

引用格式: 王佩, 林希衡, 韩卫忠. 金属表面梯度渗氧强化[J]. 中国材料进展, 2024, 43(11): 995–1006.

WANG P, LIN X H, HAN W Z. Surface Gradient Oxygen-Charging Strengthening of Metals[J]. Materials China, 2024, 43(11): 995–1006.

金属表面梯度渗氧强化

王 佩, 林希衡, 韩卫忠

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

摘 要: 金属材料的表面强化技术包括表面化学热处理技术、表面淬火强化技术、表面涂层强化技术、表面形变强化技术和表面剧烈塑性变形技术等, 着重推介了一种全新的表面强化技术——金属表面梯度渗氧强化。金属表面梯度渗氧强化技术有别于传统的渗碳、渗氮和热氧化技术, 是一种提高金属材料表面性能的经济且高效的新方法。首先回顾了金属表面热氧化及氧扩散技术的发展历史、应用现状和潜在不足, 随后详细介绍了近年发展起来的新型金属表面梯度渗氧强化技术, 并阐明该技术的渗氧机理和固溶氧强化原理。金属表面梯度渗氧强化技术具有适用范围广、渗氧效率高、强化效果显著、工艺简单、成本低廉、经济环保、节能高效和生物相容性强等优点, 是一种极具发展潜力的新型金属表面强化技术。

关键词: 金属; 渗氧; 表面强化; 氧梯度; 固溶强化

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674–3962(2024)11–0995–12

Surface Gradient Oxygen-Charging Strengthening of Metals

WANG Pei, LIN Xiheng, HAN Weizhong

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710016, China)

Abstract: The surface strengthening technology of metals includes surface chemical heat-treatment, surface quenching strengthening, surface coating strengthening, surface deformation strengthening and surface severe plastic deformation. This paper focuses on introducing a brand-new surface strengthening technology: surface gradient oxygen-charging strengthening. Different from the traditional carburization and nitriding technologies, the surface gradient oxygen-charging technology is an economic and efficient new way to improve the surface properties of metals. This paper first reviews the development history, application status and shortcomings of the thermal oxidation and oxygen diffusion hardening methods. Then the paper introduces the newly developed surface gradient oxygen-charging technology in detail, and expounds the underlying oxygen-diffusion mechanism and solid solution hardening mechanism. The surface gradient oxygen-charging strengthening technology has the advantages of wide application range, high oxygenation efficiency, significant strengthening and toughening effect, simple processing, low cost, economic, energy saving and good biocompatibility. It has a great application potential as a new way of surface strengthening of metals.

Key words: metals; oxygen charging; surface strengthening; oxygen gradient; solution strengthening

1 前 言

随着工业朝着现代化、智能化飞速发展, 金属材料构件服役环境对其力学、物理和化学性能的要求越来越高^[1]。金属材料的性能在很大程度上取决于其表面的完

整性, 包括金属材料表层的残余应力分布、表层硬度分布、表层显微组织结构和表面粗糙度等^[2]。对服役中失效构件的统计数据表明, 金属材料的表面失效占大多数(>80%), 包括疲劳裂纹的萌生与扩展、应力腐蚀和表层磨损等, 这些失效行为多发生于金属部件的表层或亚表层^[3]。造成这一现象的主要原因是金属零件的表面性能与其内部性能存在一定差异, 通常其表面性能较差, 使得材料的失效多发生于表层。因此, 对金属材料的表面进行一定的强化和改性是十分必要的, 其中金属材料表面强化技术的发展与应用便是解决这一问题的有效方法^[1, 2, 4]。为提高金属产品的性能, 延长其使用寿命, 节约材料与能源, 国内外对金属材料的表面强化技术进行

收稿日期: 2023–03–22 修回日期: 2023–05–28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51922082, 51971170);
国家重点研发计划资助项目(2017YFB0702301)

第一作者: 王 佩, 女, 2000 年生, 博士研究生

通讯作者: 韩卫忠, 男, 1981 年生, 教授, 博士生导师,

Email: wzhanxjtu@xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674–3962.202303014

了广泛的研究与开发,新的工艺与技术不断涌现。

最常见的金属表面强化处理技术为表面化学热处理技术,如表面渗碳和渗氮,多应用于低碳钢和低碳合金钢,使其工件表面形成一定厚度的耐磨层^[5,6]。近年来随着各种机械产品对材料表面强化要求的提高,碳氮共渗、控制渗氮、离子氮化、离子渗碳、渗硼、渗硫及多元共渗等多种新型化学热处理表面强化工艺也随之发展^[5]。相较于其他表面处理技术,包括高密度能量表面淬火强化(如激光淬火表面强化及电子束加热淬火)^[7]、表面形变强化(如喷丸、滚压或内孔挤压)^[8]、表面涂层强化(如金属碳化物气相沉积覆层强化及表面热喷涂)^[9],以及近年来兴起的表面剧烈塑性变形以实现金属表面纳米化^[10,11]和微弧氧化^[12]等新技术,金属材料的表面化学热处理方法具有可控性较强、成本相对较低、高效节能等优点,且更易于从实验室研究推广至实际生

产中^[3]。然而表面渗碳/氮工艺也存在着处理周期长(一般为数十到数百小时)、渗碳/氮层较薄且脆性大等缺点,使得零件不能承受较高的接触应力和冲击载荷^[5,6]。因此,为了更好地提高金属材料产品的性能与质量,亟需发展更优的表面处理技术。

2 金属表面氧扩散及热氧化处理

同碳、氮等元素相似,氧对多种金属也具有显著的固溶强化作用。金属对氧具有强的亲和力以及高的反应能力,使其表面非常容易发生氧化钝化,同时氧原子也很容易扩散进入金属晶格内部形成固溶体^[13,14]。因此,金属表面氧化处理可以成为一种改善表面硬度及耐磨性能的有效手段。本章节主要综述国内外在金属表面氧化处理技术方面的发展历史和应用情况^[15-22],详见表 1。

表 1 金属表面氧化处理技术的应用与发展情况^[15-22]

Table 1 Application and development of surface oxidation technology in metals^[15-22]

Year	Material	Oxidation atmosphere	Heat treatment parameters	Hardness increase rate/%	Oxide layer thickness/ μm	Hardening layer thickness/ μm	Microstructure of hardening layer	Reference
1991	Ti-6Al-7Nb	—	—	150	—	50	Oxygen-rich α phase	[15]
1996	Ti-13Nb-13Zr	Air	500 °C, 2.5 h/6 h	150~250	0.8	2~3	α phase	[16]
2000	Ti-6Al-4V	80vol% Air+20vol% argon	600 °C, 65 h	—	2	20	—	[17]
2002	Timet550	Air	650 °C, 50 h	~100	0.55	40~50	α phase-contained β phase	[18]
2005	Ti-6Al-4V	Air	900 °C, 2 h	~250	—	35	Oxygen-rich α phase	[19]
2011	Zr-2.5Nb	Air	685 °C, 10 h	~400	6	20	Nb-rich β phase	[20]
2013	Niobium	Vacuum (10^{-3} Pa)	1200 °C, 24 h	~65	—	1.5	BCC Nb	[21]
2016	Vanadium	0.07 MPa Oxygen	650 °C, 144 h	~100	—	—	BCC V	[22]

钛及钛合金由于具有许多优异的综合性能,例如低的密度、高的比强度和疲劳强度、良好的低温韧性和优异的耐蚀性能等,在航空航天、化工及生物医药等行业得到了广泛的应用^[23,24]。然而,较低的表面硬度、较差的表面耐疲劳裂纹萌生和耐磨损性能等缺点成为限制其进一步发展和应用的因素^[25]。在实际应用中常采用各种表面处理技术来提高钛合金的表面性能,如物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)表面涂层、表面渗碳/氮技术等,而这几种技术存在硬化层深度浅、处理时间

长、不环保等缺点^[26,27]。除了碳、氮元素外,氧在 α 相钛中的最大固溶度可达 14.5%(质量分数),也是 α 相的稳定元素,对钛及钛合金具有显著的固溶强化作用^[28];此外钛的氧化物具有硬度高、与基体结合强度高等特点,可作为有效的表面强化增强体^[29]。因此,钛及钛合金的表面氧化处理成为一种行之有效的表面强化方法。20 世纪 90 年代初,Streicher 等^[15]基于氧的扩散原理提出一种名叫氧扩散强化(oxygen diffusion hardening, ODH)的新型钛合金表面处理技术,相比于传统的 PVD 技术和 N^+ 注

