

BORONIZING TECHNIQUE ABROAD

国外渗硼技术



江西省机械科学研究所

《国外金属热处理》编辑部

¥ 6 元 5 角 0 分

国外渗硼技术

——《国外金属热处理》专辑

主 办：江西省机械科学研究所

《国外金属热处理》编辑部

地址：南昌市丁公路797号

印 刷：江西省水利专科学校印刷厂

国外渗硼技术

目 录

渗硼机理、组织及性能

- 高碳钢膏剂渗硼的渗硼层形成机理〔法〕 杜康林译 (1)
高碳钢粉末混合剂渗硼的渗硼层形成机理〔法〕 吴成生译 (11)
辉光放电膏剂渗硼的机理〔俄〕 张玉珍译 刘志德校 (17)
单相渗硼层的形成和生长动力学〔德〕 陆明炯译 (19)
双相硼化物层的磨损动力学〔俄〕 沈长安译 陆金二校 (35)
单相渗硼层和两相渗硼层的相对耐磨性〔俄〕 陈汉清译 张鼎新校 (38)
热处理对钢表面渗硼层脆性的影响〔日〕 张淑芳译 柳祥训校 (42)
难熔金属渗硼层的组织和性能〔德〕 陆明炯译 (47)
渗硼铬不锈钢的组织与性能〔俄〕 丁志超译 (62)
渗硼钢弯曲疲劳裂纹的研究〔日〕 钟华仁译 罗亨新校 (65)
合金元素对钢件渗硼层的影响〔英〕 张玉珍译 程雪昌校 (71)
辉光放电工艺参数对膏剂渗硼动力学的影响〔俄〕 胡以正译 (79)
渗硼对碳钢温差电动势的影响〔俄〕 何大智译 (81)
渗硼工具钢表层组织和残余应力〔英〕 刘达伍译 张玉珍校 (84)
渗硼钢在扭转时的性能和破坏〔俄〕 张玉珍译 (86)
渗硼碳钢中的反常组织〔日〕 朱景环译 (89)

渗硼法及渗硼工艺

- 钢在成分上较为经济的熔融盐中渗硼〔俄〕 张玉珍译 (93)
感应盐槽中的电解渗硼〔俄〕 刘选法译 张玉珍校 (98)
钛的电解渗硼〔日〕 徐安达译 (100)
气相渗硼〔德〕 陆明炯译 (103)
在气体介质中钢的渗硼〔俄〕 王东升译 (111)
工件的气体渗硼法〔俄〕 何大智译 (114)
辉光放电固体渗硼〔日〕 钟华仁译 柳祥顺校 (116)
钢的激光表面渗硼〔俄〕 陈洁纬译 丁志超校 (118)
对钢激光渗硼条件的确定〔俄〕 杜英彦译 (121)
制件的渗硼方法〔俄〕 丁志超译 (124)
等离子渗硼中渗层形成的几个问题〔英〕 朱景环译 (127)
在辉光放电中强化的膏剂渗硼〔俄〕 陆金二译 (129)
膏剂渗硼工艺的改进〔俄〕 谢善骁译 (131)

西德Degussa公司渗硼工艺的指导文件 [德] 陆明炯译 (133)

硼的多元共渗及复合渗

多元渗硼

——产生特殊性能渗硼层的工艺 [德] 陆明炯译 (140)

多成分渗硼

——一种具有特殊性能渗硼层的制造技术 [日] 张明珠 徐安达合译 (145)

铝—硼扩散复层处理方法 [日] 齐立礼译 (151)

碳素钢用硼钛共渗剂 [俄] 张鼎新译 (153)

钢的硼硫共渗 [俄] 张德贤译 吴景平校 (154)

渗硼方法 [日] 张玉珍译 (157)

钛合金的复合铁硼化合物覆层 [俄] 刘选法译 张玉珍校 (153)

渗硼剂

硼铝共渗剂 [俄] 张鼎新译 (161)

钢工件渗硼用粉末介质成分 [俄] 何大智译 (163)

钢工件渗硼用介质成分 [俄] 何大智译 (164)

钢件硼铝共渗剂成分 [俄] 蔡慰望译 (165)

钢件渗硼剂成分 [俄] 蔡慰望译 (167)

钢件渗硼剂成分 [俄] 蔡慰望译 (168)

钢制件渗硼钼混合剂 [俄] 朱景环译 (170)

钢零件局部渗硼法及其渗剂 [俄] 杜英彦译 (172)

钛及其合金渗硼用渗剂 [俄] 张玉珍译 (175)

钢件铬铌共渗用渗剂 [俄] 张玉珍译 (177)

钢件液态渗硼剂 [俄] 齐立礼译 (179)

钢件电解硼铬共渗用的介质 [俄] 齐立礼译 (180)

渗硼应用及装置

渗硼层的基本性能和应用实例 [德] 陆明炯编译 (182)

金属压力加工模具渗硼经验和结果 [德] 周玖成译 蔡慰望校 (188)

压力铸造机气缸和活塞固体渗硼的研究 [罗] 李家渔译 蔡慰望校 (192)

专业热处理厂的渗硼 [德] 蔡慰望译 (194)

生产有取向低铁损硅钢的方法 [英] 朱景环译 (201)

提高塑料用模具寿命的渗硼工艺 [英] 孙莹译 程雪昌校 (208)

低碳钢的渗硼处理 [英] 薛瑶译 刘选法校 (209)

碳化钨—钴和碳化钨—钴—镍金属陶瓷的渗硼处理 [法] 余顺林译 杜康林校 (211)

渗硼拉丝模的耐磨性 [日] 赖华东译 柳祥训校 (218)

用硼硅共渗法提高冲压模具的寿命 [俄] 张玉珍译 (226)

通过硼铝共渗处理提高结构钢零件和工具的使用寿命 [德] 程雪昌译 (227)

渗硼处理装置 [日] 张淑芳译 柳祥训校 (238)

高碳钢膏剂渗硼的渗硼层形成机理

[加拿大] A. Galibois 等

南京机械专科学校 杜康林 译

[摘要]本文研究了 SAE1095 钢的膏剂渗硼过程。这种膏剂是由碳化硼、冰晶石和甲基纤维素水溶液调制而成的。经900°C, 4 小时处理, 得到120μm 左右的均匀渗硼层。已经证实, 存在着 FeB 及 Fe₂B 两种硼化物层, 以及将它们连接在基体上的连续组织。这种连续组织是由铁的硅硼化合物、硼化铝和分布于低浓度硅在α-Fe 中的固溶体的渗碳体等相组成的。

在机理方面, 认为铝是硼扩散的引发剂。对于硼化层中出现的沿 [001] 晶向排列的组织和过渡区的形成过程, 也作了解释, 这一过程是相邻基体为硅饱和的结果。FeB 同 Fe₂B、Fe₂B 同基体之间的比容差是形成残余压应力的原因。从而导致组织排列, 并使渗硼层中部出现裂纹。

1. 引言

钢与其它合金进行渗硼处理的目的是为了改善它们的磨损抗力与耐腐蚀性。渗硼工艺按渗剂状态可分为固体渗硼、液体渗硼与气体渗硼。固体渗硼的工艺简便, 成本又低, 在工业生产中占首要地位。固体渗硼介质可以选用膏剂或粉剂。虽然两种渗剂处理后的硬度相同, 但膏剂的渗硼层较厚而被采用, 以致研究高碳钢在膏剂渗硼时渗层内各相的成分和渗硼层的形成机理。

