

摩擦氧化层对 TC4 合金磨损行为和摩擦系数的影响

何燕妮¹, 俞树荣¹, 李淑欣², 尘 强¹

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 宁波大学 机械工程与力学学院, 浙江 宁波 315211)

摘 要: 选取 TC4 合金与 3 种对偶件微动磨损的完全滑移区, 研究摩擦氧化层的形成对 TC4 合金微动磨损行为和摩擦系数的影响。结果表明: 室温下摩擦系数曲线经历阶段性变化, 磨损表面未形成摩擦氧化层, 磨损率均较高。合金基体加热至 260 °C 时, TC4/GCr15 微动摩擦系数曲线最早出现由动态稳定向直线稳定的过渡, 最早发生轻微磨损转变和摩擦氧化层的形成, 磨损率明显减小, TC4/Si₃N₄ 和 TC4/Al₂O₃ 微动磨损表面未形成摩擦氧化层, 磨损率急剧攀升至最大值。继续升温至 450 °C 时, TC4 合金与 3 种对偶件微动磨损均形成不同于基体的摩擦氧化层, 磨损率低于室温且达到最小值。TC4 合金良好的高温微动磨损性能可归因于分布均匀、连续致密、粘结良好的摩擦氧化层的形成。TC4 合金轻微磨损转变前微动损伤由粘着和磨粒磨损控制, 轻微磨损转变后由氧化磨损伴随轻微磨粒磨损控制。

关键词: TC4 合金; 微动磨损; 摩擦氧化层; 磨损转变; 摩擦系数

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)04-1417-08

几乎所有近似“紧固配合”的机械部件都会存在一种振动工况^[1] (如机械振动、疲劳载荷、电磁振动和热循环等), 进而在两接触体之间产生一种微米量级的往复运动, 导致接触表面发生以材料剥落为主的直接磨损^[2]或以裂纹萌生扩展为主的间接疲劳^[3,4], 这种小振幅的相对运动就是工程实际和实验研究中备受关注的“微动^[5,6]”, 通常会明显降低配合精度和可靠性, 大大缩短零部件的疲劳寿命^[7,8]。TC4 合金因其密度低、比强度高、弹性模量小、热导率低及中温耐蚀性良好等优点被广泛应用于航空航天领域, 但钛合金较低的塑性剪切抗力、较差的加工硬化能力及微弱的表面氧化膜保护, 导致 TC4 合金耐磨性较差, 对微动损伤极为敏感^[9,10]。研究表明微动作用通常使钛合金疲劳极限降低 20%~50%, 如 TC4 合金微动疲劳极限下降幅度甚至高达 62%^[11,12]。

微动磨损因其远小于接触半径的微米级振幅, 加上微动循环和塑性变形的联合作用, 接触区易产生数量可观的、结构完好的磨损颗粒^[13,14]。磨损颗粒作为微动区别于其他滑动的独有特征, 高温下会在接触区局部与微动夹带的氧元素发生摩擦烧结^[15], 形成分布均匀、连续致密、硬度高于基体的机械混合层 (即摩擦氧化层), 一方面促进了微动发生严重向轻微磨损的转变, 另一方面通过隔离摩擦副、参与承载减轻了基

体的摩擦磨损。依据钛合金在工程实际中所处的高温环境, 结合微动磨损 (切向球/平面接触) 实验室研究规范, 本研究探讨不同摩擦对偶件配合下摩擦氧化层的形成对 TC4 合金微动磨损行为的影响, 通过分析微动摩擦系数、磨损量和磨损率的演变, 以及磨痕表面和剖面的形貌, 进一步明确钛合金高温耐磨性的普遍性, 为钛合金微动磨损实验室研究和工程借鉴提供可靠的摩擦磨损特性数据。

1 实 验

微动磨损试验在德国 Optimol 公司生产的 SRV-5 高温摩擦磨损试验机上完成, 采用经典切向球/平面接触方式。对偶上试样分别选用 GCr15 轴承钢球 (HV 约 6800 MPa)、Si₃N₄ 陶瓷球 (HV 约 15000 MPa) 和 Al₂O₃ 刚玉球 (HV 约 23000 MPa), 试样尺寸 $\Phi 10$ mm。平面试样材料为 TC4 合金 (HV 约 3000 MPa), 试样尺寸 $\Phi 24$ mm $\times$ 8.0 mm, 化学成分见表 1 所示, 显微组织如图 1 所示, 为典型 $\alpha+\beta$ 两相合金, 基体暗区均布球状 hcp 结构的 α 相, 晶间亮区为 bcc 结构的 β 相。经磨抛预处理后用腐蚀剂 (氢氟酸:硝酸:蒸馏水=1:3:16) 擦拭合金基体待测表面, 清水和乙醇冲净, 热风吹干备用。

微动磨损试验在实验室环境中进行。主要试验参数为法向载荷 80 N, 位移幅值 150 μ m, 接触频率 20 Hz,

收稿日期: 2020-07-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51275225)

作者简介: 何燕妮, 女, 1985 年生, 博士生, 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: he_yanni1113@163.com

表 1 TC4 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Ti-6Al-4V alloy (wt%)

Element	Ti	Al	V	Fe	C	N
Chemistry	Bal.	6.5	4.3	0.06	0.01	0.01
EDS	89.89	5.91	4.20	-	-	-

