

S.K.巴納吉 J.E.高爾 主編 祖榮祥 郭曼玖 譯

钢中的硼

冶金工业出版社

钢 中 的 硼

S.K.巴纳吉 J.E.莫罗尔 主编

祖荣祥 郭曼玖 译

冶金工业出版社

内 容 提 要

“Boron in Steel”一书是一九七九年九月十八日在美国威斯康星州Milwaukee举行的美国矿冶石油工程师学会冶金学会(TMS—AIME)秋季会议上,由TMS—AIME热处理及黑色冶金委员会组织召开的国际讨论会的论文集。该书由S.K.Banerji 和 J.E.Morral 主编,全书收入各国学者所发表的十二篇论文,内容广泛,除介绍了国外最近在硼钢研究方面所取得的最新成果外,还有对硼钢情况的综述,硼钢的现状与发展远景分析等。

本书可供从事硼钢生产、使用及研究工作的同志及其他有关同志参考。

钢 中 的 硼

S.K.巴纳吉 J.E.莫罗尔 主编

祖荣祥 郭曼玖 译

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街崇文门北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张 8 3/8 字数 185 千字

1985年7月第一版 1985年7月第一次印刷

印数00,001~2,100册

统一书号: 15062·4199 定价1.90元

译者的话

几十年来硼钢的发展道路虽然十分曲折，并曾几次陷于“困境”之中，但总的趋势却是“青山遮不住，毕竟东流去”，这充分证明了硼钢的顽强生命力和光明的发展前景。

其所以能够如此，是由于硼钢具有一系列其它材料所不具备的优点。比如，只用极微量的硼即能显著提高钢的淬透性，而节约大量昂贵的合金元素镍、铬、钼等，硼钢的各种机械性能、工艺性能良好，热处理工艺简单，价格低廉等等。这些优点从能源、各种自然资源（特别是一些贵重的合金元素）供应紧张，价格不断上涨的情况看来，就具有更大意义和吸引力。因此最近十几年来，就世界范围来看，硼钢又进入了一个繁荣发展的新阶段，无论是在生产、应用和理论研究等各方面，都已经和正在不断取得令人瞩目的进展。

正是在这种形势下，美国矿冶石油工程师学会(AIME)冶金学会热处理及黑色冶金委员会组织了这次国际硼钢讨论会，并出版了会议的论文集“Boron in Steel”。

书中由来自世界各国的专家、学者、研究人员所提供的研究报告或述评，向读者介绍了有关硼钢的世界情况、研究成果、当前的思路以及未来的展望等。这些资料对于研究、生产和使用硼钢的人来说都是很可贵的。

特别应当指出的是，硼钢最近的发展在很大程度上是与一些先进的试验技术，如二次离子质谱仪、俄歇谱仪、原子探针、硼自射线照象技术、电子薄膜衍射等的发展和成就分不开的。本书中的一些研究报告和述评就介绍了这些试验技

术的特点，在硼钢研究中的应用及取得的结果等，这些内容尤其具有参考价值。

由本书可以看到，硼钢目前的发展形势是好的，前途是光明的，但是还有许多工作等待着世界各国——其中包括我国的硼钢研究人员去做。

我国硼的资源丰富，从五十年代开始就已经生产和应用硼钢了。二十多年来取得了不小的成绩，积累了很多经验，无论是生产、应用，还是研究工作都具备了一定的规模。尽管硼钢在目前（甚至在今后）还有一些缺点和问题，但是瑕不掩瑜，它仍然不失为一种有发展前途、有使用价值的物美而价廉的材料。因此我们相信，硼钢在国内最终也一定会再度出现繁荣的局面。

我们翻译本书的目的，一方面是想向国内读者介绍国外硼钢的近况、新的研究经验和成果等，另一方面是希望能借此提高国内各界有关同志对硼钢的兴趣和信心，对硼钢的发展起一点促进与推动的作用。

