

**引文格式:**王大月, 顾静怡, 徐雁斌, 等. 热氧化对 TA18 钛合金耐腐蚀磨损性能的影响[J]. 航空制造技术, 2023, 66(5): 103–106.  
WANG Dayue, GU Jingyi, XU Yanbin, et al. Effect of thermal oxidation on corrosion and wear resistance for TA18 alloy[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2023, 66(5): 103–106.

## 热氧化对 TA18 钛合金耐腐蚀磨损性能的影响\*

王大月<sup>1,2</sup>, 顾静怡<sup>3</sup>, 徐雁斌<sup>1,2</sup>, 胡 静<sup>1,2</sup>

1. 常州中钢精密锻材有限公司, 常州 213149;
2. 常州大学材料科学与工程国家级实验教学示范中心, 常州 213164;
3. 常州市口腔医院修复科, 常州 213003)

**[摘要]** 选用 TA18 钛合金为材料, 在箱式电阻炉中对其进行不同温度热氧化处理。利用光学显微镜(OM)、XRD、维氏硬度计、36%~38% (质量分数) HCl 溶液浸泡、摩擦磨损试验机等试验手段考察试样组织形貌、物相、显微硬度、耐蚀耐磨损性。研究表明, TA18 钛合金热氧化后试样表面形成了氧化层, 表层物相主要为金红石型 TiO<sub>2</sub>, 随着热氧化温度升高, 氧化层逐渐出现少量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。同时, 500~850 °C 热氧化, 随着热氧化温度升高, 试样表面硬度逐渐提高, 但超过 800 °C 后随温度升高表面硬度反而降低。热氧化可提高 TA18 钛合金耐腐蚀性和磨损, 其中 800 °C 是提高 TA18 钛合金在 36%~38% HCl 中耐腐蚀的最佳热氧化温度; 700 °C 是改善 TA18 钛合金摩擦磨损性能的最佳热氧化温度。

**关键词:** TA18 钛合金; 热氧化; 硬度; 耐蚀性; 耐磨性

### Effect of Thermal Oxidation on Corrosion and Wear Resistance for TA18 Alloy

WANG Dayue<sup>1,2</sup>, GU Jingyi<sup>3</sup>, XU Yanbin<sup>1,2</sup>, HU Jing<sup>1,2</sup>

1. Changzhou China Steel Precision Forging Materials Co., Ltd., Changzhou 213149, China;
2. National Experimental Demonstration Center for Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
3. Restoration Department, Changzhou Stomatological Hospital, Changzhou 213003, China)

**[ABSTRACT]** TA18 alloy was chosen as the experimental material. The samples were subjected to thermal oxidation treatment in a conventional muffle furnace under air atmosphere. The effect of thermal oxidation temperature on the microstructure and performance was studied. The microstructure, phase constituents, hardness, corrosion and wear resistance were evaluated by optical microscope (OM), XRD, micro-hardness tester, immersion test in 36%–38% (mass fraction) HCl solution, friction and wear tester. The results showed that the oxidized film was consisted of oxide layer and oxygen diffusion zone beneath, with rutile TiO<sub>2</sub> as the predominant phases along with a small amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the amount of rutile increased with the increase of oxidation temperature. The results also showed that the surface hardness increased with the increase of oxidation temperature of 500–800 °C, while decreased beyond 800 °C. The corrosion and wear resistance was obviously improved after thermal oxidation, and 800 °C was the optimal temperature to improve the corrosion resistance in 36%–38% (mass fraction) HCl solution, and 700 °C was the optimal temperature to improve the wear resistance.

