

## TC4 合金表面 Zr 增效硅化物涂层的组织 及高温摩擦磨损性能

李 轩<sup>1,2</sup>, 田 进<sup>3</sup>, 田 伟<sup>3</sup>, 谢文玲<sup>1</sup>, 李秀兰<sup>1</sup>

(1. 四川理工学院 机械工程学院, 自贡 643000; 2. 四川理工学院 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 自贡 643000; 3. 中联西北工程设计研究院, 西安 710082)

**摘 要:** 采用扩散共渗的方法在 TC4 合金表面制备了 Zr 增效硅化物涂层, 研究了涂层在 600℃时的摩擦磨损性能, 讨论了其磨损机制。结果表明: 所制备的涂层具有多层结构, 由(Ti, X)Si<sub>2</sub> (X 代表 Zr, Al 和 V)外层, TiSi 中间层和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 内层组成; 渗剂中添加 Zr 能够抑制涂层的生长速率, 有利于降低涂层的内应力, 改善其组织致密性。涂层的硬度明显高于 TC4 合金, 且由外向内呈梯度降低趋势。高温摩擦磨损试验结果表明, Zr 增效硅化物涂层能够为 TC4 合金提供良好的高温磨损防护; 与 GCr15 对磨时, 涂层的表面只发生了轻微的磨损, 主要为 GCr15 在其磨损面的擦涂和一定程度的氧化磨损; 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球对磨时, 磨损机制为犁削磨损、疲劳磨损、黏着磨损和氧化磨损。

**关 键 词:** TC4 合金; 硅化物涂层; Zr 增效; 组织结构; 高温磨损; 磨损机制

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Structure and High-temperature Wear Behavior of Zr Modified Silicide Coatings Prepared on TC4 Alloy

LI Xuan<sup>1,2</sup>, TIAN Jin<sup>3</sup>, TIAN Wei<sup>3</sup>, XIE Wen-Ling<sup>1</sup>, LI Xiu-Lan<sup>1</sup>

(1. College of mechanical engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China; 2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China; 3. China United Northwest Institute for Design and Research, Xi'an 710082, China)

**Abstract:** Zr modified silicide coatings were prepared on TC4 alloy by Si-Zr co-deposition, the wear behavior of the coatings were investigated at 600℃, and the wear mechanisms were discussed. The results show that the obtained coating has a multi-layer structure, consisting of a (Ti, X)Si<sub>2</sub> (X represents Zr, Al and V elements) outer layer, a TiSi middle layer and an inner layer composed of a mixture of Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Addition of Zr in the pack mixtures can reduce the residual stress in the coating by lowering the coating growth rate, leading to a more compact coating structure. The micro-hardness of the coating is obviously higher than that of TC4 alloy, which shows a decrease tendency from the coating surface to its substrate. The high temperature wear tests reveal that the Zr modified silicide coating can offer effective protection for TC4 alloy at high temperatures. When using GCr15 ball as the counterpart, very slight wear occurred on the worn surface of the coating, and the main wear manners should be the transfers of GCr15 to the coating surface besides a certain extent of oxidation wear. Sliding against Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ball, the main wear mechanisms of the coating are considered to be plough wear, fatigue wear, adhesive wear, and oxidation wear.

收稿日期: 2017-01-04; 收到修改稿日期: 2017-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(51301115); 材料腐蚀与防护四川省重点实验开放课题(2016CL18); 四川理工学院人才引进项目(2016RCL22); 四川省教育厅重点项目(17EA0268)

National Natural Science Foundation of China (51301115); Open Fund of Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province (2016CL18); Programme of Talent Introduction Project of Sichuan University of Science and Engineering (2016RCL22); Key Fund Project of Sichuan Provincial Department of Education (17EA0268)

作者简介: 李 轩(1982-), 男, 博士, 讲师. E-mail: biluaner@163.com

**Key words:** TC4 alloy; silicide coating; Zr modification; coating structure; high-temperature wear; wear mechanisms

Ti 合金具有密度低、比强度高及耐蚀性良好等优异的综合性能,在先进运载工具及武器领域得到了广泛应用<sup>[1-2]</sup>。但 TC4 合金的硬度较低且黏性较大,抗摩擦磨损性能很差,特别是当温度超过 550℃时,Ti 还会与空气中的氧气和氮气发生较强烈的反应,反应产物脆性较大且疏松多孔,耐磨性能进一步降低<sup>[3-4]</sup>。因此,提高 Ti 合金的表面摩擦磨损抗力特别是高温有氧环境下的摩擦磨损抗力,是进一步发掘其应用潜力的关键。

制备表面涂层是提高 Ti 合金耐磨性能的有效途径<sup>[5-8]</sup>,在众多的涂层体系中,硅化物的密度低、硬度高,具有较好的耐磨性能<sup>[9]</sup>。同时,硅化物还具有熔点高、热稳定性良好等优点,在高温下能够形成抗氧化能力很强的 SiO<sub>2</sub> 保护膜<sup>[10]</sup>。但单一的硅化物涂层脆性较高,在摩擦或冲击载荷的作用下容易产生开裂甚至剥落而失去保护性<sup>[11]</sup>。因此,需要添加其它元素对硅化物涂层进行增效,以改善涂层的综合性能(如高温耐磨性能)。已有的研究<sup>[12-13]</sup>表明,在涂层中添加微量的活性元素如 Zr、Y 等,利用其活性元素效应(REE, Reactive Element Effect),能够有效改善涂层的组织结构及其与基体的结合力,增加涂层的高温抗氧化及力学性能,且该效应具有普遍性。

