

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2025.01.003

工业纯钛 TA2 交流电场增强粉末法硼碳氮共渗研究

周 洋¹, 谢 飞^{1,2}

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏省材料表面技术重点实验室(常州大学), 江苏 常州 213164)

摘要: 工业纯钛 TA2 在 850 °C 进行交流电场 (ACF) 增强粉末法硼碳氮共渗 (PBCN), 用金相显微镜、X 射线衍射仪、扫描电镜能谱仪及显微硬度计分析试样渗层组织、渗入元素的分布、渗层相结构、厚度及沿深度方向的硬度分布。实验结果表明: 工业纯钛 TA2 经交流电场增强硼碳氮共渗的渗层由表及里组成为硼钛化物+碳钛化物+碳氮钛化物→氮钛化物+碳钛化物+碳氮钛化物→基体; 交流电场对工业纯钛 TA2 粉末法硼碳氮共渗有明显的促渗作用, 渗层厚度随着电场电流的增加而增加, 当电场电流为 4 A 时, 所得渗层厚度约为相应常规渗扩的 2 倍以上; 施加交流电场也提高渗层硬度峰值和次表层的硬度, 优化渗层沿深度方向硬度分布梯度。

关键词: 硼碳氮共渗; 交流电场; 纯钛 TA2

中图分类号: TG 156.8

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2025)01-0022-06

Research on commercial pure titanium TA2's pack boron-carbon-nitriding enhanced by alternating current field

ZHOU Yang¹, XIE Fei^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Key Laboratory of Materials Surface Engineering of Jiangsu Province, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Alternating current field (ACF) enhanced pack boron-carbon-nitriding (PBCN) was carried out at 850 °C for titanium TA2. Optical microscope, X-ray diffractometer, energy dispersive spectrometer in a scanning electron microscope, and microhardness tester were used to analyze the microstructure, distribution of infiltrated elements, phase structure, thickness and hardness distribution along the depth of the sample. Experimental results show that the layer of PBCN enhanced by ACF on titanium TA2 consists of phases from the surface to the substrate in sequence of B-Ti compounds +C-Ti

收稿日期: 2024-05-11。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51171032)。

作者简介: 周洋(1997—), 男, 江苏宿迁人, 硕士生。通信联系人: 谢飞(1964—), E-mail: xiefei@cczu.edu.cn

引用本文: 周洋, 谢飞. 工业纯钛 TA2 交流电场增强粉末法硼碳氮共渗研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2025, 37(1): 22-27.

compounds + Ti-C-N compounds \rightarrow N-Ti compounds + C-Ti compounds + Ti-C-N compounds \rightarrow substrate. The ACF can significantly promote the PBCN on titanium TA2. With the increase of ACF current, the PBCN thickness of infiltrated layer increases. When the ACF current is 4 A, the case thickness is more than 2 times that without employing ACF. Applying ACF can also increase the case's peak hardness and the hardness of the subsurface layer, and optimize the hardness distribution along the case depth.

Key words: pack boron-carbon-nitriding ; alternating current field; titanium TA2

钛及钛合金具有比强度高、熔点高、优异的塑性和耐腐蚀性等优点,因此在航空、航天、航海、医疗器械等领域有着广泛的应用^[1-2]。但钛及钛合金硬度偏低,表面耐磨性不够高,限制了其在对摩擦磨损要求较高零部件上的应用。

渗氮、渗碳可以大幅提升钢铁材料的耐磨性和耐腐蚀性^[3-5];渗硼也可以有效地提高多种金属材料的硬度和耐磨性^[6-8],但单一渗硼所得到的渗硼层脆性较大、易脱落。多元共渗可以有效地提升渗层的硬度和耐磨性并改善渗层韧性^[9-11]。研究发现,在900℃对TC4进行固体渗碳10 h后,再于950℃(低于 β 相转变温度)进行固体渗硼12 h,TC4试样表面得到了硼碳共渗层,渗层由TiB₂、TiB和TiC 3相组成,外层以TiB₂为主,硬度为2 637 HV;次表层以TiB为主,硬度为1 600 HV;内层以TiC为主,硬度为802 HV;渗层韧性良好,且与基体金属结合牢固,耐摩擦磨损性明显优于基体^[12]。对42CrMo₄钢表面进行离子硼氮共渗,发现试样表面硬度由单一渗氮的750 HV提高至1 002 HV,自腐蚀电位由-648.89 mV提高至-494.32 mV,硬度和耐蚀性均明显提高^[13]。

