

两步法制备 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 微弧氧化复合膜层及其摩擦磨损行为

陈孝文^{1,2}, 蒋烜¹, 张德芬¹, 赵鹏飞¹, 陈晓平¹, 廖丹丹¹, 施太和²

(1.西南石油大学 材料科学与工程学院, 成都 610500;

2.油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500)

摘要: **目的** 提高钛合金钻杆的耐磨性能。**方法** 先对钛合金钻杆表面进行微弧氧化处理, 然后再对微弧氧化层进行 (PTFE+石墨) 复合处理, 得到 (PTFE+石墨) 复合膜层。利用扫描电镜 (SEM) 观察 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的表面形貌, 通过能谱 (EDS) 分析膜层元素的含量, 用 X 射线衍射 (XRD) 分析复合膜层的相组成, 用多功能摩擦磨损试验机测试膜层的摩擦磨损性能, 并利用三维显微镜 (白光干涉仪) 观察微弧氧化层磨损后磨痕的三维形貌。**结果** PTFE 和石墨进入钛合金微弧氧化层的微孔中, 并在表面形成薄薄的一层 PTFE+石墨复合涂层。膜层中主要含有 Ti、O、Si、Al、P、V、C、F 等元素, 其中碳和氟质量分数分别达到 9.96% 和 25.53%。XRD 分析结果表明, $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层中除了锐钛矿型 TiO_2 和金红石型 TiO_2 外, 还含有 PTFE 和石墨。 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的摩擦系数为 0.19, 磨痕宽度和深度分别为 210 μm 和 1.5 μm , 相对耐磨性达到 18.73。复合膜层的磨痕没有明显的犁沟, 磨痕比较平整。与 TC4 钛合金基体相比, $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的耐磨性得到了明显提高。 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的磨损以磨粒磨损为主, 伴有粘着磨损。**结论** 采用两步法对钛合金进行 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合处理后, 可有效提高钛合金的耐磨性能。

关键词: $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层; 钛合金钻杆; 摩擦磨损; 微弧氧化; 两步法; 耐磨性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0131-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.017

Preparation of $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{Graphite})$ Micro-arc Oxidation Composite Coatings by Two-step Method and Their Tribological Behavior

CHEN Xiao-wen^{1,2}, JIANG Xuan¹, ZHANG De-fen¹, ZHAO Peng-fei¹,
CHEN Xiao-ping¹, LIAO Dan-dan¹, SHI Tai-he²

(1.School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2.State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the abrasion resistance of titanium alloy drill pipe. The micro-arc oxidation treatment was performed on the surface of the titanium alloy drill pipe, and then the micro-arc oxidation coating was subjected to (PTFE +

收稿日期: 2018-07-27; 修订日期: 2018-09-16

Received: 2018-07-27; **Revised:** 2018-09-16

基金项目: 四川省大学生创新创业训练项目 (201710615066); 四川省高等学校油气田材料重点实验室资助项目 (X151517KCL03)

Fund: Supported by the Sichuan University Students Innovation and Entrepreneurship Training Project (201710615066) and the Sichuan Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Field Materials Projects (X151517KCL03)

作者简介: 陈孝文 (1971—), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: xwchen5188@163.com

Biography: CHEN Xiao-wen (1971—), Male, Master, Associate professor, Research focus: surface engineering. E-mail: xwchen5188@163.com

通讯作者: 施太和 (1938—), 男, 教授, 主要研究方向为石油工程。

Biography: SHI Tai-he (1938—), Male, Professor, Research focus: petroleum engineering.

graphite) composite treatment to obtain a (PTFE + graphite) composite coating. The surface morphology of the TiO_2 /(PTFE+graphite) composite coating was observed by scanning electron microscopy (SEM). The content of the coating elements was analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS). The phase composition of the composite coating was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The friction and wear properties of the coating were tested by multi-functional friction and wear tester, and the three-dimensional morphology of wear scars on the micro-arc oxidation layer after abrasion was observed by a three-dimensional microscope (white light interferometer). PTFE and graphite entered the micropores of the micro-arc oxidation layer and formed a thin layer of PTFE and graphite composite coating on the surface. The coating was mainly composed of Ti, O, Si, Al, P, V, C, F and other elements, in which the content of carbon and fluorine (wt%) reached 9.96% and 25.53%, respectively. The XRD analysis showed that the TiO_2 /(PTFE+graphite) composite coating contained PTFE and graphite besides anatase TiO_2 and rutile TiO_2 . The friction coefficient of TiO_2 /(PTFE+graphite) composite coating was 0.19, the wear scar width and depth were 210 μm and 1.5 μm , respectively, and the relative abrasion resistance was 18.73. The wear marks of the composite coating did not have any obvious plough furrow, and the wear marks were relatively flat. Compared with TC4 titanium alloy, the wear resistance of TiO_2 /(PTFE + graphite) composite coating was significantly improved. The wear of TiO_2 /(PTFE+graphite) composite coating was dominated by abrasive wear, along with some adhesive wear. The treatment of titanium alloy TiO_2 /(PTFE + graphite) composite by two-step method can effectively improve the wear resistance of titanium alloy.