涂层的制备方法是影响其耐磨性能的另一个重要因素。其中,固体粉末扩散渗方法制备的涂层具有组织均匀致密且与基体合金结合紧密(微冶金结合界面)等特点,因此涂层在摩擦磨损过程中不易发生开裂或剥落<sup>[14]</sup>。另外,采用扩散渗法不仅能够方便地制备出单一的硅化物涂层,还能够进行多元共渗,可以方便地在涂层中添加其它元素对其进行增效<sup>[15-16]</sup>。本工作采用扩散共渗的方法在 TC4 合金表面制备了 Zr 增效硅化物涂层,研究了涂层的组织结构和形成机制,并通过高温(600℃)摩擦磨损实验,研究该涂层分别与 GCr15 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对磨的摩擦磨损行为和磨损机制。

## 1 实验方法

实验基材为 TC4 合金,其名义成分为: Ti-6Al-4 V(wt%)。试样为 10 mm×10 mm×5 mm 的片状,采用 80#~2000# SiC 水砂纸将试样各表面逐级打磨光滑后用酒精超声波清洗,然后冷风吹干。

利用 GSL-1400X 型管式炉制备 Zr 增效硅化物涂层。前期实验发现,组分为 15Si-10Zr-5NaF-

70Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(wt%)的渗剂所制备的涂层具有合理的结构和涂层生长速率,因此本研究采用该组分的渗剂制备涂层并进行高温摩擦磨损实验。在渗剂中, Si 粉和 Zr 粉为被渗元素粉末, NaF 为催化剂, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为填充剂。在制备涂层之前,采用行星式球磨机对渗剂粉末进行 4 h 球磨使其充分细化和混合均匀。涂层的制备过程: 将被渗试样埋入装有渗剂的刚玉坩埚内并采用混合有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末的硅溶胶悬混液密封,然后将坩埚放入管式炉内加热,升温速率为 6℃/min,同时充入 Ar 气保护;当温度升至 1100℃后保温 4 h,然后随炉冷却,得到涂层试样。

采用 HT-1000 型摩擦磨损试验机分别对 TC4 合金和 Zr 增效硅化物涂层试样进行高温摩擦磨损试验。鉴于球-平面的接触方式具有接触状态良好以及损伤形式容易分析等优点,本研究的摩擦磨损试验均采用球-盘方式进行。摩擦磨损温度为 600℃,摩擦配副分别为 GCr15 球和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球,考察基体和涂层试样分别与低硬度铁基材料和高硬度陶瓷材料在高温下的摩擦磨损行为。其余的摩擦磨损条件为: 磨损载荷 500 g,磨球直径 4.76 mm,回转半径 4 mm,转速 224 r/min,磨损时间 60 min。

采用精度为 0.01 mg 的电子分析天平称取磨损前后试样和磨球的质量,为减小测量误差,每组数据均为 5 次测量的平均值。采用 HV-1000 型显微硬度仪测量涂层沿截面的硬度分布,加载的载荷为 0.49 N,保持时间为 20 s。利用飞利浦 x'Pert-Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层的相组成(Cu 靶, 40 kV)。采用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM/EDS)观察涂层组织及试样磨损面的形貌,并分析其组织结构和成分。

## 2 结果与分析

### 2.1 Zr 增效硅化物涂层的组织结构和形成机制

图 1(a)为 1100℃保温 4 h 后在 TC4 合金表面制备的 Zr 增效硅化物涂层的截面 BSE 形貌,可以看出,涂层的组织致密,厚约 65 μm,由较厚的深灰色外层,较薄的中间层和浅灰色的内层组成。对涂层沿截面方向进行 EDS 成分分析,结果见图 1(b)。涂层外层的典型成分为 66.16Si-32.19Ti-1.13Zr-0.52Al(at%),其中弥散分布的灰白色颗粒相中 Al 含量比灰色基体相略高,约为 1.13at%。结合图 1(c)中的 XRD 图谱和 Ti-Si 二元相图<sup>[17]</sup>可知,涂层的外层主要由(Ti,

