

Ti6Al4V表面双辉离子渗Mo、W-Mo及W-Mo-N共渗研究¹

李哲, 秦林, 田林海, 范爱兰, 唐宾
太原理工大学表面工程研究所, 太原 (030024)

E-mail: 274182523@qq.com

摘 要: 利用双层辉光离子渗金属技术在Ti6Al4V合金表面渗Mo, W-Mo及W-Mo-N共渗。采用图像分析仪观察截面组织形貌, 辉光放电光谱分析仪测定了各种改性层的元素分布, 采用显微硬度测量仪分析对比了三种合金改性层的硬度。结果表明: Ti6Al4V合金表面经过渗Mo, W-Mo及W-Mo-N共渗都可以形成致密、均匀的表面合金改性层, W-Mo共渗改性层最厚, 约为9 μm; 单纯渗Mo改性层由纯Mo沉积层及Mo的扩散层组成, W-Mo共渗改性层由(W+Mo)扩散层组成, W-Mo-N共渗改性层由(W+Mo+N)扩散层组成; 通过三种表面改性后钛合金的表面硬度都有不同程度提高, 其中W-Mo-N共渗表面硬度提高最大, 达1504HV, 但W-Mo-N共渗和渗Mo改性层硬度降低较快。

关键词: 双辉离子渗金属技术; Ti6Al4V; 钼; 钨; 氮

中图分类号: TG156.8 **文献标识码:** A

1. 引言

钛(Ti)合金由于具有密度小、比强度高、耐蚀性好等特点, 在航空航天工业中有着广泛应用前景, 但钛合金硬度低, 摩擦系数大, 耐磨性较差, 容易发生严重的粘着磨损等缺点, 极大地影响了钛合金结构的安全性和可靠性, 阻碍了其进一步应用。表面合金化是提高其耐磨性能的有效途径。目前采用的Ti合金表面合金化技术主要有固体渗金属、离子注入^[1]、电子束表面合金化^[2]、激光表面合金化^[3-5]、离子氮化^[6]及离子渗金属^[7-9]等。其中离子渗金属技术由于合金元素的选择范围大、工艺简单可控、渗入速度快而越来越引起学术界及工业界的重视^[10]。

文献^[11,12]表明, 对钛及其合金表面渗钼(Mo)或钼氮(Mo-N)共渗可以显著提高钛及钛合金的摩擦学性能。钨(W)和钼的物理和化学性质都相近, 研究表明在碳钢表面进行W-Mo共渗能够明显提高其硬度和耐磨性^[13], 而将W和Mo同时引入钛合金的表面强化还没有报道。为了进一步提高钛合金的硬度和耐磨性能, 本文在W的基础上引入Mo元素, 采用双辉渗金属技术在Ti6Al4V(TC4)表面进行渗W, W-Mo共渗和W-Mo-N共渗。并对各种改性层的截面组织形貌、元素分布情况、显微硬度进行了分析比较。

2. 实验部分

2.1 实验设备及基本原理

实验采用的是自制的LS-450型双层辉光离子渗金属炉, 图1为示意图。

双层辉光离子渗金属原理是在一个真空容器内设置阳极、阴极(工件)、以及由欲渗元素组成的源极。阳极和阴极之间及阳极和源极之间分别设置一个可调直流电源。当真空室的真空达到一定气压时, 接通两个电源, 使阳极和阴极以及阳极和源极之间分别产生辉光放电(即双辉)。离子轰击作用下使源极溅射出欲渗元素, 在电场及扩散作用下欲渗元素运动到工

¹本课题得到 863 项目(2007AA03Z521); 国家自然科学基金项目(50501016, 50771070); 山西省青年科学基金(2006021023); 山西省高等学校青年学术带头人计划项目; 大学生创新创业专项(07010714)的资助。

件表面并渗入工件形成合金层。

观察截面组织形貌采用Buehter自动图像分析仪；测定改性层的元素分布采用GDA-750辉光放电光谱分析仪；改性层的硬度通过日产LECOM-400-H1 型显微硬度测量仪来测量。

