

挤压对 $ZrB_2/6063Al$ 复合材料组织及其摩擦磨损特性的影响

李惠¹, 焦雷², 梅运柱², 何忠秀², 李永博²

(1. 江苏科技大学, 江苏 镇江 212003)

(2. 江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘要: 以 $6063Al-(K_2ZrF_6+KBF_4)$ 为反应体系, 原位反应制备了 $ZrB_2/6063Al$ 铝基复合材料, 采用挤压方法对复合材料进行塑性加工。研究了挤压前后复合材料的微观组织变化, 以及挤压工艺对复合材料摩擦磨损性能的影响。结果表明: 铸态原位内生制得的复合材料, 基体晶粒大小为 $30\sim 50\ \mu m$, ZrB_2 颗粒呈规则的多边形, 团聚现象严重。经过挤压加工之后, 复合材料晶粒细化, 大小为 $7\sim 14\ \mu m$, 增强颗粒呈有圆边的多边形, 分布均匀, 尺寸为 $1\sim 3\ \mu m$, 团聚改善。由于挤压后增强颗粒分布更加均匀, 颗粒更加圆钝, 使得摩擦后磨痕表面更加平整, 各部分凹凸差异减小。摩擦系数随着载荷的增大而减小, 载荷为 $12\ N$ 时摩擦系数最小为 0.29 , 相比于原始铸锭复合材料的最小摩擦系数减小了 32.4% 。挤压后复合材料的磨损体积和磨损宽度均减小, 耐磨性也得到了很大的提高。复合材料的磨损机制是以磨粒磨损为主, 轻微粘着磨损为辅。

关键词: $ZrB_2/6063Al$ 复合材料; 挤压; 微观组织; 摩擦磨损性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3017-06

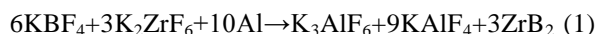
铝基复合材料由于具有比强度高、比模量高、耐高温、耐磨损等优良的使用性能, 被普遍认为是一种较理想的结构材料^[1-3], 而颗粒增强金属基复合材料更因制造成本低、材料各向同性、可采用传统的塑性加工方法成形、易于批量化生产等优点而备受重视^[4]。美国 Ford 公司、日本 Toyota 公司均已将 SiC 颗粒增强铝基复合材料应用到轿车制动盘上^[5], 德国试图将铝基复合材料的制动盘运用在 ICE-1 线路的高速列车上, 并进行了模拟制动试验^[6], 在保证安全的前提下, 预计使用寿命会超过 15 年。此外, 日本和美国的公司生产了可以用于电子封装的 PAMCs, 也将颗粒增强铝基复合材料广泛应用于航空以及军工领域, 并取得了重大进展^[7]。

颗粒增强铝基复合材料拥有优异的耐磨性能, 在航天、军工、电子、汽车工业、交通运输等领域具有广阔的应用前景。众多学者对其耐磨性进行了研究。焦雷^[5]等研究了超声化学原位制备 $(ZrB_2+Al_3Zr)_p/2124$ 复合材料的磨损性能。Alpas^[8]等认为, 增大颗粒尺寸可提高复合材料的耐磨性; 而 Vogiatzis 和 Skolianos^[9]等发现随 SiC 颗粒尺寸从 $10.7\ \mu m$ 增加到 $29\ \mu m$ 时, 复合材料的耐磨性下降。江润莲^[10]等研究了 $(Al_2O_3+Al_3Zr)_p/$

A359 复合材料的磨损性能, 指出随着内生颗粒体积分数的增加, 复合材料的磨损量急剧下降。孙继兵^[11]等研究了不同载荷下 SiO_2 颗粒增强铝镁基复合材料的磨损性能, 研究表明, 不同载荷作用下材料呈现不同的耐磨性能。对于金属基复合材料摩擦磨损性能的研究有很多, 但对于塑性加工后复合材料的摩擦磨损性能的探究甚少, 而挤压是塑性加工中最为常用的手段之一, 也是这类复合材料研究的重点。因此, 本实验采用原位反应法制得 $ZrB_2/6063Al$ 铝基复合材料, 详细研究了挤压成型对 $ZrB_2/6063Al$ 铝基复合材料组织及其摩擦磨损性能的影响。

