

图 3.18 所选试验材料磨损体积失重率随外加载荷的变化曲线

Fig. 3.18 Wear volume loss rate of all the test materials vs. loads

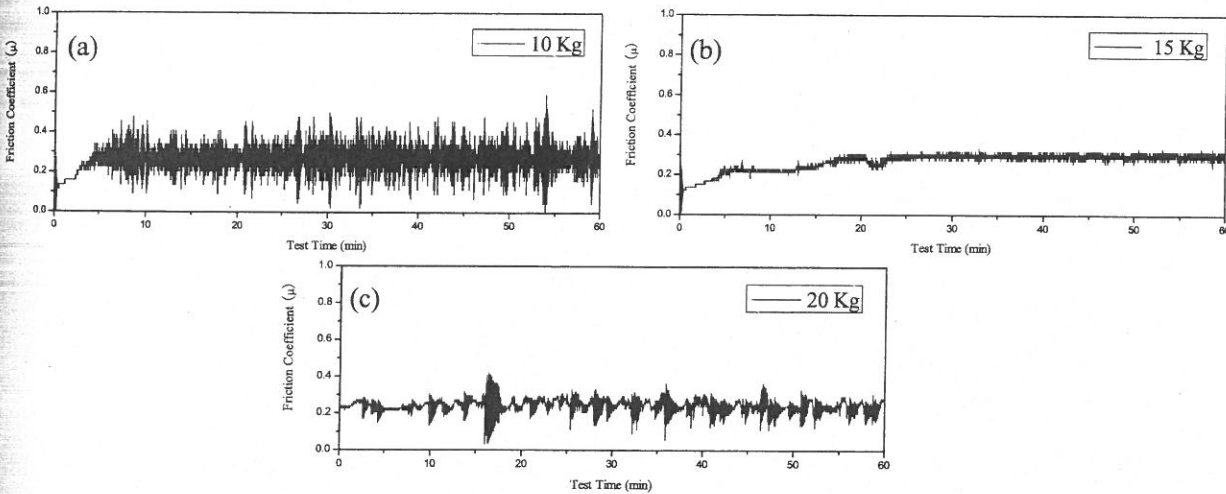


图 3.19 合金 A3 分别在 10 kg (a), 15 kg (b) 与 20 kg (c) 的外加载荷条件下摩擦系数曲线

Fig. 3.19 Wear coefficient curve of the alloy A3 under different loads. (a) 10 kg; (b) 15 kg; (c) 20 kg

(3) 相对滑动速度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 高速工具钢在保持外加载荷 20 kg、滑动行程 3320 m、45#钢作对磨副等磨损条件一定的情况下，相对滑动速度的改变 (0.46 m/s 和 0.92 m/s) 对合金耐磨性能的影响，表 3.7 列出了上述磨损实验结果数值，图 3.20 为所选实验材料磨损体积失重率随滑动速度变化直

方图。可以看出，所选三种 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金以及标样 W18Cr4V 高速工具钢在滑动速度相对较高的磨损条件下磨损体积失重率均低于滑动速度相对较低的情况下，唯有标样 GCr15 轴承钢磨损体积失重率在滑动速度相对较大的磨损条件下远远大于其在滑动速度较小的磨损情况下。图 3.21 为 A3 合金在上述磨损条件下的摩擦系数曲线，可以看出当滑动速度提高时，合金的摩擦系数平均值下降。

表 3.7 所选测试材料在相对滑动速度分别为 0.46 m/s 和 0.92 m/s 的测试条件下磨损失重情况

Table 3.7 Wear mass loss of all the test materials under sliding speed 0.46 m/s and 0.92 m/s.

Relative sliding speed (m/s)	Wear mass loss (mg) / wear volume loss rate ($10^{-3}\text{mm}^3/\text{m}$)				
	Alloy A1	Alloy A2	Alloy A3	GCr15	W18Cr4V
0.46	10.3 / 0.547	8.3 / 0.469	6.2 / 0.368	30.2 / 1.165	46.8 / 1.620
0.92	7.2 / 0.382	4.5 / 0.254	4.0 / 0.237	153.2 / 5.908	42.3 / 1.464

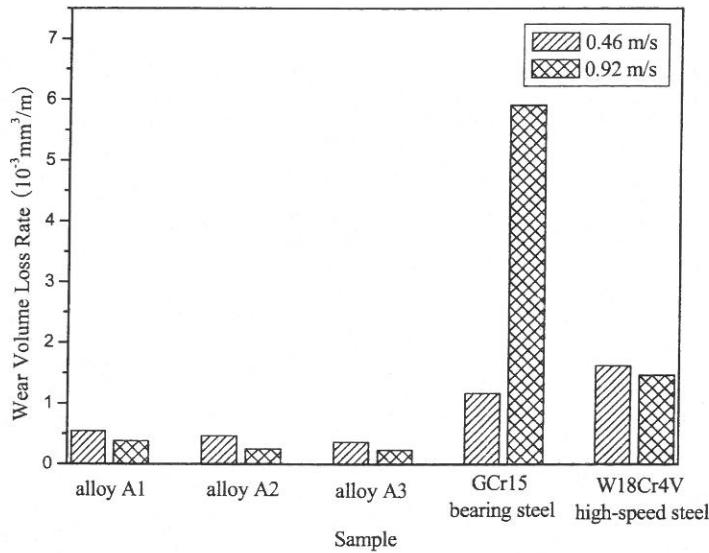


图 3.20 所选测试材料在相对滑动速度分别为 0.46 m/s 和 0.92 m/s 的测试条件下磨损体积失重率直方图
Fig. 3.20 Histogram of wear volume loss rate of all the test materials under sliding speed 0.46 m/s and 0.92 m/s.

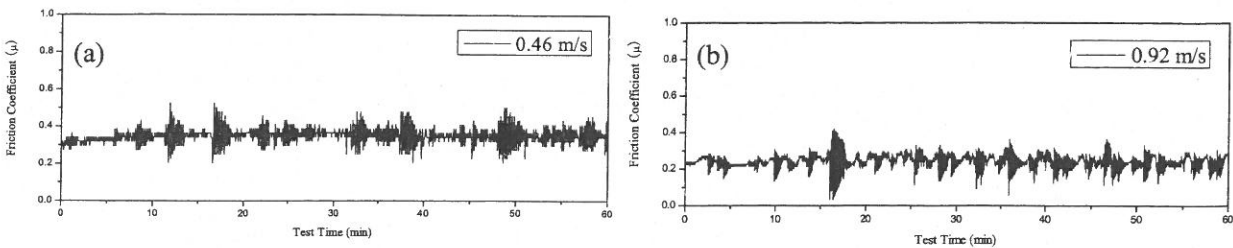


图 3.21 合金 A3 在相对滑动速度分别为 0.46 m/s (a) 和 0.92 m/s (b) 的磨损条件下摩擦系数曲线
Fig. 3.21 Wear coefficient curve of the alloy A3 under sliding speed 0.46 m/s (a) and 0.92 m/s (b).

(4) 滑动行程对合金室温干滑动磨损行为的影响

考察了所选 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金 A3 及标样 GCr15 轴承钢在保持外加载荷 20 kg、相对滑动速度 0.92 m/s、45#钢环作对磨副等磨损条件一定的情况下，滑动行程的改变 (276-3320 m) 对合金耐磨性能的影响，表 3.8 列出了上述磨损实验结果数值，图 3.22 为 A3 合金与标样 GCr15 轴承钢磨损体积失重率随滑动行程变化曲线，可以看出，随着滑动行程的增加，A3 合金磨损体积失重率呈下降趋势，而标样 GCr15 轴承钢磨损体积失重率则不断增大，表明 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金具有在严苛磨损条件下长时间服役的潜力。

表 3.8 合金 A3 与标样 GCr15 轴承钢在不同滑动行程磨损条件下磨损失重情况
Table 3.8 Wear mass loss of the alloy A3 and reference material GCr15 bearing steel under 276-3320 m sliding distance

Samples	Wear mass loss (mg) / wear volume loss rate ($10^{-3}\text{mm}^3/\text{m}$)			
	276 m	830 m	1660 m	3320 m
Alloy A3	0.8 / 0.571	2.2 / 0.522	3.1 / 0.368	4.0 / 0.237
GCr15 bearing steel	6.4 / 2.969	27.8 / 4.286	67.9 / 5.237	153.2 / 5.908

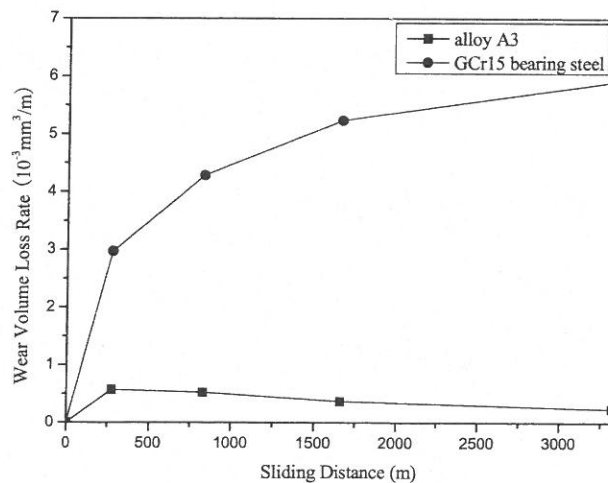


图 3.22 A3 合金与标样 GCr15 轴承钢磨损体积失重率随滑动行程变化曲线

Fig. 3.22 Curve of wear volume loss rate vs. sliding distance of the alloy A3 and reference material GCr15 bearing steel

3.4.2 高温滑动磨损性能测试结果

(1) 增强相Ti₅Si₃体积分数对合金高温滑动磨损性能的影响

表 3.9 列出了所选几种Ti-Co-Si三元金属间化合物合金及标样Ni₃Al金属间化合物合金、司太立钴基高温合金以及 1Cr18Ni9Ti不锈钢在 600 °C高温、外加载荷 10 kg、相对滑动速度 0.8 mm/s、滑动行程 85 m、GH22 镍基高温合金作配对副的磨损条件下磨损试验结果，考察了合金增强相Ti₅Si₃体积分数的改变对合金高温耐磨性能的影响。图 3.23 为所选Ti-Co-Si三元金属间化合物合金以及标样 1Cr18Ni9Ti不锈钢相对耐磨性直方图，可以看出，在 600 °C高温条件下，Ti-Co-Si三元金属间化合物合金具有优异的高温耐磨性能，其相对耐磨性较标样 1Cr18Ni9Ti不锈钢提高了约 3-4 倍，相对于不含Ti₅Si₃增强相的近单相CoTi合金A提高了近 1-1.5 倍，且随增强相Ti₅Si₃体积分数的增大，合金高温耐磨性能提高。图 3.24 分别为所选实验材料及与之相对磨的GH22 镍基高温合金配对副在上述磨损条件下磨损失重直方图，可以看出，标样Ni₃Al金属间化合物合金与司太立钴基高温合金高温磨损增重，与之相对磨的GH22 镍基高温合金对磨副磨损失重则明显高于其它合金，所选Ti-Co-Si三元金属间化合物合金及对磨副磨损失重相对比较适中，表明Ti-Co-Si三元金属间化合物合金在高温磨损条件下具有优异的摩擦学相容性。

表 3.9 所选实验材料高温滑动磨损测试结果

Table 3.9 Results of high-temperature sliding wear of all the test materials

Samples	Wear mass loss (mg) /wear volume loss rate (10 ⁻³ mm ³ /m)	Relative wear resistance	Wear mass loss of GH22 Ni-base superalloy coupling wheel (mg)
Alloy A	5.4 / 10.73	2.65	18.9
Alloy A1	5.0 / 10.37	2.75	20.3
Alloy A2	3.8 / 8.39	3.4	31.5
Alloy A3	3.1 / 7.18	4.0	37.8
Ni ₃ Al alloy	-8.1 / -12.71	—	89.8
Satellite Co-based alloy	-4.1 / -6.15	—	63.6
1Cr18Ni9Ti stainless steel	19.2 / 28.48	1	10.2

Density of Ni₃Al alloy is 7.5 g/cm³; Density of stellite alloy is 7.84 g/cm³; Density of 1Cr18Ni9Ti stainless steel is 7.93 g/cm³.

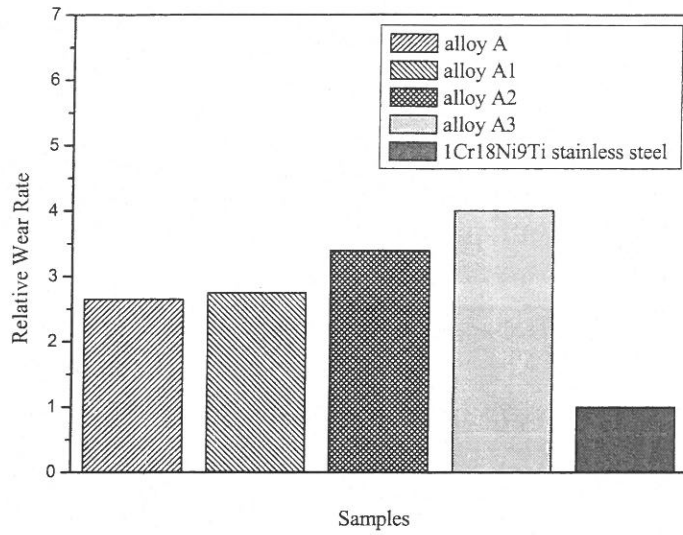


图 3.23 合金 A-A3 与标样 1Cr18Ni9Ti 不锈钢高温滑动磨损相对耐磨性

Fig. 3.23 Relative wear rate of high-temperature sliding wear of the alloy A-A3 and reference material 1Cr18Ni9Ti stainless steel

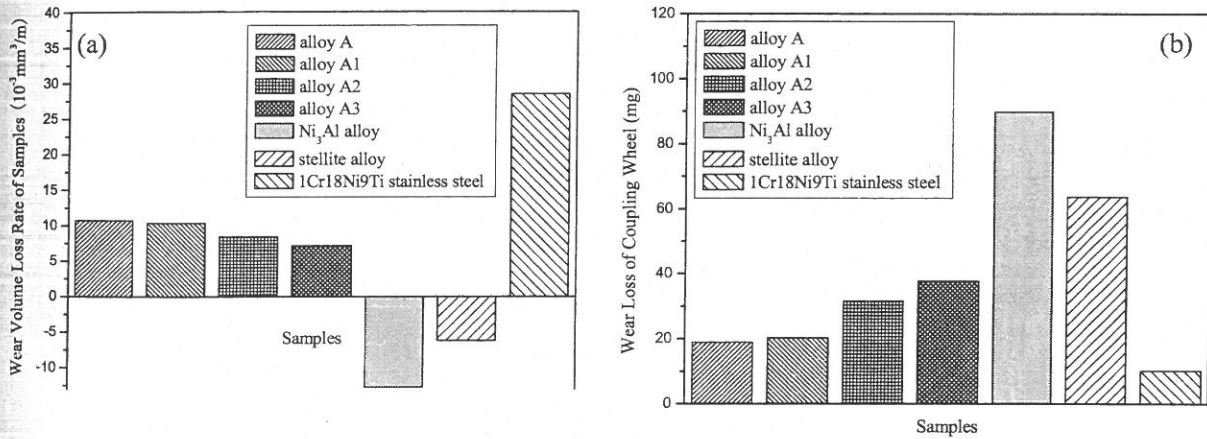


图 3.24 所选实验材料及与之相对磨的 GH22 镍基高温合金对磨副磨损失重柱状直方图

Fig. 3.24 Histogram of wear volume loss rate of all the test materials and wear loss of coupling wheel under high-temperature sliding wear condition.

(2) 温度对合金高温滑动磨损性能的影响

考察了所选几种 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金及标样 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在保持外加载荷 10 kg、相对滑动速度 0.8 mm/s、滑动行程 85 m 等磨损条件一定的情况下，温度的改变（400-600 °C）对合金磨损性能的影响，表 3.10 列出了上述磨损试验结果数值，

图 3.25 为所选试验材料在上述磨损条件下磨损体积失重率随温度变化曲线。可以看出，标样 1Cr18Ni9Ti 不锈钢磨损失重随温度的升高呈现明显的上升趋势，而所选 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金磨损失重随温度的升高呈现出缓慢下降的趋势，表明 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金在严酷的高温环境下表现出更好的对温度变化的不敏感性。

表 3.10 合金 A-A3 与标样 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在不同温度下的高温磨损失重
Table 3.10 Wear mass loss of alloys A-A3 and reference material 1Cr18Ni9Ti stainless steel under high-temperature sliding wear conditions at 400-600 °C

Temperature (°C)	Wear mass loss (mg) /wear volume loss rate ($10^{-3}\text{mm}^3/\text{m}$)				
	Alloy A	alloy A1	alloy A2	alloy A3	1Cr18Ni9Ti stainless steel
400	5.8 / 11.53	5.1 / 10.58	4.2 / 9.27	3.6 / 8.34	13.5 / 20.03
500	3.9 / 7.75	3.5 / 7.26	2.8 / 6.18	2.4 / 5.56	17.3 / 25.67
600	2.7 / 5.37	2.5 / 5.19	1.9 / 4.19	1.6 / 3.71	19.2 / 28.48

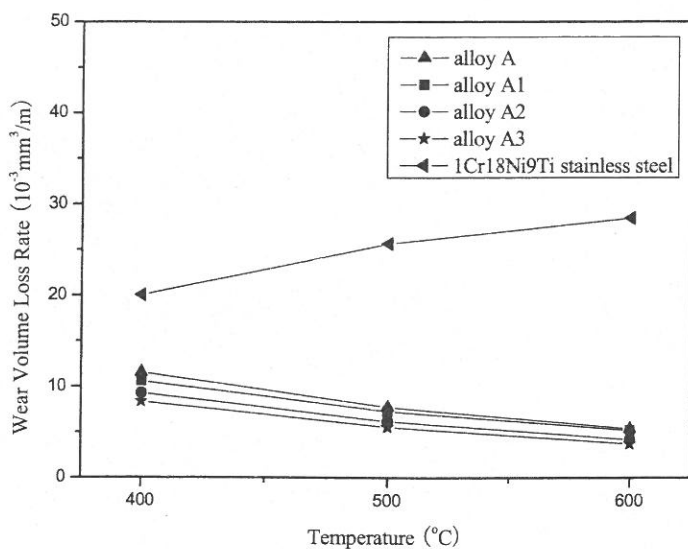


图 3.25 合金 A-A3 与标样 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在高温滑动磨损条件下磨损体积失重率随温度的变化曲线

Fig. 3.25 Wear volume loss rate vs. temperature of alloys A-A3 and reference material 1Cr18Ni9Ti under high-temperature sliding wear conditions

3.5 合金的高温组织稳定性与抗氧化性能

3.5.1 合金高温组织稳定性

作为在高温下工作的合金材料，其长期高温组织稳定性是影响其使用性能最重要的因素之一，因为在长期服役过程中合金相组成发生变化往往会导致材料性能退化甚至完全失效。本文在 1000 °C 高温条件下评价了 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金的高温组织稳定性。

图 3.26 分别为 A1 合金与 A3 合金在 1000 °C 高温条件下经 100 h 时效前后 XRD 分析结果，可以看出，合金经时效处理后相组成没有发生改变。图 3.27-3.29 分别为所选三种 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金在 1000 °C 高温条件下保温不同时间得到的显微组织 SEM 照片，可以看出，经过 1000 °C 高温时效处理，A1 合金仍为金属间化合物 CoTi 以及少量三元金属硅化物 Ti_3Co_2Si 初生树枝晶分布在 $Ti_5Si_3/CoTi$ 共晶基体之上的亚共晶显微组织，A2 与 A3 合金仍为难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 不规则块状初生相分布在 $Ti_5Si_3/CoTi$ 共晶基体之上的过共晶显微组织。不同的是，随着时效时间的延长，三种合金显微组织晶界处 $Ti_5Si_3/CoTi$ 共晶均不断溶解并粗化，同种组成相间相互聚集合并或长大，以降低合金总的界面能，使合金组织趋于稳定，且共晶组织体积分数不断减少，初生相平均尺寸稍有增大。上述实验结果表明，Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金具有优异的高温组织稳定性。值得注意的是，时效后 A1 合金 CoTi 初生相上弥散析出了大量难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 颗粒增强相，其颗粒尺寸十分细小（约为几百纳米）且分布均匀，经过 100 h 高温时效处理，弥散析出的 Ti_5Si_3 颗粒基本没有长大或相连，如图 3.27(f) 所示，经测试，弥散析出 Ti_5Si_3 颗粒增强相的 CoTi 初生相显微硬度提高了约 100Hv。

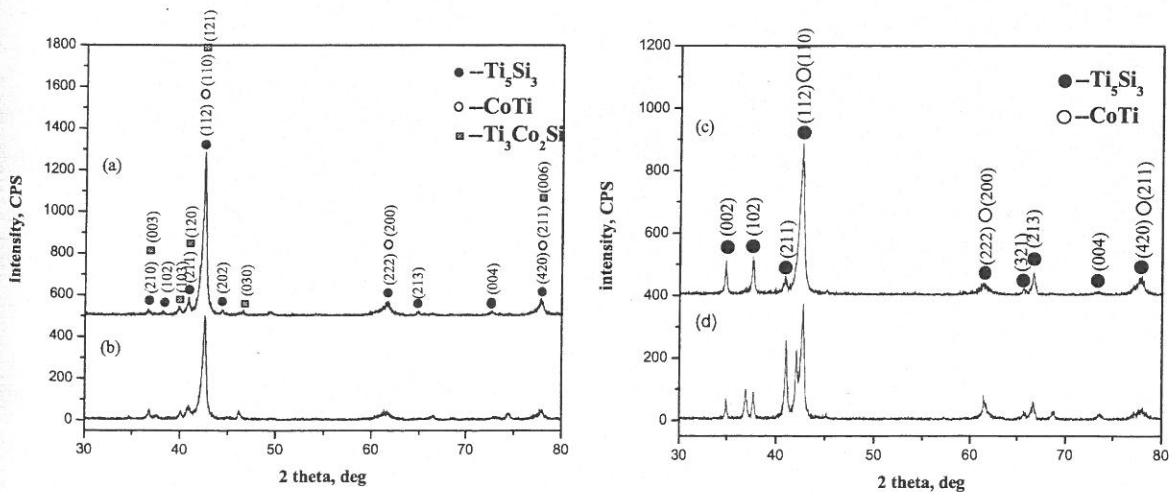


图 3.26 合金 A1 (a,b) 与合金 A3 (c,d) 在 1000 °C 高温下经 100 h 时效处理前后 XRD 分析结果
Fig. 3.26 XRD patterns of the alloy A1 (a,b) and A3 (c,d) before and after aging for 100 h at 1000 °C

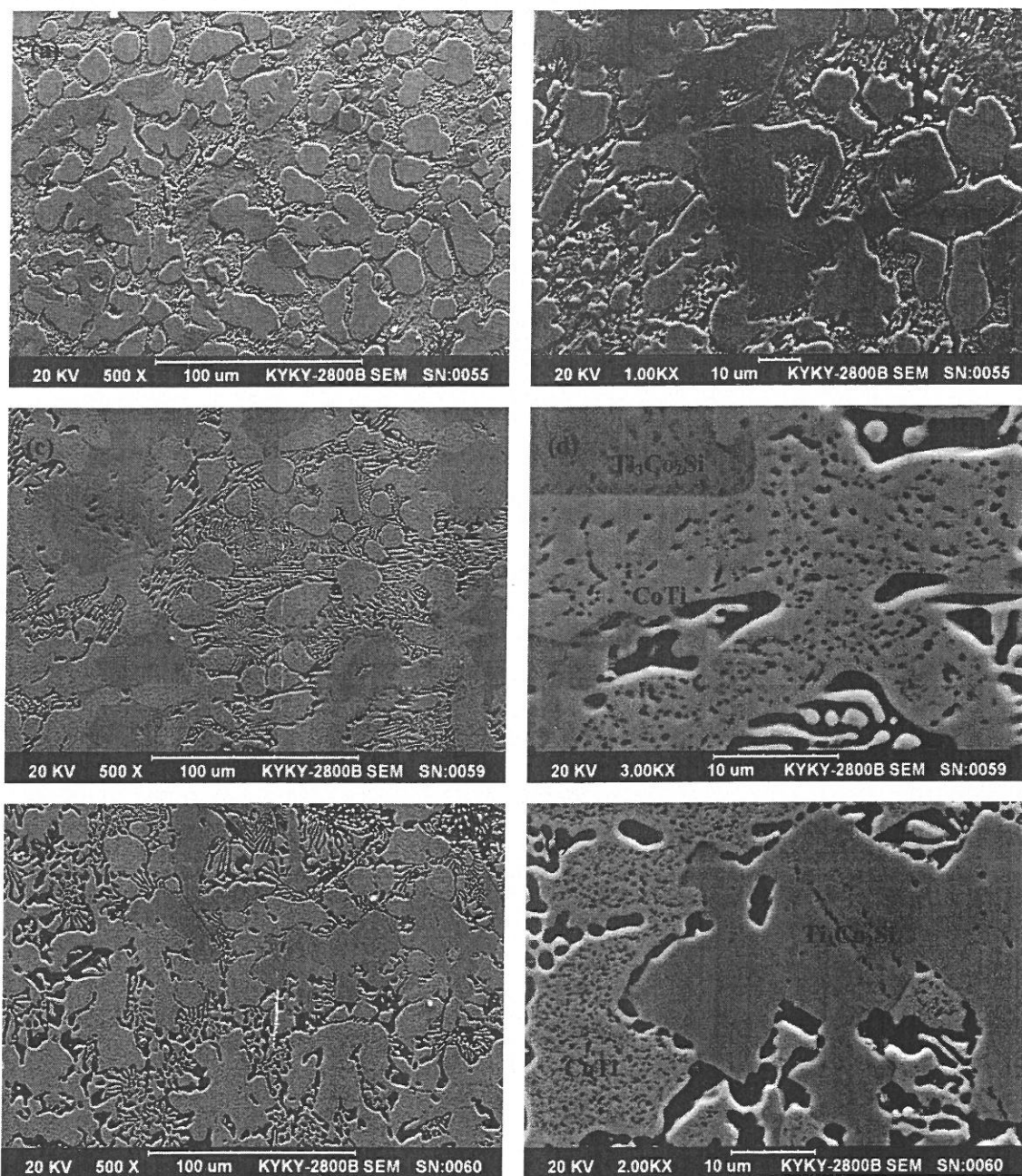


图 3.27 合金 A1 在 1000 °C 高温下保温 0-100 h 显微组织 SEM 照片
 (a,b) 0 h; (c,d) 50 h; (e,f) 100 h

Fig. 3.27 SEM micrographs showing microstructure of the alloy A1 heated for
 0-100 h at 1000 °C. (a,b) 0 h; (c,d) 50 h; (e,f) 100 h

