

Pr、Ce 复合稀土变质处理对 ADC12 合金耐磨性能的影响

赵渊博¹, 安旭², 赵琦¹, 樊巧芳¹

(1. 江苏安全技术职业学院, 江苏徐州 221000; 2. 徐州市安全生产技术保障中心, 江苏徐州 221151)

摘要: 复合稀土 (Pr, Ce) 是以三元中间合金的形式加入 ADC12 合金基体中, 制备出不同质量分数 (0, 0.25%, 0.5% 和 0.75%) 的 (Pr, Ce) 复合稀土变质 ADC12 合金。利用光学显微镜、扫描电镜以及销-盘式摩擦磨损试验机, 对比分析不同质量分数的复合稀土变质 ADC12 合金的微观组织和摩擦磨损性能。结果表明: 当 (Pr, Ce) 复合稀土含量为 0.5% 时, 组织中粗大的 α (Al) 相变得较为细小, 以等轴晶为主, Si 相则由原来的长条状转变为短颗粒状。此时, 变质 ADC12 合金的耐磨性能也是最佳的, 其磨损率和摩擦系数分别为 0.0517 g/mm 和 0.369 5, 与未变质处理的合金相比分别降低了 35.94% 和 6.19%, 合金耐磨性能在添加了复合稀土之后得到了极大的提升。ADC12 合金基体和 0.25% 的复合稀土变质 ADC12 合金主要为剥层磨损, 0.5% 的复合稀土变质合金主要为磨粒磨损, 0.75% 的复合稀土变质合金主要为粘着磨损。

关键词: 复合稀土 (Pr, Ce); ADC12 合金; 磨损率; 摩擦系数; 磨损机理

作者简介:

赵渊博 (1985-), 男, 本科, 讲师, 研究方向为材料成形及控制工程。E-mail: zhaoyuanbo1985@163.com

通讯作者:

樊巧芳, 女, 硕士, 副教授。E-mail: 616236091@qq.com

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2023)

03-0282-06

基金项目:

国家重点研发计划资助项目 (2018YFC0309100); 江苏省高校“青蓝工程”资助项目。

收稿日期:

2022-10-09 收到初稿,

2022-11-22 收到修订稿。

Al-Si 合金占据了铝合金市场的 80% 左右, 主要由于其具有良好的铸造性能、比强度高、耐腐蚀性能较好, 在飞机、轮船、汽车等领域得到广泛应用^[1-2]。由于铝合金质轻、密度小, 能够满足汽车轻量化的基本要求, 如汽车的活塞、发动机和一些重要零部件均采用 Al-Si 合金, 合金的使用年限与合金的摩擦磨损性能有直接的相关性, 所以铝合金的摩擦磨损性能一直都是科研工作者研究的重点^[3-5]。为了能够进一步改善 Al-Si 合金的摩擦磨损性能, 许多科研人员探究了单一稀土变质处理 Al-Si 合金来提高其力学性能和耐磨性能。张银帅^[6]等人探究了不同含量的稀土 Y 对铸态 ADC12 合金的组织 and 性能的影响。研究结果显示: 稀土 Y 可以使得初生 α -Al 由粗大树枝晶变为细小等轴晶, 而且能使针状共晶 Si 变为细小纤维状或颗粒状。当 Y 的含量为 0.85% 时, 合金的抗拉强度和伸长率分别为 225 MPa 和 3.5%, 与 ADC12 合金相比提高了 20% 和 133%。王志伟^[7]等人通过 Sr 变质处理 ADC12 合金, 探究 Sr 的含量对 ADC12 合金摩擦磨损性能的影响。结果表明: 当 Sr 的质量分数为 0.05% 时, 合金拥有最佳的抗磨损性能和力学性能。低负载时变质合金以磨粒磨损、粘着磨损和氧化磨损为主。高载荷时, 变质合金以粘着磨损和磨粒磨损为主, 添加了 0.05% 的 Sr 之后, ADC12 合金的磨损量和摩擦系数均比未变质处理的 ADC12 合金低许多。相比于单一稀土, 混合稀土改性处理也取得了一些成果。李厅^[8]等人以混合稀土镧铈为变质剂, 探究混合稀土对 ADC12 合金的微观组织和力学性能的影响。研究结果表明: 0.3% 的混合稀土有效细化了组织形貌, 减小了基体中二次枝晶臂间距, 共晶 Si 相变小为短棒状, 合金的力学性能均有明显的提高。混合稀土变质处理铝合金的研究大多集中于微观组织和力学性能等方面, 对于摩擦磨损性能的研究仍不多。因此, 作者利用制备复合稀土 Pr-Ce 三元中间合金的形式加入 ADC12 合金基体中, 探究复合稀土 (Pr, Ce) 对 ADC12 合金的抗磨损特性的影响, 并进行了机理分析。

