

添加纳米氧化物颗粒对 TC4 合金磨损行为的影响

张尊广, 王 继, 周德琴, 谢强强, 周 银, 张秋阳, 王树奇

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 采用摩擦磨损试验机对 TC4 合金/GCr15 钢进行滑动磨损试验, 在摩擦界面人工添加纳米氧化物颗粒研究了氧化物种类和颗粒尺寸对 TC4 合金磨损行为的影响; 采用 XRD、SEM、EDS 等方法表征了 TC4 合金的磨损特征并探讨了磨损机制。结果表明: 氧化物颗粒的种类和尺寸对于 TC4 合金的磨损行为具有显著影响。 TiO_2 颗粒急剧促进 TC4 合金磨损, 而 Fe_2O_3 显著降低磨损; Fe_2O_3 粒径越小, TC4 合金的磨损失重越小且几乎不随载荷变化而波动。摩擦界面添加 TiO_2 时, 磨损机制与未添加氧化物颗粒的相似, 以磨粒磨损和粘着磨损等严重磨损机制为主; 当添加 Fe_2O_3 时, 磨损机制由严重向轻微磨损转变。

关键词: 纳米氧化物颗粒; TC4 合金; 严重-轻微磨损转变; 压实颗粒层

中图分类号: TH117.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-1839-04

($\alpha+\beta$) 两相热强型 TC4 钛合金 (Ti-6Al-4V), 因具有较低的密度、高的比强度、优良的耐蚀性和焊接性等优点而广泛应用于航空航天、石油化工、造船、汽车、医疗等领域^[1-3]。然而 TC4 合金与其他钛合金一样, 由于较低的硬度和较高的摩擦系数而限制其在摩擦磨损领域中的应用^[4]。近年来, 随着对钛合金干滑动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^[5,6]。在高速或高温滑动条件下, 钛合金表面极易形成一层致密的摩擦氧化物层, 在摩擦磨损过程中保护基体起到减摩抗磨作用^[7], 从而一定程度上扩大了钛合金的应用范围。

近期, 一些学者通过在钢材表面人工添加不同的金属及其氧化物颗粒后, 发现材料的磨损行为和磨损机制发生显著的改变, 磨损既可能会出现严重-轻微的磨损转变也可能会出现严重-超严重磨损转变^[8,9]。这些变化与氧化物颗粒的种类^[10]和粒径尺寸^[11,12]密切相关。因此, 本研究在 TC4 合金/GCr15 钢摩擦界面人工添加 TiO_2 和 Fe_2O_3 等纳米氧化物颗粒, 研究了氧化物颗粒的不同种类和粒径尺寸在室温下对钛合金表面摩擦层形成和磨损行为变化的影响, 并尝试找出一种快速促进钛合金表面摩擦层形成并降低其磨损失重的氧化物颗粒。本研究采用 XRD、SEM、EDS 等手段表征了钛合金的磨损特征, 并探讨了氧化物颗粒对磨损机制的影响。

1 实 验

采用 MPX-2000 型销盘式摩擦磨损试验机进行滑动

磨损试验, 选用商业 TC4 合金和 GCr15 轴承钢作为销和盘材料。先将 TC4 合金进行固溶时效处理, 加热至 955 °C 保温 2 h 后水淬, 随后在 540 °C 保温 4 h 空冷, 获得等轴的 $\alpha+\beta$ 显微组织, 硬度 HRC 约为 40。随后采用线切割将 TC4 合金加工成 $\Phi 5 \text{ mm} \times 23 \text{ mm}$ 的销试样。将 GCr15 钢加工成 $\Phi 40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的盘试样, 并在其表面加工宽 7 mm、深 2 mm 的环形凹槽。将加工好的 GCr15 盘试样加热到 850 °C 保温 30 min 后油冷, 400 °C 回火 2 h, 硬度约为 50HRC。

滑动磨损在室温下进行, 实验参数如下: 滑动速度 0.5 m/s, 滑动距离 850 m, 载荷分别为 0.51 MPa (10 N)、1.02 MPa (20 N)、1.53 MPa (30 N)、2.04 MPa (40 N) 以及 2.55 MPa (50 N)。实验前采用 16 μm 的 SiC 砂纸分别将销和盘的接触面打磨光滑, 并用丙酮清洗后吹干待用。将销和盘试样分别安装到相应的夹具上, 然后将 1 g 左右的 TiO_2 (30 nm), Fe_2O_3 (30 nm) 和 Fe_2O_3 (10 nm) 均匀地添加在环形凹槽内。随后施加载荷, 启动电源, 销试样在环形凹槽内连续滑动, 磨损开始。磨损前后采用精度为 0.01 mg 电子天平称量销试样的质量并计算差值, 取其 3 次结果的平均值为磨损失重, 并绘制磨损曲线。未添加任何颗粒相的 TC4 合金磨损失重也绘制在图中作为对比。

