

摩擦磨损与润滑

# ZrN 改性层对 TA18 钛合金摩擦磨损性能的影响

许肖, 梁文萍, 缪强, 刘阳阳, 易锦伟, 史伟伟, 左士伟

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 211106)

**摘要:** **目的** 提高钛合金的耐磨性能, 拓宽其应用范围。**方法** 采用双辉等离子渗金属技术在 TA18 (Ti-3Al-2.5V) 钛合金表面制备 ZrN 改性层。采用 GIXRD、SEM、EDS 等分析改性层的相结构、微观形貌以及成分分布。采用粗糙度测试仪和纳米压痕仪测定改性层的表面粗糙度、纳米硬度和弹性模量。采用球-盘磨损试验机探究 TA18 基体和 ZrN 改性层在不同载荷下的摩擦学性能。**结果** 改性层表面组织致密均匀, 呈现出“岛状”特点, 无明显孔洞、裂纹等缺陷, 粗糙度略微增加, 物相组成为 ZrN、ZrO<sub>2</sub>、TiN<sub>0.3</sub> 三相共存, 具有明显的 ZrN(111)择优取向。改性层总厚度约为 10 μm, 包含 3 μm 的 ZrN 层、4 μm 的 Zr 沉积层以及 3 μm 的 Zr 扩散层。纳米硬度和弹性模量分别为 21.03 GPa 和 258 GPa, 相比于基体, 分别提高了 4.34 倍和 0.87 倍。**结论** TA18 基体在 3 种不同的载荷下磨损严重, 磨痕表面存在大量的犁沟, 并伴有明显的粘着特征, 其磨损机理为典型的磨粒磨损和粘着磨损。ZrN 改性层在低载荷下(330 g)发生轻微的磨粒磨损, 中载(530 g)及高载(730 g)下磨痕区域出现了明显 O 元素聚集现象和少量的粘着特征, 其磨损机理主要为氧化磨损和粘着磨损, 不同载荷下 ZrN 改性层磨损区域均无明显剥落。

**关键词:** TA18; ZrN 改性层; 微观形貌; 力学性能; 摩擦行为; 磨损机理

中图分类号: TG156.8; TH117 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)05-0133-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.05.014

## Effect of ZrN Modified Layer on Friction and Wear Properties of TA18 Titanium Alloy

XU Xiao, LIANG Wen-ping, MIAO Qiang, LIU Yang-yang,  
YI Jin-wei, SHI Wei-wei, ZUO Shi-wei

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

**ABSTRACT:** In order to improve the wear resistance of titanium alloy and broaden its application range, the ZrN modified layer was prepared on the surface of TA18 (Ti-3Al-2.5V) titanium alloy by double-glow plasma alloying technology (DGPA). The phase structure, micro-morphology and composition distribution of modified layers were analyzed by using GIXRD, SEM, EDS. The surface roughness, nano-hardness and elastic modulus of the modified layer were measured by using a roughness

收稿日期: 2020-07-13; 修订日期: 2020-11-02

Received: 2020-07-13; Revised: 2020-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(51874185)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51874185)

作者简介: 许肖(1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料表面技术。

Biography: XU Xiao (1995—), Male, Master, Research focus: metal material surface technology.

通讯作者: 梁文萍(1966—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为等离子表面冶金学。邮箱: wp-liang@nuaa.edu.cn

Corresponding author: LIANG Wen-ping (1966—), Female, Doctor, Professor, Research focus: plasma surface metallurgy. E-mail: wp-liang@nuaa.edu.cn

引文格式: 许肖, 梁文萍, 缪强, 等. ZrN 改性层对 TA18 钛合金摩擦磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 133-140.

XU Xiao, LIANG Wen-ping, MIAO Qiang, et al. Effect of ZrN modified layer on friction and wear properties of TA18 titanium alloy[J]. Surface technology, 2021, 50(5): 133-140.

tester and a nano indenter. The tribological properties of TA18 substrate and ZrN modified layer under different loads were explored by using a ball-disk wear testing machine. The results indicate that the modified layers with dense and uniform surface structure and "island-like" characteristics, have no obvious defects such as holes and cracks. The surface roughness of ZrN modified layers is slightly increased and the phase composition is a coexistence of ZrN,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiN}_{0.3}$ , with obvious ZrN (111) preferred orientation. The total thickness of the modified layer is about 10  $\mu\text{m}$ , with a ZrN layer of 3  $\mu\text{m}$ , a Zr deposition layer of 4  $\mu\text{m}$  and a Zr diffusion layer of 3  $\mu\text{m}$ . The nano-hardness and elastic modulus of ZrN modified layers are 21.03 GPa and 258 GPa, respectively, which are 4.34 and 0.87 times higher than the matrix. The wear tests show that a large number of furrows exist on the surface of the wear scar and accompanied with obvious adhesion characteristics, and its wear mechanism is typical abrasive wear and adhesion wear. The ZrN modified layer has slight abrasive wear under the low load (330 g). An obvious O element aggregation and a small amount of adhesion characteristics appear in the wear scar area under the medium load (530 g) and high load (730 g), which reveals its wear mechanism is oxidative wear and adhesive wear. Meanwhile, there is no obvious peeling in the wear zone of the ZrN modified layer under different loads.

