

TA2 钛材的激光相变硬化复合低温气体渗氮工艺

韩彬¹, 付现桥², 曹宁¹, 王勇¹

(1. 中国石油大学(华东) 机电工程学院, 青岛 266580;

2. 浙江大学 舟山海洋研究中心, 舟山 316021)

摘要: 为了提高 TA2 钛合金的耐磨性和耐蚀性, 采用激光相变硬化-气体渗氮工艺对 TA2 钛进行表面改性。利用体视光学显微镜、透射电镜和 X 射线衍射仪对 TA2 激光相变硬化-气体渗氮层进行表面形貌、微观组织和相组成分析; 利用显微硬度计对两种复合改性层的显微硬度进行测试。结果表明: TA2 钛表面经激光相变硬化后, 可实现 430 ℃低温渗氮。此条件下晶粒得到细化, 亚结构和缺陷密度的增加有利于氮元素和晶内扩散, 相变组织与氮势梯度具有良好的对应关系。通过改善渗层的组织结构和化学成分分布状态, 获得了性能优良的 TA2 钛表面硬化层。

关键词: TA2 钛; 激光相变硬化; 低温渗氮; 机理

中图分类号: TG665

文献标志码: A

Laser transformation hardening enhanced cryogenic gas nitriding process of TA2 titanium

HAN Bin¹, FU Xian-qiao², CAO Ning¹, WANG Yong¹

(1. College of Electrical and Mechanical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China

2. Ocean Research Center of Zhoushan, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China)

Abstract: To improve the abrasion resistance and corrosion resistance of TA2 titanium, a laser transformation hardening-gas nitriding process was adopted to carry out the surface modification. Analysis was made for the surface morphology, microstructure and phase constitution of TA2 laser transformation hardening-gas nitrided layer by OM, TEM and XRD; and microhardness tester was used to test the microhardness of the two composite modified surfaces. The results indicate that after undergoing laser transformation hardening, the surface of TA2 titanium can be nitrided at a low temperature of 430 ℃. Under this condition, the grains are refined. The increase in sub-structure and defect density is more conducive to the intragranular diffusion of nitrogen, and there is a good correspondence between the phase transformation structure and nitrogen potential gradient. TA2 titanium surface-hardened layer with good performance is obtained through improving the structure of nitrided layer and the distribution of its chemical components.

Key words: TA2 titanium; laser transformation hardening; low-temperature nitriding; mechanism

TA2 钛材具有比强度高、耐蚀性优良和生物相容性好的特点, 在食品机械、石化机械和医疗器械领域已得到广泛的应用^[1-2]。然而, 钛的摩擦因数大, 硬度低, 容易在摩擦条件下出现磨损失效^[3-4]。而钛的氮化物具有硬度高、耐磨耐蚀性好等优点, 因此在纯钛 TA2 表面制备一层氮化物层可以有效地解决 TA2 钛硬度

低、耐磨性差、易与对磨材料产生粘着磨损的问题。

气体渗氮、离子渗氮、气相沉积、微弧氧化和离子注入均可在 TA2 钛表面制备氮化物层^[5-6]。气相沉积存在基体过软、不能给氮化层有效支撑以及界面结合强度低的问题; 激光气体渗氮和微弧氧化均存在表面粗糙、易开裂或存在气孔等问题; 离子注入存在注

入层薄、设备昂贵等缺点;气体渗氮简便易行、工艺稳定,是在TA2钛表面形成氮化物层的有效方法,但存在气体渗氮存在时间长、渗氮温度高、氮化速度慢、渗层薄等缺点。

激光相变硬化通过对工件表面快速加热,实现局部淬火、细化晶粒并引起晶格畸变,从而促进渗氮过程,并降低渗氮温度^[7]。为此,本文作者在TA2钛表面先进行激光相变硬化处理,然后再进行气体渗氮,利用激光相变硬化来降低渗氮温度、缩短渗氮时间,研究激光相变硬化-气体渗氮层的组织结构和性能,以期对钛及钛合金的渗氮提供一些参考。

