

Ti-8Si-xZr-yY₂O₃ 合金的摩擦磨损性能研究

戈晓岚, 韩 天, 许晓静, 刘庆辉, 吴刘军, 仲奕颖

(江苏大学 先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 选用 Ti, Si, Zr 单质元素和纳米 Y₂O₃ 粉末高能球磨-冷压烧结制备 Ti-8Si、Ti-8Si-0.7Zr、Ti-8Si-1.4Zr 和 Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ (质量分数, %) 4 种合金。利用 SEM 和 EDS 对烧结合金组织与成分进行分析, 测试其硬度和摩擦系数、耐磨性等摩擦磨损性能。结果表明: 4 种试样烧结之后主要由 Ti₅Si₃ 相、Ti (Si) 固溶体及 Ti (Si, Zr) 固溶体组成。Zr 及 Y₂O₃ 是通过改变高硬度的 Ti₅Si₃ 等物相的含量以及固溶体比例而起到弥散强化或固溶强化效果, 改变其显微硬度; Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ 合金的显微硬度最大, 其数值 (约 13 770 MPa) 比 Ti-8Si 合金 (10 200 MPa) 提高了约 35%。Ti-8Si 合金 (0.365) 的摩擦系数最低, 但 Ti-8Si-1.4Zr (0.504) 与 Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ (0.375) 相比, 添加 0.1%Y₂O₃ 后摩擦系数降低了约 26%。添加 Zr 元素虽然提高了摩擦系数, 但可以降低其磨痕宽度, 一定程度上改善 Ti-8Si 合金的耐磨性; 同时, Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ 合金的磨痕宽度最小, 耐磨性最佳, Y₂O₃ 能够显著提高合金的耐磨性能。4 种合金的磨损都以疲劳磨损为主, 伴随着磨粒磨损和氧化磨损。

关键词: 钛硅合金; 烧结; 显微硬度; 耐磨性

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1492-05

钛及钛合金具有较高的比强度和优秀的耐蚀性等特点, 普遍应用于汽车、航空航天以及军工等领域, 是极具发展潜力的材料。然而, 却存在硬度低、耐磨性差等缺点, 严重限制了其相关领域的应用^[1-5]。对于 Ti-Si 合金的大量研究表明, Ti-Si 金属间化合物兼有金属材料与陶瓷材料的双重性能, 硅化物颗粒可以使 Ti-Si 合金具有较好的力学性能、抗氧化性能; 而陶瓷材料本身具有极高的硬度、耐磨性能较高, 被广泛应用于刹车片等耐磨领域、空间技术、刀具的切削应用中^[6-9]。但同时, 由于 Ti-Si 化合物的出现, 其 Ti-Si 化合物一般具有较小的断裂韧性和室温脆性, 如 Ti₅Si₃ 一样, 影响 Ti-Si 合金应用范围的推广^[9]。据报道, 可以通过添加其他元素来改善合金的组织, 进而提高其硬度、耐磨性等性能^[5-8]。K. P. Rao 等^[10]通过机械合金化的方法在 Al-Ti-Si 混合的粉末中形成了增强相 Ti₅Si₃, 提高其硬度等性能。Rosenkranz 等人^[11]对 Ti 粉和 Si 粉经过机械混合后, 在 1400~1500 °C 的温度下进行了真空反应烧结, 其后使用热等静压的方法获得了比较致密的 Ti₅Si₃ 材料 (孔隙率约 0.8%)。刘元富等^[12]通过激光熔覆已成功地获得 Ti₅Si₃/NiTi₂ 的复合材料涂层, 该材料组织均匀致密, 其摩擦系数约是 0.3,

有着非常好的耐磨性。此外, 关于 Zr 或 Y₂O₃ 对 Ti-Si 合金的耐磨性能的探究与报道较少, 为此, 本实验采用机械合金化、模压成形与真空中压烧结相互结合的粉末冶金法制备几种 Ti-8Si-xZr-yY₂O₃ 合金, 对其进行摩擦磨损试验, 研究其摩擦系数、耐磨性能及磨损机理, 以期新的钛硅材料的制备研究提供可靠的实验数据与理论支撑。

