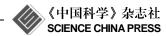
www.scichina.com

tech.scichina.com

自然科学基金项目进展专栏



Ti6Al4V 钛合金表面阴极辅助离子氮化及其摩擦学性能

汤金钢[®], 刘道新^{®*}, 唐长斌[®], 张晓化[®]

- ① 西北工业大学腐蚀与防护研究所, 西安 710072;
- ② 西安建筑科技大学, 西安 710049
- * E-mail: liudaox@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2013-02-19; 接受日期: 2013-04-07 国家自然科学基金(批准号: 51171154, 51101127)资助项目

摘要 为改善钛合金表面耐磨性能,利用阴极辅助离子氮化技术(CAN)对 Ti6Al4V 合金表面进行离子渗氮处理,并与传统直流二极离子氮化技术(CPN)作对比. 分析了两种技术所制备氮化层的微观形貌、相组成和显微硬度沿层深的分布,通过球盘磨损实验对比研究了两种氮化层的摩擦学特性. 结果表明,由于 CAN 工艺利用了双层辉光放电效应,使得钛合金表面活性氮原子浓度增高,渗氮效率增大,并明显减弱了工作气体离子对钛合金基材表面的轰击损伤作用,故 CAN 技术所制备氮化试样表面粗糙度比 CPN 处理的试样降低约 1 个数量级,表面 TiN 相所占比例更高,氮化层硬度和层深更大,表面承载能力更强. 因此,在高接触载荷下能够获得比 CPN 技术制备的氮化层更优的耐磨性能,使 Ti6Al4V 合金表面磨损速率降低约 2 个数量级.

关键词 离子氮化 钛合金 双层辉光放电 摩擦磨损

钛合金比强度高、耐蚀性能好,然而较差的耐磨性能限制了钛合金在工业领域的广泛应用. 因此,利用各种表面处理技术改善钛合金的耐磨性成为扩大钛合金应用的研究热点,其中辉光放电化学热扩散技术(渗氮、渗碳、渗硼等)由于具有良好的膜基结合强度和承载能力,因而在提高钛合金高载荷工况下的摩擦学性能方面显示出明显的优势^[1~3],并以离子氮化技术优势突出. 研究较多的离子氮化技术包括直流二极离子氮化^[4]、离子屏氮化^[5]、弧光放电离子氮化^[6]、强离子辅助氮化^[7]、三极氮化^[8]和空心阴极氮化^[9]等. 然而,这些离子氮化工艺过程中钛合金基材的工作负偏压较高,离子(Ar⁺和 N⁺)对钛合金表面

轰击作用较强,由此导致钛合金氮化层表面粗糙度较大^[10],不利于摩擦学性能.

双层辉光放电现象有利于提高工作气体的离化率,近年来在 Xu-tech 表面冶金技术中得到了成功应用^[11]. 詹科等系统研究了辅助阴极渗氮参数对 TC4 合金深层厚度的影响^[12]. 双层辉光离子放电效应是在两相邻的阴极表面间负辉区相互叠加而引起放电电流大幅增加的特殊空心阴极现象,空心阴极放电区中,电子在两阴极表面区间来回振动,气体的离化率和离子浓度显著增加. 因此,只需要较低的基体偏压即可获得高的离子浓度和电流密度,同时由于基材的阴极偏低, Ar⁺和 N⁺离子轰击效应会显著降低,因而有利于改

英文版发表信息: Tang J G, Liu D X, Tang C B, et al. Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by cathode assiting discharge setup and conventional plasma nitriding methods. Sci China Tech Sci, 2012, 55: 1858–1864, doi: 10.1007/s11431-013-5252-z

善基材的表面完整性.此外,以钛合金为辅助阴极靶材时,其表面会迅速生成一层溅射率较低的氮化钛化合物层("靶中毒"),减缓了靶材的溅射和在试样表面的沉积速率的现象^[13,14].因此,利用阴极辅助离子氮化技术(cathode assisted plasma nitriding, CAN)可望获得比传统辉光离子氮化更优的氮化改性层.然而,目前关于钛合金 CAN 处理技术的研究很少见报道.为此本文对比研究 CAN 技术和传统直流二极离子氮化技术(conventional DC plasma nitriding, CPN)制备的钛合金表面氮化层的微观结构特征和摩擦学性能,拟探讨提高钛合金耐磨性能的新途径.

1 实验方法

实验研究用 Ti6Al4V 钛合金试样为厚度 8 mm、 直径 30 mm 的圆片. 对试样进行抛光处理, 表面粗糙 度 Ra 达到 0.04 μm. 将试样在丙酮中进行超声波清洗 后放置在氦化装置中.