1 实验

1.1 实验材料

TA2钛板材(宝钛集团生产,尺寸40 mm×20 mm×4 mm)。处理面首先经2000号砂纸预磨和丙酮超声波清洗。选用以SiO₂为主要成分的自制吸光涂料。激光相变硬化保护气体氩气的纯度为99.9993%,气体渗氮采用氨气,纯度为99.999%。

1.2 实验方法

首先,采用5 kW横流CO₂激光器(沈阳大陆激光集团生产,DL-HL-T5000型)进行激光相变硬化处理。工艺参数:激光功率2 kW、扫描速率2 m/min、矩形光斑尺寸10 mm×1 mm、100 L/h氩气保护。硬化处理完成后进行超声波清洗、干燥。最后,进行气体渗氮处理。参照课题组前期实验结果^[8],选用如下优化工艺参数:氨气分解率30%、温度430℃、时间8 h。

金相试样沿氮化层横向截取,经打磨、抛光和腐蚀后,进行金相显微镜观察并测定复合处理层截面显微硬度。同时,分别采用透射电子显微镜(TEM,日本日立公司生产,H-800型)和X射线衍射仪(XRD,日本岛津公司生产,RigakuDmax-II A型)对渗层进行显微形貌观察、晶体结构和物相组成分析。XRD检测条件如下:加速电压35 kV、电流20 mA、扫描速度4 (°)/min、步长0.02°。

2 结果与讨论

2.1 物相组成分析

图1所示为TA2钛经过激光相变后在430℃下气

体渗氮样品的XRD谱。可见,样品表面组成相以 α -Ti为主,其他为Ti₄N_{2.333}、TiN、Ti₂N₃和Ti₂N钛氮化物。形成面心立方(FCC)晶体结构的 δ -TiN需要TA2钛中氮原子的质量分数大于30%^[9]。渗氮的作用就是通过氮原子占据晶格结构的间隙位置,进而引起晶格畸变,导致合金迅速硬化。渗氮工艺条件不同,得到的氮化钛的组成也不同。本实验中,选用较低的渗氮温度,使部分活性氮原子扩散进入样品表面,形成具有贫氮特征的Ti-N化合物渗层。其中,除 δ -TiN以外,还存在具有四方结构的 ϵ -Ti₂N和密排六方结构的Ti₄N_{2.333}等^[10]。氮化钛的形成主要是通过氮在钛基体中间隙扩散得到。

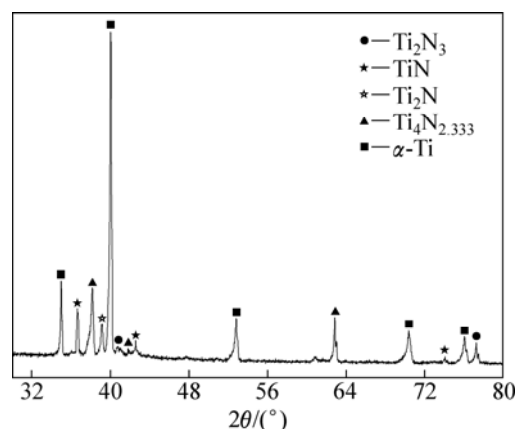


图1 430℃时渗氮样品表面XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of nitriding sample surface at 430℃

2.2 显微形貌与渗层结构分析

图2所示为TA2钛激光相变硬化后430℃渗氮的显微组织。从图2中可以看出,试样分3个区域分析:表层为白亮层,厚度约为4.25 μm,包括 δ 相(化合物TiN,具有面心立方晶格,晶格常数 $a=0.425$ nm,氮的质量分数为2.63%)、 ϵ 相(体心立方Ti₂N, $a=0.494$ nm, $c=0.304$ nm,氮的质量分数为11.4%或Ti₃N, $a=0.4944$ nm, $c=0.607$ nm)。次表层为氮原子扩散层,厚度为20~30 μm,该区域组织为 α 相^[11]。激光相变后组织发生了明显变化,原来的 α -Ti几乎全部都变成针状的马氏体,生长具有方向性且含量高^[12]。 α 相为氮在 α -Ti中的固溶体,呈密排六方晶格, $a=0.295$ nm, $c=0.468$ nm,在低于1050℃,氮在 α 相中的固溶度随温度降低而急剧下降,600℃时其质量分数约为3.2%。激光相变硬化-渗氮底层为部分发生马氏体相变的组织。该区域由于远离表层,仅有少部分 α -Ti发生相变成马氏体。氮原子没有足够的能量无法扩散到晶内,故该区域没有生成氮化物或固溶体。

