

TC4 钛合金表面辉光离子渗 Mo 渗 S 复合处理涂层的组织和摩擦学性能

田晓东, 王利捷, 郑文鹏

(长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064)

[摘要] 利用辉光离子渗的方法,在 TC4 钛合金表面首先沉积 Mo 耐磨涂层,然后对渗 Mo 层在 650 °C 进行渗 S 处理,研究了渗 Mo 渗 S 复合涂层的表面结构、硬度和磨损性能。结果表明:Mo 层渗 S 后,表面组织细化,硬度降低;渗 Mo 渗 S 复合涂层表面形成相以具有润滑作用的 MoS₂ 为主,另外还有少量 Mo₂C 和 Ti₂S 相;渗 Mo 渗 S 涂层的磨损速率约为 TC4 的 1/10。

[关键词] 钛合金; 辉光离子渗; 渗钼; 渗硫; 摩擦学性能

[中图分类号] TG174.445

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)02-0004-03

Microstructure and Tribological Properties of Coatings Prepared by Glow Plasma Deposition Mo and S on TC4 Titanium Alloy

TIAN Xiao-dong, WANG Li-jie, ZHENG Wen-peng

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

[Abstract] The Mo coatings prepared by glow plasma deposition on TC4 titanium alloy were sulfurized at 650 °C. Microstructure, hardness and tribological properties of the sulfurized Mo coatings were studied. The results reveal that the surface microstructure of the original Mo coating is refined and the surface hardness reduces after sulfurization treatment. The composites formed on the substrate surface are mainly MoS₂ and some Mo₂C and Ti₂S. The wear rate of the coating is about 1/10 of the TC4 wear rate.

[Key words] titanium alloy; glow plasma deposition; Mo deposition; sulfurization; tribological property

TC4 钛合金(Ti6Al4V)具有密度较低、比强度高、耐腐蚀性好等特点,被广泛应用于航空航天、生物医疗和车辆工程等领域^[1],但 TC4 合金的耐磨性能较差,在实际使用时易于磨损失效^[2]。因此,改善 TC4 合金的摩擦学性能具有重要意义。Mo 涂层具有优异的耐磨性能,在航空航天、汽车领域被广泛用于增强合金的耐磨性能^[3-6],在 TC4 表面沉积 Mo 硬质涂层能显著提高其耐磨性能,但硬质涂层通常使得对磨面磨损严重。MoS₂ 是一种性能优异的固体润滑材料,在 Mo 涂层表面制备 MoS₂ 减摩层,是进一步提高 Mo 涂层摩擦学性能的有效方法。辉光离子渗是一种可用于沉积致密金属层的涂层制备技术^[7],有学者利用辉光离子渗技术在 TC4 合金表面制备出 Mo 耐磨涂层^[8-9]。目前对 Mo 涂层进行的硫化研究,其所用渗 S 源多为 S 蒸气^[10-11],由于 S 蒸气在实验中较难控制,因此笔者探索用 CS₂ 对 TC4 表面渗 Mo 层进行辉光离子渗 S 处理。

1 实验方法

实验材料为退火态 TC4 合金,其成分(以质量分数计)如下:6.2% Al,3.96% V,0.23% Fe,0.12% Si,0.025% C,0.15% O,0.015% N,0.001% H,余量 Ti。用电火花线切割的方法从母合金锭中切取 8 mm×8 mm×10 mm 的试样,经 80~1000 号水砂纸依次打磨各面,然后超声波清洗并吹干,备用。

涂层制备采用辉光离子渗的方法^[7],在改进的 LDMC-8A 型辉光离子渗炉中进行。Mo 沉积源为纯 Mo 丝(纯度为 99.99%),涂层沉积温度为 950 °C,时间为 5 h,本底真空为 5 Pa,沉积时气压为 30~40 Pa。沉积 Mo 之前,用 Ar 离子轰击清洗试样表面。对 TC4 渗 Mo 试样进行辉光离子渗 S 时,渗源为 CS₂ 气体,气压为 30~40 Pa,温度为 650 °C,时间为 2 h。

