文章编号:1004-0609(2008)07-1231-06

# 原位自生Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料的磨损性能

陈体军, 袁承人, 郝远, 李健

(兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室,兰州 730050)

摘 要:研究Si<sub>p</sub>体积分数和实验温度对原位自生Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料磨损性能的影响。结果表明:随着Si<sub>p</sub>体积分数 的增加,其耐磨性呈先增大、后减小、进而又增大的趋势;随着实验温度的升高,复合材料的耐磨性减弱,但不 同Si<sub>p</sub>体积分数的材料其耐磨性减小的幅度不同;所有这些变化均由磨损机理决定;随Si<sub>p</sub>体积分数的增加,材料的 主导磨损机制将从较严重的磨损机制 塑性变形诱导磨损和粘着磨损转向轻微的磨损机制 涂抹磨损,进而又 转向严重的磨损机制 塑性变形诱导磨损,最后则又转变为相对轻微的磨损机制 伴随磨料磨损的涂抹;随着 实验温度的升高,主导磨损机制从轻微的磨损机制 伴随磨料磨损的涂抹转向严重的磨损机制 塑性变形诱导 磨损和粘着磨损;高硬度磨层的形成与否决定着Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料的耐磨性及磨损机制。 关键词:Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料;原位自生;亚表层;磨损性能

中图分类号:TG 146.1 文献标识码:A

# Wear properties of in-situ Si<sub>p</sub>/ZA27 composites

CHEN Ti-jun, YUAN Cheng-ren, HAO Yuan, LI Jian

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Nonferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The effects of silicon particle( $Si_p$ ) content and testing temperature on wear properties of in-situ  $Si_p/ZA27$  composites were investigated. The results indicate that the wear resistance increases firstly, then decreases, while finally increases again. The wear resistance decreases with the increase of testing temperature. But the decrease ranges of wear resistance of the composites with different  $Si_p$  contents are different. All these variations of the wear resistance are determined by the wear mechanisms. As the  $Si_p$  content increases, the dominative wear mechanism changes from a relatively severe regime of plastic deformation accompanied by adhesion wear to a mild regime of smear, then to a very severe regime of severe plastic deformation induced wear, and finally again to a relative mild regime of smear accompanied by abrasive wear to a severe regime of plastic deformation accompanied by adhesion accompanied by adhesion wear. The characteristics of worn surface layers determine the wear resistance and wear mechanisms.

Key words: Sip/ZA27 composites; in-situ; subsurface; wear properties

锌铝合金与陶瓷颗粒复合制成颗粒增强锌铝基复 合材料,可提高材料的力学性能、尺寸稳定性和高温 耐磨性,从而拓展了锌铝合金的应用范围,是锌铝基 材料研究的重点之一<sup>[1]</sup>。颗粒增强金属基复合材料的 制备方法有外加增强相法和原位自生法等<sup>[2]</sup>。原位自 生法制备的复合材料具有增强相热稳定性好、增强相/

基金项目:兰州理工大学优秀青年教师培养计划资助项目(LUT05011-Y);甘肃省有色金属新材料重点实验室开放基金资助项目(SKL03004) 收稿日期:2007-04-20;修订日期:2008-05-19

通讯作者: 陈体军, 教授, 博士; 电话: 0931-2976573; E-mail: chentj@lut.cn

基体界面洁净无污染、界面结合好、增强相尺寸细小、 分布均匀等优点,因此该方法是目前制备高性能复合 材料的重要手段<sup>[2]</sup>。GENG等<sup>[3]</sup>和牛玉超等<sup>[4]</sup>用原位自 生法分别成功地制备出TiB<sub>2</sub>/ZA27 复合材料和 Al<sub>2</sub>O<sub>3p</sub>/ZA35 复合材料,发现其耐磨性较基体合金的 耐磨性大幅提高。本文作者在制备原位自生Si<sub>p</sub>增强 ZA27 基复合材料(Si<sub>p</sub>/ZA27)的过程中发现:随Si含量 的增加,Si<sub>p</sub>的体积分数和尺寸增大<sup>[5]</sup>。众所周知,材 料的成分和组织决定其性能。因此,随Si<sub>p</sub>体积分数的 变化,Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料的耐磨性亦将发生变化。锌 铝合金在摩擦过程中(尤其是干摩擦)由于摩擦生热而 软化,导致耐磨性降低<sup>[6]</sup>,即温度条件也是影响锌铝 合金及其复合材料耐磨性的一个重要因素。

