

# 钛合金叶尖保护涂层的制备与表征

刘浩<sup>1</sup>, 陈广超<sup>1</sup>, 杜令忠<sup>2</sup>, 兰昊<sup>2</sup>, 黄传兵<sup>2</sup>, 王斌利<sup>3</sup>, 张会盈<sup>3</sup>, 张伟刚<sup>2</sup>

(1. 中国科学院大学, 北京 100049)

(2. 中国科学院过程工程研究所 粉体材料与工程技术实验室 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

(3. 中航动力股份有限公司, 陕西 西安 710021)

**摘要:**通过对 TC4 钛合金基体进行表面活化处理, 并采用复合电镀技术, 在钛合金基体上制备了结合力良好的 Ni-cBN 复合镀层。研制的复合镀层能够减少航空发动机钛合金叶片叶尖的摩擦磨损、杜绝“钛火”事故。进行了镀层的高温摩擦磨损试验以及与镍基封严涂层的磨削试验, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等对涂层性能进行表征。结果表明: 采用的钛合金基体表面活化处理技术, 可保证复合镀层具有良好的结合力; 同时, 研制的 Ni-cBN 复合镀层对封严涂层具有良好的磨削能力和较低的摩擦系数, 可以有效保护钛合金叶尖。

**关键词:** 航空发动机; 钛合金; 复合电镀; 封严涂层

**中图分类号:** TG146.2<sup>+</sup>3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)02-0647-05

钛合金具有密度低、比强度高特点, 同时还具有良好的耐热和耐腐蚀性能, 因而在航空领域获得广泛应用<sup>[1-4]</sup>。例如, 飞机发动机中压气机部位已大量使用钛合金叶片。该部位的叶尖线速度极高, 超过 300 m/s, 在工作过程中叶片尖端与封严涂层剧烈对磨, 磨损量较大, 易造成径向气流损失从而严重影响发动机整体效率; 同时, 钛合金叶片导热性差, 剧烈摩擦引发的“钛火”, 经常造成发动机重大事故。在钛合金叶片的叶尖制备硬质耐磨涂层, 是解决上述问题的关键技术<sup>[5-7]</sup>。

其中, 复合电镀技术具有实施温度低、适用于复杂形状工件、成本低和镀液稳定性高等优点, 已广泛应用于不锈钢、镍基合金等基体的涂层制备。本研究采用复合电镀技术在 TC4 钛合金基体表面镀覆 Ni-cBN 复合镀层, 其中立方氮化硼 (cBN) 作为强化相提高涂层的磨削能力, 镍作为连续相骨架材料, 起到支撑作用。立方氮化硼具有类似金刚石的晶体结构, 具有仅次于金刚石的高硬度, 位错迁移温度为 1570 K, 具有较强的高温稳定性, 其对金属的加工磨除率是金刚石的 10 倍, 且具有金刚石所不具有的高温稳定性<sup>[8,9]</sup>。然而钛是很活泼的金属, 很容易与氧结合生成氧化钛陶瓷膜, 不但降低电镀电极效率, 同时氧化物与金属镀层的匹配性差, 通过常规的电镀手段难以获得结合力良好的镀层, 即便进行后续热处理, 结合强

度也相对较低<sup>[10-12]</sup>。

为改善钛合金基体与复合镀层的界面匹配性, 本研究对钛合金基体进行活化处理, 通过活化处理在钛合金基体表面制备“活化膜”<sup>[13,14]</sup>。在此基础上进行后续复合电镀, 并测试了镀层的结合强度, 研究复合镀层与镍基封严涂层<sup>[15-17]</sup>摩擦行为, 并将 TC4 与镍基封严涂层对磨行为做对比分析, 验证 Ni-cBN 复合镀层对钛合金基体的保护效果。

## 1 实验

本实验所采用的基体材料为航空发动机压气机叶片广泛使用的 Ti-6Al-4V 合金 (TC4), 材料成分的 X 射线荧光光谱分析测试结果如表 1 所示。通过电火花线切割技术将钛合金制成高温摩擦磨损试验机所需形状的摩擦副, 在其尖端与封严涂层对磨部位镀覆 Ni-cBN 复合镀层。钛合金基体表面依次经过去离子水及碱液超声清洗除油, 酸洗。酸洗液配方为 HNO<sub>3</sub>(65%) 50~100 mL/L、HF(40%) 50~70 mL/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%) 100~200 mL/L、去离子水余量。然后将钛合金基体放入配好的氢化处理溶液中进行表面处理, 处理溶液配方为二甲基甲酰胺 640 mL/L、氟化氢铵 5 g/L、氢氟酸 100 mL/L, 处理时间为 10 min。在氢化处理后的钛合金基体表面进行复合电镀, 所用镀液配方为 NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 280 g/L、NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 40 g/L、

