

文章编号: 1004-0609(2003)01-0177-04

# Ti-6Al-4V 合金表面的热氧化/真空扩散处理<sup>①</sup>

刘 勇, 杨德庄, 何世禹, 武万良

(哈尔滨工业大学 空间材料与环境工程实验室, 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 利用热氧化后真空扩散处理工艺在 Ti-6Al-4V 合金表面制备了与基体结合良好的硬化层, 并在空气和真空条件下分别进行了摩擦磨损试验。结果表明, 硬化层由表面氧化物薄层和氧扩散区组成, 硬化深度可达 60  $\mu\text{m}$ 。经 840  $^{\circ}\text{C}$  真空扩散后, 在表面硬化层中发现有  $\text{Ti}_3\text{Al}$  相形成, 使沿层深方向的硬度下降趋势变缓。热氧化/真空扩散处理可有效地降低在空气和真空中的 Ti-6Al-4V 合金与 GCr15 钢的干摩擦因数, 提高 Ti-6Al-4V 合金在空气和真空中的磨损抗力。

**关键词:** 钛合金; 氧化; 扩散; 摩擦; 磨损

**中图分类号:** TG 146

**文献标识码:** A

钛合金具有比强度高和耐腐蚀好等特点<sup>[1]</sup>, 但较差的摩擦学特性却限制了其作为摩擦副结构材料的应用范围<sup>[2]</sup>。已有的研究表明, 钛的氧化物的硬度很高, 可作为有效的表面强化增强体, 为发展 Ti 合金表面改性工艺提供了一种新的途径。这方面的研究包括通过氧离子注入强化表面的方法<sup>[3]</sup>、激光辅助沉积或等离子辅助沉积的方法<sup>[4, 5]</sup>、用磁控溅射方法在钛合金表面得到  $\text{TiO}_2$ <sup>[6]</sup> 以及等离子湮灭技术获得  $\text{TiO}_2$  的方法<sup>[7]</sup> 等。这些方法所需的设备及工艺都较为复杂。实际上, 氧对钛合金具有显著的固溶强化作用<sup>[8]</sup>, 对钛合金表面进行热化学改性处理可能成为一种有效的改善其摩擦学性能的手段<sup>[9-11]</sup>。本文作者利用简单的热氧化与真空扩散相结合的方法在 Ti-6Al-4V 合金表面获得硬化层, 以提高其摩擦磨损性能, 并对硬化层中的相及成分进行分析。

## 1 实验

试验材料为在  $\alpha + \beta$  相区热轧后 760  $^{\circ}\text{C}$  退火的 Ti-6Al-4V 合金。其化学成分为: 5.5% ~ 6.5% Al, 3.5% ~ 4.5% V, Fe 0.3%, 0.15% O, 余为 Ti。试样尺寸为  $d9 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 。表面热氧化/扩散工艺包括两步: 首先将 Ti-6Al-4V 合金试样在空气中加热, 然后将表面氧化后的试样在真空中进行长时间

扩散。氧化温度分别选取 790  $^{\circ}\text{C}$  和 840  $^{\circ}\text{C}$ , 氧化时间均为 30 min。相应的真空扩散温度分别为 790  $^{\circ}\text{C}$  和 840  $^{\circ}\text{C}$ , 扩散时间均为 20 h。试样横截面的组织形貌利用 S-550 型电子扫描显微镜进行观察。用 D/max- $\gamma\text{B}$  型 X 射线衍射仪(XRD)对表面进行物相结构分析, 检测深度约 20  $\mu\text{m}$ 。表面层的化学成分分布用岛津 ESCA750 型光电谱仪(XPS)进行分析。干滑动摩擦磨损试验在 YTI TB100 型真空摩擦磨损试验机上进行。法向载荷为 50 N, 滑动速度为 0.6 m/s。滑动距离均为 200 m。试样磨损前后的质量损失由 Sartius Micr 型电子天平测量, 其精度为  $\pm 10^{-5} \text{ g}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面组织结构

