

[文章编号] 1004-0609(2001)06-1045-06

废弃玻璃/铝基复合材料的组织和性能^①

蔺成城¹, 张 荻¹, 胡克鳌¹, 覃继宁¹, 王慧敏¹, 王文龙¹, 孙可伟²

(1. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030; 2. 固体废弃物资源化国家工程中心, 昆明 650093)

[摘要] 利用搅拌熔铸法将废弃玻璃颗粒加入到熔融的基体合金 ZL105 中, 制备出了废弃玻璃/铝基复合材料。研究了复合材料的微观组织、力学性能及断裂机理。结果表明, 玻璃颗粒较均匀地分布于基体中, 与基体发生界面反应; 与基体合金相比, 废弃玻璃颗粒的加入提高了复合材料的硬度和抗拉强度; 在低载荷下, 复合材料的摩擦性能优于基体合金。由于玻璃颗粒形状较尖锐, 尺寸大小不均, 并存在加工缺陷, 有碍于大幅度提高复合材料的性能。

[关键词] 废弃玻璃; 铝合金; 搅拌铸造; 断口; 摩擦性能

[中图分类号] TG 113.1; TG 113.25

[文献标识码] A

在人类的生产和生活中, 每天都消耗着大量的资源和能源, 并排放出各种废弃物, 严重污染了人类的生存环境。材料及其制品工业是造成能源短缺、资源过度消耗、环境污染的主要活动之一。近年来人们从可持续发展的角度出发, 重新评价过去研究、开发、生产和使用材料的活动, 更新单纯追求高性能、高附加值的材料研究思路, 探索发展既有良好性能, 又对资源和能源消耗较少, 并且与环境协调较好的材料及其制品^[1], 并在此基础上提出了环境材料和环境材料学的概念。而环境材料中的循环材料已开始进入人们的生活中。所谓循环材料, 就是指利用固体废弃物制造的材料, 例如再生纸、再生金属以及再生循环利用混凝土等^[2]。

本研究的目的是把在我国国民经济建设中占有重要地位的铝和玻璃这两大材料的废旧制品(如旧易拉罐、牙膏皮、铝合金型材边角料、碎玻璃、玻璃纤维厂的废弃物等), 用特殊的处理方法和制造工艺, 变成一种新型的循环材料——废弃玻璃/铝基复合材料。通过调整配方和工艺, 可以制成具有不同性能的复合材料, 能在各种领域里做成各种制品。这种新型材料能使原来的这两种废弃物扬长避短, 既保留了铝韧性好的优点, 又克服了铝硬度低的缺点; 既保留了玻璃硬度高的优点, 又克服了玻璃脆性的缺点。由于这两类废弃物优点的叠加, 又由于两种再生工艺的简化合一, 使这两类再生资源的价值倍增。根据废弃玻璃/铝基复合材料的特性,

可以考虑将其用于皮带运输机的托辊, 尤其对于矿山运输托辊, 应具有十分重要的应用价值。矿山现用钢或橡胶作为托辊材料, 但钢由于自身的重量, 要消耗大量的能量, 而橡胶托辊与传送皮带磨擦易产生静电, 从而引发矿山火灾; 而铝由于自重轻, 导电性较好, 可以作为替代材料, 但仅用铝, 则由于铝的耐磨性差而难以使用。通过向铝中加入废弃玻璃颗粒, 提高铝的耐磨性, 从而实现替代钢铁或橡胶材料的目的。

为了便于弄清各因素对废弃玻璃/铝基复合材料制备和性能的影响, 在本研究中首先采用了铸造铝合金(ZL105)作为基体合金。主要原因在于 ZL105 的固液两相区温度与废弃玻璃颗粒的软化点接近, 为搅拌铸造提供了有利的条件, 从而便于制备出废弃玻璃/铝基复合材料。如弄清了废弃玻璃加入 ZL105 合金的基本规律, 可为今后废弃玻璃/易拉罐复合材料的制备提供参考依据。在制备废弃玻璃/ZL105 复合材料的基础上, 研究了废弃玻璃/ZL105 复合材料的挤压态组织、性能及断口特征, 以期改进和优化材料的制备工艺并为今后的研究提供依据。

