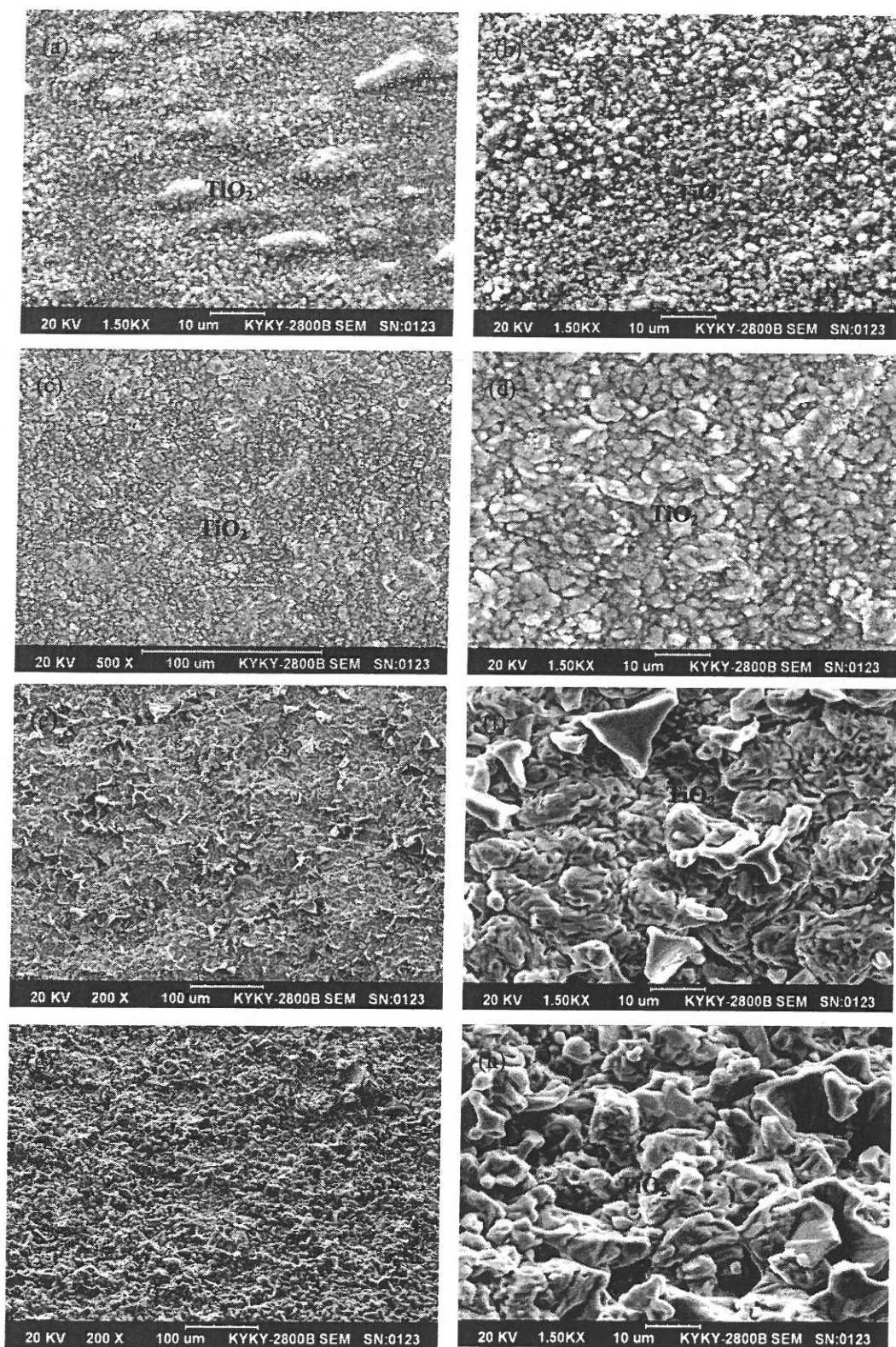




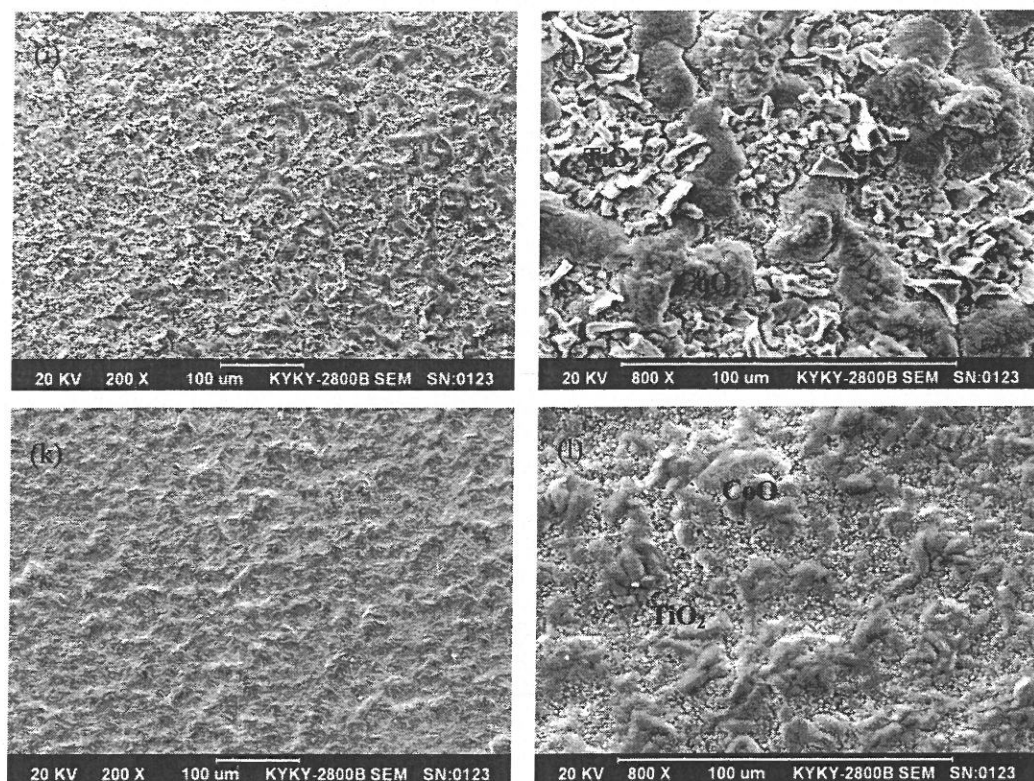


图 4.47 合金 A 在 800 °C 高温下氧化 5 min-100 h 氧化表面形貌 (a) 5 min; (b) 30 min; (c,d) 1 h; (e,f) 5 h; (g,h) 25 h; (i,j) 50 h; (k,l) 100 h

Fig. 4.47 Surface morphology of the alloy A after oxidizing 5 min (a), 30 min (b), 1 h (c,d), (e,f) 5 h, 25 h (g,h) 50 h (i,j) and 100 h (k,l) at 800 °C.

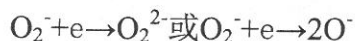
合金 A 由 Co 与 Ti 两种合金元素组成, 高温下与氧气发生反应可能的反应方程式有:



根据埃林厄姆-理查森图^[186,187]可知, 在 800 °C 高温条件下, 反应 4-1 与 4-2 生成的氧化产物 TiO_2 与 CoO 均具有负的吉布斯自由能 (反应 4-1 吉布斯生成自由能约为 -740 kJ, 反应 4-2 吉布斯生成自由能约为 -310 kJ), 表明在 800 °C 条件下两个反应均有可能发生, 且 TiO_2 吉布斯自由能相比 CoO 吉布斯自由能更负, 则 Ti 元素与 O 的亲合力相比 Co 元素更高, 其氧化物 TiO_2 的稳定性也相对更高。

氧化初始阶段首先发生 O_2 吸附在合金表面上的反应, 即 $\text{O}_2 (\text{气相}) \rightleftharpoons \text{O}_2 (\text{吸附})$, 吸附于表

面的氧从合金中捕获电子, 离化为分子离子 $O_{2(\text{吸附})} + e \rightleftharpoons O_2^- (\text{吸附})$, 当 O_2^- 再获得一个电子时, 形成 O_2^{2-} , 有时则分解成氧原子的离子 (O^-)。



研究表明^[186,187], 金属钛中氧的溶解度很高, 且钛氧化明显呈现两个特征: 一是, 温度在 600-1000 °C 之间时, 随着氧化时间的延长, 钛容易发生失稳氧化, 即容易发生由抛物线规律向直线规律的转变; 二是, 钛的氧化膜往往呈片层状结构, 片层与片层间的过渡区域结合弱, 甚至为裂隙。这种片层状结构的形成和钛的高氧溶解性质有关, 由于发生氧化的钛中已含有高浓度的氧, 氧化时反应迅速, 膜内应力来不及释放而导致这部分膜与基体分离, 紧接着再发生溶解和氧化, 膜就呈片层状结构; 也有另外一种可能, 钛中先发生氧的溶解, 结果导致溶解层中应力高、脆性大, 与内部的钛发生分离, 分离后的钛迅速被氧化, 这一过程循环进行下去, 钛表面就会出现片层结构的氧化膜。在钛的合金上, 也经常可以观察到氧化膜呈片层结构的现象。钛的稳定氧化物有 Ti_2O 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 、 $Ti_nO_{(2n-1)}$ ($4 < n < 38$) 和 TiO_2 。在接近大气的氧分压下, 温度低于 1000 °C, 钛氧化基本上只生成 TiO_2 。 TiO_2 是一种金红石型结构的氧化物, 这种结构可以看成是由 TiO_6 八面体基团构成的, Ti 离子位于八面体中心, 6 个氧离子处于八面体的顶角上, 属于非金属不足型 ($MO_{1.8}$) 的 n-型半导体, 即其 O 离子数和 Ti 离子数相比相对缺乏, 在 TiO_2 氧化物中, 同时存在着氧离子空位和平衡数目的电子。在氧化过程中, TiO_2 的形成过程通常是由氧向里扩散和电子向外扩散进行的, 新的氧化物在膜/金属界面处形成。 CoO 是一种氯化钠型结构的氧化物, 属于金属不足型 ($M_{1.8}O$) 的 p-型半导体, 不足的钴离子以存在过量的钴离子空位表现出来, 同时为了保持电中性, 氧化物中还存在一定数量的电子空穴。在氧化过程中, CoO 的形成过程通常是金属离子通过空位向外迁移, 新的氧化物在外表面形成, 文献^[186,187]表明, 1000 °C 下 Co 离子在 CoO 中的自扩散系数约为 $3.23 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

氧化初期合金表面可能同时生成 TiO_2 与 CoO 的氧化物晶粒, 呈不连续的岛状分布, 接着, 由于更多晶粒的形成与长大, 合金表面会被一层薄氧化膜覆盖。结合合金 A 在 800 °C 高温条件下形成的氧化膜表面及亚表面形貌分析, 当氧气吸附固溶于合金表面并分解为 O 离子后, 首先与合金中 Ti 离子、Co 离子反应生成氧化物 TiO_2 与 CoO , 由于 TiO_2 相对于 CoO 具有更负的吉布斯自由能, 则 Ti 离子与 O 离子的结合能力强于 Co 离子, 氧化初期

合金表面生成的氧化膜应主要以 TiO_2 为主,这一点可由合金A在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下氧化若干小时表面氧化膜XRD分析结果得到证实,如图4.48所示。值得一提的是,笔者在高温氧化实验过程中发现,当合金A氧化时间较短时($800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下氧化时间 $<25\text{ h}$),其氧化试样从热处理炉中取出空冷后可观察到表面薄薄一层土黄色氧化皮开裂脱落,收集这些开裂脱落的氧化皮作EDS能谱分析,结果显示其平均化学成分为 $73.57\text{O}-26.43\text{Co}$ (at. %),表明这些脱落的氧化皮主要组成物质为 CoO 。

能谱分析结果显示, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下氧化时间小于 25 h (图4.47a-h)合金表面形成的氧化膜主要以 TiO_2 氧化物为主, CoO 含量很少,其对应的氧化膜XRD测试结果(图4.48)也可以证实这一点。由于 TiO_2 的形成过程通常是由氧向里扩散和电子向外扩散来进行,新的 TiO_2 在膜/金属界面处形成,而 CoO 则是金属 Co 离子通过空位向外迁移,新的 CoO 在外表面形成。据此认为,合金A在高温下发生氧化时,固溶于合金表面的氧向合金内部扩散并与钛发生反应生成 TiO_2 氧化物物质,其性质属于内氧化,钴离子则不断由合金内部向表面扩散并与氧发生反应,在合金表面生成一层由 CoO 组成的外氧化膜。当氧化时间较短时,由于形成的 CoO 外氧化膜较薄,与基体的结合力不强,且膜内应力来不及释放,冷却至室温过程中容易与基体发生分离,从合金表面脱落下来,因此,当氧化时间小于 25 h 时,无论合金氧化膜表面抑或亚表面形貌均观察不到此 CoO 外氧化层的存在,而以氧化物 TiO_2 为主要组成物质的内氧化层则裸露出来,且随着氧化时间的延长,该内氧化层厚度增加,膜的致密程度由较致密变得疏松多空隙,分析原因可能是由于部分金属元素通过氧化层向外迁移的结果。当氧化时间增加至 50 h 以上时,XRD分析结果(图4.48)显示,合金氧化膜主要由 CoO 、 TiO_2 及 Co_2TiO_4 具有尖晶石结构的钴钛氧化物组成。能谱测试结果表明合金氧化膜最外层主要由 CoO 组成,且相对于氧化时间为 25 h 合金表面形成的氧化膜较致密,如图4.47(i-l)所示,亚表面(图4.46f,g)则可明显观察到上下两层氧化膜的存在,且两层之间存在较宽的裂纹。仔细观察合金氧化膜亚表面形貌可以发现,其上氧化层似由两部分组成,膜表面残留少量颜色较浅的氧化物层,经EDS鉴定为 CoO 外氧化层,如图4.46(f,g)中白色箭头所指,余下部分即为几种氧化物的混合层,如图4.46(f,g)中黑色箭头所指,该氧化层的致密度较高,在高温氧化过程中应可对合金起到一定的保护作用;下氧化层即为 TiO_2 的内氧化层,该氧化层相对较疏松,孔隙较多。比较氧化时间分别为 50 h 与 100 h 合金氧化膜亚表层形貌可以发现,当氧化时间

延长 1 倍时, 合金表面形成的上氧化层厚度几乎不变, 下氧化层 (TiO_2 内氧化层) 的厚度则大大增加了, 表明在氧化后期合金 A 氧化机制主要以氧向合金内部扩散、在氧化膜/合金界面形成新的 TiO_2 氧化物、并将该界面不断向合金内部推进为主。

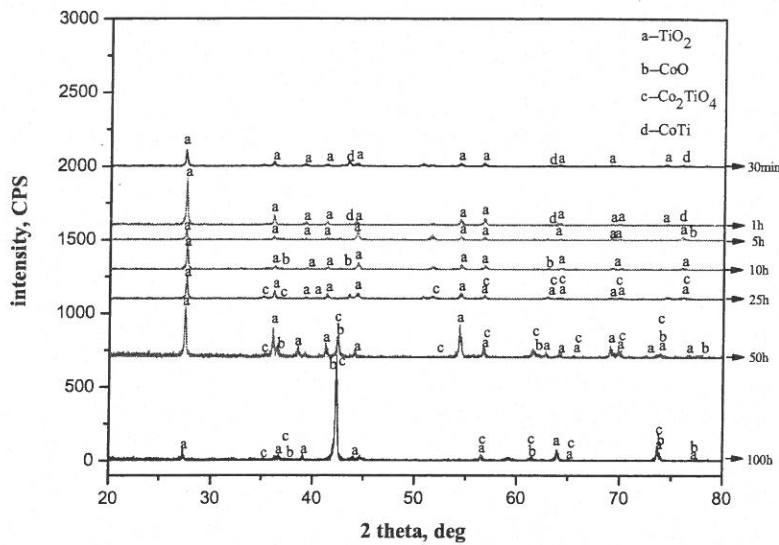


图 4.48 合金 A 在 800 °C 高温下氧化 0.5-100 h 表面氧化膜 XRD 分析结果

Fig. 4.48 XRD patterns of the surface oxidation film of alloy A after oxidizing 0.5-100 h at 800 °C.

图 4.49 展示了合金 A 在 1100 °C 高温条件下分别氧化 15 min、2 h、50 h 及 100 h 时间后氧化膜亚表面形貌, 图 4.50 为上述氧化膜亚表面各元素 EDS 面分布分析图谱, 再结合氧化膜 XRD 测试结果 (图 4.51) 分析, 由于氧化温度较高, 即使氧化时间较短 (15 min), 合金表面仍然形成了较厚的氧化膜 (图 4.49a), 且氧化膜明显分为内外两层, 两层分离, 其间存在裂纹, 经 EDS 鉴定浅色外氧化层为 CoO 层, 因其具有一定厚度而在合金表面留下来, 但仍然与其下的 TiO_2 内氧化层发生了分离。当氧化时间达到 2 h 时, 合金表面氧化膜外氧化层已经可以形成致密度较高的混合氧化层 (图 4.49b), 这与合金 A 在 800 °C 高温条件下得到的氧化膜组成相似。继续延长氧化时间, 合金表面形成的氧化膜厚度迅速增加, 且内外氧化层间开裂严重, 此时, 合金 A 已经发生了十分严重的高温氧化。