表 1 SAE1095 钢的化学成分

元素	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Fe
% (重量)	0.97	0.47	0.15	0.045	0.08	0.02	0.02	余量

2. 试验工艺

2.1 膏剂成分

我们采用 B·A·Konopelskii 和 V·D·Dubko 推荐的活性很强的渗剂, 其固体部分是由 45% 碳化硼 (B₄C) 和 55% 冰晶石 (Na₃AlFe₆) 组成的。

渗硼后膏剂粘附在试样上, 给这种方法带来不便。为了减轻上述缺点, 除去 Konopelskii 和 Dubko 推荐的硅酸钠水溶液这种粘结剂外, 我们还试验了另外两种有机溶液粘结剂, 它们不仅减轻了粘附现象, 并且可以起到防氧化作用。这种有机粘结剂是含 0.5% 甲基纤维素或 3% 聚乙烯醇的水溶液。 λ 射线分析表明: 在上述三种情况下, 渗硼表层的相及其比例相同。然而, 金相分析显示出: 使用甲基纤维素水溶液为粘结剂的渗硼层深而匀, 孔隙也少。此外, 附着在试样表面上的以甲基纤维素水溶液为粘结剂的残余膏剂, 在沸水中煮洗后即可去除。基于上述理由, 我们在整个渗硼处理中都采用这种粘结剂。

2.2 渗硼处理

所用 SAE1095 钢的化学成分示于表 1。

渗硼是在 900°C 的电阻炉内进行的, 保温 4 小时。为了防止氧化和活性气体散逸,

在膏剂外面涂一层含有氧化铝悬浮物的水玻璃。

2.3 分析方法

为了研究渗硼层的形态，组织与合金元素的分布情况，采用了下列方法：

- (1) 光学显微分析；
- (2) 显微硬度测量；
- (3) X射线衍射分析；
- (4) 用ARL EMX-SM 电子探针进行显微分析，以确定Si、Al、Fe和Mn等元素的分布情况。
- (5) 用GEOL俄歇(Auger)探针进行显微分析，以确定硼、碳等轻元素的分布情况。

所有被研究的试样表面均用氧化镁机械抛光，经3%硝酸酒精溶液浸蚀后，再用Villela试剂浸蚀。然后，对显微组织内的每个相或相的复合物，用Hanneman仪测量它们的显微硬度，施载20~100g，视组织组成物的弥散程度而定，取十个压痕的平均值，作为每个试验的结果。

ARL和GEOL显微探针分别装有一个氟化锂晶体和一个柱状反射镜，用它们进行微压分析。铜的K_α衍射条纹已经用带Philp计算器的量角仪作了记录。通过对横截面、对角截面和纵截面上的分析，可以确定各种相以及它们之间的比例关系。

用施载1kgf测得的维氏硬度值(至少测量5点，取其平均值)标定以连续磨削方法得到的渗硼层纵截面的位置。采用这种方法的理由之一是压痕尺寸之大，可以使测量结果不受同截面上诸相偏折程度的影响；其二是压痕深度浅，完全能够把所选择的截面区分出来。

3、试验结果

3.1 光学显微分析

图1为渗硼层横截面的显微组织。渗层深度变动于110~130μm之间。可以清楚区分离出至少四种不同颜色的相，它们以界面相

隔，并存在一些孔隙。

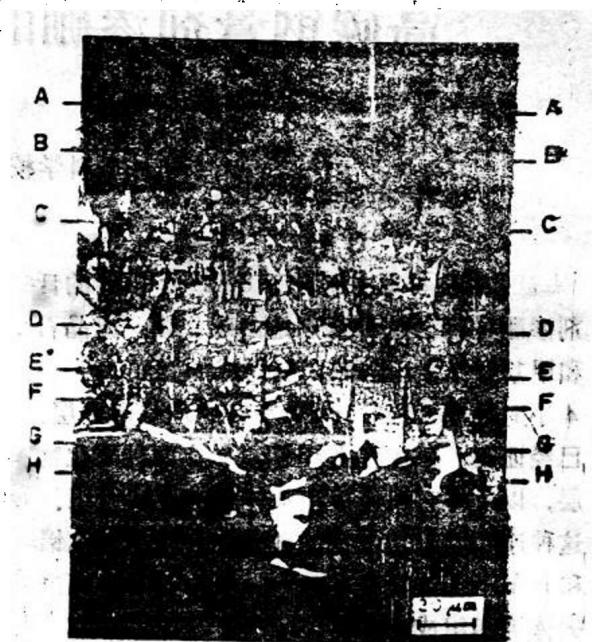


图1 渗硼层的光学显微组织
(图内A—A、B—B……表示纵切分析
截面的位置，参阅图2)

为了更好地研究各相形态及其比例沿渗硼层深度的变化情况，按图1所示的A—A、B—B、C—C等位置，平行于试样表面取纵截面。这些纵截面的显微组织示于图2，进一步肯定了这些相的存在。表面上颜色最深的相是FeB，此点早已为许多作者证实。这种相(相I)的齿顶可延伸至渗硼层中部的D—D位置。表面之下的光亮相一直延至心部(从B—B截面至H—H截面)，此相(相II)早为人知，是Fe₂B硼化物。另外两个相构成的组织组成物呈三角形，其尖端与FeB硼化物齿顶几乎在同一位置，它们之间无界面。这种组织组成物一般与心部连接，其组成的一个相往往长入心部基材内。越靠近心部，这种组织组成物所占比例越大，而相III则以相同比率减少。这种组织组成物是以相IV为基体，其上分布着颜色较深的相IV质点。相IV的颜色与相III相近，这就是相IV迄今一直未被发现的原因。相IV质点的形态各异，那些

较大的质点总是位于三角的顶部，并且与相Ⅰ连接。位置越靠近心部基材，这种组织组成物的内部形态总是越接近层状。当相Ⅰ沿界面长入珠光体时，某些这种组织组成物就可直接插进珠光体。应该指出：我们用金相

