TC4 钛合金真空脉冲渗氧硬化层的组织与性能

杨闯，马亚芹，王亮
（贵州师范大学 材料与建筑工程学院，贵阳 550014）

[摘 要] 采用真空脉冲渗氧的方法，在 TC4 钛合金表面制备了与基体结合良好的硬化层，并对硬化层的组织结构、硬度、脆性等进行了分析。结果表明：硬化层由表面氧化物层和氧扩散区组成，氧化层中 TiO_2 发生了分解，氧向基体内扩散，氧化层主要由 α-Ti、金红石 TiO_2、TiO 及少量 Ti_3Al 组成，表层组织致密，表面硬度为 650～670HV，硬化层深度可达 60～80 μm；此外，由于扩散区氧的固溶强化作用，硬化层的硬度梯度平缓，脆性小。

[关键词] TC4 钛合金；真空脉冲渗氧；组织；性能
[中图分类号]TG174.445 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)03-0038-04

Microstructure and Properties of Vacuum Pulse Oxidation Hardening Layer on TC4 Titanium Alloy

YANG Chuang, *MA Ya-qin*, *WANG Liang*
(School of Materials and Architecture Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550014, China)

[**Abstract**] A hardened layer possessing good bonding strength with substrate was prepared on the surface of TC4 titanium alloy by a process of vacuum pulse oxidation. The microstructure, hardness and brittleness of hardening layer were analyzed. The results show the hardened layer comprises a surface oxide layer and an oxygen diffusion zone, TiO_2 of the oxide layer happen to change, oxygen penetrate into the substrate, the phase of oxide layer is composed of α-Ti, rutile TiO_2, TiO and Ti_3Al, surface microstructure appear compact, the surface hardness of the TC4 titanium are 650～670HV, the thickness of the hardened layer can reach 60～80 μm, because of the effect of solid solution strengthening in oxygen diffusion zone, the hardened layer has low brittleness and the hardness gradient of hardened zone is flat.

[**Key words**] TC4 titanium; vacuum pulse oxidation; structure; property

钛合金具有熔点高、耐腐蚀、比强度高等突出优点，在航空航天、海洋开发、人工植入体等领域具有广泛的用途[1—5]，但它也存在自身难以克服的弱点，如硬度低、耐磨性差等，在实际应用中常通过各种表面处理技术提高其性能[6—7]。氧在 α-Ti 中的最大溶解度可达 14.5%（质量分数），也是 α 相稳定化元素[8]，对钛合金具有显著的固溶强化作用[9]，钛的氧化物具有硬度高、化学稳定性好、粘着性低等特点，可作为有效的表面强化增强体[10—12]。英国学者 Bell T 等人[13]依据氧扩散和热氧化的工作基础，发展了一种渗氧强化技术，显著提高了钛合金的抗磨粒磨损性能，并成功应用到低强度的钛合金上。国内刘勇等人[14—15]采用热氧化/真空扩散处理工艺强化 Ti-6Al-4V 钛合金的表面，使其耐磨性得到了明显的改善。可见，对钛合金进行表面渗氧处理，可以有效地改善其表面性能。

现有的渗氧技术温度高，时间长，钛合金工件变形较大。如何在较低的温度下和较短的时间内于钛合金表面形成硬度高、耐磨好的硬化层，依然是目前研究的难题和重点。文中采用真空脉冲渗氧的方法在 TC4 钛合金表面获得硬化层，以期改善其表面性能，为钛合金的应用提供科学依据。

1 实验

从退火态 TC4 钛合金棒材上线切割截取试样，尺寸为 ϕ20 mm×10 mm，用 5 g/L 氢氟酸+200 g/L 硝酸进行清洗。真空脉冲渗氧在 SNJN 井式真空炉中进行，采用“抽真空→充气氧化→抽真空”的循环脉冲方式。首先将炉内真空抽至 5～10 Pa，升温至 750 ℃，保持 1 h，使试样表面净化、脱气；然后关闭真空泵，为了

[收稿日期]2013-01-12；[修回日期]2013-02-22
[基金项目]贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2013]2220 号)
[作者简介]杨闯(1976—)，男，土家族，贵州思南人，博士生，讲师，主要研究方向为材料表面改性与强化。

