

电流密度对 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-CaCl}_2$ 熔盐电解法制备 TiB_2/TiB 渗层的影响

王碧侠, 马兴飞, 李 斗, 李建新, 刘 欢

(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: 采用熔盐电解法在纯钛表面渗硼, 以硼砂作硼源、无水氯化钙为支持电解质, 在电解温度 $920\text{ }^\circ\text{C}$, 电解时间 1 h 的条件下, 研究不同电流密度对渗层物相、微观结构及渗层厚度的影响, 并用循环伏安法对阴极反应机理进行了研究。利用 XRD 对渗硼试样表面进行物相分析, 利用扫描电镜 (SEM) 观察渗硼试样的断面形貌并采用能谱 (EDS) 进行元素分析。结果表明: 在不同的电流密度下电解渗硼, 得到的渗层均由 TiB_2 和 TiB 组成, 且 TiB_2 渗层厚度可达到 $4.5\text{ }\mu\text{m}$, 渗层厚度随电流密度非线性变化。循环伏安法结果显示阴极的反应主要是钠离子的还原, 随后钠原子将硼砂生成的 B_2O_3 中的 B 置换出来, 高温下 B 原子向钛基体扩散而形成硼化物渗层。

关键词: 熔盐电解; 渗硼; TiB_2 ; 循环伏安法

中图分类号: TG146.23; TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)07-2120-06

钛作为一种新型的结构材料, 逐渐成为工业和生活中的“全能金属”、“战略金属”、“海洋金属”和“太空金属”。由于钛具有密度小、比强度高、耐高低温、耐腐蚀、无毒无磁等特性, 钛和钛合金被广泛应用于航空航天、医学、化工、冶金、建筑、环保和能源等领域^[1-3]。如此广泛的使用促使我国钛工业的进一步发展, 目前我国海绵钛产量世界第一, 钛加工业材产量仅次于美、俄位居世界第三^[4]。但是, 在使用过程中钛表现出硬度低、耐磨性差等缺陷, 严重影响钛工件的使用寿命^[5,6], 为了增加硬度和耐磨性需要对钛及钛合金进行表面处理。由于钛的硼化物 TiB_2 、 TiB 具有熔点高^[7]、硬度大 (仅次于金刚石和 BN)^[8]、导电性好等一系列优点且 Ti、 TiB 和 TiB_2 三者的热膨胀系数相近^[9], 可采用渗硼技术来提高钛的表面性能。

传统的渗硼工艺有化学气相沉积法、物理气相沉积法、激光表面硬化法、等离子束辅助渗硼法、固体法渗硼和熔盐浸入法等^[10-14], 固体法虽操作方便、设备简单, 但其渗硼试剂昂贵、浪费量大且渗硼时间长; 熔盐浸入法渗硼效果不稳定、影响因素多^[15]。熔盐电解法渗硼具有时间短、渗层厚度可观等优点^[16], G. Kartal 和 Y. G. Huang 等人向硼砂中添加不同的支持电解质对工艺参数进行了研究^[17-22]。熔盐电解法渗硼通常采用的熔盐体系是硼砂和碳酸盐混合物, 在渗层时有时会带入碳。因此, 本研究以硼砂为硼源, 氯化钙

为支持电解质, 采用熔盐电解法对金属钛表面渗硼, 研究电流密度对渗层结构及厚度的影响, 用循环伏安法分析电极反应机理。

1 实验

实验所用的金属钛为工业纯钛 TA2, 其主要元素成分见表 1。将钛板裁成 $10\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 2.5\text{ mm}$ 大小进行渗硼实验。渗硼剂选用硼砂 ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{B}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 和氯化钙 (CaCl_2), 二者均为分析纯, 实验前将试剂在干燥箱中干燥 24 h , 予以脱水。

将裁好的钛块分别用 240#、400#、600#、800#、1000#、1500# SiC 砂纸依次打磨置平, 然后进行除油和浸蚀处理。

除油液按照 NaOH 为 15 g/L , Na_2CO_3 为 25 g/L , H_3PO_4 为 60 g/L , $\text{NaSiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 10 g/L 配制。除油液温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 钛块在其中浸泡 15 min 。浸蚀液先分别按照质量分数为 4% 的 HF 和 20% 的 HNO_3 进行配制, 再按照溶液等体积均匀混合。室温下, 对钛块浸蚀 5 min , 然后用去离子水清洗吹干用于熔盐电解渗硼实验。

