

机械合金化制备的 Al-Pb-Cu 合金结构与摩擦性能*

曾美琴 张耀 欧阳柳章 罗堪昌 朱敏

(华南理工大学机电工程系, 广州 510640)

摘要 用机械合金化方法制备了 Al-Pb-Cu 合金. X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 分析表明, 随机械合金化的进行, Al-Pb-Cu 合金中相继有 Cu_9Al_4 和 CuAl_2 相形成, 在随后的烧结过程中, CuAl_2 相逐渐增加, 而 Cu_9Al_4 相逐渐消失, 最终获得了在 Al 基体上弥散分布有 Pb 相和 CuAl_2 相的组织结构, 与 Al-Pb 二元合金相比, Cu 的加入在一定程度上抑制了 Pb 相的长大. 摩擦磨损性能测定表明, Al-Pb-Cu 合金的摩擦磨损性能比相同方法制备的 Al-Pb 二元合金有了较大提高, 当 Cu 含量 (质量分数) 为 4.5% 时, 合金的耐磨性最佳.

关键词 机械合金化, Al-Pb-Cu 合金, 摩擦磨损

中图分类号 TG146

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)08-0814-05

MICROSTRUCTURE AND WEAR PROPERTIES OF Al-Pb-Cu ALLOY SYNTHESIZED BY MECHANICALLY ALLOYING

ZENG Meiqin, ZHANG Yao, OUYANG Liuzhang, LUO Kanchang, ZHU Min

Department of Mechano-Electronic Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640

Correspondent: ZENG Meiqin, Tel: (020)87112762, Fax: (020)87111317, E-mail:mezengmq@scut.edu.cn

Supported by National Outstanding Young Investigator Grant of China (No.59925102)

Manuscript received 2001-10-26, in revised form 2002-03-06

ABSTRACT The Al-Pb-Cu alloy was prepared by mechanically alloying. X-ray diffraction and scanning electron microscopy analyses revealed that Cu_9Al_4 and CuAl_2 phases formed during the process of mechanically alloying. The amount of CuAl_2 phases increased and Cu_9Al_4 phases disappeared gradually during subsequently sintering. Al-Pb-Cu alloys with microstructure of very fine Pb particles and CuAl_2 phases distributed homogeneously in the Al matrix can be obtained finally. It was observed that the growth of Pb phase was prohibited by rich Cu phases formed by Cu addition. The wear properties of prepared Al-Pb-Cu alloy are much better than those of Al-Pb alloy prepared under the same condition. The wear property reached to the optimum value when Cu content is about 4.5 (mass fraction, %).

KEY WORDS mechanically alloying, Al-Pb-Cu alloy, wear property

Al-Pb 基轴瓦合金因减摩性能好、成本低而一直备受关注. 由于 Al-Pb 为互不溶体系, 且 Al, Pb 两种金属的密度差别很大, 在铸造过程中容易产生严重的偏晶问题. 近年来, 一些研究者采用搅拌铸造 (stircast)、快速凝固、粉末冶金 (P/M)、机械合金化 (MA)^[1-4] 等方法制备 Al-Pb 系合金, 以期获得均匀的组织和良好的摩擦磨损性能. 文献 [5] 详细研究了 MA 法制备的 Al-Pb 合金的微观结构, 证明 MA 法制备的 Al-Pb 合金粉末具有

纳米相复合结构, Al 的平均晶粒尺寸约为数十纳米, Pb 则存在两种分布, 一部分 Pb 相的尺寸为数百纳米, 但还有一部分尺寸仅为 10 nm 左右的 Pb 粒子分布在 Al 晶粒内, 并与 Al 之间呈立方-立方晶体学取向关系. 文献 [6] 的研究结果还表明: 用 MA 制备的 Al-Pb 合金的耐磨性与 P/M 法和 Stircast 法的相比有了大幅度提高, 在干摩擦和油润滑摩擦条件下, MA 制备的 Al-Pb 合金的磨损量分别是 P/M 法和 Stircast 法制备的 Al-Pb 合金的 1/3 和 1/4.

