

TC4 钛合金表面 WSi_2/W_5Si_3 复合涂层制备及性能研究

吴 龙, 马 捷, 魏建忠, 李洪义

(北京工业大学, 北京 100124)

摘 要: 利用磁控溅射(PVD)、化学气相沉积(CVD)以及热扩散渗硅方法在 TC4 钛合金表面制备 WSi_2/W_5Si_3 复合涂层。采用 X 射线衍射仪、扫描电镜、能谱仪对复合涂层的结构、组织形貌以及微区化学成分进行分析; 对复合涂层显微硬度、附着力以及耐磨性进行测试。结果表明: WSi_2/W_5Si_3 复合涂层的 WSi_2 层和 W_5Si_3 层厚度分别为 20、56 μm , 显微硬度平均值分别为 10.70 和 8.32 GPa; WSi_2/W_5Si_3 复合涂层与基体结合力为 171.6 N; WSi_2/W_5Si_3 复合涂层表面摩擦因数为 0.75, 磨损率为 $1.184 \times 10^{-6} mm^3 \cdot mm^{-1}$ 。在 TC4 钛合金表面制备的 WSi_2/W_5Si_3 复合涂层结构均匀致密, 与基体结合良好。

关键词: 钛合金; 化学气相沉积; 复合涂层; 结合力; 耐磨性

中图分类号: TG18.2; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2020)05-018-05

Preparation and Properties of WSi_2/W_5Si_3 Composite Coating on TC4 Titanium Alloy

Wu Long, Ma Jie, Wei Jianzhong, Li Hongyi

(Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The WSi_2/W_5Si_3 composite coating was prepared on the surface of the TC4 titanium alloy by magnetron sputtering(PVD), chemical vapor deposition(CVD) and thermal diffusion siliconizing method. The X-ray diffractometer, scanning electron microscope and energy spectrometer were used to analyze the structure, morphology and microdomain chemical composition of the composite coating. The microhardness, adhesion and wear resistance of the composite coating were tested. The results show that the thickness of the WSi_2 layer and W_5Si_3 layer of the WSi_2/W_5Si_3 composite coating is 20 μm and 56 μm , and the average microhardness is 10.70 GPa and 8.32 GPa respectively. The bonding force between WSi_2/W_5Si_3 composite coating in substrate is 171.6 N. The surface friction factor of the WSi_2/W_5Si_3 composite coating is 0.75, and the wear rate is $1.184 \times 10^{-6} mm^3 \cdot mm^{-1}$. The WSi_2/W_5Si_3 composite coating prepared on the surface of TC4 titanium alloy has a uniform and dense structure, and it is well combined with the substrate.

Key words: titanium alloy; chemical vapor deposition; composite coating; bonding force; wear resistance

钛合金具有比强度高、弹性模量低、耐腐蚀性能好等优异性能, 广泛应用于航空航天、医疗等领域^[1-3]。钛合金的表面硬度较低, 摩擦系数较大, 易发生粘着磨损或磨粒磨损, 而且涂层附着力差, 在高温氧化条件下极易发生溶氧致脆和表面氧化问题, 严重影响钛合金的稳定性能和使用寿命^[4-7]。提高钛合金的耐磨性及高温抗氧化性成为其在高磨

损、高温工作环境中应用的关键。目前运用于钛合金表面的处理技术主要包括: 表面渗氮/碳、热扩散渗铝/硅、磁控溅射、化学气相沉积等^[8-10]。采用上述方法对钛合金表面进行改性处理, 可提高表面硬度、耐磨性^[11]、高温抗氧化性^[12-14], 但这些方法存在涂层沉积速度慢、厚度较薄, 易出现涂层与基体之间结合力较弱, 以及所形成的抗氧化涂层种类有限等问题。相关文献研究表明^[15], 提高钛合金表面耐磨性及高温抗氧化性的关键是在高温下形成热稳定 Al_2O_3 或 SiO_2 氧化膜, 且涂层具备较低的摩擦

