

# 钛金属表面气体元素扩散耐磨 处理技术的发展

李争显<sup>1</sup>, 张雪峰<sup>2</sup>, 陈 敏<sup>2</sup>, 李 伟<sup>3</sup>, 罗小峰<sup>4</sup>

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016; 2. 攀枝花学院, 四川 攀枝花 617000; 3. 四川轻化工大学, 四川 自贡 643002; 4. 成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司, 四川 成都 610300)

**摘 要:** 针对近年来钛及钛合金表面气体元素扩散耐磨处理技术的研究进展进行了总结梳理。认为对钛合金表面进行渗氧、渗氮和渗碳耐磨处理, 都可以起到提高表面硬度, 改善表面耐磨性能的效果, 结合真空和等离子体等技术, 可以使得扩散层厚度增加, 但需要结合工艺选择恰当的参数, 不然会对材料力学性能带来较大的影响。另外耐磨状态是多样的, 没有一种耐磨层能够适合于所有的摩擦环境; 同时现代的服役环境更趋于复杂, 不仅要求耐磨, 还有耐蚀、导电等其它功能方面的要求, 这样, 就需要材料表面设计者, 依据服役的苛刻条件, 结合多场的相互作用关系, 在现有表面技术的基础上设计和创新。

**关键词:** 钛合金; 气体扩散耐磨处理; 渗氧; 渗氮; 渗碳; 表面硬度

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)06-0028-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.06.003

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听  
语  
音  
与  
作  
者  
互  
动  
聊  
科  
研

## Development of gas element diffusion wear-resistant treatment technology on titanium surface

Li Zhengxian<sup>1</sup>, Zhang Xuefeng<sup>2</sup>, Chen Min<sup>2</sup>, Li Wei<sup>3</sup>, Luo Xiaofeng<sup>4</sup>

(1. Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, Shaanxi, China; 2. Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 3. Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643002, Sichuan, China; 4. Chengdu Advanced Metal Materials Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610300, Sichuan, China)

**Abstract:** In this paper, the recent research progress of gas element diffusion wear treatment technology on surface of titanium and titanium alloy is summarized. It is believed that treatment technology of oxidizing, nitriding and carburizing on the surface of titanium alloy, can improve its surface hardness and wear resistance. In addition, the combination of vacuum and plasma technologies can increase the thickness of the diffusion layer, but appropriate parameters need to be selected in combination with the process, otherwise it will have a greater impact on the mechanical properties of the material. Furthermore, because the wear-resistant environment is diverse, the wear-resistant layer is difficult to adapt to all friction environments. Modern development has made the service environment of materials more complex. It requires not only wear resistance, but also corrosion resistance, electrical conductivity and other functional requirements. In this way, the material surface designer is required to design and innov-

收稿日期: 2021-12-03

基金项目: 攀枝花市钒钛产业领军人才集聚攻关计划项目: 钛及其复合材料深加工与表面处理创新团队建设 (攀科发 (2020)43 号)。

作者简介: 李争显 (1962—), 男, 陕西武功人, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 稀有金属材料表面技术处理及涂层材料, E-mail: lzxqy725@163.com。

ate on the basis of the existing surface technology based on the harsh conditions of service and the interaction of multiple fields.

**Key words:** titanium alloy, wear-resistant treatment of gas diffusion, oxygenation, nitriding, carburizing, surface hardness

## 0 引言

钛是活性金属,与其它金属相比,钛的密度小,强度高,耐蚀性好,生物相容性好,广泛应用于航空、航天、船舶、兵器、电子、交通运输、清洁能源、医疗器械、休闲运动及人们的日常生活等方面<sup>[1]</sup>。从钛金属的原子结构特点来看,其d电子化学键含量很低,活性很高的同时,导热性能差,因此,在摩擦过程中很容易与相接触的金属材料发生粘着磨损,其特征是表层被撕裂和剥落。另一方面,钛金属的表面硬度较低,在摩擦过程中硬度较高材料的微凸起在外加载荷的作用下容易压入钛金属表面,产生犁削,导致划痕及沟槽,使钛金属表面失效<sup>[2]</sup>,为此,人们开展了以提高钛金属表面耐磨性能为目标的表面技术研究工作。

钛属于活性很强的金属,在常温下,钛表面就可以生成一层致密的氧化钛薄膜。因此,对于钢铁材料适应的耐磨处理方法在钛合金表面不完全适应,这样,对于钛及钛合金表面的耐磨处理技术就自成一体,形成了独特的钛表面耐磨处理技术体系。对该耐磨处理进行分类,依据工艺方法来分,主要有:湿法(电镀、化学镀、微弧氧化)、干法(PVD、CVD、氮化、氧化、喷涂、喷焊、离子扩渗)。依据耐磨层的性质分:无扩散的镀层(电镀、化学镀)、有一定扩散的沉积层(PVD、CVD、喷涂)、有强烈界面扩散渗镀层(微弧氧化、氮化、氧化、碳化、离子渗金属)。依据耐磨层的材料分类主要有:金属耐磨层(Ni、Cr)、陶瓷耐磨层(氮化物、碳化物、氧化物)、纳米多层复合耐磨层(Ti/TiN.../Ti)等。