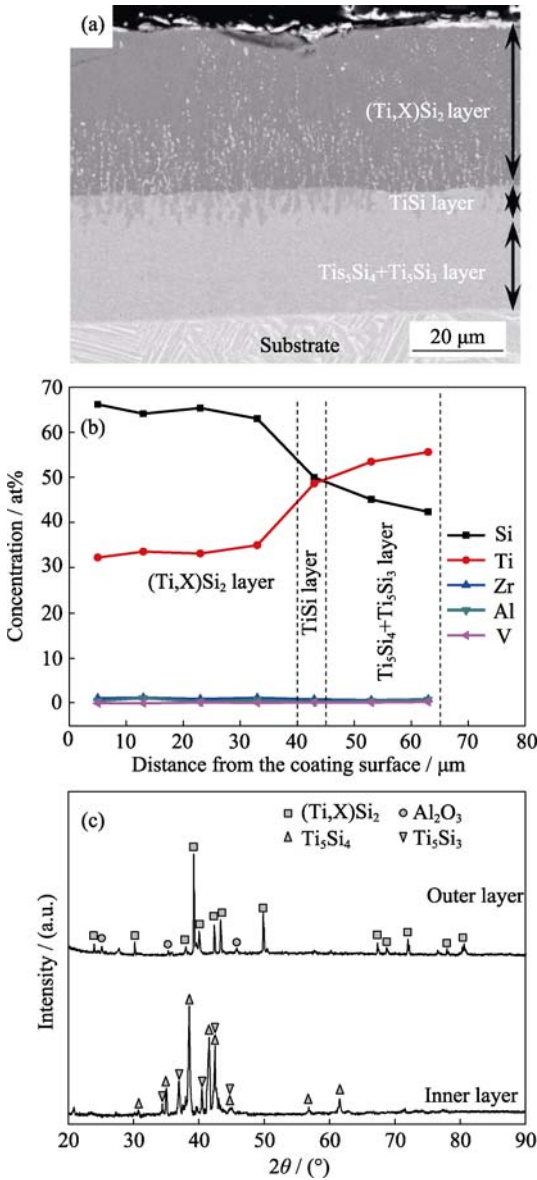


图 1 经 1100 °C 保温 4 h 在 TC4 合金表面制备的 Zr 增效硅化物涂层的(a)截面 BSE 形貌, (b)沿截面的 EDS 成分分布和 (c) XRD 分析结果

Fig. 1 Cross-sectional BSE image (a), element concentration profiles (b) and XRD patterns (c) conducted on the outer and inner layers of the Zr modified silicide coating prepared on TC4 alloy at 1100 °C for 4 h

X)Si<sub>2</sub> 相(X 代表 Zr, Al 和 V)组成; 涂层的中间层由灰色和浅灰色相混合组成, 其中灰色相的 EDS 成分分析结果为 9.26Si-48.53Ti-0.83Zr-0.62Al-0.76V(at%), 浅灰色相的 EDS 分析结果为 48.98Si- 49.35Ti-0.76Zr-0.91Al(at%), 结合 Ti-Si 二元相图<sup>[17]</sup>可知该两相均为 TiSi, 区别是灰色相中 Si 和 V 元素的含量相对略高(由于涂层的中间层只有约 5 μm 厚, 无法进行 XRD 分析)。涂层内层的典型成分为 42.36Si-55.62Ti-0.91Zr-0.79Al-0.32V(at%), 结合涂层内层的 XRD 图谱(利用 2000#SiC 水砂纸将涂层从表面磨掉约

55 μm 后进行 XRD 分析)和 TiSi 二元相图<sup>[17]</sup>可知, 它主要由 Ti<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> 和少量的 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 混合组成。

采用扩散共渗方法制备涂层时, 涂层的形成主要可以分为两个阶段<sup>[18]</sup>: ① 渗包内被渗元素活性原子的产生、传输和吸附阶段, 该阶段很大程度上受渗包内被渗元素卤化物气相分压的影响; ② 被渗元素的活性原子在基体合金中的反应扩散阶段, 主要受反应扩散速率的影响, 其中共渗温度和渗元素自身的特性如原子半径和熔点(根据经验关系式  $Q=32T_m$ <sup>[19]</sup>可知, 物质的熔点( $T_m$ )是其扩散激活能( $Q$ )的一个重要参量, 熔点越高其扩散激活能也越高)等与扩散速率密切相关。因此, 渗包内各被渗元素的卤化物气相分压处于合理范围是实现多元共渗的前提条件。表 1 给出了 Si 和 Zr 的卤化物在 1000 °C 时的标准吉布斯形成自由能和相应氟化物气相分压的计算结果(采用的软件为 Chemistry 6.1), 可以看出, Si 和 Zr 的氟化物气相分压虽然存在差异, 但总体上处于合理范围, 因此在 TC4 合金表面实现 Si-Zr 共渗满足热力学条件。但表 1 的计算结果同时表明, Zr 的氟化物气相分压(ZrF<sub>2</sub> 和 ZrF<sub>4</sub>)明显高于 Si(SiF<sub>2</sub> 和 SiF<sub>4</sub>), 因此活性 Zr 原子在共渗前期能够较快地在渗包内进行传输和吸附, 从而优先占据试样表面, 这在一定程度上抑制了活性 Si 原子的传输和吸附; 同时, Zr 的原子半径(0.227 nm)和熔点(2125 K)明显高于 Si 的原子半径(0.216)和熔点(1799 K), 导致 Zr 在基体合金中的扩散速率较 Si 更低。因此, 渗剂中添加 Zr 能够在一定程度上降低涂层的生长速率。由于共渗层形成过程中的体积膨胀会导致涂层内产生较高内应力, 延缓涂层的生长速率, 使得涂层中的内应力得以释放, 从而抑制涂层中裂纹或微裂纹的产生, 获得更加致密的组织结构和紧密的涂层/基体结合界面<sup>[20]</sup>。这种致密的组织结构及紧密界面对涂层的摩擦磨损抗力有益。

