

原位自生高体积分数钛基复合材料的组织及摩擦磨损性能

谢嘉琪¹, 史 昆¹, 刘时兵¹, 赵 军¹, 于 波², 刘鸿羽¹, 陈 红¹, 严建强¹, 曲赫威¹

(1. 沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备轻合金铸造技术国家重点实验室, 辽宁沈阳 110022;

2. 火箭军装备部驻沈阳地区军事代表室, 辽宁沈阳 110034)

摘要: 采用热等静压粉末冶金技术和水冷铜坩埚真空悬浮熔炼技术相结合的方法, 制备了体积分数为20%、25%、30%、35%的原位自生(TiC + TiB)/TC4复合材料。采用X射线衍射、扫描电子显微镜对复合材料的相组成和显微组织进行了研究。使用盘-销式高温高速摩擦磨损试验机、显微硬度仪对不同体积复合材料的摩擦磨损性能、显微硬度进行研究。结果表明: 制备的复合材料组织致密, 增强相TiC、TiB在基体中分布均匀。随着增强相体积分数提高, 复合材料的硬度提高、摩擦系数和磨损量降低, 对磨面摩擦氧化物数量增加。35%体积分数的增强相复合材料平均硬度达到HV892.83, 在200 N的载荷、转速为120 r/min下平均摩擦系数为0.32, 平均的磨损量为78.9 mg, 具有优异的摩擦磨损性能。

关键词: 钛基复合材料; 高体积分数; 摩擦磨损性能; 显微组织

钛合金因为其轻质、比强度高、热稳定性好、较优异的高温性能、具有良好的抗腐蚀性和生物相容性的特点, 越来越广泛的应用于航空航天、航海等军工领域。随着科技的进步和发展, 对零部件在复杂条件下重载荷、高速度下的摩擦磨损性能提出了更高的要求^[1-2]。钛合金在摩擦磨损方面的主要优势在于摩擦系数稳定, 高温条件下稳定性好, 热疲劳强度高。但是, 钛合金的劣势在于: ①硬度低, 加工硬化性能低, 导致严重的粘着磨损、磨粒磨损; ②化学性质活泼, 一旦表面氧化膜剥离, 内部亚表层发生氧化; ③导热性差, 在摩擦过程中, 接触面的热量无法散失, 导致强度降低, 从而进一步增大磨损量^[3]。

钛基复合材料借助钛的延展性和陶瓷相的高弹性模量、高强度相结合的方式获得性能优异的复合材料, 在航空航天、民用汽车等领域应用广泛^[4], 是提高钛合金硬度、强度和摩擦磨损性的重要手段之一。钛基复合材料可分为连续强钛基复合材料和非连续增强钛基复合材料, 非连续增强钛基复合材料可以分为纤维增强钛基复合材料和颗粒增强钛基复合材料^[5]。非连续增强钛基复合材料由于其加工工艺简单、复合材料具有各向同性^[6], 按照增强体加入方式不同可以分为外加法和原位自生两大类。原位自生法使金属基体内发生化学反应原位生成所需的增强体, 从而起到强化基体金属本身的作用^[7-8], 避免了基体和增强体之间的界面反应和残余应力的作用, 具有增强体尺寸可控、两相直接界面干净等特点。复合材料具有各向异性等特点获得众多研究者的青睐^[9]。

原位法制备技术的基本原理是在特定的条件下, 通过加入所需原料, 在金属基体内发生化学反应原位生成所需的增强体, 从而起到强化基体本身的作用^[10-11]。TiC和TiB由于其密度和膨胀系数与钛合金接近, 是目前在颗粒增强钛基复合材料中较为合适并且使用较多的增强相。利用原位自生制备钛基复合的技术主要有粉末冶金法和熔铸法两大类^[12-14]。国内外学者对其进行了相关研究, 但增强体的加入量一般不超过体积分数的20%。增强相含量的增加会导致增强相之间的团聚, 在基体分布不均匀

作者简介:

谢嘉琪(1993-), 男, 助理工程师, 硕士研究生, 研究方向为钛基复合材料。E-mail: 526039652@qq.com

通讯作者:

刘时兵, 男, 研究员, 博士研究生。E-mail: 13898867243@126.com

中图分类号: TB33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

03-0346-05

收稿日期:

2021-11-05 收到初稿,

2021-12-28 收到修订稿。

等问题^[15]。

本文采用热等静压粉末冶金法和真空悬浮熔铸法相结合的方式，提高增强相在复合材料的均匀性，制备增强相体积分数超过20%的原位自生(TiC+TiB)/Ti6Al4V复合材料。研究高体积分数(TiC+TiB)增强相含量对复合材料组织、硬度以及摩擦磨损性能的影响，分析讨论钛基复合材料与GGr15钢的摩擦磨损机制。

1 试验材料与方法

以TiC和TiB作为增强相，TiC和TiB的体积分数比例在1:4。选取Ti-6Al-4V为基体，制备粉料配比为增强相体积分数分别为20%、25%、30%、35%的钛基复合材料。将Ti粉、铝矾合金粉末、B₄C粉末在混料机内混合均匀作为钛基复合材料的原料。选取低碳钢为包套材料，在热等静压设备中，必须保证包套具有良好的气密性，因此采用氦质谱检漏仪检查包套，检测其是否具有微小漏点。采用手动填充的方式灌粉，使用震动台使粉末堆积均匀且紧实。灌粉完毕后，使用分子泵系统将包套内真空度控制在 3×10^{-3} Pa，使用氩弧焊机将包套密封。热等静压温度选取在(940±10)℃，130~140 MPa的氩气氛围中保温4 h，随炉冷却至300℃。采用机械加工的方式去除包套最终得到一次锭。

将处理好的复合材料一次锭利用5 kg真空悬浮熔炼炉进行二次熔炼，真空度控制在 1×10^{-3} Pa以下，保持熔炼时间15 min，熔炼功率控制在300 kW，通过红外测温仪得到材料熔化时的温度为1 800℃。因为增强相的体积分数在20%以上，为了确保复合材料成分的均匀性，本文将复合材料反复熔炼3次。单次熔炼时间控制在10~15 min。

采用石墨铸型浇注复合材料，将高纯石墨块进行机械加工制备浇注用石墨铸型。由于石墨内部孔隙发达，所以石墨型中含有大量的空气和水分，浇注前将石墨铸型在800℃下真空加热除气约8 h。

摩擦磨损试验所选用的设备为MMU-5G摩擦磨损试验机，摩擦形式为销盘式，试样尺寸为 $\Phi 4$ mm × 15 mm的销。圆盘尺寸为 $\Phi 43$ mm × 3 mm，材料为GCr15，淬火后硬度约为HRC58~60。使用砂纸将销试样端面和对磨盘的表面打磨抛光，并使用酒精在超声波清洗机中清洗。摩擦试验选取的转速为120 r/min，载荷分别选取200 N和250 N。试验前后测量销试样的重量来计算磨损量，取3个试样的平均值作为试验结果。采用配有能谱分析的蔡司MA/25型扫描电子显微镜观察组织的微观形貌和磨损面的形貌。XRD分析采用型号为PW3040/60型，分析电压40 kV，电流40 mA，衍射靶为铜靶，衍射范围20°~100°，扫描速度为0.02°/s。使用MH-50数字式显微硬度计测量试样的硬度。每个试样测试6个点，

取平均值作为试样的硬度值。

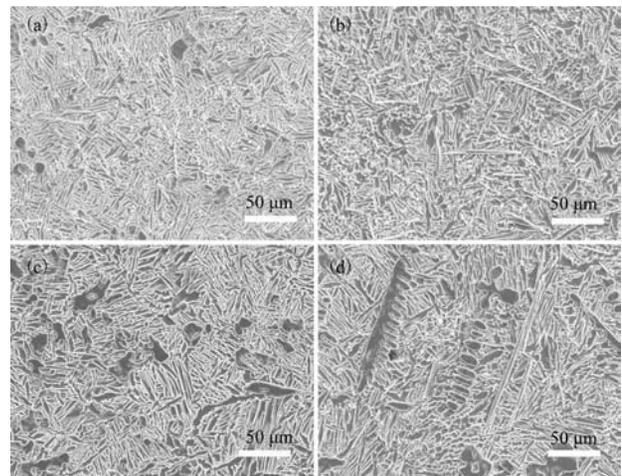
2 试验结果与分析

2.1 (TiC+TiB)/TC4 复合材料的组织与性能

由图1可以观察到不同体积分数增强相在复合材料基体的组织形貌。图2为高倍扫描电镜下增强相TiC、TiB的形貌通过能谱分析，针状相和纤维状相为TiB晶须，颗粒状和短棒状相为TiC。随着增强相含量的增加，增强相均匀分布在基体中。当增强相的体积分数达到30%时，TiC呈现长棒状和枝晶状^[16-17]。