KEY WORDS: TiO_2 /(PTFE+graphite) composite coating; titanium alloy drill pipe; friction and wear; micro arc oxidation; two-step method; the abrasion resistance

随着现代石油工业的快速发展,油气开采对钻井工具的要求越来越高。对某些特殊工艺井的钻井,使用钛合金钻杆是未来发展的趋势^[1-2]。与目前普遍使用的钢钻杆相比,钛合金钻杆具有柔性大、结构应力小、耐疲劳、耐腐蚀、质量轻等优点,在高曲率井眼的钻井应用中具有广阔的应用前景。但钛合金的硬度较低,耐磨性较差,在磨损过程中易发生咬合、粘着,使构件在使用过程中发生早期失效。

微弧氧化 (Micro Arc Oxidation 简称 MAO) 是一种新型的表面处理技术,通过电解液与相应电参数的组合,在铝、镁、钛等阀金属及其合金表面,依靠弧光放电产生的瞬时高温高压作用,生长出以基体金属氧化物为主的陶瓷膜层。利用该技术可在钛合金表面原位生长一层致密、均匀、附着力良好的金属陶瓷膜层,大大改善钛合金的耐蚀、耐磨性能。国内外学者对微弧氧化工艺进行了大量的研究^[3-6],目前研究纳米 (微米) 添加剂对微弧氧化层性能的影响成为一个热点^[7-9]。霍晓迪等人^[10]研究了在电解液中直接添加聚四氟乙烯 (PTFE) 和石墨 (一步法) 对微弧氧化层性能的影响,但采用该方法制备的微弧氧化层仍然具有放电通道留下的微孔,而且 PTFE 和石墨进入膜层的数量较少,对膜层性能的影响有限。赵晖^[11-14]等人研究了微弧氧化后再分别与 PTFE、石墨及环氧树脂等进行复合处理后得到复合膜层,并对其性能进行了表征,效果较好。目前通过两步法在已经制备好的钛合金微弧氧化层表面同时掺杂 PTFE 和石墨的研究较少。PTFE 具有极低的摩擦系数,石墨是一种能形成自润滑膜层的减摩材料,因此,本研究尝试性地对 TC4 钛合金进行微弧氧化处理后,再对微弧氧化层进行 PTFE+石墨复合,以期得到具有良好耐磨减摩性能的

复合膜层,为钛合金钻杆的实际应用提供科学依据。

1 实验

试验材料为 TC4 钛合金,尺寸为 40 mm×20 mm×4 mm,其化学成分 (质量分数) 为: Al 5.5%~6.8%, V 3.5%~4.5%, Fe≤0.30%, O≤0.20%, C≤0.10%, N≤0.05%, H≤0.015%, Ti 为余量。

微弧氧化试验采用功率为 5kW 的脉冲-恒流微弧氧化装置,配制硅酸钠-六偏磷酸钠-丙三醇体系氧化液,其质量浓度分别为 8、4、4 g/L,电解液总体积为 3 L。选用脉冲电流,氧化工艺参数:峰值电流密度为 6 A/dm²,基值为 0,频率为 100 Hz,占空比为 60%,氧化时间为 30 min,电解液温度控制在 (35±2) °C。称取 PTFE 乳液 20 g 和石墨粉 6 g,倒入烧杯中,加入去离子水稀释,使总体积为 100 mL,并连续搅拌均匀。将经 MAO 处理后的 TC4 钛合金样品放入经恒温水浴锅加热至 50 °C 的 PTFE+石墨溶液中,恒温加热 30 min。将经恒温加热后的试样取出,放入箱式电阻炉中,进行高温固化处理,先升温至 150 °C,保温 20 min 后,继续升温至 260 °C,保温 10 min。随后关掉电阻炉,随炉冷却,冷却后便得到 TiO_2 /(PTFE+石墨) 复合膜层。

采用 DX-2007 型 X 射线衍射仪对复合膜层的物相组成进行分析,在 40 kV-450 mA 的条件下进行测试,扫描的间隔为 0.05°,扫描范围为 10°~90°。采用 EVO-MA-15 型扫描电子显微镜观察复合膜层的微观形貌,并用自带的能谱分析仪测定元素的分布及含量。利用 UMT-II 型多功能摩擦磨损试验机测试复合膜层的摩擦磨损性能,试验采用球-面接触往复摩擦

模式, 轴向加载为 1N, 摩擦时间为 30 min, 压头的移动速度为 120 mm/min, 往复行程为 15 mm, 对磨配偶件为 $\phi 6.36\text{mm}$ 的 GCr15 钢球, 硬度为 63HRC, 表面粗糙度 R_a 为 $0.04\sim 0.08\ \mu\text{m}$ 。利用布鲁克公司生产的三维显微镜(白光干涉仪)观察微弧氧化层磨损后磨痕的三维形貌, 对比分析磨痕深度。

2 结果与讨论

2.1 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的微观形貌

MAO 膜层和 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的微观形貌如图 1 所示。从图 1a 可以看出, 经微弧氧化处

理后, 膜层表面较为粗糙。从图 1b 可以看出, 微弧氧化层表面分布有典型的孔洞, 孔洞尺寸较小, 大部分在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 之间, 少部分在 $5\ \mu\text{m}$ 左右。微弧氧化层呈岛状分布, 这主要是由于放电先后顺序不同导致的。微弧氧化层多孔和岛状的特性, 对其耐腐蚀和耐磨性能在一定程度上产生了不利影响。与图 1a 相比, 相同放大倍数下的图 1c 分布有 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 的固体颗粒, 膜层表面较为平整。结合图 1d 可以看出, 石墨颗粒之间分布有成片的 PTFE 细小颗粒, PTFE 乳液在进入微弧氧化层放电通道的同时, 也在微弧氧化层表面形成了薄薄的一层涂层, 使得表面变得平整, 岛状特征基本消除。