与传统的粉末法渗扩相比,在渗扩过程中对渗扩样和渗剂施加交流电场,可以有效地降低渗扩温度,提高渗扩效率,同时还能便捷地改善渗层性能,从而能够在降低综合成本的同时获得高质量的渗层^[14-17]。

对于钛及钛合金,目前尚未发现硼碳氮三元共渗方面研究的报道。为改善钛及钛合金的表面性能,提高钛及钛合金的表面硬度,探索钛及钛合金高效节能的粉末法硼碳氮共渗技术,研究选取工业纯钛TA2为渗扩对象进行固体粉末法硼碳氮共渗,在共渗过程中施加交流电场,研究交

流电场对硼碳氮共渗层生长、相结构及硬度分布等的影响规律。

1 试验材料和方法

试验材料选用工业纯钛TA2,试样为直径10 mm,高5 mm的圆柱体,试验前先将试样依次在106, 38, 15 μ m水砂纸上进行预磨以获得光滑平整的表面。渗剂组成为:10% FeB + 10% B₄C + 25% C + 0.2% KBF₄ + 54.8% SiC,其中FeB和B₄C为供硼剂,KBF₄为活化剂,C既是供碳剂也作疏松剂,SiC为填充剂,氮源为渗罐中遗留空气中的氮气。

渗扩试验在自行研究设计的交流电场增强粉末法渗扩装置上进行,装置具体结构详见文献^[18]。将试样和混合均匀的渗剂装入渗罐并用耐火泥密封,在室温下放入电阻炉中加热至850℃保温6 h,同时施加不同电流的交流电场。作为对比,同时进行常规粉末法硼碳氮共渗试验,除不施加电场外,常规共渗的其余步骤与电场增强共渗步骤一致。工艺依次为CPBCN, ACFPBCN1, ACFPBCN2, ACFPBCN3, ACFPBCN4, ACFPBCN5,相应的交流电场依次为0, 2, 3, 4, 5, 6 A。

采用金相显微镜观察分析试样的渗层组织;采用显微硬度计测量试样沿渗层层深方向的硬度分布(载荷为10 g,加载时间为15 s);采用组织观察法和显微硬度法两种方法来确定渗层厚度,前者是以试样表面至渗层与基体交界处的平均距离作为渗层厚度,后者是以显微硬度沿渗层层深分布曲线上比基体硬度高出100 HV处的对应深度来确定;采用扫描电镜及能谱仪分析渗层中B, C, N, Ti等元素的分布;利用X射线衍射仪(XRD)分析渗层表层的物相,其射线为

Cu-K α 射线, X 射线管的工作电流为 100 mA。

2 试验结果

2.1 渗层相

图 1 为工业纯钛 TA2 试样经不同共渗工艺处理后的 X 射线衍射图。图 1 中出现多种含钛化合物相峰, 未出现 Ti 峰, 说明渗层表层没有氮、碳在钛中固溶。工业纯钛 TA2 试样经共渗处理后表层主要由硼钛化合物 (TiB, TiB₂)、氮钛化合物 (TiN, Ti₂N)、碳钛化合物 (TiC) 和氮碳钛化合物 (C_{0.3}N_{0.7}Ti, C_{0.7}N_{0.3}Ti) 等组成。TiC 和 TiN 都具有 NaCl 型晶体结构, 它们的晶格常数相差不大, 同构互溶, C 与 N 可以相互置换, 当渗扩条件合适时即可形成氮碳钛化合物。

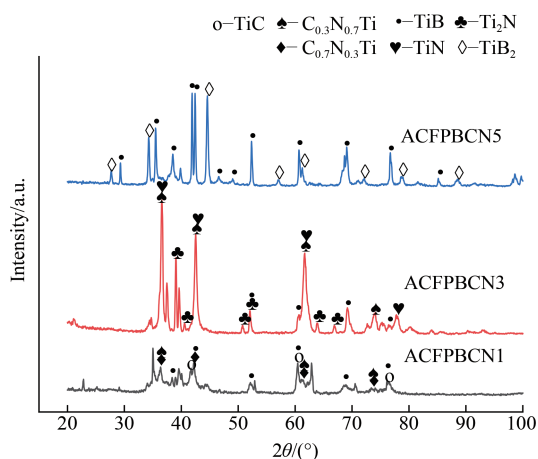


图 1 不同工艺处理的试样表层 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns for surface layer of the specimens treated differently