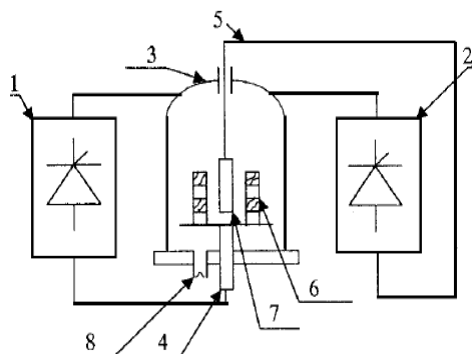


图1 离子渗金属设备示意图

1.阴极电源;2.源极电源;3.阳极(炉壳);4.阴极;5.源极;6.工件;7.合金源极板;8.真空泵抽气口

2.2 实验材料

实验采用的材料是退火态的Ti6Al4V合金，其成分(质量分数)见表1。制成 $\phi 30\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ 的薄片试样，经清洗、水砂纸磨光（从360#到1000#）、抛光、丙酮清洗处理，热风吹干后置于干燥器中备用。

渗Mo选用纯钼靶作为源极，而W-Mo及W-Mo-N共渗选用源极为经轧制的粉末冶金板(W : Mo = 5 : 5)。

表1 TC4 钛合金成分(质量分数)

元素	Al	V	O	Fe	Si	N	H	C	Ti
测定值	6.7	4.21	0.14	0.10	0.07	0.015	0.003	0.03	Balance

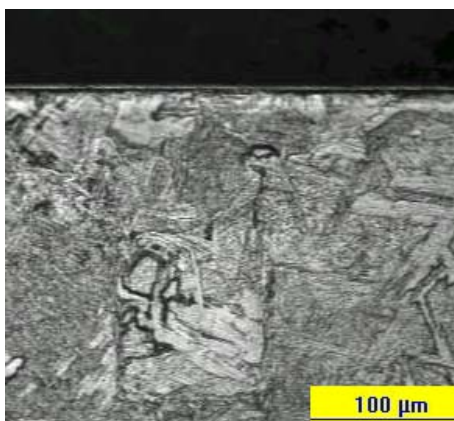
2.3 实验工艺参数

Ti-6Al-4V合金表面双层辉光离子渗Mo、W-Mo及W-Mo-N共渗三种工艺的主要工艺参数相同：工作气压40Pa左右；源极与阴极距离15mm；温度850℃；保温时间3 h。而各种工艺对应的阴极电压、电流，源极电压、电流及氩气流量几种参数由于欲渗元素的不同稍有调整。W-Mo-N共渗工艺是在开始保温时通入N₂，保证氩气与氮气流量比为2 : 1。

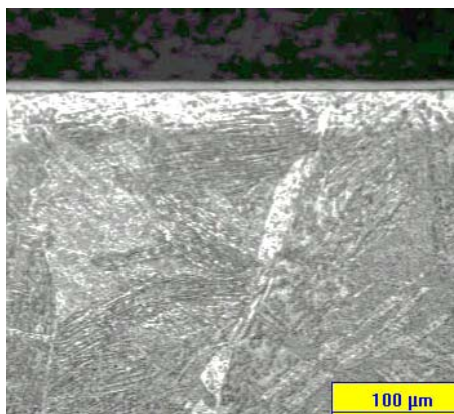
3. 实验结果与分析

3.1 沉积层的截面显微组织形貌

(a)



(b)



(c)



图2 三种不同沉积层的截面显微组织形貌

(a) 渗 Mo (b) W-Mo 共渗 (c) W-Mo-N 共渗

图2表明三种工艺均能得到均匀、致密的改性层，其中单纯渗Mo改性层最薄，大约 $5\mu\text{m}$ ，其次是W-Mo-N共渗约 $7.6\mu\text{m}$ ，而W-Mo共渗改性层最厚，约为 $9\mu\text{m}$ 。

3.2 沉积层的成分分析

三种改性层的成分分布分别如图3所示。从图(a)中看出经过离子渗钼后TC4的表层形成了 $1\mu\text{m}$ 左右的富钼沉积层，之后呈梯度降低，改性层由纯Mo沉积层及Mo的扩散层组成；从图(b)中可以看出，经W-Mo共渗后，改性层由(W+Mo)扩散层组成；从图(c)中可以看出，经W-Mo-N共渗后，改性层由(W+Mo+N)扩散层组成，这种分布有利于在合金层与基体的界面处形成良好的成分与硬度过渡，提高合金层与基体间的结合力。而且图(c)中三种元素含量随距表面距离的变化趋势一致，在距表面 $3.5\mu\text{m}$ 内几乎没有变化，所以三种元素在表面应该是以化合物形式存在。图(a)，(b)没有这种现象，合金元素以固溶形式存在。

