

TC4 钛合金表面镀 Cu 摩擦磨损性能的研究

姚小飞, 谢发勤, 王毅飞, 吴向清

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘要: 利用硫酸盐镀铜技术在 TC4 钛合金表面电镀制备 Cu 镀层, 采用 SEM、EDS 和 STM 等方法研究 TC4 钛合金基体及其镀 Cu 层的摩擦磨损性能, 分析其磨损率、摩擦系数和磨痕形貌, 探讨其磨损机理。结果表明: TC4 钛合金表面镀 Cu 可以显著地改善和提高其表面耐磨性, Cu 镀层的耐磨性明显地优于 TC4 钛合金基体; TC4 钛合金基体的磨痕呈犁沟形貌, 磨损机理为剥层磨损和黏着磨损; 镀 Cu 层的磨痕呈现的是附着的塑性变形后铜磨屑形貌, 磨损机理为剥层磨损和疲劳磨损。

关键词: 油管; TC4 钛合金; 镀 Cu; 摩擦磨损

中图分类号: TG 178

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2012)12-2135-04

TC4 钛合金是用作高强度耐腐蚀油管较好的选材^[1], 但是钛合金材料黏性大, 耐磨性差, 螺纹易产生粘扣^[2,3], 众所周知, 油管是以螺纹形式进行连接, 由于螺纹在拧接过程中容易产生粘扣和划伤, 导致整个油管失效, 由此而引发了重大的事故和经济损失^[4,5], 因此改善和提高 TC4 钛合金的表面耐磨性, 以改善和提高螺纹连接的抗粘扣性能具有重要的意义。目前, TC4 钛合金的表面改性技术研究较多, 诸如微弧氧化、真空渗氮、固态渗硼、化学镀镍磷等^[6-9], 虽然这些工艺对提高 TC4 钛合金表面的耐磨性均有显著地效果, 但是都不能较好的解决 TC4 钛合金螺纹的粘扣和划伤等磨损问题。铜具有导热性好、塑性好的特点, 应用在金属材料表面可以大大降低摩擦系数, 减小摩擦力, 对改善金属材料表面的摩擦磨损性能具有良好的效果, 尤其对于螺纹表面, 具有很好的抗粘扣作用^[10], 目前, 石油管的螺纹大都是采用镀铜来改善其耐磨性和抗粘扣性能。

迄今为止, 涉及钛合金表面镀铜技术的研究甚少, 钛合金表面镀铜摩擦磨损性能的研究更是微乎其微, 这主要是由于钛元素化学活性大, 易发生氧化^[11], 因此在钛合金表面进行电镀或者化学镀很难实现, 加之镀 Cu 层与钛合金基体的结合力差, 很难满足应用的技术要求, 由此极大地限制了钛合金镀铜技术的应用和研究。因此研究 TC4 钛合金表面镀铜技术及其摩擦磨损性能, 对 TC4 钛合金在石油管工业领域的应用具有重要意义。本实验利用硫酸铜镀铜技术在 TC4 钛合金表面电镀制备均匀、致密且结合力良好的铜镀层, 旨在通过对 TC4 钛合金基体及其表面镀铜的摩擦磨损性能研

究, 揭示 TC4 钛合金基体及其表面镀铜的摩擦磨损机理, 探讨 TC4 钛合金及其表面镀铜技术在石油管材领域的应用。

1 实验

实验材料 TC4(Ti6Al4V)合金的化学成分为(质量分数, %): Al 5.2、V 3.8、C 0.01、Fe 0.04、O 0.09、N 0.01、其余为 Ti, 硬度 HRC27, 将其加工成尺寸为 25 mm×20 mm×6 mm 的块状试样, 用水砂纸打磨至 1200#, 乙醇清洗, 然后用丙酮超声波清洗, 风干后备用。对磨材料为直径 $\phi 5$ mm 的 GCr15 球, 硬度 HRC62。

TC4 合金表面电镀的关键技术在于镀前的活化处理, 本实验利用无氰活化工艺在其表面形成了电镀铜所需的良好活化层, 采用硫酸铜镀液在 TC4 合金试样表面制备铜镀层, 利用 SEM 对 TC4 钛合金铜镀层的表面形貌和横截面形貌进行观察。

