热氧化处理对钛合金表面耐磨性能影响的研究

张春艳,李春天,张津
(重庆工学院材料科学与工程学院,重庆 400050)

[摘 要] 为研究热氧化工艺对钛合金表面耐磨性的影响,提高钛合金的表面硬度和耐磨性能,采用热氧化处理技术在钛合金表面生成热氧化陶瓷层,借助电子探针、X 衍射仪对热氧化层进行了成分和结构分析。采用 MRH-3 型高速滑块磨损试验机,在润滑条件下对经热氧化处理和未处理的 Ti6Al4V 合金耐磨性进行滑动-滚动试验。结果表明:热氧化后的 Ti6Al4V 合金的磨损量明显减少,该热氧化处理方法能显著增强 Ti6Al4V 合金的耐磨性。根据试验结果和系统分析,讨论了热氧化处理后材料的摩擦磨损机制。

[关键词] Ti6Al4V;热氧化;滑动-滚动;摩擦;耐磨性能
[中图分类号]TG174.451 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2008)06-0018-03

Study on Effect of Thermal Oxidation Treatment on Wear Resistance of Titanium Alloy

ZHANG Chun-yan, LI Chun-tian, ZHANG Jin
(Department of Materials Science & Engineering, Chongqing Industry of Techolonogy, Chongqing 400050, China)

[**Abstract**] In order to study the effect of thermal oxidation treatment on wear resistance properties of a titanium alloy and improve the hardness and enhance the wear resistance, the ceramic oxide coating was prepared on Ti6Al4V alloy by thermal oxidation in air. The element profile along oxidation layer and the crystal structure were studied by EMPA and XRD. The wear behaviour of thermal oxidation treated as well as untreated Ti6Al4V alloy had been investigated using an MRH-3 tribometer in rolling-sliding motion under lubrication conditions. The results show that the treatment can significantly reduce tendency to adhesive wear and enhance the wear resistance of Ti6Al4V alloy. Based on the experimental results, in conjunction with systematic analyses, the wear-reduction mechanisms involved in the thermal oxidation treated material were discussed.

[**Key words**] Ti6Al4V; Thermal oxidation; Rolling-sliding; Friction; Wear property

0 引 言

钛及其合金具有高的比强度、优良的耐蚀性和生物相容性等综合性能,因而广泛适用于航空航天、化学、石油化工、船舶等领域。然而在滑动情况下,钛合金摩擦性能差,摩擦因数高且不稳定,易磨损腐蚀,高温下易粘附,而且由于传统润滑(矿物油和润滑脂)不能用于润滑钛合金,因此钛合金主要应用于无摩擦性要求的领域。

目前还不十分清楚钛及其合金摩擦性能差的摩擦磨损机理,然而研究表明,这可能和它们自身的电子排布、晶体结构以及润滑性能有关[1],也就是说,钛及其合金不良的摩擦性能与其金属固有的特性有关。因此,只有通过表面工程改善其表面性能才能克服这个问题,研究证明,表面工程是增强钛合金摩擦性能的最有效方法[2-4]。

通过热氧化处理在钛合金表面形成 1 层薄的金红石 TiO_2 氧化层和 1 层氧扩散层,以改善钛合金表面的耐磨性,是近年来钛合金表面改性的一种新方法[5-7],该方法已经成功应用于轮船和跑车发动机等钛部件的表面处理中[8]。本文以应用广泛的 Ti6Al4V 为研究对象,研究热氧化工艺对钛合金表面耐磨性的影响,从而探讨此工艺提高钛及其合金耐磨性的机理。

[收稿日期]2008-07-08
[作者简介]张春艳(1974-),女,吉林通化人,讲师,硕士,主要从事钛合金表面处理及陶瓷涂层制备方面的研究。

1 试 验

1.1 热氧化处理

从退火态 Ti6Al4V 合金板材上经线切割截取试样,尺寸为 12mm×12mm×20mm。试样用 400#、800#、1 000#金相水砂纸依次打磨光滑,用蒸馏水洗净,然后在无水乙醇中超声清洗 15min,并在丙酮中浸泡,干燥后,在精度为 0.1mg 的电子天平上称重,再放入箱式炉中进行热氧化处理。在前期试验的研究基础上[7],热氧化处理的温度为 700℃,热氧化时间分别为 10h(1#试样)、20h(2#试样)、30h(3#试样)、40h(4#试样),热氧化处理后的试样随炉冷却。0#试样为钛合金原始试样,用作试验对比。