显微镜观察到的最后两种相，其他作者也在工业纯铁渗硼层中发现过。

从图2上还可以区分开两个主要的孔隙区。其一位于近表面处（截面A—A附近）；其二扩展于截面B—B与截面D—D之间，而

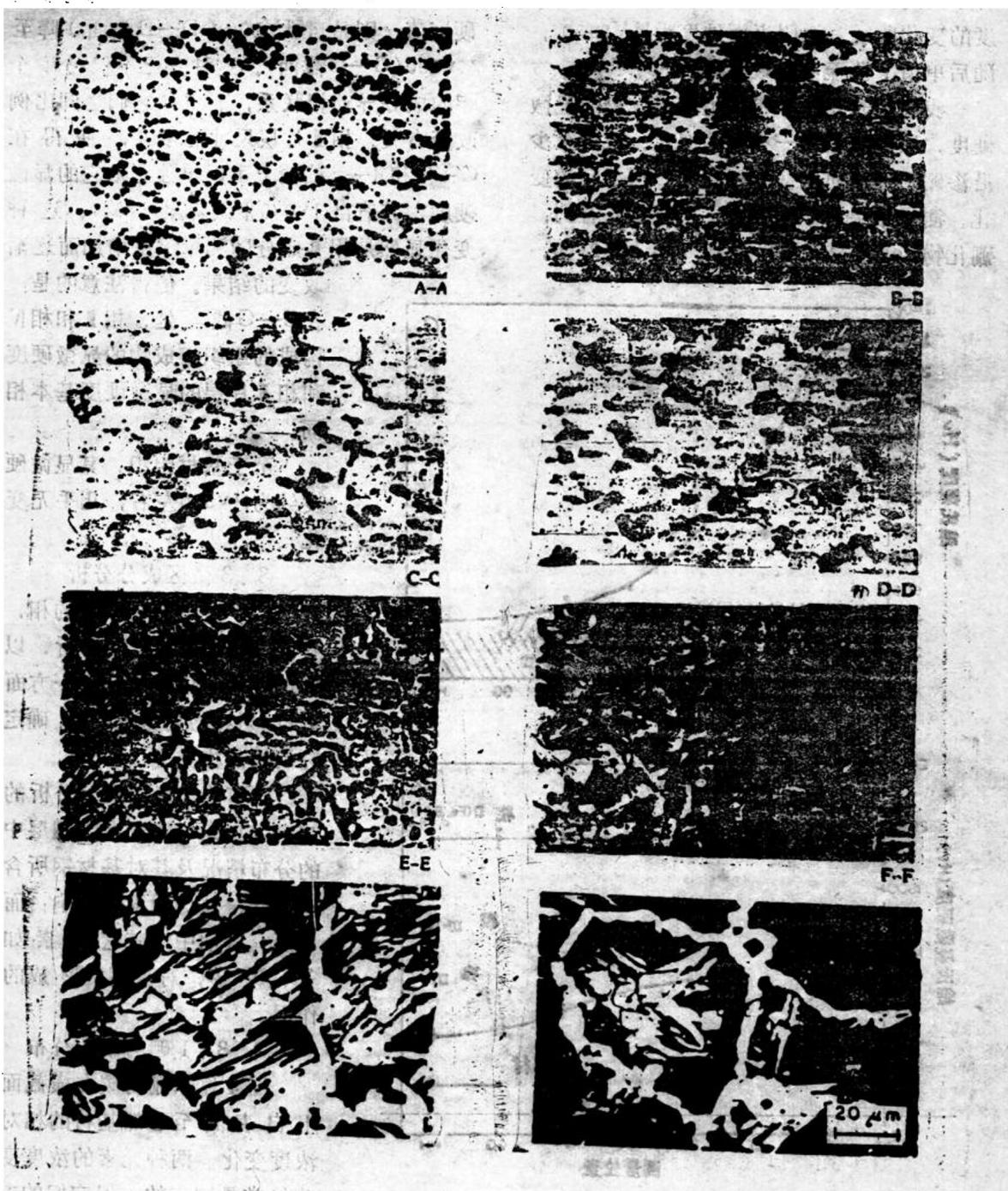


图2 渗硼层内不同深度处纵截面的光学显微镜组织

在截面C—C区域，孔隙度最大。

3.2 硬度与显微硬度

渗硼层维氏硬度在纵截面上的均匀性和沿横截面自表至里的连续变化，使我们能以此为判据，说明上述在同一渗层深度上的各种不同的分析结果。图3a为渗硼层硬度沿深度的变化曲线，说明表面硬度为HV2150，随后单值下降至心部硬度HV380。

我们同时测量了相和组织组成物的显微硬度，以证明在同一相中的变化，或者至少沿渗硼层逐渐向里从一相到另一相之间的变化，测量结果示于图3b。可以首先看到，硼化物FeB的显微硬度最高，可至HV2150，

这个相的硬度值在整个渗硼层内明显地保持不变。表面处硬度下降至HV1780的原因在于该处孔隙严重。至于 Fe_2B 相，它的硬度略低于FeB相，约为HV1920，其值与测量部位的深度无关。

由相I及相IV形成的组织组成物的显微硬度值，则是自HV990(D—D截面)降至HV700(G—G截面)。这种变化不仅同每个相的成分异动相联系，而且和它们之间比例改变有关。相I片层尺寸的增大，使得在G—G和H—H截面上可以单独测量它的显微硬度，其值自HV680平缓降至HV640。这种变化显然是相I成分随测量深度增加而逐渐改变的结果。值得注意的是，在G—G截面处，相I和相IV构成的组织组成物的显微硬度和相I片层的显微硬度基本相同。

