TiB_2/Mg−4Al−xSi 镁基复合材料的耐磨性能研究

刘 健[1]，赵 宇[2]，王武孝[2]，何 娜[2]，龚 航[2]

（1. 西安理工大学印刷包装与数字媒体学院，陕西西安 710054；
2. 西安理工大学材料科学与工程学院，陕西西安 710048）

摘要： 细化Mg_2Si相是提高Mg-Al-Si合金强度和韧性的重要措施，以TiB_2纳米颗粒作为Mg_2Si的异质形核剂，采用半固态搅拌结合熔体超声处理法将TiB_2纳米颗粒加入Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）（质量分数，下同）合金熔体中，制备出TiB_2与Mg_2Si混杂增强镁基复合材料。利用光学显微镜和扫描电镜观察了复合材料中Mg_2Si相的形貌和尺寸，采用图像分析软件Image-J统计分析了Mg_2Si相的体积分数，重点研究了不同Si含量复合材料的耐磨性能。结果表明，TiB_2纳米颗粒的加入显著细化了Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）合金中的共晶Mg_2Si相和初生Mg_2Si相，显著提高了合金的硬度和耐磨性。随着Si含量的增加，TiB_2/Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）复合材料的耐磨性能先升高后降低，当Si含量为1.5%时耐磨性能最佳。

关键词： 镁基复合材料；Mg_2Si；TiB_2纳米颗粒；磨损率；磨损机制

镁合金是最轻的金属结构材料，具有高比强度，阻尼性能好，导热性能优良，绿色环保等优点，在汽车和航空航天领域具有很大的发展潜力，但镁合金的强度和硬度低、耐磨性差等缺点限制了其在工业上的广泛应用[1]。Mg_2Si相具有高熔点（1 085 ℃）、高硬度（HV4 600）、高强度（1 670 MPa）、高弹性模量（120 GPa）、低热膨胀系数（7.5×10^{-6} K^{-1}）和低密度（1.99×10^{3} kg·m^{-3}）等优点，是镁合金理想的硬质增强相[2-3]。此外，Mg_2Si相可通过向镁或镁合金中加入Si元素原位合成，表面洁净无污染、与基体合金的界面结合良好[4]。然而，在普通铸造条件下，初生Mg_2Si相呈粗大的树枝状，共晶Mg_2Si相呈汉字状，这两种形态的Mg_2Si严重割裂基体，使镁合金的强度和韧性劣化[5-7]。因此，细化Mg_2Si相对于提高其增强效果至关重要。

研究表明，TiB_2与Mg_2Si在晶体关系上存在共格关系，理论上可以作为Mg_2Si的异质形核核心来细化Mg_2Si[8]。同时，TiB_2具有高熔点（3 173 K）、高硬度（HV2 500）和高模量（565 GPa）等特点，是改善镁合金力学性能和耐磨性能的理想增强相[9]。Xiao等人研究了TiB_2/AZ91复合材料的耐磨性能，发现TiB_2纳米颗粒的加入提高了TiB_2/AZ91复合材料的硬度和强度，耐磨性也高于基体镁合金[10]。此外，Xiao等人还研究了原位Mg_2Si/AZ91镁基复合材料的耐磨性能，结果表明原位Mg_2Si的加入提高了镁合金的硬度和屈服强度，复合材料的耐磨性能也显著提高，磨损率随Mg_2Si含量的增大而降低[11]。然而，关于TiB_2纳米颗粒和Mg_2Si混杂增强镁基复合材料耐磨性能的研究还鲜有报道。本文采用半固态搅拌结合熔体超声处理法制备了TiB_2/Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）（质量分数，下同）复合材料，利用往复摩擦试验测量了TiB_2/Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）复合材料的磨损率，根据磨损面的微观形貌讨论了其磨损机制。

作者简介：
刘 健（1982–），男，博士，教授，硕士生导师，主要研究方向为镁基复合材料的制备与成形。电话：17319954109，E-mail：liujian@xaut.edu.cn