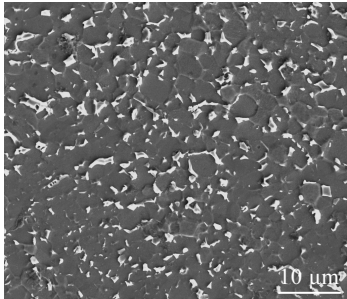


图 1 TC4 合金微观组织 SEM 照片

Fig.1 SEM image of TC4 alloy

循环时间 30 min，合金基体加热温度分别为室温、260 和 450 ℃，相对湿度为 25%~40%。微动磨损试验过

程中，摩擦力随位移幅值、循环时间变化的关系曲线（即摩擦系数曲线）由控制系统自动记录。磨损试验结束后，试样经丙酮超声清洗，去除表面松散磨屑颗粒；用扫描电子显微镜（SEM）、激光共聚焦显微镜（LCSM）和能谱仪（EDS）对磨损表面的形貌及磨屑的特征进行分析；用非接触式三维表面轮廓仪对磨损轮廓和磨损体积进行测量；将试样用线切割机沿垂直磨痕中心线的方向切开，用腐蚀液（氢氟酸:硝酸:蒸馏水=1:3:16）浸湿剖面，清水和乙醇冲净，用扫描电子显微镜（SEM）对剖面进行观察。

2 结果与讨论

2.1 摩擦系数的演变

摩擦系数是分析微动接触行为的重要变量，反映着表面的损伤状况^[16,17]。由图 2 所示 TC4 合金与 3 种对偶上试样微动磨损的摩擦系数随循环时间的变化可知：摩擦系数曲线呈阶段性变化。从图中第 1 列室温条件可知：微动初期，由于 TC4 合金原生氧化膜和环境污染膜的存在，摩擦系数均较低。保护膜经上试样

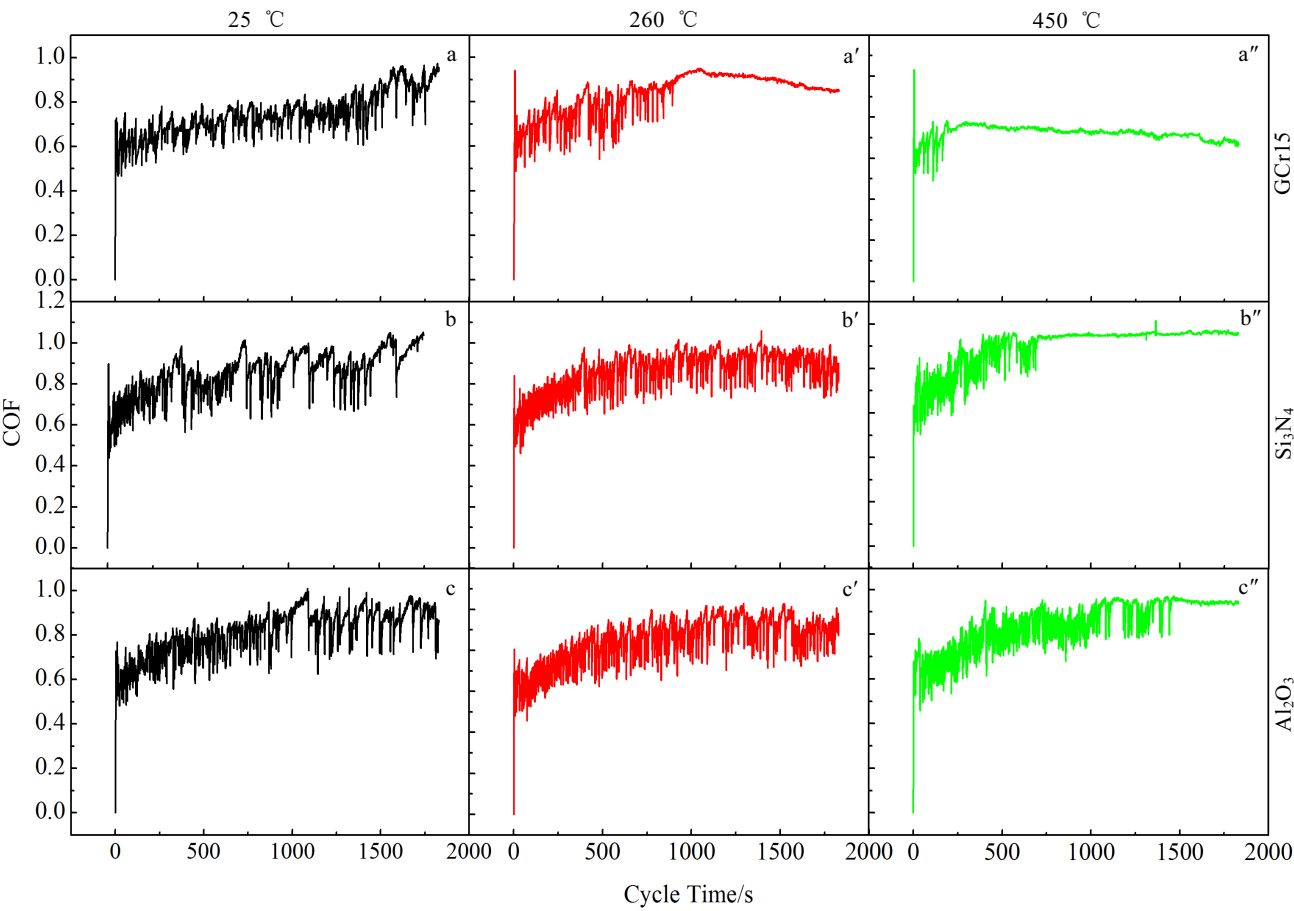


图 2 TC4 合金微动摩擦系数随温度和对偶件的变化

Fig.2 Evolution of COF for TC4 alloy under various temperatures and counter-bodies