1 试验材料与方法

基体材料选用ADC12合金，其化学成分及含量见表1。混合稀土Pr-Ce是以三元中间合金的形式加入ADC12合金基体中。三元中间合金的制备工艺：将90 g铝块放入石墨坩锅中，随熔炼炉加热至750 ℃，保温10 min，然后利用六氯乙烷进行除渣除气后，把10 g稀土Pr或Ce加入熔体中，用钟罩把稀土压入熔体内，等稀土完全熔化之后，进行机械搅拌15 min并保温30 min，然后降温至700 ℃后，对熔体进行精炼和除渣处理，浇注于金属型中，得到Al-10Pr与Al-10Ce中间二元合金（质量分数，下同）。按照上述流程制备Al-5Pr-5Ce三元中间合金，通过ICP光谱仪确定中间合金成分及含量，如表1所示。

表1 ADC12铝合金及Al-5Pr-5Ce中间合金的化学成分
Table 1 Chemical compositions of the ADC12 alloy and Al-5Pr-5Ce intermediate alloy $w_B/\%$

合金	Si	Cu	Mg	Zn	Fe	Mn	Pr	Ce	Al
ADC12	10.1	2.0	0.3	0.8	0.9	0.5	—	—	余量
Al-5Pr-5Ce	—	—	—	—	—	—	4.75	4.63	余量

将称量100 g的ADC12合金块和Al-5Pr-5Ce三元中间合金置于干燥箱中干燥处理，然后将合金块放入石墨坩锅中，随熔炼炉升温至740 ℃并保温10 min，把Al-5Pr-5Ce三元中间合金切碎成小块状，铝箔纸包覆再加入合金熔体内，待中间合金全部加完再进行机械搅拌5 min，随后保温30 min确保变质处理完全，最后浇注于已经预热至180 ℃的金属型内，得到复合稀土（Pr，Ce）质量分数为0.25%、0.5%、0.75%的变质合金，合金试样尺寸为 $\phi 10\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ 的圆柱形棒材。

以不同质量分数稀土（Pr，Ce）的合金作为本次摩擦磨损试验的研究对象。首先通过线切割的方式将合金加工成尺寸为3 mm × 3 mm × 7 mm的试样，在销-盘式摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损性能检测，圆环状35CrMoA作为对磨盘，表面硬度为HRC40~50。利用粗细不同的SiC水性砂纸对试样和对磨盘进行打磨，然后抛光使得试样及对磨盘表面粗糙度均不大于0.8 μm 。摩擦测试具体参数如下：试验环境温度为25 ℃，相对湿度为50%，载荷为30 N，滑动速度为0.3 m/s，摩擦行程为180 m。试样的失重采用电子天平（精度为0.1 mg）进行称量。试验的磨损率大小由公式（1）计算^[9]：

$$W_R = \Delta m/s \quad (1)$$

式中： W_R 为磨损率， Δm 为质量磨损， s 为摩擦总距离。

每组试样测试三次，取三次的平均值作为试验结果。摩擦系数直接从销-盘式摩擦磨损试验机上读取。

混合稀土变质处理ADC12合金的金相微观组织形貌用DM4000M型光学显微镜观察，配有能谱分析仪的

扫描电子显微镜观察试样的微观组织、摩擦磨损表面形貌及磨屑形貌。利用HV-50A型维氏硬度计对样品进行维氏硬度测试，压力为5 kg，保压时间为15 s，每个样品测试5次，取平均值作为试验结果。

