

引文格式: 潘峰, 王涛, 贾东旭, 等. 钛合金“基体效应”对WC掺杂类金刚石碳涂层力学和摩擦磨损性能的影响[J]. 航空制造技术, 2025, 68(13): 84–92.

PAN Feng, WANG Tao, JIA Dongxu, et al. Effect of matrix effect of titanium alloy on mechanics and frictional properties of WC-doped diamond-like carbon coatings[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2025, 68(13): 84–92.

钛合金“基体效应”对WC掺杂类金刚石碳涂层力学和摩擦磨损性能的影响

潘峰¹, 王涛¹, 贾东旭², 马国佳^{2,3}, 刘星^{2,3}, 崔向中^{2,3}, 张昊泽^{2,3}

(1. 中航工业成都飞机工业(集团)有限责任公司, 成都 610092;

2. 中国航空制造技术研究院高能束流加工技术国家级重点实验室, 北京 100024;

3. 中国航空制造技术研究院先进表面工程技术航空科技重点实验室, 北京 100024)

[摘要] 为了改善“软金属”摩擦磨损性能差的问题, 采用中频磁控溅射技术在 TC4-DT、TC21 和 TB17 钛合金表面制备碳化钨(Tungsten carbide, WC)掺杂的类金刚石碳(Diamond-like carbon, DLC)涂层, 设计了 Ti/TiN/TiCN 梯度过渡层并由多弧离子镀沉积方法完成制备, 研究不同钛合金的“基体效应”对 WC-DLC 涂层力学性能和摩擦磨损性能的影响。通过 SEM 和 EDS 观察分析了涂层表面形貌和化学元素分布, 利用 TEM 观察了涂层截面形貌及结构, 使用 XRD 和 Raman 光谱表征了涂层结构, 采用划痕仪和显微硬度计测试了涂层的结合强度、维氏硬度等力学性能, 通过摩擦试验机和超景深显微镜测试摩擦磨损性能。结果显示, 制备的 3 种钛合金, 其涂层硬度比基体均提高了两倍以上。其中 TC4-DT 钛合金表面涂层硬度值最高, 达到 1566HV_{0.05}; TB17 钛合金表面涂层结合力最强, 达到 53 N 以上, 其摩擦磨损性能也最好, 磨损率为 $0.593 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 与基体相比, 磨损率下降 99.79%; TC21 钛合金表面涂层则表现出最大的摩擦系数、磨损深度和磨损率。以上结果表明, 不同基体材料引发类金刚石涂层力学和膜基结合性能的差异, 进而影响到涂层的摩擦磨损性能。

关键词: 钛合金; 基体效应; 类金刚石碳(DLC)涂层; 梯度过渡层; 摩擦磨损性能

中图分类号: V26; TG17

文献标志码: A

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2025.13.084

Effect of Matrix Effect of Titanium Alloy on Mechanics and Frictional Properties of WC-Doped Diamond-Like Carbon Coatings

PAN Feng¹, WANG Tao¹, JIA Dongxu², MA Guojia^{2,3}, LIU Xing^{2,3}, CUI Xiangzhong^{2,3}, ZHANG Haoze^{2,3}

(1. AVIC Chengdu Aircraft Industrial (Group) Co., Ltd., Chengdu 610092, China;

2. Science and Technology on Power Beam Processes Laboratory, AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China;

3. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Surface Engineering, AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

[ABSTRACT] In order to improve the poor friction and wear properties of soft metal, tungsten carbide (WC)-doped diamond-like carbon (DLC) coatings were prepared on the surface of different TC4-DT, TC21 and TB17 titanium alloys by medium frequency magnetron sputtering technology. The Ti/TiN/TiCN gradient transition layer was designed and fabricated by multi-arc ion plating. The influence of the matrix effect of different titanium alloys on the mechanical properties and frictional wear properties of WC-DLC coating was studied. The surface morphology and chemical element distribution of the coatings were analyzed by SEM and EDS, while the cross-sectional morphology and structure were observed by TEM, the structure of the coating was characterized by XRD and Raman spectra, and the mechanical properties such as bonding strength and Vickers hardness of the coating were tested by scratch tester and microhardness tester. Friction and wear

tests were conducted using a friction tester and ultra-depth-of-field microscope. The results show that the hardness of the prepared coating is more than two times higher than that of the three substrates, and the hardness of TC4-DT titanium alloy surface coating is the highest, reaching 1566HV_{0.05}. The coating on TB17 titanium alloy has the strongest adhesion, which is more than 53 N, and its friction and wear performance are also the best. The wear rate was $0.593 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, which is 99.79% lower than the substrate wear rate. However, the surface coating on TC21 titanium alloy shows the highest friction coefficient, the largest wear depth and wear rate among the three. The above results show that different substrate materials lead to differences in mechanical properties and bonding properties of diamond-like carbon coatings, which then affect the friction and wear properties of the coatings.

Keywords: Titanium alloy; Matrix effect; Diamond-like carbon (DLC) coatings; Gradient transition layers;
Friction and wear properties

飞机和发动机广泛采用钛合金来实现减重目的。然而,由于各类钛合金的元素含量与相结构存在差异,展现出各不相同的力学性能,进而在多样化的应用场景中被赋予了不同的使用功能^[1-2]。例如,牌号 TB17 钛合金以亚稳态 β 相为主,具有超高的强韧性; TC 系列钛合金在 α 相中混入 β 相,其中牌号 TC21 钛合金具有高强度和高损伤容限的特点,牌号 TC4-DT 钛合金属于中等强度和高损伤容限型,具有高可焊性。然而钛合金电子层中 D-bond 很低,且化学活性很高,极易与其他元素发生化合反应,在磨损过程中钛合金表面易发生氧化。因此,钛合金作为接触摩擦部件时耐磨性能差,这成为限制其应用的主要短板之一^[2-4]。以类金刚石涂层为代表的耐磨润滑涂层是解决上述问题的重要方案之一^[5-7]。

