

TC4 合金微动腐蚀行为的研究

俞树荣, 孙璐, 宋伟, 何燕妮, 景鹏飞

(兰州理工大学, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 研究 TC4 合金在氯化钠溶液中的微动磨损行为, 分析不同摩擦副材料下载荷与磨损形貌、摩擦系数和磨损量的关系。结果表明, 微动磨损机制是粘着磨损-疲劳脱层-磨粒磨损和腐蚀磨损; 腐蚀介质下摩擦系数曲线比干空气的低且平稳; $Al_2O_3/TC4$ 摩擦系数曲线波动较大, 载荷较大时由微动转为往复滑动。 $Si_3N_4/TC4$ 磨损量和磨损率均比 $GCr15/TC4$ 的大, $GCr15/TC4$ 耐磨性优于 $Si_3N_4/TC4$, $GCr15$ 球作摩擦副材料时磨损性能最好。TC4 在氯化钠溶液中的失重是由机械磨损、腐蚀和磨损的交互作用造成的。

关键词: TC4 合金; 微动磨损; 微动腐蚀; 氯化钠溶液; 交互作用

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1183-06

微动是指名义上相对“静止”的接触表面发生的小振幅(一般不超过 300 μm)、非均匀局部往复运动。只要有振动源的存在, 零部件的任何位置都有可能发生微动。微动损伤在机械、航天、核能等工业的配合件中广泛存在, 它可以显著降低配合件的耐磨性及服役寿命, 现已成为关键零部件失效的主要原因, 被认为是工业中的“癌症”^[1-4]。

TC4 合金因强度高、塑性好、耐腐蚀性强、综合力学性能好等优点, 已被成熟地应用于航天、民用及船舶工业中, 用于制造压气机盘件、叶片等; 但 TC4 合金也具有弹性模量低、导热系数低、摩擦系数大、活性高等缺点^[5-7], 在摩擦磨损的过程中钛合金表面间易发生粘着现象, 造成微动损伤。譬如, 在美国, 压水堆中有 70% 的燃料泄露都是由内部构件之间的微动磨损造成的; 人工植入体在体液中产生微动腐蚀, 产生的磨屑既会对其他器官造成危害, 也会引起植入件的松动, 降低使用寿命^[8-10]。海水等腐蚀环境既能对微动磨损部件起润滑作用, 又会带来危害, 是“双刃剑”, 因此对腐蚀环境下的微动磨损行为和机制的研究有重要的意义。本研究采用球/平面接触方式, 分析了 TC4 合金在 3.5%氯化钠溶液中的磨损机制, 并与干空气下的微动磨损行为进行对比分析, 为降低 TC4 合金在特定介质中的微动腐蚀磨损提供试验依据。

1 实验

上试样分别为 $\Phi 10$ mm 的 $GCr15$ 球(硬度(HV, 下同)约 6800 MPa)、 Si_3N_4 球(硬度约 15 000 MPa)、 Al_2O_3 球(硬度约 23 000 MPa), 下试样为 $\Phi 24$ mm \times 7.8 mm 的 TC4 合金圆柱(硬度约 3000 MPa), 其化学成分如表 1 所示。对下试样用 SiC 金相水磨砂纸研磨及二氧化硅精抛光液机械抛光处理后得表面粗糙度 $R_a=0.03$ μm , 试验前用丙酮和乙醇对其超声清洗 5 min、2 min, 用腐蚀剂(氢氟酸:硝酸:蒸馏水=1:3:16)进行擦拭腐蚀, 大约 20 s 后停止腐蚀, 用水和乙醇清洗后吹干。

在 SRV-4 摩擦磨损试验机(德国 Optimol 油脂公司)上作球/平面接触方式的微动磨损试验。微动循环周次 1.8×10^5 , 载荷分别为 50、80、100 N, 振幅 $D=\pm 100$ μm , 频率 50 Hz 实验温度 25 $^{\circ}C$, 相对湿度 20%~25%。用注射器每隔 15 min 将 3.5%氯化钠溶液注射到接触区, 使接触区域完全被液体封闭。试验前对上下试样用乙醇清洗, 保证接触面洁净。