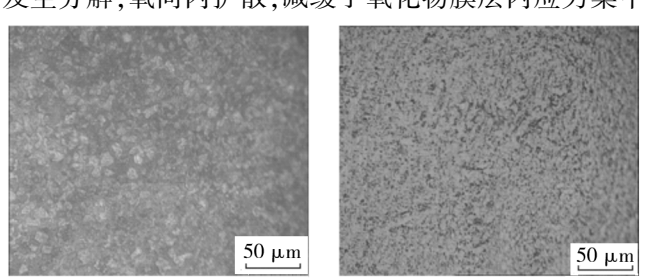
稀释氧气和调节炉内压力,向炉内按体积比 4∶1 通入氩气和氧气进行渗氧,炉内压力保持 0.04 ~ 0.05 MPa,渗氧时间为 30 min;最后抽真空进行扩散 30 min。一次循环完毕后,再通气渗氧,如此反复间歇式充/抽气进行脉冲渗氧 8 h,之后随炉冷至 300 ℃,取出试样进行分析和测试。为作比较,在 RX3 箱式电阻炉中进行 750 ℃直接氧化 8 h,获得对比试样。

利用 OLYMPUS 型光学显微镜进行组织分析。用 PHILIPS 型 X 射线衍射仪分析膜层的结构成分。用 MHV-2000 型显微硬度计测量试样的表面硬度、硬化层深度、脆性及硬度梯度,载荷 1.96 N,加载时间 15 s。硬化层深度用压痕法结合硬度梯度进行确定,测试硬度梯度时,从距表面 20 μm 处开始测量,由表及里每间隔 20 μm 测试一个硬度值,直到硬度接近基体硬度为止,每个距离处取 5 个不同的位置进行测量,取平均值。

2　结果及讨论

2.1　显微组织及形貌分析

TC4 钛合金经 750 ℃直接热氧化 8 h 后,表面呈褐色,凹凸不平,氧化物颗粒粗大,出现明显的分层现象,见图 1a;而经相同条件下的真空脉冲渗氧后,表面平整,呈灰色,没有出现分层现象,氧化物颗粒较细,表面氧化物致密,见图 1b。钛合金普通热氧化时,由于钛属于强氧化物形成元素,与氧具有很强的亲和力,因此表面会迅速形成钛的氧化物层,氧难以向内扩散,随着时间的延长,氧化物颗粒长大,氧化层增厚,而氧化层和基体的热膨胀系数差异较大,增厚的氧化层会对基体产生很大的压应力[16],膜层内应力来不及释放,就导致膜层破裂,因破裂暴露的基体继续发生多次氧化,使得表面凹凸不平,氧化物层数增多,出现明显的分层现象。真空脉冲渗氧时,是通气渗氧与真空扩散交替进行,在真空扩散阶段,表面氧化物层停止生长并发生分解,氧向内扩散,减缓了氧化物膜层内应力集中



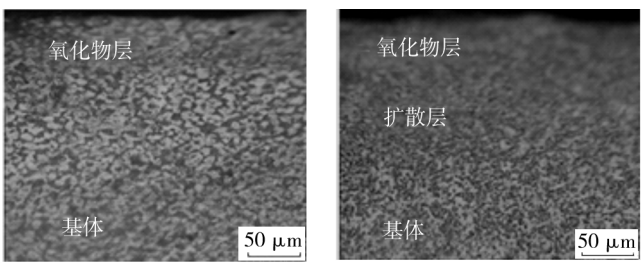
a 普通热氧化　　b 真空脉冲渗氧

图 1　TC4 钛合金氧化层的表面组织

Fig. 1 Surface microstructures of oxide layer for TC4 alloy

的程度,阻止了膜层破裂及基体的二次氧化,因此表面平整,氧化颗粒较细,最后形成致密的表层氧化膜。

TC4 钛合金经 750 ℃普通热氧化 8 h 后,只生成了氧化物层,几乎没有形成氧扩散区,见图 2a;而经过相同温度及时间的真空脉冲渗氧后,氧明显向内扩散,形成了由表面氧化物层和氧扩散区组成的硬化层,见图 2b。真空脉冲渗氧时,净化了炉内气氛,气氛中的有害物质得以减少[17],TC4 钛合金表面被净化可促进其对活性氧原子的吸收;此外,周期循环抽/充气,工件表面的滞留气薄层遭到破坏,能有效地阻止其它气体在工件表面形成吸附层,从而提高氧在工件表面的吸附能力,使得渗氧阶段能更快地形成氧化物层,真空扩散阶段具有更高的氧浓度梯度,氧具有大扩散动力;同时,表面氧化物层中的 TiO_2 发生分解,导致在 Ti/TiO_2 界面附近 α-Ti 基体晶格中的氧浓度增加,引起 Ti/TiO_2 界面附近高浓度氧向基体内部扩散[18]。因此,真空脉冲渗氧与普通氧化相比,能形成较宽的氧扩散区,氧化物层更为致密。



