

Ti-6Al-4V 合金热氧化涂层的高温磨损行为

周 银, 李新星, 张秋阳, 王树奇

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 通过热氧化/真空扩散处理在 Ti-6Al-4V 合金表面制备氧化涂层, 采用高温磨损试验机对涂层在 400 °C 空气中进行干滑动摩擦磨损试验, 研究了涂层的高温磨损行为和机制。结果表明: Ti-6Al-4V 合金经氧化/扩散后表面形成氧化物涂层, 厚度达 250 μm。相比于未处理的材料, 氧化物涂层的磨损失重非常小, 高温耐磨性显著提高。磨损表面均形成摩擦氧化物层, 涂层的高耐磨性可归功于硬化的陶瓷涂层与具保护作用的摩擦层的共同作用。主要磨损机制为剥层磨损。

关键词: Ti-6Al-4V 合金; 氧化涂层; 高温磨损; 摩擦层; 剥层磨损

中图分类号: TG146.2⁺3; TG115.5⁺8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1689-05

Ti-6Al-4V(TC4)合金是一种应用较为广泛的钛合金, 因其具有高的比强度和良好的耐腐蚀性能而适用于航天航空、石油化工等众多领域。然而, 耐磨性差这一缺点却限制了该合金在有关摩擦与磨损方面的应用。

近年来, 为了改善钛合金的摩擦学性能, 国内外研究人员试图利用表面处理技术对合金表面进行改性, 如离子氮化^[1]、离子注入^[2]、热氧化^[3-6]等。其中, 热氧化被认为是一种极为经济有效的处理技术。文献[3-6]报道, 通过热氧化使非金属元素氧向合金内部扩散, 从而在合金表面形成一层硬的氧化涂层, 这一涂层包含表面氧化层和其内部的扩散层, 能显著降低合金的摩擦系数和磨损率, 提高耐磨性。

有关涂层的磨损研究几乎都在室温下进行^[3-6], 然而, 氧化涂层是否能应用于严酷磨损条件(尤其是高温高载下)尚不明确, 急需进一步探索。本实验的主要目的就是在 Ti-6Al-4V 合金表面制备热氧化涂层, 研究涂层的高温磨损行为, 并通过对磨面和剖面的物相、成分及形貌分析来探讨涂层高温磨损机制。

1 实 验

本实验选用 Ti-6Al-4V 合金作为基体材料, 其化学成分如表 1 所示, 并采用线切割将其加工成直径 6 mm、高度 12 mm 的销状样品。对 Ti-6Al-4V 合金样品进行 900 °C/15 min 的热氧化, 随后再进行 850 °C/20

h 的真空扩散, 处理完之后均随炉冷却。

采用 MG-2000 型销盘式高温磨损试验机对处理后的样品进行磨损试验。销状试样为未处理的和经热氧化/真空扩散处理的 Ti-6Al-4V 合金; 选用高速钢(W6Mo5Cr4V2)作为对磨盘, 其硬度为 60~62 HRC, 尺寸为 $\Phi 70$ mm \times 6 mm。磨损试验参数如下: 试验温度为 400 °C; 载荷为 50~300 N, 间隔为 50 N; 滑动速度为 1 m/s; 滑动距离为 1.2×10^3 m。试验前采用 600# 碳化硅砂纸将对磨盘和销试样表面磨光, 再用丙酮清洗并吹干。用精度为 0.01 mg 的电子天平称量磨损前后销试样的质量, 计算其磨损失重。

采用 D/Max-2500/pc 型 X 射线衍射仪(XRD)分析氧化和氧化/扩散的合金表面以及磨面的物相, 采用 JSM-7001F 型扫描电镜(SEM)及 Inca Energy 350 型能谱仪(EDS)对磨损表面和截面的形貌及成分进行分析, 采用 HR-150A 型洛氏硬度仪和 HVS-1000 型显微硬度仪分别测量对磨盘的硬度和涂层的显微硬度。

2 结果与讨论

2.1 涂层的物相分析和显微硬度分布

Ti-6Al-4V 合金经氧化和氧化/扩散后表面的 XRD 图谱如图 1 所示。由图可知, 经氧化的 Ti-6Al-4V 合金表面上形成了大量的 TiO₂ 和少量 TiO, 而真空扩散后的表面上又出现了 Ti₂O 和 Ti_{2.5}O₃。这表明真空扩散处理促使表面 TiO₂ 中的氧持续地向基体内扩散, 从而

