

# 金属表面液相等离子体电解渗硼技术

王彬<sup>1</sup>, 薛文斌<sup>2,3</sup>, 金小越<sup>2,3</sup>, 杜建成<sup>2,3</sup>

(1.山西农业大学 文理学院, 山西 太谷 030801; 2.北京师范大学 核科学与技术学院射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875; 3.北京市辐射中心, 北京 100875)

**摘 要:** 金属表面液相等离子体电解渗技术包括等离子体电解渗碳、渗氮、渗硼等。它具有渗透效率高、工作电压低、处理工艺简单、成本低等优点。主要介绍了钢铁、钛等金属表面等离子体电解渗硼技术的最新进展, 分析了它的放电过程和基本原理, 研究了渗硼过程的光发射谱, 并评估了等离子体放电区的电子温度、电子浓度特征参数。分析了渗硼层的生长过程和形成机理, 探讨了金属基体成分、工作电压、处理温度和电解液的组成等关键参数, 对渗硼层的显微组织和相成分的影响。最后简要探讨了等离子体电解渗硼技术目前存在的问题和后续的发展方向。

**关键词:** 等离子体电解渗; 渗硼; 放电机理; 摩擦磨损; 腐蚀

**中图分类号:** TG156.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0037-12

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.004

## Plasma Electrolytic Boriding Technology on Surface of Metals

WANG Bin<sup>1</sup>, XUE Wen-bin<sup>2,3</sup>, JIN Xiao-yue<sup>2,3</sup>, DU Jian-cheng<sup>2,3</sup>

(1.School of Arts and Science, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, China;

2.Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, School of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3.Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China)

**ABSTRACT:** Plasma electrolytic saturation technology on surface of metals includes plasma electrolytic carburizing, nitriding, boriding, etc. The technology takes advantages such as high processing efficiency, low applied voltage, simple treatment process and low cost. Here, the latest development of plasma electrolytic boriding (PEB) on the surface of steel, titanium and other metals was introduced. The discharge process and basic principle of PEB were analyzed. The optical emission spectrum in boriding process was detected, and the characteristic parameters of electron temperature and electron concentration in plasma discharge region were evaluated. The growth process and formation mechanism of boride layer were analyzed. The effects of some key parameters such as composition of metal substrate, applied voltage, treating temperature and electrolyte composition on microstructure and phase constituents of the boride layers were discussed. Finally, some unsolved problems and the future trends of plasma electrolytic boriding technology are discussed and prospected.

**KEY WORDS:** plasma electrolytic saturation; boriding; discharge mechanism; friction and wear; corrosion

收稿日期: 2019-04-10; 修订日期: 2019-07-01

Received: 2019-04-10; Revised: 2019-07-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51671032, 51071031); 山西农业大学科技创新基金 (2015YJ02); 北京市科学技术研究院青年骨干计划项目 (YC201817)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51671032, 51071031), Technology and Innovation Fund of Shanxi Agricultural University (2015YJ02), and Young Backbone Personnel Plan Project of Beijing Academy of Science and Technology (YC201817)

作者简介: 王彬 (1987—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面工程。E-mail: wangbin@sxau.edu.cn

Biography: WANG Bin (1987—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering. E-mail: wangbin@sxau.edu.cn

表面改性技术通过改变金属表面的组织结构、化学成分和形态,从而提高金属的耐磨损、耐腐蚀和抗疲劳等性能,以满足工业应用中各种严苛环境的要求。近年来,新兴的等离子体电解(Plasma Electrolysis)技术引起了国内外科研人员的广泛关注<sup>[1-3]</sup>,该技术包括微弧氧化(Microarc Oxidation, MAO)和等离子体电解渗(Plasma Electrolytic Saturation, PES)等方法。微弧氧化(MAO)或等离子体电解氧化(Plasma Electrolytic Oxidation, PEO)处理<sup>[4-6]</sup>可以在一些轻金属及其合金材料表面生成陶瓷保护膜。王亚明等<sup>[7]</sup>总结了近年来微弧氧化技术的理论研究与发展情况,而等离子体电解渗技术(Plasma Electrolytic Saturation, PES)可以在钢铁等金属材料表面通过渗碳、渗氮、渗硼等来获得强化层<sup>[8-9]</sup>。通过 Web of Science 数据库检索(检索词 Plasma electrolysis & Plasma electrolytic)分析,等离子电解领域发表论文所占比例分布情况如图 1 所示。由图可见,2000 年以来对等离子体电解技术的研究受到持续的关注。目前等离子体电解氧化的研究已经比较深入和成熟,而等离子体电解渗技术依然在探索阶段,特别是等离子体电解渗硼的工艺和机理的研究还不成熟。

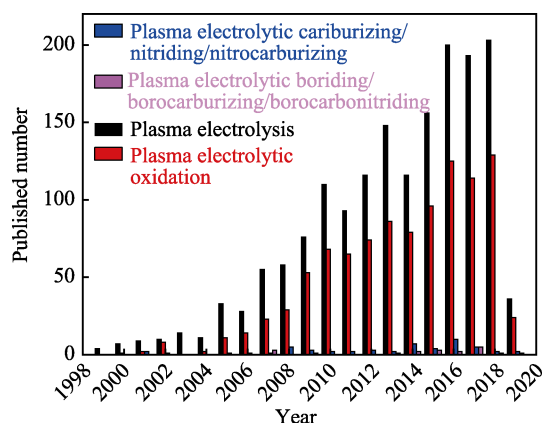


图1 等离子体电解领域发表SCI文章和引文的统计分析(数据来源于Web of Science数据库)

Fig.1 Statistical analysis of published and quoted SCI papers in plasma electrolysis (data from the Web of Science database)

目前关于等离子体电解渗(PES)技术的研究大部分集中在渗碳(Plasma Electrolytic Carburizing, PEC)、渗氮(Plasma Electrolytic Nitriding, PEN)及氮碳共渗(Plasma Electrolytic Nitrocarburizing, PEC/N)方面<sup>[10-21]</sup>。Tarakci<sup>[10]</sup>和 Çavuşlu<sup>[11]</sup>等人对纯铁进行PEC处理,得到渗碳层的显微硬度为800HV左右。Nie、Yerokhin和Taheri等人<sup>[14-21]</sup>对钢铁进行了PEN或PEC/N方面的探索,发现用PEN得到的渗氮层具有更高的耐腐蚀性能;此外,PEC/N碳氮共渗可以增加渗层生长的速率,使渗层具有更好的耐磨耐蚀性能。而渗硼层通常比渗碳渗氮层具有更高的显微硬度

(可以达到2000HV左右),而且渗硼层还具有良好的耐酸碱腐蚀、耐磨损和抗高温氧化性能。但是由于硼在金属中固溶度非常低,导致硼原子不易扩散进入金属晶格点阵中,使得渗硼效率比渗碳渗氮低得多,工艺难度较大,所以液相等离子电解技术在渗硼领域的研究和应用起步相对较晚,而且等离子体电解渗硼技术的研究多针对钢铁表面,而对钛金属表面渗硼的机理和性能研究较少。

20世纪70年代中期,气体渗硼、液体渗硼和固体粉末等传统渗硼技术开始得到研究<sup>[22-30]</sup>,但渗硼效率低,而且具有环境污染较大、形成的双相渗硼层与基体结合度低等缺点。而近几年运用液相等离子体电解渗硼技术(Plasma Electrolytic Boriding, PEB)<sup>[31-57]</sup>对金属进行渗硼处理,具有工艺相对简单,处理时间短优点,能够明显提升硼在金属内部的扩散速率的优点。本文主要介绍了PEB的基本原理、放电过程、渗硼层的生长过程与形成机理以及渗硼层的制备和性能,并讨论了目前该技术存在的问题与发展方向。

## 1 等离子体电解的物理特性

### 1.1 等离子体电解放电过程

图2为等离子体电解渗硼装置示意图。此装置主要包括光谱测量系统、温度测量系统、电源、电解槽、和冷却系统。在液相等离子体电解渗硼过程中,金属工件浸入到电解液中(不锈钢电解槽作为对电极),将工件与脉冲或直流电源负极(或正极)相连,使之作为快速渗透的阴极(或阳极)。