1 实 验

实验原料为 Ti, Si, Zr 单质元素和纳米 Y₂O₃ 粉末, 配制 Ti-8Si、Ti-8Si-0.7Zr、Ti-8Si-1.4Zr 和 Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ (质量分数) 4 种合金原始粉料。粉料经 QM-3SP4 型球磨机球磨 48 h (转速为 300 r/min, 球料比为 8:1) 后, 在 YB32-100 型液压机上压制坯 (选用 $\Phi 30$ mm 的模具, 压制压力为 550 MPa); 之后, 置于 WZS-20 型真空烧结炉中进行无压烧结: 烧结工艺为 600 °C, 2 h+800 °C, 2 h+1000 °C, 2 h+1250 °C, 2 h+炉冷, 真空度为 1×10^{-1} Pa, 升温速率是 10 °C/min。烧结后将块体合金材料切成 10 mm×10 mm×3 mm 大小, 打磨、抛光后备用。采用 HV-1000 型维氏硬度计测量合金硬度; 采用 UMT-2MT 型多功能摩擦

收稿日期: 2017-05-20

基金项目: 江苏省科技计划产学研联合创新资金 (BY2015064-01); 江苏大学拔尖人才工程基金 (1211110001); 江苏省 2015 年度普通高校研究生实践创新计划 (SJLX15-0481)

作者简介: 戈晓岚, 男, 1957 年生, 博士, 教授, 江苏大学先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013, E-mail: xlge@ujs.edu.cn

学试验机对试样进行室温干滑动摩擦磨损试验, 对磨件选用 $\Phi=8$ mm 的 Si₃N₄ 陶瓷球, 试验参数为试验力 5 N, 转台速度 200 r·min⁻¹, 磨损时间 10 min。利用 SEM 扫描电镜及 EDS 能谱分析仪, 分析磨损试样磨痕形貌及磨损区元素成分。

2 结果与分析

2.1 组织形貌分析

图 1 为 4 种 Ti-Si-Zr 配方烧结合金的 SEM 形貌。4 种合金的金相组织均匀、排列紧密, 主要由灰色基体上分布的白色颗粒组织、浅灰色组织和深灰色组织组成。结合 SEM、EDS 和 XRD 分析可知, 灰色基体为未腐蚀到的下层合金组织, 即, 烧结合金; 依据 Ti、Si 比例判断白色颗粒组织主要为单独析出的 Ti₅Si₃ 相; 浅灰色组织主要含有 Ti 元素与少量 Si 元素, 分析为少量 Ti₅Si₄、Ti₅Si₃ 或 TiSi₂ 等物相与钛组成的富钛的 Ti (Si) 固溶体; 深灰色组织除主要元素 Ti 外, 还有 Si 与少量的 Zr 元素, 分析为钛硅化合物和 Ti₂Zr、Ti₂Zr₃Si₃、Zr₅Si₃ 或 Zr₃Si₂ 等锆的化合物与钛的富 Ti (Si、Zr) 固溶体。