收稿日期: 2016-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(51071078); 江苏省材料摩擦学重点实验室开放基金(Kjsmcx2012004); 江苏省普通高校研究生科研创新项目(CXLX13-653)

作者简介: 周 银, 男, 1988 年生, 博士生, 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013, 电话: 0511-88797618, E-mail: 626819302@qq.com

表 1 Ti-6Al-4V 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Ti-6Al-4V alloy (wt%)

Al	V	C	Fe	O	Ti
5.5~7.0	4.2~6.0	0.3	0.1	0.05	Balance

在表面氧化层和基体之间形成了氧扩散区。将扩散后的样品沿着垂直于涂层表面的方向剖开，检测其剖面显微硬度分布，如图 2 所示。随距表面距离的增加，涂层的显微硬度由表面的 8.20~8.30 GPa 逐渐降低，直至基体硬度，即氧扩散区的硬度呈现梯度分布。

结合图 1 和图 2 可见，氧化/扩散处理后，硬陶瓷相的出现以及氧的固溶强化作用，使得合金表层和亚表层均得以硬化，硬化深度达 250 μm。同时，氧扩散区的存在很好地连接了表面陶瓷相和内部基体，增加了表层与基体的结合力，从而对表层有良好的支撑作用。

2.2 磨损失重

图 3 示出了未处理钛合金和真空扩散后的氧化涂层在 400 °C 磨损时磨损失重随载荷的变化曲线。不难发现，未处理 Ti-6Al-4V 合金的磨损失重随载荷增大先减小，后缓慢增大，最后快速上升。在载荷 100 N 时，出现了最小磨损失重。然而，氧化涂层的磨损失重总是很小，均低于 10 mg，甚至比未处理材料的最

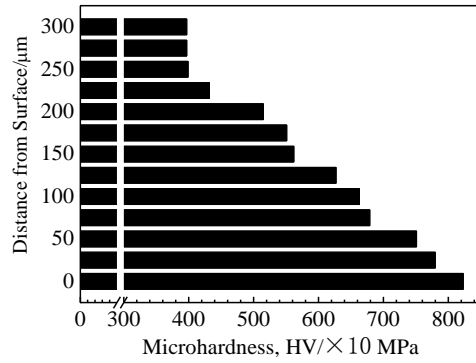


图 2 氧化涂层经真空扩散后的显微硬度分布

Fig.2 Microhardness distribution of oxidation coating after vacuum diffusion

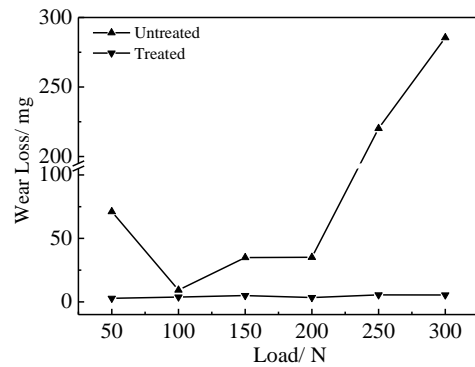


图 3 未处理钛合金和经真空扩散的氧化涂层在 400 °C 时的磨损失重随载荷的变化

Fig.3 Wear loss of uncoated alloy and oxidation coating after vacuum diffusion as a function of load at 400 °C

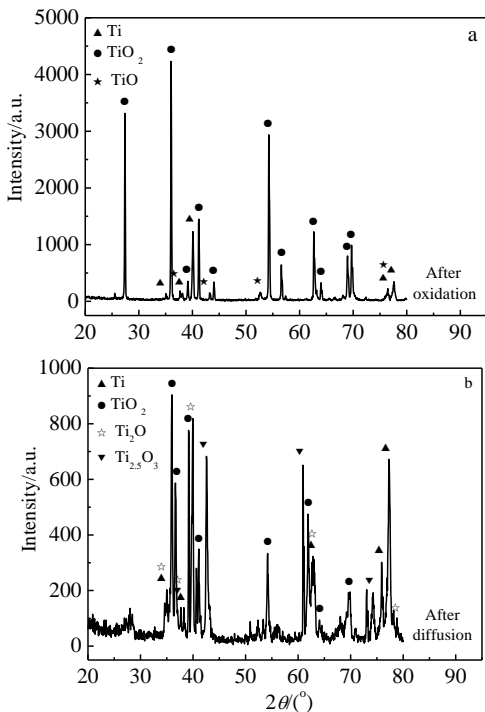


图 1 经氧化的表面在真空扩散前后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of oxidized surface before (a) and after (b) vacuum diffusion

