

# TC4 钛合金表面氧化锆催渗渗硼工艺的优化<sup>\*</sup>

何星华, 戈晓岚, 许晓静, 刘云辉, 陶俊, 宋振华

(江苏大学 先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013)

**摘 要:** 以渗层厚度和表面硬度为评定依据, 采用正交试验对 TC4 钛合金表面氧化锆催渗渗硼工艺进行了优化, 其中渗硼温度影响最大, 其次为渗硼时间和  $ZrO_2$  含量,  $B_4C$  含量影响最小, 最优工艺为: 渗硼温度  $1\ 050\ ^\circ C$ , 渗硼时间 25 h, 渗硼剂配比(质量分数):  $B_4C$  20%,  $ZrO_2$  4%,  $SiC$  76%。利用 X 射线衍射仪和光学显微镜对渗层的物相组成和厚度进行分析, 结果表明: 渗层表面主要由  $TiB_2$ 、 $TiB$ 、 $TiB_{12}$ 、 $TiC$ 、 $TiN$  组成, 渗层厚度为  $46.67\ \mu m$ 。与基础渗硼剂所得渗层相比, 渗硼层厚度、渗层硬度、界面结合力和耐磨性都有所提高。

**关键词:** TC4 钛合金; 固体渗硼; 正交试验; 氧化锆; 催渗工艺

**中图分类号:** TG174.445; TG156.87 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)06-0052-05

## Optimization of Zirconium Oxide Infiltration Process on Surface of TC4 Titanium Alloy

HE Xing-hua, GE Xiao-lan, XU Xiao-jing, LIU Yun-hui, TAO Jun, SONG Zhen-hua

(Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu)

**Abstract:** Zirconium oxide infiltration process on surface of TC4 titanium alloy was optimized by orthogonal experiments, which was based on the thickness and hardness of boronizing layer. It is concluded that boronizing temperature has the most important effect, the next are boronizing time and content of  $ZrO_2$ , and the last is the content of  $B_4C$ . The optimum process is as follows: boronizing temperature is  $1\ 050\ ^\circ C$ , boronizing time is 25 h, and the mass fraction of  $B_4C$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiC$  is 20%, 4% and 76%, respectively. The phase composition and thickness of the boronizing layer were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and optical microscope. The result shows that the boronizing layer is mainly composed of  $TiB_2$ ,  $TiB$ ,  $TiB_{12}$ ,  $TiC$ ,  $TiN$  and the thickness of the boronizing layer is  $46.67\ \mu m$ . Compared with the basic formula, thickness, hardness, interface bonding force and abrasive resistance of titanium alloy surface is obviously improved.

**Key words:** TC4 titanium alloy; solid boronizing; orthogonal experiment; zirconium oxide; infiltration process

## 0 引 言

钛合金具有密度小、比强度高、抗腐蚀性好等特点, 被广泛应用于航空航天、化工、生物制药以及汽车制造等领域<sup>[1-4]</sup>。但其硬度低、摩擦因数大、耐磨性差等缺点制约了其应用范围<sup>[5-7]</sup>。

固体渗硼处理是将工件放入含硼的介质中, 并在电炉中加热保温从而进行渗硼的一种热处理工

艺, 这种方法具有操作方便、渗后易于清理、适应性强和便于推广等优点<sup>[8]</sup>。钛的硼化物  $TiB$ 、 $TiB_2$  具有硬度高、耐磨性好等一系列优点<sup>[9]</sup>, 另外,  $Ti$ 、 $TiB$ 、 $TiB_2$  三者热膨胀系数相近, 而且  $TiB$  为长晶须结构, 可牢牢嵌入基体中<sup>[10]</sup>。通过渗硼处理可以得到钛的硼化物, 从而有效地提高钛合金表面的硬度和耐磨性能。文献<sup>[11]</sup>研究了氧化锆对 TC4 钛

收稿日期: 2013-09-17; 修回日期: 2013-11-30; 基金项目: \* 江苏大学优秀学术青年骨干培养对象基金(1211110001); 扬州市“八大产业”科技攻关与成果转化项目(YZ2011039)

作者简介: 何星华(1989-), 男(汉), 江苏南通人, 硕士生; 研究方向: 钛合金表面处理

网络出版日期: 2013-12-05 11:03; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131205.1103.001.html>

引文格式: 何星华, 戈晓岚, 许晓静, 等. TC4 钛合金表面氧化锆催渗渗硼工艺的优化 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 52-56.

