

放电等离子烧结 Ni/TiB₂-TiC 复合材料 微观组织及磨损性能

张新杰, 崔洪芝*, 王明亮, 张国松, 王灿明, 宋强

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 青岛 266590)

摘要: 采用放电等离子烧结技术, 以 Ni、Ti、B₂C 混合粉末为原料制备 Ni/TiB₂-TiC 复合材料, 分析了 Ni 含量对复合材料的物相组成、组织结构、硬度和耐磨性的影响。结果表明: Ni/TiB₂-TiC 复合材料主要物相为 γ -Ni、TiB₂ 和 TiC, 其中 TiB₂ 呈矩形条状和多边形状, TiC 则呈现不规则块状; 随着原始粉末中 Ni 含量的增加, TiB₂ 和 TiC 陶瓷相尺寸减小, 其在 Ni 粘结相中的分布呈现出均匀化的趋势, 复合材料更加致密。Ni 含量显著影响 Ni/TiB₂-TiC 复合材料的耐磨性和磨损机制, Ni 含量较低时(20wt% 和 30wt%), 复合材料摩擦系数(COF)较大且存在明显的波动, 出现严重的疲劳磨损; 随着 Ni 量的增加(40wt%), 材料的 COF 降低且趋于平稳, 表现为微切削磨损; 当 Ni 含量持续增加时(50wt%), 由于局部 Ni 的聚集导致粘着磨损产生, COF 有所上升, 耐磨性反而下降。

关键词: 放电等离子烧结; TiB₂-TiC; 复合材料; 显微组织; 耐磨性

中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)01-0158-10

Microstructure and wear properties of Ni/TiB₂-TiC composites prepared by spark plasma sintering

ZHANG Xinjie, CUI Hongzhi*, WANG Mingliang, ZHANG Guosong, WANG Canming,
SONG Qiang

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Ni/TiB₂-TiC composites were fabricated by spark plasma sintering using Ni, Ti and B₂C powder mixture as precursor. Effects of Ni content on phase composition, microstructure, microhardness and wear resistance of composites were analyzed. The results show that the mainly phases of Ni/TiB₂-TiC composites are γ -Ni, TiB₂ and TiC. TiB₂ phase presents rectangle strip and polygon shape, while TiC phase is irregular patch shape. With the increase of Ni content, the size of TiB₂ and TiC ceramics decrease gradually. Additionally, TiB₂ and TiC homogeneously disperse in the Ni binder phase, and the denser composites are obtained. Wear properties and mechanisms are influenced significantly by Ni content. When Ni content is low(20wt% and 30wt%), severe delaminate occurs with high and fluctuant coefficient of friction(COF). Micro-cutting wear appears with lower and smoother COF with the increase of Ni content(40wt%). However, when the Ni content continues to increase(50wt%), the adhesive wear results in poorer wear resistance and higher COF due to the aggregation of Ni.

Keywords: spark plasma sintering; TiB₂-TiC; composite; microstructure; wear resistance

近年来, 高性能陶瓷基复合材料已经成为研究热点^[1-2]。TiB₂ 和 TiC 密度小、硬度高, 具有良好的热传导性、抗热冲击性和优良的耐磨损性能, 受

到广泛关注^[3-5]。TiB₂ 和 TiC 陶瓷具有良好的匹配性, TiB₂-TiC 复相陶瓷比单一陶瓷具有更加优异的力学性能和耐高温性能, 在切割刀具材料、涂层

收稿日期: 2017-05-11; 录用日期: 2017-08-17; 网络出版时间: 2017-08-21 19:28

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20170821.1928.014.html>

基金项目: 国家 863 计划项目(2015AA034404); 山东省泰山学者攀登计划(tspd20161006); 山东省科技攻关项目(2014GGX102026)

通讯作者: 崔洪芝, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为等离子表面改性、陶瓷基复合材料 E-mail: cuihongzhi1965@163.com

引用格式: 张新杰, 崔洪芝, 王明亮, 等. 放电等离子烧结 Ni/TiB₂-TiC 复合材料微观组织及磨损性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(1): 158-167.

ZHANG Xinjie, CUI Hongzhi, WANG Mingliang, et al. Microstructure and wear properties of Ni/TiB₂-TiC composites prepared by spark plasma sintering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(1): 158-167 (in Chinese).

强化材料和耐高温材料等方面都有着广泛的应用^[6-7]。

TiB₂-TiC 陶瓷材料存在难以烧结致密、脆性大等问题, 通过在复相陶瓷中添加一定的金属(Ni、Al 等)^[8-9] 和金属间化合物(NiAl、NiTi 等)^[10-13], 可以改善复合材料烧结性能, 降低裂纹敏感性, 因而提高材料的力学性能^[14-15], 金属相的加入使 TiB₂ 和 TiC 陶瓷相的长大受到抑制, 复合材料的组织得以细化^[16]。发生断裂时, 裂纹在粘结相与 TiB₂、TiC 颗粒的晶界处发生偏转, TiB₂ 和 TiC 颗粒起到桥连、拔出等作用, 可以有效提高材料的韧性和强度^[17-18]。因此, 众多学者对 TiB₂-TiC 基复合材料的制备、组织特点和断裂性能等方面开展了丰富的研究^[8]。Yue 等^[16] 以 TiB₂、TiC 和 Ni 粉为原始粉末, 采用热压烧结的方法合成了 TiB₂-TiC 基复合材料, 研究了复合材料的断裂行为, 复合材料的硬度、弯曲强度和断裂韧性都随着 Ni 添加量的增多具有先增加后降低的变化趋势, 在 Ni 含量为 8wt% 时达到最佳; Demirskyi 等^[19] 利用放电等离子烧结的工艺制备了 TiB₂-NbC 材料, 结果表明, 致密度在 NbC 添加量为 10wt% 时最优, 而材料硬度和断裂韧性在 NbC 达到 30wt% 时达到最佳平衡点。Wang 等^[20] 利用激光熔覆技术, 以 B₄C、TiO₂ 和 Al 为原料在碳钢表面合成了 TiB₂-TiC 复相陶瓷强化的涂层, 发现涂层磨损位置主要集中在软的 Fe 材料上, 坚硬的强化相作为支撑体抵抗了严重的磨粒磨损, 因此提高了涂层的耐磨性。

目前, 制备金属-陶瓷复合材料的主要方法有真空电弧熔炼^[21-22]、热压烧结^[23-24]、放电等离子烧结^[25-27] 等。与其他方法相比, 放电等离子烧结具有较高的升温 and 冷却速度, 有利于缩短烧结时间, 可以较好的提高制备效率^[28], 通过对时间和烧结温度的精确控制, 可以控制晶粒的生长形态和速度,