类金刚石碳 (Diamond-like carbon, DLC) 涂层是以 sp^2C 、 sp^3C 结构为主的无定形碳膜,具有硬度高、低摩擦、耐磨损、抗腐蚀、生物相容性良好等特点,广泛应用于生物医用涂层材料、刀具涂层材料,以及大量以滑动摩擦为主要接触方式的机械零件防护涂层材料领域^[7-9]。然而, DLC 涂层硬度高、内应力大,热膨胀系数与钛合金等金属材料也有较大区别,导致涂层难以与金属基体材料形成良好的附着,容易产生“蛋壳效应”,这给应用推广带来困难^[10-11]。为了解决上述问题,学者们采用元素掺杂(如 Si、W、Cr、Ag、Al、N 等)的方法对 DLC 涂层进行增韧^[12-13]。掺杂元素主要在于无定形碳网中形成纳米晶结构的碳化物或单质,从而改变了涂层应力的分布状况,起到分散应力的作用^[14-16]。同时为了使膜基结合

良好,多种中间层 (TiC_xN_y ^[5]、 CrN/CrCN ^[6]、 W/WC ^[7]、 Ti/TiN ^[8]、 TiN/TiCN ^[10]、 $\text{Ti/TiN}_x/\text{TiC}_x\text{N}_y$ ^[17] 等)被设计使用,这些中间层使涂层膜系物理性能呈现梯度变化, DLC 涂层膜系得到增韧,从而具备良好的膜基界面结合力。

尽管近 20 年来,科研工作者围绕 DLC 涂层开展了大量的基础性科学研究,但是针对航空钛合金 DLC 耐磨润滑防护涂层研究还较少,尤其是 DLC 涂层在不同牌号航空钛合金基体上的性能变化规律还不明确,这不利于 DLC 涂层在航空钛合金上推广应用。因此,本文采用 TC4-DT、TB17 和 TC21 3 种具有不同元素含量和微观相结构特征的钛合金作为基体材料,探究钛合金的本征性能对 DLC 涂层力学性能、结合性能和摩擦磨损性能的“基体效应”。

1 试验及方法

对 3 种基体 ($\Phi 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) 依次用 240#、800#、2000# 的砂纸,以及规格为 W1 的金刚石微粉抛光剂进行预磨和抛光预处理。酒精冲洗后,再进行超声波清洗 30 min,烘干后装入炉腔内,加热至 350 °C。随后用机械泵和分子泵抽真空至 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,通入氩气调节负偏压在 -1000 V 以下,使氩气形成辉光放电,用氩离子对基体表面进行刻蚀清洗,去掉氧化皮和污染物。为了增强基体与 DLC 涂层之间的结合性能,采用多弧离子镀方法依次镀覆 Ti/TiN/TiCN 梯度多层结构作为过渡层,其主要沉积工艺参数如表 1 所示。DLC 涂层的制备可通过反应磁控溅射技术实现,乙炔气体为反应气体,两个石墨磁控

表 1 过渡层结构沉积工艺参数

Table 1 Deposition process parameters of transition layer structure

层结构	Ar/sccm	N ₂ /sccm	C ₂ H ₂ /sccm	沉积时间/min	Ti 靶电流/A	C 靶电流/A	基体负偏压/V	沉积温度/°C
Ti	150	0	0	30	99	0	-100	300
TiN	100	0~50	0	40	99	12	-100	300
TiCN	150	30~0	30	40	99	12	-100	300

溅射靶(99.99%)作为主要碳源。为了降低 DLC 涂层的内应力,选用两个碳化钨(Tungsten carbide, WC)磁控溅射靶(99.9%)作为掺杂源,通过调节 WC 靶电流的大小来控制 DLC 涂层中 WC 的掺杂量。

为分析 DLC 涂层形貌、组织结构及成分变化,采用便捷式粗糙度仪(M300c)对各试样粗糙度进行测试,采用扫描电子显微镜(JSM-F100)观察涂层截面形貌和测量涂层厚度,采用能谱仪(EDS)分析涂层元素种类及相对含量,采用 X 射线衍射仪(XRD)及相应的软件分析涂层物相组成,采用拉曼光谱仪(Raman Spectra)及相关联的软件分析涂层的结构,采用透射电子显微镜(TEM, Tecnai G² F20 S-TWIN)分析过渡层的结合和结构组成。

重点研究 3 种钛合金基体材料和其表面 DLC 涂层的硬度及结合力,采用维氏硬度计(HVS-1000TM/LCD, 载荷 50 g, 保载时间 15 s)对试样硬度进行测试,每个样品表面随机测试 15 个点的硬度并取平均值,涂层与基体间的结合性能由显微划痕仪(WS-005, 锥角为 120° 的金刚石压头)进行测试。采用摩擦力传感器动载荷模式,设定终点载荷为 60 N,划痕长度为 6 mm,得到摩擦力随载荷的变化曲线并采集声信号值,结合超景深显微镜下划痕照片确定结合强度。

