

# 微弧氧化处理 TC4 合金表面微动磨损性能

李 康<sup>1</sup>, 付雪松<sup>1</sup>, 胡建军<sup>2</sup>, 周文龙<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

(2. 萍乡学院, 江西 萍乡 337000)

**摘 要:** 利用微弧氧化技术在 TC4 钛合金表面制备高硬度陶瓷涂层, 研究其表面抗微动磨损性能。结果显示, 陶瓷涂层主晶相为 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 相, 硬度不均匀, 由结合层向表面呈现先增大后减小的趋势, 最高硬度 HV<sub>0.5</sub> 达 11 500 MPa, 远高于钛合金基体的硬度。微动磨损试验结果表明, 陶瓷层的致密层起到主要防护作用。磨损初期阶段, 疏松层脱落、细化、堆积同时伴随摩擦副较为严重的磨损; 稳定阶段为滑动磨损, 致密层磨损轻微, 摩擦副磨损严重, 钛合金磨屑由摩擦副向致密层转移。

**关键词:** 微弧氧化; TC4 钛合金; 微动磨损

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0765-05

TC4 钛合金以其高强度、耐腐蚀和低密度等特点在航空航天领域得到广泛应用。但是, 硬度低、耐磨性差等缺点导致其对微动磨损极为敏感。而在航空涡轮发动机的叶片与压气机盘的榫头连接处的微动磨损将大大降低钛合金叶片的疲劳寿命。之前有大量文献报道了关于微动磨损导致叶片榫头连接处过早疲劳失效的实例<sup>[1-3]</sup>, 有统计分析 20% 的航空发动机故障是由榫头-榫槽联结处的失效造成的。有报道称由于微动磨损的影响导致某些构件的疲劳寿命降低 30%, 甚至 80%<sup>[4]</sup>。随着航空工业的飞速发展, 对于材料的抗微动磨损的研究工作已经愈发得到重视。近几年大量关于微动磨损防护的论文被发表<sup>[5,6]</sup>, 其根本防护机理不外乎提高硬度和润滑这 2 种方式。表面改性是提高材料表面硬度的主要方法, 最近几年 (2012~2014) 内关于微动磨损防护方面出现较多的表面改性方法多达十几种: 喷丸、激光/离子束注入、激光淬火、离子渗 (N、O、S、C 以及共渗)、加弧辉光离子渗、磁控溅射、物理/化学气相沉积、阳极氧化、微弧氧化、热喷涂等。微弧氧化(MAO)是在阳极氧化技术基础上发展起来的一种利用电化学方法在材料表面产生火花放电斑点原位生长陶瓷层的技术。微弧氧化技术制备的陶瓷层具有高硬度、耐腐蚀、绝缘性以及与基体良好的结合力等特点, 逐渐成为国内外研究热点<sup>[7,8]</sup>。但是迄今为止, 微弧氧化技术在微动磨损方面的研究较少<sup>[9,10]</sup>。本研

究利用自制的微弧氧化设备在 TC4 钛合金表面制备了高硬陶瓷层, 并对其微动磨损性能进行试验研究。结果表明, 微弧氧化技术制备的高硬陶瓷层可以有效地提高 TC4 钛合金的抗微动磨损性能。

## 1 实 验

本实验采用的材料为宝鸡钛业股份有限公司生产的退火轧制态 TC4 钛合金板材, 厚度为 3 mm, 板材组织为  $\alpha+\beta$  相均匀等轴晶, 如图 1a 所示。采用 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪测得其化学成分见表 1。试验样品加工为  $\Phi 25$  mm $\times$ 3 mm 的圆片, 表面抛光至  $R_a \leq 0.05$   $\mu\text{m}$  后超声清洗。微弧氧化试验所用设备为 BPP-3 型脉冲电源和自行研制的电解槽装置。微弧氧化设备主要由示波器、搅拌系统、电解槽、冷却系统、交流脉冲电源构成。其中阴极为电解池, 阳极为试样。电解液为磷酸钠和偏铝酸钠的混合溶液, 电导率为 2.5  $\Omega \cdot \text{m}^{-1}$ , pH 值为 13。试验过程的相应参数为: 脉冲频率 500 Hz; 占空比 4%, 电压 425 V, 时间 120 min<sup>[11]</sup>。

采用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对微弧氧化膜层表面物相结构进行鉴定, MVC-1000B 维氏

表 1 TC4 钛合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Ti-6Al-4V alloy ( $\omega/\%$ )

Al	V	Fe	O	C	N	H	Ti
6.2	3.8	0.3	0.2	0.1	0.05	0.015	Bal.

