

# 硼基材料在表面工程上应用的潜力

## Potential in Applications of Boron-Based Materials on Surface Engineering

赵振波 (温索尔大学)

刘澄 朱启惠 (吉林工学院)

于晓东 倪国年 朱时珍 钟家湘 (北京理工大学)

Zhao Zhenbo (University of Windsor, Canada)

Liu Cheng Zhu Qihui (Jilin Institute of Technology)

Yu Xiaodong Ni Guonian Zhu Shizhen Zhong Jiaxiang (Beijing Institute of Technology)

[摘要] 全面阐述了硼基材料适于表面工程上应用的各种潜在性能与特点,并分析了其在表面工程上的各种应用前景。

关键词 硼基材料 表面工程 硬度 CVD 技术

[Abstract] Various potential properties and characteristics of boron-based materials suited to applications of surface engineering are discussed and analyzed. The promising applications of boron-based materials for surface engineering are reviewed and predicted.

Keywords boron-based materials surface engineering hardness CVD technology

### 1 前言

硼基材料不仅具有极高的熔点和硬度,而且还具有高耐磨损、耐腐蚀、优良的电导性和抗熔融金属侵袭的作用,又不象金钢石那样昂贵,因而是最适宜应用于表面工程的廉价材料之一<sup>[1]</sup>。但热化学硼化(化学渗硼)由于技术不够灵活、硼化时间长、硼化费用高(如渗碳处理和离子氮化)等原因,一直未能获得广泛的推广,长期以来只限于应用到特殊要求的场合(例如当要求极高硬度和抗腐蚀能力时)<sup>[2]</sup>。然而,伴随着气体和等离子硼化、CVD(化学气相沉积)、PVD(物理气相沉积)等新技术在硼基材料沉积等应用研究上的突破性进展<sup>[3~5]</sup>,使人们重新看到了在较低温度、灵活、低费用的情况下利用该材料优点的可能性与希望。为此本文着重突出了硼基材料可能在表面工程上应用的性能潜力与部分应用前景,以期唤起人们重新重视该项材料研究的热情。

### 2 硼基材料的性能优势与特点

除了铝和镁由于熔点太低无法被硼化,铜不能形成稳定的硼化物外,物理及化学性能优良(如表1所示)<sup>[6~10]</sup>的硼基材料(碳化硼、氮化硼、过渡金属的硼化物等)已能应用到几乎所有的合金材料的表面工程。且所有的硼化物处理均可在700~1000℃内完成,数小

时后,渗层可达约50~150μm厚。渗层的表面硬度则与形成硼化物的种类及衬底的差异密切相关(如表2所示)<sup>[11~13]</sup>,表明控制渗层的成分分布与衬底材料的合理选择是获得良好耐磨表面的关键因素。另外,渗硼钢与其它高速钢、硬质合金、工程陶瓷、渗碳及氮化钢的显微硬度比较如表3<sup>[8,14~16]</sup>所示,可见硼基材料的性能优势明显,亦可克服工程陶瓷整体过脆、高速钢韧性差、渗碳等硬度尚显不足的缺点。大于150μm厚的较厚渗硼层也能在钢中实现,但由于渗层本身极脆的特性,除了适用于非常轻的载荷情况下外,应尽量予以避免。同时渗硼后,硼化物层下面的扩散区并无相应的强化发生,因此,待处理零件应有足够的内部强度支持相对薄的硬化层。所以,硼化最适宜应用于中碳钢、低中合金钢、硬质合金、预渗碳钢。对于硬度较低的钢材,在随后的操作中对内部(心部)进行强化处理(淬火+回火)是十分必要的。此外鉴于其相对高的处理温度,硼化将会使零件产生热变形是难免的(特别是零件薄的部分),因此,对于处理精密部件,应及时考虑尺寸的增加问题(最后硼化层的20%~25%)。

