DOI:10.16356/j.1005-2615.2016.01.006

不同温度下 TC21 钛合金等离子表面渗 Cr 层的摩擦磨损性能

潘晓扬 梁文萍 缪 强 任蓓蕾 刘 文

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

摘要:为提高 TC21 合金的摩擦磨损性能,采用双辉等离子冶金技术在 TC21 合金表面制备渗 Cr 改性层,利用扫描电镜(Scanning electron microscope,SEM),能谱仪(Energy dispersive spectromenter,EDS),显微硬度仪和划 痕仪等研究了渗 Cr 层的组织形貌特征、硬度及结合强度,并在 20,300,500 ℃条件下使用摩擦磨损试验机对基 体及渗 Cr 层的摩擦磨损性能进行对比、探究,并分析磨损机理。结果表明:渗 Cr 层厚度为 30 μ m,均匀致密,与 基体结合力至少能承受 64 N 的垂直载荷;改性层表面硬度超过 1 000 HV_{0.1},约为基体的 3 倍;TC21 合金渗 Cr 后,不同温度下的减摩性能和耐磨性能均得到提高。在室温下 TC21 基体磨损机理主要是磨粒磨损、粘着磨损 和氧化磨损,而渗 Cr 层的磨损机理主要是磨粒磨损;500 ℃时基体粘着磨损和氧化磨损程度变得更加严重,渗 Cr 层磨损机理是剥层磨损和氧化磨损。

关键词:TC21 钛合金;等离子渗 Cr;不同温度;摩擦磨损性能 中图分类号:V252.2 文献标志码:A 文章编号:1005-2615(2016)01-0035-07

Tribological Behavior of Plasma Chromized Layer on TC21 Alloy at Different Temperatures

Pan Xiaoyang, Liang Wenping, Miao Qiang, Ren Beilei, Liu Wen (Collage of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: To improve the tribological behavior of TC21 alloy, the chromized layer is prepared on its surface by using the double-glow plasma surface alloying technology. The microstructure, element distribution, hardness and adhesion strength of chromized layer are characterized by the scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), hardness tester and scratch tester, respectively. Using the friction and wear testing machine, the tribological behavior of matrix and chromized layer is explored at different tempertures. The results show that the chromized layer is dense, not cracked and well combined with matrix, and its thickness is about 20 μ m. The surface micro-hardness of chromized layer is over 1 000 HV_{0.1} and gradually decreases with the depth. After chromizing, the general friction coefficient and the specific wear rate of TC21 alloy are reduced at different temperatures, which shows that the antifriction and wear-resistance perform better. The main wear mechanisms of matrix are abra-

引用格式:潘晓扬,梁文萍,缪强,等. 不同温度下 TC21 钛合金等离子表面渗 Cr 层的摩擦磨损性能[J]. 南京航空航 天大学学报,2016,48(1):35-41. Pan Xiaoyang, Liang Wenping, Miao Qiang, et al. Tribological behavior of plasma chromized layer on TC21 alloy at different temperatures[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2016,48(1):35-41.

基金项目:国家自然科学基金(51474131)资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目;南京航空航天大学博士学 位论文创新与创优基金(BCXJ14-11)资助项目。

收稿日期:2015-07-15;修订日期:2015-10-30

通信作者:梁文萍,女,教授,博士生导师,E-mail:wpliang@nuaa.edu.cn。

sion wear, adhesive wear and oxidation wear at 20 °C. The wear mechanism is dominated by the abrasion wear at the same temperature. At 500 °C, the adhesive wear and the oxidation wear become more serious, and the chromized layer wear mechanisms are elamination wear and oxidation wear.