小磨损失重还小，并且波动不大。因此，可以认为氧化涂层能显著提高 Ti-6Al-4V 合金的高温耐磨性。也就是说，经氧化/扩散处理的钛合金可用于严酷磨损条件下。

2.3 磨面物相分析

经真空扩散的氧化涂层在 400 °C 磨损时磨面的 XRD 图谱如图 4 所示。可见，在载荷 50 N 时，相比于磨损前涂层的物相组成，磨面上 TiO₂ 的数量明显减少，Ti₂O 的衍射峰成为主峰，并出现少量 TiO。TiO₂ 进一步转变为其它钛氧化物是由于在高的环境温度、摩擦热以及外界的高氧压作用下，TiO₂ 中的氧继续向内扩散。值得一提的是，磨面上除了钛氧化物外又形成了一种新相 Fe₂O₃。由于 Ti-6Al-4V 合金含 Fe 量非常少，故可以推断，Fe 元素来自于对磨盘高速钢。这表明在磨损过程中销盘间发生了材料的转移。在载荷

150 N 时, Ti_2O_3 和 Fe_2O_3 的数量继续增多, 同时, TiO_2 的峰强度出现了回升。当载荷增加至 300 N 时, Fe_2O_3 衍射峰成为主峰, 表明磨面上形成了大量的 Fe_2O_3 , 并混有相对较多的 TiO_2 。

2.4 磨面形貌分析

图 5 给出了经真空扩散的氧化涂层在 400 °C 不同载荷磨损时的磨面形貌。可以看出, 在各个载荷下, 磨面上总是存在着两种典型形貌, 即黑色光滑区域和剥落区域。根据 XRD 和 EDS 的分析结果(图 4 和图 6), 黑色光滑区域为摩擦层^[7], 包含大量铁和钛的氧化物。在低载时, 摩擦层只覆盖较少部分区域, 其余均为剥落区。但随载荷增加, 摩擦层不断扩展, 当载荷达到 300 N 时, 黑色光滑区域几乎覆盖了整个磨面, 这与 XRD 的结果是一致的。磨面上类似的形貌特征意味着氧化涂层在各工况下具有相似的磨损机制。

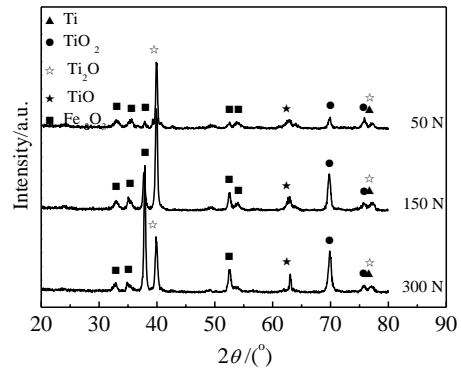


图 4 经真空扩散的氧化涂层在 400 °C 时磨面的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns for worn surfaces of oxidation coating after vacuum diffusion at 400 °C

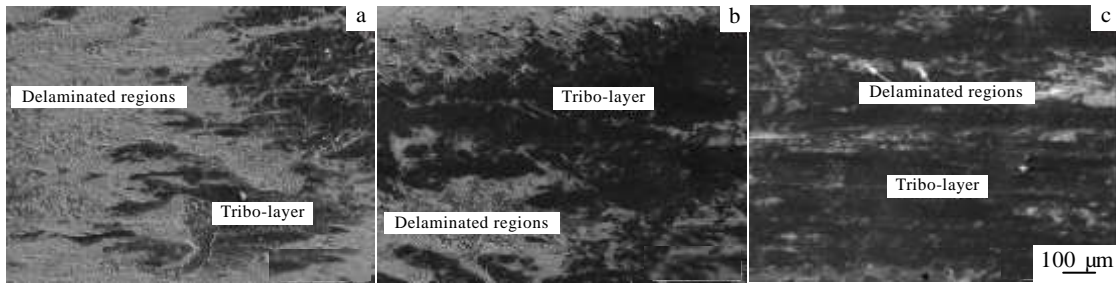


图 5 经真空扩散的氧化涂层在 400 °C 不同载荷下的磨面形貌

Fig.5 Morphologies of worn surfaces for oxidation coating after vacuum diffusion under 50 N (a), 150 N (b), and 300 N (c) at 400 °C