2 试验结果与讨论

2.1 金相组织

图1为合金基体与不同复合稀土（Pr，Ce）含量变质处理ADC12合金的微观组织图。由图1a可知，合金基体中 α （Al）相组织粗大、且分布不均匀，晶界不清晰，其二次枝晶臂较宽。共晶Si相以长条状或粗块状为主，Si相棱角尖锐，铸件在受到外加应力时，尖锐的Si相容易破坏基体，从而降低铸件的力学性能。如图1b所示，复合稀土质量分数为0.25%时， α （Al）相组织较粗大，晶界不明显，Si相尺寸有所减小，变为短条状。图1c为添加了复合稀土（Pr，Ce）质量分数为0.5%的变质ADC12合金， α （Al）相组织尺寸明显减小，晶界轮廓清晰可见，晶粒数目也增多，以等轴晶为主，二次枝晶臂间距大幅度减小。Si相的形貌和尺寸也发生了明显的变化，以细颗粒状或纤维状为主，已经找不到有明显锋利边缘的Si相，这充分说明复合稀土的添加极大地改善了合金的微观结构。然而当复合稀土（Pr，Ce）含量达到0.75%时，合金的组织形貌发生了明显的变化， α （Al）相组织变成椭圆形，尺寸变得粗大且无规律，二次枝晶臂间距也大大增加。Si相主要为纤维状，尺寸细小，但是存在明显的成分分布不均匀，严重的偏聚现象，由此可知，过量的稀土添加产生了明显的过变质现象，不利于合金组织形貌的改善，见图1d。

图2为质量分数为0.5%的复合稀土（Pr，Ce）变质ADC12合金的SEM形貌图及局部元素点扫描能谱图。根据SEM形貌图可知，变质处理之后的合金主要由灰色相和亮白色长条状相组成，由前人^[10-11]研究可知，稀土相一般在扫描电镜下呈现亮色，于是对亮白色的相进行了EDS能谱分析，结果表明：主要是Al、Si、Cu、Pr、Ce等元素组成，其中Al-Si-Cu-Pr-Ce的原子比为50：43：3：3：1，由此可知，在变质合金中生成了一种富含Al-Si-Cu-Pr-Ce元素的金属间化合物。

2.2 维氏硬度

根据图3可知，经过变质处理的ADC12合金的维氏硬度明显优于未变质处理的合金硬度。ADC12合金基体的硬度值为HV77.4，基体表现出较低的性能。而添加了复合稀土元素之后，合金的硬度逐渐增大，直到复合稀土的加入量为0.5%时，变质ADC12合金的硬度达到了峰值，为HV104.6，比未变质处理的合金增加了