制备样品比较致密, 因而有效提高陶瓷基复合材料的断裂韧性和耐磨损等性能^[19]。

对于 Ni/TiB₂-TiC 复合材料, 在 Ni 含量对复合材料的物相组成、组织结构及耐磨性和磨损机制的影响方面缺乏系统研究^[8, 16]。本文以 Ni、Ti 和 B₄C 粉末为原始材料, 利用放电等离子烧结技术制备 Ni/TiB₂-TiC 复合材料, 根据 3Ti + B₄C → 2TiB₂ + TiC 的原位反应形成 TiB₂、TiC 陶瓷相。分析了复合材料的物相组成和微观组织结构, 对 Ni/TiB₂-TiC 复合材料的硬度和磨损行为进行了研究, 探讨了不同 Ni 添加量情况下复合材料组织特点和对磨损机制的影响, 以期为 TiB₂-TiC 陶瓷基复合材料的性能研究及应用提供实验和理论依据。

1 实验材料及方法

实验所选用的原始粉末为 Ni 粉(≥98%, 3~4 μm), 形状为表面有突起的类球状, 粉末颗粒之间相互交叉; Ti 粉(≥98%, 10~13 μm), 形状为不规则块状; B₄C 粉末(≥99%, 5~10 μm), 形状为不规则多边形(粉末形貌如图 1(a)~1(c)所示)。将上述粉末分别按照表 1 所示的比例进行称量, 标记为 20Ni、30Ni、40Ni 和 50Ni 四组。随后球磨(球磨机型号: QM-3SP4, ZrO₂ 磨球, 钢罐, 生产厂家: 南京大学仪器厂)8 h, 球料质量比为 8 : 1。

表 1 不同配比放电等离子烧结 Ni/TiB₂-TiC 复合材料原始粉末成分

Sample	Mass fraction/wt%		Atomic ratio of Ti : B ₄ C
	Ni	3Ti-B ₄ C	
20Ni	20	80	3 : 1
30Ni	30	70	
40Ni	40	60	
50Ni	50	50	

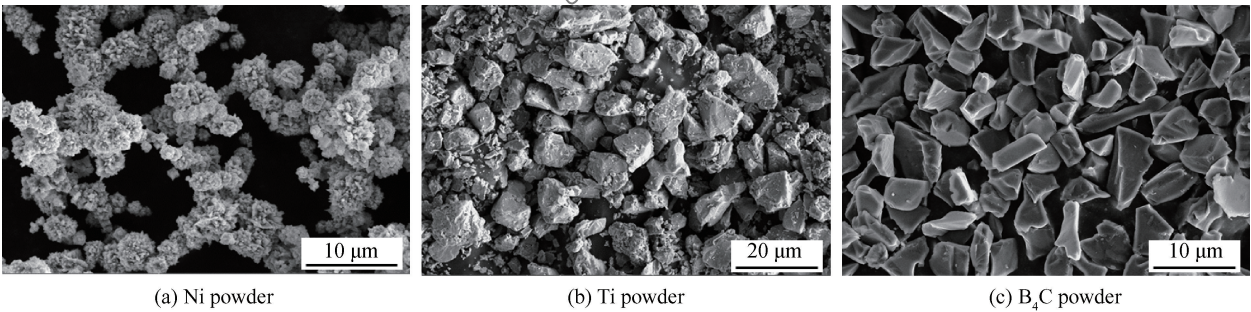
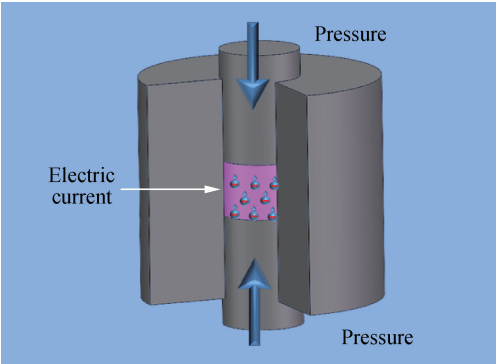


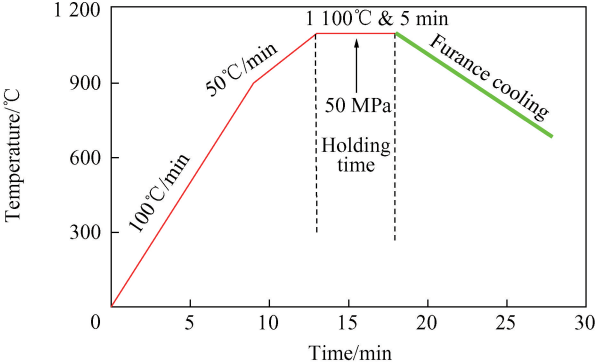
图 1 原始粉末形貌

Fig. 1 Micrographs of raw materials

实验所使用的制样设备是放电等离子烧结炉(型号:SPS-1030;产地:日本),称取适量的混合粉末(10 g)装入到石墨模具中,随后将装有混合粉末的石墨磨具置于烧结炉试验腔正中心,抽真空



(a) Equipment schematic



(b) Procedure parameter

图 2 放电等离子烧结工艺过程示意图
Fig. 2 Schematic of spark plasma sinter processing

采用转靶 X 射线衍射仪(XRD, 型号: D/MAX-YB; 生产厂家: Rigaku)分析 Ni/TiB₂-TiC 复合材料的物相组成(Cu 靶, λ=1.5406 nm, 扫描速度为 4°/min); 利用场发射高分辨扫描电镜(FESEM, 型号: Nova Nanosem450; 生产厂家: FEI)分析复合材料显微组织结构, 利用电子探针波谱仪(WDS)检测材料组织成分; 利用洛氏硬度计(型号: HR-150A; 生产厂家: 方圆仪器公司)检测试样的硬度(HRC); 采用维氏硬度计(型号: HVS-1000; 生产厂家: 上海研润光机科技)在表面进行预制压痕的试验, 所采用的载荷是 9.8 N, 保压时间为 10 s; 采用多功能磨损试验机(型号: UMT-3; 生产厂家: Bruker)进行室温往复干滑动摩擦磨损试验测试材料的磨损性能, 对磨副为 ZrO₂ 陶瓷球(硬度: HRA 92), 试验加载力为 20 N, 试验时间为 1 h, 滑移速度为 10 mm/s, 往复距离为 5 mm; 采用三维形貌仪(型号: Zeta-20; 生产厂家: 美国 Zeta 公司)测量不同 Ni 含量复合材料截面轮廓和测算磨损体积; 利用 FESEM 观察磨损面的微观形貌并用能谱检测磨痕表面成分。

