

TiAl₃ 相对原位 TiC/Al-4.5Cu 复合材料高温磨损行为的影响

梁艳峰^{1,2}, 董晟全¹, 何子博¹, 李高宏¹

(1. 西安工业大学, 陕西 西安 710021)

(2. 陕西省光电功能材料与器件重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 采用接触反应法制备了原位 TiC/Al-4.5Cu 复合材料, 研究了微观组织中 TiAl₃ 相对复合材料 100~250 °C 高温下干摩擦磨损行为的影响。结果表明: 高温下原位 TiC/Al-4.5Cu 复合材料磨损量均随载荷 (15~55 N) 增加而增加, 但含 TiAl₃ 相的复合材料磨损量始终较高。当载荷大于 35 N, 复合材料存在一个磨损加剧的临界转变温度; 含 TiAl₃ 相的复合材料该临界转变温度较低。TiAl₃ 相的存在降低了复合材料的耐磨性。

关键词: 原位 TiC/Al-4.5Cu 复合材料; 接触反应法; 干摩擦磨损

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3843-06

原位颗粒增强金属基复合材料是近年来迅速发展起来的一种新型复合材料, 其增强相是在材料合成过程中通过化学反应产生的, 因此相对于传统外加增强相复合材料更具竞争优势。而目前对其磨损行为开展的研究中, 增强相多为 TiC 或 TiB₂^[1-7], 其它原位反应相对复合材料耐磨性影响研究相对较少。已有研究中复合材料耐磨性随着增强相含量增加而提高的观点已得到广泛认可。然而原位颗粒增强金属基复合材料在制备过程中总是伴随增强相生成一些脆性相, 这些脆性相是如何影响复合材料的耐磨性还缺乏系统研究。笔者在前期研究工作中已采用接触反应法制备了 TiC/Al-4.5Cu 复合材料, 并发现当制备参数变化时复合材料组织中除 TiC 外还易出现 TiAl₃ 脆性相, 严重影响材料拉伸性能^[8]。本研究在此基础上深入研究 TiAl₃ 脆性相对原位 TiC/Al-4.5Cu 复合材料高温磨损行为的影响。

1 实验

采用接触反应法制备原位 TiC/Al-4.5Cu 复合材料, 原位反应体系为 Ti 粉、石墨粉和 Al 粉组成的压坯, 制备过程同文献^[8]。压坯中 Al 粉含量 (质量分数) 分别为 10% 和 35%, 保持 Ti/C 质量比为 4:1。压坯质量占基体合金 5%, 加入压坯时熔体温度为 1000 °C。铸态试棒 535 °C 固溶 9 h 后进行水淬, 175 °C 时效处理 5 h。将所制备的复合材料试样分为两类, 简记为 C10 和 C35, 分别是指压坯中 Al 粉含量为 10% 和 35%。采用 JEM-200CX

型透射电子显微镜观察原位生成相的微观形貌。

采用 MMD-10G 摩擦试验机进行销-盘干滑动式磨损试验, 销试样以主轴为中心在固定盘试样上作圆周滑动。表 1 是试验参数。采用质量磨损测量法测定磨损量, 并按公式进 (1)、(2) 行数据处理。

$$W = \frac{\Delta m}{\rho D d} \quad (1)$$

$$D = \omega r t \quad (2)$$

其中, W -磨损量; Δm -质量损失, mg; ρ -材料密度, g cm⁻³; D -滑动距离, m; d -销试样截面直径, m; ω -转速, r min⁻¹; r -旋转半径, m; t -滑动时间, min。

表 1 磨损试验参数

Table 1 Wear test parameters

Parameter	Value
Lubrication condition	Dry wear
Upper sample	Nodular cast iron ($\sigma_b=550$ MPa, $\delta=8\%$, HB=2400 MPa), disk specimen $\Phi 43$ mm \times 3 mm, surface roughness $R_a=0.4$ μ m
Lower sample	Matrix alloy, C10, C35; pin specimen $\Phi 4$ mm \times 18 mm, surface roughness $R_a=0.4$ μ m
Temperature/°C	Room temperature 25, 100, 150, 200, 250
Axial load/N	15, 25, 35, 45, 55
Sliding speed/ r min ⁻¹	200
Sliding time/ min	30

