

TC11 钛合金在人造海水中的腐蚀 磨损特性研究

丁红燕^{1,2}, 戴振东^{1,2}

(1. 淮阴工学院 机械系, 江苏 淮安 223001;

2 南京航空航天大学 高新技术研究院, 江苏 南京 210016)

摘要: 采用球面接触方式, 在振幅为 5 mm 条件下研究了 TC11 钛合金在人造海水和纯净水中的往复滑动腐蚀磨损行为, 采用扫描电子显微镜观察磨屑和磨痕表面形貌, 用能谱仪测试微区元素分布, 用非接触式表面形貌仪测定磨痕的三维表面形貌及其磨损体积损失, 研究了载荷、滑动频率以及介质对 TC11 钛合金摩擦系数和磨损量的影响, 并用动电位扫描法分析 TC11 在腐蚀磨损前后的电化学反应。结果表明: 在 2 种介质中 TC11 钛合金的摩擦系数均随着载荷和滑动频率的增加而呈下降趋势, 但随载荷变化的趋势更为缓慢; TC11 钛合金在海水中形成的润滑膜可以明显降低摩擦系数, 但其磨损量比水介质中高, 说明腐蚀加速了磨损; 磨损后的钝化膜更易被破坏, TC11 钛合金在水中的磨损机制为磨粒磨损, 而在海水中则为疲劳脱落并伴有磨粒磨损。

关键词: TC11 钛合金; 腐蚀磨损; 人造海水; 摩擦磨损性能

中图分类号: TG172.2; TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595 (2008) 02-0139-06

钛合金因其高的比强度和使用温度、优良的耐蚀等性能而成为航空、航天、生物及航海等领域中不可或缺的结构材料^[1]。虽然钛合金的耐蚀性极好, 但钛合金的疲劳缺口敏感性较大, 在微动条件下的疲劳强度甚至降低 1/3 以下^[2]。此外, 在腐蚀环境中的金属摩擦副材料将因腐蚀而改变其摩擦磨损行为^[3,4]。目前, 国内外对钛合金的腐蚀磨损研究大多集中于模拟体液^[5,6]、酸性介质^[7]、特定气氛^[8]、模拟海水^[9]以及不同介质中的比较^[10], 其中, 针对体液的腐蚀磨损研究居多, 而在海水环境下的磨损多为在一定浓度 NaCl 中进行。Rowland 等^[11]研究发现, 仅以 3.5% NaCl 溶液代替海水进行腐蚀试验会带来较大偏差, 若用人工海水模拟天然海水则能获得令人满意的结果。

由于战斗机和直升机经常在海面上起飞和停放, 海洋大气中的盐尘和盐雾混积在金属表面易产生吸湿潮解, 有一定的腐蚀性。因此, 本文作者选用飞机上常用的 TC11 钛合金, 针对海水环境对其进行往复滑动摩擦磨损试验, 并与水介质润滑的滑动摩擦进行比较, 探讨腐蚀介质对其腐蚀磨损性能的

影响, 以期为人造海水中的 TC11 钛合金的实际应用提供实验依据。

1 实验部分

1.1 腐蚀磨损试验方法

在美国 CETR 公司产 UMT-2MT 型多功能摩擦磨损试验机上进行 TC11 钛合金的腐蚀磨损试验, 采用球-平面往复滑动接触方式, 振幅为 5 mm, 试验时间 1 h, 载荷分别为 0.5 N、1 N、1.5 N 和 2 N (赫兹接触应力为 422.1 MPa、531.8 MPa、608.8 MPa 和 670.1 MPa), 滑动频率为 5 Hz、10 Hz 和 20 Hz (线速度分别为 50 mm/s、100 mm/s 和 200 mm/s)。试验在纯净水和自配人造海水^[12]中进行, 用一次性输液器每 10 min 注射到接触区以保证介质环境。

下试样材料选用 TC11 钛合金, 其化学成分 (质量分数计) 为: 3.8% ~ 4.9% Cu, 1.2% ~ 1.8% Mg, 0.3% ~ 0.9% Mn, 0.5% Fe, 0.5% Si, 0.3% Zn, 0.1% Ni, 0.15% Ti, Al 余量。试样经磨削加工后表面粗糙度 $R_a = 1.6 \mu\text{m}$, 采用线切割加工成尺寸为 20 mm × 18 mm × 8 mm 的试块, 每个下试样可完成 6 组试

