



Mg-Zn-Gd 准晶增强 AZ31 镁基复合材料的摩擦磨损性能

李淑波, 吴海荣, 王朝辉, 刘 轲, 杜文博

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 以 Mg-Zn-Gd 准晶中间合金为增强相, AZ31 镁合金为基体合金, 采用多次循环塑性变形技术制备准晶增强镁基复合材料, 并在低载荷条件下对合金和复合材料进行耐磨性能研究。结果表明: 当变形次数为 250 次时, 准晶中间合金含量为 10%(质量分数)的复合材料中第二相分布最为均匀; AZ31 镁合金和复合材料的摩擦因数均随载荷的增加而略有降低; 高热稳定性及高硬度准晶的加入有效提高复合材料的耐磨性能。

关键词: Mg-Zn-Gd 准晶; 复合材料; 反复塑性变形; 磨损

中图分类号: TG146.22

文献标志码: A

镁合金作为最轻的金属结构材料, 在汽车等交通工具上的应用也越来越受到重视^[1]。但是镁合金的摩擦因数高于一些传统耐磨材料的, 这在很大程度上就限制了镁合金材料在运动部件上的应用。为了提高镁合金的耐磨性能, 可通过向镁合金中添加稀土元素/碱土元素生成热稳定较高的第二相^[2-7], 或通过添加 SiC_p^[8-9]、碳纤维^[10]、硼酸镁晶须^[11]、Al₂O₃ 纤维^[12-13] 制备镁基复合材料等手段都能够有效提高镁合金的摩擦性能。QI 等^[6]研究了分别加入富铈混合稀土及 Al₂O_{3f} 与石墨颗粒(Graphite particle, Grp)混杂增强 AZ91 合金/复合材料的摩擦磨损性能, 发现稀土元素的加入推迟了镁合金从轻微磨损向严重磨损的转变过程; 在低载荷下, Al₂O_{3f} 对摩擦具有良好的承载能力, 提高了复合材料的耐磨性。LIM 等^[9]研究发现, SiC 颗粒的加入使得 AZ91 合金的耐磨损率提高了 15%~30%。

准晶由于其高硬度、低摩擦因数、低表面能等特性成为近年来镁合金^[14-16]和镁基复合材料^[17-19]领域研究的热点。关于准晶镁合金摩擦磨损性能的研究目前只在 Mg-Zn-Y 合金中有过报道^[20-21], 朱先勇等^[20]的研究中指出, 准晶的存在能有效提高合金的耐磨性能, 并随着 Y 含量的增加, Mg-Zn-Y 合金的摩擦因数及磨损质量损失均逐渐减小, 耐磨性逐渐增强。但目前为止, 而关于外加准晶增强镁基复合材料的摩擦磨损性能研究还未见报道。因此, 本文作者研究利用普通铸造法制备出准晶含量较高的 Mg-Zn-Gd 准晶中间

合金, 以 AZ31 镁合金为基体, 通过多次循环塑性变形技术制备准晶增强 AZ31 镁基复合材料, 利用摩擦磨损设备对复合材料进行摩擦磨损性能测试, 分析准晶的加入对复合材料摩擦磨损性能的影响。

1 实验

本实验中所用原材料为商用的 AZ31 镁合金和 Mg-Zn-Gd 准晶中间合金。其中, AZ31 镁合金成分如下(质量分数): Al 为 3.03%、Zn 为 0.95%、Mn 为 0.03%、余量为 Mg。利用车床将 AZ31 镁合金加工成尺寸约为 500 μm 左右的碎屑, 碎屑形貌如图 1 所示。Mg-Zn-Gd 准晶中间合金的制备过程如下: 将 Mg-50%Gd 合金和纯 Zn 按照 Zn 与 Gd 质量比 6:1 进行配比并熔炼, 制备出准晶(准晶 I 相: Mg₃Zn₆Gd)含量较高的 Mg-Zn-Gd 中间合金, 将熔炼好的准晶中间合金切割成小立方块, 用酒精进行超声清洗后利用破碎机破碎成尺寸为 1~5 mm 的小块, 再进行球磨, 图 2 所示为球磨后的准晶中间合金形貌。

利用多次循环塑性变形技术(RPW)制备准晶增强 AZ31 镁基复合材料, 每一次塑性变形过程包括一次压缩和一次挤压, 压缩过程采用的是平头, 挤压过程采用的是尖头, 通过平头的压缩和尖头的挤压, 使得镁合金基体与添加粒子互相混合、分散均匀。