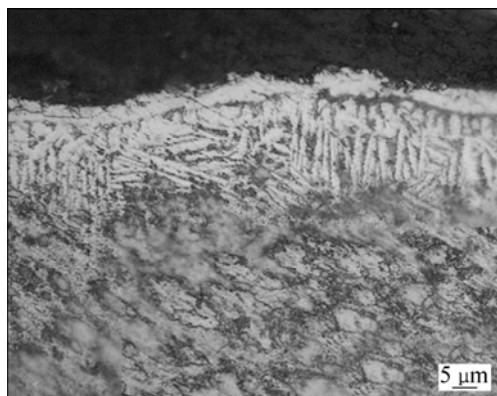


图2 430 °C TA2 钛激光相变硬化复合渗氮金相组织

Fig. 2 Optical morphology of nitrided layer in 430 °C nitriding of TA2 titanium after laser phase transition hardening

图3所示为不同晶带轴的TiN晶粒的TEM像。由图3(a)可见, TA2 钛经过激光相变硬化后, 表层不但形成位错、孪晶等缺陷, 而且组织发生了变化, 由原来的 α -Ti 六方晶粒变为针状的马氏体。这些都有利于氮原子的扩散。晶粒生长趋向的差异使TiN晶粒呈现不同衬度。由图3(c)可见, TiN晶粒尺寸为1.5 μm 左右, 呈菱形, 对角生长于晶界上。激光相变后的TA2钛中很可能存在着大量位错、层错、晶粒边界和孪晶

等, 这些非平衡缺陷处具有较高的自由能, 因此它们都是氮原子合适的形核位置。TiN 在这些位置形核后, 弥合了部分缺陷, 释放出一定的自由能, 因此降低了激活能势垒。同时, 氮原子还不断扩散到晶粒内部, 为TiN 吞并周围 α -Ti 晶粒做贡献。此时, TiN 晶粒不断挤压 α -Ti 晶粒, 导致 α -Ti 晶粒内部位错缠结^[13]。位错缠结有利于氮原子扩散。

图4所示为TA2 钛表面激光相变复合气体渗氮后的TEM像。由图4可见, TA2 钛表面激光相变区存在大量位错和孪晶增殖。这说明在TiN 晶粒形成过程中, 不但会吞并其他的晶粒, 还会对临近的晶粒产生挤压, 生成大量位错。位错密度等缺陷密度的提高, 增加了氮原子扩散通道数量, 利于氮原子向晶粒内部扩散。可见, TA2 钛通过激光相变强化后, 表面存在大量晶界沟槽和位错露头处等缺陷, 生成了大量变形孪晶, 并细化晶粒, 这些都利于氮原子的扩散。孪晶的形成和氮化物弥散强化引起的晶粒细化是材料强度提高的主因。

图5所示为TiN[111]晶带轴与 α -Ti[0001]晶带轴复合图。从图5(a)可以看出: TiN 晶粒在 α -Ti 晶界上开始生长, 并不断长大挤压 α -Ti 晶粒, 使晶粒内部位错密度增加, 这样还有利于氮原子向晶粒内部扩散。图5(b)所示衍射花样是TiN[111]晶带轴与 α -Ti [0001]

