第 54 卷第 1 期
2026 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 1
January，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250206

纳米 t-ZrO_2 增强钛合金表面陶瓷膜层低温力学性能

钱伟峰[1]，宁炳坤[1]，谢天祥[1]，李帅康[1]，杨泽慧[2]，张 震[3]，陈永楠[1]

(1. 长安大学材料科学与工程学院，西安 710064；2. 西部钛业有限责任公司，西安 710064；
3. 西北有色金属研究院，西安 710016)

摘 要：通过调控脉冲频率优化等离子体电解氧化(PEO)工艺，制备了不同晶粒直径的复合陶瓷膜层，并研究了原位纳米四方相氧化锆(t-ZrO_2)对钛合金表面 PEO 陶瓷膜层低温力学性能的影响机制。纳米压痕和动态热机械分析结果表明，随着 t-ZrO_2 晶粒直径的减小，其马氏体相变温度(M_s)降低，当服役温度处于 M_s 附近时膜层的塑性变形能力及低温抗振性能显著增强。通过膜层纳米结构表征结合分子动力学模拟发现小直径的晶粒通过更高的界面能抑制了马氏体相变，从而降低了 M_s；且具有更小晶粒直径的膜层可以通过晶间滑移和晶内塑性变形提高低温下的阻尼性能。本工作为提升钛合金表面膜层在低温下服役可靠性提供了一种可行方法和思路。

关键词：陶瓷膜层；氧化锆相变；低温振动；纳米晶
中图分类号：TG174.4；TG146.23　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)01–0225–10
网络出版时间：2025–12–08



钛合金由于其优异的比强度和比刚度，常用于制造航空航天及军工相关领域的精密零部件[1–2]。钛合金工件在上述领域服役前，通常需要表面处理以增强其耐磨性及耐蚀性能，例如采用渗硼、激光熔覆、喷涂、等离子体电解氧化(PEO)等工艺在钛合金表面制备具有高硬度和高化学稳定性的陶瓷膜层以增强钛合金工件的服役寿命[3]。其中，等离子体电解氧化技术由于其膜基结合好、成本低、膜层功能化多样等优点被广泛使用[4]。但是，随着钛合金在航天领域的使用率越来越高，航天器紧固件和液氧管路等严苛的低温振动服役环境对钛合金工件及其表面陶瓷膜层的力学性能提出了更高的要求[5]。

由于陶瓷材料主要由离子键和共价键构成，相较于金属材料具有显著更高的键强，位错开动较为困难且较难发生氧化还原反应[6]，因此具有更高的本征硬度、杨氏模量和更优异的化学稳定性，这也是其作为膜层能够提高钛合金服役寿命的主要因素[7]。但这一性质也导致陶瓷材料的塑性变形能力较差，一旦外加载荷突破了材料的弹性极限，陶瓷材料往往只能通过极小的应变轻微延缓裂纹的扩展，随即就会彻底失效[8]。特别是在低温环境下晶格振动减弱，位错运动能垒的提高进一步加剧了陶瓷材料在振动条件下的脆断倾向[9]。因此，在尽可能保证陶瓷膜层高硬度、高模量的前提下，如何通过对 PEO 膜层进行成分及结构设计提高陶瓷膜层在低温下的塑性变形能力，是提高低温环境下钛合金表面 PEO 陶瓷膜层服役寿命的关键。为提升陶瓷材料塑性变形能力，通常采用向陶瓷中引入四方相氧化锆(t-ZrO_2)的方式来抑制裂纹扩展[10]。t-ZrO_2 在室温是一个亚稳相，有自发向低温相，即单斜相氧化锆(m-ZrO_2)转变的趋势，通常在小晶粒直径或稳定剂提供的相变能垒的稳定下才能在室温下存在。因此，t-ZrO_2 在外力作用或低温影响下会发生马氏体相变[11]，由 t-ZrO_2 转变为 m-ZrO_2，该过程伴随着 3%~5%体积膨胀的塑性变形，从而抵消裂纹应力场抑制裂纹扩展[12]。马氏体相变是一种无扩散型、切变主导的固态相变，可能由温度降低或外加应力诱发[13]。在不引入稳定剂的前提下，t-ZrO_2 马氏体相

收稿日期：2025–03–26。　修订日期：2025–05–11。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(52271051)；陕西省技术创新引导专项“三项改革”项目(2024ZC-YYDP-109)；陕西省秦创原“科学家+工程师”队伍建设(2023KXJ-272)。
第一作者：钱伟峰(1997—)，男，博士研究生。
通信作者：陈永楠(1981—)，男，博士，教授。

Received date: 2025–03–26.　**Revised date:** 2025–05–11.
First author: QIAN Weifeng (1997–), male, Doctoral candidate.
E-mail: langyaqwf@163.com
Correspondent author: CHEN Yongnan (1981–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: frank_cyn@163.com

变温度(M_s)主要受到晶粒直径的影响[14]。通过减小晶粒直径，能够有效降低 M_s，以保证其在特定的温度区间内发生相变，从而达到针对特定服役环境的塑性增强效果。

在 PEO 处理工艺中，通过改变溶液组分可以实现对膜层成分的调控，而改变电参数则可以调节膜层中纳米晶相组成和晶粒直径的调控[15]。对于钛合金，在其表面制备的 PEO 膜层通常主要由 TiO_2 和其他氧化物构成[16]，可以通过向电解液中引入锆盐从而在膜层中原位合成 t-ZrO_2 纳米晶以实现膜层增韧[17]。根据 PEO 膜层生长机制，晶粒长大和凝固过程主要受单脉冲时间与单脉冲能量的共同影响[18]。因此，通过调控脉冲频率或占空比改变单脉冲时间是调控 t-ZrO_2 晶粒直径的一个可行的手 段[19]。在此基础上，采用动态热机械分析(DMA)模拟真实服役环境中的低温和动态载荷[20]，能够有效研究材料在不同温度下的动态力学性能。结合聚焦离子束(FIB)和高分辨透射电镜技术获取膜层的纳米微观组织[21]，并基于分子动力学模拟通过对纳米相界面在载荷影响下的变形行为进行重构和应力应变信息输出[22]，能够进一步为优化膜层结构、提升膜层性能提供理论依据。

因此，本工作通过调节 PEO 技术调控脉冲频率实现了 4 种不同平均晶粒直径的 TiO_2/t-ZrO_2 陶瓷膜层的原位制备，研究了低温下晶粒直径对膜层中 t-ZrO_2 相变行为及膜层动静态力学性能的影响，结合纳米显微表征与分子动力学模拟揭示了晶粒尺寸影响膜层力学性能的机制，为钛合金表面低温抗振膜层的设计与研究提供理论依据和实验基础。