本实验中复合材料制备的具体工艺过程如下: 将制备的 Mg-Zn-Gd 准晶中间合金粉末与 AZ31 碎屑按不同质量比混合, 采用多次循环塑性变形设备制备出直径为 35 mm 的胚体, 然后将胚体在 100 t 挤压机中进行挤压, 挤压温度为 275 °C, 挤压比为 10:1。其中准晶中间合金的质量分数分别为 2.5%、5%、10%、15% 和 20%, 反复塑性变形次数为 250 次。为后续叙述方便, 按质量分数由低到高顺序将合金分别命名为试样 1、试样 2、试样 3、试样 4 及试样 5。

利用 HITACHI-3400 型扫描电镜对复合材料进行微观组织观察; 摩擦磨损实验在 UMT-2MT 型摩擦磨损设备上, 摩擦形式为销-盘式干滑动摩擦磨损。待磨损试样为销, GCr15 轴承钢球盘, 其直径为 4.0 mm, 试样做干摩擦往复运动, 速度为 2.5 mm/s, 时间为 20 min, 滑行总距离为 3 m, 载荷分别为 1 N、1.25 N、1.5 N、1.75 N、2 N, 摩擦磨损试样尺寸为 d 12 mm $\times$ 7 mm。磨损完成后, 用白光干涉仪测定的磨损体积来表征磨损性能, 用扫描电子显微镜 (SEM) 对磨损形貌进行观察分析。

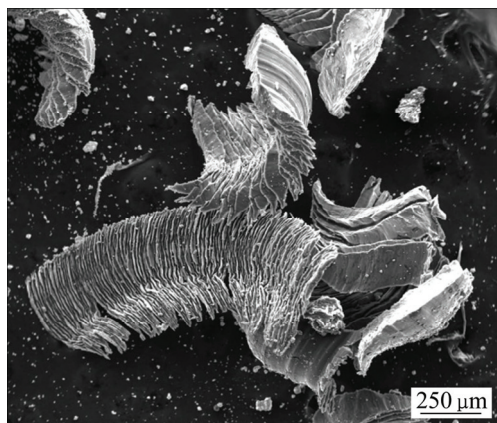


图1 基体合金 AZ31 碎屑的 SEM 像

Fig. 1 SEM image of AZ31 magnesium alloy

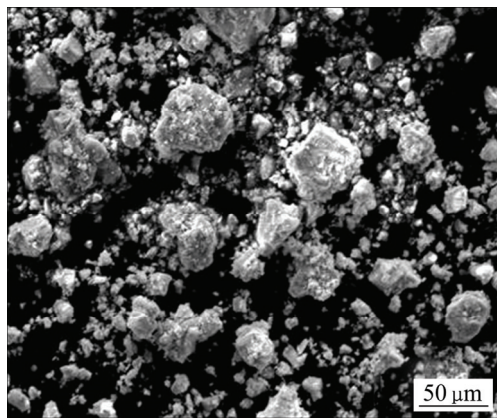


图2 准晶中间合金颗粒的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of quasicrystal master alloy

2 结果与分析

2.1 物相分析

图 3 所示为不同准晶成分复合材料的 XRD 谱。从图 3 可以看出, 复合材料中主要的相为 α -Mg 基体和准晶 I 相; 且随着准晶含量的增加, 复合材料中准晶 I 相的峰值相对变高。

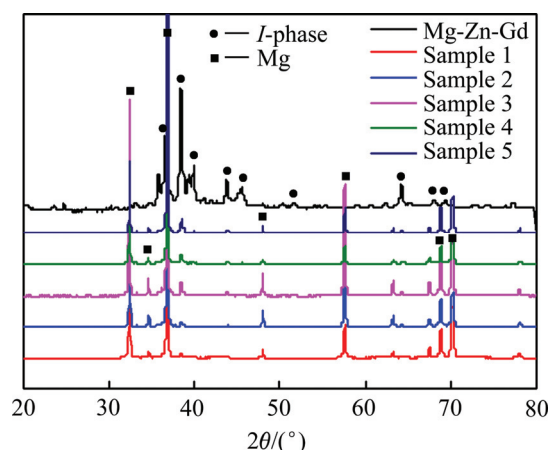


图3 不同准晶成分复合材料的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of composites with different contents of icosahedral quasicrystal