对于工程化的钛表面耐磨处理技术需要具备如下能够工程化的特征<sup>[3]</sup>:①技术稳定性好,工艺参数易控制,批次的稳定性好,能够实现批量化生产;②可以大面积处理;③可以处理复杂形状的工件;④耐磨层的硬度、厚度及结合性能适当。

众所周知,钢铁材料的表面处理方面,以渗碳和渗氮为代表的化学热处理技术在制造业领域应用非常广泛,而在钛金属表面由于形成的致密化合物层阻挡了气体元素的进一步扩散,因此,钛表面渗碳、

渗氮层的厚度很难提高。另外,钛表面渗氧强化是一个独特的技术,是一个能够有效提高钛表面耐磨性能的工艺技术。

钛在高温的含C、N、O三种元素的气体中有着非常高的活性,在一定的温度作用下可以发生反应生成碳化钛、氮化钛、氧化钛等金属化合物陶瓷,这些金属化合物陶瓷具有很高的硬度,因此,人们通常用这些陶瓷相来提高材料表面的耐磨性能。根据气体元素渗入基体钛之前的状态将钛表面渗气体元素的工艺分为气体法和等离子法两种。气体元素在钛金属表面形成化合物的过程主要分为气体元素在钛金属表面的吸附、气体元素在钛金属表面反应生成薄膜和气体元素在钛中扩散生成硬化层等三个过程。以下综述了C、N、O三种气体元素扩散耐磨处理技术的研究进展,并对未来发展趋势进行了阐述。

## 1 钛表面渗氧耐磨处理技术

人们对钛表面渗氧提高耐磨性能的研究开展的较早,主要是钛与氧的亲势很大,在相同温度下, $\text{TiO}_2$ 的生成自由能比TiN更低,因此,在自然界空气中,虽然氧与氮同时存在,但钛却容易被氧化,表面总是覆盖一层氧化钛膜。氧在钛中的溶解速度远大于氮和碳,因此,对钛表面渗氧强化的研究比较系统。

学者研究发现,在大气环境下进行700~900℃的高温条件下,1~4h的渗氧处理,在钛表面生成了由内氧化层和外氧化层构成的渗氧层,700℃生成的氧化膜与基体的结合力较强,800℃生成的氧化膜与基体的结合力较差,900℃生成的氧化膜表面有明显的裂纹,外氧化层呈疏松状。内氧化层致密,为氧在 $\alpha$ -Ti中的固溶体。氧渗入密排六方结构的 $\alpha$ -Ti中,引起晶格畸变,使得晶格的c/a值增大,另一方面,氧渗入钛晶格中导致缺陷的产生,阻止位错滑移,产生了硬化作用,因此,氧渗入后提高了纯钛的表面硬度。表面渗氧层的最高硬度可以达到1600MPa,渗层厚度在7~55 $\mu\text{m}$ <sup>[4]</sup>。大气环境渗氧虽然工艺过程简单,但由于大气中氧的含量很高,因此表面生成的疏松氧化钛层使得钛表面状态恶化。

在真空条件下,可以通过控制氧分压的方式,实现对渗层及表面状态的控制。对 TC4 钛合金渗氧,氧气分压控制在 0.02 ~ 0.025 MPa,采用渗氧 20 min,再抽氧热扩散 20 min 的循环氧化-扩散的方式,共计 6 h 的真空渗氧处理,渗氧温度分别为 600、680、760 °C 和 840 °C。在 TC4 表面生成的渗氧层物相主要以  $\alpha$ -Ti、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}$  为主,并有少量的  $\text{Ti}_3\text{Al}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成,如图 1 所示。由于采取了“氧化-扩散”的循环方式,有利于氧向钛合金基体的扩散,减少了表层氧化钛的数量,使表层的氧化层致密<sup>[5]</sup>。

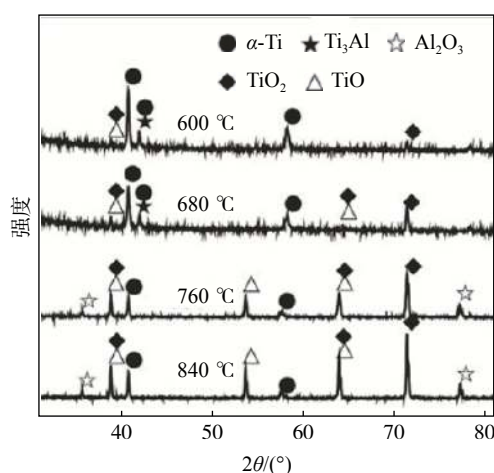


图 1 TC4 真空渗氧后表面的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD pattern of the surface of TC4 after vacuum oxygenation

