

TiAl 基合金高温气体渗氮*

赵斌 吴建生 孙坚 王飞

(上海交通大学国家教委高温材料与高温测试开放实验室, 上海 200030)

摘要 研究了 TiAl 基合金在氨气中进行的高温渗氮行为, 采用 XRD 和 EPMA 对渗氮层进行的测试分析显示, 渗层由 TiN 和 Ti₂AlN 组成, 其中 TiN 分布于外层而 Ti₂AlN 分布于内层。通过对渗氮前后的合金表面硬度和耐磨性的对比结果表明: 经过不同工艺渗氮的试样其表面硬度及其耐磨性都有不同程度的提高, 当渗氮温度提高到 940 ℃、渗氮时间延长到 50 h, 试样的表面努氏硬度可达 1286 kg/mm²。

关键词 TiAl, 高温气体渗氮, 耐磨性

中图分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)08-0837-04

HIGH-TEMPERATURE GAS NITRIDATION OF TiAl BASED ALLOYS

ZHAO Bin, WU Jiansheng, SUN Jian, WANG Fei

Key Laboratory of Ministry of Education for High Temperature Materials and Tests, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

Correspondent: ZHAO Bin, Tel: (021)62932440, Fax: (021)52540011,

E-mail: bzhao910@mail1.sjtu.edu.cn

Manuscript received 2001-01-02, in revised form 2001-03-29

ABSTRACT The nitridation process of TiAl based alloys in an atmosphere of purified ammonia has been investigated. The nitridation temperature range is between 800 ℃ and 940 ℃ and the major emphasis is at 940 ℃. X-ray diffraction and electron probe analysis show that the formed nitride scale consists of two layers, an outward-growing and an inward-growing layer. The outward-growing part of the scale consists mainly of TiN, while the inward-growing part is composed of Ti₂AlN. The hardness and wear resistance of the nitrated alloys are improved and at 940 ℃ nitridation, Knoop hardness value of TiAl based alloys can reach 1286 kg/mm².

KEY WORDS TiAl, high-temperature nitridation, wear resistance

TiAl 基合金具有密度低、高温性能优良等特点, 在航空航天、汽车工业等领域受到高度重视, 成为金属间化合物中最引人注目的研究对象^[1,2]。通过组织调整以及合金化已基本解决了 TiAl 基合金的延展性及其强度的问题, 目前尚待解决的难题之一是其较差的耐磨性。目前的研究多集中在对各种表面改性方法的探索^[3-6]。表面渗氮技术是其中之一, 它常用于提高金属或合金的耐磨性。通过 PVD, CVD 的方法在切削刀具表面形成 TiN 薄膜从而延长其使用寿命。由于 TiN 热稳定性好, 因而可以通过渗氮的方法直接在 TiAl 基合金表面上形成 TiN 薄

膜^[7-9], 然而对 TiAl 基合金高温渗氮后耐磨性的系统性研究在国内外目前还很少见。针对这个问题, 本文采用高温氨气渗氮的方法, 在 TiAl 基合金表面形成 TiN 薄膜, 并着重研究了该合金高温氮化行为以及各种氮化工艺对合金耐磨性的影响。

1 实验方法

TiAl 基合金的名义成分为: Ti-47Al-2Nb-2Cr-0.2Si (原子分数, %), 采用非自耗钨电极电弧反复翻转熔炼 3 次, 铸锭在 1000 ℃ 进行均匀化退火 100 h, 将合金切成 6 mm × 6 mm × 10 mm 的试样 (用于测试合金的耐磨性), 然后用 1000 号氧化铝耐水砂纸抛光后在酒精、丙酮中清洗。渗氮在石英管电阻加热炉中进行, 首先在石英管中通入氩气以驱赶空气, 然后通入氨气, 渗氮温度分别为: 800、860 和 940 ℃; 渗氮时间分别为: 10、30、50 h; 氨气流量为: 5—10 cm³·s⁻¹, 渗氮后采用 XRD

* 上海市科委科技发展基金项目 98JC/4016

收到初稿日期: 2001-01-02, 收到修改稿日期: 2001-03-29

作者简介: 赵斌, 男, 1973 年生, 博士生

和 EPMA 确定渗层的物相组成及其分布情况,同时还测定了渗后台金的表面努氏硬度,载荷为 25 g; 渗氮后合金耐磨性的测定采用 Amsler 环块式干摩擦实验,载荷为 1.3 kg, 其转速为 $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 摩擦副为 45 钢表面镀铬 Cr, 表面硬度 HRC 为 65.

