



固态颗粒对 TC4 合金磨损行为的影响

王 继¹, 崔向红¹, 张秋阳¹, 刘家强², 黄颖斌², 拱建军², 王树奇¹

(1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013;

2. 苏州环球集团科技股份有限公司, 苏州 215156)

摘 要: 在 TC4 合金/GCr15 钢摩擦界面分别添加 MoS₂、Fe₂O₃ 等固态颗粒, 研究两种颗粒对 TC4 合金磨损行为的影响; 采用 XRD、SEM、EDS 等手段表征 TC4 合金的磨损特征, 并探讨磨损机制。结果表明: TC4 合金具有较差的耐磨性, 而两种颗粒显著改变其磨损性能。当 MoS₂ 或 Fe₂O₃ 在磨损表面形成连续的固态颗粒层时, TC4 合金的磨损质量损失显著下降。Fe₂O₃ 颗粒层具有较强的承载能力, 可以保护钛合金避免磨损; 而 MoS₂ 层在高载下容易破碎, TC4 合金失去保护作用, 磨损增加。无添加及 MoS₂ 层破碎时, TC4 合金以磨粒和粘着等严重磨损机制为主, 当磨损表面连续覆盖固态颗粒层时由严重磨损向轻微磨损转变。

关键词: 固态颗粒层; TC4 合金; 磨损行为; 磨损机制

中图分类号: TH 117.1

文献标志码: A

钛合金具有弹性模量小、热导率低、强度高、中温性能好、耐腐蚀及密度小等优点, 被广泛应用于航空航天、石油化工、造船、汽车、医疗等领域^[1-4]。但由于钛合金较低的塑性变形抗力、较差的加工硬化能力以及形成的摩擦氧化物不具有保护作用等, 而被认为具有较差的磨损性能^[5-6], 从而限制了钛合金在某些领域中的应用。近年来, 针对钛合金较差的耐磨性, 国内研究人员采用表面渗氮^[7]、合金化^[8]、微弧氧化^[9-10]、激光熔覆^[11-12]、等离子喷涂^[13]、气相沉积^[14-15]等工艺, 试图在钛合金表面形成一定厚度的硬质相而改善其摩擦磨损性能。但这些处理工艺都需要进行二次加工, 大大增加了工业成本。

近年来, 对钛合金摩擦磨损的深入研究发现, 钛合金并不总是表现出较差的耐磨性^[16]。在高温条件下, 钛合金磨损表面容易形成一层致密的且具有保护作用的固态颗粒层(摩擦层), 在滑动过程中起到保护基体降低磨损的作用。但这种颗粒层似乎只在较高温度下形成而并未在室温下实现^[17-20]。因此, 本文作者在室温条件下通过对 TC4 合金/GCr15 钢摩擦界面人工添加 MoS₂、Fe₂O₃ 等固态颗粒, 试图加快钛合金磨损表面颗粒层的形成, 并探究不同颗粒对 TC4 合金磨损行为的影响, 探讨了磨损机制。

1 实验

选用 TC4 合金和 GCr15 轴承钢作为摩擦副材料, 其化学成分如表 1、2 所列。采用线切割将 TC4 合金和 GCr15 钢分别加工成 $d5\text{ mm} \times 23\text{ mm}$ 的销试样和 $d34\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的盘试样。对 TC4 合金进行固溶时效处理: 955 °C 加热 2 h, 水冷; 482 °C 保温 4 h, 空冷, 获得网篮状 $\alpha+\beta$ 组织(见图 1), 硬度为 38HRC 左右。对 GCr15 钢进行 840 °C 奥氏体化处理, 400 °C 回火 2 h 后硬度达到 50HRC。

