

钛及其合金表面固体粉末渗镀研究进展

唐梓焜, 段永华, 郑善举, 彭明军, 李萌蕻, 李俊

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 钛及钛合金由于硬度低、耐磨性差、高温抗氧化性能弱的特点限制了它在复杂环境下的应用。固体粉末渗镀技术可以有效提高钛及其合金的表面硬度、耐磨性以及高温性能。固体粉末渗镀温度、保温时间以及渗剂对渗层的形貌都具有较为明显的影响。碳元素和硼元素的渗入, 可以显著提高其表面硬度和耐磨性, 而铝元素的渗入可以提高钛合金的高温抗氧化性能, 同时增强渗层与基体的结合力。通过调整工艺可以制备多组元的渗层结构, 从而获得优异的综合性能。但目前仍存在渗层表面疏松、渗层与基体结合力较弱、多元固体粉末渗镀技术有待完善以及渗镀时间长、温度高等问题待解决。

关键词: 钛及其合金; 固体粉末渗镀; 单一渗; 多元复合渗

中图法分类号: TG174.445; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)01-0263-17

钛及钛合金作为现代工业中的先进材料, 以其低密度、高比强度和良好耐蚀性而备受青睐^[1-3]。钛合金主要分为 α 型、 $\alpha+\beta$ 型和 β 型3类, 被广泛应用于航空航天、化工、医疗等领域^[4-5]。然而, 钛及钛合金也存在一些局限性, 例如表面硬度较低, 耐磨性不佳, 且在高温环境下部分合金的力学性能会显著下降, 同时还面临高温氧化和蠕变等问题^[6-8]。鉴于此, 对钛及其合金进行表面改性处理变得尤为重要^[9]。通过热喷涂、激光熔覆、气相沉积、离子注入、固体粉末渗镀等技术^[10-14], 可以有效提高钛合金的表面硬度、耐磨性和高温性能, 从而扩大其应用范围, 延长使用寿命^[15]。深入研究这些表面改性技术, 不仅能充分发挥钛合金的优异性能, 还能克服其固有缺陷, 为钛合金在更广泛领域的应用奠定坚实基础。其中固体粉末渗镀技术虽然处理温度高、处理时间长, 但由于渗层质量稳定、渗剂易调整、设备简单、操作方便、适用于形状复杂的工件、成本低、环境友好、无污染等优点备受欢迎^[16-19]。

1 固体粉末渗镀技术

固体粉末渗镀技术是一种用于改善金属表面性能的热化学处理方法。通常, 将工件与含有所需元素的粉末混合物一起放入密封容器中, 然后将其置于高温热处理炉中加热到特定温度并保温一定时间, 使渗镀过程中的扩散和化学反应充分进行, 待工件冷却后取出并清洁表面, 工件表面便具有特定的性能, 如图1所示。该技术常用的渗剂主要由活化剂、还原剂、分散剂以及提供某种特

定元素的化学试剂组成^[20]。这种技术通过高温环境下, 使活性元素从粉末中释放出来, 通过扩散作用渗入金属基体表面, 并与基体材料发生反应, 在材料表面形成具有特定性能的合金层或化合物层。从而提高金属表面的耐磨性、耐腐蚀性, 改善高温氧化和热疲劳性能。因此, 该技术在航空航天、汽车、工具制造等领域得到广泛应用^[16]。

2 固体粉末渗镀工艺在钛及钛合金中的应用

虽然钛及钛合金具有优异的性能, 但由于其表面硬度低、耐磨性差、在高温环境下易被氧化腐蚀, 使得钛及钛合金工件在高磨损、高腐蚀性介质或高温环境下服役仍具有挑战^[6-8, 21]。许多相关研究者利用固体粉末渗镀技术通过在钛及钛合金表面形成一层化合物层, 从而达到延长钛及其合金工件在这种恶劣环境下服役寿命的目的。目前常用的固体粉末渗镀技术包括单一元素渗镀(渗硼、渗铝、渗碳)和多元元素渗镀(硼铝共渗、硼铝复合渗、硼碳共渗、硼碳复合渗)等。

2.1 单一元素渗镀工艺

2.1.1 渗硼

目前, 渗硼工艺是对钛及钛合金进行表面改性最常用的方法之一。固体粉末渗硼所用的渗剂主要是由供硼剂、活化剂、还原剂组成^[20]。无水硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、碳化硼(B_4C)或者无定形硼粉(B)等常被用作供硼剂, 这里 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 也起着分散的作用, 铝粉(Al)、硅粉(Si)等常被

收稿日期: 2024-08-14

基金项目: 国家自然科学基金(52261018)

作者简介: 唐梓焜, 男, 1999年生, 硕士生, 昆明理工大学, 云南 昆明 650093, E-mail: zikun945@163.com

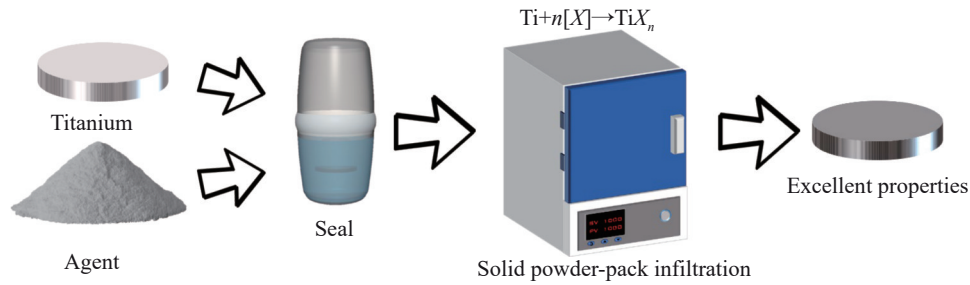


图1 固体粉末渗镀过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the solid powder-pack infiltration process

用作还原剂,氯化钾(KCl)、氯化钠(NaCl)或氯化铵(NH₄Cl)等常被用作活化剂。值得注意的是,根据活化剂种类的选择不同,得到的TiB化合物的形貌也有所不同,当活化剂为KCl时,TiB化合物呈现晶须状^[22],而NH₄Cl作为活化剂时,TiB化合物以化合物层的形式出现^[23],如图2所示。目前,大多数渗硼剂中供硼剂由成本更低的Na₂B₄O₇和B₄C取代无定形硼粉^[24]。对钛及其合金进行固体粉末渗硼处理后,表面渗硼层通常为双相结

构,即TiB₂和TiB^[22]。

以由无水硼砂、碳化硼、铝粉和氯化钾组成的渗硼剂为例,在一定的温度下,无水硼砂和碳化硼会形成活性[B]原子,即Na₂B₄O₇+6B₄C→28[B]+6CO↑+Na₂O;除此之外,无水硼砂在铝的还原作用下,也会产生少量的活性[B]原子,即Na₂B₄O₇+4Al→4[B]+Al₂O₃+2NaAlO₂。根据Ti-B相图以及Ti化合物形成的吉普斯自由能ΔG(如图3所示)^[25],随着保温时间的延长,这些从渗硼剂中获得的

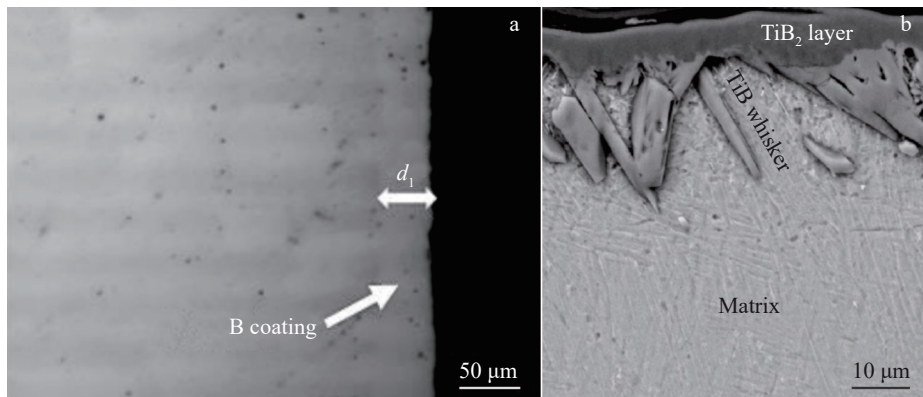


图2 不同活化剂得到的TiB显微形貌

Fig.2 Microstructures of TiB with different activators: (a) NH₄Cl^[23]; (b) KCl^[22]

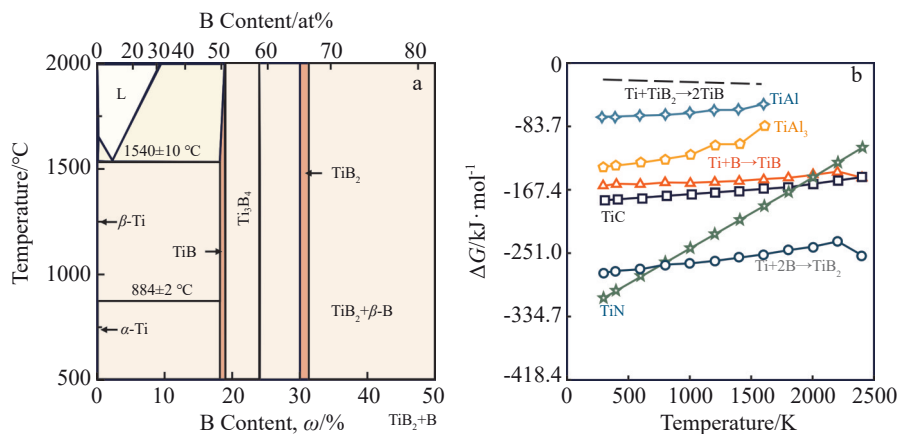


图3 Ti-B相图和Ti化合物形成的吉普斯自由能(ΔG)

Fig.3 Ti-B phase diagram (a) and Gibbs free energy (ΔG) of formation of Ti compounds (b)^[25]

活性[B]原子会被钛合金表面吸附,并向钛合金内部扩散。此外,由于[B]原子为非金属原子,原子尺寸较小,多数[B]原子以间隙机制在钛中进行扩散^[26]。随着[B]原子在钛基体中的不断扩散,首先,表面吸附的[B]原子会与钛合金形成 TiB_2 化合物,即 $Ti+2[B] \rightarrow TiB_2$;接着扩散到钛合金内部的[B]原子会与基体内部的Ti原子反应,由于内部的[B]原子浓度较低,因此,得到的TiB较多,即 $Ti+[B] \rightarrow TiB$;随着保温时间的延长,若渗硼剂中的[B]原子的质量分数小于18%^[25], TiB_2 化合物将会与基体中的Ti原子形成TiB,即 $Ti+TiB_2 \rightarrow 2TiB$ 。

在整个[B]原子扩散的过程中,渗硼层的厚度以及形

貌会受到渗剂、加热温度以及保温时间的影响。统计了在不同温度、时间、渗剂下得到的渗层厚度,如表1所示。观察表1中统计的结果,可以明显观察到随着渗镀温度的提高,以及保温时间的延长,渗层的厚度会越来越大^[8],这主要是由于保温时间延长、渗镀温度提高会使得渗剂侧活性[B]原子的浓度快速提升,加之温度的升高导致[B]原子的热激活能量增大,使得[B]原子向Ti基体的扩散速率提高,最终导致渗层厚度增加;除此之外,对比相同温度和时间下,渗硼剂为10% B粉+10% Al粉+10% KCl+70% $Na_2B_4O_7$ (质量分数,下同)得到的渗层厚度远大于渗硼剂为10% B_4C +5% Al粉+5% KCl+80% $Na_2B_4O_7$

表1 不同基体、温度、时间以及渗剂下得到的渗硼层厚度

Table 1 Thickness of borided layers obtained under different substrates, temperatures, time and agents