采用 X 射线衍射仪(XRD, Panalytical X'Pert

[收稿日期] 2012-12-12; **[修回日期]** 2013-01-20

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51201018);长安大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(CHD2010JC131)

[作者简介] 田晓东(1980—),男,西安人,博士,讲师,主要研究方向为材料表面改性。

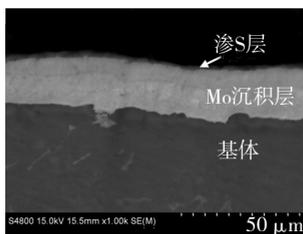
PRO) 确定涂层的相组成。在扫描电镜 (SEM, Hitachi S-4800) 下观察涂层的组织形貌, 并采用能谱仪 (EDS, Horiba X-max) 确定微区成分。用显微硬度仪测量涂层表面硬度。用 MM-200 型摩擦磨损试验机测量涂层在纯滑动干摩擦条件下的磨损速率, 所加载荷为 58.8 N, 转速 200 r/min (0.42 m/s), 摩擦副尺寸为 $\phi 40$ mm \times 10 mm 的退火态 GCr15, 硬度约为 61 HRC。

2 结果与分析

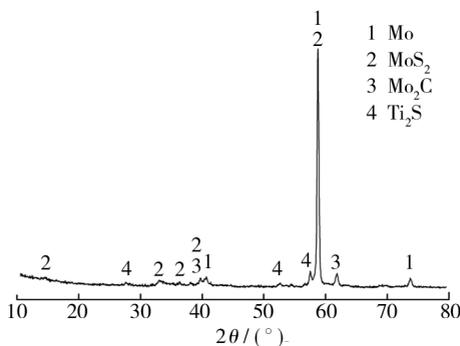
2.1 渗 Mo 渗 S 复合涂层的组织结构

TC4 合金经 950 °C 辉光离子渗 Mo 后, 表面呈银色。Mo 沉积层组织致密, 对其进行 EDS 成分分析的结果表明, 其中还含有原子数分数约为 2% 的 Ti 和 Al 等合金元素, 这主要是辉光离子渗过程中, 渗 Mo 层与基体互扩散的结果。

TC4 渗 Mo 试样经辉光离子渗 S 后, 表面呈黑色。如图 1a 所示, 渗 S 层厚度均匀, 与 Mo 层结合紧密。如图 1b 所示, Mo 层表面新生成了 MoS_2 , Mo_2C 和 Ti_2S 相。 MoS_2 为密排六方结构, 由 S-Mo-S 单元层构成, 层间极易滑移^[12], 因此具有很低的摩擦系数, 表现出优良的固体润滑性能; Mo_2C 硬度较大, 是辉光离子渗过程中 Mo 和 C 反应的产物; Ti_2S 相是 Mo 沉积层固溶的少量 Ti 与 S 反应的结果。



a 截面BSE形貌



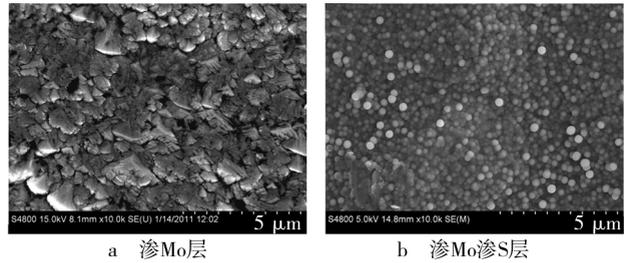
b 表面XRD图谱

图 1 TC4 表面渗 Mo 渗 S 层组织

Fig. 1 Structure of the coating deposited by Mo and S on TC4

图 2 所示为渗 Mo 层表面和渗 Mo 渗 S 层表面的 SEM 形貌。可以看出, 经过辉光离子渗 S 后, 表面组织显著细化。由此可见, TC4 合金经辉光离子渗 Mo

