

文章编号:1671-6833(2008)03-0015-04

## $(\text{MgCuGd})_{100-x}\text{Ti}_x$ 块状金属玻璃复合材料 耐磨性能研究

李福山, 黄凤勇, 袁静慧, 孔超

(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 通过加入轻金属元素 Ti, 采用铜模吸铸法成功地制备出了以  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$  金属玻璃为基体的  $(\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{0.25}\text{Gd}_{0.1})_{100-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2.5, 5$  和  $7.5$ ) 块状金属玻璃复合材料, 该材料显示出了较高的比强度. 借助盘销摩擦实验的方法着重研究了该块状金属玻璃复合材料的耐磨性能. 试验结果表明, Mg 基块状金属玻璃基体上晶化相 Ti 颗粒的形成能有效地提高该复合材料的抗磨损能力, 并且随着 Ti 含量的增加,  $(\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{0.25}\text{Gd}_{0.1})_{100-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2.5, 5$  和  $7.5$ ) 复合材料的硬度逐渐增大, 而其磨损体积损失量呈现出先减小而后增大的趋势, 当含 Ti 量的原子数分数达到 5% 时, 该复合材料表现出最小的磨损体积损失量, 该磨损体积损失值与单一的  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$  金属玻璃相比下降了 20%. 最后, 从显微硬度及其压缩塑性的角度分析了 Mg 基块状金属玻璃复合材料的耐磨性能得到显著改善的机理.

**关键词:** Mg 基块状金属玻璃; 复合材料; 耐磨性; Ti 元素

**中图分类号:** TG 139

**文献标识码:** A

### 0 引言

块状金属玻璃研究已经成为材料研究的热点之一, 因为金属玻璃缺少晶界, 导致其相应的性能相对于晶态合金有显著的区别, 前者相对于后者具有很高的压缩强度、更高的硬度和优异的耐腐蚀性能等. 在各种块状金属玻璃中, Mg 基块状金属玻璃有较高的玻璃形成能力, 高的比强度, 与自然相融, 且价格低廉, 被认为是很有发展前景的工程材料.

尽管人们对块状金属玻璃的研究最多的仍然是其强度和塑性. 但在实际工程应用当中, 工作环境的多样化和复杂化, 对金属玻璃的耐磨性提出了越来越高的要求<sup>[1]</sup>. 在不同环境下, 考察大块金属玻璃的磨损行为和研究其磨损机理已成为我们面临的重要研究方向. 然而目前人们对金属玻璃磨损行为的研究还主要是集中在 Zr-<sup>[2]</sup>、Cu-<sup>[3]</sup>、Fe-<sup>[4]</sup>、Ni-<sup>[1]</sup> 和 Ti-<sup>[5]</sup> 基金属玻璃上. 有关 Mg 基金属玻璃磨损行为的报道比较少. 对于低玻璃转变点的 Mg 基金属玻璃磨损行为研究非常有必要. 一般来说, 高强度和高硬度的材料就

具有好的耐磨性. 然而研究表明非晶的耐磨性并不一定与其硬度成正比<sup>[4]</sup>. 也有研究<sup>[6]</sup>表明非晶的塑性对其耐磨性有重要的影响. 因此, 笔者以  $(\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{0.25}\text{Gd}_{0.1})_{100-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2.5, 5$  和  $7.5$ ) 非晶合金及其复合材料为对象, 研究了其干磨损行为, 并探讨了其耐磨机理.

### 1 实验方法

$(\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{0.25}\text{Gd}_{0.1})_{100-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2.5, 5$  和  $7.5$ ) 金属玻璃及其复合材料块状试样的制备如文献[7]所述. 用 XRD 分析试样的结构和相组成. 采用 ML-100 型回转式销-盘磨料磨损试验机进行耐磨性试验, 用万能夹头夹紧直径为 2 mm 的圆柱试样, 试样分别在不同的载荷下, 与固定在圆盘上的 600 # 砂纸进行对磨. 圆盘转速为 60 r/min, 试样进给量为 4 mm/r. 为了不断提供新的研磨颗粒, 以保证磨损条件的一致性, 试样每行程 20 m 后更换新的砂纸. 磨损实验结束后把试样放在盛有纯丙酮的烧杯里, 用超声清洗后自然风干并在精度为  $\pm 0.1$  mg 的电子分析天平上称量失重量. 采用 HV-1000 型显微硬度计测量试样

收稿日期: 2008-04-16; 修订日期: 2008-06-14

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(72300440230)

作者简介: 李福山(1963-), 男, 河南郑州人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事非晶合金方面的研究.

