

工艺研究

用高频感应氮化技术在 Ti6Al4V 合金表面制备氮化膜的工艺探讨

韩翠红, 钱翰城, 李俊, 王书洪
(重庆大学机械工程学院, 重庆 400030)

[摘要] 对用高频感应氮化技术在 Ti6Al4V 合金表面生成氮化膜的工艺进行了研究, 测试并分析了不同处理温度和氮化时间对氮化膜生长速度、显微硬度的影响。研究证实: 在 860 ~ 1160℃ 的温度范围内, 膜层的厚度和显微硬度均随着处理温度的升高和氮化时间的延长而增加。XRD 分析证实膜层结构主要由 TiN 和 Ti_2N 组成。

[关键词] Ti6Al4V 合金; 高频感应氮化; 氮化膜

[中图分类号] T154.2; TG166.5

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0025-04

Research on Preparing Technology of Hard Nitrid Layer by High-frequency Induction Nitriding Process on Ti6Al4V Alloy

HAN Cui-hong, QIAN Han-cheng, LI Jun, WANG Shu-hong

(Chongqing University, College of Mechanical Engineering, Chongqing 400030, China)

[Abstract] The preparation of nitrid layer on the surface of Ti6Al4V titanium alloy by high-frequency induction nitriding in nitrogen medium has been studied. The different treating temperatures and different treating time on thickness and microhardness of layers the were tested and analyzed. The observation of samples treated at the range of 860 ~ 1060℃ reveals that the thickness and microhardness of layers increase with the increasing of treating time and treating temperature. By XRD analysis the layer is maily composed of TiN and Ti_2N .

[Key words] Ti6Al4V titanium alloy; High-frequency induction nitriding; Nitrid layer

0 引言

钛合金材料的密度为 4.51kg/m^3 ^[1], 具有重量轻、比强度高、耐腐蚀性良好、中温性能稳定、无磁性和生物相容性好等特点^[2], 因而成为航空航天、石油化工、原子能工业和生物工程等领域重要的结构材料。本文所采用的钛合金为 TC4 (Ti6Al4V), 该合金属于 $\alpha + \beta$ 型钛合金, 组织稳定, 高温变形性能、韧性、塑性较好, 能进行淬火和时效强化, 是航空业重要的结构材料^[3,4]。

但是此类合金也有如下缺点: 硬度低 (显微硬度通常不超过 430HV), 耐磨性差, 尤其是耐磨损腐蚀性能差等。这限制了 Ti6Al4V 合金应用范围的进一步扩展^[5]。

本文研究了在氮气中, 用高频感应技术在 Ti6Al4V 合金表面生成氮化膜的表面处理工艺, 并且通过试验总结出氮化膜的厚度以及显微硬度的变化规律, 最后通过 X 衍射分析进一步了解了氮化膜层的组成。

1 高频感应氮化原理及特点

合金高频感应氮化处理是指在被处理试样外装置一组感应器, 在高频电磁场中对试样进行加热^[6], 当试样达到一定温度时, 与通入的氮气迅速反应, 并在其表面生成金黄色光亮的氮化钛膜层^[7]。试验过程中, 为保证反应速率和试验的正常进行, 在通入氮气之前, 需把反应器皿预先抽成真空状态。

高频感应氮化技术是一种新型表面处理技术, 与钛合金的其它表面处理技术相比有如下特点: 1) 易于实现高功率加热, 加热速度快, 效率高, 能耗小; 2) 加热温度控制精确、快捷, 易于实现加热过程的自动化控制; 3) 采用非接触式加热方法, 氮化膜中不易掺入不纯物质; 4) 作业环境符合环保要求。

2 试验

分别在 860、960、1060、1160℃ 下, 将 Ti6Al4V 合金试样进行 5、10、15、30min 的高频感应氮化处理, 检测试样表面氮化膜的厚度、显微硬度, 并对试样进行宏观、微观分析。

2.1 试验材料

试验所用材料为商用 $\alpha + \beta$ 型 Ti6Al4V 合金, 试样加工成 $\phi 20\text{mm} \times 4\text{mm}$, 中间钻有 $\phi 3\text{mm}$ 通孔 (该通孔用于精确定位) 的圆环, 如图 1 所示。

