

原位 β -Zr相/Zr非晶基复合材料的干摩擦 滑动磨损行为

武晓峰, 张广安, 伍复发

(辽宁工业大学, 辽宁 锦州 121001)

摘要: 采用铜模喷铸法制备出直径为3 mm的原位 β -Zr相/Zr非晶基复合材料, 对其在干摩擦条件下的滑动磨损行为进行了研究。结果表明, 与纯块状非晶合金相比, Zr基块状非晶复合材料的耐磨性能得到明显的改善。复合材料比纯块状非晶合金具有更低的摩擦系数和磨损速度, 最低的磨损速度比纯非晶合金的减小48.1%。同时, 包含一定体积分数 β -Zr相的复合材料表面磨损比纯非晶合金的轻, 只有一些浅的犁沟, 其磨削小, 显示出轻微的磨粒磨损特征, 而非晶合金的磨损表面呈现出片状、分层、凸起及深的犁沟等特征, 磨削大, 为严重的磨粒磨损。复合材料低的磨损速度归因于铸态下析出的分布在非晶基体上的韧性 β -Zr枝晶相的存在。该相具有较强的承载、塑性变形和加工硬化能力, 通过减小界面处非晶基体的应力集中、释放应变能、限制剪切带和裂纹的萌生与扩展、使塑性变形更加均匀等途径提高耐磨性能。

关键词: Zr基块状非晶合金; 原位复合材料; 韧性晶态相; 磨损

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-1086-06

块状非晶合金具有独特的物理、化学及力学性能。就力学性能而言, 块状非晶合金与其晶态合金相比具有较高的强度和硬度, 较大的弹性极限和较好的断裂韧性。因此, 这类合金被认为是未来工程领域潜在的结构材料。由于同时具有高的硬度和韧性, 预计块状非晶合金能够展现出优良的摩擦、磨损性能。但是, 与预计的相反, 许多研究表明, 块状非晶合金的磨损行为大大逊色于退火晶态^[1]及传统的晶态合金^[2]。这导致出现一个反常的现象, 即高硬度的块状非晶合金的磨损速度要比低硬度的传统的晶态合金(如 304 不锈钢)高^[3]。这样, 块状非晶合金的磨损行为并不遵循 Archard 经验磨损定律, 即材料的耐磨性与其硬度存在非线性正比关系^[4,5]。

一些研究表明, 在非晶基体中嵌入一定量的纳米晶能够增加 Al^[6], Cu^[7], Zr^[8]基块状非晶合金和 Fe 基块状非晶合金喷涂涂料层的耐磨性^[9]。Siegrist 等人对石墨-ZrC 增强块状非晶复合材料的研究表明, 添加少量石墨和 ZrC 颗粒大大降低摩擦系数, 复合材料的磨损速度甚至比 100Cr6 耐磨钢低^[10]。最近, Kwon 等人研究了添加韧性晶态 Ni 块合成 Fe 基块状非晶复合材料的磨损行为, 发现添加小于 10% 体积分数的 Ni 块比纯的块状非晶合金的耐磨性更高^[11]。虽然原位韧性

相(如体心立方晶 β -Zr 等)增强块状非晶基复合材料的力学性能得到广泛的研究^[12,13], 但鲜见关于这类材料摩擦、磨损行为的研究报道。

本实验研究原位体心立方晶 β -Zr 韧性相增强 Zr-Ti-Nb-Cu-Ni-Be 块状非晶基复合材料在干滑动条件下的磨损行为, 并对其磨损机理进行分析与讨论。

