

文章编号:1673-9981(2010)04-0549-06

钛材料表面改性新技术的开发及应用研究*

戚培毅¹, 陈 军², 董汉山³, 况 敏²

(1. 金毅新材料科技(广州)有限公司, 广东 广州 510730; 2. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510650;
3. 伯明翰大学冶金与材料学院, 英国 伯明翰 B15 2TT)

摘 要:成功研发出能显著增强钛及钛合金耐磨耐腐蚀性能的经济有效、环境友好表面改性新技术—改进表面热处理(PTO)技术. 用扫描电镜观察分析表面形貌和截面组织, 用浸泡试验和盐雾试验评价材料的耐腐蚀性, 用磨损试验评价材料的抗咬合能力. 结果表明, PTO 处理在钛表面形成了均匀致密、结合牢固的高性能防护层, 其表面硬度增加了近 5 倍, 抗咬合能力提高了 3 个量级; 未经 PTO 处理钛试样在沸腾 5% 盐酸溶液的腐蚀速度为 $0.932 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$, 而 PTO 处理试样未检测到腐蚀失重, PTO 处理钛表面层在沸腾 20% 盐酸溶液中的寿命是等离子氮化处理的约 40 倍.

关键词:钛及钛合金; 表面改性; 耐磨性; 耐腐蚀性
中图分类号: TG17 **文献标识码:** A

钛及钛合金因比强度高、耐腐蚀性和生物相容性好等优异综合性能, 在航空航天、化工、医疗器械、近海工程、能源、汽车等工业领域获得广泛应用; 但其固有的较差的耐磨性^[1]和在热还原性腐蚀环境中所表现的较差的耐腐蚀性^[2]严重限制了钛应用范围的进一步扩大. 从钛工业应用角度考虑, 要进一步解决的主要问题包括降低成本、更好的耐磨性和耐腐蚀性的有机结合等. 表面工程是解决这些问题的有效方法, 因此, 开发经济有效、环境友好的能提高钛材表面综合性能的表面改性新技术已是当务之急.

董汉山等人^[3]为 Ti6Al4V 开发的控制气氛氧化(TO)技术获得具有低摩擦系数、低磨损率和高承载能力的表面改性层, 不过该工作未涉及腐蚀行为研究和耐腐蚀性评价. 基于将提高钛材的耐磨性和耐腐蚀性有机结合的新思路, 戚培毅等人^[4-5]成功开发出经济有效的表面改性新技术—改进表面热处理(PTO)技术, 该技术能显著提高钛及钛合金的耐磨性和耐腐蚀性.

本研发工作在 PTO 技术基础上开发各工业领

域用钛及钛合金的表面改性新工艺, 研究 PTO 处理钛材应用的环境行为和评价其工程性能, 包括摩擦磨损行为及耐磨性、腐蚀行为及耐腐蚀性、生物学行为及生物相容性等. 本文主要涉及耐磨耐蚀方面工作, 其它方面工作将另文报告.

1 实验部分

实验所用材料为宝鸡钛业股份有限公司生产的 TA2 纯钛棒(D10), 线切割成 $D10 \times 3 \text{ mm}$ 试片, 逐级磨到 1200 号金相砂纸, 用丙酮和酒精进行超声波清洗, 用(2% HF-8% HNO₃-90% H₂O)溶液酸洗后用蒸馏水清洗干净; 干净试样浸入特制活化液活化处理后在空气中干燥, 然后在可控气氛炉中进行表面热处理.

用 JSM-5910 扫描电子显微镜对试样截面显微组织和表面形貌进行观察分析; 用 MH-5 显微硬度仪测量试样表面维氏显微硬度, 载荷 25 g, 加载时间 15 s.

收稿日期: 2010-10-23

* 基金项目: 国家技术创新基金项目(07C26214401798); 广东省科技计划项目(2009B011000009); 广州市技术创新基金项目(2007V43C0011); 广州开发区科技计划项目(2008G-P117, 2010S-P092)

作者简介: 戚培毅(1962—), 男, 广东廉江人, 研究员, 博士.

