

TC4 钛合金熔盐电解法渗硼

王碧侠, 程亮, 田栋华, 马兴飞

(西安建筑科技大学 陕西省冶金工程技术研究中心, 陕西 西安 710055)

摘要: 采用熔盐电解法对 TC4 钛合金表面渗硼以提高其表面硬度。选用硼砂和碳酸钠的混合盐作电解质, 施加 1.49 V 电压进行渗硼实验, 研究熔盐温度对渗层微观形貌及物相的影响, 并对熔盐电解渗硼的反应机理进行了探讨。对不同组分的混合熔盐进行示差扫描热量(DSC)-热重(TG)分析, 利用 X 射线衍射(XRD)仪对渗层表面及熔盐进行物相分析, 利用扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)仪分析渗层断面的形貌和元素成分。结果表明: 在 900 °C 时渗硼 110 min, 可获得均匀密实的渗层, 主要物相是 TiB₂ 和 TiB; 渗硼后试样的表面硬度为 7.1 GPa; 渗硼后熔盐中的主要产物是 NaBO₂; 渗层中先有 TiB₂ 相生成, TiB 在 TiB₂ 相的下层形成。

关键词: 熔盐电解; 渗硼; TC4; TiB₂

中图分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)03-0709-06

钛合金具有比强度高、密度小、耐蚀性强及生物相容性好等许多优点, 因此在航空航天、船舶制造、能源化工、生物医学及运动器材制造等很多领域得到了广泛的应用^[1-3]。然而钛合金硬度低, 耐磨性较差, 使用过程中会出现表面磨损、擦伤甚至产生疲劳裂纹的现象, 这无疑会限制钛合金的使用范围^[1,4]。

通过渗硼可在钛合金表面形成钛的硼化物, 能有效地提高钛合金的表面硬度和耐磨性^[5]。其中, TiB₂ 具有熔点高、弹性模量高、硬度大、导电性、耐磨性、耐腐蚀性好及化学稳定性强等特点^[5-7]。TiB 具有较高的体弹模量和剪切模量, 是很好的抗压材料^[7]。

已开发出的渗硼工艺有多种, 其中的固体法最为常见, 其特点是对设备要求低、操作简单, 但工艺周期长, 所需渗硼剂价格较高且会产生大量的固体废物和废气^[8,9]。膏剂渗硼法操作简单, 可对部件的局部或单件进行渗硼, 渗硼试剂用量少, 然而该法使用的渗硼剂多为价格昂贵的 B₄C, 成本较高^[10,11]。熔盐浸渍法渗硼操作简单但用此法在钛合金表面形成的渗层硬度较低, 渗硼过程中副反应较多, 渗硼效果不稳定^[12,13]。等离子束辅助渗硼法技术复杂、对设备要求高、成本高昂, 该技术应用的较少^[14]。熔盐电解法渗硼已被成功地应用于钢铁表面渗硼^[15], 近些年, 该技术也被用于钛表面渗硼, 国内外相关的研究取得了一定的进展^[16-19], 但将熔盐电解法用于钛合金渗硼的研究很少。

熔盐电解法渗硼用无水硼砂(Na₂B₄O₇)为硼源, 比固体法和膏剂法成本低, 并且渗层厚度可控性强, 渗硼效果明显、渗层硬度高。

本研究采用熔盐电解法对 TC4 钛合金表面渗硼, 选取 TC4 钛合金为基体, 以硼砂为硼源, 添加无水碳酸钠进行渗硼实验, 研究渗硼温度对渗层结构的影响, 分析渗硼机理。

1 实验

实验所用的渗硼基体为 TC4 钛合金, 其化学成分如表 1 所示。渗硼剂的主要成分为硼砂(Na₂B₄O₇·10H₂O)和碳酸钠(Na₂CO₃), 两者均为分析纯。

将钛合金板用 240#、400#、600#、800#、1000# SiC 砂纸依次打磨至表面光滑, 将其放入配置好的除油液中在 80 °C 下浸泡 10 min 后取出, 用去离子水清洗干净后放入酸洗液中在室温下浸泡 4 min, 而后用去离子水清洗干净。

