

3D 打印 Ti 骨架增强 AZ31B 复合材料的制备及磨损性能研究

杨 艺^{1, 2}, 李英民¹, 郑开宏², 李新涛², 韩胜利²

(1. 沈阳工业大学, 辽宁沈阳 110027; 2. 广东省科学院新材料研究所, 广东省金属强韧化技术与应用重点实验室, 广东广州 510650)

摘要: 采用选区激光熔化技术 (SLM) 打印出多孔Ti预制体骨架, 将液态AZ31B镁合金通过无压浸渗的方法填充在Ti预制体骨架内部的空隙之中, 制备出结构致密、界面结合良好的复合材料。通过在多功能摩擦磨损试验机 (UTM-3) 上对AZ31B合金与复合材料的磨损性能进行表征。同时采用带有EDS能谱的扫描电子显微镜对材料的磨损形貌进行观察。结果表明, 较软的AZ31B合金耐磨性差, 其磨损机制主要是磨粒磨损与黏着磨损, 同时在磨损过程中伴有氧化现象。与AZ31B合金相比, Ti/AZ31B复合材料中因为Ti骨架的存在显著提高了材料的耐磨性能, 其磨损机制主要是微量的磨粒磨损与黏着磨损。

关键词: 3D打印; 无压浸渗; 复合材料; 摩擦磨损

作者简介:

杨艺 (1995-), 男, 硕士生, 研究方向为镁基复合材料。E-mail: 1157507893@qq.com。

通讯作者:

李英民, 男, 教授, 博士。电话: 13998243603, E-mail: liym@sut.edu.cn;
郑开宏, 男, 教授级高级工程师, 博士。电话: 13602721690, E-mail: 13602721690@163.com

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)08-0963-06

基金项目:

广东省基础与应用基础研究重大项目: 镁/异质金属复合材料制造原理与性能调控理论, 项目编号: 2020B0301030006; 广东省科学院杰出科学家引进专项: 新一代金属复合材料界面及性能调控与应用, 项目编号: 2020GDASYL-20200302017。

收稿日期:

2022-11-21 收到初稿,
2023-02-24 收到修订稿。

在众多金属结构材料中, 镁合金具有较低的密度 (约为铝合金的2/3), 较高的比强度和比刚度, 是自然界中能够使用的最轻的金属材料^[1]。因此, 镁合金在汽车, 3C电子产品和航天工业中具有较为广泛的应用潜力^[2]。虽然镁合金在力学性能和物理性能方面具备一些独特优势, 但由于镁合金的硬度及抗磨损能力较差, 使得镁合金零部件在服役过程中会发生剧烈磨损, 严重降低了其使用寿命, 限制了镁合金材料在工业上的广泛应用^[3-5]。当前, 汽车领域特别是新能源汽车对轻量化需求越来越迫切, 在汽车零部件中若能采用镁基复合材料代替钢铁材料, 将大大降低车身重量^[6]。因此, 通过在镁合金中加入增强体制备出既有强、硬性的硬质相, 又具备镁合金低密度的镁基复合材料以提高自身耐磨性能, 使其应用于汽车盘状叶轮、变速箱轴承、连杆、摇臂等部件是具有重要意义的^[7]。

在复合材料的制备过程中, 增强体的选择以及复合材料的制备技术是决定复合材料性能的关键因素。在各类增强体中, 陶瓷颗粒的加入可显著提高镁基复合材料的强度和弹性模量, 但由于陶瓷的自身塑性较差, 同时与基体界面结合不良, 会严重损害其塑性^[8-9]。因此, 科研工作者采用自身硬度与延展性较好的Ni、Ti、Cu等金属及合金作为镁基复合材料的增强相, 制备出性能良好的复合材料。虽然钛与镁不发生界面反应, 但与镁之间却有着良好的润湿性, 可对镁基体产生增强作用^[10-11]。在复合材料的众多制备工艺之中, 熔体浸渗法是目前金属基复合材料的最主要的制备方法之一, 该方法是将熔化后的基体金属浇入放有增强体预制件的模具中, 使金属液渗入到预制件内部, 冷却形成复合材料。与其他技术相比, 熔体浸渗法工程消耗小, 制备出的复合材料增强相分布均匀, 可制备高体积分数的复合材料并实现形状较复杂的近终形的零件^[12-13]。