1 实验

$ZrB_2/6063Al$ 复合材料的制备选用的反应体系为: $6063Al-K_2ZrF_6-KBF_4$, 实验原料为工业纯度的 KBF_4 粉剂和工业生产用 6063 铝合金铸锭, 实验辅料为 Na_3AlF_6 熔盐反应助熔剂及精炼剂 C_2Cl_6 。反应式如下:



由上述反应式可以看出, $6063Al-K_2ZrF_6-KBF_4$ 的反应体系可以原位生成 ZrB_2 的增强颗粒。

收稿日期: 2016-10-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51605206); 江苏省高校自然科学基金面上项目 (14KJD430001)

作者简介: 李惠, 女, 1979 年生, 副教授, 江苏科技大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003 电话: 0511-84426291, E-mail: lihuiwind@163.com

首先将 KBF_4 粉剂, 放入电烘箱中升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 2 h , 充分去除结晶水, 然后冷却、研磨, 得到粒度 $<200\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末反应物。将 6063 铝锭放入石墨坩埚中, 升温至 $850\text{ }^\circ\text{C}$, 待 6063 铝锭熔融后, 用扒渣工具将表层氧化膜移除, 按熔体质量 (去除 0.5% 烧损) 10% 加入 KBF_4 粉剂, 采用钟罩压入熔体内部, 使之与铝液发生原位反应, 同时充分机械搅拌, 加入 Na_3AlF_6 覆盖剂, 使用手持式温度计对熔体温度进行实时监控。待反应结束后, 加入 C_2Cl_6 精炼剂^[5], 去除铝液中的杂质与气体, 静置铝液。当熔体温度降至 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 从熔炼炉中取出坩埚, 进行扒渣、浇铸。整个过程中, 熔体与粉剂反应时间为 20 min 。

将制备好的复合材料加工成圆柱形锭子, 按挤压参数: 挤压力 70 t 、挤压温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、挤压速率 2 mm/min 、挤压比 $16:1$ 进行真空挤压。挤压模具材质为高铬钢。挤压过程中使用石墨粉与硫化钨混合粉末作为润滑剂。将 $\text{ZrB}_2/6063\text{Al}$ 复合材料由原来的 $\Phi 40\text{ mm}$ 挤压为 $\Phi 10\text{ mm}$ 。

在 UMT-2 型摩擦磨损试验机上进行干滑动摩擦磨损试验。摩擦副是直径为 9.38 mm 的钢球, 采取球/盘式摩擦方式, 摩擦直径为 7 mm , 摩擦磨损试验时间为 20 min , 转速为 150 r/min , 滑动速度 2 m/s , 载荷 6 、 9 、 12 N 。摩擦磨损试验前, 将尺寸为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 3.5\text{ mm}$ 的块状试样, 用金相砂纸研磨到 $1000\#$, 使它们具有相同的表面粗糙度。试验前、后, 将试样浸入乙醇中, 进行超声清洗, 用感度为 0.1 mg 的分析天平检测磨损质量损失, 每个试样测量 5 次, 取平均值, 然后计算单位磨损距离的磨损率。采用 OLS4000 奥林巴斯激光共焦扫描电镜分析磨痕的粗糙度, 磨痕宏观形态。

2 结果与分析

2.1 铸态 $\text{ZrB}_2/6063\text{Al}$ 复合材料的物相分析

图 1 为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 原位制备的 $\text{ZrB}_2/6063\text{Al}$ 复合材料的 XRD 图谱。可以看出, 除 Al 基体外还存在 ZrB_2 , 说明通过熔体原位反应方程式 (1) 成功生成了 ZrB_2 增强颗粒。