**KEY WORDS:** TA18; ZrN modified layer; morphology; mechanical property; friction behavior; wear mechanism

钛合金作为重要的结构材料,其具有一系列优异的特点,如低密度、高强度、耐蚀性优良、可焊接、良好的生物相容性,因此被广泛应用于航空航天、化工、医疗、建筑以及体育用品等领域<sup>[1-4]</sup>。但是,钛合金硬度低、耐磨性较差,对粘着磨损和微动磨损非常敏感的缺点也限制了其进一步应用<sup>[5-6]</sup>。通过采用不同的表面工程技术在钛合金表面制备硬质涂层是提高钛合金耐磨性能的有效手段<sup>[7]</sup>。

近年来,过渡族氮化物薄膜 TiN、CrN、ZrN 等,由于硬度超高、耐磨等特性而被广泛用于耐磨材料的制备。其中,难熔金属氮化物 ZrN 以其独特的物理和化学性能逐渐引起了人们的关注。相比于 TiN 涂层,ZrN 涂层具有更高的硬度、耐磨性和化学稳定性<sup>[8]</sup>。国内外学者就 ZrN 涂层的微观结构、力学性能等已经开展了一部分研究。D. Valerini 等<sup>[9]</sup>研究了不同偏置电压对射频磁控溅射 ZrN 涂层摩擦学性能的影响,在偏置电压为-5 V 时,涂层和基体具有较好的结合强度以及最低的比磨损率,但其研究主要侧重于工艺参数的优化。T. Kuznetsova<sup>[10]</sup>通过反应磁控溅射在硬化钢基体上沉积了厚度约为 3  $\mu\text{m}$  的 ZrN 涂层,结果表明,不同的氮流量可以控制多晶 ZrN 涂层中 ZrN 相的织构、力学性能和晶粒尺寸。S. Lin 等<sup>[11]</sup>采用磁控溅射技术在铝合金基材沉积 ZrN 涂层,实验结果表明,薄膜表面粗糙度、硬度、弹性模量的变化与薄膜结晶度的变化趋势一致,最终在 0.7 Pa 的溅射压力下获得了纳米晶 ZrN 薄膜的最佳力学性能。目前,ZrN 薄膜的制备主要以多弧离子镀、磁控溅射等 PVD 技术为主,这些方法制备的 ZrN 涂层在较低载荷下都展现出了高的抵抗摩擦损伤的能力,但这一类涂层和基体的结合方式是机械结合,存在明显的界面,且因钛合金和陶瓷基涂层的热膨胀系数相差较大,在较高载荷工作下容易因界面处的应力集中而剥落。

20 世纪 80 年代,徐重在离子氮化的基础上发明了双层辉光等离子渗金属技术<sup>[12]</sup>。该技术克服了传统

的离子氮化只能适用于非金属元素扩散的缺点,使得表面合金化技术的范围得到极大扩展。相比于传统的表面合金化技术,双层辉光等离子渗金属成分可控,易实现多元共渗,可以在工件表面形成沿厚度方向梯度变化的扩散合金层,与基体形成冶金结合从而不易剥落<sup>[13-17]</sup>。本文采用双辉等离子渗金属技术在 TA18 (Ti-3Al2.5-V) 钛合金表面制备 ZrN 渗层,通过扩散法制备的 ZrN 改性层可以有效改善传统涂层制备方法的缺陷,因其引入了过渡层,使应力重新分布,降低了应力集中,从而使其在高载荷下不易剥落。在摩擦磨损实验中,通过对比基体和 ZrN 改性层的摩擦因数、磨痕深宽、磨痕形貌以及比磨损率,来全面细致地探究改性层在不同载荷下的摩擦学性能,相比于传统的摩擦磨损实验采用的称量或者体积法具有难以比拟的优势,结合积分计算其载荷-位移曲线得到弹塑性比功,对比分析基体和 ZrN 改性层表面的承载能力,拟为提高钛合金表面硬度和耐磨性提供思路。

## 1 试验

### 1.1 试样制备及实验条件

本试验选用纯 Zr 靶(纯度 99.5%)作为溅射靶,尺寸为  $\phi 100 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ ,选取氩气作为保护气体,氮气作为反应气体,气体的纯度均为 99.9%。基体材料为 TA18 钛合金 (Ti-3-Al2.5-V),试样规格为 15 mm $\times$ 15 mm $\times$ 4 mm,基体与靶材间的距离为 15 mm。基体经 SiC 砂纸打磨至 3000#,并用丙酮超声清洗 15 min 后装炉。为了获得较好的渗层质量,将炉腔抽真空至 0.1 Pa 以下,控制炉腔内氩气气压为 20 Pa,利用离子轰击对基体和靶材各进行 15 min 的溅射清洗处理,基体和靶材的溅射清洗电压分别 600 V 和 950 V。在制备 ZrN 渗层之前,先进行 1 h 的渗 Zr 处理,详细的实验参数如表 1 所示。

表 1 双辉等离子渗金属技术制备 ZrN 改性层工艺参数  
Tab.1 Deposition conditions of the ZrN modified layers

Samples	Workpiece voltage/V	Source voltage/V	Working air pressure /Pa	Time/h	Ar <sub>2</sub> /(L·min <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub> /(L·min <sup>-1</sup> )
Pre-diffusion of Zr	400	900	35	1	30	
Co-diffusion of Zr-N	500	900	35	3	50	50

1.2 表征方法

采用扫描电镜 (SEM, LYRA3, TESCAN) 观察 ZrN 改性层的截面形貌, 通过扫描电镜中配置的能谱分析 (EDS) 测定了改性层的元素组成分布。采用德国 Bruker D8 ADVANCE 型掠射 X 射线衍射仪 (GIXRD, Cu-Kα 靶, 加速电压 40 kV, 电流 150 mA) 对 ZrN 改性层的相结构进行测定, 测试范围为 5°~90°, 扫描速度为 5 (°)/min, 固定掠入射角为 5°。通过 SURFTTEST SJ-210 表面粗糙度测量仪, 测定 TA18 基体和 ZrN 改性层的表面粗糙度。

利用 Nano Indenter G200 型纳米压痕仪测定渗层的纳米硬度、弹性模量及加载-卸载曲线。试验采用 Berkovich 金刚石压头, 最大压入深度为 296 nm。在基体和改性层上分别选取 5 个不同的区域, 取其平均弹性模量及硬度。

摩擦磨损性能测试在 HT-500 型 (兰州化学物理研究所) 球盘磨损试验机上进行。在 3 种不同的载荷下进行测试, 对磨材料为 ϕ5 mm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 硬度为 78HRC。利用表面轮廓仪测定基体和改性层的磨痕深度形貌, 其他详细测试条件如表 2 所示。

