doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20200317002

稀土对铁基粉末冶金材料渗硼强化性能的影响

方慧敏^{1,2},张光胜^{1,3},夏莲森³

(1. 安徽机电职业技术学院 机械工程学院, 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 材料科学与工程学院, 芜湖 241006)

摘 要: 在渗硼剂中添加质量分数为1%、2%、3%和4%的CeO,,在烧结温度为1050℃情况下对铁基粉末冶金材料渗 硼处理5h,制备出具有渗硼层的铁基粉末冶金试样。从渗硼层厚度、微观组织结构、表面粗糙度和摩擦磨损性能等方 面研究渗硼剂中 CeO,的添加量对渗硼层性能的影响。结果表明:随 CeO,含量增加,试样表面粗糙度逐渐增大,渗硼层 厚度一开始增大而后显著减小。与不添加 CeO, 相比, 添加 2% CeO, 试样的渗硼层厚度增加了 31%, 表面组织更加致密 均匀,磨损轨迹未损坏,磨损量低于其他试样;添加4% CeO,试样的渗硼层厚度减小了 82.6%,表面组织出现大量孔洞 及裂纹,磨损轨迹破坏严重,磨损量高于其他试样。说明过量的 CeO,抑制渗硼作用,添加 2% CeO,试样的渗硼层具有 更加优良的抗磨损性能。

关键词:固体渗硼;稀土;铁基粉末冶金;表面粗糙度;耐磨性 中图分类号: TG174.445

文章编号: 1007-9289(2020)05-0056-09

Effects of Rare Earth on Boriding Strengthening Property of Iron-based Powder **Metallurgy Materials**

文献标志码:A

FANG Huimin^{1,2}, ZHANG Guangsheng^{1,3}, XIA Liansen³

(1. Institute of Mechanical Engineering, Anhui Technical College of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhu 241000, China; 2. Electromechanical Institute, Nan Jing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241006, China)

Abstract: Iron-based powder metallurgy specimens with boride layer was prepared by boriding at 1050 °C for 5 h. Adding 1%, 2%, 3% and 4% CeO₂ to the boriding agent was conducted to prepare an enhanced boride layer. The thickness, microstructure, surface roughness and friction and wear performance were studied to evaluate the effects of CeO₂ on the properties of the boride layer. Results shows that the surface roughness gradually increased with the increase of CeO₂ content, and the thickness of the boride layer increased at first and then decreased significantly. Compared with no CeO, added, the thickness of the boride layer with 2% CeO₂ specimen is increased by 31%, the surface structure is more denser and uniform, the wear track is not damaged, and the amount of wear is lower than other specimens. While the thickness of the boride layer with 4% CeO, specimen is reduced by 82.6%, many defects appeared in the surface structure, the wear track was seriously damaged, and the wear amount was higher than other specimens, indicating that excessive CeO₂ inhibits the boriding processing, specimen boriding with 2% CeO2 behave excellent friction and wear performance.

Keywords: pack boriding; rare earths; Fe-based powder metallurgy; surface roughness; wear resistance

收稿日期: 2020-03-17; 修回日期: 2020-07-23

通信作者:方慧敏(1982—),女(汉),副教授,硕士;研究方向:金属材料热处理、材料表面技术; E-mail: 0122000353@ ahcme. edu. cn 基金项目:国家自然科学基金(51575269);安徽省自然科学基金(KJ2017ZD50);安徽高校优秀青年人才支持计划(gxyq2019186)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51575269), University Natural Science Foundation of Anhui (KJ2017ZD50) and University Support Program for Young Talents of Anhui (gxyq2019186)

引用格式:方慧敏,张光胜,夏莲森.稀土对铁基粉末冶金材料渗硼强化性能的影响[J].中国表面工程,2020,33(5):56-64. FANG H M, ZHANG G S, XIA L S. Effects of rare earth on boriding strengthening property of iron-based powder metallurgy material [J]. China Surface Engineering, 2020, 33(5): 56-64.

