

21 世纪新材料科学与技术丛书

多元渗硼技术 及其应用

吉泽升 著

冶金工业出版社

21 世纪新材料科学与技术丛书

多元渗硼技术及其应用

吉泽升 著

北 京
冶金工业出版社
2004

图书在版编目(CIP)数据

多元渗硼技术及其应用/吉泽升著. —北京:冶金工业出版社, 2004. 4

(21 世纪新材料科学与技术丛书)

ISBN 7-5024-3470-4

I. 多… II. 吉… III. 渗硼—技术 IV. TG174.445

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 007545 号

多元渗硼技术及其应用

出 版 人 曹胜利(北京市东城区沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

作 者 吉泽升

策划编辑 张 卫(联系电话: 010-64027930; E-mail: bull_zw@sina.com.cn)

责任编辑 张登科 郭庚辰(联系电话: 13693126653)

美术编辑 李 心

责任校对 王永欣 李文彦

责任印制 牛晓波

版式设计 张 青

出 版 冶金工业出版社

发 行 冶金工业出版社 发行部电话: 010-64044283; 传真: 010-64027893
冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711); 电话: 010-65289081

经 销 全国各地新华书店

印 刷 北京兴华印刷厂

开 本 850mm×1168mm 1/32

印 张 7.375

字 数 196 千字

页 数 223

版 次 2004 年 4 月第 1 版

印 次 2004 年 4 月第 1 次印刷

印 数 1~2000 册

书 号 ISBN 7-5024-3470-4

定 价 22.00 元

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

编者的话

材料是人类物质生活和人类文明进步的基础,新材料是支撑现代文明社会的基石和高新技术发展的先导。

在刚刚过去的 20 世纪,科学技术迅猛发展,各学科交叉融合。随着科学的发展与工业技术的进步,传统的金属材料、无机非金属材料和高分子材料越来越不能满足现代科技应用的需要,科技工作者不断研制出新材料,特别是新型功能材料,如超导材料、智能材料、纳米材料、生物医用材料、储能材料、环境材料、薄膜材料、先进陶瓷材料等等。正是这些新材料所具有的特殊性能,使其他高新技术及产业得以高速发展,同时材料科学与技术本身相关产业也将快速发展。如纳米材料和技术为功能器件的小型化、多功能化和智能化展示了其未来诱人的发展前景;又如光电子材料的研究与开发为信息技术及产品不断满足人们的需求提供了保障。

21 世纪,材料科学与技术将与信息技术、生物技术等其他科学技术一同为人类的

进步做出贡献。然而,目前有些具有美好发展前景的新材料的研究与开发,还处于基础阶段,还需要材料工作者做大量理论研究与技术开发工作,并不断总结提高。基于此,我社将有重点、有系统地组织国内从事新材料基础研究、材料制备工艺与先进测试分析技术研制以及产品应用开发的科技工作者,将其取得的最新科技成果及时归纳总结,撰写成著作,编入《21世纪新材料科学与技术丛书》陆续出版,以推进我国材料科学与技术及其产业化的进程,满足其他高新技术产业发展对新材料提出的更高要求;同时,让更多的科技工作者共享这些研究成果,记录我国在21世纪中材料科学与技术的发展历程。

欢迎承担国家“863”项目、国家自然科学基金资助项目、国家“973”项目以及省、部级重点研究课题的材料研究学者踊跃参与此项工作,欢迎广大科技工作者和读者提出建议和意见。

2001年6月

前言

渗硼作为一种新的钢铁表面强化技术, 20 世纪 80 年代获得了较大的发展。然而, 由于渗硼所获得的渗层存在硬度高、脆性大等缺点, 限制了这一技术的推广应用。人们便发明了硼和其他金属或非金属的共渗, 以改善渗层的脆性以及渗层与基体的结合强度, 这时所形成的渗层仍然以硼化物为主, 因此称为多元渗硼或复合渗硼。20 世纪 80 年代中后期, 由于发现了稀土在表面化学热处理中的作用, 又给渗硼及其复合渗硼带来了新的活力, 各种多元渗硼技术不断涌现, 也发明了不少渗剂, 从而使这一技术获得了进一步的推广和应用。

