

钛合金离子渗镀表面处理新进展

张高会¹, 徐重^{2,3}, 张平则², 葛洪良¹, 崔玉建¹, 温廷敦⁴, 潘俊德³

(1. 中国计量学院, 杭州 310018; 2. 南京航空航天大学, 南京 210016;

3. 太原理工大学, 太原 030024; 4. 中北大学, 太原 030051)

[摘要] 介绍了钛合金表面加弧辉光离子无氢渗镀碳、双层辉光离子无氢渗碳、双层辉光离子渗铬、渗铜等表面处理的新方法; 检测结果显示在钛合金表面均形成了梯度合金层, 进一步检测表明, 表面渗镀合金层对改善钛合金耐磨、耐蚀和阻燃性均有显著的作用。

[关键词] 钛合金; 无氢渗碳; 抗磨; 阻燃

[中图分类号] TS7; F407.83 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2007)11-0163-04

钛合金有两个显著的特性, 一是比强度高, 二是在特殊环境下耐腐蚀性好, 无毒副作用, 所以被广泛应用于航空航天、医疗、交通、化工等行业。但其耐磨性差、易产生氢脆, 以及易燃烧、有时形成“钛火”的缺点又限制了它的进一步应用^[1~3], 使用等离子表面处理的方法即可改善其表面性能, 提高它的耐腐蚀性、耐磨擦性、阻燃性能。

1 加弧辉光离子无氢渗碳

加弧辉光离子无氢渗碳是由固体石墨作为阴极靶材, 钛合金作为基材, 利用弧光放电产生高密度、高能量的碳离子流, 在负偏压的作用下, 把离子吸引到基材表面, 依靠轰击、空心阴极效应和热扩散, 在基材表面形成合金层。在合金层内形成 TiC 高硬度相, 提高硬度, 达到耐磨的目的。同时由于整个过程是在真空状态下进行的, 没有含氢气体, 所以没有氢元素侵入基体, 可以避免氢脆的发生。

1.1 设备及材料

实验采用自行研制的加弧辉光离子渗金属设备(图 1), 主要包括: 真空系统、冷却系统、阴极系统、阴极靶(弧靶)装置、电源控制系统、旋转系统、测温系统、气体流量控制系统等。基材采用 Ti6Al4V 钛合金。

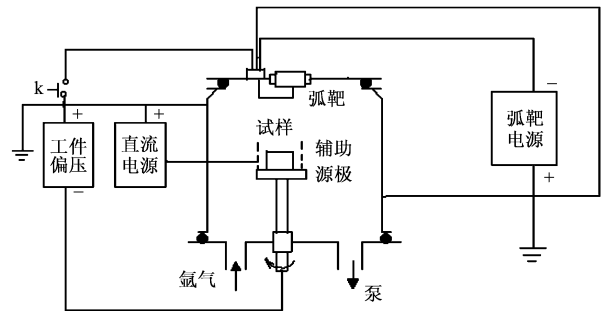


图 1 加弧辉光离子渗镀技术原理示意图

Fig.1 Bridged general view of glow discharge plasma with arc source

1.2 实验结果

图 2 显示的是钛合金 Ti6Al4V (即 TC4), 在 985 °C, 保温 2.5 h, 弧靶距试样 15 cm, 气压 36 Pa, 偏压 700 V 的工艺条件下进行加弧辉光离子无氢渗碳后断面的金相显微组织, 可以看到在表面形成了厚度约 34.55 μm 的表面合金层。硬度测试显示表面硬度达 980 HV, 较原始材料相比提高了两倍多。表面硬度提高, 耐磨性也就提高了。球盘磨损实验表明, 表面摩擦系数降低到了 0.35 (未处理时摩擦系数是 4.5 左右), 耐摩擦性提高了一个数量级。

[收稿日期] 2006-10-10

[基金项目] 浙江省科技厅项目(2007C21139)

[作者简介] 张高会(1964-)男, 山西绛县人, 副教授, 博士, 中国计量学院理学院硕士生导师目前主要从事钛合金表面改性研究;

