

灰铸铁铸型碳化硼涂料渗硼的研究

河北工学院 刘金海 钱立 郝万德

摘 要

用正交试验法研究了灰铸铁铸型中进行碳化硼涂料渗硼工艺,证明了渗硼层有高的耐锌液腐蚀性能。

关键词: 灰铸铁 渗硼层 耐腐蚀

A Study on Boronising of Gray Iron in Mold with Boron Carbide

Abstract

In this paper the technology of the paint boronising of gray iron in mold was studied by using the cross test method. It has proved that the boronised layer has high corrosion-resistance in molten zinc.

在热镀锌过程中, 锌锅是关键设备。国内现用的热镀锌锅有三种: 一是壁厚为 40 mm 左右的灰铸铁锅; 二是厚为 35~60 mm 的由 05F、08F 等钢板焊接而成的低碳钢锅; 三是用耐火材料砌筑的镀锌锅。其中灰铸铁锅以其制造方便和价格低廉广泛地应用于国内小型可锻铸铁件的热镀锌作业中。但是灰铸铁锅对锌液的耐蚀性较差, 一些厂的灰铸铁镀锌锅通常只能用十几天。这不仅造成锅消耗大, 还造成锌耗高, 并直接影响镀锌层的质量。因此热镀锌锅用材质一直是人们在研究的课题,

据资料^[1]报道, 45 钢硼化物层在熔融的 500℃ 锌液中浸蚀 48 小时, 硼化层与锌液不相互作用。另外, 采用硼化处理后的锌锅理论寿命可达 8 年之久^[2]。这说明渗硼层有良

好的耐锌液腐蚀性。但是用热处理方法对灰铸铁进行渗硼, 其渗层不仅厚度低, 而且易剥落, 不能充分发挥作用。因此, 我们用铸型渗硼法使灰铸铁件表面形成渗硼层。其渗层与基体有明显的过渡层, 两者结合牢固。着重研究了该工艺对渗硼层厚度的影响, 以及渗硼层的耐锌液腐蚀性。

一、试验条件及方法

1. 试样 为切割取样方便, 并保证试样具有一定的热容量, 采用尺寸为 150×50×40 mm 的立方体试样。

2. 涂料组成 铸型渗硼用的供硼剂有两种: 硼铁和碳化硼。硼铁价格便宜, 但其中含有 Al 和 Si 等杂质元素, 影响渗层质量。根据我们的试验, 用硼铁进行铸型渗硼的效果

不好。碳化硼虽价格较贵，但含硼量高，活性大，质量稳定，使用方便，故试验采用 B_4C 作供硼剂。

熔剂采用 $NaBF_4$ 、 KBF_4 、 NaF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 Na_3AlF_6 和 $Na_2B_4O_7$ 。粘结剂采用呋喃树脂、聚乙烯醇水溶液和水玻璃。另外用 SiC 做填料，熔剂与粘结剂的加入量按 (B_4C+SiC) 总量的百分数计算。

3. 本体材质 采用普通灰铸铁作母材，其化学成分(%)为： $C 3.12 \sim 3.30$ ， $Si 2.10 \sim 2.23$ ， $Mn 0.25 \sim 0.38$ ， $P 0.07 \sim 0.08$ ， $S 0.13 \sim 0.19$ 。用容量为30kg的近中性炉衬中频感应电炉熔炼铁水。浇注温度为 $1380^\circ C$ 。