Al 和 Pb 的强度均较低, 通过在 Al-Pb 合金中加入一定量的 Cu 产生固溶强化和析出 CuAl_2 等第二相进行强化, 可以进一步提高合金的减摩性能^[7-9]. 但关于 MA 制备的 Al-Pb-Cu 合金的摩擦磨损性能目前未见系统报

* 国家杰出青年科学基金资助项目 59925102

收到初稿日期: 2001-10-26, 收到修改稿日期: 2002-03-06

作者简介: 曾美琴, 女, 1964 年生, 硕士

道. 另一方面, Al-Pb-Cu 三元合金在 MA 过程和随后的烧结过程中的微观结构特征也缺乏系统的研究. 因此, 本文着重研究了添加 Cu 对 Al-Pb 合金在 MA 和烧结过程中的结构变化以及摩擦磨损性能的影响.

1 实验方法

将纯度为 99.9%、粒度为 200 目的 Al、Pb、Cu 粉按 Al-Pb 和 Al-Pb-Cu 两个系列配成不同成分的混合粉, 然后进行高能球磨. 球磨过程在氩气保护下进行, 钢球与粉末的质量比为 10 : 1, 所用球磨机为 Fritsch P5. 将球磨制备出的粉末压制成药片后在氩气保护下进行烧结, 压制时采用单轴向压制, 压制力为 100 kN, 加载速度为 0.5 kN/s. 用 Philips X'Pert Pro X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 辐射), XL30FEG 扫描电镜分析合金的组织结构变化. 摩擦磨损实验在 MM-200 磨损实验机上完成. 试样尺寸为 10 mm×10 mm×8 mm. 实验为滑动摩擦磨损. 对磨材料为 GCr15 钢环, 表面硬度 HRC 为 58—60, 对磨环的转速为 400 r/min, 尺寸: 直径为 47 mm, 长为 10 mm.

2 实验结果与分析

2.1 球磨后 Al-Pb-Cu 合金粉末的组织结构

图 1 是球磨不同时间后的 Al-10%Pb-4.5%Cu 合金的 XRD 图. 由图可见, 球磨 3 h 后, Cu 的衍射峰开始减弱. 球磨 10 h 后, Cu 的衍射峰基本消失, 开始出现 Cu_9Al_4 的衍射峰. 在以往的文献中, 富 Al 成分的 Al-Cu 合金球磨时, 直接先形成 CuAl_2 相^[10]. 在富 Cu 区才形成 Cu_9Al_4 相^[11]. 本工作中观察到在富 Al 区有 Cu_9Al_4 相形成, 应该是由于球磨早期, Cu 的分布尚不均匀, 使得样品中存在局部的富 Cu 区, 所以有 Cu_9Al_4 相形成. 球磨 40 h 后, Cu_9Al_4 的衍射峰强度进一步升高, 同时 CuAl_2 的衍射峰开始出现. 继续增加球磨时间至 60 h, 衍射图没有明显的进一步变化. 精确测量 Al 的衍射峰位置, 发现其峰位随球磨时间的增加而发生了偏移,

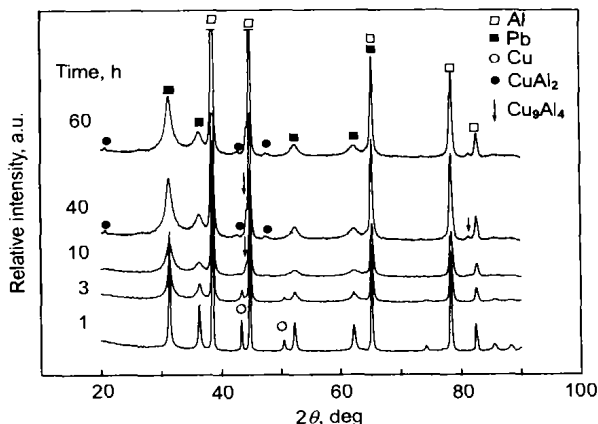


图 1 球磨不同时间的 Al-10%Pb-4.5%Cu 合金的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of Al-10%Pb-4.5%Cu alloy milled for different times

