

热氧化时间对 Ti6Al4V 表层组织和性能的影响

邹娇娟¹, 林乃明¹, 秦建峰¹, 王振霞¹, 马永¹,
田伟^{1,2}, 姚小飞³, 王志华¹, 唐宾¹

(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 973 K 和保温 10, 20, 30, 40, 50 h 条件下对 Ti6Al4V 进行热氧化处理。采用 X 射线衍射仪、辉光光谱分析仪和扫描电镜分析热氧化层的特征。借助显微硬度计, 摩擦磨损试验机和电化学工作站研究热氧化时间对 Ti6Al4V 的表面硬度、耐磨性和耐蚀性的影响。结果表明: Ti6Al4V 表面制备的热氧化层均匀、连续; 延长热氧化时间可促进氧化层的增厚。热氧化处理显著提高了 Ti6Al4V 的表面硬度、改善了其耐磨性和耐蚀性, 但没有呈现线性增长特征。结合氧化层的厚度、表面硬度、耐磨性和耐蚀性等结果, 973 K/30 h 工艺下获得的氧化层具有较好的综合特征。

关键词: 热氧化; Ti6Al4V; 组织; 硬度; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TG146.23; TG174.451

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)04-1254-07

世界范围内对油气资源的需求日益增长, 促使油气田的开发逐渐向纵深发展, 高压高温和超高压高温井不断出现^[1]。井况的日益复杂, 服役条件愈加苛刻, 钻井和完井问题逐渐增多, 其核心是完井管柱的选材问题^[1-3]。镍基合金性能优异, 已成为首选, 但也存在如下问题: (1) 镍基合金的耐蚀金属元素高, 大批量使用会增加成本; (2) 镍基合金密度大, 由管材自重产生的轴向拉伸载荷大, 加之井内的底层压力, 应力腐蚀的倾向增大。因此, 高温高压油气井迫切需要质轻、耐蚀、高强度的石油管材。

Ti6Al4V 比强度高, 耐蚀性好, 高温和低温力学性能稳定, 是高强耐蚀石油管的理想选材^[4]。钛合金石油管材的研究和应用已成为高压高温及超高压高温井选材和腐蚀控制的热门课题。Ti6Al4V 表面承载能力低, 耐磨性差^[5,6], 直接将 Ti6Al4V 作油井管使用将严重影响结构的安全性和可靠性。鉴于整体热处理对改善 Ti6Al4V 表面耐磨性的作用有限, 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^[7]。

钛与氧的化学亲和性较高, 氧固溶于钛晶格中可以起到显著的强化作用; 形成的氧化物具有硬度高、粘着性低、化学性质稳定等特点。热氧化 (thermal oxidation,

TO) 已被认为一种能够同时提高钛及钛合金耐磨性和耐蚀性的有效方法, 并在钛及钛合金较为常用的航空航天和生物医用材料领域获得了广泛应用^[8,9]。

作者曾分别选取 873、898、923、948、973、998 和 1023 K 的热氧化温度, 保温 10 h, 探索研究了热氧化温度对 Ti6Al4V 组织和耐磨性的影响, 发现在 973 K 下加热、保温 10 h 所获得的热氧化层均匀、连续, 具有较好的耐磨性。基于前期研究结果, 本研究在 973 K 温度下对 Ti6Al4V 进行热氧化表面改性, 研究热氧化时间对 Ti6Al4V 表层组织, 表面硬度, 耐磨性和耐蚀性的影响, 旨在为拓展 Ti6Al4V 在石油管材方面的应用提供试验依据。

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。热氧化采用 SX2-5-12-S 型高温箱式电阻炉。热氧化工艺参数: 温度 973 K; 保温时间 10, 20, 30, 40, 50 h。

采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪分析氧化层的相结构; Tescan VEGAII LMH 扫描电镜观察氧化层的表面

收稿日期: 2017-04-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51501125); 中国博士后科学基金 (2012M520604); 山西省青年科技基金 (2013021013-2); 陕西省科技新星基金 (2013KJXX-08)

作者简介: 邹娇娟, 女, 1979 年生, 博士生, 太原理工大学表面工程研究所, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6010540, E-mail: lnmjiao@126.com