2 结果与讨论

2.1 Ni/TiB₂-TiC 复合材料物相

图 3 为试验所得不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料的 XRD 图谱。可以看出, 材料的物相有 γ-Ni、TiB₂、TiC、TiB、Ni₂B、Ni₃B。衍射结果中无 Ti 和 B₄C 原料剩余, 证明通过 3Ti+B₄C→2TiB₂+TiC

结束后开始试验, 烧结温度为 1 100℃, 在 50 MPa 压力下保温 5 min, 随后冷却至室温, 烧结过程示意图和具体温度压力控制参数如图 2 所示。

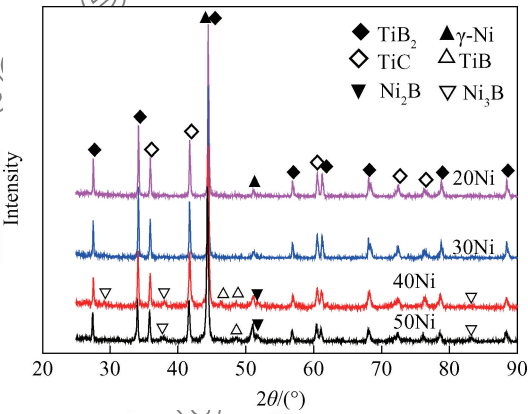


图 3 不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of Ni/TiB₂-TiC composites with different composition

反应形成了 TiB₂ 和 TiC。随着原始粉末中 Ni 含量的提高, TiB₂ 和 TiC 的衍射峰强度不断降低, 而 γ-Ni 的衍射峰强度显著提高。20Ni 和 30Ni 样品中只有 γ-Ni、TiB₂ 和 TiC 三种物相, 40Ni 和 50Ni 样品中出现了 TiB、Ni₂B 和 Ni₃B 物相, 可能是因为 Ti 和 B₄C 粉末被 Ni 所隔离, 所以在局部区域 B₄C 分解产生的[B]原子与 Ni 发生反应, 生成 Ni₂B 和 Ni₃B, 在局部富 Ti 的区域通过反应 5Ti+B₄C→4TiB+TiC 生成了 TiB, 另外还有一些微小的杂峰可能是原料粉末中的杂质造成的。

2.2 Ni/TiB₂-TiC 复合材料显微形貌

图 4 为试验所得四种配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料的 FESEM 背散射图像。可以看出, Ni/TiB₂-

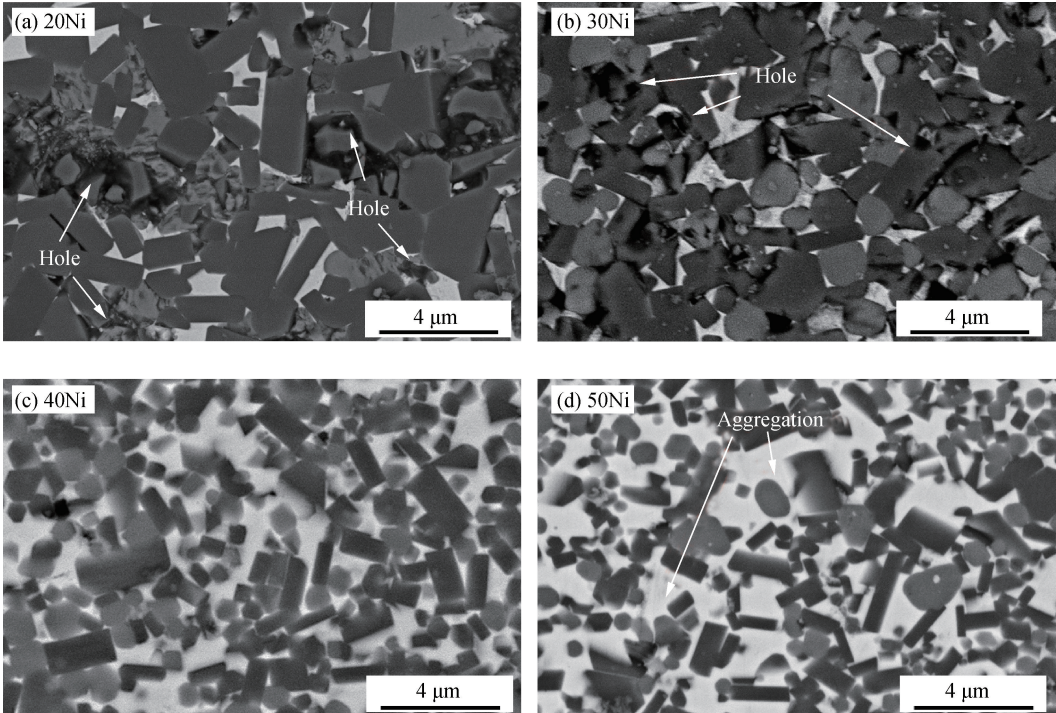


图 4 不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料 FESEM 背散射图像

Fig. 4 FESEM backscattered images of Ni/TiB₂-TiC composites with different mass fractions of Ni

TiC 复合材料主要由深灰色矩形条状组织、深灰色多边形组织、浅灰色不规则块状组织和近白色粘结相组织组成。20Ni 的 Ni/TiB₂-TiC 复合材料中的矩形条状晶粒尺寸为 2~5 μm，浅灰色块状晶粒尺寸为 2~6 μm，颗粒组织出现团聚现象，颗粒之间有大量孔洞分布，组织疏松不致密，随着原始粉末中 Ni 含量的增加，30Ni 的 Ni/TiB₂-TiC 复合材料中颗粒尺寸下降，疏松情况明显改善，组织趋向均匀化；进一步增加 Ni 添加量，40Ni 样品中颗粒明显细化，其中矩形条状晶粒尺寸仅为 1~4 μm，浅灰色块状晶粒尺寸为 0.5~3 μm，组织分布均匀，无孔洞等明显缺陷分布，说明 Ni 的加入能够有效限制颗粒组织长大，从而起到细化晶粒的作用^[16]；50Ni 的 Ni/TiB₂-TiC 复合材料颗粒组织尺寸与 40Ni 相似，无明显缺陷分布，但是其中近白色组织出现了聚集的现象，Wang 等^[29]在 TiC-TiB₂ 复相陶瓷工具材料研究中发现，过多的 Ni-Mo 的加入会造成金属的聚集，与本实验结果一致。