2.2 铸态组织

图 4 所示为合金 1~5 的 SEM 像。从图 4 中可以看出很多弥散分布的白色颗粒, 并且白色颗粒随着 Mg-Zn-Gd 准晶中间合金含量的增加而增多。综合图 3 中的 XRD 分析结果, 可以确定图片中白色颗粒状的相为准晶 I 相, 黑色背景部分则为初始 α -Mg 基体相; 对比图 4 中的(a)~(e)可以发现: 准晶中间合金成分过低(见图 4(a))或过高(见图 4(e))都会导致第二相在基体中的分布不均, 准晶中间合金质量分数为 10% 时, 第二相分布最为均匀(见图 4(c)); 随着中间合金含量的增加, 第二相在复合材料中的形态变得不规则, 并且有较大尺寸颗粒存在(见图 4(d)和(e))。

2.3 性能测试

2.3.1 硬度分析

图 5 所示为不同含量准晶增强 AZ31 镁基复合材料的维氏硬度测试结果。从图 5 可以看出, 随着准晶含量的增加, 复合材料的硬度先增大后降低, 即当准晶含量为 15% 时, 复合材料的硬度达峰值。可见准晶的加入能有效提高复合材料的硬度, 但是当准晶中间

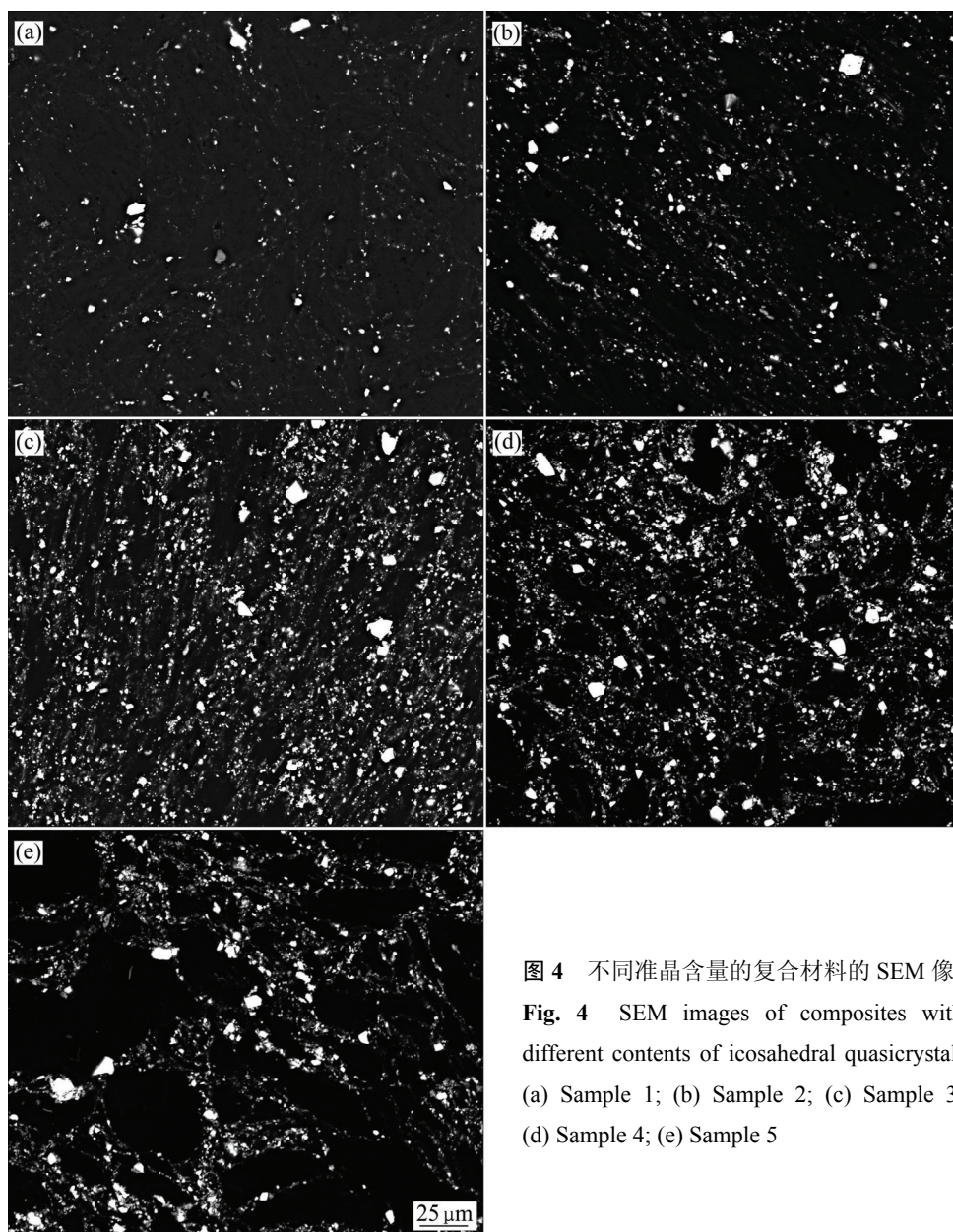


图 4 不同准晶含量的复合材料的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of composites with different contents of icosahedral quasicrystal: (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4; (e) Sample 5

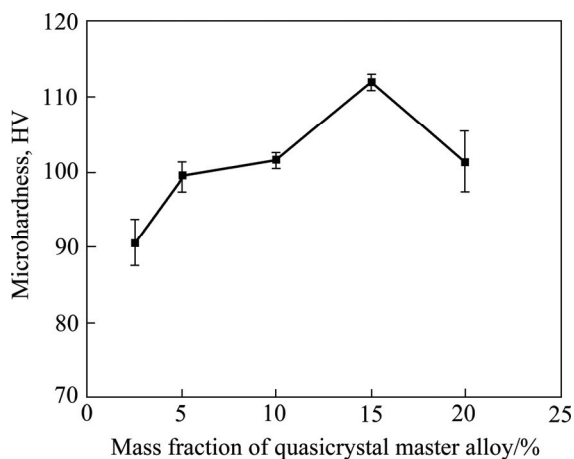


图 5 不同准晶含量复合材料的显微硬度

Fig. 5 Microhardness histogram of composites with different contents of icosahedral quasicrystal