2 实验结果和讨论

2.1 高温氮化

在 800、860 和 940 °C 不同时间渗氮的样品表面均形成了氮化物层, 图 1 所示为一个典型的渗氮层 XRD 谱, 它由基体峰, 氮化层中的 TiN 和 Ti_2AlN 峰组成. 图 2 所示为 940 °C、50 h 渗氮试样横截面背散射电子像及其 EPMA 成分线扫描结果. 可见 Ti_2AlN 分布于渗层的内层, 图 2a 中用 IL 表示; 而 TiN 分布于外层, 图 2a 中用 OL 表示. Chu 等^[7] 采用离子渗氮的方法, 同样形成如上所述的渗层. 而且 Ti_2AlN 的形成较 TiN 容易, 影响两者形成的主要因素是温度. 然而在氮化物层与基体的过渡区域没有发现 AlN 以及富 Al 相 Al_2Ti 和 Al_3Ti , 但

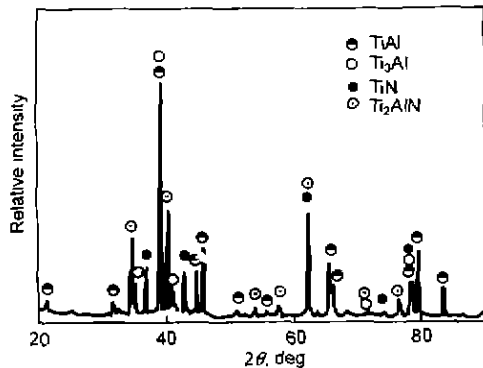


图 1 TiAl 基合金 940 °C、50 h 渗氮后 XRD($\text{CuK}\alpha$) 谱
Fig.1 XRD pattern of TiAl based alloy nitrided at 940 °C for 50 h

在 EPMA 测试中可以发现在渗层与基体的交界处有一个 Al 峰 (图 2a 所示区域), 可见 Al 的聚集还是发生了. 一般来说, 随着渗氮时间的延长, 随着渗氮温度的提高, 渗氮层会不断加厚, 有关氨气渗氮机理方面的研究正在进行. 目前在国内外还没有见到有这方面的报道. 文献 [7,9] 中介绍了离子渗氮和氨气渗氮的机理. 一般来讲, TiAl 基合金在氨气中的氮化行为可分为以下几步: (1) 活性氮原子吸附于合金表面; (2) Ti 和活性氮原子反应生成 TiN; (3) Ti 向外扩散, Al 向内扩散; (4) Al_2Ti 和 Al_3Ti 的形成; (5) Al_2Ti 和 Al_3Ti 与氮反应生成 Ti_2AlN .

通常 TiAl 基合金的氮化既可在氨气气氛, 也可在氮气气氛中进行, 采用氨气的优点在于氨气分解可提供活性更高的氮原子, 从而有利于渗氮效率的提高. 其缺点在于氨气分解形成的氢气过多渗入合金中将导致合金脆化^[10].

2.2 努氏硬度

图 3 所示为各种渗氮工艺试样的表面努氏硬度. 随着渗氮温度的提高及时间的延长, 试样的表面硬度大大提高. 表面硬度的提高源于氮化物层 TiN 和 Ti_2AlN 的形成. 如图 2 所示在本研究过程中形成的渗层最厚为 4 μm , 然而在加载 25 g 的情况下, 压痕深度约为 0.4—0.9 μm , 如果渗氮层厚度与压痕深度之比小于 5, 那么其表面硬度

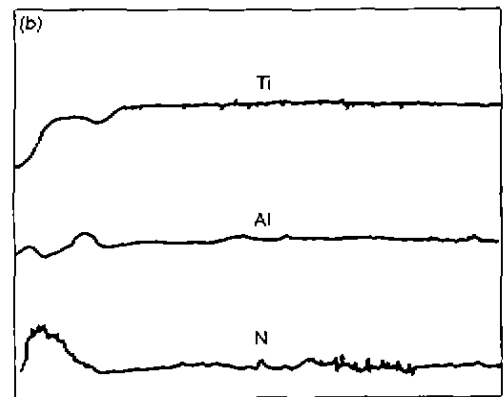
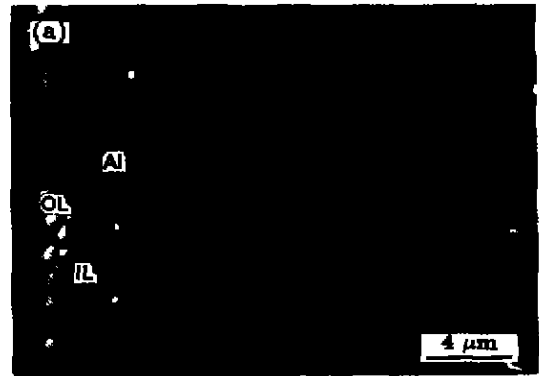