徐重(1937-), 男, 江苏, 宝应县人, 南京航空航天大学科学院特聘教授, 博士生导师

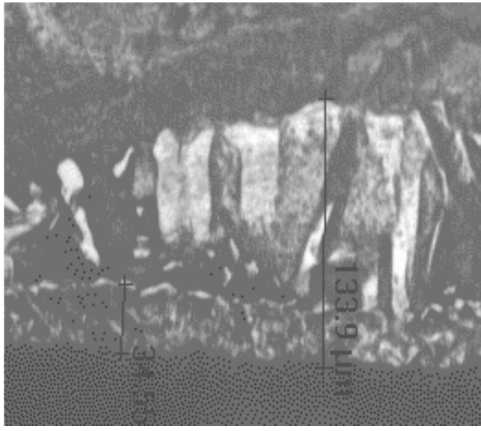


图2 TC4 加弧无氢渗碳显微组织 (200×)

Fig.2 Micrograph of carburized layer of TC4 after carburized by arc plasma glow discharge

2 双层辉光离子无氢渗碳及碳氮共渗

使用高纯度固体石墨作为源极,钛合金作阴极,氩气为工作气体,在一定气压下产生辉光放电,溅射出碳的离子流,依靠轰击和热扩散及空心阴极效应在基材表面形成渗镀合金层。

2.1 TC4 表面无氢渗碳

TC4 处理后材料表面硬度提高了近 5 倍。图 3 至图 5 分别是 TC4 钛合金在 980 °C, 3 h, 28 Pa 工艺条件下处理后表面渗层组织、成分分布、硬度曲线。TC4 钛合金经双层辉光离子无氢渗碳处理后在表层生成了由四方晶系的 TiC、石墨 C 等组成的合金层, TiC 相的形成及固溶强化作用使渗层硬度显著提高,耐摩擦磨损性能明显改善。摩擦系数由原来的 4.5 左右降低到了 0.2 左右^[4~6]。

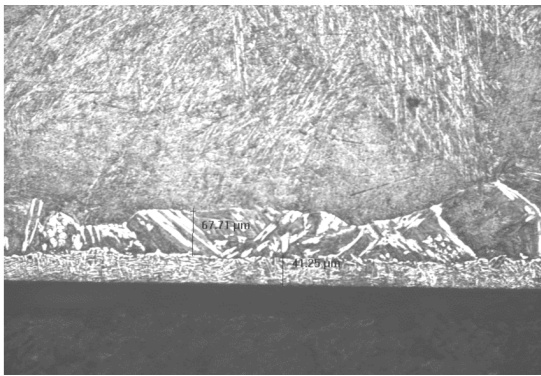


图3 TC4 渗碳显微组织 (100×)

