

中高温“硬核-强界面”的高强韧耐磨钛合金制备与研究

李娟¹, 刘畅¹, 王璐¹, 李洞亭¹, 周立玉¹, 刘颖¹

(1 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610000)

摘要: 为改善钛(Ti)的硬度和耐磨性, 本文通过在纯钛(Ti)中引入TiB₂硬质相, 基于放电等离子烧结技术(SPS)控制二者的反应进程, 在Ti基体中构建出继承B元素扩散路径的TiB₂-TiB-Ti“硬核-强界面”组织结构。最终在TiB₂添加量40%时, 获得了室温下863.5 HV₅以及400°C下720.9 HV₅的高硬度, 其在相同摩擦条件下, 室温至400°C温域内的摩擦性能皆优于商用TC4高温钛合金。与此同时, 得益于优良的结合界面, 该合金还展示出独特的高温高强韧特性, 在400°C下仍保持了1120 MPa的高抗压强度与10%以上的压缩率。本研究设计思路具有启发与普适性, 有望为新型中高温高强韧耐磨钛合金材料的研发提供新方法, 推动相关材料在航空航天领域的应用。

关键词: TiB₂; 显微组织; 高温硬度; 摩擦学性能

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-185X(2017)02-0??-0?

得益于本身的低密度、高强度以及良好的耐腐蚀性等优异性能, 近年来钛及其合金在航空航天、国防军工等质量敏感型领域中获得了越发广泛的应用^[1-3]。其中, 以TC4(Ti-6Al-4V)为代表的 $\alpha+\beta$ 钛合金体系, 在中高温工况下(400°C左右^[4])优异的力学性能, 常被加工为关键结构部件(如轴承、航空发动机涡轮叶片、飞机起落架、舱门及涡轮盘等)在航空领域中发挥着重要作用。然而, 当面对复杂的摩擦工况时, 这些钛合金构件的表现往往不尽如人意^[5-6]。在高温无液体润滑的干摩擦工况下, 钛合金较高的化学活性以及较弱的氧化层结合力, 共同导致了较差的摩擦磨损特性, 使其在严重磨损环境和干滑动摩擦条件下的应用受到了极大限制, 也为航空系统的安全长寿命服役留下隐患^[7-8]。

通常情况下, 高温摩擦条件下形成的摩擦氧化膜对金属构件表面发挥保护作用^[9]。然而, 钛合金表面的摩擦氧化膜与基体结合力较弱, 易在摩擦过程中剥落失去保护作用, 且同时增加材料磨损的风险^[10]。另一方面, 钛合金较高的化学活性在高温基体软化的作用下, 也极易发生黏着磨损以及对接触材料的侵蚀, 增加额外磨损风险^[11-12]。因此, 相较于涂层、表面改性以及激光处理等表面工程手段, 提升钛合金本身的强度与耐摩擦性能, 或许才是从根本上解决钛合金中高温干摩擦工况下高磨损困境的关键^[13]。

在金属基体中引入硬质陶瓷相, 往往能够有效提升材料的高温硬度与强度, 因而已被广泛研究并应用^[14]。

现有研究中, 通过在钛合金基体中引入TiC、Al₂O₃、SiC等硬质陶瓷相已被证实可显著增强金属基体, 获得较高的强度与硬度, 以及相应的高温稳定性。值得注意的是, 因大部分陶瓷相与基体晶体结构不同, 无法形成较强的共格界面, 往往导致较弱的结合界面与随之而来的应力集中现象, 使其成为裂纹萌生的起点, 极大损害材料的塑韧性, 同样不利于材料的推广和应用^[15]。与之相较, TiB₂陶瓷自身具备高强度、高硬度^[16], 已被应用于增强TC4合金^[17-18]、 α 高温钛合金^[19]、纯Ti^[20]等钛及其合金, 且制备的复合材料均具有良好的界面结构, 有望作为新型增强相引入, 在保证合金塑韧性的同时提升其高温强度与耐磨性能^[21-22]。

为此, 本文基于原位反应扩散原理, 在纯Ti基体中引入TiB₂陶瓷增强颗粒, 通过放电等离子体烧结技术控制反应进程, 制备了TiB₂含量从10 wt.%至40 wt.%的系列复合材料。微观组织观测证实, 当添加量为40 wt.%时, 试样内部TiB₂硬质陶瓷颗粒与Ti基体之间构建出了沿B元素浓度梯度弥散下降的“TiB₂-TiB-Ti硬核-强界面”复合结构。得益于此, 该合金展示出极为优异的高温强韧性与耐磨性能, 相较于TC4合金的硬度(RT:356.6 HV₅, 400°C:267.9 HV₅)及摩擦学性能(RT:磨损率 14.84×10⁻⁴ mm³/(N·m), 400°C:磨损率 8.75×10⁻⁴ mm³/(N·m)), 均有提升。本文研究为新型中高温耐磨高强韧钛合金的研发提供了新思路, 方法具有一定的普适性, 有望推动相关材料在中高温干摩擦工况下的负载

应用。

低密度、高比强度的钛合金及其复合材料在未来的很长一段时间内仍是航空航天、国防军工等质量敏感型领域中使用的重要金属材料。在实际使用工况中，材料的变温性能往往差异较大，且复合材料中增强相含量对其性能具有重大影响，故而在本文中前期主要探索温度及含量对复合材料性能的影响。在后续工作中，将进一步探究合金元素固溶、热处理、变形等处理方式对其性能的影响，以进一步提高该复合材料的性能。