试验完毕后保持试样原貌, 用乙醇清洗、干燥后用 JSM6700F 场发射扫描电子显微镜(SEM)分析磨痕表面形貌; 试验过程中由计算机实时采集摩擦系数; 用三维轮廓仪测量磨痕的深度来衡量磨损量。

表 1 TC4 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of TC4 alloy ($\omega/\%$)					
Ti	Al	V	Fe	C	N
Balance	6.5	4.3	0.06	0.01	0.01

收稿日期: 2018-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(51275225)

作者简介: 俞树荣, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973728, E-mail: yusr@lut.cn

2 结果与分析

2.1 表面形貌分析

以载荷 50、80、100 N 为例说明载荷对 TC4 合金表面形貌的影响。载荷为 50 N 时, 沿着相对运动方向的中心区域可见有明显的脆性脱落和轻微的粘着, 边缘有刮擦的痕迹, 并未见粘着的迹象, 这说明在 50 N 下产生的磨屑比较少, 未大量在边缘聚集, 见图 1a。随着载荷的增加, 由于 TC4 具有粘塑性, 在微动过程中产生的大量磨屑不能及时排出, 从而会堆积在磨损边缘, 并在磨损表面造成沿相对运动方向的划痕, 形成粘着磨损, 粘着区域沿短轴方向扩展, 最终在整个表面形成, 见图 1b、1c; 大量粘结的 TC4 材料在剪切力的作用下会脱落形成磨屑, 氯化钠溶液会带走部分磨屑, 形成粘着剥落, 见图 1d; 由于 TC4 塑性较好, 频繁的相对运动和摩擦力的作用使接触表面产生塑性延展并层层涂敷堆积, 磨痕中的亮白条带就是 TC4 产生塑性延展时的边界^[11], 且夹杂鱼鳞状形貌, 呈现疲劳特征; 氯化钠溶液会带动磨屑对磨损表面进行磨损使得表面有深浅不一的划痕且夹杂疲劳脱落后的凹坑, 表面呈弥散状覆盖大量的粒状磨屑和白色颗粒。经 EDS 能谱分析可知, 粒状磨屑是 Si_3N_4 球、TC4 合金基体磨损后的混合物, 白色颗粒为干燥后的 NaCl

颗粒, 见图 1e。磨痕边缘因冷作硬化使磨损表面变脆, 在对磨球的反复挤压和剪切力的撕裂下出现较多裂纹, 这些垂直或平行于运动方向的裂纹汇聚导致脆性块状剥落, 具有金属光泽和轻微的刮擦痕迹, 有大量片状磨屑散落在犁沟里, 见图 1f。

载荷较小时, 表面形貌可见由粘着磨损造成的深浅不一的划痕, 由于磨损过程中摩擦热的产生使得大量磨屑堆积在表面, 烧结成块状, 上试样球的反复挤压和剪切力的撕裂会造成块状磨屑的表面出现垂直和平行的裂纹, 见图 2b; 随着载荷的增加, 中心有微切削产生的犁沟, 边缘有明显粘着褶皱和表面硬化, 见图 2a、2d、2g。由于载荷的增加, 磨损中心区域出现脆性剥落, 块状磨屑堆积在表面, 见图 2f; 腐蚀液会进入层状撕裂的地方产生间隙腐蚀, 见图 2e、2h。图 2i 是层状舌形楔^[12], 在对磨球的反复挤压下会使接触点的材料向上凸起, 产生“舌”形。微动过程中, 新形成的“舌”会堆积在旧的上面, 相互搭接, 最终在磨损边缘堆积, 反映出塑性变形的特点。磨痕表面有凹坑, 见图 2c, 这是由于剪切力的反复作用造成亚表面裂纹萌生, 形成的脱层损伤^[13]。

对比图 1 和图 2 可知, TC4 在氯化钠溶液中的磨损机制由粘着磨损逐渐转为磨粒磨损和疲劳脱层, 后期有腐蚀磨损; 同一载荷下, GCr15/TC4 所表现出的