表 2 摩擦磨损测试条件

Tab.2 Conditions for the friction test

Load/g	Temperature /°C	Humidity /%	Radius /mm	Velocity /(m·min <sup>-1</sup> )	Time /min
330	20	50	2	7	15
530	20	50	2	7	15
730	20	50	2	7	15

2 结果及分析

2.1 微观形貌及粗糙度

图 1 为 ZrN 改性层的表面形貌以及 EDS 成分分析。从图 1a 中可以看出, 渗层表面组织致密均匀, 呈现出“岛状”特点, 无明显孔洞、裂纹等缺陷的存在, 表明渗层的表面质量相对较好。通过图 1b 中局部 EDS 成分分析, ZrN 改性层表面的主要元素为 Zr、N 以及少量的 Ti、V, 其中 Zr、N 元素分别占据 48.35%、35.69% (原子数分数), 而这一结果表明了涂层表面主要是 Zr 和 N。

ZrN 改性层的截面形貌和成分分析如图 1c 和

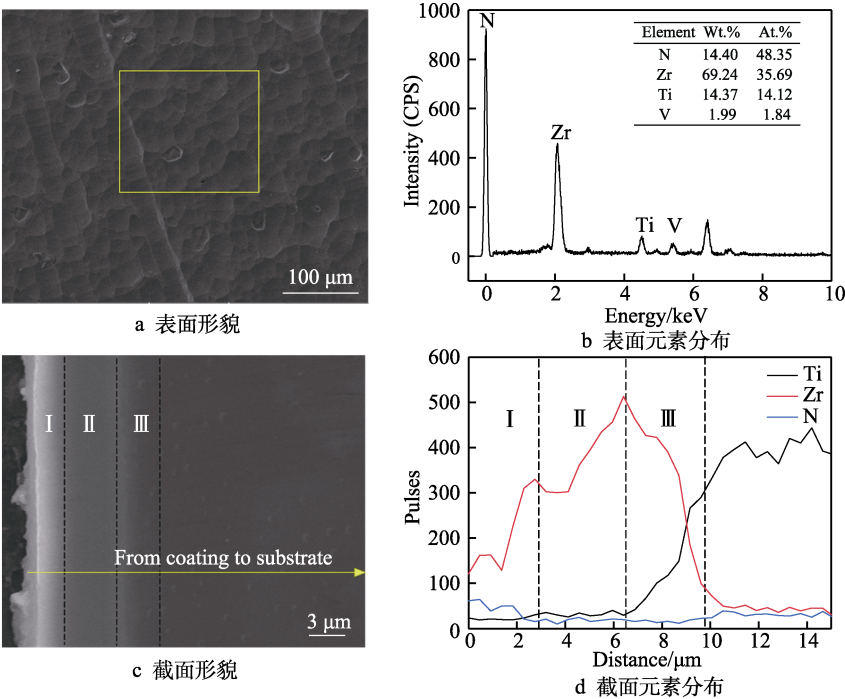


图 1 ZrN 改性层的形貌及成分分布

Fig.1 Morphologies and EDS results of ZrN modified layer: surface morphology(a), EDS results of surface(b), cross-section morphology(c), and EDS results of cross-section(d)

图 1d 所示。渗层总厚度约为 10  $\mu\text{m}$ , 其中最外层为 3  $\mu\text{m}$  的 ZrN 渗层 (I), 次外层为 4  $\mu\text{m}$  的 Zr 沉积层 (II), 最内层为 3  $\mu\text{m}$  的 Zr 扩散层 (III)。Zr 元素从试样表面沿渗层方向表现出梯度递减的趋势, 整个渗层致密无裂纹、孔洞等缺陷, 界面处与基体结合良好, 呈现出双辉技术典型的合金层特点。值得注意的是, 氮化层和基体间的过渡界面比较模糊, 不同于传统的机械结合涂层界面形貌, 这是由于氮往内逐渐扩散, 而基体中的 Ti 向外扩散, 从而形成了一个氮化物和金属逐渐过渡的梯度结构, EDS 中氮含量逐渐向内降低以及 Ti 含量往外逐渐降低也证明了这一结果。这一结构的存在会提高涂层的结合力, 并且在服役时还能实现一个应力的再分布, 降低涂层内的最大拉应力, 从而提高材料抵抗载荷的能力。

图 2 为未处理前的 TA18 基体和 ZrN 改性层的表面粗糙度曲线。相比于 TA18 基体 (0.626  $\mu\text{m}$ ), ZrN 改性层的表面粗糙度 (1.269  $\mu\text{m}$ ) 增加了 0.643  $\mu\text{m}$ 。等离子渗金属技术制备的合金层表面形貌及粗糙度主要与表面的晶粒生长以及溅射效应有关。高温渗 Zr 时, 活性 Zr 原子首先在基体钛合金表面能量较低的缺陷处产生, 随着靶材 Zr 元素的持续供给, 在基体表面不断沉积新的活性 Zr 原子。晶核在一定的晶粒取向沿着其中某一部分优先生长, 这种择优取向会造成表面粗糙度增加。

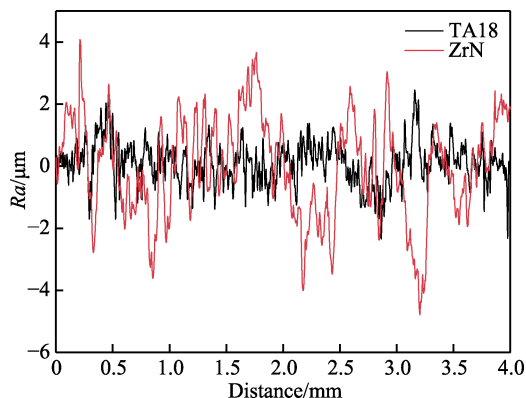


图 2 表面粗糙度曲线  
Fig.2 Surface roughness curves

此外, 在进行高温渗金属时必须同时对靶材和工件进行加压才能使温度增加, 工件电压的升高会导致反溅射作用增加, 加快表面平行扩散的速度。最终在反溅射和晶核择优生长的双重作用下, 试样的表面粗糙度增加。

