

表面失效及防护

# 钛合金表面半导体激光气体氮化涂层的性能研究

郭士锐<sup>1</sup>, 郭小锋<sup>1</sup>, 易云杰<sup>2</sup>, 姚建华<sup>3,4</sup>, 曹衍龙<sup>1,5</sup>

(1.中原工学院 机电学院, 郑州 450007; 2.博雷(中国)控制系统有限公司, 杭州 311231;  
3.浙江工业大学 激光先进制造研究院, 杭州 310014;  
4.浙江省高端激光制造装备协同创新中心, 杭州 310014;  
5.浙江大学 现代制造工程研究所, 杭州 310027;)

**摘要:** 目的 提升钛合金(TC4)叶片表面性能, 解决失效问题。方法 实验采用激光局部气体氮化工艺代替传统氮化工艺, 利用2 kW 柔性光纤耦合半导体激光器在钛合金(TC4)基体表面采用气体氮化的方法制备TiN表面改性层。采用摩擦磨损试验机 and 改制的汽蚀装置分别测试了氮化层与基体(TC4)的耐磨性与抗汽蚀性能。结果 摩擦磨损实验后, 激光氮化层的质量损失为2.3 mg, 基体TC4的质量损失为20.2 mg, 激光氮化层的损失质量为基体TC4的11.3%, 激光氮化层抗磨损性能相较基体TC4提高了7倍。TC4基体汽蚀损失的质量为4.08 mg, 而氮化层的质量损失为1.13 mg, 氮化层的抗汽蚀性能比基体提高了2.61倍。结论 采用半导体激光气体氮化钛合金叶片能够得到分布着大量TiN枝晶的氮化层, 提高表面耐磨损性能, 氮化层中的TiN枝晶构成的网篮状组织对其表面抗汽蚀性能也有所提高。

**关键词:** 钛合金; 激光气体氮化; 半导体激光器; 耐磨性性能; 抗汽蚀性能; 表面改性

**中图分类号:** TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)09-0201-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.09.030

## Properties of Diode Laser Gas Nitriding Coatings on the Surface of Titanium Alloy

GUO Shi-ru<sup>1</sup>, GUO Xiao-feng<sup>1</sup>, YI Yun-jie<sup>2</sup>, YAO Jian-hua<sup>3,4</sup>, CAO Yan-long<sup>1,5</sup>

(1.School of Mechanical & Electronic Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;  
2.Bray (China) Controls Co., Ltd, Hangzhou 311231, China;  
3.Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;  
4.Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of High-end Laser Manufacturing Equipment, Hangzhou 310014, China;  
5.China Institute of Modern Manufacturing Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**ABSTRACT:** **Objective** In order to enhance the surface properties of titanium alloy (TC4) blade and solve the failure problem.

收稿时间: 2016-01-17; 修订时间: 2016-05-31

Received: 2016-01-17; Revised: 2016-05-31

基金项目: 郑州市科技计划项目(20150483); 河南省高等学校重点科研项目(15A460038); 中国纺织工业联合会科技指导性项目计划(2016085)

Fund: Zhengzhou Science and Technology Project (20150483); The Key Scientific Research Project for Colleges and Universities of Henan Province (15A460038); Science and Technology Project for China National Textile and Apparel Council (2016085)

作者简介: 郭士锐(1986—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为激光表面改性。

Biography: GUO Shi-ru (1986—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: laser surface modification..

**Methods** With laser gas nitriding technology instead of traditional nitriding technology, TiN surface modification layer was prepared on the surface of titanium alloy (TC4) with a 2 kW flexible fiber coupled diode laser. The wear-resistant property and anti-cavitation property of the nitriding layer and the substrate (TC4) were examined by the friction-abrasion testing machine and modified experimental device for cavitation erosion. **Results** The results showed that the wear loss weight of TC4 substrate was 20.2 mg while that of nitriding layer was 2.3 mg, which was only 11.3% of TC4 substrate. The wear resistance increased by 7 times compared with that of the TC4 substrate. The cavitation erosion loss weight of TC4 substrate was 4.08 mg while that of nitriding layer was 1.13 mg. The anti-cavitation property increased by 2.61 times compared with that of the TC4 substrate. **Conclusion** A large number of TiN dendrites in the nitride layer can be obtained with diode laser by laser gas nitriding titanium alloy blade, which improves wear-resistant property of the surface. The distribution of the basket shaped structure of TiN dendritic crystal improves the anti-cavitation property of the surface.