[收稿日期] 2006-11-29

[作者简介] 韩翠红 (1981-), 女, 河南扶沟人, 在读硕士, 主要研究方向为金属材料表面改性技术。

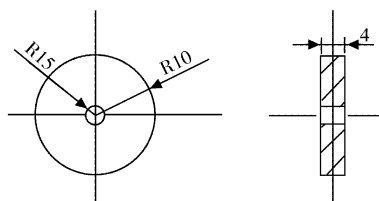


图1 试样示意图

Figure 1 Schematic of the sample

2.2 试验设备

高频感应氮化处理系统:特制的高频感应加热设备,气源,气体脱湿装置,反应室,定位装置,XMZ(T)系列数字测温仪。

2.3 检测设备

测试厚度用ED300测厚仪,采用SEM进行厚度观察,硬度测试用数字显微硬度计。

2.4 试样预处理

将试样按照表1中列出的工序进行预处理。

表1 化学抛光预处理工艺

Table 1 Technology of chemical-polish pretreatment

序号	工序	时间	处理条件
1	机械打磨	-	200 [#] ~800 [#] SiC水砂纸
2	机械抛光	-	氧化铝抛光液
3	去油污清洗	30min	丙酮加超声清洗
4	清洗	30min	酒精加超声清洗
5	清洗	-	去离子水反复冲洗3次
6	干燥并储存	-	干燥后用滤纸包好置于干燥皿中保存

2.5 高频感应氮化工艺过程

将试样放置在反应室内,并用定位装置精确定位。为确保反应室以及各气阀的密封性,预先用抽真空装置把反应室抽成真空,真空度达到 1×10^4 Pa时,向反应室内通入氮气。然后开启高频感应加热电源,此时试样温度迅速升高,调节电流,控制气流,使试样达到预定的温度并保持恒温。此时试样表面与处理气体反应,表面产生金褐色的氮化膜,随着反应的进行,膜层不断增厚,一定时间后关掉电源取出试样进行检测。

3 试验结果及其分析

3.1 处理温度和时间对氮化膜层结构的影响

试验了在860~1160℃的温度范围以及5~30min处理时间内,其处理参数对膜层厚度和显微硬度的影响,如图2~图5所示。

3.2 试验结果分析

从图2~图5可以看出:处理温度和氮化时间对氮化膜的生长速度有显著的影响。

1) 处理温度的影响 从图中可以发现,随着处理温度的升高,所制得的氮化膜的厚度和显微硬度均随之增加。因为氮化膜层的生长速度主要由2个过程决定,一是氮化介质穿过膜层扩散到氮化膜/基体界面的过程,二是氮化介质在界面与钛合金基体的反应过程。在860~1160℃的温度范围内,随着处理

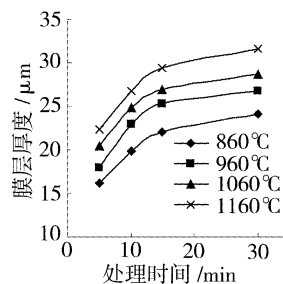


图2 不同温度下处理时间与氮化膜层厚度的关系

Figure 2 Effects of treating time on the coating thickness in different temperatures

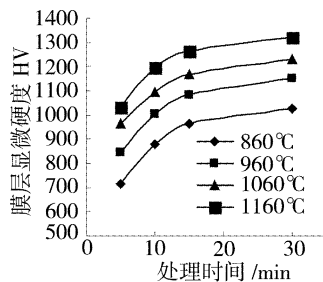


图3 不同温度下处理时间与氮化膜层显微硬度的关系

Figure 3 Effects of treating time on the coating microhardness in different temperatures

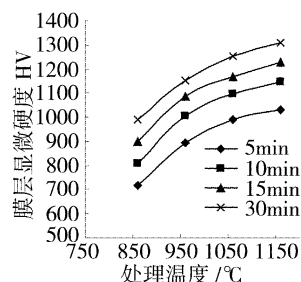


图4 不同时间下处理温度与氮化膜层显微硬度的关系

Figure 4 Effects of treating temperature on the coating microhardness in different time

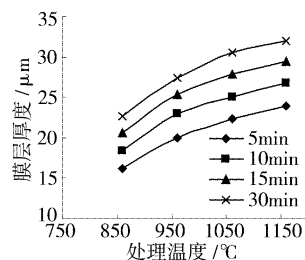


图5 不同时间下处理温度与氮化膜层厚度的关系

Figure 5 Effects of treating temperature on the coating thickness in different time