当电场电流较低时 (工艺 ACFPBCN1 和 ACFPBCN3), 在衍射图中只发现 TiB 相, 未发现富硼相 TiB₂。随着电场电流大小逐渐增至 6 A 时 (工艺 ACFPBCN5), 渗层表层出现富硼相 TiB₂, 且硼钛化合物衍射峰强度增加, 说明渗层表层硼的渗入量增加, 硼钛化合物量显著增加。

图 2 为经 ACFPBCN3 工艺处理后试样渗层的 SEM 形貌和能谱线扫描图。在试样近表层 (离表面距离 < 25 μ m) 或表面, N, C, B 含量较高, 形成较多钛的氮化物、碳化物和硼化物, 相应地该区域钛含量由低到高逐渐增加。硼含量的峰值在表层, 之后迅速降低, 表明硼钛化合物主要分布在试样的表面, 硼的渗入深度较浅; 碳浓度在表层有一个小峰值, 最大峰值在次表层, 之后碳浓度迅速降低; 氮浓度峰值也位于次表层。在渗层内部出现的那个碳浓度峰值位置恰好位于细条状组织 (如图 2 (a) 中的 b 处), 这表明渗层内部出现的细条状组织富含碳但氮偏低, 可能为 TiC。

表 1 给出了渗层表层黑色组织能谱分析结果 (分析位置如图 2 (a)), 据此并结合图 2 (b) 可以判定这些黑色组织应该为钛的碳氮化物。

综合 XRD 衍射结果、元素线扫描分布及黑色组织能谱分析结果, 可以推断共渗层由表及里为: 硼钛化合物+碳钛化合物+碳氮钛化合物 \rightarrow 氮钛化合物+碳钛化合物+碳氮钛化合物 \rightarrow 基体。

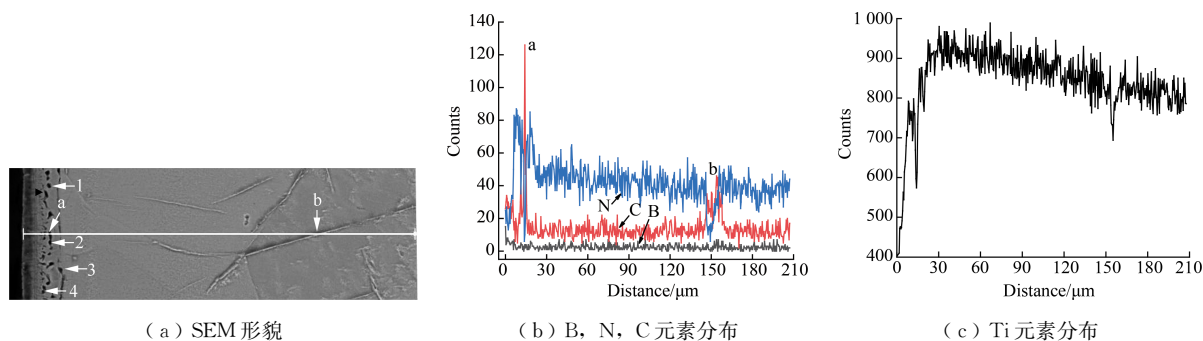


图 2 ACFPBCN3 试样共渗层 SEM 形貌和沿渗层能谱线扫描图

Fig.2 Case's SEM morphology and line scanning energy spectrum diagram of the sample treated with ACFPBCN3 process

表 1 ACFPBCN3 工艺处理渗层表层黑色组织能谱分析结果

Table 1 Point analysis results with energy spectrum on black structure in the case's surface layer of the sample treated by ACFPBCN3 %

Position	x (C)	x (N)	x (Ti)
1	18.69	22.74	58.57
2	13.17	22.05	64.78
3	22.24	19.87	57.89
4	15.68	19.82	64.50

