

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.05.006

## 镀钛对 2195 铝锂合金耐磨和腐蚀性能的影响

苏海<sup>1,2</sup>, 张殿喜<sup>1\*</sup>, 窦忠宇<sup>1</sup>, 陈召松<sup>1</sup>, 吴明华<sup>1</sup>

(1. 安顺学院 电子与信息工程学院, 贵州 安顺 561000;

2. 贵州安大航空锻造有限责任公司, 贵州 安顺 561000)

**摘要:** 通过摩擦磨损试验和电化学工作站等测试, 研究了 2195-T6 铝锂合金表面镀钛处理前后的摩擦磨损性能和电化学性能, 探讨了浸泡实验的腐蚀机制。结果表明: 镀钛后铝锂合金表层的纳米压痕硬度略有提高, 表层晶粒得到了细化; 镀钛前后的摩擦系数基本相同, 磨损性能得到了提高; 镀钛后铝锂合金的腐蚀电位提高, 腐蚀电流密度减小, 阻抗谱半径变大。3.5%NaCl 溶液中的浸泡实验显示, 镀钛试样的点腐蚀明显改善, 这是由于合金表面形成的钛膜起到了隔离保护作用。

**关键词:** 铝锂合金; 镀钛; 摩擦磨损; 腐蚀性能

**中图分类号:** TG174

**文献标识码:** A

## Effect of titanium plating on wear resistance and corrosion properties of 2195 Al-Li alloy

Su Hai<sup>1,2</sup>, Zhang Dianxi<sup>1\*</sup>, Dou Zhongyu<sup>1</sup>, Chen Zhaosong<sup>1</sup>, Wu Minghua<sup>1</sup>

(1. School of Electronic and Information Engineering, Anshun University, Anshun 561000, China;

2. Guizhou Anda Aviation Forging Co., Ltd, Anshun 561000, China)

**Abstract:** The wear and electrochemical properties of 2195-T6 Al-Li alloy before and after titanium plating were investigated by friction-wear test and electrochemical measurement, respectively. The corrosion mechanism of immersion experiment was discussed. The results indicate that the surface nanoindentation hardness of Al-Li alloy slightly increases and the surface grains are refined after titanium plating. The friction coefficients are basically the same before and after titanium plating, and the wear performance is improved. The corrosion potential of Al-Li alloy increases, the corrosion current density reduces, and the impedance spectrum radius enlarges after titanium plating. This is because the titanium film formed on the alloy plays the roles of isolation and protection.

**Keywords:** aluminum lithium alloy; plating titanium; friction and wear; corrosion performance

近年来随着航空航天高性能飞行器的发展和应用, 获得重量轻、高比强度、高比刚度的材料成为设计者和研究者的目标<sup>[1-3]</sup>。在铝合金当中加入最轻金属元素锂, 不仅可以使铝合金的密度降低, 模量提

高, 而且可以提高其低温韧性和抗疲劳性能。

铝锂合金密度低, 有一定的延展性, 具有较高的强度和刚度、较好的抗疲劳性能和抗腐蚀能力<sup>[4-6]</sup>, 其制备工艺、热处理、力学性能等方面的研究受到广

收稿日期: 2023-09-22

修回日期: 2024-02-01

作者简介: 苏海(1985—), 男, 博士研究生, 高级工程师, sh@andaforging.com

\*通信作者: 张殿喜(1983—), 男, 副教授, 主要从事轻金属表面处理技术研发及应用, email: xiwa\_315@163.com

基金项目: 2021 年第二批产学研合作协同育人项目(202102095133)

泛关注<sup>[7-14]</sup>,但通过表面改性技术来提高其综合应用性能的研究较少。李红英<sup>[15]</sup>对航空航天通用型铝锂合金的成分设计、组织结构与性能做了研究。李蒙<sup>[16]</sup>对铝锂合金飞机构件的疲劳性能做了研究,发现杂质元素会弱化晶界,造成疲劳裂纹萌生,服役寿命变短。陈忠伟等<sup>[17]</sup>对2A97铝锂合金板材的研究发现,过时效处理后,该材料的再结晶与变形组织组织更加均匀,强度各向异性明显改善。刘宁等<sup>[18]</sup>对2055铝锂合金热拉伸的显微组织做了研究,表明2055铝锂合金的热变形组织特征为动态回复,并伴随部分动态再结晶。窦忠宇等<sup>[19]</sup>对2195铝锂合金试样进行了N离子注入处理,试样的磨损性能和腐蚀电位有所提高,自腐蚀电流密度减小,腐蚀速率显著降低。