温度的升高,氮化介质在氮化膜中的扩散速度加快,但同时氮化介质与钛合金基体的反应也更加迅速,膜层生长速度加快,其厚度和显微硬度均随之显著增加。当处理温度达到1160℃时,可获得厚度为25~30μm的氮化膜,膜层显微硬度可达到963.73~1372.86HV。

2) 氮化时间的影响 在试验过程中发现,氮化时间越长,

获得氮化膜的厚度和显微硬度也随之增加,但增长速度越来越缓慢,且有趋于平缓的趋势。这是因为随着反应的进行,膜层不断增厚,外界的氮化介质通过氮化膜扩散到氮化膜/基体界面所需时间变长,影响氮化膜的生成速度。当氮化时间为 15 ~ 30min 时, Ti6Al4V 合金基体与氮气反应充分,表面可生成一层均匀致密的氮化膜。

3) 临界膜层厚度 随着氮化时间的延长,氮化膜层厚度不断增加,当其厚度达到某一临界值后,制得的氮化膜将会出现局部脱落。这是因为随着氮化膜层的增厚,其内应力不断增加,当剪切内应力超过膜层和基体或膜层之间的结合力,膜层开始剥落,此时的膜层厚度我们定义为临界厚度。例如:试样在 1160℃ 的温度下处理 30min 时,氮化膜厚度达到 30μm,这时的氮化膜层开始脱落,因此我们可初步认为 30μm 是氮化膜开始脱落的临界厚度。

4 氮化膜层的组成

对试样进行 X 射线衍射结构分析得知:试样表面生成的氮化膜层主要成分是 TiN 以及 Ti₂N,其次是 TiO₂,如图 6 所示。

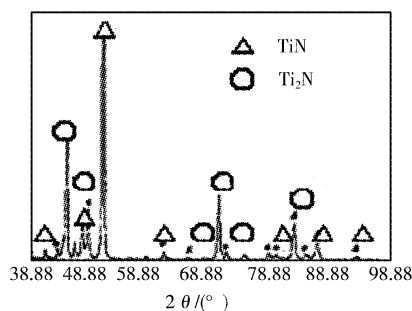


图 6 XRD 结果

Figure 6 The result of XRD

4.1 氮化钛形成的热力学分析

标准状态下吉布斯热力学方程为:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298\Delta S_{298}^0 \quad (1)^{[8]}$$

根据此方程,可得任一温度下的热力学方程:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - 298\Delta S_{298}^0 - CT \left[\ln \left(\frac{T}{298} \right) + \frac{298}{T} - 1 \right] \quad (2)$$

式中: C 为化合物的热容值。若取基体温度为 773K, 计算得到合成氮化物的热力学各参数值, 可得 $\Delta G_{733}^0 = -368.7 \text{ kJ/mol}$, 可以认为生成 TiN 的反应是正向进行, 即已满足生成 TiN 的热力学条件。

当然, 在高频感应氮化的情况下, 温度、压强远远高于温度为 773K 的状态, 所以反应更易进行。且从 XRD 分析可看出, 氮化钛的生成是确实存在的。

4.2 氮化钛形成的生长动力学分析

一般来讲, 化学反应只要满足一定条件即可进行, 固气反应系统主要依赖于气态反应物输送到反应前沿的能力, 大都属扩散控制^[9]。若这一过程受阻, 不仅反应速率会受到影响, 而且可能导致反应停止。氮气在 Ti6Al4V 里的迁移情况如图 7 所示。

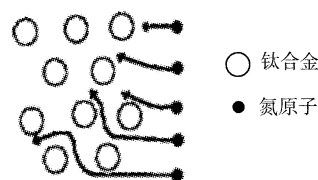


图 7 氮原子在 Ti6Al4V 合金中的迁移情况

Figure 7 Schematic of nitrogen diffusion in the Ti6Al4V

Ti6Al4V 与氮气反应所生成的氮化物, 前面已经证实主要是 TiN 和 Ti₂N, 一般认为, 氮化率在宏观上是指经高频氮化处理后的试样质量的实际增量与理论质量增量的比值, 在微观上用完全进行氮化反应的钛原子数目来表示^[10]。