1 实验

Zr-Ti-Nb-Cu-Ni-Be 块状非晶基复合材料以 Vitreloy 1 号块状非晶合金 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ (简称为 ZN0) 为基础, 设计 $(Zr_{75}(Ti_{18.34}Nb_{6.66})_{25})_x(Cu_{27.5}Ni_{22.5}Be_{50})_{100-x}$ 系列块状非晶基复合材料, 其中 x 分别等于 65, 75 和 85, 对应着 $Zr_{48.8}Ti_{11.9}Nb_{4.3}Cu_{9.6}Ni_{7.9}Be_{17.5}$ 、 $Zr_{56.2}Ti_{13.8}Nb_{5.0}Cu_{6.9}Ni_{5.6}Be_{12.5}$ 和 $Zr_{63.7}Ti_{15.6}Nb_{5.7}Cu_{4.1}Ni_{3.4}Be_{7.5}$ 3 种块状非晶基复合材料, 分别简称为 ZN1、ZN2 和 ZN3。采用 Zr、Ti、Nb、Cu、Ni 和 Be 高纯金属(纯度>99.9 at%), 在 Ti 吸收和高纯氩气保护条件下用非自耗电弧炉熔炼母合金。为使母合金成分均匀, 先将合金中熔点高的 Zr 和 Nb 熔炼成 Zr-Nb 中间合金, 再与其它纯金属块熔炼, 熔炼 4 遍。采用氩气下铜模喷铸法制备尺寸为 $\Phi 3$ mm \times 50 mm 的圆棒状试样。

收稿日期: 2016-04-23

基金项目: 辽宁省教育厅资助项目(L2013250)

作者简介: 武晓峰, 男, 1959 年生, 博士, 教授, 辽宁工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001, 电话: 0416-4199650, E-mail: hgd901@126.com

合金结构表征在 D/max-2500 X 射线衍射仪 (Cu Kα 辐射) 上完成; 用光学显微镜观察晶态相的形态及分布, 并利用图像分析系统分析晶态相的体积分数 (V_f)。

采用 HV/HVS 数显维氏硬度计测量材料的硬度。在盘销式摩擦磨损试验机上试验材料的耐磨性能。以轴承钢作为摩擦对偶, 加载载荷为 120 N。试验条件为干摩擦, 时间 2 h, 试验机转速 1200 r/min。每间隔 10 min 测得磨损率和摩擦转矩。通过计算得到摩擦系数, 取算术平均值。磨损率由质量损失和滑动距离确定, 在感量 ±0.000 01 g 电子天平上称量。采用 JEOLJSM6301 扫描电镜 (SEM) 观察磨损表面形貌。

2 结果与分析

图 1 为 ZN0、ZN1、ZN2 和 ZN3 的 XRD 衍射图谱。由图可看出, ZN0 的 XRD 图谱仅由 1 个非晶特有漫散射馒头峰组成, 并没有显示晶态相的尖锐峰出现, 表明其组织为非晶结构。另一方面, ZN1、ZN2 和 ZN3 的图谱为漫散射馒头峰上叠加有尖锐的晶态相峰, 说明这 3 种材料的组织均为非晶相和晶态相的混合组织, 且其晶态相相同。经鉴定, 这种晶态相为 bcc β-Zr 固溶体。β-Zr 相的 X 衍射峰值的大小按照 ZN1、ZN2 和 ZN3 的顺序增加, 表明 β-Zr 相的数量也按照这一顺序增加。

图 1 中上部材料的光学组织进一步揭示出, 除 ZN0 外, ZN1、ZN2 和 ZN3 形成了枝晶状的晶态 β-Zr 相, 枝晶相均匀且体积分数适度地弥散分布非晶基体上, 与非晶基体构成比较理想的原位合成枝晶增强的非晶基体复合材料。ZN1、ZN2 和 ZN3 中枝晶相的体积分数分别为 12.7%、25.1% 和 34.6%。

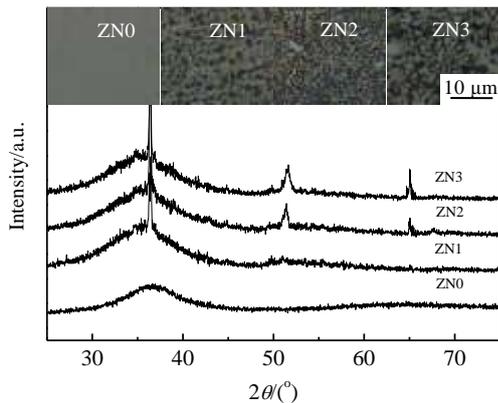


图 1 ZN0、ZN1、ZN2和ZN3铸态圆棒的XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of as-cast ZN0, ZN1, ZN2, and ZN3 rod samples (inset shows the optical micrographs of the samples)