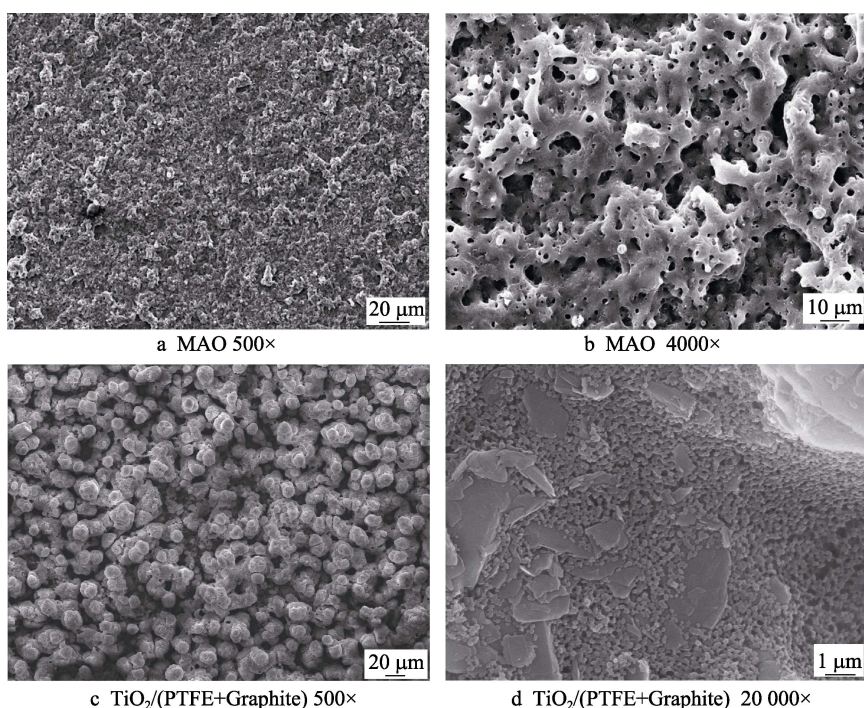


图 1 MAO 膜层和 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的微观形貌

Fig.1 Micromorphology of MAO coating and $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{Graphite})$ composite coating

$\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的 EDS 分析结果如图 2 所示。可以看出, 膜层中主要含有 Ti、O、Si、Al、P、V、C、F 等元素, 其中碳和氟的质量分数分

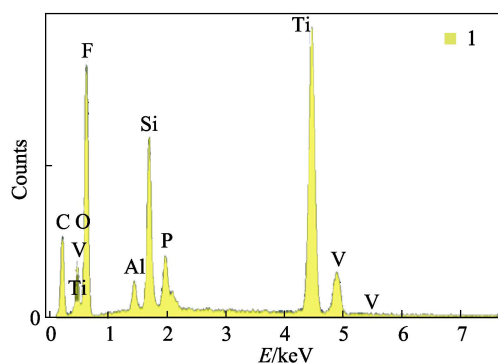


图 2 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的 EDS 分析结果
Fig.2 EDS analysis results of $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{graphite})$ composite coating

别达到 9.96% 和 25.53%, 说明膜层表面已经被 PTFE+石墨覆盖。

$\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层表面的元素分布如图 3 所示。可以看出, 膜层表面主要含有 Ti、O、Al、V、Si、P、C、F 等八种元素。除 Al、V 元素分布较为均匀外, 其他几种元素的分布均呈现出局部区域团聚的现象, 尤其是 F 元素更加明显。这主要是因为原微弧氧化层的微孔处, PTFE 和石墨的浓度要高些。

2.2 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的物相分析

将经过 (PTFE+石墨) 乳液复合处理后的微弧氧化层进行 XRD 分析, 其结果如图 4 所示。可以看出, 膜层中除了基体钛以外, 主要由锐钛矿型 TiO_2 、金红石型 TiO_2 、PTFE 和石墨组成。在第一步微弧氧化过程中, 膜层表面生成了锐钛矿型 TiO_2 和金红石型

