

TC4 合金渗硼层 TiB 和 TiB₂ 价电子结构与渗层硬化

刘海平, 刘伟东, 屈 华, 刘斯琦

(辽宁工业大学, 辽宁 锦州 121001)

摘 要: 计算了 TiB 与 TiB₂ 的价电子结构, 研究了 TiB、TiB₂ 的价电子结构与 TC4 合金渗硼层硬化的关系。研究发现: TC4 合金渗硼层的 TiB₂ 和 TiB 相中 B-B 原子键合力最强, 且远大于合金基体组成原子的键合力; TiB₂ 相最强共价键的共价电子对数 $n_A^{TiB_2}$ 为 0.5554, TiB 相最强共价键的共价电子对数 n_A^{TiB} 为 0.4042, 因此 TiB₂ 相对基体的硬化作用更强; TiB₂ 相的原子状态组数 σ_N 为 123, 而 TiB 相的原子状态组数 σ_N 为 19, 所以 TiB₂ 相的稳定性更高; 由相成键能力 F 的计算可知, 从热力学角度看, 渗层中 TiB 应比 TiB₂ 多; 共价键空间分布决定了 TiB 晶体易沿 [010] 晶向生长成短纤维状, 而 TiB₂ 相易于生成高对称性的粒状或球状, 故 TiB₂ 比 TiB 更有利于硬化基体。

关键词: TC4 合金; 渗硼层; TiB; TiB₂; 价电子结构; 硬化

中图分类号: TG146.2⁺3; TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)05-1139-05

渗硼是改善 TC4 钛合金表面硬度低和耐磨性差的有效方法之一^[1]。研究表明, TC4 合金渗硼后表面硬度和耐磨性显著提高是由于在渗层中形成了 TiB₂ 和 TiB 硼化物强化相, 且 TiB₂ 的硬度高于 TiB 的硬度^[2,3]。渗层中 TiB₂ 和 TiB 相的数量、形态、大小、分布及其组成原子之间键合强度和键络的空间分布对 TC4 合金表面渗硼层的硬化有很大的影响。TiB₂ 和 TiB 作为渗层增强体主要是因为其具有高弹性模量, 与金属钛 (120 GPa) 相比, TiB₂ (599 GPa) 和 TiB (443 GPa) 的体弹模量都很大^[4]。电子态密度和原子电荷布居分析表明, TiB₂ 和 TiB 的化学键成分同时包含了共价、离子和金属成分, 共价成分比例越大, 共价性越强^[5]。文献[6]基于密度泛函理论和准德拜近似理论对比分析了 TiB₂ 与 TiB 组成原子的键合强度。文献[7]基于固体与分子经验电子理论 (empirical electron theory of solids and molecules, EET^[8-10]) 对 TiB₂ 晶体进行了价电子结构分析, 认为 TiB₂ 高强高硬源于其 B-B 原子之间较强的共价键键合力。以往关于 TC4 合金渗层性能变化的研究主要集中于试验分析上, 从电子结构层次来分析其硬化机理的研究较少。本文基于 EET 理论计算了 TiB 和 TiB₂ 的价电子结构, 分析了其键络组成, 初步探讨了 TC4 合金渗层硬化机理。

1 TiB 价电子结构计算

收稿日期: 2014-05-13

基金项目: 辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划 (LJQ2011063); 辽宁省教育厅高校汽车材料与工程重点实验室支持计划 (LS2010082)

作者简介: 刘海平, 男, 1989 年生, 硕士生, 辽宁工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001, 电话: 0416-4199650, E-mail: liutongzi@sina.com

TiB 为斜方晶系, B27 结构, 空间群为 Pnma (No. 62), 室温点阵常数为 $a = 0.612 \text{ nm}$, $b = 0.306 \text{ nm}$, $c = 0.456 \text{ nm}$ ^[4]。Ti 原子的点群对称性为 m, 等效位置坐标为 (0.177, 0.25, 0.123); B 原子的点群对称性为 m, 等效位置坐标为 (0.029, 0.25, 0.603)。在 1 个 TiB 的结构单元中含 4 个 Ti 原子, 4 个 B 原子。

