

表面摩擦与润滑

TC4 表面等离子 Ni 改性层摩擦磨损研究

王振霞¹, 陈丽红², 单小林¹, 贺志勇¹, 刘小萍¹

(1. 太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024; 2. 北方信息控制集团, 太原 030006)

摘要: 目的 研究 TC4 表面等离子 Ni 改性层摩擦磨损情况, 以提高航空用钛合金的使用寿命。方法 以近等原子比 TiNi 二元合金作为源极靶材, 利用等离子表面合金化技术在 TC4 表面制备 Ni 改性层, 考察合金层的组织、成分、相结构以及硬度分布, 分析 Ni 改性层和基体的摩擦学性能。结果 Ni 改性层主要由 Ti₂Ni, TiNi, Ti 等相组成, Ni 原子数分数最高为 18%; 表面硬度高达 625HV; 改性后的摩擦系数与基体相近, 磨痕宽度是基材的 1/3。结论 TC4 表面等离子 Ni 改性层耐磨性增加。

关键词: 等离子; TC4; Ni 改性层; 摩擦磨损**中图分类号:** TG174.445**文献标识码:** A**文章编号:** 1001-3660(2015)01-0092-04

Study on Friction and Wear of Plasma Ni Modified Layer on Surface of TC4

WANG Zhen-xia¹, CHEN Li-hong², SHAN Xiao-lin¹, HE Zhi-yong¹, LIU Xiao-ping¹

(1. Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. North Automatic Control Technology Institute, Taiyuan 030006, China)

ABSTRACT: **Objective** In order to improve the service life of titanium alloy, which is widely used in aeronautical industry, friction and wear properties of TC4 surface plasma Ni modified layer were studied. **Methods** In this process, the near-equiatomic TiNi binary metal was used as the sputtering source, and Ni modified layer was developed by plasma surface alloying technology. Microstructure, ingredient distribution, phase structure, and hardness distribution of the Ni modified layer were analyzed. Friction and wear properties of Ni modified layer and the substrate were observed. **Results** The results indicated that the Ni modified layer was composed of Ti₂Ni, TiNi and Ti phases, and the maximum content of Ni element was nearly 18%. The surface hardness was about 625HV. The friction coefficient of Ni modified layer was comparable with that of the substrate material, and the grinding crack width was 1/3 of that of the substrate. **Conclusion** The wear property of the TC4 surface plasma Ni modified layer was improved.

KEY WORDS: plasma; TC4; Ni modified layer; friction and wear**收稿日期:** 2014-08-23; **修订日期:** 2014-12-01**Received:** 2014-08-23; **Revised:** 2014-12-01**基金项目:** 国家自然科学基金项目(51071106, 51474154); 山西省自然科学基金项目(2014011015-7, 2012011021-4); 山西省回国留学人员科研资助项目(2013-048)**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (51071106, 51474154), Shanxi Province Natural Science Foundation (2014011015-7, 2012011021-4) and the Research Project Supported by Shanxi Scholarship Council of China (2013-048)**作者简介:** 王振霞(1980—), 女, 山西文水人, 博士, 讲师, 主要从事钛合金表面处理的研究。**Biography:** WANG Zhen-xia (1980—), Female, from Wenshui, Shanxi, Ph. D., Lecturer, Research focus: surface treatment research of titanium alloy.