在此,本文作者研究Si<sub>p</sub>体积分数和实验温度对原 位自生Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料磨损性能的影响,通过观察 磨面形貌、亚表层结构讨论Si<sub>p</sub>体积分数和温度对其耐 磨性的影响机理。

# 1 实验

#### 1.1 实验材料的制备

实验所用ZA27 基体合金的成分为:Al 27%~ 28%,Cu1.8%~2%,Mg0.018%~0.04%,余量为Zn, 由纯锌(99.99%)、纯铝(99.90%)、纯镁(99.95%)、 Al-22%Si和Al-44%Cu中间合金熔炼而成。先将一定量 的纯铝、Al-Si和Al-Cu合金在电阻炉内熔化,然后分 批加入纯锌,最后用钟罩压入纯镁。待熔体温度升至 770~780 时用氩气保护精炼3~5 min,静置、扒渣 后,降温至610 时用钟罩将0.3% 赤磷压入金属液 进行变质处理。变质处理结束后,待温度升至750 浇入室温的金属型得到d15 mm×30 mm的棒材<sup>[5]</sup>。由 于硅在铝、锌中的固溶度很小,因此,为方便起见, 直接用硅的加入量确定其在基体(ZA27 合金)中的体 积分数<sup>[7]</sup>。所得Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料中硅粒子的体积分 数分别为2%、5%、7%、10%和13%。对比材料为ZA27 合金(600 浇入室温的金属型)。

## 1.2 实验过程

磨损实验在栓-盘式(Pin-on-disc)实验机上进行。 盘由 45<sup>#</sup>钢加工而成,栓(5 mm×16 mm)由上述实验所 得棒材机加工得到。实验前试样(栓)端部用金相砂纸 打磨,然后用超声波清洗,并用感量为万分之一电子 的天平称量。在高温实验时,先保温 10 min然后开始 运行。实验时间为 20 min,载荷为 29.4 N,滑动速度 为 0.4 m/s。实验结束后再次清洗、称量。磨损前后试 样质量差就是磨损量。每种条件下重复 3 次实验,取 3 次磨损量的平均值作为相应条件下材料的磨损量。

在所得棒材上截取长 10 mm的试样,经打磨、抛 光后用 6700F扫描电镜(SEM)背散射电子成像模式 (BSE)观察微观组织。磨面经丙酮超声波清洗后用扫描 电镜二次电子成像模式(SEI)观察。将磨损试样(栓)沿 摩擦方向纵向剖开,剖面经打磨、抛光、用Keller's腐 蚀剂腐蚀后,用S-520扫描电镜二次电子成像模式(SE) 观察磨面的亚表层结构。用HVS-1000显微硬度计在 室温下测量磨面及亚表层的硬度,所用载荷为 0.49 N, 保压 15 s,测量时避开Si<sub>p</sub>所在位置。

# 2 结果与讨论

## 2.1 Sip/ZA27 复合材料的微观组织

ZA27 基体合金的微观组织主要由初生 $\alpha$ 树枝晶和 晶间的共晶组织组成<sup>[8]</sup>。Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料的显微组 织与ZA27 合金相似,只是基体上分布着Si<sub>p</sub>(见图 1)。 根据有关Zn-Al-Si三元系材料凝固过程的研究<sup>[9–12]</sup>,可 将Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料的凝固过程分为如下 3 步 :1) 首 先是初晶反应,对于 2%Si(体积分数)的材料其初生相 为 $\alpha$ (Al),而对于Si<sub>p</sub>体积分数大于 2%的则为Si相;



