

文章编号: 1004 - 0609(2006) 11 - 1895 - 07

镀镍石墨粉对铜基石墨复合材料力学性能的影响^①

尹延国¹, 杜春宽¹, 郑治祥², 解 挺¹, 刘 焜¹, 吴玉程²

(1. 合肥工业大学 摩擦学研究所, 合肥 230009;

2. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 采用粉末冶金工艺制备铜基石墨复合材料, 考察烧结工艺、石墨粉颗粒表面镀镍及强化相对铜基石墨复合材料的力学性能和组织结构的影响, 并对材料的组分、显微组织形态结构及断口形貌等进行系统的观察和分析, 测试材料的硬度、冲击韧性和在室温、300 ℃、500 ℃各温度的压溃强度。结果表明: 采用镀镍石墨粉改善了石墨和铜合金基体界面结合状态, 界面结合更加牢固紧密, 明显提高铜基石墨复合材料的力学性能, 室温压溃强度和冲击韧性提高了 30% ~ 50%, 高温强度提高了 35% ~ 60%, 而对复合材料的硬度影响不大, 复压复烧工艺更有利于发挥镀镍石墨粉的优越性。

关键词: 粉末冶金; 铜基复合材料; 镀镍石墨粉; 力学性能

中图分类号: TH 117.1

文献标识码: A

Effect of graphite coated with nickel on mechanical properties of copper-matrix/graphite composite materials

YIN Yan-guo¹, DU Chun-kuan¹, ZHENG Zhi-xiang², XIE Ting¹, LIU Kun¹, WU Yu-cheng²

(1. Institute of Tribology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The copper-matrix/graphite composite materials were prepared by powder metallurgy method. The influence of sintering process, graphite coated with nickel and reinforcement on mechanical properties and microstructure of the composites was investigated. The composition, microstructure and fracture morphology of the composites were observed and analyzed systematically. The hardness and impact toughness of the composites were measured, and the disruption strength at room temperature, 300 ℃ and 500 ℃ of the composites were tested, too. The results show that graphite particles coated with nickel greatly improve the interfacial combination between graphite and copper-matrix and remarkably increase the mechanical properties of the composites, the strength and toughness of the composites at room temperature increase by 30% ~ 50%, the high temperature strength of the composites increase by 35% ~ 60%, but there is little influence on the hardness of the composites. The coated graphite shows the superiority performance through the repressing and resintering process.

Key words: powder metallurgy; copper-matrix composite material; graphite coated with nickel; mechanical properties

采用粉末冶金工艺制备金属基自润滑复合材料的方法主要有两种, 即在金属基体中加入适量固体

润滑剂和 在多孔的金属基体中浸入润滑油的方法^[1]。含有固体润滑剂的金属基自润滑复合材料在

① 基金项目: 合肥市科技局资助项目(051141; 062737); 合肥工业大学青年创新群体基金资助项目(102 - 037023)

收稿日期: 2006 - 05 - 12; 修订日期: 2006 - 09 - 22

通讯作者: 尹延国, 博士; 电话/传真: 0551-2901359; E-mail: yyguo2345@yahoo.com.cn

真空、高温及食品等领域有广泛的应用，铜基自润滑复合材料是金属基自润滑材料的重要组成部分，是解决 400~ 500 ℃工业摩擦学问题的首选材料^[2]。铜基石墨自润滑复合材料具有抗氧化、耐腐蚀及磨合性好等优点，在无油、少油条件下得到广泛应用^[3~5]，然而，由于铜与石墨互不相容，界面结合力弱，制约了铜基石墨自润滑复合材料力学性能的提高。为发挥铜基材料的优良特性，提高它的力学及减磨耐磨性能，国内外有不少研究报道，通过基体合金化和镀铜石墨粉制备铜基石墨自润滑复合材料，提高了其力学性能和减磨耐磨性能^[6~10]。然而，关于石墨粉碱性化学镀镍及由镀镍石墨粉制作的铜基自润滑复合材料方面的研究报道还不多见，特别是高温性能的研究报道更少。本文作者利用化学镀技术制备了镀镍石墨粉，并研究了镀镍石墨铜基复合材料的常温及高温力学性能。

1 实验

1.1 材料制备

选用 50 μm 石墨粉，经过清洗、除油以及敏化、活化处理后，使单质金属 Pd 紧紧吸附在石墨粉颗粒表面，形成催化结晶中心^[11]。然后以 NiSO₄ · 6H₂O 为主盐、以 NaH₂PO₂ · H₂O 为还原剂的化学镀液将石墨颗粒表面镀上一层均匀致密的镍镀层。

复合材料试样的配方如表 1 所列。按一定配方把镀镍石墨粉与其它各合金粉料充分混合后，于 400~ 600 MPa 压力下压制成毛坯，在以分解氨气体为保护气氛的网带烧结炉中烧结成型，烧结温度为 830~ 880 ℃，保温 1 h；烧结好的样品，在 600~ 700 MPa 压力下进行复压，然后再在网带烧结炉中复烧，烧结温度为 750~ 850 ℃，保温 1 h。

表 1 铜基石墨复合材料配方

Table 1 Chemical component of copper-matrix/graphite composite materials(mass fraction, %)