**KEY WORDS:** titanium alloy; laser gas nitriding; diode laser; wear-resistant property; anti-cavitation property; surface modification

大功率机组的末级叶片较长、排汽面积大，汽轮机经济水平与功率等级由叶片长度决定<sup>[1]</sup>。末级叶片的工作区为湿蒸汽区，气流中携带大量的水滴，在很高的轮周速度及离心力的作用下，液滴或连续水流高速冲击到固体材料表面使其破坏，在叶片进气侧背面靠近叶片顶部常发生汽蚀，同时，高速气流对叶片表面的冲击可以视为高速流动的流体对材料表面高速水流摩擦，因此低压末级及次末级叶片应具有较强的抗汽蚀与耐磨损能力<sup>[2-4]</sup>。现有低压末级及次末级叶片材料 TC4 属  $\alpha+\beta$  系列钛合金，其强度、韧性、成形性等较好，但 TC4 耐磨性较差，易与对磨材料粘着，产生磨损<sup>[5]</sup>。

为了提高其表面硬度、耐磨损、抗汽蚀等性能，国内外学者在钛合金表面形成氮化物、硼化物、碳化物等硬质相上作了大量研究工作<sup>[6-8]</sup>。现有激光气体氮化研究多采用脉冲 Nd:YAG 激光或 CO<sub>2</sub> 等传统激光器<sup>[9-13]</sup>。本文采用大功率半导体激光器替换传统技术进行工艺探索，获得无氧化、高硬度、无裂纹、致密均匀的氮化层，并对氮化层进行耐磨损与抗汽蚀测试，为其机械工业应用提供参考意义。

## 1 试验

实验选用 ( $\alpha+\beta$ ) 型双相钛合金，TC4 (Ti-6Al-4V) 为基体材料，其化学成分如表 1 所示。运动装置为 IRB2400/16 型 6 自由度机器人。大功率半导体激光器采用德国 Laserline 公司 LDF400-2000 型柔性光纤耦合激光器，最高输出功率为 2000 W，输出波长为 900~1030 nm。

激光气体氮化处理的钛合金经线切割加工成  $\phi 30\text{ mm}\times 6\text{ mm}\ 117\text{ mm}\times 24\text{ mm}\times 8\text{ mm}$  的板材，同

表 1 Ti6Al4V 钛合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of Ti6Al4V alloy wt%

Material	Fe	Al	V	Si	O	N	C	Ti
Ti6Al4V	0.3	6.01	3.84	0.15	0.15	0.15	0.1	Bal.

时由于在切割过程中的定位放置和油污污染，钛合金试样表面必须经过前处理，以免影响激光气体氮化结果。首先通过砂轮打磨抛光去除氧化皮和表面污染层，再由水砂纸磨平，经磨削加工处理后的试样板材用丙酮进行清洗，之后试样置于通风处晾干后待用。

激光气体氮化后的试样板材，其表面硬度有不同程度的提高，由 DK7716 型数控电火花线切割机将激光气体氮化后的板材沿涂层横截面进行切割，镶嵌后的试样经 280 目、500 目、800 目的水砂纸磨制和抛光，制备金相试样。激光气体氮化主要工艺参数如表 2 所示。

表 2 激光气体氮化工艺参数

Tab.2 The process parameters of laser gas nitriding

Diameter of the laser beam $D/\text{mm}$	Laser power $P/\text{W}$	Laser scanning speed vs/ $(\text{mm}\cdot\text{min}^{-1})$	Nitrogen flow $Q_v/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	Overlap rate $\eta/\%$
4	1600	720	15	40

采用 HDX-1000T 数字式显微硬度仪测试 TC4 钛合金基体和氮化层截面的硬度分布。在距离氮化层表面 100  $\mu\text{m}$  处开始第一个硬度压痕，沿深度方向每 100  $\mu\text{m}$  测量一次显微硬度，加载 300 g，保持 15 s。X 射线衍射分析采用荷兰 PANalytical (帕纳科)公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行分析。采用 WTM-2E 型球盘式摩擦磨损试验机进行摩擦磨损试验，半径 3 mm 的 GCr15 钢球为