**Keywords:** TA18 alloy; Thermal oxidation; Hardness; Corrosion; Wear resistance

**DOI:** 10.16080/j.issn1671-833x.2023.05.103

\* 基金项目: 国家自然科学基金(21978025); 江苏省第三期优势学科建设(PAPD-3); 江苏高校品牌专业建设工程(TAPP); 江苏省研究生科研与实践创新计划(KYCX19\_1754); 常州市卫健委面上项目(QN202041)。

钛及钛合金具有低密度、良好的耐腐蚀能力、高比强度以及优异的生物相容性,在航空航天、生物医用植入件等领域得到广泛应用。然而,钛及钛合金存在表面硬度低,特别是耐磨损性较差等缺点,严重限制了其更为广阔的应用。因此,表面改性是提升钛合金服役性能、进一步扩大其应用的重要措施<sup>[1-3]</sup>。

TA18 钛合金名义成分为 Ti-3Al-2.5V,是一种近  $\alpha$  型钛合金,该合金具备的优势是室温和高温下强度比纯钛高 20%~50%,焊接性能和冷成形性能优于常用 TC4 钛合金。因此,TA18 钛合金已在军用、民用多种飞机零部件和医用植入件等领域得到应用。为提高 TA18 钛合金服役性能,有必要对其进行表面改性。

表面氧化处理是一种工艺相对简单的表面改性方法,钛合金经氧扩散处理后,不仅可在表面形成一薄层高耐腐蚀性氧化膜,而且氧可在 Ti 基体中形成过饱和固溶体,从而提高其表层硬度<sup>[4-5]</sup>。常用的化学氧化、电化学氧化和微弧氧化都存在工艺复杂、环保不达标难题,制约这些氧化技术的推广应用<sup>[6-8]</sup>。

热氧化是在大气环境中,将钛及钛合金放在电阻炉中加热到一定温度、保温一段时间,使其表面形成一层致密的氧化膜,从而改善钛及钛合金表面性能的处理方法。可见,热氧化法具有工艺简单便捷、无污染、成本低<sup>[9-11]</sup>的显著优点。但热氧化工艺选择十分重要,工艺选择不合理时,不仅达不到改善钛合金性能的效果,还可能起到负面效果。

本研究采用热氧化法对 TA18 钛合金进行表面改性,基于热氧化时间对改性效果影响及工艺效率考虑,选择系统的热氧化时间为 210 min,探索热氧化温度对 TA18 钛合金表层改性效果的影响,旨在获得提高表面硬度、摩擦磨损性及抗腐蚀性的热氧化温度,从而为 TA18 钛合金实际应用中选择热氧化工艺条件提供指导,达到进一步扩大钛合金应用范围的有益效果。

## 1 试验及方法

试验所用材料是经真空自耗电弧炉(VAR)熔炼、锻造后获得 TA18 钛合金棒材,再经线切割成规格为 10 mm × 10 mm × 5 mm,用于组织观察、表面硬度测试、XRD 分析、化学腐蚀试验;线切割成外径  $\Phi$ 35 mm、厚 5 mm 的圆环用于摩擦磨损试验。试样首先用 150 目和 400 目的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  砂纸及 1~5# 的 SiC 砂纸打磨,再用  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  抛光后用蒸馏水和无水乙醇超声波清洗,吹干待用。

TA18 钛合金热氧化处理过程如下:将准备好的试块放入箱式电阻炉底板上,随炉加热,升温速率为 15  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ,当炉温达到设定温度(500~850  $^\circ\text{C}$ )后,开始计算保温时间,保温时间设定为 210 min。

用 X 射线衍射仪对试样进行物相分析,该衍射

仪使用 Cu-K $\alpha$  射线,扫描速度为 0.2 $^\circ/\text{s}$ , $2\theta$  范围选择 20 $^\circ$ ~90 $^\circ$ 。用浸入法评价 TA18 钛合金试样热氧化前后在 36%~38% (质量分数) HCl (室温) 中的耐腐蚀性能,每隔 5 h 取出试样称重,然后再放入腐蚀液中重新开始计时。根据式(1)计算试样的腐蚀速率,作出减重曲线。

$$v = \frac{W_i - W_0}{S} \quad (1)$$

式中, $v$  为腐蚀时间  $t$  后试样单位面积减重,  $\text{g}/\text{m}^2$ ;  $W_i$  为腐蚀时间  $t$  后试样的重量,  $\text{g}$ ;  $W_0$  为试样原始重量,  $\text{g}$ ;  $S$  为试样表面积,  $\text{m}^2$ 。