图2为ZN0、ZN1、ZN2和ZN3磨损前后的显微硬度值。可看出, 复合材料ZN1、ZN2和ZN3在磨损前的硬度值低于纯非晶合金ZN0的值。磨损后, ZN0的硬度值略有减小, 而ZN1、ZN2和ZN3的值略有增加。ZN0硬度的减小可能缘于由非晶合金的不均匀剪切变形所引起的热软化, 而ZN1、ZN2和ZN3硬度的增加则可能缘于复合材料中分布在非晶基体中不同体积分数的β-Zr晶态相受压所引起的加工硬化。

图3为ZN0、ZN1、ZN2和ZN3的摩擦系数 (COF)。ZN0、ZN1、ZN2和ZN3的COF值在0.34~0.43之间。ZN2的值最低, 为0.34, ZN3的值最高, 为0.43。ZN0和ZN1的值接近, 分别为0.39和0.37, 这大致与文献[14,15]的值相当。

图4和5分别为材料的磨损速度及磨损后试样的外形。由图4可以看出, 复合材料ZN1、ZN2和ZN3的磨损速度值都低于纯非晶合金ZN0的值, 这与它们中含有的β-Zr相有关。注意到并不是β-Zr相越多磨损速度越低, 含有适度β-Zr相的ZN2磨损速度最低, 比ZN0低48.1%, 而含更多β-Zr相的ZN3磨损速度比ZN2的高。

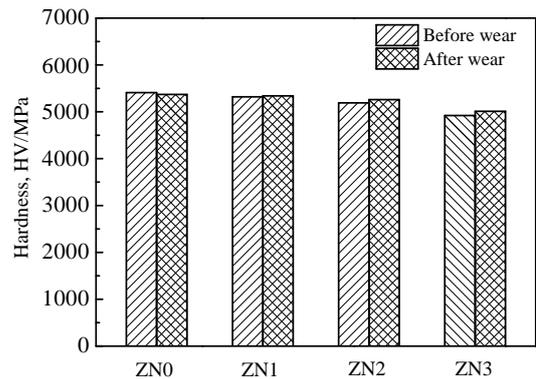


图 2 ZN0、ZN1、ZN2和ZN3圆棒的显微硬度
Fig.2 Hardness of as-cast ZN0, ZN1, ZN2 and ZN3

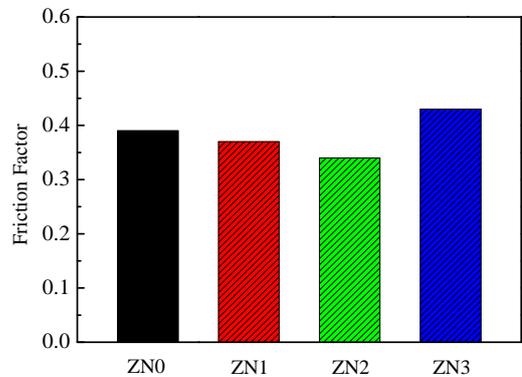


图 3 ZN0、ZN1、ZN2和ZN3的摩擦系数
Fig.3 Friction coefficients of as-cast ZN0, ZN1, ZN2 and ZN3

磨损后试样高度的变化趋势与磨损速度的相同,即磨损速度越低,试样高度越高;反之越低(图5)。另外,从图5还可以看到,复合材料ZN1、ZN2和ZN3的磨损表面附近出现不同尺寸的翻边,表明在干摩擦滑动磨损期间,当试样与旋转的摩擦对偶接触时发生了不同程度的塑性变形。

比较以上纯非晶ZN0和复合材料ZN1、ZN2和ZN3的硬度和磨损速度,可看出,铸态下在块状非晶中析出不同体积分数的原位韧性 β -Zr枝晶相改善了纯块状非基合金的耐磨性,这似乎并不符合Archard磨损定律,即材料的耐磨性与其硬度大致呈正比。但是,许多研究表明,硬度并不是影响耐磨性的唯一因素。的确,前述Kwon等人研究的含有软Ni块的Fe基块状非晶复合材料比硬的纯Fe基块状非晶合金的耐磨性更高^[11]。对于其它合金系, Kim等人研究回火对AISI 1045钢耐磨性的试验揭示出,虽然硬度接近,但经过回火的高韧性的试样比未经回火的低韧性试样的磨损速度低,硬度和耐磨性之间并不存在简单的关系^[16]。