收稿日期: 2016-12-10

基金项目: 陕西省教育厅科研计划 (2013JK0909); 2014 年陕西省光电功能材料与器件重点实验室开放基金 (ZSKJ201416)

作者简介: 梁艳峰, 女, 1979 年生, 博士, 副教授, 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710021, E-mail: liangyan1979@163.com

采用 TESCAN-VEGA XMU 型扫描电子显微镜观察磨面形貌及能谱分析。磨损试样除 C10 和 C35 复合材料外, 还采用 Al-4.5Cu 基体合金作为对照。

2 复合材料中原位生成相的形貌

图 1 是 C10 和 C35 中原位生成相 TEM 形貌。图 1a 中片状 TiC 颗粒在 α -Al 中分散分布, 平均尺寸约 500 nm; 大多数颗粒呈规则六边形片状。图 1b 中除六边形 TiC 颗粒外, 还有大量长杆状 $TiAl_3$ 相, 长约 1000 nm, 并且有明显方向性排列。

3 原位 TiC/Al-4.5Cu 复合材料高温干摩擦磨损行为

3.1 载荷及温度对复合材料磨损量的影响

图 2 是 150 °C 时载荷对试样磨损量的影响曲线。基体合金与 C10、C35 复合材料的磨损量都随载荷增加而增加, 但复合材料磨损量始终低于基体合金。在 15~55 N 试验载荷范围内, C10 磨损量缓慢增加, 没有陡变; 但 C35 在载荷大于 45 N 后磨损量随载荷急剧增加, 并且 55 N 时磨损量已接近于基体合金, 说明 150 °C 高温、大载荷作用下(>45 N), C35 失去了作为复合材料的耐磨优势。

图 3 是试样在不同载荷下磨损量随温度变化曲线。当载荷一定时, 基体合金、C35、C10 磨损量都随温度增加而增加; 当温度升高到一定程度时磨损量会陡然增加, 这说明在某些给定载荷下, 材料存在一个磨损加剧的临界转变温度。尽管在较低载荷 (15 和

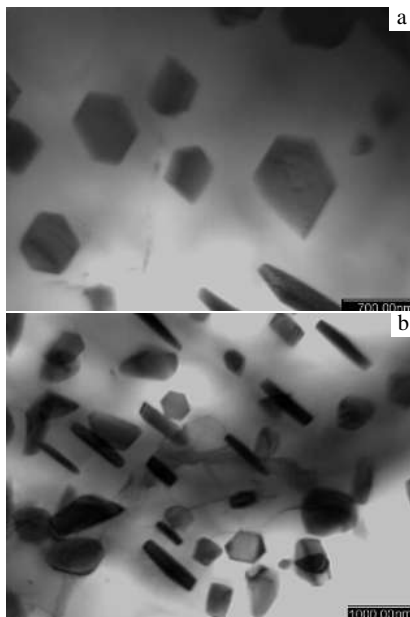


图 1 原位 TiC/Al-4.5Cu 复合材料中的原位生成相 TEM 照片
Fig.1 TEM images of in-situ reinforcing phases in TiC/Al-4.5Cu composites: (a) C10 and (b) C35

