

钛微弧氧化膜层在不同摩擦工况下的 摩擦磨损行为研究

柴琛^{a,b}, 汪华月^{a,b}, 陈兆祥^{a,b}, 李云玉^{a,b}, 高珊^{a,b}

(燕山大学 a. 河北省自润滑关节轴承共性技术重点实验室;
b. 机械工程学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: **目的** 研究钛微弧氧化膜层在不同摩擦工况下的摩擦磨损行为, 为该膜层在工业领域中的合理应用提供参考。**方法** 首先, 在铝酸盐电解液中, 通过恒压模式制备钛微弧氧化膜层, 然后在四种摩擦工况下(干摩擦/GCr15 对磨球、干摩擦/Al₂O₃ 对磨球、油润滑/GCr15 对磨球和油润滑/Al₂O₃ 对磨球), 测试微弧氧化膜层的摩擦学性能。通过 XRD 分析膜层的物相组成, 通过 SEM、EDS 分析不同摩擦工况下磨痕的表面形貌和元素分布, 测量膜层的摩擦系数和磨损率, 探讨不同工况下钛微弧氧化膜层的摩擦磨损形式和机理。**结果** 干摩擦/GCr15 对磨球工况下, 膜层主要发生磨粒磨损, 磨损率为 $1.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; 在干摩擦/Al₂O₃ 对磨球工况下, 膜层迅速失效; 在油润滑/GCr15 对磨球工况下, 膜层仅发生轻微磨损, 表面出现疲劳剥落现象, 磨损率为 $5.3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; 在油润滑/Al₂O₃ 对磨球工况下, 膜层疲劳磨损较严重, 磨损率为 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。**结论** 当对磨副材料为硬度较低的金属材料时, 钛微弧氧化膜层在干摩擦和油润滑工况下, 均表现出良好的耐磨性, 但干摩擦工况容易造成对磨副材料的严重磨损; 当对磨副材料为高硬度的陶瓷材料时, 干摩擦工况下, 钛微弧氧化膜层的耐磨性很差, 然而通过润滑油可以显著降低膜层的摩擦系数和磨损率。**关键词:** 钛; 微弧氧化; 摩擦工况; 干摩擦; 油润滑; 摩擦磨损
中图分类号: TG174.4; TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)07-0266-10
DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.07.028

Friction and Wear Behaviors of Titanium Micro-arc Oxidation Coatings under Different Friction Conditions

CHAI Chen^{a,b}, WANG Hua-yue^{a,b}, CHEN Zhao-xiang^{a,b}, LI Yun-yu^{a,b}, GAO Shan^{a,b}

(a. Key Laboratory of Self-lubricating Spherical Plain Bearing Technology of Hebei Province; b. School of Mechanical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

收稿日期: 2020-08-11; 修订日期: 2020-11-11

Received: 2020-08-11; Revised: 2020-11-11

基金项目: 河北省自然科学基金项目 (E2020203057); 河北省高等学校科学技术研究项目 (QN2019013); 河北省引进留学人员资助项目 (CL201726); 燕山大学基础研究专项培育课题 (020000904); 燕山大学博士基金项目 (B942)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province (E2020203057), Foundation for Science and Technology Research in Universities of Hebei Province (QN2019013), Returned Overseas Chinese Talents Foundation (CL201726), the Fundamental Research Foundation of Yanshan University (020000904), Doctoral Foundation of Yanshan University (B942)

作者简介: 柴琛 (1995—), 男, 硕士, 主要研究方向为钛合金微弧氧化技术。

Biography: CHAI Chen (1995—), Male, Master, Research focus: micro-arc oxidation technology of titanium alloy.

通讯作者: 陈兆祥 (1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面技术与摩擦学。

Corresponding author: CHEN Zhao-xiang (1979—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface technology and tribology.

引文格式: 柴琛, 汪华月, 陈兆祥, 等. 钛微弧氧化膜层在不同摩擦工况下的摩擦磨损行为研究[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 266-275.

CHAI Chen, WANG Hua-yue, CHEN Zhao-xiang, et al. Friction and wear behaviors of titanium micro-arc oxidation coatings under different friction conditions [J]. Surface technology, 2021, 50(7): 266-275.

ABSTRACT: The friction and wear behaviors of titanium micro-arc oxidation coatings under different friction conditions were studied to provide reference for the rational application of these coatings in the industrial field. Firstly, titanium micro-arc oxidation coatings were prepared in aluminate electrolyte in constant voltage mode, and then the tribological properties of micro-arc oxidation coatings were tested under four different friction conditions (dry friction with GCr15 grinding ball, dry friction with Al_2O_3 grinding ball, oil lubrication with GCr15 grinding ball and oil lubrication with Al_2O_3 grinding ball). The phase composition of the coatings was analyzed by XRD and the surface morphology and element distribution of the wear scars under different friction conditions were analyzed by SEM and EDS. The friction coefficient and wear rate of the coatings were measured and the wear pattern and mechanism of the coatings were discussed based on different working conditions. Under the working condition of dry friction with GCr15 grinding ball, the abrasive wear of the coating was dominant with the wear rate of $1.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. Under the working condition of dry friction with Al_2O_3 grinding ball, the coating failed rapidly. Under the working condition of oil lubrication with GCr15 grinding ball, the coating experienced minor fatigue wear and spalling, and the wear rate was $5.3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. Under the working condition of oil lubrication with Al_2O_3 grinding ball, the fatigue wear of the coating became relatively serious, and the wear rate was $1.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. The titanium micro-arc oxidation coatings show good wear resistance under both dry friction and oil lubrication conditions when the counter pair material is metal with low hardness, but the dry friction condition is easy to cause the severe wear of counter pair material. In contrast, the wear resistance of titanium micro-arc oxidation coatings is poor under dry friction condition when the counter pair material is ceramic with high hardness. Lubricating oil can be used to reduce the friction coefficient and wear rate of the coatings significantly under this condition.

KEY WORDS: titanium; micro-arc oxidation; friction condition; dry friction; oil lubrication; friction and wear

钛及其合金具有比强度高、导热系数低、耐疲劳、耐腐蚀等优点,在航空航天、舰船制造等领域有着广泛的应用^[1-4]。然而钛及其合金的硬度较低、摩擦系数高、耐磨性差,作为机械传动部件时,容易与摩擦副发生粘着磨损,这既会增加材料与能量的损耗,又会危害钛合金传动构件的安全性及可靠性^[5]。因此,开发合适的表面改性技术来提高钛合金的摩擦学性能,是扩大其应用范围的关键^[6]。目前,广泛应用于钛合金表面改性的手段有离子注入、电化学镀、气相沉积、激光熔覆和微弧氧化等,其中,微弧氧化(MAO)技术因工艺简单、绿色环保且膜层性能优异而备受青睐^[7]。微弧氧化技术是将铝、镁、钛等轻金属置于特定的电解液中,通过在试件表面施加较高的电压,令其产生微弧放电,并发生等离子体反应和电化学反应,从而在试件表面原位生长出陶瓷膜层^[8-9]。

