

YG8 电极在氩气和硅油中对 Ti17 的电火花表面改性研究

Study on Ti17 Alloy Surface Modification by Electric Spark Systems with 92WG-8Co in Argon and Silicon-oil

李 平, 乔生儒, 张丽丽, 王少鹏,

韩 栋, 张程煜(西北工业大学, 西安 710072)

LI Ping, QIAO Sheng-ru, ZHANG Li-li, WANG Shao-peng,

HAN Dong, ZHANG Cheng-yu(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 以 YG8 硬质合金电极, 分别在硅油和氩气中对 Ti17 合金进行了电火花表面强化。利用扫描电镜、X 射线衍射仪、辉光放电光谱仪、显微硬度计和 MM200 磨损试验机 etc 对强化层的成分、组织结构、硬度和耐磨性进行了研究, 并对其磨损表面的形貌进行了观察。结果表明: 用 YG8 电极在氩气和硅油中于相同的电参数下, 可分别获得显微硬度 HV 高达 640、480、显微镜下厚度约 $5\mu\text{m}$ 的强化层, 由其硬度分布推断的改性层厚度分别可达 $100\mu\text{m}$ 和 $50\mu\text{m}$ 左右; 前者工艺所得强化层以 W_2C 、Ti 和 TiC 相为主, 同时还有少量的 CoTi 金属间化合物; 后一种工艺所得强化层由 Ti_2O_3 、 Ti_2N 及 Ti_3SiC_2 相及少量 TiC、 $\text{TiN}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$ 相组成; 未强化 Ti17 试样的磨损质量损失分别为在氩气中强化试样的两倍和硅油中强化试样的 22 倍。钛合金基体主要以氧化磨损和粘着磨损为主; 经 YG8 表面改性后的钛合金试样磨损的原因可能与强化层脱落造成磨粒磨损有关。

关键词: 钛合金; Ti17; 电火花; WG-Co; 表面改性

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)05-0057-05

Abstract: Ti17 alloy surface were strengthened by electric spark systems with 92WG-Co hard-alloy electrode in the medium of silicon oil and argon respectively under constant parameters. The micro-structure, phase constituent, hardness distributing and wear-resisting property of strengthening layer in the Ti17 surface were analyzed and contrasted to Ti17 substrate by using of scanning electron microscopic, X-ray diffractometer, glow discharge optical emission spectrometer, microhardness tester and MM200 abrasion tester respectively. The surface of abrasion samples was observed and analyzed. The results showed that the strengthening layer depth under microscope was about $5\mu\text{m}$, its micro-hardness was up to 640 in argon and 480 in silicon oil respectively, but it's strengthening layer depth derived by the distribution graphs of microhardness was about $50\mu\text{m}$ and $100\mu\text{m}$ respectively. The strengthening layer gained in the medium of argon contained W_2C , Ti, TiC phase primarily and a small quantity of MoC and CoTi, but the strengthening layer formed in the medium of silicon oil consisted of phases of Ti_2O_3 , Ti_2N , Ti_3SiC_2 and a small quantity of TiC and $\text{TiN}_{0.7}\text{Co}_{0.3}$. The loss mass by abrasion of the non-strengthening samples was about 2 times of strengthening samples in argon and 22 times of strengthening samples in silicon oil respectively. The abrasion mechanism of substrates sample was oxidation abrasion and adhesion abrasion, but abrasion reason of layer strengthened by electric spark equipment with 92WG-Co electrode may concern with that desquamation of surface strengthening layer became granules for abrasion wear.

Key words: titanium alloy; Ti17; electric spark; WG-Co; surface modification

钛合金以其密度小、比强度高、耐蚀性好等优点, 已在航空航天、航海、化工、冶金和核工业等领域有着重要的应用, 如航空发动机中的压气机盘、压气机叶片和风扇叶片等部件已采用钛合金制造。然而, 因钛合

金的硬度低、摩擦系数大、耐磨性较差, 易造成因微动磨损和微动疲劳而引起的部件早期失效现象, 又严重影响了钛合金的安全使用, 限制了它的应用^[1,2]。因此, 对钛合金进行表面改性处理, 一直是钛合金研究与

