

# 钛及钛合金的表面氮化 及其对性能的影响

黄述哲 黄 辉

## 一、绪 言

钛及钛合金由于具有很多宝贵的性能，在国民经济及国防建设中的应用越来越广泛。

钛及钛合金的重量轻，比重约为  $4.5\text{g}/\text{cm}^3$  左右，为钢的  $3/5$ ，但强度却很高，有的钛合金强度已超过  $140\text{kg}/\text{mm}^2$ ，钛合金的比强度比钢铁、铝合金、镁合金等都高。这对于需要高比强度的宇航工业及其他工程应用特别合适。

钛及钛合金具有优异的耐腐蚀性能，对于各种氧化性酸、海水、碱、盐及许多有机溶液等都十分耐蚀。这对于在化学工业上应用十分有利。

钛及钛合金还具有很好的耐热性、热膨胀系数低等等特点。

但是，钛及钛合金有一很大的缺点，当

作为传动、摩擦另件应用时，磨损严重，极易咬合。这样，使得它只能作为没有相对运动的结构件，而对于具有摩擦的另件的应用受到了限制。

为了改善钛及钛合金的表面特性，提高其耐磨性，扩大应用范围，对  $\text{TA}_2$  及  $\text{TC}_4$  两种材料进行了表面氮化试验。本文介绍  $\text{TA}_2$  及  $\text{TC}_4$  的离子氮化工艺、氮化后的组织及机械性能、摩擦磨损性能和耐腐蚀性能试验的初步结果。

## 二、试验条件及方法

### 1. 试验用原材料

试验所用各种试样均由  $\phi 50$  锻棒 ( $\text{TC}_4$ ) 和  $\phi 30$  挤棒 ( $\text{TA}_2$ ) 改锻、机械加工而成。其化学成份、锻造及热处理工艺规范分别列于表 1、表 2。

表 1 试样的化学成份 (%)

牌 号	Al	V	Fe	Si	N	C	O	H	Ti
$\text{TA}_2$	—	—	0.042~ 0.046	<0.15	0.0140~ 0.0448	0.03	0.11	0.0035	基 体
$\text{TC}_4$	5.71	4.07	0.02~0.03	<0.15	0.0290~ 0.0336	<0.1	0.10	0.005	基 体

### 2. 氮化设备

采用离子氮化方法，设备为沈阳真空机械二厂生产的 D-30 型辉光离子氮化炉。

表 2 试样热加工工艺规范

牌 号	锻 造 工 艺	热 处 理 工 艺
$\text{TA}_2$	电炉加热 $T_{\text{加热}}=940\sim 960^\circ\text{C}$ $T_{\text{终锻}}=800^\circ\text{C}$	650 $^\circ\text{C}$ /1小 时空冷
$\text{TC}_4$	电炉加热 $T_{\text{加热}}=950^\circ\text{C}$ $T_{\text{终锻}}=800^\circ\text{C}$	800 $^\circ\text{C}$ /1小 时空冷

### 3. 摩擦磨损试验

在阿姆斯特万能摩擦磨损试验机 (MM-200) 上进行试验。磨耗量用测重法测定。

(1) 相对滑动干摩擦试验 (图 1-a)

固定试样为  $10 \times 10 \times 25\text{mm}$ ，旋转试样  $\phi 40/16 \times 12\text{mm}$ ，转速  $n_1 = 200$  转/分，相对滑动速度为  $0.4\text{m}/\text{秒}$ ，试验时作用负荷为  $P = 25\text{kg}$ 。

(2) 具有相对滑动的滚动摩擦 (有润

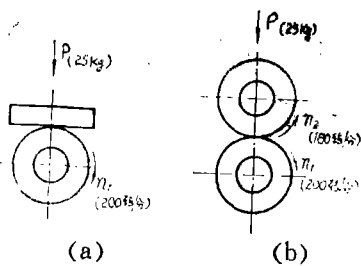


图1 摩擦磨损试样安装示意图

滑及无润滑) 试验 (图1—b)

试样尺寸均为  $\phi 40/16 \times 12\text{mm}$ , 下试样转数  $n_1 = 200$  转/分, 上试样转数  $n_2 = 180$  转/分, 相对滑动 10%, 相对滑动速度 0.04 m/秒, 负荷  $P = 25\text{kg}$ , 润滑状态摩擦试验时采用 30# 机油滴入摩擦表面。

