

理后, 电子探针显微分析表明, 原来分布于 NiAl/Cr(Mo)胞界的 Heusler 相部分溶入 NiAl/Cr(Mo)两相中, 原来分布于 NiAl/Cr(Mo)相界的 Heusler 相部分溶入 NiAl 基体中。对试样的三点弯曲试验结果表明, 未经强磁场处理试样的平均弯曲强度仅为 245 MPa, 经强磁场处理后的试样平均弯曲强度为 430 MPa, 提高了 75 %。前者是明显的脆性断口, 后者则具有延性断裂的断口特征。

iv 协同增韧^[97]

在裂纹扩展过程中, 用相变吸收能量可使裂纹受阻从而起到增韧作用。利用 ZrO_2 由正方晶型向单斜晶型相变增韧在陶瓷材料中已有大量应用。在合金的增韧机制中同时利用相变增韧和裂纹桥接效应便是协同增韧。协同增韧的概念最早是由 Amazigo 和 Budiansky 提出, 并建立了两个基于微观力学的协同增韧的理论模型, 利用模型可以估算相变增韧和裂纹桥接的协同效应。美国 Ohio State Univ. 的 M. Li 等人报道了利用 YSZ (Y_2O_3 Partially Stabilized Zirconia) 相变增韧和 Mo 粒子裂纹桥接协同作用来提高 NiAl 基合金断裂韧性的初步试验结果。平均尺寸为 25~30 μm 的 NiAl 粉末与 Mo 粉、YSZ 颗粒干态混合后封装于不锈钢罐中抽真空后于 1373 K, 4 h 热等静压 (HIP) 处理, 得到了 Mo 在其中均匀分布的 NiAl/YSZ/Mo 复合材料。利用单边切口悬臂梁法 (SENB) 测定的 R-曲线 (Resistance-curve) 与应用上述模型估算的结果具有非常好的一致性, 表明了该模型的合理性。而按照这一模型, 通过改进复合材料的设计, 如提高弹性模量、增大泊松比、提高 YSZ 的体积分数等参量, 可以达到更高的协同增韧效果。对于 NiAl 基体的复合材料, 通过优化相变增韧颗粒和塑性桥接增强体的选择, 断裂韧性甚至可以达到 40~50 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

1.5.2 金属硅化物研究现状

改善金属间化合物室温脆性研究的重大突破, 使材料科技工作者看到了脆性金属间化合物塑化的希望, 看到了金属间化合物成为实用工程材料的前景, 因而在世界范围内掀起了一股研究金属间化合物高温材料的热潮, 各国都投入了大量的研究力量, 在不同层次上开展研究工作, 先后突破了 Ti_3Al 、 Fe_3Al 、 TiAl 、 Ni_3Al 等金属铝化物的脆性问题, 使这些金属铝化物合金材料向工程实用跨出了关键性的一步^[9]。

与金属铝化物相比, 过渡族金属硅化物具有更高的熔点与高温抗氧化性能。过渡族金属硅化物还具有较低的密度, 较高的弹性模量、高温强度与蠕变抗力, 这些优良的合

金性能使得金属硅化物具有在高温或超高温环境下使用的潜力。目前,研究较多的金属硅化物包括 MoSi_2 、 Mo_5Si_3 、 Ti_5Si_3 及 Nb_5Si_3 等少数熔点在 2000 °C 以上且高温强度高、断裂韧性与组织稳定性好、抗氧化性能与抗蠕变性能优异的难熔金属硅化物。

(1) MoSi_2 难熔金属硅化物^[9]

目前正在研究的高温结构材料中, MoSi_2 及其复合材料以其高温的熔点(2030 °C)、高的使用温度(>1600 °C)、良好的高温抗氧化性,适中的密度(6.24 g/cm³)、良好的导热性和导电性等优良性能,被认为是继镍基高温合金之后出现的一类极具竞争力的新型高温结构材料。

MoSi_2 介于陶瓷与金属之间,其原子结合方式是共价键与金属键的混合,表现出陶瓷和金属的综合特性。它在室温表现出类陶瓷的脆性,在高温下表现出类金属的塑性。 MoSi_2 具有很高的熔点、优异的高温抗氧化和耐腐蚀能力、良好的热导性和电导性、高的热稳定性、较好的强度和适中的密度,其韧脆转变温度在 1000 °C 左右,同许多潜在的陶瓷增强剂如 SiC 、 Si_3N_4 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiB_2 、 TiC 和 Y_2O_3 等在热力学上相容,与其它高熔点硅化物如 WSi_2 、 NbSi_2 、 CoSi_2 、 Mo_5Si_3 和 Ti_5Si_3 等有进行合金化提高性能的可能性。 MoSi_2 是一种含量丰富、价格低廉且对环境无污染的无毒材料。另外,其电阻率较低,可用于放电加工,降低制品的加工费用。 MoSi_2 的高温抗氧化性能与 SiC 接近,在高温(高于 800 °C)下,发生氧化反应,生成一种粘附、凝聚、玻璃状 SiO_2 的保护层,使基体免受氧的浸蚀;当温度高于 1800 °C 时,氧原子扩散通过 SiO_2 层,使其形成易挥发的 SiO (SiO_2 与 Si 反应生成),破坏 SiO_2 层的保护作用。在低温(400~600 °C)下,发生氧化反应,生成易挥发的 MoO_3 ,造成 SiO_2 膜不连续、松散,对基体的保护作用很差,这就是通常所说的氧化“PEST”现象。“PEST”不是材料的本征特性,在致密(>95%)、无显微裂纹、无应力的材料中不会出现此现象。此外,在高温下呈玻璃态的 SiO_2 延晶界形成弱的第二相或液相,大大降低了 SiO_2 的高温强度,加剧了高温下晶界的滑移和聚集迁移,降低了抗蠕变性能。

(2) Mo_5Si_3 难熔金属硅化物

在 Mo-Si 二元系所形成的难熔金属硅化物中, Mo_5Si_3 以其较高的熔点(约 2180 °C)与适中的密度(约 8.19 g/cm³)成为一种很有潜力的高温结构材料,其使用温度可高于 Ni 基高温合金。与 MoSi_2 相比,其熔点更高, MoSi_2 - Mo_5Si_3 共晶合金的高温蠕变抗力比单相 MoSi_2

更好^[98,99]。但是,由于晶体结构复杂,Mo、Si之间的原子结合力强,使 Mo_5Si_3 脆性较大。对 Mo_5Si_3 多晶合金的体弹性模量和切变模量所作理论计算的结果表明, Mo_5Si_3 合金的体弹性模量和切变模量的比值高于单质硅和 MoSi_2 化合物而接近于金属钼。根据Pugh氏定则,韧性材料通常具有较高的体弹性模量和切变模量比值。尽管这一定则通常适用于相同晶体结构的材料之间比较,上述计算结果仍可预示 Mo_5Si_3 合金有一定的韧化潜力。实验分析结果表明,许多合金元素在 Mo_5Si_3 化合物中均有较高的溶解度。置换型合金元素Co、Cr、Hf、Nb、Zr等可以溶入 Mo_5Si_3 相而形成 $(\text{Mo},\text{Me})_5\text{Si}_3$ 固溶体,其中Mo/Me原子比可达3.5/1.5。 Mo_5Si_3 化合物中还可溶入一定量的间隙元素原子C、B等,而不析出碳化物或硼化物。其中某些元素原子的择优占位可能增加 Mo_5Si_3 化合物晶体结构的对称性和/或减小键合强度的方向性,则这些元素原子将可增加 Mo_5Si_3 相中位错的可动性。因而,极有可能通过合金化提高 Mo_5Si_3 化合物的韧性。在材料研究中,通过合金化来改善金属硅化物 Mo_5Si_3 的韧性已有不少成功的先例。研究表明,1800℃时硼在 $\text{Mo}_{5+y}\text{Si}_{3-y}$ ($-0.08 \leq y \leq 0.04$)的溶解度为2%(wt.%)^[100],添加B的B- Mo_5Si_3 合金蠕变抗力比 MoSi_2 基复合材料更高,Fe、W、Nb、Ti和V等合金元素在 Mo_5Si_3 相中有较大的溶解度^[101,102],且Fe的合金化会导致相变^[103]。加入C,得到六方结构的 $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$,对称性得到了改善^[104],但由于形成了大的复杂晶胞、半共价键合以及对位错运动阻力大等原因,室温韧性及塑性没有得到改善。文献[105]研究结果表明,在 Mo_5Si_3 合金相中添加稀土元素Er导致三元硅化物 $\text{Mo}_3\text{Er}_2\text{Si}_4$ 相的形成,合金的物相组成均为三相,分别为 Mo_5Si_3 , MoSi_2 和 $\text{Mo}_3\text{Er}_2\text{Si}_4$;合金组织形貌随元素Er添加量不同有所差异,且随Er含量增加,组织中 MoSi_2 相逐渐减少,三元化合物的含量则逐渐增加;稀土元素Er在 MoSi_2 中不固溶,在 Mo_5Si_3 中的溶解度也极小;当Er含量为1 wt.%时,合金硬度较高,加入Er对断裂韧性影响较小,不能明显改善断裂韧性。添加Ti、Nb等合金元素高合金化 Mo_5Si_3 合金,可使其断裂韧性由 $2.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高到 $3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ^[106]。

(3) Nb_5Si_3 难熔金属硅化物^[9]

Nb_5Si_3 具有较高的熔点(2484℃),密度(7.16 g/cm^3)低于Ni基高温合金。 Nb_5Si_3 具有有序四方结构,每个单胞有32个原子。它具有两种同素异形体; $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ (D_{81} , Cr_5Si_3 型, $a=0.656 \text{ nm}$, $c=1.187 \text{ nm}$)和 $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ (D_{8m} , W_5Si_3 型, $a=1.000 \text{ nm}$, $c=0.507 \text{ nm}$),其中 $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 在1935℃以下稳定, $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 在1645℃以上稳定。由于单胞的点阵常数较大,

原子数目较多, 所以此材料中不大可能出现位错蠕变, 而会出现位错核心结构。Nb-Si相图表明在端际Nb-Si固溶体与金属间化合物 Nb_5Si_3 间有广阔的两相区, 它们通过 1783 °C 的共析等温线相连。 Nb_5Si_3 相不随Si溶解度变化, 端际Nb相在温度超过 1200 °C 时随Si溶解度仅有较小变化。此特性表明制备稳定的双相显微结构是可行的。由脆性 Nb_5Si_3 金属间化合物母相和延性Nb相粒子组成的复合材料表现出良好的力学性能均衡, 即Nb相在室温增韧, Nb_5Si_3 相在高温增强。

室温下, Nb-Nb $_5\text{Si}_3$ 复合材料表现出高度韧性, 样品以类解理模式断裂, 但在裂纹尖具有一定的延性。在-196 °C 下, 样品以类解理模式断裂, 在裂纹尖具有较小的延性。断裂行为可能受应变和平均抗张应力的控制, 可塑性在形核裂纹中起主要作用。用机械合金化和反应烧结方法制备的 Nb_5Si_3 及Nb-Nb $_5\text{Si}_3$ 合金粉末在真空热压固结后产生无裂纹致密体, 预合金化和混合粉末的均匀性对产物显微结构的均匀性有重大影响。Nb-Nb $_5\text{Si}_3$ 复合材料的韧性比单相 Nb_5Si_3 有明显提高, Nb造成裂纹钝化, 在Nb中发现稳定的解理微裂纹。在 1200~1400 °C 范围, Nb_5Si_3 的蠕变可能通过Nabarro-Herring机制产生。Nb在 Nb_5Si_3 中大量扩散, 抑制三角点沉淀造成的晶界滑移, 因而限制了材料的蠕变塑性。Rigney等研究了环境对Nb-Nb $_5\text{Si}_3$ 复合材料延性相增韧的影响, 发现高温下暴露于各种气体中明显改变材料的力学性能。在暴露于空气和氧气的情况下, 由于脆性断裂而使材料韧性降低; 暴露于氩气中, 硬度提高而不影响脆性断裂, 材料的断裂韧性提高; 暴露于氢气中, 断裂韧性大大降低。此研究强调缝隙污染的重要性, 表明延性相在高温暴露于气体环境下以不同方式起作用。

1.6 Ti_5Si_3 难熔金属硅化物

1.6.1 Ti_5Si_3 的基本性质

Ti_5Si_3 与其它金属硅化物相比同样具有较高的熔点(2130 °C)、较高的室温与高温硬度(HV968 $\pm$ 30)、良好的高温稳定性以及优异的高温抗氧化性能与抗蠕变性能, 其韧脆转变温度高达 1200 °C, 具备了在高温条件下使用的潜力, 同时 Ti_5Si_3 的密度在上述金属硅化物中是最低的, 与钛合金接近, 仅为 MoSi_2 密度的 2/3, 约为 4.32 g/cm³, 因此, 其在航空航天领域的应用优势更加突出。但 Ti_5Si_3 室温脆性严重, 是一种困难与希望并存的

材料^[107,108]。

Ti_5Si_3 属 Mn_5Si_3 型复杂六方 D_{8h} 结构,如图 1.2 所示^[109],空间群 $P6_3/mcm$,表明在 c 轴方向上有一个 6 次 3°螺旋轴,在 c 和 $2a+b$ 方向上分别有一个垂直的镜面,垂直于 a 轴方向的是一个沿 c 轴的镜面滑移操作。 Ti_5Si_3 的晶格常数为: $a=b=0.7461\text{ nm}$, $c=0.5151\text{ nm}$, Ti_5Si_3 晶体三轴之间的夹角为: $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。近期文献中通过测定 Ti_5Si_3 析出物衍射斑点所报道的 a 和 c 分别为 0.753 nm 和 0.524 nm ^[110]。 Ti_5Si_3 晶体中的间隙主要由Ti八面体间隙和Si八面体间隙组成,Ti八面体间隙由 6 个Ti原子组成,上、下两层各 3 个Ti原子组成正三角形,相对旋转 60° ,间隙约为 0.16 nm (如图 1.3a所示);Si八面体间隙由 6 个Si原子组成,层内 3 个Si原子联成正三角形,但上、下两层相对旋转 41° ,间隙中已填入 1 个Ti原子(如图 1.3b所示)。Ti八面体与Si八面体之间还有 1 种四面体间隙,由 2 个Si原子和 2 个Ti原子组成,间隙约为 0.064 nm 。

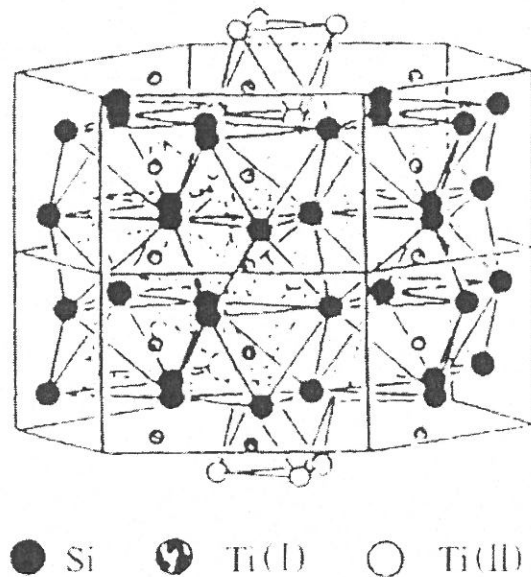


图 1.2 Ti_5Si_3 D_{8h} 晶体结构^[109]

Fig. 1.2 D_{8h} crystal structure of Ti_5Si_3 ^[109].

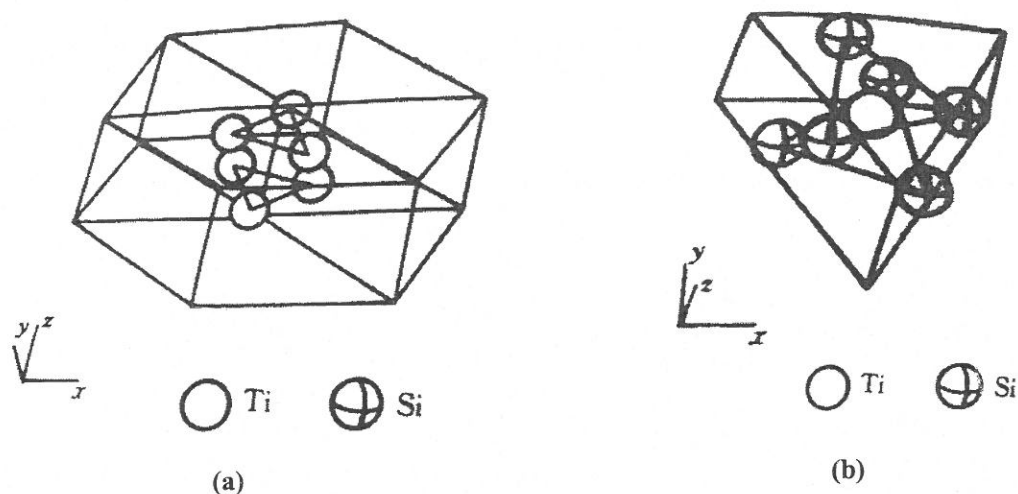


图 1.3 Ti_5Si_3 晶体中 Ti 八面体间隙(a)和 Si 八面体间隙(b).^[109]

Fig. 1.3 Octahedral gap of Ti (a) and Si (b) of Ti_5Si_3 crystal structure^[109].

Peun等人^[111]在常温常压至 1500 °C、70 kbar 范围内测试了难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 在高温高压环境下的相稳定性, 结果表明, 在上述测试条件下 Ti_5Si_3 没有发生任何相转变, 其在高温高压下的相稳定性良好。Rosenkranz 等人^[112,113]测量了晶粒尺寸为 20~50 μm 的难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 的室温断裂韧性约为 $2.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 其主要断裂模式是穿晶解理断裂, 这表明晶界并不是最薄弱的环节, 其室温脆性可能是由晶体结构和化学键的性质共同决定的。在 100~1000 °C 温度范围内 Ti_5Si_3 的弹性模量基本上保持一个常数(150 GPa), 在 1200 °C 以上压缩变形时, 可观察到压缩塑性, 滑移出现在 $(\bar{1}101)$ 和 $(2\bar{3}11)$ 等晶面上; 当变形温度低于韧脆转变温度(BDTT)时, 温度上升, Ti_5Si_3 的强度下降很少, 但当变形温度高于 BDTT 时, 强度明显下降, 从室温到 1000 °C, 单相 Ti_5Si_3 的压缩屈服强度大于 1000 MPa, 但当温度升高到 1300 °C 时, 下降到 250 MPa。Mitra 等人^[114,115]研究了单相 Ti_5Si_3 合金在 1200-1400 °C 温度范围内的氧化行为。研究表明, 在 1200 °C 下合金表现出优异的高温抗氧化性能, 其氧化速率低于抛物线氧化, 当温度大于 1300 °C 时, 氧化速率明显加快, 合金发生了严重氧化, 暗示了该尺寸范围内的 Ti_5Si_3 合金实际可使用温度约在 1250 °C 左右; 在 1200 °C 条件下, 合金的氧化产物由内层 SiO_2 与外层 TiO_2 组成, 由于生成了致密的 SiO_2 氧化层, 阻止了 Ti 元素进一步向表层扩散, 使得合金在此温度下具有优异的抗氧化性能。

1.6.2 Ti_5Si_3 的研究现状

Ti_5Si_3 复杂六方 D_{8h} 结构的低对称性导致了其室温脆性大的弱点,以致单相 Ti_5Si_3 合金难以进行实际的工业应用,近年来,改善 Ti_5Si_3 难熔金属硅化物室温脆性的研究倍受关注^[98],改善途径集中在改进制备工艺细化合金晶粒、添加合金元素以及引入韧性第二相原位复合韧化三个方面。

(1) 细化合金晶粒

Min 等人^[116]采用压痕裂纹测量法(controlled-flaw method)和小盘弯曲法(the miniaturized disc-bend test)测量了难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 (晶粒尺寸 5-6 μm)的断裂韧性 K_{IC} ,在不同载荷条件下(2.9~79.2 N)分别测量了压痕裂纹,结果显示,该材料的显微硬度约为 1200 Hv,断裂韧性为 $2.69 \pm 0.21 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,该值比一般晶粒尺寸的 Ti_5Si_3 材料($2.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)高了近 30%,表明该材料的显微硬度与断裂韧性与晶粒尺寸存在一定的关系。Counihan 等人^[117,118]利用振动压缩法制得了晶粒尺寸为 50~90 nm 的超细晶粒 Ti_5Si_3 合金,测试了合金的显微硬度,并利用压痕裂纹法评价了合金的室温断裂韧性。研究结果表明,具有纳米量级超细晶 Ti_5Si_3 合金的显微硬度比普通尺寸的 Ti_5Si_3 合金提高了近 80%,室温断裂韧性提高了近 1 倍。

(2) 添加合金元素

由Ti-Si二元相图(见图 1.4)可见, Ti_5Si_3 具有较明显的成分范围,这种特性赋予了这类硅化物合金可通过添加其它合金元素改善其室温脆性的可能性。

Sambasivan与Petuskey等人^[114]研究表明, Ti_5Si_3 中可固溶大量的O、C、N等间隙原子,其固溶度高达 9 at. %,经固溶处理的 Ti_5Si_3 合金高温抗氧化性能得到进一步提高。

Zhang 等人^[119]研究发现,Ti元素位于元素周期表中的IVB族,而Nb和Cr元素分别属于元素周期表中VB和VIB族,所以Nb和Cr元素的化学性质与Ti比较接近,同时Ti-Si、Nb-Si和Cr-Si的相图也比较相似(见图 1.4、1.5), Ti_5Si_3 、 Nb_5Si_3 和 Cr_5Si_3 的晶体结构也十分相近,都是 M_5Si_3 型(图 1.2)。据晶体的致密度及间隙的数据分析,间隙式固溶不会是合金化的主要方式,特别是对于Nb、Cr等原子序数较大的元素而言,置换固溶是一种较为可能的方式^[108]。考虑到Ti、Nb、Cr三原子的兼容性,向 Ti_5Si_3 中固溶Nb和Cr原子有三种