收稿日期: 2016-03-20

基金项目: 中国博士后科学基金 (2014M551074); 青年科学基金 (51405059)

作者简介: 李 康, 男, 1987 年生, 博士生, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84709967, E-mail: likang@mail.deut.edu.cn

硬度计测量膜层及基体材料的显微硬度（载荷 50 g，时间 15 s），利用 SUPRA55-32760 型扫描电子显微镜（SEM）对微弧氧化处理后的试样表面以及微动磨损区的微观形貌进行观察，利用扫描电镜自带的 EDS 功能对截面进行成分分析。微动磨损试验后，利用 OLS4000 型奥林巴斯激光共聚焦扫描显微镜对磨痕的三维形貌进行观察。

所用的微动磨损设备为济南益华摩擦学测试技术有限公司设计研发的 MGW-02 型高频微动摩擦磨损试验机，采用球面/平面接触方式，其中摩擦副为同种材料的 TC4 圆球，直径为  $\Phi 10$  mm，表面粗糙度  $R_a$  为  $0.254 \mu\text{m}$ 。试验参数为正应力 100 N；位移幅值（ $D$ ） $50 \mu\text{m}$ 、频率 20 Hz、循环次数 10 000 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微弧氧化膜层性能表征

图 1a 是微弧氧化后钛合金表面膜层的 SEM 照片。从图中可见，微弧氧化处理的 TC4 钛合金表面膜层呈现均匀的“火山口”形貌，粗糙度明显增大。陶瓷涂层厚度约为  $50 \mu\text{m}$ ，膜层内 Al、O 元素的含量明显升高，Ti、V 元素含量明显降低，而基体仍为均匀的  $\alpha+\beta$  相等轴晶组织，这表明微弧氧化处理只在合金表层原位生成氧化膜层而对基体组织几乎不产生影响。通过 XRD 对膜层表面进行物相分析，测试结果如图 1b 所示，衍射图谱中出现了 Ti 相和  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  相的衍射峰，氧化膜层的主晶相是  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 。

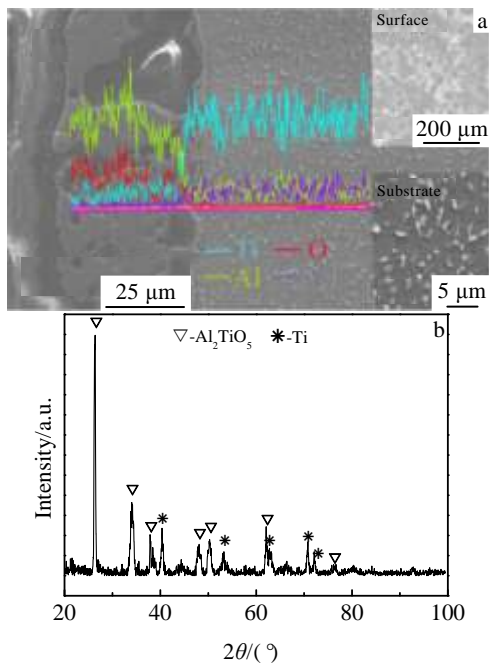


图 1 微弧氧化膜层表面形貌及 XRD 图谱

Fig.1 Surface morphology (a) and XRD pattern (b) of the MAO

由于氧化膜层孔洞较多，表面粗糙度较大，因此很难对表面进行硬度测试，也很难采用常规剥层法测试膜层的硬度梯度。在本研究中，选取试样的横截面抛光，测试氧化膜层沿着深度方向的硬度分布，通过 SEM 照片记录压痕大小。图 2a 为 HV-1000 显微硬度计压痕形貌。图 2b 为显微硬度值随深度变化规律（ $0 \mu\text{m}$  为氧化膜与基体结合位置）。经计算，基体材料的硬度  $\text{HV}_{0.05}$  为  $(4000 \pm 350) \text{MPa}$ ，而氧化膜层的硬度显著提高，由结合层到表面，膜层的硬度呈现先增大后减小的趋势，最高达  $11500 \text{MPa}$ ，随后降低至  $8000 \text{MPa}$ 。

