

Ti-6Al-4V 表面等离子合金层中渗 Mo 的扩散系数

李 哲¹, 秦 林¹, 马连军¹, 范爱兰¹, 张万祯², 唐 宾¹

(1.太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024;
2.平朔煤炭公司设计院, 朔州 038506)

摘要: 研究采用双层辉光离子渗金属技术在 Ti-6Al-4V 合金表面制备 Mo 基改性层的 Mo 扩散过程。通过观察渗层截面组织形貌, 测定各种合金化元素的分布情况, 着重分析不同温度下不同元素的加入对 Mo 扩散行为的影响。结果表明: 在 800~950 °C 下, Ti-6Al-4V 合金离子渗 Mo 后所得改性层厚度、Mo 平均扩散系数及相同浓度下 Mo 的扩散系数都随温度升高而升高; 由于反溅射和 Ti-6Al-4V 基体相变等原因, 1 000 °C 时各参数反常; 加入合金元素 W 和 N 使 Mo 的扩散系数有所降低, Mo 的平均扩散系数在单纯渗 Mo 时为 2.376×10^{-4} , W-Mo 共渗时为 1.471×10^{-4} , W-Mo-N 共渗时为 7.026×10^{-5} 。

关键词: Ti-6Al-4V; 钼; 双辉离子渗金属技术; 扩散系数

中图分类号: TG156.8 文献标志码: A

Diffusion coefficient of molybdenum in alloying layer on Ti-6Al-4V by plasma surface alloying technique

LI Zhe¹, QIN Lin¹, MA Lian-jun¹, FAN Ai-lan¹, ZHANG Wan-zhen², TANG Bin¹

(1. Surface Engineering Institute, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Pingshuo Coal Company Design Institute, Shuzhou 038506, China)

Abstract: The molybdenum-based alloying layers on the surface of Ti-6Al-4V were prepared by a plasma surface alloying process. The microstructure and element distribution of the modified layers were examined. The diffuse process and the impact of temperature and alloying elements to diffusion coefficients of Mo (D_{Mo}) were studied. The results show that the depth of the molybdenum alloying layers, the mean diffusion coefficients of Mo (\overline{D}_{Mo}) and the D_{Mo} at the same Mo concentration increase with increasing temperature in the range of 800~950 °C, while they are abnormal at 1 000 °C for the comprehensive influence of sputter and phase transition of the Ti6Al4V sample. Addition of tungsten and nitrogen reduces the D_{Mo} in different degrees, and \overline{D}_{Mo} values for alloying layers with Mo, W-Mo and W-Mo-N are 2.376×10^{-4} , 1.471×10^{-4} and 7.026×10^{-5} , respectively.

Key words: Ti-6Al-4V; molybdenum; double glow plasma surface alloying; diffusion coefficient

钛(Ti)合金由于具有密度小、比强度高、耐蚀性好等优点, 在航空航天工业中有着广泛的应用前景, 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, 采用的钛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^[3-4]、离子氮化^[5]

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA03Z521); 国家自然科学基金资助项目(50501016, 50771070); 山西省青年科学基金资助项目(2006021023); 山西省高等学校优秀青年学术带头人计划资助项目

收稿日期: 2009-08-25; 修订日期: 2010-01-30

通信作者: 秦林, 副教授, 博士; 电话: 0351-6010540; E-mail: qinlin@tyut.edu.cn

及离子渗金属^[6]等。双辉离子渗金属技术是近年发展起来的一项合金化技术，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可调直流电源；接通电源产生辉光放电(即双辉)；气体离子受到电场的作用加速对阴极和源极表面轰击使发生溅射；被溅射出的欲渗合金粒子(离子、原子、电子或粒子团)，在电场作用下向工件表面运动，很快吸附、沉积到工件表面，并在高温下扩散渗入工件内部，形成含有欲渗金属元素的表面合金扩散层。由于合金元素的选择范围大、工艺简单可控、渗入速度快等优点，双辉离子渗金属技术越来越引起学术界及工业界的重视^[7-8]。

从文献[9]可看出，在Ti-6Al-4V合金表面渗钼(Mo)可以一定程度提高其硬度和耐磨性，若进行钼-N(Mo-N)、钨-钼(W-Mo)共渗可进一步改善钛合金的摩擦学性能^[10-12]。在离子渗金属过程中，合金元素的扩散过程决定改性层最终结构，影响其性能，而温度是对扩散过程影响最大的因素之一^[13]。为了揭示Ti-6Al-4V合金表面渗Mo过程中的扩散行为，本文作者着重对比研究不同温度下Ti-6Al-4V合金双辉渗Mo过程中Mo的扩散行为，同时研究相同温度条件下加入W和N等其他合金化元素对渗Mo扩散行为的影响。