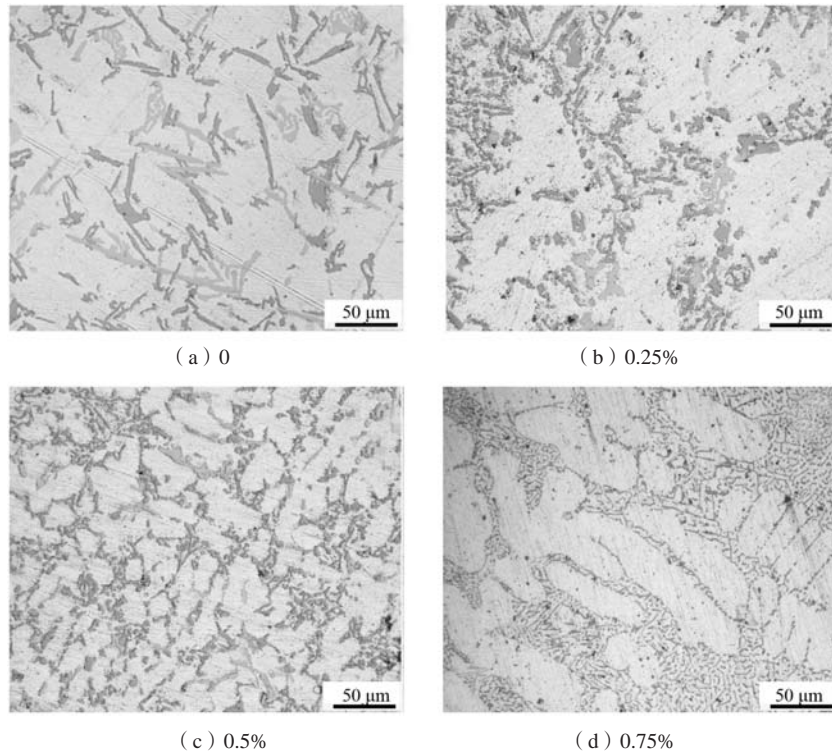


图1 不同复合稀土 (Pr, Ce) 含量对ADC12合金相组织的影响

Fig. 1 The effect of composite rare earth (Pr, Ce) with different contents on the microstructure of the ADC12 alloy

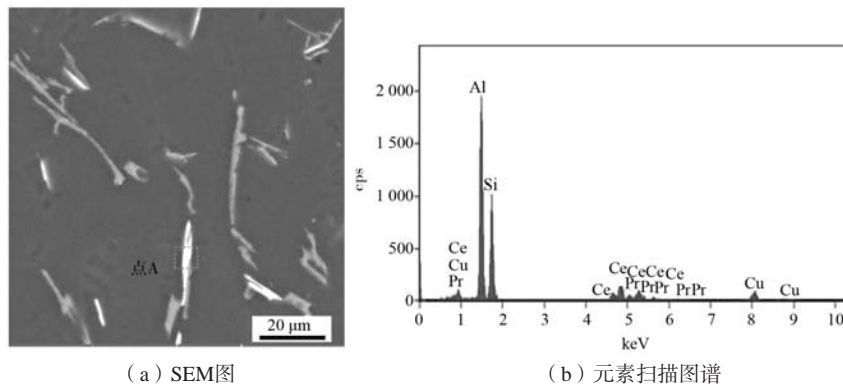


图2 复合稀土 (Pr, Ce) 质量分数为0.5%的变质ADC12合金的SEM图片及元素扫描图谱

Fig. 2 SEM image and element scanning spectrum of the modified ADC12 alloy with 0.5% composite rare earth (Pr, Ce) mass fraction

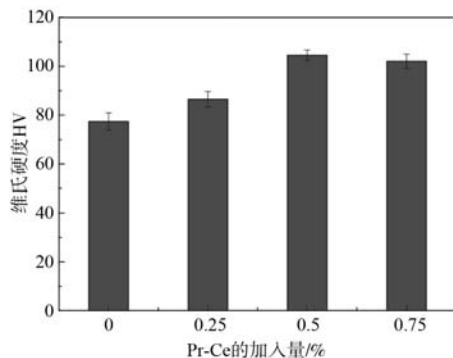


图3 复合稀土 (Pr, Ce) 加入量对ADC12合金维氏硬度的影响

Fig. 3 The effect of the added amount of the composite rare earth (Pr, Ce) on the Vickers hardness of the ADC12 alloy

HV27.2。稀土元素的添加对合金中各相均有一定的影响，其中 α (Al)相和Si相的变化对合金的硬度起着主要影响作用。稀土元素化学性质较活泼，原子半径较大，可通过填补枝晶生长过程中产生的表面缺陷来阻碍晶粒的生长，从而细化合金的晶粒。并且稀土元素吸附于Si表面，使得Si相的生长速率降低，而且Si相的生长方向也发生了改变，使得Si相能够得到细化，较为均匀地分布于合金基体中。而过量复合稀土的添加使得合金的硬度有下降的趋势，这应该是过量复合稀土的添加使得合金的组织形貌变得粗大，Si相分布不均匀，存在明显的偏聚，容易造成局部应力集中，从而导致合金硬度的下降。

