

氧化钇对 TC4 钛合金表面包埋渗硼的影响

韩宾龙, 田晓东, 卢鹏军, 祁贤

(长安大学 材料科学与工程学院 交通铺面材料教育部工程研究中心, 西安 710064)

摘要: **目的** 加快 TC4 钛合金表面固体渗硼时渗层的生长, 研究渗剂中添加 Y_2O_3 对渗硼的影响。**方法** 采用固体粉末包埋渗法对 TC4 基材进行 1 050 °C/8 h 渗硼, 包括渗剂中不添加 Y_2O_3 以及渗剂中分别添加质量分数为 1%、3%、5%、7% Y_2O_3 的试验研究。通过扫描电子显微镜、能谱仪、波谱仪和 X 射线衍射仪分析渗硼样品的截面形貌、元素含量和表面物相, 并测量渗硼样品的表面硬度和摩擦系数。**结果** 在渗剂中加入 1%~7% 的 Y_2O_3 , 渗硼层结构与未添加氧化钇渗剂形成的相同, 由致密连续的 TiB_2 层和 TiB 晶须扩散层组成。 Y_2O_3 促进渗层生长的作用与其添加量密切相关。渗剂中加入 1%~3% 的 Y_2O_3 有促进渗硼层生长的作用, 且加入 3% 的 Y_2O_3 时, 催渗效果最佳, 可使渗硼层厚度增加 40.24%, 但加入 5%~7% 的 Y_2O_3 时反而会抑制渗硼层的生长。能谱分析表明, Y 原子能够扩散到渗硼层内, 且渗硼层中存在原子数分数为 0.01%~0.34% 的微量 Y 元素, 其随渗剂中 Y_2O_3 含量的增加而增加。热力学分析发现, Y_2O_3 参与渗剂反应形成活性 Y 原子而渗入基体。向渗硼试剂中加入 3% 的 Y_2O_3 , 样品的表面硬度较未添加 Y_2O_3 时提高 35.54%, 摩擦系数较未添加 Y_2O_3 时降低 28.57%。**结论** 向渗硼试剂中加入适量氧化钇, 是获得 TC4 合金表面高渗速、高硬度和低摩擦系数渗硼层的一种有效方法。

关键词: 渗硼; 包埋渗; 氧化钇; 催渗

中图分类号: TG156.8+7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)08-0451-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.08.041

Effects of Y_2O_3 on Pack Boronizing of TC4 Titanium Alloy

HAN Bin-long, TIAN Xiao-dong, LU Peng-jun, QI Xian

(Engineering Research Center of Transportation Materials of Ministry of Education,
School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

ABSTRACT: In order to accelerate the growth of the boronizing layer on TC4 titanium alloy prepared through pack cementation process, the effects of adding Y_2O_3 into the pack mixture were investigated. The TC4 matrix was boronized at 1 050 °C for 8 h with the pack mixtures composed of NaF, B and Al_2O_3 powders with Y_2O_3 free and Y_2O_3 addition of 1, 3, 5

收稿日期: 2022-08-04; 修订日期: 2023-02-08

Received: 2022-08-04; Revised: 2023-02-08

基金项目: 大学生创新创业训练项目 (X202210710586); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金 (300102311403)

Fund: The Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students (X202210710586); Fundamental Research Funds for the Central Universities, CHD (300102311403)

作者简介: 韩宾龙 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面改性。

Biography: HAN Bin-long (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: material surface modification.

通讯作者: 田晓东 (1980—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面耐磨、抗氧化涂层。

Corresponding author: TIAN Xiao-dong (1980-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: wear resistant and oxidation resistant coatings.

引文格式: 韩宾龙, 田晓东, 卢鹏军, 等. 氧化钇对 TC4 钛合金表面包埋渗硼的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(8): 451-457.

HAN Bin-long, TIAN Xiao-dong, LU Peng-jun, et al. Effects of Y_2O_3 on Pack Boronizing of TC4 Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2023, 52(8): 451-457.

