

渗 硼

〔联邦德国〕 A.Gf.v. 马图施卡 著



机械工业出版社

77.167
458

渗 硼

【联邦德国】A.Gf.v.马图施卡 著

荀毓闽 译

闻 英 校



机械工业出版社

D409/12

本书较详尽地介绍了渗硼过程的物理化学原理和各种渗硼工艺,包括固体、气体、液体和电解渗硼。书中对渗硼层的组织和机械、物理、化学性能做了详细的讨论,并介绍了渗硼工艺在工业中的各种应用。本书包含了相当多的有用资料,可做为工程技术人员和高等学校有关专业师生的参考书。本书根据英文版译出。

Boronizing

Alfred Graf von Matuschka

Carl Hanser Verlag München Wien 1980

Heyden & Son Inc. Philadelphia 1980

渗 硼

〔联邦德国〕A. Graf v. 马图施卡 著

荀毓刚 译

闻英 校

责任编辑:韩会民

封面设计:田淑文

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

中国农业机械出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 787×1092 1/32·印张 3 7/8·字数 79 千字

1987年7月北京第一版·1987年7月北京第一次印刷

印数 0,001—2,000·定价:0.99 元

统一书号:15033·6739

序 一

过去数年中，来自各方面的，包括罗马俱乐部的警告指出，人类不可能继续提高能源和原材料的消耗已越来越明显了。不久将来，需要在各种有效能源所能提供的限度内保持消费量。但从正在加工使用的材料来看，和上述的要求似乎多少有些矛盾。另一方面，试图提高产品使用寿命是节约材料和能源的手段。如果平均使用寿命提高 $x\%$ ，而零件需要量保持不变，则在同一个时间内所要求的零件将减少到

$$\frac{100}{100+x} \%$$

这可以通过改进制造技术来达到，但更可以通过提高材料对裂纹形成、疲劳和腐蚀的抗力来完成。然而在改善材料性能时，可能会导致能源的消耗（更复杂的生产和/或处理工艺）和/或使用合金量的增加。这意味着，在某种情况下，所希望的节约被抵消掉。然而，实际上，注意力主要集中在表面或接近表面的区域。

可以举出磨损和腐蚀的一些例子。在这种情况下，也需要高合金含量。化学热处理（表面硬化工艺）具有至少使一种合金元素在接近表面层区域内提高的效果，与渗碳表面最大含碳量大约 1% 相比，通过与固相、液相、气相供硼物质反应的热处理手段，可使表面硼含量提高 5% 至 90% 。这意味着，在整个表层中，渗入元素通过与基体元素（如渗硼，本书对此做了专门论述），和/或者与合金元素（如渗

钒，钒与钢中碳形成碳化钒）形成具有特殊性能的相，构成新表面层。这些方法由于其技术上是容易的和经济的，因此，被认为是一个重要的解决办法。由于这个原因，它们在未来将日益重要。

O. Schaaber教授

（前国际材料热处理联合会主席）

序 二

磨损是决定零件服役性能的因素。对节约能源和材料的迫切要求，可以部分地用增加设备寿命来完成，而设备寿命则取决于零件的磨损。较长的零件寿命节约了战略材料和制造零件所消耗的能源。在美国，国家材料政策委员会把磨损看做是影响材料利用率和对国民经济有重大节约的三个主要技术领域之一。

与磨损破坏有关的维修、更换配件和停工使磨损成为工程费用消耗的一个重要因素。各种各样的硬化表面用来对付磨损。比表面涂敷技术更有效的，有各种表面扩散过程，如渗碳、渗氮、渗硼。

渗硼对改善磨损性能来说，是供设计选择的一种行之有效的方法。渗硼表面具有对各种磨损条件下均非常有利的极硬表面，在磨粒磨损状态下，它具有良好的防止刮伤和咬合的性能，高温软化抗力是渗硼表面的另一重要性能。渗硼以及在没有快速加热或冷却条件下维持尺寸精度的能力，使这种工艺得到广泛应用。

Matuschka的这本专著提出了这样一种论点，即在传统的扩散过程、镀硬铬、堆焊、烧结碳化物不能满足所要求的耐用性，或在受到成本限制时，渗硼是一种合乎逻辑的选择。他对那些对付磨损问题的工程师们，提供了简明扼要的资料。

一些从事实际工作的工程师正在寻求“在改进产品和克

服服役中的难题应该怎么办”的答案。这本小册子则为试验室的成果和这些工程师之间成功地沟通了渠道。

N. O. Kates

(林德堡公司副董事长)

原作者序

对工具制造和机械工程中使用的材料要求正在日益提高。在很多情况下,已达到工作应力的极限。已有的基体材料和用于这些材料的表面硬化工艺,常常不能提高工具和机械零件的服役寿命。

一个可能的解决方案是生产极硬的表面,实际上这对工业各部门越来越重要。这种表面层不同于已知的渗氮表面硬化、火焰淬火和感应加热的表面层。主要是这种表面层要硬得多。将硼扩散到各种金属表面形成的渗硼层是这些极硬的表层之一。例如,硼化铁可以得到的硬度值在1800到2000 HK0.5之间,这取决于是否存在 Fe_2B 或 FeB 。