1 实验方法

1.1 实验原材料

将回收的废弃玻璃清洗、干燥, 再粉碎球磨成

^① [基金项目] 云南省省校合作项目 [收稿日期] 2000-12-12; [修订日期] 2001-03-05

[作者简介] 蔺成城(1975-), 男, 硕士研究生。

147 μm 大小的颗粒。铝合金为国产的 ZL105，其成分(质量分数, %)如下: Si 4.5, Cu 1.5, Mg 0.50, Zn 0.2, Mn 0.3, Fe 0.45, 其余为 Al。

1.2 复合材料的制备

先将 ZL105 加热至固液两相区($640\sim660^\circ\text{C}$)，在惰性气体保护下进行搅拌，然后将玻璃粉预热至 550°C 左右，再加入基体中。加入的粉末量为 15% (体积分数)，在合金的固液两相区边搅拌边加入，以防止颗粒聚集成团，待搅拌均匀后，升温浇注成铸锭。

将样锭加热到 450°C ，再放入预热至 350°C 的模具中，在 315 t 液压机上，将其墩为直径 90 mm 的棒材，再以一定的速度进行挤压，挤压比为 2:1。

1.3 性能测试

在废弃玻璃/Al 复合材料制品上割取金相试样，在光学显微镜下观察其组织。采用标准短试样($5\text{ mm} \times 30\text{ mm}$)，在 MTS 机上测试拉伸性能，拉伸速度为 0.1 mm/min ，然后用 PHILIPS515 扫描电镜观察其断口。

沿挤压棒材的方向截取摩擦磨损试样($6\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 16\text{ mm}$)，经 T5($525^\circ\text{C}, 4\text{ h}, 80^\circ\text{C}$ 水冷)处理，在 MM200 型摩擦磨损试验机上进行性能测试。摩擦方法为干摩擦，对磨材料选用黄铜，转速为 200 r/min (0.45 m/s)，以磨痕宽度代表磨损量。载荷分别为 10, 20, 40, 50, 100 N。与之对比的为基体合金 ZL105，两种材料的对磨时间都为 2 h。

材料的硬度采用布氏硬度来表征。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的组织

图 1 是废弃玻璃/ZL105 复合材料的挤压态组织的显微照片。由图可见，玻璃颗粒在材料中的分布较均匀，没有明显的聚集现象，其形状较尖锐，并存在少量的微裂纹。这表明采用的工艺较为合理，即玻璃可以加入熔融的铝中而玻璃颗粒无明显的软化。此外在颗粒的边缘上有少量的反应物附着，这表明铝和玻璃之间存在一定的反应。

经挤压后的基体组织较致密，无明显的疏松和缺陷。从基体中析出的初晶硅聚集在玻璃颗粒的周围和晶界上，形成了基体与颗粒之间的增强带。析出的初晶硅尺寸比增强粒子尺寸显然要小得多。

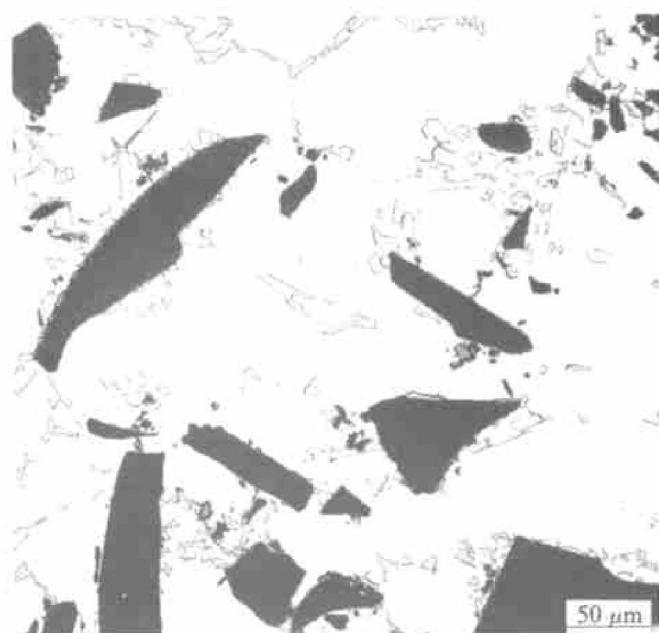


图 1 废弃玻璃/铝基复合材料挤压变形组织

Fig. 1 Microstructure of waste glass/ZL105

2.2 复合材料的硬度与断裂性能

表 1 列出了废弃玻璃/ZL105 复合材料、玻璃及基体 ZL105 的抗拉性能和硬度。可以看出复合材料的抗拉强度和硬度比基体有所提高，但硬度比玻璃颗粒略低，这与采用的测试方法有关。由于布氏硬度的压头较大，测试时得到的测试点不仅在玻璃颗粒上，也有可能在基体上，导致结果偏低。