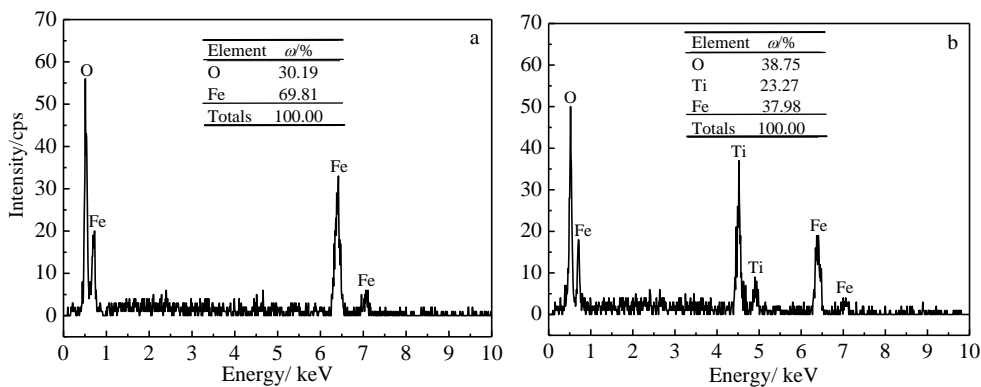


图 6 图 5a 和 5c 中黑色光滑区域的 EDS 分析结果

Fig.6 EDS analysis results of the black smooth regions in Fig.5a (a) and 5c (b)

2.5 磨面剖面形貌分析

图 7 和图 8 分别示出了经真空扩散的氧化涂层在 400 °C 不同载荷磨损前后的剖面形貌。在磨面形貌分析中已有论述, 摩擦层总是存在于磨面上, 对比图 7 和图 8, 同样可以观察到有层状结构覆盖在磨损表面。然而, 不同载荷下摩擦层的形貌有所差异。载荷 50 N

时, 摩擦层较疏松, 且并不十分连续, 层厚约 10 μm。载荷 150 和 300 N 时的摩擦层较 50 N 时更为致密、连续, 但厚度略有减小或与之相当, 这是较高载荷下摩擦层被压实所致。从亚表层的截面形貌中还可看出, 在磨面下方形成了一些与之接近平行的微裂纹, 并且有一部分已扩展到磨面上。



图 7 经真空扩散的氧化涂层的剖面形貌

Fig.7 Cross-section morphologies of oxidation coating after vacuum diffusion

2.6 讨论

Stott^[8]和 Kato^[9]认为, 金属在滑动磨损过程中会产生磨屑, 部分磨屑将残留在摩擦界面上, 经碎裂、团聚、烧结, 最终在磨面上形成所谓的摩擦层。在这个过程中, 摩擦层中的金属颗粒发生进一步氧化, 从而形成摩擦氧化物。Molgaard^[10]认为, 摩擦过程中摩擦副经变形、断裂、转移、混合、聚集、烧结后也会形成摩擦氧化物层, 但不同的是氧化物是在材料断裂前形成而非磨屑混合后产生, 这与 Stott 和 Kato 的观点有些差异。本研究中, 当硬的氧化涂层(HV 硬度 8.20~8.30 GPa)与软的钢对磨盘(HV 硬度 6.00~6.20 GPa)相互接触滑动时, 在高温和摩擦热共同作用下, 硬的涂层微凸体犁削钢表面后形成半金属半氧化物和完全氧化物颗粒。颗粒一部分脱离磨面形成磨屑; 另一部分保留在磨面上, 在温度和载荷的共同作用下, 进一步氧化、烧结并压实形成摩擦层。