2.2 挤压成型对微观组织的影响

图 2 为挤压前后材料的光镜照片。其中图 2a 为挤压前铸态材料的金相组织。从图中可以看出, 铸态的 $\text{ZrB}_2/6063\text{Al}$ 复合材料晶粒为长条状, 晶粒尺寸在 $30\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 之间。增强颗粒大多分布在晶界处, 只有小部分增强颗粒存在于晶粒内。

挤压加工后的金相组织如图 2b 所示。从图中可以观察到, 挤压加工后的复合材料基体晶粒为规则的束状纤维晶, 晶粒尺寸为 $7\sim 14\text{ }\mu\text{m}$, 与铸态材料相比晶粒明

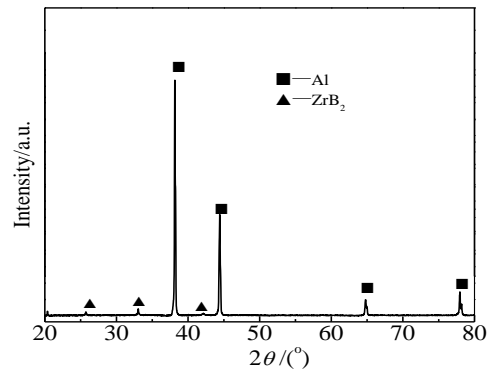


图 1 $\text{ZrB}_2/6063\text{Al}$ 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of $\text{ZrB}_2/6063\text{Al}$ composite

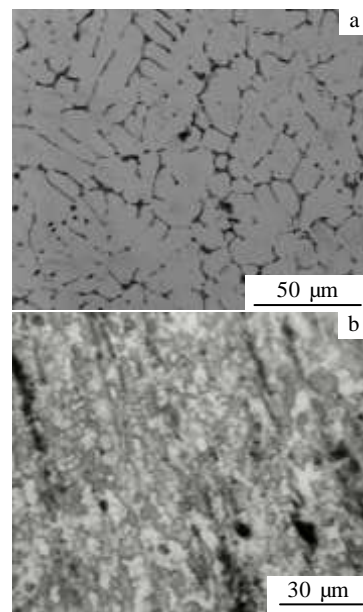


图 2 挤压前后材料的金相组织
Fig.2 OM microstructures of the composite before (a) and after (b) extrusion

显变细, 基体组织更加致密、紧凑。这是由于挤压加工温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 而铝的再结晶温度为 $354\text{ }^\circ\text{C}$, 在挤压过程中发生了再结晶。

图 3 为挤压前后材料的 SEM 照片。其中 3a 为挤压前的铸造材料的 SEM 照片。3b 为挤压后的 SEM 照片。从图 3a 中可以看出, 直接由反应生成的 ZrB_2 颗粒呈规则的多边形, 尺寸在 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$, 但是有比较严重的团聚现象。而经过挤压加工后复合材料中增强颗粒弥散分布, 团聚现象得到了明显的改善 (图 3b)。增强体颗粒在挤压过程中, 随着基体晶粒的流动而逐渐移动, 在真空挤压模具中, 材料在横向和纵向上受力发生形变, 形变到一定程度, 增强体与增强体相接触, 必将因为两者之间的摩擦挤压而破碎, 相比于原始试样, 挤压后增强

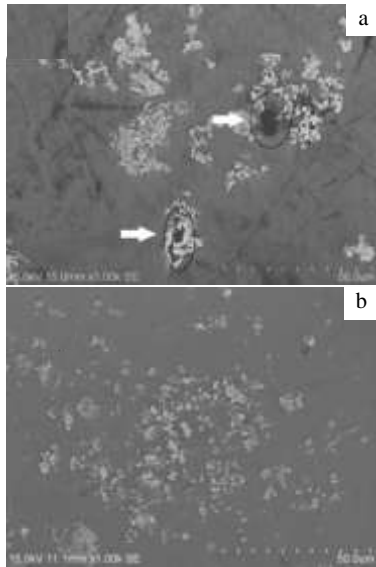


图 3 挤压前后材料的复合材料的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the composite material before (a) and after (b) extrusion