入技术只能得到浅硬化层深度(小于 $3\text{ }\mu\text{m}$), 经 ODH 处理后的钛合金能够形成深度约 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的硬度梯度变化层, 在显著提高表面硬度的同时也能提高其表面耐磨性、耐蚀性以及粗糙度。Streicher 等研究认为氧原子扩散至钛合金晶格内, 使晶格产生畸变, 进而阻碍位错运动, 是导致材料发生显著表面强化的主要原因。1996 年, Poggie 等^[16]采用氧扩散的方法在医用 Ti-Nb-Zr 合金表面形成了一种坚硬且稳定的氧化膜, 内部基体则为富氧的间隙固溶体。该表面氧化膜与基体之间存在一定的氧浓度梯度, 导致合金的化学性能和力学性能也呈现缓慢的梯度变化, 这种梯度变化增强了氧化膜的力学稳定性和耐磨性。然而, 该表面硬化膜的厚度较小, 仅为几个微米。

21 世纪初, Dong 等^[17]开发出一种称为热氧化(thermal oxidation, TO)的钛合金表面强化技术, 将金属置于空气中加热使其表面形成一种具有粘附性的、较薄的氧化膜。利用该技术将钛合金在 $600\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的氧氮混合气氛中进行 $50\sim 100\text{ h}$ 的长时间保温处理, 便可同时在钛合金表面形成厚度约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的氧化层, 并在合金内部形成深度约为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的氧扩散层。经 TO 处理后的 Ti-6Al-4V 合金的耐磨性显著提高, 与未经处理的样品相比, 磨损率降低了 2 个数量级。他们研究认为钛合金表面形成的坚韧且粘附性强的氧化物薄膜可以有效增强边界润滑从而具有低的磨损率^[17]。基于此, Boettcher 等^[18]随后将 TO 法运用到高强 $\alpha+\beta$ 双相钛合金中, 在 $600\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的

空气中对 Timet550 钛合金进行了长时间的 TO 处理(保温时间为 $40\sim 60\text{ h}$), 使其表面硬化层厚度达到 $40\sim 50\text{ }\mu\text{m}$, 极大地提高了其表面硬度和耐磨性能(如图 1 所示)。上述的 ODH 或 TO 技术通常采用较低的热处理温度和较长的保温时间, 因此, 氧化效率较低。2005 年, Borgioli 等^[19]首次尝试在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温下对 Ti-6Al-4V 进行较短时间(保温时间为 2 h)的 TO 处理, 随后在压缩空气中快速淬火冷却以去除材料表面粘附力较弱的氧化层。暴露在高温空气中的钛合金迅速发生氧化, 在内部氧扩散层上形成一层较厚的但粘着力较差的表面氧化层。研究发现钛合金的内部氧扩散层主要由富含氧原子的 α -Ti 晶粒构成, 从表面逐渐延伸至心部, 厚度约为 $35\text{ }\mu\text{m}$; 外部氧化层被称为外层复合氧化层, 主要由 TiO_2 和 TiN_xO_y 构成。TO 处理后的 Ti-6Al-4V 表面硬度达到约 $970\text{HK}_{0.025}$, 与未经处理或经过渗氮处理的样品相比, 其耐磨性得到了显著的提升^[19]。虽然该方法显著缩短了热处理时间, 但氧化过程的可控性较差, 无法精确控制进入钛合金内的氧含量, 不能避免空气中其他气体的影响, 并且渗氧层的厚度较小。

尽管 ODH 和 TO 技术是提高钛合金表面性能的有效途径, 但依然存在氧化效率低、氧化层或氧扩散层厚度小、工艺可控性较差等问题。部分研究者尝试将 ODH 和 TO 这 2 种方法结合起来以提高其氧化效率, 如英国学者 Bell 等^[30]为了提高钛合金轴承和齿轮等转动部件在较高

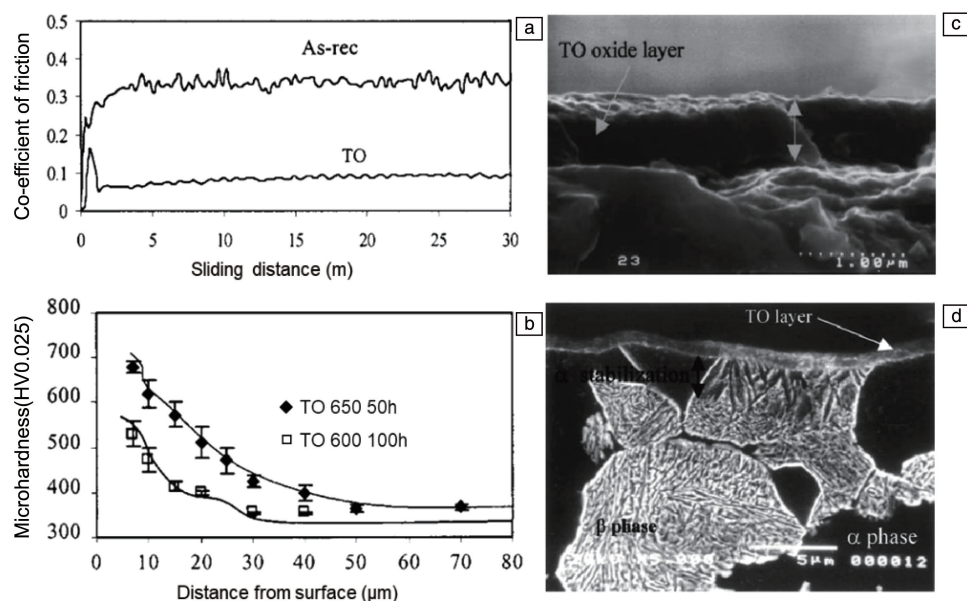


图 1 Timet550 钛合金经过 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 50 h 热氧化(TO)处理后的性能及微观组织形貌^[18]: (a) 摩擦系数变化曲线, (b) 截面显微硬度变化, (c) 表面氧化层形貌, (d) 截面微观组织形貌

Fig. 1 Properties and microstructures of Timet550 after thermal oxidation (TO) treatment at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 50 h ^[18]: (a) change curves of the co-efficient of friction with sliding distance, (b) cross-sectional microhardness variation from sample surface to interior, (c) micro morphology of TO oxide layer, (d) cross-sectional microstructure

应力作用下的耐磨性,在表面 TO 的基础上增加了氧的真空扩散工艺,发展出一种新的表面氧化强化技术——热氧化-氧扩散技术(thermal oxidation-oxygen diffusion, TO-OD)。该技术就是将 TO 和 OD 技术结合起来,首先将钛合金置于电阻炉中进行短时间高温热氧化(850 °C 下保温 20 min)形成表层氧化膜,随后再在真空炉中进行长时间(20 h)的氧扩散处理,在合金内形成具有一定厚度且与基体结合强度较高的硬化层,以充分发挥氧在钛合金中的固溶强化作用,使钛合金表面硬化层深度达到约 300 μm ,表面硬度高达 800HV,显著提高了钛合金的抗磨粒磨损性能^[27]。但该技术也存在热处理时间过长且真空热处理费用昂贵的缺点。

对与钛元素处于同一副族的锆及其合金,也常用表面氧化的方法来提高其表面硬度及耐磨性。如 Pawar 等^[20]通过 TO-OD 两步法在 Zr-2.5%Nb 合金(质量分数)表面形成了厚度达 20 μm 的富氧扩散硬化层,耐磨 O_xZr

的形成可显著提高 Zr-Nb 合金在全膝关节置换中的服役性能(如图 2 所示)。除钛、锆外,第 V 副族的金属钒、铌及其合金的力学性能也会受到少量间隙原子杂质的影响,如氧、碳和氮^[21, 22]。由于钒和铌对氧具有高的亲和力,极易在加工制造以及服役中吸收大量的氧,因此,也能够通过氧的固溶强化来产生硬化效果。Sankar 等^[21]使用真空度为 1×10^{-3} Pa 的动态真空炉,通过调整热处理时间和温度来控制进入纯钒样品的氧含量,制备了不同氧含量(200~800 ppm)的纯钒样品。研究发现氧均以固溶原子的形式存在,材料的硬度和拉伸强度都随着氧含量的增加而增大,而延伸率随着氧含量的增加小幅下降。Gu Jo 等^[22]利用充有不同氧分压(0.005~0.07 MPa)的真空石英管来制备不同氧含量的纯钒样品,并在 650 °C 下保温 144 h 后淬火,发现固溶氧能够显著提高钒的硬度和流变应力,材料塑性的损失主要是由于固溶氧导致的晶格摩擦力大幅增加。