1 实验

1.1 等离子体电解氧化膜层的制备

以 Ti6Al4V 为基体材料，分别将其加工成 10 mm × 10 mm × 1 mm(静态力学性能测试)和 60 mm × 6 mm × 1 mm(动态力学性能测试)的标准试样。采用 400#(粒径 30~40 μm)、800#(粒径 18~22 μm)、1200#(粒径 10~14 μm)和 1600#(粒径 8~10 μm)的砂纸对基体样品进行逐级打磨后乙醇清洗试样基材并烘干。分别配制锆盐电解液和磷酸盐电解液用于制备样品 D1~样品 D4 和基准样品(样品 RS)，其中锆盐电解液由 15 g/L 的 K_2ZrF_6、5 g/L 的$(NaPO_3)_6$、5 g/L 的 NaH_2PO_4、10 g/L 的 NH_4HF_2 和 1 L 蒸馏水组成，磷酸盐电解液由 10 g/L 的$(NaPO_3)_6$、10 g/L 的 NaH_2PO_4、15 g/L 的 NH_4HF_2组成以确保 2 种电解液的电导率相近；所有药品均来自上海麦克林生化科技股份有限公司，纯度为 99.9%(质量分数)。采用单脉冲直流电源(MAO-20D 型，长安大学)对基体进行 PEO 处理，其中 D1，D2，D3，D4 样品的脉冲频率分别为 500，1000，1500 Hz 和 2000 Hz，所有样品采用恒定电流模式，处理电流密度为 0.2 A/cm^2，占空比为 20%，处理时间为 20 min。制备不含 t-ZrO_2 的样品 RS 采用的电参数与样品 D1 一致。PEO 完成后对样品进行乙醇清洗并烘干。

1.2 膜层成分及结构表征

采用 SmartLab X(Rigaku Corporation，日本)射线衍射仪对膜层进行低温 X 射线衍射(XRD)分析，辐射、扫描速率和扫描范围分别为 Cu K_α、4 (°)/min 和 20°~80°(2θ)。XRD 测试设备的工作电压为 45 kV，电流为 200 mA，输出功率为 9 kW。测试温度从 300 K 逐级降温到 150 K，降温阶梯为 50 K，保温时间为 2 min。通过聚焦离子束(Helios Nanolab 600i, FEI Company，美国)制备了样品 D1 和样品 D3 膜层的薄样品，并使用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM，JEM-2100F，JEOL Ltd.，日本)和能量色散 X 射线谱(energy dispersive spectroscopy, EDS)对不同样品中的纳米晶粒进行观察和元素分析。使用 Digital Micrograph 软件和 Strain++软件分析图像，以输出快速傅里叶变换(FFT)和几何相位分析(GPA)图。

1.3 低温静态力学性能测试

采用 Hysitron TI 980 (Bruker Corporation，美国)纳米压痕测试机表征膜层在不同温度下的硬度及杨氏模量。在膜层截面上进行以尽可能屏蔽基体效应。该仪器配有 Berkovich 型压头，用于测量膜层的力学性能。试验期间采用的加载速率为 1.5 mN/s，保持时间为 5 s。测试温度从 300 K 逐级降温到 150 K，降温阶梯为 50 K，保温时间为 2 min。每个样品同一温度下测量 5 次，测试后取平均值记录。

1.4 低温动态力学性能测试

基于 DMA Q800 (TA Instruments, 美国)动态热机械分析仪对样品进行低温振动试验以表征其低温动态力学性能，采用幅值/模式在 300，250，200 K 和 150 K 4 个温度下进行恒温振动测试，每个温度的保温时间为 20 min，振动频率为 500 Hz，振动时间为 30 min。使用双悬臂梁夹持装置夹持试样，其原理如图 1 所示。测试结束后输出所有样品的损耗模量和阻尼损耗因子(tanθ)，用于分析膜层的减振和阻尼性能。

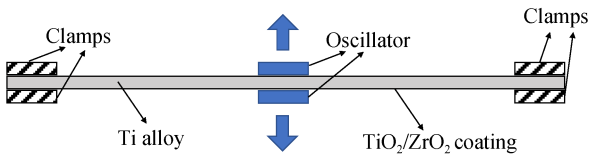


图 1　DMA 双悬臂梁夹持装置工作原理示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the dynamic mechanical analysis (DMA) double cantilever beam clamping device

1.5　分子动力学模拟

为分析 t-ZrO_2 和 TiO_2 晶粒界面处原子的应力分布，建立了(011)取向的 t-ZrO_2 晶粒和(110)取向的 TiO_2 晶粒的三维模型。基于实际膜层中的晶粒直径，建立了 2 个平均晶粒直径大小不同的模型，模型的大小均为 100 Å×100 Å×100 Å，每个模型总共包含 91 988 个原子。通过开源软件包 LAMMPS[23] 进行了分子动力学模拟。Zr^{4+}和 O^{2-}、Ti^{4+}和 O^{2-}之间的原子相互作用由 Buckingham 势函数描述[24]。首先对模型进行能量最小化，然后在零压力下将样品在等压系综下弛豫 50 ps。随后将不同晶粒直径的模型在不同温度下(150，300 K)施加 5×10^{-6} /fs 的恒定应变率来模拟拉伸试验。使用开放可视化工具(OVITO)软件分析结果，跟踪原子局部剪切应变以可视化变形过程并同步输出宏观应力–应变曲线表征力学响应。

2　结果与讨论

2.1　复合膜层在不同温度下的成分及纳米结构

通过对不同晶粒直径的膜层进行相组成成分分析，发现各组试样膜层中均主要由 t-ZrO_2，TiO_2 和少量 m-ZrO_2 组成，符合标准谱(PDF 50-1089, PDF 21-1276, PDF 37-1484)，但在各相峰强和半峰宽上有一定差异，如图 2 所示。其中，在 30.2°的 t-ZrO_2 特征峰表现最为明显，呈现出随着脉冲频率的增加，峰强降低，半峰宽增大的趋势。根据 Scherrer 公式可知随着半峰宽增加，晶粒厚度则会随之减小。这表明随着脉冲频率的增加，样品 D1、样品 D2、样品 D3、样品 D4 中 t-ZrO_2 的晶粒直径逐渐降低。因此，可以初步判定脉冲频率与特定晶向的 t-ZrO_2 直径具有负相关的关系。这可能是由于更高的脉冲频率缩短了单位通电时间，减小了 t-ZrO_2 纳米晶的生长时间，导致 t-ZrO_2 纳米晶生长受限。但是，其他物相和其他晶向的衍射峰半峰宽较小，难以采用此方法对膜层的晶粒直径进行定量分析，因此，对于膜层中 t-ZrO_2 及 TiO_2 的具体晶粒直径，仍需要采用更加直观的检测方法进一步统计分析。