0 引 言

渗硼处理是一种在 Fe 基合金中广泛使用的 热化学表面硬化工艺,它通过扩散 B 原子到金属 基体中,从而在基体表面形成硬的硼化物层[1]。 渗硼处理可以将铁基材料的表面硬度提高到 1200~2000 HV,因此它对于铁基材料的摩擦学 应用是有益的,且比渗碳和渗氮处理更有利^[2]。 铁基材料的渗硼处理通常是在 1073~1273 K 的 温度范围内进行 2~10 h^[3]。在当前可用的渗硼 技术中,固体粉末包埋渗硼因易于处理、能够获 得光滑表面以及所需设备简单等优点,而被最广 泛应用和研究^[4-7]。固体粉末状的渗剂包含硼源 (通常为 B₄C)、活化剂(通常为 KBF₄)和填充剂 (SiC或Al₂O₃)。典型的粉末包埋渗硼工艺是: 将一种成分基体放入粉末渗硼剂的混合物中,并 将其密封在容器中,然后加热容器到所需的温度 后保持所需的时间,最后在熔炉中或空气中冷 却。B原子因具有相对较小的尺寸和较高的迁 移率,故可以扩散到铁合金中,形成金属硼化物 FeB和Fe,B。对于工业应用,具有锯齿状的单相 Fe,B层比FeB和Fe,B的双相层更可取,因为正 交的 FeB 相比四方的 Fe₂B 相更易碎^[8]。此外, 由于 FeB 和 Fe₂B 两相之间的热膨胀系数存在很 大差异,因此经常在 FeB 和 Fe,B 界面处观察到 裂纹萌生。

渗硼处理中,硼化物层的生长沿柱状晶体优 先,该柱状晶体始终垂直于硼化部分的表面。由 于沿柱状晶体存在弱的 B-B^[9-10],所以硼化物脆 性较大,柱状 Fe₂B 相在冲击应力下容易破裂,导 致渗硼后零件的耐磨性下降,这也是限制硼化处 理在机械工业中应用的最主要原因。为降低这 种脆性,可采用多组分复合硼化物层的生产方 法^[11-12]。先前的工作^[13-15]已经证实,在渗剂中 添加稀土元素,可促进 B 原子在铁合金中的扩 散,细化柱状 Fe₂B 相的晶粒,净化晶界。含有少 量稀土元素的 Fe₂B 比纯单一 Fe₂B 相具有更好 的性能。

Su 等^[16]使用含 Nd₂O₃ 的渗硼剂对 ISI 1045 和 ASTM W1-111/2 钢进行 1053~1213 K 温度下 的渗硼处理。稀土元素 Nd 在 1133~1213 K 的高 温范围内促进了渗硼层厚度的增加,但在 1053~

1093 K的低温范围内阻碍了渗硼层的生长。王 兰等^[17]将稀土氧化物 La,O, 添加至渗硼剂中研 究稀土含量对 45 钢渗硼层厚度及性能的影响. 结果表明在渗剂中加入 La,O,进行渗硼后,渗硼 层硬度更高。当La₂O₃加入量为10%时,渗硼层 厚度最大,硬度最高。在渗剂中加入 5% La,O, 后,渗硼层耐磨性及耐腐蚀性最好,综合性能最 佳。濮胜君等^[18]研究了稀土氯化物 CeCl₃的添 加量对 H13 钢渗硼层性能的影响,与不添加稀土 的渗硼试样相比,5% 稀土渗硼试样的渗层厚度 比不加稀土渗硼试样增大约27%,显微硬度提高 约60 HV,高温耐磨损性能较优,渗层磨穿时间 约延长一倍,磨损率降低21%:10%稀土渗硼试 样的渗层最厚,但是其显微硬度和致密性明显下 降,表面粗糙度增大,导致氧化磨损较严重,使渗 层磨穿时间缩短。

