

钛合金表面 MoS_2/TiN 复合涂层的摩擦性能研究

王利捷, 杨军胜

(长安大学, 西安 710046)

[摘要] 采用复合处理的工艺方法,在 Ti-6Al-4V 合金表面制备复合涂层。用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪分析复合涂层表面相结构、表面及截面微观形貌和沿截面各元素分布状态。对不同处理后的截面硬度梯度进行了分析比较,在 MM-200 磨损实验机上测定了复合涂层的摩擦性能。结果显示,复合涂层是由单质的 Ti, Mo 和 MoS_2 , TiN 以及过渡层组成,在干摩擦、纯滑动的条件下摩擦性能优良。

[关键词] 钛合金; 离子渗氮; 磁控溅射; MoS_2/TiN 复合涂层

[中图分类号] TB332

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)02-0011-03

The Study on Tribological Properties of MoS_2/TiN Composite Coating on the Surface of Titanium Alloy

WANG Li-jie, YANG Jun-sheng

(Chang'an University, Xi'an 710064, China)

[Abstract] A composite coating layer was formed on the surface of Ti-6Al-4V alloy by the combined treatment process. The phase structure of the surface were analyzed by XRD, the microstructure of the surface and cross-section were investigated by SEM, the distribution of the element along the cross-section were studied by EDS. The cross-section hardness gradient after different treatment were compared. The tribological properties of the composite coating were tested on MM-200 wear machine. The results indicate that the composite coating layers are composed of the Ti, Mo, MoS_2 , TiN and transition layer. The tribological properties are improved in the dry friction and pure slippage condition.

[Key words] Titanium alloy; Plasma Nitriding; Magnetron sputtering; MoS_2/TiN composite coating

钛合金中产量最大、应用最广的 Ti-6Al-4V, 因其优异的性能, 在结构钛合金中占有重要地位。但是其摩擦磨损性能较差, 应用又受到一定的限制^[1]。为改善这一状况, 人们进行了大量的研究工作。其中较为有效和经济的方法就是表面改性^[2]。通过表面改性技术, 可以改善钛合金表面的化学成分、相结构以及微观形貌, 从而改善钛合金的使用性能。据此, 本文采用复合处理方法, 首先运用离子渗的方法在钛合金表面形成质硬、耐磨的 TiN 膜层, 而后在 TiN 膜层的基础上, 运用磁控溅射和低温离子渗硫相结合的方法制备具有减摩和自润滑双重作用的 MoS_2 膜层, 以达到提高钛合金摩擦磨损性能的目的。

1 实验材料与方法

实验材料为退火态 Ti-6Al-4V, 经线切割加工成 8 mm × 8 mm × 10 mm 试样。试样经抛光、清洗后, 放

入 LD-50 型离子氮化炉中于 900 °C 离子氮化处理 4 h。然后在经氮化处理的钛合金表面, 采用磁控溅射法沉积形成单质的 Mo 薄膜。Mo 薄膜制备在 UDP450 型非平衡磁控溅射离子镀设备中进行。溅射靶材为纯度 99.9% 的钼靶。对溅射表面进行预处理后送入镀膜室, 为提高膜层与基体的结合强度, 首先对基体进行 -360 V 偏压、30 min 的清洗, 而后进行偏压和时间分别为 -80 V, 120 min 的沉积薄膜处理。最后将经上述处理的试样在 220 °C 进行 3 h 离子渗硫处理。采用 X 射线衍射仪分析复合涂层的表面相结构; 扫描电子显微镜、X 射线能谱仪观察复合涂层表面及截面微观形貌和沿截面各元素分布状态; 显微硬度计测定复合涂层表面及截面硬度梯度。

摩擦系数测定在 MM-200 磨损实验机上进行。载荷 30 N, 纯滑动、干摩擦, 在相同条件下比较钛合金经单纯渗氮与复合处理涂层的摩擦性能。摩擦副为淬火 + 低温回火、φ40 mm × 10 mm 的 GCr15 试样, 硬度

HRC61, 转速 200 r/min。

2 实验结果与分析

2.1 复合涂层的相结构与微观组织

图 1 为复合涂层的 XRD 图谱。由图 1 可见, 复合涂层的主要组成相为单质的 Ti, Mo 以及 MoS_2 和 TiN。经复合处理后, 钛合金的表面形成了复合相结构, 即最外层是具有减摩和自润滑作用的固体润滑剂 MoS_2 相和次表层具有高硬度的 TiN 相。根据 Mo 原子与 S 原子间相互作用规律^[3] 可以判断, 二者之间的结合是以的 MoS_2 形式存在, 而非固溶体相。但从图中也可以看到, 虽然经渗硫处理使 S 原子渗入到 Mo 层中形成了 MoS_2 , 但仍有大量的 Mo 以单质的形式存在。