磁控溅射镀膜技术能有效地提高材料的表面性能,国内外研究人员做了大量研究。Quast M等<sup>[20]</sup>对纯铝和2024铝合金做了渗氮预溅射工艺和等离子辅助氮化处理,分析了气体成分对离子质量、能量分布、形貌和化学成分的影响。朱艳丹等<sup>[21]</sup>在铜合金表面利用磁控溅射预制钛膜和等离子体渗氮技术制备了复合改性层,实验表明铜合金的表面硬度得到了提升。章凡勇<sup>[22]</sup>在5083铝合金表面镀钛渗氮,得到了复合改性层,表面硬度得到了提高,磨损率下降。宗艳艳<sup>[23]</sup>在ZL205A铝合金表面镀钛渗氮,显著的提高了表面硬度和耐磨性能。磁控溅射镀膜因沉积速度快,薄膜纯度高,与基底结合较好等优点被广泛应用,但用在铝锂合金表面镀层上,来提高其表面综合性能方面的研究鲜有报道。

探索铝锂合金表面改性技术,优化表面涂层的成分和强化工艺,对提高其表面性能、降低制造成本、扩大应用范围具有重要的意义。本文以2195-T6铝锂合金为研究对象,在其表面通过磁控溅射进行镀钛处理,探索镀钛前后铝锂合金的摩擦磨损性能和耐蚀性,以期铝锂合金表面的强化工艺提供基础数据和实验参考。

## 1 实验材料及方法

实验材料选用2195-T6铝锂合金板材,化学成分见表1。采用线切割机将铝锂合金板材加工成15 mm×15 mm×5 mm的尺寸(摩擦磨损试验试样)和10 mm×10 mm×3 mm(电化学试验试样),使用600#、800#、1000#、1200#、1500#、2000#水磨砂纸由

粗到细逐级打磨后进行抛光处理,然后放入无水乙醇和丙酮的混合溶液中进行超声清洗,15 min后冷风吹干。在磁控溅射仪上进行镀钛实验,溅射功率150 W,本底真空 $4\times 10^{-4}$  Pa,溅射气压0.4 Pa,溅射时间7440 s,厚度700 nm,温度为室温。

表1 2195铝锂合金化学成分(wt.%)

Tab.1 Chemical composition of 2195 Al-Li alloy(wt.%)

Cu	Li	Mg	Ag	Zr	Al
4.0	1.0	0.41	0.42	0.12	余量

采用X Pert PRO衍射仪进行X射线衍射(XRD)测试,奥地利Anton paar NHT2纳米压痕仪测量镀钛前后的纳米压痕硬度变化。摩擦磨损性能测试在UMT-2型试验机上完成,采用直径10 mm的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 球与试样对磨,摩擦为干摩擦,摩擦磨损试验参数如表2。

表2 摩擦磨损试验参数

Tab.2 Friction and wear test parameters

转盘转速/( $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ )	摩擦半径/mm	试验载荷/N	摩擦时间/s
100	12	10	1200

使用上海辰华CHI660E电化学工作站分别对合金的开路电位、电化学阻抗谱、极化曲线进行测量,溶液体系采用3.5%NaCl水溶液,试样为工作电极,铂电极作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极。浸泡试验在3.5%NaCl水溶液中进行,浸泡时间24 h,温度25℃。摩擦磨损试验后,采用Bruker Contour GT-K 3D光学轮廓仪测量磨痕深度,用TESCAN扫描电镜观察摩擦磨损和去除腐蚀物后试样的表面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图1为镀钛前后2195铝锂合金的XRD图谱。2195铝锂合金表面主要以Al基体相为主,Al相的 $2\theta$ 分别出现在 $38.47^\circ$ 、 $44.74^\circ$ 、 $65.13^\circ$ 、 $78.23^\circ$ 等处。同时发现镀钛后铝锂合金表面出现了Ti、 $\text{Al}_2\text{Ti}$ 新相, $2\theta$ 值依次为 $38.48^\circ$ 、 $44.65^\circ$ 。镀钛之后,铝对应的衍射峰强度减弱。标样2195铝锂合金相结构的最强衍射峰为晶面(220),镀钛后相结构的最强衍射峰变为(200),说明2195铝锂合金的择优取向发生变化。由于钛膜厚度较薄,在镀膜期间,钛膜与铝基