表 1 玻璃、基体、复合材料的抗拉性能与硬度

Table 1 Tensile strength and hardness of glass, ZL105, waste glass/ZL105 composites

Sample	σ_b/MPa	$\delta/\%$	$\text{HB}_{2.5/62.5/30}$
Glass	24	-	80 ^[3, 4]
ZL105(cast)	167	0.8	57.5
Waste glass/ZL105	174	-	76.8

在拉伸过程中，基体表现出韧性断裂，基体中存在韧性断裂后形成的“韧窝”样组织，增强粒子表现出脆性断裂的特征(图 2(a))。整个材料的宏观断裂特征是脆性断裂。

2.2.1 裂纹萌生

在 SEM 相片上，观察不到一次裂纹，所见到的都是垂直于拉伸方向上的二次裂纹，或者是更高次的裂纹，难以判定裂纹萌生的地方。有以下几种萌生裂纹的可能性。

1) 玻璃自身的裂纹。从图 2(a) 中可以看到在 500 倍左右的视野内，玻璃粒子几乎都存在缺陷，

当然这些裂纹也有可能是二次裂纹。但是, 由铸态试样金相观察可知, 玻璃中确实存在微裂纹, 这些裂纹应是将废弃玻璃加工成颗粒时形成的。图 3 是扫描电镜视野中未加入合金前的废弃玻璃颗粒, 其上的裂纹清晰可见。

2) 颗粒与基体的结合处。在拉伸过程中, 由于拉应力的影响, 颗粒与基体有可能剥离, 那么这个剥离处即是裂纹萌生的地方, 如图 2(b) 和(c)。

在颗粒增强复合材料中, 微裂纹的萌生首先在基体与颗粒的剥离处或颗粒本身的破裂处发生^[5, 6]。从图 2(b) 中我们可以清楚地看到基体与颗

粒剥离处的裂纹, 而在金相照片下基体自身的缺陷却没有被发现。由此, 可以认为裂纹萌生主要由上述两种机制控制。

2.2.2 裂纹扩展

当微裂纹汇集成宏观裂纹后, 在外力驱动下, 宏观裂纹向前扩展。宏观观察失效的表面应较为平坦, 沿着最大主应力方向断裂。裂纹扩展方向一般有两种, 一是穿过已断裂的粒子, 二是穿过基体与粒子的界面。