目前,国内外关于钢的渗硼处理对材料性能 影响的研究较多,但关于稀土添加对渗硼强化 Fe 基粉末冶金材料的组织、硬度及磨损性能的影响 的文献较少。文中试验对 Fe 基粉末冶金材料进 行渗硼强化处理,以期获得高硬度和高耐磨性。 针对脆性限制渗硼的工业应用,采用稀土硼共渗 方法,将不同含量的稀土氧化物 CeO₂ 添加到硼 化剂中,对硼化物层表面、微观结构和摩擦磨损 性能的影响进行了详细研究,并将无 CeO₂ 的试 样作为对照。

1 试验准备

1.1 样品制备

样品尺寸为 25 mm×15 mm×5 mm,主要化学 组成(质量分数,%)为:C 2.4,Si 1.0,Al 0.2,Ni 0.2,Mg 0.1,Cr 0.1,Mn 0.1,Fe 余量。

渗硼处理前,所有试样表面均依次用 240 号、400 号、800 号、1200 号、1500 号、2000 号 的 金相砂纸打磨至粗糙度 *Ra* ≤0.5 μm,经超声清 洗 10 min 左右放入烘箱中烘干,最后密封在自封 袋中备用。渗罐为 30 mL 容量的陶瓷坩埚,试样 在坩埚中用固体粉末渗硼剂包埋,保证试样与坩 埚壁间的距离大于 1.5 cm,封盖前坩埚盖内壁及 封盖后坩埚盖与坩埚之间均以 8307 超高温结构 胶密封,防止试样氧化。渗硼处理过程在 KSL-1200X 型马弗炉中进行,控制温度为 1050 ℃,渗 硼处理5h,随炉冷却。

1.2 结构表征及磨损性能测试

对渗硼处理后的试样进行金相制备后,采用 基恩士 VHX-5000 超景深显微镜观察试样横截 面共渗层形貌并测量其厚度,采用日立 S4800 型 扫描电镜观察渗硼后试样渗层的微观形貌,并进 行指定区域的能谱分析。试样渗硼后的表面粗 糙度采用 ST400 三维非接触式轮廓仪测量,并用 德国布鲁克 D8 FOCUS X 射线衍射仪(阳极为 Cu 靶,λ=0.125 nm)分析试样摩擦磨损前后物相成 分,扫描角度范围为 20°~90°,扫描速度为 6°/min。试样的耐磨性能通过 HT-1000 高温摩 擦磨损试验机进行测试,摩擦因数由系统自动采 集,试样磨损后的表面形貌用扫描电镜观察。摩 擦磨损试验摩擦副为 Si3N4 陶瓷球,其直径为 6 mm,硬度为 HV2200,滑动摩擦轨迹直径为 2 mm, 施加载荷为 10 N, 摩擦时间为 30 min。所 有试验数据均为相同条件下5个测量值的平均。 试验所用固体粉末渗硼剂配方如表1所示,渗硼 剂所含的各种粉末均在球磨机上混合均匀。

表1 渗硼剂化学组成

 Table 1
 Chemical composition of the boronizing medium

				(w/%)
Serial number	CeO_2	SiC	B_4C	KBF_4
А	0	70	20	10
В	1	69	20	10
С	2	68	20	10
D	3	67	20	10
Е	4	66	20	10



(a) Thickness measurement with super depth of field microscope

2 结果与讨论

2.1 添加稀土对渗硼层微观结构的影响

试样在烧结温度1050℃下处理5h,得到的 横截面显微组织如图1(a)所示,试样的渗硼层 厚度是图中5个位置渗层厚度的平均值。经三 钾溶液腐蚀后,发现硼化物层基本上由Fe₂B组 成,表层有较少的浅蓝色组织FeB,伴随较多的松 散及孔洞。如图1(b)所示,由内向外各区域可 以清楚地看到Ⅲ区(基体)、Ⅱ区(过渡区)、I区 (渗硼层)3部分。渗硼层的尖端在1050℃下表 现出相当大的增厚和钝化,从而导致柱间间隙减 小。硼化物层特有的呈连续的锯齿状尖端不明 显,这种结构形态削弱了基体与渗硼层的结合 力,不能在两者之间提供优异的互连和黏 附性^[19]。