表 1 工业纯钛 TA2 的化学成分

Table 1 Chemical composition of CP-Ti ($\omega/\%$)

Ti	Fe	C	N	O	H	Si
Bal.	0.3	0.08	0.03	0.25	0.015	0.15

收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(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, 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

将干燥好的硼砂 ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{B}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 和氯化钙 (CaCl_2) 研磨至粒度为 $74 \mu\text{m}$, 以质量比 9:1 配制硼砂和氯化钙的渗硼剂 500 g, 置于高纯石墨坩埚中, 连接导线与石墨坩埚, 石墨坩埚兼做阳极, 钛块作阴极。把钛块与导线相连, 埋入电解质中, 在密闭反应器内按照预定升温程序进行升温, 当温度达到 920°C 后保温 30 min 开始电解, 电解时长 60 min, 电流密度 $250\sim 2000 \text{ A/m}^2$, 整个电解过程通 Ar 气。电解完成后取出钛试样空冷, 待冷却至室温放入去离子水中煮沸 3 h, 除去表面附着熔盐后进行测试分析。

为了避免硼钛反应出现杂峰对反应过程的准确分析, 现采用循环扫描伏安法分别对纯硼砂和氯化钙-硼砂混合体系中的钠离子和硼离子在钨电极上的电化学行为进行研究, 从而推断钛表面渗硼反应机理。在 1193 K 下, 对熔盐质量 500 g 纯硼砂进行循环伏安测试。按质量比 9:1 称取氯化钙 50 g 和硼砂 450 g, 对混合熔盐 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-CaCl}_2$ 体系进行循环伏安测试。实验均以钨丝做研究电极, 铂丝为参比电极, 光谱纯石墨棒为辅助电极构成三电极体系, 扫描速率为 160 mV/s 的条件下进行循环伏安法研究。

试样表面物相分析采用 Empyrean 锐影 X 射线衍射仪 (XRD), 阳极靶为 Cu 靶, 扫描角度 $20^\circ\sim 90^\circ$, $\text{K}\alpha$ 射线波长 $\lambda=0.1540598$; 试样断面微观形貌分析采用 Quanta 型场发射电子显微镜 Analytical SEM, 渗层断面元素成分分析采用其配备的 INCA Energy350 型能谱仪 (EDS); 渗层厚度的测量根据 JB/T 7709-2007《渗硼层显微组织、硬度及层深检测方法》来确定。

2 结果与分析

2.1 循环伏安法渗硼机理分析

图 1 为 1193 K 时熔盐体系在 W 电极上的循环扫描伏安曲线。由图 1a 可知, 在钨丝电极上从 $-0.3\sim -2.4 \text{ V}$ 负扫时, 循环伏安图上的曲线出现 2 段峰, 这说明纯硼砂体系中的氧化物在钨阴极发生了 2 段还原反应。从扫描开始电位 -0.3 V 到第 1 段起峰电位 -0.9871 V 的区间内, 循环伏安图基本是一条斜率无变化的直线, 可推断此处无还原反应发生。从电位 $-0.9871\sim -1.2521 \text{ V}$, 电流开始增大, 有不明显的还原峰, 为明确此峰的性质, 选择在 -1.0 V 进行恒压电解 1 h, 得到的产物是少量非晶体单质硼。由伏安图可知, 此处反应很弱。同时 -1.2521 V 也是第 2 段反应起峰电位, 从 -1.2521 V 左右时电流开始突然增大, 纯硼砂熔盐中阳离子只有 Na^+ 1 种, 故推断此峰应该对应着钠在阴极的放电还原。为了证实上述推断, 在 -1.5 V 进行恒压电解少许时间后, 从密闭反应器中迅速取出阴极电极,