的显微硬度,载荷从 0.49 N 逐渐增加到 9.8 N, 保压时间为 20 s, 每个试样测 7 次, 去掉最大值和最小值, 取其平均值。

## 2 结果及讨论

图 1 是直径为 2 mm 的该金属玻璃及其复合材料合金系的杆状试样的 XRD 衍射结果。如图 1 所示, 对于不含 Ti 的铸态试样, XRD 呈现出明显、单一的馒头峰, 峰值在  $35^\circ$  附近, 这表明制备的试样为单一的玻璃态结构。当加入 Ti 的原子数分数为 2.5% 时, 在宽的馒头峰上出现了微弱的尖峰, 这表明试样开始发生微弱的晶化。当 Ti 的原子数分数增至 5% 时, 衍射尖峰变得更加明显, 这表明晶化相得到发展。当 Ti 的原子数分数进一步增加到 7.5% 时, 该晶化相的衍射峰进一步增强。随之进一步分析, 确定该晶化相为 Ti 晶体。这表明在  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$  中添加 Ti 元素, 能够形成以玻璃为基体, 以 Ti 为增强相的块状金属玻璃复合材料。

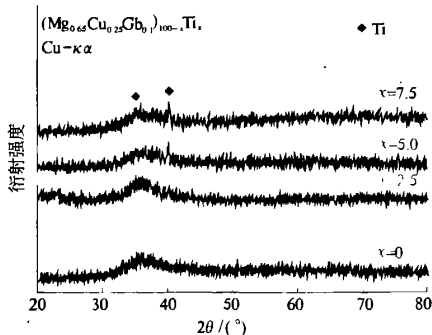


图 1  $(\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10})_{100-x}\text{Ti}_x$  块状金属玻璃复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $(\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10})_{100-x}\text{Ti}_x$  bulk metallic glass and the composites

图 2 为不同加载压力下,  $(\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{0.25}\text{Gd}_{0.1})_{100-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2.5, 5$  和  $7.5$ ) 金属玻璃及其复合材料的显微硬度曲线。从图中可以看出当加载压力小于 1.96 N 时, 测得的显微硬度值较高, 当加载压力大达到 1.96 N 以后, 试样的显微硬度值趋于稳定。金属玻璃的变形是通过剪切带的扩展产生的, 而金属玻璃变形中剪切带的开动需要一定的外力作用, 即存在一定的剪切带开动抗力。当外加载荷较小时, 不足以开动大量的剪切带, 由于没有达到剪切带的开动抗力, 所以金属玻璃的显微硬度值较高<sup>[8]</sup>。载荷达到一定值后, 剪切带充分扩展, 塑性变形区基本稳定, 测量得到的显微硬度值趋于稳定。由图 2 还可以清楚观察到, 随着

Ti 含量的增加, 其显微硬度逐渐提高, 由单一的玻璃相组成的块体金属玻璃的显微硬度为 243 HV, 添加 Ti 原子数分数为 2.5% 后, 块状金属玻璃复合材料的显微硬度值增加到 258 HV, 当含 Ti 量的原子数分数增加到 5% 时, 其显微硬度值提高到 276 HV, 相对于单一的金属玻璃提高了 13.6%, 至 7.5% 时, 其显微硬度高达 285 HV。  $(\text{Mg}_{0.65}\text{Cu}_{0.25}\text{Gd}_{0.1})_{100-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2.5, 5$  和  $7.5$ ) 块体金属玻璃及其复合材料的显微硬度值随 Ti 含量增加而提高的原因可以解释为, 随着 Ti 含量的增加,  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$  基体中晶态相 Ti 的含量增多, 对基体有较强的弥散强化作用<sup>[5]</sup>, 因而导致其硬度随着 Ti 含量的增加而增加。