渗氧温度大于 760 °C 后,表面硬度(HV)较基体 TC4 有较大的提高,达到 750 ~ 800,渗层厚度达到 50 ~ 60  $\mu\text{m}$ 。但当温度大于 840 °C 时,由于表面生成了疏松的氧化物,表面硬度降到 600 ~ 650 (如图 2 所示),且氧化膜出现脱落现象<sup>[5]</sup>。由于较低的温度(600、680 °C)下渗氧层的硬度较低、渗层较浅,因此,TC4 钛合金渗氧表面的磨痕仍然为粘着磨损的特征,而在较高的温度(760、840 °C)下,生成的硬化层硬度较高,磨痕成为了硬质的磨粒磨损痕迹,如图 3 所示<sup>[5]</sup>。采用真空渗氧处理后,钛合金渗氧试样的磨损失重量降到了渗氧前的 1/4,钛合金的耐磨性能提高了 4 倍。

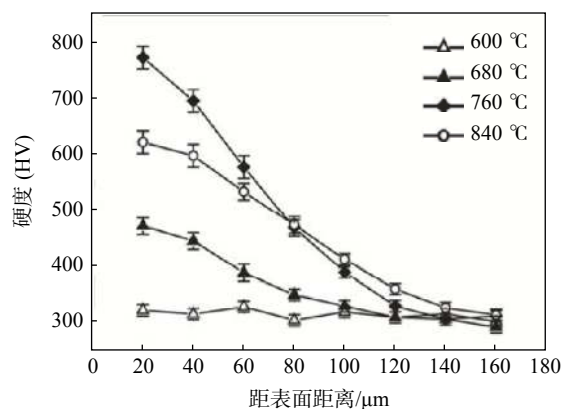
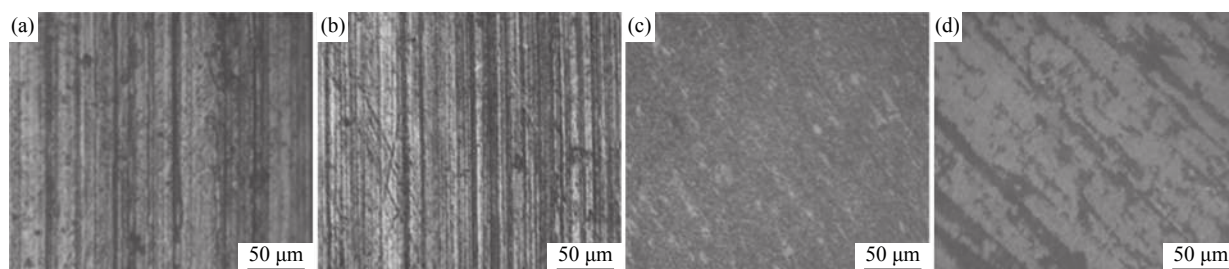


图 2 TC4 真空渗氧后的表面硬度分布

Fig. 2 Surface hardness distribution of TC4 after vacuum oxygenation



(a) 600 °C; (b) 680 °C; (c) 760 °C; (d) 840 °C

图 3 TC4 钛合金真空渗氧后的表面磨痕

Fig. 3 Surface wear marks of TC4 after vacuum oxygenation

在真空渗氧的基础上引入辉光等离子体,对 TC4 钛合金进行辉光渗氧处理,郑传林<sup>[6]</sup>等人用空气和氩气的混合气氛作为放电气体,在辉光离子体的作用下对工业纯钛进行渗氧处理。由于有含能的离子轰击作用,在纯钛表面生成的渗氧层不同于大气和真空条件下生成的氧化层,其形成的氧化层的结构特点是:渗氧层较厚,氧化物层较薄,氧化物主要是以低价态的形式存在。离子轰击的作用使氧离子化加剧,促进了渗氧过程,使得纯钛表面形成了致

密、高硬度、抗磨的表面改性层。

关于钛表面渗氧的过程,分别从钛在高温下的氧化与固溶两种不同的角度出发有着不同的观点<sup>[7]</sup>,但笔者认为由于钛与氧的亲合度很高,在氧分压较小的情况下,首先在钛表面生成了氧化钛的同时,扩散至氧化钛与钛界面处的氧浓度较低,一部分氧以固溶体的形式渗入钛金属,另一部分则形成了新的氧化物。这个过程与氧的分压有着非常重要的关系。

钛表面通过渗氧处理在钛及钛合金表面形成了由致密、连续的金红石型  $\text{TiO}_2$  组成的氧化层和氧的固溶体形成的扩散层,使得钛及钛合金的表面硬度、耐磨性、耐蚀性等性能均得到一定程度的提高,但会使钛合金的疲劳强度减低。如经  $800\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ h}$  渗氧化处理后,TC4 的疲劳强度降低了  $200\text{ MPa}$ ;在  $600$ 、 $750\text{ }^\circ\text{C}$  下对 TC4 渗氧  $2\text{ h}$  后,  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时材料的疲劳强度有所提高,但  $750\text{ }^\circ\text{C}$  热氧化后,材料的疲劳强度大幅降低,这是氧化层和残余压应力共同作用的结果<sup>[8]</sup>。