采用 D/Max-2500/pc 型 X 射线衍射仪检测磨损后试样的磨面物相, 然后用 JSM-7001F 型扫描电子显微镜观察磨损后试样的磨面形貌, 采用 Inca Energy 350 型能谱仪对磨面的微观区域进行成分分析。

收稿日期: 2016-07-15

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

作者简介: 张尊广, 男, 1988 年生, 硕士生, 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013, 电话: 0511-88797618, E-mail: geoffrey0213@163.com

2 结果与讨论

2.1 磨损失重分析

图 1 为添加不同种类和尺寸的氧化物颗粒时 TC4 合金的磨损失重曲线。可见，当摩擦界面无任何颗粒添加时，TC4 合金的磨损失重随载荷的增大而线性增加；当添加 TiO₂ 粒径为 30 nm 时，TC4 合金的磨损失重急剧增加且大于未添加氧化物颗粒的失重；而添加 Fe₂O₃ 时，磨损失重急剧下降。当 Fe₂O₃ 粒径为 30 nm 时，TC4 合金磨损失重随载荷增大仅略有增加，而当 Fe₂O₃ 粒径更小时，TC4 合金的磨损失重几乎为零且不随载荷变化而波动。

2.2 磨面物相分析

图 2 为 TC4 合金在不同氧化物颗粒下的磨面 XRD 图谱。结果表明，在未添加氧化物颗粒时，磨面仅存在 Ti 峰。当 TC4 摩擦界面添加纳米氧化物颗粒后，磨面物相仍然以 Ti 峰为主并出现峰值各异的氧化物峰：添加 TiO₂ 后，磨面开始出现极其微弱的 TiO₂ 峰，说明少量的

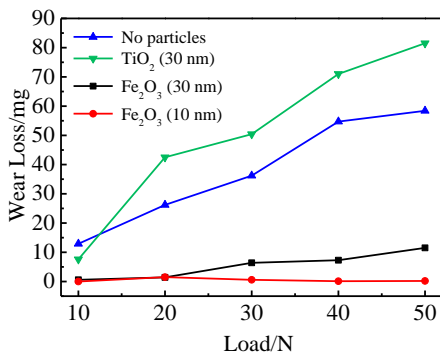


图 1 不同纳米氧化物颗粒、载荷下 TC4 合金的磨损失重

Fig.1 Wear loss of TC4 alloy as a function of the load with the addition of nano-oxides

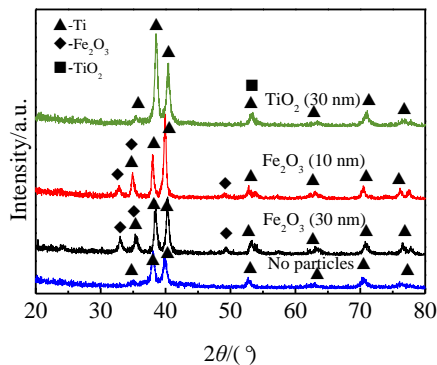


图 2 TC4 合金在不同条件下磨面的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of worn surfaces of TC4 alloy sliding under various conditions

氧化物颗粒残留在 TC4 合金磨面上；添加 Fe₂O₃ 时，无论粒径尺寸大小，磨面氧化物的峰显著强于添加 TiO₂ 磨面的峰值。结合图 1 可知，磨损表面不同物相的存在似乎与 TC4 合金磨损行为存在潜在的对应关系。