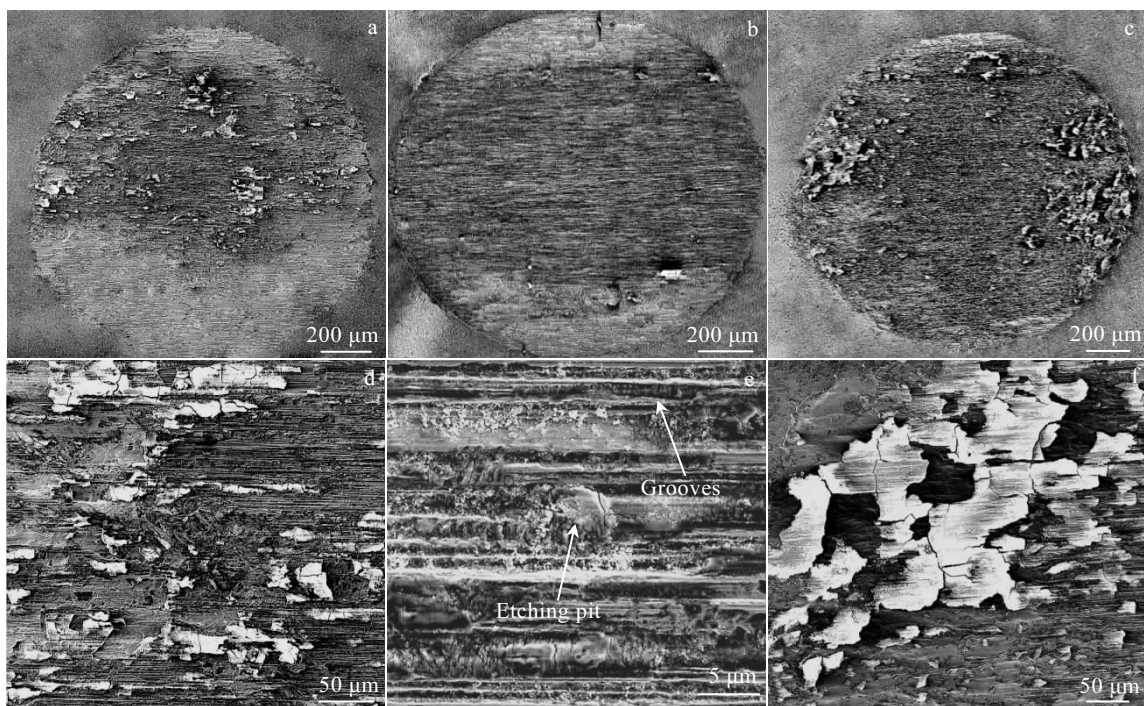


图 1 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TC4}$ 在氯化钠溶液中的磨痕形貌

Fig.1 Morphologies of wear scars of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TC4}$ in sodium chloride solution: (a, d) $F=50$ N, (b, e) $F=80$ N, and (c, f) $F=100$ N