形貌和截面组织；借助 Spectrum GDA750 辉光放电仪测试氧化层的元素分布；使用 HVS-1000 型维氏显微硬度计检测氧化层的表面硬度。借助 MFT-R4000 往复式摩擦磨损试验机进行耐磨性测试，采用上方加载，下方驱动的球-平面接触方式，球形摩擦副在上，被测试样在下。实验时摩擦副固定不动，被测试样沿直线轨迹往复滑动。实验参数：往复距离 5 mm，频率 2 Hz，时间 10 min，摩擦副为 GCr15 球，载荷 10 N。使用 AUW120D 电子分析天平(精度 0.01 mg)称量试样测试前后的重量，计算磨损失重。借助 CS350 电化学工作站评价 Ti6Al4V 及热氧化 Ti6Al4V 的耐蚀性，测试参数：开路电位(时间：3600 s)、极化曲线(参数：-0.5 V~3 V vs. 开路电位，扫描速率 0.5 mV/s)。选用 CO₂ 饱和模拟油田采出液作为腐蚀介质^[10]，其成分(g/L)：NaCl 24.5，Na₂SO₄ 1.70，NaHCO₃ 0.80，Na₂CO₃ 0.20，KCl 12.25，MgCl₂ 4.20，CaCl₂ 1.10。

2 结果与讨论

2.1 热氧化层的特征分析

图 1 为 Ti6Al4V 和 973 K 下不同保温时间获得的热氧化层的 XRD 图谱。图 1 中所示 Ti6Al4V 合金 XRD 图谱表现出显著的 Ti 衍射峰，由于钛的半吸收厚度为 5~10 μm，XRD 分析研究的是表面层，所以 XRD 结果反映出的是表面下 5~10 μm 范围的相结构^[11]。Ti6Al4V 合金表面自生型氧化层较薄，厚度只有几个纳米的厚度，因而在 XRD 图谱中没有检测到氧化物

的衍射峰。由图 1 可见，973 K 温度下 5 个不同保温时间的氧化层衍射谱线十分接近，金红石相的峰值强度随着保温时间的延长而逐渐增强，即金红石相的含量逐渐增多，Ti、Ti(O)和锐钛矿相的峰值强度逐渐减弱，说明在一定的加热温度下，适当延长保温时间有利于金红石相的形成。

图 2 给出了 Ti6Al4V 基材和 973 K 保温不同时间下热氧化层的表面形貌。由图 2a 可见，Ti6Al4V 基材表面有方向性明显的打磨划痕。保温 10 h(图 2b)的氧化层表面已观察不到细小划痕，只能看到深划痕。保温 20 h(图 2c)的氧化层表面划痕变得模糊，可观察到少量粗划痕，表面变得粗糙，同时还可发现数量更多的细小白色氧化颗粒。30 h(图 2d)、40 h(图 2e)和 50 h

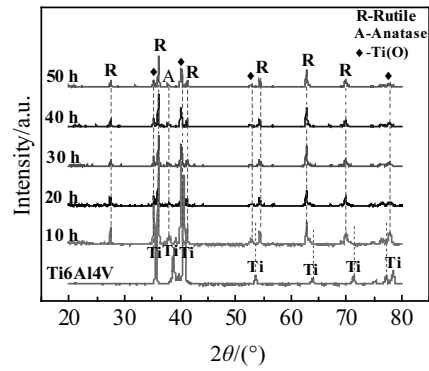


图 1 Ti6Al4V 和保温不同时间的热氧化层的 XRD 衍射图谱
Fig.1 XRD patterns of Ti6Al4V alloy and TO layers obtained after different durations at 973 K