## 图 1 实验材料的微观组织

Fig.1 Microstructures of ZA27 alloy and composites with 2%(a) and 13%(b)  $\mathrm{Si}_{\mathrm{p}}$ 

2) 接着是Al-Si二元共晶反应,形成α(Al)和共晶Si;3) 最后剩余液态金属以Zn-Al-Si三元共晶反应完成凝 固,除形成α(Al)和Si相外,还形成富Zn的η相。事实 上,因为ZA27 基体合金中含有一定量的Cu,因此, 最后的共晶反应应该是Zn-Al-Si-Cu四元共晶,此时Cu 则形成富Cu的共晶ε相。由于最后的四元共晶中Si<sub>p</sub>的 体积分数仅为 0.06%(摩尔分数)或 0.05%(质量分 数)<sup>[10]</sup>,因此,该反应所形成的共晶Si的量很少,Si<sub>p</sub>非 常细小,在本实验所提供的金相照片的分辨率下很难 观察到<sup>[13]</sup>。

根据以上论述,当Si<sub>p</sub>体积分数为 2%时,图 1(a) 所示的分布均匀、细小的Si<sub>p</sub>为二元共晶Si。随着Si<sub>p</sub>体 积分数增加到 5%时,出现尺寸较大(大约 10 μm)的多 边形状初生Si<sub>p</sub>,且当Si<sub>p</sub>体积分数继续增加时,因生长 速率的增大<sup>[5]</sup>,致使Si<sub>p</sub>尺寸显著变大(大约 30 μm)(图 1(b))。

# 2.2 Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料的磨损性能

图 2 所示为在不同实验温度下Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料 中Si<sub>p</sub>体积分数与磨损量间的关系。可以看出,除Si<sub>p</sub>体 积分数 13%的复合材料外,其它实验材料的耐磨性均 随温度升高而降低;随Si<sub>p</sub>体积分数的增加耐磨性能不 呈单一增加趋势,当Si<sub>p</sub>体积分数增加至 2%时可显著 提高材料的耐磨性,当Si<sub>p</sub>体积分数增加至 5%时材料 的耐磨性反而降低,之后,随Si<sub>p</sub>体积分数的增大耐磨 性又开始增加并趋于稳定;在室温和高温 60 下,7% 的Si<sub>p</sub>体积分数就能使材料的耐磨性显著增强,而高温 100 则需 10%的Si<sub>p</sub>。



图 2 不同实验温度下Sip体积分数与磨损量间的关系

**Fig.2** Variations of mass loss with Si<sub>p</sub> volume fraction under different testing temperatures

## 2.2.1 Si<sub>p</sub>体积分数对磨损机理的影响

为了研究Si<sub>p</sub>体积分数对耐磨性的影响机理,以温度为100 时的实验为例对磨面形貌和磨面亚表层微观结构进行观察。图3所示为典型的磨面形貌照片。



图 3 100 下不同Sip体积分数时材料的典型磨面形貌

**Fig.3** Typical micrographs of worn surfaces of composites with different Si<sub>p</sub> volume fractions at 100 : (a) ZA27 alloy; (b) 2%; (c) 5%; (d) 13%