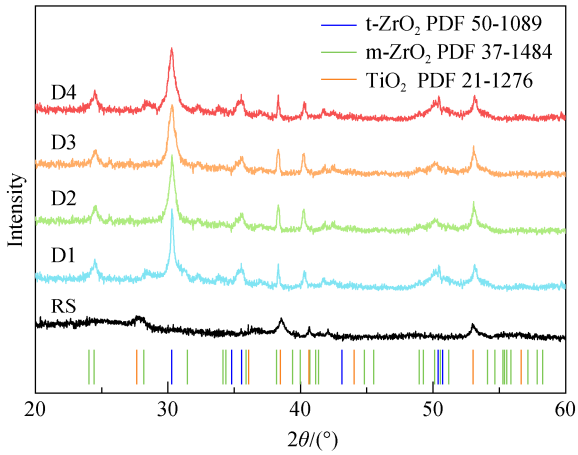
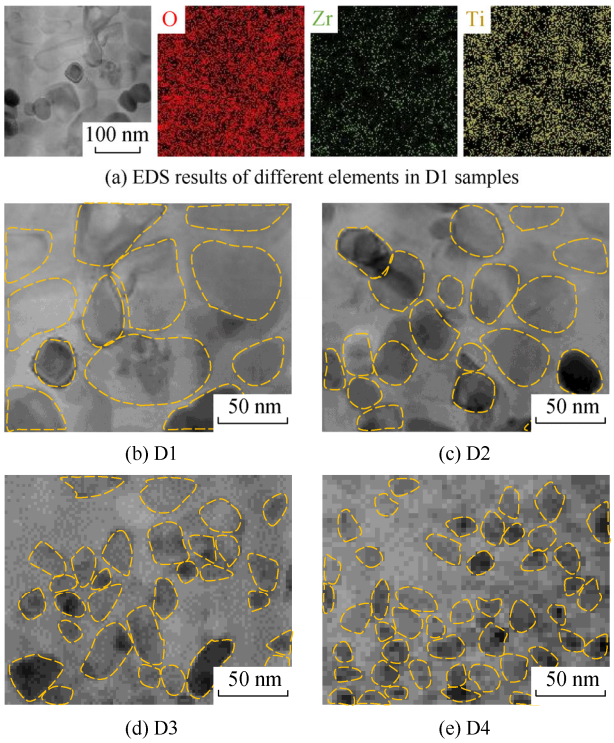


图 2　不同晶粒直径(样品 D1~样品 D4)及样品 RS 膜层的 XRD 衍射峰

Fig. 2　XRD diffraction peaks of the coatings with different grain diameters (D1–D4 samples) and RS sample coatings

通过对样品 D1~样品 D4 分别进行聚焦离子束样品制备和透射电子显微镜(TEM)观察，发现不同样品间存在显著的晶粒直径差异(图 3)。基于 TEM 照片可知膜层主要由纳米晶与非晶组成，与 XRD 谱中观察到的峰型相符。其中，O 元素分布较为均匀，Zr 和 Ti 在不同晶粒处集中，形成互补的分布趋势，表明 TiO_2 与 ZrO_2 晶粒在膜层中随机分布。通过统计 4 组样品中所有类型晶粒直径的频数分布，



(a) EDS results of different elements in D1 samples

(b) D1　(c) D2

(d) D3　(e) D4

图 3　通过 TEM 观察不同晶粒直径膜层的晶粒分布

Fig. 3　Grain distribution of coatings with different grain diameters observed by TEM

可以较为准确的量化不同样品之间的晶粒直径差异。基于对 4 组样品在明场像中观察到的晶粒进行统计得到样品 D1~样品 D4 中的晶粒直径频率分布(图 4)，结果表明样品 D1 中的晶粒直径最大，样品 D2、样品 D3 和样品 D4 则依次减小，4 组样品的平均晶粒直径分别约为 40，30，22 nm 和 17 nm。以上结果表明，可以明确 PEO 脉冲频率对本研究中膜层的纳米晶晶粒直径有显著影响，即在 500~2000 Hz 的脉冲频率范围内，膜层中的纳米晶晶粒直径随着脉冲频率的增加显著减小。

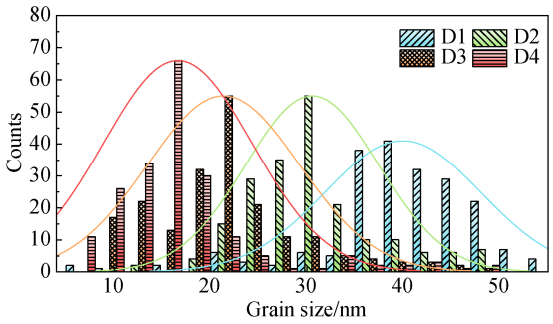


图 4 不同膜层的晶粒直径频数分布统计图

Fig. 4 Frequency distribution statistics of grain diameter for different coatings

对 4 组样品在 300，250，200 K 和 150 K 温度下进行 XRD 测定，根据特征峰强度估算特定取向 t-ZrO_2 晶粒的相对含量[25–26][体积分数 V_t，式(1)，式(2)]：

$$V_t = 1 - \frac{Px}{1+(1-P)x} \tag{1}$$

$$x = \frac{I_m(\bar{1}12)+I_m(001)}{I_m(\bar{1}12)+I_m(001)+I_t(011)} \tag{2}$$

式中：I_m 和 I_t 为 m-ZrO_2 和 t-ZrO_2 对应取向的特征峰峰强；P 为峰强–体积分数线性拟合的斜率，在用于估算 V_t 时取 1.311 以获得最精确的拟合结果[25]。V_t 估算结果如图 5 所示，4 组样品在室温保持了相近的相对含量，但随着温度的降低，样品 D1 在 250 K 时 V_t 从 68%下降到 26%，而后随着温度降低缓慢下降至约 22%，而其他样品的 V_t 则是在 250 K 时出现了略微的下降(约 10%~15%)。随着温度降低至 200 K 和 150 K，样品 D2 和样品 D3 也分别发生了类似的 V_t 骤降，而在样品 D4 中并没有观察到这一现象。以上 4 组样品中 V_t 均出现了不同程度的下降，这是因为部分 t-ZrO_2 随温度降低相变为 m-ZrO_2。这一自发进行的相变表明 m-ZrO_2 与 t-ZrO_2 的结晶驱动力 ΔG 增加(吉布斯自由能差值，ΔG 为负)，由于 t-ZrO_2 向 m-ZrO_2 转变为放热反应，结合 Clausius-Clapeyron 关系[27]可知获得低冷却速率下温度降低会进一步增加自发相变的驱动力。此外，随着样品晶粒直径的减小，V_t 骤降对应的测试温度也有所降低，直至样品 D4(平均直径约为 17 nm)降低至 150 K 时仍未观察到明显的 V_t 骤降。膜层中纳米晶晶粒直径的降低会增加晶粒的表面积/体积比，这可能会增强尺寸效应对 t-ZrO_2 的稳定作用。这一现象可以结合晶粒直径与 t-ZrO_2 相变温度关系分析[14][式(3)]：

$$M_s = M_s^0 + Kd^{-1/2} \tag{3}$$

式中：M_s^0 为单晶中马氏体相变的起始温度；K 为一个负常数；d 为晶粒直径。可见，$d^{-1/2}$ 与马氏体转变起始温度呈现正线性相关的关系，即随着晶粒直径的减小，t-ZrO_2 向 m-ZrO_2 发生相变的温度也会随之减小。因此，具有更小平均晶粒直径的样品 D3、样品 D2 比样品 D1 在更低的温度发生相变，而样品 D4 的大部分晶粒直径过小导致测定温度范围内无法使其发生相变。