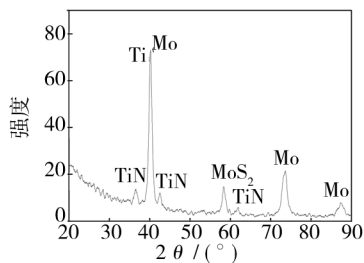
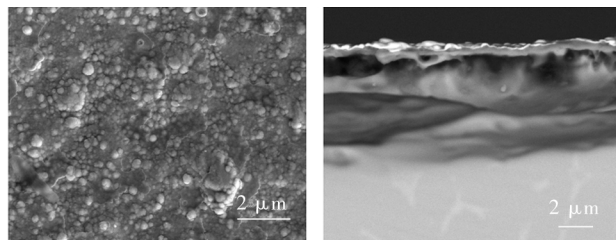


图 1 复合涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD graphic of the composite coating

图 2 为复合涂层表面及截面微观形貌。表面微观形貌显示, 复合涂层表面较为平整, 有大量的粒状物存在, 但并不致密。截面微观形貌则清楚地看到, 复合涂层由包含单质 Mo 的渗硫层、氮化物层、过渡层及基体组成。硫化物是在渗硫过程中, 在离子的不断轰击下, 使单质 Mo 层表面形成了大量的晶体缺陷, 为硫化物的形核以及 S 向 Mo 层中扩散提供了有利的条件, 使 MoS_2 不断形核并长大, 实现了 MoS_2 的原位形核。从而形成了连续的、厚度较为均匀并与内层结合良好的渗硫层。



a 复合涂层表面微观形貌

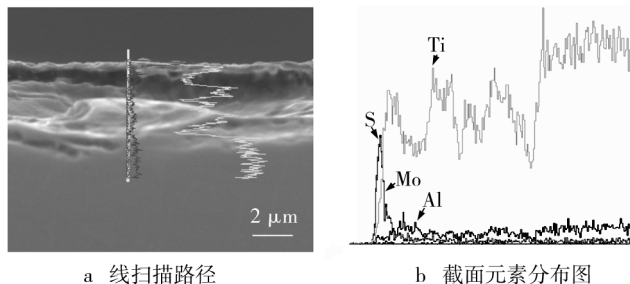
b 复合涂层截面微观形貌

图 2 复合涂层表面及截面微观形貌

Fig. 2 Surface and cross-section microstructure of the composite coating

复合涂层中各元素分布状态见图 3。线扫描路径见图 3a。由图 3 可知, 在复合涂层的最外层 S 和 Mo

的含量较高, 随着向内层的推进 S 和 Mo 的含量迅速降低。结合 XRD 图谱分析可知, 渗硫处理后在表面形成了单质 Mo 和 MoS_2 共存的两相结构。



a 线扫描路径

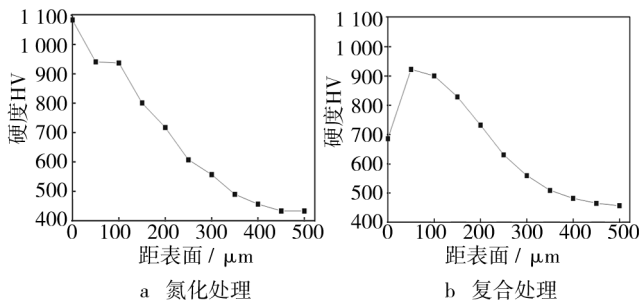
b 截面元素分布图

图 3 复合涂层沿截面元素线扫描

Fig. 3 Line scanning to element along cross-section of the composite coating

2.2 复合涂层摩擦性能

截面硬度梯度见图 4。经氮化处理的钛合金表面见图 4a, 由于形成了 TiN 的高硬质相, 因此相对于基体而言硬度大幅提高至 HV1 083.4。随着由表面向心部的移动, 发生了从氮化物层向扩散层和基体组织的转变, 硬度不断下降直至基体。复合涂层的截面硬度曲线见图 4b, 经复合处理后表面硬度大幅降低, 而后随着向心部的迁移, 硬度又逐渐升高随后又下降。出现这种变化是由于在合金表面形成了低硬度的 MoS_2 (HV15^[3]) 所致, 但并未达到 MoS_2 本身的硬度值。如前所述, 渗硫过程中并非所有的 Mo 均与 S 结合形成了 MoS_2 , 在渗层中仍有大量的单质 Mo 存在, 而 Mo 为硬金属, 这样会对质软的 MoS_2 起到良好的支撑作用, 因此出现表面硬度降低现象。随后由渗硫层向氮化层逐步过渡, 硬度开始上升, 达到峰值后, 硬度下降, 直至基体。



a 氮化处理

b 复合处理

图 4 截面硬度梯度曲线

Fig. 4 Micro-hardness gradient curve of the cross-section

图 5 为渗氮处理与复合处理的合金在干摩擦、纯滑动状态下, 摩擦系数随时间变化的关系曲线。图中曲线显示, 复合涂层比单纯渗氮处理的表面具有更加优异良的摩擦性能, 在摩擦初期, 随着时间的延长, 摩擦因数都表现为上升趋势, 但在 20 min 以后经复合处理的摩擦因数开始下降, 并在 $\mu=0.24$ 时达到稳定状