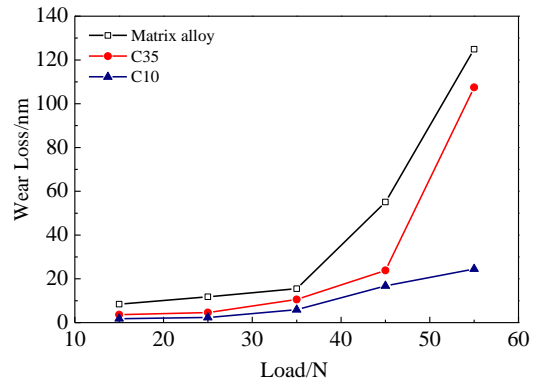


图 2 150 °C 时载荷对试样磨损量的影响

Fig.2 Effect of load on wear loss of samples at 150 °C

25 N) 下, C35 与 C10 磨损量仅缓慢增加, 但在总体趋势上, 当载荷继续增大, 试样临界转变温度点逐渐左移 (图中箭头所指为各临界转变温度)。这说明增大载荷, 材料的临界转变温度降低。低载荷 (<35 N) 下, 基体合金磨损加剧的临界转变温度为 200 °C; 而复合材料磨损量增加极为平缓。说明复合材料在低载荷下一直保持着良好的耐磨性, 受试验温度影响不大。当载荷增大至 45 N 时, 基体合金、C35 与 C10 的临界转变温度分别为 100、150 和 200 °C。在临界转变温度以下, 材料还未进入严重磨损阶段, 因此比较同一载荷作用下材料的临界转变温度, 也可解释图 2 中曲线变化规律。例如当试验条件为 150 °C 和 45 N 时, C10 还未达到临界转变温度, 磨损量此时并未陡增; 基体合金和 C35 均已进入严重磨损阶段, 因此磨损量急剧增加。

3.2 磨面微观形貌观察

3.2.1 复合材料在 150 °C 下的磨面形貌

图 4 是复合材料在 150 °C、不同载荷作用下的磨面形貌。图 4a~4e 中低载荷时, C10 与 C35 磨面有犁沟, 并多处出现因粘着磨损引起的剥落坑; 载荷增大到 55 N 时, C10 与 C35 磨面沿摩擦方向的塑性流变非常突出, 有明显波浪纹, 见图 4c 与 4f。对塑性流变区中标注点进行 EDS 分析, 见表 2: 出现 Fe 元素说明粘着磨损中部分摩擦副材料转移到试样表面, 出现 O 元素则说明磨面发生了氧化磨损。

3.2.2 复合材料在 250 °C 下的磨面形貌

图 5 和图 6 分别是复合材料在 250 °C, 55 N 作用下的磨面和粘着点形貌。图 5 与图 4c 和 4f 类似, C10 与 C35 磨面均以塑性流变引起的波浪纹为主, 并且 C35 磨面的塑性流变或粘着涂抹均较 C10 严重, 说明

C35 耐磨性不及 C10。这和图 2、图 3 中 C35 磨损量大于 C10 是一致的。表 3 是粘着点的能谱分析, 粘着

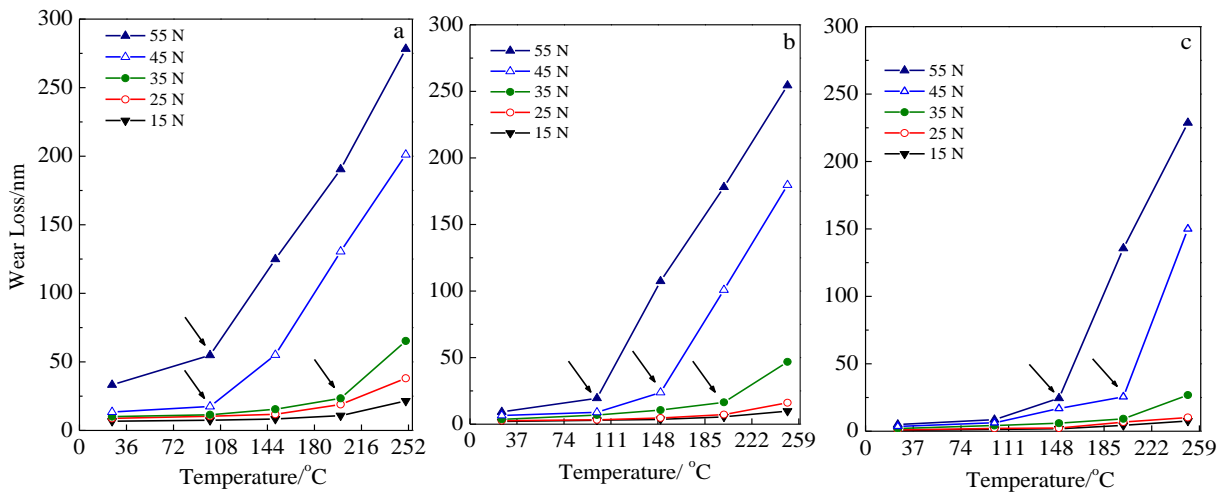


图 3 不同载荷下试样磨损量随温度的变化曲线

Fig.3 Curves of wear loss with variation of temperature under various loads: (a) matrix alloy, (b) C35, and (c) C10