### 三、试验结果及讨论

#### 1. 钛及钛合金辉光离子氮化工艺规范

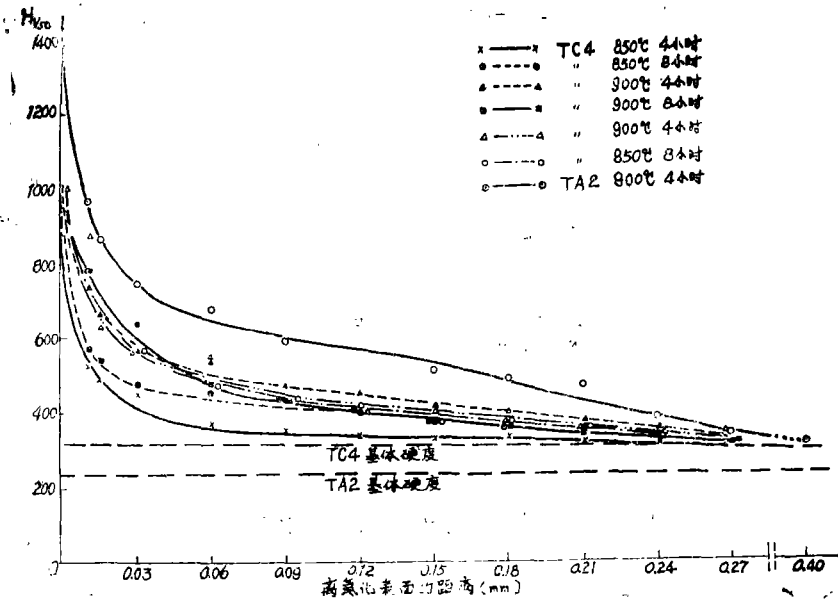


图2 各种规范的氮化层硬度分布

不好。我们在离子氮化条件下发现, 在 850°C 氮化时, 8 小时比 4 小时的氮化效果好些, 但硬化层都较薄, 硬度变化也很陡。在 900°C 保温 4 小时的效果较好, 而再提高温度 (950°C) 或增加时间 (8 小时) 未见有更明显效

#### 及其硬度变化

对于  $\text{TA}_2$  及  $\text{TC}_4$  两种合金分别于 850°C、900°C、950°C 保温 4 小时、8 小时进行离子氮化, 氮化后进行了硬度沿渗层深度分布的测定, 其结果示于图 2。

由图 2 可见, 钛及钛合金是可以进行离子氮化的。对于  $\text{TC}_4$  合金, 表面硬度可达  $H_m, 1000$  左右, 渗层深度 0.10~0.20mm。对于  $\text{TA}_2$ , 表面硬度可达  $H_m, 1400$  左右, 渗层深度 0.30~0.40mm。

氮化温度及时间对氮化后表面硬度及渗层深度有很大影响。根据资料 (1) (2) 介绍, 认为 760°C 下对钛及其合金是没有氮化效果的, 810°C 氮化时效果也不很显著, 只有在 850°C 以上才有明显的硬化效果。并提出在气体氮化条件下, 纯钛的较好氮化规范为 870°C、16 小时。温度过高、时间过长反倒

果, 相反却对基体带来不利影响。

从试验中还发现, 纯钛 ( $\text{TA}_2$ ) 比钛合金 ( $\text{TC}_4$ ) 氮化更容易些, 在同样条件下表面硬度高, 渗层深。但发现,  $\text{TA}_2$  渗层比  $\text{TC}_4$  渗层的脆性大些, 其原因还有待于进一步研究。

另外，我们委托某研究所对钛氮化层的应力状态进行了初步测定，在D—6c衍射仪用Cokd, 30kv 10mA, 0~45°测得TA<sub>2</sub>条=试样表面氮化后为压应力状态，其值为 $\sigma$ 状-19.9kg/mm<sup>2</sup>。表面这种压应力状态是比较有利的，可提高材料的疲劳性能。