电极表面有强烈的电火花产生, 这是电极上还原出的钠遇空气发生反应所产生的。从 $-1.2521\sim -2.4 \text{ V}$, 电流逐渐增大, 对应钠析出速度逐渐变快; 到 -2.4 V 时, 出现了还原峰, 此峰对应钠析出的最快速度。从 -2.4 V 回扫到 -0.3 V , 整个过程无氧化峰的出现。

由图 1b 可知, 循环伏安图上的曲线同样出现 2 段峰, 这说明 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-CaCl}_2$ 体系中的氧化物在钨阴极的反应仍为两段还原反应, 峰电位与纯硼砂相近, 第 1 段峰电位从 $-0.9777\sim -1.4828 \text{ V}$, 对应少量硼析出的副反应; 第 2 段峰电位从 $-1.4828\sim -3.5 \text{ V}$, 是钠离子的还原反应。同样, 在 -1.5 V 进行恒压电解少许时间, 在阴极电极表面也观察到了电火花产生。除此之外, 长时间电解会有大量的非晶硼粉末富集在电极表面。在加入 CaCl_2 后, 循环伏安曲线上并没有还原峰的增加, 说明钙离子在实验过程中不析出。整个回扫过程与纯硼砂一样无氧化峰的出现。

由循环伏安法研究结果可知, 阴极表面反应主要是钠离子的还原, 伴有少量硼被还原, 但氧化过程无钠、硼氧化峰的出现。这是因为熔盐中的氧化性硼在阴极表面放电生成单质硼, 而随着电压的负向增大, 阴极表面附近的钠离子放电还原, 还原的钠离子在 1193 K 气化, 将还原的少量硼剥离电极表面, 形成气

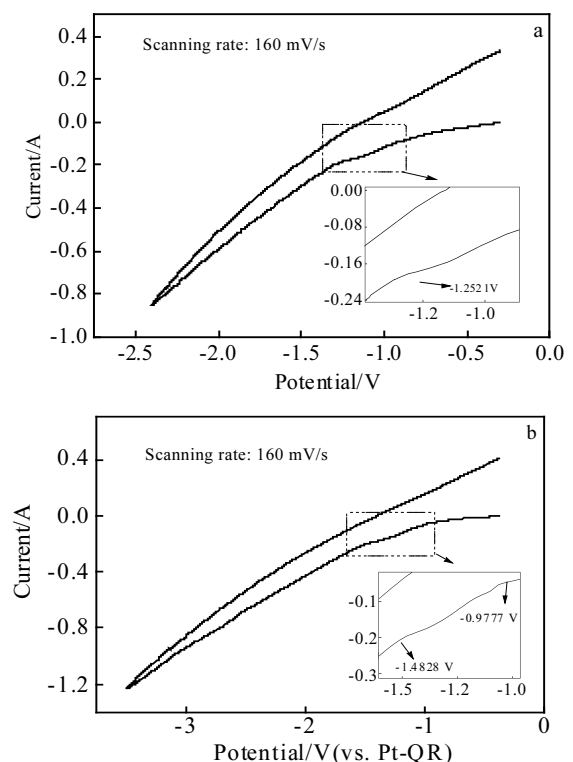
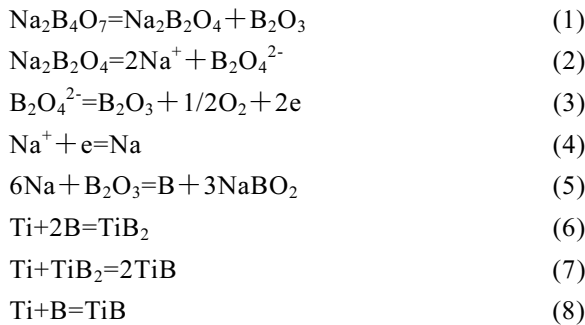


图 1 1193 K 时熔盐体系在 W 电极上的循环扫描伏安曲线
Fig.1 Cyclic voltammogram curves of the tungsten electrode in melts at 1193 K : (a) $100\%\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and (b) $90\%\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-}10\%\text{CaCl}_2$

