

离子渗 ZrN 与喷丸复合对 TC4 合金疲劳行为的影响

刘道新¹, 汤金钢^{1,2}, 张晓化¹, 于首明¹, 刘成松¹, 李勃见¹

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 为改善钛合金耐磨和抗疲劳性能, 采用离子渗技术在 TC4 钛合金表面先渗 Zr, 再渗 N 形成梯度 ZrN 合金化层, 并与喷丸强化 (SP) 后处理复合。采用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪和显微硬度计分析测试了改性层的组织结构和硬度沿层深的分布, 探讨了改性层对 TC4 钛合金疲劳性能的影响规律和作用机制。结果表明, TC4 钛合金离子渗层由 ZrN-TiN 复合相表层和富氮的 Zr-Ti 固溶体次表层组成, 表面以 ZrN 相为主, 其硬度较基材提高了 3.2 倍, 合理强度的喷丸后处理未造成渗 ZrN 层表面明显损伤, 并使表层硬度进一步增大, 硬度沿层深呈现梯度递减分布。渗 ZrN 层明显降低了 TC4 合金的疲劳抗力, 此归于 ZrN-TiN 层韧性低、表面粗糙度大。SP 后处理则使渗 ZrN 的 TC4 钛合金疲劳抗力显著提高, 不仅远高于 TC4 钛合金基材, 而且远大于 SP 处理状态, 原因归于复合处理引入了数值高、分布深的残余压应力场, 并使表面粗糙度降低、组织改善, 有效抑制了疲劳裂纹的萌生和扩展。

关键词: 钛合金; 离子渗 ZrN; 喷丸强化; 疲劳; 复合表面改性

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)07-2137-07

钛合金比强度高、耐腐蚀性能优、高温力学性能好、生物相容性佳, 因而广泛应用于航空、航天、船舶、石油化工和生物医用工程等领域^[1]。然而, 钛合金耐磨性能差, 对微动损伤 (Fretting Damage, FD) 十分敏感, 由此影响了钛合金在摩擦磨损服役工况下的应用^[2]。因此, 研究有效改善钛合金耐磨性能的表面改性技术备受关注^[2-7]。离子氮化^[3]、电镀硬铬^[4]、超音速火焰喷涂 WC-Co^[4]、电弧离子镀 TiN 和 TiAlN^[5,6]、磁控溅射沉积类金刚石膜与类石墨膜^[2]、微弧氧化^[7]等均能改善钛合金的耐磨性能。然而, 这些表面处理层因韧性低而常常会导致缺口敏感性高的钛合金疲劳抗力降低^[3,4], 难以适用于既要耐磨又需要抗疲劳的工况环境, 如钛合金航空发动机压气机盘榫槽和叶片榫头连接结构等。喷丸强化 (Shot Peening, SP) 是提高金属材料疲劳抗力的有效方法之一, 然而 SP 处理对耐磨性的改善并不显著^[3,5,8]。将 SP 与抗磨表面技术有机复合则可望达到协调改善钛合金耐磨和抗疲劳性能的目的, 然而, 这种复合往往难以如愿, 原因是 SP 复合在后易导致韧性低的硬质层破坏, SP 复合在前时硬质层处理过程常常造成 SP 引入的残余压应力的释放^[3,5]。

Zr 与 Ti 无限固溶, ZrN 有良好的耐磨和抗氧化性

能^[9,10], 采用先离子渗 Zr 再氮化处理 (或称异步渗 ZrN) 的方法可以显著提高钛合金的耐磨性能, 并兼顾良好的表面韧性及结合强度^[10]。由此推知, 合金表面异步渗 ZrN 与喷丸后处理复合, 可望达到协调提高钛合金耐磨和抗疲劳性能的目标。有关 ZrN 膜层的研究工作较多^[9,11], 然而, 涉及离子渗 ZrN 的研究却较少, 特别是有关离子渗 ZrN 及其与 SP 复合处理对钛合金疲劳抗力影响的研究很少见报道。为此, 本工作研究异步离子渗 ZrN 及其与 SP 复合处理对 TC4 钛合金疲劳行为的影响规律和机制, 拟为控制钛合金零部件磨损与疲劳耦合失效提供技术途径。

1 实 验

实验用 TC4 钛合金的化学成分 (质量分数) 为 6.7% Al、4.21% V、0.1% Fe、0.03% C、0.015% N、0.003% H、0.14% O, 余量为 Ti。退火状态, α 初生 + β 转变双相结构。力学性能分别为: $\sigma_b = 1080$ MPa, $\sigma_{0.2} = 1010$ MPa, $\delta = 15\%$, $\psi = 41\%$ 。

TC4 合金辉光离子渗 ZrN: 利用辉光离子渗表面合金化设备采用两步法在 TC4 合金表面制备 ZrN 合金化层, 即先在 TC4 合金表面渗 Zr, 而后对辉光离子渗 Zr 的钛合金试样进行离子渗氮处理, 具体工艺参数参