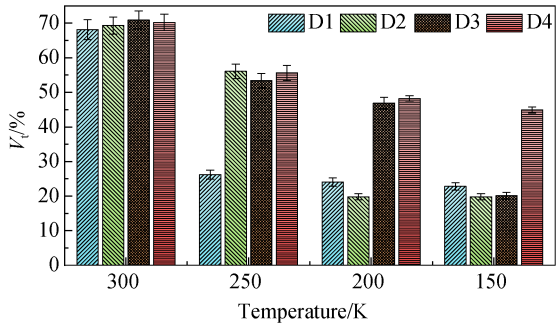


图 5 恒定温度下(300，250，200 K 和 150 K)样品 D1~样品 D4 中 t-ZrO_2 的相对含量变化(V_t, 体积分数)

Fig. 5 Variation of relative content (V_t, in volume fraction) of t-ZrO_2 in D1–D4 samples at constant temperature (300, 250, 200 K and 150 K)

2.2 复合膜层低温静态力学性能

为明确纳米晶直径对膜层低温下力学性能的影响，采用纳米压痕试验对 150~300 K 不同温度下的膜层硬度(H)及杨氏模量(E)进行了测定。结果表明，所有样品的硬度随温度的降低均有一定程度的增加，不同膜层在 150 K 下相较于 300 K 下的硬度最大增加幅度为 6%~32%不等，且含 t-ZrO_2 的膜层相较于样品 RS 膜层硬度显著提高。样品 RS 膜层的硬度随温度降低从 5.6 GPa 逐渐增加至 6.2 GPa，150 K 下硬度仅与样品 D1 300 K 下硬度相当，表明 t-ZrO_2 纳米晶具有相对更高的本征硬度。硬度随温度降低而增加的现象可能是由 2 方面原因导致的：一方面

是由于原子振动能量降低，原子间距的缩小，晶内和晶间的位错运动阻力增大，材料塑性变形能力下降，导致硬度提升；另一方面则主要是样品 D1~样品 D4 中 t-ZrO_2 发生了向 m-ZrO_2 的相变。外加应力为 t-ZrO_2 向 m-ZrO_2 的相变提供了额外的驱动力，导致膜层中 t-ZrO_2 在比 M_s 更高温度下发生了马氏体相变。而相变后 m-ZrO_2 产生的体积膨胀会产生压应力场抵抗裂纹扩展，对硬度计压头的侵入表现出额外的变形抗力，这就导致了图 6a 中样品 D2 在 250 K 和样品 D3 在 200 K 的硬度阶跃。同样的，含 t-ZrO_2 膜层的杨氏模量也显著高于样品 RS 膜层，且在降温过程中发生了类似的变化(图 6b)，这表明样品 D1~样品 D4 的刚性提高，抗塑性变形能力增强，同样是由于大量 t-ZrO_2 晶粒相变导致的。与硬度变化不同的是，样品 D2、样品 D3 的模量在特定温度下出现了跃升，表明只有在测试过程中伴随应力诱发马氏体相变时模量才会提高，而在更低温度下，膜层中大部分 t-ZrO_2 已经提前发生了相变，膜层中整体应力场分布较为均匀，样品的模量则不再快速增加。为了更加清晰地表征膜层随温度降低时抗塑性变形能力的变化[28]，分析含 t-ZrO_2 样品的 H^3/E^2 发现，样品 D2、样品 D3 分别在 250、200 K 有明显的下降(图 6c)，最大降幅约为 42%，表明以上样品中的马氏体转变会降低材料的抗塑性变形能力。这可能是因为膜层中的 t-ZrO_2 主要以纳米晶的形式存在，其相变后不足以引起显著的微裂纹，且其体积膨胀产生的应力场抑制裂纹时恢复了部分塑性变形，增强了膜层的塑性变形能力。对于样品 D4，与先前 XRD 中测试的一致，在纳米压痕测试温度范围内没有观察到显著的力学性能突变，表明即使在应力作用下，样品 D4 中较小的晶粒直径仍能在 150~300 K 的范围内保持对 t-ZrO_2 的稳定作用。

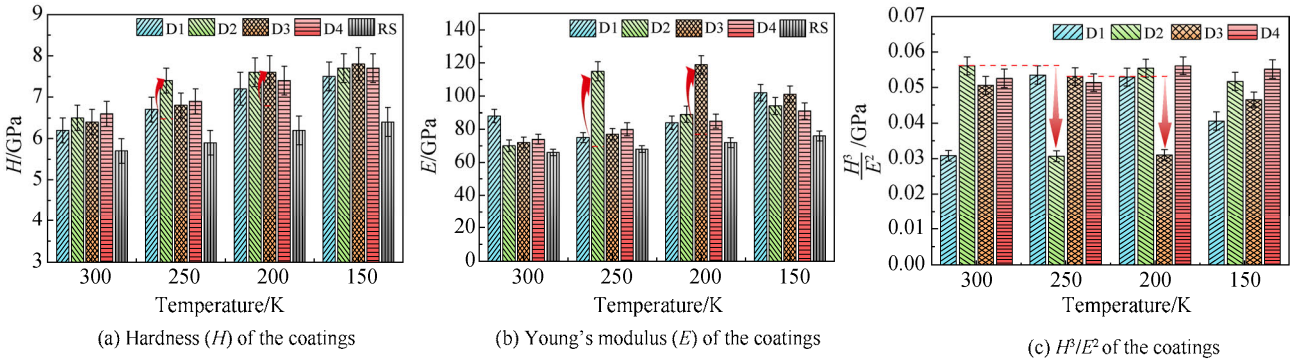
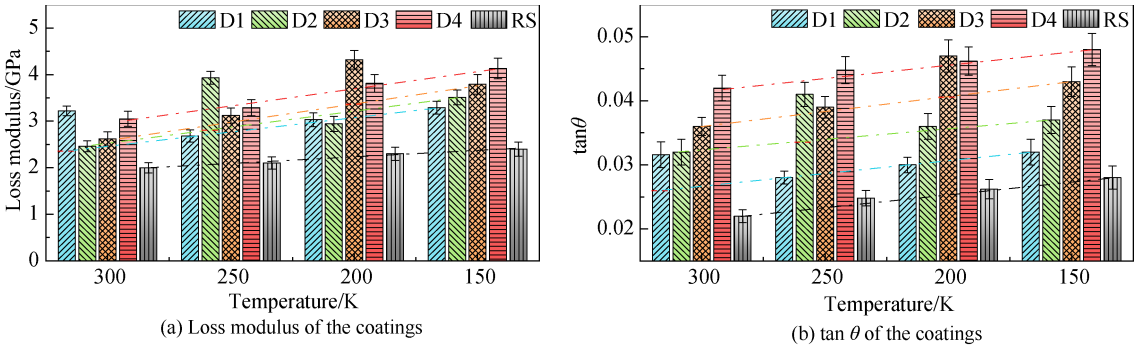


图 6　不同膜层在 150~300 K 下的静态力学性能对比

Fig. 6　Comparison of static mechanical properties of different coatings at 150–300 K