Fig.3 Micrograph of carburized layer of TC4

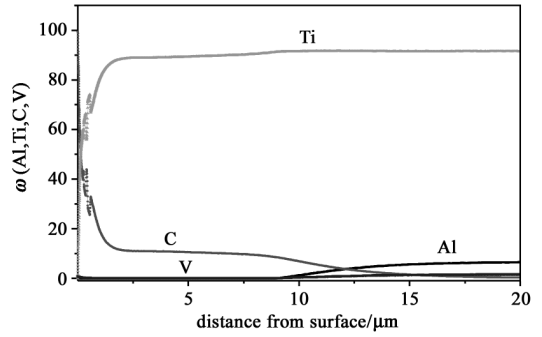


图4 渗层成分曲线

Fig.4 Curve of elements concentration of TC4 after carburized

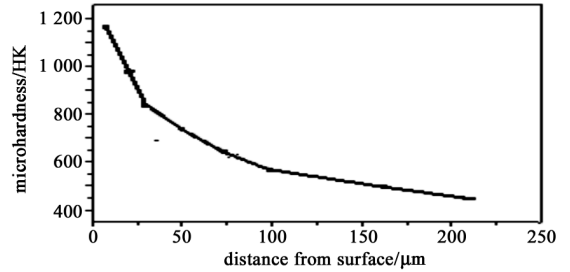


图5 硬度曲线

Fig.5 Curve of hardness

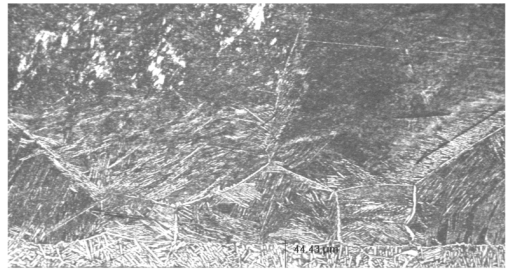


图6 纯钛渗碳显微组织 (100×)

Fig.6 Micrograph of carburized layer of titanium

2.2 纯钛表面无氢渗碳

图 6、图 7 分别是工业纯钛在 30 Pa, 980 °C, 保温 2.4 h, 的条件下双层辉光离子无氢渗碳以后的显微组织、成分分布曲线。由图可见,表层形成了界线分明的渗层,其碳元素浓度由表及里呈梯度下降,渗层内形成了 TiC 相,其硬度也呈梯度下降。经球盘磨损实验证明,其耐磨性显著提高。

2.3 碳氮共渗

用高纯度的固体石墨作为源极,钛合金 TC4 作

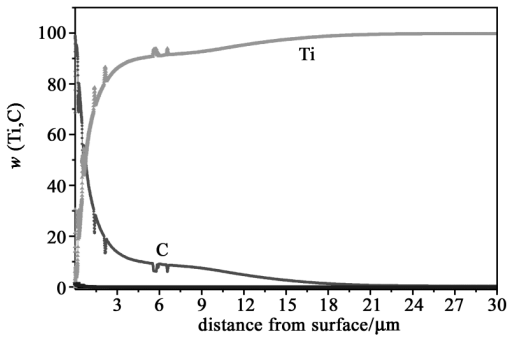


图7 渗层成分曲线

Fig.7 Curve of elements concentration

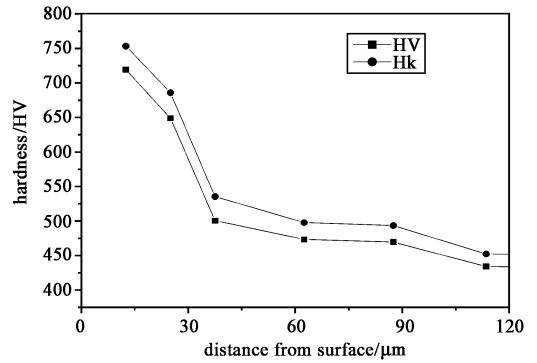


图10 Ti6Al4V 碳氮共渗后的硬度曲线

Fig.10 Microhardness of Carburizing Layer



图8 Ti6Al4V 碳氮共渗后组织 (×200)

Fig.8 Microstructure of Ti6Al4V after carbonitrided

表层碳、氮元素含量很高,距表面 $0.001 \mu\text{m}$ 处分别达到了 58.36% , 32.9% ; 钛元素含量较低,质量百分数仅为 7.804% ; 从硬度曲线可以看出,经过碳氮共渗处理的钛合金表面硬度大幅度提高。如硬度曲线图 10 所示,距表面 $13 \mu\text{m}$ 处硬度达到了 770HV 左右,比原试样提高了 2 倍多,并且由表层向里硬度成梯度降低,据曲线趋势和元素成分分布判断,在 $6 \sim 7 \mu\text{m}$ 以内硬度应该更高,而硬度的提高对增强材料的耐磨性能是非常重要的。摩擦磨损实验显示,经双层辉光离子无氢碳氮共渗处理后 Ti6Al4V 的粘着现象明显下降,摩擦系数降低一半,比磨损率降低了 4 个数量级。