合金固体渗硼的影响,但没有进行工艺优化。

文中选取 TC4 钛合金作为试验材料,采用正交试验法对氧化锆的催渗硼工艺进行优化,并设置对比试验,分析讨论了优化工艺所得渗层的性能,以期对钛合金的固体渗硼提供依据。

## 1 试验材料和方法

渗硼试样为 TC4 钛合金(Ti-6Al-4V),尺寸为 10 mm×12 mm×3 mm,化学成分见表 1。将试样经除油、丙酮超声波清洗、砂纸打磨、金刚石抛光、丙酮超声波清洗、吹风机吹干后与配好的渗硼剂一起置于体积为 25 mL 的刚玉坩埚中加盖,再用高温密封胶密封,置于烘箱中于 100 ℃保温 40 min 烘干,之后放入箱式电阻炉中加热,在一定温度(950~1 050 ℃)下保温一定时间(15~25 h)后取出,坩埚空冷。其中,渗硼剂组成为 B<sub>4</sub>C、ZrO<sub>2</sub>、SiC;对比试验采用基础渗硼剂,组成为 B<sub>4</sub>C 和 SiC,其参数按正交试验得出的最优参数设置。

表 1 TC4 钛合金的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of TC4 alloy ( $w/\%$ )

Element	Ti	Al	V	Fe
Content	Bal.	6.0	3.9	0.16
Element	C	N	H	O
Content	0.01	0.017	0.008	0.09

采用四因素三水平的正交试验进行氧化锆催渗工艺优化。渗硼的工艺参数主要有渗硼温度和保温时间,渗剂中 SiC 虽然参与化学反应,但是作为填充剂,提供足量的还原剂,暂不选取。因此选取渗硼温度(A)、渗硼时间(B)、B<sub>4</sub>C 含量(C)和 ZrO<sub>2</sub> 含量(D)4 个因素,如表 2 所示。

采用 Nikon EPIPHOH 300 金相显微镜观察渗层形貌和渗层厚度。采用 HV-1000 显微硬度测试仪测定渗层的表面硬度(样品抛光后测得)。利用 D/max-2500PC 型 X 衍射仪进行物相分析,扫描速度 7°/min、步宽 0.01°、Cu 靶、管流 200 mA,扫描角度 30~80°。采用 MFT-4000 型涂层附着力自动划痕仪测试膜-基界面结合力,载荷范围 0~150 N,加载速度 70 N/min。用 CETRUMT2 型球一盘式摩擦磨损试验机来测试耐磨性能,对磨件为  $\Phi$  9.6 mm 的钨钢球,干摩擦条件下载荷 20 N,转速 100 r/min,磨痕直径为 4 mm。

表 2 正交试验因素水平表

Table 2 Factors and levels of the orthogonal experiment

Level	Factors			
	A	B	C	D
	Temperature/ ℃	Time/ h	Content of B <sub>4</sub> C/%	Content of ZrO <sub>2</sub> /%
1	950	15	15	2
2	1 000	20	20	4
3	1 050	25	25	6

## 2 试验结果与分析

### 2.1 正交试验结果与分析

建立四因素三水平的正交试验方案 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)如表 3 所示,得出的正交试验结果也见表 3。各因素对渗层厚度和表面硬度影响程度见表 4。由 R<sub>j</sub> 可以得出,4 个因素对渗硼层厚度都有一定影响,渗硼温度影响最大,其次为渗硼时间和 ZrO<sub>2</sub> 含量,影响最小的是 B<sub>4</sub>C 含量。

表 3 正交试验结果

Table 3 Results of the orthogonal tests

No.	Factors				Index	
	A	B	C	D	Thickness/ $\mu$ m	Hardness/HV
1	1	1	1	1	18.25	967
2	1	2	2	2	24.34	1 247
3	1	3	3	3	26.42	1 262
4	2	1	2	3	29.85	1 280
5	2	2	3	1	22.92	1 283
6	2	3	1	2	38.78	1 497
7	3	1	3	2	35.85	1 620
8	3	2	1	3	27.87	1 707
9	3	3	2	1	31.86	1 699

不考虑各个因素之间的交互作用,以试验所取因素水平为横坐标,以相对应渗层的平均厚度或表面硬度为纵坐标,得到各因素对渗层厚度和表面硬度的影响,见图 1 和图 2,可知:

(1) 随着温度的升高,渗层厚度和表面硬度迅速增加,故渗硼温度选取 1 050 ℃,即 A<sub>3</sub>;