渗 S 复合处理后, 形成了表层为渗 S 层、内层为渗 Mo 层的两层结构涂层。



a 渗Mo层

b 渗Mo渗S层

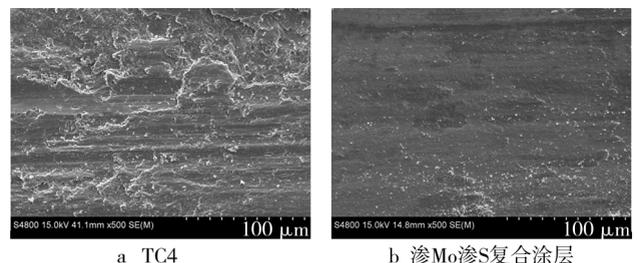
图 2 渗层表面 SEM 形貌

Fig. 2 Surface SEM images of deposition layer

2.2 渗 Mo 渗 S 复合涂层的摩擦学性能

TC4 合金渗 Mo 后, 表面硬度由 360HV0.01 增至 882HV0.01, 表面硬度的增加能够有效增强其耐磨性能。渗 Mo 试样经渗 S 后, 硬度又下降到 482HV0.01, 这是由于表面形成了质软的 MoS_2 相^[13], MoS_2 的形成能有效降低表面的摩擦系数, 从而进一步改善摩擦学性能。摩擦学理论认为, 理想的摩擦表面应是表层软而内层硬, 表层具有良好的润滑性能, 而内层能给表面润滑层以有效的支撑^[14-15]。TC4 经过辉光离子渗 Mo 后再在 650 °C 进行渗 S 处理, 形成了含固体润滑剂 MoS_2 的表层, 由表层向内则是硬度较高的 Mo 沉积层, 即形成了一种较理想的摩擦表面。

在本文的磨损条件下, TC4 磨损速率约为 2.81×10^{-2} mg/m。对渗 Mo 渗 S 复合涂层进行的磨损试验表明, 其磨损速率约为 TC4 合金的 1/10。图 3 所示为经 2000 转磨损后的 TC4 表面和渗 Mo 渗 S 复合涂层表面的 SEM 形貌。TC4 合金磨损表面有明显的磨屑剥落痕迹和磨粒产生的磨痕, 而渗 Mo 渗 S 复合涂层的表面既没有明显的磨屑剥落痕迹, 也没有明显的由磨粒磨损而产生的磨痕。



a TC4

b 渗Mo渗S复合涂层

图 3 经 2000 转磨损后的表面 SEM 形貌

Fig. 3 Surface SEM images after 2000 revolutions

TC4 合金硬度较小, 摩擦过程中, 在载荷的作用下表面较易产生塑性变形, 随着摩擦的不断进行, 塑性变形区域发生硬化并最终剥落, 剥落的磨屑进而又产生磨粒磨损。渗 Mo 渗 S 复合涂层的内层渗 Mo 层硬度大, 对渗 S 层起支撑作用, 而表层渗 S 层含有 MoS_2 相, 其硬度低, 摩擦系数较小, 摩擦时起润滑作用, 因此可

降低表面磨损。需指出的是,由于本研究中的复合涂层表层并非纯 MoS_2 层,经过一定距离磨损后,表层的润滑作用会逐渐降低,因此渗 Mo 渗 S 复合涂层磨损速率较渗 Mo 涂层降低的幅度有限。

3 结论

1) 采用辉光离子渗技术,在 TC4 表面先渗 Mo,然后再利用 CS_2 进行 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下 2 h 渗 S,可形成表层为含 MoS_2 的渗 S 层、内层为高硬度渗 Mo 层的复合涂层。

2) 渗 Mo 层经辉光离子 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 渗 S 后,表面组织细化,硬度降低,形成相以具有润滑作用的 MoS_2 为主,另外还有 Mo_2C 和 Ti_2S 相,其磨损速率约为 TC4 的 1/10。

[参 考 文 献]