微弧氧化膜层的摩擦学性能与其所处工况密切相关。首先,润滑环境是影响微弧氧化膜层摩擦学性能的重要因素。齐玉明等^[6]研究发现,TC4 微弧氧化膜层在干摩擦工况下的稳定摩擦系数介于 0.55~0.65,耐磨性良好。这是因为微弧氧化膜层主要由硬质耐磨相构成,但通常不含润滑相,所以摩擦系数较大。当改变润滑环境后,膜层的摩擦学性能将会发生明显变化。刘百幸等^[10]研究表明,TC4 微弧氧化膜层在油润滑中的摩擦系数仅略高于 0.1,膜层寿命极大提高。这主要是由于微弧氧化膜层包括内部致密层和外部疏松层,疏松层的多孔结构有利于存储润滑介质,进而改善摩擦副之间的润滑状态^[7]。其次,对磨副材料

类型也是影响微弧氧化膜层摩擦学行为的重要因素,并在很大程度上决定了摩擦副间的摩擦机理与磨损方式。QIAN B. Y. 等人^[11]研究发现,将镁合金微弧氧化膜层与 GCr15 金属球对磨时,膜层的主要磨损机制为疲劳磨损与磨粒磨损两相混合。寇钢等人^[12]的研究表明,镁合金微弧氧化膜层与 SiC 陶瓷球摩擦时的磨损机制则以磨粒磨损为主。

综合分析以上文献可知,微弧氧化膜层在不同工况下,往往会呈现出不同的摩擦学行为,其中润滑条件和对磨副材料的影响较大。虽然人们对微弧氧化膜层在简单工况下的摩擦学行为开展了相关研究,然而大多数作者集中于研究微弧氧化膜层在一种工况下的摩擦学行为,缺乏不同工况下的横向对比。并且,已有研究对膜层摩擦磨损完整过程的动态分析,以及对不同阶段中摩擦磨损机理的具体描述,尚不够充分。

随着微弧氧化膜层在工业生产中的广泛应用,其所要面临的摩擦工况也日益复杂^[13-16]。面对不同润滑环境和不同对磨副材料耦合组成的复杂工况,人们的认识尚不全面,有必要进一步加以探索。为此,本文选用干摩擦与油润滑两种环境以及 GCr15 与 Al_2O_3 两种对磨球,两两组合出四种典型工况:干摩擦/GCr15 对磨球(GCr15-dry)、干摩擦/ Al_2O_3 对磨球(Al_2O_3 -dry)、油润滑/GCr15 对磨球(GCr15-oil)、油润滑/ Al_2O_3 对磨球(Al_2O_3 -oil)。对比研究钛微弧氧化膜层在不同摩擦工况下的摩擦磨损行为,并总结探讨了各个工况下不同摩擦阶段所对应的磨损机理,为该膜层在多种工业领域中的合理应用提供技术参考。

1 试验

1.1 膜层制备

试验材料是尺寸为 30 mm×25 mm×3 mm 的 TA2 纯钛,其化学成分(以质量分数计)为:Fe≤0.80%,C≤0.10%,N≤0.09%,H≤0.08%,O≤0.1%,余量为 Ti。进行微弧氧化前,使用 150#、400#、800#、1200#砂纸逐级打磨试样,之后将样件放在无水乙醇中,超声振荡 30 min,吹干备用。

采用西安理工大学的 MAO120HD-Ⅲ型微弧氧化成套设备进行微弧氧化。微弧氧化试验电参数如表 1 所示,电源为恒压模式。试验中的试样为阳极,304 不锈钢为阴极。试验所用电解液成分为:10 g/L NaAlO₂+2 g/L NaOH。电解液温度维持在 25 ℃以下。

表 1 微弧氧化试验电参数
Tab.1 Electrical parameters of MAO

Electrical parameter	Voltage/V	Frequency/Hz	Duty ratio/%	Time/min
Forward	470	400	25	10
Reverse	50	300	15	

1.2 膜层性能测试

采用德国 ZEISS SIGMA 500 扫描电子显微镜表征 MAO 膜层和对磨球的微观形貌,测试 EDS 图谱;采用德国 Mahr 表面轮廓仪测量膜层磨痕横截面轮廓曲线;采用瑞士 Anton Paar 公司的白光共聚焦显微镜测量膜层的表面粗糙度;采用 FUTURE-TECH FM-ARS 9000 显微硬度仪测量膜层的硬度。

采用瑞士 Anton Paar 公司的 CSM 球盘式摩擦磨损试验机进行膜层摩擦学性能研究。选择线性往复式模块,试样盘为表面制备 MAO 膜层的纯钛板,摩擦

配副分别选用 $\phi 6$ mm 的 GCr15 钢球(硬度为 697HV^[17])与 Al₂O₃ 陶瓷对磨球(硬度为 1530HV^[18])。在室温下,分别进行干摩擦与油润滑两种工况下的摩擦试验,润滑油采用统一石油化工有限公司生产的加威 32#润滑油。试验前,设定工况参数如下:正向载荷 F_n 为 5 N,滑动距离 L 为 100 m,滑行速率为 10 cm/s,往复行程 l 为 8 mm。油润滑工况下,每次测试将 0.15 mL 润滑油滴入对磨球与微弧氧化膜层表面的接触区域。

使用哈科公司的 HKCA-15 接触角测量仪测量润滑油的接触角。实验时,取 3 μ L 润滑油滴到样品表面,通过调节显示器上的标准线测出其接触角。重复以上步骤三次,取三组数据的平均值作为测量结果。

膜层经过摩擦磨损试验后,采用德国 Mahr 表面轮廓仪测量磨痕横截面面积 S 。对每条磨痕取相同间隔(1 mm),测得 7 处位置的磨痕横截面面积后,利用公式(1)计算相应的膜层磨损率 ω ,最后取磨损率数据的平均值作为该膜层的最终磨损率。

$$\omega = \frac{Sl}{F_n L} \quad (1)$$

2 结果与分析

2.1 钛微弧氧化膜层的微观结构

钛微弧氧化膜层的表面形貌如图 1a 所示,膜层表面存在大量不同孔径的“火山口”状微孔,并伴随着较多的微裂纹(图 1a 箭头所指)。测得微弧氧化膜层的表面粗糙度 R_a 平均值为 0.68 μ m。在微弧氧化过程中,等离子体放电产生局部的高温高压使熔融物喷出,接触电解液后,熔融物迅速凝固,在微弧氧化膜层表面形成了微孔和凸起^[19-20]。钛微弧氧化膜层的截面形貌如图 1b 所示。由图可见,微弧氧化膜层厚度较薄(5~10 μ m),通过涡流测厚仪测得膜层平均厚度约为 5.8 μ m。膜层与钛基体之间的结合界面并不平

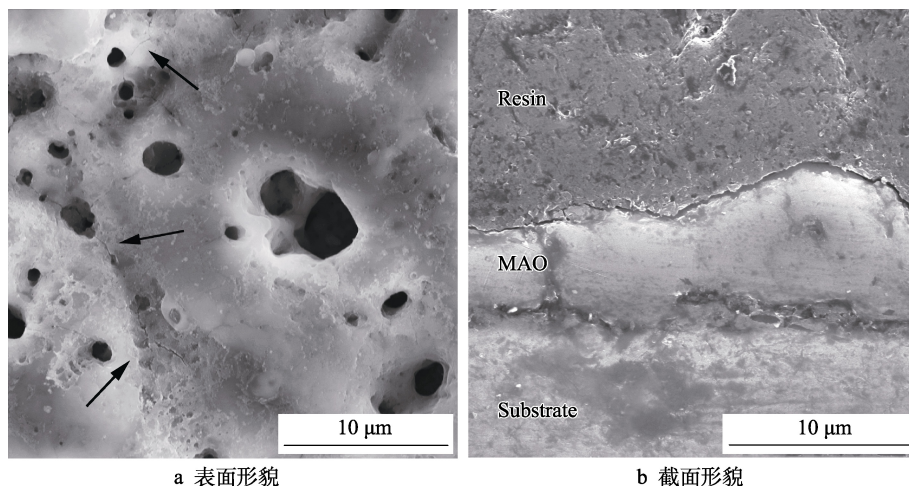


图 1 微弧氧化膜层微观形貌

Fig.1 Surface morphology and cross section morphology of MAO coating: a) morphology of surface; b) morphology of cross-section