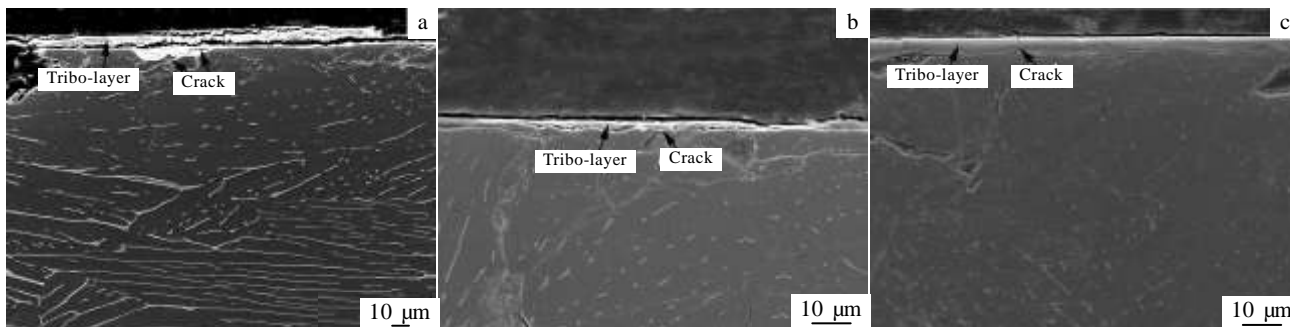


图 8 经真空扩散的氧化涂层在 400 °C 不同载荷下的磨面剖面形貌

Fig.8 Cross-section morphologies of worn surfaces for oxidation coating after vacuum diffusion under 50 N (a), 150 N (b), and 300 N (c) at 400 °C

当 2 个物体相互接触时, 接触表面的粘着程度与它们之间的冶金兼容性密切相关^[11]。相比于未处理钛合金与钢表面的严重粘着磨损^[12], 氧化物与钢之间因具有低的冶金兼容性而使得其粘着趋势显著降低, 即陶瓷-金属接触有效消除粘着磨损, 减小磨损量。因此, 在载荷 50 N 时, 由于陶瓷-金属接触的存在, 极少量钛氧化物被磨损。同时, 磨面上形成了一层疏松且不连续的摩擦层, 根据 XRD 和 EDS 分析结果, 摩擦层主要由一定的 Fe₂O₃ 和少量的钛氧化物组成, 此时摩擦层可称为转移层(TL)。销状试样处于磨损失重与转移增重的动态平衡状态, 故磨损量很小。载荷增加至 150 和 300 N 时, 在对磨盘压力作用下, 陶瓷-金属接触引起的消除粘着磨损效应逐渐减弱, 由 Ti₂O 和 Ti_{2.5}O₃ 组成的涂层和对磨钢相互接触时, 除了转移的 Fe₂O₃ 外, 还形成更多的 Ti₂O 和 Ti_{2.5}O₃ 磨屑。由于较大氧压的存在, Ti₂O 和 Ti_{2.5}O₃ 在环境温度和摩擦热共同作用下进一步转变为

TiO₂, 并与 Fe₂O₃ 混合后烧结、压实形成一层更加致密、连续的摩擦层, 此时为机械混合层(MML)^[13]。MML 形成后, 能够有效地阻碍与对磨件直接接触, 起到保护作用。但随着滑动时间的延长和距离的增加, MML 发生疲劳破坏随后剥落; 同时, 磨面颗粒的聚集和压实进一步补充 MML。因此, MML 的形成、破坏和重新形成达到动态平衡, 降低磨损量。

Straffelini 和 Molinari^[14]认为, 钛合金室温下的摩擦氧化物由于不利的 Pilling-Bedworth 比而不能很好地粘着在基体上, 并发生持续的碎裂, 因而不具有保护作用。而文献[12]报道, 钛合金原材料在高温干滑动磨损过程中, 磨损表面上形成的机械混合层因含有大量摩擦氧化物而在一定程度上起到保护作用, 可改善其耐磨性。在本研究中, 持续的环境高温和高载引起的摩擦热的共同作用, 促使 Fe 和 Ti 的氧化物以摩擦氧化物层的形式坚实地粘着在磨面上, 如图 8 所示。

同时, Fe_2O_3 作为一种固体润滑剂, 能有效消除严重磨损。因此, 摩擦氧化物(特别是 Fe_2O_3) 的存在导致摩擦层具有一定的保护作用。同时, 氧扩散后的钛合金具有较宽的氧扩散区, 链接了较硬的磨损表面摩擦层与较韧的基体。因此, 基体通过氧扩散区对外层硬的摩擦层起到很好的支撑作用。