TC4 比强度高、耐腐蚀性能优良,被广泛应用于航空航天、医疗、汽车等领域,但是存在硬度低、不耐磨损的缺点^[1-3]。目前已经有众多的表面改性技术用于提高 TC4 耐磨性,包括合金化、涂层及薄膜技术。TiNi 合金作为一种形状记忆合金,除了具有良好的弹性、韧性外,还具有很好的耐磨性及疲劳特性^[4]。在不同的摩擦条件下对 TiNi 合金磨损行为的研究发现,其耐磨性优于许多传统的铁基、镍基和钴基的耐磨材料。TiNi 合金的伪弹性以及较强的加工硬化能力是其耐磨的主要原因。国内外部分学者将 TiNi 涂层应用到金属材料的表面处理上,以提高金属材料的耐磨性能。王华明等^[5-6]在钛合金表面采用激光熔敷技术,制备了由 TiNi/Ni₃Ti 或 TiNi/Ti₂Ni 金属间化合物组成的摩擦学性能良好的涂层。Cheng F T 等^[7-8]利用钨极电弧焊法及激光表面处理方法在 316L 不锈钢表面制备了具有耐空隙腐蚀性能的 TiNi 涂层。Richman 等^[9]在低碳钢表面采用爆炸焊法制备具备抗冲蚀性的 TiNi 合金涂层。目前制备 TiNi 涂层的方法主要集中在激光熔敷、电弧焊法、电火花烧结等技术,这些处理方法能够不同程度地改善钛合金的耐磨性能,但是在改性层表面可能会形成微裂纹,进而破坏其疲劳性能。

本文利用等离子合金化技术在 TC4 表面制备梯度 Ni 改性层,以提高钛合金的耐磨性能,解决薄膜技术膜基结合强度不足的问题。

1 实验

实验采用尺寸为 $\phi 16\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的 TC4 基材,抛光备用。源极为近等原子比 TiNi 板。采用渗金属炉,工件电压为 560 ~ 450 V,源极电压为 800 ~ 650 V,温度为 900 ℃,时间为 3 h,放电气压为 35 Pa,极间距为 18 mm。

合金化处理完成后,用 OLYMPUS GX71+DP72 图像分析系统进行截面形貌分析;采用 GDOES750 测定成分;采用 Rigaku X-Ray diffractometer 进行相结构分析;采用 Leco M-400-H1 型显微硬度仪检测截面的硬度分布。球盘磨损试验配副为直径 4.75 mm 的 GCr15 钢球。法向载荷为 3.65 N,转速为 150 r/min,磨痕轨迹直径为 9.5 mm,总滑动行程为 100 m。实验环境温度为 $(20\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 $(65\pm 5)\%$ 。磨损实验完成后,采用 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜观察磨痕形貌。

2 结果与讨论

2.1 Ni 改性层的表征

图 1 为 900 ℃ 和 1000 ℃ 合金化后,Ni 改性层截面组织形貌。从图中可以看出渗层均匀致密,基材组织为 $\alpha+\beta$ 组织,经 1000 ℃ 处理后明显比 900 ℃ 粗大。图 1a 为等轴晶粒,塑性和抗疲劳性能得到有效保证;图 1b 为板条状,粗大的组织使得脆性大大增加,影响钛合金的使用^[10]。

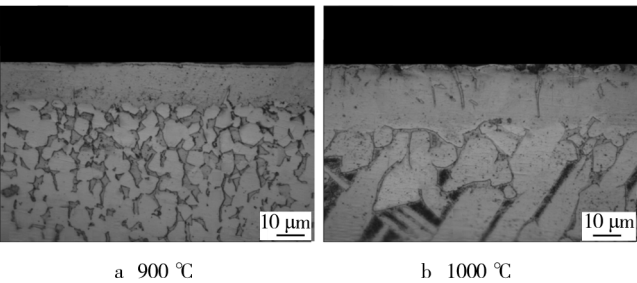


图 1 Ni 改性层的截面形貌
Fig. 1 Cross-section morphology of the Ni modified layer

图 2 为 Ni 改性层界面的元素分布。Ni 元素沿渗层深度平缓下降,从表面到 20 μm 处其原子数分数平均约为 18%。图 3 为 Ni 改性层 XRD 分析结果,主要由 Ti₂Ni, TiNi, Ti 等相组成。

