

预氮化+熔覆复合处理制备微纳尺度 TiN 增强复合涂层

王维夫^{1,2}, 胡霄乐^{1,2}

(1. 浙江工业大学 特种装备制造与先进加工技术教育部/浙江省重点实验室, 浙江 杭州 310014;
2. 浙江工业大学 机械工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用预氮化+脉冲激光熔覆复合工艺在 TC4 钛合金表面成功地制备出了具有微纳尺度 TiN 增强的 Ti-N 复合涂层, 并与传统激光氮化涂层对比研究了该涂层的组织特征和力学性能。结果表明, 所获预氮化复合涂层由 TiN 相和 α' 马氏体组成, 涂层硬度随引入的固态氮源 N 含量的增加逐渐增大。对比分析表明, 该复合工艺所获涂层的硬度性能与传统激光气体氮化样品基本相当, 而在深度方向上其强化效果的维持性更好, 并基于数据拟合初步提出了一个用于硬度预测的经验公式。

关键词: 钛合金; 激光熔覆; 预氮化; Ti-N 复合涂层

中图分类号: TN249; TG156.99 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2014)02-0600-05

Micro/nano-scale TiN reinforcing composite coatings fabricated by pre-nitriding+cladding treatments

Wang Weifu^{1,2}, Hu Xiaole^{1,2}

(1. Key Laboratory of E & M(Zhejiang University of Technology), Ministry of Education & Zhejiang Province, Hangzhou 310014, China;
2. College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Composite coatings with micro/nano scale TiN reinforcing phases were successfully fabricated by pre-nitriding+pulse laser cladding treatments on TC4 substrate surface. A comparative research on microstructures and mechanical properties were carried out between the pre-nitriding+cladding (PNC) composite coatings and the conventional laser gas nitriding (LGN) samples. The results showed that the PNC composite coatings were composed of TiN and α' martensite. With the contents of N in powder mixtures augmenting, the hardness increased gradually. Comparative analysis indicated that, the hardness properties of the PNC composite coatings were equivalent with that of LGN samples. In addition, the PNC composite coatings displayed better homogeneity of hardness along depth direction than that of the LGN samples. Based on data fitting, an empirical formula was tentatively developed to estimate the hardness of PNC coatings.

Key words: titanium alloy; laser cladding; pre-nitriding; Ti-N composite coating

收稿日期: 2013-06-05; 修订日期: 2013-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(51105340); 浙江省教育厅科研项目(Y201121488)

作者简介: 王维夫(1981-), 男, 副教授, 博士, 主要从事激光加工、表面强化及激光与物质相互作用等方面的研究。

Email: wwfphd@aliyun.com

0 引言

钛合金是现代工业中应用最广泛的有色金属材料之一,具有密度小($\rho=4.6\text{ g/cm}^3$)、比强度高、耐腐蚀等特点,因此在航空、航天、海洋船舶、汽车及化学、生物等众多工业门类中都已得到大量应用^[1-3]。尽管钛合金有上述优良特性,但其本身也有摩擦系数大以及抗空蚀能力不理想^[4-5](如伴有冲刷的高速过流条件下)等问题,这在一定程度上限制了应用的进一步推广。如各类汽轮机叶片、泵阀等领域,其损伤一般都具有区域小、局部性等特点。针对这类损伤,目前多采用氮化技术强化,大量报道显示,能够获得较好的强度等性能^[6-9]。但传统的以高温氮化为主的技术一般所获氮化层偏薄(约 $5\sim 200\ \mu\text{m}$),而能够获得较大厚度的激光气体氮化技术则多存在表面粗糙度大、裂纹不易控制的难题。这些问题可以归结为反应进行过快、放热过大以及合金化过程中氮输入量(参加反应的氮含量)难以控制等。