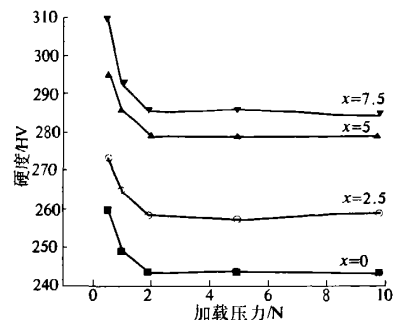


图 2  $(\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10})_{100-x}\text{Ti}_x$  块状金属玻璃复合材料的显微硬度及加载压力的关系

Fig. 2 Micro Hardness under different loadings for  $(\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10})_{100-x}\text{Ti}_x$  BMG and the composites

图 3 分别列出了在 5 N、10 N 和 15 N 载荷下, 磨损行程与  $(\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{0.25}\text{Gd}_{0.1})_{100-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2.5, 5$  和  $7.5$ ) 金属玻璃及其复合材料磨损失重量的关系。可以看出: 在载荷不变情况下, 其磨损失重量均与行程呈现出良好的线性关系。即试样的行程越长, 其磨损失重量就越多。且在行程一定的情况下, 其磨损失重量随载荷的变化都表现出了相同的趋势, 即随着载荷的增加而增加。当载荷从 5 N、10 N 一直增加到 15 N 时,  $(\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{0.25}\text{Gd}_{0.1})_{100-x}\text{Ti}_x$  ( $x=0, 2.5, 5$  和  $7.5$ ) 金属玻璃及其复合材料磨损失重分别为 60.7, 56.3, 42.1, 44.6 mg; 78.7, 75.1, 56.4, 62.2 mg; 104.8, 84.2, 82.5, 87.7 mg。当载荷达到 15 N 时, 试样的失重量都相对偏高。原因可能是: 外加载荷较大时, 金属玻璃及其复合材料的磨损方式发生了变化。

图 4 所示为在 10 N 的载荷、行程 100 m 的条件下, Ti 含量对该块状非晶及复合材料的显微硬度和磨损体积损失量的影响。结果表明: 单一的  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$  金属玻璃在此条件下的磨损体积损

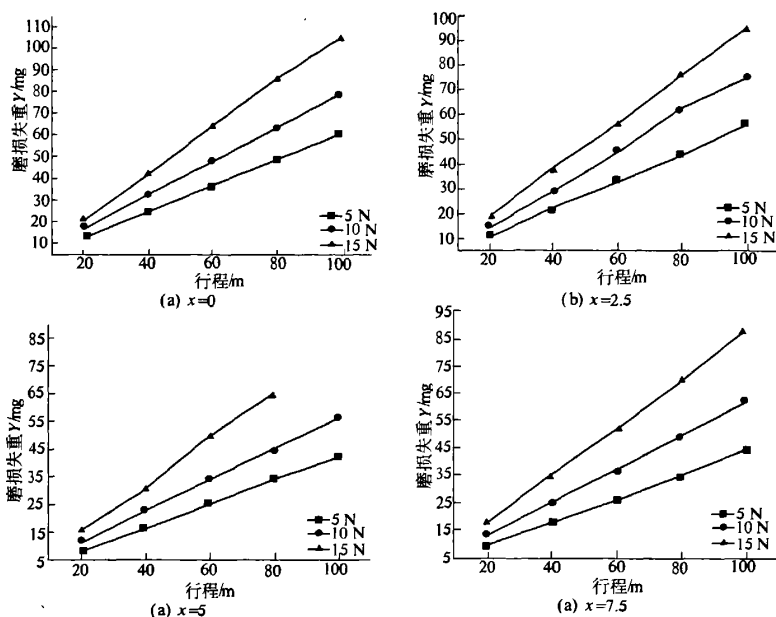


图3 (Mg<sub>0.65</sub>Cu<sub>0.25</sub>Gd<sub>0.1</sub>)<sub>100-x</sub>Ti<sub>x</sub> 块状金属玻璃及复合材料磨损损失重量与行程的关系  
Fig.3 Relation weight loss with sliding distance under different applied load for (Mg<sub>0.65</sub>Cu<sub>0.25</sub>Gd<sub>0.1</sub>)<sub>100-x</sub>Ti<sub>x</sub> BMG and the composites