图3为不同体积的TiC+TiB/TC4复合材料的X射线衍射图谱(XRD)，复合材料的相组成为 α -Ti、TiC和TiB，无B₄C、TiB₂等其他相出现。B₄C的加入原位自生形成了TiC和TiB。随着增强体含量的增加，TiB和TiC的衍射峰有所增强。

图4所示增强相的含量对复合材料硬度的影响，随着增强相含量的提高，复合材料的硬度增大，TC4合金的平均显微维氏硬度为HV286。增强相的体积分数为



(a) 20vol.%; (b) 25vol.%; (c) 30vol.%; (d) 35vol.%

图1 不同体积分数增强体(TiC+TiB)/TC4的微观组织形貌

Fig. 1 Microstructure morphologies of different volume fraction reinforcements (TiC+TiB) composites

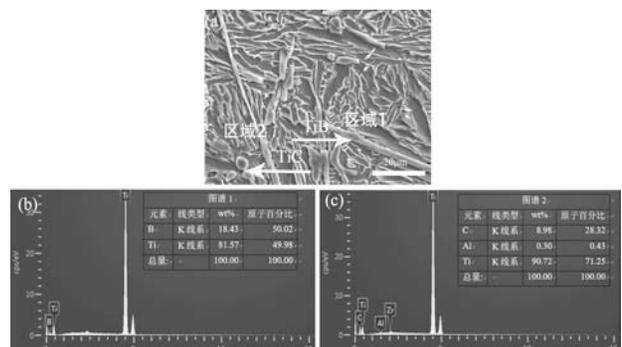


图2 20vol.% (TiC+TiB)/TC4复合材料的组织形貌及能谱图

Fig. 2 Microstructure morphology and EDS patterns of the 20vol.% (TiC+TiB)/TC4 composite

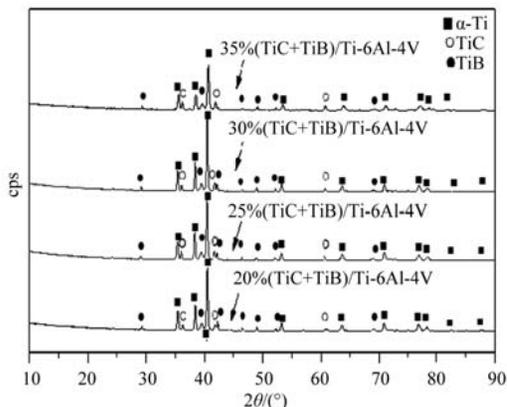


图3 不同体积分数 (TiC+TiB)/TC4复合材料的X射线衍射图谱
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of different volume fractions (TiC+TiB)/TC4 composites

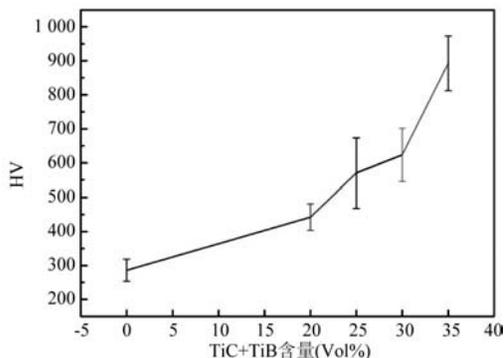


图4 不同含量的 (TiC+TiB)/TC4复合材料的平均显微硬度
Fig. 4 Average microhardness of Ti matrix composites with different contents of TiC+TiB

20%时显微硬度为HV442。增强相的体积分数达到35%时，硬度达到了HV892.83。这是因为原位自生的TiC、TiB陶瓷颗粒有高的硬度，在钛合金基体中均匀分布起到弥散强化的效应，提高了复合材料的硬度。

2.2 摩擦磨损性能

图5为摩擦因数随增强相体积分数变化关系的曲线，摩擦因数曲线呈现逐渐上升后趋于稳定的趋势。

这是因为在摩擦磨损初始阶段，试样与对磨盘之间相对光滑，摩擦因数较小。随着摩擦实验的不断进行，对磨面之间逐渐变得粗糙，摩擦因数也不断增大，试样经过预磨期后，对磨面的粗糙度趋于稳定。在稳定阶段的摩擦因数，随着增强相含量的增加，摩擦因数呈现下降的趋势。