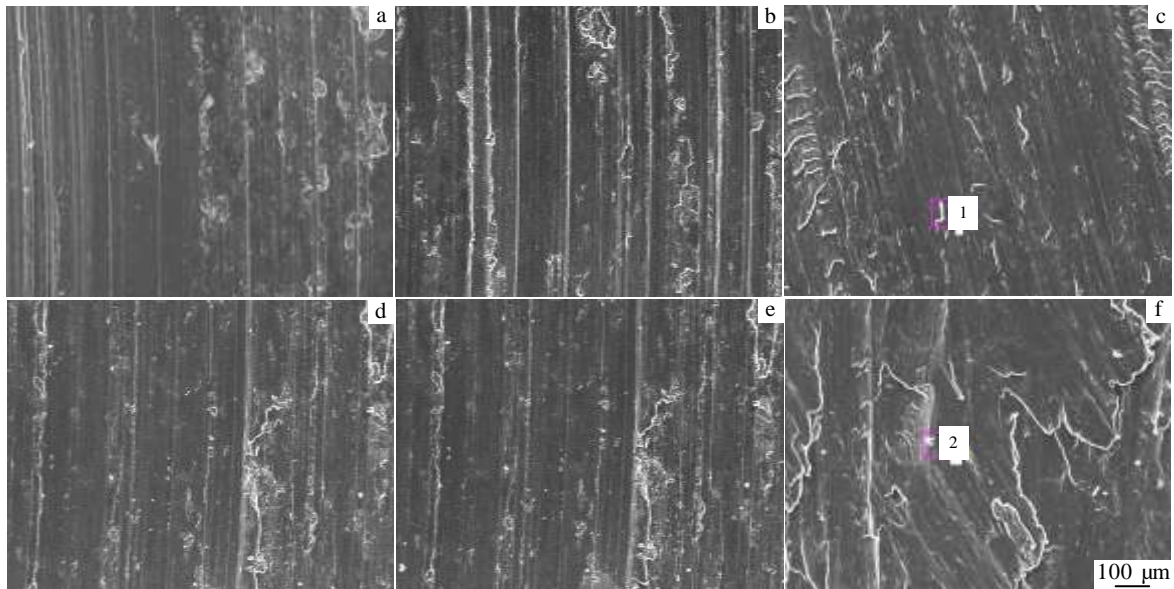


图 4 复合材料在 150 °C 不同载荷下的磨损表面形貌

Fig.4 Wear surface of C10 (a~c) and C35 (d~f) under various loads at 150 °C: (a, d) 15 N, (b, e) 35 N, and (c, f) 55 N

表 2 图 4 中点 1, 2 的 EDS 分析

Table 2 EDS analysis of the points marked by 1, 2 in Fig.4

Point	Al		Cu		Fe		O	
	ω/%	at%	ω/%	at%	ω/%	at%	ω/%	at%
1	88.80	90.82	4.62	1.99	3.38	1.67	3.20	5.52
2	57.66	67.67	2.68	1.33	33.61	19.02	6.05	11.98

点可分为 2 种: 一是基体材料在磨损中剥落又被重新碾压到基体上, 这时的粘着点成分与基体接近, 如 1

点 (图 6a) 与 3 点 (图 6c); 二是磨损过程中摩擦副材料发生转移, 粘着在复合材料试样表面, 因此粘着点 Fe 元素含量相对较高, 如 2 点 (图 6b) 与 4 点 (图 6d)。此外比较 1 点与 3 点、2 点与 4 点的 Fe、O 含量, 3 点与 4 点的 Fe 或 O 含量都较高, 这说明 C35 粘着磨损和氧化磨损严重程度均大于 C10。