4. 涂层制备 铸型采用水玻璃砂型，一型放两个试块，如图1所示。涂料层置于型腔侧面。涂料层若置于顶部，则浇注时易掉落；若置于底部，则易产生气孔和夹渣等缺陷。

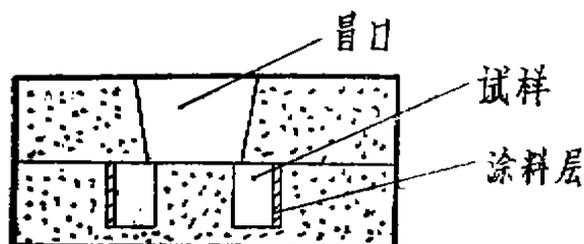


图1 铸型示意图

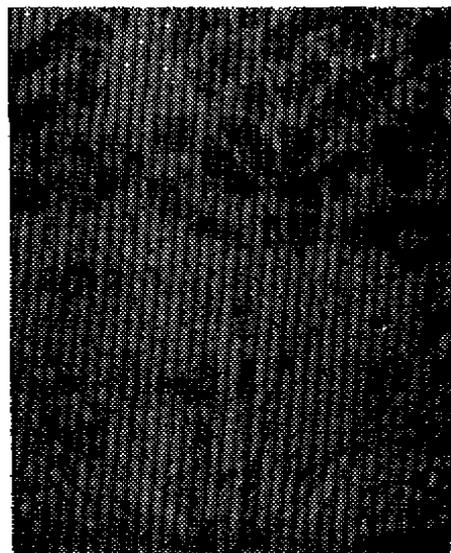
涂料层制备好后，要进行烘干，以获得一定的干强度，而能承受铁水的冲击并防止产生气孔。这对获得良好的铸渗层非常重要。

5. 金相检验 将试样沿中心线切开，取金相试块。用光学显微镜测量渗层厚度。本试验以基体碳化物超过50%的定为铸渗层的界限。

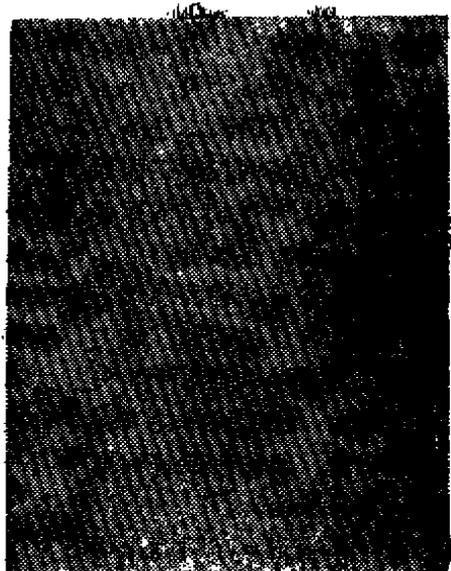
二、试验结果分析

1. 渗硼层的金相组织

灰铸铁经过铸渗后，其表面层由硬化层和过渡层组成，如图2所示。由图可见，在硬



a—硬化层



b—过渡层

图2 灰铸铁铸渗硼层的金相组织

化层中存在两种组织：铸件最外层为过共晶组织，与普通的过共晶白口铸铁组织类似，由粗大白色条状初生含硼渗碳体和蜂窝状共晶体组成；亚共晶层，由珠光体与共晶体组成。在两者之间并没有明显的共晶组织区域。

过渡层是为硬化层与本体之间的过渡区域，其组织为珠光体、片状石墨和渗碳体。

根据Fe-B-C三元相图^[3]可知，渗硼层的含硼量是由表及里逐渐下降的。由于试样表面与涂料层接触，故含硼量较高。硼是一个强烈反石墨化元素，硼使Fe-C相图的共晶点大大左移，而使亚共晶成分的灰铸铁变成了过共晶成分的白口铸铁。所以在铸件最外层形成过共晶白口组织。这是形成初生粗大含硼渗碳体的原因。

亚共晶层的含硼量较低，这是由于硼原子半径较大(0.82 Å)，故硼在奥氏体中的固溶量很低(0.02%)，而在Fe₃C中硼却可以

大量置换碳原子，形成含硼渗碳体，即Fe₃(C, B)。因此共晶组织为A+Fe₃(C, B)。

由于渗硼层的硼含量由表及里逐渐降低，对亚共晶成分的灰铸铁铁水，使其生成共晶组织的含硼量是一定的，而不是象过共晶或亚共晶那样，含硼量可在一定范围内变化。所以在硬化层中没有明显的共晶组织区域。

过渡层由于含硼量低，所以有奥氏体加石墨共晶体生成，最后形成麻口组织(图2b)。

另外，金相组织中还存在少量Fe₂B、FeB化合物，但在普通光学显微镜下不易区别。

2. 粘结剂和熔剂种类对渗层厚度的影响

据资料^[4]报道，不同的熔剂和粘结剂，对表面合金化的效果是不同的。因此，本文用正交试验法研究了不同粘结剂、不同熔剂对渗层厚度的影响。因子水平见表1。采用L₉(3⁴)正交表。