体发生了相互扩散,造成钛膜表面有很多Al元素存在<sup>[22]</sup>。由图1中镀钛铝锂合金的XRD图可以观察到,其谱带宽化程度较小且弥散低,各个衍射峰的半高峰明显小于铝锂合金标样,说明镀钛铝锂合金的表层平均晶粒尺寸较小。在合金中,晶界越多,晶粒越小,晶体内部位错运动所受的阻力就会增加,合金抵抗塑性变形的能力就会增强。但从二者的最强衍射峰的积分面积来看,镀钛铝锂合金比标样铝锂合金的相对结晶度明显小很多。对镀钛前后铝锂合金进行纳米压痕硬度测量,标样铝锂合金的硬度平均值为87.18 GPa,镀钛铝锂合金的硬度为90.80 GPa,纳米压痕硬度提高了4.15%。这是因为靶材钛的表面原子在脱离原晶格逸出后,在铝锂合金表面形成了一层致密的薄膜。

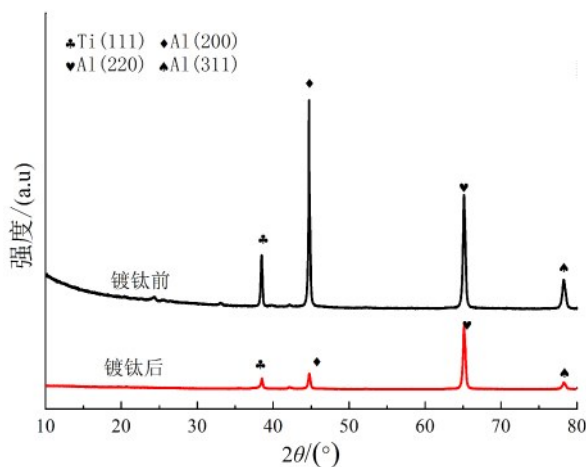


图1 镀钛与标样的XRD图

Fig.1 XRD patterns of titanium plating and standard sample

## 2.2 腐蚀性能

镀钛和标样铝锂合金试样在3.5%NaCl溶液中浸泡24 h后,用扫描电镜观察其表面形貌,如图2所示。由图可见,二者的表面都发生了一定腐蚀,但腐蚀程度明显不同。镀钛试样的表面微观组织结构没有太大变化,标样表面的微观组织形貌存在较大的腐蚀点。当腐蚀溶液中含有Cl<sup>-</sup>时,合金的亚晶界内发生点蚀腐蚀反应,使得在亚晶界内有T1相的存在。由于亚晶内部T1相厚度变化很小,因此合金的点蚀主要是T1相优先溶解为阳极相而引起的<sup>[24]</sup>。由于T1相具有良好的金属化合物复合性能,使得镀钛膜具有较好的抗腐蚀性,从而降低了腐蚀点的形成。镀钛试样的耐蚀性有明显的提升,说明镀钛对