a 普通热氧化　　b 真空脉冲渗氧

图 2　TC4 钛合金氧化层的截面组织

Fig. 2 Cross sections microstructures of oxide layer for TC4 alloy

2.2　渗层物相分析

TC4 钛合金经普通热氧化和真空脉冲渗氧后,表面层(深度约为 6 μm)的 XRD 分析结果如图 3 所示。由图 3 可知,TC4 钛合金经普通热氧化后,表面氧化层主要由金红石 TiO_2 及少量的 Al_2O_3 和 TiO 组成;而经过相同温度和时间的真空脉冲渗氧后,表面氧化层由 α-Ti、金红石 TiO_2、TiO 及少量的 Ti_3Al 组成。普通热氧化时表面主要生成钛的氧化物,这会造成氧化物与基体界面贫钛,同时该处的铝浓度相对较高,因此生成 Al_2O_3,但铝与氧有很强亲和力,难以远距离扩散,形成大量的 $A1_2O_3$ 相相当困难。而经真空脉冲渗氧后,TC4 钛合金表面氧化层中的 TiO_2 发生了分解,TiO_2 直接分解为 Ti 和 O_2 的氧分解压极低,TiO_2 的分解是通过氧在 Ti/TiO_2 界面上的溶解完成的[19],氧向内部扩散,导致表面 α-Ti 及 TiO 的形成,TiO_2 在 Ti/TiO_2 界面上分解的同时,作为其分解产物的高氧含量的 α-Ti 中的 Al 含量也较高,因此在 TiO_2 的分解区域内形成了

一定数量的 Ti_3Al 相。

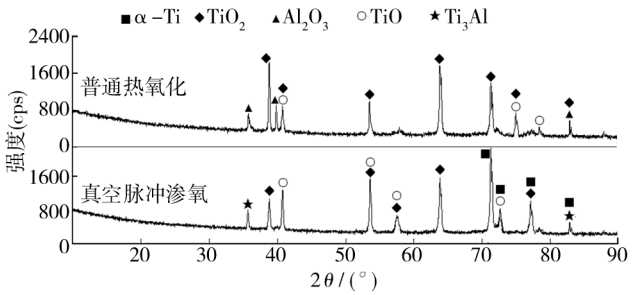
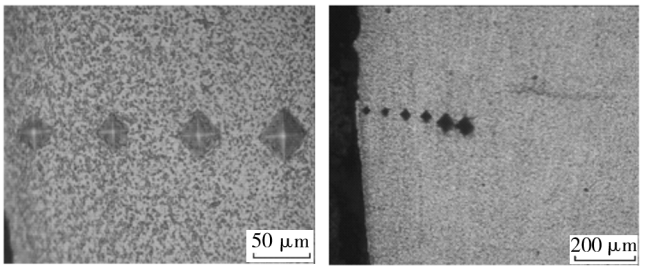


图 3 普通热氧化或真空脉冲渗氧后表层的 XRD 图谱

Fig. 3 Surface XRD patterns of thermal and vacuum pulse oxidation

2.3 硬度分析

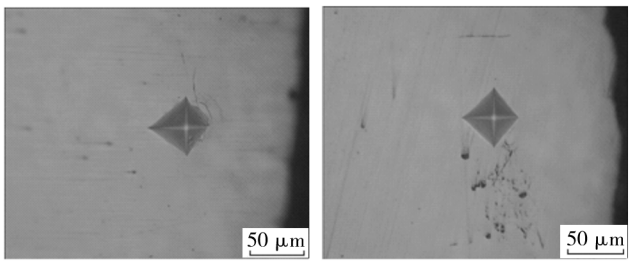
图 4 为 TC4 钛合金真空脉冲渗氧后,表面硬化层的硬度梯度压痕,从压痕的大小可以判断硬度的变化情况及硬化层深度。由图 4 可知,真空脉冲渗氧硬化层的硬度由表面至心部逐渐减小,硬化层深度为 60 ~ 80 μm。图 5 是 TC4 钛合金普通热氧化和真空脉冲渗氧后,用显微硬度计测得的表层脆性压痕,从压痕附近出现的裂纹情况可判断硬化脆性。由图 5 可知,TC4 普通热氧化后的表层压痕附近出现了明显的裂纹,而真空脉冲渗氧硬化层压痕附近没有出现裂纹,表明前者的脆性更大。