收稿日期: 2017-07-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51171154, 51101127)

作者简介: 刘道新, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 西北工业大学腐蚀与防护研究所, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88491479, E-mail: liudaox@nwpu.edu.cn

考文献[10], 处理温度为 850 °C; 累计处理时间为 6 h。

喷丸强化处理: 选用平均直径为 0.30 mm 的 ZrO_2 陶瓷弹丸为喷丸介质, 喷丸覆盖率为 100%, 喷丸强度范围为 0.17~0.40 mmA。

试样状态的标识: 离子渗 Zr 后再进行氮化处理的试样以 ZrN 表示; 离子渗 ZrN 后再进行喷丸处理的试样以 ZrN+SP 表示; TC4 合金基材以 BM 表示; 喷丸处理状态以 SP 表示。

疲劳试验在 PQ-6 型旋转弯曲疲劳试验机上进行, 选用等截面棒状试样, 工作段直径为 6 mm。试验机的转速为 2400 r/min, 应力比 $R = -1$ 。根据对 TC4 钛合金最大交变应力-寿命曲线测试结果, 确定的比较表面处理对钛合金疲劳行为影响试验的最大循环应力为 650 MPa。试验在室温下进行, 平行试样不少于 3 件。

用扫描电镜观察改性层的形态特征、组织结构和疲劳试样断口形貌。用 X 射线衍射仪分析渗 ZrN 合金化层的物相结构。采用显微硬度计测试试样硬度沿剖面层深的变化, 压头为努氏压头, 压痕长对角线平行于试样表面, 载荷 100 g, 保载时间 20 s。用 X 射线应力仪测试改性层残余应力, 选用 Ti 靶 $K\alpha$ 辐射, Ti (110) 晶面衍射, 采用 $\sin^2\psi$ 的方法测试, 残余应力沿试样层深分布采用化学侵蚀法剥层确定。改性层的韧性采用自行组装的循环压-压试验系统评价^[2], 以直径 5 mm 的硬质碳化钨球压头在试样表面施加压-压动态载荷, 压-压加载为正弦波变化, 载荷比为 0.1, 最大压力为 200 N, 循环周次为 10^4 次。

2 结果与讨论

2.1 表面改性层的组织结构

在本试验条件下 TC4 钛合金表面异步离子渗 ZrN 层总厚度为 60 μm , 表层为厚度约 10 μm 深的氮化物层, 该层以 ZrN 相为主相, 并包含一定的 TiN 相 (图 1 所示)。氮化物层下的次表层为深度约 50 μm 的 Zr 与 Ti 的固溶层, 且含少量固溶 N 元素^[10]。由于 Zr 与 Ti 为无限固溶体元素^[12], 由此导致在 850 °C 下累计处理 6 h 可获得较深的合金化层, 同时在试样表面有较高的 Ti 含量。图 1 对比了 TC4 钛合金基材 (BM)、表面喷丸处理 (BM+SP)、离子渗 ZrN 及其与喷丸后处理复合 (ZrN+SP) 试样的 XRD 图谱。可以看到, 钛合金表面喷丸处理导致衍射峰向小角度偏移, 并造成衍射峰宽化, 这是由于喷丸造成 TC4 合金晶格畸变、组织细化、位错密度增加的缘故。TC4 合金表面离子渗 ZrN 表层的晶体结构呈 (111) 晶面择优取向, 喷丸后处理则使渗 ZrN 合金化层的衍射峰宽化, 这归于 SP 处理造成 ZrN 合金化层晶格畸变, 并引入了表层残

余压应力的缘故^[3,13]。同时看到, 喷丸处理导致 ZrN 合金化层晶体结构择优取向转变为 (200) 晶面。观察表明, 合理强度 (0.33 mmA) 的喷丸后处理并未使 TC4 钛合金表面 ZrN 合金化层产生明显的开裂和脱层破坏现象, 而是使其致密性有所提高 (详见讨论部分)。

2.2 改性层硬度沿层深的分布

图 2 为 TC4 钛合金基材、喷丸处理、表面离子渗 ZrN 及其与喷丸 (强度 0.33 mmA) 复合处理试样剖面硬度分布测试结果。可以看到, 离子渗 ZrN 及其与喷丸复合处理则使 TC4 合金表面硬度显著提高, 渗 ZrN 试样表面硬度 ($\text{HK}_{0.1}$) 为 17.75 GPa, 复合处理试样表面硬度 ($\text{HK}_{0.1}$) 增加到 19.30 GPa, 分别比钛合金基材硬度提高 3.2 倍和 3.6 倍, 而单纯喷丸处理仅能使 TC4 钛合金表面硬度提高约 20%。离子渗 ZrN 合金化层的硬度高首先是表面陶瓷相 ZrN 和 TiN 形成的缘故, 其次 Ti-Zr 固溶体中溶入少量的 N 形成间隙固溶体也有贡献。SP 后处理对渗 ZrN 合金层硬度的提高归于其造成的组织细化及加工硬化作用^[3,13]。图 2 同时表明, 表面合金化层硬度沿层深呈现出梯度分布, 这显然与改性层成分和物相的梯度式分布直接相关^[10], 这种硬度分布既有利于表面承载能力的改善, 也有助于抑制疲劳裂纹的萌生和抵御喷丸处理弹丸的冲击作用。