2.2 显微硬度分析

表 1 为 4 种烧结合金的平均显微硬度, 随 Zr 与

Y₂O₃ 含量变化, 显微硬度值差距较大; 其中, Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ 合金的显微硬度最大, 其数值(约 13 770 MPa)比 Ti-8Si 合金(10200 MPa)提高了近 35%, 比 Ti-8Si-1.4Zr 合金(9780 MPa)提高了约 41%。实验发现, 单独析出的 Ti₅Si₃ 相的白色颗粒组织的硬度最高, 富含 Ti-Si 及 Ti-Zr 等化合物的富 Ti (Si、Zr) 固溶体的深灰色组织的硬度其次, 而含有 Ti-Si 化合物的富 Ti (Si) 固溶体的浅灰色组织的硬度相对最低; 如图 1d 所示, 深灰色组织呈一定的网状结构, 网状结构越明显其硬度也将越高。所以, 添加 Zr 元素后, Ti-8Si-0.7Zr 配方中因含有最大量的白色颗粒与深灰色组织, 硬度较 Ti-8Si 提高了约 27% (12940 MPa 与 10200 MPa); 而对 Ti-8Si-1.4Zr 来说, 其显微组织介于白色颗粒减少与深灰色网状结构发展之间, 硬度略有降低, 降低了约 4% (9780 与 10200 MPa)。在 Ti-8Si-1.4Zr 基础上添加 Y₂O₃ 后, Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ 配方中大量的深灰色组织呈枝棒状(如图 1d 所示), 且呈较好的网状结构, 且含有一些弥散的白色颗粒起到弥散强化作用, 组织均匀性最好, 硬度最高。所以, Zr 及 Y₂O₃ 是通过改变高硬度的 Ti₅Si₃ 等物相的含量以及固溶体比例而起到弥散强化或固溶强化效果, 改变其显微硬度的。

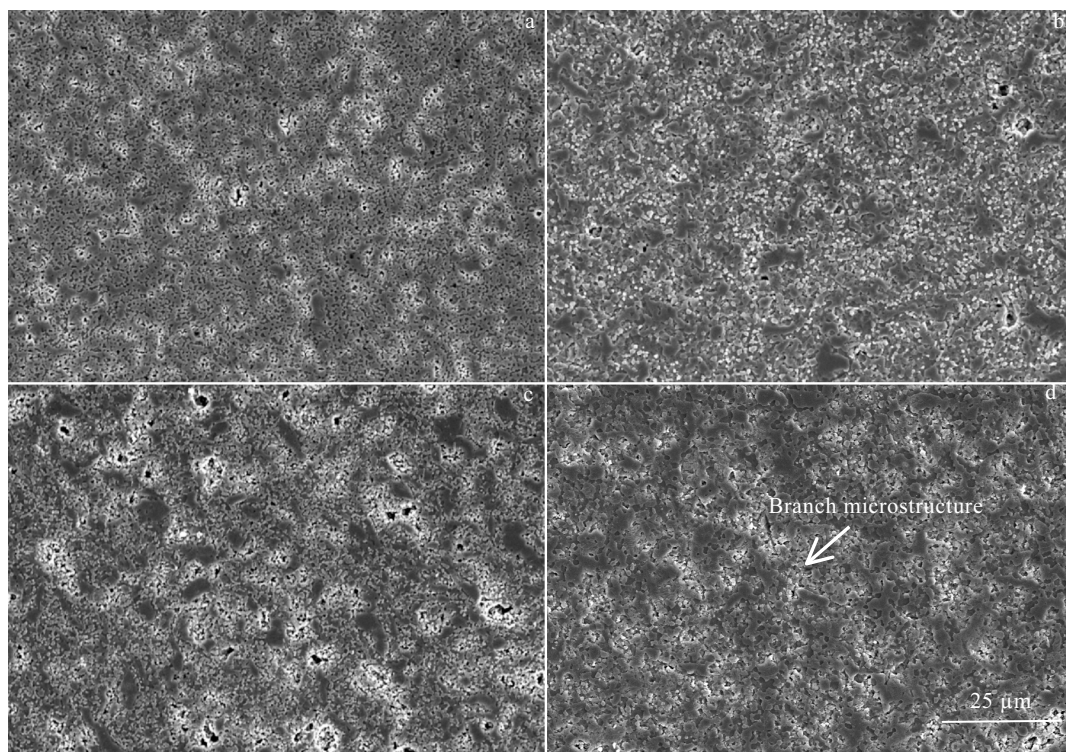


图 1 烧结合金的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the sintered samples: (a) Ti-8Si, (b) Ti-8Si-0.7Zr, (c) Ti-8Si-1.4Zr, and (d) Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃

表 1 4 种合金表面显微硬度

Table 1 Surface microhardness of the four alloys (MPa)

Alloy	Ti-8Si	Ti-8Si-0.7Zr	Ti-8Si-1.4Zr	Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y ₂ O ₃
Hardness	10200	12940	9780	13770

2.3 摩擦系数

图 2 为 Ti-8Si、Ti-8Si-0.7Zr、Ti-8Si-1.4Zr 和 Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ 4 种合金的干摩擦 10 min 的摩擦系数曲线。可以看出, 4 种曲线均大致经过典型的摩擦阶段, 即磨合、稳定磨损两个阶段, 而未进入剧烈磨损这一阶段。对于 Ti-8Si 合金而言, 在经历了约 160 s 的磨合之后即开始进入稳定磨损阶段; 而添加 Zr 元素和 Y₂O₃ 后磨合阶段所需的时间更长, 且 Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ 合金在磨合阶段摩擦系数变动较大, 需要最长的时间才进入稳定磨损阶段。由此可知, 由于磨合阶段摩擦副表面较粗糙, 微观接触面积小, 压强大, 磨损比较快, 所以 4 种合金的磨损情况可能都较严重。进入稳定磨损阶段后, 随着摩擦副表面间微凸峰降低, 接触面积增大而使压强减小, 磨损的速度逐渐变慢, 此时, 磨损率稳定且较低。最终, 4 种合金的摩擦系数稳定值分别约为 0.365 (Ti-8Si)、0.441 (Ti-8Si-0.7Zr)、0.504 (Ti-8Si-1.4Zr) 和 0.375 (Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃)。其中, Ti-8Si 合金的摩擦系数最低, 较常用 TC4 钛合金的摩擦系数 (0.45) 低; 而添加 Zr 反而使摩擦系数增大; 但 Ti-8Si-1.4Zr 与 Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ 相比, 添加 0.1Y₂O₃ 后摩擦系数降低了约 26%, 说明 Y₂O₃ 对改善合金摩擦磨损性能有益。

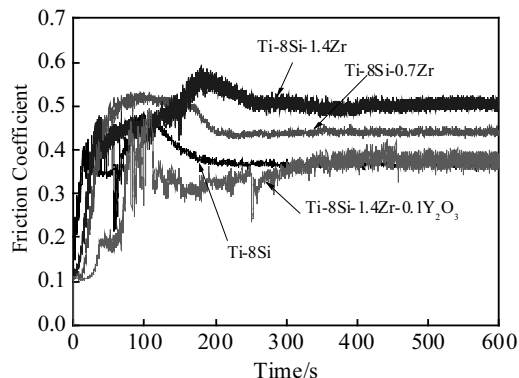


图 2 合金摩擦系数

Fig.2 Friction coefficient of the alloys

2.4 磨损机理及耐磨性分析

图 3 是合金摩擦表面磨痕的低倍与高倍 SEM 形貌。能够发现, 磨痕明显, 摩擦表面塑性变形严重, 出现大量凸起的待剥落片层和剥落坑。其中, Ti-8Si-0.7Zr 合金中出现大片的剥落区域和大片状待剥落片层, 而 Ti-8Si 和 Ti-8Si-1.4Zr 合金表面凸起的待剥落片层呈小片状搭接在磨痕区域内, 并未出现大面积剥落; 而 Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ 合金相比于其他三者, 表面完整性最好, 剥落少, 仅存在少量凸起的待剥落小片状组织, 且表面颜色最深呈黑色, 可能具有最好的耐磨损性能。分析认为: 出现大面积待剥落片层和剥落坑的主要原因是由于发生疲劳磨损, 磨损过程中在交变接触应力下生成的摩擦热使摩擦表面产生加工硬化, 随时间延长逐渐形成加工硬化层; 由于加工硬化层的硬度更高, 且受到交变接触应力的作用, 产生较大的残余应力、应力集中而超过材料的疲劳强度使得硬化层表面下引发裂纹^[13-16], 并逐渐扩展, 沿平行表面方向延伸而逐渐形成磨损层; 随摩擦时间延长表现为待剥落片层, 并逐渐脱落而出现剥落坑, 耐磨摩擦磨损性能较差。