针对上述问题,文中提出了一种采用预氮化+激光熔覆复合技术制备 Ti-N 复合涂层的方案。目前常见的可用于预氮化处理的方法主要有氢-氨气氮化法、氧化物还原氮化法、气相合成法、酰亚胺-酰胺分解法等。但这些方法的不足是当原料组配不严格时易导致产物的化学组份偏离及杂质元素引入等问题。针对于此,近年来人们广泛研究了燃烧固氮法,根据氮源的不同,可分成“气(气态氮源)-固(Ti粉)”、“液(液氮)-固”和“固(固体氮源)-固”等3类。其中“气-固”方案具有方法灵活、固氮效果好、加工成本低等优点,应用日益广泛。激光熔覆具有选区性、高性能、热影响区小、近净成型、低资源消耗率等优势^[10-13],结合预氮化处理将能够实现氮引入量的精确控制,进而有利于对涂层性能的可控性加工和性能预测。文中主要就涂层组织、硬度性能及预测等开展了初步研究,希望此项工作的开展能对该领域的进一步研究提供一定的参考。

1 实验材料与方法

以尺寸为 $100\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 的板状 TC4 合金为基体,其成份为:6.01% Al,3.84% V,0.1% C,0.3% Fe,其余为 Ti。基体表面预磨至 600# 砂纸,并

用丙酮清洗除油。熔覆实验采用 JQM-1GXY-400 型 Nd:YAG 脉冲激光器进行,激光波长 $1.06\ \mu\text{m}$ 。熔覆前,首先将粒径在 $100\sim 150\ \mu\text{m}$ 的大尺寸纯 Ti 粉与稀释剂(-325 目 TiN 粉末)混合松装于坩埚内,置于反应器中,通入氮气并用钨丝点火进行预氮化固氮处理,使之燃烧生成大尺寸预氮化颗粒(TiN),并通过成份分析确定反应产物纯度。将获得的预氮化颗粒按比例与粒径在 $75\sim 150\ \mu\text{m}$ 的 TC4 粉混合,掺杂比例(以预氮化颗粒质量分数计)分别为:20%,30%,40%,50%,60%,80%。混和粉末于 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干 2 h,然后预置于 TC4 基体表面,置粉厚度 0.5 mm ,在有 Ar 气保护熔池的条件下进行熔覆加工,加工参数为:电流 190 A,脉宽 16 ms,频率 4 Hz,搭接率 75%。传统激光气体氮化层对照样品制备所用参数为(CO_2 激光器):功率 2.0 kW ,光斑直径 4 mm ,扫描速度 5 mm/s 。

试样制备后首先宏观观察熔覆质量与形貌,选取与扫描方向垂直的截面磨制金相试样,用成分为 $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=3\text{ ml}:2\text{ ml}:95\text{ ml}$ 的腐蚀剂显示组织,腐蚀时间 3 min。使用 PHILIPS XL-400-FEG 型扫描电子显微镜进行金相观察,D/max 2500PC X 射线衍射仪进行物相分析,HVS-1000 型显微硬度计进行硬度测试,使用载荷 200 g,加载时间 10 s。平均硬度数据为对每个涂层随机选取三个不同位置(间隔 $>200\ \mu\text{m}$)从表面开始以 $50\ \mu\text{m}$ 点距连续各测 8 点,并取其平均值获得。

2 试验结果与讨论

2.1 显微组织分析

图 1(a)所示为“预氮化+熔覆”复合工艺涂层的典型截面形貌(掺杂比例 30%)。可见其截面外形完整,表面光滑,界面结合质量良好,界面上无裂纹、气孔等缺陷。进一步观察发现,涂层内未见大尺寸 TiN 颗粒残留,但有少量大小不等的浅色区块(Light gray zone)存在,并显示出区块内有更精细微观结构的特征。而传统氮化样品(见图 1(b))表面则凹凸不平,氮化组织粗大,分布也不均匀,并常伴有裂纹存在^[14]。这表明采用“预氮化+熔覆”复合工艺有利于获得均匀性更好的 Ti-N 复合增强涂层。