在图 2(a) 中可以看到许多韧窝和存在裂纹的粒子。但是却很少见到已断裂的粒子与基体剥落的

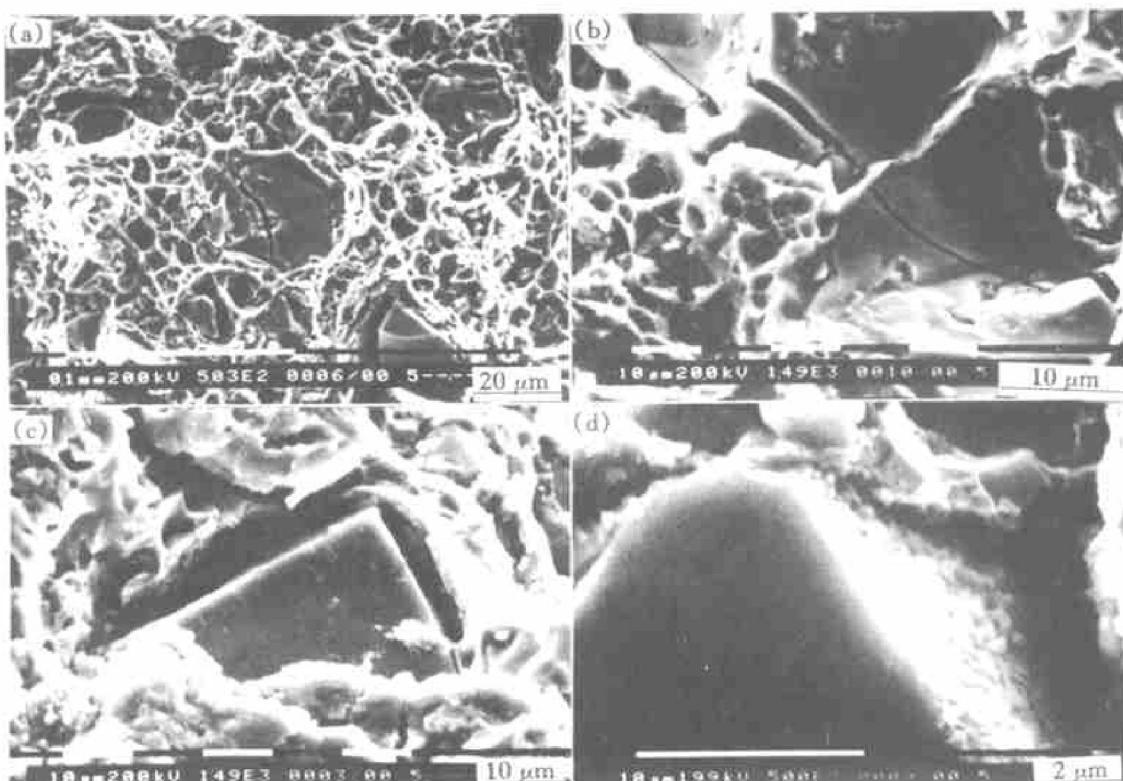


图 2 废弃玻璃/铝基复合材料拉伸断口形貌

Fig. 2 SEM micrographs of waste glass/ aluminum composites tensile fracture

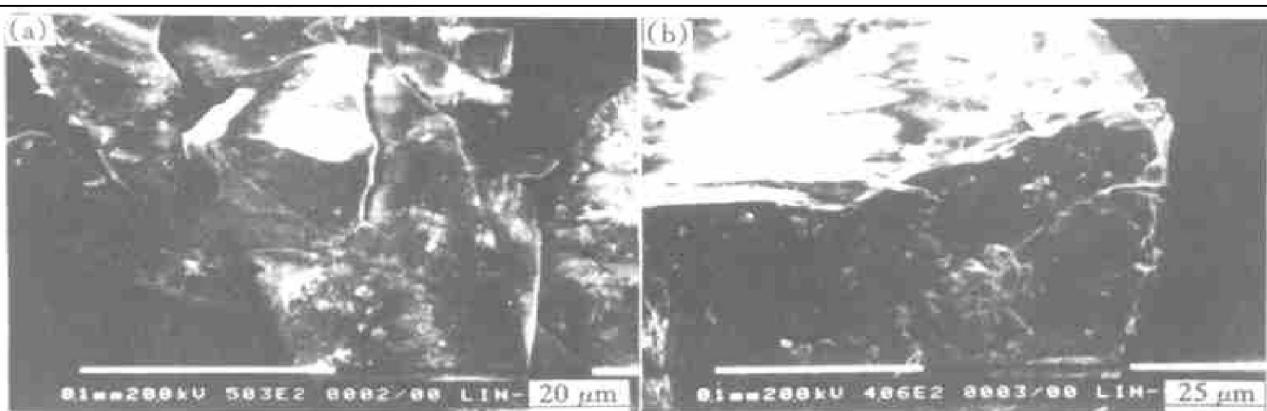


图 3 废弃玻璃颗粒原始形貌

Fig. 3 Micrographs of waste glass particle

情况。这同样表明粒子与基体的结合强度较好。同时可观察到视阈中玻璃粒子大小不均，大的与小的尺寸相差 5 倍以上。同时可以看到大的颗粒上几乎都有清晰可见的裂纹，而小颗粒上无明显裂纹。这说明在受外力时，大的颗粒比小颗粒更容易受力而破裂，这应是影响整个材料强度的主要原因。

在图 2(b) 中可以看到位于粒子与基体界面的裂纹扩展并不沿基体与粒子的界面进行，而是穿过已断裂的粒子。这说明粒子与基体的界面结合强度要好于玻璃粒子的强度。所以决定材料强度的关键，不在于基体与颗粒的结合强度上，而主要取决于玻璃粒子的强度。