中图分类号：TG146.22
文献标识码：A
文章编号：1001-4977（2024）11-1548-06

基金项目：
国家自然科学基金面上项目（52275377）。
收稿日期：
2024–02–19 收到初稿，
2024–04–23 收到修订稿。

1 试样制备与方法

选择Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）合金为基体材料，选择TiB_2纳米颗粒为增强相（其平均粒径为50 nm）。TiB_2/Mg-4Al-xSi复合材料的制备流程如下：首先，将Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）合金锭放在低碳钢坩埚中，通过电阻加热炉（SG-7.5-12）加热至完全熔化。然后，降温至半固态温度（635 ℃），将铝箔包裹的体积分数为3 vol%的TiB_2纳米颗粒预热至635 ℃并加入熔体中。随后，对熔体进行5~10 s的手动搅拌，并以600 rpm进行机械搅拌5 min。机械搅拌结束之后，将熔体重新加热至720 ℃后，将超声探头浸入熔体中，以20 kHz的频率和1.8 kW的功率对熔体进行超声处理20 min。超声处理结束之后，立即进行扒渣，最后将熔体浇注到金属型模具中。为了防止镁合金氧化燃烧，整个熔炼、搅拌和超声处理过程均在Ar气氛保护下进行。

硬度测试在维氏硬度计上进行，载荷为5 kg，保压时间为15 s，每个试样在不同位置测量五次，取平均值。利用Olympus倒置型GX71金相显微镜（OM）和JSM-6700F型扫描电镜（SEM）观察试样的微观组织，利用EDS和XRD-7000s型X射线衍射仪确定物相组成。每个试样取十个不同位置进行拍照，使用Image J图像分析软件测量Mg_2Si相的尺寸和体积分数。其中，初生Mg_2Si相的尺寸通过以下公式计算：

$$D=(4A/\pi)^{1/2} \quad (1)$$

式中：D和A分别为单个Mg_2Si相的等效直径和面积。

摩擦磨损性能测试在如图1所示的自制的球-盘往复摩擦磨损试验机上进行。在摩擦磨损中，磨损试样为直径为Φ30 mm × 5 mm的圆片，材料为TiB_2/Mg-4Al-xSi复合材料。摩擦副为直径为9 mm的氧化锆陶瓷球，其中球形摩擦副固定，圆盘试样做直线往复滑动，往复行程为5 mm，往复运动频率为6 Hz，滑动总距离为500 m，载荷取5 N。在每次测试之前，用砂纸打磨试样，随后用乙醇清洗。在试样称重前，先将试样浸放在装有酒精的烧杯中，用超声波清洗机清洗试样，然后用电子天平（精度为±0.1 mg）称量试样，获得磨损前的试样质量，待磨损试验完成后，采用相同步骤获得磨损后的试样质量，二者相减即可得到磨损质量，磨损率为磨损质量与滑动距离的比值。为了研究磨损机制，使用扫描电子显微镜和EDS表征试样磨损表面的形貌和成分。

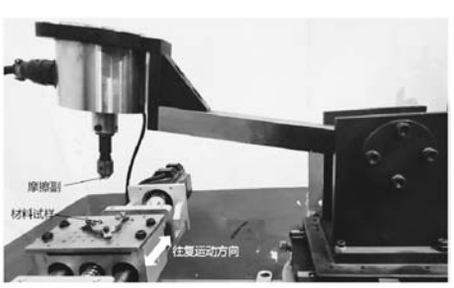


图1 球-盘往复摩擦磨损试验机

Fig. 1 Pin-on-disk reciprocating wear testing setup

2 结果和讨论

2.1 微观组织

图2为TiB_2/Mg-4Al-1.5Si复合材料的XRD图谱。由图2可以看出，复合材料主要由α-Mg、Mg_2Si、TiB_2和$Mg_{17}Al_{12}$组成，说明通过机械搅拌和超声处理后，TiB_2纳米颗粒已被分散到基体合金中。