对更多掺杂比例样品的分析表明,当预氮化颗粒掺杂比例不超过 40%时,熔覆效果均较好。超过 40%时,着色探伤显示有裂纹等缺陷出现,熔覆层成

形性也变差,表现为结合质量下降、截面形貌不完整(典型的截面形貌如图 1(c)所示),甚至出现涂层局部脆性脱落等,因此预混粉中预氮化颗粒最佳比重应小于 40%。

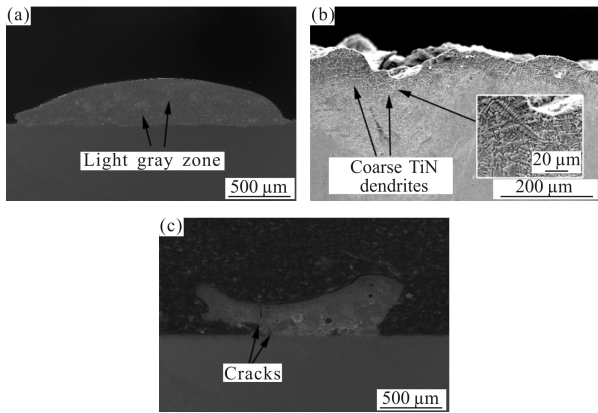


图 1 不同氮化涂层的截面形貌

Fig.1 Cross sectional morphologies for different nitriding coatings

XRD 衍射结果(见图 2)显示,图 1(a)中涂层主要由 α' 马氏体和 TiN 相构成。但在图 1(a)中并未观察到大尺寸的 TiN 颗粒存在。对图 1(a)中的浅色区块进行高倍观察发现(见图 3),浅色区块内部含有大

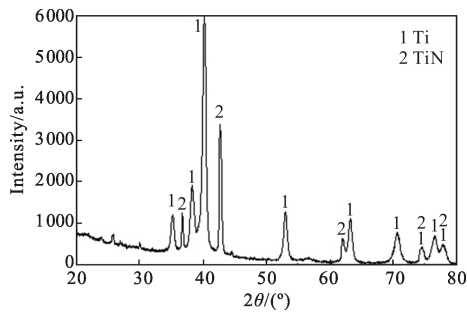


图 2 XRD 衍射结果(图 1(a)涂层)

Fig.2 XRD pattern of the coating shown in Fig.1(a)

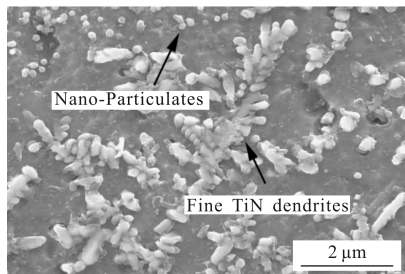


图 3 浅色区块高倍显微组织

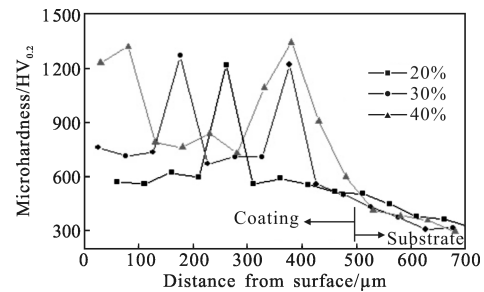
Fig.3 Microstructures of the light gray zone

量尺寸在微米量级的 TiN 枝晶(长度在 0.5~5 μm 之间,一次枝晶臂宽度小于 0.3 μm) 和纳米级尺寸的

TiN 颗粒聚集。这表明预混粉中的大尺寸载氮颗粒在激光熔池的高温作用下发生了溶解,并借助激光熔覆所具有的较高冷却速度^[10]的特点通过“溶解-扩散-再析出”过程形成了大量呈聚集态的微纳米尺度 TiN 增强相。由此推断,图 1(a)中所示的浅色区块即应是大尺寸 TiN 颗粒在短暂的熔池维持时间里“溶解-扩散”过程进行不完全所形成的形貌残留。