2.3 表面处理对 TC4 钛合金疲劳行为的影响

表 1 为辉光离子渗 ZrN、喷丸强化 (SP) 及二者复合处理 (ZrN+SP) (“+”后数字为喷丸强度, 单位为 mmA) 对 TC4 钛合金疲劳寿命影响的试验结果。结果表明, 离子渗 ZrN 处理使 TC4 合金的疲劳寿命缩短为基材的 1/7.51, 即显著降低了钛合金的固有疲劳抗力。喷丸强化处理则有效改善了 TC4 钛合金基材的抗疲劳性能, 其中 0.33 mmA 强度的喷丸处理比 0.20 mmA 强度喷丸处理的效果好。

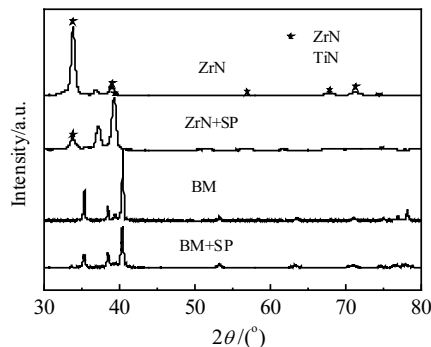


图 1 不同表面状态试样的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of specimens with different surface treatments

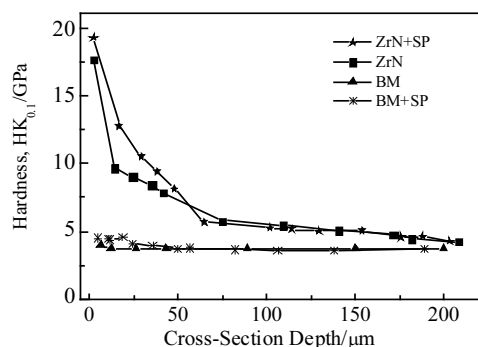


图2 不同表面状态试样显微硬度沿层深分布

Fig.2 Hardness distribution along depth of specimens with different surface treatments

表1 不同表面处理的 TC4 合金疲劳寿命

Table 1 Fatigue lives of TC4 alloy with different surface treatments

TC4 alloy	ZrN	ZrN+0.17 mmA	ZrN+0.27 mmA	ZrN+0.33 mmA	ZrN+0.40 mmA	BM	BM+0.20 mmA	BM+0.33 mmA
Fatigue lives, $N_f \times 10^4$ cycles	0.75	7.96	25.78	> 500	5.38	5.86	15.69	51.63

图3给出了TC4钛合金(BM)、喷丸(SP)、渗ZrN及其与喷丸复合处理(ZrN+SP)试样的疲劳断口形貌。可以看到, TC4钛合金试样疲劳裂纹萌生在交变载荷最大的试样表面(图3a箭头指示处)。SP由于引入表面残余压应力使裂纹源移至次表层(图3b箭头指示处),从而提高了疲劳抗力^[15]。离子渗ZrN试样疲劳裂纹萌生于表面,且断口呈现出多疲劳源特征(图3c箭头指示处),标志着疲劳裂纹萌生阻力小;同时看到裂纹萌生后迅速向内部扩展(图3c);疲劳裂纹源和早期扩展区均为准解理脆性开裂(图3d),箭头指示位置为试样表面,疲劳抗力低。最优复合改性试样(喷丸强度0.33 mmA)疲劳裂纹源位于次表层(图3e箭头指示处),呈现出单疲劳源特征,无明显二次裂纹(图3f),箭头指示位置为试样表面,表明其表面疲劳抗力高。然而,当复合处理的喷丸强度增至0.40 mmA时,疲劳裂纹从表面和内部分别萌生(3g箭头指示处),二者聚合导致最终疲劳断裂;源区二次开裂明显(3h箭头指示处),是由于过高强度的喷丸处理造成了渗ZrN试样表层组织损伤,促进了表面裂纹的萌生。由此表明,过高强度的喷丸处理不利于改善离子渗ZrN钛合金的抗疲劳性能。