2.3　复合膜层低温动态力学性能

为了更加直观地反应膜层在低温动载服役过程中的力学性能变化，明确晶粒直径对膜层中 t-ZrO_2 相变点的影响，采用 DMA 对膜层低温动载下的损耗模量和阻尼损耗因子(tanθ)进行研究(图 7)。损耗模量通常用来评估材料本征属性在震动过程中导致的能量损失，而阻尼损耗因子则可以反映材料内多种来源的耗能机制产生阻尼性能的效率。通过将所有样品分别在 4 个温度下进行 DMA 测试，获得了不同晶粒直径对样品低温动态力学性能的响应。不同温度下 5 组样品的损耗模量和阻尼均有显著差异。样品 D1~样品 D4 相较于样品 RS 在所有温度下损耗模量和 tanθ 值均显著提升，且样品 D1~样品 D4 分别在 300，250，200 K 和 150 K 表现出最高的损耗模量，表明不同温度下振动过程中对应不同晶粒直径的 t-ZrO_2 相变能够有效提升膜层的本征减振性能。除 D1 因在 300 K 下发生相变导致损耗模量和阻尼显著增加以外，所有的样品随温度降低损耗模量和阻尼均有所增加且更加明显，这是由于 DMA 测试中金属基体的参与导致的。除样品 D4 以外不同样品分别在不同温度产生了损耗模量和 tanθ 的阶跃，这些阶跃是受 t-ZrO_2 相变吸收能量及体积膨胀的压应力场影响产生的，符合晶粒直径与 M_s 之间的对应关系。值得注意的是，通过横向比较不同样品的损耗模量和 tanθ 值随温度的变化可以发现，在相同温度条件下，不发生相变时晶粒直径较小的样品始终表现出显著更高的 tanθ 值(即排除 300 K 下样品 D1，250 K 下样品 D2 和 200 K 下样品 D3)。这表明样品的阻尼特性不仅受 t-ZrO_2 相变和金属基体的影响，还存在一个额外的、与晶粒直径密切相关的振动能量耗散机制。晶粒直径越小，相同体积下晶界面积越大，晶界长度和位错密度也会显著增加，因此更小的晶粒直径有助于振动过程中通过晶间的相对滑动和晶界上的位错运动耗散更多的能量。



(a) Loss modulus of the coatings (b) tan θ of the coatings

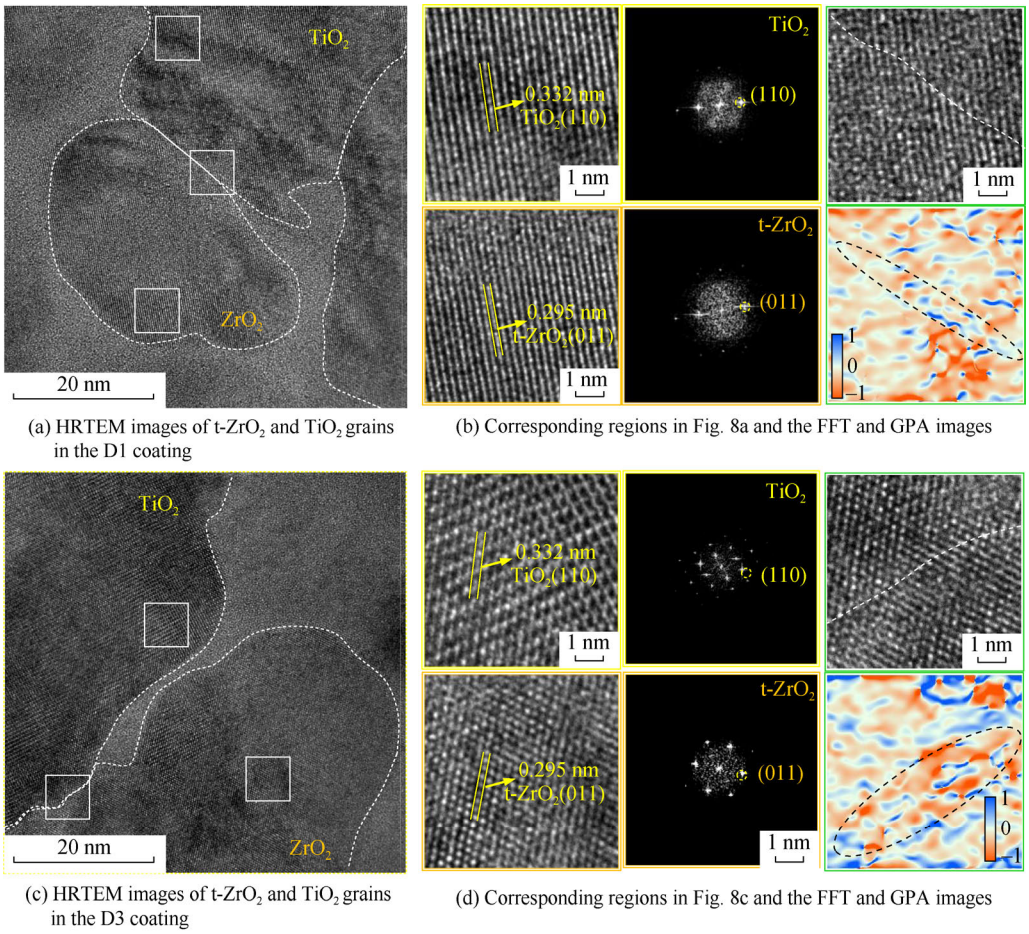
图 7 不同膜层在 150~300 K 下的动态力学性能对比

Fig. 7 Comparison of dynamic mechanical properties of different coatings at 150~300 K

综上所述，含 t-ZrO_2 的不同晶粒直径的样品会在不同的服役温度下发生相变从而增强其塑性变形能力和抗振性能，且晶粒直径本身对所有温度下的力学性能均有影响，而马氏体相变则主要在特定温度下表现出对力学性能的强化作用。因此针对服役环境在合适的温度区间选用特定晶粒直径的膜层能够有效改善 TiO_2/t-ZrO_2 陶瓷膜层的服役性能。

2.4 TiO_2/t-ZrO_2 界面应力分析

为明确膜层中不同晶粒直径的 t-ZrO_2 稳定程度不同及 tanθ 值随晶粒直径变化的原因，采用 HRTEM 对样品 D1 和样品 D3 膜层进行了晶体界面关系及应力状态分析(图 8)。FFT 结果表明膜层中晶粒结晶不完全，包含部分非晶成分。基于对单个晶粒的晶面间距和 FFT 图像分析，明确了样品中 t-ZrO_2



(a) HRTEM images of t-ZrO_2 and TiO_2 grains in the D1 coating

(b) Corresponding regions in Fig. 8a and the FFT and GPA images

(c) HRTEM images of t-ZrO_2 and TiO_2 grains in the D3 coating

(d) Corresponding regions in Fig. 8c and the FFT and GPA images

FFT is fast fourier transform; GPA is geometric phase analysis.

