

# 铁基渗硼强化粉末冶金材料的性能及 渗层生长动力学研究

方慧敏<sup>1,2</sup>, 张光胜<sup>3</sup>, 夏莲森<sup>3</sup>

(1.安徽机电职业技术学院 机械工程学院, 安徽 芜湖 241000; 2.南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016; 3.安徽工程大学 材料学院, 安徽 芜湖 241006)

**摘 要:** **目的** 通过固体粉末渗硼法直接烧结铁基粉末冶金材料, 制备具有渗硼层的试样。**方法** 采用固体渗硼工艺对铁基粉末冶金材料在 1123、1223、1323 K 温度下渗硼处理 3、5、7、10 h, 采用光学显微镜及扫描电镜 (SEM) 观察了渗硼层的形貌, 测定了渗硼层的厚度。用 X 射线衍射仪分析了渗硼层的物相组成, 用摩擦磨损试验评估渗硼层的耐磨性, 采用 Rockwell-C 粘附性试验评估渗硼层与基体的粘合强度质量。对渗层的生长动力学曲线进行拟合, 得出渗层动力学曲线和厚度等值线图。**结果** 试样的渗硼层厚度为 35~183  $\mu\text{m}$ , 1323 K 条件下获得双相渗硼层 ( $\text{Fe}_2\text{B}+\text{FeB}$ ), 1123 K 及 1223 K 条件下获得单相渗硼层  $\text{Fe}_2\text{B}$ 。试样在 1223 K 温度下渗硼处理 5 h 获得的渗硼层的耐磨性最佳, 其粘合强度质量根据规范通过 HF3 等级认可。该试验中 B 元素的扩散激活能为 164 kJ/mol。**结论** 烧结温度和渗硼时间与渗层厚度关系密切, 渗硼时间与渗层厚度的关系呈现出抛物线关系。厚度值的平方与渗硼时间符合阿瑞纽斯 (Arrhenius) 公式呈线性关系。渗硼层的显微硬度显著高于基体硬度, 随着时间的增加, 渗层中出现较多的孔洞与疏松, 渗硼层形状由明显的梳齿状逐渐变成不太明显的梳齿状, 此情况在高温下更加明显。

**关键词:** 铁基材料; 粉末渗硼; 扩散系数; 扩散激活能; 显微硬度; Rockwell-C 附着力测试

**中图分类号:** TG174.445 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0338-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.042

## Properties and Growth Kinetics of Boronized Layer of Boride Strengthened Fe-based Powder Metallurgy Material

FANG Hui-min<sup>1,2</sup>, ZHANG Guang-sheng<sup>3</sup>, XIA Lian-sen<sup>3</sup>

(1.School of Mechanical Engineering, Anhui Technical College of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhu 241000, China;

2.School of Mechanical & Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

3.School of Materials, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241006, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare a specimen with a boronized layer by directly sintering Fe-based powder metallurgy

收稿日期: 2019-11-04; 修订日期: 2020-04-14

Received: 2019-11-04; Revised: 2020-04-14

**基金项目:** 国家自然科学基金 (51575269); 2017 年安徽省高校自然科学研究重大项目及重点项目 (KJ2017ZD50, KJ2017A756); 2019 年度安徽高校优秀青年人才支持计划 (gxyq2019186)

**Fund:** The National Natural Science Foundation of China (51575269), the University Natural Science Foundation of Anhui (KJ2017ZD50 and KJ2017A756), the University Support Program for Young Talents of Anhui (gxyq2019186)

**作者简介:** 方慧敏 (1982—), 女, 硕士, 副教授, 研究方向: 材料表面技术。邮箱: 0122000353@ahcme.edu.cn

**Biography:** FANG Hui-min (1982—), Female, Master, Associate professor, Research focus: surface technology. E-mail: 0122000353@ahcme.edu.cn

**引文格式:** 方慧敏, 张光胜, 夏莲森. 铁基渗硼强化粉末冶金材料的性能及渗层生长动力学研究[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 338-345.

FANG Hui-min, ZHANG Guang-sheng, XIA Lian-sen. Properties and growth kinetics of boronized layer of boride strengthened Fe-based powder metallurgy material[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 338-345.

material with solid powder boronizing method. Solid boronizing technology was used to treat the Fe-based powder metallurgy material at temperature of 1123, 1223, and 1323 K for 3, 5, 7 and 10 h. The morphology of the boronized layer was observed with an optical microscope and a scanning electron microscope (SEM), and the thickness of the boronized layer was measured. The phase composition of the boronized layer was analyzed by X-ray diffractometer. The wear resistance of boronized layer was evaluated by the friction and wear test. The quality of the bonding strength between the boronized layer and the substrate was evaluated by the Rockwell-C adhesion test. The growth kinetics curve of the boronized layer was fitted to obtain the plot of the boronized layer kinetics curve and thickness. The thickness of the boronized layer of the specimen was 35~183  $\mu\text{m}$ . A bi-phase boronized layer ( $\text{Fe}_2\text{B}+\text{FeB}$ ) was obtained under 1323 K, and a single-phase boronized layer  $\text{Fe}_2\text{B}$  was obtained under conditions of 1123 K and 1223 K. The specimen obtained the best wear resistance at 1223 K for 5 h and the quality of the bonding strength of boronized layer was approved by the HF3 grade according to the specifications. The diffusion activation energy of B atoms in this experiment was 164 kJ/mol. The sintering temperature and boronizing time are closely related to the thickness of the boronized layer, and the relationship between the boronizing time and the thickness of the boronized layer is in a parabolic form. The square of the thickness value and the boronizing time accord with the Arrhenius formula and have a linear relationship. The microhardness of the boronized layer is significantly higher than that of the substrate. With the increase of time, more holes and looseness appear in the layer, and the shape of the boronized layer gradually changes from an obvious comb-tooth shape to a less obvious comb-tooth shape, which is more obvious at high temperature.