称取足量的渗硼剂放入石墨坩埚中, 将钛合金片连接在阴极导线上埋入渗硼剂中。将石墨坩埚与阳极

表 1 TC4 钛合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of TC4 titanium alloy (wt%)

Ti	Al	V	Fe	C	N	H	O
Bal.	5.8	4.1	0.08	0.02	0.01	0.009	0.12

收稿日期: 2015-03-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51404186); 陕西省教育厅科研计划项目(13JS060)

作者简介: 王碧侠, 女, 1976 年生, 博士, 副教授, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, 电话: 029-82202923, E-mail: yj-wangbixia@xauat.edu.cn

导线连接后放入熔盐电解反应器内。电阻炉按设置好的升温程序开始升温,分别在 880、900、950 °C 保温 30 min 后,进行熔盐电解渗硼,电压为 1.49 V,通电时间为 110 min,实验过程中通氩气。实验结束后待炉温自然冷却到室温后取出试样,清除其表面杂质,在去离子水中煮沸 3 h,而后在丙酮中超声波清洗至表面清洁无杂质。

渗硼试样经处理后,利用 PANalytical B.V.公司的 Empyrean 锐影 X 射线衍射仪对渗硼层表面进行 X 射线衍射分析 (XRD),分析其物相组成,扫描角度 5°~90°、阳极靶为 Cu 靶, K α 射线波长 $\lambda=0.1540598$ nm;利用 JSM-6390LA 扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样断面微观形貌,用电子能谱 (EDS) 仪分析试样断面的元素成分。

按质量比为 8:2 配制硼砂与碳酸钠的混合盐,再称取 1 份纯硼砂,将上述 2 份盐磨细至粒度为 74~147 μm ,用 HQT-2 型 DSC-TG 综合热分析仪分别测定其示差扫描热量(DSC)与热重(TG)数据,分析加热过程中不同组分的熔盐可能发生的吸、放热和相变反应以及它们的热稳定性。对反应后的熔盐进行 XRD 分析以确定其物相组成。

采用 401MVD 型数显显微维氏硬度计测量渗硼层表面的硬度,检测参数为:载荷 200 g,保压时间 15 s。

2 结果与讨论

2.1 渗层的物相分析

图 1 分别为在 880、900、950 °C 下渗硼后渗层表面的 XRD 图谱。由图可知,不同渗硼试样表面在 $2\theta=27.597^\circ$ 、 34.132° 、 44.437° 、 61.104° 、 68.132° 、 88.397° 的角度上的衍射峰分别对应于标准 TiB_2 晶体的 (001)、(100)、(101)、(110)、(102)、(112) 晶面 (PDF 卡号: 35-0741),所以基体表面的生成物为 TiB_2 。通过 Jade 软件分析 XRD 数据可得,表面 TiB_2 为六方晶格(Hexagonal)结构。880 °C 时,衍射图谱中主要是 TiB_2 衍射峰,还出现了极少量的 Ti 衍射峰。

900 °C 时,仍以 TiB_2 衍射峰为主,还有个别 Ti 衍射峰,这是存在于基体中的钛。900 °C 时 TiB_2 各主要衍射峰的强度均强于 880 °C 时,且峰型更尖锐。950 °C 时, TiB_2 主要衍射峰的强度更大,还检测出了 C 的衍射峰。

温度对渗层有较大影响,会影响到晶体的生长,温度较高时,活性 B 原子的热运动程度高,所具有的活化能也越高,因此与合金中的 Ti 发生反应更容易,这时生成的硼钛化合物晶体结构更完整,且生成的量更多,因此渗层表面 TiB_2 的衍射峰更强。

渗层表面的 C 的来源有 2 个:含碳的熔盐和石墨坩埚。当采用不含碳的熔盐在 950 °C 进行渗硼时,依然在渗层表面检测到 C 的存在,因此可以推断出渗层中的 C 可能是石墨坩埚中的 C 在高温下脱落而引入的。

2.2 渗层的形貌及 EDS 分析

图 2 是分别在 880、900、950 °C 下渗硼后渗层断面的 SEM 照片。图 3 是 900 °C 时渗层断面的高倍 SEM 照片及 EDS 能谱。表 2 是与图 3 对应的元素 EDS 分析结果。

