

钛锆基合金低温热暴露及耐磨性能的研究

刘心凯¹ 袁智勇¹ 张铭澈¹ 梁顺星^{1,2}

(1. 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004; 2. 燕山大学河北省金属产品工艺与性能综合优化实验室, 秦皇岛 066004)

摘要 对钛锆基合金(Ti-47Zr-5Al-3V)在 300 °C 下进行不同时间的低温热暴露试验, 研究其热暴露后的表面产物、氧化膜厚度及其耐磨性。结果表明, 随暴露时间延长, 生成的表面氧化物包括 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 和 V_2O_5 , 氧化膜的厚度随暴露时间延长从 27.8 μm 逐渐增大到 66.8 μm 。热暴露后材料的摩擦系数从 (0.3 ± 0.1) 增至 (0.35 ± 0.1) 。热暴露后的耐磨圈数随时间延长而增加, 低温热暴露后钛锆合金的耐磨性显著提高。

关键词 钛锆基合金; 低温热暴露; 表面产物; 耐磨性

中图分类号 TG146.23; TG115.5⁺8

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.H20240001

Low Temperature Thermal Exposure and Wear Resistance of TiZr-based Alloy

LIU Xinkai¹, YUAN Zhiyong¹, ZHANG Mingche¹, LIANG Shunxing^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004; 2. Hebei Key Laboratory for Optimizing Metal Product Technology and Performance, Yanshan University, Qinhuangdao 066004)

Abstract: The surface product, oxide film thickness and wear resistance of TiZr-based alloy (Ti-47Zr-5Al-3V) after low-temperature thermal exposure at 300 °C for different durations were investigated. The results indicate that the surface oxides are composed of Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 and V_2O_5 with exposure proceeding. Meanwhile, the thickness of oxide film is gradually increased from 27.8 μm to 66.8 μm , and the friction coefficient is increased from (0.3 ± 0.1) to (0.35 ± 0.1) . The number of wear cycles after thermal exposure is increased with exposure prolonging, and the wear resistance of titanium-zirconium alloy is significantly improved after low-temperature thermal exposure.

Key Words: TiZr-based Alloy, Low-temperature Thermal Exposure, Surface Product, Wear Resistance

金属 Ti 是一种具有高强度和优异的耐腐蚀性能的金属材料, 目前已实现了 Ti 的工业化生产^[1]。通过合金化可使其具有(超)高强度、优异的抗疲劳性能、耐腐蚀性能以及优良的中高温强度等综合力学性能。同时, 其具有低密度、耐腐蚀、耐热以及优良的生物相容性等特点, 因此钛合金成为航空航天领域中关键的结构材料, 并被广泛应用在建筑工程、体育器材、生物医学、石油化工、核电工程以及船舶制造等行业^[1-3]。Zr 是钛合金中常见的合金化元素, 其添加可提高钛合金的强度并能调整其弹性模量, 进而开发出更多高强、高疲劳性能、低弹性模量等性能优良的钛锆基合金。

Ti-Zr-Al-V (简称 TZAV) 系列合金具有强度高、耐腐蚀、生物相容性好、抗疲劳性能好等特点^[4], 在飞机

发动机外壳、汽车轮毂、自行车框架、运动器材和生物医用植入体等领域具有巨大应用潜力。除了要求较高的强度和塑韧性外, 还需要有较好的耐磨性能和一定的硬度。TZAV 系列合金耐磨性差、硬度低等限制了其进一步应用^[5]。通过表面处理能显著改善钛锆基合金的不足, 其中热氧化处理能产生性能较好的热氧化膜来保护基体材料。

BERTRAND G 等^[6]和 KUMAR S 等^[7]的研究为理解和改进钛合金在高温条件下的氧化行为奠定了基础。DONG E T 等^[8]深入研究了在不同的 β 相变温度条件下(850 °C 和 1 100 °C), 经过不同热氧化处理时间后形成氧化膜的微观结构特征、厚度变化、元素分布状况, 并研究了其高温氧化动力学过程^[9]。

收稿日期: 2024-03-16; 修订日期: 2024-05-14

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(242Q9906Z); 河北省创新能力提升计划资助项目(22567609H)

第一作者简介: 刘心凯, 男, 2001 年出生, 硕士研究生, E-mail: 1767682607@qq.com

通信作者: 梁顺星, 男, 1983 年出生, 教授, E-mail: sxliang@ysu.edu.cn

引用格式: 刘心凯, 袁智勇, 张铭澈, 等. 钛锆基合金低温热暴露及耐磨性能的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(7): 1 014-1 019.