颗粒呈圆边的多边形, 分布更加均匀, 均在 1~3 μm, 并且弥散分布于 6063Al 基体中^[3,5]。

2.3 挤压前后复合材料的摩擦磨损性能

2.3.1 挤压对复合材料摩擦性能的影响

(1) 摩擦系数的变化

图 4 为挤压前后摩擦系数随载荷的变化。从图中可以看出, 在保持其他参数相同的条件下, 原始的 ZrB₂/6063Al 复合材料摩擦系数随载荷的增加而降低, 整个过程中, 摩擦系数基本维持在 0.43~0.49 之间, 12 N 载荷下, 表现出最小的摩擦系数为 0.4352。而挤压后摩擦系数随着载荷的增大也减小, 在变载荷过程中, 摩擦系数主要在 0.29~0.40 之间变化, 最小摩擦系数是载荷为 12 N 时的 0.29, 相比于原始铸锭的最小摩擦系数减小了 32.4%。这说明挤压后材料的摩擦系数减小明显, 其减摩性能提高^[12-14]。9 N 和 12 N 时的摩擦系数很接近, 说明摩擦呈现稳定阶段, 在一定载荷范围内, 不会再因载荷的增加而发生较大变化。

图 5 为挤压后不同载荷下材料摩擦系数随时间的变化。从图 5 来看, 整个过程中, 摩擦系数一直呈波动状态, 在 600 s 前摩擦系数均呈下降状态, 且有一定程度的波动, 600 s 后摩擦系数基本呈现稳定状态。稳定后, 不同载荷下, 摩擦系数的波动范围不同, 6 N 载荷情况下, 摩擦系数在 0.4 上下波动, 而 9 N 和 12 N 载荷下, 摩擦系数在 0.2~0.3 之间波动。说明随着加载力

的增大, 挤压后的复合材料仍然具有良好的减摩性。原

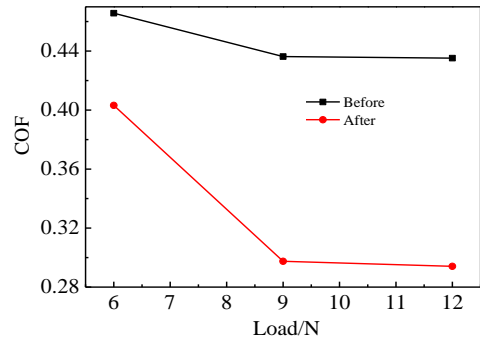


图 4 挤压前后材料摩擦系数随载荷的变化

Fig.4 Changing of friction coefficient (COF) of composite with the load before and after extrusion

因是挤压后 ZrB₂ 颗粒粒径变小, 分布更加均匀, 对于材料的减摩性有一定的增强作用。

(2) 磨痕表面粗糙度分析

图 6 为挤压前后不同载荷下材料的磨痕表面粗糙度对比。从图中可以看到, 随着载荷的增大, 挤压前后材料磨痕的表面粗糙度都增大。但无论载荷多大, 挤压后的表面粗糙度都比挤压前小。这是由于摩擦过程中材料表面增强颗粒为主要受磨损部分, 而挤压后增强颗粒分布更加均匀, 使得摩擦后磨痕表面更加平整, 各部分凹凸差异减小, 从而导致磨痕粗糙度减小。

2.3.2 磨损性能分析

对不同载荷下磨痕的宏观形貌进行观察, 测量了挤压前后磨损体积、磨痕深度、宽度等, 结果如图 7 所示。从图中可以明显看出, 挤压后在相同载荷下磨损体积明显减小, 挤压后磨痕深度随载荷的增加幅度明显小于挤压前。挤压前载荷从 6 N 增大到 12 N, 磨痕深度增加了 227.1%, 而挤压后磨痕深度只增加 81.5%。磨痕宽度同样有这种趋势。说明复合材料通过挤压后材质更加