应用所关注的焦点^[3-5]。

电火花表面强化是利用电极材料和被强化金属材料间的高能局部脉冲放电,使电极材料快速的熔融到工件表面,并通过电极材料和被强化金属材料在局部高温下的物理化学冶金过程,使工件表面重新合金化,形成表面强化层。该技术属于高能密度瞬态加热,强化处理对零件心部的组织和性能几乎无影响、不会引起零件变形。此外,还具有设备简单、成本低、易操作、强化层与基体之间呈冶金结合和涂层结合强度高的特点^[6-10]。汪瑞军等^[11]发现,用 YG8 电极在氩气保护下,采用电火花强化技术在 TiCl 合金表面制造 WC-Co 强化层,可以有效提高 TiCl 基体表面耐磨性能,并且可获得厚度大于 50 μm 以上的强化层。朱健等^[12]为了进一步改善该电火花强化层的性能,发现以 WC 为电极在氩气保护下进行电火花强化的同时,复合一定频率范围的超声加工,可以明显改善强化层质量。为了寻求低成本和便于工业化应用的钛合金表面强化技术,本工作利用 YG8 电极,分别在氩气保护和硅油介质中,对 Ti17 钛合金表面进行了电火花表面强化,并对强化层的组织、结构和性能进行了对比分析和研究。

1 实验方法

强化设备采用 SQ-2 型电火花表面强化器。强化前,首先对待强化表面经 800 号砂纸打磨,以去除表面的氧化膜,并用丙酮清洗干净。强化时,试样装夹在经改造的仪表车床主轴上,振动电极固定在刀架上。利用车床主轴带动试样匀速转动,刀架带动电极纵向匀速移动,分别在氩气的保护下和硅油介质中对试样的外圆表面进行电火花表面强化。电极的振动频率为 50Hz,电火花强化的电参数为:电容 1500 μF ,电压 30V。

实验用基体材料为牌号为 Ti17 的钛合金。热处理制度为二次固溶处理+时效处理。电火花强化用电极材料采用牌号为 YG8(92% WC+ 8% Co)的硬质合金,尺寸为 $\phi 3\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的圆棒。

对尺寸为 $\phi 16\text{mm} \times 6\text{mm}$ 的圆片,经电火花强化后,用 Panalytical X'Pert 衍射仪分析强化层的物相组成。用 GDA 750 型辉光放电光谱仪检测强化层元素分布。通过对其截面进行抛光腐蚀后,用 HITACHI 公司的 S-570 扫描电镜观察强化层、界面和基体的显微组织和形貌;采用 HVS-1000 型显微硬度计,测量从强化层至基体的显微硬度分布。测量参数为:载荷 100g,加载时间 15s。

采用 MM-200 磨损试验机在室温无润滑条件下测定强化和未强化的钛合金试样的耐磨性,磨损试样为 $\phi 30\text{mm} \times \phi 16\text{mm} \times 10\text{mm}$ (外径 \times 内径 \times 厚度)的环形试样。实验加载 30kg,对磨配副为相同尺寸的 GCr15 圆环(HRC62)试样。实验时,被测试样作为下试样,转速为 200r/min, GCr15 钢作为上试样,转速为 180r/min,在上下试样之间形成滚滑磨损,潜滑率为 10.53%;每隔 15min 用最小分度值为 0.1mg 的电子分析天平测量试样的质量损失,总磨损时间为 2h。

2 结果和讨论

2.1 强化层的显微组织观察

图 1 为相同电参数下用 YG8 电极分别在 Ar 气和硅油中对钛合金表面强化后试样的断面显微组织照片。由图 1 可见,两种强化层与基体之间均呈现冶金结合状态,强化层厚度约 5 μm ,在氩气中比硅油中略厚,断面形态无太大差别。其表面形貌却差别较大,硅油中强化表面“熔坑”特征较为明显,表面粗糙度也较大;在氩气中的强化层表面“熔坑”特征不明显,可见电极材料相互黏连层叠的现象,其表面粗糙度较低。这是因为电火花表面强化时产生瞬间的脉冲放电,使电极和基体材料表面微区熔化,电极材料向基体表面迁移,并在基体表面发生复杂的冶金反应,生成由电极材料和基体材料组成的复杂化合物;当一次脉冲放电完成后,在热传导和周围介质的散热作用下,表面熔化微区以极快的速度冷却,形成一个强化点。这样经多次放电,并随电极的移动,从而使电极表面熔融的材料粘结、覆盖在基体表面上,形成强化层^[16,10]。然而,由于硅油对电极和基体的隔离作用,影响电极材料的迁移和黏结,因此,便在基体上出现许多“熔坑”状的强化斑点,其表面粗糙度相对较高。