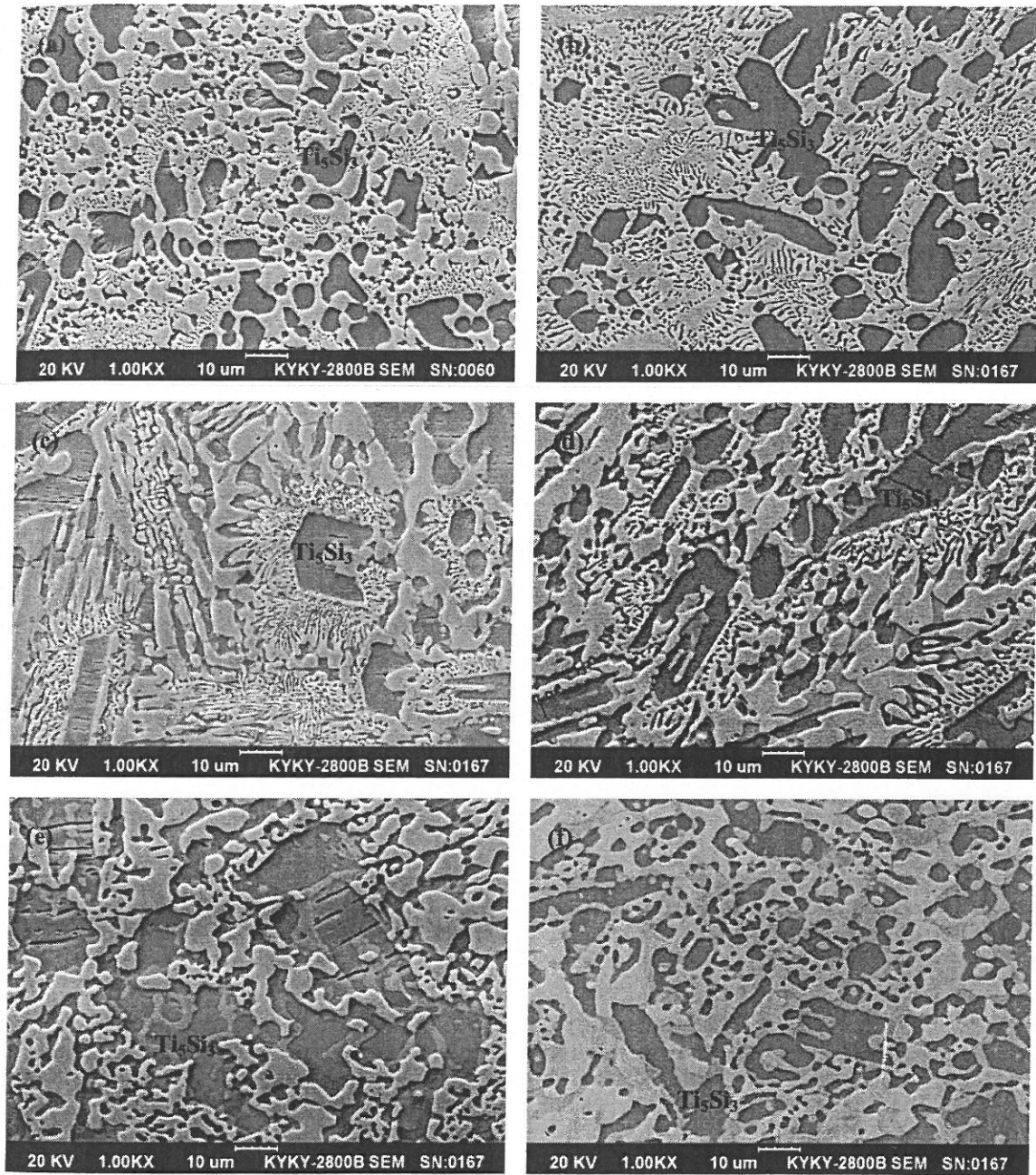


图 3.28 合金 A2 在 1000 °C 高温下保温 0-100 h 显微组织 SEM 照片

(a) 0 h; (b) 2 h; (c) 10 h; (d) 25 h; (e) 50 h; (f) 100h

Fig. 3.28 SEM micrographs showing microstructure of the alloy A2 heated for 0-100

h at 1000 °C. (a) 0 h; (b) 2 h; (c) 10 h; (d) 25 h; (e) 50 h; (f) 100h

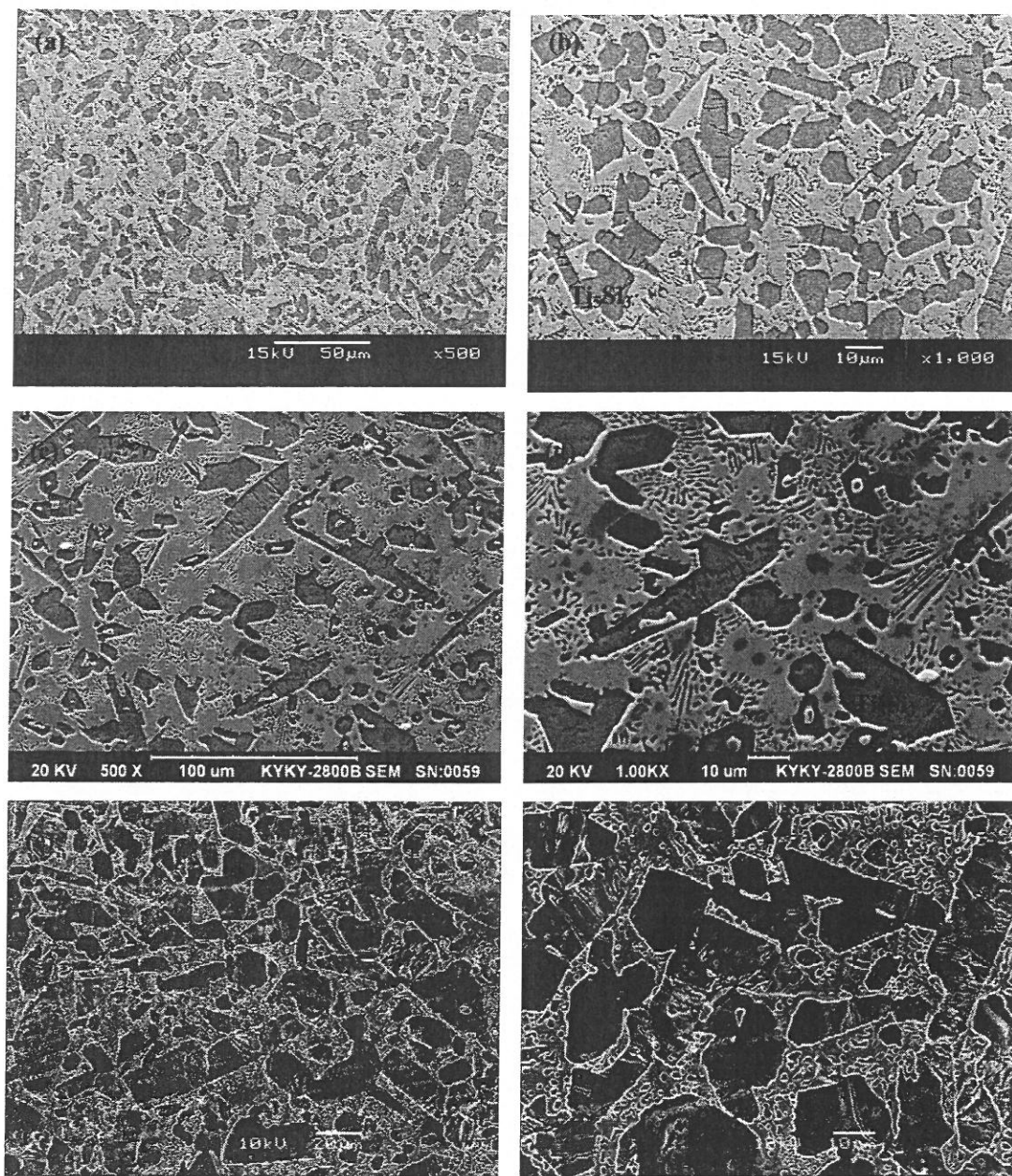


图 3.29 合金 A3 在 1000 °C 高温下保温 0-100 h 显微组织 SEM 照片

(a,b) 0 h; (c,d) 50 h; (e,f) 100 h

Fig. 3.29 SEM micrographs showing microstructure of the alloy A3 heated for 0-100 h at 1000 °C. (a,b) 0 h; (c,d) 50 h; (e,f) 100 h

3.5.2 合金高温抗氧化性能测试

(1) 增强相 Ti_5Si_3 体积分数对合金高温氧化行为的影响

实验测试了所选Ti-Co-Si三元金属间化合物合金及标样NiCoCrAlY高温合金在 800 °C高温条件下的恒温抗氧化性能, 考察了增强相 Ti_5Si_3 的体积分数对合金高温抗氧化性能的影响。表 3.11 列出了上述氧化实验结果数值, 图 3.30 为所选实验材料在 800 °C高温条件下氧化动力学曲线。可以看出, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金A1-A3 在 800 °C高温条件下均具有比较优异的高温抗氧化性能, 其氧化增重略高于标样NiCoCrAlY镍基高温合金, 但与其基本处于同一数量级上; 合金A由于不含有高温抗氧化性能优异的 Ti_5Si_3 增强相而氧化增重较大, 800 °C高温条件下氧化相对严重, 这在图 3.30 展示的所选几种Ti-Co-Si三元金属间化合物合金与标样NiCoCrAlY镍基高温合金 800 °C氧化动力学曲线上也可以反映出来, 合金A相对于其它几种合金氧化较严重, 但仍然能够满足抛物线氧化定律, 表明其表面形成的氧化膜具有一定的保护能力。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, 表明具有优异高温抗氧化性能的难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 能够有效地改善Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的高温抗氧化性能。

表 3.11 合金 A-A3 与标样 NiCoCrAlY 在 800 °C高温下氧化 0-100 h 增重结果

Table 3.11 Oxidation gain rate of alloys A-A3 and reference material NiCoCrAlY heated for 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 A	0	0.79	1.88	4.36	7.33	11.79	15.15	17.33
Alloy A1	0	0.20	0.32	0.92	1.52	1.97	2.41	2.93
Alloy A2	0	0	0.14	0.57	1.08	1.29	1.61	1.94
Alloy A3	0	0	0.09	0.54	1.05	1.27	1.60	1.87
NiCoCrAlY	0	0	0	0.13	0.21	0.33	0.49	0.65

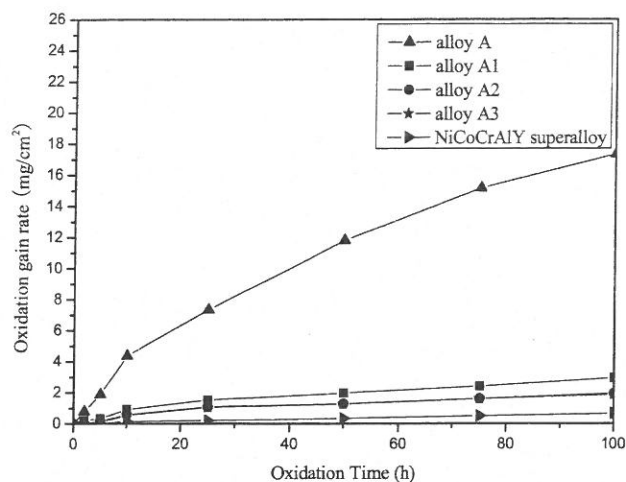


图 3.30 所选测试材料在 800 °C 高温下加热 100 h 恒温氧化动力学曲线

Fig. 3.30 Constant temperature oxidation kinetics curves of all the test materials heated for 100 h at 800 °C.

(2) 温度对合金高温氧化行为的影响

实验测试了 A2 合金在 800 °C、900 °C、1000 °C 与 1100 °C 四种温度下的恒温抗氧化性能，考察了温度对合金 A2 高温抗氧化性能的影响，并将上述氧化实验结果列于表 3.12 中。图 3.31 为合金 A2 在上述四种温度下的氧化动力学曲线，可以看出，随着氧化温度的升高，合金 A2 高温抗氧化性能迅速下降，但即使在 1000 °C 温度下仍然能够满足抛物线氧化定律，表明在此温度下合金 A2 高温抗氧化性能尚可；但当温度升至 1100 °C 时，合金 A2 氧化动力学曲线倾向于直线型，表明在此温度下合金 A2 发生严重氧化。

表 3.12 合金 A2 在 800-1100 °C 范围内氧化 0-100 h 增重结果

Table 3.12 Oxidation gain rate of the alloy A2 heated for 0-100 h at 800-1100 °C

Temperature (°C)	Oxidation gain rate (mg/cm ²)							
	0 h	2 h	5 h	10 h	25 h	50 h	75 h	100 h
800	0	0	0.09	0.54	1.05	1.27	1.60	1.87
900	0	0.32	1.32	1.86	2.65	3.58	4.54	5.33
1000	0	1.38	2.39	3.51	5.94	8.58	10.61	19.95
1100	0	3.59	6.6	11.97	26.77	41.21	53.94	65.69

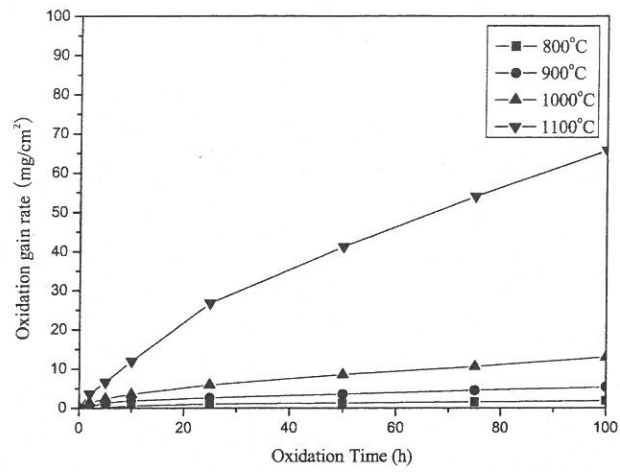


图 3.31 合金 A2 在 800-1100 °C 范围内加热 100 h 恒温氧化动力学曲线

Fig. 3.31 Constant temperature oxidation kinetics curves of the alloy A2 heated for 100 h at 800-1100 °C

第四章 讨论

4.1 合金相变点讨论及凝固过程分析

图 4.1 为近单相CoTi合金A在 400 °C到 1400 °C之间记录的DSC升温曲线,可以看出在升温曲线上存在两个比较明显的吸热峰,温度分别为 1157 °C与 1252 °C。经过DSC测试后,近单相CoTi合金A宏观形态保持棱角分明,如图 4.2(a)所示,表明合金A在 1400 °C温度下没有完全熔化。图 4.2(b)为合金A经过 1400 °CDSC测试后显微组织形貌,与测试前(图 4.3a)相比,CoTi初生相体积分数增大,初生相间CoTi/CoTi₂类共晶组织消失,晶界处存在少量尺寸较小的粒状相,EDS分析结果为 43.51Ti-32.74Co-23.22O(at. %),其较高的氧含量推测为DSC测试结束后立即通入空气而氧化所致。近单相CoTi合金A在升温至 1400 °C过程中,初生相间CoTi/CoTi₂类共晶组织熔化,由于其含量较少,即使完全熔化,合金试样仍可保持其宏观形态不发生改变,在随后的降温过程中,由于降温速率(20 °C/min)相比激光熔炼凝固过程缓慢,初生相CoTi得以充分生长,DSC测试结束后,除晶间少量颗粒状氧化物外,合金A全部由金属间化合物CoTi单相构成。

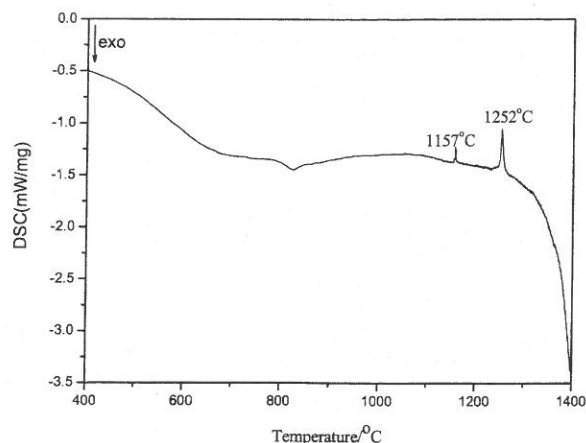


图 4.1 合金 A 在 400-1400 °C 温度范围内 DSC 升温曲线

Fig. 4.1 DSC warming curve of the alloy A at 400-1400 °C.

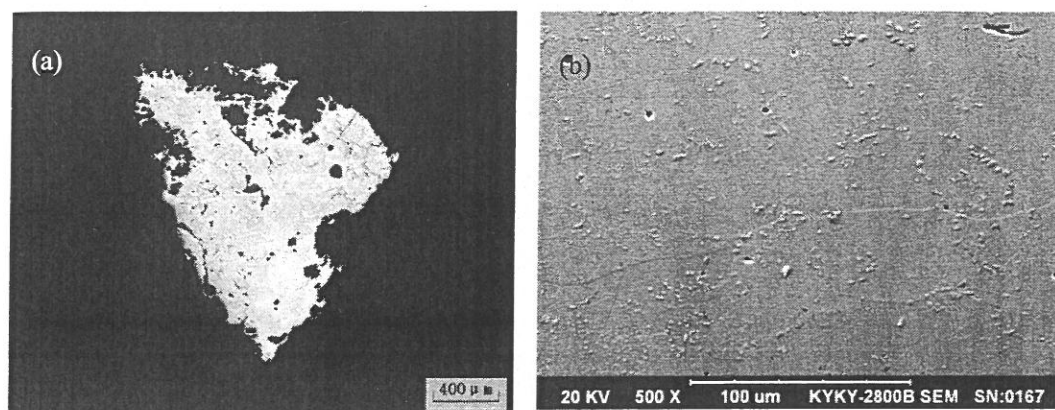


图 4.2 合金 A 在 DSC 测试后显微组织形貌低倍 (a) 与高倍 (b) 照片

Fig. 4.2 Low (a) and high (b) magnification micrographs showing microstructure of the alloy A after DCS test.

为了分析合金A在 1157 °C 与 1252 °C 温度处的相变情况,将合金A试样分别在 1200 °C 与 1350 °C 真空条件下保温 1 h 后进行空冷与水冷处理,其热处理前后显微组织形貌如图 4.3 所示,合金A在上述两种温度下加热均没有发生完全熔化。图 4.3(a)展示了合金A原始显微组织由初生树枝晶CoTi以及枝晶间少量CoTi/CoTi₂类共晶组织组成,CoTi初生相体积分数约为 90%;图 4.3(b)表明合金A经过 1200 °C 水冷处理后显微组织没有发生明显变化,仍是由CoTi初生树枝晶以及枝晶间CoTi/CoTi₂类共晶组织组成,不同的是,CoTi初生树枝晶体积分数有所减少(约为 85%),枝晶间CoTi/CoTi₂类共晶组织明显细化;图 4.3(c)与 4.3(d)分别为合金A经过 1200 °C 空冷与 1350 °C 水冷热处理后显微组织形貌,可以看出,合金均由CoTi初生树枝晶以及枝晶间CoTi₂包晶组织组成,不同的是,合金A经过 1200 °C 空冷处理后,CoTi初生树枝晶体积分数有所增加(约为 95%),而经过 1350 °C 水冷处理后,CoTi初生树枝晶体积分数明显减少(约为 80%)。根据上述实验结果推测,1157 °C 为合金A枝晶间CoTi/CoTi₂类共晶组织熔化温度,由于合金A在 1350 °C 热处理过程中以及 1400 °C DSC测试过程中均没有发生完全熔化,推测 1252 °C 不是初生相CoTi的熔化温度,合金A在 1252 °C 处可能仅仅发生了某种固态相变。

根据Ti-Co二元合金相图(图 3.7)推测合金A凝固过程: $L \rightarrow L + \text{CoTi}$ (初生相) $\rightarrow \text{CoTi}$ (初生相) + CoTi₂包晶,熔化过程: CoTi (初生相) + CoTi₂包晶 $\rightarrow L + \text{CoTi}$ (初生相) $\rightarrow L$ 。文献[189-192]研究表明,合金凝固过程中晶体生长速率过快可能导致包晶合金中呈共生生长形态的类共晶组织形成。合金A激光熔炼凝固过程在水冷铜模中完成,其冷却速率

较快, 可能导致合金CoTi初生相间CoTi₂与CoTi共生长。笔者在本科毕设实验中^[194], 利用激光熔敷技术在BT20 钛合金表面制备等原子比 50Ti50Co (at. %)合金涂层, 所得涂层显微组织形貌如图 4.4 所示, 涂层由呈完全共生生长形态的金属间化合物CoTi与CoTi₂组成。推测在激光熔敷过程中, 钛合金基体的稀释可能导致涂层成分点向富Ti一侧偏移, 因此, 等原子比Co-Ti合金涂层由金属间化合物CoTi与CoTi₂共同组成, 且激光熔敷过程中涂层凝固速率相比激光熔炼快很多, 因此, 涂层的显微组织由完全共生生长的CoTi/CoTi₂类共晶组织组成。

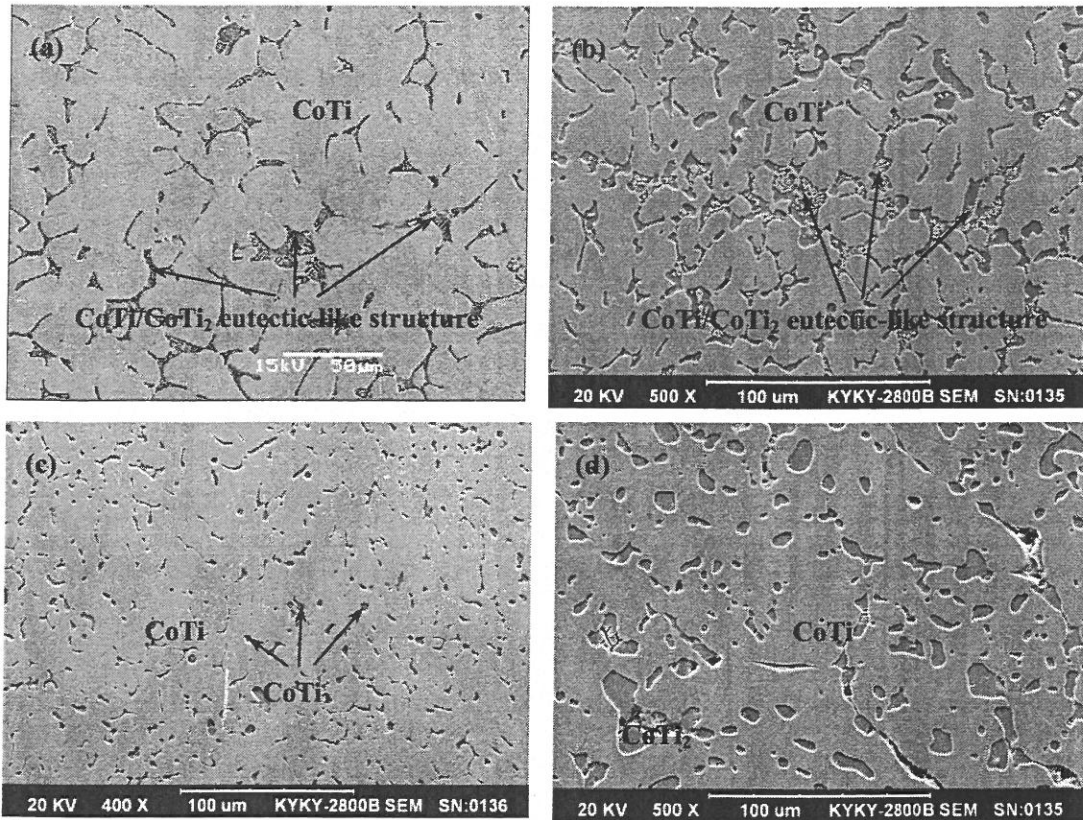


图 4.3 合金 A 经 1200 °C 与 1350 °C 真空条件下保温 1 h 后空冷与水冷处理显微组织 SEM 照片。(a) 处理前; (b) 1200 °C 加热水冷处理; (c) 1200 °C 加热空冷处理; (d) 1350 °C 加热水冷处理

Fig. 4.3 SEM micrographs showing microstructure of the alloy A after 1200 °C and 1350 °C heat treatment for 1 h though air cooling and water cooling. (a) before heat treatment; (b) after 1200 °C, water cooling; (c) after 1200 °C, air cooling; (d) after 1350 °C, water cooling.

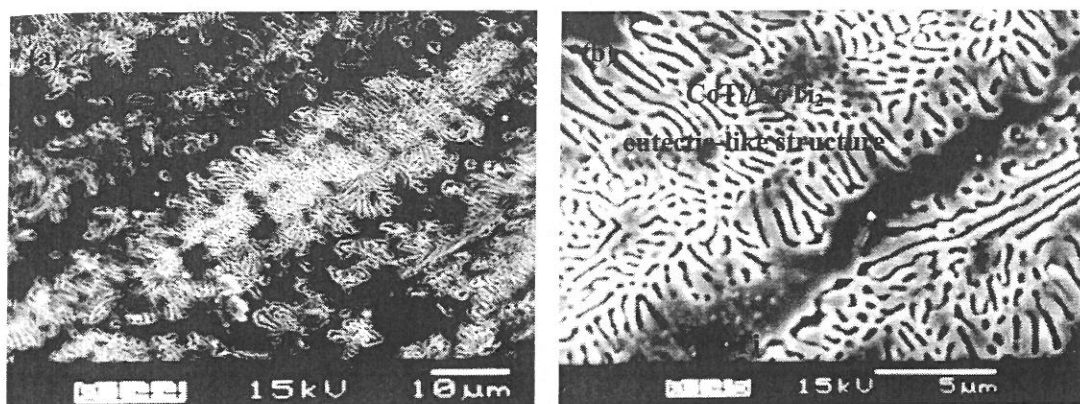


图 4.4 激光熔敷 BT20 钛合金表面 50Ti50Co (at. %)合金涂层显微组织形貌 SEM 照片
 Fig. 4.4 SEM micrographs showing microstructure of the 50Ti50Co (at. %) coating on the BT20 titanium alloy surface by laser cladding process.

分析认为将合金A加热至 1200 °C，除晶间CoTi/CoTi₂类共晶组织熔化外，部分CoTi初生相也会发生熔化，此时立即进行水淬冷却，由于冷却速度较激光熔炼凝固速度快，CoTi初生树枝晶不能够充分生长，体积分数减小了约 5%，晶间CoTi/CoTi₂类共晶组织也随冷却速率加快而细化；若将合金A加热至 1200 °C空冷处理，由于冷却速度相对缓慢，CoTi初生相生长充分，体积分数增加了约 5%，当温度降至 1157 °C包晶转变温度时，残余的熔液以CoTi₂包晶形式析出，合金凝固完毕。实验测得 1157 °C为CoTi与CoTi₂包晶转变温度，这与Ti-Co二元合金相图所示CoTi与CoTi₂包晶转变温度约为 1058 °C不相符。为了进一步证实上述实验结果，将合金A加热至 1100 °C保温 1 h炉冷处理，所得合金显微组织如图 4.5 所示，可以看出，合金显微组织没有发生明显变化，仍由CoTi初生树枝晶与枝晶间少量CoTi/CoTi₂类共晶组织组成，推测合金A在此热处理过程中枝晶间CoTi/CoTi₂类共晶组织没有发生熔化，Ti-Co二元合金相图所示CoTi与CoTi₂包晶转变温度约为 1058 °C不准确。由合金A在 1400 °CDSC测试过程中没有发生完全熔化推知金属间化合物CoTi熔点高于 1400 °C，这与Ti-Co二元合金相图所示CoTi的熔点约为 1325 °C也有一定差别，在今后的科研工作中，可以利用更高温度测量范围的DSC测试仪精确测定金属间化合物CoTi的熔点，并且深入分析金属间化合物CoTi在 1252 °C处发生的相转变情况。

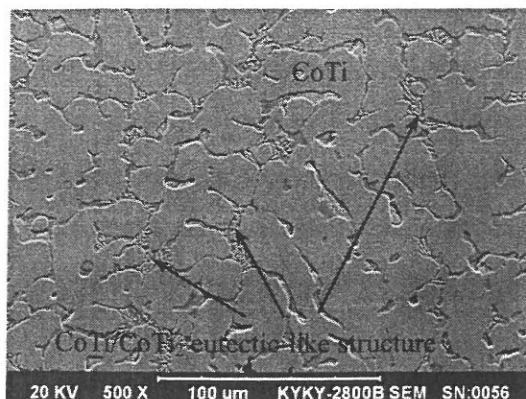


图 4.5 合金 A 在 1100 °C 高温下保温 1 h 炉冷处理显微组织形貌 SEM 照片

Fig. 4.5 SEM micrograph showing microstructure of the alloy A after heated for 1 h at 1100 °C and furnace cooling.