LIU X K, YUAN Z Y, ZHANG M C, et al. Low temperature thermal exposure and wear resistance of tizr-based alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(7): 1 014-1 019.

有关钛锆合金的热氧化处理已有较多研究^[10],主要集中在热氧化膜耐磨、耐蚀性能方面。但是目前的研究中温度较高(一般在400℃以上),对能量的消耗以及对表面氧化膜的控制要求较高。为有效提高钛锆基合金的耐磨性能,且降低能耗,本研究以Ti-47Zr-5Al-3V(TZ47)钛合金为对象,对其进行在较低温度下的热暴露处理,研究热暴露处理后表面氧化膜的相结构和组成,分析和讨论氧化膜厚度、耐磨系数、耐磨圈数等和低温热暴露时间的内在关系,旨在扩大其应用范围。

1 试验材料与方法

采用Ti-47Zr-5Al-3V(TZ47)为基体,试样尺寸为 $\phi 40\text{ mm} \times 10\text{ mm}$,通过工业打磨抛光成镜面。用电火花线将试样切割成尺寸为 $12\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的块状,打磨后依次使用600、800、1 000、1 200、1 500和2 000号的SiC砂纸进行打磨,并使用W2.5抛光膏进一步抛光。将准备好的试样放入马弗炉中进行低温热暴露试验,温度为300℃,时间分别为48、96、144和192 h。在马弗炉保温过程中,由于热暴露时间的不同,根据既定时间取出相对应的试样,其他试样继续进行热暴露,直到所有试样达到既定的时间,得到不同热暴露时间的试样。采用X射线衍射仪(SmartLab,XRD)对热暴露后的小试样表面进行相结构和组成的分析,采用Cu K α 靶连续扫描,测试角度为 $10^\circ \sim 90^\circ$;采用SEM(日立S-3400N)对热暴露后试样表面进行观察,检测氧化膜厚度,并用EDS元素分析仪(OXFORD)分析截面的元素分布。利用Rtec instruments型摩擦磨损试验机在室温大气环境中对热暴露后的试样进行干摩擦试验。摩擦磨损形式为球块沿圆形轨迹循环摩擦试样表面,以 $\phi 9\text{ mm}$ 的GCr15钢球作为摩擦副,加载压力为10 N,滑动速度为300 r/min,摩擦轨迹直径为20 mm,滑动时间为30 min。

2 试验结果与讨论

2.1 显微组织分析

图1为300℃下热暴露处理后试样的XRD图谱。可以看出,不同试样的XRD衍射峰基本相似,在较低温度下,活性氧原子与试样结合较少,形成的氧化层较薄。经过PDF卡片对比,随热暴露时间延长,出现了 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 和 V_2O_5 的衍射峰,说明试样中4种元素均参与了氧化反应。 V_2O_5 的衍射峰只在 18° 左右出现且峰高很低,说明试样表面中V元素与氧原子结合少。随时间延长, TiO_2 和 Al_2O_3 的衍射峰峰值逐渐变大,试样中主要元素为Ti,而Al相较于其他元素最为活泼,极易与 O_2 发生反应,在低温热暴露下形成氧化物的含量也越来越高,这也是氧化膜厚度增加的原因之一。此外, ZrO_2 的衍射峰并未随时间变化,峰值很弱,含量较低,说明在低温热暴露中Zr与O的反应不如Ti和Al剧烈。根据PDF卡片对比结果,低温热暴露形成的氧化膜表面主要有 α 相和少量的 β 相构成^[11],XRD谱中氧化物衍射峰逐渐变窄说明生成的热氧化物随氧化时间延长和低温热暴露时间延长而逐渐发生晶化^[12]。