图 2 显示了试样在烧结温度 1050 ℃条件下 处理 5 h,渗剂中添加和不添加稀土时得到的渗 层厚度。添加的稀土质量分数为 2%时,渗硼层 厚度达到最大值 168.06 μm,较不添加稀土的渗 硼层厚度增加了 31%,此时稀土元素对硼化物生 成的促进作用最佳;添加的稀土质量分数增加至 3%时,渗硼层的厚度值为 153 μm,与稀土质量分 数为 1%的厚度(146.76 μm)相差不大,与不添 加稀土的渗硼层厚度相比分别增加了 19%;当添 加的稀土质量分数增至 4%时,渗硼层厚度显著 减小,仅为 22.28 μm,较添加 2% CeO₂ 时,厚度 减小 86.7%,与不添加稀土元素相比,渗硼层厚 度减小 82.6%,说明此时稀土元素的添加阻碍了 硼化物的生成。



(b) Micrographofstructure of boride layer (SEM)

图 1 不添加稀土 1050 ℃下渗硼处理 5 h 试样截面显微组织形貌

Fig. 1 Micrograph of corss-section structure of specimen boride at 1050 $^\circ\!\mathrm{C}$ for 5 h with no CeO_2



图 2 不同稀土含量的试样在 1050 ℃条件下渗硼处理 5 h 的渗硼层厚度值

Fig. 2 Thickness of boride layer of specimens boride at 1050 $^\circ\!\!C$ for 5 h with different content of CeO_2

结合图 2 和图 3,添加稀土,试样在 1050 ℃ 条件下渗硼处理 5 h 后,渗层末端与基体结合处 的形状由钝化的尖端变成具备锯齿形态的尖端, 即使在稀土质量分数为 4%时,渗层厚度减小至 22 µm,依然具备此特质,说明添加稀土元素,除 了会影响渗层的厚度,还能细化渗层的晶粒组 织,促进渗层的末端保持尖锐的锯齿形态,这对 提高渗硼层与基体的结合力有积极的作用。

2.2 添加稀土对显微硬度的影响

图 4 为不同稀土含量渗硼试样渗硼层截面 的显微硬度分布曲线图。各渗硼试样的显微硬 度都远高于基体的硬度(190~210 HV_{0.5}),范围 为 1200~1700 HV_{0.5}。疏松的外层组织具有孔洞



图 3 不同稀土含量渗硼试样的截面显微组织形貌(SEM) Fig. 3 Micrographs of structure of specimens boride with different content of CeO₂(SEM)

等缺陷,所以硬度最高值出现在次外层。结合渗层显微硬度和截面形貌图可知,与无稀土试样相比,添加2%稀土渗硼试样渗层组织更致密,外层疏松现象及孔洞减少。

图 3(d)显示,当稀土质量分数达到 4%时, 试样渗层厚度显著减小,最外层表面出现大量孔 洞及裂纹,图4可见其渗层硬度梯度相比其他稀 土含量试样的渗层硬度梯度陡,显微硬度也低于 其他渗硼试样的显微硬度,但过渡区的显微硬度 略高于无稀土试样的显微硬度。相关研究^[20]也 表明,稀土含量存在最佳值,过量则导致渗层质 量下降。对比不同稀土含量的试样的渗硼层截 面形貌和显微硬度,可见本试验稀土质量分数为 2%时,试样的渗层组织与硬度相对较优,显微硬 度也明显提高。