2.2 强化层表面的成分分析

通过对强化层表面利用光辉放电光谱仪剥层分析结果显示,在氩气中形成的强化层除含有基体元素外,还含有 W、C 和 Co 等,其分布如图 2a 所示,说明电极材料向基体发生了迁移;在硅油中的强化层除含有基体的元素外,没有发现电极材料中的 W、Co 元素,却出现了 O、N、Si、C 元素,其分布如图 2b 所示,表明电极材料在强化过程中没有发生向基体的迁移。强化层中 C 的来源可能有两种,即电极中 WC 的分解和硅油被电离分解后形成的碳。由于 WC 分解成碳远比硅油直接被电火花加热电离分解难度大,所以,强化层中 C 来源于硅油分解产生的可能性更大。

由于电火花放电时产生的瞬态热能,在电极与基

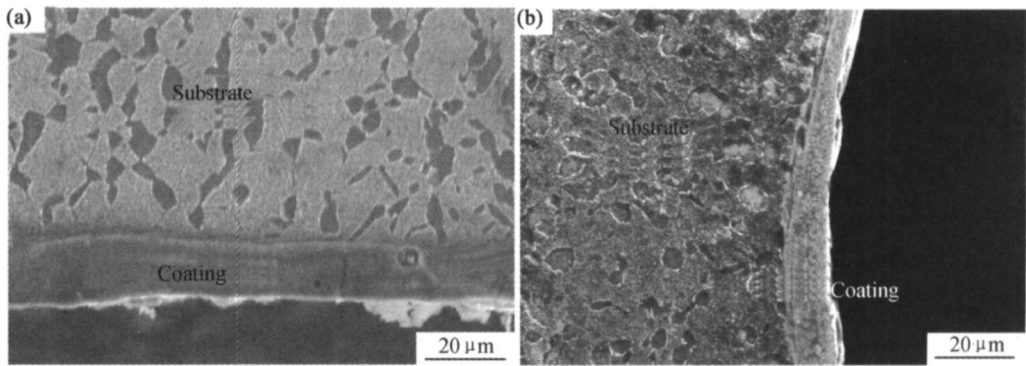


图 1 TC17 表面强化层的显微组织照片
(a)氩气保护;(b)硅油介质

Fig. 1 Micrographs of TC17 surface strengthening coatings
(a) in argon; (b) in silicon-oil

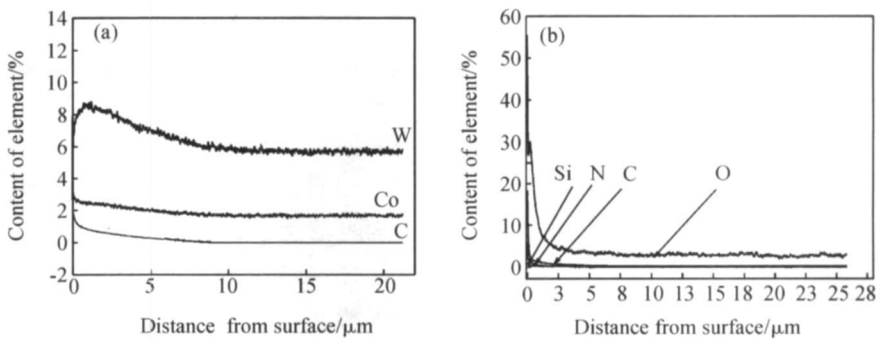


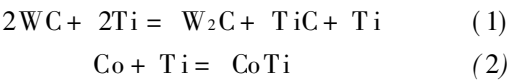
图 2 强化层元素的分布 (a)氩气介质;(b)硅油介质
Fig. 2 Distribution of elements in strengthening layer
(a) in argon; (b) in silicon-oil

体接触的局部区域产生高温(5000~ 10000℃) 和高压, 造成电极和基体材料发生熔化、分解, 所以在气体介质中更有利于电极材料向基体的转移, 而在液体介质中时, 由于液体介质对电极和基体的分离作用, 使其很难发生物质的相互转移, 只有存在电极与基体之间的硅油被电火花放电产生的高温电离后形成的 C, N, O 和 Si 向基体的扩散。