采用数字式维氏硬度计(HVS-5Z)测量试样表面硬度,加载载荷为 4.9~49 N,保压时间为 15 s,每种载荷在试样表面测试 6~8 个点,以保证试样硬度测试值的可靠性;采用万能摩擦磨损试验机考察试样的耐磨损性,销盘摩擦副偶件采用淬回火态 45 钢,硬度为 HRC40,载荷  $p=15$  N,转速  $n=30$  r/min,时间  $t=180$  min,温度为室温(25 $\pm$ 2)  $^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金相组织观察

图 1 为 TA18 钛合金原始及不同温度热氧化后金相组织。可以看出,不同温度热氧化后基体组织没有发生变化,因为 TA18 为近  $\alpha$  型钛合金,其相变点在 900  $^\circ\text{C}$  左右,850  $^\circ\text{C}$  以下热氧化时,TA18 钛合金不发生相变。

### 2.2 物相分析

图 2 是 TA18 钛合金经不同温度(500~850  $^\circ\text{C}$ )热氧化前后 XRD 衍射谱。可以看出,原始样、500  $^\circ\text{C}$  和 600  $^\circ\text{C}$  热氧化样的衍射峰均为近  $\alpha$ -Ti,说明温度低于 600  $^\circ\text{C}$  时,热氧化形成的氧化膜很薄。当热氧化温度升高到 700  $^\circ\text{C}$  时,开始出现金红石型  $\text{TiO}_2$  衍射峰,且随热氧化温度升高,  $\text{TiO}_2$  衍射强度逐渐增强,基体衍射强度逐渐减弱;800  $^\circ\text{C}$  以上温度热氧化,基体衍射峰消失,并逐渐出现少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;850  $^\circ\text{C}$  热氧化时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衍射峰已比较明显。由此可见,800  $^\circ\text{C}$  以下热氧化时,试样表面形成的氧化膜主要为  $\text{TiO}_2$ ;当温度超过 800  $^\circ\text{C}$  热氧化时,氧化膜由  $\text{TiO}_2$  和少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成。

### 2.3 表面硬度分析

图 3 为 TA18 钛合金试样经不同温度(500~850  $^\circ\text{C}$ )热氧化后,在不同载荷下测试的表面硬度。可以看出,原始试样硬度约为 224HV,随着载荷增大,试样表面硬度逐渐降低,因为载荷越大硬度测试仪的压头压入试样越深,表现在硬度上则是硬度值呈递减现象。在同一载荷下,当温度小于 800  $^\circ\text{C}$  时,试样表面硬度随温度的增加开始缓慢升高,700~800  $^\circ\text{C}$  之间急剧升高,原因是该温度范围氧化速度快速增加,氧化膜快速增厚;在 800  $^\circ\text{C}$  时达到最大值(860HV)。当温度超过 800  $^\circ\text{C}$  时,随热氧