众所周知,钢表面形成的硼化层通常具有明显的锯齿状形貌,实际上该硼化层是由最外层的斜方FeB(硬度为1900~2100kg/mm<sup>2</sup>)和紧接着的内层体心四方

表1 各种硼化物的熔点及显微硬度<sup>[6~10]</sup>

Table 1 Melting-point and microhardness of various borides

各种硼化物材料	熔点	显微硬度 (50~200 <sub>g</sub> load) kg mm <sup>-2</sup>
B <sub>4</sub> C	2450	3700~5000
BN (α <sub>hex</sub> )	3000	230
BN (β <sub>cubic</sub> )	3000	4000~5000
Mo <sub>2</sub> B	2000	1660
α-MoB	α β <sub>at</sub> 2000	1570
β-MoB	~ 2080	—
MoB <sub>2</sub>	~ 2100	2330
MoB <sub>5</sub>	2100	2350
W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2300	2660
Cr <sub>2</sub> B	1750	1400
CrB <sub>2</sub>	2200	1785
CrB	2060	1250
Cr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	1960	1450
TiB	~ 1900	—
TiB <sub>2</sub>	2980	3370
TaB	2430	3130
TaB <sub>2</sub>	3100	2500
NbB	2280	2195
NbB <sub>2</sub>	3000	2600
HfB <sub>2</sub>	3250	2900
VB <sub>2</sub>	2400	2800
ZrB <sub>2</sub>	3040	2250
FeB	1390	1900~2100
Fe <sub>2</sub> B	—	1800~2000

Fe<sub>2</sub>B (硬度为1800~200kg/mm<sup>2</sup>) 组成<sup>[11]</sup>, 尽管 FeB 比 Fe<sub>2</sub>B 层的硬度还高, 但却较脆。许多合金元素 (Ni、Co、Mn 除外) 都会延迟硼化层的生长 (如图1所示), 使渗硼层变薄, 并增加渗层中 FeB 的相对含量, 而由于 Fe<sub>2</sub>B 的热膨胀系数 (2.9×10<sup>-8</sup>K<sup>-1</sup>) 小于铁基体的 (5.7×10<sup>-8</sup>K<sup>-1</sup>), 冷却后该相将处于压应力状态, 但 FeB 的热膨胀系数 (8.7×10<sup>-8</sup>K<sup>-1</sup>) 大于铁基体及 Fe<sub>2</sub>B 的, 所以冷却后 FeB 层处于张应力状态, 残余应力的差异将导致裂纹优先在 FeB/Fe<sub>2</sub>B 界面处形成, 特别是当零件承受冲击载荷时更为突出, 因此 FeB 的形成应尽量予以避免。然而对于象不锈钢或高速钢那样的高合金钢, 想避免形成 FeB 几乎是不可能的, 硼化层延迟生长的结果是形成了几乎百分之百的 FeB, 可见这些材料由于形成的硼化层太薄及结合力差而不适于硼化。另外, C、Si、Al 不溶于 FeB/Fe<sub>2</sub>B 层内, 所以伴随硼层的生长, 将在渗层与基体的界面处形成 FeSi<sub>0.4</sub>B<sub>0.6</sub> 或 FeSiB<sub>2</sub> 及铁的碳硼化物, 使得邻近渗硼层的金属基体在强化后仍很软, 因而含大量 Si、Al 的钢也不适于硼化, 在应用时应引起注意。