ZA27 合金的磨面由于表面材料明显的塑性变形而被 一些层片状组织覆盖,部分层片状组织上有因粘着而 留下的小坑(图 3(a))。这说明塑性变形诱导磨损和粘着 磨损占主导地位。对于含 2%Si,的复合材料,因细小、 均匀的Si<sub>n</sub>的强化作用<sup>[14]</sup>,基体抵抗塑性变形的能力提 高,磨面的破坏程度减轻,变得比较光滑(图 3(b))。 相应地耐磨性得到明显改善(图 2)。结合前人对该类材 料磨损性能的研究结果<sup>[9,14]</sup>,可知涂抹磨损是此材料 的主要磨损机制。在此机制中,接触面因塑性变形以 及高温氧化而在表面形成一层致密、高硬度表面层, 从而保护了其下的基体<sup>[15]</sup>。当Si<sub>n</sub>体积分数增加到 5% 时,Si<sub>n</sub>的数量和尺寸明显增加,致使材料的断裂敏感 性增大<sup>[5, 14]</sup>。另外,虽然Si<sub>p</sub>的尺寸明显增大,但其尺 寸仍然很小(大约 10 μm),靠近磨面的Si<sub>n</sub>很容易因磨 面基体材料的塑性变形而被覆盖,不能承担对偶所施 加的载荷,因此耐磨性明显降低(见图2)。磨面上宽而 光滑的磨痕(图 3(c))是因对偶微凸使磨层发生塑性变 形而形成的,即此时塑性变形诱导磨损占主导。当Si, 体积分数进一步增加时,因Sip尺寸继续增大而其被覆 盖的倾向减小,Si<sub>p</sub>对提高耐磨性的作用逐渐显现,材 料的耐磨性随之提高(见图 2))。因Sin的保护作用,磨 面基体材料不易被对偶微凸刮除,可以保留更长的时 间,因反复的塑性变形和氧化而形成坚硬的致密表面 层,即随着Si量的进一步增加,磨损机制从塑性变形 诱导磨损变为涂抹磨损<sup>[14]</sup>。当然,磨面上的Si<sub>p</sub>因承载 应力会破裂或与周围基体脱粘而充当磨料。因此,可 以预测当Sin继续增加时,伴随磨料磨损的涂抹将逐渐 占主导。图 3(d)所示为 13%Si<sub>n</sub>复合材料的磨面形貌。 由图可知,该磨面平整而光滑,并分布着细小而直的 犁沟。光滑、平整是涂抹的特征,细小而直的犁沟是 磨料磨损的特征<sup>[9,14]</sup>。

通过磨面亚表层微观组织的观察发现,ZA27 合 金的亚表层仅有一层塑性变形层,下面即为未变化的 原始材料,对于含 2%Si<sub>p</sub>的复合材料,除变形层(图 4(a) 所示C层)外,在最表面出现黑色层A及细小晶粒层B。 对这 3 层的硬度测量显示,黑色表面层A的硬度很高, 达到HV 285,而中间的细晶层B很软,仅为HV 77,远 远低于未变形基体层C的HV 165。该黑色表层就是如 上所述表面层;细晶层则源于次表层,即变形层的再 结晶<sup>[15]</sup>。可以想象次表层中因Si<sub>p</sub>的破裂及界面脱粘会 产生许多裂纹,致使组织比较疏松,这可能是导致硬 度低的重要原因。另外,ZHU等<sup>[16]</sup>有关Zn-AI合金应 力诱发相变的研究显示,在外界应力的作用下,由共 析转变而形成的层片*a*+η组织将变成细小的粒状晶, 而该组织在温度稍高于室温时抵抗应变的能力很差。 当Si<sub>p</sub>体积分数增加到 5%时,亚表层仅由细晶层B和其下的变形层C组成(图 4(b))。与含 2%Si<sub>p</sub>的材料相比, 该材料表面层被对偶去除的速度较快,不能形成高硬 度保护层。当Si<sub>p</sub>体积分数继续增加时,因大尺寸Si<sub>p</sub>对 基体的保护作用加强,在细晶层之上将会形成黑硬层, 即形成了与 2%Si<sub>p</sub>材料相似的 3 层结构。可见,磨面 亚表层结构的变化与磨损机理决定的耐磨性变化一 致,高硬度磨层的形成与否决定着Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料 的耐磨性和磨损机制。



图 **4** 不同Si<sub>p</sub>体积分数的复合材料在 100 下的磨面亚表 层结构

Fig.4 Subsurface microstructures of composites with 2%Si<sub>p</sub>(a) and 5%Si<sub>p</sub>(b) at 100