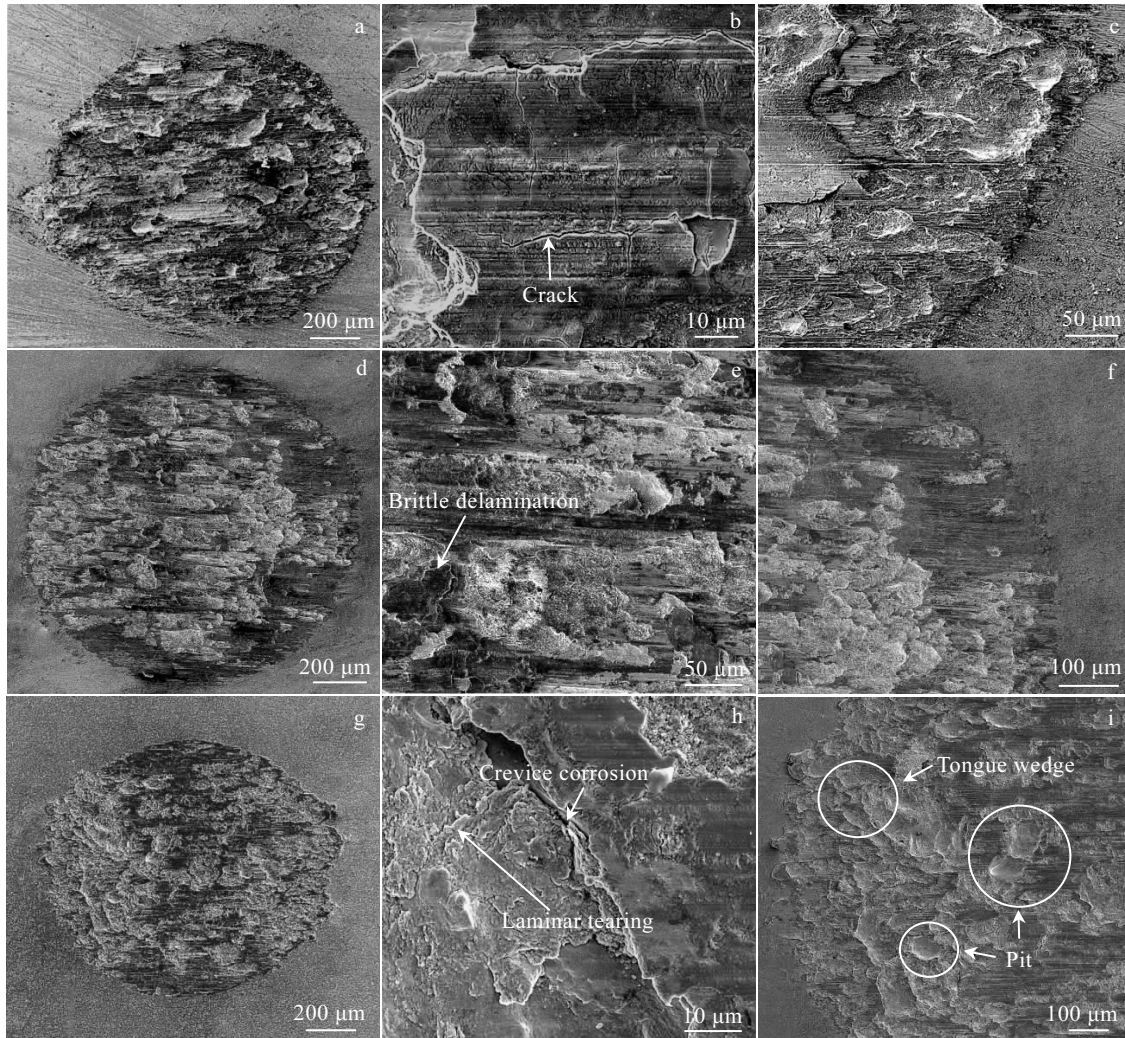


图2 GCr15/TC4在氯化钠溶液中的磨痕形貌

Fig.2 Morphologies of wear scars of GCr15/TC4 in sodium chloride solution: (a~c) $F=50\text{ N}$, (d~f) $F=80\text{ N}$, and (g~i) $F=100\text{ N}$

粘着磨损比 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TC4}$ 要严重的多,但是由于 Si_3N_4 球的硬度高于 GCr15 球,因此 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TC4}$ 所表现出的脆性剥落要比 GCr15/TC4 明显,即 GCr15/TC4 的磨损机理主要为粘着磨损,而 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TC4}$ 时磨损机理主要表现为脆性剥落;不同摩擦副对应的表面形貌是不同的,这与摩擦副磨合及磨屑的成分有关,但大致是以相对运动方向为长轴的椭圆并呈现流沙冲刷型。这是由于磨屑在腐蚀介质的冲刷下起类似“湿沙”磨粒磨损^[13]的作用。磨损区域有形状规则、接近圆形的凹坑,坑中有大量粒状磨屑,这是 Cl^- 和剪切力反复作用的结果。氯化钠溶液中 TC4 的材料流失机制由塑性变形和微切削转变为腐蚀促进的脆性脱落^[14]。 Cl^- 会促进磨损表面的硬化使划痕从断续碾压型转变成连续剥落型,载荷的增加会使得接触区域摩擦热增加,粒状磨屑以烧结或压块的方式转变为片状或块状磨屑。

