

TiAl 合金的激光气相氮化

汪洪海 郑启光 辜建辉 王 涛

(华中理工大学激光技术国家重点实验室 武汉 430074)

何秀丽 王华明

(北京航空航天大学 北京 100083)

提要 使用激光气相合金化方法,氮气气氛下在铝钛合金表面进行氮化处理。结果发现:氮化层由 TiN 和 TiAl 相构成, TiN 以枝晶形式在氮化层均匀分布。材料横截面显微硬度连续变化。氮化程度随作用时间的增加而增加,辐照的激光能量密度越高,氮化层的厚度越大。当激光功率密度、扫描速度、氮气喷射压强分别为 $3.35 \times 10^5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $300 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 0.35 MPa 时,表面显微硬度为 HV700,氮化层的厚度达到 $200 \mu\text{m}$ 。比较表明,相同条件时,铝钛合金的氮化程度和氮化层厚度均小于金属钛。

关键词 激光气相合金化,铝钛合金,氮化钛

1 引 言

铝钛(TiAl)合金作为钛合金的一类,不但具有钛合金的高强度、低密度、抗化学腐蚀等优良性能,而且自身具有许多独特的性质。它有近似于陶瓷制品的轻量,有高于 Ni 基合金的比强度。不仅在常温具有延展性,就是在高温也与超合金具有同样的塑性。所有的这些属性,使得铝钛合金在作为先进的耐热材料,制作高温高速运动的产品方面引人注目^[1]。

铝钛合金是一种金属间化合物, Ti 和 Al 的原子比为 1:1。和许多钛合金相似,其表面耐磨性较差,限制了它们的应用。因此进行合金的表面改性,提高其表面耐磨性和表面硬度,是相当重要的。氧化钛是一种具有高硬度、耐磨损、耐腐蚀的难熔金属化合物,有良好的热稳定性。将其用作铝钛合金的保护层,能大大提高其表面硬度,有效延长使用寿命。

在合金表面形成氮化层有许多处理方法:如 CVD 沉积、离子注入和等离子渗氮等。但所有的这些方法都有其不足之处,使基体经受高温受热过程;尤其是只需在零件特定部位进行氮化时,这些方法便显得无能为力了。

激光气相合金化制备氮化钛合金层有其优越之处,通过改变激光作用条件(功率密度、作用时间等)、给气速度可以方便地控制氮化过程。能够有选择地对基体局部进行快速氮化处理。尤其激光表面合金化能够在大气常压中进行,极大地简化了工艺条件。本文使用高功率的连续 CO₂ 激光照射合金表面形成金属熔池,同时对熔池喷以高压氮气,反应生成 TiN 合金层。通过对这一过程的观察,分析了氮化层的微观结构和物相组成,讨论了激光氮化的机制,并与金属钛的激光气相氮化进行了比较。

2 实 验

实验是在横流 5 kW CO₂ 激光器上进行的。实验装置如图 1 所示。激光束被聚焦成直径为 1 mm 的光斑, 照射铝钛合金(Ti: 50at-%, Al: 50at-%) 表面形成熔池, 激光功率控制在使合金表面温度 $T: T_m < T < T_g$ (T_m : 合金熔点, T_g : 合金气化点), 同时侧向对熔池喷以一定压力的工业氮气。放置合金的工作台垂直于光束带动实验合金以速度 v 移动。

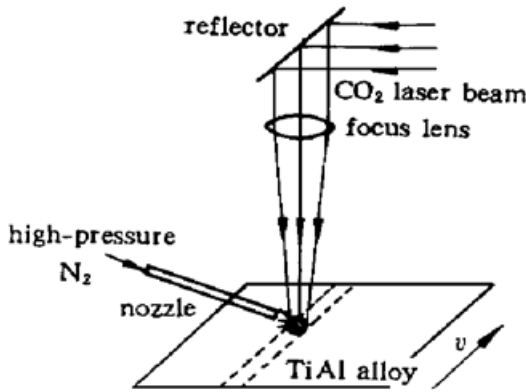


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental set-up

处理后的样品分别使用扫描电镜(JSM-35C), X 射线衍射仪和电子探针(Link 10000) 观察研究了氮化层的表面形貌、组织特征、物相组成。用国产“71”型显微硬度计测量了氮化层的硬度分布, 所加载荷为 0.5 kgf, 加载时间为 15 s。除 X 射线衍射分析的样品为多道搭接扫描外, 其它样品都是单道扫描的。表 1 是实验参数不同时制备的样品, 以及各样品的氮化层厚度的数据。