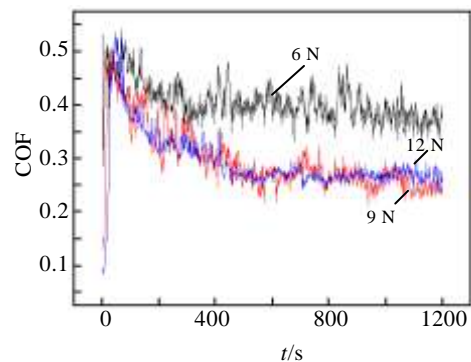


图 5 挤压后不同载荷下材料摩擦系数随时间的变化

Fig.5 Changing of friction coefficient (COF) of materials with the time after extrusion

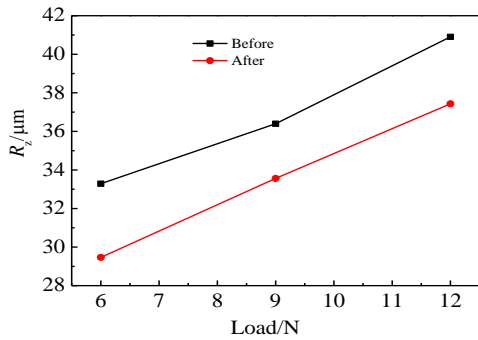


图 6 挤压前后不同载荷下材料的磨痕表面粗糙度

Fig.6 Wear surface roughness (R_z) of composite under different loads before and after extrusion

致密，晶粒细小均匀，增强颗粒分布更加均匀，从而使

材料的性能得到一定的提高。所以从图 7a 中可以看出，挤压后材料的磨损量较小，磨损性能得到一定的提高。另外结合材料的摩擦系数可以看出，挤压后材料的减摩性得到了一定的提高，良好的减摩性可以降低摩擦损耗，使得材料的耐磨损性能也得到较大的提高^[15-17]。

2.4 磨痕宏观形貌分析

对材料磨痕宏观形貌进行分析，如图 8 所示。从图中可以观察到，铸态材料 12 N 载荷下磨痕存在很多磨损缺陷（图 8a 箭头所示），宏观上磨损较严重。12 N 载荷下挤压后磨痕宽度明显减小，值得注意的是：在磨痕宏观表面上，清晰可见大的横向颗粒，还有一些被磨起的物质（图 8b 箭头所示），推测可能是发生了剥层磨损，成片剥落的片状物质没有完全脱落导致的。当然单从宏观图上可在一定程度上反映出挤压后材料的耐磨程度，但是并不排除其他环境因素以及实验误差因素的影响^[18, 19]。挤压后的磨痕体积为 $1.523 \times 10^8 \mu\text{m}^3$ ，明显低于挤压前的 $1.98 \times 10^8 \mu\text{m}^3$ ，体现出良好的耐磨性能。

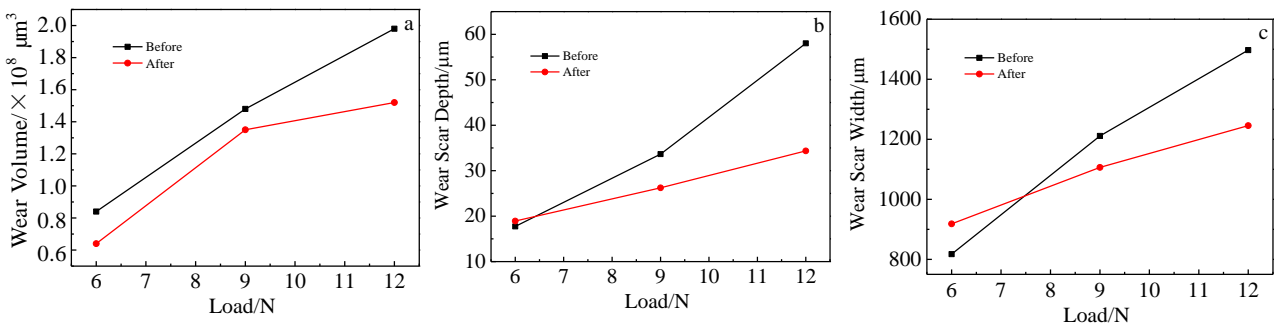


图 7 挤压前后不同载荷下材料磨痕宏观参数

Fig.7 Grinding mark macro parameters of composite under different loads before and after extrusion: (a) wear volume, (b) wear scar depth, and (c) wear scar width