第二章实验方法部分之图 2.10 列出了所选 Ti-Co-Si 三元金属间化合物 A1、A2 与 A3 合金在 400 °C 到 1350 °C 之间记录的 DSC 升温曲线，可以看出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。需要说明的是三种合金试样在 DSC 测试结束后均表现出半熔化状态，即试样边缘发生球化现象，但仍然能够保持一定的初始形态。根据共晶合金一般凝固过程推测，Ti-Co-Si 三元金属间化合物 A2 与 A3 合金凝固过程为： $L \rightarrow L + \text{Ti}_5\text{Si}_3$ （初生相） $\rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$ （初生相）+ $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{CoTi}$ 共晶，熔融过程为： Ti_5Si_3 （初生相）+ $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{CoTi}$ 共晶 $\rightarrow L + \text{Ti}_5\text{Si}_3$ （初生相）（半熔状态） $\rightarrow L$ （全熔状态）；Ti-Co-Si 三元金属间化合物 A1 合金凝固过程为： $L \rightarrow L + \text{CoTi}$ （初生相） $\rightarrow \text{CoTi}$ （初生相）+ $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{CoTi}$ 共晶，熔融过程为： CoTi （初生相）+ $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{CoTi}$ 共晶 $\rightarrow L + \text{CoTi}$ （初生相）（半熔状态） $\rightarrow L$ （全熔状态），其中新相 $\text{Ti}_3\text{Co}_2\text{Si}$ 的熔点及相形成自由能未知，因此无法从理论上推测出其在 A1 合金凝固过程中的析出次序。

根据 3 种合金的 DSC 测试结果及经过 DSC 测试后合金的宏观形貌推测 3 种 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金在 DSC 测试过程中均只在略高于 1300 °C 温度处发生共晶组织熔化，即 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{CoTi}$ 共晶的熔点约在 1310 °C 左右。图 4.6 分别为 A1 合金与 A3 合金经 DSC 测试后显微组织形貌图，可以看出，相对于合金的原始组织形貌（图 3.6d 与 3.6g），合金 A1 与 A3 的初生相尺寸及体积分数均有所增大，初生相间 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{CoTi}$ 共晶组织粗化，

这是由于DSC测试过程中降温速率相对比较缓慢 (20 °C/min) 所致。图 4.7 模拟了 Ti_5Si_3 -CoTi 伪二元共晶垂直截面示意相图, 其中 A1 合金以金属间化合物 CoTi 作为初生相, 其成分点位于 Ti_5Si_3 -CoTi 伪二元共晶相图的亚共晶区; A2 合金与 A3 合金均以难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 作为初生相, 其合金成分点位于 Ti_5Si_3 -CoTi 伪二元共晶相图的过共晶区, A2 合金相对于 A3 合金更靠近共晶成分点, 因此, 应具有较低的液相线温度, 三种合金液相线的温度区间可在日后的科研工作中继续做深入的研究分析。

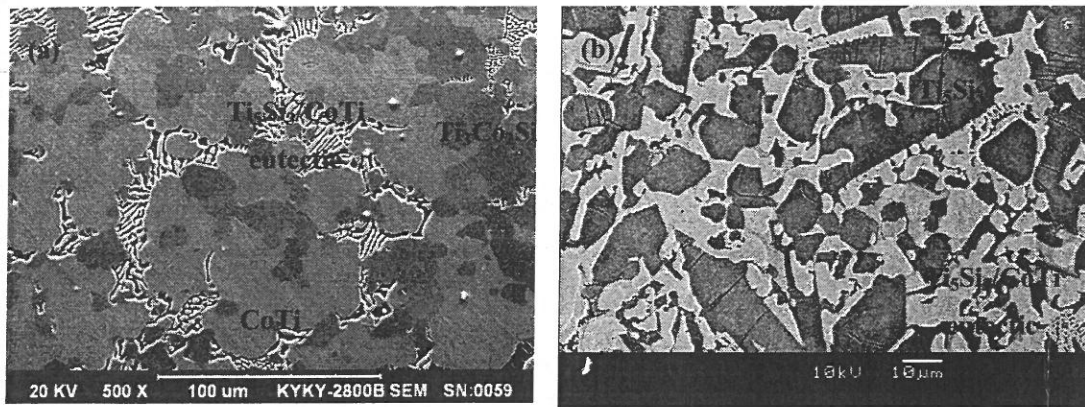


图 4.6 合金 A1 (a) 与合金 A3 (b) 经 DSC 测试后显微组织形貌 SEM 照片

Fig. 4.6 SEM micrographs showing microstructure of the alloy A1 (a) and the alloy A3 (b) after DSC test.

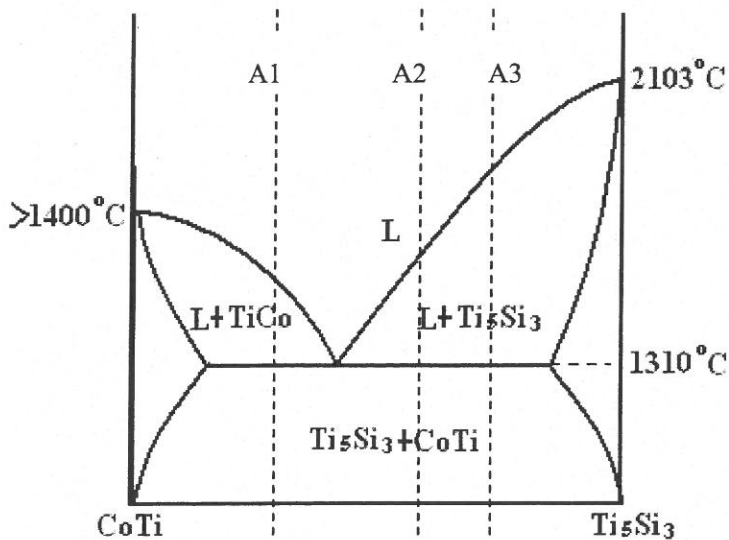


图 4.7 Ti_5Si_3 /CoTi 双相准二元垂直截面模拟示意图

Fig. 4.7 Schematic illustration of the quasi-binary vertical cross-section of Ti_5Si_3 /CoTi

4.2 合金强韧化机理分析

本文利用激光熔炼技术原位合成以高强度难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 作增强相，以韧性较好且与增强相 Ti_5Si_3 弹性模量相近的金属间化合物 $CoTi$ 作基体的双相金属间化合物合金^[172]，预计此类合金相比单相 Ti_5Si_3 材料具有更好的强韧性配合。

通过合金显微硬度压痕裂纹情况（图 4.8）可以看出，合金中 $CoTi$ 基体的韧性良好，且韧性 $CoTi$ 基体的体积分数对合金的增韧效果有显著的影响，随着合金中韧性 $CoTi$ 相体积分数的增加，硬度压痕顶角及周围区域的裂纹明显减少（图 3.12），合金的断裂韧性 K_{IC} 值明显增大（表 3.3），相对于单相 Ti_5Si_3 材料提高了近 50%以上，合金得到了有效的增韧。由表 3.3 也可以看出，随着压痕载荷的提高，合金A3 断裂韧性值增大，分析认为当施加更大载荷时，产生的大尺寸压痕会接触到周围更宽的韧性区域，强韧化效果会更加显著。

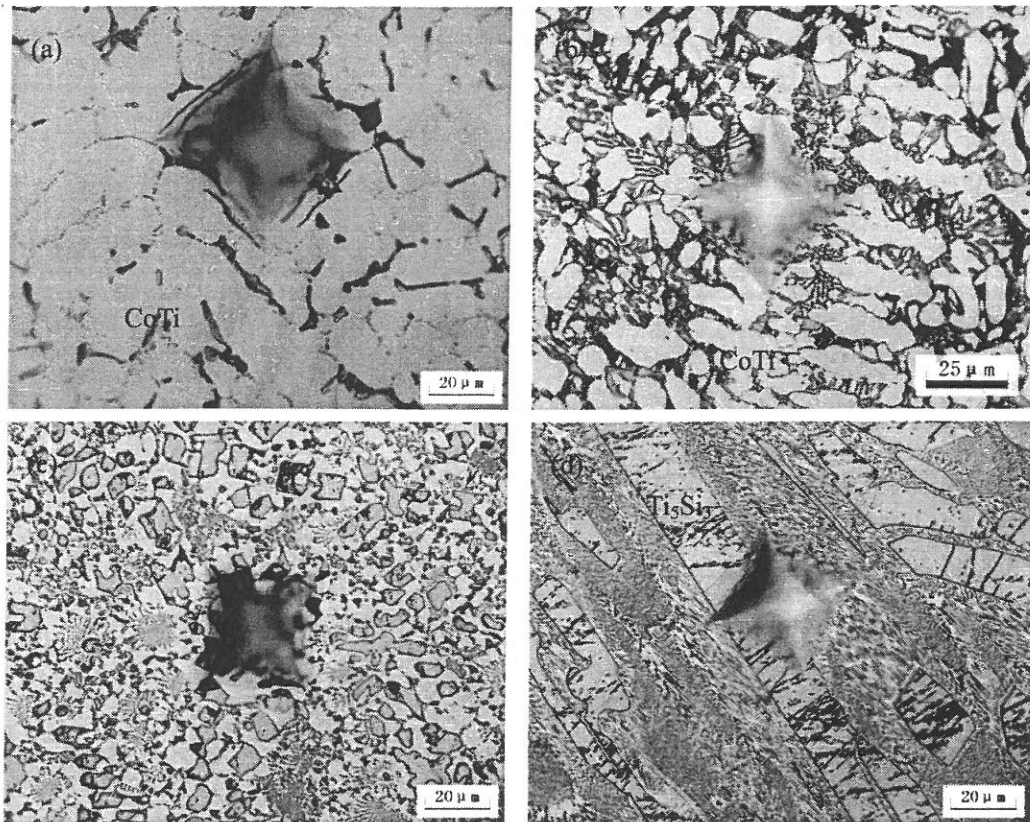


图 4.8 合金 A-A3 显微硬度压痕 OM 照片. (a) 合金 A; (b) 合金 A1; (c) 合金 A2; (d) 合金 A3

Fig. 4.8 OM micrographs showing microhardness indentation morphology of alloys A-A3. (a) alloy A; (b) alloy A1; (c) alloy A2; (d) alloy A3.

合金A3在1000 g外加载荷作用下产生的显微压痕形貌如图4.8(d)所示, 从 Ti_5Si_3 初生相上扩展的显微裂纹在到达 $Ti_5Si_3/CoTi$ 共晶界面就发生了截止或者偏转, 即沿着 $Ti_5Si_3/CoTi$ 共晶界面扩展, 由图3.12(b)与(c)也可以观察到此现象, 表明 $Ti_5Si_3/CoTi$ 双相共晶组织可以有效地提高合金的强韧性。当裂纹在韧性相对较好的CoTi基体中传播时, 裂纹尖端的应力集中可以由CoTi的塑性变形得到一定程度的缓解与释放, 从而有效地阻止裂纹的扩展; 另外, 双相合金的相界面也是合金的重要强韧化因素, 由于 $Ti_5Si_3/CoTi$ 双相共晶组织具有比较精细的组织结构, 裂纹经过 Ti_5Si_3 向CoTi基体扩展时可能发生偏转/反射现象, 由于裂纹偏转需要额外的能量消耗, 因而导致了合金断裂韧性的提高。图4.9为合金A1-A3经过室温单轴压缩实验后断口显微形貌, 可以看出, 脆性 Ti_5Si_3 相体积分数最高的A3合金断口形貌表现为脆性穿晶解理断裂(图4.9(c)), A2合金断口形貌表现为穿晶与沿晶混合的断裂特征(图4.9(b)), A1合金则主要以沿晶断裂为主(图4.9(a)),

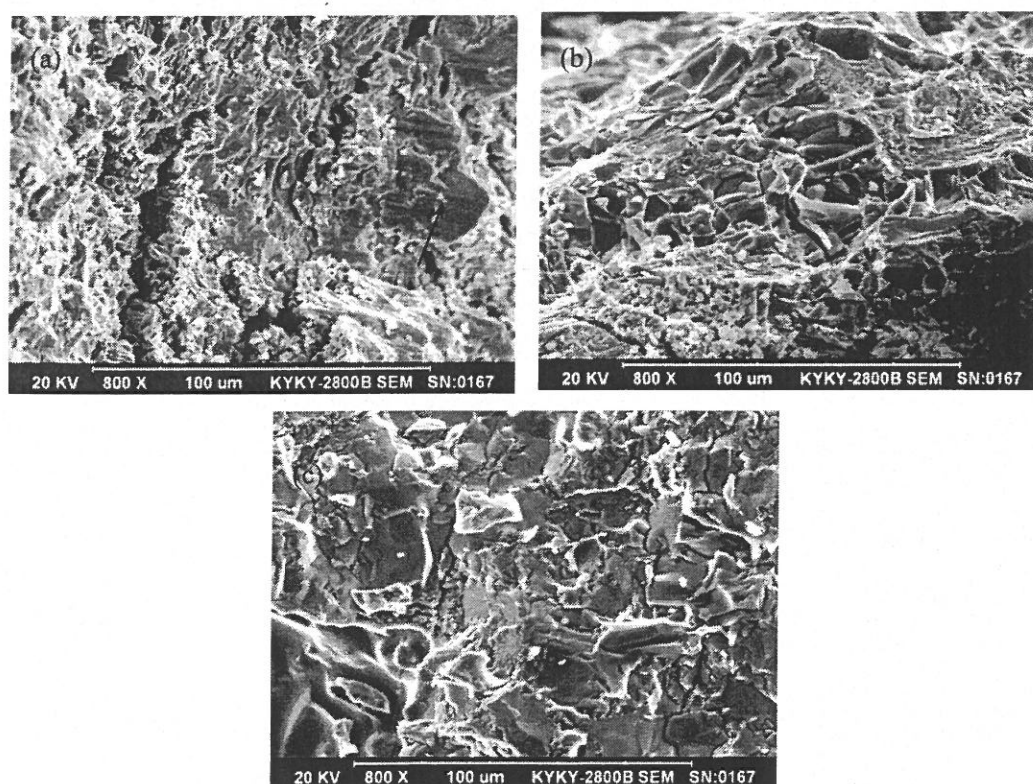


图 4.9 合金 A1-A3 室温单轴压缩断口形貌图 (a) 合金 A1; (b) 合金 A2; (c) 合金 A3

Fig. 4.9 Morphology of fracture of alloys A1-A3 after room-temperature uniaxial compression test.

(a) alloy A1; (b) alloy A2; (c) alloy A3

其中, 图4.9(a)右半部箭头所指平坦区域为合金A1在压缩断裂过程中产生的碎块相互摩擦挤压所致, 并非断口真实形貌。上述研究结果表明, 随着韧性CoTi相体积分数的增加, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金的断裂模式由穿晶脆性断裂向沿晶断裂转变, 合金的韧性明显改善, 进一步证实了韧性CoTi基体对合金的增韧作用。

当 Ti_5Si_3 以块状初生相存在于Ti-Co-Si三元金属间化合物合金中时(合金A2与A3), 部分呈现竹节状形态, 利用扫描电子显微镜观察其显微组织形貌发现, 部分 Ti_5Si_3 初生相上分布着少量显微裂纹, 如图4.10所示, 认为竹节状 Ti_5Si_3 初生相节线部分即为其上存在的显微裂纹。观察发现, 当 Ti_5Si_3 初生相尺寸较大时, 其上存在的显微裂纹也越多, 这些显微裂纹可能成为合金的裂纹产生源与裂纹扩展快速通道, 因此, 韧性CoTi基体的体积分数增大, 脆性 Ti_5Si_3 初生相尺寸减小, 合金中显微裂纹的数量随之减少, 对合金起到了一定的强韧化作用。

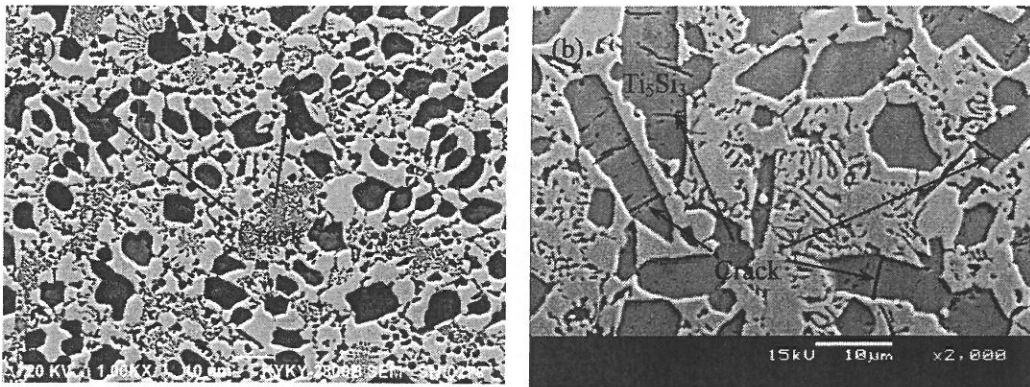


图 4.10 合金 A2 (a) 与合金 A3 (b) 显微组织形貌 SEM 照片

Fig. 4.10 SEM micrographs showing microstructure morphology of the alloy A2 (a) and A3 (b)

4.3 合金室温单轴压缩性能分析

在室温单轴压缩试验过程中, 合金试样高度不断减小, 横截面积不断增大, 第三章实验结果部分关系式 3-1 与 3-2 不能够真实地反映合金的应力-应变特性, 需要对其应力和应变作出另外一种定义:

$$\sigma = P/A \quad (式 4-1)$$

$$\varepsilon = \int_h^{h_0} 1/h \cdot dh = \ln(h_0/h) \quad (式 4-2)$$

式中, A 和 h 分别为试样的瞬时截面积和高度。这样定义的应力 σ 和应变 ε 分别称为合金的真应力和真应变。

试样在压缩过程中, 始终满足 $A_0 \cdot h_0 = A \cdot h$ 关系式, 即 $A_0/A = h/h_0$, 则

$$\sigma = P/A = P/A_0 \cdot A_0/A = S \cdot h/h_0 = S \cdot (1 - \Delta h/h_0) = S \cdot (1 - e) \quad (\text{式 4-1}')$$

$$\varepsilon = \int_h^{h_0} 1/h \cdot dh = \ln(h_0/h) = -\ln(1 - e) \quad (\text{式 4-2}')$$

式种, S 与 e 分别为合金的工程应力与工程应变。试样压缩时, 横截面积增大, 试样最大截面处所受的真应力比工程应力要小, 见式子 (4-1'); 而高度的减小使得压缩量 Δh 相同时真应变比工程应变要大, 见式子 (4-2')。真应力可以认为是材料实际承受的最大应力; 在相应的真应力下, 材料所发生的实际应变变量 $\Delta h/h$ 为真应变。图 4.11 示意性地比较了合金单轴压缩真应力-真应变曲线与工程应力-工程应变曲线。可以看出, 在弹性变形阶段, 由于应变较小, 试样横截面积增加很小, 因此真应力-真应变曲线与工程应力-工程应变曲线基本重合; 当合金发生塑性变形后, 真应力低于工程应力, 且随着应变的增大, 两者之差增大, 且真应变大于工程应变。

由于实验仪器的误差, 测得的合金工程应力-工程应变曲线横坐标应变结果不准确, 因此只能定性地比较各实验材料压缩弹性模量的大小; 所选 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金 A1-A3 在压缩过程中均几乎不发生屈服即被压断, 其工程应力-工程应变曲线只存在弹性/塑性变形 I/II 部分, 且其极限应变变量并不能达到如测试结果所示 10% 左右, 认为应该远远小于这个数值, 推测其真应力-真应变曲线几乎与其工程应力-工程应变曲线重合, 所测得抗压强度数值变化不大; 分析标样 Stellite 钴基耐磨合金工程应力-工程应变曲线认为, 在压缩过程中标样 Stellite 钴基耐磨合金经历了弹/塑性变形与短暂的塑性屈服后发生脆断, 如图 4.11 所示, 在最初的弹性变形阶段, 合金应力与应变呈直线增长趋势, 后进入弹/塑性变形阶段, 合金产生相同大小应变变量所需的应力减小, 接着合金发生短暂的塑性屈服后即发生脆断, 图 4.11 即为其真应力-真应变曲线示意图, 当合金发生塑性变形后, 试样横截面积急剧增大, 虽然工程应力随应变增大而增大, 但真应力增大缓慢, 因而真应力-真应变曲线显示出与工程应力-工程应变曲线不同的变化趋势。随着增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增加, 合金的抗压强度与极限压缩变形率均减小, 压缩弹性模量增大。分析认为, 合金显微组织中具有较高硬度的 Ti_5Si_3 增强相体积分数增大,

其形态由以共晶条状或颗粒状为主转变为以不规则块状为主，且尺寸随之增大，由于难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 室温脆性严重，在压缩过程中极易发生脆性穿晶解理断裂，且其尺寸的增大也增加了合金脆性穿晶断裂的几率，因此，合金A3 断口形貌以穿晶解理断裂为主（图 4.9c），抗压强度及极限压缩变形率在所选三种Ti-Co-Si三元金属间化合物合金中是最小的，而其抵抗压缩变形的能力即压缩弹性模量是最大的。

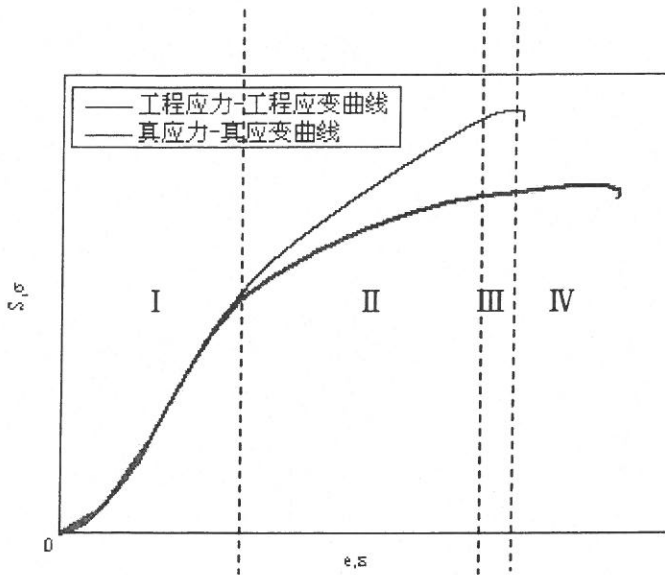


图 4.11 试验材料室温压缩工程应力-工程应变曲线与真应力-真应变曲线示意图

Fig. 4.11 engineering stress-engineering strain curve and real stress-real strain curve of the test material under room-temperature compression test

4.4 合金磨损机理分析

4.4.1 室温干滑动磨损机理分析

材料的摩擦磨损是个相当复杂的过程，且影响因素众多，例如所研究材料的本身状态、载荷、滑动速度、环境介质以及对磨材料的成分、微观组织等等，因此，评价材料的耐磨性能应属于系统行为范畴，而并非材料本身的固有特性。即使是同一种试验材料，只要测试条件略微改变就可能得出完全不同的实验结果。磨损机理的分析是解决工程实际磨损问题及发展耐磨材料的重要研究内容，上述提及的有关摩擦磨损系统的复杂性势必给这方面的研究带来很大的困难，要求研究者采用多元化的研究手段深入分析所获得

的试验信息。

随着现代仪器的发展,对材料的磨损行为进行动态实时观测已经成为可能,例如在扫描电子显微镜内安装特殊的磨损试验机,并配有测量摩擦力和外加载荷的装置,在扫描电子显微镜的电视检测器上可以实时的观察到被测材料在磨损过程中的全部磨损行为,为磨损机理的分析提供了更准确的信息。但此种研究手段所需的实验设备成本很高,且研究有很多的局限性,例如磨损环境介质只能限制在真空条件下等,很难进行大规模推广应用。相比之下,目前磨损机理的分析仍然主要依赖于传统的研究手段,即研究被测材料的磨损表面、亚表面及磨屑的组成结构和微观组织特征等在磨损前后的变化情况,这实际上是对材料的摩擦磨损行为进行事后分析而反推其磨损过程的一种研究方法,再根据上述对被测材料磨损机理的分析建立其摩擦磨损的物理模型。不同的载荷、相对滑动速度、滑动距离以及对磨副材料等,都可能对被测材料的磨损行为及磨损机理产生较大的影响,可能使材料在磨损过程中从轻微磨损向严重磨损转变,因此研究上述磨损系统参数对于使材料免于发生严重磨损、并充分发挥其在特定工况下的耐磨性能是十分重要的^[1,2]。

以上提到了目前分析材料磨损机理的几项重要研究内容,本章节将会结合上一章激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金室温干滑动磨损实验结果部分,通过分析实验材料在经过室温干滑动磨损测试后磨损表面、亚表面及磨屑的组成结构和微观组织特征等变化情况,讨论对磨副材料、外加载荷、相对滑动速度以及滑动距离等实验参数对合金磨损性能的影响机理,并建立 Ti-Co-Si 三元金属间化合物耐磨合金的磨损机理模型。

通常情况下,试样的磨损表面、亚表面及磨屑的成分检测和微观组织观察可在配有能谱仪 EDS 的扫描电子显微镜(SEM)上进行。对试样的磨损表面进行不同的处理可以实现不同的研究目的:观察试样原始磨损表面形貌可以了解配对副双方在磨损过程中材料的转移情况;使用对试样没有腐蚀作用而对从对磨环转移过来的磨屑具有腐蚀作用的化学试剂作为清洗剂,将试样的磨损表面在该清洗剂中充分浸泡以去除其上的涂抹转移层,使得试样的真实磨损形貌完全显示,有利于合金磨损机理的进一步深入分析。为了观察试样的磨损亚表面形貌,将其沿平行于相对滑动方向且垂直于磨损表面的纵截面切割并机械研磨抛光,腐蚀后即可利用光学显微镜(OM)或扫描电子显微镜(SEM)进行观察,结合试样磨损表面及磨屑形貌综合分析合金磨损机理。

室温干滑动磨损实验结果表明, 激光熔炼 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金具有优异的室温干滑动磨损性能, 相对于传统的金属耐磨材料, Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金的室温干滑动磨损性能提高了近几十倍。

图 4.12 展示了 A3 合金与标样 GCr15 轴承钢、W18Cr4V 高速工具钢在外加载荷 196 N、相对滑动速度 0.92 m/s、滑动行程 3320 m 的磨损条件下与 45#钢环相对磨后试样的磨损表面形貌, 可以看出, 相对于标样 GCr15 轴承钢 (图 4.12c) 与 W18Cr4V 高速工具钢 (图 4.12d), A3 合金磨损表面无明显塑性变形痕迹, 只均匀地覆盖了一层涂抹转移层(图 4.12 a,b), 能谱分析结果显示其平均化学成分为 57.78Fe32.06O7.1Ti2.06Co1.01Si (at. %), 认为在磨损过程中发生了由 45#钢环向合金 A3 磨损表面涂抹转移的现象。

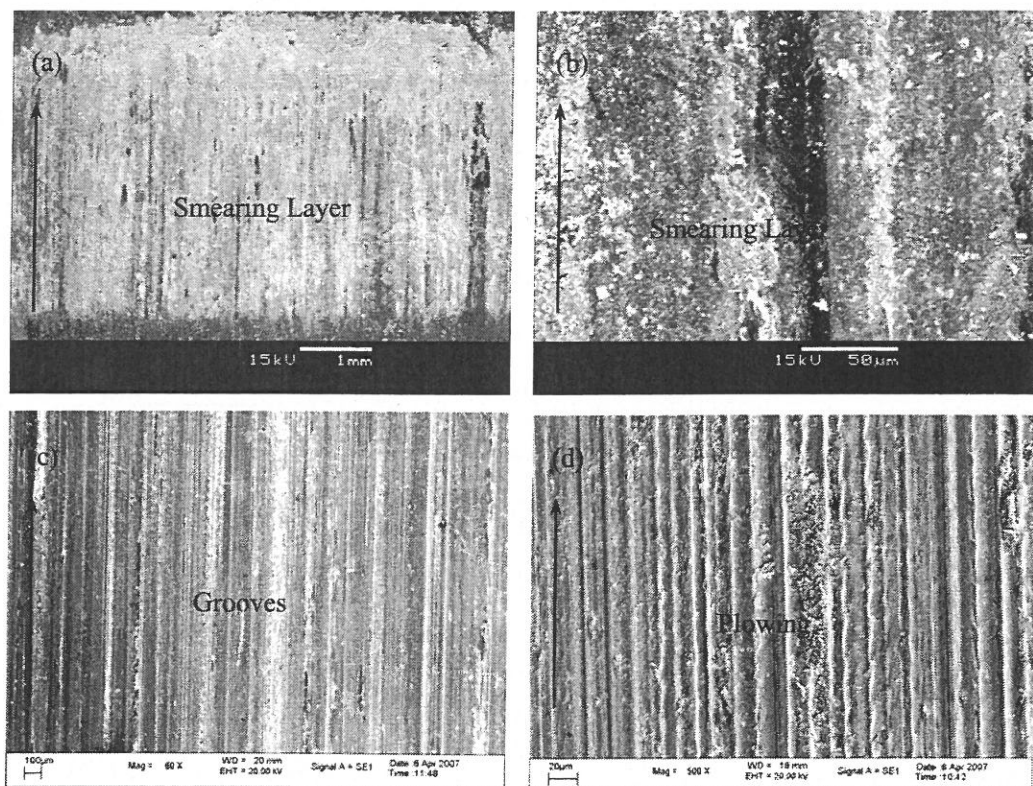


图 4.12 合金 A3 (a,b) 及标样 GCr15 轴承钢 (c)、W18Cr4V 高速工具钢 (d) 室温干滑动磨损表面形貌 SEM 照片。(磨损试验参数: 载荷: 196 N; 相对滑动速度: 0.92 m/s; 滑动行程: 3320 m; 对磨环: 45#钢)

Fig. 4.12 SEM micrographs showing worn surface morphology of the alloy A3 (a,b) and reference materials GCr15 bearing steel (c), W18Cr4V high speed tool steel (d) under room-temperature dry sliding wear condition. (Wear test parameters: load 196 N; sliding speed 0.92 m/s; sliding distance 3320 m; coupling wheel 45# steel)

利用稀盐酸溶液清洗上述A3合金试样磨损表面，以去除其上涂抹转移的Fe基材料，可以观察到A3合金真实的磨损表面形貌，如图4.13所示。可以看出，A3合金真实磨损表面光滑平整，无明显塑性变形痕迹，在高倍扫描电子显微镜下可观察到不规则块状 Ti_5Si_3 初生相上存在着大量显微裂纹及剥落坑，且合金局部组织有粉碎迹象。如图4.10(b)所示，合金A3原始显微组织 Ti_5Si_3 初生相上即存在一定数量的显微裂纹，磨损过程中摩擦外应力作用在合金表面，导致室温脆性严重的 Ti_5Si_3 初生相可能沿显微裂纹处发生开裂甚至剥落，而初生相间 $Ti_5Si_3/CoTi$ 双相共晶基体组织完好，既没有发生选择性优先磨损也没有发生开裂剥落，且 Ti_5Si_3 初生相开裂剥落通常截止于共晶基体界面处，进一步证实了 $Ti_5Si_3/CoTi$ 共晶基体对合金的增韧作用。