表 1 不同实验条件时制备的样品

Table 1 Samples synthesized with different conditions

No	laser power /W	laser power density / $\times 10^5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	laser energy density / $\times 10^4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$	laser scan velocity / $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$	reaction time /ms	nitrogen pressure /MPa	nitride layers depth / μm
1	3350	3.35	6.7	300	200	0.35	200
2	3370	3.37	3.37	600	100	0.35	125
3	3100	3.10	0.22	900	70	0.35	100
4	3350	3.35	3.35	600	100	0.2	121
5	3390	3.39	3.39	600	100	0.3	139
6	3390	3.39	3.39	600	100	0.4	156
7	3300	3.30	3.30	600	100	0.45	87

3 实验结果

3.1 形貌及微观结构

熔池表面均呈浅黄色, 证明其表面已经生成了氮化钛。熔池凝固表面中间微有隆起。在熔池和合金表面没有裂缝出现, 这是和脉冲激光氮化显著不同之处。当用脉冲激光处理时, 由于脉冲激光单脉冲的高功率密度和多脉冲反复熔凝的应力作用, 使得氮化层表面出现网络状的微裂缝, 损害了氮化层的机械性能^[2]。因此脉冲激光只适用于材料局部点的氮化, 而连续激光可以进行材料表面的线和面的氮化处理。

图 2(a) 是样品 1 氮化区的横截面电镜照片, 可以明显看出其层状结构: A 区是氮化区, 放大照片图 2(b) 表明其结构基本是均匀的。氮化区主要由枝晶状的 TiN 和枝间的 Ti-Al 相构成。TiN 的含量随过程参数(主要是作用时间)的不同而变化。TiN 枝晶有局部平行生长的特征。B 区是热影响区, 与 C 区即基材相比, 有明显的晶粒细化。

样品使用 CuK α -X 射线衍射分析。图 3(样品 1) 表明存在 TiAl, TiN 和 Ti₂N 的衍射峰。这

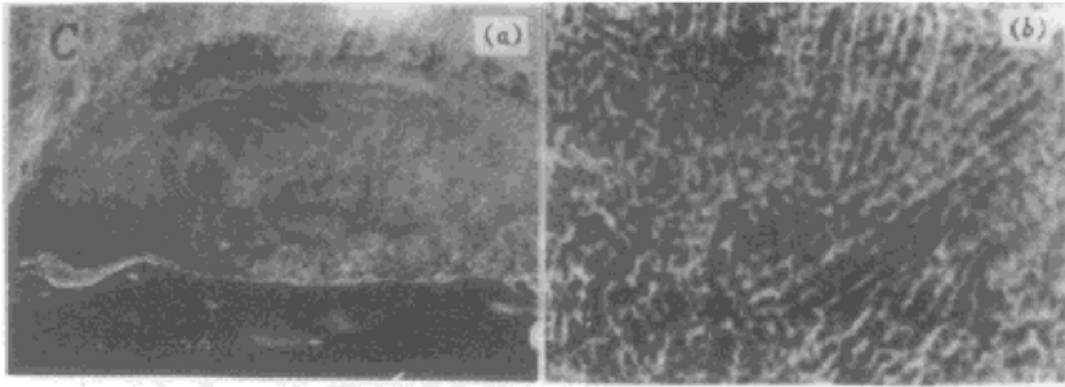


图 2 样品 1 的氮化区扫描电镜照片

(a) 横截面全貌照片(100×);(b) 氮化区细节照片(1000×)

Fig. 2 Morphology and microstructure of nitride layers of sample 1 under SEM

(a) cross-section photography (100×); (b) nitride zone photography (1000×)

证实了氮化层是富钛结构的。但 Ti_2N 的出现却颇有些意外,这将在后面加以分析。电子探针 EDS 半定量分析表明氮元素只在氮化区存在,且表面层铝元素的比例有所降低。

3.2 显微硬度分布

材料的显微硬度与材料的许多力学性能有着重要的联系。表面硬度的提高有利于材料的抗摩擦和抗磨损性能。硬度分布又和表面层的附着性能关系极大。氮化层与基材界面的应力分布直接影响氮化层的附着强度性能。氮化层的应力可分为热应力和内应力,而内应力与其显微硬度有关,即内应力增大时,显微硬度也随之增大。可见,氮化层的内应力可由其显微硬度值的变化