## 2.2 组织结构

图 3 是 TA18 钛合金表面双辉等离子渗金属技术制备 ZrN 改性层的 GIXRD 衍射谱线图。从图 3 可以看出, TA18 钛合金表面物相为 ZrN、ZrO<sub>2</sub>、TiN<sub>0.3</sub> 三相共存, 其中 ZrN 相是主相, 这一结果与涂层表面

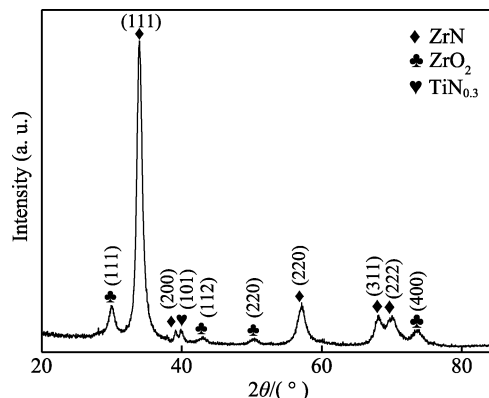


图 3 ZrN 改性层 GIXRD 衍射谱线图  
Fig.3 GIXRD spectrogram of ZrN modified layers

EDS 分析结果相符。ZrN 改性层出现了 ZrN(111)、(200)、(220)、(311)、(222)和 ZrO<sub>2</sub>(111)、(112)、(220)、(400)以及 TiN<sub>0.3</sub>(101)晶面的衍射峰。其中 ZrO<sub>2</sub> 的出现是由于炉腔内的残余氧气所致。ZrN 相在  $2\theta$  为 34° 时出现了最强的衍射峰, 对应于(111)晶面, ZrN (111) 晶面择优取向明显, 且其衍射峰半宽高较小, 衍射峰顶端尖锐, 表面内部残余应力较小, 渗层的结晶质量相对较高。

## 2.3 力学性能

改性层的硬度和弹性模量是评价改性层力学性能的重要指标, 为确保纳米压痕的准确度, 一般要求最大压入深度小于改性层厚度的 1/10。本试验最大压入深度为 296 nm, 可以避免基体对于改性层硬度和弹性模量的影响。表 3 为 TA18 基体、ZrN 渗层的硬度及弹性模量。由表 3 可知, ZrN 改性层的硬度和弹性模量分别为 21.03 GPa 和 258 GPa, 而基体的硬度和弹性模量分别为 3.94 GPa 和 138 GPa。相比于基体, ZrN 改性层的硬度和弹性模量分别提高了 4.34 倍和 0.87 倍。 $H/E$  和  $H^3/E^{*2}$  是分别衡量涂层抵抗弹性应变和塑性变形能力的重要参数<sup>[18]</sup>。为了探究 ZrN 改性层的弹塑性, 对其  $H/E$  和  $H^3/E^{*2}$  值进行计算, 其中  $E^*$  为有效弹性模量 (见式(1)),  $\nu$  为泊松比, ZrN 泊松比为 0.186<sup>[19]</sup>。计算结果见表 3, 相比于 TA18 基体, ZrN 渗层的  $H/E$  和  $H^3/E^{*2}$  值得到明显提高, 表明其具有较好的承载能力以及抗塑性变形能力。

$$E^* = E / (1 - \nu^2)^{[20]} \quad (1)$$

表 3 TA18 基体、ZrN 改性层的硬度及弹性模量  
Tab.3 The hardness and elastic modulus of TA18 substrate and ZrN modified layers

Samples	$H/\text{GPa}$	$E/\text{GPa}$	$E^*/\text{GPa}$	$H/E$	$H^3/E^{*2}$
ZrN modified layer	21.03	258	267	0.0794	0.1305
TA18 substrate	3.94	138	150	0.0260	0.0027



图 4a 为 ZrN 改性层和 TA18 基体在 30 mN 压入载荷下的载荷-位移曲线, 其中卸载曲线对位移坐标轴的投影面积是加载过程中所做的弹性功 ( $W_e$ ), 加载、卸载曲线和位移坐标轴围成的面积则是材料所吸收的能量, 即塑性功 ( $W_p$ )<sup>[21]</sup>。图 4b、c 是根据积分计算得到的 TA18 基体和 ZrN 改性层的  $W_e$  和  $W_p$ , 结果显示 TA18 基体的  $W_p$  为 ZrN 改性层 3.74 倍, 表明

相同载荷下基体发生的塑性变形远大于 ZrN 改性层。 $W_e$  和  $W_p$  的比值  $K$  是给定材料的固定值, 在加载过程中, 这一比值可以反映压痕区域材料的性质,  $K$  值越高表明材料的承载能力越好。因为高  $K$  值代表发生塑性变形吸收能量时的弹性功  $W_p$  更大, 即当两种材料在承担同样载荷加载时, 具有高  $K$  值的材料会产生更大的弹性变形来分散应力, 以此来减少其塑性变形的产生。

