

钛合金表面抗摩镀层的应用与发展前景

А.Ф.Аксенов И.Е.Полищук Э.А.Кульгавый

А.С. Синьковский

(Киевский ордена Трудового Красного Знамени
институт инженеров гражданской авиации)

钛合金是一种通用的结构材料, 具有无磁性、高的抗腐蚀性和高的比强度等物理机械性能。目前, 钛及其合金的主要使用部门是航空和宇航工业。据报道, 这种金属的83%应用在音速和超音速飞机、火箭弹和宇宙飞船的各种结构部件上。

然而, 未经强化处理的钛及其合金的抗摩性质都很差, 钛对钛或其他金属的干摩擦系数高达0.48~0.68, 这就严重地限制了它们的实际应用。为了提高钛合金的抗摩性质, 人们已制定了以下三类可行的方法^[1]:

1. 扩散强化法(用碳、硼、氮、硅、铝等使金属表面饱和);
2. 用电镀和化学方法, 以及气相沉积和熔体沉积等方法把金属涂敷到摩擦表面上;
3. 热喷涂法。

各类方法都有其优缺点, 可以保证获得一定组成、结构和性质的涂层, 并且具有各自的主要应用范围。

钛合金扩散表面强化最常用的是氧化法^[2, 3], 其强化层的深度不超过100 μm , 硬度为 $1 \times 10^{10} \text{Pa}$ 。

扩散层的硬度和抗摩性均随深度的增大而迅速下降, 因而不可能利用车削和磨削等

对氧化零件进行完整的机械加工。氧化表面的抗摩性能在相当程度上又取决于加工条件, 所以这种强化方法只限于在比较缓和条件下的摩擦部件上应用^[4]。

氧化法是钛合金的所有化学处理方法中最有效的, 不仅能够获得硬度高达 $1.5 \times 10^{10} \text{Pa}$ 的镀层, 而且还能既不会降低钛的机械性质, 又不会破坏表面加工精度(最高可达9~10级)^[2~7]。

并用多种元素使钛饱和可以明显地提高其综合性能^[5]。例如, BT1合金上的碳、氮、铬化扩散层的耐磨性和耐腐蚀性均提高到10倍, 热稳定性可提高到30倍^[6]。

这类扩散层具有密度高(实际上无孔隙)、与底材的结合强度高和沿厚度的分布均匀等优点, 但其缺点是:

1. 扩散处理时表面加热温度高(700~1000 $^{\circ}\text{C}$), 这就有可能导致零件变形;
2. 扩散层的物理机械性质是随其深度而变化的;
3. 扩散层的深度通常不大于100 μm , 因而限制了其进一步的机械加工;
4. 底材的机械性能降低。

这些缺点限制了化学热处理方法在钛合金中的应用。

对于电解镀铬和化学镀镍这些繁重费力的方法来说, 尽管都不能有效地提高钛合金的耐磨性, 但在目前的表面强化方法中仍然是最常用的。钛在空气和电解液中容易生成氧化膜, 这就致使镀层与底材的结合强度低。因此, 镀层的质量主要取决于表面的预处理, 而这将引起某些工艺上的困难。这类镀层一般只作为载荷不高于 $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、滑动速度低于 1 m/s 、并有充足的优质润滑剂存在时的制件上使用^[4]。

为了能够同时实现各种性质的复杂组合, 新发展的多组分复合保护层强化方法(电镀、化学电镀和电泳法等)^[7]是很有应用潜力的。以复合电解方法获得的Ni-B镀层为例, 其耐热性和耐磨性就分别为镀铬层的8~10倍和1.5~2倍^[8]。镀铬的缺点是底材的抗疲劳强度低, 这是镀铬层的结构有缺陷(微裂纹和大的残余内应力)的结果, 因为这些部位都有应力集中。

真空镀膜方法(等离子镀膜法、真空电爆炸法等)因为工艺不够稳定、镀层厚度有限和所需设备复杂等, 故其目前在制作钛合金表面抗摩镀层的应用中尚未得到推广。

尽管如此, 作为提高钛及其合金的耐磨性、耐腐蚀性和抗疲劳强度最有前途的还是离子注入方法。它不仅能向底材表面引入几乎所有化学元素的离子, 而且还不会改变零件的几何尺寸^[9]。目前, 离子合金化作为一种工艺应用的方法, 在苏联还处于初期发展阶段。

对于各种熔化方法来说, 不仅由于底材表面在较大深度(2~6 mm)上的熔化所引起强度下降和氧化作用, 致使要获得组成范围较窄的熔体镀层就相当复杂, 甚至是不可能的, 而且还因为被熔化表面的粗糙度很高, 所以它们作为钛合金的表面强化方法是不可取的。