**KEY WORDS:** Fe-based materials; powder boronizing; diffusion coefficient; diffusion activation energy; microhardness; Rockwell-C adhesion test

渗硼处理是基于扩散的热化学表面处理之一, 通常用于改善金属合金的表面性能。硼化可以应用于许多不同的材料, 例如纯铁和某些高温合金<sup>[1]</sup>。通过渗硼工艺可获得具有高硬度和低摩擦系数的表面, 以保证良好的耐磨性, 因此硼化工艺可以延长机器零件的使用寿命<sup>[2]</sup>。此外, 渗硼处理后的机械零件在氧化和腐蚀性环境中也表现出色<sup>[3]</sup>, 所得的金属硼化物层在高温下具有高的表面硬度、良好的摩擦学性能和适度的抗氧化性。相比盐浴渗硼、等离子渗硼和气体渗硼等其他渗硼方法, 固体粉末渗硼方法在简单性和成本效率方面具有优势。因此, 固体粉末渗硼法作为优选项最常见于各类试验中<sup>[4]</sup>。

在硼化处理过程中, 由于 B 原子扩散被吸收到基体表面的金属晶格中形成金属硼化物。根据铁硼相图, 扩散到铁晶格中的硼形成了两种类型的硼化铁 ( $\text{FeB}$  和  $\text{Fe}_2\text{B}$ ), 当从表面开始形成富硼相 ( $\text{FeB}$ ) 时, 由于硼浓度从表面向内部降低, 富铁相 ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) 位于  $\text{FeB}$  相和基底材料之间; 当双相硼化物层 ( $\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$ ) 在基体表面形成时, 由于二者的热膨胀系数相差很大 ( $\alpha(\text{FeB})=2.3\times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha(\text{Fe}_2\text{B})=7.85\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), 因此在双相层的  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$  界面经常观察到裂纹形成。相比含有 8.83% (质量分数) B 的  $\text{Fe}_2\text{B}$  (四方晶) 相, 含有约 16.23%B 的  $\text{FeB}$  (斜方晶) 相更脆, 所以对于工业应用而言, 单相结构通常比双相结构更理想。金属间硼化物单相或双相的形成取决于工艺温度、基体材料的化学成分、硼化介质的硼势和保温时间<sup>[5]</sup>。在文献[6-8]中, 研究了不同的硼源 ( $\text{B}_4\text{C}$ 、无定形硼、硼铁等)、活化剂 ( $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{KBF}_4$ 、

$\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等) 和稀释剂 ( $\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等) 的组合用于硼化工艺。

Calik 等<sup>[9]</sup>使用四种不同的工业化硼化物混合物 (Ekabor 粉末) 对 EN H320 LA 钢进行硼化, 在钢上形成具有齿状形态的双相硼化物层。Campos-Silva 等<sup>[10]</sup>使用硼化物作为硼源, 对 AISI 1018 钢进行硼化处理, 得到锯齿状的单相  $\text{Fe}_2\text{B}$  表面层。从动力学上说, 一些扩散模型专门用于模拟各种铁合金上  $\text{Fe}_2\text{B}$  层的生长动力学<sup>[11-12]</sup>, 这些模型考虑了受初始和边界条件影响的 ( $\text{Fe}_2\text{B}$  与基体) 界面处质量平衡方程的原理。除少数参考文献外, 大多数模型都考虑了硼化物在  $\text{Fe}_2\text{B}$  层形成过程中保温时间的影响。这些动力学方法可以用作简单的工具, 以便为给定的硼化条件选择最佳的渗硼层厚度。

Türkmen 等<sup>[13]</sup>以  $\text{H}_3\text{BO}_3$  作为硼源, 对 SAE1020 钢进行固体粉末渗硼, 使用基于全因子设计的回归模型来估计硼化物层的厚度, 估算出 SAE 1020 钢的硼活化能值为 183.15 kJ/mol, 并比较了渗硼层厚度的经验值与估计值, 而且绘制了厚度等值线图以估计层厚随温度和时间变化。慕东等<sup>[14]</sup>采用固体粉末渗硼法利用渗硼剂 LSB 对球墨铸铁渗硼, 获得单相 ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) 硼化物层, 并对该渗层的生长动力学曲线进行拟合, 经回归分析计算出硼在试样中的扩散激活能约为 175 kJ/mol。

Martin Ortiz-Domínguez 等<sup>[15]</sup>采用积分法研究了 AISI T1 钢的渗硼动力学, 通过附加两个硼化条件对模型进行了试验验证。该模型可以估算 AISI T1 钢中硼扩散的活化能值为 212.76 kJ/mol, 并与文献中提供

的其他值进行了比较。通过求解由积分法得到的一组微分代数方程组,开发出了针对该扩散问题的数值解。这项研究的目的是分析 AISI T1 钢的渗硼动力学,并研究  $\text{Fe}_2\text{B}$  层的磨损性能。

随着铁基粉末冶金零件向制造领域的深入,结构良好和轻质化的铁基粉末冶金产品越来越受到人们的青睐,但是粉末冶金材料特有的孔隙的存在制约了其强度指标和摩擦学性能。然而,国内外关于粉末冶金材料的渗硼研究较少,对铁基粉末冶金材料的渗硼层生长动力学的研究鲜有报道。因此,本文对铁基粉末冶金材料进行渗硼强化处理,研究其表面性能及渗硼层生长动力学,估算其渗层生长的扩散激活能,采用 Rockwell-C 粘附性试验评估渗硼层与基体的结合能力,为工业生产中选择渗硼工艺提供一定的数据基础。

## 1 试验

### 1.1 试验原材料及方法

试验采用铁基粉末冶金材料作为基体,其主要成分如表 1 所示,固体粉末渗硼介质试验配方为  $0.1\text{B}_4\text{C}+0.8\text{SiC}+0.05\text{KBF}_4+0.05\text{C}$  (质量分数)。将铁基粉末冶金材料制成尺寸为  $20\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$  的试样,并包埋进坩埚中,保证试样四周与坩埚内壁之间距离大于  $15\text{ mm}$ ,以确保试样表面反应的完整性。然后将坩埚置于高温炉中,加热至  $1123\sim 1323\text{ K}$ ,保温  $3\sim 10\text{ h}$ ,空冷至室温。对坩埚与坩埚盖间的缝隙采用可耐  $2073\text{ K}$  的高性能高温胶密封,防止试样在高温下氧化。