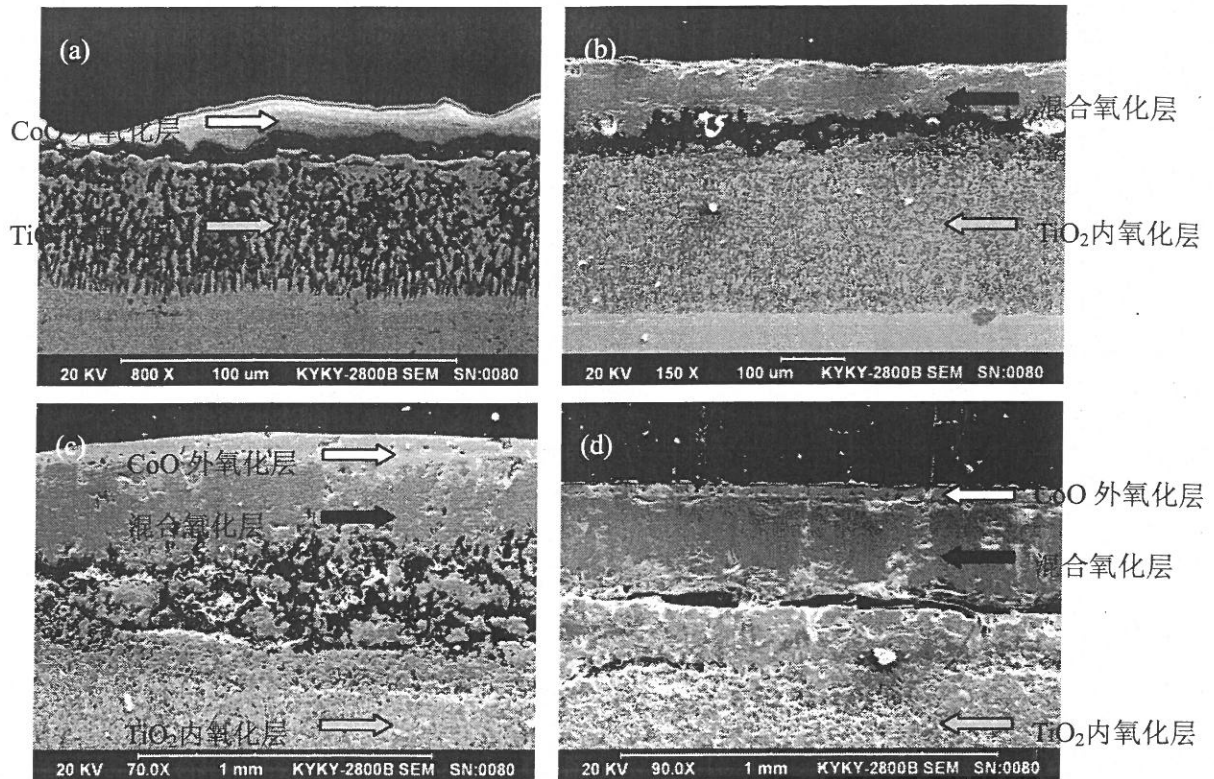
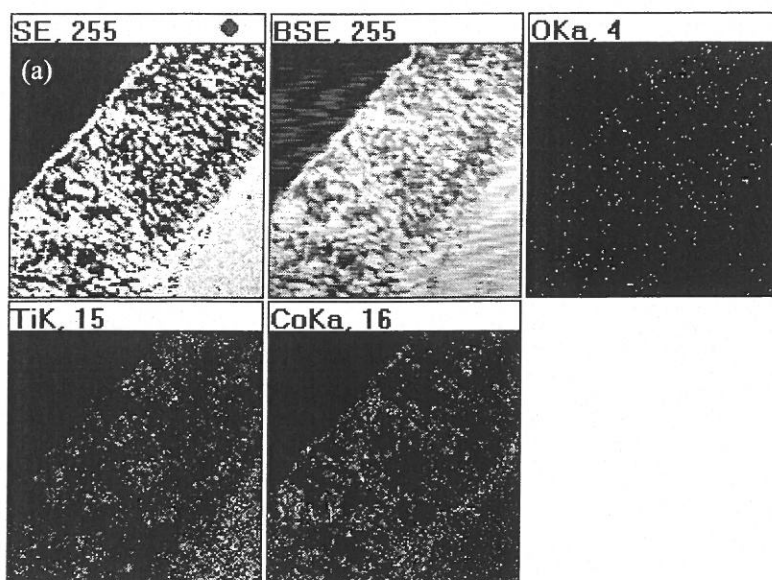


图 4.49 合金 A 在 1100 °C 高温下分别氧化 15 min (a), 2 h (b), 50 h (c) 与 100 h (d) 氧化亚表面形貌

Fig. 4.49 Cross-section morphology of the alloy A after oxidizing 15 min (a), 2 h (b), 50 h (c) and 100 h (d) at 1100 °C.



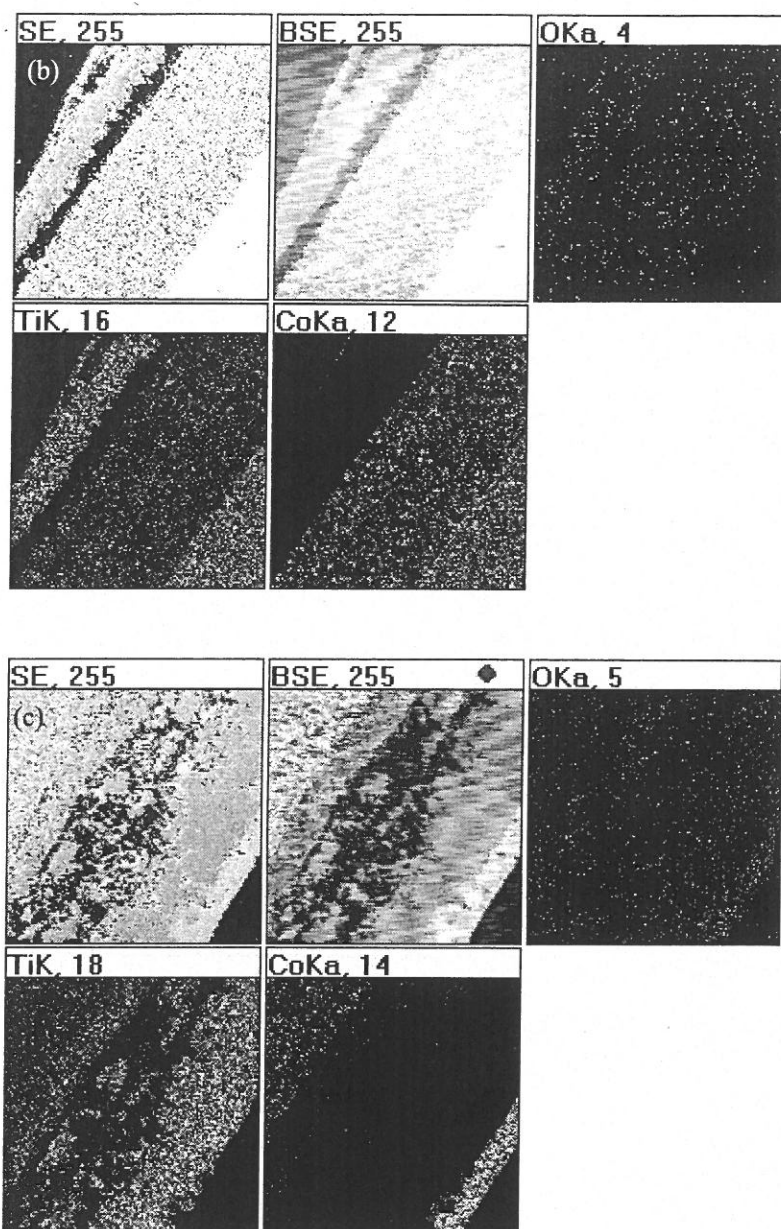


图 4.50 合金 A 在 1100 °C 高温下分别氧化 15 min (a), 2 h (b) 与 50 h (c) 氧化
亚表面元素分布

Fig. 4.50 Element-map images of cross-section of the alloy A after oxidizing for
15 min (a), 2 h (b) and 50 h (c) at 1100 °C.

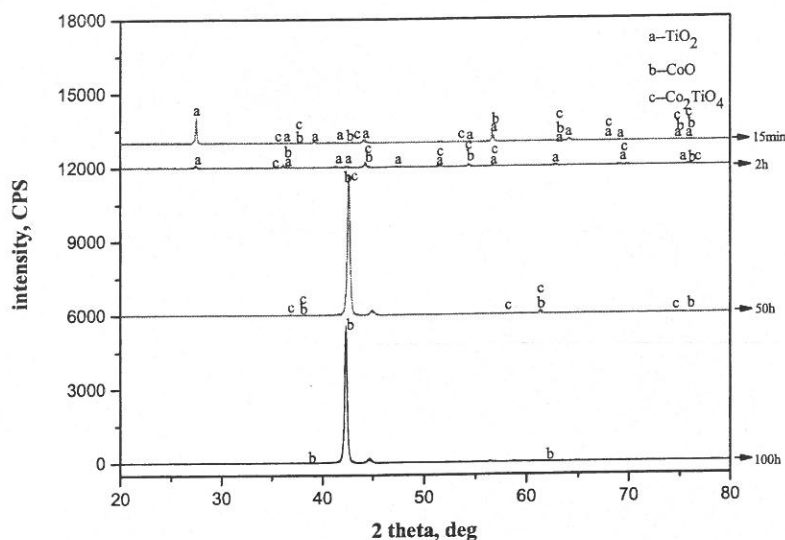
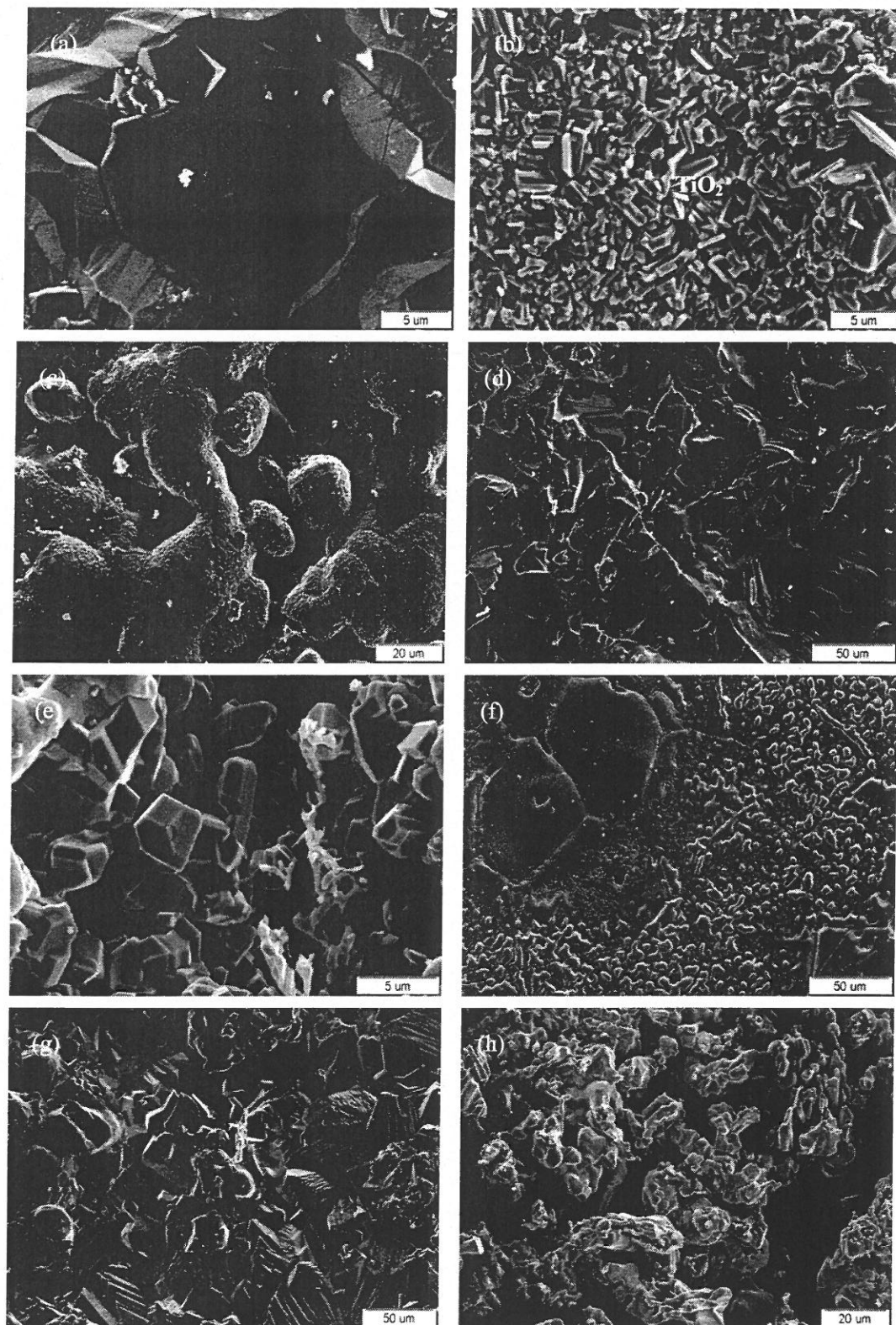


图 4.51 合金 A 在 1100 °C 高温下氧化 15 min-100 h 表面氧化膜 XRD 分析结果

Fig. 4.51 XRD patterns of the surface oxidation film of alloy A after oxidizing 15 min-100 h at 1100 °C.

为了更加深入地分析合金 A 在高温条件下的氧化机制，同时也便于在接下来进行 CoTi/Ti₅Si₃ 双相金属间化合物合金的高温氧化机理研究过程中对各种氧化产物的准确辨认，小心地将上述合金氧化膜逐层剥离，观察其中各氧化层显微组织形态，如图 4.52 所示。可以看出，在 1100 °C 高温条件下即使氧化时间较短（15 min），合金 A 氧化表面仍然可以观察到由粗大的棱状晶 CoO 氧化物构成的氧化外层（图 4.52a），其上分布着较多裂纹；当氧化时间增至或超过 2 h 时，紧邻 CoO 氧化外层的是由 CoO、TiO₂ 及具有尖晶石结构的 Co₂TiO₄ 等氧化物组成的混合氧化层（图 4.52d,g,j,k），该层组织十分致密均匀，且几乎观察不到裂纹的存在；TiO₂ 内氧化层组织疏松多空隙（图 4.52b,e,h,l），随着氧化时间的增长，其内部空隙体积增大，TiO₂ 氧化物颗粒形态由多面体条棒状向球化态转变，并有粘连的趋势。



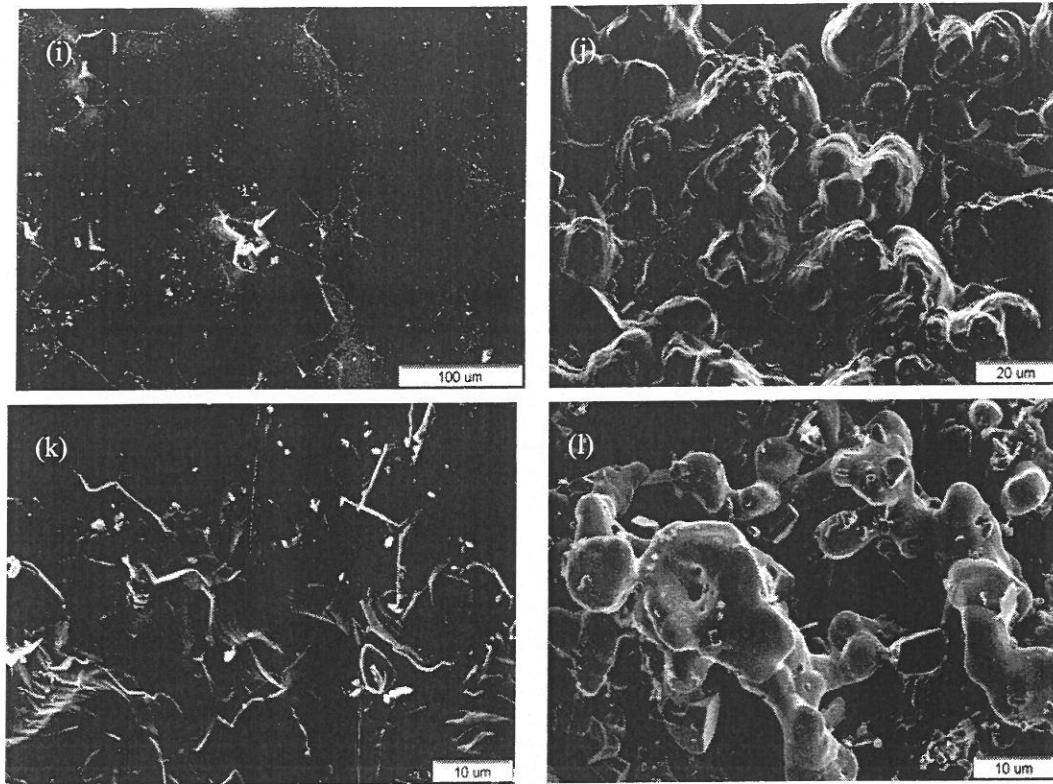
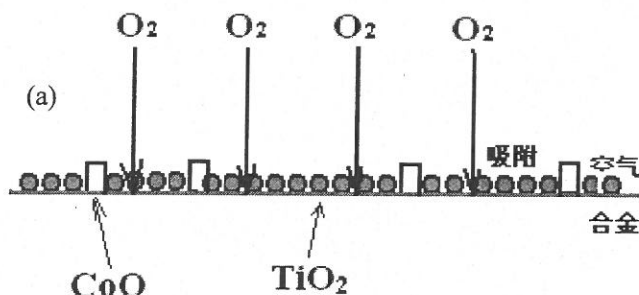


图 4.52 合金 A 在 1100 °C 高温下分别氧化 5 min (a,b), 1 h (c-e), 25 h (f-h) 与 100 h (i-l) 氧化膜形貌 (a,b) 5 min 外层→内层氧化膜; (c-e) 1 h 外层→中层→内层氧化膜; (f-h) 25 h 外层→中层→内层氧化膜; (i) 100 h 外层→次外层→中层→内层氧化膜

Fig. 4.52 Oxidation film morphology of the alloy A after oxidizing 5 min (a,b), 1 h (c-e), 25 h (f-h) and 100 h (i-l) at 1100 °C. (a,b) 5 min exterior→interior oxidation film; (c-e) 1 h exterior→central section→interior oxidation film; (f-h) 25 h exterior→central section→interior oxidation film; (i-l) 100 h exterior→hypo-exterior→central section→interior oxidation film

根据上述实验结果推测合金 A 在高温条件下的氧化机理如下：首先，空气中的 O_2 吸附并固溶于合金表面，发生 $O_{2(吸附)} + e \rightleftharpoons O_{2- (吸附)}$ 解离反应，O 离子与合金表层处的 Ti 离子与 Co 离子发生反应生成 TiO_2 与 CoO 氧化产物并逐渐覆盖合金表面，由于 Ti 元素与 O 的结合力强于 Co 元素，则 O 离子更倾向于与 Ti 发生反应生成 TiO_2 ，如示意图 4.53(a) 所示。研究表明， TiO_2 的形成过程通常是由氧向里扩散和电子向外扩散来进行，新的 TiO_2 在膜/金属界面处形成，而 CoO 则是金属 Co 离子通过空位向外迁移，新的 CoO 在外表面形成。据此推测，当合金表层处的 Ti 离子与 Co 离子与氧反应尽后，不断固溶解离进入合金表面的氧离子将向合金内部扩散并与合金内部的 Ti 离子发生反应、在氧化膜与合金基体界面

处生成新的 TiO_2 ；由于合金表层的Co离子被消耗尽，在Co离子浓度梯度差的作用下，合金内部的Co离子会不断向合金表层扩散，与固溶于其中的O离子发生反应、在合金的外表面生成新的CoO，如图4.53(b)所示。由于4-1与4-2反应的吉布斯自由能均为负值，则合金A表面氧化膜的生长受离子扩散速度的控制，根据合金氧化膜亚表面形貌图显示的信息 TiO_2 内氧化层的厚度远大于CoO外氧化层的厚度（图4.49a）推测，合金表层的O离子向合金内部扩散的速度大于合金内部的Co离子向合金表层扩散的速度，在氧化初始阶段，合金A表面即可形成双层氧化膜结构-CoO外氧化层与 TiO_2 内氧化层，且随着氧化反应的进行，两层氧化膜竞争生长-CoO膜向外生长而 TiO_2 膜向内生长，如图4.53(c)所示。由于CoO外氧化膜的生长速度较缓慢，当氧化时间较短时，合金表面形成的CoO外氧化膜较薄，冷却过程中易由于热应力作用而与 TiO_2 内氧化膜分离并从合金表面脱落；当氧化时间足够长时，合金表面形成的氧化膜外层中可能会发生如下反应： $\text{TiO}_2 + 2\text{CoO} \rightarrow \text{Co}_2\text{TiO}_4$ ，生成具有尖晶石晶体结构的钴钛氧化物，该钴钛氧化物致密度高，能够在一定程度上阻碍合金离子与O离子的扩散，从而有益于合金的高温抗氧化性能（图4.53d）。因此，合金A在氧化后期，其表面生成的氧化膜外层（CoO外氧化层与混合氧化层）厚度基本保持不变，仅仅是 TiO_2 内层膜的内向生长，由于 TiO_2 内层膜的组织十分疏松且多空隙，是氧气进入合金内部的快速通道，因此， TiO_2 内氧化膜与合金基体的界面向合金内部推进很快，这也是合金A高温抗氧化性能不足的重要原因。