活性稀土原子在渗硼过程中被 Fe 基金属表 面吸收并扩散成表面晶格缺陷,如晶界和位错。 大尺寸的稀土原子会产生大量的晶格畸变,这种 畸变有利于 B 原子通过浓度梯度差由试样表面 向基体跃迁,即 B 原子的扩散速度增大,导致 B 原子聚集在它们周围形成渗硼气氛。当渗硼气 氛在硼化条件下饱和时,B原子将留下,稀土原 子继续向内扩散到金属基体,吸附其他的活性 B 原子,使渗硼反应持续向基体内部进行^[21]。因 此,在渗硼剂中加入适量的稀土,可使 B 原子在 试样表面更容易吸附和扩散,从而提高形核率和 硼化物组织的致密度、细化晶粒^[22],增加硼化物 层的厚度,同时促进在硼化物层中形成所需的 Fe₂B相。Fe₂B相与基体之间的比容和热膨胀系 数差异远小于 FeB 相与基体之间的比重^[23]。因 此,图4中可以观察到稀土质量分数为1%及2% 试样的显微硬度梯度比其他试样的显微硬度梯 度要缓和,而4%试样的显微硬度低于其他渗硼 试样的显微硬度,曲线最陡。由于稀土添加细化 了渗层及过渡层的晶粒,稀土渗硼试样的过渡区 硬度均高于未添加稀土渗硼试样的显微硬度。 说明添加稀土元素可降低铁基试样渗硼件的脆 性,提高过渡区硬度,并由此改善耐磨性及抗氧 化性。



图 4 不同稀土含量渗硼试样截面显微硬度分布曲线 Fig. 4 Microhardness distribution of the specimens boride with different content of CeO₂

2.3 添加稀土后渗硼层 XRD 分析

图 5 显示不同稀土含量的试样在温度为 1050 ℃下烧结处理 5 h 的表面 X 射线衍射结果。 不添加稀土的试样表面得到双相渗硼层(FeB + Fe₂B),在 X 射线衍射图谱上有微弱的 FeB 峰出 现,添加稀土后,微量的 FeB 相逐渐减少,当稀土 质量分数增加到 2%时,FeB 完全消失,形成单一 的 Fe₂B 相,衍射峰逐渐变得单一。相关文献^[24] 指出 Fe₂B 为正方点阵结构,其[002] 晶向垂直于 (002) 晶面,即 Fe₂B 沿[002] 晶向产生了择优生 长取向,说明添加稀土元素可促进渗层中 Fe₂B 相的择优生长。当稀土质量分数增加到 3%时, 试样表面的 Fe₂B 峰值开始减弱,在稀土含量质 量分数为 4%时,Fe₂B 峰值最弱,说明合适的稀 土含量可以增大 B 原子在试样中的扩散系数,提 高 B 原子的扩散速度,最终降低 B 原子的扩散激 活能,促进硼化物层的生长。稀土含量过多时, 由于稀土原子来不及向试样内部扩散,会堆积在 试样表面,阻碍了 B 原子向试样表面的扩散,致 使试验中没有足够多的 B 原子进入试样内部,对 硼化物层的生长起阻碍作用。此结论与显微组 织分析结论一致。



图 5 不同稀土含量渗硼试样的 XRD 图谱 Fig. 5 XRD patterns of the boride layer of the specimens with different content of CeO₂

2.4 添加稀土渗硼层 EDS 分析

图 6 显示了稀土质量分数为 2%时的试样在 温度为 1050 ℃下烧结处理 5 h 的截面 EDS 线扫 描结果。如图 6(b)所示,试样的基体内部及渗 层中均有稀土元素 Ce 的分布,在试样"1"点位置 处为 Ce 元素含量的峰值,该位置为试样基体组 织的一处孔隙,说明 Ce 原子在渗硼处理过程中 经硼化物层扩散进入基体组织,并在孔隙处聚 集。试样截面经"打磨—抛光—腐蚀"后,基体部 分出现诸多孔洞,这是粉末冶金材料的特征,而 试样硼化物层部分的组织则相对连续且致密。 这表明硼化物层相对于基体具有较高的抗腐蚀 性。"O"含量曲线图 6 (d)表明,靠近基体部分 的"O"含量较高,而靠近硼化物层的"O"含量显 著降低,这说明硼化物层具有较高的抗氧化性。