表2 各种金属衬底可形成的硼化物层及相应的显微硬度<sup>[11~13]</sup>

Table 2 Boride on various base metals and the microhardness

衬底材料	可形成的硼化物层	硼化物层的显微硬度 (kg mm <sup>-2</sup> )
Fe	FeB	1900~2100
	Fe <sub>2</sub> B	1800~2000
Co	CoB	1850
	Co <sub>2</sub> B	~ 1550
Co-27.5Cr	CoB	2200 (100 <sub>g</sub> )
	Co <sub>2</sub> B	~ 1550 (100 <sub>g</sub> )
Ni	Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>	1600
	Ni <sub>2</sub> B	1500
	Ni <sub>3</sub> B	900
W	W <sub>2</sub> B	~ 2700 (overall hardness)
	WB	
	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	
Nb	Nb <sub>2</sub> B <sub>4</sub>	2600~3000 (overall hardness)
	NbB <sub>4</sub>	
Zr	Zr <sub>2</sub> B	2300~2600 (overall hardness)
	ZrB <sub>2</sub>	
Ta	Ta <sub>2</sub> B	3200~3500
Ti	TiB <sub>2</sub>	2500 (100g) (overall hardness)
	TiB	
Ti-6Al-4V	TiB <sub>2</sub>	3000 (100g) (overall hardness)
	TiB	
Mo	Mo <sub>2</sub> B	2400~2700 (overall hardness)
	Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	
Re	ReB	2700~2900

3 硼基材料在表面工程上潜在的应用前景

3.1 在抗磨损与腐蚀方面的应用潜力

极高的硬度使硼基材料成为抗磨损方面应用的主要候选材料之一, 特别是对抵抗磨粒和冲蚀磨损更为有效。然而值得注意的是欲发挥其最大的抗磨损能力, 应设法尽量减小接触应力, 以避免渗层 (或沉积层) 的剥落。一般可通过增加衬底强度来予以弥补。

(1) 用硼化来提高应用于滑动磨损条件下的零件寿命已有报导<sup>[17]</sup>, 例如硼化处理: 纺织机上应用的过线钢环、棉纱导轨; 吊车导向架; 录音机磁头的外套等。

(2) 对不锈钢和 Ti-6Al-4V 合金钢进行硼化处理后

表3 渗硼钢的典型硬度分布以及与较硬材料和其它处理后硬度的比较<sup>[8,14~16]</sup>

Table 3 Hardness comparison of boronized steel with other hard materials

对比材料的种类	硬度, kg mm <sup>-2</sup>
硼化中碳钢	1600
硼化 AISI H13模具钢	1800
硼化 AISI A2模具钢	1900
淬火加回火处理 AISI I3模具钢	540 ~ 600
淬火加回火处理 AISI A2模具钢	630 ~ 700
高速钢 BM42	900 ~ 910
氮化低合金钢	650 ~ 1200
渗碳低合金钢	650 ~ 950
硬质合金 WC-3Co	1820 (30kg)
硬质合金 WC-6Co	1575 (30kg)
硬质合金 WC-9Co	1210 (30kg)
硬质合金 WC-15Co	1160 (30kg)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> 陶瓷	1483 (30kg)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiC+ ZrO <sub>2</sub> 陶瓷	1738 (30kg)
Sialon 陶瓷	1569 (30kg)

可明显提高其抗冲蚀磨损能力，一个重要的潜在应用是作为直升飞机水平螺旋桨前缘叶片的包层材料，实验结果表明，使用路面灰尘作为冲蚀粒子，使用寿命比未处理材料提高了50倍<sup>[18]</sup>。

(3) 渗硼处理亦被用于保护瓷砖生产中的钢模、含磨粒类染料 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、B<sub>4</sub>C 等) 的塑料挤压钢模具。用于此项应用的其它相关技术还有诸如：CVD 法及溅射法沉积 TiB<sub>2</sub> 薄膜 (约5μm 厚) 防止高体积含量 B<sub>4</sub>C 填料对模具的磨损<sup>[19]</sup>。

(4) 硼化层对 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 腐蚀的一定抵抗能力使该工艺适于作为含酸性溶液导管的高合金钢弯头的表面耐蚀处理，研究表明，渗硼后对含微量氯离子溶液的耐蚀能力可提高4倍<sup>[20]</sup>。