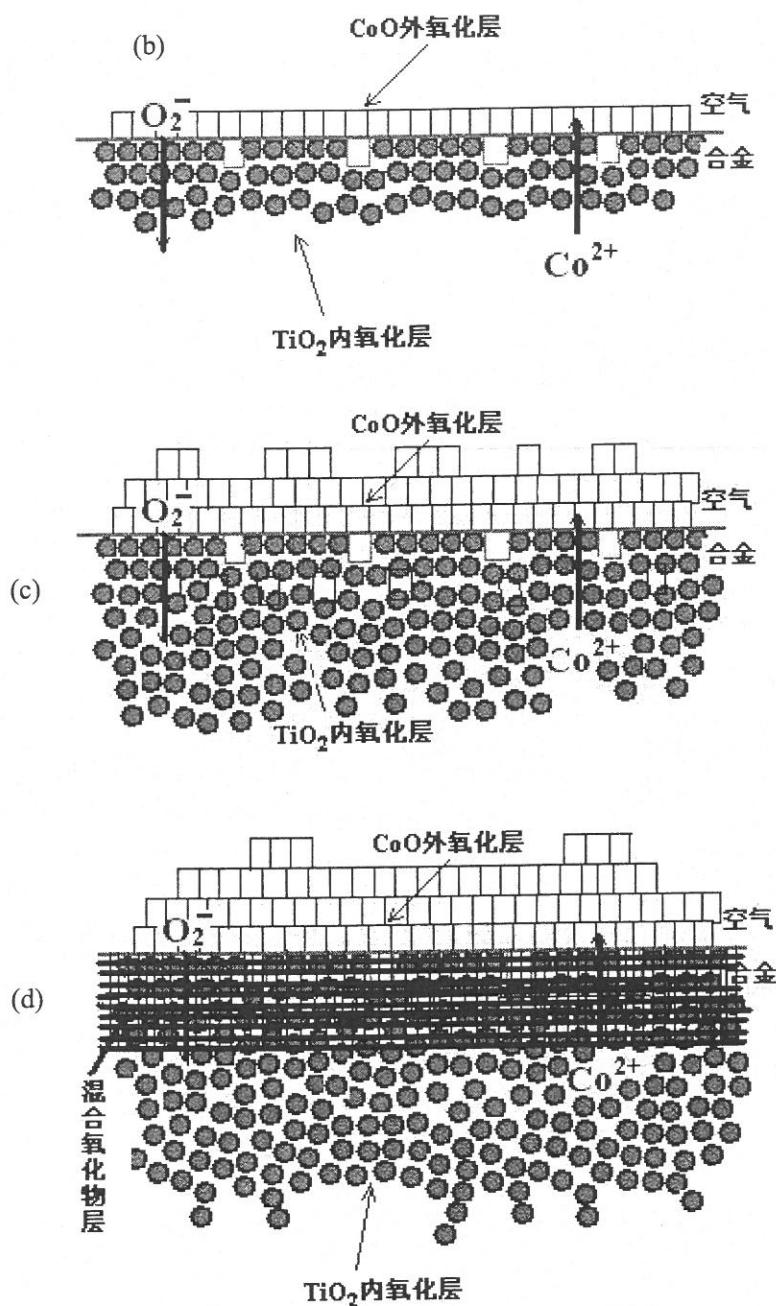


图 4.53 合金 A 高温氧化机理示意图

Fig. 4.53 Schematic illustration on the high-temperature oxidation mechanism of alloy A.

4.5.2 CoTi/Ti₅Si₃双相合金 (合金A1-A3) 高温氧化机理分析

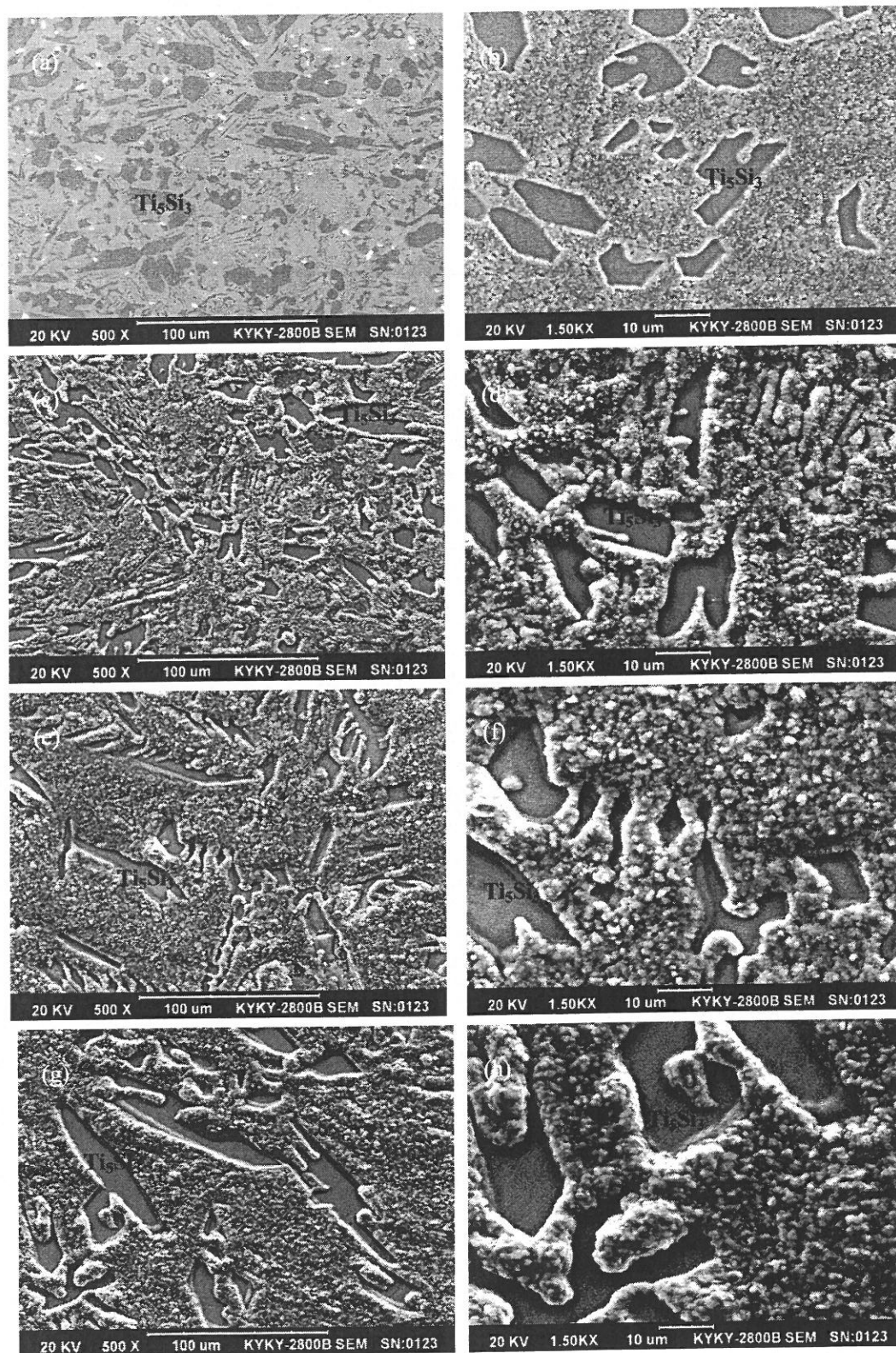
向Co-Ti二元合金粉末中添加一定量的Si元素粉末制备CoTi/Ti₅Si₃双相金属间化合物合金A1-A3, 其高温抗氧化性能相比近单相CoTi合金A提高了十几倍, 如图 3.30 所示。Mitra等人^[57-58]研究了单相Ti₅Si₃合金在 1200~1400 °C温度范围内的氧化行为。研究表明,

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, 暗示了文献中所研究的具有一定晶粒尺寸的 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。

4.5.1 节中研究了近单相 CoTi 合金 A 在高温条件下的氧化机制, 研究表明, 合金表面可形成多层氧化膜结构, 最外层为 CoO 外氧化膜, 紧邻合金基体的是 TiO_2 内氧化层, 当温度足够高或氧化时间足够长时, CoO 外氧化层与 TiO_2 内氧化层之间会形成组织十分致密的混合氧化物层, 该氧化层可能由 CoO、 TiO_2 及具有尖晶石晶体结构的 Co_2TiO_4 等氧化物构成。室温下观察合金氧化膜亚表面形貌 (图 4.46 与图 4.49) 可以发现, 其氧化膜明显分为上下两个部分, 且两部分之间存在较宽的裂纹, 通常 TiO_2 内氧化层会与其上的氧化膜分离作为氧化膜的下半部, 当氧化时间较短时, 上半部只是单一的 CoO 外氧化层, 当氧化时间足够长时, 紧邻 CoO 外氧化层形成了组织十分致密的混合氧化物层, 且 CoO 外氧化层与混合氧化物层结合比较紧密, 对提高合金的高温抗氧化性能起到一定的积极作用。

本小节中以合金 A2 为例, 系统地观察了其在 800~1100 °C 温度范围内的氧化行为。图 4.54 展示了合金 A2 在 800 °C 高温条件下氧化 1 min、5 min、15 min、30 min、1 h、5 h、及 100 h 合金表面形成的氧化膜形貌。可以看出, 当氧化时间为 1 min 时, 合金原始显微组织形貌清晰可见 (图 4.54a), 只在其表面上零星地分布着一些白色的氧化物颗粒, 结合氧化膜 XRD 测试结果 (图 4.55) 分析, 此时合金 A2 尚未发生氧化; 当氧化时间达到 5 min 时, 合金表面除部分 Ti_5Si_3 初生相区域外均被一层细小颗粒状氧化物所覆盖 (图 4.54b), 能谱及 XRD 分析结果均显示该细小颗粒状氧化物为 TiO_2 , 且延长氧化时间至 1 h, 合金表面形成的氧化膜形态及分布基本未发生改变, Ti_5Si_3 初生相区域几乎观察不到氧化物生成, 其余区域处形成的氧化膜厚度有增加的趋势, 且组成氧化物颗粒有所长大, 但仍旧致密均匀; 当氧化时间为 5 h 时, 合金表面形成的 TiO_2 氧化膜虽仍然主要分布在 CoTi 基体之上, 但显示出了包围 Ti_5Si_3 初生相生长的趋势, 氧化膜整体外观已不像氧化时间较短时那样凸凹有致, 此时已变得有些均匀化了; 最后, 观察了合金 A2 在 800 °C 下氧化 100 h 表面形成的氧化膜形貌 (图 4.54k), XRD 分析结果显示此氧化膜主要组成

相仍为氧化物 TiO_2 ，如图 4.54 所示，且均匀覆盖于合金 A2 表面，组织致密，基本观察不到空隙与裂纹。



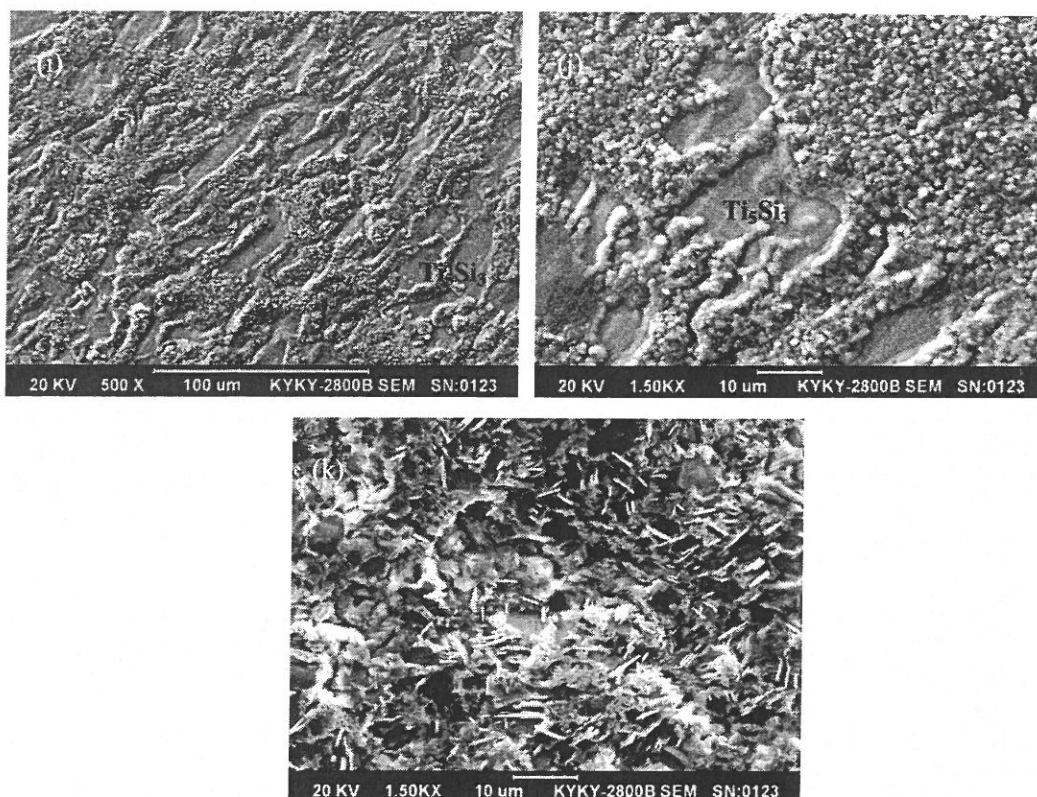


图 4.54 合金 A2 在 800 °C 高温下氧化 1 min-100 h 氧化表面形貌 (a) 1 min; (b) 5 min; (c,d) 15 min; (e,f) 30 min; (g,h) 1 h; (i,j) 5 h; (k) 100 h

Fig. 4.54 Surface morphology of the alloy A2 after oxidizing 1 min (a), 5 min (b), 15 min (c,d), 30 min (e,f), 5 h (g,h) and 100 h (k) at 800 °C.

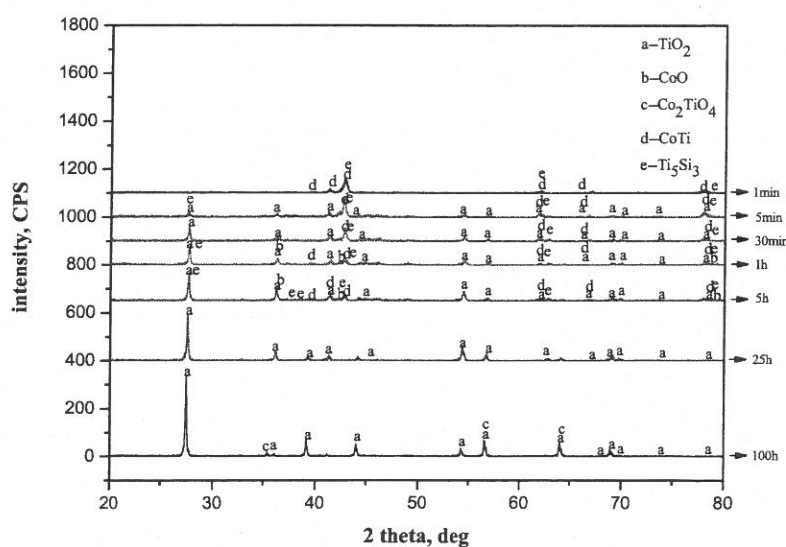


图 4.55 合金 A2 在 800 °C 高温下氧化 1 min-100 h 表面氧化膜 XRD 分析结果

Fig. 4.55 XRD patterns of the surface oxidation film of alloy A2 after oxidizing 1 min-100 h at 800 °C.

在 800 °C 高温条件下, 当氧化时间较短时 (<1 h), 合金A2 表面形成的氧化膜分布不均匀而且较薄, 其亚表面形貌不易观察, 因此, 只制备了氧化时间在 1-100 h 区间内几种不同氧化时间条件下合金A2 氧化亚表面金相试样, 其亚表面形貌如图 4.56 所示, 图 4.57 展示了氧化时间为 50 h 合金A2 氧化膜亚表面EDS面扫描分析图谱。可以看出, 当氧化时间为 1 h 时, 合金表面形成的氧化膜厚度约有 1-2 μm , 如图 4.56(a)所示, 能谱分析结果显示其主要组成氧化物为 TiO_2 。延长氧化时间, 合金表面氧化膜厚度增加, 且始终以 TiO_2 氧化物为主, 如图 4.57 所示, SEM图中对应的合金表面深黑色氧化膜区域富含Ti与O元素, 几乎不含Co与Si元素, EDS能谱分析结果显示该区域平均化学成分为 66.29O-1.79Si-31.92Ti (at. %), 因此, 判断该氧化膜主要组成氧化物为 TiO_2 。图 4.57 显示出合金A2 氧化膜最外层存在一层薄薄的富Co层, 如图中Co元素分析图谱白色箭头所指, 表明在 TiO_2 氧化层外侧还存在一层极薄的CoO层, 这与 4.5.1 节中研究的合金A表面形成的氧化膜结构相似, 不同的是, 合金A2 表面形成的CoO外氧化层非常薄, 且与 TiO_2 内氧化层衔接十分紧密, 电镜下几乎分辨不出该氧化层的存在。当氧化时间达到 100 h 时, TiO_2 内氧化层中可以观察到较严重的裂纹, 使得合金A2 表面形成的氧化膜有分层的趋势。另外, 合金A2 表面氧化膜之 TiO_2 内氧化层相比上一节研究的合金A表面 TiO_2 内氧化层组织致密, 空隙相对较少, 能谱分析结果表明该 TiO_2 内氧化层中含有一定量的Si元素, 认为合金A2 表面形成的 TiO_2 内氧化层中可能含有少量的 SiO_2 氧化物, 但由于含量较少而无法通过XRD分析方法检测得到。当氧化时间大于 5 h 时, 合金A2 表面生成的氧化膜与合金基体界面处存在一段无组织特征带状转变层, 表 4.3 列出了在不同氧化时间条件下合金A2 基体中形成的无组织特征带状转变层能谱分析结果, 可以看出, 该转变层固溶了少量的O元素, 且随着氧化时间的增长, 其中Ti元素含量不断下降, Si元素含量不断增加, Co元素含量基本保持不变。该转变层还具有较高的硬度, 约为HV1300, 认为在合金基体与氧化膜界面处形成的此具有较高Co、Si元素含量的带状层可以有效地阻止固溶于合金表面的O元素向合金内部扩散以及基体中的Co元素向表层扩散, 对合金在高温下氧化起到了良好的保护作用。