压入而破裂,合金不断裸露的新鲜表面进入二体接触,粘着作用增大,摩擦系数随之增大。由于微动的往复作用,磨损表面在剪切应力作用下产生的局部片层剥落被碾碎氧化形成磨屑颗粒,二体过渡为三体接触,随着磨屑的形成与溢出达到平衡,摩擦系数曲线进入“凹凸”起伏的动态稳定阶段。从图中第2列可知:合金基体升温至260℃时,TC4/GCr15微动磨损循环1000s左右,摩擦系数曲线开始出现由“凹凸”型动态稳定向“直线”稳定的过渡。TC4/Si₃N₄和TC4/Al₂O₃微动摩擦系数曲线均未出现此现象。从图中第3列可知:继续升温至450℃,TC4合金与3种对偶上试样微动磨损的摩擦系数曲线均出现由动态向直线稳定的转变。硬度差最小的TC4/GCr15微动磨损出现摩擦系数稳态转变在微动初期,且稳定值最小,硬度差较大的TC4/Si₃N₄出现摩擦系数稳态转变在微动中期,硬度差最大的TC4/Al₂O₃出现摩擦系数稳态转变在微动后期。从图2可知TC4合金高温微动磨损存在2种稳态形式的摩擦系数,即接触界面磨屑的形成与溢出导致的动态稳定,及摩擦氧化层形成后的直线稳定。

2.2 磨损量和磨损率

由图3 TC4合金微动磨损量和磨损率变化可知,所有温度条件下,TC4/GCr15微动磨损体积量和磨损率均最小。所有对偶件配合下,高温450℃时的磨损量和磨损率均小于室温,且达到最小值。TC4/GCr15微动磨损量和磨损率均随温度升高单调递减,降幅约为90%。当合金基体升温至260℃时,TC4/Si₃N₄和TC4/Al₂O₃微动磨损体积量和磨损率均随温度显著增大。继续升温至450℃,高温加速了接触界面间磨损颗粒的摩擦氧化,促进了摩擦氧化层的形成,引起轻微磨损的转变,TC4/Si₃N₄和TC4/Al₂O₃微动磨损体积量和磨损率明显减小,均低于室温,这与图2中摩擦系数曲线在高温450℃时均出现直线稳定相吻合。可以认为TC4合金具有良好的高温微动磨损性能^[18]。

2.3 磨痕轮廓曲线

图4和图5分别为TC4合金与3种对偶上试样微动磨损表面的二维轮廓和三维形貌。从图4中第1列室温条件可知:磨痕开口宽度变化不大,磨痕深度逐渐增加。TC4/GCr15微动磨损进入二体接触后微凸体被剪切断裂,合金表面变得粗糙,轮廓曲线凹凸不平;TC4/Si₃N₄和TC4/Al₂O₃微动磨损时,上试样压入合金表面深度较大,粘着作用较强,此时表面轮廓曲线中心呈明显深坑,边缘较为光滑。从图4中第2和第3列可知,随着合金基体温度的升高,TC4/Si₃N₄和TC4/Al₂O₃微动磨损轮廓曲线变化趋于稳定,这是由于基体表面经高温软化,两接触体在微动作用下处于

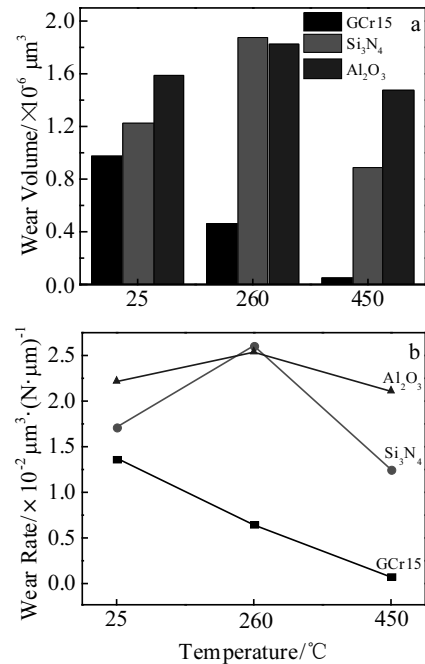


图3 TC4合金微动磨损体积量和磨损率随温度和
对偶件的变化

Fig.3 Evolution of wear volumes (a) and wear rates (b) of TC4 alloy under various temperatures and counter-bodies

高度粘着。TC4/GCr15微动磨痕深度随温度升高明显减小,结合图5中第1行三维形貌可知,与GCr15微动的磨痕深度最大值从室温下的93μm减小到260℃时的72μm,最终在450℃时达到最小值39μm,降幅约为58%,这说明TC4合金与硬度差最小的GCr15钢球高温微动磨损,最早形成摩擦氧化层,最早出现轻微磨损转变,有利于减轻合金表面的摩擦磨损。

2.4 磨痕表面形貌

图6为TC4合金与3种对偶件微动磨损的表面形貌。从图中第1列室温条件可知:TC4合金微动磨损表面均未发生磨损颗粒的摩擦氧化,均未形成摩擦氧化层;磨损表面基本处于微凸体剪切断裂和表面粘着撕裂。TC4/GCr15微动磨损以亚表层塑性变形产生剥层为主,TC4/Si₃N₄磨损表面明显划伤,塑性流变和粗糙脱层区同时存在,TC4/Al₂O₃磨损表面发生局部断裂和亚表层晶粒伸长,片状剥层被微动往复作用挤压碾碎成大小不一的块状,边缘区可见因TC4合金塑性延展形成的亮白条带。由图7第1行所示TC4合金室温微动磨损表面氧、钛元素能谱分析可知:接触区氧含量极少,两接触体间的磨屑颗粒未发生明显氧化。从图6中第2列可知,随着合金基体升温至260℃,TC4/GCr15微动磨损表面最早形成黑色光滑区,此为