当球磨时间为 1、3、10、40、60 h 时, 利用 Cohen 最小二乘法求出的 Al 的晶格常数分别为: 0.40496、0.40490、0.40480、0.40445 和 0.40442 nm. 由于 Al 与 Pb 不互溶, 即使通过机械合金化也难以导致显著的互溶^[5], 况且 Pb 的溶入只会导致 Al 的晶格常数变大. 所以, Al 的晶格常数的减小说明有一部分 Cu 在球磨过程中固溶到了 Al 中.

由图 1 还可见, 球磨时间越长, Pb 所对应的衍射峰越宽, 这是由于 Pb 在机械合金化过程中的晶格畸变和晶粒细化所引起的. 利用 Voigt 方法可以求出球磨 40 h 后 Pb 的平均晶粒尺寸约为 10 nm, Al 的平均晶粒尺寸约为 80 nm, 这与文献^[5]观察到的 Al 晶粒中有 10 nm 左右的 Pb 粒子的结果基本一致.

图 2 是 Al-10%Pb-4.5%Cu 合金经 40 h 球磨以后的 SEM 照片. 图中能看到一些灰色块状物 (如图中箭头所指), 其尺寸为 100—500 nm, 经能谱分析证明其为富 Cu 相, 这与 XRD 的结果一致. 而 Pb 相因尺寸极小难以分辨.

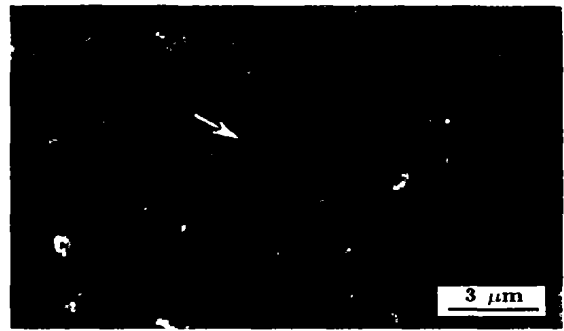


图 2 Al-10%Pb-4.5%Cu 合金经 40 h 球磨后的形貌

Fig.2 SEM morphology of Al-10%Pb-4.5%Cu alloy milled for 40 h (EDS measured Cu riched phase was pointed by arrow)

综上所述, Al-Pb-Cu 混合粉球磨后形成了以纳米晶的 Al 基固溶体为基体, 其上均匀分布着 Pb, Cu_9Al_4 , CuAl_2 等第二相的纳米相复合结构.

2.2 烧结后 Al-Pb-Cu 合金的组织结构

图 3 是 MA Al-10%Pb-4.5%Cu 合金在不同温度烧结 1 h 后的 XRD 图. 由图可见, Al-Pb-Cu 合金在 350、450、550 °C 烧结后都只存在 3 种相: Al, Pb, CuAl_2 . 与未烧结合金 (图 1) 相比, 其最显著的变化就是 Cu_9Al_4 相的消失以及 CuAl_2 相的大量增加. 为了弄清楚烧结过程中这种组织结构的变化, 将 MA Al-10%Pb-4.5%Cu 合金分别加热到 120、210 和 280 °C 淬火, 然后进行 XRD 分析, 其结果如图 4 所示. 从图可以看出, 加热温度升到 210 °C 时, Cu_9Al_4 的衍射峰仍然存在, 而 CuAl_2 的衍射峰增强; 加热温度升至 280 °C 时, Cu_9Al_4 相消失, 而 CuAl_2 相生成量显著增加. 利用 Cohen 最小二乘法求出