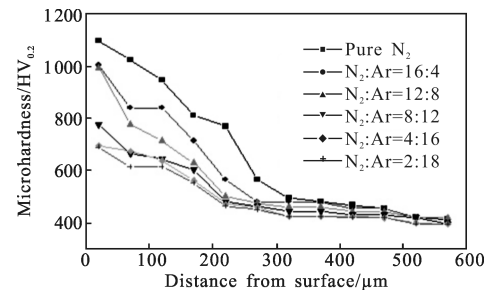
2.2 硬度分析

图 4(a)所示为不同掺杂比例复合涂层的显微硬度曲线。可以看到,在掺杂含量在 20%~40%之间增大时,涂层硬度逐渐增高,除少数高硬度点外,涂层硬度较为均匀,且随深度的增加下降平缓。显微观察表明,少数高硬度点是在浅色区块位置获得,即浅色区块为高硬度区域,这与图 3 的显微观察结果相一致。相对而言,传统激光气体氮化所获强化层的硬度



(a) “预氮化+熔覆”复合工艺涂层曲线

(a) Curves of "pre-nitriding+cladding" samples



(b) 传统激光气体氮化涂层曲线

(b) Curves of the conventional laser gas nitriding samples

图 4 显微硬度对比

Fig.4 Comparisons of the microhardness

呈显著的梯度下降趋势(见图 4(b)),最大硬度位于表面处,且随深度的增加硬度快速下降。这种硬度过于在表面集中分布的结果将导致表面易于形成裂纹等缺陷^[14]。对比图 4(a)和图 4(b)可以看到,“预氮化+熔覆”复合工艺涂层的硬度性能与传统的激光气体氮化强化层基本相当,且在深度方向上强化效果的

维持性更好,这为大厚度涂层制备、梯度复合涂层制备等提供了良好的基础。

为了研究不同掺杂含量对涂层硬化效果的影响,在上述研究基础上对每个涂层均随机选取三个不同位置(间隔 $>200\ \mu\text{m}$),从表面开始以 $50\ \mu\text{m}$ 点距连续各测8点,以获得截面上的硬度分布,并取其平均值,来研究不同掺杂下涂层的硬化情况。图5所示为不同掺杂含量下涂层的平均硬度比较,其数据包含了掺杂比例 $>40\%$ 样品的测试结果。可以看到,随TiN掺杂含量增加,涂层平均硬度逐渐增大。但从显微观察和硬度测试结果来看,当掺杂含量较高时(如60%和80%的样品)涂层大部分为硬而脆的高硬度相,结合较差且易于脱落(见图1(c)),因此这类涂层实用价值不大。

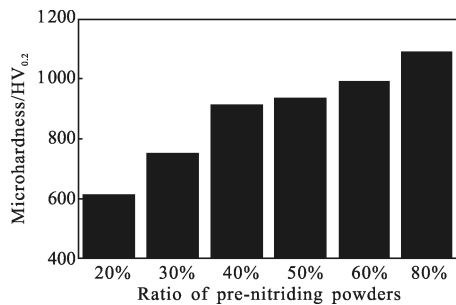


图5 平均硬度比较

Fig.5 Comparison of average hardness

2.3 曲线拟合与结果预测

根据所获硬度数据进行了曲线拟合,其拟合结果如公式(1)所示,并用该公式对25%、35%及45%掺杂比例涂层进行了验证性结果预测(见图6)。结果显示,仅45%涂层偏差稍大,其他结果吻合较好。

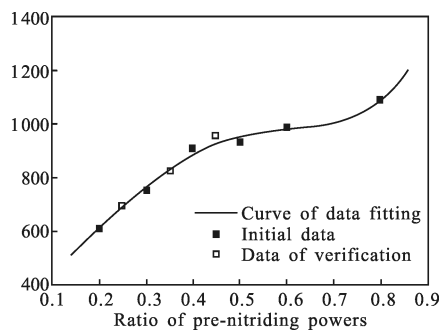


图6 数据拟合及验证结果

Fig.6 Results of data fitting and verifications

$$y=11\ 307.302\ 45x^4-18\ 670.775\ 81x^3+8\ 852.322\ 55x^2-54.529\ 42x+396.784\ 45 \quad (1)$$

式中: x 为掺杂比例; y 为涂层预期硬度。

3 结论

(1) 通过预氮化+脉冲激光熔覆工艺,在掺杂比例 $<40\%$ 的情况下,能够在钛合金表面获得表面平整、与基体结合良好、无裂纹气孔等缺陷的Ti-N复合涂层;