表 1

| 因子 水平 | A | B | C |
|----------|-----------|---|--------------------|
| 1 | 15%水玻璃 | 3%KBF ₄ +1%Na ₃ AlF ₆ | 3%NaF |
| 2 | 5%聚乙烯醇水溶液 | 3%NaBF ₄ +1%Na ₃ AlF ₆ | 3%CaF ₂ |
| 3 | 5%呋喃树脂 | 3%Na ₂ CO ₃ | 3%MgF ₂ |

熔剂KBF₄、NaBF₄的熔点较低(800℃，可以分解)，其作用时间较短。冰晶石(Na₃AlF₆)熔点较高，作用时间较长。因此将KBF₄、NaBF₄与Na₃AlF₆混和使用。另外在涂层中加入7%Na₂B₄O₇。

利用正交表分析试验结果，可以采用简单直观的极差分析方法。但由于试验数据含有不可避免的测量误差，故所得数据均含有测量误差。极差分析不能去除误差的影响，

也没有提供判断所考察因素的作用是否显著的标准。因此本文用方差分析法分析研究结果^[5]。

试验方案、结果与计算如表2所示。方差分析见表3。

查F表得，F_{0.05}(2,4)=6.90，F_{0.1}(2,4)=4.32。根据表3，F_{0.05}(2,4)>F_B>F_{0.10}(2,4)，F_{0.05}(2,4)>F_C>F_{0.1}(2,4)。说明改变因素B、C对渗层厚度有一定

影响。根据表 2 中 B、C 各因素的水平数和和，应选 B₂和 C₁，即以 NaBF₄、Na₃AlF₆ 与 NaF 作为熔剂。

粘结剂种类变化的均方比为 0.03/0.035 = 0.86 < 1，说明粘结剂对渗层厚度影响不大。其因素变动平方和只能归入误差。若用

硼铁作供硼剂进行表面合金化，则粘结剂种类对渗层厚度有较大影响。有机粘结剂有利于提高合金层厚度。因为有机粘结剂在高温铁水作用下，很快燃烧掉，有利于铁水向涂层中渗透。这说明用 B₂C 渗硼与用硼铁渗硼的机理不一样。

表 2

| 试 验 号 | 试 验 方 案 | | | | 试验结果 X _i (渗层厚度 mm) |
|------------------|---------|------|------|------|--|
| | A | B | C | D | |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1.04 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 0.46 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 0.39 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 0.65 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 0.78 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 0.59 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 | 0.72 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 | 1.43 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 0.33 |
| I 水平数据和 | 1.89 | 2.41 | 3.06 | 2.15 | T = Σ X _i = 6.39 T ² = 40.83 $\frac{T^2}{9} = 4.54$ |
| II 水平数据和 | 2.02 | 2.67 | 1.44 | 1.77 | |
| III 水平数据和 | 2.48 | 1.31 | 1.89 | 2.41 | |
| I ² | 3.57 | 5.81 | 9.36 | 4.62 | |
| II ² | 4.08 | 7.13 | 2.07 | 3.13 | |
| III ² | 6.15 | 1.71 | 3.57 | 6.10 | |
| 因素变动平方和 U | 0.06 | 0.35 | 0.46 | 0.08 | |

注：U = $\frac{1}{9}(I^2 + II^2 + III^2) - T^2/9$

表 3

| 方差来源 | 平方和 U | 自由度 f | 均 方 | 均方比 F | 显著性 |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------------|--------------|
| — A B C 误差 → D | 0.06 | 2 | 0.03 | 5.00 6.57 | 一定影响 一定影响 |
| | 0.35 | 2 | 0.175 | | |
| | 0.46 | 2 | 0.23 | | |
| | 0.08 | 2 | 0.04 | | |
| ' D' | 0.14 | 4 | 0.035 | | |
| 总和 | 0.95 | 8 | | | |