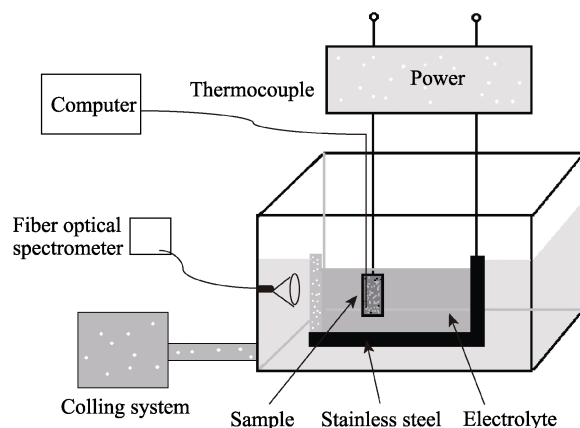
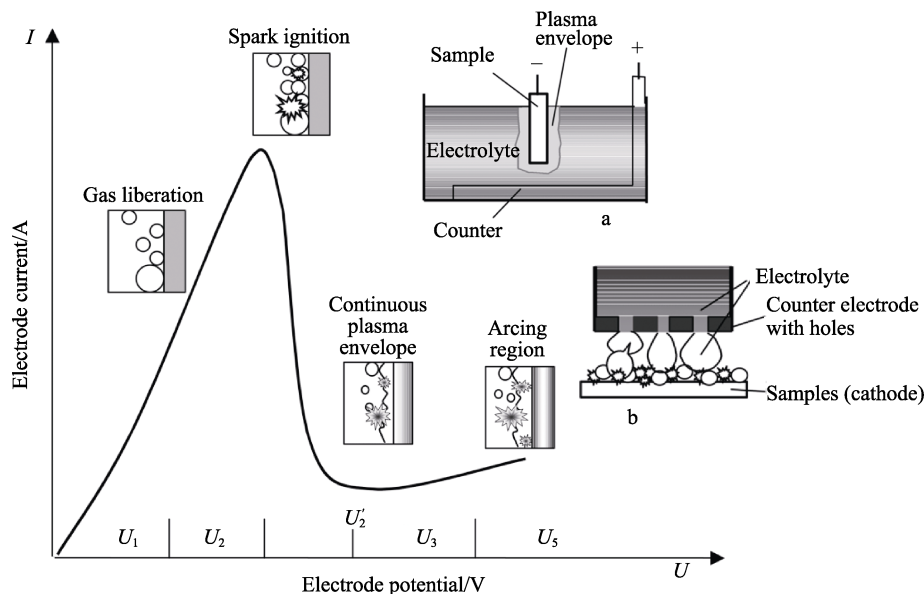


图2 等离子体电解渗硼装置示意图  
Fig.2 Schematic diagram of the plasma electrolytic boriding equipment

图3为液相等离子体电解渗放过程中电流-电压的变化曲线<sup>[31]</sup>。如图所示,该工作曲线可以分为三个阶段。

第一阶段( $0 \sim U_1$ ): 在两电极两端施加电压,随着电压的升高,电极间电流密度也逐渐增加,从而在

图 3 等离子体电解渗放电过程中电流-电压变化曲线<sup>[31]</sup>Fig.3 Current-voltage dependence in electrolytic plasma discharge<sup>[31]</sup>

电极表面产生了大量气泡,并逐渐形成气膜(Vapour Gaseous Envelope, VGE)。Kellogg<sup>[58]</sup>和 Sengupta<sup>[59]</sup>等研究证明气膜产生的主要原因不是由于等离子体电解放电释放气体,而是由于焦耳热效应在电极附近引起了电解液局部沸腾。

第二阶段( $U_1 \sim U_2$ ): 继续升高电压,此时会出现气膜放电现象。通常情况下,能够完全产生气体放电的临界电压值( $V_D$ )与电极的极性有关,如阴极等离子体电解可以为 160 V,而阳极等离子体电解为 420 V,但它不受电解液组成、浓度、温度和电极的表面张力所影响<sup>[58]</sup>。

第三阶段( $U_2 \sim U_3$ ): 在气体被击穿以后,在  $U_2 \sim U_2'$  范围内,产生稳定连续的等离子体区,使电解液与试样分开,电流迅速变小。在  $U_2' \sim U_3$  范围内,继续提高电压,以维持试样表面的温度。此时的电压称为工作电压,一般在 200~450 V 之间。

## 1.2 放电区电子温度随时间的变化

电子温度是描述放电区等离子体热运动状态的一个重要参量,可以利用发射光谱(Optical Emission Spectroscopy, OES)谱线对的强度比来计算等离子体的电子温度。目前利用 OES 方法对微弧氧化放电特性已有一些研究<sup>[60-64]</sup>,而利用 OES 方法研究等离子体电解渗过程中放电特性少有报道。Wu<sup>[65]</sup>和 Kim<sup>[66]</sup>分别初步探索了等离子体渗碳和渗氮过程中的放电特性。刘润等<sup>[49-50]</sup>研究了 Q235 低碳钢液相等离子体电解硼碳共渗(PEB/C)过程中的光谱特性。图 4 为 330 V 电压条件下,PEB/C 过程的原子发射光谱,图中显示最主要的光谱线为 Fe、B、C、O、Na 和 H 原子。而 B 原子的谱峰主要在(B II: 345.13、412.19 nm)和(B III: 449.77 nm)位置处。这说明在等离子体电解过程中,等离子体所激发的能量使 B、Fe、C、O、Na 等元素参与到了整个硼碳共渗过程。

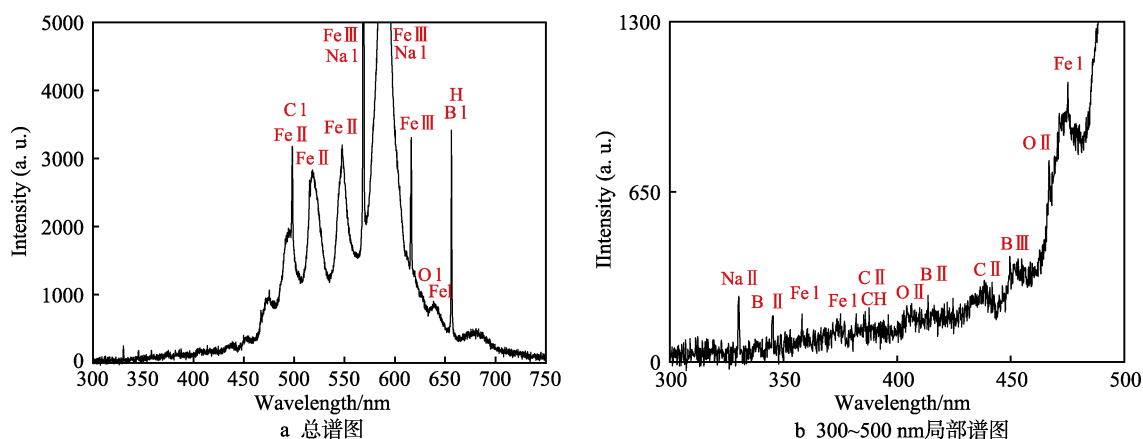
图 4 等离子体电解硼碳共渗过程的发射光谱<sup>[49]</sup>Fig.4 OES spectra of the PEB/C process: a) overall spectrum; b) spectrum in range of 300~500 nm<sup>[49]</sup>

图 5a 为由 FeII 569.09 nm/515.47 nm 谱线强度比计算得到的 PEB/C 过程中, 电子温度随时间的变化曲线<sup>[49]</sup>。在前 6 min ( $0 \sim U_2$ ), 电子温度比较稳定且维持在相对较高的值 ( $\sim 6000$  K), 说明在反应前阶段放电较为剧烈, 而在 6 min 后 ( $U_2 \sim U_3$ ), 放电区的电子温度稳定在 3000~10 000 K 之间, 说明此时工件表面基本形成了稳定的等离子体区。另外 Klapkiv<sup>[67]</sup>指出, 当电子浓度高于  $4 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$  时, 等离子体满足局

部热力学平衡条件 (PLTE)。如图 5b 所示, 利用  $H_{\alpha}=656.3 \text{ nm}$  特征峰的半高宽, 计算得到硼碳共渗过程中的电子浓度为  $2 \times 10^{22} \sim 1.4 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ , 这说明硼碳共渗过程中, 气膜放电区达到了局部热平衡状态, 此状态下的电子温度和离子温度相等。所以等离子体放电区的高温状态能够促进硼原子的快速扩散和渗硼层的形成。