(5) 由于 FeB-Fe<sub>2</sub>B 层几乎不溶于熔融的铝和锌中，所以应用于压力铸造的模具可通过表面渗硼处理来提高寿命，现已有应用渗硼处理普通碳钢来替代合金钢模具的趋势。

3.2 在光电学方面的应用潜力

(1) 一些实验结果表明，采用 CVD 法沉积硼膜于 W 或 Mo 丝的表面后可制成具有优良 NTC (负温度系数) 特性的热敏电阻，进而用来替代其它温度测量方法，因传统的氧化物热敏电阻只能测到300℃，而表面沉积硼的 Mo 丝 (或片) 可保持电阻率的对数与温度间

的线性关系直到800℃<sup>[21,22]</sup>。

(2) 在石墨上采用 CVD 法沉积15 ~ 30μm 厚的 ZrB<sub>2</sub> 和 TiB<sub>2</sub>，因其在高温空气中的光热转换率极高<sup>[23]</sup>，已被认为是太阳能吸收材料的潜在发展对象之一。ZrB<sub>2</sub> 材料的抗氧化能力很强，并对太阳能的选择性吸收较好，是高温下光谱选择表面的最有前途材料。较薄 ZrB<sub>2</sub> 膜 (90nm) 还有许多吸引人的光学性质<sup>[24]</sup>，而1 ~ 2μm 厚的 TiB<sub>2</sub> 薄膜则是作为太阳能电池薄膜电极的潜在材料<sup>[25]</sup>。

3.3 在原子能工程上应用的潜力

CVD 法沉积硼和 TiB<sub>2</sub> 涂层已被美国考虑使用到原子能项目上<sup>[26]</sup>。该种涂层的优点是能够承受高能重氢离子的反复轰击而不受损坏。CVD 法沉积 TiB<sub>2</sub> 薄膜作为原子能反应堆的第一层保护墙显然比热压 B<sub>4</sub>C 材料好得多<sup>[27]</sup>，而从捕获氢原子同位素的能力上看，VB<sub>2</sub> 涂层材料又优于纯硼材料<sup>[26]</sup>。不足的是，VB<sub>2</sub> 材料在长期热疲劳后易产生亚表面熔化现象，尚待进一步改进。

4 结语

性能优良的硼基材料作为适于表面工程上应用的主要候选材料，长期以来由于工艺水平的限制而未能得到广泛的应用，因而进一步开发和完善灵活、方便、廉价的表面沉积工艺是使该材料重新焕发发生机的主要研究方向。另外，如何优化衬底材料的性能以保护硼基材料薄膜则是必须解决的另一关键问题，寻找新的强化衬底材料的方法将是保证硼基材料优良性能充分发挥的重要前提，必须给予足够的注意。

参考文献

1 Dearnley P. A. et al. Surface Engineering, 1985, 1 (3): 203 ~ 217  
2 Dearnley P. A. Private communication  
3 Casadesus P. et al. Metall. Trans., 1979, 10A: 1739 ~ 1743  
4 Gebhardt J. J. et al. J. Am. Ceram. Soc., 1965, 48: 262  
5 Shappirio J. R. et al. Thin Solid Films, 1983, 81: 13 ~ 19  
6 Thompson R., Barides. Their chemistry and applications, Royal Inst. Chemistry Lecture Series, 1965, (5): 1 ~ 40  
7 Goldschmidt H. J. Interstitial alloys, 1967, London, Butterworths  
8 Trent E. M. Metal Cutting, 2nd edn., 1984, London, Butterworths  
9 Hausner H. (ed.) in Modern materials, 1960, 2: 143 ~ 224, New York, Academic Press  
10 Samsonov G. V. et al. in Coatings on high temperature materials, (ed. H. H. Hausner), Part 1, 7 ~ 111; 1966, New York, Academic Press