2.2 摩擦系数分析

由图 3 可知在腐蚀介质下,摩擦系数随时间变化的曲线可分为 2 个阶段:初始阶段 (I) 因为 TC4 表面的污染膜及氧化膜被破坏,新鲜金属与对磨球接触,摩擦系数快速增大;稳定阶段 (II) 由于介质的润滑减摩和磨屑 (第三体) 的形成,摩擦系数回落,变化比较平缓并渐趋于稳定。腐蚀介质的加入使得初始阶段变短,稳定阶段变长。

由图 3a 可知腐蚀介质下的摩擦系数曲线比干空气的低且稳定。这是由于微动过程中,接触的重叠区域较少,溶液中的氯等活性成分和 GCr15 中的铁等形成的减摩膜层被对磨球碾碎后部分会残留在接触区域,使接触面始终被膜/磨屑隔开,起到缓冲减摩的效果;加入腐蚀介质后,两接触表面凸起的地方形成边界润滑膜,凹下去的地方则形成流体润滑膜,可显著

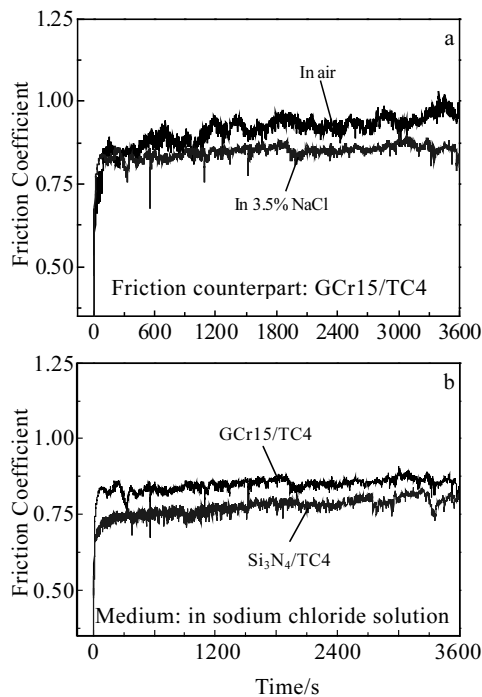


图 3 介质和摩擦副对 TC4 合金摩擦系数的影响

Fig.3 Effects of media (a) and friction counterparts (b) on the friction coefficient of TC4 alloy ($F=50\text{ N}$)

减少粘着，削弱磨损，总的摩擦力由微凸体和液体膜承担^[15]；在剪切力和 Cl 的共同作用下介质对接触面起到反复抛光的效果，从而降低摩擦系数。

由图 3b 可知，GCr15/TC4 摩擦系数的值比 Si₃N₄/TC4 大。这是由于 Si₃N₄/TC4 的粘着比较严重，接触区域的“闪温”温度较高，摩擦热和介质有限的冷却作用使得产生的磨屑不易排出，第三体作用机制大于介质的润滑效果，从而降低摩擦系数。

对比图 3b 和图 4 可知，Al₂O₃/TC4 的摩擦系数曲线相比前 2 种摩擦副的摩擦系数曲线波动比较大；载荷大于 50 N 时磨损机制由微动转为往复滑动，试验仪器无法记录，实验终止。这与对磨球的硬度和摩擦副的磨合程度有关。摩擦力和氯等活性成分的共同作用下会造成接触表面更多的机械磨损及化学溶解^[16]，Al₂O₃ 球硬度仅次于金刚石（HV 硬度约为 23 000 MPa），TC4 硬度约 3000 MPa，2 种材料硬度差异较大，在微动过程中二者之间磨合程度比较低，且腐蚀液也具有润滑作用，二者共同作用使得减摩膜层形成和破坏的过程相对平衡被屡次打破，摩擦系数曲线上下波动较大；增加载荷会增加接触点相对摩擦力的值及相对滑移的趋势，有利于滑动和较大的弹性变形的产生。当两接触面的接触摩擦力大于液体膜的承载能力时，