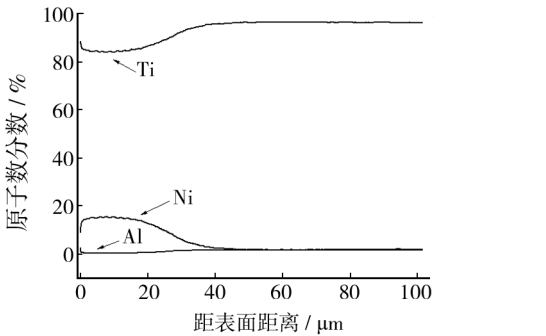


图 2 Ni 改性层界面元素分布
Fig. 2 Interface elements distribution of the Ni modified layer

2.2 Ni 改性层的硬度分布

图 4 为 Ni 改性层截面显微硬度随渗层厚度的分布。由硬度可以判断出合金层厚度约为 50 μm 。表面硬度达 620HV。Ni 元素属于共析型 β 相稳定元素,当 Ni 元素通过扩散进入钛合金基体时,Ni 与 Ti 形成置换固溶体后,钛的晶格发生畸变,阻碍了位错

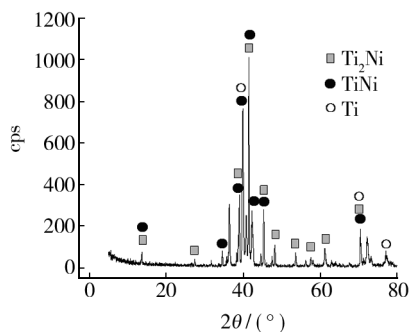


图3 Ni改性层XRD分析

Fig. 3 XRD spectrum of the Ni modified layer

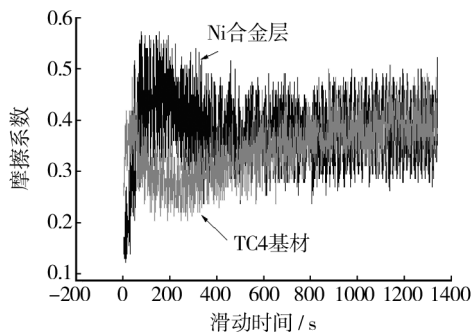


图5 摩擦系数曲线

Fig. 5 Curve of friction coefficient

运动,起到固溶强化的作用^[10]。另外Ni与Ti还会发生共析相变,生成弥散、细小的第二相化合物,对基体起到弥散强化的作用。

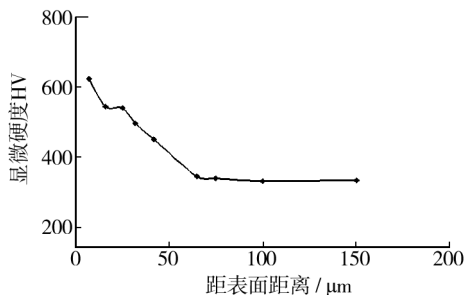


图4 Ni改性层硬度分布

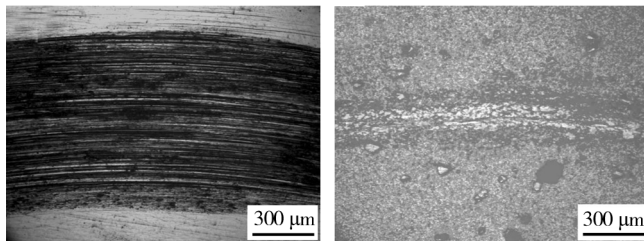
Fig. 4 Hardness distribution of the Ni modified layer

2.3 摩擦磨损性能

图5为TC4和Ni改性层摩擦系数曲线。在初始摩擦阶段,摩擦表面是微凸体相互接触。表面粗糙微凸体发生剧烈破坏和塑性变形,这一阶段摩擦系数主要受接触表面的粗糙度影响^[11],Ni改性层实测粗糙度为0.61,TC4基体抛光后粗糙度仅为0.05。因此在初始阶段,Ni改性层摩擦系数比基体大。经过短时间的磨合,表面逐渐被“磨平”,磨损速率减缓,摩擦系数趋于稳定,进入稳定磨损阶段。此时,两者的摩擦系数基本接近,摩擦系数平均为0.35。