Key words: TC21 titanium alloy; double-glow plasma surface chromzing; different temperatures; tribological behavior

TC21合金是中国自行研制的一种新型两相 钛合金,名义成分为 Ti-6Al-2Zr-2Sn-3Mo-1Cr-2Nb-0.1Si,室温强度可达1100 MPa以上,断裂韧 性可达70~90 MPa • m^{1/2},其综合力学性能高于 美国的 Ti-6222S 合金,具有广阔的应用前景^[1-2]。 但 TC21 合金耐磨性能差、摩擦系数高且易粘 着^[3-4],这限制了其在有摩擦要求的构件以及零件 接头处的应用,而钛合金的摩擦磨损性能是影响其 使用性能和寿命的重要因素,因此提高钛合金的摩 擦磨损性能具有重大的意义。

大量研究事实表明,对钛合金进行表面改性可 以提高钛合金的摩擦磨损性能,其中双辉等离子表 面技术是提高钛合金摩擦磨损性能的一种有效的 方法^[5-6],其具有改性层表面致密、渗层元素程梯度 分布及结合强度高等优点。贲能军等在 TC4 表面 制备出渗 Mo 层,TC4 的高温耐磨性提高 20 倍^[7]; 杨晶晶等对 Ti₂AlNb 合金表面进行双辉渗 C 处理 后,平均摩擦系数由 0.75 降低到 0.4,渗碳层比磨 损率为基体的 1/17,Ti₂AlNb 的减摩性和耐磨性 均得到提高^[8];魏翔飞等在 γ-TiAl 表面制备处 Cr-W 共渗层,合金层的硬度比基体提高了两倍多,磨 损量和比磨损率相对于基体下降幅度较大^[9]。因 此,本文利用双辉等离子表面技术在 TC21 钛合金 表面形成渗 Cr 改性层,研究渗 Cr 层和基体在不同 温度下的摩擦磨损性能。

1 实验材料和方法

1.1 试样制备

实验使用材料为退火后 TC21 钛合金,其实际 化学成分经 EDS 检测如表 1 所示,密度为 4.4 g/ mm³,硬度为 345 HV_{0.1}。将 TC21 钛合金线切割 成大小为 14 mm×14 mm×4 mm 的磨损试样,分 别用 150 #、400 #、600 #、800 #、1200 # 氧化铝耐 水砂纸依次打磨,机械抛光后用乙醇清洗超声波清 洗 20 min 烘干备用。

表 1 TC21 合金化学成分

Tab. 1 Chemical compositions of TC21 alloys wt%

Ti	Al	Zr	Sn	Mo	Cr	Nb
Else	5.88	1.71	1.87	2.22	1.13	1.78

1.2 涂层制备

双辉渗 Cr 实验在中国科学院沈阳科学仪器厂 生产的双辉等离子渗金属炉中进行,实验所用气体 是纯度为 99.99% 氩气,所用源极材料是尺寸为 150 mm×100 mm 纯 Cr(纯度 99.99%)。装炉 前,先将源极靶材打磨去除表面氧化膜,经无水乙 醇超声清洗,吹干。经过多次实验,选取渗 Cr 层厚 度及结合力最佳的工艺参数为:源极电压 900~ 950 V,阴极电压 400~450 V,极间距 20 mm,气压 35 Pa,保温 3.5 h。

1.3 涂层性能测试

采用 HT-500 球盘摩擦磨损试验机进行摩擦 磨损实验,摩擦副材料采用直径为4.75 mm Si₃N₄ 的小球,加载砝码 330 g,转速为 560 r/min,磨损时 间为 20 min,使用精度为 0.1 mg 分析天平对实验 前后试样质量进行称量。试样的显微硬度在 Leco M400-H1 型显微硬度计上测量,采用 WS-2006 涂 层附着力自动划痕仪测量表面膜基的结合强度,利 用 S4800 场发射型扫描电子显微镜(Field emission scanning electron microscope, FESEM) 对渗 Cr 层截面形貌及磨痕形貌进行分析,并用其自带 的能谱仪(Energy dispersive spectrometer, EDS) 对 Cr 层进行元素线扫描并分析磨痕化学成分,计 算磨损失重及比磨损率,并探究磨损机理。

2 实验结果与讨论

2.1 显微形貌

图 1(a,b)分别为 TC21 合金双辉渗 Cr 后表面 和截面图,可以看出表面渗 Cr 层均匀致密,形貌完 好,无孔洞裂纹,不存在特别粗大和细小的晶粒,表 面呈现出倒金字塔状形貌。渗 Cr 层与基体结合紧 密,无裂纹等缺陷存在。