Substrate	Temperature/°C	Time/h	Component of boronizing agent, $\omega/\%$	Total thickness of borided layer/ μm	Ref.
Ti-5Al-2.5Sn	975			25.65	
	1000			43.74	
	1025	20	10% B powder+10% Al powder+	56.78	[8]
	1050		10% KCl+70% $Na_2B_4O_7$	70.52	
	1075			69.04	
CP-Ti	860	5		5.25	
		10	10% B powder+10% Al powder+	9.10	[32]
		15	10% KCl+70% $Na_2B_4O_7$	20.38	
		20		23.59	
	880	5		8.33	
		10	10% B powder+10% Al powder+	19.36	[32]
		15	10% KCl+70% $Na_2B_4O_7$	52.56	
		20		84.49	
900	5		11.79		
	10	10% B powder+10% Al powder+	25.00	[32]	
	15	10% KCl+70% $Na_2B_4O_7$	55.00		
	20		86.15		
920	5		12.31		
	10	10% B powder+10% Al powder+	64.23	[32]	
	15	10% KCl+70% $Na_2B_4O_7$	74.74		
	20		62.31		
TA2	1000	5		16.3	
		10		18.2	
		15	10% B_4C +5% Al powder+5% KCl+	19.4	[32]
		20	80% $Na_2B_4O_7$	21.9	
		25		25.1	
TB2	1000	30		28.5	
		5		11.7	
		10		13.4	
		15	10% B_4C +5% Al powder+5% KCl+	14.8	[32]
		20	80% $Na_2B_4O_7$	16.3	
25		18.0			
30		19.5			

的^[8,27],这主要是 10% B 粉为硼源的渗剂中硼势比 10% B_4C 为硼源的渗剂高 0.03%, 并且前者活化剂的含量比后者活化剂的含量高 1 倍, 因此, 在相同温度和保温时间下, 前者可以获得更多的活性 [B] 原子, 导致渗层厚度也相对较厚。通常情况下, 渗硼层的增厚包括 TiB_2 层的增厚、 TiB 晶须的增长和粗化。并且, 图 4 为在不同温度下, 对 Ti-5Al-2.5Sn 进行 20 h 的渗硼处理, 可以发现随着温度的升高, TiB_2 层增厚、 TiB 晶须增长并且出现较为明显的粗化^[8]。值得注意的是, Otte 等人^[28]发现 TiB 晶须在 1200 °C 时会出现较为明显的粗化。除此之外, 钛合金中合金元素对渗硼层的厚度也有着较为明显的影响, 如表 1 所示, Yang 等人^[27]通过对 TA2 纯钛和 TB2 钛合金 (含 Mo、V、Cr、Al 等合金元素) 进行相同工艺的固体粉末渗硼处理, 结果表明在 TA2 纯钛中, [B] 原子在 TiB_2 和 TiB 中有着更高的总扩散系数 ($6.460 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$), 而在 TB2 钛合金中的扩散系数较低 ($2.711 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$), 这与其他试样所得到的趋势相接近^[29-31]。同样的趋势在 Wu^[8]和 Duan^[32]等得到的结果中也能观察到, 如表 1 所示, 利用相同组分的渗硼剂分别对 Ti-5Al-2.5Sn 钛合金和 CP-Ti 纯钛进行渗硼处理, 但在相同的保温时间下, 即使是 CP-Ti 纯钛的渗硼温度较低, 最终得到渗硼层整体上的厚度也要比钛基体为 Ti-5Al-2.5Sn 得到的渗硼层厚度大。由于 TiB 相中的溶解度低于 Ti 基体的溶解度, 所以 TiB 相在形成时钛合金内部的合金原子会被排到周围, 最终在 TiB 晶须周围积累并形成合金元素富集带^[27], 如图 5a 和 5b 所示; 这些合金原子在 TiB 相和 Ti 基体之间界面上的聚集, 会使得界面形成新的化学键合^[33-34], 对晶界起着强化作用的同时也会阻碍 [B] 原子在界面上的扩散, 这也是造成 [B] 原子在纯钛和钛合金中扩散系数差异性的主要原因;

随着合金原子浓度的升高, [B] 原子在界面上扩散受到的阻碍越来越大, 进而导致 TiB 晶须横向生长, 甚至 [B] 原子与 TiB 晶须反应, 向 TiB_2 层转变^[35], 即 $TiB + [B] \rightarrow TiB_2$, 如图 5c 所示。在 Ti-5Al-2.5Sn 钛合金渗硼的结果也发现了这一点, 在图 5d 和 5e 所示中发现 TiB 晶须末梢有许多小颗粒, 且越靠近 TiB_2 层颗粒越少, 这是由于合金原子的聚集, 阻碍了 [B] 原子扩散, 使得 [B] 原子在晶须表面堆积, 并与周围基体的 Ti 形成 TiB 颗粒, 最后向 TiB_2 层一侧扩散, 向 TiB_2 转变^[8]。除此之外, 相关研究人员发现, TiB 晶须横向的扩散速度是晶须轴向 [010] 扩散速度的 10 倍^[36]; Sarma 等人^[37]发现在温度为 850 和 950 °C 时, 总层厚度实际上由 TiB 晶须主导, 而在温度为 1050 °C 时, TiB_2 层成为总层厚度的一个重要部分, 这是由于当 TiB 晶须过长时, B 在 TiB 轴向的迁移率似乎会降低, 这似乎会导致 B 在 TiB_2 中积累, 从而在高温下形成较厚的 TiB_2 层。值得注意的是, 从图 4 中 1050 和 1075 °C 下得到的渗层厚度很接近 (约为 70 μm), 这说明当温度升高到 1050 °C 后, 渗硼层的厚度不再会随着渗硼温度的升高而增加了。这主要是由于渗硼剂中 B 元素的浓度不足以使得 TiB_2 层和 TiB 晶须继续生长^[8]。

硬度低作为钛及钛合金的主要“短板”, 由于 TiB_2 和 TiB 化合物的硬度均比 Ti 基体的高^[32,38], 并且, TiB_2 、 TiB 和 Ti 的热膨胀系数相似^[38-40], 分别为 8.1×10^{-6} 、 8.5×10^{-6} 和 $8.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 因此渗硼层在兼具较高硬度的前提下, 又具有与钛基体一定的结合力, 从侧面说明渗硼层具有一定的稳定性。通常情况下, 硬度和耐磨性成正比, 所以我们先前的研究以及相关人员的均表明固体粉末渗硼处理可以改善钛及钛合金的耐磨性, 从而延长了钛合金在高耐磨环境下的服役时间。Duan 等人^[32]对纯钛

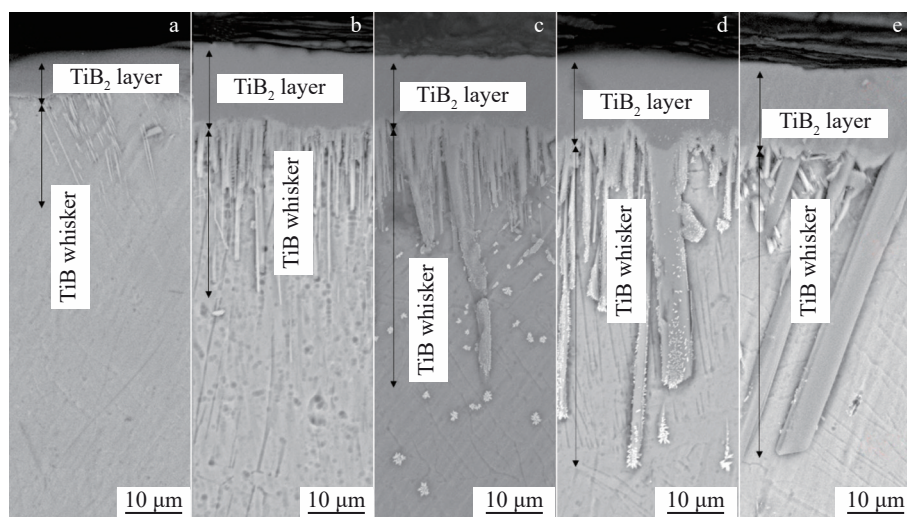


图 4 不同温度保温 20 h 下的渗硼层的显微形貌

Fig.4 Microstructures of borided layers obtained at different temperatures for 20 h^[8]: (a) 975 °C, (b) 1000 °C, (c) 1025 °C, (d) 1050 °C, and (e) 1075 °C

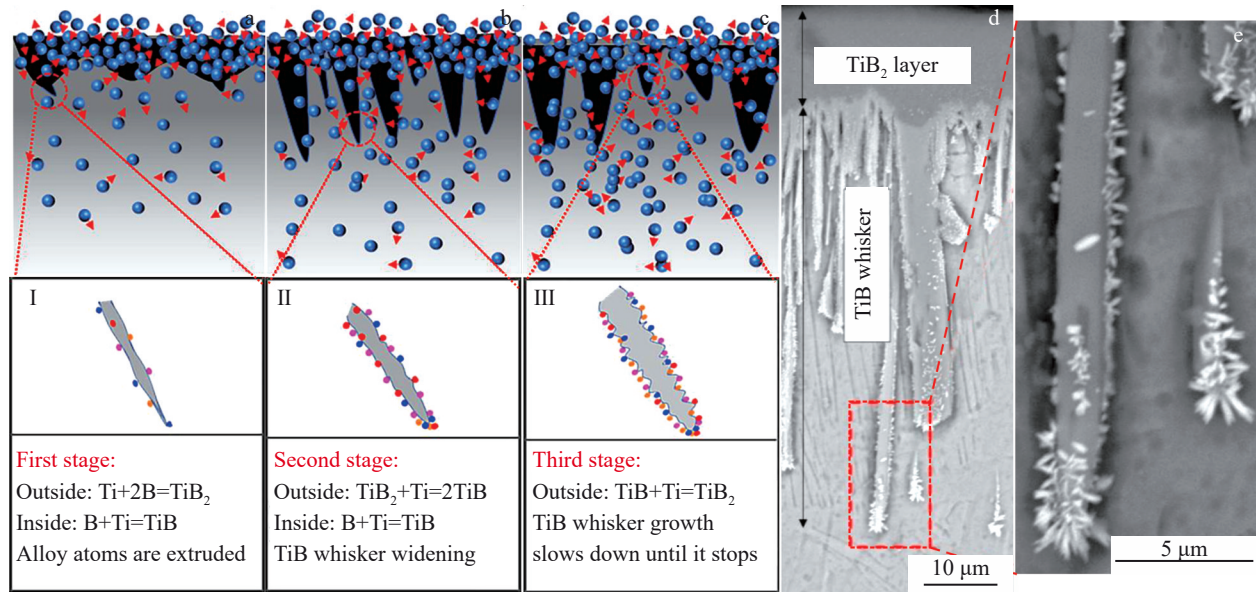


图5 钛合金固体粉末渗硼过程示意图和1050 °C/20 h下得到的渗硼层显微形貌及局部放大图

Fig.5 Schematic diagrams of solid powder-pack boriding process of titanium alloys^[27] (a-c), microstructure of borided layer obtained at 1050 °C for 20 h^[8] (d), and magnified diagram of marked area in Fig.5d^[8] (e)