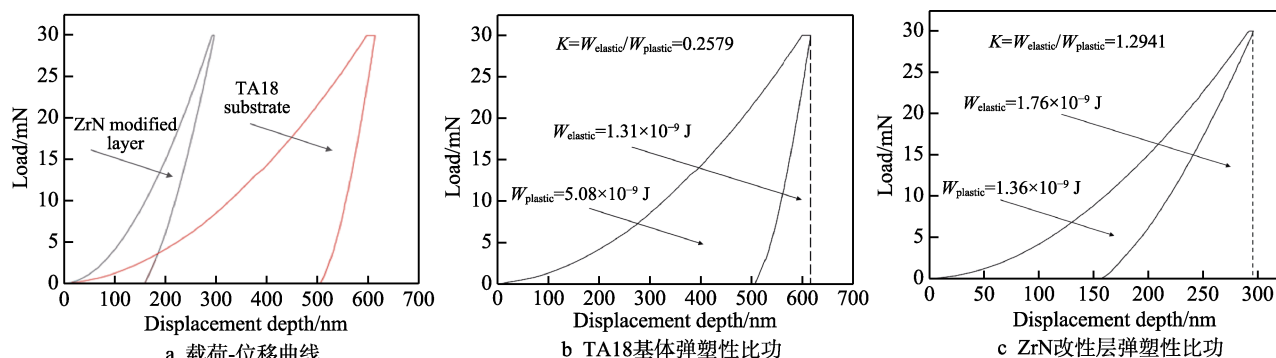


图 4 TA18 基体和 ZrN 改性层的载荷-位移曲线

Fig.4 The load-displacement curves of ZrN modified layer and TA18 substrate

## 2.4 摩擦磨损性能

为了研究 ZrN 改性层的耐磨性能, 采用球-盘磨损仪分别对 TA18 基体和 ZrN 改性层进行摩擦磨损实验, 探索不同载荷对 ZrN 改性层摩擦学性能的影响。图 5 为 TA18 基体和 ZrN 涂层在不同载荷下的摩擦因数曲线。由图 5a 可知, 当径向载荷分别 330、530、730 g 时, 基体摩擦因数的平均值分别为 0.581、0.624、0.779, 整个磨损过程中摩擦因数的变化相对稳定,

随着径向载荷的增大, 摩擦因数随之增大。ZrN 改性层的摩擦因数也是同样的规律, 当径向载荷分别为 330、530、730 g 时, 摩擦因数的平均值分别为 0.220、0.311、0.397。基体和涂层在 3 种载荷下的摩擦因数都是先经历了短暂的磨合阶段进入稳定期, 摩擦因数曲线波动较小。然而, 相比于 TA18 钛合金基体, ZrN 改性层在低载荷和高载荷下都具有较低的摩擦因数。由此可见, 在 TA18 钛合金表面制备 ZrN 改性层可以有效降低其摩擦力, 具有一定的减摩效果。

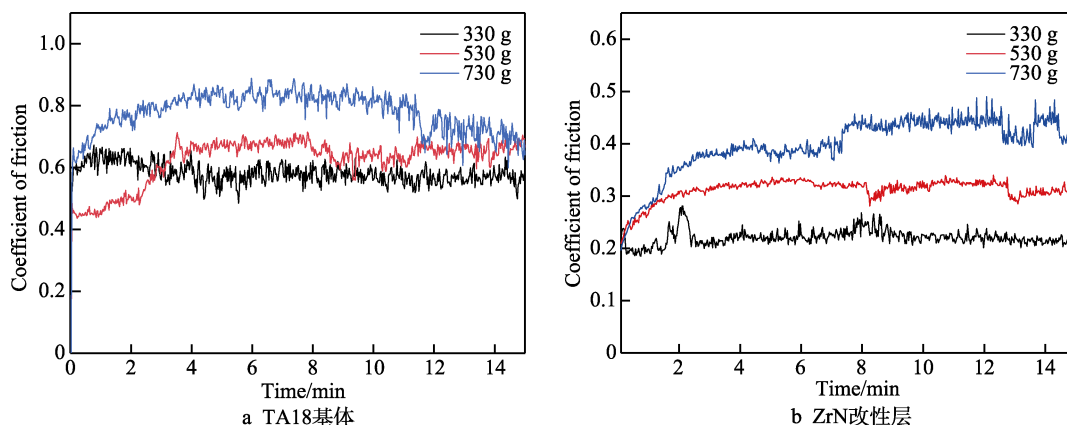


图 5 不同载荷下 TA18 基体和 ZrN 改性层的摩擦因数随实验时间的变化曲线

Fig.5 The variation curves of the friction coefficient of TA18 substrate(a) and ZrN modified layer(b) under different loads

图 6 为 TA18 基体在 3 种载荷下的磨痕形貌, 磨痕表面存在大量的犁沟, 并伴有明显的粘着特征, 其磨损机理为典型的磨粒磨损、粘着磨损。随着载荷的增加, 磨痕的宽度显著增大, 磨损逐渐加重。

图 7 是 3 种不同载荷下 ZrN 改性层的磨痕形貌、EDS 成分分析以及磨痕形貌局部放大图。在 330 g 载

荷下, 图 7a 磨痕形貌和磨损区域的面扫 EDS 显示, 相比于 TA18 基体, ZrN 改性层的磨痕宽度明显减小, 磨痕表面犁沟效应较为轻微, 磨损颜色较浅, Zr、O 元素分布均匀、无变化趋势, 表明改性层仅发生轻微的磨粒磨损。当径向载荷增至 530 g 时, 磨痕宽度变化较小, 磨痕颜色变深, 图 7b、图 7c 中 EDS 成分显

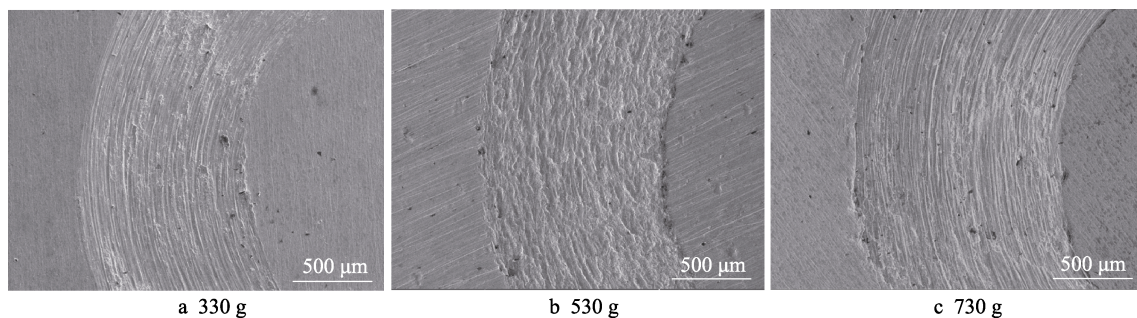


图 6 不同载荷下 TA18 基体的磨痕形貌  
Fig.6 Abrasion morphology of TA18 substrates under different loads