合金设计途径，如图 1.6 所示。

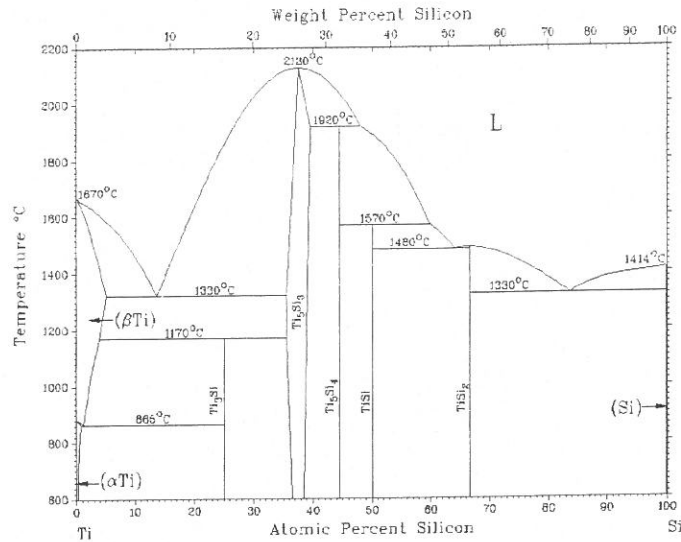


图 1.4 Ti-Si 二元相图

Fig. 1.4 Ti-Si binary alloy phase diagram

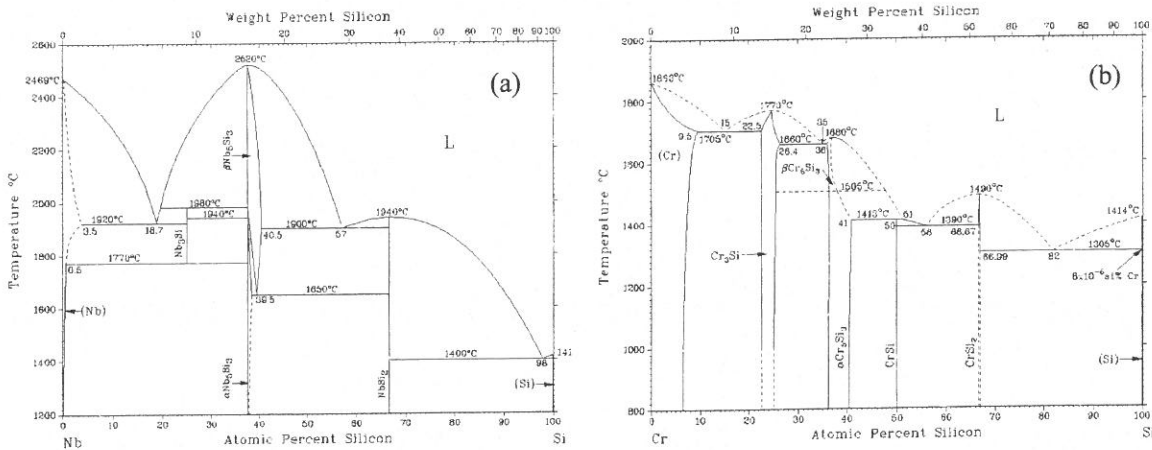


图 1.5 Nb-Si (a) 与 Cr-Si (b) 二元相图

Fig. 1.5 Nb-Si (a) and Cr-Si (b) binary alloy phase diagram

- 1、在保持Si原子含量不变的基础上，降低Ti的原子含量并适当添加Nb和Cr合金元素，合金的化学组成为 $Ti_{62.5-x}M_xSi_{37.5}$ ($M=Nb, Cr$)。
- 2、在保持Ti原子含量不变的基础上，降低Si的原子含量并适当添加Nb和Cr合金元素，合金的化学组成为 $Ti_{62.5}M_xSi_{37.5-x}$ ($M=Nb, Cr$)。
- 3、在保持Ti、Si原子比为5: 3的基础上，同时降低Ti原子和Si原子的含量并相应添

加适量的Nb原子和Cr原子。

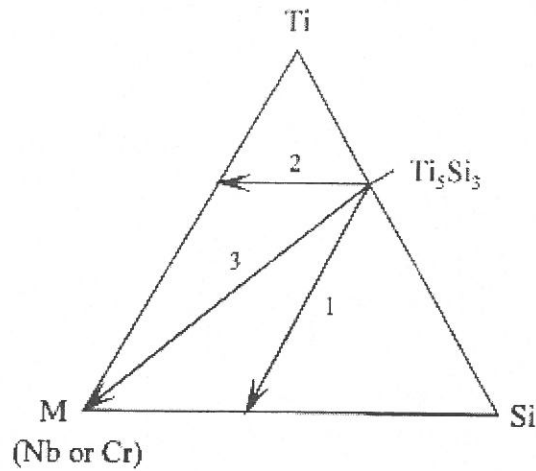


图 1.6 Ti_5Si_3 基合金设计方法示意图^[120]

Fig. 1.6 Design schematic of Ti_5Si_3 -based alloys^[120]

在这三种合金设计方法中，第一种方法保持Si原子的含量不变，用Nb原子和Cr原子替代了部分Ti原子，合金可写作 M_5Si_3 ($\text{M}=\text{Ti}$ 、Nb、Cr)，因此也称作化学计量合金化，后两种方法降低了Si含量，合金的化学成分不再是 M_5Si_3 ，因此被称作非化学计量合金化。化学计量合金化得到了单相的 Ti_5Si_3 固溶体，Nb和Cr的固溶度可分别达到21 at. %和11.9 at. %之高。由于Nb和Cr原子的固溶强化作用，合金的显微硬度得到提高，但断裂韧性没有明显改善。而非化学计量法生成了以 Ti_5Si_3 为初生相的过共晶组织，其韧性显著提高，断裂韧性 K_{IC} 值由2.165降至1.361 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，但其在很高温度的高温强度降低。

Zhang等人^[119,121]还发现， Ti_5Si_3 的弹性模量约为146.4 GPa，向 Ti_5Si_3 中添加Nb或Cr，可极大的提高 Ti_5Si_3 的弹性模量。

Park等人^[122,123]研究了添加一定量的C、Nb元素的 Ti_5Si_3 合金，其 K_{IC} 、断裂韧性以及断裂强度受合金元素的影响。研究表明，C元素可显著提高 Ti_5Si_3 的 K_{IC} 以及断裂强度，最佳性能可达 $K_{\text{IC}}=11.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，显微硬度达HV1315，断裂强度达329 MPa；当同时添加C、Nb元素时，也可提高 Ti_5Si_3 的 K_{IC} 以及断裂强度，但不如只添加C元素的效果明显。

Ruess等^[124]用8wt. % Al对单相 Ti_5Si_3 进行合金化，与单相 Ti_5Si_3 相比，其断裂韧性没有明显提高，但韧脆转变温度明显降低。当温度在700 °C以上时，随着晶粒尺度的降低，其断裂韧性得到改善。Mitra等^[125]用8 wt. % Al对单相 Ti_5Si_3 进行合金化，得到了以 Al_2O_3 和

$\text{Al}_{0.67}\text{Si}_{0.08}\text{Ti}_{0.25}$ 为弥散相的合金,与单相 Ti_5Si_3 相比,合金的室温韧性得到改善。

(3) 韧性第二相增韧

i 金属 Ti

由Ti-Si二元合金相图(图 1.4)可知: $\text{L} \rightarrow \text{Ti} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$ 为共晶反应,而Ti是一种韧性非常好的金属,因此可用Ti对 Ti_5Si_3 进行增韧。

Kirihara等^[125]采用FGM法(Functionally graded materials)方法在Ti基体上制得了成分不断变化的Ti/ Ti_5Si_3 共晶合金。该合金显微组织致密无裂纹,虽未对其韧性做定量测试,但从显微照片上可定性判断出其室温脆性的改善。

Dutta Majumdar等人^[126,127]在Ti基体上预铺Si粉、Al粉或它们的混合粉末,利用激光表面合金化技术制备Ti/ Ti_5Si_3 共晶合金涂层,结果表明,由于 Ti_5Si_3 均匀分布于合金化区,钛合金的耐磨性能与高温抗氧化性能均得到较大程度的提高。

Richter等人^[128]利用高能量脉冲等离子束对Ti-6Al-4V合金进行Si合金化,得到晶粒尺寸约为75 nm的 Ti_5Si_3 相阻碍合金元素扩散,因而提高了钛合金与陶瓷饰边连接处的抗氧化性能。

蒋平等^[129]采用预涂Si粉的方法对Ti-6Al-4V合金进行激光表面合金化,制得以初生及共晶金属间化合物 Ti_5Si_3 为增强相的快速凝固“原位”耐磨复合材料表面改性层,与基体相比,该合金层硬度及耐磨性大幅度提高。

吴鹤等人^[130]利用非自耗钨电极水冷铜坩埚电弧炉熔炼亚共晶、共晶和过共晶Ti/ Ti_5Si_3 合金,测试了各种合金的室温压缩及室温、高温拉伸性能,观察断口形貌并分析了各合金的断裂机理。研究表明,亚共晶与共晶合金在室温下为准解理断裂,且在500 °C下具有一定的强度和塑性,具有工程应用价值。吴鹤等人^[131]还研究了稀土Y对Ti/ Ti_5Si_3 共晶合金的微合金化作用。结果显示,适量的Y可以提高合金的室温压缩塑性和强度,但合金的断裂方式并没有得到有效改变。微观组织表明,适量Y的加入,改变了原始铸态组织中共晶团的数量和尺寸。

ii 陶瓷相TiC、TiN、 ZrO_2 等

TiC和 Ti_5Si_3 的热膨胀系数相近,容易实现复合初化。

Mitra R.等^[125]以 TiH_2 、Si及SiC粉末为原料,采用热压反应法制得了组织细小的 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/20\text{TiC}$ 合金,采用缺口试样用三点弯曲试验测量了化合物的断裂韧性,与单相 Ti_5Si_3

相比, 其断裂韧性得到了明显提高, 其韧化机理主要为裂纹偏转、裂纹搭桥、裂纹发散和微裂纹的能量损耗。

Li等^[132]以Ti、Si及SiC粉末为原料, 采用热压反应法制得了“原位自生”纳米结构Ti₅Si₃/TiC化合物。反应方程式如下:



该化合物的室温最高弯曲强度可达510 MPa, 约为单相Ti₅Si₃块材的6倍, 其断裂韧性也超过了单相Ti₅Si₃块材, 在1100 °C下, Ti₅Si₃/35TiC合金的屈服强度达800 MPa。

Selamat等人^[133]在Ti-6Al-4V合金表面预铺粒径约为6 μm的SiC粉末、利用激光表面合金化技术、采用多道搭接扫描法制备厚度约为300 μm、由α-Ti、TiC与Ti₅Si₃共同组成的组织均匀致密的合金化涂层。Jun Cheol Oh与Sunghak Lee等人^[134,135]在Ti-6Al-4V合金表面预铺TiC、SiC或它们的混合粉末、利用高能电子束照射法制备厚度约为1.2~2.1 mm的涂层, 涂层由体积分数高达66 %的TiC与Ti₅Si₃硬质沉淀相以及马氏体基体组成, 涂层硬度相对于钛合金基体提高了2倍, 耐磨性能提高了5~25倍。

中国科学院上海硅酸盐研究所的王连军等人^[136]采用金属钛和碳化硅为初始原料, 利用放电等离子快速烧结(SPS)技术制备了致密纳米结构的Ti₅Si₃-TiC复合材料, 利用压痕法测定了其室温显微硬度和断裂韧性。结果表明, 利用SPS技术可在1260 °C, 保温8 min条件下使金属钛和碳化硅同步完成反应、烧结、致密化, 生成Ti₅Si₃-TiC复合材料, 并且晶粒细小, 其中TiC晶粒尺寸<200 nm。材料的显微硬度为13.8 GPa, 室温断裂韧性为3.6 MPa·m^{1/2}。材料断口分析显示Ti₅Si₃晶粒主要是穿晶断裂, 而纳米TiC晶粒的断裂方式为沿晶断裂。

Shtansky等^[137]采用直流磁控溅射方法在Ar气或Ar气与N₂气混合气体中制得Ti₅Si₃+Ti与Ti₅Si₃+TiN双相合金薄膜, 实验测得薄膜硬度至少约35 GPa, 杨氏模量在220~250 GPa范围内, 摩擦系数约为0.5~0.6。

Llauro等人^[138]利用化学气相沉积方法在TiN涂层中引入Ti₅Si₃增强相, 提高了TiN涂层的高温抗氧化性能。研究结果表明, 在950~1150 °C范围内, 涂层氧化动力学曲线符合抛物线氧化定律, 在950 °C以下, 涂层经历初始快速氧化阶段后进入完全钝化状态。

Shon等人^[139]比较了单相Ti₅Si₃合金与Ti₅Si₃/20 vol%ZrO₂双相合金室温下的显微硬度

与断裂韧性, 结果表明, $\text{Ti}_5\text{Si}_3/20 \text{ vol}\% \text{ZrO}_2$ 双相合金显微硬度值相对于单相 Ti_5Si_3 合金有所降低, 分别为 6.0 GPa 与 8.5 GPa; 而室温断裂韧性则提高了 3 倍左右, 分别为 $9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 与 $3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

iii 金属间化合物相

(a) $\text{TiAl}/\text{Ti}_3\text{Al}$

Zhang 等人^[140]在氩气保护气氛下采用电弧熔炼方法制得了亚共晶、共晶和过共晶 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiAl}$ 双相合金, 并测试了各合金的机械性能。结果表明, 高 Si 含量的过共晶合金由于粗大的 Ti_5Si_3 初生相以及脆化的基体导致了低的塑性和断裂韧性, 从合金设计的角度考虑, 具有细小组织的亚共晶和过共晶合金有实际应用的潜力。

Rao 等人^[141]利用机械合金化与热等静压的方法制备出 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiAl}$ 双相金属间化合物合金, 并测试了合金的显微硬度与室温压缩性能。研究结果表明, 合金显微组织组成为体积较大 ($10\sim 50 \mu\text{m}$) 的团簇状与体积较小 ($<1 \mu\text{m}$) 的颗粒状 Ti_5Si_3 分布在 TiAl 基体之上, 基体显微硬度约为 4~7 GPa, 基体上分布有 Ti_5Si_3 粒状相区域显微硬度约为 10~12 GPa, 合金在室温压缩实验中发生了 10~20 % 的压缩变形, 并表现出应变硬化特性。

Du^[142]与 Noda^[143]等人研究发现在 TiAl 合金中固溶 0.26~0.65 at. % 的 Si 元素可析出增强相 Ti_5Si_3 , 在不损害合金拉伸性能的前提下提高了合金的蠕变抗力。

Johnson 等人^[144]采用直接凝固方法制备 Ti-43Al-3Si 合金, 其中 Ti_5Si_3 以共晶形式从 $\text{TiAl}/\text{Ti}_3\text{Al}$ 片层基体中析出, 进行了合金的室温拉伸及三点弯曲实验, 测试结果显示, 相对于单相 TiAl 合金, Ti-43Al-3Si 合金具有优异的室温断裂韧性。

Hornauer^[145]与 Xiong^[146]等人在 TiAl 基合金中引入 Ti_5Si_3 增强相, 改善了合金的高温抗氧化性能。Liu 等人^[147]利用机械合金化方法制备 $\text{TiAl}/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 双相金属间化合物合金, 合金相对于单相 TiAl 合金具有较高的高温强度。

梁伟等人^[148,149]利用固体渗 Si 方法对 TiAl 基合金进行渗 Si 处理, 并对其在 900 °C 下的长期循环氧化过程进行了研究。研究结果表明, 其氧化过程通常包含三个阶段, 即抛物线、线性和二次氧化阶段, 提高渗 Si 温度有利于提高抗氧化性能, 其中, 经 1250 °C 渗 Si 2 h 的试样表现出优异的抗高温氧化性能, 在所测试的 1000 h 以内的整个循环氧化过程中仅出现抛物线氧化阶段, 经 900 °C 氧化 1000 h 后, 增重小于 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 相应的抛物线型氧化速率常数, $K_p \approx 6.03 \times 10^{-5} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4\cdot\text{h})$, 优异的抗氧化性能与其表层形成致

密的 Al_2O_3 层和相对稳定的 Ti_5Si_3 层有关。

陈迎春等^[150]通过使用高能量密度的电子束高速扫描预先涂有Si粉的TiAl合金表面,“原位”制得了以高硬度金属间化合物 Ti_5Si_3 为增强相、以TiAl、 Ti_3Al 为基体的复相合金表面改性层。研究结果显示,改性层与基体间没有明显的界面,为完全的冶金结合; Ti_5Si_3 相的形态及分布沿层深方向呈现梯度变化,在表层为粗大的六棱柱状结构,沿改性层向内,由于冷却速度相对较快,硬质相的形态及分布趋于细小、密集;改性层具有较高的硬度,显微硬度最高达到HV895,约为基体的3倍。

Mu等人^[151]利用激光熔覆技术、在Ti-6Al-4V合金表面预铺Ti、Al、 SiO_2 与C的混合粉末,制备出了以 Ti_5Si_3 作增强相、TiAl/ Ti_3Al 为基体的合金涂层,显著改善了钛合金的耐腐蚀性能与高温抗氧化性能。

吴建生等人^[152]采用真空非自耗电炉熔炼法研究了共晶和过共晶 $\text{Ti}_3(\text{Al},\text{Si})+\text{Ti}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ 双相合金中 $\text{Ti}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ 相的显微组织及性能。结果表明,具有粗大初生相 $\text{Ti}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ 的过共晶双相合金由于脆性是不宜做结构材料的,而具有细小均匀 $\text{Ti}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ 的共晶双相合金,有可能发展为实用合金。研究还发现^[153,154],改变合金中的Si含量,可显著影响合金的机械性能与高温抗氧化性能,随着Si含量的增大,合金的强度提高,韧性下降,且由于生成稳定的 SiO_2 氧化层,合金的高温抗氧化性能得到提高。向 $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 双相合金中添加0~20%的Nb元素发现^[155],合金的组织形貌变化不大,仅在Nb含量为10%时出现网篮状组织。合金在室温下的断裂强度以及基体的显微硬度均随Nb含量的增多而增大,加入10%Nb的双相合金其综合性能最好。

(b) TiSi

Richter等人^[156]在钛板上预置Si的粉末,利用高能量脉冲离子束对钛板进行表面合金化。离子束打在钛板上形成熔池,熔池中的Si元素扩散进基材中,与Ti元素结合析出 Ti_5Si_3 的硬质颗粒相。表面合金化后的钛板在800℃下退火1h,有14~43%的 Ti_5Si_3 转变成TiSi。实验结果表明,金属硅化物硬质相的析出,使得合金化后的钛板表面耐磨性大大改善。

Lemus等人^[157]在1200~1500℃范围内、采用热压法将Ti箔与 Si_3N_4 相连接,研究结果显示,结合处的显微组织由 Ti_5Si_3 、TiSi及TiN组成,随着连接作用时间的延长,合金结合区的厚度明显增大,连接强度随之增加,经四点弯曲实验测得其最大连接强度为147 MPa。

(c) NiTi_2

刘元富等人^[158-160]利用激光熔覆技术在BT9 钛合金表面制备了以 Ti_5Si_3 为增强相,以 NiTi_2 为基体的耐磨复合材料涂层。在干滑动磨损条件下涂层的耐磨性能提高了100倍左右,并且随 Ti_5Si_3 体积分数的增多,耐磨性升高;在高温滑动磨损(600℃)条件下耐磨性提高了50倍左右;在900℃恒温氧化条件下涂层具有较好的抗氧化性能,经900℃、50小时时效处理后具有良好的组织稳定性,初生相及基体组织均没有发生晶体类型转变,涂层显微硬度也没有出现明显的降低。

(d) NiTi

刘元富等人^[161,162]利用激光熔覆技术在BT9 钛合金表面制备了以 Ti_5Si_3 为增强相,以 NiTi 为基体的耐磨复合材料涂层。其室温干滑动磨损实验结果显示,涂层具有优异的耐磨性能,耐磨性相对于BT9 钛合金提高了68倍;1000℃、50h恒温氧化测试结果表明,涂层具有较好的高温抗氧化性能,与原始BT9 钛合金相比,抗氧化性能提高了1.79倍,其氧化动力学曲线近似符合抛物线规律,说明氧化受扩散控制。

王燕等人^[163]利用激光熔炼技术制备以高硬度 Ti_5Si_3 为增强相、高韧性 NiTi 为基体的双相金属间化合物耐磨合金。研究表明,合金组织致密均匀,随 Ti_5Si_3 含量的增加,合金的显微组织由亚共晶向共晶、过共晶转变,增强相 Ti_5Si_3 的形态由细层片状共晶相向块状初生相转变, Ti_5Si_3 的体积分数和合金显微硬度随之亦显著提高。不同组织形态的 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{NiTi}$ 双相金属间化合物合金在室温干滑动磨损实验条件下均表现出优异的耐磨性能,其耐磨性是标样GCr15钢的30~90倍,且其磨损失重量对载荷增加极不敏感。

1.7 研究目的及研究内容

1.7.1 研究目的

从摩擦学观点出发,具有 Mn_5Si_3 型复杂六方 D_{8h} 晶体结构(图2.1)的二元金属硅化物 Ti_5Si_3 (晶格常数为 $a=b=0.7461\text{ nm}$, $c=0.5151\text{ nm}$)具有很强的原子间结合力,其结合键中除具有金属键外,还有较强的共价键成分,其原子结合性质与金属的原子结合性质相差很大,在与金属零部件组成摩擦副进行对磨时不易与之产生粘着;同时, Ti_5Si_3 具有很高的室温及高温硬度,在接触应力作用下不易产生变形,磨料磨损抗力很高。上述

性能优点使 Ti_5Si_3 具备了作为高温耐磨合金主要耐磨增强相的条件,以 Ti_5Si_3 为耐磨增强相的合金有望具有优异的耐磨损性能和高温抗氧化性能。

由于摩擦磨损运动副机械零部件在工作过程中同时承受着零部件外载荷及接触载荷的作用,因此用作摩擦运动副机械零部件的合金除需具有优异的高温耐磨与抗氧化等性能外,还要保证在使用过程中不发生开裂及剥落。要满足这一使用条件,除了选择合适的耐磨增强相外,对合金基体也提出了较高的要求,合金基体在具备良好的高温组织稳定性和高温抗氧化性能的同时,还要有足够的强度、塑性及韧性,能够对耐磨增强相提供强有力的支持,以保证零件在服役过程中耐磨增强相不会产生显微裂纹及剥落,因此,合金基体的选择显得尤为重要。