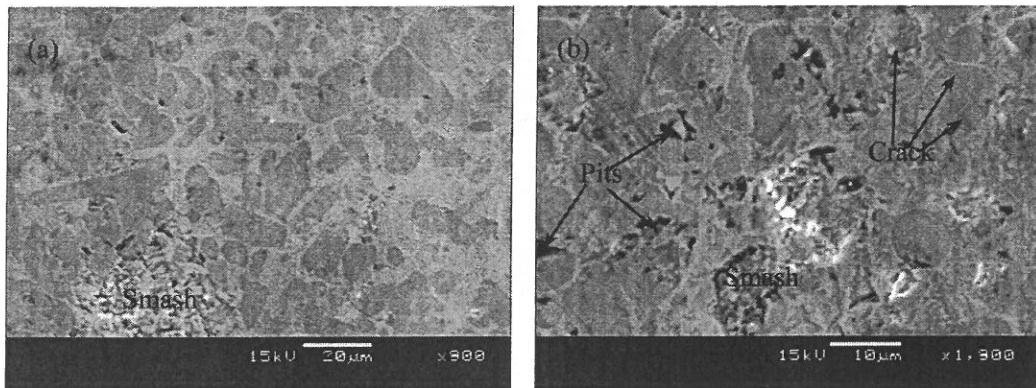


图 4.13 经稀盐酸清洗后的合金 A3 磨损表面形貌 SEM 照片

Fig. 4.13 SEM micrographs showing worn surface morphology of the alloy A3 after cleaning in dilute HCl

图 4.14 展示了在上述磨损条件下分别与合金 A3 和标样 GCr15 轴承钢相对磨的 45# 钢环磨损表面形貌，可以看出，与合金 A3 相对磨的 45# 钢环磨损表面塑性变形严重，犁沟与显微切削痕迹明显；与标样 GCr15 轴承钢相对磨的 45# 钢环磨损表面则表现出明显粘着磨损特征。图 4.15 分别为合金 A3 与标样 GCr15 轴承钢在上述磨损条件下产生的磨屑形貌，可以看出合金 A3 的磨屑主要以块状和小颗粒状为主，而标样 GCr15 轴承钢的磨屑则主要以大片状和粉末状为主。能谱分析结果显示，合金 A3 两种形态的磨屑与合金磨损表面涂抹转移层化学成分相似，均含有大量的 Fe 与 O 元素以及少量的 Ti、Co、Si 元素，推测磨屑主要来自于 45# 钢对磨环。图 4.16 展示了合金 A3 与标样 GCr15 轴承

钢磨损亚表面形貌，可以看出，合金 A3 磨损亚表面组织完好，没有明显的塑性变形或显微开裂及剥落迹象，而标样 GCr15 轴承钢磨损亚表面显微组织则沿着其磨损相对滑动方向发生了极大的塑性变形。

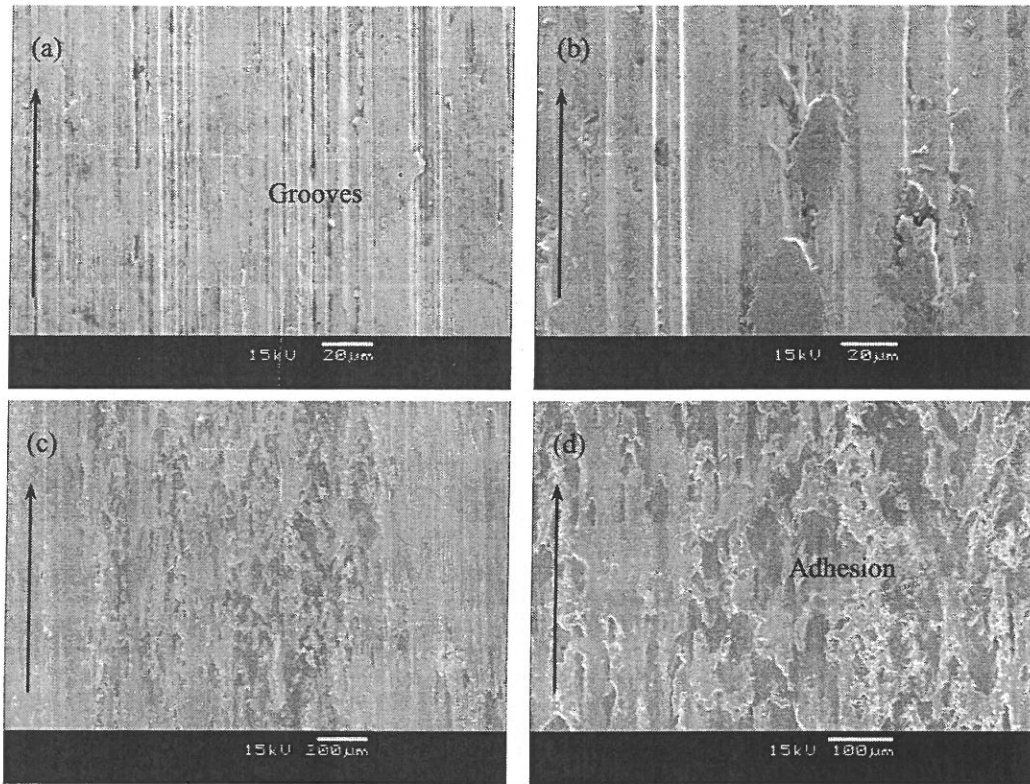


图 4.14 与合金 A3 (a,b) 和标样 GCr15 轴承钢 (c,d) 相对磨的 45#钢环磨损表面形貌 SEM 照片
 Fig. 4.14 SEM micrographs showing worn surface morphology of the 45# steel wheel coupling with the alloy A3 (a,b) and reference material GCr15 bearing steel (c,d).

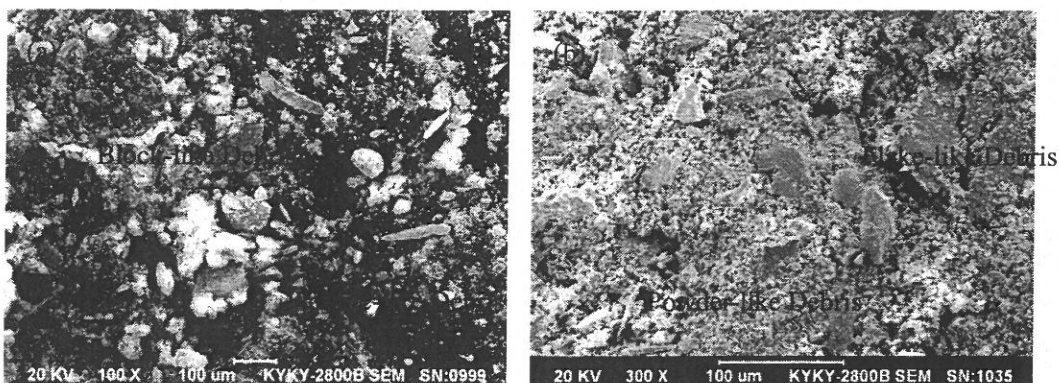


图 4.15 合金 A3 (a) 与标样 GCr15 轴承钢 (b) 在室温干滑动磨损条件下产生的磨屑形貌 SEM 照片
 Fig. 4.15 SEM micrographs showing wear debris morphology of the alloy A3 (a) and reference material GCr15 bearing steel (b) under dry sliding wear condition.

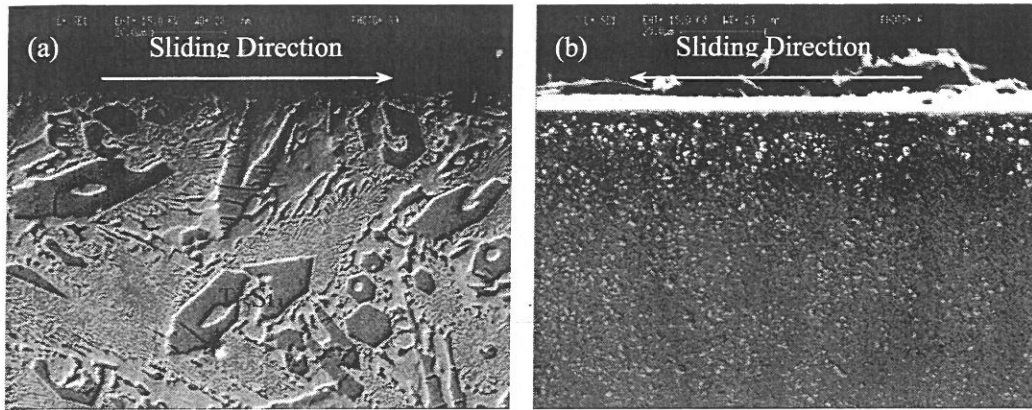


图 4.16 合金 A3 (a) 与标样 GCr15 轴承钢 (b) 磨损亚表面形貌 SEM 照片

Fig. 4.16 SEM micrographs showing worn subsurface morphology of the alloy A3 (a) and reference material GCr15 bearing steel (b).

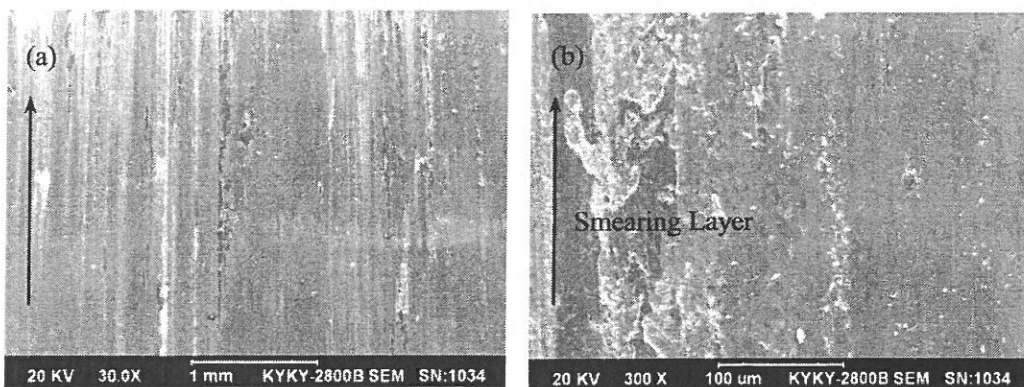
综合上述磨损实验结果的分析推断,在与 45#钢环相对磨的室温干滑动磨损过程中, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金以其金属间化合物特有的原子键与共价键共存的强键结合性质在磨损过程中能够有效地抵抗粘着磨损,增强相 Ti_5Si_3 的高硬度与韧性基体CoTi良好的强韧性配合使得合金在磨损过程中抵抗塑性变形或脆性开裂剥落的能力优异,当作用于合金磨损表面的外应力引起室温脆性相对严重的 Ti_5Si_3 初生相发生开裂时,裂纹通常会扩散至 Ti_5Si_3 /CoTi共晶基体界面处截止,因此, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金在磨损过程中仅以轻微滑擦的方式进行软磨料磨损。同时,磨损过程中会释放大量的摩擦热,摩擦配对副双方磨损表面均会因此而导致温度骤升,难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 高温强度优异,金属间化合物CoTi具有反常的强度-温度关系,因此Ti-Co-Si三元金属间化合物合金在较高温度下仍能保持较高的强度与硬度;45#钢对磨副在高温下会发生回火软化效应,表面易被氧化且硬度下降,受到合金表面微凸体显微切削作用而产生大量的磨屑,部分磨屑滞留在相对滑动磨损表面之间,经过反复的碾压最终涂抹转移至Ti-Co-Si三元金属间化合物合金磨损表面形成保护层,将合金磨损表面与45#钢对磨环隔开,替代合金与45#钢环相对磨,因此,既保护了合金不遭受严重磨损,同时也使45#钢配对副磨损减轻,有利于摩擦配对副双方共同减轻磨损。

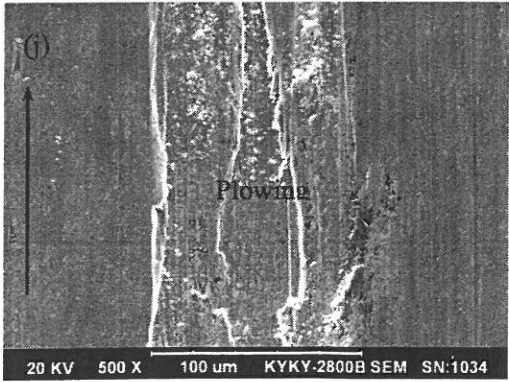
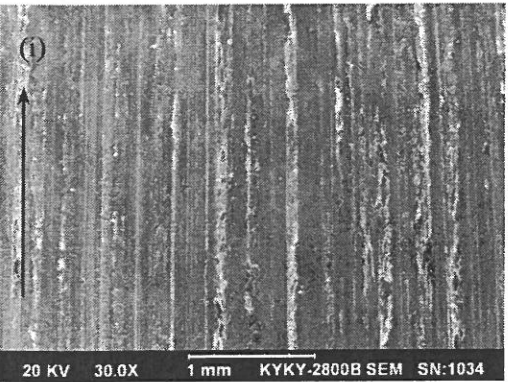
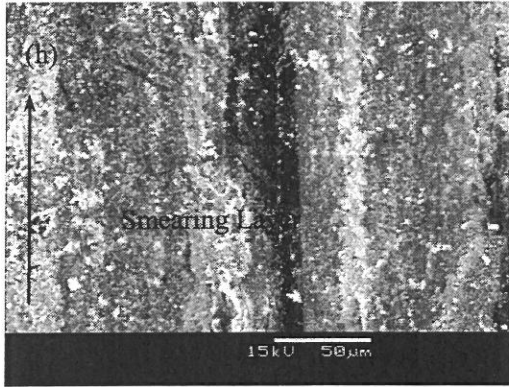
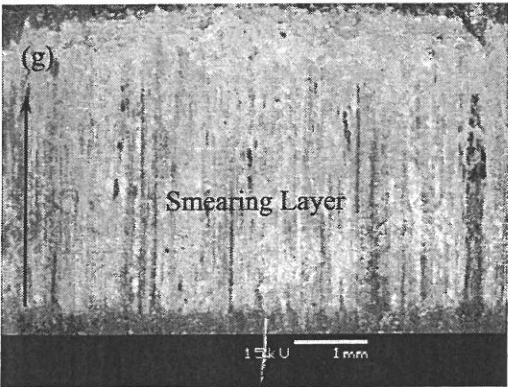
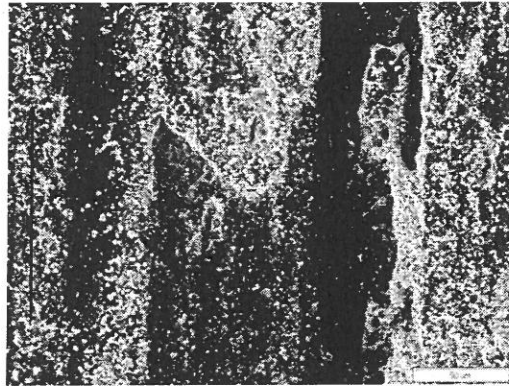
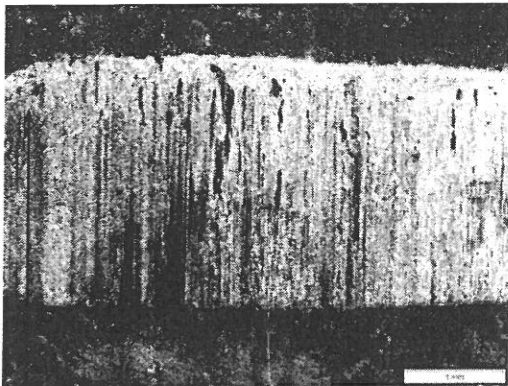
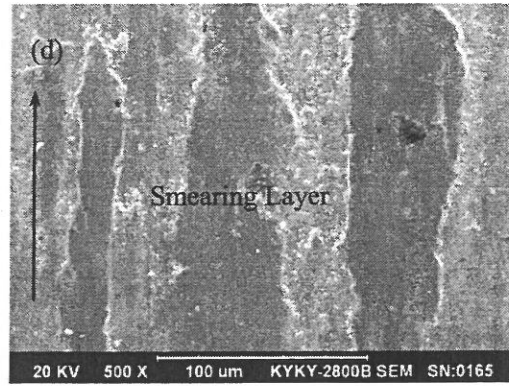
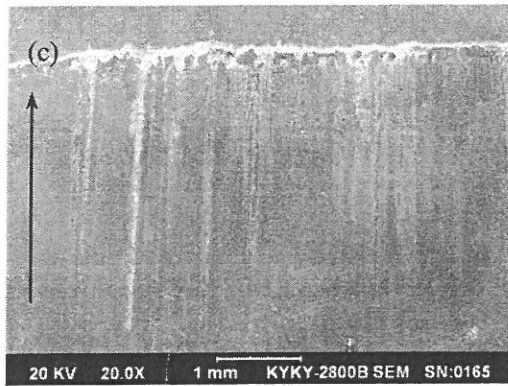
(1) 增强相 Ti_5Si_3 体积分数及对磨副种类对合金室温干滑动磨损性能的影响机理

i 45#钢环作对磨副

由第三章实验结果部分表 3.5 及图 3.15 可知, 当合金与 45#钢环相对磨时, 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耐磨损性能提高; 当合金与硬质合金环相对磨时, 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耐磨损性能降低。

在与 45#钢环相对磨的过程中, 相对于标样GCr15 轴承钢与W18Cr4V高速工具钢, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金摩擦系数曲线波动较大, 且随增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大, 摩擦系数曲线波动变剧烈, 如图 3.17 所示。图 4.17 展示了在外加载荷为 196 N、相对滑动速度 0.92 m/s、滑动行程 3320 m、与 45#钢环相对磨的磨损条件下Ti-Co-Si三元金属间化合物A-A3 合金以及标样GCr15 轴承钢、W18Cr4V高速工具钢磨损表面SEM形貌, 可以看出, 合金A-A3 磨损表面形貌相似, 即无明显的显微切削、犁沟等塑性变形痕迹, 亦无严重的显微开裂、剥落等迹象, 在磨损过程中形成由 45#钢对磨环涂抹转移所至的富含Fe与O元素的粘附层, 且随着增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大, 合金磨损表面涂抹转移的物质逐渐增多, 如图 4.17 所示, 合金A磨损表面涂抹转移层呈孤岛状分布(图 4.17b); 至合金A3 磨损表面已经完全被涂抹转移层所覆盖, 形成了一层致密且均匀的保护层(图 4.17h), 有效地保护了合金A3 不发生严重磨损。





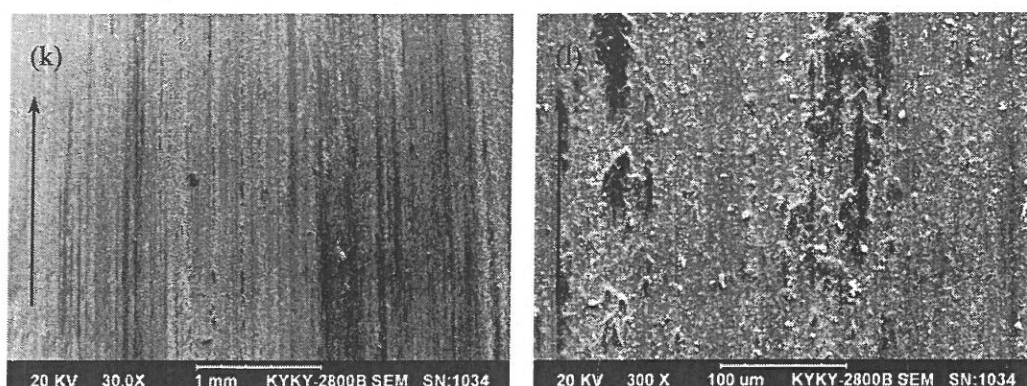


图 4.17 合金 A-A3 以及标样 GCr15 轴承钢、W18Cr4V 高速工具钢磨损表面形貌 SEM 照片 (a,b) 合金 A; (c,d) 合金 A1; (e,f) 合金 A2; (g,h) 合金 A3; (i,j) GCr15 轴承钢; (k,l) W18Cr4V 高速工具钢

Fig. 4.17 SEM micrographs showing worn surface morphology of alloys A-A3 and GCr15 bearing steel, W18Cr4V high speed tool steel. (a,b) alloy A; (c,d) alloy A1; (e,f) alloy A2; (g,h) alloy A3; (i,j) GCr15 bearing steel; (k,l) W18Cr4V high speed tool steel.

为了分析合金磨损表面涂抹转移层的形成机理,测试了 A3 合金在外加载荷为 196 N、相对滑动速度 0.92 m/s、磨损时间分别为 5 min、15 min、30 min 及 60 min、与 45#钢环相对磨的测试条件下室温干滑动磨损性能,磨损测试结果已列于第三章实验结果部分表 3.8 中,图 4.18 为所得 A3 合金在上述磨损条件下磨损表面形貌 SEM 照片。可以看出,当磨损时间为 5 min 时(滑动行程约为 276 m),合金 A3 磨损表面比较光滑,没有明显的塑性变形痕迹,仅粘附涂抹少量 Fe 的氧化物(50.29Fe30.41O12.28Ti3.88Co3.13Si(at. %)),它们是 45#钢对磨环在磨损过程中表面受到切削作用产生的磨屑涂抹转移至合金 A3 磨损表面形成的(图 4.18a);当测试时间达到 30 min 时(滑动行程约为 1660 m),合金 A3 磨损表面已完全被涂抹转移层覆盖(图 4.18c),能谱分析结果显示为 58.33Fe31.50O6.62Ti2.26Si1.29Co(at. %),与测试时间为 60 min 的合金 A3 磨损表面形貌(图 4.18d)十分相似。上述实验结果表明,在磨损过程的初始阶段,合金磨损表面即逐渐形成由对磨环物质转移所致的涂抹保护层,在接下来的磨损过程中,保护层替代合金磨损表面与 45#钢对磨环直接作用,合金则被很好地保护起来,因此磨损率下降,这与图 3.22 显示的实验结果相符,进一步证实了合金磨损表面涂抹转移物质在磨损过程中对合金起到良好的保护作用,减少了合金的磨损。

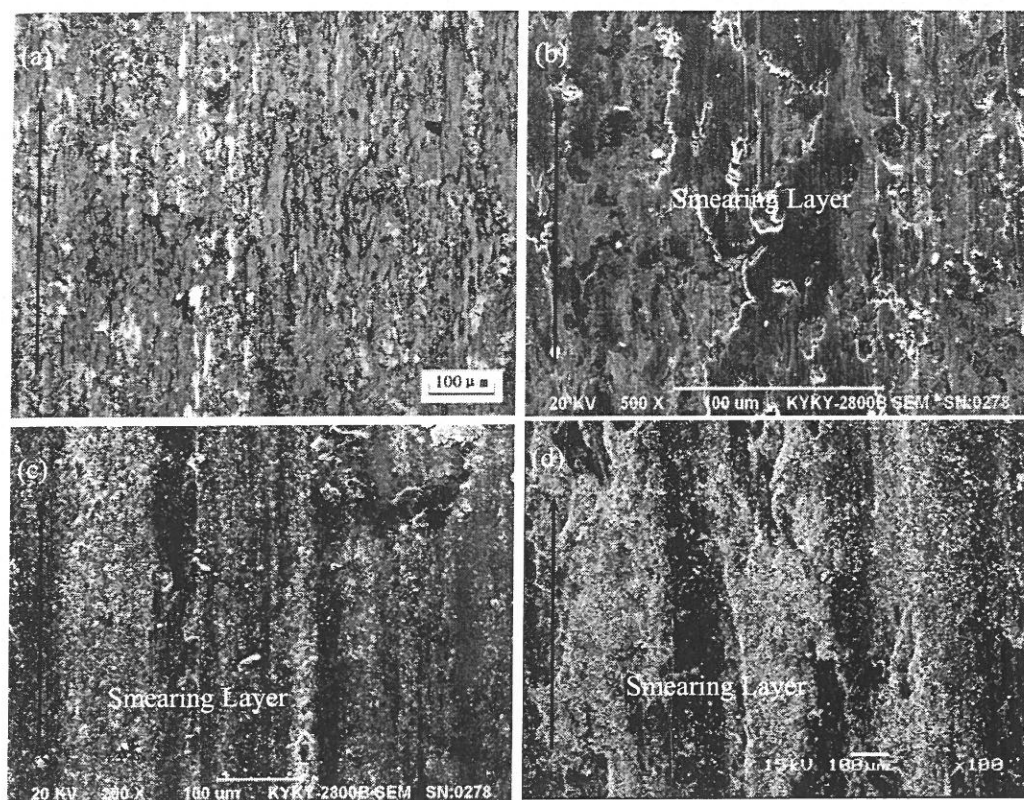


图 4.18 合金 A3 在磨损时间分别为 5 min (a), 15 min (b), 30 min (c) 与 60 min (d) 磨损条件下磨损表面形貌 SEM 照片

Fig. 4.18 SEM micrographs showing worn surface morphology of the alloy A3 under test time 5 min (a), 15 min (b), 30 min (c) and 60 min (d).