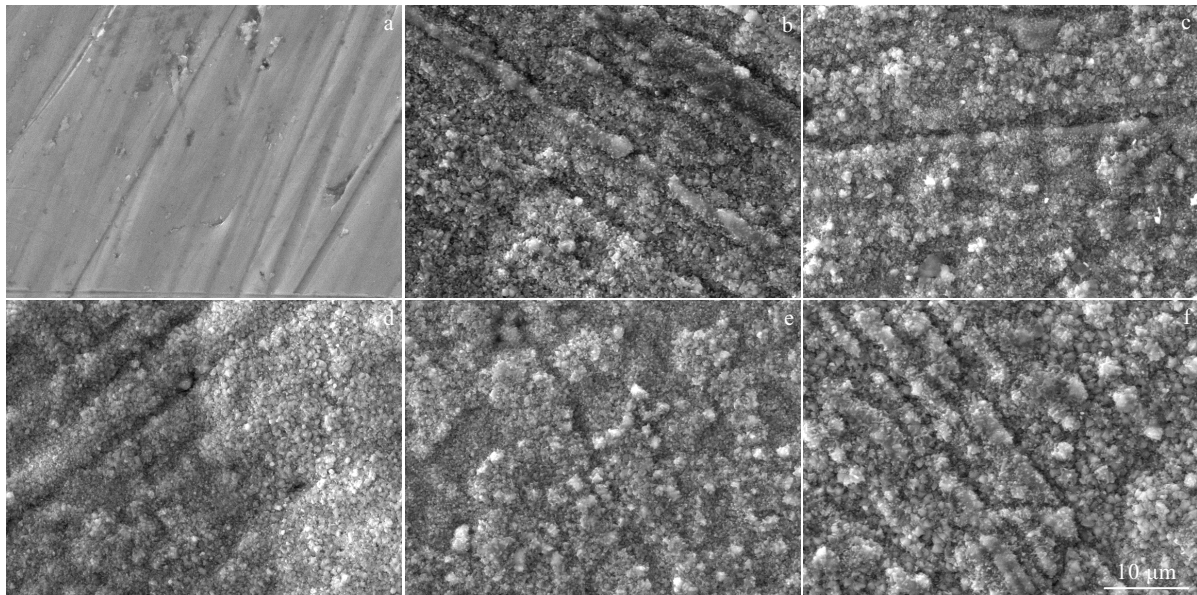


图 2 Ti6Al4V 和 973 K 下不同保温时间热氧化层的表面形貌
Fig.2 Surface morphologies of Ti6Al4V alloy (a) and TO layers obtained after different durations at 973 K: (b) 10 h, (c) 20 h, (d) 30 h, (e) 40 h, and (f) 50 h

(图 2f) 氧化层的表面形貌较为接近, 白色氧化颗粒逐渐增多且尺寸逐渐增大, 形成氧化物小岛, 表面粗糙度增大, 说明随着氧化时间的延长, 氧化过程更加充分, 氧化层厚度增大。

图 3 给出了 Ti6Al4V 基材和经 973 K, 保温 10~50 h 处理热氧化层的成分分布曲线。从图 3 可以看出全部氧化层的 Ti 和 O 都呈梯度分布, Ti 含量随着距表面距离的增大而增大, O 含量随着距表面距离的增大而降低。根据成分曲线中 Ti 与 O 的交点位置来确定氧化物层的厚度。由图 3 可知, 氧化物层的厚度随着氧化时间的延长而增大, 但二者不是线性关系。对比 30, 40 和 50 h 热氧化层的成分分布曲线可以发现, 氧化物层的增厚速度减缓, 它们之间的厚度差越来越小。此外, 由成分分布曲线中的局部放大图可以发现, 成分曲线在 Ti 与 O 的交点位置之前, 即氧化物层内各存在一段明显的富 Al 区和贫 Al 区。在富 Al 区内 Ti 含量呈明显的增大趋势, O 含量呈明显的减小趋势; 而贫 Al 区内 Ti 和 O 的分布较为平稳, 其中 30 h 热氧化层中富 Al 区的 Al 含量出现了一个最大值。说明在热氧化过程中 Al 参与了氧化反应。

根据势图和 Al-O 二元相图可知, 本实验所选用的热氧化温度下可发生形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的反应^[12-14]: (1) 在 Ti、Al、V 3 种元素中, Al-O 的反应线最靠下, 即 Al 更易于与 O 发生反应; (2) 所选的热氧化温度值已

超过 Al 的熔点, 反应激活能增大, 同时液相 Al 与 O 接触面积增大, 使得发生氧化反应的几率提高; (3) Al 在元素周期表中的位置靠前, 即它的原子半径小于 Ti 和 V, 当反应条件满足时, Al 可能发生由内向外的迁移, 并与 O 发生反应, 致使表面 Al 含量高。由成分分布曲线和 Ti-O 二元相图可知, 在本实验所选用的热氧化温度下具备生成金红石型 TiO_2 的条件, 且已有图 1 中所示的 XRD 测试结果所验证^[15]。通过上述分析可知, 成分分布曲线中富 Al 区是由含量不固定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 混合构成 (富 Al 区厚度 $\leq 5 \mu\text{m}$, 图 1 中没有显示出 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 贫 Al 区则几乎是单一的 TiO_2 , 其含量较为稳定。由成分分布曲线和 Ti-O 二元相图可知, 成分曲线中 Ti 与 O 的交点位置之后则相应为 Ti-O 化合物混合层 (Ti_xO_y) 和 O 扩散层^[16]。

