

纯钛表面辉光放电 W-Mo 共渗层的 显微结构及力学性能^{*}

赵 云, 陈 飞, 周 海

(北京石油化工学院 材料科学与工程学院, 北京 102617)

摘 要: 利用空心阴极等离子放电表面合金化技术, 在低于纯钛相变温度(882 ℃)下, 在纯 Ti 表面进行 W-Mo 二元共渗。利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)分析了合金渗层的显微结构及物相组成, 利用 HMV-1T 型显微硬度计测试了试样的表面和截面硬度, 并用静拉伸试验分析了 W-Mo 共渗前后试样的力学性能。结果表明, 纯 Ti 在经过辉光放电 W-Mo 共渗处理后, 在其表面形成了厚度为 15 μm 的 W-Mo 合金层, 合金渗层致密, 无显微裂纹, 并与基体结合良好。处理后的试样中最大的抗拉强度为 546 MPa, 比原始试样提升了 49%, 表面最大的显微硬度为 1 196 HV_{0.1}, 较原始试样增加了 6.85 倍。纯 Ti 经过 W-Mo 二元共渗后, 其表面硬度增加, 抗拉强度增加, 表面的力学性能得到改善。

关键词: 工业纯钛; 空心阴极; 等离子体辉光放电; W-Mo 共渗层; 显微结构; 力学性能

中图分类号: TG174.445; TG115.52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)01-0056-06

Microstructure and Mechanical Properties of W-Mo Co-penetrated Layer on Surface of Pure Titanium by Glow Discharge

ZHAO Yun, CHEN Fei, ZHOU Hai

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617)

Abstract: Under the temperature(882 ℃) of pure titanium phase change, the W-Mo penetrated layer is formed by hollow cathode discharge plasma surface alloying technology. The microstructure and phase composition of the penetrated layer is analyzed by using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The surface and cross section microhardness is tested by using microhardness meter of HMV-1T. The mechanical properties of W-Mo co-penetrated samples are analyzed by tensile experiment. The results show that the W-Mo co-penetrated layer with a thickness of 15 μm is formed on pure titanium after glow plasma discharge. The layer is tight, has no microcrack, and is combined well with the substrate. The maximum tensile strength is 546 MPa between the processed samples which is promoted by 49% than that of the original sample. The surface's largest microhardness is 1 196 HV_{0.1} which increases 6.85 times than that of the original sample. The surface hardness, tensile strength and the mechanical properties are improved after processing on the pure titanium.

Key words: commercial pure titanium; hollow cathode; plasma glow discharge; W-Mo co-penetrated layer; microstructure; mechanical properties

0 引 言

钛是 20 世纪 50 年代发展起来的一种重要的结构金属, 由于其具有密度小、比强度高、耐腐蚀性

好等优点, 在航空航天工业中有着广泛的应用前景^[1-2]。但钛的硬度低、摩擦因数大、耐磨性较差, 容易发生严重的粘着磨损, 极大地影响了

收稿日期: 2013-09-23; **修回日期:** 2013-11-12; **基金项目:** * 北京石油化工学院优秀学科带头人培育计划(BIPT-BPOAL-2013)

作者简介: 赵云(1986—), 男(汉), 河北唐山人, 硕士生; **研究方向:** 应用摩擦学与表面工程技术

网络出版日期: 2013-12-20 07:26; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131220.0726.009.html>

引文格式: 赵云, 陈飞, 周海. 纯钛表面辉光放电 W-Mo 共渗层的显微结构及力学性能 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(1): 56-61.

钛结构的安全性和可靠性,阻碍了其进一步应用。而表面合金化是提高其硬度和耐磨性能的有效途径。

表面合金化技术主要有固体渗金属、离子注入、电子束表面合金化、激光表面合金化、离子氮化、离子渗金属等^[3-6]。辉光放电渗金属是近年发展起来的一项合金化技术,是在离子渗氮技术基础上发展起来的等离子表面冶金技术,具有渗速快、无污染、节约能源等优点^[7-9]。张平则等^[10]采用辉光离子渗金属技术,在工业纯钛和 Ti6Al4V 表面制备出 Ti-Mo 合金层,合金成分与硬度呈梯度分布,与基体结合牢固。李争显等^[11]在纯钛表面辉光离子无氢渗碳,不仅提高了钛表面硬度,同时降低了摩擦因数,耐磨性能大幅度提高。

