

Ti6Al4V 合金渗镀 Cr-Mo 表面改性层组织结构及其耐磨特性研究

秦 林¹, 李 哲¹, 马连军¹, 田林海¹, 刘道新², 唐 宾¹

(1. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(2. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘 要:采用双层辉光离子渗技术在 Ti6Al4V 合金表面进行多元合金化, 形成均匀致密的 Cr-Mo 合金渗层。通过 GDOES、XRD 等手段标定表层成分和相结构, 借助显微硬度计和球盘磨损仪测试合金渗层的性能。结果表明: 合金渗层中合金化元素 Cr 与 Mo 呈梯度分布, 主要由化合物 Cr_{1.93}Ti_{1.07}、Cr₂Ti、Cr₂Ti₄O₁₁ 等相构成; 改性的 Ti6Al4V 合金表面硬度有较大幅度的提高, 抗磨损性能明显改善。

关键词: Ti6Al4V 合金; Cr-Mo 改性层; 表面合金化; 磨损

中图分类号: TG146.2⁺3; TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2226-04

钛合金具有比强度高、热强性好、耐腐蚀性能优异等优点, 已成为航空、航天、火箭、导弹、舰艇及能源化工等工业部门的重要结构材料之一。但钛合金摩擦系数大, 粘着磨损严重, 微动磨损敏感, 以及承载能力低, 影响了钛合金结构的安全性和可靠性^[1~5]。

Mo 的杨氏模量高, 熔点高, 是较好的耐磨材料, 在钛及其合金表面渗 Mo 可以改善其表面耐磨性能。采用等离子渗镀技术^[6]在 Ti6Al4V 合金表面渗镀金属元素 Mo, 一定程度上改善了表面耐磨性能^[7,8]。在此基础上结合离子渗氮技术, 在 Ti6Al4V 合金表面同时渗金属元素 Mo 和间隙元素 N, 形成含 Mo₂N、MoN 等化合物的改性层, 进一步提高了钛合金的耐磨性^[9]。铬可使钛合金有好的室温塑性, 并有高的强度, 同时有高的热处理强化效应, 可以提高钼的高温抗氧化能力。Cr 与 Mo 高温区无限互溶, 低温区以固溶体形式存在, 没有相变。Cr 与 Ti 高温区无限互溶, 低温区有金属间化合物产生。考虑 Cr 与 Mo 的结合有如此多的优点, 故尝试采用双层辉光离子渗技术在 Ti6Al4V 合金基体上同时渗金属元素 Mo 和 Cr 形成 Cr-Mo 合金渗层, 研究改性层的成分、组织与摩擦磨损性能。

1 实 验

将时效态的 Ti6Al4V 合金棒加工成 $\Phi 36$ mm \times 5 mm 的试样, 研磨抛光至表面粗糙度 $R_a < 0.05$ μ m。基材成分(质量分数, %)为 Al 6.7, V 4.21, Si 0.07, Fe 0.10, C 0.03, O 0.14, N 0.015, H 0.003, Ti 余量; 硬度 3.6 GPa。

采用太原理工大学自制的双层辉光离子渗设备在试样表面制备 Cr-Mo 渗镀合金改性层。针对 Cr 与 Mo 共渗的特点, 设计了如图 1 所示的源极结构: $\Phi 50$ mm 钢管截取长度为 80 mm 的一段, 在一端镶一片薄钛板, 管壁及板上均匀打孔, 适当长度的 $\Phi 5$ mm Mo 棒和 $\Phi 5$ mm Cr 棒插入板上孔内和管壁孔内。装炉时, 源极悬挂于源极电极上, 高出试样载物台 15 mm, 试样置于源极下方中心处。此源极特点是, 可以调整 Mo 棒和 Cr 棒的比例, 即调节源极 Mo、Cr 元素的供应量, 从而获得不同成分含量的渗层。Cr-Mo 共渗工艺是, 首先充入 Ar 气, Ti-6Al-4V 试样起辉放电, 氩离子轰击表面进行清理并升温; 试样升温到 400 $^{\circ}$ C 时, 打开源极电源, 源极起辉, 阴极与源极间形成空心阴极效应, 加速升温; 870 $^{\circ}$ C 时, 调整阴、源两极电压, 使温度保持稳定进行 Cr-Mo 共渗; 保温 3 h 后关电源, 渗镀结束, 试样随炉冷却。具体工艺参数是: 源极电压 900 V, 阴极电压 600 V, Ar 气气压 48 Pa, 阴-源极间距 15 mm, 渗金属温度 870 $^{\circ}$ C, 保温时间 3 h。

