

TC4 合金表面 TiB_2 强化 TiAl_3 复合渗层的组织形成及耐磨性能

田晓东, 孔明, 高顺, 屈尚坤, 周仁健, 孙志平

(长安大学 材料科学与工程学院 交通铺面材料教育部工程研究中心, 西安 710064)

摘要: **目的** 在 TC4 钛合金表面制备扩散渗层以提高其耐磨性能。**方法** 采用包埋渗的方法, 首先对 TC4 合金样品进行 950~1100 °C 下 4~8 h 渗 B, 然后再进行 950~1100 °C 下 4 h 渗 Al 制备 TiB_2 强化 TiAl_3 复合渗层。通过分析复合渗层的组织结构、表面粗糙度、硬度和磨损率等, 结合对包埋渗 B 和 Al 过程的热力学分析, 阐明 TiB_2 强化 TiAl_3 复合渗层的组织形成机理和耐磨性能。**结果** 采用包埋渗的方法, 可在 TC4 钛合金表面制备厚度约 37~108 μm 的 TiB_2 强化 TiAl_3 复合渗层, 其表面粗糙度约为 5.485~9.320 μm 。复合渗层由硼化物相和 Ti-Al 金属间化合物相组成, TiAl_3 层为复合渗层的主体, 硼化物主要分布在复合渗层的表层区域, 形成 TiB_2 连续层或弥散分布于 TiAl_3 层最外部。通过调整渗 Al 的温度和时间可调控复合渗层中硼化物的形态和分布。室温干摩擦条件下, TiB_2 强化 TiAl_3 复合渗层与 GCr15 对磨时磨损率最低为 $2.65 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{N} \cdot \text{m})$, 较相应渗 B 层可最多降低约 75.0%。**结论** 可采用扩散渗的方法, 在 TC4 钛合金表面实现 TiB_2 强化 TiAl_3 复合渗层的可控制备, 复合渗层表现出了比渗 B 层更优异的耐磨性能。

关键词: 钛合金; 渗层; 硼化物; 金属间化合物; 耐磨性能

中图分类号: TG156 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)06-0258-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.06.029

Microstructure Formation and Wear Resistance of TiB_2 -strengthened TiAl_3 Composite Coating on TC4 Alloy

TIAN Xiao-dong, KONG Ming, GAO Shun, QU Shang-kun, ZHOU Ren-jian, SUN Zhi-ping

(Engineering Research Center of Transportation Materials of Ministry of Education,
School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

ABSTRACT: This work aims to prepare diffusion coating on TC4 titanium alloy to improve its wear resistance. By using the method of pack cementation technique, TiB_2 -strengthened TiAl_3 composite coating was prepared through firstly depositing B at 950~1100 °C for 4~8 h and then depositing Al at 950~1100 °C for 4 h. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersion spectrum (EDS) and wave dispersion spectrum (WDS) were used to analyze the morphology and

收稿日期: 2020-09-18; 修订日期: 2021-01-13

Received: 2020-09-18; Revised: 2021-01-13

基金项目: 大学生创新创业训练项目 (S202010710157, S202010710224)

Fund: Supported by the Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students (S202010710157, S202010710224)

作者简介: 田晓东 (1980—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面耐磨、抗氧化涂层。邮箱: tianxd@chd.edu.cn

Biography: TIAN Xiao-dong (1980—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: wear resistant and oxidation resistant coatings. E-mail: tianxd@chd.edu.cn

引文格式: 田晓东, 孔明, 高顺, 等. TC4 合金表面 TiB_2 强化 TiAl_3 复合渗层的组织形成及耐磨性能[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 258-264.

TIAN Xiao-dong, KONG Ming, GAO Shun, et al. Microstructure formation and wear resistance of TiB_2 -strengthened TiAl_3 composite coating on TC4 alloy[J]. Surface technology, 2021, 50(6): 258-264.

structure of the coating. Based on the analysis results of microstructure, surface roughness, hardness and wear rate of the TiB₂-strengthened TiAl₃ composite coating, combined with the thermodynamic analysis of B and Al deposition processes, the formation mechanism and wear resistance of the TiB₂-strengthened TiAl₃ composite coating are clarified. The thickness of the TiB₂-strengthened TiAl₃ composite coating is about 37~108 μm and its surface roughness is about 5.485~9.320 μm. The composite coating is composed of boride and Ti-Al intermetallic compounds. The TiAl₃ layer is the main body of the TiB₂-strengthened TiAl₃ composite coating, and boride phase is mainly distributed on the surface of the composite coating, forming TiB₂ continuous layer or dispersing in the outermost part of the TiAl₃ layer. The morphology and distribution of borides in the TiB₂-strengthened TiAl₃ composite coating can be controlled by adjusting the deposition temperature and time of aluminizing. When abrading with GCr15 under the condition of dry friction at room temperature, the wear rate of the TiB₂-strengthened TiAl₃ composite coating can be as low as 2.65×10⁻⁵ g/(N·m), which is reduced by 75.0% compared with the corresponding B deposition layer. The TiB₂-strengthened TiAl₃ composite coating shows better wear resistance than that of the B deposition layer.