文中利用针状空心阴极辉光放电渗金属对钛进行表面改性,以提高其表面的硬度和耐磨性,减少粘着摩擦磨损,同时通过控制工艺参数来改善基体的静态拉伸力学性能,从而提高钛结构的安全性和可靠性,拓宽其应用领域。

1 试 验

1.1 试验材料

钛是一种同素异构体,它的熔点为 1 670 ℃,当温度在 882 ℃ 以下时,晶格结构为密排六方结构,此时称为 α 钛;在 882 ℃ 以上时,晶格结构为体心立方结构,此时称为 β 钛。试验中所用到的待渗工件为工业纯钛,牌号为 TA1,其物理性能和化学成分如表 1、表 2^[12] 所示。

表 1 工业纯钛 TA1 的物理性能参数
Table 1 Physical parameters of the commercial pure titanium

Density/ (g · cm ⁻³)	Melting point/℃	Tensile strength/MPa	Extensibility/ %	Reduction of area/%	Elasticity modulus/MPa	Brinell hardness/HB	Thermal conductivity/ (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)
4.5	1 668	300-600	20-30	45	1.078×10 ⁵	195	15.24

表 2 工业纯钛 TA1 的化学成分 (质量分数/%)
Table 2 Chemical composition of the commercial pure titanium (w/%)

Element	Ti	Al	Mn	Fe	C	N	H
Content	97.478-98.778	0.7-2.0	0.30	0.08	0.08	0.05	0.012

1.2 试验设备及工艺参数

图 1 为针状空心阴极等离子辉光放电表面合金化的设备示意图。

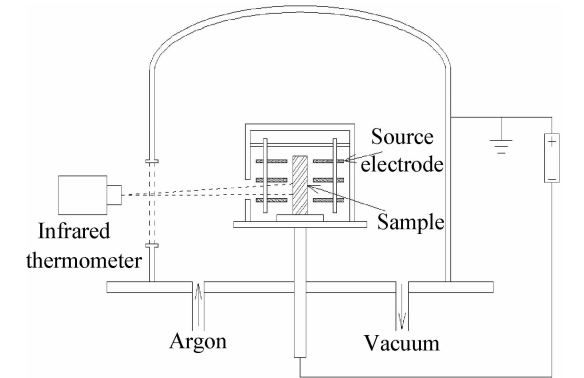


图 1 针状空心阴极等离子表面合金化设备示意图
Fig. 1 Schematic of needle hollow cathode plasma surface alloying

表 3 是各个试样对应的处理工艺参数,空心阴极等离子辉光放电渗金属处理时间在 3~5 h,处理温度在 650~750 ℃,工作电压控制为 500~750 V,电流为 0.5~1.5 A。工作气体氩气的流量为 100 mL/min,气压为 40 Pa。

表 3 各试样的处理工艺参数
Table 3 Process parameters of each sample

No.	Time/ h	Temperature/ ℃	Voltage/ V	Current/ A	Duty cycle/ %
1					
2	3	650	514-693	0.5	30.0
3	3	700	535-642	0.8	29.9
4	3	750	563-731	1.2	29.3
5	4	700	537-659	0.8	29.9
6	5	700	518-648	0.7	29.4

1.3 表征与分析

采用 SSX-550 型扫描电子显微镜分析纯钛经辉光放电 W-Mo 共渗处理后表面、截面及拉伸试样断口的显微结构;采用 D8 FOCUS X 射线衍射仪分析 W-Mo 共渗层的相组成;采用 CMT5504 电子万能试验机分析纯钛试样 W-Mo 共渗前后的静态力学拉伸性能;采用 HMV-1T 显微硬度计分析纯钛试样 W-Mo 共渗前后的显微硬度。

2 结果与讨论

2.1 W-Mo 共渗层的相组成和显微组织

制备出的 W-Mo 共渗层如图 2 所示,表面呈银灰色,有金属光泽。图 3 为 2、3 和 4 号试样 W-Mo 共渗层的 XRD 图谱。对图谱的标定结果发现,经过表面改性后试样的主要衍射峰对应的物相结构为单质 Mo、W 及金属间化合物 MoTi 和固溶体 Ti_xW_{1-x} ,这说明工业纯钛经过空心阴极等离子辉光放电 W-Mo 共渗处理后,其合金层相结构由 Mo、W、MoTi 和 Ti_xW_{1-x} 构成,既有单质也有固溶体和金属间化合物。这些是 W-Mo 合金渗层显微硬度有效提高的原因所在。