收稿日期: 2008-12-10

基金项目: 国家“863”计划项目(2007AA03Z521); 国家自然科学基金(50501016, 50771070); 山西省青年基金(2006021023); 山西省高等学校青年学术带头人项目

作者简介: 秦 林, 男, 1974 年生, 博士, 副教授, 太原理工大学表面工程研究所, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6010540, E-mail: qinlin@tyut.edu.cn; 通讯作者: 唐 宾, 教授, 博导, 电话: 0351-6010540, E-mail: tangbin@tyut.edu.cn

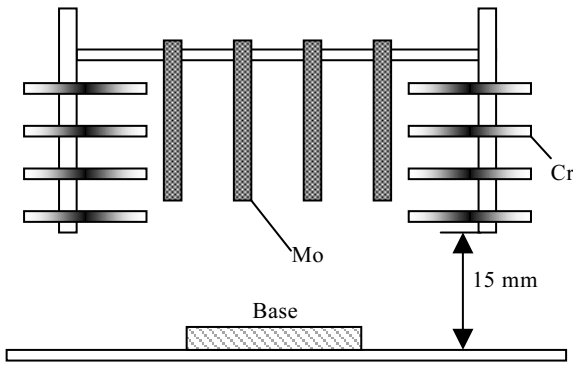


图 1 离子渗 Cr-Mo 源极-试样结构示意图

Fig.1 Sketch of source-sample cathode

用 Axiovert 25CA Inverted Reflected-light Microscope (Zeiss) 光学显微镜观察金相形貌; 用 D/max2500 型 X 射线衍射仪分析渗层的相结构, 使用 Cu (K α) 靶; 用 GDA750 辉光光谱分析仪分析元素分布; 用 LECO M-400-H1 型硬度测量仪 (标准努氏压头) 测定渗层表面硬度; 磨损试验采用西北工业大学自制球盘磨损试验机 (磨损试验配副: $\phi 5$ mm 的 Al₂O₃ 刚玉球; 载荷: $P=5$ N; 转速: $n=120$ r/min; 磨痕轨迹半径: $r=11$ mm; 试验温度: 室温 20 $^{\circ}$ C; 相对湿度: RH65%)。

2 结果分析

2.1 组织成分与相结构

Cr-Mo 改性合金层的截面组织形貌如图 2 所示。Ti6Al4V 试样经双层辉光离子渗 Cr-Mo 后, 表面形成一层连续的、均匀的合金改性层, 层厚 6.1 μ m。

图 3 为 Cr-Mo 改性合金层各元素沿层深的浓度分布。Ti6Al4V 合金进行 Cr-Mo 共渗后, 表面 Cr 元素含量最高达 92.5%, 而后急速下降, 到 4.5 μ m 处下降到 4.5%, 随后下降趋缓, 10 μ m 处 1%, 测量终点 18 μ m