至于基材组织，其显微硬度约为HV320左右，几乎无变化。

3.3 微区成分分析

为了鉴定所观察到的相，我们一方面进行微区分析，以确定它们的化学成分；一方面进行X射线衍射分析，以确定它们的晶格类型。

本节陈述微区成分分析的结果。首先确定硼在渗硼层中的分布情况及其对基材钢所含碳、硅、锰等元素的影响；而后研究膏剂中的其它元素如Al、Na等，对渗硼层形成的作用。

3.3.1 硼与碳的分布

图4显示硼与碳在横截面上自表面至心部基材的相对浓度变化。两种元素的浓度变化经常是同步的，但它们的方向不一定相同。自表面至渗硼

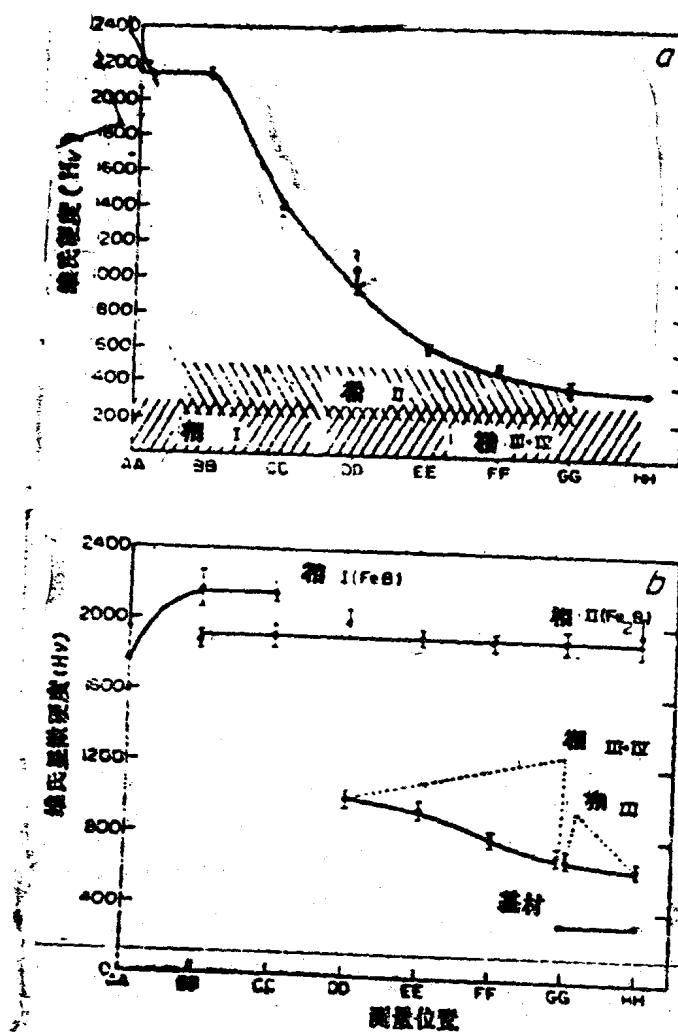


图3 渗硼层的硬度变化曲线
a—维氏硬度变化曲线； b—各相的显微硬度变化曲线

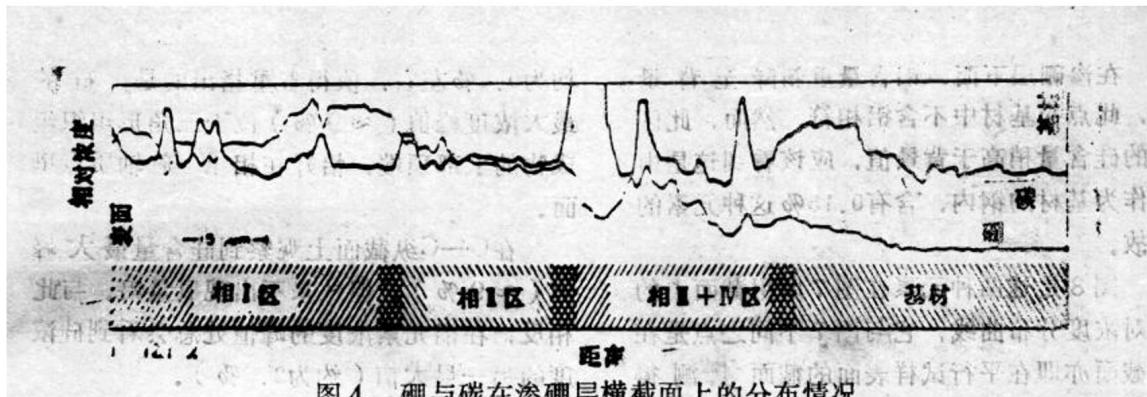


图4 硼与碳在渗硼层横截面上的分布情况

层中部，甚至在一个相内，随着硼含量下降，碳含量反而升高。这种变化可能是 FeB 和 Fe_2B 硼化物中的硼原子为碳原子部分代替的结果。在渗硼层中间至心部基材区域内，硼与碳的相对浓度在同方向上出现峰值，暗示着存在含有这两种元素的其它相。这些相既非碳化物，亦非硼化物。否则，这两种元素的含量变化应该象前面区域那样，是沿着相反方向进行的。

应该注意文献[5]提出的意见。他们认为，渗硼层内从一相到另一相时，平均碳含量实际上并无变化。这种情况从图5的两条曲线上可以得到很好的说明。这些曲线是在C-C纵截面上同一部位测定的。事实上，在此复相区内出现的硼的峰值与谷值，分别对应于相I与相II，它们并不使碳含量发生类似的变化。

3.3.2 铁的分布

图6是以显微探针测定铁的分布情况。在曲线上可以明显看到四个平台，其中一个对应于基材，其它三个则证实渗硼层内存在着不同区域。与基材含铁量为98.2%对比，其它三个平台相应的含铁量分别为82.3%、90.7%和93.9%，依次相当于相I区、相II区及相(III+IV)区。相I区和相II区的含铁量分别与硼化物 FeB 和 Fe_2B 的基本相同。

3.3.3 硅与铝的分布

我们以不同的显微探针，在测得图4硼和碳的分布曲线的同一横截面的相同部位上，测量硅和铝的分布情况，以确定不同元素分布之间的关系。因为硅、铝分布曲线的

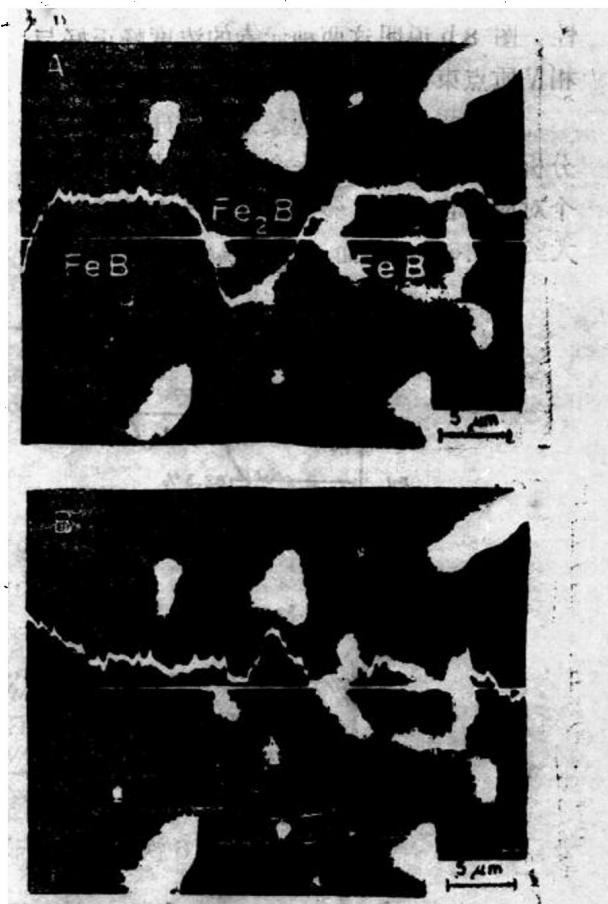


图5 C—C纵截面上硼(a)、碳(b)的分布情况

特性相同，将它们绘在一个图形上。如图7所示，硅含量的峰值和铝含量的一样，只出现在渗硼层靠近心部的区域内。由于曲线自表面至该区的起始部分分别符合于这两种元素的背景值，从而可以认为硅和铝自渗硼层表面区中消失，亦即这两种元素离开了 FeB (相I)和 Fe_2B (相II)的区域。

在渗硼层下面，铝含量重新降至背景值，此点与基材中不含铝相符。然而，此区中的硅含量稍高于背景值，应该看到这是由于作为基材的钢内，含有0.15%这种元素的缘故。

图8是这两种元素在图7所用截面上的相对浓度分布曲线，它与图7不同之点是在纵截面亦即在平行试样表面的截面上测得的。图8a证实了硅、铝浓度增大的同步性；图8b说明这两种元素的浓度峰正好与相IV质点束存在的部位吻合。

应该指出的重要现象是：在硅元素微区分析曲线上出现两个完全不同的浓度峰，一个对应于含硅量9%左右，另一个的含硅量大约为2.5%。然而，铝曲线峰值的含铝量

均为0.3%左右。值得着重指出的是：硅的最大浓度峰值($\approx 9\%$)位于三角形组织组成物的上部顶端，恰好在相IV等轴质点里面。

在C—C纵截面上观察到硅含量最大峰值($\approx 9\%$)，但从来不出现痕量铝。与此相反，在铝元素浓度的峰值处总会看到硅浓度的另一最大值(约为2.5%)。

