

纯钛 TA1 和钛合金 TC4 表面固体渗硼

李风华, 董梦格, 王丽娜, 樊占国

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用固体粉末法分别对基体组织为 α -Ti 的 TA1 和基体组织为 $(\alpha + \beta)$ -Ti 的 TC4 钛合金表面进行了渗硼, 在偏光显微镜和扫描电镜 (SEM) 下观察了渗层的形貌, 用 X 射线衍射 (XRD) 分析了渗层的物相组成. 实验结果表明, 渗硼温度在 850 ~ 1 000 °C 范围内, TA1 表面渗层为平行于基体表面的多层结构, 为 Ti_3O 相和 TiB 相; 当渗硼温度高于 920 °C 时 TiB 为主要组成并出现了 TiB_2 相, 且硼钛化合物的含量随温度升高而增加. 当渗硼温度低于 1 000 °C 时, TC4 表面渗层为 Ti_3O 相和 TiB 相, 在渗硼温度高于 1 000 °C 时, 渗层为 $\text{TiB}_2 + \text{TiB}$ 晶须结构. 渗硼温度高于 1 000 °C 是 TA1 和 TC4 表面形成硼钛化合物的充分条件.

关 键 词: 纯钛 TA1; 钛合金 TC4; 硼钛化合物; 固体渗硼; 扩散机理

中图分类号: TG 156.8

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)09-1284-05

Solid Boronizing on the Surface of Pure Titanium TA1 and Titanium Alloy TC4

LI Feng-hua, DONG Meng-ge, WANG Li-na, FAN Zhan-guo

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Feng-hua, E-mail: lifh@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The solid powder boronizing, on the surface of titanium alloys with matrix structure α -Ti of TA1 and $(\alpha + \beta)$ -Ti of TC4, was investigated. The morphology of boride layer was observed by polarizing microscope and scanning electron microscope (SEM). The phase composition of boride layer was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The results show that when boronizing temperature is in the range of 850 ~ 1 000 °C, diffusion layers on TA1 in a multilayer structure are paralleled to the surface of the substrate, which composes of Ti_3O and TiB phases. When the temperature is higher than 920 °C, TiB becomes the major component in the diffusion layer with TiB_2 , and the content of titanium borides increases with temperature. When the temperature is lower than 1 000 °C, Ti_3O and TiB are the major components of the layer on TC4. When it is higher than 1 000 °C, the layer is TiB_2 and TiB whisker. Boronizing temperature above 1 000 °C is the sufficient condition for the formation of titanium borides.

Key words: pure titanium TA1; titanium alloy TC4; titanium boride; solid boronizing; diffusion kinetics

钛及其合金因密度小、比强度高、耐腐蚀性强、无磁性、生物相容性好等优点, 被广泛应用于航空航天、石油化工、冶金、生物医学等领域. 然而, 钛及其合金的表面硬度低、摩擦系数高, 极易形成黏着磨损及接触疲劳裂纹, 严重限制了其应用范围.

渗硼是提高钛及其合金表面耐磨性较经济而有效的手段之一. 目前已获知的国内外钛及其合金表面渗硼的研究起步较晚. 渗硼方法有多

种, 如固体粉末法^[1~6]、等离子辅助法^[7]、流化床法^[8~10]等. 其中固体粉末法因为具有工艺简单、可控度高、渗层致密度高、与底材结合强度高和沿厚度方向分布均匀等优势得到较多的应用. 本课题组采用硼稀土固体粉末共渗技术^[11]在提高 TC4 的表面性能上也取得了显著成效: 钛合金表面硬度从原来的 330 ~ 350 $\text{HV}_{0.01}$ 提高到表层 TiB_2 - 3 300 ~ 内层 TiB - 1 800 $\text{HV}_{0.01}$, 摩擦系数

降低 2 倍以上^[12]。

文献表明,在 TC4 表面渗硼层一般为 $\text{TiB}_2 + \text{TiB}$ 双层结构,而纯 Ti 表面渗硼层可能为单层的 TiB 或 $\text{TiB}_2 + \text{TiB}$ 双层结构,说明渗硼层的相组成与基体组成、渗硼剂组成、渗硼温度等条件有着密切的关系. 本文不采用保护气氛,在空气中对基体组织为 $\alpha - \text{Ti}$ 的 TA1 和基体组织为 $(\alpha + \beta) - \text{Ti}$ 的 TC4 钛合金表面进行渗硼,研究基体组织和渗硼温度对渗硼层组成的影响。