采用 MPX-2000 型销盘式摩擦磨损试验机进行磨损实验。为了方便添加固态颗粒, 在盘试样表面铣出宽 7 mm、深 2 mm 的环形凹槽, 如图 2 所示。磨损实验在室温下进行, 滑动速度为 0.5 m/s, 滑动距离 850 m, 实验载荷分别为 10、20、30、40 和 50 N。实验前将销和盘试样分别用 38 μm 的碳化硅打磨光滑, 并用酒精清洗并吹干。将销、盘装到磨损试验机后, 分别称取 1.3 g 的 MoS₂(0.2~1 μm)或 Fe₂O₃(0.25 μm)颗粒并均匀地添加到环形凹槽内, 随后施加载荷, 启动机器进行磨损实验。磨损后再用酒精清洗松散的颗粒。采

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51071078); 江苏省普通高校研究生科技创新项目(KYLX-1031)

收稿日期: 2015-09-28; **修订日期:** 2016-01-20

通信作者: 崔向红, 副教授; 电话: 0511-88797618; E-mail: miracle8980@126.com

用电子分析天平 E180(精度为 0.01 mg)称量销试样磨损前后的质量,计算差值作为钛合金的磨损质量损失。

表 1 TC4 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of TC4 alloy (mass fraction, %)

Al	V	Fe	C	O	N	Ti
5.65	4.01	0.10	0.062	0.15	0.015	Bal.

表 2 GCr15 轴承钢的化学成分

Table 2 Chemical composition of GCr15 steel (mass fraction, %)

C	Cr	Si	Mn	S	P	Fe
0.98	1.65	0.20	0.29	0.027	0.024	Bal.

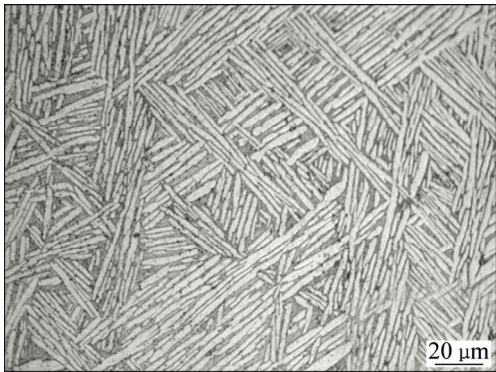


图 1 TC4 合金固溶时效处理后显微组织
Fig. 1 Microstructure of TC4 alloy after solution and aging

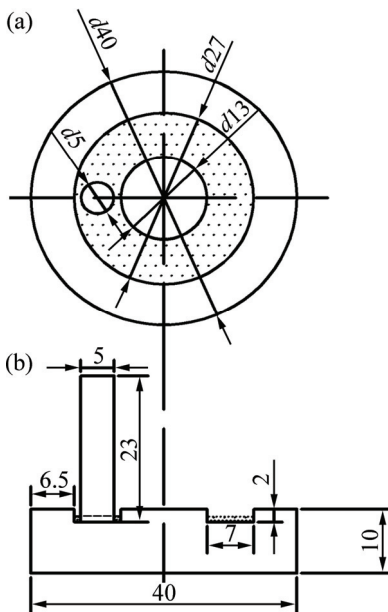


图 2 销、盘配合状态示意图
Fig. 2 Schematic diagram for working status of pin (a) and disk (b) (Unit: mm)

为保证实验结果的准确性,每个实验参数重复 3 次,并取其平均值作为最终结果。

采用 D/Max-2500/pc 型 X 射线衍射仪(XRD)、JSM-7001F 型扫描电镜(SEM)、Inca Energy 350 型能谱仪(EDS)分别检测钛合金磨损后的磨损表面物相、形貌及成分。

2 结果与讨论

2.1 磨损质量损失

图 3(a)所示为 TC4 合金在添加不同颗粒下的磨损质量损失与载荷的关系。当未添加任何颗粒时,TC4 合金的磨损质量损失随载荷增加而急剧增加。当添加 MoS₂ 时,质量损失在 10~20 g 范围内,增加极为缓慢,但当载荷超过 20 N 后磨损质量损失快速增加。尽管如此,其磨损质量损失在整个测试范围内仍然小于未添加颗粒时的。当添加 Fe₂O₃ 时,TC4 合金的磨损质量损失几乎为零,且随着载荷的增加产生略微的波动。