图 4.19 展示了所选四种合金 A-A3 在外加载荷为 196 N、相对滑动速度 0.92 m/s、滑动行程 3320 m、与 45#钢环相对磨的磨损条件下磨屑形貌 SEM 照片。可以看出，4 种合金磨屑形貌均以粉末状和块状为主，其能谱分析结果显示富含 Fe 与 O 元素，与合金磨损表面涂抹转移层化学成分相近。结合实验结果部分表 3.5 与图 3.16，45#钢对磨环磨损损失重远远高于与其相对磨的合金试样，表明 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金与 45#钢环组成配对副发生磨损时以消耗 45#钢对磨环为主，且随着增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大，与合金相对磨的 45#钢环磨损损失重迅速增加，合金磨损表面涂抹转移的物质也越多，合金的耐磨性能越好。

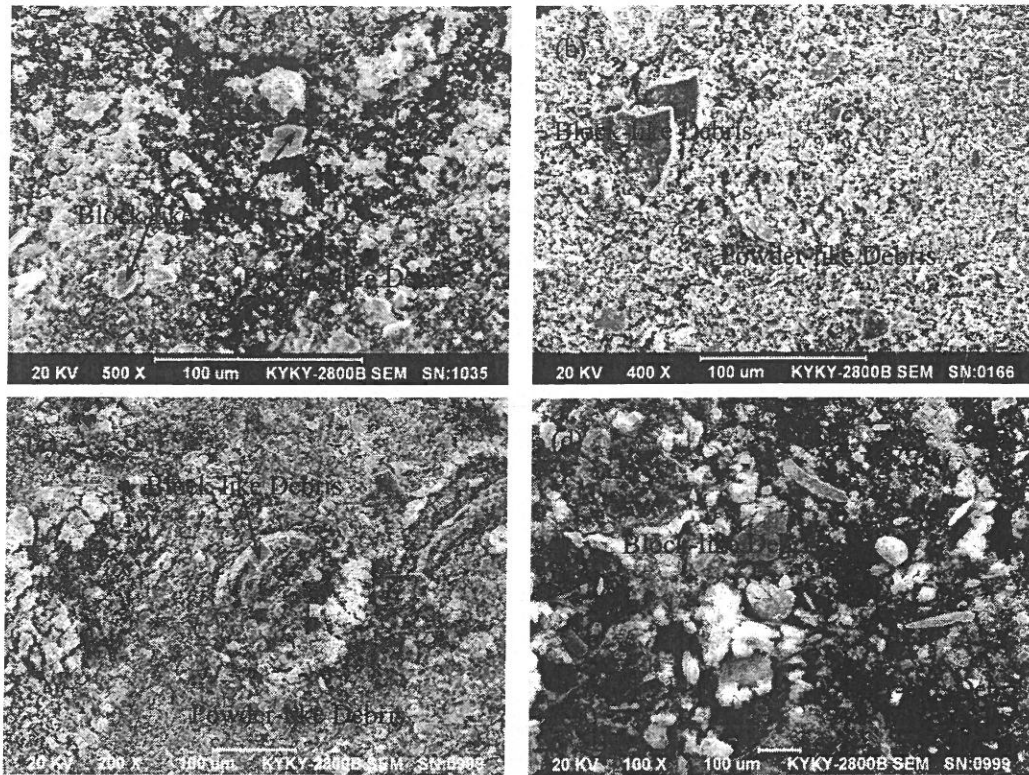


图 4.19 合金 A-A3 在室温干滑动磨损条件下产生的磨屑形貌 SEM 照片 (a) 合金 A;
(b) 合金 A1; (c) 合金 A2; (d) 合金 A3

Fig.4.19 SEM micrographs showing wear debris morphology of alloys A-A3. (a) alloy A;
(b) alloy A1; (c) alloy A2; (d) alloy A3

摩擦学理论认为, 相同金属或者键合性质相近的材料组成的摩擦副互溶性比较大, 粘着效应比较强, 容易发生粘着磨损, 异种金属组成的摩擦副抗粘着磨损能力则相对较强^[195,196]。由上述摩擦学理论可知, 相对于Ti-Co-Si三元金属间化合物合金试样, 标样GCr15 轴承钢与W18Cr4V高速工具钢与45#钢环相对磨时更容易发生粘着磨损, 推测其摩擦系数值相对较高且波动更为剧烈。但实验结果恰恰相反, 如图实验结果部分显示Ti-Co-Si三元金属间化合物合金及标样与45#钢环组成配对副磨损时摩擦系数曲线3.17(a-f)所示, 相对于标样GCr15 轴承钢与W18Cr4V高速工具钢, 合金摩擦系数曲线波动较为剧烈, 且随着增强相Ti₅Si₃体积分数的增大, 摩擦系数曲线波动的幅度也增大。

分析原因认为, Ti-Co-Si三元金属间化合物合金具有较强的金属键与共价键共存的强键结合性质, 与45#钢环组成配对副磨损时不易发生粘着磨损, 在磨损初始阶段, 合金

与 45#钢对磨环均具有较高的显微硬度，相互之间不易进行有效的切削，推测仅以配对副双方磨损表面微凸体在外加正应力及剪切应力作用下变形或脱落为主；随着合金与 45#钢环真实接触表面积的不断增大以及大量摩擦热的释放，相对滑动接触表面间温度升高，由于Ti-Co-Si三元金属间化合物合金具有较高的高温强度与硬度，而 45#钢对磨环在较高温度下容易发生软化，因此，在接下来的磨损过程中，以Ti-Co-Si三元金属间化合物合金对 45#钢环进行切削划擦为主；45#钢环磨损表面受到切削产生大量的磨屑，在较高温度下发生氧化，在相对滑动磨损过程中逐渐碾压涂抹至Ti-Co-Si三元金属间化合物合金磨损表面，使其表面产生一层主要由Fe的氧化物所组成的涂抹保护层，将合金与对磨环相对接触表面隔开，有效地保护了合金不发生严重磨损。基于上述磨损机理的推测，Ti-Co-Si三元金属间化合物合金与 45#钢环相对磨进入稳定磨损阶段后，实际上由合金磨损表面形成的富含Fe的氧化物的涂抹保护层与 45#钢环相互作用，45#钢环磨损表面在高温作用下也会发生一定的氧化，因此，相互接触的两个磨损表面化学成分及键合性质十分相近，在磨损过程中极易发生粘着，合金磨损表面涂抹保护层在与 45#钢环相互对磨的过程中可能经历被碾压或切削脱落后再次形成的过程，这些因素均会导致摩擦系数波动剧烈且数值较高，因此，Ti-Co-Si三元金属间化合物合金与 45#钢环组成配对副磨损时摩擦系数曲线经过短暂的平稳期后即开始发生较大幅度的波动，且随着增强相Ti₅Si₃体积分数的增大，合金磨损表面涂抹转移的物质增多，如图 4.17(a-h)所示，其摩擦系数曲线波动也越剧烈。

标样 GCr15 轴承钢和 W18Cr4V 高速工具钢在与 45#钢环相对磨的过程中，初始阶段配对副双方显微硬度相差不大，相互之间不会进行有效的切削，推测仅以划擦的方式进行磨损。随着大量摩擦热的释放，相对滑动接触面之间温度骤升，标样与对磨环磨损表面均会在高温作用下发生一定程度的软化，由于对磨环在外力作用下高速转动，其与标样磨损表面相对磨的线形区域位置不固定，依次在其圆周磨面上变换，使其磨损表面能够均匀受热，且高速滑动过程中周围空气也能对其磨损表面起到一定的冷却作用；相对于 45#钢对磨环，标样则始终保持静止不动，与对磨环相接触的线形区域位置也保持不变，亦无法通过高速流动的空气进行冷却，且标样体积相对较小，分析认为在相对滑动磨损过程中其比 45#钢对磨环受热严重，可能导致显微硬度下降更多，同时，标样的强度也会随着温度的升高大幅下降，不能够有效地支撑其磨损表面形成由受到氧化的磨

屑经反复碾压而成的保护层，因此，进入稳定磨损阶段后，推测以 45#钢环对标样进行显微切削与犁沟为主，摩擦系数曲线平稳，基本无波动。标样 W18Cr4V 高速工具钢相对于 GCr15 轴承钢具有较好的高温红硬性，即在高温条件下材料的显微硬度下降较少，表现在磨损结果中 W18Cr4V 高速工具钢耐磨性能约为 GCr15 轴承钢的 4 倍，GCr15 轴承钢磨损表面显微切削与犁沟痕迹十分明显，W18Cr4V 高速工具钢磨损表面相对光滑许多，甚至有些粘着涂抹的痕迹，如图 4.17(i-l)，其摩擦系数曲线相对于 GCr15 轴承钢波动稍大，认为优异的高温抗软化性能是导致 W18Cr4V 高速工具钢耐磨性能优于 GCr15 轴承钢的主要原因。

图 4.20 与图 4.21 分别展示了在上述磨损条件下合金 A1 与合金 A2 磨损表面经过稀盐酸清洗后 SEM 形貌图。可以看出，合金 A1 磨损表面经稀盐酸清洗后呈现出一定程度的塑性变形特征，认为在外加正应力与剪切应力作用下，即使合金磨损表面形成一层涂抹保护层，仍然会在相对滑动磨损过程中由于挤压而导致严重的塑性变形，但基本没有脆性开裂及剥落等现象发生；合金 A2 磨损表面经稀盐酸清洗后呈现出许多敞口坑，塑性变形痕迹明显，合金 A3 经稀盐酸清洗后磨损表面（图 4.13）与之相比显得更加光滑，基本没有塑性变形痕迹， Ti_5Si_3 初生相由于严重的室温脆性在较高应力作用下容易发生开裂及剥落，但裂纹扩展至 $Ti_5Si_3/CoTi$ 共晶基体处即截止，图 4.22 合金 A-A3 磨损亚表面 SEM 形貌也可再次论证上述观点，合金 A-A2 磨损亚表面均发生了较明显的沿相对滑动方向的塑性变形，合金 A3 则基本无塑性变形发生，表明具有高强度与高硬度的

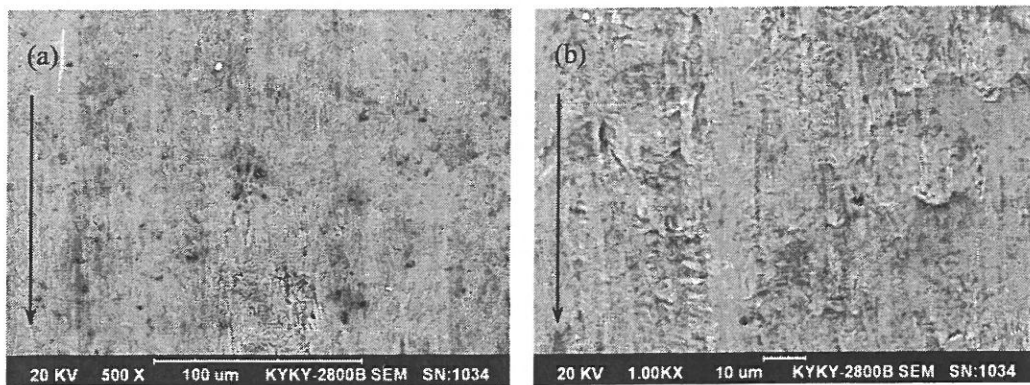


图 4.20 经稀盐酸清洗后的合金 A1 磨损表面形貌 SEM 照片

Fig. 4.20 SEM micrographs showing worn surface morphology of the alloy A1 after cleaning in dilute HCl

Ti₅Si₃初生相与韧性较好的CoTi基体优异的强韧性配合使得Ti-Co-Si三元金属间化合物合金承载能力优异，能够有效地支撑起合金磨损表面形成的涂抹氧化保护层，在磨损过程中有效地抑制了塑性变形及脆性剥落等严重磨损的发生。

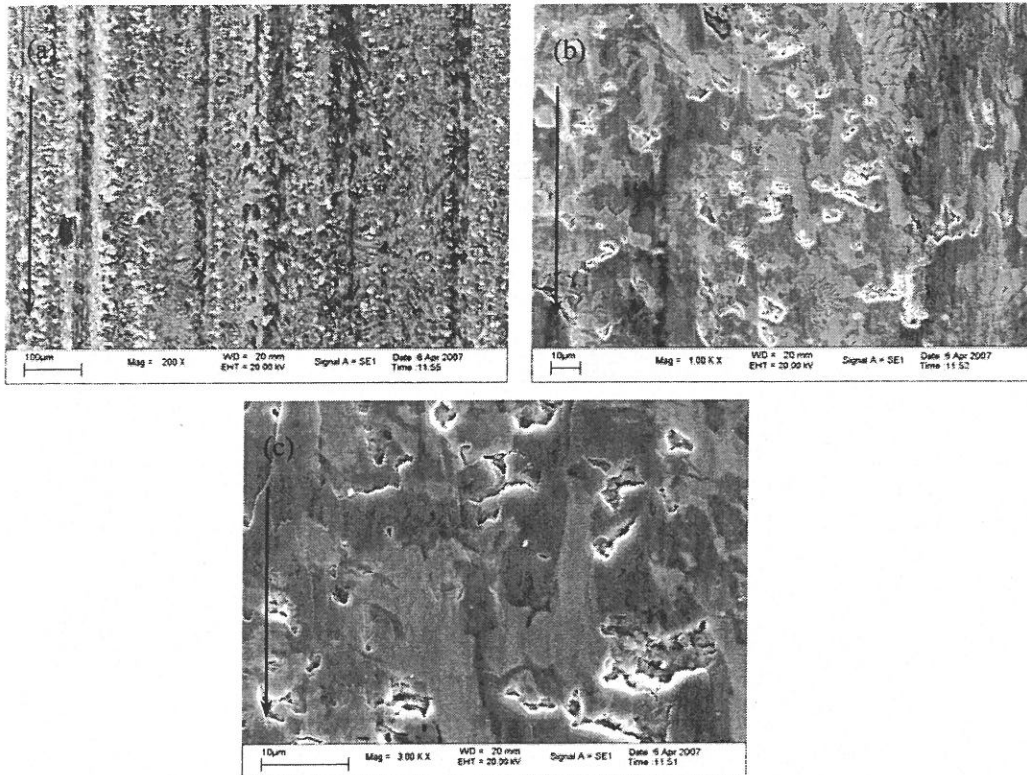
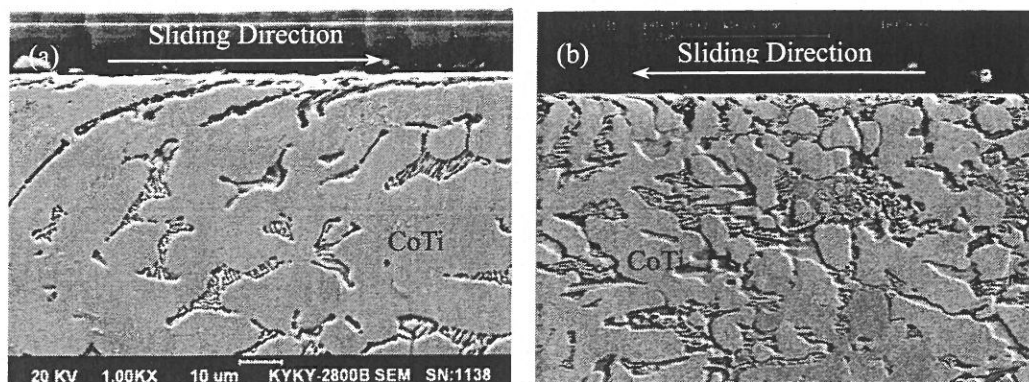


图 4.21 经稀盐酸清洗后的合金 A2 磨损表面形貌 SEM 照片

Fig. 4.21 SEM micrographs showing worn surface morphology of the alloy A2 after cleaning in dilute HCl



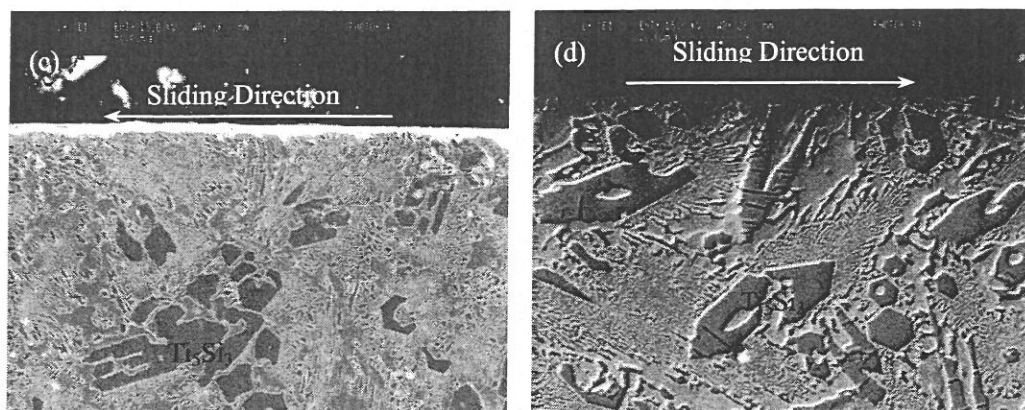


图 4.22 合金 A-A3 磨损亚表面形貌 SEM 照片 (a) 合金 A; (b) 合金 A1; (c) 合金 A2; (d) 合金 A3
 Fig. 4.22 SEM micrographs showing worn subsurface morphology of alloys A-A3. (a) alloy A; (b) alloy A1;
 (c) alloy A2; (d) alloy A3

ii WC/Co 硬质合金环作对磨副

为了模拟实际磨损工况中存在的与高温条件下不易发生软化的物质相对磨的情况，选择 WC-Co 硬质合金环作为配对副考察 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金的室温干滑动磨损性能。实验结果表明，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耐磨损性能降低，这与传统磨损理论“材料的耐磨性能随其硬度的增大而提高”相悖，因此，深入分析了合金 A 即近单相 CoTi 合金在外加载荷为 196 N、相对滑动速度 0.92 m/s、滑动行程 3320 m 的磨损条件下与 WC-Co 硬质合金环相对磨的磨损机理。

图 4.23 展示了合金 A 在上述磨损条件下的磨损表面形貌，可以看出，合金磨损表面比较光滑平整，没有明显的显微切削、犁沟等塑性变形痕迹，仅能观察到轻微的划擦迹象，同时也观察不到合金 A 任何的原始显微组织特征（图 4.23a-d），能谱分析结果（28.94%C-31.64%Ti-20.94%Co-16.64%O-1.84%W, at. %）显示合金 A 磨损表面富含 Ti、Co、O、W、C 等元素，维氏显微硬度测试结果表明其磨损表面硬度较高，约为 HV850，认为在磨损过程中由于高温高压以及机械合金化等作用，合金磨损表面形成了一层具有较高硬度的合金化层，在接下来的论文中均称其为机械合金化层。图 4.23(e) 为合金 A 磨损表面经过显微硬度测试后压痕形貌图，由于合金磨损表面硬度较高且光滑平整，显微硬度压痕形状规则，压痕边缘无明显开裂或塌陷痕迹，因此合金 A 磨损表面硬度测试数值基本真实可信。

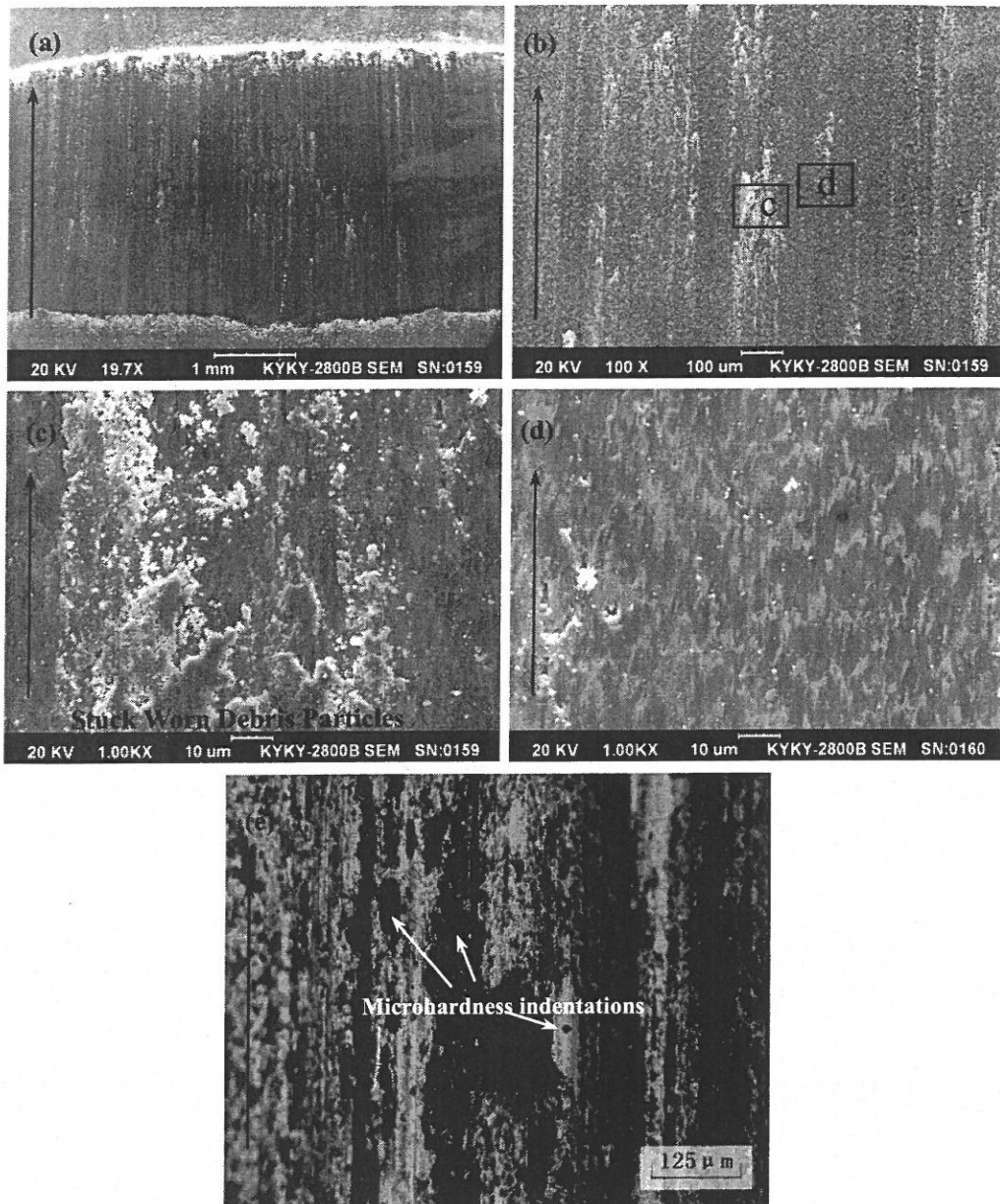


图 4.23 合金 A 在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨磨损表面形貌照片
Fig. 4.23 SEM (a-d) and OM (e) micrographs showing worn surface morphology of the alloy A under room-temperature dry sliding wear condition coupling with the cemented carbide wheel.

图 4.24 展示了合金 A 在上述磨损条件下产生的磨屑 SEM 形貌，可以看出，其磨屑形态多样，主要表现为颗粒状、块状、卷曲薄片状以及球状等。能谱分析结果（表 4.1）

显示, 颗粒状与块状磨屑主要含O、Ti、Co、W、C五种元素, 与合金A磨损表面化学成分相近, 认为是合金A磨损表面形成机械合金化层后在高硬度硬质合金环对磨作用下形成的, 图 4.25 分别为合金A磨损表面磨痕切入与划出部分SEM显微形貌, 可以看到磨痕切入部分在硬质合金环挤压作用下形成块状脱落物, 而磨痕划出部分则堆砌了大量粉末状磨屑, 认为上述均为块状与粉末状磨屑产生的途径; 卷曲薄片状磨屑与球状磨屑(图 4.24b) 主要含Ti与Co两种元素, 几乎不含O、W、C等元素, 认为其主要来自于合金A原始磨损表面, 在磨损初始阶段没有大量摩擦热释放、合金A磨损表面没有发生氧化以及形成机械合金化层的情况下产生的, 其中球状磨屑为卷曲薄片状磨屑在合金A与硬质合金环接触面间摩擦剪切应力塑性变形作用下形成的。文献[197-199]研究表明, Scott与Mill等人在加有润滑剂的滚动磨损实验中观察到球状磨屑的存在, 认为其是在滚动磨损过程中不断张开与闭合的疲劳裂纹侧壁与润滑油相互作用下形成的, 他们将此过程形象地比喻为a schoolboy makes a spitball。Swain、Jacson以及Wang You等人^[200,201]在干滑动磨损过程中也观察到球状磨屑, 并认为其产生是磨损过程中温度升高、磨损表面局部区域瞬时温度达到了合金的熔点而使合金熔化的结果。Rabinowicz^[202]则提出在粘着磨损过程中, 薄片状磨损产物易在接触表面相互作用下由平滑表面变成球状。本磨损实验中球状磨屑的产生认为与Rabinowicz研究员提出的薄片状磨屑在相互接触磨损表面间剪切应力作用下形成球状磨屑机理相近。

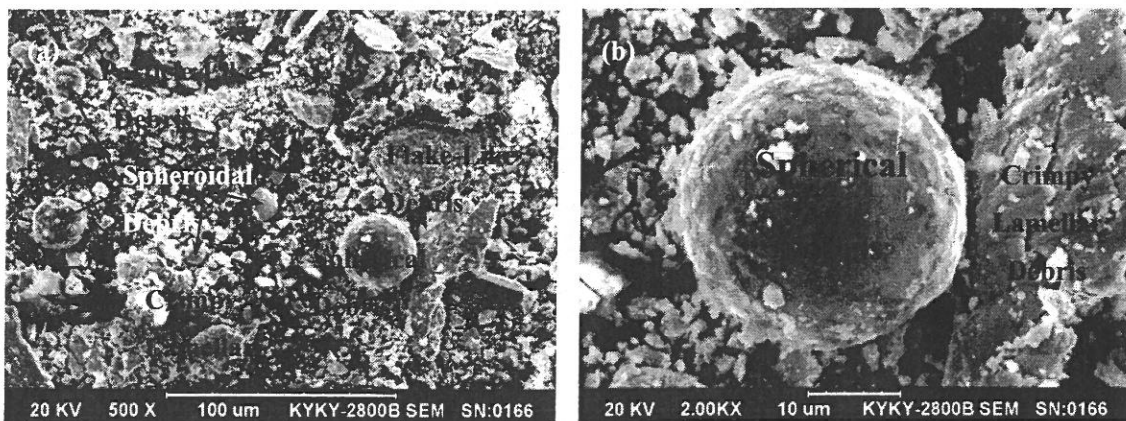


图 4.24 合金 A 与硬质合金环相对磨产生的磨屑形貌 SEM 照片

Fig. 4.24 SEM micrographs showing wear debris morphology of the alloy A coupling with the cemented carbide wheel.

表 4.1 金属间化合物 CoTi 合金在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨产生的磨屑能谱分析结果 (at. %)

Table 4.1 EDS analysis results of the wear debris of the CoTi intermetallic alloy coupling with the cemented carbide wheel under room-temperature dry sliding wear condition (at. %)

Wear Debris	EDS Analysis Results (at. %)
Particle-like debris	23.76C-2.86Al-20.53Ti-23.97Co-6.23W-22.65O
Flake-like debris	55.97O-1.23Al-16.14Ti-16.53Co-3.79W-6.34C
Crimpy lamellar debris	1.38Al-59.43Ti-38.91Co
Spherical debris	2.35Al-69.54Ti-28.02Co

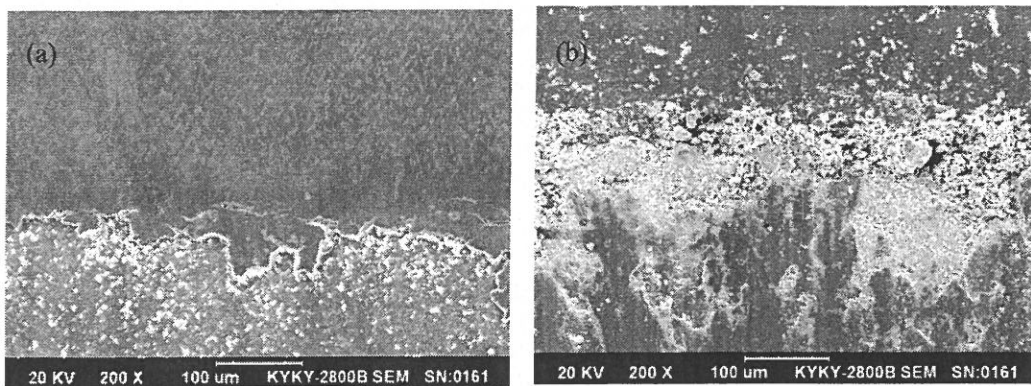


图 4.25 合金 A 磨损表面对磨环切入区 (a) 和切出区 (b) 形貌

Fig.4.25 The morphology of slide-in area (a) and slide-out area (b) on worn surface of the alloy A.

图 4.26 与图 4.27 分别为标样 W18Cr4V 高速工具钢与 GCr15 轴承钢磨损表面与磨屑 SEM 形貌。可以看出，高速钢磨损表面大部分区域松散的覆盖着一层氧化物颗粒，能谱分析结果显示其平均化学成分 (at. %) 为 12.87%C-0.59%Mo-1.20%V-3.83%Cr-79.06%Fe-1.13%O-1.31%W，局部区域伴随有轻微的塑性变形痕迹，磨屑形貌以粉末状为主，并含有少量块状磨屑。GCr15 轴承钢磨损表面可观察到明显的塑性变形，并伴有严重的显微切削与犁沟，磨屑形貌主要呈大片状与粉末状。由于 W18Cr4V 高速工具钢相对于 GCr15 轴承钢具有优异的高温抗软化性能，在磨损过程中不易发生塑性变形，仅以划擦的方式进行损耗，因此，磨屑多以粉末状形态存在；GCr15 轴承钢在高温下容易发生软化，伴随着硬质合金环不断挤压切削，其磨

损表面产生大量的犁沟或塑性变形痕迹，磨屑也多以片状或粉末状为主。

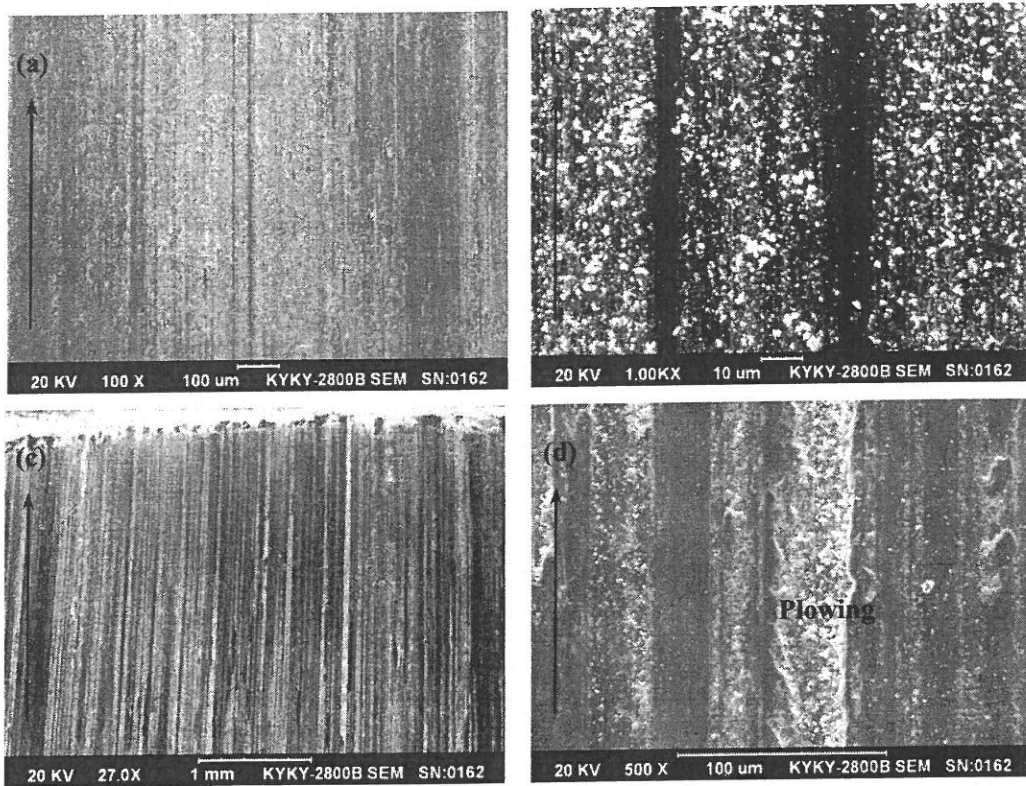


图 4.26 标样 GCr15 轴承钢 (a,b) 与 W18Cr4V 高速工具钢 (c,d) 在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨的磨损表面形貌

Fig. 4.26 Worn surface morphology of reference materials GCr15 bearing steel (a,b) and W18Cr4V high speed tool steel (c,d) coupling with the cemented carbide wheel.