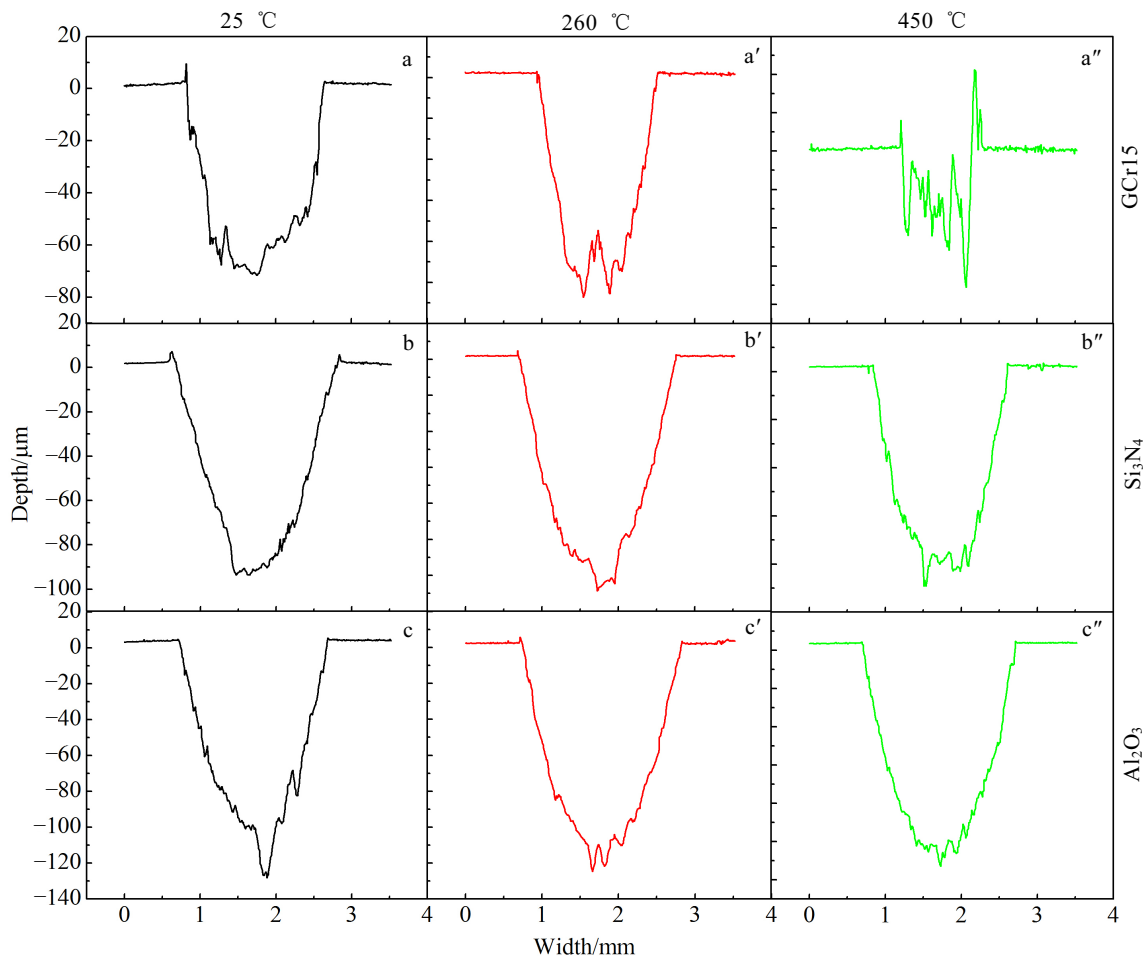


图 4 TC4 合金微动磨损轮廓随温度和对偶件的变化

Fig.4 Profiles of worn surfaces under various temperatures and counter-bodies

磨损颗粒与氧摩擦烧结形成的机械混合层^[19,20], 部分磨屑颗粒粘结成片嵌入相邻剥落坑, 这与图 2a'微动中期出现直线稳定的摩擦系数曲线相吻合。TC4/Si₃N₄和 TC4/Al₂O₃微动时, TC4 合金表面高温软化, 上试样压入深度较大, 两者粘着较强, 此时相对运动主要用于削弱宏观粘着, 表现为大量沿微动方向被片状剥层覆盖的犁沟。从图 6 中第 3 列可知, 合金基体继续升温至 450 °C, TC4 合金微动磨损表面均出现黑色光滑的摩擦氧化层。TC4/GCr15 微动磨损可清晰观察到磨屑颗粒烧结成层, 这说明形成摩擦氧化层的物质基础是接触界面滞留大量完好的磨屑颗粒^[21]。TC4/Si₃N₄微动磨损的黑色光滑区域分布少量剥落坑和微裂纹, 局部氧化层被切向力和摩擦力挤压破坏。TC4/Al₂O₃微动磨损产生的磨屑颗粒大量滞留于中心区域, 高温下的摩擦烧结首先在磨屑堆积区顶部开始, 形成图 6c''中凹凸不平、明暗相间的斑驳区域, 边缘被亮白条带围绕的黑色光滑区域即为摩擦氧化层。与图 6a''中分