由于我们受各方面的能力所限，虽经多方努力，翻译工作中肯定还有不少错误与不当之处，衷心希望广大读者给以热情的指正。

序 言

由于钢中大多数合金元素的价格不断提高、供应不足、对国外资源的依赖性，以及前途的变幻不定等原因，使硼成为一个很有希望的代用元素。众所周知的微量硼对钢淬透性的作用，为硼取代昂贵而有战略性的淬透性元素，如钼、铬、锰、镍等提供了基础。由于取代这些元素所需的硼量是极小的，而且本国对价格低廉的硼有充足供应的能力，所以利用硼可以使节约合金元素和降低成本这两个目的同时实现。此外，在加硼技术和冶炼操作方面所取得的进展，已在很大程度上消除了在硼钢开发和早期发展过程中曾经出现的不可靠性及神秘性。

尽管对硼钢的兴趣和应用都在不断增加，但是关于这一方面的问题迄今还没有成本的综合参考资料。虽然 R.A. Grange、A. Brownrigg、Ph. Maitrepierre 和 B.M. Kapadia 已经写出了几篇优秀的评论，但是这些文章涉及的范围毕竟还是有限的。就此而言，这次讨论会的文章汇编或许是晚了十年，但是仍希望这本书能为读者集中地提供一些有关硼钢最新工艺、当前的想法以及其它各方面的情况。

这次硼钢的国际讨论会是在美国矿冶石油工程师协会冶金学会热处理及黑色冶金委员会联合主办下召开的。由会议的大批出席者和有许多积极的听众参加，反映出当前对硼钢的浓厚兴趣，并且证明这次讨论会的召开非常及时。希望这本书能使这种兴趣持续下去，鼓励开展新的研究和对发展工作的积极性，以加深对目前仍不十分清楚或有争议的一些问

题的认识，并进一步促进硼钢在通常的范围内和一些新领域内的应用。

本书所选择的内容包括基础知识和应用两部分。基础知识部分希望给读者提供一个基础，以便对应用部分能有个较完整的理解。正如由作者名单所反映出来的那样，本汇编提供了一幅真正的硼钢的国际画卷，这是为了比较全面地反映问题的各方面情况而特意安排的。为便于查考，在书后编制了内容索引。索引中选择的那些关键词汇都与硼钢有关，因此应当从这种角度来理解它们。L.F. Porter 的最后一篇文章对这次讨论会做了简要的总结，列举出了其中的一些特点，并指出了硼钢今后的努力方向。

目 录

序言

硼钢的组织与性能的关系	1
硼的淬透性机理	26
Fe-M (金属) -B-X (非金属) 系中的相平衡和化合 物的形成	44
低碳低合金硼钢的淬透性	56
钢中硼的检测方法	76
奥氏体不锈钢中的硼.....	100
对热处理钢中硼效果的新考察.....	133
硼钢淬透性的评定及其实际应用.....	150
硼对低碳合金钢淬透性的影响.....	178
低合金高强度钢中的硼: 潜势、技术现状和展望.....	197
硼钢奥氏体晶粒内多边形铁素体晶粒生核能力的提高...	214
硼钢的现状和未来	234
内容索引	248

硼钢的组织与性能的关系

Ph. Maitrepierre J. Rofes-Vernis D. Thivellier

Ugine钢厂研究中心 (法国)

摘 要

虽然很早就认识到钢中加硼有非常重要的作用, 特别是对热处理钢的淬透性。然而, 只是由于最近在材料研究方法上的进展, 才为有关机理较深入的研究提供了条件。

本文首先谈到硼在钢显微组织中的分布, 特别强调采用新的研究方法(例如, 自射线照像, 离子和电子谱测定等等)后所取得的进展。然后阐明在含碳量0.05~0.25%, 及含硼量0~130ppm的低合金钢范围内, 硼钢的组织 and 性能的关系。对于随钢的基体成分和奥氏体化条件而变化的保证淬透性的最佳酸溶硼量, 以及硼与Mo和Nb的复合作用, 将作专门讨论。本文还列举了淬火和回火低合金硼钢的力学性能, 特别是韧性, 并从淬透性和显微组织特征与硼的关系的角度进行了讨论。