2.3 磨面形貌和成分分析

图 3 和图 4 分别为 TC4 合金与 GCr15 钢 (50HRC) 在不同氧化物颗粒下对磨后磨面的形貌和成分分析。当未添加氧化物颗粒时，磨面呈现典型的粘着痕迹和犁沟特征 (图 3a)，且分布有大量白色的细小颗粒，这些细小颗粒经 EDS (图 4a) 分析可知为 TC4 合金的成分，表明这些白色颗粒为 TC4 钛合金磨损过程中产生的金属碎屑。当添加 TiO₂ 时，磨面形貌类似于未添加氧化物颗粒的，仍呈现粘着和犁沟特性 (图 3b) 并附有明显的颗粒物。经 XRD (图 2) 和 EDS (图 4b) 分析可知磨面上的颗粒物为 TiO₂。放大图片表明添加的氧化物 TiO₂ 形成了团聚的大颗粒均匀地分布在磨面上，大大地促进了 TC4 合金的磨损。当添加 Fe₂O₃ 时，磨面出现黑色的光滑区域 (图 3c 和 3d)。低倍下黑色区域形成整体的且致密的压实层，高倍下清晰可见大量的细小颗粒相互粘附在一起。在高载荷下，磨面的黑色氧化物层也会发生局部碎化和剥落。XRD (图 2) 和 EDS (图 4c 和 4d) 结果表明细小压实的颗粒为添加的 Fe₂O₃ 氧化物。磨面检测表明，氧化物在磨面的聚集形态似乎对 TC4 合金的磨损行为影响显著。

2.4 讨论

Rigney^[13]和 Stott^[14]认为金属滑动过程中产生的磨损颗粒对于表面摩擦层的形成及其性质至关重要，其表现形式主要有 3 种：以磨屑形式脱离磨面、形成第 3 体磨粒犁削磨面和作为非运动颗粒压入颗粒层保护磨面。本研究中，当磨面未添加任何氧化物颗粒时，TC4 合金/GCr15 钢在干滑动过程中发生金属-金属直接接触，在载荷的作用下，金属表面发生塑性撕裂，磨损颗粒脱离磨面形成磨屑，磨损失重随载荷增大而急剧增加。磨损后磨面并未产生其他物相，形貌以塑性撕裂、较宽的犁沟和金属碎颗粒为主。可以认为，TC4 合金在室温干滑动条件下具有较差耐磨性，这与 Budinski^[15]的传统观点相似。Molinari 和 Straffelini^[16]等人研究了不同载荷和滑动速度下 Ti6Al4V 合金的磨损行为和磨损机制，证实了钛合金较差的耐磨性并发现钛合金磨面和磨屑中虽有氧化物 (TiO 和 Ti₂O) 存在，但对磨损保护并未起到任何作用。事实上，在 TC4/GCr15 摩擦界面添加纳米 TiO₂ 时，TiO₂ 颗粒由于较差的烧结速率^[10]并未压实成层状结构而是以团聚大颗粒形似存在于磨面。在载荷的作用下，大颗粒作为第 3 体磨粒犁削磨面。此时，TC4 合金磨损性能不仅没有得到改善，反而比无添加时更差。磨损后

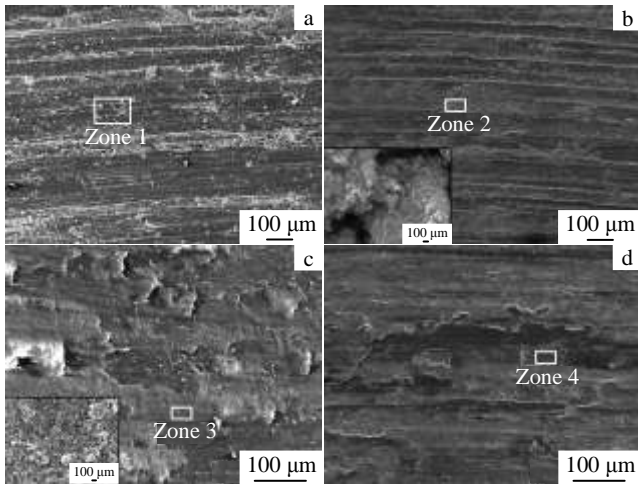


图 3 2.04 MPa 下添加不同颗粒的 TC4 合金磨面形貌

Fig.3 Morphologies of worn surfaces of TC4 alloy sliding under 2.04 MPa with various particles: (a) no particles, (b) TiO₂ (30 nm), (c) Fe₂O₃ (30 nm), and (d) Fe₂O₃ (10 nm)

磨面存在一定量残留的氧化物颗粒，金属表面发生塑性撕裂，形成犁沟。因此，未添加氧化物和添加 TiO₂ 时的磨损机制主要为粘着磨损和磨粒磨损。

Iwabuchi^[8,9]和 Kato^[10-12]等人在碳钢摩擦界面引入一定量的 α-Fe₂O₃ 细颗粒，在摩擦过程中快速形成压实层，严重阻碍磨损的出现。可以认为 Fe₂O₃ 颗粒在碳钢相互