本书内容分为 5 章, 第 1 章全面介绍渗硼的基本原理、基本方法和渗层的性能特点, 第 2~5 章分别介绍硼与金属或非金属的共渗。

作者从 1983 年开始跟随张振信教授从事硼铝共渗研究, 至今已 20 年, 发表相关论文 30 余篇。编写本书的目的是, 总结这方面的研究和应用成果, 使之理论化、系统化,

以推动这一技术的进一步研究和应用。

在本书出版之际,我要感谢我的硕士论文指导导师张振信教授,博士论文指导导师夏立芳教授,是他们把我带到了这一研究领域,使我从一个普通的大学生成长为教授、博士生导师。感谢我的硕士研究生闫洪华同学在本书成书过程中所做的资料收集和文字处理工作。

本书得到了黑龙江省博士后研究基金的资助,也是作者博士后研究工作的成果之一,在此向黑龙江省博士后管理委员会、哈尔滨工程大学合作专家李庆芬教授表示衷心的感谢。

由于本人水平所限,书中有不当之处,敬请读者指正。

吉泽升

2003 年 12 月于哈尔滨理工大学

目 录

1 渗硼的基本原理及方法	(1)
1.1 渗硼的基本原理	(1)
1.1.1 渗硼层的形成机理	(1)
1.1.2 渗硼层的组织结构	(4)
1.2 渗硼的方法	(10)
1.2.1 固体渗硼	(10)
1.2.2 液体(盐浴)渗硼	(26)
1.2.3 电解渗硼	(35)
1.2.4 气体渗硼	(38)
1.2.5 低温渗硼	(39)
1.2.6 其他的渗硼方法	(44)
1.3 渗硼层的性能	(51)
1.3.1 高硬度和高耐磨性	(51)
1.3.2 高的热硬性	(52)
1.3.3 良好的高温抗氧化性能及 抗蚀性	(52)
1.3.4 脆性	(54)
1.3.5 渗硼处理后钢的抗拉强度	(58)
1.3.6 渗硼的弯曲疲劳强度特征	(58)
1.4 渗硼质量检测与控制	(60)
1.4.1 渗硼件的质量检验	(61)
1.4.2 渗硼层的组织缺陷及其控制	(63)

1.4.3 渗硼件的变形及其控制·····	(67)
1.4.4 渗硼工件的质量检验、常见缺陷及防止措施·····	(68)
1.5 影响硼化物层组织的因素·····	(69)
1.5.1 渗硼温度的影响·····	(69)
1.5.2 保温时间的影响·····	(70)
1.5.3 碳对渗层的影响·····	(71)
1.5.4 合金元素对渗层的影响·····	(74)
1.5.5 渗硼用钢·····	(76)
1.6 渗硼处理中应注意的问题·····	(79)
1.6.1 渗硼零件的预处理·····	(79)
1.6.2 装箱·····	(81)
1.6.3 加热·····	(83)
1.6.4 冷却与装箱·····	(84)
1.6.5 渗后热处理·····	(85)
1.6.6 精密渗硼件的磨、研加工·····	(89)
1.6.7 渗硼表面的后处理·····	(89)
1.7 渗硼在工业领域的应用·····	(90)
1.7.1 渗硼技术的归属研究范畴及主要应用领域·····	(90)
1.7.2 渗硼工艺在工业领域的具体应用实例·····	(92)
1.7.3 发展方向及存在问题·····	(95)
参考文献·····	(98)
2 硼铝共渗·····	(101)
2.1 硼铝共渗研究的发展现状·····	(101)
2.1.1 组织结构的研究·····	(101)
2.1.2 性能的研究·····	(104)
2.2 试验材料及研究方法·····	(106)
2.2.1 共渗设备及工艺方法·····	(106)
2.2.2 渗层厚度的测定及显微组织观察·····	(107)
2.2.3 渗层的相分析及成分分析·····	(107)
2.3 硼铝共渗层组织结构及形成机理·····	(107)