采用 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机在室温 (23 °C) 条件下进行球-盘磨损试验, 试验时间 20 min, 试验载荷 5.2 N, 磨损半径 5 mm, 转速 224 r/min。磨损实验后, 试样用乙醇清洗, 然后再用丙酮超声波清洗, 风干, 采用 M9-CSPM4000 扫描探针显微镜 (STM) 测量磨痕的轮廓体积, 利用 SEM 对磨痕形貌进行观察, 利用 EDS 对磨损面和未磨损面的成分进行分析。

2 结果与讨论

2.1 TC4 钛合金镀 Cu 的形貌与成分

TC4 钛合金镀 Cu 层的表面形貌和横截面形貌如

收稿日期: 2012-02-23

作者简介: 姚小飞, 男, 1978 年生, 博士, 西北工业大学航空学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88494371, E-mail: yxf933@126.com

图 1 所示, TC4 钛合金基体和铜镀层的元素分布如图 2 所示。可知镀层表面致密、均匀, 采用划痕法和锉边法对镀层的结合力进行检验^[12], 均未见起皮或脱落等现象, 且划痕法加载 200 N 进行试验时, 镀层与基体的结合仍然良好。结合力测试结果表明, Cu 镀层与 TC4 钛合金基体表现出非常好的结合力。

2.2 磨损率和摩擦系数

采用磨损体积减小法计算 TC4 钛合金基体和镀 Cu 层的磨损率, 结果如图 3 所示。磨损率表明, 镀 Cu 后的耐磨性明显优于 TC4 钛合金基体。

在相同的摩擦磨损条件下, 对比了 TC4 钛合金基体及其表面镀 Cu 后的摩擦系数, 摩擦系数随摩擦磨损时间的变化如图 4 所示。可知, 在开始摩擦磨损的

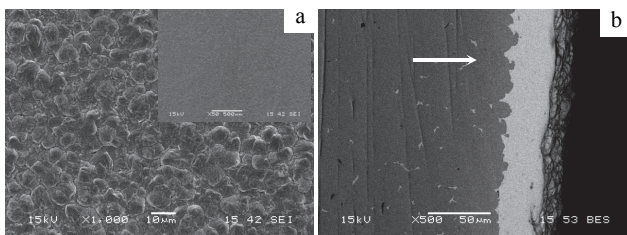


图 1 TC4 钛合金表面 Cu 镀层的表面形貌和横截面形貌
Fig.1 SEM images showing surface (a) and cross-section (b) morphologies of Cu coating on TC4 alloy

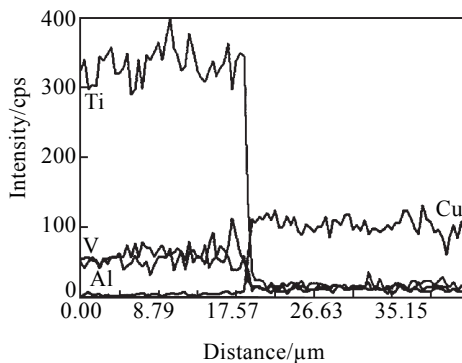


图 2 TC4 钛合金表面镀 Cu 层的元素分布
Fig.2 Distribution of element of Cu coating on TC4 alloy