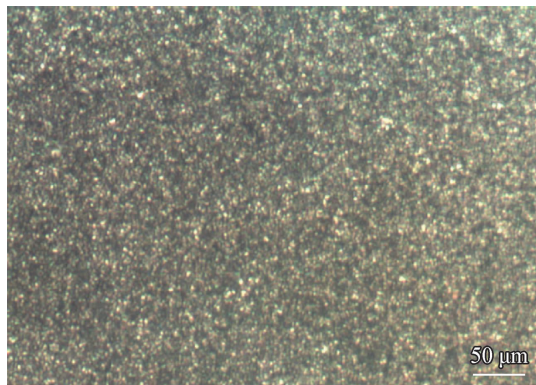


图 2 试样 4 号的金相显微组织

Fig. 2 Metallographic morphology of No. 4

MoTi、 Ti_xW_{1-x} 、Mo 和 W 4 种物质的衍射峰相互叠加,且衍射晶面相同,这与 4 种物质的空间群相同和晶格常数相近有关。通过衍射峰相对强度的变化可以定性判断各物相含量的变化。图 3 表明,当处理时间不变时,MoTi、 Ti_xW_{1-x} 、Mo 和 W 衍射峰的强度随着处理温度的升高而增大,而 Ti 的衍射峰的强度越来越低,这说明 MoTi、 Ti_xW_{1-x} 、Mo、W 的含量在增加,这是因为

随着处理温度的升高,W、Mo 元素的扩散运动加剧,在相同的时间内 W、Mo 元素渗入量增多。

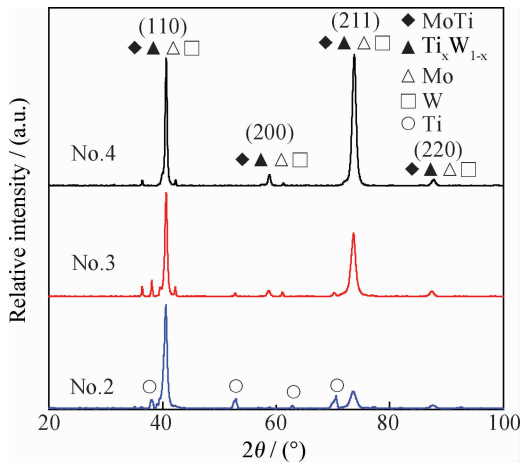


图 3 不同温度下的 W-Mo 共渗层 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the W-Mo co-penetrated layer under different temperatures

图 4 是 4 号试样的截面形貌,其 W-Mo 合金渗层厚度为 $15.30 \mu\text{m}$ 。由于该试样的处理温度为 750°C ,低于工业纯钛 α 相到 β 相的相转变温度 882°C ,所以基体并没有发生相变,依然保持 α 相结构。

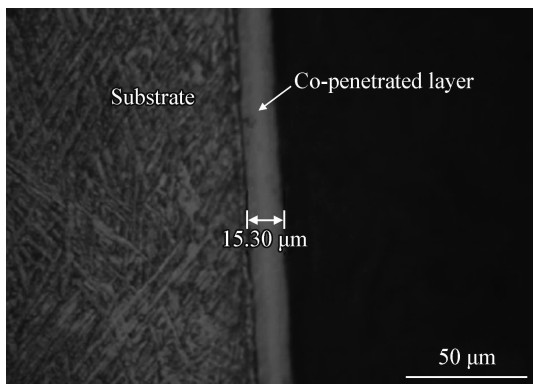
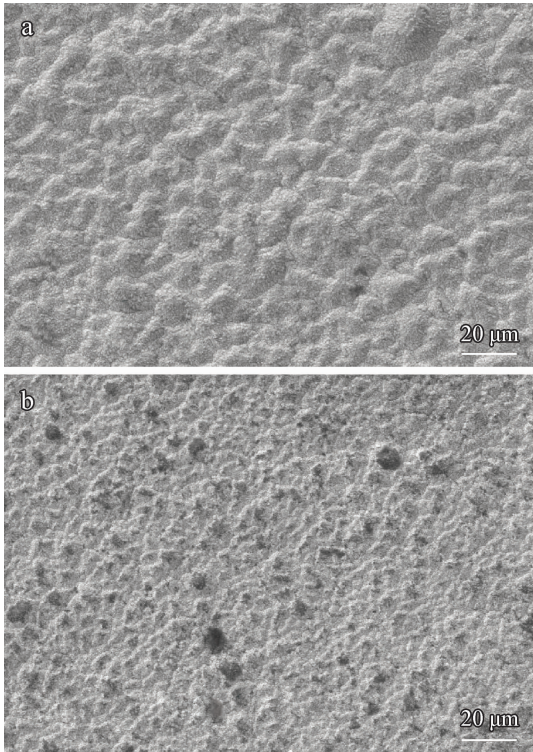