2.4 讨论

金属材料的疲劳性能与其表面强韧综合性能、表面完整性(表面形态特征、粗糙度及纹理、成分与组织结构、硬度、残余应力状态等)等因素密切相关,离子渗ZrN及其与喷丸复合处理对TC4钛合金疲劳性能的影响正是通过对钛合金上述特性的影响起作用的。

由表1同时看到,离子渗ZrN后进行喷丸强化处理(ZrN+SP)能有效改善离子渗ZrN钛合金的抗疲劳性能,这与钛合金离子渗金属或非金属元素的复合处理有类似的效果^[3,14]。然而,喷丸后处理对离子渗ZrN层抗疲劳性能的改善效果随喷丸强度的增加呈现出先增大后降低的变化规律,在所研究的喷丸强度范围内(0.17~0.40 mmA),0.33 mmA强度的喷丸强化改善渗ZrN钛合金疲劳性能效果最为显著,使渗ZrN的TC4钛合金的疲劳寿命比单纯喷丸处理试样疲劳寿命提高1个数量级以上,即离子渗ZrN与喷丸后处理复合达到了协同提高钛合金抗疲劳性能的效果。

2.4.1 改性层的韧性

改性层的韧性对钛合金疲劳性能有重要的影响^[9,16]。图4为钛合金表面离子渗ZrN试样和渗ZrN后喷丸处理(强度0.33 mmA)试样(ZrN+SP)的压痕形貌。在动态压-压载荷作用下,压痕周围出现较为严重的径向和环向开裂,由此表明钛合金表面渗ZrN层的固有韧性较低,这是硬度高的ZrN+TiN复合相表层造成的。经喷丸后处理,渗ZrN试样开裂现象得到了很好的抑制。由此表明,喷丸复合处理提高了渗ZrN试样表面的表观韧性,这对于其抗疲劳性能改善显然是十分有益的^[17]。

2.4.2 改性层的表面完整性

图5和表2分别为不同表面状态的TC4钛合金试样的表面形貌与粗糙度测试结果。可以看到,离子渗ZrN试样表面呈现微观凹凸不平的形态特征(图5a),粗糙度较高(图5),这是离子渗ZrN表层的岛状生长机制及离子轰击作用造成的^[15]。喷丸处理使渗ZrN表层岛状微凸体基本消失,粗糙度降低,具有微观整平作用,有利于抑制疲劳裂纹的萌生。图5表明渗ZrN层能够较好地承受强度不大于0.33 mmA的弹丸冲击作用(图5b、5c),并且喷丸强度愈高,整平效果愈好(表2)。然而,当喷丸强度过高(0.40 mmA)时,喷丸复合处理造成渗ZrN试样表面出现开裂和脱层现象(图5d),粗糙度也有所增大,显然不利于抗疲劳性能,这是高强度喷丸不能显著提高渗ZrN试样疲劳抗力的主要原因。

