

关于合金中硼的损失

一七〇厂 李 林

硼位于元素周期表中第二周期第三主族，原子半径 0.82 \AA （较小），电负性为 2.01 （较大），其核外电子排布为 $1S^2$ 、 $2S^2$ 、 $2P^1$ ，价电子层为 $2S^2$ 、 $2P^1$ ；它的价电子层有4个原子轨道（ $2S$ 、 $2P_x$ 、 $2P_y$ 、 $2P_z$ ），但只有3个电子属于缺电子原子，在成键时，原子的外电子层为 $2S^2$ 、 $2P_x^2$ 、 $2P_y^2$ 、 $2P_z^0$ ，有一个空轨道，具有很强的接受电子的能力。硼作为晶界强化元素加入合金中，可显著提高其高温强度。随着我国工业的发展，硼在合金中的应用越来越广泛，对硼的研究也越来越深入。

关于硼的损失问题比较复杂，它与合金的冶炼条件、在合金中存在的相态、热处理制度、化学分析方法等有关。本文利用化学分析方法，仅对合金在热加工过程及化学分析时硼的损失问题，提出一些看法，以便共同讨论。在探讨中，对合金中微量硼的测定采用了光度法（1，2-二氯乙烷萃取比色法和HPTA法）；对合金中高含量硼（大于10%）则用酸碱容量法测定。

一、硼在试料中的贫化

化学分析时，经常发现合金中硼的试验结果不稳，数据紊乱，重复性差。在许多情况下，都认为这是由于：试验方法难于掌握，硼太“娇气”，或者怀疑操作时在某些地方不够严谨所造成的。这些固然都是可以检查的原因，但是来自试料的不均匀性也是重要的原因之一，却往往不被人们重视。

我们任取真空熔炼浇注的M17试棒（炉号分别为80CTE15和80CED18），以-1代表试棒表层试料；-2、-3、-4依次代表里层试料，

用光度法测定其硼的含量，测定结果见表1。

表1 M17试棒表层和里层硼的分布

编 号	- 1	- 2	- 3	- 4
80CTE15	0.0096	0.0148	0.0163	
80CED18	0.0088	0.0146	0.0144	0.0138

从表1可见：1）硼在表层和里层的分布是不均匀的；2）表层的硼含量偏低。

进一步试验证明，硼在表层和里层的分布，随着热处理的进行而发生明显的变化和差异。

试验方法如下：取三批K3合金试棒（编号为80BDF11，80BLH14，80BBH15），每批取相同的试棒两根（同一组浇注，同一个位置切割），其中一根进行 1210°C 4小时热处理，另一根不进行热处理。将两根试棒同时进行表面清洗，去掉氧化皮（先吹砂再用乙醇洗刷），分别在两根试棒相同的位置上，同时准确分层车取试料，以试料表皮为起点（0毫米处），以0.5毫米的深度，从试棒一端车向另一端。取料位置及编号见图1和表2。

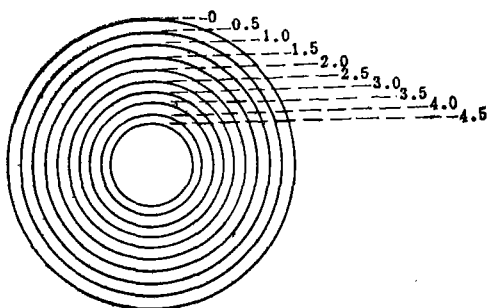


图1 试棒（车取）横截面示意图

表 2 试棒取料位置和编号

取料位置 (离表层距离) 毫 米	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
	~	~	~	~	~	~	~	~	~
编 号	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9

用光度法分别测定的结果见表 3 和 4。

表 3 未经热处理的试棒测定结果

试 棒	- 1	- 2	- 3	- 4	- 5
80BDF11	0.0139	0.0146	0.0146	0.0145	0.0146
80BLH14	0.0135	0.0148	0.0148	0.0147	0.0152
80BBH15	0.0139	0.0147	0.0147	0.0147	0.0149

表 3 数据表明: K 3 试棒浇注之后不进行热处理, 其结果与 M17 合金的相似, 表层和里层的硼分布不一样, 即表层的硼含量较里层低。表 4 数据表明: 同样试棒进行热处理之后, 这种差距就更大了; 同时, 与试棒原来相同位置比较, 硼含量在一定范围深度内部普遍降低, 都有不同程度的损失。其损失程度达 3 毫米以上, 而且试料的位置越是接近表层, 损失越大 (见图 2)。我们试验的几根试棒, 在表层部分硼的相对损失率, 几乎都在 80% 左右 (见图 3)。

