

引文格式:王保坤,王浩宇,纪仁杰,等.电脉冲辅助超声滚压处理钛合金表面氧化层研究[J].航空制造技术,2021,64(19):42-47.
WANG Baokun, WANG Haoyu, JI Renjie, et al. Research on oxide layer on titanium alloy surface treated by electropulsing-assisted ultrasonic rolling[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(19): 42-47.

电脉冲辅助超声滚压处理钛合金表面氧化层研究*

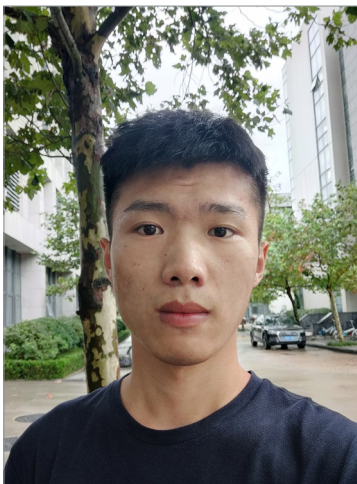
王保坤¹,王浩宇^{1,2},纪仁杰¹,郑茜¹,董天聪¹,刘永红¹

(1. 中国石油大学(华东),青岛 266580;
2. 青岛鼎信通讯股份有限公司,青岛 266109)

[摘要] 为了研究电脉冲辅助超声滚压技术对金属氧化层的处理效果,以双重退火态 TC4 钛合金为材料进行了处理,并利用光学显微镜、摩擦磨损仪、电子探针仪等对处理后表面的截面金相、耐磨损性能、磨损表面形貌进行检测和分析。研究表明,TC4 钛合金表面 120 μm 氧化层经 400A 条件下电脉冲辅助超声滚压处理后形成约 11 μm 厚的致密 α 相氧化层。对生成的致密氧化层进行摩擦磨损性能检测,其磨损量为车削试样的一半,能够维持较长时间的低摩擦系数,磨损表面磨粒少、表面平整、犁沟少,表现出优秀的耐磨损性能。

关键词: TC4 钛合金; 超声滚压; 电脉冲; 耐磨性; 致密氧化层

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2021.19.042



王保坤
硕士研究生,研究方向为金属材料表面处理。

TC4 钛合金具有优异的性能, 如比强度高, 耐腐蚀性好, 性能稳定等^[1-3], 被广泛应用在航空领域, 是先进航空发动机叶片、盘件的重要结构部件材料^[4-5]。但是 TC4 钛合金表面易黏着, 耐磨性差^[6-8], 严重限制了它的使用性及应用范围。

在高于 500 $^{\circ}\text{C}$ 的环境中 TC4 钛合金极易被氧化形成由 TiO、TiO₂、Al₂O₃ 等氧化物组成的氧化层及氧元素继续深入形成的 α 相富氧层^[9-10]。热氧化处理是提高钛合金磨损性能的一种改性方法, 通过人为促进钛的氧化, 在表面形成氧化膜对表面提供保护^[11-15]。氧对钛合金具有显著的固溶强化作用, 氧化层的存在对于提

高钛合金耐磨性能有很大意义^[16]。Chelliah 等^[17] 研究钛的干滑动磨损行为时指出, 摩擦氧化层对钛的干滑动磨损具有减缓作用; Dong 等^[18] 发现经过热氧化处理的 TC4 钛合金在与超高分子量聚乙烯对磨中表现出优秀的磨损性能, 磨损率明显降低。钛合金的氧化膜结构直接影响其耐磨性能^[6], 如何简单有效地形成均匀致密的氧化层仍然是一个待解决的问题。

电脉冲辅助超声滚压技术是一种新兴的表面处理方法, 它能够使金属材料表面晶粒细化, 形成梯度结构强化层, 显著提高材料宏观力学性能。Ji 等^[19-20] 利用电脉冲辅助超声滚压处理镍基高温合金改善了

*基金项目: 国家自然科学基金(51675535); 山东省重点研发计划(2019GGX104068); 青岛西海岸新区源头创新专项(2020-82)。

其摩擦磨损性能。Ye^[21]、Wang^[22]和Liu^[23]等用电脉冲辅助滚压处理了钛合金、低碳钢和不锈钢。Ye等^[24]对纯钛进行了电脉冲辅助超声滚压处理,从而降低了摩擦系数和磨损量。但是利用这种方法对表面氧化层进行改性还未见相关研究报道。