对工业应用来说,低硼的 Fe_2B 相是希望得到的,它的一个优点是能够对基体进行后续热处理而不损坏硼化物层的性能和结合强度。

1971年以来,渗硼领域有了很大进展。目前,为产生耐磨表面,渗硼工艺得到了很大发展,并广泛使用在工业中。当前,对在实际应用方面特别感兴趣,因此这本专著将涉及到渗硼工艺的发展、效果和应用等方面。本书试图做为使用者的手册,因此本书不追求尽可能的全面,为了便于叙述工艺过程和重要的实际研究,有意删去了一些理论基础方面的内容。

我愿借此机会,向那些给我在编写本书时支持的人致谢。

要特别感谢H.Zöllner工程师，没有他的帮助，本书不可能在较短的时间内完成。此外，我还应该感谢，W.Ficht¹博士，H.Kunst博士，J.Künzel工程师，J.Lukschandel工程师和O.Schaaber教授，他们阅读了原稿并给我以鼓励和建议。也要感谢H.Rauch夫人，是她为德文原稿打了字。

目 录

序一

序二

原作者序

1 引言	1
2 坚硬表面及其磨损	
——以硼化物为例的评述	2
2.1 磨损抗力和硬度	2
2.2 结合强度和韧性	3
2.3 热膨胀和热处理	3
2.4 表面精整	4
2.5 工艺的经济性和实用性	4
3 渗硼过程	6
3.1 关于渗硼剂和渗硼过程总评述	6
3.2 渗硼能力和渗层类型	7
3.3 用气体渗硼介质渗硼	9
3.4 用液态供硼物质渗硼	11
3.4.1 电解融盐法	12
3.4.2 非电解融盐法	13
3.4.3 水溶液加热法	15
3.5 用固态产硼物质的渗硼法	15
3.5.1 非晶态硼	16
3.5.2 铁硼合金	17
3.5.3 碳化硼	19
3.5.4 用高频加热膏剂渗硼法	25

3.5.5 反应机理	25
3.6 活化剂的影响	26
4 渗硼材料	27
4.1 概述	27
4.2 合金元素的影响	32
4.2.1 碳	33
4.2.2 铬	34
4.2.3 钨、钼、钒	34
4.2.4 硅	34
4.2.5 锰、镍	35
4.3 材料的间接渗硼	44
5 过程的实施	45
5.1 渗硼零件的预处理	47
5.2 渗硼零件的装箱	47
5.2.1 局部渗硼	49
5.3 对炉子的要求	50
5.4 热处理	50
6 物理化学原理	51
6.1 金属硼化物的一般特征	51
6.2 铁-硼二元系	52
6.3 硼化铁结构	52
6.4 渗层厚度定义和测量	54
6.4.1 定义	54
6.4.2 测量	56
6.5 均匀化处理	58
6.6 混合晶体的形成	58
7 物理性质	59
7.1 硬度测量	59
7.1.1 定义	59

7.1.2 维氏和努氏硬度测试	59
7.2 内应力	63
7.3 膨胀系数	64
7.4 力学性能	66
7.4.1 强度和韧性	66
7.4.2 疲劳强度	67
7.5 密度	68
7.6 冷焊和摩擦	69
8 化学性质	70
8.1 氧化抗力	70
8.2 在氮和氨气中的行为	72
8.3 耐酸抗力	72
9 耐磨试验	74
10 金相试样的制备	83
11 后续热处理	84
12 渗硼表面的后处理	90
13 应用举例	93
14 渗硼的经济性	103
参考文献	108

1 引 言

用常规表面硬化工艺(渗氮、渗碳、碳氮共渗等)可以得到硬的表面(800~1100HK)。在工业生产条件下,长期以来,为获得极硬的表面(>1800HK),一直是工艺研究追求的目标。今天,通过在基体材料表面产生硼化物的过程,实现了这一目的。产生硼化物的过程,称之为渗硼,换言之,也就是把硼渗入到金属材料表面,得到一种或多种金属间化合物的扩散过程。

通过气态、液态或固态的形式,硼或其它一些元素都可以渗入金属材料表面。所以,这些渗硼物质完成的渗硼过程,都是基于渗剂和相应的材料之间的化学或电化学反应。

早在1895年, Moissan^[1]就指出,钢肯定可以渗硼。从那时以来,在渗硼这个领域里,人们做了大量的研究工作。渗硼做为获得极其坚硬和耐磨表面的一种工艺,人们对其理论基础、硼化物性质、生产过程以及技术和工业应用等方面,正在进行大量的探索。