Ti-6Al-4V 合金分别在 790  $^{\circ}\text{C}$  和 840  $^{\circ}\text{C}$  氧化后, 一般表面呈深褐色, 但经长时间真空加热后表面呈银白色。图 1 所示为 840  $^{\circ}\text{C}$  热氧化/扩散处理后试样横截面的 SEM 形貌。由图可见, 处理后 Ti-6Al-4V 合金表面残存着一个薄层, 其外层较疏松, 内层较致密。表面薄层以下为氧扩散区<sup>[11]</sup>, 其厚度约为 60  $\mu\text{m}$ 。

经 790  $^{\circ}\text{C}$  氧化的 Ti-6Al-4V 合金在 790  $^{\circ}\text{C}$  真空扩散前后表面层(深度约 20  $\mu\text{m}$ )的 XRD 分析结果

① 基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助项目(G19990650)

作者简介: 刘 勇(1971-), 男, 博士生

E-mail: yongliu@public.hr.hl.cn

通讯联系人: 刘

收稿日期: 2002-04-16; 修订日期: 2002-06-24

勇, 哈尔滨工业大学 432 信箱, 电话: 0451-6412462, 传真: 0451-

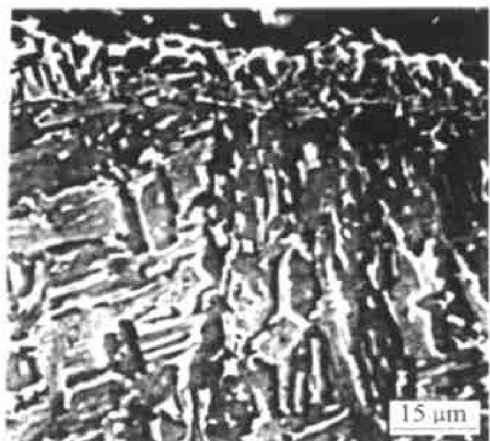


图 1 840 °C 热氧化/真空处理后  
Ti-6Al-4V 合金横截面的 SEM 显微组织

**Fig. 1** Cross-sectional SEM micrograph of Ti-6Al-4V alloy after thermal oxidation/vacuum diffusion at 840 °C

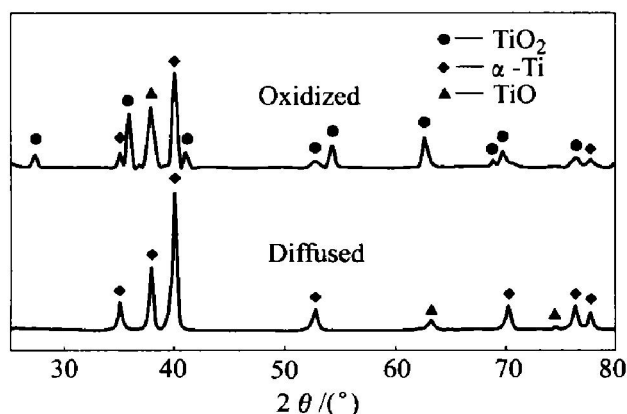


图 2 790 °C 氧化的 Ti-6Al-4V 合金表层在  
790 °C 真空扩散前后的 XRD 谱

**Fig. 2** XRD patterns of Ti-6Al-4V alloy surface layer oxidized at 790 °C before and after vacuum diffusion at 790 °C

如图 2 所示。由图可见, 氧化后表面层含有大量金红石型  $\text{TiO}_2$  (rutile)。经真空扩散后, 其相组成中主要为  $\alpha\text{-Ti}$ , 此外, 还含有少量  $\text{TiO}_2$  及  $\text{TiO}$ 。Ti-6Al-4V 合金表层氧化后形成的  $\text{TiO}_2$  几乎消失, 只有少量残留在表层。这说明, 在真空扩散处理过程中  $\text{TiO}_2$  发生了分解。