

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2021.04.009

硼镧共渗对 Ti-6Al-4V 钛合金空蚀性能的影响

李海斌, 张晓波, 石林爽, 张曼婷

(淮北师范大学 物理与电子信息学院, 安徽 淮北 235000)

摘要: 采用固体渗剂包埋渗法对 Ti-6Al-4V 钛合金进行硼-稀土共渗处理, 并利用超声振动空蚀机研究分析试样在去离子水中的空蚀性能。结果表明, 硼-稀土共渗在 Ti-6Al-4V 合金表面获得均匀致密的表面渗层。表面渗层具有很高的显微硬度, 与基体冶金结合, 其主要由 TiB₂、TiB 化合物层和 B 原子固溶于 α-Ti 的扩散层构成。稀土元素 La 的添加, 提高渗硼效率, 使试样表面渗层厚度增加, 显微硬度显著提高, 材料的抗空蚀性能得到显著改善。

关键词: Ti-6Al-4V 合金; 渗硼; 空蚀; 稀土

中图分类号: TG178

文献标志码: A

文章编号: 1672-4348(2021)04-0360-05

Effect of La-boronizing on cavitation erosion of Ti-6Al-4V alloy

LI Haibin, ZHANG Xiaobo, SHI Linshuang, ZHANG Manting

(School of Physics and Electronic Information, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China)

Abstract: Ti-6Al-4V alloy was treated by using pack rare earth-boronizing. The cavitation erosion resistance of the treated specimens was studied in deionized water by using ultrasonic vibration cavitation equipment. Results show that a uniform and dense surface layer was obtained on the surface of the treated Ti-6Al-4V alloy specimens. The surface layer shows high microhardness and good metallurgical bonding consisted of a compound layer (TiB₂ and TiB phases) and a diffusion layer (α-Ti (B)). The rare earth element could improve boronizing efficiency, thus increasing thickness of the surface layer, surface microhardness and cavitation resistance of the treated Ti-6Al-4V alloy specimens.

Keywords: Ti-6Al-4V alloy; boronizing; cavitation erosion; rare earth

钛合金用于流体机械设备的过流部件时, 易发生空蚀破坏, 从而限制其应用范围^[1]。采用表面工程技术强化钛合金的表面性能是目前改善其抗空蚀性能的重要手段。化学热处理中的渗硼技术, 在钛合金表面生成 TiB₂ 和 TiB 硼钛化合物层, 可有效强化合金表面性能^[2]。衣晓红等^[3] 在 1 000、1 050 ℃ 下对 Ti-6Al-4V 合金渗硼处理 5~20 h, 试样表面显微硬度显著提高, 达到 2 200 HV_{0.01}。T. Chen 等^[4] 利用渗硼技术对纯钛 TA2 进行处理, 材料耐磨性能得到改善。然而, 钛合金表面渗硼往往需要在较高温度下处理较长时间,

这势必会导致基体晶粒粗化, 影响基体性能^[2-4]。稀土原子因电负性小、还原性强, 具有很强的化学活性, 在渗硼处理中具有催渗作用^[5-7]。李凤华等^[6] 研究稀土对 Ti-6Al-4V 合金稀土 Ce-B 共渗组织影响, 并提高合金耐蚀性。刘阳光等^[7] 利用硼氧稀土共渗法对 Ti-6Al-4V 合金进行处理, 表明氧化镧的添加可增加共渗层厚度。然而, 目前有关硼稀土处理对钛合金的空蚀性能影响的研究尚未见报道。本文采用固体渗剂包埋渗法对 Ti-6Al-4V 合金进行硼稀土共渗处理, 探讨稀土对 Ti-6Al-4V 合金表面渗层组织和抗空蚀性能的影响。

收稿日期: 2021-04-28
基金项目: 安徽省教育厅高校科研基金(KJ2020A0047); 淮北师范大学科研基金(KJ2020B11)
第一作者简介: 李海斌(1985—), 男, 安徽黄山人, 讲师, 博士, 研究方向: 金属材料表面强化。

1 实验部分

实验选取的 Ti-6Al-4V 钛合金为 3 mm 厚的退火态板材。实验前,利用数控电火花线切割机将原板材切割成 30 mm × 20 mm × 3 mm 的试样。依次利用不同目数 SiC 砂纸逐级对试样表面进行打磨,材料最终表面粗糙度 $R_a = (0.29 \pm 0.05) \mu\text{m}$,随后分别在丙酮、去离子水中利用超声波清洗机清洗 10 min,干燥备用。