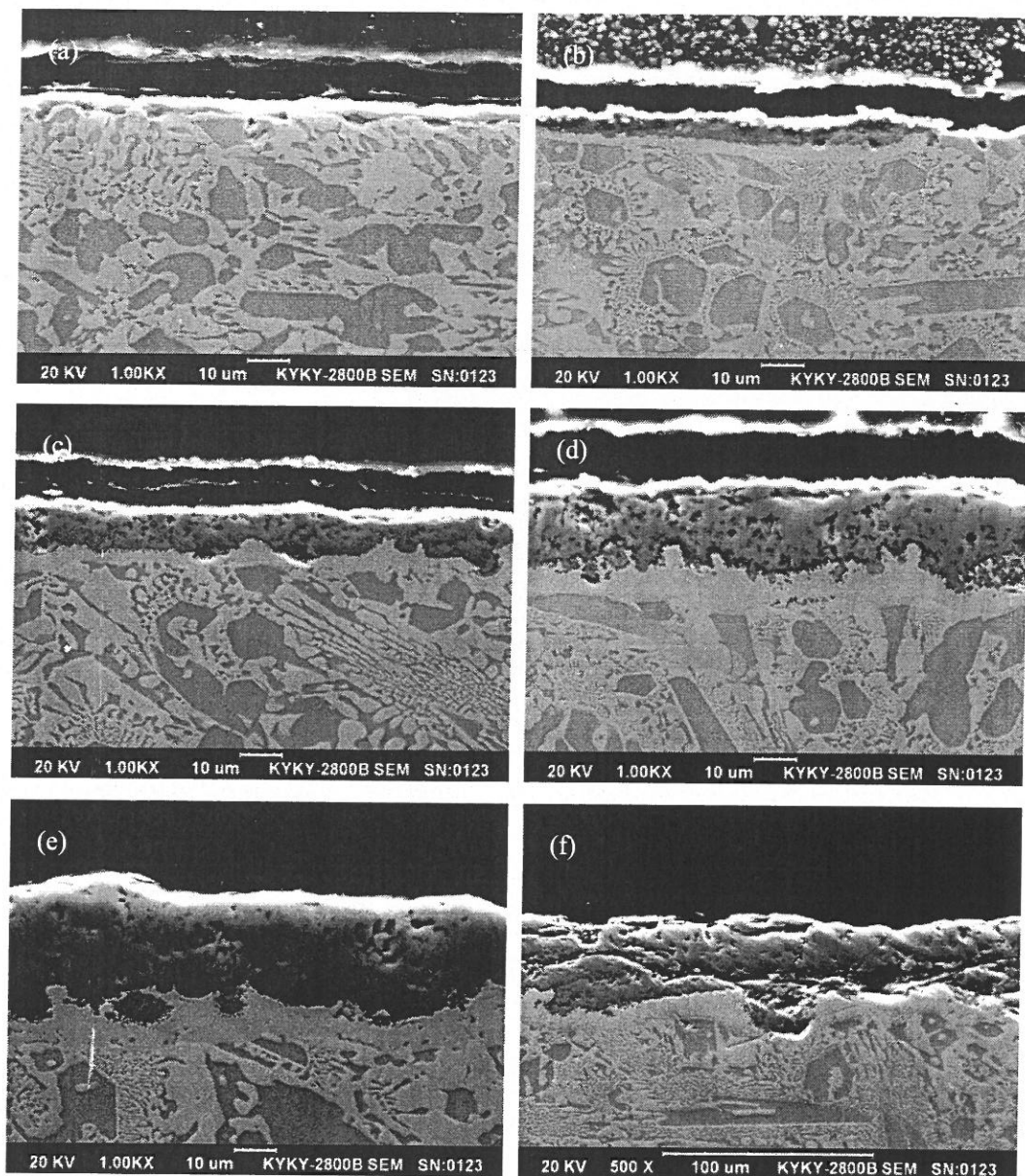


图 4.56 合金 A2 在 800 °C 高温下分别氧化 1 h (a), 5 h (b), 10 h (c), 25 h (d), 50 h (e) 与 100 h (f) 氧化亚表面形貌

Fig. 4.56 Cross-section morphology of the alloy A2 after oxidizing 1 h (a), 5 h (b), 10 h (c), 25 h (d), 50 h (e) and 100 h (f) at 800 °C.

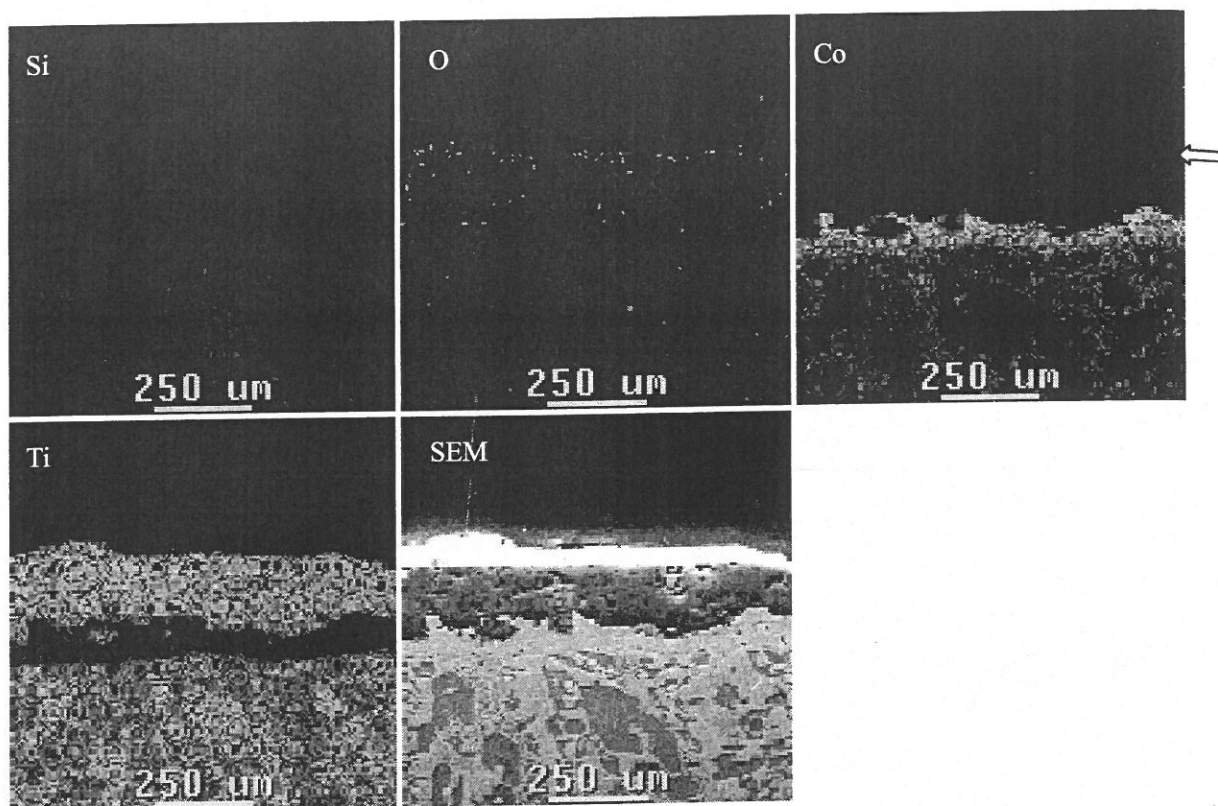


图 4.57 合金 A2 在 800 °C 高温下氧化 50 h 氧化亚表面元素分布

Fig. 4.57 Element-map images of cross-section of the alloy A2 after oxidizing for 50 h at 800 °C.

表 4.3 不同氧化时间条件下合金 A2 基体中形成的无组织特征带状转变层能谱分析结果 (at. %)

Table 4.3 EDS results of the inorganized strip transformed layer of alloy A2 after different oxidation times. (at. %)

氧化时间 (h)	EDS 能谱分析结果 (at. %)
5	7.63O-11.16Si-37.88Ti-43.33Co
10	8.12O-33.53Si-22.05Ti-36.29Co
25	6.34O-35.74Si-18.44Ti-39.48Co
50	7.54O-37.55Si-15.51Ti-39.40Co
100	5.23O-49.14Si-5.58Ti-40.05Co

实验结果部分图 3.31 展示了随氧化温度的升高合金 A2 高温抗氧化性能的变化趋势, 可以看出, 当氧化温度不高于 1000 °C 时, 合金 A2 氧化速率很低, 满足抛物线氧化定律, 当氧化温度升至 1100 °C 时, 从氧化曲线上来看, 合金 A2 发生了严重氧化。观察合金 A2

在 1100 °C 高温条件下分别氧化 15 min、2 h、25 h 及 100 h 其上形成的氧化膜亚表面形貌，如图 4.58 所示，可以看出，当氧化时间为 15 min 时，合金表面即可生成具有一定厚度的组织结构相对比较致密的 TiO_2 内氧化层，其与合金基体衔接紧密，界面处存在一层富含 Co、Si 元素的灰白色无组织特征带状转变层，与合金 A2 在 800 °C 温度下氧化 10 h 表面形成的氧化膜形貌相似，表明提高合金的氧化温度，会导致其氧化加速；当氧化时间增长至 2 h 时，合金表面形成了多层氧化膜结构，XRD 分析结果（图 4.59）显示其氧化膜主要组成氧化物为 CoO 、 TiO_2 与 Co_2TiO_4 ，没有检测到 SiO_2 氧化物的存在，各层氧化膜之间缝隙较大，可导致氧气通过缝隙快速固溶于合金中，使得合金的氧化进一步加剧；继续延长氧化时间，合金 A2 表面生成的氧化膜结构与上节中研究的近单相

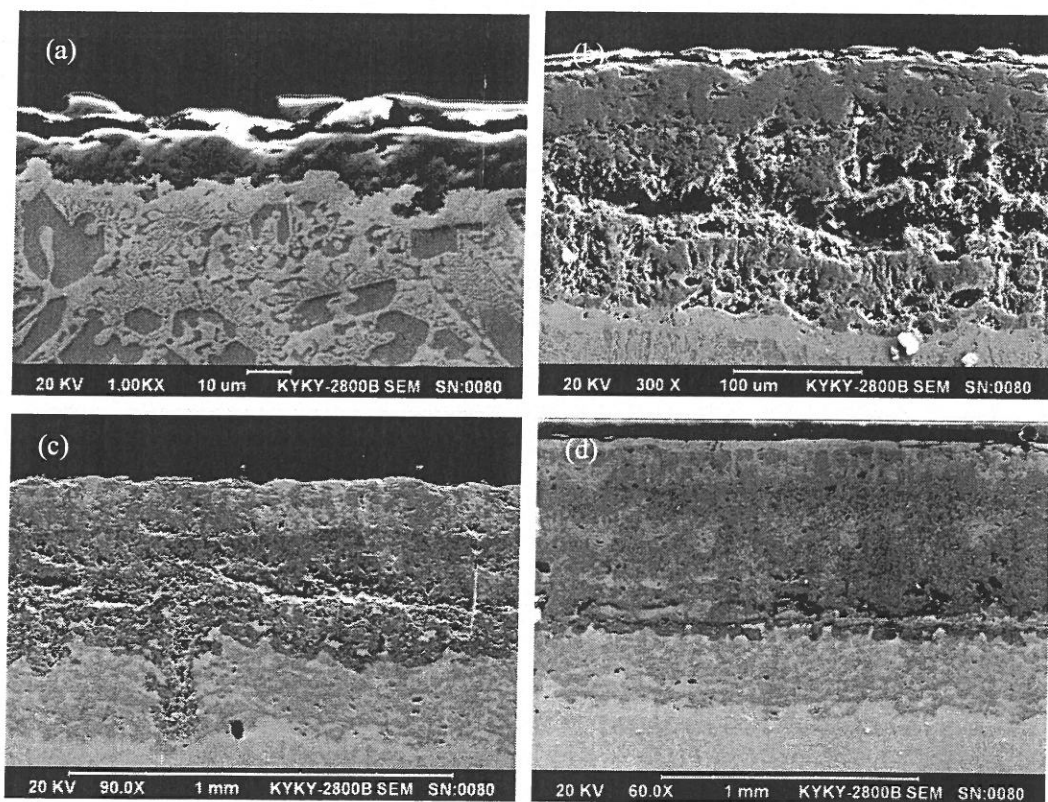


图 4.58 合金 A2 在 1100 °C 高温下分别氧化 15 min (a), 2 h (b), 25 h (c) 与 100 h (d) 氧化亚表面形貌

Fig. 4.58 Cross-section morphology of the alloy A2 after oxidizing 15 min (a), 2 h (b), 25 h (c) and 100 h (d) at 1100 °C.

CoTi合金A表面生成的氧化膜结构相似，最外层为厚度较薄的CoO外氧化层，中间层为混合氧化物层，紧邻合金基体的是TiO₂内氧化层，不同的是，合金A2基体与氧化膜界面处还存在一层富含Co、Si元素的无组织特征带状转变区，且TiO₂内氧化层组织形态也与合金A表面生成的TiO₂内氧化层不同，分布更加均匀连续且结构致密、空隙较少，氧化层边缘起伏较平稳，相比合金A表面形成的瘤状TiO₂内氧化层不易发生失稳氧化，有利于提高合金的高温抗氧化性能。

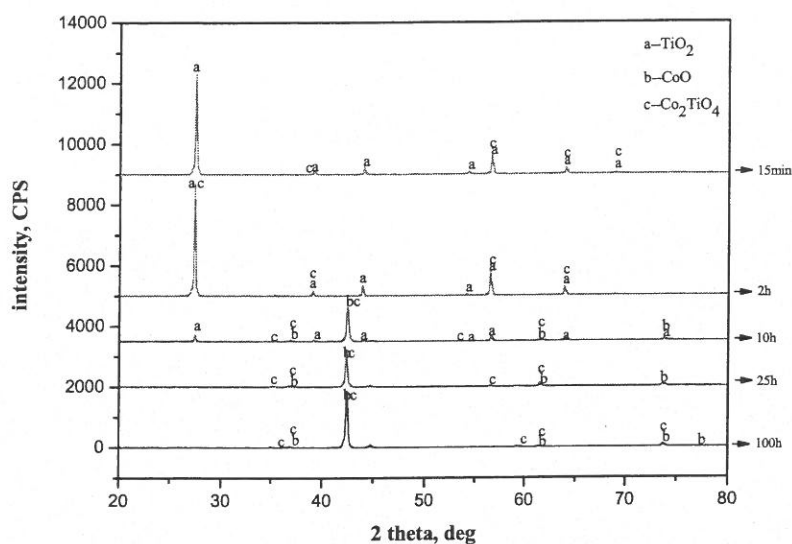


图 4.59 合金 A2 在 1100 °C 高温下氧化 15 min-100 h 表面氧化膜 XRD 分析结果

Fig. 4.59 XRD patterns of the surface oxidation film of alloy A2 after oxidizing 15 min-100 h at 1100 °C.

合金A1-A3组成元素除Co、Ti外还添加了Si元素，形成了具有双相CoTi/Ti₅Si₃金属间化合物组织结构的合金，硅的氧化物SiO₂吉布斯自由能约为-700 kJ，其与TiO₂及CoO的吉布斯自由能关系为： $\Delta G_{\text{TiO}_2} < \Delta G_{\text{SiO}_2} < \Delta G_{\text{CoO}}$ ，从热力学角度分析，合金A1-A3在高温下氧化可形成由TiO₂、SiO₂、CoO及它们的混合氧化物共同组成的氧化膜。氧化反应能否进行取决于它的热力学因素，而反应速度的快慢则取决于它的动力学特点。当把合金置于高温氧化环境中，其表面为干净的抛光面，在该面上开始进行氧化反应时，首先是将氧分子吸附在它的表面上，所吸附的氧分子分解为吸附氧原子后开始与合金表面反应生成适当的氧化物，氧化物各自独立地形核、长大并相互联结直到在合金表面形成一层氧化物膜。该氧化物膜将合金基体与外界氧化环境分隔开来，氧化反应要继续进行，就必须使参与氧化反应的各种元素以一定的形态通过固态扩散的方式穿过这层氧化膜到

达一定的位置,完成氧化反应。对于大多数高温氧化反应,其动力学过程都与穿过氧化层的这一扩散过程密切相关,凡是能影响到这一扩散过程的因素势必会影响到氧化过程的快慢。一般来说,反应物质扩散速度的快慢除与氧化层中的扩散驱动力(一般为化学势梯度)有关,氧化层的晶体结构、显微组织状态(例如氧化层的致密程度、短路扩散的途径包括裂纹、晶界、相界和孔隙等)也直接影响氧化反应动力学过程的进行。

利用XRD检测手段分析合金A2 在高温下形成的氧化膜组成物质,始终未明确发现 SiO_2 氧化物的存在,但其 TiO_2 内氧化层中包含一定量的Si元素,且与合金A表面形成的不含Si元素的 TiO_2 内氧化层相比,组织致密度得到了极大的提高,认为合金A2 表面形成的 TiO_2 内氧化层中可能存在一定量的 SiO_2 氧化物,但由于体积较小,不能够通过XRD分析方法检测出来。研究表明,合金A2 在高温下表面形成的氧化膜结构与合金A氧化膜结构相似,大致可分为三个区间,如示意图 4.60 所示,最外层(第 I 氧化区间)为 CoO 外氧化层,中间层(第 II 氧化区间)为 TiO_2 、 CoO 及 Co_2TiO_4 混合氧化物层,最内层(第 III 氧化区间)为 TiO_2 内氧化层,此外,合金基体与氧化膜交界处还存在一层富含Co、Si元素的无组织特征带状转变区,能够有效地减缓O元素向合金基体扩散与合金Co元素向表面层扩散的速度,且合金表面形成的氧化膜致密度较高、与基体结合相对紧密, TiO_2 内氧化层边缘起伏不大、不易对合金基体进行有效地“切入”加深氧化等因素均为Ti-Co-Si三元金属间化合物合金具有优异高温抗氧化性能的原因。

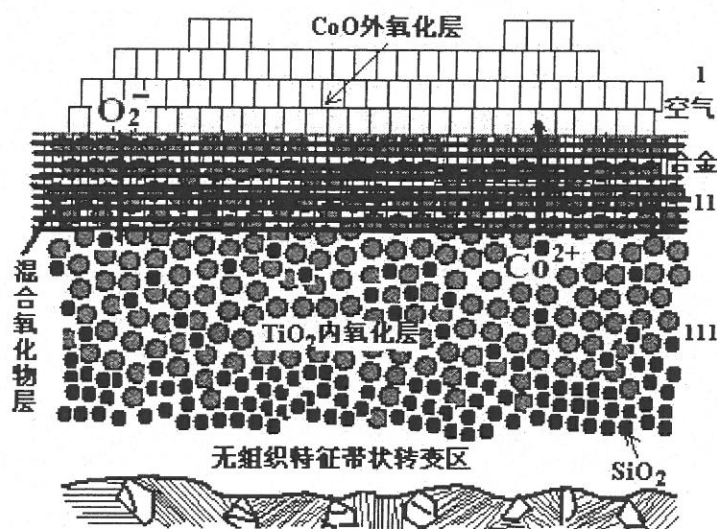
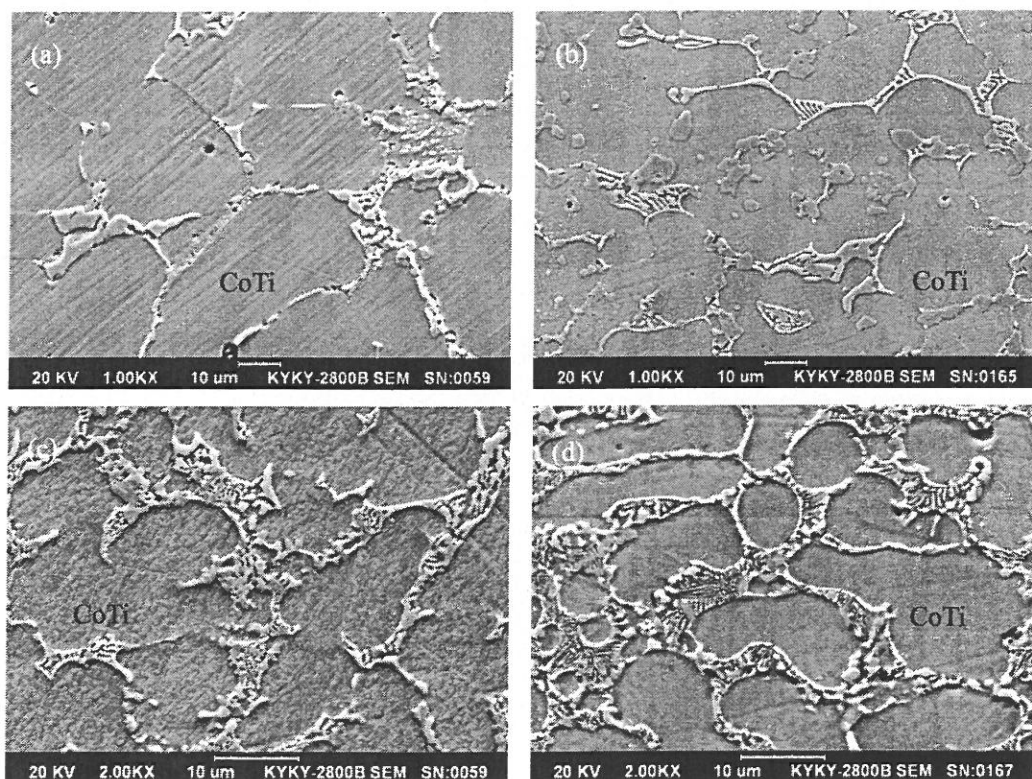


图 4.60 合金 A2 高温氧化机理示意图

Fig. 4.60 Schematic illustration on the high-temperature oxidation mechanism of alloy A2.