本研究旨在利用电脉冲辅助超声滚压处理技术对TC4钛合金表面氧化层进行处理,并对处理后材料耐磨性进行分析和机理研究。

试验及方法

本试验所用材料为双重退火态TC4钛合金棒料,直径为40mm,其成分(质量分数)由能谱扫描测定,如表1所示。表面经热处理过程氧化生成厚约120 μm 的氧化层,如图1所示,包括疏松氧化层和富氧 α 相层。

对热处理后的钛合金棒料进行电脉冲辅助超声滚压处理,图2是电脉冲辅助超声滚压处理原理图及设备实物图。处理设备主要由脉冲电源、超声信号发生器、空气压缩机、超声处理装置和机床组成。处理过程中试样夹持在车床三爪卡盘上并随主轴转动,脉冲电流由脉冲电源产生,经上下两侧碳刷加载到试样圆柱面上,超声设备尖端以指定气缸静压力挤压试样,同时轴向进给。在电脉冲辅助超声滚压处理过程中,利用脉冲电流的电塑性效应提高材料表面塑性,同时超声工具头对试样表面进行超声滚压处理。

针对TC4钛合金的物理属性、加工质量和效率,选取合适的处理参数。在电脉冲辅助超声滚压处理过程中,工具头选用直径6mm氮化硅陶瓷滚珠,选取车床转速24r/min,进给速度0.12mm/r,超声频率25kHz,超声振幅8 μm ,加工道次为4道,气缸静压力保持600N,脉冲电流频率设置1000Hz,电脉冲峰值电流取400A。利用相同参数下仅超声滚压

表1 TC4钛合金元素含量(质量分数)

Table 1 TC4 titanium alloy element content (mass fraction)

元素	C	Al	Si	Ti	V
含量	3.03	6.34	0.00	86.15	4.48
标准差	0.37	0.15	0.07	0.46	0.32

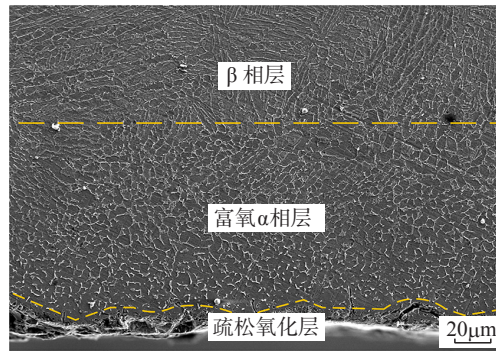
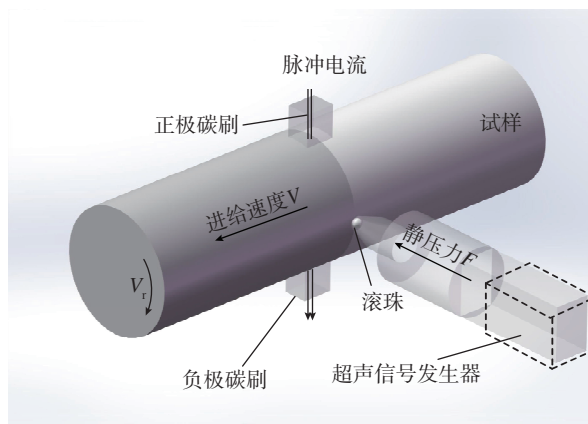


图1 TC4钛合金棒料截面SEM图

Fig.1 SEM image of cross section of TC4 titanium alloy bar



(a)电脉冲辅助超声滚压技术原理图



(b)电脉冲辅助超声滚压处理设备实物图

图2 电脉冲辅助超声滚压处理原理图及设备实物图

Fig.2 Schematic diagram and equipment physical picture of electropulsing-assisted ultrasonic rolling

处理试样与 400A 电流条件下处理试样做对比。

试样加工前后表层截面组织形貌使用金相显微镜(LW200-4CS)进行观察。使用 HVS-1000Z 显微硬度计进行显微硬度测量,摩擦磨损检测使用直线往复摩擦磨损测试仪 CETR-UMT-3MO 进行,使用 JXA-8230 电子探针仪对磨损试样表面形貌进行观测。