KEY WORDS: titanium alloy; coating; boride; intermetallic compound; wear resistance

钛合金具有高比强度、良好的耐蚀性和生物相容性等特点，在航天航空、石油化工以及医疗器械等众多领域中获得应用^[1]。但是，硬度低、耐磨性能差的缺点限制了钛及钛合金在一些潜在领域的应用。TiB₂作为一种重要的硬质涂层材料，在表面涂层中已被广泛研究和应用^[2-7]。在钛合金表面耐磨涂层的研究中，TiB₂多被用作复合涂层中的硬质增强相^[7-10]。

近年来，在 Ti-Al 金属间化合物中加入硬质强化相的复合涂层引起了较多关注^[11-18]。Ti-Al 的金属间化合物主要有 TiAl₃、TiAl、Ti₃Al 等，硬度约为 400HV，加入硬质相使硬度增加则有潜力被用作耐磨涂层^[14]。在 Ti₃Al 和 TiAl 中加入 TiB₂ 的研究表明，两相复合后，硬度和磨损率均可在较大范围内进行调整^[15-16]。目前，硼化物强化 Ti-Al 金属间化合物复合涂层的制备方法主要是表面熔覆和多元共渗^[14-15,17-19]。但是，表面熔覆法制造成本高，且其为“视线工艺”，无法在形状复杂的零部件表面制备涂层，而多元共渗法则难于准确控制硼化物相的含量和分布。为了克服以上两种方法的缺点，可通过“非视线工艺”的分步扩散渗法制备硼化物强化的 Ti-Al 金属间化合物涂层，分步形成硼化物相和 Ti-Al 金属间化合物相，以更好地控制复合涂层的组织形成和性能。因此，本文通过分步渗入 B 和 Al 元素的方法，在 TC4 合金表面制备 TiB₂ 强化 TiAl₃ 复合渗层，研究复合渗层的组织形成机理及耐磨性能。

1 试验

1.1 渗层制备

基体材料选择应用较广的 TC4 钛合金，试样尺寸为 20 mm×20 mm×3 mm，用 80—1000 号的水砂纸打磨后清洗、吹干备用。对基体采用包埋渗法分步渗入 B 和 Al 元素，即先渗 B 后渗 Al 制备 TiB₂ 强化 TiAl₃ 复合渗层，具体工艺参数如表 1 所示。包埋渗 B 和

Al 的渗剂分别为 5B-4NH₄F-91Al₂O₃ 和 10Al-3NaF-87Al₂O₃（质量分数）。渗剂由各组元粉末组成，纯度大于 99%。制备时将试样插入装有渗剂的坩埚中，然后放入炉内充氩气保护，加热到指定温度并保温，而后随炉冷却。

表 1 TC4 合金表面渗层制备工艺参数
Tab.1 Experimental parameters of coating preparation on TC4 alloy

No.	Deposition of B		Deposition of Al	
	Temperature/℃	Time/h	Temperature/℃	Time/h
1	950	4		
2	1050	4		
3	1050	8		
4	1100	8		
5	1050	4	950	4
6	1050	4	1050	4
7	1050	8	1050	4
8	1100	8	1050	4

1.2 组织观察及性能测试

通过 X 射线衍射仪（XRD，Bruker D8）分析渗层的物相组成，用扫描电镜（SEM，HITACHI S-4800）观察渗层的组织形貌，用能谱仪（EDS，Horiba X-max）和波谱仪（WDS，JXA-8230）检测渗层微区成分。采用 SJ-210 表面粗糙度测量仪测量样品表面粗糙度 Ra。采用 HV-1000A 显微硬度仪测量渗层的硬度，载荷为 100 g，加载时间为 15 s。测量表面粗糙度和硬度时，每个样品测量 5 次并取平均值。选用 MMQ-02G 球盘式摩擦磨损试验机对样品进行磨损率测试，室温干摩擦条件，载荷为 10 N，摩擦转速为 20 r/min，摩擦半径为 3 mm，时间为 10 min，共测量 3 次并取平均值。摩擦副采用 φ6 mm 的 GCr15 钢球，表面硬度约 62HRC。

2 结果及分析

2.1 渗 B 层的组织结构

图 1 为不同工艺渗 B 后样品的截面背散射电子像 (BSE) 形貌。950 °C/4 h 渗 B 后样品 (No.1) 表面的平均硬度增加到 792.8HV_{0.1}, X 射线衍射 (XRD) 分析表明渗入的 B 在基体表面形成了 TiB 相, 如图 2 所示。但是, 截面组织观察发现样品表层没有显著变化, 如图 1a 所示, 这是因为渗 B 温度低, 导致 B 的渗入量少, 硼化物含量低。在更高的温度 (1050~

