

文章编号: 1004-0609(2004)04-0602-05

$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 锌基复合材料的制备 及其磨擦性能^①

牛玉超^{1, 2}, 边秀房², 耿浩然², 王伟民²

(1. 山东建筑工程学院 材料科学与工程系, 济南 250014;

2. 山东大学 材料液态结构及其遗传性国家教育部重点实验室, 济南 250061)

摘 要: 利用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 分解, 在铝熔体中原位生成 Al_2O_3 颗粒。实验结果表明: 采用石墨坩埚、电磁搅拌和铝熔体中加入镁的工艺流程, 可实现 Al_2O_3 颗粒和铝熔体的有效复合, 进而制备出 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 锌基复合材料; 与基体合金 ZA35 相比, 复合材料的耐磨减摩性能有了明显的提高。

关键词: 复合材料; 锌合金; 电磁搅拌

中图分类号: TB 333

文献标识码: A

Fabrication and friction properties of $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ composite with in-situ process

NIU Yu-chao^{1, 2}, BIAN Xiu-fang², GENG Hao-ran², WANG Wei-min²

(1. Department of Materials Science and Engineering,

Shandong Institute of Architecture and Engineering, Jí nan 250014, China;

2. The Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials,

Ministry of Education, Shandong University, Jí nan 250061, China)

Abstract: By means of decomposition of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Al_2O_3 particles were formed in situ in Al melt. The results show that by using graphite crucible and the method of electromagnetic stirring and adding Mg into Al melt, the combination between Al_2O_3 particles and Al melt is performed effectively. Basing that, $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ zinc based composites was fabricated. The friction coefficient and wear resistance of $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{AZ35}$ zinc based composites were proved to be superior to those of matrix alloy ZA35 obviously.

Key words: composite; zinc alloy; electromagnetic stirring

锌合金是重要的工程材料之一, 特别是 Zr-Al 系合金具有较高的强度、优良的耐磨减摩性能、良好的铸造性能和机加工性能、较低的原材料成本和熔炼能耗, 可以取代力学性能和耐磨性能偏低、且价格较高的锡青铜, 用来制作轴承、轴套等耐磨件^[1, 2]。但是, 它存在着线膨胀系数较高、耐热性和抗蠕变性能较差等不足。研究表明^[3-5], 在锌基合金中加入陶瓷等增强颗粒和纤维制成复合材料不

仅能明显改善高温性能、降低线膨胀系数、提高抗蠕变性能, 而且还能提高耐磨性、强度、硬度。制备颗粒增强金属基复合材料的方法有外加颗粒法和原位反应生成颗粒法等。原位反应生成颗粒法有着增强颗粒细小、在基体中分布均匀、颗粒表面不受污染、与基体润湿性及结合力好等优点, 因此日益受到国内外学者的重视^[6-13]。我们采用原位反应生成 Al_2O_3 颗粒的方法和较为简单的工艺装置制备了

① 收稿日期: 2003-08-07; 修订日期: 2003-11-27

作者简介: 牛玉超(1959-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 王伟民, 电话: 0531-8392749; E-mail: weiminw@sdu.edu.cn

$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}$ /ZA35 锌基复合材料。

1 实验

本实验采用的材料有纯度为 99.99% 的铝、1# 锌、纯度为 99.95% 的镁、Al-50% Cu 合金、分析纯 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。熔炼设备有 KGPS-160 型中频炉、石墨坩埚等。检测设备有 Nikon AFX-DX 型普通光学金相显微镜、QHS-2200 型高倍光学金相显微镜、日立 S-2500 型扫描电镜、牛津 Link. ISIS300 型能谱分析仪、60 t 万能试验机、JB30A 型冲击韧性试验机、HB3000 型布氏硬度计、M-200 型摩擦磨损试验机。

在箱式电阻炉中, 300 °C 下将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 脱水并压碎成粉末, 再将该粉末分装于 3 个小坩埚, 放于电阻炉中, 600 °C 预热 30 min。将铝块装入石墨坩埚中, 用中频炉熔化后, 在 750 °C 左右加入纯镁。然后, 使熔体升温至 900 °C, 分 3 次徐徐加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 粉末, 同时进行中等程度的电磁搅拌和人工在坩埚四壁处的辅助搅拌。待 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 粉末全部加入且分解完成(即不再产生反应火花和逸出反应气体)后, 熔体静置, 降温至 750 °C, 用部分熔体浇注成 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}$ /Al 合金试样。在坩埚中放入锌块等配成基体为 ZA35 的成分(Zr-35% Al-2.2% Cu-0.1% Mg), 使熔体升温至 730 °C, 电磁搅拌 1 min, 熔体静置, 其温度降至 680 °C 时, 浇注 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}$ /ZA35 合金试样。重复以上试验过程的前半部分, 只是不加入镁, 浇注不加入镁的 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}$ /Al 合金试样。