结果与讨论

1 表层截面金相组织分析

图 3 是 TC4 钛合金经仅超声滚压和 400A 电脉冲辅助超声滚压处理后的截面金相组织图,腐蚀剂成分为 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:4:15$ 。由图 3 (a)可知,对双重退火态 TC4 钛合金进行仅超声滚压处理后,表面氧化层(疏松氧化层和富氧 α 相层)厚度由图 1 所示处理前的 $120\mu\text{m}$ 变为 $85\mu\text{m}$,整体压缩约 $35\mu\text{m}$,表层存在较多缺陷,例如凹坑(图 3 (a)中 I)、裂纹(图 3 (a)中 II)和凸起(图 3 (a)中 III)。由于表面氧化层硬度高,塑性差,仅超声滚压处理对表面冲击不足,导致整体变形受限。

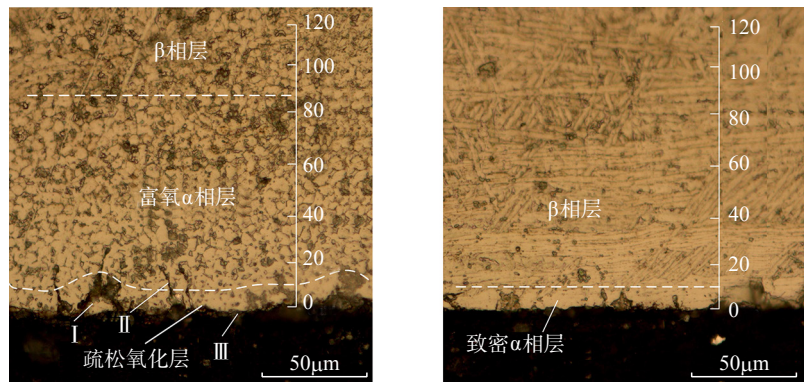
试样经峰值电流 400A 的电脉冲辅助超声滚压处理后,表面形成约 $11\mu\text{m}$ 厚的致密 α 相氧化层,如图 3 (b)所示。在处理过程中,由于氮化硅滚珠对材料表面存在切向力,疏松氧化层出现一定程度的剥落,剩余部分疏松氧化层同富氧 α 相层在滚压过程中被压缩。处理后表面 $120\mu\text{m}$ 氧化层被整体压缩至 $11\mu\text{m}$,而且表层组织致密、均匀,表面平整,缺陷少。致密 α 相氧化层之上为 β 相层。由于表面氧化层硬度高于钛合金内部基体,原本钛合金细长条状 β 相在靠近致密 α 相氧化层部位被拉扯,发生剧烈形变,在表面致密 α 相氧化层至 $50\mu\text{m}$ 左右形成了与钛合金轴向平行的细条状 β 相。随着深度增加,复合处理影响逐渐减小,呈现出基体

的网状 β 相组织。

2 耐磨性分析

直线往复磨损试验后,不同处理方式试样磨损量和表面显微硬度如图 4 所示。未处理试样表面因氧化层存在硬度较高,但疏松的氧化层造

成了大的磨损量。车削试样表面氧化层完全去除,硬度最低。仅超声滚压处理试样与未处理试样、车削试样相比,表面硬度提高,磨损量降低。而经峰值电流 400A 处理后,试样表面硬度最高、磨损量最小,磨损量约



(a) 仅超声滚压处理试样

(b) 400A 电脉冲辅助超声滚压处理试样

图3 不同处理方式试样截面金相图

Fig.3 Metallographic diagrams of cross section of specimens with different peak pulse current assisted ultrasonic rolling treatment methods

