

CuZnAl 合金摩擦过程中的扩散与相变^①

周晓霞 刘正义

(广州冷机公司电冰箱压缩机研究所, 广州 510470)

摘 要 对 CuZnAl 形状记忆合金摩擦过程中的组织及成分变化进行了研究。结果表明: CuZnAl 形状记忆合金在急冷急热、强烈变形的摩擦过程中发生了由单一的 M18R 马氏体 β' 相向 $\alpha + \beta$ 双相平衡组织的转变; 当摩擦条件较“缓和”时, 沿摩擦表面形成 α 和 β 交替出现的组织; 当摩擦条件较“恶劣”时在摩擦层表层出现 β 相层, 由表向内依次为 α 相层、 $\alpha + \beta$ 双相层、交叉马氏体层。此时 β 相容易从基体中剥落, 合金的耐磨性低。

关键词 CuZnAl 形状记忆合金 摩擦磨损 扩散 相变

中图法分类号 TG146.1

据文献[1, 2]报导, 55SiMnMo 钢在滑动摩擦过程中表面会形成摩擦白层, 它是一种超细晶马氏体。该白层硬度高达 140.0 MPa, 且耐腐蚀。形成摩擦白层需要满足如下三个条件: (1) 摩擦表面急冷急热; (2) 摩擦过程中产生变形; (3) 必须是有马氏体相变发生的材料。

为了更进一步探讨摩擦白层的本质和产生条件以研究金属摩擦过程中发生的各种变化, 我们选择了 CuZnAl 形状记忆合金进行摩擦实验。CuZnAl 合金摩擦之前的原始组织为 M18R 单相马氏体 β' 。 β' 本身就是受热之后的急冷产物, 在保证摩擦过程急冷急热的条件下, 如果在摩擦层内没有组元的扩散, 这种材料将由于受到动态回复和再结晶作用而产生超细晶马氏体。由于 Zn 和 Al 是两种扩散能力很强的元素, 这种合金在摩擦过程中是否会由于合金元素的扩散而发生除超细晶以外的其它变化还有待于通过实验得出正确的结论。

过去对 CuZnAl 形状记忆合金研究的重点只放在其记忆效应^[3-5]、记忆机理^[5,6], 非摩擦条件下的相变特点^[7-13]等方面^[14,15], 而对其摩擦效应缺乏了解, 因此, 对该合金在摩擦

条件下的相变特点作进一步研究具有一定理论意义。

1 实验材料、方法及设备

试样制备过程如下: 将电解铜(含 Cu 量 99.995%), 纯锌(含 Zn 量 99.995%), 纯铝(含 Al 量 99.79%) 在碳硅棒炉中用石墨坩埚熔炼并复熔一次; 将熔炼温度控制在 1150℃~1200℃, 浇注后立即水淬, 然后于 840℃保温 2h 进行扩散退火; 去外皮, 再将其锻成 d 32 mm 的圆棒, 锻造温度为 600~800℃。经取样分析, 测得 Cu 与 Zn 及 Al 的质量分数分别为 70.15%, 20.96% 和 3.86%, 其电子浓度为 1.416。然后将其加工成摩擦试样。摩擦试样是一个外径 d 28 mm, 内径 d 20 mm, 高 15 mm 的圆环。

将上述摩擦试样首先进行 680℃+60 min 炉冷的平衡退火处理。经退火后, 组织转变为 $\alpha + \beta$ 双相平衡组织。对这两相进行电子探针成分分析, 测得 α 相的 Cu, Zn, Al 的质量分数分别为 71.710%, 24.363% 和 2.927%, 其电子浓度为 1.363; β 相的 Cu, Zn 和 Al 的质量

① 收稿日期: 1998-11-26; 修回日期: 1999-03-22 周晓霞, 女, 34 岁, 硕士, 工程师

分数分别为 66.431%、28.641% 和 4.929，其电子浓度为 1.482。

再将这些试样进行记忆处理，规范如下：

- (1) 830 ℃，20 min 水淬；
- (2) 在 100 ℃的沸水中煮 1.5 h 进行时效；
- (3) 在 0 ℃和 100 ℃两个温度环境中反复 10 次，进行相变热循环处理。