图2为TZ47合金试样在300℃下热暴露不同时间

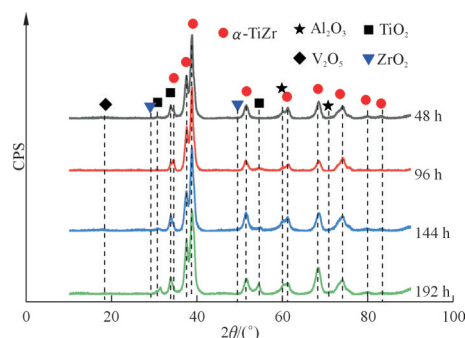


图1 低温热暴露不同时间后TZ47合金表面XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of TZ47 alloy after low-temperature thermal exposure for different durations

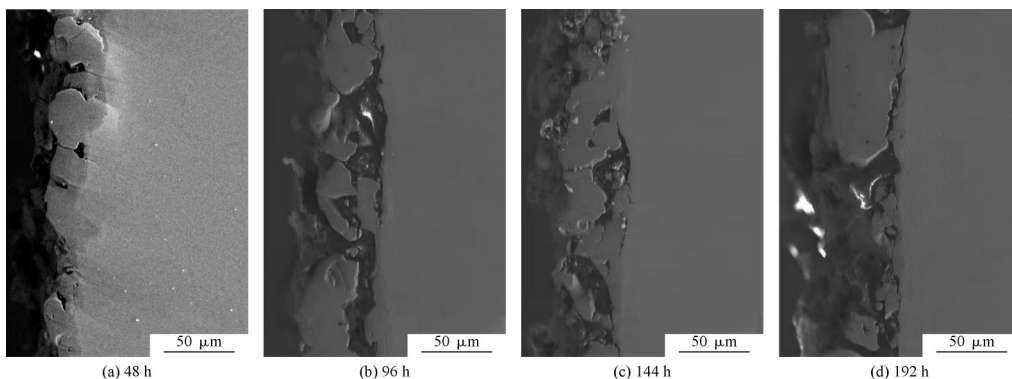


图2 低温热暴露不同时间后TZ47合金截面SEM图

Fig.2 SEM images of TZ47 alloy after low-temperature thermal exposure for different durations

的SEM图。可以看出,试样表面已经形成较厚的氧化膜,厚度结果见图3。热暴露48 h后,试样表面的氧化膜厚度约为27.8 μm 。随热暴露时间延长,氧化膜的厚度出现了明显的增加。进行氧化指数关系式拟合得到膜厚 $h(\mu\text{m})$ 和氧化时间 $t(\text{h})$ 的关系曲线方程式为: $h=2.4t^{0.64}$,时间指数为0.64。一般认为,当时间指数为0.5时为抛物线关系,对合金表面具有保护作用。而本试验的时间指数大于0.5,说明膜厚增加速度比抛物线规律快,即保护作用比抛物线规律弱。

观察不同时间热暴露后的表面可知,所有热暴露

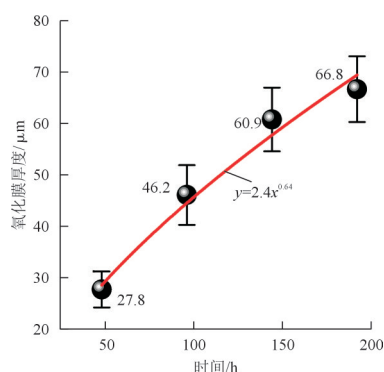


图3 低温热暴露不同时间后TZ47合金膜厚度变化曲线

Fig.3 Thickness variation of oxide film on TZ47 alloy after low-temperature thermal exposure for different durations

试样均为黑色,并随时间延长颜色逐渐变深。对低温热暴露后的氧化膜进行观察,可见氧化层较为松散,甚至开裂并失去完整性,这是因为产生的氧化物的体积比所消耗的金属的体积要大得多,在氧化膜上形成很高的生长应力^[13]。生长应力(P - B 比),指的是氧化层上氧化物和形成氧化物所需消耗的金属的体积比,常用评估氧化膜对基体材料的保护效果。当 P - B 比远大于1时,形成氧化物的体积远大于所消耗的金属的体积,会产生较大的应力,导致脆性氧化膜开裂;随着氧化物的体积分数增加,氧化层由于应力导致的开裂越严重。虽然 ZrO_2 、 TiO_2 和 Al_2O_3 的 P - B 比略大于1,但是 V_2O_5 的 P - B 比显著大于1,且随着氧化时间的延长含量逐渐增加^[14],这是导致氧化层断裂松散的主要原因。