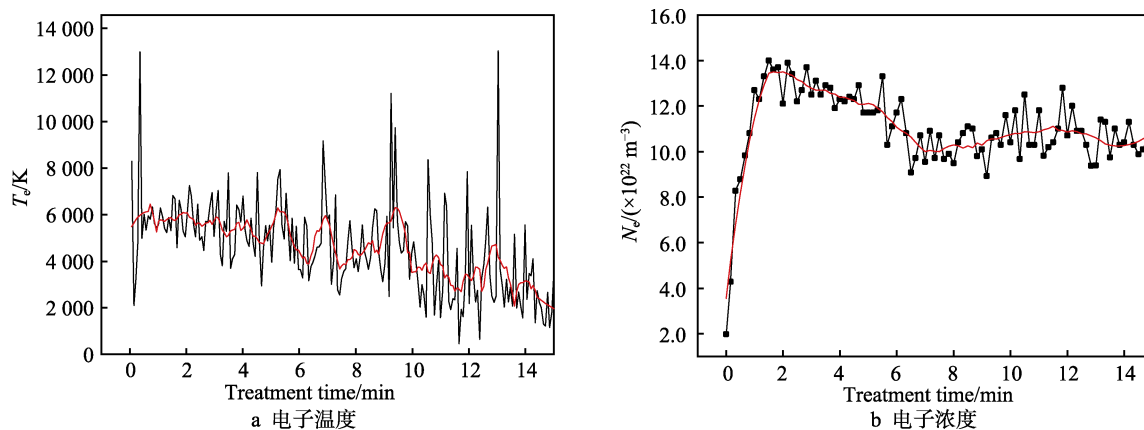


图 5 PEB/C 硼碳共渗过程电子参数随时间变化曲线<sup>[49]</sup>

Fig.5 Dependence of electronic parameters with treatment time during PEB/C process:  
a) electron temperature; b) electron concentration<sup>[49]</sup>

## 2 液相等离子电解渗硼的电解液

液相等离子体电解渗硼的电解液通常由两部分组成。第一部分为一些易溶的盐, 如氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )、碳酸钠 ( $\text{NaCO}_3$ ) 或氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ) 等, 这些易溶盐可以提高电解液的导电性, 以便形成稳定的放电电弧。第二部分为一些常用的有机化合物, 它们能够在等离子电解渗硼 (PEB) 或多元渗硼 (PEB/C、PEB/N 和 PEB/C/N 等) 过程中提供 B、C、N 等活性粒子。另外, 电解液中水的含量对电参数有较大的影响, 通常控制加入溶液的水含量为 5%~10%<sup>[1]</sup>。若含量少于 5%, 会使临界击穿电压升高; 若多于 10%, 则会导致电压-温度曲线斜率迅速升高<sup>[15]</sup>。

多种金属材料表面进行等离子电解渗硼的典型电解质组成如表 1 所示。在钢铁、镁合金和钛等金属表面进行阴极等离子体电解渗硼 (Cathode PEB) 体系中所选用的硼源化合物主要为硼砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )<sup>[32-38]</sup>, 而碳源和氮源化合物多为甘油 ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ )<sup>[41-48]</sup>和尿素 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) 等<sup>[52-54]</sup>。这些化合物不像氰化钾 ( $\text{KCN}$ ) 等那样具有很大的毒性, 对环境污染较小。而针对阳极等离子电解渗硼 (Anode PEB) 体系的研究较少, 目前只有俄罗斯科斯特罗马国立大学的 Belkin 研究组开展此方面研究工作。Kusmanov 等<sup>[55-57]</sup>对钢铁材料进行了系列的 Anode PEB 研究, 选用的硼源化合物为硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )。

表 1 金属材料等离子体电解渗硼体系

Tab.1 Plasma electrolytic boriding systems of metal samples

	Substrates sizes/mm	Electrolyte composition	$U/\text{V}$	$\theta/^\circ\text{C}$	Type of PES processing	$t/\text{min}$	HV(load)	References
Cathode process	St 14 steel $\phi 10 \times 20$	10%~25% borax	185~230	900	PEB	10		[32]
	AISI H13 $\phi 25 \times 3$	Borax+sodium hydroxide	204~233	900~960	PEB	10~15	1930	[33]
	AISI H13	55% borax+1% sodium hydroxide	225~250	950	PEB	20	1800	[34]
	Q235 $9 \times 3 \times 40$	Borax+sodium fluoborate+ nickelsulfate+ethylene diamine tetraacetic acid disodium+glycerinum	150~250		PEB	5~15	900	[35]

续表							
	Substrates sizes/mm	Electrolyte composition	U/V	$\theta/^{\circ}\text{C}$	Type of PES processing	t/min	HV(load) References
	1020 et al $\phi 8\times 50$	15% borax	600		PEB	15	1600 [36]
	AZ91D	10~20 g/L borax			PEB	5	82.04 [37]
	CP-Ti $\phi 25\times 5$	Borax-based electrolyte	600		PEB		[38]
	CP-Ti $\phi 20\times 5$	Glycerol+borax+boric acid			PEB/C		[39]
	$\gamma$ -TiAl $\phi 20\times 5$	Glycerol+borax+boric acid			PEB/C		[40]
	Q235 55 $\times$ 16 $\times$ 1.5	15%~30% borax solution+ 15% glycerine additive	280~330	800~1125	PEB/C	5~30	1850 [41-48]
	Q235 55 $\times$ 16 $\times$ 1.5	30% borax solution+15% glycerine additive	330	1125	PEC+PEB/C	5~15	1700 [51]
	AISI H13 $\phi 25\times 3$	carbamide; borax+sodium nitride; borax+calcium carbonate; carbamide+borax	500	900	PEC/N, PEB/N, PEB/C, PEB/C/N	15	1890 [52]
	Pure iron 40 $\times$ 18 $\times$ 2	25% borax+glycerine+ carbamide	360		PEB/C/N	60	2100 [53-54]
	45 $\phi 10\times 15$	3% boricacid+10% ammonium chloride		850~950	PEB		1800 [55]
Anode process	Medium carbon steel (0.45% C) $\phi 13\times 15$	5% boricacid+10% ammonium chloride	140~ -220	800~950	PEB	5	600~1800 [56]
	Low carbon steel $\phi 12\times 15$	15% ammonium chloride+ 15% arbamide+5% boric acid		700~900	PEB/C/N	5	880 [57]

Note: U-voltage;  $\theta$ -sample temperature; t-treatment time; HV-layer microhardness

### 3 渗硼层的结构和相组成

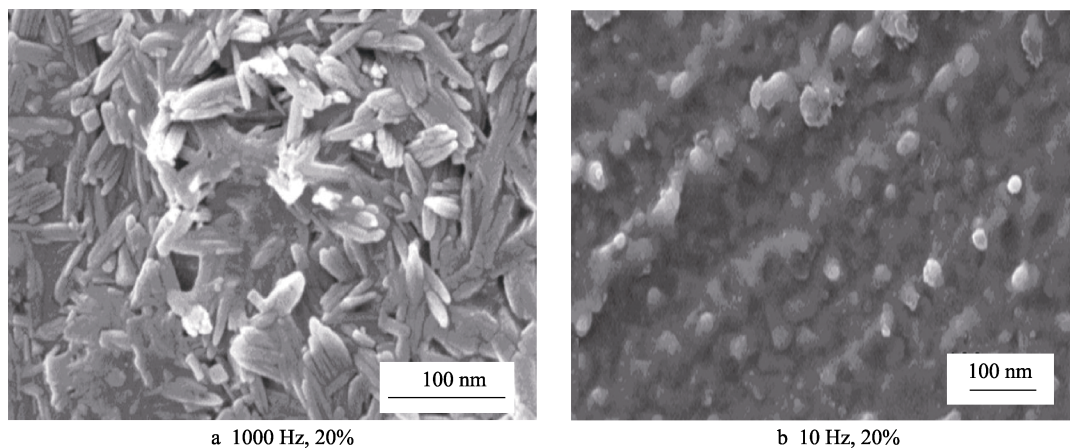
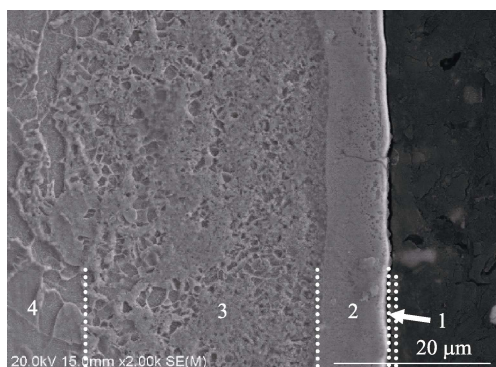
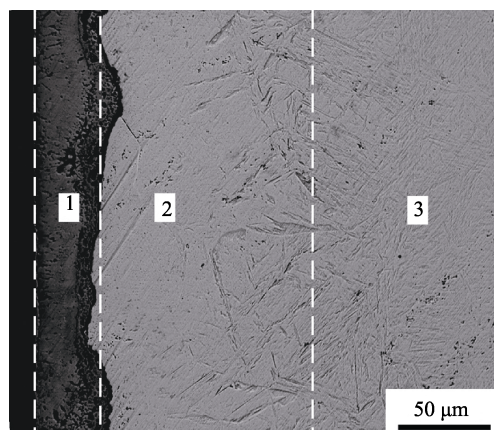
通过阴极等离子电解渗硼处理后,钢铁试样的渗层从表面到基体内部分为四个区域<sup>[41]</sup>: 1) 厚度较薄的疏松层, 主要包含铁的氧化物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、碳化物 ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) 和氮化物 ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ); 2) 渗硼层, 主要由  $\text{Fe}_2\text{B}$  或  $\text{FeB}$  组成; 3) 扩散过渡层, 主要为渗碳、渗氮或碳氮共渗层, 取决于电解液成分; 4) 钢铁基体。而对于钛金属, 通过等离子电解渗硼后可以在试样表面主要形成  $\text{TiB}_2$ , 它具有陶瓷材料的高强度、高硬度和高熔点等特点, 又具有钛金属的高导热、高导电等优良特性, 能显著提高其表面硬度和耐磨性。渗层的结构特征主要由电解渗硼电极的极性、工作电压、处理时间和扩散元素的种类等决定<sup>[32-49]</sup>。此外, 通过调节工作电压可以控制渗硼样品的近表面温度。