上述处理后，合金转变为单一的非平衡马氏体组织 β' 相，其形状恢复率 $\lambda=96\%$ ，相变点 $M_s=53\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $M_f=38\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $A_s=42\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $A_f=62\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。其显微硬度 $H_m=214.5\times9.8\text{ MPa}$ 。此即为摩擦前的原始组织。

摩擦实验在国产 MM-1000 型摩擦材料试验机上进行。采用无级调速及气压加载。对磨件不动，试样转动。对磨件和试样的尺寸相同。对偶件均采用含碳量为 0.45% 的碳素钢，其摩擦端面经高频感应淬火(淬火层厚度为 1~2 mm)和 150 ℃回火之后，获得回火马氏体，硬度为 HRC55~58。

金相观察设备：普通光学金相显微镜和 XJG-05 型光学金相显微镜，JCX-733 型扫描电子显微镜，TEM-JEM-100CX-II 型透射电子显微镜。

X 射线衍射仪：D/MAX-RC 型，用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射，50 kV，100 mA，Ni 滤片，石墨单色器。

显微硬度测定在 NEOPHOT-I 型光学显微硬度计上进行，使用负荷为 $48\times10^{-2}\text{ N}$ 。

摩擦前后的质量测定在 G2AT 型质量仪

上进行。

2 实验过程与结果

2.1 摩擦条件及加压后的转速值和摩擦前后的质量变化

7 个试样，各试样均在 1 000 r/min，0.98 MPa 下预磨 30 min，保证各试样的磨合区在摩擦面上均匀分布，然后在不同条件下进行高速高压摩擦。其实验条件及加压后的转速值(ω')和摩擦前后的质量损失(Δm)列于表 1。

由表可知，在其它条件固定的情况下，与水冷试样相比，即表中 112[#] 试样与 115[#] 试样相比，113[#] 试样与 114[#] 试样相比，油冷试样的质量损失低一个数量级，而水冷试样加载后的转速值则普遍低于油冷试样，亦即水冷条件下的摩擦系数高于油冷，冷却介质对 ω'/ω 和 Δm 的影响最大。在冷却介质固定的情况下，其 Δm 的变化不大。这是由于在一定的转速和压力范围内，冷却介质对摩擦表面的温度和温度梯度的影响最大，在以后的金相观察及电子探针成分测定中将会看到，在这两种冷却介质下摩擦表层的组织形态存在较大的差异，这种差异对材料的耐磨性将产生很大的影响。

2.2 X 射线衍射分析

该合金在退火状态下的 X 射线衍射数据表明，它仅由 α 和 β 这两个相组成，这与该合金的三元平衡相图和 CuZn 二元相图以及金相

表 1 CuZnAl 合金的摩擦条件及实验结果
Table 1 Conditions and results of friction tests of CuZnAl Alloy

Specimen No.	Speed before loading $\omega/(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	Pressure / MPa	Time / min	Cooling medium	Speed after loading $\omega' / (\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	ω' / ω	Mass loss/ g
112 [#]	2 000	1.85	15	Oil	1 080	0.54	0.018 77
113 [#]	2 000	1.67	15	Oil	1 660	0.83	0.012 16
114 [#]	2 000	1.67	15	Water	1 280	0.64	0.191 35
115 [#]	2 000	1.85	15	Water	960	0.48	0.134 59
116 [#]	2 000	1.85	3	Water	920	0.46	0.070 03
117 [#]	2 000	1.85	5	Water	940	0.47	0.083 90
118 [#]	1 500	1.85	15	Water	1 425	0.95	0.070 43

观察相符;合金摩擦之前的原始组织是 M18R 单相马氏体 β' , 其晶格常数为: $a=4.448\text{ \AA}$, $b=5.313\text{ \AA}$, $c=38.430\text{ \AA}$, $\beta=89.6^\circ$ 。112[#] 至 118[#] 试样摩擦之后的 X 射线衍射结果表明, 所有试样经摩擦之后均发生了相变: 由单相马氏体 β' 转变为 $\alpha+\beta$ 双相平衡组织。