1 实验材料和实验方法

实验所选用的钛基体材料牌号为 TA1 和 TC4. TA1 不含合金元素(如 α 相稳定元素 Al 和 β 稳定元素 V),主要杂质含量为(质量分数,%) Fe 0.25, C 0.10, N 0.03, H 0.015, O 0.20. α 型钛合金热加工困难, $\alpha \rightarrow \beta$ 相起始转变温度约为 882 $^{\circ}\text{C}$,完全转变温度为 913 $^{\circ}\text{C}$ ^[13]. TC4 含有合金元素 Al 和 V,主要元素与杂质含量为(质量分数,%) Al 5.5, V 4.0, Fe 0.3, C 0.10, N 0.03, H 0.015, O 0.20. $\alpha + \beta$ 型钛合金具有较高的强度和较好的成型性,能进行各种热加工, $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ 相的转变温度 995 $^{\circ}\text{C}$ ^[14]. 将基体材料加工成尺寸为 20 mm \times 20 mm \times 7 mm. 在渗硼前基片经过化学

除油—不同号砂纸打磨—丙酮超声清洗—去离子水超声清洗的一系列预处理. 其中化学除油是采用金属洗净剂碱性溶液,加热至 60 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$ 浸泡除油 1 ~ 3 h,水洗后进行砂纸打磨,抛光. 将经预处理的样品填埋在刚玉坩埚内的渗硼剂中,其中供硼剂为碳化硼,放置在马弗炉内,分别升温至 β 相的转变温度附近范围内,其中 TA1 为 850 ~ 1 000 $^{\circ}\text{C}$, TC4 为 900 ~ 1 100 $^{\circ}\text{C}$,保温时间 5 h 后取出空冷。

将渗硼后的样品表面清理干净,并对其横截面进行以下后处理:不同型号的砂纸打磨—水洗—表面抛光—金相腐蚀. 腐蚀液由 5% $\text{HF} + \text{HNO}_3 + 85\%$ 水组成,尽量避免对组织的过腐蚀,然后流水冲洗、吹干。

对每个样品的渗层面进行 XRD 衍射分析其渗层的物相组成,对样品进行偏光显微镜的观察得到相应的组织形貌并测定渗层厚度,对部分样品进行 SEM 分析,观察其渗层面的组织形貌并得到厚度。

2 结果与讨论

2.1 TA1 表面渗硼层

在温度分别为 850, 880, 900, 920, 950, 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时,保温 5 h 处理后得到的渗后 TA1 截面的偏光显微镜照片如图 1 所示。

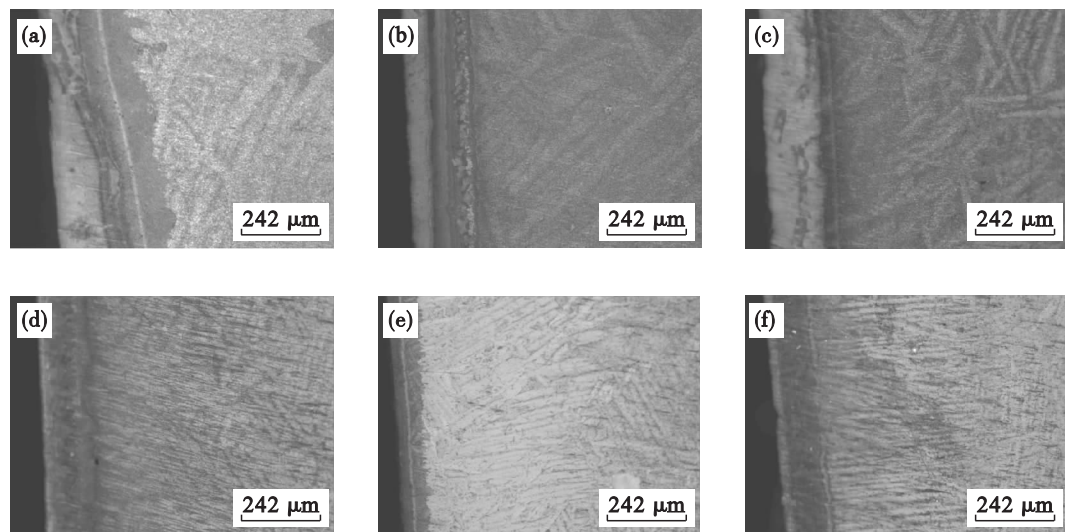


图 1 不同温度渗硼后 TA1 截面的偏光显微镜照片
Fig. 1 Polarizing microscope photos of TA1 borided at different temperatures
(a)—850 $^{\circ}\text{C}$; (b)—880 $^{\circ}\text{C}$; (c)—900 $^{\circ}\text{C}$; (d)—920 $^{\circ}\text{C}$; (e)—950 $^{\circ}\text{C}$; (f)—1 000 $^{\circ}\text{C}$.