图 5 为 40Ni 的 Ni/TiB₂-TiC 复合材料高倍数 FESEM 背散射图像，表 2 为图 5 中颗粒相(其中深灰色多边形晶粒 1 一部分被白亮色粘结相掩盖)Ti、B、C、Ni 元素的波谱(WDS)点成分分析结果。通过成分分析结果可以看出，深灰色多边形晶粒和矩

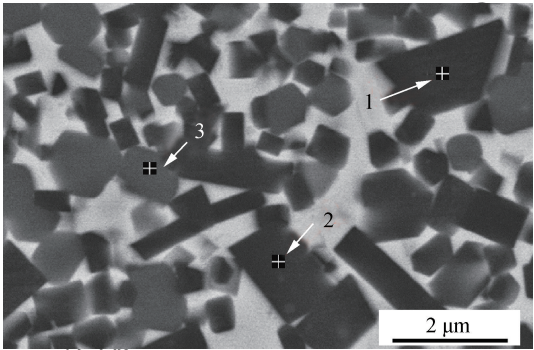


图 5 40Ni 的 Ni/TiB₂-TiC 复合材料高倍数 FESEM 图像

Fig. 5 FESEM image of 40Ni Ni/TiB₂-TiC composite

表 2 图 5 中各点波谱成分含量分析结果

Table 2 Spectral composition content analysis results of each point in Fig. 5					at%
Point	Ti	B	C	Ni	
1	34.8039	62.8005	1.9932	0.4023	
2	32.5096	63.5438	3.6418	0.3049	
3	46.8313	1.1342	50.8757	1.1587	

形条状晶粒主要含有 Ti 和 B，且原子比接近 1 : 2；浅灰色块状晶粒主要含有 Ti 和 C，原子比接近 1 : 1，结合 XRD 衍射分析结果可以确定，深灰色条状和深灰色多边形晶粒为 TiB₂，浅灰色块状晶粒是 TiC，白亮色粘结相组织为 γ-Ni。在其他有关

TiB₂、TiC 强化相的复合材料研究^[30]当中也得到类似形貌的结构形态。由于含量较少，在图 5 中并没有发现 XRD 结果中 TiB、Ni₂B 和 Ni₃B 的明显分布。

2.3 Ni/TiB₂-TiC 复合材料显微硬度

图 6 为四种不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料硬度分布。可以看出，复合材料的硬度随着 Ni 含量的增加而逐渐降低。这是由于 TiB₂ 和 TiC 陶瓷相具有很高的硬度，使材料的平均硬度提高，弥散地分布在 Ni 粘结相之中，起到了骨架的作用，作为硬质相提高了材料的抗塑性变形能力。随着 Ni 含量的增加，Ni/TiB₂-TiC 复合材料中 TiB₂ 和 TiC 陶瓷相数量减小，使得硬度降低。

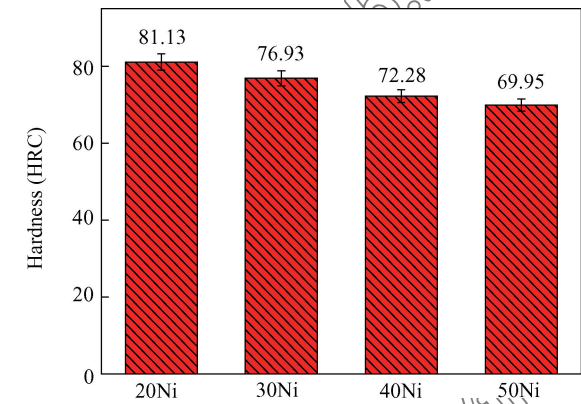


图 6 不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料洛氏硬度分布
Fig. 6 Rockwell hardness of Ni/TiB₂-TiC composites with different composition

2.4 Ni/TiB₂-TiC 复合材料摩擦磨损性能

图 7 为四种不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料在 50 N 载荷下磨痕截面轮廓图。可以看出，20Ni 复合材料和 30Ni 复合材料磨痕截面轮廓较为粗糙；

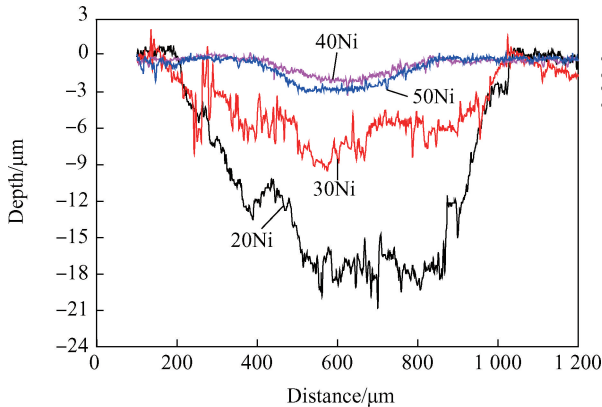


图 7 不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料磨痕截面轮廓
Fig. 7 Wear scratch section profile of Ni/TiB₂-TiC composites with different composition

40Ni 复合材料和 50Ni 复合材料磨痕截面轮廓变得相对平滑，初步推断复合材料的磨损机制可能有所不同；随着 Ni 含量的增加，磨痕的深度和宽度先变小后变大，说明 Ni 的加入使材料磨损量先减少后增加。

图 8 为三维形貌仪测得的不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料的磨损体积对比。通过对比可以发现，20Ni 的 Ni/TiB₂-TiC 复合材料的磨损体积最大，高达 $18.93 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ ，随着 Ni 添加量的增加，30Ni 复合材料的磨损体积有了比较明显的减少，40Ni 磨损体积最少，为 $1.35 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ ，继续增加 Ni 含量，50Ni 的 Ni/TiB₂-TiC 复合材料的磨损体积开始增大，达到 $1.83 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ 。40Ni 复合材料磨损体积相较于 20Ni 减少大约十四倍，呈现出最佳的耐磨损能力，有效提高了陶瓷材料的耐磨性。但继续增加 Ni 含量，50Ni 的 Ni/TiB₂-TiC 复合材料磨损体积反而增加，耐磨性开始下降。Ni 添加量对磨损性能的影响规律与图 7 磨痕的深度和宽度的规律相吻合。

图 9 为不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料磨损表面 FESEM 二次电子图像。可以发现，经过室温往复干滑动磨损后，20Ni 的 Ni/TiB₂-TiC 复合材料磨痕表面存在大面积的剥落坑，剥落坑尺寸较大，在剥落坑周围可以发现明显的裂纹扩展痕迹，在磨痕表面有较多的磨屑残留，呈现出典型的疲劳磨损的特点；30Ni 复合材料相较于 20Ni 磨痕表面剥落坑尺寸有所减小，磨屑数量数量减少，整体形貌呈现出与 20Ni 相似的特点，属于同一种磨损机制；与以上两种复合材料表明形貌相比，40Ni 试样表面未发现剥落坑的分布，磨痕表面平滑，有犁沟的