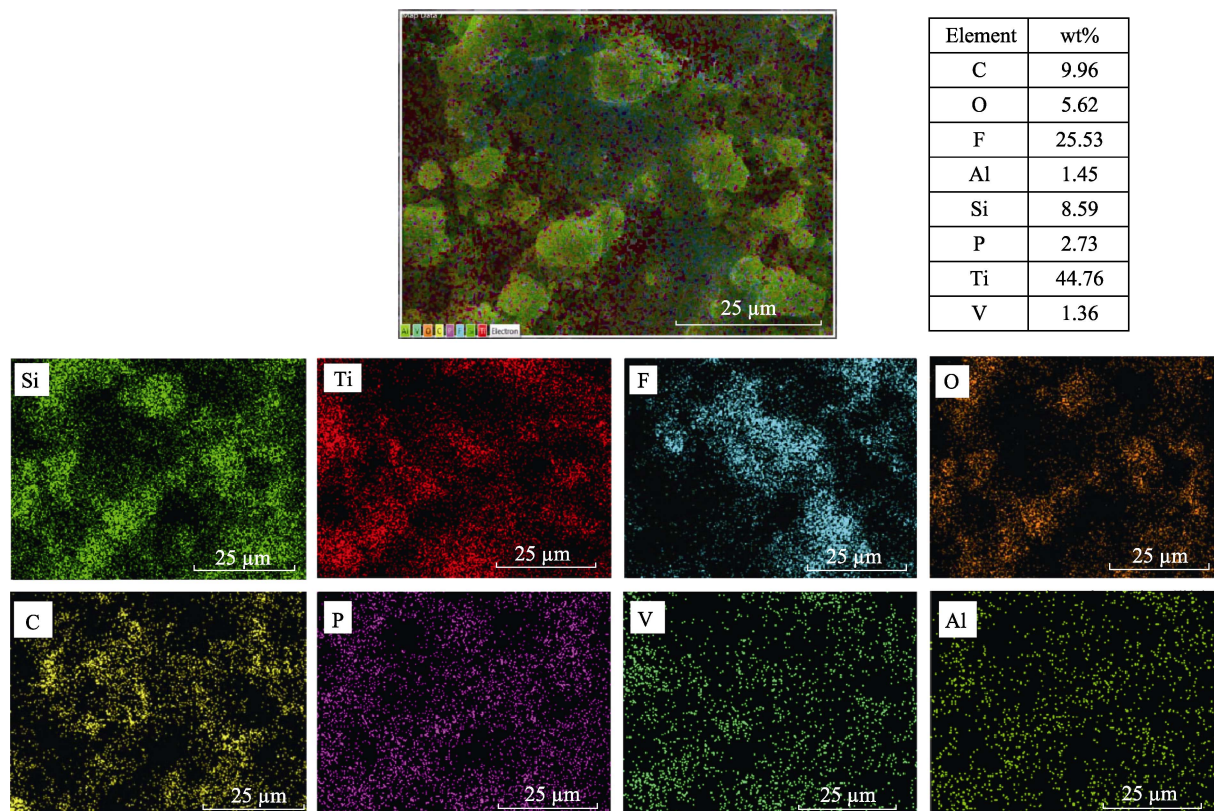


图3 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层表面各元素分布(4000×)
Fig.3 Elemental distribution on $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{graphite})$ composite coating surface (4000×)

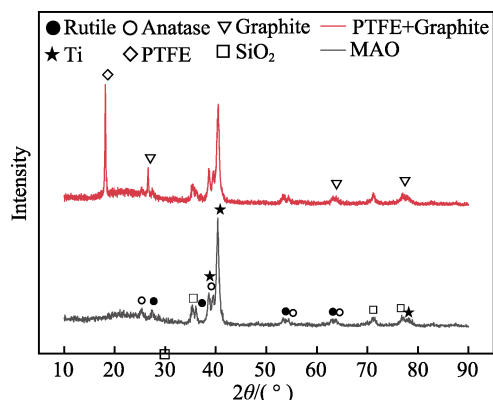


图4 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的XRD图谱
Fig.4 XRD pattern of $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{graphite})$ composite coating

TiO_2 ; 经第二步复合处理后, PTFE乳液和石墨微粒经固化处理后已经进入到微弧氧化层的微孔中, 并有薄薄的一层涂覆在膜层表面。

2.3 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的摩擦磨损行为

TC4钛合金、MAO膜层和 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的摩擦系数随时间的变化规律如图5所示。可以看出, 摩擦系数从0开始迅速增大, 经过一定的波动期后, 进入稳定的摩擦磨损阶段。对于TC4钛合

金基体, 加载后摩擦系数迅速增大, 经过大约500s的波动后进入稳定磨损期, 其摩擦系数约为0.71。MAO膜层和 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的摩擦系数也是从0开始迅速增大, 初期波动较大, 大约200s后进入相对稳定的摩擦磨损阶段, 其摩擦系数分别稳定在0.46和0.19左右。TC4钛合金基体的摩擦系数最大, MAO膜层的摩擦系数次之, 而 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的摩擦系数最小。

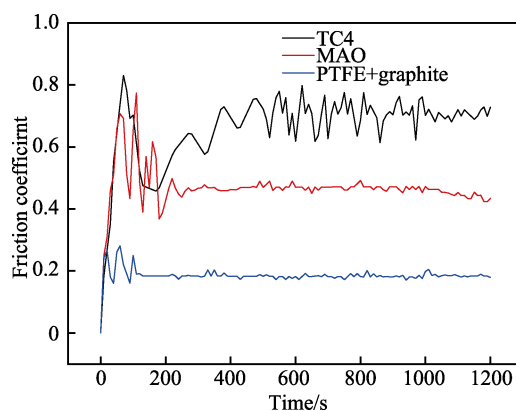


图5 TC4钛合金、MAO膜层、 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的摩擦系数随时间的变化
Fig.5 Change of friction coefficient of TC4 titanium alloy, MAO coating and $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{Graphite})$ composite coating along with time