基金项目: 航空基金资助项目 (0205201); 江苏省材料摩擦学重点实验室资助项目 (kjsmcx07003)。

收稿日期: 2007-06-20; 修回日期: 2007-09-11 / 联系人戴振东, e-mail: zddai@nuaa.edu.cn

作者简介: 丁红燕, 女, 1970 年生, 副教授, 硕士生导师, 目前主要从事金属基复合材料制备及其摩擦磨损性能研究。

验;上试样为 $\phi 4\text{ mm}$ 的 GCr15 钢球. 摩擦副的主要性能指标见表 1, 每组试验前上、下试样均用丙酮清洗, 同种参数下的试验重复 3 次.

1.2 检测方法

摩擦系数由试验机设备的软件直接获得, 试验结束后保持试样原貌, 以观察磨损后磨屑或腐蚀物

表 1 摩擦副材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of TC11 and GCr15

Materials	Elastic modulus /GPa	Ultimate tensile strength/MPa	Yield strength /MPa	Poisson 's ratio	Hardness HRC
TC11	123	1030 ~ 1225	930	0.33	32 ~ 34
GCr15	198	2000	1700	0.26	60 ~ 62

的形态, 然后在丙酮中超声清洗 10 min, 干燥后采用 JSM-5600 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察磨痕表面形貌, 用附带的能谱 (EDS) 测量微区元素分布; 采用美国 ADE 公司产 micro-XAM 型非接触式表面分析仪测量三维形貌和穿过中心处的轮廓曲线, 截面积由仪器的分析软件自动给出, 由于振幅较大, 无法一次获得体积, 所以, 用此截面积乘以振幅获得近似的磨损体积损失; 在 PHI 5702 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 上分析磨痕表面 Ti 元素, 采用 AlK 辐射源, 电压 14 kV, 功率 250 W.

采用 CH7608 型电化学工作站在室温下进行极化曲线测试, 三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 铂电极为对电极, 扫描速率为 0.1 mV/s

2 结果与讨论

2.1 摩擦系数

图 1 所示为不同条件下的摩擦系数. 可见, 在 2

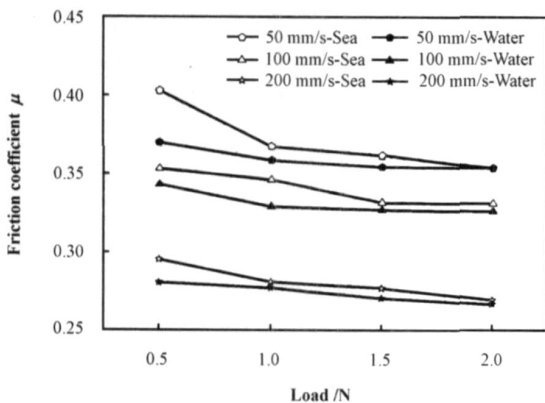


Fig 1 Friction coefficient in different parameters

图 1 不同参数下的摩擦系数曲线

种介质中摩擦系数的变化趋势大致相同, 即摩擦系数随速度增加而明显下降, 随载荷增加则缓慢下降. 此外, 海水中的摩擦系数比水中低.

当载荷较小时, 两摩擦副表面的突峰相互交错,

表面剪切力较大, 导致摩擦系数相对较高. 随着载荷增加, 峰顶处接触点的局部应力增大, 在正应力作用下, 微突峰产生屈服直至疲劳脱落而形成细小的磨屑, 这些磨屑有一部分残留于磨痕内而形成三体磨损, 在水或海水介质中, 既可充当磨粒进一步犁削基体, 也可起到类似“滚珠”的作用进一步降低摩擦系数^[13].

图 2 所示为磨痕表面 Ti_{2p} 的 XPS 谱图. 由主峰

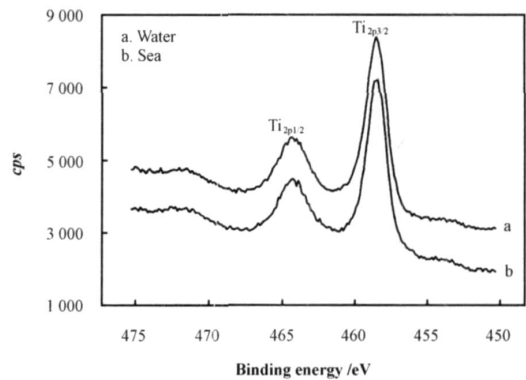


Fig 2 XPS spectra of the wear scars

图 2 磨痕处 Ti 的 XPS 图谱

$Ti_{2p_{3/2}}$ 处的结合能 (458.8 eV) 可知, 在水和海水中的磨痕处均生成致密的 TiO_2 , 此外, 位于 454.8 eV 处还出现少量 TiO.