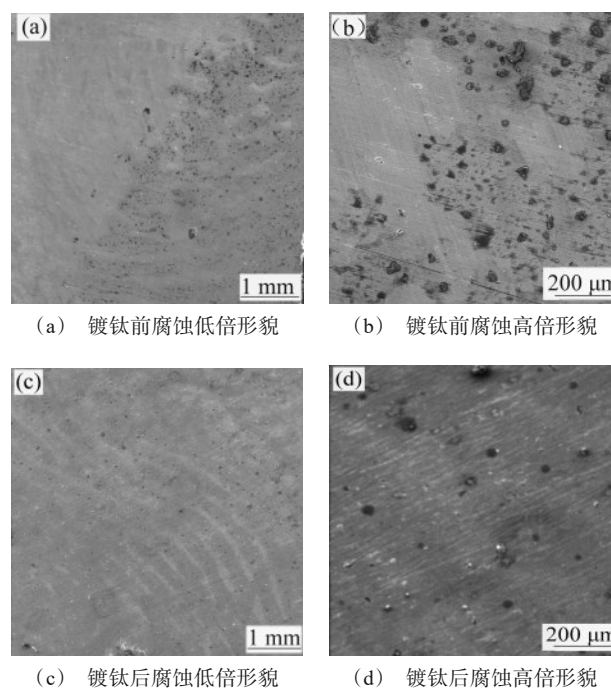


图2 铝锂合金镀钛前后在3.5%NaCl溶液中浸泡24小时后的腐蚀形貌

Fig.2 Corrosion morphology of Al-Li alloy soaked in 3.5%NaCl solution for 24 hours before and after titanium plating

铝锂合金的耐蚀性具有保护作用。试样在用砂纸打磨过程中,不可避免的会出现划痕、表面不平等缺陷,会在接触表面产生微小的腐蚀间隙,形成明显的腐蚀凹坑。浸泡试验后,发现镀钛试样表面出现了一些不规则的点腐蚀,这是由于钛膜局部破坏后形成的微电池造成了腐蚀。标样的个别相邻腐蚀坑由于离的较近而相互交合,形成面积更大的腐蚀坑,局部范围内出现片状剥落现象。镀钛试样的点状腐蚀密度明显减少,腐蚀坑连成片的现象基本没有。

## 2.3 电化学实验结果分析

### 2.3.1 开路电位分析

图3为镀钛前后的开路电位,可以看出镀钛试样和标样的腐蚀开路电位有着明显差异。镀钛试样初期的腐蚀开路电位比标样的腐蚀开路电位高了近0.52 V,两者呈现出不同的变化趋势。标样的腐蚀开路电位随着时间的增加变化幅度较小,而镀钛试样的腐蚀开路电位随着时间的增加呈波浪形。镀钛试样的腐蚀开路电位高于标样,说明其耐腐蚀性能高于标样。可见,镀钛提高了材料的耐腐蚀性能。



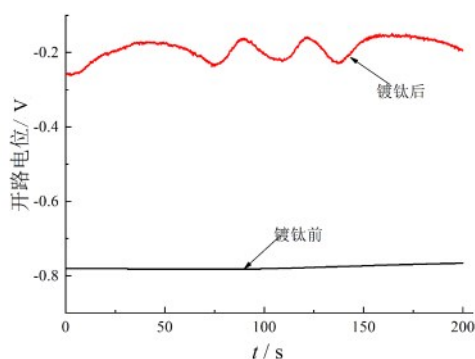


图3 铝锂合金镀钛前后开路电位

Fig. 3 Open circuit potential before and after titanium plating of Al-Li alloy

### 2.3.2 极化曲线分析

图4为镀钛和标样铝锂合金的极化曲线图,腐蚀液为中性3.5%NaCl溶液。从图中可以看到,镀钛试样的极化曲线出现正向移动,腐蚀电位更大。利用tafel外推法获得腐蚀电位和腐蚀电流密度,镀钛试样的腐蚀电位在-0.4 V左右,腐蚀电流密度在 $1.9087 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>左右,标样的腐蚀电位在-0.7 V左右,腐蚀电流密度在 $2.5012 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>左右。在电化学腐蚀中,腐蚀电位越大,发生腐蚀反应的难度越高,其腐蚀的程度就越小,耐腐蚀性能就越好。镀钛试样的腐蚀电流密度明显小于标样,腐蚀速率低,说明镀钛试样比标样具有更好的耐腐蚀性。