为研究变质处理前后合金的磨损机理,利用扫描电镜观察其磨损形貌的演变。图4a-d分别为复合稀土添加量为0、0.25%、0.5%和0.75%的合金磨损形貌图,观察图4a可知,未变质处理的合金的磨损表面非常粗糙,剥落坑面积非常大且深度深,在剥落坑周围粘附着较大的块状磨屑,这就表明材料发生了剥层磨损。在这种磨损机制下,法向载荷和摩擦力的共同作用使得合金亚表层产生塑性变形,从而萌生裂纹,裂纹不断向表面扩展并相交,最终形成局部剥落,产生片状或块状的磨屑^[12]。图4b为0.25%的复合稀土变质合金磨面图,剥落坑的尺寸有所减小,说明添加了复合稀土之后合金的抗磨性能得到了提高,但是经过稀土变质处理之后的合金还是以剥层磨损为主要磨损机理。图4c为复合稀土含量为0.5%时的合金磨面,剥落坑已经观察不到,摩擦表面比较光滑,存在少量的细颗粒状磨屑以及较浅的犁沟,这是典型的磨粒磨损特征,即在摩擦的过程中,在磨盘表面微观凸起以及进入接触面间磨屑的切割和犁削作用下,材料表层的金属发生脱落,形成犁沟。图4d为复合稀土质量分数为0.75%时的合金磨面,磨面存在明显的粘着磨损的迹象,有较多粘着磨损之后留下的浅凹坑,存在一部分的光滑地带,并在光滑区有一些细颗粒磨屑,表明合金的抗磨性能是较优的,粘着磨损成为合金的主要磨损机理。

磨损率和摩擦系数是衡量材料的摩擦磨损性能的两个重要参数。通常情况时,在相同条件下,材料的磨损率及摩擦系数越低,其耐磨性能越好。图5为4种成分的ADC12合金磨损率变化曲线图。如图5a所示,随着复合稀土(Pr, Ce)含量的增加,ADC12合金的磨损率呈现先降低后趋于平缓的状态,未经过稀土变质处理的合金磨损率最大,为0.080 7 g/mm,这与ADC12合金组织中粗大的 α (Al)相和共晶Si相有关,因为这些粗大的第二相容易引起应力集中并成为裂纹源,并且粗大的Si相对基体具有明显的撕裂作用。当复合稀土逐渐加入合金中后,其磨损率逐渐降低,当稀土含量达到0.5%时,磨损率为0.051 7 g/mm,与未变质处理的合金相比减小了35.94%,复合稀土的加入显著提高了合金的耐磨性能。主要归因于复合稀土(Pr, Ce)的添加极大地细化了粗大的 α (Al)相,并且原本呈现长条针状的Si相转变为颗粒或纤维状,极大地弱化了其对基体组织的割裂作用,有利于合金硬度的提高,根据Archard^[13]定律和Zafari A^[14]等人的研究,材料的硬度越高,耐磨性越好。添加复合稀土后,合金中形成了含有Al-Si-Cu-Pr-Ce的金属间化合物,在摩擦磨损的过程中可以钉扎晶界,阻碍晶界的迁移和滑动,从而减小了亚表层塑性变形和微裂纹的产生,有利于提高合金的耐磨性^[15-16]。当复合稀土含量为0.75%时,