图 2 为 TC21 合金双辉渗 Cr 后元素线扫描图, 可以看出试样表面 0~10 µm 范围内 Cr 元素含量超 过 90%,此段为 Cr 元素的沉积层。随着渗层深度的 增加 Cr 元素含量程梯度迅速降低,40 µm以后 Cr 元 素含量基本平稳,而基体 Ti 和 Al 元素分布情况刚 好相反,这说明渗 Cr 层分为沉积层和扩散层,这种 梯度元素分布具有良好的结合性能。



图 1 渗 Cr 层表面形貌和截面形貌

Fig. 1 SEM micrographs of surface and cross-section of chromized layer



图 2 TC21 合金双辉等离子渗 Cr 层元素线扫面图 Fig. 2 EDS analysis of TC21 chromized layer

2.2 渗 Cr 层硬度及结合力分析

图 3 所示为 TC21 合金渗 Cr 层硬度随深度变 化曲线。由图 3 可知,渗 Cr 层显微硬度在 0~ 10 μ m范围内保持着较高的水平,显微硬度值超过 1 000 HV_{0.1},在 10~25 μ m 范围内硬度迅速降低, 到 45 μ m 后硬度保持稳定。硬度曲线的变化规律 与图 2 渗层中 Cr 含量的分布变化规律一致,由于 表层 Cr 含量最高,因此渗层的硬度值最高,随着 Cr 含量的降低,渗层的硬度以同样趋势下降,最后 接近基体。

图 4(a)为渗 Cr 层的划痕实验信号图,在法向 载荷小于 60 N 的过程中没有出现声发射的信号



图 3 TC21 合金双辉等离子渗 Cr 层硬度-深度曲线

Fig. 3 Hardness of TC21 chromized layer vs. distance from surface



图 4 TC21 合金渗 Cr 层/基结合力实验结果及划痕图 Fig. 4 Scratch test results of chromized layer and scratch morphology

峰,说明膜无破损。随着法向载荷增大到 64 N 时, 强烈的声发射信号峰突然出现,表面的合金层即将 破裂,当载荷达到 75 N 时,强烈的声发射信号不断 出现,可知金刚石压头处的渗 Cr 层被划穿,表层已 经被划穿。图 4(b)为渗 Cr 改性层结合力测试后 的划痕全貌图,箭头方向为划针划动的方向,可以 看到划痕从左至右逐渐变深变宽,犁沟逐渐变深, 渗 Cr 改性层被慢慢的划破。图 4(b)右上插图为 划痕的 75~100 N 阶段划痕形貌图,此处载荷接超 出了改性层的临界结合力,改性层表面开始出现微 裂纹、破裂,划痕中间出现了多条宽度和深度很大 的犁沟,但划痕内部及划痕边界处均未发生渗层起 层、剥落的现象。划痕实验说明渗 Cr 层与基体的 结合力在 60~75 N 之间,结合力很理想,为改性层 具有良好抗剥离性能和耐磨性能提供了保证。

2.3 摩擦磨损性能

图 5 为在不同实验温度下 TC21 合金和渗 Cr 层的摩擦系数曲线。可以看出,室温下基体摩擦系 数在 0.5~0.7 之间波动,这是因为 TC21 合金表 面硬度较低^[10],随着摩擦时间的增加,摩擦副与基 体接触面积增大,同时 TC21 基体和摩擦副有很强 的黏着性^[11],增大了摩擦阻力,摩擦系数出现较大 的波动;300 ℃时,摩擦系数整体开始增大,整个摩 擦曲线变化幅度很大,中间出现波浪的起伏,较高 的温度使材料变软且粘着倾向继续增强,相对比而 言该温度下摩擦系数最不稳定;500 ℃与 300 ℃相 比摩擦系数变小,这是因为高温使 TC21 表面迅速 氧化,氧化层被压断形成磨屑,高温下磨屑变软具 有一定的减摩作用,但摩擦曲线处在不断的波动中 体现了粘着倾向。