系数,同时涂层与基体还要有较强的附着力。目前,采用多种方法相结合进行钛合金表面处理来提高其耐磨性及高温抗氧化性的研究较少,本研究首先利用磁控溅射法在钛合金表面制备与基体结合牢固的中间过渡层,进而采用化学气相沉积法快速制备钨涂层,最后利用热扩散渗硅法将钨涂层原位转化成抗高温氧化的硅化物涂层,最终制备出与钛基体结合牢固、耐磨性好、高温抗氧化性强的具有良好综合性能的 WSi_2/W_5Si_3 复合涂层,以期为提高钛合金表面耐磨性及高温抗氧化性提供新的途径。

1 实验

1.1 复合涂层制备

基体材料为 TC4 钛合金块样(15 mm × 15 mm × 2 mm),经超声、酸洗、烘干等方式进行预处理,然后采用磁控溅射法在钛基体表面制备 Cu 过渡层,溅射参数:Cu 靶材,溅射功率 150 W,溅射时间 7 200 s,溅射温度 450 °C。采用化学气相沉积法(CVD)制备钨涂层,反应气体为 WF_6 和 H_2 ,气体通入量分别为 2 g/min 和 1 L/min,工艺温度为 450 °C,工艺时间为 4 min。为将钨涂层转化成硅化物涂层,采用热扩散渗硅法对涂层进行处理:将试样放置在装有熔盐的坩埚中,然后置于真空炉内加热至 1 150 °C,保温 2 h。所采用的熔盐由 NaF 、 Na_2SiF_6 、 Al_2O_3 、Si 按质量比 5:0.5:0.5:44 混合而成。

1.2 分析测试方法

金相试样采用 100 g/L 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液和 100 g/L 的 NaOH 溶液按体积比 1:1 配成的溶液腐蚀。采用 Zeiss-Supra55 扫描电子显微镜及能谱仪分析系统进行截面显微组织观察和成分分析,扫描电镜加速电压为 5 ~ 15 kV,分辨率为 1.0 nm。采用 SHIMADZU XRD-7000 X 射线衍射仪进行涂层结构分析,X 射线为 $Cu K\alpha$ 射线,波长为 0.154 18 nm,衍射角 2θ 范围为 $0^\circ \sim 90^\circ$,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA。采用 HVS-1000 维氏显微硬度计测量涂层的显微硬度。采用 WS-2005 型涂层附着力自动划痕仪测定涂层的结合力,加载载荷为 200 N,加载速率为 100 N/min。采用 CFT-1 型摩擦磨损综合性能测试仪,以循环往复磨损形式检测涂层的耐磨性能,摩擦副为直径 6 mm 的轴承钢球,加载载荷为 5 N,加载时间为 30 min,摩擦速率为 500 r/min,实验环境温度为 25 °C。

2 结果与讨论

2.1 复合涂层组织结构与成分分析

图 1 为 W 涂层和 Cu/W 复合涂层与基体的划痕声发射图谱。由于钛基体表面存在不易去除的氧化物层以及 CVD 沉积钨反应中的生成物 HF 会腐蚀基体,使得在钛基体表面直接 CVD 沉积钨涂层的结合力仅为 41.3 N。为此,在涂层制备过程中首先采用磁控溅射法在钛合金表面制备 Cu 过渡层,通过磁控溅射的前期离子轰击预处理去除钛合金表面氧化物层,同时利用 Cu 过渡层保护沉积基体不被 HF 腐蚀。从图 1 可以看出,Cu/W 复合涂层与钛基体的结合力可达 184.2 N。

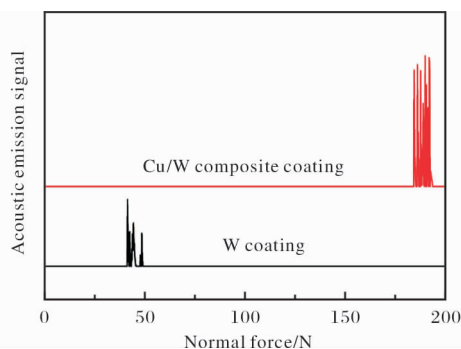


图 1 涂层与钛基体的划痕声发射图谱

Fig. 1 Acoustic emission spectra of coatings on titanium matrix during scratch test