为了揭示上述材料的磨损行为和机理,采用扫描电镜观察磨损表面。图6为材料在120 N载荷作用下圆

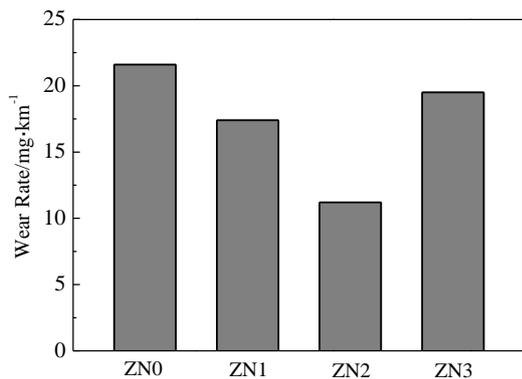


图4 ZN0、ZN1、ZN2和ZN3的磨损速度

Fig.4 Wear rates of as-cast ZN0, ZN1, ZN2 and ZN3

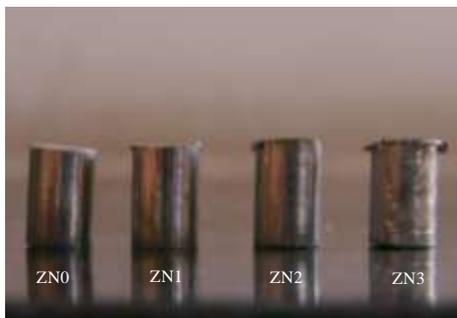


图5 ZN0、ZN1、ZN2和ZN3圆棒磨损后的外形
Fig.5 Appearances of worn ZN0, ZN1, ZN2 and ZN3

棒中心磨损表面的SEM图片。可以看出,ZN0和ZN1的磨损表面粗糙,沿着滑动方向呈现出深的和宽的犁沟(图6a和6b),ZN0犁沟的最大宽度达200 μm ;犁沟内有许多小的磨屑颗粒、凹坑和压扁的片状物,犁沟边缘形成尖的凸起直条(图6a)。高的凸起显然是塑性变形的结果。将图6a中压扁的片状物放大后可以进一步观察到,压扁的片状物与犁沟边缘凸起连在一起,是凸起被压后的一部分。片状物上有一些大的裂纹,反映出非晶合金的脆性特征。与ZN0和ZN1的磨损表面相比,ZN2的表面较为光滑,只在与滑动方向平行方向有浅的犁沟存在(6c),这是轻微磨粒磨损的特征。很明显,ZN2的表面磨损损伤要比ZN0的轻得多。但是,ZN3的磨损表面形貌与ZN0、ZN1和ZN2的明显不同,呈现出大量粗大的、堆积在一起的分离片状物,被摩擦对偶所压扁(6d),这是典型的粘着磨损与颗粒磨损。另外,从图7圆棒边缘磨损表面的SEM图片可以看到,ZN0和ZN1表面出现一些大的裂纹(图7a和7b),ZN2的表面是光滑的(图7c),而ZN3的表面呈现出一个大的凹坑,揭示出大量塑性变形的产生(图7d)。

由SEM观察磨削能够进一步揭示材料的磨损机理。在磨损试验干摩擦滑动2.5 km距离后收集磨削。图8为磨削的SEM照片。ZN0和ZN1的磨削大都为带尖角的大片状颗粒,其尺寸超过200 μm ,在其表面还能观察到一些微小的裂纹(图8a和8b)。这进一步证实了纯非晶ZN0和含有少量 β -Zr相的ZN1的脆性。ZN2的磨削不同于ZN0和ZN1的,是由细小的颗粒组成的,尺寸最大不超过50 μm (图8c),表明适量的韧性 β -Zr枝晶相阻碍了非晶基体的成片脱落。但是,含有大量 β -Zr枝晶相的ZN3的磨削为大的片状,且在片的尾部,材料存在堆积、叠加现象,表明在磨损期间发生了大量的塑性变形,造成粘着磨损(图8d)。