用 A 135 型 Amsler 磨损试验机的‘块-转动盘’组合试验评价材料的抗咬合能力, 试验中 En19 钢盘 (HV800) 以 400 r/min 速度转动, 逐级加载并在每个固定载荷值保持 5min, 直到摩擦力发生陡增为止, 表明材料表面已发生咬合, 所对应的载荷值作为材料抗咬合能力的度量。

用自制的浸泡腐蚀试验装置测量沸腾盐酸溶液中材料的腐蚀速度和材料表面防护层的寿命; 用 MC-952C 盐水喷雾试验机评价材料在 Hank's 人工模拟体液中的腐蚀行为, 试验温度 35 ℃、试验时间 500 h; 用 JSM-5910 扫描电镜对腐蚀试验前/后试样的表面形貌进行观察分析。

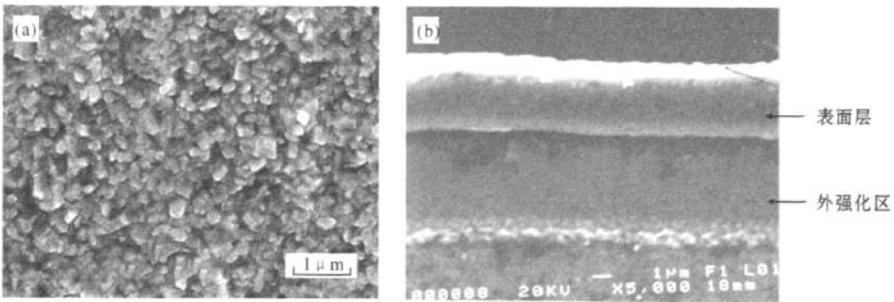


图 1 PTO 处理钛的表面形貌和截面组织

(a) 表面形貌; (b) 截面组织

PTO 表面改性前后显微硬度 $HV_{0.025,15}$ 对比试验结果如表 1 所示, PTO 处理使钛的表面显微硬度增加了近 5 倍。

表 1 PTO 表面改性前后显微硬度 $HV_{0.025,15}$ 对比试验结果

| 试样 | $HV_{0.025,15}$ | |
|-----|-----------------|--------|
| | 未处理 | PTO 处理 |
| 1 | 221 | 1379 |
| 2 | 234 | 1483 |
| 3 | 212 | 1201 |
| 4 | 231 | 1380 |
| 5 | 252 | 1161 |
| 平均值 | 230 | 1321 |

经表面处理的钛材的抗咬合能力的试验结果列于表 2。由表 2 可知, PTO 处理使钛材的抗咬合能力

2 实验结果

PTO 处理钛的表面形貌 SEM 照片 (图 1a) 显示, 表面由均匀等轴晶粒组成。PTO 处理钛的截面显微组织见图 1(b), 整个改性层由表面层和扩散区组成, 表面层均匀致密、结合良好、厚约 2~3 μm ; 表面层下面有一清晰可见、宽约 5~6 μm 的区域, 浓度-深度光谱分析结果^[6] 和硬度-深度试验结果^[5] 表明, 该区的强化剂浓度和显微硬度远高于扩散区的其它区域, 我们称之为“外强化区”。

提高了 3 个量级, 也好于等离子氮化处理钛材。

表 2 表面处理钛材抗咬合试验结果

| 处理条件 | 材料咬接临界载荷/N |
|----------------|---------------------|
| 未处理纯钛 | <5 |
| 未处理 Ti6Al4V | <5 |
| 等离子氮化 Ti6Al4V | 1450 |
| PTO 处理 Ti6Al4V | 1670 |
| PTO 处理纯钛 | >1760 ¹⁾ |

注: 1) 实验装置的最大载荷是 1760 N。

用沸腾 5% 盐酸溶液将 D10mm×2mm 试样浸泡腐蚀 4 h, 实验结果列于表 3。由表 3 可知, 未经 PTO 处理钛试样的腐蚀速度为 0.932 $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$, 而 PTO 处理试样未检测到腐蚀失重。浸泡腐蚀试验前后试样表面形貌如图 2 所示, 经 4 h 沸腾 5% 盐酸溶液浸泡腐蚀试验后, 未经 PTO 处理的钛试样

已发生严重腐蚀,而 PTO 处理试样未见任何腐蚀 痕迹。

表 3 PTO 表面处理前后浸泡腐蚀试验结果

| 样品编号 | 腐蚀前重量/g | 腐蚀后重量/g | 重量变化/g | 腐蚀速度/($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) | |
|------------|---------|---------|---------|---|-----------|
| 未处理 1 号 | 0.64485 | 0.63673 | 0.00812 | 0.923 | |
| 未处理 2 号 | 0.63258 | 0.62458 | 0.00800 | 0.909 | 平均值 0.932 |
| 未处理 3 号 | 0.66966 | 0.66118 | 0.00848 | 0.964 | |
| PTO 处理 1 号 | 0.65839 | 0.65840 | 无变化 | 0 | |
| PTO 处理 2 号 | 0.70866 | 0.70864 | 无变化 | 0 | |
| PTO 处理 3 号 | 0.72583 | 0.72583 | 无变化 | 0 | |