2.3 摩擦层的显微组织及电子探针成份分析

(1) 图 1 是 112[#] 试样(油冷)摩擦层截面的扫描电镜照片。根据摩擦层各区的形貌差异

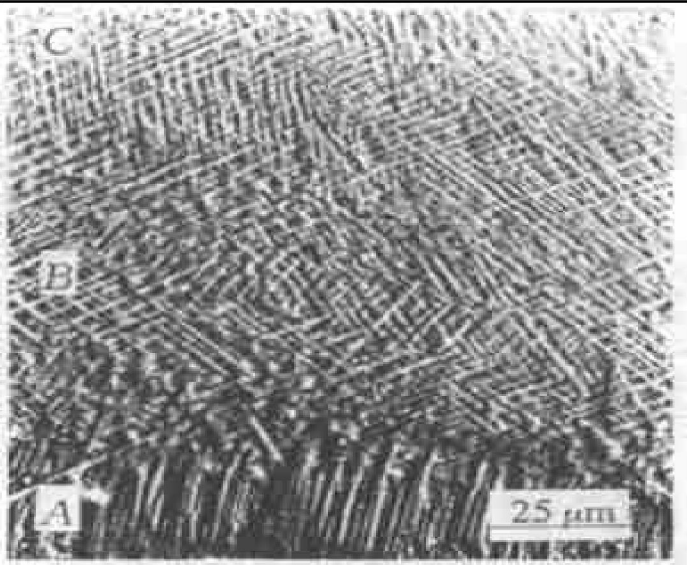


图 1 112[#] 试样摩擦层组织, 5% FeCl₃ 的盐酸溶液浸蚀

Fig. 1 Cross section of specimen 112[#] after friction test (Etched in HCl solution with 5% FeCl₃)

和合金元素分布的不同, 可以将它分为三个层, 分别称之为 A, B 和 C 层。

A 层在摩擦层的最表面, 厚度约 30 μm , 该层存在着 α 和 β 两个相。图中呈细针状且颜色较浅、突出出来的是 β 相, 夹在 β 相之间的基体是 α 。图 2(a) 是 A 层在高倍下的形貌像。其中白色长条为 β 相, 其余的是 α 相。图 2(b) 是 A 层中 Al, Zn 元素的线扫描。由图可见, Al, Zn 均呈锯齿状, 且 Al 的成份波动比 Zn 大。表 2 列出了图 2(a) 所显示的 α 和 β 两个相的电子探针成份测定结果。

A 层硬度平均值为 $252.4 \times 9.8\text{ MPa}$, 比基体层略高, 这是由于该层由 α 和 β 相组成, 且在油冷的条件下摩擦系数小、摩擦力低、组织畸变程度小以及对硬度的贡献小的缘故。

B 层厚度约 100 μm , Al、Zn 均匀分布且与基体内的 Al、Zn 含量相近。据显微形貌观察, 可判断它是交叉马氏体。有关交叉马氏体的形

表 2 图 2(a) 中微区成分分析
Table 2 Composition of α (black) and β (white) phases in Fig. 2(a)

Phase(area)	Al/ %	Zn/ %	Cu	Zn's normality
α (black)	1. 535	26. 960	Bal.	33. 591
β (white)	4. 412	25. 556	Bal.	42. 625