摩擦热将使基体的温度升高^[14], 在低速下产生的摩擦热较少且容易散热, 随着速度增加, 摩擦热增多, 促进了摩擦副接触区表面的氧化反应, 使钝化膜的形成速度增大, 而氧化膜的剪切强度比金属低, 从而降低了其摩擦系数.

图 3 给出了不同载荷下磨屑表面形貌的 SEM 照片. 可见, 在纯水中磨屑多为粒状 [图 3(a)], 对应的 EDS 分析结果表明, 其中出现了对磨钢球中的 Fe 元素, 进一步分析发现, 当速度由 50 mm/s 升至 200 mm/s 时, Fe 元素含量从 1.27% 增至 8.64%, 这

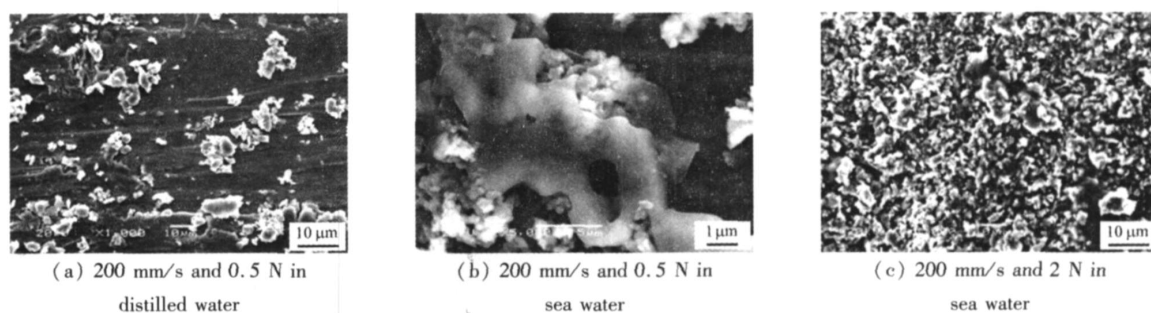


Fig 3 SEM photographs of the worn surfaces under different condition before cleaning

图 3 不同摩擦条件下的磨损表面形貌 SEM 照片 (未清洗)

表明摩擦过程中发生了材料转移,且随着速度增加而增多.此外,由图 3(b)可见,在海水中除了有粒状磨屑外,还存在片状物.经 EDS 分析表明,该处存在 Ti Cl Na S 和 Ca 等海水的成分,说明可能有腐蚀物产生.

海水中的 S、P 和 Cl 等活性成分将与摩擦副 GCrl5 中的铁生成硫化铁、磷酸铁及氯化铁等软质易剪切膜层^[15],在载荷作用下,表面膜更易铺展而涂抹到钛合金表面形成完整的润滑膜,使得金属与金属的接触被隔开 [图 3(b 和 c)],摩擦系数降低.而在水介质中,磨屑更容易排出磨痕区,随着磨损的进行,数量有限的磨屑在磨痕的突峰间起到磨粒作用,导致摩擦系数增加 [见图 3(a)].

比较图 3(b 和 c)还可见,随着载荷增加,磨屑由更多的粒状物组成而形成三体磨损,颗粒承担了类似于“滚珠”的作用,因此更容易滑动,使得摩擦系数下降.

2.2 磨损量

在 2 种介质中 TC11 钛合金的磨损量变化情况见图 4 可见,随着速度或载荷的增加,TC11 钛合金在 2 种介质中的磨损量增大.此外,在海水中的磨损量始终高于水中,说明海水的存在加速了磨损.

研究表明^[16],虽然钛合金极易钝化,但在中等和较高载荷下易被擦伤和腐蚀.磨损表面位错密度和表面缺陷增加,使之处于高度无序状态,物理化学活性增加后电化学反应更易进行^[17].