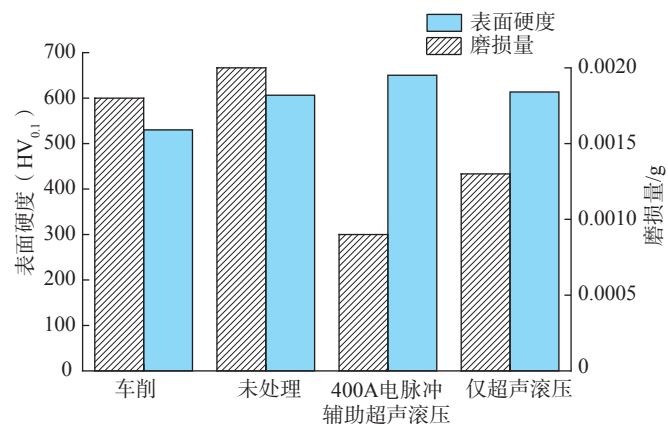


图4 不同处理方式试样磨损量与表面硬度图

Fig.4 Wear and surface hardness of the samples in different treatments

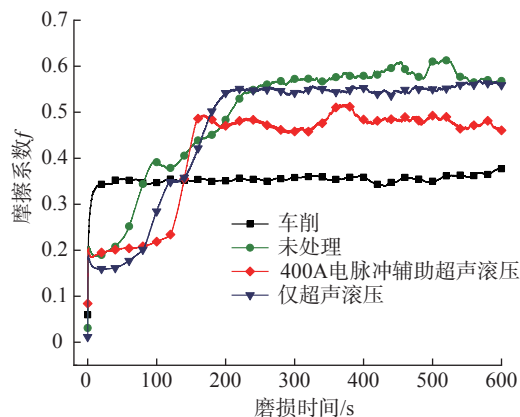


图5 不同处理方式试样摩擦系数

Fig.5 Friction coefficient of the samples with different treatment methods

为车削试样的一半。

直线往复磨损试验各试样摩擦系数曲线如图 5 所示。车削试样呈普通摩擦系数曲线形式,未处理试样、仅超声滚压试样和 400A 电脉冲辅助超声滚压试样在摩擦初期摩擦系数较低,随后迅速升高并逐渐稳定。低摩擦系数阶段形成的原因是 3 种试样表面存在的高硬度氧化层能在磨擦过程中提供保护作用。试样经 400A 电脉冲辅助超声滚压处理后表面形成致密 α 相氧化层,其表层致密均匀,表面完整性好,缺陷少,所以与未处理试样、仅超声滚压试样相比,能维持更长时间的低摩擦系数。氧化层一旦被破坏,摩擦系数迅速升高,而且由于表面硬度高,基体硬度低,破损的试样表面氧化层增大平稳磨损阶段试样摩擦系数,所以平稳阶段这 3 种试样摩擦系数高于车削试样。摩擦系数稳定后,车削试样摩擦系数最小,约为 0.36; 峰值电流 400A 处理试样摩擦系数约为 0.49,而未处理试样和仅超声滚压处理试样摩擦系数较大,约为 0.57。

不同处理方式下试样表面磨痕形貌如图 6 所示。未处理试样磨损表面显示出差的耐磨损性能,如图 6 (a) 和 (b) 所示。在磨损表面可以观察典型犁沟状磨损,表面存在大量磨粒和材料剥落,犁沟状磨损边缘存在塑性变形。其中有数量众多的细小犁沟和一个宽且深的大犁沟。大犁沟两端有许多磨屑堆积,同时犁沟中部散落大量白色颗粒。仅超声滚压处理试样磨损表面同样观察到众多细小犁沟与一条粗大犁沟的现象,如图 6 (c) 和 (d) 所示。细小犁沟数量以及粗大犁沟宽度值明显小于未处理试样磨损表面,同时白色磨粒数量减少。图 6 (e) 和 (f) 所示为峰值电流 400A 电脉冲辅助超声滚压处理试样,磨损表面犁沟浅,磨损均匀,白色磨粒少,表面表现出好的磨损性能。磨损表面犁沟主要是由于试样

表面材料剥落,形成高硬磨屑,在工件与压头对磨过程中破坏材料表面造成。图 6 (g) 和 (h) 是车削试样磨损表面,车削磨损表面白色磨粒较少,同样的犁沟数量较少。这是由于车削去除钛合金表面富氧 α 相层后,车削试样表面硬度分布均匀,不会产

生高硬磨屑,犁沟数量少。但由于表层硬度低,磨损表面发生塑性变形。

经峰值电流 400A 电脉冲辅助超声滚压处理后试样磨损量最低,摩擦系数小,磨损表面磨粒少,表面平整,犁沟少。证明峰值电流 400A 电脉冲辅助超声滚压处理后形成的致