泡的钠原子又被 B₂O₃ 消耗, 所以回扫的过程不会出现硼和钠的氧化峰。因此可推断钛表面电解渗硼反应如下: 在钠的还原电压下, 随着电解的进行, 大量的钠离子在钛表面不断被还原, 得到的钠原子再与 B₂O₃ 反应, 在钛表面生成大量的硼原子。在 1193 K 时 α-Ti 转变为 β-Ti, 晶格由密排六方 (hcp) 结构转变为体心立方 (bcc) 结构, 而 β-Ti 体心立方的晶胞间隙体积为 0.0117 nm³, 大于硼原子的体积 0.00231 nm³[23], 大量的硼原子在浓度差和高温的作用下, 通过 β-Ti 间隙扩散到钛基体中与钛发生反应, 最终形成厚度均匀的硼钛化合物层。

整个渗硼过程包括 2 个步骤: 第 1 步是硼的生成, 包括热分解反应 (1)、电离反应 (2)、阳极反应 (3)、阴极反应 (4) 和还原反应 (5), 还原反应中被还原的钠离子还原氧化硼中的硼为主要反应, 而在钠离子还原之前有少量氧化性硼发生放电还原反应。这部分少量硼原子析出反应有待进一步研究; 第 2 步是钛的硼化过程, 包括反应 (6)~(8), 此步的速度受扩散控制。图 2 为各温度下硼、钛反应的标准吉普斯自由能变化, 在实验温度下, 硼化反应非常容易进行。



2.2 渗层物相分析

在电流密度分别为 250、500、750、1000、1500、2000 A/m² 的条件下渗硼 1 h, 渗硼试样表面 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 各试样表面的主要物相是 TiB₂, 还有少量的 TiB, 所以钛的渗硼层基本

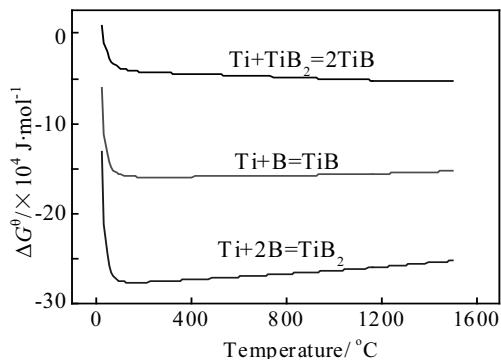


图 2 钛硼化反应的标准自由能变化

Fig.2 Standard free energy change of titanium boronizing reactions

由 TiB₂ 和 TiB 双相硼化物组成。参照 PDF 卡 35-0741 可知: TiB₂ 峰分别出现在 2θ=27.597° 的 (001) 晶面、2θ=34.132° 的 (100) 晶面、2θ=44.437° 的 (101) 晶面、2θ=61.614° 的 (110) 晶面和 2θ=68.132° 的 (102) 晶面上, 相比其他晶面上的峰, 强峰出现在 (100) 和 (101) 晶面上, 说明 TiB₂ 渗层在晶面 (100) 和 (101) 上择优生长。利用软件 Jade8.5 数据分析确定 TiB₂ 的晶体结构为六方晶系, 其晶胞结构参数为 a=b=3.03034 nm; c=3.22953 nm; α=β=90°; γ=120°。

由图 3 可以看出, 在电流密度 1000 A/m² 以下时, 渗层衍射图中三大强峰均为 TiB₂ 峰; 而当电流密度为 1500 和 2000 A/m² 时, 峰的强度发生转变, 钛和 TiB 的衍射峰强度明显大于 TiB₂ 峰。在电流密度增大的整个过程中, (111) 晶面上的 TiB 峰和其邻近的钛峰一直保持增强的趋势, 而 TiB₂ 峰强度是一个先增强后减弱的过程, 且在电流密度为 500 A/m² 时, 相比其他电流密度的衍射峰强度而达到最大值。

在电流的作用下, 浸入熔盐的电极表面会形成一层很薄的双电层, 钠离子扩散进入阴极表面的双电层, 在双电层中被还原成钠原子。开始被还原的钠原子转移吸附在阴极表面势能较低的地方, 形成钠蒸气原子吸附的吸附核, 随着电解的进行, 再次被还原的钠原子选择吸附在吸附核上形成钠气泡[24]。钠原子吸附在阴极表面的同时还对 B₂O₃ 进行还原, B₂O₃ 的还原是在钠原子气泡表面进行的, 所以硼原子的还原量正比于钠原子气泡的表面积, 而钠原子的吸附量又正比于电流密度。由此可知, 硼原子的还原量正比于电流密度。在一定的温度下, 硼原子的扩散速率大小不变, 而随着电流密度的增大硼的还原速率增加, 当硼的还原速率远远大于硼的扩散速率, 则来不及扩散的硼原子会在阴极表面形成无晶形硼壳,