布均匀、连续致密的摩擦氧化层相比, 图 6b''和 6c''中的摩擦氧化层分布不均、未连接成片, 因此阻止合金接触和发挥承载的能力不足, 对应于图 2 中摩擦系数曲线发生直线型转变的时间较晚。结合图 7 第 2 行所示 TC4 合金高温微动磨损表面氧、钛元素能谱分析可知: 氧含量明显高于室温, 高温加速磨屑颗粒发生充分氧化, 形成可靠的摩擦氧化层。由此可知对偶件显著影响合金表面在微动过程中可靠摩擦氧化层的形成, 进而影响轻微磨损的转变和摩擦磨损性能的改善。随着对偶件硬度的增加, 磨屑颗粒发生摩擦烧结的阻力增多, 形成摩擦层的时间延长, 轻微磨损转变的形成温度也随之升高, 主要是接触粘着力一方面阻碍了环境中的氧元素进入接触区完成合金颗粒的充分氧化, 另一方面降低了接触中心滞留磨屑的活性, 由此可知硬度差较小的 GCr15 轴承钢球是提高 TC4 合金高温微动磨损性能最佳的配副材料。

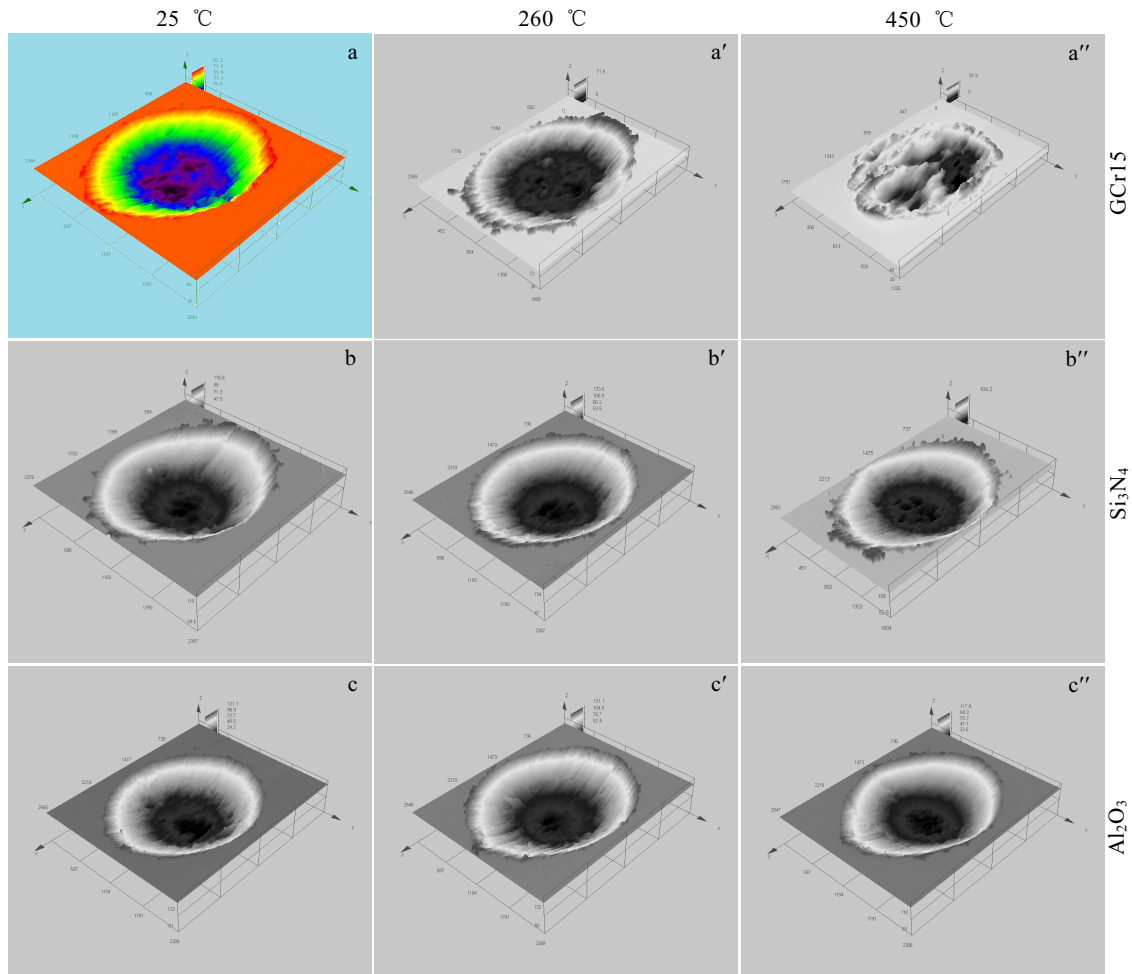


图5 TC4合金微动磨损表面三维形貌

Fig.5 LSCM images of worn surfaces under various temperatures and counter-bodies

2.5 损伤分析

金属磨损可分为表层和亚表层塑性变形、磨屑颗粒产生、材料转移及其与环境的化学和机械混合4大过程^[22]。分析微动接触问题首先需分清微动所处区域, TC4合金与3种对偶件在法向载荷80 N, 位移幅值150 μm 条件下的微动磨损均处于完全滑移区: 首先两接触表面在微米级振幅下产生相对运动, 其次接触界面间产生并驻留大量完好的磨屑颗粒, 进而接触局部由微动夹带渗入足够的氧元素, 以上三者联合作用将导致磨屑颗粒发生原子量级的摩擦氧化, 形成一种压实的机械混合层, 这种机械混合层也就是摩擦氧化层, 可直接影响金属的磨损^[23]。由摩擦系数曲线的变化可知, 动态稳定的摩擦系数在摩擦氧化层形成后过渡为直线型稳定, 2种稳定形式的摩擦系数均由磨屑的行为控制, 前者是由于接触界面磨屑颗粒的形成与溢出达到动态平衡, 后者则是界面间滞留的大量磨屑