表 1 渗包中被渗元素氟化物在 1000 °C 时的标准吉布斯形成自由能和平衡气相分压

Table 1 Standard Gibbs formation energies and vapor pressures of the co-deposited species in the pack at 1000 °C		
Species	$\Delta_f G / (kJ \cdot mol^{-1})$	Vapor pressure / $(1.013 \times 10^5 \text{ Pa})$
ZrF <sub>4</sub>	-757.2	$3.55 \times 10^{-5}$
ZrF <sub>3</sub>	-701.0	$9.77 \times 10^{-7}$
ZrF <sub>2</sub>	-569.7	$3.68 \times 10^{-4}$
ZrF	-81.2	$1.58 \times 10^{-9}$
SiF <sub>4</sub>	-716.5	$1.11 \times 10^{-6}$
SiF <sub>3</sub>	-624.8	$3.29 \times 10^{-11}$
SiF <sub>2</sub>	-631.5	$6.46 \times 10^{-8}$
SiF	-309.6	$5.83 \times 10^{-13}$

## 2.2 Zr 增效硅化物涂层的硬度

图 2 给出了 Zr 增效硅化物涂层沿截面方向的显微硬度分布, 可以看出, 涂层的整体硬度明显高于 TC4 基体, 且由外向内呈梯度降低趋势。涂层各层的硬度差异主要是由其硅含量引起的: 硅含量最高的外层具有更高的显微硬度, 而 Si 含量较低的内层硬度也较低。表面硬度较高能够赋予材料更优的抗摩擦磨损性能, 因此 Zr 增效硅化物涂层将具有较优良的摩擦磨损抗力。同时, 涂层硬度的这种梯度分布特征还能够有效地避免“蛋壳效应”: 在低硬度基体表面制备的高硬度、脆性涂层在摩擦磨损过程中容易在法向应力的作用下发生塌陷<sup>[21]</sup>, 而在基体和表面涂层之间制备硬度相对较低的过渡区域能够避免这一现象的发生<sup>[22]</sup>。实际上, Zr 增效硅化物涂层中硬度相对较低的中间层和内层即可充当涂层外层和基体合金之间的过渡区域, 从而避免上述“蛋壳效应”。

## 2.3 Zr 增效硅化物涂层的高温摩擦磨损行为

### 2.3.1 摩擦系数和磨损失重

图 3(a)和(b)给出了 TC4 合金和 Zr 增效硅化物涂层分别与 GCr15 球在 600℃ 对磨时的摩擦系数和对磨 60 min 后的磨损失重(图中的负值表示试样在磨损后重量增加), 作为参照, 图 3(b)一并给出了 GCr15 球的磨损失重。图 3(a)的摩擦系数曲线表明, TC4 合金与 GCr15 球在对磨约 5 min 后摩擦系数趋于稳定, 在 0.8 上下浮动, 再经过约 10 min 的跑合后摩擦系数逐渐降低至约 0.7 左右; 涂层试样的摩擦系数在对磨约 2 min 后就急剧增加至约 0.85, 经过约 6 min 跑合后降低至 0.7 左右, 此后的 20 min 内呈逐渐降低的趋势, 并最终稳定在 0.6 上下。对比 TC4 合金与涂层试样的平均摩擦系数还可以看出, 涂层试样的平均摩擦系数明显低于 TC4 合金, 表明与 GCr15 球对磨时涂层具有明显的减磨作用。由图 3(b)的磨损失重可以看出, 涂层试样

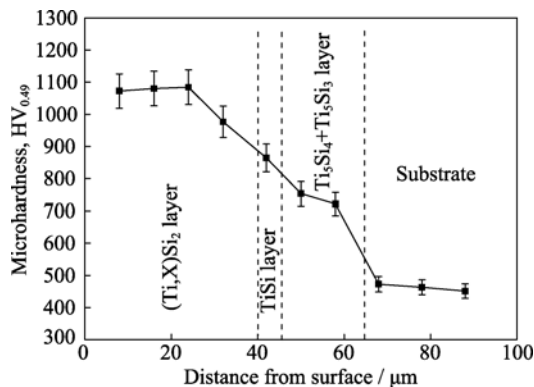


图 2 Zr 增效硅化物涂层沿截面的硬度分布

Fig. 2 Micro-hardness distribution profile of the Zr modified silicide coating along direction from its near surface to the substrate