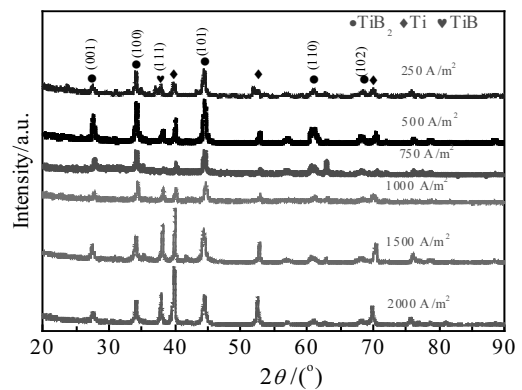


图 3 不同电流密度下渗硼 1 h 试样表面 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of samples after boronizing treatment for 1 h at different current densities

这种硼壳很薄时不影响反应的进行和硼的扩散，但当硼壳非常厚时则阻碍硼原子向钛基体的扩散，影响渗硼层厚度。所以，这就是电流密度增大而 TiB_2 衍射峰强度减弱的原因。

2.3 电流密度对渗层结构的影响

图4为电流密度分别为250、500、750、1000、1500、2000 A/m^2 的条件下电解1 h 的渗硼试样断面SEM照片。图5为电流密度为500 A/m^2 时钛断面的高倍SEM照片及EDS成分分析。

由图4可以看出，整个渗硼层物相均匀致密且分为2层，各层之间分界清楚明显。结合图6渗层断面EDS元素线扫描分析结果可知渗层外表层是灰色的 TiB_2 层，该层断面光滑平整、结构均匀；渗层内层为白亮的 TiB 层，此层为短棒状的晶须（见图9）。在图5中，对渗层进行了线扫描，其结果如图6所示。另外，选取3个区域进行能谱分析，其中谱图1位置选在渗层外层，谱图2选在渗层内层，谱图3的位置靠近基体钛，各区域的元素成分分析见图5。由图6可以看出，整个渗层只存在B、Ti 2种元素，在距表层10 μm 处可以检测到B的存在，且B元素的含量从渗层表面到渗层内部逐渐增加而减少。从成分分析结果可以看出，谱图1处的B、Ti原子比为2.02:1，此处的物质应是 TiB_2 ；谱图2处的B、Ti原子比为0.98:1，证实了 TiB 的存在；谱图3处靠近钛基体，B含量明显降低。从分析结果来看，渗层由外表层的 TiB_2 和内表层 TiB 的构成。

电流密度对渗层厚度的影响如图7所示。随着电流密度的增大，渗层厚度先增大后减小。当电流密度从

250 A/m^2 增加到500 A/m^2 时， TiB_2 层厚度由3.804 μm 增加到4.448 μm ；而当电流密度从500 A/m^2 增加到2000 A/m^2 ， TiB_2 层厚度一直在减小，在2000 A/m^2 时厚度达到最小1.202 μm ，其变化规律近似于抛物线。出现此现象的原因有2个：过高的电流密度，将会使钛表面的电副反应增加，熔盐中杂质的电解副产物阻碍硼原子在钛表面的吸附，使渗层中出现小细孔如图4e所示；过高的电流密度会增加硼原子的还原速率，大量来不及扩散的硼原子会在钛表面形成较厚的硼壳，硼壳的脱落导致渗层表面凹凸不平和厚度减小如图4f所示。