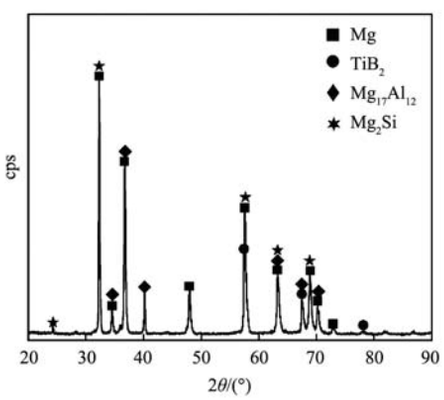
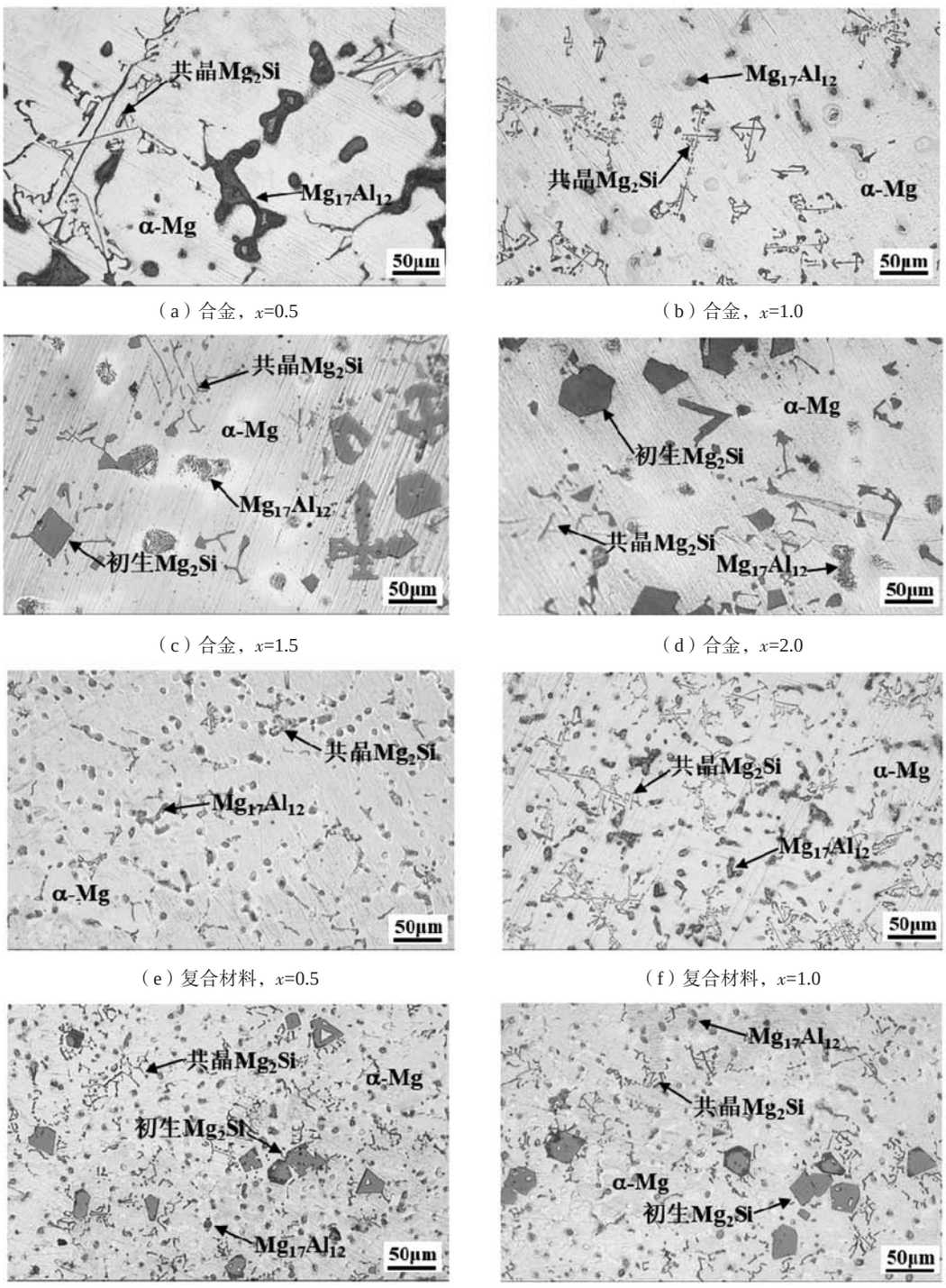


图2 TiB_2/Mg-4Al-1.5Si复合材料的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of TiB_2/Mg-4Al-1.5Si composites