最后强调了与硼钢发展有关的一些实际问题。

引 言

1980年的钢铁生产情况, 看来是受一种不稳定的形势所控制, 这是与特殊钢生产所需的各种合金元素的价格与能否

充足供应有关的。与钼是否容易得到及价格有关的当前形势,也将是特殊钢生产厂在今后几年内必将面临的一个问题。铬的情况也是个很好的证明。一些远景调查^[1,2]已经表明,这种重要合金元素在地理分布位置上的过分集中,使供求关系很不协调。另一方面,例如由于能源价格的提高,为了减轻汽车车身的自重,对高强度钢的需求将明显增加。因此在这种经济形势下,是很需要低合金高强度钢的,而硼合金化无疑是少数有吸引力的改善低合金钢性能的途径之一。这是因为与一般的合金元素相比,硼是最有效的提高淬透性的元素,几个 ppm 的硼对淬透性就能产生极大的作用^[3~7]。然而,自早期把希望寄托于硼的淬透性作用上以来,特别是在1940年和1950年初这一段时期内,硼钢的发展却经历了一场艰苦的战斗。这主要是由于,硼的淬透性作用从表面上看重现性不好^[8,9],以及在某些情况下,硼能引起一些脆性和热脆性等问题。当经济形势变得愈来愈有利于这些高强度钢的发展时,在过去几年为了更好地控制硼的作用,促使了一些研究工作的开展。而这恰好与材料研究方法迅速发展的步调相一致,这些研究方法已成功地用于解决硼钢冶金学方面仍然不清楚的一些问题。

看来,现在来评论在过去比较活跃的几年中,硼钢在这方面所取得的进展是可能和恰当的,因此,AIME 热处理委员会决定组织这次讨论会,进行综合和讨论。在这篇序言性的文章中,我们的目的是根据过去十年在法国钢铁研究院和Ugine工厂进行的有关工作,介绍低合金硼钢中组织和性能的关系。而本次会议的其他一些报告,将更详细地讨论有关硼的测定^[10],硼淬透性机理^[11,12]和硼的应用等一些专门的问题。

显微组织中的硼

硼的测定

硼钢显微组织研究的主要问题，在于这个元素的测定和确定它的状态，即它究竟是在固溶体中，还是以偏析态或者在各种相或沉淀物中以化合态存在。这是由于在低合金钢中，为保证淬透性效果所使用的硼量很低（低于100ppm，通常少于50ppm）。此外，应该记住，硼是一个低原子序数的元素（ $z=5$ ），这对于一些传统的显微分析方法，例如电子探针分析，可能是有妨碍的。这次会议上T. Cameron的文章^[10]将对测定钢中硼所用的方法做详细评述，因此就不再详述了。但这里我们还要指出，最适合研究硼钢显微组织的方法，一般说必须对硼有特殊的灵敏度，或者是适于测定微量元素。 α -粒子自射线照像^[13,14,15]和二次离子质谱^[13]分别属于这两个范畴，并已成功地用于一些研究。另一方面，利用已经成为显微组织研究标准方法的透射电镜，鉴定了含硼相（主要是 $M_{23}(B,C)_6$ 硼碳化物和BN硼氮化物），并描述了它们的特征。通过像电子显微镜这样一些标准方法，与诸如 α -粒子照像和二次离子质谱等特殊方法的结合，使对硼钢显微组织的了解达到了一个新水平。

$M_{23}(B,C)_6$ 硼碳化物

$M_{23}(B,C)_6$ 型硼碳化物的出现，可能是低合金硼钢中最引人注意的显微组织特征。对于这种相及其沉淀特征已进行了广泛的研究^[7,13,16~18]。

$M_{23}(B,C)_6$ 相通常是在自由氮含量非常低（通过熔炼操作和/或通过加入钛这样的氮化物形成元素，把氮固定）的低合金硼钢中发现的。例如图1表示在含有20ppm酸溶硼的

AISI4010型低碳(0.10%)钢中的一个晶内 $M_{23}(B,C)_6$ 粒子, (“酸溶”硼是指溶解在酸中的硼的浓度,以区别于“酸不溶”硼。普遍认为酸不溶硼是以BN形式存在的硼的浓度^[10, 19])。