电火花合金化法可用于镀敷导电材料的较薄熔体镀层(10~50 μm)。由于电极

(阳极)与零件(阴极)之间放电的结果, 电极材料就被转移到零件表面上^[10]。

利用钽、铬和铁族金属, 以及NbC、 Cr_3C_2 等进行钛的电火花合金化法, 可以获得最高质量的镀层(表面光洁度不小于5~4级, 密实度为60~80%, 厚度大于20 μm , 显微硬度为 $8 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10} \text{ Pa}$)。这种方法的优点是镀层与底材的结合强度高($7 \times 10^7 \text{ Pa}$), 以及表面无需预处理。这种方法的缺点是不可能制得密实度为100%的镀层, 而且其中存在相当大的残余应力, 材料的抗疲劳强度会降低40~60%, 以及制备效率低等, 因而限制了它在提高钛合金耐磨性上的应用。

近年来, 喷涂法(气体火焰喷涂法、等离子喷涂法和爆轰法)制取的镀层得到了广泛的应用^[12~14]。与扩散法相比, 这类方法具有以下更突出的优点:

1. 零件表面加热的温度不太高(不超过200~300 $^{\circ}\text{C}$);
2. 可利用的镀层材料来源广泛(金属和合金、无氧和含氧的难熔化合物、多孔的及其他的复合材料);
3. 可以镀敷厚的金属层(几毫米);
4. 制备效率高。

由气体热喷涂制备的镀层之突出缺点是具有相当高的气孔率(8~20%)和对底材的结合强度比较低, 及其化学成分和相组成都会发生变化^[11、13]。但是, 一旦喷涂工艺完善和研制出新的喷涂用粉末, 就有可能获得钛合金的优质镀层。此外, 通过包覆自熔合金粉熔化后, 也可以制得几乎无孔隙的自流动合金镀层, 或者通过先镀敷一层能改善粘结性质的中间层的方法^[13], 同样可以获得质量优良的镀层。

之所以把等离子喷涂法应用到各种已受磨损的钢及其合金(包括钛合金)制的零件上, 基本原因是金属镀层的耐磨性比被镀金属的高得多。对各种润滑剂和摩擦副在不

同条件下进行的试验表明, 镀层的耐磨性可提高0.5~2倍^[15]。文献^[16]对抗摩性质的分析同样说明, 镀层的摩擦系数比被喷涂金属或假熔体的小, 其最高的许可负荷亦较大。

爆轰涂膜法制得的镀层具有结合强度高(可以达到 $2 \times 10^6 \text{ Pa}$)和孔隙率低(1~2%)的优点, 故它可与别的喷涂方法相竞争, 而且对提高钛及其合金的耐磨性也可能是有效的^[17]。

因为尚无对材料抗摩性质的统一的评定方法, 所以很难按照文献数据来评价各种表面强化方法处理后的钛合金的摩擦性能。Чечулин等^[4]曾试图评价具有强化层的擦擦副直到强化层完全被磨掉或被破坏时的工作性能, 测定了卡咬负荷及出现卡咬之前的摩擦行为。结果发现, 经过氧化、氮化、化学镀镍和电镀铬的BT15合金, 当它在空气和水中以各种不同的摩擦副进行点接触摩擦时, 其卡咬负荷可增大到5~15倍, 而摩擦系数则降低到原来的2/3~1/2。据报道^[18], BK15合金的爆轰镀层能使其工作能力比钛合金的提高1~2个量级。

Гольдфайна及其同事等^[19]的研究结果表明, 当与青铜对磨时, 用等离子喷涂碳化钨膜强化的钛的表面之耐磨性最好。当它与氮化钢对磨时, 碳化物镀层的耐磨性比电镀铬的高1~2.5倍, 这是镀层结构的多相性以及硬度约比电镀层的大0.5~1倍^[17]的结果。

Земсков等^[20]曾以环与块对磨进行了边界摩擦和干摩擦试验, 发现复合组分等离子喷涂 $\text{Mo} + \text{MoS}_2$ 膜的抗摩性质优良。钛合金铌硅化与青铜对磨的端面滑动摩擦也表现出良好的影响。

以上对不同作者获得的结果分析表明, 各种处理方法都能有效地提高钛表面的耐磨性。但是, 必须根据零件的具体工作条件选择强化方法, 而且模拟这些真实条件进行实

验室试验也是必不可少的。

我们曾对以不同的表面强化方法(化学镀镍、热氧化、镀铬、阳极化、电火花合金化、不同材料的等离子喷涂与爆轰喷涂等)处理的钛合金BT22的滑动摩擦性能进行了对比评价, 结果见表1。

表1 镀层的基本特性

镀层种类	镀层厚度 (μm)	显微硬度 HV100 ($\text{Pa}, \times 10^9$)
化学镀镍	25	6
热氧化	40	5
电镀镀铬	45	6
阳极化	20	5.2
用BK2合金的电火花合金化	25	9~10
电化学镀层	50	4.5
等离子喷涂层		
TiC-Ni	200	23.7/5.3*
TiC-Ni-Cu	200	27.5/6*
WC-Ni	200	4.4
Ni-Cr-B-Si	200	3.8~4.2
爆轰喷涂层		
WC-Co	150	3.6~4.0
Ni-Cr	150	/