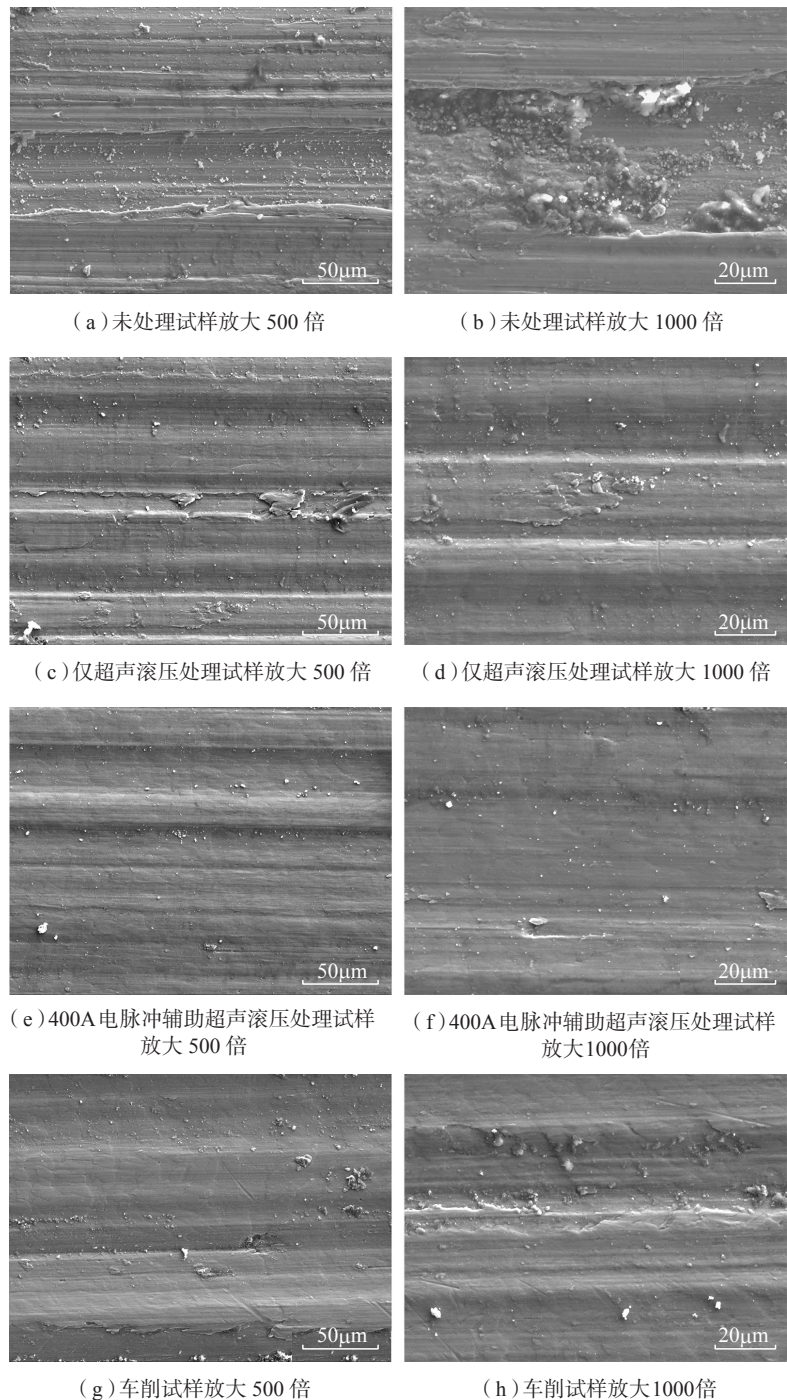


图6 不同处理方式试样磨痕形貌

Fig.6 Wear scar morphology with different treatment methods

密氧化层具有优秀的摩擦磨损性能,与仅超声滚压和车削等方式相比,进一步提高了TC4钛合金表面性能。

3 致密氧化层形成机理

致密氧化层的形成是电塑性效应、电热效应和超声冲击共同作用的结果。脉冲电流的电塑性效应使表面氧化层塑性提高、硬度降低,而脉冲电流的电热效应会使试样处理位置温度升高,有利于降低表面氧化层变形应力。在处理过程中,由于超声滚珠对试样表面切向力的存在,导致少部分疏松氧化层随工件旋转剥落,同时超声滚压产生大的法向接触压力,随超声振动周期性冲击加工位置,加工位置表面氧化层产生剧烈的塑性形变,形成高密度位错,团簇状 α 晶粒解聚,粗大晶粒逐渐细化。随着加工道次的增加,表面氧化层逐渐变薄且致密,最终形成表面致密 α 相层。此外,脉冲电流使样品中的原始微裂纹和组织缺陷逐渐愈合或减少,从而使表面氧化层结构在处理后再更加致密和均匀。