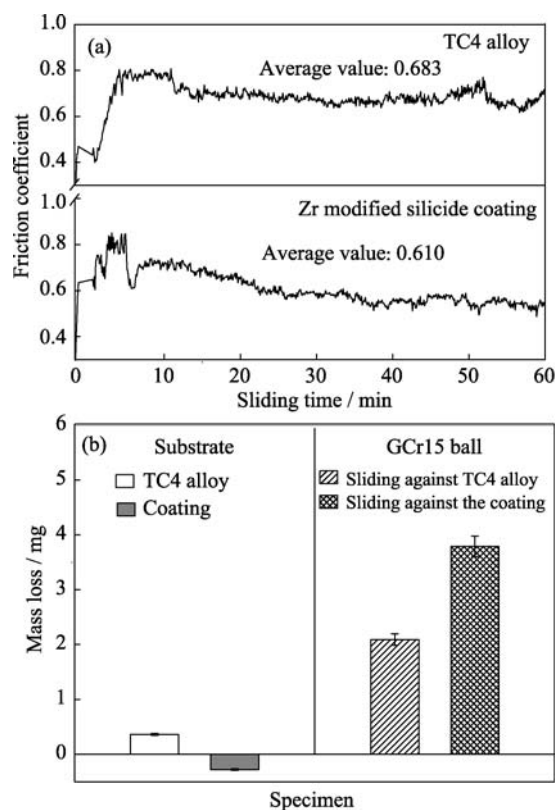


图 3 TC4 合金和 Zr 增效硅化物涂层与 GCr15 球在 600℃ 对磨时的摩擦系数和磨损失重

Fig. 3 Friction coefficients and mass losses of TC4 alloy and Zr modified silicide coating sliding against GCr15 balls at 600℃ (a) Friction coefficient-time curves; (b) Mass losses of TC4 alloy, the coating and their GCr15 counterparts after sliding for 60 min

的磨损失重明显低于 TC4 合金, 且表现为负值, 说明涂层与 GCr15 在高温下对磨时能够有效保护 TC4 合金。但磨损失重结果也表明, 涂层对 GCr15 球造成的磨损较 TC4 更加严重。

图 4 为 TC4 合金和 Zr 增效硅化物涂层与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球在 600℃ 对磨时的摩擦系数曲线和对磨 60 min 后的磨损失重。由图 4(a)可以看出, TC4 的摩擦系数在整个摩擦过程中比较平稳, 平均值约为 0.534。而 Zr 增效硅化物涂层的摩擦系数在磨损开始约 10 min 后上升至峰值, 再经过约 10 min 跑合后降低至 0.6 左右, 此后趋于平稳。但是, 涂层的平均摩擦系数明显比 TC4 高, 表明该涂层与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球在高温下对磨时并无减磨润滑效果。图 4(b)中的磨损失重结果表明, Zr 增效硅化物涂层的磨损失重只有 TC4 合金的约 1/4, 说明该涂层具有更加优异的摩擦磨损抗力。同时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球与涂层对磨时的磨损失重较其与 TC4 合金对磨时更大, 说明与 TC4 合金相比, 涂层对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球造成的磨损更严重。此外, 对比图 3 和图 4 可以看出, 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球对磨时, TC4 合金和涂层的磨损失重均比其与 GCr15 球对磨时高, 说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对 TC4 合金和涂层造成的磨损比 GCr15 更加严重。



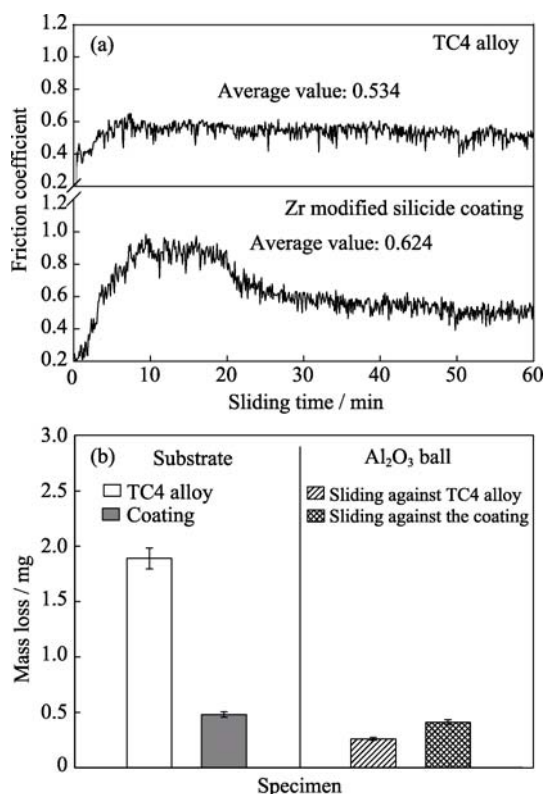


图 4 TC4 合金和 Zr 增效硅化物涂层与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球在  $600^\circ\text{C}$  对磨时的摩擦系数和磨损失重

Fig. 4 Friction coefficients and mass losses of TC4 alloy and Zr modified silicide coating sliding against  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ball at  $600^\circ\text{C}$  (a) Friction coefficient-time curves; (b) Mass losses of TC4 alloy, the coating and their  $\text{Al}_2\text{O}_3$  balls after sliding for 60 min

上述结果说明, 在高温下无论是与 GCr15 还是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球对磨, Zr 增效硅化物涂层均具有优良的高温摩擦磨损抗力, 能够为 TC4 合金提供有效的高温抗摩擦磨损防护。这与 Zr 增效硅化物涂层较高的表面硬度、合理且致密的组织结构及其自身良好的高温抗氧化性能等密切相关。