1.2 耐磨测试

采用 MRH-3 型高速滑块磨损试验机对不同热处理后的钛

合金试样进行滚动接触摩擦试验，润滑油型号为 SE15W/40 型。在每次磨损试验前后对试样进行超声波清洗 20min，并在丙酮中浸泡，然后干燥，并称重，精确到 0.1mg。试验力为 50N，转速为 300r/min，磨损时间为 2min。

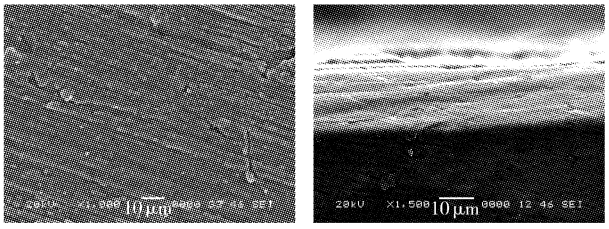
1.3　表征分析

采用 CTG-10 型数字式涂层测厚仪进行氧化层厚度的测定，采用 HVS-1000 型显微硬度计测定热氧化处理前后试样的硬度，采用 TG328A 型分析天平（灵敏度为 0.1mg）称量热氧化处理前后和摩擦试验前后试样的质量，用电子探针对涂层的成分进行分析，并在 JSM-6460LV 型扫描电镜下观察热氧化处理和摩擦试验后的试样形貌。

2　结果与分析

2.1　热氧化处理后的氧化层形貌及成分分析

随着热氧化处理时间延长，钛合金表面氧化情况加剧，单从颜色上看，由青灰色变为褐色，且均匀性也有很大改善。但 4# 试样表面氧化层有脱落现象，表层为褐色，底层为青灰色，未见基体裸露。图 1 是热氧化后试样热氧化层的表面和断面形貌。

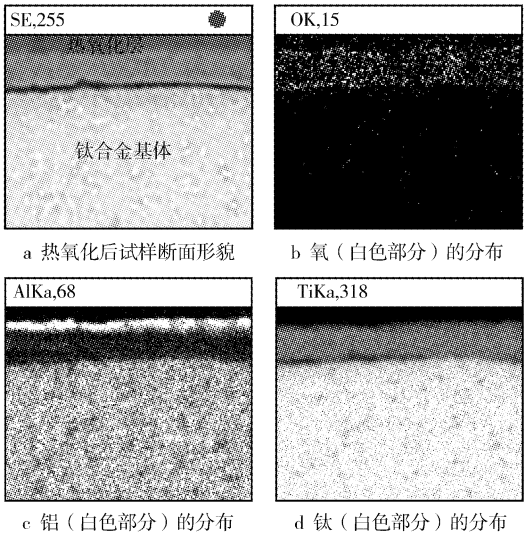


a 表面形貌　　b 断面形貌

图 1　700℃氧化 20h 后热氧化层的形貌

Figure 1 SEM micrographs of the thermal oxidation coatings after treating at 700℃ for 20h

图 2 给出了 Ti6Al4V 合金在 700℃氧化 20h 后 Ti、Al、O 元素在氧化层中的分布。试样外表面有1个很窄的富铝峰，次表面出现 1 个较宽的低铝富钛区。



a 热氧化后试样断面形貌　b 氧（白色部分）的分布

c 铝（白色部分）的分布　d 钛（白色部分）的分布

图 2　700℃氧化 20h 后元素在试样断面中的分布

Figure 2 The element distribution in the Ti6Al4V speciment after treating at 700℃ for 20h