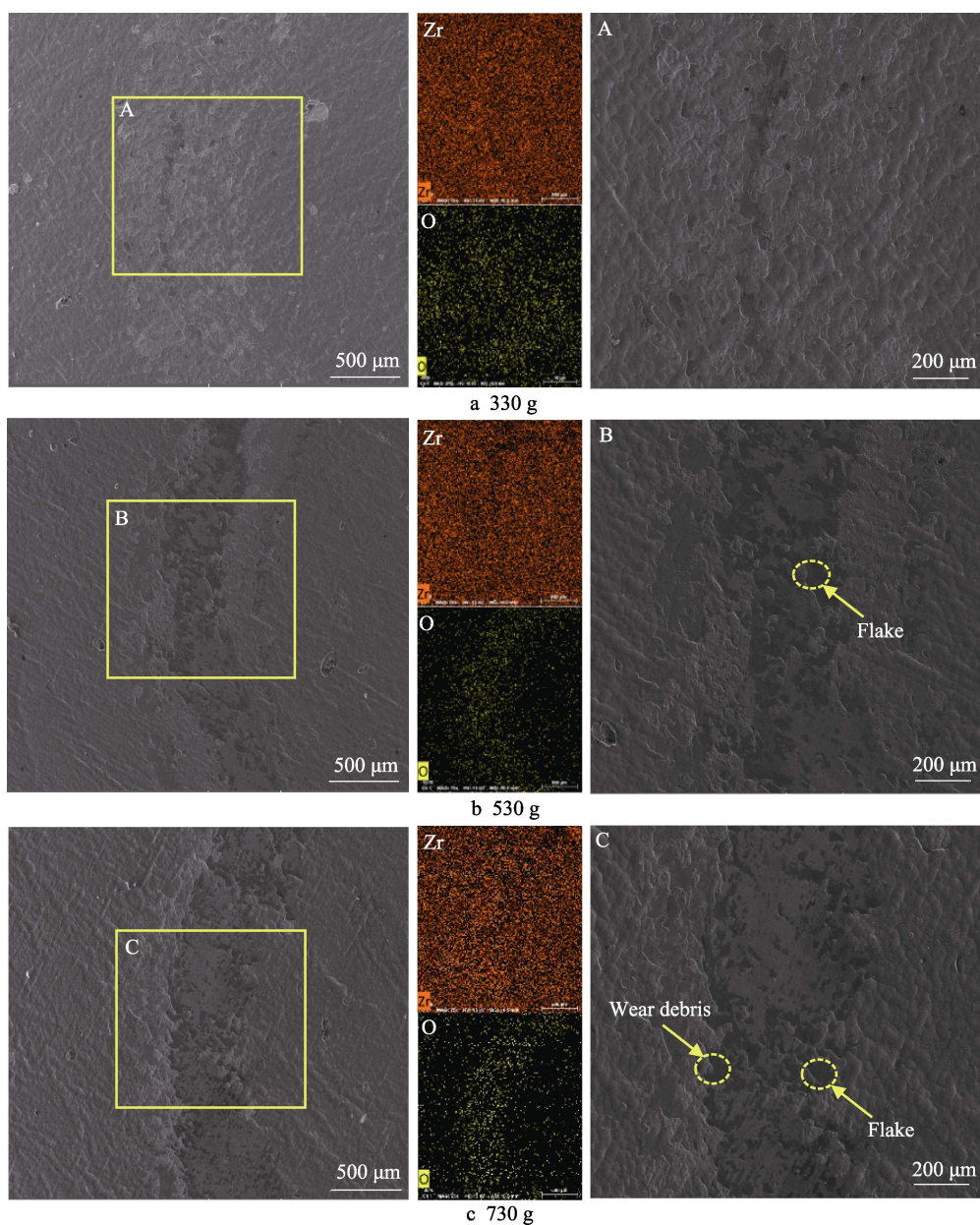


图 7 ZrN 改性层在不同载荷下的磨痕形貌以及 EDS 成分分析  
Fig.7 Abrasion morphology and EDS composition of ZrN modified layers under different loads

示磨痕区域 Zr 元素无明显变化, 但出现 O 元素聚集的现象, 表明 ZrN 改性层在 530 g 载荷下已经发生了轻微的氧化磨损。当载荷增加到 730 g 时, 磨痕两侧

出现少量的磨损碎屑堆积现象, 磨痕表面相对平整且并未发现严重的犁沟变形。EDS 成分显示 O 元素随着载荷的增加, 在磨痕区域呈现出的聚集现象逐渐严



重。原因是因为中高载荷 (530、730 g) 下磨损试验引起的改性层表面局部温度升高从而发生氧化。中高载荷下磨痕内侧还出现了少量的片状粘着物, 磨损机制主要为氧化磨损和粘着磨损。3 种载荷下磨痕表面的 Zr 元素分布均匀紧密, 表明改性层并未被磨穿仍对基体具有保护作用。

图 8 是不同载荷下 TA18 基体和 ZrN 改性层在不同载荷下的磨痕轮廓变化曲线, 可以明显看出 TA18 基体在 3 种载荷下的磨痕宽度和深度变化明显, 330 g

载荷下基体试样的磨痕宽度和深度分别为 1.225 mm 和 29.88  $\mu\text{m}$ , 且随着载荷的增加, 磨痕宽度和深度也随之增加, 730 g 载荷下磨痕深度已达到 40.05  $\mu\text{m}$ , 呈现钛合金典型的耐磨性差特点。而 ZrN 改性层在 3 种载荷下的磨痕宽度和深度较 TA18 基体都有显著改善, 330 g 载荷的磨痕深度仅为 1.336  $\mu\text{m}$ , 730 g 载荷下的磨痕深度增至 2.857  $\mu\text{m}$ , 但仍小于改性层的厚度, 其符合上述面扫描分析中 Zr 元素始终均匀存在的结果。