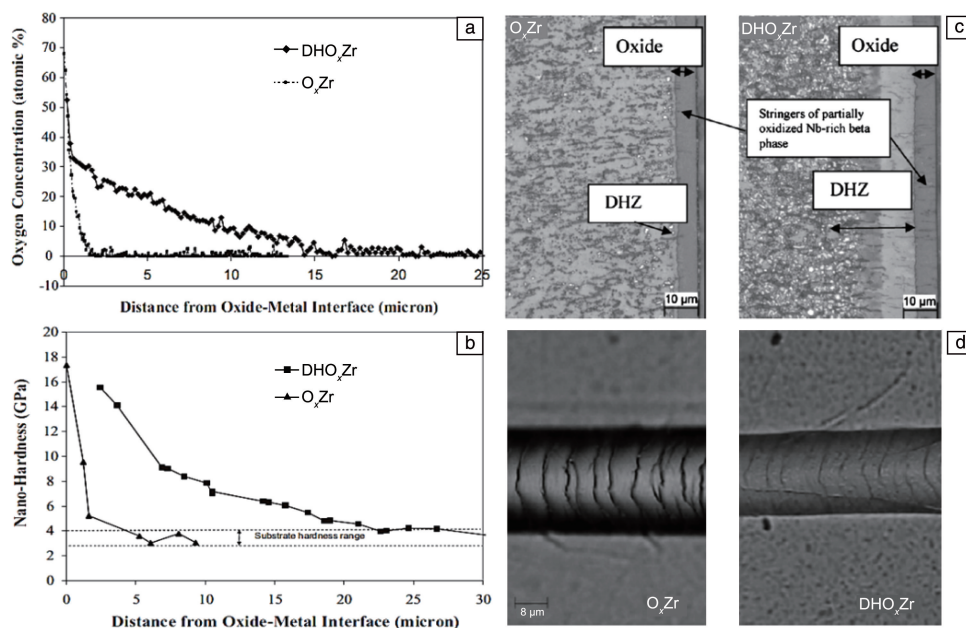


图 2 热氧化处理 Zr 合金样品(O_xZr)和热氧化+氧扩散处理的 Zr 合金样品(DHO_xZr)性能和组织成分对比^[20]: (a) 截面氧含量对比, (b) 截面纳米硬度变化趋势对比, (c) 截面微观组织形貌对比, (d) 氧化层的表面裂纹形貌对比

Fig. 2 Comparison between the thermal oxidized Zr (O_xZr) and diffusion hardened and oxidized Zr (DHO_xZr)^[20]: (a) oxygen line scan profile, (b) cross-sectional nano-hardness profile, (c) cross-sectional metallograph, (d) metallograph of cracking onset

综上所述,表面氧化强化技术是提高钛、锆等多种金属材料表面性能的有效途径,且在生物医用部件的实际生产加工上具有十分广阔的应用前景,但仍存在着以下亟待解决的问题。

(1) 工艺可调控性能差:在氧化过程中不能实现对气氛中含氧占比和炉内气压的可控调节,没有有效地通过调节氧气含量、氧化温度/时间、气压等参数来调控材料中的氧浓度及氧的空间分布。

(2) 氧化效率较低:由于氧化过程的热处理温度较低或保温时间较长,导致材料中氧浓度较低,氧化效率差,因此工艺成本高且不利于节能环保。

(3) 氧化层/扩散层厚度薄:传统 TO 或 ODH 技术在钛或其他金属表面形成的氧化层厚度通常在几微米范围内,并且氧化膜致密性差、厚度不均匀。氧扩散层的厚度也通常在 100 μm 以内,材料表面硬度或耐磨性的提高通常依赖于表面较薄的氧化层,因此,局部材料力学性

能匹配性差, 强化效果不够显著, 容易引起失效。

(4) 未形成固溶氧原子的空间梯度分布或梯度相结构: 材料未在厚度方向显示出显著的梯度相结构/性能变化。

(5) 缺乏对固溶氧强化的理论认识: 未能从原子扩散的角度阐释氧扩散层的形成机理, 未能从固溶氧原子与位错运动/相变的交互作用角度揭示材料的内在强化机理。

3 金属表面梯度渗氧强化

3.1 梯度渗氧强化的发现

一项技术的发现往往是偶然的, 张杰文在对轧制态 Nb-2.5Zr 合金进行热处理时, 将其置于 200~1000 °C 的低压氩气环境中退火, 随后对不同退火温度下的轧制铌锆合金进行纳米压入力学性能测试, 发现随着退火温度上升, 铌锆合金的硬度并不降低反而不断升高, 甚至当退火温度为 1000 °C 时, 经热处理的样品硬度为初始态样品的 3~4 倍, 这一实验现象十分反常^[31]。为了探究热处理导致铌合金发生超高硬化的原因, 观察研究了退火后样

品的微观组织, 发现 Nb 合金基体中含有纳米级的 ZrO_2 相, 但由于氧化锆尺寸极小且是可剪切的第二相, 很难造成如此强烈的硬化作用, 因此 Nb-2.5Zr 合金退火异常硬化的原因还有待商榷^[31]。仰坪炯等^[32, 33]将纯铌在 300 Pa 氩气环境下进行 1000 °C 退火, 保温 1 h 后随炉冷却, 对退火前后样品分别进行纳米压入硬度测试, 发现退火后的纯铌硬度同样提高了 3 倍, 因此排除了 ZrO_2 相的影响。经过微观组织结构及能谱分析, 发现退火后的纯铌中并未含任何析出相或氧化物结构, 氧元素均匀分布在基体中。因此, 退火过程中渗入的固溶氧原子是引起 Nb-2.5Zr 和 Nb 样品出现超高硬化的关键因素。

高温低压的氩气环境有利于氧原子有效渗入基体并迅速扩散, 得到显著的硬化效果。该方法操作简单、成本低廉, 若控制恰当, 将是一种行之有效的金属表面氧化和整体强化处理方法。结合相图以及氧在不同金属中的扩散速率, 便可以确定合适的渗氧温度(图 3)。以体心立方结构的金属铌和钒为例(如图 3a 和 3b), 金属铌

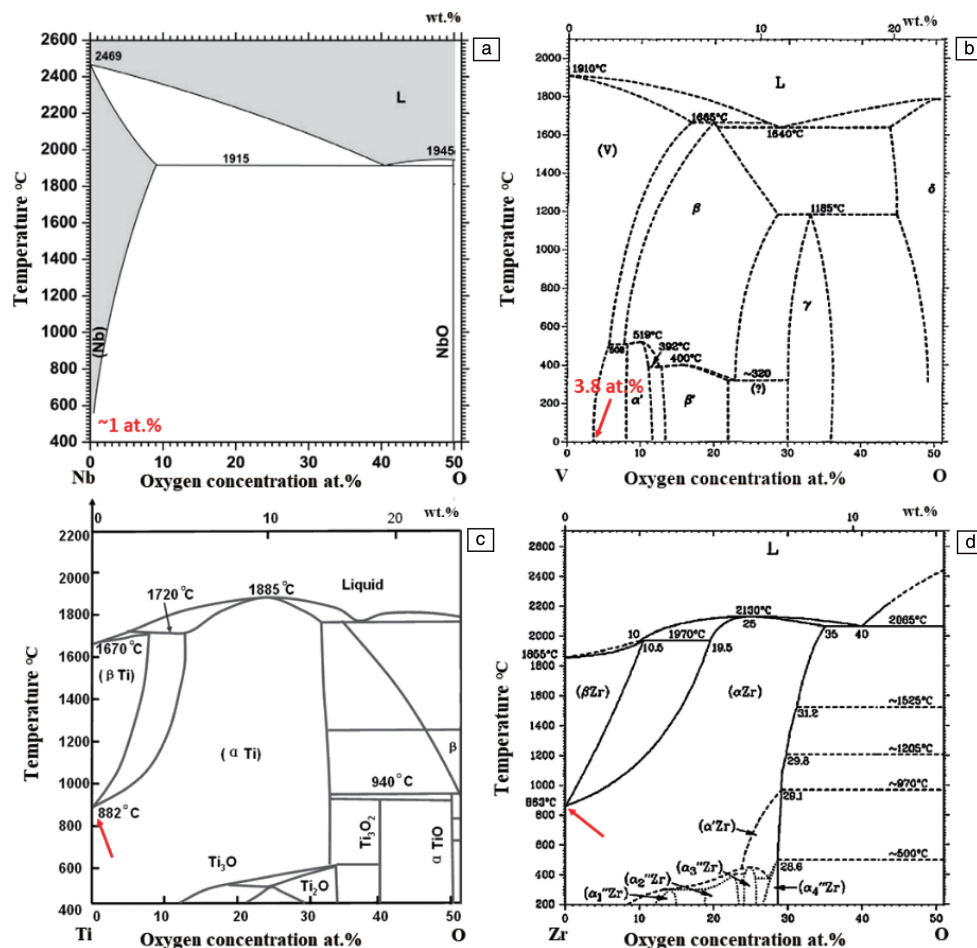


图 3 金属-氧的二元相图(相变点由红色箭头指出): (a) 铌-氧二元相图^[34], (b) 钒-氧二元相图^[35], (c) 钛-氧二元相图^[36], (d) 锆-氧二元相图^[37]