从图3看出三种渗层厚度与图2得到结果基本一致。单纯渗Mo改性层最薄，主要是由于Mo原子从源极溅射出来并吸附到阴极表面的速度要比其向内扩散速度快得多，容易在表面堆积形成沉积层，Mo原子向内扩散的动力减小，进而更限制了Mo的扩散；源极加入W元素后所得改性层厚度增加，W、Mo两种元素都是以固溶的形式存在，向内扩散的机制也相同，相互竞争但不会相互抑制；W-Mo-N共渗的改性层相较W-Mo共渗改性层厚度又有所降低，可能由于加入N后表层形成化合物，增大了W、Mo向内扩散的阻力。三者最表层都出现了贫铝(Al)现象，是Al元素在高温下挥发所致。

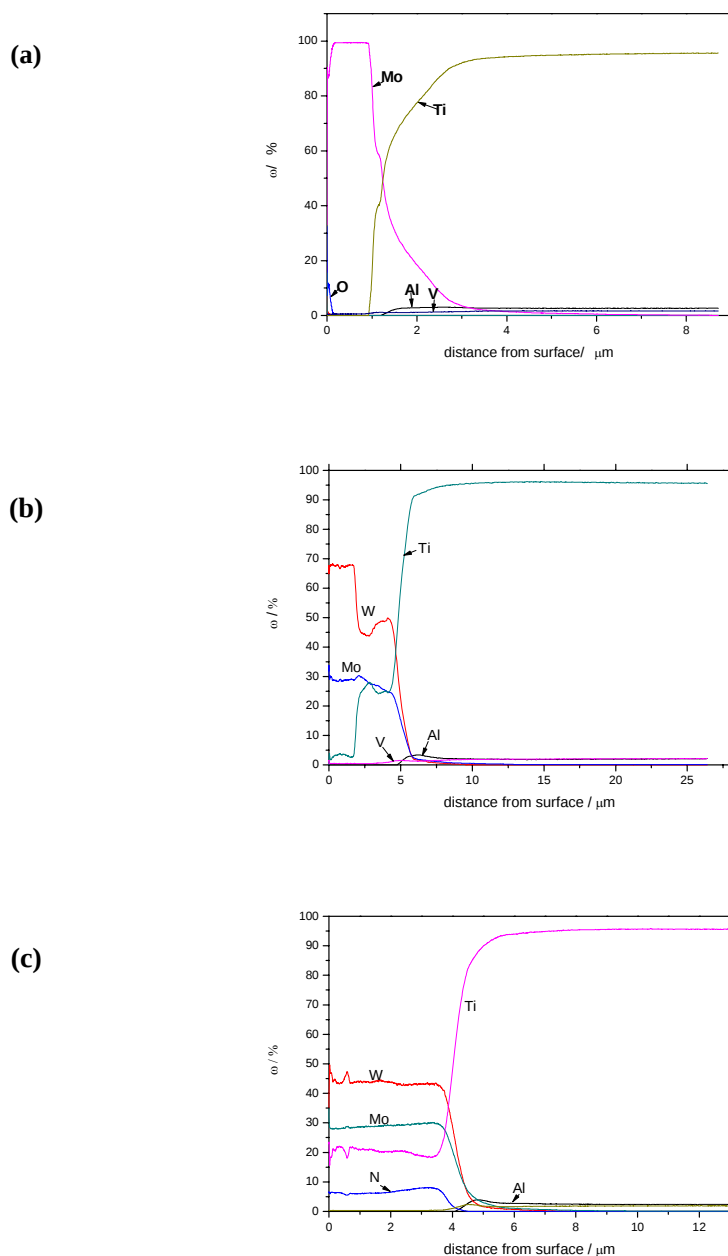


图3 不同工艺处理后渗层中成分分布曲线
(a) 渗 Mo (b) W-Mo 共渗 (c) W-Mo-N 共渗

3.3 改性层硬度检测

图4(a)(b)(c)分别为钛合金Ti6Al4V经过离子渗Mo, W-Mo共渗及W-Mo-N共渗后表层硬度曲线, 看出经过三种处理的钛合金表面硬度都有大幅度提高, 并且由表层向里硬度呈梯度降低, 这和渗层金属元素含量从表及里呈梯度降低的趋势一致。硬度梯度分布, 有利于渗层与基体在变形时的协调性。