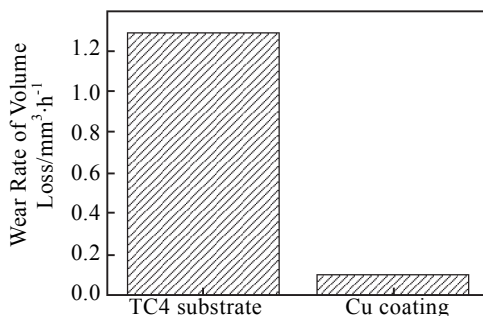


图 3 试样磨损率
Fig.3 Wear rate of samples in dry sliding

某一段时间内, Cu 镀层的摩擦系数小于 TC4 钛合金基体, 在 Cu 镀层的摩擦系数突增之后, Cu 镀层的摩擦系数大于 TC4 钛合金基体。随着摩擦磨损时间的延长, TC4 钛合金的摩擦系数不断增大, 这是由于钛合金材料的黏性大, 随着摩擦磨损的不断进行, 磨损接触面的材料黏性随之不断增大^[13,14], 导致了摩擦力不断增大, 因而摩擦系数呈现增大趋势。当磨损到一定程度时, 磨损接触面的表面状态趋于稳定, 摩擦系数也就随之趋于稳定。在 TC4 钛合金表面镀 Cu 后, Cu 镀层的摩擦系数存在两个不同的阶段, 在开始磨损的某一段时间内, 摩擦系数较小, 在磨损到一定程度后, 摩擦系数突增, 然后又很快地减小且趋于稳定, 这是由于在开始摩擦磨损时, Cu 的摩擦力较小, 因而摩擦系数较小, 随着摩擦磨损的进行, 磨屑不断增多, 磨屑在磨痕表面上附着, 并且堆积到一定程度后, Cu 的塑性好, Cu 磨屑在压应力的作用下, 产生塑性变形, 导致摩擦力增大, 因而摩擦系数增大, 随着磨屑塑性变形所需的力减小, 摩擦阻力也逐渐减小, 因而摩擦系数又很快地减小, 当磨损面状态趋于稳定时, 摩擦系数也随之趋于稳定, 另外, 由于磨屑在磨痕上的附着并且堆积, 使得磨痕表面粗糙度增大, 加之磨痕处的塑性变形而导致的摩擦力增大, 因而 Cu 镀层磨损的后一阶段比前一阶段的摩擦系数大。

2.3 磨痕形貌

磨痕的宏观形貌如图 5 所示。可知 Cu 镀层比 TC4 钛合金基体的磨痕宽度较窄, 磨痕深度也较浅, 这说

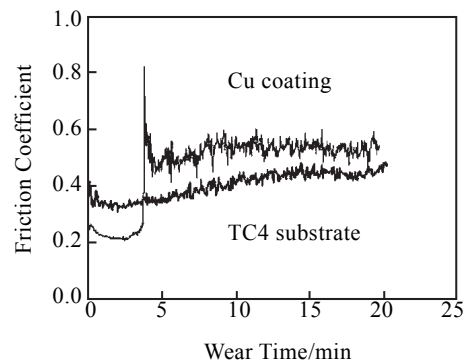


图 4 摩擦系数随滑动时间的变化曲线
Fig.4 Change curves of friction coefficient with sliding time

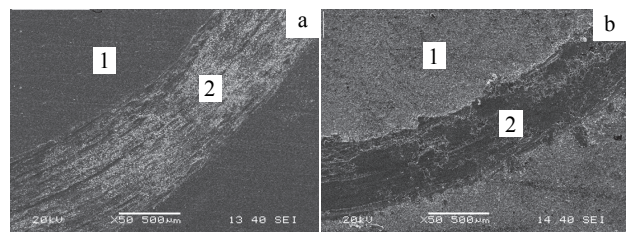


图 5 磨痕宏观形貌
Fig.5 Macromorphologies of wear tracks: (a) TC4 substrate and (b) Cu coating

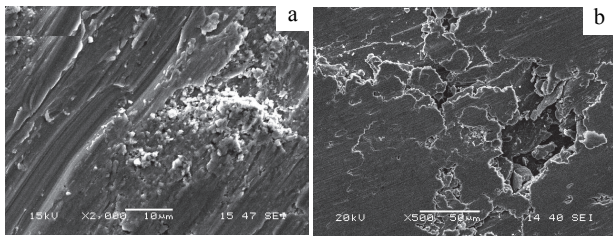


图 6 磨痕微观形貌

Fig.6 Micromorphologies of wear scars: (a) TC4 substrate and (b) Cu coating

明在相同的条件下, TC4合金基体的磨损程度比镀Cu层的严重, 镀Cu后的耐磨性明显优于TC4合金基体。

磨痕的微观形貌如图6所示, 可知, TC4合金基体和Cu镀层的磨痕微观形貌截然不同, TC4钛合金的磨痕呈现犁沟形貌, 且犁沟较深较宽, 在磨痕上存在少量的磨屑, 而Cu镀层的磨痕呈现被挤压和刮擦后的划痕形貌, 并且在磨痕上附着有大量的磨屑。这主要是因为TC4钛合金材料的导热性差, 黏性较大, 在载荷正应力的作用下, 产生黏着磨损, 与此同时, 在机械运动剪应力的作用下, 形成犁沟; 而Cu的导热性好, 塑性好, 在受力时容易产生塑性变形, 因此磨痕较为平滑, 且Cu磨屑具有较强的吸附作用^[15], 附着在磨痕上参与了磨损的进行, 因而磨痕呈现的是附着塑性变形后Cu磨屑形貌。

2.4 磨损机理

对磨损面和未磨损面采用EDS进行了成分分析, EDS分析部位如图5所示, 结果如图7所示。可知TC4钛合金基体和Cu镀层的磨痕表面均显示了含氧元素的峰, 而未磨损表面均未见含氧元素的峰, 这说明了TC4钛合金和Cu镀层磨损表面均发生了不同程度的氧