采用材料表面性能综合测试仪(CFT-I)对基材及其表面 DLC 涂层的摩擦磨损性能进行测试。以 $\Phi 6$ mm Si₃N₄ 球作为对磨材料,载荷为 20 N,摩擦时间为 30 min,测试涂层摩擦系数随时间的变化。利用 SEM 及 EDS 分析磨痕形貌和主要元素的分布状况。利用超景深显微镜(VHX-6000)观测磨痕轮廓,精确测量磨痕深度和磨损量,并通过经典磨损公式计算涂层的磨损率。

$$W = V / (P \times S)$$

式中, V 是磨损体积, mm³; P 是法向加载载荷, N; S 是摩擦过程滑行的总长度, m; W 为磨损率, mm³ / (N · m)。

2 结果及讨论

2.1 DLC 涂层膜层体系选择与分析

DLC 涂层硬度高、内应力大,与金属基体材料物性匹配差,因此过渡层结构是涂层的承载能力、黏结性能和寿命的重要影响因素,需要合理设计过渡层结构和成分。由于本研究主要针对钛合金材料,所以选用膜层物理性能渐变的 Ti/TiN/TiCN 梯度过渡层结构。通过 TEM 结合电子衍射对涂层的 Ti/TiN/TiCN 梯度过渡层结构进行了表征,结果如图 1 所示。可以看出, Ti 层和 TiN 层主要形成多晶结构, TiCN 层主要是不定形结构^[18],但电子衍射花样有环状斑圈表明 TiCN 层中存在晶体相结构。对各层间界面区域进行放大观察,多晶结构的 Ti/TiN 层与晶体结构的基体材料形成良好的过渡,层与层之间结合完好。尤其是 TiCN 呈现不定形晶态结构,与顶层的 WC-DLC 层保持晶型一致,这对于硬质涂层的内应力起到一定的缓冲作用。通过图 2 涂层截面可以看出,过渡层之间,以及过渡层与 WC-DLC 层结合良好。过渡层结构没有观察到柱状晶的存在,而 DLC 涂层边缘有规整的断裂痕迹,是制样过程中造成的涂层损伤,间接证实 WC-DLC 涂层硬而脆的特征。涂层总厚度达到 3.81 μ m,其中 WC-DLC 层厚度为 2.48 μ m,过渡层结构 Ti、TiN 和 TiCN 的厚度分别为 0.34 μ m、0.36 μ m 和 0.63 μ m。

利用 XRD 对涂层内部的晶体相结构进行表征, C 原子形成的不定形结构由 Raman 光谱进行分析,结果

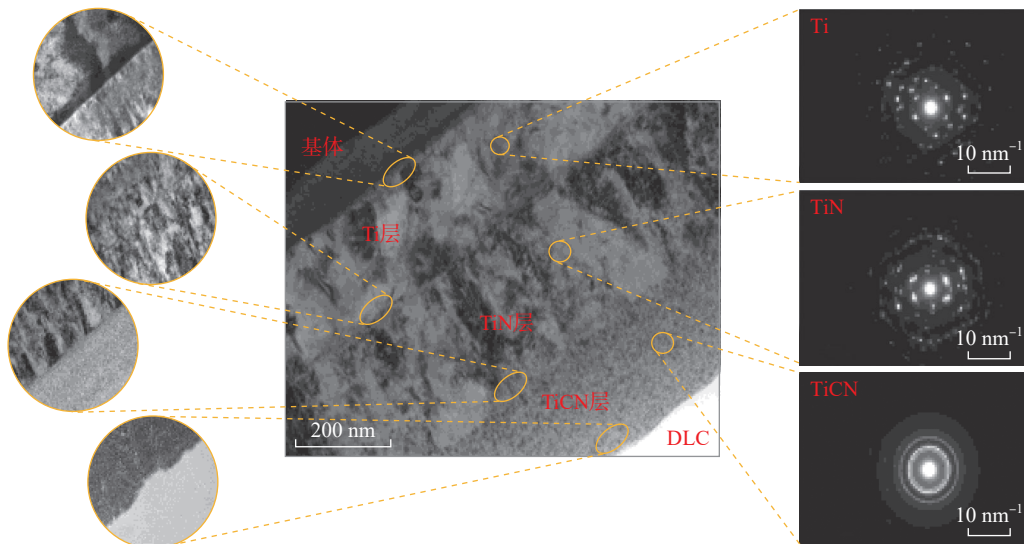


图 1 过渡层结构 TEM 照片及电子衍射物相分析

Fig.1 TEM images and electron diffraction phase analysis of the transition layer structure

如图3所示。图3(a)是DLC涂层的XRD谱图,涂层晶体结构主要包含TiN相^[19-20]和WC_{1-x}相^[21],而Ti^[22]相主要来源于基体以及过渡层。由衍射峰峰强可以看出,TiN的含量较多,且颗粒粒径较大,Wc_{1-x}相主要的衍射峰有(111)和(200),峰强表明WC_{1-x}主要沿(111)方向生长。图3(b)是Raman光谱测试得到的谱线,通过Origin软件对谱线进行分峰拟合,得到G峰和D峰的拟合曲线,分析结果如表2所示。D峰和G峰的峰位分别为1383.42 cm⁻¹和1561.04 cm⁻¹,表明涂层是典型的DLC结构。通过计算D峰和G峰的拟合面积比值(I_D/I_G),可表征涂层中sp²C与sp³C的相对含量比值^[23]。计算得出I_D/I_G为0.34,涂层中sp³C相对含量为75%,说明DLC涂层具有良好的力学性能。

2.2 涂层表面形貌与成分分析

涂层表面形貌与成分主要受制备工艺影响,不同基体材料对其影响不大,因此本研究不做对比分析。试样经打磨抛光预处理后粗糙度为0.09 μm,而涂层表面粗糙度为0.23 μm。涂层粗糙度主要受基体抛光粗糙度和沉积方法的影响,从图4(a)基体表面形貌可以看出,尽管基体已抛光至镜面效果,但通过SEM观察到不少难以避免的细小划痕。这些划痕和空洞等缺陷区域都将成为涂层生长过程的化学活性位点,吸引原子优先在这些区域团聚生长,表现为图4(b)中的大颗粒。另外,阴极弧离子镀沉积技术的最大缺点是弧靶表面易形成靶材熔区并飞溅出来,沉积在基体表面成为大颗粒弧斑,引起涂层粗糙度增大,同时也导致涂层表面存在大量Ti的氮化物,如图4(c)所示。利用EDS对钛合金基体上涂层表面的元素种类及相对含量进行表征,结果如图5所示。其中Fe、Cr和Ni元素是基体材料的主要元素,涂层表面的元素以C和Ti为主,原子数分数分别是76.04%和15.38%,伴随少量原子数分数为0.04%的W。