and 7 wt.%. The SEM, EDS, WDS and XRD instruments were applied to analyze the morphology, composition and constituent phases of the boronizing layer. And the surface hardness and the friction coefficient of the boronizing sample were evaluated through a microhardness tester and a ball and disc type friction and wear tester, respectively. When adding 1wt.%~7wt.% Y_2O_3 into the pack mixture, the boronizing layer obtained on the TC4 substrate was composed of the dense and continuous TiB_2 layer and the TiB whisker diffusion layer, which had the same structure as the boronizing layer prepared in the Y_2O_3 free pack mixture. The catalytic diffusion effect of Y_2O_3 on the boronizing layer growth was related to the amount of Y_2O_3 addition into the pack mixture. Adding 1wt.%~3wt.% Y_2O_3 into the pack mixture increased the thickness of the boronizing layer by up to 40.24% compared with that of the boronizing layer prepared in the Y_2O_3 free pack mixture. The best catalytic diffusion effect of Y_2O_3 on the boronizing layer growth occurred in the pack mixture with 3wt.% Y_2O_3 addition. Nevertheless, adding 5wt.%~7wt.% Y_2O_3 into the pack mixture restrained the growth of the boronizing layer. The EDS analysis showed that Y atoms could diffuse into the boronizing layer, and the content of Y element in the boronizing layer was about 0.01at.% to 0.34at.%, which increased with the rising of Y_2O_3 content in the pack mixture. Thermodynamics analysis revealed that Y_2O_3 could take part in the reactions of the pack mixture to form reactive Y atoms. When Y atoms were slightly incorporated into the boronizing layer, it prompted the matrix lattice distortion and resulted in a certain number of vacancies, dislocations and other defects, which provided a fast diffusion channel for the reactive B atoms and played the positive effect of catalytic diffusion. When too much Y_2O_3 existed in the pack mixture, however, a large number of Y atoms would be adsorbed on the surface of the TC4 substrate and form a thick aggregated layer to impede the diffusion of B atoms. By using the pack mixture with 3 wt.% Y_2O_3 addition, the surface hardness of the boronizing layer reached to 990.8 $HV_{0.1}$, which increased by 35.54% compared with that of the boronizing layer prepared in the Y_2O_3 free pack mixture, and the friction coefficient of the boronizing layer declined to 0.15, which reduced by 28.57% compared with that of the boronizing layer prepared in the Y_2O_3 free pack mixture. In conclusion, adding an appropriate amount of Y_2O_3 into the packing mixture is an effective way to obtain the boronizing layer with high growth rate, high hardness and low friction coefficient on the TC4 alloy surface.

KEY WORDS: boronizing; pack cementation; Y_2O_3 ; catalytic diffusion

TC4 钛合金作为一种高比强度的结构材料,在航空航天、生物医疗和化学工业等领域得到广泛应用^[1-2]。但 TC4 合金硬度低,摩擦时易发生磨粒磨损和黏着磨损^[3],限制了其在相关领域的进一步应用。包埋渗硼法作为一种表面改性技术,可在 TC4 合金表面形成具有改善其耐磨性的高硬度硼化钛层^[4-6]。

有研究表明,稀土由于独特的 4f 电子层结构,增加了对活性 B 原子的吸附能力,而且相比于渗硼基材(如 Fe 和 Ti)的原子半径,稀土原子的半径通常更大,其在渗硼基材的缺陷处聚集能够引起基体周围原子的晶格畸变,产生的空位和位错可为硼原子提供扩散通道,因此以稀土氧化物作为渗硼催渗剂受到了广泛关注^[7-14]。Wang 等^[12]向渗硼试剂中加入 0%~9% (质量分数)的 CeO_2 后, B 原子的扩散效率得到提高,且渗硼层的晶粒尺寸变小,相比于未添加 CeO_2 的渗硼层,表现出良好的耐磨性。Zhu 等^[15]通过计算加速扩散速率常数解释了 CeO_2 对 B 原子的催渗作用,认为稀土主要以取代空位机制为主,使 B 原子在 TiB 层中发生异常扩散,从而促进了渗硼层的生长。陶俊等^[16]在固体渗硼剂中添加 4% (质量分数)的 La_2O_3 ,研究发现,渗硼层的厚度、表面硬度以及与基体的界面结合力显著提高,而且渗硼层表面无孔洞可以看出, CeO_2 和 La_2O_3 有促进渗硼的作用,但 Y_2O_3

和裂纹的存在。作为渗硼催渗剂的研究较少,因此有必要澄清 Y_2O_3 对渗硼的影响作用。基于此,本文采用固体粉末包埋渗法,研究稀土氧化物 Y_2O_3 对 TC4 钛合金表面渗硼层组织结构、表面硬度和摩擦系数等方面的影响,并结合热力学分析阐明 Y_2O_3 对包埋渗 B 过程的影响机制。

1 试验

1.1 渗层制备

以 TC4 钛合金作为渗硼基材,用电火花切割机从母材中切取尺寸为 7 mm×7 mm×7 mm 的试样,经 80#—1200#的水砂纸打磨后,超声波清洗,吹干,备用。基础渗硼试剂由硼粉、活化剂氟化钠、填充剂氧化铝粉 3 部分按照比例配制而成。在基础渗硼试剂中分别添加质量分数为 1%、3%、5%、7%的氧化钇,球磨混合后形成研究用渗硼剂。将预处理好的试样埋入装有渗剂的坩埚中,然后放入炉内后抽真空至 10 Pa 左右,再充入氩气保护,接着加热到指定温度进行渗层制备。加热工艺是按照 8 °C/min 的升温速率从室温升温至 1 050 °C,然后在 1 050 °C 保温 8 h,待保温完成后随炉冷却,获得渗硼层。