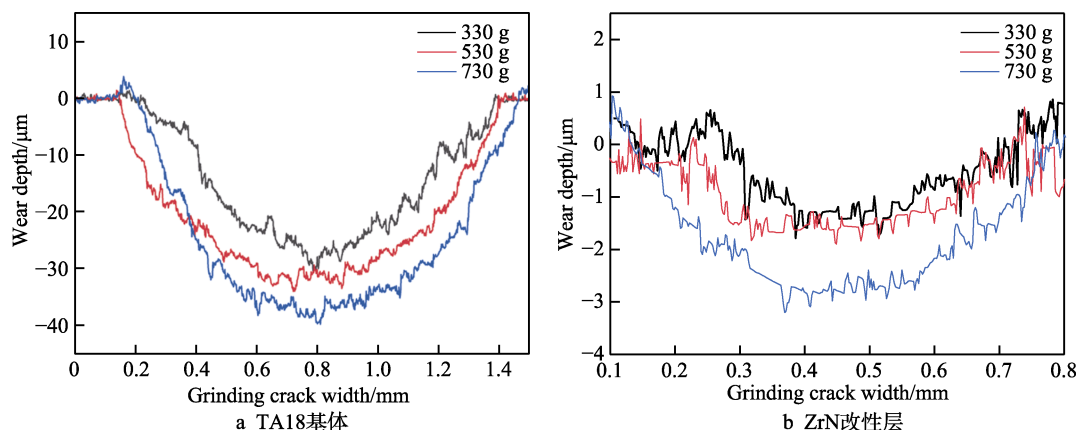


图 8 不同载荷下 TA18 基体和 ZrN 改性层的磨痕轮廓变化曲线

Fig.8 Profile variation of abrasion marks on TA18 substrate and ZrN modified layers under different loads

图 9 为 TA18 基体和 ZrN 改性层在不同载荷下的比磨损率。TA18 基体试样在 3 种载荷下都表现出高磨损率且磨损率与载荷成反比, 这一结果与相关文献报道的结果相符<sup>[22-26]</sup>。同载荷下 ZrN 改性层比基体磨损率分别降低了 96.4%、70.82%、62.79%, 可以有效减少基体的磨损速率。530 g 载荷时的比磨损率 (1.31) 相比于 330 g (1.49) 时略微减少, 这种现象相对少见。一般情况下, 机械结合涂层的比磨损率与载荷成反比, 这是因为随着载荷的增加, 应力易在界面处集中, 从而导致涂层破裂, 失去保护效果, 进而使得磨损率迅速增加。ZrN 改性层在 330~530 g 载荷下的比磨损率未增反减, 具有和均质材料一致的磨损速率变

化趋势, 这说明 ZrN 改性层在 330~530 g 载荷下对载荷不敏感。出现这种结果是由于改性层与基体之间独特的梯度结构, 使其具有高的结合强度和承载能力, 这一点在图 5b 中的高  $K$  值也有所体现。但是, ZrN 改性层的磨损率在 730 g 载荷下出现了上升, 这说明涂层在这一载荷下单位载荷造成的磨损量已经增加了, 而这一情况的出现可能是由于在高载荷下, 涂层局部已经由于载荷过高而部分碎裂, 碎裂的部分作为硬质磨屑, 增加了磨损量和摩擦因数。涂层的局部破碎也带来了磨球和涂层接触面积的增加, 降低了接触面的应力, 因此涂层虽然出现了磨损率增加的情况, 但是涂层依旧保持一个低的磨损率。

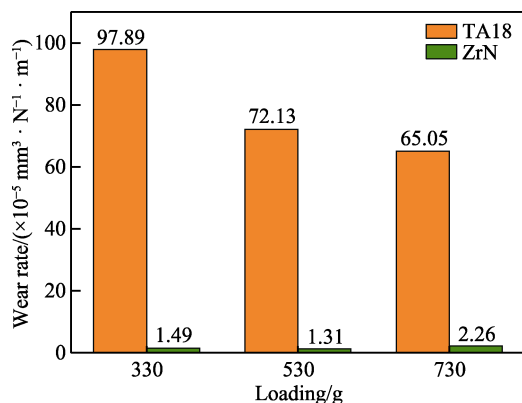


图 9 不同载荷下 TA18 基体和 ZrN 改性层的比磨损率

Fig.9 Wear rate of TA18 substrate and ZrN modified layers under different loads

### 3 结论

1) 采用双辉等离子渗金属技术在 TA18 钛合金表面制备 ZrN 改性层, 改性层表面组织致密均匀, 呈现出“岛状”特点, 无明显孔洞、裂纹等缺陷, 物相为 ZrN、ZrO<sub>2</sub>、TiN<sub>0.3</sub> 三相共存, 具有明显的 ZrN(111) 择优取向, 改性层总厚度约为 10  $\mu\text{m}$ , 包含 3  $\mu\text{m}$  的 ZrN 层、4  $\mu\text{m}$  的 Zr 沉积层以及 3  $\mu\text{m}$  的 Zr 扩散层。

2) 表面粗糙度测试显示双辉技术制备的 ZrN 改性层表面粗糙度发生改变, 原因是晶粒沿一定方向的择优生长和高温渗金属的反溅射作用。

3) 纳米压痕试验结果表明, ZrN 改性层的硬度和弹性模量分别为 21.03 GPa 和 258 GPa, 相比于基

体硬度 (3.94 GPa) 和弹性模量 (138 GPa), 得到明显改善。载荷-位移曲线显示, 相比于 TA18 基体, ZrN 改性层具有更高的  $K$  值, 意味着相同载荷下 ZrN 改性层具有更好的承载能力。