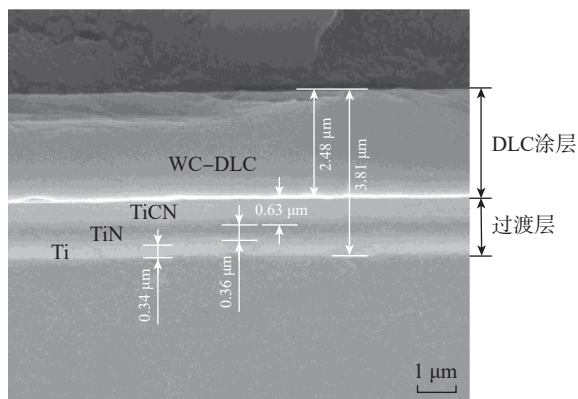
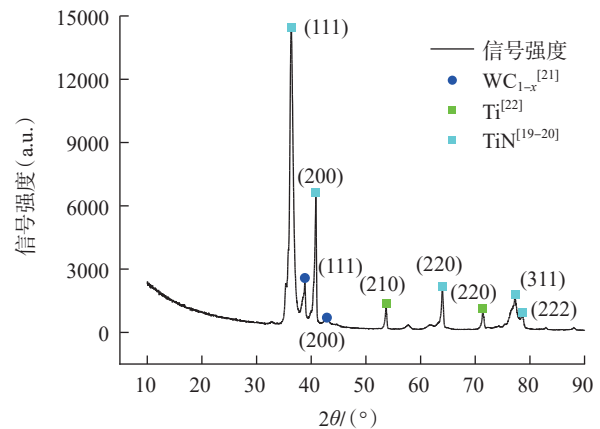


图2 涂层截面结构形貌

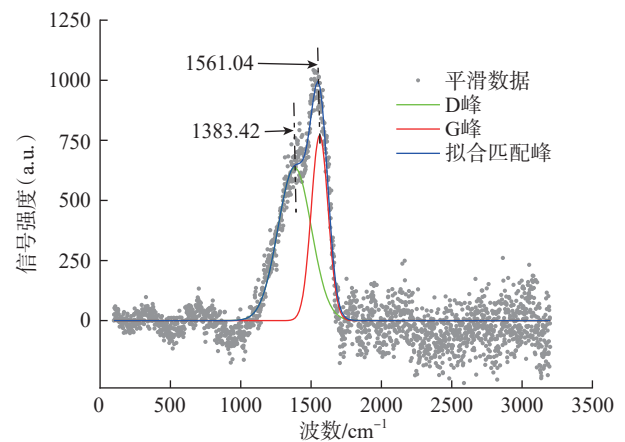
Fig.2 Cross-section structure and morphology of the coating

2.3 涂层力学性能测试

图6为3种基体材料及其表面涂层的维氏硬度测试结果。采用50 g载荷,保载时间15 s,每个涂层试样表面选取15个不同位置的测量点,求取维氏硬度平均值。就基体材料而言,3种钛合金材料的维氏硬度相差不大,均在410HV_{0.05}~450HV_{0.05}。其中TC4-DT钛合金硬度略高一些,TC21钛合金硬度略低,这种硬度上的细微差别反映了材料α相和β相组成和含量的不同,即“基体效应”,进而影响到涂层沉积后的力学性能。测试表明,基体表面沉积涂层后,显微硬度值得到大幅增加,均达到1200HV_{0.05}以上,约是基体材料本征硬度的3倍。其中,TC4-DT钛合金基材上的DLC涂层硬度值最高,受



(a) XRD物相分析



(b) Raman光谱拟合曲线

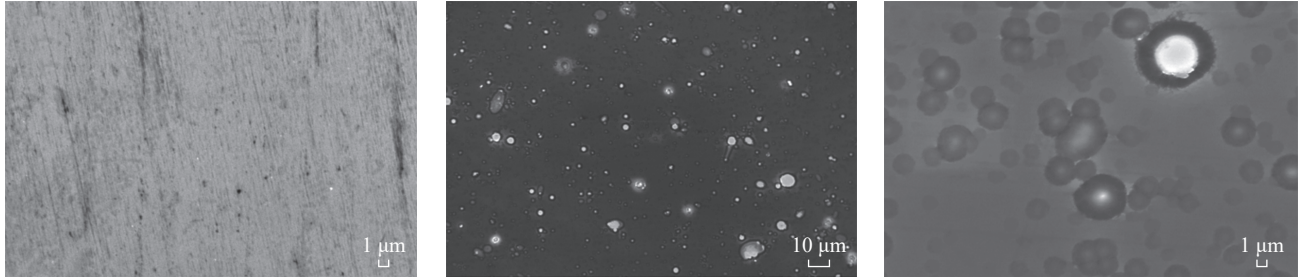
图3 DLC涂层表面结构分析

Fig.3 Surface structure analysis of DLC coating

表2 Raman光谱分析结果

Table 2 Raman spectral analysis results

分峰	波数/cm ⁻¹	半峰宽/cm ⁻¹
D峰	1383.42	136.13
G峰	1561.04	139.74



(a) 预处理后基体表面 (b) 400倍SEM下的涂层表面形貌 (c) 3000倍SEM下的涂层表面形貌

图4 抛光基体及涂层表面的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the polished substrate and coated surface