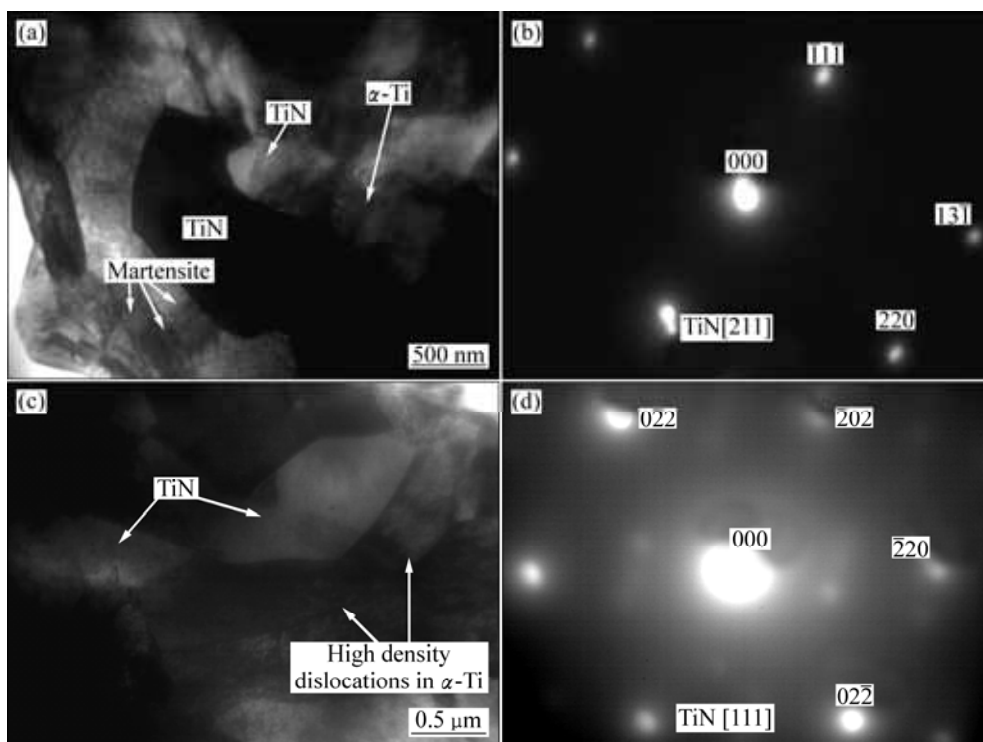


图3 不同晶带轴的TiN晶粒的TEM像

Fig. 3 TEM images of different zone axes of TiN grains: (a) TiN and martensite in nitrided layer; (b) [211] zone-axis diffraction pattern; (c) Angle of TiN growth in nitrided layer; (d) TiN [111] crystal zone-axis diffraction pattern

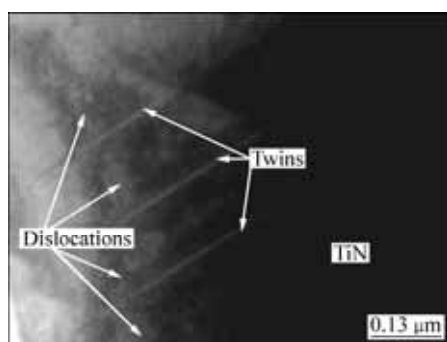


图 4 TA2 钛表面激光相变复合气体渗氮后的 TEM 像
Fig. 4 TA2 titanium surface TEM image after laser transformation hardening enhanced cryogenic gas nitriding

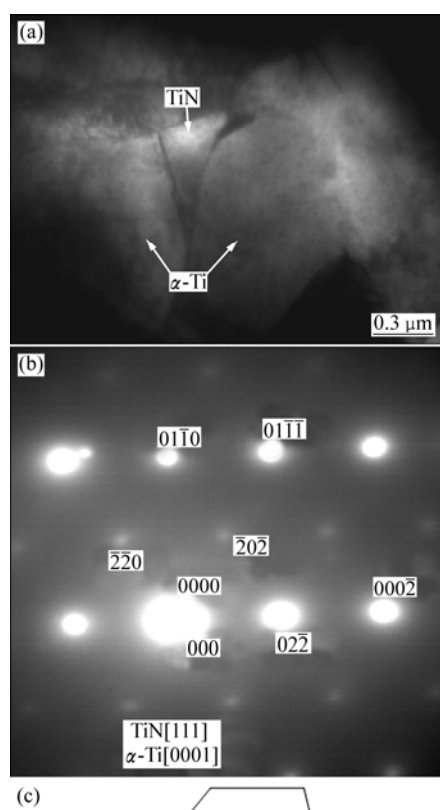


图 5 在晶界长大的 TiN 晶粒的金相图、TiN[111]晶面轴衍射花样和示意图
Fig. 5 TiN growing up at grain boundaries: (a) Metallography of TiN grain growth; (b) TiN [111] crystal plane axis; (c) Schematic diagram