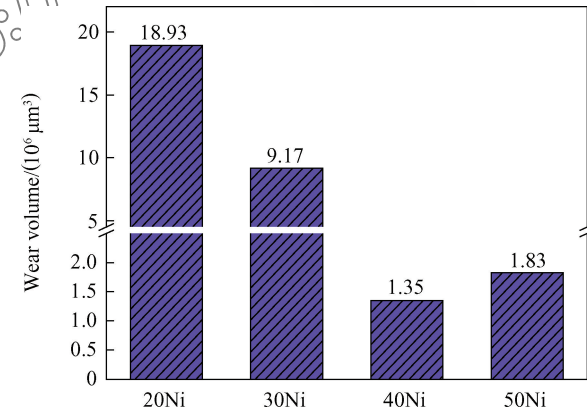


图 8 不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料的磨损体积对比
Fig. 8 Wear volume comparison of Ni/TiB₂-TiC composites with different composition

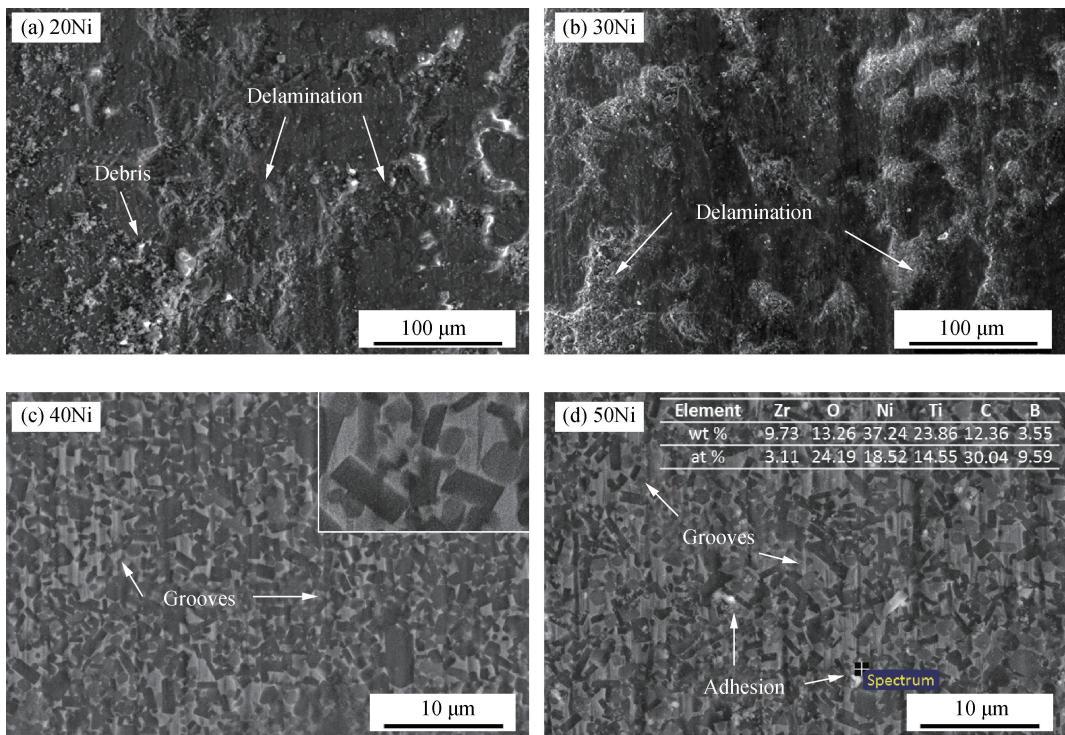


图 9 不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料磨痕表面微观形貌
Fig. 9 Wear scratch surface images of Ni/TiB₂-TiC composites with different composition

分布，陶瓷相与粘结相之间没有发生脱粘，与粘结相结合牢固(如图 9(c)中放大图所示)，呈现出微切削磨损的典型形貌。50Ni 试样与 40Ni 试样表面形貌类似，犁沟相比于 40Ni 材料更深，通过对 50Ni 试样取点处能谱分析结果(如图 9(d)中表格所示)可以看出，在 Ni 粘结相集中分布的区域有轻微粘着现象的产生。40Ni 和 50Ni 复合材料磨痕形貌中陶瓷相均保持了较好的完整性，无破损和拔出现象，能够抵抗干摩擦过程中磨副磨球对试样的刮擦作用，因此，磨球对较软的 Ni 粘结相的微切削作用成为主要的磨损形式。

图 10 为在 50N 载荷下不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料摩擦系数分布。可以看出，20Ni 和 30Ni 的 Ni/TiB₂-TiC 复合材料摩擦系数较高，并且相对波动比较大，其中 20Ni 材料摩擦系数保持在 0.62~0.68 之间，30Ni 材料摩擦系数略低，保持在 0.58~0.64 之间。而 40Ni 和 50Ni 材料摩擦系数曲线波动减小，并且数值减小。对比四种配比复合材料的摩擦系数，40Ni 摩擦系数最小，基本保持在了 0.56，50Ni 样品摩擦系数略大于 40Ni，保持在了 0.57~0.58 之间，摩擦系数的上升可能是由于 50Ni 样品中 Ni 的聚集导致的粘着磨损造成的。

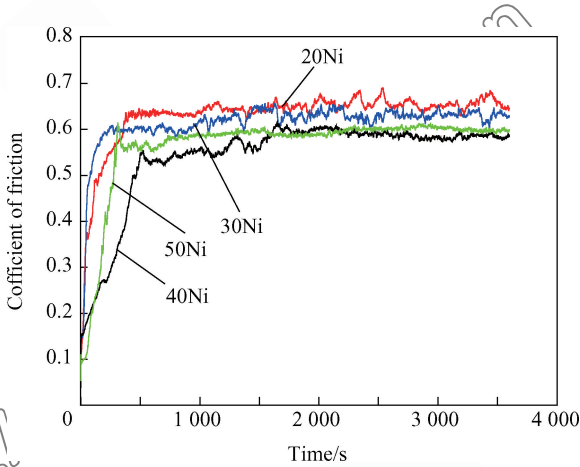


图 10 不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料摩擦系数对比
Fig. 10 Curves of friction coefficient of Ni/TiB₂-TiC composites with different composition