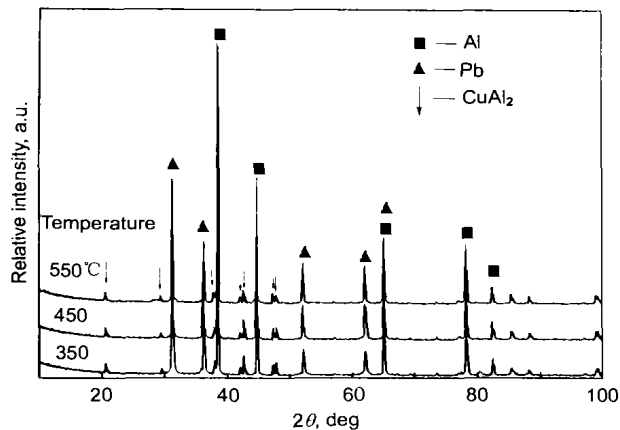


图3 MA Al-10%Pb-4.5%Cu 合金在不同温度烧结 1 h 后的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of MA Al-10%Pb-4.5%Cu alloy sintered at different temperatures for 1 h

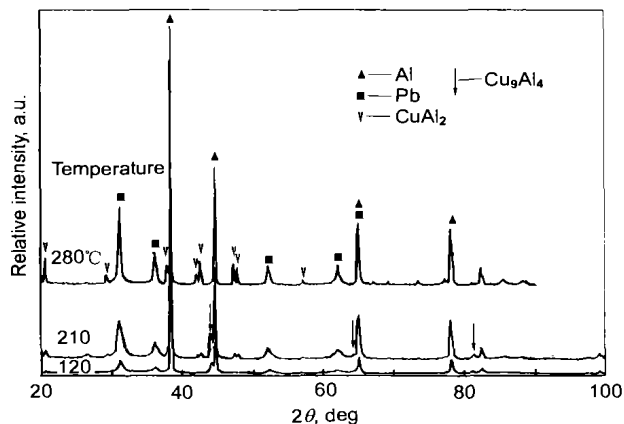


图4 MA Al-10%Pb-4.5%Cu 合金在不同温度加热淬火后的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of Al-10%Pb-4.5%Cu alloy quenched from different temperatures

120 °C, 210 °C 和 280 °C 3 个温度下, Al 的晶格常数分别为 0.40461, 0.40487 和 0.40480 nm. 由 Al-Cu 相图可知, Al-Cu 之间可以形成两种中间相: θ -CuAl₂ 和 γ -Cu₉Al₄. 当合金成分位于相图富 Al 端时, CuAl₂ 相对于 Cu₉Al₄ 是稳定相, 由此可以推断, MA Al-Pb-Cu 合金在加热过程中的组织结构变化: 在 120—210 °C 温度区间内, 球磨过程中溶入 Al 晶格中的 Cu 以 CuAl₂ 的形式析出, 使得 Al 的晶格常数回升, CuAl₂ 的衍射峰增强. 在 210—280 °C 之间, 将发生反应 $\text{Cu}_9\text{Al}_4 + \text{Al} \rightarrow \text{CuAl}_2$, 结果导致 Cu₉Al₄ 的消失和 CuAl₂ 的大量增加.

