

摩擦层的形成对 TC4 合金磨损性能的影响

王 兰, 王树奇*, 张秋阳

(江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 采用 MG-2000 型销盘式高温磨损试验机对 TC4 合金在环境温度为 200、400 和 600 °C, 载荷为 50 ~ 250 N 时的磨损性能进行了研究. 利用 SEM、EDS、XRD 以及 XPS 等对试样磨面和剖面的形貌、成分及结构进行了观察与分析. 结果表明: 在不同的试验条件下, 磨损表面均会形成一层不同于基材的摩擦层. 摩擦层的成分及分布形态对 TC4 合金的磨损性能产生了重要的影响. 在 200 和 400 °C 时, 摩擦层分布不均匀且不含或仅含少量的摩擦氧化物, 这样的摩擦层对磨损表面不具有保护作用, TC4 合金的磨损率随着温度的提高而提高. 在 600 °C 时, 摩擦层分布均匀, 且摩擦层含有较多的 TiO₂ 和 TiO 摩擦氧化物, TC4 合金的磨损率大幅下降. 因此, 磨损过程中形成的均匀且含有大量摩擦氧化物的摩擦层极大地改善了 TC4 合金的磨损性能.

关键词: TC4 合金; 磨损; 摩擦层; 摩擦氧化物; 磨损性能

中图分类号: TG115.5*8

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2014)06-0673-05

Effect of the Formation of Tribo-Layer on the Wear Performance of TC4 Alloy

WANG Lan, WANG Shu-qi*, ZHANG Qiu-yang

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The wear performance of TC4 alloy was investigated under the load of 50 ~ 250 N at the ambient temperature of 200, 400 and 600 °C by using MG-2000 type pin-on-disc high temperature wear tester. The morphologies, compositions and phase of worn surface and worn cross-section for the specimen were observed and analyzed by scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that tribo-layers, which chemical composition was different from the matrix, were formed on the worn surfaces. The composition and distribution of tribo-layer had an important impact on wear performance of TC4 alloy. At 200 and 400 °C, the tribo-layer with no or trace tribo-oxides distributed unevenly and was not protective. Wear rate increased with an increase of the temperature. At 600 °C, the tribo-layer of tribo-oxides TiO₂ and TiO distributed uniformly and wear rate substantially decreased. Thus, the tribo-layer which was rich in tribo-oxides markedly improved the wear performance of TC4 alloy.

Key words: TC4 alloy, wear, tribo-layer, tribo-oxide, wear performance

在金属和合金的滑动磨损过程中, 一个很重要的现象就是由于化学反应及机械混合的作用而导致

的磨损表面摩擦层的形成^[1]. 摩擦层可能含有摩擦副中一种或两种材料的成分. 此外, 在高温条件下,

Received 5 November 2013, revised 17 May 2014, accepted 1 July 2014, available online 28 November 2014.

* Corresponding author. Email: shuqi_wang@mail.ujs.edu.cn. Tel: +86-511-88780191.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51071078) and Jiang Su Province Key Laboratory of Material Tribology(Kjsmex2012004) as well as Research and Innovation Project for College Graduates of Jiangsu Province(CXLX13-653). 国家自然科学基金(51071078)、江苏省材料摩擦学重点实验室开放基金(Kjsmex2012004)和江苏省普通高校研究生科研创新项目(CXLX13-653)资助.

摩擦层中的合金元素将会发生氧化反应从而形成摩擦氧化物. 在过去研究的有关钢和合金磨损过程中形成的摩擦层均被认为具有较好的保护作用^[2-4], 而对于钛合金磨损过程中所形成的摩擦层通常被认为不具有保护作用, 因此长期以来, 人们一直认为钛合金具有很差的耐磨性^[5-7].

Qiu Ming 等^[7-8]研究了 TC4 合金与 GCr15 轴承钢对磨时的磨损性能, 他们认为磨损过程中形成的摩擦氧化物 TiO, TiO₂ 和 V₃O₄ 比较疏松, 与基材结合不牢固, 易于剥落, 因而摩擦层不具有保护作用.