Ti-6Al-4V 合金的硼稀土共渗处理采用固体包埋法,渗硼处理温度为 1 000 ℃。具体渗硼工艺参数为:试样 1 在渗硼剂 1 中渗硼处理 1 h;试样 2、3 和 4 在渗硼剂 2 中分别渗硼处理 1、3 和 5 h。渗硼剂 1 中含有质量分数分别为 20%、10% 和 70% 的 B_4C 、 KBF_4 和 Al_2O_3 ;渗硼剂 2 中含有质量分数分别为 20%、10%、5% 和 70% 的 B_4C 、 KBF_4 、 LaCl_3 和 Al_2O_3 。实验开始前,利用数字天平称取 100 g 渗硼剂,经研磨 1 h 充分混合后,盛入刚玉方舟内。将钛合金试样掩埋在渗硼剂中压实,并利用高温黏合剂严格密封方舟盖后,放入马弗炉中,在 100 ℃ 下烘干 0.5 h,随后马弗炉温度升至相应温度以完成渗硼处理。渗硼处理后,仔细清理试样表面,去离子水洗净,并在沸水中煮洗 1 h,最后在丙酮中超声清洗 0.5 h,干燥。

利用 X 射线衍射仪对试样的渗硼表面进行物相分析;利用扫描电子显微镜及能谱仪对表面渗硼组织进行分析;利用显微硬度计对试样的显微硬度进行分析,测试载荷为 50 g,加载时间为 10 s,选取 5 个测试点并取平均值。

利用超声振动空蚀机(ZD20K-1000W)参照 ASTM G32-2010 标准对试样空蚀行为进行研究。空蚀测试前,将试样固定在测试台上,测试台浸没在测试溶液(测试溶液为去离子水,温度控制在 $(23 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$)中。超声振动杆伸至测试溶液中,其下端距液面 $(30 \pm 2) \text{ mm}$,且下端平行于试样的被测试表面,且距测试表面 $(0.50 \pm 0.02) \text{ mm}$ 。设置超声振动杆的振动频率为 $(20 \pm 0.2) \text{ kHz}$,振幅为 $(25 \pm 0.15) \mu\text{m}$,调节测试功率至 550 W 后,开始空蚀实验。空蚀过程中,每测试 1 h,取出测试样品,超声清洗、干燥,并利用天平称重,记录试样的质量损失。

2 结果与讨论

2.1 表面渗层微观结构

Ti-6Al-4V 合金原试样和经渗硼处理后试样的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可见, Ti-6Al-4V 合金原试样主要为 $\alpha\text{-Ti}$ 的衍射峰。经渗硼处理后,试样 XRD 图谱主要有 TiB 、 TiB_2 衍射峰和较小的 $\alpha\text{-Ti}$ 的衍射峰,这表明渗硼处理已在试样表面生成了硼钛化合物。对比试样 1 和 2 的 XRD 图谱可以发现,添加稀土元素 La 渗硼处理的试样 2,其 TiB 和 TiB_2 衍射峰的峰强均比未添加 La 的试样 1 的要强,这表明试样 2 表面生成了更多的硼钛化合物。稀土原子具有强烈化学活性和较小电负性,对渗硼反应具有催渗、加速反应的作用^[8-9]。渗硼剂中的稀土 La,一方面能够促进供硼剂 B_4C 、 KBF_4 的分解,为渗硼反应提供更多的活性 B 原子;另一方面还可以吸附在钛合金表面成为活性位点,促进活性 B 原子在合金表面富集形成较高的 B 原子浓度梯度,进而促进活性 B 原子由表面向合金基体内部扩散。此外,由图 1 还可以发现,随着渗硼处理时间的延长, TiB 和 TiB_2 衍射峰的峰强随之增加,表明随着处理时间延长,有更多的硼钛化合物在合金表面生成。