热处理硼钢的显微组织中含硼相的存在,促使人们从多方面去研究热处理对 $M_{23}(B,C)_6$ 沉淀特征的影响。如用离子显微镜(带有过滤离子图像的二次离子质谱仪),系统地研究了AISI4010和4025型的一些低合金钢中 $M_{23}(B,C)_6$ 在奥氏体中的再溶解与奥氏体化条件的关系^[7, 18]。这些研究以及大量的电镜观察指出,提高奥氏体化温度则 $M_{23}(B,C)_6$ 的溶解量增加。图2表示的就是一个明显的例子。可以发现钢的(酸溶)硼含量 B_s 控制着硼碳化物全部重新溶入奥氏体的温度。这个温度由 $B_s = 25\text{ppm}$ 时的略高于 1000°C ,提高到 $B_s = 100\text{ppm}$ 时的大约 1150°C 。这些结果与Nicholson^[20]和Grange^[16]的早期定性数据非常符合,并且与这次会议上Ohmori和Yamanaka报导的最近工作^[12]一致。

在从奥氏体化温度冷却时 $M_{23}(B,C)_6$ 的沉淀,可能是硼被保护而不氧化和不氮化的硼钢中最引人注目的一个显微组织特征。在温度低于溶解线时,这些沉淀很容易发生在晶界上(图3)。过去,这些沉淀物经常被称为“硼相”^[3, 14, 16],只是在采用薄膜电镜技术之后,才鉴定为 $M_{23}(B,C)_6$ 相^[13, 17]。在揭示晶间 $M_{23}(B,C)_6$ 沉淀具有面心立方晶格,和由晶界分开的两个奥氏体晶粒之一的面心立方晶格之间具有晶格外延的位相关系^[7, 12, 13, 21]上,电子显微镜也是非常有用的。这种情况与后面将要讨论的硼淬透性机理有很重要的关系。

晶间沉淀反应动力学的详细研究^[7, 18, 21]指出,经典的形核和长大理论也适用于这种反应,而且奥氏体化温度提高反

应速度, 钢中碳含量对 $M_{23}(B,C)_6$ 沉淀动力学所起的作用似乎很有限, 至少在0.05~0.25% C 的范围内是如此。

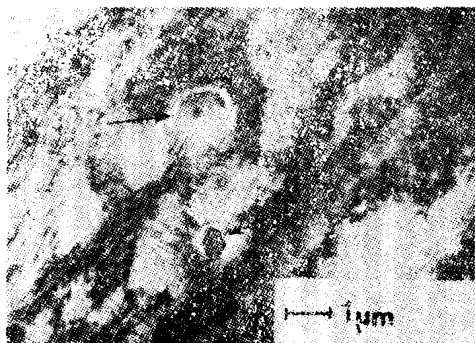


图 1 含 20ppm (酸溶) 硼的低碳 (0.10%) 低合金钢中未溶的 $M_{23}(B,C)_6$ 硼碳化物。热处理: 950°C
30分钟水淬, 透射电镜照片

硼偏聚

对硼向奥氏体晶界偏聚这一问题的实验证明, 仍是有争议的。对硼很容易向 γ 晶界移动这一点, 是没有什么疑问的, 因为在冷却过程中, 硼碳化物在晶界沉淀的全部事实即是很好的证明; 争议主要是在令人感兴趣的奥氏体分解温度范围内 (低于 800°C), 硼在晶界上的平衡偏聚问题。在 α -粒子照像的实验基础上, 一些作者^[22,23]已经证明, 在硼碳化物沉淀之前, 可明显观察到硼的偏聚。然而, 也有人认为只依靠 α -粒子像是不能区别偏聚和沉淀的^[10,13]。在这次会议上 Ohmori 和 Yamanaka 用高灵敏度的离子探针分析得到的结果^[12], 提供了硼在晶界富集的新证据。然而, 正如作者本人所承认的, 发现的富集可能同时包括了晶界偏聚和硼碳化物沉淀。