Straffellini and Molinari 等^[5-6]认为 TC4 合金磨损过程中形成的摩擦氧化物脆性较大, 容易碎化, 并且不能很好地粘附在基材上, 因而摩擦层也不具有保护作用. 然而, 在我们前期研究 TC4 合金和 GCr15 轴承钢对磨时的磨损性能时^[9-10], 发现钛合金磨损过程中所形成的摩擦层并非在任何时候都不具有保护作用. 当形成的摩擦层分布均匀、致密且含有大量摩擦氧化物时, 摩擦层具有非常明显的保护作用, 此时合金的磨损率大幅降低, 提高了合金的磨损性能.

为了进一步证实钛合金磨损过程中所形成的摩擦层的作用, 本文作者研究了 TC4 合金和 W6Mo5Cr4V2 高速钢对磨时的磨损性能, 进一步探究了 TC4 合金在磨损过程中所形成的摩擦层对其磨损机理及磨损性能的影响.

1 实验部分

1.1 试验材料及制备

试验材料分为销和盘两类材料, 销材料采用商用 TC4 合金, 其化学成分如表 1 所示. TC4 合金经 955 °C 固溶处理 2 h, 然后经 540 °C 时效处理 4 h, 其硬度为 HRC36, 尺寸为 $\phi 6 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$. 盘材料为 W6Mo5Cr4V2 高速钢, 1 180 °C 加热, 油冷, 540 °C 3 次回火, 每次回火 2 h, 硬度为 HRC62 ~ 64, 尺寸为 $\phi 70 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$. 试验前销的磨损表面分别用 280[#]、400[#]、500[#] 和 600[#] 碳化硅砂纸依次磨平, 盘的表面用磨床磨平, 表面粗糙度分别为 0.38 和 0.3 μm . 磨损试验前后, 销和盘试样均用丙酮超声波清洗, 吹干, 然后用精度为 0.01 mg 的分析天平称重.

表 1 TC4 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of TC4 alloy

w/ %

Al	V	C	Zr	O	N	H	Ti
5.5 ~ 7.0	4.2 ~ 6.0	0.02	0.20	0.05	0.015	0.3	Bal

1.2 试验方法

试验设备为 MG-2000 型销盘式高温摩擦磨损试验机. 试验在大气环境中进行, 试验环境温度为 200、400 和 600 °C, 载荷为 50 ~ 250 N, 转速为 1 m/s, 滑动距离为 $1.2 \times 10^3 \text{ m}$. 磨损率 W_s 根据公式 $W_s = \frac{\Delta V}{L}$ 计算求得, 其中 ΔV 为磨损体积, L 为滑动距离. 每种试验条件下, 磨损试验进行 3 次, 给出的磨损率数据为 3 次试验数据的平均值.

采用 XRD 对磨损表面的结构进行分析; 采用 SEM 对磨损表面及剖面形貌进行观察; 采用 EDS 对磨损表面的化学成分进行分析; 采用 PHI Quantera II 型 XPS 对磨损表面元素的化学状态进行分析; 采用 VK/200 型 3D 激光扫描显微镜测试磨损表面的粗糙度.

2 结果与讨论

2.1 TC4 合金的磨损率

图 1 给出了 TC4 合金的磨损率随温度变化的关系曲线. 由图 1 可见: 当温度为 200 和 400 °C 时,

磨损率均随着载荷的增加而增加, 且温度越高, 磨损率越大. 当温度为 600 °C, 磨损率大幅度降低, 且在 50 ~ 200 N 时, 磨损率随载荷变化不大, 保持一个相对稳定的水平. 当载荷超过 200 N 时, 磨损率又有一定幅度的增加, 其值与 200 °C, 250 N 时相当.