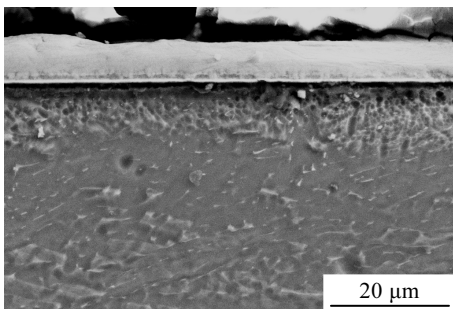


图 2 Ti-6Al-4V 表面渗 Cr-Mo 试样的断面组织形貌

Fig.2 Micrograph of the cross-section of Ti-6Al-4V specimen after Cr-Mo alloying

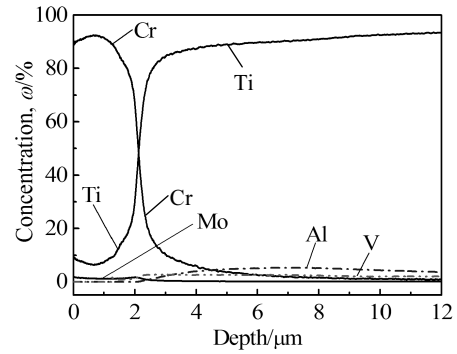


图 3 Ti-6Al-4V 表面渗 Cr-Mo 试样的合金元素分布

Fig.3 Distributions of alloying elements in Cr-Mo alloyed layer on Ti6Al4V alloy

处仍然有 0.5% 的含量。相对 Cr 元素, Mo 元素含量较低, 表面含量最高 1.8%, 缓慢减少, 2.3 μ m 处 1%, 6 μ m 处已降到 0.1%。和两种合金化元素相比, 基体元素 Ti 最表面含量是 9%, 其成分分布曲线与 Cr 元素变化趋势相反, 4.5 μ m 处快速升至 88.5%, 10 μ m 处基本达到基体含量。渗层最外层不存在 Al 和 V 两个主要基体元素, 到 1.25 μ m 处开始出现 V, 2.1 μ m 处出现 Al。Kaestner 和 Erdem Atar 等人的研究也有此现象出现^[10,11]。

Cr-Mo 共渗中, 虽然源极采用 Mo 棒与 Cr 棒直径一样、数量相同, 但是 Cr 棒处于管壁上, 离工件极更近, 处于较强的空心效应放电环境中, 放电更强烈, 溅射出的有效活性 Cr 粒子比 Mo 更多, 所以渗层中的 Cr 元素含量要大于 Mo 元素。

Cr-Mo 合金化渗层的 X 射线衍射图谱如图 4 所示。Cr-Mo 合金层主要由 Cr 与 Ti 的化合物相 Cr_{1.93}Ti_{1.07}、Cr₂Ti 构成, 此外有 Cr₂Ti₄O₁₁, FeCrMo 相存在。

2.2 磨损性能

图 5 是 Cr-Mo 合金化表面改性 Ti6Al4V 试样的截

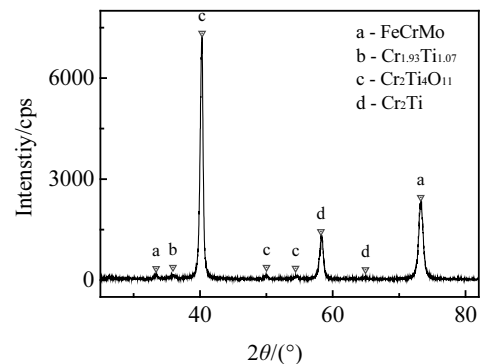


图 4 Ti-6Al-4V 表面 Cr-Mo 合金化渗层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of surface Cr-Mo alloyed layer on Ti6Al4V alloy

面硬度沿层深分布情况。由外及里可以分成 3 个层次：最外层 (<5 μm) 的硬度最高为 11~12 GPa，迅速降到 9 μm 处的 10.1 GPa，在 9~15 μm 的次外层范围内保持 9~10 GPa 的高硬度值，而后又迅速降到 25 μm 处的 5.68 GPa，硬度缓慢向基体过渡。对比渗层成分分布图 3，硬度分布与成分分布具有良好的一致性：最外层合金化元素含量较高，主要由 Cr_{1.93}Ti_{1.07}、Cr₂Ti 和 Cr₂Ti₄O₁₁ 等化合物相构成，所以具有最高的硬度；再向内有 Cr 的扩散 (18 μm 处仍然有 0.5% 的 Cr 含量)，形成第 2 个高硬度平台；由于缺少合金化元素，硬度缓慢降低至基体硬度。