由于  $\text{TiO}_2$  直接分解为 Ti 和  $\text{O}_2$  的反应的氧分压极低<sup>[11]</sup>, 故  $\text{TiO}_2$  难于发生以上分解。因此,  $\text{TiO}_2$  的分解是通过氧在 Ti/  $\text{TiO}_2$  界面附近的溶解完成的。这导致在 Ti/  $\text{TiO}_2$  界面附近  $\alpha\text{-Ti}$  基体晶格中的氧浓度增加, 进而引起 Ti/  $\text{TiO}_2$  界面附近高浓度氧向基体内部扩散, 形成氧扩散区。值得注意的是, 经 840 °C 真空扩散后, 试样表面相组成中除含有  $\alpha\text{-Ti}$  和少量  $\text{TiO}_2$  外, 还出现了一定数量的  $\text{Ti}_3\text{Al}$  相, 如图 3 所示。

图 4 所示为 Ti-6Al-4V 合金经 840 °C 热氧化/

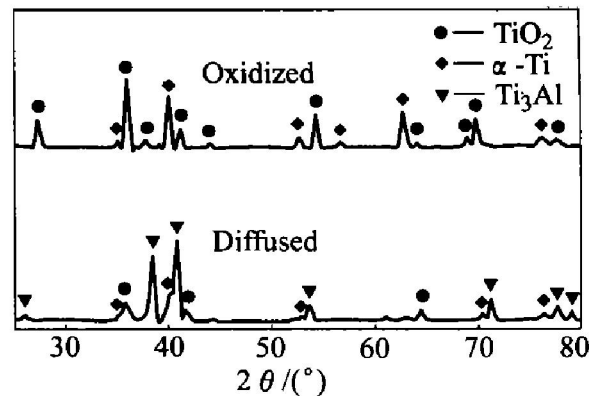


图 3 840 °C 氧化的 Ti-6Al-4V 合金表层在  
840 °C 真空扩散前后的 XRD 谱

**Fig. 3** XRD patterns of Ti-6Al-4V alloy surface layer oxidized at 840 °C before and after vacuum diffusion at 840 °C

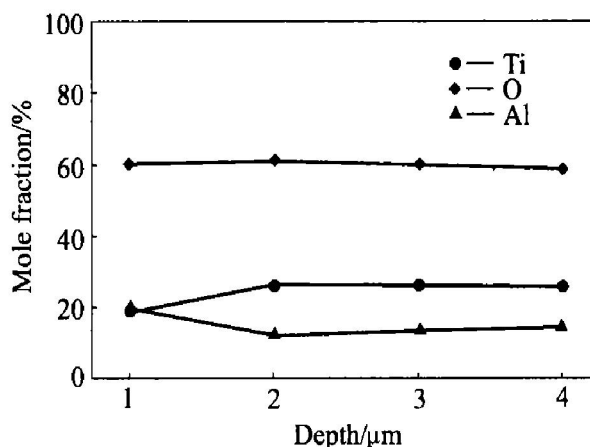


图 4 840 °C 热氧化/真空处理后

Ti-6Al-4V 合金表层中 Ti, Al 和 O 的摩尔分数

**Fig. 4** Mole fractions of Ti, Al and O in outer surface layer of Ti-6Al-4V alloy after thermal oxidation/vacuum diffusion at 840 °C

扩散后表面层中 Ti、Al 和 O 的摩尔分数。由图可见, Ti 与 O 的摩尔比约 25: 60。这说明, 该表面层为残留的  $\text{TiO}_2$  层, 即图 1 所示出的表面薄层。这与图 3 所示 XRD 衍射分析的结果是吻合的。图 3 同时说明  $\text{TiO}_2$  层中 Al 含量较高。这与 Al 在钛氧化物中的溶解度很高有关<sup>[12]</sup>。由此可以推测, 在真空扩散过程中,  $\text{TiO}_2$  在 Ti/  $\text{TiO}_2$  界面上分解的同时, 作为其分解产物的高氧含量的  $\alpha\text{-Ti}$  中的 Al 含量也较高。因此, 在较高温度如 840 °C 条件下,  $\text{TiO}_2$  的分解区域内可形成一定数量的  $\text{Ti}_3\text{Al}$  相。