对加镁及不加镁的 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}$ /Al 合金试样均进行电解抛光, 对 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}$ /ZA35 合金试样进行机械抛光, 制取金相显微组织观察试样, 以便观察增强颗粒在基体合金中的分布情况。对 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}$ /ZA35 复合材料试样进行耐磨减摩性能和力学性能测定。

2 结果与讨论

2.1 实验装置对 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}$ /Al 复合材料制备的影响

我们在实验中分别采用 3 种方法来制备: ①电阻炉—粘土坩埚法; ②中频炉—粘土坩埚法; ③中频炉—石墨坩埚法。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在一定温度下, 发生下面反应:



分解反应后的 Al_2O_3 的颗粒形状圆钝、尺寸细小,

一般为 0.2~2 μm 。为了让 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与熔体充分接触并分解, 使 Al_2O_3 颗粒顺利地进入铝熔体, 需对熔体进行充分、均匀的搅拌。对 3 种方法进行对比时发现: 1) 在 ①法中采用的机械搅拌难以充分、均匀地搅拌熔体, 同时操作也不方便。在 ②法和 ③法中采用的电磁搅拌, 容易实现均匀、充分地搅拌; 2) 在 ②法中由于粘土坩埚内壁粗糙且温度较低, 在其四壁和底部粘附有较多的粘附物, 这些粘附物一部分来自熔体的高温氧化物, 另一部分来自 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 分解来的 Al_2O_3 颗粒, 而且, 粘附物会越积越多; 3) 在 ③法中采用石墨坩埚, 在电磁搅拌的同时用石墨棒在坩埚的四壁处给予辅助搅拌, 避免了坩埚周壁和底部 Al_2O_3 颗粒的粘附现象。在中频炉中, 石墨的电磁感应使石墨坩埚的温度高于熔体, 而坩埚四壁和底部的高温增加了 Al_2O_3 颗粒与熔体的润湿性^[14, 15]。同时, 由于 Al_2O_3 与石墨的亲合力小于与熔体的亲合力, 在搅拌的情况下, 细小的 Al_2O_3 颗粒会进入了熔体而不会滞留在坩埚四壁和底部。石墨坩埚倒空后, 干净的、没有粘附物的内壁很好地证明了这一点。

2.2 材料的金相组织

加镁的 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}$ /Al 合金试样金相组织如图 1 所示。图 1 中白点为 Al_2O_3 颗粒, 呈等轴形状, 尺寸约为 2 μm 左右, 间距约为 10~20 μm 。 Al_2O_3 颗粒在光学显微镜视场下呈半透明, 在基体上基本是均匀分布。不加镁的 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}$ /Al 合金试样金相组织如图 2 所示。在图 2 中几乎看不到 Al_2O_3 颗粒。导致图 1 与图 2 之间产生差异的原因是元素镁能促使 Al_2O_3 与铝熔体的润湿。镁的作用机理是它与

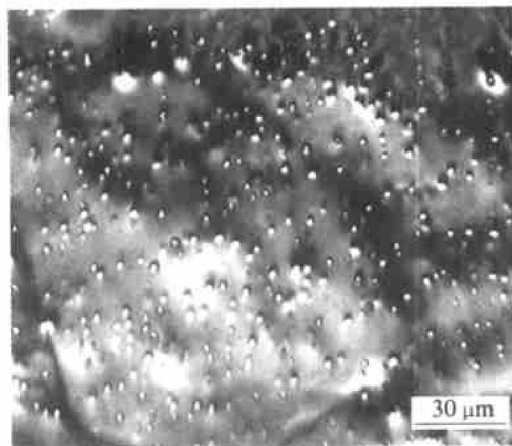


图 1 熔体中加镁的 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}$ /Al 的金相组织

Fig. 1 Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}$ /Al with addition of Mg