从图 1 可以看出,所有经过渗硼后的 TA1 样品表面最外层存在着一层亮白层,同时还存在着与之平行的 2 ~ 3 层黑色渗层,生长前沿平坦. 渗层的总体厚度(100 ~ 200 μm),随着热处理温度的升高而变薄,在 950 $^{\circ}\text{C}$ 变得最小,而当温度继续

升至 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 后,黑色渗层开始变厚. 与黑色渗层临近的基体组织为交织的白色针状集束,是从 β 相区冷却下来形成的 α 相转变产物,且随着温度的升高,白色针状组织越来越致密且纤细. 由于 TA1 的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相起始转变温度约为 882 $^{\circ}\text{C}$,完全转

变温度为 913 ℃,图 1 中温度高于 920 ℃ 的白色集束的密度相对于 900 ℃ 以下更加致密.

该白色层为 TA1 样品的 α 污染层,它在渗前基体表面已经存在,如图 2 所示. 即使对 TA1 进行了 240[#] ~ 2 000[#] 号砂纸的磨抛和清洗多重工艺,其表面仍存在着一层附着物. 这是由于纯钛 (α -Ti) 在热加工过程中,空气中氧、氮、碳元素会在材料表面富集和扩散,形成一层白亮的表面 α 污染层^[15].

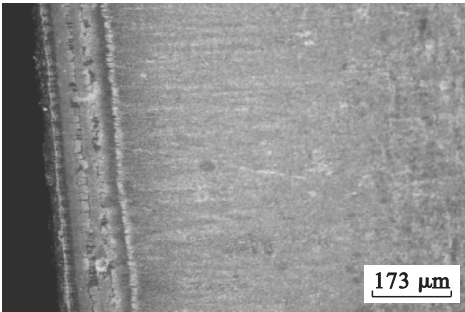


图 2 预处理后 TA1 截面的偏光显微镜照片
Fig. 2 Polarizing microscope photo of TA1 matrix

对不同热处理温度下 TA1 样品的渗层面进行 XRD 物相分析,结果如图 3 所示.

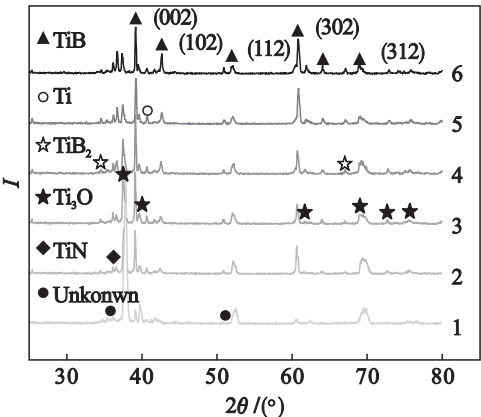


图 3 不同温度渗硼后 TA1 渗层的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of diffusion layers boronized at different temperatures
1—850 ℃; 2—880 ℃; 3—900 ℃; 4—920 ℃; 5—950 ℃; 6—1 000 ℃.

从图 3 可以看出,TA1 经不同温度渗硼处理后得到渗层的物相主要由 TiB ($2\theta = 39.2^\circ$) 和 Ti_3O ($2\theta = 37.6^\circ$) 相组成. 其中当温度较低小于 920 ℃ 时,渗层以 Ti_3O 为主;当温度高于 920 ℃ 时,TiB(002) 晶面的衍射峰强度最高,且随着温度的升高,TiB(002) 的峰强与 Ti_3O 最高峰强的比值增加,说明 TA1 表面的氧化物逐渐被 B_4C 还原,形成 TiB,其中的氧以 CO 形式释放出去. 在

温度高于 920 ℃ 时,渗层中开始出现 TiB_2 相. 在所有渗层中都存在少量的 TiN 相,且随着温度的增加,峰强逐渐增加. 说明渗硼剂 B_4C 颗粒中残留有的部分空气 (78% N_2) 在高温下也渗入基体表面.