## 2.2 硬化效应

两种热氧化/扩散工艺处理的 Ti-6Al-4V 合金试样沿深度方向的硬度分布示于图 5。热氧化/扩散处理使 Ti-6Al-4V 合金表面产生了明显的硬化区。在 790 °C, 30 min+ 790 °C, 20 h 的工艺条件下, 表

面硬度达到 1 100 HV, 但沿深度方向上硬度下降较快, 而且硬化层深度只有 20  $\mu\text{m}$  左右。在 840  $^{\circ}\text{C}$ , 30 min+ 840  $^{\circ}\text{C}$ , 20 h 的工艺条件下, 在距表面 20  $\mu\text{m}$  左右的层深范围内, 存在明显的硬度分布过渡层, 且相应深度处的硬度均显著高于前一种工艺所得结果。这是由于氧化和扩散的温度较高, 在扩散过渡层中固溶的氧含量增加, 氧的固溶强化作用程度较高所致。另外, 由于此过渡层的深度处于 XRD 衍射范围之内, 在此区域内存在有一定数量的  $\text{Ti}_3\text{Al}$  相对硬化也会有一定的贡献。当层深大于 20  $\mu\text{m}$  后, 硬度下降趋于平缓, 直至深度约为 60  $\mu\text{m}$  左右时, 硬度达到基体硬度。同时, 其表面硬度仍可达到 1 030 HV。结合图 1、2 和 3 的分析可知, 在上述两种工艺条件下, 表面层的硬度异常高是由于在此区域存在有残余的  $\text{TiO}_2$ 。

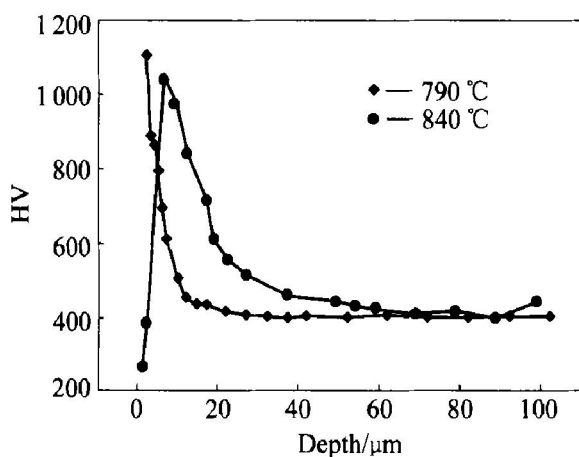


图 5 Ti-6Al-4V 合金经 790  $^{\circ}\text{C}$  和 840  $^{\circ}\text{C}$  热氧化/真空处理后表面层的硬度分布

Fig. 5 Microhardness profiles of surface layer of Ti-6Al-4V alloy after thermal oxidation/vacuum diffusion at 790  $^{\circ}\text{C}$  and 840  $^{\circ}\text{C}$  respectively

### 2.3 摩擦磨损性能

图 6 所示为经两种热氧化/扩散工艺处理和未处理的 Ti-6Al-4V 合金在空气和真空条件下的摩擦因数。经热氧化/扩散处理, Ti-6Al-4V 合金与 GCr15 钢的摩擦因数明显地降低。与未处理态的 Ti-6Al-4V 合金相比, 840  $^{\circ}\text{C}$  热氧化/扩散使真空中的摩擦因数由 0.64 降至 0.28, 降低了约一半。磨损试验的结果如图 7 所示。由图可知, 热氧化/扩散处理提高了 Ti-6Al-4V 合金的磨损抗力。在真空扩散过程中形成的氧扩散过渡层不仅提高了 Ti-6Al-4V 合金表层的硬度, 而且增强了表面上  $\text{TiO}_2$  层与基体的结合力。这样既可提高 Ti-6Al-4V 合金表面层的抗粘着剪切能力, 又能有效地阻碍表面的氧化