失量为  $2.1328 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ , 当添加 Ti 的原子数分数到 2.5% 时, 其复合材料的磨损体积损失量降低到  $2.0134 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ , 当添加 Ti 的原子数分数为 5% 的时, 该复合材料的磨损体积损失量达到最小值为  $1.504 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ , 与单一的 Mg<sub>65</sub>Cu<sub>25</sub>Gd<sub>10</sub> 金属玻璃相比, 磨损体积损失量减小了 20%。Ti 的原子数分数进一步增加到 7.5% 时, 磨损体积损失有所回升, 为  $1.6455 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ , 但仍然比单一的 Mg<sub>65</sub>Cu<sub>25</sub>Gd<sub>10</sub> 金属玻璃的磨损体积损失小。总之, 加入 Ti 元素能明显提高 Mg<sub>65</sub>Cu<sub>25</sub>Gd<sub>10</sub> 金属玻璃的耐磨性能。

根据拉宾诺维奇 (Rabinowicz) 在 1966 年提出的磨料磨损简化模型<sup>[9]</sup>

$$V = \frac{KPL}{H} \quad (1)$$

式中:  $V$  是体积损失;  $K$  是磨损系数;  $P$  是法向载荷;  $L$  是行程;  $H$  是材料的硬度。

该模型表明, 在摩擦系数  $K$  一定的情况下, 材料的磨损率与所施加的载荷及行程成正比, 且与材料的显微硬度成反比。然而, 从图 4 可看出, 随着 Ti 含量的增加, (Mg<sub>0.65</sub>Cu<sub>0.25</sub>Gd<sub>0.1</sub>)<sub>100-x</sub>Ti<sub>x</sub> ( $x=0, 2.5, 5$  和  $7.5$ ) 金属玻璃及其复合材料显微硬度逐渐增大, 但是其磨损体积损失并不是逐渐减小, 而是呈现先减小后增大的趋势。由此实验结果表明: 该复合材料的磨损行为并不简单地遵循拉宾诺维奇磨料磨损简化模型。但作者认为这并不意味着该材料的磨损规律不符合这一公认模型。因为: 随着 Ti 含量的增加, (Mg<sub>0.65</sub>Cu<sub>0.25</sub>Gd<sub>0.1</sub>)<sub>100-x</sub>Ti<sub>x</sub> ( $x=0, 2.5, 5$  和  $7.5$ ) 金属玻璃及其复合材料的塑韧性也发生了较为明显的变化, 其中当含钛量的原子数分数为 5% 的复合材料表现出最大的压缩塑性<sup>[7]</sup>, 这说明其韧性得到了改善, 因而其摩擦系数应随之有所减小, 而此时该复合材料的硬度也有较大的提高, 所以综合结果得到耐磨性得到提高。因此进一步结合  $K$  值将可合

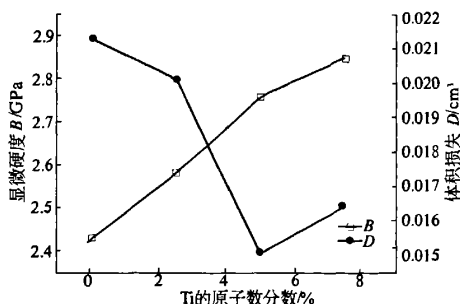


图4 (Mg<sub>0.65</sub>Cu<sub>0.25</sub>Gd<sub>0.1</sub>)<sub>100-x</sub>Ti<sub>x</sub> 的显微硬度和磨损体积损失曲线

Fig.4 Micro-hardness and wear-volume loss of (Mg<sub>0.65</sub>Cu<sub>0.25</sub>Gd<sub>0.1</sub>)<sub>100-x</sub>Ti<sub>x</sub> BMG and the composites

理地解释含 Ti 的原子数分数为 5% 的复合材料的耐磨性最高的原理. 有关此方面的研究有待进一步深入进行.

### 3 结论

(1) 在 Mg-Cu-Gd 合金系中加入适量的 Ti 可制备得到以  $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$  金属玻璃为基体, Ti 为增强相的块状复合材料.

(2) 随着 Ti 含量的增加, ( $Mg_{0.65}Cu_{0.25}Gd_{0.1}$ ) $_{100-x}Ti_x$  ( $x=0, 2.5, 5$  和  $7.5$ ) 金属玻璃及其复合材料显微硬度明显的增大, 单一镁基金属玻璃的硬度为 243 HV, 当 Ti 的原子数分数为 7.5% 时, 金属玻璃复合材料的硬度值达到 286 HV. 原因可能是加入 Ti 后形成颗粒弥散增强金属玻璃基体, 提高了基体的表面压入抗力, 因而导致了硬度的增加.