另一观察与渗硼层的孔隙问题相对应。尽管不能肯定说明孔隙形成的原因，但是硅与铝出现在孔隙周围。这个区域的表面和中心似乎揭示出这两种元素在孔隙形成中不可忽视的作用。

3.3.4 锰、硫和钠的作用

显微探针分析查知，在渗硼层某个区域

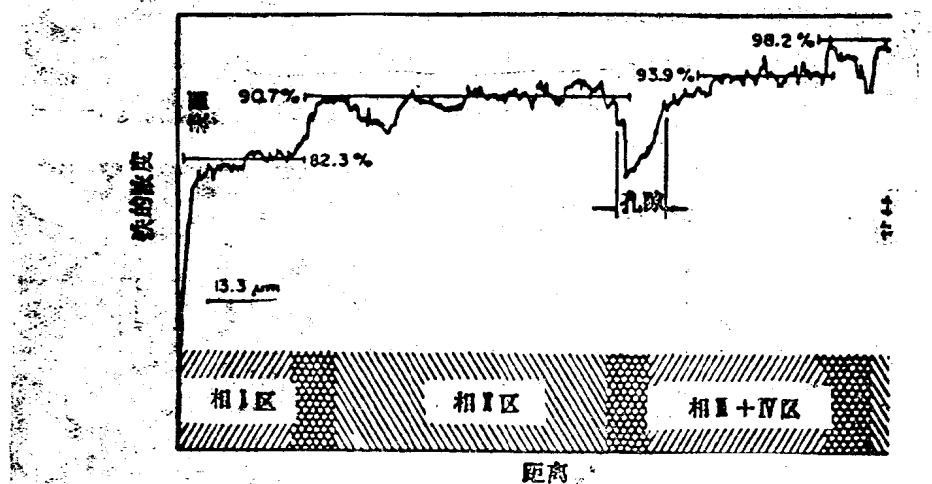


图6 铁在渗硼层横截面上的分布情况

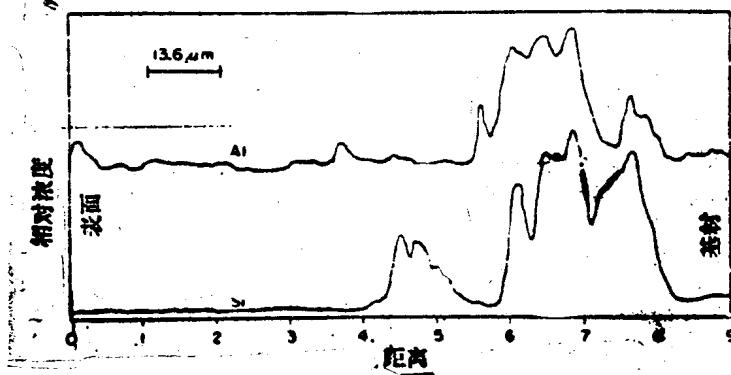


图7 硅和铝在渗硼层横截面上的分布情况

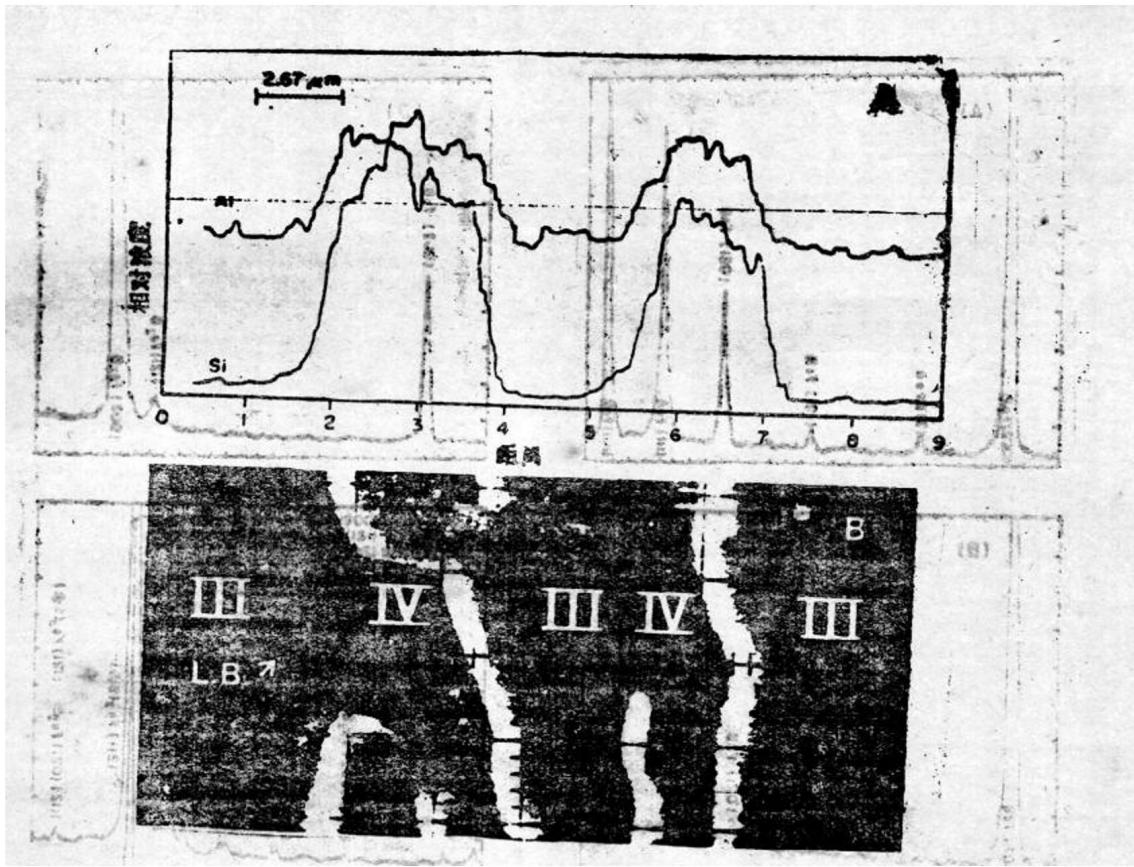


图8 (a) 在相Ⅲ及相Ⅳ出现区，沿纵向或平行于表面的截面上扫描测得的硅、铝元素在横截面上的分布曲线；

(b) 相Ⅲ及相Ⅳ区表面的显微组织和扫描线条(L.B.)

内存在着富锰与硫的条带。由于这种条带沿纵向分布，两种元素又处于同一部位，而且基体钢材中所含的硫化锰是沿着轧压方向分布的，因而似乎证明这些元素来自原始钢材。由于在这种条带部位的渗硼层深度和各相形态没有任何改变，从而可以导出，在我们的具体条件下，锰与硫不影响硼扩散的结论。

此外，虽然冰晶石含钠，但是在渗硼层及其相邻的基材中，都未发现钠的痕迹。

3.4 X射线衍射分析

测量了硬度，并在连续磨削之后观察了光学显微组织，从而我们有可能进行X射线分析，并与显微探针分析的结果比较，以确定渗硼层的组成相。未经磨抛的渗硼表面的X射线衍射图(图9a)和经过轻微磨削后的表面衍射图(图9b)均显示出FeB硼化物的特性线。这是同试样表面处的深暗色的相

(参阅图1和图2的A—A、B—B截面)对应的。另一种硼化物 Fe_2B 的特性线，只有当试样被磨至足够深度这种相的数量相当多时才出现(参阅图1及图2的C—C截面)。通过将粉状 FeB 和 Fe_2B 硼化物的选择反射强度和渗硼层的进行对比，可以证明存在着一种定向组织。两种硼化物的(002)线条占优势表明其择优取向。 FeB 硼化物的这种优势，开始是渐向内层而得到加强(图9a—c)，在C—C截面处达到最大，而后逐渐减弱，终于在E—E截面处消失(图9e)。值得指出的是，于C—C截面处只看到硼化物 FeB 的这种特性线。硼化物 Fe_2B 的(002)线条强度的优势也是渐向内层而加强，在F—F截面上达最大值，此时转变为硼化物 Fe_2B 的唯一特性线(图9f)。P.Casadesus等人在渗硼层截面上也观察到硼化物 FeB 和