摩擦副，载荷 200 g，转速 600 r/min，运行时间为 120 min。通过改制后的 JY96-II 型超声波细胞粉碎机模拟汽蚀实验，并测定其质量损失来衡量其抗汽蚀性能。变幅杆末端截面直径为 6 mm，试验用 2%（质量分数）NaCl 溶液来模拟入海口处的海水环境。试样表面与变幅杆末端之间保持 0.8 mm，2%NaCl 溶液淹没待测试氮化试样表面约 15 mm，实验每隔 90 min 清洗称量一次，汽蚀总时间为 12 h，实验温度为室温。通过 TC4 基体和氮化试样的质量损失来评估其抗汽蚀性能。摩擦磨损与汽蚀试验的各试样分别利用 Sartorius-BS21S 型电子天平称量与日立 4700 型扫描电镜观察表面形貌。

## 2 结果及分析

### 2.1 表面硬度与物相分析

图 1 为激光氮化层的表面形貌，通过其 SEM 图可以看出，氮化层内部无裂纹、组织致密均匀。图 2 为激光氮化层表面微观形貌，可以看出氮化层表面存在大量枝晶。由图 3 可知，激光氮化层的表面硬度最高可达 854HV<sub>0.3</sub>，沿层深 1 mm 其硬度始终保持在 700HV<sub>0.3</sub> 以上，随着层深的增加，氮化层的硬度开始下降。TC4 基体的硬度约为 310HV<sub>0.3</sub>。激光氮化层的表面最高硬度为基体的 2.75 倍。由图 4 可知，氮化表面主要物相为高硬相 TiN 和少量的基体金属 Ti。结合 XRD 可知，由于激光氮化反应生成了具有立方结构的 TiN，TiN 是高硬相，因此涂层可保持较高的硬度，但随着层深的增加，在热影响区位置，其硬度开始下降，与基体的硬度分布形成梯度过渡。