3 讨论

在最近的一些对块状非晶合金磨损行为的研究中,分层和微裂纹被认为是其主要的磨损机理^[17]。在磨损期间,块状非晶合金的分层通过次表面微裂纹的形核与扩展在磨损表面形成。当微裂纹足够长时,分层材料将从表面脱落、剥离,形成麻坑和犁沟^[7]。本研究中,在纯非晶合金ZN0的磨损表面上也能观察到分层和裂纹,但它们是出现在犁沟边缘的凸起区域,而不是在犁沟内。非晶合金本质上是脆的,这很容易从ZN0试样中心压扁片状物和边缘磨损表面产生的裂纹得到证实(图6a和7a)。但是,在非晶合金磨损期间也会由于自由体积的产生以局域化的剪切带形式产

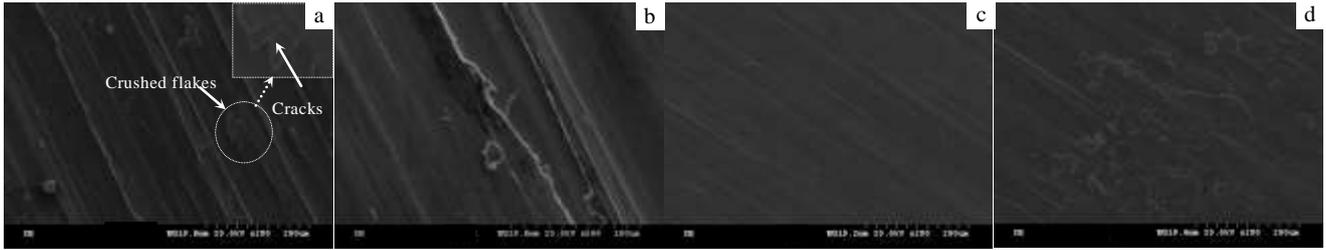


图 6 ZN0、ZN1、ZN2和ZN3圆棒中心磨损表面形貌

Fig.6 SEM micrographs of the centre of worn surfaces of the rods: (a) ZN0, (b) ZN1, (c) ZN2, and (d) ZN3

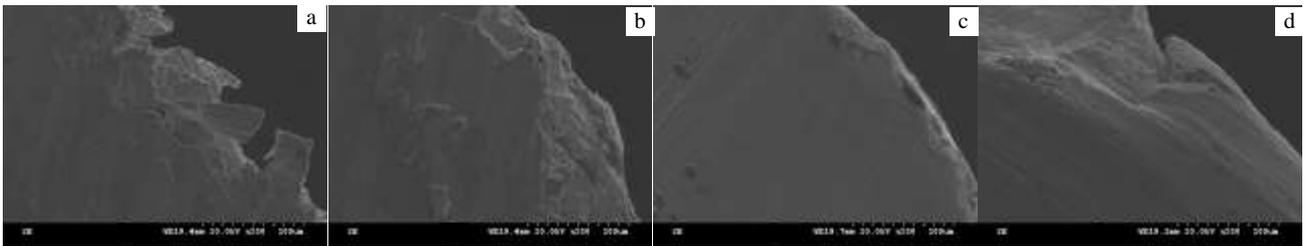


图 7 ZN0、ZN1、ZN2和ZN3圆棒边缘磨损表面形貌

Fig.7 SEM micrographs of the edges of the worn surfaces of the rods: (a) ZN0, (b) ZN1, (c) ZN2, and (d) ZN3