图 6 所示为在干摩擦条件下，基材 Ti6Al4V 和 Cr-Mo 合金化试样的摩擦系数与滑动行程的关系曲线。球盘磨损试验表明，Ti6Al4V 合金试样摩擦系数为 0.50，Cr-Mo 合金化改性后为 0.52~0.60。在初始跑合阶段，基材 Ti6Al4V 和 Cr-Mo 合金化试样的摩擦系数均随滑动行程的增加而急骤上升。跑合阶段基材 Ti6Al4V 的摩擦系数线性增大到 0.43，随后上下抖动

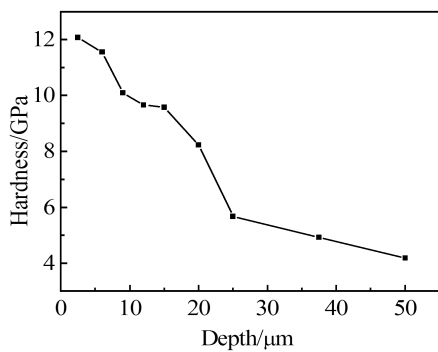


图 5 表面合金化试样的硬度沿层深分布

Fig.5 Hardness distribution along depth of surface alloyed sample

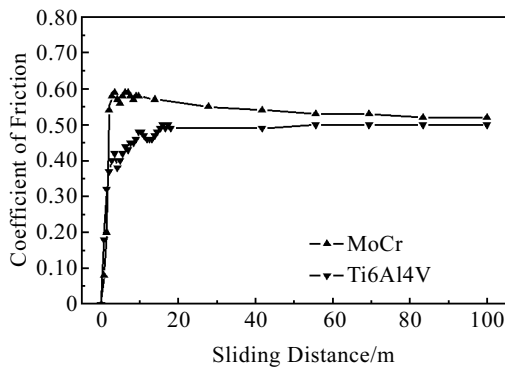


图 6 Cr-Mo 合金化试样和基材的摩擦系数曲线

Fig.6 Friction coefficient vs. sliding distance for Cr-Mo alloyed sample and substrate

上升，最后稳定在 0.50。Cr-Mo 合金化试样摩擦系数直接迅速到达最高点 0.59，而后缓慢下滑，稳定于 0.50。在干摩擦条件下，Cr-Mo 合金化层无减摩效果。图 7 为 Cr-Mo 合金化渗层与基体 Ti6Al4V 的磨损率。从图 7 可以看出，Cr-Mo 合金化渗层与 Al₂O₃ 刚玉球对磨 100 m 后的磨损率为 1.47×10⁻⁵ mm³(N⁻¹·m⁻¹)，是 Ti6Al4V 基材(1.92×10⁻⁴ mm³(N⁻¹·m⁻¹))的 1/13。Cr-Mo 合金层在此种没有冲击的干磨损条件下较好地保护了 Ti6Al4V 合金，提高了耐磨性能。

图 8 为 Cr-Mo 合金化试样与刚玉球对磨 100 m 后的磨损表面形貌及配副刚玉小球磨损形貌。磨损表面分布着均匀的亮点，没有犁痕，有大块剥落。刚玉小球磨损较小，没有出现多少转移物，运动后部有突起