对 C35 和 C10 在 250 °C 试验条件下磨面裂纹进行观察, 见图 7 和图 8。

图 7a 中, 3 个深浅不一的孔洞在磨面连接成 1 个长条状孔洞, 长约 20 μm, 宽约 3 μm。在孔洞边缘尖

角处均有向外发散扩展的裂纹。图 7b 中孔洞自内而外呈阶梯状，每一阶梯上均分布有密集裂纹，在磨面形

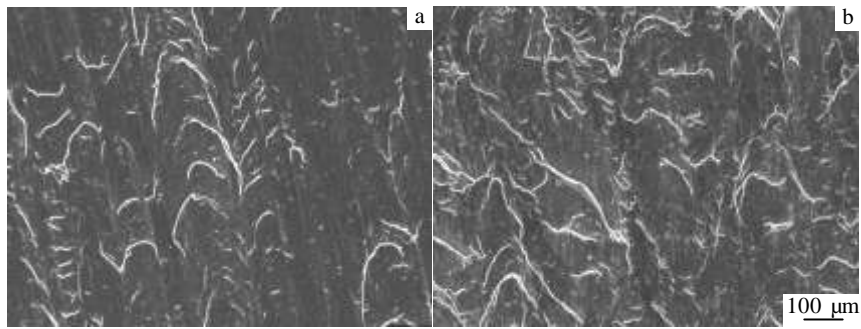


图 5 复合材料在 250 °C，55 N 下的磨损表面形貌

Fig.5 Wear surface of C10 (a) and C35 (b) under 55 N and 250 °C

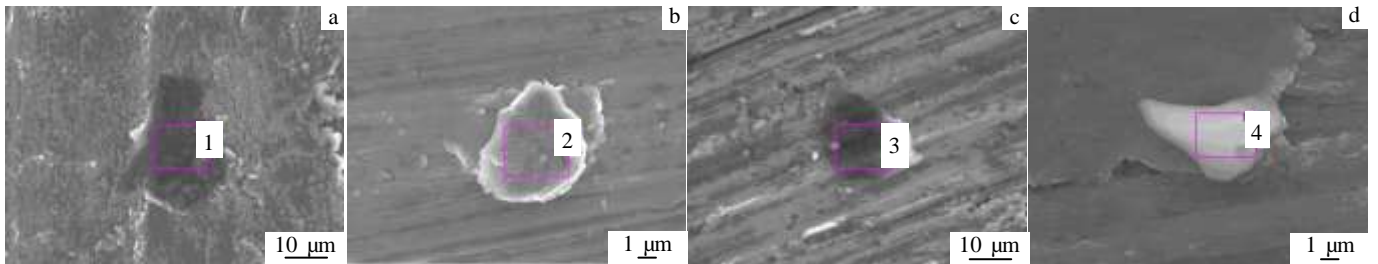


图 6 复合材料磨面的粘着点

Fig.6 Adhesion points on the wear surface of C10 (a, b) and C35 (c, d)

表 3 图 6 中点 1~4 的 EDS 分析

Table 3 EDS analysis of the points marked by 1~4 in Fig.6

Point	Al		Cu		Fe		O	
	ω/%	at%	ω/%	at%	ω/%	at%	ω/%	at%
1	85.42	88.49	4.21	1.84	6.77	3.38	3.6	6.29
2	33.5	43.42	4.53	2.48	52.12	32.57	9.85	21.54
3	83.9	88.18	4.21	1.87	8.79	4.45	3.1	5.5
4	19.01	30.47	0	0	77.39	59.8	3.6	9.74