晶带轴复合图。氮原子在激光相变后的 TA2 中扩散很可能存在着大量的非表面形核, 即在位错、层错、晶粒边界、孪晶交割处等缺陷处的非均匀形核。图 5(c)所示为 TiN 形核示意图。由图 5(c)可见, 氮原子通过晶界不断扩散进来。由于在晶界位置存在应力集中, 容易满足新相形核所需的动力学条件, 故 TiN 晶粒择优在此形核^[14]。

2.3 显微硬度分析

图 6 所示为经过激光相变和 430 °C 渗氮后 TA2 钛由表及里的显微硬度分布情况。由图 6 可见, TiN 渗层的存在使样品表面硬度显著高于基体硬度。其主要原因是: 1) 激光相变后, 原有 α -Ti 转变为针状的马氏体; 2) 溶质氮原子的渗入提高了马氏体晶格的过饱和度, 进而提高了样品表面硬度。有研究发现, 钛渗氮后扩散层的硬度高是由于氮原子扩散到钛晶格中, 使晶格常数的比值 c/a 增大, 引起晶格畸变^[15-16]。TA2 钛经过激光相变后渗氮, 表面显微硬度提高, 主要是氮原子进入钛基体内部形成间隙固溶体, 产生固溶强化, 同时氮与钛形成氮化物的弥散相, 产生弥散强化。钛表面为渗氮复合层, 含有 TiN 和 Ti_2N 相, 渗氮复合层下方为氮扩散层, 由氮在 α -Ti 中的固溶体 α 相组成。TiN 和 Ti_2N 的硬度较高, 氮在 α -Ti 中的固溶体次之, 基体纯钛的硬度最低, 因而硬度从渗氮层、扩散层到钛基体逐渐递减。表面硬化效果很明显, 说明在材料表层形成了硬质层。而材料表面硬度的提高通常可明显地改善材料的耐磨特性^[17-18]。由图 6 中硬度曲线趋势看, 由表层往里呈梯度缓降趋势, 说明高硬相氮化物的量呈梯度下降, 渗层组织成分构成合理。

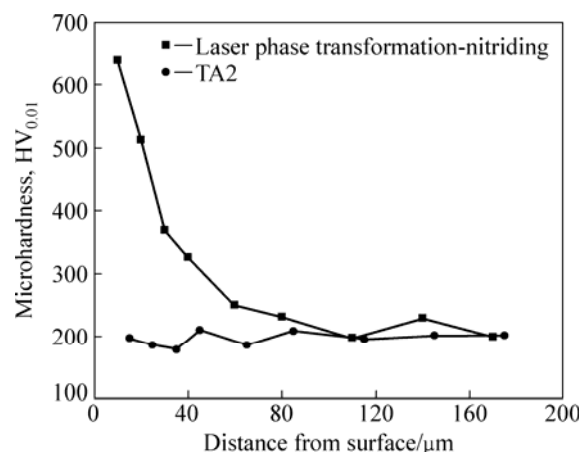


图 6 经过激光相变和 430 °C 渗氮 TA2 钛的显微硬度
Fig. 6 Microhardness of TA2 nitriding at 430 °C after laser phase change

3 结论

1) TA2 钛表面激光相变后, 晶粒得到细化。亚结构和缺陷密度的增加, 有利于氮元素在晶内扩散, 通过改善渗层的组织结构和化学成分分布状态, 获得了性能优良的硬化层。

2) TA2 表面激光相变后, 可实现在 430 °C 下低温渗氮。渗氮层由表及里依次为白亮层、扩散层和马氏体相变层。相变组织与氮势梯度具有良好的对应关系。白亮层厚度为 3~5 μm , 扩散层厚度为 50~100 μm , 硬度提高到基体的 3~4 倍。