图 4 给出了 Ti6Al4V 基材和不同热氧化时间的氧化层的组织形貌。对比图 4a 和图 4b~4f, 可以发现经 973 K 热氧化处理后, Ti6Al4V 合金的晶粒没有明显长大, 仍然表现出相同的退火态组织特征。所选择的热氧化温度 973 K 在 Ti6Al4V 的 α 相变点以下, 相当于对 Ti6Al4V 进行整体时效处理, 不会弱化其整体力学性能。5 个保温时间下的氧化层均连续、完整地覆盖在 Ti6Al4V 表面, 它们的厚度随着氧化时间的延长而增大。图 4b, 4c, 4d 分别对应保温 10, 20 和 30 h 所获得的热氧化层, 厚度分别为 5, 7.6 和 12 μm , 可知

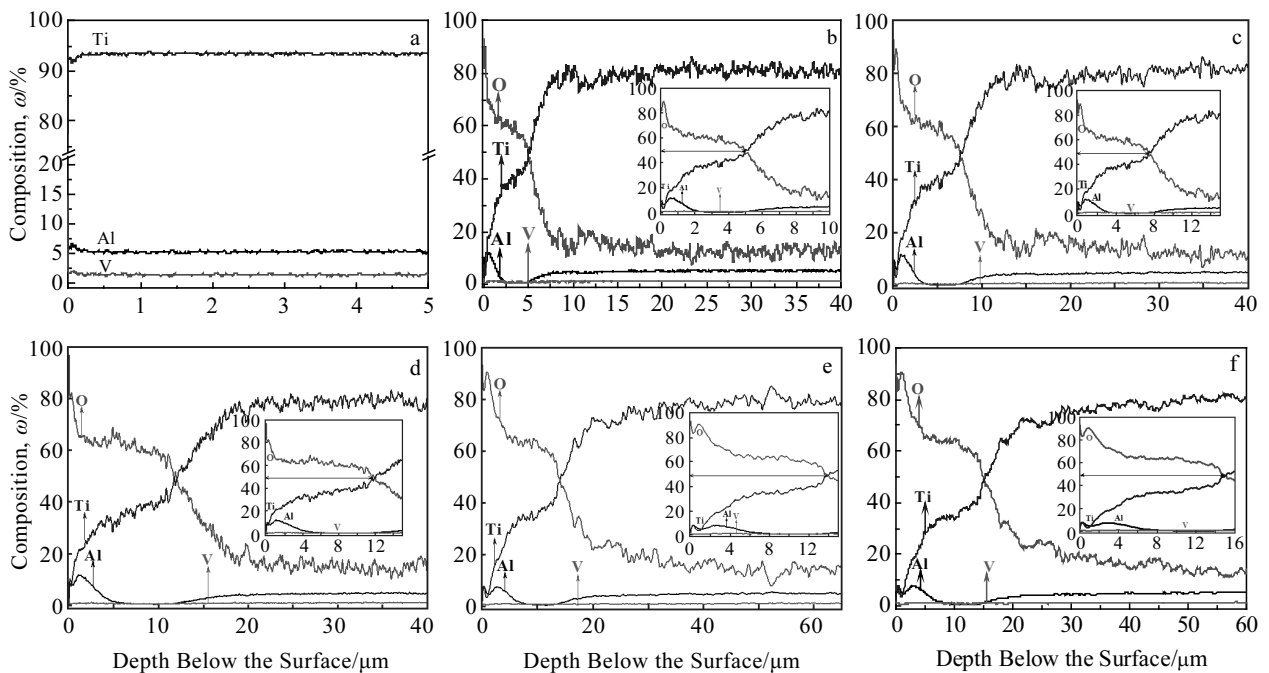


图 3 Ti6Al4V 和 973 K 下不同保温时间氧化层的成分分布曲线

Fig.3 Composition distributions of Ti6Al4V alloy (a) and TO layers obtained after different durations at 973 K: (b) 10 h, (c) 20 h, (d) 30 h, (e) 40 h, and (f) 50 h