合金含量进一步增加到 20% 时, 复合材料的硬度反而下降。综合图 4 中的显微组织观察分析认为, 当准晶中间合金含量增大到 20% 时, 准晶中间合金在基体中的分布并不均匀, 所以整体硬度降低。因此, 后续的摩擦磨损实验选择如下 3 个成分: 即 AZ31 镁合金、10% (试样 3) 及 15% (试样 4) 准晶增强 AZ31 镁基复合材料。

2.3.2 摩擦磨损性能

图 6 所示为 AZ31 镁合金、试样 3 及试样 4 复合材料摩擦因数随载荷的变化规律。从图 6 可以看出, 在本实验中所加载荷范围内, AZ31 基体合金及准晶增强 AZ31 复合材料的摩擦因数整体上随载荷的增加略有降低, 但变化不大, 即在载荷为 1~2 N 范围内, AZ31 合金的摩擦因数为 0.32~0.3, 试样 3 复合材料的

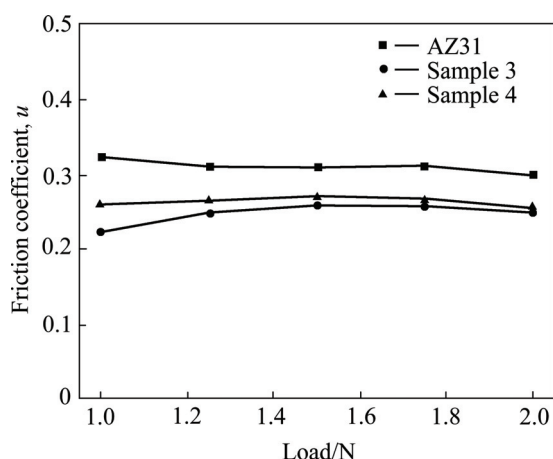


图 6 合金及复合材料在不同载荷下的摩擦因数

Fig. 6 Friction coefficient of composite material with different contents of icosahedral quasicrystal under different load coefficients

摩擦因数为 0.25~0.22, 试样 4 复合材料的摩擦因数为 0.26~0.25。在其他镁合金中也发现摩擦因数随载荷增加而降低这一现象^[22]。研究认为, 载荷是通过接触面积的大小和变形程度来影响摩擦磨损性能的, 在滑动摩擦过程中金属表面处于弹塑性接触状态, 由于实际接触面积与载荷的非线性关系, 使得摩擦因数随着载差不大, 试样 4 复合材料的摩擦因数略高于试样 3 复

荷的增加而有所降低。与基体 AZ31 合金相比, 复合材料的摩擦因数降低, 但两种复合材料的摩擦因数相复合材料的。但二者的摩擦因数差别不大, 可见准晶中间合金的加入能够有效地提高材料的耐磨性能。