磨损率曲线表明: TC4 合金在不同环境温度及载荷条件下与高速钢 W6Mo5Cr4V 对磨时表现出不

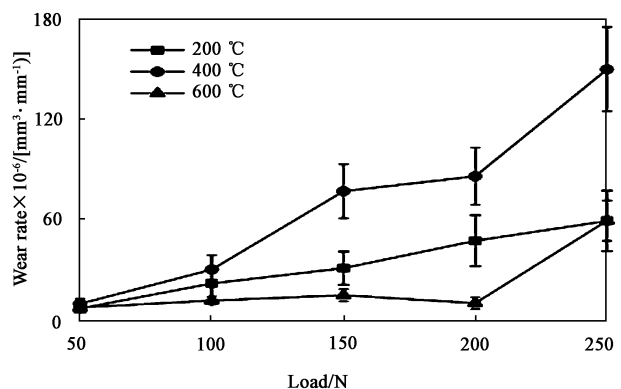


Fig. 1 Wear rate of TC4 alloy as a function of the load and the temperature

图 1 TC4 合金的磨损率随载荷和温度的变化

同的磨损性能. 在高温 600 °C, 载荷为 50 ~ 200 N 时具有最低的磨损率, 表现出较好的耐磨性能.

2.2 磨损表面的结构分析

表 2 给出了 TC4 合金在不同试验条件下磨面 XRD 的分析结果. 在 200 和 400 °C, 磨损表面除了

结构为 $\alpha - Ti$ 和大量的 TiO 和 TiO_2 氧化物; 在 250 N 时, 磨损表面结构仅为 $\alpha - Ti$. 结合磨损率曲线, 可以发现, 在 200 和 400 °C, 磨损表面结构为 $\alpha - Ti$ 或 $\alpha - Ti$ 和微量的氧化物时, 磨损率较高. 在 600 °C, 当磨损表面结构为 $\alpha - Ti$ 和较多摩擦氧化物时, 磨损率大幅降低; 当磨面结构仅为 $\alpha - Ti$ 时, 磨损率又将上升. 这些现象表明, 当磨面含有较多摩擦氧化物时, 磨损率较低, 合金的耐磨性能提高.

2.3 磨损表面及剖面形貌

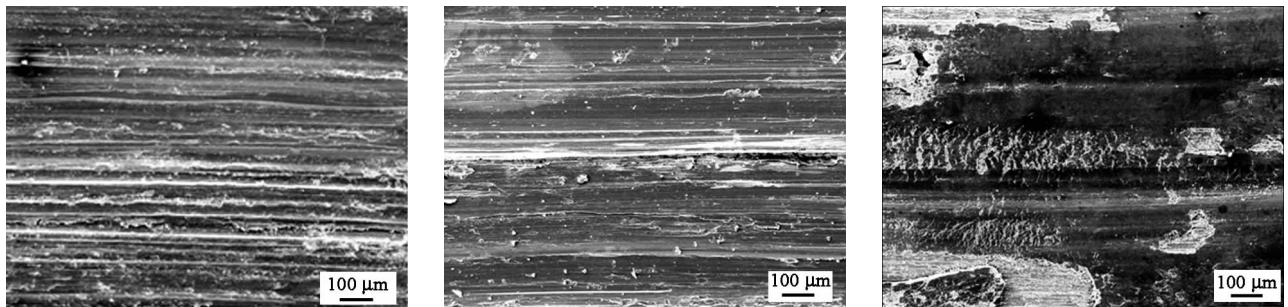
图 2 和图 3 分别给出了 TC4 合金在不同试验条件下的磨损表面及剖面形貌. 当温度为 200 和 400 °C 时, 磨损表面表现为较深的犁沟和黏着痕迹, 这可能是由于硬度较高的对磨盘对其进行微切削作用所产生的^[11], 这是黏着磨损和磨粒磨损的典型特征. 当温度为 600 °C 时, 磨损表面出现大范围的黑色光滑区域及少量的剥落坑, 此光滑区域即为含有摩擦氧化物的摩擦层, 这是氧化磨损的典型特征.