1 实验

1.1 设备

实验采用自制的LS-450型双层辉光离子渗金属炉。采用Buehler自动图像分析仪观察截面组织形貌，采用GDA-750辉光放电光谱分析仪测定改性层的元素分布。

1.2 材料

实验采用的基本材料是退火态的Ti-6Al-4V合金，其成分(质量分数)见表1。图1所示为其组织形貌，可见其为板条状($\alpha+\beta$)组织。将其制成 $d=30\text{ mm}\times7\text{ mm}$ 的薄片试样，经清洗、水砂纸磨光(从360#到1500#)、抛光、丙酮清洗处理、热风吹干后进行双层辉光等离

表1 Ti-6Al-4V钛合金成分

Table 1 Composition of Ti-6Al-4V alloy (mass fraction, %)

Al	V	O	Fe	Si	N	H	C	Ti
6.7	4.21	0.14	0.10	0.07	0.015	0.003	0.03	Bal.

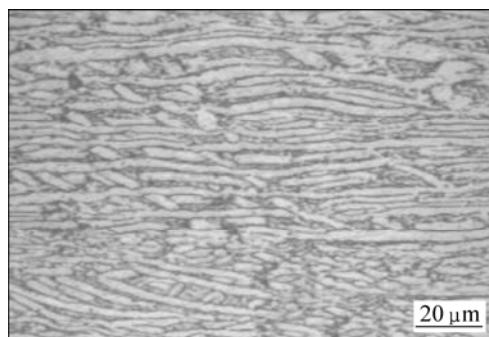


图1 Ti-6Al-4V合金的截面的显微组织

Fig.1 Microstructure of cross-section of Ti-6Al-4V alloy

子渗钼。

渗钼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($n(\text{W}):n(\text{Mo})=5:5$)。

1.3 工艺参数

Ti-6Al-4V合金表面双层辉光等离子渗Mo选用典型工艺参数：工作气压40 Pa左右，源极与阴极距离15 mm，保温时间3 h。为了研究温度对扩散系数的影响，选取温度范围为800~1 000 °C。

比较Ti-6Al-4V合金表面单纯渗Mo、W-Mo及W-Mo-N共渗3种工艺时，温度选取850 °C，其他参数不变。W-Mo及W-Mo-N共渗选用源极为经轧制的粉末冶金板($n(\text{W}):n(\text{Mo})=5:5$)。W-Mo-N共渗工艺是在开始保温时通入氮气，保证氩气与氮气流量比为2:1。

2 结果与分析

2.1 改性层的截面显微组织形貌

图2所示为不同温度渗Mo改性层截面的显微组织。由图2可看出，渗Mo改性层在800~950 °C时，厚度随温度升高而增加，950 °C时最厚，为12.6 μm，1 000 °C时厚度反而降低，为10.2 μm。

图3所示为不同改性层截面的显微组织。由图3可看出，850 °C下3种工艺均能得到均匀、致密的改性层，厚度在6~10 μm。

2.2 改性层的成分分析

图4所示为不同工艺处理后的渗层中成分分布。从图4(a)可以看出，与金相照片结果一致，在800~950 °C，随着温度的升高，渗Mo沉积层和扩散层厚度都

增加; 在 1 000 °C 时, 沉积层和扩散层反而变薄, 这与相对较高的电压导致试样表面的反溅射有关。

850 °C 时 3 种改性层的成分分布分别如图 4(b)、

(c)、(d)所示。从图 4(b)可看出, Ti-6Al-4V 经过离子渗 Mo 表层形成了 1 μm 左右的富 Mo 沉积层, 之后 Mo 浓度呈梯度降低, 改性层由纯 Mo 沉积层和扩散层