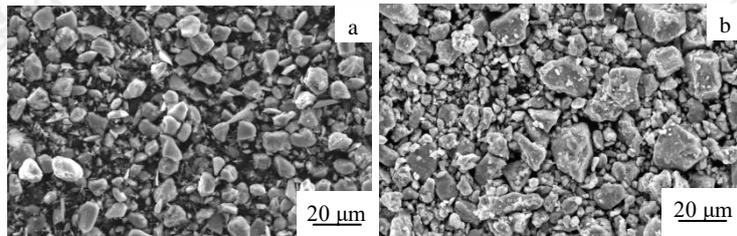


图1 原始粉末的 SEM 形貌图: (a)TiB₂;(b)Ti

Fig.1 SEM morphology pattern of the original powder:(a)TiB₂;(b)Ti

1.2 实验方法

复合材料的制备过程为：将 Ti 与 TiB₂ 粉按照不同质量配比：9:1、8:2、7:3、6:4 称取，分别简称为：1TB、2TB、3TB、4TB，将称取后的粉末放入三维混料机（JXHY-2L 型）中以 60 r min⁻¹ 的转速均匀混合 10 h，并对原料进行干燥。将不同质量配比的混合粉末分别装填入内径为 30 mm 的圆柱形石墨模具中，然后放于放电等离子烧结设备（1050 型）中，在低于 25 Pa 的真空中以 100℃ min⁻¹ 的加热速率对粉末进行压力烧结。选择烧结温度为 1000℃，压力为 40MPa，保温 10 min 后随炉冷却。

所得样品的密度基于阿基米德法，采用电子天平（MAY-ME204E 型）测量得到；材料晶体结构分析采用辽宁丹东东元仪器厂生产的 DX-2700 型 X 射线衍射仪，Cu 靶 K α 射线作为光源，管电压为 40 KV，管电流为 30 mA，扫描速率为 0.03 °s，扫描范围 2 θ 为 5°~90°，波长为 1.5418 Å；微观组织观测采用场发射扫描电子显微镜（TECNAI G2 F30 型），通过能谱仪（EDS）确认复合材料中存在的增强相和元素分布；采用维氏硬度计（452SVA 型）与高温硬仪（HTL-X7 型）在样品抛光表面分别测量室温与高温条件下的维氏硬度，施加 5 kgf 的载荷，保荷 10 s；采用 INSTRON 5982 型电子万能试验机测量其抗压强度及断裂韧性；采用 UMT TriboLab 型摩擦磨损试验机对 TC4 合金、4TB 复合材料试样摩擦性能进行测定（对摩擦球：Al₂O₃，载荷：10 N，速度：12 mm/s，温度：室温、200℃、400℃，时间：30 min）；ContourGT-K 型三维轮廓仪对磨痕三维形貌、磨痕宽度、

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

本实验采用 Ti 粉为基体，粒径尺寸为 1-15 μ m，纯度高于 99.9%，购于北京兴荣源科技有限公司；TiB₂ 为增强相，其粒径尺寸为 1~3 μ m，纯度高于 99%，购于丰汇纳米科技有限公司。

磨痕深度进行测试。

2 结果与分析

2.1 TiB₂ 含量对微观结构及物相的影响

图 2 为相同烧结条件下，不同 TiB₂ 添加量的 TiB₂/Ti 复合材料 XRD 图谱。由图可知，1TB、2TB、3TB、4TB 钛基复合材料中主要物相均为 Ti 和 TiB₂ 相。但通过对比 PDF #97-061-5596 卡片，1TB 在 2 θ 为 38.36°、41.90°、42.44° 位置可观察到 TiB 相的特征衍射峰，表明 Ti 与 TiB₂ 相在烧结过程中的确会发生反应，形成 TiB 新相。同样地，2TB、3TB、4TB 材料 XRD 图谱中出现了相同的 TiB 相衍射峰，且随着 TiB₂ 含量的继续增加，TiB 衍射峰强度也增加。TiB 产生的原因是在放电等离子烧结过程中，粉末颗粒之间产生了高温等离子体，高温高压条件下促进了 Ti 和 TiB₂ 相在短时间内发生反应，快速烧结过程并未使 TiB₂ 实现完全溶解，因此在两者的界面处反应形成了 TiB 相。

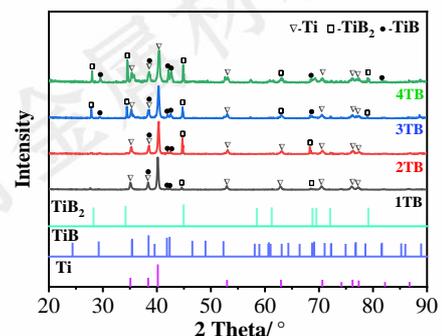


图2 TiB₂/Ti 复合材料的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of TiB₂/Ti composites

通过 SEM 进一步分析 TiB₂ 含量对 TiB₂/Ti 复合材料显微组织的影响规律,图 3 为 TiB₂/Ti 复合材料显微组织。图 3 可知,试样微观组织表现为白色基体上均匀分布着黑色不规则颗粒物,并且颗粒物与基体间构建出了较为均一的浅灰色过渡界面。随着 TiB₂ 含量提升,颗粒物的数量大幅增加。根据图 4 所示 EDS 能谱结果和表 1 可知,试样中白色基体为 Ti 基体,并未发现 B 元素,说明快速

烧结过程有效控制了反应进程, TiB₂ 未完全分解并扩散到基体中。黑色不规则颗粒物主要包括 Ti、B 元素,点分析结果可推断其为 TiB₂ 硬质颗粒。在黑色颗粒物与白色基体之间存在浅灰色过渡界面,根据图 4 线能谱线扫结果表明,在 2 μm 左右的浅灰色过渡界面内, B 元素浓度呈梯度式下降,结合 XRD 分析和点扫结果可知,该过渡区域结构为 TiB 相。综上所述, TiB₂/Ti 复合材料中形成了 TiB₂-TiB-Ti “硬核-强界面”的典型组织结构。