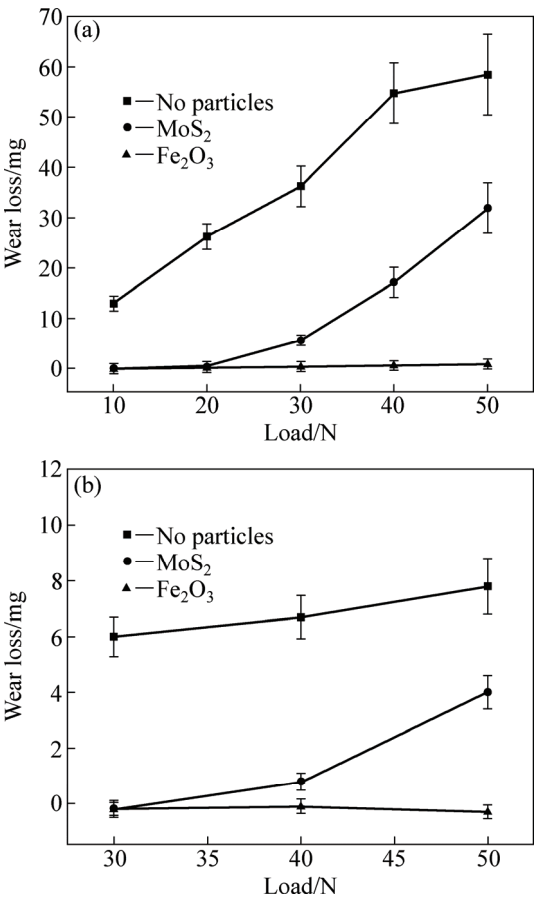


图 3 添加不同颗粒时 TC 合金的磨损质量损失曲线
Fig. 3 Wear loss curves of TC alloy with addition of different particles: (a) TC4 alloy; (b) GCr15 steel

显然, 干滑动下的钛合金的确具有较差的耐磨性。 MoS_2 、 Fe_2O_3 等固态细颗粒的添加显著降低其磨损质量损失, 改善了耐磨性。但在高载荷下, MoS_2 的减磨作用似乎并不明显。当添加颗粒或者无颗粒时, GCr15 钢的也存在磨损现象, 但磨损质量损失变化趋势似乎与 TC4 合金的相似(见图 3(b))。

2.2 磨损表面物相

图 4 所示为 TC4 合金在不同颗粒下的磨损表面 XRD 谱。未添加任何颗粒时, 10~50 N 范围内磨损表面仅存在 Ti 峰。添加 MoS_2 后, 10 N 时磨损表面除了 Ti 外开始出现大量的 MoS_2 衍射峰, 并在 14.34° 达到最高值。随着载荷增加, MoS_2 峰值迅速降低, 除了 14.34° 处的衍射峰外几乎不存在其他 MoS_2 峰。这表面滑动过程中钛合金磨损表面出现大量的 MoS_2 颗粒, 但随着载荷增加, MoS_2 迅速消失。当添加 Fe_2O_3 时, 磨损表面在 10~50 N 范围内始终存在 Fe_2O_3 峰。

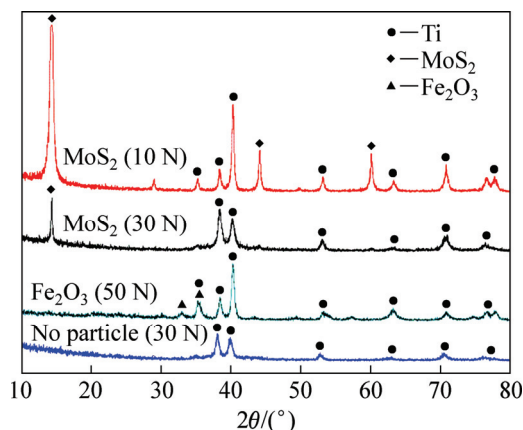


图 4 TC4 合金磨损表面 XRD 谱(坐标向内)