由图 3 可以看出: TC4 合金在不同的试验条件下, 磨损表面均形成一层不同于基材的摩擦层. 在 200 °C 时, 摩擦层的厚度约为 6 ~ 12 μm , 在摩擦层的下方, 存在一层厚度为 20 ~ 25 μm 的塑性变形

表 2 TC4 合金不同试验条件下磨面的 XRD 分析
Table 2 XRD analyses of TC4 alloy under the different experimental conditions

Temperature /°C	Load /N	XRD results of worn surface	The amount of tribolayer oxides
200	50	$\alpha - Ti, TiO$	trace
	150	$\alpha - Ti, TiO$	trace
	250	$\alpha - Ti$	-
400	50	$\alpha - Ti$	-
	150	$\alpha - Ti,$	-
	250	$\alpha - Ti, TiO_2$	trace
600	50	$\alpha - Ti, TiO$	a small amount
	150	$\alpha - Ti, TiO_2, TiO$	a great amount
	250	$\alpha - Ti$	-

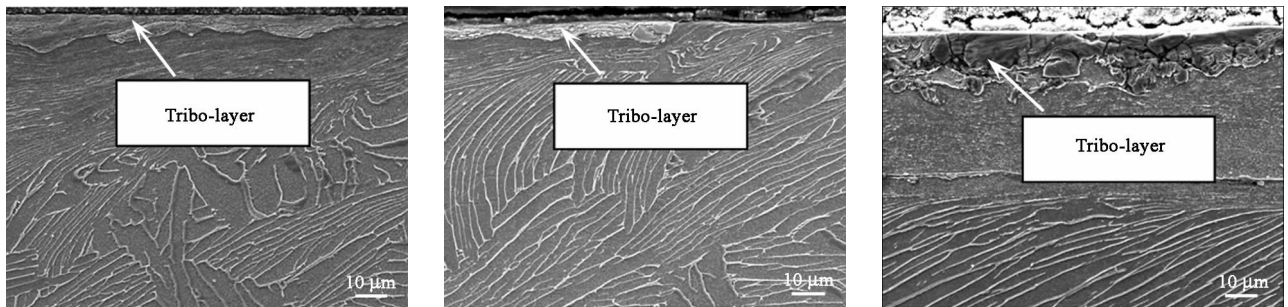
$\alpha - Ti$ 外, 在一些载荷条件下, 还形成了微量的 TiO 和 TiO_2 氧化物. 在 600 °C, 50 N, 磨损表面结构为 $\alpha - Ti$ 和少量的 TiO 氧化物; 在 150 N 时, 磨损表面



(a) 200 °C, 150 N (b) 400 °C, 150 N (c) 600 °C, 150 N

Fig. 2 Wear morphologies of TC4 alloy under the different experimental conditions

图 2 TC4 合金在不同试验条件下的磨损表面形貌



(a) 200 °C, 150 N (b) 400 °C, 150 N (c) 600 °C, 150 N

Fig. 3 Wear cross-section morphologies of TC4 alloy under the different experimental conditions

图 3 TC4 合金在不同试验条件下的磨损剖面形貌

层. 在 400 °C 时, 摩擦层的厚度约为 8 μm , 且发现部分摩擦层在正压力与摩擦力的共同作用下, 已经剥落. 当温度为 600 °C 时, 摩擦层厚度略有上升, 可达 15 μm . 在摩擦层的下方, 发现存在一层厚度约为 20 μm 的等轴晶粒, 这层组织也完全不同于基材的原始组织. 这是由于在高的环境温度及摩擦热的共同作用下, 摩擦层下方的塑性变形层发生了动态回复与动态再结晶.