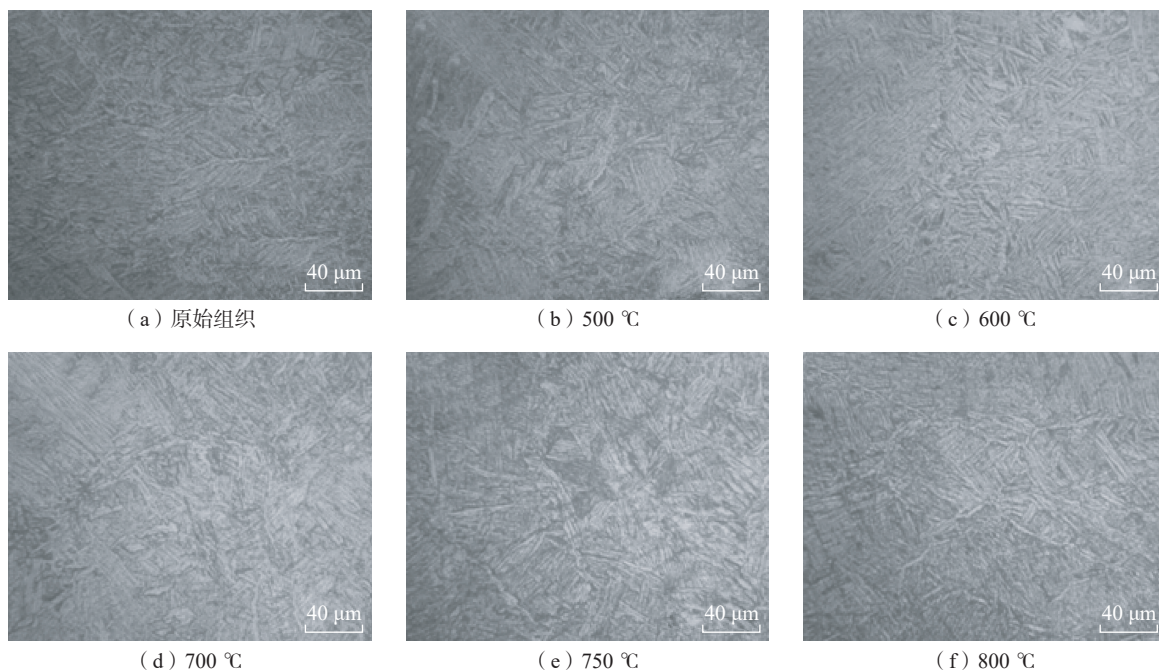


图1 TA18 原始组织及不同温度热氧化后显微组织

Fig.1 Microstructure of TA18 samples as-received and thermally oxidized at different temperatures

化温度升高,表面硬度下降的原因可能是氧化膜中形成了硬度低于  $\text{TiO}_2$  的少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,如图2所示。同时,高温使氧化膜致密度下降。

#### 2.4 腐蚀性分析

图4是TA18钛合金原始样和经不同温度热氧化试样在36%~38% (质量分数)HCl溶液中浸泡不同时间后的腐蚀减重情况。可以看出,原始样腐蚀后减重特别严重,腐蚀10 h后HCl溶液由无色变为蓝色,腐蚀减重达到了  $0.423 \text{ mg/cm}^2$ ,而热氧化试样在腐蚀20 h内几乎没有减重,这说明热氧化能显著提高TA18钛合金的耐腐蚀性。由前面的分析可知,热氧化处理后试样表面形成了氧化层,这层氧化膜比TA18钛合金基体具有更加优良的耐盐酸腐蚀性。

同时发现,不同温度热氧化对试样腐蚀影响很大。600 °C热氧化试样在腐蚀25 h后表面氧化膜开始出现白点,HCl溶液由无色变为浅黄色,在35 h后表面氧化膜开始脱落;700 °C热氧化试样腐蚀35 h后表面氧化膜开始脱落;经750 °C和800 °C热氧化试样在腐蚀过程中表面出现白点,分别在40 h和45 h后表面氧化膜开始脱落。以上试样在原氧化膜被破坏,新氧化膜来不及形成时,腐蚀减重陡然快速增加。只有经800 °C热氧化试样在腐蚀45 h后依然没有出现表面氧化膜脱落现象,减重几乎呈水平直线。可以看出,随着热氧化温度升高,耐HCl腐蚀性能逐渐提高,超过800 °C后腐蚀性能又有所下降,即800 °C热氧化试样腐蚀减重最少,可能原因是超过800 °C热氧化时,所形成的氧化膜不够致密,导致耐蚀性出现