钛表面通过渗氧处理提高钛金属的耐磨性能,实际是利用了钛金属渗氧过程中形成的高硬度氧化钛和氧在钛中的固溶体。表面存在一定厚度的氧化钛层,不仅提供了高硬度、而且改变了钛合金的摩擦状态,将粘着摩擦变成了磨粒摩擦。利用这种机理提高钛合金耐磨性能的高温渗氧技术正在逐渐被微弧氧化技术所替代,因为微弧氧化技术的常温、快速、耗能低等优点,广泛受到工业界的青睐。对于利用渗氧过程形成的固溶体强化的部分,需要通过合理控制氧化温度、氧化时间、氧化气氛等工艺参数条件,使固溶体具有足够的硬度和深度,同时可能还需要在渗氧后增加后处理工序,去除表面已经生成的疏松氧化钛膜层。

2 钛表面渗氮耐磨处理技术

钛表面渗氮的氮源主要来源于  $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{N}_2$ -Ar 混合气体等。贾翎等<sup>[9]</sup>以  $\text{N}_2$  作为气源,氮化温度  $800\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ ,处理时间  $2\sim 12\text{ h}$ ,氮气分压  $0.07\sim 0.12\text{ MPa}$  条件下对工业纯钛进行氮化处理。在纯钛表面形成的氮化层由  $\text{TiN}$ 、 $\text{Ti}_2\text{N}$  和氮在  $\alpha$ -Ti 中的固溶体  $\alpha\text{Ti}(\text{N})$  三种相构成。并认为纯钛的氮化过程是:首先形成氮在钛中的固溶体,随着时间的

增长,氮浓度增加,依次形成了  $\text{Ti}_2\text{N}$  和  $\text{TiN}$ 。随着氮化时间的延长,氮化层中  $\text{TiN}$  相在增加而  $\text{Ti}_2\text{N}$  相在减少。在  $875\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $12\text{ h}$ 、氮气压力  $0.115\sim 0.12\text{ MPa}$  条件下氮化,氮化层厚度  $25\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 。经过氮化处理后,纯钛的力学性能发生了一些变化,如表 1 所示。可以看出,经过氮化处理后纯钛抗拉强度、屈服强度、延伸率等均有下降。

表 1 氮化试样的力学性能  
Table 1 Mechanical properties of Ti after nitrided

| 试样  | $\sigma_b/\text{MPa}$ | $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$ | $\delta/\%$ | $\psi/\%$ | $a_k/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-2})$ |
|-----|-----------------------|---------------------------|-------------|-----------|-------------------------------------|
| 纯钛  | 521                   | 420                       | 27.6        | 62.0      | 78.6                                |
| 钛氮化 | 468                   | 361                       | 23.2        | 54.8      | 46.5                                |

柴田英明<sup>[10]</sup>等学者对纯钛、Ti-6Al-4V、Ti-15Mo-5Zr-3Al 以及 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 等材料进行气体氮化试验。得到的结论为:纯钛在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  处理时的氮化层厚度为  $20\text{ }\mu\text{m}$ ,而在  $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$  处理时的氮化层厚度为  $50\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ ,但基体的晶粒有所长大。氮化层由最外层很薄的  $\text{TiN}$  和 N 在 Ti 中的  $\alpha$  相固熔体两种相构成。而 Ti-6Al-4V 表面的氮化层结构是  $\text{TiN}+\alpha$  相及  $\alpha+\beta$  相的氮和钛的固熔体。对 Ti-15Mo-5Zr-3Al 处理  $60\text{ h}$ ,其表面的氮化层总厚度达到了  $200\text{ }\mu\text{m}$ ,但  $\text{TiN}$  层仍然很薄。

气体氮化过程提高钛表面的硬度,改善了钛材的耐磨性,但是,对钛金属的力学性能会产生一定的影响。与前述贾翎的研究结果不同,柴田英明团队将氮化后的力学性能与退火态的进行对比,对比结果列入表 2 中,从表 2 可以看出,纯钛、Ti-6Al-4V 和 Ti-15Mo-5Zr-3Al 通过氮化后,抗拉强度和屈服强度均有不同程度的提高,延伸率和断面收缩率均有不同程度的降低。

表 2 钛金属氮化后力学性能对比  
Table 2 Comparison of mechanical properties of titanium and titanium alloy after nitriding

| 材料              | 热处理              | $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$ | $\sigma_b/\text{MPa}$ | $\Phi/\%$ | $\Psi/\%$ |
|-----------------|------------------|---------------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| Ti              | 退火               | 246                       | 383                   | 39        | 69        |
|                 | 氮化 <sup>1)</sup> | 263                       | 384                   | 36        | 64        |
| Ti-6Al-4V       | 退火               | 900                       | 950                   | 7         | 48        |
|                 | 氮化 <sup>2)</sup> | 925                       | 974                   | 13        | 45        |
| Ti-15Mo-5Zr-3Al | 退火               | 975                       | 1\,001                | 13        | 40        |
|                 | 氮化 <sup>3)</sup> | 875                       | 901                   | 12        | 47        |

注:渗氮工艺参数:1)为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $9\text{ h}$ ; 2)为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $15\text{ h}$ ; 3)为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $60\text{ h}$ 。