一般认为，钛及钛合金由于其氧化膜非常稳定，阻止了氮化反应的连续不断的进行，因而使氮化得到工业上的应用是十分困难的。(3)但是，当采用辉光离子氮化设备进行氮化时，钛及钛合金在一定的温度下，用不太长的时间就可以得到较满意的硬化效果。如：TA<sub>2</sub>在900℃下保温4小时，可使表面硬度达Hmv1420，渗层深度0.40mm。TC<sub>4</sub>，900℃下保温4小时，表面硬度达1020Hmv，渗层深度0.20mm。氮化表面处于较有利的压应力状态。表面呈现美丽的金黄色光泽。

## 2. 氮化后的组织与机械性能

从TC<sub>4</sub>合金氮化后表面层的金相组织中(图3)，发现有白亮的颗粒状组织。通过某

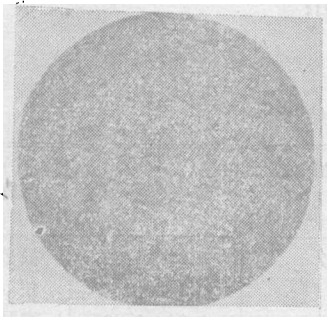
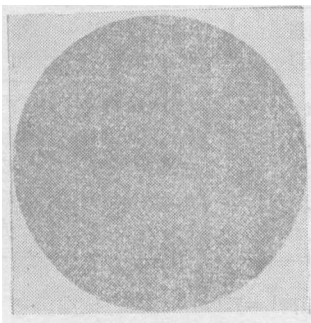
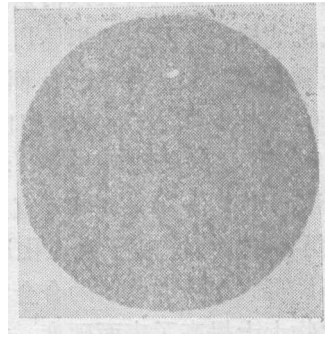


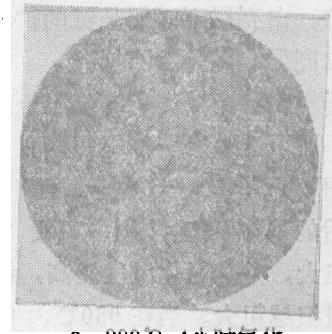
图3 硬化层组织 (500×)



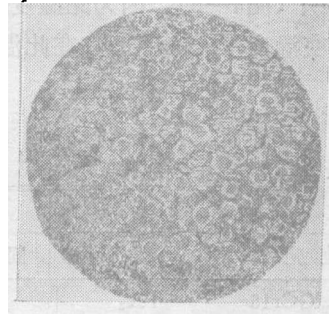
a 氮化前组织



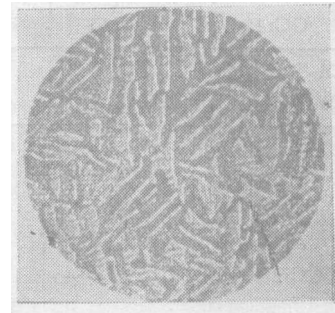
b 850℃、4小时氮化



c 900℃、4小时氮化



d 950℃、4小时氮化



e 950℃、8小时氮化

图4 氮化前后的基体组织(TC<sub>4</sub>)

研究所对试样渗氮层进行X线衍射分析,发现TC<sub>4</sub>氮化试样,表面主要相是TiN,其内为一种或两种未知相,存在于表面层20μm左右。TA<sub>2</sub>氮化试样,表面主要相也为TiN,厚度约10μm,用醋酸:高氯酸=4:1电解抛光去掉TiN后出现一种未知相,直至距表面30μm处仍存在。正是由于在氮化过程中形成了以TiN形式出现的弥散的合金氮化物,这些氮化物大大提高了表面硬度。如果在某氮化温度下保持相当长时间,氮化后的表面层就会形成有一定厚度的白亮层,这层硬度极高(4)。白亮层下面便是氮的扩散层,其硬度比白亮层有显著的降低。