4.6 CoTi相中弥散析出 Ti_5Si_3 粒状相现象分析

初选Ti-Co-Si三元金属间化合物10种合金中,1#-4#合金均以金属间化合物CoTi作为初生相,其显微组织形貌如图4.61左侧四幅照片所示,将4种合金分别在1000℃高温条件下保温100h时效处理,其显微组织形貌如图4.61右侧四幅照片所示。可以看出,与没有经过高温时效处理的合金显微组织相比较,1#与2#合金显微组织没有发生很大的变化,3#与4#合金金属间化合物CoTi初生相上均弥散析出大量的 Ti_5Si_3 颗粒状相(选取粒径较大的析出颗粒作能谱测试,如图4.62所示,结果显示其平均化学成分为63.3Ti30.26Si6.44Co, at. %,据此认为CoTi初生相上弥散析出的颗粒状相为 Ti_5Si_3 增强相),根据Ti-Co-Si三元合金相图(图3.11)初步分析,金属间化合物CoTi在高温下可固溶一定量的金属元素Si,通过快速凝固冷却过程有望将此固溶态CoTi保留至室温,再经过高温时效处理,以弥散形式析出难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 颗粒增强相。



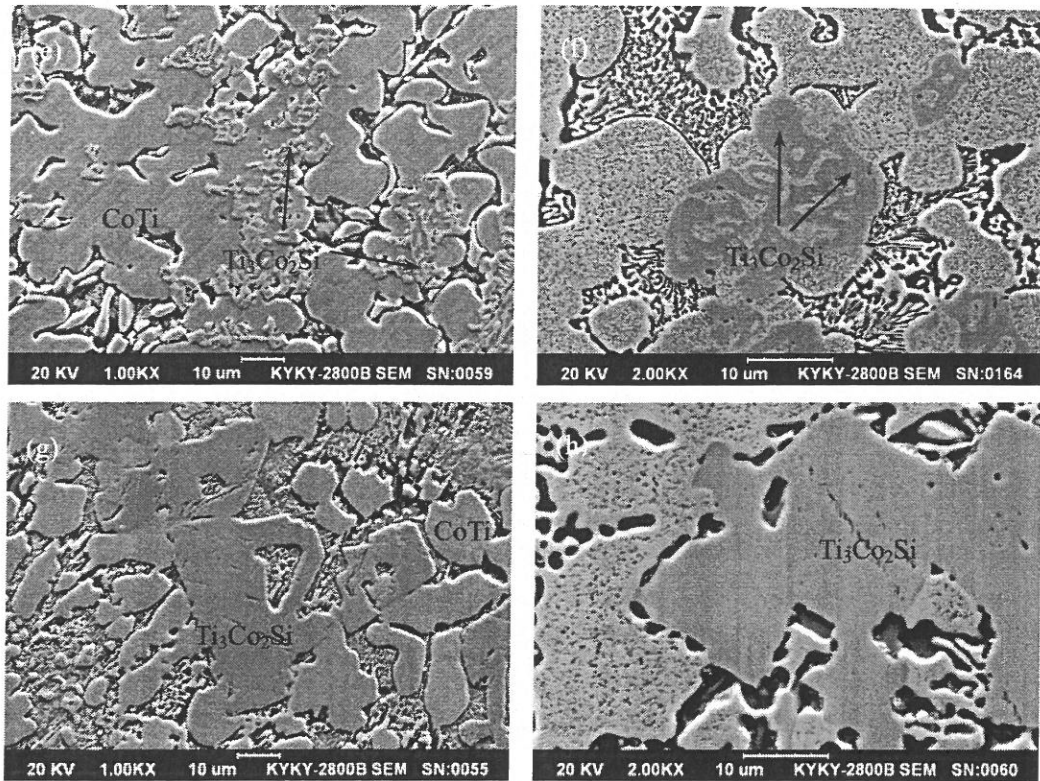


图 4.61 1#-4#合金经 1000 °C+100 h 时效处理前后显微组织 SEM 照片

(a,b) 1#合金; (c,d) 2#合金; (e,f) 3#合金; (g,h) 4#合金

Fig. 4.61 SEM micrographs showing microstructure of alloys #1-#4 before and after aging 100 h at 1000 °C. (a,b) alloy #1; (c,d) alloy #2; (e,f) alloy #3; (g,h) alloy #4

4#合金作为选定成分点，其后重命名为合金A1，本文着重分析了合金A1 经过高温时效处理、CoTi初生相上弥散析出 Ti_5Si_3 颗粒增强相后合金的硬度、压缩性能、磨损性能及高温氧化性能的变化情况。

(1) 经过高温时效处理的合金A1 平均显微硬度约为HV600，弥散析出 Ti_5Si_3 颗粒增强相的初生相CoTi单相显微硬度约为HV550；

(2) 如图 4.63 所示，经过高温时效处理的合金 A1 抗压强度约为 1510 MPa；

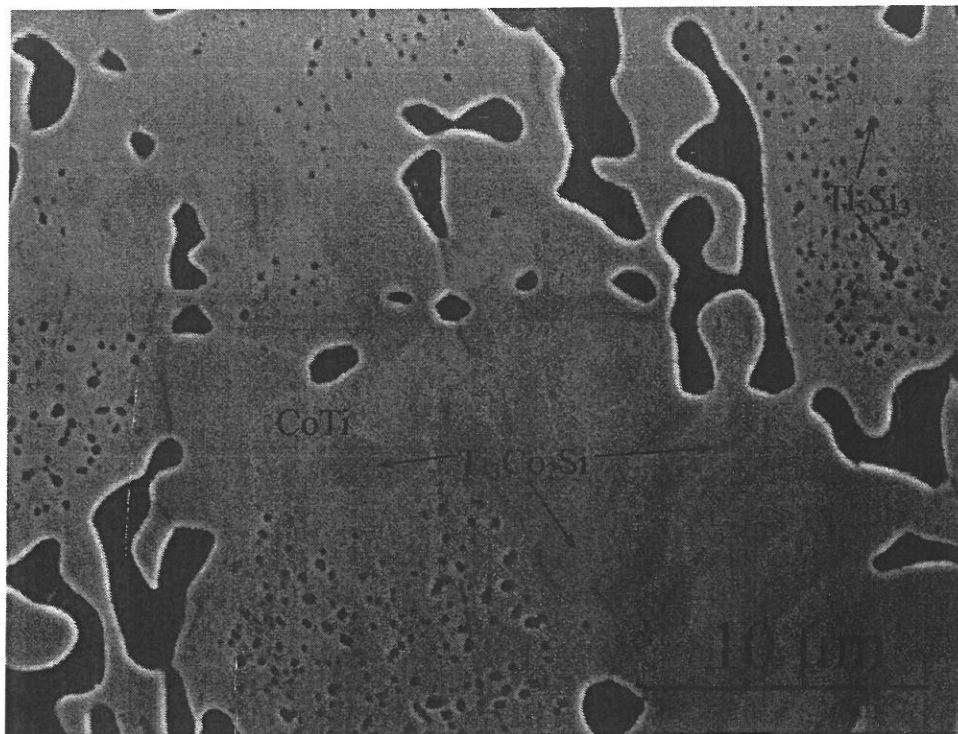


图 4.62 4#合金经 1000 °C+100 h 时效处理后显微组织形貌高倍 SEM 照片

Fig. 4.62 High magnification SEM micrograph showing microstructure of the alloy #4 after aging 100 h at 1000 °C.

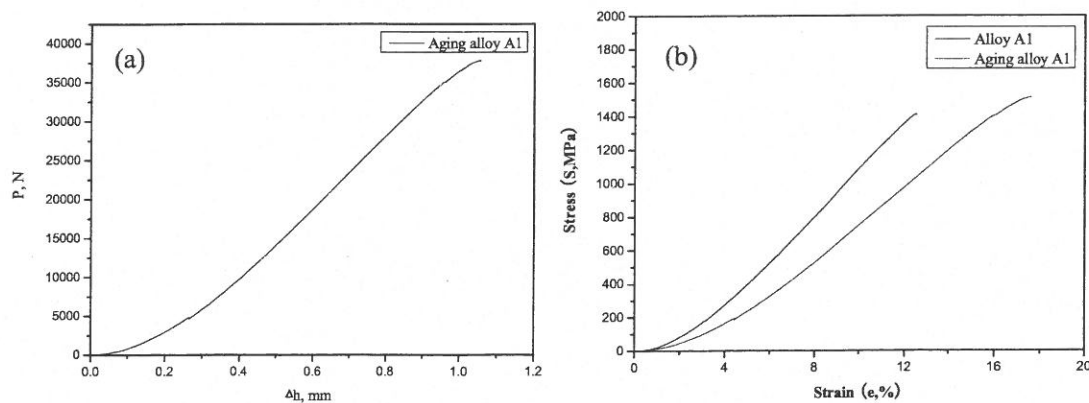


图 4.63 经过高温时效处理的合金 A1 室温单轴压缩应力-应变曲线

Fig. 4.63 Stress-strain curve of the aging alloy A1 under room-temperature uniaxial compression test.

(3) 经过高温时效处理的合金A1 在室温干滑动磨损条件下具有优异的耐磨损性能, 其磨损失重数值列于表 4.4 中。可以看出, 经过高温时效处理的合金A1 的耐磨性能相对于标样GCr15 轴承钢提高了 3.6-20 倍, 相对于标样W18Cr4V高速工具钢提高了近 2-5 倍;

同时,将经过高温时效处理前后的合金A1 的磨损体积失重率与相对耐磨性作成直方图,如图 4.64 所示,可以很直观地比较两者的相对耐磨性能,了解经高温时效处理、CoTi 初生相上弥散析出 Ti_5Si_3 颗粒增强相后合金的温室干滑动磨损性能的变化情况。表 4.5 列出了经过高温时效处理前后的合金A1 与标样 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在高温滑动磨损条件下的磨损失重,可以看出,经过高温时效处理的合金A1 的高温耐磨性能相对于标样 1Cr18Ni9Ti 不锈钢提高了 3.1 倍。

表 4.4 经过高温时效处理前后的合金 A1 与标样 GCr15 轴承钢、W18Cr4V 高速工具钢室温干滑动磨损失重结果

Table 4.4 Room-temperature dry sliding wear test results of the aging alloy A1 and reference materials alloy A1, GCr15 bearing steel, W18Cr4V high speed tool steel.

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 A1	5.67	7.2 / 0.382	15.5	47.5
Aging alloy A1	5.62	5.5 / 0.295	20.0	51.7
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 A1	5.67	15.4 / 0.818	2.6	
Aging alloy A1	5.62	11.2 / 0.600	3.6	
GCr15	7.81	55.5 / 2.140	1	
W18Cr4V	8.70	32.5 / 1.125	1.9	

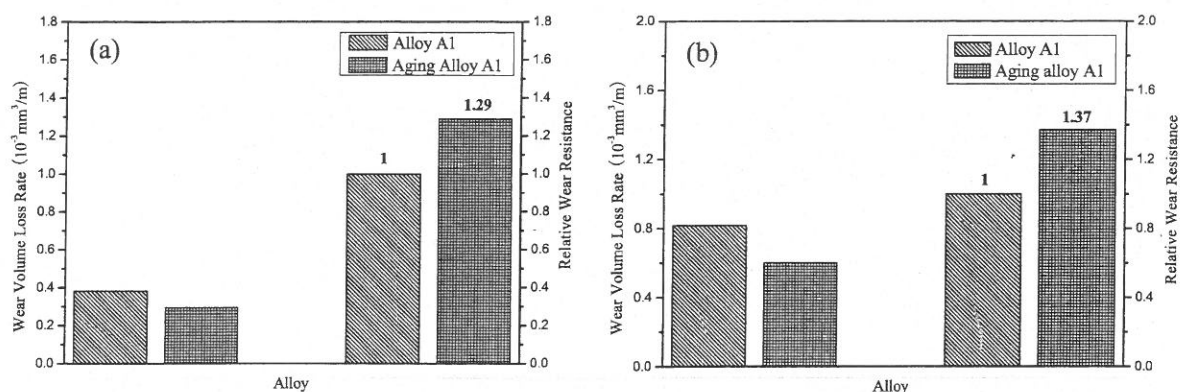


图 4.64 经过高温时效处理前后的合金 A1 在室温干滑动磨损条件下分别与 45#钢环 (a) 和 WC/Co 硬质合金环 (b) 相对磨时磨损体积失重率与相对耐磨性直方图

Fig. 4.64 Wear volume loss rate and relative wear resistance of the before and after aging alloy A1 coupling with 45# steel wheel (a) and WC/Co cemented carbide wheel (b) under room-temperature dry sliding wear conditions.

表 4.5 经过高温时效处理前后的合金 A1 与参比材料 1Cr18Ni9Ti 不锈钢高温滑动磨损失重结果
Table 4.5 High-temperature sliding wear test results of the before and after aging alloy A1 and reference materials 1Cr18Ni9Ti stainless steel.

Samples	Wear mass loss (mg)	Relative wear resistance	Wear mass loss of GH22
	/wear volume loss rate		Ni-base superalloy
	($10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$)		coupling wheel (mg)
Alloy A1	5.0 / 10.37	2.75	20.3
Aging alloy A1	4.4 / 9.21	3.1	26.7
1Cr18Ni9Ti stainless steel	19.2 / 28.48	1	10.2

(4)表 4.6 列出了经过高温时效处理的合金 A1 在 800 °C 高温条件下氧化不同时间合金的氧化增重, 将其与未经过高温时效处理的合金 A1 的氧化增重进行比较, 发现在相同氧化时间条件下, 经过高温时效处理的合金 A1 的氧化增重率大于合金 A1, 即其高温抗氧化性能不如未经时效处理的合金 A1。

表 4.6 经过高温时效处理前后的合金 A1 在 800 °C 高温下氧化 0-100 h 合金氧化增重结果
Table 4.6 Oxidation gain rate of the before and after aging alloy A1 after oxidizing 0-100 h at 800 °C.

Samples	Oxidation gain rate (mg/cm ²)							
	0 h	2 h	5 h	10 h	25 h	50 h	75 h	100 h
Alloy A1	0	0.20	0.32	0.92	1.52	1.97	2.41	2.93
Aging alloy A1	0	0.35	0.67	1.54	2.35	2.97	3.42	4.29

由上述试验结果可以看出, 相对于未经过高温时效处理的 A1 合金, 经过高温时效处理的合金 A1 的平均显微硬度与均匀弥散析出 Ti_5Si_3 颗粒增强相的初生相 CoTi 单相显微硬度值均提高了约 HV100; 抗压强度相对于合金 A1 提高了约 100 MPa, 极限压缩变形率随之提高, 但压缩弹性模量有所降低, 即合金抵抗压缩变形的能力下降了; 相对于 A1 合金, 经过高温时效处理的合金 A1 在室温干滑动磨损条件下的耐磨性能提高了 1.5 倍左右, 高温耐磨性能提高了约 1.13 倍; 值得注意的是, 经过高温时效处理的合金 A1 的高温抗氧化性能相对下降了, 这也是在上述试验结果中经过高温时效处理的合金 A1 相对于原始合金 A1 唯一较差的性能。不难理解, 具有较高强度与硬度的 Ti_5Si_3 颗粒增强相在韧性较好的 CoTi 初生相上均匀弥散析出, 必将导致初生相 CoTi 的单相显微硬度及合金整体的平均显微硬度的提高。Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金的抗压强度随着增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大而下降, 这是由于难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 的室温脆性严重, 且随着合金 Ti_5Si_3 增强相体积分数的增大, 其尺寸也增大, 导致合金发生脆性晶间断裂的倾向增加, 因此, 合金的抗压强度降低; 然而, 对于 CoTi 初生相中弥散析出 Ti_5Si_3 颗粒增强相, 由于析出的 Ti_5Si_3 增强相尺寸很小, 包含的晶体缺陷少, 且均匀弥散分布于 CoTi 初生相中, 显著提高了合金的抗压强度; 进而推测在时效过程中, 合金残余内应力得到有效释放, 合金的极限压缩变形率随之提高, 而抵抗压缩变形的能力则降低了。由于经过高温时效处理的合金 A1 相对于原始合金 A1 的强度与硬度均有一定程度的提高, 其室温及高温耐磨性能也随之提高, 但提高的幅度不大; 经过高温时效处理的合金 A1 的高温抗氧化性能相对于原始合金 A1 下降了, 可能是由于 CoTi 初生相中弥散析出 Ti_5Si_3 颗粒增强相后其内固溶的 Si 元素含量减少, 而析出的具有优异高温抗氧化性能的 Ti_5Si_3 增强相尺寸较小,

其带来的改善合金高温抗氧化性能的作用不能弥补由CoTi初生相中Si元素含量的减少而引起的合金高温抗氧化性能的下降,因此,经过高温时效处理的合金A1 的高温抗氧化性能相比原始合金A1 稍稍降低了。