*前面的数值为碳化物的显微硬度, 后面的数值为底材的显微硬度。

使用包覆镍和铜的碳化钛和碳化钨粉末进行等离子喷涂, 其中镍和铜的含量不超过60%。此外, 还研究过Ni-Cr-B-Si体系的合金, 并且在苏联和其他国家都广泛地应用于零件的磨损保护。

喷涂在УПУ-2M型装置上进行, 工作条件是: $I = 290 \text{ A}$, $U = 50 \text{ V}$, 工作气体(氩)的消耗量为 $50 \sim 60 \text{ l/min}$, 喷射距离为 100 mm 。

镀层被镀在环状试样的端面上, 尺寸为 $30 \times 40 \times 20 \text{ mm}$, 并与青铜БРАЖМц10-3-1.5在液压油АМГ-10中进行对磨试验。这种青铜广泛应用于制造飞机发动机气缸的轴箱中。试验中测定了镀层和对偶件的线磨损、摩擦力矩和瞬间卡咬临界负荷。试验负荷为 $2 \times 10^6 \sim 14 \times 10^6 \text{ Pa}$, 滑动速度

为0.05~0.25m/s。采用1000m摩擦行程的平均磨损量作为评价指标。

表2所列是钛合金各种强化方法效果的比较数据,它们都是强化钛合金与青铜БРАЖМН10-3-1.5对磨的结果。可以看出,用等离子喷涂包覆镍和铜的碳化钛所强化的钛表面之摩擦副具有最好的耐磨性。这些镀层的特点是磨合效果好和摩擦系数比较低。镀层的多相结构是由塑性底材($H_{100} = 3 \times 10^9 \sim 4 \times 10^9 \text{Pa}$)和分布于其中的形状不规则(尺寸介于20~60 μm 之间)的碳化物颗粒($H_{100} = 17 \times 10^9 \sim 27 \times 10^9 \text{Pa}$)所组成。这些碳化物颗粒的硬度约为 $4 \times 10^9 \text{Pa}$,尺寸不超过6 μm 。

表2 钛合金BT22经不同方法强化后的抗摩性质 ($V = 0.25 \text{m/s}$)

镀层种类	磨损量(μm)		瞬间卡咬负荷 ($\text{Pa}, \times 10^3$)	摩擦系数
	镀层	青铜		
化学镀镍	3.6	72	9	0.28
热氧化	2.8	18	9	0.28
电解镀铬	0.8	34	14	0.2
阳极化	1.5	102	4	0.37
电火花合金化法	0.6	15.8	9	0.18
电化学镀层	0	183	9	0.24
等离子喷涂层:				
TiC-Ni	0.4	0.7	14	0.12
TiC-Ni-Cu	0.4	0.9	14	0.14
WC-Ni	0.5	1.2	9	0.16
Ni-Cr-B-Si	0.6	0.9	9	0.18
爆轰喷涂层:				
WC-Co	0.4	2.8	9	0.18
Ni-Cr	3.2	9.8	9	0.23

有效性处于第二位的BT22合金强化方法是电解镀铬法,它能保证钛合金表面具有高的抗磨性质,但摩擦系数却相对较高。这些镀层在试验中的磨损不大,且无卡咬的痕迹,也未发现磨损与滑动速度及负荷之间明显的关系。由于钛表面生成的氧化膜使镀层

的粘结性变差,所以电解镀铬法在工艺上是不太合理的。

氧化和电火花合金化后,抗摩性质明显变差。这样的摩擦副只是在负荷为 $6 \times 10^6 \text{Pa}$ 以下时才具有良好的工作性能,否则磨损强度和摩擦系数都增大。我们认为,这是青铜向氧化法和电火花合金化法强化的钛合金表面转移的结果。随着压力的增大,观察到氧化表面的脆性破坏,其特点是局部微区显出颜色,同时抗摩性质迅速降低。

当青铜和镀镍表面对磨时,即使负荷不超过 $2 \times 10^6 \text{Pa}$,摩擦副也会发生相当严重的磨损,以及青铜与钛合金裸露区域的卡咬。

阳极化及电化学处理的钛合金表面之抗摩性能最差,其特点是青铜严重磨损和卡咬负荷最低。

摩擦表面的金相分析表明,当摩擦副的总磨损量小于20~25 $\mu\text{m}/1000\text{m}$ 时,环的摩擦表面就生成了与其粘结牢固的薄膜,由于合金元素在青铜内的选择性溶解,所以膜层中有铜的富集。这种膜的厚度约几个微米,具有高的抗摩性质,此时摩擦副的磨损值最低。在磨合以后,青铜表面和钛合金强化表面的光洁度便都从7级升高到9~10级,并在所研究的全部负荷和滑动速度范围内保持不变。当青铜表面没有富集铜的膜层生成时,摩擦副就发生剧烈磨损,同时接触表面粗糙度也随之升高。

综上所述,等离子喷涂和爆轰作为提高钛合金抗摩性能的方法都是有效的。

参考文献(略)

(丁天康译自《Трение и Износ》, 3 (1982), 3: 421~427, 徐康校)