由于氮化温度较高(900℃以上),时间较长(4小时以上)对基体组织产生了很大的影响。图4为TC<sub>4</sub>钛合金处理前及不同规范处理后的基体组织。从图中可见,氮化后基体组织粗大,并随氮化温度提高,氮化时间增长,组织越粗大。当在950℃、8小时氮化时,基体由原来的细小等轴组织变成粗大的条状组织(图4—e),因为此温度已接近TC<sub>4</sub>的相变温度(~980℃),在此温度下长

时间保温必然会出现粗大组织。考虑基体组织的这种变化,钛合金在满足一定的表面硬度、渗层深度的条件下,应使其氮化温度低些、氮化时间短些为好。

TC<sub>4</sub>钛合金氮化前后的机械性能变化如表3。由表中可见,氮化后强度、韧性没什么变化,但塑性大大下降,这一点值得注意。

表3 TC<sub>4</sub>氮化前后的室温机械性能

种类	拉伸强度 $\sigma_b$ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸长率 $\delta$ (%)	断面收缩率 $\psi$ (%)	冲击韧性 $a_k$ (kg-M/cm <sup>2</sup> )
TC <sub>4</sub> * 未氮化	100.5	8.5	42.5	5.49
	102.5	11.0	48.5	5.10
TC <sub>4</sub> ** 氮化	107	3.4	8.0	5.6
	101	2.5	5.8	4.5

\* 试样进行800℃1小时空冷退火

\*\* 试样先进行800℃1小时空冷退火,然后900℃、4小时离子氮化

### 3. 氮化后的摩擦磨损性能

表4、表5、表6是氮化与未氮化的TA<sub>2</sub>, TC<sub>4</sub>及相比较的淬火GCr15试样在不同条件下的摩擦磨损试验结果。从这些试验结果中可以看出:

表4 各种组合滑动干摩擦试验结果\*

种类	组合		磨耗量mg/750M		摩擦系数	摩擦面状态
	固定试样	旋转试样	固定试样	旋转试样		
对于 GCr15 (淬火)	GCr15	TA <sub>2</sub>	-0.7	272.7	0.31~0.38	很深拉痕
	GCr15	TA <sub>2</sub> N化	17.3	17	0.1~0.2	较光滑
	GCr15	TC <sub>4</sub>	6.81	190	0.30~0.36	表面很粗糙
	GCr15	TC <sub>4</sub> N化	6.48	132	0.36~0.42	较粗糙
	GCr15	GCr15	1.56	16.4	0.46~0.66	光滑
对于固体 润滑材料	Cu-聚四氟乙烯	TC <sub>4</sub>	94.4	稍许增量	0.14~0.16	光滑
	Cu-聚四氟乙烯	TC <sub>4</sub> N化	43.8	稍许增量	0.15	光滑
相同 材料	TA <sub>2</sub>	TA <sub>2</sub>	**203	**151	0.4~0.44	严重咬合
	TA <sub>2</sub> N化	TA <sub>2</sub> N化	**95.5	**27.8	0.32~0.36	轻微拉痕
	TC <sub>4</sub>	TC <sub>4</sub>	39.6	64.8	0.26~0.30	咬合
	TC <sub>4</sub> N化	***TC <sub>4</sub> N化	88.0	49.3	0.30~0.36	轻微拉痕
	GCr15(淬火)	GCr15(淬火)	1.56	16.4	0.46~0.66	光滑

\* 摩擦试验条件

负荷P=25kg, 旋转试样n=200转/分, 相对滑动v=0.4M/秒 摩擦距离L=750M

\*\* 此组摩擦距离L=375M, 其它同上

\*\*\* 所有氮化试样均采用900℃/小时工艺

表5 10%滑动的滚动干摩擦试验结果

种类	组合		磨耗量mg		摩擦系数	摩擦面状态
	下试样	上试样	下试样	上试样		
同种材料	TA <sub>2</sub>	TA <sub>2</sub>	487.9	487.2	0.30~0.36	咬合
	TA <sub>2</sub> N化	TA <sub>2</sub> N化	1190.7	1278.1	0.35~0.37	发生剥落无咬合
	TC <sub>4</sub>	TC <sub>4</sub>	223.4	134.2	0.22~0.28	轻微咬合
	TC <sub>4</sub> N化	TC <sub>4</sub> N化	1130.4	1099.7	0.26	有剥落无咬合
	GCr15淬火	GCr15淬火	14.6	76.0	0.6~0.62	光滑