## 2.2.2 温度对磨损机理的影响

由图 2 可知,含 5%Si<sub>p</sub>的材料的耐磨性随温度的 变化幅度最大。因此,对该材料的研究最能清晰地显 示温度对磨损行为的影响。图 5 和 6 所示分别为含 5%Si<sub>p</sub>的材料在不同温度时的磨面形貌和磨面亚表层 的微观结构。在室温时,该材料的磨面相对光滑、平 整,其上分布着细小的直犁沟(见图 5(a)),即与图 3(d)) 所示相似,说明伴随磨料磨损的涂抹机制占主导。相 应地,其磨面亚表层结构也与相应材料的相似(见图 6(a)和图 4(a)):除疏松的细晶层和变形层外,还有黑 硬层。当实验温度为 60 时,磨面上的磨痕很宽,与 100 时的很相似(见图 5(b)和图 3(c))。不同之处在于 60 时的磨痕没有 100 的光滑,表面上有一些粘着 坑,且塑性变形的程度较 100 时的小,说明因温度 升高使材料软化,塑性变形诱导磨损和粘着磨损逐渐 占主导,但是磨损的严重性较 100 时的小。与 100 时的相似的磨面亚表层结构也证明塑性变形诱导磨损 起着重要作用(见图 6(b)和图 4(b))。可见,随着实验温 度的升高,主导磨损机制将从较轻微的伴随磨料磨损 的涂抹转向剧烈的塑性变形诱导磨损和粘着磨损。

众所周知,一些金属基复合材料由于增强体粒子 破坏了基体的连续性,其室温力学往往低于相应基体 的,而其高温性能因增强体的强化作用则较高,而这 种强化作用随增强体体积分数的增加而增大<sup>[17]</sup>。由于 这种强化作用,随着Si<sub>p</sub>体积分数从0增加到2%以及 从5%增加到13%,磨损量的减小幅度随实验温度的 提高而逐渐增大,但是对于含Si<sub>p</sub>体积分数为2%~5% 的复合材料,由于增加了材料的断裂敏感性<sup>[5,14]</sup>、Si<sub>p</sub>的 尺寸小及高温带来的基体软化等因素,耐磨性的减小 幅度随实验温度的提高而增大(见图2)。



图 5 5%Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料在室温和 60 时的磨面形貌 Fig.5 Micrographs of worn surfaces of 5%Si<sub>p</sub>/ZA27 composites tested at room temperature(a) and 60 (b)



图 6 5%Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料在室温和 60 时的磨面亚表层 形貌

**Fig.6** Subsurface microstructures of 5%Si<sub>p</sub>/ZA27 composites tested at room temperature(a) and 60 (b)

# 3 结论

1) 随着Si<sub>p</sub>体积分数的增加Si<sub>p</sub>/ZA27 复合材料的 耐磨性不是呈单一的增加趋势,而是在Si<sub>p</sub>体积分数为 0~2%时增加,在Si<sub>p</sub>体积分数为 2%~5%时则减小,当 Si<sub>p</sub>体积分数大于 5%时又呈增加趋势。

2)随着实验温度的升高,Si<sub>p</sub>/ZA27复合材料的耐磨性减小,但不同Si<sub>p</sub>体积分数的材料的耐磨性变化趋势不同:在Si<sub>p</sub>体积分数为 0~2%和 5%~13%时,随着Si<sub>p</sub>体积分数的增加而减小,但在Si<sub>p</sub>体积分数为 2%~5%时则增加。

3)随着Si<sub>p</sub>体积分数的增加,复合材料的主导磨损机制将从较严重的塑性变形诱导磨损和粘着磨损转向轻微的涂抹磨损,进而又转向严重的塑性变形诱导磨