同时, 各合金的磨痕处的 EDS 成分见表 2 所示。结合图 3 中各幅图形貌可知, 还出现大量的 O 元素, 说明在磨损过程中由于摩擦产热而发生氧化磨损。

此外, 由硬度分析知, Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ 合金的表面显微硬度值高达 13 770 MPa, 比其他配方的硬度都高, 高硬度表面能够有效阻碍摩擦副的切入作用而减轻磨损, 这也使得 Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ 合金的摩擦磨损性能较好; 再加上, 在磨痕表面还看到些许细小颗粒与犁沟存在, 但都较浅, 发生磨粒磨损, 分析认为: 这是由于烧结合金的硬度较高, 存在较多的 Ti₅Si₃、Ti₅Si₄ 等硬质颗粒相, 在摩擦磨损过程中脱落形成磨屑, 磨屑分布在对磨件表面间起到一定的固体润滑作用, 减小磨损, 还在载荷作用下逐渐切入基体合金, 产生擦伤, 造成犁沟。所以, 4 种合金的磨损都以疲劳磨损为主, 伴随着磨粒磨损和氧化磨损, 其中, Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ 合金的磨损最轻。

然而, 在 600 s 时间内, 由于合金表面的磨损层未完全脱落, 使得剥落区域面积、磨损量等无法准确测量, 故采用磨痕宽度的大小来大致描述合金的耐磨性, 磨损宽度越小、磨损深度越浅, 材料越耐磨^[15,16]。磨痕宽度分别约为 407 μm (Ti-8Si)、365 μm (Ti-8Si-0.7Zr)、390 μm (Ti-8Si-1.4Zr) 和 255 μm (Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃)。可以得出, 添加 Zr 元素虽然提高了摩擦系数, 但可以降低其磨痕宽度, 一定程度上改善 Ti-8Si 合金的耐磨性; 同时 Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ 合金的磨痕宽度最小, 耐磨性最佳。