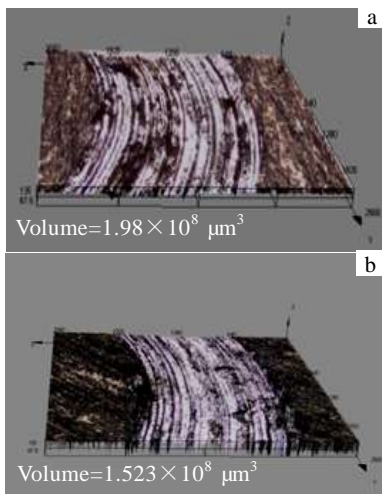


图 8 挤压前后 ZrB₂/6063Al 复合材料磨痕宏观形貌

Fig.8 Grinding mark macro morphologies of ZrB₂/6063Al composite before (a) and after (b) extrusion

图 9 为挤压前后彩色磨痕深度图。越接近紫色说明磨痕深度越大，磨痕处于图的中间位置。图 9a 铸态 6N 磨痕上颜色为橘黄色，而图 9b 铸态 12 N 磨痕上颜色呈绿色，说明 12 N 时的磨痕深度明显高于 6 N。

而对于挤压以后的磨痕，从三维图中，可以看到磨痕主体部分呈现黄色，隐约能够看到浅绿色，相比于挤压前磨痕深度明显减小。因此推测主体部分的磨痕深度大约为 35 μm，主体部位两侧呈现蓝紫色，主要是因为主体部位磨损边缘被磨物质凸起堆积到边缘，形成一定高度，所以边缘附近区域未被磨到的区域显示蓝紫色。

2.5 磨损机制分析

2.5.1 铸态材料的磨损机制分析

铸态材料的 6 N、12 N 的磨痕微观 SEM 像如图 10 所示。6 N 载荷作用下，图 10a 中显示出较浅较细的犁

沟，材料磨损较轻。推测主要的磨损形式是磨粒磨损和轻微的粘着磨损。而在 12 N 载荷作用下，材料表面有

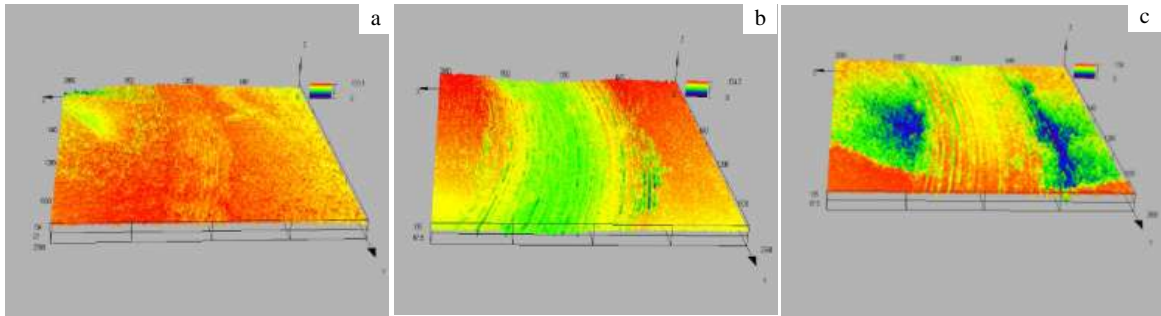


图 9 挤压前后彩色磨痕深度图

Fig.9 Grinding crack color depth images of composites before and after extrusion: (a) as-cast-6 N, (b) as-cast-12 N, and (c) as-extrusion-12 N

大小不等的结疤，磨粒磨损基本消失，过渡到以粘着磨损为主的磨损机制^[20]，材料磨损相对较严重，但是从图 10b 观察，认为材料发生了轻微的粘着磨损，虽然粘着磨损一定程度上已经属于严重磨损，但从扫描图像的磨痕来看此材料还在轻微磨损的范畴内。