(CP-Ti)经过固体粉末渗硼处理后,发现试样表面由于渗硼层的存在,其表面的硬度由 260 kg/mm² 提高到 3200~3500 kg/mm²,并且相同测试环境下,经过渗硼处理后试样的摩擦系数得到了降低,其中,经过 920 °C/20 h 渗硼处理的纯钛比未处理的纯钛的摩擦系数降低了 34.26%。Wu 等人^[8]还发现,随着渗硼温度从 975 °C 提高到 1075 °C,表面硬度(HV)也会由 16 552.2 MPa 提高到 34 623.4 MPa(基体的硬度为 3645.6 MPa),这主要是由于温度越高,材料中点缺陷的浓度就越多,恢复到室温下,晶格收缩就会更严重^[41],导致 TiB₂ 晶胞一定程度地细化,变得更稳定,同时晶格收缩会引起晶界的增加,导致在晶界处形成高密度的位错,宏观表现为硬度提高^[8]。渗硼层的机械性能除了需要考虑 TiB₂ 的硬度,还需要考虑 TiB 的形貌。通常情况下,随着 TiB 晶须长径比的增大,可以提高 TiB 对 Ti 基体的强化作用^[42];另一方面随着 TiB 晶须长径比的减小,意味着 TiB 晶须的粗化,使得 TiB 晶须的数量减少,相应的 TiB 晶须间距也会增大,导致微裂纹很难在 TiB 晶须之间聚集,渗硼层质量提高^[43]。大量研究人员发现钛及钛合金表面渗硼层的磨损机制主要为磨粒磨损和粘着磨损^[8,32]。并且相关研究表明在摩擦磨损过程中形成的细小的、硬度较高的、圆的磨屑,其中部分会加入摩擦副中发生滚动现象,从而起到润滑作用^[44]。除此之外,钛合金经过渗硼处理在耐腐蚀性能方面也能得到一定程度的改善^[45]。

综上,可以将渗硼层对钛及其合金表面摩擦性能的提高归纳为 3 个方面。首先,渗硼试样表面的化合物(TiB₂)具有较高的硬度,在磨损过程中磨损量会减小^[32]。

其次,由于 TiB₂ 化合物的硬度较高,因此,在磨损过程中,通常会形成圆而细小的硬质磨屑,并加入摩擦副中发生滚动,从而起到润滑的作用^[44]。最后,TiB 晶须与 Ti 基体之间形成较强的结合,可以有效地通过晶须向内部传递载荷,避免了表面的应力集中,防止了磨损区域裂纹的产生^[33-34]。但通过固体粉末渗硼处理后的试样却有着较高的硬度梯度,这在高磨损环境下服役是不利的,主要是由于硬度梯度较大会导致零件实际服役过程中容易发生脱落,导致零件的服役寿命降低。因此,为降低渗硼层与基体之间的硬度梯度,可以在确保一定 TiB₂ 层厚度的前提下,延长 TiB 晶须的长度,并提高距 TiB₂ 层较近处的 TiB 晶须的密度。其中,一定厚度的 TiB₂ 层提高了钛合金表面抗磨损的能力,而较高密度的 TiB 晶须层比较低密度的 TiB 晶须层的硬度高,并且延长 TiB 晶须的长度可以提高渗层的厚度,最终均能降低渗层的硬度梯度。通过控制渗硼剂中的硼势在 18%~25%(质量分数)之间,可以确保能够形成较长的 TiB 晶须^[25]和具有一定厚度的 TiB₂ 层;此外,较长的保温时间(如 20 h)和较高的温度(如 1075 °C),可以确保 TiB 晶须的长度和 TiB₂ 的硬度^[8]。同时,将工件包埋在具有一定硼原子浓度梯度的渗硼剂中进行渗硼处理,可以使得工件在较高温度下也处于具有一定硼原子浓度梯度的环境中,从而促进 TiB₂ 层和 TiB 晶须的不断生长,增加渗硼层厚度,降低硬度梯度。除此之外,在高温下,渗硼层对 Ti 基体的保护作用有限,这主要是由于高温下 TiB₂ 层和 TiB 晶须被氧化后的产物常以 TiO₂ 和 B₂O₃ 的形式存在^[46],其中 TiO₂ 化合物较为疏松^[47],而 B₂O₃ 在高温下会以液态的形式逸出钛合金表层^[48],均

不能阻止环境中的氧对钛合金进一步氧化。因此, 固体粉末渗硼工艺更适合应用于在高磨损环境下服役的钛合金工件。

2.1.2 渗铝

利用固体粉末渗镀技术, 可以在钛及其合金的表面制备较厚的渗铝层, 从而降低渗层的硬度梯度。目前, 固体粉末渗铝所用到的渗剂一般包括供铝剂、分散剂以及活化剂。一般情况下, 供铝剂选择铝粉, 用来提供铝源; 氧化铝 (Al₂O₃)、二氧化硅 (SiO₂) 由于稳定性较高, 常被用作分散剂, 从而起到防止铝粉粘结的作用; 活化剂选择氯化铵 (NH₄Cl)。这里, 以 Al 粉、Al₂O₃ 和 NH₄Cl 作为渗铝剂为例^[49], 在加热到一定温度后, NH₄Cl 会在热分解的作用下得到气态的 H₂、N₂ 和 HCl, 随后渗剂中的铝源和 HCl 气体反应生成气态的 Al-Cl 化合物, 即 2HCl(g)+2Al(s)→H₂(g)+2AlCl(g), 2HCl(g)+Al(s)→H₂(g)+AlCl₂(g), 6HCl(g)+2Al(s)→3H₂(g)+2AlCl₃(g); 由于渗剂环境中 Al-Cl 化合物的浓度较高, 这些 Al-Cl 化合物会伴随 H₂ 一块向低浓度的钛合金表面一侧扩散, 并且在此过程中, 较高温度会使得 Al-Cl 化合物分解得到活性 [Al] 原子, 即 2AlCl₃(g)

→2[Al]+3Cl₂(g), AlCl₂(g)→[Al]+Cl₂(g); 并且还存在着 Al-Cl 化合物被 H₂ 还原的现象, 即 3H₂(g)+2AlCl₃(g)→6HCl(g)+2[Al] 和 H₂(g)+AlCl₂(g)→2HCl(g)+[Al], 得到活性 [Al] 原子。由于 Al₃Ti 化合物具有较好的抗氧化性, 目前多数相关研究人员利用相图^[50] (如图 6a 所示) 将渗铝剂中的铝势确定在 63% (质量分数) 附近, 从而获得更多的 Al₃Ti 化合物。因此, 这些 [Al] 原子随着渗铝过程的持续进行, 会首先被钛合金表面吸附, 并随后向 Ti 基体中扩散, 并与基体中的 Ti 原子主要发生 Ti+3[Al]→Al₃Ti, 得到 Al₃Ti 层, 并且随着渗铝过程的持续进行, 渗铝层 (Al₃Ti) 会越来越厚, 固体粉末渗铝过程示意图如图 6b 所示。

表 2 展示了不同钛及钛合金在不同温度、时间下得到的渗铝层厚度。从表 2 可以发现使用相同钛基体和渗铝剂的前提下, 经过 850~1100 °C/4 h 的固体粉末渗铝处理, 随着温度的升高, 渗铝层的厚度先从 17.08 μm 增加到 88.45 μm, 再降到 48.65 μm^[49]。这是由于开始随着温度的升高, 渗铝剂中活性 [Al] 原子数量增加, 并且 [Al] 原子的热激活能增大, 导致渗铝层的厚度不断增加; 但当温度超过 1000 °C 后, 由于较高的温度会导致 TA2 纯钛表

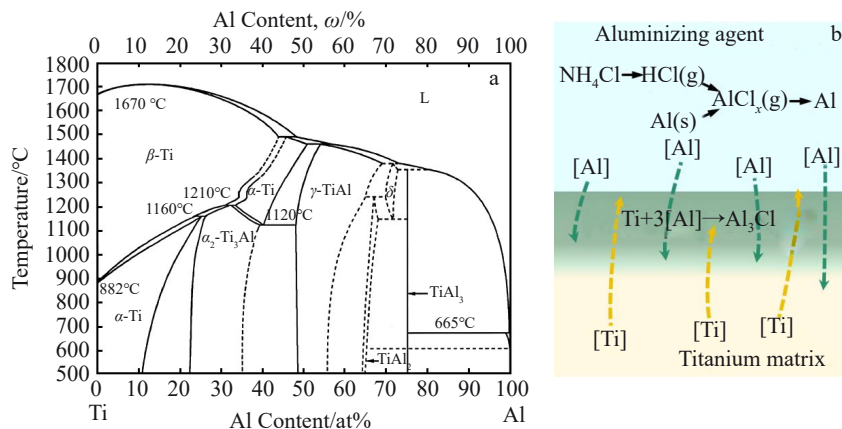


图 6 Ti-Al 相图和固体粉末渗铝示意图

Fig.6 Ti-Al phase diagram^[50] (a) and schematic diagram of solid powder-pack aluminizing (b)

表 2 不同基体、温度、时间以及渗剂下得到的渗铝层厚度

Table 2 Thickness of aluminized layers obtained under different substrates, temperatures, time and agents

Substrate	Temperature/°C	Time/h	Component of aluminizing agent, ω/%	Total thickness of aluminized layer/μm	Ref.
TA2	850	4	25% Al powder+5% NH ₄ Cl+70% Al ₂ O ₃	17.08	[46,49]
	900			61.33	
	950			72.28	
	1000			88.45	
	1050			67.69	
	1100			48.65	
TA2	1050	4	25% Al powder+5% NH ₄ Cl+70% Al ₂ O ₃	64.35	[53]
TC4	1050	4	25% Al powder+5% NH ₄ Cl+70% Al ₂ O ₃	37.65	[52]

面发生较为严重的氧化并在表面形成致密的氧化膜,从而阻碍活性[Al]原子向Ti基体内部扩散,导致渗铝层的厚度与温度成反比^[51]。与固体粉末渗硼类似的是,使用相同工艺参数和渗铝剂分别对TA2纯钛和TC4钛合金(含有Al、V等元素),纯钛试样得到的渗铝层厚度比TC4钛合金试样得到的厚79.79%^[46,49,52],这说明钛合金中的稳定元素对活性[Al]原子的扩散也会产生影响,具体的内容还需进一步探索。值得注意的是,Lu^[46]、曲德艺^[49]和Wang^[53]等人都对TA2纯钛采用相同组分的渗铝剂,结果发现经过1050℃/4h得到渗铝层的厚度仅有微小的差异,这说明固体粉末渗铝有着较好的稳定性。

钛及钛合金经过固体粉末渗铝处理后,钛及钛合金的高温抗氧化性能得到了较为明显的改善。目前通过固体粉末渗铝后得到的厚度较厚,通常在50μm左右。目前通过调整渗剂的配方以及保温的温度和时间可以得到超过80μm渗铝层^[49]。由于厚度较大以及表面硬度不高(渗铝层表面硬度为4.711GPa,TA2基体的硬度为3.625GPa^[53]),因此与渗硼层相比,渗铝层与Ti基体的硬度梯度较小;并且如图7所示,Al₃Ti相和Ti基体之间有较为明显的铝扩散层,大约在2~5μm^[46],从而进一步提高了渗铝层和Ti基体之间的结合力,延长了渗铝层的服役寿命。除此之外,从图7还可以发现渗铝层的厚度随着温度的升高而降低,这主要是由于温度升高,钛合金表