1.2 组织观察及性能测试

1) 利用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8) 和扫描电镜 (SEM, HITACHI S-4800) 分析渗硼层的物相组成和组织形貌, 用能谱仪 (EDS, Horiba X-max) 和波谱仪 (WDS, JXA-8230) 检测渗层微区成分。

2) 渗硼层厚度的测量按照 JB/T 7709—2007《渗硼层显微组织、硬度及层深检测方法》进行, 将渗硼层横截面 SEM 形貌图分成 6 等分, 在 5 个等分点处进行测量, 将测量结果代入式(1), 求出平均值, 记为 L_1 , 每个样品按照上述测量方式共测量 6 组数据 (L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6), 然后取 6 组数据的平均值记为渗硼层厚度。

$$L_i = \frac{(X_{i1} + X_{i2} + X_{i3} + X_{i4} + X_{i5})}{5}, i=1, 2, 3, 4, 5, 6 \quad (1)$$

式中: X_{i1} 、 X_{i2} 、 X_{i3} 、 X_{i4} 和 X_{i5} 是 SEM 截面图 5 个等分点处的最外层至渗硼层晶须尖端的长度, μm 。

3) 采用 HV-1000A 显微硬度计测量渗硼样品的表面硬度, 从样品表面选取 10 个位置进行测量后, 取平均值记为表面平均硬度, 载荷为 100 g, 加载时间 15 s。

4) 选用 MMQ-02G 球盘式摩擦磨损试验机对渗硼样品的表面进行摩擦磨损测试, 室温干摩擦条件, 载荷为 5 N, 摩擦转速为 100 r/min, 摩擦半径为 3 mm, 时间为 20 min, 摩擦副采用 $\phi 6$ mm 的 GCr15 钢球, 其表面硬度为 62HRC。

2 结果及分析

2.1 氧化钇对渗硼组织的影响

由渗硼样品宏观形貌可知, TC4 合金经不同渗硼工艺所制备样品表面均平整、光滑, 呈深黑色。渗硼试剂中未添加氧化钇, 在 1050 °C/8 h 恒温条件下所制备渗硼层的截面 BSE (Back-Scattered Electron) 形貌如图 1 所示。渗硼层厚度约为 8.2 μm , 是由致密连续的表层和晶须状扩散层组成。波谱仪成分分析确定表层约 1.6 μm 厚, 应为 TiB_2 相, 晶须状扩散层应为 TiB 相, 如图 1 白色箭头所指, 这与已报道的研究结果相一致^[11,17-19]。从图 2 中未添加氧化钇样品表面的 XRD 图谱可以看出, TiB 和 TiB_2 相为渗硼后主要生

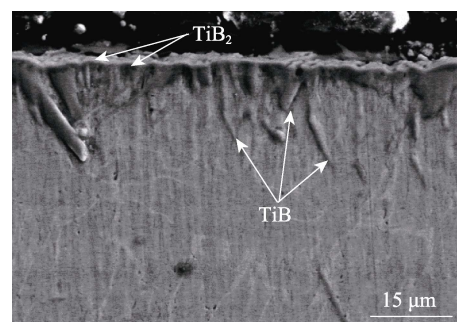


图 1 渗剂中未添加氧化钇时渗硼层的截面 BSE 形貌

Fig.1 Cross-sectional BSE image of boronizing layer prepared in Y_2O_3 free pack mixture