Fig. 4 XRD patterns for worn surfaces of TC4 alloy

2.3 磨损表面形貌及成分

图 5 所示为 TC4 合金在不同条件下的磨损表面形貌。当未添加颗粒时, 磨损表面主要呈现较宽的犁沟、明显的塑性撕裂和粘着痕迹, 而且分布较多的金属碎颗粒(见图 5(a))。添加 MoS_2 时, 低载下的磨损表面覆盖着大面积的黑色光滑区域和少量的浅显犁沟, 黑色区域边缘处还存在一定的白色疏松颗粒(见图 5(b)放大区域)。EDS 分析(见图 6(a))表明黑色部分仅包含 Mo、S 两种元素, 因此可以认为该区域为压实的固态颗粒层。随着载荷的增加, 黑色区域几乎全部消失, 磨损表面出现明显的撕裂痕迹, 在撕裂边缘处堆积着疏松的 MoS_2 颗粒(见图 5(b)放大区域)。当添加 Fe_2O_3 时, 几乎观察不到任何钛合金基体, 整个磨损表面均

被致密的层状结构所覆盖(见图 5(d))。在磨损表面的部分区域, 压实层似乎更加光滑。结合 XRD(见图 4)和 EDS(见图 6(b))可知, 磨损表面颗粒层结构完全是由 Fe_2O_3 颗粒压实而成。

2.4 讨论

RIGNEY^[21]认为干滑动条件下金属材料磨损的基本过程包括: 表面微凸体直接接触, 表面、亚表面塑性变形, 磨屑的形成和材料转移, 与环境中的元素(主要是氧)发生反应, 并在载荷形作用下压实形成固态颗粒层(摩擦层)。显然, 在与 GCr15 钢干滑动磨损过程中, TC4 合金磨损表面几乎没有摩擦氧化物生成。同时, 之前的研究发现^[17-20], 室温下钛合金的磨屑尺寸较大, 容易脱离表面而不利颗粒层的形成。因此, 此时的 TC4 合金没有任何保护, 磨损表面呈现大量的犁沟、塑性撕裂以及粘着痕迹, 这是典型的磨粒磨损和粘着磨损机制。ARCHARD 等^[22]认为这种磨损与施加的载荷和滑动距离成正比, 而与材料硬度成反比, 其公式表述为: $W=kLS/H$, 其中 W 为磨损体积, k 为磨损系数, L 为法向载荷, S 为滑动距离, H 为金属材料硬度。相比于 GCr15 钢(50HRC)而言, TC4 合金的硬度较低, 仅为 40HRC。在滑动过程中, 较软的 TC4 合金产生更多的磨损。同时, 随着载荷的增加, TC4 合金的磨损质量损失显著增加。由此看来, TC4 合金的确具有极差的耐磨性, 这与传统的观点一致^[23]。

然而, 人工添加固态颗粒后, 钛合金的磨损性能得到一定的改善(见图 3)。 MoS_2 是一种鳞片状的晶体, 每个晶体具有 3 层结构, 上下的 S 原子层, 中间的 Mo 原子层, 其中, S—Mo 之间原子结合力较强, 而 S—S 结合力较弱^[24]。当 MoS_2 添加到钛合金表面时, 能够快速吸附在较软的金属材料表面, 形成连续的颗粒层。在低载下, S—S 结合面发生断裂而形成滑移面, 原来的金属—金属的直接摩擦转变为 MoS_2 分子层之间的相对滑移, 从而显著降低磨损, 磨损由严重向轻微转变。连续的 MoS_2 颗粒层具备保护作用, 但王兰等^[25]采用化学镀的方式将 MoS_2 颗粒添加到 Ni-P 镀层中, 发现干摩擦下的磨损质量损失反而显著增加, 镀层硬度的下降是其磨损增加的主要原因。这似乎意味着, MoS_2 并非具有较强的承载能力。随着载荷的增加(20N 以上), TC4 合金磨损表面 MoS_2 颗粒层明显减薄、破坏, 颗粒层失去其保护作用, 金属—金属再次接触, 磨损表面产生大量犁沟、塑性撕裂等痕迹, 此时磨损表面特征与无添加下的极为相似。磨损机制又变为磨粒和粘着磨损。