等离子体渗氮技术是利用辉光放电产生的辉光等离子体中生成的氮离子得到电场加速,轰击工件并被工件吸附,氮离子具有的动能转变为热能,使工件温度升高,同时通过离子冲击时的溅蚀作用及扩散作用,使氮向工件表面内部扩散,在工件表面形成氮化物层。文献[10]选用了 $N_2$ 、 $N_2$ - $H_2$ 混合气体、 $N_2$ -Ar混合气体等三种气体作为氮化源,对TA2纯钛和TC4钛合金进行了离子氮化处理,分析结果表明,渗氮层是由化合物层和过渡层组成,化合物层中包括 $Ti_3N_4$ 及 $TiN$ 两种氮化物,过渡层则是氮在 $\alpha$ -Ti中的固溶体。氮化处理后钛及钛合金试样的表面得到了较高的表面硬度,如表3所示<sup>[11]</sup>。由表3可以看出,离子氮化较气体氮化大幅度缩短了氮化的时间,这不仅降低了氮化工艺过程的成本,同时对钛合金的力学性能的保持具有显著的益处。

表3 钛金属不同气体离子氮化后的表面硬度  
Table 3 Surface hardness of titanium after nitriding with different gas ions

| 材质  | 处理状态 |      |             | 表面硬度(HV)      |
|-----|------|------|-------------|---------------|
|     | 温度/℃ | 时间/h | 气源          |               |
| TA2 | 未处理  |      |             | 189 ~ 200     |
|     | 940  | 2    | $N_2/H_2=1$ | 1 150 ~ 1 620 |
|     | 940  | 2    | 纯 $N_2$     | 1 200 ~ 1 450 |
|     | 940  | 2    | $N_2/Ar=1$  | 1 385 ~ 1 540 |
| TC4 | 未处理  |      |             | 380 ~ 400     |
|     | 800  | 2    | $N_2/Ar=1$  | 800 ~ 1 100   |
|     | 940  | 2    | $N_2/H_2=1$ | 1 385 ~ 1 670 |
|     |      |      |             |               |

上述两种气体氮化工艺对钛及钛合金力学性能的影响规律有明显的区别,分析原因可能存在着硬化层结构及氮化温度点的差异。实际在钛合金氮化工艺中还有用 $NH_4^+$ 作为氮源的情况,这种工艺中由于存在氢元素,在高温下会使钛及钛合金吸氢而发生氢脆的问题,这样氮化工艺对钛及钛合金力学性能的影响更加明显,于是出现了钛及钛合金表面无氢渗碳技术。

### 3 钛表面渗碳耐磨处理技术

为了提高钛合金的耐磨性能,人们自然就想起了在钢铁材料中使用非常广泛的渗碳技术。在钢铁材料渗碳时使用的碳源是甲烷、乙炔等含有氢的气体,渗碳后通常要进行除氢处理,否则会发生氢脆,影响基体的力学性能。然后,钛与氢易发生反应,

在80℃以上的温度,氢在钛中的扩散系数就很大,固溶度剧增,很难通过除氢处理实现脱氢。生成的 $H_2Ti$ 危害钛的塑性、韧性及抗拉强度,在工业中已经发生了多起钛吸氢的事故,损失巨大。因此,有学者用不含氢元素的活性炭作为碳源,利用辉光放电产生的等离子体,就可以将碳原子渗入钛金属表面,生成硬化层<sup>[12]</sup>,其等离子渗碳的结构如图4所示。

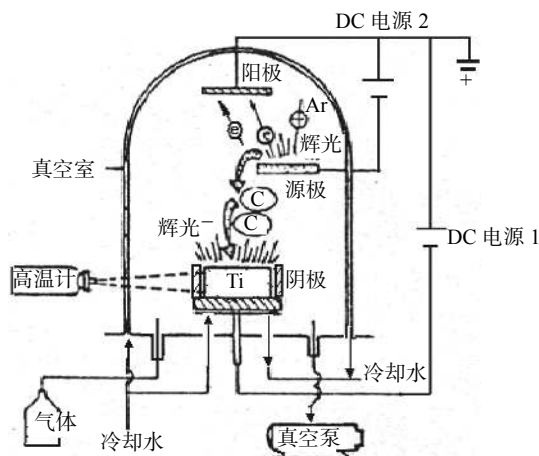


图4 钛合金表面辉光渗碳原理示意  
Fig. 4 Principle of glow carburizing on titanium alloy surface

分析渗碳层的结构发现<sup>[11-12]</sup>,纯钛表面渗碳之后,表面生成物为 $TiC$ 和 $\alpha$ -Ti。TC4钛合金渗碳后,渗碳层为细密等轴状晶,其晶粒较基体的晶粒小,且从小到大呈梯度变化的特征,如图5所示。渗碳层表面存在 $TiC$ 、 $\alpha$ -Ti、 $\beta$ -Ti主要相,还有少量的 $V_8C_7$ 相,如图6所示。在工程中,通过控制渗碳工艺过程,不仅可以实现表面层中有 $TiC$ 相,而且还可以有游离的C原子存在,这些游离的C原子的存在起到了降低摩擦系数、减少磨损的作用。