摩擦系数的大小主要由膜层的物相结构、表面粗糙度、厚度及膜层内部的致密度等多因素决定。TC4 钛合金基体由于没有进行微弧氧化,在摩擦过程中易出现粘着现象,使得在磨损过程中阻力增大,从而使得其摩擦系数较大。钛合金经过微弧氧化处理后,微弧氧化层主要成分为 TiO₂ 氧化物陶瓷、非晶态类物质 (SiO₂ 等),导致微弧氧化层硬度高,耐磨性显著提高。在加载初期,主要在微弧氧化层的疏松层进行磨损,该层结构疏松,粗糙度较大,导致摩擦系数波动大。当磨损到致密层后,该层结构致密,摩擦阻力较为稳定,所以其摩擦系数也变化不大。当进行 TiO₂/(PTFE+石墨)复合后,PTFE 和石墨进入到微弧氧化层的微孔中,起到了封孔的作用,同时在微弧氧化层表面涂覆一层较薄的 PTFE+石墨复合膜层,在摩擦过程中,石墨起到了减摩作用,PTFE 本身的摩擦系数也很小,所以 TiO₂/(PTFE+石墨)复合膜层的摩擦系数最小。

TC4 钛合金、MAO 膜层、TiO₂/(PTFE+石墨)复合膜层的磨痕形貌如图 6 所示。从图 6a 中可以看出,TC4 钛合金基体的磨痕与其周边的分界线非常清晰,磨痕宽度约为 500μm。与图 6a 相比,图 6c、e 磨痕的边缘比较模糊,这主要是因为微弧氧化后表层为疏

松层,当施加法向载荷后,与钢球接触的区域及其邻近的疏松层都会被破坏,所以边界比较模糊。MAO 和 TiO₂/(PTFE+石墨)复合膜层的磨痕宽度分别为 400 μm 和 210 μm。从图 6b 可以看出,TC4 钛合金基体磨损后有明显的近似于平行的犁犁沟,磨痕的高点和低点相差较大,沟痕较深,从磨痕上还可以清楚地看到有大块的脱落物。从图 6d 可以看出,MAO 膜层有少量的犁犁沟,磨痕里有部分直径较小的脱落物。从图 6f 可以看出,TiO₂/(PTFE+石墨)复合膜层磨损后没有犁犁沟,也没有大块的脱落物,磨痕比较平整。

TC4 钛合金、MAO 膜层和 TiO₂/(PTFE+石墨)复合膜层磨损后脱落物 EDS 分析结果见表 1。可以看出,钛合金基体脱落物主要含有 Ti、Al、V 三种元素和少量的 O 和 Fe 元素。存在 O 元素是由于 Ti 在空气中极易被氧化,而 Fe 元素则来自于对磨材料 GCr15。MAO 膜层磨损后,有一部分直径较小的脱落物,该脱落物仍以微弧氧化层的主要成分为主,并含有少量来自对磨材料的 Fe 元素。TiO₂/(PTFE+石墨)复合膜层磨损后的脱落物除了含有钛合金微弧氧化处理后的 Ti、Al、V、O、Si、P 六种主要元素外,还

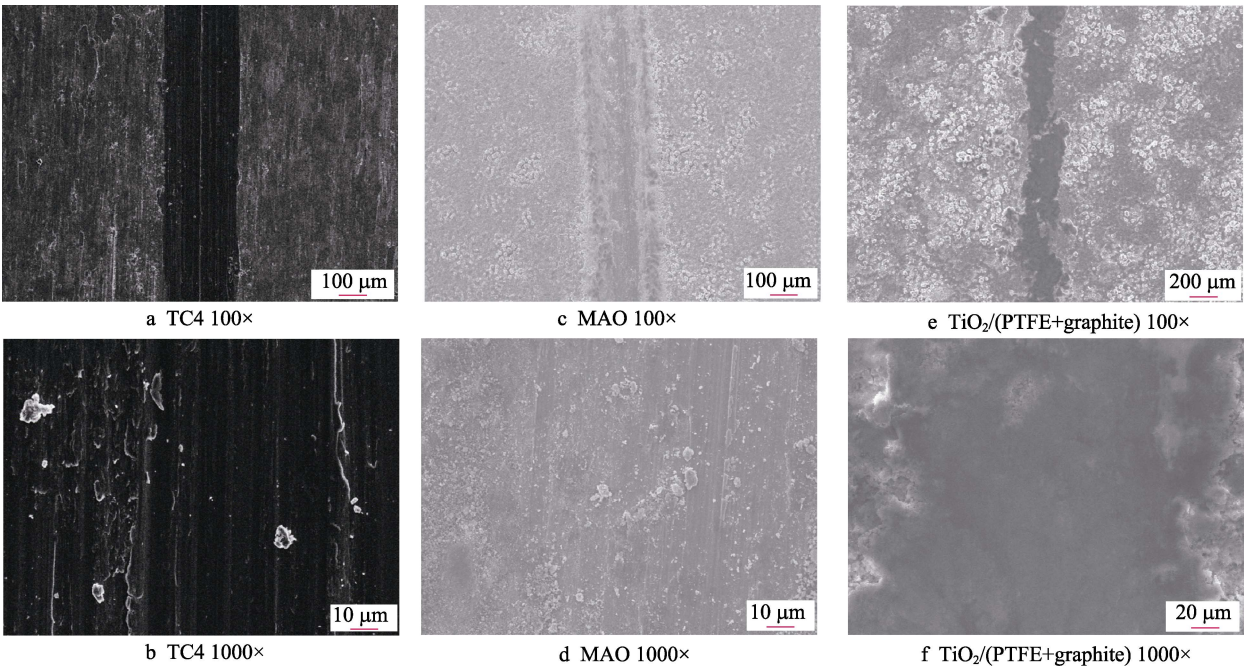


图 6 TC4 钛合金、MAO 膜层、TiO₂/(PTFE+石墨)复合膜层的磨痕形貌

Fig.6 Variation of wear scar morphology of TC4 titanium alloy, MAO coating and TiO₂/(PTFE+graphite) composite coating