本实验中纯钛渗层是由 4 个不同层组成的,层与层之间有明显的界线且都是平行的,并没有出现 Tikekar 等^[13,16] 在纯钛表面所得到的 $\text{TiB}_2 + \text{TiB}$ 晶须双层结构. 这可能与渗硼剂成分差异有关. Tikekar 等采用的渗硼剂以非晶态的硼粉为供硼剂、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 为填充剂,并加上活化剂,而本文的渗硼剂以碳化硼为主要硼源.

比较渗前 (图 2 最右侧) 与不同温度 850, 880, 900, 920, 950, 1 000 ℃ 渗后 TA1 基体的组织结构,可以看出,渗前 TA1 基体的组织内部主要为均匀分布等轴 α 相,经 850 ℃ 渗后 TA1 基体的组织开始出现少量 β 转变的针状 α 相;温度升至 880 ℃ 后,针状 α 相变得粗大,并沿一定方向簇集在一起;升至 900 ℃ 后,簇集的针状物竞争生长,在同样的空间内因密度的增加而变细;在 920 ℃,针状物为交织的网蓝状结构,当温度高于 920 ℃ 时针状物聚集长大.

2.2 TC4 表面渗硼层

对渗后的 TC4 样品进行后处理,得到的不同温度渗层表面的 XRD 物相分析结果如图 4 所示.

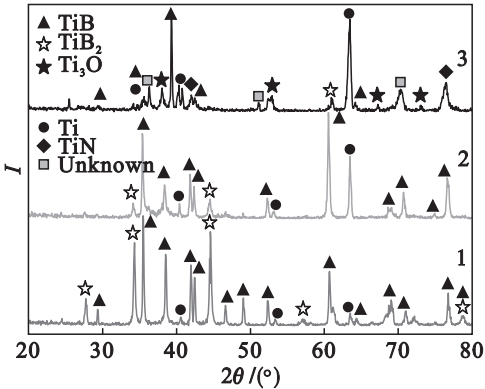


图 4 不同温度下 TC4 渗硼层的 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of boride layers on TC4 at different temperatures
1—1 100 ℃; 2—1 000 ℃; 3—900 ℃.

从图 4 中可以看出,TC4 经低于 1 000 ℃ 温度渗硼处理后渗层的物相主要由 TiB 和 Ti_3O 相组成,还含有少量的 TiN 和 TiB_2 相,而 TC4 经高于 1 000 ℃ 温度渗硼处理后渗层的物相完全是由 TiB 和 TiB_2 双硼钛化物组成. 当低于 1 000 ℃ 时,渗层中是以 Ti_3O 为主,说明低温时,没有足够多的活性 B 原子释放出来,而当温度达到 1 100 ℃ 时,渗层完全为硼钛化物并以 TiB 为主,说明在高

温条件下基体表面的氧化钛被渗硼剂还原,形成硼钛化物 TiB ,并随着活性 B 原子的增加, TiB 与 $[\text{B}]$ 进一步反应生成 TiB_2 相.

图 5a 为 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下 TC4 表面渗硼得到的渗层形貌.可以看出,渗层是连续且致密的,渗层中存在与基体表面平行的 TiB_2 和晶须状的 TiB 层(约 $12\text{ }\mu\text{m}$),且晶须相对粗大.在深入基体、接近过渡层的位置存在着孤立的或颗粒状的 TiB 晶须.文献[17]研究了 $\text{Fe}-10\%\text{Cr}$ 与 B 界面处硼化物的形成过程,发现在渗硼剂缺失的情况下,对渗硼后的 $\text{Fe}-\text{Cr}$ 样品退火会导致 FeB 消失,而 Fe_2B 晶须则解体成单独的晶粒.本实验中独立 TiB 晶粒的出现可能是由于 $[\text{B}]$ 原子在通过 TiB_2 与 TiB 的扩散过程中受到阻力,使得 $[\text{B}]$ 供给不足,导致接近 TC4 基体的部分 TiB 晶须解体. Tikekar 等^[18]认为,由于 B 在 Ti 中固溶度有限,在渗硼温度下 B 原子向 Ti 基体中扩散异常时在冷却过程中会形成孤立的 TiB 晶须.