- [1] LEYENS C, PETERS M. 钛与钛合金[M]. 陈振华,译. 北京:化学工业出版社,2005.
- [2] ZHECHEVA A, SHA W, MALINOV S, et al. Enhancing the Microstructure and Properties of Titanium Alloys through Nitriding and Other Surface Engineering Methods[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(7): 2192—2207.
- [3] STOLARSKI T A, TOBE S. The Effect of Spraying Distance on Wear Resistance of Molybdenum Coatings[J]. Wear, 2001, 249(12): 1096—1102.
- [4] GUO Jin, XU Bin-shi, WANG Hai-dou, et al. Tribological Properties of Molybdenum Coatings Sprayed by Electro-thermal Explosion Directional Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(15): 6678—6680.
- [5] LARIBI M, VANNES A B, TREHEUX D. Study of Mechani-

- cal Behavior of Molybdenum Coating Using Sliding Wear and Impact Tests[J]. Wear, 2007, 262(11/12): 1330—1336.
- [6] USMANI S, SAMPATH S. Time-dependent Friction Response of Plasma-sprayed Molybdenum[J]. Wear, 1999, 225/226/227/228/229(part II): 1131—1140.
- [7] TANG Bin, HU Xin-fang, XU Ke-wei, et al. Fabrication of High-melting Point Metal Coating[J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 1997, 7(4): 88—91.
- [8] TANG Bin, WU Pei-qiang, LI Xiu-yan, et al. Tribological Behavior of Plasma Mo-N Surface Modified Ti-6Al-4V Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 179(2/3): 333—339.
- [9] 秦林,唐宾,赵晋香,等. 钛合金 Ti6Al4V 表面渗钼层的摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 570—573.
- [10] 王海斗,徐滨士,刘家浚,等. 金属钼层表面渗硫层的表征与减摩耐磨性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(10): 1513—1516.
- [11] 王海斗,庄大明,王昆林,等. 钢表面钼沉积及渗硫复合改性层的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(3): 188—191.
- [12] 颜志光. 润滑材料与润滑技术[M]. 北京:中国石化出版社,2000.
- [13] MOLGONOVA H H. 钼合金[M]. 徐克玷,王勤,译. 北京:冶金工业出版社,1984.
- [14] HOGMARK S, JACOBSON S, LARSSON M. Design and Evaluation of Tribological Coatings[J]. Wear, 2000, 246: 20—33.
- [15] MATTHEWS A, LEYLAND A, HOLMBERG K, et al. Design Aspects for Advanced Tribological Surface Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 100/101: 1—6.

欢迎订阅 2013 年《现代涂料与涂装》

《现代涂料与涂装》是由北方涂料工业研究设计院主办的全国性科技期刊,国内外公开发行人,国际连续出版物号 ISSN 1007-9548,国内统一连续出版物号 CN 62-1135/TQ。本刊是中国学术期刊综合评价数据库来源期刊,《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》、《万方数字化期刊群》全文收录期刊,美国《化学文摘》(CA)收录期刊,连续两届荣获全国石油和化工行业优秀期刊二等奖,是国内涂装行业唯一的正式期刊。主要报道涂料、颜料及辅助材料的研究、开发、产业化及应用的创新情况,侧重报道的涂装行业的国内外最新进展赋予本刊鲜明的应用特色,搭建了涂料与涂装工程师交流的技术平台。

本刊为月刊,每月 20 日出版,大 16 开本,彩版印刷,每期定价 15.00 元,全年 12 期合计定价 180.00 元。如需挂号邮寄,每期需另加挂号费 3.00 元。

请根据您的方便,选择以下方式订阅。

1. 通过当地邮局订阅,国内邮发代号:54-65。

2. 直接向本刊编辑部订阅

① 邮局汇款:兰州市东岗东路 1477 号《现代涂料与涂装》编辑部(730020),刘芳收;

② 银行信汇 户名:北方涂料工业研究设计院;开户行:中国建设银行股份有限公司兰州拱星墩支行;

账号:6200 1360 0190 5150 0638

3. 本刊特推出“每期仅加 8.5 元,期刊快递到您手”活动。快递送刊,上门签收,让您享受足不出户的便利。

征订热线:0931-8496343、8493208,传真:0931-8662104