1100 °C) 下渗 B 后, 样品 (No.2—4) 表面生成了厚度约 4~33 μm (以硼化物相分布深度计算) 的硼化物层, 如图 1b—d 中箭头所指。XRD 分析的结果显示, 渗 B 温度升高后在基体表面形成的硼化物为 TiB₂ 和 TiB 相, 如图 2 中所示。波谱仪 (WDS) 分析表明样品表面的连续层为 TiB₂ 相, 而呈楔状的则为 TiB 相, 这与已报道的研究结果相一致^[20-21]。图 2 中 XRD 分析结果显示, 经 1050 °C 下 8 h 渗 B 后样品表面还存在 Al₂O₃ 相, 这是样品表面粘附的渗剂中的 Al₂O₃, 如图 3 中箭头所指。

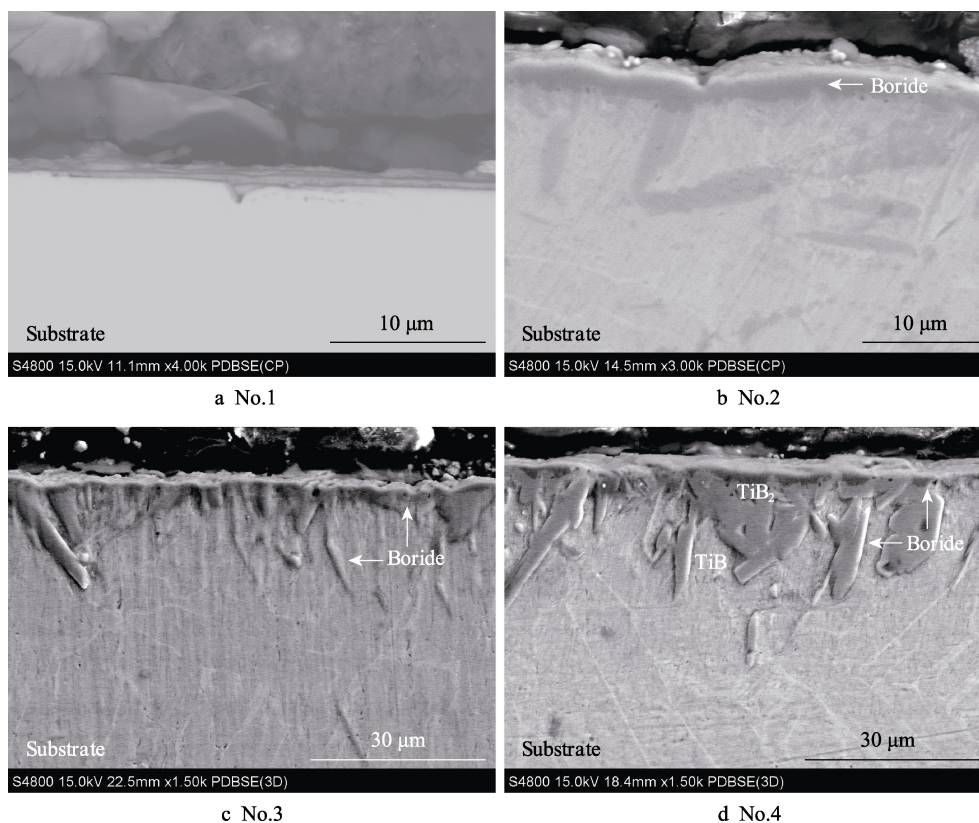


图 1 不同工艺制备的渗硼层的截面 BSE 形貌

Fig.1 Cross-sectional BSE images of the B deposition layers prepared through different experimental processes

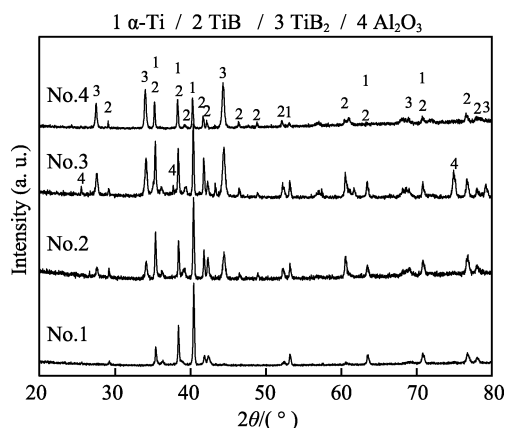


图 2 不同渗硼工艺制备的样品的表面 XRD 分析结果
Fig.2 XRD spectra of the B deposition layers prepared through different experimental processes