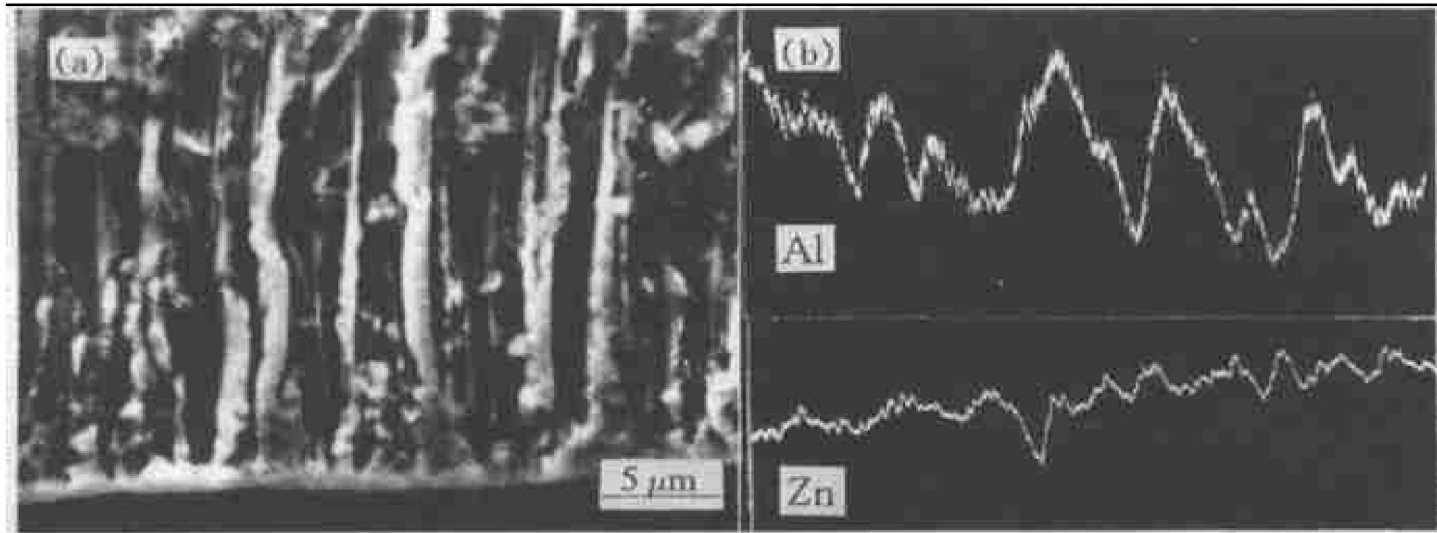


图 2 A 层的高倍形貌像及 Al, Zn 的线扫描, 5% FeCl₃ 的盐酸溶液浸蚀

Fig. 2 Morphology at high magnification of sub-layer A (a) and line scanning profiles of Al and Zn (b) (etched in HCl solution with 5% FeCl₃)

成机理, 目前尚未见到详细报导, 一般认为它是在外应力作用下产生的。它的主要形貌特征是马氏体板条相互交叉, 呈网格状。该区硬度值与基体相同。

C 层即为基体层。

以上各层的化学成份近似相同, 这说明 Al 和 Zn 原子主要是沿摩擦表面进行了短距离的扩散。

113[#] 摩擦层的组织形貌与 112[#] 相似, 只是与 112[#] 相比, *A* 和 *B* 层均比较薄, 厚度只是 112[#] 的 2/3 倍。

(2) 115[#], 116[#] 和 117[#] 试样(水冷)摩擦层的组织形貌相似, 从表面到内部基体, 按组织形貌, 可将其分为 5 个不同的亚层, 只是各层的厚度和发展程度相对不同的试样来说略有不同。这是由于它们都在相同的冷却介质、压力和转速下进行摩擦的, 虽然摩擦时间上存在着差异, 但在一定的范围内这种差异对它们在组织形貌等方面的变化不会产生质的差别。

图 3 是 116[#] 试样摩擦层的扫描电镜形貌。由图可见, 从表面到内基体, 从形貌差别来看, 可将它们分为 *A*, *B*, *C*, *D* 和 *E* 五个亚层。其中 *E* 层是基体层, *D* 层是紧靠在 *E* 层的