许多研究结果显示^[125-163],原位合成 $\text{Ti}/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 共晶合金具有优异的耐磨损性能,韧性极好的金属钛基体能够对增强相 Ti_5Si_3 提供强有力的支持,使其在磨损过程中不发生脆性剥落,然而,金属钛的高温强度与高温抗氧化性能不足,合金难以满足高温重载等严苛磨损工况的需要;利用 TiC 、 ZrO_2 等陶瓷相复合增韧 Ti_5Si_3 ,通过裂纹偏转、裂纹搭桥以及微裂纹的能量损耗等机理改善 Ti_5Si_3 的室温脆性,获得高温性能优异的 Ti_5Si_3 /陶瓷复相合金,然而,如何控制陶瓷相的形状、尺寸、数量以及分布是目前仍需解决的关键问题;以 TiAl 、 Ti_3Al 、 NiTi_2 、 NiTi 等金属间化合物作为耐磨合金基体,利用高能电子束熔合金粉末、原位合成 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{X}$ 金属间化合物合金,合金具有优异的耐磨性能与高温抗氧化性能,其中具有B2体心立方晶体结构的金属间化合物 NiTi 室温韧性最优,其增韧效果也最好。然而, NiTi 在320 K温度附近会发生马氏体相变导致合金的形状记忆效应,虽有研究表明该相变可能对合金的耐磨性能有益,但经过加工成型的合金零件可能因温度或应力诱发马氏体相变、合金发生变形而导致零件失效。

B2型有序金属间化合物合金具有较高的熔点与有序化能量、较高的强度、较好的耐蚀性能以及较高的相稳定性,其晶体结构的高对称性赋予这类金属间化合物合金良好的室温韧性。在众多B2型有序金属间化合物合金中, CoTi 相稳定性很高,可稳定至熔点,文献[164-167]研究表明,金属间化合物 CoTi 马氏体相变温度约为40 K,即不经过特殊处理, CoTi 合金不会发生马氏体相变,具有较高的相稳定性。金属间化合物 CoTi 还具有很高的熔点(约1600 K)与很宽的成分范围(Ti 的原子百分含量约为45-50%),当偏离于等比成分点时,合金内部引入晶体缺陷,其合金性能(机械性能与磁性能等)

表现出随合金成分的变化而改变的趋势。CoTi 金属间化合物合金在中温条件下表现出反常的强度-温度关系, 其室温变形相对容易, 原因是晶体内部发生了(110)[001]滑移向(110)[001] 滑移转变的交滑移所致。

Behgozin等人^[165]在室温条件下测试了CoTi单晶的循环拉伸/压缩变形性能, 预设形变量为 $\pm 0.1 \sim \pm 0.3\%$, 同时观察了其亚表面塑性变形情况, 并研究了其有效滑移体系及循环形变硬化效应。研究表明, 在不同形变量条件下, CoTi单晶均通过 $\{110\} \langle 001 \rangle$ 滑移系滑动。当形变量为 $\pm 0.1\%$ 时, 滑移主要发生在(110)[001]方向, 随着形变量的增大, 滑移体系增加, 循环形变硬化效应增加, 疲劳寿命缩短, 主位错与分位错堆积形成残余应力区域, 导致晶体内部裂纹的萌生与扩展。

Kaneno与Takasugi等人^[168]在 1273 K温度下热轧CoTi金属间化合物多晶合金, 再通过 873 K与 1323 K 10 小时热处理分别获得具有回复与再结晶显微组织的合金, 并研究了合金的室温拉伸性能(伸长率、极限抗拉强度及屈服强度)。研究表明, 未发生再结晶相变(热轧与回复组织形态)的合金相对于再结晶合金具有更大的拉伸伸长率与极限抗拉强度。观察合金的拉伸断口形貌, 发现合金的断裂机理均为准解理断裂, 其显微组织对断口形貌影响不大。研究还发现^[169], 等原子比CoTi合金的显微硬度低于非等原子比CoTi合金, 认为非等原子比CoTi合金内部缺陷增多, 阻碍了位错的运动, 导致合金强化。

Takasugi等人^[170]系统地研究了CoTi合金的屈服强度随温度的变化关系, 研究发现, 其屈服强度随温度变化明显分为三个区间: 低温区(从 300 K温度处), 屈服强度随温度的下降快速增大; 中温区(从 300 K温度起), 屈服强度随温度的升高而增大; 高温区, 从峰值温度(约 600 K)起屈服强度随温度的升高而迅速下降。

Zhang等人^[171]在室温至 1000 K温度范围内研究了CoTi单晶合金的压缩形变特征, 压缩方向与晶体[001]方向约呈 10 度角。研究表明, 压缩过程中合金沿 $\{110\} \langle 100 \rangle$ 方向发生位错滑移, 应力应变曲线上表现出锯齿状载荷波动, 且压缩试样表面可观察到具有规则尺寸的滑移带, 滑移带平行于晶体内部(001)晶面且属于 $\{110\}$ 晶面族, 压缩过程中合金内部晶界扭转是其合金表面出现滑移带的主要原因。

Yasuda与Takasugi等人^[172]在室温条件下利用RPR方法测试了CoTi金属间化合物合金的弹性常数, 其 c_{11} 、 c_{12} 与 c_{44} 值分别为 203 GPa、129 GPa与 68 GPa。CoTi合金的弹性各

向异性较小, $A=1.83$, 表明其相稳定性很高, 在低温下不易向其他相结构转变。他们还测得CoTi金属间化合物合金的密度约为 $6.41 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 利用Hill方法测量CoTi金属间化合物多晶合金各项弹性常数, 其杨氏模量 $E=143 \text{ GPa}$; 剪切模量 $G=54 \text{ GPa}$; 体积模量 $B=154 \text{ GPa}$ 。

Kaneno与Takasugi等人^[173]利用电弧熔炼方法熔炼B2型CoTi金属间化合物合金并在1273 K温度下成功热轧成型, 其后又在1323 K温度下退火10 h使合金发生再结晶相变, 在室温至1223 K温度范围内测试了合金的拉伸性能。研究表明, 发生再结晶相变的CoTi金属间化合物合金拉伸行为与断裂模式依温度可划分为三个区间: 从室温至773 K温度范围内, 合金在拉伸过程中几乎不发生塑性变形, 断裂模式以准解理与晶间混合断裂为主; 当温度高于773 K时, 合金在拉伸过程中发生颈缩现象, 且随着温度的提高, 拉伸延伸率增大, 并伴随脆性准解理断裂; 在1073 K至1223 K温度范围内, 合金的拉伸延伸率达到50%, 颈缩率几乎达到100%, 且在此温度区间, 合金断口呈凿口边缘形貌。CoTi金属间化合物的韧脆转变温度约为800 K。研究还发现, 发生再结晶相变的CoTi金属间化合物合金在室温至573 K温度区间拉伸强度不变; 在573 K至773 K温度区间拉伸强度随温度的升高而增大, 并在773 K温度附近达到峰值, 在此温度下合金拉伸延长率不到2%; 当温度高于773 K温度时, 合金拉伸强度随温度的升高直线下降, 拉伸延长率极大提高, 至1173 K温度处达到最大约为48%。在中温约873 K温度处, CoTi金属间化合物合金具有较高的拉伸强度与适中的拉伸伸长率。因此, 在低温下($<573 \text{ K}$), CoTi合金表现出相对较差的拉伸韧性与适中的强度; 在中温区间($573\sim773 \text{ K}$), CoTi合金表现出适中的拉伸韧性与较高的强度; 高温下($>773 \text{ K}$), CoTi合金表现出较高的拉伸韧性与较低的强度。

Wittmann与Baker^[174]在一定温度区间、应变速率从 5×10^{-6} 至 1 s^{-1} 范围内测试了等原子比CoTi多晶的压缩性能。研究表明, 在高温下合金的屈服强度随温度的升高而下降, 但在此之前, 合金表现出反常的屈服强度与温度关系, 且随着应变速率的增大, 合金屈服强度的峰值出现在较高温处; 当温度接近此峰值温度时, 锯齿状且具有负应变率的屈服应力-应变曲线出现了。实验还测试了等原子比CoTi多晶合金的静态应变-时效性能, 将合金试样在室温下压缩使其发生约1%的塑性变形, 后将载荷减至50 MPa, 并将试样在600 K温度处加热约30 min, 室温空冷, 然后重新加载, 得到合金的应力-应变曲线。

实验结果表明, 由于静态时效效应, 合金的屈服强度明显提高了, 分析认为合金内部发生了强烈的固溶原子与位错之间的交互作用, 并可由动态应变-时效原理来解释CoTi金属间化合物反常的屈服强度-温度关系。等原子比CoTi合金室温屈服强度约为 360 MPa, 而 650 K温度下的屈服强度约为 470 MPa。Warwick研究发现^[171], 当CoTi金属间化合物合金偏离等比成分点、向富Co一侧偏移时, 合金的屈服/流变应力显著提高, 且随着富Co含量达到 2~3%、CoTi合金的屈服强度提高至约 600 MPa, 多余的Co原子以间隙原子的形式占据了Ti原子的亚点阵, 导致合金的室温脆性严重。

上述研究结果表明, 具有较高的熔点与再结晶温度、适中的密度、良好的强度与韧性匹配的金属间化合物CoTi可作为耐磨复合材料的基体使用, 以 Ti_5Si_3 为增强相、CoTi为基体的金属间化合物合金, 可望具有优异的常温及高温耐磨性能及良好的抗氧化性能。由Ti-Co-Si三元合金相图(图 1.7)可见, 在相图的右下角存在 Ti_5Si_3 与CoTi两相连线, 因此, 以一定比例的Ti-Co-Si混合合金粉末为原料, 利用激光熔炼技术可制得以难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 作主要增强相, 以具有较好韧性的金属间化合物CoTi作基体的Ti-Co-Si三元金属间化合物合金, 该合金有望成为一种兼具优良强韧性配合, 同时具有优异耐磨性能、高温抗氧化性能以及优异摩擦学相容性的新型高温耐磨合金新材料。

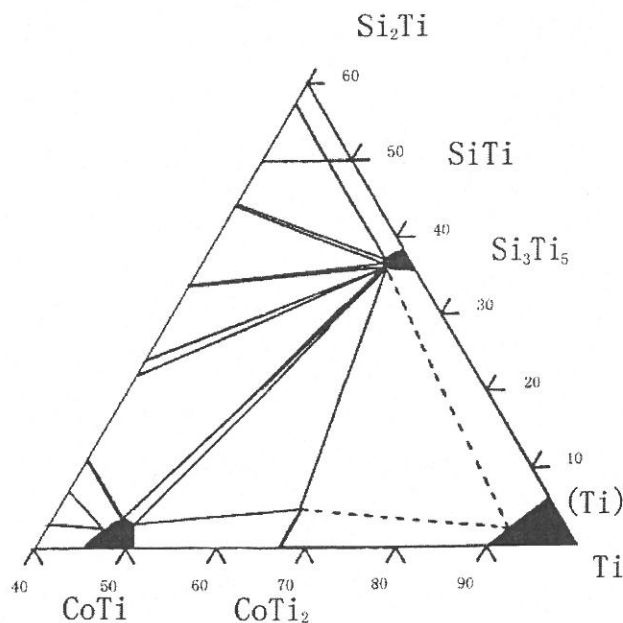


图 1.7 Ti-Co-Si 三元合金 800 °C 等温截面图

Fig. 1.7 Isothermal section of the Ti-Co-Si ternary alloy at 800 °C

本文的研究目的是: 充分利用难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 以及金属间化合物CoTi在耐磨损

与耐高温氧化等方面独特的物理化学性能优点,以激光熔炼技术作为合金制备技术手段,研究同时具有优异耐磨损性能、高温抗氧化性能及优良强韧性配合的以 Ti_5Si_3 与 CoTi 为组织主要组成相的Ti-Co-Si三元金属间化合物高温耐磨合金材料新体系,深入研究其耐磨损及抗高温氧化行为与机理,为先进工业及国防装备中关键耐磨运动零部件奠定先进耐磨合金材料科学基础。

1.7.2 研究内容

(1) Ti-Co-Si 三元金属间化合物高温耐磨合金新材料成份优化设计及其激光熔炼制备实验研究:

按照Ti-Co-Si三元等温截面图选取激光熔炼用合金粉末配比成分,利用水冷铜模激光熔炼炉对所选合金粉末进行激光熔炼,重点研究Ti-Co-Si三元金属间化合物高温耐磨合金新材料的合金化学成分及激光熔炼工艺条件与参数对合金材料显微组织的影响规律,优化出Ti-Co-Si三元金属间化合物高温耐磨合金新材料的化学成分,并制备出以 Ti_5Si_3 为主要增强相、以 CoTi 为基体、组织细小、致密均匀、基本无气孔与裂纹的激光熔炼铸锭。

(2) Ti-Co-Si 三元金属间化合物高温耐磨合金显微组织研究:

利用XRD、OM、SEM和EDS等分析手段对制得的Ti-Co-Si三元金属间化合物高温耐磨合金进行显微组织分析及凝固过程分析,并总结归纳出主要增强相 Ti_5Si_3 的含量随合金成分的变化规律及其对合金的显微组织与显微硬度的影响及机理。

(3) Ti-Co-Si 三元金属间化合物高温耐磨合金新材料的耐磨损性能评价与机理研究:

在室温与高温干滑动磨损条件下测试Ti-Co-Si三元金属间化合物高温耐磨合金的耐磨损性能,并深入研究其在上述磨损试验条件下的耐磨行为及机理以及主要增强相 Ti_5Si_3 的含量对合金耐磨性能的影响及机理。

(4) Ti-Co-Si 三元金属间化合物高温耐磨合金新材料的高温抗氧化性能评价与机理研究:

分别研究并评价Ti-Co-Si三元金属间化合物高温耐磨合金的高温稳定性及在高温循环氧化试验、高温恒温氧化试验条件下的高温抗氧化性能,测定合金的氧化动力学参数,研究其规律,了解氧化膜的生长与损毁机制以及影响合金高温抗氧化性能的关键因素,并分析增强相 Ti_5Si_3 的含量对合金高温抗氧化性能的影响及机理。

第二章 实验方法

2.1 合金成分设计与激光熔炼工艺参数优化

由Ti-Co-Si三元合金 1073 K等温截面图可知, 难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 与金属间化合物CoTi之间存在两相区。本课题研究目的即充分利用室温具有良好韧性的金属间化合物CoTi增韧硬而脆的难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 , 从而获得具有优良强韧性配合的耐磨合金, 同时研究合金的室温与高温耐磨性能及高温抗氧化性能, 并分析机理。考虑到初生相种类、体积分数以及尺寸的不同都会对合金性能有较大的影响, 且文献[98]表明, 近单相 Ti_5Si_3 由于室温脆性严重, 不适合单独作为耐磨材料使用, 因此, 在 Ti_5Si_3 与CoTi两相线靠近CoTi单相区一侧均匀选取了 10 个成分点 (图 2.1), 分别命名为 1#~10#合金, 同时在CoTi单相区选取了近单相CoTi合金作为参比合金, 其具体化学成分如表 2.1 所示。

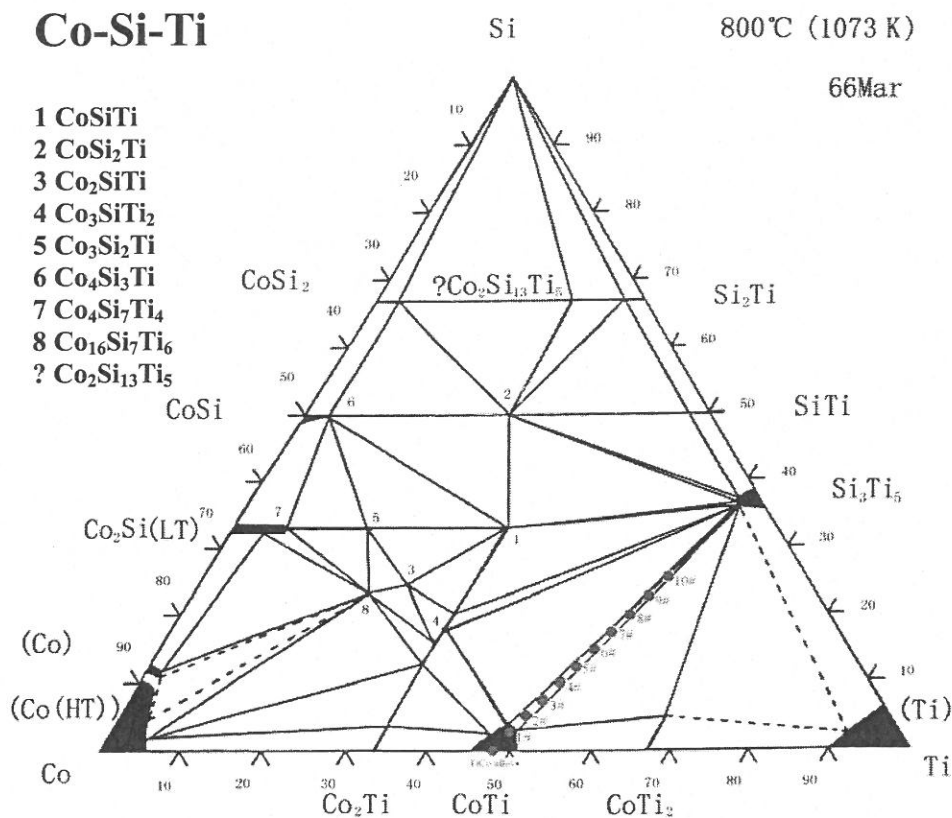


图 2.1 Ti-Co-Si三元合金 1073K等温截面图 [175]

Fig. 2.1 Isothermal section of the Ti-Co-Si ternary alloy phase diagram at 1073K [175]

表 2.1 Ti-Co-Si 三元金属间化合物耐磨合金化学成分配比

Table 2.1 Chemical composition of Ti-Co-Si ternary intermetallic wear resistant alloy

试样编号		Ti	Co	Si
TiCo alloy	at. %	48	52	0
	wt. %	42.9	57.1	0
alloy #1	at. %	49	48	3
	wt. %	44.6	53.8	1.6
alloy #2	at. %	50	45	5
	wt. %	46.2	51.1	2.7
alloy #3	at. %	51	41	8
	wt. %	48.1	47.5	4.4
alloy #4	at. %	52	37	11
	wt. %	50.0	43.8	6.2
alloy #5	at. %	53	33	14
	wt. %	52.1	40.0	8.1
alloy #6	at. %	54	30	16
	wt. %	53.8	36.8	9.4
alloy #7	at. %	55	27	18
	wt. %	55.7	33.6	10.7
alloy #8	at. %	56	23	21
	wt. %	58.0	29.3	12.7
alloy #9	at. %	57	20	23
	wt. %	59.9	25.9	14.2
alloy #10	at. %	58	17	25
	wt. %	62.0	22.3	15.7

激光熔炼技术是一项利用高能量激光束熔合金粉末制备合金的新技术，具有生产

效率高、操作简便、热源输出稳定且功率容易控制等优点,同时可以实现合金的非平衡快速凝固,因此可作为一种研制开发新型合金材料的实验室方法。天津工业大学杨洗陈教授[176]等通过对横流CO₂激光熔池形成过程的研究发现,由于横流CO₂激光器的输出光束为多模输出,因此所形成的熔池开始表现为多模状态,各个分光斑形成各自的熔池,后续依靠热传导完成熔池的合并,因此,需要一定的激光输出功率与熔炼时间的积累才能制得质量较好的合金铸锭。笔者在激光熔炼制备过程中也发现,当激光输出功率与熔炼时间相对较少时,制得的合金铸锭体积较小且气孔较多,熔炼炉内残留大量未熔化的合金粉末;而激光输出功率过大或熔化时间过长可能会导致合金粉末烧损严重,因此,探索出合适的激光熔炼工艺参数是制备组织致密且性能良好的合金铸锭的保证,也是本课题得以顺利进行的前提条件。

根据激光熔炼制备技术前期探索实践经验设计了九组激光熔炼工艺参数,如表 2.2 所示。根据所制得合金铸锭的尺寸、抗人工捶打能力以及合金组织致密程度优选出一组工艺参数为本课题所用。

表 2.2 实验设计激光熔炼工艺参数及合金铸锭制备成型性

Table 2.2 Processing parameters of experimental design laser melting deposition and the formability of alloy ingots

激光输出功率	激光熔炼时间		
	20 s	30 s	40 s
3.5 kW	炉炼炉内残留少量合金粉末未熔化,铸锭成型性较好但尺寸较小,抗人工捶打能力较弱	炉炼炉内残留少量合金粉末未熔化,铸锭成型性较好但尺寸较小,抗人工捶打能力较强	炉炼炉内残留少量合金粉末未熔化,铸锭成型性较好但尺寸较小,抗人工捶打能力较强
4 kW	铸锭成型性较好且尺寸较大,抗人工捶打能力较强	铸锭成型性较好且尺寸较大,抗人工捶打能力较强	铸锭成型性较好且尺寸较大,抗人工捶打能力较弱
4.5 kW	铸锭成型性较好且尺寸较大,抗人工捶打能力较强	铸锭成型性较好且尺寸较大,抗人工捶打能力较强	铸锭成型性较好且尺寸较大,表面形成熔池坑,抗人工捶打能力较弱

2.2 合金成分优化与合金铸锭制备

激光熔炼实验选用粉末粒度为 $-300\sim 100\ \mu\text{m}$ 的工业高纯Ti粉、Co粉与Si粉，根据表2.1所列合金化学成分配比配制合金混合粉末，并置于 $105\ ^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥5-8小时除潮。采用本实验室自制的水冷铜模激光熔炼炉，如图2.2所示，在氩气气氛保护条件下利用8 kW横流连续 CO_2 激光材料加工成套系统（图2.3）熔炼制备Ti-Co-Si三元金属间化合物高温耐磨合金铸锭。激光熔炼工艺参数为：激光输出功率 $4\pm 0.1\ \text{kW}$ 、激光熔炼时间 $30\pm 3\ \text{s}$ 、光斑直径10-12 mm。

实验设计了10种Ti-Co-Si三元金属间化合物合金1#~10#，根据合金显微组织分析、显微硬度测试与初步磨损性能测试结果优化合金成分。

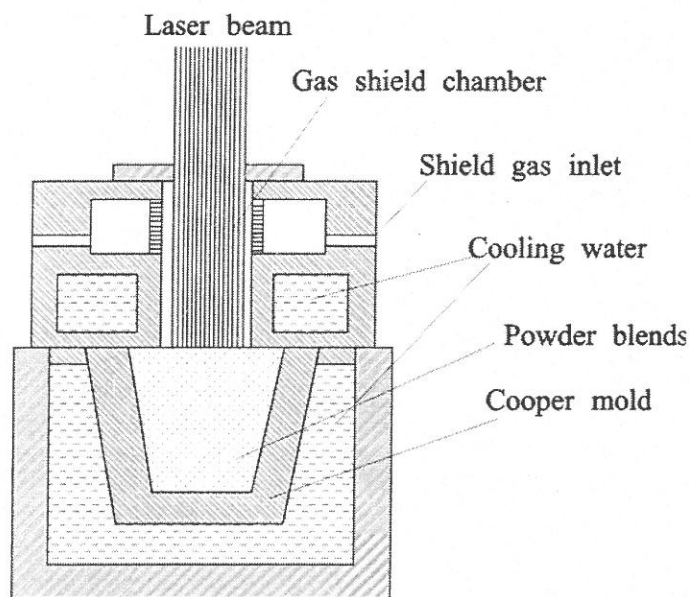


图 2.2 水冷铜模激光熔炼炉示意图

Fig. 2.2 Schematic of the water-cooled cooper-mold laser melting furnace

2.3 合金显微组织分析

采用电火花线切割方法从激光熔炼Ti-Co-Si三元金属间化合物高温耐磨合金铸锭上切取金相试样，按常规金相试样制备方法制备金相试样。用化学腐蚀方法对金相试样进行腐蚀，腐蚀剂成分为： $\text{HF}:\text{浓HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:6:7$ （体积百分比），腐蚀时间2-3秒。在