(2) 随着时间的增加,渗层厚度和表面硬度也增加,因此渗硼保温时间选取 25 h,即 B<sub>3</sub>;

(3) 随着碳化硼含量的增加,渗层厚度和表面

硬度呈先增加后减小趋势,且含量为20%的时候出现峰值。因此20%添加量为最优,即 $C_2$ ;

表4 正交试验结果计算分析

Table 4 Calculation analysis of the orthogonal tests

Parameter	Factors				
	A	B	C	D	
Thickness / $\mu\text{m}$	$m_{1j}$	23.003	24.863	28.300	24.343
	$m_{2j}$	30.517	25.043	28.683	32.990
	$m_{3j}$	31.950	32.353	28.397	28.047
	$R_j$	8.947	7.490	0.383	8.647
Hardness /HV	$m_{1j}$	1 158.7	1 289	1 390.3	1 316.3
	$m_{2j}$	1 353.3	1 412.3	1 408.7	1 454.7
	$m_{3j}$	1 675.3	1 486	1 388.3	1 416.3
	$R_j$	516.6	197	20.37	138.4

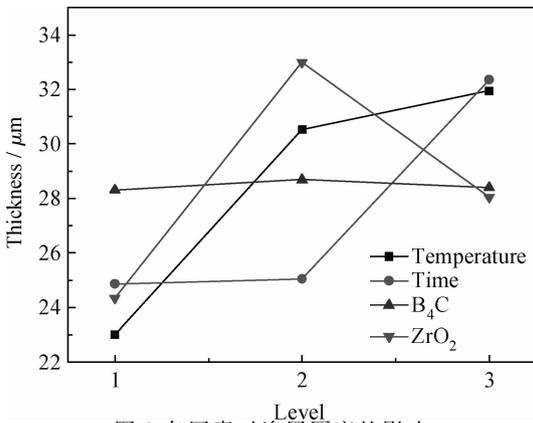


图1 各因素对渗层厚度的影响

Fig. 1 Effects of various factors on thickness of the boronizing layer

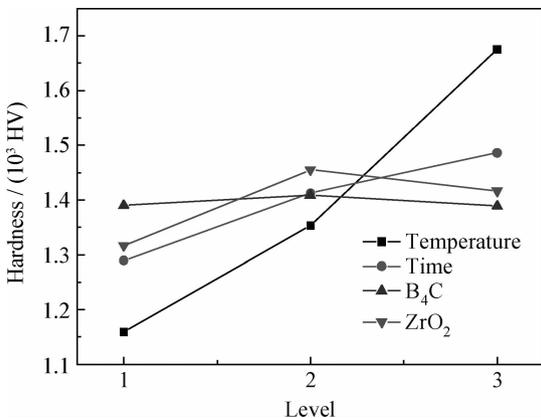


图2 各因素对渗层表面硬度的影响

Fig. 2 Effects of various factors on hardness of the boronizing layer

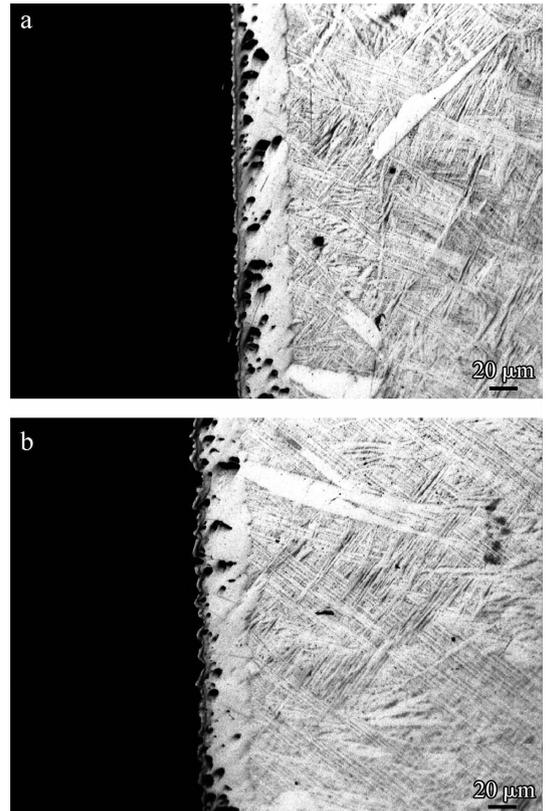
(4)随着氧化锆含量的升高,渗层厚度和表面硬度也呈先增长后下降的趋势,并且在4%处出现峰值。因此4%添加量为最优,即 $D_2$ 。