### 2.3.2 磨损形貌和磨损机制

图 5 为 Zr 增效硅化物涂层分别与 GCr15 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球在  $600^\circ\text{C}$  对磨 60 min 后磨损表面的 SEM 形貌。由图 5(a)可见, 涂层与 GCr15 对磨后的磨损表面由两部分组成: 一部分是粘附于磨损面上的磨损产物层(图 5(a1)所示), 该产物层的主要成分为  $66.69\text{O}-32.66\text{Fe}-0.65\text{Cr}(\text{at}\%)$ , 可知其主要为 GCr15 球的氧化产物。在该产物层上有明显的黏着凹坑和开裂, 可见该产物层会随摩擦的进行而不断破碎和剥落; 另一部分是堆积在磨损面上的大量磨屑, 如图 5(a2)所示, 其 EDS 成分分析结果为  $63.76\text{O}-33.78\text{Fe}-1.21\text{Si}-0.60\text{Ti}-0.65\text{Cr}(\text{at}\%)$ , 表明磨屑也主要为 GCr15 球的氧化产物。这说明 GCr15 在高温下对 Zr 增效硅化物涂层造成的磨损比较轻微, 但涂层对 GCr15 球造成了严重磨损。事实上, 由图 3(b)中的磨损失重可知, Zr 增效硅化物涂层对 GCr15 造成的磨损更加严重。此外, 磨损产物中高含量的 O 也表明 GCr15 球在磨损过程中发生严重氧化。正是这些黏着产物和大量磨屑使得涂层经过 60 min 磨损

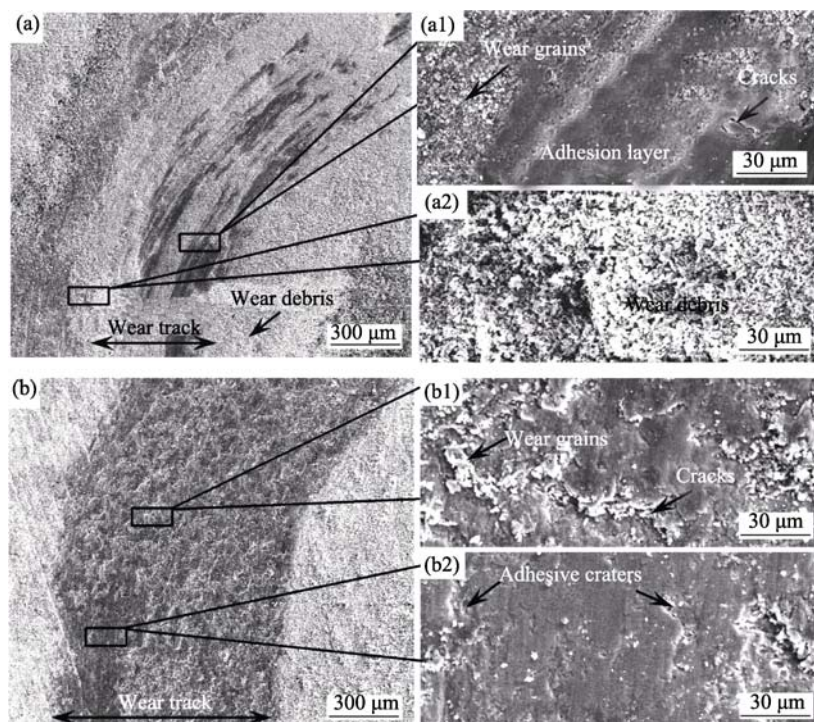


图 5 Zr 增效硅化物涂层分别与 GCr15 球(a, a1 和 a2)和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球(b, b1 和 b2)在  $600^\circ\text{C}$  对磨 60 min 后磨损面的 SEM 照片

Fig. 5 Wear morphologies of the Zr modified silicide coating after sliding against GCr15 (a, a1 and a2) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b, b1 and b2) balls at  $600^\circ\text{C}$  for 60 min

后质量反而有所增加(磨损失重表现为负值)。因此, Zr 增效硅化物涂层与 GCr15 在高温下的磨损机制为较软的 GCr15 球在其表面的擦涂及一定程度的氧化磨损。

图 5(b)为 Zr 增效硅化物涂层试样与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球在  $600^\circ\text{C}$  对磨 60 min 后磨损表面的 SEM 形貌, 由图可见, 涂层的磨损表面较为粗糙, 其上分布着大量的黏着凹坑和开裂, 具有典型的黏着磨损和疲劳磨损特征。对磨屑进行 EDS 成分分析, 发现其典型成分为 62.79O-20.76Si-10.57Ti-5.56Al-0.32Zr(at%), 表明其主要由涂层外层的氧化产物  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球的磨屑混合组成, 其中  $\text{SiO}_2$  的含量相对较高。对涂层磨损面上的裸露区域进行 EDS 成分分析, 其成分为 27.37O-47.85Si-23.67Ti-0.59Al-0.52Zr(at%), 其中 Si:Ti $\approx$ 2:1, 可见经过 60 min 磨损后涂层的(Ti, X)Si<sub>2</sub> 外层未被磨掉, 表明涂层拥有良好的高温摩擦磨损抗力。