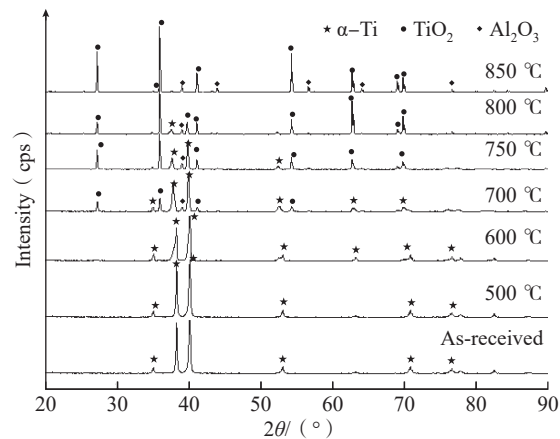
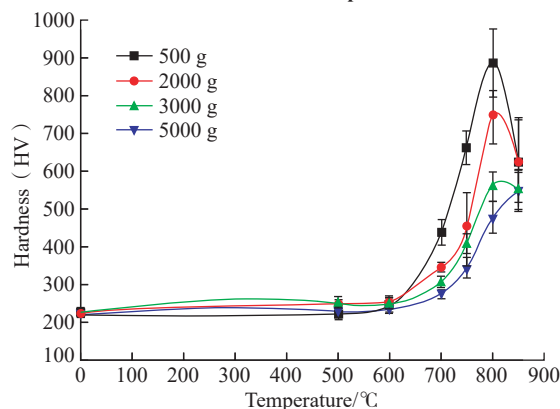


图2 TA18 原始样和经不同温度热氧化试样 XRD 衍射谱

Fig.2 XRD pattern of TA18 samples as-received and thermally oxidized at various temperatures

图3 TA18 试样在不同测试载荷下表面硬度与热氧化温度的关系  
Fig.3 Relationship between surface hardness under different testing loads and thermal oxidation temperatures for TA18 samples

下降,该结果与图3中表面硬度随热氧化温度的变化规律一致。因此,800℃是提高TA18在36%~38%(质量分数)HCl溶液中腐蚀性能的最佳热氧化温度。

### 2.5 摩擦磨损性能分析

图5是TA18钛合金经不同温度热氧化后试样与原始试样磨损减重。可以看出,原始样磨损减重最多,而热氧化温度在500℃、800℃和850℃时试样磨损减重都降低,当热氧化温度在600~750℃时磨损减重更少,其中700℃热氧化试样减重最少,接近0。可能原因是随热氧化温度升高,一方面氧化膜增厚,另一方面氧化膜逐渐疏松,综合两方面的因素,700℃热氧化形成的氧化膜具有厚度和致密性最佳组合,从而获得最优耐磨性。

## 3 结论

(1) 500~850℃热氧化后TA18钛合金基体组织不变,表面形成了主要由金红石型TiO<sub>2</sub>组成的氧化层;热氧化温度超过800℃时,氧化膜中形成少量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

(2) 在500~800℃之间,随着热氧化温度升高,试样

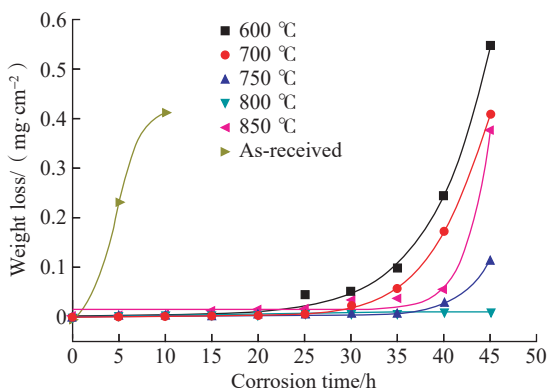


图4 TA18原始样和经不同温度热氧化试样在36%~38% HCl溶液中浸泡不同时间后的腐蚀减重

Fig.4 Weight loss of TA18 samples as-received and thermally oxidized at various temperatures after immersing in 36%~38% HCl solution for different corrosion time