首先采用磁控溅射在钛合金表面获得 Cu 过渡层,再利用化学气相沉积钨制备 Cu/W 复合涂层,其截面组织见图 2a。从涂层组织中可以观察到 CVD 钨涂层呈柱状晶组织,Cu 过渡层厚度约为 2.6 μm ,且 Cu 过渡层与钛基体及钨涂层均结合紧密。Cu/W 复合涂层截面能谱成分分析结果如图 2b 所示,涂层成分为 W,过渡层成分为 Cu,基体成分主要为 Ti。采用磁控溅射 Cu 过渡层并结合 CVD 方法能够解决涂层与钛基体结合力小的问题,可实现较低温度下快速沉积钨涂层,其沉积速率可达 20 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

经热扩散渗硅处理后复合涂层的组织形貌如图 3a 所示。复合涂层由致密表层、保留 CVD 沉积钨组织形态特征的次表层和与之临近的疏松互扩散区组成。复合涂层截面主要元素分布如图 3b 所示。从 W、Si 元素线分布可以看出,经过硅化处理后 CVD 沉积的纯钨涂层已经消失,W、Si 元素已扩散进入钛基体。复合涂层的表层及次表层中 W、Si 元素含

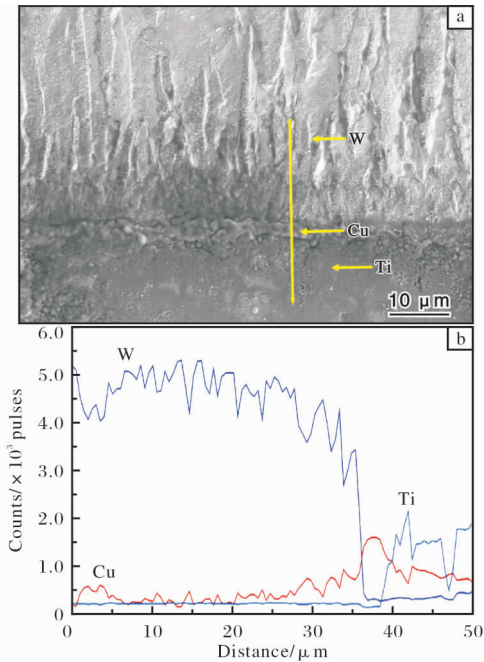


图2 Cu/W复合涂层截面形貌及线扫描能谱图
Fig. 2 (a) Cross-sectional morphology and (b) line scanning energy spectrum along marking line of Cu/W composite coating

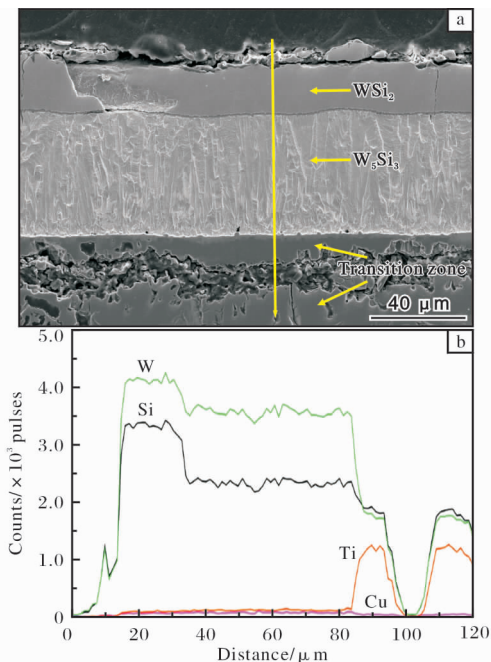


图3 WSi_2/WS_5Si_3 复合涂层截面形貌及线扫描能谱图
Fig. 3 (a) Cross-sectional morphology and (b) line scanning energy spectrum along marking line of WSi_2/WS_5Si_3 composite coating

原子比接近1:2, 应为 WSi_2 层, 其厚度为 $20\ \mu m$; 次表层能谱分析结果中 W 与 Si 原子比接近 5:3, 应为 W_5Si_3 层, 其厚度为 $56\ \mu m$ 。

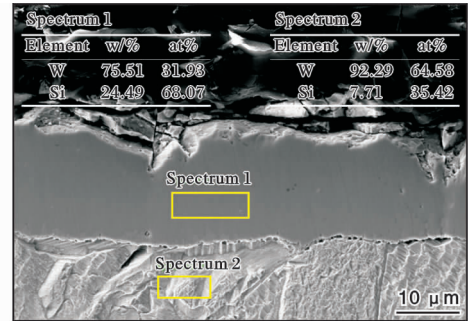


图4 WSi_2/WS_5Si_3 复合涂层截面表层与次表层能谱成分分析结果

Fig. 4 Energy spectrum analysis results of the surface layer and subsurface layer on cross-section face of WSi_2/WS_5Si_3 composite coating