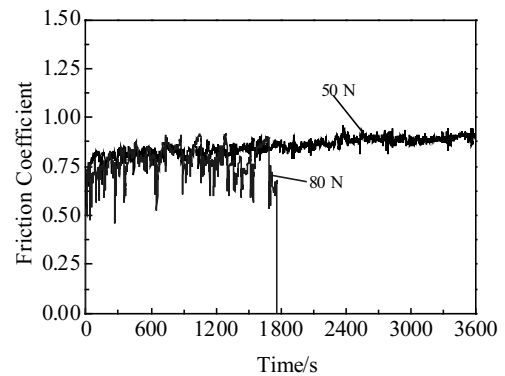


图 4 不同载荷下的 Al₂O₃/TC4 摩擦系数-时间曲线

Fig.4 Friction coefficient-time curves of Al₂O₃/TC4 under different loads

液体膜在载荷和剪切力的双重作用下被破坏，两接触面的相对接触更加困难，磨屑/液体润滑效果显著，TC4 出现滑动。

2.3 磨损体积和磨损率分析

本研究以磨损体积和磨损率为指标衡量 TC4 磨损性能。

磨损体积由三维轮廓仪直接测得，磨损率 K 可以通过位移和载荷以及磨损体积得出^[17]：

$$K = \frac{V}{DF} \tag{1}$$

式中， K 为磨损率 ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$)； V 为磨损体积 (mm^3)； D 为位移 (mm)； F 为载荷 (N)。

载荷对 TC4 磨损性能的影响由图 5 所示。由图 5 可知，振幅一定时，不同摩擦副的磨损量随循环载荷的增加而增加。这是由于氯化钠溶液会进入疲劳脱层产生的微裂纹中，使得磨屑更易溢出接触面，削弱第三体的调节和保护机制；摩擦热将促进接触面间的氧化反应使得减摩膜层的形成速率加快，但由于其质软易被破坏，因此微动过程中膜剥落-形成的过程不断交替进行，加剧 TC4 的磨损。但结合 2.2 节可知，磨损量与摩擦系数无直接关系；Si₃N₄/TC4 的磨损量比 GCr15/TC4 的大，这是因为前者的粘着程度较后者严重，从而加剧了磨损的程度；随着载荷的增加，二者磨损量的差值显著减小；随着载荷的增加，TC4 磨损率会降低且趋于平稳，这是由于载荷增加使接触面积和摩擦力增加，进而导致冷作硬化现象严重，这在一定程度上会减缓 TC4 的磨损^[16]，降低磨损率；Si₃N₄/TC4 的磨损率比 GCr15/TC4 的大，说明腐蚀介质下 GCr15/TC4 耐磨性能优于 Si₃N₄/TC4 的耐磨性能，故腐蚀介质中 GCr15 球作摩擦副材料时磨损性能最好。

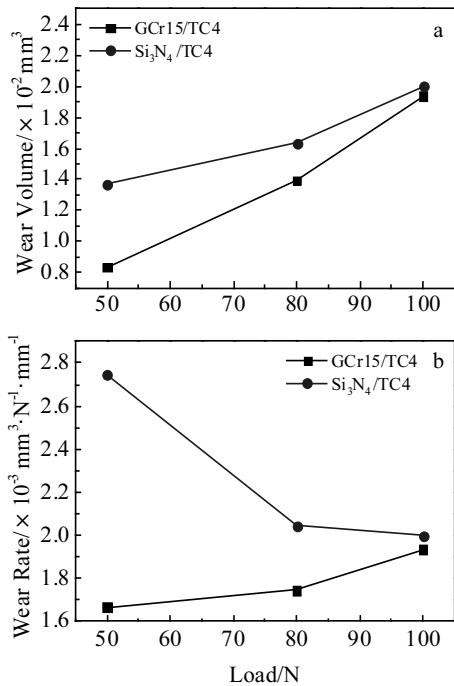


图 5 载荷对 TC4 合金磨损性能的影响

Fig.5 Effects of loads on the wear volume (a) and wear rate (b) of TC4 alloy

2.4 腐蚀磨损的交互作用分析

研究微动磨损的交互作用可进一步了解腐蚀状态下微动磨损的机制^[18]。由于本试验采用的是水基介质,即 3.5%NaCl 溶液,因此必须将润滑作用也考虑进去,故本试验的腐蚀磨损交互作用的数学模型可采用公式^[19]:

$$W_{total} = W_{corr} + W_{wear} + \Delta W - \Delta W_{lubr} \quad (2)$$

式中, W_{total} 是微动腐蚀总量 (μm^3), 采用 3.5%NaCl 溶液中的微动磨损体积; W_{corr} 是单纯腐蚀量 (μm^3), 由静态浸泡腐蚀试验可得; W_{wear} 是单纯磨损量 (μm^3), 本试验近似以干空气下的磨损体积作为计算; ΔW 是腐蚀和磨损交互作用量 (μm^3); ΔW_{lubr} 是介质润滑作用量 (μm^3), 由大气环境中的磨损体积 W_{wear} 减去蒸馏水中的磨损体积 W_{water} 可得。

同一位移幅值,不同载荷,不同摩擦副下腐蚀磨损的交互作用比率 γ 可由下式计算^[20],结果如表 2:

$$\gamma = \frac{\Delta W}{W_{total}} = 1 - \frac{W_{corr}}{W_{total}} - \frac{W_{wear}}{W_{total}} + \frac{\Delta W_{lubr}}{W_{total}} \quad (3)$$

由表 2 可知,当摩擦副为 GCr15/TC4 时,磨损腐蚀交互作用出现负值,对其取绝对值时,可以看到数值随着载荷的增加而下降,并且交互作用占的比重比较少,此时机械磨损占显著的作用,即力学和机械是造

表 2 腐蚀磨损的交互作用比率 γ

Friction counterpart	Load/N		
	50	80	100
GCr15/TC4	-0.332	0.066	-0.045
Si ₃ N ₄ /TC4	0.998	0.983	0.803

成磨损腐蚀损失的主要因素;当摩擦副为 Si₃N₄/TC4 时,随着载荷的增加, γ 的数值稍有降低,但交互作用仍然占据重要作用,此时磨损腐蚀交互作用显著加速了 TC4 合金的材料流失,腐蚀磨损的交互作用不可忽略。

3 结 论

1) TC4 在氯化钠溶液中的微动磨损机制为:粘着磨损-疲劳脱层-磨粒磨损和腐蚀磨损。

2) 摩擦系数随时间变化的曲线可分为初始阶段和稳定阶段,腐蚀介质的加入使得摩擦系数曲线比干空气的低且平稳。

3) 载荷一定时,GCr15/TC4 摩擦系数的值比 Si₃N₄/TC4 大。Al₂O₃/TC4 摩擦系数曲线波动比较大,载荷较大时由微动转为往复滑动。

4) 振幅一定时,不同摩擦副的磨损量随载荷的增加而增加,氯化钠溶液会加速 TC4 的磨损;但是磨损率会降低且趋于平缓。

5) Si₃N₄/TC4 的磨损率和磨损量均比 GCr15/TC4 的大,说明腐蚀介质下 GCr15/TC4 耐磨性能优于 Si₃N₄/TC4, GCr15 球在腐蚀介质中作摩擦副材料时 TC4 磨损性能最好。

6) 摩擦副为 GCr15/TC4 时,磨损腐蚀交互作用占的比重较少,机械磨损占显著作用;摩擦副为 Si₃N₄/TC4 时,磨损腐蚀交互作用起显著作用,加速了 TC4 合金的材料流失,不可忽略。TC4 在氯化钠溶液中的失重是由机械磨损、腐蚀和磨损的交互作用造成的。