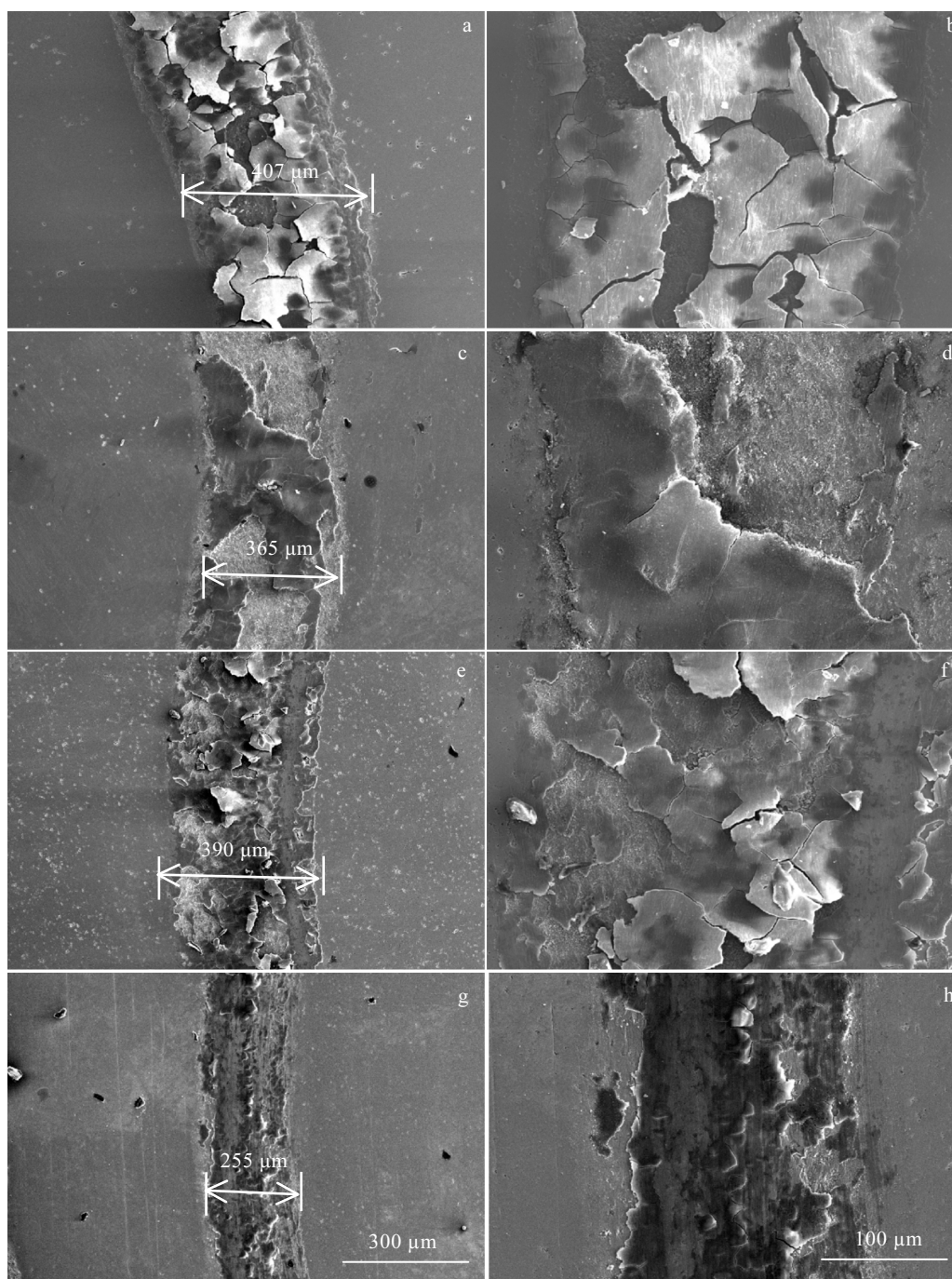


图 3 合金表面磨痕 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the alloys, wear surface: (a, b) Ti-8Si, (c, d) Ti-8Si-0.7Zr, (e, f) Ti-8Si-1.4Zr, and (g, h) Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃

表 2 磨痕表面的 EDS 分析

Table 2 EDS element analysis of wear surface (at%)

Alloy	C	N	O	Si	Ti
Ti-8Si	0.65	13.09	57.49	7.49	21.29
Ti-8Si-0.7Zr	1.49	15.13	54.12	7.35	21.9
Ti-8Si-1.4Zr	1.14	13.49	57.06	8.01	20.3
Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y ₂ O ₃	2.12	11.16	54.62	8.7	23.4

3 结 论

1) Zr 及 Y₂O₃ 是通过高硬度的 Ti₅Si₃ 等物相起到弥散强化或固溶强化效果, 改变其显微硬度。Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ 合金的显微硬度最大, 其数值 (约 13770 MPa) 比 Ti-8Si-1.4Zr 合金 (9780 MPa) 提高了约 41%。

2) Ti-8Si 合金 (0.365) 的摩擦系数最低; 添加 Zr 使摩擦系数增大; 但 Ti-8Si-1.4Zr (0.504) 与 Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ (0.375) 相比, 添加 0.1Y₂O₃ 后摩擦系数降低了约 26%。

3) 4 种合金的磨损都以疲劳磨损为主, 伴随着磨粒磨损和氧化磨损。添加 Zr 元素和 Y₂O₃ 可以降低其磨痕宽度, 一定程度上改善 Ti-8Si 合金的耐磨性。