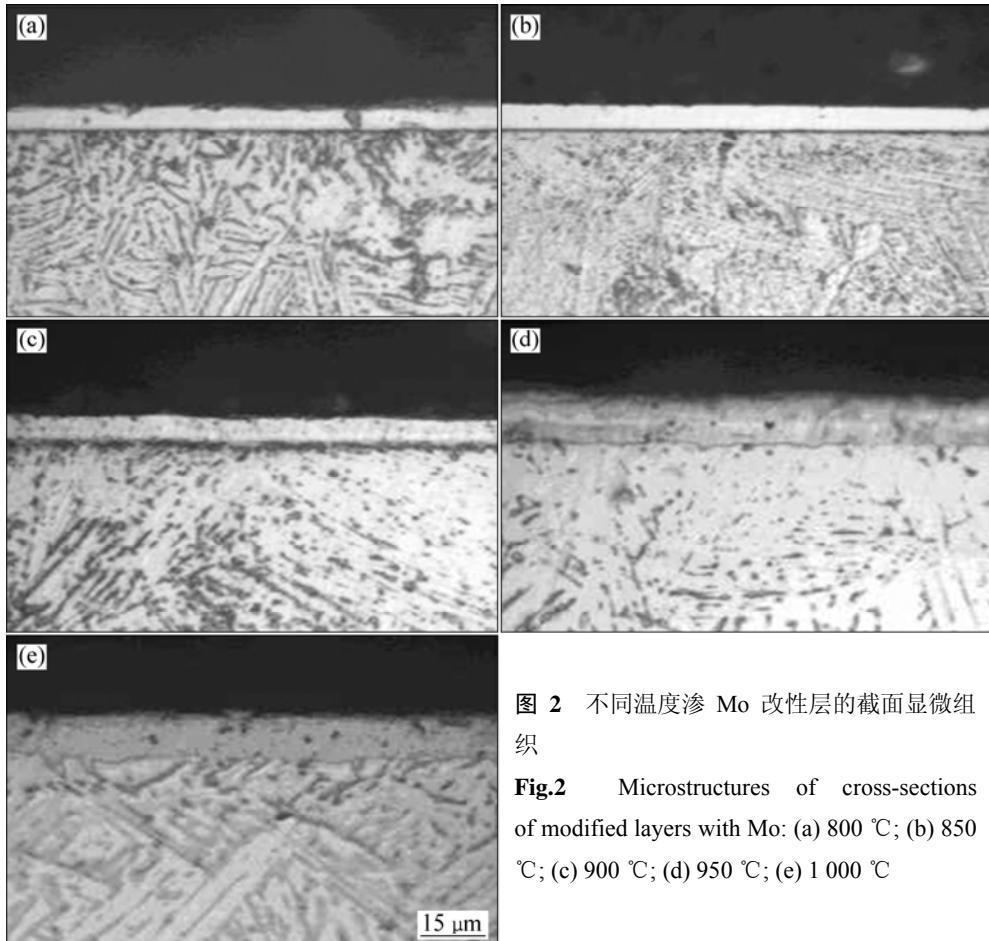


图 2 不同温度渗 Mo 改性层的截面显微组织

Fig.2 Microstructures of cross-sections of modified layers with Mo: (a) 800 °C; (b) 850 °C; (c) 900 °C; (d) 950 °C; (e) 1 000 °C