图6a和图6b分别为TC4基体及Ni改性层滑动100 m之后的磨痕形貌,其磨痕宽度分别为922 μm和250 μm,显然Ni改性层耐磨性能优于TC4基体。图6a中,基体磨损区域与未磨损区边界非常清晰,磨痕较深。由于基体较软,承载能力不足,在摩擦初期对磨件压入深度较大,摩擦中塑性变形强烈并发生粘着、撕裂,伴随塑性变形带来的加工硬化,脆性增加,局部应力集中处也可能发生开裂剥离成为磨屑。TC4导热性能较差,随着摩擦的进行,产生的热量很容易

在表面蓄积,当滑动速度和接触载荷较大时,摩擦热产生的速度要比导出的速度快,会在短时间内产生一个温度高峰。随着热量的不断导出,磨屑会发生氧化形成磨粒,导致磨粒磨损的发生。从磨痕形貌看出,TC4基体磨损机制主要为磨粒磨损和粘着磨损。Ni改性层硬度较高,结合强度好,承载能力大,磨痕没有出现明显犁沟,表现为少量“擦伤”和磨粒磨损^[12]。



a TC4基体

b Ni合金层

图6 磨痕形貌

Fig. 6 Pattern of wear scars

图7分别为Ni改性层磨痕以及放大图,图8为图7中3个点的EDS分析结果。从图7可知,Ni改性层的磨痕呈河流花样状。EDS结果表明,点1与点3雷同,主要由68%(原子数分数,下同)的Ti,21%的Fe,9%的Ni元素组成,说明点1处与GCr15摩擦时只发生磨粒磨损;点2处主要由58%的Fe,27%的O,13%的Ti元素组成,没有检测到Ni。由于在磨痕中心处温度上升很高,对磨件GCr15发生粘着磨损,磨屑转移到Ni改性层表面,转移物由于摩擦产生的热量而氧化生成氧化物,点扫描结果显示主要是Fe的氧化物,存在少量钛的氧化物。由于Ni含量较少,没有出现Ni的氧化物。从Ni改性层磨痕局部放大图也可以明显看到生成了氧化物磨屑。由以上分析可以看出,Ni改性层与GCr15做相对滑动时,GCr15对磨副表面的氧化物不断形成,随之又被磨去,在接触