滑动过程中可以起到显著降低磨损的作用。同时，文献[5,6,17]报道了钛合金并不总是表现出较差的耐磨性，当包含大量摩擦氧化物特别是 Fe₂O₃ 的摩擦层出现时，钛合金磨损失重开始急剧下降。显然，Fe₂O₃ 氧化物降低磨损的作用不仅仅发生在碳钢中，也可能发生在钛合金等有色金属中。在 TC4/GCr15 摩擦界面添加纳米 Fe₂O₃ 后，磨面形成压实的颗粒层。相比于 TiO₂，相同尺寸的 Fe₂O₃ 颗粒具有较高的烧结速率^[10]。在相同的载荷和滑动速度下，摩擦热更容易促使 Fe₂O₃ 颗粒迅速聚集并烧结形成颗粒层。Fe₂O₃ 颗粒尺寸越小，烧结速率越快，压实程度越高，形成的压实层越光滑（图 4c 和 4d）。这种压实颗粒层可以起到固态润滑作用^[10-12]，在一定载荷下还具备足够的承载能力^[18,19]，可以有效地阻碍金属-金属接触降低磨损。当添加 30 nm 的 Fe₂O₃ 时，TC4 合金磨面形成较大面积的颗粒层，保护金属表面避免遭到严重破坏，因而磨损失重显著低于未添加和添加 TiO₂ 颗粒的。而随着载荷的增加，颗粒层可能发生破坏，磨损失重随载荷的增加而略有增加。当添加更小尺寸的 Fe₂O₃ 颗粒时，由于具有更强的烧结能力，压实颗粒层相对更加致密，在较大的载荷作用下下层结构破坏程度较小，形成较小的剥落坑。当压实层破坏后，周围存在的氧化物颗粒又迅速聚集烧结，填补剥落坑，如此往复。因此，当添加 30 nm Fe₂O₃ 颗粒时 TC4 合金磨损失重急剧下降且随载荷变化略有增加；当添加 10 nm Fe₂O₃ 颗

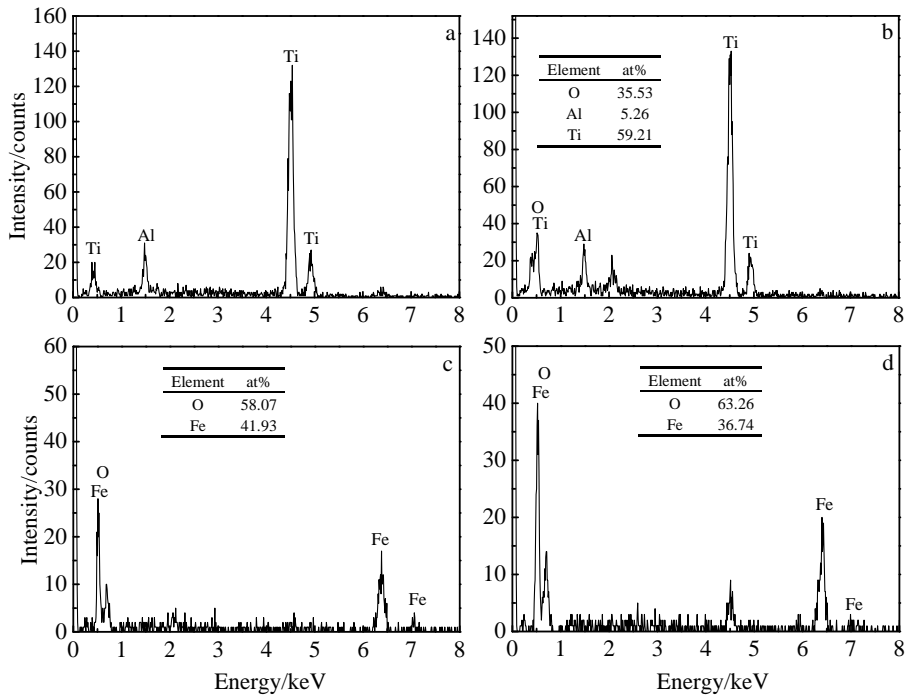


图 4 图 3 中相应区域 EDS 分析

Fig.4 Corresponding EDS analysis on worn surfaces of TC4 alloy in Fig.3: (a) zone 1 in Fig.3a; (b) zone 2 in Fig.3b; (c) zone 3 in Fig.3c; (d) zone 4 in Fig.3d