表 1 TC4 钛合金、MAO 膜层、TiO₂/(PTFE+石墨)复合膜层磨损后 EDS 分析结果

Tab.1 EDS analysis results of TC4 titanium alloy, MAO coating, TiO₂/(PTFE+graphite) composite coating after wear

Samples	wt%								
	Ti	V	Al	O	Si	P	C	F	Fe
TC4	88.2	4.15	3.24	3.9					0.51
MAO	84.46	3.81	3.46	6.12	1.09	0.84			0.22
TiO ₂ /(PTFE+graphite)	14.65	0.49	0.63	18.92	19.09	3.6	16.89	25.64	0.10

含有数量较多的 C 和 F 元素, Fe 元素含量最低, 这说明 PTFE 和石墨成为膜层在摩擦磨损过程中起减摩作用的主要物质。

图 7 为 TC4 钛合金基体和 TiO_2 /(PTFE+石墨)复合膜层磨损后的三维形貌图。图 7 左侧为磨痕的三维形貌图, 右侧为三维形貌图沿 z 轴方向的截面图(磨

痕深度方向)。可以看出, TC4 钛合金基体的磨痕宽度大于 TiO_2 /(PTFE+石墨)复合膜层, TC4 钛合金基体的磨痕深度约为 $12\text{ }\mu\text{m}$, 而 TiO_2 /(PTFE+石墨)复合膜层的磨痕宽度较小, 磨痕深度仅为 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右。说明 TiO_2 /(PTFE+石墨)复合膜层的减摩效果良好, 耐磨性得到提高。

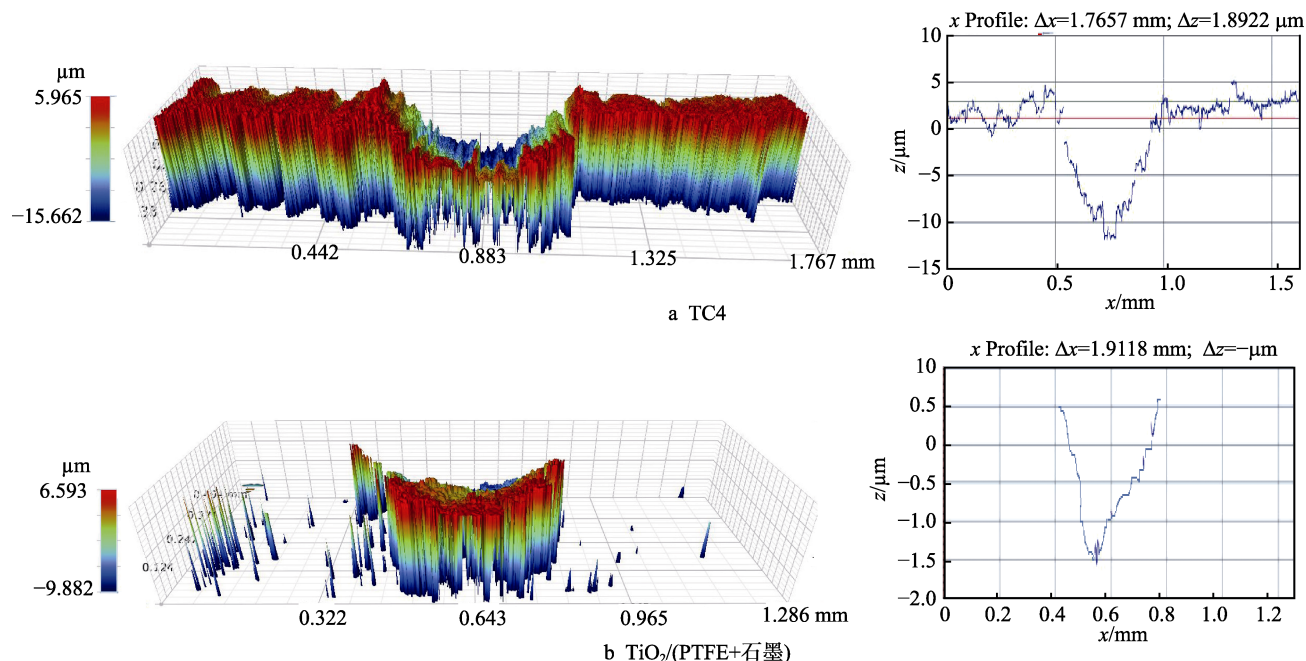


图 7 TC4 钛合金和 TiO_2 /(PTFE+石墨)复合膜层磨损后的三维形貌

Fig.7 The three-dimensional topography after wearing of wear trace on TC4 Titanium alloy and TiO_2 /(PTFE+Graphite) composite coating