2.4 摩擦磨损机理分析

图 7 所示为 AZ31 合金、试样 3 及试样 4 复合材料在载荷为 1.5 N 条件下摩擦磨损后的 SEM 像。从图 7(a)中可以看出, AZ31 镁合金磨损表面的犁沟很浅, 剥落坑很少, 加入准晶中间合金后, 材料的犁沟深度增加, 剥落坑的数量和尺寸也增加, 特别是加入 15% 准晶中间合金后(见图 7(c)), 复合材料表面的沟槽和剥落坑更明显。这是由于在滑动摩擦过程中, AZ31 镁合金表面变形较为均匀, 因此只可见表面均匀分布的犁沟。在复合材料中, 由于加入硬度较高的准晶颗粒, 在摩擦磨损过程中, 基体 AZ31 合金首先发生磨损, 准晶颗粒从合金的表面凸出, 减弱了 AZ31 基体同摩擦材料表面的直接接触, 因此, 磨损表面凸出的准晶颗粒在摩擦过程中产生的剪切应力作用下会发生断裂或脱落, 形成典型的磨损形貌如剥落坑。

图 8 所示为利用白光干涉仪测得的 AZ31 合金、试样 3 及试样 4 复合材料摩擦磨损表面的三维形貌。对比图 7 和图 8 可以看出, AZ31 镁合金磨损的表面

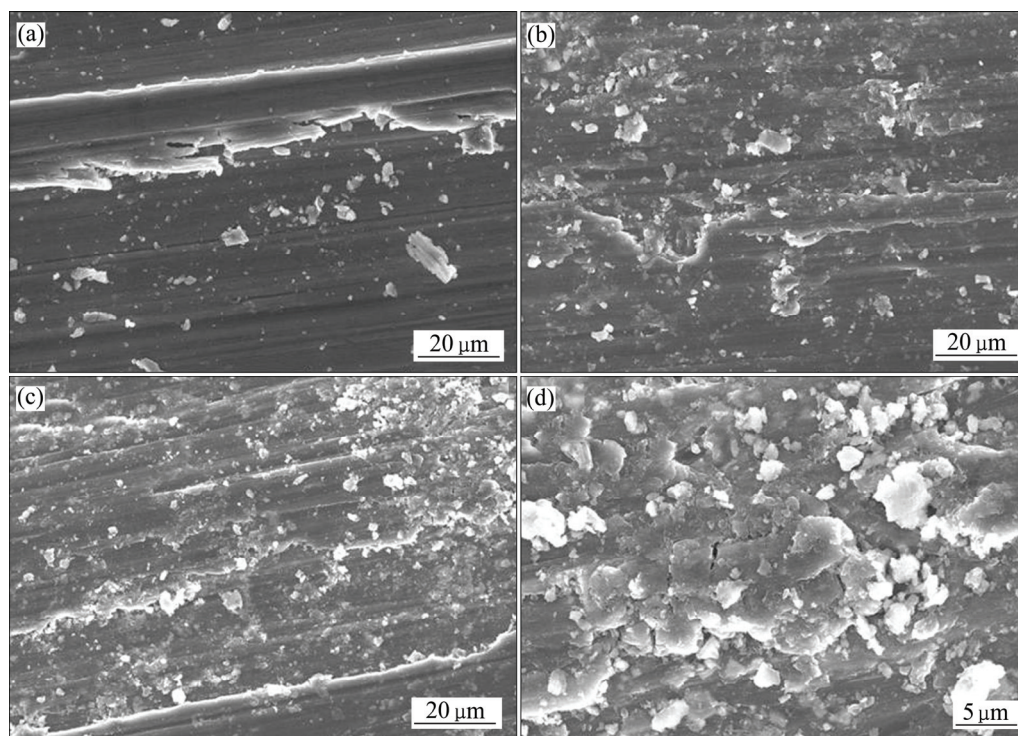


图 7 不同准晶含量复合材料在载荷 1.5 N 下摩擦磨损后的 SEM 像

Fig.7 SEM images of composites with different contents of icosahedral quasicrystal under load of 1.5 N: (a) AZ31 magnesium alloy; (b) Sample 3 composite; (c) Sample 4 composite; (d) Partial enlarged images of (c)