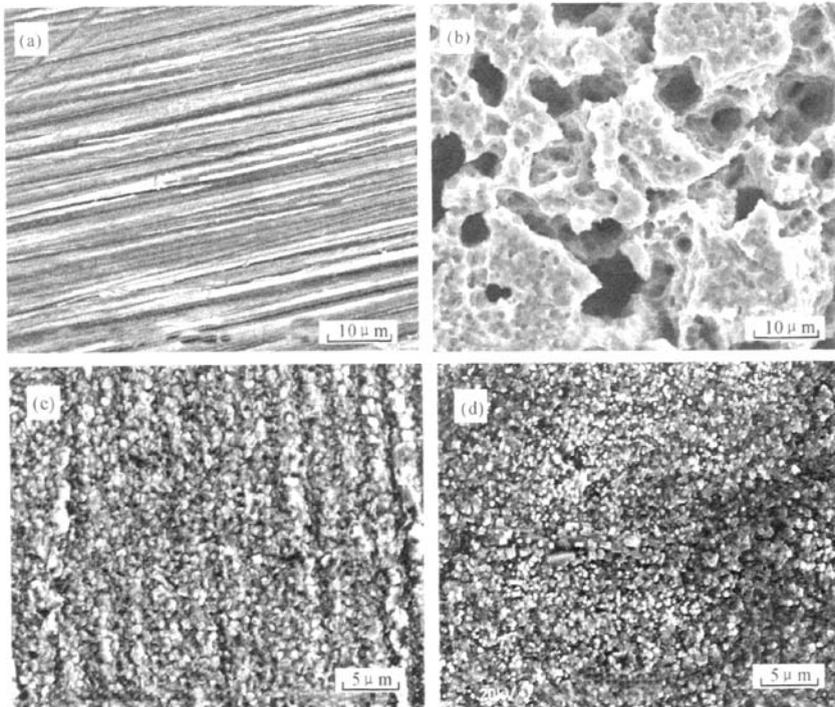


图 2 浸泡腐蚀试验前后试样表面形貌

(a)未经 PTO 处理、试验前;(b)未经 PTO 处理、试验后;(c)经 PTO 处理、试验前;(d)经 PTO 处理、试验后

鉴于 PTO 处理钛试样经 4 h 沸腾 5% 盐酸溶液浸泡试验后未检测到腐蚀,选取材料表面防护层在沸腾 20% 盐酸溶液中的寿命(防护层破损前的浸泡时间)作为材料耐蚀性的度量,试验结果列于表 4。由表 4 可知,抛光纯钛和抛光 Ti-0.05Pd 合金表面膜在沸腾前的 95 ℃ 和 110 ℃ 下完全破损(20% 盐

酸溶液的沸点约为 115 ℃),PTO 处理纯钛表面层的寿命是等离子氮化处理的约 40 倍。

模拟体液喷雾腐蚀试验前后试样表面形貌(图 3)表明,未经 PTO 处理钛试样已发生明显腐蚀,而 PTO 处理试样未见任何腐蚀痕迹。

表4 表面处理钛材腐蚀试验结果

| 处理条件 | 沸腾 10% 盐酸溶液中的腐蚀速度 / ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) | 表面防护层在沸腾 20% 盐酸溶液中的寿命/h |
|-----------------|---|-------------------------------|
| 抛光纯钛 | 4.14 | 表面膜在 95℃ 下完全破损 ¹⁾ |
| 抛光 Ti-0.05Pd 合金 | 1.75 | 表面膜在 110℃ 下完全破损 ¹⁾ |
| 等离子氮化处理纯钛 | | 1.5 |
| PTO 处理纯钛 | 无变化 | 58 |

