

# 热氧化温度对 Ti6Al4V 耐磨性的影响

林乃明<sup>1</sup>, 王娅婷<sup>1</sup>, 邹娇娟<sup>1</sup>, 马永<sup>1</sup>, 王振霞<sup>1</sup>, 田伟<sup>1,2</sup>, 姚小飞<sup>3</sup>, 唐宾<sup>1</sup>

(1. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(2. 中联西北工程设计研究院, 陕西 西安 710082)

(3. 西安工业大学, 陕西 西安 710032)

**摘要:** 在 873~1023 K 保温 10 h 条件下对 Ti6Al4V 进行热氧化处理。采用 X 射线衍射仪, 辉光光谱分析仪和光学显微镜分析热氧化层的特征。借助 MFT-R4000 往复摩擦磨损试验机研究热氧化温度对 Ti6Al4V 耐磨性的影响。结果表明: Ti6Al4V 表面的热氧化层均匀、连续; 热氧化温度对氧化层的形成、表面硬度和耐磨性有显著影响; 973 K 获得的氧化层表面硬度最高, 磨损失重最低, 磨痕宽度最小, 耐磨性能最好。

**关键词:** 热氧化; Ti6Al4V; 耐磨性

中图分类号: TG146.2<sup>3</sup>; TG115.5<sup>8</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)06-1615-05

油套管是油井的重要基础材料, 约占油井管总消费量的 75%。套管在服役过程中易受到磨损和腐蚀, 严重威胁油井的安全, 需要加以防护<sup>[1,2]</sup>。Ti6Al4V 为  $\alpha+\beta$  型钛合金, 具有热稳定性好、比强度高、耐腐蚀性优异、生物相容性好等优点, 广泛应用于航空航天、船舶、汽车、石化、生物材料等领域<sup>[3,4]</sup>。目前, 已有机构探索将 Ti6Al4V-碳钢复合管作为新型油套管: 以碳钢为基体材料, 发挥碳钢管优良的力学性能和价廉优势; 以 Ti6Al4V 为内衬, 利用其优异的耐蚀性<sup>[5]</sup>, 可显著降低原材料成本, 应用前景广阔。Ti6Al4V 导热系数小、摩擦系数大, 粘着磨损和微动磨损敏感性高, 且表面承载能力低<sup>[3,4,6]</sup>, 直接将 Ti6Al4V 作复合管内衬使用将严重影响结构的安全性和可靠性。针对上述问题, 采用适当的表面技术对 Ti6Al4V 进行表面改性, 可显著改善其耐磨性<sup>[6]</sup>。

钛与氧的化学亲和性较高, 热氧化已被认为一种提高钛及钛合金耐磨性的有效方法<sup>[7,8]</sup>。本实验利用热氧化处理的方法对 Ti6Al4V 进行表面改性, 研究热氧化温度对 Ti6Al4V 耐磨性的影响。

## 1 实验

材料取自退火态 Ti6Al4V 棒材, 由电火花线切割成尺寸为  $\Phi 12\text{ mm}\times 4\text{ mm}$  的试样, 用 SiC 砂纸逐级打磨。丙酮中超声清洗, 蒸馏水洗, 冷风干燥后备用。热氧化工艺参数: 温度 873, 898, 923, 948, 973,

998, 1023 K; 保温时间 10 h。采用 DMM-400C 型光学显微镜观察氧化层的截面组织; 借助 Spectrum GDA750 辉光放电仪测试氧化层的元素分布; 采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪分析氧化层的相结构; 使用 HVS-1000 型维氏显微硬度计检测氧化层的表面硬度。耐磨性测试采用 MFT-R4000 往复摩擦磨损试验机, 实验参数: 往复距离 5 mm, 频率 2 Hz, 时间 10 min, 摩擦配副为 GCr15 球, 载荷 20 N。采用光学显微镜观察磨痕形貌, 使用 AUW120D 电子分析天平(感量 0.01 mg)称量试样测试前后的质量, 以计算磨损失重。