2.5.2 挤压后材料的磨痕磨损机制分析

从图 11 中可以看出，挤压变形后材料磨痕面除了有较少的犁沟外还有少许颗粒脱落留下的凹坑，同时伴有一定面积的撕裂坑存在，磨擦较严重，磨损机制主要应为磨粒磨损、轻微的粘着磨损。

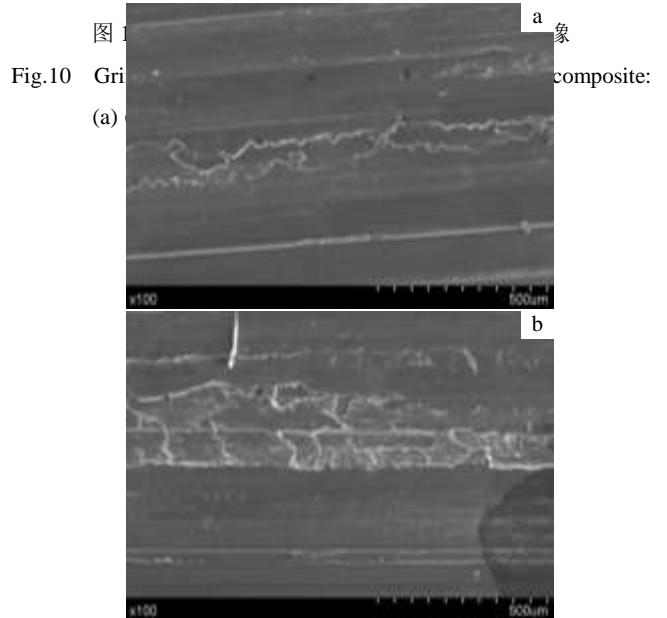


图 10 铸态 ZrB₂/6063Al 复合材料磨痕 SEM 像
Fig.10 Grinding mark SEM images of ZrB₂/6063Al composite: (a) 6 N and (b) 12 N

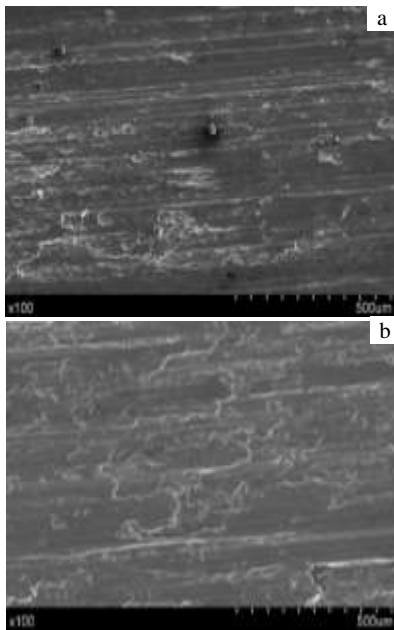


图 11 挤压后 ZrB₂/6063Al 复合材料磨痕 SEM 像
Fig.11 Grinding mark SEM images of ZrB₂/6063Al composite after extrusion: (a) 6 N and (b) 12 N

3 结 论

1) 挤压塑变方式下 ZrB₂/6063Al 复合材料基体呈现规则的束状纤维晶，晶粒尺寸为 7~14 μm，增强颗粒尺寸细化明显，颗粒尖角圆钝化，弥散分布，无团聚。

2) 铸态 ZrB₂/6063Al 复合材料在磨损试验整个过程中，摩擦系数基本维持在 0.43~0.49 之间。而挤压后，摩擦系数主要在 0.29~0.40 之间变化，最小摩擦系数是载荷为 12 N 时

的 0.29, 相比于原始铸锭的最小摩擦系数减小了 32.4%。

3) 挤压后材料减摩性能提高的原因主要是: 由于挤压后增强颗粒分布更加均匀, 颗粒更加圆钝, 使得摩擦后磨痕表面更加平整, 磨痕粗糙度减小, 材料的减摩性能提高。其磨损机制为磨粒磨损、轻微粘着磨损。