粒时, 磨损失重更小且不随载荷变化。此时的磨损机制由无添加和添加 TiO_2 时的严重磨损转变为由氧化物压实层保护的轻微磨损。

3 结 论

1) 当 TC4 合金/GCr15 钢摩擦界面无任何颗粒添加时, TC4 合金的磨损失重随载荷的增加而线性增加; 当添加 TiO_2 粒径为 30 nm 时, TC4 磨损失重急剧增加且大于未添加颗粒的失重; 当添加 Fe_2O_3 时, 磨损失重急剧下降。

2) 当 Fe_2O_3 粒径为 30 nm 时, TC4 合金磨损失重随载荷增大仅略有增加, 而当粒径 10 nm 时, 磨损失重几乎不随载荷变化。

3) 添加 TiO_2 时, TC4 合金的磨损机制与未添加氧化物颗粒的相似, 以磨粒磨损和粘着磨损等严重磨损机制为主; 而添加 Fe_2O_3 后, 磨损机制发生严重-轻微磨损转变。

参考文献 References

- [1] Li X, Tian S G, Bao X Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 529: 452
- [2] Xing Y Z, Jiang C P, Hao J M. *Vacuum*[J], 2013, 95: 12
- [3] Kima T S, Park Y G, Wey M Yong. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2003 361(1-2): 275
- [4] Alam M O, Haseeb A S M A. *Tribology International*[J], 2002, 35(6): 357
- [5] Yao Xiaofei (姚小飞), Xie Faqin (谢发勤), Han Yong (韩 勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1463
- [6] Mao Yishu (茅奕舒), Cui Xianghong (崔向红), Wang Shuqi (王树奇) *et al. Journal of Aeronautical Materials* (航空材料学报)[J], 2013, 33: 41
- [7] Farrell R M, Eyre T S. *Wear*[J], 1970, 15(5): 359
- [8] Iwabuchi A, Kubosawa H, Hori K. *Wear*[J], 1990, 139(2): 319
- [9] Iwabuchi A, Hori K, Kubosawa H. *Wear*[J], 1988, 128(2): 123
- [10] Kato H. *Wear*[J], 2003, 255(1-6): 426
- [11] Kato H. *Tribology International*[J], 2008, 41(8): 735
- [12] Kato H, Komai K. *Wear*[J], 2007, 262(1-2): 36
- [13] Rigney D A. *Wear*[J], 1992, 152(1): 187
- [14] Stott F H. *Tribology International*[J], 2002, 35(8): 489
- [15] Budinski K G. *Wear* [J], 1991, 151(2): 203
- [16] Molinari A, Straffelini G, Tesi B *et al. Wear*[J], 1997 208(1-2): 105
- [17] Wang L, Zhang Q Y, Li X X *et al. Tribology Letters*[J], 2014, 53: 511
- [18] Godet M, Play D, Berthe D. *Lubricant Technology*[J], 1980, 102: 153
- [19] Colombie Ch., Berthier Y, Floquet A *et al. Journal of Tribology* [J], 1984, 106: 194

Effect of Supply of Nano-Oxide Particles on Wear Behavior of TC4 Alloy

Zhang Zunguang, Wang Ji, Zhou Deqin, Xie Qiangqiang, Zhou Yin, Zhang Qiuyang, Wang Shuqi
(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Sliding wear tests were performed for TC4 alloy/GCr15 steel on the MPX-2000 pin-on-disk wear tester. The effect of nano-oxide particles artificially supplied onto the sliding interface on the wear behavior of TC4 alloy was studied by varying the type and diameter of particles. The wear characteristics of the alloy were examined by XRD, SEM and EDS, and the wear mechanism of TC4 alloy was discussed subsequently. Results show that the type and diameter of oxide particles have significant influences on the wear behavior of TC4 alloy. Its wear loss is aggravated fleetly by TiO_2 oxide particles, whereas it is improved in the case of Fe_2O_3 . The wear loss of TC4 alloy gets smaller with the decreasing particle diameter of Fe_2O_3 , which is almost independent on the applied load. When the TiO_2 is supplied, the wear mechanism of TC4 alloy is mainly abrasive and adhesive wear as the same as that without any additives. The severe-to-mild wear transition occurs when Fe_2O_3 oxide particles are supplied.

Key words: nano-oxide particles; TC4 alloy; severe-mild wear transition; compact particles layer

Corresponding author: Wang Shuqi, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-511-88797618, E-mail: shuqi_wang@ujs.edu.cn