图 1 所示为 CPN 和 CAN 工艺装置的示意图. 采用改进的 10 kW 传统直流离子氮化装置. 保温桶为 ϕ 21 cm×11 cm 的不锈钢圆筒. CAN 装置是在传统 CPN 装置基础上增加一辅助 TiNi 合金阴极构成, 图 1(a)所示. 待氮化处理试样放置在-900 V 电位(CPN) 或-400 V 电位(CAN)的阴极平台上, 真空室侧壁为阳极. 在 CAN 处理中, 将-900 V 电位的 TiNi 板 (50 at% Ti, 50 at% Ni)放置于 Ti6Al4V 钛合金试样的上方 10 mm 处. 通过 EDS 方法分析 CAN 技术处理的试样表面 Ni 的含量可以确定是否发生"靶中毒"现象. 试样在 75%N₂+25%Ar 气氛中处理 4 h. 温度为 840°C±10°C. 通过插入到基材底座的铬-镍热电偶测

量试样温度,并调节电压和辅助加热系统进行控制.

通过扫描电镜分析氮化层的表面形貌,采用 X 射线衍射仪分析氮化层的相组成.采用 HV-1000 硬度计测量试样表面显微硬度,选用努氏压头,加载载荷 0.49 N,保载时间为 20 s.

磨损实验采用球盘磨损试验机,配副为直径 5 mm 的 Si_3N_4 陶瓷球,试验温度为室温,球与试样的相对滑动速率为 0.1 m s^{-1} ,法向载荷分别为 5 和 10 N,磨损轨迹半径为 4 mm,滑动行程 140 m. 采用 SJ-201型表面粗糙度/轮廓仪测量试样表面的粗糙度和磨痕区几何尺寸.用 Origin 软件对试样表面的磨痕截面面积轮进行积分计算,磨损体积的计算公式如下: $V=2\pi RA$,式中 R 为磨损半径, A 为磨痕截面面积.

2 结果与讨论

2.1 表面微观结构

阴极辅助离子氮化技术(CAN)制备试样表面呈明亮黄褐色,色泽均匀光亮,而传统直流二极离子氮化技术(CPN)制备试样表面呈淡黄色,色泽均匀较差,这是由于后者的表面粗糙度较高的缘故.图 2 所示为 CAN和 CPN 技术制备试样表面的 SEM 微观形貌,可以看到,CAN 试样表面的凹坑尺寸和深度均明显比 CPN 试样小.

图 3 为 Ti6Al4V 钛合金基材试样、CPN 试样和 CAN 试样的表面粗糙度测量结果. Ti6Al4V 钛合金基 材试样表面原始粗糙度 Ra 为 0.04 μm, CAN 试样表面 的表面粗糙度 Ra 为 0.11 μm, 比 CPN 试样的表面粗糙度 Ra=0.84 μm 显著降低. 辉光气氛中金属表面遭受光子、电子、原子、分子和离子的轰击,由于光子

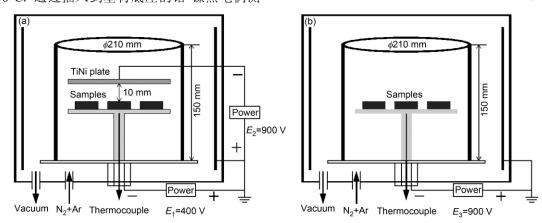
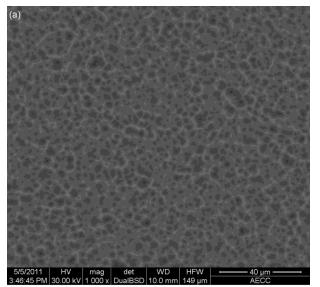


图 1 CAN 与 CPN 渗氮工艺的示意图



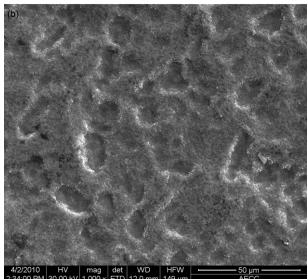


图 2 CAN 和 CPN 试样的 SEM 表面形貌 (a) CAN; (b) CPN

和电子的质量及体积较小,对试样表面的完整性影响较小. 原子和分子不带电荷, 不能在电场的作用下加速至较高的运动速度, 因此对试样表面的轰击效应也较轻. 带正电荷的离子(Ar⁺, N⁺)在电场的加速下可以获得很高的速度及动能, 与试样表面碰撞后可以产生高的局部压强和热场, 从而使试样表面粗糙度显著增大^[13]. 然而, CAN 过程中试样的偏压较低,试样表面遭受的离子轰击动能较小, 故其表面粗糙度比 CPN 试样显著降低.