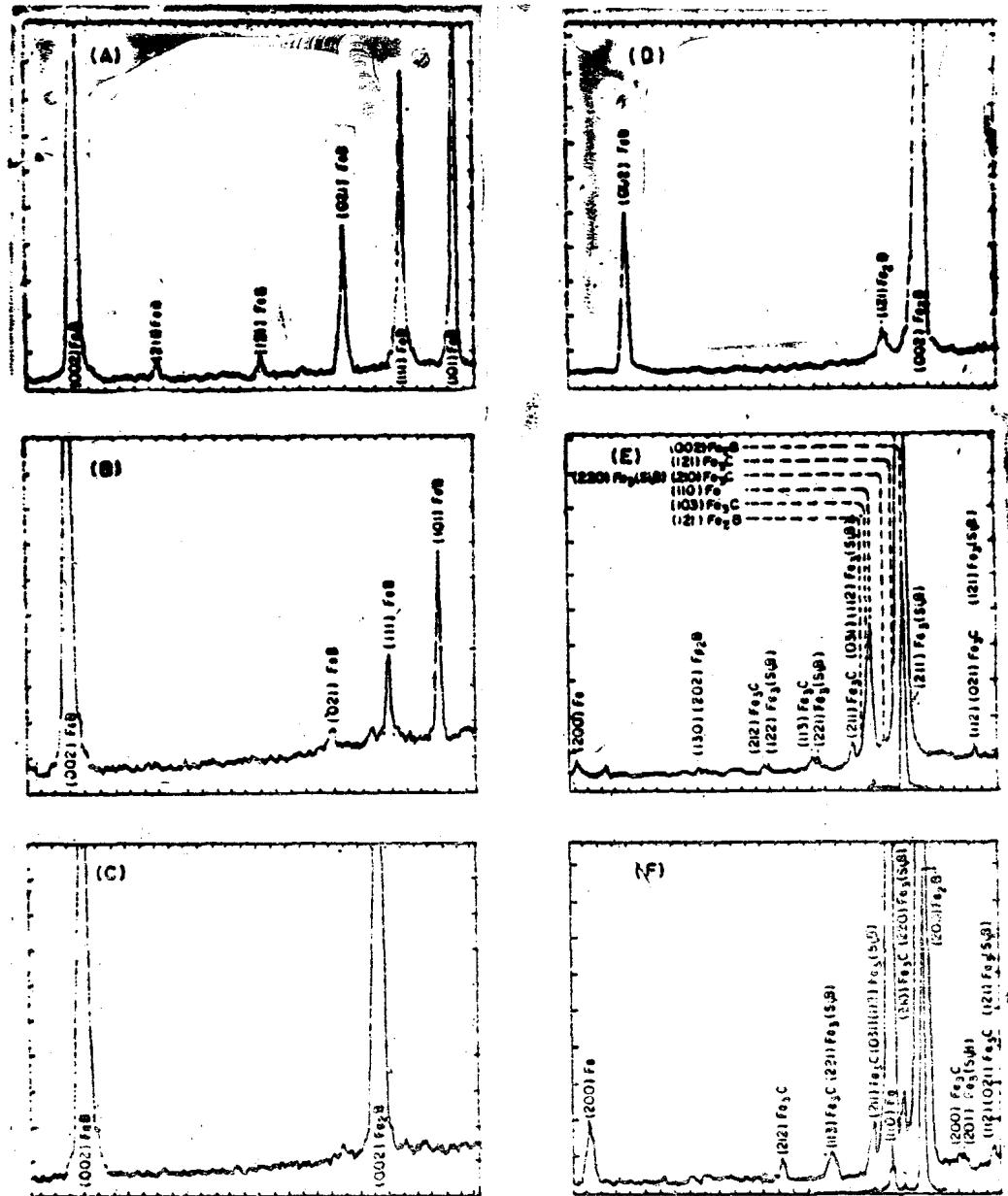


图9 渗硼层内不同深度(自表面至邻近基材处)上的x射线衍射图

Fe_2B 的特性线的类似变化。他们通过电子显微衍射分析证明，在硼化物呈针状成长过程中，这种组织总是沿着晶体的 [001] 轴向发展的。

除去上述两种在钢的渗硼过程中出现的传统的硼化物特性线外，在X射线衍射图上还会看到 α -Fe的特性线(图9e)。然而，这种线条与基材衍射图上的同类线条比较，总是轻微地向左方移动。据此看出晶格常数

增大，从基材的 2.8664 \AA 增至渗硼层偏析区的 2.874 \AA 。这种晶格常数变化可能是固溶体內存在着硼、硅、铝等原子的结果。

E—E截面上又增添了 $\text{Fe}_3(\text{Si}, \text{B})$ 和 Fe_3C 等其它两相的特征线。这些线只出现在层内相Ⅲ及Ⅳ数量足够多的地方。由于这两种相都具有斜方晶格，两种晶格内的原子间距离又非常接近，所以 $\text{Fe}_3(\text{Si}, \text{B})$ 的(220)

面和 Fe_5C 的(210)面的特性线或 $\text{Fe}_3(\text{Si}, \text{B})$ 的(112)面和 Fe_3C 的(211)面的特性线经常重合(图9e)。但是，这些线的峰值有时分开，例如 $\text{Fe}_3(\text{Si}, \text{B})$ 的(122)面和 Fe_3C 的(212)面的特性线就是这样。从而可在金相观察似乎只有一个相(如相IV)的情况下，把两个相区分开来。与每个相的化学计算成分相比，它们的特性线沿着彼此相互接近的方向移动，从而说明它们之间存在着共格结合的可能性。

4、讨论

根据上述各种试验结果，至少可以提出高碳钢在所用渗剂中的渗硼层形成机理。

尽管铝不是渗硼层中的主要元素，然而由于它在渗层内的分布对于反应初始阶段有极为重要的作用而首先进行讨论。因为基体钢材中不含铝，这种元素只能由冰晶石提供。铝分布在硼化物层下面的过度区的组织组成物中，而不含于 FeB 和 Fe_2B 相内，说明它的扩散先于硼。硼化物的随后形成阻断了冰晶石中铝的输入，已被吸收的铝向内层扩散。所以完全有理由把铝作为硼的扩散引发剂。是它促使形成 FeB 及 Fe_2B 两种主要相，使渗硼层获得独具的特性。这两种相的形态与定向织构同P. Casadesus等人从离子渗硼中得到的渗层相似，说明这两种硼化物也是按该文作者们观察到的步骤形成的。在吸收铝的钢表面上首先形成 Fe_2B 硼化物， Fe_2B 与基材晶格无位向关系，亦即非基材的外延生长。随后，晶体呈针状长大，同时沿[001]晶轴择优取向而逐渐发展。硼化物 FeB 以同样方式按自己的最优方向在硼化物 Fe_2B 上成长。 FeB 相的织构也如同 Fe_2B 相那样发展。两种相逐渐向内部延伸，以便在与下面相相邻区域内，达到它们的最大值。

为了阐明织构的原因，我们计算了硼化物 FeB 和 Fe_2B 以及基材珠光体的比容，其值分别为 $0.1491\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.1363\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $0.1276\text{cm}^3/\text{g}$ 。显然，在硼化物增长过程中

中，越接近表面，比容增长得越多，而形成残余压应力。应当指出： $\text{FeB}-\text{Fe}_2\text{B}$ 界面上的比容差远大于 Fe_2B -基材界面上的比容差，其值分别为 $0.0128\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $0.0087\text{cm}^3/\text{g}$ 。图10中的裂纹恰好位于两种硼化物的界面区，表明此处存在着最大应力。因此我们认为，在 Fe_2B 相与 FeB 相增长过程中出现的高的残余压应力是形成织构的原因。顺便指出，采用膏剂渗硼技术容易发生图10那样的裂纹。



图10 渗硼层横截面的光学显微组织
(渗层中部存在裂纹)

应该将渗层中间区由相Ⅱ和相Ⅳ构成的组织组成物的形成，同硼对含于钢中的硅和来自冰晶石的铝的作用的影响联系起来。

如前所述，硅与铝完全相同，不存在于硼化物区内。从而表明硅也被硼的扩散前沿推向下面基材。当渗硼温度为 900°C 时，基材组织为奥氏体。硅是 α -相形成元素，随着硅浓度提高，富硅区发生向铁素体的转变。尽管碳不受硼扩散的影响，此时则被迫