反映出来,因此在一定的条件下,表面氮化层的显微硬度分布可以评估它的附着强度。由此分析可知,在表面层和基材之间有一个逐渐变化的显微硬度分布对氮化层的附着强度有利^[3]。因此,一方面要提高材料的表面硬度,一方面要使材料的硬度变化连续。那样材料的抗摩擦性能、表面层和基体的附着性能都会提高。

图 4(a) 为样品 1, 2, 3 的氮化层横截面硬度分布曲线。可以看出,它们具有相似的特点:显微硬度首先都基本分布在一个水平线上,变化较小。样品 1 的显微硬度值最高(HV 700)。接着显微硬度急速下降,变化比较剧烈。然后显微硬度又大体处在一个比基材的硬度值稍高的位置缓慢变化,最后下降成合金本身的硬度值。比较曲线 1, 2, 3 可知,氮化层的显微硬度值随扫描速度的下降而增大。氮化层深度的变化和激光能量密度成正比。整条曲线基本是连续变化的。

4 分析和讨论

比较图 2(a) 和图 4(a) 可以发现,显微硬度分布和微观结构有着明显的对应关系,以样品

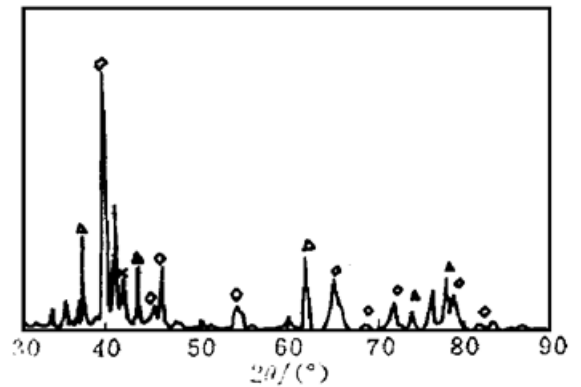


图 3 样品 1 氮化区的 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the nitride zone of sample 1

(◇: TiAl, △: TiN, ×: Ti_2N)

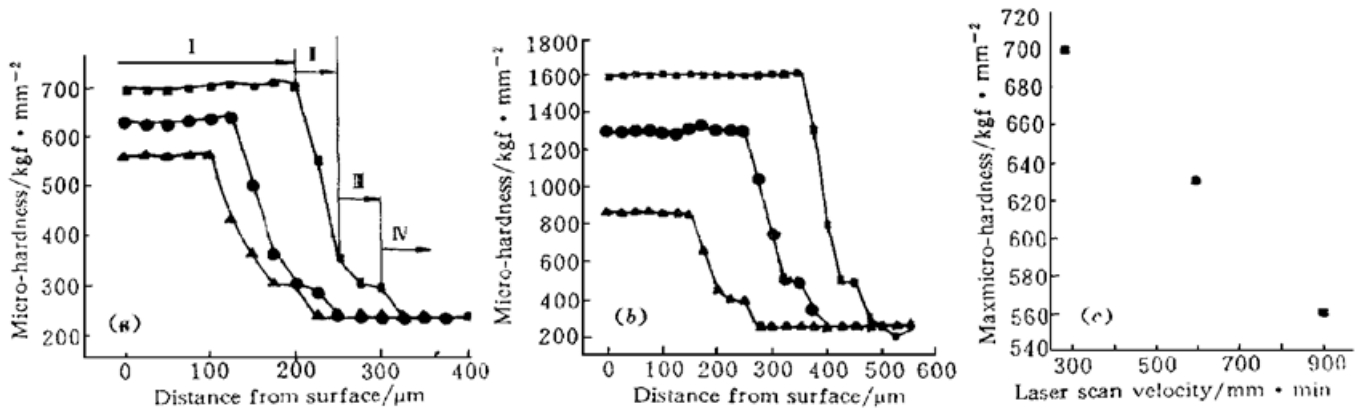


图4 (a) TiAl合金和(b) Ti金属氮化层的微观硬度和距离的关系;
(c) TiAl合金的最大硬度值和扫描速度的关系

Fig. 4 The dependence of micro-hardness on distance from the surface of the TiAl alloy (a) and titanium (b);
(c) The dependence of maximum micro-hardness on laser scanning velocity about TiAl alloy

