

电压和占空比对 TC4 合金表面碳氮共渗层组织与性能影响*

申仕达¹, 谢发勤¹, 胡宗纯¹, 吴向清¹, 李 荣²

(1. 西北工业大学 航空学院, 西安 710072; 2. 西部金属材料股份有限公司, 西安 710065)

摘 要: 在尿素、硝酸铵和蒸馏水组成的电解液体系中, 利用液相等离子体电解渗技术在 TC4 钛合金表面制备碳/氮共渗层, 采用 SEM、XRD 和摩擦磨损试验分析渗层的表面形貌、相结构和磨损性能。试验结果表明: 等离子碳氮共渗层主要由 TiCN 相、TiO 相和 Ti 相组成, 工作电压和占空比的提高可以显著增加渗层厚度及硬度, 降低渗层的平均磨损率。

关键词: TiCN; 耐磨性; 碳氮共渗

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)01-0052-04

The Effect of Voltage and Duty Cycle on the Micro-structure and Performance of Plasma Carbonitriding Layer on the Surface of TC4 Alloy

SHEN Shi-da¹, XIE Fa-qin¹, HU Zong-chun¹, WU Xiang-qing¹, LI Rong²

(1. School of aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072; 2. Western Metal Materials CO. LTD, Xi'an 710065)

Abstract: The film was made on TC4 alloy surface by plasma carbonitriding technique in electrolyte composed of ammonium nitrate, urea and distilled water. The influence of electric voltage and duty cycle on the film's hardness, thickness, phase composition, micro-structure and wear resistance was studied. The result showed that the film was composed of TiCN phase, TiO phase and Ti phase; the fabricated film's hardness and thickness were improved and the average abrasion rate was reduced along with the increase of electric voltage and duty cycle.

Key words: TiCN; wear resistance; carbonitriding

0 引 言

液相等离子电解碳氮共渗技术 (PEC/N) 属于等离子电解沉积的范畴, 目前已用于铸铁、碳钢、不锈钢等材料, 可明显提高这些材料的硬度和耐磨性^[1-4]。由于钛合金比强度高、耐腐蚀性强和高温力学性能稳定等一系列优点, 在航空航天工业中被广泛的应用。但钛合金存在着硬度不够高、耐磨性较差的缺点。通过气体渗氮、离子渗氮等可以将其表面硬度提高到 2~4 倍, 且可以明显改善钛合金的耐磨性, 但共渗时间太长, 需要 1~3 h, 试样容易变形, 生产效率低, 且反应需要在真空条件下进行。文中采用液相等离子体电解共渗技术在 TC4 合金表面制备等离子体电解碳氮共渗层, 重点研究电压

和占空比对钛合金等离子体电解氮碳共渗层的组织与性能影响并探讨其机理。

1 试验条件

1.1 材料和设备

基体材料为 TC4 合金, 尺寸为 20 mm × 15 mm × 1 mm。试验设备由 MAO-20C 型微弧氧化电源和自行设计的液相等离子电解碳氮共渗装置组成, 共渗装置包括专用交流脉冲电源、电解槽、制冷控温系统等 3 部分。工作时试样作为阴极, 石墨作为阳极, 如图 1 所示。

1.2 电解液体系

电解液体系由 3 部分组成: 有机化合物、易溶性盐和水^[5]。试验中, 有机化合物为 CO(NH₂)₂, 作用是提供碳氮原子, 而易溶盐 NH₄NO₃ 一方面参与化学反应, 提供氮原子; 另一方面增加电解液的导

收稿日期: 2010-10-28; 修回日期: 2010-12-31

基金项目: *陕西省科技计划项目 (2006KG03)

作者简介: 申仕达(1985—), 男(汉), 湖南邵阳人, 硕士生。

电性,以便形成稳定的放电电弧。其余工艺参数:脉冲电压:250~280 V,占空比:40%~60%,频率:600 Hz,处理时间:20 min。

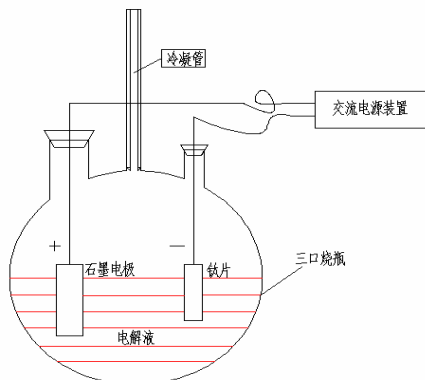


图1 液相等离子碳氮共渗装置示意图

Fig.1 Schematic of PEC/N instrument

1.3 渗层性能评价

利用荷兰帕纳科 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪对渗层进行相组成分析;用 Tescan VEJATS5136XM 型扫描电子显微镜观察渗层表面形貌;用 HV-1000 型显微硬度计,测量渗层的硬度,加载载荷为 25 g,加载时间为 20 s;使用 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机进行渗层的耐磨性试验。试验参数:电机频率为 4 Hz,载荷为 1 130 g,对磨球为 ZrO_2 ,时间为 60 min。利用失重法计算磨损:平均磨损率=(磨损前重量-磨损后重量)(g)/磨损时间(s)。