JSM-5800 型、KYKY-2800 型与CAMBRIDGE S-360 型扫描电子显微镜上观察分析合金的高倍显微组织，用扫描电镜自带的Link ISIS能谱仪对合金进行成分分析；利用Rigaku D/max 2200 pc 自动X射线衍射仪对激光熔炼Ti-Co-Si三元金属间化合物高温耐磨合金进行物相分析，X射线衍射分析试验采用波长为 0.154056 nm的Cu k_{α} 射线、扫描速度为 5°/min、管电压为 40 kV、管电流为 150 mA；利用SuperSpirit Software Studio金相组织计算机分析系统软件在高清晰度 200×光学金相显微组织照片上测量合金增强相Ti₅Si₃的体积分数。

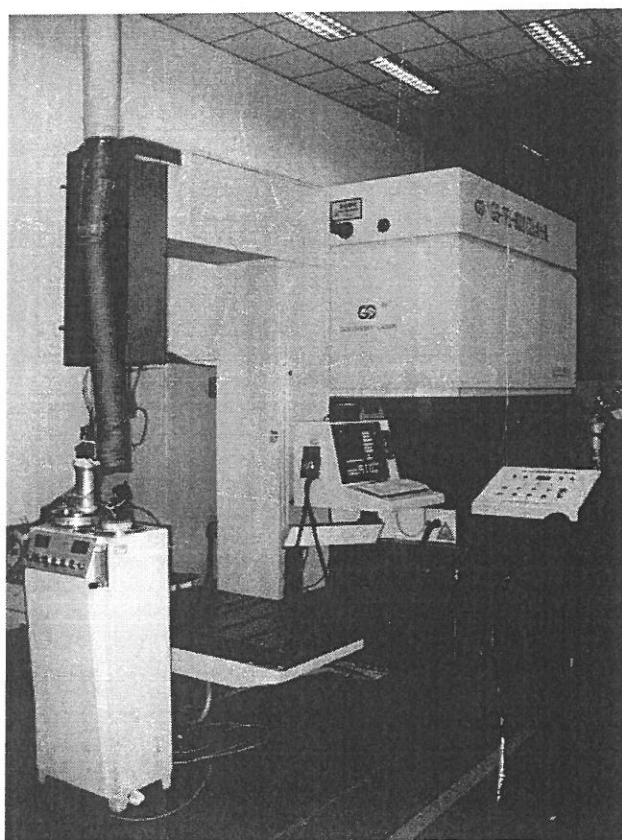


图 2.3 配备三轴联动四坐标数控激光加工机床的 8 kW横流CO₂激光材料加工成套系统

Fig. 2.3 8 kW transverse-flow continuous-wave CO₂ laser materials processing system with four-axis CNC laser materials processing machine

2.4 合金密度测量

采用阿基米德排水法测试Ti-Co-Si三元金属间化合物高温耐磨合金材料的实际密度。

首先将合金铸锭的表面用砂轮打磨干净, 保证铸锭表面没有杂质, 然后在精度为 0.1 mg 的 Startorius BS 110s 型电子天平上称量待测铸锭的质量 m , 单位为 g。将盛有一定体积去离子水的烧杯放到电子天平上, 如图 2.4 所示, 记下此时天平的读数 m_1 ; 使用一根无弹性且对水没有吸附作用的细塑料绳将待测铸锭拴牢, 缓慢垂至水中直至完全浸入, 保证铸锭与细绳均不与烧杯周壁及底壁接触, 记下此时天平的读数 m_2 ; 近似认为烧杯内所乘去离子水的密度为 1 g/cm^3 , 捆绑铸锭的细绳体积可忽略不计, 则待测合金铸锭所受浮力即为 $(m_2 - m_1)g$ 。

根据公式: $\rho = m/v$ (ρ 物体密度; m 物体质量; v 物体体积) (1)

$$f_{\text{浮}} = \rho_{\text{液}} \cdot g \cdot v_{\text{排}} \quad (f_{\text{浮}} \text{ 物体所受浮力; } \rho_{\text{液}} \text{ 浸入液体的密度; } g \text{ 重力加速度; } v_{\text{排}} \text{ 物体排开水的体积}) \quad (2)$$

因此, $\rho_{\text{物}} = m \cdot g \cdot \rho_{\text{液}} / f_{\text{浮}}$ (3)

根据公式(3), 合金密度可用 $\rho = m/(m_2 - m_1)$ 公式求得。值得注意的是, 由于去离子水蒸发速度很快, 天平读数在实验过程中一直在不断减少, 但仅为 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ g/s}$ 数量级范围内, 因此, 迅速记录铸锭浸水前后天平的读数, 结果保留至 10^{-2} g , 可保证所测合金密度的准确性。每种合金密度均为三次测量结果取平均值。

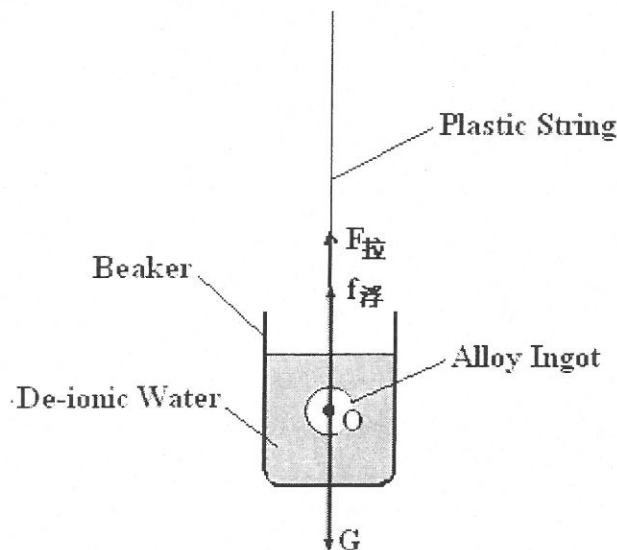


图 2.4 排水法测量合金密度示意图

Fig. 2.4 Schematic illustration of density measurement through the water immersion method

2.5 合金力学性能测试

2.5.1 合金显微硬度测试及断裂韧性评估

(1) 显微硬度测试

硬度是金属材料力学性能中最常用的性能指标,硬度的检测又是一种最简单、高效的评价材料力学性能的试验方法。一般来说,金属的硬度常被认为是材料对压入塑性变形、划痕、磨损或切削等的抗力。对压入法来讲,也被认为是材料在一定条件下抵抗另一本身不发生残余变形物体压入的能力。“硬度”本身不是一个简单的物理常数,其测量不仅与所研究材料本身的宏观与微观条件(如宏观的变形程度,冷热加工条件,微观的金属晶体点阵类型、晶格常数和原子间的结合力等)有关,而且也与测量方法和测量条件有密切关系。所以,硬度是材料局部区域力学性能在特定条件下的整体表现,它反映了固体物质凝聚或结合强弱的程度。根据施加载荷的大小,硬度可以分为宏观硬度(日本、美国和前苏联定义为 10 N 以上,欧共体定义为 2 N 以上)、显微硬度(上限: 10 N 或 2 N,下限 10 mN 左右)和纳米硬度(一般在 700 mN 以下)^[177-179]。

本实验在 MH-6 型半自动显微硬度计上对不同成分和组织的激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物高温耐磨合金进行显微硬度测试。测试合金的平均显微硬度与初生相单相显微硬度,选取载荷分别为 1000 g 与 100 g,加载时间均为 10 s,显微硬度测试结果为 5 点取平均值。

(2) 断裂韧性评估

断裂韧性(K_{IC})是表征材料抵抗裂纹失稳扩展能力的一项重要力学性能指标,其对金属间化合物等硬度高、脆性大的合金材料尤为重要。测定脆性材料断裂韧性的方法有很多,例如单边切口梁法(SENB)、双悬臂梁法(DCB)、双扭法(TD)和压痕裂纹法(IM)等。其中,压痕裂纹法所需试样尺寸小、成本低、操作简便,适用于评价陶瓷、金属间化合物等脆性合金材料的断裂韧性^[180]。

Lawn^[181]等人于上世纪 80 年代初步建立了压痕断裂力学理论。这一理论认为,在压痕产生过程中,压痕裂纹形成及扩展的唯一驱动力是压痕附近材料的弹/塑性形变失配所导致的残余应力。压力撤除后,处于平衡状态的压痕裂纹,其尖端的残余应力场强度 K_r 在数值上等于材料的断裂韧性 K_{IC} 。目前,IM法已被较多地应用于测量陶瓷等脆性材料的断裂韧性。

IM法测 K_{IC} 是用维氏硬度计在材料抛光面上加载, 由于在四边形压头的 4 个顶点有较大的应力集中, 在压头下方塑性区首先诱发初始裂纹, 当压力大于临界载荷时, 裂纹充分扩展, 穿出表面, 形成径向/中位裂纹, 如图 2.5(a)所示, 图中裂纹长为 $2c$, 裂纹面与压痕对角线重合。由于材料显微组织的不均匀性, 实际观察到的裂纹形状如图 2.5(b)所示。图中裂纹扩展的方向与压痕对角线方向不完全重合, 不同方向的裂纹扩展长度亦不相等。实际测量时分别测出自压痕各顶角扩展的裂纹长度和两条对角线的长度, 按式(2-1)求出裂纹半长 c 。

$$c = (\overline{AE} + \overline{BF} + \overline{CG} + \overline{DH} + \overline{AC} + \overline{BD}) / 4 \quad (\text{式 2-1})$$

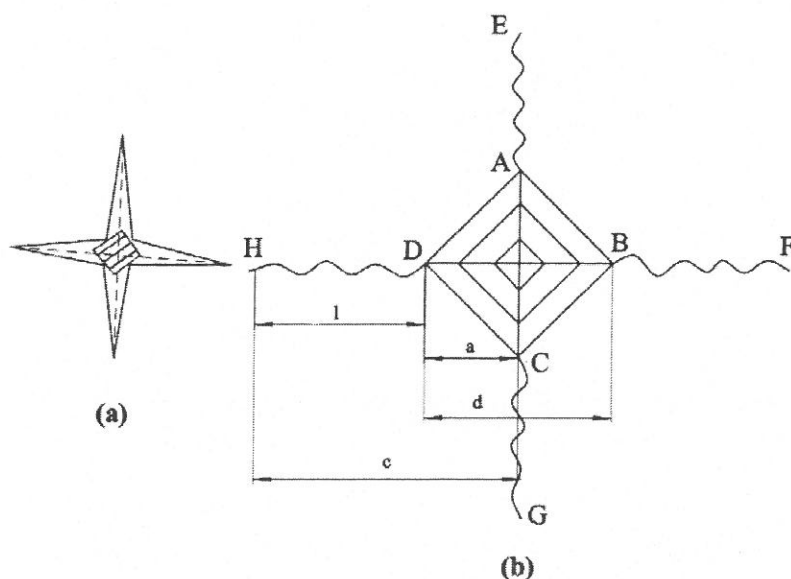


图 2.5 径向/中位裂纹 (a) 和实测裂纹 (b) 示意图

Fig. 2.5 Schematic illustration of radial/median (a) and measured (b) crack

一般来讲, 压痕周围产生的裂纹根据它们在压痕下面的几何形状可以分为两类, 分别为半月状裂纹系统 (halfpenny crack system 或者 median crack system) 和巴氏裂纹系统 (Palmqvist)。区别两类裂纹最简单的方法就是在显微硬度测试完成后将料材最表面抛光去除, 如图 2.6 所示, median 裂纹会一直保持与压痕顶角相连, 而 Palmqvist 裂纹在表面抛光后就与顶角分离了^[182]。

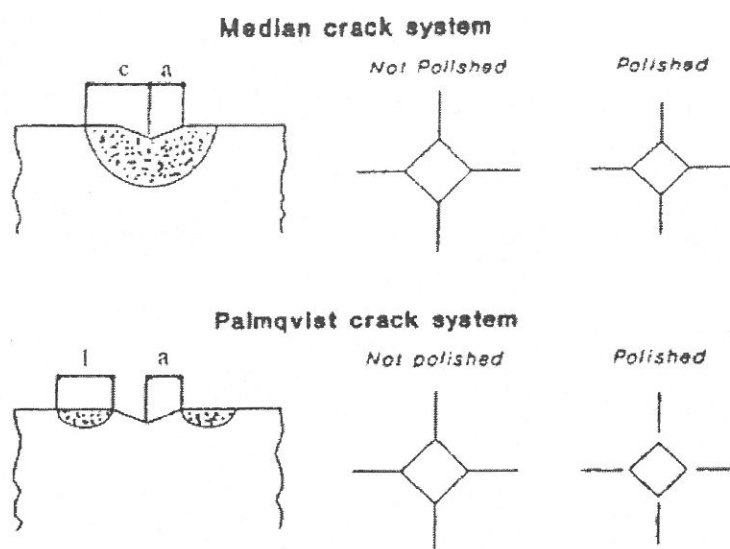


图2.6 维氏压痕产生的裂纹系统。“a”是指压痕的半径，“l”是指从压痕顶角发出的裂纹长度，“c”是指从压痕中心测量的裂纹长度^[183]

Fig. 2.6 Crack systems induced by Vickers indentation. “a” is indentation half diagonal. “l” is the crack length emanated from the indentation corners. “c” is the crack length from the center of the indentation^[183].

目前，已报导的用于计算压痕法 K_{IC} 值的方程很多，表 2.3 分别列出了两种裂纹系统部分常用方程。由于试验条件、试验材料等方面的差异，导致这些方程的应用具有一定的局限性，计算出的 K_{IC} 值有时会有较大差异，因此，该方法只能定性或半定量地评价材料的断裂韧性^[182]。

表 2.3 维氏压痕裂纹系统计算 K_{IC} 值的方程

Table 2.3 Equations used to calculate K_{IC} of Vickers indentation crack system

方程编号及提出者	方程
半月状裂纹系统	
(M-1) Anstis et al	$K_{IC}=0.016(E/H)^{0.5}Pc^{-1.5}$
(M-2) Evans & Charles	$K_{IC}=0.057H^{0.6}E^{0.4}a^2c^{-1.5}$
(M-3) Lankford	$K_{IC}=0.0735H^{0.6}E^{0.4}a^{0.5}(c/a)^{-1.56}$
巴氏裂纹系统	
(P-1) Shetty et al	$K_{IC}=0.00889(HP/4l)^{0.5}$
(P-2) Niihara et al	$K_{IC}=\begin{cases} 0.067H^{0.6}E^{0.4}a^2c^{-1.5} & (c/a \geq 2.5) \\ 0.018H^{0.6}E^{0.4}al^{-0.5} & (0.25 \leq l/a \leq 2.5) \end{cases}$
(P-3) 丘泰	$K_{IC}=0.0295H^{0.6}E^{0.4}a^{1.04}l^{-0.54}$

注 1): 维氏硬度 $H=1.854P/(2a)^2$; E 弹性模量; P 压头载荷; a, c, l 均为维氏压痕参数

利用 MH-6 型半自动显微硬度计在试样抛光表面上测试其维氏显微硬度, 得到若干近菱形显微硬度压痕, 压痕载荷选取 1000 g, 加载时间 10 s, 选择其中 3 个辐射状裂纹分布比较均匀完整的压痕, 利用 Olympus BX51M 型光学金相显微镜在放大 1000 倍的条件下观察压痕形貌、测量裂纹尺寸, 利用表 2.3 中的关系方程计算 Ti-Co-Si 三元金属间化合物高温耐磨合金断裂韧性 K_{IC} 值, 并结合显微硬度压痕形貌定性地评价合金的韧性。

2.5.2 合金室温单轴压缩性能测试

压缩试验方法是材料力学性能试验标准方法体系中重要的标准试验方法之一。材料的压缩力学性能与拉伸力学性能一样是其最基本最具有特性的重要性能, 是工程结构和机械构造设计、制造以及使用方面 (特别在航空航天领域方面) 不可缺少的基本性能参数^[184]。

单相压缩时, 由于试样所承受的应力状态软性系数比较大 ($\alpha=2$), 因此, 在拉伸载荷下呈脆性断裂的材料, 压缩时也会显示出一定的塑性。例如, 灰口铸铁在拉伸试验时, 表现为垂直于载荷轴线的正断, 塑性变形几乎为零; 而在压缩试验时, 则能产生一定的塑性变形, 并会沿与轴线成 45° 角方向产生切断。因此, 对于脆性或低塑性材料, 可以采用压缩试验了解其塑性指标。

压缩试验时, 材料抵抗外力变形和破坏的情况可以用压力与变形的关系曲线表示, 称为压缩曲线, 如图 2.7 所示。曲线 1 说明塑性材料只能压缩变形, 不能压缩破坏, 由压缩曲线可以求出压缩强度指标和塑性指标; 而对于曲线 2 所示的脆性材料, 一般只求压缩强度极限 (抗压强度) σ_{bc} 和压缩塑性指标。

$$\text{抗压强度} \quad \sigma_{bc} = P_{bc}/A_0 \quad (\text{MPa}) \quad (\text{式 2-2})$$

$$\text{相对压缩率} \quad \varepsilon_c = 100\% \times (h_0 - h_k)/h_0 \quad (\text{式 2-3})$$

$$\text{相对断面扩展率} \quad \psi_c = 100\% \times (A_k - A_0)/A_0 \quad (\text{式 2-4})$$

$$\text{压缩弹性模量} \quad E_p = \sigma/\varepsilon \quad (\text{式 2-5})$$

式中, P_{bc} 为压缩断裂载荷, N; A_0 , A_k 为试样原始和破坏时的断面面积, mm^2 ; h_0 , h_k 为试样原始和破坏时的高度, mm。

压缩试验时, 试样端部的摩擦阻力对试验结果有很大影响。这个摩擦力发生在上下压头与试样端面之间。为减少摩擦阻力的影响, 试样端面必须光滑平整, 并涂润滑油或

石墨粉等使之润滑。此外,为防止试样受压缩载荷作用时失稳,试样的高度与直径的比值取为 $h_0/d_0=1.5\sim 2.0$,试样端面摩擦和试样形状都会影响试验结果,试样太长,会出现弯曲失稳,因此,只有试样的形状、大小在 h_0/d_0 比值相同的情况下的压缩试验结果才能互相比较。

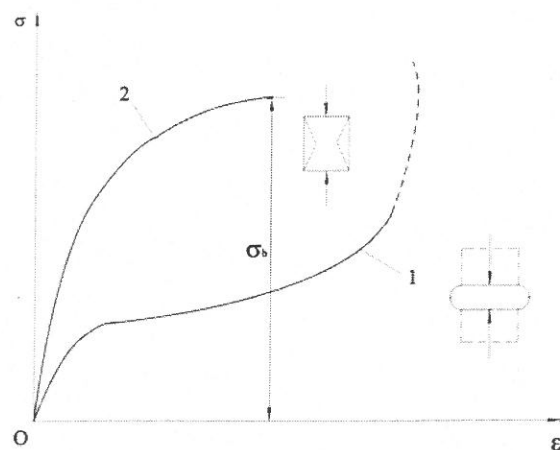


图 2.7 材料压缩曲线示意图

Fig. 2.7 Schematic on compression curve of materials

本文在 SANS CMT5105 型微机控制电子万能试验机上测试了 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金的单轴压缩性能。试验机原理图如图 2.8 所示,通过传感器及电阻应变仪将加载量和压缩位移输入到 X-Y 函数记录仪,自动记录加载量-位移曲线,处理后得到应力-应变曲线。

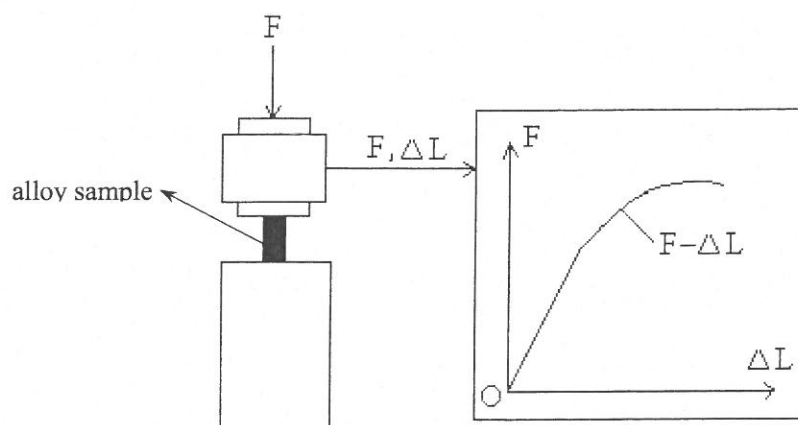


图 2.8 合金室温单轴压缩性能测试原理示意图

Fig. 2.8 Schematic illustration on testing principle of room-temperature monaxial compression of alloys

选择司太立钴基耐磨合金作为 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金压缩试验的标样。压缩试样制备过程如下,利用电火花线切割将激光熔炼制备的合金铸锭及标样切成加工尺寸为 5 mm×5 mm×8 mm 的矩形块,利用砂纸将试样表面磨平,最后一道打磨砂纸为 2000#,压缩试验前,用游标卡尺再次精确测量试样尺寸。为减少压缩过程中试验机压头与试样端面产生的摩擦阻力,在试样上下端面均匀涂抹一层机械润滑油。压缩试验采用 0.2 mm/min 的变形速率,试样压缩变形直至断裂,根据应力-应变曲线以及关系式 2-2 计算试样的抗压强度,利用扫描电镜观察试样断口的微观形貌。

2.6 合金磨损性能测试

磨损是一种普遍存在的现象,凡两个物体相互接触并有相对运动的表面都会发生磨损。磨损过程极其复杂多变,材料的耐磨性能主要取决于其所处的磨损环境,同一种材料在不同的磨损条件下,其耐磨性及占支配地位的磨损机理往往会发生很大变化,因此,没有一种万能的耐磨材料和可以应用在任何磨损条件下的磨损定律,各种耐磨材料都有其适用的范围和条件^[185]。