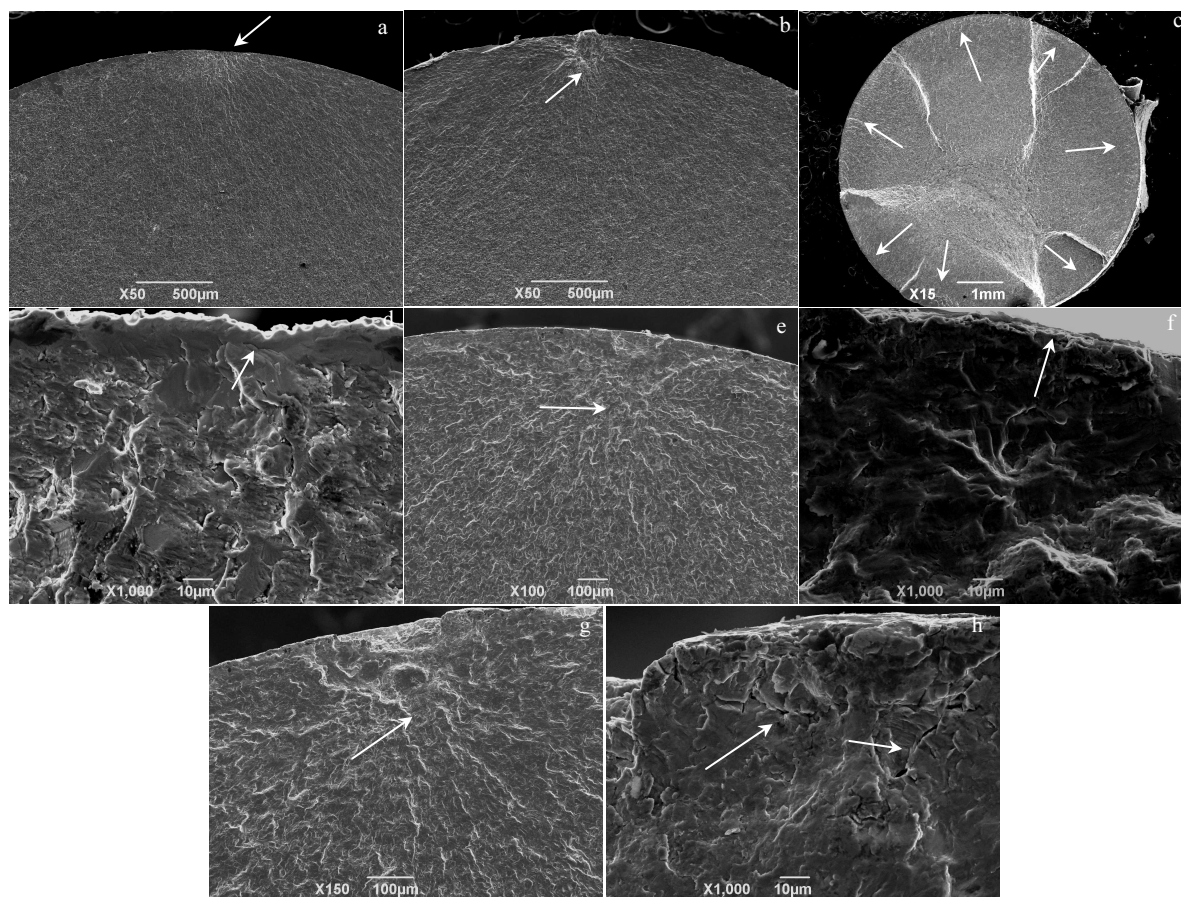


图 3 不同表面处理的 TC4 合金疲劳断口特征

Fig.3 Fatigue fracture morphologies of TC4 alloy with different surface treatments: (a) BM; (b) SP (0.33 mmA); (c) ZrN; (d) crack origin of ZrN; (e) ZrN+SP (0.33 mmA); (f) crack origin of ZrN+SP (0.33 mmA); (g) ZrN+SP (0.4 mmA); (h) crack origin of ZrN+SP (0.4 mmA)

图 6 对比了喷丸（强度 0.33 mmA）、离子渗 ZrN 及其与喷丸强化（强度分别为 0.17 和 0.33 mmA）复合处理（ZrN+SP）对 TC4 合金表面残余应力沿层深分布影响的测试结果。可以看到，强度 0.33 mmA 的喷丸处理在 TC4 钛合金表面引入约 -800 MPa 的残余压应力，次表层最大残余压应力达到约 -900 MPa，残余压应力场分布深度约 60 μm ，而表面残余压应力能够有效抑制疲劳裂纹的萌生和早期扩展^[3]，是喷丸强化改善钛合金抗疲劳性能的主要因素^[13]。渗 ZrN 试样的表面残余压应力数值高达 -1280 MPa，这一方面是因为渗氮过程中氮原子与 Zr、Ti 形成氮化物层和富氮固溶体，造成晶格畸变的缘故；另一方面氮化物与金属基体的热膨胀系数差别较大而产生了热应力^[3,12]。然而渗氮过程中表层优先形成氮化物层，阻止 N 元素向钛合金内部的扩散，由此导致 N 元素渗入的层深较浅。因此，渗 ZrN 试样仅表面存在较高的残余压应力。这种层深浅、梯度大的表层残余压应力场对于缺口敏感性十分高的 TC4 合金

的疲劳性能的改善并不合适^[3,17]，在弯曲加载的疲劳应力作用下韧性低的表面氮化物层一旦开裂，残余压应力迅速释放，裂纹快速向内部扩展，故单纯渗 ZrN 的钛合金疲劳抗力较低。渗 ZrN 与喷丸复合处理试样的表面残余压应力数值及分布层深随喷丸强度的增加而增大，当喷丸强度为 0.33 mmA 时，复合改性层的表面残余压应力值为 -1085 MPa，比同样强度的 TC4 合金喷丸处理试样表面残余压应力数值大，但是却比单独渗 ZrN 试样低，即喷丸处理使渗 ZrN 试样表面残余压应力有所释放。强度 0.33 mmA 喷丸复合处理试样内层最大残余压应力数值达 -1275 MPa，残余应力场分布深度约为 100 μm ，二者均比单纯喷丸处理试样显著提高，这种分布特征的残余应力场能够有效抑制疲劳裂纹的萌生和早期扩展，因而显著提高了钛合金的疲劳抗力。复合处理试样之所以能够获得数值大、分布深的残余压应力场，与次表层 Zr-Ti 固溶体具有更大的形变强化潜力有直接的关系^[15,17]。