收稿日期: 2017-02-13

基金项目: 国家自然科学基金 (50901071, 51471159)

作者简介: 刘浩, 男, 1990 年生, 硕士生, 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100190, 电话: 010-62656035, E-mail: liuhao13@mails.ucas.ac.cn

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 35 g/L、C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na 0.1 g/L。通过 DK-98-2 型电热恒温水浴锅将镀液温度控制在 50 °C，pH 值控制在 4.0±0.2 的范围内，电流密度 2.0 A/dm<sup>2</sup>。固体颗粒选用市售的粒径为 89 μm (170 目)的立方氮化硼颗粒。

复合镀层与钛合金基体的结合强度按 GB/T 8642-2002 标准在 WDW-100E 型万能材料试验机上进行测试。钛合金表面活化处理后的成分和相成分采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和 X 射线衍射 (XRD) 测试。XPS 测试所用仪器型号为 ESCALAB 250Xi, XRD 测试所用设备型号为 Smartlab9。

在 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机上进行销盘式摩擦磨损试验。摩擦磨损试验机参数设定：转速 365 r/min，温度 300 °C，载荷 5 N，摩擦半径 5 mm。分别用 TC4 摩擦副和镀覆 Ni-cBN 复合镀层的 TC4 摩擦副与镍基封严涂层进行摩擦磨损试验。

摩擦磨损试验后，通过 JSM-7001F 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析样品表面摩擦磨损形貌，并通过 ML204 型电子天平 (精度 0.1 mg) 称量摩擦副及封严涂层的磨损量，以此来评估复合镀层的磨削性能及耐磨性能，综合评价其对钛合金基体的保护效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钛合金基体表面氢化处理检测分析

如图 1a 所示钛合金基体经除油、酸洗后表面呈现银白色金属光泽。经活化成膜处理后，如图 1b 所示，钛合金基体呈灰黑色，表面有腐蚀坑。通过 XPS 测试，未处理的钛合金基体表面钛/氧原子比为 1:2，可知钛合金基体表面主要成分为 TiO<sub>2</sub>，经活化成膜处理后，灰黑色膜表面钛/氧原子比为 1:0.98。灰黑色膜的 XPS 及 XRD 检测结果分别如图 2 及图 3 所示。此灰黑色膜的主要成分是钛的氢化物，但外层也有氧化物存在<sup>[18,19]</sup>。这可能是由于在活化处理的过程中，在氢化钛形成的同时伴随有氧化物的生成<sup>[20]</sup>。

经表面氢化处理后，Ti 和 H 之间形成的化学键有离子键成分，电子云明显地偏向 H，使之带负电，于是就降低了 Ti 的外层电子云密度，即降低了钛的反应活性，使之不易被氧化；另一方面，TiH<sub>2</sub> 中钛的 3d

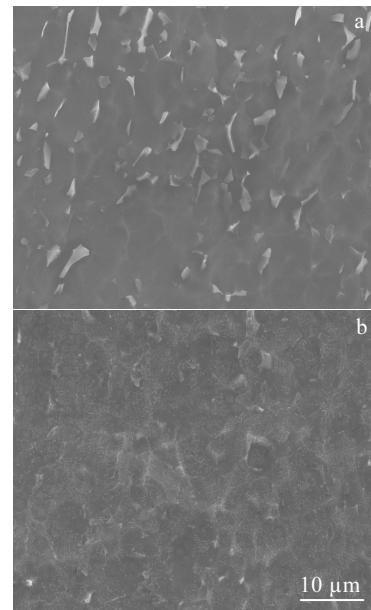


图 1 钛合金基体施加“活化膜”处理前后的表面形貌  
Fig.1 Surface morphologies of the used titanium alloy substrate before (a) and after (b) covered with the "activated film"