(2) 复合涂层中存在部分高硬度浅色区块,这些区块是大尺寸预氮化颗粒在熔覆过程中由于“溶解-扩散”过程的不充分而形成的残留,其依靠大量微、纳米尺度TiN相获得强化,是一种具有“嵌套”结构特征的新型内生增强相;

(3) 通过曲线拟合尝试性获取了“预氮化+脉冲激光熔覆”复合涂层的硬度经验公式,但该公式还需进一步的验证和修正。

参考文献:

- [1] Zhou Y G, Zeng W D, Yu H Q. An investigation of a new near-beta forging process for titanium alloys and its application in aviation components[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 393(1-2): 204-212.
- [2] Gurrappa I. Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical, marine and industrial applications [J]. *Materials Characterization*, 2003, 51(2-3): 131-139.
- [3] Liu Dong, Liu Qibin. Preparation and bioactivity of bioceramic gradient coating by wide-band laser cladding[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, 39(4): 741-745. (in Chinese)
- [4] 刘栋, 刘其斌. 宽带激光熔覆生物陶瓷梯度涂层及其生物活性[J]. *红外与激光工程*, 2010, 39(4): 741-745.
- [5] Habazaki H, Tsunekawa S, Tsuji E, et al. Formation and characterization of wear-resistant PEO coatings formed on β -titanium alloy at different electrolyte temperatures[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 259: 711-718.
- [6] Adriana Cláudia Lapria Faria, Renata Cristina Silveira Rodrigues, Ana Paula Rosifini Alves Claro, et al. Wear resistance of experimental titanium alloys for dental applications [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, 4(8): 1873-1879.
- [6] Ani Zhecheva, Wei Sha, Savko Malinov, et al. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods [J]. *Surface*

- and Coatings Technology*, 2005, 200(7): 2192–2207.
- [7] Chen Xuekang, Wu Gan, Wang Rui, et al. Laser nitriding of titanium alloy in the atmosphere environment [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(9–11): 4843–4846.
- [8] Sylvestre M, Zaidi H, Rivière J P, et al. Fretting contact study of Ti–6Al–4 V/graphite couples in a dry shaft/bearing contact with thrust: Influence of plasma nitriding of the titanium alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(5): 1374–1380.
- [9] Nolan D, Huang S W, Leskovsek V, et al. Sliding wear of titanium nitride thin films deposited on Ti–6Al–4V alloy by PVD and plasma nitriding processes[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(20–21): 5698–5705.
- [10] Wang Weifu, Wang Maocai, Zhang Jie, et al. Research on the microstructure and wear resistance of titanium alloy structural members repaired by laser cladding[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2008, 46(11): 810–816.
- [11] Fogagnolo J B, Rodrigues A V, Lima M S F, et al. A novel proposal to manipulate the properties of titanium parts by laser surface alloying [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68(7): 471–474.
- [12] Lin Yinghua, Chen Zhiyong, Li Yuehua, et al. Microstructure and hardness characteristic of in-situ synthesized TiB coating by laser cladding on TC4 titanium alloy [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(10): 2694–2698. (in Chinese) 林英华, 陈志勇, 李月华, 等. TC4 钛合金表面激光熔覆原位制备 TiB 陶瓷涂层的微观组织特征与硬度特性[J]. 红外与激光工程, 2012, 41(10): 2694–2698.
- [13] Zheng Lijuan, Li Yan, He Dachuan, et al. Analysis on temperature field of multi-path laser cladded and microstructure of coatings layer[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(S1): 52–57. (in Chinese) 郑丽娟, 李燕, 何大川, 等. 激光多道熔覆温度场及熔覆层组织分析[J]. 红外与激光工程, 2013, 42(S1): 52–57.
- [14] Lu Fang, Wang Weifu, Yao Jianhua, et al. Influence of different nitrogen argon proportion on laser surface nitriding of TC4 alloy [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2011, 32(S1): 154–157. (in Chinese) 卢芳, 王维夫, 姚建华, 等. 不同氮氩比对 TC4 合金激光气体渗氮的影响[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(S1): 154–157.