因此, 宏观上的氮化率可表示为:

$$\eta = \frac{m_2 - m_1}{\Delta m_T} \quad (3)$$

式中 m_1 为试样的质量, m_2 为试验氮化后试样的质量, Δm_T 为理论质量增量。

试验中氮化处理温度分别取 860、960、1060、1160℃ 时, 用天平可以称量出试验前后试样的质量, 即可得出试样的实际增量。

在氮化过程中, 理论上生成的膜层质量 m_T 可用下式表示:

$$m_T = \bar{\rho} V \quad (4)$$

其中 $V = \bar{S}h$ (h 为膜层厚度, \bar{S} 为膜层平均表面积)。

假设生成的膜层中 TiN 占 $a\%$ 、Ti₂N 占 $b\%$, 则 $m_T = (\rho_1 \times a\% + \rho_2 \times b\%) \times \bar{S}h$ (ρ_1 为 TiN 的密度值, ρ_2 为 Ti₂N 的密度值)。

而理论增量是指在氮化反应过程中氮的增量, 即反应中钛转化为 TiN 和 Ti₂N 后氮的增量。由前面的假设可知膜层中 TiN 的质量 $m_{T1} = m_T \times a\%$, Ti₂N 的质量 $m_{T2} = m_T \times b\%$, 故其理论增量 Δm_T 可表示为:

$$\Delta m_T = \Delta m_{T1} + \Delta m_{T2} \quad (5)$$

由 $\text{Ti} + \text{N} \rightarrow \text{TiN}$ 得:

$$\Delta m_{T1} = (14/62) \times m_T \times a\% \quad (6)$$

由 $2\text{Ti} + \text{N} \rightarrow \text{Ti}_2\text{N}$ 得:

$$\Delta m_{T2} = (14/110) \times m_T \times b\% \quad (7)$$

故 Δm 可用下式表示:

$$\Delta m = \left(\frac{14}{62} \times a\% + \frac{14}{110} \times b\% \right) \times (\rho_1 a\% + \rho_2 b\%) \bar{S}h \quad (8)$$

式中 $a\%$ 、 $b\%$ 、 ρ_1 、 ρ_2 均可通过成分分析及测量得知。

故氮化率可表示为:

$$\eta = \frac{m_2 - m_1}{\left(\frac{14}{62} \times a\% + \frac{14}{110} \times b\% \right) \times (\rho_1 a\% + \rho_2 b\%) \bar{S}h} \quad (9)$$

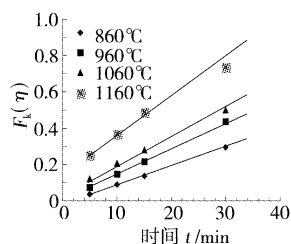
根据气固反应动力学模型, 由于试样表面在反应过程中为平板状, 由 Ginstlerling 动力学方程可转化为:

$$F_k(\eta) = \ln(1 - \eta) = -K_f t \quad (10)$$

其中: K_f 为氮化反应速率常数, t 为氮化反应时间^[11]。

计算过程中假设出 Ti₂N 和 TiN 的质量分数以及其质量, 再根据试验所测得的实际增量可大致模拟出氮化率曲线 (如图 8), 从图中可以看出随着时间的增加, 反应速率随之增加, 这与前面的试验结果一致。

由于反应过程中氮气的浓度不变。因此氮化反应速率常数

图8 在不同温度时 $F_k(\eta)$ - t 的关系Figure 8 The relation of $F_k(\eta)$ - t at different temperature

与温度的关系还可以用 Arrhenius 公式来表示^[12]:

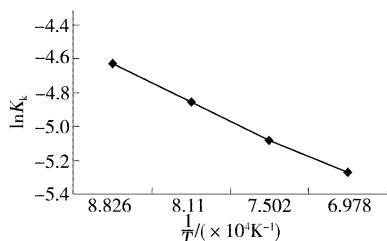
$$K_k = A \exp[-E_a/(RT)] \quad (11)$$

两边取对数可得:

$$\ln K_k = \ln A - E_a/RT \quad (12)$$

其中: E_a 为氮化反应活化能, A 为指前因子或频率因子, R 是摩尔气体常数。根据 Arrhenius 变形公式可将 $\ln K_k$ 对 $1/T$ 作图。根据式(11)计算出的氮化反应速率常数的数据,计算不同温度下的 $\ln K_k$ 和 $1/T$ 值,作出图9。