4) 摩擦磨损试验表明, 3 种载荷下 (330、530、730 g) 的 TA18 基体磨损严重, 磨痕区域可以看到大量的犁沟及显著的粘着特征。ZrN 改性层在低载荷下 (330 g) 发生轻微的磨粒磨损, 中载 (530 g) 及高载 (730 g) 下磨痕区域出现了明显 O 元素聚集现象和少量的粘着特征, 其磨损机理主要为氧化磨损和粘着磨损。

#### 参考文献:

- [1] YILDIZ F, YETIM A F, ALSARAN A, et al. Wear and corrosion behaviour of various surface treated medical grade titanium alloy in bio-simulated environment[J]. *Wear*, 2009, 267(5): 650.
- [2] CHEN K, LIU X, LIU X, et al. Microstructure and wear behavior of Ti-6Al-4V treated by plasma Zr-alloying and plasma nitriding[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-materials Science Edition*, 2016, 31(5): 1086-1092.
- [3] WANG Z X, HE Z Y, WANG Y Q, et al. Microstructure and tribological behaviors of Ti6Al4V alloy treated by plasma Ni alloying[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(23): 360.
- [4] FEI J L, ZHANG C Y, X Y, et al. Effect of Er incorporation on structural and element distribution of Zr alloyed layers prepared using double glow plasma surface alloying[J]. *Transactions of the IMF*, 2019, 97(3): 487.
- [5] LIN C M, KAI W Y, SU C Y, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy diffused with molybdenum and nickel by double glow plasma surface alloying technique[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 717: 546.
- [6] WU W P, LIU J W, ZHANG Y, et al. Electrochemical characteristics of iridium coating by double glow plasma discharge process on titanium alloy substrates[J]. *Surface engineering*, 2019, 35(11): 680.
- [7] ZHANG D, JIANG W W. Influence of zirconium alloying layer on properties of TC11 alloy[J]. *Surface engineering*, 2014, 30(11): 124.
- [8] VASYLYEV M A, MORDYUK B N, SIDORENKO S I, et al. Characterization of ZrN coating low-temperature deposited on the preliminary  $Ar^+$  ions treated 2024 Al-alloy[J]. *Surface & coatings technology*, 2018, 34: 982.
- [9] VALERINI D, SIGNORE M A, TAPFER L, et al. Adhesion and wear of ZrN films sputtered on tungsten carbide substrates[J]. *Thin solid films*, 2013, 538: 354.
- [10] KUZNETSOVA T, LAPITSKAYA V, KHABARAVA A, et al. The influence of nitrogen on the morphology of ZrN coatings deposited by magnetron sputtering[J]. *Applied surface science*, 2020, 522: 365.
- [11] LIN S C, ZHANG J, ZHU R H, et al. Effects of sputtering pressure on microstructure and mechanical properties of ZrN films deposited by magnetron sputtering[J]. *Materials research bulletin*, 2018, 105: 87.
- [12] XU Z, GU F Y, PANG J D, et al. plasma surface alloying[J]. *Surface engineering*, 2013, 2(2): 103-106.
- [13] LIU Z L, FANG Z D, WEI D B, et al. Tribological properties of double-glow plasma tungsten-molybdenum alloyed layer on iron-based powder metallurgy gear materials[J]. *Materials research express*, 2019, 6(8): 548.
- [14] HU J J, WANG J, JIANG J, et al. Effect of heating treatment on the microstructure and properties of Cr-Mo duplex-alloyed coating prepared by double glow plasma surface alloying[J]. *Coatings*, 2019, 9(5): 542.
- [15] WEI D B, ZHANG P Z, YAO Z J, et al. Double glow plasma surface Cr-Ni alloying of Ti6Al4V alloys: Mechanical properties and impact of preparing process on the substrate[J]. *Vacuum*, 2018, 155: 351.
- [16] HUANG K, WU H Y, WEI X F, et al. Effect of plasma surface tungstenising on the friction and wear of  $Ti_2AlNb$ -based alloys[J]. *Transactions of the IMF*, 2018, 96(1): 352.
- [17] YUAN S, LIN N M, ZENG Q F, et al. Recent developments in research of double glow plasma surface alloying technology: A brief review[J]. *Journal of materials research and technology*, 2020, 9(3): 634.
- [18] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the significance of the  $H/E$  ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour[J]. *Wear*, 2000, 246(1): 324.
- [19] PERRY A J. A contribution to the study of Poisson's ratios and elastic constants of TiN, ZrN and HfN[J]. *Thin solid films*, 1990, 193-194: 463.
- [20] SAMUEL R O, MAHLATSE R M, OLADEJI O I, et al. Structural characterization and nanoindentation studies on mechanical properties of spark plasma sintered duplex stainless steel nanocomposite[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2020, 840: 682.
- [21] PÖHL F. Determination of unique plastic properties from sharp indentation[J]. *International journal of solids and structures*, 2019, 69: 658.
- [22] NIU R L, LI J L, WANG Y X, et al. Structure and high temperature tribological behavior of TiAlN/nitride duplex treated coatings on Ti6Al4V[J]. *Surface & coatings technology*, 2017, 309: 369.
- [23] DANIEL K, MARCUS H S, HARALD H, et al. Tribological behavior of nanosecond-laser surface textured Ti6Al4V[J]. *Wear*, 2019, 65: 364.
- [24] SONG J, LIU T, SHI H Y, et al. Time-frequency analysis of the tribological behaviors of Ti6Al4V alloy under a dry sliding condition[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 724: 879.
- [25] WANG S, LIAO Z H, LIU Y H, et al. Influence of thermal oxidation temperature on the microstructural and tribological behavior of Ti6Al4V alloy[J]. *Surface & coatings technology*, 2014, 240: 564.
- [26] LIAN Y S, MU C L, WANG L, et al. Numerical simulation and experimental investigation on friction and wear behaviour of micro-textured cemented carbide in dry sliding against TC4 titanium alloy balls[J]. *International journal of refractory metals and hard materials*, 2018, 73: 983.