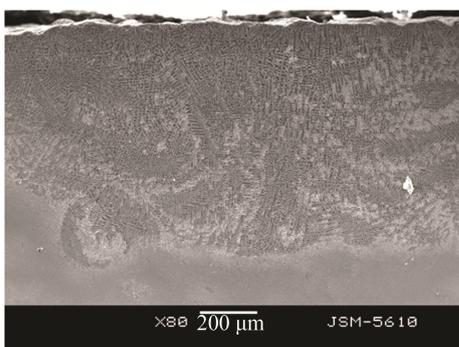


图 1 激光氮化层宏观形貌  
Fig.1 SEM morphologies of laser nitriding layer

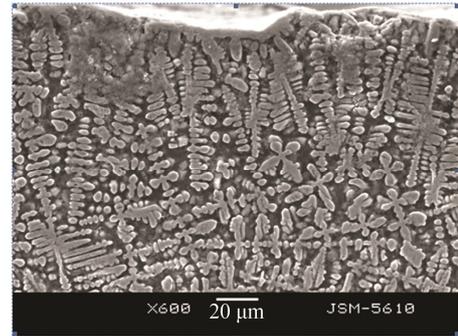


图 2 激光氮化层表面微观形貌  
Fig.2 Microstructure of laser nitriding layer surface

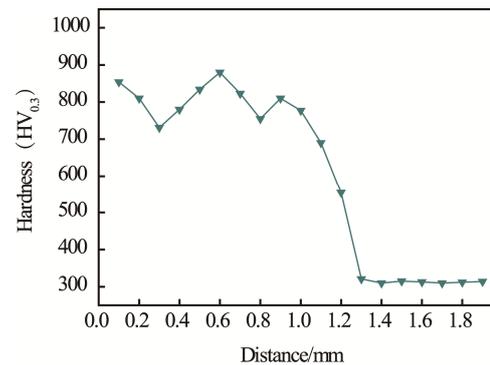


图 3 激光氮化层截面的层深-显微硬度曲线  
Fig.3 Depth-microhardness curve of laser nitriding layer

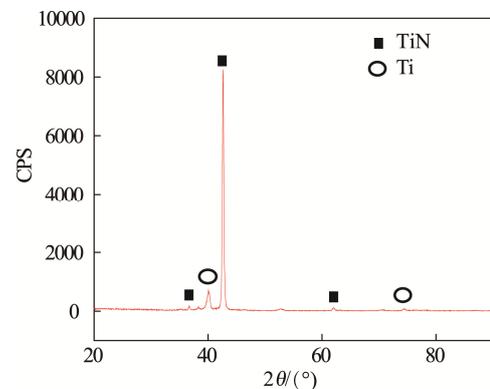


图 4 激光氮化层的 X 射线衍射图  
Fig.4 XRD patterns of laser nitriding layer

### 2.2 耐磨损性能分析

经过 120 min 后的摩擦磨损，激光氮化层质量损失 2.3 mg，基体 TC4 质量损失 20.2 mg，激光氮化层质量损失为基体 TC4 的 11.3%，激光氮化层抗磨损性能相较基体 TC4 提高了 7 倍。图 5 为 TC4 基体及氮化层磨损后的表面 SEM 形貌。由图 5a 与图 5c 可见，TC4 基体经过摩擦磨损后的表面出现大量磨屑，且犁削较深，主要是因为 GCr15 钢球微凸体在磨损过程中作为磨料直接对基体切削，而发生金属滑移现象，使 TC4 基体的质量损失较为

严重。图 5b 与图 5d 对比可见，由于氮化层中立方结构的 TiN 具有较高的硬度，高硬相 TiN 在磨损过程中没有产生开裂现象，氮化层主要磨损机理为磨料磨损和粘着磨损<sup>[14]</sup>。当磨粒从接触表面脱离时，对表面产生的对磨造成磨粒磨损。氮化层与 GCr15

钢球微凸体为点接触状态，虽然接触表面上的名义加载载荷不大，但接触点上的实际载荷却较大，在氮化层与 GCr15 钢球微凸体相对滑动时，接触点瞬时温升加快，增加了粘着磨损的程度，而一定韧性的 Ti 基体相起到了良好的支撑作用。