参考文献 References

[1] Chen G X, Zhou Z R. *Wear*[J], 2001, 250(1-12): 665
 [2] Ding J, Leen S B, McColl I R. *International Journal of Fatigue* [J], 2004, 26(5): 521
 [3] Zhang Yuanbin, Lu Liantao, Gong Yubin *et al.* *Wear*[J], 2017, 384-385: 131
 [4] Varenberg M, Etsion I, Halperin G. *Tribology Letters*[J], 2005, 18(4): 493
 [5] Wu Chengjian(吴承建), Chen Guoliang(陈国良), Qiang Wenjiang(强文江). *Metal Material Science(金属材料学)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 229
 [6] Han Jianye(韩建业), Luo Jinghua(罗锦华), Yuan Sibao(袁思波)

- et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2016, 33(3): 1
- [7] Zhang Meijuan(张美娟), Nan Hai(南海), Ju Zhongqiang(鞠忠强) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2016, 36(3): 13
- [8] Lu R Y, Karoutas Z, Sham T L. *JOM*[J], 2011, 63: 53
- [9] Pina V G, Amigo V, Muñoz A I. *Corrosion Science*[J], 2016, 109: 115
- [10] Wang Yong(王勇), Ren Pingdi(任平弟), Zhu Minhao(朱旻昊) *et al. Journal of Shanghai Jiaotong University*(上海交通大学学报)[J], 2005, 39(9): 1437
- [11] Zhao Wei(赵威), He Ning(何宁), Li Liang(李亮). *Tribology*(摩擦学学报)[J], 2006, 26(5): 439
- [12] Liu Yong(刘勇), Yang Dezhuang(杨德庄), He Shiyu(何世禹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 128
- [13] Ding Hongyan(丁红燕). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2007
- [14] Ding Hongyan(丁红燕), Dai Zhendong(戴振东), Xu Tao(徐洮). *Lubrication Engineering*(润滑与密封)[J], 2005(6): 28
- [15] Zhuo Hong(卓洪), Guo Jun(郭俊), Liu Qiyue(刘启跃). *Lubrication Engineering*(润滑与密封)[J], 2006(9): 87
- [16] Landolt D, Mischler S, Stemp M *et al. Wear*[J], 2004, 256(5): 517
- [17] Liu Ming(刘明), Wang Zhenguo(王振国), Hu Yi(胡毅). *Lubrication Engineering*(润滑与密封)[J], 2014, 39(7): 88
- [18] Jiang Xiaoxia(姜晓霞), Li Shizhuo(李诗卓), Li Shu(李曙). *Corrosive Wear of Metals*(金属的腐蚀磨损)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 198
- [19] Wang Zhigang(王志刚), Li Jiuqing(李久青), Wu Yinshun(吴荫顺). *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2000, 22(2): 138
- [20] Wang Yong(王勇). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2005

Fretting Corrosion Wear Behavior of TC4 Alloy

Yu Shurong, Sun Lu, Song Wei, He Yanni, Jing Pengfei
(Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Fretting wear test of TC4 alloy in sodium chloride solution were studied, and the effects of loads on wear scars, friction coefficient and wear resistance were investigated under different friction counterparts. Results show that the wear mechanism attributes adhesive wear to fatigue and peeling with abrasive wear, and corrosion wear appears on the surface. The friction coefficient decreases under the sodium chloride solution and the curves keeps stable. The friction coefficient curves of $Al_2O_3/TC4$ fluctuates greatly and the wear mechanism turns fretting into reciprocating sliding under the large loads. The wear rate and wear resistance of $Si_3N_4/TC4$ is larger than those of $GCr15/TC4$, which means the abrasion performance of $GCr15/TC4$ is better than that of $Si_3N_4/TC4$ and $GCr15$ ball performs the best wear properties under the corrosive wear. The agravity of TC4 alloy is caused by wear and the interaction of wear and corrosion in sodium chloride solution.

Key words: TC4 alloy; fretting wear; fretting corrosion; sodium chloride solution; synergy

Corresponding author: Yu Shurong, Ph. D., Professor, College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973728, E-mail: yusr@lut.cn