DOI: 10.3969/j.issn.1000-6826.2023.11.2901

钛材表面氮化处理：让钛更硬更美

Surface Nitriding Treatment of Titanium：Enhancing Both Hardness and Aesthetics

供稿|王宁波，王磊，范晓杰，张少辉 / WANG Ningbo, WANG Lei, FAN Xiaojie, ZHANG Shaohui

内容导读

钛材表面渗氮不仅可以有效提高材料表面硬度、耐磨损性能、延长钛材料使用寿命，还可以将氮化层作为装饰性薄膜，增加钛材料的美观性，因而对钛材料进行表面渗氮这一技术应用前景广阔。文中介绍了钛材料渗氮的常用方法：气体渗氮、离子渗氮及激光气体渗氮，阐述其原理并详细分析各自的优缺点。研究发现，这些渗氮方法均能在钛材表面形成氮化钛渗层，有效提高钛材表面硬度和耐磨性，延长其使用寿命，并且不同组分的氮化钛涂层还能增加钛材的美观性和装饰性。综合来看，氮化处理技术在钛制生活品领域具有一定的应用前景，为钛材在更多领域的广泛应用提供了技术支持。

钛材料具有质量轻、比强度高、耐高温、抗冲击性高、耐腐蚀性能优异、断裂韧性好、疲劳强度高、焊接性能好等一系列优点，因此被大量应用于航空航天、石油化工、医学、国防、海洋工程装备等领域[1-2]。近年来随着生活水平逐步提高，人们对健康理念有了更深刻地认识，越来越多的人开始注重健康生活。钛制生活用品以自身优异的亲生物性，抑菌、无重金属析出等特点逐渐走进了千家万户。钛材料的应用从国防、军工等领域延伸到民用生活制品更是钛材用量一个新的增长方向。根据中国有色金属工业协会钛锆铪分会的数据显示，2022 年我国钛产量达到了 15.1 万 t，同比增长 11%，2023 年预计钛材产量将达到 18.76 万 t。随着钛金属的应用越来越广泛，其本身所具有的缺点也日益凸显。钛材耐磨性较差、硬度低：表面易划伤，易磕碰损伤，易发生粘着磨损，这些缺点不仅影响钛材料的使用寿命，而且对钛材料的进一步推广具有一定的制约与影响。通过在钛材表面制备耐磨层来提高钛材表面硬度及耐磨性，一直是国内外研究的热点。氮化钛层是一种高硬度、耐磨损、有金属光泽、具有亲生物性的金属氮化物防护涂层。在钛材料表面进行氮化处理，得到氮化钛渗层，可有效延长材料的使用寿命，同时使材料具有一定的美观性，因而对钛材料表面渗氮具有广阔的应用前景[3]。

作者单位：西安庄信新材料科技有限公司，陕西　西安　710299

钛材的氮化处理方法

渗氮可以明显提高材料表面的硬度以及耐磨性。通过对钛材料表面渗氮，可以在钛材料表面形成一系列氮化钛化合物（如 TiN、TIN_2、Ti_2N、Ti_3N、Ti_4N、Ti_3N_4、Ti_2N_5 等）作为防护层，增强材料的表面硬度、耐磨性；另外，在渗氮过程中，可以通过调整工艺参数得到不同组分的氮化钛薄膜渗层，使材料表面呈现出从亮黄色到金黄色的不同颜色，增强钛材的美观性和装饰性。钛表面常见的氮化处理方法有气体渗氮、离子渗氮、激光气体表面渗氮[4]。