图 6 为纯钛在 600 V 方形脉冲电压条件下, 进行阴极等离子体电解渗硼 (Cathode PEB) 处理后的表面形貌图。图中显示, 随着电源频率的增加, 试样表面生成的硼化物主要呈现出纳米晶棒状结构; 而随着频率的减小, 试样表面生成的硼化物主要呈现出球

状的纳米晶结构<sup>[38]</sup>。Aliofkhazraei 等<sup>[39-40]</sup>研究了在不同电压、频率和占空比等参数条件下, 对  $\gamma$ -TiAl 和纯钛进行阴极等离子体电解硼碳共渗 (Cathode PEB/C) 处理后, 生成纳米晶化合物的尺寸和形貌结构。结果显示, 通过调整合适的渗硼参数来降低生成化合物的平均尺寸, 会明显提升渗硼处理后样品的各项性能。

图 7 为 Q235 低碳钢阴极等离子体电解硼碳共渗层 (Cathode PEB/C) 的典型截面组织图<sup>[41]</sup>。传统渗硼工艺形成的渗硼层通常具有比较明显的硼齿结构<sup>[23-30]</sup>, 而图 7 显示等离子体电解渗硼层的两侧比较整齐, 硼齿结构不太明显。这是由于在 Cathode PEB/C 处理时, 等离子体放电区粒子的轰击作用增加了钢表面的缺陷, 促进了硼、碳原子的快速均匀扩散, 抑制了硼齿的优先生长和楔入钢基体, 从而使硼齿的前端变得平直。由 XRD 和 XPS 等测试分析得知此渗硼层主要由  $\text{Fe}_2\text{B}$  相组成<sup>[41-48]</sup>。Tavakoli 等<sup>[32]</sup>对 St14 钢在 10%~25% 硼砂的电解液中进行阴极 PEB 处理后, 生成的渗硼层也没有出现针状的硼齿结构, 而且通过 XRD 测试分析发现, 渗硼层也主要由  $\text{Fe}_2\text{B}$  相组成。这可能是由于硼砂浓度的升高, 增加了活性硼粒子的浓度和电解液的导电性, 从而使气膜周围的电场更强, 进而



图6 纯钛进行阴极 PEB 处理后表面的纳米晶硼化物形貌图<sup>[38]</sup>Fig.6 Morphological image of nanocrystalline borides on pure titanium after PEB on cathode<sup>[38]</sup>1—Loose layer; 2—Boronizing layer rich in  $\text{Fe}_2\text{B}$  phase;  
3—Transition layer; 4—Q235 steel matrix图7 Q235 低碳钢在 290 V 进行阴极 PEB/C 处理 30 min 后的截面组织图<sup>[41]</sup>Fig.7 SEM image of cross-section of Q235 low carbon steel after 30 min cathode PEB/C at 290 V<sup>[41]</sup>

1—Oxide layer; 2—Boronizing layer; 3—45# steel matrix

图8 45#中碳钢在 850 °C 进行阳极 PEB 的截面组织形貌图<sup>[55]</sup>Fig.8 SEM image of cross-section of 45# medium carbon steel after anode PEB at 850 °C<sup>[55]</sup>

导致活性粒子更容易扩散到金属表面。

图8为Kusmanov等<sup>[55]</sup>对45#中碳钢进行阳极等离子体电解渗硼层 (Anode PEB) 的截面组织图。对比图7可知, Anode PEB 工艺在钢铁表面形成了比较厚的疏松氧化层, 这是阳极和阴极等离子体电解渗硼样品组织的主要差别。该氧化层主要包括  $\text{FeO}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相, 而渗硼层由  $\text{Fe}_2\text{B}$ 、 $\text{FeB}$  和马氏体组成。另外, 由于生成的氧化层均匀覆盖在试样表面, 所以试样表面的粗糙度 ( $R_a$ ) 较低, 在 800 °C 时,  $R_a$  为 0.161  $\mu\text{m}$ ; 在 850 °C 时,  $R_a$  为 0.311  $\mu\text{m}$ <sup>[55]</sup>。而在图7试样 Cathode PEB/C 过程中, 由于弧光放电, 移动的放电火花在更高的电场强度、温度和电压的作用下, 刻蚀渗层表面, 使渗层的粗糙度有更大的提升,  $R_a$  从处理前的 0.168  $\mu\text{m}$  可以增加到 1.547  $\mu\text{m}$ <sup>[41]</sup>。

王彬<sup>[51]</sup>研究了先低碳钢等离子体电解预渗碳, 再等离子体电解硼碳共渗 (PEC+PEB/C) 的复合渗硼方法。先进行 PEC 预渗碳处理, 可以使低碳钢表层相结构在高温下由铁素体转变为奥氏体。由于硼原子在奥氏体点阵中固溶度高于铁素体, 所以对预渗碳处理

过的样品再进行硼碳共渗, 可以提升硼元素在工件中的扩散速度。另外由于在渗硼层与基体之间增加了一个硬度较大的渗碳层, 使渗层硬度梯度平缓, 从而减小了渗硼层的脆性和增强它与基体的结合力。Taheri<sup>[52]</sup>、金小越<sup>[53-54]</sup>和 Kusmanov<sup>[57]</sup>等探索了等离子体电解硼碳氮共渗 (PEB/C/N), 通过同 PEB 和 PEB/C 对比分析得知, 通常 PEB/C/N 比 PEB 和 PEB/C 生成的渗硼层更厚, 渗硼效率更高。

## 4 热传导扩散机制及渗硼层生长模型

### 4.1 热传导

等离子体电解渗硼过程中电极表面附近的总热量  $Q$  主要包含两部分: 第一为电极表面附近由于化学反应而释放的热量; 第二为金属电极由于电流通过而产生的欧姆热量。因此总热量  $Q$  可以近似用公式 (1) 表示<sup>[1]</sup>:

$$Q = \sum \Delta H_i + \Delta UI \quad (1)$$

式中,  $\sum \Delta H_i$  为电极表面附近发生的化学反应的总热函;  $\Delta U$  为电极附近区域升降的电压值。最终, 在等离子体电解过程中, 电极表面附近的总热量  $Q$  被释放, 并被金属电极和电解液所吸收, 以保持热平衡。金属电极和电解液所吸收的热量可以通过公式 (2) 计算得知<sup>[1]</sup>:

$$Q + \alpha(T_s - T_e) = -\lambda_s \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2)$$

式中,  $T_s$  和  $T_e$  分别代表金属电极和电解液的温度;  $\lambda_s$  代表金属基体的热传导系数;  $\alpha$  代表电极-电解液接触界面的热转移系数。

## 4.2 扩散机制

液相等离子体电解渗硼过程中, 渗硼层的形成经历了活性 B 粒子在金属试样表面的吸附、扩散以及 B 与 Fe 的化合三个过程。B 在金属内的扩散过程遵循菲克方程式:

$$I = -D \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_i \text{ 和 } \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( D \frac{\partial c}{\partial t} \right) \quad (3)$$