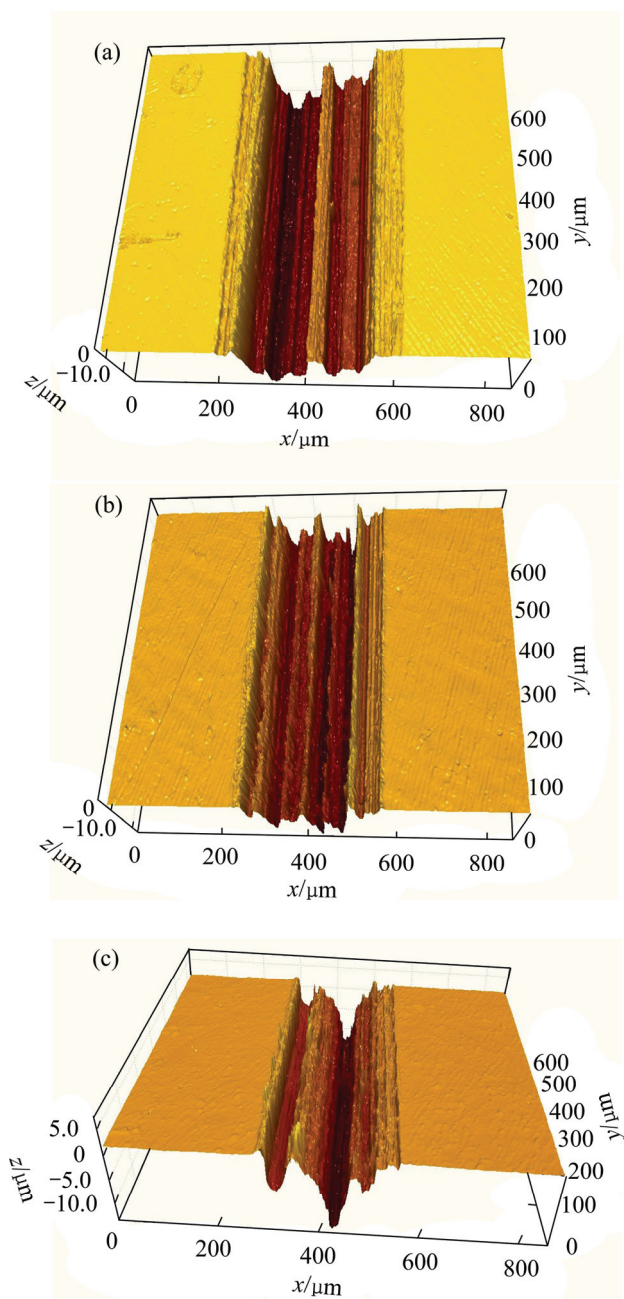


图 8 不同准晶含量合金/复合材料在 1.5 N 载荷下磨损后的表面三维形貌

Fig. 8 Three-dimensional morphologies of wear surface of alloy/composite material under load of 1.5 N: (a) AZ31 magnesium alloy; (b) Sample 3 composite; (c) Sample 4 composite

只有犁沟, 看起来摩擦磨损不严重, 但实际磨痕沟壑深而宽(深磨痕尺寸: 宽 $333.3\ \mu\text{m}$, 深 $20.5\ \mu\text{m}$), 磨损体积很大, 表明耐磨性较差(见图 8(a)). 而加入准晶中间合金增强相后, 虽然表面有明显的磨痕, 但三维磨损的沟壑浅而窄, 其中试样 3 复合材料的磨痕尺寸为

宽 $277.4\ \mu\text{m}$, 深 $14.0\ \mu\text{m}$; 试样 4 复合材料的磨痕尺寸为宽 $232.9\ \mu\text{m}$, 深 $13.9\ \mu\text{m}$ (见图 8(b)和图 8(c)), 相对应的复合材料的磨损体积也小。

综合摩擦因数、磨损表面 SEM 形貌及磨损表面三维形貌来看, 在相同磨损条件下, 准晶增强 AZ31 复合材料较 AZ31 基体合金的耐磨性能好。有研究认为^[22-23]: 材料在摩擦过程中, 磨损表面不可避免会发生温度升高, 如果合金中第二相熔点较低, 在摩擦过程中随着温度的升高, 第二相发生软化而失去强化作用, 降低了耐磨性能。在本实验中, AZ31 合金中主要的第二相 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相熔点较低且含量较少, 而准晶中间合金增强 AZ31 复合材料中的增强相准晶 I 相 ($\text{Mg}_2\text{Zn}_6\text{Gd}$) 具有较好的热稳定性且含量较高, 因此, 在摩擦过程中随着温度的升高仍能保持一定的强化作用, 一定程度上提高了材料的耐磨性能; 另外, 准晶 I 相的加入有效提高了材料的硬度(见图 5), 这表明准晶 I 相本身具有较高的硬度, 即高硬度准晶 I 相的加入也能提高材料的耐磨性能。