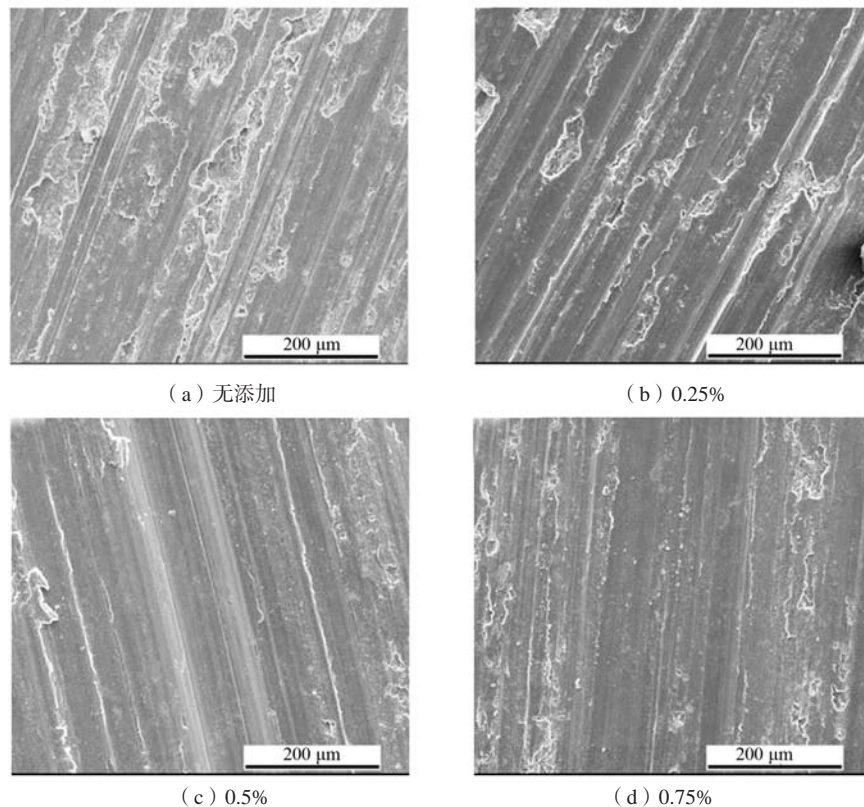


图4 不同复合稀土(Pr, Ce)含量对ADC12合金摩擦磨损形貌的影响

Fig. 4 The effect of the composite rare earth (Pr, Ce) with different contents on the friction and wear morphology of the ADC12 alloy

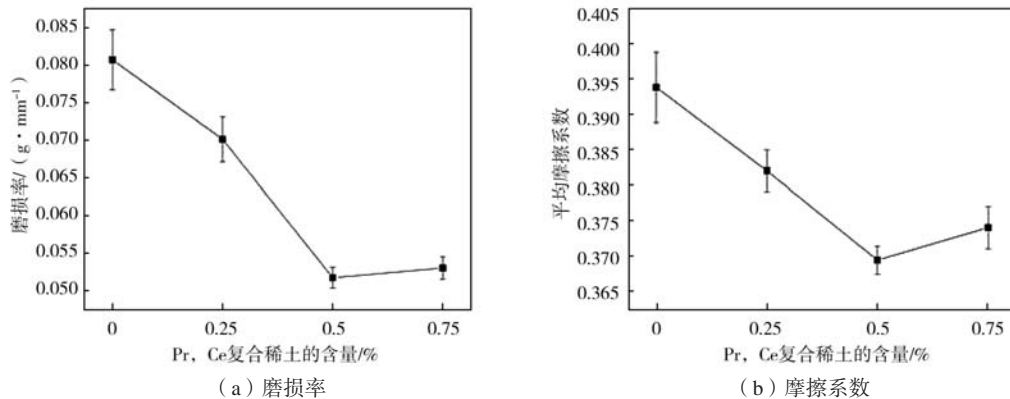


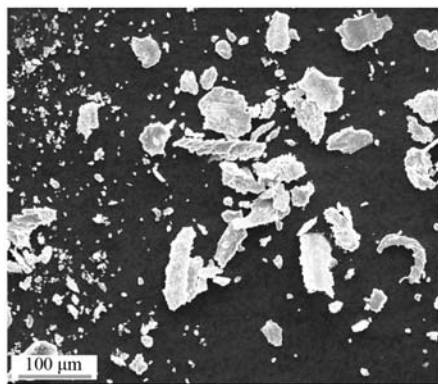
图5 复合稀土Pr-Ce的加入量对ADC12合金磨损率及摩擦系数的影响

Fig. 5 The effect of the added amount of the composite rare earth Pr-Ce on the wear rate and friction coefficient of the ADC12 alloy