Fig. 3 Binary phase diagram of different metal-oxygen systems (phase transition temperatures are indicated by red arrows): (a) niobium-oxygen^[34], (b) vanadium-oxygen^[35], (c) titanium-oxygen^[36], (d) zirconium-oxygen^[37]

和钒在固溶区间不存在相变, 室温时 2 个材料中氧的极限固溶度(原子百分数)分别为 1% 和 3.8%^[34, 35]。随着温度升高, 氧原子的扩散速率加快, 因此设定的渗氧温度要随之提高(高于金属表面惰性氧化膜的分解温度, 但低于金属的再结晶温度)。对于密排六方结构的金属钛和锆(如图 3c 和 3d), 在固溶区间随着温度升高材料均会发生相变^[36, 37]。氧在 α -Ti 中的固溶度要远大于 β -Ti, 固溶度极限为 14.5% (质量分数)。由于氧原子在高温 β -Ti 中的扩散系数比在 α 相中高出 2 个数量级, 扩散速率显著加快, 因此, 钛及钛合金的渗氧温度可以选择在较高的温度^[38, 39]。对于锆及锆合金而言, 同样可以在较高的温度进行高温渗氧, 以提高氧原子渗入锆基体的效率。其次, 根据固溶氧原子在不同金属中的扩散速率及样品尺寸等, 设计不同的保温时间, 便可得到固溶氧在金属基体中的梯度分布; 若希望得到氧原子均匀分布的固溶体, 还需要进行长时间高真空、高温均匀化退火。

梯度渗氧强化技术是一种新型的充氧技术, 可引入厚度可观的氧化层和氧梯度扩散区域, 又称为渗氧区。渗氧原理可简单概括为: 真空炉中通入的氧气在高温条件下被催化为氧原子或氧离子, 利用其在金属材料中的高温扩散行为实现氧原子向金属基体内部逐步渗入。在进行渗氧处理之前需要根据材料结构、性质确定合适的渗氧温度、气体中氧气占比、渗氧时间、炉内气压等参数, 从而获得不同固溶氧含量、不同氧扩散梯度的样品。

3.2 梯度渗氧强化工艺

梯度渗氧强化技术是在较高的温度条件(例如钛/锆相变温度之上), 将金属放置于通入一定比例的氩气/氧

气混合气流的热处理炉中, 通过高温条件下短时间的快速氧扩散使得渗氧效率提升, 最终在金属表面形成较厚氧化层的同时在内层获得数百微米厚的梯度渗氧区, 钛/锆及其合金也会同步形成梯度相结构。对于新型渗氧强化工艺, 必须满足渗氧温度、保温时间的可控性, 同时还可通过辅助调节通入气体中氧气占比、炉内气压等使得氧更易扩散至金属基体中。因此, 高温渗氧强化技术具有参数针对性好、操作可控性高、高效节能且可用于批量化生产等特点。

图 4a 为渗氧强化技术采用的一种高温渗氧装置示意图^[40]。首先, 将高纯 Ar 和 O₂/Ar 混合气体气瓶连接至流量计供(混)气系统, 该设备可通过调控两路气体的实际流量来控制实时的气体供给占比, 随后将均匀混合的气体送入炉膛中。随后设置合适的热处理温度, 使样品在高温条件下的 O₂/Ar 气氛中进行渗氧。管式炉的出气端连接机械泵, 调节抽气阀旋钮控制炉内气压, 使样品渗氧过程中均匀接触氧气流^[41, 42]。这里以 β 钛合金具体的渗氧强化步骤为例, 详细介绍高温渗氧强化的工艺流程, 其热处理温度曲线如图 4c 所示^[40]。

(1) 预处理: 将初始样品(包括块体样品、拉伸样、具有复杂结构的生物植入体等)用砂纸打磨至漏出光洁金属表面, 超声清洗后使用支架将样品悬空放置于石英坩埚中, 使材料各表面均匀地接触氧气流, 避免因样品底面接触坩埚导致渗氧不均匀(如图 4b 所示)。

(2) 洗气: 将坩埚送入管式炉膛中央, 关闭管式炉两端通气旋钮, 打开机械泵将整个管路的气体抽去。打开气瓶开关和管式炉进气端, 向炉内通入高纯氩气, 此

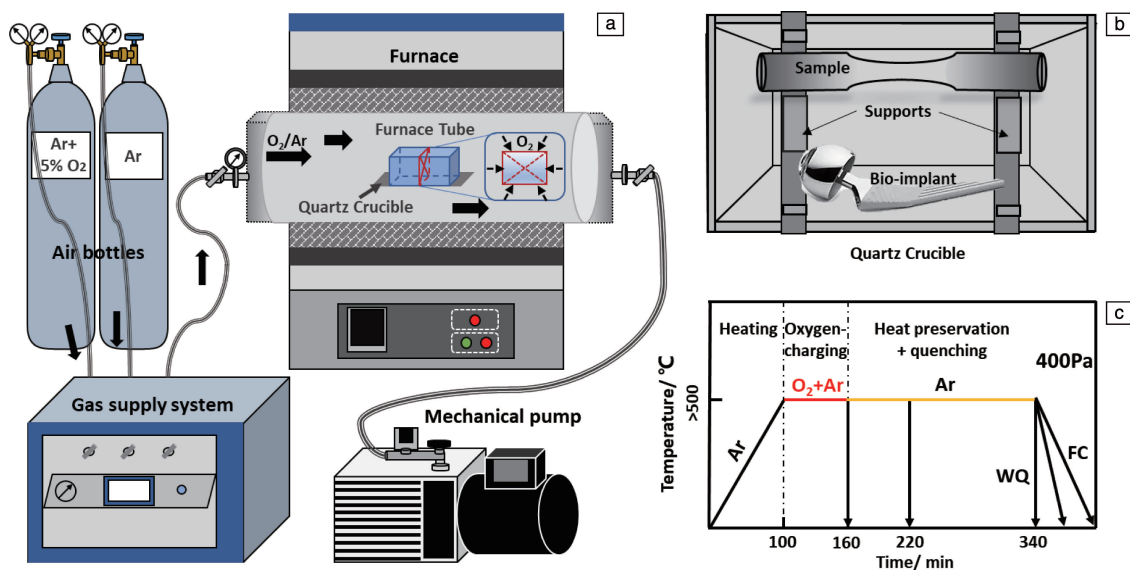


图 4 梯度渗氧强化技术工艺流程^[40]: (a) 高温渗氧实验装置示意图, (b) 样品放置方式, (c) 钛及钛合金高温渗氧热处理温度曲线

Fig. 4 Sketch of the gradient oxygen-charging strengthening technology^[40]: (a) schematic diagram of high temperature oxygen-charging devices, (b) sample placement, (c) temperature curve of high temperature oxygen-charging treatment for Ti and its alloys

过程可重复 1~2 次, 使整个回路中空气被去除。设置合适的氩气流量, 通过机械泵旋钮调节炉内气压保持不变。

3) 升温: 以一定的升温速率加热至设置的目标温度。

4) 渗氧: 到达预设温度后, 迅速打开另一路 O_2/Ar 混合气体, 同时保持炉内气压稳定。通过调整保温时间, 可得到不同固溶氧含量的样品。

5) 均匀化: 若需要将固溶氧均匀分布在金属中, 渗氧后可采用炉冷的方式进行冷却。关闭炉体进气端, 将管式炉的出气端换成真空分子泵进行均匀化退火, 保温温度可根据氧扩散速率和样品实际尺寸进行设定^[43]。