注: 1. 摩擦条件: 负荷 $P=25\text{kg}$ , 转速下试样200转/分 滑速 $v=0.04\text{M/秒}$  上试样180转/分  
摩擦总转数:  $10^6$ 转, 转动距离12500M, 滑动距离1250M

2. 材料的热处理规范同表4

表6 10%滑动的滚动润滑下摩擦试验结果

种类	组合		磨耗量mg		摩擦系数	摩擦面状态
	下试样	上试样	下试样	上试样		
同种材料	TA <sub>2</sub>	TA <sub>2</sub>	1914.9	3054.5	~0.36	产生拉痕
	TA <sub>2</sub> N化	TA <sub>2</sub> N化	142.2	98.6	~0.04	光滑
	TC <sub>4</sub>	TC <sub>4</sub>	35.2	48.2	0.02~0.04	粗糙
	TC <sub>4</sub> N化	TC <sub>4</sub> N化	10.6	18.6	0.03~0.04	光滑
	GCr15(淬火)	GCr15(淬火)	2.5	1.5	~0.065	光滑

注: 1. 摩擦条件: 润滑剂为30#机油, 滴入, 其他同表5

2. 材料处理规范同表4

(1) 在相对滑动干摩擦及具有10%滑动的有润滑滚动摩擦条件下, TA<sub>2</sub>及TC<sub>4</sub>经过氮化后摩擦磨损性能大大改善(表4、表6), 尤其TA<sub>2</sub>更为显著。TA<sub>2</sub>氮化后, 使得摩擦系数大大降低, 磨耗量大大减少, 摩擦表面消除了咬合现象, 进行一定距离摩擦后, 摩擦表面仍较光滑。如: TA<sub>2</sub>对于淬火的GCr15固定试样相磨时, 在同样摩擦条件下, 未氮化的试样磨耗量为272.7mg表面拉痕严重, 粗糙度 $H_{CP} \approx 29\mu$ ; 而氮化的试样磨耗量为17mg, 表面粗糙度 $H_{CP} \approx 14\mu$ 。

(2) 在具有10%滑动的无润滑条件下同种材料滚动摩擦试验中, 氮化与不氮化的比较, 摩擦系数变化不大, 表面咬合现象消除, 磨后表面状态有一定改善。但在磨耗试验中发现氮化的试样产生剥落现象, 因此, 使磨耗量非但没减少, 反而增加。其原因尚有待于进一步研究。

(3) 没有氮化的TC<sub>4</sub>与TA<sub>2</sub>比较。TC<sub>4</sub>的耐磨性比TA<sub>2</sub>好得多。例如: 对于淬

火的GCr15固定试样相对滑动干摩擦试验, 在同一条件下, TA<sub>2</sub>磨耗量为272.7mg, 而TC<sub>4</sub>的磨耗量为190mg。同种材料滑动干磨时, TA<sub>2</sub>的耐磨性显得更差, 在其他条件相同情况下, TA<sub>2</sub>在摩擦距离375M时, 总磨耗量为354mg, 而TC<sub>4</sub>在摩擦距离为其二倍750M时, 总磨耗量才为104.4mg。可见, 在没有表面处理情况下, 在有一定的摩擦的条件下工作的另件, 选用TC<sub>4</sub>比TA<sub>2</sub>优越得多。但是, 当它们都予以表面氮化后, 其耐磨性的差异就不很大了。

(4) TC<sub>4</sub>钛合金相对于固体润滑材料(铜-聚四氟乙烯)固定试样相对滑动干摩擦时, 硬度较低的未氮化的TC<sub>4</sub>比硬度很高的氮化的TC<sub>4</sub>对固定试样的磨耗量大。这可能是由于未氮化的钛合金易与其他材料咬合所致。

(5) TA<sub>2</sub>、TC<sub>4</sub>氮化后耐磨性有了显著改善, 但与淬火的GCr15轴承钢比较, 虽摩擦系数都比GCr15低, 而磨耗量却都比

表7 氮化与未氮化的TA<sub>2</sub>、TC<sub>4</sub>的腐蚀试验结果(自然通气)