在高温下经摩擦烧结形成摩擦氧化层所致。结合图2摩擦系数曲线的变化及图6磨痕表面形貌可知: 合金基体升温至450 $^{\circ}\text{C}$ 时, TC4合金与3种对偶件微动磨损表面均形成黑色光滑的摩擦氧化层, 均出现轻微磨损的转变。进一步分析此摩擦氧化层的剖面形貌, 如图8所示: 摩擦氧化层是由大量完好的磨屑颗粒经高温烧结形成的一种压实保护层, 随着对偶件硬度的增加, 厚度逐渐减小, 连续性逐渐降低, 部分表面出现微孔洞和断裂。摩擦氧化层由图8a'中均匀粘结、连续致密地覆盖于塑性变形层之上, 逐渐过渡为图8b'和8c'中尺寸不均、疏松多孔的无规律分布, 这说明TC4合金与硬度差较小的GCr15钢球配合, 微动磨损产生的磨屑颗粒有助于高温烧结形成稳定性良好的摩擦氧化层, 促进轻微磨损的转变, 有效提高TC4合金高温微动磨损性能。

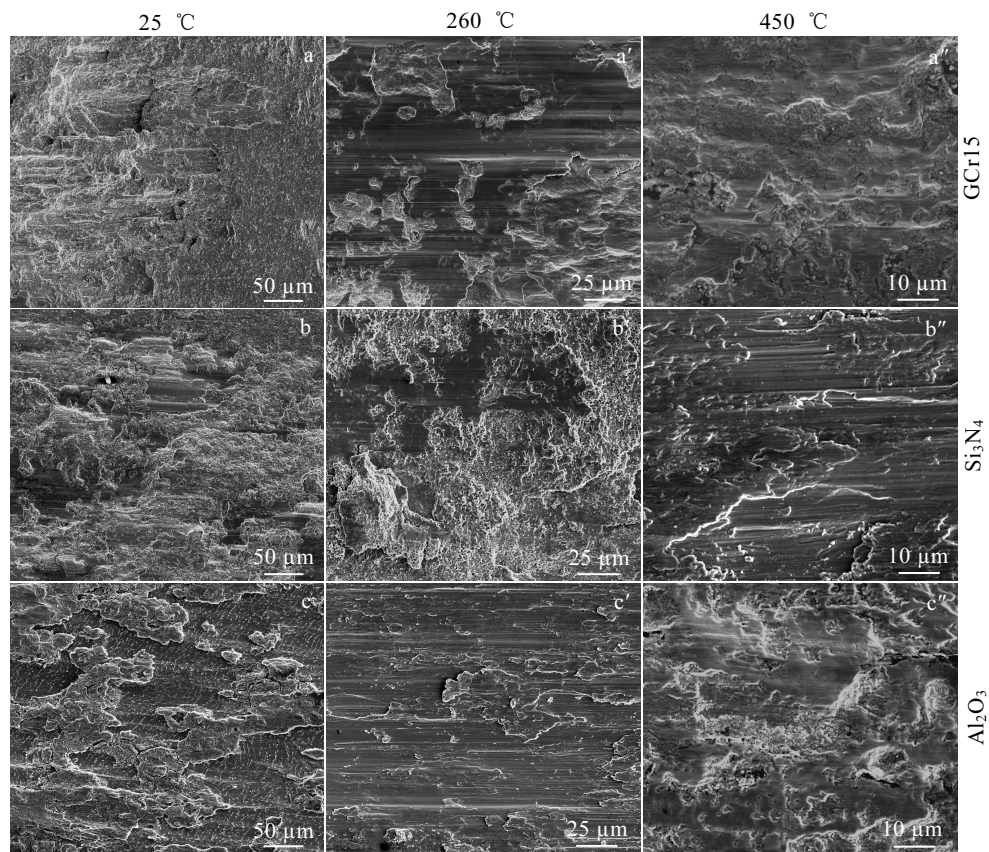


图 6 TC4 合金微动磨损表面形貌

Fig.6 Morphologies of worn surfaces under various temperatures and counter-bodies