硅化过程初始阶段, 由于 W 与 Cu 之间固态不互溶故不能发生原子扩散, Cu 原子扩散主要发生在 Cu、Ti 之间。高温时 Cu 在 β -Ti 中溶解度超过 10%, 硅化温度下已经液化的 Cu 原子迅速向钛基体扩散, 使得显微组织中厚度较薄的 Cu 过渡层消失。过渡区能谱成分分析结果如图 5 所示, 靠近表面反应生成物层处的钛基体含 Cu 量已达 13%。Cu 过渡层扩散消失后, 由于高温 W-Ti 之间可以无限互溶, Ti-Si 之间亦存在互溶, 使得 Ti、W、Si 之间相互扩散, 形成靠近次表层的扩散过渡区。由于 Cu 原子扩散及 W、Si、Ti 互扩散引起一定的体积变化, 且原存在于复合涂层中 W 与 Cu、Cu 与 Ti 界面的缺陷聚集, 使得复合涂层界面处出现疏松区及孔洞。硅化过程

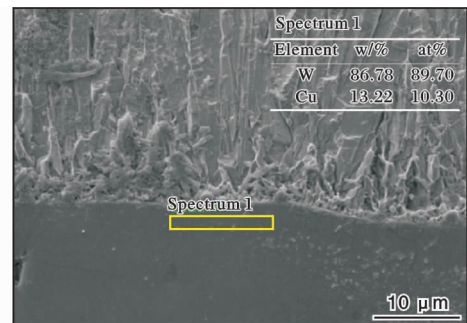


图5 WSi_2/WS_5Si_3 复合涂层截面过渡区能谱成分分析结果

Fig. 5 Energy spectrum analysis result of the transition zone on cross-section of WSi_2/WS_5Si_3 composite coating

量固定, 为扩散反应生成化合物层。能谱微区成分分析结果如图 4 所示。表层能谱分析结果中 W 与 Si

Cu 过渡层扩散消失, 使得低熔点 Cu 过渡层对于复合涂层高温性能的不利影响减弱。同时, Cu、W、Si、Ti 互扩散过程有利于复合涂层与基体结合力提高。

图 6 为复合涂层表面 X 射线衍射谱。从图 6 可知, 复合涂层表面为稳定相 WSi_2 和 W_5Si_3 , 无其他杂质相。扩散温度下, Si 在 W 中溶解度很小, 随着 Si 在钨涂层中的扩散, 表面反应扩散首先形成稳定化合物 W_5Si_3 层, 继而产生 WSi_2 层。由于 Si、W 不溶于 WSi_2 中, 后续冷却过程中将不产生析出相; 1 150 °C 以下 Si 在 W_5Si_3 中的溶解度极小, 冷却过程也基本不产生其他相。

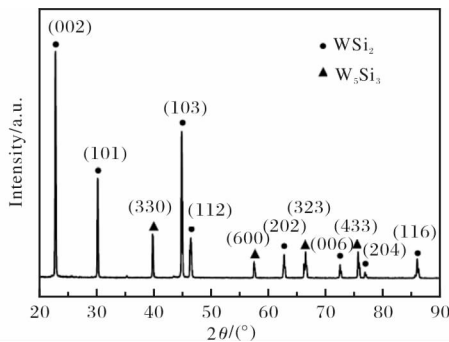


图 6 WSi_2/W_5Si_3 复合涂层的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of WSi_2/W_5Si_3 composite coating

2.2 复合涂层显微硬度分析

WSi_2/W_5Si_3 复合涂层的显微硬度测试结果如图 7 所示。 WSi_2 层显微硬度平均值为 10.70 GPa, W_5Si_3 层显微硬度平均值为 8.32 GPa。靠近 Cu 过渡层的钛基体, 由于 Cu 扩散引起的体积变化而产生一定空隙, 导致显微硬度有所下降。过渡区显微硬度平均值为 1.92 GPa, 钛基体显微硬度平均值为 2.80 GPa。 WSi_2 层相较于钛基体硬度提高了 7.90 GPa。