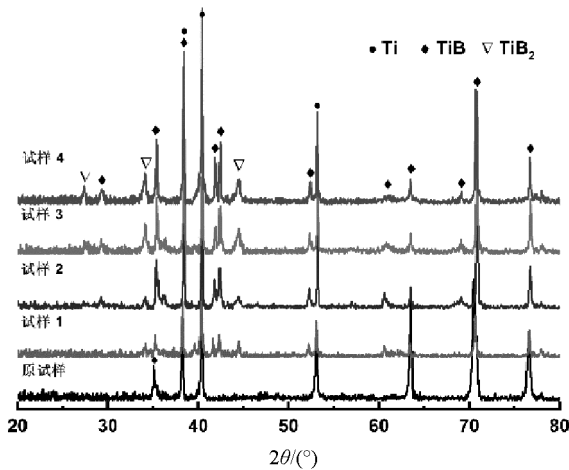
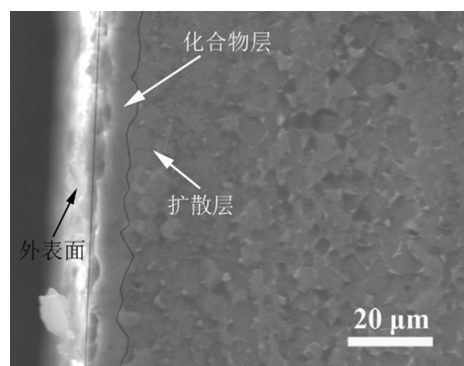
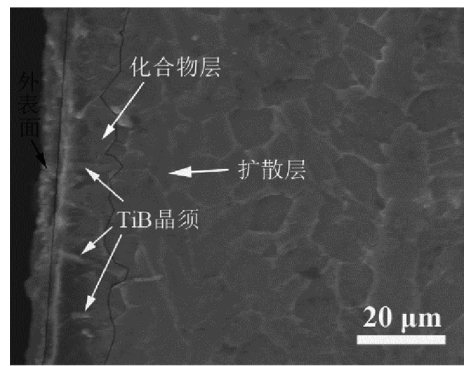


图 1 渗硼处理后 Ti-6Al-4V 合金 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD pattern of the Ti-6Al-4V alloy specimens treated by boronizing

经渗硼处理后,合金表面生成了连续、致密,与基体冶金结合的表层,且为双层结构,如图 2 所示。图 3 EDS 能谱图中,测试点 1 的 Ti/B 原子比为 0.53,接近 TiB_2 的原子比;测试点 2 的 Ti/B



(a) 试样1



(b) 试样2

图 2 渗硼处理后 Ti-6Al-4V 合金渗硼层形貌
Fig.2 Microstructure morphology of the treated Ti-6Al-4V alloy

原子比为 1.14,接近 TiB 的原子比。结合 XRD 分析结果可见,渗硼处理后的表面层为硼钛化合物层,其外部主要为 TiB_2 ,内层则主要为 TiB。测试点 3 的 $w_B = 4.24\%$,这表明化合物层下面为 B 原子固溶于 α -Ti 的扩散层。对于添加稀土 La 渗硼处理的试样 2,其化合物层厚度 $(17.6 \pm 3.5)\mu m$ 比试样 1 化合物层 $(10.4 \pm 2.3)\mu m$ 要厚,且在其化合物层中还可观察到有细小的晶须嵌入到基体内部。TiB 的共价键分布决定其易沿 $[010]$ 方向快速生长而形成短纤维状,而 TiB_2 的主键络分布决定其易于形成对称性高的粒状或球状^[10]。结合 EDS 能谱分析,可知图 2(a) 中化合物层内的晶须应为 TiB 相。由图 3 还可以发现,在 TiB_2 和 TiB 化合物层中有少量稀土元素 La 的存在。稀土 La 会通过表面缺陷或晶界处扩散渗入基体中^[11]。另外,本实验中的稀土 La 处于 O、B 和 Cl 等非金属元素体系中,由固体与分子经验电子理论可知^[12],稀土 La 势必会因原子间极化或离子化而使原子半径变小。当 La 为离子时,其半径 $(r = 0.106\ 1\ nm)$

小于 Ti 原子半径 $(r = 0.145\ 3\ nm)$,进而能够扩散渗入钛合金的表面层。稀土 La 渗入 Ti 基体中会造成其周围原子点阵畸变,导致 B 原子的扩散通道增加进而加速 B 原子向基体内部扩散,从而有利于 TiB 晶须的生长^[13]。因此,渗硼过程中,稀土原子的加入,不仅可以催化分解生成更多的活性 B 原子,还能促进 B 原子的表面吸附和表层扩散,进而生成更厚的 TiB_2 、TiB 化合物层,这也与试样 XRD 分析结果相符合。