化, 显示了不同程度的氧化磨损。

TC4合金和Cu镀层的磨损形貌截然不同, 这说明了在滑动摩擦过程中, 摩擦副在对摩擦接触时, 载荷通过接触点向法向和切向传递^[16,17], 由于载荷的反复作用, TC4钛合金表面的微凸体易于变形并断裂, 形成磨屑; 而Cu的塑性好, 表面微凸体的塑性变形不断增加, 并且塑性变形不断积聚, 导致了次表面层的变形, 产生裂纹, 裂纹在次表面层集聚, 并且扩展, 当次表层的裂纹达到临界长度时, 将延伸至表面, 产生磨损碎片而剥离, 即发生剥层磨损。这是由于金属材料对变速率不同的反应, 金属材料在较低滑动速度下磨损后的表面层中有大量的位错和滑移带, 随着滑动摩擦的不断进行, 表面层的应变速率提高, 造成位错滑移速率低于变形速率, 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。载荷在磨损过程中产生的表面应力低于Cu的破坏强度, 在此低应力的作用下Cu摩擦接触表面滑动摩擦后产生擦伤, 变形金属发生塑性变形而堆积, 在随后的摩擦过程中, 这些被堆积的部分又被压平, 如此多次反复地塑性变形, 导致裂纹形成而引起剥落, 这种磨损实质是疲劳破坏过程。TC4合金的剪切抗力较低, 加之TC4合金材料黏性较大的本性, 磨损面易产生黏着力, 在外力的作用下产生黏着撕裂。由此可见, TC4合金的磨损机理主要为剥层磨损和黏着磨损共同作用, 而Cu镀层的磨损机理主要为剥层磨损和疲劳磨损。

由于Cu磨屑具有较强的吸附作用, 在磨损过程中, 大量的Cu磨屑附着在磨损表面, 加之Cu的塑性好, 在循环压应力的作用下Cu磨屑不断的产生塑性变形, 堆积在磨痕表面形成保护层, 使得摩擦磨损面由Cu镀层基体和摩擦副的接触变为Cu磨屑和摩擦副

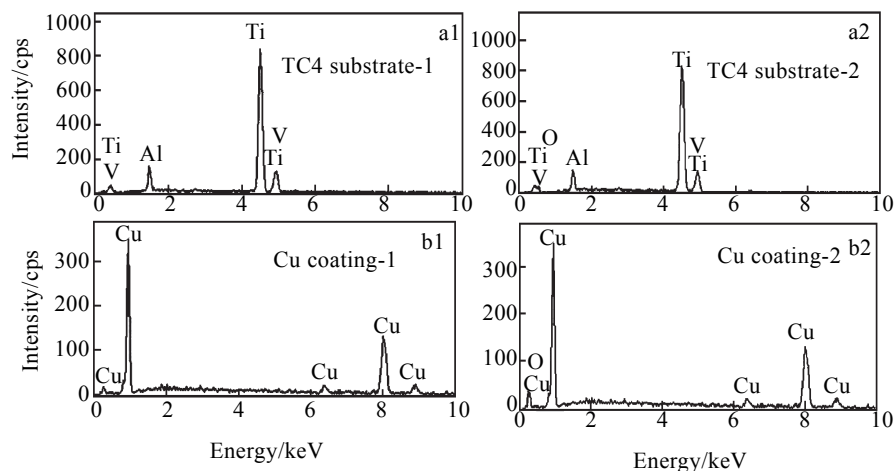


图 7 图 5 中的磨损面和未磨损面的 EDS 分析

Fig.7 EDS analysis of the surfaces with (a) and without (b) wear scars of Fig.5

的接触, 从而对 Cu 镀层基体起到保护的作用, 进而减小了 Cu 镀层进一步被磨损, 所以 TC4 钛合金表面镀 Cu 可以显著地改善和提高其表面耐磨性, 且是通过减磨的作用来改善和提高其表面的耐磨性。

3 结 论

1) 在相同的摩擦磨损条件下, TC4 钛合金基体的磨损率明显的高于 Cu 镀层, Cu 镀层的耐磨性明显地优于 TC4 钛合金基体, 因此, TC4 钛合金表面镀 Cu 可以显著地改善和提高其表面耐磨性, 且是通过减磨的作用来改善耐磨性的。