15% 准晶中间合金的复合材料和 10% 准晶中间合金的复合材料的摩擦因数、磨损形貌及磨痕沟壑差别不大, 究其原因, 可能是由于 15% 准晶中间合金的复合材料经过 250 次反复塑性变形后, 准晶中间合金在基体中的分布不如 10% 复合材料中的均匀, 导致该材料的摩擦磨损性能提高不大。

3 结论

1) 变形次数为 250 次时, 准晶中间合金加入量过低或过高都会导致第二相在基体中的分布不均匀, 准晶中间合金质量分数为 10% 时第二相分布最为均匀。

2) 在载荷为 1~2 N 范围内, AZ31 合金及准晶增强 AZ31 复合材料的摩擦因数整体上随载荷的增加略有降低, 其中 AZ31 合金的摩擦因数约为 0.32~0.30, 10% 复合材料的摩擦因数为 0.25~0.22, 15% 复合材料的摩擦因数为 0.26~0.25。

3) 高热稳定性及高硬度准晶的加入有效提高复合材料的耐磨性能及组织的均匀性。

REFERENCES

- [1] 吴远志, 严红革, 朱素琴, 陈吉华, 刘先兰, 刘安民. 多向锻造 ZK60 镁合金组织和性能的均匀性[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(2): 310-316.
WU Yuan-zhi, YAN Hong-ge, ZHU Su-qin, CHEN Ji-hua, LIU