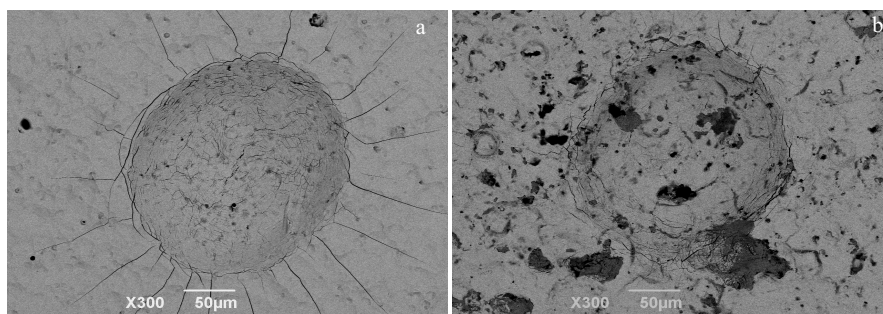


图 4 ZrN 和 ZrN+SP 试样的压痕形貌

Fig.4 Indentation track morphologies of the ZrN and ZrN+SP layers: (a) ZrN and (b) ZrN+SP (0.33 mmA)

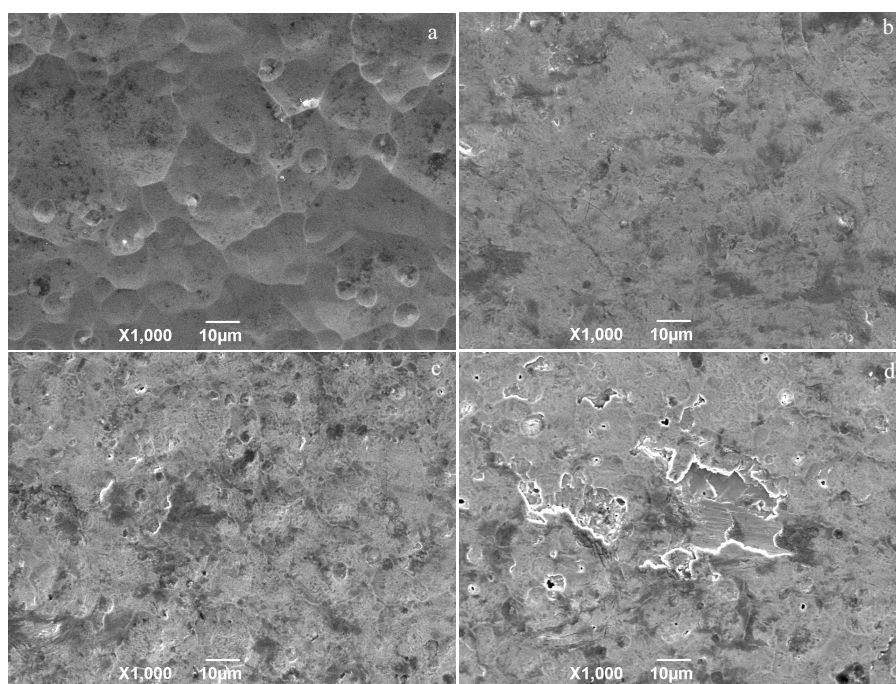


图 5 不同表面状态的 TC4 钛合金试样表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of TC4 alloy in different surface states: (a) ZrN; (b) ZrN+SP (0.27 mmA); (c) ZrN+SP (0.33 mmA); (d) ZrN+ SP (0.40 mmA)

表 2 不同表面处理的 TC4 合金表面粗糙度

Table 2 Surface roughness of TC4 alloy with different surface treatments

Surface treatment	Surface roughness/ μm	
	R_a	R_z
ZrN	0.52	4.32
ZrN+0.17 mmA	0.51	3.96
ZrN+0.27 mmA	0.49	3.81
ZrN+0.33 mmA	0.32	2.58
ZrN+0.40 mmA	0.48	2.99
BM	0.03	0.31
BM+0.20 mmA	1.01	5.77
BM+0.33 mmA	1.32	7.19

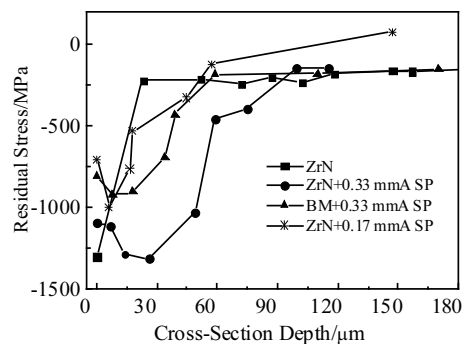


图 6 不同表面处理试样残余应力沿层深的分布

Fig.6 Residual stress distribution for samples with different surface treatments

图 7 为渗 ZrN 及其与喷丸复合处理试样疲劳断裂后断口附近区域截面微观组织形貌。由图 7a 可以看到, 由于渗 ZrN 试样的表面氮化物硬度高、韧性低, 渗 ZrN 试样的疲劳裂纹由试样表面萌生并垂直于外载荷方向扩展, 扩展方式为穿晶特征。图 7b 表明合适强度 (0.33 mmA) 的喷丸强化处理通过引入合理的表层残余压应力场, 造成表面组织细化和加工硬化, 且对表层组织损伤不明显, 从而有效抑制了渗 ZrN 试样表面萌生疲劳裂纹, 而使疲劳裂纹源迁移至试样次表层,