图3为Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）合金及其复合材料的光学显微组织。从图3可以看出，Mg-4Al-xSi合金及其复合材料的微观组织主要由α-Mg、汉字状共晶Mg_2Si、方块状初生Mg_2Si和孤岛状$Mg_{17}Al_{12}$相组成[9]，由于复合材料中TiB_2纳米颗粒的尺寸较小且含量较少，在低倍的显微照片中难以观察到。当硅含量为0.5 wt.%和1.0 wt.%时，Mg-4Al-xSi合金中的Mg_2Si相以汉字状共晶相析出，当硅含量增大到1.5 wt.%和2.0 wt.%时，Mg_2Si相以短棒状共晶相和块状初生相析出。添加TiB_2纳米颗粒后，共晶Mg_2Si相变得更短和更细，初生Mg_2Si相的平均尺寸分别由60.56 μm和68.03 μm减小至16.83 μm和23.18 μmm。共晶Mg_2Si相和初生Mg_2Si相的形貌和尺寸变化表明，TiB_2纳米颗粒的加入对共晶Mg_2Si相和初生Mg_2Si相都具有显著的细化效果。此外，加入TiB_2纳米颗粒后，α-$Mg_{17}Al_{12}$相也明显细化，由粗大的孤岛状转变为细小的颗粒状[12]。

图4为TiB_2/Mg-4Al-xSi复合材料中Mg_2Si相含量随Si含量的变化图，结果表明，随Si含量从0.5 wt.%增大到2.0 wt.%，Mg_2Si相的体积分数从1.89%增大到8.20%。这是由于随着Si含量的增加，合金体系中可用于形成



（a）合金，x=0.5　（b）合金，x=1.0

（c）合金，x=1.5　（d）合金，x=2.0

（e）复合材料，x=0.5　（f）复合材料，x=1.0

（g）复合材料，x=1.5　（h）复合材料，x=2.0

图3　Mg-4Al-xSi合金及其复合材料的金相组织

Fig. 3 Optical microstructures of Mg-4Al-xSi alloys and its composite

Mg_2Si的Si原子增多，从而增加了形成Mg_2Si的化学驱动力。此外，Si含量的增加还可能改变合金的凝固路径，影响Mg_2Si相的成核和生长过程。在较高的硅浓度下，合金中Mg_2Si相的饱和度增加，有利于Mg_2Si相的成核和生长。

2.2　硬度

图5为TiB_2/Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）复合材料的维氏硬度。结果表明，随着Si含量的增加，复合材料的硬度先增大后降低，当Si含量为1.5wt.%时达到最大值。此后，复合材料的硬度值随Si含量的增大

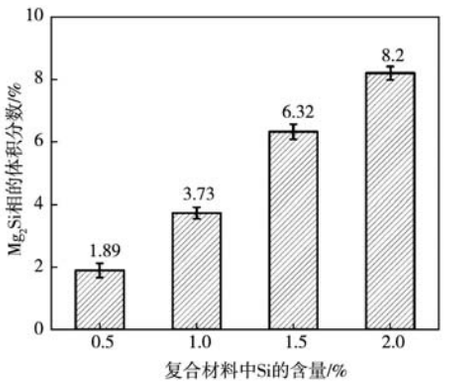


图4 不同Si含量复合材料中Mg_2Si相的体积分数

Fig. 4 Volume fraction of Mg_2Si phase in composites with different Si content

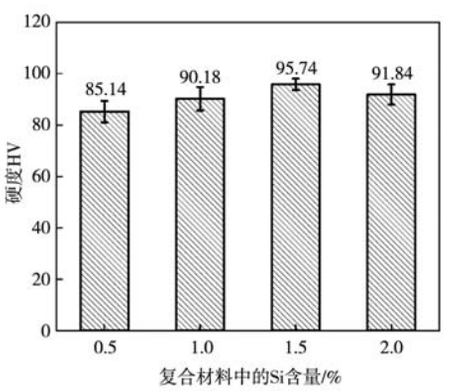


图5 TiB_2/Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）复合材料的维氏硬度

Fig. 5 Vickers hardness of TiB_2/Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）composites

而降低，一方面是由于Mg_2Si相本身具有较高的硬度和模量，能够承受较高的应力，从而提高了复合材料的承载能力。另一方面，Mg_2Si相能够阻碍位错的运动，通过位错强化作用提高材料的抗变形能力。然而，当Mg_2Si相含量达到一定程度后，加之Mg_2Si相尺寸增大，界面处的应力导致材料的脆性增大，从而降低了材料的硬度。因此，当Si含量达到2.0 wt.%时，复合材料的硬度反而有所下降。