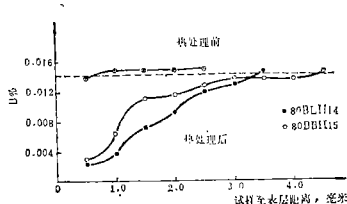


图 2 热处理前后相同位置的硼含量

表 4 经 1210℃ 4 小时热处理的试棒测定结果

试 棒	- 1	- 2	- 3	- 4	- 5	- 6	- 7	- 8	- 9
80BDF11	0.0027	0.0041	0.0078	0.0108					
80BLH14	0.0025	0.0037	0.0073	0.0095	0.0118	0.0125	0.0144		
80BBH15	0.0031	0.0064	0.011	0.0114	0.0123	0.0134	0.0134	0.0134	0.0142

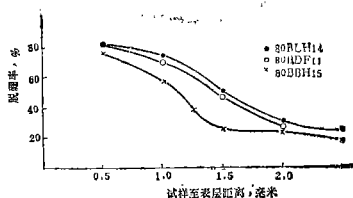


图 3 热处理后相同位置硼的损失率

在热加工条件下这种硼损失的现象, 在冶金上叫做硼的贫化, 或称脱硼。硼的这种损失, 不仅是 K3 合金存在, GH135^[1]、GH37^[2]等也都存在。对高温合金来说, 这几乎是一个普遍的问题。由于这种现象的存在, 造成了一般试料的不均匀性, 反映在化学分析时结果不稳, 反映在经热处理的废件冶炼合金时硼的成分降低。

二、化学分析中硼的损失

脱硼是在化学分析之前, 由于热加工造成了硼在试料的一定范围 (即硼贫化区) 不同程度的损失。不仅如此, 在化学分析时, 随着化学分析方法的不同, 即使是相同的分析方法因操作条件不同, 硼同样存在损失。

硼的测定一般要进行全硼 (试料中的全部硼) 的测定。在微量硼的测定中, 就其结果而言有酸溶硼和酸不溶硼之分。资料 [3] 认为: 固溶硼、 $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CB})$ 等碳化物硼因极易溶解于稀酸中, 它们属于酸溶硼; 氮化硼 (BN) 以及氧化物硼, 在稀酸中溶解较少, 用稀硫酸低温分解试样时, 它们极大部分残留在残渣中, 因此属于酸不溶硼。如果对这部分硼化物不进行回渣处理, 则造成硼的损失。

失,测得的结果将是酸溶硼而不是全硼。资料〔4〕指出:对高温镍基合金可用王水溶解试样,直接硫磷酸冒烟测定全硼。

在微量硼的测定中,就冒烟和冒烟以前的酸性介质而言,硼的损失情况亦不同。在常用的四种酸(盐酸、硝酸、硫酸、磷酸)中,盐酸、硝酸、王水、稀硫酸低温分解试样时,硼无显著损失〔3〕;在磷酸和含有一定量磷酸的硫酸中冒烟处理,硼也没有明显损失;在1:2的硫磷酸介质中,冒烟3~4分钟,冷却后再次冒烟,硼也没有明显损失。然而单用硫酸冒烟时,硼会有损失〔5,6〕。资料〔6〕对0.4微克硼进行试验,蒸发冒硫酸烟,并持续3分钟,如溶液中不加磷酸,硼的消光值则降低28~35%。

在高含量硼的测定中,硼含量有的达10%,有的甚至超过30%(这种合金往往是作为中间合金使用的,如镍硼中间合金),其试样仍用盐酸-硝酸混合酸分解,以容量法进行测定。这时,硼在酸性溶液中损失与否,不能简单地作结论。较早一些文献记载〔7〕,认为试样分解过程中,酸性溶液中的游离硼酸易挥发,因此在试样溶解时需回流冷凝装置以防止硼的损失;近十几年经深入细致的研究,溶解试样时硼无损失。当盐酸、硝酸等挥发性酸的溶液蒸发干涸或高氯酸冒烟时,硼的测定值偏低。近几年来我们用盐酸、硝酸溶解镍硼中间合金,测定其高含量硼时,试验和测定结果表明硼在挥发性酸的溶液中,硼的损失关键在于试样分解时的温度和酸溶液体积的大小。如果分解温度太高(不是低温微沸,而是剧烈煮沸)或者体积太小(有盐类析出),即使采用回流冷凝装置,也难于阻止硼的损失。