相比较 MoS_2 而言, Fe_2O_3 形成的颗粒层具有更强

的承载能力。ZHANG 等^[26]研究了 45 号钢、4Cr5MoSiV1 和 3Cr3MoV2V 3 种钢在不同温度下的磨

损行为及机制,发现碳钢在 200℃形成的摩擦层致密、均匀、且含大量铁氧化物,显著提高钢材的耐磨性,

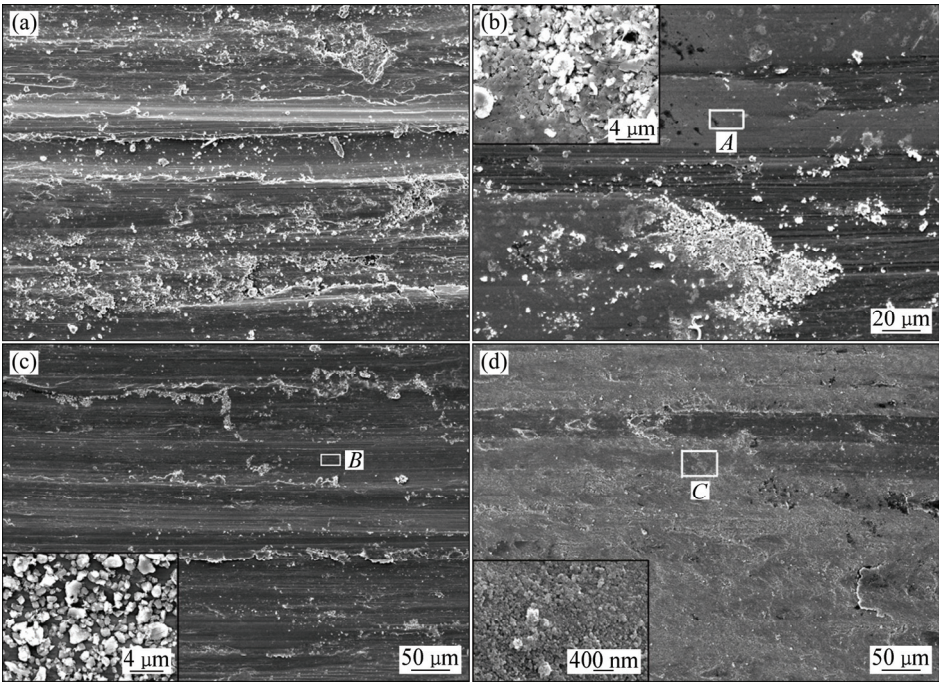


图 5 TC4 合金磨损表面形貌

Fig. 5 Morphologies of worn surfaces of TC4 alloy with additives: (a) No additives; (b) MoS₂ (10 N); (c) MoS₂ (30 N); (d) Fe₂O₃ (50 N)