图4为试样在300 $^{\circ}\text{C}$ 下热暴露不同时间的EDS图像。可以看出,在一定温度下,随时间延长,试样氧化程度增加,表层富含活跃的氧原子与试样中的合金元素相结合,生成 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 V_2O_5 等氧化物,表面氧化层也有少量N与合金元素结合生成了少量的氮化物。但是XRD图谱中并未检测到,说明氮化物的含量低($<1\%$)。

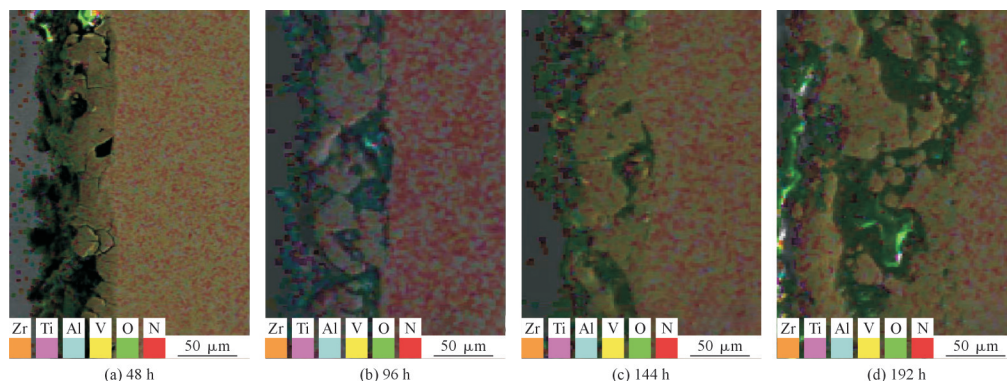


图4 低温热暴露不同时间后TZ47合金氧化膜的EDS图

Fig.4 EDS results of oxide film on TZ47 alloy after thermal exposure for different durations

2.2 试样摩擦磨损性能分析

低温热暴露后试样表面产生的氧化物具有较高的硬度,如 ZrO_2 和 TiO_2 ^[15],氧原子在Zr和Ti晶体中发生晶格扩散而产生固溶强化效果,对硬度的提升具有优异效果。为了研究材料在低温热暴露下的摩擦磨损特性,通过对试样在低温热暴露下不同时间的摩擦磨损试验,得到的摩擦因数曲线见图5。在摩擦1180圈后,热暴露48 h试样的摩擦因数发生明显的变化,从最初的0.36减小为0.27,说明经过摩擦后,试样表面的氧化层已经被去除,并逐渐开始了对基体的磨损。耐磨圈数指的是在摩擦磨损试验中对

磨球沿试样表面滑动的圈数。热暴露96 h后的试样摩擦因数-摩擦圈数曲线变化最为剧烈,摩擦因数由最开始的0.52逐渐降低,一直摩擦到2740圈后,摩擦因数降至0.18后趋于稳定,这可能是在低温热暴露后试样形成的氧化层疏松开裂甚至失去完整性,使得表面并不平整,在进行摩擦时对磨球接触的摩擦面凹凸不平从而导致摩擦因数有较大的变化。热暴露144 h的试样在3280圈时的摩擦因数由0.35逐渐降低至0.18后趋于稳定。相似的,热暴露192 h的试样在4300圈时的摩擦因数由0.50逐渐降低至0.27后趋于稳定。