Fig. 6 EDS line scan analysis of cross-section of specimen boride with 2% CeO₂

2.5 添加稀土对渗硼层表面粗糙度的影响

图 7 为不同稀土含量的试样表面粗糙度及 三维轮廓图。未添加稀土时渗硼试样表面粗糙 度 *Ra*=0.675 μm,这时试样表面颗粒起伏程度很 小。当添加稀土后试样的粗糙度值增大,二维曲 线在 Y 轴的波动程度加大,其三维轮廓呈现明显 的向上柱状凸起,这是由于粉末冶金材料表面孔 隙较多,晶体缺陷较多且分布不均匀,高温下易 吸附活性 B 原子在表面原位生长硼化物,导致渗 层表面粗糙度 Ra 值增大,稀土催化作用又促进



图 7 不同稀土含量的试样表面粗糙度及三维轮廓图 Fig. 7 Roughness parameters of surface of specimens boride with different content of CeO₂

了硼化物晶粒在基体表面生成。当稀土添加量 质量分数为4%时,粗糙度值立刻激增为 3.536μm,三维轮廓表面出现不规则的凹坑和波 动较大的柱状凸起,硼化物呈不规律排布。添加 了稀土的试样表面硼化物颗粒波峰与波谷之间 的落差增大,渗层表面的粗糙度值增大。

3 摩擦磨损分析

图 8 为不同稀土含量的渗硼试样在常温干 摩擦条件下的摩擦因数曲线图。总体来看,含稀 土试样的摩擦因数均高于不含稀土试样的摩擦 因数,这是由于添加稀土后,渗硼试样的表面粗 糙度值大于未添加稀土试样的表面粗糙度值,此 结果与表面三维轮廓仪测试分析结果一致。



图 8 不同稀土含量的试样的摩擦因数曲线



未添加稀土试样的摩擦因数在前 20 min 一 直缓慢攀升,在 20 min 后出现了剧烈波动,这是 由于渗层组织的针齿状插入变得钝化平滑,渗层 与金属基体的结合力被削弱,试验中摩擦导致接

触区域的温度局部升高,双相硼化物层(FeB+ Fe₂B)和基体材料之间的热膨胀不匹配引起热应 力,受到挤压萌生裂纹,导致剥落(图9(a))。稀 土质量分数分别为1%、2%和3%的试样的摩擦 因数曲线趋势基本相同,前10 min 为试样表面摩 擦行为的磨合阶段,曲线呈对数增长且其斜率不 断减小。在磨损试验的后 20 min 曲线基本维持 平缓(图 9(b)~图 9(d)SEM 图像上光滑且未损 坏的磨损轨迹也说明了现象)。稀土质量分数为 4%的试样的摩擦因数曲线波动增长至 0.8 左右 达到相对平稳的阶段,25 min 后同样出现了剧烈 的波动,但是与未添加稀土的试样不同,这是由 于4%试样的渗硼层过薄,在摩擦过程中被磨穿 导致的(图9(e)),这些磨损剥落的硼化物碎片 除了造成较大的磨损量,还有一部分残留在摩 擦磨损系统中,充当了磨粒的作用,造成摩擦因 数曲线的剧烈波动,加速了硼化物层表面的裂 纹扩展及剥落。如图9(a)和图9(e)所示,无稀 土试样与4%试样存在较多的渗层剥落,在这两 个样品中,裂缝形成和传播最终导致分层磨损 机制。





结合图 10 的磨损量柱状图可知,4%试样的 磨损量明显高于其他渗硼试样的磨损量,耐磨性 最差。值得注意的是无稀土试样在磨损试验后, 质量没有减小反而略有增大。这可能是由于无稀土试样表面的抗氧化能力低于添加稀土的渗硼试样的抗氧化能力,试验中材料表面与陶瓷球

接触区域由于摩擦导致温度升高,材料表层在空 气中产生了氧化物层,由于"O"的加入,材料质 量在磨损试验后略有增大。



Fig. 10 Wear loss with different content of CeO₂

4 结 论

(1) Fe 基粉末冶金材料的渗硼强化过程中, 渗剂的稀土含量存在最佳值。在最佳值范围内 起催渗作用,试样渗层的厚度随稀土含量增加而 增加;当稀土含量超过最佳值,则对渗层的生长 起阻碍作用。本试验中,稀土氧化物(CeO₂)质量 分数 2%为最佳值,渗层厚度达 168.06 μm,比不 添加稀土的渗层厚度增加了 31%。