仔细观察经过高温时效处理的合金A1 显微组织中均匀弥散析出细小颗粒 Ti_5Si_3 增强相的金属间化合物CoTi初生相不难发现,弥散析出的 Ti_5Si_3 颗粒增强相呈球状,球径基本小于 $1\text{ }\mu\text{m}$,且均匀分布于CoTi初生相内部,而初生相CoTi边缘约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 边距处几乎没有 Ti_5Si_3 颗粒增强相析出。由Ti-Co-Si三元合金相图(图 3.11) $800\text{ }^\circ\text{C}$ 等温截面图可知,金属间化合物CoTi在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下可固溶一定量的金属元素Si,推测在更高温度下其Si元素的固溶度会提高,利用激光熔炼技术制备Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的过程中,由于合金的凝固冷速较快(约能达到 $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C/s}$),固溶了大量金属元素Si的初生相CoTi可以保留其过饱和状态至室温,再经过较高温度及一定时间的时效处理,过饱和和CoTi初生相上便可弥散析出大量的球状 Ti_5Si_3 颗粒增强相。

固态相变理论研究^[207]表明,绝大多数固态相变都是通过形核与长大过程完成的。形核过程往往是先在母相基体的某些微小区域内形成新相所必需的成分与结构,称为核胚;若这种核胚的尺寸超过某一临界尺寸,便能稳定存在并自发长大,即成为新相晶核。继新相形核之后,便开始晶核的长大过程。新相晶核的长大,实质上是界面向母相方向的迁移。若形成的新相与母相的成分不同,新相晶核的长大必须依赖于溶质原子在母相中作长程扩散,使相界面附近的成分符合新相的要求,CoTi初生相中弥散析出细小球状 Ti_5Si_3 颗粒增强相的过程中, Ti_5Si_3 球状颗粒的长大便依赖于Ti、Co、Si三种合金元素在CoTi相中作长程扩散。通常在发生固态相变时,新相与母相原子在晶体学上的匹配程度可分为共格界面、半共格界面和非共格界面三类。其中,共格界面具有最大的共格应变能,非共格界面具有最大的界面能,而半共格界面的应变能与界面能均居于二者之中;此外,新相与母相的比容往往不同,故新相形成时的体积变化将受到周围母相的约束而产生弹性应变能,称为比容差应变能。由共格应变能和比容差应变能所组成的应变能与界面能的总和构成了固态相变的阻力。CoTi初生相中弥散析出球状 Ti_5Si_3 颗粒增强相的过程中, Ti_5Si_3 新相与CoTi母相之间为非共格界面,因此 Ti_5Si_3 颗粒增强相倾向于形成球状以降低界面能,而CoTi初生相边缘区域析出的 Ti_5Si_3 增强相倾向于沿CoTi初生相周围的 Ti_5Si_3 共晶相生长,以进一步降低界面能,因此,CoTi初生相边缘约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 边距处几乎

没有 Ti_5Si_3 颗粒增强相析出。

实验还发现,合金A1在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下保温一段时间后再经高温时效处理,CoTi初生相上不再有 Ti_5Si_3 颗粒增强相析出(抑或在同等观察条件下观察不到 Ti_5Si_3 颗粒增强相析出),此时测试合金的各项物理性能几乎与原始合金A1无差别。分析认为可能的原因有两点,其一,空位、位错等晶体缺陷有助于促进固态相变形核,合金A1经快速凝固过程冷却至室温其晶体内部可能包含大量的空位、位错等晶体缺陷,直接进行高温时效处理,大量的空位、位错等晶体缺陷可促进 Ti_5Si_3 新相形核生长,但是若将合金A1首先在较低温度下保温一段时间,其内部空位、位错等晶体缺陷得到有效的释放,此时将合金在高温下时效,由于其晶体内部缺陷消失而使得 Ti_5Si_3 增强相无法析出;其二,合金A1显微组织中固溶大量Si元素的CoTi初生相时效析出 Ti_5Si_3 颗粒增强相的时效驱动力较大,在较低温度下即可形核,由于过冷度相对较大,形核数量较多,而CoTi初生相中固溶的Si元素含量是一定的,因此,再经过高温时效处理,已经形核的 Ti_5Si_3 新相也不能够长大,因此,观察不到 Ti_5Si_3 颗粒增强相的析出,而此时的合金经过低温保温处理,有效地释放了合金内部残余内应力以及晶体缺陷等导致的合金强度、硬度降低的效果与增强相 Ti_5Si_3 形核导致的合金强度与硬度增大的作用相互抵消,从而使得合金的各项物理性能与合金A1相差无几。

综上所述,利用激光熔炼技术制备的合金A1经过高温时效处理,其显微组织中CoTi初生相上可以弥散析出细小均匀的 Ti_5Si_3 颗粒增强相,合金的强度、硬度以及耐磨性能都得到了不同程度的提高,但不利于合金高温抗氧化性能的改善;经过实验摸索发现,合金A1通过低温保温处理一段时间后再进行高温时效,其CoTi初生相上便不能观察到 Ti_5Si_3 颗粒增强相的析出,且合金性能基本不发生变化,利用此法对将要进行高温实验的合金A1作一段时间的低温保温预处理,可以保证合金A1在高温实验过程中不发生由于固态相变而引起的不必要的实验误差。

第五章 结论

本文针对高温耐磨运动副机械零部件的工况条件及其对合金材料的性能要求, 利用硬度高、高温抗氧化性能优异的难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 与韧性良好的金属间化合物 CoTi 原子间结合力强、高温稳定性好等独特的性能优点, 采用激光熔炼技术制备由难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 作增强相、金属间化合物 CoTi 作韧性基体的具有良好强韧性配合的新型高温耐磨合金材料。

1. 利用优化出的激光熔炼工艺参数制备Ti-Co-Si三元金属间化合物合金, 其合金成分配比为: 42.9Ti-57.1Co (wt. %) (合金A), 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %) (合金A1), 55.7Ti-33.6Co-10.7Si (wt. %) (合金A2)和 58Ti-29.3Co-12.7Si (wt. %) (合金A3)。随增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增加, 合金显微组织由亚共晶向过共晶转变。其合金平均硬度分别为HV360、HV512、HV648 和HV725, 密度分别为 5.92 g/cm³、5.67 g/cm³、5.33 g/cm³和 5.08 g/cm³, 可以看出, 随着增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大, 合金平均显微硬度增大, 密度减小。
2. 利用显微硬度压痕法测试小尺寸及脆性材料力学性能的优势, 借助相关经验方程估算了合金 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %)、55.7Ti-33.6Co-10.7Si (wt. %)和 58Ti-29.3Co-12.7Si (wt. %)的断裂韧性, 并评估了合金韧性相 CoTi 的增韧作用。显微硬度压痕测试结果表明, 随着韧性相 CoTi 体积分数的增大, 合金的断裂韧性显著提高, 韧性相 CoTi 可以对增强相 Ti_5Si_3 起到有效的韧化作用。
3. 室温下测试了 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金的单轴压缩性能, 实验结果表明, 合金 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %)、55.7Ti-33.6Co-10.7Si (wt. %)和 58Ti-29.3Co-12.7Si (wt. %)的抗压强度分别为 1410 MPa、1310 MPa 与 1220 MPa, 随着韧性相 CoTi 体积分数的增加, 合金抗压强度增大, 极限压缩变形率也增大。
4. 室温下测试了Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的干滑动磨损性能, 考察了对磨副种类、载荷、相对滑动速度、滑动行程以及合金增强相 Ti_5Si_3 的体积分数对合金耐磨性能的影响。实验结果表明, 相对于标样GCr15 轴承钢与W18Cr4V

高速工具钢, 所选几种Ti-Co-Si三元金属间化合物合金均具有十分优异的耐磨损性能。对磨副种类不同, 增强相 Ti_5Si_3 的体积分数对合金耐磨性能的影响规律不同: 当对磨副种类为抗高温回火软化能力较差的 45#钢时, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的耐磨性能随增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大而提高; 当对磨副为抗高温回火软化能力优异的WC/Co硬质合金时, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的耐磨性能随增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大而下降。同时, 合金还表现出优异的对载荷不敏感性, 在较高相对滑动速度下磨损失重较小, 且随滑动行程的增加, 磨损体积失重率下降等特性。

5. 测试了Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的高温滑动磨损性能, 考察了增强相 Ti_5Si_3 的体积分数与温度对合金高温滑动磨损性能的影响。实验结果表明, 所选几种Ti-Co-Si三元金属间化合物合金均具有优异的高温耐磨损性能, 相对于不含 Ti_5Si_3 增强相的近单相CoTi合金A提高了近 1-1.5 倍, 合金在高温下磨损表面形成较厚的涂抹保护层是其具有优异高温耐磨性能的原因。随着增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大, 合金的高温耐磨损性能提高, 且合金在严酷的高温环境下表现出优异的对温度变化的不敏感性。
6. 测试了Ti-Co-Si三元金属间化合物合金在 1000 °C 高温条件下保温 100 h 合金的高温组织稳定性。实验结果表明, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金在较高温度下长时间保温不会发生组成相严重长大或生成有害相等现象, 具有优异的高温组织稳定性。值得注意的是, 经过 1000 °C/100 h 高温时效处理, 合金 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %) CoTi初生相上弥散析出粒径约为 0.1-1 μm 的细小均匀的 Ti_5Si_3 球状增强相, 使得合金的强度与硬度均得到一定程度的提高。
7. 测试了Ti-Co-Si三元金属间化合物合金分别在 800 °C、900 °C、1000 °C 与 1100 °C 四种温度下的高温抗氧化性能。实验结果表明, 随着增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大, 合金高温抗氧化性能提高; 随着氧化温度的升高, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金高温抗氧化性能迅速下降。
8. 以合金 55.7Ti-33.6Co-10.7Si (wt. %) 为例研究了Ti-Co-Si三元金属间化合物合金在高温条件下的氧化行为。研究表明, 合金在高温下表面形成的氧化膜结构大致可分为三个区间, 最外层为CoO外氧化层, 中间层为 TiO_2 、CoO及 Co_2TiO_4

混合氧化物层,最内层为 TiO_2 内氧化层,此外,合金基体与氧化膜交界处还存在一层富含Co、Si元素的无组织特征带状转变区,能够有效地减缓O元素向合金基体扩散与合金Co元素向表面层扩散的速度,且合金表面形成的氧化膜致密度较高、与基体结合相对紧密, TiO_2 内氧化层边缘起伏不大、不易对合金基体进行有效地“切入”加深氧化等因素均为Ti-Co-Si三元金属间化合物合金具有优异高温抗氧化性能的原因。

9. 经过高温时效处理的合金 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %)其显微硬度、室温压缩性能与耐磨损性能较原始合金均有一定程度的提高,其显微硬度提高了约HV100,抗压强度提高了约 100 MPa,室温干滑动磨损性能提高了约 1.5 倍,高温滑动磨损性能提高了约 1.13 倍,但合金的高温抗氧化性能相对有所下降。实验表明,将合金 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %)在 300 °C 下保温一段时间,其后再进行高温时效处理,合金CoTi初生相上不再有 Ti_5Si_3 颗粒增强相析出(抑或在同等观察条件下观察不到 Ti_5Si_3 颗粒增强相析出),应用此方法可有效减轻合金 50Ti-43.8Co-6.2Si (wt. %)因高温时效相变而引起的其高温抗氧化性能的下降。

创新点

1. 本课题充分利用 Ti_5Si_3 难熔金属硅化物的高硬度、高耐磨性与优异的高温抗氧化性的独特优点,借助室温具有相对良好韧性的CoTi金属间化合物韧化金属硅化物 Ti_5Si_3 ,从而研究出同时具有优异耐磨损性能与抗高温氧化性能及优异的摩擦学相容性的以 Ti_5Si_3 与CoTi为主要组织组成相的Ti-Co-Si三元金属间化合物高温耐磨合金新材料。
2. 本课题深入细致地研究了Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的室温干滑动磨损性能,研究发现增强相 Ti_5Si_3 的体积分数对合金耐磨性能的影响随对磨副材质的不同而改变。在磨损过程中合金磨损表面可形成致密均匀的涂抹转移层保护合金不发生严重磨损。
3. 发现经过高温时效处理的Ti-Co-Si三元金属间化合物合金CoTi初生相上可以弥散析出 Ti_5Si_3 细小颗粒,合金的强度、硬度与耐磨性能均得到提高,但高温抗氧化性能有所下降。将合金在较低温度下保温一段时间可有效抑制其高温时效相变,以保证合金在高温下的使用性能。

参考文献

- [1] 张清. 金属磨损和金属耐磨材料手册[M]. 冶金工业出版社, 北京, 1991
- [2] 王蕾, 张静浩. 耐磨材料及其应用[M]. 湖北科学技术出版社, 武汉, 2004
- [3] 俞宝罗, 胡光立. 合金钢与高温合金[M]. 国防工业出版社, 北京, 1981
- [4] 朱日彰, 卢亚轩. 耐热钢和高温合金[M]. 化学工业出版社, 北京, 1996
- [5] PalDey S., Deevi S. C.. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review[J]. Materials Science & Engineering. 2003, A342 (1-2): 58-79.
- [6] Sternitzke M.. Review: structural ceramic nanocomposites[J]. Journal of the European Society. 1997, 17 (9): 1061-1082.
- [7] Jehn H. A.. Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications[J]. Surface and Coatings Technology. 2000, 131 (1-3): 433-440.
- [8] 陈国良, 林均品. 有序金属间化合物结构材料物理金属学基础[M]. 冶金工业出版社, 北京, 1999
- [9] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 郭建亭, 万晓景, 冯涤. 金属间化合物结构材料[M]. 国防工业出版社, 北京, 2001
- [10] Hong L. H., Ye Y. Y., Gu H. W.. First principles study-D8₈ lattice stability of low-rate metalloid Ti₅Si₃[J]. Wuhan University Journal of Natural Sciences. 1998, 3 (4): 433-439.
- [11] Kang P. C., Yin Z. D., Jiang Y., Li M. W.. Formation mechanism of Ti₅Si₃ powder by mechanical alloying[J]. Journal of University of Science and Technology in Beijing. 2004, 11 (2): 187-189.
- [12] W. BETTERIDGE, B. Sc., ph. D., D. Sc., F. Inst. P., F. I. M., C. Eng.: Cobalt and Its Alloys[M]. Ellis Horwood Limited, England, 1982
- [13] Xue Y., Wang H. M.. Microstructure and wear properties of laser clad CoTi/Ti₂Co intermetallic coatings on titanium alloy[J]. Applied Surface Science. 2005, 243 (1-4): 278-286.
- [14] 何奖爱, 王玉玮. 材料磨损与耐磨材料[M]. 东北大学出版社, 沈阳, 2001
- [15] 张立, 陈述, Schubert W. D., 黄伯云, 吴恩熙. 纯氧气氛下硬质合金及其原料的热

- 稳定性[J]. 中南大学学报(自然科学版). 2004, 35 (6): 931-934.
- [16] 朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海科学技术出版社, 上海, 1995
- [17] 孙康宁, 尹衍升, 李爱民. 金属间化合物/陶瓷基复合材料[M]. 机械工业出版社, 北京, 2003
- [18] 穆柏春. 陶瓷材料的强韧化[M]. 冶金工业出版社, 北京, 2002
- [19] 李世普主编. 特种陶瓷工艺学[M]. 武汉工业大学出版社, 武汉, 1990
- [20] 周玉. 陶瓷材料学[M]. 哈尔滨工业大学出版社, 哈尔滨, 1997
- [21] 田明原, 施尔而畏, 仲维卓, 庞文琴, 郭景坤. 纳米陶瓷与纳米陶瓷粉末[J]. 无机材料学报. 1998, 13 (2): 129-137.
- [22] 杨晓华, 吕涛, 丁华东. 金属间化合物的增韧机理[J]. 稀有金属材料与工程. 1996, 25 (4): 1-4.
- [23] Jang J. S. C., Wong S. K., Lee P. Y.. The effect of boron on the microstructure and mechanical behavior of an Ni-19Si-3Nb based alloy[J]. Materials Science and Engnieering. 2000, A281 (1-2): 17-22.
- [24] Liu C. T., White C. L., Horton J. A.. Effect of boron on grain-boundaries in Ni₃Al[J]. Acta Metallurgica. 1985, 33 (2): 213-229.
- [25] Takasugi T., Nagashima M., Izumi O.. Strengthening and ductilization of Ni₃Si by the addition of Ti elements[J]. Acta Metallurgica Materialia. 1990, 38 (5): 747-755.
- [26] Baker I., Padgett R. A., Schulson E. M.. Auger electron spectroscopy study of Ni₃Si[J]. Scripta Metallurgica. 1989, 23 (11): 1969-1973.
- [27] Inoue M., Suganuma K., Niihara K.. Fracture properties at ambient temperatures of iron aluminides fabricated by reactive hot-pressing[J]. Scripta Materialia. 1998, 39 (10): 1477-1482.
- [28] Inoue M., Nagao H., Suganuma K., Niihara K.. Fracture properties of Fe-40at.%Al matrix composites reinforced with ceramic particles and fibers[J]. Materials Science and Engineering. 1998, A258 (1-2): 298-305.
- [29] Takasugi T., Rikukawa S., Hanada S.. The boron effect on the superplastic deformation

- of $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ alloys[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1991, 25 (4): 889-894.
- [30] Nieh T. G., Oliver W. C.. Superplasticity of a nickel silicide, Ni_3Si [J]. *Scripta Metallurgica*. 1989, 23 (6): 851-854.
- [31] 柯见洪, 涂江平, 孟亮, 刘茂森. 渗碳对 Fe_3Al 基合金力学性能的影响[J]. *浙江大学学报(工学版)*. 2000, 34 (2): 211-216.
- [32] Zhang Z. H., Sun Y. S., Shen G. J.. Behavior of cerium addition in the binary Fe-28Al alloy[J]. *Journal of Rare Earths*. 1998, 16 (3): 184-188.
- [33] 艾秀兰, 李英民. 稀土元素对Al-Mg₂Si合金组织及性能的影响[J]. *铸造*. 2005, 54 (3): 238-240,245.
- [34] Schulson E. M., Briggs L. J., Baker I.. The strength and ductility of Ni_3Si [J]. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1990, 38 (2): 207-213.
- [35] Taub A. I., Briant C. L., Huang S. C., Chang K. M., Jackson M. R.. Ductility in boron-doped, nickel-base L_{12} alloys processed by rapid solidification[J]. *Scripta Metallurgica*. 1986, 20 (1): 129-134.
- [36] Takasugi T., Watanabe S., Izumi O., Fat-Halla N. K.. Plastic flow of $\text{Ni}_3(\text{Si},\text{Ti})$ single crystals[J]. *Acta Metallurgica*. 1989, 37 (12): 3425-3436.
- [37] Liu C. T., Oliver W. C.. Environmental embrittlement and grain-boundary fracture in Ni_3Si [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1991, 25 (8): 1933-1937.
- [38] Takasugi T., Kawai H., Kaneno Y.. The effect of Cr addition on mechanical and chemical properties of Ni_3Si alloy[J]. *Materials Science and engineering*. 2002, 6, A329-331: 446-454.
- [39] Pike L. M., Liu C. T.. Environmental effects on the tensile properties of two Ni_3Si -based alloys[J]. *Scripta Materialia*. 2000, 42 (3): 265-270.
- [40] Darolia R.. NiAl alloys for high-temperature structural applications[J]. *JOM*. 1991, 43 (3): 44-49.
- [41] George E. P., Liu C. T.. Brittle fracture and grain boundary chemistry of microalloyed NiAl[J]. *Journal of Materials Research*. 1990, 5 (4): 754-762.
- [42] 刘震云, 黄伯云, 林栋梁. La对富Ni的NiAl系合金组织与性能的影响[J]. *材料工*