由图 3 和表 2 可知,位置 1 在渗层表层,该处 B 与 Ti 的原子比为 2.12,则此处主要生成物为 TiB_2 。位置 2 位于渗层中部的晶须上,该处 B 与 Ti 的原子比为

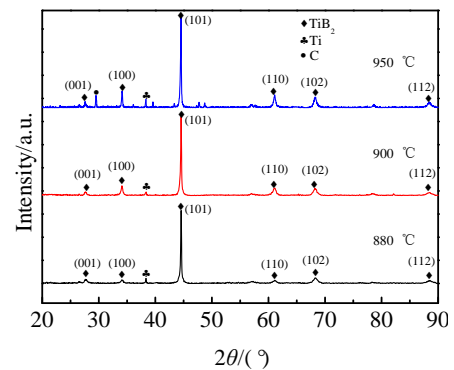


图 1 不同温度下渗硼后样品表面 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of samples after bronzing treatment at different temperatures

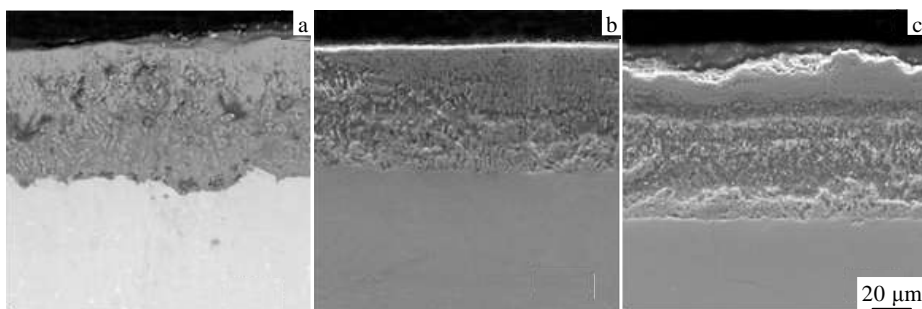


图 2 不同温度下渗硼试样的渗层断面 SEM 照片

Fig.2 Cross-sectional SEM images of the boriding layer obtained at different temperatures: (a) 880 °C, (b) 900 °C, and (c) 950 °C

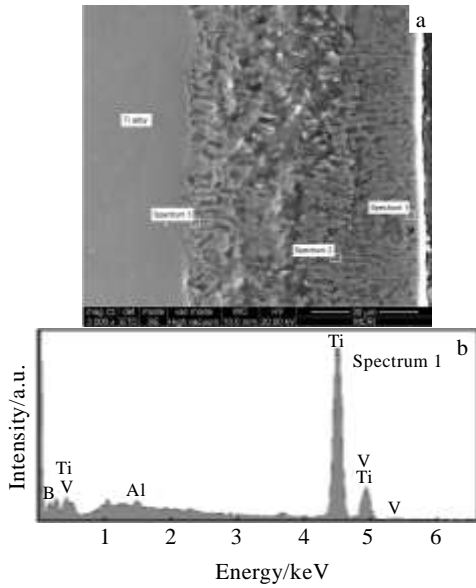


图 3 900 °C 时渗层断面的高倍 SEM 照片及 EDS 能谱
Fig.3 Cross-sectional SEM image (a) and EDS spectrum (b) of the boriding layer obtained at 900 °C

表 2 图 3a 中 900 °C 时渗层不同位置的元素含量

Table 2 Element content of different positions of the boriding layer obtained at 900 °C in Fig.3a

Element	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3	
	ω/%	at/%	ω/%	at/%	ω/%	at/%
B K	30.86	66.43	19.44	51.73	4.91	17.83
Al K	0.28	0.24	0.33	0.34	7.09	10.33
Ti K	64.44	31.31	73.21	43.96	79.89	65.57
V K	4.42	2.02	7.02	3.97	8.11	6.26
Sum	100	100	100	100	100	100

1.18, 此处生成物应为 TiB。位置 3 接近基体, B 的含量明显下降。总体来看, B 的含量随渗层的加深而减少。Al 在钛的硼化物中溶解度很低^[3], 因此在渗层中含量很低; V 在渗层中的含量比 Al 高, 总体上随着渗层的加深而增加。