## 2 结果与分析

### 2.1 热氧化层的特征分析

Ti6Al4V 基材和热氧化层的 X 射线衍射图谱如图 1 所示, 对比相应衍射图谱可以发现, 在热氧化温度较低(873, 898 K)时, 热氧化层的衍射峰主要为 Ti/Ti(O) 相; 当温度升至 923 K 时检测到金红石相衍射峰, 随着氧化温度继续升高, 金红石相的峰值强度逐渐增强, Ti/Ti(O) 相的峰值强度逐渐减弱。由于钛及钛合金的半吸收厚度为 5~10  $\mu\text{m}$ , 故 X 射线衍射图谱分析结果仅能反映表面 10  $\mu\text{m}$  厚度内的相结构<sup>[7]</sup>。当 Ti/Ti(O) 相的衍射峰较为明显时, 说明相应处理温度下获得的热氧化层薄。而在 923 和 948 K 处理温度下, Ti/Ti(O) 和低衍射峰强度的金红石相被检测到, 说明热氧化层中金红石相的含量随着温度的升高而增加, 即热氧化层亦随着

收稿日期: 2015-06-25

基金项目: 中国博士后科学基金(2012M520604); 山西省青年科技基金(2013021013-2); 太原理工大学青年基金(2013T011)

作者简介: 林乃明, 男, 1981 年生, 博士, 讲师, 太原理工大学表面工程研究所, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6010540, E-mail: lnmlz33@126.com

温度的升高而增厚。随着处理温度进一步升高,金红石相的衍射强度逐渐增大,说明Ti6Al4V表面已经形成了较厚的氧化层,金红石是最主要的组成相。

图2a~2g给出了Ti6Al4V经873~1023 K /10 h热氧化处理所获得的氧化层的元素分布曲线。从图2中可以发现全部氧化层的氧元素都呈梯度分布,其含量随着距表面距离的增大而降低。Güteryüz和Biswas等人的研究表明<sup>[9,10]</sup>,Ti6Al4V经热氧化处理后,其表面获得的氧化层由表层的氧化物层和次表层的氧扩散层组成,氧化物层中氧元素含量较高,主要为TiO<sub>2</sub>相,而氧扩散层则是氧在α-Ti中的固溶体,故氧含量较低。图2中所示的氧化层成分分布曲线均明显地表现出氧化层由氧化物层和氧扩散层组成,而氧化物层+氧扩散层的分布特征可保证热氧化层与Ti6Al4V基体之间的牢固结合<sup>[7,8]</sup>。同时也可以发现随着处理温度的升高氧化层的厚度逐渐增大,结合图1的X射线衍射结果,可见温度因素对Ti6Al4V表面热氧化层的形成影响显著。

不同温度下热氧化层的截面组织如图3所示,可以发现Ti6Al4V表面氧化层的厚度因处理温度而异,氧化层厚度的变化趋势与图1和图2所获得的检测结果一致。在图3a和图3b中,氧化层厚度接近且较薄、致密;图3c~3g中氧化层的厚度增加较明显;同时可以发现1023 K所获得的氧化层最厚,肉眼观察,在998 K和1023 K获得的氧化层外表面较为疏松,局部出现脱落。这是由于在高温有利于氧化反应,氧化层增厚较快,而且氧化层和基体的膨胀系数也存在差异,在冷却过程中也会产生热应力,从而导致局部氧化层剥落<sup>[11]</sup>。

表面硬度的测试参数(载荷为25 g,加载时间为10 s,保载时间为20 s);测试结果如图4所示,在相同保温时间内,在873~973 K,氧化层表面的硬度随着温度的升高而增大。已有研究表明,随着氧化温度的升高,氧化层内的金红石相随之增加,进而提高氧化层的表面硬度<sup>[7-10]</sup>。998和1023 K下氧化层外表面出现局部脱落,表面硬度有所降低,抵抗外界破坏的能力下降。

### 2.2 耐磨性评价

图5给出了不同氧化温度处理的Ti6Al4V和未处理Ti6Al4V的摩擦磨损失重柱状图。由图5可见,Ti6Al4V的磨损失重为0.27 mg,经过873 K(0.67 mg)、898 K(0.66 mg)和923 K(0.49 mg)热氧化处理Ti6Al4V的失重高于Ti6Al4V基材。其原因在于上述温度下生成的氧