2.4 磨损表面的粗糙度

图 4 给出了不同试验条件下, 磨损表面的粗糙

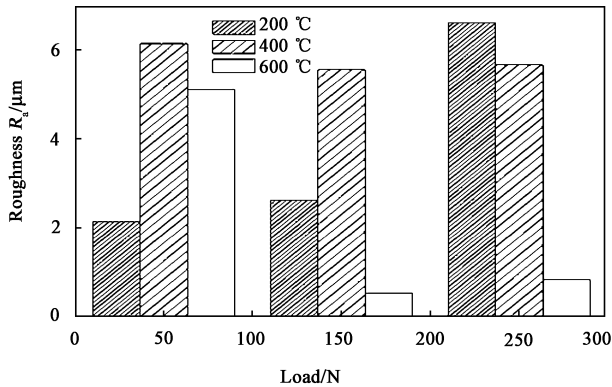


Fig. 4 Roughness of worn surface for TC4 alloy as a function of the load and the temperature

图 4 TC4 合金磨损表面粗糙度随载荷和温度的变化

度. TC4 合金的表面经过磨损试验后, 表面粗糙度发生了明显变化. 当温度为 200 °C 时, 磨损表面的粗糙度随载荷的增加而增加, 且载荷越大其增幅也越大. 在 400 °C 时, 表面粗糙度较 200 °C 时大幅提高, 但随着载荷的增加, 磨损表面粗糙度变化较为平稳. 当温度为 600 °C 时, 在低载时, 表面粗糙度仍然保持较高的水平, 但是随着载荷的增加, 表面粗糙度又显著下降. 分析认为, 这可能是由于在低载下形成的黑色光滑摩擦氧化物较少的缘故. 伴随着载荷的提高, 磨损

表面大部分区域被黑色光滑摩擦氧化物所覆盖, 大面积、连续的摩擦氧化物在磨损表面能够稳定存在从而导致磨损表面粗糙度的下降. 当载荷为 250 N 时, 表面粗糙度又有了一定程度的上升, 这可能是由于磨损表面形成的摩擦氧化物大部分已经剥落所引起的, 这和前面的 XRD 分析结果是一致的.

2.5 摩擦层的线扫描 EDS 和 XPS 分析

通过上述磨损剖面形貌的观察, 可以发现, TC4 合金在不同的试验条件下, 磨损表面均形成了摩擦层. 结合磨损率曲线, 可以知道不同试验条件下所形成的摩擦层并不一定均能改善 TC4 合金的磨损性能. 摩擦层能否改善 TC4 合金的磨损性能与摩擦层的组成紧密相关. 图 5 给出了摩擦层的线扫描 EDS 分析. 当温度为 200 °C 时, 摩擦层主要为 Ti, 几乎没有 O 和 Fe 元素. 在 400 °C 时, 摩擦层主要为 Ti, 有少量的 Fe, O 也变化不大, 少量 Fe 元素的存在说明磨损过程中发生了材料的转移. 当温度为 600 °C 时, 摩擦层中 Ti 的峰值明显降低, 相应地, O 和 Fe 元素峰值增加, 说明摩擦层中 O 和 Fe 元素含量增加. 但是从前面的 XRD 分析结果来看, 虽然摩擦层中含有 Fe, O 元素, 但 XRD 并没有检测到 Fe 的氧化物, 推测可能是由于摩擦层中所含有的 Fe 元素较少, 形成的 Fe 的氧化物太少, XRD 还无法检测到.

为进一步精确确定 TC4 合金磨损后磨损表面氧化物的存在形式, 利用 XPS 分析了磨损表面各元素的化学状态. 图 6 为 TC4 合金在 600 °C, 150 N 时磨损表面的 XPS 全扫描谱. 可以发现, 磨损表面出现了 Ti2p、Ti3p、Al2s、Fe2p、O1s 和 C1s 等特征峰和 O 的 KLL 俄歇电子峰. 其中 C 元素为污染元素, 可能来源于仪器内部的油污 C. 图谱中 O 元素特征峰很强, 说明 TC4 合金在磨损过程中磨面发生了氧化, 形成了氧化物. 磨损表面各元素的相对百分含量: 64.3% O, 25.6% Ti, 8.2% Al, 1.9% Fe. 图 7 是磨