态,而经渗氮处理的摩擦因数仍表现为上升。复合涂层所表现出来的良好性能是其组成物的结构特点所决定的。首先,最表层的 MoS_2 具有密排六方的层状结构^[4],层间结合力弱,在外力作用下,极易产生剪切而发生层间滑移,因此具有低的摩擦因数。同时相对运动的摩擦表面,由于 MoS_2 被碾压、转移,使原来 2 个摩擦面的直接接触转变为 MoS_2 膜层的接触与摩擦,有效地降低了摩擦系数,减少了摩擦面的摩擦磨损。 MoS_2 疏松、多孔的结构也有助于储存润滑油,使相互摩擦的表面间形成连续的润滑油膜,从而大大降低金属间的直接接触,降低磨损。另外,次表层高硬度的 TiN 层可对低硬度、具有减摩和自润滑作用的表层起到有力的支撑作用,避免表面膜层发生剥落。

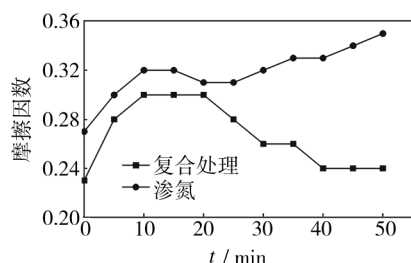


图 5 干摩擦下摩擦因数随滑动时间变化的关系曲线

Fig. 5 Variation of friction coefficient with test duration under dry sliding

因此,从摩擦学理论^[5]分析,复合涂层是理想的摩擦表面,即表面是具有低硬度、减摩、自润滑作用的膜层;次表面则是高硬度的氮化物层和过渡层,给予表面有效支撑。所以,对于钛合金的单纯氮化处理而言,复合处理可进一步提高钛合金的摩擦磨损性能。

3 结论

1) 复合处理可以在 Ti-6Al-4V 合金表面形成 Ti, Mo 和 MoS_2 , TiN 以及过渡层组成的复合涂层。其中,表层的 MoS_2 具有减摩、自润滑的双重作用,而次表层的 TiN 和单质 Mo 则对 MoS_2 起到有力的支撑作用。该复合层是理想的摩擦表面。

2) 经复合处理的 Ti-6Al-4V 合金的摩擦因数显著降低,表现出优良的摩擦磨损性能。

[参 考 文 献]

- [1] Zhou Yan-bang. Fundamentals of Titanium Alloy Foundry [M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2000.
- [2] 何利舰, 张小农. 钛及钛合金的表面处理技术新进展[J]. 上海金属, 2005, 27(3): 39-44.
- [3] Molgonova. 铝合金[M]. 徐克玷, 王勤, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- [4] 颜志光. 润滑材料与润滑技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [5] 顾凤. 合理润滑技术手册[M]. 北京: 石油工业出版社, 1993.

(上接第 4 页)

- [2] Protsenko V S, Butyrina T E, Danilov F L. Applying a Theory of Generalized Variables to Electrochemical Kinetics: Interpreting the Results of Studying Chromium Deposition from Cr(III) Baths[J]. Protection of Metals, 2007, 43(4): 429-438.
- [3] 屠振密, 郑剑, 李宁, 等. 三价铬电镀铬现状及发展趋势[J]. 表面技术, 2007, 36(5): 59-63.
- [4] 贾铮, 戴长松, 陈玲. 电化学测量方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [5] 何新快. 羧酸盐-尿素体系脉冲电沉积铬及铬合金与铁-镍-铬镀层着黑色研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006.
- [6] 邓妹皓. 脉冲电沉积纳米晶铬-镍-铁合金工艺及其基础理论研究[D]. 长沙: 中南大学, 2005.
- [7] 李国华, 赖焕文, 黄清安. 三价铬镀液中配体的作用[J]. 材料保护, 2005, 38(2): 44-46.
- [8] Howarth J N, Pletcher D. The Electrodeposition of Chro-

- mium from Chromium(III) Solutions a Study Using Microelectrodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, (18): 644-652.
- [9] EL-shahawi M S. Chromium(III) Complexes of Naturally Occurring Ligands[J]. Spectrochimica Acta, 1995, 51(2): 161-170.
- [10] 张新, 李惠东, 段淑珍, 等. 三价铬离子在电沉积过程中的形态[J]. 北京科技大学学报, 1995, 17(6): 580-583.
- [11] 舒绪刚. 纳米 ZrO_2/Cr 复合镀层的制备、表征及机理研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2009.
- [12] Survilienė S, Jasulaitienė V, Niviskienė O. Effect of Hydrazine and Hydroxylaminophosphate on Chrome Plating from Trivalent Electrolytes[J]. Applied Surface Science, 2007, (1): 1-16.
- [13] 舒绪刚, 黄慧民, 何湘柱, 等. 纳米 ZrO_2/Cr 复合电沉积工艺条件的研究[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(10): 1-4.