3.3 梯度渗氧强化应用案例

3.3.1 金属铌的梯度渗氧强化

Yang 等^[44, 45] 对纯铌的棒状拉伸样 (coarse grained Nb, CG Nb) 进行渗氧强化。首先向管式炉中通入 O_2/Ar 的混合气体, 气压稳定在 270 Pa, 随后升温至 1000 °C 并分别保温 1 和 3 h, 后随炉冷却, 将这 2 种样品分别称为 SOG-1Nb 和 SOG-2Nb (图 5a 为渗氧过程示意图)。从图 5b 中 2 种样品的截面硬度对比图可以看出, SOG-2Nb 样品的整体含氧量更高, 氧渗入深度达到 600 μm 。随后, 对上述渗氧样品进行高真空高温均匀化处理, 得到的样品分别称为

UO-1Nb 和 UO-2Nb。如图 5c 所示, 经过高温均匀化处理后的 2 种样品截面硬度呈现均匀分布, 分别稳定在 170HV_{0.05} 和 240HV_{0.05} 左右。实验结果说明通过高温渗氧获得的梯度结构可通过后续高温扩散实现氧的均匀分布, 以此来调控固溶氧的空间分布状态。

对上述梯度渗氧和氧均匀化样品分别进行室温拉伸实验, 对应的工程应力-应变曲线如图 6a 和 6g 所示。经梯度渗氧和均匀化处理后金属铌的屈服强度明显提高, SOG-2Nb 和 UO-2Nb 的屈服强度为纯铌的 3.5 倍, 且加工硬化率显著上升, 但样品的均匀延伸率并没有发生明显下降^[13]。对 CG Nb、SOG-2Nb 和 UO-2Nb 的拉伸断口进行分析, 发现纯铌在断裂过程中颈缩明显, 断面收缩率很大, 断口形成了大尺寸等轴韧窝结构 (如图 6b 和 6c 所示)。图 6d~6f 为梯度渗氧样品 SOG-2Nb 的断口形貌, 在断口心部和近表面的断裂形貌完全不同, 心部为明显的韧窝结构, 边缘为典型的准解理断裂形貌。形成这样的断口形貌与由表面至心部的固溶氧梯度分布有关, 试样表面固溶氧含量极高, 因此发生脆性解理; 心部氧含量较低, 仍能保持较强的塑性变形能力, 因此, 梯度分布固溶氧使金属铌强度和塑性同步提升。图 6h 和 6i 为

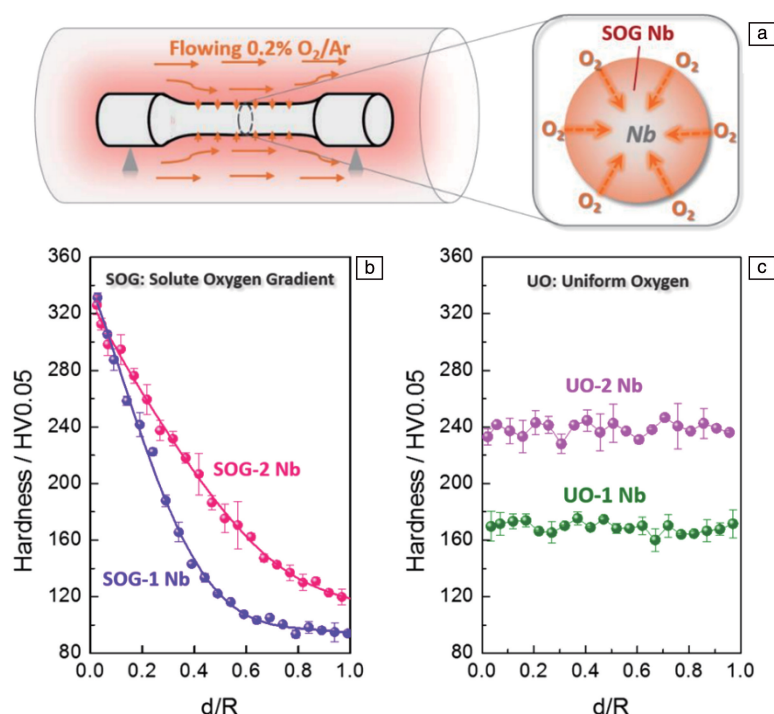


图 5 固溶氧梯度 (SOG) 及均匀氧 (UO) 分布对金属铌硬度的影响^[44]: (a) 金属铌棒状拉伸样渗氧过程示意图, (b) 保温渗氧 1 和 3 h 的 2 种固溶氧梯度分布的铌试样 (SOG-1 和 SOG-2) 的截面硬度分布, (c) 高温均匀化处理样品 (UO-1 和 UO-2) 的截面硬度分布

Fig. 5 Effect of solute oxygen gradient (SOG) and uniform oxygen (UO) distribution on the hardness of Nb^[44]: (a) schematic diagram of oxygen charging process for Nb tensile test specimen, (b) cross-sectional hardness distribution of coarse-grain Nb with two different solute oxygen gradient distributions (*i. e.*, SOG-1 and SOG-2) by oxygen charging for 1 and 3 h, (c) cross-sectional hardness distribution of coarse-grain Nb with two different uniform oxygen distributions (*i. e.*, UO-1 and UO-2)

UO-2Nb 的拉伸断口形貌, 相比纯铌样品, 其断面收缩率明显降低, 并且韧窝尺寸较小且密度升高。在颈缩阶段, 均匀分布的固溶氧增加了变形损伤的形核位点^[32]。

综上所述, 金属铌经高温渗氧后可形成氧梯度分布结

构和氧均匀分布结构。这 2 种样品相对于纯铌都表现出显著强化的特点, 获得高近 4 倍的屈服强度的同时延伸率并未发生明显下降。金属表面渗氧技术可实现调控固溶氧含量及氧的空间分布, 是一种行之有效的强化手段。

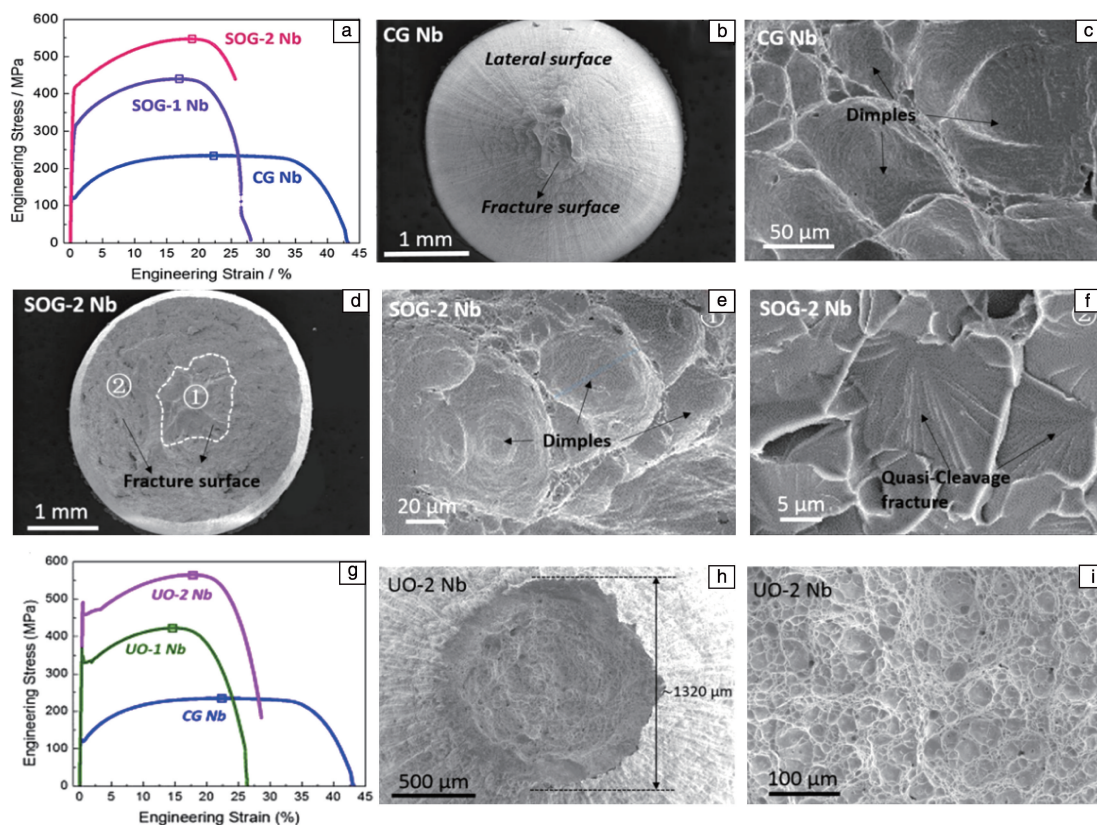


图 6 金属铌渗氧样品的室温拉伸工程应力-应变曲线及断口形貌^[32, 44]: (a) 纯铌(CG)及固溶氧梯度(SOG)分布样品的工程应力-应变曲线, (b) CG Nb 断口形貌, (c) 图 6b 的局部放大照片, (d) SOG-2Nb 断口形貌, (e, f) 图 6d 中区域 1 以及区域 2 的局部放大照片, (g) 纯铌以及固溶氧均匀分布样品的工程应力-应变曲线, (h) UO-2Nb 断口形貌, (i) 图 6h 的局部放大照片