面会形成一层氧化物层,而这层氧化物层会阻碍Ti-Al化合物的形成,从而导致渗铝层厚度降低^[54]。经过固体粉末渗铝处理后,通常钛及钛合金表面会形成一层Al₃Ti层。Lu等人^[46]利用固体粉末渗铝技术对TA2纯钛进行850~1100℃的处理,在TA2纯钛制备了渗铝层,并且对经过渗铝处理后的TA2在600,700,800℃下进行100h的循环氧化测试,其结果如表3所示。结果可以发现固体粉末渗铝工艺可以显著改善纯钛的高温氧化性能,在600℃下渗铝试样的平均氧化速率比TA2试样低1个数量级;当循环氧化温度升到800℃时,经过固体粉末渗铝处理后,TA2纯钛的平均氧化速率降低了97.56%;从表3中还可以发现渗铝试样拥有比渗硼试样更优异的抗氧化性能,特别是在800℃下,渗铝试样的平均氧化速率比渗硼试样的小近1个数量级。这主要是由于在高温下,环境中的O₂或氧化物向钛合金内部侵入时,渗铝试样最外层的Al₃Ti层首先会与环境中的氧元素发生反应(3[O]+2Al→Al₂O₃;2[O]+Ti→TiO₂),形成较为致密的Al₂O₃层;接着,在随后的过程中,这些氧化物和O₂向钛基体内部侵蚀时会被Al₂O₃层阻碍,从而形成一个“屏障”保护基体免受进一步氧化^[55]。同时,Mengis等人^[55]还发现测试前后试样表面形貌基本相似,没有出现剥落的痕迹,结合显微形貌以及氧化增重曲线,可以判断出经过渗铝处理,试样具有较好的抗氧化性能,这是由于在高温下,环境中的

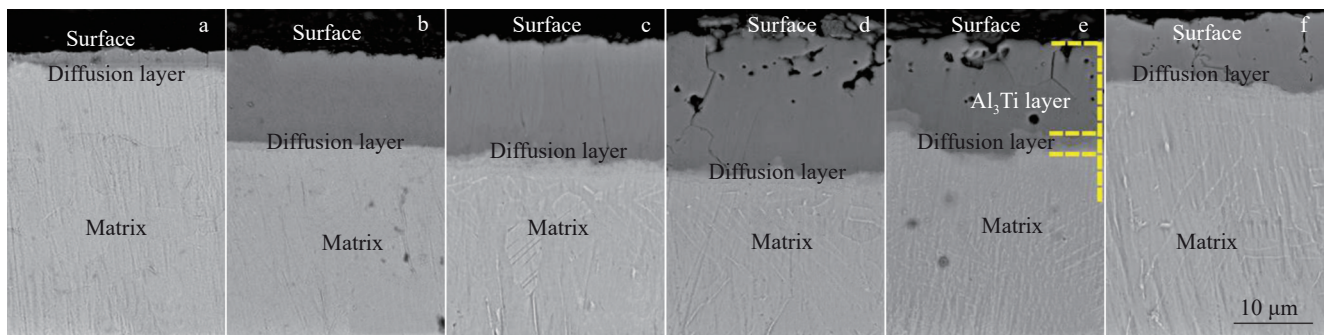


图7 不同温度保温4h得到渗铝层的显微形貌

Fig.7 Microstructures of aluminized layer obtained at different temperatures for 4 h^[46]: (a) 850℃, (b) 900℃, (c) 950℃, (d) 1000℃, (e) 1050℃, and (f) 1100℃

表3 未处理以及经过渗硼、渗铝和硼铝复合渗后TA2纯钛试样在不同温度下保温100h的平均氧化速率及各试样的表面硬度

Table 3 Average oxidation rates and surface hardness of TA2, TA2 with boriding (TA2-B), TA2 with aluminizing (TA2-Al), and TA2 with boriding first and then aluminizing (TA2-B+Al) at different temperatures for 100 h

Parameter	Temperature/°C	TA2	TA2-B	TA2-Al	TA2-B+Al	Ref.
Average oxidation rate/g·(m ² ·h) ⁻¹	600	0.73	0.15	0.07	0.13	
	700	1.39	0.65	0.16	0.31	[46]
	800	7.78	1.81	0.19	0.04	
Surface hardness/GPa	-	3.625	20.736	4.711	11.963	[53]

氧元素向基体中扩散会首先与渗层中最外层的 Al_3Ti 层反应,在试样的表面形成致密的 Al_2O_3 层,进而阻碍了后续氧元素向钛合金基体内部的扩散^[46,56]。在高温环境下, Al_3Ti 层与 TiB_2 层对钛基体的保护机制存在本质差异。 TiB_2 层在抵御氧元素侵入时,会生成无定形的 B_2O_3 , 并从渗硼层表面溢出,削弱了对钛基体的保护效果;相比之下, Al_3Ti 层在高温氧化环境中则会在钛合金表面形成致密的 Al_2O_3 层,有效阻止氧元素对钛基体的侵蚀。

但目前对钛及其合金进行固体粉末渗铝处理仍存在 2 个较为明显的缺点。首先,利用固体粉末渗铝处理虽然可以使得钛及其合金表面获得高温抗氧化性优异的 Al_3Ti 涂层,但 Al_3Ti 的硬度较低,从表 3 中可以发现渗铝试样的表面硬度仅比 TA2 纯钛高 29.95%,但渗硼试样的表面硬度却是 TA2 纯钛表面硬度的 5.7 倍。目前,通过其他表面改性方法制备的铝化物层硬度可以达到钛合金基体的 2~3 倍^[53,57-59];若再通过部分预处理^[57],其渗铝后表面硬度可以达到基体的 4~6 倍,但成本和技术要求也会随之升高。这主要是由于表面预处理可以改变钛合金表面的微观组织结构,使之更加致密或形成细小、均匀的晶粒结构,这种优化的组织结构有助于铝的均匀渗透,并与钛形成致密的铝化物层;同时部分表面改性可能引入一定的残余压应力,这对渗铝层的硬度有一定贡献^[57]。其次,从图 7 中可以观察到渗铝层与钛基体之间存在较为明显的界线^[46],这对渗铝层与基体的结合是不利的。不过,这一问题可以通过延长保温时间来解决,从而在渗铝层与钛基体之间形成一定厚度的铝扩散层,改善两者的结合效果。因此,对钛及其合金进行固体粉末渗铝处理,虽然能显著改善钛及其合金的高温抗氧化性能,但由于其硬度略低,使得固体粉末渗铝工艺在钛及钛合金的部分服役环境(刚蹭、磨损)下具有局限性。因此,固体粉末渗铝工艺更适合应用于高温、低磨损环境下服役的钛合金工件。

2.1.3 渗碳

利用固体粉末渗碳技术,可以在钛及钛合金表面获得一层硬度高、强度高的 TiC 层,使钛合金工件的耐磨

性、抗疲劳性得到改善,抗弯曲能力和承载能力得到提高。目前,固体粉末渗碳所用的渗剂一般由供碳剂、活化剂、催化剂组成。其中,通常选择活性炭、石墨粉或木炭粉等作为供碳剂;选择碳酸钙($CaCO_3$)、碳酸钠($NaCO_3$)或者碳酸钡($BaCO_3$)等作为活化剂;特别的是木炭粉起着提供碳源作用的同时,还具有一定的催化作用^[60]。这里我们以木炭粉、碳酸钡和碳酸钙组成的渗碳剂为例^[61],在加热的过程中,首先,碳酸盐中会分解出较多的 CO_2 气体,即 $BaCO_3 \xrightarrow{\Delta} BaO + CO_2(g)$, $CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2(g)$;接着,这些 CO_2 气体会被渗剂中的木炭粉还原,形成大量的 CO 气体,即 $CO_2(g) + C \rightarrow 2CO(g)$;最后,由于 CO 气体在高温下不稳定,最终会形成活性 $[C]$ 原子和 CO_2 气体,即 $2CO(g) \rightarrow [C] + CO_2(g)$ 。由于渗剂与钛及钛合金基体的活性 $[C]$ 原子浓度差异大,导致活性 $[C]$ 原子首先会被钛及钛合金表面吸附,随着保温时间的延长,大量的活性 $[C]$ 原子在钛及其合金表面积累。当表面活性 $[C]$ 原子的浓度超过一定值时,活性 $[C]$ 原子开始向钛基体内部扩散;与此同时在热的作用下,基体中的一些 Ti 原子也会向表面扩散。这些扩散到钛基体中的活性 $[C]$ 原子随后会与 Ti 原子反应,生成 TiC ^[61-62],即 $Ti + C \rightarrow TiC$,并且随着温度的升高和保温时间的延长,表面 TiC 层的厚度会越来越厚,越来越致密。但当表面 TiC 层达到一定厚度后,活性 $[C]$ 原子从表面扩散到钛基体内部的难度会增大,此时渗碳层厚度的增加速率会变慢,如图 8 所示^[61]。这主要是由于在钛及其合金周围填充固体粉末渗碳剂时,这些粉末颗粒间隙之间会残留部分气体,并密封在容器中,导致在渗碳过程中残留在渗碳剂中的氧会与钛及其合金基体发生反应,同时,钛与氧的亲合力比钛与碳的亲合力高,所以在较高温度下进行固体粉末渗碳时,在钛基体表面便会形成某些氧化物。

表 4 统计了不同 Ti 基体在不同温度、时间、渗剂下得到的渗碳层的厚度。从表 4 中可以明显观察到,渗碳温度越高,保温时间越长,钛及其合金表面得到的渗碳层厚度就越大^[61,63-64];随着渗剂中碳含量的升高,渗剂中对应活化剂的含量便会降低,导致最终的渗层出现先升高再

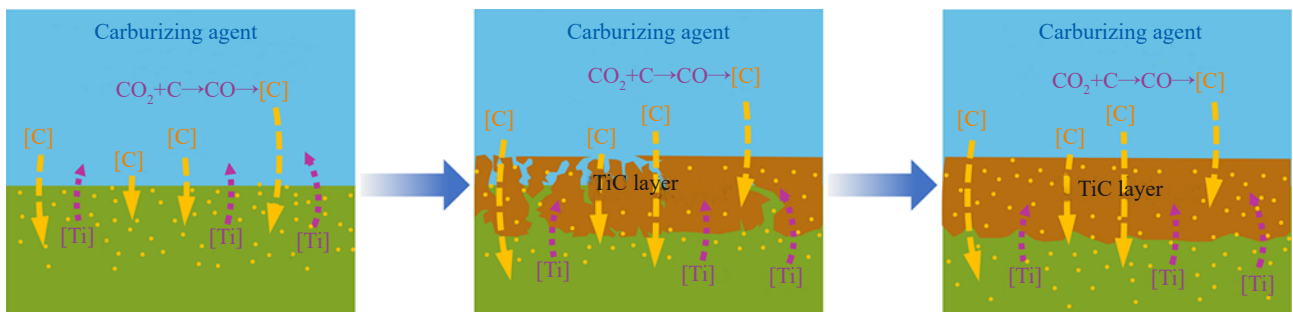


图 8 钛合金渗碳示意图

Fig.8 Schematic diagrams of carbiding process of titanium alloys^[61]

表4 不同基体、温度、时间以及渗剂下得到的渗碳层厚度

Table 4 Thickness of carburized layers obtained under different substrates, temperatures, time and agents

Substrate	Temperature/°C	Time/h	Component of carburizing agent, $\omega/\%$	Total thickness of carburized layer/ μm	Ref.
TA2	1000	5	20% BaCO ₃ +5% CaCO ₃ +75% C	177.8	[61,64]
	1000	10		240.1	
	1000	15		276.5	
	1050	5		245.2	
	1050	10		293.9	
	1050	15		368.8	
	1100	5		298.2	
	1100	10		377.5	
	1100	15		422.6	
TA2	1100	5	20% BaCO ₃ +3.5% CaCO ₃ +76.5% C	227.5	[61,64]
			20% BaCO ₃ +4.25% CaCO ₃ +75.75% C	251.0	
			22.5% BaCO ₃ +5% CaCO ₃ +72.5% C	240.9	
			25% BaCO ₃ +5% CaCO ₃ +70% C	169.2	
TC4	950	4	4% BaCO ₃ +4% CaCO ₃ +90% C+2% bal.	1.3	[63]
	950	6		2.4	
	950	10		4.4	
	1000	4		2.5	
	1000	6		9.8	
	1000	10		11.3	
	1050	4		23.5	
	1050	6		39.1	
	1050	10		55.2	
	1100	4		28.4	
	1100	6		60.9	
	1100	10		86.0	