依据 EET 理论, TiB 晶胞中共有 10 种不可忽略的共价键, 这 10 种共价键分别为 D_A^{B-B} 、 D_B^{Ti-B} 、 D_C^{Ti-B} 、 D_D^{Ti-B} 、 D_E^{Ti-B} 、 D_F^{Ti-Ti} 、 D_G^{Ti-Ti} 、 D_H^{Ti-B} 、 D_I^{Ti-Ti} 、 D_J^{B-B} , 它们的实验键距 D_α ($\alpha=A, B, \dots, J$) 及等同键数 I_α 如表 1 所示。

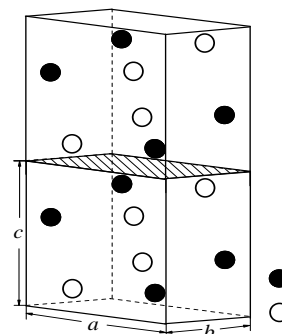


图 1 TiB 晶胞结构模型 (沿 c 轴方向 2 个晶胞)

Fig.1 Structural model of TiB crystal cell (2 cells along the c axis direction)

做 EET 理论键距差分析,可求得 TiB 晶胞内各共价键上的共价电子对数 n_α 及理论键距 \bar{D}_α 、键距差 ΔD_α 。当键距差 $|\Delta D_\alpha| \leq |D_\alpha - \bar{D}_\alpha| \leq 0.005 \text{ nm}$ 时,所对应原子状态就是 TiB 组成原子实际可能存在的状态。文献[10]定义相结构因子 σ_N 为满足键距差 $|\Delta D_\alpha| \leq 0.005 \text{ nm}$ 的原子状态组数。经计算,在 TiB 结构中满足 $|\Delta D_\alpha| \leq 0.005 \text{ nm}$ 的 Ti 与 B 原子的原子状态组数 σ_N 共有 19 组。

文献[11]定义相结构因子 F 为结构单元的总成键能力,其含义为相结构中单位体积内原子与原子所成键的共价电子对数 n_α 与等同键数 I_α 及构成该键两原子的成键能力 F_α 乘积之和,其数学表达式为 $F = (\sum n_\alpha F_\alpha I_\alpha) / V$ 。 F_α 为构成 α 键的 2 个成键原子 u 、 v 成键能力 f_u 、 f_v 的算术平均值, f_u 、 f_v 取值见文献[8]。对同一种结构单元来说,结构单元的键能越大,总的成键能力越强,相越稳定。表 1 给出了 TiB 的价电子结构与相结构因子计算结果。

2 TiB₂ 价电子结构计算

TiB₂ 为六方晶系, C32 结构,空间群为 P6/mmm (No.191), 布拉维点阵晶胞内含有的分子数 $M=1$, 原点在对称中心, 室温点阵常数为 $a = 0.303 \text{ nm}$, $c = 0.323 \text{ nm}$ [4,7]。TiB₂ 的晶胞结构模型如图 2 所示。Ti 原子的点群对称性为 $6/mmm$, 等效位置坐标为 $(0, 0, 0)$; B 原子的点群对称性为 $\bar{6}/m2$, 有 2 种等效位置, 等效位置坐标分别为 $(1/3, 2/3, 1/2)$ $(2/3, 1/3, 1/2)$, 即在 TiB₂ 中有 B₁ 与 B₂ 两种 B 原子。在 1 个 TiB₂ 的结构单元中含 3 个 Ti 原子, 3 个 B₁ 原子, 3 个 B₂ 原子。

依据 EET 理论, TiB₂ 晶胞中共有 9 种不可忽略的共价键, 这 9 种共价键分别为 $D_A^{B_1-B_2}$ 、 $D_B^{Ti-B_2}$ 、 $D_C^{Ti-B_1}$ 、 D_D^{Ti-Ti} 、 D_E^{Ti-Ti} 、 $D_F^{B_1-B_1}$ 、 $D_G^{B_2-B_2}$ 、 $D_H^{B_1-B_1}$ 、 $D_I^{B_2-B_2}$, 它们的实验键距 D_α ($\alpha=A, B, \dots, I$) 及等同键数 I_α 如表 2 所示。