参考文献 References

- [1] Liu Haiqing(刘海青), Liu Xiubo(刘秀波), Meng Xiangjun(孟祥军) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2014, 41(3): 1
- [2] Zhang Jianbin(张建斌), Yu Dongmei(余冬梅). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 247
- [3] Song Zhenhua(宋振华), Ge Xiaolan(戈晓岚), Xu Xiaojing(许晓静) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2014, 38(4): 548
- [4] Cassar G, Avelar-Batista Wilson J C, Banfield S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(22): 4553
- [5] Sun Ronglu(孙荣禄), Niu Wei(牛伟), Lei Yiwen(雷贻文) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2014, 35(6): 157
- [6] Guo Chun(郭纯), Zhou Jiansong(周健松), Chen Jianmin(陈建敏). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2012(9): 970
- [7] Du Jun(杜军), Xiao Zhaoqiang(肖昭强), Li Buhui(李不悔) *et al. Journal of Nanchang University*(南昌大学学报)[J], 2013, 35(1): 12
- [8] Gu Y W, Goi L S, Jarfors A E *et al. Physica*[J], 2004, B352: 299
- [9] Huang Sha(黄莎), Li Yuxin(李玉新), Bai Peikang(白培康) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2013, 42(12): 22
- [10] Rao K P, Zhou J B. *Materials Science and Engineering*[J], 2002, 338: 282
- [11] Rosenkranz R, Frommeyer G, Smarsly W. *Materials Science and Engineering*[J], 1992, 152: 288
- [12] Liu Yuanfu(刘元富), Zhao Haiyun(赵海云), Wang Huaming(王华明). *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2002, 16(3): 313
- [13] Xie Haofeng(解浩峰). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Nanning: Guangxi University, 2007
- [14] She Dingshun(余丁顺), Yue Wen(岳文), Fu Zhiqiang(付志强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 133
- [15] Wen Shizhu(温诗铸), Huang Ping(黄平). *Principles of Tribology*(摩擦学原理)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2002: 30
- [16] Li Kaixiong(李开雄). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2009

Friction and Wear Properties of Ti-8Si-xZr-yY₂O₃ Alloys

Ge Xiaolan, Han Tian, Xu Xiaojing, Liu Qinghui, Wu Liujun, Zhong Yiying

(Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Ti-8Si, Ti-8Si-0.7Zr, Ti-8Si-1.4Zr and Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ (wt%) alloys were prepared by high-energy ball milling and cold-pressure sintering with Ti, Si, Zr and Y₂O₃ powders as starting materials. Morphologies and phase composition of the sintered samples were analyzed by SEM and EDS, respectively. Their hardness, friction coefficient and wear resistance were also investigated. The results show that the four kinds of samples are mainly composed of Ti₅Si₃ phase, Ti(Si) solid solution and Ti(Si, Zr) solid solution. Zr and Y₂O₃ function as a dispersion strengthening or solid solution strengthening element through changing the content of Ti₅Si₃ and other phases and the proportion of solid solution, and thus improve the microhardness. The Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ has the largest microhardness (13770 MPa), improved by 35% compared with 10200 MPa of Ti-8Si. The friction coefficient of Ti-8Si alloy (about 0.365) is minimum; however, the friction coefficient of Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ (about 0.375) decreases by 26% compared with 0.504 of Ti-8Si-1.4Zr. Zr element decreases the wear width of the alloy and improves the wear resistance, although it increases its friction coefficient. Ti-8Si-1.4Zr-0.1Y₂O₃ alloy has the best wear resistance with minimum wear width, because Y₂O₃ significantly improves the wear resistance. The wear mechanisms of the four alloys are mainly fatigue wear, accompanied by abrasive wear and oxidation wear.

Key words: Ti-Si alloy; sintering; micro-hardness; wear resistance

Corresponding author: Xu Xiaojing, Professor, Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, E-mail: xjxu67@126.com