研究材料的磨损必须结合其所处的具体磨损工况进行,真正反映材料耐磨性能及磨损机理的是实际工况条件下的现场试验,但现场试验不仅耗费大量的人力物力,而且许多因素无法控制,给试验带来很大的困难。通常用来评价材料耐磨性能的方法是实验室模拟试验,其可以精确控制磨损试验参数,考察各种工作参数对材料耐磨性能的影响。本文根据实验室现有条件,进行了室温干滑动磨损试验与高温滑动磨损试验,考察了 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金在室温与高温磨损条件下的耐磨性能以及载荷、相对滑动速度等工作参数对合金耐磨性能的影响。

2.6.1 室温干滑动磨损性能测试

室温干滑动磨损试验在济南材料试验机厂生产的 MM200 型磨损试验机上进行,试验机工作原理如图 2.9 所示,其可以模拟以粘着磨损和磨料磨损为主的磨损工况。分别选取硬度约为 HRc56~58(约 HV600)、外径为 44 mm 的淬火 45#钢环和硬度约为 HRc75(约 HV1100)、外径为 40 mm 的烧结 WC-Co 硬质合金环作为对磨环。选取淬火-低温回火、硬度约为 HV800 的 GCr15 滚动轴承钢与淬火-高温回火、硬度约为 HV780 的

W18Cr4V 高速工具钢作为标样。

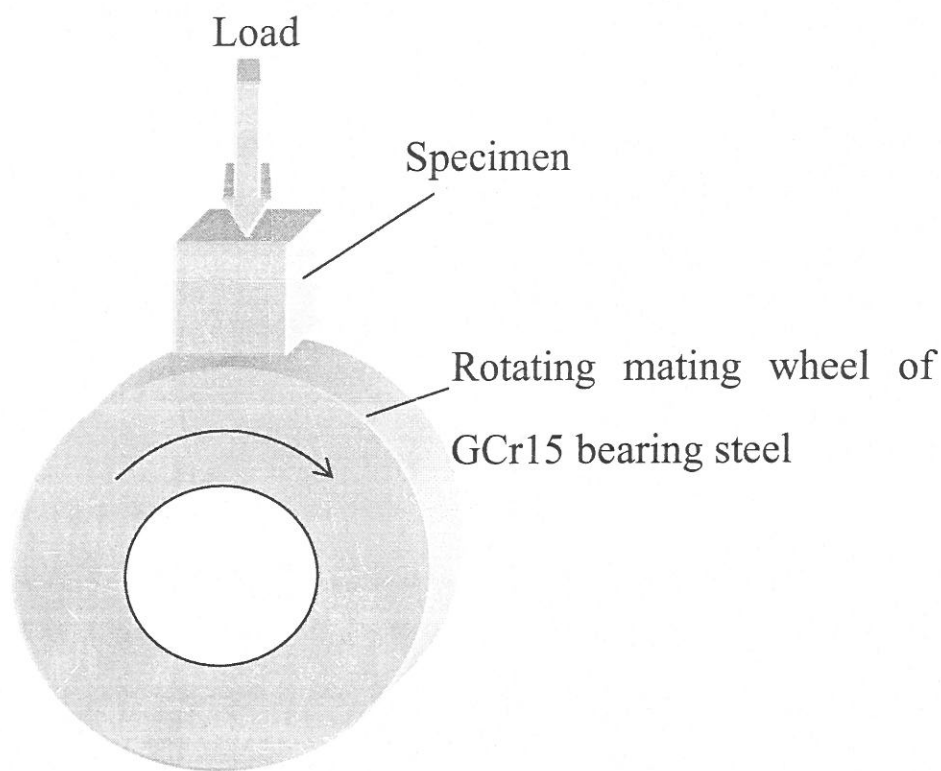


图 2.9 室温干滑动磨损试验原理示意图

Fig. 2.9 Schematic illustration of the room-temperature dry sliding wear tester

Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金磨损试样制备过程如下，利用电火花线切割将激光熔炼制备的合金铸锭切成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的矩形块，利用砂纸将试样表面磨平，最后一道打磨砂纸为 1000#。试样磨损前后均用丙酮清洗并干燥，利用精度为 0.1 mg 的 Sartorius BS110 型电子天平称取试样磨损前后的质量，计算试样磨损失重，试验结果取三个试样的平均值。考虑到测试材料的密度不同，利用合金密度、磨损行程以及试样磨损失重，按照式子(2-6)计算材料体积磨损率，再根据关系式(2-7)计算材料相对耐磨性，并以材料体积磨损率与相对耐磨性作为衡量材料耐磨性能的指标，体积磨损率越小或相对耐磨性数值越大，材料耐磨性能越好。利用本实验室自行研制的 MM200 摩擦系数同步测试系统测试材料在上述磨损条件下的摩擦系数。

$$\Delta v = \Delta m / \rho \cdot s \quad (\text{式 2-6})$$

式中： Δv 为材料体积磨损率 ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-1}$)， Δm 为材料磨损失重 (mg)， ρ 为合金密度

($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$), s 为磨损行程(m)。

$$\varepsilon_w = \Delta W_{\text{标}} / \Delta W_{\text{试}} \quad (\text{式 2-7})$$

式中: $\Delta W_{\text{标}}$ 为标样体积磨损率, $\Delta W_{\text{试}}$ 为合金试样体积磨损率

利用 SEM 观察试样磨损表面、亚表面以及磨屑形貌, 结合试样磨损表面与磨屑 EDS 分析结果以及摩擦系数的变化综合分析 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金以及 GCr15 轴承钢、W18Cr4V 高速钢标样的磨损机理。室温干滑动磨损试验参数如表 2.4 所示。

表 2.4 室温干滑动磨损试验参数

Table 2.4 Experimental parameters of room-temperature dry sliding wear

	法向载荷 (kg)	对磨环转速 (rpm)	磨损时间 (min)	滑动行程 (m)	说明
45#钢对 磨环	10	400	60	3320	考察载荷对合金耐磨性能的影响
	15				
	20				
	20	200	120	3320	考察相对滑动速度对合金耐磨性能的影响
		400	60		
	20	400	5	276	考察行程对合金耐磨性能的影响
			15	830	
			30	1660	
			60	3320	
硬质合金 对磨环	20	400	66	3320	考察增强相 Ti_5Si_3 的含量及对磨副材料对合金耐磨性能的影响

2.6.2 高温滑动磨损性能测试

设计 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金在高温下作为耐磨材料使用, 高温磨损将是合金破坏失效最主要的形式之一。良好的高温耐磨性能是保证合金在高温磨损环境下正常工作的必要条件, 因此, 需要在实验室条件下考察 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金的

高温耐磨损性能。高温滑动磨损试验在 HTW-II 型高温滑动磨损试验机上进行, 该试验机为本实验室在西安交通大学耐磨材料研究所研制的高温三体磨料磨损试验机基础上改装完成, 其工作原理如图 2.10 所示。

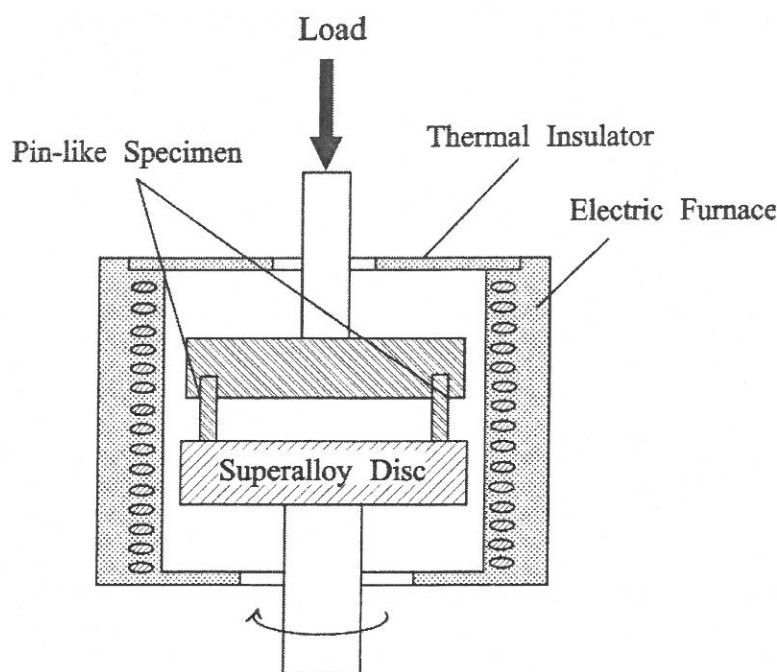


图 2.10 高温滑动磨损示意图

Fig. 2.10 Schematic illustration of the high-temperature sliding wear

选取司太立钴基耐磨合金、 Ni_3Al 金属间化合物合金与 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢作为标样, 利用电火花线切割将 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金与标样均切成 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 的矩形块, 以试样 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的表面作为磨损面; 选取具有较高高温硬度及优良抗氧化性能的镍基高温合金 GH22 (室温硬度约 HV500) 作为盘形对磨副。试验前, 试样首先在室温下、载荷为 5 kg、主轴转速为 60 rpm 条件下跑合 10 分钟, 使其与对磨副接触表面充分磨合; 拆下试样, 用丙酮清洗晾干, 利用精度为 0.1 mg 的 Sartorius BS110 型电子天平称重, 以此作为试样磨损前的原始重量; 将试样重新装入试验机中, 加热至试验方案所设计温度, 启动主轴, 开始进行高温磨损试验; 试验后再次利用丙酮清洗试样, 干燥称重, 以此作为试样磨损后重量; 计算试样的磨损失重, 试验结果取三个试样的平均值。考虑到测试材料的密度不同, 利用材料密度、磨损行程以及试样磨损失重, 按照式子(2-6)计算材料体积磨损率, 再根据关系式(2-7)计算材料相对耐磨性, 并以材料体积

磨损率与相对耐磨性作为衡量材料耐磨性能的指标, 体积磨损率越小或相对耐磨性数值越大, 材料高温耐磨损性能越好。高温滑动磨损试验采用的试验参数如表 2.5 所示。

表 2.5 高温滑动磨损试验参数

Table 2.5 Experimental parameters of high-temperature sliding wear

温度 (°C)	载荷 (kg)	主轴转速 (rpm)	磨损时间 (min)	滑动行程 (m)	说明
400	10	60	30	85	考察温度对
500					合金耐磨性
600					的影响

2.7 合金高温性能测试

2.7.1 合金高温组织稳定性测试

在高温条件下服役的合金材料, 其强度、硬度、耐磨性能等合金性能与合金高温组织稳定性密切相关。良好的高温组织稳定性是合金具有优异高温性能的前提条件, 它使得材料在长期高温服役过程中, 强度、硬度等合金性能不随服役时间的延长而降低, 材料不会因显微组织变化而丧失高温服役的能力。因此, 研究该类合金的高温组织稳定性具有重要的现实意义。

为选取合适的高温组织稳定性测试温度, 利用 Netzsch Sta 449C 型热分析仪测定了 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金的熔化温度。图 2.11 为三种合金 DSC 测试结果, 可以看出, 在 DSC 测试温度范围内 (400~1400 °C), 三种合金均只在略高于 1300 °C 的温度范围内出现一个比较尖锐的吸热峰, 推测合金在此温度区间开始发生熔化。因此高温组织稳定性试验选择低于合金初始熔化温度的 1000 °C 作为时效温度, 考察激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金在长时间高温时效下的热稳定性。合金试样置于加热到指定温度 (1000 °C) 的箱式电阻炉中进行 100 小时的高温时效处理, 利用 XRD、EDS 和 SEM 对高温时效处理的合金试样进行相组成分析和显微组织形貌观察, 并测试了合金的显微硬度。

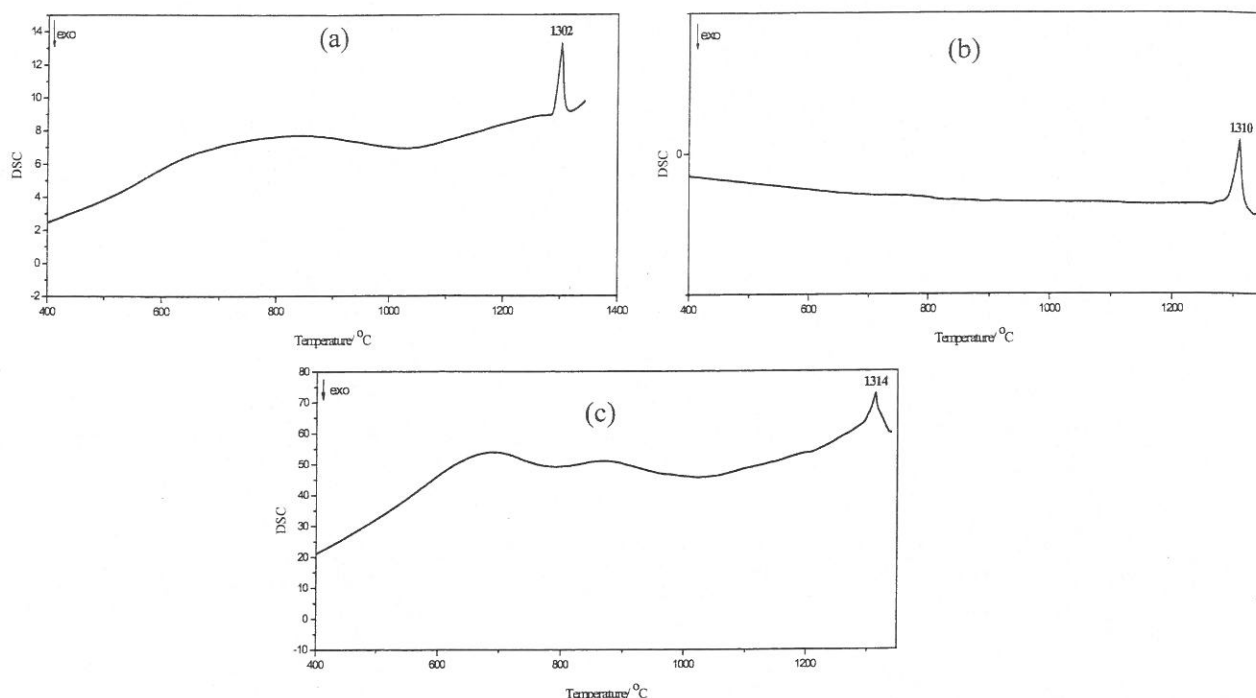


图 2.11 激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金 A1-A3 DSC 曲线 (a) 合金 A1; (b) 合金 A2; (c) 合金 A3

Fig.2.11 DSC curves of the laser melting deposition Ti-Co-Si ternary intermetallic alloy A1-A3. (a) alloy A1; (b) alloy A2; (c) alloy A3

2.7.2 合金高温抗氧化性能测试

高温氧化是材料在高温条件下与环境中的氧气发生化学反应导致材料变质或破坏的过程，优异的高温抗氧化性能是在高温条件下服役的材料应具备的最基本的性能之一。实验室通常采用高温氧化实验来评价材料的高温抗氧化性能。

高温氧化实验的主要目的是研究材料在各种不同温度、压力条件下的氧化反应动力学参数与氧化规律，了解氧化膜生长与破裂机制以及影响材料高温抗氧化性能的关键因素，以期寻找提高材料高温抗氧化性能的方法和途径。为了全面了解材料在特定条件下的高温氧化行为，有必要研究与氧化反应相关的各个方面，包括氧化反应速度，氧化反应产物的成分、晶体结构、形貌和微观结构以及基体材料的变化等。

研究高温氧化反应速度和氧化动力学规律对了解氧化反应机理及整个反应过程的速度控制步骤是非常有用的。氧化动力学实验包括恒温氧化动力学实验和循环氧化动力

学实验,通常氧化实验是在恒定温度下进行的,有时,为了评定氧化膜的抗剥落性能以及氧化膜破裂后新的氧化物生长速度,需要进行循环氧化动力学测定。

测定材料氧化速度的方法有很多,例如重量法、容量法、压力法、电阻法、光学法等。重量法是最直接、最方便测定材料氧化速度的方法。如果实验过程中产生大量氧化产物而且易剥落或者产生挥发性氧化产物,则采用失重法,即设法去除试样表面的氧化产物,测量试样的失重量;如果氧化过程较为缓慢,而且产物致密且附着性好,则采用增重法,即测定样品氧化后的增重量。

为了获得试样重量随时间的变化曲线,有两种重量测量方法,即不连续称重法和连续称重法。不连续称重法也称为间断称重法,是将已经称重并测知尺寸的试样放入高温炉中,氧化一段时间后取出冷却,称重,然后再放回到炉中氧化,再冷却,称重,如此循环可测得不同时刻试样的重量变化。此外,也可以将若干平行试样置于同一高温炉中同时进行氧化实验,在不同时间间隔依次取出一个或数个,冷却,称重,这样通过若干个实验数据就可以得到一条试样重量随时间变化的氧化动力学曲线。连续称重法是指专门设计的可连续测量或可连续指示称重变化的装置,在整个实验过程中连续不断的记录试样重量随时间的变化^[186,187]。

根据实验室现有条件,本文选择在 800℃、900℃、1000℃与 1100℃四种温度下测试 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金高温抗氧化性能。由于高温氧化过程中合金表面生成的氧化产物附着性较好,因此,本文采用不连续称重法,测定合金在上述四种温度下的恒温氧化动力学曲线,即测定试样单位面积的质量变化与氧化时间的关系,研究 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金的高温氧化行为与机理。

高温氧化试样采用电火花线切割方法从激光熔炼制备的合金铸锭上切取加工尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的薄片,试样表面经 SiC 砂纸打磨至 2000#,用丙酮清洗,晾干,使用游标卡尺精确测量试样尺寸,计算总表面积。试样放至经过预先焙烧恒重的坩埚内(不加盖),称重,再一起放入加热到指定温度的箱式电阻炉中。每隔一定时间将试样(带坩埚)取出,空冷 10 分钟后称重,接着放回高温炉中继续试验,总计氧化时间为 100 h,绘制合金恒温氧化动力学曲线。

氧化速率按如下公式(式 2-8)计算:

$$\Delta W = (W_1 - W_0) / s \cdot t \text{ (mg.cm}^{-2}\text{.h}^{-1}\text{)} \quad (\text{式 2-8})$$

其中 W_0 为试验前重量， W_1 为试验后重量， s 为试样总表面积， t 为试验时间。

利用 XRD、EDS 等分析方法确定合金氧化产物组成，利用 SEM 等金相技术观察氧化产物形貌与微观结构，结合氧化动力学曲线，分析合金高温氧化机理。

第三章 实验结果

3.1 激光熔炼工艺参数优化

根据表 2.2 所列 9 组激光熔炼工艺参数制备 56Ti-23Co-21Si(at. %)合金铸锭, 并记录铸锭的成型性、宏观形貌特征及抗人工捶打能力等情况于表 2.2 中。由表可知, 当激光输出功率为 3.5 kW 时, 熔炼炉内均残留部分混合合金粉末没有熔化, 制得的合金铸锭尺寸较小, 不满足后期磨损与高温氧化实验对合金的尺寸要求; 提高激光输出功率至 4 kW 及以上时, 铸锭成型性较好且尺寸较大, 除熔炼时间为 40 s 外, 铸锭抗人工捶打能力均较强。图 3.1 与图 3.2 分别为表 2.2 中激光输出功率为 4 kW 与熔炼时间为 30 s 的五组制备工艺参数条件下制得的合金铸锭显微组织形貌。可以看出, 当激光输出功率较低(图 3.2(a))或熔炼时间较短(图 3.1(a))时, 合金内部气孔较多, 组织不致密; 提高激光输出功率或延长熔炼时间(图 3.1(b)或图 3.2(b)), 合金内部气孔率明显降低, 组织均匀而致密; 继续提高激光输出功率(图 3.2(c))或延长熔炼时间(图 3.1(c)), 合金显微组织变粗大, 甚至出现疏松现象(图 3.1(c))。

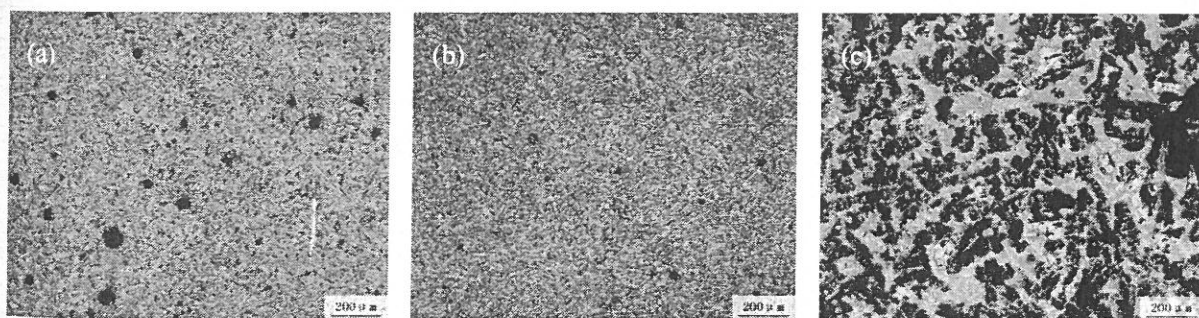


图 3.1 激光熔炼工艺参数分别为: 激光输出功率 4 kW、熔炼时间 20 s (a)、激光输出功率 4 kW、熔炼时间 30 s (b) 与激光输出功率 4 kW、熔炼时间 40 s (c) 所制备合金铸锭显微组织 OM 照片

Fig. 3.1 OM micrographs of the alloy ingots fabricated by laser melting deposition process at laser power 4 kW, melting time 20 s (a), laser power 4 kW, melting time 30 s (b) and laser power 4 kW, melting time 40s.

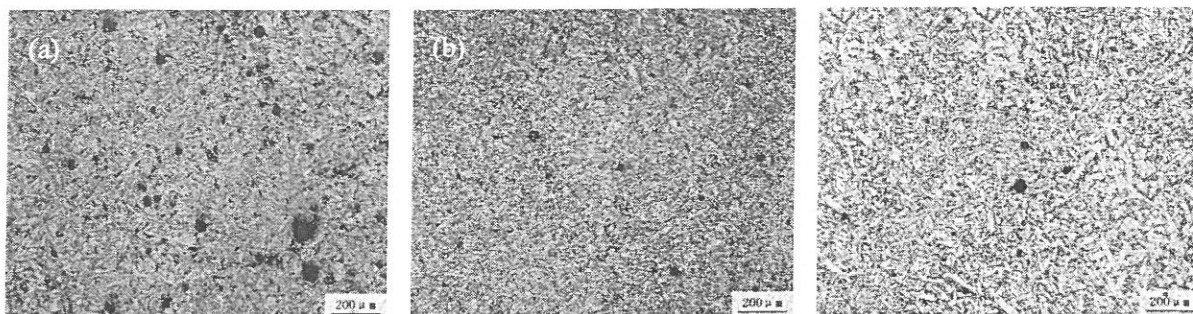


图 3.2 激光熔炼工艺参数分别为：激光输出功率 3.5 kW、熔炼时间 30 s (a)、激光输出功率 4 kW、熔炼时间 30 s (b) 与激光输出功率 4.5 kW、熔炼时间 30 s (c) 所制备合金铸锭显微组织 OM 照片
Fig. 3.2 OM micrographs of the alloy ingots fabricated by laser melting deposition process at laser power 3.5 kW, melting time 30 s (a), laser power 4 kW, melting time 30 s (b) and laser power 4.5 kW, melting time 30s.