结论

对双重退火态TC4钛合金进行电脉冲辅助超声滚压处理,并对处理后表面性能进行检测分析,得到以下结论。

(1) 经电脉冲辅助超声滚压处理后,钛合金表面 $120\mu\text{m}$ 的疏松氧化层和富氧 α 相层被去除、压缩,形成 $11\mu\text{m}$ 均匀致密氧化层,开拓了制备致密氧化层的新途径。

(2) 400A条件下处理后形成的致密氧化层表现出优秀的耐磨损性能,磨损量为车削试样的一半,能够维持较长时间的低摩擦系数,磨损表面磨粒少、表面平整、犁沟少。

参考文献

[1] 张冬冬,史昆玉,汤皓晨. TC4钛合金表面沉积TiCN涂层及其耐磨耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 297-304.

ZHANG Dongdong, SHI Kunyu, TANG Haochen. TiCN coating deposited on TC4 titanium alloy and its wear and corrosion resistance[J]. Surface Technology, 2020, 49(6): 297-304.

[2] GAO Y K. Surface modification of TC4 titanium alloy by high current pulsed electron beam (HCPEB) with different pulsed energy densities[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 572: 180-185.

[3] YUE L Y, WANG Z B, LI L. Material morphological characteristics in laser ablation of alpha case from titanium alloy[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(20): 8065-8071.

[4] 朱知寿. 我国航空用钛合金技术研究现状及发展[J]. 航空材料学报, 2014, 34(4): 44-50.

ZHU Zhishou. Recent research and development of titanium alloys for aviation application in China[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2014, 34(4): 44-50.

[5] 李杨. 钛合金高温氧化防护涂层研究现状与发展趋势[J]. 科技传播, 2013, 5(18): 88-90.

LI Yang. Research status and development trend of high temperature oxidation protective coatings on titanium alloys[J]. Public Communication of Science & Technology, 2013, 5(18): 88-90.

[6] 王娅婷,林乃明,唐宾. 钛及钛合金热氧化工艺的研究现状[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(10): 965-970.

WANG Yating, LIN Naiming, TANG Bin. Development of thermal oxidation of titanium and titanium alloys[J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(10): 965-970.

[7] 李新星,王红侠,施剑峰,等. TC11钛合金表面保护性摩擦氧化层的形成及作用[J]. 材料工程, 2020, 48(10): 141-147.

LI Xinxing, WANG Hongxia, SHI Jianfeng, et al. Formation and function of protective tribo-oxide layers on TC11 titanium alloy surface[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(10): 141-147.

[8] 尹振兴,罗兵辉. 提高Ti6Al4V耐磨性的热氧化工艺[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(2): 186-190.

YIN Zhenxing, LUO Binghui. Wear-resistance improvement of Ti6Al4V surface by thermal oxidation treatment[J]. Proceedings of

the Central South University (Natural Science), 2004, 35(2): 186-190.

[9] JI R J, WANG H Y, WANG B K, et al. Removing loose oxide layer and producing dense α -phase layer simultaneously to improve corrosion resistance of Ti-6Al-4V titanium alloy by coupling electrical pulse and ultrasonic treatment[J]. Surface & Coatings Technology, 2020, 384: 125329.

[10] THEPSONTHI T, ÖZEL T. 3-D finite element process simulation of micro-end milling Ti-6Al-4V titanium alloy: Experimental validations on chip flow and tool wear[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 221: 128-145.

[11] 秦建峰,王馨舶,邹娇娟,等. 热氧化提高钛及钛合金表面性能的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 1-8.

QIN Jianfeng, WANG Xinbo, ZOU Jiaojuan, et al. Research process of thermal oxidation effect on improving surface properties of titanium and titanium alloy[J]. Surface Technology, 2017, 46(1): 1-8.

[12] 贾新云,刘培英,陶冶,等. 钛合金的高温氧化及防护[J]. 航空工程与维修, 2000(4): 19-21.

JIA Xinyun, LIU Peiying, TAO Ye, et al. High temperature oxidation and protection of titanium alloys[J]. Aviation Maintenance & Engineering, 2000(4): 19-21.

[13] SATENDRA K, SANKARA N T S N, GANESH S R S, et al. Thermal oxidation of CP Ti-An electrochemical and structural characterization[J]. Materials Characterization, 2010, 61(6): 589-597.