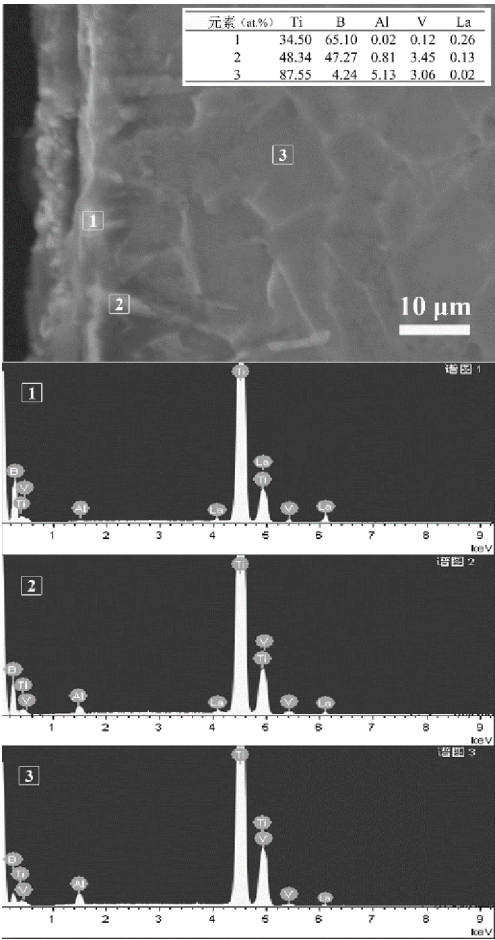


图 3 渗硼处理后试样 2 能谱分析
Fig.3 EDS analysis of the treated Specimen 2

2.2 表面涂层硬度

Ti-6Al-4V 合金未处理的原试样基体的显微硬度 $HV_{0.05}$ 为 289.6。渗硼处理后,Ti-6Al-4V 合金试样 1、2、3 和 4 的表面显微硬度均得到显著提高,其中试样 4 的表面显微硬度 $HV_{0.05}$ 达 1 206.4,约为原试样的 4.2 倍。试样 1 表面显微硬度 $HV_{0.05}$ 为 925.4,试样 2 因添加稀土 La 渗硼,具有较厚的 TiB_2 、TiB 化合物层,显微硬度 $HV_{0.05}$ 相对较高,

为 984.5。图 4 为渗硼处理后 Ti-6Al-4V 合金试样截面显微硬度沿扩渗深度的分布。随着试样截面扩渗深度的增加,试样组织结构依次为表面的硬质硼钛化合物层、扩散层和硬度较低基体 α -Ti。因而,试样的显微硬度随扩渗深度增加呈梯度下降趋势,即表面显微硬度最高,随后迅速下降,直至达到基体硬度。

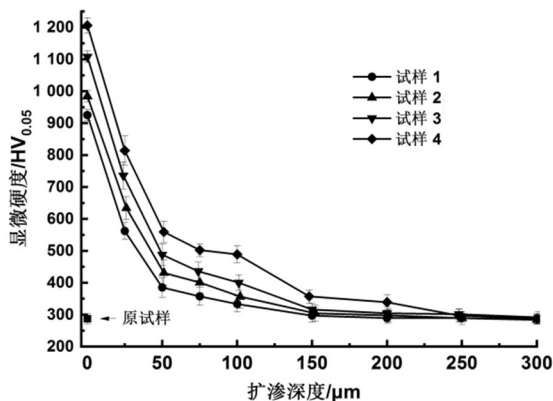


图 4 渗硼处理后 Ti-6Al-4V 合金截面显微硬度分布

Fig.4 Microhardness distribution of the treated Ti-6Al-4V alloy specimens

2.3 表面渗层空蚀性能

Ti-6Al-4V 合金试样空蚀测试累积质量损失曲线如图 5。空蚀 12 h 后,未处理的 Ti-6Al-4V 合金试样质量损失最大,为 12.9 mg。渗硼处理的试样 1、2、3 和 4,空蚀 12 h 后的质量损失均较小。这表明,渗硼处理技术可有效提高 Ti-6Al-4V 合金的抗空蚀能力。其中,在 1 000 °C 稀土渗硼处理 5 h 的试样 4 具有最小累积质量损失,为 4.0 mg,其抗空蚀能力最强。对比试样 1 和试样 2 可以发现,添加稀土 La 渗硼试样的空蚀质量损失较小,其抗空蚀性能相对较好。由图 5 可见,随着渗硼处理时间的增加,试样空蚀 12 h 后的质量损失逐渐减小,这表明渗硼处理后的 Ti-6Al-4V 合金试样抗空蚀能力随着渗硼处理时间增加而得到提高。