由图 2 可知, 不同温度下所得渗层与基体结合紧密, 且渗层外层光滑平整, 结构密实, 主要由 TiB₂ 组成; 内层结构较疏松, 有散落分布的 TiB 晶须组织(见图 3)。880 °C 时, 渗层外层与内层分界较明显, 但外层厚度不均匀, 内层晶须分布较稀疏, 且晶须细短。900 °C 时, 渗层的总厚度没有明显变化, 但外层致密层的厚度均匀, 结构完整, 内层晶须组织形貌清晰、结构紧密, 随着温度的升高, 晶须组织聚集在一起, 尺寸增大; 外部致密层与内部晶须组织分界明显, 渗层与基体结合的也更紧密。950 °C 时, 渗层致密层的厚度有所增加, 但内部晶须组织的结构不够明显。

温度对渗硼层的影响很大, 不同温度下, TiB₂ 及

TiB 渗层的生长速度不同。一定范围内, 温度越高, 活性 B 原子的热振动越激烈, 活化能越高, 扩散系数越大, 越有利于扩散和硼化物的生成; 但是温度过高, 会导致钛合金组织的晶粒变粗, 会引起合金材料的形变量加大, 机械性能下降, 同时会造成渗层脆性变大。因此, 温度较低时可避免合金的机械性能下降, 提高渗硼质量。

不同温度下渗硼试样的表面显微硬度如表 3 所示。未渗硼的钛合金表面硬度约为 2.9 GPa, 900 °C 渗硼试样的表面硬度提高到 7.1 GPa。

3 渗硼机理分析

为了研究渗硼的反应机理, 对反应前的熔盐进行了示差扫描热量(DSC)-热重(TG)分析, 对电解渗硼后的熔盐进行 XRD 物相分析, 同时相关的反应进行了热力学计算。

3.1 熔盐 XRD 分析

图 4 是含有 20%Na₂CO₃ 的混合盐在 900 °C, 1.49 V 电压下, 通电 110 min 后所产生的熔盐冷却后的 XRD 图谱。由图可知, 电解后熔盐中的晶态物质是 NaBO₂。

图 5 是纯硼砂分别加热到 400 及 900 °C 之后的 XRD 图谱。由图可知, 硼砂加热后未出现任何衍射峰,

表 3 不同温度下所得渗层表面的显微硬度值

Table 3 Surface micro hardness of the borided TC4 sample obtained at different temperatures

Temperature/°C	Hardness, HV/MPa
880	6340
900	7120
950	6450

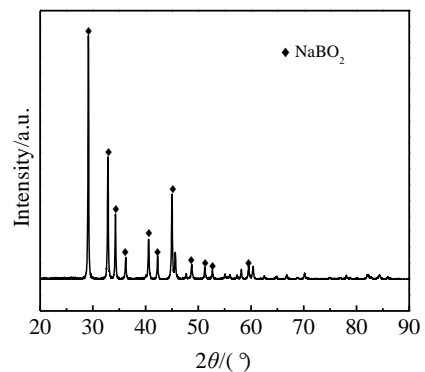


图 4 900 °C, 1.49 V 电压电解渗硼 110 min 后冷却熔盐的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of the solid salt after electrolysis at 900 °C for 110 min with the voltage of 1.49 V

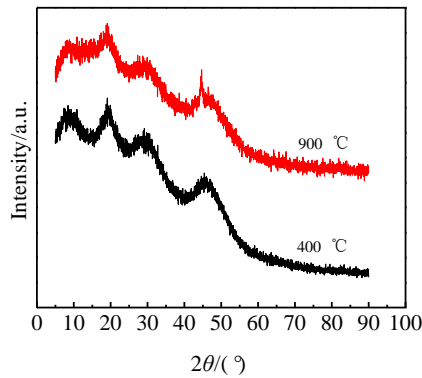


图 5 纯硼砂分别经 400 和 900 °C 加热后的 XRD 图谱
Fig.5 XRD pattern of the solid product after heating borax to 400 and 910 °C