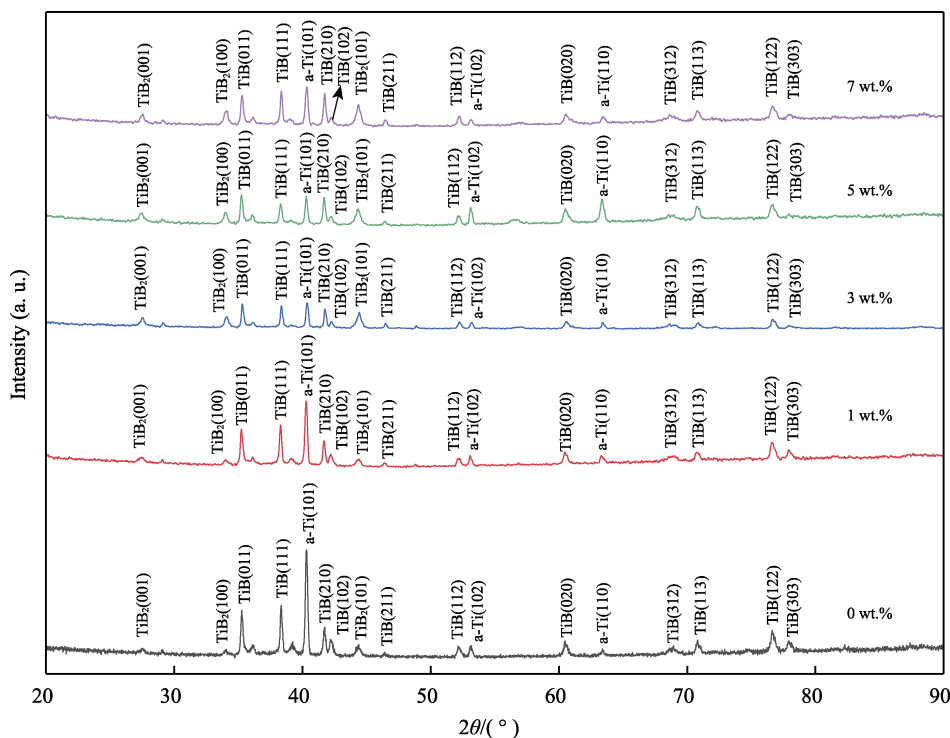


图 2 渗剂中不同 Y_2O_3 添加量时样品表面的 XRD 分析结果

Fig.2 Surface XRD spectra of samples prepared in pack mixtures with different Y_2O_3 content

成相, α -Ti 为基体组成相。XRD 分析结果与组织形貌和成分分析结果相一致。

渗硼层中 TiB 相在扩散层中非连续分布, 与连续致密的 TiB_2 表层存在明显的形态差异, 这可能与 B 原子在 TiB 中主要沿[010]方向呈“之”字形扩散, 而在 TiB_2 中主要沿[1-100]方向二维平面扩散有关^[20-23]。此外, TiB 的致密度为 0.222, 明显小于 TiB_2 (致密度为 0.737), 这也有利于 B 在 TiB 中更快速地扩散, 从而形成晶须状形貌。

渗硼试剂中分别加入质量分数为 1%、3%、5%、7% 的 Y_2O_3 , 在 1 050 °C/8 h 恒温条件下所制备渗硼层的截面 BSE 形貌如图 3 所示。XRD 分析结果表明, 不同 Y_2O_3 添加量下渗硼样品表面同样形成的是 TiB 和 TiB_2 相 (如图 2 所示)。其中, 硼化物相和 α -Ti 相的衍射峰强度比值, 随渗剂中氧化钇的添加量增加而呈现出先增加、后减小的趋势。当氧化钇的添加量为 3% 时, 比值最大, 这说明氧化钇添加量为 3% 时表层硼化物相的生成量最高。成分分析表明, 渗剂中加入 1%~7% 的 Y_2O_3 时, 渗硼层中可检测到原子数分数分别为 0.01%、0.04%、0.08%、0.34% 的微量 Y 元素, 其随渗剂中 Y_2O_3 添加量的增加而增加。

渗剂中氧化钇的添加对渗硼层结构无明显影响, 主要影响渗硼层的扩散深度。渗剂中不同 Y_2O_3 添加量下的渗硼层厚度如图 4 所示。可以看出, Y_2O_3 对渗硼层的生长速度有显著的影响。渗剂中加入 1%、3% 的 Y_2O_3 时, 渗硼层厚度都较未添加 Y_2O_3 时有所增加, 显示出促进硼原子扩散的作用, 且加入 3% 的 Y_2O_3 催渗效果更显著, 此时渗硼层厚度 (即 TiB_2 层

+TiB 层) 约为 11.5 μm , 较未添加 Y_2O_3 时增加 40.24%。但是, 渗剂中添加 5% 和 7% 的 Y_2O_3 , 渗硼层厚度反而小于不添加 Y_2O_3 时, 这表明 Y_2O_3 促进硼原子扩散的作用与其在渗剂中的添加量密切相关。

2.2 氧化钇对渗硼机理的影响

包埋渗过程中, 一般认为卤化物催化剂会与渗原子反应, 生成相应的被渗原子卤化物, 卤化物经过歧化、分解等反应形成相应的活性原子, 渗入基体形成渗层。然而, 渗剂中的 NaF 和 B 在本文的试验温度范围内, 无法自发反应形成含 B 的气态卤化物 BF_x ($x=1, 2, 3$), 见表 1 中反应 1—3。通过热力学分析发现, 渗剂中的 NaF 和 B 在有 O_2 (来自于渗剂中未被真空泵抽出的微量空气) 参与时可自发进行反应, 见表 1 中反应 4, 生成含硼的气态卤化物 BF_3 和 Na_2O 。在此基础上, 一部分 BF_3 在浓度梯度的作用下, 扩散至 TC4 表面, 发生化学反应, 生成 TiB、 TiB_2 和活性 B 原子, 如化学反应式 5—11, 实现 B 的渗入; 另一部分 BF_3 还会与 Y_2O_3 反应生成 B_2O_3 和 YF_3 , 如反应式 12。此外, Na_2O 可分解形成 Na_2O_2 和 Na^[24], 释放出的 Na 原子由于较强的还原性会与 B_2O_3 和 YF_3 反应, 将 Y 原子从 YF_3 中还原出, 如反应式 13, 实现 Y 的渗入。