从铁素体区内退出，因为碳在 α -Fe中的溶解度极小。相Ⅲ与相Ⅳ的组织组成物顶上的等轴颗粒的尺寸越大，说明这种相在900°C渗硼过程中形成的时间越早。这种颗粒的含硅量($\approx 9\%$)与铁的硅硼化合物的化学计算成分相近， $Fe_2Si_{0.4}B_{0.6}$ 中含Si 8.68% ， Fe_3SiB_2 中含Si 8.5% 。由于这种铁的硅硼化合物的数量很少，虽然在光学显微组织中已被观察到(图1及图2)，但在D-D截面的衍射图上显现不出它们的特性线。这些铁的硅硼化合物的类型还需要精确测定。

与此相反，尽管在相应截面D-D、E-E上测定的这种相的含硅量达不到它们的化学计算值，三角形组织组成物中的片层物的晶格对应于铁的硅硼化合物 $Fe_3(Si, B)$ 或渗碳体 Fe_3C 。根据它们的形态，我们认为自渗硼温度冷却时首先生出这种层状物，随后硅与碳在铁素体中的溶解度才逐渐下降。越接近基材，渗碳体与铁的硅硼化合物复相组织中的渗碳体的数量越多，但金相组织并无变化，此现象可以用两相共格来解释。在基材部位，上述复相组织的质点与珠光体团内部的渗碳体混合。显微硬度测量可以很好的显示出这种组织组成物进入渗硼层时其组成相的成分与相对数量的变化。

当铝含量极低时，不能明显地形成这些相，铝将代替层状铁的硅硼化合物内的若干个硅原子。

5、结论

(1) 采用膏剂渗硼技术，特别是使用固体部分含碳化硼45%和冰晶石55%的膏剂，用于处理SAE1095钢材，经900°C、4小时，获得 $120\mu m$ 深度的均匀渗硼层。选择含0.5%甲基纤维素的水溶液为粘结剂，可以得到渗层孔隙度小，残余膏剂附着力弱的好结果。

(2) 同时运用光学显微分析，显微硬度测量、扫描微区分析(包括俄歇分析)和X射线衍射分析等技术，可以证明，除传

统的两种硼化物 FeB (相Ⅰ)和 Fe_2B (相Ⅱ)外，渗层过渡区中还存在着一种组织组成物。

(3) 虽然这种组织组成物在光学显微镜下观察似乎是由铁素体基体(相Ⅲ)及包于其中的质点(相Ⅳ)这两种相组成。但是通过X射线衍射发现，后者实际上包括铁的硅硼化合物[$Fe_3(Si, B)$ ——相Ⅳa]和渗碳体[Fe_3C ——相Ⅳb]。因此，我们至少明确指出了五种相。

(4) 根据全部试验结果，可以提出以下机理，用于说明高碳钢的渗硼层形成过程，此机理至少适合于所用渗剂的情况。它们是：

(a) 在试样表面，首先发生冰晶石中的铝的进入反应，此反应引起随后的硼扩散。

(b) 硼的扩散导致 Fe_2B 的形成。这种硼化物开始在下面基材上呈非外延性生长，随后沿轴[001]长成一种定向组织。

(c) 硼化物 FeB 的生长情况与 Fe_2B 相同，首先为非外延性，而后择优取向。

(d) 以上两种硼化物相的出现，完全阻止了新的铝原子进入，并使已被吸收的铝原子和存在于基材钢中的硅原子移向内层。

(e) 硅是 α -相形成元素，促使硼化物层下面的富硅区于900°C渗硼温度发生奥氏体向铁素体(相Ⅲ)转变，在这种铁素体片间形成铁的硅硼化合物质点。位于三角形组织组成物顶端而与相 Fe_2B 邻界的这种物质的含硅量高，其值接近 $Fe_2Si_{0.4}B_{0.6}$ 型或 Fe_3SiB_2 型铁的硅硼化合物的化学计算成分。当渗硼温度冷却时，首先形成相Ⅳa及相Ⅳb的层状物，而后硅和碳在铁素体中的溶解度逐渐降低。

(f) 铝不形成任何能够明显鉴别的相，而在渗层中同硅一并存在。

(5) 观察到两种硼化铁的定向组织都是越向内层而更加明显，这种组织似乎同渗层中的残余压应力相关，这种应力则是由于

高碳钢粉末混合剂渗硼的渗硼层形成机理

[法] A·GALIBOIS 等

江西省吉安地区经委 吴成生 译

[摘要]本文完成了利用粉剂渗硼技术对SAE 1095钢进行固相渗硼的研究工作，并与膏体渗硼技术进行对比研究。渗硼粉末是由碳化硼(B_4C)、氟硼酸钾(KBF_4)和碳化硅(SiC)组成的混合物，用此粉末在 $900^{\circ}C$ 经4小时处理后可以获得约 $100\mu m$ 厚的渗硼层。尽管粉末和膏体渗硼技术所用的渗硼混合物的成分很不相同，但由两者所获得的渗硼层中各相的一致性可以得出如下的渗硼层形成机理的一般性质：1、铝尽管在粉末中含量极微，但对硼扩散起着活化剂的作用；2、尽管粉末中硅含量很高，但仅是存在于钢中的硅参与了渗硼层的形成，并对过渡区的发展有着重要影响。

由粉剂渗硼形成的渗硼层中 FeB 相的成分显著减少，故减小了残余应力，消除了裂纹。这是粉末渗硼技术与膏体渗硼技术比较起来具有的最重要的优点。

1. 引 论

在文献(1)中，我们研究了用膏体渗硼技术所获得的高碳钢表面渗硼层相的形态和组成，并据此提出了渗硼层形成机理。尽管用此技术获得的渗硼层的厚度是适用的，但其主要不足之处是，由于处理过程中出现

内在的裂纹而导致固有的脆性。这种裂纹是由于 FeB 和 Fe_2B 两相具有不同的比容所引起的，这种缺陷对一些工业应用是不能接受的。

消除或至少减小此一有害因素的方法之一是消除或减少 FeB 相。利用粉末渗硼技术似乎是可能的。根据H·P·Kehrer的文献(2)介绍的一种粉末混合物：碳化硼(B_4C)作渗硼剂，氟硼酸钾(KBF_4)作活化剂，碳化硅(SiC)作惰性稀释剂，可以用来获得单相层，也就是说，只有 Fe_2B 相，或者至少 FeB 已显著减少。

本文研究的目的有二。其一，首先要证实利用此粉末可以减少高碳钢表面所获得的渗硼层的脆性，再研究此渗硼层的相的形态和组成，进而验证其形成机理与文献(1)中用膏体技术提出的渗层形成机理是否一致。因此，其二，要确定高碳钢表面固相渗硼层的形成机理的一般性质。

2. 实验技术

2·1 渗硼处理

处理用的粉末成分为：碳化硼(B_4C)4.75%，氟硼酸钾(KBF_4)5%，碳化硅(SiC)90.25%。

基材比容 $0.1276\text{cm}^3/\text{g}$ 至 Fe_2B 比容 $0.1363\text{cm}^3/\text{g}$ 再至 FeB 比容 $0.1491\text{cm}^3/\text{g}$ 的变化引起的。裂纹出现在比容变化最大的 Fe_2B - FeB 界面上，说明了应力的严重程度。

参考文献(略)

原载《Acta Metallurgica》1980,
28, No12.