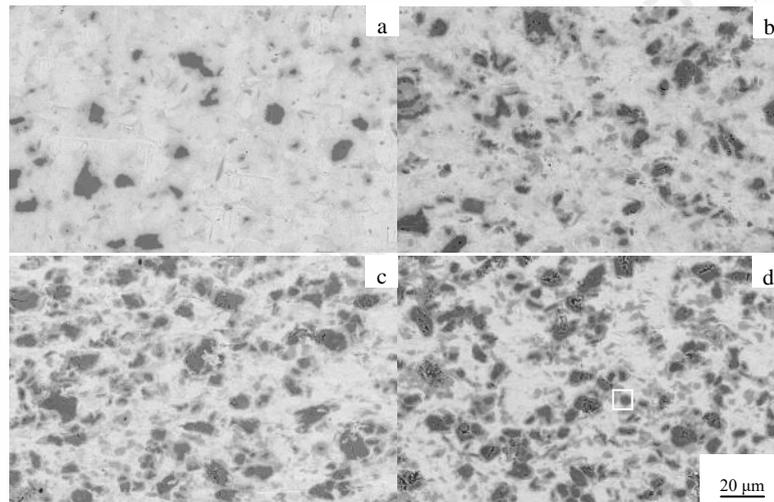


图 3 TiB₂/Ti 复合材料的微观形貌图:(a)1TB;(b)2TB;(c)3TB;(d)4TB

Fig.3 Microstructure of TiB₂/Ti composites:(a)1TB;(b)2TB;(c)3TB;(d)4TB

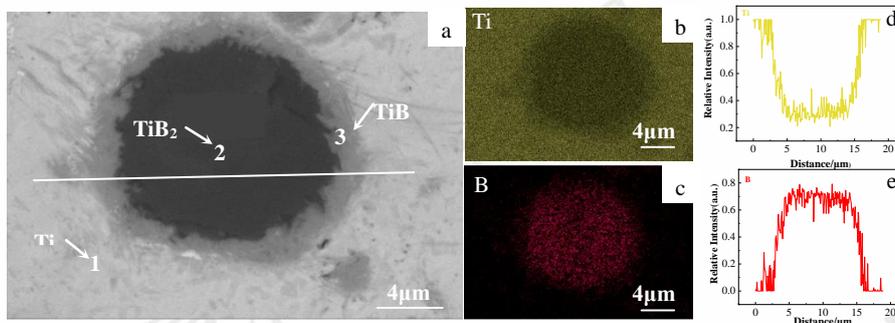


图 4 4TB 复合材料的微观形貌图(a)及面元素(b)和(c)、线元素分布图(d)和(e)

Fig.4 Microstructure diagram (a) and surface elements (b) and (c), distribution diagram of line elements (d) and (e) of 4TB composite

表 1 图 4 中 TiB₂/Ti 复合材料选定区域的 EDS 分析结果

Point	Ti(at%)	B(at%)	Phase
1	100.00	0.00	Ti
2	33.24	66.76	TiB ₂
3	51.96	48.04	TiB

Table 1 EDS analysis results of selected areas of TiB₂/Ti composites

in Fig.4

2.2 反应机理分析

在 TiB₂/Ti 复合材料的制备过程中,该反应发生的可行性与方向性可以用热力学函数 Gibbs 自由能来初步判断,当反应的 Gibbs 自由能值为负时,该反应才有发生的可能性,且负值越小,原位反应发生的驱动力越大,越有利于反应的进行。

吉布斯自由能变化的计算公式为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

式中: ΔG 为反应的吉布斯自由能; ΔH 为标准反应焓变; ΔS 为标准反应熵变。

在 TiB_2 -Ti 的体系中可能会发生如下反应:



通过查阅《实用无机物热力学数据手册》^[23]数据进行热力学分析,计算得到上式在 600-1800 K 温度范围内的吉布斯自由能,结果如图 5(a)所示,可以看出上述反应在 1000℃ 下的吉布斯自由能 ΔG 皆 <0 ,反应(3)理论上能发生。

为进一步验证,本文采用 Thermo-Calc 软件中的钛及钛合金相关数据,在标准大气压条件下,500K-3000K 温度范围内,按 B、Ti 元素质量比对 1TB(4.939:95.061)、2TB(9.878:90.122)、3TB(14.817:85.183)、4TB(19.756:80.244)复合材料进行了平衡相图模拟计算。由图 5(b)-(e)中可知,在 1000℃ 以下时,1TB、2TB 和 3TB 的平衡相图中只存在

Ti、TiB 两种物相, TiB_2 相已被完全反应消耗,而在 4TB 的平衡相图中只存在 TiB、 TiB_2 两种物相, Ti 相已被完全反应消耗。由此证实在本文的 TB 系列复合材料中均能反应生成 TiB 相,且稳定存在,与图 2 的 XRD 与图 3,4 的 SEM 实验的观测结果一致。需要注意的是,根据计算结果,1000℃ 以下时 1TB、2TB 和 3TB 材料中不存在 TiB_2 相,4TB 中不存在 Ti 相,与实验观测结果存在一定差异。这种差异的产生是由于 Thermo-Calc 软件模拟计算的是理论上热平衡状态下的相组成和含量,而本文中复合材料以 Ti 与 TiB_2 粉末为原料,利用放电等离子烧结进行制备,是一个快速烧结和冷却的非平衡过程, Ti、B 原子无法在短时间内均匀扩散。因此, TiB_2 硬质相得以保存,并在界面处生成了 TiB 相。因此,无论是自由能计算还是 Thermo-Calc 软件计算的相图结果都为本文中 TiB 相的生成提供了理论支撑。