降低的现象;并且在碳含量变化不大的情况下,随着渗碳剂中活化剂含量的增加,渗层的厚度会保持少量的增大。值得注意的是,当基体材料是含Al、V等合金元素的TC4钛合金时,可以发现渗层的厚度明显降低,但合金元素对渗层生长的影响因素还需要进一步去探索。张世刚^[63]通过在不同温度下对Ti6Al4V合金进行渗碳处理,发现当温度高于1000℃以上时,C的扩散层均很厚,可以达到100 μm以上,渗碳层的厚度有较为明显的增厚(从950℃下的1.3 μm增加到1050℃下的23.5 μm),这主要是由于Ti6Al4V合金的 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 转变温度为988℃,高于此温度,扩散将明显变快;并且TiC层和过渡层的厚度与渗碳时间的关系均满足抛物线定律^[63,65];除此之外,Ti6Al4V合金经过渗碳处理后,其磨损率降低了96.16%以上^[65],其中,在400℃-80N的环境下测试后试样表面的硬度(HV)仅由磨损前8796.5 MPa降低到6860.0 MPa以上,仍保持在基体(3135.7 MPa)的2倍以上,这表明磨损后的渗碳层仍可以继续在高磨损环境下对Ti基体进行保护,具有较高的稳定性。其中,当渗碳温度高于Ti6Al4V的相变温度(988℃)时^[63],渗碳层的表面硬度得

到了较为明显的提升(相同时间下,1100℃得到的渗层硬度接近950℃下的2倍),这主要是由于较高的温度下,有更多的活性[C]原子能够扩散到TC4基体中,造成更多的点阵畸变,使得强度提高,并且超过相变温度时,便会形成更多的 β -Ti相,使得有更多的晶格可以接纳[C]原子,形成TiC化合物,导致TiC层越来越致密、连续,最终宏观表现得硬度越高,与之对应得耐磨性也越大。除此之外,由于渗碳试样表面硬度较高,磨盘(含Fe元素)的材料会在磨损过程中被切削,并保留在渗碳试样表面,在后续环境温度以及摩擦热的作用下,在渗碳试样表面形成了大量稳定的Fe₂O₃和TiO₂,从而保护了基体。在高硬度的表面渗碳层和稳定氧化物的作用下,导致TC4钛合金经过渗碳后磨损率得到了显著的降低^[63]。现有资料均表明利用固体粉末渗碳工艺,在钛及钛合金表面形成了较厚的TiC层,如表4所示。其中,Feng等人^[61]对TA2纯钛进行1100℃/15h固体粉末渗碳处理后得到了致密且厚度为422.6 μm的TiC层,并且计算结果显示温度从1000℃提高到1100℃时,其C原子在TiC中的扩散系数也由 $(9.421\pm 0.08)\times 10^{-11}$ m²/s提高到 $(1.413\pm 0.27)\times 10^{-10}$ m²/s。

通过随后的摩擦性能测试,硬而厚的 TiC 层在降低渗层到基体硬度梯度的同时又改善了 TA2 纯钛的耐磨性能;由于 TiC 化合物的硬度较高,因此, TiC 层的磨损形式主要以磨粒磨损为主;利用电化学测试,可以发现经过渗碳处理,试样表面具有更优异的膜层,使得钛在 Cl⁻ 环境下的腐蚀性能得到了改善^[61]。根据表 4 统计结果以及相关文献报道^[61,63-64]可以确定的是在 950~1100 °C 内,随着温度的增加,保温时间的延长,渗硼层的质量和厚度均得到了较为明显的提高,例如使用 BaCO₃:CaCO₃:木炭粉为 4:1:15 的渗剂对 TA2 纯钛进行 1100 °C/10 h 的渗碳处理,可以得到质量好、厚度大的渗碳层。

因此,渗碳处理能够改善钛及其合金的摩擦性能,主要体现在以下几个方面。首先,固体粉末渗碳处理后,钛及其合金表面形成了具有较高硬度和较大厚度的 TiC 层,从而有效降低了磨损率^[61]。其次,较硬的渗碳层能够抵御磨损过程中产生的塑性变形,因此即使在环境压力和摩擦热的影响下,渗碳层也不会因动态再结晶而软化,从而保持较高的摩擦稳定性^[63]。最后,由于 TiC 化合物的高硬度,在磨损过程中对磨材料产生的磨屑会粘附在渗碳层表面,并在后续磨损过程中被氧化,形成包括 TiO₂ 在内的氧化物层,从而起到阻碍或减缓磨损的作用^[63]。因此,渗碳工艺更多是应用在高磨损的环境下。尽管已有研究表明,渗碳处理能够显著提高钛及其合金表面的硬度和摩擦性能,但目前国内外对钛及其合金的固体粉末渗碳研究仍不够全面,特别是在渗碳过程中的热力学和动力学机制,以及钛合金中合金元素对碳原子扩散影响方面,还需进行深入探究。

2.2 多元元素渗镀工艺

目前,大多数固体粉末单渗工艺均较为成熟,各种工艺都能针对简单的服役环境对钛及钛合金赋予某一较为突出的性能,从而延长其服役寿命。但随着工业的发展,工件的服役环境越来越复杂、越来越恶劣。因此,固体粉末单渗工艺赋予钛及其合金的性能往往不能使得钛工件在复杂和恶劣环境下长时间稳定服役,需要有其他工艺使得钛及其合金同时具有多种性能,从而在复杂恶劣的环境下进行服役。目前,相关研究者通过固体粉末多元渗对钛及钛合金进行表面改性处理,从而赋予其多种性能,改善渗层的质量。

2.2.1 硼铝共渗/硼铝复合渗

已知利用固体粉末渗硼技术,可以在钛及其合金表面获得硬度高、耐磨性好的渗硼层,利用固体粉末渗铝技术可以改善钛及其合金在高温下的抗热腐蚀和高温抗氧化性能;但渗硼层的硬度梯度较大,渗层的硬度可以达到 Ti 基体的 7~10 倍,使得工件在实际服役过程中渗层容易发生脱落从而失效,并且渗硼层的高温抗氧化性能较差。因此,目前有相关研究者通过硼铝共渗或硼铝复合渗工

艺,在钛及钛合金表面制备一层兼具高硬度、高耐磨性、优异抗氧化性、耐蚀性和较强结合力的涂层。但不同的是硼铝共渗仅使用一种渗剂达到将 B 原子和 Al 原子渗入钛及钛合金基体的目的;而硼铝复合渗却是通过先渗硼再渗铝的方法从而实现将硼原子和铝原子渗入 Ti 基体的目的,从而获得综合性能优异的多元渗层。

硼铝共渗所用的渗剂包括供硼剂、供铝剂、活化剂以及分散剂,通常为渗硼和渗铝所用化学试剂的混合试剂。牛田青^[23]以 20% Al+20% B₄C+5% NH₄Cl+55% SiC 为硼铝共渗渗剂,经过 950 °C/20 h 的硼铝共渗处理,发现硼铝共渗层由 Al₃Ti 和 Ti₃B₄ 相组成,其中 Ti₃B₄ 相为 TiB 和 TiB₂ 化合物的过渡相^[66],此时渗层致密且厚度达到了 69.8 μm,渗层与 Ti 基体之间有 8 μm 的 Al 过渡层,且化合物之间没有较为明显的分界线,这说明渗层和基体之间的结合较好。通过对硼铝共渗后 TC4 钛合金进行摩擦磨损测试、高温氧化测试以及高温腐蚀测试,结果发现虽然钛铝化合物比 Al₃Ti 相的硬度高 39%,但 Al₃Ti 相更接近基体,使得渗层到基体之间的硬度梯度变得更加平缓,使得硼铝共渗层与基体之间的结合力(67 N)比渗硼层(58 N)的大;由于硼铝共渗有较好的结合力和较高的硬度,使得硼铝共渗试样表现出优异的耐磨性和比渗硼试样更高的稳定性;最后由于硼铝共渗层中 Al₃Ti 化合物的存在,导致经过硼铝共渗处理后的钛合金比仅通过渗硼处理后的试样表现出优异的高温抗氧化和高温抗腐蚀性,这主要归因于高温环境下形成的 Al₂O₃ 可以保留在试样的表面,具有阻碍 S 和 O 原子向基体的能力^[23],而 Ti-B 化合物在高温下却会和环境中的 O 原子反应得到气态的 B₂O₃,并不断蒸发,所以对 Ti 基体的保护作用有限。

硼铝复合渗是通过先渗硼后渗铝从而在钛合金表层得到复合渗层。与硼铝共渗工艺不同的是,硼铝复合渗通过调整每一步渗剂配比以及工艺参数,可以更好地控制每种元素的扩散深度和浓度。目前硼铝共渗所用的活化剂主要为 NH₄Cl,渗层主要为层状^[23];而硼铝复合渗中第一步渗硼的渗剂可以选择 KCl,可以使得 TiB 相以晶须的形式存在,从而更好地通过晶须向内部传递载荷^[53],如图 9 所示。Wang 等人^[53]通过对 TA2 纯钛进行硼铝复合渗处理,在其表面得到了厚度超过 100 μm 的硼铝复合渗层,其中所用到的硼铝复合渗剂分别为由 B₄C:Al:KCl:Na₂B₄O₇=2:1:1:16 组成的渗硼剂,以及由 Al:Al₂O₃:NH₄Cl=5:14:1 组成的渗铝剂。并且经过 1050 °C/4 h 渗硼+1050 °C/4 h 渗铝后,硼铝复合渗层的最外层是连续致密的 TiB₂ 层;TiB 晶须位于 TiB₂ 层之下,并继续向 Al₃Ti 层生长,形成 TiB+Al₃Ti 层;在 TiB+Al₃Ti 层之后是 Al₃Ti 层和扩散层。也就是说,硼铝复合渗层由 TiB₂ 层、TiB+Al₃Ti 层、Al₃Ti 层和内层的扩散层组成。硼铝复合渗的表面硬度大约是基体硬度的 3 倍,并且硬度梯度较为平缓,使得

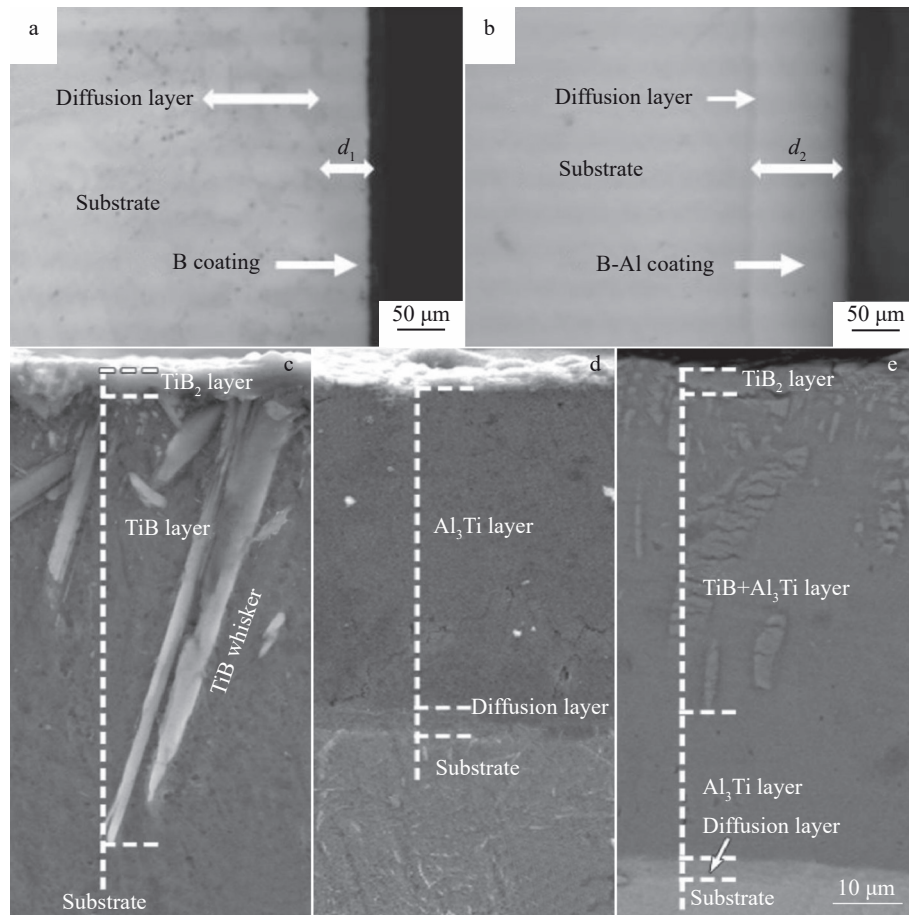


图9 不同工艺下渗层的显微形貌

Fig.9 Microstructures of layers with different processes: (a) boriding (NH_4Cl as activator)^[23]; (b) boroaluminizing (B-Al)^[23]; (c) boriding (KCl as activator)^[53]; (d) aluminizing (NH_4Cl as activator)^[53]; (e) boriding first and then aluminizing (B+Al)^[53]