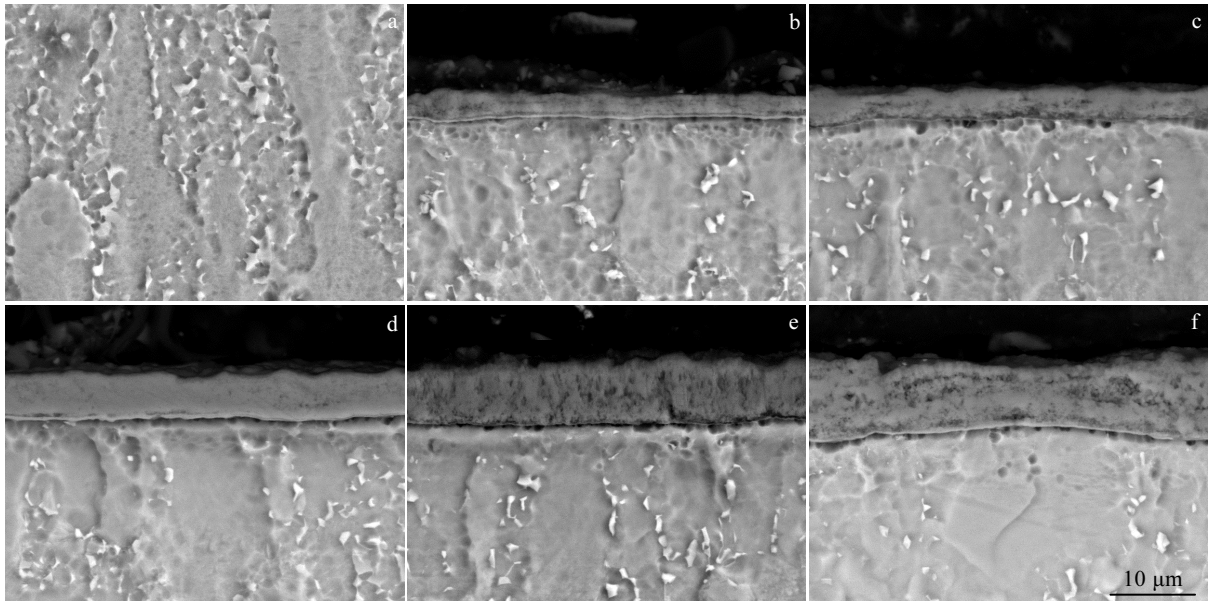


图 4 Ti6Al4V 和 973 K 下不同热氧化时间热氧化层的截面形貌

Fig.4 Cross-sectional optical micrographs of Ti6Al4V alloy (a) and TO layers obtained after different durations at 973 K: (b) 10 h, (c) 20 h, (d) 30 h, (e) 40 h, and (f) 50 h

在 10~30 h 时间内，热氧化层随保温时间的延长增厚显著。而保温 40 和 50 h 所获得的氧化层厚度增加缓慢，厚度分别为 14 和 15 μm (见图 4e 和 4f)。由此说明延长氧化时间对氧化层增厚的作用有限。

2.2 表面硬度和耐磨性

表面硬度的测试结果如图 5 所示，5 个不同保温时间热氧化层都表现出远高于 Ti6Al4V 的表面硬度，硬度值提高了约 2~3 倍。延长保温时间后，表面硬度显著提高，且 20 和 30 h 热氧化层的表面硬度高于 10 h 的热氧化层，但 40 和 50 h 氧化层表面硬度略低于 30 h 热氧化层。由成分分布曲线验证了热氧化过程中 Al 向外迁移，热氧化层中的氧化物层由靠近外表面的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 混晶层(富 Al 区)和内部的 TiO_2 层(贫 Al 区)所组成。在相同的热氧化温度下，不同的氧化时间会影响氧化反应，特别是 Al 向外迁移，使得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的含量存在一定差异，因而表现出不同的表面硬度值。除保温 10 h 的热氧化层，其余 4 个保温时间热氧化层的表面硬度值相差不大(最大相差小于 5%)。热氧化层截面形貌结果表明 973 K 温度下，延长氧化时间对热氧化层的形成与增厚的效果有限，即说明这 4 个保温时间热氧化层内 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量相差不大，因而表现出较为接近的表面硬度。

图 6 给出了 Ti6Al4V 基材和不同氧化时间热氧化层的摩擦磨损失重柱形图，Ti6Al4V 的磨损失重最高，这与其表面硬度低和易发生粘着有关。摩擦磨损过程

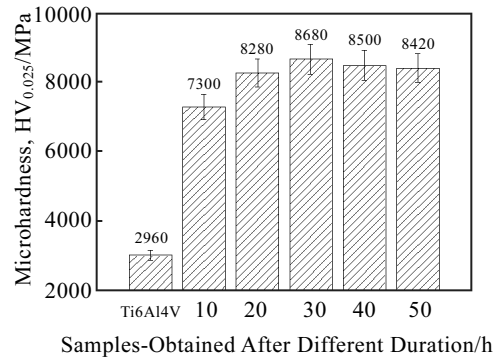


图 5 Ti6Al4V 和 973 K 下不同热氧化时间氧化层的表面硬度
Fig.5 Surface hardness of Ti6Al4V alloy and TO layers obtained after different durations at 973 K