图 4 试样 4 号的截面形貌

Fig. 4 Cross section morphology of No. 4

图 5 为 5 号和 6 号试样的表面形貌。由图 5 可以看出,试样由于在等离子辉光放电处理的条件下受到了大量 Ar^+ 的轰击,对处理后的试样表面粗糙度有一定的影响。此外沉积在表面的 W-Mo 合金颗粒大小及分布比较均匀,致密性较好,并没有显微裂纹的产生,并且在相同的处理温度下,随着处理时间的延长,渗层更加致密光滑,这充分说明 W-Mo 合金渗层与工业纯钛基体有效地结合在一起。



(a) No. 5 (b) No. 6

图 5 不同时间下的 W-Mo 共渗层表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of the W-Mo co-penetrated layer under different time

2.2 工业纯钛渗 W-Mo 后的力学性能

2.2.1 静态力学拉伸性能

通过拉伸试验分析 W-Mo 共渗处理后对基体抗拉强度、断面收缩率、延伸率等的影响。结果表明,原始试样工业纯钛 TA1 的抗拉强度为 366 MPa,而工业纯钛 TA1 经过等离子辉光放电 W-Mo 共渗处理后,抗拉强度具有不同程度的提高。如表 5 中 2、3 和 4 号试样所示,当处理时间一定时,随着处理温度的升高,试样的抗拉强度

值随着提高,这是因为随着处理温度的升高,W-Mo 合金渗层厚度增加,表面改性效果增强,力学性能提高。此外,由表 5 中的 3、5 和 6 号试样可看出,当处理温度一定时,随着处理时间的延长,试样的抗拉强度值也随着提高。其中处理过的样品中抗拉强度最高值为 4 号试样的 546 MPa,最低值为 2 号试样的 381 MPa,但均高于原始试样的抗拉强度 366 MPa。此外,静态力学拉伸试样的处理温度范围是 650~750 ℃,温度低于工业纯钛的相转变温度 882 ℃,因此部分试样基体的力学性能得到了保持,例如 2、3 和 5 号试样的伸长率和断面收缩率与原始试样基本持平。而 4 号和 6 号试样虽然其抗拉强度分别为 546.49 MPa 和 420.47 MPa,较原始试样分别增长了 49.08% 和 14.70%,但其伸长率分别为 15% 和 19.20%,较之原始试样的伸长率 45.70% 分别下降了 67.18% 和 57.99%,这是因为经过在设定的工艺参数下处理之后,试样的晶粒尺寸有所增大,导致其塑性韧性有所下降。