由于 Y 原子独特的 4f 电子层结构, 使其具备一定数量的有效电荷^[16], 被还原出的 Y 原子一部分会吸附于基体表面, 而另一部分则会在化学驱动力的作用下微溶于基体。由于 Y 原子的半径大于 Ti 原子的半径, 渗入后会使基体晶格畸变, 从而产生一定数量

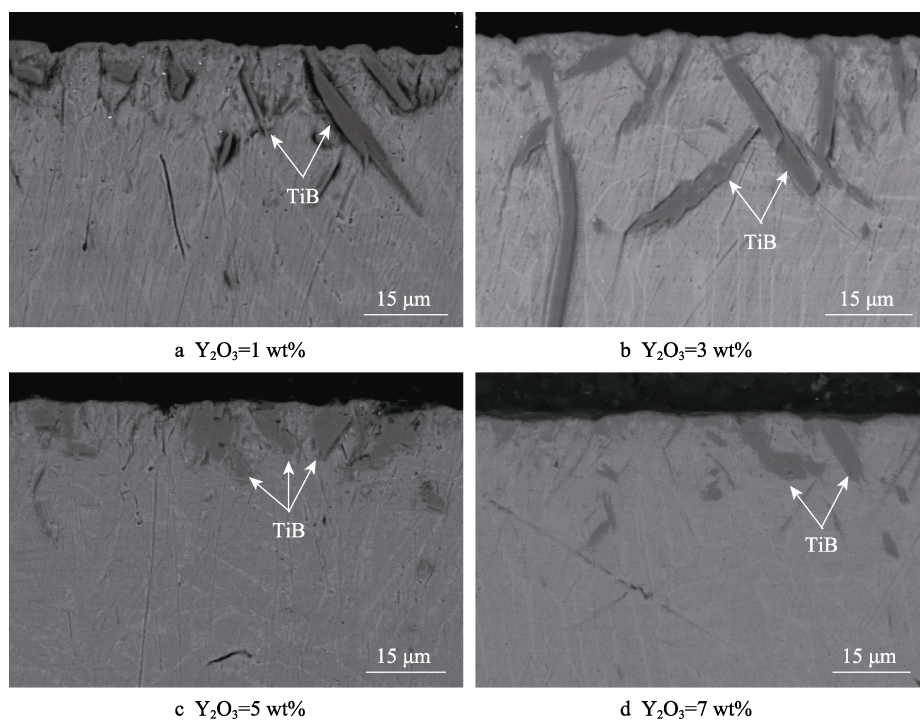


图3 渗剂中不同 Y_2O_3 添加量时渗硼层的截面 BSE 形貌
Fig.3 Cross-sectional BSE images of boronizing layer prepared in pack mixtures with different Y_2O_3 content

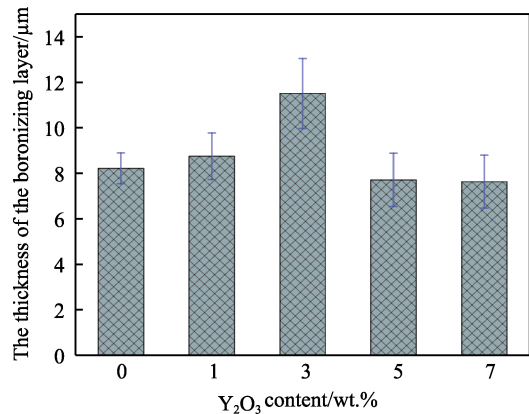


图 4 渗剂中不同 Y₂O₃ 添加量下的渗硼层厚度
Fig.4 Thickness of boronizing layer prepared in pack mixtures with different Y₂O₃ content

的位错和空位等缺陷, 这为反应式 11 和 13 形成的 B 原子提供了快速扩散通道, 降低了 B 原子扩散的阻力^[10,16,26], 更容易与 Ti 原子反应形成 TiB 和 TiB₂(反应式 14 和 15), 从而实现催渗效果。但是, 当渗硼试剂中加入过多的 Y₂O₃ 时, 大量还原后的 Y 原子吸附于基体表面, 并形成较厚的聚集层, 这将会增加硼原子扩散的阻力。正如渗剂中 Y₂O₃ 的添加量达到 5%

和 7%时, 渗硼效果甚至不如未添加 Y₂O₃ 时。

2.3 氧化钇对渗硼层摩擦系数的影响

TC4 基体和渗硼样品的摩擦系数随加载时间的变化关系如图 5 所示。TC4 基体、渗剂中不添加 Y₂O₃ 和添加 3% Y₂O₃ 所形成渗硼样品的平均摩擦系数分别约为 0.39、0.21、0.15。可见, 经渗硼处理后, 样品的摩擦系数均显著低于 TC4 基体的摩擦系数。相比于未添加 Y₂O₃ 所形成的渗硼层, 渗剂中添加 3%的 Y₂O₃ 后能够进一步降低渗硼层的摩擦系数, 降幅约 28.57%。