由于很难得到沿晶断面, 以及硼和氮的峰之间的互相干

扰^[7]，因此用俄歇电子谱仪所得的结果也是很靠不住的。

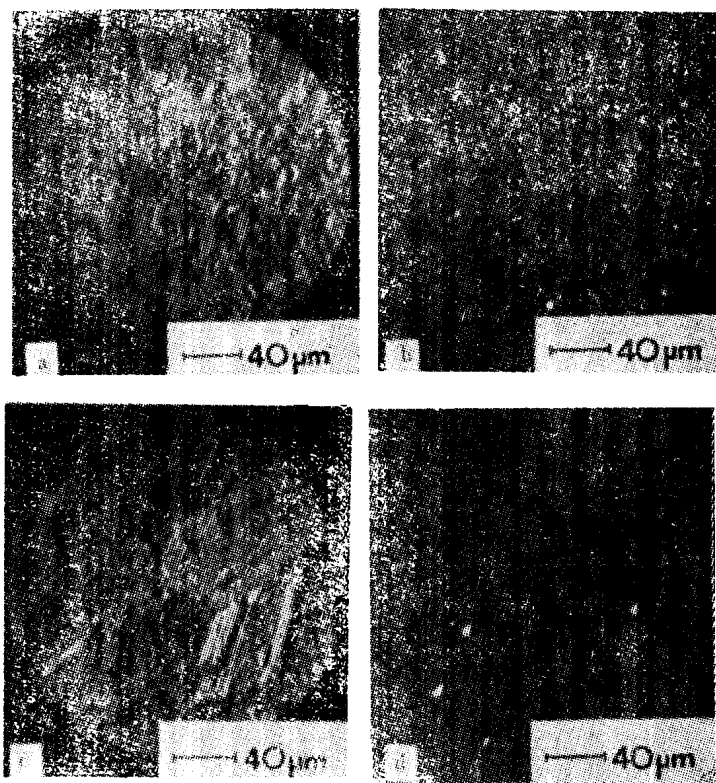


图 2 含 25ppm (酸溶) 硼的低碳 (0.10%) 低合金钢中硼的再溶解与奥氏体化温度的关系。1000°C 奥氏体化 (a,b) 和 1100°C 奥氏体化 (c,d) 30 分钟后水淬, 二次¹¹B⁺和⁵⁶Fe⁺离子显微像

对含硼奥氏体不锈钢所作的观察 (参考这次会议上 B. Thomas^[24] 的评论), 证实了硼原子向奥氏体晶界移动的趋势, 并且把这一行为与硼-空位的相互作用联系在一起。然

而，很清楚的是，在高温时没有硼的偏聚，而且偏聚和沉淀都是从固溶温度冷却下来时出现的。

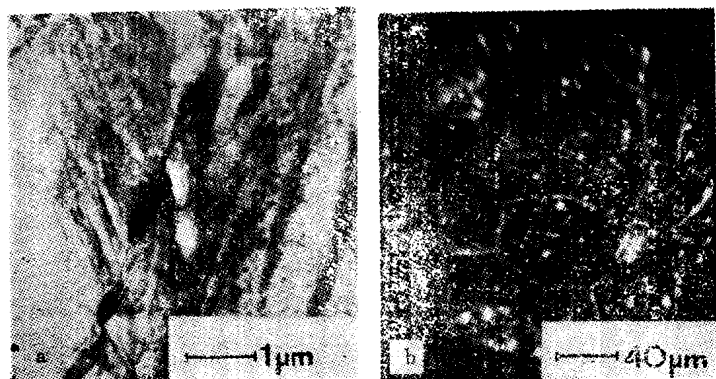


图 3 1100°C30分钟奥氏体化后725°C1 分钟分级淬火过程中硼的晶间沉淀。(a) 50ppm硼0.25%C 钢的电子显微像；(b) 25ppm 硼 0.10%C 钢的二次¹¹B⁺离子像

虽然如此，如何区分偏聚和沉淀的问题依然没有得到明确的答案，很可能需要借助像原子探针或俄歇扫描电镜这样的高分辨技术才能获得最终的答案。

硼—氮相互作用

众所周知，就硼的淬透性作用而言，氮是一种“阻碍剂”。利用氮化物形成元素，对钢中的硼加以适当的保护仍是不可靠的，硼与氮仍可结合生成 BN。对化学萃取得到的残渣（在稀酸中“不溶解”的硼）进行的X-射线衍射分析^[26]，以及选区电子衍射^[12,29]，都证明有这种化合物存在。