2.2 渗层组织

图 3 为工业纯钛 TA2 经不同工艺处理后渗层的典型光学显微组织。试样渗层呈灰白色，其上分布有一些点状或小块状黑色组织，由表 1 分析结果可知黑色组织为碳氮钛化物，其下基体上分布有长短不一的黑色针状组织，由图 2 的能谱线扫描结果可知这些黑色针状组织富碳，相应钛含量又比周围的低，结合 XRD 结果，黑色针状组织应该是 TiC。从渗层组织照片还可以看出，较之于常规共渗，施加交流电场处理试样的渗层厚度显著增加。

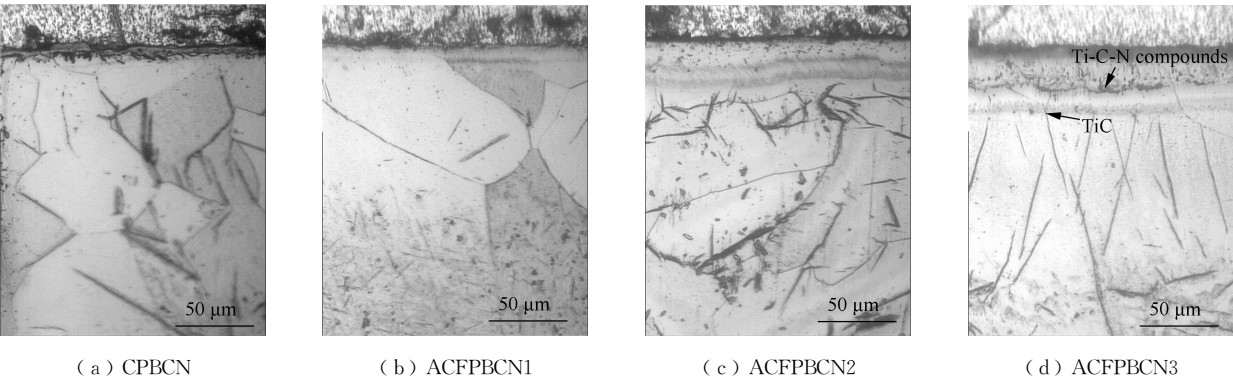


图 3 试样经不同工艺处理后渗层的典型光学显微组织

Fig.3 Typical case microstructure of specimens treated with different process

2.3 显微硬度

图 4 为工业纯钛 TA2 经不同渗扩工艺处理所得渗层的显微硬度分布曲线。由图 4 可以看出，工业纯钛 TA2 经各工艺处理后的渗层最高

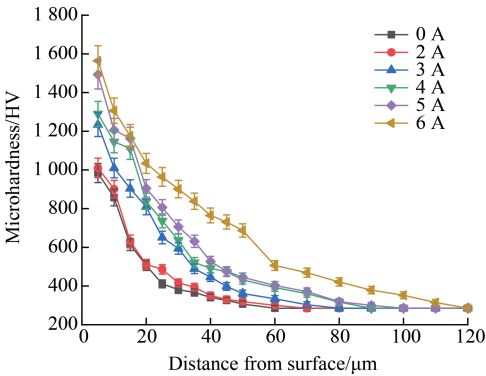


图 4 试样经不同工艺处理后渗层的显微硬度分布曲线

Fig.4 Micro-hardness distribution along cases of samples treated by different processes

硬度均出现在表层，随着电场电流增加，不仅渗层峰值硬度提高，渗层总体硬度也不同程度提高，硬度分布梯度趋缓。趋缓的硬度分布梯度有利于高硬度渗层与基体的结合，更好发挥高硬度渗层的耐磨性。

2.4 渗层厚度

前面组织观察发现工业纯钛 TA2 经硼氮碳共渗后在表层灰白色渗层之下存在长短不一的细针状 TiC，说明渗扩中碳的扩散深度很深，沿渗扩扩散方向的显微硬度曲线进一步确认渗入原子的扩散深度比渗层显微组织照片显示的要深很多，这与 C, N 在 Ti 中具有较高溶解潜力有关^[19]。如果仅以组织观察法评定渗层厚度，不能全面反映渗扩情况。因此研究对渗层厚度分别以组织观察法和显微硬度法两种方法来确定，结