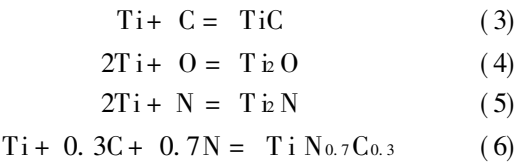
2.3 强化层的 X 射线分析

X 射线衍射分析结果表明(见图 3), 用 YG8 电极在 Ar 气中获得的强化层以 W₂C, Ti 和 TiC 相为主, 同时还有少量的 MoC 及 CoTi 金属间化合物(见图 3a); 在硅油介质中所得强化层主要由 Ti₂O, Ti₂N 及 Ti₃SiC₂ 相及少量 TiC, TiN_{0.7}C_{0.3} 相组成(见图 3b)。因为钛的化学活性较高, 其在高温下不仅可与 W 形成连续β 固溶体, 而且可与 Co, N, C, O 和 Si 等之间既可形成有限固溶体, 也可能形成金属间化合物或共价键化合物^[13]。Ti17 合金中的其他元素也可与电极元素发生冶金反应。因此, 当用 YG8 电极在氩气中对钛合金进行表面电火花强化时, 电极中的 WC, Co 可能与基体

中元素发生化学反应, 生成新的相, 其反应方程为:



当用同样的电极在硅油中对钛合金基体进行强化时, YG8 电极产生的高温电火花导致电极与基体之间的硅油被电离分解成活性 N, O, C 和 Si 原子气体或等离子气体, 阻断了液态硅油和电极与被强化基体局部接触部位的材料, 唯有被电离的硅油气体中的原子在高温高压下与基体中的钛反应, 生成新的化合物相, 其化学反应方程如下:



2.4 强化层的显微硬度

图 4 是两种强化层的显微硬度分布曲线。由图 4 可见, 在 Ar 气保护下, 强化层近表面的显微硬度 HV 高达 640, 强化层厚度约 100μm 左右; 硅油介质中显微硬度 HV 为 480, 强化层厚度约 50μm 左右。Ar 气下不

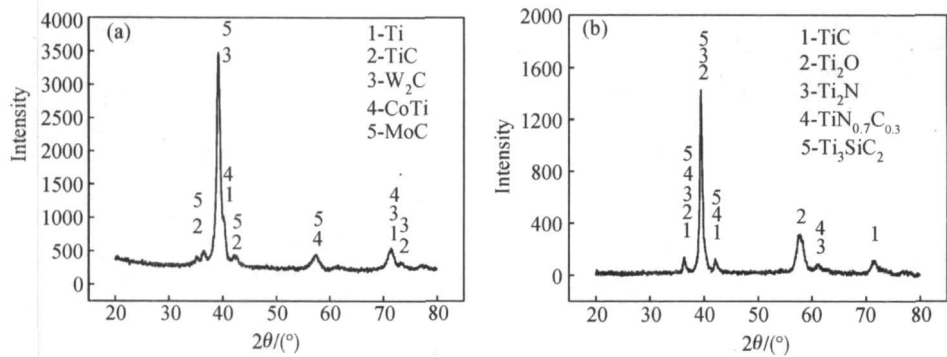


图 3 不同介质中强化层的 X 射线衍射谱 (a) 氩气保护; (b) 硅油介质

Fig. 3 X-ray diffraction spectrum of coating strengthened in different medium (a) in argon; (b) in silicon-oil

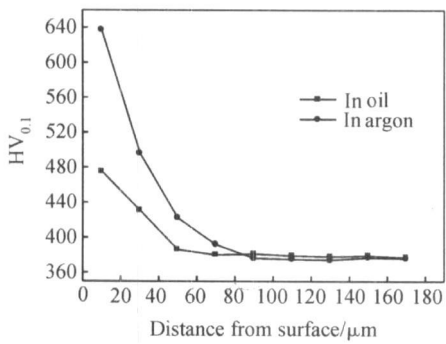


图 4 钛合金表面强化层的硬度分布曲线

Fig. 4 Hardness change curves with depth direction of strengthening coatings of titanium alloy surface