表 1 基体主要化学成分  
Tab.1 Chemical composition of substrate

wt%						
C	Si	Al	K	Ni	Mn	Fe
3.0	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1	96.0

### 1.2 组织观察与性能测试

用 VHX-6000 超景深三维光学显微镜观察渗硼层的组织形貌,测量渗硼层深度。采用 SU8000 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察渗硼后试样渗层的微观形貌及指定区域的能谱分析。采用 D8-FOCUS 型 X 射线衍射仪对渗硼层表面进行 XRD 分析。摩擦磨损试验在 CFW-1M 试验机上进行  $45\text{ min}$ ,室温下施加载荷为  $10\text{ N}$ ,摩擦副是直径为  $6\text{ mm}$  的 SiC 陶瓷球。Rockwell-C 粘附性试验由 VDI 3198 规范<sup>[16]</sup>规定,施加  $150\text{ kg}$  的负载以引起渗硼层的损坏,随后 SEM 用于评估测试。所有试验数据均为 3 个相同条件下测量值的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 渗硼层组织与形貌

图 1 是铁基粉末冶金材料经  $1323\text{ K}$  保温  $5\text{ h}$  烧结渗硼处理后的截面显微组织照片。渗层最表层出现较多的气孔、疏松,这些结构缺陷主要与基体粉末冶金材料中的孔隙较多有关。经三钾溶液 ( $10\text{ g}$  铁氰化钾 ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )+ $1\text{ g}$  亚铁氰化钾 ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )+ $30\text{ g}$  氢氧化钾 ( $\text{KOH}$ ) 共溶于  $100\text{ mL}$  水中) 腐蚀后,从着色情况看,硼化物层基本上由  $\text{Fe}_2\text{B}$  组成,表层只有极少的浅蓝色组织  $\text{FeB}$ 。

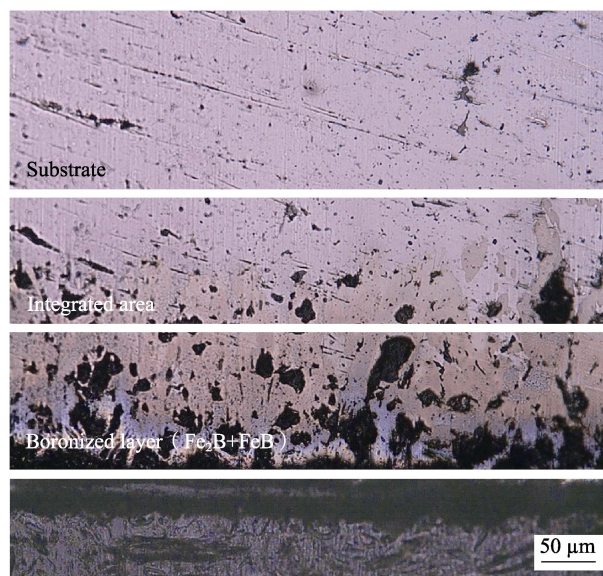


图 1  $1323\text{ K}$ - $5\text{ h}$  试样渗硼层组织显微照片  
Fig.1 Microstructures of boronized layers at  $1323\text{ K}$  for  $5\text{ h}$

在硼化处理期间, B 原子首先在试样表面上形成硼化物核,然后朝基体生长。B 原子密度在  $\text{Fe}_2\text{B}$  的体心四方晶格中沿  $[001]$  晶面方向最大,该方向是硼原子扩散最容易的路径,也是  $\text{Fe}_2\text{B}$  相优先生长的方向。因此,垂直于样品表面的  $[001]$  方向的硼化物颗粒生长得更快。由于硼铁化合物的生长被认为是具有高度各向异性的扩散控制过程,因此高温下  $\text{Fe}_2\text{B}$  晶体与相邻晶体接触,并迫使它们保持锯齿形态<sup>[17]</sup>。这是硼化物的一个特征,它取决于基体元素组成、渗硼温度和保温时间<sup>[18]</sup>。锯齿形态结构在渗硼层和基体材料之间提供了优异的粘附和互连<sup>[19]</sup>。

表 2 列出了在不同温度下对试样处理不同时间的 12 种硼化工艺得到的渗层厚度值。由图 2 可知,渗层厚度随着保温时间的延长而增加,  $1323\text{ K}$  温度下试样渗硼层厚度可达  $180\text{ }\mu\text{m}$ ,但渗硼层中不利于渗层性能的孔洞与疏松等也更易形成。渗硼层形状在  $5\text{ h}$  后由明显的梳齿状逐渐变成不明显的梳齿状,直至渗层前沿较为平齐。这两种情况均会削弱硼化物层与基体的结合力,最终降低试样渗硼后的性能。