图 6 为空蚀测试后 Ti-6Al-4V 合金试样的表面形貌。由图 6(a) 可见,对于未处理的原试样,空蚀测试 12 h 后,表面已完全失去金属光泽,表面因产生大量的微裂纹和塑形形变而变得粗糙不平,同时因材料的剥离脱落而产生大量坑洞。空蚀过程中,大量的空泡溃灭和形成的瞬间将产生超高速微射流和超高压冲击波,不断作用于材

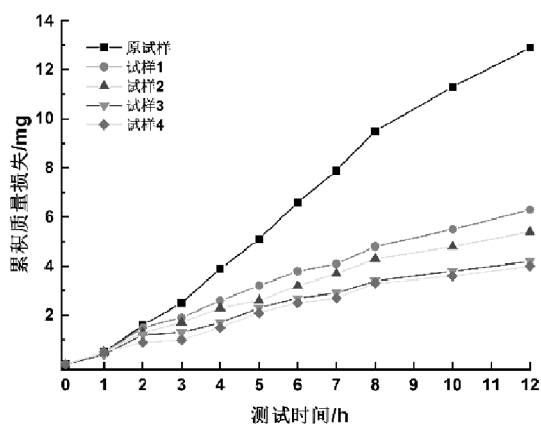


图 5 渗硼处理后 Ti-6Al-4V 合金空蚀测试中累积质量损失

Fig.5 Cumulative mass loss of the treated Ti-6Al-4V alloy after cavitation erosion testing

料表面并产生位错,位错塞积导致应力集中,并引发微裂纹的萌生、扩展,最终导致表面材料剥落而形成坑洞^[14]。对于渗硼处理后的试样 1、2、3 和 4,经 12 h 空蚀测试后,表面均保持较为完整,大部分表面承受住了空蚀的破坏,仅局部有空蚀产生的小坑洞。研究表明,硬度对材料的抗空蚀性能有着重要的影响^[14]。Cui 等^[15]发现高显微硬度的氮化钛化合物层可显著提高 NiTi 合金基体材料的抗空蚀性能。本文中的 Ti-6Al-4V 合金试样经渗硼处理后,表面均获得高硬度的硼钛化合物,抑制了微裂纹的萌生,阻滞微裂纹的扩展,从而有利于改善基体材料的抗空蚀性能。

对比图 6(b) 和 (c) 可以发现,对于添加稀土渗硼的试样 2,空蚀 12 h 后,其表面产生微小坑洞相比试样 1 较少,且保留了较多的原始表面,表现出较好的抗空蚀破坏能力。SEM 观察结果也与试样 1 和 2 的空蚀累积质量损失曲线分析结果相符合。此外,随着稀土渗硼处理时间延长,空蚀后试样未被破坏的原表面范围更大,表面坑洞也更少。许晓静等^[7]研究表明,稀土元素主要以富稀土相存在于钛合金中,当在 β 相区热处理时,稀土第二相在晶界处析出,对晶界产生钉扎,阻碍晶界迁移,从而细化晶粒。黄陆军等^[16]研究网状结构钛基复合材料发现,晶须状 TiB 能有效连接与其相邻的基体,协调基体的形变能力,进而改善材料的塑性和强度。本文中稀土渗硼处理后的试样具有较高的抗空蚀性能,有可能是因稀土元素 La 的引入,细化化合物层晶粒,改善其力学性能。同