2.3 耐磨性能

TiB_2/Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）复合材料的磨损率如图5所示。从图5中可以看出，当Si含量为0.5 wt.%时，复合材料的磨损率为1.18×10^{-5} g/m，当Si含量为1.0 wt.%时，复合材料的磨损率降低到了1.14×10^{-5} g/m，相较前者降低了3.4%。当Si含量为1.5 wt.%时，复合材料的磨损率降低到0.80×10^{-5} g/m，相较TiB_2/Mg-4Al-0.5Si复合材料降低了32.2%。而当Si含量为2.0 wt.%时，复合材料的磨损率又升高到1.12×10^{-5} g/m。复合材料的磨损率随Si含量的增加先降低后升高，当Si含量为1.5 wt.%时，复合材料的磨损率最低。当Si含量增加到2.0 wt.%时，复合材料的磨损率又有所增加。复合材料磨损率随Mg_2Si含量的增多而先减小后增大的情况在Prosanta等人的研究中也有报道，这可能是由于当Mg_2Si相的含量和尺寸达到一定程度后，过多的Mg_2Si相可能导致材料的脆性增加，使得材料在受到磨损作用时更容易产生基体开裂和增强相脱落，从而增加磨损率[13]。其次，Mg_2Si相的尺寸增大可能导致界面之间的应力集中，增加了材料在磨损过程中的断裂和剥落风险。

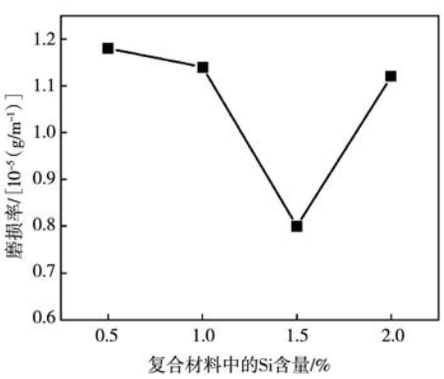
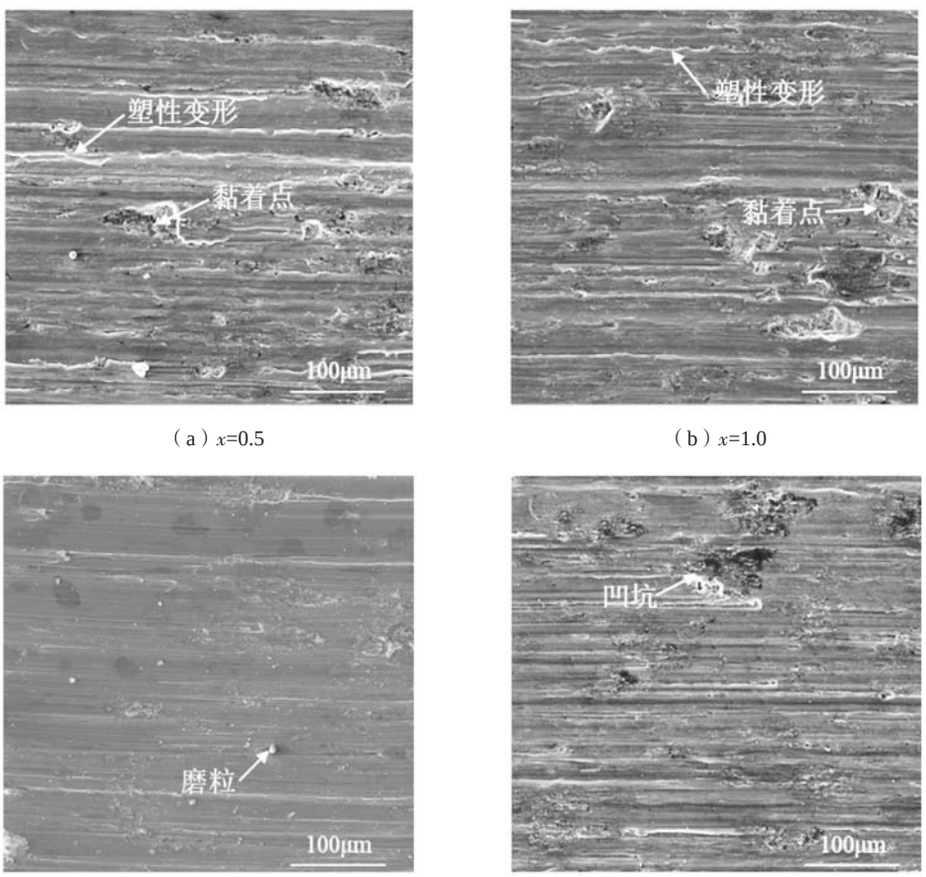