但是，能够得到的有关BN在显微组织中分布的资料是很

有限的。根据Watanabe和Ohtani的观察^[29]，氮化硼质点可能是沿晶界和在晶内分布，这部分地取决于试样的热加工历史。AlN 和 BN 的争先性的沉淀，已由一些作者进行了研究^[12,29,30,31]。业已发现，在平衡处理中，AlN 可以在 BN 溶解的基础上形成^[12,19]，并给出了低合金钢中B-N 各种溶解度积的公式，Fauntain和Chipman^[32]给出 $\log[B][N] = -13970/T + 5.24$ 。在含Al量很低的4025型低合金钢中，我们的数据更符合公式 $\log[B][N] = -6700/T + 0.20$ 。这些结果是从用标准的稀硫酸法对酸溶硼的分析中得到的。

钛是强有力的氮化物形成元素，经常用它来防止B与N作用。钛的氮化物TiN 是在合金凝固前就形成的，而且在固态时是非常稳定的，因此，在热处理时它不分解。当加入量适当时，它能有效地固定氮。图4的两幅离子显微像，清楚地说明了钛的这种保护作用即经标准的分级淬火实验后，无

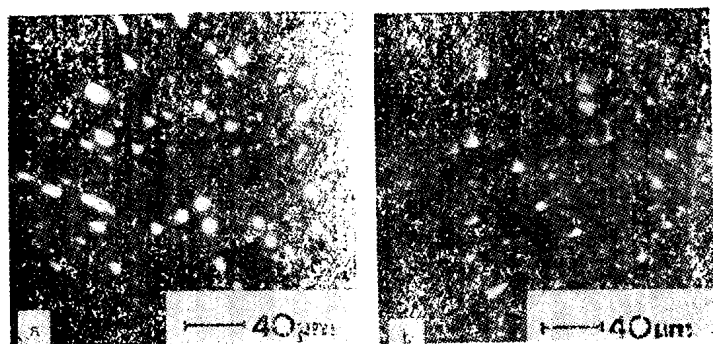


图4 无钛(a)和含钛(b)的0.25%碳—氮—硼钢，经1100°C30分钟奥氏体化后在725°C分级淬火的二次 $^{11}\text{B}^+$ 离子像

钛钢的晶界上无硼，而含钛钢的晶界上则有硼富集（在低氮硼钢中则析出 $M_{23}(B,C)_6$ ）。

低合金硼钢的淬透性

为了说明控制硼淬透性作用的各种热处理和成分参量的影响，我们将主要根据在实验室熔炼的一系列 AISI4010, 4025, 和4125型低合金钢（有的加入0.05%Nb和0.085%V，详见文献〔7〕及〔18〕）中取得的数据。钢的硼含量范围在0~130ppm之间。除非另作说明，钢中氮含量都很低（20~40ppm），故此酸溶硼量接近总硼量。这些酸溶硼的数值就是这样被引用过来的。

硼含量

在评定低氮硼钢的淬透性时，应考虑的第一个参数就是酸溶硼量，也就是能够在晶界偏聚和以 $M_{23}(B,C)_6$ 形式沉淀的硼量。很久以前就已经认识到了硼钢的淬透性并不随硼含量有规律地增加，但有一个最佳的硼含量范围。正如图5和图6所表明的，大多数作者〔5,7,33〕都趋向于把这个最佳范围定在10和30ppm之间。然而，这个最佳范围有时也定得很低〔4,6〕。可提出几种解释来说明这个矛盾。最重要的一种解释认为是，由于化学分析操作上的差别和硼量很低时分析误差不同所造成的。鉴于分析方法的精确度，要求“酸溶”硼含量精确到 $\pm 2\text{ppm}$ 以上是不太现实的。造成这种差别的另一个重要原因，是由于某些形式的氧化硼（对淬透性无效）也能部分地溶于测定酸溶硼的酸溶液中。可是，在脱氧良好的钢中，被氧化的硼是很少的（低于10ppm）。总而言之，看来在工业生产中，只要把酸溶硼含量稳定地保持在10~30ppm范围内，就能保证得到最佳的硼淬透性效果。