仅强化层的显微硬度比硅油中高, 而且其中间扩散层 (热影响区) 也比在硅油介质中大。Ar 气保护下的电火花表面强化过程中, 强化电极材料的成分比较容易转移到钛合金基体上, 使钛合金表面获得较高的硬度, XRD 结果说明钛合金表面硬度提高的原因, 与 YG8 电极中的碳化钨向钛合金表面转移, 及钼元素通过扩散固溶到钛合金中的固溶体相中, 产生新的高硬度化合物相和固溶强化效果有关。而在硅油中强化时, 电极材料向基体金属的转移受到限制, 基体的硬度变化与被分解的硅油与基体的瞬时反应程度有关。虽然钛的氮化物、氧化物、碳化物、碳氮化物和硅碳化合物的硬度较高, 而表面成分分析显示 (见图 2b) 只有在距强化层表面 $3\mu\text{m}$ 的范围内, 强化层才有较高的氮、氧、碳、硅含量, 所形成的化合物相的含量较多的强化层厚度相对较薄, 而图 4 给出的显微硬度分布曲线, 由于受测试条件限制, 第一个压痕距表面的距离为 $10\mu\text{m}$, 所反应的硬度分布是从内表面开始的硬度分布曲线, 在 $10\mu\text{m}$ 以内由于在硅油中强化层的 O, C, N 和 Si 的含量比较低, 所产生的高硬度化合物相的数量相对较少, 所以出现了在氩气中强化后钛合金的表面硬度要比在硅油中高。另外, 由于硅油的冷却能力比氩气强,

所以, 在硅油中扩散层深度比在氩气中浅。

2.5 强化层的耐磨性

图 5 是分别在氩气和硅油中所得钛合金表面强化层及钛合金基体的磨损质量损失随磨损时间的变化关系曲线。由于材料的耐磨性与表面的硬度、强度、韧性和表面粗糙度等密切相关^[14]。三种材料的试样中, Ti17 的硬度最低, 在氩气中强化后表面硬度最高; 而表面光洁度基体试样最好, 氩气中强化试样表面光洁度次之, 硅油中强化后试样表面光洁度最低。所以, 在磨损初期, 其质量磨损量氩气中强化试样最小, 硅油中强化试样与基体试样比较接近。但是, 随着磨损时间的推移, Ti17 试样的质量磨损远比第二种强化后试样的大, 且随时间呈线性增大; 在氩气中强化试样的质量磨损也呈线性增大趋势, 但其速率比无强化试样小; 而在硅油中强化试样质量磨损的变化则比较小。在经 2h 的磨损后, 未强化试样质量损失为硅油中强化的 22 倍, 为氩气中强化试样的两倍。

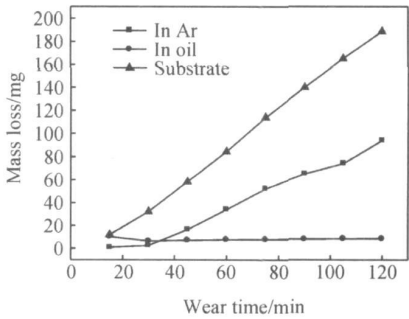


图 5 试样的质量磨损随时间变化

Fig. 5 Mass loss of the samples variance with wearing time

磨损表面宏观分析发现, 未强化的钛合金基体表面可见较深的沟槽状磨痕; 经 YG8 在氩气中强化处理的试样磨损后的表面有沟状磨痕, 但相对较短且浅; 用 YG8 在硅油中强化处理的试样磨损试验后的表面较为光滑。试样磨损表面的 SEM 观察表明 (见图 6), 未

经强化的基体试样表面, 存在许多细小颗粒及沟槽(见图 6a), 其磨损形式可能以氧化磨损和黏着磨损为主; 经 YG8 电极在 Ar 气保护下的电火花强化试样磨损表面, 可见到位于谷底处细小的颗粒状物质, 和强化层开裂、脱落迹象。由于电火花强化后表面具有微观不

整性, 试样表面的下凹处, 对磨粒具有一定的包容能力, 减少其对试样的磨损, 加之在钛合金表面所形成的强化层硬度较高, 所以表现出较高耐性; 而在硅油中强化的钛合金试样表面也可见到比较细小的磨粒, 但其数量比前两种试样要少得多。