因此, 本文首先通过选区激光熔化技术 (SLM) 打印出纯Ti增强体骨架, 然后采用无压浸渗的方式将熔融的AZ31B镁合金溶液渗入到Ti预制体骨架中制备出Ti/AZ31B复合材料。在磨损过程中通过Ti增强体骨架代替AZ31B合金优先承受部分载荷, 实现镁合金耐磨性能的显著提高。

1 试验方法

1.1 多孔 Ti 预制体的制备

关于预制体的制备,目前主要应用粉末烧结法或通过添加造孔剂的方法来保证预制体的多孔结构。这些制备工艺均存在一个明显的问题,即不能人为设计增强体形状,而3D打印技术的广泛应用为制造复杂结构的增强体提供了可能^[3]。本文采用粒径为15~53 μm,纯度99.9%的球形钛粉,通过选区激光融化(3D打印)的方法制备出孔隙率75%,尺寸30 mm×30 mm×100 mm,孔径1.8 mm的多孔Ti预制体。预制体结构如图1所示。

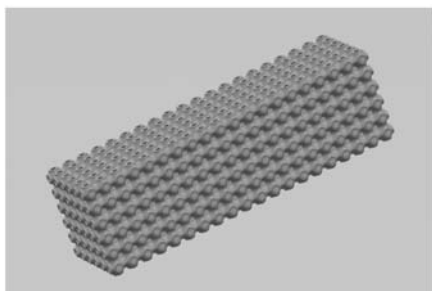


图1 3D打印制备的Ti预制体结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the structure of the Ti preform prepared by 3D printing

1.2 溶体浸渗法制备 Ti/AZ31B 复合材料

采用电阻加热炉,将坩埚加热去除水气后放入AZ31B合金原材料并向坩埚中通入CO₂(99vol%)和SF₆(1vol%)保护气,在混合气氛保护下将AZ31B合金加热至750℃使其完全熔化。经过精炼,除气后降温至725℃静置15 min。然后将3D打印制备的多孔Ti骨架预制体放入镁合金溶液中,从炉内取出坩埚,放置在空气中凝固,制得复合材料。

1.3 表征及测试

先将制备好的Ti/AZ31B复合材料切割成10 mm×10 mm×10 mm的试样,用砂纸打磨,抛光,并用酒精清洗试样表面后进行干燥处理。采用蔡司Gemini 300型

扫描电镜观察复合材料的微观组织与界面形貌,通过X射线衍射仪对复合材料中的物相进行表征。

利用多功能摩擦磨损试验机(UTM-3),在相同的试验条件下对AZ31B合金和Ti/AZ31B复合材料进行往复摩擦磨损试验,测试两种材料的磨损性能。试验在室温下进行,磨损试验的试样尺寸为30 mm×30 mm×10 mm,对磨球为直径6 mm的GCr15钢球,试验载荷为10 N,频率为2 Hz,划痕长度为6 mm,磨损时间为15 min。磨损率 K 由公式(1)计算得出。

$$K = \frac{\Delta V}{FT} \quad (1)$$

式中: ΔV 为体积磨损量,由DEKTAK XT三维表面轮廓仪测量磨痕横截面积,最终通过计算获得; F 为载荷; L 为滑动总行程。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的显微组织

图2为无压浸渗法制备的复合材料的宏观形貌。从图中可以看出,复合材料的基体金属与多孔Ti预制体结合良好,宏观下并未观察到气孔、裂纹等缺陷。这表明在浸渗温度为725℃的条件下,多孔Ti预制体和液态AZ31B基体浸润性较好,高温镁液可以有效地渗入多孔钛预制体中,获得组织结构良好的复合材料。