2.5 Ni 含量对 Ni/TiB₂-TiC 组织和摩擦磨损性能的影响

图 11 为 Ni/TiB₂-TiC 复合材料摩擦磨损过程和机制示意图。Ni 含量对摩擦系数有着比较大的影响，随着 Ni 量的增加，Ni/TiB₂-TiC 复合材料的摩擦系数有降低和趋于平稳的变化。这是由于在 Ni 含量低(20Ni)时，(1)在 Ni/TiB₂-TiC 复合材料组织中陶瓷相尺寸较大且分布不均匀，容易破

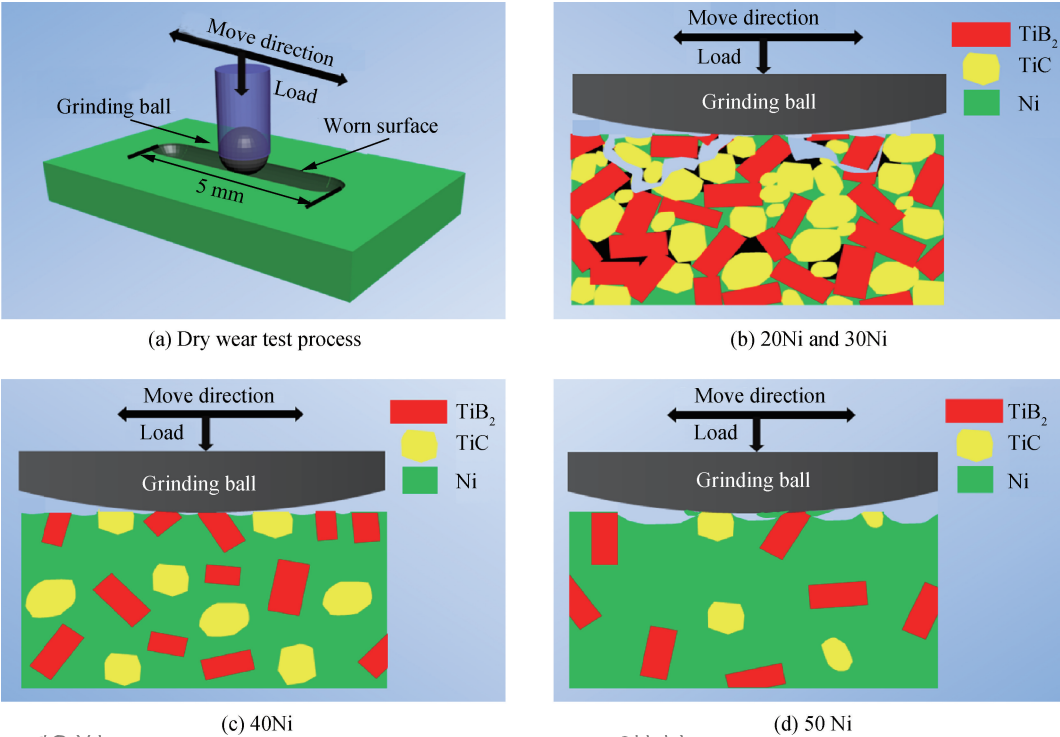


图 11 不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料磨损机制示意图

Fig. 11 Wear mechanism schematic diagram of Ni/TiB₂-TiC composites with different composition

损^[31]；(2) 粘结相少，不足以填充孔洞，造成组织疏松，组织中的缺陷在磨损过程中可能成为裂纹源。复合材料在受到 ZrO₂ 对磨球的循环挤压和剪切应力双重作用下萌生微裂纹，裂纹在缺乏有效阻碍的情况下持续扩展，达到临界尺寸，聚集的陶瓷相颗粒整体与粘结相分离^[34]，使材料表面出现大量的剥落坑(如图 11(b)所示)，由剥落陶瓷相产生的坚硬磨屑对磨面形成磨粒，发生三体磨损，使材料发生更加严重的磨损，材料摩擦系数上升；随着磨损的进行，磨痕面上一些磨屑被排出对磨面，同时部分剥落坑被磨屑重新充填，因此材料的摩擦系数会存在下降的趋势，在磨损面反复出现这样的循环，因此 20Ni 材料的摩擦系数存在较大的波动(如图 10 所示)。30Ni 与 20Ni 材料相比，Ni 的增加一方面使热量通过液相传输远程扩散，避免局部温度、成分不均，限制了陶瓷相的异常长大，因此陶瓷相变得更加细小、均匀；另一方面由于 Ni 的粘连作用，样品在磨球的压力下不易破碎、剥离，其磨痕上磨屑相对较少，故 30Ni 样品的摩擦系数较 20Ni 有所下降，疲劳磨损有所改善。

通过对不同配比 Ni/TiB₂-TiC 复合材料组织形貌图(如图 4 所示)进行观察可以看出，40Ni 复合

材料中 Ni 的增加对组织产生了明显的影响：进一步稀释了陶瓷相原位反应原料，对陶瓷相的生长有抑制作用^[16]，有利于晶粒细化和组织均匀化；另一方面大量的 Ni 可以填充到陶瓷相之间，使组织致密并增强界面结合^[33]。故 40Ni 试样中陶瓷相尺寸较小，组织中也没有孔洞缺陷，并且在磨损过程中没有发生破碎，Ni 的粘连作用使陶瓷相不容易整体被磨球挤出，能够保持较好的完整性(如图 9(c)小图所示)，因此其摩擦系数较低且相对比较平滑。陶瓷相本身具有很高的硬度，能够有效抑制磨粒磨损和粘着磨损的作用，在对磨球的持续作用下强化相粒子形成明显的凸起结构，Yuan 等^[34]在 (Cr, Fe)₇C₃ 强化 Fe 基复合材料涂层研究中也得到了类似的结果，通过实验发现这种结构能够有效保护软的粘结相在磨损过程中受到更严重的破坏而提高材料耐磨性。

图 12 为 Ni/TiB₂-TiC 复合材料预制压痕扩展形貌。当微裂纹扩展到 Ni/TiB₂-TiC 界面处时，由于陶瓷相本身具有高强度、高硬度的特点，裂纹很难穿过陶瓷强化相而发生扩展，TiB₂、TiC 陶瓷相颗粒分布杂乱，裂纹只能沿着复相陶瓷颗粒与粘结相界面曲折传播，吸收了扩展能，对裂纹的扩展起