表 1 TiB 的价电子结构与相结构因子

Table 1 Valence electron structure and phase structure factors of TiB

Bond	I_α	D_α/nm	\bar{D}_α/nm	n_α	$\Delta D_\alpha/\times 10^{-4} \text{ nm}$
D_A^{B-B}	8	0.183 0	0.183 21	0.404 2	2.06
D_B^{Ti-B}	16	0.234 3	0.234 51	0.230 2	2.06
D_C^{Ti-B}	16	0.236 4	0.236 61	0.212 4	2.06
D_D^{Ti-B}	8	0.236 9	0.237 11	0.208 4	2.06
D_E^{Ti-B}	8	0.238 8	0.239 01	0.193 7	2.06
D_F^{Ti-Ti}	16	0.288 0	0.288 21	0.119 6	2.06
D_G^{Ti-Ti}	8	0.288 8	0.289 01	0.116 0	2.06
D_H^{Ti-B}	8	0.253 8	0.254 01	0.108 9	2.06
D_I^{Ti-Ti}	8	0.306 0	0.306 21	0.059 9	2.06
D_J^{B-B}	8	0.306 0	0.306 21	0.003 6	2.06
		$F=405.2$	$\sigma_N=19$	$\beta=0.060 0 \text{ nm}$	

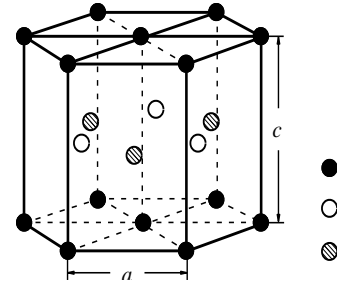


图 2 TiB₂ 晶胞结构模型

Fig.2 Structural model of TiB₂ crystal cell

表 2 TiB₂ 的价电子结构与相结构因子

Table 2 Valence electron structure and phase structure factors of TiB₂

Bond	I_α	D_α/nm	\bar{D}_α/nm	n_α	$\Delta D_\alpha/\times 10^{-5} \text{ nm}$
$D_A^{B_1-B_2}$	18	0.174 9	0.174 93	0.555 4	2.47
$D_B^{Ti-B_2}$	36	0.238 1	0.238 13	0.200 4	2.47
$D_C^{Ti-B_1}$	36	0.238 1	0.238 13	0.200 4	2.47
D_D^{Ti-Ti}	18	0.303 0	0.303 03	0.067 7	2.47
D_E^{Ti-Ti}	6	0.323 0	0.323 03	0.031 4	2.47
$D_F^{B_1-B_1}$	18	0.303 0	0.303 03	0.004 1	2.47
$D_G^{B_2-B_2}$	18	0.303 0	0.303 03	0.004 1	2.47
$D_H^{B_1-B_1}$	6	0.323 0	0.323 03	0.001 9	2.47
$D_I^{B_2-B_2}$	6	0.323 0	0.323 03	0.001 9	2.47
		$F=846.9$	$\sigma_N=123$	$\beta=0.060 0 \text{ nm}$	

做 EET 理论键距差分析,可求得 TiB₂ 晶胞内各共价键上的共价电子对数 n_α 及理论键距 \bar{D}_α 、键距差 ΔD_α 。经计算,在 TiB₂ 相结构中满足 $|\Delta D_\alpha| \leq 0.005 \text{ nm}$ 的 Ti 与 B 原子的原子状态组数 σ_N 为 123 组。TiB₂ 的价电子结构与相结构因子计算结果如表 2 所示。

3 TiB 和 TiB₂ 空间键络分析

3.1 TiB 空间共价键络

由表 1 的价电子结构计算结果可以给出 TiB 键络的空间结构, 如图 3 所示。

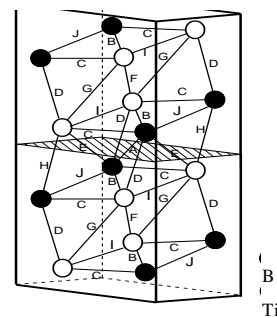


图 3 TiB 晶胞中的共价键络分布

Fig.3 Covalent bond distribution of TiB crystal cell

1) B-B 原子共价键络

在 TiB 结构中有 2 种 B-B 键。2 个晶胞间的 B 原子形成的 A 键, 其共价电子对数 n_A 为 0.4042。A 键是 TiB 结构中键合力最强的键, 该键最难断裂。同一晶胞内的 2 个 B 原子形成 J 键, 其共价电子对数 n_J 为 0.0036, J 键是 TiB 结构中键合力最弱的键, 该键最易断裂。