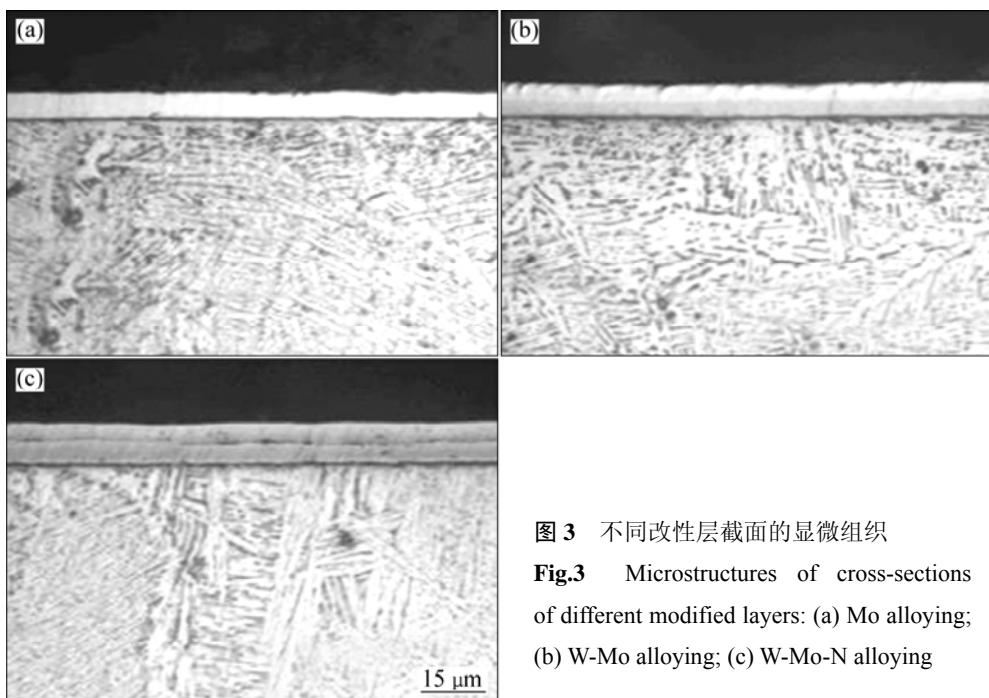


图 3 不同改性层截面的显微组织

Fig.3 Microstructures of cross-sections of different modified layers: (a) Mo alloying; (b) W-Mo alloying; (c) W-Mo-N alloying

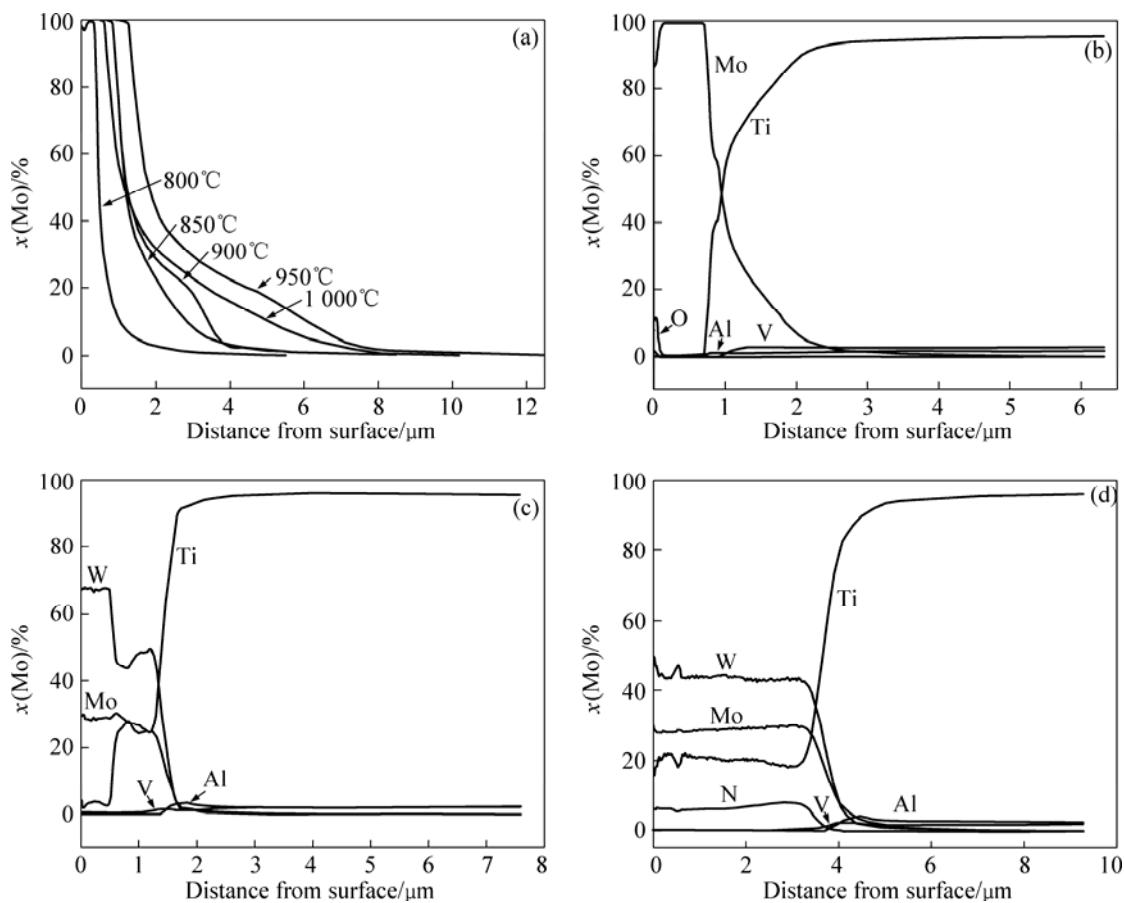


图4 不同工艺处理后渗层中成分分布

Fig.4 Composition distribution of modified layers after different treatments: (a) Mo alloying at 800~1 000 °C; (b) Mo alloying at 850 °C; (c) W-Mo alloying at 850 °C; (d) W-Mo-N alloying at 850 °C