众所周知，在激光束照射下合金粉末发生熔化，熔池中熔体内部存在一定的温度梯度，提高该温度梯度可以增大熔体的表面张力进而提高熔体对流，对流的形成对合金的传质起到了重要的作用。当激光输出功率较低时，合金粉末熔化不充分，熔体对流相对较平缓，熔池内所含气体不能够充分逸出，当熔炼时间较短时，熔池内所含气体没有足够的时间逸出，两者均可导致合金内部气孔率较高；提高激光输出功率或延长熔炼时间，熔池内部熔体对流增强，气体在强烈的对流搅拌作用下从熔池中充分逸出，制得了显微组织致密且均匀的合金铸锭；继续提高激光输出功率或延长熔炼时间，合金显微组织变得粗大，甚至出现了疏松空洞现象，分析认为产生的原因可能有两点，一是激光输出能量过多地存积于熔池内部导致合金凝固速率下降，组织变粗大，二是合金粉末烧损导致成分点偏移，组织改变，同时从节约能源的角度考虑，均不需要使用过高的激光输出功率或熔炼时间。因此，本课题最终优化出的激光熔炼工艺参数为：激光输出功率 4 ± 0.1 kW，激光熔炼时间 30 ± 3 s，制得了直径约 18 mm，高约 15 mm 的钮扣状合金铸锭，如图 3.3 所示。

3.2 合金成分优化

3.2.1 合金显微组织及相组成确定

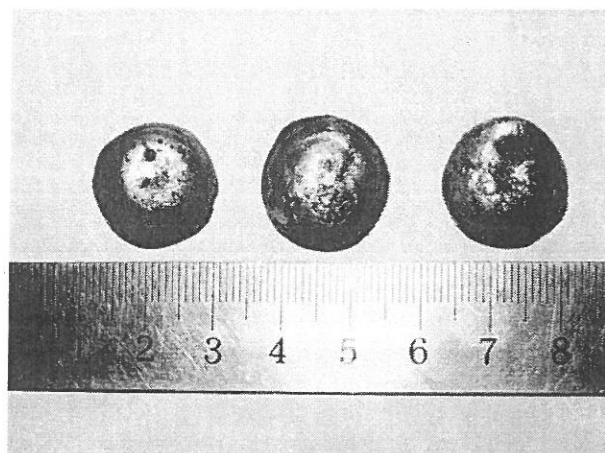


图 3.3 激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金铸锭宏观照片

Fig. 3.3 Macrograph of the laser melt deposition Ti-Co-Si ternary intermetallic alloy ingots

利用上述优化出的激光熔炼工艺参数制备表 2.1 中 1#~10#合金与TiCo合金铸锭, 所得合金XRD分析结果如图 3.4 所示, 可以看出, TiCo合金主要组织组成相为金属间化合物CoTi, 1#与 2#合金主要组织组成相为金属间化合物CoTi与三元金属硅化物 $\text{Co}_3\text{Ti}_2\text{Si}$, 3#~6#合金主要组织组成相为金属间化合物CoTi、二元金属硅化物 Ti_5Si_3 以及三元金属硅化物 $\text{Ti}_3\text{Co}_2\text{Si}$, 7#~10#合金主要组织组成相为金属间化合物CoTi与二元金属硅化物 Ti_5Si_3 。

图 3.5 为 11 种合金的显微组织OM照片, 图 3.6 为部分合金高倍SEM照片, 合金组织组成相能谱分析结果如表 3.1 所示。由各合金低倍光镜照片可以看出, 11 种合金的显微组织均比较均匀致密, 基本无气孔与裂纹。TiCo合金的显微组织主要由初生树枝晶与枝晶间少量类共晶组织组成(图 3.6a), 能谱分析结果显示, 初生树枝晶为金属间化合物CoTi, 枝晶间少量类共晶组织为CoTi/CoTi₂共晶, 其中深灰色条状相为金属间化合物CoTi₂。Ti-Co二元合金相图^[188](图 3.7)显示, 金属间化合物CoTi与CoTi₂之间为包晶转变, 据文献[189-192]报道, 在Cu-Zn、Ti-Al、Fe-Ni、Ni-Al等包晶系中均发现了具有共生长形态的类共晶组织, 对上述类共晶组织形成特性进行理论分析, 进而提出了包晶过热稳定共生生长模型。包晶合金中呈共生生长形态的类共晶组织的形成与合金凝固过程中的温度梯度以及晶体生长速率有关。

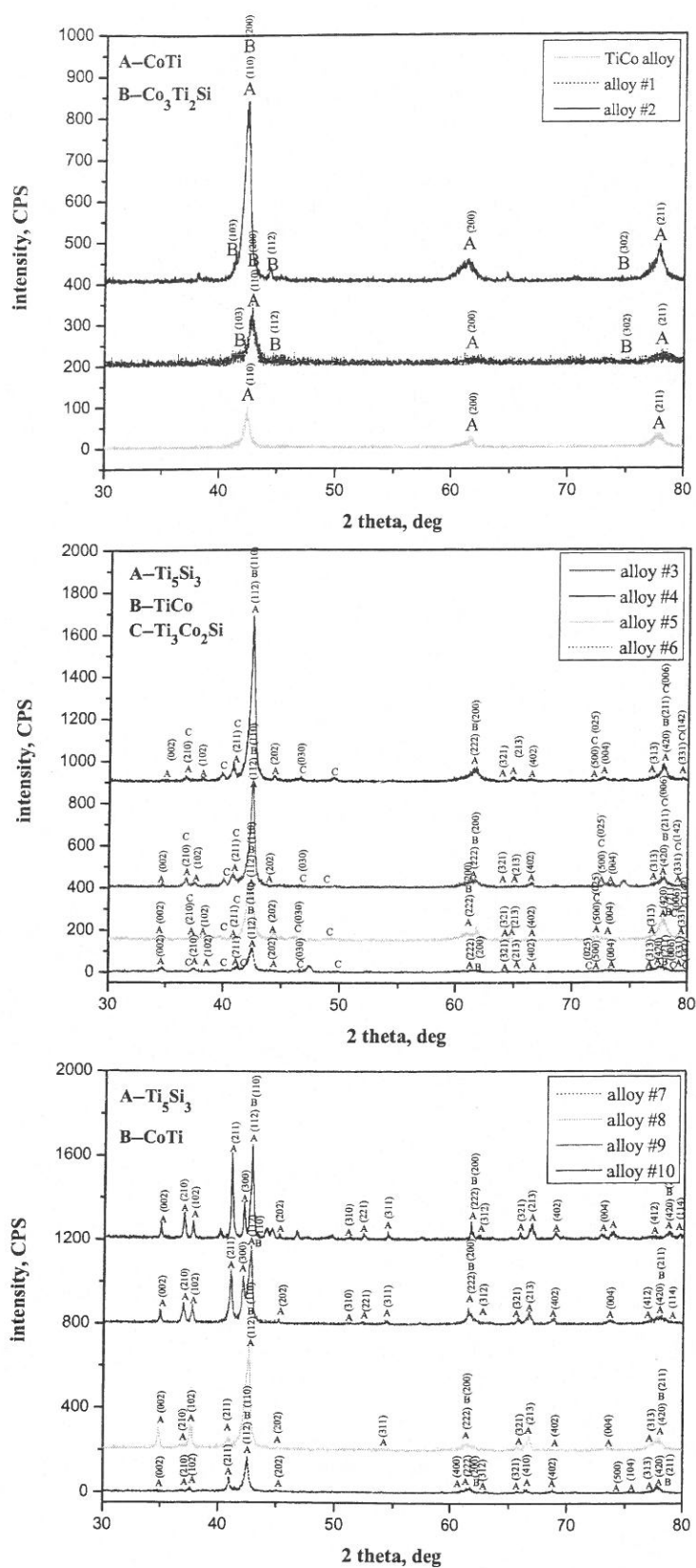
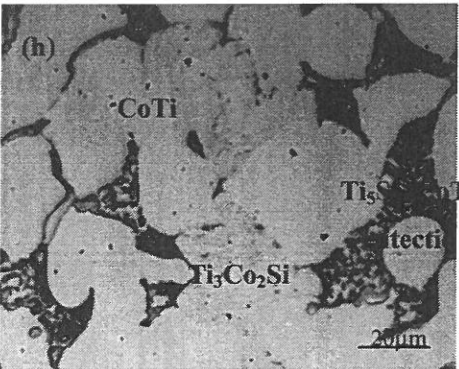
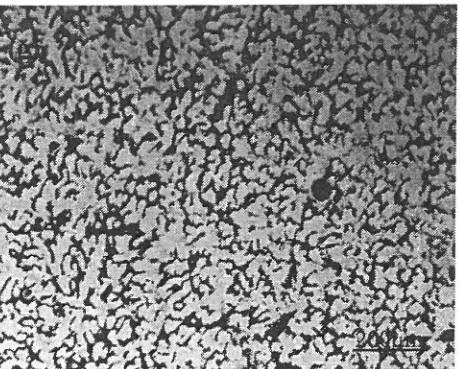
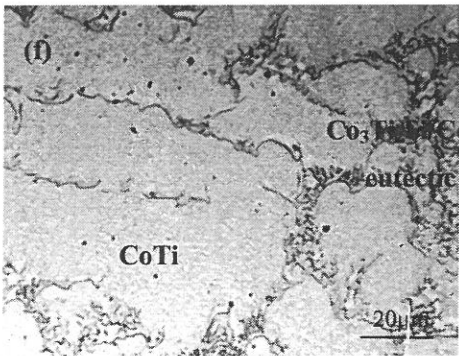
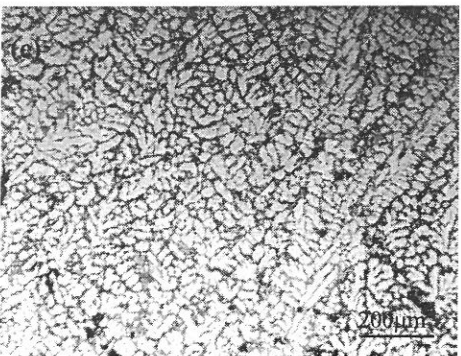
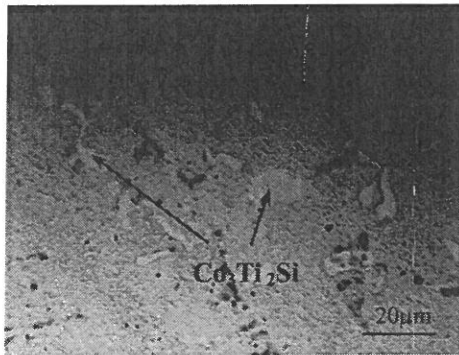
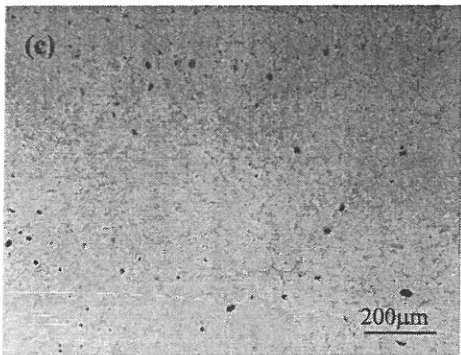
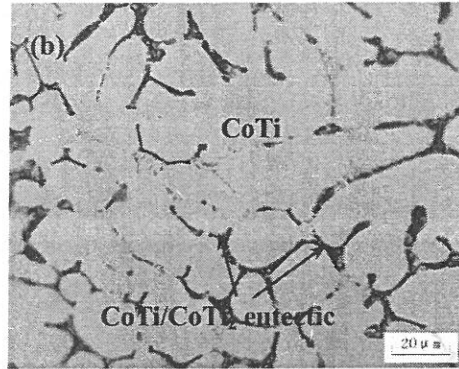
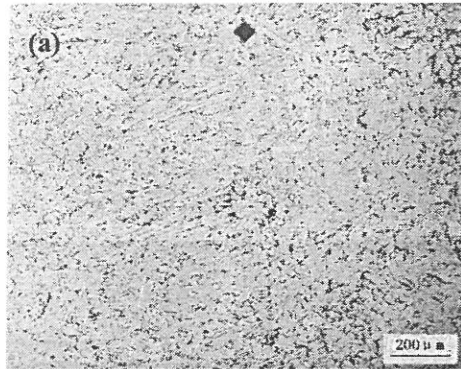
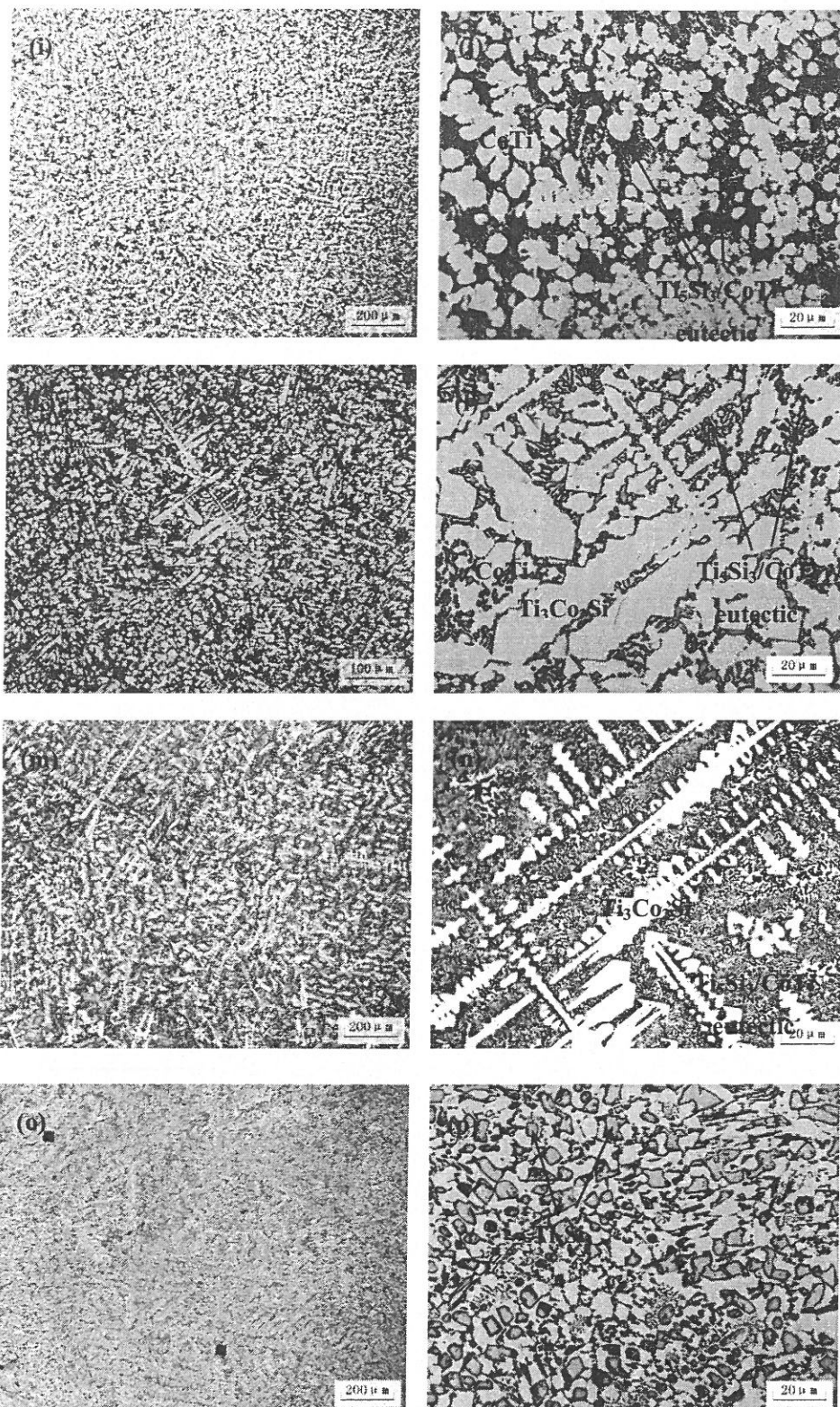


图 3.4 激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金 XRD 分析结果

Fig. 3.4 XRD patterns of the laser melt deposition Ti-Co-Si ternary intermetallic alloy





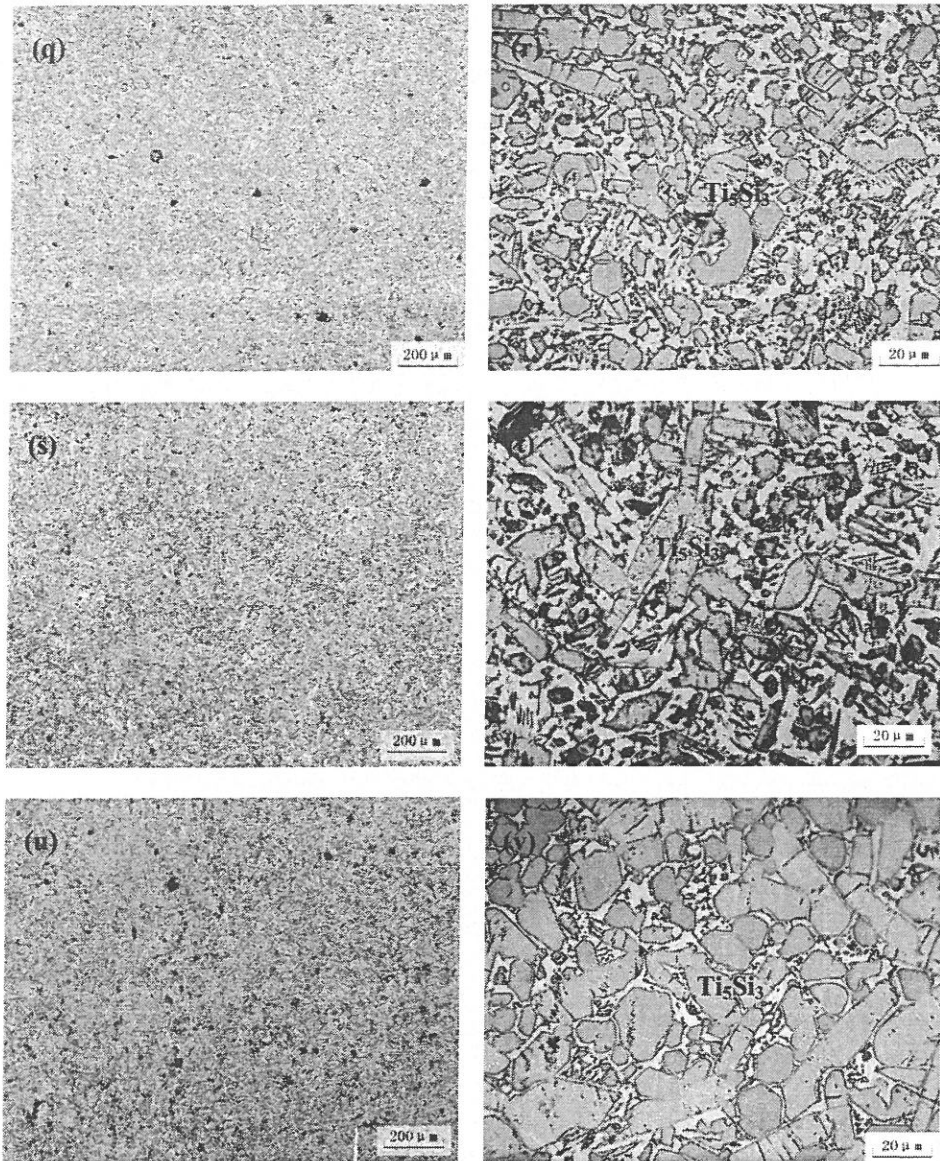


图 3.5 激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金显微组织 OM 照片 (a,b) TiCo 合金; (c,d) 1#合金; (e,f) 2#合金; (g,h) 3#合金; (i,j) 4#合金; (k,l) 5#合金; (m,n) 6#合金; (o,p) 7#合金; (q,r) 8#合金; (s,t) 9#合金; (u,v) 10#合金

Fig. 3.5 OM micrographs showing microstructure of the laser melt deposition Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys. (a,b) CoTi alloy; (c,d) alloy #1; (e,f) alloy #2; (g,h) alloy #3; (i,j) alloy #4; (k,l) alloy #5; (m,n) alloy #6; (o,p) alloy #7; (q,r) alloy #8; (s,t) alloy #9; (u,v) alloy #10