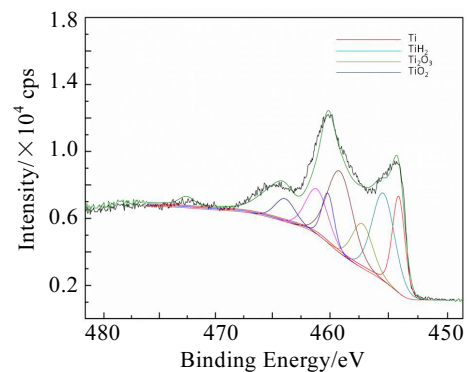


图 2 钛合金基体“活化膜”的 XPS 图谱  
Fig.2 XPS spectra of "activated film" on the surface of titanium substrate

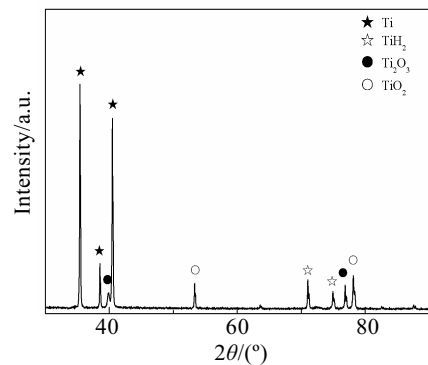


图 3 钛合金基体“活化膜”的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD pattern of the TC4 substrate with the "activated film"

表 1 钛合金基体材料 X 射线荧光光谱分析

Table 1 X-ray fluorescence spectrometry analysis of titanium alloy substrate materials

Element	ω/%	at/%
Al	7.14	12.03
Ti	89.68	85.13
V	3.18	2.84
Totals	100.00	

轨道叠加形成能带, 由于能量相近, 它能与基体金属 Ti 的 3d 能带重叠, 从而形成金属键, 这样“活性膜”层就利用  $TiH_2$  的金属键将金属镀层和钛合金基体结合在一起, 从而获得结合力良好的镀层<sup>[20]</sup>。经测试, 复合镀层与钛合金基体的结合力为  $50 \pm 5$  MPa, 相比于未经活化处理的结合强度 ( $5 \sim 8$  MPa) 得到大幅度提升(图 4)。

2.2 镀层表面及截面形貌

图 5 为复合镀层表面及截面形貌。从图中可以看出, 立方氮化硼颗粒粒径约为  $100 \mu m$ , 形状不规则, 且表面空隙及凸起较多, 这有利于提高沉积的金属镀层对立方氮化硼颗粒的机械把持力; 立方氮化硼颗粒在复合镀层中分布均匀, 颗粒的大部分包埋于复合镀层中, 小部分体积裸露于复合镀层表面, 这种结构可以保证金属镀层对立方氮化硼颗粒有足够的把持力的同时不降低涂层的磨削性能<sup>[21]</sup>。

2.3 摩擦磨损试验

表 2 所示为 TC4 摩擦副和镀覆 Ni-cBN 复合镀层的 TC4 摩擦副在相同的工艺参数下分别与镍基封严涂层摩擦磨损过程中摩擦副及封严涂层的磨损减重情况。从表 2 中可以看出, 相同的条件下, TC4 摩擦副磨损量较大, 而封严涂层磨损量较小, 镀覆 Ni-cBN 复合镀层

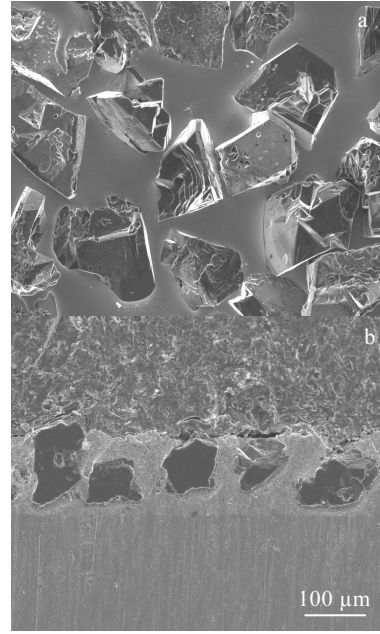


图 5 复合镀层表面与截面的扫描电镜像

Fig.5 SEM images of the prepared composite coating: (a) surface and (b) cross section