TC4 钛合金、MAO 膜层和 TiO_2 /(PTFE+石墨)复合膜层的相对耐磨性如图 8 所示。可以看出, TC4 钛合金基体材料的相对耐磨性为 1, 经过最优化工艺处理后的 MAO 样品的相对耐磨性为 3.87, 而 TiO_2 /(PTFE+石墨)复合膜层的相对耐磨性为 18.73。 TiO_2 /(PTFE+石墨)复合膜层的相对耐磨性最大, 也就意味着其磨损过程中质量损失最少。这主要是因为微弧氧化层表面涂覆 TiO_2 /(PTFE+石墨)乳液后, 在微孔

及膜层表面均存在 PTFE 和石墨, PTFE 的摩擦系数极小, 石墨具有减摩作用, 所以该膜层在磨损过程中耐磨性好, 质量损失最少。

2.4 TiO_2 /(PTFE+石墨)复合膜层的磨损机理分析

TiO_2 /(PTFE+石墨)复合膜层主要由表面较薄的 PTFE+石墨复合膜层及微孔被 PTFE+石墨填充的微弧氧化层构成, 因此, TiO_2 /(PTFE+石墨)复合膜层与 GCr15 钢球对磨时, 主要包含了两个阶段: 第一个阶段是 PTFE+石墨复合膜层与钢球的对磨, 第二个阶段是微孔被 PTFE+石墨填充的微弧氧化层与钢球的对磨。由于 PTFE 的摩擦系数极低, 石墨又是良好的减摩材料, 因此当 PTFE+石墨复合膜层与钢球对磨时, 摩擦系数很低。PTFE+石墨复合膜层表面有一定的粗糙度, 随着摩擦的进行, 接触面积逐渐增大, 所以摩擦系数也随之增大, 但由于 PTFE+石墨复合膜层很薄, 所以很快就会进入到第二阶段膜层的磨损。在摩擦过程中, 由于库仑力和范德华力的作用, 使得部分 PTFE 和石墨转移到对磨球上, 从而在钢球的表面形成润滑膜^[15], 使得磨损机制发生了变化, 由刚开始的钢球与复合膜层的对磨变为钢球上附着的 PTFE 和石

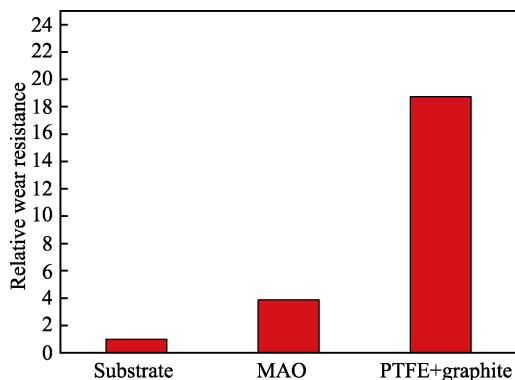


图 8 TC4 钛合金、MAO 膜层和 TiO_2 /(PTFE+石墨)复合膜层的相对耐磨性

Fig.8 Relative wear resistance of TC4 titanium alloy, MAO film and TiO_2 /(PTFE+graphite) composite coating

墨与复合膜层上的 PTFE 和石墨之间的摩擦, 其自润滑机理如图 9 所示。由于自润滑的存在, 进一步降低了摩擦系数, 提高了 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的耐磨性。

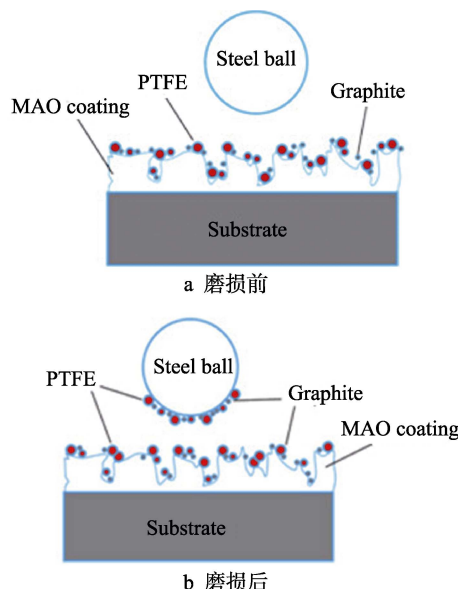


图 9 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层自润滑机理
Fig.9 Self-lubricating mechanism for $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{graphite})$ composite coating: a) before wear; b) after wear

从 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层与 GCr15 钢球对磨后的磨痕及 EDS 分析结果可以看出, $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的磨损以磨粒磨损为主, 伴有粘着磨损。PTFE 和石墨的比例、石墨在 PTFE 中的分散情况以及固化工艺均会影响膜层的摩擦系数和磨损量。

3 结论

1) PTFE 和石墨进入微弧氧化层的微孔中, 并在表面形成薄薄的一层 PTFE+石墨复合涂层, 从而得到 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层。膜层中主要含有 Ti、O、Si、Al、P、V、C、F 等元素, 其中碳和氟的质量分数分别达到 9.96% 和 25.53%。除 Al、V 元素在膜层表面分布较为均匀外, 其他几种元素的分布均呈现出局部区域团聚的现象, 尤其是 F 元素更加明显。

2) XRD 分析结果表明, $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层中除了锐钛矿型 TiO_2 和金红石型 TiO_2 外, 还含有 PTFE 和石墨。

3) 与 TC4 钛合金基体和 MAO 膜层相比, $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的摩擦系数最低, 磨痕宽度和深度最小, 相对耐磨性最大, 达到 18.73。 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层磨损后没有犁型沟, 也没有大块的脱落物, 磨痕比较平整。 $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层磨损后的脱落物除了含有钛合金微弧氧化处理后的主要元素 Ti、Al、V、O、Si、P 外, 还含有数量较多的 C 和 F 元素。