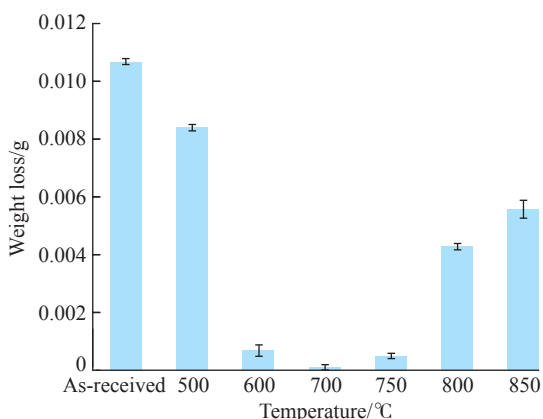


图5 TA18原始样和经不同温度热氧化试样磨损减重

Fig.5 Weight loss of TA18 samples as-received and thermally oxidized at various temperatures after wear test

表面硬度逐渐提高;超过800℃后,随着热氧化温度升高表面硬度降低。

(3) 热氧化能提高TA18钛合金的耐腐蚀性能,800℃是提高TA18钛合金在36%~38% HCl溶液中耐腐蚀性能的最佳热氧化温度。

(4) 热氧化法可改善TA18钛合金磨损性能,700℃是改善TA18钛合金磨损性能的最佳热氧化温度。

### 参考文献

- [1] 《中国航空材料手册》编辑委员会. 中国航空材料手册(第4卷)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002:104.  
China Aeronautical Materials Handbook Editorial Board. China aeronautical materials handbook(Vol4)[M]. Beijing: Standards Press of China, 2002: 104
- [2] BLOYCE A, MORTON P H, BELL T. Surface engineering of titanium and titanium alloys[J]. Metals Handbook, 1994, 5: 835.
- [3] ZHANG M M, LI Y F, WANG F H. Studies on different oxidation behaviors of TiAlN on titanium alloy and stainless steel under thermal cycling[J]. Corrosion Science, 2021, 192: 109865.
- [4] 曾尚武, 江海涛, 赵爱民. TC4钛合金高温氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(11): 2812-2816.  
ZENG Shangwu, JIANG Haitao, ZHAO Aimin. High temperature oxidation behavior of TC4 alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(11): 2812-2816.
- [5] ANIOLEK K, KUPKA M, BARYLSKI A, et al. Mechanical and tribological properties of oxide layers obtained on titanium in the thermal oxidation process[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 1419-1426.
- [6] PRANDO D. Chemical oxidation as repairing technique to restore corrosion resistance on damaged anodized titanium[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 364: 225-230.
- [7] KIM M. Controlled contribution of Ni and Cr cations to stainless steel 304 electrode: Effect of electrochemical oxidation on electrocatalytic properties[J]. Electrochemistry Communications, 2020, 117: 106770.
- [8] CHEN X W. Corrosion resistance of MoS<sub>2</sub>-modified titanium alloy micro-arc oxidation coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 433: 128127.
- [9] 雒设计, 李丹, 李宁. 钛及钛合金热氧化行为的研究现状[J]. 热加工工艺, 2021, 50(10): 17-21.  
LUO Sheji, LI Dan, LI Ning. Research status of thermal oxidation behavior of titanium and titanium alloy[J]. Hot Working Technology, 2021, 50(10): 17-21.
- [10] 王燕, 倪静, 刘澄, 等. 热氧化对TA2耐磨和耐蚀性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(S1): 434-437.  
WANG Yan, NI Jing, LIU Cheng, et al. Effect of thermal oxidation on the wear resistance and corrosion resistance properties of TA2[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(S1): 434-437.
- [11] MAHBUB M R. Enhancing cell adhesion and corrosion performance of titanium alloy by surface and sub-surface engineering using WEDM[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 429: 127929.

通讯作者: 胡静, 教授, 博士, 研究方向为金属材料热处理、金属材料表面改性、金属材料组织性能分析等。

(责编 古东)