从图 2(b) 中可更清楚地看到大颗粒上的裂纹。

从图 2(c) 可以看到，由于玻璃形状尖锐，其尖锐处前方基体组织上有一裂纹，这说明颗粒尖角处是应力集中的地方，也是易形成裂纹的地方。

2.3 界面反应生成物

从图 2(d) 可以看到一个放大的颗粒，值得注意的是颗粒与界面剥落处(图中光亮处)有着许多突出的小点，这些东西是界面生成物。文献[7]认为，在 Al_2O_3 纤维增强 Al-Si 系合金中，凝固时熔体中的活性较高的元素(Al, Mg)优先吸附在纤维/基体界面上，将纤维中的 SiO_2 还原，被还原的硅就依附于纤维表面形核、长大，成为初生硅非自发形核的质点。而文献[8]中进一步认为，铝硅共晶体中的共晶硅，同样可以依附在氧化铝纤维上形核长大。在试验观察中，发现在玻璃/Al 系统中同样存在这种现象，化学性质活泼的铝，将玻璃中的 SiO_2 还原，得到 Al_2O_3 和 Si，并依附于玻璃颗粒的表面。但这种反应并不是很强烈，从图中可以看到反应面的厚度不到 $0.2 \mu\text{m}$ 。界面上是否存在有共晶硅，还有待试验的进一步证实。

2.4 复合材料的摩擦性能

图 4 给出了基体合金与复合材料的磨损量(用磨痕宽度表示)与所加载荷的关系，图 5 给出了二者的摩擦系数与所加载荷的关系。其中，磨痕宽度采用读数显微镜测量，取 3 次测量值的平均值；而摩擦系数是取 5 次检测量(20, 40, 60, 80, 100 min)的平均值。从图 4 和 5 可知：

1) 在同一压力下，复合材料的磨损量在 50 N 以下时比基体合金低，但 100 N 时复合材料的磨损量却比基体合金大。

2) 在不同压力下，同一材料，压力越大，材料

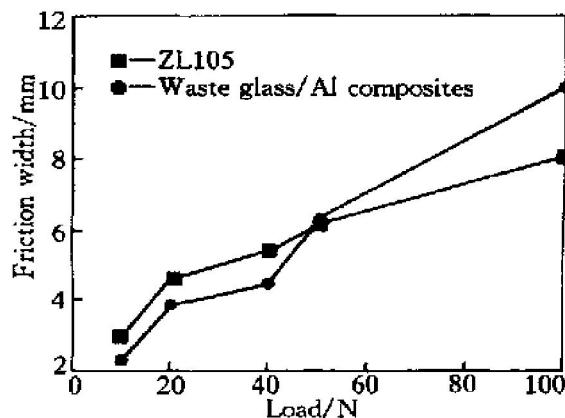


图 4 磨痕宽度与载荷的关系

Fig. 4 Relationship between friction width and load

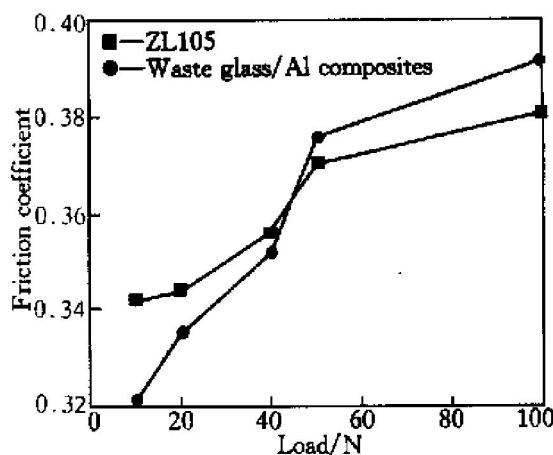


图 5 摩擦系数与载荷的关系

Fig. 5 Relationship between coefficient of friction and load

的摩擦系数越大，磨损量也越大。在低载时，复合材料的摩擦系数比基体合金小；当载荷加大到 50 N 以后，复合材料的摩擦系数大于基体合金。

在干摩擦条件下，摩擦副直接接触，容易发生粘着现象。基体的摩擦方式为滑动摩擦，主要的磨损方式为粘着磨损，无明显的磨屑迸落现象；而废弃玻璃/铝基复合材料的磨损方式除有粘着磨损外，还有磨料磨损。因为在磨损开始时有明显的磨屑迸落。