由此显著提高了渗 ZrN 试样的疲劳抗力。由图 7c 可见, 当喷丸强度较高 (0.40 mmA) 时, 复合改性试样的表面及次表层均可见疲劳裂纹萌生, 这显然是由于过高强度喷丸处理使渗 ZrN 试样表面组织损伤引发表面开裂, 次表层裂纹萌生则是外加交变应力与次表层残余应力叠加后形成的最大交变张应力导致的。由于疲劳裂纹分别从试样表面和内层萌生, 由此导致过高强度喷丸处理的渗 ZrN 试样疲劳抗力显著下降。

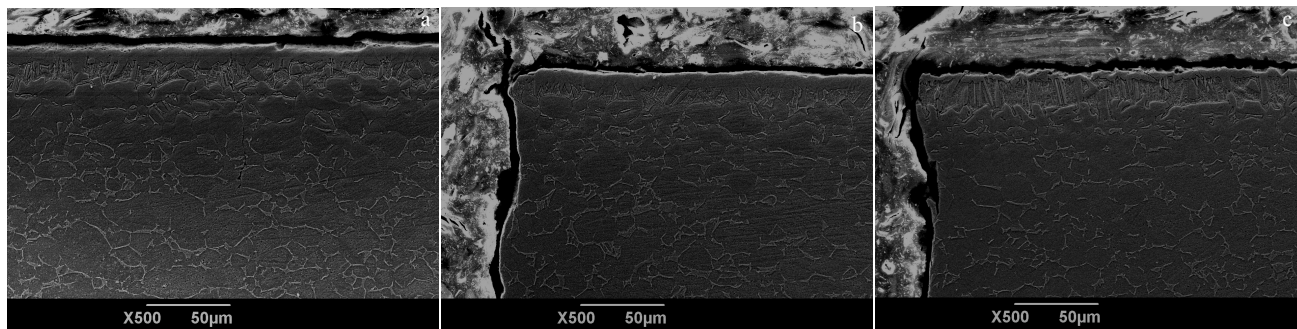


图 7 渗 ZrN 及其与喷丸复合处理试样疲劳断口区微观组织形貌

Fig.7 Fatigue fracture cross-sectional images of the specimen: (a) ZrN, (b) ZrN+SP (0.33 mmA), and (c) ZrN+SP (0.40 mmA)

综上所述可以看到, 离子渗 ZrN、喷丸强化 (SP) 及其复合处理 (ZrN+SP) 对 TC4 钛合金表面完整性及韧性产生了有利和不利 2 个方面的影响, 影响状况与喷丸强度大小密切相关。异步渗 ZrN 使 TC4 钛合金表面形成了 ZrN 和 TiN 混合相与含氮的 Zr-Ti 固溶体组成的梯度组织, 显著提高了钛合金基材表面的硬度和承载能力, 然而却导致其表面韧性显著下降, 同时使表面粗糙度增大, 尽管引入了数值较大的表面残余压应力, 但是残余压应力分布梯度较大, 难以平衡不利因素的影响, 从而导致钛合金疲劳性能显著下降。合理参数的喷丸强化处理通过引入表面残余压应力、优化表层组织和提高表面强度来抑制疲劳裂纹的萌生, 延缓疲劳裂纹的早期扩展^[3,16], 进而达到改善钛合金抗疲劳性能的目的。采用合适强度的喷丸后处理离子渗 ZrN 的 TC4 钛合金, 不仅能够将喷丸强化与离子渗 ZrN 的有利因素有机融合, 而且充分发挥了渗 ZrN 钛合金次表层 Zr-Ti 固溶体的形变强化潜力, 获得了对疲劳性能改善起主导作用的有利残余压应力场分布, 表面损伤不明显, 而且表面有所整平, 进而起到了协同提高钛合金基材疲劳抗力的效果。然而与钛合金单纯喷丸处理类似^[16], 过高强度的喷丸处理会造成渗 ZrN 钛合金试样表层开裂、脱落等不利影响, 此

时不仅不能十分有效地改善渗 ZrN 钛合金的抗疲劳性能, 而且可能会造成损害疲劳性能的后果。

3 结 论

1) TC4 钛合金表面先辉光离子渗 Zr、再渗氮, 能够获得厚度达 60 μm 的改性层, 表层以 ZrN 相为主, 并含一定的 TiN 相, 次表层为含一定 N 元素的 Zr-Ti 固溶体。合理强度的喷丸 (SP) 后处理使渗层组织改善、硬度提高、表面粗糙度降低, 同时引入分布深、数值大的残余压应力场, 提高了渗层的表观韧性。