组成。从图4(c)可看出,经W-Mo共渗后,改性层由(W+Mo)沉积层和扩散层组成,沉积层约0.5 μm。从图4(d)可看出,经W-Mo-N共渗后,改性层由(W+Mo+N)扩散层组成,且3种元素含量随距表面距离的变化趋势一致,在距表面3.1 μm内,3种元素的含量几乎没有变化,说明3种元素在表层是以化合物形式存在;之后为3种元素扩散层,元素含量呈梯度降低,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,从而提高合金层与基体间的结合力。

在相同温度下,W-Mo共渗改性层中沉积层比单纯渗Mo更厚,这是由于加入W元素后两种元素溅射率相互影响的结果。3种改性层中W-Mo-N共渗的扩散层最薄,由于加入N元素表面形成的化合物层阻碍了Mo元素的向内扩散。

2.3 扩散系数的计算

为了比较几种工艺,仅对合金层中Mo扩散层部

分的扩散系数进行计算,即对Mo成分分布曲线中的单调降低部分的扩散系数进行计算。计算过程为对扩散层Mo成分的分布曲线分段平滑使其单调,浓度归一化,然后对归一化的浓度曲线交换坐标进行微分和定积分计算求出 $\frac{dx}{dy}$ 和 $\int x dy$,根据 $D = -\frac{1}{2} t \frac{dx}{dy} \int x dy$ 求得扩散系数。

图5(a)显示Ti-6Al-4V在800~950 °C范围内单纯渗Mo后,Mo平均扩散系数随温度升高而升高,1 000 °C时出现反常,这与试样表面反溅射造成渗层中Mo浓度的降低有关。根据扩散理论,很容易理解温度的升高可以加速Mo的扩散。但图5(b)显示在相同Mo浓度下,Mo的扩散系数在1 000 °C时也出现反常,这说明1 000 °C时沉积层和扩散层厚度及平均扩散系数相对950 °C时没有升高反而降低,不仅与表面反溅射有关,还可能因为Ti-6Al-4V在980~1 010 °C时发生 $(\alpha+\beta) \rightarrow \beta$ 相变对Mo原子的扩散有不利影响。