图 6 为 1 号和 4 号试样的拉伸曲线图。表 4 和表 5 分别为各拉伸试样的尺寸和力学性能参数。

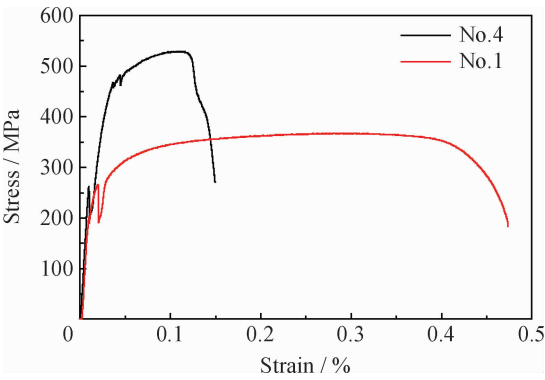


图 6 试样 1 号和 4 号的拉伸曲线

Fig. 6 Tensile curves of No. 1 and No. 4

表 4 拉伸试样的表面尺寸

Table 4 Surface sizes of the tensile samples

No.	Original length/ mm	After fracture length/ mm	Thickness/ mm	Width/ mm	Original cross area/ mm ²	After fracture area/ mm ²
1	18.00	26.55	3.02	3.15	9.51	4.76
2	18.00	26.10	3.04	3.13	9.52	5.02
3	18.00	25.56	3.02	3.16	9.54	5.10
4	18.00	20.70	3.01	3.14	9.45	5.44
5	18.00	26.46	3.02	3.16	9.54	4.99
6	18.00	21.46	3.06	3.15	9.64	5.14

表 5 各试样的力学性能参数
Table 5 Mechanical parameters of each sample

No.	Maximum force/kN	Tensile strength/MPa	Elasticity modulus/MPa	Yield strength/MPa	Lower yield strength/MPa	Extensibility/%	Reduction of area/%
1	3.49	366.57	20 347.68	202.64	182.34	47.50	49.95
2	3.74	381.58	22 702.75	204.57	186.14	45.00	47.32
3	3.66	384.73	24 249.16	238.97	222.73	42.00	46.54
4	5.02	546.49	31 803.91	262.47	199.65	15.00	42.40
5	3.63	393.14	24 644.87	280.16	204.99	47.00	47.20
6	4.00	420.47	31 062.73	314.97	261.27	19.20	46.70

图 7 为 4 号试样的拉伸断口形貌。试样断裂前发生了大量的塑性变形,且断口呈灰色无光泽的纤维状,断口类型为韧性断口。由图 7 所示,断口上分布着许多大小和形状不同的韧窝,此断裂为韧性断裂中的微孔聚集型断裂。

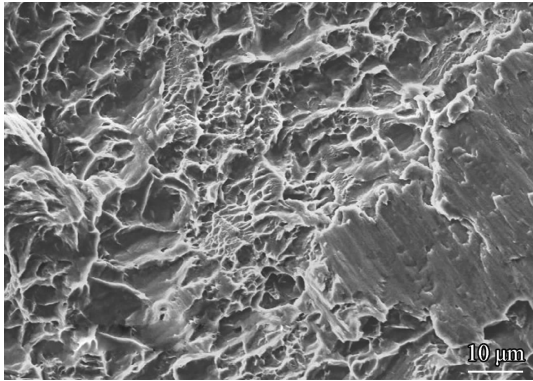


图 7 试样 4 号的拉伸断口形貌
Fig. 7 Tensile fracture morphology of No. 4

2.2.2 试样的表面与截面硬度

图 8 所示为各试样的表面显微硬度,结果表明,原始试样的显微硬度为 174 HV_{0.1},而处理后的试样最小显微硬度为 2 号试样的 447 HV_{0.1},最大显微硬度为 4 号试样的 1 196 HV_{0.1},较原始试样分别增加了 2.5 倍和 6.8 倍。由图 8 可知,随着处理温度 and 时间的升高,试样表面的显微硬度逐渐提高。这是因为随着处理温度的升高,W、Mo 原子的扩散速率加快,且在相同的处理温度下,随着时间的延长,W-Mo 合金渗层的厚度增加,导致表面硬度提高。

图 9 为 5 号试样的截面硬度检测结果。由图可知,在试样距表面距离分别为 5、45、85、125 和 165 μm 处,其显微硬度分别为 752、536、396、295 和 176 HV_{0.1},随着测试部位离表面距离越远,硬