图 2 TiAl 基合金渗氮层背散射电子像及其 EPMA 分析谱
Fig.2 Cross-section micrograph of the TiAl based alloys nitrided at 940 °C for 50 h (a) (OL—TiN, IL— Ti_2AlN , Al—Al rich) layer and its EPMA spectra (b)

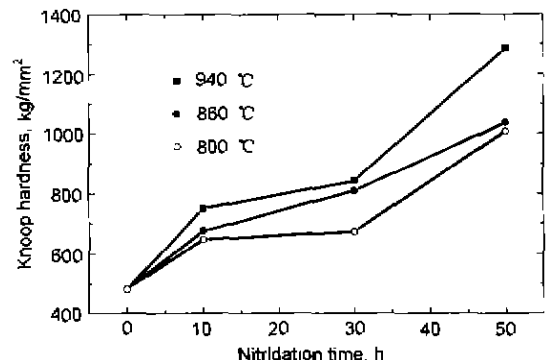


图 3 TiAl 基合金渗氮前后努氏硬度对比
Fig.3 Knoop hardness curves of TiAl based alloys vs nitriding time at different nitriding temperatures

将受到软基体的影响. 总之, 通过高温气体渗氮在合金表面形成氮化物、扩散层以及合金基体的复合层可以大幅度提高其表面硬度. 当渗氮温度提高到 940 °C, 渗氮时间延长到 50 h, 试样的表面硬度可达 1286 kg/mm². 要想获得较高的表面硬度, 渗氮时间必须大于 30 h.

2.3 耐磨性

合金的耐磨性与其表面硬度有关. 图 4 所示为 TiAl 基合金 940 °C, 渗氮 50 h 试样与未渗氮试样的磨痕. 由图可见未渗氮试样的磨痕较渗氮试样宽而且磨痕深. 这就表明高温气体渗氮可以提高 TiAl 基合金的耐磨性. 图 5a 为未渗氮试样的磨痕边缘, 它显示了剧烈的塑性变形的痕迹. 然而图 5b 所示的经过 860 °C、50 h 渗氮试样的磨痕边缘则表现出逐渐磨损的痕迹. 图 6 所示为 860 和 940 °C 不同渗氮时间试样与未渗氮试样磨损量柱状图, 其中经过 940 °C、50 h 渗氮试样的耐磨性较未渗氮试样提高近两倍. 而且随渗氮温度的提高与渗氮时间的延长, 合金耐磨性进一步得到提高.

总之, 高温气体渗氮可以提高 TiAl 基合金的耐磨

性, 但还没有达到理想的程度. 究其原因主要有以下几个方面: 氮化物渗层在摩擦过程中发生氧化^[11]; 高温渗氮层并不致密; 渗氮过程中由于氢气的渗入使渗氮层脆化^[10]. 所有这些原因导致了渗氮层力学性能有所下降, 从而影响了它的耐磨性. 然而随着渗氮工艺的进一步改进以及氨分解气中氢的影响的深入研究, 合金的耐磨性将得到更大程度的改善

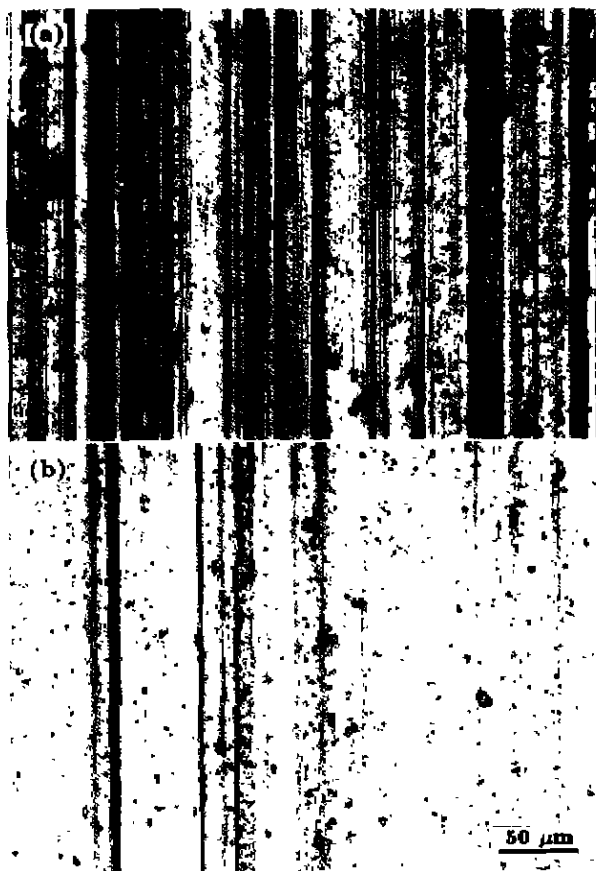


图 4 未渗及渗氮 TiAl 基合金的磨痕形貌

Fig.4 Morphologies of wear traces of the TiAl based alloys non-nitrided (a) and nitrided at 940 °C for 50 h (b)