对于氧化膜层而言，硬度显著提高的原因是表面形成的铝钛氧化物陶瓷层，而主晶相钛酸铝 ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) 是由发生高温原位反应而形成的<sup>[11]</sup>。在膜层表面发生了充分的氧化反应，只有  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  相，并没有发现  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相和金红石相的  $\text{TiO}_2$ 。有研究者将膜层分为结合层、致密层和疏松层 3 部分<sup>[11]</sup>，其中以致密层的硬度最高，表面疏松层硬度最低。本试验的硬度测试结果与其极其相符。

### 2.2 微动磨损试验

图 3 是激光共聚焦显微镜观察的微动磨痕三维形貌。图 3a 是磨痕形貌，图中磨痕高亮区域是金属元素，较暗区域是氧化层。从图 3a 中线扫描区域的二维轮廓和图 3b 的磨痕三维形貌可以看出磨痕较浅，约为  $20 \mu\text{m}$  的深度，而氧化膜层的厚度约为  $50 \mu\text{m}$ 。这表明微

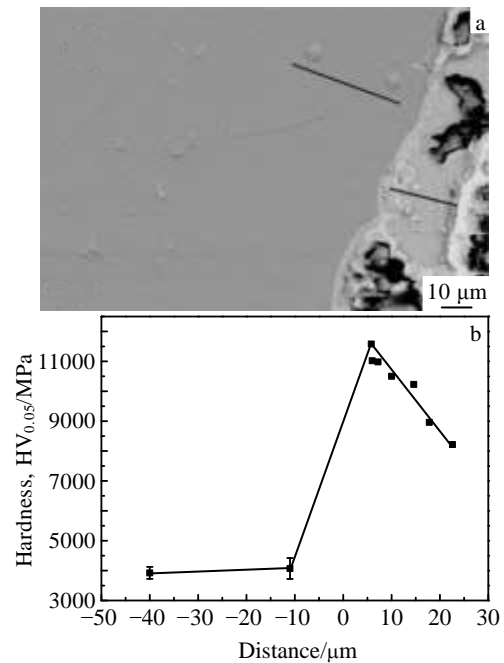


图 2 显微维氏硬度压痕形貌 SEM 照片及硬度梯度测试结果

Fig.2 SEM image (a) of the HV indentation and distribution of microhardness (b) along the cross-section of MAO coating

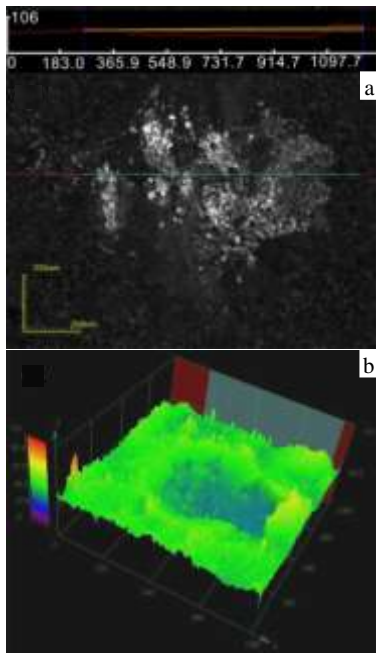


图 3 微弧氧化样品微动磨痕的激光共聚焦显微照片

Fig.3 Micrograph of fretting wear scar for MAO coating sample: (a) morphology of the line scanning region and (b) 3D image

弧氧化样品经历微动磨损试验后，磨痕并没有穿透氧化膜达到钛合金基体，根据对氧化膜层的表征结果，磨痕深度在致密层。

图 4 是共聚焦显微镜下观察的氧化膜层的微动磨

损区域的彩色照片，磨损区域出现较为明显的金属光泽，值得注意的是磨损区域仍然存在大量微孔。这些微孔是微弧氧化过程留下的“火山口”形貌。结合图 4 测试结果可以看出，微弧氧化膜层在微动损伤过程中并没有被完全破坏，只有表面的疏松层被破坏，致密层难以被破坏。磨损区的金属表明磨损过程中发生了摩擦副材料（TC4 钛合金球）向氧化膜层的转移，导致大量的 TC4 磨屑附着在试验件致密膜层表面。

为进一步探讨氧化膜层的微动磨损机理，磨损区的 SEM 照片见图 5，图 5a 为磨痕整体照片，疏松层已经发生脱落。图 5b、5c、5d 为图 5a 中相应的 b、c、d 位置的局部微观照片。磨痕边缘 b、d 区域均有磨屑堆积现象，磨屑呈细粉状，同时也有较大块状固体存