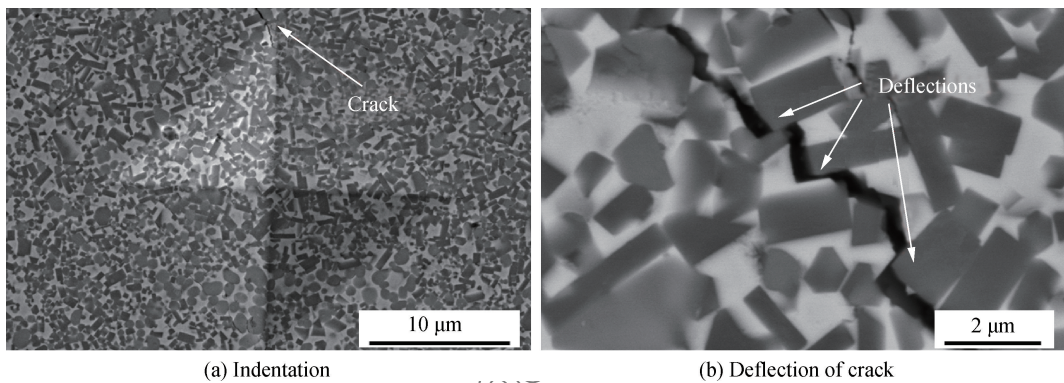


图 12 40Ni 的 Ni/TiB₂-TiC 复合材料压痕及裂纹偏转 FESEM 形貌

Fig. 12 FESEM images of 40Ni Ni/TiB₂-TiC composite indentation and crack deflection

到有效的阻碍作用,有利于提高材料的韧性和强度,使 Ni/TiB₂-TiC 复合材料表现出优异的磨损性能,因此未发现文献[35-36]中提到的复合材料磨痕表面较软材料处,存在微裂纹扩展而影响磨损性能的情况。因此 40Ni Ni/TiB₂-TiC 材料的磨损过程主要表现为 ZrO₂ 对材料表面软的 Ni 的微切削作用,磨损机制如图 11(c)所示;50Ni 复合材料中 Ni 的加入量更多,在陶瓷相周围产生了 Ni 组织的聚集, Ni 的聚集加剧了对磨球和磨粒对于材料表面的微切削作用,另外由于软的 Ni 的聚集,容易在这些部位发生黏着现象,磨球局部滑动阻力增大、磨损量增加,因此摩擦系数和磨损量反而有所上升,磨损机制如图 11(d)所示。

3 结 论

(1) 以 Ni、Ti 和 B₄C 粉末为原始材料,采用放电等离子烧结的方法合成了 Ni/TiB₂-TiC 复合材料。复合材料主要物相为 γ-Ni、TiB₂ 和 TiC, TiB₂ 呈现矩形条状或多边形状, TiC 呈现不规则块状。随着 Ni 含量增加, Ni/TiB₂-TiC 复合材料组织趋于致密,且 TiB₂ 和 TiC 陶瓷相尺寸变得细小均匀。

(2) Ni 含量显著影响 Ni/TiB₂-TiC 复合材料的耐磨性和磨损机制。在 Ni 含量低时(20wt%、30wt%),摩擦系数高且存在较大的波动,磨损量很大,磨痕表面存在大量剥落坑;随着 Ni 含量的增加(40wt%),摩擦系数降低且趋于平稳,耐磨性明显提高,磨痕表面比较平滑,有犁沟的分布,表现出最优的磨损性能;而当 Ni 含量过多时,摩擦系数和磨损量开始上升。

(3) 在 Ni 含量低时(20wt%和 30wt%), Ni/TiB₂-TiC 复合材料组织中尺寸较大的陶瓷相容易

破损,且存在团聚和孔洞,磨损过程中极易萌生微裂纹,产生疲劳磨损和表面剥落坑,使材料磨损严重,摩擦系数较大。随着磨损的进行,磨痕面上一些磨屑被排出对磨面,同时部分剥落坑被磨屑重新充填,摩擦系数又会有所下降,在磨损面如此反复循环,使 Ni 含量低时摩擦系数高且存在较大的波动,在 Ni 含量为 40wt%时,复合材料的耐磨性表现最优,陶瓷球对 Ni 的微切削作用为主要的磨损形式,复合材料中陶瓷相本身具有较高硬度,且对裂纹的扩展起到有效的阻碍作用; Ni 的加入量过多时(50wt%),由于在陶瓷相周围 Ni 粘结相的聚集,加剧了对磨球和磨粒对于材料表面的微切削作用,并且容易在这些部位发生黏着现象,磨球局部滑动阻力增大,摩擦系数和磨损量反而有所上升。

参考文献:

[1] WU N, XUE F D, YANG Q M, et al. Microstructure and mechanical properties of TiB₂-based composites with high volume fraction of Fe-Ni additives prepared by vacuum pressureless sintering[J]. Ceramics International, 2017, 43(1): 1394-1401.

[2] 马爱珍, 崔洪芝, 崔德运, 等. Al₆Si₂O₁₃ 晶须和 TiC 颗粒复合强化多孔 Al₂TiO₅ 基复合材料[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7): 1515-1523.

MA A Z, CUI C Z, CUI H Y, et al. Al₆Si₂O₁₃ whisker and TiC particles co-strengthening porous Al₂TiO₅ matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7): 1515-1523 (in Chinese).

[3] 孙培秋, 朱德贵, 蒋小松, 等. 原位合成 TiB₂-TiC_{0.8}-SiC 复相陶瓷的微观组织与性能研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28(4): 363-368.

SUN P Q, ZHU D G, JIANG X S, et al. Research on microstructures and properties of in-situ synthesis of TiB₂-TiC_{0.8}-