图 5a 是 MA Al-10%Pb-4.5%Cu 合金在 550 °C 烧结后的 SEM 照片. 图中明显可见 3 个区域: 黑色基体、灰白色区域 (箭头 A 所指) 和白亮色区域 (箭头 B 所指). 扫描电镜能谱分析表明, 灰色区域富含 Al 和 Cu, 结合 XRD 结果, 该相应为 CuAl₂ 相; 白亮区域则为 Pb 富集

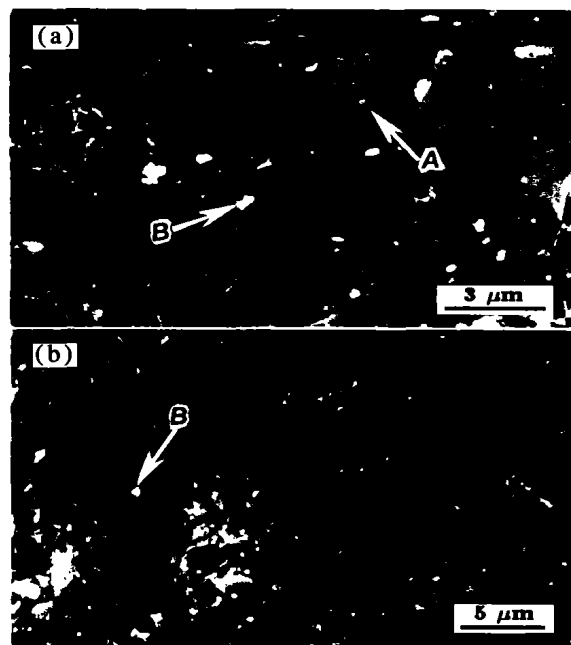


图5 MA Al-10%Pb-4.5%Cu 合金和 MA Al-10%Pb 合金在 550 °C 烧结 1 h 后的形貌

Fig.5 SEM morphologies of MA Al-10%Pb-4.5%Cu (a) and MA Al-10%Pb (b) alloys sintered at 550 °C for 1 h (A—CuAl₂ phase, B—Pb riched particle)

区, 基本上还弥散分布着许多尺寸仅为 100—200 nm 的细小的 Pb 颗粒. 这表明, 球磨制备的 Al-Pb-Cu 合金经过 550 °C 烧结之后, Pb 相仍能保持十分弥散、细小的分布. 为进一步认识添加 Cu 的作用, 对相同条件制备的 Al-10%Pb 合金试样也进行了 SEM 观察, 其结果如图 5b 所示. 与图 5a 比较不难发现, Al-Pb-Cu 合金中的 Pb 粒子的尺寸明显比 Al-Pb 合金中的小, 同样是 550 °C 烧结 1 h, Al-Pb 合金中的 Pb 粒子平均尺寸约为 250 nm, 而 Al-Pb-Cu 合金中的 Pb 粒子的平均尺寸约为 150 nm. 上述结果表明, 在 Al-Pb 合金中添加一定量的 Cu 后, 可以抑制 Pb 粒子在烧结过程中的长大. 原因主要有两点 [12]: 一是固溶的 Cu 有可能在 Al 与 Pb 的相界面上偏聚, 并对相界面的迁移有钉扎作用; 二是富 Cu 相的存在对 Pb 粒子长大过程也有阻碍作用.

2.3 Al-Pb-Cu 合金的摩擦磨损性能

将 MA Al-Pb 以及 Al-Pb-Cu 粉压制后在 400—600 °C 范围内烧结, 发现随加热温度的升高, 合金的致密度提高, Pb 相的尺寸也增加. 为了比较两者的耐磨性, 取 600 °C 烧结 1 h 的样品进行摩擦磨损实验, 在此条件下, 两合金的致密度最为接近, Pb 相的尺寸也相对相较小. 图 6 是 Al-Pb-Cu 合金的磨损量与其 Cu 含量间的关系曲线. 由图可见, 在 Al-Pb 合金中加入一定量的 Cu 后, 可明显提高合金耐磨性. 载荷越大, 这一效果越明显. 这是因为在 Al-Pb-Cu 合金中, Pb 相粒子更细