另外, 等离子体电解的处理温度和时间对渗硼层

生长有重要的影响。传统渗硼工艺 (如粉末渗硼和固体渗硼), 往往通过 5~20 h 的处理后, 硼在 800~1100 °C 间的平均扩散激活能 ( $Q$ ) 达到 200~500 kJ/mol 左右<sup>[24-29]</sup>。Jiang 等<sup>[35]</sup>在 1173 K、150~250 V 条件下, 对 Q235 低碳钢进行 5~15 min 的 PEB 处理, 计算得知硼原子的扩散激活能  $Q$  为 186.17 kJ/mol。如图 9 所示, Wang 等<sup>[45]</sup>在 973~1398 K、280~330 V 条件下, 对 Q235 低碳钢进行 5~30 min 的 PEB/C 处理, 研究发现电压越高, 样品近表面的温度越高, 而硼原子扩散系数和渗硼速率也越大。经  $\ln D-1/T$  线性拟合后, 根据直线斜率计算得到渗硼扩散激活能  $Q$  为 52.83 kJ/mol<sup>[45]</sup>。很明显, 液相等离子体电解渗硼工艺的扩散激活能比传统渗硼工艺低, 渗硼效率高, 渗硼层生成速度快。这主要是由于样品表面气膜被击穿放电后, 等离子体不断地轰击样品表面, 产生了大量空位和位错, 从而提高了硼的扩散速率。

## 4.3 渗硼层生长模型

图 10 为 Q235 低碳钢经过 2、6、30 min PEB/C 处理后, 样品的截面组织形貌<sup>[48]</sup>。结果显示, 2 min PEB/C 样品表层没有明显的渗硼层, 6 min PEB/C 样

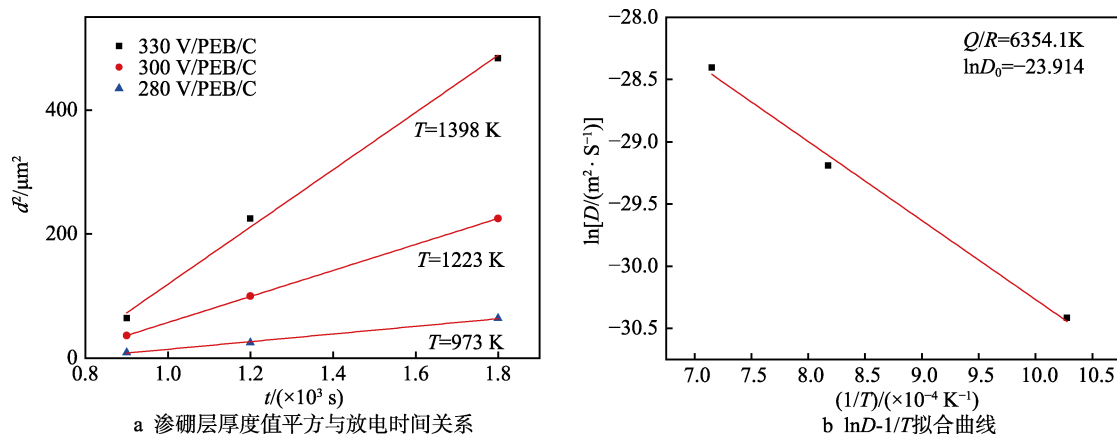
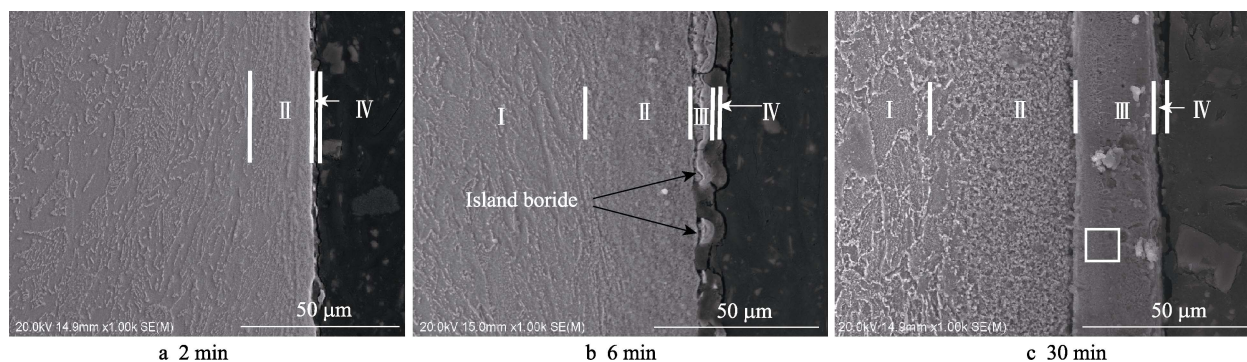


图 9 渗硼层生长动力曲线<sup>[45]</sup>

Fig.9 Boride layer growth kinetics curves: a) evolution of boride layer thickness as a function of boriding time at different voltages; b)  $\ln D$  versus  $1/T$  for PEB/C treatment<sup>[45]</sup>



I—Q235; II—Transition region; III—Boronizing layer rich in  $Fe_3B$  phase; IV—Surface loose layer

图 10 不同时间条件下 PEB/C 共渗样品的横截面组织<sup>[48]</sup>

Fig.10 Cross section microstructure of PEB/C co-infiltration samples at different time<sup>[48]</sup>



品表层生成了一些不均匀的岛状硼化物, 而经过 30 min PEB/C 处理后, 样品表面形成了均匀致密的渗硼层, 厚度达到了 20  $\mu\text{m}$  左右。

图 11 为液相等离子体电解渗硼层的生长示意图<sup>[48]</sup>。在共渗初期, 渗硼层只形成了过渡区和表面疏松层。随着时间增加, 渗硼剂分解产生的活性硼原子在高电压和高电场的作用下, 不断轰击样品表面, 并注入到了基体内部。硼原子与基体内的 Fe 原子发生化合反

应, 形成硼化物晶核, 接着硼化物晶核沿<002>晶向向基体内部方向生长。硼化物晶核向基体内部生长的同时, 也在不断地进行横向生长, 使硼化物逐渐变宽, 进而形成了不规则的岛状硼化物形貌。如图 11c 所示, 随着放电时间的继续增加, 岛状硼化物晶核会慢慢地继续长大, 逐渐成为均匀致密的渗硼层。渗硼层的生长厚度 ( $d$ ) 和渗硼时间 ( $t$ ) 基本满足抛物线规律  $d^2 = Dt$  ( $D$  代表扩散系数)<sup>[16,21]</sup>。

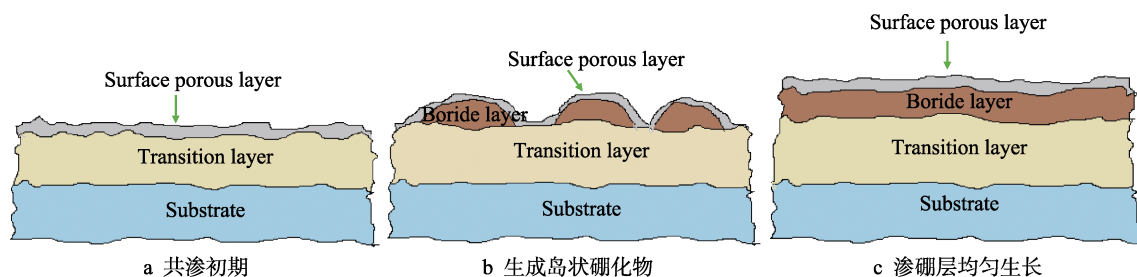


图 11 液相等离子体电解渗硼过程中渗硼层生长示意图<sup>[48]</sup>  
Fig.11 Schematic diagram of boride layer growth during PEB/C process: a) initial stage; b) formation of island-like boride; c) uniform growth of boride layer<sup>[48]</sup>

## 5 渗硼层性能

### 5.1 显微硬度和摩擦磨损性能

等离子体电解渗硼生成的渗硼层具有非常高的显微硬度, 这对提升金属表面抗摩擦磨损性能具有非常重要的作用。Béjar 等<sup>[36]</sup>研究了 4340、4140、1045、3215 和 1020 钢在 PEB 过程中, 不同的电极极性、硼砂浓度和钢成分对渗硼层硬度的影响。结果显示, 4140 钢在 5%硼砂+0.5%NaOH 电解液分别经 Cathode PEB 和 Anode PEB 处理 10 min, Cathode PEB 使渗硼层硬度提升得更大。当硼砂的浓度提升到 10%时, 渗硼层的硬度和厚度都有了明显的提升。同时他们发现, 钢中 Cr 元素会促使活性硼原子扩散到基体中。

渗硼层的显微硬度一般在 1400~2300HV 范围内, 而 Jiang 等人<sup>[35]</sup>在 Q235 低碳钢表面用 Cathode PEB 方法生成的渗硼层硬度仅仅只达到 900HV, 这主要是因为电解液添加了硫酸镍 ( $\text{NiSO}_4$ ), 生成的渗硼层中包含  $\text{FeB}$ 、 $\text{Fe}_2\text{B}$ 、 $\text{Ni}_3\text{B}_4$ 、 $\text{NiB}$  和  $\text{Ni}_2\text{B}$ 。这些硼镍化合物降低了渗硼层的硬度, 但有利于增加渗硼层的厚度和提升它的润滑性能。