图6 复合材料磨损率随Si含量的变化曲线

Fig. 6 Variation curve of composite wear rate with Si content

2.4 磨损表面形貌

图7为不同Si含量的TiB_2/Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）复合材料磨损表面的SEM形貌。从图7a-图7b可以看出，当Si含量为0.5 wt.%和1.0 wt.%时，磨损表面有又深又宽的犁沟，犁沟两侧有明显的基体合金塑性流动的痕迹，且磨损表面多处存在黏着点，因此，试样的磨损机制主要为磨粒磨损和黏着磨损[14]。从图7c可以看出，当Si含量的增加至1.5 wt.%时，磨损表面较为平整，只有一些较浅的沟槽，磨痕表面残留有大小不等的颗粒状磨粒，主要是由于摩擦副陶瓷球的犁削和微切削作用，或者脱落的硬脆的金属间化合物在接触面上导致[15]。因此，TiB_2/Mg-4Al-1.5Si复合材料的磨损机制主要为磨粒磨损。该试样磨损表面受损程度较小，其原因是随着Mg_2Si含量的增多，Mg_2Si颗粒有效地承担起垂直压力，减少了软基体与对磨球的接触，同时Mg_2Si颗粒也阻碍了基体塑性变形，减少了金属粘结作用，从而提高了材料的耐磨性能。从图7d可以看出，当Si含量增加至2.0 wt.%时，试样磨损表面上出现成排连续的犁沟，但犁沟的宽度和深度均小于图7a-b中的犁沟，说明TiB_2/Mg-4Al-2Si复合材料的磨损机制以磨粒磨损为主。此外，磨痕表面又出现了少量凹坑，这是由于随着Si含量的进一步增加，初生Mg_2Si相的尺



（a）x=0.5　（b）x=1.0

（c）x=1.5　（d）x=2.0

图7　TiB_2/Mg-4Al-xSi复合材料磨损面的形貌

Fig.7 Morphology of wear surfaces of the TiB_2/Mg-4Al-xSi composites

寸变大，在滑动摩擦过程中容易产生应力集中，进而发生颗粒脱落，形成凹坑。

3　结论

（1）随着Si含量增多，Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）合金中的Mg_2Si相增多，且尺寸增大。TiB_2纳米颗粒的加入显著细化了的初生Mg_2Si相和共晶Mg_2Si相。

（2）TiB2/Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0，1.5，2.0）复合材料中Mg_2Si相的体积分数随Si含量的增大而增大，但其硬度先升高后降低，当Si含量为1.5 wt.%时达到最大值，复合材料磨损率随Si含量的变化趋势与硬度一致。

（3）当颗粒含量为0.5 wt.%和1.0 wt.%时，TiB_2/Mg-4Al-xSi（x=0.5，1.0）复合材料的磨损机制为磨粒磨损和黏着磨损并存，当颗粒含量增加到1.5 wt.%和2.0 wt.%时，TiB_2/Mg-4Al-xSi（x=1.5，2.0）复合材料的磨损机制以磨粒磨损为主。

参考文献：

[1] TAN J，RAMAKRISHNA S. Applications of magnesium and its alloys：a review [J]. Applied Sciences，2021，11：DOI：11156861.

[2] ALI M，PEGAH Q. Enhanced dry sliding friction and wear behaviors of Mg-Mg_2Si composites [J]. Composites Communications，2022，6：101365.

[3] 陈安柱，周鹏飞，陆从相. 高Mg含量对Al-Si-Cu-Mg合金凝固过程和组织演变的影响 [J]. 铸造，2022，71（3）：315–322.

[4] LI P B，YANG H，TAN W T，et al. Effect of in situ Mg_2Si_p contents on microstructure and mechanical properties of Mg_2Si_p/AZ91D composites [J]. Journal of Materials Science，2021，56（11）：6799–6813.