[14] 张春艳,伍光凤,田中青. TC4合金热氧化行为的研究[J]. 热加工工艺, 2007(16): 36-38.

ZHANG Chunyan, WU Guangfeng, TIAN Zhongqing. Thermal oxidation behavior of TC4 alloys[J]. Hot Working Technology, 2007(16): 36-38.

[15] 李海斌,杜宜函,刘树龙,等. 纯钛TA2表面热氧化/氧扩散处理及空蚀行为[J]. 淮北师范大学学报(自然科学版), 2018, 39(1): 26-30.

LI Haibin, DU Yihan, LIU Shulong, et al. Effect of thermal oxidation/diffusion treatment on cavitation erosion behavior of CP Ti[J]. Journal of Huaibei Normal University (Natural

Science), 2018, 39(1): 26–30.

[16] 刘勇, 杨德庄, 何世禹, 等. 钛合金表面的热氧化层工艺及性能[J]. 机械工程材料, 2003, 27(9): 27–29.

LIU Yong, YANG Dezhuang, HE Shiyu, et al. Process and properties of thermal oxidation layer on surface of titanium alloy[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2003, 27(9): 27–29.

[17] CHELLIAH N, KAILAS S V. Synergy between tribo-oxidation and strain rate response on governing the dry sliding wear behavior of titanium[J]. Wear, 2009, 266(7/8): 704–712.

[18] DONG H, SHI W, BELL T. Potential of improving tribological performance of UHMWPE by engineering the Ti–6Al–4V counterfaces[J]. Wear, 1999, 225: 146–153.

[19] JI R J, LIU Y H, TO S, et al. Efficient

fabrication of gradient nanostructure layer on surface of commercial pure copper by coupling electric pulse and ultrasonics treatment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 764: 51–61.

[20] JI R J, YANG Z L, JIN H, et al. Surface nanocrystallization and enhanced surface mechanical properties of nickel-based superalloy by coupled electric pulse and ultrasonic treatment[J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 375: 292–302.

[21] YE Y D, WANG H B, TANG G Y, et al. Effect of electropulsing-assisted ultrasonic nanocrystalline surface modification on the surface mechanical properties and microstructure of Ti–6Al–4V alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27(5): 2394–2403.

[22] WANG H B, SONG G L, TANG G Y.

Effect of electropulsing on surface mechanical properties and microstructure of AISI304 stainless steel during ultrasonic surface rolling process[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 662: 456–467.

[23] LIU T, WANG H B, TANG G Y, et al. Surface modification of D36 steel by ultrasonic impact with electropulsing[J]. Materials Science and Technology, 2017, 33(12): 1447–1453.

[24] YE Y D, ZHU S, CHU K, et al. Nanocrystallization and enhanced surface mechanical properties of commercial pure titanium by electropulsing-assisted ultrasonic surface rolling[J]. Materials & Design, 2018, 149: 214–227.

通讯作者: 纪仁杰, 教授, 博士, 主要从事表面处理、特种加工、增材制造等研究。

Research on Oxide Layer on Titanium Alloy Surface Treated by Electropulsing-Assisted Ultrasonic Rolling

WANG Baokun¹, WANG Haoyu^{1,2}, JI Renjie¹, ZHENG Qian¹, DONG Tiancong¹, LIU Yonghong¹

(1. China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. Qingdao Topscmm Communication Co., Ltd., Qingdao 266109, China)

[ABSTRACT] In order to study the effect of electropulsing-assisted ultrasonic rolling on metal oxide layer, double annealed TC4 titanium alloy was treated in this way. The cross section metallograph, wear resistance and wear surface morphology of the treated surface were detected and analyzed by optical microscope, friction wear testing machine and electron microprobe. The results show that the surface oxide layer with the thickness of 120 μm is transformed into a compact α -phase oxide layer with the thickness about 11 μm after electropulsing-assisted ultrasonic rolling with the current of 400A. The friction and wear properties of the treated sample were tested and the low friction coefficient can maintain for a long time during the testing. The testing results show that the abrasion loss of treated sample is half of that of the turning sample and the wear surface is smooth. Meanwhile, the particles that adhere to the wear surface and the ploughs on the wear surface are less, which indicates that the wear resistance after treatment is greatly enhanced.

Keywords: TC4 titanium alloy; Ultrasonic rolling; Electric pulse; Wear resistance; Compact oxide layer

(责编 古彦)