整，这主要是在制备微弧氧化膜层的过程中，钛基体表面被电压击穿时，产生了高温高压，形成了熔融区，因此微弧氧化膜层与钛基体之间形成了更为牢固的冶金结合。

钛微弧氧化膜层的 XRD 图谱如图 2 所示。可以看出，膜层的物相主要是 Al_2TiO_5 相，兼有少量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和金红石相。 Al_2TiO_5 具有高熔点、低膨胀和低导热系数等特点，能提高钛微弧氧化膜层的抗热震性。同时，沿膜厚方向，该物相的相对含量变化会影响微弧氧化膜的硬度和弹性模量，进而影响其摩擦学性能^[21-23]。图谱中钛基体的衍射峰强度较大，这是因为微弧氧化膜层厚度较小且表面粗糙多孔，容易被 X 射线穿透。

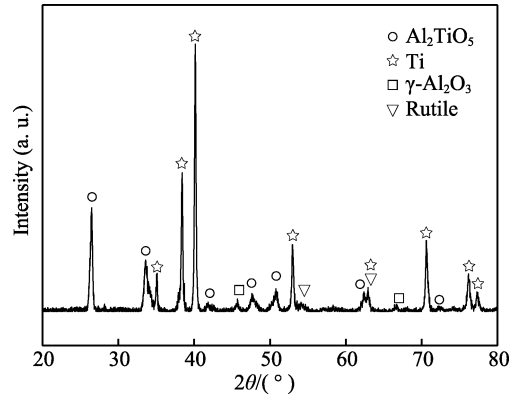


图 2 微弧氧化膜层 XRD 图谱
Fig.2 XRD spectrum of MAO coating

润滑油与钛微弧氧化膜层之间的接触角如图 3 所示，平均接触角约为 18.63° ，说明润滑油在膜层表

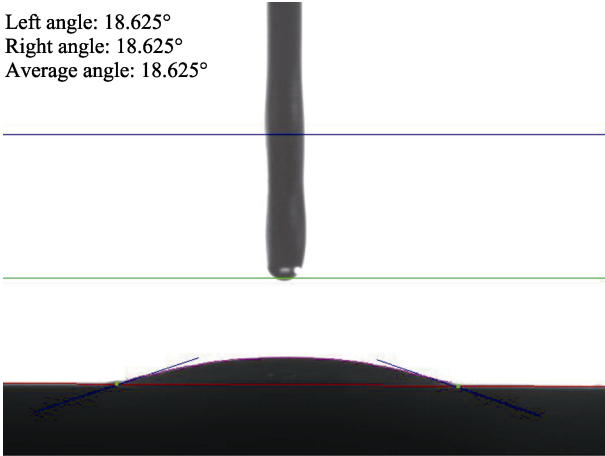


图 3 润滑油与微弧氧化膜层之间的接触角
Fig.3 Contact angle between lubricating oil and MAO coating

面的润湿性较好。微弧氧化膜层有着较高的孔隙率和表面粗糙度，在干摩擦工况下，会增大摩擦系数，造成严重的磨损。添加润滑油后，微弧氧化膜层表面存在的大量微孔和微裂纹可以作为“油池”，由于毛细作用，润滑油进入到微孔中，不易流失，进而在摩擦过程中起到润滑作用，改善微弧氧化膜层的摩擦学性能^[10]。

2.2 不同工况下钛微弧氧化膜层的摩擦磨损特性

2.2.1 干摩擦/GCr15 对磨球工况

在干摩擦/GCr15 对磨球工况下，钛微弧氧化膜的磨痕形貌（低放大倍数）和磨痕横截面轮廓曲线如图 4a、b 所示。由形貌图可以看出，磨痕宽度较大，

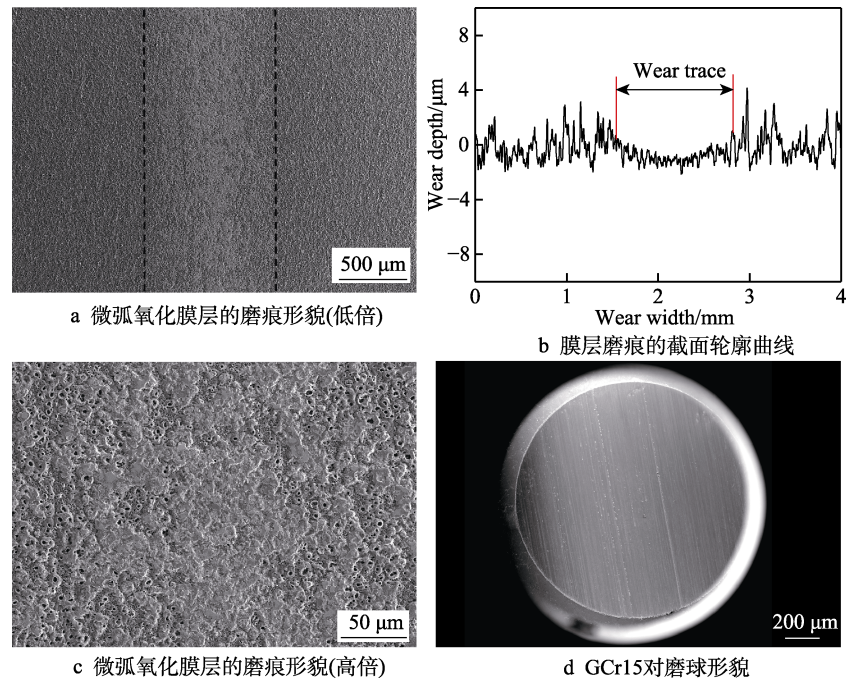


图 4 干摩擦/GCr15 对磨球工况

Fig.4 GCr15-dry working condition: a) wear scar of MAO coating (low magnification); b) cross-sectional profile curve of MAO coating; c) wear scar of MAO coating (high magnification); d) morphology of the GCr15 grinding ball

约为 $1200\ \mu\text{m}$; 由截面轮廓曲线可知, 磨痕深度很小, 测得磨损率为 $1.4 \times 10^{-5}\ \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

图 4c 为钛微弧氧化膜层的磨痕微观形貌 (高放大倍数), 可以看出, 磨痕表面存在涂抹痕迹。对图 4c 中的钛微弧氧化膜层磨痕面进行面元素分析, 结果如表 2 所示。磨痕中的 Fe 来自 GCr15 对磨球, 质量分数为 14.7%。图 4d 为 GCr15 对磨球的微观形貌, 可以看出, 对磨球表面存在较多的犁沟。综上分析可知, 微弧氧化膜层表面存在高硬度微凸起, 其中, 部分微凸起在相对滑动时断裂, 形成磨屑, 磨屑和残余的微凸体共同与 GCr15 对磨球发生磨粒磨损, 导致 GCr15 对磨球表面材料剥落, 并在压应力作用下粘附在膜层磨痕的表面。