Fig. 6 Tensile engineering stress-strain curve and fracture morphology of oxygen-charged Nb^[32, 44]: (a) engineering stress-strain curve of coarse grained (CG) Nb and Nb with different oxygen gradient (*i. e.*, SOG-1Nb and SOG-2Nb), (b) low magnification SEM image of the fracture surface of CG Nb, (c) enlarged SEM image of the dimples marked in fig. 6b for CG Nb, (d) low magnification SEM image of the fracture surface of SOG-2Nb, (e, f) enlarged SEM images of the dimples and quasi-cleavage morphology marked in fig. 6d for SOG-2Nb, (g) engineering stress-strain curve of CG Nb and Nb samples with uniform oxygen distribution (UO-1 Nb and UO-2 Nb), (h) low magnification SEM image of the fracture surface of UO-2 Nb, (i) enlarged SEM image of the fracture surface of UO-2 Nb in fig. 6h

3.3.2 金属钒的梯度渗氧强化

为得到不同氧含量的钒-氧固溶体, Zhang 等^[46, 47]将高纯钒在 O₂/Ar 混合气体中进行高温渗氧处理。渗氧热处理过程如图 7a 所示, 将管式炉升温至目标温度 800 和 900 °C, 进气端通入 O₂/Ar 混合气体和高纯 Ar 气, 炉内压强控制在 260 Pa, 保温 1 h 后随炉冷却。随后在高温高真空状态下保温 6 h, 使得氧在样品中均匀扩散并获得弥散分布的钒-氧固溶体。纯钒样品被称为 Pure V, 在 800 和 900 °C 保温的渗氧样品分别称为 V-O1 和 V-O2。

表 2 给出了 3 种样品中微量元素含量, 可以看出渗氧处理后的样品的固溶氧含量显著上升^[46]。图 7b 为渗

氧钒样品的表面硬度变化, 发现随着渗氧温度的升高, 材料的表面硬度上升, V-O2 的表面硬度为纯钒的 2.5 倍。图 7c 中样品的截面硬度分布基本保持一致, 说明高温均匀化过程能够使得固溶氧在样品中均匀扩散。Pure V、VO-1 和 VO-2 室温拉伸应力-应变曲线(图 7d)显示, V-O1 在获得较大强度提升的同时仍能保持较好的塑性, 800 °C 高温渗氧处理得到均匀的钒-氧固溶体, 能够实现强度和塑性的良好匹配。随着氧含量进一步升高, V-O2 塑性完全丧失^[46]。纯钒及 VO-1 的拉伸断口形貌显示, 纯钒为典型的以韧窝为主的韧性断口(图 7e), VO-1 为穿晶准解理断裂(图 7f)。

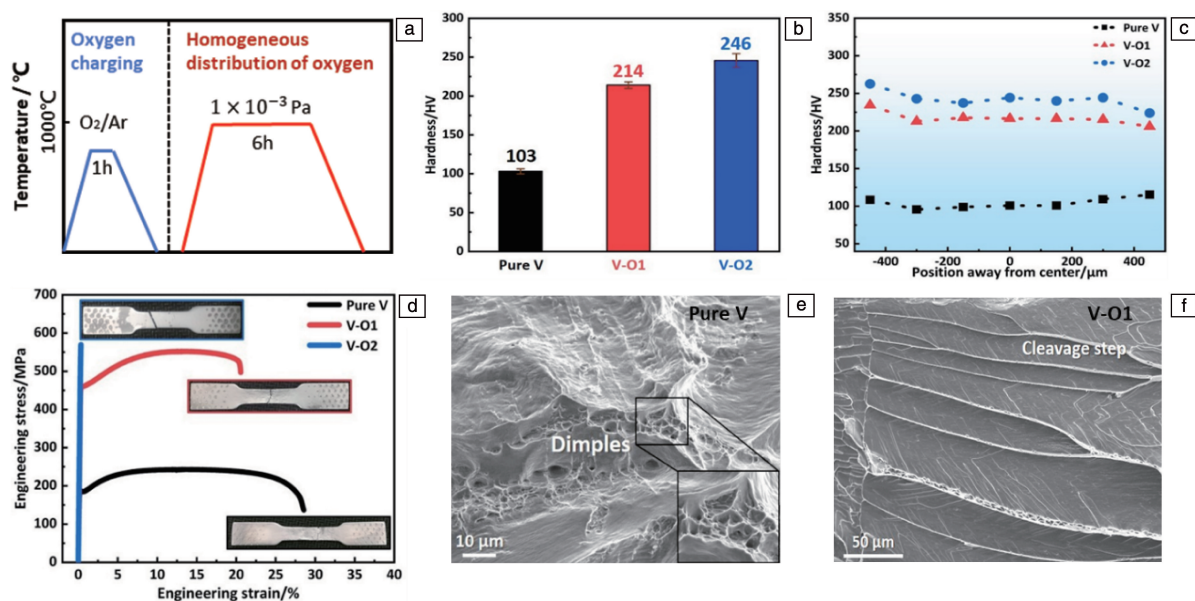


图 7 金属钒的渗氧工艺及系列钒-氧固溶体的力学性能^[46, 47]: (a)金属钒的渗氧热处理方案, (b)试样表面硬度, (c)试样沿厚度方向硬度分布, (d)室温拉伸工程应力-应变曲线, (e)Pure V 拉伸后的韧性断口形貌, (f) V-O1 拉伸后的脆断形貌

Fig. 7 Oxygen-charging parameters and mechanical properties of bulk pure V, V-O1 and V-O2^[46, 47]: (a) oxygen-charging process for V, (b) micro-Vickers hardness of sample surface, (c) hardness distribution along the thickness direction, (d) tensile engineering stress-strain curves, (e) ductile fracture morphology of pure V after tensile test, (f) brittle fracture morphology of VO-1

表 2 金属钒经渗氧处理后的碳、氮和氧元素含量^[46]

Table 2 Content of carbon, nitrogen and oxygen in vanadium after oxygen-charging treatment (at%)^[46]

Samples	C	N	O
Pure V	0.064	<0.011	0.118
V-O1	0.093	0.016	1.012
V-O2	0.165	0.013	1.668

实验结果进一步证明, 高温渗氧技术不仅可通过调节实验参数得到固溶氧梯度分布结构, 还可以通过后续均匀化处理得到弥散分布的固溶氧。因此, 此高温渗氧技术不仅可应用于材料表面强化, 还可以实现结构件整体的强韧化。

3.3.3 钛合金的梯度渗氧强化

关于钛合金的表面渗氧强化技术研究较多。冒海容等^[48]将 TC4 钛合金在马弗炉中于 850 °C 氧化 20 min, 随炉冷却至室温后将试样取出, 再将氧化后的样品放进管式真空炉中, 进行 850 °C 下保温 20 h 的真空扩散处理。经该渗氧强化处理后, TC4 钛合金形成了约 150 μm 厚的渗氧强化层, 且硬度沿渗氧层厚度方向呈梯度分布, 表面硬度高达 950HV, 但是材料塑性显著降低。郑传林等^[49]使用低压空气、氩气混合气在双辉等离子渗炉中对纯钛进行等离子渗氧, 外层为氧化层, 内层形成较厚的渗氧层, 但该工艺所需的设备十分昂贵, 因此其应用受

到了限制。除了表面化学热处理渗氧强化技术外, 前人还尝试通过固体渗氧强化及激光渗氧强化等技术来提高钛合金的表面性能^[50, 51], 本文着重讨论新型的梯度渗氧强化技术在钛合金上的应用。