注:1)20%盐酸溶液的沸点约为 115℃。

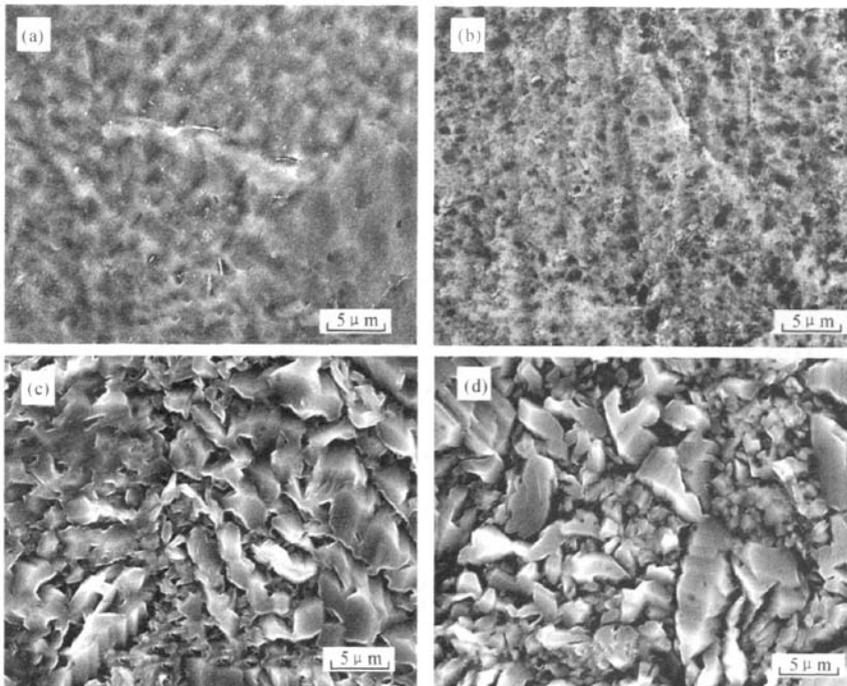


图3 喷雾腐蚀试验前后试样表面形貌

(a)未经 PTO 处理,试验前;(b)未经 PTO 处理,试验后;(c)经 PTO 处理,试验前;(d)经 PTO 处理,试验后

3 讨论部分

PTO 表面改性新技术显著增强钛及钛合金的耐磨耐蚀性能,下面将对实验结果进行分析讨论,以期阐明 PTO 处理钛材的磨损腐蚀行为和防护能力增强机制。

3.1 增强耐磨损性能

当两个表面受力接触时,在应力作用下接触区将发生弹性和塑性变形,摩擦和磨损主要来源于接

触面的塑性变形,因此,如果表面接触是以弹性变形为主时,摩擦和磨损将会显著减小^[7]。咬合是一种严重的滑动磨损,其特征是非常高的摩擦和高度损伤的表面,它通常是在重载荷工作条件下滑动表面间发生局部固态焊合所引起的;当摩擦引起的高表面温度导致边界润滑膜遭到破坏,使直接接触面积达到临界值发生局部固态焊合后,咬合便发生。从抗磨损角度看,表面改性材料应该具有如下特性:(1)低摩擦和高抗划伤的表层;(2)足够的膜/基结合强度以抵御界面失效;(3)基体的有力支撑以防止由于

基体过度塑性变形引起的内聚失效。

试验结果(表2)表明,PTO处理使钛材的抗咬合能力提高了3个量级,根据上述讨论,PTO处理钛材增强的抗咬合能力应源于下列机制。(1)高性能表面层:纳米压痕试验结果^[5]表明,PTO处理后表面层的弹性模量由111 GPa增至210 GPa,硬度由2.4 GPa增至8.9 GPa,弹性模量的增加减小摩擦,而硬度的增加则提高抗划伤能力。氧化处理后钛表面润湿性的提高^[8]有助于形成粘着性好的界面润滑膜,表层低摩擦则有利于维持接触区稳定的界面润滑膜。氧化物是离子键材料,而钢是金属键材料,当它们作为摩擦副接触时,因具有低的冶金相容性和互溶性而降低了接触区发生粘着的倾向;即使重载条件下油膜完全遭破坏,只要表面层未受损,仍可有效防止出现‘金属-金属’接触,阻止发生固态焊合。(2)牢固的膜/基结合:PTO处理过程中,表面防护层是通过原位生长方式形成的,表面层与基体间的结合是冶金结合,表面层均匀致密、结合良好,如图1所示。(3)强有力的对表面层的支撑:如图1所示,膜/基界面下是一清晰可见、宽约5~6 μm的‘外强化区’;该区的显微硬度为HV 800-1700^[5],远高于钛的HV230。由此可见,PTO处理钛在膜/基界面下所形成的‘外强化区’为表面层提供了强有力的支撑,大大增强了其防护能力。