钛合金的氧化结果表明：高温钛合金的氧化层由 TiO_2 和其外表面的一薄层 Al_2O_3 所组成，在氧化过程中主要发生以下 2 种反应：

$$Ti(s) + O_2(g) = TiO_2(s) \quad (1)$$

$$2Al(l) + 3/2O_2(g) = Al_2O_3(s) \quad (2)$$

在氧化初期，试样表面会生成 TiO_2 的薄膜，合金表面形成 TiO_2 后，必然造成氧化物与基体的界面处贫钛，同时该处的铝浓度相对提高，从而促进内层铝的向外扩散，在氧化物的外表面形成一薄层氧化铝。它具有阻挡氧向氧化物内层渗透的作用，可以减小合金的氧化速度[9]。

从扫描电镜分析表明，钛合金在热氧化处理后由表层向里依次是氧化层、扩散层和基体。热氧化后试样表面的 XRD 分析（图 3）表明：氧化层中主要形成 Al_2O_3 和钛的氧化物 TiO、金红石型 TiO_2 和锐钛矿型 TiO_2，扩散层中有少量氧元素，这说明元素 O 渗入基体金属后，在扩散温度下随着 O 浓度的增加伴随着化合物生成和扩散，这是一种反应扩散。

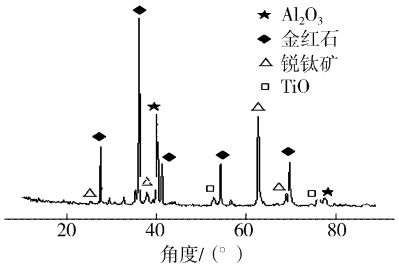


图 3　热氧化后 Ti6Al4V 表面的 XRD 分析

Figure 3 XRD spectrum of the Ti6Al4V surface after thermal oxidation treatment

2.2　热氧化后试样表面状况的变化

经万用表测试，热氧化后的试样表面不导电，说明试样表面形成不导电的陶瓷涂层。表 1 列出了热氧化后涂层厚度、试样质量的增加量、显微硬度以及试样的磨损量，0# 为未处理的 Ti6Al4V 试样。

表 1　热氧化后试样的增重、涂层厚度、显微硬度值

Table 1 The increment, coating thickness and microhardness of sample after thermal oxidation treatment

编号	氧化时间/h	氧化层厚度/μm	增重/g	表面硬度 HV	磨损前后质量减少量/g
0#	0				0.110 5
1#	10	6	0.011 5	705.5	0.006 5
2#	20	8.5	0.018 7	835.5	0.003 6
3#	30	12.9	0.027 5	898	0.002 2
4#	40	14.25	0.030 4	813.8	0.002 4

试验结果表明：试样增重随热氧化处理时间的延长而增加；氧化层的厚度随热氧化处理时间的延长而增大。通常氧化过程受扩散机制控制，氧化后质量的增加可由下式表示[10]：

$$W_2 = K_p t$$

其中，W_2 为氧化后单位面积质量的增加量，K_p 为氧化速率常数，t 为氧化增重时间。如果氧化过程中氧化机制不变，则 K_p 不变。

热氧化处理前钛合金试样的硬度平均值为345HV。热氧化处理后钛合金表面的硬度都有显著增加,通过比较不同热氧化时间试样表面的显微硬度发现,涂层的硬度并不是随涂层厚度的增加而增大,这是因为涂层厚度达到一定程度后(如4#试样),表面氧化层发生脱落,反而使涂层的结合力降低,硬度下降。氧化层的剥落是因为长时间氧化后,氧化层增厚对基体产生很大的压应力,同时氧化层和基体的膨胀系数有较大差异,在冷却过程中也会产生热应力,二者综合作用导致氧化层剥落。

2.3 热氧化前后材料的磨损性能讨论

2.3.1 未处理材料的磨损性能

由表1可见,热氧化处理的Ti6Al4V与交错轮的磨损量比未处理Ti6Al4V的减少2个数量级。这表明,金属间化合物接触(钛/钢)被钢/陶瓷摩擦副所代替,成功的热氧化处理可以增强钛合金的耐磨性能。