- SiC multiphase ceramics[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(4): 363-368 (in Chinese).
- [4] HUANG X G, YIN C, HUANG J, et al. Hypervelocity impact of TiB₂-based composites as front bumpers for space shield applications [J]. *Materials & Design*, 2016, 97: 473-482.
- [5] CHENG L X, XIE Z P, LIU G W, et al. Spark plasma sintering of TiC-based composites toughened by submicron SiC particles[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(5): 5077-5082.
- [6] DU B S, PAITAL S R, DAHOTRE N B, et al. Synthesis of TiB₂-TiC/Fe nano-composite coating by laser surface engineering[J]. *Optics & Laser Technology*, 2013, 45(1): 647-653.
- [7] YANG J, PAN L M, GU W, et al. Oxidation behavior and kinetics of in situ (TiB₂ + TiC)/Ti₃SiC₂ composites in air[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(1): 159-168.
- [8] FU Z Z, KOC R. Sintering and mechanical properties of TiB₂-TiC-Ni using submicron borides and carbides [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2016, 676: 278-288.
- [9] XU J Y, ZOU B L, TAO S Y, et al. Fabrication and properties of Al₂O₃-TiB₂-TiC/Al metal matrix composite coatings by atmospheric plasma spraying of SHS powders[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 672: 251-259.
- [10] WEI N, CUI H Z, WU J, et al. Effects of forming conditions and TiC-TiB₂ contents on the microstructures of self-propagating high-temperature synthesized NiAl-TiC-TiB₂ composites[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2014, 28(1): 39-47.
- [11] WEI N, CUI H Z, MA L, et al. Porous TiC-TiB₂-NiAl composites and effect of NiAl contents on pore structure and microstructure[J]. *Powder Metallurgy*, 2015, 58(4): 273-280.
- [12] CUI H Z, MA L, CAO L L, et al. Effect of NiAl content on phases and microstructures of TiC-TiB₂-NiAl composites fabricated by reaction synthesis[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(2): 346-353.
- [13] SONG X J, CUI H Z, CAO L L, et al. Microstructure and evolution of (TiB₂ + Al₂O₃)/NiAl composites prepared by self-propagation high-temperature synthesis[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(7): 1878-1884.
- [14] ZOHARI S, SADEGHIAN Z, LOTFI B, et al. Application of spark plasma sintering (SPS) for the fabrication of in situ Ni-TiC nanocomposite clad layer[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 633: 479-483.
- [15] VALLAURI D, DEORSOLA F A. Synthesis of TiC-TiB₂-Ni cermets by thermal explosion under pressure[J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44(7): 1528-1533.
- [16] YUE X Y, CAI Z X, LU X H, et al. Effect of Ni content on microstructures and mechanical properties of hot-pressed TiC-TiB₂-Ni composite[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2016, 668: 208-214.
- [17] YANG J, PAN L M, GU W, et al. Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized (TiB₂ + TiC)/Ti₃SiC₂ composites [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(1): 649-655.
- [18] LIN Y H, LEI Y P, FU H G, et al. Mechanical properties and toughening mechanism of TiB₂/NiTi reinforced titanium matrix composite coating by laser cladding[J]. *Materials & Design*, 2015, 80: 82-88.
- [19] DEMIRSKYI D, SAKKA Y, VASYLKIV O. High-temperature reactive spark plasma consolidation of TiB₂-NbC ceramic composites[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 10828-10834.
- [20] WANG X H, ZHANG M, DU B S, et al. Microstructure and wear properties of laser clad TiB₂ + TiC/Fe composite coating [J]. *Surface Review & Letters*, 2012, 19(5): 1276052.
- [21] TU R, LI N, LI Z Q, et al. Preparation of BC-ZrB-SiC ternary eutectic composites by arc melting and their properties [J]. *Material Research Innovations*, 2016, 19(s10): 26-29.
- [22] CUI H Z, LIU W, CAO L L, et al. Effects of B₄C particle size on pore structures of porous TiB₂-TiC by reaction synthesis[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(13): 3381-3388.
- [23] LIU H T, WU W W, ZOU J, et al. In situ synthesis of ZrB₂-MoSi₂ platelet composites: Reactive hot pressing process, microstructure and mechanical properties[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(6): 4751-4760.
- [24] YU L, YANG J, QIU T, et al. Microstructure and mechanical properties of (ZrB₂ + ZrC)/Zr₃[Al(Si)]₄C₆ composites prepared by in situ hot-pressing[J]. *Materials Letters*, 2013, 96(4): 188-191.
- [25] PAPITHA R, SURESH M B, CHAKRAVARTY D, et al. Eutectoid decomposition of aluminum titanate (Al₂TiO₅) ceramics under Spark Plasma (SPS) and Conventional (CRH) thermal treatments[J]. *Materials Letters*, 2014, 40(1): 659-666.
- [26] GHAREMANI D, EBADZADEH T, MAGHSODIPOUR A, et al. Densification, microstructure and mechanical properties of mullite-TiC composites prepared by spark plasma sintering[J]. *Materials Letters*, 2015, 41(2): 1957-1962.
- [27] GUTIERREZ-GONZALEZ C F, SUAREZ M, POZHIDAEV S, et al. Effect of TiC addition on the mechanical behaviour of Al₂O₃-SiC whiskers composites obtained by SPS[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(8): 1528-1533.

- 2149-2152.
- [28] RADAJEWSKI M, HENSCHER S, GRUTZNER S, et al. Microstructure and mechanical properties of bulk TiN-AlN composites processed by FAST/SPS[J]. *Materials Letters*, 2016, 42(8): 10220-10227.
- [29] WANG L M, LIU H L, HUANG C Z, et al. Microstructure and mechanical properties of TiC-TiB₂ composite cermet tool materials at ambient and elevated temperature[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 2717-2723.
- [30] 黄雪刚, 张龙, 赵忠民, 等. 超重力场燃烧合成 TiC-TiB₂ 凝固陶瓷组织与性能[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(5): 113-120.
- HUANG X G, ZHANG L, ZHAO Z M, et al. Microstructure and properties of solidified TiC-TiB₂ composites prepared by combustion synthesis in high-gravity field[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2012, 29(5): 113-120 (in Chinese).
- [31] CHEN H H, XU C Y, CHEN J, et al. Microstructure and phase transformation of WC/Ni60B laser cladding coatings during dry sliding wear[J]. *Wear*, 2008, 264(7-8): 487-493.
- [32] 郭温, 米国际, 张金龙, 等. TA15 合金表面 Ni-SiC 复合镀层的摩擦磨损性能[J]. *无机材料学报*, 2016, 31(2): 195-200.
- GUO W, MI G J, ZHANG J L, et al. Friction and wear behavior of Ni-SiC composite coating prepared on TA15 alloy[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, 31(2): 195-200 (in Chinese).
- [33] ZHAO G L, HUANG C Z, HE N, et al. Microstructural development and mechanical properties of reactive hot pressed nickel-aided TiB₂-SiC ceramics[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2016, 61: 13-21.
- [34] YUAN Y L, LI Z G. Effects of rod carbide size, content, loading and sliding distance on the friction and wear behaviors of (Cr, Fe)₇C₃-reinforced α -Fe based composite coating produced via PTA welding process[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 248: 9-22.
- [35] SHI X L, WANG M, ZHAI W Z, et al. Influence of Ti₃SiC₂ content on tribological properties of NiAl matrix self-lubricating composites[J]. *Materials & Design*, 2013, 45: 179-189.
- [36] KANT R, PRAKASH U, AGARWALA V, et al. Wear behaviour of an FeAl intermetallic alloy containing carbon and titanium[J]. *Intermetallics*, 2015, 61: 21-26.