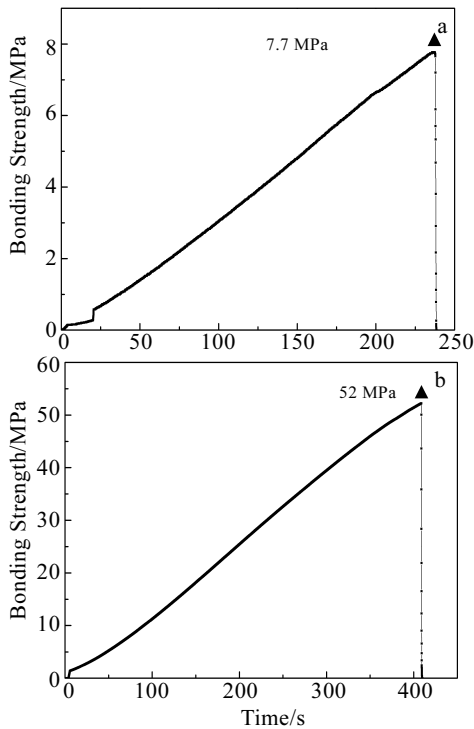


图 4 镀层与钛合金基体结合强度

Fig.4 Bonding strength between the coating and titanium alloy substrate: (a) before activating and (b) after activating

表 2 TC4、Ni-cBN 与镍基封严涂层摩擦磨损性能对比

Table 2 Comparison of friction and wear properties between the TC4, Ni-cBN composite coating with the Ni-based sealing coating

Temperature/ °C	Counterpart	Counterpart mass loss/mg	Abradable seal coating mass loss/mg
300	TC4	11.7	1.3
	Ni-cBN	2.5	1319.4

的 TC4 摩擦副磨损量较小 (约为 TC4 摩擦副磨损量的 1/5), 而涂层磨损量极大(约为 TC4 摩擦副对应封严涂层磨损量的 1000 倍)。在实际工况条件下, 钛合金叶片由于受热膨胀和离心力的作用, 叶片伸长与可磨损封严涂层接触, 产生刮削, 从而达到封严的目的。Ni-cBN 复合镀层具有极强的磨削能力, 可以很好地起到对钛合金叶片尖端的防护, 有效地降低径向气流损失, 从而达到更好的封严效果。

图 6 所示为 TC4、Ni-cBN 复合镀层分别与镍基封严涂层摩擦系数对比。从图中可以看出, 试验设定条件下, TC4 与封严涂层对磨时, 摩擦系数约为 1.0, 摩擦阻力较大。因此, 相同负载下摩擦生热相对较高, 且钛合金导热系数较低 (热导率为  $18.4 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ),

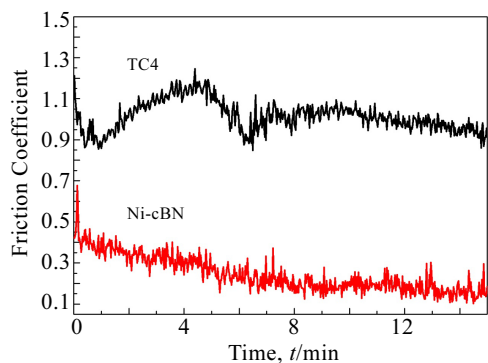


图 6 TC4 合金和 Ni-cBN 复合镀层分别与镍基封严涂层的摩擦系数

Fig.6 Friction coefficients between the TC4 alloy, Ni-cBN composite coating with the Ni-based sealing coating

比热容小 ( $503 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 易发生“钛火”<sup>[10]</sup>；相较之下，Ni-cBN 复合镀层在与封严涂层对磨过程中，摩擦系数在 0.1 至 0.45 之间，一段时间后摩擦系数降至 0.3 以下。相同负载条件下摩擦力相对较小，摩擦生热大大降低，且复合镀层中镍金属导热性能较强（热导率为  $59.79 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ），可有效避免摩擦热的富集，从而有效地减少“钛火”事故的发生。