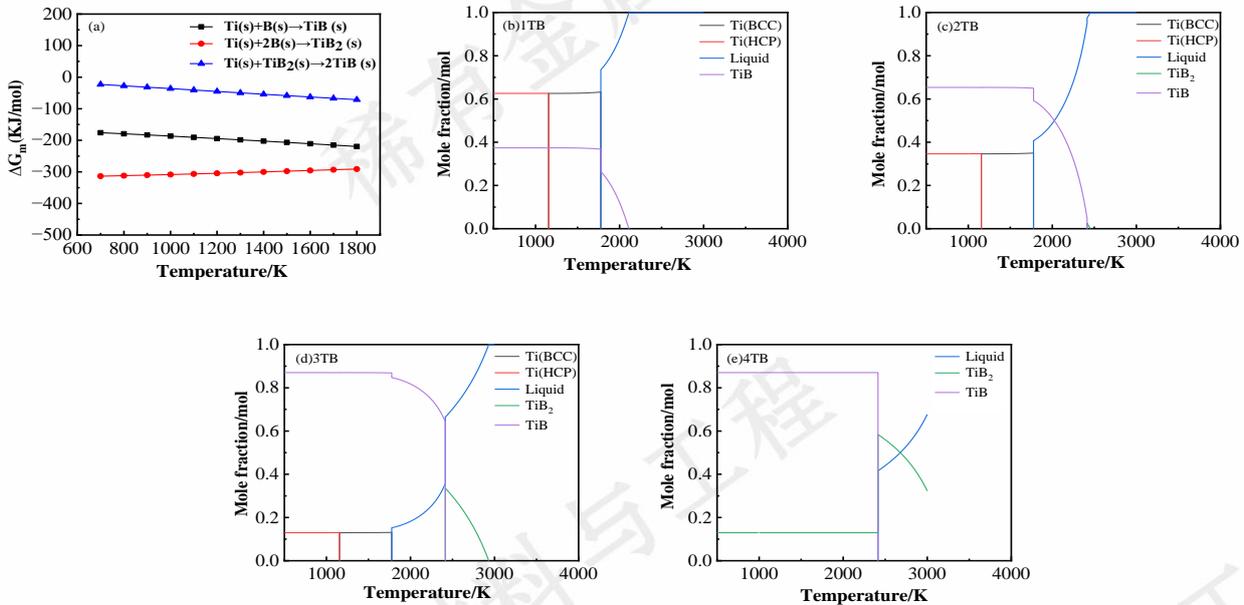


图 5 (a)Ti-B 与 Ti- TiB_2 体系吉布斯自由能;(b)1TB 相图;(c)2TB 相图;(d)下 3TB 相图;(e)4TB 相图

Fig.5 (a)Gibbs free energy of Ti-B and Ti- TiB_2 systems;(b)1TB phase diagram;(c)2TB phase diagram;(d)3TB phase diagram;(e)4TB phase diagram

2.3 TiB_2 含量对 TiB_2 /Ti 复合材料硬度的影响

图 6 为 TiB_2 /Ti 复合材料在室温和中高温下的维氏硬度。由图可知,在相同温度下,随着 TiB_2 含量的增加, TiB_2 /Ti 复合材料的硬度逐渐增大。此时,4TB 表现出最高的硬度,室温下硬度可达 863.5 HV_5 相较于 TC4 合金 (356.6 HV_5) 高出 1.4 倍;在高温 400℃ 时,4TB 样品硬度高达 720.9 HV_5 是 TC4 合金的 1.2 倍。当 TiB_2 含量相同时,随着温度的增加, TiB_2 /Ti 复合材料的硬度逐渐降低,4TB 在 400℃ 高温硬度较于室温下降了 16.5%,而 TC4 的硬度则下降了 24.9%。

4TB 如此高硬度一方面归结于基体中弥散分布的高硬度 TiB_2 (3469 HV) 与 TiB (1800 HV) 硬质相颗粒^[21,24],可以有效支撑载荷,并抑制基体塑性变形,使复合材料硬度显著提高。其次,高熔点的 TiB_2 颗粒在烧结过程中将抑制 Ti 基体晶粒的生长,使得基体晶粒细化,产生细晶强化作用^[25]。另一方面,复合材料中异质界面的形成往往伴随着应力集中,位错的大量堆积会有效提升界面处的硬度,产生位错强化作用。随着温度升高时,TC4 合金的硬度大幅降低,可能原因是随着温度升高材料发生不同程度的软化

[26], 高温也导致原子扩散加剧, 位错变得活跃, 更易发生塑性变形[27]。与 TC4 合金不同的是, TiB_2 高温下具有较高的稳定性和硬度, 因而 TiB_2/Ti 复合材料中 TiB_2 颗粒越多, 基体塑性变形程度越低, 增强相的承载作用越好, 硬度越高[28]。因此, 4TB 不论在室温还是中高温条件下在硬度方面仍具有较明显的优势。

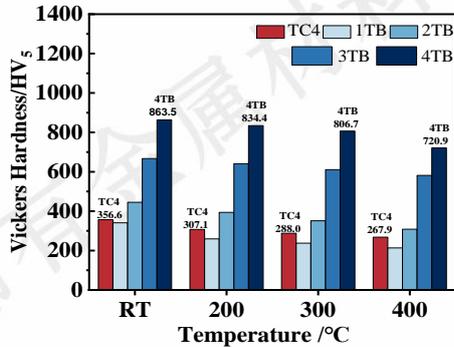


图 6 TiB_2/Ti 复合材料的维氏硬度

Fig.6 Vickers hardness of TiB_2/Ti composites

2.4 TiB_2 含量对 TiB_2/Ti 复合材料断裂韧性的影响

图 7 为 TiB_2/Ti 复合材料室温下的断裂韧性图。由图可知, 在同一温度下, 随着 TiB_2 含量的增加, TiB_2/Ti 复合材料的断裂韧性逐渐减小, 由 1TB 的 $14.7 MPa \cdot m^{1/2}$ 逐渐降低到 4TB 的 $6.5 MPa \cdot m^{1/2}$ 。1TB 复合材料具有较好的韧性, 主要得益于硬质相的增强与良好的结合界面, 如之前所述, 在该复合材料中形成的 $TiB_2-TiB-Ti$ “硬核-强界面” 组织结构。因 TiB_2 颗粒本身属于脆性陶瓷相, 通常断裂韧性较低, 随着其含量的增加, 从而导致 TiB_2/Ti 复合材料的断裂韧性进一步降低。同时, 随着 TiB_2 含量的增加, TiB_2/Ti 复合材料中 Ti 基体的含量降低, 而在复合材料中常通过基体材料发生塑性变形以减缓局部高应力的能力降低, 也进一步加速了材料内部裂纹的扩展, 从而导致复合材料的断裂韧性降低。