表 2 干摩擦/GCr15 对磨球工况下 MAO 膜层表面磨痕的 EDS 面扫描结果

Tab.2 EDS results of wear scar on MAO coating under GCr15-dry working condition

wt. %			
Ti	Al	O	Fe
13.0	24.1	48.2	14.7

在干摩擦/GCr15 对磨球工况下, 摩擦系数曲线如图 5 所示。在法向载荷一定时, 摩擦系数取决于摩擦力。对于给定的对磨材料, 摩擦力的大小与摩擦副间的真实接触面积有直接关系^[24]。在摩擦初始阶段, 对磨球与膜层表面微凸起接触, 真实接触面积小, 摩

擦系数低。摩擦过程中, 对磨球与微凸起发生机械碰撞, 导致微凸体断裂成为磨屑, 真实接触面积迅速扩大, 摩擦系数也相应地迅速增大。随后, 磨屑逐渐进入到膜层的孔隙缺陷中, 磨粒磨损减轻, 摩擦系数轻微下降。摩擦继续进行, 对磨副之间的真实接触面积也在逐步增加。在该工况下, 对磨副之间的磨损机理主要为磨粒磨损^[7]。

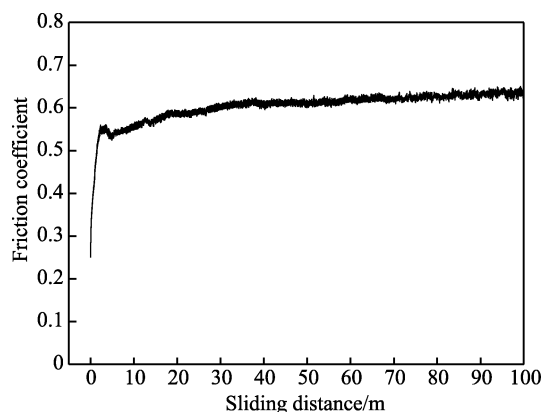


图 5 干摩擦/GCr15 对磨球工况下的摩擦系数
Fig.5 Friction coefficient under GCr15-dry working condition

2.2.2 干摩擦/ Al_2O_3 对磨球工况

图 6a 为干摩擦/ Al_2O_3 对磨球工况下微弧氧化试样的磨痕形貌 (低放大倍数)。由图可知, 磨痕的宽度很大, 约为 $1800\ \mu\text{m}$ 。试样的磨痕截面轮廓曲线如

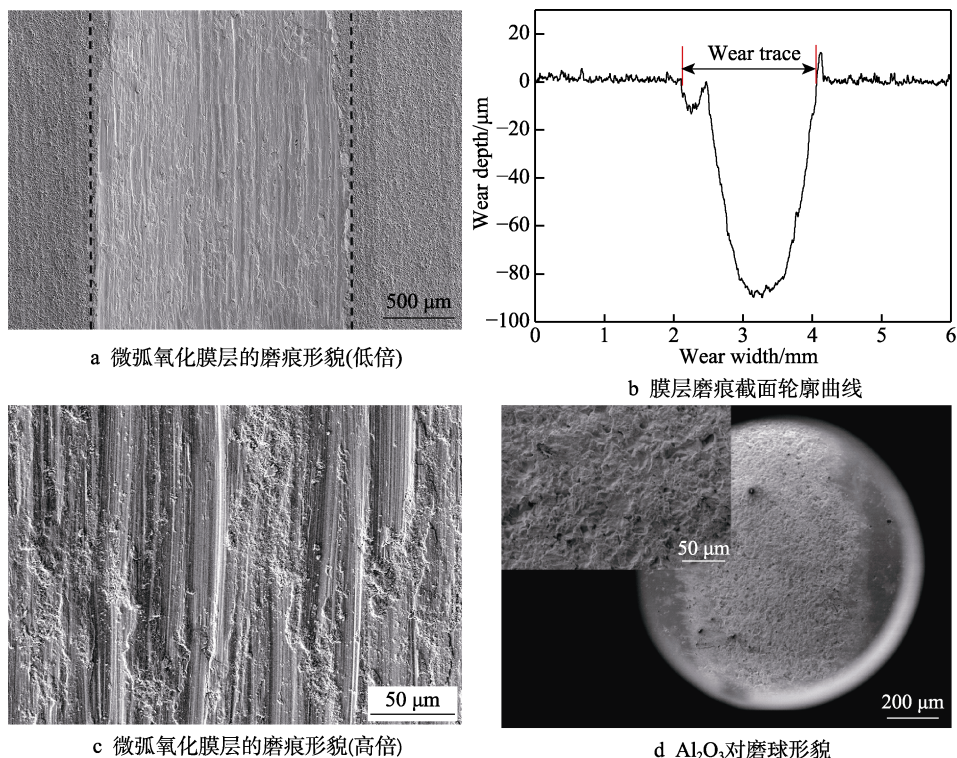


图 6 干摩擦/ Al_2O_3 对磨球工况

Fig.6 Al_2O_3 -dry working condition: a) wear scar of MAO coating (low magnification); b) cross-sectional profile curve of MAO coating; c) wear scar of MAO coating (high magnification); d) morphology of the Al_2O_3 grinding ball

图 6b 所示, 最大磨痕深度约为 $80\ \mu\text{m}$ 。从图 6c、图 6d 可以看出, 微弧氧化试样表面存在明显的粘着磨损痕迹, Al_2O_3 对磨球表面也存在明显的粘附痕迹。通过涡流测厚仪测得膜层厚度为 $5.8\ \mu\text{m}$, 结合试验得到的磨痕深度与形貌信息可知, 在此工况下, 微弧氧化膜层已经被磨穿, 暴露出 TA2 基体。

在干摩擦/ Al_2O_3 对磨球工况下, 摩擦系数曲线如图 7 所示。摩擦开始不久, 摩擦系数便突然下降, 观察试件表面, 发现微弧氧化膜层已经被磨穿, 可知在图 7 箭头所指处的微弧氧化膜层磨穿失效。这是因为 Al_2O_3 对磨球硬度远高于微弧氧化膜层, 几乎不会发生塑性变形, 对磨球与膜层间的真实接触面积小, 载荷集中, 膜层局部应力大, 容易被压溃, 因此膜层被迅速磨穿。之后, Al_2O_3 对磨球与 TA2 基体发生粘着

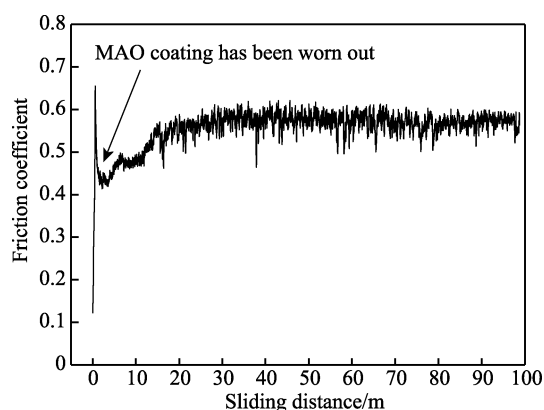


图 7 干摩擦/ Al_2O_3 对磨球工况下的摩擦系数
Fig.7 Friction coefficient under Al_2O_3 -dry working condition