(2) 土元素可促进渗硼层中 Fe₂B 相的择优 生长取向,增强了 Fe₂B 峰,提高了 Fe₂B 相的含 量,有利于硼化物层的末端保持尖锐的锯齿形 态,为渗层与基体材料之间提供优异的互连和黏 附性。

(3) 土氧化物(CeO₂) 在渗硼过程中, Ce 原 子扩散进入基体组织, 并在孔隙处聚集。试样表 面的粗糙度值随渗剂中稀土含量的增加而明显 增大, 表面出现明显的不均匀且凸起的颗粒。

(4)稀土的渗硼试样在常温下摩擦磨损机 制主要为裂纹扩展和表面层的脱落,本试验中稀 土添加量质量分数为2%的试样磨损后表面只有 微裂纹,磨损程度较其他参数的试样明显减轻, 具备最优的抗氧化性及抗磨损性。

参考文献

 [1] 邱万奇,熊成,贾磊,等. 电镀镍及扩散预处理提高渗硼 层韧性[J]. 中国表面工程, 2017, 30(2): 79-84.
 QIU W Q, QIONG C, JIA L, et al. Improvement of fracture toughness of boriding layer by plating nickel layer and diffusing heat-treatment[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(2): 79-84(in Chinese).

- [2] SELÇUK B, IPE R K, KARAMIŞ M B. A study of friction and wear behaviour of carburized carbonnitrided and borided AISI 1020 and 5115 steels[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 141(2): 189-196.
- [3] SEN S, OZBEK I, SEN U, et al. Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel [J]. Surface Coatings Technology, 2001, 135(2): 173-177.
- [4] OZDEMIR O, OMAR M A, USTA M, et al. An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel [J]. Vacuum, 2009, 83(1): 175-179.
- [5] SEN S, SEN U, BINDAL C. An approach to kinetics study of borided steels[J]. Surface Coatings Technology, 2005, 191(2): 274-285.
- [6] LI C M, SHEN B L, LI G J, et al. Effect of boronized temperature and time on microstructure and abrasion wear resistance of Cr12Mn2V2 high chromium cast iron [J]. Surface Coatings Technology, 2008, 202(24): 5882-5886.
- [7] YULG, CHENXJ, KHORKA, et al. Fe/Fe₂B phase transformation during SPS pack-boriding: boride layer growth kinetics[J]. Acta Materialia, 2005, 53(8): 2361-2368.
- [8] OZBEK I, BINDAL C. Mechanical properties of boronized AISI W4 steel[J]. Surface Coatings Technology 2002, 154 (1): 14-20.
- [9] 许斌,李木森. 降低渗硼层本质脆性对其摩擦磨损特性的影响[J]. 机械工程学报, 2002, 38(11): 131-134.
 XU B, LI M S. Effect on decreasing the eigen-brittleness of boride layer on its friction and wear behavior[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2002, 38(11): 131-134 (in Chinese).
- [10] 刘伟东,张旭,屈华. FeB和 Fe₂B 价电子结构与钢表面 渗硼层硬化本质[J]. 材料导报, 2018, 32(4): 672-675.
 LIUWD, ZHANGX, QUH. Valence electron structers of

FeB and Fe₂B and the hardening essence of boronizing layer of steel surface [J]. Materials Reports, 2018, 32(4): 672–675 (in Chinese).

- [11] 陶小克,董桂霞,彭日升,等.固体法稀土硼钒共渗的研究[J].中国稀土学报,2001,19(2):178-181.
 TAO X K, DONG G X, PENG R S, et al. Study on copermeation of solid rare-earth element, boron and vanadium[J].
 Journal of the Chinese Rare Earths Society, 2001, 19(2): 178-181 (in Chinese).
- [12] 许斌,冯承明,宋月鹏. 固体硼-铬-稀土共渗研究[J]. 金属热处理学报,2000,21(1):61-65.
 XU B, FENG C M, SONG Y P. Study on Pack RE-chrome boronizing[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2000, 21(1):61-65 (in Chinese).
- [13] 苏振国,安健,田旭,等.稀土粉末渗硼45钢的磨损与腐蚀性能[J].材料热处理学报,2009,30(6):183-190.
 SUZG,ANJ,TIANXU, et al. Wear and corrosion properties of 45 steel boronised using Nd₂O₃ as activator [J].

ties of 45 steel boronised using Nd₂O₃ as activator [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(6): 183–190 (in Chinese).