图4a为未处理材料磨损后的表面形貌。磨损测试后,用SEM观察未处理Ti6Al4V的受损表面就会发现,表面不光滑,有典型的粘附磨损,可见大量的小坑和深的滑过的沟槽,沟槽两边可见明显的钛合金磨屑粘附堆积。通常,钛表面会有一层极薄的氧化膜,但因为空气中自然形成的氧化膜薄而弱,在测试条件下这种氧化物对钛的耐磨性无明显作用,当与其它金属表面接触,在中或高载荷下,氧化膜很容易从粗糙部位脱落,导致金属间化合物直接接触,产生严重的粘附磨损[11]。因此未处理的Ti6Al4V,即使是有润滑,也不能在摩擦条件下使用。为了有效防止磨损,氧化层必须有足够的内聚力,并与基体结合强度好。

2.3.2 热氧化处理后材料的磨损性能

图4b~图4e是热氧化处理材料磨损后的表面形态,在50N压力下,热氧化处理后的试样,表面有少量氧化皮脱落,普通的平行脊和最初的转动方向有关,1#试样由于氧化层较薄,很快被磨损掉,磨痕较宽,且可见到钛合金的基体;2#、3#、4#试样磨损后基体未裸露,3#、4#试样的磨痕较窄,磨损不严重,但是在4#样的磨痕表面可见很多黑色的凹坑。用EDS分析发现其中包含丰富的Fe,分析认为:经热氧化处理的Ti6Al4V和坚硬的摩擦副在载荷下接触时,Ti6Al4V表面粗糙部分会产生塑性变形或由于摩擦副的相对运动而产生部分移动,在接触区,钢中的元素首先迁移到Ti6Al4V摩擦试块的表面,这些迁移的物质被烧结后,在较高切向力和弹性力的综合作用下剥离形成磨损碎屑,最终在处理过的Ti6Al4V试样表面形成小的坑点。

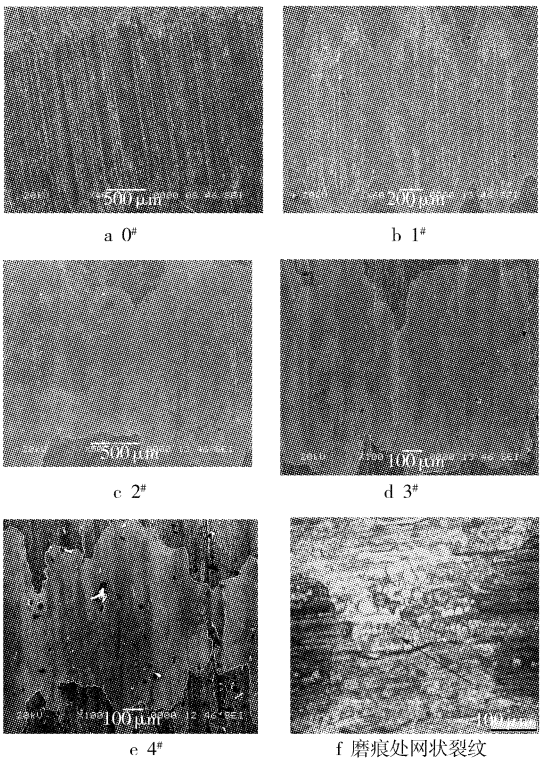


图4 热氧化处理后Ti6Al4V试样表面磨痕形貌

Figure 4 SEM micrographs of the worn surface of thermal oxidation treated Ti6Al4V speciment

研究发现,如图4f所示,热氧化处理后钛合金的表面磨痕可见较深的网状裂纹区,这可能是由于界面的交变剪切力产生界面疲劳,在氧化区和扩散区产生孔隙和微裂纹。循环应力导致这些细小裂纹沿界面蔓延,最终在已存在的缺陷处产生疲劳裂纹(图4f),直至在大的切向力作用下剥离。

2.3.3 摩擦增强机理讨论

热氧化处理材料的摩擦性能明显有所增强,与未处理材料相比,减少了2个数量级,虽然耐磨性的提高与许多因素有关,然而这与材料的硬度、金红石的粘附强度更密切。

首先,钛和金属表面接触时很可能发生粘附磨损,据磨损粘附理论可得,接触表面的粘附现象与它们的冶金结合能力和应变行为有关[6]。因此,热氧化处理后的钛合金表面为金属/陶瓷接触,可有效消除粘附磨损。鉴于氧化物和钢之间的冶金结合力远远低于未处理的钛合金和钢表面的粘附力,所以,热氧化处理后的粘附性非常低。同时,已报道的在热氧化处理中形成的金红石TiO_2,其弹性模量E和硬度H的比率低于未处理材料($E/H=13.8/26.9$)[8,12]。这表明E/H比的显著降低可增加弹性变形,减少粘附磨损率。