纯钛在高温下形成硼化物是由硼原子的扩散完成的。是一个金属表面的活性硼原子（溶质）被吸收渗入钛基体（溶剂）而形成金属间化合物的过程。随着电解的进行，还原出的硼原子数量增加，具备扩散能的活性硼原子数量也增加。由图8 Ti-B 二元合金相图（来源于 Binary Alloy Phase diagrams）可知，若钛表面硼含量达到67%（原子分数，下同）时，则钛表面到基体内依次出现 TiB_2 、 Ti_3B_4 、 TiB 和 $\beta\text{-Ti}$ ，由于 Ti_3B_4 在2200 $^\circ\text{C}$ 以下为过渡层不能稳定存在，所以EDS和XRD均未检测到渗层中有 Ti_3B_4 存在。随着硼原子的继续吸附和吸收，钛表面至基体一定的范围内仍保持硼含量为67%，此层就是与纯组元 $\beta\text{-Ti}$ 体心立方不同的六方晶系 TiB_2 层；渗层深度增加，导致钛内部基体所含硼含量逐渐降低，至降到大约50%时则会生产 TiB 层，由于活性硼原子在钛晶胞间隙内扩散的各向异性，最终 TiB 是镶嵌在钛基体内的无序晶须，如图9所示。由于针状晶须镶嵌在钛的基体中，有了 TiB 层的存在，可以提高渗层与基体的结合度。

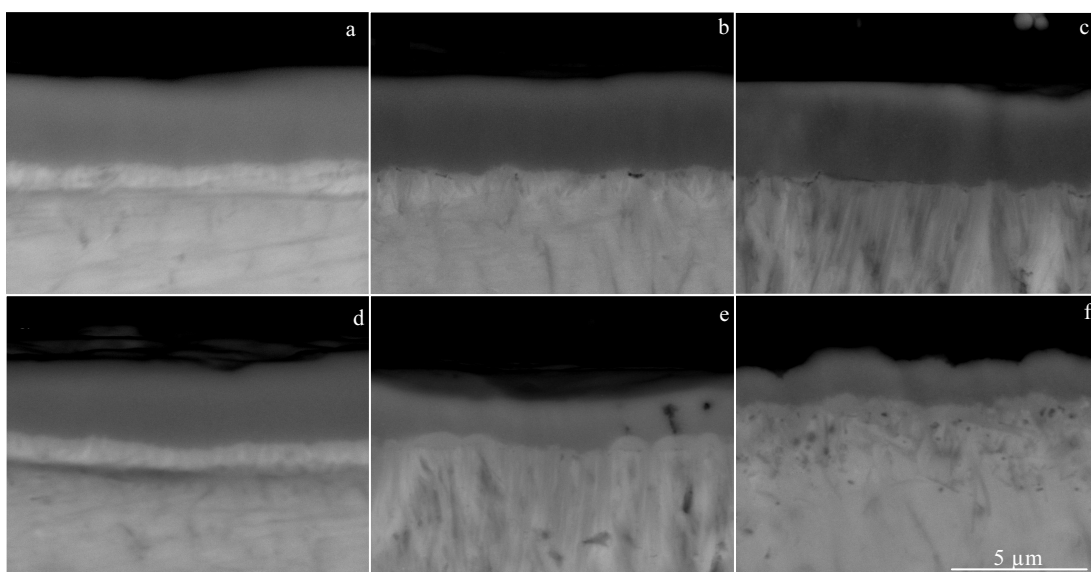
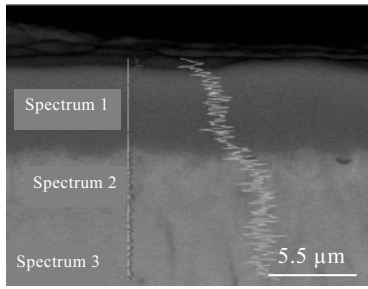


图4 不同电流密度下渗硼试样断面SEM照片

Fig.4 Cross-sectional SEM images of samples after bronzing treatment at different current densities:

(a) 250 A/m^2 , (b) 500 A/m^2 , (c) 750 A/m^2 , (d) 1000 A/m^2 , (e) 1500 A/m^2 , and (f) 2000 A/m^2



Spectrum	Element	$\omega/\%$	at/%
1	B	31.28	66.85
	Ti	68.72	33.15
2	B	18.16	49.58
	Ti	81.84	50.42
3	B	6.06	22.16
	Ti	93.94	77.84