磨损过程中一个最重要的变化就是表层的变化，不同的表面形貌是不同磨损机理的反映。

基体磨损后，表面较粗糙，有较多层片结构，划痕清晰可见(如图 6(a))。而复合材料的表面基本特征是平坦光滑，且有细小连续的划痕(如图 6(b))。这些特征从另一个方面证明了基体合金的磨损形式为粘着磨损，而复合材料除有粘着磨损外，还有磨料磨损。

采用的铸铝合金属铝-硅系，其磨损机制是基

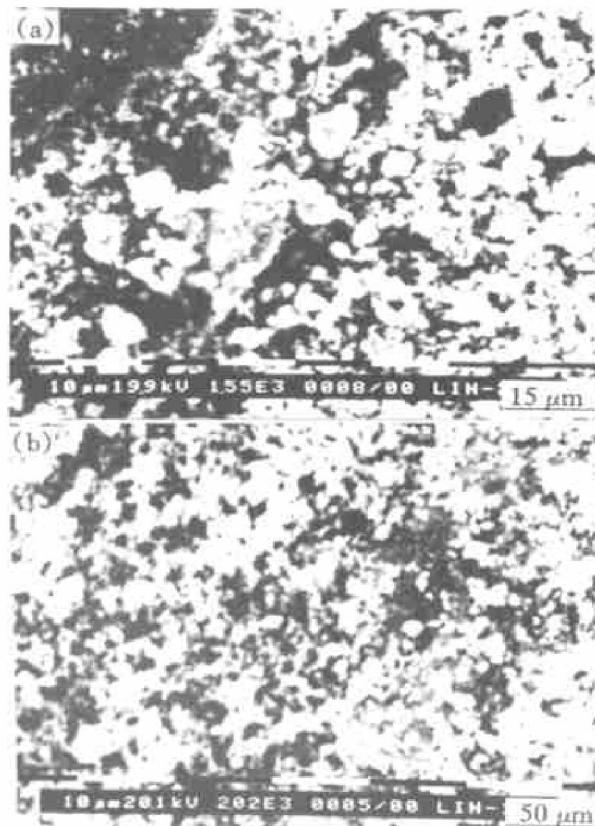


图 6 50 N 力作用下对磨 30 min 材料的摩擦形貌

Fig. 6 Micrographs of friction surface

- (a) —ZL105 ground for 30 min under load of 50 N;
- (b) —Waste glass/ ZL105 composites ground for 30 min under load of 50 N

于塑性变形理论的剥落机制, 其磨损速率由亚表层的裂纹扩展来控制; 而复合材料的磨损是由于亚表层的脆化而与脆性材料接近, 磨损速率由裂纹形成率与裂纹扩展共同控制^[9]。

如果要使玻璃颗粒起提高复合材料耐磨性的作用, 那么就要求在磨损过程中要由玻璃颗粒承受部分载荷, 即玻璃颗粒的承载能力要高于基体。可是在复合材料中, 所观察到的玻璃颗粒较大, 且存在裂纹, 虽然硬度大, 但脆性高。由于玻璃颗粒本身存在一定的微裂纹, 且裂纹在玻璃上的扩展极快, 因此复合材料的亚表层相当脆, 这一点由磨损中刚一加载, 片状磨屑即四散迸落得以证实。因而在重载情况下, 复合材料的磨损量比基体较大。在低载时复合材料的抗摩擦性能比基体要好, 这是因为复合材料与基体相比具有较高的硬度。在玻璃颗粒未发生破坏时, 复合材料的高硬度使其不易发生咬死, 从而使其粘着磨损的情况不如基体严重。

文献[10]中指出, 如果滑动速度较低(小于 0.5 ~ 0.6 m/s)、压强小于屈服极限, 而表层的力学性能(如硬度)较高, 粘着磨损就不易发生与发展。而

增加载荷将使磨损强度增加。这一点与实验结果相一致。

图 7 给出了基体和复合材料在 40 N 下的摩擦形貌图, 可见基体比复合材料的摩擦痕纹粗化, 犁沟加深, 撕裂形貌较多。此时, 复合材料的摩擦系数较小, 磨损量较低。



图 7 40 N 作用力下材料对磨 120 min 的摩擦形貌

Fig. 7 Micrographs of friction surface

- (a) —ZL105 ground for 120 min under load of 40 N;
- (b) —Waste glass/ ZL105 composites ground for 120 min under load of 40 N