图6所示为以扩散深度和Mo质量分数即浓度为

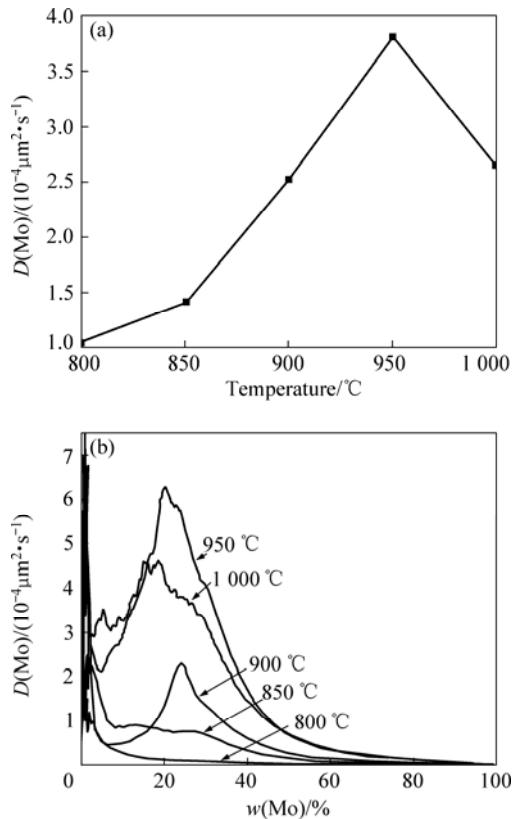


图5 不同温度渗Mo改性层中Mo原子扩散系数

Fig.5 Diffusion coefficients of Mo in modified layers after different treatments

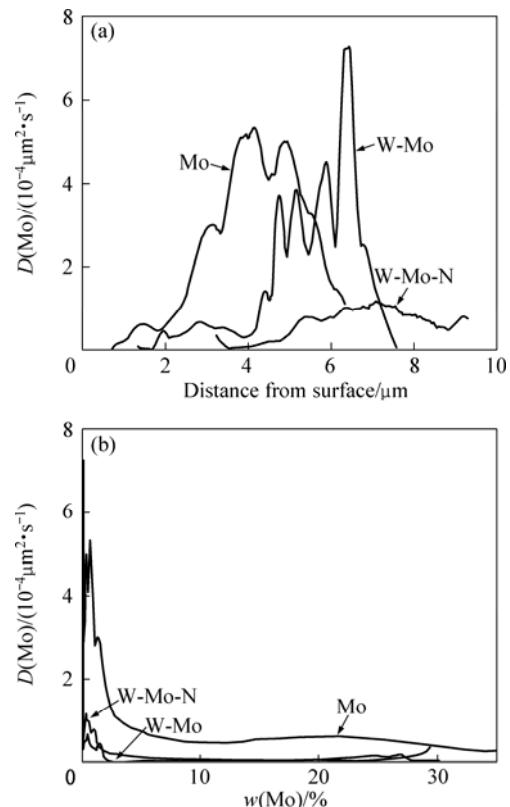


图6 850 °C时改性层中Mo原子扩散系数

Fig.6 Diffusion coefficients of Mo in modified layers after different treatments at 850 °C

横坐标, 850 °C时 Mo 原子在 3 种工艺中的扩散系数的变化。表 2 所列为 Mo 在 3 种工艺中的平均扩散系数, Mo 在单纯渗 Mo 时的平均扩散系数最大, 为 $2.37688 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$; W-Mo 共渗中的平均扩散系数有所降低, 但仍约为 $10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$ 数量级; 而 W-Mo-N 共渗过程中的平均扩散系数降到了约 $10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$ 数量级。

W 和 Mo 在 Ti-6Al-4V 中的扩散为置换扩散, N 为间隙扩散。张艳梅等^[14]和李忠厚等^[15]提出置换扩散的空位扩散机制: 渗入元素的原子与空位之间的结合能越大, 空位周围该元素的原子数越多, 则该元素的原子对空位的占有几率越大, 扩散速率也越快。从图 6 中可看出, 当源极成分为纯 Mo 时, Mo 原子对空位的占有率最高, Mo 原子通过空位扩散的几率最大, 扩散速率最快; 当源极成分由纯 Mo 变为 W-Mo 靶时, W 原子和 Mo 原子都要通过空位进行扩散, 必然降低它们对空位的占有率, 降低其扩散速率。三元共渗时, 加入的 N 元素由于扩散机制不同, 在空位周围 W 和 Mo 原子数不变条件下, 几乎不会影响 W 和 Mo 原子对空位的占有率, 从图 6(b)也可看出, 相同 Mo 浓度下, Mo 原子在 W-Mo 和 W-Mo-N 共渗中的扩散系数相差不大。图 6(a)显示在整个扩散过程中, Mo 在 W-Mo-N 共渗中的扩散系数最小, 是因为最表层形成的化合物层相当于阻挡墙, 对 Mo 元素的扩散具有一定的阻挡作用。

表2 850 °C时Mo的平均扩散系数

Table 2 Mean diffusion coefficients of Mo at 850 °C

Process	$\overline{D}_{\text{Mo}} / (10^{-4} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Mo alloying	2.376 88
W-Mo alloying	1.471 27
W-Mo-N alloying	0.702 68

3 结论

1) 800~950 °C 渗 Mo 时, 改性层厚度、平均扩散系数及相同 Mo 浓度下的 Mo 扩散系数都随温度的升高而升高, 而 1000 °C 时出现反常, 由于受试样表面反溅射和 Ti-6Al-4V 基体相变等综合因素的影响所致。

2) 钛合金 Ti-6Al-4V 在 850 °C 下经过离子渗 Mo、W-Mo 共渗或者 W-Mo-N 共渗都能形成一层较厚、均匀的改性层。渗 Mo 沉积层约 1 μm, W-Mo 共渗沉积层稍厚, 约 1.2 μm; W-Mo-N 共渗表层则形成将近 2 μm 厚的化合物层, 并且各个扩散层合金成分均呈梯度分布。

3) 850 °C时, 单纯渗Mo过程中Mo的扩散系数最大, 平均扩散系数为 $2.376 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$; W-Mo-N共渗时最小, 平均扩散系数为 $7.026 \times 10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$ 。在相同Mo浓度下, W的加入明显降低Mo扩散系数, N的加入则对其影响不大。