如图 12 所示, 在 280~330 V (800~1125  $^{\circ}\text{C}$ ) 条件下对 Q235 低碳钢进行 Cathode PEB/C 处理, 生成的渗硼层显微硬度最高可以达到 1800HV, 而且硬度随着温度的升高而增加<sup>[45]</sup>。当载荷为 5 N 时, 将样品与 GCr15 球对磨, 钢基体的摩擦系数为 0.65, 磨损率为  $1.524 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ , 而 330 V PEB/C 样品的摩擦系数只有 0.16, 磨损率为  $2.56 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ , PEB/C 样品的摩擦系数和磨损率分别是钢基体的 1/4 和 1/59。渗硼层明显降低了 Q235 钢的摩擦系数和磨

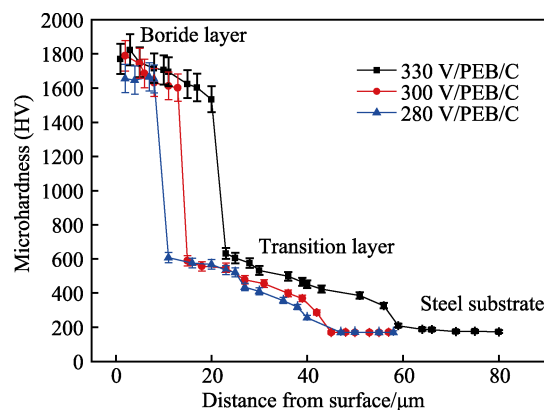


图 12 不同载荷条件下 Q235 钢基体和 PEB/C 渗层与 GCr15 球对磨的摩擦系数和磨损率<sup>[45]</sup>

Fig.12 Friction coefficient and wear rate of friction between Q235 steel matrix and PEB/C permeated layer and GCr15 ball under different loading conditions<sup>[45]</sup>

损率, 提高了它的耐磨性能。

金小越等人<sup>[53-54]</sup>对纯铁进行 Cathode PEB/C/N 处理 1 h 后, 渗硼层和过渡层厚度分别达到 26  $\mu\text{m}$  和 34  $\mu\text{m}$ , 渗硼层最高硬度可以达到 2318HV, 而且 PEB/C/N 大幅度降低了纯铁的摩擦系数和磨损率, 显著提高了它的耐磨性能。

通常 Cathode PEB 的渗层表面所含有的氧化层非常薄, 对渗硼层的机械性能影响不是很大。而经过阳极等离子体电解渗硼处理后的样品表面会生成比较厚的氧化层, 而氧化层厚度与温度有很大的关系。如图 13 所示, 在 800~900  $^{\circ}\text{C}$  下对 45#中碳钢进行 Anode PEB 处理。结果显示, 随着温度的升高, 渗硼层硬度和厚度都有所下降。推断是由于温度的增加导致了氧化层厚度的增加, 这样就阻碍了活性 B 原子在 Anode



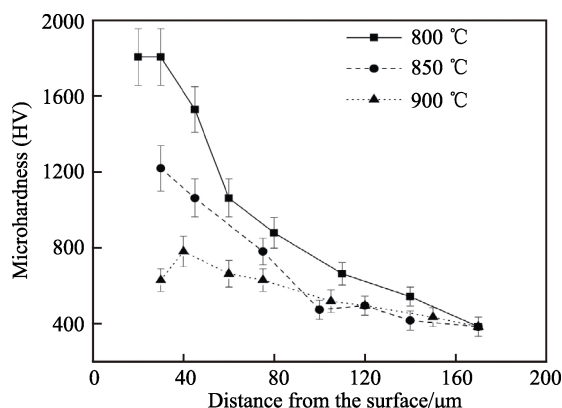


图 13 不同温度条件下 45 钢基体和阳极 PEB 样品渗层的显微硬度分布<sup>[55]</sup>

Fig.13 Microhardness distribution of penetrated layer on 45 steel substrate and anode PEB Sample at different temperatures<sup>[55]</sup>

PEB 过程中的扩散<sup>[55]</sup>。所以对于阳极等离子电解渗硼工艺来讲,要将温度控制在一个合适的水平才能获得更高的渗层性能。

## 5.2 耐腐蚀性能

Taheri<sup>[33]</sup>和 Alavi<sup>[34]</sup>等对 AISI H13 模具钢进行 Cathode PEB 处理,通过极化曲线评估渗硼样品的腐蚀行为。结果显示,阴极 PEB 样品的腐蚀电位高于 AISI H13 钢基体,腐蚀电流也比 AISI H13 钢基体有明显的下降,表明经过 PEB 处理的样品比 AISI H13 钢基体的耐腐蚀性能有较大的提升。王彬等人<sup>[41-42]</sup>采用动电位极化和电化学阻抗方法评估不同条件下,PEB/C 处理的 Q235 低碳钢的腐蚀行为,如图 14 所示。随着阴极 PEB 处理时间的增加,由于渗硼层厚度增加,样品的容抗弧半径也随之增加,渗层样品的耐腐蚀性能越好<sup>[42]</sup>。

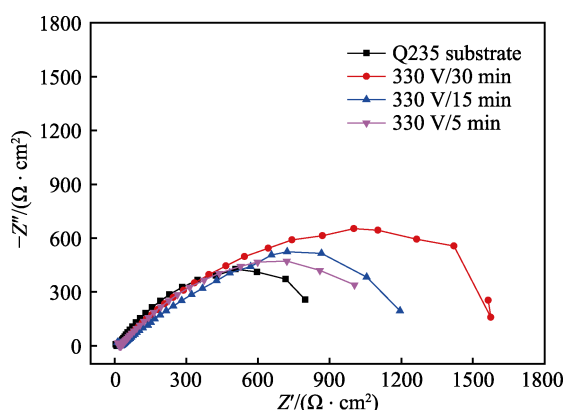


图 14 Q235 低碳钢和不同时间阴极 PEB/C 样品的电化学阻抗谱<sup>[42]</sup>

Fig.14 EIS plots of the Q235 steel and cathode PEB/C samples for different time<sup>[42]</sup>

李奇辉等<sup>[37]</sup>对 AZ91D 镁合金进行 5 min 的 Cathode PEB 处理,腐蚀电压由 -1.563 V 升高至

-1.503 V, 腐蚀电流降低,极化电阻由 172 Ω 增加到 664 Ω,试样表面的耐蚀性得到提高,但生成的渗硼层硬度不太高 (82.04HV),表明还没有真正形成渗硼层。

Aliev 等<sup>[38]</sup>在不同频率和占空比条件下,对纯钛进行 Cathode PEB 处理,生成的渗硼层也呈现出更低的腐蚀速率和更高的极化电阻,比纯钛基体呈现出更高的耐蚀性。

## 6 结语

通过等离子体电解渗硼工艺,得到的渗硼层硬度可以达到 1800HV 左右,比渗碳、渗氮层硬度高得多,从而明显提升了金属工件的耐磨损性能,同时渗硼层还有较好的耐蚀性。等离子体电解渗硼技术可以尽量避免传统的渗硼工艺设备要求高、能耗大、渗硼效率低和渗硼剂污染较大等问题,同时会明显降低硼扩散到基体的激活能,提升渗硼效率。因此,等离子体电解渗硼工艺是一项有应用前景的表面强化技术。

对等离子体电解渗硼的研究,未来可以从以下几个方面探索:

1) 等离子电解渗硼基础理论的完善和补充。从反应机理的角度建立等离子体电解渗硼可靠的生长模型,并指导渗硼工艺参数选择。另外渗硼过程电流密度大、工件加工面积较小、工艺重复性还需要完善,具体零部件的应用还需要进一步探索,同时对钢铁材料以外的其他金属渗硼工艺及机理仍需要深入研究。

2) 多元渗硼研究。目前等离子体电解渗技术大部分集中在 PEC、PEN 和 PEC/N 的研究,而对等离子体电解渗硼,尤其多元渗硼还需要深入研究,从多方面探讨多元渗硼机理和工艺优化。

3) 稀土对等离子体电解渗硼催化机制的研究。稀土元素具有特殊的电子结构,分析稀土和 B、C、N 等活性元素在等离子体放电区的形成过程及它们在钢铁基体内的扩散规律,对稀土在金属表面渗硼领域的进一步应用具有重要意义。

4) 阳极等离子体电解渗硼技术的研究。目前等离子体电解渗技术侧重于阴极等离子体电解渗技术,而阳极等离子体电解渗硼层的性能对温度等参数更加敏感,对相关机理和工艺还需要进一步探讨。另外,弄清阳极和阴极等离子体渗硼机理差异,对于理解液相等离子体电解机理有重要价值,值得进一步探索。

## 参考文献:

- [1] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering[J]. Surface & coatings technology, 1999, 122: 73-93.
- [2] 魏同波, 田军. 液相等离子体电沉积表面处理技术[J].