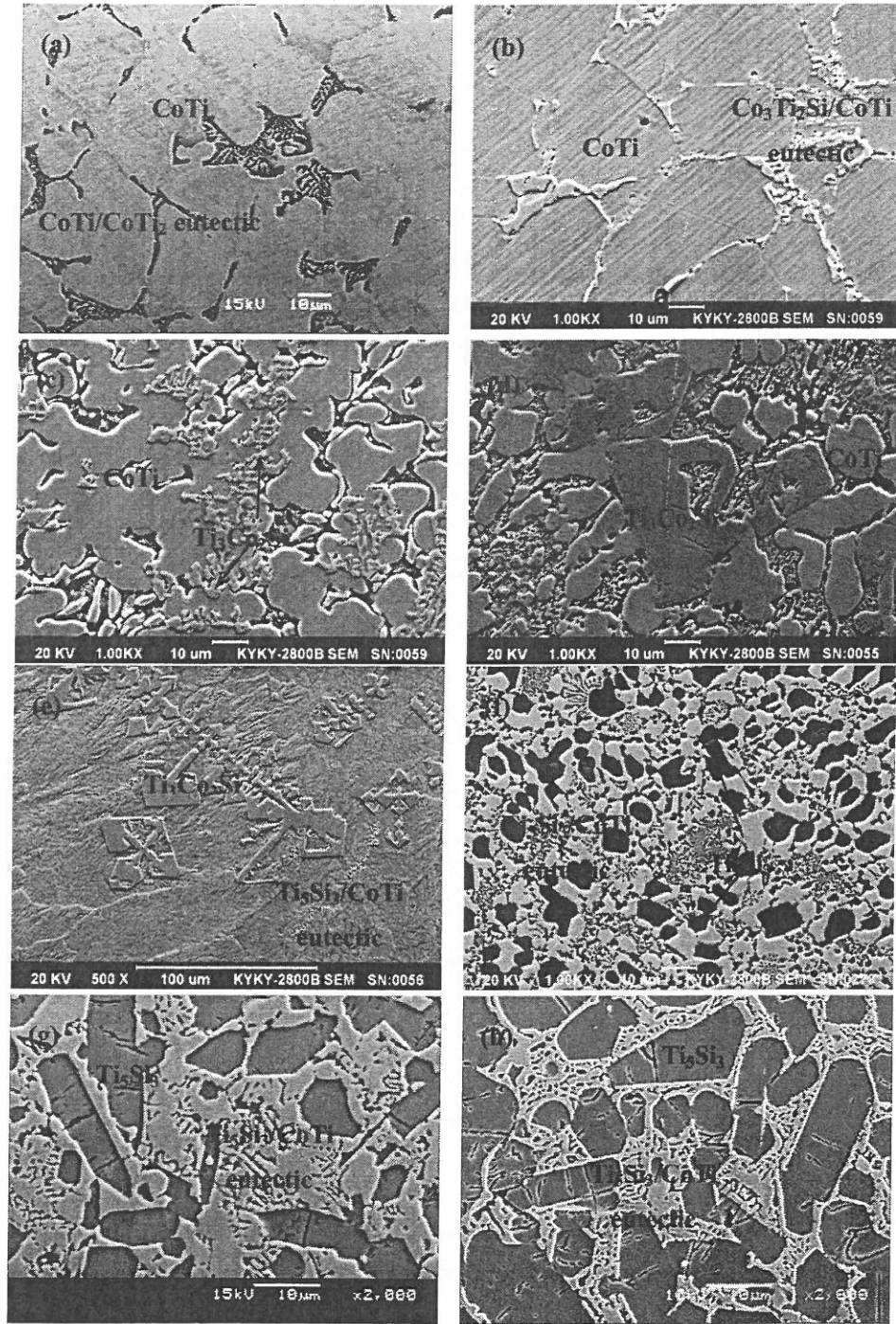


图 3.6 激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金显微组织高倍 SEM 照片 (a) CoTi 合金; (b) 2#合金; (c) 3#合金; (d) 4#合金; (e) 6#合金; (f) 7#合金; (g) 8#合金; (h) 9#合金

Fig. 3.6 High-magnification SEM micrographs showing microstructure of the laser melt deposition Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys. (a) CoTi alloy; (b) alloy #2; (c) alloy #3; (d) alloy #4; (e) alloy #6; (f) alloy #7; (g) alloy #8; (h) alloy #9

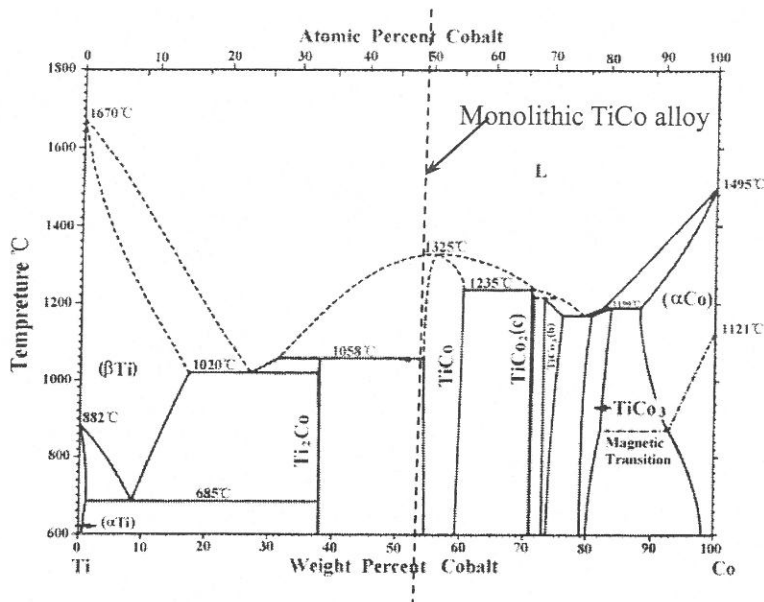


图 3.7 Ti-Co二元合金相图 [188]

Fig. 3.7 Ti-Co binary alloy phase diagram [188]

1#与2#合金的显微组织均由初生树枝晶CoTi与枝晶间CoTi/Co₃Ti₂Si共晶组成, 2#合金相对于1#合金初生相CoTi体积分数减少, 枝晶间CoTi/Co₃Ti₂Si共晶体积分数增加, 由于合金成分点十分靠近CoTi单相区一侧, 因此合金的组织组成与最初实验设计不相符, 首先舍去该两组合金成分。3#~10#合金均主要由难熔金属硅化物Ti₅Si₃与金属间化合物CoTi组成, 3#~6#合金中还发现一种不同于Ti-Co-Si三元合金系九种已知三元金属硅化物TiCoSi、TiCoSi₂、TiCo₂Si、Ti₂Co₃Si、TiCo₃Si₂、TiCo₄Si₃、Ti₄Co₄Si₇、Ti₆Co₁₆Si₇、Ti₅Co₂Si₁₃的新相, 北京科技大学陈国良院士科研团队在其熔炼制备的Ti-Co-Si三元金属间化合物合金中也观察到该新相的存在, 并按组成元素原子比将其命名为Ti₃Co₂Si^[193], 该相可能具有六方晶体结构, 晶格常数为 $a=0.676\text{nm}$, $c=0.732\text{nm}$, $c/a=1.0825$, 本文Ti₃Co₂Si三元金属硅化物的XRD衍射峰即参考文献[193]的研究结果完成标定的。3#~5#合金均以Ti₃Co₂Si与CoTi共同作为初生相, 其中呈辐射状生长的小平面初生相为新相Ti₃Co₂Si, 如图3.6(c)、(d)所示, 另外一种相界较粗糙的初生相为金属间化合物CoTi, 由于新相Ti₃Co₂Si的相形成自由能未知, 因此无法准确判断其与金属间化合物CoTi的析出先后次序, 三种合金的基体均为Ti₅Si₃/CoTi共晶; 6#合金以新相Ti₃Co₂Si单独作为初生相, 分布在Ti₅Si₃/CoTi共晶基体之上, 如图3.6(e)所示; 7#~10#合金以不规则块状金属硅化物Ti₅Si₃作

为初生相，晶界处分布着 $Ti_5Si_3/CoTi$ 共晶，如图 3.6(f)-(h)所示，其中初生相 Ti_5Si_3 的尺寸与体积分数均随合金元素Si含量的增加而增大。

表 3.1 激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金能谱分析结果

Table 3.1 EDS analysis results of the laser melt deposition Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys

Alloys	Phase		EDS Results (at. %)
Monolithic	Primary dendrites		50.41Ti-49.59Co
CoTi alloy	Dark phase of the interdendritic eutectic		66.42Ti-33.58Co
Alloy #1	Primary dendrites		49.53Ti-49.66Co-0.81Si
	Grayish phase of the interdendritic eutectic		36.31Ti-48.17Co-15.52Si
Alloy #2	Primary dendrites		48.95Ti-49.77Co-1.28Si
	Grayish phase of the interdendritic eutectic		36.24Ti-48.74Co-15.03Si
Alloy #3	Primary dendrites	Faceted phase	49.70Ti-32.51Co-17.79Si
		Non-faceted phase	50.36Ti-47.32Co-2.31Si
	Interdendritic eutectic	Dark phase	57.78Ti-35.96Si-6.26Co
		Gray phase	49.54Ti-48.14Co-2.32Si
Alloy #4	Primary dendrites	Faceted phase	49.91Ti-30.64Co-19.45Si
		Non-faceted phase	50.26Ti-46.77Co-2.97Si
	Interdendritic eutectic	Dark phase	58.62Ti-36.22Si-5.17Co
		Gray phase	50.36Ti-47.32Co-2.31Si
Alloy #5	Primary Phase	Radial-branching faceted phase	48.44Ti-37.31Co-14.25Si
		Non-faceted phase	50.34Ti-46.98Co-2.68Si
	Dark phase of the interdendritic eutectic		59.68Ti-36.56Si-3.76Co
Alloy #6	Radial-branching faceted primary dendrites		48.28Ti-31.23Co-20.49Si
Alloy #7	Primary phase		60.62Ti-37.22Si-2.17Co
	Grayish phase of the eutectic matrix		50.42Ti-44.86Co-4.72Si
Alloy #8	Primary phase		65.77Ti-32.92Si-1.3Co

	Grayish phase of the eutectic matrix	49.88Ti-46.58Co-3.54Si
Alloy #9	Primary phase	66.1Ti-31.54Si-2.36Co
	Grayish phase of the eutectic matrix	51.82Ti-44.74Co-3.44Si
Alloy #10	Primary phase	68.11Ti-29.95Si-1.94Co
	Grayish phase of the eutectic matrix	53.10Ti-44.73Co-2.17Si

3.2.2 合金显微硬度测试及性能初评

表 3.2 列出了 3#~10#合金以及TiCo合金的显微硬度测试结果与在载荷为 20 Kg、相对滑动速度为 0.92 m/s、滑动行程为 3018 m的室温干滑动磨损条件下合金磨损失重以及在 800 °C 高温空气作用下恒温氧化 100 h合金的氧化增重情况,图 3.8 与图 3.9 分别为合金室温干滑动磨损失重与高温氧化增重实验结果直方图,可以比较直观地反映出合金耐磨损性能与高温抗氧化性能的情况,据此优化出性能相对优异的 2~3 组合金成分。可以看出,相对于近单相TiCo合金而言,3#~10#合金在显微硬度、耐磨损性能以及高温抗氧化性能方面均有不同程度的提高,且合金的显微硬度与高温抗氧化性能随增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大而提高,但耐磨损性能以 7#合金和 8#合金为最优,观察 9#与 10#合金磨损试样表面及亚表面(图 3.10)发现,合金在磨损过程中发生了较严重的开裂与剥落,认为是脆性增强相 Ti_5Si_3 含量过高,韧性基体CoTi不能够充分发挥其韧化作用,在高速重载磨损条件下由外应力导致合金碎裂,降低了合金的耐磨损性能。因此选择了综合性能评价最高的 7#与 8#合金,其二者均为 Ti_5Si_3 块状初生相分布在 Ti_5Si_3 /CoTi共晶基体之上的过共晶显微组织,为考察合金组织对性能的影响,同时选择了以金属间化合物CoTi作初生相、 Ti_5Si_3 /CoTi共晶作基体的亚共晶 4#合金,近单相TiCo合金选作参比合金,如图 3.11 所示,将参比TiCo合金重新命名为合金A,4#合金、7#合金与 8#合金分别重新命名为合金A1、合金A2 与合金A3,其增强相 Ti_5Si_3 的体积分数依次增大,利用金相分析软件测量合金增强相 Ti_5Si_3 的体积分数分别约为 27.5%、52.1%与 68.4%,形态由以条状或颗粒状共晶组成相为主转变为以不规则块状初生相为主,合金显微组织由亚共晶向过共晶转变。

表 3.2 激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金显微硬度、室温干滑动磨损及高温氧化性能测试结果

Table 3.2 Microhardness, room-temperature dry sliding wear and high-temperature oxidation test results of the laser melt deposition Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys

Alloys	Microhardness (HV)		Wear Mass Loss (mg)	Oxidation Mass Gain (mg)
	Average	Primary Phase		
Monolithic CoTi alloy	360	400	8.3	17.5
Alloy #3	432	CoTi:412 Ti ₃ Co ₂ Si:1024	7.7	10.6
Alloy #4	512	CoTi:456 Ti ₃ Co ₂ Si:995	7.2	7.3
Alloy #5	578	CoTi:518 Ti ₃ Co ₂ Si:1054	6.6	7.1
Alloy #6	583	Ti ₃ Co ₂ Si:1083	6.2	6.4
Alloy #7	648	Ti ₅ Si ₃ :969	4.5	5.4
Alloy #8	725	Ti ₅ Si ₃ :983	4	5.2
Alloy #9	761	Ti ₅ Si ₃ :1126	6.9	4.9
Alloy #10	834	Ti ₅ Si ₃ :1012	7.4	4.5

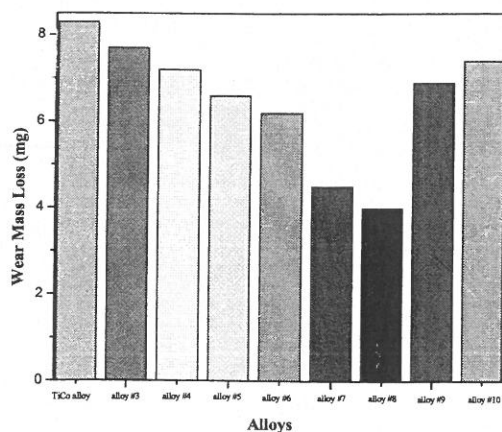


图 3.8 激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金室温干滑动磨损性能初评

Fig 3.8 Preliminary evaluation results of room-temperature dry sliding wear property of the laser melt deposition Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys

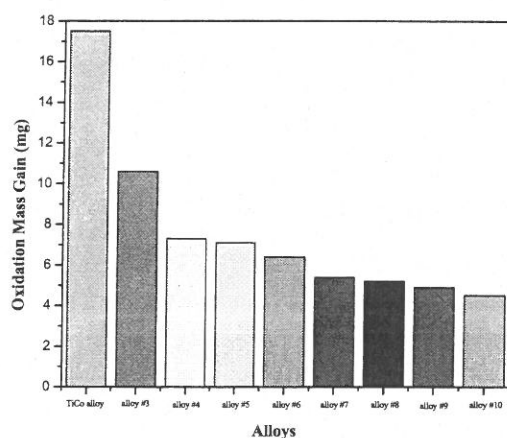


图 3.9 激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金高温氧化性能初评

Fig. 3.9 Preliminary evaluation results of high-temperature oxidation property of the laser melt deposition Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys

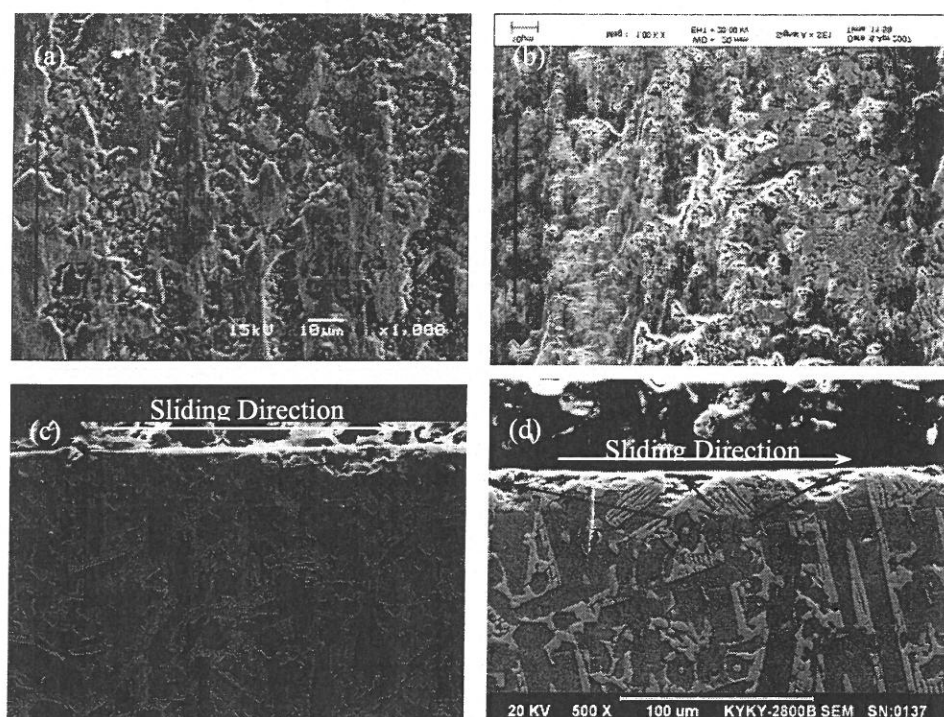


图 3.10 9# (a,c) 与 10# (b,d) 合金室温干滑动磨损表面及亚表面形貌 SEM 照片

Fig. 3.10 SEM micrographs showing the worn surface and subsurface microstructure of the alloy #9 (a,c) and the alloy #10 (b,d).

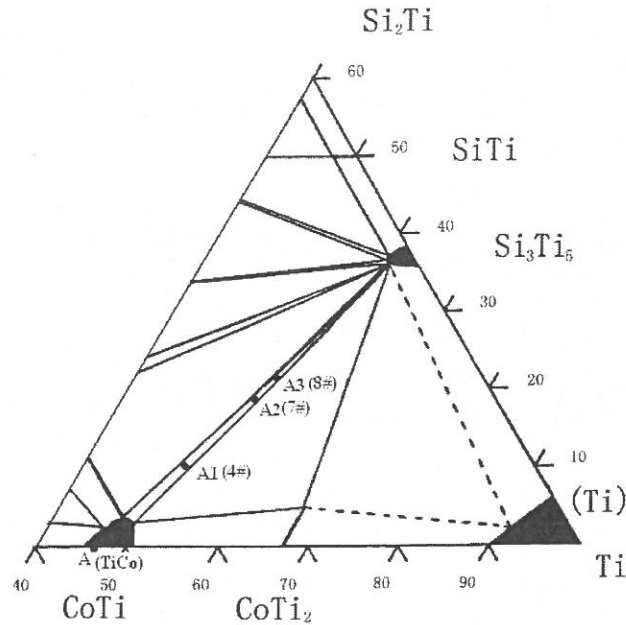


图 3.11 优选出的激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金 A-A3 成分点

Fig. 3.11 Optimum composition points (alloy A-A3) of the laser melt deposition
Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys

3.3 合金力学性能测试

3.3.1 压痕法估测合金断裂韧性 K_{IC}

表 3.3 列出了三种合金在一定载荷条件下产生的压痕裂纹参数以及由不同压痕方程计算出的 K_{IC} 值。由于A1 与A2 合金在 300 g与 500 g加载条件下硬度压痕周围基本无裂纹产生，因此只在 1000 g载荷下计算其 K_{IC} 值。

由表 3.3 可以看出,使用同一裂纹系统的不同方程(半月状裂纹系统方程(M-1)、(M-2)和(M-3)或巴氏裂纹系统方程(P-1)、(P-2)和(P-3)) 计算出的合金断裂韧性 K_{IC} 值会有较大差别,例如,利用三种巴氏系统裂纹方程(P-1)、(P-2)和(P-3)计算出的A1 合金的 K_{IC} 值在 4.71~17.6 MPa·m^{1/2}范围内变化;在不同外加载荷条件下求得合金A3 的断裂韧性 K_{IC} 值比较发现,随着外加载荷的增大,合金A3 的 K_{IC} 值略有增加,表现出了正常的阻力行为。由于表 2.3 中各方程的参数基本相同,仅系数不同,而这些系数一般由常规方法所测量的某特定材料的“准确值”经验确定,因此,各方程之间的可比性较差。通常,每种材

料都有各自适应的压痕方程,材料的特性不同,压痕方程也不相同。因此,要找出适用于Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的压痕方程,还需要进一步测试合金其他相关的力学性能。然而,在相同加载条件下,利用同一压痕方程计算出的三种合金断裂韧性 K_{IC} 值具有可比性,图 3.12 展示了三种合金在 1000 g 加载条件下的显微硬度压痕形貌图,可以看出,压痕裂纹多产生在 Ti_5Si_3 增强相上而终止于韧性CoTi基体,且通过表 3.3 可以得出随着韧性基体CoTi含量的增加(即增强相 Ti_5Si_3 体积分数减小),Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的断裂韧性提高,上述实验结果均说明金属间化合物CoTi可以对增强相 Ti_5Si_3 起到有效的韧化作用。

表 3.3 合金A1-A3 显微硬度压痕参数及 K_{IC} 计算结果Fig. 3.3 Microhardness indentation parameters and K_{IC} results of alloys A1-A3

Alloy	Load /N	Indentation parameters/mm			Vickers hardness/GPa	$K_{IC}/MPa \cdot m^{1/2}$					
		2a	2c	c/a		M-1	M-2	M-3	P-1	P-2	P-3
A1	9.8	0.060	0.069	1.15	5.05	4.24	9.9	12.66	4.71	9.95	17.6
A2	9.8	0.053	0.068	1.28	6.47	3.82	9.16	11.65	4.13	7.91	13.63
	9.8	0.051	0.072	1.41	6.99	3.37	8.15	10.3	3.62	6.74	11.44
A3	4.9	0.035	0.047	1.34	7.42	3.08	7.55	9.56	3.49	6.34	10.83
	2.94	0.027	0.034	1.26	7.48	2.99	7.34	9.33	3.56	6.44	11.13
Average value					7.30	3.15	7.68	9.73	3.56	6.51	11.13

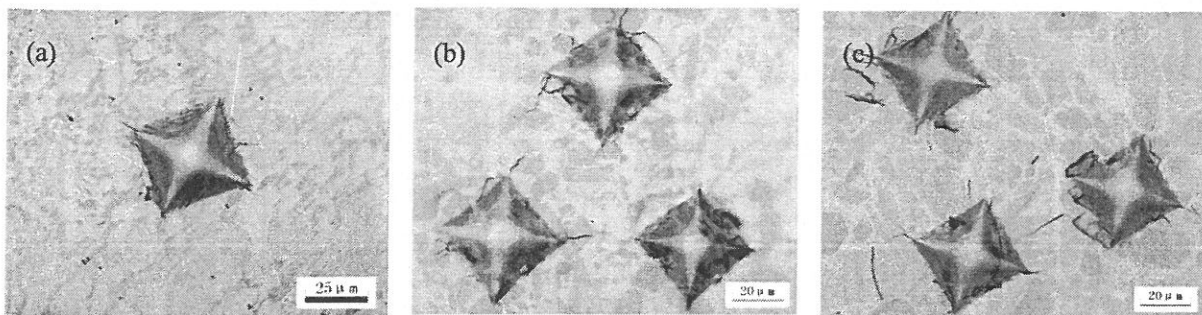


图 3.12 合金 A1-A3 在 1000 g 加载条件下的显微硬度压痕形貌图 (a)合金 A1; (b)合金 A2; (c)合金 A3

Fig. 3.12 OM micrographs showing the microhardness indentation morphology (under 1000 g load) of alloys A1-A3. (a) alloy A1; (b) alloy A2; (c) alloy A3