图 8 样品 D1 和样品 D3 的 HRTEM 晶粒照片及界面应力分析

Fig. 8 HRTEM grain images and interfacial stress analysis of D1 and D3 samples

晶粒主要的取向是(011)，TiO_2 的主要取向是(110)，二者之间形成的界面在膜层中大量存在。其中(011)t-ZrO_2 的晶面间距为 0.295 nm，(110)TiO_2 的晶面间距为 0.332 nm。根据错配度(δ)计算公式可以确定(011)t-ZrO_2/(110)TiO_2 之间的界面关系[式(4)]：

$$\delta = 2(d_\beta - d_\alpha)/d_\beta + d_\alpha \tag{4}$$

其中：d_β 和 d_α 分别是 2 个晶面的晶面间距。计算可知，对于(011)t-ZrO_2/(110)TiO_2 界面，δ=0.12，属于半共格界面。半共格界面能够在保障界面强度的同时提供部分应力传递通道，促进界面应力的转移，有助于 t-ZrO_2 发生应力诱导相变。因此，在不同温度下，样品 D1~样品 D4 能够在静态或动态力学性能的测试中表现出明显的 t-ZrO_2 马氏体相变特征，这表明外加应力在膜层中能够有效通过纳米晶间的(011)t-ZrO_2/(110)TiO_2 界面传递应力，从而在较大范围内诱发大量 t-ZrO_2 相变。

通过分别对样品 D1 和样品 D3 的(011)t-ZrO_2/(110)TiO_2 界面进行 GPA 分析，可以发现在样品 D3 中(011)t-ZrO_2/(110)TiO_2 界面处应力集中更显著，这可能是由于直径更小的晶粒表面具有较大的残余应力导致的。更小的晶粒在形核生长时具有更大的内外压力差以对抗表面张力，当晶粒停止生长后则表现为更大的残余拉应力，因此在界面处产生了更明显的应力集中。这些应力集中为小晶粒带来了更高的界面能，提高了晶粒的热稳定性。由于马氏体相变属于无扩散型相变，依据经典形核理论可知更高的界面能增加了马氏体相变的形核能垒，因此晶粒直径更小的样品具有更低的 M_s[29]。此外，更大的晶界长度和单位长度内更高的界面能显著增加了位错密度，有利于促进纳米晶晶间滑移，会通过晶界在振动过程中消耗更多能量，因此晶粒直径更小的样品具有显著更高的 tanθ 值。为明确振动过程中晶间滑移程度与晶粒直径在不同温度下的关系，基于分子动力学模拟了样品 D1(40 nm)和样品 D4 (17 nm)中(011)t-ZrO_2 和(110)TiO_2 纳米晶在不同温度时(300 K 和 150 K)拉伸载荷作用下的原子应变分布，如图 9 所示。

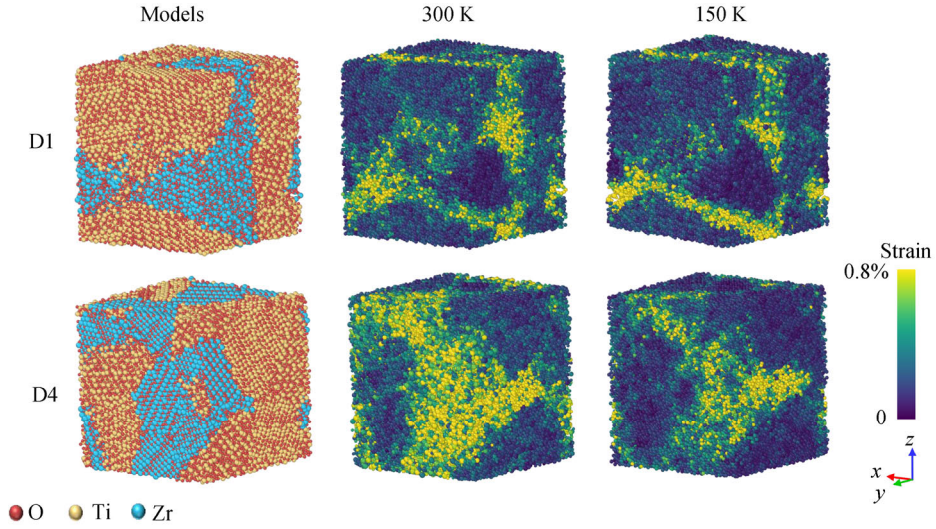


图 9　样品 D1 和样品 D4 模型分别在 300 K 和 150 K 下达到最大应力时的原子应变分布云图

Fig. 9　Cloud of atomic strain distributions for models D1 and D4 samples at 300 K and 150 K, when reaching the maximum stress, respectively

首先，所有模型在施加拉伸载荷后呈现出不均匀的应变分布，且大部分应变均出现在(011)t-ZrO_2/(110)TiO_2 界面处及(011)t-ZrO_2 晶粒内部。这表明在拉伸载荷导致材料发生变形时，t-ZrO_2 和 TiO_2 纳米晶间的界面滑动和 t-ZrO_2 晶粒本身的塑性变形承担了主要的应变。对于不同晶粒直径的模型，具有更大晶粒直径的样品 D1 模型整体应变分布更集中，主要分布于晶界处，而样品 D4 模型中(011)t-ZrO_2 晶粒内部也出现了明显的应变。这表明晶粒直径过小时，出了晶间滑动以外，t-ZrO_2 晶粒本身的变形抗力也较小，这也是导致上述小晶粒样品阻尼升高的原因之一。

通过对 2 组模型在不同温度下的拉伸行为进行对比，发现低温下模型整体的变形能力有所下降，特别是晶粒的内部的应变下降较为明显。因此，低温会导致模型的变形抗力增加，特别是具有小晶粒直径的样品 D4 模型。这一特性与低温静态力学性能中样品 D4 的硬度变化一致，即虽然样品 D4 因为

较小的晶粒直径没有发生大量的马氏体相变而产生硬度阶跃，但当温度达到 150 K 时其硬度基本与其他样品相当。较小的晶粒直径虽然抑制了马氏体相变的发生，但同样抑制了其降温过程中的晶内变形能力，从而提高了膜层低温下的硬度。基于拉伸模拟过程获得的应力–应变曲线(图 10)，发现晶粒直径与抗拉强度之间呈现出显著的反 Hall-Petch 关系，即随着晶粒直径的减小，材料的抗拉强度反而下降的现象。这是因为当晶粒直径小于 30 nm 时，晶界滑移与位错滑移共同作用导致纳米晶的塑性变形能力显著增强，从而发生材料软化[30]。特别是在本工作中，更小晶粒直径的模型在具有晶界滑移机制的同时，晶内变形也显著强于大晶粒直径的模型，因此这一软化现象较为明显。虽然样品 D4 模型因为较小的晶粒直径牺牲了约 29%的抗拉强度，但通过晶界滑移和晶内塑性变形实现了约 60%应变率的提升。

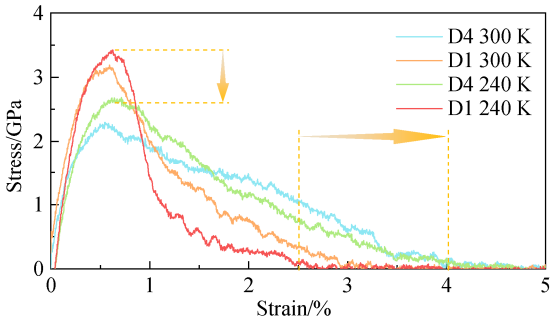


图 10 样品 D1 和样品 D4 模型分别在 150 K 和 300 K 下的拉伸应力–应变曲线

Fig. 10 Tensile stress–strain curves at 150 K and 300 K for models D1 and D4 samples, respectively