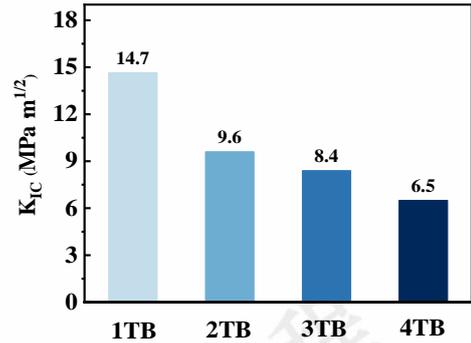


图 7 TiB_2/Ti 复合材料的断裂韧性

Fig.7 Breaking tenacity of TiB_2/Ti composites

2.5 TiB_2 含量对 TiB_2/Ti 复合材料抗压强度的影响

图 8 为 TiB_2/Ti 复合材料在室温和中高温下的应力应变曲线。由图可知, 在相同含量时, TiB_2/Ti 复合材料的抗压强度随温度增加而逐渐降低, 但塑性变形能力有所提升[26]。在相同温度下, 随着 TiB_2 含量的增加, 复合材料的抗压强度随之提升; 4TB 表现出最高的抗压强度, 室温抗压强度可达 1980 MPa, 应变在 8% 左右; 200°C 抗压强度为 1530 MPa, 应变在 11.8% 左右; 400°C 抗压强度为 1120 MPa, 应变在 11.7% 左右。随着温度增加, 复合材料产生了一定的软化, 使得抗压强度逐渐降低, 但塑性有一定程度增加, 仍表现出了较好的中高温强韧性能。

4TB 在中高温下展现出良好的抗压强度, 主要归因于以下两个方面: 一方面, TiB 与 TiB_2 相均为硬质相, 随着 TiB_2 含量的增加, 可以承受的载荷更大, 使其抗压强度增加; 且弥散分布的 TiB_2 硬质颗粒, 在细化晶粒的同时, 能够有效阻碍位错的迁移, 达到第二相增强的作用[28]。另一方面, TiB_2 硬质相与 Ti 基体之间存在 TiB 过渡界面, 使得界面错配度得以梯度降低, 有效增加界面的结合强度, 保证复合材料拥有较好的塑性。

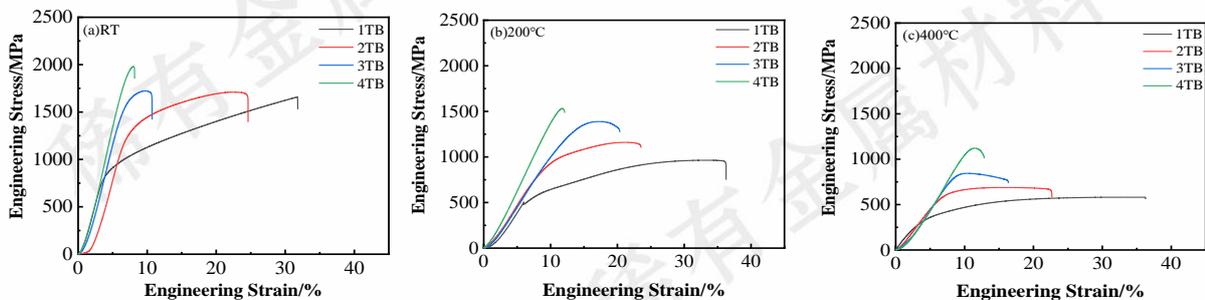


图 8 TiB_2/Ti 复合材料的压缩应力应变曲线:(a)RT;(b)200°C;(c)400°C

Fig.8 Stress-strain curve of TiB_2/Ti composites:(a)RT;(b)200°C;(c)400°C

2.6 TiB₂/Ti 复合材料的摩擦学性能及磨损机制

以上结果已经证实, TiB₂ 硬质相的加入可有效提升 Ti 基体的机械性能, 此外, 该复合材料在中高温下还表现出良好的耐磨性能。图 9 为不同温度下 4TB 复合材料和 TC4 合金的摩擦系数随时间变化曲线。摩擦过程主要分为磨合期与稳定期 2 个阶段, 磨合期内摩擦系数会发生较为剧烈的波动, 而进入到稳定期后, 摩擦系数变化相对比较平稳。摩擦过程中磨合期与稳定期的摩擦系数随机波动行为被认为是干摩擦条件下摩擦的典型特征^[29]。对比不同温度下 TC4 合金、4TB 复合材料摩擦系数随时间变化曲线可知, 在不同温度下摩擦过程中, TC4 合金经过磨合阶段后, 在稳定阶段摩擦系数曲线仍然具有相对较大的波动,

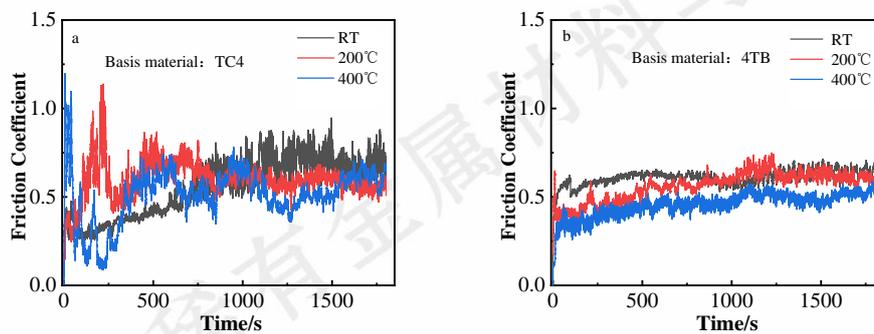


图 9 不同温度下 TC4、4TB 复合材料的摩擦系数变化曲线:(a)TC4;(b)4TB

Fig.9 Friction coefficient curves of TC4 titanium alloy and 4TB composite at room temperature;(a)TC4;(b)4TB