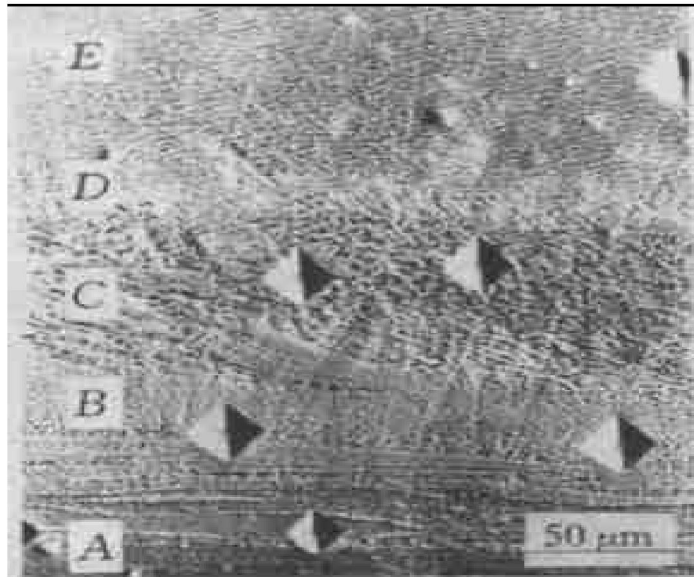


图 3 116[#] 试样摩擦层的组织,
5% FeCl₃ 的盐酸溶液浸蚀

Fig. 3 Cross section of specimen 116[#]
after friction test
(Etched in HCl solution with 5% FeCl₃)

交叉马氏体层, 该层成份和硬度与 *E* 层相近。下面主要介绍其余的 3 个层。

图 4 是 115[#] 试样的金相组织, 由于放大倍数较高, 我们可以更清楚地看到 *A*, *B* 和 *C* 三个亚层的组织形貌。从形貌上来看, *A* 层组织细小、致密, 几乎看不到晶粒和晶界, 该层硬度是正常热处理下获得的 β 和 α 或 β' 的 1.8 ~ 2.3 倍, 为 $H_m = 479.1 \times 9.8 \text{ MPa}$ 。*B* 和 *C* 层则不同, 已经能够明显地区分晶粒和晶界。*B* 层和 *C* 层的主要区别在于 *B* 层组织相对细小, 且主要含 α 相, β 相很少; 而 *C* 层则相对粗大, 且主要含 β 相, α 相较少, *B* 和 *C* 层的硬度值与基体均相近。

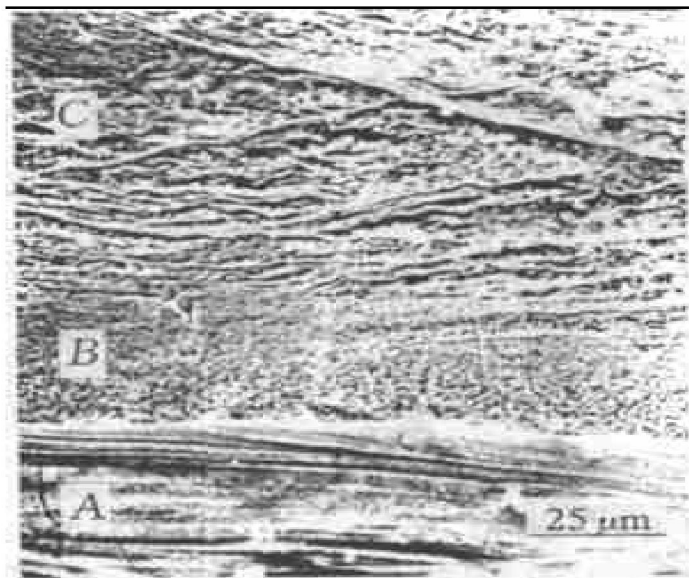


图 4 115[#] 试样摩擦层的组织形貌像,
5% FeCl₃ 的盐酸溶液浸蚀

Fig. 4 Cross section of specimen 115[#]
after friction test
(Etched in HCl solution with 5% FeCl₃)

表 3 为 116[#] 试样 *B* 和 *C* 层微区成份分析。由表可见, 在 *C* 层, 黑色晶粒富 Cu, 贫 Al, 贫 Zn, 锌当量值低, 因此判断它是 α 相; 白色晶粒的 Cu 含量低而 Al 与 Zn 含量高, 锌当量值高, 因此判断它是 β 相。在 *B* 层, 黑色晶粒同样富 Cu, 贫 Al, 贫 Zn, 因此判断它是 α 相; 不同的是, 白色晶粒的 Zn 当量虽略高于黑色晶粒, 但仍然很低, 因此可以认为白色晶粒绝大部分是 α 相。同样的相在同一区域却出现两种不同的颜色, 这可能与各晶粒的取向不同, 因