渗硼层摩擦系数的降低, 与渗层硬度和表面形貌有关。TC4 基体和渗硼样品的表面平均硬度如图 6 所示。未添加 Y₂O₃ 和添加 3% Y₂O₃ 渗硼样品的表面平均硬度分别为 731.0HV0.1 和 990.8HV0.1, 约为 TC4 基体 (348.3HV0.1) 的 2.1、2.8 倍。由图 3b 可知, 渗剂中加入 3%的 Y₂O₃ 可促进渗硼层的生长, 使样品内部所含硼化钛的含量增加, 由于 TiB 和 TiB₂ 的硬度高达 1 700HV 和 3 300HV^[10,15], 因此渗剂中添加 3%的 Y₂O₃ 后, 表面硬度进一步增加。样品表面的高硬度, 可提高其承受载荷的能力, 使得表面不容易发生塑性变形, 从而降低表面的摩擦系数。

表 1 包埋渗硼过程中的化学反应
Tab.1 Chemical reactions during pack boronizing

| No. | Chemical equation | Gibbs free energy in 1 200~1 400 K/(kJ·mol ⁻¹) ^[25] |
|-----|--|--|
| 1 | NaF(s)+B(s)=BF(g)+Na(g) | 172.888~222.863 |
| 2 | 2NaF(s)+B(s)=BF ₂ (g)+2Na(g) | 193.911~265.094 |
| 3 | 3NaF(s)+B(s)=BF ₃ (g)+3Na(g) | 196.430~281.303 |
| 4 | 6NaF(s)+2B(s)+3/2O ₂ (g)=2BF ₃ (g)+3Na ₂ O(s) | -185.203~-184.001 |
| 5 | 2BF ₃ (g)+5Ti(s)=2TiB(s)+3TiF ₂ (g) | -346.901~-318.058 |
| 6 | 2BF ₃ (g)+4Ti(s)=TiB ₂ (s)+3TiF ₂ (g) | -338.449~-310.272 |
| 7 | BF ₃ (g)+2Ti(s)=TiB(s)+TiF ₃ (g) | -226.972~-226.083 |
| 8 | 2BF ₃ (g)+3Ti(s)=TiB ₂ (s)+2TiF ₃ (g) | -445.492~-444.380 |
| 9 | 4BF ₃ (g)+7Ti(s)=4TiB(s)+3TiF ₄ (g) | -584.453~-553.765 |
| 10 | 4BF ₃ (g)+5Ti(s)=2TiB ₂ (s)+3TiF ₄ (g) | -568.881~-536.861 |
| 11 | 2BF ₃ (g)+3Ti(s)=2B(s)+3TiF ₂ (g) | -38.773~-6.010 |
| 12 | Y ₂ O ₃ (s)+2BF ₃ (g)=B ₂ O ₃ (s)+2YF ₃ (s) | -131.008~-80.250 |
| 13 | 3YF ₃ (s)+9Na(g)+B ₂ O ₃ (s)=Y(s)+Y ₂ O ₃ (s)+9NaF(s)+2B(s) | -355.840~-183.963 |
| 14 | B(s)+Ti(s)=TiB(s) ^[7,17] | -156.024~-154.064 |
| 15 | TiB(s)+B(s)=TiB ₂ (s) ^[7,17] | -148.238~-145.612 |

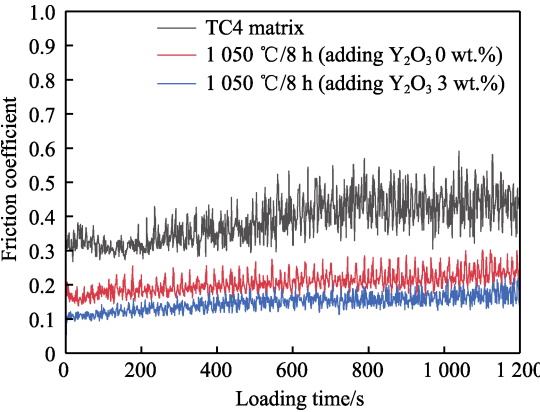


图 5 TC4 基体和渗硼样品的摩擦系数
Fig.5 Friction coefficient of TC4 matrix and borided samples

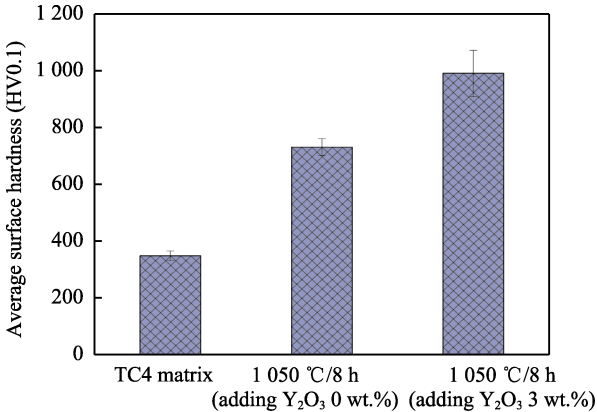


图 6 TC4 基体和渗硼样品的表面平均硬度
Fig.6 Average surface hardness of TC4 matrix and borided samples