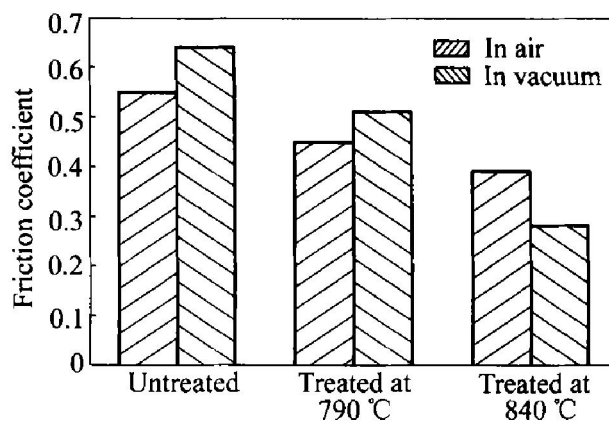


图 6 未处理和 790  $^{\circ}\text{C}$  与 840  $^{\circ}\text{C}$  热氧化/真空处理后的 Ti-6Al-4V 合金的摩擦因数

Fig. 6 Friction coefficients of Ti-6Al-4V alloy untreated and treated by thermal oxidation/vacuum diffusion at 790  $^{\circ}\text{C}$  and 840  $^{\circ}\text{C}$

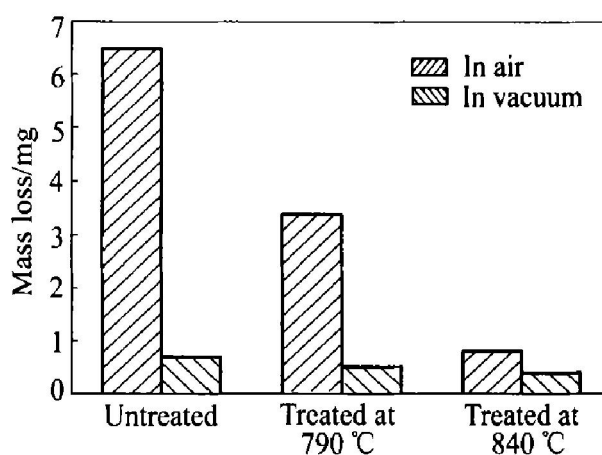


图 7 未处理和 790  $^{\circ}\text{C}$  与 840  $^{\circ}\text{C}$  热氧化/真空处理后的 Ti-6Al-4V 合金的质量损失

Fig. 7 Mass loss of Ti-6Al-4V alloy untreated and treated by thermal oxidation/vacuum diffusion at 790  $^{\circ}\text{C}$  and 840  $^{\circ}\text{C}$

磨损。因此, Ti-6Al-4V 合金在空气中由氧化和表面塑性变形所引起的磨损<sup>[2]</sup>得到大幅度的降低。同时, 在真空条件下出现粘着磨损的倾向性也得到减小。

## 3 结论

1) 利用热氧化/真空扩散的方法在 Ti-6Al-4V 合金表面获得了具有一定厚度的硬化层。在 840  $^{\circ}\text{C}$ , 30 min+ 840  $^{\circ}\text{C}$ , 20 h 的工艺条件下, 硬化层厚度可达 60  $\mu\text{m}$ 。

2) 真空扩散后, 表面热氧化所形成的  $\text{TiO}_2$  大部分发生了分解, 形成含有表面  $\text{TiO}_2$  层和氧扩散区的硬化层, 并沿层深方向上形成一定的硬度梯度