- Xian-lan, LIU An-ming. Homogeneity of microstructure and mechanical properties of ZK60 magnesium alloys fabricated by high strain rate triaxial-forging[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(2): 310–316.
- [2] AJITH KUMAR K K, PILLAI U T S, PAI B C, CHAKRABORTY M. Dry sliding wear behaviour of Mg-Si alloys[J]. Wear, 2013, 303(1/2): 56–64.
- [3] MOUSSA M E, MALY M A, EI-SHEIKN A M. Effect of Ca addition on modification of primary Mg_2Si , hardness and wear behavior in Mg-Si hypereutectic alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2014, 2(3): 230–238.
- [4] BI G L, LI Y D, HUANG X F, CHEN T J, MA Y, HAO Y. Dry sliding wear behavior of an extruded Mg-Dy-Zn alloy with long period stacking ordered phase[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2015, 3(1): 63–69.
- [5] ZHANG Y B, YU S R, LUO Y R, HU H X. Friction and wear behavior of as-cast Mg-Zn-Y quasicrystal materials[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 472(1/2): 59–65.
- [6] QI Q J. Evaluation of sliding wear behavior of graphite particle-containing magnesium alloy composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(5): 1135–1140.
- [7] ARORA H S, SINGH H, DHINDAW B K. Wear behaviour of a Mg alloy subjected to friction stir processing[J]. Wear, 2013, 303(1/2): 65–77.
- [8] MANOJ KUMAR B V, BASU B, MURTHY V S R, GUPTA M. The role of tribochemistry on fretting wear of Mg-SiC particulate composites[J]. Composites: Part A, 2005, 36(1): 13–23.
- [9] LIM C Y H Lim, LIM S C, GUPTA M. Wear behaviour of SiC_p -reinforced magnesium matrix composites[J]. Wear, 2003, 255(1/6): 629–637.
- [10] QI L H, GUAN J T, LIU J, ZHOU J M, WEI X L. Wear behaviors of C_f/Mg composites fabricated by extrusion directly following vacuum pressure infiltration technique[J]. Wear, 2013, 307(1/2): 127–133.
- [11] 金培鹏, 丁雨田, 刘孝根, 王金辉, 王 府. 硼酸镁晶须增强镁基复合材料的摩擦性能及磨损行为[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 452–458.
- JIN Pei-peng, DING Yu-tian, LIU Xiao-gen, WANG Jin-hui, WANG Fu. Tribological properties and wear behavior of $Mg_2B_2O_5$ /AZ91D magnesium alloy matrix composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 452–458.
- [12] 杜军, 李文芳, 刘耀辉, 苗耀新. AZ91 镁合金及其 Al_2O_3 纤维-石墨颗粒混杂增强复合材料的滑动摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学报, 2004, 24(4): 341–345.
- DU Jun, LI Wen-fang, LIUI Yao-hui, MIAO Yao-xin. Friction and wear properties of AZ91 magnesium alloy and its hybrid composites reinforced with alumina fiber and graphite particulates[J]. Tribology, 2004, 24(4): 341–345.
- [13] BANERJI A, HU H, ALPAS A T. Sliding wear mechanisms of magnesium composites AM60 reinforced with Al_2O_3 fibres under ultra-mild wear conditions[J]. Wear, 2013, 301(1/2): 626–635.
- [14] LIU J F, YANG Z Q, YE H Q. In situ transmission electron microscopy investigation of quasicrystal-crystal transformations in Mg-Zn-Y alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 621: 179–188.
- [15] LI J H, DU W B, LI S B, WANG Z H. Tensile and creep behaviors of Mg-5Zn-2.5Er alloy improved by icosahedral quasicrystal[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(7/8): 1255–1259.
- [16] TIAN Y, HUANG H, YUAN G Y, CHEN C L, WANG Z C, DING W J. Nanoscale icosahedral quasicrystal phase precipitation mechanism during annealing for Mg-Zn-Gd-based alloys[J]. Materials Letters, 2014, 130: 236–239.
- [17] ZHANG Y Z, Y S R, SONG Y L, ZHU X Y. Microstructures and mechanical properties of quasicrystal reinforced Mg matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464(1/2): 575–579.
- [18] WANG X D, DU W B, WANG Z H, LIU K, LI S B. Microstructures and mechanical properties of quasicrystal reinforced AZ31 matrix composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 530: 446–451.
- [19] ZHANG J S, ZHANG Y Q, ZHANG Y, XU C X, WANG X M, YAN J. Effect of Mg-based spherical quasicrystal on microstructure and mechanical properties of ZA54 alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(7): 1199–1204.
- [20] 朱先勇, 于思荣, 刘兆政. 普通凝固 Mg-Zn-Y 准晶材料的摩擦磨损特性[J]. 摩擦学报, 2009, 29(2): 152–156.
- ZHU Xian-yong, YU Si-rong, LIU Zhao-zheng. Friction and wear behavior of Mg-Zn-Y quasicrystal materials[J]. Tribology, 2009, 29(2): 152–156.
- [21] ZHANG Y B, YU S R, LUO Y R, HU H X. Friction and wear behavior of as-cast Mg-Zn-Y quasicrystal materials[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 472(1/2): 59–65.
- [22] 祁庆琚. 含稀土镁合金的摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1219–1226.
- QI Qing-ju. Friction and wear characteristics of rare earth-containing magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(7): 1219–1226.
- [23] 万怡灶, 王玉林, 成国祥, 杜希文, 罗红林, 曹 阳. Al_2O_3 /铜合金复合材料的磨损特性研究[J]. 材料工程, 1997, 11: 6–8.
- WAN Yi-zao, WANG Yu-lin, CHENG Guo-xiang, DU Xi-wen, LUO Hong-lin, CAO Yang. Study on wear properties of Al_2O_3 -copper alloy composites[J]. Journal of Materials Engineering, 1997, 11: 6–8.

Friction and wear properties of AZ31 based composites reinforced with Mg-Zn-Gd icosahedral quasicrystal

LI Shu-bo, WU Hai-rong, WANG Zhao-hui, LIU Ke, DU Wen-bo

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The Mg-Zn-Gd icosahedral quasicrystal master alloy particles was added into the AZ31 alloy by the repeated plastic working (RPW) process in order to produce AZ31 based composite reinforced by the icosahedral phase. The wear-resistance of the alloys and compositions under a lower load were investigated. The results show that the distribution of reinforcement in the composite with 10% (mass fraction) quasi-crystal master alloy is significantly uniform. The wear coefficient of the AZ31 alloy and composites decreases as the load increases. On the whole, the addition of high-stable and high-hard icosahedral quasicrystal leads to obvious improvement of wear-resistance property.

Key words: Mg-Zn-Gd icosahedral quasicrystal; composite; repeated plastic working; wear

Foundation item: Project(51101002) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (311000543115002) supported by the Young Talents Plan of Beijing Municipal Commission of Education, China

Received date: 2015-06-29; **Accepted date:** 2015-10-06

Corresponding author: LI Shu-bo; Tel: +86-10-67392423; E-mail: lishubo@bjut.edu.cn

(编辑 龙怀中)