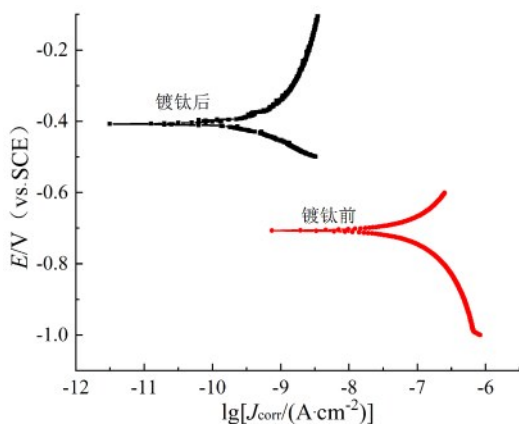


图4 铝锂合金镀钛前后极化曲线图

Fig. 4 Polarization curves of aluminum-lithium alloy before and after titanium plating

### 2.3.3 阻抗谱图分析

图5为镀钛试样和标样的电化学阻抗谱图,腐蚀液为中性3.5%NaCl溶液。从图中可以看出,镀钛试样和标样曲线有很明显的差异。图中每一个点表

示频率所对应的阻抗,阻抗值越大表明腐蚀的频率越稳定。镀钛试样的电容弧半径比标样的电容弧半径大,通常认为电容弧的半径大小与材料阻抗大小正相关,阻抗越大,材料抗腐蚀性能越好。可见镀钛试样更稳定,保护性能好。

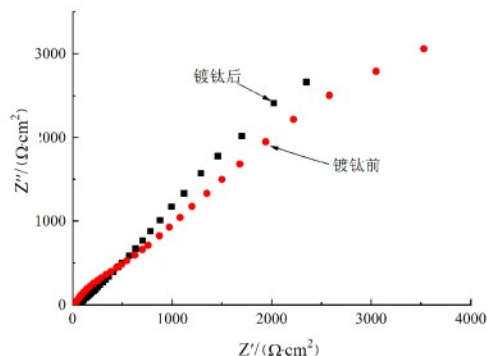


图5 铝锂合金镀钛前后阻抗谱图

Fig. 5 Impedance spectra of Al-Li alloy before and after titanium plating

## 2.4 摩擦磨损试验结果分析

### 2.4.1 试样的摩擦磨痕图

标样和镀钛试样摩擦试验后的宏观磨痕形貌如图6(a)、(c)所示。由图可见,镀钛试样表面比标样表面更加平整、磨痕更浅、更窄,材料损失也更小。标样在载荷正应力的作用下,产生黏着磨损,存在较大块磨屑;在剪应力作用下,磨痕呈犁沟形貌,犁沟较深较宽。试样在载荷作用下发生滑动摩擦,摩擦副与对磨面接触。载荷通过接触点向法向和切向传递,材料微凸体发生塑性变形断裂,形成磨屑,镀钛试样和标样表面都存在磨屑。随着试样表层微凸体塑性变形的不断集聚,导致次表面层变形,产生裂纹。当裂纹达到临界长度时,磨损碎片剥离,产生剥层磨损。光学轮廓仪测试结果如图6(b)、(d)所示。镀钛后的平均粗糙度为4.24 μm,均方根粗糙度为5.26 μm。标样的平均粗糙度为5.27 μm、均方根粗糙度为6.01 μm。在相同摩擦条件下,镀钛后铝锂合金的黏着磨损和剥层磨损比镀钛前有了较大改善,表明镀钛能有效提高2195铝锂合金的耐磨性能。

### 2.4.2 摩擦系数

图7是相同摩擦条件下,镀钛试样和标样的摩擦系数随时间的变化图。由图可见,在刚开始接触摩擦时,摩擦系数较小,当磨损到一定程度时,摩擦系数突增,然后经过一定时间的波动,很快趋于稳定。这是由于刚开始摩擦磨损时,表面相对光滑,摩