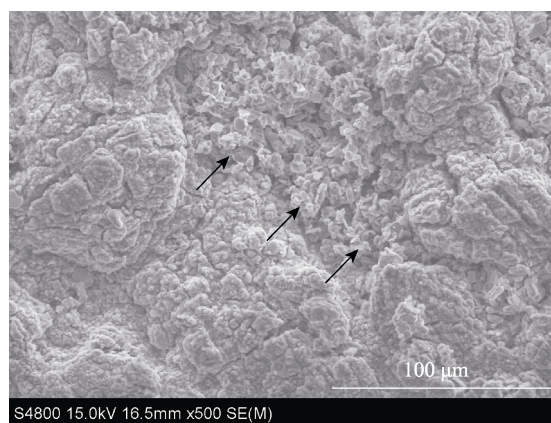


图 3 1050 °C 下 8 h 渗硼样品的表面 SEM 形貌
Fig.3 Surface SEM image of the B deposition layer prepared at 1050 °C for 8 h

2.2 TiB_2 强化 TiAl_3 复合渗层的组织结构

由于 950 °C 下渗 B 量较少,因此对 1050~1100 °C 下 4~8 h 渗 B 样品进行渗 Al 制备 TiB_2 强化 TiAl_3 复合渗层。渗 B 样品经渗 Al 后表面呈黑灰色,表面粗糙度为 5.485~9.320 μm ,与渗 B 后样品(表面粗糙度不大于 5.816 μm)相比总体呈增加趋势。XRD 分析表明,渗 Al 后样品表面主要由 TiB_2 和 TiAl_3 相组成,如图 4 所示。图 5 为复合渗层的截面 BSE 形貌,可以看出复合渗层的厚度显著增加。成分分析结果显示不同工艺制备的复合渗层,其组织结构的主要特征相同,如图 5 所示,复合渗层中硼化物主要分布于表层,而渗入的 Al 向内扩散并与基体反应形成多种 Ti-Al 金属间化合物。

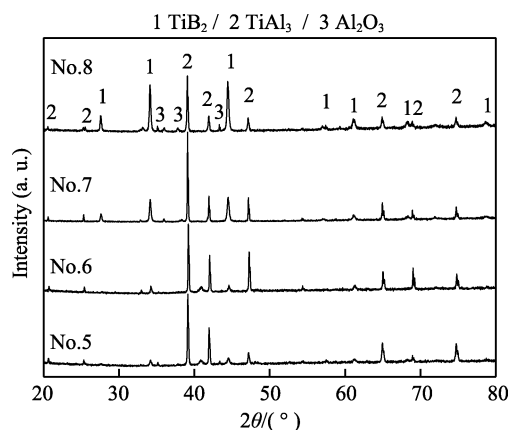


图 4 不同工艺制备的 TiB_2 强化 TiAl_3 复合渗层样品的表面 XRD 分析结果

Fig.4 XRD spectra of the TiB_2 -strengthened TiAl_3 composite coatings prepared through different experimental processes

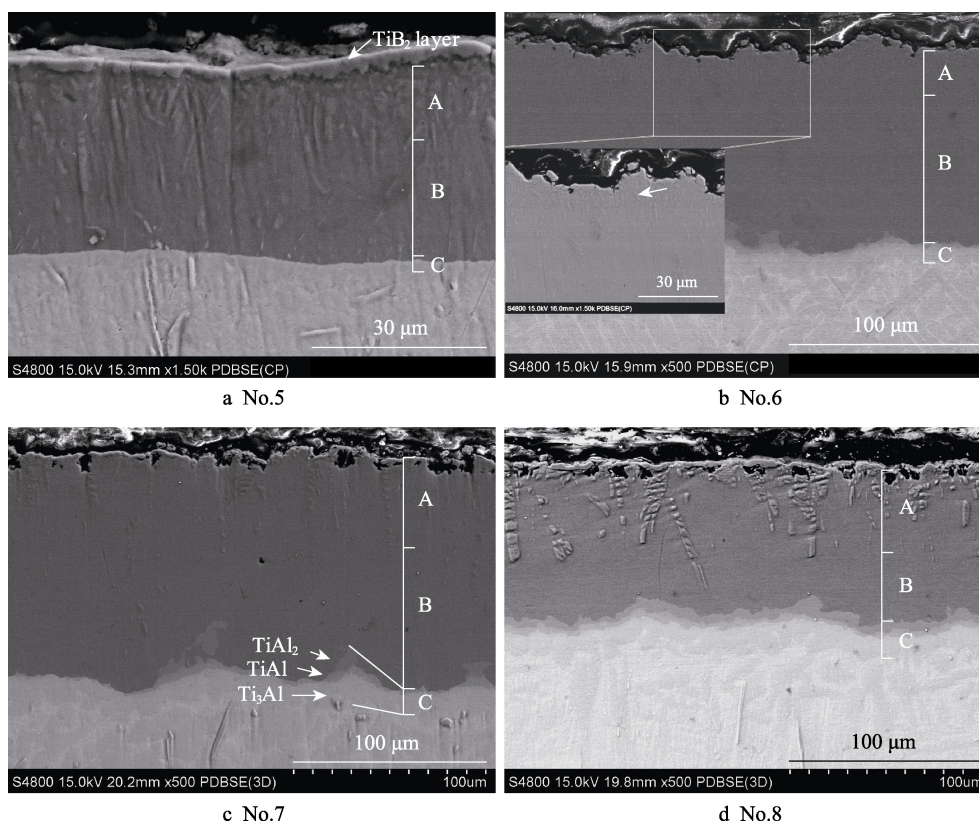


图 5 不同工艺制备的 TiB_2 强化 TiAl_3 复合渗层的截面 BSE 形貌

Fig.5 Cross-sectional BSE images of the TiB_2 -strengthened TiAl_3 composite coatings prepared through different experimental processes