材料在高温和常温下的摩擦磨损行为存在显著差异, 这主要归因于两个因素: 首先材料在高温下其自身性能如强度、韧性和硬度等会发生改变; 其次材料的磨损面在高温与摩擦热的共同作用下将发生氧化, 且氧化产物往往会参与到磨损过程中, 加剧磨损程度。王兰等<sup>[23]</sup>的研究表明, TC4 合金在常温下与 GCr15 对磨时磨损面会出现严重的犁削和黏着磨损, 磨损更严重的一方是 TC4 合金。但是, 在本研究中, GCr15 球的硬度在高温下( $600^\circ\text{C}$ )会明显降低, 而 TC4 合金的强度和硬度变化相对较小, 因此高温下 TC4 合金和 GCr15 球对磨时双方均产生了严重的磨损。与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球对磨时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的高硬度使其能在 TC4 表面产生较深的吃入, 造成严重犁削磨损。同时, TC4 合金的磨损面在高温下会快速发生氧化, 并且形成的氧化产物保护性很差, 使其磨损表面始终处于一种磨损 $\rightarrow$ 氧化 $\rightarrow$ 再磨损 $\rightarrow$ 再氧化的动态过程, 因此无论是 GCr15 还是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  均对 TC4 合金造成了较为严重的磨损。

Zr 增效硅化物涂层的表面硬度较高, 因此 GCr15 球很难切入其磨损面。相反, 在相对滑动过程中涂层对 GCr15 球产生了严重的犁削作用, 并产生大量的磨屑。这些磨屑部分被排出磨损面, 部分会重新参与到磨损过程中, 并逐渐被碾压而形成较为松散的磨损产物层, 从而在一定程度上保护涂层的磨损面, 起到减磨润滑的作用。图 3(a)中的摩擦系数在 6 min 后出现明显下降, 可能与该磨损产物层的形成密切相关。可见, Zr 增效硅化物涂层与 GCr15 在高温下对磨后磨损比较轻微, 主要机制为 GCr15 组织在涂层磨损面的擦涂和一定程度的氧化

磨损。上述摩擦磨损机制很好地解释了涂层在与 GCr15 对磨 60 min 后质量增加的现象。与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球对磨时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球的高硬度使其能够少量吃入涂层磨损面, 在磨损初期造成一定程度的犁削磨损。但在高温和摩擦热的双重作用下, 涂层的(Ti, X)Si<sub>2</sub> 外层会很快发生氧化。需要说明的是, 由于 Ti 与 O 的亲合力略强于 Si, 单一 TiSi<sub>2</sub> 氧化后的表面氧化膜外层主要由  $\text{TiO}_2$  组成<sup>[24]</sup>。但本研究的 EDS 成分分析结果证明 Zr 增效硅化物涂层的磨损表面生成了大量的  $\text{SiO}_2$ , 这与涂层中的活性元素 Zr 密切相关。已有的研究表明, 活性元素与 O 具有很高的亲和力, 其在氧化初期能够优先氧化并为氧化膜的形成提供核心, 从而促进保护性氧化膜的形成<sup>[25]</sup>。 $\text{SiO}_2$  在高温下具有一定的流动性和粘附性, 磨损表面大量  $\text{SiO}_2$  的生成一方面能够在高温下阻止 O 向内扩散, 防止涂层磨损面的进一步氧化; 另一方面能够避免摩擦副之间的直接接触, 起到一定的减磨润滑作用<sup>[26]</sup>。图 4(a)中涂层的摩擦系数在磨损约 20 min 后发生明显的降低, 与  $\text{SiO}_2$  的形成密切相关。因此, 涂层试样在高温下依然具有优良的磨损抗力。但是, 受涂层高硬度的影响, 其磨损面和次表面在摩擦载荷的循环作用下会逐渐萌生微裂纹, 这些微裂纹会随摩擦的进行而逐渐扩展, 并最终导致磨损面组织剥落, 造成疲劳破坏。另外,  $\text{SiO}_2$  在高温下具有一定的粘性, 这种特性会导致摩擦副间产生粘着磨损, 使得涂层与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球在  $600^\circ\text{C}$  对磨时的摩擦系数始终处于相对较高值。

### 3 结论

1) 采用扩散共渗的方法在 TC4 合金表面制备了 Zr 增效硅化物涂层, 所制备的涂层组织致密, 具有多层结构, 由外至内分别为 (Ti, X)Si<sub>2</sub> (X 代表 Zr, Al 和 V)外层, TiSi 中间层和  $\text{Ti}_5\text{Si}_4+\text{Ti}_5\text{Si}_3$  内层。渗剂中添加 Zr 能够在一定程度上抑制涂层的生长, 有利于改善涂层的致密性。

2) Zr 增效硅化物涂层的硬度明显高于 TC4 合金, 且由涂层的硬度分布由外向内呈梯度降低的趋势。

3) Zr 增效硅化物涂层具有优良的高温摩擦磨损抗力, 是由于其较高的表面硬度、合理且致密的组织结构及其自身良好的高温抗氧化性能。

4) 涂层与 GCr15 对磨时的磨损非常轻微, 磨损机制主要是 GCr15 在涂层表面的擦涂和一定程度的氧化磨损; 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球对磨时, 涂层的磨损失重只有 TC4 合金的约 1/4, 磨损机制主要为犁削磨损、疲劳磨损、黏着磨损和氧化磨损。