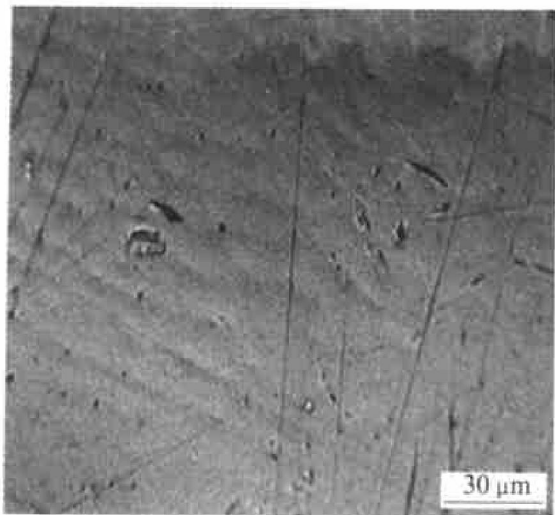


图 2 熔体中不加镁的 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{Al}$ 试样的金相组织

Fig. 2 Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{Al}$ without addition of Mg

Al_2O_3 在熔体中反应生成尖晶石:



尖晶石与金属液体有良好的润湿性, 并可以与金属、陶瓷类增强材料形成结合性强的界面。此外, 镁作为活性元素添加到铝中后, 可使液态铝的表面张力下降, 提高铝液对 Al_2O_3 颗粒的润湿能力^[14]。图 1 与图 2 的对比说明镁对 Al_2O_3 颗粒能否顺利地进入铝熔体并稳定地存留在铝熔体中有着很大的影响。 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 合金试样金相组织如图 3 所示。在图 3(a) 中由于基体 ZA35 锌合金为多相组织, 难以将 Al_2O_3 颗粒与白色的富铝相区分出来。图 3(b) 是 SEM 组织, 可以看出在处于晶界灰白色的组织上分布着许多白色的亮点。对图 3(b) 中的点 1 进行能谱分析, 所得结果表明这些白色亮点为

Al_2O_3 颗粒。由图 3(b) 可以看出, Al_2O_3 颗粒不像加镁的 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{Al}$ 合金试样的那样在基体上均匀分布, 而是大都分布在晶界上。

2.3 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 合金性能及其与 Al_2O_3 颗粒分布状态的关系

对 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 及其基体合金 ZA35 分别进行摩擦磨损试验: 在载荷为 300N、滑速为 0.84 m/s、20[#] 机油滴油润滑(10 滴/min) 的条件下, 得出摩擦系数—时间曲线, 如图 4 所示; 在不同载荷下, 得出磨损时间为 30 min 时的磨痕宽度变化耐磨性能曲线, 如图 5 所示。

由图 4 和图 5 可以看出 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 具有较低的摩擦因数和较好的耐磨性能。但是, 分别对 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 及其基体合金 ZA35 进行的力学性能测试却表明, $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 的强度、塑性和韧性较基体合金 ZA35A 有所下降, 其力学性能结果见表 1。

表 1 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 、ZA35 的力学性能

Table 1 Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ and ZA35

Alloy	σ_b/MPa	HB	$\delta_5/\%$	$a_k/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-2})$
ZA35A	360~400	120	0.8~1	27~35
$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$	330~370	125	0.5~0.6	22~30

$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 合金强度、塑性和韧性较基体合金 ZA35 下降的原因与颗粒与基体的结合力有关, 因为对颗粒、晶须等非连续相增强金属基复合材料, 只有强界面结合, 才能发挥颗粒和晶须的增强作用^[15], 同时也与 Al_2O_3 颗粒分布状态有关系。