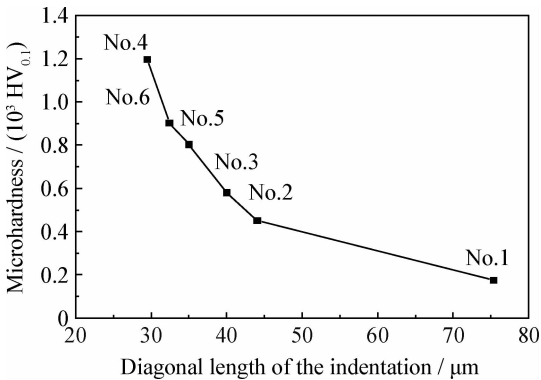


图 8 试样的显微硬度
Fig. 8 Microhardness of the samples

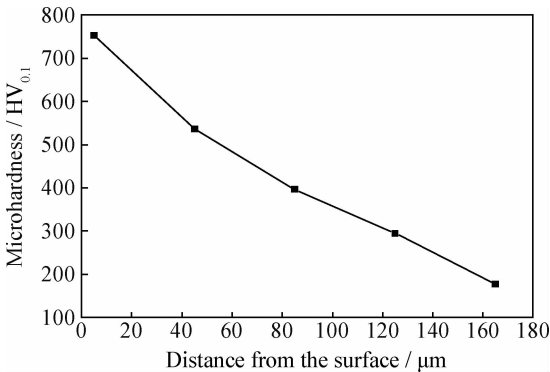


图 9 试样 5 号的截面显微硬度
Fig. 9 Cross section microhardness of No. 5

度值越小。这说明表面 W-Mo 合金渗层的硬度远大于工业纯钛基体的硬度,通过等离子辉光放电渗金属制备的 W-Mo 合金渗层能够显著提高基体的硬度。

图 10 为显微硬度压痕截面,由压痕截面可以看出,从 W-Mo 合金渗层到基体的显微硬度压痕逐渐增大,这表明从 W-Mo 合金渗层到工业纯钛的基体其硬度值逐渐降低。



图 10 试样 5 号的压痕截面形貌

Fig. 10 Cross section morphology of No. 5

3 结 论

(1) 利用空心阴极等离子辉光放电技术,以针状钨钼合金为源极,在工业纯钛表面形成了厚度为 $15.30\ \mu\text{m}$ 的 W-Mo 合金渗层,试样表面的物相结构由原来的 $\alpha\text{-Ti}$ 变为 Mo、W、MoTi 和 $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}$,渗层致密光滑,没有显微裂纹。

(2) 通过空心阴极等离子辉光放电处理后的试样,其最大抗拉强度达到 546 MPa,提升了 49%,但延伸率下降 67%,拉伸断口为韧性断口,由断口的微观分析可知为微孔聚集型断裂。

(3) 处理后试样最大显微硬度为 $1\ 196\ \text{HV}_{0.1}$,较原始试样增加了 6.85 倍,随着处理温度 and 时间的增加,试样表面渗层的显微硬度逐渐提高,且渗层的硬度远大于基体。

参考文献

- [1] Leyens C, Peters M. Titanium and Titanium Alloy [M]. Translated by Chen Zhenhua. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [2] 周廉,赵永庆,王向东,等. 中国钛合金材料及应用发展战略研究 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [3] Brown I G. Recent advances in surface processing with metal plasma and ion beams [J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 112(1/2/3): 271-277.
- [4] Petrov P. Electron beam surface remelting and alloying of aluminium alloys [J]. Vacuum, 1997, 48(1): 49-50.
- [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] Xu Z, Gao Y. Plasma surface metallurgy technology [J]. Journal of Advanced Materials, 2002, 34(3): 32-38.
- [7] 高原,徐重. 双层辉光离子渗金属技术的效果及应用 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(4): 1-7.
- [8] 陈飞,周海,潘俊德. 钛合金表面辉光等离子渗钼的研究 [J]. 材料热处理学报, 2009, 30(4): 156-159.
- [9] 陈飞,赫单,陈家庆,等. 20CrNiMo 表面针状空心阴极辉光放电制备 TiN 研究 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(1): 49-55.
- [10] 张平则,徐重,张高会,等. 纯 Ti 及 Ti-6Al-4V 双层辉光离子渗 Mo [J]. 南京航空航天大学学报, 2005, 37(5): 582-586.
- [11] 李争显,杜继红,周慧,等. 钛表面辉光等离子无氢渗碳的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(11): 1174-7.
- [12] 张喜燕,赵永庆,白晨光. 钛合金及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

作者地址: 北京市大兴区黄村清源北路 19 号 102617
北京石油化工学院材料科学与工程学院
Tel: (010) 8129 2097
E-mail: chenfei@bipt.edu.cn

(责任编辑:常青)