- 材料科学与工程学报, 2003, 21(3): 450-455.
- WEI Tong-bo, TIAN Jun. Technique of surface modification by plasma electrolysis deposition method[J]. Journal of materials science & engineering, 2003, 21(3): 450-455.
- [3] 聂学渊. 快速表面改性技术研究[J]. 金属热处理, 1997, 22(3): 19-22.
- NIE Xue-yuan. Study of the rapid surface modification technology[J]. Heat treatment of metals, 1997, 22(3): 19-22.
- [4] 薛文斌, 邓志威, 来永春, 等. 有色金属表面微弧氧化技术评述[J]. 金属热处理, 2000, 25(1): 1-3.
- XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Yong-chun, et al. Review of microarc oxidation technique on surface of non-ferrous metals[J]. Heat treatment of metals, 2000, 25(1): 1-3.
- [5] YAO Z, JIANG Z, WU X, et al. Effects of ceramic cating by micro-plasma oxidation on the corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy[J]. Surface & coatings technology, 2005, 200: 2445-2450.
- [6] 蒋百灵, 张先锋, 朱静. 铝、镁合金微弧氧化技术研究现状和产业化前景[J]. 金属热处理, 2004, 29(1): 23-29.
- JIANG Bai-ling, ZANG Xian-feng, ZHU Jing. Study situation and industrial prospect on micro-arc oxidation of aluminum and magnesium alloys[J]. Heat treatment of metals, 2004, 29(1): 23-29.
- [7] 王亚明, 邹永纯, 王树棋, 等. 金属微弧氧化功能陶瓷涂层设计制备与使役性能研究进展[J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 20-45.
- WANG Ya-ming, ZOU Yong-chun, WANG Shu-qi, et al. Design, fabrication and performance of multifunctional ceramic coatings formed by microarc oxidation on metals: A critical review[J]. China surface engineering, 2018, 31(4): 20-45.
- [8] 李杰, 沈德久, 王玉林, 等. 液相等离子体电解渗透技术[J]. 金属热处理, 2005, 30(9): 64-67.
- LI Jie, SHEN De-jiu, WANG Yu-lin, et al. Plasma electrolytic saturation technique in solution[J]. Heat treatment of metals, 2005, 30(9): 64-67.
- [9] TAHERI P, DEGHANIAN C. A phenomenological model of nanocrystalline coating production using the plasma electrolytic saturation(pes)technique[J]. Scientia iranica: Transaction B-mechanical engineering, 2009, 16(1): 87-91.
- [10] TARAKCI M, KORKMAZ K, GENCER Y, et al. Plasma electrolytic surface carburizing and hardening of pure iron[J]. Surface & coatings technology, 2005, 199(2-3): 205-212.
- [11] CAVUSLU F, USTA M. Kinetics and mechanical study of plasma electrolytic carburizing for pure iron[J]. Applied surface science, 2011, 257(9): 4014-4020.
- [12] 薛文斌, 金乾, 刘润, 等. 甘油浓度对不锈钢表面液相等离子体电解渗透过程的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 882-887.
- XUE Wen-bin, JIN Qian, LIU Run, et al. Influence of glycerin concentration on plasma electrolytic saturation process of stainless steel surface[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2013, 23(3): 882-887.
- [13] WU J, LIU R, XUE W B, et al. Analyses of quenching process during turn-off of plasma electrolytic carburizing on carbon steel[J]. Applied surface science, 2014, 316: 102-107.
- [14] NIE X, WANG L, YAO Z C, et al. Sliding wear behavior of electrolytic plasma nitrided cast iron and steel[J]. Surface & coatings technology, 2005, 200(5-6): 1745-1750.
- [15] 田占军, 李杰, 沈德久, 等. 液相等离子体电解渗碳、渗氮及其碳氮共渗技术[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(2): 53-55.
- TIAN Zhan-jun, LI jie, SHEN De-jiu, et al. Liquid phase plasma electrolytic carburizing, nitriding, carbonitriding technique[J]. Electroplating & finishing, 2006, 25(2): 53-55.
- [16] 李杰, 沈德久, 王玉林, 等. 液相等离子体电解碳氮共渗形成条件的初步探索[J]. 中国表面工程, 2005, 18(4): 31-33.
- LI Jie, SHEN De-jiu, WANG Yu-lin, et al. Research on the formation conditions of plasma electrolytic carbonitriding in liquid[J]. China surface engineering, 2005, 18(4): 31-33.
- [17] YEROKHIN A L, LEYLAND A, TSOTSOS C, et al. Duplex surface treatments combining plasma electrolytic nitrocarburising and plasma-immersion ion-assisted deposition[J]. Surface & coatings technology, 2001, 142: 1129-1136.
- [18] SHEN D J, WANG Y L, NASH P, et al. A novel method of surface modification for steel by plasma electrolysis carbonitriding[J]. Materials science and engineering: A, 2007, 458(1-2): 240-243.
- [19] NIE X, TSOTSOS C, WILSON A, et al. Characteristics of a plasma electrolytic nitrocarburising treatment for stainless steels[J]. Surface & coatings technology, 2001, 139(2-3): 135-142.
- [20] TAHERI P, DEGHANIAN C. Wear and corrosion properties of nanocrystalline coatings on stainless steel produced by plasma electrolytic nitrocarburizing[J]. International journal of materials research, 2008, 99(1): 92-100.
- [21] MOFIDI S H H, SABOUR A, SHAHRABI T, et al. Characteristics of nanocrystalline compound layer of electroplated hard chromium coatings after pulsed plasma electrolytic nitrocarburizing[J]. International journal of modern physics B, 2008, 22(18-19): 2995-3004.
- [22] KEDDAM M, KULKA M, MAKUCH N, et al. A kinetic model for estimating the boron activation energies in the