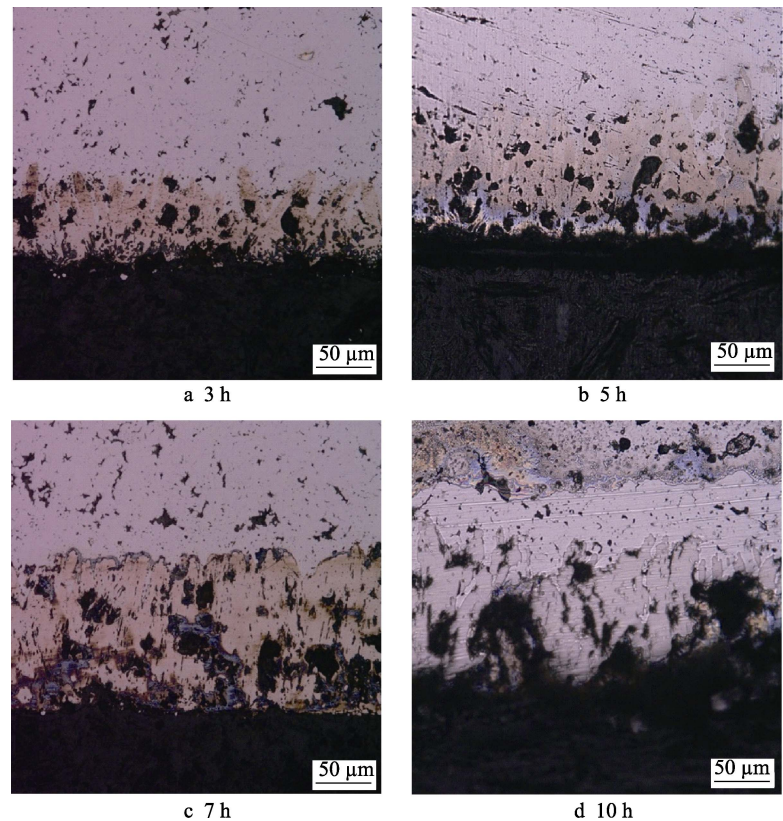


图 2 1323 K 条件下不同保温时间试样渗硼层组织显微照片  
Fig.2 Microstructures of boronized layers at 1323 K for different time

表 2 不同温度下保温渗硼处理不同时间的渗硼层厚度  
Tab.2 Thickness of boronized layers treated for different time at different temperature

Specimens	μm		
	$T=1123\text{ K}$	$T=1672\text{ K}$	$T=1323\text{ K}$
$t=3\text{ h}$	35.0	67.5	105.3
$t=5\text{ h}$	44.1	119.6	165.6
$t=7\text{ h}$	52.1	135.0	178.0
$t=10\text{ h}$	57.2	143.2	183.2

对渗硼温度 1323 K+保温 5 h 的试样（如图 3 所示）进行 EDS 分析，点分析结果列于表 3 中。EDS 分析在样品的截面区域和样品表面附近进行。在硼化物层中主要研究了 Fe 和 B 元素。实际上，EDS 点分析方法不足以确定像 B 这样的轻量元素的含量，但它大致上提供了该处 B 原子与 Fe 原子之间的质量比的信息。作为 EDS 分析的结果，该试样 1 处的 B 元素含量最高，与 Fe 元素的质量分数比为 B：Fe=15.92：76.57，推断此处形成的层为 FeB 层；2 处的 B 元素含量次之，与 Fe 元素的质量分数比为 B：Fe=10.12：79.8，推断点 1 至点 2 位置附近，形成的层是 Fe<sub>2</sub>B 与 FeB 层；3 点处发现硼化物层中硼的质量分数小于 10%，因此推断此处是 Fe<sub>2</sub>B 层；点 4 处是基体，无 B 元素。结果表明，烧结温度为 1323 K 时样品渗层表面出现少量 FeB 组织，其含量由渗层表面向基体方向逐渐减少，试样表面生成 Fe<sub>2</sub>B 与 FeB 双相渗硼层。

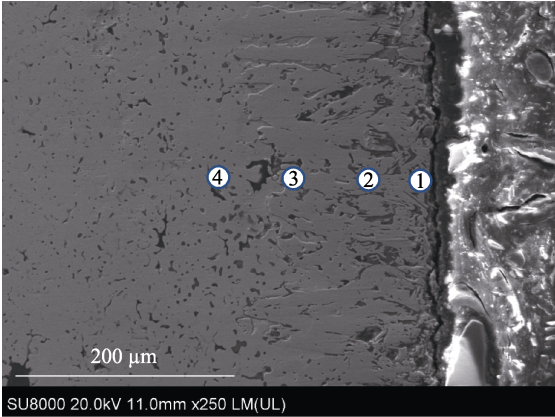


图 3 1323 K/5 h 试样渗层 EDS 点分析  
Fig.3 EDS point analysis of the specimen at 1323 K for 5 h

表 3 试样 1323 K/5 h 渗层 EDS 点分析结果  
Tab.3 EDS point analysis of the specimen at 1323 K for 5 h

Element	wt%			
	Location 1	Location 2	Location 3	Location 4
B	15.9	10.1	8.8	0
Fe	75.6	79.8	85.0	92.5
C	6.9	8.0	6.0	6.2

2.2 渗硼层 XRD 分析

图 4 为粉末冶金材料渗硼后渗层表面的 X 射线

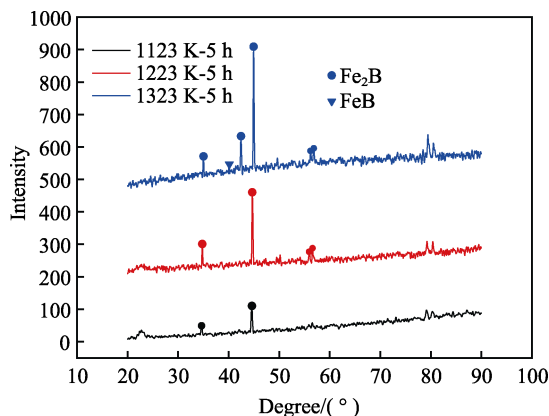


图4 不同温度下保温5 h试样表面X射线衍射图  
Fig.4 XRD patterns of the specimens at different temperature for 5 h

衍射图, 可知在 1123 K 和 1223 K 时, 衍射峰基本上都是  $\text{Fe}_2\text{B}$  相, 几乎没有  $\text{FeB}$  相。在 1323 K 时, 试样表面的 XRD 衍射图出现了微弱的  $\text{FeB}$  峰, 这与图 1 中渗硼后硼化物层的金相组织及 EDS 分析结果相吻合。本试验的粉末冶金材料本身具有诸如位错、孔洞等结构缺陷, 这些有助于 B 原子在材料内部扩散的缺陷起到类似连通孔的作用, 降低了材料表面渗层形成的活化能, 有利于  $\text{Fe}_2\text{B}$  相生长, 从而导致渗层中不易形成  $\text{FeB}$  相。但是这种帮助扩散的能力是有限的, 若继续升高烧结温度或者延长保温时间, 将形成富硼相化合物  $\text{FeB}$ 。