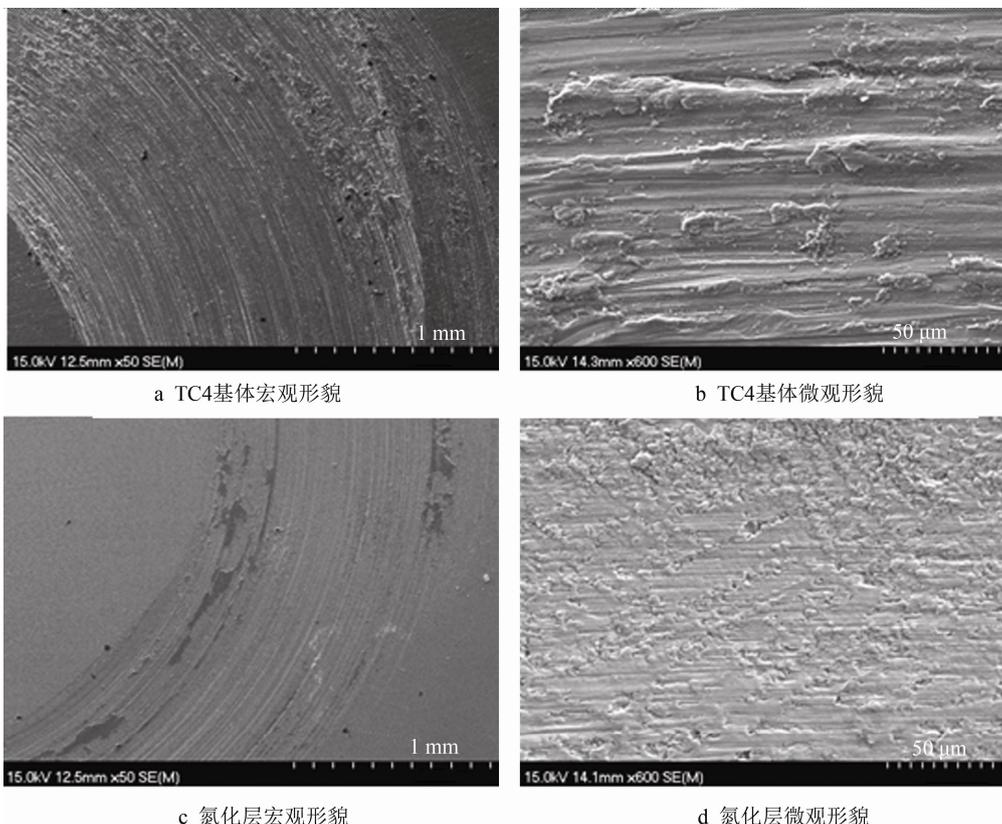


图 5 磨损后的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies after abrasion: a) macro morphology of TC4 substrate, b) micro morphology of TC4 substrate, c) macro morphology of nitriding layer, d) micro morphology of nitriding layer

### 2.3 抗汽蚀性能分析

图 6 为汽蚀实验示意图。由图 7 可知，抗汽蚀性能通过 TC4 基体和氮化层的累计质量损失与时间的关系曲线来衡量。经过 12 h 的实验，基体 TC4 质量损失 4.08 mg，氮化层质量损失 1.13 mg。按照质量损失评定，氮化层较基体的抗汽蚀性能提高了 2.61 倍。空泡根据不同的标准分类繁多，从力学性质来看，大致分为固定空泡和瞬变空泡。瞬变空泡的主要后果是引起汽蚀，随着流场压力的变化，瞬变空泡经历空泡的初生、长大、缩小、溃灭四个阶段。空泡的溃灭压强是造成汽蚀的根源。TC4 基体经 12 h 汽蚀实验后的表面形貌如图 8 所示，汽蚀表面出现分布不均匀、较深的汽蚀坑，这说明 TC4 基体表面硬度较低，基体组织较软，对汽蚀空泡的抵抗力不足，材料发生弹性和塑性变形，造成位错

堆积，形成局部的应力场，到一定程度后萌生微裂纹，随着汽蚀空泡继续不断地冲击，形成汽蚀凹坑，产生加工硬化的作用，晶界处裂纹不断扩展至断裂，应力释放，导致晶粒的剥落<sup>[15-16]</sup>。

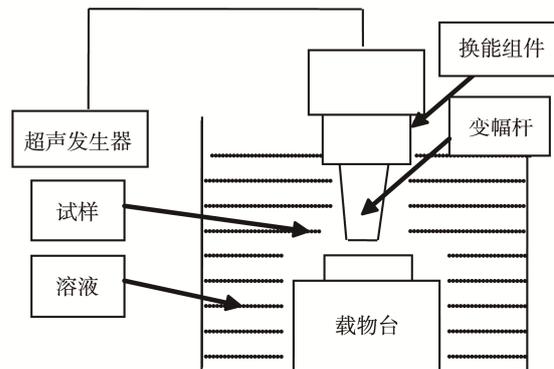


图 6 汽蚀实验示意

Fig.6 Specimen for the cavitation test

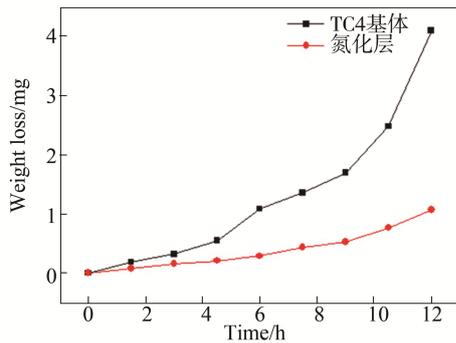
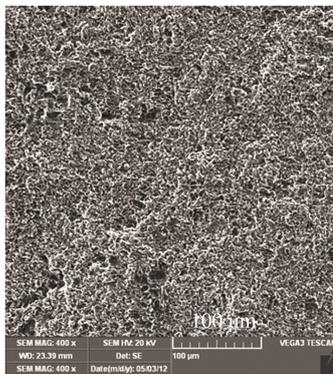