表 2 不同温度下 TC4、4TB 复合材料的平均摩擦系数

Table 2 The average friction coefficient of TC4 and 4TB composites at different temperatures

Alloy	RT	200°C	400°C
TC4	0.674	0.557	0.511
4TB	0.596	0.539	0.462

摩擦系数是表征材料摩擦磨损性能关键指标, 反映材料表面状态、接触状态以及载荷和滑动速度之间的相互作用^[30]。随后进一步观察摩擦表面, 对磨痕状态进行分析, 研究不同温度下 TC4 合金及 4TB 复合材料的磨损机理图 10 为不同温度下 TC4 和 4TB 复合材料摩擦表面的 SEM 图。表 3 为不同温度下 TC4 及 4TB 复合材料典型的磨损表面 EDS 点分析结果。由图 10(a)可知, 在室温下, TC4 合金表面在平行摩擦方向形成了大量的犁沟和划痕, 并且出现明显的材料剥落坑和塑性变形, 此时为典型的磨粒磨损和粘着磨损特征。借助表 3 能谱结果可知, 该处主要分布着 Ti、Al、V 三种元素, 少部分区域存在 O 元素, 在磨损后表面未形成氧化膜, 其符合之前文献报道对钛合金磨损情况的认识^[31]。分析其原因在于, 摩擦过程中 TC4 表面形成的氧化物因结合力弱较容易剥落, 无法形成连续的摩擦氧

而干摩擦下的表面磨痕状态直接影响摩擦系数。相对而言, 在不同温度下摩擦过程中, 4TB 在稳定阶段摩擦系数曲线的波动相对有限, 这表明干摩擦下表面磨痕状态要优于 TC4 合金。

计算得到的平均摩擦系数如表 2 所示, 与 Al₂O₃ 球对磨后, 室温下 TC4 合金平均摩擦系数为 0.674。随着温度的升高, 平均摩擦系数逐渐减小, 在 400°C 时平均摩擦系数降为 0.511。与之相对的, 4TB 合金在室温条件下, 平均摩擦系数为 0.596, 相较 TC4 平均摩擦系数有所降低; 随着摩擦温度的升高, 平均摩擦系数降低至 0.46, 同样低于 TC4 在相同温度下摩擦系数。

化膜, 剥落形成磨粒, 滑动摩擦过程中产生磨粒磨损。与室温下摩擦表面相似, 在 200°C 下 TC4 合金的摩擦表面犁沟深度较浅, 此时仍然以磨粒磨损为主 (如图 10(a1))。而在 400°C 下, TC4 合金的摩擦表面变得相对光滑, 犁沟消失, 形成了许多较浅的剥落坑 (如图 10(a2)), 由表 3 能谱分析结果可知, 在磨损后表面仍未形成连续的氧化膜。一般而言, 材料的摩擦性能与显微硬度的变化规律相一致, 符合经典的 Archard 定律。在 400°C 下, 微观硬度降低 (从室温下 356.6 HV₅ 到 400°C 下 267.9 HV₅), TC4 合金将不可避免地发生一定程度的软化, 材料可以发生较大程度的塑性变形, 维持了表面的平整, 降低了摩擦系数; 然而摩擦过程中产生的氧化物因其结合力弱无法形成连续氧化膜, 导致摩擦表面形成了剥落坑, 此时磨损机制以粘着磨损为主。

在 RT 与 200°C 下, 4TB 复合材料摩擦表面存在较多鱼鳞状片状区域, 存在较浅的犁沟。可能是由于 4TB 中基体中形成了 TiB₂-TiB-Ti “硬核-强界面” 组织结构, 此类结构硬度较高难以变形; 相对软的 Ti 基体受到横向剪切力的作用后发生一定程度的塑性变形, TiB₂ 硬质陶瓷相阻碍了基体的连续变形, 导致摩擦表面局部形成了鱼鳞状片状物。由表 3 能谱结果可知, 室温下摩擦表面主要分布着 Ti、Al、

B 和 O 元素, 说明摩擦表面有局部的氧化膜形成。与 TC4 不同的是, 4TB 由于大量颗粒硬质相的存在, 一方面可以细化基体晶粒增强基体的硬度, 另一方面阻碍基体的连续变形, 减少基体的脱落和磨损。在 400℃下, 4TB 复合材料表面也更加平缓, 局部存在剥落坑。结合表 3 能谱分析

结果可知, 在 400℃下, 4TB 复合材料表面发生了氧化, 摩擦表面形成的氧化膜可以有效润滑, 从而降低摩擦系数。综上, 室温下 4TB 复合材料的摩擦机理主要为磨粒磨损, 400℃下的摩擦机理主要为磨粒磨损, 伴随着轻微粘着磨损。

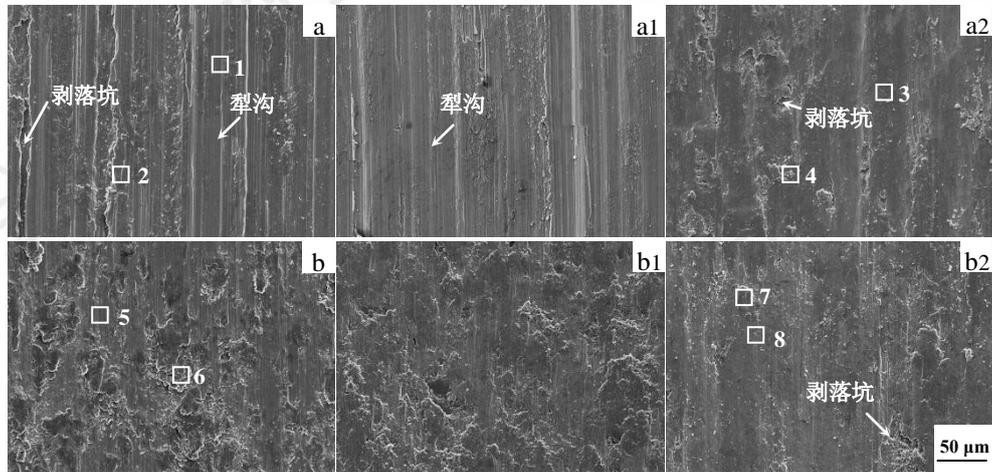


图 10 TC4 及 4TB 复合材在不同温度下的磨损表面形貌

(a)TC4,RT;(a1)TC4,200℃;(a2)TC4,400℃;(b)4TB,RT;(b1)4TB,200℃;(b2)4TB,400℃

Fig.10 Wear surface morphologies of TC4 and 4TB composites at different temperatures