TA2 纯钛经过硼铝复合渗处理后具有更优异的综合机械性能,并且耐腐蚀性能得到了改善,这主要是由于 TiB_2 和 Al_3Ti 化合物的形成^[67]。Lu 等人^[46]通过先渗硼再渗铝的方法在纯钛表面制备了硼铝复合渗层,这里所用到的工艺参数与 Wang 等人^[53]使用的工艺参数一致,并在 600, 700, 800 °C 下进行 100 h 高温氧化实验,结果硼铝复合渗试样的高温抗氧化性能十分接近渗铝试样的,并优于纯钛试样和渗硼试样的高温抗氧化性能,这主要归因于在高温下形成的致密的氧化铝阻止了氧元素的进一步侵入。

综上,硼铝共渗和硼铝复合渗均在保留渗硼和渗铝工艺优点的同时又提高了渗层与基体之间的结合力。并且,硼铝复合渗由于经历先渗硼后渗铝的方法,在钛基体表面制备了综合性能优异的“ $\text{TiB}_2/\text{TiB}+\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}_3\text{Ti}$ /铝的扩散层/钛基体”多元复合结构^[46,53]。其中,表面的 TiB_2 层具有较高的硬度,有效地减小了钛及其合金的磨损率;其次,内部的 TiB 晶须可以有效地向基体内部传递载荷,避免了表面的应力集中;接着较厚的 Al_3Ti 层在高温下可以

有效地阻碍环境中 O 元素对基体 Ti 的侵蚀;最后,一定厚度的铝的扩散层可以有效地提高基体与复合渗层的连接。但目前关于钛合金硼铝共渗以及硼铝复合渗工艺相关的报道仍然较少,特别是关于硼铝共渗和硼铝复合渗过程中热力学以及动力学相关的内容较少,以及不同合金稳定元素对硼铝共渗和硼铝复合渗的影响是否与单一进行渗硼和渗铝处理的影响一致,这些内容都值得进一步被研究和探索,从而为相关领域提供更为完整的参考资料。

2.2.2 硼碳共渗/硼碳复合渗/碳硼复合渗

固体粉末渗硼可以提高钛合金表面硬度和耐磨性,固体粉末渗碳可以使钛合金获得优异的承载、抗挤压和抗弯能力。与硼铝共渗、硼铝复合渗相似的是,硼碳共渗、硼碳复合渗以及碳硼复合渗均是为了保留固体粉末渗硼和固体粉末渗碳优点的同时进一步提高钛及钛合金表面的力学性能。硼碳共渗、硼碳复合渗以及碳硼复合渗所用的渗剂通常与渗硼或渗碳工艺所用到的化学试剂相同。

王昕宇^[64]以及Feng^[68]等人对TA2纯钛的硼碳共渗、硼碳复合渗以及碳硼复合渗进行了研究。通过对TA2纯钛进行硼碳共渗、硼碳复合渗以及碳硼复合渗处理,并设置固体粉末渗碳和渗硼作对照组。经过硼碳共渗、硼碳复合渗、碳硼复合渗后的TA2纯钛表面分别形成了30~50、70~110以及230~250 μm的渗层,如图10a~10c所示。通常情况下,随着温度的升高和保温时间的延长,渗层的厚度会越来越大,并且晶须也会越来越粗,这主要是由于随着温度的升高和保温时间的延长,越来越多活性[B]原子和[C]原子从渗剂中形成并向Ti基体中扩散,加之温度较高,这些活性原子的扩散速率会进一步加快,导致渗层厚度会明显增大。值得注意的是,由于较高的温度以及较长的保温时间的渗碳过程,使得渗碳层中的碳含量增加,此时渗层变脆,从而降低了渗层与基材之间的结合力;加之在随后渗硼的过程中,活性[B]原子在较高温度和较长时间下较多,这对渗碳层的挤压较严重,导致渗层脱落,因此如图10c所示,碳硼复合渗中当进行1100 °C/15 h的渗碳处理时,最外层的碳硼复合渗层发生部分脱落,使得表层凹凸不平。经过硬度测试,结果如图10d~10f所示,其中硼碳复合渗工艺的效果最为明显,其最高硬度达到25.8 GPa,且硬度梯度得到较为明显的缓解,并且,硼碳复合渗工艺也是这3种工艺中较基体摩擦

性能提高最多的工艺;此外,由于渗层硬度较高,这3种渗层的磨损机制均以磨粒磨损为主,这里与单一渗硼和渗碳的磨损机制类似^[33-34,44,61,63]。最后,经过硼碳共渗、硼碳复合渗以及碳硼复合渗处理后,TA2纯钛的腐蚀倾向均有所降低,并且,硼碳复合渗工艺对TA2纯钛的耐腐蚀性能提升得最大。同样地,张毅等人^[69]发现经过硼铝共渗后的TC4钛合金,其表面的摩擦系数降低了88.13%,并且通过轮廓仪测试出硼铝共渗层具有较好的亲水性。

硼碳共渗、硼碳复合渗工艺可以明显提高钛合金表面的硬度,并改善钛合金的耐磨性能和耐腐蚀性能;与之类似的碳硼复合渗工艺,由于渗层与基体的结合力较低,导致其性能较其他2种多元渗工艺较差。作为一种多元元素渗镀工艺,硼碳共渗及复合渗与硼铝共渗和硼铝复合渗一样,存在一些类似的问题。目前,关于硼碳共渗、硼碳复合渗工艺的文献仍然较为有限,特别是在动力学和热力学分析方面的研究不足。此外,钛合金中合金元素对B、C原子扩散行为的影响也非常值得关注。

2.3 新型渗镀工艺

迄今为止,对钛及钛合金进行表面固体粉末渗镀相关的研究已经有较长的一段时间,除了以上常见的单一元素渗镀工艺和多元渗镀工艺外,目前有相关研究者引

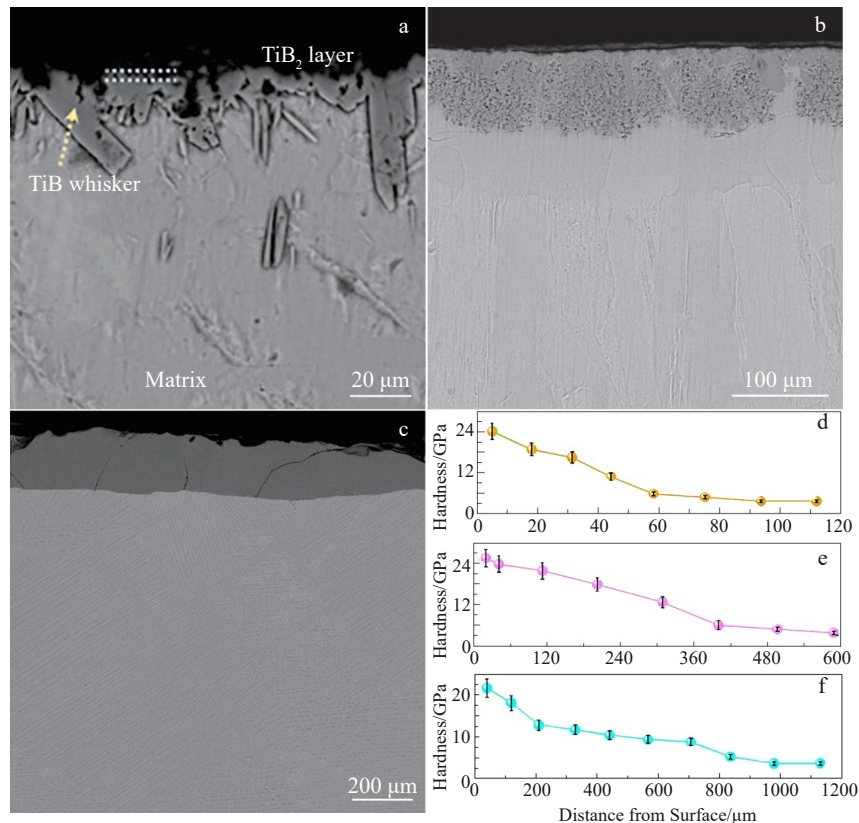


图10 渗层的显微形貌及其硬度变化

Fig.10 Microstructures (a-c) and hardness (d-f) of infiltration layers^[68]: (a, d) borocarbonizing (B-C), (b, e) boriding first and then carburizing (B+C), and (c, f) carburizing first and then boriding (C+B)

入新元素,例如稀土元素等,从而进一步改善钛及钛合金表面的性能。表5统计了不同钛基体采用不同工艺进行稀土渗硼处理得到的结果。从表5中可以发现,通过引入稀土氧化物对TC4钛合金进行渗硼处理^[30,70-72],TC4钛合金表面的渗硼层厚度得到了较为明显的增加,最终进一步改善了TC4钛合金的摩擦和耐腐蚀性能。这主要是与其他合金元素相比,稀土元素具有更高的化学活性,在高温下,它很容易与S、O、N、H等元素结合,形成比较稳定的化合物^[73]。因此,渗硼剂中的稀土原子更容易破坏TC4表面的氧化物,使表面清洁,增强了基体的活性。从而进一步增加TC4表面硼原子的浓度,促进TiB₂的形成^[73]。Duan^[72]、Liu^[30]、Qu^[70]以及Feng^[74]等人的结果可以发现,温度和保温时间仍对渗硼层有着较大的影响,即随着温度升高和保温时间延长,渗层的厚度也得到较为明显的增加;并且Duan^[72]等人确定出添加4%(质量分数)的La₂O₃,渗硼层的效果最好。如图11a~11d所示,稀土氧化物的添加对渗硼层的形貌会产生一定的影响,会促

进渗硼层(TiB₂层+TiB晶须)的生长^[75],使渗硼层更致密,并且TiB晶须的长度和宽度都得到了较为明显的增加。这主要归因于稀土氧化物在渗硼中的催化作用以及对钛合金基体表面活性的增强作用。从表5中可以发现,与传统渗硼相比,添加稀土氧化物的固体粉末渗硼工艺得到的渗硼层具有更高的硬度以及较低的摩擦系数,这就意味着稀土渗硼工艺能够制备具有更优异摩擦性能的渗硼层^[76-77],这主要归因于稀土元素的添加提高了渗硼层的质量。除此之外,我们通过引入稀土氧化物(Tm₂O₃, Gd₂O₃和Nd₂O₃)对TC4钛合金表面渗硼层的高温抗氧化性能进行研究^[75],结果表明,在700℃下,3种稀土氧化物得到的渗硼试样均表现出抗氧化级别,但当温度升高到800℃后,仅有添加Nd₂O₃得到的渗硼试样表现为抗氧化级别,进一步提高温度至900℃后,3种渗硼试样的抗氧化能力均较差,这表明过高的温度使得渗硼层对Ti基体的保护作用减弱。除此之外,Feng^[78]等人通过引入稀土氧化物Tm₂O₃,Gd₂O₃和Nd₂O₃,对硼铝复合渗工艺进行研