3 结论

通过对不同脉冲频率制得的不同晶粒直径的膜层进行低温下的静态及动态力学性能测试，并结合显微组织分析及分子动力学模拟研究了晶粒直径对 t-ZrO_2 马氏体相变的影响及性能强化机制，主要研究结论如下：

1) 所有 t-ZrO_2/TiO_2 复合膜层的静态力学性能相对于硅酸盐样品 RS 膜层均有显著提升，这主要是因为 t-ZrO_2 相对优秀的本征力学性能和马氏体相变引起的硬度和模量强化，增强了膜层的塑性变形能力。

2) t-ZrO_2/TiO_2 复合膜层的动态力学性能相对于硅酸盐样品 RS 膜层有明显提升，这主要是由 t-ZrO_2 马氏体相变发生时引起的损耗模量阶跃导致的；且小晶粒直径的样品表现出了额外的阻尼性能增强；

3) 膜层中 t-ZrO_2 晶粒直径的减小通过界面应力集中提高了界面能，增加了马氏体形核能垒，有助于降低 t-ZrO_2 发生马氏体相变的温度，从而应对在不同服役环境中的应用；

4) 晶粒直径的减小导致晶界长度的增加和低温下晶内变形抗力的增加，从而引发反 Hall-Petch 效应，通过牺牲部分抗拉强度获得更大的应变率提升，从而增强陶瓷膜层的塑性。

参考文献:

[1] WEI S L, KIM K S, FOLTZ J, et al. Discovering pyramidal treasures: Multi-scale design of high strength–ductility titanium alloys[J]. Adv Mater, 2024, 36(33): 2406382.

[2] CAI C, WU X, LIU W, et al. Selective laser melting of near-α titanium alloy Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V: Parameter optimization, heat treatment and mechanical performance[J]. J Mater Sci Technol, 2020, 57: 51–64.

[3] LI Y, ZHOU Z L, HE Y Y. Tribocorrosion and surface protection technology of titanium alloys: A review[J]. Materials, 2023, 17(1): 65.

[4] MOLAEI M, NOURI M, BABAEI K, et al. Improving surface features of PEO coatings on titanium and titanium alloys with zirconia particles: A review[J]. Surf Interfaces, 2021, 22: 100888.

[5] 聂小武. 航空航天用钛合金的铸造工艺及发展[J]. 金属加工(热加工), 2010(13): 26–29.
NIE Xiaowu. MW Met Form, 2010(13): 26–29.

[6] LAKHDAR Y, TUCK C, BINNER J, et al. Additive manufacturing of advanced ceramic materials[J]. Prog Mater Sci, 2021, 116: 100736.

[7] VAßEN R, JARLIGO M O, STEINKE T, et al. Overview on advanced thermal barrier coatings[J]. Surf Coat Technol, 2010, 205(4): 938–942.

[8] BHADURI S B. Brittleness estimation of ceramic particulate composites[J]. Mater Lett, 1986, 4(4): 211–213.

[9] DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ A, GÓMEZ-GARCÍA D, ZAPATA-SOLVAS E, et al. Making ceramics ductile at low homologous temperatures[J]. Scr Mater, 2007, 56(2): 89–91.

[10] SOYLEMEZ B, SENER E, YURDAKUL A, et al. Fracture toughness enhancement of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramics through magnesia-partially stabilized zirconia addition[J]. J Sci Adv Mater Devices, 2020, 5(4): 527–534.

[11] ZHENG W S, LI L H, ZHAO L, et al. Design of shape memory ceramics: Principles, strategies and perspectives[J]. JOM, 2024, 76(7): 3604–3621.

[12] GARVIE R C, HANNINK R H, PASCOE R T. Ceramic steel?[J]. Nature, 1975, 258(5537): 703–704.

[13] 章春阳. $Ni_{50}Mn_{(50-x)}Sb_x$(x=12, 13)合金的微观组织及马氏体相变的晶体学研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.
ZHANG Chunyang. Crystallographic study on microstructure and martensitic transformation of $Ni_{50}Mn_{(50-x)}Sb_x$(x=12, 13) alloys [D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.

[14] XUE W J, XIE Z P, YI J, et al. Critical grain size and fracture toughness of 2mol.% yttria-stabilized zirconia at ambient and cryogenic temperatures[J]. Scr Mater, 2012, 67(12): 963–966.

[15] FAN L Z, NAN C W, LI M. Thermal, electrical and mechanical properties of $(PEO)_{16}LiClO_4$ electrolytes with modified montmorillonites[J]. Chem Phys Lett, 2003, 369(5–6): 698–702.

[16] LI G Q, MA F C, LIU P, et al. Review of micro-arc oxidation of

titanium alloys: Mechanism, properties and applications[J]. J Alloys Compd, 2023, 948: 169773.

[17] LIANG J, PENG Z J, LI R X, et al. Preparation of white ZrO_2 coating with low solar absorptance on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. Ceram Int, 2023, 49(17): 29133–29140.

[18] LUO Q, CAI Q Z, LI X W, et al. Preparation and characterization of ZrO_2/TiO_2 composite photocatalytic film by micro-arc oxidation[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2013, 23(10): 2945–2950.

[19] 于晶, 吴连波, 马维红. 脉冲频率对医用钛合金微弧氧化膜微观结构和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(3): 692–696.
YU Jing, WU Lianbo, MA Weihong. Rare Met Mater Eng, 2015, 44(3): 692–696.

[20] MATHUR V, ARYA P K. Dynamic mechanical analysis of PVC/TiO_2 nanocomposites[J]. Adv Compos Hybrid Mater, 2018, 1(4): 741–747.

[21] LI H, ZHANG J W, WU S C, et al. Micro-defect characterization and growth mechanism of plasma electrolytic oxidation coating on 6082-T6 alloy[J]. Mater Charact, 2023, 199: 112777.

[22] QIAN W F, NING B K, WANG S, et al. Hierarchically structured ceramic coatings based on zirconia and magnesium oxide with high toughness[J]. Adv Funct Mater, 2025, 35(14): 2418312.

[23] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. J Comput Phys, 1995, 117(1): 1–19.

[24] BUCKINGHAM R A. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon[J]. Proc R Soc Lond Ser A Math Phys Sci, 1938, 168(933): 264–283.

[25] TORAYA H, YOSHIMURA M, SOMIYA S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO_2 system by X-ray diffraction[J]. J Am Ceram Soc, 1984, 67(6): C-119–C-121.

[26] LIENS A, REVERON H, DOUILLARD T, et al. Phase transformation induces plasticity with negligible damage in ceria-stabilized zirconia-based ceramics[J]. Acta Mater, 2020, 183: 261–273.

[27] 李敏, 靳福全. 各种相平衡的类克劳修斯-克拉佩龙方程形式[J]. 廊坊师范学院学报(自然科学版), 2022, 22(3): 60–62.
LI Min, JIN Fuquan. J Langfang Norm Univ Nat Sci Ed, 2022, 22(3): 60–62.