其次,研究表明[6],表面润滑能力与表面的电离度特性密切相关,随着润湿度的增大,电离度也将增加。在热氧化处理过程形成的金红石型TiO_2具有较高的电离度,因而比钛表面润湿度高,可有效消除粘附磨损,增强边界润滑效果,降低磨损率。然而当钛合金与另一金属表面接触并在中或高的载荷下摩擦时,由于在基体和氧化层的断裂处发生严重的塑性变形,氧化层很容易从基体脱落,暴露出下层润湿性低的钛基体,材料的耐磨性会显著降低。因此为改善材料的抗滚动-滑动摩擦性能,需提高金红石型TiO_2与钛基体的附着力。

3 结 论

1)700℃下热氧化处理后可在钛合金表面形成均匀、致密、不导电的陶瓷涂层,可显著改善钛合金表面的硬度。涂层的厚度和性能随热氧化工艺的不同而变化。涂层过厚,容易脱落,反而不利于钛合金表面的耐磨性。

2)XRD分析表明,热氧化处理后的表面氧化层主要由金红石型TiO_2、Al_2O_3和少量锐钛矿型TiO_2、TiO组成。成分分析表明:氧化层表面为富铝氧化层,而靠近基体为富钛的氧化层,在基体内有氧的扩散层。

(下转第23页)

链在粉体表面形成单分子吸附膜。相比较而言，图 4b 中的晶须表面粗糙，颗粒之间紧密接触，说明 A-151 改性剂在粉体表面的附着情况较差，其中暴露的亲水基团致使分散性降低。测试在不同超声时间下所得样品的润湿性能，结果见表 1。

表 1　超声时间对 t/h^2 的影响

Table 1 Effects of the ultrasonic time on t/h^2

改性剂	$(t/h^2)/(s \cdot mm^{-2})$			
	10min	20min	40min	60min
2% D4	0.315	0.389	0.294	0.190
5% A-151	0.144	0.167	0.138	0.112

从表 1 可以看出，超声时间为 20min 时，D4 改性 β-CMP_W 与水的 t-h^2 曲线斜率是 A-151 改性后对应值的 2.3 倍，主要是因为后者对晶须的包覆较差，比表面积增加有利于吸收水分，造成其疏水性剧烈下降，说明以 2% D4 作晶须改性剂所得样品的疏水效果比 5% A-151 优秀。同时，从 t/h^2 的数值范围来看，超声分散时间对 A-151 改性 β-偏磷酸钙晶须疏水性的影响远小于 D4，所以选择适宜的超声时间对 D4 改性 β-CMP_W 至关重要。

图 5 为 2% D4 改性 β-CMP_W 的热重-差示扫描量热分析曲线(TG-DSC 图谱)。由图可见，经 D4 改性后，在 300℃以下温度范围内，晶须的失重几乎为零，表明粉体表面的吸附水量很少，这是因为材料表面覆盖了一层均匀的硅烷偶联剂，能有效地阻止晶须在空气中吸附水分，说明 D4 改性能使 β-CMP_W 表面的疏水性增加[6]。对应的 DSC 曲线在 400～600℃之间有一明显的放热峰，是由 β-CMP_W 的玻璃化转变形成。在 790.5℃处的放热峰为 β-偏磷酸钙的晶型转变峰。因此，从热分析结果也可以预计 β-偏磷酸钙晶须表面包覆 D4 能够较大程度地提高晶须在复合材料中的分散性能。