- FeB and Fe<sub>2</sub>B layers during the gas-boriding of armco iron: Effect of boride incubation times[J]. *Applied surface science*, 2014, 298: 155-163.
- [23] KULKA M, MAKUCH N, PERTEK A, et al. Simulation of the growth kinetics of boride layers formed on Fe during gas boriding in H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub> atmosphere[J]. *Journal of solid state chemistry*, 2013, 199: 196-203.
- [24] GENEL K. Boriding kinetics of H13 steel[J]. *Vacuum*, 2006, 80: 451-457.
- [25] YU L G, CHEN X J, KHOR K A, et al. FeB/Fe<sub>2</sub>B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics[J]. *Acta materialia*, 2005, 53(8): 2361-2368.
- [26] UEDA N, MIZUKOSHI T, DEMIZU K, et al. Boriding of nickel by the powder-pack method[J]. *Surface & coatings technology*, 2000, 126: 25-30.
- [27] XIE F, SUN L, CHENG J. Alternating current field assisted pack boriding to Fe<sub>2</sub>B coating[J]. *Surface engineering*, 2013, 29(3): 240-243.
- [28] SISTA V, KAHVECIOGLU O, ERYILMAZ O L, et al. Electrochemical boriding and characterization of AISI D2 tool steel[J]. *Thin solid films*, 2011, 520(5): 1582-1588.
- [29] BARTSCH K, LEONHARDT A. Formation of iron boride layers on steel by DC. -plasma boriding and deposition processes[J]. *Surface & coatings technology*, 1999, 116: 386-390.
- [30] YOON J H, JEE Y K, LEE S Y. Plasma paste boronizing treatment of the stainless steel AISI 304[J]. *Surface & coatings technology*, 1999, 112(1-3): 71-75.
- [31] MELETIS E I, NIE X, WANG F L, et al. Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of steel surfaces[J]. *Surface & coatings technology*, 2002, 150: 246-256.
- [32] TAVAKOLI H, MOUSAVI K S M, RASOOLI F, et al. Electrochemical and physical characteristics of the steel treated by plasma-electrolysis boronizing[J]. *Surface & coatings technology*, 2015, 276: 529-533.
- [33] TAHERI P, DEHGHANIAN C, ALIOFKHAZRAEI M, et al. Evaluation of nanocrystalline microstructure, abrasion, and corrosion properties of carbon steel treated by plasma electrolytic boriding[J]. *Plasma processes and polymers*, 2007, 4(1), 711-716.
- [34] ALAVI S H, DEHGHANIAN C, TAHERI P. Investigation of corrosion behaviour of carbon steel coated by pulsed plasma electrolytic boronising technique in 3.5% NaCl aqueous solution[J]. *Surface engineering*, 2011, 27(7): 509-514.
- [35] JIANG Y F, BAO Y F, WANG M. Kinetic analysis of additive on plasma electrolytic boriding[J]. *Coatings*, 2017, 61(7): 1-9.
- [36] BÉJAR M A, HENRIQUEZ R. Surface hardening of steel by plasma-electrolysis boronizing[J]. *Materials & design*, 2009, 30(5): 1726-1728.
- [37] 李奇辉, 樊斌锋, 王文科. 镁合金液相等离子体电解渗硼技术的研究[J]. *电镀与精饰*, 2013, 35(10): 36-38.
- LI Qi-hui, FAN Bin-feng, WANG Wen-ke. Research on the technique of plasma electrolysis boronizing of magnesium alloy[J]. *Plating and finishing*, 2013, 35(10): 36-38.
- [38] ALIEV M K H, SABOOR A. Pulsed nanocrystalline plasma electrolytic boriding as a novel method for corrosion protection of CP-Ti (Part 1: Different frequency and duty cycle)[J]. *Bulletin of materials science*, 2007, 30(6): 601-605.
- [39] ALIOFKHAZRAEI M, HASSANZADEH-TABRIZI S A, ROUHAGHDAM A S, et al. Nanocrystalline ceramic coating on g-TiAl by bipolar plasma electrolysis (effect of frequency, time and cathodic/anodic duty cycle)[J]. *Ceramics international*, 2009, 35: 2053-2059.
- [40] ALIOFKHAZRAEI M, ROUHAGHDAM A S, HEYDARZADEH A, et al. Nanostructured layer formed on CP-Ti by plasma electrolysis (effect of voltage and duty cycle of cathodic/anodic direction)[J]. *Materials chemistry and physics*, 2009, 113: 607-612.
- [41] WANG B, XUE W B, WU J, et al. Characterization of surface hardened layers on Q235 low-carbon steel treated by plasma electrolytic borocarburing[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2013, 578: 162-169.
- [42] WANG B, XUE W B, WU Z L, et al. Influence of discharge time on properties of plasma electrolytic borocarbured layers on Q235 low-carbon steel[J]. *Materials chemistry and physics*, 2015, 168: 10-17.
- [43] WANG B, WU J, ZHANG Y F, et al. High-temperature oxidation of Q235 low-carbon steel treated by plasma electrolytic borocarburing[J]. *Surface & coatings technology*, 2015, 269: 302-307.
- [44] WANG B, JIN X Y, XUE W B, et al. High temperature tribological behaviors of plasma electrolytic borocarbured Q235 low-carbon steel[J]. *Surface & coatings technology*, 2013, 232: 142-149.
- [45] WANG B, WU J, JIN X Y, et al. Fabrication and characterization of plasma electrolytic borocarbured layers on Q235 low-carbon steel at different discharge voltages[J]. *Surface review and letters*, 2016, 24(6): 1750088.
- [46] 王彬, 薛文斌, 金小越, 等. Q235 低碳钢等离子体电解硼碳共渗处理及性能分析[J]. *材料工程*, 2014(6): 28-39.
- WANG B, XUE W B, JIN X Y, et al. Plasma electrolytic borocarburing treatment on Q235 low carbon steel and its properties[J]. *Journal of materials engineering*, 2014 (6): 28-39.
- [47] 王彬, 薛文斌, 吴杰, 等. Q235 低碳钢液相等离子体电解硼碳共渗层摩擦磨损性能[J]. *材料热处理学报*,

- 2014, 35(2): 143-150.
- WANG B, XUE W B, WU J, et al. Friction and wear properties of plasma electrolytic borocarbured Q235 low-carbon steel[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(2): 143-150.
- [48] 王彬, 薛文斌, 陈琳, 等. 低碳钢液相等离子体电解硼碳共渗层生长特性研究[J]. 材料导报, 2017, 31(14): 67-71.
- WANG B, XUE W B, CHEN L, et al. Growth mechanism of boride layer formed via plasma electrolytic borocarburing on surface of low-carbon steel[J]. Materials review, 2017, 31(14): 67-71.
- [49] LIU R, WANG B, WU J, et al. Spectroscopic investigation of plasma electrolytic borocarburing on Q235 Low-carbon Steel[J]. Applied surface science, 2014, 321: 348-352.
- [50] 刘润, 周颖, 李伟, 等. 电压对 Q235 钢等离子体电解硼碳共渗中光谱特性的影响[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(6): 198-203.
- LIU R, ZHOU Y, LI W, et al. Influence of voltage on spectroscopic properties of Q235 steel during plasma electrolytic borocarburing[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2016, 37(6): 198-203.
- [51] WANG B, XUE W B, JIN X Y, et al. Combined treatment plasma electrolytic carburizing and borocarburing on Q235 low-carbon steel[J]. Materials chemistry and physics, 2019, 221: 232-238.
- [52] TAHERI P, DEHGANIAN C, ALIOFKHAZRAEI M, et al. Nanocrystalline structure produced by complex surface treatments: Plasma electrolytic nitrocarburing, boronitriding, borocarburing and borocarbonitriding[J]. Plasma processes and polymers, 2007(4): 721-727.
- [53] JIN X Y, WU J, WANG B, et al. Effect of discharge time on plasma electrolytic borocarbonitriding of pure iron[J]. Surface review and letters, 2016, 24(2): 1750016.
- [54] 金小越, 吴杰, 杨璇, 等. 槽电压对纯铁表面液相等离子体电解硼碳氮三元共渗层摩擦磨损性能的影响[J]. 材料工程, 2017, 45(4): 58-64.
- JIN X Y, WU J, YANG X, et al. Influence of bath voltages on wear performance of plasma electrolytic borocarbonitriding layer on pure iron[J]. Journal of materials engineering, 2017, 45(4): 58-64.
- [55] KUSMANOV S A, SILKIN S A, SMIRNOV A A, et al. Possibilities of increasing wear resistance of steel surface by plasma electrolytic treatment[J]. Wear, 2017, 386-387: 239-246.
- [56] KUSMANOV S A, TAMBOVSKIY I V, SEVOSTYANOVA V S, et al. Anode plasma electrolytic boriding of medium carbon steel[J]. Surface & coatings technology, 2016, 291: 334-341.
- [57] KUSMANOV S A, TAMBOVSKIY I V, NAUMOV A R, et al. Anode plasma electrolytic boronitrocarburing of low-carbon steel[J]. Surface engineering and applied electrochemistry, 2015, 51(5): 462-467.
- [58] KELLOGG H H. Anode effect in the aqueous electrolyses[J]. Journal of the electrochemical society, 1950, 97(4): 133-142.
- [59] SENGUPTA S K, SINGH O P. Contact glow discharge electrolysis: A study of its onset and location[J]. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1991, 301(1-2): 189-197.
- [60] MECUSON F, CZERWIEC T, BELMONTE T, et al. Diagnostics of an electrolytic microarc process for aluminium alloy oxidation[J]. Surface & coatings technology, 2005(200): 804-808.
- [61] HUSSEIN R O, NIE X, NORTHWOOD D O, et al. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2010, 43(10): 105203.
- [62] LIU R, WU J, XUE W B, et al. Discharge behaviors during plasma electrolytic oxidation on aluminum alloy[J]. Materials chemistry and physics, 2014, 148(1-2): 284-292.
- [63] WANG L, FU W, WANG S, et al. Plasma electrolytic oxidation coatings in KOH electrolyte and its discharge characteristics[J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 594: 27-31.
- [64] ANOOSHEHPOUR F, TURGEON S, CLOUTIERA M, et al. Optical emission spectroscopy as a process-monitoring tool in plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous carbon coatings multivariate statistical modelling[J]. Thin solid films, 2018, 649: 106-114.
- [65] WU J, LIU R, XUE W B. Analyses of quenching process during turn-off of plasma electrolytic carburizing on carbon steel[J]. Applied surface science, 2014, 316: 102-107.
- [66] KIM Y M, KIM J U, HAN J G. Investigation on the pulsed DC plasma nitriding with optical emission spectroscopy[J]. Surface & coatings technology, 2002, 151-152: 227-232.
- [67] KLAPKIV M. State of an electrolytic plasma in the process of synthesis of oxides based on aluminium[J]. Materials science, 1995, 314: 494-499.