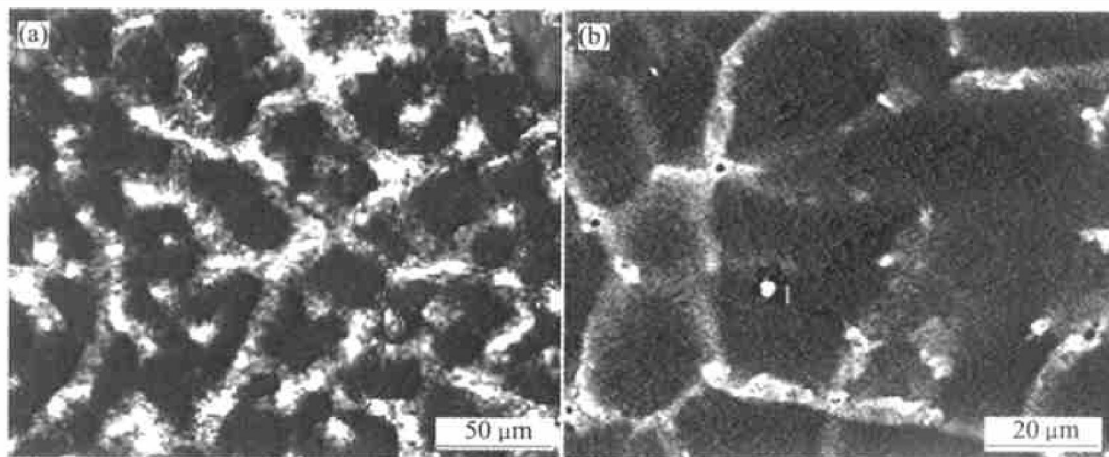
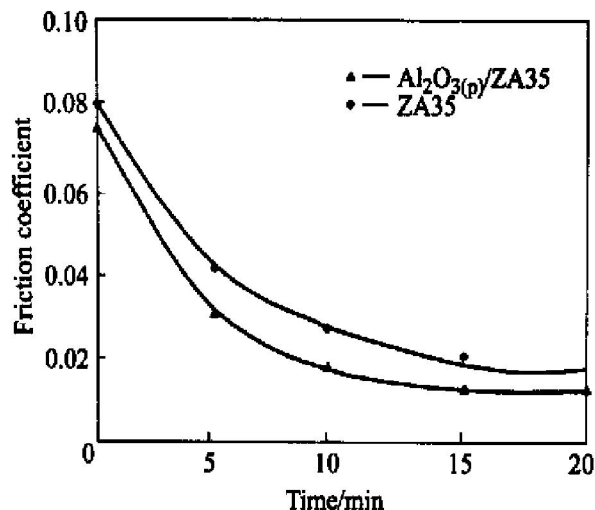
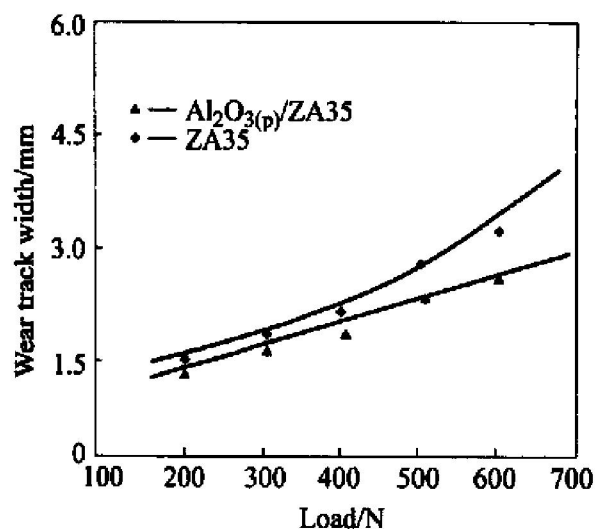


图 3 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 试样的微观组织

Fig. 3 Microstructures of $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ composite

(a) —OM microstructure; (b) —SEM microstructure

图 4 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 、ZA35 摩擦系数—时间曲线Fig. 4 Curves of friction coefficient vs time of $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ and ZA35 under 300 N图 5 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 、ZA35 耐磨性能曲线Fig. 5 Curves of wearing resistance of $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ and ZA35

含有不溶性颗粒的液体凝固时,凝固界面与颗粒的相互作用一般存在 3 种状态^[16]:一是颗粒与凝固界面接触时,被成长的固相所捕捉进入固相中;二是颗粒被凝固界面所排斥,偏析于最后凝固的部位;三是被排斥的颗粒的移动受枝晶等阻碍而被机械地嵌入,分布于晶粒边界。制造金属基复合材料时,从力学角度考虑,希望获得第一种状态。

从图 1 中可明显看出, Al_2O_3 颗粒在铝基中的分布属于第一种方式。而图 3 中 Al_2O_3 颗粒在 ZA35 基体分布是不均匀的,它们大多分布于基体晶界上,属于第二、第三种状况。 Al_2O_3 颗粒在基体晶界上分布导致了合金强度、塑性和韧性下降。

3 结论

1) 采用中频炉、石墨坩埚可容易地实现对熔体充分、均匀的搅拌,消除了分解产物 Al_2O_3 颗粒的附壁现象,使 Al_2O_3 颗粒有效地进入和稳定地留存于铝熔体。

2) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 分解得到的 Al_2O_3 颗粒圆钝、尺寸细小。铝熔体加入镁使得熔体与 Al_2O_3 颗粒的增润效果明显。

3) 制备的 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 锌基复合材料与基体合金相比,耐磨减摩性能有明显提高。

4) 在 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{ZA35}$ 基体的硬度、耐磨性得以提高的前提下,如何提高颗粒与基体的结合力、改善 Al_2O_3 颗粒在基体上的分布,使其强度、韧性、塑性有所提高,有待今后的继续研究。