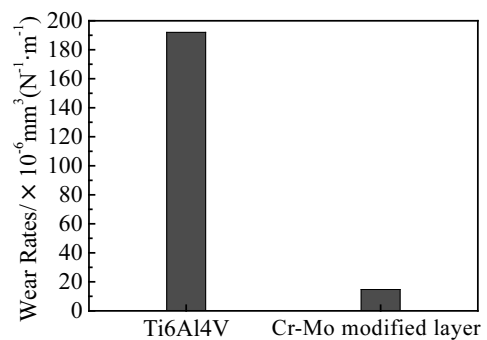


图 7 Cr-Mo 合金渗层与基体 Ti6Al4V 的磨损率

Fig.7 Wear rates of Cr-Mo modified layer and Ti6Al4V alloy

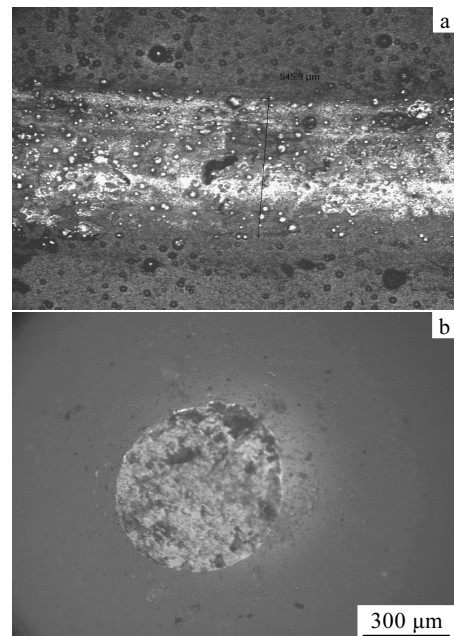


图 8 滑动 100 m 后 Cr-Mo 合金化试样和摩擦副 Al₂O₃ 球的磨损形貌

Fig.8 Wear scar of Cr-Mo alloyed sample (a) and corundum ball (b) after sliding 100 m

现象, 边缘比较整洁。Cr-Mo合金层截面硬度梯度分布状态较好, 在摩擦过程中表现出良好的力学支撑能力, 表面稳定, 没有化学变化, 抗磨能力有很大提高。

3 结 论

1) Ti6Al4V合金表面经双层辉光离子渗Cr-Mo处理后形成的合金渗层均匀、连续, 主要由 $\text{Cr}_{1.93}\text{Ti}_{1.07}$ 、 Cr_2Ti 、 $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 等化合物相和FeCrMo相构成。

2) Cr-Mo合金化处理后的Ti6Al4V试样具有较好的截面硬度分布, 可有效改善基体的抗磨损能力, 磨损率为基材的1/13。

参考文献 References

- [1] Kaestner P, Olfe J, He J W *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 142~144: 928
- [2] Sui Him Mok, Guijun Bi, Janet Folkes *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(16): 3933
- [3] Zhang Z X, Dong H, Bell T. *Surface and Coatings Technology* [J], 2006, 200(18~19): 5237
- [4] Garbacz H, Wieceński P *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(11): 2453
- [5] Kermanpur A, Sepehri Amin H, Ziaei-Rad S *et al.* *Engineering Failure Analysis*[J], 2008, 15(8): 1052
- [6] Xu Zhong(徐重). *Engineering Science*(中国工程科学)[J], 2002, 4(2): 36
- [7] Qin Lin, Qin Yanmei, Liu Xiaoping *et al.* *Materials Science Forum*[J], 2005, 475~479: 3947
- [8] Qin Lin(秦林), Tang Bin(唐宾), Zhao Jingxiang(赵晋香) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(3): 570
- [9] Qin Lin(秦林), Tang Bin(唐宾), Li Daoxin(刘道新) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(9): 1465
- [10] Kaestner P, Olfe J, Rie K T. *Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 142~144(7): 248
- [11] Erdem Atar, Kayali E S, Huseyin Cimenoglu. *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(7): 4583

Study on Microstructure and Wear Resistance of Cr-Mo Surface Modified Layer on Ti6Al4V by Double-Glow Plasma Technique

Qin Lin¹, Li Zhe¹, Ma Lianjun¹, Tian Linhai¹, Liu Daoxin², Tang Bin¹

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Ti6Al4V alloy surface was multi-alloyed by a double-glow plasma technique, and the homogeneous and dense Cr-Mo modified layer was formed. The phase structure and composition of the modified layer was characterized by XRD and GDOES, and its properties were tested by microhardness meter and ball-plate wear instrument. The results show that the composition in the modified layer are Cr and a few Mo, and decrease gradually from the surface to the underlying substrate. The layer is composed of $\text{Cr}_{1.93}\text{Ti}_{1.07}$, Cr_2Ti , $\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ and a few FeCrMo phase. Surface hardness of the modified Ti6Al4V alloy is increased greatly, and the wear resistance is improved significantly.

Key words: Ti6Al4V alloy; Cr-Mo modified layer; surface alloying; wear

Biography: Qin Lin, Ph. D., Associate Professor, Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010540, E-mail: qinlin@tyut.edu.cn; Corresponding Author: Tang Bin, Professor, Tel: 0086-351-6010540, E-mail: tangbin@tyut.edu.cn