(a)TC4,RT;(a1)TC4,200℃;(a2)TC4,400℃;(b)4TB,RT;(b1)4TB,200℃;(b2)4TB,400℃

表 3 不同温度下 TC4、4TB 复合材料的磨损数据

Table 3Wear data of TC4 and 4TB composites at different temperatures

Point	Ti(at%)	B(at%)	O(at%)	Al(at%)	V(at%)
1	83.28	/	/	12.00	4.72
2	33.43	/	50.84	13.11	2.62
3	87.13	/	/	7.91	4.96
4	36.63	/	54.43	7.01	1.92
5	17.24	33.78	43.09	5.90	/
6	83.87	6.01	10.12	/	/
7	32.32	16.69	48.67	2.32	/
8	40.53	2.76	56.71	/	/

通常来说, 材料的体积磨损率越小, 表明材料耐磨性越好^[32]。图 11 为 TC4 和 4TB 复合材料在不同温度下与

Al₂O₃ 陶瓷球对磨后的三维磨损形貌及磨痕深度图像, 计算得到材料的体积磨损率。根据三维磨损形貌观察到, 室温下 TC4 磨损表面存在明显犁沟, 且沟槽截面呈现倒梯形, 如表 3 所示, 室温下的体积磨损率为 $14.84 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 磨痕宽度为 1.28 mm, 磨痕深度为 38.18 μm。与之相对, 室温下 4TB 复合材料磨损减小, 磨痕宽度为 0.98 mm, 磨痕深度为 29.07 μm, 体积磨损率为 $5.94 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。室温下 4TB 的体积磨损率低于 TC4 合金, 磨痕宽度和深度均有所减小。当温度在为 400℃时, TC4 合金体积磨损率为 $8.75 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 磨痕宽度为 1.05 mm, 磨痕深度为 34.55 μm; 4TB 复合材料的体积磨损率为 $1.93 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 磨痕宽度为 0.79 mm, 磨痕深度为 19.07 μm。在 400℃下, 4TB 的体积磨损率明显低于 TC4 合金, 且磨痕宽度与深度也明显更小, 这表明 4TB 复合材料的耐磨要优于 TC4 合金。

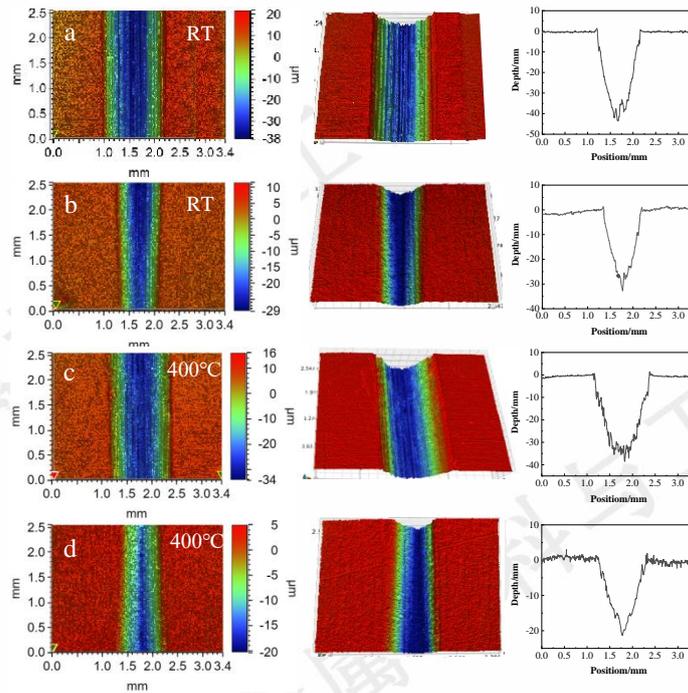


图 11 TC4 及 4TB 复合材在不同温度下的二维及三维形貌图和磨痕深度图:(a)TC4,RT;(b)4TB,RT;(c)TC4,400°C;(d)4TB,400°C

Fig.11 2D and 3D morphology and depth of wear marks of TC4 and 4TB composites at different temperatures

(a)TC4,RT;(b)4TB,RT;(c)TC4,400°C;(d)4TB,400°C

3 结论

1) 通过放电等离子烧结技术 (SPS) 将 TiB_2 硬质相引入钛 (Ti) 基体中, 可有效控制二者的反应进程, 在 Ti 基体中构建出继承 B 元素扩散路径的 TiB_2 -TiB-Ti “硬核-强界面” 组织结构。

2) 得益于良好的复合结构, TiB_2/Ti 复合材料在中高温下均展现出良好的力学性能, 其中最高硬度可达 863.5 HV_5 , 抗压强度可达 1980 MPa, 断裂韧性可达 $14.7 MPa \cdot m^{1/2}$ 。

3) 在中高温下, 相较于传统商用 TC4 合金, 4TB 复合材料表现出良好的摩擦磨损性能。 TiB_2 硬质相的引入显著增强基体, 提升复合材料的耐磨性能, 4TB 复合材料的主要磨损机制为磨粒磨损, 中高温下的粘着磨损被有效抑制。