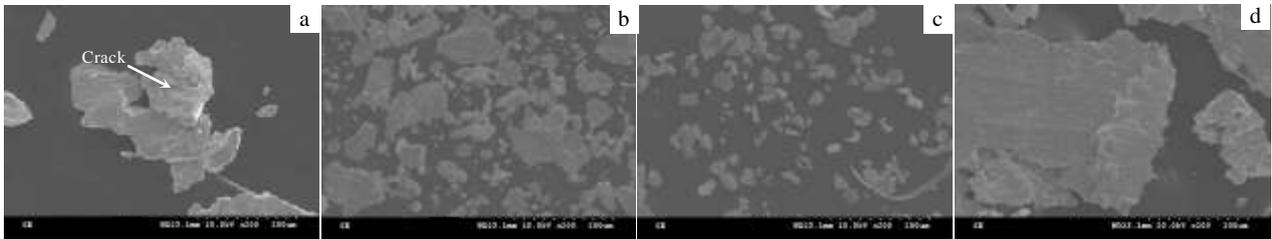


图 8 ZN0、ZN1、ZN2和ZN3的磨损磨削

Fig.8 Wear debris of the composites: (a) ZN0, (b)ZN1, (c) ZN2, and (d) ZN3

生塑性变形^[18], 从而导致非晶合金的软化。非晶合金磨损表面弹性模量^[19]和显微硬度的减小(图 2)证实了这种行为。非晶合金的表面软化导致了犁沟的形成和犁沟边缘的凸起, 这在文献[20,21]中也被观察到。凸起的材料被轴承钢摩擦对偶盘压扁、分层。分层的材料在旋转的摩擦盘作用下承受拉应力作用, 由于非晶合金的塑性变形局域化、不均匀, 在分层材料上极易萌生裂纹(图 6a)。随着摩擦的进一步进行, 分层材料中的裂纹进一步扩展, 直到从犁沟的边缘脱落。一些脱落的分层材料粘到摩擦对偶盘表面, 形成凸起。这些凸起压实和切割非晶合金表面, 导致更宽、更深的犁沟形成(图 6a)和高的磨损速度(图 4)。而没

有粘到摩擦对偶盘的脱落的分层形成片状的磨削(图 8a)。

磨损试验和 SEM 观察的结果表明, 有着较低硬度的 ZN1、ZN2 和 ZN3 块状非晶复合材料比有着较高硬度的纯非晶合金 ZN0 展现出更好的耐磨性能, 这与预期的相反。这种反常现象在其它的一些合金和复合材料中也被发现^[11,16]。Zr 基块状非晶复合材料优良的耐磨性能缘于分布在非晶基体上的原位生成的 bcc β -Zr 枝晶相的存在。一方面, β -Zr 枝晶相由于其简单的体心立方体晶格结构, 韧而不脆, 在干滑动摩擦磨损期间不易开裂、脱落和产生“三体”磨损, 这与 Zr 基块状非晶合金通过退火析出的脆性晶态相正好相反^[22]。

另一方面, 韧性的 β -Zr 相通过位错的运动、孪生及相的转变减小邻近非晶基体中的应力集中和应变能, 这样防止或推迟了非晶基体中裂纹的产生和扩展, 在磨损表面很难有大的片状磨削形成, 形成的磨削为细小的颗粒 (图 8c)。另外, 磨损期间韧性相能够触发剪切带的生核, 限制单一剪切带的扩展, 促使多重剪切带的形成。这样, 在磨损表面所发生的塑性变形更加均匀, 延迟了非晶基体的软化, 避免了在犁沟边缘的凸起及由此导致的分层、裂纹及脱落的产生, 形成的只是浅的和窄的犁沟, 显示出低的磨损速度 (图 4、5)。还有, 在复合材料的磨损表面, 作为摩擦对偶的轴承钢盘的滚动压实, 使其表面硬度增加 (图 2), 揭示出非晶基体上分布的 β -Zr 韧性晶态相产生了加工硬化现象, 这也有助于磨损速度的降低。 β -Zr 晶态相加工硬化的产生归因于该相在摩擦对偶的滚压下的位错密度的增加。这种在磨损表面晶态相位错密度的增加由 Zandrahimi 等所做的有关 Al-Si 合金磨损表面位错特性的研究得到了证实^[23]。但是, 如果分布在非晶基体中的 β -Zr 枝晶相超过一定值, 在材料的磨损表面就会产生大量的塑性变形 (图 5d、图 7d), 导致磨损速度的增加 (图 4、图 5)。

4 结 论

1) 原位 β -Zr 枝晶相/Zr 基非晶复合材料在干摩擦条件下的滑动磨损性能优于纯块状非晶合金的性能。它们的摩擦系数和磨损速度按照 ZN0、ZN3、ZN1 和 ZN2 的顺序递减, ZN2 的磨损速度比 ZN0 的减小 48.1%。

2) ZN0 的磨损表面呈现出片状、分层、凸起及深宽犁沟等特征, 为严重的磨粒磨损, 而 ZN2 表面磨损轻, 只有一些浅的犁沟, 为轻微的磨粒磨损。

3) ZN0 和 ZN2 的磨削都为类似的片状形貌, 但前者的尺寸大, 最大超过 200 μm , 而后的尺寸小, 最大不超过 50 μm 。

4) 复合材料低的磨损速度归因于铸态下析出的分布在非晶基体上的韧性 β -Zr 枝晶相的存在。该相具有较强的承载、塑性变形和加工硬化能力, 通过减小界面处非晶基体的应力集中、释放应变能、限制剪切带和裂纹的萌生与扩展、使塑性变形更加均匀等途径提高耐磨性能。