图 5 920 °C 渗层断面 EDS 分析

Fig.5 EDS analysis of the cross section of the boride layer obtained at 920 °C

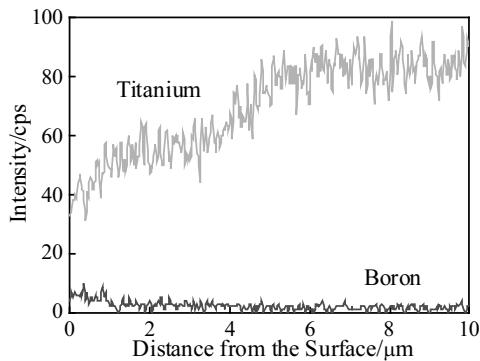


图 6 图 5 中 920 °C 渗层断面 EDS 元素线扫描分布

Fig.6 EDS element line scanning of titanium and boron along the cross section of the boride layer obtained at 920 °C in Fig.5

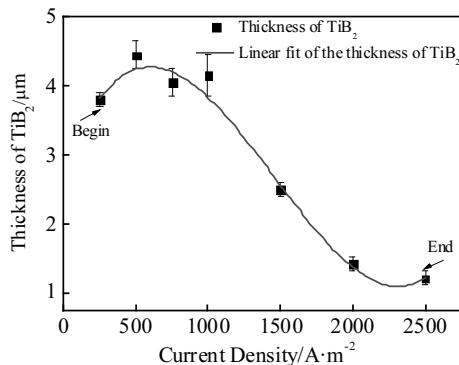


图 7 TiB₂ 平均厚度与电流密度的关系

Fig.7 Dependence of thickness on the current density for TiB₂

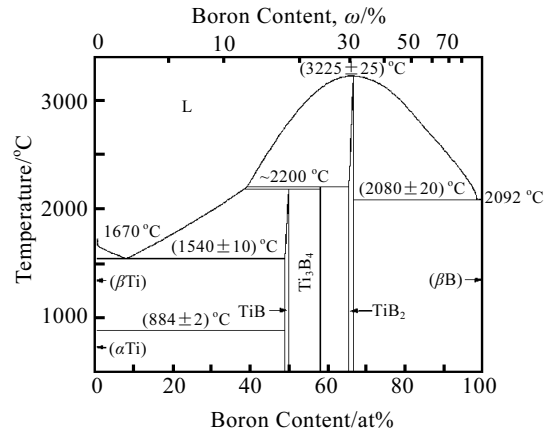


图 8 硼钛二元相图

Fig.8 Titanium-boron phase diagram

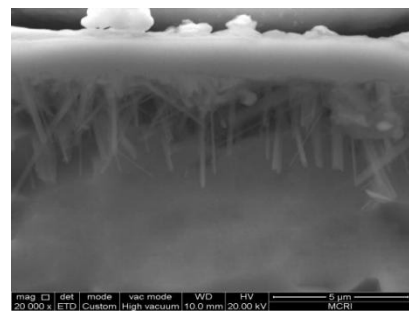


图 9 渗硼试样腐蚀后的断面 SEM 照片

Fig.9 Cross-sectional SEM image of the boronized samples after chemical corrosion (boronizing in 250 A/m², at 920 °C for 1 h)

3 结论

1) 采用熔盐电解法渗硼，以质量比为 9:1 的硼砂和氯化钙为电解质，在温度 920 °C，电流密度 250~2000 A/m²，通电 1 h 的条件下，在钛表面可得到硼化物渗层，渗层上层是均匀致密的 TiB₂，下层是 TiB，TiB 的针状晶须镶嵌在钛基体中。

2) 电流密度在 250 ~ 2000 A/m² 变化时，随着电流密度的增大，TiB₂ 层厚度成抛物线规律变化。电流密度为 500 A/m² 时，厚度约为 4.5 μm。

3) 熔盐中的钠离子在钛表面被还原，得到的钠原子再与 B₂O₃ 反应而生成硼原子，硼原子扩散进入钛基体形成硼化物渗层；在钠还原之前有少量的硼析出，其反应机理还有待于进一步研究。