磨损, 并随着摩擦运动的进行, 两者之间出现反复的焊合与撕裂, 摩擦系数曲线波动始终较大。

2.2.3 油润滑/GCr15 对磨球工况

油润滑/GCr15 对磨球工况下, 微弧氧化膜层的磨痕形貌 (低放大倍数) 如图 8a 所示。由图可见, 膜层的磨损程度十分轻微, 磨痕不明显, 少量区域存在疲劳剥落现象, 如图 8a 中箭头所指。膜层的磨痕截面轮廓曲线如图 8b 所示, 由于磨损轻微, 磨痕轮廓难以分辨。该工况下, 膜层磨损率很小, 为 $5.3 \times 10^{-6}\ \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

观察图 8c 磨痕微观形貌 (高放大倍数) 可知, 油润滑/GCr15 对磨球工况下, 微弧氧化膜层表面会出现疲劳剥落形貌, 但是没有发现粘附痕迹, 这与图 4c 所示干摩擦/GCr15 对磨球工况下微弧氧化膜层的磨痕形貌不同。表 3 为微弧氧化膜层磨痕 EDS 面扫描的结果。与干摩擦/GCr15 对磨球工况下膜层磨痕中含有较多的 Fe 不同, 在油润滑/GCr15 对磨球工况下, 膜层中 Fe 的含量几乎为 0, 这是因为微弧氧化膜层与对磨球处于边界润滑状态, 润滑油在摩擦副之间形成表面吸附膜, 除个别粗糙峰外, 吸附膜会将两摩擦表面隔开, 提供一个低剪切阻力的界面, 从而避免表面粘着的发生, 达到降低摩擦系数的效果^[25]。

图 8d 为油润滑/GCr15 对磨球工况下 GCr15 对磨球的表面形貌图, 由图可知, 其表面呈现出与干摩擦/GCr15 对磨球工况下类似的磨粒磨损形貌, 但是磨损程度明显较轻, 这是因为油膜的存在会减少 GCr15 对磨球与微弧氧化膜层的直接接触。

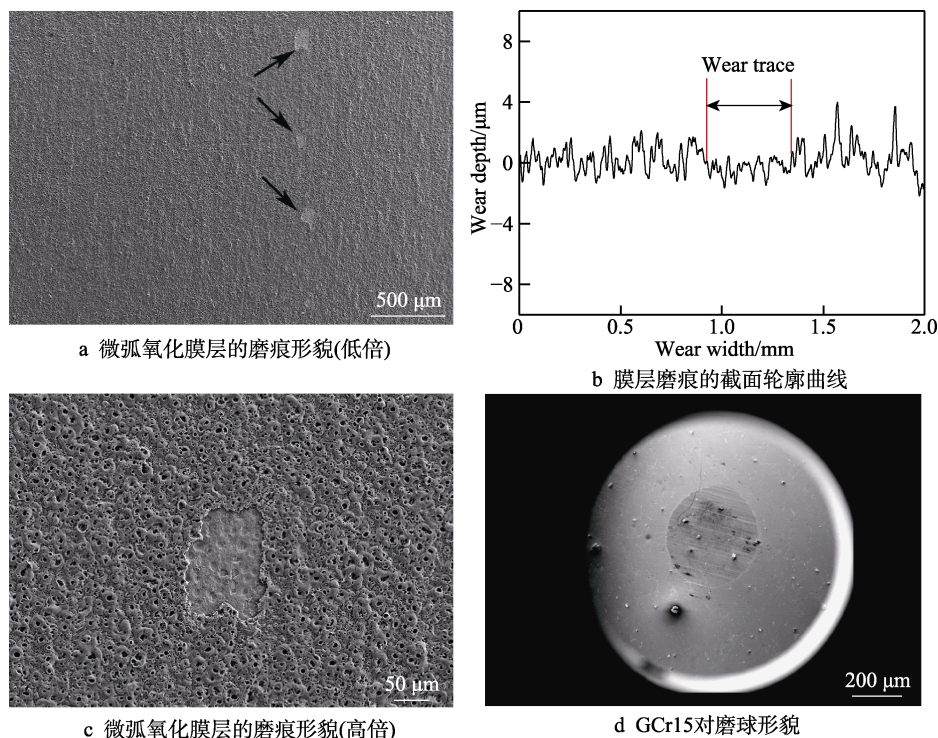


图 8 油润滑/GCr15 对磨球工况

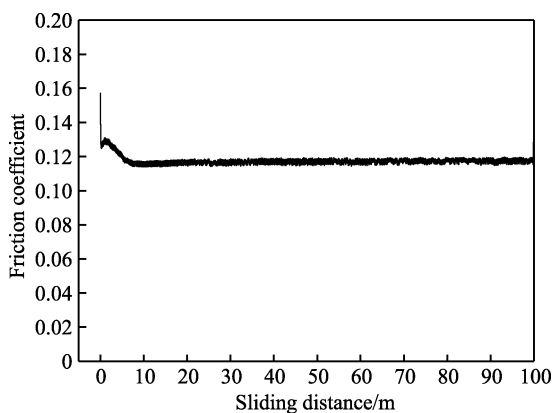
Fig.8 GCr15-oil working condition: a) wear scar of MAO coating (low magnification); b) cross-sectional profile curve of MAO coating; c) wear scar of MAO coating (high magnification); d) morphology of the GCr15 grinding ball

表 3 油润滑/GCr15 对磨球工况 MAO 磨痕的 EDS 面扫描结果

Tab.3 EDS results of wear scar on MAO coating under GCr15-oil working condition

wt. %				
Ti	Al	O	Fe	Na
19.9	28.9	50.5	0.3	0.4

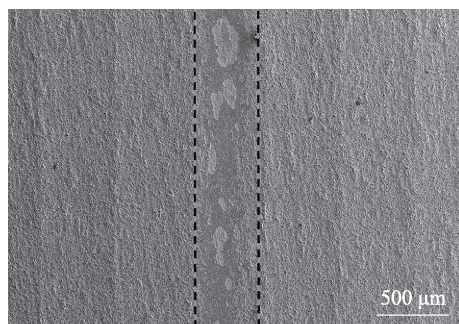
油润滑/GCr15 对磨球工况下的摩擦系数曲线如图 9 所示。初始摩擦系数略大, 约为 0.16, 这是因为初始时, 膜层表面微凸起较多, 且润滑油在微凸起区域难以形成表面吸附膜。曲线在 0~5 m 有一个下降的过程, 随后, 摩擦系数保持稳定。在边界润滑状态下, 摩擦系数由流体摩擦系数 f_L 和固体摩擦系数 f_s 组成,

图 9 油润滑/GCr15 对磨球工况下的摩擦系数
Fig.9 Friction coefficient under GCr15-oil working condition