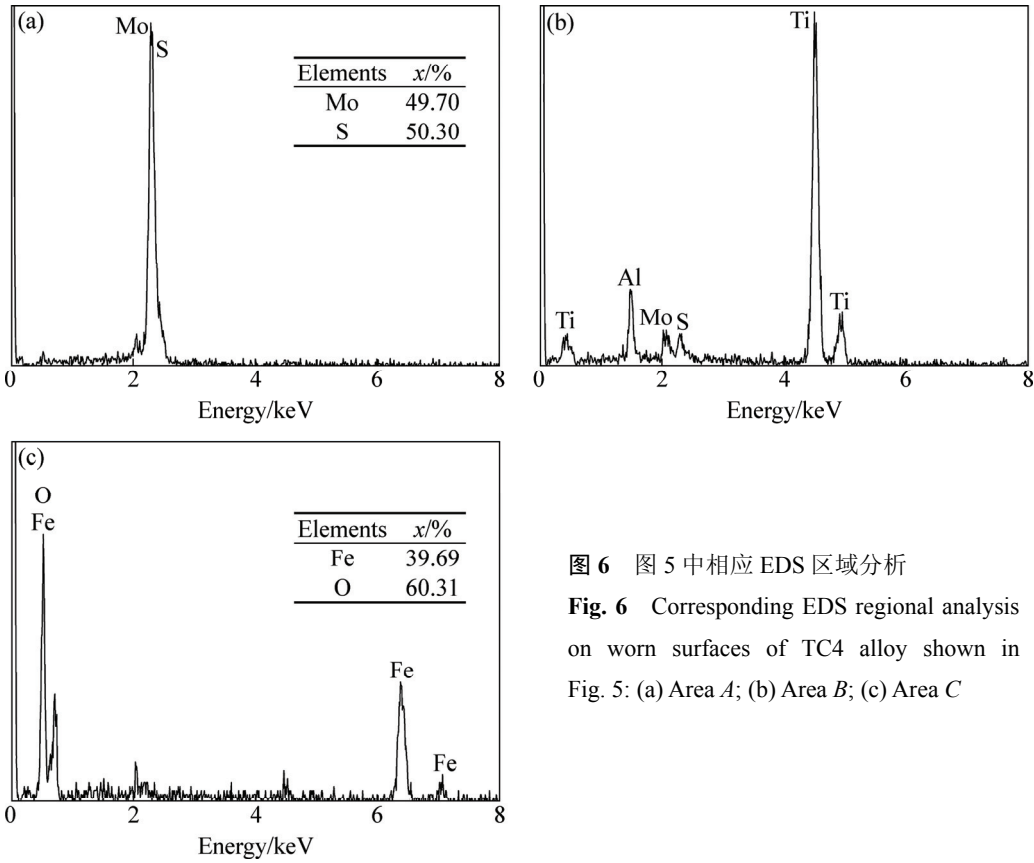


图 6 图 5 中相应 EDS 区域分析

Fig. 6 Corresponding EDS regional analysis on worn surfaces of TC4 alloy shown in Fig. 5: (a) Area A; (b) Area B; (c) Area C

其承载能力达到 200~300 N 以上。KATO^[27]在碳钢摩擦界面加入一定量的 Fe_2O_3 细颗粒,在摩擦过程中快速形成压实颗粒层,显著降低碳钢的磨损质量损失。GODET^[28]通过实验并分析证实了这种“第三体”氧化物颗粒层具备足够承载能力。在 TC4 合金摩擦界面人工添加 Fe_2O_3 颗粒时,摩擦热使得 Fe_2O_3 细颗粒快速烧结并压实形成颗粒层(见图 5)。这种颗粒层连续致密,隔离钛合金和对磨件,避免金属直接接触。同时这种颗粒层具有很强的承载能力,在较大的载荷作用下破坏程度仍然很小。相比于添加 MoS_2 而言,磨损率显著降低。因此, Fe_2O_3 较强的承载能力是较好保护作用的主要原因。此时,磨损机制为氧化物压实颗粒层保护的轻微磨损为主。

3 结论

1) 室温下 TC4 合金具有较差的耐磨性, MoS_2 或 Fe_2O_3 颗粒的添加显著改变了钛合金的磨损性能。

2) 低载荷下 MoS_2 颗粒层连续致密,但当载荷超过 20 N 时容易破碎,失去保护作用;而 Fe_2O_3 固态颗粒层具有较强的承载能力,在 10~50 N 范围内显著降低了 TC4 合金的磨损质量损失。