表 3 116[#] 试样 B 和 C 层晶粒成分分析

Table 3 Composition of crystals in sub-layer B and C of tested specimen 116[#]

Sub-layer	Colour of crystals	w (Al) / %	w (Zn) / %	Cu	Zn's normality
C	black	2.080	25.300	Bal.	34.221
C	white	3.807	24.786	Bal.	40.011
B	black	2.495	22.872	Bal.	33.645
B	white	3.001	22.874	Bal.	35.546

而和畸变程度不同、对浸蚀液的抗腐蚀性不同有关。

为了观测元素的总体分布，我们对摩擦截面各层进行了电子扫描成分测量。由表 4 可见，表面 Zn 和 Al 含量最高，中间最低，内部基体成分介于两者之间。说明 Zn 和 Al 元素相对 Cu 元素由内部到摩擦接触面进行了长距离上坡扩散。

表 4 116[#] 试样 A ~ E 层的成分分析

Table 4 Composition of sub-layer A ~ E of tested specimen 116[#]

Sub-layer	w (Al) / %	w (Zn) / %	Cu	Zn's normality
A	6.201	24.853	Bal.	47.371
B	2.792	21.132	Bal.	33.243
C	2.942	23.626	Bal.	35.985
D	3.375	23.644	Bal.	37.556
E	3.091	24.887	Bal.	37.619

2.4 透射电镜观察

选择 117[#] 试样进行透射电镜观察。该试样 A 层厚度约 34 μm，B 层厚度约 30 μm，C 层约 60 μm。联系制样过程，预料看到的将很可能是 B 层中的 α 相。

图 5 为 117[#] 试样摩擦层的透射电镜形貌像。由图可见，该区组织很细小，对该层进行电子衍射花样分析，得图 5(b) 所示结果，可见该区电子衍射斑点被拉长，说明在摩擦过程产生的畸变并未由于摩擦热通过动态回复与再结晶而得到完全消除，而是部分保留下来了。其电子衍射花样标定结果见图 5(c)，为 α 相的 (101)，即 (101)_{fcc}。