2 结果与分析

2.1 渗层厚度

图2为占空比60%,频率600 Hz时不同电压与

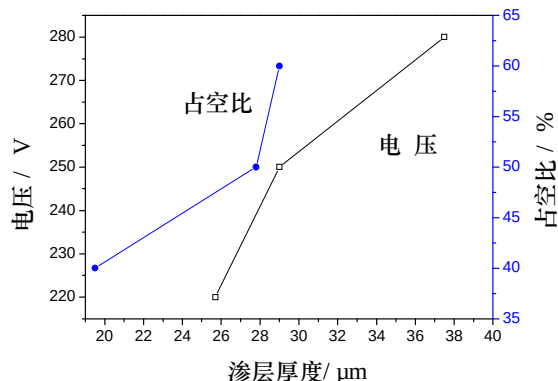


图2 不同电压及占空比下渗层的厚度

Fig.2 Film thickness under different electric voltage and duty cycle

渗层厚度的变化规律,以及在电压为250 V、频率为600 Hz条件下,不同占空比与渗层厚度的变化规律。由图2可知,随着电压、占空比的升高,共渗层的厚度增加,主要原因是提高工作电压和占空比,会使试样表面温度升高,碳氮浓度梯度和扩散系数增大,从而提高了共渗层的厚度。

2.2 渗层的组成

图3和图4是试样经等离子碳氮共渗处理后的X射线衍射谱,从XRD分析结果可见,共渗层主要由TiCN相、TiO相和 α -Ti相组成,其中前两相主强线和次强线非常接近。 α -Ti相主要来源于基体。从图3可以看出,经相同占空比处理的试样,随着放电电压的升高,Ti峰强度明显变小;从图4可以看出,经相同电压处理的试样,随着占空比的增加,Ti峰强度也是明显变小。这均表明随着放电电压和放电时间的增加,形成渗层的厚度也增加。同时,阴极

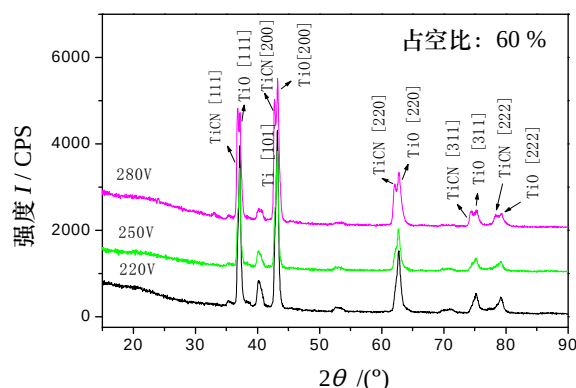


图3 相同占空比不同电压下试样的X衍射谱

Fig.3 XRD spectra for samples prepared under same duty cycle and different electric voltage

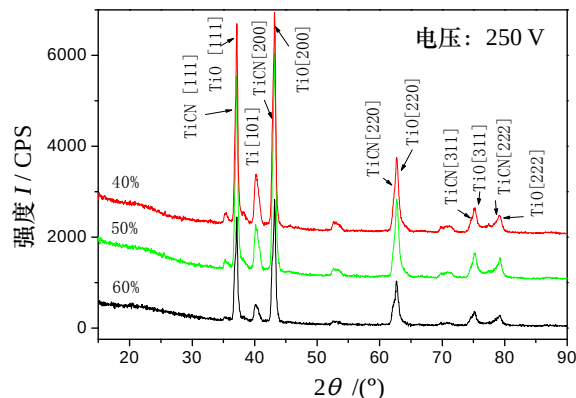


图4 相同电压不同占空比下试样的X衍射谱

Fig.4 XRD spectra for samples prepared under same electric voltage and different duty cycle

试样表面温度升高, 表面的活性原子浓度增加, 导致共渗层的厚度和C、N、O元素的含量增加; 另外, 电解液温度升高, 也容易形成高浓度的C、N、O浓度梯度, 从而大幅度地提高材料内C、N、O原子的扩散迁移速度, 强化C、N、O原子在局部高温高压、高浓度的作用下沿晶内扩散, 因此TiCN峰和TiO峰的强度提高, Ti峰的强度减小。

2.3 渗层的硬度

图5为相同占空比不同电压条件下渗层的硬度变化规律, 可以看出, 随着电压的升高, 共渗层厚度增加, 硬度值明显提高, 同时硬度值随着距表面的距离加大而降低。距试样表面距离相同时, 电压越高, 硬度越大。