图 7 分别为 TC4 和 Ni-cBN 复合镀层与镍基封严涂层摩擦磨损试验后样品表面形貌。由图 7a 中可以看出，TC4 样品表面犁沟与塑性流动区域并存。图 7b 为对应的镍基封严涂层表面磨损形貌，涂层表面磨损程度较低，出现致密化现象且有因疲劳磨损产生的裂纹。由表 2 中可以看出，TC4 在与封严涂层对磨过程中磨损量较大，而涂层磨损量较低。这主要是由于钛合金的抗塑性剪切能力较差，硬度较低，与涂层对磨时表现出较弱的力学性能，易发生粘着磨损<sup>[22]</sup>，因而摩擦系数较高；图 7c、7d 为镀覆 Ni-cBN 复合镀层的 TC4 摩擦副和镍基封严涂层摩擦磨损试验后样品表面形貌。从图 7c 中可以看出，复合镀层中镍金属较易磨损，而导致氮化硼颗粒较多的裸露，这在一定程度上增强了复合镀层的磨削能力。图 7d 中，封严涂层对磨部位存在大量磨屑。硬质镀层与涂层为典型的犁削磨损，在对磨的过程中，电沉积的 Ni 基体由于硬度较低，磨损较严重，这也是硬质镀层对磨减重的主要原因。随着电沉积 Ni 层逐渐磨损，cBN 颗粒突起，逐渐成为主要的摩擦单元。由于 cBN 具有极高的硬度和极强的切削能力<sup>[23]</sup>，封严涂层被迅速地磨掉，避免了钛合金基体与封严涂层的直接接触。在这个过程中，硬质镀层对钛合金基体起到了良好的保护作用。

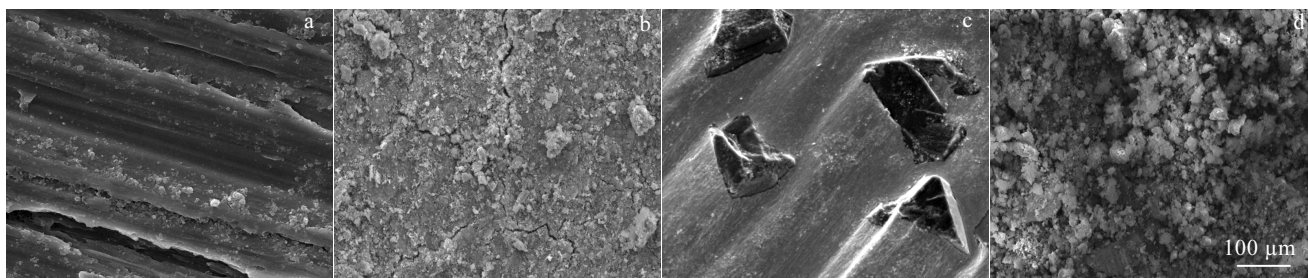


图 7 TC4、Ni-cBN 复合镀层磨损后的 SEM 形貌

Fig 7 Wear morphologies of the TC4 (a) and the corresponding Ni-based abrasible seal coating (b); the Ni-cBN composite coating (c) and the corresponding Ni-based abrasible seal coating (d)

### 3 结论

- 1) 钛合金基体经氢化处理，表面形成灰黑色活化钛膜，可有效改善钛合金基体与复合镀层的界面匹配性差的问题，大幅度提高镀层与基体的结合强度。
- 2) TC4 合金与镍基封严涂层对磨时，磨损机制主要为粘着磨损和疲劳磨损，摩擦系数较高，TC4 基体磨损较严重；镀覆 Ni-cBN 复合镀层的 TC4 基体与封严涂层对磨时，磨损机制主要为犁削和磨粒磨损，大粒径的立方氮化硼的切削作用可有效降低摩擦系数，减少摩擦热的产生，且立方氮化硼颗粒极强的磨削能

力可有效地起到对钛合金基体的保护作用。

- 3) 由于 Ni-cBN 复合镀层对镍基封严涂层具有极强的磨削能力和更低的摩擦系数，在 TC4 钛合金叶片尖端部位镀覆 Ni-cBN 复合镀层可有效地降低摩擦力和减少摩擦热的生成；同时，镀覆 Ni-cBN 复合镀层可减少叶片尖端磨损，从而避免发动机效率的降低。

#### 参考文献 References

[1] Miller S. *Interdisciplinary Science Reviews*[J], 1996, 21(2): 117  
 [2] Hughes J I, Sharman A R C, Ridgway K et al. *Proceedings of*