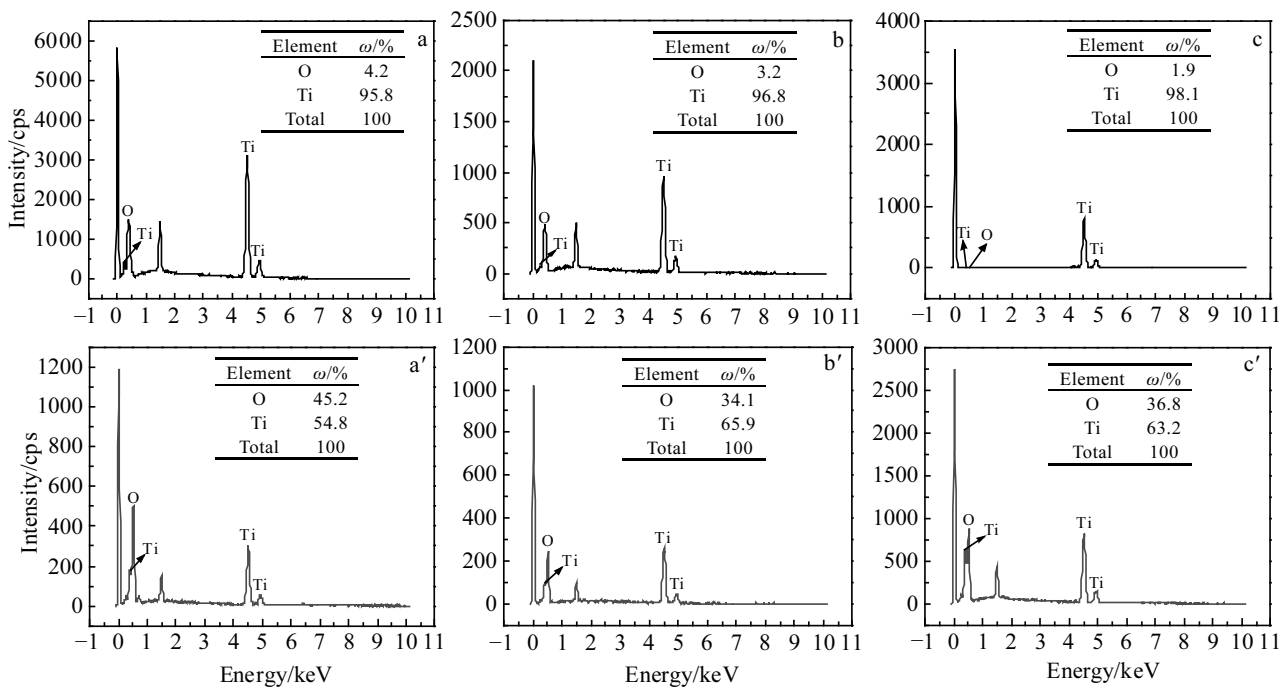


图 7 TC4 合金微动磨损表面的氧、钛元素能谱分析

Fig.7 EDS distributions of oxygen and titanium on worn surfaces of TC4 alloy at temperature of 25 °C (a~c) and 450 °C (a'~c'): (a, a') GCr15, (b, b') Si₃N₄, and (c, c') Al₂O₃

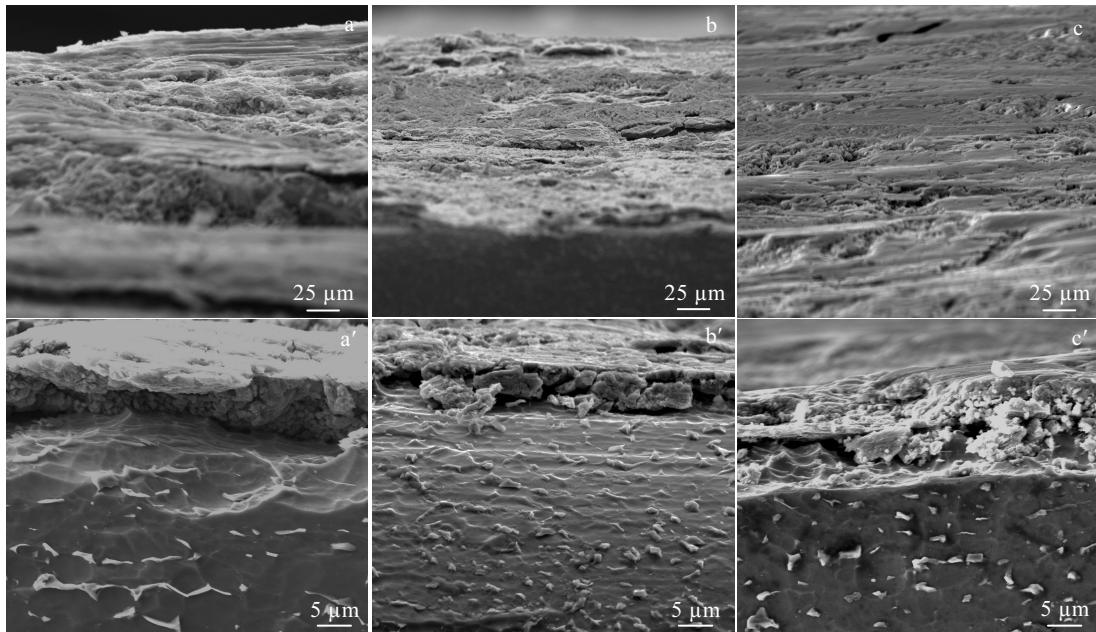


图8 TC4 合金高温 450 °C 微动磨损的剖面形貌

Fig.8 Typical cross-section morphologies of worn surfaces GCr15 (a, a'), Si₃N₄ (b, b'), and Al₂O₃ (c, c') at 450 °C

3 结 论

1) TC4 合金与 3 种对偶件微动磨损均处于完全滑移区, 即接触区相对运动可导致亚表层严重塑性变形而产生磨损颗粒, 为形成摩擦氧化层奠定物质基础。

2) 室温条件下, TC4 合金与 3 种对偶件的微动摩擦系数曲线均呈阶段性变化, 磨痕表面存在明显的微凸体剪切断裂和粘着撕裂, 磨损主要由粘着和磨粒磨损控制, 此时 3 种配合下均未出现摩擦系数的稳定过渡和轻微磨损的转变, 未形成摩擦氧化层, 磨损体体积量和磨损率均较大。