a 高倍 b 低倍

图 4 真空脉冲渗氧后表面硬化层硬度压痕

Fig. 4 Microhardness indentation of vacuum pulse oxidation



a 普通热氧化 b 真空脉冲渗氧

图 5 TC4 钛合金氧化层脆性测试压痕

Fig. 5 Brittlement indentation of oxide layer for TC4 alloy

图 6 是氧化层的显微硬度分布曲线。由图 6 可知,TC4 钛合金经真空脉冲渗氧后,表面硬度为 650 ~ 670HV,硬度梯度平缓;而普通热氧化后,表面几乎没有硬化层,硬度沿层深下降明显。普通热氧化时,由于只形成了表面的氧化物层,几乎没有扩散区,表面组织疏松,因而硬度沿层深下降很快,脆性较大。真空脉冲渗氧时,由于钛的氧化物分解及向内扩散,增强了硬化层与基体的结合力,表面为致密的氧化层,硬度较高;同时,氧在 α-Ti 中的固溶度较大,氧扩散区中固溶了一定的氧,氧对基体具有显著的固溶强化作用,扩散区硬度得以保持,使得硬度梯度平缓,脆性小,渗氧层与基体结合强度好。

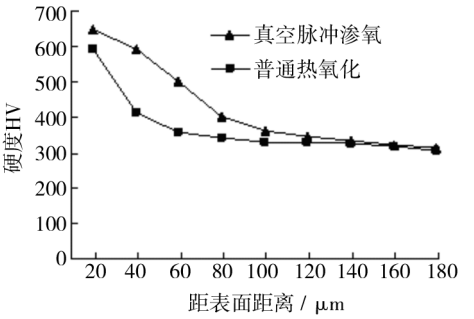


图 6 氧化层显微硬度分布

Fig. 6 Microhardness profile of oxide layer

3 结论

1) 真空脉冲渗氧可明显提高 TC4 钛合金表面的硬度,使表面硬度达到 650 ~ 670HV,硬化层深度为 60 ~ 80 μm。由于扩散区氧的固溶强化作用,氧化层硬度梯度平缓,脆性小。

2) TC4 钛合金真空脉冲渗氧后,表面氧化物层 TiO_2 发生了分解,氧化层主要由 α-Ti、金红石 TiO_2、TiO 及少量的 Ti_3Al 组成,氧向基体内部扩散,形成了由氧化物层和氧扩散区组成的硬化层,膜层组织致密。

[参 考 文 献]

[1] 赵永庆,奚正平,曲恒磊. 我国航空用钛合金材料研究现状[J]. 航空材料学报,2003,23(增刊):215—219.

[2] 林翠,刘枫,赵晴,等. 氢氟酸-硝酸体系中 TC4 钛合金的腐蚀行为[J]. 失效分析与预防,2008,10(2):11—15.

[3] 吴小梅,李伟光. 钛合金 ZrN 耐磨抗冲蚀防护涂层[J]. 装备环境工程,2005,2(6):41—44.

[4] 张春艳,李春天,张津. 热氧化处理对钛合金表面耐磨性能影响的研究[J]. 表面技术,2008,37(6):18—23.

[5] 屠振密,朱永明,李宁,等. 钛及钛合金表面处理技术的应用及发展[J]. 表面技术,2009,38(6):76—78.

[6] USTEL Fatih, ZEYTIN Sakin. Growth Morphology and Phase Analysis of Titanium Based Coating Produced by Thermo Chemical Method[J]. Vacuum, 2006, 81(3): 360—365.