2) 离子渗 ZrN 导致 TC4 钛合金疲劳抗力明显降低, 原因归于表面高硬度的 ZrN 和 TiN 化合物层的韧性低, 同时渗层表面粗糙度较高。

3) 合适强度的 SP 处理使渗 ZrN 的 TC4 合金疲劳抗力显著提高, 不仅远高于 TC4 合金基材, 而且远大于单纯喷丸处理, 此归于 SP 在离子渗层中引入了有利的残余压应力场, 且对渗 ZrN 层表面有整平和组织优化作用。然而, 过高或过低强度的 SP 处理均不能显著提高渗 ZrN 钛合金的疲劳抗力。因为, 此时复合改性层的表面完整性未达到最佳状态。

- [1] James C W, Starke Jr E A. *Acta Materialia*[J], 2003, 51: 5775
- [2] Du D X, Liu D X, Ye Z Y. *Applied Surface Science*[J], 2014, 313: 462
- [3] Liu Daoxin (刘道新), Chen Hua (陈 华), He Jiawen (何家文). *Transactions of Materials and Heat Treatment (材料热处理学报)*[J], 2001, 22(3): 49
- [4] Kubiak K, Fouvry S, Marechal A M. *Wear*[J], 2005, 259(1): 367
- [5] Zhang X H, Liu D X, Tan H B *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 203: 2315
- [6] Yildiz F, Yetim A F, Alsaran A *et al. Tribology International*[J], 2013, 166: 307
- [7] Wang S X, Zhao Q, Liu D X *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 272: 343
- [8] Liu K K, Hill M R. *Tribology International*[J], 2009, 42: 1250
- [9] Deng J X, Liu J H, Ding Z L *et al. Materials and Design*[J], 2008, 29: 1828
- [10] Tang Jingang(汤金钢), Liu Daoxin(刘道新), Tang Changbin (唐长斌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)* [J], 2013, 42(2): 331
- [11] Xi Yuntao(奚运涛), Liu Daoxin(刘道新), Han Dong(韩 栋). *Tribology(摩擦学学报)*[J], 2008, 28(4): 293
- [12] Liu Ansheng(刘安生). *Binary Alloy Phase Diagrams(二元合金相图)*[M]. Beijing: Metallurgy Press, 2002
- [13] Zhang X H, Liu D X. *International Journal of Fatigue*[J], 2009, 31: 889
- [14] Liu Daoxin(刘道新), He Jiawen(何家文). *Tribology(摩擦学学报)*[J], 2005, 25(1): 13
- [15] Yu S M, Liu D X, Zhang X H *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 353: 995
- [16] Altenberger I, Nalla R K, Sano Y J *et al. International Journal of Fatigue*[J], 2012, 44: 292
- [17] Hong S J, Huang G H, Han W K *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 205: 2714

Effects of Combined Plasma Zirconium Nitride Metallurgy and Shot Peening on Fatigue Behavior of TC4 Titanium Alloy

Liu Daoxin¹, Tang Jingang^{1,2}, Zhang Xiaohua¹, Yu Shouming¹, Liu Chengsong¹, Li Bojian¹

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: In order to improve the wear and fatigue resistance of titanium alloy, a plasma alloying technique was applied to treat TC4 alloy with zirconium followed by nitrogen, and the gradient metallurgical zirconium nitride (ZrN) layer was fabricated. The surface metallurgical layer was then treated by shot peening. The microstructure, chemical composition and microhardness profile of the modified surface layer were then evaluated by scanning electron microscope, X-ray diffraction and microhardness tester, respectively. The effect of the modified surface layer of TC4 titanium alloy on fatigue behavior and its mechanism were investigated. The results demonstrate that the modified layer is composed of ZrN-TiN compound phase layer (mainly ZrN) and underlying nitrogen-rich Zr-Ti solid solution layer, and the surface hardness is 3.2 times higher than that of the substrate. Proper shot peening does not cause obvious damage of the ZrN layer, but increases the surface hardness which decreases with gradient distribution along depth. The modified surface layer dramatically reduces the fatigue resistance of base material, due to the low toughness of ZrN-TiN layer and large surface roughness. After combination with shot peening, the fatigue resistance of TC4 alloy is improved significantly, which is much higher than that of the base material and than that of the shot peening alone. It is attributed to combined shot peening introducing a deep and high-value residual compressive stress into the surface, which reduces the roughness and improves the surface microstructure of TC4 titanium, and thus restrains the initiation and early growth of fatigue cracks.

Key words: titanium alloy; plasma zirconium nitride; shot peening; fatigue; duplex surface modification

Corresponding author: Liu Daoxin, Ph. D., Professor, Institute of Corrosion and Protection, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88491479, E-mail: liudaox@nwpu.edu.cn