2) Ti-B 原子共价键络

在 TiB 结构中有 5 种 Ti-B 键。其中 B 键 ($n_B=0.2302$)、C 键 ($n_C=0.2124$) 和 D 键 ($n_D=0.2084$) 为晶胞内共价键, 它们的连接维系了晶胞结构的稳定; E 键 ($n_E=0.1937$) 和 H 键 ($n_H=0.1089$) 为晶胞间共价键, 它们的连接使 2 个晶胞能够很好地衔接, 从而形成稳定的宏观结构。

3) Ti-Ti 原子共价键络

在 TiB 结构中有 3 种 Ti-Ti 键。F 键 ($n_F=0.1196$)、G 键 ($n_G=0.1160$) 和 I 键 ($n_I=0.0599$) 是同一晶胞内原子键, Ti 原子之间主要由这 3 种键连接。

3.2 TiB₂ 空间共价键络

由表 2 的价电子结构计算结果可给出 TiB₂ 键络的空间结构, 如图 4 所示。

1) B₁-B₂ 原子共价键络

在 TiB₂ 中有 1 种 B₁-B₂ 键, 即晶胞最强 A 键, $n_A=0.5554$ 。在 1 个 TiB₂ 晶胞内有 6 个 B 原子 (3 个 B₁, 3 个 B₂), 这 6 个 B 原子处于同一平面上, 构成一个等边六边形, B₁-B₂ 键就是六边形的 6 条边, 是保证 6 个 B 原子稳定排列的主要键。

2) Ti-B 原子共价键络

在 TiB₂ 中有 2 种 Ti-B 键, 即 B 原子与晶胞上层或下层原子面中心 Ti 原子构成的 B 键 (Ti-B₂) 与 C 键 (Ti-B₁), $n_B=n_C=0.2004$ 。B 键、C 键和 A 键连成的等边六边形共同形成一个对称十二面体, 构成了 TiB₂ 晶体的共价键络骨干, 如图 5 所示。

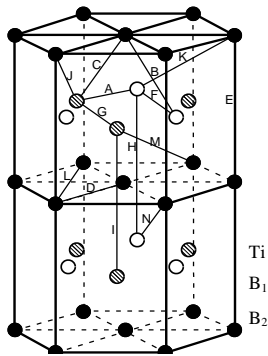


图 4 TiB₂ 晶胞中的共价键络分布

Fig.4 Covalent bond distribution of TiB₂ crystal cell

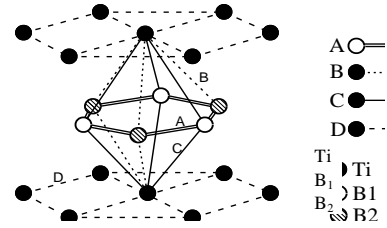


图 5 TiB₂ 相的主键络分布

Fig.5 Primary key collateral distribution of TiB₂ phase

3) Ti-Ti 原子共价键络

在 TiB₂ 中有 2 种 Ti-Ti 键。D 键是在同一原子面上的 Ti 原子之间构成的, 将处于等边六边形的 6 个顶点和面心的 1 个 Ti 原子连接, 把晶胞的上、下 2 个晶面各分成 6 个等边三角形, 保证了密排面上 Ti 原子的相对稳定。E 键是晶胞 c 轴方向上的 2 个 Ti 原子的连键, 贯穿整个晶胞, 增强晶胞上下晶面的连接, 使晶体不容易出现分层。Ti-Ti 键的连接保证了 TiB₂ 密排六方结构的稳定存在。

4) B₁-B₁ (B₂-B₂) 原子共价键络

在 TiB₂ 中有 4 种 B-B 键, 即 F 键、G 键、H 键、I 键, $n_F=n_G=0.0041$, $n_H=n_I=0.0019$ 。F 键与 G 键是晶胞内处于同一原子面上同种 B 原子键的连键。它们在原子面上各自连接成一个等边三角形, 与 A 键一起保证 B 原子在同一面上的稳定分布。H 键和 I 键是晶胞 c 轴方向上的 2 个 B₁ 或 2 个 B₂ 原子间的连键, 它们是 TiB₂ 结构中的最弱键。