分布。在 840 °C 真空扩散条件下, 硬化层中还出现了  $Ti_3Al$  相, 并使沿层深方向的硬度下降趋势减缓。

3) 热氧化/真空扩散处理提高了  $Ti-6Al-4V$  合金表层的粘着剪切抗力和氧化抗力, 使其在真空和空气中的磨损抗力增加, 摩擦因数减小。在空气中磨损抗力的提高和真空中摩擦因数的减小尤为显著。

## REFERENCES

- [1] 王金友, 葛志明, 周彦邦. 航空用钛合金[M]. 上海: 上海科技出版社, 1987. 1 - 10.  
WANG Jin-you, GE Zhi-ming, ZHOU Yan-bang. Titanium Alloys for Aeronautic Application[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987. 1 - 10.
- [2] Budinski K G. Tribological properties of titanium alloys [J]. Wear, 1991, 151: 203 - 217.
- [3] Alonso F, Arizaga A, Quainton S, et al. Mechanical properties and structure of  $Ti-6Al-4V$  alloy implanted with different light ions [J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 74 - 75: 986 - 992.
- [4] Giardini-Guidoni A, Marotta V, Teghil R, et al. Anti-corrosion titanium oxide coatings deposited by pulsed laser ablation [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 100 - 101: 437 - 439.
- [5] ZHANG Feng, LIU Xiang-huai, MAO Ying-jun, et al. Artificial heart valves: improved hemocompatibility by titanium oxide coatings prepared by ion beam assisted deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 103 - 104: 146 - 150.
- [6] Martin N, Baretti D, Rousselot C, et al. The effect of bias power on some properties of titanium and titanium oxide films prepared by r. f. magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 107: 172 - 182.
- [7] Loinaz A, Rinner M, Alonson F, et al. Effects of plasma immersion ion implantation of oxygen on mechanical properties and microstructure of  $Ti-6Al-4V$  [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 103 - 104: 262 - 267.
- [8] Bloyce A. Wear protection of titanium alloy [A]. Surface Performance of Titanium [C]. Cincinnati: The Minerals, Metals & Materials Society, 1996. 155 - 169.
- [9] Schutz R W. Surface treatments for expanding titanium alloy application limits: an review [A]. Surface Performance of Titanium [C]. Cincinnati: The Minerals, Metals & Materials Society, 1996. 1 - 22.
- [10] Bloyce A, Qi P Y, Dong H, et al. Surface modification of titanium alloys for combined improvements in corrosion and wear resistance [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 107: 125 - 132.
- [11] Dong H, Li X Y. Oxygen boost diffusion for the deep case hardening of titanium alloys [J]. Materials Science and Engineering, 2000, A280: 303 - 310.
- [12] Becker S, Rahmel A, Schorr M, et al. Mechanism of isothermal oxidation of the intermetallic  $TiAl$  and of  $TiAl$  alloys [J]. Oxidation of Metals, 1992, 38: 425 - 464.

## Thermal oxidation/ vacuum diffusion treatment on surface of titanium alloy

LIU Yong, YANG De-zhuang, HE Shi-yu, WU Wang-liang

(Space Materials and Environment Engineering Lab, Harbin Institute of Technology,  
Harbin 150001, China)

**Abstract:** A hardened layer possessing good bonding strength with substrate was prepared on the surface of  $Ti-6Al-4V$  alloy by a process of thermal oxidation followed by vacuum diffusion. The friction and wear tests were carried out under the air and vacuum conditions. The results show that the hardened layer, which thickness can reach 60  $\mu m$ , comprises a thin surface oxide layer and an oxygen diffusion zone. After vacuum diffusion at 840 °C, it is found that the decrease rate of the hardness is slower with increasing the depth within the diffusion layer, resulting from the formation of the  $Ti_3Al$  phase. The coefficient of the dry friction of the thermal oxidation/ vacuum diffusion treated  $Ti-6Al-4V$  alloy against GCr15 steel is efficiently reduced. The wear resistance of the treated  $Ti-6Al-4V$  alloy is significantly increased.

**Key words:** titanium alloy; oxidation; diffusion; friction; wear

(编辑 何学锋)