4) $\text{TiO}_2/(\text{PTFE}+\text{石墨})$ 复合膜层的磨损以磨粒磨损为主, 伴有粘着磨损。

参考文献:

- [1] 王永夏, 张传涛, 张蓓. 新型钛合金和铝合金钻杆结构安全性分析[J]. 石油矿场机械, 2010, 39(12): 31-33.
WANG Yong-xia, ZHANG Chuan-tao, ZHANG Bei, et al. New type of titanium and aluminum alloy drill pipe of finite element analysis[J]. Oil field equipment, 2010, 39(12): 31-33.
- [2] YAGISHITA H, OSAWA J. Highly accurate hole making technology of Ti6Al4V by orbital drilling: effect of oil mist[J]. Procedia manufacturing, 2016(5): 195-204.
- [3] LI Z, DI S. Preparation and properties of micro-arc oxidation self-lubricating composite coatings containing paraffin[J]. Journal of alloys & compounds, 2017, 7(4): 127.
- [4] ZHANG H, GENG J, LI X, et al. The micro-arc oxidation (MAO) behaviors of in-situ $\text{TiB}_2/\text{A201}$ composite[J]. Applied surface science, 2017, 422: 359-371.
- [5] LIN Z, YU H, HE S, et al. Effect of Na_2WO_4 on growth process and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on 2A12 aluminum alloys in CH_3COONa electrolyte[J]. Journal of materials engineering & performance, 2016, 25(1): 297-303.
- [6] 陈孝文, 李仁仆, 张德芬, 等. 氧化时间对钛合金钻杆微弧氧化膜层结构和性能的影响[J]. 材料导报, 2017, 31(1): 489-492.
CHEN Xiao-wen, LI Ren-pu, ZHANG De-fen, et al. Effect of oxidation time on structure and properties of micro-arc oxidation film on titanium alloy drill pipe[J]. Material review, 2017, 31(1): 489-492.
- [7] NI A, LIU D, WANG S, et al. Microstructure and tribological behavior of a TiO_2/hBN composite ceramic coating formed via micro-arc oxidation of Ti-6Al-4V alloy[J]. Journal of materials science & technology, 2016, 32(10): 1071-1076.
- [8] 尚伟, 陈白珍, 石西昌, 等. 添加剂对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(2): 335-338.
SHANG Wei, CHEN Bai-zhen, SHI Xi-chang, et al. Effects of electrolyte additives on the performance of micro-arc oxide films on AZ91D magnesium alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2009, 38(2): 335-338.
- [9] WANG P, WU T, XIAO Y T, et al. Effects of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ concentration on the properties of micro-arc oxidation coatings on ZL108 aluminum alloys[J]. Materials letters, 2016, 182: 27-31.
- [10] 霍晓迪, 王青, 梁军, 等. 微弧氧化一步制备石墨-PTFE 共添加的自润滑膜层[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(2): 133-138.
HUO Xiao-di, WANG Qing, LIANG Jun, et al. One-step preparation of graphite/PTFE co-containing self-lubricating

- coating by plasma electrolytic oxidation[J]. Tribology, 2012, 32(2): 133-138.
- [11] 赵晖, 杜春燕, 杨金花, 等. 钛合金微弧氧化-聚四氟乙烯复合自润滑膜的制备及其性能[J]. 材料保护, 2014, 47(1): 8-10.
- ZHAO Hui, DU Chun -yan, YANG Jin-hua, et al. Preparation of micro-arc oxidation/polytetrafluoroethylene sealing composite self-lubricating film on titanium alloy and evaluation of wear resistance and corrosion resistance of the film[J]. Materials protection, 2014, 47(1): 8-10.
- [12] 毛政, 李洪, 张津, 等. TC4 钛合金微弧氧化-溶胶凝胶复合涂层的制备及其抗高温氧化性能[J]. 中国表面工程, 2015, 28(3): 76-81.
- MAO Zheng, LI Hong, ZHANG Jin, et al. High temperature oxidation resistance properties of composite coatings on TC4 titanium alloy prepared by micro-arc oxidation and sol-gel[J]. China surface engineering, 2015, 28(3): 76-81.
- [13] 庞迎春, 陶杰, 张艳, 等. 钛合金表面多孔 TiO_2 制备及涂层结合强度改进[J]. 南京航空航天大学学报, 2007, 39(5): 665-669.
- PANG Ying-chun, TAO Jie, ZHANG Yan, et al. Preparation of porous TiO_2 on titanium alloy substrate and improvement of bonding strength of coat[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2007, 39(5): 665-669.
- [14] 王继东. NaOH 体系中添加石墨对铝合金微弧氧化层生长及磨损性能的影响[J]. 材料开发与应用, 2004, 19(3): 8-11.
- WANG Ji-dong. Influence of graphite adding to the solution of sodium hydroxide on the growth and wear resistance of the coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloys[J]. Development and application of materials, 2004, 19(3): 8-11.
- [15] ZHANG Z Z, XUE Q J, LIU W M, et al. Effect of rare earth compounds as fillers on friction and wear behaviors of PTFE-based composites[J]. Journal of applied polymer science, 1999, 72(3): 361-369.