[14] 宋月鹏, 冯承明, 许斌. 稀土元素对硼化物层组织形貌 的影响[J]. 稀土, 2002, 22(2): 59-61. Earths, 2002, 22(2): 59-61 (in Chinese). [15] 刘建建,陈祝平,杨光,等.稀土对 Q345 钢渗硼层的影 响及催渗工艺研究[J].表面技术, 2012, 41(1): 86-

> 88. LIU J J, CHEN Z P, YANG G, et al. Effect on rare earth on boronizing layer and catalysis process for Q345 steel [J]. Surface technology, 2012, 41(1): 86–88 (in Chinese).

- [16] 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.
- [17] 王兰, 吴奕明, 卞国阳, 等. 稀土 La₂O₃ 对 45 钢渗硼层 性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(2): 94-99.
 WANG L, WU Y M, BIAN G Y, et al. Effect of rare earth La₂O₃ on performance of 45 steel boronized layer[J]. Surface technology, 2019, 48(2): 94-99 (in Chinese).
- [18] 濮胜君,杨浩鹏,汪宏斌,等.稀土对 H13 钢固体渗硼 层高温摩擦磨损性能的影响[J].材料研究学报,2015, 29(7):481-488.
 PU S J, YANG H P, WANG H B, et al. Effect on rare earth Ce on high temperature friction and wear property of pack boronized H13 steel[J]. Chinese journal of materials research,
- [19] 曹字鹏, 蒋苏州, 花国然, 等. 激光冲击强化金属材料微 观组织变化的研究进展[J]. 金属热处理, 2017, 42 (10):125-131.

2015, 29(7): 481-488 (in Chinese).

CAO Y P, JIANG S Z, HUA G R, et al. Research progress on microstructure changes of metallic materials by laser shock processing[J]. Heat Treatment of Metals, 2017, 42(10): 125-131 (in Chinese).

- [20] 汪新衡,刘安民,匡建新,等. 5Cr2NiMoVSi 钢大型热锻模的复合强化工艺及应用[J].金属热处理,2011,36(1):91-94.
 WANG X H, LIU A M, KUANG J M, et al. Combined strengthening process of 5Cr2NiMoVSi steel large hot forging dies[J]. Heat Treatment of Metals, 2011, 36(1):91-94 (in Chinese).
- [21] 刘湘. 稀土加入量对硼砂型固体渗硼效果的影响[J]. 热加工工艺, 2004(6): 34-36.
 LIU X. Influence of addition of RE element on effect of pack boronizing with borax [J]. Hot working technology, 2004 (6): 34-36 (in Chinese).
- [22] 郝少祥,孙玉福,杨凯军. Cr12MoV 钢渗硼工艺及渗层的组织与性能[J]. 金属热处理,2006,31(7):67-71.
 HAO S X, SUN Y F, YANG K J. Microstructure and properties of boronizing layer and boronizing process of Cr12MoV steel[J]. Metal heat treatment, 2006, 31(7):67-71 (in Chinese).
- [23] CHEN F S, WANG K L. The kinetics and mechanism of multicomponent diffusion on AISI 1045 steel [J]. Surface Coatings Technology, 1999, 115(2/3): 239–248.
- [24] 林振湛,孙喜臣,卢光熙.碳钢渗硼层的形成与择尤取 向[J].金属热处理学报,1983(2):38-48.
 LIN Z Z, SUN X C, LU G X. Formation and selective orientation of boronizing layer in carbon steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 1983(2):38-48 (in Chinese).