但是粘结剂对渗层表面质量影响较大。以水玻璃作粘结剂时，表面有严重的气孔与渣孔；以聚乙烯醇水溶液作粘结剂时，表面不平整；用呋喃树脂作粘结剂时，表面光滑平整，无气孔和渣孔。因此选用呋喃树脂作粘结剂。

3. 各熔剂加入量对渗层厚度的影响

粘结剂、熔剂种类确定以后，为寻求合

适的配比，对各熔剂加入量进行正交试验。因子水平见表4。仍采用 $L_9(3^4)$ 正交表。

试验方案、结果和计算见表5。

在正交表饱和试验的情况下，误差平方和一般取各因素的平方和中几个最小的平方和之和来代替^[5]。因此本次正交试验的误差平方和取为： $S_E=0.02+0.01=0.03$ 。自由度为 $f_{\text{误}}=4$ 。方差分析见表6。

表4

| 因子 水平 | NaBF ₄ 加入量 (%) A | Na ₃ AlF ₆ 加入量 (%) B | NaF加入量(%) C | Na ₂ B ₄ O ₇ 加入量 (%) D |
|----------|-----------------------------------|--|----------------|---|
| 1 | 2 | 0 | 2 | 6 |
| 2 | 4 | 2 | 4 | 9 |
| 3 | 6 | 4 | 6 | 12 |

表5

| 试 验 号 | 试 验 方 案 | | | | 试 验 结 果 X_i (渗层厚度 mm) |
|------------------|---------|-------|-------|-------|--|
| | A | B | C | D | |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.56 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 0.71 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 1.18 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1.11 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 1.45 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 1.09 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 | 1.57 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 | 1.33 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 1.33 |
| I 水平数据和 | 2.45 | 3.24 | 2.98 | 3.34 | $T = \sum X_i$ $= 10.33$ $T^2 = 106.71$ $\frac{T^2}{9} = 11.86$ |
| II 水平数据和 | 3.65 | 3.49 | 3.15 | 3.37 | |
| III 水平数据和 | 4.23 | 3.60 | 4.20 | 3.62 | |
| I ² | 6.00 | 10.50 | 8.88 | 11.16 | |
| II ² | 13.32 | 12.18 | 9.92 | 11.36 | |
| III ² | 17.89 | 12.96 | 17.64 | 13.10 | |
| 因素变动平方和 U | 0.55 | 0.02 | 0.29 | 0.01 | |

表 6

| 方差来源 | 平方和U | 自由度f | 均方 | 均方比F | 显著性 |
|---------|------|------|--------|-------|------|
| A | 0.55 | 2 | 0.275 | 36.67 | 显著影响 |
| C | 0.29 | 2 | 0.145 | 19.33 | 显著影响 |
| 误差(B,D) | 0.03 | 4 | 0.0075 | | |
| 总和 | 0.87 | 8 | | | |

查F表可知, $F_{0.01}(2,4) = 18.00$ 。根据表6, $F_A > F_{0.01}(2,4)$; $F_C > F_{0.01}(2,4)$ 。这说明改变 NaBF_4 和 NaF 加入量,对渗硼层厚度有显著影响。根据表5中A因素和C因素的各水平数据和来看,应选 A_3 和 C_1 。即在本试验条件下, NaBF_4 和 NaF 加入量各为6%较好。而 Na_3AlF_6 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的加入量对渗层厚度影响不显著。

4. 浇注温度、试样壁厚、涂层厚度和

B_4C 粒度对渗硼层厚度的影响

当涂料成分确定之后,影响渗层的因素就为浇注温度、试样壁厚、涂层厚度和 B_4C 粒度。下面采用 $L_9(3^4)$ 正交表,研究这四个因素的影响。因子水平见表7。

试验方案、结果和计算见表8。取误差平方和为 $S_E = 0.03 + 0.01 = 0.04$ 。自由度 $f_{\text{误}} = 4$ 。方差分析见表9。

表 7

| 因子 水平 | 浇注温度(°C) | 涂层厚度(mm) | 试样壁厚(mm) | B_4C 粒度(目) |
|----------|----------|----------|----------|--------------|
| | A | B | C | D |
| 1 | 1350 | 2 | 30 | 50 |
| 2 | 1385 | 4 | 40 | 100 |
| 3 | 1420 | 6 | 50 | 150 |