- 程. 1999, 3: 11-14, 27.
- [43] Ishida K., Kainuma R., Ueno N., Nishizawa T.. Ductility enhancement in NiAl(B2)-base alloys by microstructural control[J]. Metallurgical Transactions. 1991, A22 (2): 441-446.
- [44] Guha S, Munroe P R, Baker I. Room temperature deformation behavior of multiphase Ni-20.at%Al-30at.%Fe and its constituent phase[J]. Materials Science and Engineering. 1991, A131 (1): 27-37.
- [45] 李培恩, 徐东, 林栋梁. B2-FeAl 金属间化合物[J]. 兵器材料科学与工程. 1992, 15 (2): 10-16.
- [46] McKamey C. G., Maziasz P. J., Goodwin G. M., Zacharia T.. Effect of alloying additions on the microstructures, mechanical properties and weldability of Fe₃Al-based alloys[J]. Materials Science and Engineering. 1994, A174 (1): 59-70.
- [47] 郭建亭, 殷为民, 金瓯. 微量镁对长程有序金属间化合物Fe₃Al和FeAl力学性能的影响[J]. 材料工程. 1992, 7 (S1): 42-44.
- [48] Castagna A., Stoloff N. S.. The influence of environment on fatigue crack growth of an Fe₃Al, Cr alloy[J]. Scripta Metallurgica et Metaterialia. 1992, 26 (4): 673-678.
- [49] 孙扬善, 郭军, 张力宁, 张谨平. Ce和Cr对Fe₃Al室温力学性能的影响[J]. 金属学报. 1991, 27 (4): A225-A260.
- [50] 孙超, 郭建亭, 谭明辉, 李辉, 王淑荷. Cr和Nb对Fe₃Al合金组织结构和力学性能的影响[J]. 金属学报. 1992, 28 (11): A481-A485.
- [51] 郜剑英, 江莞, 李建林, 吴历斌. 二硅化钼合金化及掺杂改性的研究进展[J]. 中国钼业. 2003, 27 (4): 22-27.
- [52] 曲选辉, 何定玉, 黄伯云. Laves 相铬化物的研究[J]. 高技术通讯. 1996, 12: 27-30.
- [53] 蒲忠杰, 蔡其巩. 金属间化合物的脆性与改善途径[J]. 兵器材料科学与工程. 1989, 3: 9-16.
- [54] 陆永浩, 邢志强. Fe₃Al金属间化合物的回顾及展望[J]. 北京工业大学学报. 1996, 22 (3): 131-140.
- [55] Crimp M. A., Vedula K. M.. The relationship between cooling rate, grain size and the mechanical behavior of B2 Fe-Al alloys[J]. Materials Science and Engineering. 1993,

- A165 (1): 29-34.
- [56] 孙祖庆, 王原定, 杨王玥, 毛卫民, 陈国良. Fe₃Al基金属间化合物合金强韧化途径探索[J]. 金属学报. 1993, 29 (8): A354-A358.
- [57] 秦高梧, 郝士明. Ti-Al 系金属间化合物[J]. 稀有金属材料与工程. 1995, 24 (2): 1-7.
- [58] 张立, 陈述, Schubert W. D., 黄伯云, 吴恩熙. 纯氧气氛下硬质合金及其原料的热稳定性[J]. 中南大学学报(自然科学版). 2004, 35 (6): 931-934.
- [59] 仲增墉, 叶恒强主编. 金属间化合物-全国首届高温结构金属间化合物学术讨论会论文集[M]. 机械工业出版社, 北京, 1992
- [60] 严文. 金属间化合物用作结构材料的研究和开发[J]. 兵器材料科学与工程. 1989, 5: 44-52.
- [61] Ronald Terence M. F.. Advanced materials to fly high in NASP[J]. Advanced Materials and Processes. 1989, 135 (5): 5p.
- [62] Schulson E. M., Barker D. R.. A brittle to ductile transition in NiAl of a critical grain size[J]. Scripta Metallurgica. 1983, 17 (4): 519-522.
- [63] Liu Z. G., Guo J. T., Shi N. L., Hu Z. Q.. Consolidation and compression property of nanocrystalline NiAl synthesized by mechanical alloying[J]. Journal of Materials Science and Technology. 1996, 12 (1): 7-10.
- [64] Dollar M., Dymek S., Hwang S. J., Nash P.. The occurrence of <110> slip in NiAl[J]. Scripta Metallurgica et Materialia. 1992, 26 (1): 29-34.
- [65] 郑海忠, 鲁世强, 肖旋, 李鑫, 王克鲁, 董显娟. Laves相NbCr₂室温脆性的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程. 2007, 36 (1): 178-183.
- [66] Huang B., Ishihara K. N., Shingu P. H.. Metastable phases of Al-Fe system by mechanical alloying[J]. Materials Science and Engineering. 1997, A231 (1-2): 72-79.
- [67] Huang B., Perez R. J., Lavernia E. J.. Grain growth of nanocrystalline Fe-Al alloys produced by cryomilling in liquid argon and nitrogen[J]. Materials Science and Engineering. 1998, A255 (1-2): 124-132.
- [68] Fair G. H., Wood J. V.. Mechanical alloying of iron-aluminium intermetallics[J]. Powder Metallurgy. 1993, 36 (2): 123-128.

- [69] Wolski K., Le Caer G., Delcroix P., Fillit R., Thevenot F., Le Coze J.. Influence of milling conditions on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying[J]. Materials Science and Engineering. 1996, A207 (1): 97-104.
- [70] Venkataswamy M. A., Schneider J. A., Groza J. R., Mukherjee A. K., Yamazaki K.. Mechanical alloying processing and rapid plasma activated sintering consolidation of nanocrystalline iron-aluminides[J]. Materials Science and Engineering. 1996, A207 (2): 153-158.
- [71] Charlot F., Gaffet E., Zeghmami B., Bernard F., Niepce J. C.. Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe-Al system[J]. Materials Science and Engineering. 1999, A262 (1-2): 279-288.
- [72] Zhu S. M., Iwasaki K.. Microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed and HIP-consolidated Fe₃Al[J]. Materials Transactions, JIM. 1999, 40 (12): 1461-1466.
- [73] 陈健. 定向凝固方法改善 Ni-Al 的金属间化合物的性能[D]. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 1995.
- [74] Guha S., Munroe P., Baker I.. Room temperature tensile ductility in polycrystalline B2 Ni-30Al-20Fe[J]. Scripta Metallurgica. 1989, 23 (6): 897-900.
- [75] 王学成, 蔡慧芬, 王笑天. MoSi₂基复合材料的研究现状与动向[J]. 稀有金属材料与工程. 1993, 22 (4): 17-24.
- [76] Nourbakhsh S., Liang F. L., Margolin H.. Interaction of Al₂O₃-ZrO₂ fibers with a Ti-Al matrix during pressure casting[J]. Metallurgica Transactions. 1990, A21 (1): 213-219.
- [77] Xiao L., Kim Y. S., Abbaschian R.. Processing and mechanical properties of niobium-reinforced MoSi₂ composites[J]. Materials Science and Engineering. 1991, A144 (1-2): 277-285.
- [78] Meschter P. J., Schwartz D. S.. Silicide-matrix materials for high-temperature applications[J]. JOM. 1989, 41 (11): 52-55.
- [79] 薛烽, 孙扬善, 包益红, 梅建平. 颗粒增强Fe₃Al基复合材料的制备和性能[J]. 材料研究学报. 2000, 14 (4): 344-348.

- [80] 薛烽, 孙扬善, 闵学刚. TiC增强Fe₃Al基复合材料的显微组织与力学性能[J]. 东南大学学报(自然科学版). 2001, 31 (1): 91-94.
- [81] Morris D. G. Possibilities for high-temperature strengthening in iron aluminides[J]. Intermetallics. 1998, 6 (7-8): 753-758.
- [82] Ko S. H., Park B. G., Hashimoto H., Abe T., Park Y. H.. Effect of MA on microstructure and synthesis path of in-situ TiC reinforced Fe-28at. %Al intermetallic composites[J]. Materials Science and Engineering. 2002, 6, A329-331: 78-83.
- [83] Inoue M., Nagao H., Suganuma K., Niihara K.. Fracture properties of Fe-40 at. % Al matrix composites reinforced with ceramic particles and fibers[J]. Materials Science and Engineering. 1998, A258 (1-2): 298-305.
- [84] 李慧, 韩萍, 齐义辉, 佟圣旺. NiAl 金属间化合物的韧化方法与机制[J]. 辽宁工学院学报. 2006, 26 (6): 394-402.
- [85] Whittenberger J. D.. Effect of composition and grain size on slow plastic flow properties of NiAl between 1200 and 1400K[J]. Journal of Materials Science. 1987, 22 (2): 394-402.
- [86] 中国材料研究学会主编. 2000 年材料科学与工程新进展[M]. 冶金工业出版社, 北京, 2001
- [87] Lu T. C., Evans A. G., Hecht R. J., Mehrabian R.. Toughening of MoSi₂ with a ductile (niobium) reinforcement[J]. Acta Metallurgica et Materialia. 1991, 39 (8): 1853-1862.
- [88] Yang J. -M., Kai W., Jeng S. M.. Development of TiC particle-reinforced MoSi₂ composite[J]. Scripta Metallurgica. 1989, 23 (11): 1953-1958.
- [89] 冯培忠, 曲选辉, 王晓虹, 杜学丽. 二硅化钼材料复合强韧化的研究进展[J]. 材料导报. 2005, 19 (9): 12-15.
- [90] Vasudevan A. K., Petrovic J. J.. A comparative overview of molybdenum disilicide composites[J]. Materials Science and Engineering. 1992, A155 (1-2): 1-17.
- [91] 陈荣石, 郭建亭, 殷为民, 周继扬. NiAl 基多相金属间化合物的显微组织、超塑性研究[J]. 金属学报. 1998, 34 (11): 1121-1125.
- [92] 曾潮流, Rizzo F. C., 吴维岑, 郭建亭. 两相 NiAl-Fe 金属间化合物的高温氧化行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报. 1999, 19 (1): 39-44.

- [93] Jiang D. T., Guo J. T.. Preliminary investigation of in-situ multi-phase composite NiAl/Cr(Mo)-TiC[J]. Materials Letters. 1998, 36 (1-4): 33-37.
- [94] Sauthoff G.. Intermetallic alloys – overview on the new materials developments for structural applications in west Germany[J]. Intermetallic Alloys. 1990, 81: 855-861.
- [95] 华伟, 吴建生, 邱国华, 张澜庭. Nb含量对 $\text{Ti}_3\text{Al}+\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 双相合金的影响[J]. 上海交通大学学报. 1998, 32 (1): 30-34.
- [96] 李建林, 江东亮, 谭寿洪. 原位生成TiC/ Ti_5Si_3 纳米复合材料的显微结构研究[J]. 无机材料学报. 2000, 15 (2): 336-340.
- [97] 李虎田, 郭建亭, 叶恒强. NiAl及金属间化合物结构材料改善室温塑韧性及制备工艺的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程. 2006, 35 (7): 1162-1166.
- [98] 易丹青, 杜若昕, 曹昱. M_5Si_3 型硅化物的研究及相关的物理冶金学问题[J]. 金属学报. 2001, 37 (11): 1121-1130.
- [99] 王德志, 刘心宇, 左铁镛. MoSi_2 - Mo_5Si_3 复合材料的低温氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程. 2002, 31 (1): 48-51.
- [100] Huebsch J. J., Kramer M. J., Zhao H. L., Akinc M.. Solubility of boron in $\text{Mo}_{5+y}\text{Si}_{3-y}$ [J]. Intermetallics. 2000, 8 (2): 143-150.
- [101] Cao Y., Yi D. Q., Lu B., Du R. X., Shu J. B.. Ternary alloying of Mo_5Si_3 with Zr, Ti, Co and V[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2001, 11 (5): 691-695.
- [102] Yi D. Q., Lai Z. H., Li C. H., Akselsen O. M., Ulvensoen J. H.. Ternary alloying study of MoSi_2 [J]. Metallurgical and Materials Transactions. 1998, A29 (1): 119-129.
- [103] Lai Z. H., Yi D. Q., Li C. H.. Precipitation of Mo_9FeSi_6 in MoSi_2 [J]. Scripta Metallurgica et Materialia. 1994, 31 (7): 815-818.
- [104] Eason P. D., Ross E. N., Dempere L. A., Kaufman M. J.. Processing, microstructure and mechanical properties of Mo Silicides and their composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 1999, 9 (S1): 1-12.
- [105] 曹昱, 易丹青, 殷磊, 吴伯涛, 刘会群. Er对 Mo_5Si_3 基合金组织与性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程. 2004, 33 (11): 1170-1173.
- [106] Strom E., Zhang J., Feng D.. Indentation toughness of Mo_5Si_3 -based alloys[J].

- Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2002, 12 (4): 676-680.
- [107] Shah D. M., Berczik D., Anton D. L., Hecht R.. Appraisal of other silicides as structural materials[J]. Materials Science and Engineering. 1992, A155 (1-2): 45-57.
- [108] Mitra R.. Microstructure and mechanical behavior of reaction hot-pressed titanium silicide and titanium silicide-based alloys and composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions. 1998, A29 (6): 1629-1641.
- [109] 张澜庭, 吴建生. D₈型金属间化合物Ti₅Si₃晶体结构分析及断裂面构造[J]. 上海交通大学学报. 1996, 30 (9): 86-91.
- [110] 贺连龙, 叶恒强, 徐仁根, 杨德庄. TiAl-V-Si合金中Ti₅Si₃析出相与基体相的取向关系[J]. 金属学报. 1994, 30 (4): A145-A149.
- [111] Peun T., Lauterjung J., Hinze E.. High pressure and high temperature investigations on intermetallic compounds using energy-dispersive X-ray powder diffraction[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1995, 97 (1-4): 483-486.
- [112] Umakoshi Y., Nakashima T.. High temperature deformation of Ti₅Si₃ single crystals with D₈ structure[J]. Scripta Metallurgica et Materialia. 1994, 30 (11): 1431-1436.
- [113] Rosenkranz R., Frommeyer G., Smarsly W.. Microstructures and properties of high melting point intermetallic Ti₅Si₃ and TiSi₂ compounds[J]. Materials Science and Engineering. 1992, A152 (1-2): 288-294.
- [114] Mitra R.. Microstructure and mechanical behavior of reaction hot-pressed titanium silicide and titanium silicide-based alloys and composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions. 1998, 6, 29A: 1629-1641.
- [115] Mitra R., RAMA RAO V. V.. Elevated-temperature oxidation behavior of titanium silicide and titanium silicide-based alloy and composite[J]. Metallurgical and Materials Transactions. 1998, 6, 29A: 1665-1675.
- [116] Min K. S., Ardell A. J., Eck S. J., Chen F. C.. Small-specimen investigation of the fracture toughness of Ti₅Si₃[J]. Journal of Materials Science. 1995, 30 (21): 5479-5483.
- [117] Counihan P. J., Crawford A., Thadhani N. N.. Influence of dynamic densification on

- nanosstructure formation in Ti_5Si_3 intermetallic alloy and its bulk properties[J]. *Materials Science and Engineering*. 1999, A267 (1): 26-35.
- [118] Thadhani Naresh N., Namjoshi S., Counihan P. J., Crawford A.. Shock-assisted synthesis of Ti_5Si_3 intermetallic compound[J]. *Journal of Materials Processing Technology*. 1999, 85 (1-3): 74-78.
- [119] Zhang L. T., Wu J. S.. Stoichiometric and off-stoichiometric alloying in Ti_5Si_3 by Nb or Cr addition[J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 1999, 9 (S1): 340-345.
- [120] Zhang L. T., Wu J. S.. Ti_5Si_3 and Ti_5Si_3 -based alloys: Alloying behavior, microstructure and mechanical property evaluation[J]. *Acta Materialia*. 1998, 46 (10): 3535-3546.
- [121] Zhang L. T., Wu J. S.. Thermal expansion and elastic module of the silicide based intermetallic alloys $Ti_5Si_3(X)$ and Nb_5Si_3 [J]. *Scripta Materialia*. 1998, 38 (2): 307-313.
- [122] Park K. L., Hwang S. K.. Synthesis of Ti_5Si_3 -Nb-C by electro-pressure sintering[J]. *Scripta Materialia*. 2001, 44 (1): 9-16.
- [123] Park H. S., Park K. L., Hwang S. K.. EPM method of synthesizing intermetallics based on Ti[J]. *Materials Science and Engineering*. 2002, 6, 329-331: 50-56.
- [124] Reuss S., Vehoff H.. Temperature dependence of the fracture toughness of single phase and two phase intermetallics[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1990, 24 (6): 1021-1026.
- [125] Kirihaara S., Tomota Y., Tsujimoto T.. Application of an intermetallic compound Ti_5Si_3 to functionally graded materials[J]. *Materials Science and Engineering*. 1997, 12, A239-240: 600-604.
- [126] Dutta Majumdar J., Mordike B. L., Manna I.. Friction and wear behavior of Ti following laser surface alloying with Si, Al and Si+Al[J]. *Wear*. 2000, 242 (1-2): 18-27.
- [127] Dutta Majumdar J., Weisheit A., Mordike B. L., Manna I.. Laser surface alloying of Ti with Si, Al and Si+Al for an improved oxidation resistance[J]. *Materials Science and Engineering*. 1999, A266 (1-2): 123-134.
- [128] Richter E., Piekoszewski J., Prokert F., Stanisławski J., Waliś L., Wieser E.. Alloying of silicon on Ti6Al4V using high intensity pulsed plasma beams[J]. *Vacuum*. 2001, 63 (4):

523-527.