3) 无添加及 MoS_2 颗粒层破碎时 TC4 合金以磨粒和粘着等严重磨损机制为主,当磨损表面连续覆盖固态颗粒层时发生严重磨损向轻微磨损的转变。

REFERENCES

- [1] REN H S, TIAN X J, LIU J, WANG H M. Microstructural evolution and mechanical properties of laser melting deposited Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si titanium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(6): 1856-1864.
- [2] PENG X N, GUO H Z, SHI Z F, QIN C, ZHAO Z L. Microstructure characterization and mechanical properties of TC4-DT titanium alloy after thermomechanical treatment[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(3): 682-689.
- [3] 金和喜, 魏克湘, 李建明, 周建宇, 彭文静. 航空用钛合金研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 280-292.
JIN He-xi, WEI Ke-xiang, LI Jian-ming, ZHOU Jian-yu, PENG Wen-jing. Research development of titanium alloy in aerospace industry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 280-292.
- [4] 任军学, 刘 博, 姚倡锋, 石 凯, 梁永收, 罗远锋. TC11 钛合金插铣工艺切削参数选择方法研究[J]. 机械科学与技术, 2010, 29(5): 634-637.
- REN Jun-xue, LIU Bo, YAO Chang-feng, SHI Kai, LIANG Yong-shou, LUO Yuan-feng. On plunge milling process parameters optimization for TC11 titanium alloy[J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2010, 29(5): 634-637.
- [5] MIGUÉLEZ M H, SOLDANI X, MOLINARI A. Analysis of adiabatic shear banding in orthogonal cutting of Ti alloy[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2013, 75(11): 212-222.
- [6] ALAM M O, HASEEB A S M A. Response of Ti-6Al-4V and Ti-24Al-11Nb alloys to dry sliding wear against hardened steel[J]. Tribology International, 2002, 35(6): 357-362.
- [7] DONG H, LI X Y. Oxygen boost diffusion for the deep-case hardening of titanium alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 208: 303-310.
- [8] LEBEDEVA L, FRESNYAKOVA G N. Adhesion wear mechanisms under dry friction of titanium alloys in vacuum[J]. Wear, 1991, 148(2): 203-210.
- [9] SCHRECKENBACH J P, MARX G, SCHLOTTIG F, TEXTOR M, SPENCER N D. Characterization of anodic spark-converted titanium surfaces for biomedical applications[J]. Journal of Material Research, 1999, 10: 453-457.
- [10] XUE W B, WANG C, CHEN R Y, DENG Z W. Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation in aluminate solution[J]. Materials Letters, 2002, 52(6): 435-441.
- [11] 刘仲阳, 廖小东, 王培录, 郑思孝, 孙官清. 氩离子辅助沉积生物玻璃陶瓷膜的结构和特性研究[J]. 功能材料, 2002, 33(2): 200-202.
LIU Zhong-yang, LIAO Xiao-dong, WANG Pei-lu, ZHENG Si-xiao, SUN Guan-qin. Structure and properties of bioglass ceramics film deposited by argon ion beam assistance[J]. Function Materials, 2002, 33(2): 200-202.
- [12] 陈赤圉, 苏梅. TC9 激光熔覆 TiN 涂层的组织与耐磨性的研究[J]. 北京航空航天大学学报, 1998, 24(3): 253-255.
CHEN Chi-nan, SU Mei. Study on microstructure and abrasive resistance of laser cladding TiN surface alloyed TC9[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 1998, 24(3): 253-255.
- [13] ZHAO L D, LUGSCHEIDER E. Reactive plasma spraying of TiAl6V4 alloy[J]. Wear, 2002; 25(11/12): 1214-1218.
- [14] KIN D H, KIN H E, LEE K P, WANG C N, LEE I S. Characterization of diamond-like carbon films deposited on commercially pure Ti and Ti-6Al-4V[J]. Materials Science and Engineering C, 2002, 22: 9-14.
- [15] 刘道新, 唐 宾, 陈 华, 何家文. 钛合金表面离子束增强沉积 MoS_2 基膜层及其性能[J]. 中国有色金属报, 2001, 11(3): 454-460.
LIU Dao-xin, TANG Bin, CHEN Hua, HE Jia-wen. MoS_2 composite films on Ti alloy prepared by ion-beam-enhanced