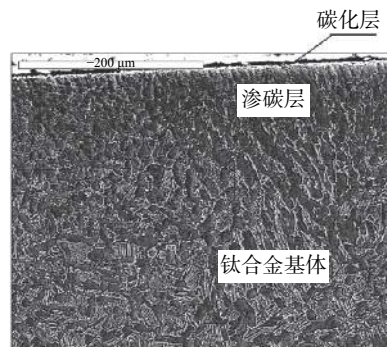


图5 TC4渗碳层形貌  
Fig. 5 Carburizing layer morphology of TC4

钛表面渗碳层的厚度随着处理温度的升高、处理时间的延长而增厚,图7<sup>[13-14]</sup>为700、800、900℃

三种温度下的渗碳层厚度,可以看出,渗层可以达到 100  $\mu\text{m}$  以上。渗碳层的表面硬度与渗层中生成的 TiC 相多少相关, TiC 较多时表面硬度就高, TiC 相的多少主要取决于渗碳的温度,温度越高和时间越长,渗层中的 TiC 相就越多,最高的表面硬度(HV)可以达到 1 500。硬度高的渗层通常韧性较低,因此在工程中通常不仅仅追求渗层的硬度,还需要将渗层的硬度和韧性结合起来综合考虑。图 8 是在典型渗碳条件下渗层中硬度的变化曲线,可以看出,在典型的渗碳条件下渗碳层表面的硬度(HV)为 850,渗层中的硬度呈梯度状变化,渗层在 2 100  $\mu\text{m}$  处的硬度(HV)还大于 300,较 TC4 基体表面硬度(HV) 300 还要稍高一点<sup>[14]</sup>。

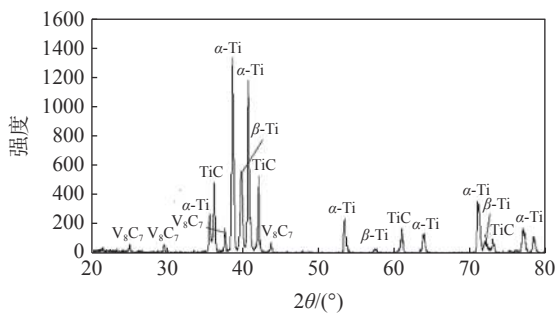


图 6 TC4 渗碳层表面层相构成

Fig. 6 Surface layer phase composition of TC4 carburizing layer

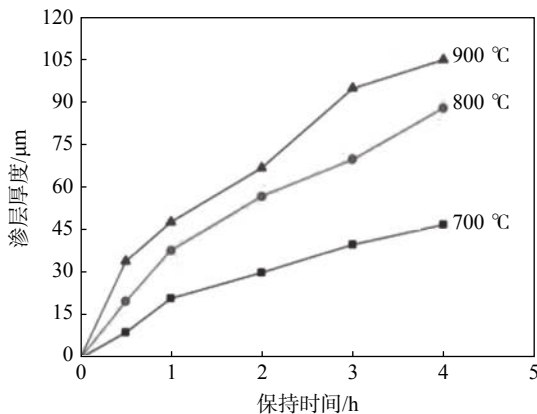


图 7 三种温度下渗层的厚度随时间的变化曲线

Fig. 7 Variation curve of the thickness of the permeable layer at different temperatures with time

耐磨性能: 钛表面无氢渗碳后形成的渗碳层改变了摩擦状态。在载荷为 490 N 有润滑的条件下将渗碳后的 TC4 试样及 TC4 试样与刚玉球对磨,对比结果见图 9<sup>[12, 14]</sup>。图 9(a) 显示 TC4 试样仅对磨了 20 min 就发生了摩擦过热的现象,摩擦痕迹为粘着摩擦,呈犁沟状;图 9(b) 显示,无氢渗碳试样的痕迹呈硬质摩擦状,表面光滑。将摩擦力矩和划痕对比

起来就更加清楚地知道,在 490 N 这样大载荷条件下,渗碳改善了钛合金的摩擦状态,改善了钛合金因粘着摩擦而发生“咬死”现象,提高了钛合金的耐磨性能。钛合金与对磨的 GCr15 球通常不会发生粘着磨损,摩擦系数保持在一个较高的值(0.4 ~ 0.5),而渗碳试样保持在一个较低的值(0.18 ~ 0.22)<sup>[15-20]</sup>,摩擦系数的变化曲线如图 10 所示。如果将对磨材料换为 TC4 渗碳的材料,此时的摩擦系数基本保持在 0.18 左右,如果表面有一定量的 C 原子存在的话,摩擦系数会更低。

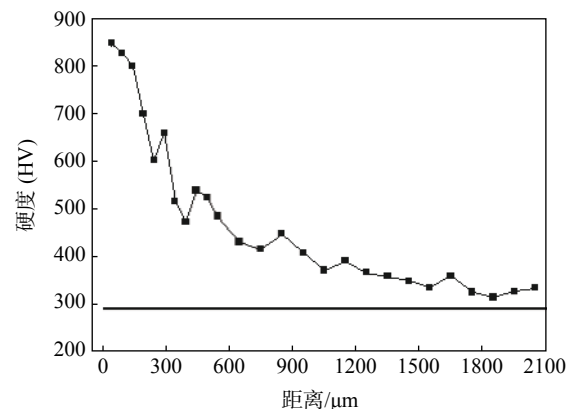
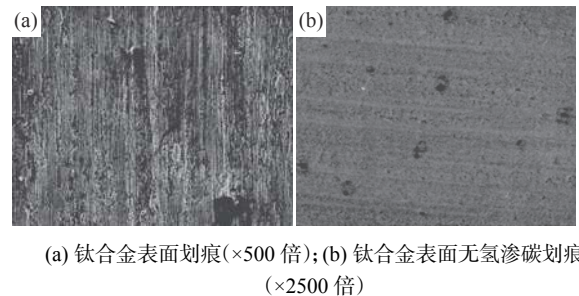