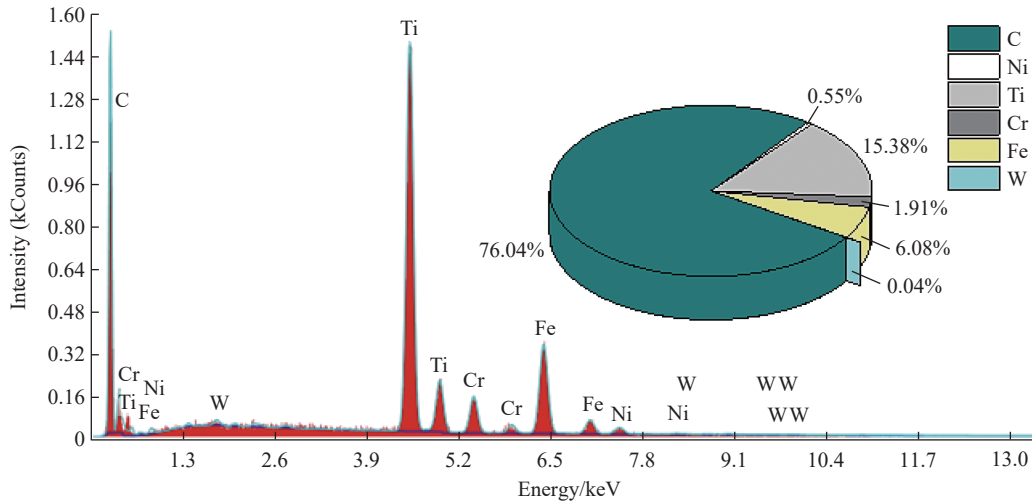


图5 涂层表面元素及相对含量 EDS 分析(原子数分数)

Fig.5 EDS analysis of elemental composition and relative contents of the coating surface (atomic fraction)

基体力学性能的影响,达到 1566HV_{0.05}, TC21 钛合金基材上的 DLC 涂层硬度值也在 1400HV_{0.05} 以上。这也与 WC-DLC 涂层 C 原子的结构紧密相关,较多的 C 原子以 sp³C 杂化键形成,结构上趋向于金刚石,力学性能上也与金刚石相似。涂层高硬度对于耐磨损性和承重性具有很好的辅助作用,进而影响涂层的使用寿命。

图 7 为 3 种基体表面覆着的涂层与基体之间结合力测试得到的摩擦力曲线,以及对应的涂层划痕形貌照片。可以看出,涂层与基体材料结合强度较高。原因是过渡层主要是 Ti 的氮化物,物理特性上与钛合金基体有较好的匹配。但不同的基材对 DLC 涂层的结合性能有显著影响。TC4-DT 钛合金基体的结合力较小,为 36 N,划痕照片显示载荷大于 40 N 后涂层已经完全破坏,基体部分暴露出来;对于 TB17 钛合金,结合力高达 53 N,涂层表现出良好的黏附性能;TC21 钛合金基体的结合力为 43 N。以上结果表明,基体中的 β-Ti 相有助于阴极弧喷射出的 Ti 粒子实现键合连接和沉积生长,产生较好的黏附效果。从划痕照片观察到,在金刚石压头的作用下涂层依然保持完整性,尤其是内应力较大的

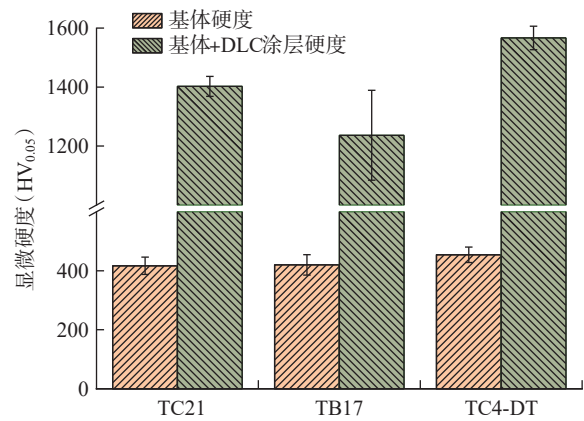


图6 3种基体材料及涂层的维氏硬度

Fig.6 Vickers hardness of three substrates and coatings

DLC 涂层没有发生大块崩落。另外,在压头穿透涂层之前摩擦力曲线均有小幅的波动,这主要与涂层表面存在较多 Ti 的硬质氮化物颗粒有关。

2.4 涂层摩擦磨损性能测试

图 8 为 3 种基体材料在 20 N 载荷下与 Si₃N₄ 球对摩 30 min 后的摩擦系数变化曲线,以及 3 种基体材料

表面覆着涂层后的摩擦曲线,摩擦条件为大气环境中温度 25 ℃、湿度 50%。可以看出,TC4-DT 钛合金基体的摩擦性能较好,对摩球与基体有较长的磨合期(3 min),摩擦系数为 0.4~1.0。TB17 和 TC21 两种钛合金基体的摩擦曲线基本一致,摩擦系数随摩擦时间的增加呈逐渐增大的趋势,从 0.4 增大到 1.2,摩擦过程产生尖锐刺耳的噪音,基体试样的磨损状况较差。图 9 为基体及基体+DLC 涂层的磨损轮廓对比,3 种钛合金基体及其涂层的磨损性能见表 3。从图 9 可以看出,磨损轮廓整体呈现下凹形状,其中 TC21 钛合金基体本征磨损情况