Wang 等^[52, 53]对纯钛及具有代表性的 β 钛合金 Ti1300 进行高温梯度渗氧强化实验, 具体的渗氧工艺见 3.2 节所述。经过在空气、氩气混合气中高温渗氧 1~4 h 后进行淬火, 得到具有从表面至心部固溶氧梯度分布的 β 钛合金, 并对其组织和性能进行了分析表征。图 8a 为渗氧后 Ti1300 三维组织和截面硬度变化(ORI(original)表示初始样品, OC(oxygen-charged)表示经渗氧处理的 β 钛合金)^[53]。ORI 由 β 等轴晶粒构成, 渗氧处理后板条状的 α 相从 β -Ti 基体中析出, 且 α 相的密度由表面至心部逐渐递减。相应的截面硬度变化规律表明, 维氏硬度由表面至心部递减, 体现出固溶氧含量的梯度分布。此外, 渗氧 1, 2 和 4 h 的钛合金样品的截面硬度梯度随渗氧时间延长而变陡, 其中 OC4h-Ti1300 表面硬度为 1125HV, 几乎是 ORI 硬度(284HV)的 4 倍^[53]。OC4h-Ti1300 兼具梯度相结构和梯度固溶氧分布(图 8b)^[53], 根据相结构变化和固溶氧梯度分布规律, 截面可被分为厚度为 200 μm 的 $\alpha+\beta$ 双相区和厚度为 700 μm 的渗氧区。图 8c 是 ORI 样品及 OC 样品的室温压缩实验应力-应变曲线^[53], 可以看出钛合金的屈服强度随渗氧时间的延长而增加, 并且渗氧后样品的压缩应变显著增大。实验结果表明梯度分

布的固溶氧能够增强 β -Ti 的应变硬化能力。其中, 从截面向心部梯度分布的 α 相表现出显著的强化作用, 同时心部具有优良变形能力的 β 晶粒可以避免合金过早失效,

从而实现了 Ti1300 的渗氧强韧化^[54]。随后对其他 β 钛合金进行了高温渗氧处理, 发现该方法都能得到显著的硬化效果, 表明高温梯度渗氧强化技术具有普适性^[20]。

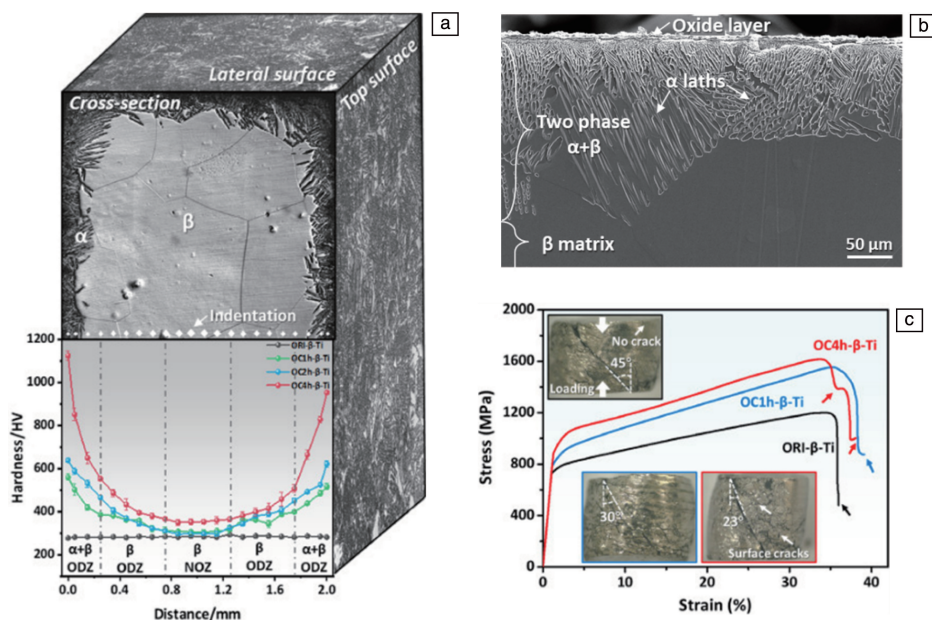


图 8 渗氧 β -Ti 合金组织及力学性能^[53]: (a) OC-Ti1300 三维组织和截面硬度分布, (b) OC4h-Ti1300 截面 SEM 照片, (c) 压缩应力-应变曲线

Fig. 8 Microstructure and mechanical properties of oxygen-charged (OC) β -Ti^[53]: (a) three-dimensional microstructure and cross-section hardness distribution of OC-Ti1300, (b) cross-sectional SEM image of OC4h-Ti1300, (c) compressive stress-strain curves of ORI- β -Ti and OC- β -Ti

上述结果表明, 新型高温梯度渗氧强化技术能够使钛合金同时形成梯度相结构和固溶氧梯度分布结构, 使得 β 钛合金表面得到显著硬化, 形成 200 μm 厚 $\alpha+\beta$ 双相区和 700 μm 厚的渗氧区, 这是常规表面改性手段无法达到的。由此可见, 金属表面梯度渗氧强化技术不但能够显著提高锆/钛及其合金等生物医用材料的耐磨性, 还是改善金属材料结构件力学性能的有效途径, 具有旺盛的市场需求和广阔的应用前景。

对比其他金属表面改性方法, 梯度渗氧强化技术具有以下优点。

(1) 氧化膜层/扩散层较厚: 该技术能够实现在金属表面形成几十微米厚的、致密均匀的氧化膜层, 内部为数百微米的固溶氧梯度扩散区, 使锆/钛及其合金等材料同时形成梯度相结构。可以极大地提升生物医用金属材料的耐磨性, 并使得金属结构件取得显著的强韧化效果。

(2) 与基体结合力强: 该技术形成的氧梯度分布结构深度更深且与基体结合良好, 不容易发生脱落和剥离, 更适用于延长锆/钛合金等生物植入体的使用寿命。

(3) 氧化效率高: 该技术通过高温环境下通入氩/氧混合气流进行热处理, 极大地提高了渗氧速率, 缩短了

进行表面渗氧处理的时间, 可简化实验流程。

(4) 工艺可控性良好: 该技术可通过灵活调节渗氧温度、时间、气压、氧气占比等参数实现对固溶氧的含量和空间分布的控制, 在短时间内实现显著的强化效果。

(5) 适合于工业批量化生产: 该技术工艺简单、可控性高、重复性好; 渗氧处理时间短、成本低廉且节能环保, 适合用于工业批量化生产。

4 结 语

通过较短时间高温梯度渗氧强化处理可使得金属材料兼具表面超高硬度和百微米级至毫米级厚的氧浓度梯度扩散区, 如此宽的渗氧区带来的硬度梯度分布是常规表面改性方法无法达到的。高温梯度渗氧强化技术在显著提高金属耐磨性的同时还能保证表层不易从基体剥离, 可提高钛合金、锆合金等作为生物植入体的使用寿命。不仅如此, 渗氧强化技术使金属强度显著提升的同时内部仍具有塑性较好的无氧区, 能够获得高强度和优异塑性变形能力的良好匹配。

在实际应用中, 金属表面梯度渗氧强化技术可以通过调节渗氧温度、时间、气压等参数对氧原子的浓度和

空间分布进行调控, 在短时间内实现显著的强化效果。此技术具有工艺简单、可控性高、成本低廉等优点, 适用于高强高韧高耐磨性金属部件的大批量工业生产。金属表面梯度渗氧强化技术具有广泛的应用前景, 也适用于钒、铌、钽、铬、钼、钛、锆及其合金或钒、铌、钽、铬、钼、钛、锆元素质量分数超过 5% 的合金材料, 以及体心立方高熵合金和密排六方高熵合金等。总之, 金属表面梯度渗氧技术能够实现金属表面性能及力学性能的综合提升, 是一种经济可行且应用前景广阔的新技术。