2.2 剖面显微硬度分布和相组成

图 4 所示为 CPN 试样和 CAN 试样的剖面组织结构和显微硬度分布. Ti6 Al4 V 合金基材硬度为420HK_{0.05}, 经 CPN 和 CAN 技术处理后,表面硬度分别提高了 3.0 和 3.9 倍左右. 两种氮化试样的硬度沿层深均呈现梯度变化规律, CAN 试样改性层深度明

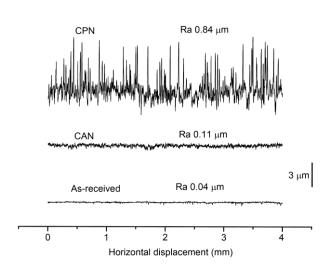
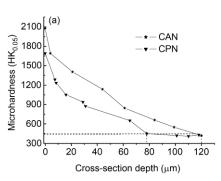
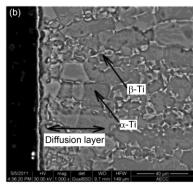


图 3 CPN, CAN 和基材试样的表面粗糙度轮廓





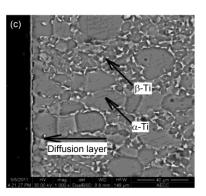


图 4 CAN 和 CPN 试样的剖面硬度与 SEM 剖面金相

(a) 剖面硬度; (b) CPN 剖面金相; (c) CAN 剖面金相

显比 CPN 试样大.

Ti6Al4V 钛合金基材为 α + β 组织,氮化处理后表层均形成 TiN 和 Ti₂N 相(图 5 所示),次表层则为富含氮原子的 α + β 相. CPN 试样氮化层的总厚度约为 78 μm, 而 CAN 试样的氮化层总厚度约为 120 μm.

图 5 所示的 XRD 分析结果表明, CAN 试样氮化层中 Ti_2N 相的衍射强度明显比 CPN 氮化层低, 而 TiN 相的衍射强度则比 CAN 试样明显高, 表明 CAN 试样表层以 TiN 相为主, 且以(111)晶面择优取向, 而 CPN 试样表层 TiN 相和 Ti_2N 相较为接近, 此归于 CAN 试样氮化过程中较高浓度的离子(Ar^+ , N^+)轰击有利于 TiN 相的形成.

2.3 氮化机制分析

人们已对传统离子氮化做了较多的研究,并有了较为深入的认识^[15~17],主要机制归于工作介质电离生成活性粒子($Ar \rightarrow Ar^{\dagger} + e, N_2 \rightarrow N^{\dagger} + e, N_2 \rightarrow N$ 等)轰击试件表面,产生晶体缺陷或空位,促进氮原子在金属基材中的扩散.

图 6 所示为 CAN 渗氮工艺中离子传递示意图. Ti6Al4V 钛合金表面阴极辅助离子氮化过程中,辅助阴极 TiNi 合金靶与放置 Ti6Al4V 钛合金试样的平台形成空心阴极辉光放电,两阴极(试样和辅助阴极)间处于非平衡电位,其各自负电位的排斥作用使得电子很难与两阴极表面接触碰撞,因此电子的损失较低,大多数电子在两阴极间往复振荡运动,对工作介质的电离作用显著增强,故 CAN 过程中工作介质的离化率比 CPN 明显高,在电场加速下能够获得更高的能量,高能离子碰撞氮原子使后者活性提高,进而提高钛合金表面渗氮效率. 此外,带正电荷的离子

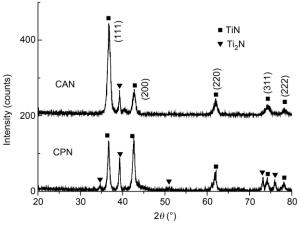


图 5 CAN 与 CPN 试样的 XRD 结果

(Ar⁺和 N⁺)倾向于向电位更低的辅助阴极 TiNi 板运动,由此有效抑制了钛合金试样表面的离子轰击效应,从而有效改善了氮化试样的完整性,使其表面粗糙度明显降低. EDS 分析表明, CAN 氮化试样表面没有明显的 Ni 元素存在, TiNi 辅助靶材表面呈淡黄色,说明 CAN 过程中 TiNi 辅助靶材表面生成了溅射率较低的氮化物层,溅射率显著降低,即发生了"辅助靶中毒"现象,辅助靶主要起到增加工作气体的电离效应,而自身材料基本向钛合金试样表面转移速率较低,因此, CAN 工艺过程与 Xu-tech 表面合金技术的物质转移沉积扩散机制是不同的^[18]. CAN 过程中阴极电流(试样平台电流为 3.0 A,辅助阴极电流为 2.3 A)比 CPN 过程中的阴极电流(1.6 A)明显提高,即Ti6Al4V 合金试样表面能够获得较高浓度的氮离子和活性高的氮原子,从而增强了氮化过程.