表5 不同基体、温度、时间以及渗剂下得到的渗层厚度、硬度以及摩擦系数

Table 5 Thickness, hardness, and coefficient of friction (COF) of infiltration layers obtained under different substrates, temperatures, time, and agents

Substrate	Temperature/°C	Time/h	Component of boronizing agents, ω/%	Total thickness of boronized layer/μm	Hardness/GPa	COF	Ref.
TC4	1000	5	B ₄ C:Al:NaCl:Na ₂ B ₄ O ₇ =1:1:1:7	38.53	-	0.36	[71]
	1000	5	Ibid., with 5% CeO ₂	46.39	-	0.30	
	1000	10	Ibid., with 4% La ₂ O ₃	22.0	25.2	0.24	
	1000	20	Ibid., with 8% CeO ₂	23.5	25.4	0.23	
	1000	30	Ibid., with 12% Nd ₂ O ₃	30.9	23.2	0.36	
TB2	1050	10	Ibid., with 12% CeO ₂	26.0	22.6	0.37	[72]
	1050	20	Ibid., with 4% Nd ₂ O ₃	31.0	26.5	0.18	
	1050	30	Ibid., with 8% La ₂ O ₃	34.1	24.3	0.32	
	1100	10	Ibid., with 8% Nd ₂ O ₃	32.5	24.1	0.33	
	1100	20	Ibid., with 12% La ₂ O ₃	40.5	26.4	0.19	
	1100	30	Ibid., with 4% CeO ₂	50.4	26.8	0.17	
TB2	950	4		16.68	-	-	[30]
	1000	6		21.89	-	-	
	1050	10		26.97	-	-	
	1100	4	Ibid., with 4% CeO ₂	31.56	-	-	
	1100	6		44.52	-	-	
	1100	10		54.44	28.0	0.282	
TB2	1050	4	B ₄ C:Al:NaCl:Na ₂ B ₄ O ₇ =1:1:1:7	45.6	27.5	0.349	[78]
			Untreated		3.3	0.721	

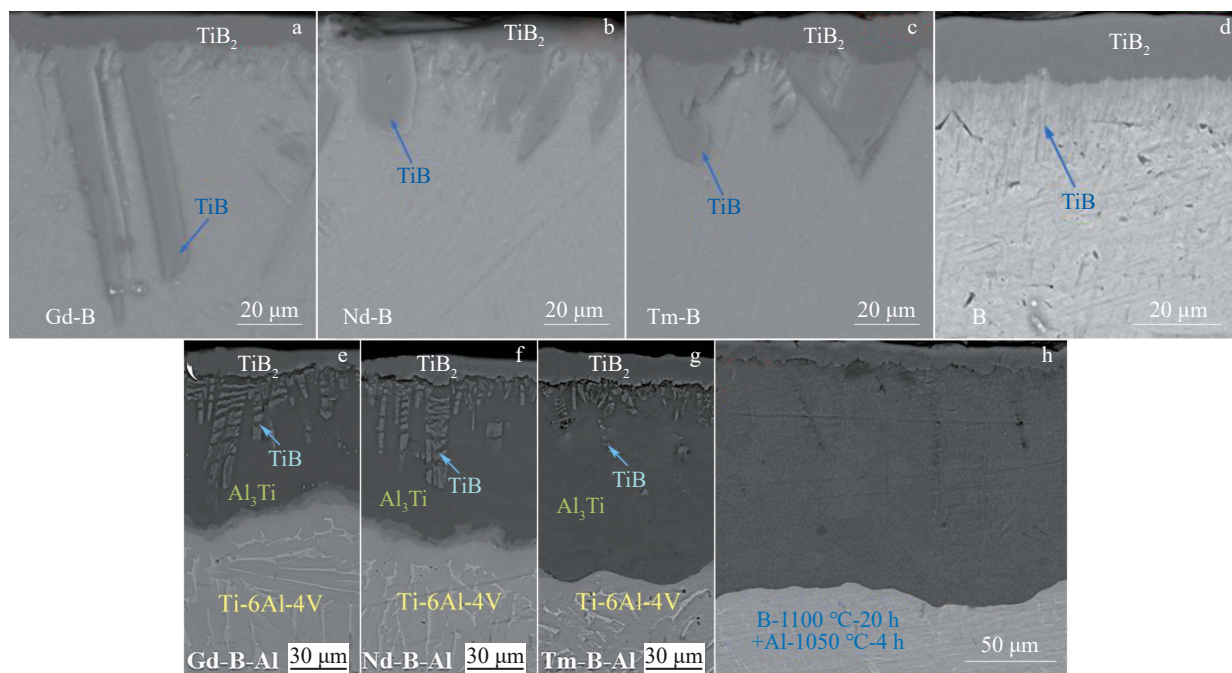


图 11 添加或未添加稀土氧化物进行渗硼和硼铝复合渗得到试样的截面形貌

Fig.11 Cross-sectional morphologies of borided samples^[75] and samples with boriding first and then aluminizing^[79]: (a, e) Gd₂O₃, (b, f) Nd₂O₃, (c, g) Tm₂O₃, and (d, h) without rare earth oxide

究,首先发现不同种稀土元素对渗硼过程中反应的催化作用不同,导致最终渗层中TiB₂层的厚度和TiB晶须的尺寸也不同;并通过维氏硬度压痕判断出渗层与基体之间具有较强的结合力;与稀土-渗硼相比,稀土-硼铝复合渗得到的渗层中由于Al₃Ti的存在,渗层到基体之间的硬度梯度有了较为明显的改善;与稀土-渗硼试样相同的是,稀土-硼铝复合渗在700和800℃均表现出较好的抗氧化性能,在900℃时渗层的氧化程度有了较为明显的增大,但不同的是,稀土-硼铝复合渗层在经过900℃/100h的循环氧化后,仍保留着较为完整的、接近100μm的稀土-硼铝复合渗层未被氧化,因此,在900℃下,稀土-硼铝复合渗得到的试样仍表现出优异的高温抗氧化性能。这是由于稀土-硼铝复合渗层中Al₃Ti化合物在被氧化后将会在试样表面形成致密的Al₂O₃氧化物,从而阻止环境中的氧元素进一步侵入Ti基体。综上所述,与传统渗剂相比,含有稀土氧化物的渗剂能够显著提升渗硼层和硼铝复合渗层的质量,增强了钛及其合金表面的耐磨性和高温抗氧化性。这主要归功于稀土氧化物在渗剂中所发挥的催渗作用,以及对钛合金基体表面活性的增强作用^[73,75],使得渗剂中的B、Al等元素更容易向Ti基体中扩散生成Ti-B和Ti-Al二元金属间化合物,在提高渗层的厚度和致密性的同时,亦使钛及其合金表面硬度大大提升。

除了在固体粉末渗镀过程中加入稀土氧化物以外,也有相关研究者在较低温度下对钛及钛合金表面固体粉

末渗镀进行研究。目前,Yao等人^[79]在固体粉末渗硼前对Ti-6Al-4V钛合金进行表面机械磨损处理(喷丸处理),从而实现了低温固体粉末渗硼工艺。结果表明,较低温度(600℃)下渗硼后得到的样品既保留了高温渗硼样品表面硬度高的特点,又提高了渗层表面的韧性。这主要是由于在机械喷丸的作用下,Ti-6Al-4V钛合金表面的晶粒得到细化;同时,产生残余应力和畸变,降低了硼原子的扩散激活能,增加硼原子扩散通道,从而为实现低温渗硼提供了有利条件;而低温渗硼的实现又减小了高温对晶粒的粗化作用,因此,表面的韧性得到提高^[80]。并且,这种预处理对渗层的力学性能也有一定的贡献。这主要归因于在固体粉末渗镀处理前进行表面机械研磨处理可以改变钛合金表面的微观组织结构,使之更加致密或形成细小、均匀的晶粒结构,这种组织结构有助于渗剂中B、Al等原子的均匀渗透,并与钛形成致密的化合物层;同时部分表面改性可能引入一定的残余压应力,这对渗铝层的硬度有一定贡献^[57]。

这2种新型渗镀工艺均能进一步向渗铝、渗碳、多元复合渗等技术推广,从而进一步优化固体粉末渗镀工艺,例如添加稀土氧化物可以提高渗层质量,引入预处理可以进一步降低热处理温度以及减少保温时间。

3 未来的发展趋势

由于固体粉末渗镀技术在改善钛及其合金表面摩擦性能、高温抗氧化性能、硬度等方面的显著优势,并且该

技术不受工件形状限制,工艺成本低,因此受到了广泛关注和应用。随着钛及其合金表面固体粉末渗镀研究的深入,越来越多研究者不拘泥于对钛及钛合金的单一性能进行提升,而是旨在提高钛及钛合金的综合性能,从而扩大钛合金的应用市场,延长钛合金在复杂环境下的服役寿命。但遗憾的是,目前在钛及钛合金的固体粉末渗镀过程中,仍存在一些未解决的问题。首先,单一元素渗镀可以使钛合金获得某一方面优异的性能,但也存在较为明显的缺点亟待解决,例如渗硼层厚度小和硬度梯度大,渗铝层硬度小等;其次,利用多元渗镀技术,钛及其合金表面可以获得优异的综合力学性能,而利用新型渗镀技术可以获得质量更好的渗层,并且能够优化工艺,降低能耗,但这2种技术的相关参考资料较少,仍需要对其进行进一步的探索、研究和推广;最后,钛及钛合金中稳定合金元素以及渗层结构对B、Al原子扩散的影响还需要进一步探索。因此,固体粉末渗镀技术未来的主要发展趋势为:

1)解决单一渗镀技术目前存在的问题:渗硼和渗碳均可以提高钛及其合金表面的硬度和耐磨性,但目前均存在渗层厚度小、硬度梯度大、渗层与基体的结合能力差的缺点。可以通过优化渗镀的工艺参数,增大渗层厚度,从而有效降低硬度梯度,提高渗层与基体的结合能力。渗铝技术可以使钛及其合金具有优异的高温抗氧化性能,但渗铝层的硬度仅能达到基体的1.3倍。可以通过机械预处理的方法,使渗铝后的钛及其合金表面具有一定的硬度。并且,这些缺点都可以通过多元固体粉末复合渗镀技术进行解决。

2)进一步探索多元固体粉末复合渗镀技术和新型渗镀技术:经过多元固体粉末复合渗镀处理可以获得综合性能优异的复合渗层。但目前关于多元复合渗技术的相关研究较少,特别是合金元素以及先渗镀的渗层组织对后渗镀时B、Al、C等原子扩散行为的影响。应当通过对不同钛及其合金进行不同工艺参数的复合渗镀处理,进一步建立“渗剂-温度-时间-预处理工艺-合金元素-渗层结构”之间的关联机制。

3)渗层中引入新的元素:在渗镀过程中引入新的元素,可使钛及其合金表面性能得到进一步提升。例如,在Mo基和Nb基合金表面涂层中引入Si元素可提高其抗氧化性能^[81-83]。因此,通过在渗剂中添加新元素,从而实现渗层中新元素的引入,以提升钛合金的抗氧化性能。

4)完善渗镀工艺-渗层组织-性能数据库:随着人工智能的发展,在之后的研究中,可以通过融合大数据和人工智能技术,结合实验结果,建立并完善渗镀工艺-渗层组织-性能之间的联系和数据库,优化渗镀工艺,实现高质量、高效率的生产。