气体渗氮

传统气体渗氮

气体渗氮作为最传统的渗氮方式具有工艺简单、成本低、渗氮层均匀、氮化层质量好以及对工件形状无要求等优点。传统的气体渗氮分为 3 个基本过程：（1）渗氮介质分解成活性氮原子；（2）活性氮原子被基材表面吸收；（3）氮原子由表面向内部进行扩散。传统气体渗氮使用的渗氮介质为无水氨气（或者氨+氢、氨+氮）。渗氮时氨气在加热条件下发生以下反应生成活性氮原子：

$$2NH_3 \rightleftharpoons 2[N] + 3H_2 \qquad (1)$$

真空气体渗氮

传统气体渗氮方法耗时较久，得到的渗层厚度较薄。这是由于氮的电负性比较大，与钛具有非常强的结合力，导致在渗氮过程中，氮原子向钛材基体内扩散较困难。赵斌等[5] 利用氨气为渗氮介质，对 Ti47Al2Nb2Cr 进行气体渗氮处理，渗氮时间达到了 50 h，仅仅得到了厚度为 4 μm 的渗氮层。

近年来为解决钛材气体氮化耗时久，渗氮层薄的问题，研究人员采用真空气体渗氮方法使这一问题得到了极大的改善[6]。真空气体渗氮是在真空条件下对钛材进行间歇式渗氮以得到满足要求的渗氮层，该方法可以极大地节约渗氮时间。真空氮化实验装置如图 1 所示

真空气体渗氮的工艺过程如下：放置钛材料（工件）—排气—抽真空—升温—保温—关闭真空泵进行渗氮—抽真空—关闭真空泵再通气渗氮，如此反复间歇式进行真空渗氮至规定时间。以高纯氮气（质量分数为 99.99%）、渗氮压力 0.015 MPa 为例，说明真空气体渗氮过程：首先向炉内通入氩气进行排气；然后抽真空至 5~10 Pa，将炉温提升到 700~1000 ℃ 的适当渗氮温度，保温时间 1 h；关闭真空泵，通入压力为 0.015 MPa 的高纯氮气渗氮 30 min；之后抽真空 30 min，再进行通气渗氮；如此反复间歇式进行抽真空渗氮，直完成至整个渗氮过程。

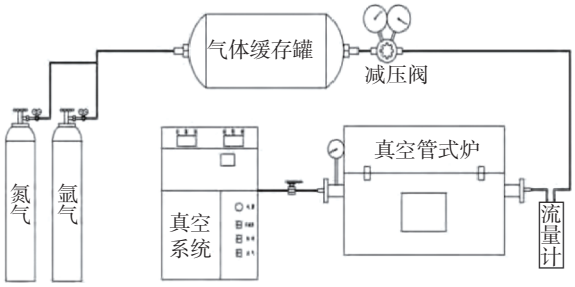


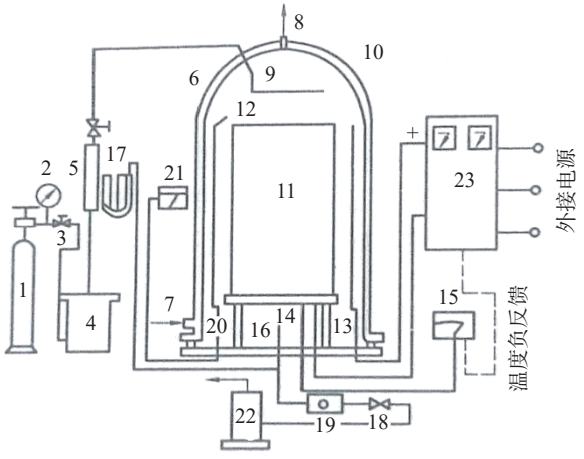
图 1　真空氮化实验装置示意图[6]

在真空低压下进行渗氮，由于具有较高的氮势，可以产生较多的活性氮原子，活性氮原子越多，渗氮就越容易进行。研究表明，钛材料在真空渗氮时，氮的活化能为 125.06 kJ/mol，而在常规气体渗氮时氮的扩散活化能为 189.794 kJ/mol。原子扩散的活化能越大，则原子扩散过程中需要跨越的能垒越大，相应原子进行扩散的阻力越大，扩散越难以进行。对钛材进行真空渗氮时，氮的活化能小于常规气体渗氮时的活化能，说明对钛材进行真空渗氮时，氮原子在扩散过程中所要跨越的能垒小于在常规气体渗氮时所要跨越的能垒，氮原子扩散的阻力较小，更容易进行，故在真空低压下对钛材进行渗氮可以缩短渗氮的时间，相比传统的气体渗氮技术极大地提高了渗氮效率[4-6]。祝园园等[6] 通过对 TA2 在渗氮温度 850 ℃,氮氩比例 5:1 的条件下，进行真空低压间歇渗氮 6 h，得到与基体结合良好的渗氮层，渗氮层表面硬度接近 HV 850，且在渗层厚度为 20 μm 处硬度无明显降低[6]