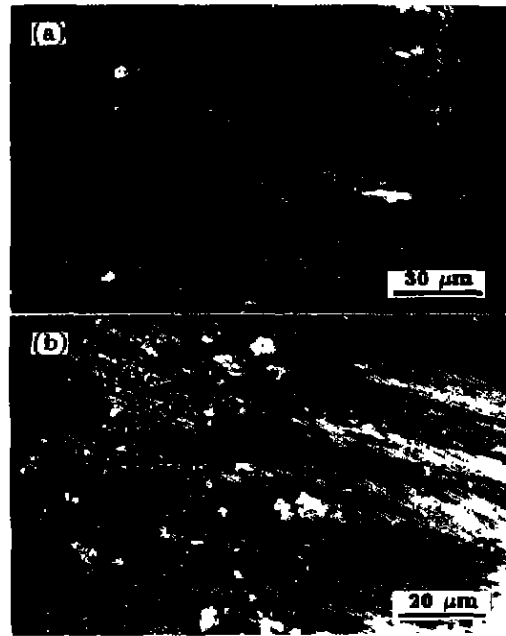


图 5 未渗及渗氮 TiAl 基合金磨痕边缘形貌

Fig.5 SEM morphologies of wear trace edges of TiAl based alloy non-nitrided (a) and nitrided at 860 °C for 50 h (b)

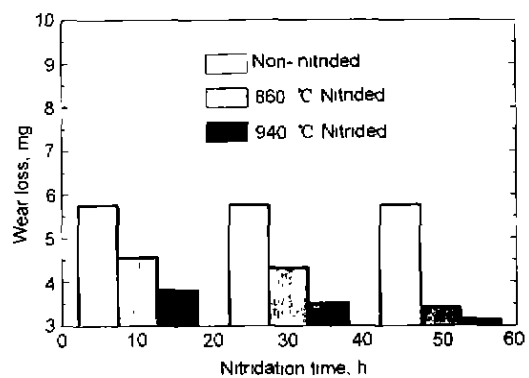


图 6 TiAl 基合金不同时间渗氮后的磨损量损失

Fig.6 The wear loss of the TiAl alloys for different nitrided time

3 结论

本文主要讨论了 TiAl 基合金多种工艺的高温气体渗氮行为. 渗氮后的氮化物层主要由 TiN 和 Ti₂AlN 组成, 其中 TiN 分布于外层, Ti₂AlN 分布于内层. 渗氮层的厚

度随渗氮时间的延长、渗氮温度的提高而增加。940 ℃、50 h 渗氮试样的渗层厚度为 4 μm 左右。力学性能测试表明渗氮后合金的表面硬度和耐磨性都得到了不同程度的提高。当渗氮温度提高到 940 ℃、渗氮时间延长到 50 h, 试样的表面硬度可达 1286 kg/mm², 其耐磨性较未渗氮试样提高近两倍。

参考文献

- [1] Yamagnchi M. *Mater Sci Technol*, 1992; 8: 299
- [2] Kim Y W. *JOM*, 1994; 46: 30
- [3] Wang Y, Qian Z, Li X Y, Tandon K N. *Surf Coat Technol*, 1997; 91: 37
- [4] Rebholz C, Schneider J M, Voevodin A A, Steinebrunner J, Chartidis C, Logothedis S, Leyland A, Matthews A. *Surf Coat Technol*, 1999; 113: 126
- [5] Chen C C, Lin R Y. *Scr Metall Mater*, 1994; 30: 523
- [6] Noda T, Ocabe M, Isobe S. *Mater Sci Eng*, 1995; 213A: 157
- [7] Chu C T, Wu S J. *Surf Coat Technol*, 1996; 78: 221
- [8] Thongtem S, Thongtem T, McNallan M J. *Surf Interface Anal*, 1999, 28: 61
- [9] Maguan J, Weatherly G C, Cheynet M C. *Metall Mater Trans*, 1999; 30A: 19
- [10] Bungardt K, Rndinger K. *Z Metallk*, 1956; 47: 577
- [11] Zhang W H, Hsieh J H. *Surf Coat Technol*, 2000, 130: 240