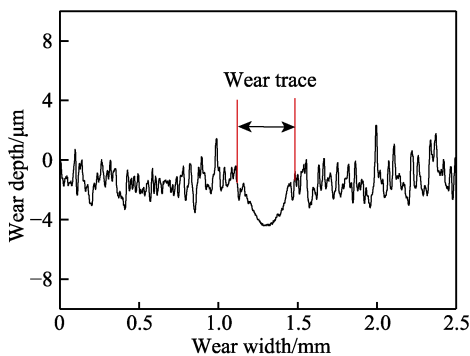
其中 f_L 为润滑油的剪切所产生的摩擦系数, f_s 为粗糙峰接触所产生的摩擦系数。膜层表面的微凸起逐渐被磨平, 对表面吸附膜的破坏随之减轻, f_s 逐渐减小, 因而摩擦系数下降。此后, 摩擦系数稳定在 0.12 左右, 这远小于干摩擦/GCr15 对磨球工况下的稳态摩擦系数 (约 0.63)。

2.2.4 油润滑/ Al_2O_3 对磨球工况

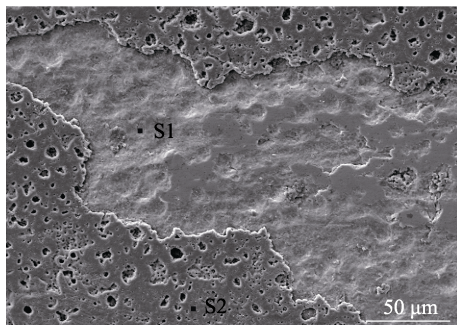
如图 10a 所示, 在油润滑/ Al_2O_3 对磨球工况下, 微弧氧化膜层的磨痕宽度较小, 约为 400 μm , 但会出现明显的疲劳剥落现象, 剥落区域的数量较油润滑/GCr15 对磨球工况下明显增多。图 10b 为微弧氧化膜层的磨痕截面轮廓曲线, 由图可知, 磨痕深度相对较大, 约为 2.5 μm 。图 10c 为膜层磨痕微观形貌 (高放大倍数), 分别取点 S1、S2 进行点元素分析, 其结果如表 4 所示。S1 处的 Al 含量很低, 可以忽略不计, O、Ti 元素含量为质量分数, 转化为原子百分比, 比值接近 2 : 1, 推测为 TiO_2 。由图 8 中的疲劳剥落形貌与表 3 可知, 当微弧氧化膜层未完全脱落时, 磨痕中 Al 元素含量较高。而图 10c 中, 膜层剥落处 Al 含量很低, 表明该处已经暴露出基体, 并在摩擦过程中被进一步氧化为 TiO_2 。图 10d 为 Al_2O_3 对磨球的形貌图, 由图可知, Al_2O_3 对磨球几乎没有磨损痕迹, 这主要是因为 Al_2O_3 对磨球硬度极高, 并且在摩擦过程中处于边界润滑状态。在油润滑/ Al_2O_3 对磨球工况下, 微弧氧化膜层的摩擦系数曲线如图 11 所示, 摩擦系数稳定在 0.12 左右。



a 微弧氧化膜层的磨痕形貌(低倍)



b 膜层磨痕截面的轮廓曲线



c 微弧氧化膜层的磨痕形貌(高倍)

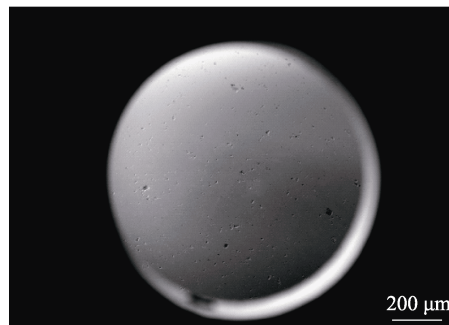
d Al_2O_3 对磨球形貌图 10 油润滑/ Al_2O_3 对磨球工况Fig.10 Al_2O_3 -oil working condition: a) wear scar of MAO coating (low magnification); b) cross-sectional profile curve of MAO coating; c) wear scar of MAO coating (high magnification); d) morphology of the Al_2O_3 grinding ball

表 4 油润滑/ Al_2O_3 对磨球工况下 MAO 膜层磨痕点扫描结果
Tab.4 EDS results of wear scar on MAO coating under Al_2O_3 -oil working condition

Sample	wt. %		
	Ti	Al	O
Spalling morphology S1	60.58	1.34	38.08
Grinding morphology S2	25.20	24.02	50.77

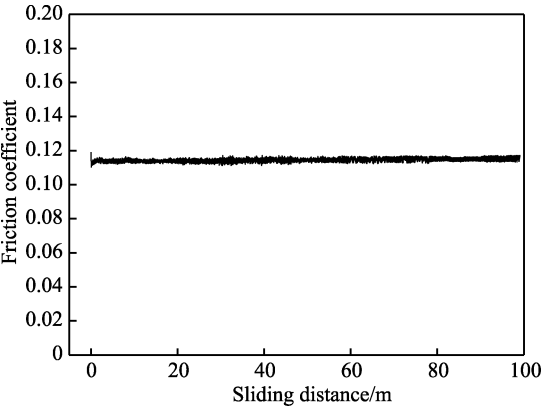


图 11 油润滑/ Al_2O_3 对磨球工况下的摩擦系数
Fig.11 Friction coefficient under Al_2O_3 -oil working condition

油润滑/ Al_2O_3 对磨球工况下，膜层磨损率为 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，磨损程度较油润滑/GCr15对磨球工况下明显严重。由于微弧氧化膜层的平均硬度值为 924HV，低于 Al_2O_3 对磨球，而高于 GCr15对磨球，因此在边界润滑状态中，GCr15对磨球易受到膜层表面微凸起的犁削，而硬度极高的 Al_2O_3 对磨球则难以被损伤。值得注意的是，在油润滑/ Al_2O_3 对磨球工况下，膜层表面发生疲劳剥落的区域，其数量与面积相比在油润滑/GCr15对磨球工况下均明显增加，这将在后文中予以详细说明。

2.3 不同工况下钛微弧氧化膜层的摩擦磨损机理

2.3.1 干摩擦工况

干摩擦工况下，钛微弧氧化膜层的磨损机理如图 12 所示。微弧氧化膜层表面较粗糙，存在众多的高硬度脆性微凸起。在干摩擦工况下，当对磨球材料为 GCr15 时，磨损机理如图 12 中 A 组所示。在摩擦过程中，部分微凸起碎裂形成磨屑后，和残留的微凸起共同与对磨球发生磨粒磨损。GCr15 对磨球由于硬度相比于微弧氧化膜较低，因此受到犁削后，会产生许多犁沟（如前文图 4d 所示）以及大量磨屑，其中一部分粘附在微弧氧化膜表面，并被对磨球反复压实（如前文图 4c 所示）。

当换用 Al_2O_3 对磨球后，磨损机理如图 12 中 B 组所示。摩擦过程中，在剪切应力与集中载荷的作用下，相对较软的微弧氧化膜层被迅速磨穿，暴露出 TA2 基体。TA2 基体硬度低且易粘附，会与 Al_2O_3 对磨球发生粘着磨损（如前文图 6d 所示）^[26]。

对比这两种工况下的结果可知，微弧氧化膜层发生的磨损类型与所采用的对磨材料有极大的关系，其中对磨材料的硬度更是重要影响因素。在干摩擦/金属对磨球工况下，金属对磨球由于硬度较低，因此容易被磨损，产生的磨屑会粘附在微弧氧化膜表面。在干摩擦/陶瓷对磨球工况下，由于陶瓷类对磨球硬度较高，而钛微弧氧化膜硬度较低且疏松多孔，因此微弧氧化膜层易发生脆性碎裂，膜层磨损率急剧增加，使用寿命降低。以上两种工况均容易造成摩擦副材料的过度损耗，因此应尽量避免在干摩擦工况下使用缺少润滑组分的微弧氧化膜层材料。