综合分析,正交试验得出的Ti6Al4V合金最佳催渗工艺为 $A_3B_3C_2D_2$ ,即渗硼温度为1 050 ℃,渗硼时间为25 h,渗硼剂配比(质量分数)为: $B_4C$  20%, $ZrO_2$  4%, $SiC$  76%。

为了更好地分析优化渗层的性能,设置基础渗硼剂作对比试验,其工艺参数为:渗硼温度为1 050 ℃,渗硼时间为25 h;渗硼剂配比(质量分数)为: $B_4C$  20%, $SiC$  80%。

## 2.2 渗层显微组织和表面物相成分

图3(a)(b)分别为在最优渗硼剂和基础渗硼剂所得渗层的横截面形貌,可以看到优化后渗层比基础渗层稍厚一些,且二者渗层厚度均匀,过渡区域均有大量深入基体的针齿状物质,使得渗层与基体结合的更加紧密。测得2者的渗层厚度分别为46.67  $\mu\text{m}$ 和39.87  $\mu\text{m}$ ,增幅为17.1%。



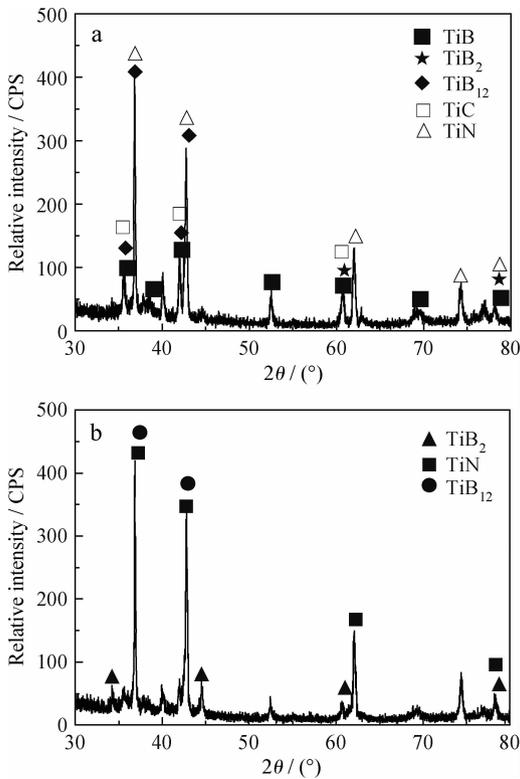
(a)  $B_4C-ZrO_2-SiC$  (b)  $B_4C-SiC$

图3 渗硼层的横截面形貌

Fig. 3 Cross section morphologies of the boronizing layer

图4(a)(b)分别为在最优渗硼剂和基础渗硼剂渗层表面的物相组成。可以看出,优化后渗层

和基础渗层分别主要由  $TiB_2$ 、 $TiB$ 、 $TiB_{12}$ 、 $TiC$ 、 $TiN$  和  $TiB_2$ 、 $TiB_{12}$ 、 $TiN$  等物相组成,说明硼元素渗入到了钛合金表面。而  $TiB_2$ 、 $TiB$  为很硬的相<sup>[9]</sup>,且  $TiB$  为长晶须结构,因此可牢牢嵌入基体中<sup>[10]</sup>。此外, $TiC$ 、 $TiN$  也具有高硬度。因此,优化工艺改善了渗层的物相组成。优化后的渗层表面物相得到改善,是因为  $Zr$  在钛合金中具有微量固溶的特点,且  $Zr$  原子半径比  $Ti$  原子半径大,必然引起周围原子晶格发生畸变,导致晶体中空位和位错数量增多,为  $B$ 、 $N$ 、 $C$  原子的渗入提供了更多的通道,形成更多的钛硼化合物以及  $TiC$ 、 $TiN$ <sup>[12-14]</sup>。



(a)  $B_4C-ZrO_2-SiC$  (b)  $B_4C-SiC$

图 4 渗硼层的表面物相组成

Fig. 4 Phase composition of the surface of the boronizing layer

### 2.3 渗层的显微硬度

图 5 为最优渗硼剂和基础渗硼剂所得渗层的显微硬度分布。可以看出,渗层的显微硬度最大值都在外表层,优化后渗层显微硬度最大值约为 1 692 HV,而基础渗层约为 1 226 HV,渗层硬度略有提高,增幅为 38.0%。从图中还可以看出渗层硬度随着距表面距离的增加而降低,呈梯度分布。