3.3 TiB 和 TiB₂ 价电子结构比较

TC4 合金表面渗硼层硬度和耐磨性主要取决于 TiB 和 TiB₂ 强化相的化学键结构。硬度是材料抵抗弹性变形、塑性变形或破坏的能力。对于 TC4 合金表面而言, 因硬物压入而导致塑性变形时破坏了原来基体与强化相的共价键配合, TC4 合金表面渗硼层基体与强化相的共价键结合越强, 则其抵抗变形的能力越强, 表面层硬度与耐磨性越大。

由文献[10]可知, 相结构因子 n_A 值愈大, 结构单元原子键合力愈强, 原子愈不容易移动, 合金相愈强, 宏观表现为合金相强度愈高, 硬度愈大。文献[12, 13]给出了 TC4 合金基体相最强共价键 $n_A^{基体}$ 值为 0.3744。由表 1 与表 2 可知, TiB 相的最强共价键 $n_A^{TiB}=0.4042$, TiB₂ 相的最强共价键 $n_A^{TiB_2}=0.5554$, TiB 和 TiB₂ 的 n_A 值远大于基体相的 n_A 值。价电子结构计算表明, TC4 合金渗硼层硬度与耐磨性提高的微观本质在于 TiB 和 TiB₂ 的最强共价键键合力远大于合金基体原子形成的最强共价键的键合力。在 TiB 和 TiB₂ 相中最强共价键

均是由 B 与 B 原子形成的 A 键, 且 TiB_2 的 n_A 比 TiB 的 n_A 大 37.41%, 故 TiB_2 组成原子间化学键的共价性强于 TiB 组成原子间化学键的共价性, TiB_2 对渗硼的强化作用强于 TiB 。

文献[11]认为, 原子状态组数 σ_N 愈大, 组成该结构单元的各原子的价态能在更大的范围内变动, 得以满足外界条件的变化, 相愈稳定。由表 1 与表 2 可知, $\sigma_N^{TiB}=19$, $\sigma_N^{TiB_2}=123$, 说明 TiB_2 相的稳定性远大于 TiB 。稳定性越好, 对基体的强化作用越好, 所以渗层中 TiB_2 越多, 对基体的强化效果越好。

由文献[13]可知, 成键能力 F 的大小可表征析出的先后顺序, 在非平衡凝固时, F 小的先析出。比较 TiB 的成键能力 F ($F_{TiB}=405.2$) 和 TiB_2 的成键能力 F ($F_{TiB_2}=846.9$) 可知, 在渗硼过程中, TiB 优先于 TiB_2 析出, 渗层中 TiB 较多。要想生成更多的 TiB_2 就应该提高渗硼的温度, 但温度过高, 使基体相晶粒长大, 不利于合金的综合性能。

TiB 共价键的键合力 $B-B > Ti-B > Ti-Ti$, 故 $Ti-Ti$ 结合面界面能最小, 而容易长成为晶体的表面。文献[14]给出了 TiB 垂直于[010]方向的原子分布模拟图, Ti 原子堆垛密度关系为 $(100) > (101) > (10\bar{1}) > (001)$, 故在 TiB 中 B 原子形成一平行于[010]方向的“Z”字形单链。在晶体中某一价键的键合越强, 该方向原子结合越稳定, 晶体越易于沿着该方向生长成一确定晶貌。因此, TiB 沿[010]方向生长要快于其他方向生长而形成短纤维状。由图 5 给出的 TiB_2 的主键络分布可以看出, 其空间键络分布构成一个对称十二面体, 且 Ti 原子组成的六边形把十二面体的两个顶点包裹在面心处, 此结构对称性高, 所以 TiB_2 易于形成对称性高的粒状或球状。这与文献[15]中描述的 TiB 为短纤维(针状或棒状)和 TiB_2 为颗粒状符合。细小弥散分布的细小颗粒比短纤维结构更容易与位错相互缠结, 对位错运动的阻碍更强, 更有利于增强基体硬度。相同体积的颗粒状相使基体产生的压力应力场比短纤维相要大, 渗层都是在距工件表面有限的距离内, 所以渗层中形成 TiB_2 对表面产生的压应力比形成 TiB 要大, 形成 TiB_2 产生的形变强化效果更好。

综上对比分析 TiB 和 TiB_2 价电子结构可知, TiB_2 比 TiB 能更好地增加 TC4 合金的硬度和耐磨性。

4 结 论

1) TC4 合金渗硼后表面硬度与耐磨性提高的微观本质在于 TiB 和 TiB_2 的最强共价键键合力远大于合金基体相, 且 TiB_2 对基体的硬化效果优于 TiB 。