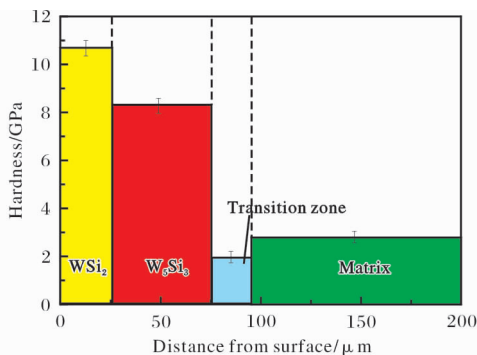


图 7 WSi_2/W_5Si_3 复合涂层试样的显微硬度分布图

Fig. 7 Microhardness distribution graph of WSi_2/W_5Si_3 composite coating specimen

2.3 WSi_2 层结合力分析

WSi_2 层经附着力划痕试验后的涂层截面形貌如图 8 所示, 其划痕声发射图谱如图 9 所示。由图 8 可知, 附着力划痕测试后 WSi_2 层与 W_5Si_3 层发生剥离, W_5Si_3 层与钛基体仍保持良好结合。由图 9 可知, WSi_2 层的划痕测试临界载荷为 171.6 N, WSi_2 层与 W_5Si_3 层结合较好且 W_5Si_3 层与钛基体结合牢固。

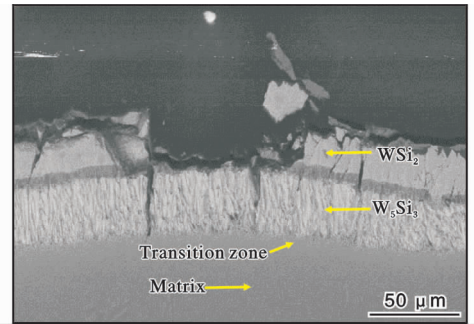


图 8 WSi_2/W_5Si_3 复合涂层结合力测试后的截面形貌
Fig. 8 Cross-section morphology of WSi_2/W_5Si_3 composite coating after bonding force test

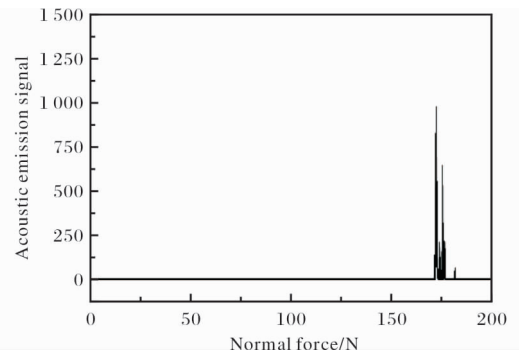


图 9 WSi_2 层与 W_5Si_3 层的划痕声发射图谱

Fig. 9 Acoustic emission spectrum of WSi_2 coating on W_5Si_3 coating during scratch test

2.4 复合涂层耐磨性分析

图 10 为钛基体及其表面制备 WSi_2/W_5Si_3 复合涂层后的摩擦性能测试曲线。 WSi_2/W_5Si_3 复合涂层的摩擦试验在 0 ~ 12 min 内为跑合阶段, 摩擦进入稳定阶段后摩擦因数由最初的 0.9 降低到 0.75, 之后趋于平稳。钛基体 (摩擦因数约为 0.85) 表面形成 WSi_2/W_5Si_3 复合涂层后, 摩擦因数下降。

表 1 为试样的摩擦质量损失测试结果。磨损率定义为摩擦质量损失量除以材料密度以及滑动距离。钛基体的摩擦质量损失为 0.001 1 g, 磨损率为 $1.628 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{mm}^{-1}$, 而在相同测试条件下钛基