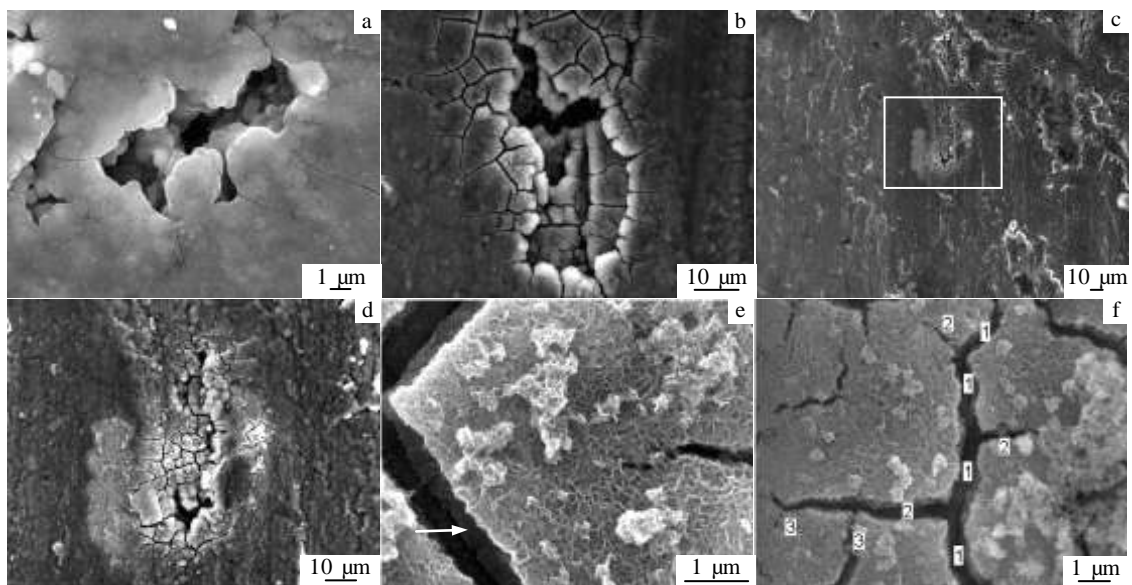


图 7 55 N 作用下 C35 高温磨损表面的孔洞以及裂纹

Fig.7 Holes and cracks on the wear surface of C35 under 55 N: (a) holes and cracks, (b) stepped holes and cracks from inside to outside, (c) holes, (d) the magnified images of the selected area in Fig.7c, (e) large crack, and (f) secondary cracks from the main crack

成的孔洞长约 50 μm , 宽约 15 μm 。相似的孔洞被重复观察到, 见 7c 与 7d。除孔洞外, 在 C35 磨面上还观察到一些裂纹, 7e 中是一条宽度约 600 nm 的裂纹, 从右边缘处可分辨出台阶。7f 呈现的是一条主裂纹(图中数字 1 所指)在扩展过程中分叉又依次产生了次裂纹(图中数字 2 与 3 所指)。

图 8 中 C10 磨面没有出现孔洞, 但也存在裂纹, 与 C35 中裂纹形貌有明显不同: 图 8a 与图 8b 中裂纹多出现在磨面塑性变形区, 有些裂纹相互连接形成碎片, 见图 8d~8g。仔细观察图 8f 与 8e 中裂纹区, 裂纹呈环形均匀向周围扩展, 说明裂纹在基体中扩展时很少遇到尖角即应力集中点。这一点在图 8c 与 8h 中更加明显, 裂纹扩展形成了圆环。

3.3 分析与讨论

高温下磨损试验表明了复合材料耐磨性优于基体合金, 而 C10 耐磨性优于 C35; 复合材料高温磨损机制以粘着磨损为主, 伴有氧化磨损。TiC/Al-4.5Cu 复合材料的耐磨性优于基体合金, 这与前人对原位颗粒增强 Al-Cu 基复合材料耐磨性的研究结果是相一致的^[9-11], 其原因归于增强体颗粒与基体之间牢固的界面结合产生的磨损过程中增强体颗粒对基体保护作用。因此关于 TiC/Al-4.5Cu 耐磨机制不再详细讨论。这里着重分析 C35 与 C10 耐磨性存在差异的原因。由笔者前期研究^[8]及对 C35 和 C10 中原位生成相观察可知, C35 与 C10 复合材料在微观组织的主要差别在于前者除含有原位 TiC 颗粒外, 还存在长杆状 TiAl₃ 颗粒。TiAl₃ 相是制备原位 TiC 颗粒增强铝基复合材料时常伴随产