参考文献 References

- [1] Tian K L, Zhao Y T, Jiao L *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2014, 594(43): 1
- [2] Sanaty Z A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 531: 112
- [3] Jiao Lei, Wang Xiaolu, Li Hui *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(11): 2798
- [4] Xu Junhua, Ju Hongbo, Yu Lihua. *Vacuum*[J], 2014, 110: 47
- [5] Jiao Lei, Zhao Yutao, Wu Yue *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(1): 6
- [6] Denkhaus A E, Salnikow K. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*[J], 2002, 42:35
- [7] Kumar S, Sarma V S, Murty B S. *Wear*[J], 2010, 268(11): 1266
- [8] Alpas A T, Embury J D, Ludema K C *et al.* *Wear of Materials*[M]. New York: American Society of Mechanical Engineers, 1991: 12
- [9] Vogiatzis C A, Skolianos S M. *Composites Part A*[J], 2016, 82: 8
- [10] Jiang Runlian(江润莲), Zhao Yutao(赵玉涛), Chen Hongmei(陈红梅). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2006, 26(6): 356
- [11] Sun Jibing(孙继兵), Li Guobin(李国彬), Cui Chunxiang(崔春翔). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2003, 27(5): 32
- [12] Chen Hongmei, Yu Huashun, Kang Suk Bong *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2011, 40(10): 1708
- [13] Lu Sheng, Wang Zexin, Chen Jing *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(4): 929
- [14] Li Hui(李 惠), Cheng Xiaonong(程晓农), Xie Chunsheng(谢春生) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 2011
- [15] Porras A, Maranon A. *Composites: Part B*[J], 2012, 43: 2782
- [16] Feng Di(冯 迪), Zhang Xinming(张新明), Liu Shengdan(刘胜胆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(8): 2104
- [17] Li Hui(李 惠), Cheng Xiaonong(程晓农), Xie Chunsheng(谢春生) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 423
- [18] Wang Zexin, Lv Weigang, Chen Jing *et al.* *Rare Metals*[J], 2013, 32(5): 459
- [19] Chen Tijun, Yuan Chenren, Hao Yuan. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2008, 18(7): 1231
- [20] Jin Yunxue(金云学), Tong Qiangqiang(童强强), Wang Xiaoya(王小丫) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(6): 1352

Effects of Extrusion on Microstructure and Friction Wear Resistance in situ ZrB₂/6063Al Aluminum Matrix Composites

Li Hui¹, Jiao Lei², Mei Yunzhu², He Zhongxiu², Li Yongbo²

(1. Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

(2. Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: In situ ZrB₂/6063Al aluminum matrix composites were prepared by extrusion with 6063Al-(K₂ZrF₆+KBF₄) as the reaction system. The microstructure changes of the composites before and after extrusion were studied, and the influence of extrusion process on the friction and wear properties of the composites was also studied. The results show that for the composite materials prepared by in situ casting, the grain size of the matrix is 30~50 μm, and the ZrB₂ particles are regular polygons with serious agglomeration. After extrusion processing, the grain size of the composite is fine, between 7~14 μm, and the ZrB₂ particle size is uniform, between 1~3 μm, and agglomeration is improved. Because the particle size distribution is more uniform after extrusion, the particle is rounder and blunter, which makes the surface of the wear scar smoother, and the difference of the concave and convex of each part decreases. The friction coefficient decreases with the increasing of the loading. When the load is 12 N, the minimum friction coefficient is 0.29, which is reduced by 32.4% compared to that of the original ingot of composite materials. The wear volume and wear scar width decrease, and the wear resistance has been also greatly improved. The wear mechanism of the composites is mainly abrasive wear and slight adhesive wear.

Key words: ZrB₂/6063Al composite materials; extrusion; microstructure; friction and wear properties

Corresponding author: Li Hui, Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, P. R. China, Tel: 0086-511-84426291, E-mail: lihuiwind@163.com