渗剂中未添加 Y_2O_3 和添加 3% Y_2O_3 渗硼样品的表面形貌如图 7 所示。可以看出, 渗剂中未添加 Y_2O_3 时, 样品表面粗糙、凹凸不平; 而渗剂中加入 3% 的

Y_2O_3 后, 样品表面粗糙度下降, 这也导致添加 3% Y_2O_3 制备的渗硼层具有更低的摩擦系数。这与 CeO_2 和 La_2O_3 对渗硼层摩擦系数的影响相似^[7,12,16]。

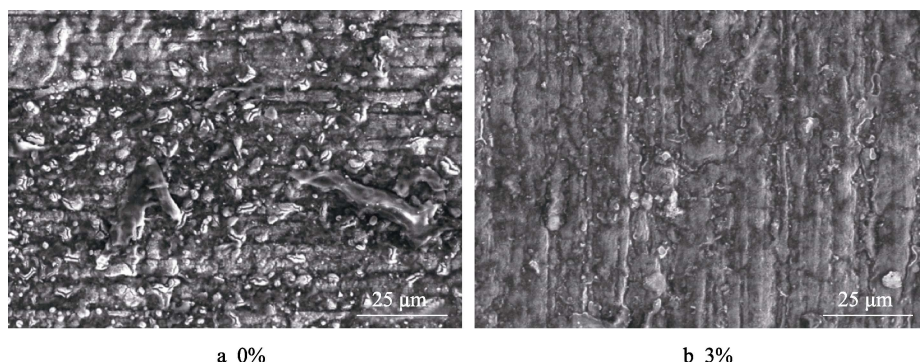


图 7 渗剂中未添加 Y_2O_3 和添加 3% Y_2O_3 渗硼样品的表面形貌

Fig.7 Surface morphologies of borided samples prepared in pack mixtures with 0% and 3% Y_2O_3

3 结论

1) 采用包埋渗法在 TC4 合金表面渗硼时, 向渗剂中加入 Y_2O_3 对渗硼层的结构无明显影响, 渗硼层均由致密连续的 TiB_2 表层和晶须状 TiB 扩散层组成。热力学和组织分析表明, 渗剂中的 Y_2O_3 会参与渗剂反应并使 0.01%~0.34% (原子数分数) 的 Y 原子渗入渗层。

2) 渗硼剂中加入 1% 和 3% 的 Y_2O_3 , 对渗硼层的生长有促进作用, 且加入 3% 的 Y_2O_3 时催渗效果最佳, 可使渗硼层厚度增加 40.24%; 但是, 加入 5% 和 7% 的 Y_2O_3 时, 反而会抑制硼的渗入。

3) 渗硼剂中加入 3% 的 Y_2O_3 后, 所形成渗硼样品的表面硬度较未添加 Y_2O_3 时提高 35.54%, 摩擦系数较未添加氧化钇时减小 28.57%。渗硼剂中加入适量稀土氧化钇, 是优化 TC4 合金表面固体渗硼层的一种有效方法。

参考文献:

- [1] PETERS M, HEMPTENMACHER J, KUMPFERT J, et al. Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2003.
- [2] LEYENS C, PETERS M. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [3] BUDINSKI K G. Tribological Properties of Titanium Alloys[J]. Wear, 1991, 151(2): 203-217.
- [4] 衣晓红, 樊占国, 张景奎, 等. TC4 钛合金的固体渗硼[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(9): 1631-1635.
YI Xiao-hong, FAN Zhan-guo, ZHANG Jing-lei, et al. Solid-State Pack Boronizing of TC4 Titanium Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(9): 1631-1635.
- [5] ATAR E, KAYALI E S, CIMENOGLU H. Characteristics and Wear Performance of Borided $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(19): 4583-4590.
- [6] 刘海平, 刘伟东, 屈华, 等. TC4 合金渗硼层 TiB 和 TiB_2 价电子结构与渗层硬化[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(5): 1139-1143.
LIU Hai-ping, LIU Wei-dong, QU Hua, et al. Valence Electron Structures of TiB and TiB_2 and Hardening on Boronizing Layer of TC4 Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(5): 1139-1143.
- [7] PENG Ming-jun, DUAN Yong-hua, MA Li-shi, et al. Characteristics of Surface Layers on $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ Alloy Borided with CeO_2 near the Transition Temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 769: 1-9.
- [8] ZHU Y S, LU W Z, ZUO D W, et al. Microstructure and Tribological Properties of REs Borided TC21 Alloy[J]. Surface Engineering, 2014, 30(8): 612-618.
- [9] 汤海芳, 赵永庆, 洪权, 等. 稀土元素对高温钛合金组织和性能的影响[J]. 钛工业进展, 2010, 27(1): 16-21.
TANG Hai-fang, ZHAO Yong-qing, HONG Quan, et al. Effects of Rare Earth Elements on the Structure and Properties of High-Temperature Titanium Alloy[J]. Titanium Industry Progress, 2010, 27(1): 16-21.
- [10] 衣晓红, 樊占国, 张景奎, 等. 稀土对 TC4 钛合金固体渗硼的影响研究[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(5): 607-611.
YI Xiao-hong, FAN Zhan-guo, ZHANG Jing-lei, et al. Effects of Rare Earth on Boronizing of TC4 Titanium Alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28(5): 607-611.