查F表可知, $F_{0.05}(2,4) > F_A > F_{0.10}(2,4)$,说明浇注温度对渗层厚度有一定的影响。 $F_{0.01}(2,4) > F_C > F_{0.05}(2,4)$,这说明了试样壁厚对渗层厚度有显著影响。根据表8各因素的数据和可知,浇注温度取1385°C较好,壁厚大些好(本试验为50mm),但过大也不好。因为当试样壁厚过大时因铁水凝固慢,而造成较强烈的热对流及硼原子的扩散,故不能在铸件表面形成合金层。另外,在试验条件下涂层厚度和 B_4C 粒度对渗层影响不显著。为保证一定的有效 B_4C 量,

涂层厚度取4mm为宜。

5. 渗硼机理分析

用 B_4C 进行铸型渗硼的机制与用粒状硼铁制成的涂料层不一样。后者是靠铁水渗透到涂料层的空隙中,使硼铁颗粒熔化,并扩散到铸铁表面层而形成表面合金层^[9]。合金粒度愈大,空隙就愈大,愈有利于铁水的渗透,故易获得表面合金层。所用熔剂的作用是保护合金颗粒在高温下不被氧化。同时改善铁水与合金颗粒的润湿性。另外,有益于消除合金层中的残渣。

表 8

| 试 验 号 | 试 验 方 案 | | | | 试 验 结 果 X_i (渗层厚度 mm) |
|------------------|---------|-------|-------|-------|--|
| | A | B | C | D | |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.84 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 1.00 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 1.37 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1.11 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 1.50 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 1.12 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 | 1.11 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 | 0.94 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 0.88 |
| I 水平数据和 | 3.21 | 3.06 | 2.90 | 3.22 | $T = \sum X_i$ $= 9.87$ $T^2 = 97.42$ $\frac{T^2}{9} = 10.82$ |
| II 水平数据和 | 3.73 | 3.44 | 2.99 | 3.23 | |
| III 水平数据和 | 2.93 | 3.37 | 2.98 | 3.42 | |
| I ² | 10.30 | 9.36 | 8.41 | 10.37 | |
| II ² | 13.01 | 11.83 | 8.94 | 10.43 | |
| III ² | 8.58 | 11.36 | 15.84 | 11.69 | |
| 因素变动平方和 U | 0.11 | 0.03 | 0.24 | 0.01 | |

表 9

| 方差来源 | 平方和 U | 自由度 f | 均 方 | 均方比 F | 显 著 性 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A | 0.11 | 2 | 0.055 | 5.5 | 一定影响 |
| C | 0.24 | 2 | 0.12 | 12.0 | 显著影响 |
| 误差(B, D) | 0.04 | 4 | 0.01 | | |
| 总 和 | 0.39 | 8 | | | |

B₄C 渗硼主要有两条途径：一是 B₄C 直接和铁反应渗硼，即 $B_4C + 4Fe = 4FeB + C$ ， $B_4C + 11Fe = 4Fe_2B + Fe_3C$ ；二是通过含硼介质与铁和 B₄C 反应渗硼。涂料中的熔剂 NaBF₄，在高温下分解产生 BF₃ 气体。BF₃ 一方面与铁反应生成活性硼原子，另一方面与 B₄C 反应生成 BF₂，后者

进一步与铁反应生成 Fe₂B⁽⁷⁾。反应方程式为： $NaBF_4 = NaF + BF_3$ ； $BF_3 + Fe = FeF_3 + B$ ； $8BF_3 + B_4C = 12BF_2 + C$ ； $3BF_2 + 2Fe = Fe_2B + 2BF_3$ 。反应生成的硼原子吸附于铁水与涂料层的界面上，然后向铁水扩散。当铁水凝固时，形成表面渗硼层。反应生成的 Fe₂B、FeB 直接熔于铁水中。