3.3.2 室温单轴压缩性能测试

图 3.13 分别为 A1、A2、A3 合金以及标样司太立钴基合金在室温单轴压缩试验条件下合金所受压缩载荷 P 与压缩变形量 Δh 之间的关系曲线。

根据关系式 3-1 与 3-2 计算合金工程应力与工程应变，绘制上述 4 种合金的压缩工程应力-工程应变曲线，如图 3.14 所示。

$$S = P/A_0 \quad (\text{式 3-1})$$

$$e = \Delta h/h_0 \quad (\text{式 3-2})$$

式中， S 表示工程应力； e 表示工程应变； P 表示试样所受载荷； A_0 表示试样原始截面面积； Δh 表示试样压缩量； h_0 表示试样原始高度。

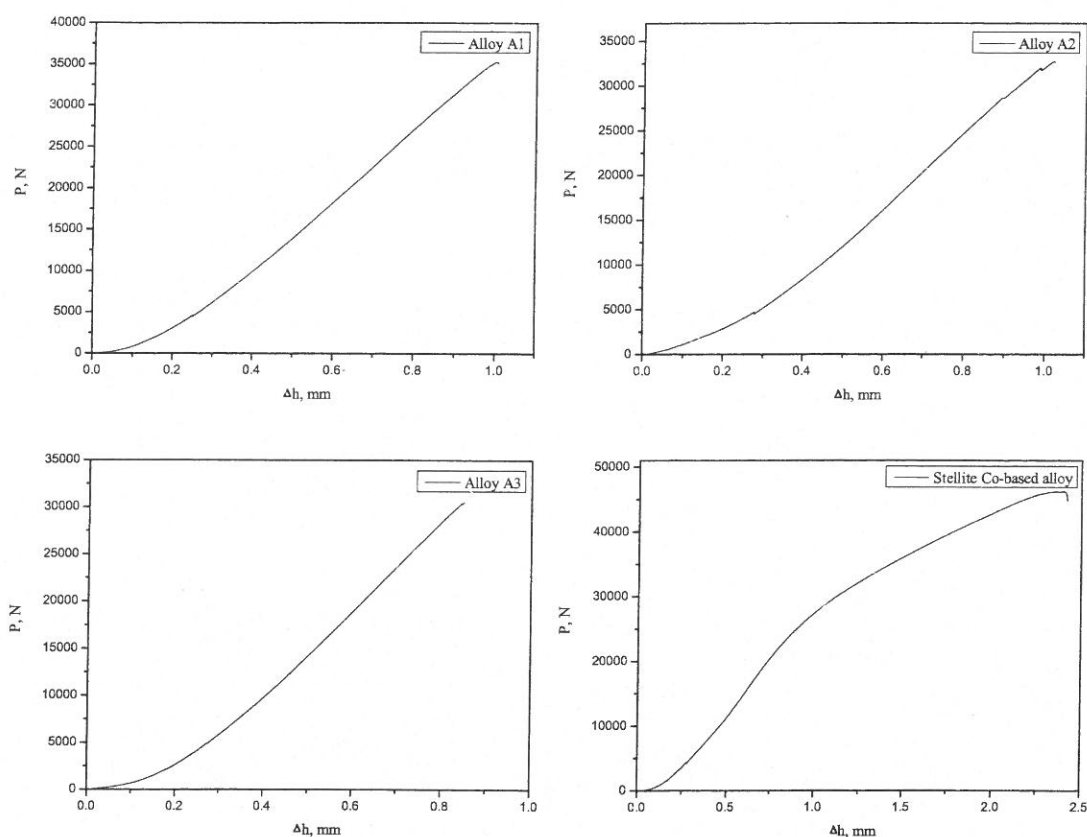


图 3.13 合金 A1-A3 及标样司太立钴基合金室温单轴压缩加载随形变量的变化曲线

Fig. 3.13 Load vs deformation curves of alloys A1-A3 and reference material Stellite Co-based alloy under room-temperature monaxial compression test

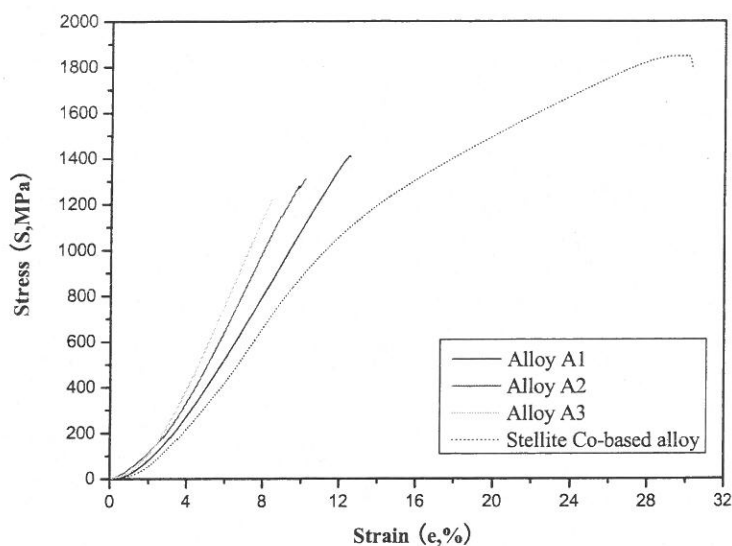


图 3.14 合金 A1-A3 及标样司太立钴基合金室温单轴压缩工程应力-工程应变曲线

Fig. 3.14 Engineering stress vs engineering strain curve of alloys A1-A3 and reference material Stellite Co-based alloy under room-temperature monaxial compression test

由合金压缩工程应力-工程应变曲线（图 3.14）可以看出，所选三种Ti-Co-Si三元金属间化合物合金具有相似的压缩变形特征，相对于标样司太立钴基合金，Ti-Co-Si三元金属间化合物合金在压缩过程中经过一定的弹性与塑性变形后几乎没有发生屈服即被压断，表明合金的室温脆性仍然十分严重。由图 3.14 亦可读出各合金的抗压强度，将其列于表 3.4 中，可以看出，所选三种Ti-Co-Si三元金属间化合物合金抗压强度低于标样司太立钴基合金，随着韧性基体CoTi含量的增加，合金抗压强度增大。由于实验仪器不能够准确记录试样的压缩变形量 Δh ，因此，利用关系式 3-2 计算出的合金工程应变变量亦不准确，然而，形状与尺寸均相同的各合金之间所测得的工程应变变量具有可比性，由图 3.14 可以看出，随着韧性基体CoTi含量的增加，合金极限压缩变形率增大。

表 3.4 合金 A1-A3 及标样司太立钴基合金抗压强度

Table 3.4 Compression strength of alloys A1-A3 and reference material Stellite Co-based alloy

Alloys	Alloy A1	Alloy A2	Alloy A3	Stellite Co-based alloy
σ_{bc} (MPa)	1410	1310	1220	1850

3.4 合金磨损性能测试

3.4.1 室温干滑动磨损性能测试结果

(1) 增强相 Ti_5Si_3 体积分数及对磨副种类对合金室温干滑动磨损行为的影响

表 3.5 列出了所选Ti-Co-Si三元金属间化合物合金及标样GCr15 轴承钢、W18Cr4V 高速工具钢在载荷为 20 kg、相对滑动速度为 0.92 m/s、滑动行程为 3320 m磨损条件下分别与 45#钢环和硬质合金环相对磨的室温干滑动磨损实验结果, 考察了对磨副种类与合金增强相 Ti_5Si_3 体积分数的改变及对合金耐磨性能的影响。图 3.15 分别为所选合金材料在上述磨损条件下与 45#钢环及硬质合金环对磨时相对耐磨性直方图, 可以看出, 相对于标样GCr15 轴承钢与W18Cr4V高速工具钢, 所选Ti-Co-Si三元金属间化合物合金均具有优异的耐磨损性能。与 45#钢环对磨时, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的耐磨性能相对于标样GCr15 轴承钢提高了近 15-25 倍, 相对于标样W18Cr4V高速工具钢提高了近 4-6 倍, 相对于不含 Ti_5Si_3 增强相的近单相CoTi合金A提高了近 1.1-1.8 倍, 且随增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的耐磨性能提高; 与硬质合金环对磨时, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的耐磨性能相对于标样GCr15 轴承钢提高了近 1.6-2.6 倍, 是标样W18Cr4V高速工具钢的 0.9-1.4 倍, 相对于不含 Ti_5Si_3 增强相的近单相CoTi合金A下降了 0.44-0.72 倍, 随增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的耐磨性能下降。图 3.16 分别为所选Ti-Co-Si三元金属间化合物合金与 45#钢环对磨时合金试样与 45#钢对磨副磨损失重随合金增强相 Ti_5Si_3 体积分数的变化曲线, 可以看出, 随着增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的体积磨损率迅速下降, 与合金试样相对磨的 45#钢环磨损失重则不断增加, 认为适当提高合金中增强相 Ti_5Si_3 的体积分数, 可以在一定程度上提高合金的耐磨损性能, 但易造成配对副 45#钢环磨损加重。图 3.17 展示了所选实验材料在上述磨损条件下的摩擦系数曲线, 可以看出, 无论以 45#钢环还是硬质合金环作为摩擦配对副时, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的摩擦系数均高于标样GCr15 轴承钢及W18Cr4V高速工具钢。当与 45#钢环相对磨时, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金摩擦系数曲线波动十分严重, 波动幅值随合金增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增加而增大, 三种合金的摩擦系数值均在 0.2-0.3 范围内变化, 而标样GCr15 轴承钢及W18Cr4V高速工具钢摩擦系数曲线相对较平稳, 摩擦系数值约为 0.2。

当与硬质合金环相对磨时, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金及所选两种标样摩擦系数曲线均十分平稳, 合金的摩擦系数值约为 0.28-0.3, 标样的摩擦系数值约为 0.2-0.22。

表 3.5 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金 A1-A3 及标样 GCr15 轴承钢与 W18Cr4V 高速工具钢室温干滑动磨损测试结果 (载荷: 196 N; 滑动速度: 0.92 m/s; 滑动行程: 3320 m)

Table 3.5 Test results of the Ti-Co-Si ternary intermetallic alloy and reference materials GCr15 bearing steel, W18Cr4V high speed tool steel under room-temperature dry sliding wear condition (Load: 196 N; Sliding speed: 0.92 m/s; Distance: 3320 m)

45# steel coupling wheel				
Samples	Density (g/cm ³)	Wear mass loss (mg) /wear volume loss rate (10 ⁻³ mm ³ /m)	Relative wear resistance	Wear mass loss of 45# steel coupling wheel (mg)
Alloy A	5.92	8.3 / 0.422	14.0	33.1
Alloy A1	5.67	7.2 / 0.382	15.5	47.5
Alloy A2	5.33	4.5 / 0.254	23.3	55.5
Alloy A3	5.08	4.0 / 0.237	24.9	65.1
GCr15	7.81	153.2 / 5.908	1	2.9
W18Cr4V	8.70	42.3 / 1.464	4.0	5.4
WC/Co cemented carbide coupling wheel				
Samples	Density (g/cm ³)	Wear mass loss (mg) /wear volume loss rate (10 ⁻³ mm ³ /m)	Relative wear resistance	
Alloy A	5.92	11.7 / 0.595	3.6	
Alloy A1	5.67	15.4 / 0.818	2.6	
Alloy A2	5.33	16.5 / 0.932	2.3	
Alloy A3	5.08	22.1 / 1.310	1.6	
GCr15	7.81	55.5 / 2.140	1	
W18Cr4V	8.70	32.5 / 1.125	1.9	

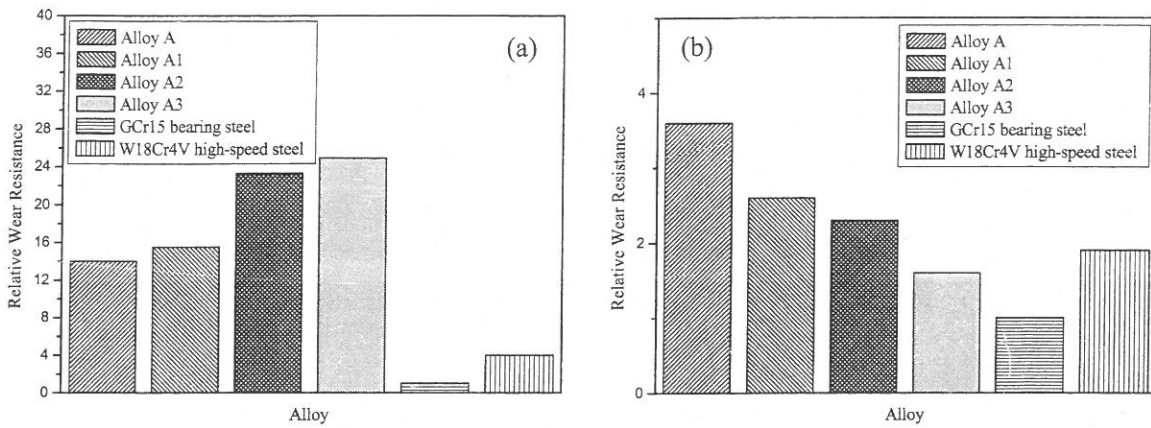


图 3.15 所选测试材料在室温干滑动磨损条件下的相对耐磨性能. (a) 与 45#钢环相对磨; (b) 与 WC/Co 硬质合金环相对磨

Fig. 3.15 Relative wear resistance of all the test materials under room-temperature dry sliding wear conditions coupling with 45# steel wheel (a) and WC/Co cemented carbide wheel (b).

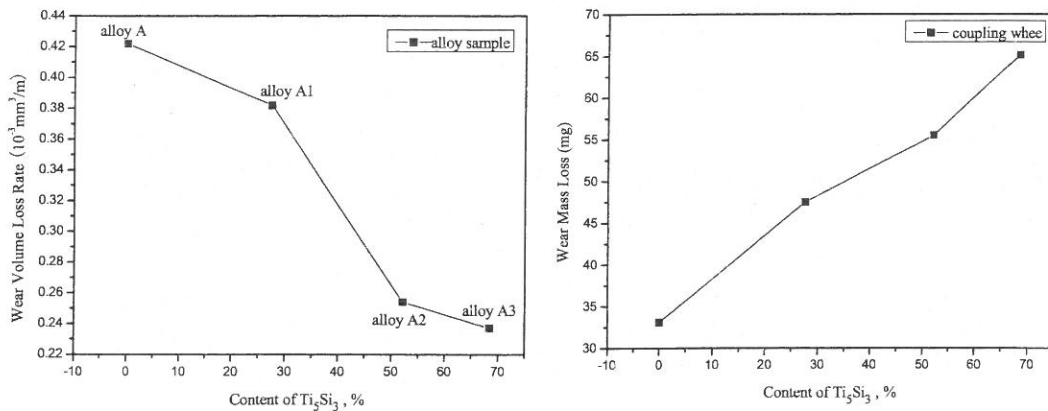
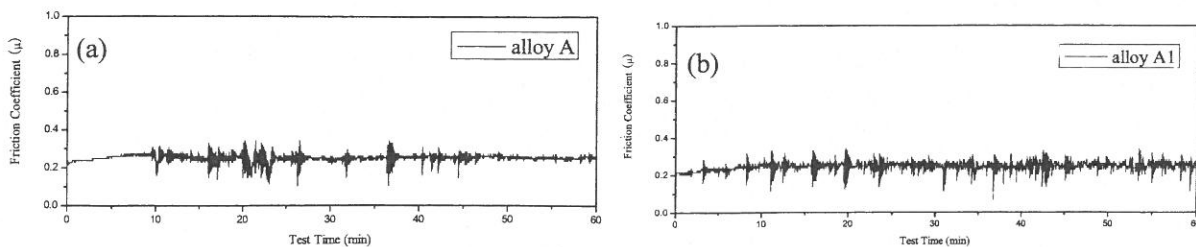


图 3.16 合金及与之相对磨的 45#钢环磨损失重随合金增强相 Ti_5Si_3 体积分数的变化曲线

Fig. 3.16 Wear mass loss of the test alloys and 45# steel coupling wheel with increasing of the strengthen phase Ti_5Si_3 content.



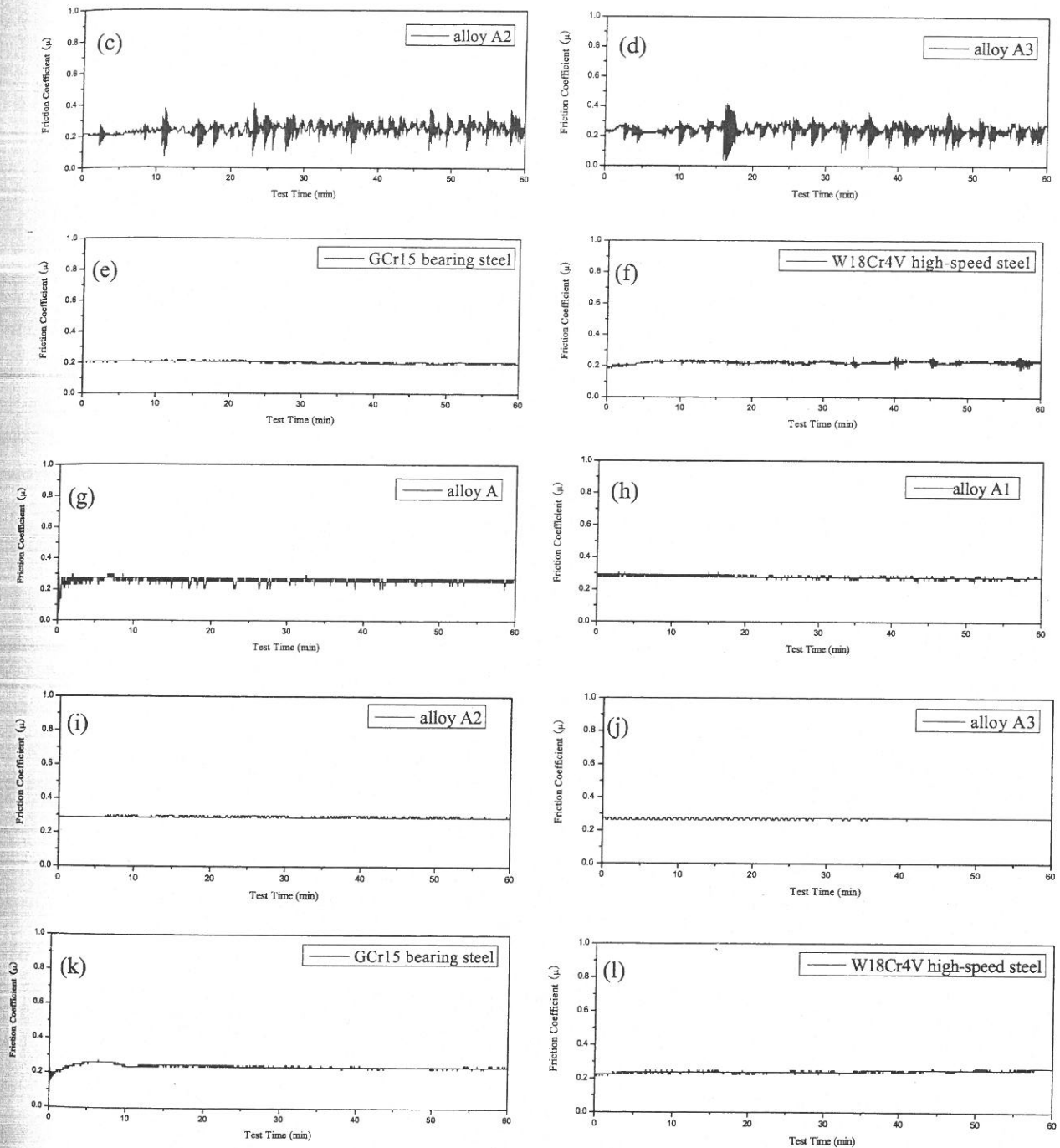


图 3.17 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金及标样 GCr15 轴承钢、W18Cr4V 高速工具钢在室温干滑动磨损条件下分别与 45#钢环相对磨 (a-f) 及 WC/Co 硬质合金环相对磨 (g-l) 的摩擦系数曲线

Fig. 3.17 Wear coefficient curve of the Ti-Co-Si ternary intermetallic alloy and reference materials GCr15 bearing steel, W18Cr4V high speed tool steel coupling with 45# steel wheel (a-f) and WC/Co cemented carbide wheel (g-l) under room-temperature dry sliding wear condition

(2) 载荷对合金室温干滑动磨损行为的影响

考察了所选三种 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金及标样 GCr15 轴承钢、W18Cr4V 高速工具钢在保持相对滑动速度 0.92 m/s、滑动行程 3320 m、45#钢作对磨副等磨损条件一定的情况下，外加载荷的改变 (98-196 N) 对合金耐磨性能的影响，表 3.6 列出了上述磨损实验结果数值，图 3.18 为所选实验材料磨损体积失重率随外加载荷的变化曲线。可以看出所选三种 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金及标样 W18Cr4V 高速工具钢磨损体积失重率随外加载荷的增大变化均不明显，但标样 W18Cr4V 高速工具钢磨损体积失重率数值相对于 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金增大了近一个数量级，标样 GCr15 轴承钢磨损体积失重率随外加载荷的增大迅速增加。表明了 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金具有优异的载荷不敏感性以及在高载荷下承受强烈摩擦磨损作用的潜力。图 3.19 为 A3 合金在上述磨损条件下的摩擦系数曲线，可以看出，合金在不同载荷作用下摩擦系数平均值相差不大，但曲线波动状态明显不同。当载荷为 10 Kg 时，合金的摩擦系数曲线波动最剧烈，且属于连续式波动；当载荷为 15 Kg 时，合金的摩擦系数曲线相对最平稳，几乎无波动；当载荷为 20 Kg 时，合金的摩擦系数曲线波动较大，但属于间歇式波动，即只在不连续的一定磨损时间内曲线波动较大。

表 3.6 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金 A1-A3 及标样 GCr15 轴承钢、W18Cr4V 高速工具钢在不同加载条件下的室温干滑动磨损测试结果

Table 3.6 Wear mass loss/wear volume loss rate of all the test materials under different loads

Load (N)	Wear mass loss (mg) / wear volume loss rate ($10^{-3}\text{mm}^3/\text{m}$)				
	Alloy A1	Alloy A2	Alloy A3	GCr15	W18Cr4V
98	5.2 / 0.276	4.6 / 0.260	3.3 / 0.196	51.9 / 2.002	36.4 / 1.260
147	6.5 / 0.345	5.0 / 0.283	4.5 / 0.267	98.5 / 3.799	39.4 / 1.364
196	7.2 / 0.382	4.5 / 0.254	4.0 / 0.237	153.2 / 5.908	42.3 / 1.464