图(d)为三种工艺的渗层HV硬度曲线比较, 明显看出钛合金经W-Mo-N共渗处理后最表面硬度最高, 达1504HV, 与原试样比较其硬度提高了4倍多; 单纯渗Mo和W-Mo共渗的最表面硬度差不多, 分别为992HV和1036HV与基材相比硬度提高了将近3倍。这可能和单纯渗Mo和W-Mo共渗在表面形成固溶体, 而加入N后形成化合物有关。随着距表面距离增加, 硬

度逐渐降低, 单纯渗Mo和W-Mo-N共渗的硬度降低速度比W-Mo共渗要快得多, 应该是由由于渗Mo最表层形成纯Mo沉积层, 而W-Mo-N共渗最表层形成了化合物层, 都减弱了合金元素向内扩散的趋势。所以在近表层W-Mo共渗的改性层硬度较其他两种要高一些。

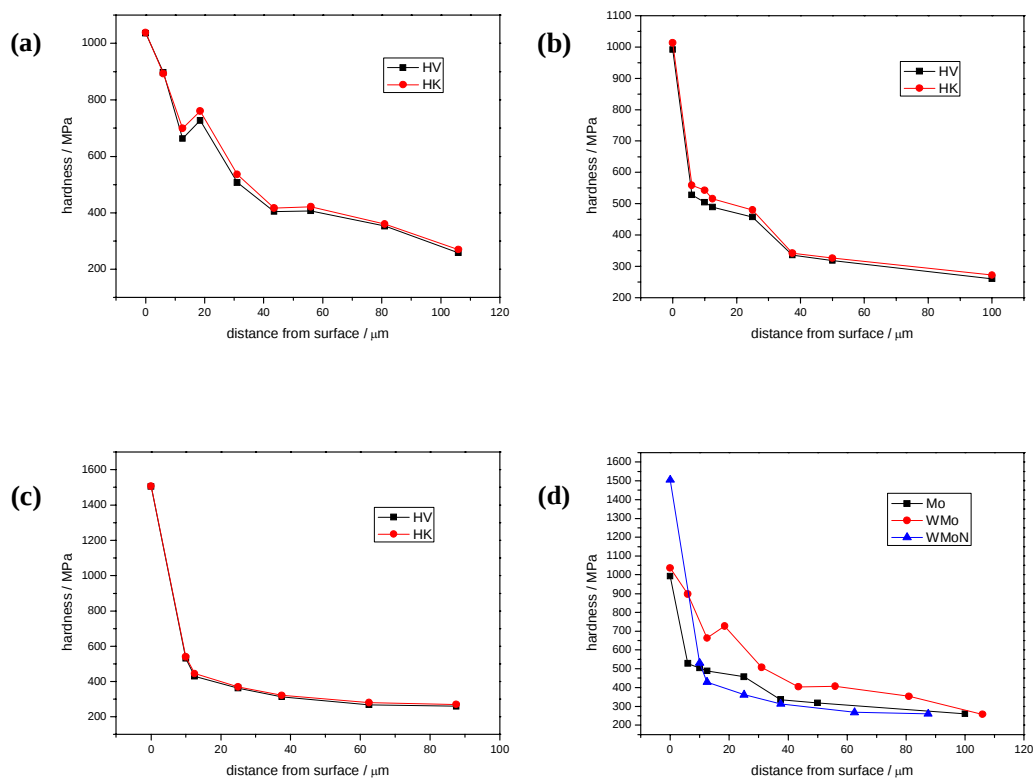


图4 不同工艺处理后改性层硬度曲线

(a) 渗 Mo (b) W-Mo 共渗 (c) W-Mo-N 共渗 (d) 三个 HV 硬度曲线比较

4. 分析和讨论

从以上的实验结果知道, 单纯渗 Mo 改性层表面形成一层沉积层, W-Mo-N 共渗可能在最表层形成化合物层, 都不利于合金元素向内扩散。其中 W-Mo-N 共渗由于化合物层的存在, 最表层硬度最高。W-Mo 共渗最表层硬度并不很高, 但所得改性层最厚, 且近表层的硬度也相对较高。所以考虑在 W-Mo 共渗完成以后再进行渗 N, 所得改性层表面硬度应该也能达到 W-Mo-N 共渗的效果, 还能改善 W-Mo-N 共渗硬度降低较快的缺点, 同时也不会影响渗层厚度。