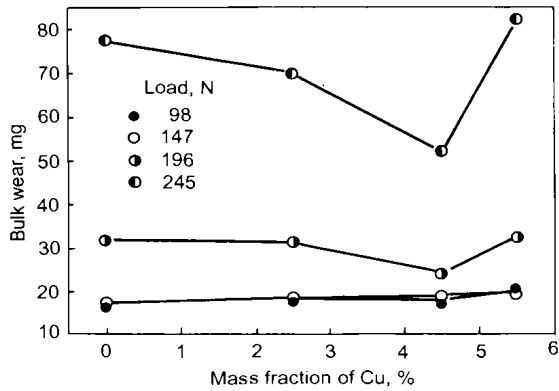


图 6 Al-Pb-Cu 合金中 Cu 含量与磨损量的关系图

Fig.6 The dependence of wear loss on content of Cu in Al-Pb-Cu alloy

小、弥散地分布于 Al 基体上, 这种细小、均匀的显微结构大大提高了 Al-Pb-Cu 合金的耐磨性. 此外, 弥散分布于基体中的 CuAl_2 相属硬质点, 既可以强化 Al 基体, 也起到抗磨损作用, 使合金的耐磨性进一步提高. 由图还可见, 在每个载荷之下, 最低磨损率所对应的 Cu 含量应在 4.5% 左右. 在 Cu 含量小于 4.5% 时, 磨损率随 Cu 含量的增加而降低, 当 Cu 含量大于 4.5%、磨损率随 Cu 含

量增加而加大, 这是因为 Al-Pb-Cu 合金在烧结过程中形成的硬颗粒 CuAl_2 , 一方面可以强化 Al 基体, 减轻滑动摩擦时的粘着磨损; 另一方面它的存在又会降低基体的结合力, 使剥层磨损的倾向增加, 当 Cu 含量大于 4.5% 时, 合金中形成较多的 CuAl_2 , 磨损实验时剥层磨损——相对剧烈的磨损就要占上风, 造成合金的耐磨性下降.

图 7 是 Al-10%Pb-4.5%Cu 合金和 Al-10%Pb 合金磨损表面的 SEM 照片. 由图可见, 在磨合期和稳定磨损期内, 这两种合金的磨损机制基本一样, 主要为粘着磨损、剥层磨损并辅以磨粒磨损, 但 Al-Pb-Cu 合金的磨合期更短, 且磨合的效果更好, 这就意味着进入稳定磨损阶段的时间缩短, 磨损量减少. 因为 Al-Pb-Cu 合金在烧结过程中形成了 CuAl_2 硬质点, 当磨损开始后, 软的基体很快就会被磨损而凹下去, 而试样表面的微凸体 CuAl_2 颗粒有足够的硬度, 在摩擦的作用下也很快就被压入较软的基体中, 使得表层的粗糙度下降, 同时也使基体的硬度提高, 磨损率减小, 很快进入稳定. 由图 7c, d 还可见, 在稳定磨损阶段, 由于摩擦表层发生塑性变形和加工硬化, 结果在 Al-Pb-Cu 和 Al-Pb 合金表面均形成一层均匀的 Pb 膜, 这层 Pb 膜使得两摩擦面之间发生的反复冷焊和断裂现象大为减弱^[6], 从而提高了合金的耐磨性.