### 2.3 渗硼层显微硬度分析

图 5 表示试样材料渗硼处理 5 h 后截面的显微硬度曲线。由于渗硼层表面层疏松, 硬度最高值出现在次表层而非最表层。其中, 1323 K 试样硬度的最高值出现在距离表面最远的约 110  $\mu\text{m}$  处, 这是由于较多的结构缺陷 (如气孔、裂纹、疏松等) 存在于试样表层的硼化物中, 双相渗硼层  $\text{Fe}_2\text{B}$  与  $\text{FeB}$  的热膨胀系数相差很大, 导致渗层脆性加大以及与基体结合力下降, 在测定硬度时, 于载荷下开裂, 造成所测

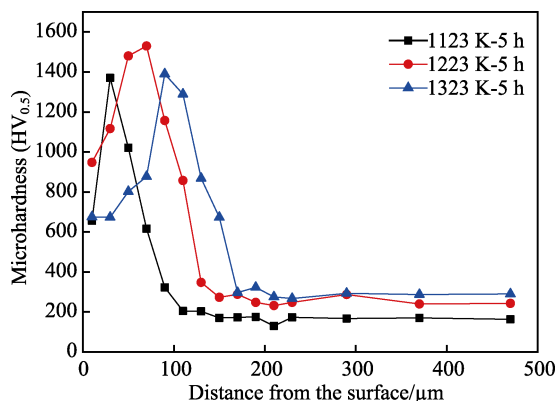


图5 不同温度下保温5 h试样的显微硬度  
Fig.5 Microhardness of specimens at different temperature for 5 h

硬度值偏低。去除疏松部分, 渗层的显微硬度范围都在 900~1530  $\text{HV}_{0.05}$  内, 远远高于基体的硬度 200  $\text{HV}_{0.05}$ 。由于渗硼过程中 C 原子被迫向内挤压, 导致过渡区内的 C 含量增多, 因此硬度值略高于基体。由此可见, 渗层的硬度不仅与渗层的相组成有关, 也与过渡区的组成有很大关系。

### 2.4 渗硼层生长动力学分析

渗硼层的生长通常由 B 扩散进  $\text{Fe}_2\text{B}$  和  $\text{FeB}$  相中来控制, 而本试验渗硼层主要为  $\text{Fe}_2\text{B}$  相, 可假设渗层的生长仅受 B 原子在  $\text{Fe}_2\text{B}$  层中扩散控制, 忽略  $\text{Fe}_2\text{B}$  相成核所需的孕育时间, 即渗硼层的生长取决于垂直于样品表面的 [001] 方向的 B 原子扩散, 那么渗硼层的生长动力学具有抛物线规律, 其厚度与处理时间的关系由公式 (1) 给出。

$$D^2 = K \cdot t \quad (1)$$

式中:  $D$  是渗硼层的厚度 ( $\mu\text{m}$ );  $t$  是渗硼处理时间 (h);  $K$  是扩散系数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ ), 取决于硼化物的温度。

图 6 为根据公式 (1) 绘制的渗层厚度随处理时间的生长动力学曲线。可以看出,  $D$  的生长与温度和时间均呈正比关系<sup>[20]</sup>, 即一定温度下, 时间越长,  $D$  值越大, 但随着时间的延长,  $D$  增长的速度趋于平缓, 即  $D$  的生长动力学与渗硼处理时间  $t$  呈抛物线关系。根据图 6 分析可得, 本试验对 Fe 基材料渗硼处理过程中, 渗硼层在前 5 h 增长较快, 5 h 之后增长速度趋于平缓, 此时再延长保温时间, 对于渗硼层的增厚作用不大。

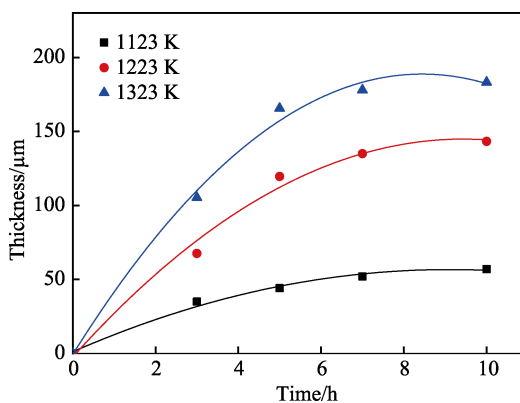


图6 试样渗硼层厚度  
Fig.6 Thickness of the boronized layer

根据层厚度的平方 ( $D^2$ ) 与处理时间 ( $t$ ) 的关系, 可获得试样材料不同温度下的渗层扩散系数  $K$ 。由图 7 可知, 渗层厚度的平方随时间  $t$  线性增长, 直线的斜率即为对应温度下的渗层扩散系数  $K$ , 其结果列于表 4。图 8 为根据图 6 数据绘制出的渗层厚度的等值线图, 可作为工业生产中渗硼工艺参数的选择依据, 起到一定的指导作用。

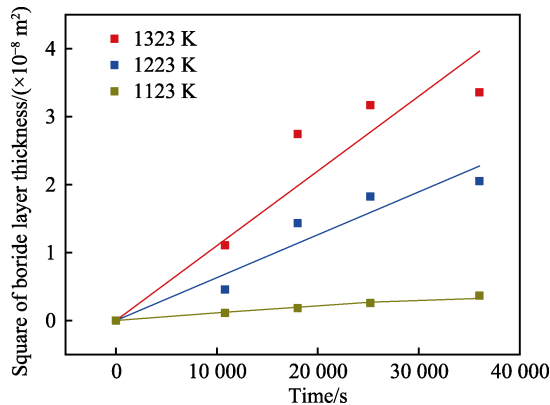


图 7 渗硼层厚度值的平方与渗硼时间的关系  
Fig.7 Relationship between the square of the thickness with the boronizing time

表 4 本试验不同温度下 B 原子的  $K$  值  
Tab.4  $K$  of atom B at different temperature in this research

$T/K$	$K/(\times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
1123	1.0
1223	6.3
1323	11.0