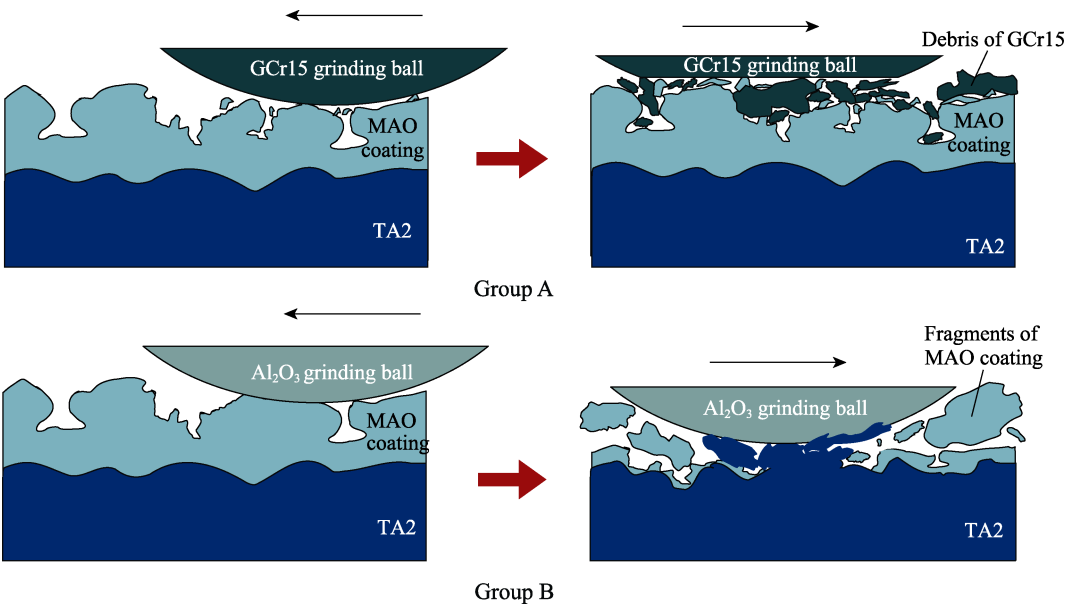


图 12 微弧氧化膜层与对磨球干摩擦的示意图
Fig.12 Schematic diagram of dry friction between MAO coating and grinding ball

2.3.2 油润滑工况

在油润滑工况下,无论对磨副是 GCr15 对磨球,还是 Al_2O_3 对磨球,摩擦系数基本相同,膜层均处于边界润滑状态,发生疲劳磨损,出现疲劳剥落现象。磨损机理也大致相同,但疲劳剥落的严重程度不同,对磨副为 Al_2O_3 对磨球时,剥落更为严重(如前文图 10a 所示)。与低硬度的 GCr15 对磨球相比,高硬度的 Al_2O_3 对磨球与微弧氧化膜层之间的真实接触面积更小,膜层内部的局部应力增大,润滑油油压升高,导致膜层更容易萌生裂纹。不同方向的裂纹连接起来,形成了较大的剥落坑^[27]。因此,相较于油润滑/GCr15 对磨球工况,油润滑/ Al_2O_3 对磨球工况下,膜层表面剥落更为严重。

油润滑工况下采用两种对磨球,微弧氧化膜层表面疲劳剥落的过程均如图 13 所示,可大致分为以下四个阶段:

1) 如图 13a 所示,由于毛细现象,润滑油逐渐渗入到微弧氧化膜层原有的孔隙和微裂纹的内部。

2) 如图 13b 所示,在运动过程中,对磨球反复挤压膜层的同时,会暂时将润滑油密封在裂纹内,并增大油压。对磨球的压力与润滑油的油压反复作用于微弧氧化膜层,迫使膜层的裂纹逐渐向四周扩展。

3) 如图 13c 所示,膜层中相近的微裂纹经不断扩展后,逐渐连接在一起。

4) 如图 13d 所示,扩展连接的裂纹导致膜层碎片脱离膜层表面,产生疲劳剥落现象。

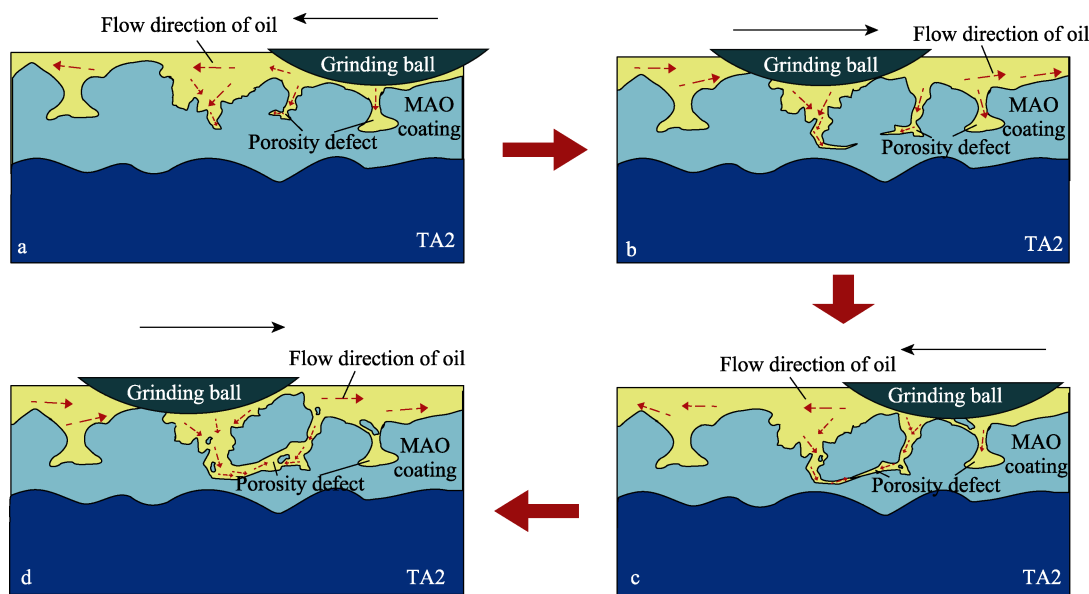


图 13 油润滑下微弧氧化膜层疲劳剥落过程示意图
Fig.13 Fatigue spalling process of MAO coating under oil lubrication

3 结论

1) 钛微弧氧化膜层在干摩擦工况下,摩擦系数的数值较大,波动也较大;在油润滑工况下,膜层与对磨球处于边界润滑状态,摩擦系数的数值低且稳定。

2) 在干摩擦/GCr15 对磨球工况下,钛微弧氧化膜层与 GCr15 对磨球主要发生磨粒磨损;在干摩擦/ Al_2O_3 对磨球工况下,微弧氧化膜层局部应力过大,迅速被压溃和磨穿。

3) 在油润滑/GCr15 对磨球工况与油润滑/ Al_2O_3 对磨球工况下,钛微弧氧化膜层均发生疲劳磨损。对磨副为 Al_2O_3 对磨球时,膜层的疲劳磨损现象更为严重。

参考文献

[1] TORRENTO J E, GRANDINI C R, SOUSA T S P, et al. Bulk and surface design of MAO-treated Ti-15Zr-15Mo-Ag

alloys for potential use as biofunctional implants[J]. Materials letters, 2020, 269: 127661.