图 5 所示为 TC11 钛合金在人造海水中的极化曲线,其中曲线 a 为海水中浸泡 24 h 后的表面曲线, b 为海水中磨损后的表面曲线.可见,磨损使得钛合金的腐蚀电位明显负移,腐蚀倾向加大,且阳极极化曲线变得不光滑.当电位扫描至 700 mV 时进入活化阶段,说明钝化膜已发生破裂,到 900 mV 左

右时再次进入钝化状态.

由于氯化物溶解度较大和 Cl^- 半径很小的缘

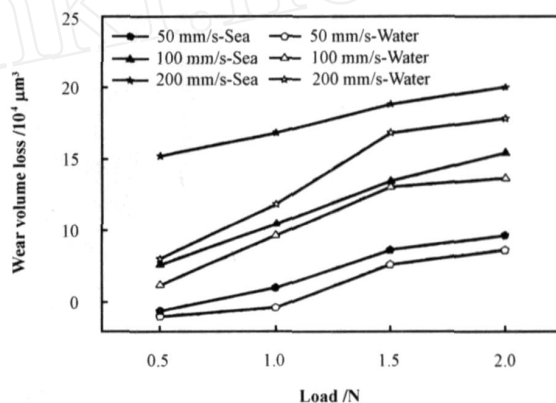


Fig 4 Wear-loss in different parameters

图 4 不同参数下的磨损量

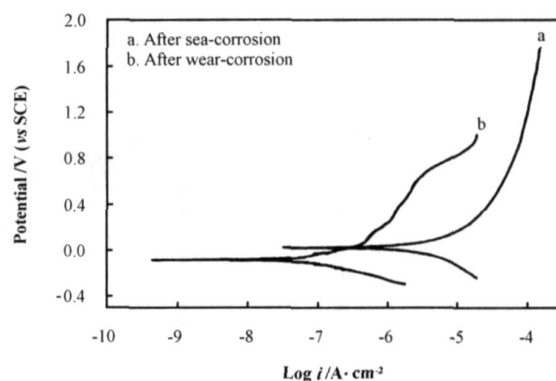
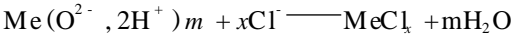


Fig 5 Polarization curves of TC11 in artificial sea water

图 5 TC11 在人造海水中的极化曲线

故,海水中 Cl^- 将从膜结构有缺陷的地方 (如位错区、晶界区) 渗入而改变氧化膜的结构.当 Cl^- 与其它阴离子共存时,在许多阴离子竞相吸附的过程中被优先吸附,使组成膜的氧化物变成可溶性盐,反应式如下^[18]:



因此,海水介质中 Cl^{-} 的存在使钝化膜更易被破坏,同时,摩擦过程中产生的摩擦热将促进摩擦副接触区表面的氧化反应,使钝化膜的形成速度增加,表面膜剥落形成的过程重复进行,材料的流失量增

大.可见,在一定的滑动范围内,腐蚀对成膜体系中材料流失的加速作用较不成膜体系明显.