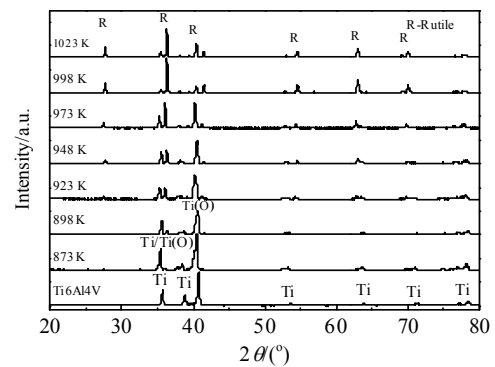


图1 Ti6Al4V 和不同温度热氧化层的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of Ti6Al4V and thermal oxidation layers obtained at different temperatures

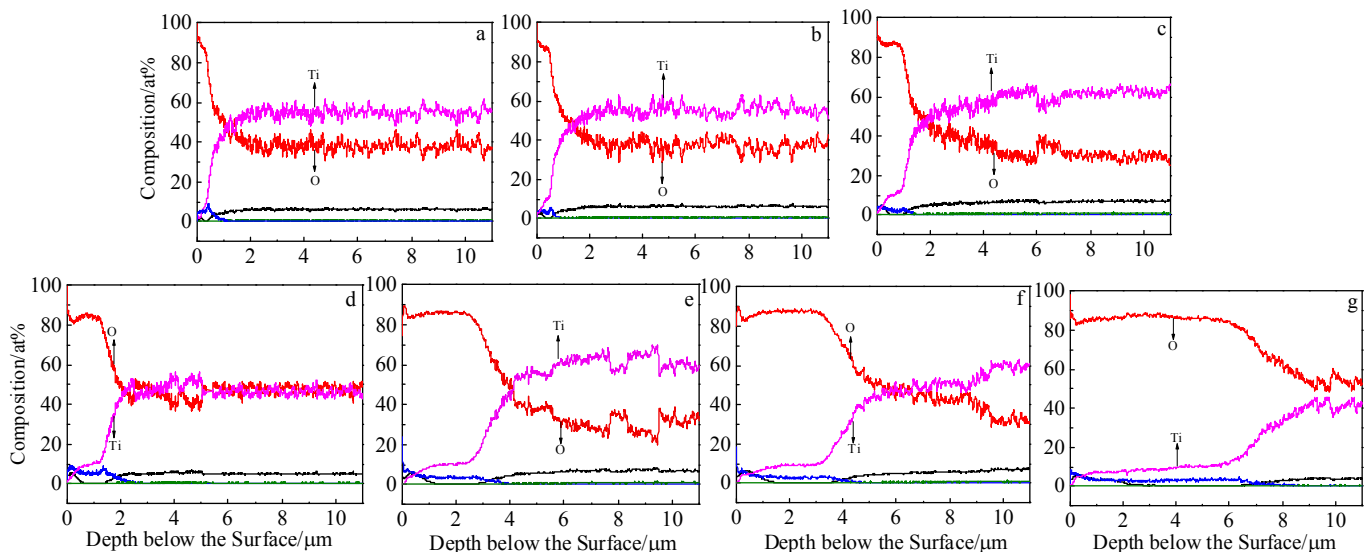


图2 不同温度下 Ti6Al4V 表面热氧化层的成分分布曲线

Fig.2 Composition distributions of thermal oxidation layers on Ti6Al4V alloy obtained at different temperatures: (a) 873 K, (b) 898 K, (c) 923 K, (d) 948 K, (e) 973 K, (f) 998 K, and (g) 1023 K

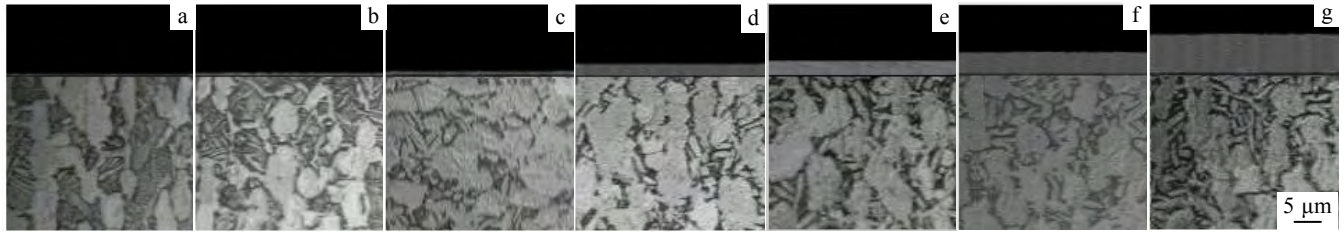


图 3 不同温度下 Ti6Al4V 表面热氧化层的截面形貌

Fig.3 Cross-sectional optical micrographs of thermal oxidation layers obtained at different temperatures: (a) 873 K, (b) 898 K, (c) 923 K, (d) 948 K, (e) 973 K, (f) 998 K, and (g) 1023 K