No.2 工艺渗 B 层经 950 °C 下 4 h 渗 Al 后,除表层残留的 TiB_2 层外,向内依次可分为 TiB_2 颗粒弥散分布的 TiAl_3 层、 TiAl_3 层和 Ti-Al 其他化合物层,分别如图 5a 中 A、B 和 C 所指。No.3 和 No.4 工艺渗 B 层经 1050~1100 °C 下 4 h 渗 Al 后,由外向内同样依次可分为 A、B、C 3 层,如图 5b—d 所示。A 层为 TiB_2 颗粒弥散分布的 TiAl_3 层,典型组织如图 5b 中白色方框的放大图所示,其中白色箭头所指的颗粒状组织即为 TiB_2 ,其截面硬度约为 736.6~1141.7 $\text{HV}_{0.1}$,

硬度随 TiB_2 相含量的增加而增加,比 TiB_2 相的硬度(1389.5 $\text{HV}_{0.1}$)有所降低。B 层为 TiAl_3 层和 C 层为 Ti-Al 其他化合物层,其形成符合反应扩散的基本原理,即 Ti 表面渗 Al 由外向内依次形成 TiAl_3 、 TiAl_2 、 TiAl 、 Ti_3Al 层,其中 TiAl_3 因生长速度较快而成为渗层主体,而 TiAl_2 、 TiAl 和 Ti_3Al 因生长速度较慢而形成厚度较小的 C 层,这与文献[22]的研究结果一致。C 层中 TiAl_2 、 TiAl 和 Ti_3Al 相的分布如图 5c 中所示,其典型的成分组成如表 2 所示。

表 2 TiB₂ 强化 TiAl₃ 复合渗层中 Ti-Al 金属间化合物成分组成的 EDS 分析结果Tab.2 EDS analysis results of the composition of the Ti-Al intermetallic compounds in the TiB₂-strengthened TiAl₃ composite coating

Phase	Composition/at.%		
	Ti	Al	V
TiAl ₃	22.54	75.84	1.61
TiAl ₂	29.72	68.53	1.75
TiAl	46.80	51.09	2.11
Ti ₃ Al	69.33	26.72	3.95

渗 B 层再渗 Al 后形成的复合渗层的厚度约为 37~108 μm。对比 No.5 和 No.6 工艺复合渗层可知, 相同渗 B 层经更高温度或更长时间渗 Al, 复合渗层的总厚度更大。对比 No.7 和 No.8 工艺复合渗层可知, 相同渗 Al 工艺下, 渗 B 层厚时, 复合渗层的总厚度反而小, 说明硼化物对 Al 的渗入有阻碍作用。

2.3 TiB₂ 强化 TiAl₃ 复合渗层的组织形成机理

包埋渗层的形成过程包含被渗原子的活化、吸附和扩散^[23]。文中 B、Al 分别与活化剂 NH₄F 和 NaF 反应产生 BF_x 和 AlF_x (x=1,2,3) 等相应的氟化物, 氟化物在样品表面吸附并经过分解、歧化等反应形成 B、Al 活化原子, 随后 B、Al 活性原子向基体内部扩散与合金元素反应形成 Ti-B、Ti-Al 等化合物相^[22,24]。

渗 B 过程中相关反应及其吉布斯自由能的变化值如表 3 中反应式 1—4 所示^[25]。可以看出, 合金基体渗 B 过程中可原位生成硼化物相, 包括 TiB、TiB₂ 及 AlB₂ 等。需要注意的是, AlB₂ 相在渗 B 层组织中未被发现, 可能与其含量少有关。渗 Al 过程中涉及的反应及其吉布斯自由能变化值如表 3 中反应式 5—6 所示。可以看出, 渗 Al 过程中 TiB 和 AlB₂ 相会因为反应 5 和反应 6 而转变为 TiB₂ 和 TiAl₃ 相, 这与复合渗层组织分析的结果相一致。反应式 6 的发生也表明, 渗 B 过程中 AlB₂ 相的形成与否对复合渗层的相组成无影响。