时,化合物层内弥散嵌入生长的细小 TiB 晶须亦可能在空蚀破坏过程中,阻滞微裂纹的萌生和扩

展,协调基体形变能力,进而有利于改善材料的抗空蚀能力。

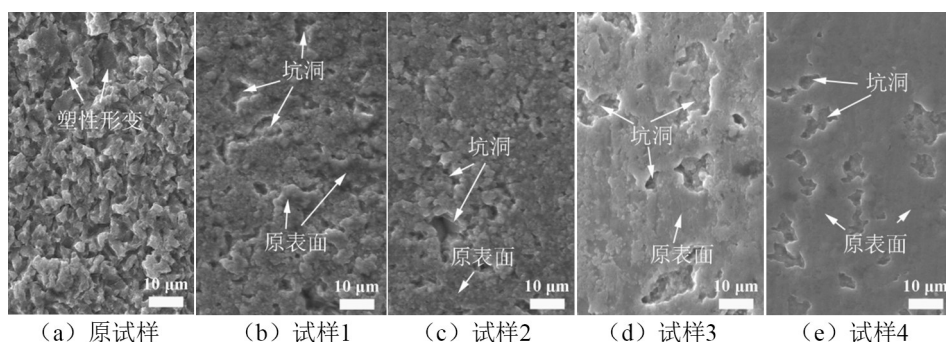


图 6 空蚀测试 12 h 后 Ti-6Al-4V 合金试样的表面形貌:

Fig.6 Surface morphology of the Ti-6Al-4V alloy specimens after 12 h of cavitation testing

3 结论

1) 利用渗硼技术,在 Ti-6Al-4V 合金表面获得了均匀、致密的表面渗层。表面渗层由 TiB_2 、 TiB 化合物层和 $\alpha\text{-Ti(B)}$ 扩散层构成,且具有很高的显微硬度,与基体冶金结合。

2) 渗硼处理后,Ti-6Al-4V 合金试样在去离子水中抗空蚀性能得到显著改善,这可能与其高显微硬度的表面渗层有关。

3) 渗硼过程中,添加稀土元素 La,提高了渗硼效率,使硼钛化合物厚度增加,促进了 TiB 晶须生长,进一步改善了材料的抗空蚀性能。

参考文献:

- [1] 王健,田文慧,赵嘉卿,等. 水力机械中的空蚀研究综述[J]. 船舶力学, 2020, 24(4):536-542.
- [2] 魏宝敏,台立民,迟长志. TC4 钛合金固体粉末法渗硼工艺研究[J]. 热加工工艺, 2015, 44(4):201-204.
- [3] 衣晓红,李风华,袁建鹏,等. 渗硼剂粒径对钛合金渗硼层组织和性能的影响[J]. 热喷涂技术, 2018, 10(4):75-79, 86.
- [4] CHEN T, KOYAMA S. Influence of boriding temperature on microstructure and tribological properties of titanium[J]. Solid State Sciences, 2020, 107:106369.
- [5] 蔡文俊,卢文壮,王晗,等. TC21 钛合金稀土渗硼强化表面组织及性能[J]. 航空学报, 2015, 36(5):1713-1721.
- [6] 李风华,衣晓红,樊占国,等. 硼稀土共渗钛合金的耐蚀性研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(2):261-264.
- [7] 刘阳光,许晓静,宋振华,等. 氧化镧添加剂和盐浴共渗温度对 TC4 钛合金硼氧共渗组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(10):180-186.
- [8] 张越,郑盼,商剑. 稀土元素对材料渗硼层表面硬度及组织的影响[J]. 热加工工艺, 2019, 48(8):157-159.
- [9] YOU Y, YAN J H, YAN M F. Atomistic diffusion mechanism of rare earth carburizing/nitriding on iron-based alloy[J]. Applied Surface Science, 2019, 484:710-715.
- [10] 刘海平,刘伟东,屈华,等. TC4 合金渗硼层 TiB 和 TiB_2 价电子结构与渗层硬化[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(5):1139-1143.
- [11] 张乐,张津,任青松,等. 钢的稀土氮碳共渗技术研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(19):19-25.
- [12] 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论[J]. 科学通报, 1978, 23(4):217-224.
- [13] 黄有国,张晓辉,陈家荣,等. La_2O_3 对 TA2 钛电解渗硼的影响[J]. 矿冶工程, 2018, 38(6):131-133, 138.
- [14] 李海斌,刘树龙,刘义,等. Ti-6Al-4V 合金表面渗层制备及空蚀性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(4):324-331.
- [15] CUI Z D, MAN H C, CHENG F T, et al. Cavitation erosion-corrosion characteristics of laser surface modified NiTi shape memory alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 162(2/3):147-153.
- [16] 黄陆军,耿林. 网状结构钛基复合材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(9):674-685, 701.

(责任编辑:陈雯)