醇-水、乙腈-10%冰醋酸、乙腈-水三种流动相系统,结果表明,乙腈-水具有最佳的分离效果。

### 6.2 样品提取溶剂的选择

分别用甲醇、醋酸乙酯、石油醚(60~90 $^{\circ}$ C)提取剑叶龙血素 C,比较样品 HPLC 图,结果用甲醇、醋酸乙酯提取出的杂质偏多,基线极不平稳;而用石油醚(60~90 $^{\circ}$ C)提取完全,基线平稳,分离良好,故选择石油醚(60~90 $^{\circ}$ C)提取剑叶龙血素 C。

### 6.3 剑叶龙血素 C 具有升华性

笔者在分离鉴定剑叶龙血素 C 时发现,剑叶龙

血素 C 具有升华性,因此在选择石油醚(60~90 $^{\circ}$ C)提取液挥干条件时,分别试验了低温水浴蒸干、低温水浴蒸干至约 5 ml 后用氮气吹干、自然挥干和氮气吹干 4 种方法,并测定龙血竭中剑叶龙血素 C 含量,结果分别为 0.01 $\mu$ g/g, 20.34 $\mu$ g/g, 52.44 $\mu$ g/g, 52.42 $\mu$ g/g。由于石油醚(60~90 $^{\circ}$ C)自然挥干需要的时间较长,故选择用氮气吹干的方法。同时提示应严格控制生产工艺条件,防止剑叶龙血素 C 升华,含量降低。

### 参考文献

- 1 国家药品监督管理局.国家标准.WS<sub>3</sub>-082(Z-016)-99(Z).
- 2 中华人民共和国药典(一部).2000.110.
- 3 文东旭.龙血竭的研究进展.中草药,2001,32(11):1053~1054.
- 4 胡迎庆,宫 颢,屠鹏飞.龙血树属植物化学成分及生物活性研究进展.国外医学·植物药分册,2000,15(1):5~8.
- 5 唐人九,文东旭,韦 宏等.广西西竭石油醚和醋酸乙酯部位中的化学成分.中国中药杂志,1995,20(7):421~423.

(责任编辑:邓大玉)

(上接第 275 页 Continue from page 275)

止内层氧化。我们认为,在涂层表面形成一层玻璃状壳层是硼氮共渗膏剂具有自保护作用的原因。这层玻璃状壳层主要由 SiO<sub>2</sub> 组成,尚有部分 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O,在高温下呈粘状,空气介质中的氧很难扩散进入,从而起到保护试样的作用。

SiO<sub>2</sub> 是粘状玻璃层的主要成分,同时含有 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,具有高的化学稳定性、热稳定性和机械强度。由硼氮组成的玻璃体的化学稳定性及耐热稳定性则更高,还可降低玻璃体的熔点,即可扩大保护温度范围<sup>[5]</sup>。

总之,以 SiO<sub>2</sub> 为主组成的玻璃状壳层,结构致密,化学稳定性好,能很好地保护试样在空气介质中加热处理而不致氧化。

## 3 结束语

(1) 自保护硼氮共渗剂,能直接在空气加热炉中进行共渗,不需保护气氛或装箱保护,既省能耗又省渗剂,降低了生产成本,还可实现局部共渗。

(2) 自保护硼氮共渗剂由供硼剂、供氮剂、催渗剂、填充剂、粘结剂与微量添加剂所组成,这种膏剂表层可形成一层很薄的玻璃状釉壳,具有保护作用,釉壳下的涂料仍能保持疏松状态。经这种膏剂处理的零

件,具有表面易清理的优点。

(3) 硼氮共渗膏剂涂层厚度以 4 mm 为宜,45 钢经 890 $^{\circ}$ C $\times$ 5 h 处理后,可得 100~150 $\mu$ m 厚的硼氮化物层。

(4) 经自保护硼氮共渗膏剂处理的试样(45 钢)其耐磨性与固体硼氮共渗相当,而优于固体渗硼。其耐腐蚀性与固体硼氮共渗的相当。

(5) 经 X 射线仪相结构分析表明:经自保护硼氮共渗膏剂处理的试样(Q235 钢),表层以 Fe<sub>2</sub>B 相为主,过渡层富集 Fe<sub>3</sub>N,从而提高了渗硼层机械性能。

### 参考文献

- 1 王国佐.钢的化学热处理,北京:中国铁道出版社,1980.
- 2 楼南金.提高 3Cr2W8V 热挤压模具寿命的研究,金属热处理,1985.11.
- 3 楼南金.硼氮复合渗提高工件的耐盐酸腐蚀性,金属热处理,1983.4.
- 4 楼南金.钢铁耐酸腐蚀研究.化工机械,1983.4.
- 5 C C 索采夫.金属加热用保护涂层,北京:机械工业出版社,1979.

(责任编辑:黎贞崇)