离子渗氮

离子渗氮是在低于一个大气压的渗氮气氛中，利用阴极和阳极之间产生的辉光放电效应进行渗氮的工艺，又称作辉光渗氮。离子渗氮装置如图 2 所

示，对钛材进行离子渗氮通常将钛材料放在阴极托盘上作为阴极，封闭真空钟罩，由真空泵进行抽气，直至炉内真空达到所需低压条件。通过进气管通入渗氮介质，通电后，在阴极与阳极之间施加直流电压，电压由零逐渐增大，达到某一值后，钛材料表面上突然出现辉光，此时继续增大外加电压，材料表面逐渐被辉光所覆盖，直到所有阴极表面完全被辉光所覆盖。随着两极间的电压进一步的增大，辉光亮度增加，材料温度升高，达到渗氮所需的加热温度，两电极之间介质中的氮原子被电离，在阴阳极之间形成等离子区。在等离子区强电场的作用下，介质中的氮及其他正离子高速向钛材表面进行轰击，钛材表面产生原子溅射，材料表面得到净化，同时在吸附和扩散的作用下，渗氮过程得以完成[7-9]。王琳等[10] 对 TA7 进行离子渗氮，在渗氮温度≥850 ℃，渗氮时间 16 h 后得到了较好的渗层组织和渗层硬度梯度。



1——渗氮介质气瓶；2——介质气氛压力表；3——阀门；4——干燥箱；5——流量计；6——钟罩；7——进水管；8——出水管；9——进水管；10——窥视孔；11——工件；12——阳极；13——阴极；14——热电偶；15——XCT 动圈式仪表；16——抽气管；17——U 型真空计；18——阀门；19——阀门；20——真空规管；21——真空计；22——真空泵；23——电源

图 2　离子渗氮装置示意图[9]

与传统气体渗氮相比，离子渗氮的优点为：（1）可以适当的缩短渗氮周期；（2）得到的渗氮层脆性较小；（3）离子轰击对钛材表面具有净化作用，可以去除材料表面的钝化膜；（4）渗层厚度和组织可以得到控制[7-10]。

激光气体渗氮

钛材的激光气体渗氮是利用高密度的激光束作用于处在氮气气氛中的钛材表面，使钛材相应部位发生高温融化,高纯氮气与熔池金属发生强烈的冶金化学反应，从而获得高硬度的氮化钛层。激光束渗氮技术可对钛材表面进行局部或者整体的强化处理，可有效实现对渗氮部位表面硬度及耐磨性的提高,同时也可以保证产品的精度。钛材经过激光渗氮后，渗氮部位表面呈亮黄色或者金黄色，根据渗氮参数的不同，氮化层的 TiN 化合物组分不同，颜色存在差异。激光气体渗氮的缺点是渗氮后表面粗糙度极易增大。因为激光气体渗氮是一种强烈的冶金化学反应，激光束产生的高温会使渗氮部位表面融化形成熔池，在高纯氮气气流与熔池的相互作用下，容易改变熔融金属液的流动方向，熔池的金属液体冷却凝固后，在体积力、表面张力及熔融金属自身重力作用下产生对流，熔池冷却后使表面粗糙度增大[11-12]。图 3 为激光熔池对流示意图，图中熔池内箭头方向为熔融金属流向示意。