图3为不同倍数下Ti/AZ31B复合材料的SEM显微形貌。如图3a所示,多孔Ti预制体在725℃的浸渗温度下

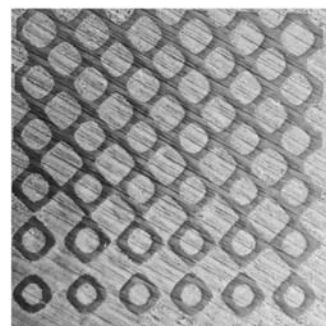
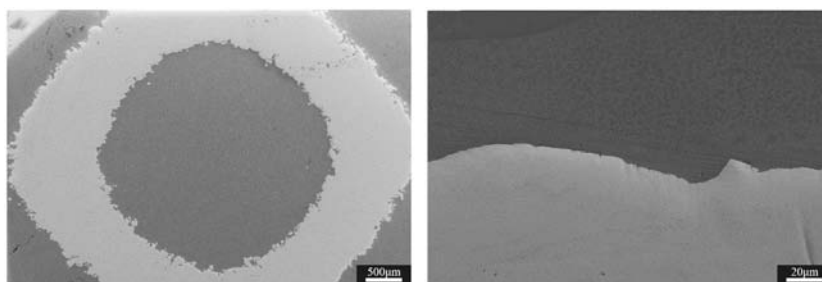


图2 Ti/AZ31B复合材料的宏观形貌

Fig. 2 Macroscopic morphology of Ti/AZ31B composite



(a) 低倍

(b) 高倍界面处

图3 Ti/AZ31B复合材料的微观形貌

Fig. 3 Microscopic morphology of Ti/AZ31B composite

没有发生变形或破坏,保留了原有的结构和形貌。同时,通过对Ti/AZ31B复合材料中Ti和AZ31B界面处的高倍SEM形貌进行观察(图3b)可以看出,Ti预制体和AZ31B合金界面结合良好。复合材料在微观尺度上并没有发现孔洞、裂纹等缺陷。

为了进一步探究复合材料的界面结构特征,采用扫描电子显微镜对复合材料界面附近的元素分布进行

EDS能谱分析,其结果如图4所示。从图中可以看出,复合材料界面处的钛元素与镁元素呈互补状态分布,几乎不发生扩散,而AZ31B合金中的铝元素向钛骨架中发生轻微程度的扩散。图5中XRD的检测结果也同样表明复合材料中除了含有Ti和Mg,以及少量 $Mg_{17}Al_{12}$ 相之外,未能检测出其他物相,说明复合材料中并未有新的物相生成。