2.4 摩擦学特性

图 7 所示为 Ti6Al4V 钛合金基材、CPN 处理试样、CAN 处理试样的磨损率测试结果,图 8 给出摩擦

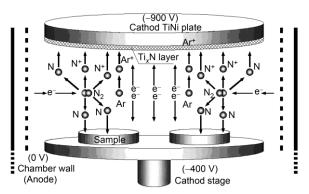


图 6 CAN 渗氮工艺的离子传递示意图

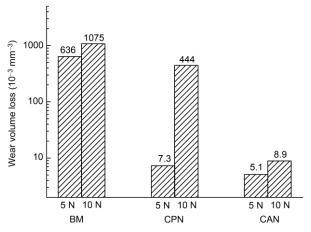


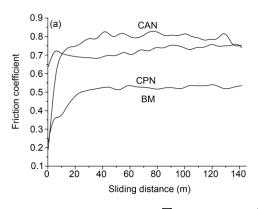
图 7 CAN, CPN 及基材试样的磨损体积

因数随摩擦行程的变化规律,图 9 所示为各表面状态 试样磨损形态特征.

可以看到, Ti6Al4V 钛合金基材试样与硬度高的 Si₃N₄ 陶瓷球对磨时, 以磨粒磨损为主要失效机制,接触载荷由 5 N 增大到 10 N 后,摩擦因数稍有降低,但磨损速率显著增大,磨粒磨损更为严重,同时伴随有一定的黏着磨损现象(图 9(e), (f)).

常规直流二极离子氮化(CPN)显著改善了 Ti6Al4V 钛合金表面的耐磨性能,在接触载荷为 5 N 时, CPN 试样摩擦因数明显高于 Ti6Al4V 钛合金基材,但磨损速率降低 2 个数量级,磨损机制为轻微的磨粒

磨损为主(图 9(a)). 在接触载荷为 10 N时, CPN试样摩擦因数初期明显高于 Ti6Al4V 钛合金基材, 但后期与钛合金基材接近, 磨损速率仍明显降低钛合金基



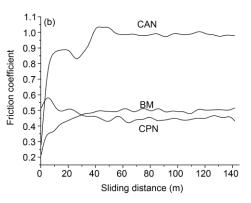


图 8 CAN, CPN 及基材试样的摩擦因数

(a) 5 N; (b) 10 N

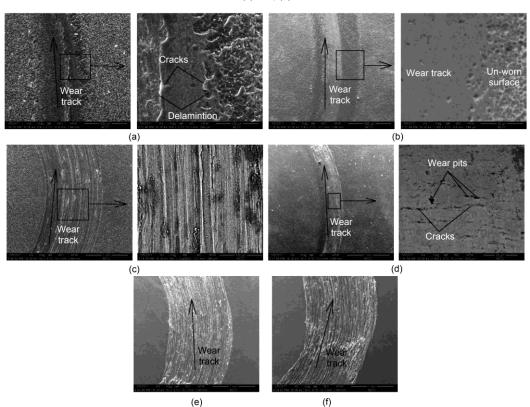


图 9 CPN, CAN 及基材 Ti6Al4V 合金的磨痕 SEM 形貌

(a) CPN 5 N; (b) CAN 5 N; (c) CPN 10 N; (d) CAN 10 N; (e) Ti6Al4V 5 N; (f) Ti6Al4V 10 N

材,磨损机制为明显的磨粒磨损(图 9(a), (c)),此归于高载荷下经一定行程的磨损,氮化层表面的氮化物被消耗,进入固溶 N 的相区,表面硬度降低,承载能力减弱,故磨粒磨损凸显,摩擦因数与钛合金基材接近.

阴极辅助离子氮化(CAN)显著提高了 Ti6Al4V 钛合金表面的耐磨性能,无论接触载荷为 5 N 还是 10 N 磨损速率均降低约 2 个数量级,接触载荷增大使 CAN 试样的摩擦因数有所增加.在接触载荷为 5 N 时, CAN 试样的磨损形态特征为轻微的抛光,无明显磨粒磨损、黏着磨损和疲劳磨损迹象(图 9(b)).在接触载荷为 10 N 时, CAN 试样的磨损形态特征表现为抛光和疲劳开裂,即此时疲劳磨损为主要磨损机制(图 9(a),(d)),此归于 CAN 试样表面氮化层层深大,硬度高,表面完整性好,承载能力和抗磨粒磨损能力均比 CPN 试样优,故其耐磨性能明显比 CPN 试样好.然而,由于 CAN 试样表面氮化层硬度高,韧性则较

低,故在高接触载荷的球盘磨损过程中,接触载荷的循环作用导致 CAN 试样表面氮化层出现疲劳开裂现象(图 9(c)).