该电镜试样未出现 β 相的电子衍射花样，这就进一步证实了上一段的判断，同时说明 B 区主要存在着 α 相，这与扫描电镜观察的结果是一致的。

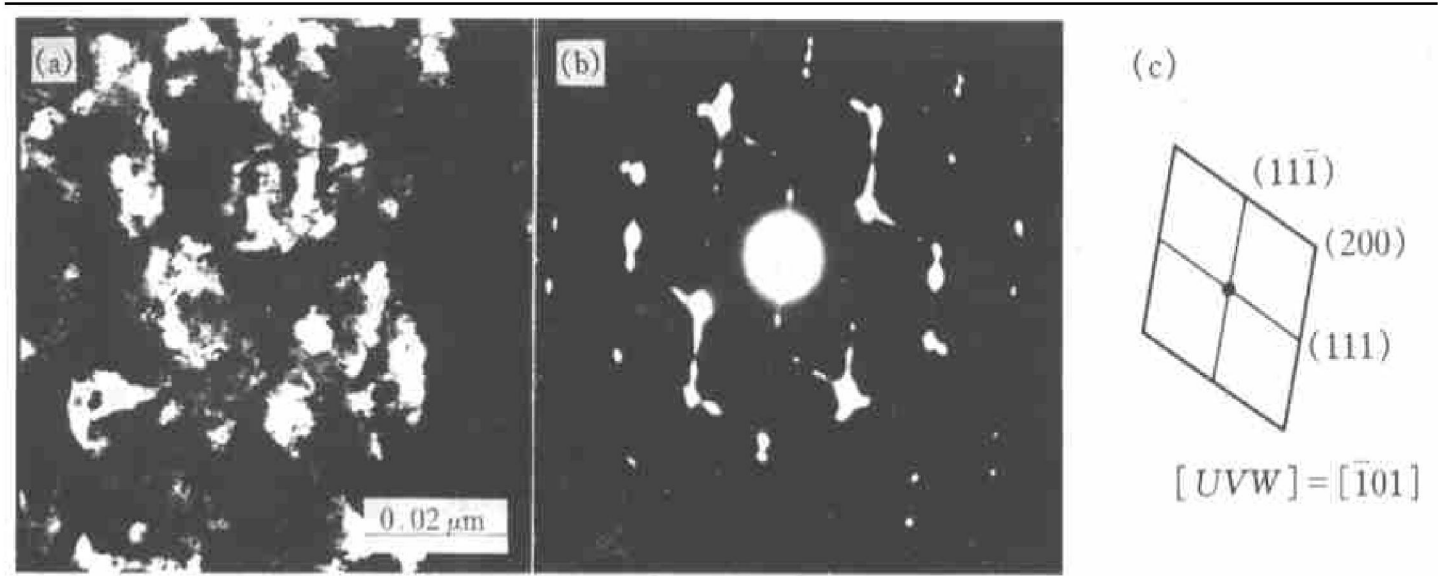


图 5 117[#] 试样摩擦层的透射电镜形貌像、衍射花样及晶格指数的标定

Fig. 5 Morphology (a), diffraction pattern (b) and crystall index's mark (c) of tested specimen 117[#]

3 结果分析与讨论

摩擦表面 Al, Zn 元素富集的原因主要是由于摩擦层存在着强烈的温度梯度。

根据金属学原理,空位的平衡浓度 c 可表示为:

$$c = a \exp(-Q_f/RT)$$

其中 a 是由振动熵决定的系数, Q_f 为形成空位的激活能, R 为气体常数。在摩擦条件下可以认为 c 主要与温度(T)有关,在其它条件不变的情况下,它是随着 T 的升高而成指数升高的。因此可以认为摩擦层存在着强烈的空位梯度:表面空位浓度明显高于基体中空位浓度,因而对原子半径大的 Al, Zn 元素产生强烈的吸引力,Al 和 Zn 原子在最表层的富集势必导致紧靠富集区的次表层产生贫 Al 和贫 Zn 带,这也是上坡扩散的主要特征。

在一定的转速、压力范围内,冷却介质对材料的摩擦系数影响最大。油冷条件下,摩擦系数小,产生的摩擦热也少,表面温度及温度梯度都较低。因此表面 Zn 和 Al 的富集程度就低,加之油的冷却能力弱,表面急热急冷速率低,因此在摩擦表面形成的是沿表面交替排列的 $\alpha + \beta$ 双相平衡组织。界面是原子的弱结合面,裂纹易于从此处产生,但由于此时 α 和 β 界面垂直于摩擦力的方向,新相的这种分布形式对材料耐磨性的提高最有利。

水冷条件下,摩擦系数大产生的摩擦热也大,表面温度及温度梯度都较高,因此表面 Zn、Al 的富集程度就高。加之水的冷却能力强,表面急热急冷速率低,因而从摩擦表面到内部基体形成的依次是 β 相区、 α 相区、 $\alpha + \beta$ 相区、交叉马氏体区和基体区。由于此时各区界面平行于摩擦力的方向,加上在水冷条件下摩擦力本身又较大,因此在这种条件下材料的磨损量就大。

综上所述,合金元素的扩散对材料在摩擦过程中的组织变化起着重要的作用。合金元素的扩散,使 CuZnAl 材料原来的淬火组织在摩

擦过程中的急热急冷条件下转变为双相平衡组织。

4 结论

(1) CuZnAl 形状记忆合金在急冷急热、强烈变形的摩擦过程中均发生了相变:由单一的 M18R 马氏体 β' 转变为 $\alpha + \beta$ 双相平衡组织。这是由于摩擦过程中合金元素的扩散起着重要的作用。