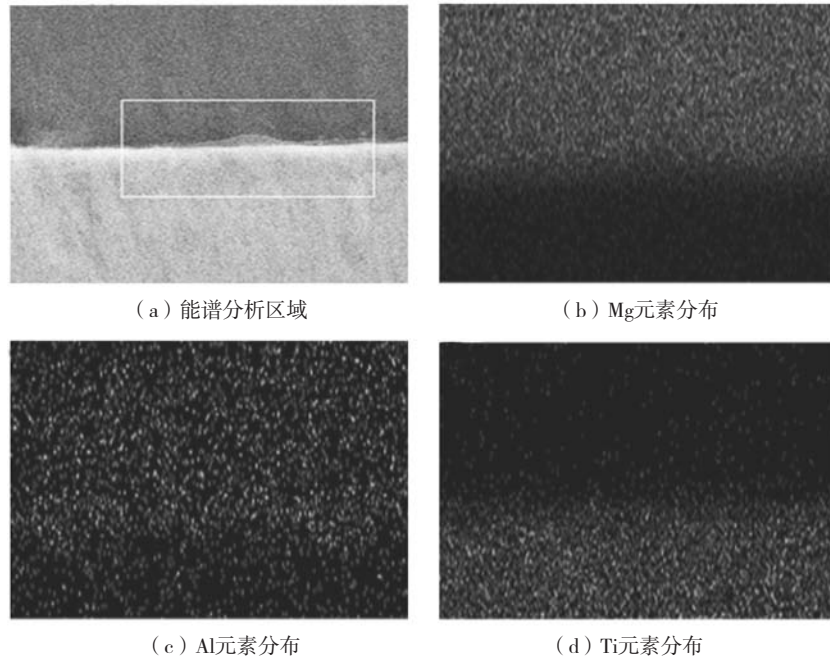


图4 Ti/AZ31B复合材料EDS能谱
Fig. 4 EDS spectra of Ti/AZ31B composite

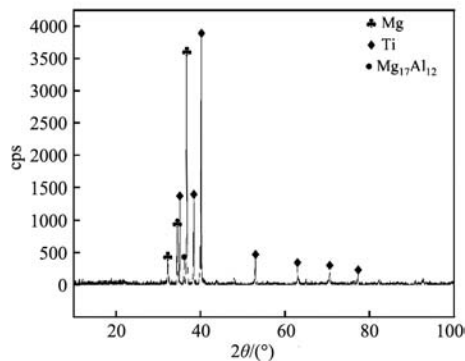


图5 Ti/AZ31B复合材料的XRD结果
Fig. 5 XRD results of Ti/AZ31B composite

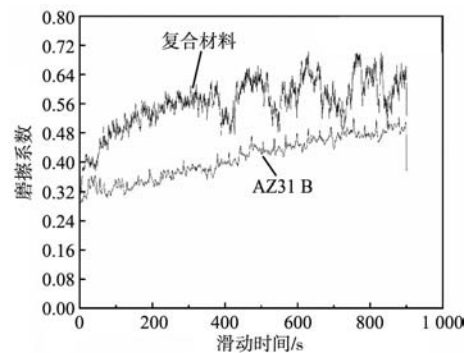


图6 AZ31B合金及复合材料的摩擦系数曲线
Fig. 6 Friction coefficient curves of AZ31B alloy and composite

2.2 摩擦系数与磨损率

AZ31B镁合金及Ti/AZ31B复合材料的摩擦系数曲线见图6。由图中可以看出,随着磨损试验地不断进行,AZ31B镁合金的摩擦系数呈稳定上升,并未出现较大范围的波动,材料的平均摩擦系数为0.409;而复合材料的摩擦系数与AZ31B合金相比存在明显的不同,在磨损初始阶段复合材料的摩擦系数呈稳定的

上升趋势,当磨损6 min后出现较大范围的波动。在整个磨损过程中Ti/AZ31B复合材料的平均磨损系数为0.561,略高于AZ31B合金。造成复合材料摩擦系数大范围波动的原因可能是:在载荷的作用下,随着摩擦时间的不断增加,从多孔Ti预制体的磨损表面中不断出现尺寸大小不一的磨屑,Ti磨屑的硬度较高,且不能及时排除摩擦系统,导致摩擦系数出现较大范围的波动。

在材料滑动磨损的体系中，摩擦系数是指磨球表面和试验材料表面之间的摩擦力与作用在材料表面上的垂直力之比，它与表面粗糙度有关^[14]。在磨损过程中摩擦系数仅反映试样与对磨球之间的微观接触状态，摩擦系数的大小并不能完全说明材料磨损的严重程度。复合材料的摩擦系数高于AZ31B合金的原因是：在磨损过程中，由于Ti增强体和AZ31B基体硬度相差较大，增强体的磨损量总是小于AZ31B基体，随着磨损时间不断增加，在Ti增强体和AZ31B基体界面处会出现高低不平的“台阶”，使得复合材料的磨痕表面粗糙度越来越大，最终导致复合材料的摩擦系数高于AZ31B合金。

图7为AZ31B合金及复合材料摩擦磨损试验后表面磨痕的截面轮廓。为了保证数据的准确性，分别在AZ31B合金及复合材料磨痕的不同位置进行五次测

量。从图7a中可以清楚地发现，在磨痕的不同位置，AZ31B合金的磨痕截面轮廓形状几乎相同，磨痕深度约为60~80 μm。值得一提的是，由于AZ31B合金相对较软，所以在磨损过程中材料表面磨痕两侧会发生塑性变形，因此在磨痕两侧轮廓曲线出现上凸现象。与AZ31B合金相比，复合材料磨痕截面（图7b）不同位置处的形状、深度差异较大。这是由于复合材料中Ti增强体骨架位置的硬度明显高于基体，导致在相同载荷、频率、磨损时间的条件下，增强体骨架和基体的磨损程度不同，最终造成复合材料不同位置处磨痕的截面形状差异较大。特别值得注意的是，复合材料磨痕的局部深度略超出AZ31B合金，这可能是因为在磨损过程中从Ti增强体骨架表面不断脱离出磨屑，这些磨屑具有较高的硬度，致使复合材料局部位置（基体区）的磨损程度变大。