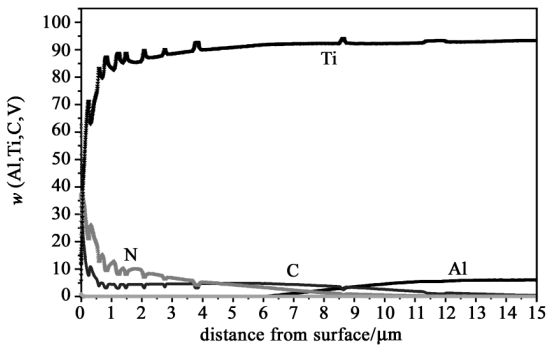


图9 Ti6Al4V 表层 Ti, N, Al, C 元素含量曲线

Fig.9 Ti, N, C and Al Concentration in surface layer

3 Ti-Cu 表面阻燃钛合金

使用钛合金 TC4 做基材,以纯铜为源极,氩气为工作气体,经过 $870 \text{ }^\circ\text{C}$ 及 3.5 h 渗 Cu 处理后其表层断面金相组织如图 11 所示。基体为 $\alpha + \beta$ 组织,渗层为 $\alpha + \beta +$ 弥散分布的白色析出物,结合 Ti-Cu 相图及 XRD 分析可知,白色析出物为 Ti_2Cu 金属间化合物,处理后试样表面的成分质量分数分布如图

为阴极,一定比例的氩气和氮气为工作气体进行无氢碳氮共渗。该方法既提高了钛合金的耐摩擦性,又避免了由于使用含氢气体造成钛合金氢脆。图 8 ~ 图 10 为阴极电压 300 V , 电流 0.3 A ; 源极电压 700 V , 电流 3 A , 温度 $950 \text{ }^\circ\text{C}$, 氩气与氮气体积比 $4:6$, 工作气压 35 Pa , 源极与阴极距离 6 mm , 保温时间 3 h 工艺参数下无氢碳氮共渗后的金相组织、成分分布及硬度分布曲线。碳氮共渗处理后 TC4 材料的最

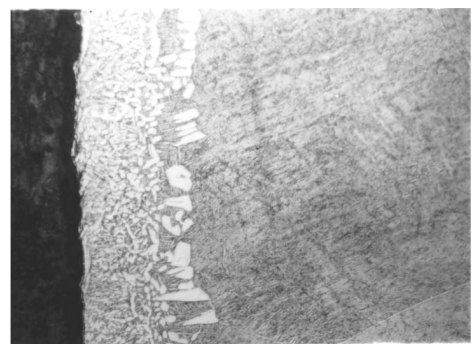


图11 TC4 渗 Cu 后渗层截面显微组织 (100×)

Fig.11 Microstructure of alloyed layer cross-section

12 所示,在近 150 μm 处铜含量依然很高^[7~9]。一方面,渗层中弥散分布的Ti₂Cu金属间化合物会起到强化作用,另一方面,高浓度的 Cu 含量会产生一定阻燃作用。阻燃实验采用液滴法进行,将熔化并燃烧的 TC4 液滴滴到 TC4 试样表面,试样很快与液滴一起燃烧;而滴到经渗 Cu 处理的试样表面,直到液滴烧尽,试样均没有燃烧的痕迹。其阻燃机理需要进行深入的探讨。

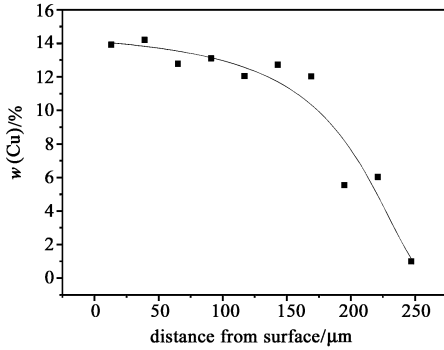


图 12 Cu 成分分布曲线
Fig.12 Cu concentration curve

4 Ti-Cr 表面阻燃合金

一定量的 Cr 元素可以达到阻燃的目的。使用 TC4 为阴极,纯 Cr 板为源极,氩气为工作气体,利用洞穴式双层辉光离子渗金属方法,在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 3 h 对 TC4 进行渗 Cr。图 13、图 14 分别给出了 TC4 在渗 Cr 处理后的显微组织及铬成分含量曲线^[10~12]。X 射线衍射显示表层内含有 Cr₂Ti 相。