[5] 朱文杰，李德江，曾小勤，等. Ce对铸造Mg-5Al-2Si合金中Mg_2Si相改性及力学性能的影响 [J]. 铸造，2019，68（7）：679–683.

[6] YU H S，GUO X F，CUI H B. Microstructures and tensile properties of as-cast Mg-5Sn-1Si magnesium alloy modified with trace elements of Y，Bi，Sb and Sr [J]. China Foundry，2021，18：9–17.

[7] 李华成，程法嵩，于雷，等. 变质细化在Mg-Al系合金中的应用及研究进展 [J]. 铸造，2023，72（12）：1535–1541.
[8] LIU J，CHEN X G，WANG W X，et al. Effect of TiB_2 nanoparticle content on the microstructure and mechanical properties of TiB_2/Mg-4Al-1.5Si composites [J]. Materials，2023，16（7）：2852–2863.
[9] WANG W X，CHEN X G，LIU J，et al. Effects of TiB_2 nanoparticles and ultrasonic vibration on the mechanical properties of an Mg-4Al-1.5Si alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds，2022，912：165213.
[10] XIAO P，GAO Y M，XU F X，et al. Tribological behavior of in-situ nanosized TiB_2 particles reinforced AZ91 matrix composite [J]. Tribology International，2018，128：130–139.
[11] XIAO P，GAO Y M，YANG S S，et al. Investigations on microstructure，mechanical properties and tribological behavior of in-situ Mg_2Si particles reinforced AZ91 composites [J]. Materials Research Express，2019，6（12）：12658.
[12] CHOI H，SUN Y，SLATER B P，et al. AZ91D/TiB_2 nanocomposites fabricated by solidification nanoprocessing [J]. Advanced Engineering Materials，2012，14（5）：291–295.
[13] PROSANTA B，MANAS K M，DURBADAL M. Effect of Mg_2Si concentration on the dry sliding wear behavior of Al-Mg_2Si composite [J]. Journal of Tribology，2019，141（8）：081601.
[14] 白岩，邓坤坤，康金文.（Gr_p+SiC_p）/AZ91镁基复合材料的力学及耐磨性能 [J]. 稀有金属材料与工程，2019，48（7）：2251–2257.
[15] 吕滨江，王森，郭峰，等. 微量添加稀土元素Nd和Er对挤压态Mg-6.0Zn-0.5Mn镁合金干摩擦磨损性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程，2021，50（12）：4516–4524.

Study on the Wear Resistance of TiB_2/Mg-4Al-xSi Magnesium Matrix Composites

LIU Jian[1], ZHAO Yu[2], WANG Wu-xiao[2], HE Na[2], GONG Hang[2]
(1. Faculty of Printing, Packaging Engineering and Digital Media Technology, Xi′an University of Technology, Xi′an 710054, Shaanxi, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xi′an University of Technology, Xi′an 710048, Shaanxi, China)

Abstract:
It is a crucial measure to refine Mg_2Si phases for improving the strength and ductility of Mg-Al-Si alloys. In present study, TiB_2 nanoparticles were selected as heterogeneous nucleating agents for Mg_2Si and introduced into Mg-4Al-xSi(x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0)alloy melts using mechanical stirring in the semi-solid state followed by ultrasonic treatment, and TiB_2 and Mg_2Si hybrid reinforced magnesium matrix composites(TiB_2/Mg-4Al-xSi(x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0))were prepared consequently. The morphology and size of the Mg_2Si phase in the composites were observed using optical microscopy and scanning electron microscopy, and the volume fraction of the Mg_2Si phase was statistically analyzed using image analysis software Image-J, focusing on the wear-resistant properties of the composites with different Si contents. The results showed that the incorporation of TiB_2 nanoparticles significantly refined the eutectic Mg_2Si phase and primary Mg_2Si phase in the composites, and significantly improved the hardness and wear resistance of the composites. The wear resistance of the composites increased and then decreased with the increase of Si content and reached when Si content is 1.5 wt.%.

Key words:
magnesium matrix composites; Mg_2Si; TiB_2 nanoparticles; wear rate; wear mechanism

（编辑：刘东辉，ldh@foundryworld.com）