3.2 提高耐腐蚀性能

对于通过表面工程获得的陶瓷表层/金属基体系统,陶瓷层中通常存在针眼、气孔、裂纹等微观结构缺陷,薄的陶瓷层不能完全将金属基体与腐蚀介质隔离以防止金属基体遭受侵蚀。当腐蚀性离子通过这些缺陷穿透陶瓷层后,会在界面处形成腐蚀电池,因陶瓷的电位通常比金属高,陶瓷层将作为腐蚀电池的阴极,金属基体为阳极。暴露的金属将发生阳极溶解,然后沿着膜/基界面扩展,造成陶瓷层逐片逐片剥离,直至陶瓷层的完全脱落。因此,陶瓷表层/金属基体系统的耐蚀性主要由下列因素所决定:(1)防护层的微观组织,如晶粒形状及尺寸、缺陷密度及分布等;(2)膜/基界面状态;(3)防护层的电化学特性;(4)基体的钝化能力。

钛在常规环境的良好耐蚀性得益于其表面所形成的稳定、连续、附着好的防护性氧化物薄膜。然而,钛表面自然形成的很薄锐钛矿层在热还原性酸中不稳定、会发生溶解;另外,机械冲击、表面磨损、塑性

变形等很容易对很薄的表面氧化膜造成损伤,使其失去有效的防腐能力。腐蚀试验结果(表3、表4、图2、图3)表明,钛在热盐酸溶液和Hank's人工模拟液体中都发生腐蚀,而PTO处理钛材在这些溶液中都非常稳定,未发生腐蚀。结合上述分析和实验结果,PTO处理在钛表面形成的较厚的、均匀致密、结合良好、化学稳定的防护层显著增强了钛及钛合金的耐腐蚀性能。

4 结 论

PTO表面改性处理在钛表面形成了均匀致密、结合牢固的高性能表面防护层。PTO处理使钛的表面显微硬度增加了近5倍;抗咬合能力提高了3个量级,也好于等离子氮化处理钛材。未经PTO处理钛试样在沸腾5%盐酸溶液的腐蚀速度为0.932 mg/cm²·h,而PTO处理试样未检测到腐蚀失重;PTO处理纯钛表面层在沸腾20%盐酸溶液中的寿命是等离子氮化处理的约40倍。经500 h模拟体液喷雾腐蚀试验后,未经PTO处理的钛试样已发生明显腐蚀,而PTO处理试样未见任何腐蚀痕迹。

参考文献:

- [1] MILLER P D, HOLLADAY J W. Friction and wear properties of titanium [J]. *Wear*, 1958/59, 2 (1): 133-140.
- [2] SCHUTZ R W, THOMAS D E. *Metals Handbook Vol. 13 Corrosion* [M], 9th ed. Materials Park: ASM, 1987.
- [3] DONG H, BLOYCE A, MORTON P M, et al. Development of novel surface engineering technologies for Ti6Al4V [J]. *Surface Engineering*, 1997, 13 (4): 402-406.
- [4] 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 (1): 125-132.
- [5] QI P Y. Development of novel surface modification techniques for combined improvements in corrosion and wear resistance of titanium [D]. Birmingham: The University of Birmingham, 2000.
- [6] QI P Y, LI X Y, DONG H, et al. Characterisation of the modified thermal oxidation-treated titanium [J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, A326 (3): 330-342.
- [7] MAUGIS D. Adhesion and friction of Al thin films related to observed dislocation density [J]. *ASLE Transac-*

tion, 1978, 21(1), 1-19.

[8] STREICHER R M. New surface modification for Ti-6Al-

7Nb alloy, oxygen diffusion hardening (ODH) [J]. *Bio-materials*, 1991, 12 (1), 125-129.

Studies on new surface modification and application of titanium

Qi Pei-yi¹, Chen Jun², Dong Han-shan³, Kuang Min²

(1. *Jinyi New Materials Technology (Guangzhou) Co. Ltd.*, Guangzhou 510730, China; 2. *Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals*, Guangzhou 510650, China; 3. *School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham*, Birmingham B15 2TT, UK)

Abstract: A novel, cost-effective and environment-friendly surface modification technique, namely promoted thermal oxidation (PTO), has successfully been developed, which can dramatically enhance corrosion and wear resistance of titanium. Investigations on both wear and corrosion resistance have been carried out by anti-scuffing, immersion and salt spray tests. The PTO treatment can drastically enhance the anti-scuffing capacity of titanium by three orders of magnitude over that of the untreated material. Corrosion rate of the untreated titanium in boiling 5% HCl solution was 0.932 mg/cm² · h, whereas no corrosion weight loss was detected for the PTO-treated material. The lifetime of the protective surface layer of the PTO-treated titanium in boiling 20% HCl solution is about 40 times that of the PN-treated titanium. Characterisation of the PTO-treated surface layers, and surface morphology of the corroded samples was performed using scanning electron microscopy (SEM).

Key words: titanium; surface modification; wear resistance; corrosion resistance