中可能发生的粘着磨损、磨粒磨损和氧化磨损都是其表现出最高磨损失重的原因。973 K 不同氧化时间热氧化层表现出差异较大的磨损失重。10 h 热氧化层表现为正的磨损失重，而其它 4 个氧化时间下的热氧化层则表现出负的磨损失重。10 h 热氧化层的保温时间最短，相应元素的氧化反应时间也最短，致使生成的热氧化层厚度最薄，热氧化层中氧化物层内 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量低，使得表面硬度最低。在摩擦磨损过程中不足以抵御摩擦配副的破坏，表现出正的磨损失重。但在热氧化过程中生成的氧化物的分子量远大于

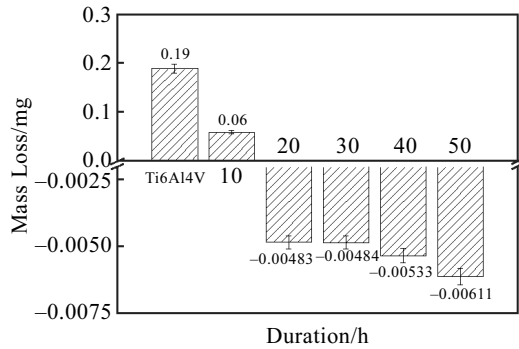


图 6 Ti6Al4V 和不同热氧化时间氧化层的磨损失重
Fig.6 Mass loss of Ti6Al4V and TO layers obtained after different durations at 973 K

基体材料中 Ti 的分子量，在磨损过程中排出同样体积的氧化物和 Ti6Al4V，氧化物的质量更大一些。即便如此，973 K/10 h 热氧化层的磨损失重仍不到 Ti6Al4V 磨损失重的 1/3，说明该热氧化层具有更好的耐磨性。相同温度下，热氧化层会随着保温时间的延长而增厚，其中 TiO₂ 和 α-Al₂O₃ 2 种氧化物的含量也会增加。973 K 的氧化温度完全具备且更有利于生成 α-Al₂O₃ 和金红石型 TiO₂^[17]。其它 4 个氧化时间下的热氧化层表现出负的磨损失重，说明完成摩擦磨损实验后，4 组热氧化层没有被磨穿。由 XRD、成分分布、截面组织和表面硬度结果可知，这 4 组热氧化层在组织结构、成分和硬度上相差不大，则会表现出相似的磨损失重特征。热氧化层的表面硬度高于 GCr15 钢球，尽管热氧化层的外表面为 α-Al₂O₃ 和 TiO₂ 的混晶层，即使该层因晶体结构不连续而被去除，其下方的金红石型 TiO₂ 层仍具有较高的硬度、且具有一定的厚度，仍可有效抵御 GCr15 钢球的破坏。摩擦磨损过程中的摩擦界面为“金属-陶瓷”，低硬度的 GCr15 钢球在热氧化层表面出现类似于“涂抹”的单向粘附转移^[18]，质量损失主要发生在 GCr15 钢球上，因此 4 个热氧化层的磨损失重为负值。

5 个热氧化层的氧化物层厚度、表面硬度和磨损失重结果如表 1 所示。由表 1 可知，尽管氧化物层的厚度随着热氧化时间的延长而增大，超过 30 h 后其积极作用开始减弱，30、40 和 50 h 氧化物层的厚度差距减小。对比热氧化层的表面硬度，30 h 热氧化层表现出最高的表面硬度值。除 10 h 热氧化层表现出正的磨损失重，其余 4 组热氧化层的磨损失重为负值，通过氧化物层的厚度、表面硬度和摩擦配副之间相关性的分析可知，上述 4 组热氧化层都能够起到提高 Ti6Al4V 耐磨性的作用。

表 1 Ti6Al4V 和 973 K 下不同热氧化时间热氧化层厚度、表面硬度和磨损失重结果

Table 1 Thickness, surface hardness and mass loss of Ti6Al4V alloy and TO layers obtained after different durations at 973 K