材 料	腐 蚀 溶 液	试 验 温 度 (°C)	试 验 时 间 (小时)	腐 蚀 量 (g)	腐 蚀 率 (mm/年)	级* 别
TA <sub>2</sub>	人制海水: NaCl27g/升 MgCl <sub>2</sub> 6g/升 CaCl <sub>2</sub> 1g/升 KCl6g/升	15	240	0	0	A
TA <sub>2</sub> N化				0	0	A
TC <sub>4</sub>				0	0	A
TC <sub>4</sub> N化				0	0	A
TA <sub>2</sub>	仿人体液 葡萄糖10% 醋 酸2% 乳 酸10% 氯化铵2%	36	240	0.0002	0.00159	A
TA <sub>2</sub> N化				0.0004	0.00297	A
TC <sub>4</sub>				0.0549	0.3880	B
TC <sub>4</sub> N化				0.0035	0.0252	A
TA <sub>2</sub>	5% HCl	15	240	0	0	A
TA <sub>2</sub> N化				0	0	A
TC <sub>4</sub>				0	0	A
TC <sub>4</sub> N化				0	0	A
TA <sub>2</sub>	10% HCl	15	240	0	0	A
TA <sub>2</sub> N化				0	0	A
TC <sub>4</sub>				0	0	A
TC <sub>4</sub> N化				0	0	A
TA <sub>2</sub>	15% HCl	15	240	0	0	A
TA <sub>2</sub> N化				0	0	A
TC <sub>4</sub>				0	0	A
TC <sub>4</sub> N化				0	0	A
TA <sub>2</sub>	37% HCl	15	48	0.93	1.93	B
TA <sub>2</sub> N化				0.537	1.37	B
TC <sub>4</sub>				0.492	1.88	B
TC <sub>4</sub> N化				0.232	0.85	B
TA <sub>2</sub>	5% HCl	60	45	0.0326	1.93	C
TA <sub>2</sub> N化				0.0245	1.37	C
TC <sub>4</sub>				0.0388	1.88	C
TC <sub>4</sub> N化				0.0151	0.85	B
TA <sub>2</sub>	10% HCl	60	45	0.0499	2.97	C
TA <sub>2</sub> N化				0.0274	1.56	C
TC <sub>4</sub>				0.0597	3.42	C
TC <sub>4</sub> N化				0.0158	0.92	B
TA <sub>2</sub>	15% HCl	60	45	0.0597	3.87	C
TA <sub>2</sub> N化				0.0528	2.89	C
TC <sub>4</sub>				0.0672	3.77	C
TC <sub>4</sub> N化				0.0382	2.22	C

\* 各级别腐蚀率

A级<0.12mm/年 B级0.12~1.2mm/年 C级>1.2mm/年

GCr15大得多。这一点在使用过程、特别对于负荷较大的情况,还值得注意。

由以上结果不难看出,TA<sub>2</sub>及TC<sub>4</sub>经过表面硬化后摩擦系数虽变化不大,但磨耗量、防止咬合等性能有十分显著的改善。这主要是由于氮化后表面形成的N化物及N扩散层的硬度很高耐磨性很好所致。而TA<sub>2</sub>氮化后的表面硬度及渗层深度都比TC<sub>4</sub>更好,因此其耐磨性的提高比TC<sub>4</sub>更加显著。试验表明,对于在摩擦条件下工作的钛合金另件,为提高其耐磨性、防止另件咬合,采用表面氮化是行之有效的办法之一。最近,日本人也提出了这方面的数据(5)。认为氮化处理的钛及钛合金能够与其他一些材料组合,在摩擦条件下工作。和我们的试验结果大体是一致的。

#### 4. 氮化后的耐腐蚀性能

钛及钛合金具有优异的耐腐蚀性能,这是它的一个突出特点。经过表面氮化后其耐蚀性又有什么变化呢?为此,我们对于氮化前后的TA<sub>2</sub>、TC<sub>4</sub>试样,在几种溶液中(海水,不同浓度温度的盐酸及仿人体液的有机溶液等)进行了腐蚀试验,试验结果列于表7。