2.3.1 硼铝共渗层组织形态	(108)
2.3.2 硼铝共渗层的相结构	(116)
2.3.3 硼铝共渗层的微观结构	(122)
2.3.4 硼化物的形成和长大机理	(131)
2.3.5 各元素的作用分析	(134)
2.4 硼铝共渗层生长动力学及硼的扩散机制	(136)
2.4.1 试验结果及计算机处理	(136)
2.4.2 渗层的形成和长大模型	(140)
2.4.3 硼铝共渗动力学过程	(144)
2.5 稀土在硼铝共渗中的作用	(148)
2.5.1 稀土在晶体中的空位机制	(148)
2.5.2 稀土对硼原子扩散的影响	(149)
2.5.3 稀土对渗层生长动力学过程的影响	(150)
2.5.4 不同工艺条件下稀土的作用	(150)
2.6 稀土硼铝共渗层的性能及应用	(151)
2.6.1 稀土硼铝共渗层的性能	(151)
2.6.2 稀土硼铝共渗的应用	(155)
参考文献	(159)
3 硼与其他金属共渗	(162)
3.1 硼钒共渗	(162)
3.1.1 硼钒共渗工艺	(162)
3.1.2 硼钒共渗应用实例	(167)
3.2 硼铬共渗	(169)
3.2.1 电解法硼铬共渗	(170)
3.2.2 非电解液体法硼铬共渗	(172)
3.3 硼锆共渗	(173)
3.3.1 硼锆共渗工艺	(173)
3.3.2 硼锆共渗层的组织和性能	(174)
3.4 硼钨共渗和硼钼共渗	(176)
3.5 硼钛共渗	(177)

3.6 金的渗硼	(178)
参考文献	(179)
4 硼稀土共渗	(180)
4.1 稀土在渗硼过程中的作用	(180)
4.1.1 稀土元素渗入的机理	(180)
4.1.2 稀土元素对渗硼过程的影响	(181)
4.2 稀土硼共渗的具体研究	(182)
4.2.1 盐浴法硼稀土共渗	(182)
4.2.2 粉末法稀土-硼共渗	(183)
4.3 硼稀土的多元共渗	(186)
4.3.1 钒-硼-稀土共渗	(186)
4.3.2 硼铬稀土共渗	(189)
4.3.3 稀土硼钛共渗	(192)
4.4 稀土对渗硼层性能的影响	(193)
4.4.1 稀土元素对渗硼层显微硬度的影响	(193)
4.4.2 稀土对渗硼层耐磨性的影响	(194)
4.5 硼稀土共渗在工业中的应用	(196)
参考文献	(198)
5 硼与非金属共渗	(200)
5.1 硼硅共渗	(200)
5.1.1 粉末法硼硅共渗	(200)
5.1.2 电解法硼硅共渗	(202)
5.1.3 非电解法硼硅共渗	(203)
5.1.4 电解硼硅共渗的影响因素	(205)
5.1.5 硼硅共渗层的性能	(214)
5.2 硼氮共渗	(216)
5.3 硼磷共渗	(220)
参考文献	(223)

1 渗硼的基本原理及方法

1.1 渗硼的基本原理

1.1.1 渗硼层的形成机理

渗硼机理是指硼进入铁及一系列非铁金属材料表面的化学热处理过程。扩散的硼和基体材料在相应温度下形成了由一个或多个金属间化合物相组成的化合物层,即所谓渗硼层。和其他化学热处理一样,渗硼的过程可视为由多个子步组合而成的过程。

1.1.1.1 供硼剂中的硼向铁表面的转移

早期的工作表明^[1]:用固体渗硼剂渗硼是以固体的扩散来实现的。这种固相的直接硼转移虽然原则上是可能的,但不是惟一的途径。实际上硼的转移是通过化合物分解出的活化硼原子直接进入或者通过气相化合物与材料表面的铁直接反应来实现的。