果如图 5 所示。由图 5 可知,工业纯钛 TA2 在 850 °C 下进行常规的复合渗扩后,其表面的渗层很薄,组织法测定的渗层厚度约为 6 μm ,硬度法测定的渗层厚度约为 25 μm 。在渗扩时分别施加不同电流大小的交流电场,所得共渗层厚度随电场电流的增加均不同程度增加;当电场电流增加至 3 A,组织法测定渗层厚度约为 20 μm ,硬度法测试表明渗层厚度已达 40 μm 以上;当电场电流增加至 6 A,组织法测定渗层厚度约为 50 μm ,硬度法测试结果表明渗层厚度已达 85 μm 。

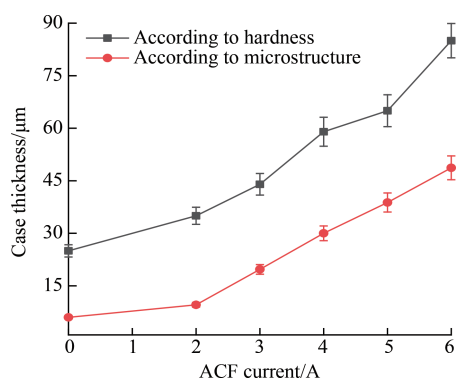


图 5 试样渗层厚度

Fig.5 Case thickness of samples

3 分析讨论

上述试验结果表明,在工业纯钛 TA2 的硼碳氮共渗试验中施加交流电场能显著促进硼碳氮的渗入,加快渗扩层的生长。对多种钢的交流电场增强粉末法渗扩研究发现,交流电场是通过对渗剂和渗扩件两方面的综合影响实现对渗扩过程的促进^[20]。工业纯钛 TA2 的硼碳氮共渗过程可以分为 3 个阶段:活性 B, C, N 原子的产生,活性 B, C, N 原子扩散到工业纯钛 TA2 表面并被工业纯钛 TA2 吸收,以及渗入的 B, C, N 原子继续向工业纯钛 TA2 基体内部扩散。常规共渗时,活性 B, C, N 原子均是借助于加热炉提供的热能通过渗剂的化学反应来获得,活性 B, C, N 原子向工业纯钛 TA2 表面的扩散及渗入原子继续向工业纯钛 TA2 基体内部扩散也与外热温度密切相关。交流电场增强渗扩时,电场电流通过渗剂电阻的发热以及交流电场对渗罐内试

样的感应加热,使得炉内渗罐中渗剂的实际温度高于炉温,提高的温度促进供硼剂和供碳剂分解生成活性硼、碳原子;与此同时,电场也将渗罐中残余空气中的氮气电离生成氮离子;电场同时促进 B, C, N 原子及含 B, C, N 的活性基团在渗罐内运动,使更多的 B, C, N 原子吸附到试样表面并扩散进入工业纯钛 TA2 内。

正如通过金属的直流电可以提高金属内部空位的浓度及其迁移能力^[21],交流电场应该同样具有提高工业纯钛 TA2 试样内部空位浓度并提高其迁移能力的作用,从而降低渗入原子的扩散激活能,加速 B, C, N 原子向基体内扩散。交流电场对渗剂和渗扩件两方面的综合作用促进了工业纯钛 TA2 的硼碳氮共渗。因此,随着电场电流的增加,交流电场的促渗作用也随之增加,共渗层厚度显著增加(图 5),渗层的峰值硬度和沿层深的整体硬度均提高(图 4),这些都说明更多的 B, N, C 原子扩散进试样内部,更多钛的硼化物、碳化物和氮化物及碳氮化物在试样内部生成。

4 结 论

1) 工业纯钛 TA2 在 850 °C 进行交流电场增强硼碳氮共渗后,其渗层由表及里主要组成为:硼钛化合物+碳钛化合物+碳氮钛化合物→氮钛化合物+碳钛化合物+氮碳钛化合物→基体。

2) 交流电场可以显著提高工业纯钛 TA2 硼碳氮共渗的效率,试样渗层厚度随电场电流的增加而增加,当电场电流为 4 A 时,试样共渗后所得的渗层厚度为相应常规渗扩的 2 倍以上。