试验表明,室温下在海水,5、10、15% HCl溶液中氮化与未氮化的TA<sub>2</sub>、TC<sub>4</sub>试样进行10天的试验中未见任何差异,都基本无腐蚀,均属极稳定。但,在仿人体溶液(10%葡萄糖、2%醋酸、10%乳酸、2%氯化铵)中,TC<sub>4</sub>氮化比不氮化的耐蚀性有很大提高,前者的腐蚀率为0.0252mm/年,后者为0.3880mm/年,且在10天腐蚀后表面失去金属光泽。TA<sub>2</sub>的氮化与未氮化试样对比溶液均十分稳定。这一情况在制造人工关节选材时值得注意。在60℃的5、10、15% HCl及15℃下37% HCl溶液中氮化的TA<sub>2</sub>、TC<sub>4</sub>的耐蚀性都比未氮化的高。这表明,氮化的表面层比钛的基体具有更高的耐蚀特性。因而,从进一步提高耐蚀特性角度,钛及钛合

金表面氮化后更为有利。

## 四、初步结论

1. 钛及钛合金采用辉光离子氮化可以进行硬化。考虑得到较好的表面硬度及不至于使心部组织粗大,需选择合适的氮化温度及时间。在我们的试验条件下,纯钛TA<sub>2</sub>,于900℃ 4小时可得表面硬度1420H<sub>v</sub>,渗层深度可达0.4mm; TC<sub>4</sub>钛合金,于900℃ 4小时可得表面硬度1020H<sub>v</sub>,渗层深度0.20mm左右,基体组织仍为等轴组织,氮化后表面呈美丽的金黄色。

2. 钛及钛合金氮化后经X线衍射分析,其表面层为TiN的氮化物层,其内为存在一定未知相的扩散层。其表面处于压应力状态。

3. 钛及钛合金氮化后大大提高了其耐磨性,防止了咬合现象的发生。尤其是工业纯钛(TA<sub>2</sub>)氮化后,耐磨性的改善更加显著。这就使钛及钛合金另件在摩擦条件下工作有了可能。

4. 钛及钛合金氮化后的耐腐蚀性能有了进一步的提高。

## 五、存在问题及今后工作

钛及钛合金氮化后虽带来好多有利的效果但存在一些问题,有待于进一步解决。

1. 氮化层较薄,硬度变化较陡,特别是合金钛更为显著。这给氮化后的加工带来一定困难。对于较复杂另件的实际应用还有一定限制,需要进一步改善氮化工艺。

2. 由于氮化温度较高,如果放置不当,会造成较大的变形,且氮化后,表面光洁度破坏较为严重,这一点还需在工艺上加以解决。

3. 各种条件下与各种材料的摩擦磨损特点尚需进一步作更系统的试验。

(下转第75页)

在我们设计中希望把一些光学窗口充分地远离靶面而放在深处，因而，材料就不能沉积在它们上，在溅射沉积超过35个小时之后，窗口表面的检验显露出了有介质材料的光学膜，但是，这不能影响监控的效果，因此，达到理想的窗口特性。

一个主要利害关系在靶孔的位置电场的梯度和（或）靶材料的不足，可产生光学膜厚的不均匀性。在观察到靶孔影响时，靶和基片的距离减少到小于3厘米（典型的利用在5—10厘米）便探测到对涂膜没有影响。

所用的分光器的短评是值得注意的，我们发现了，完全适合的分光器是可以从标准的靶底座片到圆形的 Pyrex 坯件上溅射不锈钢膜来制备的。在可见区的透过率大约50%，标准的膜厚是近似300 Å。发现了这些不锈钢膜对抵抗外界的腐蚀是非常稳定的并在许多其他的光分器上都得到了应用。

译自“Review of scientific instruments”  
Vol47. №8 1976. p932.

〔王哲译 施评治校〕

---

4. 对于氮化层的特点尚需进一步研究。

#### 参 考 文 献

〔1〕“金属チタン”

〔2〕О.П.Сохонина, С. Г. Глазунов  
“Жаропрочные Титановые Сплавы”

1976.

〔3〕“热处理”（日）Vol14(1974)№1

〔4〕“Titan Und Titanlegierungen” p  
453—456

〔5〕“チタンウム ジルコンウム” Vol 25  
(1977)№3

上接第27页