1.1.1.2 铁表面硼化物的形成

近期关于非合金钢(0.9% C)样品在碳化硼快速加热后形成相的研究表明^[1]:在存在气相硼化物时,通过化学反应在基体表面直接形成了硼化物。硼化物的成核过程类似于铸件再结晶时树状晶的形成,是在任何方向的,而生长择优于一定方向。择优方向为硼化物的 $\langle 002 \rangle$ 晶向^[2],渗硼层的生长主要依靠硼原子沿 $\langle 002 \rangle$ 晶向扩散,属晶内扩散。对扩散过程进行模型处理后,得出渗硼层生长的动力学过程具有抛物线规律。并已观察到随着渗硼时间的增加,其核的数量倍增直至在表面形成一层连续致密层。

渗硼层的组成取决于渗硼剂的渗硼能力并且也和待渗硼的基体材料有关。

文献[3]采用单向减薄制样法在透射电镜下直接观察了 20 钢渗硼初期硼化物的形核和生长特性及室温形变的影响。其结果发现,硼原子具有极强的向晶体缺陷、特别是向晶界偏析的倾向。该文献作者结合 TEM 观察的结果,硼化物的形成过程应分为吸附、形核及长大 3 个阶段。即从渗剂中分解出来的硼原子或含硼气态化合物,首先被吸附于试样表面。由于硼原子的晶界偏析性,被吸附在晶界处的硼原子浓度远高于晶内,硼化物品核优先在晶界处形成。待晶内的硼化物品核形成时,晶界的硼化物品核已长到相当大的尺寸。而依靠化学反应原理直接在试样表面形核的可能性不大,因为通过化学反应而形成的硼化物应具有时间上的同时性和分布上的均匀性,而这与 TEM 观察的结果是不一致的。

1.1.1.3 渗硼层的生长

渗硼层的生长主要和渗硼条件以及基体材料的组成有关。对于一个给定的钢种而言,其渗硼层厚度取决于渗硼的条件,即由渗硼温度、时间以及供硼的介质所决定。提高渗硼温度或提高渗硼能力均促进渗硼层厚度的生长。渗硼层厚度生长的速率服从抛物线时间定律。由此规律性可以得出,渗硼层厚度的生长是由扩散控制的^[1]。碳对非合金钢渗硼层厚度生长的影响为:在过共析钢中碳阻碍硼的扩散并导致渗层厚度明显地减小。这种现象是由于奥氏体中硼的富集,减小了碳在奥氏体中的溶解度,从而在硼化物齿前沿引起渗碳体的析出。在共析钢中碳对可渗硼性的影响说法不一^[1]。

造成这种分歧的原因不仅归咎于不同的作者应用了不同的渗硼方法,而且也有由于对一个齿状形成物其厚度的定义和测量方法的不同。碳不仅影响到渗层厚度,而且也影响到渗层的形成。增加碳含量渗硼层的齿状退缩,硼化物末端变圆。由于碳不能在硼化物中溶解,故它将从层内挤出。

渗硼层的生长过程可用图 1-1 表示^[2],从渗剂中分解出来的硼原子,首先在试样表层的晶界处形成硼化物晶核,图 1-1a 的箭头表示各晶核沿着各自的 $\langle 002 \rangle$ 晶向向前生长; $\langle 002 \rangle$ 晶向不垂直于试样表面的晶核(无效晶核),由于相互碰撞而停止生长(图 1-1b); $\langle 002 \rangle$ 晶向垂直于试样表面的晶核(有效晶核)继续向里生长,无效晶核将横向生长并很快在试样表面形成一连续层(图 1-1c);有效晶核向里生长的同时也横向生长。使硼化物齿变粗,从而形成了渗硼层特有的齿状形貌(图 1-1d)。由渗硼层的生长机制可知,形核时试样表层形成的硼化物晶核数量越多,垂直于试样表面向里生长的硼化物齿也越多,每个硼化物齿用于自身变粗的硼原子数量相对减少,用于向前生长的硼原子数量增加,使渗层的生长速度加快。故表层的硼化物晶核密度是渗硼层生长的控制因素。