3) 合金基体升温至 260 °C 时, TC4/GCr15 微动摩擦系数曲线最早出现由动态向直线稳定的过渡, 接触区发生轻微磨损转变, 磨损颗粒与微动夹带渗入的氧元素发生摩擦烧结形成摩擦氧化层, 合金表面的摩擦磨损有所减轻, 体积磨损量和磨损率呈单调递减。TC4/Si₃N₄ 和 TC4/Al₂O₃ 微动磨损表面未形成摩擦氧化层, 磨损持续加剧。

4) 合金基体继续升温至 450 °C 时, TC4 合金与 3 种对偶件微动摩擦系数曲线均出现直线稳定阶段, 磨损表面均形成不同于基体的摩擦氧化层, 均出现轻微磨损转变, 磨损率低于室温且达到最小值。

5) TC4 合金良好的高温耐磨性归因于分布均匀、连续致密、粘结良好的摩擦氧化层。TC4/GCr15 微动磨损在高温下可形成稳定性良好的摩擦氧化层, 有效

减轻合金表面的摩擦磨损。TC4 合金轻微磨损转变前微动损伤主要由粘着和磨粒磨损控制, 轻微磨损转变后主要由氧化磨损伴随轻微磨粒磨损控制。

参考文献 References

- [1] Zhu M H, Zhou Z R. *Tribology International*[J], 2011, 44(11): 1378
- [2] Kenneth G B. *Wear*[J], 2013, 301: 501
- [3] Fridrici V, Fouvry S, Kapsa P *et al.* *Wear*[J], 2005, 259: 300
- [4] Giner E, Sabsabi M, Rodenas J J *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2014, 58: 172
- [5] Lavella M, Botto D. *Wear*[J], 2011, 271: 1543
- [6] Lemm J D, Warmuth A R, Pearson S R *et al.* *Tribology International*[J], 2015, 81: 258
- [7] Yoon Y, Etsion I, Talke F E. *Wear*[J], 2011, 270: 567
- [8] Nurmi V, Hintikka J, Juoksukangas J *et al.* *Tribology International*[J], 2019, 131: 258
- [9] He Yannni(何燕妮), Yu Shurong(俞树荣), Li Shuxin(李淑欣) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1250
- [10] Sauger E, Fouvry S, Ponsonnet L *et al.* *Wear*[J], 2000, 245: 39
- [11] Budinski K G. *Wear*[J], 1991, 151(2): 203
- [12] Nowell D, Dini D, Hills D A. *Engineering Fracture Mechanics*[J], 2006, 73(2): 207

- [13] Iwabuchi A. *Wear*[J], 1991, 151: 301
金属材料与工程[J], 2015, 44(9): 2285
- [14] Varenberg M, Halperin G, Etsion I. *Wear*[J], 2002, 252: 902
[19] Kato H, Komai K. *Wear*[J], 2007, 262: 36
- [15] Adachi K, Kato H. *Wear*[J], 2000, 245: 84
[20] Hager Jr C H, Hu J, Muratore C *et al.* *Wear*[J], 2010, 268: 1195
- [16] Hirsch M R, Neu R W. *Tribology International*[J], 2013, 68: 77
[21] Jouko H, Antti M. *Tribology International*[J], 2019, 131: 73
- [17] Pearson S R, Shipway P H. *Wear*[J], 2015, 330-331: 93
[22] Rigney D A. *Wear*[J], 1992, 152: 187
- [18] Zhang Qiuyang(张秋阳), Wang Shuqi(王树奇), Li Xinxing(李新星) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(9): 2285
[23] Pauschitz A, Roy M, Franek F. *Tribo Int*[J], 2008, 41(9): 584

Effect of Tribo-Oxide Layers on Wear Properties and Coefficient of Friction of TC4 Alloy in Fretting

He Yanni¹, Yu Shurong¹, Li Shuxin², Chen Qiang¹

(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Faculty of Mechanical Engineering & Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The gross slip regimes of TC4 alloy against with various counterface materials and temperatures at critical experimental conditions were selected to study the effect of formation of tribo-oxide layers on wear properties and coefficient of friction (COF) of TC4 alloy in fretting wear. Results show that irrespective of tribo-pairs, the coefficient of friction of TC4 alloy has undergone periodic evolutions at room temperature, no tribo-oxide layers have been produced on wearing surfaces and the wear rates are higher. When the samples are heated to 260 °C, the COF of TC4/GCr15 tribo-pair appears the earliest transition from a “concave-convex” dynamic to an approximately “straight-line” stable state, the earliest severe-mild wear transition occurs and tribo-oxide layer has generated, resulting in the wear rate reduces significantly. However, TC4/Si₃N₄ and TC4/Al₂O₃ tribo-pairs have no obviously tribo-oxide layers formed, and the wear rate climbs sharply to the maximum value. Severe-mild wear transitions of TC4 alloy against with various counterface materials occur while the samples are heated to 450 °C, the tribo-oxide layers differed from the matrix are formed on worn surface and the wear rates are lower than room temperature, reaching a minimum value. The excellent wear properties of TC4 alloy in fretting at elevated temperature are attributed to the generation of the formation of tribo-oxide layers with uniform distribution, continuous compressed and good adhesion. The wear mechanism of TC4 alloy is dominated by adhesive and abrasive wear before the severe-mild transition, while controlled by oxidative with slightly abrasive wear after the transition beginning.

Key words: TC alloy; fretting wear; tribo-oxide layer; severe-mild wear transition; coefficient of friction

Corresponding author: Yu Shurong, Ph. D., Professor, College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973728, E-mail: yusr@lut.com