York, Plenum

11 Kunst H. et al. Harterei-Tech. Mitt., 1967, 22 (4): 275 ~ 292, Translation HB 7122-

12 Minkevich A. N. . Met. Sci. Heat Treat., 1961, 3(8): 347 ~ 351

13 Chatterjee-fischer R. et al. in Heat treatment 76, 1976: 27 ~ 30, London, The Metal Society

14 Biddulph R. H. . Heat Treat. Met., 1974, (3): 95 ~ 97

15 Thelning K. E. . Steel and its heat treatment, 1984, London, Butterworths

16 Dearnley P. A. . Wear, 1985, 101 (1): 33 ~ 52

17 Teneva D. . J. Less Common Met., 1979, 67: 493 ~ 497

18 Huey D. P. et al. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1981, 2 (7 ~ 8): 622 ~ 633

19 Plumb R. S. et al. Wear 1978, 46: 219 ~ 229

20 Zollner H. . Durferrit technical literature, Degussa, Postfach 602, D-6450, Hanau -1, Feddral Republic of Germany

21 Prudenziati M. . Thin Solid Films, 1976, 36: 97 ~ 101

22 Cill G. F. et al. ibid, 1976, 36: 487 ~ 491

23 Randich E. et al. ibid, 1981, 83: 393 ~ 398

24 Linton R. C. . ibid, 1974, 20: 17 ~ 21

25 Feldman C. et al. J. Less Common Met., 1981, 82: 183 ~ 191

26 Wilson K. L. et al. Thin Solid Films, 1981, 83: 73 ~ 78

27 Doyle B. L. et al. ibid, 1979, 63: 277 ~ 281

赵振波, 男. 通讯地址: Zhenbo Zhao, Department of Mechanical and Materials Engineering, University of Windsor, Ontario, Canada, N9B 394

\* \* \* \* \*

### 第三届中国双边高温强度学术研讨会在南京召开

中国机械工程学会、材料分会高温强度委员会和日本金属科学学会高温强度委员会于1998年8月18日至21日在江苏省南京市召开第三届中国双边高温强度学术研讨会。来自中日双方高等院校、研究院所以及工厂等37个单位51位代表(其中日方代表15位, 韩国、英国以及香港等周边地区的代表4位)参加了学术交流。

中、日双方大会主席谢锡善教授和坂根正男教授, 大会学术委员会主席涂善东教授作了大会发言, 南京化工大学欧阳校长在开幕式上进行祝贺, 上届学术研讨会日方主席日本立名馆大学校长大南正瑛教授也作书面祝贺, 此外日方金属科学学会高温强度协会前任主席八木晃一, 现任主席大野信忠也在主席台就座。

研讨会分四个单元, 共发表论文39篇, 日方15篇, 中方18篇, 韩国、英国、香港各一篇。会议的论文涵盖了当前国际上先进材料高温强度的各种热点问题, 如用于1000 以上的DD3、DD100、CMSX-2单晶和IC6金属间化合

物基高温合金, 以及研究用于1600 至2000 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN, C/C 陶瓷复合材料等先进材料的蠕变和高温断裂; 也有研究自1976年至今进行了22年, 试验时间超过20万小时电站材料的高温强度和组织的关系, 为长寿命的预测方程提供了验证依据; 还有高温蠕变、断裂、小裂纹扩展、蠕变/ 疲劳交互作用下的变形、寿命预测、损伤模型和表征方法, 也有结合实际使用工况元件、焊接件, 以及二向、三向加载下的高温强度损伤和寿命预测的问题。不少高水平的论文反映了当前高温强度研究的方向和重点。与会代表普遍认为这次研讨会开得很好, 收获较大, 加强了中日两国高温材料界的友好交往。经中、日两方高温强度委员会联席会议的商讨决定, 会议的优秀论文将在中国金属学报英文版上刊登, 并决定于2001年在日本科学城筑波召开第四届中日双边高温强度学术研讨会。预见到时中日双方高温强度领域将有更新优秀论文发表。

(张)