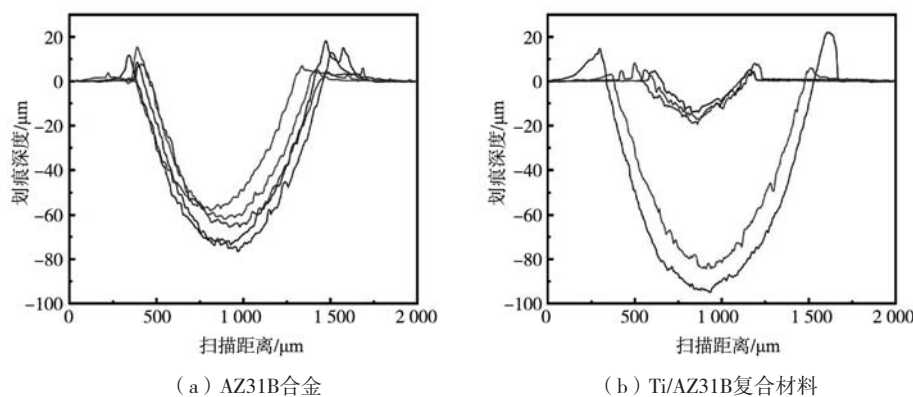


图7 材料横截面磨损轮廓曲线

Fig. 7 Material cross-sectional wear profile curves

材料的磨损率是表征材料耐磨性的重要方法。因此，需要进一步分析AZ31B合金及Ti/AZ31B复合材料不同位置的磨痕横截面积，最终计算出材料的体积损失及磨损率。表1给出了两种材料磨痕的平均截面积、平均体积损失及磨损率。从表中可直观地看出，Ti/AZ31B复合材料磨痕的平均截面积为 $2.71 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ 、体积损失为 $16.3 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ 、磨损率为 $7.546 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ，仅为AZ31B合金（ $4.65 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ 、 $27.9 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$ 、 $12.917 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ）的58%。由此可知，引入硬度较高的Ti增强体骨架能够起到优先承受载荷的作用，使复合材料在磨损过程中的体积损失减小，这是复合材

料磨损率较低的根本因素。

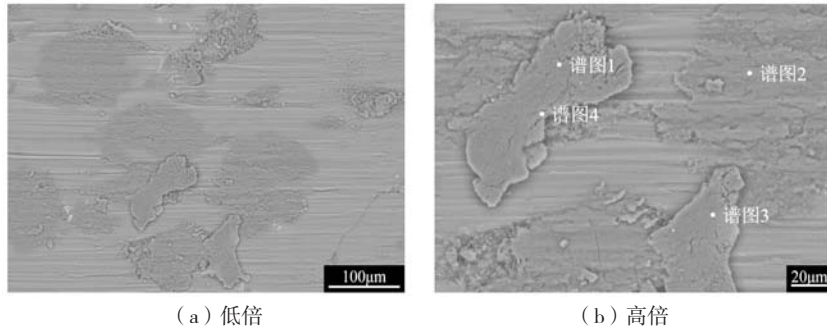
2.3 磨痕表面形貌

通过SEM对AZ31B合金及复合材料的磨损表面形貌进行观察。如图8所示，在AZ31B合金的磨损表面存在比较明显的划痕和犁沟，这是磨粒磨损的特征。造成磨粒磨损的原因可能是摩擦副钢球对磨损表面的耕犁和微切削作用，从而在软材料表面留下沟状痕迹；亦或者是在磨损过程中硬脆的金属间化合物发生脱落，而脱落的磨粒在载荷的作用下会被压入摩擦面，并使较软的材料表面发生塑性变形，甚至挤压出层状或片状的磨屑。同时，在载荷作用下，接触面上的粗糙峰和微凸体之间发生镶嵌，一些细小的颗粒状磨粒和片状磨屑发生冷焊，粘附在磨痕表面形成黏着磨损。通过EDS能谱对磨痕表面磨屑的不同位置进行点扫描分析（表2），由EDS点扫描结果可知，磨屑的不同位置具有相似的成分，且氧含量较高。造成这个现象的原因可能是：镁的化学性质活泼，易发生氧化，在

表1 不同材料的体积损失，磨损率和摩擦系数

Table 1 Volume loss, wear rate and friction coefficient of different materials

材料	平均磨痕截面 积 $\times 10^{-2}/\text{mm}^2$	体积损失 $\Delta V \times 10^{-2}/\text{mm}^3$	摩擦 系数	磨损率 $K \times 10^{-4}$ $/(\text{mm}^3 \cdot \text{Nm}^{-1})$
AZ31B	4.65	27.9	0.409	12.917
Ti/AZ31B	2.71	16.3	0.561	7.546