图 4 氧化膜层微动磨损区域局部显微照片

Fig.4 Partial micrograph of fretting wear scar

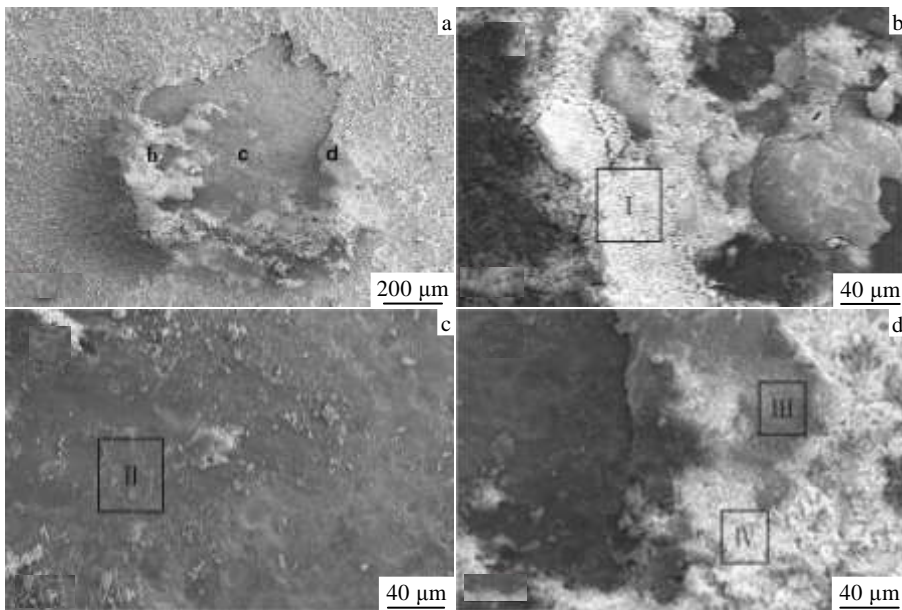


图 5 微弧氧化样品微动磨损区域的微观 SEM 照片

Fig.5 SEM image (a) of fretting wear scar for MAO coating sample: (b) region b in Fig.5a, (c) region c in Fig.5a, and (d) region d in Fig.5a

在。磨痕中心 c 区域较为平整，既无磨屑堆积也无粘着现象。对图 5 中 I, II, III, IV 位置进行成分分析，其结果如表 2 所示，图中各个位置的氧元素的含量均高达 65% 以上，V 元素含量明显减少，而且各区域均含有少量 P 元素。其中，少量 P 元素的出现是由于在微弧氧化过程中，电解液中的  $PO_4^{3-}$  离子电解沉积所致。I 和 IV 区域 Ti 元素含量较少，II 和 III 区域 Ti 元素含量有明显升高。由此推断微动磨损过程中，微弧氧化膜层的疏松层容易与致密层发生分离继而脱落，而脱落的氧化物块体在磨损过程中继续发生细化并不断被排出，细化的磨屑在磨痕边缘堆积（图 5 中 I, IV 区域）。同时，在磨损过程中，高硬度的氧化磨屑又起到磨粒的作用，介于摩擦副与氧化膜致密层之间，由于致密层的硬度远远高于摩擦副材料，导致摩擦副材料发生严重的磨粒磨损。部分摩擦副材料脱落的金属颗粒随着磨损进行被不断排出并在接触边缘位置积聚形成了图 5d 中 III 区域。随着疏松层的不断脱落、细化、排出，致密层开始逐渐取代疏松层与摩擦副（TC4 钛合金球）接触并发生磨损。致密层不容易脱落而且其硬度（最高约 11 500 MPa）远远大于摩擦副硬度（约 4000 MPa），导致摩擦副磨损严重而氧化膜层磨损轻微，钛合金材料由摩擦副向磨痕表面转移导致图 5c 中 II 区域 Ti 元素明显升高。由图 5c 可以看出，磨痕中心区域较为平整并无粘着区域的存在，这表明经历 10 000 次循环的微动磨损后，磨损方式为滑动磨损。由以上分析可知，微弧氧化膜层对微动磨损起到了很好的防护作用，其防护方式为：