优化后渗层硬度较高,原因是催渗初期形成的细小的锆的化合物,可作为渗层生长的晶核,使

得针齿状的硼化物细化,提高了渗层硬度;过渡层中微量固溶的硼和锆,在空冷过程中也起到强化作用<sup>[11]</sup>。另外,更多的  $TiB_2$ 、 $TiB$ 、 $TiC$ 、 $TiN$  在渗层中富集,提高了渗层的表面硬度。

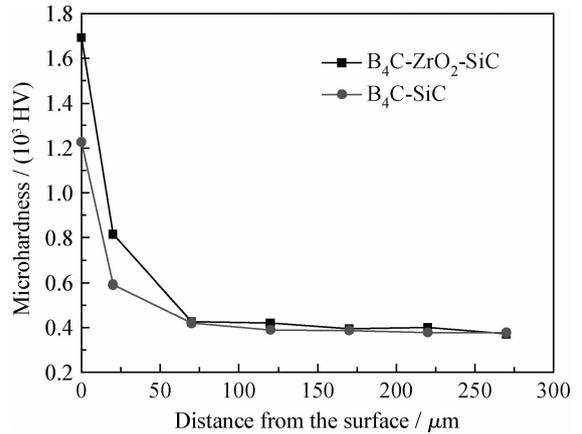
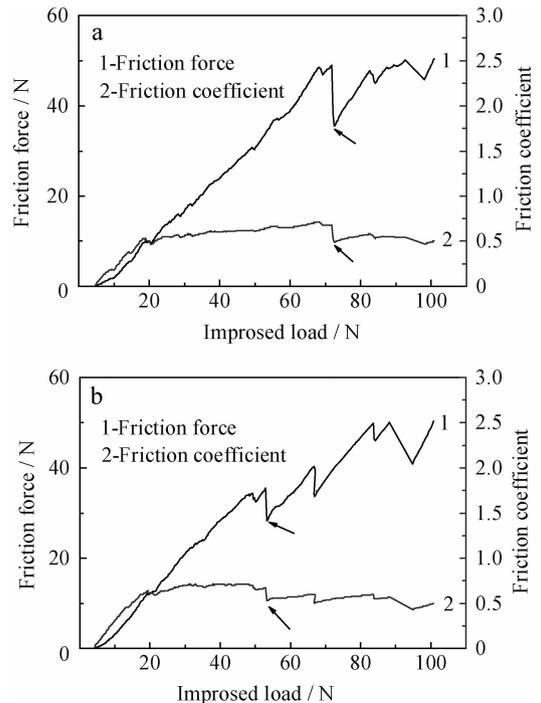


图 5 渗硼层的显微硬度

Fig. 5 Microhardness of the boronizing layer

### 2.4 渗层与基体的界面结合力

图 6(a)(b)分别为最优渗硼剂和基础渗硼剂所得渗层的划痕测试谱。可以看出,优化后的渗层在约 74 N 处摩擦力与摩擦因数出现较大波动(如图 6(a)箭头所指),故判断其界面结合力临界



(a)  $B_4C-ZrO_2-SiC$  (b)  $B_4C-SiC$

图 6 渗层的划痕测试谱

Fig. 6 Scratch test spectrum of the boronizing layer

值为 74 N,同理可以得出基础渗硼剂渗层的界面结合力临界值约为 54 N。可见,优化后的渗层与基体之间具有更高的界面结合力,增幅为 37.0%。这是因为 TiB 特有的长晶须结构和渗层较厚共同作用的结果,另外经硼和锆强化的过渡层也可起到一个缓冲的作用。

## 2.5 渗硼层的摩擦磨损性能

将最优渗硼剂和基础渗硼剂试样在相同的测试条件下进行摩擦试验,所得摩擦因数与时间的关系如图 7 所示。可以看出,优化后渗层表面摩擦因数比基础渗层表面摩擦因数略小,可达 0.14,说明耐磨性能得到提高。优化后渗层的摩擦因数不稳定有波动,是因试样表面残留的渗剂颗粒未清除干净所致。

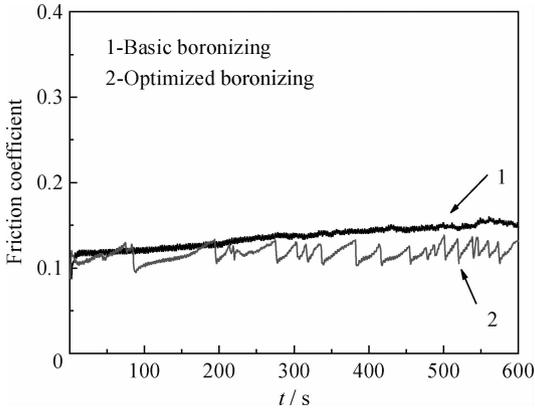


图 7 优化渗硼和基础渗硼试样表面的摩擦因数

Fig. 7 Surface friction coefficient of the optimized boronizing and the basic boronizing