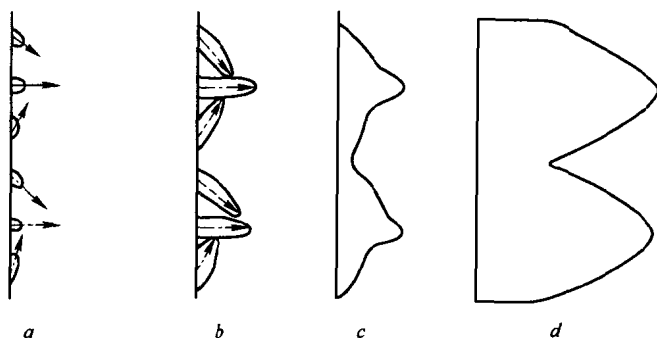


图 1-1 渗硼层生长过程示意图,箭头所示为 Fe_2B 的 $[002]$ 晶向

a—硼化物随机形核; b—硼化物晶核沿 $[002]$ 晶向生长;

c—无效晶核的横向生长; d—硼化物有效晶核的连续生长

1.1.1.4 渗硼层形成机理的具体实例探讨

实验表明,渗层的形成主要发生在金属的表面和次表面,即硼原子在金属表面发生化学反应并通过向内部扩散而形成金属化合

物。其扩散速度与起始阶段的化学反应、渗剂活性、表面浓度等有密切的关系,也与金属的材质、表面状态、处理温度、压力、时间等因素有关。文献[5]探讨了在实验条件[试样材料及尺寸为:工业纯铁,18 mm×18 mm×10 mm;渗硼温度为:900℃试样入炉;渗硼时间为 0.5 min、1 min、2 min、3 min、5 min、10 min、18 min、30 min、60 min,从试样入炉开始计时;工艺为:BCl₃+H₂气体渗硼,BCl₃浓度 7.56%,H₂流速 0.1 cm/s。该工艺为获得双相(FeB+Fe₂B)工艺。X射线衍射分析实验条件为:Mo 靶,未滤光,40 kV,5 mA。用衍射仪记录谱线位置和强度]下渗层的形成过程。

在 BCl₃+H₂气体渗硼过程中,渗层可能是 BCl₃、H₂与铁直接反应形成铁的硼化物,也可能是 BCl₃、H₂反应分解出硼原子,扩散进入 α-Fe 中。从 Fe-B 相图(图 1-2)可知,硼在铁中的溶解度极低。913℃时的溶解度为 0.002%,尽管表面能溶解的硼原子很少,但仍是一个由少到多,由量变到质变的过程。当超过硼在铁中的极限溶解度时,便开始形成硼化铁晶核。从 X 射线结构分析可以看出,表面首先形成的是 Fe₂B 相。在获得双相的气体渗硼气氛中,当出现 Fe₂B 后,很快即有 FeB 相生成,即表明渗硼形核过程是符合相图、相律和反应扩散规律的。当扩散进入表层的硼原子量达到 8.8%时,便生成 Fe₂B;当表层硼原子量达到 16.2%时,则生成 FeB。文献[5]作者认为,渗硼开始时,就在试样表面形成了 Fe₃(C,B)、FeB、Fe₂B,随外界条件的改变(硼源,渗硼温度、时间)使得 Fe₂B(或 FeB)生长有利时,则 Fe₂B(或 FeB)就优先生长。

1.1.2 渗硼层的组织结构

从 Fe-B 系状态图可以看出,渗硼的渗层组织从表至里依次为 FeB—Fe₂B—过渡层—心部基体组织。即由化合物层、过渡层和基体组织 3 部分组成。图 1-3 所示为 20 钢渗硼组织示意图。最表层为 FeB 相,次层是 Fe₂B 相,Fe₂B 相的针状尖端深深地插入过渡区 α 相。过渡区通常与钢的化学成分关系极大。再往里就是基体组织。