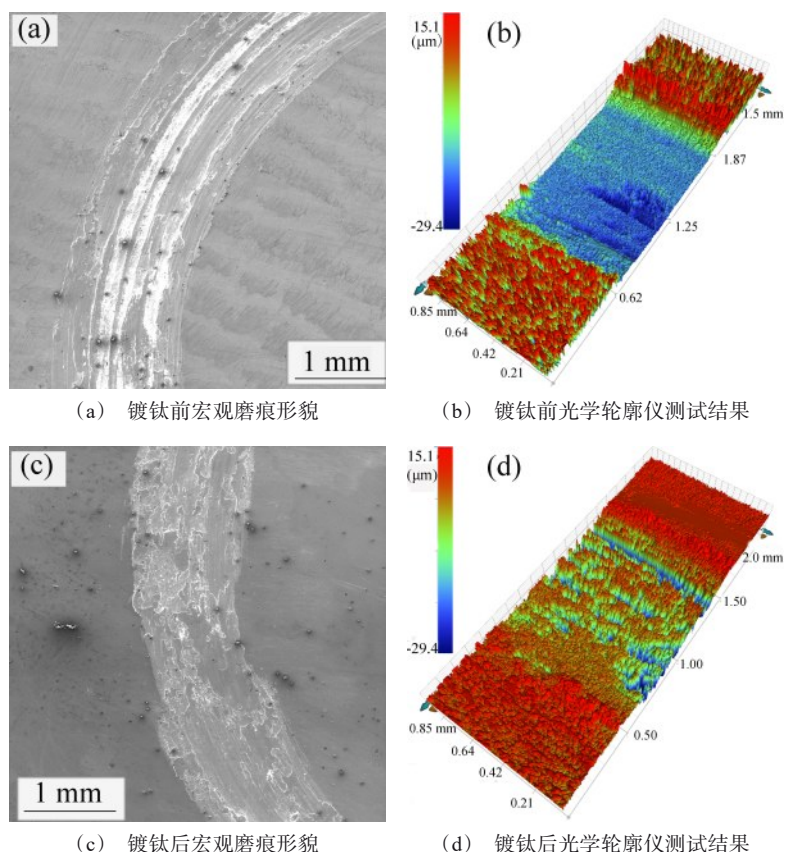


图6 铝锂合金镀钛前后试样摩擦磨痕形貌

Fig. 6 Appearance of friction wear marks of Al-Li alloy samples before and after titanium plating

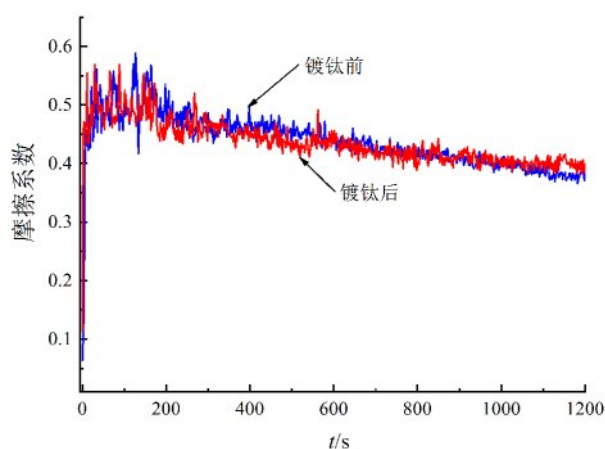


图7 铝锂合金镀钛前后的摩擦系数

Fig7 Friction coefficient of Al-Li alloy before and after titanium plating

擦力较小,因而摩擦系数较小。随着磨屑的增多,磨屑在磨痕表面附着堆积,导致摩擦力增大,摩擦系数增大。磨屑增多到一定程度时,发生塑性变形的力减小,导致摩擦力减小,摩擦系数减小。当磨损面趋

于稳定时,摩擦力趋于稳定,摩擦系数也趋于稳定。在0~200 s之间,二者的摩擦系数都在0.40~0.60上下。在200~900 s之间,二者的摩擦系数都在0.45上下。在900 s以后,二者的摩擦系数又大致相同,都

在0.37~0.40之间。可见镀钛前后铝锂合金的摩擦系数基本相同。

### 3 结语

通过对2195-T6铝锂合金试样进行镀钛处理,发现镀钛后表层组织细化,纳米压痕硬度提高了4.15%。镀钛前后试样的摩擦系数基本相同,但镀钛铝锂合金的耐磨性能得到提高,黏着磨损和剥层磨损程度大幅度降低。镀钛铝锂合金的开路电位和腐蚀电位分别提高了0.52 V和0.30 V,自腐蚀电流密度减小了 $0.6 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>,阻抗谱半径变大。在3.5%NaCl溶液中的浸泡实验显示,镀钛试样的腐蚀速率显著降低,点腐蚀现象明显减少,表明镀钛能够有效提高2195铝锂合金耐磨和耐腐蚀性能。