5. 结论

(1) 钛合金 TC4 经过离子渗 Mo, W-Mo 共渗及 W-Mo-N 共渗都能形成一层较厚、均匀的改性层, 分别为 $5\mu\text{m}$, $9\mu\text{m}$ 和 $7.6\mu\text{m}$, 合金层成分呈梯度分布。

(2) 钛合金 TC4 表面的几种改性层都大幅度提高了其表面硬度, 其中 W-Mo-N 共渗最为显著, 表面硬度达 HV1504。改性层硬度由表及里呈梯度降低。单纯渗 Mo 和 W-Mo-N 共渗的硬度降低速度较快, 在近表层 W-Mo 共渗的改性层硬度较高。

参考文献

- [1] Brown I G. Recent advances in surface processing with metal plasma and ion beams[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 112(1-3): 271-277.
- [2] Petrov P. Electron beam surface remelting and alloying of aluminium alloys[J]. Vacuum, 1997, 48(1): 49-50.
- [3] 卢云, 何宜柱. 铁基材料激光表面合金化研究进展[J]. 安徽工业大学学报, 2002, 19(3): 181-185.
- [4] 李智. 激光表面合金化工艺进展[J]. 材料科学与工程, 1999, 17(2): 81-84.
- [5] Majumdar J D, Manna I. Laser surface alloying of copper with chromium[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 268(1-2): 227-235.
- [6] 孙东升. 离子渗氮层的晶体缺陷和界面结构[J]. 金属学报, 1993, 29(5): 53-56.
- [7] Xu Zhong, Gao Yuan. Plasma surface metallurgy technology[J]. Journal of Advanced Materials, 2002, 34(3): 32-38.
- [8] Xu Zhong. Method and apparatus for introducing normally solid materials into substrate surface[P]. U S Patent: 4,520,268, 1985.
- [9] Zhang Xu, Xu Zhong. A study of nickel-based corrosion resisting alloy layer obtained by double glow plasma surface alloying technique[J]. Surface Coatings and Technology, 2003, 131: 378-382.
- [10] 徐重. 等离子表面冶金技术的现状与发展[J]. 中国工程科学, 2002, 4(2): 37-41.
- [11] Bin Tang, Pei-Qiang Wu, Xiu-Yan Li, et al. Tribological Behavior of Plasma Mo-N Surface Modified Ti6Al4V Alloy[J]. Surface and Coating Technology, 2004, (179): 333-339.
- [12] 秦林, 唐宾, 范爱兰等. 钛合金 Ti6Al4V 表面渗钼层的摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 3(3): 570-573.
- [13] 高原. 离子渗 W, Mo 手用锯条合金元素与切削性能的研究[J]. 兵工学报, 1998, 19(4): 331-334.

Molybdenum Alloying Layer and Compound Layer of W-Mo、W-Mo-N on Ti6Al4V By Double Glow Plasma Surface Alloying Technique

Li Zhe, Qin Lin, Tian Linhai, Fan Ailan, Tang Bin

Surface Engineering Institute, Taiyuan University of Technology, Taiyuan (030024)

Abstract

Molybdenum alloying layer and compound layer of W-Mo, W-Mo-N on the surface of Ti6Al4V by double glow plasma surface alloying technique. The results show that compact and well-proportioned modifying layer can be formed on the surface of Ti6Al4V after each of the three treatments. W-Mo alloying layer is the thickest, about 9 μ m; molybdenizing layer is consist of molybdenum aggradation and diffuse layers, W-Mo alloying layer is consist of (W+Mo) diffuse layer, W-Mo-N alloying layer is consist of (W+Mo+N) diffuse layer. The surface hardness of Ti6Al4V has been improved at different extent after different treatments, and the micro-hardness in alloying layer are decreasingly distributed along the case depth. The surface hardness of W-Mo-N alloying layer is the highest, about 1504HV, but the hardness of W-Mo-N and molybdenum alloying layer reduce rapidly.

Keywords: double glow plasma surface alloying; Ti6Al4V; molybdenum; tungsten; nitrogen

作者简介: 李哲, 女, 1984年生, 硕士研究生, 主要研究方向是钛合金表面改性。