3) 交流电场促进了 B, C, N 原子向试样内部扩散,提高了渗层的峰值硬度和渗层沿层深的整体硬度,使硬度分布梯度趋缓。

参考文献:

- [1] 江洪, 张晓丹. 国内外钛合金研究及应用现状[J]. 新材料产业, 2017(3): 7-10.
- [2] 叶勇, 王金彦. 钛合金的应用现状及加工技术发展概况[J]. 材料导报(纳米与新材料专辑), 2012(2):

- 360-363.
- [3] RAO K R M, NOUVEAU C, TRINADH K. Low-temperature plasma nitriding of martensitic stainless steel[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2020, 73(6): 1695-1699.
- [4] 朱旭, 陈建文, 蒋亦舟, 等. 20Cr2Ni4A 钢和 17Cr2Ni2MoVNb 钢渗碳层的组织与性能[J]. 金属热处理, 2022, 47(5): 166-171.
- [5] SHEN H Y, WANG L. Formation, tribological and corrosion properties of thicker Ti-N layer produced by plasma nitriding of titanium in a N_2 - NH_3 mixture gas[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 393: 125846.
- [6] 李凤华, 王丽娜, 衣晓红, 等. 钛及钛合金渗硼的研究现状与反应机理[J]. 材料与冶金学报, 2013, 12(3): 212-217.
- [7] 魏祥, 蒋彦清, 庾灵颌, 等. 65Mn 钢渗硼层的微观组织、硬度及生长动力学[J]. 金属热处理, 2021, 46(11): 110-119.
- [8] KARA G, PURCEK G. Boriding behaviour of titanium alloys with different crystalline structures[J]. Surface Engineering, 2019, 35(7): 611-617.
- [9] WANG H, XU X J, LIU Y G, et al. Hardness and oxidation resistance of *in situ* synthesized multi-phase ($TiB + TiC + Ti_5Si_3$) hybrid-reinforced Ti555-type titanium matrix composites[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2022, 31(1): 471-482.
- [10] 张天刚, 张倩, 庄怀凤, 等. TiC - TiB_2 复合相钛基稀土激光熔覆层组织与性能[J]. 航空学报, 2021, 42(7): 584-599.
- [11] 韩远飞, 李九霄, 项娟, 等. 非连续 $TiB + TiC$ 颗粒增强钛基复合材料的剧烈塑性变形行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(S1): 56-60.
- [12] 张毅, 缪强, 梁文萍, 等. TC4 钛合金硼碳共渗层的组织和性能研究[J]. 热处理, 2017, 32(6): 13-18.
- [13] 麻恒, 赵晓兵, 魏坤霞, 等. 42CrMo4 钢硼氮离子复合参与离子渗氮对比研究[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 121-126.
- [14] XIE F, CHENG J, WANG S. Effects and mechanisms of an alternating current field on pack boriding[J]. Vacuum, 2018, 148: 41-47.
- [15] 谢飞, 朱丽曼, 程健, 等. 交流电场作用下的中低碳钢低温粉末法渗硼[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2015, 27(1): 41-45.
- [16] 张格, 谢飞, 潘建伟. 45 钢表面交流电场增强粉末法铝氮复合渗研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2016, 28(4): 54-58.
- [17] 谢飞, 程健, 邹伟东, 等. 交流电场对 Q215 钢 800 °C 粉末法渗硼硼化物层生长的影响[J]. 热加工工艺, 2019, 48(14): 88-90, 93.
- [18] XIE F, WANG X J, PAN J W. Accelerate pack boriding with reused boriding media by simultaneously employing Al and alternating current field[J]. Vacuum, 2017, 141: 166-169.
- [19] 严辉. 双芯环结构 $Ti(C, N)$ 基金属陶瓷材料的制备[D]. 重庆: 西南大学, 2020.
- [20] 蔡守禄, 谢飞, 潘建伟, 等. 以渗硼为主的交流电场增强粉末法硼铝共渗工艺优化[J]. 金属热处理, 2020, 45(7): 194-197.
- [21] XIE F, SUN L, PAN J W. Characteristics and mechanisms of accelerating pack boriding by direct current field at low and moderate temperatures[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(11/12): 2839-2844.

(责任编辑:李静)