(2) 摩擦条件不同,新相的形态、分布均有所不同。这主要是由于在不同的摩擦条件下合金元素的扩散距离和方向不同。当摩擦条件较“缓和”时,摩擦热少,温度梯度小,Zn 与 Al 只沿平行于摩擦的方向作短距离扩散,结果沿摩擦表面形成 α 和 β 交替出现的组织, β 呈针状, β 之间是基体 α 相。当摩擦条件较“恶劣”时摩擦热多,表面温度及温度梯度大,Zn 与 Al 原子由内部向表面作长距离上坡扩散,表面 Zn 与 Al 富集,中间出现贫 Zn,贫 Al 带,结果在摩擦层的最表层出现的是 β 相层,由表向内,依次为 α 相层、 $\alpha + \beta$ 双相层、交叉马氏体区和基体层。

(3) 由于新相的组织形态及分布的不同,使该合金的耐磨性不同。当 α 与 β 沿摩擦面交替出现时,合金的耐磨性高;当 β 与 α 由摩擦表面向内部基体依次出现时, β 相容易从基体中剥落,合金的耐磨性低。

REFERENCES

- 1 Lui Zhengyi(刘正义), Fu Jian(符坚) and Zhuang Yuzhi(庄育智). Acta Metall Sinica(金属学报), 1989, 5(4): A270.
- 2 Fu Jian(符坚), Lui Zhengyi(刘正义) et al. J Mech Eng(机械工程学报), 1990, 26(6): 35.
- 3 Kong Xiangyan(孔祥炎) and Gao Anjuan(高安娟). J Central South Inst Mining & Metallurgy(中南矿冶学院学报), 1983, 36(2): 49.
- 4 Wayman C M and Shimizu K. Metal Sci J, 1972, 6:

- 175.
- 5 Schroeder T A and Wayman C M. *Acta Metall Mater*, 1977, 25: 1375.
- 6 Jiang Lixin(姜立新), Lu Wei(吕伟), Jiang Bohong(江伯鸿) and Xu Zuyao(徐祖耀). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1991, 1(1): 51.
- 7 Lu Wei(吕伟), Jiang Bohong(江伯鸿) and Xu Zuyao(徐祖耀). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1993, 3(2): 47.
- 8 Huang Yuanshi(黄元士), Lin Guangming(林光明) and Lai Oulue(赖奇略). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1993, 3(2): 57.
- 9 Tan Shusong(谭树松) and Xu Huibin(徐惠彬). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1994, 4(3): 52.
- 10 Wang Shiwei(王世伟) and Wang Mingpu(汪明朴). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1994, 4(3): 65.
- 11 Yang Zhigang(杨志刚), Fang Hongsheng(方鸿生), Wang Jiajun(王家军) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1996, 6(2): 61.
- 12 Wang Mingpu(汪明朴), Jin Zhanpeng(金展鹏), Yin Zhimin(尹志民) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1996, 6(2): 73.
- 13 Bo Xiangzheng(薄祥正), Fang Hongsheng(方鸿生), Yang Zhigang(杨志刚) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1996, 6(4): 66.
- 14 Li Baomian(李宝绵), Li Hongcheng(李洪程) and Li Anguo(李安国). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1993, 3(3): 75.
- 15 Hao Hongqi(浩宏奇), Ding Huadong(丁华东), Li Yawen(李雅文) and Jin Zhihao(金志浩). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1997, 7(3): 120.

DIFFUSION AND PHASE TRANSFORMATION OF CuZnAl ALLOY DURING FRICTION

Zhou Xiaoxia and Liu Zhengyi

Guangzhou Refrigeration Co., Ltd. Guangzhou 510470, P. R. China

ABSTRACT The changes on microstructure and composition in Cu-Zn-Al shape memory alloy during friction have been investigated. It is shown that M18R martensite transforms into $\alpha + \beta$ when cooling, heating rapidly, and deforming strongly during friction test. In mild friction, α and β phases appear alternately along the surface. On the contrary, in severe friction, the phase layers present from the outmost surface inward are: β , α , $\alpha + \beta$, cross-martensite subsequently. In this case, it is easy for β phase to break away, thus results in poor wearing resistance.

Key words CuZnAl shape memory alloy friction and wear diffusion phase transformation

(编辑 何学锋)