(3) 加入合金元素 Ti 能显著地提高  $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$  块体金属玻璃的耐磨性能; 在 ( $Mg_{0.65}Cu_{0.25}Gd_{0.1}$ ) $_{100-x}Ti_x$  ( $x=0, 2.5, 5$  和  $7.5$ ) 块体金属玻璃及其复合材料中, 随着 Ti 含量的增加, 其耐磨性呈现先增加后降低的趋势, 其中 ( $Mg_{0.65}Cu_{0.25}Gd_{0.1}$ ) $_{95}Ti_5$  块体金属玻璃复合材料的耐磨性最好. 其原因为该复合材料除了具有高的硬度外, 由于塑性较好, 在磨损过程中, 将出现一定的塑性流变, 因而将明显地降低其摩擦系数.

### 参考文献:

[1] ISHIDA M, TAKKEDA H, NISHIYAMA H, et al.

Wear resistivity of super-precision microgear made of Ni-based metallic glass[J]. Materials Science and Engineering, 2007, A 449-451: 149-154.

- [2] PETER J, BLAU. Friction and wear of a Zr-based amorphous metal alloy under dry and lubricated conditions[J]. Wear, 2001, 250: 431-434.
- [3] REX C Y, TAM C H, SHEK. Abrasion resistance of Cu based bulk metallic glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids. 2004, 347: 268-272.
- [4] BRAHAM P. Abrasive wear behavior of Fe, Co and Ni based metallic glasses[J]. Wear, 2005, 258 (4): 217-224.
- [5] 唐明奇, 祝庆, 李福山. Ti 基大块非晶的耐磨性[J]. 铸造技术 2005, 26(10): 941-943.
- [6] 耿家源. Mg-Cu-Gd(-Al) 块体非晶合金的形成能力及力学行为研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2007: 57-65.
- [7] LI F S, GUAN S K, MAKINO A, et al. High specific strength and improved ductility of bulk ( $Mg_{0.65}Cu_{0.25}Gd_{0.1}$ ) $_{100-x}Ti_x$  ( $x=0, 2.5, 5, 7.5$ ) metallic glass composites[J]. Mater Trans, 2007, 48: 3193-3195.
- [8] WRIGHT W J, SAHA R, NIX W D. Deformation mechanisms of the  $Zr_{40}Ti_{14}Ni_{10}Cu_{12}Be_{24}$  bulk metallic glass[J]. Mater Trans, 2001, 42(4): 642-649.
- [9] ARCHARD J F. Contact and rubbing of flat surfaces[J]. J Appl Phys, 1953, 24(8): 981-988.

## Abrasive Resistance of ( $MgCuGd$ ) $_{100-x}Ti_x$ BMG Composites

LI Fu-shan, HUANG Feng-yong, YUAN Jing-hui, KONG Chao

(School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** ( $Mg_{0.65}Cu_{0.25}Gd_{0.1}$ ) $_{100-x}Ti_x$  ( $x=0, 2.5, 5$  and  $7.5$ ) bulk metallic glass and composites were prepared by copper mould casting method. The samples exhibit high specific strength. The wear behavior was investigated with the pin-to-disc method. The result shows that the micro-hardness and the abrasive resistance of the composites are all improved with the addition of element Ti. The hardness of ( $Mg_{0.65}Cu_{0.25}Gd_{0.1}$ ) $_{100-x}Ti_x$  ( $x=0, 2.5, 5$  and  $7.5$ ) bulk metallic glass and composites are all increased with the increase of Ti content, while the wear volume loss of ( $Mg_{0.65}Cu_{0.25}Gd_{0.1}$ ) $_{100-x}Ti_x$  ( $x=0, 2.5, 5$  and  $7.5$ ) bulk metallic glass and composites show first decreasing and then increasing. The composite with optimal content of element Ti (5%) exhibiting the least wear-volume loss, which is decreased by about 20% compared with the  $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$  monolithic metallic glass. We analyzed the abrasive mechanism of the composites from the hardness and compressive ductility.

**Key words:** Mg-based bulk metallic glass; composite; abrasive resistance; Ti