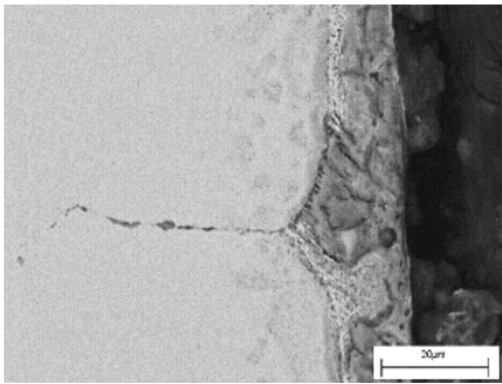


图 13 TC4 渗 Cr 后显微组织
Fig.13 Micrograph of alloyed layer

另外,采用双层辉光离子渗方法对钛合金 TC4 及工业纯钛进行渗 Mo 实验。结果显示,TC4 渗 Mo 以后比磨损率是原来的 1/500;工业纯钛渗 Mo 以后,

比磨损率是原来的 1/300,显著改善了钛合金的耐磨擦性能,由于篇幅有限,文章不再赘述。

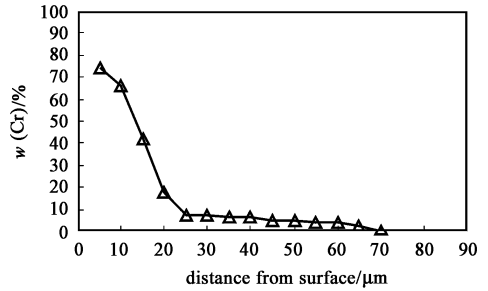


图 14 Cr 成分曲线
Fig.14 Cr concentration curve

5 结论

采用加弧辉光离子渗镀技术及双层辉光离子渗的方法,先后在钛合金材料的表面形成了具有良好性能的梯度合金层,极大地改善了钛合金的耐磨性、阻燃性能及抗氧化性等。

参考文献

- [1] Zhang Gaohui, Zhang Pingze. Testing study phase structure and brittleness of titanium alloys carburizing without hydrogen [A]. Shenzhen. 5th International symposium on Test and Measurement [C]. 2003, 2390~2392
- [2] 张高会,潘俊德,张平则,等.钛合金双层辉光离子无氢渗碳的摩擦磨损行为[J].摩擦学报,2004, 2:111~114
- [3] 张高会,张平则,潘俊德,等.钛合金双层辉光离子无氢渗碳的研究[J].有色金属,2004,56(1):4~6
- [4] Zhang Gaohui, Pan Junde, He Zhiyong, et al. The double glow plasma hydrogen-free carburizing on commercial purity titanium [J]. Journal of Wuhan University of Technology Materials Science, 2005, 20(4): 80~82
- [5] 张高会,张平则,潘俊德,等.钛合金双层辉光离子无氢碳氮共渗摩擦性能研究[J].稀有金属材料与工程,2005,34(10):1646~1649
- [6] 徐重,张高会,张平则,等.双辉等离子表面冶金技术的新进展[J].中国工程科学,2005,7(6):73~78
- [7] Zhang Pingze, Xu Zhong, He Zhiyong, et al. Double glow plasma surface alloyed burn-resistant titanium alloy [J]. Transaction of Heat Treatment of Materials, 2004, 25(5): 671~673
- [8] 张平则,徐重,张高会. Ti-Cu 表面阻燃钛合金研究[J].稀有金属材料与工程,2005,34(1):162~165
- [9] 徐重,张高会,贺志勇.双辉等离子表面冶金 Ti-Cu 阻燃合金的制备工艺[J].中国有色金属学报,2005,15(1):110~115
- [10] 张平则,李忠厚,贺志勇,等. Ti-6Al-4V 表面双层辉光离子渗 Cr 研究[J].兵器材料科学与工程,2005,28(1):17~20

(下转第 190 页)