包埋渗 B 过程中, B 原子首先与基体合金中的 Ti 反应生成 TiB 相, 持续渗入的 B 继续与 TiB 相反应生成 TiB₂ 相。TiB 相在[010]晶向的生长速度快于[101]、[100]和[001]等方向, 因此呈现楔状; 而 B 在 TiB₂ 中是沿二维方向扩散, 因此在基体表面形成具有一定厚度的 TiB₂ 连续层^[20-21]。渗 B 后再包埋渗 Al, 一部分活化后的 Al 原子穿过 TiB₂ 层后, 与基体中的 Ti 原子反应形成 TiAl₃ 主体层和 TiAl₂、TiAl、Ti₃Al 等金属间化合物; 另一部分 Al 原子在向基体扩散过程中与 TiB 或 AlB₂ 相反应, 见反应式 5 和反应式 6, 形成新的 TiAl₃ 相和颗粒状 TiB₂ 相。渗 B 层再进行渗 Al, TiB₂ 由层状组织向颗粒状转变, 其原因可能与 Al 在 TiB₂ 中的固溶有关。WDS 分析表明, 渗 B 后所

形成的 TiB₂ 相中 Al 原子数分数小于 0.2%, 但渗 Al 后 TiB₂ 中固溶的 Al 含量显著增加, 典型成分为 69.0981%B-15.1229%Al-15.1205%Ti-0.6585%V(原子数分数)。Alling 等^[26]的研究表明, (Ti,Al)B₂ 亚稳相中可固溶较高含量的 Al, 且在温度达到 980 °C 时具有较好的稳定性。文中(Ti,Al)B₂ 相的形成应是渗 Al 温度较高所致。然而, 由于 Al 固溶对 TiB₂ 摩尔体积等性质的影响尚无相关报道, 因此渗 B 所形成的 TiB₂ 层在渗 Al 后形貌发生变化的微观机制还有待进一步研究。

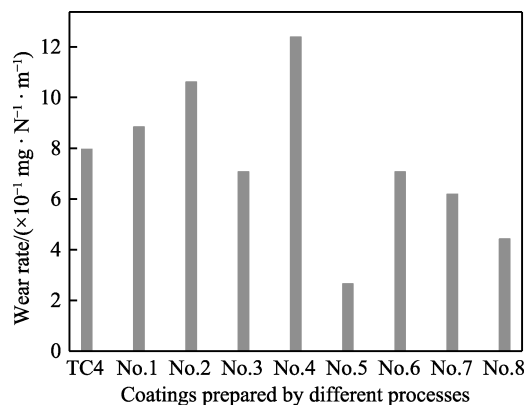
表 3 包埋渗 B 和 Al 过程中相关反应及其吉布斯自由能变化
Tab.3 Gibbs free energy changes of reactions in the processes of pack cementation B and Al

No.	Reactions	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
		1223 K	1323 K	1373 K
1	Ti+B=TiB	-157.9	-157.7	-157.6
2	TiB+B=TiB ₂	-141.0	-139.8	-139.2
3	TiB ₂ +Ti=2TiB	-168.5	-178.6	-183.7
4	Al+2B=AlB ₂	-144.6	-144.1	-143.9
5	2TiB+3Al=TiAl ₃ +TiB ₂	-101.1	-97.7	
6	AlB ₂ +2Ti+2Al=TiAl ₃ +TiB ₂	-272.2	-269.0	

2.4 TiB₂ 强化 TiAl₃ 复合渗层的耐磨性能

图 6 为渗 B 层和 TiB₂ 强化 TiAl₃ 复合渗层的平均磨损率, 可以看出复合渗层的磨损率均小于相应的渗 B 层, 最多可降低约 75.0% (No.5 比较 No.2), 这主要是因为单纯渗 B 层的厚度小、脆性大, 与合金基体的硬度差别大而形成“蛋壳效应”, 摩擦时较复合渗层更易开裂、剥落所致^[27-30]。此外, 4 种复合渗层中, No.5 工艺所制备的复合渗层的磨损率最小, 约为 $2.65 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{N} \cdot \text{m})$, 这主要是因为其表层残留有连续的 TiB₂ 层, 较其他工艺复合渗层表层 TiB₂ 加 TiAl₃ 两相组织硬度更高所致。

室温干摩擦条件下, TC4 基体合金表面是典型的

图 6 不同渗层的表面平均磨损率
Fig.6 Wear rates of different coatings

磨粒磨损, 其二次电子像 (SEM) 形貌如图 7a 所示。然而, 渗 B 样品磨损后的形貌与基体合金明显不同, 其典型形貌如图 7b 所示, 表面主要由层片状的组织组成, 犁沟状磨痕较小。对层片状组织进行分析表明其主要是 Fe 的氧化物, 如图 7b 中 EDS 谱线所示, 这说明它是粘附在样品表面的对磨材料, 在摩擦过程中由于挤压作用而变形成为层片状; 持续的摩擦还会导致其硬化并断裂, 如图 7b 中白色箭头所指。