[7] 刘洪涛,邓长城. 钛合金镀镍在航空航天工业中应用的可行性研究[J]. 功能材料,2010,41(2):249—252.
[8] 陈长军,马红岩,张敏,等. 钛合金的表面渗氧强化研究进展[J]. 热加工工艺,2007,36(14):63—65.
[9] BLOYEE A. Wear Protection of Titanium Alloy[C]//Surface Performance of Titanium. Cincinnati: The Minerals, Metals & Materials Society,1996:155—169.
[10] ALONSO F, ARIZAGA A, QUAINTON S, et al. Mechanical Properties and Structure of Ti-6Al-4V Alloy Implanted with Different Lightions[J]. Surface and Coatings Technology, 1995,75(2):986—992.
[11] LOINAZ A, RINNER M, ALONSO F, et al. Effects of Plasma Immersion Implantation of Oxygen on Mechanical Properties and Microstructure of Ti6Al4V[J]. Surface and Coatings Technology,1998,103(1):262—267.
[12] 郑传林,徐重,谢锡善,等. 等离子渗氧研究[J]. 金属热处理,2002,27(3):35—37.
[13] BELL T, DONG H. Surface Engineering of Titanium—the Metal for the 21st Century[C]//Proceedings of 12th IFHTSE Congress. Australia: Melbourne,2000:1—10.
[14] 刘勇,杨德庄,何世禹,等. Ti6Al4V 合金表面的热氧化/真空扩散处理[J]. 中国有色金属学报,2003,13(1):177—180.
[15] 刘勇,杨德庄,何世禹,等. 钛合金表面的热氧化层工艺及性能[J]. 机械工程材料,2003,27(9):27—29.
[16] 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—38.
[17] 白书欣. 真空渗氮初探[J]. 金属热处理,1995(11):17—19.
[18] DONG H, LI X Y. Oxygen Boost Diffusion for the Deep-case Hardening of Titanium Alloys[J]. Materials Science and Engineering,2000,A280(1):303.
[19] 尹振兴,罗兵辉. 提高 Ti6Al4V 耐磨性的热氧化工艺[J]. 中南大学学报,2004,35(2):186—190.

(上接第 15 页)

[2] 李宇恒,胡社军,曾鹏,等. ZrN 系列薄膜的研究进展[J]. 工具技术,2007,41(7):7—11.
[3] HUANG Jia-hong, HO Chi-hsin, YU Ge-ping. Effect of Nitrogen Flow Rate on the Structure and Mechanical Properties of ZrN Thin Films on Si(100) and Stainless Steel Substrates [J]. Materials Chemistry and Physics,2007,102:31—38.
[4] NIYOMSOAN S, GRANT W, OLSON D L, et al. Variation of Color in Titanium and Zirconium Nitride Decorative Thin Films[J]. Thin Solid Films,2002,415:187—194.
[5] 黄若轩,孙鹏,朱芳萍,等. 氮气流量对磁控溅射 ZrN 纳米涂层结构及硬度的影响[J]. 西安交通大学学报,2011,45(1):137—140.
[6] 黄晓辉,左秀荣. 氮流量对采用独立钛靶制备的(Ti,Al)N 薄膜结构与性能的影响[J]. 真空科学与技术学报,2010,30(4):395—400.
[7] BERNS Roy S. 颜色技术原理[M]. 李小梅译. 北京:化学工业出版社,2002:50—95.

(上接第 27 页)

[9] LIU X F, HUANG S J, GU H C. Crack Growth Behaviour of High Strength Aluminium Alloy in 3.5% NaCl Solution with Corrosion Inhibiting Pigments[J]. Int J Fatigue, 2002, 24(7):803—809.
[10] SUBRAMANIAN R, LAKSHMINARAYANAN V. Effect of Adsorption of Some Azoles on Copper Passivation in Alkaline Medium[J]. Corros Sci,2002,44(3):535—554.
[11] GUO W J, CHEN S H, FENG Y Y, et al. Investigations of Triphenyl Phosphate and Bis-(2-et-hylhexyl) Phosphate Self-assembled Films on Iron Surface Using Electrochemical Methods, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, and Molecular Simulations[J]. J Phys Chem C, 2007, 111(7): 3109—3115.
[12] KHALED K F, HACKERMAN N. Investigation of the Inhibitive Effect of Ortho-substitued Anilines on Corrosion of Iron in 0.5M H_2SO_4 Solution[J]. Electrochim Acta, 2003, 48(19):2715—2723.
[13] WU X J, MA H Y, CHEN S H, et al. General Equivalent Circuits for Faradaic Electrode Processes under Electrochemical Reaction Control[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(5): 1847—1853.
[14] 冯媛媛,陈慎豪,周娟娟,等. 铁表面自组装缓蚀功能膜的电化学阻抗谱研究[J]. 电化学,2008,14(3):343—346.
[15] 鞠虹,李焰. 热镀锌钢材在稀盐酸中的缓蚀和量子化学研究[J]. 中国有色金属学报,2007,17(12):2079—2088.
[16] KHALIL N. Quantum Chemical Approach of Corrosion Inhibition[J]. Electrochimica Acta,2003,48(18):2635—2640.
[17] 胡松青,胡建春,石睿鑫,等. 1-(2-苯基-硫脲乙基)-2-十五烷基-咪唑啉对 Q235 钢的缓蚀吸附作用[J]. 石油学报(石油加工),2011,27(4):593—600.