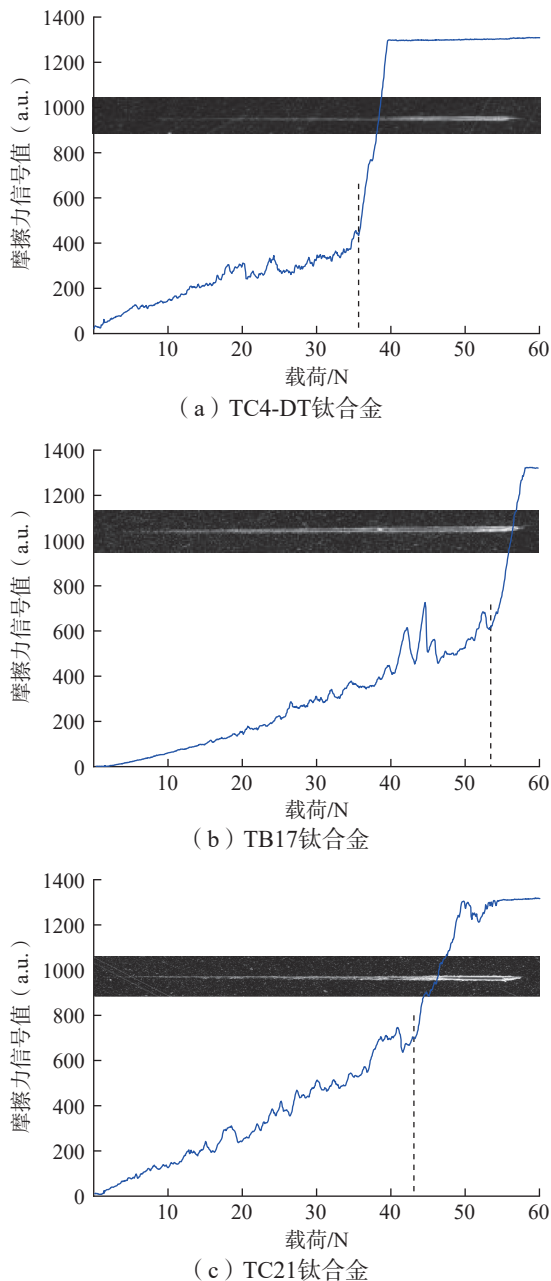


图 7 涂层与 3 种基体之间的结合力

Fig.7 Bonding strength between the coating and three substrates

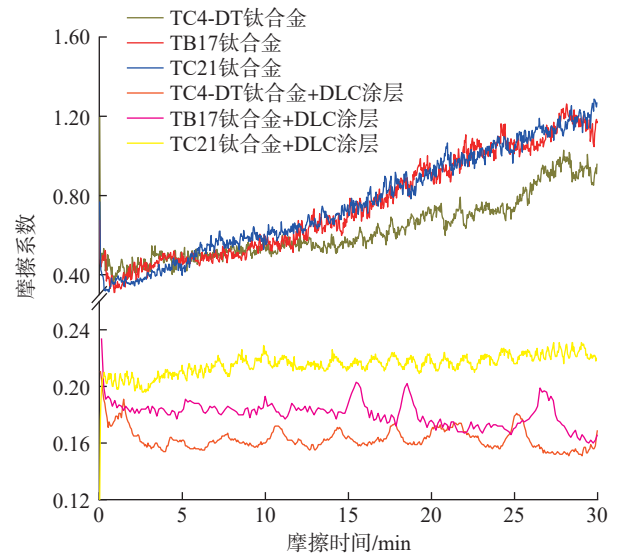


图 8 3 种基体材料及涂层的摩擦系数曲线

Fig.8 Friction coefficient curves of three substrates and coatings

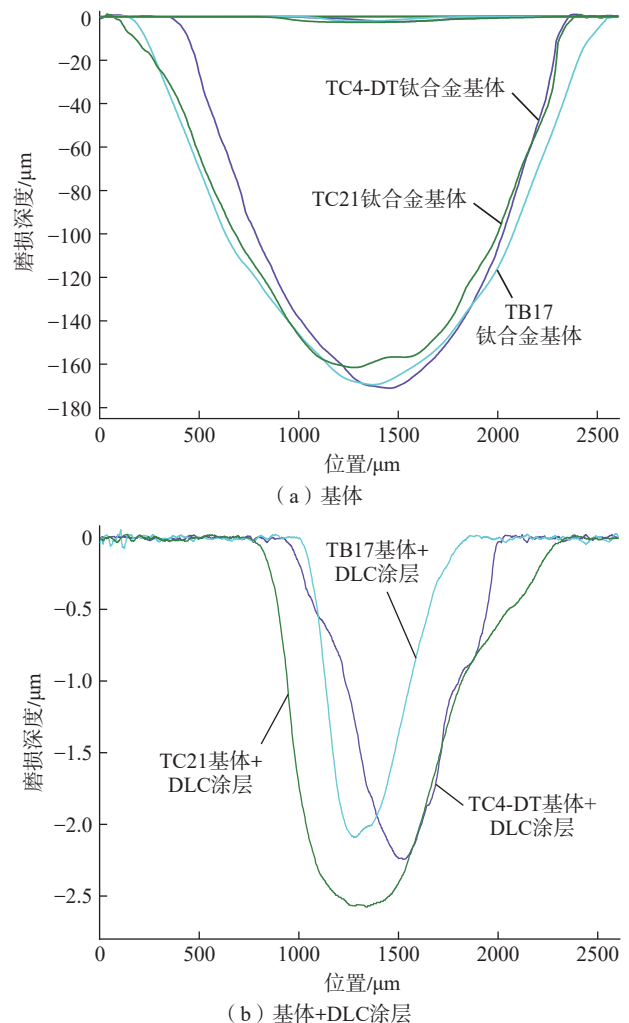


图 9 3 种基体材料及涂层的磨损轮廓曲线

Fig.9 Contour curves of wear of three substrates and coatings

相对较好,其磨痕深度(154.92 μm)明显低于 TC4-DT 钛合金的 172.43 μm 和 TB17 钛合金的 172.19 μm。通过计算磨损体积和磨损率, TC4-DT 钛合金的磨损率为 $2.46 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,而 TB17 和 TC21 两种钛合金的磨损率分别为 $2.81 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $2.68 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。以上结果表明,尽管 TB17 钛合金是一种高韧性材料,但由于其自身力学性能较差,在摩擦过程中产生黏着磨损,因此 TB17 钛合金的本征磨损性能最差; TC4-DT 钛合金力学性能较好,因此其本征磨损率最小。3 种钛合金基体材料本身的摩擦磨损性能很差,尤其在长期滑动接触及微动接触的连接部件应用场景中表现不佳,因此对其表面进行高硬度减摩耐磨涂层防护十分必要。