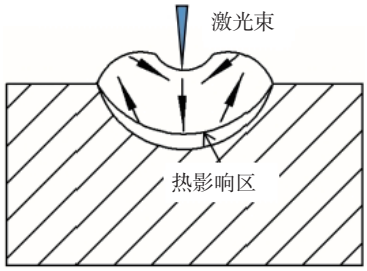


图 3　激光熔池对流示意图

由于激光气体氮化方式可以自由地对钛材料表面局部区域进行氮化处理，并且能够在基体界面形成冶金结合，具有氮化速度快的优点，因而备受研究人员关注。王培等[3] 通过给 TA2 板材进行激光气体氮化，得到了约 100 μm 由柱状晶及细树枝状晶 TiN 相组成的氮化层，表面氮化层与基体之间无明显界限，呈冶金结合状态。激光氮化方法相比较其他氮化方式而言，工艺过程较复杂，影响氮化效果的参数较多，包括激光参数（激光功率和光斑直径的大小）、气体参数（气体压力）、运动参数（激光扫描速率和运动的轨迹）等。在氮化的过程中，技术人员必须综合考虑上述因素，合理制定工艺参数，从而保证钛材表面的激光氮化处理质量[3,11-12]。

渗氮方式优缺点对比

真空气体间歇渗氮可以得到足够厚度的氮化层，比传统气体渗氮大大节省了时间，提高了渗氮效率。激光气体渗氮得到的渗层与基体界面形成冶金结合，结合力强；同时具有钛材局部氮化、氮化速度极快的优势，但工艺比较复杂，且渗氮过程中易导致表面粗糙度增大。离子渗氮速率比真空间歇渗氮、激光气体渗氮的速率低，可以得到比较好的渗层组织，及渗层硬度梯度。

结束语

文章列举的 3 种氮化方式各有优缺点，均为通过对钛材的表面进行渗氮，制备氮化钛渗层，提高钛材表面硬度和耐磨性、延长钛材料使用寿命，另外不同组分的氮化钛涂层呈现出漂亮的亮黄色或者金黄色，增加了钛材的美观性和装饰性，可以满足人们对生活品的审美需求。综合来看，钛材表面氮化处理技术在钛制生活品领域具有一定的应用前景，可以增强钛制生活品的美观性，和耐用持久性，更进一步拓展钛材的应用领域。

参考文献

[1] 海敏娜，黄帆，王永梅. 浅析钛及钛合金在海洋装备上的应用. 金属世界，2021(5)：16
[2] 秦妍梅，张卓，李长乐，等. 纯钛表面渗 N 改性层组织性能研究. 山西冶金，2015，38(1)：11
[3] 王培，杨理京，黄春良，等. TA2 纯钛表面激光气体氮化工艺研究. 钛工业进展，2017，34(6)：30
[4] 杨闯，马亚琴，刘静，等. TC4 钛合金真空渗氮动力学研究. 热加工工艺，2020，49(2)：104
[5] 赵斌，吴建生，孙坚，等. TiAl 基合金高温气体渗氮. 金属学报，2001，37(8)：837
[6] 祝园园，刘静，熊茫茫，等. 氮氩混合比对 TA2 真空氮化层结构与性能的影响. 材料导报，2017，31(4)：79
[7] 钟江英. 某型精密热压机加热板的平面度控制. 航空精密制造技术，2010，46(6)：54
[8] 郭永葆. 钢铁热处理工艺及其污染分析. 科技情报开发与经济，2009，19(18)：145
[9] 夏立芳. 金属热处理工艺学. 哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2007
[10] 王琳，孙枫，王赟. α 型钛合金离子渗氮工艺. 金属热处理，2018，43(12)：166
[11] 王一龙，俞伟元. TC4 激光气体渗氮层及其耐腐蚀性能. 焊接，2019(5)：62
[12] 王一龙，徐广胜，刘振华，等. 钛合金激光渗氮激光渗氮机理分析. 焊接技术，2021，50(10)：15

作者简介：王宁波（1987—），男，陕西咸阳市人，本科，助理工程师，主要从事钛及钛合金的生产及质量管理工作。通信地址：陕西省西安市高陵区泾渭中小工业园 11 号楼 3 层，710299；E-mail：ningbo6519@126.com。