图6为相同电压不同占空比条件下渗层的硬度变化规律, 可以看出, 随着占空比的提高, 共渗层厚度明显增加, 硬度值也相应提高, 硬度值也随着距试样表面的距离增加而降低。距表面距离相同时, 占空比越大, 硬度越高。提高电压和增加占空比使渗层硬度值明显提升的主要原因在于等

离子碳氮共渗处理受扩散过程控制, 延长碳氮处理时间和提高工作电压, 都会使C、N粒子扩散作用加强, 因此共渗层表面硬度有了明显的提高。

2.4 渗层的耐磨性

图7和图8为不同电压和占空比条件下, 渗层的平均磨损率。图7和图8表明, 随着电压的升高, 试样的失重率明显减少, 220 V时为 1.18×10^{-3} mg/s, 280 V时为 7.9×10^{-5} mg/s; 随着占空比的提升, 试样的失重率也明显降低。不同电压和占空比条件下, 渗层的摩擦因数变化情况分别见图9和图10。摩擦试验初始阶段, 各电压下的渗层摩擦因数均低于基体摩擦因数(图9), 280 V电压时, 渗层摩擦因数始终保持在0.1左右, 当电压降低至250 V及220 V时, 摩擦因数急剧增加, 直到接近基体的摩擦因数, 表明渗层出现磨穿现象, 随着电压的降低, 渗层的硬度减小, 低电压下制备的渗层的耐磨性要差于高压下制备的渗层的耐磨性; 在各个占空比下, 磨损试验开始阶段的摩擦因数低于基体摩擦因数(图10), 且均出现摩擦因数激增现象, 直到接近

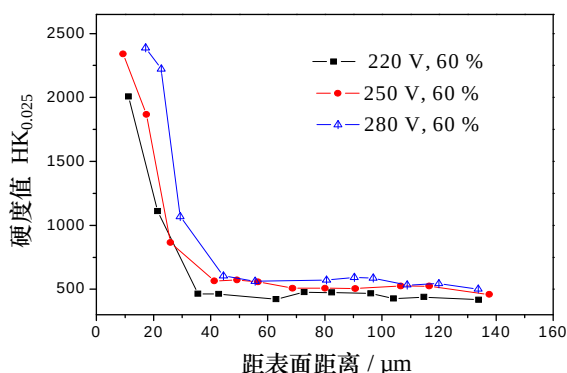


图5 不同电压下的渗层硬度

Fig.5 Films' thickness under different voltage

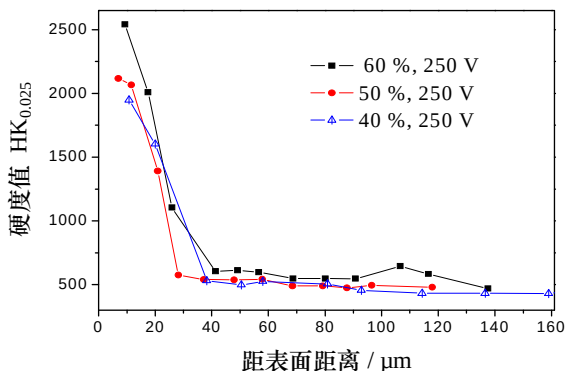


图6 不同占空比下的渗层硬度

Fig.6 Films' thickness under different duty cycle

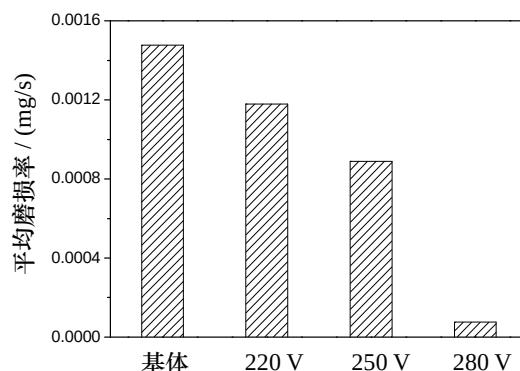


图7 不同电压的渗层平均磨损率

Fig.7 Films' average wear rate under different electric voltage

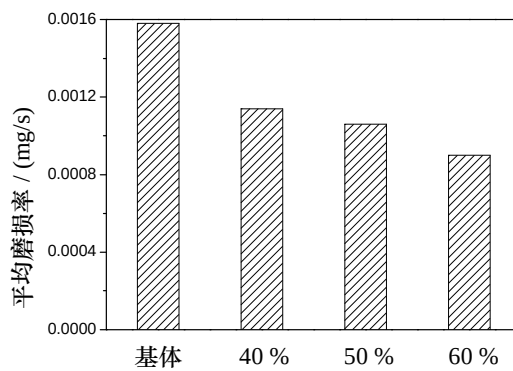


图8 不同占空比的渗层平均磨损率

Fig.8 Films' average wear rate under different duty cycle

基体摩擦因数表明渗层均出现磨穿, 但当占空比较高时, 出现激增现象较晚, 说明磨穿出现较晚, 高占空比条件下制备的渗层硬度较好, 耐磨性相应的优于低占空比下制备的渗层的耐磨性。