- the Institution of Mechanical Engineers Part B-Journal of Engineering Manufacture* [J], 2004, 218(9): 1113
- [3] Huang Boyun(黄伯云), Li Chenggong(李成功), Shi Likai(石力开) *et al. China Materials Engineering Canon Vol 4*(中国材料工程大典第四卷) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 499
- [4] Le Jiayi(乐嘉祎). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1983, 2: 66
- [5] Williams J C, Starke E A. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(19): 5775
- [6] Rajendran R. *Engineering Failure Analysis*[J], 2012, 26: 355
- [7] Qin Min(琴敏), Gu Yang(顾杨), Zhang Liang(张良) *et al. Gas Turbine Experiment and Research*(燃气涡轮实验与研究) [J], 2012, 25(3): 44
- [8] Haines J, Leger J M, Bocquillon G. *Annual Review of Materials Research*[J], 2001, 31: 1
- [9] Wang Guangzu(王光祖). *Super Hard Material Engineering*(超硬材料工程)[J], 2005, 17(63): 41
- [10] Huang Boyun(黄伯云), Li Chenggong(李成功), Shi Likai(石力开) *et al. China Materials Engineering Canon Vol 4*(中国材料工程大典第四卷) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 585
- [11] Zhou Xiaowei, Shen Yifu. *Applied Surface Science*[J], 2015, 324: 677
- [12] Li Zhengxian(李争显), Liu Ruibin(刘瑞斌), Hua Yunfeng(华云峰) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2014, 31(1): 1
- [13] Wallace Turner, Barnoldswick. *United States Patent*, 4 416 739[P], 1983
- [14] Jiang Haitao(姜海涛), Shao Zhongcai(邵忠财), Wei Shouqiang(魏守强). *Plating and Finishing*(电镀与精饰)[J], 2010, 32(10): 15
- [15] Du Lingzhong, Huang Chuanbing, Zhang Weigang *et al. Surface and Coating Technology*[J], 2011, 205(12): 3722
- [16] Faraoun H, Grosdidier T, Seichepine J L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(6): 2303
- [17] Yi Maozhong, He Jiawen, Huang Baiyun *et al. Wear*[J], 1999, 231(1): 47
- [18] Irena Paulin. *Vacuum*[J], 2012, 86(6): 608
- [19] Paulin Irena, Mandrino Djordje, Donik Crtomir *et al. Materiali Tehnologije*[J], 2010, 44(2): 73
- [20] Tu Zhenmi(屠振密), Li Ning(李宁), Zhu Yongming(朱永明). *Application and Technology on Surface Treatment of Titanium and Titanium Alloys*(钛及钛合金表面处理技术和应用)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2010: 173
- [21] Li Changhe(李长河), Xiu Shichao(修世超), Cai Guangqi(蔡光起) *et al. Diamond and Abrasives Engineering*(金刚石与磨料磨具工程)[J], 2004, 142: 15
- [22] Yao Xiaofei(姚小飞), Xie Faqin(谢发勤), Wang Yifei(王毅飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(12): 2135
- [23] Ding Wenfeng(丁文峰), Xu Jiuhua(徐九华), Shen Min(沈敏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(8): 1215

## Preparation and Characterization of Titanium Alloy Protective Coating

Liu Hao<sup>1</sup>, Chen Guangchao<sup>1</sup>, Du Lingzhong<sup>2</sup>, Lan Hao<sup>2</sup>, Huang Chuanbing<sup>2</sup>, Wang Binli<sup>3</sup>, Zhang Huiying<sup>3</sup>, Zhang Weigang<sup>2</sup>

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(2. Laboratory of Particle Science and Engineering, State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(3. AVIC Xi'an Aero-Engine (Group) Ltd, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** To solve the problem of friction and wear of titanium alloy blade in aero-engine compressor, we prepared a Ni-cBN composite coating on Ti-6Al-4V (TC4) substrate with improved bonding strength by composite electroplating combined with the surface activation of the titanium alloy processing. The friction and wear properties of the coating with the Ni-based abrasible seal coating were studied by high temperature friction and wear test, and the results were compared with the TC4 rub with Ni-based abrasible seal coating. The coating was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that a well bonded composite coating on the TC4 substrate is obtained after surface activation treatment of titanium alloy substrate. The deposited Ni-cBN composite coating exhibits a very strong grinding ability and low friction coefficient, which provides protection for the titanium alloy tips.

**Key words:** aero engine; titanium alloy; composite electroplating; sealing coating

Corresponding author: Du Lingzhong, Ph. D., Professor, College of Material Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Science, Beijing 100190, P. R. China, Tel: 0086-10-62656035, E-mail: lzdu@ipe.ac.cn