室温下渗 Cr 层的摩擦系数在 0.3 左右,曲线 平稳,这是由于渗 Cr 层表面具有一定的粗糙度,摩 擦主要与表面的微凸体发生磨粒磨损,摩擦比较稳 定;300 ℃时摩擦系数较室温整体偏大,前 5 min 摩擦不断波动,渗 Cr 层表面发生氧化生成氧化膜, 但在 Si₃N₄ 小球的作用下不断磨损形成磨屑。之 后处于稳定磨损阶段,摩擦系数在 0.55 附近趋于 平稳;500 ℃时的摩擦系数变小至 0.35 左右,高温 下氧化磨损占主导作用,磨痕表面生成致密的氧化 物薄膜,氧化物薄膜具有润滑作用,所以摩擦系数 降低,整个摩擦过程摩擦系数曲线较平稳。在各温 度下渗Cr层的摩擦系数整体较低,摩擦过程波动



图 5 TC21 基体和渗 Cr 层不同温度下摩擦系数 Fig. 5 Friction cofficient of TC21 matix and chromized layer at different temperatures

较小,曲线大致平稳,显示出良好的减摩性能,但在 高温下渗 Cr 层变软承载力有所降低,所以在 500 ℃时渗 Cr 层磨痕深度较深,比磨损率有所 增加。

表 2 是 TC21 合金和渗 Cr 层在不同温度下的 摩擦磨损结果。由表 2 可知,在 20,300,500 ℃,渗 Cr 层的比磨损率分别为 12.94,39.96,44.95 $(10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$,比相同条件下基体耐磨 性分别提高 13 倍,6.5 倍和 7.1 倍,表现出良好的 耐磨性能,这主要是因为渗 Cr 后试样表面硬度大 大增加,耐磨性能也得到改善。

表 2 不同温度下磨损结果

Tab	. 2	Wear	results	at	different	temperature	condition
-----	-----	------	---------	----	-----------	-------------	-----------

	2	20 °C		300 °C		500 °C	
参 奴	基体	渗 Cr 层	基体	渗 Cr 层	基体	渗 Cr 层	
磨损量/mg	4.1	0.3	5.2	0.8	6.4	0.9	
磨损体积/10 ⁻³ mm ³	931.8	68.1	1 181.8	181.8	1 454.5	204.5	
比磨损率/(10 ⁻⁵ mm ³ • N ⁻¹ • m ⁻¹)	155.42	12.94	259.77	39.96	319.72	44.95	

2.4 磨损机理

图 6 为 TC21 基体在不同温度下的磨痕图片。 由图 6(a)可以明显地看到,室温下磨痕底部分布 着大量的犁沟并出现塑性流变,存在少量的撕裂带 和不规则层状剥落,在滑动摩擦的过程中,当接触 表面相互压紧时,由于微凸体间的接触面积小,承 受的压力很高时,足以引起塑性变形和"冷焊现 象"。这样形成的焊合点因表面的相对滑动而被剪 断,相应的力量构成摩擦力的粘着分量。磨损表面 存在塑性流线,擦伤和撕裂痕迹,反应了严重的粘 着磨损,同时大颗粒的磨屑未能及时地从磨痕中排 出,导致更加严重的磨粒磨损。300 ℃时,磨痕宽 度进一步增大,磨痕底部主要分布着大量的犁沟以 及磨屑,这是因为基体被高硬度的 Si₃N₄ 小球撕 裂,产生较深的犁沟,然后附近的基体相继被摩擦、 割离,产生较大的磨屑。在外力作用下,基体表面 生成的脆性膜极易发生裂纹萌生和疲劳扩展,从而 产生剥落,脱落后的 TiO₂ 磨屑被挤压形成片状结 构,残留的磨粒对基体产生磨损,因此留下了磨粒 磨损的犁沟。其磨损主要以塑性流变、犁削、粘着 等为主。500℃时,磨痕深度增大,表面分布着很 深的撕裂带,随着温度的升高 TC21 合金的硬度进 一步降低,塑性变形更容易发生,随着滑动摩擦的 持续进行,材料的连续性被破坏,引起显微裂纹的