图6为增强相在不同体积分数在不同载荷下的 (TiC+TiB)/TC4复合材料的磨损量和摩擦因数。在200 N载荷下增强相体积分数20%、25%、30%、35%的复合材料的磨损量分别为104 mg、93.9 mg、79.3 mg、71.1 mg。在250 N载荷下复合材料的磨损量分别为128.6 mg、118.3 mg、104.3 mg、78.9 mg。随着增强相含量提高，磨损量下降。载荷由200 N增加到250 N时，增强相体积分数相同的复合材料随着载荷增加磨损量均呈现上升趋势。由Archard模型可以得到^[18]，在干摩擦环境下，磨损量与法向载荷、材料的屈服极限有关。可以得出，相同的摩擦材料，磨损量与接触面的法向载荷和滑动距离呈正比关系，与材料的硬度成反比关系。其原因在于增强相TiB、TiC在基体均匀分布，在摩擦磨损初期，基体磨损严重，增强相暴露在对磨表面。增

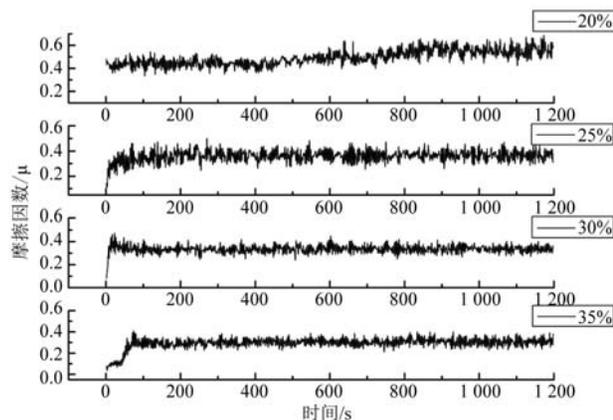


图5 不同含量 (TiC + TiB) 复合材料摩擦因数
Fig. 5 Friction coefficients of the composites with different TiC + TiB additions

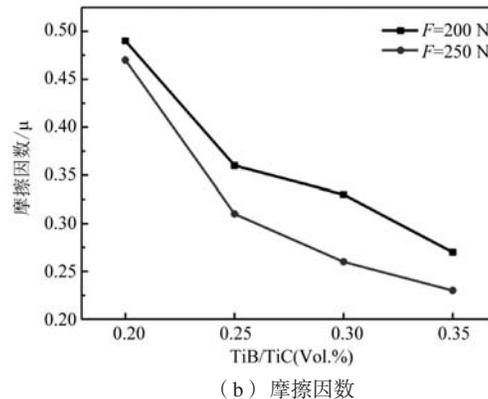
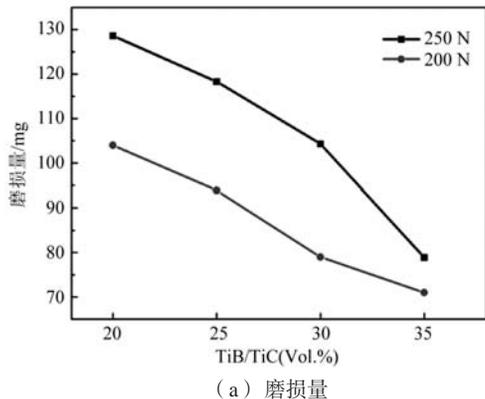


图6 不同增强相体积分数在不同载荷下的复合材料的磨损量和摩擦因数

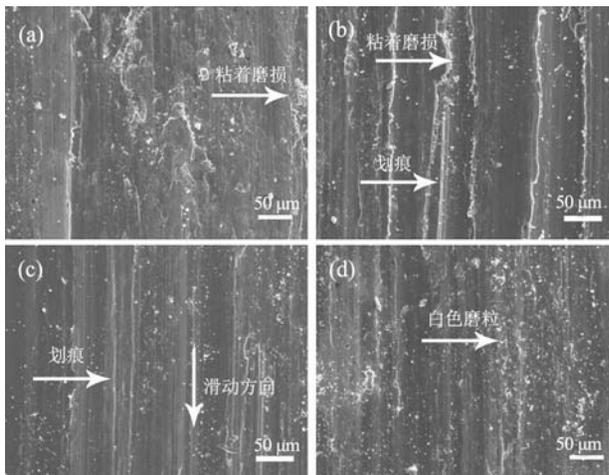
Fig. 6 Wear volume and Friction coefficients of the composite materials with different volume fractions under different loads