试验结果表明,本文设计制备的结构涂层对上述 3 种基体起到了很好的减摩耐磨作用。如图 8 所示,3 种材料的涂层摩擦系数相较于基材均有大幅下降。在平稳摩擦阶段, TC21 钛合金+DLC 涂层、TB17 钛合金 +DLC

涂层、TC4-DT 钛合金+DLC 涂层的摩擦系数降低至 0.22、0.18~0.19 和 0.17。3 种钛合金表面上的 DLC 涂层比基材的摩擦系数均降低 50%~80%。如图 9 (b) 所示,在相同尺度下,相比基体材料,涂层经过 30 min、载荷 20 N 的往复摩擦,其磨损程度极小,涂层的防护效果突出。对涂层磨痕轮廓放大可以看出,尽管采用相同的结构涂层,但由于 3 种基体材料本质的不同,磨痕特征有所差异。首先, TB17 钛合金涂层的磨损深度最浅,其最深处约为 2.1 μm,磨损率最小为 $5.93 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,比基体本身磨损率降低了 99.79%; 而 TC21 钛合金的涂层磨痕深度最深,为 2.66 μm,其磨痕轮廓最为突出,磨损率也最大,为 $6.75 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,但相比钛合金自身磨损率降低了 99.75%; TC4-DT 钛合金表面的 DLC 涂层也使其磨损率 ($6.23 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) 相比基材降低了 99.75%。不同钛合金基材的摩擦磨损性能测试表明,尽管 TB17 钛合金本征摩擦磨损性能较差,但韧性较好的基材对硬质的 DLC 涂层摩擦磨损过程起到增益作用,进而抑制磨损应力的局部集中分布,阻碍微裂纹源的形成和扩散^[5]。此外,值得注意的是,本文制备的涂层结构对 3 种基体材料的磨损率均处于相同的数量级,磨损深度也均低于涂层的厚度测量值,表明基体材料性能的差异主要影响的是涂层的力学性能和膜基结合性能,对涂层磨损性能产生的影响比较小。

图 10 是扫描电镜下观察的摩擦磨痕典型形貌照片。通过 EDS 对磨痕及周边区域的主要元素分布进行分辨,主要元素有 C、N、O、W、Si 和 Ti。可以看出磨痕底部平整,没有明显的粘连突起,边缘有大量磨粒和磨屑。C 元素分布照片显示,磨痕区域碳网已经遭到破坏,

表 3 3 种基体及涂层的磨损性能测试

Table 3 Wear performance test results of three substrates and coatings

材料	基体		基体 + DLC 涂层	
	磨损深度/μm	磨损率/($\times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	磨损深度/μm	磨损率/($\times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
TC4-DT 钛合金	172.43	245.71	2.37	0.623
TB17 钛合金	172.19	281.11	2.1	0.593
TC21 钛合金	154.92	268.24	2.66	0.675

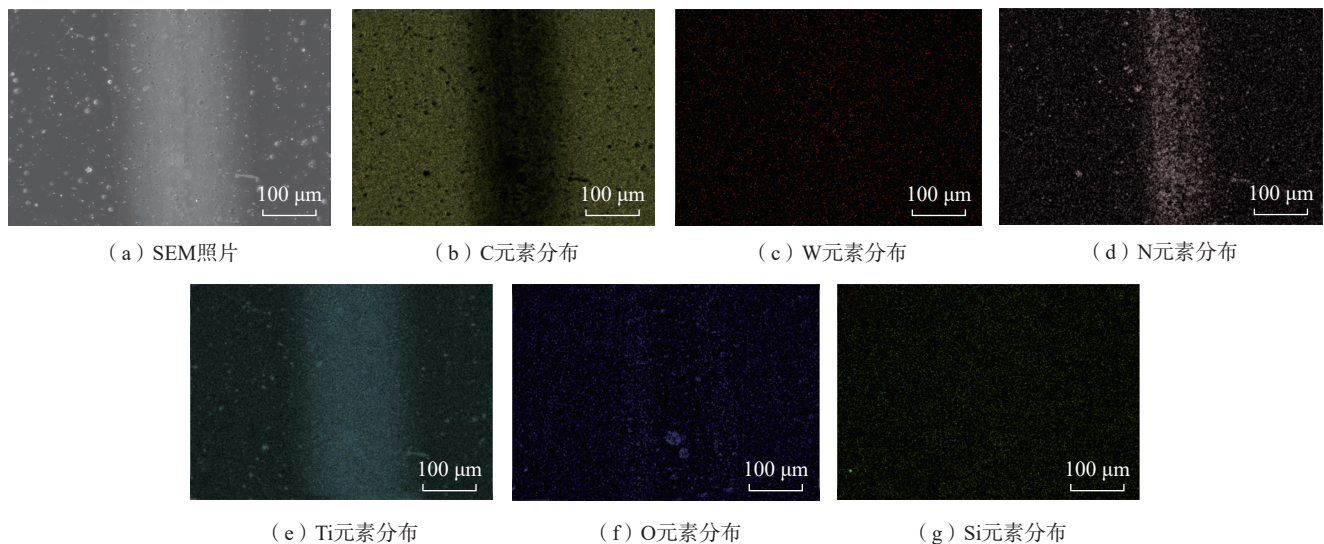


图 10 典型的涂层磨损 SEM 形貌照片及元素分布

Fig.10 SEM morphologies of typical coating wear and element distribution

过渡层大量的 Ti 和 N 显露出来,因此这两种元素分布在图中,磨痕区域元素分布较为密集。在摩擦过程中,涂层表面 Ti 的氮化物在摩擦副之间起到了磨粒的作用,对碳网进行逐渐的剥离和氧化,同时碳网结构中的 sp^3 杂化键在摩擦热的作用下转化为 sp^2 杂化键^[24-25],与氧化物形成磨屑堆积在磨痕边缘位置,因此 O 元素的分布主要集中在磨痕边缘。Si 元素主要来源于对磨 Si_3N_4 球,摩擦磨损时 Si_3N_4 受到损伤, Si 元素与涂层摩擦并作为磨屑的组成部分,呈现较为分散状态。DLC 涂层中掺杂的 W 元素在摩擦时与空气中的 O 结合形成润滑性物质 WO_3 ,对涂层起到良好的减摩效果^[26-27],但由于 DLC 涂层中掺杂的 W 元素相对含量较低,因此 W 元素分布状态不明显。