生的一种原位反应副产物。已有类似研究也多次观察到针状、条状或杆状 TiAl₃ 相的存在^[1,12]。TiAl₃ 相为 DO₂₂ 型晶体结构, 它是面心四方有序结构, 对称性低, 不具备 5 个独立滑移系, 脆性严重, 裂纹很容易在任何组织结构不均匀处形成^[13,14]。因此 TiAl₃ 相在磨损过程中容易断裂, 引起颗粒从基体中的拔出。因断裂而拔出的 TiAl₃ 粒子在随后的磨损过程中, 因其硬度大于基体合金, 因此又会对基体产生微切削和刮擦, 所以 C35 的磨损程度要大于 C10。此外 C35 中 TiAl₃ 相多呈长杆状, 属于长径比大的粒子, 并普遍存在尖角, 容易产生应力集中。所以 C35 在磨损过程中, 裂纹容易萌生于 TiAl₃ 颗粒边缘处。裂纹一旦产生, 其周围 TiAl₃ 相的应力集中点又会加剧裂纹的扩展。Zhao 等人在研究 Al₃Zr 和 ZrB₂ 复合增强铝基复合材料时也认为增强颗粒微观形貌对磨损性能有一定的影响, 球形或椭球形抗磨性能最好, 其次是多边形颗粒、短棒状、纤维状^[15]。这是因为球形和椭球形的增强颗粒和基体之间的应力集中较低, 结合更为牢固, 并且能够有效地阻止裂纹的扩展; 而其他形状增强颗粒, 特别是长径比较大的颗粒在基体中容易引起应力集中, 因此磨损过程中较容易产生裂纹, 降低了耐磨性。根据图 7a 与 7b 中磨面孔洞的尺寸及形状, 可以推测孔洞很可能是由于 C35 中 TiAl₃ 相在磨损过程中脱离了基体, 从基体中拔出后而留下的; 而孔洞作为一种组织缺陷更容易萌生裂纹, 因此出现了图 7 中裂纹围绕孔洞向外扩展的形貌。

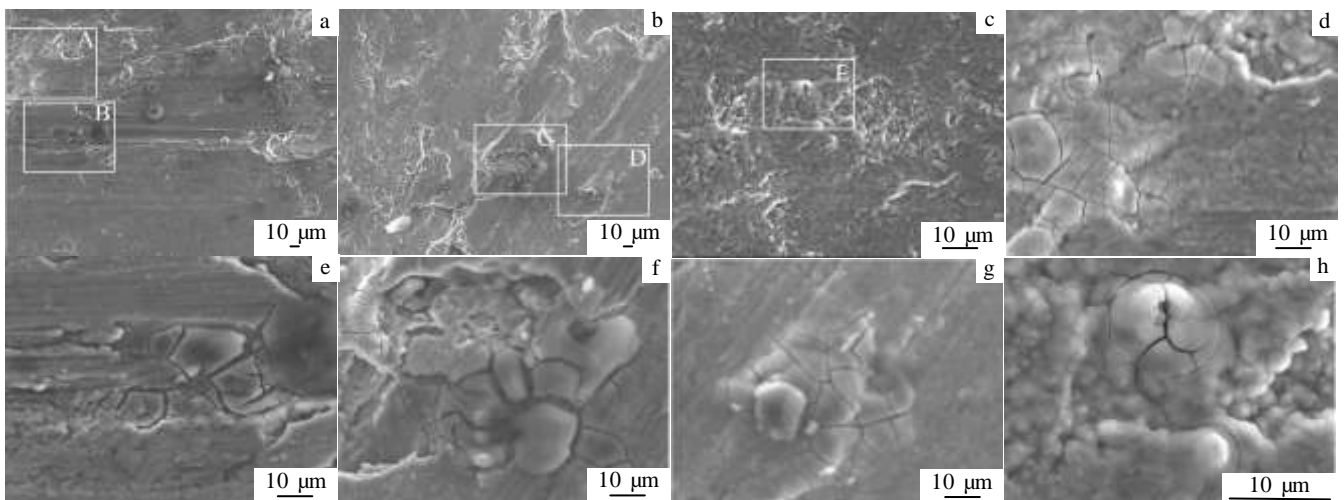


图 8 55 N 作用下 C10 高温磨损表面的裂纹

Fig.8 Holes and cracks (a-c) on the wear surface of C10 under 55 N and the magnified images corresponding to position A (d) and B (e) in Fig.8a, position C (f) and D (g) in Fig.8b, and position E (h) in Fig.8c