## 参考文献:

- [1] LU K. The future of metals. *Science*, 2010, **328**(16): 319–320.
- [2] CHEN J, ZHANG Q. Effect of electrochemical state on corrosion-wear behaviors of TC4 alloy in artificial seawater. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, **26**(4): 1011–1018.
- [3] XU X P, YU Y Q, HUANG H. Mechanisms of abrasive wear in the grinding of titanium (TC4) and nickel (K417) alloys. *Wear*, 2003, **255**(6): 1421–1426.
- [4] STRAFFELINI G, MOLINARI A. Dry sliding wear of Ti-6Al-4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions. *Wear*, 1999, **236**(1): 328–338.
- [5] LI CHONG-HE, ZHU MING, WANG NING, *et al.* Application of titanium alloy in airplane. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2009, **33**(1): 84–91.
- [6] LIU C T, SCHNEIBEL J H, MAZIASZ P J, *et al.* Tensile properties and fracture toughness of TiAl alloys with controlled microstructures. *Intermetallics*, 1996, **4**(6): 429–440.
- [7] ALAM M O, HASEEB A S M. Response of Ti-6Al-4V and Ti-24Al-11Nb alloy to dry sliding wear against hardened steel. *Tribology International*, 2002, **35**(6): 357–362.
- [8] QIN Y, XIONG D, LI J. Tribological properties of laser surface textured and plasma electrolytic oxidation duplex-treated Ti6Al4V alloy deposited with MoSi<sub>2</sub> film. *Surface & Coatings Technology*, 2015, **269**(SI): 266–272.
- [9] PAUL B, LIMAYE P K, HUBLI R C, *et al.* Microstructure and wear properties of silicide based coatings over Mo-30W alloy. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2014, **44**(5): 77–83.
- [10] XIONG H P, MAO W, XIE Y H, *et al.* Formation of silicide coatings on the surface of a TiAl-based alloy and improvement in oxidation resistance. *Materials Science and Engineering A*, 2005, **391**(1/2): 10–18.
- [11] MELSHEIMER S, FIETZEK M, KOLARIK V, *et al.* Oxidation of the intermetallics MoSi<sub>2</sub> and TiSi<sub>2</sub>-A comparison. *Oxidation of metals*, 1997, **47**(1/2): 139–203.
- [12] HONG S J, WANG G H, HAN W K, *et al.* Effect of zirconium addition on cyclic oxidation behavior of platinum-modified aluminate coating on nickel-based superalloy. *Intermetallics*, 2010, **18**(5): 864–870.
- [13] MOON D P. Role of reactive elements in alloy protection. *Materials Science and Technology*, 1989, **5**(8): 754–764.
- [14] LI YONG-QUAN, XIE FA-QIN, WU XIANG-QING, *et al.* Microstructure and high temperature oxidation resistance of Si-Al-Y co-deposition coatings prepared on TiAl alloy by pack cementation process. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(12): 1369–1375.
- [15] COCKERAM B V, RAPP R A. The kinetics of multilayered titanium-silicide coatings grown by the pack cementation method. *Materials Science and Engineering A*, 1995, **26**(4): 777–781.
- [16] COCKERAM B V, RAPP R A. Development and growth of boron-modified and germanium-doped titanium-silicide diffusion coatings by the halide-activated pack-cementation method. *Oxidation of Metals*, 1996, **45**(3/4): 375–425.
- [17] SCHUSTER J C, PALM M. Reassessment of the binary aluminum-titanium phase diagram. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2006, **27**(3): 255.
- [18] KUNG S C, RAPP R A. Analyses of the gaseous species in halide-activated cementation coating packs. *Oxidation of Metals*, 1989, **32**(1/2): 89–109.
- [19] 潘金生, 全建民, 田民波. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社, 1998: 466.
- [20] CHOY K L. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, 2003, **48**(2): 57–170.
- [21] PAWLAK W, KUBIAK K J, WENDLER B G, *et al.* Wear resistant multilayer nanocomposite WC<sub>1x</sub>/C coating on Ti-6Al-4V titanium alloy. *Tribology International*, 2015, **82**(B): 400–406.
- [22] TANG B, WU P Q, LI X Y, *et al.* Tribological behavior of plasma Mo-N surface modified Ti-6Al-4V alloy. *Surface & Coatings Technology*, 2004, **179**(2/3): 333–339.
- [23] WANG LAN, ZHANG QIU-YANG, LI XIN-XING, *et al.* Effect of temperature and load on wear performance of TC4 alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, **44**(2): 480–484.
- [24] PFLUMM R, FRIEDLE S, SCHÜTZE M. Oxidation protection of  $\gamma$ -TiAl-based alloys (A review). *Intermetallics*, 2015, **56**(1): 1–14.
- [25] RAHMEL A, SCHIITZE M. Mechanical aspects of the rare-earth effect. *Oxidation of Metals*. 1992, **38**(3): 255–266.
- [26] CHEN Z S, LI H J, FU Q G, *et al.* Tribological behavior of SiC coating on C/C composites against SiC and WC under unlubricated sliding. *Ceramics International*, 2013, **39**(2): 1765–1773.