图 8 典型渗碳条件下渗层硬度的变化曲线

Fig. 8 Variation curve of hardness under typical carburizing conditions



(a) 钛合金表面划痕( $\times 500$  倍); (b) 钛合金表面无氢渗碳划痕( $\times 2500$  倍)

图 9 摩擦后的划痕显微照片

Fig. 9 Micrograph of scratch after friction

通过研究摩擦后的磨损量表征磨损程度, TC4 原始样的磨损率为 0.093 4 g/h, TC4 渗碳样的磨损率为 0.001 9 g/h, 渗碳样磨损率约为 TC4 试样的 2%, 也就是说耐磨性能提高了 50 倍。

经过无氢渗碳后,材料的抗拉强度、屈服强度及断面收缩率稍有升高,延伸率却有着明显的增加,如表 4 所示。经过无氢渗碳处理,不仅提高了表面硬度,而且也提高了钛合金的力学性能。充分体现出无氢渗碳的优点,避免了氢脆对材料力学性能的影响。对于疲劳性能的影响尚未有人开展研究工作,这将是一个很好的研究方向。

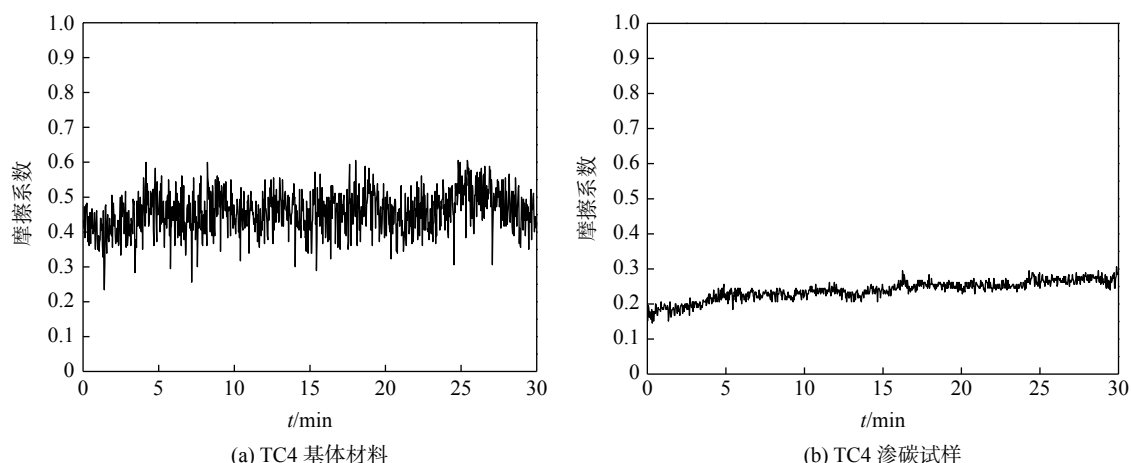


图 10 摩擦系数曲线

Fig. 10 Friction coefficient curve of the sample

表 4 钛金属无氢渗碳前后力学性能对比

Table 4 Comparison of mechanical properties of titanium alloy before and after hydrogen-free carburizing

| 试样     | $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$ | $\sigma_b/\text{MPa}$ | $\Phi/\%$ | $\Psi/\%$ |
|--------|---------------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| TC4    | 998                       | 965                   | 14.5      | 47        |
| TC4渗碳1 | 1 000                     | 1 049                 | 19.0      | 50        |
| TC4渗碳2 | 1 013                     | 1 058                 | 18.0      | 52        |
| TC4渗碳3 | 1 017                     | 1 074                 | 17.5      | 49        |
| TC4渗碳4 | 1 035                     | 1 080                 | 17.5      | 50        |

## 4 结语

钛金属的应用在国民经济的各个领域迅速扩大,其使用过程中的耐磨问题一直是人们关注的热点,依据不同的服役条件制定合理的钛金属表面耐磨层是今后的研究热点。因为耐磨状态是多样的,没有一种耐磨层能够适合于所有的摩擦环境,同时现代的服役环境更趋于复杂,不仅要求耐磨,还有耐蚀、导电等其它功能方面的要求。这样,就需要材料表面设计者,依据服役的苛刻条件,结合多场的相互作用关系,在现有表面技术的基础上设计、创新、发展钛金属表面处理技术,更好的为金属钛的发展,为国民经济和国防安全做出贡献。