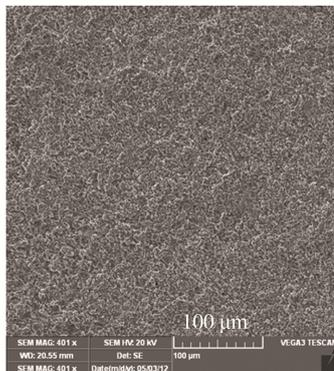
图 7 汽蚀质量损失曲线

Fig.7 Cavitation mass loss-time curve

对比图 8a 与图 8b 可以发现, 氮化层汽蚀后的表面形貌没有基体的汽蚀坑大, 在汽蚀后的表面观察到的汽蚀坑非常微小。汽蚀后的表面与基体相比, 没有大量的晶粒剥落和较大的质量损失。在相同的外部环境条件下进行液滴冲刷试验时, 抗汽蚀性能的高低主要取决于材料结构及物理性能。氮化层内分布着大量的 TiN 枝晶, TiN 是具有立方结构的高硬相, 综合性能较好的氮化层平均硬度约为 TC4 基体硬度的 2.33 倍, 同一组分与结构相似的合金, 其抗汽蚀性能是硬度的函数。在一定程度上



a TC4基体



b 激光气体氮化层

图 8 汽蚀后的表面形貌

Fig.8 Surface morphologies after cavitation: a) TC4 substrate, b) laser gas nitriding layer

硬度越高, 抗汽蚀性能越好, 但达到某一值后, 抗汽蚀性能有时反而下降。氮化层与基体之间具有良好的冶金结合, 高硬度的 TiN 网状分布于较软的钛基体上, 起到一定的过渡作用, 使氮化层强韧兼备。枝晶构成网篮状组织, 可缓冲空泡的运动冲击, 在各个方向改变空泡对叶片的作用, 不同枝晶形状的高硬度氮化枝晶的分布影响空泡的流动特性, 对汽蚀的发生区域具有限制作用。

### 3 结论

1) 氮化表面主要物相为高硬相 TiN 和少量的基体金属 Ti。激光氮化层的表面硬度最高可达 854HV<sub>0.3</sub>, 沿层深 1 mm 其硬度始终都保持在 700HV<sub>0.3</sub> 以上, 随着层深的增加, 氮化层的硬度开始下降。TC4 基体的硬度约为 310HV<sub>0.3</sub>。激光氮化层的表面最高硬度较基体提高了 1.75 倍。

2) 摩擦磨损实验后, 激光氮化层的质量损失为 2.3 mg, 基体 TC4 的质量损失为 20.2 mg, 激光氮化层的质量损失为基体 TC4 的 11.3%, 激光氮化层抗磨损性能相较基体 TC4 提高了 7 倍, 这主要是由于氮化层中立方结构的 TiN 具有较高的硬度, 同时一定韧性的 Ti 基体相起到了良好的支撑作用。

3) TC4 基体质量损失为 4.08 mg, 而氮化层的质量损失为 1.13 mg。氮化层的抗汽蚀性能比基体提高了 2.61 倍。一方面是高硬度的 TiN 网状分布于较软的钛基体上, 使氮化层具有强韧性; 另一方面是不同枝晶形状高硬度氮化枝晶分布影响了空泡的流动特性, 限制了汽蚀发生区域, 因此提高了氮化层的抗汽蚀性能。

### 参考文献

- [1] 张伟, 姚建华, 董辰辉, 等. 汽轮机叶片冲蚀区的激光修复与强化[J]. 动力工程学报, 2008, 28(6): 967—971.  
ZHANG Wei, YAO Jian-hua, DONG Chen-hui, et al. Repairing and Strengthening of Eroded Turbine Blades by Laser Technology[J]. Journal of Power Engineering, 2008, 28(6): 967—971.
- [2] 陈晖, 凌人蛟. 工业纯钛 TA2 激光气体氮化表面硬度的研究[J]. 热加工工艺, 2007, 36(10): 59—61.  
CHEN Hui, LING Ren-jiao. Study on Surface Hardness of Laser Gas Nitride TA2 Alloy[J]. Hot Working Technology,