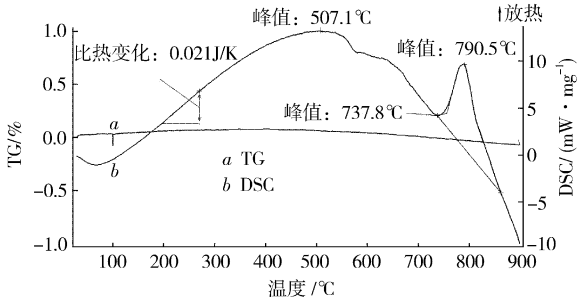


图 5　D4 改性 β-CMP_W 的 TG-DSC 图

Figure 5 TG-DSC curves of β-CMP_W modified with D4

3　结　论

2% D4、5% A-151 对 β-CMP_W 表面改性后，晶须的疏水性能增强，在超声 20min 条件下，改性效果明显。通过对比 2 种硅烷偶联剂表面改性偏磷酸钙晶须的疏水性数据，表明八甲基环四硅氧烷对晶须表面改性效果更好。

[参 考 文 献]

[1] 徐溢，滕毅，徐铭熙. 硅烷偶联剂应用现状及金属表面处理新应用[J]. 表面技术，2001，30(3)：48-51

[2] 颜鲁婷，司文捷，苗赫濯. Al_2O_3 浆料体系中偶联剂的选择含量及作用影响[J]. 材料科学与工程，2002，20(1)：15-18

[3] 李国栋，吴伯麟，张辉. 粉体表面改性对 α-Al_2O_3 陶瓷干压成型性能及制品强度的影响[J]. 硅酸盐学报，2000，28(6)：550-553

[4] 颜鲁婷，司文捷，熊滔，等. 表面活性剂对 Si_3N_4 注射成型的影响[J]. 稀有金属材料与工程，2004，33(5)：534-538

[5] 陈琳，廖立，康云清，等. β-偏磷酸钙生物陶瓷晶须研究[J]. 材料导报，2007，21(10)：147-149

[6] 姚超，高国生，林西平，等. 硅烷偶联剂对纳米二氧化钛表面改性的研究[J]. 无机材料学报，2006，21(2)：315-320

(上接第 20 页)

3) 热氧化处理后材料在与钢发生滑动-滚动磨损时，其耐磨性有显著提高，磨损量与未处理材料相比下降 2 个数量级。金红石可有效消除粘附磨损，增强边界润滑效果，降低磨损率。为改善材料的抗滚动-滑动摩擦性能，提高金红石与钛基体的附着力是必须的。

[参 考 文 献]

[1] Guleryuz H, Cimenoglu H. Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192: 64-170

[2] Jing P, He X L, Li X X, et al. Wear resistance of a laser surface alloyed Ti-6Al-4V alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 130: 24-28

[3] Noda T, Okabe M, Isobe S. Hard surfacing of TiAl intermetallic compound by plasma carburization [J]. Materials Science and Engineering, 1996, A213(1/2): 157-161

[4] Wang Y, Qian Z, Li X Y, et al. Sliding wear properties of TiAl alloys with/without TiN coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 1997, 91: 37-42

[5] Borgioli F, Galvanetto E, Iozzelli F, et al. Improvement of wear resistance of Ti-6Al-4V alloy by means of thermal oxidation [J]. Materials Letters, 2005, 59: 2 159-2 162

[6] Dong H, Bell T. Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment [J]. Wear, 2000, 238: 131-137

[7] 张春艳，伍光凤，田中青. TC4 合金热氧化行为的研究[J]. 热加工工艺，2007，36(16)：36-39

[8] Dong H, Bloyce A, Morton P H, et al. Surface engineering to improve tribological performance of Ti6Al4V [J]. Surface Engineering, 1997, 13(5): 402-406

[9] 赵宇光，周伟，秦庆东，等. 预氧化处理对钛合金抗高温氧化行为的影响[J]. 特种铸造及有色合金，2004，186(3)：34-37

[10] 崔文芳，罗国珍，周廉. 氧在 Ti21100 高温钛合金氧化中的扩散规律[J]. 东北大学学报(自然科学版)，1998，19(1)：19-22

[11] Xia J, Li C X, Dong H, et al. Nanoindentation and nanoscratch properties of a thermal oxidation treated γ-TiAl based alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 4 755-4 762

[12] Halling J, Nuri K A. The elastic contact of rough surfaces and its importance in the reduction of wear [J]. Proceedings of Institution of Mechanical Engineers, 1985, 199(2): 139-144