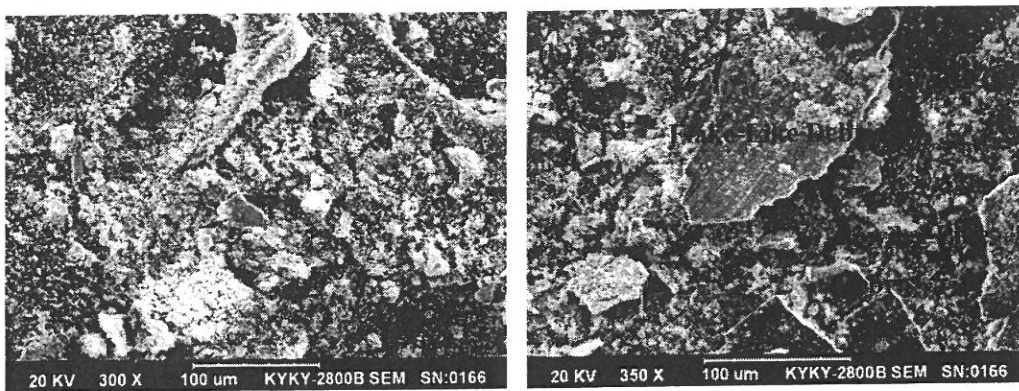


图 4.27 标样 GCr15 轴承钢 (a) 与 W18Cr4V 高速工具钢 (b) 在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨的磨屑形貌

Fig. 4.27 Wear debris morphology of reference materials GCr15 bearing steel (a) and W18Cr4V high speed tool steel (b) coupling with the cemented carbide wheel.

图 4.28 与图 4.29 分别为合金 A 与标样 W18Cr4V 高速工具钢、GCr15 轴承钢三种测试材料磨损亚表面 SEM 形貌与亚表面硬度分布图。图 4.30 展示了合金 A 与 GCr15 轴承钢磨损亚表面硬度测试压痕形貌图。可以观察到,合金 A 磨损亚表面较明显的沿滑动磨损方向的塑性变形痕迹,基本没有显微裂纹及疲劳开裂等现象发生,如图 4.28(a)所示,距表面约 150 μm 区域范围内合金硬度有较大幅度的提高,且随距表面距离的减小逐渐增大,认为在磨损过程中强烈的塑性变形作用引起合金亚表层发生了明显的加工硬化效应,使得其亚表层显微硬度数值得到了极大的提高,如图 4.30(a)所示,合金 A 磨损亚表面显微硬度压痕形貌可证实上述实验结论,随着距表层距离的增大,合金亚表层显微硬度压痕尺寸明显增大,显微硬度数值降低。

如图 4.28(b)所示, W18Cr4V 高速工具钢磨损亚表面无明显的塑性变形痕迹,可以观察到距表层 5~10 μm 区域内组织形态发生改变,回火马氏体组织消失,能谱分析结果 (21.92%C-19.36%O-0.88%Al-0.96%Mo-3.41%Cr-52.43%Fe-0.33%W-0.71%V, at. %) 显示该区域除高速钢基体元素外还含有大量的 O 元素,同时可观察到该组织转变区间残留有少量颗粒状物质,能谱分析结果 (8.17%C-2.23%V-8.56%Cr-70.14%Fe-10.90%W, wt. %) 显示其中含有大量的 W、V、Cr、C 等元素,认为是 W18Cr4V 高速工具钢基体组织中 MC、M₂C 碳化物,显微硬度测试表明这一薄层区域的显微硬度相对于高速钢原始硬度 (HV780) 降低了约 HV100,认为是在磨损过程中摩擦升温导致高速钢磨损表面发生过回火不可逆软化所致。由图 4.28(b)还可以看出,标样 W18Cr4V 高速工具钢整体硬度稍有下降,但仍可保持约 HV730 的较高硬度值,回火软化层下约 200 μm 区域内硬度值没有降低,认为是磨损过程中强烈的塑性变形作用导致其亚表层位错密度增大,以加工硬化效应平衡了过回火产生的软化,因此该区域内硬度值基本保持不变。

GCr15 轴承钢磨损亚表面靠近表层处可观察到厚约 2 μm 、硬度约为 HV800 的白亮层,如图 4.28(c)所示,其下轴承钢基体沿滑动磨损方向发生了较严重的塑性变形,白层内部以及白层与基体之间存在着平行于磨损表面且比较严重的开裂现象,其下塑性变形区显微硬度下降至 GCr15 轴承钢原始显微硬度一半左右 (约 HV400),随着距表层距离的增大,硬度有所回升,但整体硬度仍下降约 HV150。

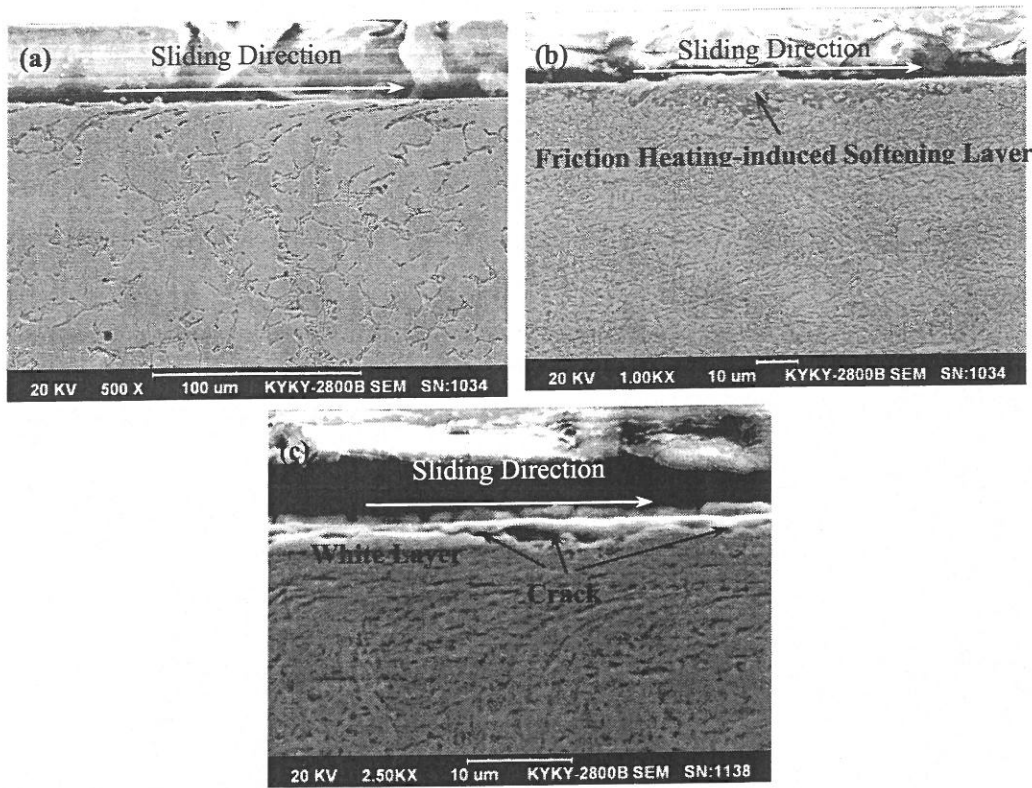


图 4.28 合金 A (a) 与标样 GCr15 轴承钢 (b)、W18Cr4V 高速工具钢 (c) 在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨的磨损亚表面形貌照片

Fig. 4.28 Worn subsurface morphology of the alloy A (a) and reference materials GCr15 bearing steel (b), W18Cr4V high speed tool steel (c) coupling with the cemented carbide wheel

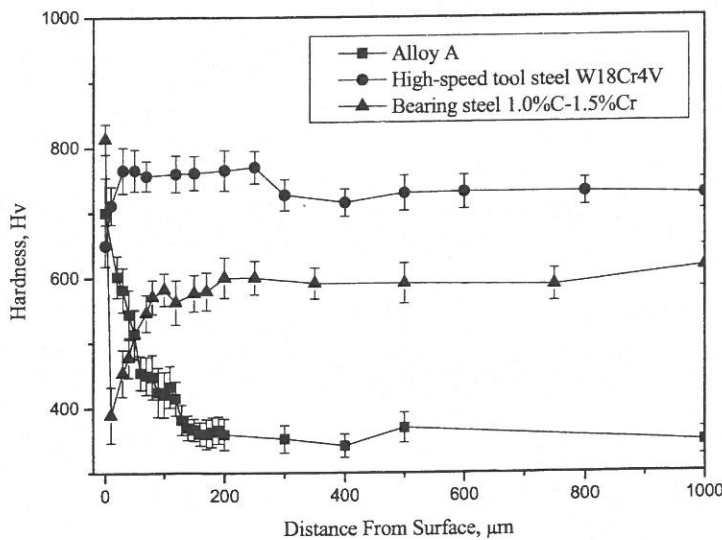


图 4.29 合金 A 与标样 GCr15 轴承钢、W18Cr4V 高速工具钢磨损亚表面硬度分布图

Fig. 4.29 Worn subsurface hardness profiles of the alloy A and the reference materials (high-speed steel W18Cr4V and the bearing steel 1.0%C-1.5%Cr) on longitudinal section along wear sliding direction perpendicular to worn surface.

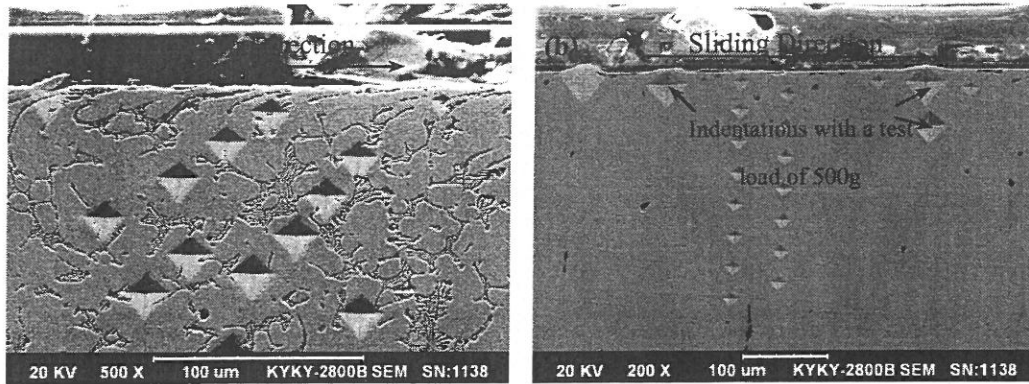


图 4.30 合金 A (a) 与 GCr15 轴承钢 (b) 磨损亚表面显微硬度压痕形貌图

Fig. 4.30 SEM micrographs showing microhardness indentations on the worn subsurface of the alloy A (a) and the GCr15 bearing steel (b) on longitudinal section along wear sliding direction perpendicular to worn surface after dry sliding wear test.

实验测试了合金 A 在不同滑动行程下的磨损失重, 并根据合金 A 的密度、滑动行程将磨损失重换算成体积磨损率, 如图 4.31 所示, 可以看出, 在磨损初始阶段合金 A 的体积磨损率较大, 随着滑动行程的增加, 体积磨损率呈下降趋势。结合其磨损表面、磨损亚表面及磨屑 SEM 与 EDS 分析结果推测, 在磨损初始阶段, 由于合金 A 较低的原始显微硬度使得高硬度硬质合金对磨环表面微凸体很容易压入合金磨损表面并对其进行显微切削, 此时会产生一定量的卷曲薄片状磨屑以及球状磨屑, 随着磨损的进行, 大量摩擦热释放导致滑动接触面间温度急剧上升, 金属间化合物 CoTi 固有的反常的硬度-温度关系使得合金 A 硬度随温度升高而增大, 加之磨损过程中较高的摩擦力作用, 合金磨损表面形成了一层高硬度的机械合金化层, 合金 A 体积磨损率随之降低。

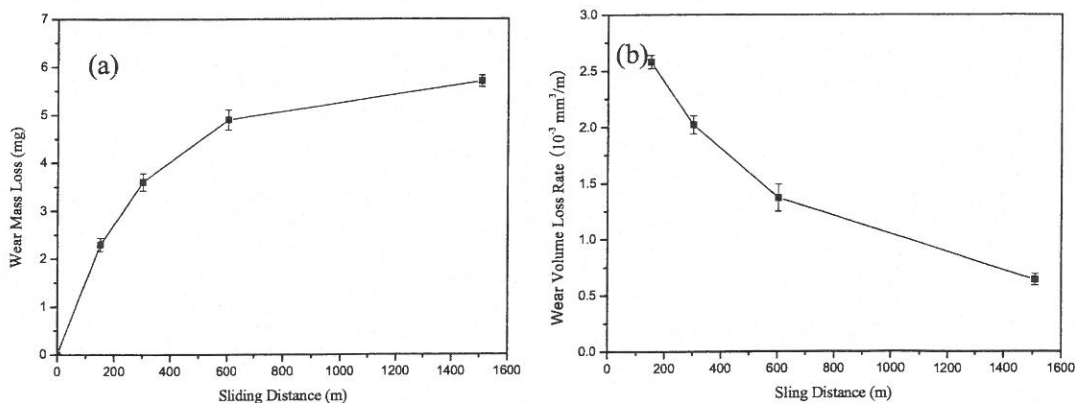


图 4.31 合金 A 与硬质合金环相对磨时磨损失重 (a) 与磨损体积失重率 (b) 随滑动行程的变化曲线
Fig. 4.31 Variation of wear mass loss (a) and wear volume loss rate (b) vs. sliding distance for the alloy A coupling with the cemented carbide wheel under room-temperature dry sliding wear tests.

钢铁材料在高温环境下易发生过回火不可逆软化而导致材料硬度下降。虽然作为切削刀具的高速工具钢具有优异的高温抗软化性能,在 600 °C 高温下仍可保持较高的硬度 (HRc60 以上),当温度不超过其回火温度时仅发生可逆软化,即温度降回至室温后,硬度恢复原始态,但温度高于其回火温度时,除可逆软化外,还会发生过回火导致的不可逆软化^[203]。W18Cr4V 高速工具钢标样在磨损过程中由于高温过回火效应引起的不可逆软化导致试样整体硬度下降,且其表面可形成低硬度的不可逆软化层均会导致高速钢的耐磨性能下降。GCr15 轴承钢抗高温回火软化能力相比高速钢较差,在摩擦热作用下硬度下降较多,虽然表面可形成高硬度的白层^[204-206],但白层厚度较薄且本质较脆,其下基体在高温作用下形成低硬度的回火软化层不能够有效支持该白层,使得白层内部与白层/基体之间易在高摩擦应力作用下产生裂纹并迅速沿平行表面方向扩展而导致层片剥落,这是 GCr15 轴承钢耐磨性不佳的主要原因。

图 4.32 与图 4.33 分别为合金 A1-A3 在外加载荷为 196 N、相对滑动速度 0.92 m/s、滑动行程 3320 m、与 WC-Co 硬质合金环相对磨的磨损条件下磨损表面 SEM 与 OM 形貌,可以看出,三种合金磨损表面均比较光滑,几乎没有塑性变形及粘着磨损的痕迹,与合金 A 磨损表面形貌十分相近;合金 A1-A3 磨屑形态均以片状为主,如图 4.34 所示,仔细观察不难发现,三种合金的片状磨屑特点相似,均为一面较光滑平整,仅有轻微划擦的痕迹,另一面则断裂特征明显,认为在高硬度硬质合金环的碾压作用下,合金以脆性剥落的形式进行损耗;测试合金 A-A3 摩擦系数曲线几乎无波动,与标样 W18Cr4V 高速工具钢及 GCr15 轴承钢无异,认为几种测试材料均以受到高硬度硬质合金环磨擦损耗为主。如图 4.35 展示了合金 A1-A3 在上述磨损条件下磨损亚表面 SEM 形貌,可以看出,合金 A1 与合金 A2 磨损亚表面均发生了较明显的塑性变形,合金 A3 磨损亚表面则可以观察到轻微的脆性开裂的特征,表明随着增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大, Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金硬度提高,韧性下降,与高硬度硬质合金环相对磨易发生脆性剥落的现象,这也是合金的耐磨性能随增强相 Ti_5Si_3 体积分数的增大而降低的原因。

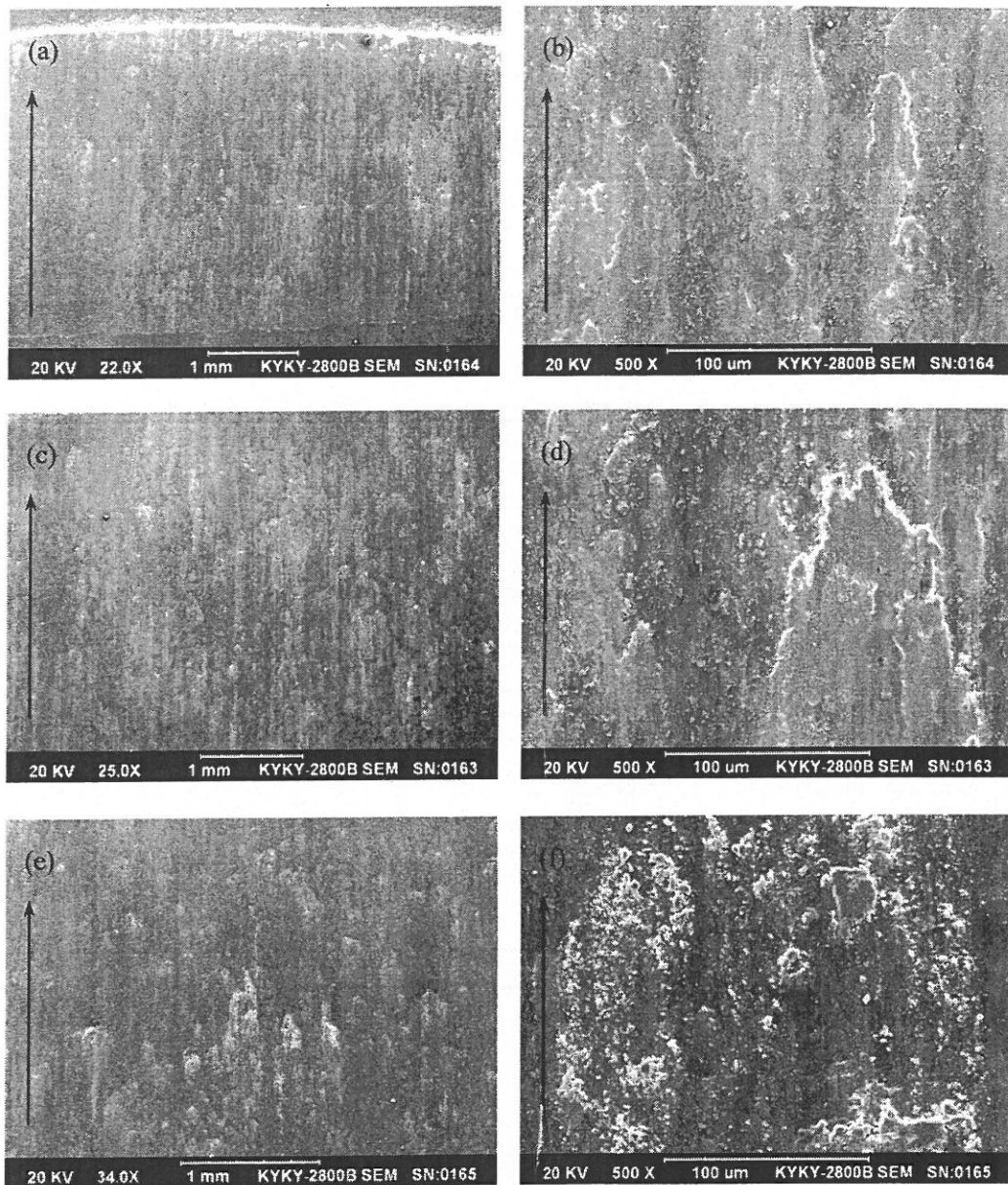


图 4.32 合金 A1-A3 在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨时磨损表面形貌 SEM 照片 (a,b) 合金 A1; (c,d) 合金 A2; (e,f) 合金 A3

Fig. 4.32 SEM micrographs showing worn surface morphology of alloys A1-A3 under room-temperature dry sliding wear condition coupling with the cemented carbide wheel.

(a,b) alloy A1; (c,d) alloy A2; (e,f) alloy A3

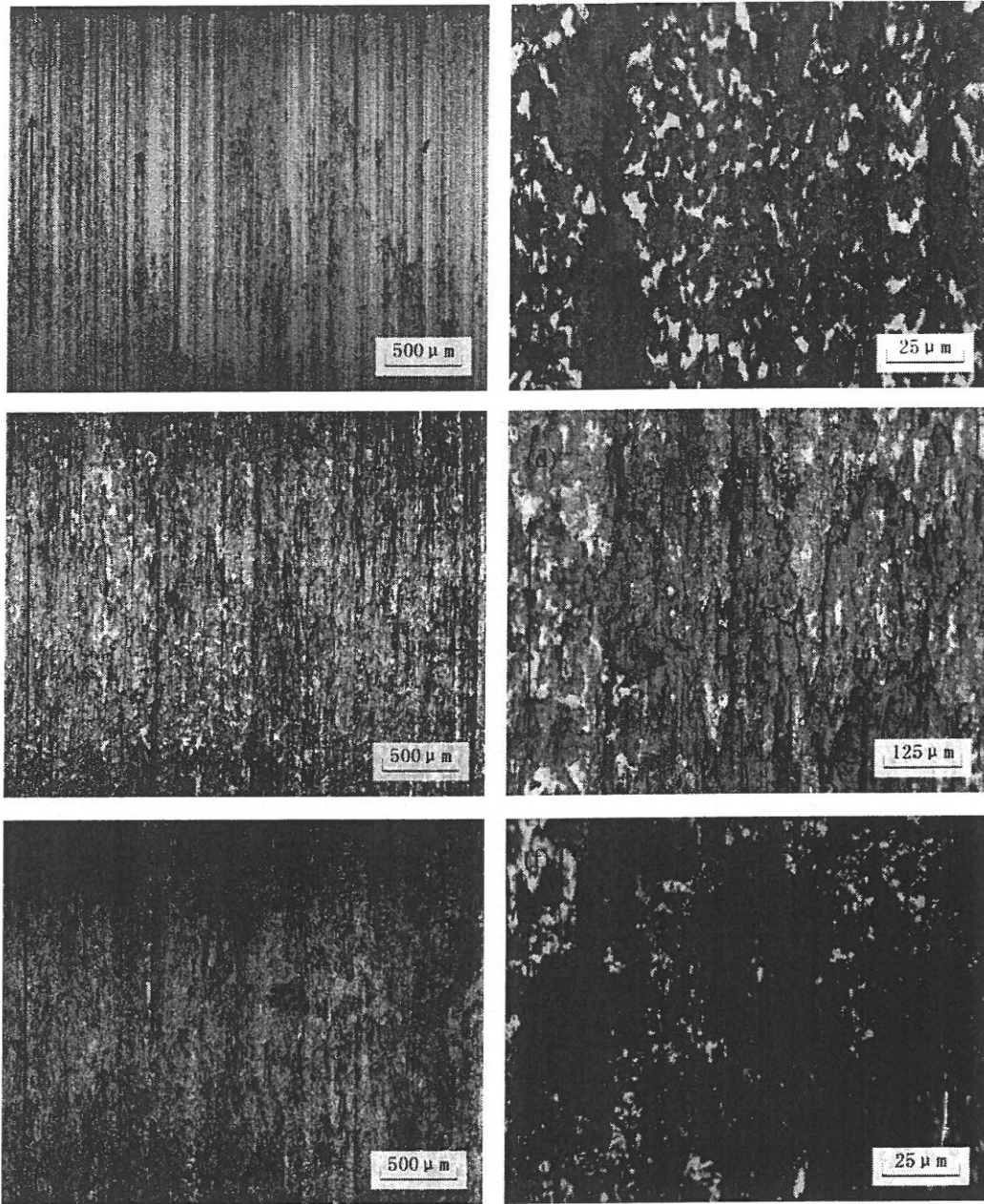


图 4.33 合金 A1-A3 在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨时磨损表面形貌 OM 照片 (a,b) 合金 A1; (c,d) 合金 A2; (e,f) 合金 A3

Fig. 4.33 OM micrographs showing worn surface morphology of alloys A1-A3 under room-temperature dry sliding wear condition coupling with the cemented carbide wheel. (a,b) alloy A1; (c,d) alloy A2; (e,f) alloy A3

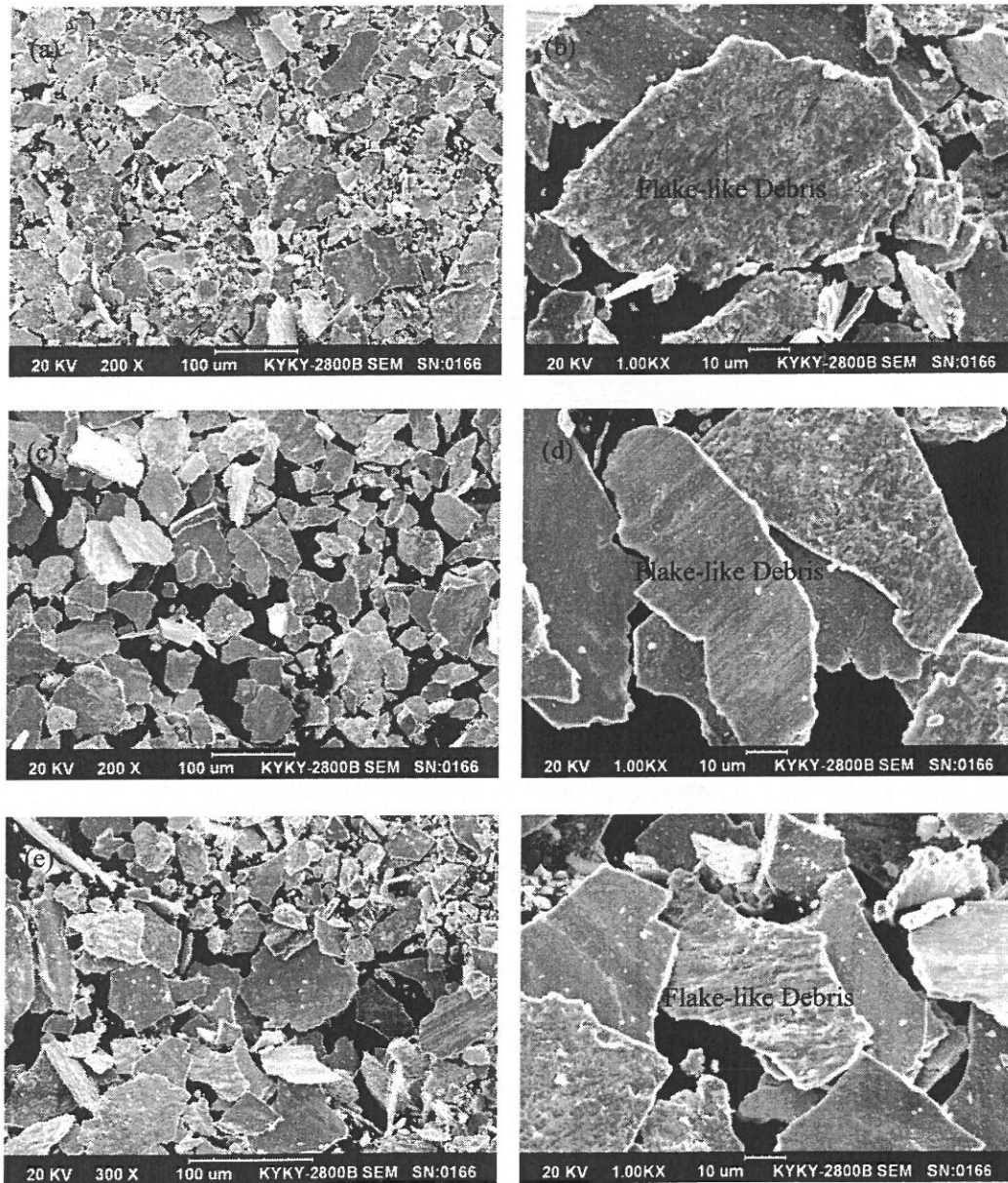


图 4.34 合金 A1-A3 与硬质合金环相对磨时产生的磨屑形貌 SEM 照片 (a,b) 合金 A1;
(c,d) 合金 A2; (e,f) 合金 A3

Fig. 4.34 SEM micrographs showing wear debris morphology of alloys A1-A3 coupling
with the cemented carbide wheel. (a,b) alloy A1; (c,d) alloy A2; (e,f) alloy A3