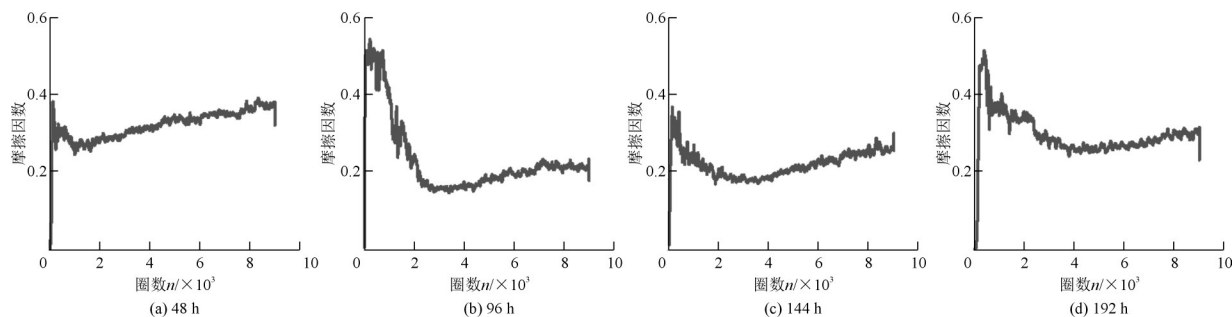


图5 热暴露不同时间后试样的摩擦磨损曲线

Fig.5 Friction and wear curves of specimens after thermal exposure for different durations

将摩擦因数-摩擦圈数曲线的极低值视为氧化层磨穿时刻,此前的摩擦因数取平均作为氧化层的摩擦因数,在该点之后的摩擦因数取平均,视为基体的摩擦因数,获得在不同时间热暴露后试样基体和氧化膜摩擦因数的变化结果见图6。可以看出,低温热暴露试样表面氧化膜的摩擦因数随时间变化范围为 (0.35 ± 0.1) ,试样基体的摩擦因数变化为 (0.3 ± 0.1) 。比较可知,在热暴露48 h时试样氧化膜的摩擦因数比基体的摩擦因数略小,而更长时间热暴露后试样氧化膜的平均摩擦因数都高于基体的。较短时间的热暴露后,氧化膜的摩擦因数小,这是由于氧化膜比较薄且硬度较高。因此,此时的氧化膜还比较紧密,摩擦因数较低。而当热暴露时间延长,氧化膜的厚度增加,除了主要的氧化物外,还出现了其他的氧化物。因此,氧化膜逐渐变得疏松,表面粗糙度增加,在进行摩擦磨损时,摩擦副之间的相互摩擦力增加,导致摩擦因数增加。

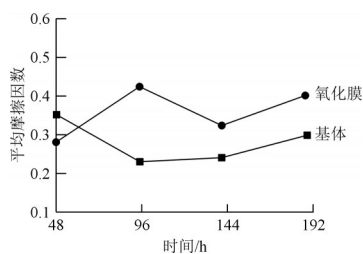


图6 不同时间热暴露后试样基体和氧化膜摩擦因数变化

Fig.6 COF variation of specimens and oxide film after thermal exposure for different durations

将摩擦因数-摩擦圈数曲线的极低值对应的圈数作为热暴露试样的耐磨圈数。在低温热暴露试验中,随时间延长,氧化层的厚度和圈数都会发生明显变化,见图7。可以看出,在热暴露时间为48 h时,氧化层的厚度为 $27.8 \mu\text{m}$,此时的耐磨圈数为1 180圈。当热暴露时间延长至96 h后,耐磨圈数增加到2 740圈。从氧化层厚度对比可知,厚度的增加为1.67倍,但是耐磨圈数为2.32倍,大于厚度的增加量,这可能是因为形成了

不同氧化物。类似的,随热暴露时间的继续延长,耐磨圈数逐渐增加到热暴露144 h的3 280圈和192 h的4 300圈。这说明虽然热暴露后试样的摩擦因数提高,但是耐磨性也提高,并且随热暴露时间的增加耐磨性逐渐增加。热氧化膜层破损后,扩散层与对磨球接触摩擦致其破损后对基体进行摩擦。在摩擦过程中,由于表面粗糙度的存在,导致材料与界面间存在较大的摩擦力,即表面磨屑。在磨屑作用下,材料会发生破碎,使磨屑破碎程度大幅提高,而且较大的滑动速度会在试样表面产生摩擦热,使空气与试样发生反应,再次生成较小的氧化层,从而在摩擦过程中使氧化层的生成与磨损达成动态平衡。