2) 由相原子状态组数 σ_N 和相成键能力 F 的计算

可知, TiB_2 的稳定性远大于 TiB 的稳定性, 在渗层中更易生成 TiB 。

3) 共价键空间分布决定了 TiB 晶体易于沿[010]方向生长而形成短纤维状, 而 TiB_2 晶体易于生长成高对称性的粒状或球状。

参考文献 References

- [1] Huang Youguo(黄有国), Zhao Xin(赵欣), Ren Mengde(任孟德) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 158
- [2] Yi Xiaohong, Fan Zhanguo, Zhang Jinglei et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*[J], 2010, 31(9): 119
- [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] Yao Qiang(姚强), Xing Hui(邢辉), Meng Lijun(孟丽君) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(8): 1297
- [5] Yan Haiyan, Wei Qun, Chang Shaomei et al. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2011, 21(7): 1627
- [6] Li Yanfeng, Xu Hui, Xia Qinglin et al. *J Cent South Univ Technol*[J], 2011, 18(6): 1773
- [7] Ji Jiaming(纪嘉明), Zhou Fei(周飞), Li Zhonghua(李忠华) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2000, 10(3): 358
- [8] Zhang Ruilin(张瑞林). *Empirical Electron Theory of Solids and Molecules*(固体与分子经验电子理论)[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993
- [9] Liu Zhilin(刘志林), Li Zhilin(李志林), Liu Weidong(刘伟东). *Valence Electron Structure of Interface and Their Properties*(界面价电子结构与界面性能)[M]. Beijing: Science Press, 2002
- [10] Liu Zhilin(刘志林). *Valence Electron Structure of Alloys and Composition Design*(合金价电子结构与成分设计)[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1990
- [11] Liu Weidong(刘伟东), Liu Zhilin(刘志林), Qu Hua(屈华). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(11): 902
- [12] Qu Hua(屈华). *Investigation on the Phase Transitions and Mechanical Properties of Titanium and Titanium-aluminum Compound Based Alloys with the Valence Electron Theory*(钛与钛铝化合物基合金相变及力学性能的价电子理论研究)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2006
- [13] Liu Weidong(刘伟东), Liu Zhilin(刘志林), Qu Hua(屈华) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002, 38(10):

1037

[14] Lü Weijie(吕维洁), Zhang Xiaonong(张小农), Zhang Di(张荻) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2000, 36(1): 104

[15] Lin Yinghua(林英华), Chen Zhiyong(陈志勇), Li Yuehua(李月华) *et al.* *Infrared and Laser Engineering*(红外与激光工程)[J], 2012, 41(10): 2694

Valence Electron Structures of TiB and TiB₂ and Hardening on Boronizing Layer of TC4 Alloy

Liu Haiping, Liu Weidong, Qu Hua, Liu Siqu

(Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: Based on the empirical electron theory of solids and molecules(EET), the valence electron structures(VESs) of TiB and TiB₂ were calculated, and then the relationship between their VESs and boronizing layer hardening of TC4 alloy was analyzed. The B-B bonds of TiB and TiB₂ on boronizing layer are the strongest, and they are far bigger than that of the strongest bond of the substrate. The strongest bond of TiB₂ ($n_{\Lambda}^{\text{TiB}_2} = 0.5554$) is stronger than that of TiB ($n_{\Lambda}^{\text{TiB}} = 0.4042$), so the strengthening effect of TiB₂ on substrate is stronger. From the number of atom state group of phases σ_N , we can know that the stability of TiB₂ is far bigger than that of TiB. The space distribution of the covalence bonds decides that it is easy for TiB to grow along the [010] direction and form short threadiness, while for TiB₂ it is easy to form high symmetry granulous or globular shape, therefore TiB₂ is better than TiB at substrate hardening and the improvement of wear-resisting. From the forming-bond ability of phases F , we can know that the amount of TiB is more than that of TiB₂ on the boronizing layer.

Key words: TC4 alloy; boronizing layer; TiB; TiB₂; valence electron structure; hardening

Corresponding author: Liu Haiping, Candidate for Master, School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, P. R. China, Tel: 0086-416-4199650, E-mail: liutongzi@sina.com