2) TC4 钛合金基体和 Cu 镀层的磨痕形貌截然不同, TC4 合金的磨痕呈犁沟形貌, 且犁沟较深较宽, 在磨痕上存在少量的磨屑, 而 Cu 镀层的磨痕呈现被挤压和刮擦后的划痕形貌, 并且在磨痕上附着有大量的磨屑。

3) TC4 合金磨损机理主要为剥层磨损和黏着磨损共同作用; Cu 镀层的磨损机理为剥层磨损和疲劳磨损。

参考文献 References

- [1] Schutz R W, Watkins H B. *Materials Science and Engineering*[J], 1998, A243: 305
- [2] Lin Yuanhua(林元华), Fu Jianhong(付建红), Shi Taihe(施太和). *Natural Gas Industry*(天然气工业)[J], 2004, 24(7): 58
- [3] Zhang Yongqiang(张永强), Wang Xinghu(王新虎). *Oil Field Equipment*(石油矿场机械)[J], 2008, 37(2): 78
- [4] Li Helin(李鹤林), Han Lihong(韩礼红), Zhang Wenli(张文利). *Steel Pipe*(钢管)[J], 2009, 38(1): 1
- [5] Hang Yuansheng(黄元盛), Liu Hongwei(刘宏伟). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2008, 37(20): 64
- [6] Wu Xiangqing(吴向清), Xie Faqin(谢发勤). *Materials Review* (材料导报)[J], 2005, 19(6): 85
- [7] Yu Yongsi(于永泗), Zhao Qun(赵群), Zhang Liwen(张立文). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2003, 28(12): 21
- [8] Yi Xiaohong(衣晓红), Fan Zhanguo(樊占国), Zhang Jinglei(张景垒). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2010, 31(9): 119
- [9] Zhao Lin(赵林), Yang Zhongdong(杨中东), Xue Xiangxin(薛向欣). *Electroplating and Finishing*(电镀与精饰)[J], 2006, 25(4): 38
- [10] Zhang Guoping(张国平). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2008, 33(2): 68
- [11] Huang Boyun(黄伯云), Li Chenggong(李成功), Shi Likai(石力开) et al. *China Materials Engineering Canon Vol 4*(中国材料工程大典第四卷)[M]. Beijing: Chemistry Industrial Press, 2006: 585
- [12] Zhou Zexiang(周泽翔), Cheng Haibin(程海斌), Xue Lihui(薛理辉). *Materials Review*(材料导报)[J], 2006, 20(2): 79
- [13] Liu Yong(刘勇), Yang Dezhuang(杨德庄), He Shiyu(何世禹). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 128
- [14] Budinski K G. *Wear*[J], 1992, 152: 99
- [15] Sun Jiashu(孙家枢). *Wear of Metal*(金属的磨损)[M]. Beijing: Metallurgy Industrial Press, 1992: 118
- [16] Doris Kuhlmann Wilsdorf. *Wear*[J], 1996, 200: 8
- [17] Shi Changxu(师昌绪), Zhong Qunpeng(钟群鹏), Li Chenggong(李成功). *China Materials Engineering Canon Vol 1*(中国材料工程大典第一卷)[M]. Beijing: Chemistry Industrial Press, 2006: 194

Research on Tribological and Wear Properties of Cu Coating on TC4 Alloy

Yao Xiaofei, Xie Faqin, Wang Yifei, Wu Xiangqing
(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Improvement and enhancement of wear resistance of TC4 alloy surface is one of the key technology to be used as tubing materials. Cu coating on TC4 alloy surface was prepared by the electroplating technology of sulfate. The tribological and wear properties of TC4 alloy substrate and Cu coating were investigated. The morphologies of the wear scars, wear rate and friction coefficient were analyzed by SEM, EDS and STM, and the wear mechanism was discussed. The results show that the Cu plating on TC4 alloy can greatly improve and enhance its wear resistance, and the wear resistance of the Cu plating is obviously better than that of TC4 alloy substrate. The wearing track of TC4 alloy is of the furrow morphology, and its wear mechanism is delamination abrasion and adhesive abrasion. The wearing track of Cu plating shows the morphology of plastic deformation caused by adherent copper debris being pressed, and its wearing mechanism includes delamination abrasion and fatigue abrasion.

Key words: tubing; TC4 alloy; plating Cu; tribological and wear property

Corresponding author: Yao Xiaofei, Ph. D., School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88494371, E-mail: yxf933@126.com