REFERENCES

- [1] 邢健, 巨建辉, 杨英丽. TA2 管材织构及性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(8): 1617-1621.
XING Jian, JU Jian-hui, YANG Ying-li. Textures and properties of TA2 pipes[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(8): 1617-1621.
- [2] 杨永良. TA2 堆焊钎合金工艺试验[J]. 热加工工艺, 2013, 42(15): 178-179.
YANG Yong-liang. Experiment process of build-up welding of zirconium alloy on TA2[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(15): 178-179.
- [3] CAI W, HU J, WANG Y, MAO J. The wear behavior of TA2 after thermal oxidation[C]//Proceedings of 2011 World Congress on Engineering and Technology. Shanghai, 2011: 176-179.
- [4] FENG S R, TANG H B, ZHANG S Q, WANG H M. Microstructure and wear resistance of laser clad TiB-TiC/TiNi-Ti₂Ni intermetallic coating on titanium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 1667-1673.
- [5] 李争显, 王少鹏, 慕伟意, 潘晓龙, 姬寿长, 王宝云, 杜继红, 周廉. 钛表面处理技术的研究现状[J]. 中国材料进展, 2011, 30(8): 54-60.
LI Zheng-xian, WANG Shao-peng, MU Wei-yi, PAN Xiao-long, JI Shou-chang, WANG Bao-yun, DU Ji-hong, ZHOU Lian. Development status of titanium surface treatment technologies[J]. Materials China, 2011, 30(8): 54-60.
- [6] 段良涛, 张东明, 郭路, 王再义. 质子交换膜燃料电池钛基双极板多弧离子镀 TiN 膜的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(1): 159-164.
DUAN Liang-tao, ZHANG Dong-ming, GUO Lu, WANG Zai-yi. Corrosion behavior of TiN-coated titanium as bipolar plates for PEMFC by multi-arc ion plating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(1): 159-164.
- [7] 付现桥, 韩彬, 王勇, 李鹏. TA2 表面激光气体氮化组织结构和耐蚀性研究[J]. 中国激光, 2011, 48(4): 1-6.
FU Xian-qiao, HAN Bin, WANG Yong, LI Peng. Study on structure and corrosion resistance of the TA2 surface of laser gas nitriding[J]. China Laser, 2011, 48(4): 1-6.
- [8] 付现桥. TA2 激光-氮化复合改性研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2011: 43-51.
FU Xian-qiao. Study on Laser-nitriding compound modification of TA2[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2011: 43-51.
- [9] 曲均志. 钛及钛合金离子氮化研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2007: 18-21.
QU Jun-zhi. Study of ion nitriding of titanium and its alloy[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2007: 18-21.
- [10] ALMANA O, HASHMI M S J, YILBAS B S. Laser nitriding of titanium alloy and fracture toughness measurement of resulting surface[J]. Advanced Materials Research, 2012, 445: 615-620.
- [11] MOMIN O, SHUJA S Z, YILBAS B S. Laser heating of titanium and steel: Phase change at the surface[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2012, 54: 230-241.
- [12] ALAQEELI N, YILBAS B S, TABET N. The effect of laser pulse frequency on the microstructure and morphology of duplex treated Ti-6Al-4V alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(8): 3073-3079.
- [13] 陈灵, 曾德长, 邱万奇, 董小虹, 黎炳雄, 黄拿灿. TiAlCrN 和 TiAlCrN/CrN 复合膜的微观组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(9): 1608-1612.
CHEN Ling, ZENG De-chang, QIU Wan-qi, DONG Xiao-hong, LI Bing-xiong, HUANG Na-can. Microstructure and mechanical properties of TiAlCrN and TiAlCrN/CrN composite coatings by arc ion plating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(9): 1608-1612.
- [14] YILBAS B S, SHUJA S Z, HASHMI M S J. A numerical solution for laser heating of titanium and nitrogen diffusion in solid[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 136(1): 12-23.
- [15] LIU Z D, ZHANG X C, XUAN F Z. Effect of laser power on the microstructure and mechanical properties of TiN/Ti₃Al composite coatings on Ti6Al4V[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2013, 26 (4): 714-721.
- [16] ALMANA O, HASHMI M S J, YILBAS B S. Laser gas assisted nitriding and TiN coating of Ti-6Al-4V alloy[J]. Advanced Materials Research, 2011, 264/265: 421-426.
- [17] YU H J, TAN T Y, WU W. Molecular dynamics study of laser and plasma nitriding of titanium[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2013, 135(3): 4501-4504.
- [18] ABBOUD J H. Effect of processing parameters on titanium nitrided surface layers produced by laser gas nitriding[J]. Surface & Coating Technology, 2012, 214(5): 19-29.

(编辑 陈卫萍)