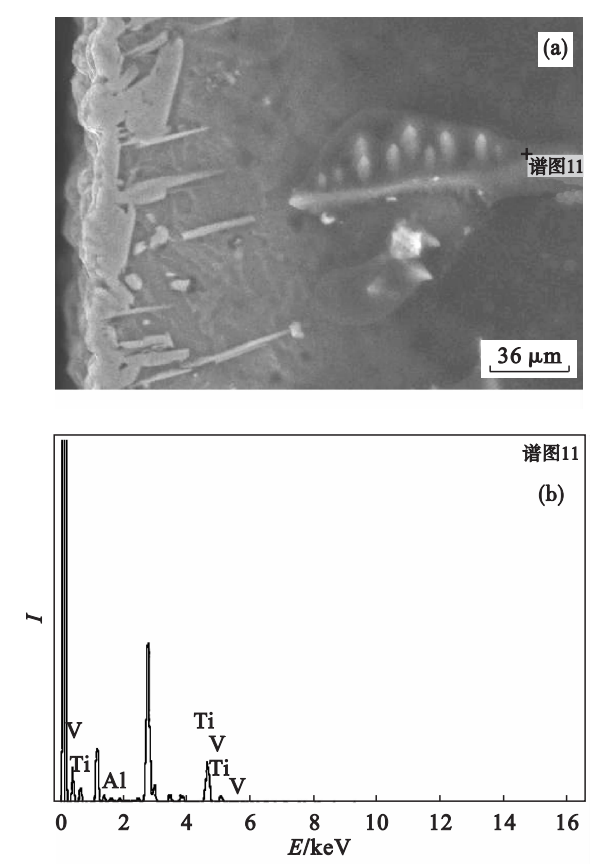


图 5 TC4 渗硼层的 SEM 与 EDS 图
Fig. 5 SEM graph and EDS spectrum of boride layers on TC4
(a)—SEM; (b)—EDS 图.

图 5a 接近 TC4 基体的过渡层有枝晶状的结晶体存在,对该区域进行 EDS 分析,如图 5b 所示,该枝晶是由 Ti, V, Al 三种元素组成,这与

TC4 基体的主要成分一致.

基体的相结构对于硼原子的扩散有重要影响. $\alpha-\text{Ti}$ 属密排六方晶格(hcp),而 $\beta-\text{Ti}$ 属体心立方晶格(bcc),原子堆垛密度小,B 在 $\beta-\text{Ti}$ 中的扩散系数要比在 $\alpha-\text{Ti}$ 中高两至三个数量级,因此,即使在 β 相含量极少的钛合金中, β 相区域可以认为是加速 B 扩散的特殊途径,并影响表面硬质扩散区域的形成.在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下,虽然 TA1 的 XRD 衍射结果表明存在 $\text{TiB}_2 + \text{TiB}$ 相(图 3 第 6 条曲线),但在显微镜下观察不到明显的 TiB 齿状渗硼层(图 1);而相同条件下,TC4 表面可以在显微镜下观察到明显的 TiB 晶须,说明初始 β 相的存在会促进 B 原子在基体中的扩散.

3 结 论

- 1) 未经渗硼处理的 TA1 基体表面含有一定厚度的 α 污染层,渗硼温度在 $850\sim1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,TA1 表面渗层为平行于基体表面的多层结构.渗层以 Ti_3O 相和 TiB 相为主.在温度低于 $920\text{ }^\circ\text{C}$ 时,TA1 表面渗层组成以 Ti_3O 相为主,而高于 $920\text{ }^\circ\text{C}$ 时,渗层则以 TiB 相为主.
- 2) 渗硼温度在 $1\,000\sim1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,TC4 表面渗层为 $\text{TiB}_2 + \text{TiB}$ 晶须双相结构.在渗硼温度低于 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 时,TC4 表面渗层物相组成以 Ti_3O 相为主.
- 3) 渗硼温度高于 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 是 TA1 和 TC4 表面形成硼钛化合物的充分条件.

参考文献:

[1] Aich S,Ravichandran K S. TiB whisker coating on titanium surfaces by solid-state diffusion:synthesis,microstructure,and mechanical properties [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*,2002,33(11):3489-3499.

[2] Prytula A O,Ohrelyuk I M,Yas'kiv O I. Investigation of the surface layers of titanium after thermodiffusive saturation in a boron-containing medium [J]. *Materials Science*,2004,40(1):60-64.

[3] Lee C,Sanders A,Tikekar N,et al. Tribology of titanium boride-coated titanium balls against alumina ceramic:wear,friction,and micromechanisms [J]. *Wear*,2008,265(3):375-386.

[4] Atar E,Kayali E S,Cimenoglu H. Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy [J]. *Surface & Coatings Technology*,2008,202(19):4583-4590.

[5] He L J,Zhang X N,Tong C D. Surface modification of pure titanium treated with B_4C at high temperature[J]. *Surface & Coatings Technology*,2006,200(9):3016-3020.