强相逐渐承担载荷,减少了复合材料与摩擦副之间的接触面积,提高了耐磨性。增强相的体积分数越高,摩擦磨损系数、磨损率越低,耐磨性能优异^[19]。

2.3 摩擦磨损表面形貌分析

图7为在外加载荷为200 N下,钛基复合材料摩擦磨损表面形貌。复合材料经过对磨盘的滑动摩擦后,对磨面上出现了细小白色颗粒。通过图8 EDS能谱分析,这些白色颗粒为磨损的氧化物,Fe元素是从对磨材料转移而来,O元素说明摩擦磨损过程中由于摩擦热发生了氧化磨损行为,因此白色小颗粒为钛基复合材料和对磨盘磨损后脱落形成的氧化物。随着增强相含量提高,氧化物的数量增加,摩擦因数下降,摩擦损失量降低。这是由于在磨损过程中,氧化产物减少了对磨面之间的直接接触,并且起到保护润滑的作用,从而减少摩擦,提高了摩擦性能^[20]。

从7图中可以观察到,钛基复合材料磨损表面存在



(a) 20%; (b) 25%; (c) 30%; (d) 35%

图7 (TiC+TiB)/TC4复合材料磨面图

Fig. 7 Wear surface morphology of the (TiC+TiB)/TC4 composites

参考文献:

- [1] LI C Z, FU B G, DONG T S, et al. Microstructure and dry sliding wear behavior of as-cast TiCp/Ti-1100-0.5Nb titanium matrix composite at elevated temperatures [J]. China Foundry, 2020, 17 (6): 455-463.
- [2] 付彬国, 李朝志, 刘金海, 等. 原位合成技术在非连续增强钛基复合材料中的应用及展望 [J]. 铸造, 2018, 67 (4): 5.
- [3] YANG J, GU W, PAN L M, et al. Friction and wear properties of in situ (TiB₂+TiC)/Ti₃SiC₂ composites [J]. Wear, 2011, 271 (11): 2940-2946.
- [4] 张文毓. 钛基复合材料的制备工艺与应用进展 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005 (34): 37-640.
- [5] SEN I, MIRACLE D B. Microstructural effects on the mechanical behavior of B-modified Ti-6Al-4V alloys [J]. Acta Materialia, 2007, 55 (15): 4983-4993.
- [6] MORSI K, PATEL V V. Processing and properties of titanium-titanium boride (TiB_w) matrix composites a review [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42 (3): 2037-2047.
- [7] 曹磊. 熔铸法制备TiC/Ti-6Al-4V复合材料组织与力学性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [8] 毛小南, 周廉, 周义刚, 等. 颗粒增强钛基复合材料的性能与组织特征 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33 (6): 620-623.

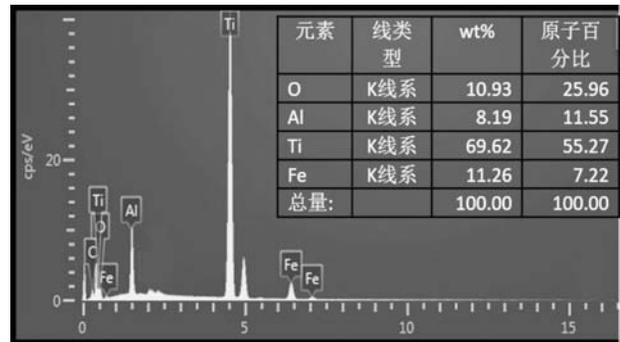


图8 白色颗粒EDS能谱图

Fig. 8 EDS patterns of the white granules

塑性变形和犁沟,犁沟深度较大且沿着摩擦磨损的方向,这可能由于对磨材料和脱落下来的磨粒共同作用的结果^[21-22]。并且在图7a中发现明显的粘着磨损。随着增强相体积的增加,复合材料的硬度提高,抗变形能力加强,图7c、d中粘着磨损的行为较少,磨痕由深变浅,并且一些磨痕呈现间断不连续的特点。

3 结论

(1) 采用热等静压粉末冶金和水冷铜坩埚真空悬浮熔炼相结合的制备方法,制备了体积分数分别为20%、25%、30%、35%原位自生(TiC+TiB)/TC4复合材料。TiC、TiB在基体中分布均匀、组织致密。

(2) 随着增强相的增加,复合材料的硬度提高,摩擦因数和磨损率下降,摩擦性能提高。增强相体积达到35%时,钛基复合材料在载荷200 N,转速为120 r/min条件下的平均摩擦因数和磨损量最低,摩擦因数起伏较小,摩擦磨损性能较好。