## 参考文献

- [1] Zhou Lian, Zhao Yongqing, Wang Xiangdong, *et al.* Research on titanium alloy materials and application development strategy in China[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 156.  
(周廉, 赵永庆, 王向东, 等. 中国钛合金材料及应用发展战略研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 156.)
- [2] Li Zhengxian, Du Jihong, Zhou Hui, *et al.* Double-glow discharged plasma non-hydrogen carburizing on titanium alloy surface[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(12): 1355–1357.  
(李争显, 杜继红, 周慧, 等. 钛合金表面辉光无氢渗碳的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(12): 1355–1357.)
- [3] Xin Xiangjie, Xue Junfeng. Corrosion, protection and engineering application of titanium[M]. Hefei: Anhui Science and Technology Press, 1988: 358.  
(辛湘杰, 薛峻峰. 钛的腐蚀、防护及工程应用[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1988: 358.)
- [4] Yan Wei, Wang Xiaoxiang. Characterization of the surface oxygen-diffusion zone of the thermally oxidized titanium[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(3): 471–473.  
(严伟, 王小祥. 热氧化处理钛表面渗氧层的组织与性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(3): 471–473.)
- [5] Yang Chuang, Liu Jing, Ma Yaqin, *et al.* Vacuum oxidation treatment on Ti6Al4V titanium alloy[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(5): 165–170.  
(杨闯, 刘静, 马亚琴, 等. Ti6Al4V钛合金表面真空渗氧处理[J]. *表面技术*, 2017, 46(5): 165–170.)
- [6] Zheng Chuanlin, Xu Zhong, *et al.* Study on plasma oxygenation of titanium[J]. *Journal of Beijing University of science and*

- technology, 2002, 24(1): 44-46.  
(郑传林, 徐重, 谢锡善, 等. 钛等离子渗氧研究[J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(1): 44-46.)
- [7] Chen Changjun, Ma Hongyan, Zhang Min, *et al.* Research progress of surface oxygen diffusion hardening of titanium alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2007, 36(14): 63-65.  
(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.)
- [8] Qin Jianfeng, Wang Xinbo, Zou Jiaojuan, *et al.* Research progress of thermal oxidation effect on improving surface properties of titanium and titanium alloy[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(1): 1-7.  
(秦建峰, 王馨舶, 邹娟娟, 等. 热氧化提高钛及钛合金表面性能的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 1-7.)
- [9] Jia Hong, Xia Zhihua. Study on processing of titanium surface nitrogenization[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 1998, 22(4): 295-299.  
(贾翊, 夏志华. 钛表面气体氮化的工艺研究[J]. 稀有金属, 1998, 22(4): 295-299.)
- [10] (柴田英明. 朝原力など. 窒化処理チタン材料[J]. 工業材料(日), 1993, 41(15): 114-118.)
- [11] Jia Hong. The study of plasma nitriding layer of titanium alloy[C]//*Titanium Alloy Proceedings*. Shanghai: Scientific & Technical Publishers, 1980: 217.  
(贾翊. 钛合金等离子渗氮层研究[C]//钛合金文集. 上海: 科学技术出版社, 1980: 217.)
- [12] Li Zhengxian, Du Jihong, Zhou Hui, *et al.* Double-glow plasma surface carbon implantation of non-hydrogen on titanium[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(11): 1174-1177.  
(李争显, 杜继红, 周慧, 等. 钛表面辉光等离子无氢渗碳的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(11): 1174-1177.)
- [13] Li Zhengxian, Du Jihong, Zhou Hui, *et al.* Development status of titanium surface treatment technology[J]. *Titanium Industry Progress*, 2003, 22(4): 41-45.  
(李争显, 杜继红, 周慧, 等. 钛表面处理技术的发展现状[J]. 钛工业进展, 2003, 22(4): 41-45.)
- [14] Xu Zhong. Plasma surface metallurgy[M]. Beijing: Science Press, 2008: 152.  
(徐重. 等离子表面冶金学[M], 北京: 科学出版社, 2008: 152.)
- [15] Li Zhengxian, Ji Shouchang, Wang Yanfeng, *et al.* Surface treatment and application on titanium alloy wheel gear[J]. *Titanium Industry Progress*, 2018, 35(6): 6-9.  
(李争显, 姬寿长, 王彦峰, 等. 钛合金齿轮的表面处理与应用[J]. 钛工业进展, 2018, 35(6): 6-9.)
- [16] Ji Shouchang. Research on properties of the nonhydrogen carburizing coating on titanium alloy by aglow plasma method[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014.  
(姬寿长. 钛合金表面辉光等离子无氢渗碳层性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.)
- [17] (岡本善四郎, 後藤浩二など. チタンおよびチタン合金のプラズマ浸炭[C]//兵庫県立工業技術センター研究報告. 1998: 25.)
- [18] (阿九津幸一. プラズマ浸炭によるチタンの硬化処理[J]. チタン, 2000, 48(2): 44-46.)
- [19] (野田俊治, 岡部道生など. プラズマ浸炭によるTiAl金属間化合物の表面硬化処理[J]. 電気製鋼, 1994, 65(4): 304-306.)
- [20] (藤原洋二, 岡本善四郎など. 低濃度メタンガスによりプラズマ浸炭したチタン合金の摩耗特性[C]//日本熱処理技術協会講演大会講演概要集. 1995: 29.)