面上氧化物循环去除与形成,Ni 改性层表面有部分擦伤、沟槽出现,磨损机制表现为典型的磨粒磨损特征。

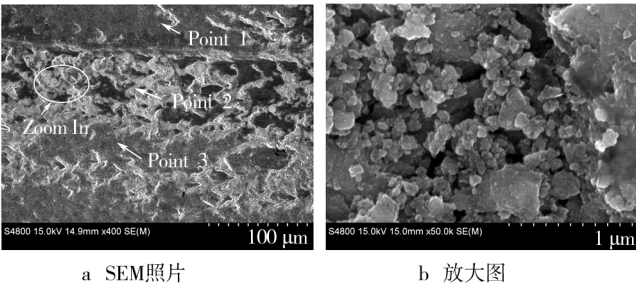


图 7 Ni 改性层磨痕 SEM 照片

Fig. 7 SEM image of wear scars on the Ni modified layer

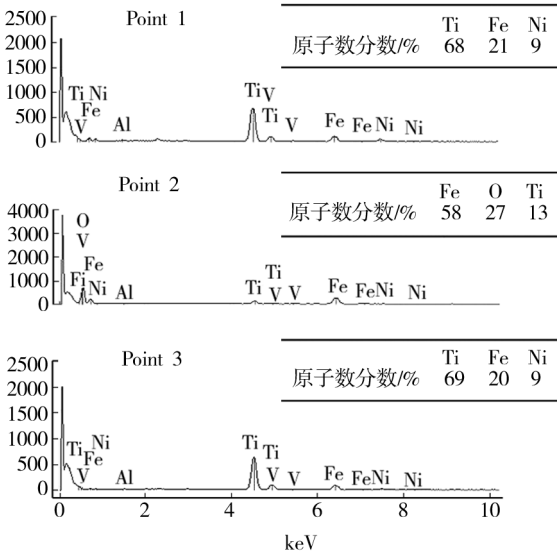


图 8 图 7a 中点 1,2,3 的 EDS 分析

Fig. 8 EDS of points 1, 2, 3 in Fig. 7a

3 结论

- 1) Ni 改性层由 Ti_2Ni , $TiNi$, Ti 相组成,Ni 元素的原子数分数最高为 18%,Ni 改性层最高硬度达 620HV。
- 2) TC4 改性后摩擦系数接近,耐磨性提高。TC4 磨损机制以磨粒磨损和粘着磨损为主,Ni 改性层为磨粒磨损。
- 3) Ni 改性层中 $TiNi$ 具有良好的韧性及超弹性特性,而 Ti_2Ni 是一种具有面心立方晶体结构的金属间化合物,具有较高的硬度,约为 $HV700^{[13]}$ 。 $TiNi$ 的高韧性及 Ti_2Ni 的高硬度相互协调,决定了 Ni 改性层优良的耐磨性。因此,Ni 改性层耐磨性能提高的原因可以归因为 $TiNi$ 的高韧性和 Ti_2Ni 的高硬度。

参考文献

[1] KAESTNER P,OLFE J,HE J W,et al. Improvement in the Load-bearing Capacity and Adhesion of TiC Coatings on TiAl6V4 by Duplex Treatment[J]. Surface and Coatings Technology,2001,142/144:928—933.

[2] HE Zhi-yong,WANG Zhen-xia,WANG Wen-bo,et al. Surface Modification of Titanium Alloy TC4 by Plasma Niobium Alloying Process[J]. Surface and Coatings Technology,2007,201(9/11):5705—5709.

[3] 屠振密,朱永明,李宁,等. 钛及钛合金表面处理技术的应用及发展[J]. 表面技术,2009,38(6):76—78.

TU Zhen-mi,ZHU Yong-ming,LI Ning,et al. Applications and Advances on Surface Treatment for Titanium and Titanium Alloy[J]. Surface Technology,2009,38(6):76—78.

[4] LI D Y. A New Type of Wear-resistant Material: Pseudo-elastic TiNi Alloy[J]. Wear,1998,221(2):116—123.

[5] 李昂,李安,张凌云,等. 激光熔化沉积 $NiTi/Ni_3Ti$ 金属间化合物合金的显微组织和耐磨性[J]. 中国有色金属学报,2006,16(5):867—873.

LI Ang,LI An,ZHANG Ling-yun,et al. Microstructure and Wear Resistance of Laser Melting Deposited $NiTi/Ni_3Ti$ Intermetallic Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2006,16(5):867—873.

[6] GAO F,WANG H M. Effect of TiNi in Dry Sliding Wear of Laser Melt Deposited $Ti_2Ni/TiNi$ Alloys[J]. Materials Characterization,2008,59(9):1349—1354.

[7] CHENG F T,LO K H,MAN H C. NiTi Cladding on Stainless Steel by TIG Surfacing Process: Cavitation Erosion Behavior[J]. Surface and Coatings Technology,2003,172:308—315.

[8] CHU K Y,CHENG F T,MAN H C. Cavitation Erosion Resistance of AISI 316L Stainless Steel Laser Surface-modified with NiTi[J]. Materials Science and Engineer A,2005,392(1/2):348—358.

[9] Richman R H. Cavitation Erosion of NiTi Explosively Welded to Steel[J]. Wear,1995,181/183:80—85.

[10] 张翥. 钛的金属学与热处理[M]. 北京:冶金工业出版社,2009.

ZHANG Zhu. Metallography and Heat Treatment of Titanium[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2009.

[11] 王利捷,杨军胜. 钛合金表面 MoS_2/TiN 复合涂层的摩擦性能研究[J]. 表面技术,2010,39(2):11—13.

WANG Li-jie,YANG Jun-sheng. The Study on Tribological Properties of MoS_2/TiN Composite Coating on the Surface of Titanium Alloy[J]. Surface Technology:2010,39(2):11—13.