由图9,我们可以看出随着温度的增加,反应速率相应增加。这与试验结果是一致的。

图9 $\ln K_k$ 与 $1/T$ 的关系Figure 9 Relation of $\ln K_k$ and $1/T$

5 结 论

1) 钛合金高频氮化处理技术是一项全新的表面处理技术,目前国内外还没有公开发表关于利用高频感应氮化技术在钛合金表面生成硬质氮化膜的文献资料。为了提高钛及钛合金表面的硬度和耐磨性,简化表面处理工艺,降低表面改性层的成本,有必要对此项技术进行研究。

2) 氮化时间对氮化膜的生长有一定的影响:氮化时间过短,由于反应室内气体流动不均匀,导致氮化膜不能均匀地覆盖在基体表面上。随着氮化时间的延长,膜层的厚度和显微硬度不断增加,膜层厚度逐渐均匀化,但增长速度逐渐变慢。

3) 处理温度对氮化膜的生长速度有显著影响:随着温度的提高,氮化膜厚度逐渐增加,但是处理过程中存在着一个膜层临界厚度;在试验过程中发现,当氮化膜厚度达到或超过 $30\mu\text{m}$ 时,膜层易出现大面积的脱落。

4) 在 1160°C 的温度下,经高频感应氮化技术处理过的 Ti6Al4V 合金,表面的显微硬度可以达到 $963.73 \sim 1372.86\text{HV}$,较基体的显微硬度 428HV 有明显的提高。

[参 考 文 献]

- [1] 黄嘉琥,应道宴. 钛制化工设备[M]. 北京:化学化工出版社,2002. 35-39
- [2] 王宝云,李争显,马东康. 钛及钛合金表面强化技术[J]. 稀有金属快报,2005,24(7):6-10
- [3] Anonymous. Biocompatibility of dental alloys[J]. The Journal of the American Dental Association,2002, 133(6): 759-760
- [4] 何利舰,张小农. 钛及钛合金的表面处理技术新进展[J]. 上海金属, 2005,27(3): 39-46
- [5] Molinari A, Straffellini G, Tesi B, et al. Dry sliding wear mechanism of the Ti6Al4V alloy [J]. Wear, 1997, 208: 105-122
- [6] 俞勇降. 感应加热技术的应用与发展[J]. 今日科技,1999,(9): 3-4
- [7] Taktaka S, Akbulutb H. Diffusion kinetics of explosively treated and plasma nitrided Ti6Al4V alloy[J]. Vacuum,2004,(75):247-259
- [8] 严肖慈,罗明道,周晓海. 物理化学[M]. 武汉:武汉大学出版社, 2004. 92-97
- [9] Yoo H I, Koo B J, Hong J O. A working hypothesis on oxidation kinetics of Zircaloy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2001,(299): 235-244
- [10] 朴景龙,王志发,王瑞生,等. sialon 结合 SiC 材料的氮化动力学研究[J]. 硅酸盐学报,2005,33(2):258-262
- [11] 葛庆仁. 气固反应动力学[M]. 北京:原子能出版社,1991. 15-16
- [12] 赵学庄. 化学反应动力学原理(上册)[M]. 北京:高等教育出版社,2002. 19-32

专利名称:一种实时掺氮生长 p 型氧化锌晶体薄膜的方法

专利申请号:200310108471.6 公开号:CN1542917

申请日:2003.11.04

公开日:2004.11.03

申请人:浙江大学

本发明公开的实时掺氮生长 p 型氧化锌晶体薄膜的方法,是在金属有机化学气相沉积过程中利用活化裂化高纯氮源气体产生氮原子进行实时掺氮的。步骤如下:先将衬底表面清洗后放入金属有机化学气相沉积生长室中,生长室真空度抽到至少 10^{-4}Pa ,然后加热衬底,使衬底温度为 $350 \sim 950^\circ\text{C}$,将高纯氧源和用高纯载气将高纯有机锌源输入生长室中在衬底上生长氧化锌薄膜,高纯氧源和高纯有机锌源的摩尔流量分别为 $5 \sim 100000\mu\text{mol/min}$ 和 $0.1 \sim 1000\mu\text{mol/min}$,同时将用原子发生器活化裂化高纯氮源气体分离出的氮原子输入生长室,控制生长室内部压力在 $10^2 \sim 100\text{Pa}$,制备掺氮浓度为 $1.0 \times 10^{15}\text{cm}^{-3} \sim 1.0 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 的 p 型氧化锌晶体薄膜。采用本发明可以实现实时掺杂,生长出具有晶体质量较好、掺杂浓度较高的 p 型氧化锌薄膜。