说明所得的物质是非晶态的, 不含有 NaBO₂。

3.2 熔盐的扫描示差热量-热重分析

图 6 是纯硼砂及含 20%Na₂CO₃ 的混合盐的 DSC-TG 分析结果。检测时规定向下为放热峰。在图 6a 中, 从 TG 数据可以看出, 硼砂受热后, 即有失重现象。带有结晶水的硼砂分子式为 Na₂B₄O₇·10H₂O, 加热到 500 °C 左右可脱除全部结晶水。因此, 200~500 °C 之间硼砂试样有失重现象, 500 °C 之后以不含结晶水的硼酸钠 (Na₂B₄O₇) 稳定存在。DSC 曲线上 400 °C 左右的放热峰则说明硼砂的脱水反应是放热的。

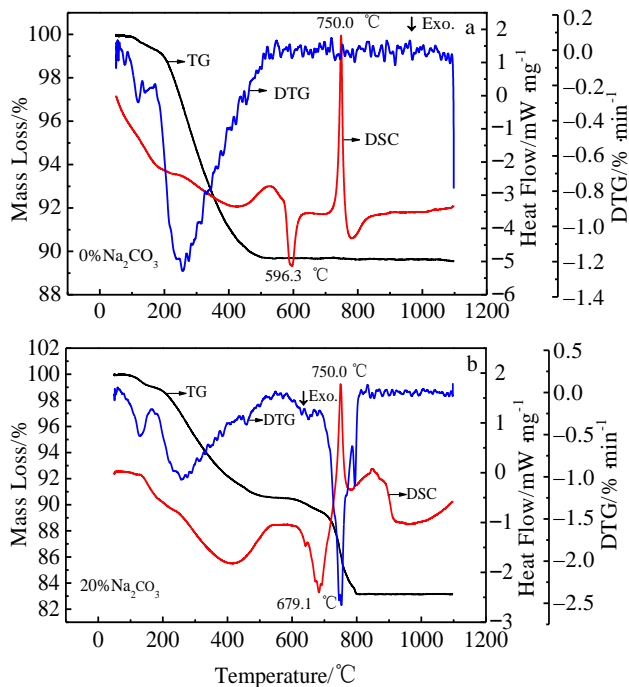


图 6 不同熔盐体系的 DSC-TG 曲线

Fig.6 DSC-TG analysis of the pure borax (a) and the mixture of 20% Na₂CO₃ and 80% borax (b)

在纯硼砂的 DSC 曲线上, 596.3 °C 有放热峰存在, 可能是硼酸钠 (Na₂B₄O₇) 的晶体发生变化; 750 °C 放热峰表示硼砂的熔点。由于在本实验的冷却条件下, 硼酸钠也很难形成晶体, 因此熔融的硼酸钠以玻璃体存在于熔体中, 冷却后的试样通过 XRD 没有检测到 Na₂B₄O₇ 晶体的存在。

图 6b 中, 硼砂中添加了 20%Na₂CO₃。TG 曲线上, 400 °C 之前硼砂的变化与纯硼砂相同; 大约 500 °C 时, 硼酸钠与碳酸钠发生反应引起试样的失重, 800 °C 后试样质量无明显变化。

通过热力学计算 (图 7) 可知硼酸钠与碳酸钠按 (1) 式发生反应, 因此在电解后的熔盐中检测到 NaBO₂。有研究指出, 反应 (1) 的产物 CO₂ 可促进硼的氧化物挥发^[19]。

DSC 曲线上, 679.1 °C 是硼砂的晶体转变温度, 由于硼砂与碳酸钠的反应放出热量而使得该温度比纯硼砂高。750 °C 是硼砂的熔点, 850 °C 附近的峰值则对应着碳酸钠的熔点。

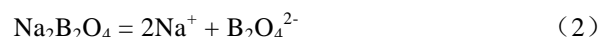
3.3 渗硼反应

图 7 是不同温度下硼砂-碳酸钠混合盐发生反应 (1) 的 ΔG⁰ 值。由图可知, 硼砂与碳酸钠反应, 温度达到 450 °C 以后反应的 ΔG⁰ 值开始为负, 随着温度的升高, 反应越易进行。

结合示差扫描热量-热重、熔盐 XRD 可以推断渗硼过程所发生的一系列反应如下:



NaBO₂ 在熔盐中也可以看成以 Na₂B₂O₄ 的形式存在, 因此会发生解离反应^[20]:



同时熔融态的 Na₂B₄O₇ 发生分解反应^[21]:

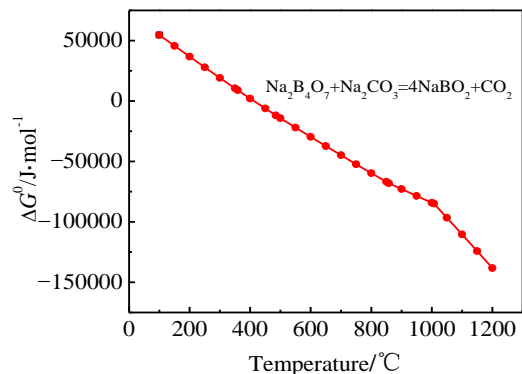
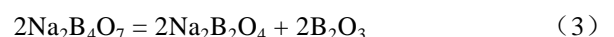
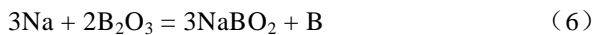
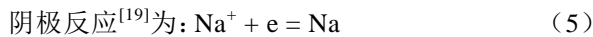
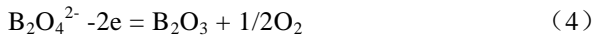


图 7 不同温度下纯硼砂和混合熔盐可能发生反应的 ΔG⁰ 值

Fig.7 Standard free energy change (ΔG⁰) of reaction (1) at different temperatures

阳极反应为:



反应(6)发生在阴极表面, Na 将 B_2O_3 中的 B 置换出来, 生成活性 B 原子, 并吸附在基体钛合金表面。当 B 原子扩散进入基体后, 会逐渐生成 TiB_2 和 TiB , 如反应(7)-(9)所示。

利用 Fact Sage 6.4 软件计算反应(7)~(9)的热力学数据如图 8 所示。因此可以推断钛合金的渗硼过程如下: 当有 B 原子生成时, 在合金表面先形成 TiB_2 晶体; 与合金基体接触的渗层下部的 TiB_2 会与 Ti 反应而生成 TiB ; 同时新生成的 B 原子在浓度梯度的作用下扩散通过 TiB_2 渗层, 进而沿着 TiB 晶须扩散^[22], 与晶须间的 Ti 反应生成 TiB , 如反应(9)所示。

电解中生成的 B_2O_3 熔体, 是已知的最难结晶的物质之一, 在实验条件下很难形成晶体, 因此电解渗硼后的熔体冷却后只检测到 NaBO_2 。

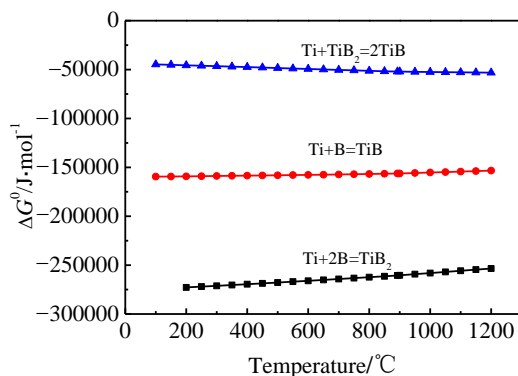


图 8 反应(7)~(9)的标准自由能变化

Fig.8 Standard free energy change of reaction (7)~(9)

4 结论

1) 选用质量比为 8:2 的硼砂与碳酸钠混合物为电解质, 在温度为 900 °C, 电压 1.49 V, 通电时间长为 110 min 的条件下对 TC4 钛合金表面渗硼, 可得到均匀的渗层。渗层主要由 TiB_2 晶体和 TiB 晶须组成。