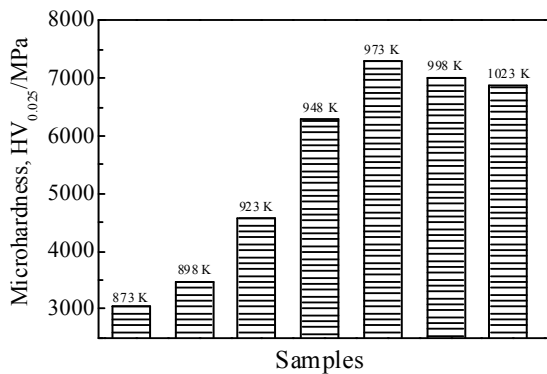


图 4 不同温度 Ti6Al4V 表面热氧化层的显微硬度

Fig.4 Microhardness values of thermal oxidation layers obtained at different temperatures

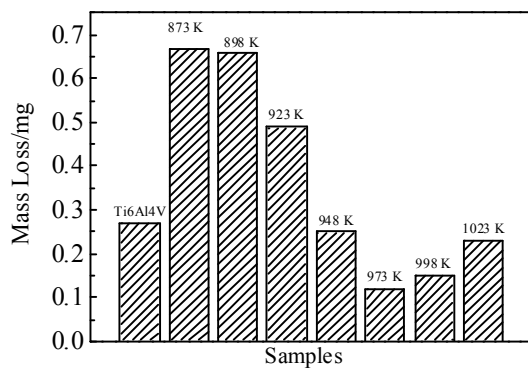


图 5 Ti6Al4V 和不同温度热氧化层的磨损失重

Fig.5 Mass losses of Ti6Al4V and thermal oxidation layers obtained at different temperatures (20 N loading)

化膜较薄，很容易被磨穿，在氧化过程中生成的  $TiO_2$  的分子量远大于基体材料中 Ti 的分子量，故在磨损过程中排出同样体积的  $TiO_2$  和 Ti6Al4V 基材， $TiO_2$  的质量更大一些，故在氧化膜被磨穿时失重量较基材高一些。948 ~ 1023 K 氧化层的失重均低于未处理 Ti6Al4V，其中 973 K 氧化层的磨损失重最低；低的磨损失重得益于氧化层的增厚和表面硬度的提高。由于

998 和 1023 K 氧化层的外表层出现局部脱落，故磨损失重略高于 973 K 氧化层的磨损失重。

通过观察测试试样的磨痕形貌以分析其磨损机制，并对比评价它们的耐磨性。Ti6Al4V 和不同温度下氧化层的磨痕形貌如图 6 所示。由图 6a 可见，Ti6Al4V 基材的磨痕宽度最大，磨痕处塑性形变特征较为明显，同时还可观察到粘着凹坑和平行于滑动方向的深犁沟。从磨痕形貌可以判断，Ti6Al4V 发生了磨粒磨损和粘着磨损。由于 Ti6Al4V 的硬度比 GCr15 的硬度低，摩擦副上的微凸体在 Ti6Al4V 表面的压入量较大，滑动开始后，微凸体会对 Ti6Al4V 有犁削的作用，致使 Ti6Al4V 表面形成犁沟，质量损失主要在 Ti6Al4V。被犁削下来的材料参与 Ti6Al4V 与 GCr15 之间的滑动，逐渐被碾压、磨碎而成为磨粒。在施加的载荷的作用下，法向力使磨粒压入表面，切向力则使压入接触面的磨粒沿切向力方向推进，对材料表面产生擦伤和显微切削，导致了磨粒磨损。此外，Ti6Al4V 与 GCr15 组成的摩擦副为金属-金属接触，分子力的作用使摩擦表面的接触点发生粘合，同时 GCr15 和 Ti6Al4V 表面彼此连续不断的滑动，引起接触点的剪切和新的接触点的形成，因而出现了粘合-剪断-再粘合-再剪断的循环过程，进而产生粘着磨损<sup>[11-13]</sup>。