[2] DIAMANTI M V, SEBASTIANI M, MANGIONE V, et al. Multi-step anodizing on Ti6Al4V components to improve tribomechanical performances[J]. Surface and coatings technology, 2013, 227: 19-27.

[3] ZHENG Li, QIAN Shi, LIU Xuan-yong. Induced antibacterial capability of TiO_2 coatings in visible light via nitrogen ion implantation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(1): 171-180.

[4] BERTUCCIOLI, GARZONI, MARTINI, et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO) layers from silicate/phosphate baths on Ti-6Al-4V for biomedical components: Influence of deposition conditions and surface finishing on dry sliding behaviour[J]. Coatings, 2019, 9(10): 614.

[5] LI Qing-biao, YANG Wen-bin, LIU Can-can, et al. Correlations between the growth mechanism and properties of micro-arc oxidation coatings on titanium alloy: Effects of electrolytes[J]. Surface and coatings technology, 2017,

- 316: 162-170.
- [6] REN Li-mei, WANG Teng-chao, CHEN Zhao-xiang, et al. Self-lubricating PEO-PTFE composite coating on titanium[J]. *Metals*, 2019, 9(2): 170.
- [7] 齐玉明, 彭振军, 刘百幸, 等. 钛合金表面高硬度微弧氧化膜的制备和耐磨性研究[J]. *表面技术*, 2019, 48(7): 81-88.
- QI Yu-ming, PENG Zhen-jun, LIU Bai-xing, et al. Fabrication and wear resistance of hard micro arc oxidation coatings on Ti alloys[J]. *Surface technology*, 2019, 48(7): 81-88.
- [8] FATTAH-ALHOSSEINI A, KESHAVARZ M K, MOLAEI M, et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO) process on commercially pure Ti surface: Effects of electrolyte on the microstructure and corrosion behavior of coatings[J]. *Metallurgical and materials transactions A*, 2018, 49(10): 4966-4979.
- [9] 王亚明, 邹永纯, 王树棋, 等. 金属微弧氧化功能陶瓷涂层设计制备与服役性能研究进展[J]. *中国表面工程*, 2018, 31(4): 20-45.
- WANG Ya-ming, ZOU Yong-chun, WANG Shu-qi, et al. Design, fabrication and performance of multifunctional ceramic coatings formed by microarc oxidation on metals: A critical review[J]. *China surface engineering*, 2018, 31(4): 20-45.
- [10] 刘百幸, 彭振军, 梁军. TC4 合金微弧氧化膜的摩擦磨损性能及其失效机理研究[J]. *摩擦学学报*, 2019, 39(1): 50-56.
- LIU Bai-xing, PENG Zhen-jun, LANG Jun. Investigation of friction and wear performance and failure mechanism of PEO coating on TC4 alloy[J]. *Tribology*, 2019, 39(1): 50-56.
- [11] QIAN Bing-yu, MIAO Wei, QIU Min, et al. Influence of voltage on the corrosion and wear resistance of micro-arc oxidation coating on Mg-8Li-2Ca alloy[J]. *Acta metallurgica sinica (English letters)*, 2019, 32(2): 194-204.
- [12] 寇钢, 白力静, 王盼, 等. AZ41 镁合金黑色微弧氧化陶瓷层的显色、摩擦学和腐蚀特性[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(7): 991-996.
- KOU Gang, BAI Li-jing, WANG Pan, et al. Color, tribological and corrosion properties of black micro-arc oxidation coating on AZ41 magnesium alloy[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 43(7): 991-996.
- [13] 张昱昕. 船用 Ti-75 合金表面微弧氧化研究[J]. *材料开发与应用*, 2006, 21(3): 26-29.
- ZHANG Yu-xin. Micro-arc oxidation on surface of marine titanium alloy[J]. *Development and application of materials*, 2006, 21(3): 26-29.
- [14] 刘洪涛, 邓长城. 钛合金镀镍在航空航天工业中应用的可行性研究[J]. *功能材料*, 2010, 41(2): 249-252.
- LIU Hong-tao, DENG Chang-cheng. Feasibility of Ti alloy plating Ni used in the air industry[J]. *Journal of functional materials*, 2010, 41(2): 249-252.
- [15] 刘世锋, 宋玺, 薛彤, 等. 钛合金及钛基复合材料在航空航天的应用和发展[J]. *航空材料学报*, 2020, 40(3): 77-94.
- LIU Shi-feng, SONG Xi, XUE Tong, et al. Application and development of titanium alloy and titanium matrix composites in aerospace field[J]. *Journal of aeronautical materials*, 2020, 40(3): 77-94.
- [16] XIE Rui-zhen, LIN Nai-ming, ZHOU Peng, et al. Surface damage mitigation of TC4 alloy via micro arc oxidation for oil and gas exploitation application: Characterizations of microstructure and evaluations on surface performance[J]. *Applied surface science*, 2018, 436: 467-476.
- [17] ZHANG Dong-ya, GE Yan-feng, LIU Guan-lan, et al. Investigation of tribological properties of micro-arc oxidation ceramic coating on Mg alloy under dry sliding condition[J]. *Ceramics international*, 2018, 44(14): 16164-16172.
- [18] ANTONOV M, AFSHARI H, BARONINS J, et al. The effect of temperature and sliding speed on friction and wear of Si₃N₄, Al₂O₃, and ZrO₂ balls tested against AlCrN PVD coating[J]. *Tribology international*, 2018, 118: 500-514.
- [19] CLYNE T W, TROUGHTON S C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals[J]. *International materials reviews*, 2019, 64(3): 127-162.
- [20] 张柄楠, 魏刚, 尤社社, 等. TC4 钛合金微弧氧化膜层成膜机理及特性分析[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(24): 123-125.
- ZHANG Bing-nan, WEI Gang, YOU She-she, et al. Film forming mechanism and characteristic analysis of TC4 titanium alloy micro-arc oxide film[J]. *Hot working technology*, 2018, 47(24): 123-125.
- [21] 薛文斌, 王超, 马辉, 等. TA2 纯钛表面微弧氧化膜的成分和相结构分析[J]. *稀有金属材料与工程*, 2002, 31(5): 345-348.
- XUE Wen-bin, WANG Chao, MA Hui, et al. Composition and phase structure of microarc oxidation coatings deposited on TA2 pure titanium[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2002, 31(5): 345-348.
- [22] 薛文斌, 王超, 邓志威, 等. TC4 钛合金表面交流微弧氧化膜研究[J]. *无机材料学报*, 2002, 17(2): 326-331.
- XUE Wen-bin, WANG Chao, DENG Zhi-wei, et al. Ceramic coatings on TC4 titanium alloy deposited by AC microarc oxidation[J]. *Journal of inorganic materials*, 2002, 17(2): 326-331.
- [23] RAKOCH A G, VAN TRUONG P, GLADKOVA A A, et al. Phase composition and wear resistance of coatings formed on the VT6 titanium alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. *Russian journal of non-ferrous metals*, 2019, 60(2): 200-206.