(1) 在微动磨损的初期阶段，氧化膜层的疏松层发生脱落。

(2) 伴随微动磨损的进行，脱落的氧化层充当磨粒作用，由于高的硬度差导致摩擦副磨损较为严重，同时磨屑不断细化、形成粉末从而排出。

(3) 稳定阶段，由于摩擦副与氧化膜致密层的硬度相差悬殊，导致稳定的滑动磨损不断发生，滑动磨损过程中，摩擦副损伤严重，致密层磨损较轻微，形

成的混合磨屑不断被排出。

### 3 结 论

1) 制备的氧化膜层厚度约 50  $\mu\text{m}$ ，主晶相为  $Al_2TiO_5$  相，由膜层与基体的界面向膜层表面的硬度变化规律为先升高后降低，致密层的最高硬度  $HV_{0.05}$  约 11 500 MPa，而表面疏松层的硬度  $HV_{0.05}$  约为 8000 MPa，均远远高于基体的硬度  $HV_{0.05}$  4000 MPa。

2) 微弧氧化技术制备的氧化膜层可以对微动磨损起到有效的防护作用，微动磨损过程中，疏松层易脱落形成磨屑，起到主要防护作用的是氧化膜层的致密层。

#### 参考文献 References

[1] Nicholas T. *Int J Fatigue*[J], 1999, 21(1): 221

[2] Ruiz C, Chen K C. *Proceedings of International Conference on Fatigue of Engineering Materials and Structures*[C]. Sheffield: IMechE, 1986: 197

[3] Rajasekaran R, Nowell D. *Tribol Int*[J], 2006, 39(10): 1277

[4] He Mingjian(何明鉴). *Fretting Fatigue of Mechanical Components*(机械构件的微动疲劳)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1994: 1

[5] Deng Kai(邓凯), Yu Min(于敏), Dai Zhendong(戴振东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1099

[6] Wei Zhongshan(卫中山), Wang Min(王珉), Zhang Ming(张明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(7): 1050

[7] Huang Chuanhui(黄传辉), Wang Qingliang(王庆良), Shi Xingling(史兴岭). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1161

[8] Wang Shuaixing(王帅星), Du Nan(杜楠), Liu Daoxin(刘道新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1402

[9] Zhu M H, Cai Z B, Lin X Z *et al. Wear*[J], 2007, 263(1-6): 472

[10] Zhu M H, Cai Z B, Lin X Z *et al. Wear*[J], 2009, 267(1-4): 299

[11] Zhong Yesheng(钟业盛). *Study on the Micro-arc Oxidation Composite Ceramic Coating on TC4 Surface and Its Thermal-induced Failure Behavior* (TC4 表面微弧氧化复合陶瓷涂层及其热致失效行为研究)[D]. Harbin: Harbin Industry University, 2011

表 2 图 5 中相应位置的元素含量

Table 2 Element contents of the marked positions in Fig.5 (at%)

Positions	O	Al	Ti	P	V
I	68.15	22.45	5.85	3.23	0.32
II	67.79	18.09	11.54	1.95	0.62
III	66.30	20.02	11.25	1.77	0.65
IV	65.07	26.23	1.63	6.48	0.59

## Fretting Wear Behavior of Ceramic Coating Prepared by Micro-arc Oxidation on TC4 Alloy

Li Kang<sup>1</sup>, Fu Xuesong<sup>1</sup>, Hu Jianjun<sup>2</sup>, Zhou Wenlong<sup>1</sup>

(1. Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. Pingxiang College, Pingxiang 337000, China)

**Abstract:** A high hardness ceramic coating was prepared on the surface of TC4 titanium alloy by a micro-arc oxidation method. The fretting wear behavior of the coating was investigated. Results show that  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  is the main crystal phase of the coating. The hardness distribution is not uniform, which increases firstly and then decreases from the interface to the surface. The maximum hardness is 11500 MPa, which is much higher than that of the titanium matrix. The compact layer of the coating plays a key role in protection. At the initial wear stage, the loose layer peels off and accumulates, accompanied with severe wear of the friction pair. At the stable stage, sliding wear is dominant, the wear of the dense layer is slight, and the wear debris of the alloy transfers from the friction pair to the dense layer.

**Key words:** micro-arc oxidation; TC4 titanium alloy; fretting wear

---

Corresponding author: Zhou Wenlong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, E-mail: wlzhou@126.com