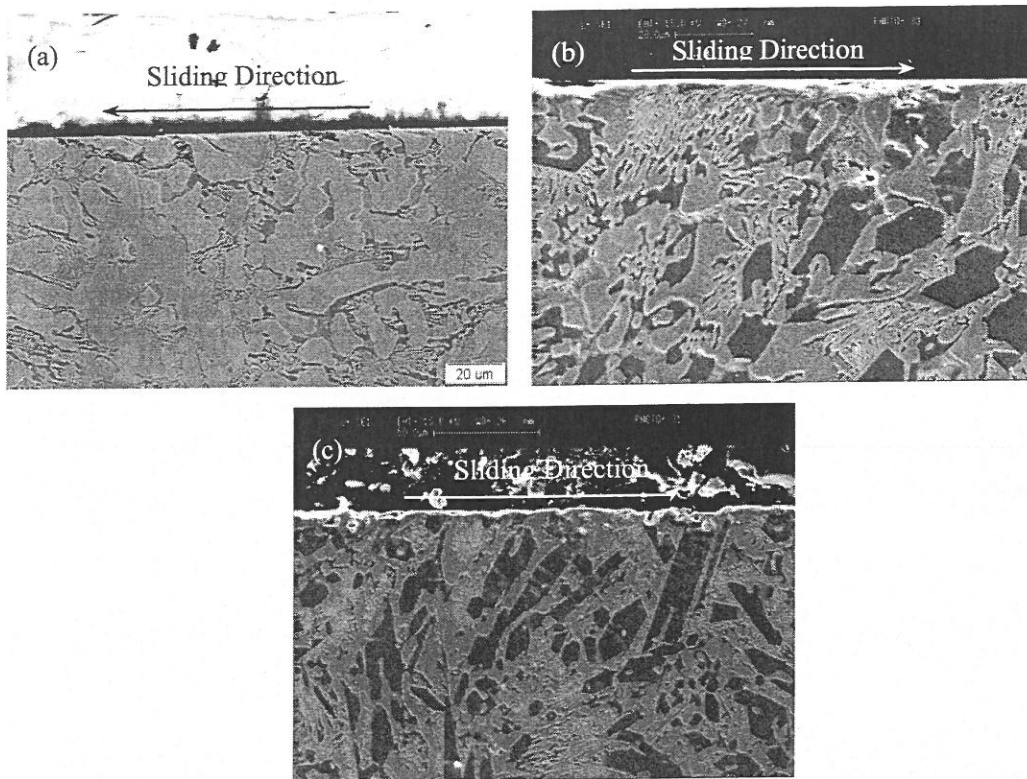


图 4.35 合金 A1-A3 在室温干滑动磨损条件下与硬质合金环相对磨时磨损亚表面形貌照片

(a) 合金 A1; (b) 合金 A2; (c) 合金 A3

Fig. 4.35 Worn subsurface morphology of alloys A1-A3 coupling with the cemented carbide wheel under room-temperature dry sliding wear condition. (a) alloy A1; (b) alloy A2; (c) alloy A3

(2) 载荷与相对滑动速度对合金室温干滑动磨损性能的影响机理

实验测试了所选 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金在相对滑动速度为 0.92 m/s、滑动行程 3320 m、外加载荷分别为 98 N、147 N 与 196 N、45#钢作对磨副的磨损条件下合金的耐磨性能，图 4.36 展示了合金 A3 在上述磨损条件下磨损表面 SEM 形貌。可以看出，当外加载荷较低（98 N）或较高（196 N）时，合金磨损表面均能够形成一层涂抹转移保护层，不同的是，载荷较低时合金磨损表面相对较光滑平整，形成的涂抹转移层较薄，而在外加载荷为 196 N 的磨损条件下，合金磨损表面形成的涂抹转移层较厚，且在高载荷作用下，该涂抹层发生了十分明显的塑性变形；当载荷为 147 N 时，合金 A3 磨损表面均匀分布着许多敞口形凹坑，这些凹坑形状大小不一，最大尺寸可达到几百微米，分析认为在此磨损条件下合金 A3 磨损表面发生了典型的疲劳剥落磨损。合金 A3

在上述磨损条件下产生的磨屑形貌能够很好地与合金磨损表面相对应,如图 4.37 所示,当载荷较低(98 N)或较高(196 N)时,合金磨屑多以粉末状和片状为主,当载荷为 147 N 时,合金磨屑呈块状,其磨损亚表面形貌相较其它两种载荷下形成的压表面形貌也有明显的不同,可观察到严重碎裂与剥落坑(图 4.38b)。上述关于合金 A3 在不同载荷条件下形成的磨损表面、亚表面及磨屑形貌可以很好地解释实验结果得到的合金耐磨性能随外加载荷的增大先降低后升高的原因。结合合金 A3 在上述三种载荷条件下摩擦系数曲线形态特征分析,当外加载荷较低时,作用在合金磨损表面应力较小,产生的摩擦热较少,摩擦配对副相对滑动接触面间温度较低,45#钢环在磨损过程中硬度下降不多,受到合金切削产生的磨屑相对较少,因此,合金 A3 磨损表面形成的涂抹转移层较薄且不连续,局部区域仍可观察到合金的原始显微组织,如图 4.36(b)所示,由于作用在合金磨损表面的应力较小,形成的涂抹转移层强度较低,极易在磨损过程中脱落,同时也会有新的转移物重新涂抹到合金磨损表面,因此,其摩擦系数经历短暂的平稳上升后即进入大幅波动阶段,认为此时合金磨损表面涂抹转移层处在动态脱落与重新形成的平衡之中。随着外加载荷的增大,作用在合金表面的外应力也随之增大,由其磨损表面最终没有形成涂抹转移层且疲劳剥落特征明显来推断,在磨损过程中,合金磨损表面涂抹转移层的形成速度小于其被磨损脱落的速度,没有涂抹转移层的保护,合金磨损表面直接承受来自 45#钢对磨环的磨损作用,二者均发生较大的损耗,摩擦系数曲线相对较平稳。继续增大载荷,导致大量的摩擦热释放,滑动接触面间温度骤升,45#钢环氧化严重,并产生大量的磨屑氧化物涂抹至合金磨损表面,在高应力作用下,该涂抹转移层一方面与合金磨损表面结合力增强,另一方面会处于连续不断地形成与脱落的重复过程之中。合金摩擦系数曲线(图 3.19b)表现出具有一定周期性波动的形态特征,在每一段波动周期内,曲线首先平稳上升,上升至最高点后即发生大幅波动,随后振幅越来越小,直至恢复初始状态,接着再次缓慢上升,进入下一个波动周期。由此推断,合金在较高载荷作用下,大量磨屑堆积在合金磨损表面,随着滑动行程的增加,合金与对磨环相对滑动接触表面间摩擦生热导致粘着磨损严重,合金摩擦系数上升;当磨屑堆积到一定程度,其本身结合强度无法承受相对滑动接触面间较高的剪切应力时,可能会发生撕脱或打滑等现象,摩擦系数曲线受惯性作用来回波动,且振幅不断减小,回复至初始状态,接着,受到氧化的磨损产物又会重新涂抹至合金磨损表面并不断堆积,前述磨损行为再

次重复发生，合金磨损表面始终处于涂抹转移层形成与脱落的循环过程中，由于始终受到涂抹转移层的保护作用，合金在高载荷作用下仍然具有较好的耐磨性能，对载荷增大不敏感，具有在高载荷的严苛磨损条件下使用的潜力。

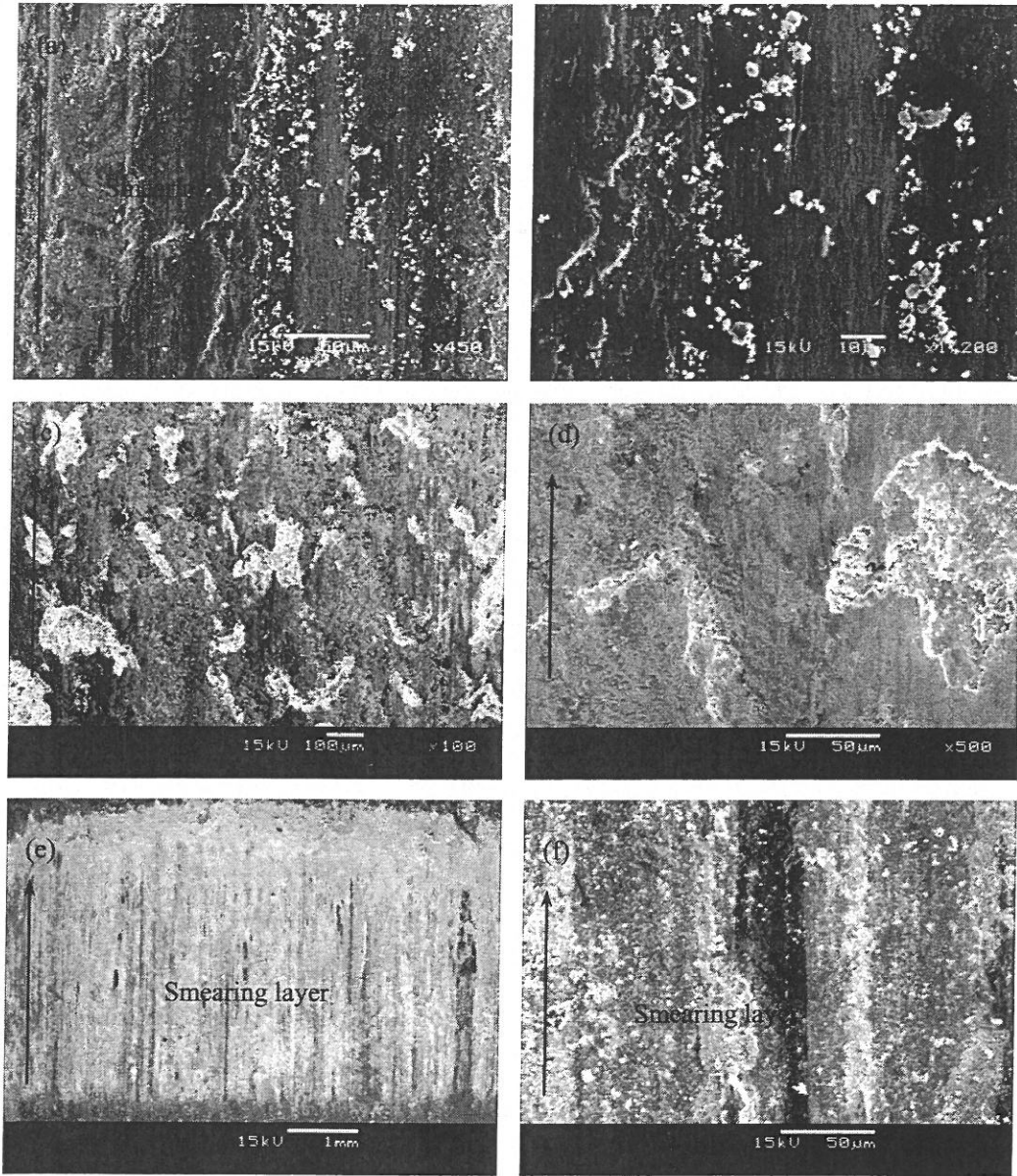


图 4.36 合金 A3 在载荷分别为 98 N (a,b), 147 N (c,d) 与 196 N (e,f) 的磨损条件下磨损表面形貌 SEM 照片

Fig. 4.36 SEM micrographs showing worn surface morphology of the alloy A3 under different loads. (a,b) 98 N; (c,d) 147 N; (e,f) 196 N

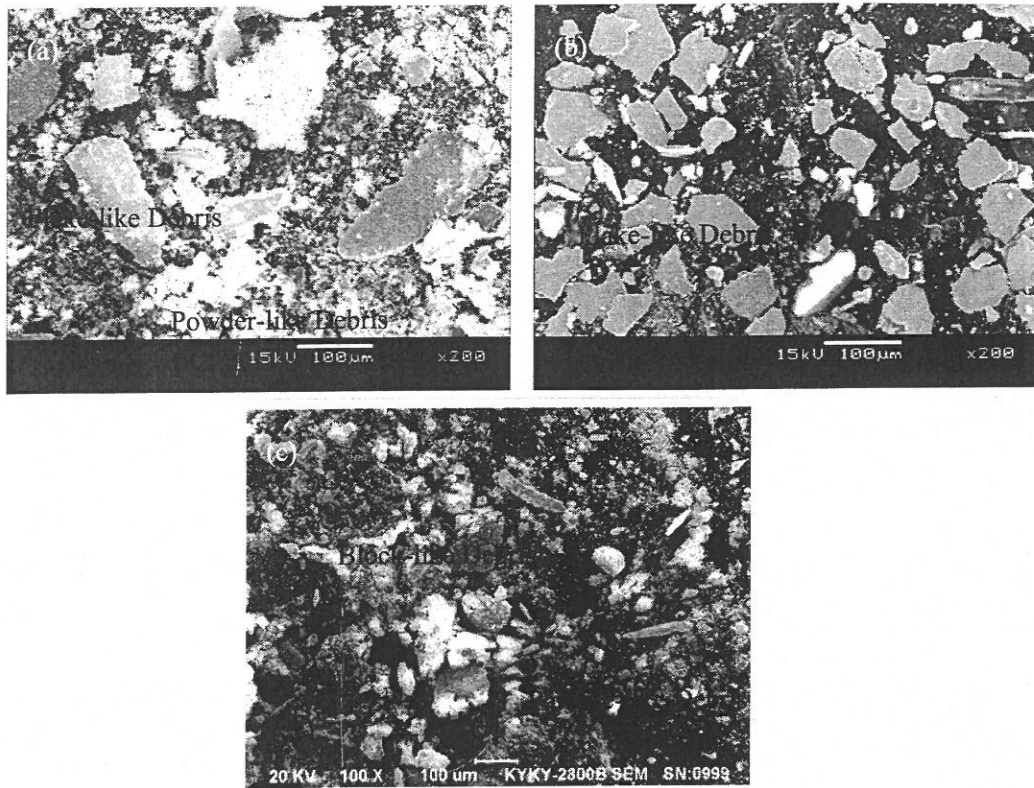
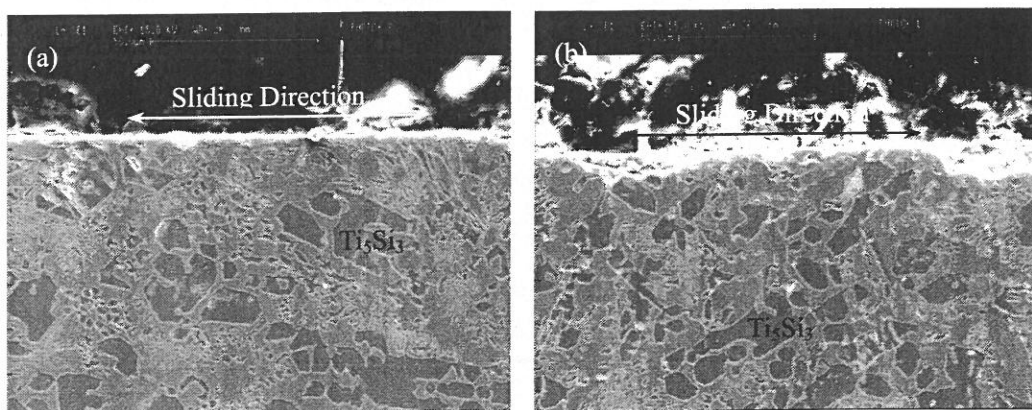


图 4.37 合金 A3 在载荷分别为 98 N (a), 147 N (b) 与 196 N (c) 的磨损条件下磨屑形貌 SEM 照片
Fig. 4.37 SEM micrographs showing wear debris morphology of the alloy A3 under different loads. (a) 98 N;
(b) 147 N; (c) 196 N



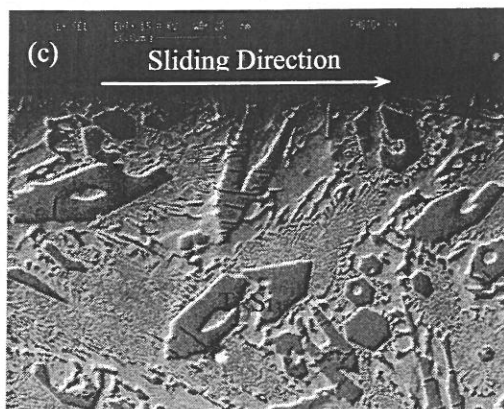
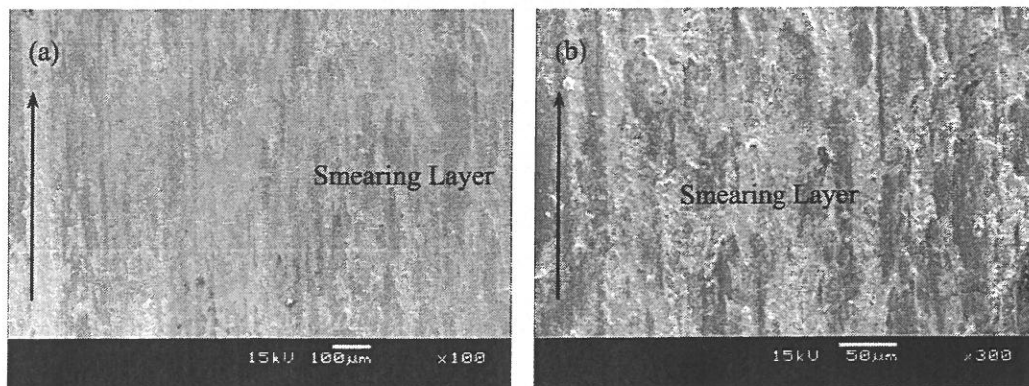


图 4.38 合金 A3 在载荷分别为 98 N (a), 147 N (b) 与 196 N (c) 的磨损条件下磨损亚表面形貌 SEM 照片
 Fig. 4.38 SEM micrographs showing worn subsurface morphology of the alloy A3 under different loads. (a) 98 N; (b) 147 N; (c) 196 N

合金 A3 在相对滑动速度分别为 0.46 m/s 与 0.92 m/s、外加载荷 196 N、滑动行程 3320 m、45#钢作对磨副的磨损条件下磨损表面与亚表面 SEM 形貌如图 4.39 与 4.40 所示，可以观察到其磨损表面均形成了一层涂抹转移层，压表面组织完好，均无塑性变形或显微开裂等痕迹，其摩擦系数曲线（图 3.21）表明，当滑动速度提高时，摩擦系数降低。分析认为提高相对滑动速度一方面可以促进配对副双方周围空气的流动，使得磨损过程中释放出的热量可以较好的散去；另一方面，相对较高的滑动速度也可以缩短合金试样磨损表面与 45#钢配对副任一线形区域接触的时间，使得粘着磨损效应减轻，均可导致摩擦系数降低。



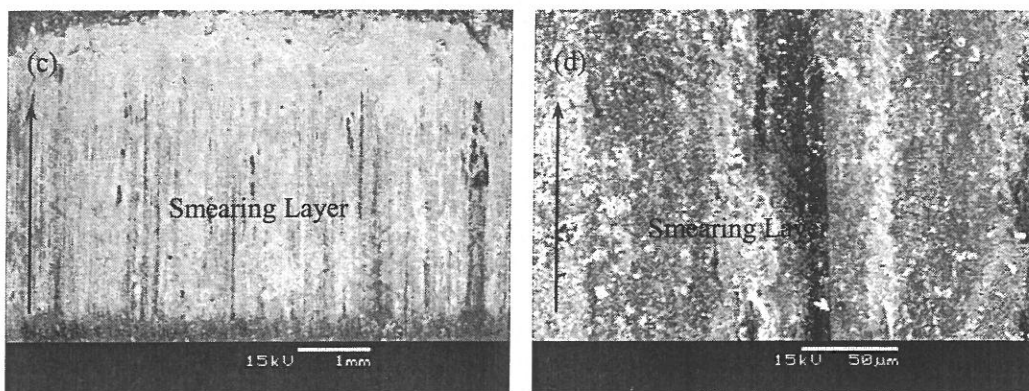


图 4.39 合金 A3 在相对滑动速度分别为 0.46 m/s (a,b) 与 0.92 m/s (c,d) 的磨损条件下磨损表面形貌 SEM 照片

Fig. 4.39 SEM micrographs showing worn surface morphology of the alloy A3 under different sliding speed. (a,b) 0.46 m/s; (c,d) 0.92 m/s

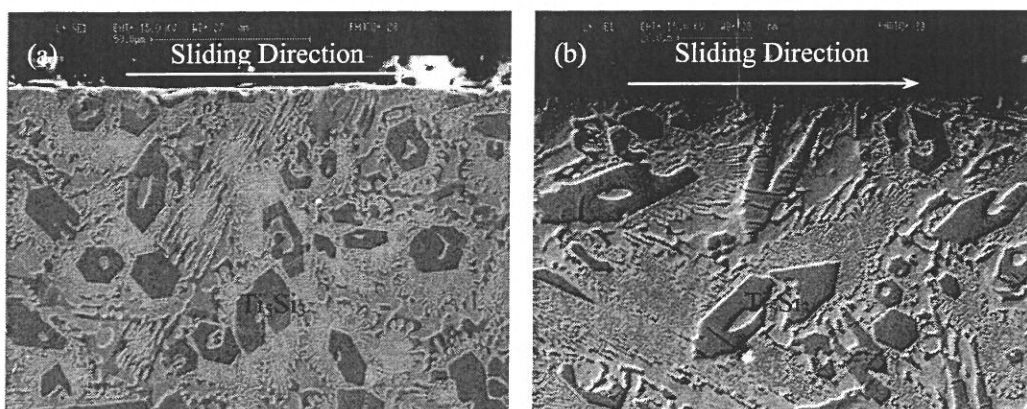


图 4.40 合金 A3 在相对滑动速度分别为 0.46 m/s (a) 与 0.92 m/s (b) 的磨损条件下磨损亚表面形貌 SEM 照片

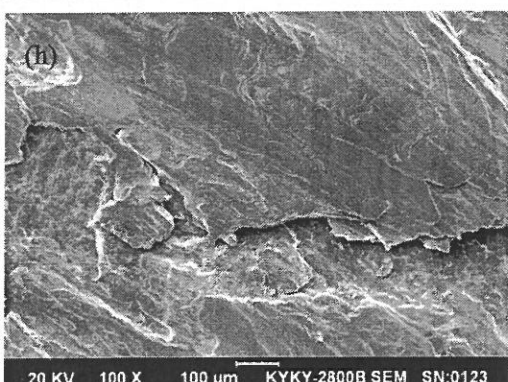
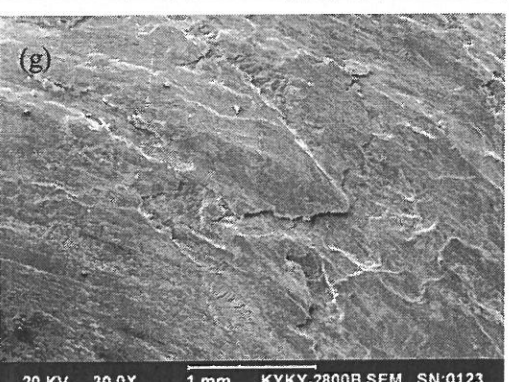
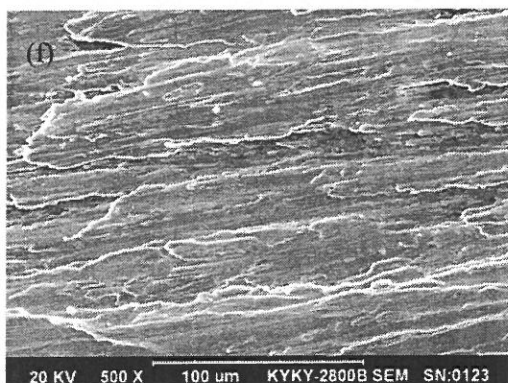
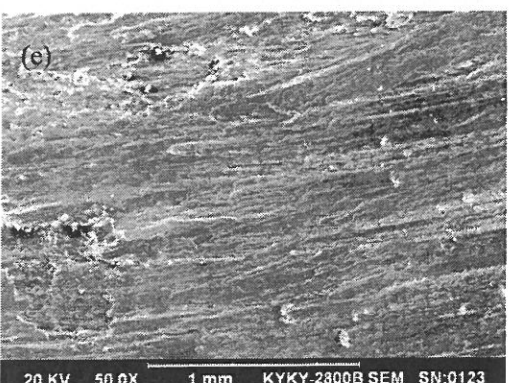
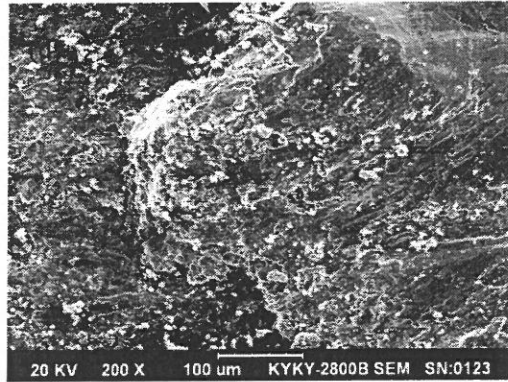
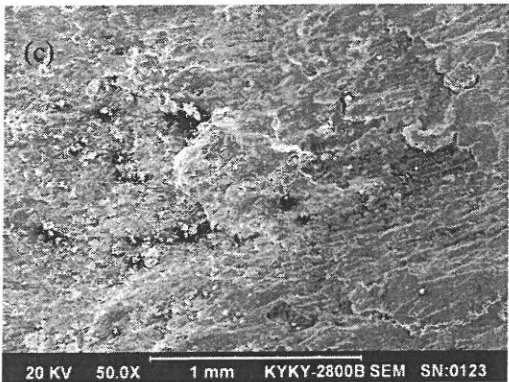
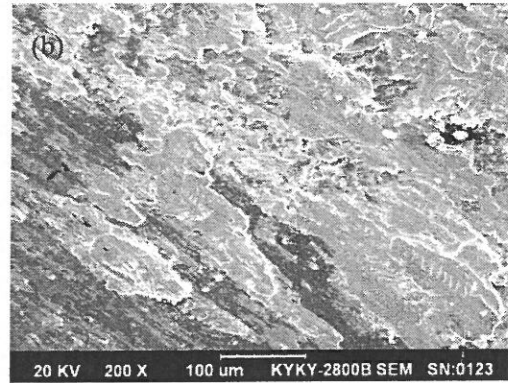
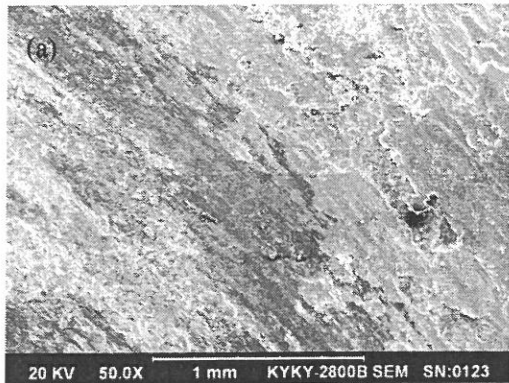
Fig. 4.40 SEM micrographs showing worn subsurface morphology of the alloy A3 under different sliding speed. (a) 0.46 m/s; (b) 0.92 m/s

4.4.2 高温滑动磨损机理分析

(1) 增强相 Ti_5Si_3 体积分数对合金高温滑动磨损性能的影响机理

高温滑动磨损试验结果(表 3.9)表明,在相同磨损条件下, Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金表现出优异的高温耐磨损性能,其耐磨性相比奥氏体不锈钢标样提高了数倍,且具有良好的金属摩擦学相容性。