4 结 论

1) 在 100~250 °C 高温磨损条件下, 原位 TiC/Al-4.5Cu 复合材料磨损量随载荷 (15~55 N) 增加而增加, 但含 TiAl₃ 相的复合材料磨损量始终较高。当载荷大于 35 N, 复合材料存在一个磨损加剧的临界转变温度, 含 TiAl₃ 相的复合材料该临界转变温度较低。

2) 原位 TiC/Al-4.5Cu 复合材料的高温干摩擦磨损机制以粘着磨损为主, 伴有氧化磨损。

3) 含有 TiAl₃ 相的原位 TiC/Al-4.5Cu 复合材料耐磨性较差, 磨损表面的裂纹自内向外呈阶梯状扩展。

参考文献 References

- [1] Yigezu B S, Mahapatra M M, Jha P K. *Materials and Design*[J], 2013, 50: 277
- [2] Pramod S L, Rao A K P, Murty B S *et al. Materials and Design*[J], 2015, 78: 85
- [3] Jeyasimman D, Narayanasamy R, Ponalagusamy R *et al. Materials and Design*[J], 2014, 64: 783
- [4] Kumar S, Sarma V S, Murty B S. *Wear*[J], 2010, 268(11-12): 1266
- [5] Dalili N, Edrisy A, Farokhzadeh K *et al. Wear*[J], 2010, 269(7-8): 590
- [6] Kumar S, Sarma V S, Murty B S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 476(1-2): 333
- [7] Zhang Songli, Dong Xianwei, Zhao Yutao *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(12): 3894
- [8] Liang Yanfeng, Zhou Jing'en, Dong Shengquan. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(29-30): 7955
- [9] Onat A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 489(1): 119
- [10] Herbert M A, Maiti R, Mitra R *et al. Wear*[J], 2008, 265(11-12): 1606
- [11] Kumar S, Sarma V S, Murty B S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 479(1-2): 268
- [12] Kumar A, Mahapatra M M, Jha P K. *Wear*[J], 2013, 306(1-2): 170
- [13] Larsen D E. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 213(1-2): 128
- [14] Xie Y Q, Liu X B, Peng K *et al. Physica B: Condensed Matter*[J], 2004, 353(1-2): 15
- [15] Zhao Y T, Zhang S L, Chen G *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 457(1-2): 156

Effect of TiAl₃ Phase on Dry Wear Behavior of In-situ TiC/Al-4.5Cu Composites at Elevated Temperature

Liang Yanfeng^{1,2}, Dong Shengquan¹, He Zibo¹, Li Gaohong¹

(1. Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

(2. Shaanxi Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials and Devices, Xi'an 710021, China)

Abstract: In-situ TiC/Al-4.5Cu composites were made by direct reaction synthesis (DRS) and the effect of TiAl₃ phase on the dry wear behavior of the in-situ TiC/Al-4.5Cu composites from 100 °C to 250 °C was studied. The results show that the wear loss of in-situ TiC/Al-4.5Cu increases with the load increasing from 15 N to 55 N at elevated temperature. The wear loss of the composites containing TiAl₃ phase is always larger. There is a critical transition temperature (CTT) of severe wear when the load exceeds 35 N and the composites with TiAl₃ phase possess lower CTT. TiAl₃ phase degrades the wear resistance of in-situ TiC/Al-4.5Cu composites.

Key words: in-situ TiC/Al-4.5Cu composites; direct reaction synthesis (DRS); dry wear

Corresponding author: Liang Yanfeng, Ph. D., Associate Professor, School of Materials & Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, P. R. China, E-mail: liangyan1979@163.com