### 参考文献

- [1] 宗艳艳. ZL205A 铝合金表面镀钛渗氮复合改性层研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 2017.
- [2] 夏德顺. 新型轻合金结构材料在航天运载器上的应用与分析(上)[J]. 导弹与航天运载技术, 2000(4): 18-22.
- [3] 冯朝辉, 于娟, 郝敏, 等. 铝锂合金研究进展及发展趋势[J]. 航空材料学报, 2020, 40(1): 1-11.
- [4] Wu B, Li M Q, Ma D W. The flow behavior and constitutive equations in isothermal compression of 7050 aluminum alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 542(18): 79-87.
- [5] 徐进军, 康唯, 都昌兵. 航空航天铝锂合金及其成形技术的研究现状和发展趋势[J]. 兵器材料科学与工程, 2017, 40(3): 132-137.
- [6] 吴秀亮, 刘铭, 臧金鑫, 等. 铝锂合金研究进展和航空航天应用[J]. 材料导报, 2016, 30(2): 571-578.
- [7] 林毅, 郑子樵, 李世晨, 等. 2099 铝锂合金腐蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(6): 1467-1472.
- [8] Abreu C M, Cristóbal M J, Figueroa R, et al. Wear and corrosion performance of two different tempers (T6 and T73) of AA7075 aluminium alloy after nitrogen implantation[J]. Applied Surface Science, 2015, 327(4): 51-61.
- [9] 沈博. 2397 铝锂合金热变形行为与微观组织演化研究[D]. 武汉: 华中科技大学材料科学与工程学院, 2018.
- [10] Wanhill R J H, Bray G H. Chapter 2—aerostructural design and its application to aluminum—lithium alloys[J]. Aluminum-Lithium Alloys, 2014, 14(7): 27-58.
- [11] Shi C, Mao W, Chen X G. Evolution of activation energy during hot deformation of AA7150 aluminum alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 571(9): 83-91.
- [12] 于美, 魏新帝, 范世洋, 等. 应力作用下2297铝锂合金腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 5(39): 439-445.
- [13] 魏修宇, 郑子樵, 余玲娟, 等. Mg、Zn 在2099铝锂合金中的微合金化作用[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(9): 1583-1587.
- [14] Decreus B, Deschamps A, De G F, et al. The influence of Cu/Li ratio on precipitation in Al-Cu-Li-x alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(6): 2207-2218.
- [15] 李红英. 航空航天通用型铝锂合金的成分设计和组织结构与性能研究[D]. 长沙: 中南大学材料科学与工程学院, 2007.
- [16] 李蒙. 2A97 铝锂合金疲劳性能测试与评价[D]. 沈阳: 东北大学材料科学与工程学院, 2011.
- [17] 陈忠伟, 樊秦英. 高强2A97铝锂合金板材的微观组织[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(6): 53-57.
- [18] 刘宁, 肖代红, 刘文胜. 2055 铝锂合金热拉伸的显微组织与流变应力行为[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2020, 25(2): 126-131.
- [19] 窦忠宇, 王婷, 张荣宇, 等. N 离子注入改善2195铝锂合金的耐磨和腐蚀性能[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(11): 6-11.
- [20] Quast M, Mayr P, Stock H R, et al. In situ and ex situ examination of plasma-assisted nitriding of aluminium alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 135(2): 238-249.
- [21] Yan M F, Zhu Y D, Zhang Y X, et al. Combining thermally diffusing titanium and plasma nitriding to modify C61900 Cu-Al alloy [J]. Vacuum, 2016, 126(1): 41-44.
- [22] 章凡勇. 铝合金表面镀钛渗氮复合改性层设计与组织结构研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 2014.
- [23] 宗艳艳. ZL205A 铝合金表面镀钛渗氮复合改性层研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 2017.
- [24] 宋冬. Al-Li 合金稀土转化膜结构与耐蚀性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 2009.