为了消除各种附加的因素，我们的实验是在与膏体技术完全相同的条件下进行的。钢种为SAE1095，温度900°C，时间4小时。

在900°C时，氟硼酸钾分解成氟化硼(BF_3)，于是硼被输往钢表面。因此我们认为重要的是，要防止气体(包括 BF_3)由密封的陶瓷坩埚的反应区泄漏出去，坩埚内装有试样和粉末，内有玻璃液(Na_2SiO_3)，悬浮其上的 Al_2O_3 。这种工艺可防止试样氧化，故渗硼处理能在无保护气氛的炉内进行。

2·2 分析方法

为了验证渗硼层的各相的情况，我们采用了如下几种实验技术：光学显微镜观测、显微硬度和维氏硬度测定以及显微探针ARL—EMX—SM和X射线衍射分析。对渗硼层逐次磨蚀而制得用来进行观测分析的各横与纵截面。

3、实验结果

3·1 光学显微分析

图1示明了用粉末技术获得的渗硼层的横截面。虽然其厚度薄于膏体技术达到的厚度，即前者为90—110 μm ，而后者平均为120 μm ，但两种技术具有相同的渗层形态，如都有普通的 FeB (相I)和 Fe_2B (相II)，结构单元至少还有另外两相，并形成渗层过渡区和一定的空隙。由光学显微分析观测到的主要差异是，粉末技术获得的渗硼层中 FeB 的成分减少，同时由相III和相IV形成更细的结构单元。

图2示明了渗硼层不同深度的平行截面的相图，由此揭示了两种技术得到的渗硼层的形态变化的相似性。

3·2 硬度和显微硬度

图3a和3b分别示明了渗层纵截面维氏硬度和显微硬度的变化，由此可看出，两种技术的结果是相同的。事实上，平均维氏硬度沿离表面的距离而渐次降低，在靠近表面



图1 渗硼层横向截面的光学显微图

被分析的截面随离表面的深度用A—A、B—B、……等表示。

的截面A—A和B—B处，硬度最高，达1850 kg/mm^2 ，接近钢基体处的硬度仅为350 kg/mm^2 。相I(FeB)和相II(Fe_2B)的显微硬度保持近乎常值，并与离表面的距离无关，分别为2250 kg/mm^2 和1980 kg/mm^2 。与膏体渗硼技术完全一样，相I的表面硬度(1730 kg/mm^2 ，其特征值为2250 kg/mm^2)归之于邻近表面的强多孔性。相III和IV结构单元的显微硬度离表面而逐次下降，由D—D截面处的960 kg/mm^2 下降至F—F截面的700 kg/mm^2 。后面一值与在同一截面处相量区测定的值基本上是一致的。

图3a和3b表明的维氏硬度和显微硬度值仅相应于特征截面A—A，B—B，C—C等，而非指离试样表面的绝对距离。我们这里既不讨论这些曲线的变化，也不将其与用膏体技术获得的渗硼层进行对比研究。我们仅限于验证，粉末技术的平均硬度的绝对值比膏体技术稍低些，尽管就各相的显微硬度而言，前者的值丝毫不低于甚至还要超过前者。显然，这一现象是由于粉末技术的渗硼层各相的厚度比较薄所引起的。

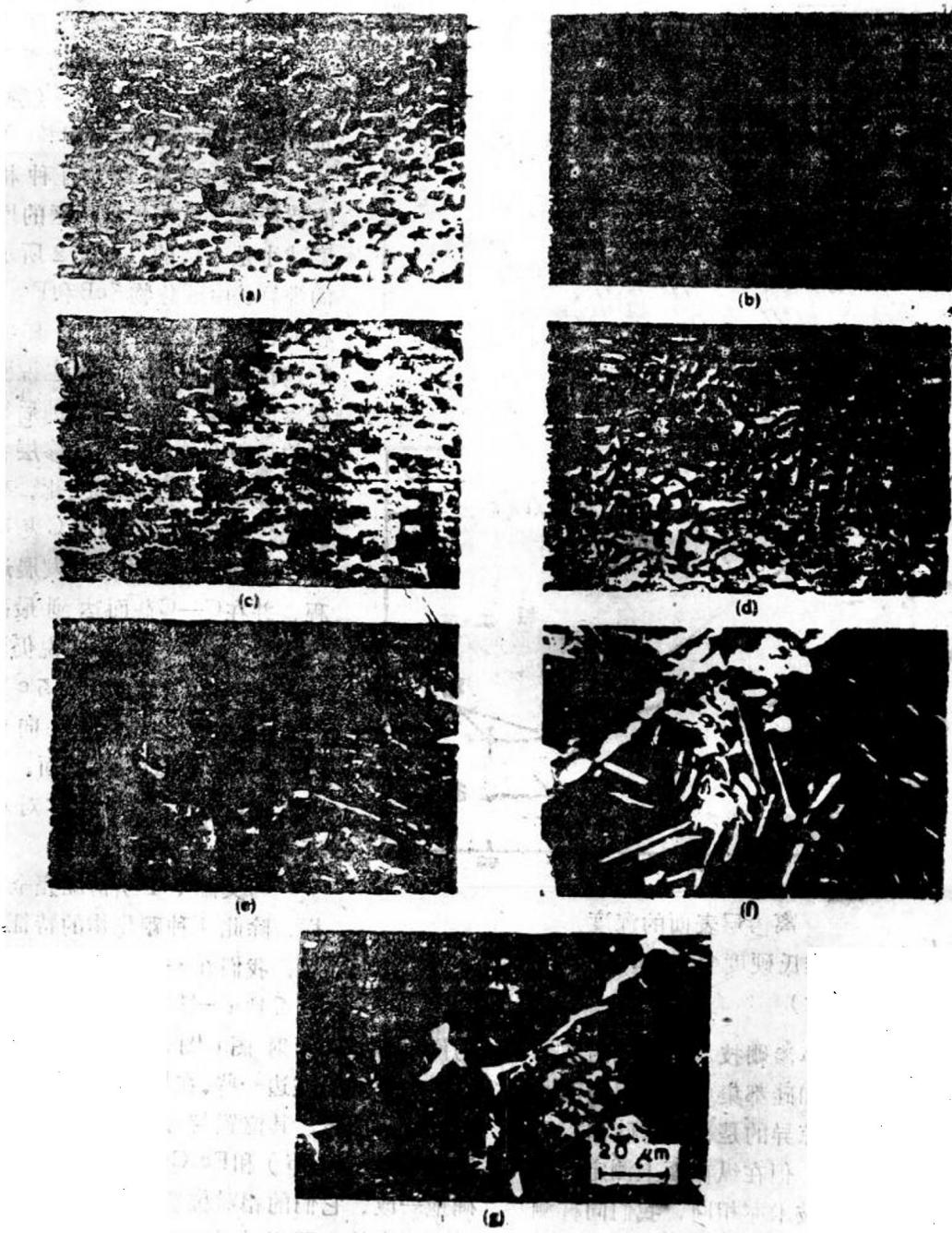


图2 离渗层表面不同深度的纵截面的光学显微组织

3·3 显微分析

显微相图和显微硬度的测定表明，两种技术获得的渗层的形态和结构及其相似。尽管如此，但人们还可能会这样预期，渗硼层的过渡区内各相的成分（尤其是硅和铝）会有变化。其理由如此：首先选用的渗硼粉末

混合物中硅含量很高，碳化硅占90.25%；相反，膏体渗硼混合物中几乎不含这种元素。其次，渗硼粉末中不含铝，而膏体混合物中制有55%的冰晶石（ Na_3AlF_6 ）。然而，实际上，用粉末技术获得的渗硼层中这两种元素的显微分析结果却出乎意料（图4）：硅