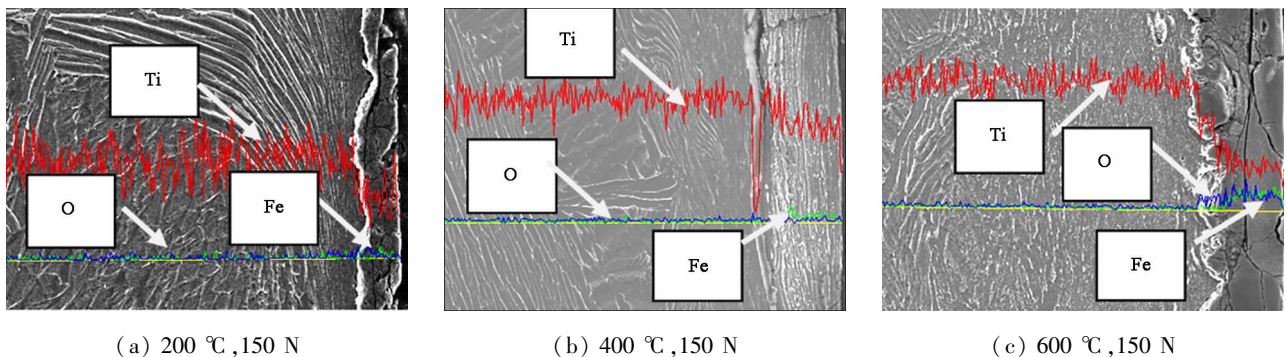


Fig. 5 The X-ray energy dispersive line scanning analyses of tribo-layer of TC4 alloy

图 5 TC4 合金摩擦层的线扫描成分分析

损表面 O1s 峰的高分辨率谱,可以发现 O1s 的 XPS 图谱中出现 2 个峰,其电子结合能分别为 530.5 和 532.5 eV,根据标准图谱分析,其分别归属于 TiO_2 中的 O 和 TiO 中的 O. 由 XPS 分析可知,TC4 合金在 600 °C、150 N 磨损后,磨损表面 O 含量很高,且形成了 TiO 和 TiO_2 氧化物,这和 XRD 的分析结果一致.

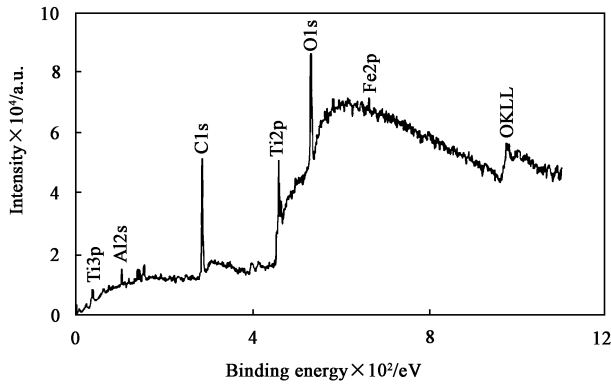


Fig. 6 XPS survey spectrum of worn surface for TC4 alloy under the load of 150 N at 600 °C