REFERENCES

- [1] Seah K H W, Sharma S C, Girish B M, et al. Wear characteristics of as-cast ZA-27/graphite particulate composites[J]. Materials & Design, 1996, 17(2): 63-67.
- [2] 马颖, 陈体军, 郝远, 等. 凝固及热处理对 ZA27 铸造合金的组织 and 力学性能的影响[J]. 中国有色金属报, 2001, 11(S1): 63-67.
MA Ying, CHEN Tiejun, HAO Yuan, et al. Effects of solidification and melt treatment on microstructure and mechanical properties of cast ZA27 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(S1): 63-67.
- [3] Ranganath G, Sharma S C, Krishna M, et al. Dry sliding wear of garnet reinforced zinc/aluminium metal matrix composites[J]. Wear, 2001, 251: 1408-1413.
- [4] Sharma S C, Seah K H W, Satish B M, et al. Effect of short glass fibers on the mechanical properties of cast ZA27 alloy composites[J]. Materials & Design, 1996, 17(5): 245-250.
- [5] 安阁英, 周彼得, 许志远, 等. 粒子增强铸造锌基合金复合材料的力学及摩擦磨损特性[J]. 铸造, 1992, 3: 1-8.
AN Geying, ZHOU Bide, XU Zhiyuan, et al. The mechanical properties, friction and wear characteristic of casting zinc matrix composite reinforced with particles[J]. Foundry, 1992, 3: 1-8.
- [6] Nukmi T, Flemings M C. In situ synthesis of TiC particles reinforced aluminium matrix composites[J]. Metall

- Mater Trans A, 1995, A26: 1884 - 1887.
- [7] Fukunaga H, Wang X G, Aramaki Y. In situ composites fabricated by reaction squeeze casting[J]. J Mater Sci Lett, 1990, 9: 23 - 24.
- [8] 小桥真, 长隆郎. 熔融铝自身氧化制取粒子分散强化复合材料[J]. 轻金属, 1992, 42(3): 138 - 142.
- Makoto K, Tokao C. Fabricating the dispersive particles reinforced composite with Al melt oxidized[J]. Light Metals, 1992, 42(3): 138 - 142.
- [9] 崔春翔, 吴人洁. 原位 AlN-TiC 粒子增强铝基复合材料[J]. 金属学报, 1996, 32(1): 101 - 104.
- CUI Chunxiang, WU Renjie. In situ preparation of AlN and TiC particles reinforced Al matrix composite[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(1): 101 - 104.
- [10] CHEN Gang, SUN Guoxiong. Study on in situ reaction processed Al-Zn/ α -Al₂O_{3(p)} composites[J]. Mater Sci Eng A, 1998, A244: 291 - 295.
- [11] SHI Zhongliang, GU Mingyuan, WU Renjie, et al. Structure control of in situ silicon particle reinforced Zr-27Al composite materials[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 63: 417 - 420.
- [12] 刘金水, 肖汉宁, 舒震, 等. 铸造法制备 TiC/ZA43 复合材料的试验研究[J]. 特种铸造及有色合金, 1998(3): 24 - 26.
- LIU Jinshui, XIAO Hanning, SHU Zhen, et al. Test research on fabrication of TiC/ZA43 composite by casting technique[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1998(3): 24 - 26.
- [13] 欧阳柳章, 罗承萍, 隋贤栋, 等. Al₂(SO₄)₃ 反应生成 Al₂O₃ 弥散增强铝基复合材料组织与性能研究[J]. 机械工程材料, 2000, 24(3): 27 - 30.
- OUYANG Liuzhang, LUO Chengping, SUI Xiandong, et al. Mechanical properties and microstructure of Al₂O₃ in situ decomposed from Al₂(SO₄)₃ reinforced aluminum matrix composites[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2000, 24(3): 27 - 30.
- [14] 陈康华, 包崇玺, 刘红卫. 金属/陶瓷润湿性研究的综述[J]. 材料导报, 1997, 11(2): 1 - 5.
- CHEN Kanghua, BAO Chongxi, LIU Hongwei. Review of the study on the wettability of metal-ceramic[J]. Materials Review, 1997, 11(2): 1 - 5.
- [15] 张国定. 金属基复合材料界面问题[J]. 材料研究学报, 1997, 11(6): 649 - 657.
- ZHANG Guoding. Interfaces in metal matrix composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 1997, 11(6): 649 - 657.
- [16] 吴树森. 金属基复合材料凝固界面颗粒行为的研究进展[J]. 材料导报, 1998, 12(5): 1 - 5.
- WU Shusen. Research advances on behavior of particles in front of solidification interface of MMCs[J]. Materials Review, 1998, 12(5): 1 - 5.

(编辑 何学锋)