现将镍硼中间合金试样用盐酸-硝酸混合酸低温溶解,蒸发酸性溶液至不同体积,对硼测定结果的影响列于表5。

从表5可见,在盐酸-硝酸混合溶液中,随着蒸发体积增加(即酸性溶液体积减小)到一定程度(体积)之后,其测定结果出现偏低,硼

有损失。

表5 测定高含量硼时蒸发酸性溶液体积对测定结果的影响

序 号	1*	2*	3*	4*	5*	6*
蒸发前酸体积,毫升	60	60	60	60	60	60
蒸发后酸体积,毫升	40	40	15*	15*	5*	5*
测得硼含量, %	13.65		12.74		12.50	
试样硼平均含量, %	13.64		13.64		13.64	

* 有盐析出。

按照上述结果,我们曾选定试验条件(低温溶样,酸性溶液体积不少于30~40毫升),对镍硼中间合金的硼(同时带硼标准)用容量法测定,其结果列于表6。

表6 在一定的酸性溶液中低温溶解试样对高含量硼测定的结果

炉 号	NaOH 消耗体积 毫 升	结果 B %	平均结果 B %
Ni-B上	13.70 13.70	19.97 19.97	19.97
Ni-B中	11.46 11.45	16.71 16.69	16.70
B 标准 (B=20%)	13.61 13.72	19.84 20.00	19.92

注: NaOH标准溶液浓度为0.1080N。

几年来,生产实践证明,上述测定方法避免了硼的损失,为合金冶炼提供了硼含量的准确数据。

三、小 结

1. 合金中的硼在化学分析前,由于热加工的结果,造成了硼在一定范围内不同程度的损失。因而对化验硼所取试料的部位和均匀程度,应根据不同的材料提出一定的要求。

2. 鉴于化学分析中,分析方法的不同或相同的分析方法因操作条件的不同,对硼的测

(下转第27页)

表 3 缺口开在不同焊接部位的焊接试样的氢脆性能

电 镀 工 艺	焊接材料基体			焊接熔合线			焊接热影响区		
	缺口强度 σ_{bH} 公斤/毫米 ²	持续时间 小 时		缺口强度 σ_{bH} 公斤/毫米 ²	持续时间 小 时		缺口强度 σ_{bH} 公斤/毫米 ²	持续时间 小 时	
		75% σ_{bH}	85% σ_{bH}		75% σ_{bH}	85% σ_{bH}		75% σ_{bH}	85% σ_{bH}
镀镉-钛 电流密度: 1~5安/分米 ² 电镀时间: 15~60分钟	193.8	>200	>200	211.13	>200	>200	236.5	>200	>200
氰化镀镉 电流密度: 2安/分米 ² 电镀时间: 30分钟	193.8	>200	>200	211.13	>200	>200	236.5	25 53	—

以上不断裂。而氰化镀镉工艺, 虽然缺口开在焊接材料基体和熔合线处的试样能通过氢脆试验标准的规定, 但缺口开在热影响区的试样, 由于它具有更接近于钢基体的强度而过早地断裂。

上述试验结果充分证明了30CrMnSiNi2A高强度钢焊接件可采用镀镉-钛工艺进行防护, 而不允许采用氰化镀镉工艺进行防护。

四、结 论

用HT-3焊条、经手工电弧焊焊接合格的30CrMnSiNi2A高强度钢焊接件镀镉-钛后其氢脆性能符合HB5067-77的规定。因此, 可以采用该工艺进行防护。

(参考文献从略)

* * * *

(上接第40页)

定结果有影响, 所以在所有化学分析中, 都应考虑合金中全硼的测定方法和条件。

3. 关于硼在不同条件下的损失形式, 包括化学分析前, 硼在热加工时的损失形式和化学分析中, 高含量硼及微量硼的损失形式等, 有待进一步探讨。

参 考 资 料

- [1] 冶金工业部金属研究所, 金属研究所技术资料, 1974。
- [2] 高连福, GH37合金中微量硼贫化的光谱逐层分析法, 西南地区第一届分析化学学术年会资料, 1980。

[3] 五二研究所, 钢铁分析, No3, 1975。

[4] 上海材料研究所四室, 理化检验, No1, 1987。

[5] 贵钢特钢研究所, 钢中微量硼的测定、西南地区第一届分析化学学术年会资料, 1980。

[6] 胡曼罗等, 理化检验, No3, 1978。

[7] 成文等, 合金钢化学分析, 冶金工业出版社, 1973, 225。