复合渗层样品磨损后的表面 SEM 典型形貌如图 7c 所示, 分析表明其表面也粘附有对磨球 GCr15 材料, 如图 7c 中箭头所指, 但相比渗 B 层表面减少, 表面犁沟状磨痕同样较小。以上结果说明, 摩擦时对磨球 GCr15 材料会粘附到渗层表面, 而且由于摩擦时接触面温度升高而发生氧化, 剥落的磨屑又产生磨粒磨损。因此, 渗 B 样品和复合渗层样品与 GCr15 摩擦过程中主要发生粘着磨损、氧化磨损和磨粒磨损。

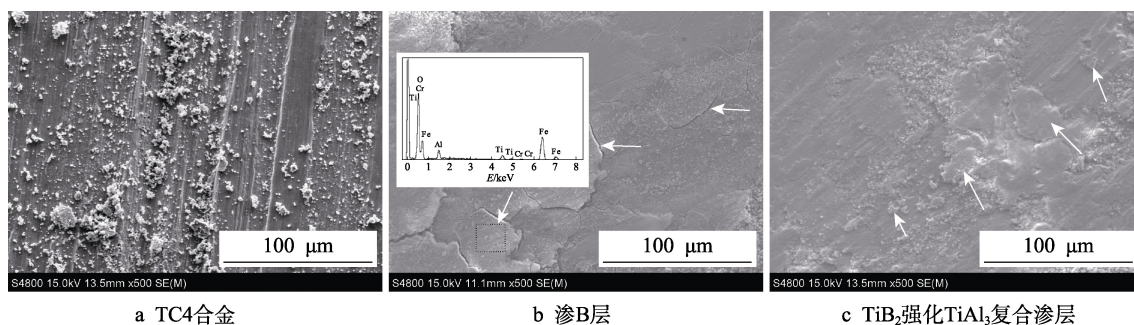


图 7 不同样品与 GCr15 室温干摩擦后的表面 SEM 形貌

Fig.7 Surface SEM images of different samples after abrading with GCr15 under the condition of dry friction at room temperature: a) TC4 alloy, b) the B deposition layer, c) TiB_2 -strengthened TiAl_3 composite coating

3 结论

1) 通过包埋渗 B 后再渗 Al 的方法, 可在 TC4 钛合金表面制备厚度约 $37\sim 108\ \mu\text{m}$ 的 TiB_2 强化 TiAl_3 复合渗层, 表面粗糙度约为 $5.485\sim 9.320\ \mu\text{m}$ 。复合渗层以 TiAl_3 层为主体, 硼化物主要分布在表层区域, 形成 TiB_2 连续层或弥散分布于 TiAl_3 层最外部。通过调整渗 Al 的温度和时间, 可调控复合渗层中硼化物的形态和分布。

2) 室温干摩擦条件下, TiB_2 强化 TiAl_3 复合渗层与 GCr15 对磨时, 复合渗层的磨损率最低, 为 $2.65\times 10^{-5}\ \text{g}/(\text{N}\cdot\text{m})$, 较相应渗 B 层最多降低约 75.0%, 表现出更好的耐磨性能。

参考文献:

- [1] LEYENS C, PETERS M. 钛与钛合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
LEYENS C, PETERS M. Titanium and titanium alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] GYAWALI G, TRIPATHI K, JOSHI B, et al. Mechanical and tribological properties of Ni-W- TiB_2 composite coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 721: 757-763.
- [3] DU Bao-shuai, ZOU Zeng-da, WANG Xin-hong, et al. Laser cladding of in situ TiB_2/Fe composite coating on steel[J]. Applied surface science, 2008, 254(20): 6489-6494.
- [4] HOU Shi-xiang, LIU Zong-de, LIU Dong-yu. The study of NiAl- TiB_2 coatings prepared by electro-thermal explosion ultrahigh speed spraying technology[J]. Surface and coatings technology, 2011, 205(19): 4562-4568.
- [5] MOCKUTE A, PALISAITIS J, ALLING B. Age hardening in $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{B}_2+\Delta$ thin films[J]. Scripta materialia, 2017, 127(15): 122-126.
- [6] MUNRO R G. Material properties of titanium diboride[J]. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2000, 105(5): 709-720.
- [7] DAI J J, LI S Y, ZHANG H X. Microstructure and wear properties of self-lubricating $\text{TiB}_2\text{-TiC}_x\text{N}_y$ ceramic coatings on Ti-6Al-4V alloy fabricated by laser surface alloying[J]. Surface and coatings technology, 2019, 369: 269-279.
- [8] LIN Y H, LEI Y P, LI X Q, et al. A study of TiB_2/TiB gradient coating by laser cladding on titanium alloy[J]. Optics and lasers in engineering, 2016, 82: 48-55.
- [9] POPOOLA A P I, PHUME L, PITYANA S, et al. In-situ formation of laser Ti6Al4V-TiB composite coatings on Ti6Al4V alloy for biomedical application[J]. Surface and coatings technology, 2016, 285: 161-170.
- [10] PFLHL C, BULAK A, RIE K T. Development of titanium diboride coatings deposited by PACVD[J]. Surface and coatings technology, 2000, 131(1-3): 141-146.
- [11] PU Y P, GUO B G, ZHOU J S, et al. Microstructure and tribological properties of in situ synthesized TiC, TiN, and SiC reinforced Ti_3Al intermetallic matrix composite