图 6a ~ 6h 为 Ti6Al4V 和热氧化层的磨痕形貌。由图 6a 和 6b 可见，873 K 氧化层的磨痕形貌与 Ti6Al4V 较为相似，同样可以观察到磨粒磨损和粘着磨损特征，这是由于该温度下形成的氧化层较薄，易被钢球表面微凸体的犁削作用去除，随后经历与 Ti6Al4V 相近的摩擦行为。图 6c 和图 6d 所示的磨痕中，磨粒磨损的特征较为显著，表面平行的犁沟变得较浅，磨痕宽度有所减小。温度升高后，氧化层厚度增加，表面硬度也逐渐增大，可抵御摩擦副的滑动破坏，此时摩擦副间的接触转变为金属-陶瓷接触，可抑制粘附磨损的发生<sup>[11-13]</sup>。由图 6e ~ 6h 可见，氧化层的磨痕宽度明显小于 Ti6Al4V(图 6a)，这也与图 5 所示的磨损失重相

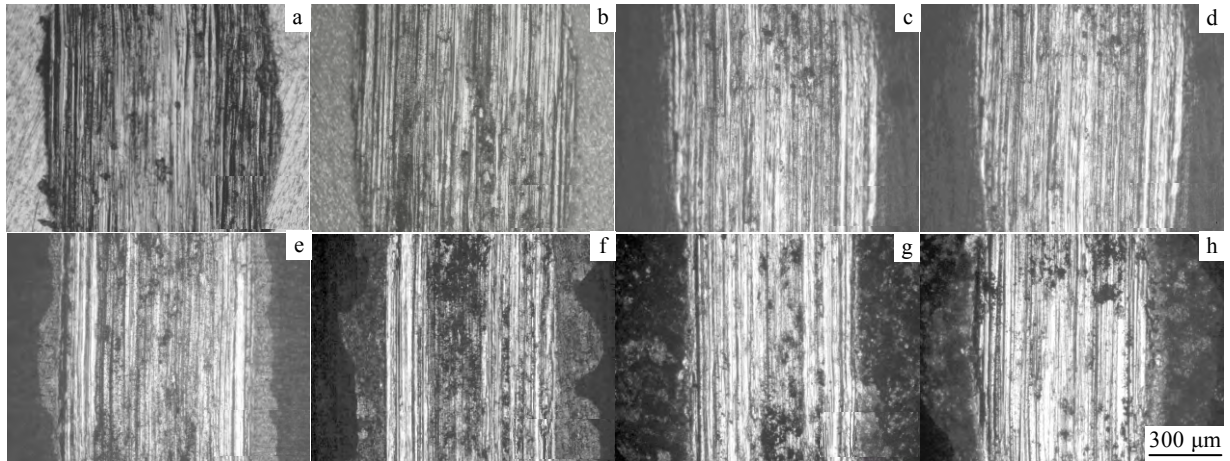


图 6 Ti6Al4V 和不同温度热氧化层的磨痕

Fig.6 Wear traces of Ti6Al4V and thermal oxidation layers obtained at different temperatures: (a) Ti6Al4V, (b) 873 K, (c) 898 K, (d) 923 K, (e) 948 K, (f) 973 K, (g) 998 K, and (h) 1023 K

对应。随着氧化温度的升高，外表面的氧化物层逐渐增厚，硬度提高，磨损抗力增大，磨痕处平行的犁沟变浅，磨损机制主要为磨粒磨损。但是由图 6e~6h 中，可以发现磨痕外部出现氧化层局部脱落，这与氧化层与基体之间的应力，以及氧化层和基体之间的膨胀系数的差异有关<sup>[11]</sup>。而即便如此，对应氧化层的磨损失重仍显著低于 Ti6Al4V 基材，说明经 948~1023 K, 10 h 热氧化处理后，Ti6Al4V 的耐磨性能得到显著增强，所生成的氧化层能够对 Ti6Al4V 起到很好的保护作用，其中 973 K 获得的氧化层表面硬度最高，磨损失重最低，磨痕宽度最小。