(3) 随着增强相体积分数的增加,磨痕由深变浅,摩擦因数和磨损量降低。复合材料的对磨面上出现的颗粒状氧化物数量增加,氧化物颗粒对磨面的摩擦起到润滑的作用。

- [9] 吕维洁, 张荻, 张小农. 原位合成TiC和TiB增强钛基复合材料热力学性能 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9 (2): 220-224.
- [10] 郝斌, 段先进, 崔华, 等. 金属基复合材料的发展现状及展望 [J]. 材料导报, 2005, 19 (7): 64-68.
- [11] WANG L, LU W, QIN J, et al. Tensile properties of in situ synthesized (TiB+La₂O₃)/β-Ti composite [J]. Materials Science and Engineering: C, 2009, 29 (6): 1897-1900.
- [12] 郑博文, 袁晓光, 董福宇, 等. La₂O₃含量对(TiC+TiB)/IMI834复合材料组织及耐磨性的影响 [J]. 铸造, 2021, 70 (8): 933-938.
- [13] ZHANG S, ZHANG C, WU W, et al. An in situ formed TiC particle reinforcement composite coating induced by laser melting on surface of alloy Ti6Al4V and its wearing performance [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 21 (4): 315-320.
- [14] 孙曙宇, 吕维洁. 增强体含量对原位合成钛基复合材料微观组织及力学性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2020 (2): 52-61.
- [15] 王玉林, 刘咏, 刘延斌, 等. TiC颗粒增强钛基复合材料的摩擦磨损性能 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2011 (2): 272-278.
- [16] 李邦盛, 尚俊玲, 郭景杰, 等. 原位TiB晶须增强钛基复合材料的磨损机制 [J]. 摩擦学学报, 2005, 25 (1): 18-18.
- [17] 王伟, 周海雄, 王庆娟, 等. 石墨烯增强钛基复合材料的摩擦学性能研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2019, 42 (1): 26-32.
- [18] 袁栋, 郭晓斐, 杨晓洁. 金属材料磨损原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [19] 孙亮. 原位自生(TiC+TiB)增强钛基复合材料组织调控与耐磨性 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2018.
- [20] 刘利萍. 原位颗粒增强钛基复合材料的制备与性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [21] 吕维, 杨志峰, 张荻, 等. 原位合成(TiB+Al₂O₃)/Ti复合材料 [J]. 铸造, 2002, 51 (5): 277-279.
- [22] 尚俊玲, 李邦盛, 任明星, 等. 原位TiB/Ti复合材料的磨损性能及磨损机制 [J]. 铸造, 2008, 57 (5): 5-7.

Microstructure and Friction and Wear Properties of In-Situ High Volume Fraction Titanium Matrix Composites

XIE Jia-qi¹, SHI Kun¹, LIU Shi-bing¹, ZHAO Jun¹, YU Bo², LIU Hong-yu¹, CHEN Hong¹, YAN Jian-qiang¹, QU He-wei¹

(1. Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., State Key Laboratory of Light Alloy Foundry Technology for High-End Equipment, Shenyang 110022, Liaoning, China; 2. Military Representative Room of PLA Armament Department in Shenyang, Shenyang 110034, Liaoning, China)

Abstract:

Combined with hot isostatic pressing powder metallurgy technology and water-cooled copper crucible vacuum suspension smelting technology, in-situ (TiC+TiB)/TC4 composites with volume fractions of 20%, 25%, 30%, and 35% were prepared. X-ray diffraction and scanning electron microscope were used to investigate the phase composition and microstructure of the composites. The friction and wear performance and microhardness of the composites of different volumes were investigated using a disc-pin high temperature and high speed friction and wear tester, and microhardness tester. The results showed that the prepared composites had a dense structure, and the reinforcement phases TiC and TiB were distributed uniformly in the matrix. As the volume fraction of the reinforcing phase increased, the hardness of the composite material increased, the friction coefficient and the amount of wear decreased, and the amount of friction oxides on the wear surface increased. The average hardness of the reinforced phase composite with 35% volume fraction reached HV 892.83. Under a load of 200 N and a revolution of 120 r/min, the average friction coefficient was 0.32, and the average wear was 78.9 mg, which has excellent friction and wear properties.

Key words:

titanium matrix composites; high volume fraction; friction and wear performance; microstructure