损,最后又变为相对轻微的伴随磨料磨损的涂抹磨损; 随着实验温度的升高,主导磨损机制将从轻微的伴随 磨料磨损的涂抹磨损转向严重的塑性变形诱导磨损和 粘着磨损。

4) 高硬度磨层的形成与否决定着Si<sub>p</sub>/ZA27 复合 材料的耐磨性和磨损机制。

#### REFERENCES

- 郝 斌,崔 华,李永兵,段先进,杨 滨,张济山. 锌基复 合材料制备工艺研究进展[J]. 铸造, 2005, 54(12): 1179-1182.
   HAO Bin, CUI Hua, LI Yong-bing, DUAN Xian-jin, YANG Bin, ZHANG Ji-shan. The present status of development and research in zinc matrix composite fabrication techniques[J]. Foundry, 2005, 54(12): 1179-1182.
- [2] TJONG S C, MA Z Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites[J]. Mater Sci Eng R, 2000, 29(3/4): 49–113.
- [3] GENG Hao-ran, CUI Feng, TIAN Xian-fa, QIAN Bao-guang. Processing technique and sliding friction and wear behavior of TiB<sub>2</sub>/ZA27 composite[J]. J Cent South Univ Technol, 2005, 12(2): 140–144.
- [4] 牛玉超,边秀房,耿浩然,王伟民. Al<sub>2</sub>O<sub>3(p</sub>/ZA35 锌基复合材
   料的制备及其磨擦性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4):
   602-606.

NIU Yu-chao, BIAN Xiu-fang, GENG Hao-ran, WANG Wei-min. Fabrication and friction properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3(p)</sub>/ZA35 composite with in-situ process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 602–606.

- [5] 袁承人,陈体军,郝 远. 原位自生Sip/ZA27复合材料的制备及其力学性能[J]. 铸造, 2007, 56(3): 270-274.
   YUAN Cheng-ren, CHEN Ti-jun, HAO Yuan. The fabrication technique of Sip/ZA27 in-situ composits and the resulting mechanical properties[J]. Foundry, 2007, 56(3): 270-274.
- [6] 冯建情,曾建民,顾 红,邹勇志.高铝锌基合金
   (30%~50%Al)摩擦磨损性能研究[J].热加工工艺,2005(4):
   15-17.

FENG Jian-qing, ZENG Jian-min, GU Hong, ZOU Yong-zhi. Study on friction and wear properties of high aluminum (30%~50%Al) Zn-based alloys[J]. Hot Working Technology, 2005(4): 15-17.

- [7] PRASAD B K. Wear response of a zinc-based alloy containing silicon as influenced by material microstructure and test conditions[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 367(1/2): 63–73.
- [8] 陈体军,郝 远,孙 军,狄杰建. ZA27 合金的微观组织[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(2): 294-299.
  CHEN Ti-jun, HAO Yuan, SUN Jun, DI Jie-jian. Microstructure of casting ZA27 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(2): 294-299.
- [9] SAVASKAN T, BICAN O. Effects of silicon content on the microstructural features and mechanical and sliding wear properties of Zn-40Al-2Cu-(0-5)Si alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 404: 259–269.
- [10] VERWIJS J P. The modification of silicon in Zn-Al-Si alloy[D]. Halifax, Nova Scotia: Technical University of Nova Scotia, 1997.
- [11] CHEN R Y, WILLIS D J. The behavior of silicon in the solidification of Zn-55Al-1.6Si coating on steel[J]. Metall Mater Trans A, 2005, 36: 117–124.
- [12] JACOBS M H G, SPENCER P J. A critical thermodynamic evaluation of the systems of Si-Zn and Al-Si-Zn[J]. Calphad, 1996, 20: 307–320.
- [13] CHEN T J, YUAN C R, FU M F, MA Y, LI Y D, HAO Y. In-situ silicon particle reinforced ZA27 composites: microstructures and tensile properties[J]. Mater Sci Technol, doi10.1179/ 174328408X295971.
- [14] SAVASKAN T, AYDINER A. Effects of silicon content on the mechanical and tribological properties of monotectoid-based zinc-aluminium-silicon alloys[J]. Wear, 2004, 257: 377–388.
- [15] PÜRÇEK G, SAVASKAN T, KÜÇÜKÖMEROGLU T, MURPHY S. Dry sliding friction and wear properties of zinc-based alloys[J]. Wear, 2002, 252: 894–901.
- [16] ZHU Y H, LEE W B. Tensile deformation and phase transformation of furnace-cooled Zn-Al based alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 293: 95–101.
- [17] TORRALBA J M, COSTA C E, VELASCO F. P/M aluminum matrix composites: an overview[J]. J Mater Proc Technol, 2003, 133: 203–206.

(编辑 龙怀中)