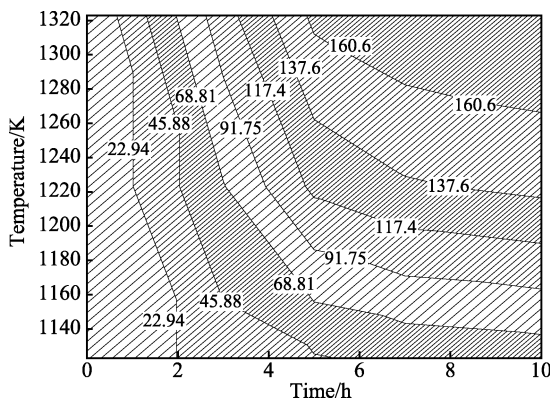


图 8 试样渗硼层的厚度等值线图 ( $\mu\text{m}$ )  
Fig.8 Contour map of the thickness of specimen boronized layer ( $\mu\text{m}$ )

扩散系数  $K$ 、温度  $T$  和扩散激活能  $Q$  之间的关系可以通过 Arrhenius 方程<sup>[21]</sup>表示, 见公式 (2)。

表 5 当前研究中一些渗硼基体化学成分与扩散激活能的比较

Tab.5 Comparison of chemical composition and activation energy of some boronizing substrates in previous studies

Material	Chemical composition/wt. %								$Q$ /Activation energy /( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	References
	C	Cr	Mn	Ni	Si	Mo	W	V		
AISI W1	0.85	0.18	0.36		0.24				171.2±16.6	[22]
AISI H13	0.37	5.20	0.32	0.32		0.82	1.2	1.01	186.2	[17]
AISI M2	1.0	4.0				5.0	6.0	2.0	239.4±19.77	[23]
AISI D2	1.69	12.2	0.13	0.13	0.17	0.07	0.02		170	[18]
AISI 5140	0.43	0.74	0.78	0.06	0.22	0.1			233	[18]
AISI 4340	0.35	0.96	0.55	1.56	0.27	0.22			234	[18]
AISI 1045	0.46	0.25	0.61	0.30	0.31				198 without RE, 137 with RE	[24]

$$K = K_0 \exp \left( -\frac{Q}{RT} \right) \tag{2}$$

式中： $K_0$  为频率因子，通常情况下是常数； $T$  为热力学温度 (K)； $R$  为气体常数， $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ； $Q$  为扩散激活能，它确定了反应所需的能量 ( $\text{kJ}/\text{mol}$ )。为确定本试验 Fe 基粉末冶金材料的扩散激活能  $Q$ ，对公式 (2) 等式两边取自然对数，得公式 (3)。

$$\ln K = \ln K_0 + (-QR^{-1}) \cdot (T^{-1}) \tag{3}$$

图 9 为  $\ln K$  和渗硼温度倒数 ( $T^{-1}$ ) 之间的关系图， $K_0$  的值可由图 9 中  $T^{-1}=0$  处的直线的交点获得。 $-Q/R$  由  $\ln K$  值相对于  $T^{-1}$  值的斜率确定。通过将  $Q/R$  乘以气体常数 ( $R$ ) 来计算形成渗硼层所需的激活能 ( $Q$ )。图 9 中直线斜率  $K=-1.976 \times 10^4$ ，由此计算出试样中形成渗硼层的扩散激活能  $Q=164 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

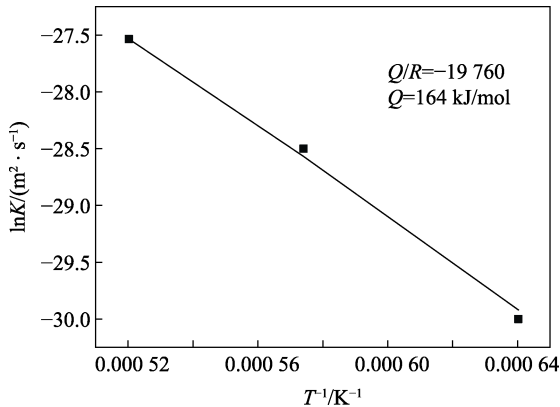


图 9  $\ln K$  与  $1/T$  的关系  
Fig.9 Relation between  $\ln K$  and  $1/T$

表 5 列出了当前渗硼研究中一些基体材料化学成分与  $Q$  值的比较。可以看出，渗层生长所需的激活能除了与温度、时间等工艺参数及渗硼介质（即硼势）关系密切外，还与基体材料有关，其中含合金元素较少的纯铁与低碳钢的扩散激活能较低，而不锈钢、高合金钢的扩散激活能较高，可以认为 Cr、Mn、C、Si 等合金元素在基体材料中对扩散起阻碍作用。文献[24]中，对 AISI 1045 钢进行渗硼处理，通过添加 RE 元素 Nd，在相同工艺条件下，



使得 B 原子的扩散激活能从 198 kJ/mol 下降至 137 kJ/mol。可见 RE 元素可起到显著降低 B 原子扩散激活能的作用。

### 3 渗硼层耐磨性及 Rockwell-C 粘附性测试

#### 3.1 渗硼层耐磨性测试

图 10 给出了 1123、1223、1323 K 下渗硼处理 5 h 的试样在 10 N 载荷下进行 45 min 摩擦磨损试验后的摩擦系数曲线。渗硼温度为 1123 K 和 1323 K 下保温 5 h 的试样的摩擦系数较 1223 K 试样高且曲线波动剧烈,这是由于试样表面的渗硼层萌生了裂纹甚至出现剥落造成的,如图 11a 及图 11c 所示。而 1223 K 保温 5 h 的试样的摩擦系数较低,摩擦系数曲线在前 18 min 缓慢上升至 0.7 左右,保持相对稳定。这表明