- [129] 蒋平, 张继娟, 于利根, 王华明. Ti-6Al-4V合金激光表面合金化制备Ti₅Si₃/Ti耐磨复合材料涂层研究[J]. 稀有金属材料与工程. 2000, 29 (4): 269-272.
- [130] 吴鹤, 赵嘉琪, 黄东, 韩雅芳. 钛硅共晶系合金的微观组织与断裂特征[J]. 铸造. 2003, 52 (5): 332-335.
- [131] 吴鹤, 韩雅芳, 陈熙琛. 稀土钇对 Ti-Si 共晶合金微观组织和力学性能的影响[J]. 铸造. 2005, 54 (4): 398-400.
- [132] Li J. L., Jiang D. L., Tan S. H.. Microstructure and mechanical properties of in situ produced Ti₅Si₃/TiC nanocomposites[J]. Journal of the European Ceramic Society. 2002, 22 (4): 551-558.
- [133] Selamat M. S., Watson L. M., Baker T. N.. XRD and XPS studies on surface MMC layer of SiC reinforced Ti-6Al-4V alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology. 2003, 142 (3): 725-737.
- [134] Oh J. C., Lee S.. Correlation of microstructure with hardness and fracture properties of (TiC,SiC)/Ti-6Al-4V surface composites fabricated by high-energy electron-beam irradiation[J]. Surface and Coatings Technology. 2004, 179 (2-3): 340-348.
- [135] Oh J. C., Yun E., Golkovski M. G., Lee S.. Improvement of hardness and wear resistance in SiC/Ti-6Al-4V surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation[J]. Materials Science and Engineering. 2003, A351 (1-2): 98-108.
- [136] 王连军, 江莞, 柏胜强, 王刚, 陈立东. SPS快速烧结制备纳米结构Ti₅Si₃-TiC复合材料[J]. 无机材料学报. 2004, 19 (6): 1436-1440.
- [137] Shtansky D.V., Lyasotsky I.V., D'yakonova N.B., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Kulinich S.A., Levashov E.A., Moore J.J.. Comparative investigation of Ti-Si-N films magnetron sputtered using Ti₅Si₃+Ti and Ti₅Si₃+TiN targets[J]. Surface and Coatings Technology. 2004, 182 (2-3): 204-214.
- [138] Llauro G., Gourbilleau F., Sibieude F., Hillel R.. Oxidation behavior of CAD TiN-Ti₅Si₃ composite coatings[J]. Thin Solid Films. 1998, 315 (1-2): 336-344.
- [139] Shon I. J., Kim H. C., Rho D. H., Munir Z. A.. Simultaneous synthesis and densification

- of Ti_5Si_3 and Ti_5Si_3 -20vol% ZrO_2 composites by field-activated and pressure-assisted combustion[J]. *Materials Science and Engineering*. 1999, A269 (1-2): 129-135.
- [140] Zhang L. T., Qiu G. H., Wu J. S.. A preliminary research on the microstructure and the mechanical properties of $\text{TiAl}+\text{Ti}_5\text{Si}_3$ dual phase alloys[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1995, 32 (10): 1683-1688.
- [141] Rao K. P., Zhou J. B.. Characterization and mechanical properties of in situ synthesized $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiAl}$ composites[J]. *Materials Science and Engineering*. 2003, A356 (1-2): 208-218.
- [142] Du X. W., Wang J. N., Zhu J.. The influence of Si alloying on the crept microstructure and property of a TiAl alloy prepared by powder metallurgy[J]. *Intermetallics*. 2001, 9 (9): 745-753.
- [143] Noda T., Okabe M., Isobe S., Sayashi M.. Silicide precipitation strengthened TiAl[J]. *Materials Science and Engineering*. 1995, 2, A192-193 (P2): 774-779.
- [144] Johnson D. R., Inui H., Yamaguchi M.. Directional solidification and microstructural control of the $\text{TiAl}/\text{Ti}_3\text{Al}$ lamellar microstructure in TiAl-Si alloys[J]. *Acta Materialia*. 1996, 44 (6): 2523-2535.
- [145] Hornauer U., Richter E., Matz W., Reuther H., Mücklich A., Wieser E., Möller W., Schumacher G., Schütze M.. Microstructure and oxidation kinetics of intermetallic TiAl after Si- and Mo- ion implantation[J]. *Surface and Coating Technology*. 2000, 6, 128-129: 418-422.
- [146] Xiong H. P., Xie Y. H., Mao W., Ma W. L., Chen Y. F., Li X. H., Cheng Y. Y.. Improvement in the oxidation resistance of the TiAl-based alloy by liquid-phase siliconizing[J]. *Scripta Materialia*. 2003, 49 (11): 1117-1122.
- [147] Liu K. W., Zhang J. S., Wang J. G., Chen G. L.. Formation of $\text{TiAl}/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ nanocomposite by mechanical alloying and subsequent annealing[J]. *Scripta Materialia*. 1997, 36 (10): 1113-1117.
- [148] 梁伟, 石巨岩, 马晓霞, 赵兴国, 边丽萍. 钛铝基合金渗硅层结构及抗高温氧化性能初探[J]. *材料热处理学报*. 2003, 24 (2): 16-21.

- [149] 梁伟. 渗硅 TiAl 基合金的氧化动力学[J]. 材料热处理学报. 2005, 26 (3): 47-51.
- [150] 陈迎春, 冯吉才. 电子束表面合金化制备 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiAl}$ 复相合金改性层[J]. 中国有色金属学报. 2004, 14 (11): 1839-1843.
- [151] Mu J. F., Hu F. Y., Hui L., He X. H., Zhao J.. Microstructure of laser clad Ti+Al+ SiO_2 +C powders on Ti6Al4V alloy[J]. Journal of Materials and Metallurgy. 2006, 5 (4): 300-303.
- [152] 吴建生, 邱国华, 张澜庭. 双相金属间化合物中的 $\text{Ti}_5(\text{Si,Al})_3$ 相[J]. 上海交通大学学报. 1994, 28 (3): 23-28.
- [153] Zhang L. T., Wu J. S., Hua W., Qiu G. H.. Strength and fracture of two hot-rolled Ti-Al-Si-Nb dual phase alloys based on Ti_3Al [J]. Intermetallics. 2000, 8 (7): 709-716.
- [154] Wu J. S., Zhang L. T., Wang F., Jiang K., Qiu G. H.. The individual effects of niobium and silicon on the oxidation behaviour of Ti_3Al based alloys[J]. Intermetallics. 2000, 8 (1): 19-28.
- [155] 华伟, 吴建生, 邱国华, 张澜庭. Nb含量对 $\text{Ti}_3\text{Al}+\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 双相合金的影响[J]. 上海交通大学学报. 1998, 32 (1): 30-34.
- [156] Richter E., Piekoszewski J., Wieser E., Prokert F., Stanislawski J., Walis L., Reuther H.. Modification of titanium surface by its alloying with silicon using intense pulsed plasma beams[J]. Surface and Coatings Technology. 2002, 9, 158-159: 324-327.
- [157] Lemus J., Drew Robin A. L.. Joining of silicon nitride with a titanium foil interlayer[J]. Materials Science and Engineering. 2003, A352 (1-2): 169-178.
- [158] Wang H. M., Liu Y. F.. Microstructure and wear resistance of laser clad $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{NiTi}_2$ intermetallic composite coating on titanium alloy[J]. Materials Science and Engineering. 2002, A338 (1-2): 126-132.
- [159] 刘元富, 赵海云, 王华明. 激光熔覆 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{NiTi}_2$ 复合材料涂层的组织与耐磨性[J]. 材料研究学报. 2002, 16 (3): 313-318.
- [160] 刘元富, 王华明. 激光熔覆 Ti_5Si_3 增强金属间化合物耐磨复合材料涂层组织及耐磨性研究[J]. 摩擦学学报. 2003, 23 (1): 10-13.
- [161] 刘元富, 赵海云, 王华明. 激光熔覆 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{NiTi}$ 金属间化合物复合材料涂层组织与

- 耐磨性[J]. 稀有金属材料与工程. 2003, 32 (5): 367-371.
- [162] 刘元富, 赵海云, 张凌云, 王华明. 激光熔敷 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{NiTi}$ 金属间化合物复合材料涂层组织与高温抗氧化性能研究[J]. 应用激光. 2002, 22 (3): 269-274.
- [163] 王燕, 李安, 张凌云, 王华明. 激光熔炼 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{NiTi}$ 金属间化合物合金的组织及耐磨性[J]. 稀有金属材料与工程.. 2006, 35 (12): 1967-1970.
- [164] Cheng D. Y., Zhao S. J., Wang S. Q., Ye H. Q.. First-principles study of the elastic properties and electronic structure of NiTi, CoTi and FeTi. Philosophical Magazine. 2001, A81 (6): 1625-1632.
- [165] Behgozin A., Nakano T., Umakoshi Y.. Plastic deformation behaviour and substructure in CoTi single crystals fatigued at room temperature. ISIJ International. 1997, 37 (12): 1218-1223.
- [166] Mizuno M., Araki H., Shirai Y.. Stability and structures of constitutional defects in nonstoichiometric intermetallic compounds by first-principles calculations. Materials Science Forum. 2005, 475-479: 3111-3114.
- [167] Mizuno M., Araki H., Shirai Y.. First principles calculation of defect structure in non-stoichiometric CoAl and CoTi. Materials Transactions. 2005, 46 (6): 1112-1116.
- [168] Kaneno Y., Takasugi T.. Effects of microstructure and environment on room-temperature tensile properties of B2-type polycrystalline CoTi intermetallic compound. Journal of materials Science. 2003, 38: 869-876.
- [169] Kaneno Y., Yamaguchi T., Takasugi T.. Hot rolling workability, texture and grain boundary character distribution of B2-type FeAl, NiAl and CoTi intermetallic compounds. Journal of Materials Science. 2005, 40: 733-740.
- [170] Takasugi T., Izumi O., Yoshida M.. Anomalous temperature dependence of the yield strength in IVa-VIII intermetallic compounds with B2 structure. Journal of Materials Science. 1991, 26: 2941-2948.
- [171] Zhang L., Jenkins M. L., Taylor G.. Model for kink-like deformation in CoTi single crystals. Journal of Materials Science. 2006, 41: 2631-2639.
- [172] Yasuda H., Takasugi T., Koiwa M.. Elastic constants of Co_3Ti and CoTi intermetallic

- compounds. Materials Transactions JIM. 1991, 32 (1): 48-51.
- [173] Kaneno Y., Takasugi T., Hanada S.. Tensile property and fracture behavior of hot-rolled CoTi intermetallic compound. Materials Science and Engineering. 2001, A302 (2): 215-221.
- [174] Wittmann M., Baker I.. On the yield anomaly in stoichiometric CoTi. Materials Science and Engineering. 2002, 6, A329-331: 206-212.
- [175] Villars P., Prince A., Okamoto H.. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams[M]. ASM, New York, 1995, p. 8676.
- [176] 雷剑波, 杨洗陈, 陈娟等. 高功率横流CO₂激光熔池形成过程检测研究[J]. 应用激光. 2006, 26 (5):311-313.
- [177] 张泰华, 杨业敏. 纳米硬度技术的发展和应[J]. 力学进展. 2002, 32 (3):349-364.
- [178] 曲敬信, 王泓宏. 表面工程手册[M]. 化学工业出版社, 北京, 1998: 856-857.
- [179] 刘美华, 王静, 王东爱. 对压痕硬度实验方法的分析研究[J]. 工程塑料应用. 2005, 33 (7): 39-42.
- [180] 尹邦跃, 王零森. ZrO₂基陶瓷压痕断裂韧性的测定[J]. 粉末冶金材料科学与工程. 2001, 6 (1): 78-82.
- [181] 刘伯威, 樊毅, 张金生, 潘进. MoSi₂ 复合材料断裂韧性的测量及评价[J]. 粉末冶金材料科学与工程. 2001, 6 (4): 266-271.
- [182] 马勤, 杨延清, 康沫狂. 压痕法测定热压MoSi₂基复合材料K_{IC}值的研究[J]. 1996, 25 (2): 30-32.
- [183] Li X.Y., Tandon K.N. Mechanical mixing induced by sliding wear of an Al-Si alloy against M2 steel[J]. Wear. 1999, 225-229 (1): 640-648.
- [184] 郑文龙. GB/T 7314-2005 《金属材料室温压缩实验方法》实施要点[J]. 试验技术与试验机. 2006, 12 (4): 55-70.
- [185] 王华明. 铸件表面复合合金层组织与性能研究[D]. 西安交通大学, 西安, 1986.
- [186] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 冶金工业出版社, 北京, 2001.
- [187] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 化学工业出版社工业装备与信息工程出版中心. 北京, 2003.

- [188] Massalski T.B.. Binary Alloy Phase Diagrams[M]. 2nd ed. ASM International, Materials Park, OH, 1990.
- [189] Su Y. P., Lin X., Wang M., Xue L., Huang W. D.. Lamellar structures in laser surface remelted Zn-Cu peritectic alloy under ultra-high temperature gradient[J]. Scripta Mater.. 2004, 51 (5): 397-403.
- [190] Liu Y. C., Lan F., Yang G. C., Zhou Y. H.. Microstructural evolution of rapidly solidified Ti-Al peritectic alloy[J]. J. Crystal Growth. 2004, 271 (1-2): 313-318.
- [191] Dobler S., Lo T. S., Plapp M., Karma A., Kurz W.. Peritectic coupled growth[J]. Acta Mater.. 2004, 52 (9): 2795-2808.
- [192] Lee J. H., Verhoeven J. D.. Peritectic formation in the Ni-Al system[J]. J. Crystal Growth. 1994, 144 (3-4): 353-366.
- [193] Hu X. H., Chen G. L., Ion C., Ni K. Q.. New phase Ti_3Co_2Si in the Ti-Co-Si ternary system at 1100 °C[J]. J. Mater. Sci. Technol.. 2000, 16 (1): 91-93.
- [194] 薛轶. 激光熔覆 Ti-Co 二元金属间化合物涂层组织及耐磨性研究[D]. 北京航空航天大学材料学院本科毕设论文, 2003.
- [195] 温诗铸, 黄平, 著. 摩擦学原理 (第二版) [M]. 清华大学出版社, 北京, 2007.
- [196] 张剑锋, 周志芳, 编著. 摩擦磨损与抗磨技术[M]. 天津科技翻译出版公司, 天津, 1993.
- [197] Scott D., Mills G. H.. A scanning electron microscope study of fracture phenomena associated with rolling contact surface fatigue failure[J]. Wear. 1970, 16 (3): 234-237.
- [198] Scott D.. Debris examination – a prognostic approach to failure prevention[J]. Wear. 1975, 34 (1): 15-22.
- [199] Scott D., Mills G. H.. Spherical debris – Its occurrence, formation and significance in rolling contact fatigue[J]. Wear. 1973, 24 (2): 235-242.
- [200] Swain M. V., Jackson R. E.. Wear-like features on natural fault surfaces[J]. Wear. 1976, 37 (1): 63-68.
- [201] Wang Y., Gao C. Q., Wang D. L.. A study of the formative mechanism of spherical wear particles[J]. Wear 1986, 108 (3): 285-294.

- [202] Rabinowicz E.. The formation of spherical wear particles[J]. Wear. 1977, 42 (1): 149-156.
- [203] Rodenburg C., Rainforth W. M.. A quantitative analysis of the influence of carbides size distributions on wear behaviour of high-speed steel in dry rolling/sliding contact[J]. Acta Materialia. 2007, 55 (7): 2443-2454.
- [204] Zhu M. H., Zhou Z. R., Liu J. J.. Current state of the research of tribological white layers[J]. Tribology. 1999, 19 (3): 281-287.
- [205] Ramesh A., Melkote S. N., Allard L. F., Riester L., Watkins T. R.. Analysis of white layers formed in hard turning of AISI 52100 steel[J]. Materials Science and Engineering. 2005, 390A (1-2): 88-97.
- [206] Barry J., Byrne G. TEM study on the surface white layer in two turned hardened steels[J]. Materials Science and Engineering. 2002, 325A (1-2): 356-364.
- [207] 谢希文, 路若英. 金属学原理[M]. 北航出版社, 北京, 2004.

致 谢

首先感谢导师王华明教授几年来的悉心指导和谆谆教诲。本科毕设至今已六年有余,从课题研究方向的选择、实验方案的制订及实施直到论文的完成,整个过程无不凝结着导师的心血。王老师渊博的知识,严谨的治学精神,科学而又敏锐的洞察力,令我敬佩,并终身受益;一丝不苟的敬业精神和谆谆教诲,令我终身难忘。在此谨向导师致以崇高的敬意和衷心的感谢。

感谢本课题组于荣莉老师、张凌云老师、桑伟森老师、李鹏老师、李安老师、汤海波老师、方艳丽老师、刘虎潜师傅、吴述龙师傅、李金铎师傅及北航材料学院电镜室苏梅老师、陈赤因老师、X射线衍射室范文涛老师、中科院科学仪器厂何玉芬老师在金相制备、激光熔炼试验和扫描电镜观察中给与的无私帮助和悉心指导。感谢师兄袁源博士对我博士论文工作提出的有益建议。

在王老师的带领下,本课题组的陈瑶博士、吕旭东博士、尹延西博士、蔡良续博士、徐亚伟博士、陆晓峰博士、贵永亮博士、刘栋博士、张述泉博士、董李欣博士、高飞博士、袁蕾博士、王玉岱博士、李佳博士、王远博士、张长利硕士、张立强硕士、王影硕士、菅丽娜硕士、刘迅硕士、刘勇硕士、王燕硕士、李昂硕士、颜敏硕士、张亚玮硕士、刘彬硕士、董翠硕士、王彬硕士、谢旭霞硕士、盛伟硕士、于湘天硕士、武宁硕士、吴朝骞硕士、袁红硕士共同营造了一个求真务实、团结向上的科研氛围,使我度过了自己求学生涯中最难忘的时光,在此表示衷心的感谢。

最后,衷心感谢一直资助我求学的父母及亲友对我的理解和大力支持,是他们含辛茹苦、默默无闻地支持与鼓励,使我顺利完成学业。

本论文研究工作得到北京航空航天大学博士生创新基金的资助,在此一并表示诚挚的谢意!

攻读博士期间发表的论文及所取得的研究成果

发表文章

1. Y. Xue, H. M. Wang. Microstructure and dry sliding wear resistance of CoTi intermetallic alloy. **Intermetallics**(2008). doi: 10.1016/j.intermet.2008.06.010. (SCI 2.219)
2. Y. Xue, H. M. Wang. Microstructure and wear resistance of laser deposited $\text{Ti}_3\text{Co}_2\text{Si-Ti}_5\text{Si}_3\text{-TiCo}$ multiphase intermetallic alloy. **Materials Letters**. 62 (2008) 3091-3094. (SCI 1.625)
3. Y. Xue, H. M. Wang. Microstructure and properties of Ti-Co-Si ternary intermetallic alloys. **Journal of Alloys and Compounds**. 464 (2008) 138-145. (SCI 1.455)
4. Y. Xue, H. M. Wang. Microstructure and wear properties of laser clad TiCo/Ti₂Co intermetallic coatings on titanium alloy. **Applied Surface Science** 243 (2005) 278-286. (SCI 1.406)
5. 薛轶, 王华明. 激光熔炼 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{-TiCo-Ti}_2\text{Co}$ 多相金属间化合物合金的组织与耐磨性. **稀有金属材料与工程**. 36 (2007) 1623-1627 (SCIE)
6. 薛轶, 王华明. 激光熔炼TiCo/Ti₅Si₃双相金属间化合物合金组织及耐磨性. **稀有金属材料与工程**. 36 (2007) 2194-2198 (SCIE)

专利

1. 王华明, 薛轶, 张凌云, 李安. 高温耐磨耐蚀 Ti-Co-Si 金属间化合物合金材料. No. 200610078062.X.

奖项

1. 2008 年获得“北京航空航天大学博士生创新基金”
2. 2007 年获得“航天科技 CASC 公益奖学金”三等奖
3. 2005 年获得“北京航空航天大学优秀研究生奖学金”

个人简历

姓名：薛轶

性别：女

出生年月：1981年1月2日

民族：汉

政治面貌：中共党员

教育背景：

2003.9-2009.5 攻读北京航空航天大学材料科学与工程学院材料加工工程专业博士学位（硕博连读），研究金属间化合物高温耐磨合金材料及成型技术；

1999.9-2003.7 取得北京航空航天大学材料科学与工程学院材料加工工程专业学士学位

工作经历：

（无全职工作经历）