优化后渗层表面具有较好的耐磨性,是由于渗层中大量的针齿状组织,使得晶粒界面增加,位错不易扩展,阻碍了裂纹的扩展,改善了渗层的韧性;另外,渗层与基体之间高的界面结合力也提高了渗层的抗剥落性能和渗层本身的抗开裂性能<sup>[11]</sup>。

## 3 结论

(1) 各因素对渗硼厚度和表面硬度都有一定的影响,其中渗硼温度影响最大,其次为渗硼时间和  $ZrO_2$  含量,  $B_4C$  含量影响最小。最优工艺为:渗硼温度 1 050 °C,渗硼时间 25 h,渗硼剂配比(质量分数):  $B_4C$  20%,  $ZrO_2$  4%,  $SiC$  76%。

(2) 优化渗硼后渗层主要由  $TiB_2$ 、 $TiB$ 、 $TiB_{12}$ 、

$TiC$  和  $TiN$  组成。与基础渗硼剂所得渗层相比,优化后的渗硼层厚度为 46.67  $\mu m$ ,增加了 17.1%;渗层外表面硬度最高可达 1 692 HV,增加了 38.0%;界面结合力约为 74 N,提高了 37.0%;摩擦因数可达 0.14,耐磨性能明显改善。

## 参考文献

- [1] 商国强,朱知寿,常辉,等. 超高强度钛合金研究进展[J]. 稀有金属, 2011, 35(2): 286-291.
- [2] 周康,赵永庆,王向东. 中国钛合金材料及应用发展战略研究[M]. 北京:化学工业出版社, 2012, 4-44.
- [3] 陈玉勇,张树志,孔凡涛,等. 新型  $\beta$ - $\gamma$ TiAl 合金的研究进展[J]. 稀有金属, 2012, 36(1): 154-160.
- [4] 蔡一湘,李达人. 粉末冶金钛合金的应用现状[J]. 中国材料进展, 2010, 29(5): 30-38.
- [5] Cassar G, Avelar-Batista Wilson J C, Banfield S, et al. Surface modification of Ti-6Al-4V alloys using triode plasma oxidation treatments[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(22): 4553-61.
- [6] Martini C, Ceschini L. A comparative study of the tribological behaviour of PVD coatings on the Ti-6Al-4V alloy[J]. Tribology International, 2011, 44(3): 297-308.
- [7] 许国栋,王桂生,莫畏. 钛材生产、加工与应用 500 问[M]. 北京:化学工业出版社, 2011: 273-279.
- [8] 衣晓红,樊占国,张景垒,等. TC4 钛合金的固体渗硼[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(9): 1631-5.
- [9] Fang J J, Li Z X, Shi Y W. Microstructure and properties of  $TiB_2$ -containing coatings prepared by arc-spraying[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(13): 3849.
- [10] Boehlert C J, Tamirisakandala S, Curtin W A et al. Assessment of in situ  $TiB$  whisker tensile strength and optimization of  $TiB$ -reinforced titanium alloy design[J]. Scripta Materialia, 2009, 61(3): 245-248.
- [11] 刘云辉,许晓静,王宏宇,等. 氧化锆对 TC4 钛合金固体渗硼的影响[J]. 热加工工艺, 2013, 42(18): 109-111.
- [12] Zhang Z Y, Wang Z P, Liang B N, et al. Effect of  $CeO_2$  on friction and wear characteristics of Fe-Ni-Cr alloy coating[J]. Tribology International, 2006, 39(9): 971-978.
- [13] 姜爱龙,张平则,黄俊. TC11 钛合金表面渗锆层组织及其摩擦学性能[J]. 机械工程材料, 2011, 35(9): 14-17.
- [14] Cui C P, Zhang G S, Wei S Z, et al. Effect of Zr on microstructure and properties of TZM alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metal, 2012, 36(5): 711-715.

作者地址:江苏省镇江市京口区学府路 301 号 212013  
江苏大学先进制造与现代装备技术工程研究院  
Tel: (0511) 8879 2058  
E-mail: 993925258@qq.com