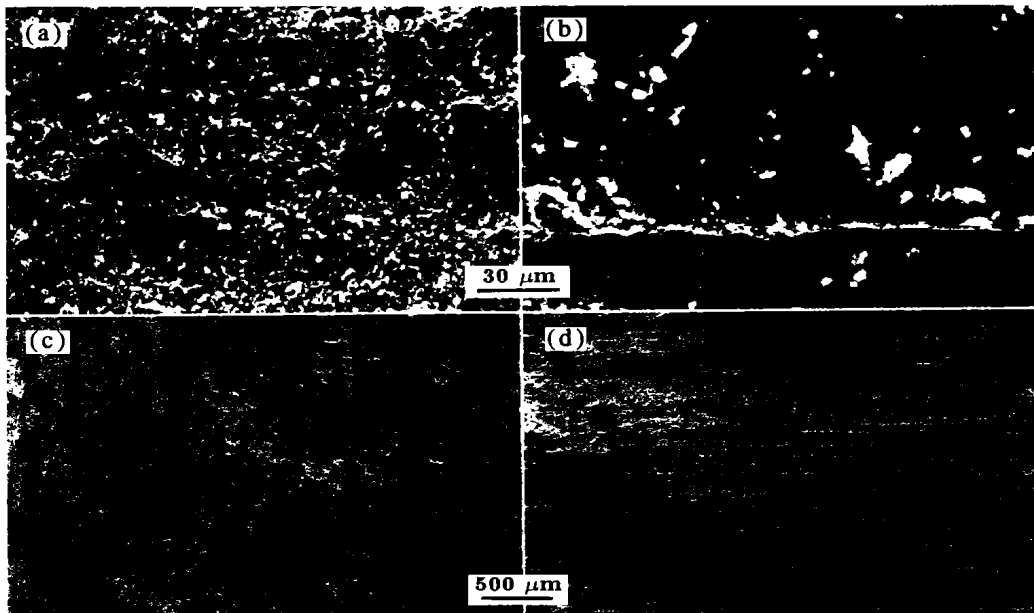


图 7 Al-10%Pb-4.5%Cu 合金和 Al-10%Pb 合金磨损表面的 SEM 照片

Fig.7 SEM micrographs of the wear surface of Al-10%Pb-45%Cu (a, c) and Al-10%Pb (b, d) alloys (a), (b) initial wear stage (3 min wearing) (c), (d) static wear stage (30 min wearing)

3 结论

(1) 在高能球磨过程中, Al-Pb-Cu 混合粉末中的 Pb 相被细化并均匀、弥散分布于 Al 基体中, Pb 的平均晶粒尺寸约为 10 nm, Al 的平均晶粒尺寸约为 80 nm. Cu 组元则随着球磨时间的增加, 首先部分固溶到 Al 中, 随后相继有 Cu_9Al_4 和 CuAl_2 相生成.

(2) 在烧结过程中, 球磨阶段形成的 Cu_9Al_4 相消失而 CuAl_2 相的量增加, 合金中的 Pb 相仍保持均匀、弥散的分布, 相对 Al-Pb 合金而言, 添加 Cu 在一定程度上抑制了 Pb 相的长大.

(3) 添加 Cu 后, Al-Pb 系合金的摩擦磨损性能有了较大提高, Cu 含量为 4.5% 时合金的耐磨性最佳.

参考文献

- [1] Mohan S, Agarwala V, Ray S. *Mater Sci Eng*, 1991; 144A: 215
- [2] Ichikawa K, Ishizuka S. *Trans Jpn Inst Met*, 1987; 28: 145
- [3] Mackay M L. *Met Prog*, 1977; 32: 111
- [4] Zhu M, Li B L, Gao Y, Li L, Li Z X. *Scr Mater*, 1997; 36: 443
- [5] Zhu M, Lai J K L, Che X Z, Li Z X. *J Mater Sci*, 1998; 33: 5873
- [6] Zhu M, Gao Y, Chung C Y, Che X Z, Luo K C, Li B L. *Wear*, 2000; 242: 47
- [7] Pkthak J P, Sing V, Tiwari S N. *J Mater Sci Lett*, 1993; 12: 1450
- [8] Sharma A, Rajia T V. *Wear*, 1996; 197: 105
- [9] Kim H M, Kim T S, Suryanarayana C, Chun B S. *Mater Sci Eng*, 2000; 287A: 59
- [10] Xi S Q, Qu X Y, Ma M L. *J Alloy Compound*, 1998; 268: 211
- [11] Ling D Y, Zhang D L. *J Alloy Compound*, 2000; 311: 275
- [12] Michels A, Krill C E, Ehrhardt H E, Birringer R, Wu D T. *Acta Mater*, 1999; 47: 2143