形成,当显微裂纹扩展到表面时发生了断裂,形成 了剥层磨损。加之 TC21 合金材料粘着性较大的本 性,高温下基体粘着倾向更加严重,发生粘着撕裂。

图 7 为渗 Cr 层在不同温度下的磨痕图片。由 图 7(a)可知,在室温下渗层磨痕表面只有轻微的 磨粒脱落,未见严重的犁沟等其他的磨损特征,表 面平整,磨痕宽度和深度较小,同时也无明显的塑 性流线和犁沟,反映了较好的摩擦性能。图 7(b) 为渗 Cr 层在 300 ℃下磨痕,磨痕表面出现很多细 小的磨屑,这可能是在高硬度 Si₃N₄ 小球作用下, 磨痕底部出现一些沟槽并有部分剥层脱落,但相对 于 TC21 基体,渗 Cr 层有效地抵御了摩擦副的摩 擦,磨损程度不严重。500 ℃时,渗 Cr 层磨痕宽度 较窄,表面平整,这可能是在高温条件下,渗 Cr 层 表面生致密的氧化膜而具有减摩作用。磨痕中心 存在一定深度的沟槽,表面的氧化层在载荷的循环 作用下产生了这样的剥层现象,但与基体相比磨损 较轻。







(a) $T = 20 ^{\circ} C$

(b) $T = 200 \ ^{\circ}\mathrm{C}$



图 7 渗 Cr 层不同温度下磨痕形貌

Fig. 7 SEM images of wear surface of chromized layer at different temperatures

为进一步分析磨损机理,采用 EDS 对 TC21 基体和渗 Cr 层磨痕进行分析,结果如图 8,9 所示。 由图 8 可知在室温条件下,磨痕表面元素成分出现 一定的 O 元素^[12],说明表面发生了氧化磨损,在 TC21 表面生成 Ti 氧化物,而 Ti 的氧化物一般硬 度较大,塑性较差,形成的氧化物容易剥落,加剧了 磨损。在 500 ℃时氧元素的含量明显增高,Ti元 素含量降低,氧化磨损作用大大增加。图 9 表明在 室温及 500 ℃时,磨痕表面也出现一定的 O 元素, 反应渗 Cr 层也发生了氧化磨损,而 Cr 的氧化物具 有减摩作用^[13],降低摩擦系数。同时渗 Cr 层磨痕 处并没有出现 Ti 元素,说明渗 Cr 层没有被磨穿, 具有良好的保护作用。



图 8 不同温度下 TC21 基体磨痕表面 EDS 分析 Fig. 8 Analysis of wear mark surface of TC21 by EDS at different temperatures





er by EDS at different temperatures

由以上结果可知,在室温下 TC21 基体磨损机 理主要是磨粒磨损、粘着磨损和氧化磨损,而渗 Cr 层的磨损机理主要是磨粒磨损;在 500 ℃时基体粘 着磨损和氧化磨损程度变得更加严重,渗 Cr 层磨 损机理是剥层磨损和氧化磨损。

3 结 论

(1)采用双层辉光等离子冶金技术在 TC21 合金表面成功制备出厚度约为 30 μm 的渗 Cr 改 性层,渗 Cr 层与基体结合力至少能承受 64 N 的垂 直载荷,结合良好。渗 Cr 层表面硬度超过 1 000 HV_{0.1},约为基体的 3 倍。

(2) TC21 合金渗 Cr 后,不同温度下的减摩性 能和耐磨性能均得到提高,渗 Cr 改性层具有良好 的保护作用。

(3) 在室温下 TC21 基体磨损机理主要是粘 着磨损和氧化磨损,而渗 Cr 层的磨损机理主要是 磨粒磨损;500 ℃时基体粘着磨损和氧化磨损程度 变得更加严重,渗 Cr 层磨损机理是剥层磨损和氧 化磨损。

参考文献:

- [1] 朱知寿,王新南,童路,等.中国航空结构用新型钛合 金研究[J].钛工业进展,2007,24(6):29-31.
 Zhu Zhishou, Wang Xinnan, Tong Lu, et al. Studies of new-type titanium alloys for aviation industry application in China[J]. Titanium Industry Progress, 2007,24(6):29-31.
- [2] 赵永庆,曲恒磊,冯亮,等.高强高韧损伤容限型钛合 金 TC21研制[J].钛工业进展 2004,21(1):22-23.
 Zhao Yongqing, Qu Henglei, Feng Liang, et al. Research on high strength, high toughness and high damage-tolerant titanium alloy-TC21[J]. Titanium Industry Progress,2004,21(1):22-23.
- [3] 柏林,丁燕,邓凯,等. TC21 钛合金微动磨损特性的研究[J]. 材料导报 B:研究篇,2013,27(5):79-81.
 Bai Lin, Ding Yan, Deng Kai, et al. Fretting wear behavior of TC21 alloy materials[J]. Materials Review B,2013,27(5):79-81.
- [4] 姬寿长,李争显,罗小峰,等.TC21 钛合金表面无氢
 渗碳层耐磨性分析[J].稀有金属材料与工程,2014, 43(12):3115-3117.

Ji Shouchang, Li Zhengxian, Luo Xiaofeng, et al. Wear ability analysis of hydrogen-free carburized coating on TC21 titanium alloy surface [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(12): 3115-3117.

- [5] 吴红艳,张平则,徐江,等. 钛合金表面耐磨涂层的研究现状及应用[J]. 材料导报,2006,20(4):74-77.
 Wu Hongyan, Zhang Pingze, Xu Jiang, et al. Current situations and applications of titanium alloys wear resistance coatings[J]. Materials Review, 2006, 20(4):74-77.
- [6] 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):76-86.
 Tu Zhenmi, Zhu Yongming, Li Ning, et al. Applications and advances on surface treatment for titanium and titanium alloy[J]. Surface Technology,2009, 38(6):76-86.
- [7] 贲能军,严国军,顾琪,等.TC4 合金表面等离子渗 Mo 层制备及其高温摩擦磨损性能[J].热加工工艺, 2011,42(22):125-127.

Ben Nengjun, Yan Guojun, Gu Qi, et al. High temperature friction and wear performance of TC4 alloy with surface plasma Mo penetration[J]. Hot Working Technology,2011,42(22):125-127.

[8] 杨晶晶,缪强,梁文萍,等. Ti₂ AlNb 基 O 相合金双辉 等离子渗碳层摩擦磨损性能[J].金属热处理,2013, 38(6):110-113.

Yang Jingjing, Miao Qiang, Liang Wenping, et al. Friction and wear properties of double glow plasma carburized layer of Ti₂ AlNb base O phase alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2013, 38(6):110-113.

[9] 魏翔飞,张平则,魏东博,等. γ-TiAl 合金表面 Cr-W 共渗合金层的摩擦磨损性能研究[J].金属学报, 2013,49(11):1406-1409.
Wei Xiangfei, Zhang Pingze, Wei Dongbo, et al. Firction and wear properties of surface plasma Cr-W alloving layer of χ TiAl alloy[J]. Acta Matellinging

alloying layer of γ-TiAl alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica,2013,49(11):1406-1409.

- [10] Budinski K G. Tribological properties of titanium alloys[J]. Wear,1991,151(91):203-217.
- [11] Molinari A, Straffelini G, Tesi B, et al. Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy[J]. Wear, 1997,208(1):105-112.
- [12] 姚小飞,谢发勤,韩勇,等. 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 Xiaofei, Xie Faqin, Han Yong, et al. Effects of temperature on wear properties and friction coefficient of TC4 alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(8):1463-1466.
- [13] 梁文萍,徐重,缪强,等. Ti₂ AlNb 双层辉光等离子渗
 Cr 的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报,2007,27
 (2):121-122.

Liang Wenping, Xu Zhong, Miao Qiang, et al. Study on tribogical and wear behaviors of Ti₂ AlNb orthorhomb alloy with double glow plasma surface chromized[J]. Tribology, 2007, 27(2):121-122.