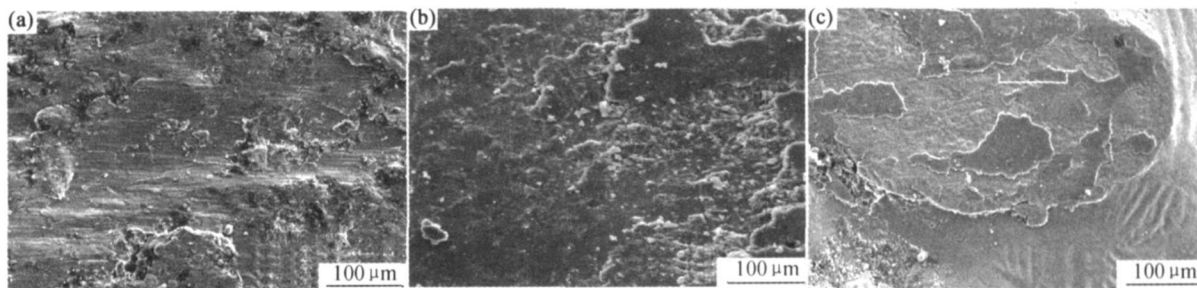


图 6 试样磨损表面形貌照片 (a) TC17 基体; (b) 在氩气中强化的钛合金; (c) 在硅油中强化的钛合金

Fig. 6 SEM photographs of surface of abrasion samples (a) TC17 titanium alloy substrate; (b) by strengthened in argon; (c) by strengthened in silicon-oil

3 结论

(1) 用 YG8 电极在氩气和硅油介质于相同的电参数下, 可分别获得显微硬度 HV 高达 640 和 480、显微镜下厚度约为 $5\mu\text{m}$ 的改性层, 由其硬度分布所得强化层厚度分别为 $100\mu\text{m}$ 和 $50\mu\text{m}$ 左右。

(2) 用 YG8 电极在氩气所得的改性层主要以 W_2C , Ti 和 TiC 相为主, 同时还有少量的 MoC 及 CoTi 金属间化合物; 在硅油介质中所得强化层主要由 Ti_2O , Ti_2N 及 Ti_3SiC_2 相及少量 TiC, $\text{TiN}_{0.7}\text{C}_{0.3}$ 相组成。

(3) 用 YG8 电极在氩气和硅油中对 Ti17 进行强化后, 未强化的 Ti17 试样质量损失为硅油中强化的 22 倍, 为氩气中强化试样的两倍。

参考文献

- [1] DONACHIE M J. Titanium-A technical guide, ASM International [M]. New York: The Materials Information Society, 2000.
- [2] BILL R C. Selected fretting wear-resistance coatings for BT9 alloy [J]. Wear, 1985, 106: 283–301.
- [3] WIERZCHON T. Surface engineering of titanium alloys: new prospective applications [J]. Materials Science Forum, 2003, 426 (3): 2563–2568.
- [4] PANG W, MAN H C, YUE T M. Laser surface coating of Mo WC metal matrix composite on Ti6Al4V alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 390: 144–153.
- [5] LIMA M S F, FOLIO F, MISCHLER S. Microstructure and sur-

face properties of laser remelted titanium nitride coatings on titanium [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 199: 83–91.

- [6] 陈钟燮. 电火花表面强化工艺 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1987.
- [7] 乔生儒, 韩栋, 李玫. 钢铁电火花淬火超细组织化及机理 [J]. 机械工程材料, 2004, 28(8): 7–9.
- [8] LEE H G, SIMAO J, ASPINWALL D K, et al. Electrical discharge surface alloying [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 149: 334–340.
- [9] BROWN E ALLEN, GARY L SHELDON, ABDEL E BAYOUMI. A parametric study of improving tool life by electrospark deposition [J]. Wear, 1990, 138: 137–151.
- [10] 孙希泰. 材料表面强化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [11] 汪瑞军, 钱乙余, 黄小鸥, 等. TC1 合金表面电火花沉积 W-8Co 涂层界面行为 [J]. 焊接学报, 2003, 24(5): 88–90.
- [12] 朱健, 张全忠, 张立文, 等. 钛合金表面电火花沉积 WC 涂层的研究 [J]. 金属热处理, 2005, 30(2): 11–14.
- [13] 王金友, 葛志明, 周彦邦. 航空用钛合金 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [14] 李建明. 磨损金属学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目 (2005038610)

收稿日期: 2007-10-14; 修订日期: 2008-03-19

作者简介: 李平 (1965—), 男, 博士, 主要从事材料及其表面工程方面的研究, 联系地址: 陕西西安西北工业大学 547 信箱 (710072)。E-mail: lipingtom@yahoo.com