参考文献 References

[1] Boyer R R. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 213(1-2): 103
 [2] Yamada M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996,

- 213(1-2): 8
- [3] Elias C N, Lima J H C, Valiev R *et al. JOM*[J], 2008, 60(3): 46
- [4] Wang Xiangdong(王向东), Lu Fusheng(逯福生), Jia Hong(贾翊) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2009, 26(3): 1
- [5] 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
- [6] Wang Bixia(王碧侠), Cheng Liang(程亮), Tang Donghua(田栋华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2016, 40(3): 133
- [7] Sun Rongxing(孙荣幸), Zhang Tongjun(张同俊), Dai Wei(戴伟) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2006, 31(7): 40
- [8] Takagi K I. *Cheminform*[J], 2006, 37(48): 2809
- [9] Chandran K S R, Panda K B, Sahay S S. *JOM*[J], 2004, 56(5): 42
- [10] Becht J G M, Van dieten V E J, Schoonman J. *Advanced Manufacturing Processes*[J], 1991, 6(3): 423
- [11] Wilson A D, Leyland A, Matthews A. *Surface & Coatings Technology*[J], 1999, 114(1): 70
- [12] Chandrasekar P, Balusamy V, Chandran K S R *et al. Scripta Materialia*[J], 2007, 56(7): 641
- [13] Jia Baoping(贾宝平), He Yuehui(贺跃辉). *Materials Review* (材料导报)[J], 2004, 18(6): 29
- [14] Jia Baoping(贾宝平), He Yuehui(贺跃辉), Tang Yiwu(汤义武) *et al. Journal of Central South University of Technology, Natural Science*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2005, 36(2): 179
- [15] 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
- [16] Kartal G, Timur S. *Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 215(2): 440
- [17] Kartal G, Timur S, Urgan M *et al. Surface & Coatings Technology* [J], 2010, 204(23): 3935
- [18] Kilic A, Kartal G, Urgan M *et al. Surface Engineering and Applied Electrochemistry*[J], 2013, 49(2): 168
- [19] Huang Y G, Chen J R, Zhang M L *et al. Materials & Manufacturing Processes*[J], 2013, 28(12): 1310
- [20] Tikekar N M, Chandran K S R, Sanders A. *Scripta Materialia*[J], 2007, 57(3): 273
- [21] Lee C, Sanders A, Tikekar N *et al. Wear*[J], 2008, 265(3-4): 375
- [22] Kartal G, Eryilmaz O L, Krumdick G. *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(257): 6928
- [23] Yi Xiaohong(衣晓红), Fan Zhanguo(樊占国), Zhang Jinglei(张景垒) *et al. Journal of Northeastern University, Natural Science*(东北大学学报, 自然科学版)[J], 2010, 31(1): 88
- [24] Yukin G I. *Universal Decimal Classification*[J], 1972, 53: 661

Effects of Current Density on TiB₂/TiB Layer by Molten Salt Electrolysis in Na₂B₄O₇-CaCl₂ Melt

Wang Bixia, Ma Xingfei, Li Dou, Li Jianxin, Liu Huan

(Shaanxi Engineering Research Center of Metallurgy, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: A molten salt electrolysis method was applied for boronizing of titanium. The experiment was carried out at 920 °C for 1 h, using borax as the source of boron and calcium chloride as supporting electrolyte. The effects of current density on the microstructure and the thickness of the TiB₂/TiB layer were investigated and the electrochemical behavior of the ions on the cathode was studied by Cyclic Voltammetry. XRD, SEM and EDS were applied to analyze the phase composition, microstructure and morphology, element content of the borides layer, respectively. The results show that the boronizing layer is composed of TiB₂ and TiB; the thickness of the TiB₂ layer changes nonlinearly with the increase of the current density, which can reach 4.5 μm when the current density is 500 A/m². The cathodic reaction is mainly the reduction of sodium ion, then boron is reduced by sodium atom from B₂O₃ which is derived from the oxidation of borax, and finally the boride layer is formed by the diffusion of B atoms into titanium substrate at high temperature.

Key words: molten salt electrolysis; boronizing, TiB₂; cyclic voltammetry

Corresponding author: Wang Bixia, Ph. D., 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