图 4.41 展示了Ti-Co-Si三元金属间化合物合金A-A3 以及标样司太立钴基合金、1Cr18Ni9Ti奥氏体不锈钢在 600 °C高温、外加载荷 10 kg、相对滑动速度 0.8 mm/s、滑动行程 85 m、GH22 镍基高温合金作配对副的磨损条件下磨损表面SEM形貌，图 4.42 为与其相对磨的GH22 镍基高温合金配对副磨损表面形貌。可以看出，1Cr18Ni9Ti不锈钢标样磨损表面（图 4.41(k-l)）异常粗糙，塑性变形痕迹明显，显微切削与犁沟现象十分严重；所选Ti-Co-Si三元金属间化合物合金与标样司太立钴基合金磨损表面形貌比较相似，粘着磨损痕迹明显，能谱分析结果（表 4.2）显示除合金A外、其余合金磨损表面均含有大量的Ni、Cr元素，认为是GH22 镍基高温合金对磨盘表面物质在磨损过程中大量涂抹转所致，与合金在室温干滑动磨损过程中磨损表面形成涂抹保护层机理相似。仔细比较合金A-A3 磨损表面不难发现，随着增强相Ti₅Si₃体积分数的增加，合金磨损表面粘着涂抹特征趋向明显，与之相对磨的GH22 镍基高温合金配对副磨损表面粘着撕脱痕迹越来越严重。由表 4.2 可知，合金A磨损表面以O、Ti、Co三种元素为主，Ni、Cr元素含量较少，表明其磨损表面氧化严重，基本未形成由对磨盘物质涂抹转移所致的保护层；合金A1-A3 磨损表面Ni、Cr元素含量相对于合金A明显增加，O元素含量有所减少，且几乎不含Ti、Co、Si等合金元素，表明其磨损表面形成厚厚一层涂抹保护层，如图 4.43(b)所示，该涂抹保护层约有 20 μm厚。图 4.44 展示了合金A-A3 在磨损过程中产生的磨屑形貌，可以看出，随着增强相Ti₅Si₃体积分数的增加，磨屑形貌发生了较大的变化。合金A在磨损过程中产生的磨屑多以小颗粒状为主，能谱分析结果显示其化学成分为2.38Al-5.46Si-10.17Ti-18.26Cr-2.49Fe-4.55Co-28.41Ni-28.28O (at. %)，主要富含来自GH22 镍基高温合金对磨盘的Ni、Cr元素，且含有一定量的Ti、Co、Si等合金元素以及O元素；合金A1 磨屑形貌以块状为主，其化学成分与上述合金A颗粒状磨屑能谱测试结果相近；合金A2 与A3 磨屑形貌相似，与合金A及合金A1 磨屑形貌则有较大差别，除块状磨屑外，还有大量的卷曲条状磨屑，能谱分析结果显示该卷曲条状磨屑平均化学成分为5.77Al-24.35Cr-3.48Fe-49.37Ni-17.03O (at. %)，表明其主要来自于受到氧化的GH22 镍基高温合金对磨盘。



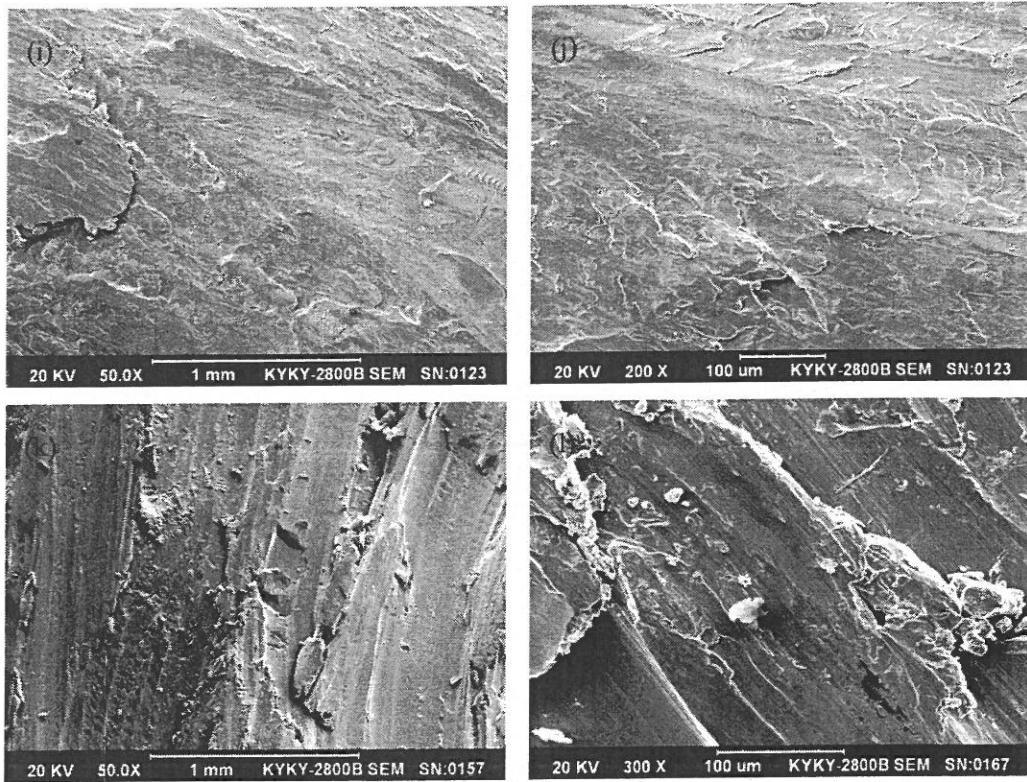
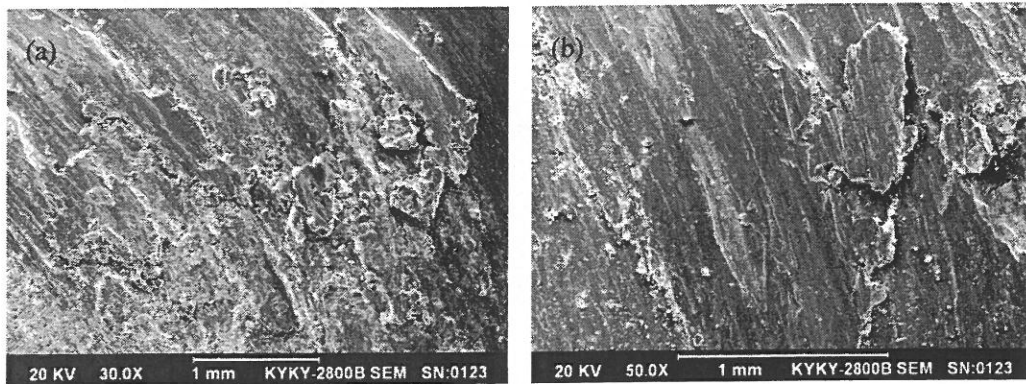


图 4.41 合金 A-A3 与标样司太立钴基合金、1Cr18Ni9Ti 不锈钢高温滑动磨损表面形貌 SEM 照片 (a,b) 合金 A; (c,d) 合金 A1; (e,f) 合金 A2; (g,h) 合金 A3; (i,j) Stellite 钴基合金; (k,l) 1Cr18Ni9Ti 不锈钢

Fig. 4.41 SEM micrographs showing worn surface morphology of alloys A-A3 and Stellite Co-based alloy, 1Cr18Ni9Ti stainless steel under high temperature sliding wear condition. (a,b) alloy A; (c,d) alloy A1; (e,f) alloy A2; (g,h) alloy A3; (i,j) Stellite Co-based alloy; (k,l) 1Cr18Ni9Ti stainless steel.



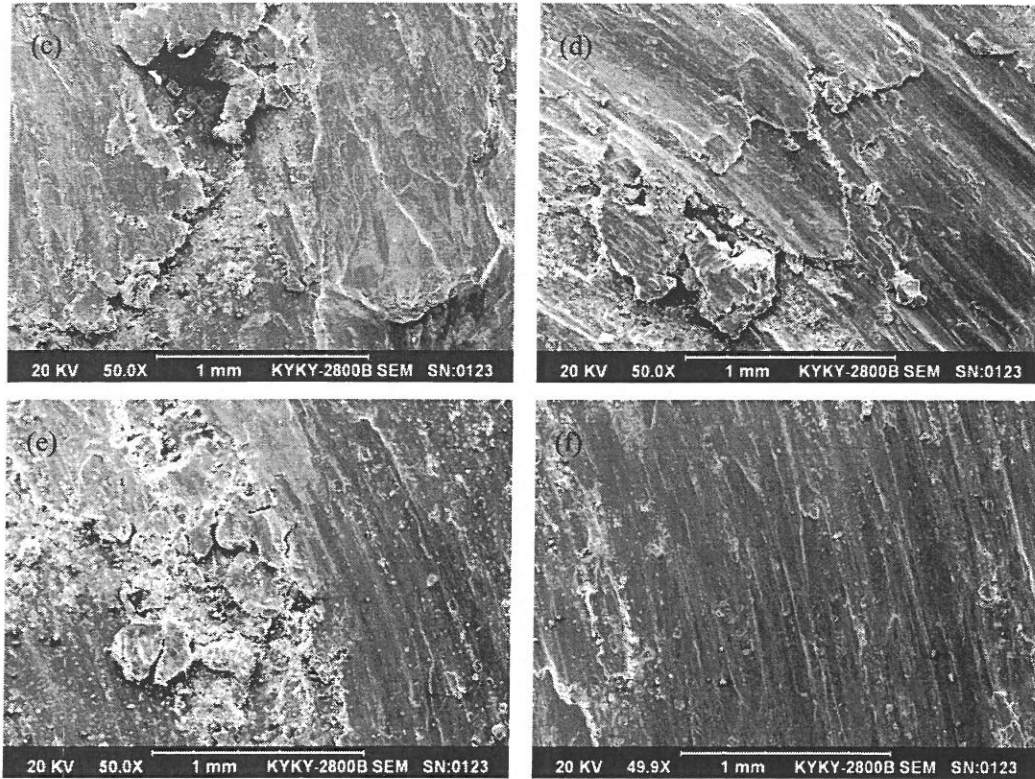


图 4.42 与合金 A-A3 (a-d)、标样 Stellite 钴基合金 (e)、1Cr18Ni9Ti 不锈钢 (f) 相对磨的 GH22 镍基高温合金环磨损表面形貌 SEM 照片

Fig. 4.42 SEM micrographs showing worn surface morphology of the GH22 Ni-based superalloy wheel coupling with the alloy A-A3 (a-d) and reference materials Stellite Co-based alloy (e), 1Cr18Ni9Ti stainless steel (f).

表 4.2 合金 A-A3 与标样 Stellite 钴基合金、1Cr18Ni9Ti 不锈钢高温滑动磨损表面 EDS 分析结果

Table 4.2 EDS results of worn surface of alloys A-A3 and reference materials Stellite Co-based alloy, 1Cr18Ni9Ti stainless steel under high-temperature sliding wear condition.

Worn Surface	EDS Results (at. %)
Alloy A	39.48O-26.70Ti-22.84Co-4.82Ni-4.67Cr-1.47Fe
Alloy A1	48.74Ni-24.20Cr-23.79O-0.96Ti-2.31Fe
Alloy A2	37.53Ni-19.30Cr-22.59O-5.81Al-9.77Fe-4.52Si-0.48Ti
Alloy A3	44.12Ni-24.17Cr-21.67O-1.51Fe -6.06Ti-2.46Co

Co-based Stellite alloy	58.73Ni-29.24Cr-9.71O-2.33Fe
1Cr18Ni9Ti stainless steel	71.78Fe-19.72Cr-5.82Ni-1.53Si-1.14O

Ti-Co-Si三元金属间化合物合金与GH22 镍基高温合金对磨盘组成配对副在 600 °C 高温条件下对磨具有优异的高温耐磨性能。金属间化合物CoTi韧脆转变温度约为 323 °C，难熔金属硅化物Ti₅Si₃韧脆转变温度高达 1000 °C 以上，因此，推测在 600 °C 高温条件下，Ti-Co-Si三元金属间化合物合金韧性基体CoTi由脆变韧、韧性增强，而增强相Ti₅Si₃依然能够保持较高的强度与硬度，在高温磨损过程中起到抗磨骨干的作用。合金A由近单相金属间化合物CoTi组成，在 600 °C 高温条件下，合金韧性提高，但因缺少增强相而显得强度不足，随着增强相Ti₅Si₃体积分数的增加，合金强度与硬度均得到较大程度的提高，压表层能够有效地支撑合金磨损表面形成涂抹转移层，如图 4.43 所示，合金A1与合金A3 磨损表面均形成了厚约 20 μm的涂抹保护层，有效地保护合金不遭受严重磨损。值得注意的是，由合金A1 磨损亚表面形貌照片（图 4.43a）可以观察到，合金压表层CoTi初生枝晶相不但发生了一定程度的沿滑动磨损方向弯曲的塑性变形，且在其上能观察到开裂的现象，而合金A3 磨损亚表面形貌完好，即观察不到明显的塑性变形痕迹，也观察不到脆性开裂等现象。分析认为合金A1 压表层CoTi初生相发生开裂并非脆性开裂，而是由于强度不足引起的塑性开裂；合金A3 由于具有高强度Ti₅Si₃增强相与韧性良好的CoTi基体优异的强韧性配合而具有相对优异的高温耐磨性能。由实验结果（图 3.24）还能够看出，相对于标样Ni₃Al合金与司太立Co基合金，Ti-Co-Si三元金属间化合物合金与GH22 镍基高温合金环在高温下组成配对副相对磨时具有良好的摩擦学相容性。标样Ni₃Al合金与司太立Co基合金以其优异的高温抗氧化性能与抗磨损性能、且在高温条件下与GH22 镍基高温合金环相对磨可在其磨损表面形成涂抹转移保护层，合金本身在磨损过程中甚至不失重，反而增重，但对GH22 镍基高温合金对磨盘却造成了严重的磨损；Ti-Co-Si三元金属间化合物合金具有优异的强韧性配合，即保证自身在高温磨损过程中不遭受严重的磨损，又可适当保护对磨盘、避免其磨损过于严重，因此，Ti-Co-Si三元金属间化合物合金相对于标样Ni₃Al合金与司太立Co基合金在高温磨损条件下具有优异的摩擦学相容性。

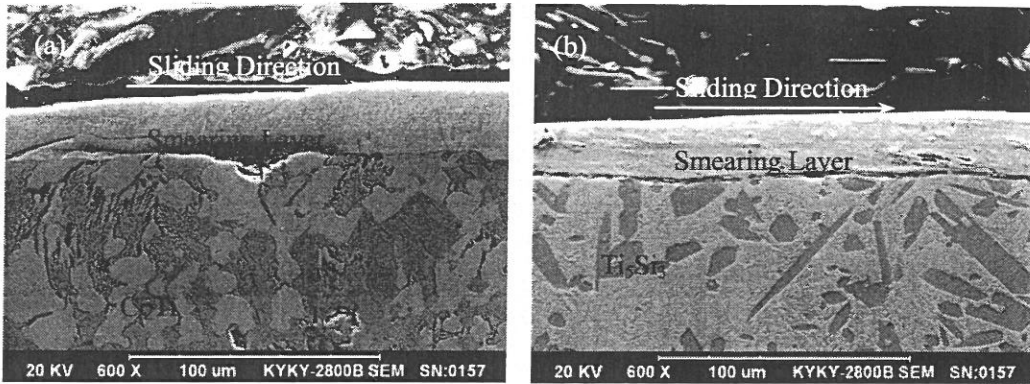


图 4.43 合金 A1 (a)与合金 A3 (b) 高温滑动磨损亚表面形貌

Fig. 4.43 Worn subsurface morphology of the alloy A1 (a) and alloy A3 (b) under high-temperature sliding wear condition.

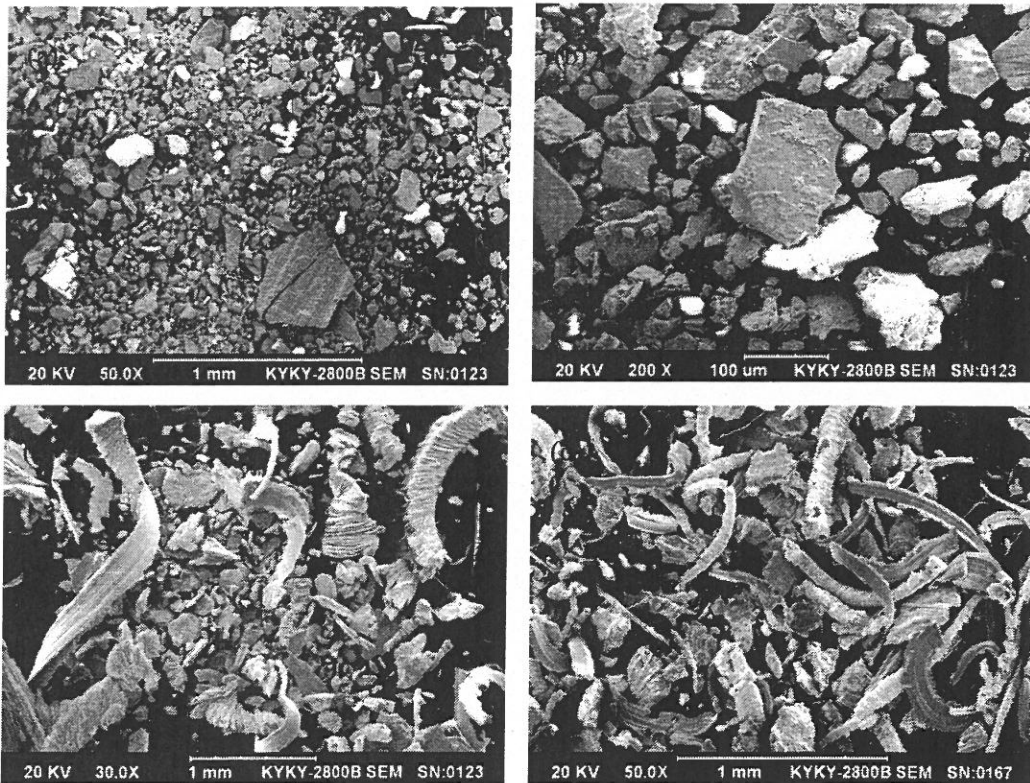


图 4.44 合金 A-A3 在高温滑动磨损过程中产生的磨屑形貌 SEM 照片 (a) 合金 A; (b) 合金 A1; (c) 合金 A2; (d) 合金 A3

Fig. 4.44 SEM micrographs showing wear debris morphology of alloys A-A3 under high-temperature sliding wear condition. (a) alloy A; (b) alloy A1; (c) alloy A2; (d) alloy A3

(2) 温度对合金高温滑动磨损性能的影响机理

由图 3.25 所示的实验结果可以看出,不同于 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢标样, Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金在高温滑动磨损条件下表现出反常的磨损-温度关系,即合金的磨损率随着温度的升高而降低。图 4.45 展示了合金 A2 在 400 °C、500 °C 及 600 °C 高温条件下滑动磨损表面 SEM 形貌,可以看出,随着温度的升高,合金磨损表面粘着涂抹痕迹愈严重,能谱分析结果表明其上 Ni、Cr 元素含量提高,认为在较高温度下,合金磨损表面易形成由对磨盘物质转移所至的涂抹保护层。随着温度的升高,难熔金属硅化物 Ti_5Si_3 脆性降低,抵抗开裂的能力增强,而硬度并未随温度的升高而大幅降低,同时,增韧基体金属间化合物 CoTi 的韧性提高,使得 Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金具有相比室温条件下更加优异的强韧性配合。另一方面, GH22 镍基高温合金对磨盘会随着实验温度的升高而发生软化,对合金的磨损能力会逐渐变弱,因此, Ti-Co-Si 三元金属间化合物合金在实验选择温度范围内表现出了反常的磨损-温度关系。

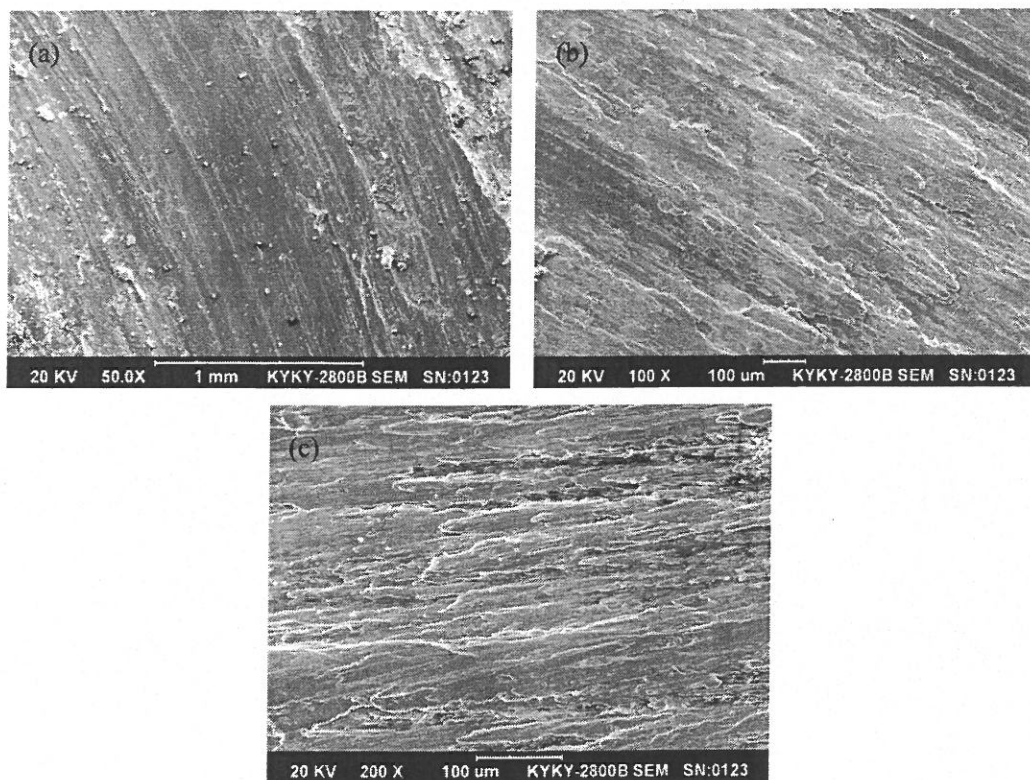


图 4.45 合金 A2 分别在 400 °C (a)、500 °C (b) 与 600 °C (c) 高温滑动磨损条件下磨损表面形貌 SEM 照片

Fig. 4.45 SEM micrographs showing worn surface morphology of the alloy A2 under different temperature sliding wear conditions. (a) 400 °C; (b) 500 °C; (c) 600 °C

4.5 合金高温氧化机理分析

合金显微组织由近单相CoTi金属间化合物以及少量的CoTi/CoTi₂枝晶间类共晶组织组成、不含难熔金属硅化物Ti₅Si₃增强相的合金A高温抗氧化性能明显低于合金显微组织由难熔金属硅化物Ti₅Si₃作增强相、金属间化合物CoTi作韧性基体的合金A1-A3, 深入分析合金A在高温条件下的氧化机制有助于进一步研究在Ti-Co合金粉末中添加Si元素、制备Ti₅Si₃/CoTi双相金属间化合物合金的高温氧化机理, 将合金A与合金A1-A3 的氧化机制进行比较, 期望能够得出增强相Ti₅Si₃在合金A1-A3 发生高温氧化时起到的保护作用。

4.5.1 CoTi 单相合金 (合金 A) 高温氧化机理分析

图 4.46 展示了合金 A 在 800 °C 高温条件下氧化 0.5-100 h 合金的氧化亚表面形貌, 图 4.47 为对应的合金氧化表面形貌。可以看出, 当氧化时间小于 1 h 时, 合金表面均匀覆盖了一层由细小致密的颗粒状氧化物组成的氧化膜 (图 4.47a-d), 其亚表面形貌表现为细小柱状晶形态 (图 4.46a,b), 且随氧化时间的增长, 氧化物颗粒尺寸增大, 氧化膜厚度增加。当氧化时间延长至 5 h 时, 合金表面氧化膜变得不平整 (图 4.47e,f), 且有较多孔隙, 从亚表面形貌来看 (图 4.46c), 其氧化膜厚度增加至约 8 μm, 且不再表现为柱状晶形态, 但氧化膜仍然与合金基体结合比较紧密。当氧化时间分别为 10 h 与 25 h 时, 合金表面氧化膜形态与氧化时间为 5 h 合金表面氧化膜形态相近, 但氧化压表面形态则有较大差别, 如图 4.46(d,e)所示, 其间含有较多暗黑色瘤状氧化物, 其氧化层亚表面表现出明显的内氧化特征。当氧化时间延长至 50 h 以上时, 合金 A 试样表面形成的氧化膜形态变得相对致密 (图 4.47i-l), 且明显由至少两种氧化物质构成, 其表面形貌大致可形容为一种球面包状氧化物质从一种相对较疏松的块状氧化物质簇中生长出来; 合金氧化层亚表面则明显分为两层 (图 4.46f,g), 且两层之间形成较宽的裂纹, 观察发现, 其中上氧化层相对较致密, 似由深浅两种氧化物质相间组成, 下氧化层形貌则类似于氧化时间为 10 h 与 25 h 形成的氧化层亚表面形貌, 即呈现出内氧化特征, 仔细比较两种氧化时间 (50 h 与 100 h) 下形成的氧化膜亚表面形貌不难发现, 其上氧化层厚度相差不大, 均约有 200 μm 厚, 下氧化层则明显为氧化 100 h 的合金较厚, 表明在氧化后期, 合金以发生内氧化、氧化膜/基体界面向合金内部推进为主。

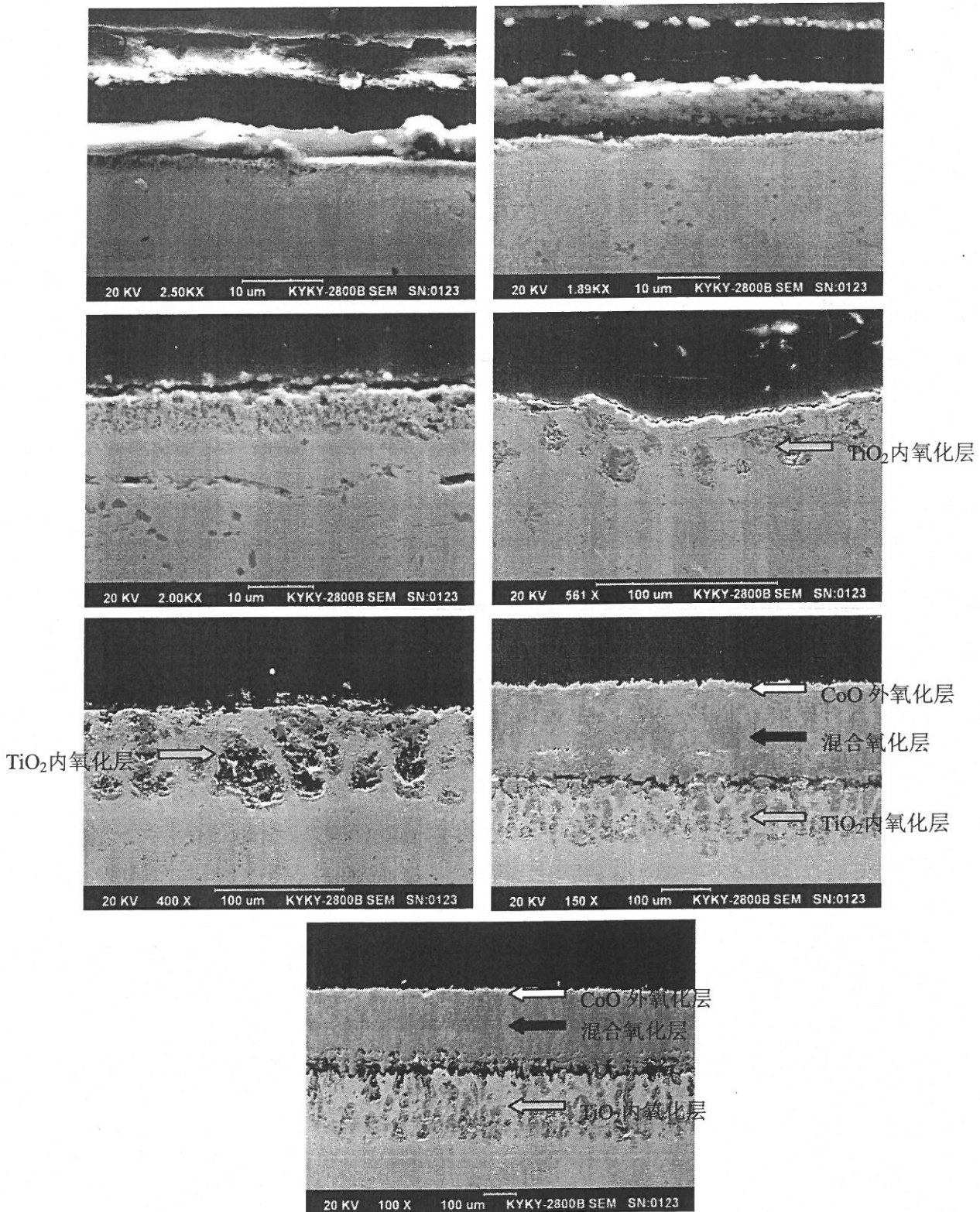


图 4.46 合金 A 在 800 °C 高温下氧化 0.5-100 h 氧化亚表面形貌

(a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 5 h; (d) 10 h; (e) 25 h; (f) 50 h; (g) 100 h

Fig. 4.46 Cross-section morphology of the alloy A after oxidizing 0.5 h (a), 1 h (b), 5 h (c), 10 h (d), 25 h (e), 50 h (f) and 100 h (g) at 800 °C