通过上述研究和改进,固体粉末渗镀技术在钛及钛

合金领域的应用前景将更加广阔,为材料性能的提升和工程应用提供更为有效的解决方案。

参考文献 References

- [1] Qin Lin, Liu Chengsong, Yang Kunkun *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 225: 92
- [2] Cai Diangeng, Zhao Xiaotong, Yang Lei *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 81: 13
- [3] Huang Junyuan, Zhang Wei. *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2024, 53(2): 357
- [4] Li Huizhao, Liang Kaiming, Pan Rui *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(5): 1287
- [5] Fang Naiwen(方乃文), Huang Ruisheng(黄瑞生), Long Weimin(龙伟民) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(5): 1725
- [6] Sharma Deepak, Mohanty Shalini, Das Alok Kumar. *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 381: 125157
- [7] Yuan Jingjiu, Fan Qunbo, Yang Lin *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 20: 1
- [8] Wu Ying, Lu Yaoping, Duan Yonghua *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 23: 4032
- [9] Xin Shewei(辛社伟), Liu Xianghong(刘向宏), Zhang Siyuan(张思源) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(11): 3981
- [10] Sahoo S, Joshi A, Balla V K *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 820: 141494
- [11] Zhu Yansong, Liu Yunfei, Wei Xingnong *et al.* *Ceramics International*[J], 2021, 47(10): 13957
- [12] Kumar Shakti, Mandal Amitava, Das Alok Kumar. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2022, 288: 126410
- [13] Koshuro V A, Fomina M A, Rodionov I V *et al.* *Biomedical Engineering*[J], 2016, 50(1): 54
- [14] Lan Xinyue, Wang Ping, Gong Zeyu *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(4): 954
- [15] Ma L S, Duan Y H, Li P. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2017, 26: 4544
- [16] Şahin Salim. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2009, 209(4): 1736
- [17] Feng H B, Jia D C, Zhou Y *et al.* *Materials Science and Technology*[J], 2004, 20(9): 1205
- [18] Jain V, Sundararajan G. *Surface and Coatings Technology*[J], 2002, 149(1): 21
- [19] Keddani M, Chentouf S M. *Applied Surface Science*[J], 2005, 252(2): 393
- [20] Sun Xitai(孙希泰), Li Musen(李木森). *Heat Treatment of Metals* (金属热处理)[J], 1995, 20(6): 5
- [21] Shang Guoqiang(商国强), Zhang Xiaoyong(张晓泳), Wang Xinnan(王新南) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(2): 529
- [22] Wu Ying, Zhou Xiaolong, Wang Xinyu *et al.* *Ceramics International*[J], 2022, 48(17): 24346

- [23] Niu Tianqing(牛田青). *Research on Microstructure and Properties of Boron-Aluminum Coating on Titanium Alloy Surface*(钛合金表面B-Al共渗关键技术及组织性能研究)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019
- [24] Pan Ting(潘婷), Fan Xinmin(樊新民), Zhou Yang(周昉). *Heat Treatment*(热处理)[J], 2014, 29(2): 27
- [25] Aich S, Ravi C K S. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2002, 33: 3489
- [26] Mishin Y, Herzig C. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(3): 589
- [27] Yang Ancang, Wu Ying, Duan Yonghua et al. *Materials & Design* [J], 2023, 225: 111478
- [28] Otte J A, Zou J, Patel R et al. *Nanomaterials*[J], 2020, 10(12): 2480
- [29] Murray J L, Liao P K, Spear K E. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1986, 7(6): 550
- [30] Liu Dan, Duan Yonghua, Bao Weizong et al. *Materials Characterization*[J], 2020, 164: 110362
- [31] Zhao Guolong, Huang Chuanzhen, Liu Hanlian et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 42: 36
- [32] Duan Yonghua, Wang Xinyu, Liu Dan et al. *Ceramics International*[J], 2020, 46(10): 16380
- [33] An Qi, Huang Lujun, Qian Qi et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 119: 156
- [34] Fan Rui, Zheng Qiwen, Liu Yue et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2019, 126(3): 035304
- [35] Zhang Hanlin, Zhang Faming, Fu Li et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 432: 128083
- [36] Prytula A O, Pogrelyuk I N, Fedirko V N. *Metal Science and Heat Treatment*[J], 2008, 50(5-6): 232
- [37] Sarma B, Tikekar N M, Chandran K S R. *Ceramics International* [J], 2012, 38(8): 6795
- [38] Li Fenghua, Yi Xiaohong, Zhang Jinglei et al. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2010, 23(4): 293
- [39] Munro R G. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*[J], 2000, 105(5): 709
- [40] Wei Sai, Zhang Zhaohui, Wang Fuchi et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 560: 249
- [41] Li Guihua, Wu Pingfan, Ye Bo et al. *Journal of Luminescence*[J], 2022, 243: 118613
- [42] Koo Min Young, Park Jae Sung, Park Min Kyu et al. *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(7): 487
- [43] Li Jun, Wang Fucheng, Shi Chunsheng et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 799: 140127
- [44] Ke Jin, Liu Xiubo, Wang Mian et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(3): 6397
- [45] Xing Zhongqi, Feng Zhiqi, Wu Ying et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 473: 130003
- [46] Lu Yaoping, Qu Deyi, Duan Yonghua et al. *Ceramics International*[J], 2022, 48(4): 5646
- [47] Han Lihong, Yang Shangyu, Wang Jianjun et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(2): 350
- [48] Sevim Fatih, Demir Fatih, Bilen Murat et al. *Korean Journal of Chemical Engineering*[J], 2006, 23: 736
- [49] Qu Deyi(曲德艺). *Preparation of B-Al Composite Infiltration Layer on TA2 Pure Titanium Surface and Its Performance Study* (TA2 纯钛表面 B-Al 复合渗层的制备及其性能研究)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021
- [50] Zhang Jianyu(张建宇), Chen Yayu(陈亚宇), Yang Guoqiang(杨国强) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(7): 2067
- [51] Zhang Jixiang(张冀翔), Xu Xiuyan(徐修炎), Qian Cheng(钱程) et al. *Surface Technology*(表面技术)[J], 2018, 47(12): 68
- [52] Feng Zhiqi(冯芷琪). *Study on the Influence of Rare Earth Elements on the Properties of Al-B Composite Layer on the Surface of TC4 Titanium Alloy*(稀土元素影响 TC4 钛合金表面 Al-B 复合层性能的研究)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2024
- [53] Wang Xinyu, Qu Deyi, Duan Yonghua et al. *Ceramics International*[J], 2022, 48(9): 12038
- [54] Dai Jingjie, Zhu Jiyun, Chen Chuanzhong et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 685: 784
- [55] Mengis L, Oskay C, Donchev A et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 406: 126646
- [56] Bik Maciej, Galetz Mathias, Mengis Lukas et al. *Applied Surface Science*[J], 2023, 632: 157601
- [57] Serrao Pruthvi, Nayak Jagannath. *American Journal of Materials Science*[J], 2017, 7(5): 145
- [58] Rastkar Ahmad Reza, Parseh Pejman, Darvishnia Naser et al. *Applied Surface Science*[J], 2013, 276: 112
- [59] Hu Chia Jung, Chiu Po Han. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2015, 10(5): 4290
- [60] Ni Jinrong(倪金荣), Fu Changpu(符长璞). *Journal of Xi'an University of Technology*(西安理工大学学报)[J], 1991, 7(3): 151
- [61] Feng Zhiqi, Duan Yonghua, Peng Mingjun. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2023, 54(7): 2947
- [62] Brechtl Jamieson, Chen Bilin, Xie Xie et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 753: 135
- [63] Zhang Shigang(张世刚). *Effect of Solid Carburization on the Frictional Behavior of Ti6Al4V Alloy*(固体渗碳对 Ti6Al4V 合金磨损行为的影响)[D]. Changchun: Jilin University, 2023
- [64] Wang Xinyu(王昕宇). *Study on Boron-Carbon Co-infiltration and Composite Infiltration on TA2 Pure Titanium Surface and Its Infiltration Layer Properties*(TA2 纯钛表面硼碳共渗与复合渗及其渗层性能研究)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022
- [65] Zhang He, Zhang Shigang, Zhang Mingjun et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 27: 7059
- [66] Tang Jianxin(唐建新), Cheng Jihong(程继红), Zeng Zhaoqiang(曾照强) et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2000, 15(5): 884

- [67] Guo Bujun(郭不拘), Xue Zhengduo(薛正铎), Zhang Yuankun(张元坤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(2): 449
- [68] Feng Zhiqi, Wang Xinyu, Duan Yonghua *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 25: 1882
- [69] Zhang Yi(张毅). *Study on Friction and Wear Properties of Borocarbonized Layer of TC4 Titanium Alloy*(TC4钛合金表面硼碳共渗及其耐摩擦磨损性能研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018
- [70] Qu Deyi, Liu Dan, Wang Xinyu *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(3): 868
- [71] Peng Mingjun, Duan Yonghua, Ma Lishi *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 769: 1
- [72] Duan Yonghua, Liu Dan, He Banglin *et al. Philosophical Magazine Letters*[J], 2018, 98(12): 521
- [73] Li Fenghua, Yi Xiaohong, Zhang Jinglei *et al. Applied Mechanics and Materials*[J], 2011, 48: 1177
- [74] Feng Zhiqi, Duan Yonghua, Cao Yong *et al. Ceramics International*[J], 2023, 49(10): 15101
- [75] Tang Zikun(唐梓焜), Feng Zhiqi(冯芷琪), Duan Yonghua(段永华) *et al. China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2024, 39(3): 57
- [76] Zhang Zhanzhan, Chen Yunbo, Zhang Yang *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 704: 260
- [77] Li Ping, Liu Dan, Bao Weizong *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(15): 18429
- [78] Feng Zhiqi, Duan Yonghua, Ma Lishi *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 487: 131044
- [79] Yao Quantong, Sun Jian, Fu Yuzhu *et al. Materials*[J], 2016, 9(12): 993
- [80] Yang H P, Wu X C, Min Y A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 228: 229
- [81] Zhang Ping, Guo Xiping, Ren Xuanru *et al. Intermetallics*[J], 2018, 93: 134
- [82] Qiao Yanqiang, Kong Jianping, Li Qi *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 327: 93
- [83] Tian Xiaodong, Guo Xiping. *Surface and Coatings Technology* [J], 2009, 203(9): 1161

Research Advances on Solid Powder-Pack Infiltration on Surface of Titanium and Its Alloys

Tang Zikun, Duan Yonghua, Zheng Shanju, Peng Mingjun, Li Mengnie, Li Jun

(School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Titanium and its alloys exhibit inherent limitations in complex environments due to their low hardness, poor wear resistance, and weak high-temperature oxidation resistance. Solid powder-pack infiltration technique can effectively enhance the surface hardness, wear resistance, and high-temperature performance of titanium and its alloys. The morphology of the infiltration layer is significantly influenced by temperature, holding time, and infiltration agent. The incorporation of carbon and boron elements can substantially improve surface hardness and wear resistance, while aluminum infiltration enhances high-temperature oxidation resistance and strengthens the interfacial bonding between the infiltration layer and substrate. By optimizing process parameters, multi-component layers can be fabricated to achieve superior comprehensive properties. However, there are still some problems to be solved, including surface porosity in borided layers, weak adhesion between the infiltration layer and substrate, incomplete development of multi-element solid powder-pack infiltration techniques, long processing time, and high temperature.

Key words: titanium and its alloys; solid powder-pack infiltration; single-element infiltration; multi-element composite infiltration

Corresponding author: Duan Yonghua, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: duanyh@kust.edu.cn