2 3 磨损机制

TC11 钛合金磨痕表面清洗后的 3D 形貌照片如图 6 所示.可见,海水介质中的直槽底部呈规则的

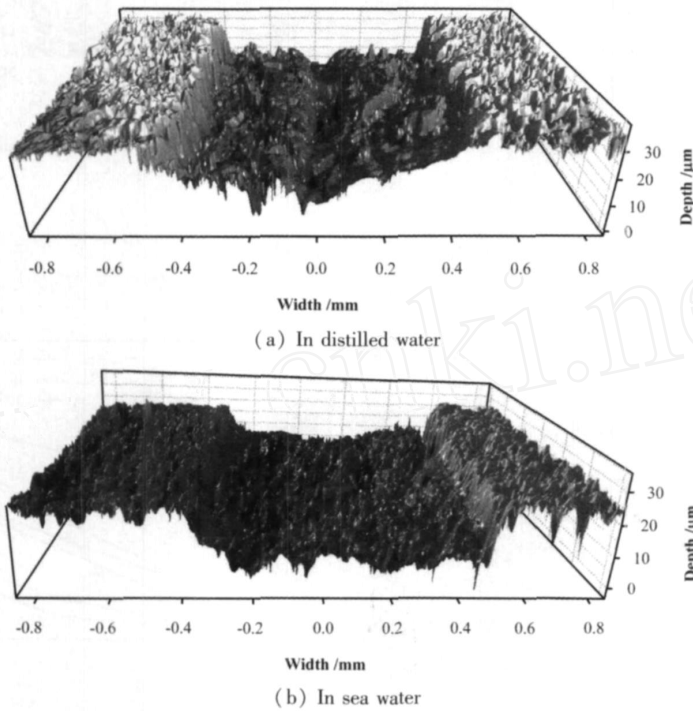


Fig 6 3D morphology of wear scars after cleaning
图 6 清洗后的磨痕 3D 形貌图

凹坑,而在水介质中的底部则呈不规则的锯齿状,由此说明了其不同的磨损机制.

图 7 所示为 TC11 钛合金在不同介质中的磨痕表面形貌 SEM 照片.由图 7 (a)可见,水介质中的磨

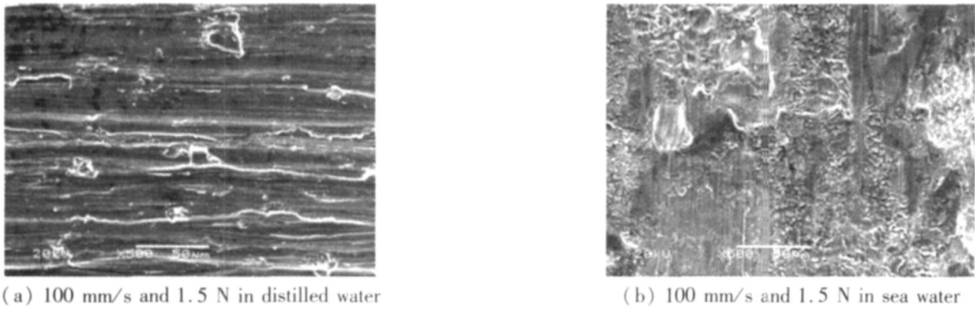


Fig 7 SEM photographs of the worn scars after cleaning
图 7 TC11 钛合金磨损表面形貌的 SEM 照片

痕表面呈现出沟槽痕迹,这是由于磨屑充当了磨粒而对基体产生犁削的结果,其磨损机制为磨粒磨损.而海水中的磨损表面虽然也隐约有平行于滑动方向

的微切削槽存在,但无论深度还是宽度均较低,相反,大部分磨痕区域出现了鱼鳞花样,呈现出典型的疲劳特征,这进一步证明了表面膜疲劳脱落的推断,

其磨损机制为疲劳脱落并伴有磨粒磨损。

3 结论

a TC11 钛合金在水和海水介质中的摩擦系数均随载荷或频率的增加而呈下降趋势。

b 在海水中, TC11 钛合金表面形成的表面膜可以明显降低 TC11 的摩擦系数,但其磨损量比水介质中高,说明海水的腐蚀加速了钛合金的磨损。

c TC11 钛合金在水介质中的磨损机制为磨粒磨损,而在海水介质中则以疲劳脱落为主并伴有磨粒磨损。

参考文献:

- [1] 陶春虎,刘庆泉,曹晓春,等. 航空用钛合金的失效及其预防[M]. 北京:国防工业出版社, 2002. 1.
- [2] 刘道新,何家文. 经不同表面改性处理的钛合金的微动疲劳和微动磨损行为对比研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(1): 13-17.
Liu D X, He J W. Comparative study on the fretting fatigue and fretting wear behaviors of titanium alloy subject to various surface modifications[J]. Tribology, 2005, 25(1): 13-17.
- [3] 赵国鹏,于欣伟,吴荫顺,等. 腐蚀磨损协同作用率的研究[J]. 摩擦学学报, 1998, 18(2): 157-161.
Zhao G P, Yu X W, Wu Y S, *et al*. Research on synergy ratio between corrosion and wear[J]. Tribology, 1998, 18(2): 157-161.
- [4] 乌学东,陈海刚,王大璞,等. WC/Ti合金在水基润滑剂润滑的摩擦磨损机理研究[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(3): 218-223.
Wu X D, Chen H G, Wang D P, *et al*. Friction and wear mechanisms of tungsten carbide/titanium alloys lubricated with various water-based fluids[J]. Tribology, 1999, 19(3): 218-223.
- [5] 秦妍梅,范爱兰,秦林,等. 纯钛 Mo₂N 渗镀改性层在人工体液中的腐蚀行为[J]. 理化检验 物理分册, 2005, 41(3): 117-119.
Qin Y M, Fan A L, Qin L, *et al*. Study on corrosive behavior of plasma Mo-N modified titanium in artificial blood solution[J]. Physical Testing and Chemical Analysis, Part A-Physical Testing, 2005, 41(3): 117-119.
- [6] Deamley P A. A brief review of test methodologies for surface-engineered biomedical implant alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 198: 483-490.
- [7] Wu P Q, Drees D, Stals L. Comparison of wear and corrosion wear of TN coatings under uni- and bidirectional sliding[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 113: 251-258.
- [8] Tal-Guttmacher E, Eliezer D, Eylon. The effects of low fugacity hydrogen in duplex and beta-annealed Ti-6Al-4V alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 381: 230-236.
- [9] Serre N, Celati R M, Pradeilles D. Tribological and corrosion wear of graphite ring against Ti6Al4V disk in artificial sea water[J]. Wear, 2002, 252: 711-718.
- [10] Gurrappa I. Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical, marine and industrial applications[J]. Mater Character, 2003, 51: 131-135.
- [11] Rowland H T, Dexter S C. Effect of sea water carbon dioxide system on the corrosion of aluminum[J]. Corrosion, 1980, 36(9): 458.
- [12] Ding H Y, Dai Z D, Xu T. Reciprocal sliding characteristics of Titanium alloy. Proceedings of international symposium on materials science and engineering[C]. Taiyuan: Taiyuan University Press, 2005. 453-456.
- [13] 李诗卓,董祥林. 材料的冲蚀磨损与微动磨损[M]. 北京:机械工业出版社, 1987. 10: 280.
- [14] 邱明,张永振,杨建恒,等. 摩擦热对 Ti6Al4V 合金摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(3): 203-207.
Qiu M, Zhang Y Z, Yang J H, *et al*. Effects of friction heat on tribological properties of Ti6Al4V alloy sliding against GCrl5 steel[J]. Tribology, 2006, 26(3): 203-207.
- [15] 张天成,姜晓霞,李诗卓. 钝化膜在腐蚀磨损过程中的作用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(5): 258-262.
Zhang T C, Jiang X X, Li S S. Performance of passivation films on stainless steels during corrosive wears process[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1998. 10(5): 258-262.
- [16] 李金桂,吴再恩. 防腐蚀表面工程技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003. 35.
- [17] 姜晓霞,李诗卓,李曙. 金属的腐蚀磨损[M]. 北京:化学工业出版社, 2003. 219.
- [18] 赵麦群,雷阿丽. 金属的腐蚀与防护[M]. 北京:国防工业出版社, 2002. 82.

Corrosion Wear Characteristic of TC11 Alloy in Artificial Sea Water

D NG Hong-yan^{1,2}, DA I Zhen-dong^{1,2}

(1. Department of mechanical, Huaiyin Institute of technology, Huaiian 223001, China;

2. Academy of Frontier Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The corrosion wear behavior of titanium alloy TC11 flat was investigated in artificial sea water and distilled water by using ball-on-flat configuration with 5 mm reciprocating amplitude. The morphology and composition of the wear scars were observed and analyzed by using scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy. 3D-morphology and wear volume loss were determined by using a non-contact optical profilometer. The influences of the load, frequency and media on the friction coefficient and wear volume of TC11 were analyzed. The potentiodynamic anodic polarization was used to study the corrosion behavior of the TC11 before and after the corrosion wear. The friction coefficient of TC11 decreased with increasing frequency or load in both media, but the trends of the friction coefficient were slightly affected by normal load than that affected by frequency. The lubrication surface film formed on the wear scars in the artificial seawater could reduce the friction coefficient. But the wear volume of TC11 in the artificial seawater was always higher than that in the distilled water, which demonstrates that the corrosion of seawater accelerated the wear. The potentiodynamic anodic polarization curves indicated that the passive film was easier to breakdown after wear. The wear mechanism of TC11 in water was only abrasion wear, whereas in seawater, it became delamination fatigue associated with abrasive wear.

Key words: titanium alloy, corrosion wear, artificial seawater, friction and wear behavior

Author: D NG Hong-yan, female, born in 1970, Associate Professor, e-mail: nanhang1227@yahoo.com.cn