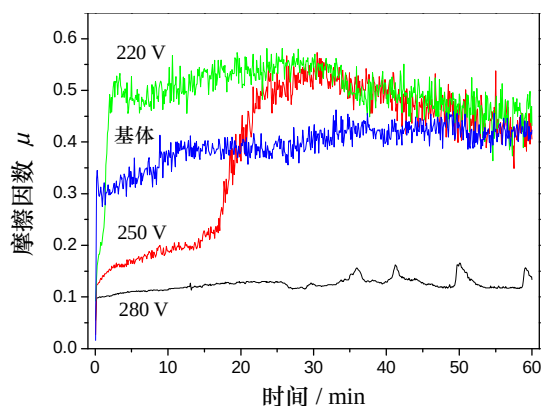


图 9 不同电压渗层的摩擦因数

Fig.9 Films' friction coefficient under different electric voltage

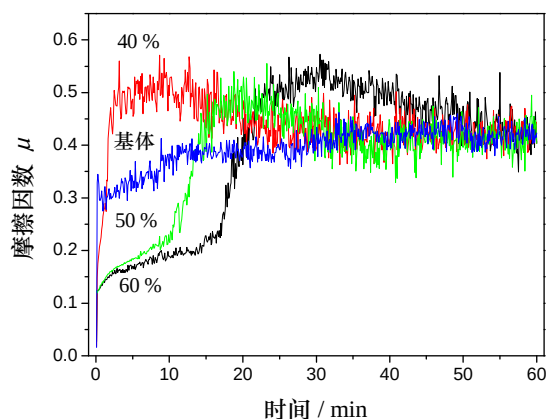


图 10 不同占空比渗层的摩擦因数

Fig.10 Films' friction coefficient under different duty cycle

3 结 论

(1) 在尿素电解液体系中, 等离子碳氮共渗处理的 TC4 合金渗层主要由 TiCN 相、TiO 相和 Ti 相组成, 其硬度、渗层厚度依赖于放电工作电压和占空比等工艺参数, 在其它参数不变的情况下, 提高工作电压和占空比均可使渗层硬度、厚度提高。

(2) 尿素体系中, 电解渗层由板状区和多孔区组成, 提高电压和占空比将增加板状区面积。

(3) 工作电压和占空比的提高可以显著降低渗层的平均磨损率和摩擦因数, 减缓或避免磨穿现象的出现, 从而明显提高钛合金的耐磨性能。

参考文献:

- [1] Nie X, Tsotsos C, Wilson A, et al. Characteristics of a plasma electrolytic carbonitriding treatment for stainless steels [J]. Surf. Coat. Technol, 2001, 139: 135-142.
- [2] Tsotsos C, Yerokhin A L, Wilson A D, et al. Tribological evaluation of AISI 304 stainless steel duplex treated by plasma electrolytic nitrocarburising and diamond-like carbon coating [J]. Wear, 2002, 253: 986-993.
- [3] Tarakic M, Korkmaz K, Gencer Y, et al. Plasma electrolyte surface carburizing and hardening of pure iron [J]. Surf Coat Technol, 2005, 199(2-3): 205-212.
- [4] 李杰, 沈德久. 液相等离子体电解渗透技术 [J]. 金属热处理, 2005, 30(9): 63-67.
- [5] 柳永康, 谢发勤, 胡宗纯, 等. 时间和电压对 TC4 合金表面等离子碳氮共渗层的影响 [J]. 中国表面工程, 2007, 20(5): 37-40.

作者地址: 西安市西北工业大学航空学院 710072

Tel: 137 7251 5432

E-mail: shenshida007@163.com.cn

(上接第 51 页)

- [7] Musalek R, Kovarik O, Skiba T, et al. Fatigue properties of Fe-Al intermetallic coatings prepared by plasma spraying. 5th discussion meeting on the development of innovative iron aluminium alloys [C]. Prague: Intermetallics, 2010, 18(7): 1415-1418.
- [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] 张艳梅, 徐重, 李忠厚, 等. 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.
- [10] 陈飞, 周海, 潘俊德. 钛合金表面辉光离子渗钼耐蚀性 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(10): 1844-1846.

作者地址: 北京大兴清源北路 19 号

102617

北京石油化工学院工程教育中心

Tel: (010) 8129 2623

E-mail: chenfei@bipt.edu.cn