### 3 结 论

1) 在 873~1023 K 温度下对 Ti6Al4V 进行 10 h 的热氧化处理，表面生成了厚度不同(1.5, 1.75, 2, 3, 4, 6, 10 μm)的氧化物层。随着热氧化温度的升高，氧化层的厚度逐渐增加。氧化层中氧元素呈梯度分布，其含量随着距表面距离的增大而降低。

2) 温度对氧化层的表面硬度影响显著，873~973 K 之间，表面硬度随温度的升高而增大，973 K 氧化层表面硬度最高。

3) Ti6Al4V 和 873 K 氧化层的磨损机制为粘着磨损和磨粒磨损；898 K 和 923 K 氧化层发生磨粒磨损并伴有粘着磨损；948~1023 K 氧化层以磨粒磨损为主。

4) 973 K 下获得的氧化层的表面硬度最高，磨损失重最低，磨痕宽度最小，耐磨性能最好。

#### 参考文献 References

[1] Li Helin(李鹤林), Zhang Yaping(张亚平), Han Lihong(韩礼

红). *Steel Pipe*(钢管)[J], 2007, 36(6): 1

[2] Li Helin(李鹤林), Zhang Yaping(张亚平), Han Lihong(韩礼红). *Steel Pipe*(钢管)[J], 2008, 37(1): 1.

[3] Wang Zhenxia(王振霞), He Zhiyong(贺志勇), Wang Yingqin(王英芹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1186.

[4] Qin Lin(秦林), Li Zhe(李哲), Ma Lianjun(马连军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(12): 2226

[5] Guo Minghai(郭明海), Liu Junyou(刘俊友), Pang Yusi(庞于思) *et al. Steel Pipe*(钢管)[J], 2013, 42(1): 11

[6] Lin Naiming, Zhang Hongyan, Zou Jiaojuan *et al. Reviews on Advanced Materials Science*[J], 2014, 38(1): 61.

[7] Wang Yan(王燕), Ni Jing(倪静), Liu Cheng(刘澄) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 434

[8] Yan Wei(严伟), Wang Xiaoxiang(王小祥). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(3): 471

[9] Güleriyüz H, İmenoğlu H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 472(1): 241

[10] Biswas A, Dutta Majumdar J. *Materials Characterization*[J], 2009, 60(6): 513

[11] Zhang Chunyan(张春艳), Li Chuntian(李春天), Zhang Jin(张津). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2008, 37(6): 18

[12] Siva Rama K D, Brama Y L, Sun Y. *Tribology International*[J], 2007, 40(2): 329

[13] Dong H, Bell T. *Wear*[J], 2000, 238(2): 131

## Effect of Thermal Oxidation Temperature on Wear Resistance of Ti6Al4V Alloy

Lin Naiming<sup>1</sup>, Wang Yating<sup>1</sup>, Zou Jiaojuan<sup>1</sup>, Ma Yong<sup>1</sup>, Wang Zhenxia<sup>1</sup>, Tian Wei<sup>1,2</sup>, Yao Xiaofei<sup>3</sup>, Tang Bin<sup>1</sup>

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. China United Northwest Institute for Engineering & Research, Xi'an 710082, China)

(3. Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

**Abstract:** Thermal oxidation (TO) treatments were conducted on Ti6Al4V at 873~1023 K for 10 h. Microstructural characteristics of the TO layers were analyzed using X-ray diffraction (XRD), glow discharge optical emission spectrometer analysis (GDOES) and optical microscope (OM). Effect of TO temperature on wear resistance of Ti6Al4V was estimated by MFT-R4000 reciprocating friction-wear testing machine. The results show that the obtained TO layers are uniform and continuous. TO temperatures have a significant influence on the formation, surface hardness and wear resistance of TO layers. The TO layer produced at 973 K exhibits the best wear resistance for higher surface hardness, lower mass loss and narrower wear trace in comparison with other TO layers.

**Key words:** thermal oxidation; Ti6Al4V; wear resistance

---

Corresponding author: Lin Naiming, Ph. D., Lecturer, Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010540, E-mail: lnmlz33@126.com