- [11] LI jin sheng, LI feng hua, LEI Li, et al. RE-Boronizing below Beta Transus Temperature on TC4 Titanium Alloy Surface[J]. Advanced Materials Research, 2013, 750-752: 651-654.
- [12] WANG H, LU W Z, XU J, et al. Effect of Rare Earth (RE) on Pack Boronising Process of Titanium Alloy[J]. Surface Engineering, 2014, 30(2): 123-128.
- [13] 何星华, 戈晓岚, 许晓静, 等. TC4 钛合金表面氧化锆催渗渗硼工艺的优化[J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 52-56.
- HE Xing-hua, GE Xiao-lan, XU Xiao-jing, et al. Optimization of Zirconium Oxide Infiltration Process on Surface of TC4 Titanium Alloy[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(6): 52-56.
- [14] 刘云辉, 许晓静, 王宏宇, 等. 氧化锆对 TC4 钛合金固体渗硼的影响[J]. 热加工工艺, 2013, 42(18): 109-111.
- LIU Yun-hui, XU Xiao-jing, WANG Hong-yu, et al. Effects of ZrO_2 on Solid-State Boronizing of TC4 Titanium Alloy[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(18): 109-111.
- [15] ZHU Yan song, YIN Yu xuan, WU Jun, et al. Effect of RE on Accelerating the Kinetics of Boride Layer Growth on Titanium Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 844: 156091.
- [16] 陶俊, 许晓静, 戈晓岚, 等. 氧化镧对 TC4 钛合金固体渗硼的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(8): 1959-1963.
- TAO Jun, XU Xiao-jing, GE Xiao-lan, et al. Effects of La_2O_3 on Solid-State Boronizing of TC4 Titanium Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(8): 1959-1963.
- [17] 田晓东, 孔明, 高顺, 等. TC4 合金表面 TiB_2 强化 $TiAl_3$ 复合渗层的组织形成及耐磨性能[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 258-264.
- TIAN Xiao-dong, KONG Ming, GAO Shun, et al. Microstructure Formation and Wear Resistance of TiB_2 -Strengthened $TiAl_3$ Composite Coating on TC4 Alloy[J]. Surface Technology, 2021, 50(6): 258-264.
- [18] YUAN Kang. A Study on RE Boronizing Process in a Titanium Alloy[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2021, 30(4): 977-986.
- [19] HE Li-jian, ZHANG Xiao-nong, TONG Cheng-da. Surface Modification of Pure Titanium Treated with B_4C at High Temperature[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(9): 3016-3020.
- [20] TIAN Y S, ZHANG Q Y, WANG D Y, et al. Analysis of the Growth Morphology of TiB and the Microstructure Refinement of the Coatings Fabricated on Ti-6Al-4V by Laser Boronizing[J]. Crystal Growth & Design, 2008, 8(2): 700-703.
- [21] DECKER B F, KASPER J S. The Crystal Structure of TiB [J]. Acta Crystallographica, 1954, 7(1): 77-80.
- [22] FAN Z, GUO Z X, CANTOR B. The Kinetics and Mechanism of Interfacial Reaction in Sigma Fibre-Reinforced Ti MMCs[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1997, 28(2): 131-140.
- [23] MUNRO R G. Material Properties of Titanium Diboride [J]. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2000, 105(5): 709-720.
- [24] 马世昌. 化学物质辞典[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1999.
- MA Shi-chang. Dictionary of Chemical Substances[M]. Xi'an: Shaanxi Science & Technology Press, 1999.
- [25] BARIN I. Thermochemical Data of Pure Substances[M]. Third Edition. New York: VCH Publishers, 2008.
- [26] 宋振华, 戈晓岚, 许晓静, 等. TC4 钛合金固体渗硼催渗剂的研究[J]. 稀有金属, 2014, 38(4): 548-553.
- SONG Zhen-hua, GE Xiao-lan, XU Xiao-jing, et al. Catalysts of Solid Boronizing of TC4 Titanium Alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38(4): 548-553.

责任编辑: 刘世忠