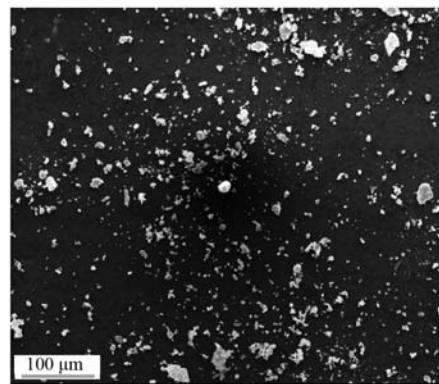
合金的磨损率为0.053 g/mm³，相比于合金基体而言仍然拥有较好的耐磨性能。图5b为稀土(Pr, Ce)含量对合金的摩擦磨损系数的影响，由图可知，摩擦磨损系数的变化与磨损率的变化趋势一致，随着复合稀土含量的增多，合金的摩擦系数逐渐降低至波谷，然后略微升高，未变质处理的合金摩擦系数为0.393 9，当复合稀土加入量为0.5%时，合金的摩擦系数为0.369 5，与未变质处理的合金相比降低了6.19%，这也充分说明了稀土的添加有利用合金的抗磨损性能的增强。

磨屑形貌可以反映出材料的磨损率大小和磨损机理^[14-15]。图6为ADC12合金基体及复合稀土(Pr,

Ce)含量为0.5%的合金磨屑SEM形貌。从图中可知，ADC12合金基体的磨屑主要由大块状和细颗粒状磨屑组成，其中大块状磨屑占多数，这主要是源于合金基体的硬度较低，在摩擦磨损的过程中，较软的基体以大块状的形式剥落下来，这也证实了合金基体以分层磨损为主要磨损机制。而添加了0.5%的稀土之后，变质合金的磨屑形貌主要是粉末状，磨屑尺寸细小，说明了合金在摩擦磨损过程中主要是磨粒磨损，合金拥有较好的抗磨损性能，这也证实了添加复合稀土(Pr, Ce)有利于ADC12合金的摩擦磨损性能的改善。



(a) ADC12合金基体



(b) 复合稀土含量为0.5%的ADC12合金

图6 Al-Si合金基体及复合稀土含量为0.5%的ADC12合金的磨屑SEM形貌

Fig. 6 SEM morphologies of wear debris of the Al-Si alloy matrix and ADC12 alloy with 0.5% rare earth

3 结论

(1) 将不同含量复合稀土(Pr, Ce)元素添加到ADC12合金中， α (Al)相尺寸明显减小，晶界轮廓清晰可见，晶粒数目也增多，以等轴晶为主，二次枝晶臂间距大幅度减小。Si相的形貌和尺寸也发生了明显的变化，由原来的长条状变为颗粒状或纤维状。复合稀土的加入对ADC12合金的组织细化效果显著，明显提高了合金的维氏硬度，当复合稀土含量为0.5%时，

变质合金的硬度为HV104.6，比未变质处理的合金增加了HV27.2。

(2) 随着复合稀土(Pr, Ce)质量分数的增加，ADC12合金的摩擦系数及磨损率呈逐渐降低的趋势。当复合稀土质量分数为0.5%时，合金的磨损率和摩擦系数明显降低，与未添加复合稀土的合金相比减小了35.94%和6.19%。随着复合稀土的加入，合金的摩擦磨损机制也发生了明显变化，由ADC12合金基体的剥层

磨损转变为0.5% (Pr, Ce)/ADC12合金的轻微磨粒磨损, 复合稀土的添加极大地提高了合金的耐磨性能。ADC12基体的磨屑主要由大块状和细颗粒状磨屑组

成, 其中大块状磨屑占多数, 而0.5%的复合稀土变质合金的磨屑形貌主要是粉末状, 磨屑尺寸细小。

参考文献:

- [1] 范宋杰, 何国球, 刘晓山, 等. A356铝合金力学性能与微观结构 [J]. 有色金属, 2008, 60 (4): 5-8.
- [2] 高士学, 孙跃军, 高艳静. 稀土La对A356铝合金组织及硬度的影响 [J]. 热加工工艺, 2016, 45 (5): 81-83.
- [3] 徐运超, 水丽. Ni对过共晶Al-20Si合金力学性能及摩擦磨损性能的影响 [J]. 铸造, 2017, 66 (11): 1196-1200.
- [4] OKAYASU M, OTA K, TAKEUCHI S, et al. Influence of microstructural characteristics on mechanical properties of ADC12 aluminum alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 592: 189-200.
- [5] 刘光磊, 刘乔丹, 甄亚辉, 等. 重载对不同工艺Al-Si-Mg-Cu合金摩擦磨损性能的影响 [J]. 铸造, 2017, 66 (8): 859-864.
- [6] 张银帅, 黄正华, 威文军, 等. Y对ADC12合金铸态组织与性能的影响 [J]. 稀土, 2018, 39 (5): 40-48.
- [7] 王志伟, 闫洪, 熊俊杰. Sr变质对ADC12合金摩擦磨损性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2016, 26 (5): 1075-1083.
- [8] 李厅, 余忠, 章凯, 等. 混合稀土镧铈对再生铝合金ADC12的影响 [J]. 有色金属工程, 2017, 7 (2): 26-29.
- [9] TAHAMTAN S, HALVAEE A, EMAMY M. The influences of interfacial characteristics and subsurface microstructural evolution on wear behavior of Al/A206-5 Pct alumina micro/nano-composites [J]. Metall Mater Trans B, 2015, 46, 1115-1124.
- [10] 赵艳君, 周成云, 马本莉, 等. 稀土Ce、La对Al-8.5Mg-0.5Mn合金组织及力学性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37 (4): 446-449.
- [11] 徐莎, 孟令刚, 王宇钊, 等. La和Er对Al-13Si-5Cu-2Ni-1Mg合金组织和性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40 (4): 355-359.
- [12] 陈庆强, 刘宇洋, 赵志浩, 等. 热处理工艺对AZ61镁合金干摩擦磨损性能的影响 [J]. 东北大学学报, 2017, 38 (11): 1554-1558.
- [13] ARCHARD J F. Contact and rubbing of flat surfaces [J]. Journal of Applied Physics, 1953, 24 (8): 981.
- [14] ZAFARI A, GHASEMI H M, MAHMUDI R. Effect of earth elements addition on the tribological behavior of AZ91D magnesium alloy at elevated temperature [J]. Wear, 2013, 303: 98-108.
- [15] 陈庆强, 赵志浩, 王高松, 等. Y含量对Mg-Al-Zn堆焊合金摩擦磨损性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47 (6): 1812-1817.
- [16] 徐运超, 曹稔秋, 水丽. Bi对Al-20%Si合金微观组织及摩擦磨损性能的影响 [J]. 铸造, 2017, 66 (6): 622-625.

Effect of Pr and Ce Composite Rare Earth on Wear Resistance of ADC12 Alloy

ZHAO Yuan-bo¹, AN Xu², ZHAO Qi¹, FAN Qiao-fang¹

(1. Jiangsu College of Safety Technology, Xuzhou 221000, Jiangsu, China; 2. Xuzhou Safety Production Technology Support Center, Xuzhou 221151, Jiangsu, China)

Abstract:

The Pr and Ce composite rare earth ADC12 alloys with different mass fractions (0, 0.25%, 0.5% and 0.75%) were fabricated via adding them into the ADC12 matrix in the form of ternary intermediate alloy. Optical microscope, scanning electron microscope and pin-disk friction and wear testing machine were used to analyze the microstructure and friction and wear properties of the ADC12 alloy with different mass fractions. The results showed that when the content of the Pr and Ce rare earth compound was 0.5%, the coarse α (Al) in the microstructure was transformed into smaller, equiaxed crystals, and the Si phase was transformed from long strip to short granular. At this time, the wear resistance of the modified ADC12 alloy was also the best. Its wear rate and friction coefficient were respectively 0.051 7 g/mm and 0.369 5, which were reduced by 35.94% and 6.19%, respectively compared with the unmodified alloy. The wear resistance has been greatly improved after the addition of the composite rare earths. The ADC12 alloy matrix and 0.25% of the composite rare earth ADC12 alloy were mainly delamination wear, 0.5% of the composite rare earth alloy was mainly abrasive wear, and 0.75% of the composite rare earth alloy was mainly adhesive wear.

Key words:

composite rare (Pr, Ce); ADC12 alloy; wear rate; friction coefficient; wear mechanism