- 2007, 36(10): 59—61.
- [3] 胡平. 汽轮机末级叶片表面防水蚀处理工艺及发展[J]. 表面技术, 2009, 38(6): 78—80.  
HU Ping. Development of Anti-erision Surface Treatments Used in Last Blades of Steam Turbine[J]. Surface Technology, 2009, 38(6): 78—80.
- [4] SELAMAT M S, BAKER T N, WATSON L M. Study of the Surface Layer Formed by the Laser Processing of Ti-6Al-4V Alloy in a Dilute Nitrogen Environment[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 113: 509—515.
- [5] 王华明. 金属材料激光表面改性 with 高性能金属零件激光快速成型技术研究进展[J]. 航空学报, 2002, 23(9): 473—475.  
WANG Hua-ming. Research Progress on Laser Surface Modifications of Metallic Materials and Laser Rapid Forming of High Performance Metallic Components[J]. Acta Aeronautica Astronautica Sinica, 2002, 23(9): 473—475.
- [6] 徐滨士, 刘世参. 表面工程新技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 208—212.  
XU Bin-shi, LIU Shi-can. New Technologies of Surface Engineering[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002: 208—212.
- [7] RAZAVI R S, SALEHI M, MONIRVAGHEFI M, et al. Corrosion Behavior of Laser Gas-Nitrided Ti-6Al-4V Alloy in Nitride Acid Solution[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 203(1/3): 315—320.
- [8] 高昕, 宋宙模. Ti 表面脉冲激光氮化成膜温度场的数值模拟[J]. 激光杂志, 2000, 21(2): 62—63.  
GAO Xin, SONG Zhou-mo. Numerical Simulation of Laser Gas Alloying for TiN Films Generated on Titanium Surface[J]. Laser Journal, 2000, 21(2): 62—63.
- [9] 崔振铎, 朱胜利, 杨贤金. Ti6Al4V 合金激光原位制备 TiN 枝晶增强梯度复合表面层[J]. 功能材料, 2004, 35(6): 771—773.  
CUI Zhen-duo, ZHU Sheng-li, YANG Xian-jin. TiN Dendrites Enhanced Gradient Surface MMC Prepared by In-situ Laser Irradiation on Ti6Al4V[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(6): 771—773.
- [10] 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): 154—156.  
LU Fang, WANG Wei-fu, YAO Jian-hua, et al. Influence of Different Nitrogen Argon Proportion on Laser Surface Nitriding of TC4 Alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011(32): 154—156.
- [11] 郭士锐, 陈智君, 张群莉, 等. 大功率半导体激光表面改性的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(5): 51—58.  
GUO Shi-rui, CHEN Zhi-jun, ZHANG Qun-li, et al. Research Progress on Laser Surface Modification by High-power Diode Laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(5): 51—58.
- [12] BRUNELLI K, DABALÀ M, DUGHIERO F. Diffusion Treatment of Ni-B Coatings by Induction Heating to Harden the Surface of Ti-6Al-4V Alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 115(1): 467—472.
- [13] GUO Shi-rui, CHEN Zhi-jun, CAI Ding-bao, et al. Prediction of Simulating and Experiments for Co-based Alloy Laser Cladding by HPDL[J]. Physics Procedia, 2013, 50: 375—382.
- [14] ABOUD J H, FIDEL A F, BENYOUNIS K Y. Surface Nitriding of Ti-6Al-4V Alloy with a High Power CO<sub>2</sub> Laser[J]. Optics & Laser Technology, 2008, 40(2): 405—414.
- [15] 楼程华, 易云杰, 梅林波, 等. 半导体激光气体氮化钛合金的研究[J]. 电加工与模具, 2013(4): 36—42.  
LOU Cheng-hua, YI Yun-jie, MEI Lin-bo, et al. Laser Gas Nitriding Titanium Alloy by Diode Laser[J]. Electromachining & Mould, 2013(4): 36—42.
- [16] 叶诗豪, 姚建华, 胡晓冬, 等. 激光固溶 17-4PH 的机理与性能研究[J]. 动力工程学院, 2011, 31(5): 391—396.  
YE Shi-hao, YAO Jian-hua, HU Xiao-dong, et al. Mechanism of Laser Solid Solution for 17-4PH and Properties of the Treated Material[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2011, 31(5): 391—396.