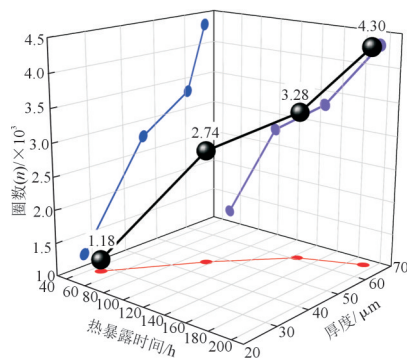


图7 热暴露不同时间后氧化层厚度及耐磨圈数的变化

Fig.7 Variation of oxide film thickness and number of wear-resistant cycles after thermal exposure for different durations

图8为热暴露保温不同时间试样磨痕形貌以及截面轮廓图。可以看出,热暴露不同时间试样的磨痕形貌大致相似,均具有犁沟和颗粒状形貌,磨损机制为磨粒磨损,会在材料表面产生微观切削,引起材料表面划伤,进而形成犁沟。根据截面轮廓和拟合曲线可以得到不同热暴露时间的磨痕最大深度,分别为70.4、54.8、67.9和 $58.7 \mu\text{m}$ 。可以看出,热暴露96 h和192 h后的最大磨痕深度较小。同时,可以从三维形貌中观察到磨痕内部中细小的犁沟逐渐变浅,逐渐变得较为光滑。通过观察试样的表面磨痕可以看出,磨痕的边缘区域出现凸起现象,这可能是因为钛钴基合金在滑动过程