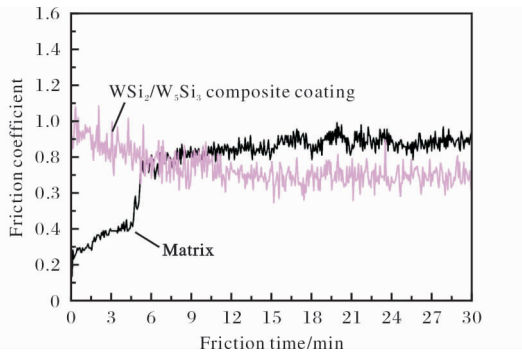


图 10 试样的摩擦系数曲线

Fig. 10 Friction coefficient curves of specimens

表 1 试样摩擦质量损失测试结果

Table 1 Test results of wear mass loss of specimens

Specimens	Mass loss/g	Wear rate/mm ³ ·mm ⁻¹
Titanium matrix	0.001 1	1.628×10^{-6}
WSi ₂ /W ₅ Si ₃ coating	0.000 8	1.184×10^{-6}

体表面制备 WSi₂/W₅Si₃ 复合涂层后摩擦质量损失为 0.000 8 g, 磨损率为 $1.184 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{mm}^{-1}$ 。与钛基体相比, WSi₂/W₅Si₃ 复合涂层的耐磨性能显著提高。

3 结 论

(1) 采用磁控溅射 Cu 过渡层与 CVD 钨涂层相结合的方法可以实现较低温度下的快速沉积, 其沉积速率可达 $20 \mu\text{m}/\text{min}$, Cu/W 复合涂层与钛基体结合力可达 184.2 N。

(2) Cu/W 复合涂层经硅化处理后的结构为 WSi₂/W₅Si₃/扩散层/基体, 各层结构均匀致密, 结合紧密。

(3) WSi₂/W₅Si₃ 复合涂层表面硬度可达 10.70 GPa, 使钛合金表面硬度提高到 7.90 GPa; 划痕结合力测试临界载荷为 171.6 N。

(4) WSi₂/W₅Si₃ 复合涂层表面摩擦因数为 0.75, 磨损率为 $1.184 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{mm}^{-1}$, 相较于钛基体, 其摩擦因数和磨损率均明显下降, 显著提高了 TC4 钛合金表面的耐磨性。

参考文献

- [1] 何丹琪, 石颖. 钛合金在航空航天领域中的应用探讨[J]. 中国高新技术企业, 2016(27): 50-51.
- [2] 赵庆云, 徐锋. 航空紧固件用钛合金的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): 1021-1023.
- [3] Balazic M, Kopac J, Jackson M J, et al. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine[J]. International Journal of Nano and Biomaterials, 2007, 1(1): 3.
- [4] Song J, Liu T, Shi H Y, et al. Time-frequency analysis of the tribological behaviors of Ti6Al4V alloy under a dry sliding condition[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 724: 752-762.
- [5] 杨专钊, 刘道新, 张晓化. 钛及钛合金的缝隙腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(4): 295-297.
- [6] 应扬, 李磊, 赵彬, 等. 钛合金的摩擦磨损性能及其改善方法[J]. 有色金属材料与工程, 2019, 40(3): 49-54.
- [7] Liu J, Lu J, Wang X, et al. Corrosion fatigue performance of TC4 plates with holes in aviation kerosene[J]. Aerospace Science and Technology, 2015, 47: 420-424.
- [8] 唐兆麟, 王福会. 高温钛合金及钛铝金属间化合物腐蚀与防护[J]. 稀有金属, 1996, 20(4): 291-296.
- [9] Liu Z J. Surface treatment of titanium and its alloys for adhesion promotion[D]. Manchester: The University of Manchester, 2015.
- [10] 姜海涛, 邵忠财, 魏守强. 钛合金表面处理技术的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(10): 15-20.
- [11] 杨闯, 刘静, 马亚芹. TC4 钛合金表面低压渗氮层的显微组织与耐磨性能[J]. 机械工程材料, 2016, 40(6): 98-101.
- [12] Nishimoto T, Izumi T, Hayashi S, et al. Two-step Cr and Al diffusion coating on TiAl at high temperatures[J]. Intermetallics, 2003, 11(3): 225-235.
- [13] 赵龙. TB2 合金表面抗高温氧化 TiAl 涂层的制备[D]. 黑龙江: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [14] Taniguchi S, Shibata T, Takeuchi K. Protectiveness of a CVD-Al₂O₃ film on TiAl intermetallic compound against high-temperature oxidation [J]. Materials Transactions, 1991, 32(3): 299-301.
- [15] 史小波, 吴旌贺. 钛合金高温抗氧化机理研究[J]. 河南教育学院学报, 2018, 27(3): 22-24.