4 结论

- 1)根据双层辉光放电现象提出了一种阴极辅助辉光离子氮化工艺(CAN)技术,利用 CAN 技术制备的 Ti6Al4V 钛合金表面氮化层粗糙度比传统直流二极离子氮化(CPN)层粗糙度降低近 1 个数量级,表层TiN 相所占比例比 Ti₂N 相明显多,氮化层层深和硬度比 CPN 制备的氮化层大,此归于 CAN 过程中试样表面能够获得更多的活性高的氮原子.
- 2) CAN 技术和 CPN 技术制备的氮化层均能显著 提高 Ti6Al4V 合金表面的耐磨性能, 但是 CAN 技术 所获氮化层的耐磨性能更优, 即使在高接触载荷作 用下, 也能表现出优异的耐磨性能.

参考文献。

- 1 Mishra S C, Nayak B B, Mohanty B C, et al. Surface nitriding of titanium in arc plasma. J Mater Proc Technol, 2003, 132: 143
- 2 Man H C, Cui Z D, Yang X J. Characterization of the laser gas nitrided surface of NiTi shape memory alloy. Appl Surf Sci, 2002, 199: 388
- Banfield S, Avelar-Batista W J C, Cassar G, et al. An investigation into the effect of Triode Plasma Oxidation (TPO) on the tribological properties of Ti6Al4V. Surf Coat Technol, 2011, 206: 1955
- 4 Bekir S. Y, Ahmet Z S, Ahmed Z A, et al. Plasma nitriding of Ti6Al4V alloy to improve some tribological properties. Surf Coat Technol, 1996, 80: 287
- 5 Nishimoto A, Nagatsuka K, Narita R, et al. Effect of the distance between screen and sample on active screen plasma nitriding properties. Surf Coat Technol, 2010, 205: 365
- 6 Michel H, Czerwiec T, Gantois M, et al. Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding. Surf Coat Technol, 1995, 72: 103
- Meletis E I, Cooper C V, Marchev K. The use of intensified plasma-assisted processing to enhance the surface properties of titanium. Surf Coat Technol, 1999, 113: 201
- 8 Petrov G M, Zhechev D. Electron energy distribution function and electron characteristics of conventional and micro hollow cathode discharges. Phys Plasmas, 2002, 9: 1815
- 9 Alves C, Guerra Neto C L B, Morais G H S, et al. Nitriding of titanium disks and industrial dental implants using hollow cathode discharge. Surf Coat Technol, 2005, 194: 196
- 10 Singh G P, Alphonsa J, Barhai P K, et al. Effect of surface roughness on the properties of the layer formed on AISI 304 stainless steel after plasma nitriding. Surf Coat Technol, 2006, 200: 5807
- 11 Xu Z. US Patent 4520268, 4731539, UK Patent 2150602, Austria Patent 580734, Canada Patent 1212486, Sweden Patent 8500364-8
- 12 Zhan K, Qu J Z, Chen Z Y, et al. Influence of plasma nitriding technics parameter on the substrate of TC4 modified layer thickness. Part: A Phys Test, 2008, 44: 5
- 13 Waite M M, Ismat S S. Target poisoning during reactive sputtering of silicon with oxygen and nitrogen. Mater Sci Eng, 2007, 140: 64
- 14 Combadiere L, Machet J. Study and control of both target-poisoning mechanisms and reactive phenomenon in reactive planar magnetron cathodic sputtering of TiN, Surf Coat Technol, 1996, 52: 145
- Zhecheva A, Sha W, Malinov S, et al. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. Surf Coat Technol, 2005, 200: 2912
- Adjacttor A A, Ma E, Meletis E I. On the mechanism of intensified plasma-assisted processing. Surf Coat Technol, 1997, 89: 197
- 17 Liipfert E, Riffelmann K J, Price H. Experimental analysis of overall thermal properties of parabolic trough receivers. J Sol Energ-T ASME, 2008, 130: 021007
- 18 Xu Z, Liu X, Zhang P, et al. Double glow plasma surface alloying and plasma nitriding. Surf Coat Technol, 2007, 201: 4822