参考文献 References

[1] Anis M, Rainforth W M, Davies H A. *Wear*[J], 1994,

172(2): 135

[2] Blau P J. *Wear*[J], 2001, 250(1): 431

[3] Tam R C Y, Shek C H. *J Non-Cryst Solids*[J], 2004, 347(1-3): 268

[4] Archard J F. *J Appl Phys*[J], 1953, 24(8): 981

[5] Kwon D H, Lee K M, Park E S *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2012, 536(S1): 99

[6] Gloriant T. *J Non-Cryst Solids*[J], 2003, 316(1): 96

[7] Tam C Y, Shek C H. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 384(1-2): 138

[8] Eckert J, Kühn U, Mattern N *et al.* *Scripta Mater*[J], 2001, 44(8-9): 1587

[9] Yoon S H, Kim J W, Kim B D *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2010, 205(7): 1962

[10] Siegrist M E, Amstad E D, Löffler J F. *Intermetallics*[J], 2007, 15(9): 1228

[11] Kwon D H, Park E S, Huh M Y *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2011, 509(S1): 105

[12] Szuëcs F, Kim C P, Johnson W L. *Acta Mater*[J], 2001, 49(9): 1507

[13] Qiao J W, Zhang Y, Chen G L. *Mater Design*[J], 2009, 30(10): 3966

[14] Fleury E, Lee S M, Ahn H S *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 375-377: 276

[15] Bhatt J, Kumar S, Dong C *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2007, 458(1-2): 290

[16] Kim S H, Kim Y S. *Metals and Materials*[J], 1999, 5(3): 267

[17] Greer A L, Rutherford K L, Hutchings I M. *Int Mater Rev*[J], 2002, 47(2): 87

[18] Bhowmick R, Raghavan R, Chattopadhyay K *et al.* *Acta Mater*[J], 2006, 54(16): 4221

[19] Liu Y, Zhu Y T, Luo X K *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2010, 503(1): 138

[20] Tariq N H, Hasan B A, Akhter J I *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2009, 469(1-2): 179

[21] Duan H T, Tu J S, Du S M *et al.* *Mater Design*[J], 2011, 32(8-9): 4573

[22] Bian Z, Chen G L, He G *et al.* *Mate Sci Eng A*[J], 2001, 316(1-2): 135

[23] Zandrahimi M, Rezvanifar A. *Tribol Lett*[J], 2012, 46(3): 255

Dry Sliding Wear Behavior of in-Situ β -Zr/Zr-Based Metallic Glass Matrix Composites

Wu Xiaofeng, Zhang Guang'an, Wu Fufa

(Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: In-situ β -Zr/Zr-based metallic glass matrix composites with 3 mm in diameter were fabricated by a conventional Cu-mold casting method and the wear behaviors under dry sliding condition of the composites were investigated. Results indicate that compared with the pure BMG, the composites exhibit a markedly improved wear resistance. The composites show lower friction coefficient and wear rate than the pure BMG. The lowest wear rate in these composites is 48.1% lower than that of the pure BMG. Meanwhile, the worn surface of the composite with a proper amount of β -Zr crystalline phase is less severe and there are shallow grooves with some fine wear debris on the worn surface, which exhibits the characteristic of mild abrasive, whereas that of the pure BMG is characterized by flakes, delamination, pile-up and deep grooves which show a severe abrasive wear mode. The wear resistance of the composites is improved since the β -Zr crystalline phase distributing in the amorphous matrix decreases strain accumulation, releases strain energy in the glassy matrix, restricts the expanding of shear bands and cracks, and makes plastic deformation homogeneous due to its effective load bearing, plastic deformation and work hardening ability.

Key words: Zr-based bulk metallic glasses; in-situ composites; ductile phase; wear behaviors

Corresponding author: Wu Xiaofeng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, P. R. China, Tel: 0086-416-4199650, E-mail: hgd901@126.com