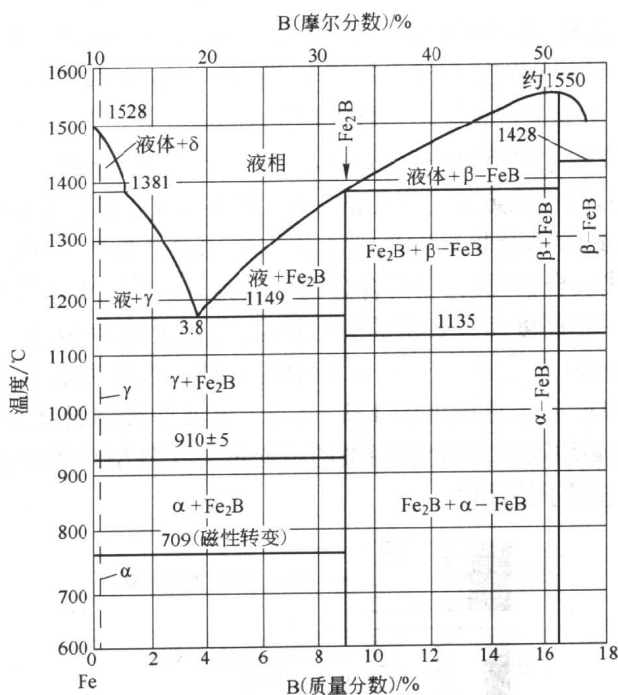


图 1-2 Fe-B 系相图

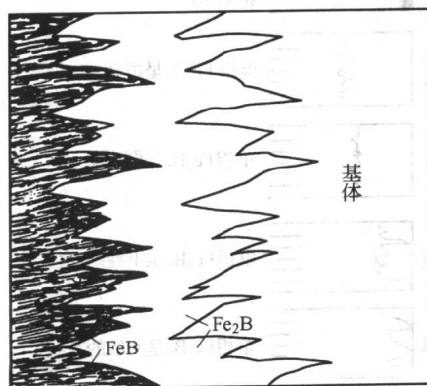


图 1-3 20 钢渗硼组织示意图

因工件含碳量、合金元素含量及种类、渗硼方法、渗硼剂活性以及工艺规范的不同,可能得到不同的渗硼层组织。根据JB4215—1986和JB4383—1987标准,常见渗硼层组织的类型见图1-4。工业上常见的钢铁件渗硼层组织有:单相 Fe_2B (E型和F型),其渗硼金相组织^[6]见图1-5a、图1-5b;双相 $\text{Fe}_2\text{B} + \text{FeB}$ (B型和C型),其渗硼金相组织见图1-5c、图1-5d;基本上是单相 Fe_2B (D型),其渗硼金相组织见图1-5e。应用最广的单相 Fe_2B 组织[用M代表合金元素,在高合金钢中应为 $(\text{Fe}, \text{M})_2\text{B}$ 单相]。耐磨件应为一定厚度而且致密的硼化物层,原则上应为 Fe_2B 单相型,推荐使用D型、E型、F型、G型中的一种。当渗硼层为双相时, FeB 相厚度应占总厚度的 $1/3 \sim 1/2$ 。抗蚀件渗硼层可为单相或双相,但必须致密,只允许轻微的疏松度。在各型组织中,G型和H型不适用于抗蚀件^[7]。

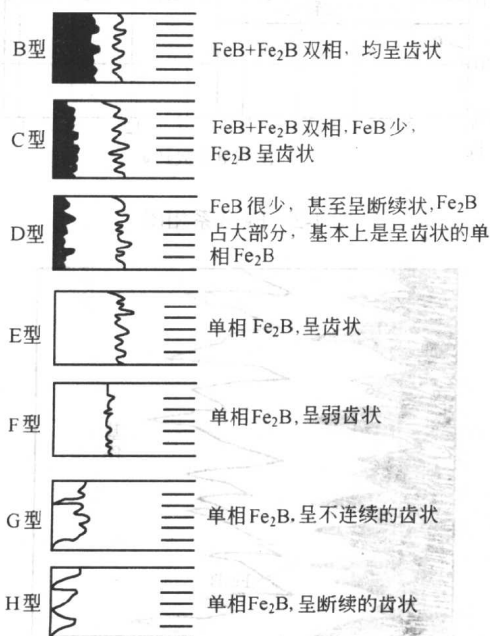


图 1-4 渗硼层组织的分类^[6]