1 为例: 其硬度分布曲线的 I 区对应于激光氮化区 (SEM 照片图 2 (a) 的 A 区)。X 射线衍射谱 (图 3) 表明, 主要由高硬度的 TiN 相和低硬度 TiAl 组成。TiN 以枝晶形式均匀分布其中。因此 A 区的显微硬度值由 TiN 和 TiAl 共同决定, 显微硬度值越高对应于 TiN 的含量越多, 即氮化程度越高。TiN 分布的均匀性决定了显微硬度值的一致性。II 对应于图 2 (a) 的 B 区, 即热影响区。金属晶粒有明显细化现象, 显微硬度值有所提高。III 对应于基材本身 (图 2 (a) 的 C 区)。而硬度分布曲线的 IV 对应于氮化层和热影响区之间形成一层过渡区。电镜分析发现, 在这一区域, 有少量的 TiN 小晶粒存在。

铝钛合金在激光辐射过程中的温度变化主要由两方面决定, 即材料本身的物理性能 (热传导率和对特定波长的反射率) 和激光束的功率密度。因此足够的功率密度是形成金属熔池的首要条件。由于固态金属钛和氮的化合能力极低 (通常的高温高压金属氮化过程需要长达几个小时甚至更长的时间), 因此只有形成金属熔池才能使钛和氮气发生反应。实验发现, 当功率密度过低没有形成熔池时, 钛和氮没有发生反应。当功率密度大于临界密度 (约为 $10^5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 时, 在合金表面形成金属熔池。同时功率密度和作用时间决定了材料表面激光的能量密度。能量密度的提高使得合金单位面积吸收更多的能量, 金属熔池的深度增加, 氮化层的厚度变大。表 1 的各样品的氮化层厚度变化证明了这一点。但样品 7 的氮化层厚度下降说明氮气压强也有一定的影响。我们认为, 这是因为过大的氮气流量带走了过多的热量, 使得熔池温度下降而减少了熔池深度, 自然也使氮化层变薄了。

在激光功率密度一定时, 氮化程度主要由作用时间决定。如图 4 (c), 氮化层的微观硬度随扫描速度的降低而提高。即作用时间越长, 氮化程度越高。增加作用时间使液态金属钛和氮气有更长的反应时间, 自然 TiN 的比例增大。对于铝钛合金在大气中的激光气相氮化, 足够的氮气压强是必须的 (大于 1 atm), 较大的氮气流量可以有效地阻止空气中的氧对氮化层的污染。

氮化区结构的均匀性由两个方面决定: 总体的均匀性决定于金属熔池的对流。由于光束能量是高斯分布的, 使金属熔池表面存在着温度梯度和表面张力梯度, 流体动力学表明在这种状态下, 液态金属形成由中间向四周的对流运动^[4]。这种对流的混合搅拌作用使熔池在宏观结构上趋于均匀。在局部区域, 因为钛和氮气的反应是放热反应, 假设反应温度 2000 K, 反应热大

约为 $275 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这种反应热促使氮元素在局部小区域内均匀扩散。正是这种局部的扩散在氮化区和热影响区之间形成一层过渡区。这是它们之间硬度分布既变化较大,又具有一定连续性的主要原因。

我们也进行了金属钛在同样条件下的对比实验。结果发现,相同的状态下,钛的氮化程度总是高于铝钛合金(见图 4(b)),曲线 1, 2, 3 的实验条件同等于表 1 中的样品 1, 2, 3 的条件),而且氮化层厚度也大于铝钛合金。这是可以理解的,由铝钛合金的组成和热传导率可以知道,铝钛合金中钛的含量只有 50 at-%。由于氮气和钛反应生成 TiN 的标准自由焓为 $\Delta G_{\text{TiN}}^0 = -671600 + 185.8 T$,而形成 AlN 的标准自由焓为 $\Delta G_{\text{AlN}}^0 = -603800 + 194.6 T$ 。当熔池温度为 2000 K 时,形成 TiN 所需的自由焓远低于 AlN,因此在铝钛合金中优先生成 TiN,没有形成 AlN。在相同的作用条件下,钛含量的减少必然导致形成 TiN 的数量减少,即合金的氮化程度的降低。同时铝钛合金的热传导率大于金属钛(室温时,铝钛合金和金属钛的热传导率分别约为 $1.256 \text{ J/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ 和 $0.167 \text{ J/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$),即在相同的激光能量密度辐照时,铝钛合金中有更多的能量被用于加热整个基材或因热传导损失,用于形成熔池的热量相对减少,因此熔池的深度降低,氮化层的厚度也随之减少。由此我们认为,若要增加铝钛合金的氮化程度和氮化层厚度,降低扫描速度,增加作用时间是较好的选择。