此试样表面的渗硼层没有因遭受显著损坏而丧失特性(见图 11b)。因此,本试验中 1223 K 保温 5 h 的试样具备最低摩擦系数及最佳耐磨性。

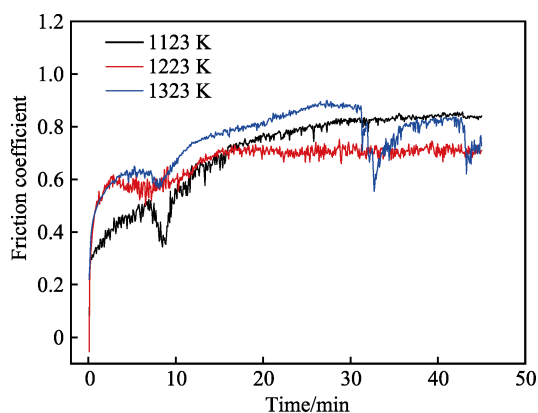


图 10 不同温度下保温 5 h 试样的摩擦系数  
Fig.10 Friction coefficient of specimens at different temperature for 5 h

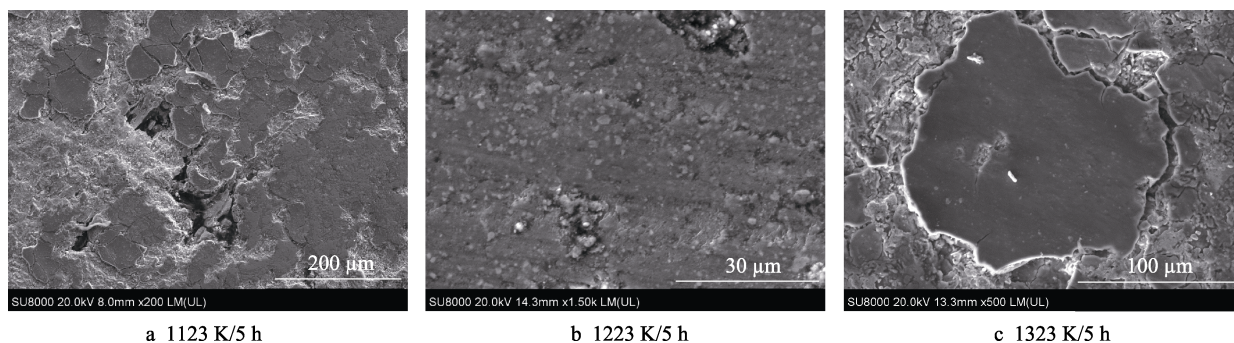


图 11 不同温度下保温 5 h 试样的磨损表面 SEM 照片

Fig.11 SEM micrographs of the worn surfaces of specimens at different temperature for 5 h

#### 3.2 Rockwell-C 粘附性测试

进行 Daimler-Benz Rockwell-C 粘附性测试,以评估保温 5 h 时不同温度处理的渗硼层与基体的结合能力。1123、1223、1323 K 渗硼试样的压痕 SEM 照片如图 12 所示,可以看出,试样 1223 K 的压痕坑周边仅存在少量裂缝(图 12b),通过 HF3 等级认可,其渗硼层的粘附强度质量是可接受的。然而与 1223 K 试样相比,1123 K 与 1323 K 试样上的压痕坑周边有

更多的分层和剥落失效以及可见的环形裂缝(图 12a 和图 12c)。这是因为 1223 K 试样的渗层由单一的  $\text{Fe}_2\text{B}$  相组成,具备相对紧凑的性质,其硼化物层呈梳齿状插入基体,并与之紧密结合。

而 1123 K 试样,由于渗层过薄导致渗硼层的持续性减小,因此承受挤压应力的能力减小,压痕凹坑的周边处发生分层和剥落。1323 K 试样,由于渗硼温度过高形成较多孔洞的渗硼层,其双相的渗层( $\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$ )及基体材料之间的热膨胀系数相差很

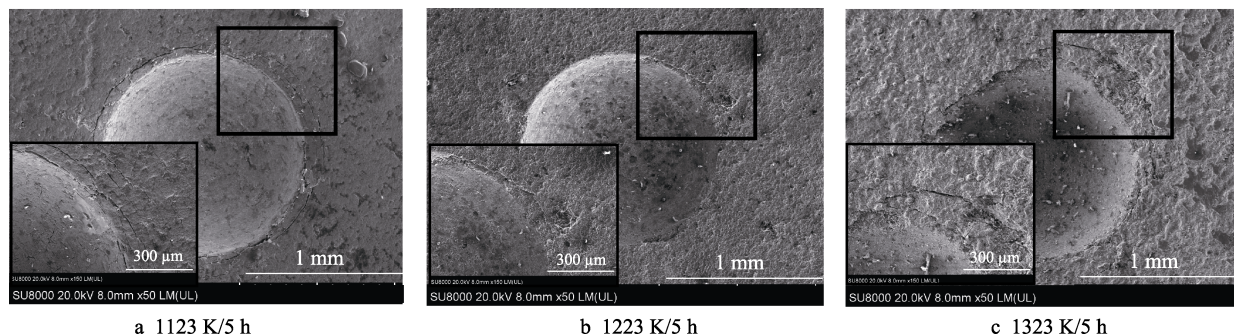


图 12 Rockwell C 结合力测试 SEM 照片

Fig.12 SEM images of bonding strength test by Rockwell C

大, 内应力增加导致渗硼层的脆性增大, 在 Rockwell-C 结合力测试的载荷下, 渗层易发生剥落和开裂。因此, 1223 K 试样的渗层与基体之间的结合力优于 1123 K 和 1323 K 试样<sup>[25]</sup>, 这与磨损试验的结论一致。

## 4 结论

1) Fe 基粉末冶金材料经渗硼处理后, 试样在烧结温度为 1123 K 及 1223 K 条件下获得单相渗硼层  $\text{Fe}_2\text{B}$ , 在烧结温度为 1323 K 条件下获得双相渗硼层 ( $\text{Fe}_2\text{B}+\text{FeB}$ )。渗硼处理后, 试样截面显微硬度约为 900~1530HV<sub>0.5</sub>, 大大高于基体硬度 200HV<sub>0.5</sub>。