参考文献 References

- [1] 付庆琳, 吴安如, 杜文豪, 等. 湖南工程学院学报(自然科学版)[J], 2020, 30(2): 52-56.
FU Q L, WU A R, DU W H, *et al.* Journal of Hunan Institute of Engineering (Natural Science Edition)[J], 2020, 30(2): 52-56.
- [2] 李保军, 伍玉娇, 龙琼, 等. 热加工工艺[J], 2019, 48(6): 9-12.
LI B J, WU Y J, LONG Q, *et al.* Hot Working Technology[J], 2019, 48(6): 9-12.
- [3] 朱荆璞. 中国机械工程[J], 1987(3): 38-41.
ZHU J P. China Mechanical Engineering[J], 1987(3): 38-41.
- [4] 江佩泽. 世界有色金属[J], 2020(15): 130-131.
JIANG P Z. World Nonferrous Metals[J], 2020(15): 130-131.
- [5] STRATTON P. 国外机车车辆工艺[J], 1997, 2: 13-16.
STRATTON P. Foreign Locomotive & Rolling Stock Technology[J], 1997, 2: 13-16.
- [6] 魏协奔, 陈树钦. 轻工科技[J], 2017, 6: 74-76.
WEI X B, CHEN S Q. Light Industry Science and Technology[J], 2017, 6: 74-76.
- [7] 巴发海, 宋巧玲. 郑州大学学报(工学版)[J], 2004(3): 85-89.
BA F H, SONG Q L. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science)[J], 2004(3): 85-89.
- [8] 许正功, 陈宗帖, 黄龙发. 装备制造技术[J], 2007(4): 69-71.
XU Z G, CHEN Z T, HUANG L F. Equipment Manufacturing Technology[J], 2007(4): 69-71.
- [9] 刘凤坤. 中国设备工程[J], 2019(21): 175-176.
LIU F K. China Plant Engineering[J], 2019(21): 175-176.
- [10] LU K, LU J. Journal of Materials Science and Technology[J], 1999, 15(3): 193-197.
- [11] TAO N R, WANG Z B, TONG W P, *et al.* Acta Materialia[J], 2002, 50(18): 4603-4616.
- [12] LI H, LU S, WU X, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2015, 269: 220.
- [13] CLARK H T. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers[J], 1949, 185(9): 588-589.
- [14] SVEDBERG R C, BUCKMAN R W. International Materials Reviews[J], 1988, 33(1): 131-150.
- [15] STREICHER R M, WEBER H, SCHON R, *et al.* Biomaterials[J], 1991, 12(2): 125-129.
- [16] POGGIE R A, KOVACS P, DAVIDSON J A. Material and Manufacturing Process[J], 1996, 11(2): 185-197.
- [17] DONG H, BELL T. Wear[J], 2000, 238: 131-137.
- [18] BOETTCHER C, BELL T, DONG H. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2002, 33A: 1201-1211.
- [19] BORGIOLI F, GALVANETTO E, IOZZELLI F, *et al.* Materials Letter[J], 2005, 59: 2159-2162.
- [20] PAWAR V, WEAVER C, JANI S. Applied Surface Science[J], 2011, 257: 6118-6124.
- [21] SANKAR M, BALIGIDAD R G, GOKHALEA A. Materials Science & Engineering A[J], 2013, 569: 132-136.
- [22] GU JO M, MADAKASHIRA P P, SUH J Y, *et al.* Materials Science & Engineering A[J], 2016, 675: 92-98.
- [23] BOYER R R. Advanced Performance Materials[J], 1995, 2(4): 349-368.
- [24] 麻西群, 于振涛, 牛金龙, 等. 有色金属材料与工程[J], 2018, 39(6): 26-31.
MA X Q, YU Z T, NIU J L, *et al.* Nonferrous Metal Materials and Engineering[J], 2018, 39(6): 26-31.
- [25] BUDINSKI K G. Wear[J], 1991, 151(2): 203-217.
- [26] 丁郁航, 马天洋, 杨雪健, 等. 世界有色金属[J], 2020(12): 138-139.
DING Y H, MA T Y, YANG X J, *et al.* World Nonferrous Metals[J], 2020(12): 138-139.
- [27] 庄唯, 王耀勉, 杨焕平, 等. 材料导报[J], 2020, 34(S2): 1344-1347+1355.
ZHUANG W, WANG Y M, YANG H P, *et al.* Materials Reports[J], 2020, 34(S2): 1344-1347+1355.
- [28] 王秀群, 韩卫忠, 单智伟. 电子显微学报[J], 2022, 41(5): 515-519.
WANG X Q, HAN W Z, SHAN Z W. Journal of Chinese Electron Microscopy Society[J], 2022, 41(5): 515-519.
- [29] ALONSO F, ARIZAGA A, QUANTON S, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 1995, 75(2): 986-992.
- [30] BELL T, DONG H. Proceedings of the First International Conference on Tribology[C]. Beijing: Tsinghua University Press, 1998: 421-427.
- [31] 张杰文. 轧制铌锆合金微观结构演化机理[D]. 西安: 西安交通大学, 2015.
ZHANG J W. Microstructural Evolution Mechanism of Rolled Nb-Zr Alloy[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2015.
- [32] 仰坪炯. 固溶氧诱导体心立方金属铌脆化及强韧化机理研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2019.
YANG P J. Mechanism of Solute Oxygen Induced Embrittlement, Strengthening and Toughening in Body-Centered-Cubic Niobium[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2019.
- [33] 韩卫忠, 仰坪炯. 一种金属材料表面处理方法: CN201810717759.X[P]. 2020-07-28.

- HAN W Z, YANG P J. A Surface Treatment Method for Metal Material; CN201810717759.X[P]. 2020-07-28.
- [34] NICO C, MONTEIRO T, GRACA M P F. Progress in Materials Science[J], 2016, 80: 1-37.
- [35] WRIEDT H A. Bulletin of Alloy Phase Diagrams[J], 1989, 10(3): 271-277.
- [36] OKAMOTO H. Journal of Phase Equilibria and Diffusion[J], 2011, 32: 473-474.
- [37] ABRIATA J P, GARCE J, VERSACI R. Bulletin of Alloy Phase Diagrams[J], 1986, 7: 116-124.
- [38] LIU Z, WELSCH G. Metallurgical Transactions A[J], 1988, 19(4): 1121-1125.
- [39] LUTJERING G, WILLIAMAS J C. Titanium[M]. Berlin: Springer, 2007: 29-202.
- [40] 韩卫忠, 王秀群. 一种具有优良力学性能的 β 钛合金材料及其制备方法; CN202110361244.2[P]. 2021-07-27.
- HAN W Z, WANG X Q. A Kind of β Titanium Alloy Material with Excellent Mechanical Properties and the Preparation Method; CN202110361244.2[P]. 2021-07-27.
- [41] 韩卫忠, 仰坪炯, 张杰文. 一种力学性能优良的金属材料及其制备方法; CN201710171127.3[P]. 2019-05-24.
- HAN W Z, YANG P J, ZHANG J W. A Kind of Metal Material with Excellent Mechanical Properties and the Preparation Method; CN201710171127.3[P]. 2019-05-24.
- [42] HAN W Z, YANG P J. Surface Treatment Method of Metallic Materials; US11384408 B2[P]. 2022-07-12.
- [43] 韩卫忠, 张健. 一种力学性能优良的钒合金材料及其制备方法; CN201911368822.4[P]. 2021-05-28.
- HAN W Z, ZHANG J. Vanadium Alloy Material with Excellent Mechanical Properties and the Preparation Method; CN201911368822.4[P]. 2021-05-28.
- [44] YANG P J, LI Q J, HAN W Z, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 179: 107-118.
- [45] YANG P J, LI Q J, TSURU T, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 168: 331-342.
- [46] 张健. 体心立方金属钒的固溶氧强化机理研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2020.
- ZHANG J. Mechanism of Solute Oxygen Induced Hardening and Toughening in Body-Centered-Cubic Vanadium [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2020.
- [47] ZHANG J, HAN W Z. Acta Materialia[J], 2020, 196: 122-132.
- [48] 冒海容, 费昊, 姜勇, 等. 南京工业大学学报(自然科学版)[J], 2022, 44(6): 640-646.
- MAO H R, FEI H, JIANG Y, *et al.* Journal of Nanjing Tech University(Natural Science Edition)[J], 2022, 44(6): 640-646.
- [49] 郑传林, 徐重, 谢锡善, 等. 金属热处理[J], 2002, 27(3): 35-37.
- ZHENG C L, XU Z, XIE X S, *et al.* Heat Treatment of Metals[J], 2002, 27(3): 35-37.
- [50] 陈长军, 张敏, 马红岩, 等. 功能材料[J], 2008, 39(3): 437-439.
- CHEN C J, ZHANG M, MA H Y, *et al.* Journal of Functional Materials[J], 2008, 39(3): 437-439.
- [51] 张坤, 罗耕星, 陈光南. 金属热处理[J], 2005, 30(3): 7-10.
- ZHANG K, LUO G X, CHEN G N. Heat Treatment of Metals[J], 2005, 30(3): 7-10.
- [52] WANG X Q, HAN W Z. Acta Materialia[J], 2023, 246: 118674.
- [53] WANG X Q, ZHANG Y S, HAN W Z. Acta Materialia[J], 2022, 227: 117686.
- [54] 王秀群. 钛及钛合金的渗氧强化机理研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2022.
- WANG X Q. Mechanism of Solute Oxygen Induced Strengthening and Toughening in Titanium and Titanium Alloy [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2022.

(编辑 惠 琼)