涂层的耐磨损特性与设计的 Ti/TiN/TiCN 过渡层结构密切相关。特别针对“软金属”基体材料上沉积 DLC 这种高硬涂层,由于涂层内应力很大,极易出现崩落现象,导致涂层在基体表面无法沉积生长。即使可以沉积,在使用过程中涂层也容易形成“蛋壳”效应,因此不能满足应用要求^[28]。这种残余应力可通过两种方式调控:一方面,在 DLC 中掺杂元素,使其在非晶态碳网中形成微晶/纳米晶结构,从而减小残余应力;另一方面,通过强韧性较好的过渡层结构增强涂层与基体间的结合强度,以缓冲残余应力的影响^[8,13,21]。从测试结果来看, DLC 涂层没有剥落,原因是过渡层结构的设计使涂层的残余应力和承载能力得到改善,表现在维氏硬度和膜基结合强度的明显提高。这一现象与 Ti/TiN/TiCN 梯度复合结构能够有效消散 DLC 涂层内较大残余应力的特性有关^[17]。另外,阴极弧离子镀沉积过渡层产生的大颗粒,在后续 DLC 生长过程中,会使 C 原子镶嵌在颗粒形成的微小凹坑内,从而间接提高了涂层整体的结合性能。

TC4-DT、TB17、TC21 3 种钛合金具有不同的元素含量和微观相结构,表现出强度、韧性、硬度、摩擦磨损宏观性能的差异性。这些差异性为材料的“基体效应”对 DLC 防护涂层的力学性能,尤其是膜基结合性能产生严重影响。3 种材料中, TC4-DT 钛合金基材硬度最大,摩擦系数和磨损率最小,表明 TC4-DT 钛合金具有相对较好的本征摩擦磨损性能。TC4-DT 表面 DLC 涂层硬度测试值也最高,原因是显微硬度的压入深度(5 μm)大于涂层厚度(3.8 μm),硬度测量受基体影响较大。然而,膜基结合性能方面, TB17 钛合金具有明显优势,原因是该钛合金材料以 β 相为主,韧性较好,涂层与基体附着力更强。摩擦磨损性能测试表明, TB17 钛合金基材上的 DLC 涂层摩擦磨损性能最好,进一步说明韧性较好的“软金属”基体在磨损过程中可优化摩擦载荷的分布,并改善施加应力对涂层的破坏影响^[9],对耐

磨防护涂层的性能具有附加优势。

3 结论

以 TC4-DT、TB17、TC21 3 种钛合金为基材,研究不同基材对 DLC 涂层性能表现出的“基体效应”。

(1) 设计了 Ti/TiN/TiCN 梯度过渡层,其中 Ti 层和 TiN 层为多晶结构,而 TiCN 层为不定形晶态结构,层与层之间结合致密;在 DLC 涂层中掺杂了少量 WC_{1-x} 晶体颗粒,与过渡层梯度复合结构共同分散了 DLC 涂层的残余应力。

(2) DLC 涂层对基体力学性能有很大改善。3 种基材表面的涂层硬度值比材料本征硬度均提高两倍以上。其中 TC4-DT 钛合金的 DLC 涂层硬度最高达到 1566HV_{0.05},但结合性能最差;TB17 钛合金本征韧性较好,因此尽管硬度值最小,但膜基结合强度最高,临界载荷为 53 N。

(3) 摩擦试验表明, DLC 涂层对 3 种基材的磨损性能均有显著改善。TB17 钛合金上涂层的摩擦磨损性能最好,磨损率为 $0.593 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,与基体相比,磨损率下降 99.79%;TC21 钛合金表面的类金刚石涂层则表现出最大的摩擦系数和磨损率,但相比基体材料,磨损率也下降 99.75% 以上。

(4) DLC 涂层性能受“基体效应”的影响,主要体现在基体的不同性质特征影响涂层的力学性能,尤其是膜基结合性能,进而使 3 种钛合金基材表面 DLC 涂层摩擦磨损性能产生差异性。

参考文献

- [1] 应扬,李磊,赵彬,等.钛合金的摩擦磨损性能及其改善方法[J].有色金属材料与工程,2019,40(3):49-54.
YING Yang, LI Lei, ZHAO Bin, et al. Friction and wear properties of titanium alloys and the improving methods[J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2019, 40(3): 49-54.
- [2] 黄雄荣,朱淋淋,韩浩盛. PH13-8Mo 不锈钢在自润滑关节轴承上的应用[J]. 热处理,2020,35(5):22-25.
HUANG Xiongrong, ZHU Linlin, HAN Haosheng. Application of PH13-8Mo stainless steel to self-lubricating spherical bearing[J]. Heat Treatment, 2020, 35(5): 22-25.
- [3] 胥军,卢文壮,王晗,等. TC4-DT 钛合金磨削表面特性及其摩擦磨损性能[J]. 航空学报,2014,35(2):567-573.
XU Jun, LU Wenzhuang, WANG Han, et al. Characteristics and wear properties of grinding surface of titanium alloy TC4-DT[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2014, 35(2): 567-573.
- [4] 丁燕,柏林,薛超凡,等. TC21 钛合金的高温微动磨损行为研究[J]. 南京航空航天大学学报,2018,50(1):126-130.
DING Yan, BAI Lin, XUE Chaofan, et al. Fretting wear behavior of TC21 alloy materials at elevated temperature[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2018, 50(1): 126-130.