图 6 TC4 合金在 600 °C 和 150 N 时磨损表面 XPS 图谱

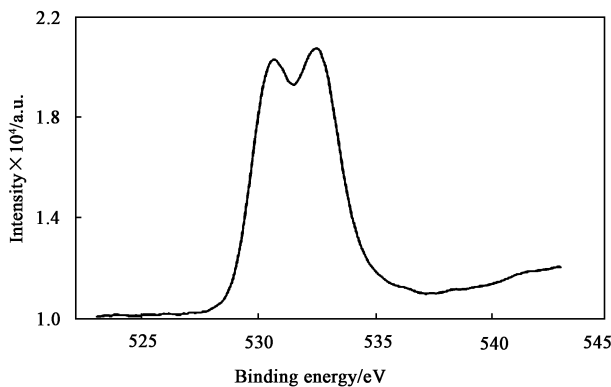


Fig. 7 High resolution XPS spectrum of O1s peak

图 7 O1s 峰的高分辨率 XPS 图谱

3 结论

a. 在不同的试验条件下,TC4 合金磨损表面均形成一层不同于基材的摩擦层. 在 200 和 400 °C,摩擦层分布不均匀且不含或仅含少量的摩擦氧化物,摩擦层对磨损表面不具有保护作用,合金的磨损率随着载荷的提高而提高. 在 600 °C,摩擦层分布均匀,且摩擦层含有较多的摩擦氧化物,摩擦层对磨损表面具有明显的保护作用,合金的磨损率大幅下降,TC4 合金具有高的耐高温耐磨性.

b. 在 200 和 400 °C,伴随着载荷的增加,磨损表面的粗糙度大大增加,且在 400 °C 时,磨损表面的粗糙度明显高于 200 °C. 在 600 °C 时,当大量光滑摩擦氧化物形成且能够稳定存在时,磨损表面粗糙度大幅下降,与磨损前的表面粗糙度相近.

c. 在 200 和 400 °C,磨损表面呈现犁沟和黏着痕迹,磨损机理为黏着与磨粒磨损. 在 600 °C,磨损表面被黑色光滑摩擦氧化物所覆盖并存在部分剥落坑,磨损机理为氧化磨损.

参考文献:

- [1] Kim H J, Emge A, Karthikeyan S, *et al.* Effects of tribooxidation on sliding behavior of aluminum [J]. *Wear*, 2005, 259: 501 - 505.
- [2] Rigney D A. Transfer, mixing and associated chemical and processes during the sliding of ductile materials [J]. *Wear*, 2000, 245: 1 - 9.
- [3] Young Jr J L, Kuhlmann Winsdorf D, Hull R. The generation of mechanically mixed layers (MMLs) during sliding contact and the effects of lubricant thereon [J]. *Wear*, 2000, 246: 74 - 90.
- [4] Tuckarta W, Iurmana L, Forlererb E. Influence of microstructure on tribologically mixed layers [J]. *Wear*, 2011, 271: 792 - 801.
- [5] Molinari A, Straffellini G, Tesi B, *et al.* Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy [J]. *Wear*, 1997, 208: 105 - 112.
- [6] Straffellini G, Molinari A. Dry sliding wear of Ti - 6Al - 4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions [J]. *Wear*, 1999, 236: 328 - 338.
- [7] Qiu M, Zhang Y Z, Yang J H, *et al.* Microstructure and tribological characteristics of Ti - 6Al - 4V alloy against GCr15 under high speed and dry sliding [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 434: 71 - 75.
- [8] Qiu M, Zhang Y Z, Yang J H, *et al.* Effects of friction heat on tribological properties of Ti6Al4V alloy [J]. *Tribology*, 2006 (23): 203 - 207 (in Chinese) [邱明, 张永振, 杨建恒, 等. 摩擦热对 Ti6Al4V 合金摩擦磨损性能的影响 [J]. *摩擦学学报*, 2006(23): 203 - 207].
- [9] Mao Y S, Wang L, Chen K M, *et al.* Tribo - layer and its role in dry sliding wear of Ti - 6Al - 4V alloy [J]. *Wear*, 2013, 297: 1 032 - 1 039.
- [10] Cui X H, Mao Y S, Wei M X, *et al.* Wear characteristics of Ti - 6Al - 4V alloy at 20 ~ 400 °C [J]. *Tribology Transaction*, 2012, 55: 185 - 190.
- [11] Liu Y, Yang D Z, He S Y, *et al.* Study on dry sliding wear of TC4 alloy in vacuum [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(1): 128 - 131 (in Chinese) [刘勇, 杨德庄, 何世禹, 等. TC4 合金的磨损率及磨损表面层的显微组织变化 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(1): 128 - 131].