2) 渗硼后钛合金试样的表面硬度为 7.1 GPa, 比基体的硬度 (2.9 GPa) 显著提高。

3) 渗硼后熔盐中的主要产物是 NaBO_2 ; 渗层中先有 TiB_2 相生成, TiB 晶须在 TiB_2 相的下层形成。

参考文献 References

- [1] Li Fenghua(李风华), Wang Lina(王丽娜), Yi Xiaohong(衣晓红) *et al. Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报)[J], 2013, 12(3): 212
- [2] Wang Baoyun(王宝云), Li Zhengxian(李争显), Ma Dongkang(马东康). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2005, 24(7): 6
- [3] Yi Xiaohong(衣晓红), Fan Zhanguo(樊占国), Zhang Jinglei(张景垒) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(9): 1631
- [4] Martini C, Ceschini L. *Tribology International*[J], 2011, 44(3): 297
- [5] Jia Baoping(贾宝平), He Yuehui(贺跃辉). *Materials Review*(材料导报)[J], 2004, 18(6): 29
- [6] Cheng Hanchi(程汉池), Li Zhuoxin(栗卓新), Cui Li(崔丽). *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2005 (8): 78
- [7] Yan Haiyan, Wei Qun, Chang Shaomei *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(7): 1627
- [8] Aich S, S. Ravi Chandran K. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2002, 33(11): 3489
- [9] Lei Li(雷丽), Li Fenghua(李风华), Li Jinsheng(李金生) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2012, 37(2): 101
- [10] Liu Jianjian(刘建建), Chen Zhuping(陈祝平). *Plating and Finishing*(电镀与精饰)[J], 2011, 33(7): 24
- [11] Tao Xiqi(陶锡麒), Liu Xiaolin(刘小林). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 1999, 23(2): 44
- [12] Zhang Yafei(张亚非), Ni Zhenyao(倪振尧). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 1996, 21(11): 6
- [13] Jia Baoping(贾宝平), He Yuehui(贺跃辉), Tang Yiwu(汤义武) *et al. J Central South University of Technology, Nat Sci*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2005, 36(2): 179
- [14] Qin Lin, Qu Junzhi, Lin Naiming *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(A03): 2082
- [15] Kartal G, Eryilmaz O L, Krumdick G *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257(15): 6928
- [16] Liu Songqing(柳松青). *Experimental Technology and Management*(实验技术与管理)[J], 2004, 21(2): 82
- [17] Hang Youguo(黄有国), Ren Mengde(任孟德), Ji Jingjing(季晶晶) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2012, 37(7): 61
- [18] Kartal G, Timur S, Urgan M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(23): 3935
- [19] Kartal G, Timur S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 215: 440

- [20] Seong Ho Han, Jone Chun S. *Journal of Materials Sciences* [J], 1980, 15: 1379
- [21] Tkachev V N, Grigorov P K, Katkhanov B B. *Met Sci Heat* [J], 1975, 17: 348
- [22] Sarma B, Ravi Chandran K S. *Acta Materialia*[J], 2011, 59: 4216

Boriding of TC4 Titanium Alloy by Molten Salt Electrolysis

Wang Bixia, Cheng Liang, Tian Donghua, Ma Xingfei

(The Research Center for Metallurgical Engineering and Technology of Shaanxi Province,
Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: A method of boriding by molten salt electrolysis was applied for TC4 titanium alloy to improve the surface hardness. The experiment was carried out with the voltage of 1.49 V, using a mixture of sodium tetraborate and sodium carbonate as the base ingredients of molten electrolyte. The effects of boriding temperature on the microstructure of the boriding layer and the reaction mechanism were studied. The mixture of sodium tetraborate and sodium carbonate with different composition was analyzed by DSC-TG. In addition, XRD was used to characterize the chemical phase of the molten salt and the borides coating; SEM and EDS were applied to observe microstructure and analyze the element content of the borides coating, respectively. Results show that a dense and uniform boriding layer is obtained on the TC4 titanium alloy with the main composition of TiB_2 and TiB when the boriding temperature is 900 °C with process duration of 110 min. The surface micro hardness of the boriding sample reaches to 7.1 GPa. Besides, $NaBO_2$ is detected in the electrolyte after electrolysis; TiB_2 is firstly produced in the boriding layer and then TiB is formed beneath it.

Key words: molten salt electrolysis; boriding; TC4; TiB_2

Corresponding author: Wang Bixia, Ph. D., Associate Professor, School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82202923, E-mail: yj-wangbixia@xauat.edu.cn