4 参考文献

- [1]Zhang Jinyong(张金勇),Li Jinshan(李金山),Chen Zhen(陈正)et al.*Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2018,47(9):2787
- [2] Wen Rongge(刘荣革),Wang Baoyu(王宝玉),Feng Pengni(冯鹏妮) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2021,50(7):2447
- [3] Li Mingchuan(李明川),Zhang Peilei(张培磊),Yu Zhishui(于治水) et al.*Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2019,48(04):1225-1230
- [4] Wu Yanquan(乌彦全),Zhou Jun(周军),Zhang Chunbo(张春波)et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2023,52(09):3132-3138
- [5] Mitchell E,Pj B. *Journal of the Institute of Metals*[J],1965, 93:381
- [6]Lin Xi(林熙),Sun Ronglu(孙荣禄),Niu Wei(牛伟)et al.*Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J],2018,43(07):197-203.
- [7]Tao Jun(陶俊),Xu Xiaojing(许晓静),Ge Xiaolan(戈晓岚)et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2014,43(8):1959
- [8]Wang Lan,Zhang Qike ,Li Xuxue et al. *Tribology Letters*[J],2014, 53(3):511-520
- [9]Shu Fuxuan,Wu Lingling,Zhao Xiaoyan et al. *Materials Letters*[J],2018, 211:235-238
- [10]Zhang Xiuyang(张秋阳),Ding Hongyan(丁红燕),Zhou Guang hong(周广宏)et al.*Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2019,48(01):159-164
- [11]Straffellini G,Molinari A. *Wear*[J],1999,236(1-2):328-338
- [12]Tang Jianfu,Lin Qingyan,Yang Fuqiet al. *Coatings*[J],2020,10(6)
- [13]Qin Yongling,Geng Lin,Ni Danrui et al.*Journal of Composites Materials*[J],2012,46(21): 2637-2645
- [14]Attar H,Ehtemam-Haghighi S,Kent D et al.*Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*[J],2017,688:20-26

- [15]Sun Y,Vajpai S K,Ameyama K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 585:734-740
- [16]Liu Liping(刘利萍),Liu Yongbing(刘勇兵),Ji Lianfeng(姬连峰)*et al. Journal of Jilin University*(吉林大学学报)[J],2016,46(04) 1197-1201
- [17]Liu Haiping(刘海平),Liu Weidong(刘伟东),Qu Hua(屈华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J]. 2015,44(5):1139~1143
- [18]Fei Chen(霏陈),Cai Qizhou(蔡启舟),Yang Songfeng(杨松峰) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J]. 2019,39(10):1120-1124
- [19]Yang Dongjie(杨栋杰),Yang Zhenyong(杨振博),Sun Yonggang(孙永刚)*et al. Iron Steel Vanadium Titanium*(钢铁钒钛)[J],2023,44(01):72-77
- [20]Shen Xiangkun(神祥博). *SPS 制备 TiB 增强 Ti 基复合材料的组织结构和力学性能研究*[D].北京理工大学,2015
- [21]Le Liu,Minasyan T,Ivanov R *et al. Ceramics International*[J], 2020,46(13):21128-21135
- [22]Michalczewski R,Kalbarczyk M,Slomka Z *et al. Materials*[J], 2021,14(22)
- [23]Ye Dalun(叶大伦) *et al. Handbook of practical inorganic thermodynamic data*(实用无机物热力学数据手册)[M], 2002
- [24]Hu Juan(胡娟). *Ti-B 体系复合材料在高温高压下的反应烧结研究*[D].四川大学,2007
- [25]Zou Jie(邹杰). *原位合成 TiB_w 增强钛基复合材料的组织及性能研究*[D].南京航空航天大学,2023
- [26]Sun Yonggang, Zhang Changjiang, Feng Honget *al. Materials Characterization*[J],2020,163
- [27]Wang Guo(王国鹏),Xu Shanna(胥珊珊),Liu Le(刘乐)*et al. Copper Engineering*(铜业工程)[J],2023(02):61-68.
- [28]Zhou Yang(周洋). *粉末冶金 TiB 增强钛基复合材料制备技术研究*[D].北京科技大学,2023
- [29]Zhai Hongxiang,Huang Zhenying. *Wear*[J].2004,2573-4):414-422
- [30]Yan Weiliang(闫维亮),Zhou Hui(周辉),Zhu Liang(朱亮) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J],2024(01):231-240
- [31]Yao Xiaofei(姚小飞),Xie Faqin(谢发勤),Han Yong(韩勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J].2012,41(08):1463-1466
- [32]Zhao Bing,Li Jun,Zhang Yonget *al. Journal of Alloys and Compounds*[J].2021,862

Preparation and study of high strength and wear-resistant titanium alloys with "hard core-strong interface" at moderate temperature

Li Juan¹, Liu Chang¹, Wang Lu¹, Li Dongting¹, Zhou Liyu¹, Liu Ying¹

(1.College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Sichuan 610000, China)

Abstract:In order to improve the hardness and wear resistance of titanium (Ti), in this paper, it is proposed to introduce TiB₂ hard phase into pure titanium (Ti), accurately control the reaction process of the two based on the discharge plasma sintering (SPS) technology, and construct a TiB₂-TiB-Ti "hard-core-strong-interface" structure in Ti matrix that inherits the diffusion path of B elements. Finally, at 40% TiB₂ addition, a high hardness of 863.5 HV₅ at room temperature and 720.9 HV₅ at 400°C in the middle and high temperatures is obtained, which makes its friction performance better than that of commercial TC4 high-temperature titanium alloys under the same friction conditions in the temperature range from room temperature to 400°C. At the same time, thanks to its excellent bonding interface, the alloy also exhibits unique high-temperature and high-toughness properties, maintaining a high compressive strength of 1120 MPa and compression of more than 10% at 400°C. The design concept of this study is inspirational and useful. The design idea of this study is inspiring and universal, which is expected to provide a new method for the research and development of new medium-high-temperature and high-toughness wear-resistant titanium alloys, and to promote the application of related materials in aerospace field.

Keywords:TiB₂; Microstructure; High temperature hardness; Tribological properties

Corresponding author:Liu Ying, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Sichuan 610000, P. R.China, Tel: 13981801260,E-mail: liuying5536@scu.edu.cn