- coatings on pure Ti by laser cladding[J]. *Applied surface science*, 2008, 255(5): 2697-2703.
- [12] LI J N, CHEN C Z, CUI B B, et al. Surface modification of titanium alloy with the $\text{Ti}_3\text{Al}+\text{TiB}_2/\text{TiN}$ composite coatings[J]. *Surface and interface analysis*, 2011, 43(12): 1543-1548.
- [13] WU Y, WANG A H, ZHANG Z, et al. Microstructure, wear resistance and cell proliferation ability of in situ synthesized Ti-B coating produced by laser alloying[J]. *Optics and laser technology*, 2015, 67: 176-182.
- [14] GUO B G, ZHOU J S, ZHANG S T, et al. Tribological properties of titanium aluminides coatings produced on pure Ti by laser surface alloying[J]. *Surface and coatings technology*, 2008, 202(17): 4121-4129.
- [15] SOBIYI K K, AKINLABI E T. Microstructure and wear properties of laser-cladded cBN/ Ti_3Al on pure titanium[J]. *Arab journal of science and engineering*, 2017, 42(11): 4597-4604.
- [16] CHENG Jun, YU Yuan, FU Li-cai. Effect of TiB_2 on dry-sliding tribological properties of TiAl intermetallics[J]. *Tribology international*, 2013, 62: 91-99.
- [17] ZHANG Wen-bin, LI Wen-sheng, ZHAI Hai-min, et al. Microstructure and tribological properties of laser in-situ synthesized Ti_3Al composite coating on Ti-6Al-4V[J]. *Surface and coatings technology*, 2020, 395: 125944.
- [18] LIU Hong-xi, ZHANG Xiao-wei, JIANG Ye-hua, et al. Microstructure and high temperature oxidation resistance of in-situ synthesized $\text{TiN}/\text{Ti}_3\text{Al}$ intermetallic composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding process[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2016, 670: 268-274.
- [19] 牛田青. 钛合金表面 B-Al 共渗关键技术及组织性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
- NIU Tian-qing. Research on microstructure and properties of boron-aluminum coating on titanium alloy surface[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019.
- [20] FAN F, GUO Z X, CANTOR B. The kinetics and mechanism of interfacial reaction in sigma fibre-reinforced Ti MMCs[J]. *Composites part A: Applied science and manufacturing*, 1997, 28(2): 131-140.
- [21] SARMA B, CHANDRAN K S R. Accelerated kinetics of surface hardening by diffusion near phase transition temperature: Mechanism of growth of boride layers on titanium[J]. *Acta materialia*, 2011, 59(10): 4216-4228.
- [22] KARIMI ZARCHI H R, SOLTANIEH M, ABOUTALEBI M R, et al. Kinetic study on NaF-activated pack-aluminizing of pure titanium at 950~1100 °C [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(6): 1959-1968.
- [23] MEVREL R, DURET C, PICHOR R. Pack cementation processes[J]. *Materials science and technology*, 1986, 2: 201-206.
- [24] TSIPAS S A, VAZQUEZ-ALCAZAR M R, NAVAS E M R, et al. Boride coatings obtained by pack cementation deposited on powder metallurgy and wrought Ti and Ti-6Al-4V[J]. *Surface and coatings technology*, 2010, 205(7): 2340-2347.
- [25] BARIN I. Thermochemical data of pure substances[M]. Third edition. New York: VCH Publishers, 2008.
- [26] ALLING B, HOGBERG H, ARMIENTO R, et al. A theoretical investigation of mixing thermodynamics, age-hardening potential and electronic structure of ternary $\text{M}^1_{1-x}\text{M}^2_x\text{B}_2$ alloys with AlB_2 type structure[J]. *Scientific reports*, 2015, 5: 9888.
- [27] GROGLER T, PLEWA O, ROSIWAL S M, et al. CVD diamond films as protective coatings on titanium alloys [J]. *International journal of refractory metals and hard materials*, 1998, 16: 217-222.
- [28] YONEKURA D, FUJITA J, MIKI K. Fatigue and wear properties of Ti-6Al-4V alloy with Cr/CrN multilayer coating[J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 275: 232-238.
- [29] HONG X, TAN Y F, WANG X L, et al. Microstructure and wear resistant performance of TiN/Zr -base amorphous-nanocrystalline composite coatings on titanium alloy by electrospray deposition[J]. *Surface and coatings technology*, 2016, 305: 67-75.
- [30] MARIN E, OFFOIAH R, REGIS M, et al. Diffusive thermal treatments combined with PVD coatings for tribological protection of titanium alloys[J]. *Materials & design*, 2016, 89: 314-322.