- deposition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 454–460.
- [16] 姚小飞, 谢发勤, 韩勇, 赵国仙, 吴向清. 温度对 TC4 钛合金磨损性能和摩擦系数的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(8): 1463–1466.
- YAO Xiao-fei, XIE Fa-qin, HAN Yong, ZHAO Guo-xian, WU Xiang-qin. Effects of temperature on wear properties and friction coefficient of TC4 alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(8): 1463–1466.
- [17] WANG L, ZHANG Q Y, LI X X, CUI X H, WANG S Q. Dry sliding wear behavior of Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45: 2284–2296.
- [18] WANG L, ZHANG Q Y, LI X X, CUI X H, WANG S Q. Severe-to-mild wear transition of titanium alloys as a function of temperature[J]. Tribology Letters, 2014, 53: 511–520.
- [19] MAO Y S, WANG L, CHEN K M, WANG S Q, CUI X H. Tribo-layer and its role in dry sliding wear of Ti-6Al-4V alloy[J]. Wear, 2013, 297: 1032–1039.
- [20] CHEN K M, ZHANG Q Y, LI X X, ZHANG Q Y, WANG L, WANG S Q. Investigation on wear characteristics of a titanium alloy/steel tribo-pair[J]. Materials and Design, 2015, 65: 65–73.
- [21] RIGNEY D A. Some thoughts on sliding wear[J]. Wear, 1992, 152(1): 187–192.
- [22] ARCHARD J F, HIRST W. The wear of metals under unlubricated conditions[J]. Proceeding of the Royal Society of London Series A, 1956, 236: 397–410.
- [23] BUDINSKI K G. Tribological properties of titanium alloys[J]. Wear, 1991, 151(2): 203–217.
- [24] 林春元. 二硫化钼的润滑机理[J]. 中国钼业, 1993, 45: 40–46.
- LIN Chun-yuan. Lubricating mechanism of molybdenum disulfide[J]. China Molybdenum Industry, 1993, 45: 40–46.
- [25] 王兰, 邵红红, 苗润生, 徐文维. Ni-P-MoS₂ 自润滑复合镀层的研究[J]. 润滑与密封, 2006, 12: 60–62.
- WANG Lan, SHAO Hong-hong, MIAO Run-sheng, XU Wen-wei. Study on self-lubricant Ni-P-MoS₂ composite coating[J]. Lubrication Engineering, 2006, 12: 60–62.
- [26] ZHANG Q Y, CHEN K M, WANG L, CUI X H, WANG S Q. Characteristics of oxidative wear and oxidative mild wear[J]. Tribology International, 2013, 61: 214–223.
- [27] KATO H. Effects of supply of fine oxide particles onto rubbing steel surfaces on severe-mild wear transition and oxide film formation[J]. Tribology International, 2008, 41(8): 735–742.
- [28] GODET M. The third-body approach: A mechanical view of wear[J]. Wear, 1984, 100: 437–452.

Effect of solid particles on wear behavior of TC4 alloy

WANG Ji¹, CUI Xiang-hong¹, ZHANG Qiu-yang¹, LIU Jia-qiang², HUANG Ying-bin², GONG Jiang-jun², WANG Shu-qi¹

(1. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Suzhou Universal Group Technology Co., Ltd., Suzhou 215156, China)

Abstract: The effect of MoS₂, Fe₂O₃ particles on wear behavior of TC4 alloy was studied by being artificially supplied onto the interface between TC4 alloy/GCr15 steel. The wear characteristics of TC4 alloy were examined by XRD, SEM and EDS; the wear mechanism was also discussed. The results show that TC4 alloy has a poor wear resistance, but two particles significantly change its wear performance. As the continuous solid particle layers of MoS₂ or Fe₂O₃ form, the wear loss of TC4 alloy significantly decreases. Fe₂O₃ particles layer has a strong load-carrying capacity, and protects titanium alloy against wear. However, MoS₂ particles layer is readily broken under high load, resulting in an increase of wear loss of TC4 alloy. As there is no additive, or MoS₂ layer is broken, abrasive and adhesion wear prevail during sliding of TC4 alloy. On the contrary, as the continuous particle layer covers worn surface, severe-to-mild wear transition occurs.

Key words: solid particles layer; TC4 alloy; wear behavior; wear mechanism

Foundation item: Project(51071078) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (KYLX-1031) supported by the Research Innovation Program for College Graduates of Jiangsu Province, China

Received date: 2015-09-28; **Accepted date:** 2016-01-20

Corresponding author: CUI Xiang-hong; Tel: +86-511-88797618; E-mail: miracle8980@126.com

(编辑 王超)