综上所述, 复合材料的摩擦性能在 100 N 时比基体材料下降的主要原因在于玻璃有较多的微裂纹, 导致亚表层脆性大。所以, 要改善复合材料的耐磨性, 应当减少废弃玻璃颗粒本身的加工裂纹。

如果采用高速离心摩擦球磨, 就能使玻璃颗粒达到 10 μm 以下, 且借助摩擦效应使玻璃颗粒互相研磨, 可实现颗粒球化, 并减少玻璃颗粒的加工裂纹, 从而使整个材料的性能得到进一步的提高。

3 结论

- 1) 采用搅拌铸造的方法, 将废弃的玻璃颗粒与 ZL105 进行复合, 再挤压成型, 得到了实用的复合材料制品, 从而为废弃玻璃的再生利用找到了一

种简便易行的方法，同时也为制备颗粒增强铝基复合材料提供了一种新的思路。

2) 得到的材料具有良好的界面结合，颗粒在基体中分布较均匀，对材料抗拉强度和硬度的提高有一定的贡献。其耐磨性在载荷较低时比基体有一定的提高。作为增强相的玻璃颗粒，它的形状、大小和加工裂纹的多少是提高材料力学性能的关键。

[REFERENCES]

- [1] ZUO Tie-yong(左铁镛), WENG rui(翁瑞). 国外环境材料的研究进展及发展方向 [J]. Materials Review (材料导报), 1997, 11(5): 1- 4.
- [2] JIN Zong-zhe(金宗哲), FANG Rui(方锐). “绿色材料”的新发展 [J]. Material Review (材料导报), 1997, 11(5): 7- 10.
- [3] Nanjing Fiberglass Research & Design Institute(南京玻璃纤维研究院《玻璃测试技术编写组》). The Testing Technology of Glass(玻璃测试技术) [J]. Beijing: China Construction Industry Press, 204.
- [4] PAN Shou-qin(潘守芹). The New Type Glass(新型玻
- [5] Rohatgi P K, Pai B C, Panda S C. Preparation of cast aluminum-silica particle composites [J]. J Mater Sci, 1979, 14: 2277.
- [6] Pai B C, Rohatgi P K. Production of cast aluminum-graphite composites using a pellet method [J]. J Mater Sci, 1978, 13: 329- 335.
- [7] ZHOU Bi-de(周彼德), LIU Zheng(刘政). Al₂O₃/AlSi合金复合材料凝固组织的研究 [J]. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 1990, 7(2): 31- 36.
- [8] LIU Xiao-mei(刘小梅). 压铸 Al₂O₃/ZL109 复合材料的组织与断口特征 [J]. Light Alloy Fabrication Technology(轻合金加工技术), 1997, 25(3): 30- 33.
- [9] WU Jie-jun(吴洁君), WANG Diambing(王殿兵), GUI Man-chang(桂满昌), et al. SiC 颗粒增强铝基复合材料摩擦表层、亚表层形貌分析 [J]. Materials Science and Engineering(材料科学与工程), 1999, 17(3): 74- 77.
- [10] GAO Ca-qiao(高彩桥), LIU Ji-jun(刘家浚). Adhesive Abrasion and Fatigue Wear of Materials(材料的粘着磨损与疲劳磨损) [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1989. 5- 6.

Microstructure and mechanical properties of waste glass/ aluminum metal matrix composites

LIN Cheng-cheng¹, ZHANG Di¹, HU Ke-ao¹, QING Ji-nings¹,
WANG Hu-ming¹, WANG Wen-long¹, SUN Ke-we²

- (1. State Key Laboratory of MMCs, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, P. R. China;
- 2. State Engineering Center of Solid Resource Recycling, Kunming 650093, P. R. China)

[Abstract] Waste glass particles were successfully introduced into aluminum-base alloy (ZL105) melts as reinforcement to produce glass particle reinforced Al composites through vortex method. The microstructures, mechanical properties and fracture mechanism were investigated. It was found that the waste glass particles are distributed uniformly in matrix alloy. There is interfacial reaction at interface between glass particle and matrix alloy. Compared with matrix alloy, the mechanical properties of composites are improved due to the incorporation of waste glass particles. Dispersion of glass particle in the matrix increases their resistance to wear under low load.

[Key words] waste glass; aluminum alloy; vortex; fracture; wear resistance

(编辑 袁赛前)