Sample	Thickness/ μm	Surface hardness, HV/MPa	Mass loss/mg
Ti6Al4V	-	2960	0.19
TO-layer-10 h	~5	7300	0.06
TO-layer-20 h	~7.6	8280	-0.00483
TO-layer-30 h	~12	8680	-0.00484
TO-layer-40 h	~14	8500	-0.00533
TO-layer-50 h	~15	8420	-0.00611

2.3 耐蚀性

图 7 和表 2 给出了 Ti6Al4V 和 973 K 下不同保温时间氧化层的电化学测试结果。通过测取材料在特定腐蚀介质中的开路电位可以判断材料在该腐蚀介质中发生电化学腐蚀反应的倾向；从热力学角度分析，开路电位越正，表明发生电化学腐蚀反应的驱动力越小，材料在该腐蚀介质中越稳定^[19]。5 个热氧化层的开路电位随着氧化时间的延长而升高，且均高于 Ti6Al4V，说明在所用腐蚀介质中热氧化层发生腐蚀的倾向低。

由图 7 可见，5 个不同保温时间下的热氧化层之间的极化曲线走势较为接近，且对应的腐蚀电位均高于 Ti6Al4V；但它们的腐蚀电流却表现出不同的变化趋势，10 和 20 h 热氧化层的腐蚀电流小于 Ti6Al4V，其余 3 个热氧化层的腐蚀电流比 Ti6Al4V 的腐蚀电流大，但全部数值在同一数量级。图 2 所示表面形貌表明热氧化层表面比打磨 Ti6Al4V 表面粗糙，即比表面积大，尽管二者的宏观表面积相同，但是微观表面积相差很大，进行电化学测试时，热氧化层与腐蚀介质接触的面积更多，因此表现出略高于 Ti6Al4V 的腐蚀电流^[20,21]。Ti6Al4V 合金基材和 5 个时间热氧化层极

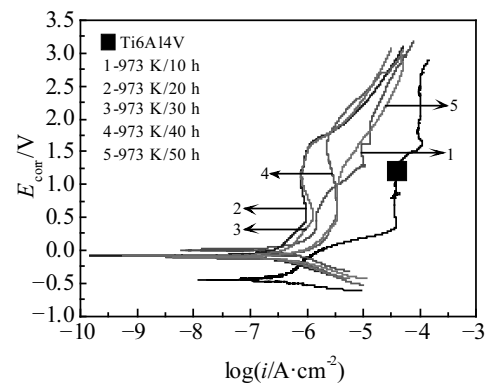


图 7 Ti6Al4V 和 973 K 下不同热氧化时间氧化层的极化曲线
Fig.7 Polarization curves of Ti6Al4V and TO layers obtained after different durations at 973 K

表2 Ti6Al4V 和 973 K 下不同热氧化时间氧化层的极化曲线结果

Table 2 Electrochemical corrosion results of Ti6Al4V and TO layers obtained after different durations at 973 K

Sample	Open circuit potential/V	Corrosion potential/V	Corrosion current/ $\times 10^{-7}$ A \cdot cm $^{-2}$	Passive current/A \cdot cm $^{-2}$
Ti6Al4V	-0.082	-0.450	2.361	6.018×10^{-5}
TO-layer-10 h	0.308	0.006	1.349	1.493×10^{-6}
TO-layer-20 h	0.502	-0.087	2.116	9.290×10^{-7}
TO-layer-30 h	0.483	-0.098	2.595	8.980×10^{-7}
TO-layer-40 h	0.536	-0.121	5.627	2.230×10^{-6}
TO-layer-50 h	0.560	-0.111	5.778	3.569×10^{-6}

化曲线的阳极支上均表现出明显的钝化特征。在钝化区内, 5 个热氧化层的维钝电流分别比 Ti6Al4V 合金低了 1 到 2 个数量级, 综合开路电位、腐蚀电位、腐蚀电流和维钝电流结果, 可知 973 K 温度下, 保温 30 h 所获得的热氧化层表现出较好的耐蚀性。

3 结 论

1) 在 973 K 温度下对 Ti6Al4V 进行 10, 20, 30, 40, 50 h 的热氧化处理, 表面生成了厚度约 5, 7.6, 12, 14 和 15 μ m 的氧化物层。随着热氧化时间的延长, 氧化层的厚度逐渐增加, 但增厚趋势减缓。