综上所述, 氧化/扩散处理促使基体表面形成较宽的氧扩散区, 促进磨损过程中元素的转移和混合, 加快含铁和钛氧化物的摩擦层形成, 阻碍与对磨件直接接触, 起到保护作用并降低磨损。

根据磨损的剥层理论^[15], 在 400 °C 各载荷下的滑动摩擦过程中, 摩擦力通过接触表面的微凸体传输到磨损亚表面, 在磨面附近产生了位错, 随着位错的堆积, 微凸体将发生塑性变形, 当变形达到一临界水平时, 在磨面下方萌生了接近平行于磨面的裂纹(图 8), 而裂纹增殖到临界长度后, 介于裂纹和磨面间的材料将发生剪切, 从而产生碎裂的颗粒(见图 5 中的剥落区域)。因此, 在各工况下, 主要的磨损机制为剥层磨损。

3 结 论

1) 通过热氧化/真空扩散处理在 Ti-6Al-4V 合金表面可以制备一层 250 μm 厚的氧化物硬化涂层, 其与基体结合良好。

2) 各工况下销状试样始终处于磨损失重与转移增重的动态平衡状态, 相比于未处理的钛合金, 氧化涂层的磨损失重均很小。

3) 高温下硬涂层与软盘对磨时, 发生材料的转移, 磨面上总是存在着摩擦氧化物层。低载时为转移层(只含 Fe_2O_3), 高载时因 TiO_2 混入为机械混合层。摩擦层因牢固地粘着在磨面上及摩擦氧化物的存在而

具有保护作用。

4) 氧化涂层能显著提高 Ti-6Al-4V 合金的高温耐磨性, 这是由于硬化的陶瓷涂层与具有保护作用的摩擦层的共同作用。主要磨损机制为剥层磨损。

参考文献 References

- [1] Fu Y, Zhang X C, Sui J F *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2015, 67: 78
- [2] Pierret C, Maunoury L, Monnet I *et al.* *Wear*[J], 2014, 319(1-2): 19
- [3] Hornberger H, Randow C, Fleck C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 630: 51
- [4] Wang S, Liao Z H, Liu Y H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 252: 64
- [5] Dalili N, Edrisy A, Farokhzadeh K *et al.* *Wear*[J], 2010, 269(7-8): 590
- [6] Dearnley P A, Dahm K L, Çimenoglu H. *Wear*[J], 2004, 256(5): 469
- [7] Chen K M, Zhou Y, Li X X. *Materials and Design*[J], 2015, 65: 65
- [8] Stott F H. *Tribology International*[J], 2002, 35(8): 489
- [9] Kato H. *Tribology International*[J], 2008, 41(8): 735
- [10] Molgaard J. *Wear*[J], 1976, 40(3): 277
- [11] Hutchings I M. *Materials and Design*[J], 1992, 13(3): 187
- [12] Mao Y S, Wang L, Chen K M *et al.* *Wear*[J], 2013, 297(1-2): 1032
- [13] Pauschitz A, Roy Manish, Franek F. *Tribology International* [J], 2008, 41(7): 584
- [14] Straffelini G, Molinari A. *Wear*[J], 1999, 236(1-2): 328
- [15] Fleming J R, Suh N P. *Wear*[J], 1977, 44(1): 39

Elevated-temperature Wear Behavior of Thermal Oxidation Coating on Ti-6Al-4V Alloy

Zhou Yin, Li Xinxing, Zhang Qiuyang, Wang Shuqi
(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Ti-6Al-4V alloy was thermally oxidized followed by vacuum diffusion to prepare an oxidation coating. Dry sliding wear tests of the coating were performed at 400 °C in air on a high-temperature wear tester. The elevated-temperature wear behaviors and mechanism of the coating were studied. The results show that the oxidation coating with a thickness of 250 μm is prepared on Ti-6Al-4V alloy. The wear losses of oxidation coating are extremely low compared with that of the uncoated material, and its elevated-temperature wear resistance is noticeably improved. Tribo-oxide layers are always found to form on worn surfaces. The high wear resistance of the coating could be ascribed to the integrated function of the hardened ceramic coating and protective tribo-layer. The predominant wear mechanism is delamination wear during dry sliding.

Key words: Ti-6Al-4V alloy; oxidation coating; elevated-temperature wear; tribo-layer; delamination wear

Corresponding author: Wang Shuqi, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-511-88797618, E-mail: shuqi_wang@ujs.edu.cn