(a) 低倍

(b) 高倍

图8 AZ31B合金磨损表面

Fig. 8 AZ31B alloy wear surface

往复滑动过程中会不断产生热量，摩擦生热使得磨损表面被氧化形成片状MgO磨屑。值得一提的是，这些氧化物碎屑粘附在样品表面，被压实形成保护层，这种保护层可以作为界面润滑剂，使得AZ31B合金的摩擦系数较低。根据上述AZ31B合金的磨损表面形貌特征分析，可得到如下结论：AZ31B的磨损机制是以磨粒磨损和黏着磨损为主，并伴有氧化现象。

图9展示了复合材料的磨损表面形貌。从图中可以看到经过磨损后的复合材料界面仍保持较好的界面结合，Ti与AZ31B并未因受摩擦力而发生脱离。试样表面存在许多沿滑动方向互相平行的犁沟和部分片状磨屑，这说明复合材料的磨损机制依旧是磨粒磨损与黏

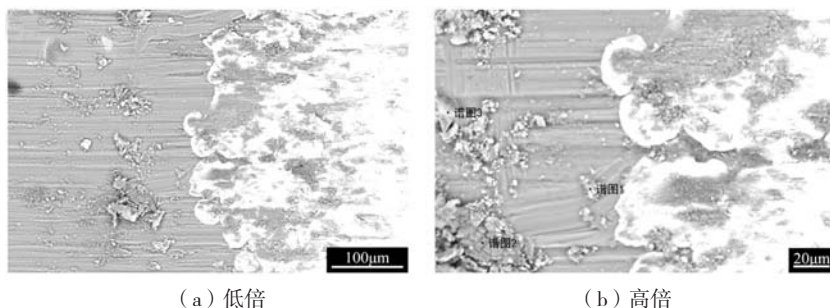
着磨损。复合材料中基体部分的磨痕深度比AZ31B合金更深，这与上述轮廓曲线所展示出的现象相同，对基体合金上的磨屑进行EDS分析，结果如表3所示，磨屑中存在部分Ti元素，这说明随着磨损试验的进行，Ti骨架中会脱落出一部分较硬的磨屑，磨屑进入镁合金基体中，使基体的局部出现更宽，更深的磨痕。值得注意的是，在相同的试验条件下，Ti增强体骨架位置的磨损程度明显小于基体合金，且复合材料的磨屑尺寸小于AZ31B合金。这说明Ti具有良好的耐磨效果，Ti增强体骨架的加入可以代替AZ31合金优先承受载荷，起到支撑、分散载荷的作用^[15]。

表2 AZ31B合金磨损表面的EDS结果
Table 2 EDS results of AZ31B alloy wear surfaces

谱图标签	谱图1	谱图2	谱图3	谱图4
O	41.58	32.42	40.97	36.30
Mg	57.00	65.55	57.48	61.84
Al	1.25	1.81	1.45	1.65
Zn	0.18	0.23	0.11	0.21

表3 复合材料磨损表面的EDS结果
Table 3 EDS results of AZ31B alloy wear surfaces

谱图标签	谱图1	谱图2	谱图3
O	27.38	27.25	10.91
Mg	70.30	67.48	85.53
Ti	2.32	4.1	1.03
Al	0	1.17	2.28
Zn	0	0	0.25



(a) 低倍

(b) 高倍

图9 Ti/AZ31B复合材料磨损表面

Fig. 9 Ti/AZ31B composite wear surface

3 结论

(1) 采用无压浸渗法成功制备了结构致密的Ti/AZ31B复合材料，Ti和AZ31B合金浸润性较好，镁合金均匀地分布在Ti的周围，复合材料在微观尺度上未

发现孔洞缺陷。复合材料中Ti和Mg几乎没有发生相互扩散，而AZ31B中的铝元素向Ti骨架中发生轻微程度的扩散，并未生成新的化合物与中间相。

(2) 随着Ti增强体骨架的加入，复合材料的摩

擦系数略高于AZ31B合金，而复合材料的磨损率仅为AZ31B合金的58%，远低于AZ31B合金。

(3) AZ31B的磨损机制主要为磨粒磨损和黏着磨损，并伴有氧化现象；Ti/AZ31B复合材料的磨损机

制为磨粒磨损和黏着磨损，但复合材料的磨损程度远低于AZ31B合金。说明Ti增强体骨架的加入可以代替AZ31B合金优先承担大部分载荷，从而提高材料的耐磨性。

参考文献:

- [1] TAŃSKI T, JARKA P. Magnesium alloys structure and properties [M]. IntechOpen. 2022.
- [2] 刘静, 张涛, 张曰涛, 等. AZ91D镁合金Ni-W-P多层化学镀层的摩擦磨损及耐腐蚀性能 [J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 53-62.
- [3] CHEN H, ALPAS A T. Sliding wear map for the magnesium alloy Mg-9Al-0.9 Zn (AZ91) [J]. Wear, 2000, 246(1): 106-116.
- [4] 杨细莲, 邹宇, 黄文婷, 等. 超声表面滚压对AZ31B镁合金摩擦磨损性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(11): 1214-1218.
- [5] 王晓军. 搅拌铸造SiC颗粒增强镁基复合材料高温变形行为研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [6] 张天亮. Mg-xAl (Zn, Si, Ca) 系二元镁合金干摩擦行为研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2022.
- [7] 董群, 陈礼清, 赵明久, 等. 镁基复合材料制备技术、性能及应用发展概况 [J]. 材料导报, 2004(4): 86-90.
- [8] 李立云, 曲周德. 镁合金塑性变形机制及动态再结晶研究进展 [J]. 机械研究与应用, 2015, 28(6): 197-199.
- [9] GUPTA M, WONG W L E. Magnesium-based nanocomposites: Lightweight materials of the future [J]. Materials Characterization, 2015, 105: 30-46.
- [10] 李仲杰, 姬长波, 于化顺, 等. 镁基复合材料中常用颗粒增强相研究现状 [J]. 精密成形工程, 2017, 9(5): 104-109.
- [11] KONDOH K, KAWAKAMI M, IMAI H, et al. Wettability of pure Ti by molten pure Mg droplets [J]. Acta Materialia, 2010, 58(2): 606-614.
- [12] LIN Y C, LI H C, LIOU S S, et al. Mechanism of plastic deformation of powder metallurgy metal matrix composites of Cu-Sn/SiC and 6061/SiC under compressive stress [J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 373(1): 363-371.
- [13] 韩龙. 基于3D打印预制体的ZrO₂/Al-Mg复合材料制备工艺研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2020.
- [14] WANG S, LI Y, WANG J, et al. Study on the microstructure and properties of iron-based composites locally reinforced by in-situ submicron TiC particles [J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 287: 126376.
- [15] 李强. 3D打印钛合金骨架浸渗UHMWPE复合材料的制备及性能研究 [D]. 深圳: 深圳大学, 2020.

Preparation and Wear Properties of 3D Printed Ti Skeleton Reinforced AZ31B Composites

YANG Yi^{1,2}, LI Ying-min¹, ZHENG Kai-hong², LI Xin-tao², HAN Sheng-li²

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110027, Liaoning, China; 2. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangdong Provincial Key Laboratory of Metal Toughening Technology and Application, Guangzhou 510650, Guangdong, China)

Abstract:

Select laser melting (SLM) technique was used to print the porous titanium preform skeleton. The liquid AZ31B magnesium alloy was filled into the interstitial space of the titanium preform skeleton by non-pressure infiltration. Thus, composite materials with dense structures and good interface bonding were prepared. The wear properties of AZ31B alloy and composites were characterized on a multifunctional friction and wear testing machine (UTM-3). The wear morphology of the materials was observed by scanning electron microscope (SEM) with EDS. The results show that the wear resistance of soft AZ31B alloy is poor, and the wear mechanism is mainly abrasive wear and adhesive wear. Oxidation is associated with the wear process. Compared with AZ31B alloy, the wear resistance of Ti/AZ31B composites is significantly improved due to the presence of a Ti skeleton. The wear mechanism is mainly abrasive wear and adhesive wear.

Key words:

3D printing; pressureless infiltration; composite materials; frictional wear