2) 渗层厚度随着烧结温度的升高及保温时间的延长而增加, 渗层形状由明显的针齿状逐渐变得平滑, 渗层中出现疏松及孔洞等缺陷, 在烧结温度为 1323 K 时更为明显, 破坏了试样渗层与基体的结合力, Rockwell-C 粘附性试验结果支持了这一点。

3) 本试验条件下, 试样的渗硼层厚度为 35~183  $\mu\text{m}$ 。烧结温度和保温时间与渗层厚度关系密切, 且渗硼时间与渗层厚度的关系呈现出抛物线关系。厚度值的平方与渗硼时间符合阿瑞纽斯 (Arrhenius) 公式, 呈线性关系, 其扩散激活能为 164 kJ/mol。

4) 试样在 1223 K 温度下保温 5 h 获得最低摩擦系数及最佳耐磨性, Rockwell-C 粘附性测试的结果表明, 该参数下获得的渗硼层的粘合强度质量是可以接受的。

## 参考文献:

- [1] JAIN V, SUNDARARAJAN G. Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel[J]. Surface and coatings technology, 2002, 149(1): 21-26.
- [2] MILINOVIĆ A, KRMMES D, MARVOKIĆ R. An investigation of boride layers growth kinetics on carbon steels[J]. Tehnički vjesnik, 2012, 19(1): 27-31.
- [3] ALLAOUI O, BOUAOUADJA N, SAINDERNAN G. Characterization of boronized layers on a XC38 steel[J]. Surface and coatings technology, 2006, 201(6): 3475-3482.
- [4] KEDDAM M, CHENTOUF S M. A diffusion model for describing the bilayer growth ( $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$ ) during the iron powder-pack boriding[J]. Applied surface science, 2005, 252(2): 393-399.
- [5] USLU I, COMERT H, IPEK M, et al. Evaluation of borides formed on AISI P20 steel[J]. Materials & design, 2007, 28(1): 55-61.
- [6] SINGHAL S C. A hard diffusion boride coating for ferrous materials[J]. Thin solid films, 1977, 45(2): 321-329.
- [7] 孟凡善, 李征, 程焯, 等. TiN/BN 与 AlN/BN 纳米混合添加剂的摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 259-282.
- [8] MENG Fan-shan, LI Zheng, CHENG Zhuo, et al. Tribological properties of TiN/BN and AlN/BN nano composite particles as additives[J]. Surface technology, 2019, 48(11): 259-282.
- [9] CALIK A. Effect of powder particle size on the mechanical properties of boronized EN H320 LA steel sheets[J]. ISIJ international, 2013, 53(1): 160-164.
- [10] CAMPOS S I, HERNÁNDEZ S E, RODRÍGUEZ C G, et al. Indentation size effect on the  $\text{Fe}_2\text{B}$  substrate interface[J]. Surface and coatings technology, 2011, 206(7): 1816-1823.
- [11] GENEL K. Boriding kinetics of H13 steel[J]. Vacuum, 2006, 80(5): 451-457.
- [12] SEN S, SEN U, BINDAL C. An approach to kinetic study of borided steels[J]. Surface and coatings technology, 2005, 191(2-3): 274-285.
- [13] TÜRKMEN L, YALAMAÇ E. Growth of the  $\text{Fe}_2\text{B}$  layer on SAE 1020 steel employed a boron source of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  during the powder-pack boriding method[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 744: 658-666.
- [14] 慕东, 沈保罗. 球墨铸铁固体渗硼及渗层生长动力学[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(7): 187-193.
- [15] MU Dong, SHEN Bao-luo. Pack-boronizing and kinetics of the boronized layer of ductile iron[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(7): 187-193.
- [16] 唐昆, 朱勇建, 谭可成, 等. 加热温度对 Ni-P/Ti/DLC 多层膜力学性能的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(7): 52-58.
- [17] TANG Kun, ZHU Yong-jian, TAN Ke-cheng, et al. Effects of heating temperature on mechanical properties of Ni-P/Ti/DLC multilayer films[J]. Surface technology, 2018, 47(7): 52-58.
- [18] VIDAKIS N, ANTONIADIS A, BILALIS N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds[J]. Journal of materials processing technology, 2003, 143-144: 481-485.
- [19] GÓMEZ V O A, KEDDAM M, ORTIZ D M. Kinetics and tribological characterization of pack-borided AISI 1025 steel[J]. High temperature materials and processes, 2017, 36(3): 197-208.
- [20] IPEK M, CELEBI E G, OZBEK I, et al. Investigation of boronizing kinetics of AISI 51100 steel[J]. Journal of materials engineering and performance, 2012, 21(5): 733-738.
- [21] MEDVEDOVSKI E. Formation of corrosion-resistant thermal diffusion boride coatings[J]. Advanced engineering material, 2016, 18(1): 11-33.
- [22] 蔡航伟, 高原, 马志康, 等. 钨钼钇等离子共渗工艺及渗层组织的研究[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 16-19.
- [23] CAI Hang-wei, GAO Yuan, MA Zhi-kang, et al. Research on W-Mo-Y plasma surface alloying process and microstructure of alloying layering[J]. Surface technology, 2012, 41(2): 16-19.
- [24] CHEN F S, WANG K L. The kinetics and mechanism of multi-component diffusion on AISI 1045 steel[J]. Surface and coatings technology, 1999, 115(2-3): 239-248.
- [25] GENEL K, OZBEK I, BINDAL C. Kinetics of boriding of AISI W1 steel[J]. Materials science and engineering: A, 2003, 347(1-2): 311-314.
- [26] CAMPOS I, RAMICREZ G, FIGUEROA U, et al. Evaluation of boron mobility on the phase  $\text{FeB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  and diffusion zone in AISI, 1045 and M2 steels[J]. Applied surface science, 2007, 253(7): 3469-3475.
- [27] SU Z G, LYU X X, AN J, et al. Role of Re element Nd on boronizing kinetics of steels[J]. Journal of materials engineering and performance, 2012, 21(7): 1337-1345.
- [28] YUSUF K, YLMAS Y, SUKRU T. Adhesion and wear properties of boro-tempered ductile iron[J]. Materials & design, 2011, 32(8-9): 4295-4303.