2) 热氧化过程中存在 Al 由内向外的迁移过程, 氧化物层内表现出明显的富 Al 区和贫 Al 区分布特征。靠近表面的富 Al 区为不同含量 α -Al $_2$ O $_3$ 和 TiO $_2$ 构成的混晶层, 下方的贫 Al 区则由含量稳定的金红石型 TiO $_2$ 占主导, 贫 Al 区下方则依次为 Ti-O 化合物混合层和 O 扩散层。

3) 综合氧化层的厚度、表面硬度、耐磨性和耐蚀性的相关结果, 973 K 加热, 保温时间 30 h 获得的氧化层综合效果最好。

参考文献 References

- [1] Lü Xianghong(吕祥鸿), Shu Ying(舒滢), Zhao Guoxian(赵国仙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(6): 1518
- [2] Gao Wenping(高文平), Xie Junfeng(谢俊峰), Ji Ling(计玲) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 151
- [3] Tian Wei(田伟), Xie Faqin(谢发勤), Zhao Xuehui(赵雪会). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(3): 482
- [4] Yao Xiaofei(姚小飞), Xie Faqin(谢发勤), Han Yong(韩勇) *et*

al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1463

- [5] 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
- [6] 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
- [7] Zhang Yunlu(张云露), Luo Xinyi(骆心怡), He Fei(何斐). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 204
- [8] 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
- [9] 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
- [10] Lin N M, Zhou P, Wang Y T *et al. Surface Review and Letters* [J], 2015, 22(3): 1 550 033
- [11] Zuo Yansheng(左演声), Chen Wenzhe(陈文哲), Liang Wei(梁伟). *Modern Methods for Material Analysis*(材料现代分析方法)[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 2000: 68
- [12] Chen Changjun(陈长军), Ma Hongyan(马红岩), Zhang Min(张敏) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2007, 36(14): 63
- [13] Zhu Yongchun(朱永春), Cao Zhongqiu(曹中秋). *Electrochemical and Corrosion Science*(电化学与腐蚀科学)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 226
- [14] Zhang Xiyan(张喜燕), Zhao Yongqing(赵永庆), Bai Chengguang(白晨光). *Titanium Alloys and Applications*(钛合金及应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 49
- [15] Güleriyüz H, Çimenoğlu H. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2009, 472(1-2): 241
- [16] Zhang Chunyan(张春艳), Wang Zhenlin(王振林), Tian Zhongqing(田中青) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2009, 38(18): 99
- [17] Wang S, Liao Z H, Liu Y H *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2015, 159: 139
- [18] Yao Xiaofei(姚小飞), Xie Faqin(谢发勤), Han Yong(韩勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(9): 1539
- [19] Liang J, Srinivasan P B, Blawert C *et al. Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(14): 3842
- [20] Song Yanling(宋艳玲), Suo Zhongyuan(索忠源), Ma Changjie(马长捷) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀

有金属材料与工程[J], 2013, 42(10): 2127

xiong(余遵雄) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*

[21] Gu Yanhong(顾艳红), Ning Chengyun(宁成云), Yu Zun-

(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(10): 2463

Effect of Thermal Oxidation Duration on Microstructure and Properties of Ti6Al4V Alloy

Zou Jiaojuan¹, Lin Naiming¹, Qin Jianfeng¹, Wang Zhenxia¹, Ma Yong¹,
Tian Wei^{1,2}, Yao Xiaofei³, Wang Zhihua¹, Tang Bin¹

(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 alloy at 973 K for 10, 20, 30, 40 and 50 h. The microstructural characteristics of the TO layers were analyzed using X-ray diffraction (XRD), glow discharge optical emission spectrometer (GDOES) and scanning electron microscope (SEM). The effect of TO duration on microstructure and properties of Ti6Al4V were investigated by microhardness tester, friction-wear testing machine and electrochemical workstation. The results show that the obtained TO layers are uniform and continuous. Prolonging the TO duration is beneficial to thickening the TO layers. The TO treatment significantly improves surface hardness, and enhances wear resistance as well as anti-corrosion property of the Ti6Al4V alloy. However, the improvements are not linearly correlated with the TO duration. The TO layer produced by 973 K/30 h process exhibits more promising characteristics than other TO layers, taking account of thickness value, surface hardness, wear resistance and anti-corrosion property,

Key words: thermal oxidation; Ti6Al4V; microstructure; hardness; wear resistance; corrosion resistance

Corresponding author: Lin Naiming, Ph. D., Associate Professor, Research Institute of Surface Engineering, Shanxi Key Laboratory of Material Strength & Structure Impact, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010540, E-mail: lnmlz33@126.com