- [J]. Corrosion Science, 2014, 85: 372—379.
- [18] YUAN Shao-jun, LIANG Bin, ZHAO Yu, et al. Surface Chemistry and Corrosion Behaviour of 304 Stainless Steel in Simulated Seawater Containing Inorganic Sulphide and Sulphate-reducing Bacteria [J]. Corrosion Science, 2013, 74: 353—366.
- [19] 谢建丽, 金凯峰, 蒋晓斌, 等. 带锈碳钢在稀 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 55—59.
XIE Jian-li, JIN Kai-feng, JIANG Xiao-bin, et al. Corrosion Behavior of Rusted Carbon Steel in Diluted NaCl Solution [J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 55—59.
- [20] NA Mi. Use of Inkjet Printing to Deposit Magnesium Chloride Salt Patterns for Investigation of Atmospheric Corrosion of 304 Stainless Steel [J]. Corrosion Science, 2011, 53(10): 3114—3121.
- [21] 吴勃, 周明, 李宝家, 等. 飞秒激光结合水热法制备不锈钢高粘附超疏水表面[J]. 功能材料, 2013, 44(24): 3658—3662.
WU Bo, ZHOU Ming, LI Bao-jia, et al. Fabrication of Stainless Steel Surface with High Adhesive Superhydrophobicity by Femtosecond Laser Combined Hydrothermal Method [J]. Function Materials, 2013, 44(24): 3658—3662.
- [22] 林飞云, 冯杰, 黄明达, 等. 基于不锈钢模板热压微模塑构建聚乙烯超疏水表面[J]. 功能高分子学报, 2010, 23(2): 211—214.
LIN Fei-yun, FENG Jie, HUANG Ming-da, et al. Fabricating Polyethylene Superhydrophobic Surfaces by Thermal Replica Molding Using Etched Stainless Steel Surfaces as Templates [J]. Journal of Functional Polymers, 2010, 23(2): 211—214.

(上接第 95 页)

- [12] 田晓东, 王利捷, 郑文鹏. 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[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 4—6.
TIAN Xiao-dong, WANG Li-jie, ZHENG Wen-peng. Microstructure and Tribological Properties of Coatings Prepared by Glow Plasma Deposition Mo and S on TC4 Titanium Alloy [J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 4—6.
- [13] 李昂, 王华明. 激光熔敷 NiTi/Ni₃Ti 金属间化合物复合材料涂层组织及耐磨性[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(5): 87—90.
LI Ang, WANG Hua-ming. Microstructure and Wear Resistance of Laser Clad NiTi/Ni₃Ti Intermetallic Composite Coating [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(5): 87—90.

(上接第 116 页)

- [12] IM J S, JANG J S, LEE Y S. Synthesis and Characterization of Mesoporous Electrospun Carbon Fibers Derived from Silica Template [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 15(6): 914—918.
- [13] SANDLER J, SHAFFER M S P, WINDLE A H. Development of a Dispersion Process for Carbon Nanotubes in an Epoxy Matrix and the Resulting Electrical Properties [J]. Polymer, 1999, 40(21): 5967—5971.
- [14] BANTHIA N, YAN C, SAKAI K. Impact Resistance of Fiber Reinforced Concrete at Subnormal Temperature [J]. Cement Concrete Composites, 1998, 20(5): 393—404.
- [15] YAN H, SUN W, CHEN H. Effect of Silica Fume and Steel Fiber on the Dynamic Mechanical Performance of High-strength Concrete [J]. Cement Concrete Research, 1999, 29(3): 423—426.
- [16] 王闯, 李克智, 李贺军. 短碳纤维在不同分散剂中的分散性[J]. 精细化工, 2007, 24(1): 1—4.
WANG Chuang, LI Ke-zhi, LI He-jun. The Dispersivity of Short Carbon Fibers in Different Dispersants [J]. Fine Chemicals, 2007, 24(1): 1—4.
- [17] CAO J, CHUNG D D L. Improving the Dispersion of Steel Fibers in Cement Mortar by the Addition of Silane [J]. Cement Concrete Research, 2001, 31(2): 309—311.
- [18] AIMIN X, CHANDRA S. Influence of Polymer Addition on the Rate of Carbonation of Portland Cement Paste [J]. Internet Cement Composites Lightweight Concrete, 1988, 10(1): 49—52.