[28] NI W Y, CHENG Y T, LUKITSCH M J, et al. Effects of the ratio of hardness to Young's modulus on the friction and wear behavior of bilayer coatings[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(18): 4028–4030.

[29] 袁长军. 马氏体形核-长大机理的研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2011.
YUAN Changjun. Study on the nucleation and growth mechanism of martensite [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2011.

[30] 赵宇龙, 陈铮, 龙建, 等. 晶体相场法模拟纳米晶材料反霍尔—佩奇效应的微观变形机理[J]. 物理学报, 2013, 62(11): 522–529.
ZHAO Yulong, CHEN Zheng, LONG Jian, et al. Acta Phys Sin, 2013, 62(11): 522–529.

Low-Temperature Mechanical Properties of Ceramic Coatings on Titanium Alloy Surface Enhanced by Nano-t-ZrO_2

QIAN Weifeng[1], *NING Bingkun*[1], *XIE Tianxiang*[1], *LI Shuaikang*[1], *YANG Zehui*[2], *ZHANG Zhen*[3], *CHEN Yongnan*[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. Western Titanium Industry Co., Ltd., Xi'an 710064, China; 3. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710064, China)

Extended Abstract

Introduction Titanium alloys are indispensable in aerospace and military fields for manufacturing precision components owing to their exceptional specific strength and stiffness—properties that enable weight reduction while maintaining structural integrity under high mechanical loads. However, in harsh low-temperature service environments, titanium alloys suffer from insufficient wear and corrosion resistance, necessitating surface modification. Ceramic coatings, renowned for their high hardness, excellent chemical stability, and resistance to extreme environments, are commonly applied to address this issue. Among various coating technologies, Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) stands out due to its advantages of strong film-substrate adhesion and the ability to tailor coating composition for functionalization. Nevertheless, ceramic coatings—primarily composed of ionic or covalent bonds—exhibit inherent brittleness, which is exacerbated at low temperatures. This brittleness severely limits the service reliability and lifespan of titanium alloy components in low-temperature environments. Tetragonal zirconia (t-ZrO_2) has emerged as a promising toughening agent for ceramics by undergoing a martensitic transformation to monoclinic zirconia (m-ZrO_2) under external stress or temperature changes, accompanied by a 3%–5% volume expansion. This expansion generates a compressive stress field that inhibits crack propagation, thereby improving the coating's toughness. Critical to this effect is the martensitic transformation start temperature (M_s) of t-ZrO_2, which is strongly dependent on grain size. Optimizing the grain size of *in-situ* formed nano t-ZrO_2 to match specific low-temperature service windows thus becomes a key strategy for enhancing the low-temperature mechanical performance of PEO ceramic coatings.

Methods This study aimed to systematically investigate the influence mechanism of *in-situ* nano t-ZrO_2 grain size on the low-temperature static and dynamic mechanical properties of Ti6Al4V-based PEO ceramic coatings, and to develop a practical process for improving the coatings' service reliability in cryogenic environments. To achieve this, the PEO process was optimized by adjusting the pulse frequency ranging from 500 Hz to 2000 Hz to prepare four sets of TiO_2/t-ZrO_2 composite ceramic coatings denoted as D1, D2, D3, and D4 samples with distinct average t-ZrO_2 grain diameters, alongside a reference sample (RS) without t-ZrO_2. The Ti6Al4V substrates were first machined into two standard sizes: 10 mm × 10 mm × 1 mm for static mechanical testing and 60 mm × 6 mm × 1 mm for dynamic testing. Prior to PEO treatment, the substrates were sequentially grounded, cleaned with ethanol, and dried. The zirconium salt electrolyte used for D1–D4 samples consisted of 15 g/L K_2ZrF_6, 5 g/L $(NaPO_3)_6$, 5 g/L

NaH_2PO_4, 10 g/L NH_4HF_2, and 1 L distilled water, and the phosphate electrolyte for RS contained 10 g/L $(NaPO_3)_6$, 10 g/L NaH_2PO_4, and 15 g/L NH_4HF_2. All PEO treatments were performed using a single-pulse DC power supply (MAO-20D) under constant current mode (0.2 A/cm^2), a fixed duty cycle of 20%, and a treatment time of 20 min.

Results and discussion The t-ZrO_2 grain diameter decreased significantly with increasing PEO pulse frequency: D1 samples (500 Hz) had an average grain diameter of ~40 nm, D2 sample (1000 Hz) ~30 nm, D3 sample (1500 Hz) ~22 nm, and D4 sample (2000 Hz) ~ 17 nm. This trend was attributed to shorter single-pulse times at higher frequencies, which restricted t-ZrO_2 nanocrystal growth during PEO. XRD analysis revealed that all composite coatings consisted of t-ZrO_2, TiO_2, and a small amount of m-ZrO_2, with the t-ZrO_2 characteristic peak at 30.2° showing increased full width at half maximum and decreased intensity with higher pulse frequency—consistent with Scherrer formula calculations for reduced grain size. The M_s temperature of t-ZrO_2 decreased with decreasing grain diameter. XRD-derived t-ZrO_2 volume fraction (V_t) showed that V_t of D1 sample exhibited a sharp drop from 68% to 26% at 250 K, D2 sample and D3 sample at 200 K, while D4 sample showed no significant V_t change down to 150 K. This was explained by higher interfacial energy in smaller grains, which increased the martensitic nucleation energy barrier. When service temperatures were near M_s, the coatings' plastic deformation ability was significantly enhanced. Nanoindentation tests showed that D1–D4 samples had higher H and E than RS samples, with stepwise H^3/E^2 increases corresponding to stress-induced martensitic transformation. Dynamic mechanical properties were markedly improved by t-ZrO_2 and smaller grain sizes. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) results showed that D1–D4 samples had higher loss modulus and tanθ than RS samples across all temperatures. D1 sample peaked at 300 K, D2 sample at 250 K, D3 sample at 200 K, and D4 sample at 150 K, aligning with their M_s temperatures. Smaller grains exhibited superior damping due to increased grain boundary area, which promoted energy dissipation *via* grain boundary sliding and intragranular dislocation motion. MD simulations confirmed inhomogeneous strain distribution concentrated at t-ZrO_2/TiO_2 interfaces and t-ZrO_2 grains, and an inverse Hall-Petch effect in small grains. D4 sample sacrificed ~29% tensile strength compared to D1 sample to achieve a ~60% higher strain rate, enhancing ductility.

Conclusions This work demonstrates that adjusting PEO pulse frequency to control t-ZrO_2 grain diameter is an effective strategy to optimize the low-temperature mechanical properties of ceramic coatings. The mechanism involving M_s temperature regulation, interfacial energy enhancement, and grain boundary sliding provides theoretical and experimental basis for the design of low-temperature vibration-resistant coatings on titanium alloys, which is of great significance for improving the service life of titanium alloy components in low-temperature aerospace environments.

Keywords ceramic coatings; zirconia phase transformation; low-temperature vibration; nanocrystals