液态合金并不因为表面形成 TiN 而阻碍氮化过程的进一步进行。这在于激光的辐照能快速地形成金属熔池(小于 $5 \times 10^{-4} \text{ s}$)和熔池的剧烈对流运动,可以迅速将形成的表面 TiN 带走,使金属钛继续反应。而且铝钛合金中的铝具有选择气化的趋势(在 2000 K 时,铝的饱和蒸气压为 73.5 Pa,钛的饱和蒸气压为 0.76 Pa),这也有助于反应的进行。EDS 分析表明表面铝的比例下降也证明了这一点。

Liu^[5]和 Kreutz^[6]等的研究均未在金属钛的氮化层中发现 Ti_2N 。由 TiN 转变成 Ti_2N 涉及组成和结构的变化,需要较长的平衡温度时间,在激光气相合金化这种急速冷凝的过程中(温降速度大于 $10^4 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$)是不可能实现的。而我们的 X 射线谱确定有 Ti_2N 峰出现。这是因为做衍射分析的样品是多道搭接扫描的,后续扫描过程建立的温度场使得已经形成的 TiN 部分转变成 Ti_2N 。

5 结 论

1) 铝钛合金表面激光气相氮化处理能够得到大于 $200 \mu\text{m}$ 结构均匀的氮化层。TiN 以枝晶形式存在。氮化层由 TiN 和 TiAl 相组成。当多道搭接扫描时,还有 Ti_2N 相出现。

2) 作用过程参数的变化能改变氮化层的厚度和氮化程度。在合适的氮气喷射压强时,增大材料表面激光能量密度能增加氮化层的厚度,但过大的氮气压强($\geq 0.4 \text{ MPa}$)反而会使氮化层变浅。增加反应时间(即降低扫描速度)能提高氮化层的氮化程度和表面微观硬度。且材料横截面显微硬度分布基本是连续性的,这对材料的许多力学性能极为有利。

3) 在相同的实验条件下,铝钛合金的氮化程度和氮化层的厚度都小于金属钛的氮化程度和氮化层厚度。

参 考 文 献

- 2 Wu Jiada, Wu Linghui, Song Zhoumo *et al.*. Nitridation of titanium by ns laser pulses. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1994, **A21**(9): 753~ 757 (in Chinese)
- 3 Rickerby D. S., Burnett P. J.. Correlation of process and system parameters with structure and properties of physically vapour-deposited hard coatings. *Thin Solid Films*, 1988, **157**(2): 195~ 222
- 4 Zheng Qiguang, Gu Jianghui. The interaction between laser and material. Wuhan: Press of Huazhong University of Science and Technology, 1996. 73 (in Chinese)
- 5 Liu Jianglong, Luo Qiquan, Zou Zhirong. Laser gas alloying of titanium alloy with nitrogen. *Surface and Coating Technology*, 1993, **57**: 191~ 195
- 6 E. W. Kreutz, M. Krosche, H. Sung *et al.*. Reactive TiN deposition on alloys using laser radiation. *Surface and Coating Technology*, 1992, **53**: 57~ 63

Laser Gaseous Nitriding of TiAl Alloy

Wang Honghai Zheng Qiguang Gu Jianhui Wang Tao

(The State Key Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

He Xiuli Wang Huaming

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract The surface of TiAl alloy is nitrided by CO₂ laser gaseous alloying with nitrogen. The experimental result shows that the nitrided layer consists of TiN and TiAl phases. Dendrite TiN distributes in the nitrided zone homogeneously. The cross-section micro-hardness of the material changes continuously. The nitriding level increased with the reaction time increasing. The higher laser energy density, the deeper nitrided layers. The depth of the nitrided layer and the surface micro-hardness are 200 μm and HV700 as laser power density of $3.35 \times 10^5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, scanning velocity of $300 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, and nitrogen pressure of 0.35 MPa are used. Under the same experimental conditions, the nitriding level and the depth of the nitrided zone of TiAl alloy are lower than those of titanium.

Key words laser gaseous alloying, TiAl alloy, TiN