由以上分析可见, BF_3 气体在渗硼过程中起关键作用。 NaF 与 B_4C 作用亦可产生 BF_3 : $12NaF + B_4C = 4BF_3 + C + Na$ 。所以在一定范围内, 增加 NaF 加入量, 渗硼层厚度增加(见表5)。而用 Na_2CO_3 作熔剂时, 没有 BF_3 气体产生: $Na_2CO_3 = CO_2 + Na_2O$, $B_4C + CO_2 = 4B + 2CO$; $Na_2O + B_4C = CO + 2Na + 4B$ 。因此 Na_2CO_3 的铸型渗硼作用较小, 渗硼层厚度较薄(见表2)。

$Na_2B_4O_7$ 对渗硼作用影响不大。因为它和 B_4C 反应能产生活性硼原子, 同时又消耗硼原子, 使硼原子氧化成 B_2O_3 。 $Na_2B_4O_7$ 的主要作用是保护 B_4C 不被严重氧化, 改善铁水涂料的润湿性, 并且有排渣作用。

三、热镀锌腐蚀试验

为考察渗硼层的耐蚀性, 进行了在锌液中的热腐蚀试验。

从同一试样中取两个试块, 一个带有渗硼层, 另一个没有渗硼层, 即本体, 分别计算出表面积。将两块同时放入温度为 $660^\circ C$ 的锌液中腐蚀两小时, 取出后冷却, 用盐酸和三氧化二锡溶液清洗掉纯锌层和铁锌化合物层, 分别称取失重。由于两试块的本体部分腐蚀速度是一样的, 所以渗硼层腐蚀失重

为 $W_1 - (F_1 - F_2) \cdot \frac{W_2}{F_2}$ (g)。其中 W_1 、 F_1 分别为带有渗层试块的失重和表面积; W_2 、 F_2 分别为本体试块的失重和表面积; F_2 为渗硼层的面积。试验结果见表10。

表10

| 材质 | 面积 (mm^2) | 失重 (g) | 腐蚀速度 ($g/mm^2 \cdot h$) |
|-----|------------------|-----------|------------------------------|
| 渗硼层 | 286.56 | 0.0037 | 0.6455×10^{-6} |
| 本体 | 1276.27 | 1.5946 | 62.4711×10^{-6} |

由表10可见, 渗硼层的耐锌液腐蚀性大大提高, 其腐蚀速度仅为本体的 $1/96$ 。在另一次热镀锌腐蚀试验中, 渗硼层的失重根本测不出来。渗硼层之所以可以耐蚀, 是由于合金层中存在的大量渗碳体, 降低了锌液对基体的润湿能力^[1], 使铁与锌的作用大大减弱, 甚至不发生相互作用, 从而提高了耐锌液腐蚀性。

四、结 论

1. 将灰铸铁铁水浇注至以 B_4C 为主的涂层铸型中, 可在铸件表面获得较好的渗硼层, 其组织与过共晶和亚共晶白口铸铁相类似。

2. 作为熔剂, $NaBF_4$ 、 NaF 对铸型渗硼层厚度有显著影响。在本试验条件下, 两者加入量分别为 6% 较好。而 Na_3AlF_6 、 $Na_2B_4O_7$ 加入量的影响不显著。

3. 用呋喃树脂作粘结剂可获得表面质量较好的渗硼层。

4. 浇注温度和铸件壁厚对渗硼层厚度影响较大。在本试验条件下, 浇注温度取 $1385^\circ C$ 较好。 B_4C 粒度和涂层厚度的影响不显著。

5. 渗硼层的耐锌液腐蚀性比灰铸铁高 95 倍以上。

参 考 文 献

- 1 瓦洛宁 J.L.F.. 钢与铸铁的渗硼. 国防工业出版社, 1982.
- 2 尹云秋. 全国首届热镀锌学术交流会论文集, 1988.
- 3 本溪钢铁公司第一炼钢厂. 硼钢. 冶金工业出版社, 1977.
- 4 袁绪华等. 铸造, 1987(1): 6~12
- 5 关颖男等. 试验设计方案入门. 冶金工业出版社, 1985.
- 6 陕西机械学院铸造教研室. 铸铁件的表面合金化, 1979.
- 7 汪宁等. 金属热处理学报, 1983(6): 1~10