REFERENCES

- [1] BROWN I G, ANDERS A, DICKINSON M R, MACGILL R A, MONTEIRO O R. Recent advances in surface processing with metal plasma and ion beams[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 112: 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.
LU Yun, HE Yi-zhu. Research development of laser surface alloying on ferrous substrate[J]. Journal of Anhui University of Technology, 2002, 19(3): 181–185.
- [4] 王华明, 于利根, 刘秀波. TiAl合金激光表面合金化涂层的组织与耐磨性[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 785–789.
WANG Hua-ming, YU Li-gen, LIU Xiu-bo. Microstructures and wear resistance of laser surface alloyed composite coatings on TiAl alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 785–789.
- [5] 李秀燕, 唐宾, 潘俊德, 刘道新, 徐重. 无氢离子渗氮摩擦学性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(7): 506–509.
LI Xiu-yan, TANG Bin, PAN Jun-de, LIU Dao-xin, XU Zhong. Ion-nitrided without hydrogen and its wearing performance[J]. Rare Metal Materials And Engineering, 2003, 32(7): 506–509.
- [6] LIU Xiao-ping, XU Zhong, WU Wei, LIANG Wen-ping. Plasma surface alloying with molybdenum and carburization of TiAl based alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(3): 420–424.
- [7] 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.
XU Zhong. Development of plasma surface metallurgy technology[J]. Engineering Science, 2002, 4(2): 37–41.
- [8] 吴红艳, 张平则, 李建亮, 马士剑, 徐重. Ti₂AlNb基合金表面渗铬层结构及其摩擦学性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1656–1660.
WU Hong-yan, ZHANG Ping-ze, LI Jian-liang, MA Shi-jian, XU Zhong. Microstructure and tribological properties of surface plasma chromising layer of Ti₂AlNb-based alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(10): 1656–1660.
- [9] 徐重, 张艳梅, 张平则, 贺志勇, 高原. 双层辉光等离子表面冶金技术[J]. 热处理, 2009, 24(1): 1–11.
XU Zhong, ZHANG Yan-mei, ZHANG Ping-ze, HE Zhi-yong, GAO Yuan. Double glow plasma surface metallurgy technology[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 24(1): 1–11.
- [10] 秦林, 唐宾, 赵晋香, 徐重. 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, 13(3): 570–573.
QIN Lin, TANG Bin, ZHAO Jin-xiang, XU Zhong. Friction and wear behavior of Ti-Mo diffusion layer on Ti6Al4V alloy substrate in sliding against GCr15[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 570–573.
- [11] TANG Bin, WU Pei-qiang, LI Xiu-yan, FAN Ai-lan, XU Zhong, CELIS J P. Tribological behavior of plasma Mo-N surface modified Ti6Al4V alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 179: 333–339.
- [12] 秦林, 唐宾, 刘道新, 徐重. 钛合金Ti6Al4V表面Mo-N改性层的摩擦性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(9): 1465–1468.
QIN Lin, TANG Bin, LIU Dao-xin, XU Zhong. Friction and wear behavior of Mo-N diffusion layer on Ti6Al4V alloy surface[J]. Rare Metal Materials And Engineering, 2005, 34(9): 1465–1468.
- [13] 黄俊, 周舸, 张平则. Ti-6Al-4V钛合金的等离子W-Mo共渗[J]. 热处理, 2007, 22(5): 40–42.
HUANG Jun, ZHOU Ke, ZHANG Ping-ze. Plasma tungsten-molybdenizing of Ti-6Al-4V titanium alloy[J]. Heat Treatment, 2007, 22(5): 40–42.
- [14] 张艳梅, 徐重, 李忠厚, 张平则, 张高会. 工业纯铁表面离子W、Mo、Co多元共渗扩散行为[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(1): 112–115.
ZHANG Yan-mei, XU Zhong, LI Zhong-hou, ZHANG Ping-ze, ZHANG Gao-hui. Diffusion behaviors of W, Mo, Co in pure iron[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(1): 112–115.
- [15] 李忠厚, 刘小平, 徐重. 在双层辉光离子渗金属中空位浓度梯度对扩散的影响[J]. 应用科学学报, 2000, 18(2): 183–185.
LI Zhong-hou, LIU Xiao-ping, XU Zhong. Effect of concentration gradient of vacancies on diffusion in double glow plasma surface alloying[J]. Journal of Applied Sciences, 2000, 18(2): 183–185.

(编辑 李艳红)