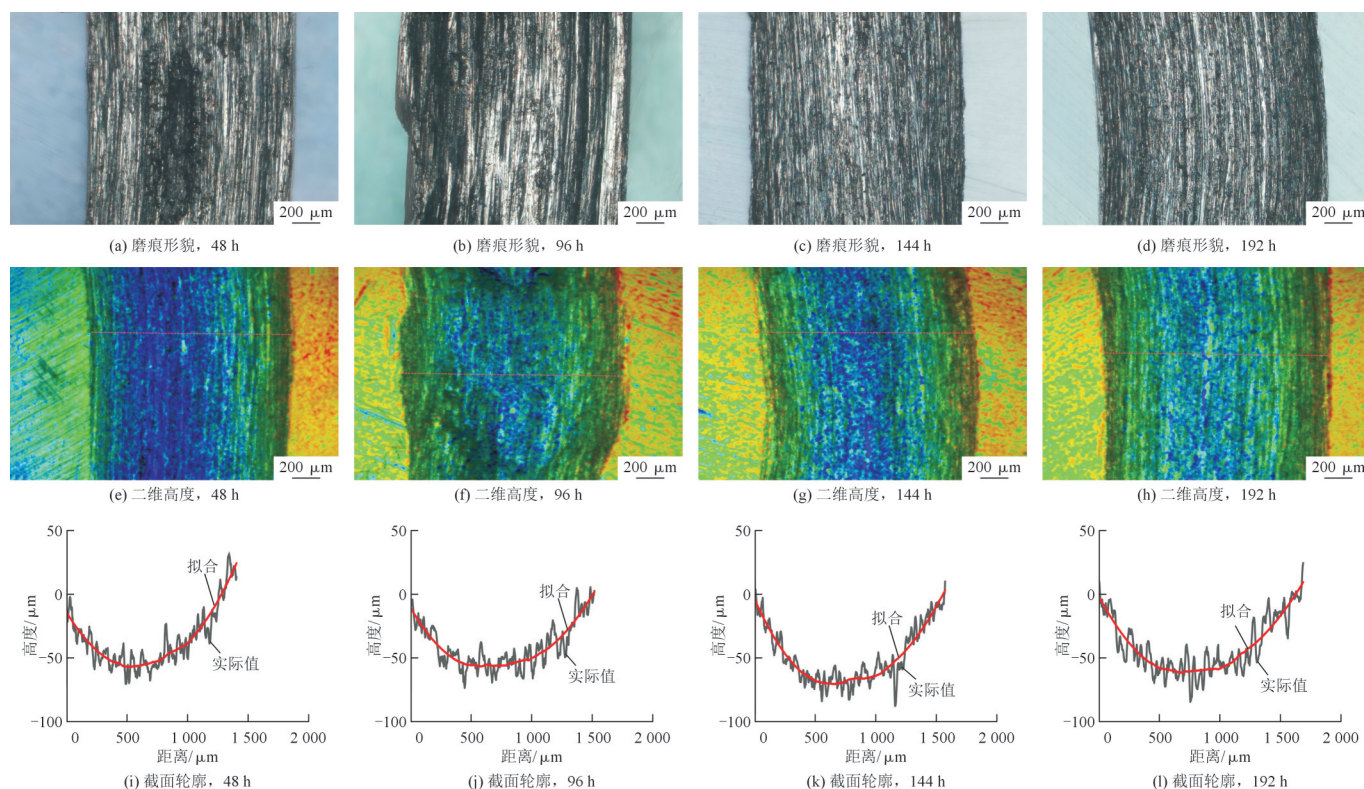


图8 热暴露不同时间后试样表面形貌图

Fig.8 Surficial morphologies of specimens after thermal exposure for different durations

中,与对磨球接触的部分会出现热软化区。在48 h时,表面磨痕凹凸不平,磨粒磨损严重,耐磨性较差,而192 h时的表面磨痕较窄,细小颗粒少,磨粒磨损现象减轻,说明热暴露时间延长可以使试样的耐磨性能显著提升。

3 结 论

(1)随锆钛合金低温热暴露时间延长,热暴露后的氧化产物逐渐出现 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 和 V_2O_5 。

(2)锆钛合金低温热暴露后试样表面氧化膜的厚度从 $27.4\text{ }\mu\text{m}$ 逐渐增加到 $66.8\text{ }\mu\text{m}$ 。氧化层厚度与热暴露时间的关系符合 $h=2.4t^{0.64}$ 。

(3)锆钛合金低温热暴露后试样表面氧化膜的平均摩擦因数为 (0.35 ± 0.1) ,普遍高于基体的摩擦因数 (0.3 ± 0.1) ,然而,热暴露后试样的耐磨圈数随热暴露时间延长而增加,表明热暴露能够显著增加TZ47合金的耐磨性。

参 考 文 献

- [1] 王飞龙. 锆钛合金的表面处理与腐蚀性能研究[D]. 河北秦皇岛: 燕山大学, 2022.
- [2] LIU Y W, CHEN K, SONG T S, et al. Improvement of mechanical properties for a novel Zr-Ti-V alloy via hot-rolling and annealing treatment[J]. Crystals, 2022, 12(12): 1 765.
- [3] 陈振华. 钛与钛合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

- [4] CHENG Y L, WU X Q, XUE Z G, et al. Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte[J]. Surface and Coating Technology, 2013, 217: 129-139.
- [5] LIANG S X, YIN L X, LI J X, et al. Isothermal oxidation behavior of the TZAV-20 alloy [J]. Materials Design, 2015, 86: 458-463.
- [6] BERTRAND G, JARRAYA K, CHAIX J M. Morphology of oxide scales formed on titanium[J]. Oxidation of Metals, 1983, 21 (1-2): 1-19.
- [7] KUMAR S, NARAYANAN T, RAMAN S G, et al. Thermal oxidation of Ti-6Al-4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 119(1-2): 337-343.
- [8] DONG E T, YU W, CAI Q W, et al. High-temperature oxidation kinetics and behavior of Ti-6Al-4V alloy[J]. Oxidation of Metals, 2017, 88: 719-732.
- [9] LUO Y, YANG T, RAO X, et al. Thermal oxidation of Zr-2.5Nb alloy and its biotribological properties [J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 96 (5-8): 1 539-1 543.
- [10] JI P F, LI B L, LIU S G, et al. Effect of laser surface remelting on the microstructure and properties of Zr alloy[J]. Materials Letters, 2020, 264: 127-135.
- [11] 张雪峰. 锆钛合金表面热氧化膜的显微组织和摩擦学性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [12] 丁玉苗. Zr-Ti-Al-V合金表面热氧/氮化处理及耐蚀耐磨性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2022.