8710625

2 坚硬表面及其磨损

——以硼化物为例的评述

2.1 磨损抗力和硬度

为评价某个表面的磨损抗力，应当强调，磨损抗力是不能用数字表示的一种性质。引用硬度值不能表示材料的磨损抗力，因为可以有许多原因导致磨损。

机械磨损可能是由于表面的变化，如由于变形使个别晶体剥落或晶体的粘结引起的。这里假设排除了所有形式的化学磨损。晶体剥落或粘结受到内部晶界面纯度的很大影响，进而表面层孔隙度也大大影响磨损抗力。除硬度外，另一些影响磨损的参数有，表面脆性、表面状态（例如，波峰到波谷的高度），磨损类型（如滑动、摩擦、滚动、撞击）以及环境条件。即使在引证试验条件的情况下，给定的磨损值仅仅对那些特殊的应用情况才是有效的。对磨损应力来说，即使条件相似也经常发生很大的波动。

各种形式的润滑都会影响磨损。润滑膜的破损，通常会导导致工件在磨损应力下的失效。

综上所述的原因，由于磨损抗力的绝对数值无法得到，这就需要使用硬度作为评价磨损抗力的基础。当人们知道所涉及的问题尚不清楚时，这样的简化是可以允许的。

作为一个简单的模型，其中象脆性、变形倾向以及表面状态都予以忽略；这样来想象一个过程是可能的，如较硬的材料可以刮伤或切掉较软的材料。硼化物就是这样的硬材

料,例如,铁的硼化物硬度值在1800~2100HK的范围内。

这些极高的硬度值,在对付用玻璃纤维增强的有机合成材料的加工中是极为重要的。玻璃纤维的圆锥硬度(维氏)大约1000到2000HK;使用其它的一些普通工艺(如气体渗氮,最大的硬度值是1100HK^(2,3)),不可能得到如此高的硬度。

就工业应用来说,希望得到一个单相的(Fe_2B)化合物层。它有许多优点,如低脆性。此外,还可以进行后续热处理,而不会损害硼化物层的性质和结合强度。

2.2 结合强度和韧性

对要求耐磨的表面,更重要的是要具有适当的结合强度和韧性。当硼扩散进入象铁这样的基体材料后,就形成了沉积的齿状渗层;此层可由一种化合物(Fe_2B)或两种金属间化合物(Fe_2B 、 FeB)组成,取决于处理条件和所使用渗硼剂的效能。因为基体加表层的结合可以看作是复合材料,所以渗层材料的脆性相对就不重要了。脆性取决于渗层厚度与零件其余部分材料横截面的比例,因此也就不能被作为标准值来引用。在大约60~80 μm 厚的单相硼化物层上进行弯曲试验时,硼化物层能承受直到8%的变形而不开裂,当渗层厚度为150~200 μm 时,则约为4%⁽⁴⁾。双相硼化物层的性能则不同,因为根据Deger、Riehle和Schatt⁽⁴⁾做的工作,在 FeB 相中发生拉应力,而在 Fe_2B 相中产生压应力。

2.3 热膨胀和热处理

渗硼层和基体的热膨胀系数应尽可能相近,以便不致发生因温度变化时,引起不同的膨胀而导致的“分离”现象。这一点对那些已经过表面处理的工件,在随后热处理

时, 尤其重要。硼化物层的膨胀系数几乎与铁的膨胀系数($4.4 \sim 5.5 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$)完全一致, 在高温或低温下, 硼化物层开裂的危险性是很小的。即使进行重复地加热到 1000°C 和缓冷, 从渗硼的金相试样上也看不出有开裂、剥落或其它的变化^[2]。渗硼处理后可以回火而不会损害硼化物层的性能。当表面存在高的冲击应力而可能导致渗层开裂和与基体脱开的危险时, 渗硼后的回火尤其需要。

2.4 表面精整

如果生成了极坚硬的表面层, 那么应该尽可能维持原有的粗糙度。渗硼处理时, 可以做到这点。粗糙度的变化只发生在当原始的峰-谷高度小于 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 时。如果峰-谷高度大于这个数值, 既不增加也不改善粗糙度。

2.5 工艺的经济性和实用性

渗硼过程的实现是没有问题的。已经表明, 粉末装箱法是最适宜的方法, 不需要中性的气体。工艺方法与固体渗碳相似。

通常, 渗硼工艺比气体渗氮、喷涂以及铜焊或涂敷硬金属更经济。然而, 必须精确地计算成本。当零件的服役寿命提高了50%时, 由于减少更换磨损零件而节约的机加工工时和人工, 也应反映在成本计算中。此外, 高合金钢可以用低碳或低合金钢代替; 采用较易接受加工的低合金钢, 对材料成本的降低也有好处。

所有铁基材料, 象结构钢、表面硬化钢、回火钢和工具钢、铸钢、阿姆科铁, 铸件、烧结的铁和钢都适于渗硼。其它重要的非铁基材料, 象镍、钨、钼、钴、钛等都可以用来

渗硼。

为便于在渗硼和其它减少磨损的工艺方法之间进行比较，也应提一下其它方法。包括喷涂工艺、镶嵌硬质材料以及CVD工艺。作为后一类的例子，沉积TiC工艺和其它这种形式的工艺一样，有这样一个缺点，即只能得到非常薄的表面层。用喷涂法得到的表面精度和结合强度，很大程度上取决于过程完成的质量如何。用这种方法，以及镶嵌硬质金属的方法，耐腐蚀性很差。有时也存在坚硬金属与基体材料的结合问题。