Sample No.	Cu-Sn	Ni	Graphite	Fe	SiO ₂
1	Bal.	5~15	6	1~2	
2	Bal.	5~15	6Ni	1~2	
3	Bal.	5~15	6Ni	1~2	1

Note: 6Ni represents 6% nickel-coated graphite

1.2 材料性能测试与分析

分别用 H-3000 型布氏硬度计和 WE-600 液

压式万能材料试验机测量材料的硬度和室温、300 ℃及 500 ℃压溃强度，用 JB-6 型 6/3 冲击试验机测量材料的冲击韧性。每种试样、每个测量点测量 3 次，取 3 次测定结果的平均值。测量高温压溃强度时，试样先在自制的高温加热箱中加热到相应温度并保温 10 min 后，再进行测量。

用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(XRD) 分析镀镍石墨粉的组分，用 BH-2 铁谱显微镜对石墨粉和镀镍石墨粉的外貌以及铜基石墨复合材料的组织形态进行观察和分析，利用 XL-20 扫描电镜对冲击韧性试样的断口进行了观察与分析。

2 结果与分析

2.1 石墨粉化学镀镍

化学镀镍分碱性化学镀镍和酸性化学镀镍两种工艺方法。相对酸性化学镀镍反应条件^[12]，碱性化学镀镍没有形成强络合物的倾向，亚磷酸盐在碱性溶液中具有更大的溶解度，可在低温条件下反应，且反应稳定并容易控制，虽然其镀层质量不高，孔隙率较大，耐腐蚀性较差^[13]。根据本研究要求，从改善石墨和铜合金基体界面结合考虑，碱性化合镀能满足实验要求，且经济性好。

碱性化学镀镍溶液的配方可根据硫酸镍含量大小进行适量调整，具体配方与工艺已有相关论文报道^[11]。本研究表明，在固定镀液配比的前提下，镀液中硫酸镍含量对石墨粉镀镍效果有明显影响，肉眼观察镀后石墨粉外观颜色就可大致判断镀镍效果。表 2 所列为 1 L 镀液中施镀 8 g 石墨粉时，镀液中硫酸镍含量与镀镍质量的关系。由表 2 可以看出，随着镀液中硫酸镍含量的增加，石墨粉镀镍质量提高，外观颜色由灰色到微黄，再到灰亮。石墨粉表面上的镀层厚度也在增加，当镀镍石墨粉表面

表 2 镀液中硫酸镍含量对镀镍质量的影响

Table 2 Effect of NiSO₄ · 6H₂O content in electroless deposition solution on quality of nickel plating

Content of NiSO ₄ · 6H ₂ O/ (g · L ⁻¹)	Surfacial quality of nickel plate
10	Grey, little metal shine
12	Grey, little metal shine
16	Light yellow, shine
20	Nickel color, shine
28	Nickel color, shine

达到金属镍颜色后, 再增加硫酸镍的密度, 镀镍石墨粉表面的颜色不再改变, 说明石墨粉颗粒表面已完全被镍镀层包裹, 厚度再增加反而会影响镀层结合力和增加成本, 故镀液中硫酸镍含量以 20 g/L 为宜。图 1 所示为镀镍石墨粉与原始石墨粉 X 射线衍射谱。其曲线 1 和 2 为镀液中硫酸镍含量分别为 20 g/L 及 16 g/L 时的镀镍石墨粉 X 射线衍射谱。从图 1 中可看出, 曲线 1 和 2 在 2θ 为 $42^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 范围内出现了一个馒头峰, 中心位置对应镍的(111)晶面, 表明石墨粉表面镀上了一层镍镀层, 镀层为非晶态, 这是由于化学镀镍时, 有一定比例的磷与镍共沉积, 使镍的晶格发生畸变或错乱排列而造成的, 其它衍射峰均为石墨衍射峰。曲线 2 的馒头峰高度比曲线 1 的低, 而 2θ 在 88° 左右出现的石墨峰

高度则是曲线 2 比曲线 1 的高, 说明镀液中硫酸镍含量为 20 g/L 的配方明显优于镀液中硫酸镍含量为 16 g/L 的配方, 使石墨粉表面获得更完整的镀层。图 2 所示为铁谱显微镜观察的石墨粉外观形貌。其中图 2(a) 所示为原始石墨颗粒, 表面有凹坑且纹路清晰可见, 四周有明显的棱角; 图 2(b) 所示为镀液中硫酸镍含量为 16% 时, 镀后石墨颗粒形貌, 表面上已经没有了小沟纹, 只看见部分小凸点; 图 2(c) 所示为镀液中硫酸镍含量为 20% 时, 镀后石墨颗粒形貌, 表面较光滑、丰满, 表面凹坑和纹路都已完全被覆盖, 而且产生许多小台阶, 镀层致密没有明显包覆不周的现象。镀后石墨粉通过干燥、称取质量表明, 石墨粉含镍 38% 左右(图 2(b)), 石墨粉含镍 48% 左右(图 2(c)), 即镀镍石墨粉颜色和镀层厚度与含镍量有关, 当石墨覆盖 48% 的镍时, 石墨颗粒表面上的缺陷都已基本被镀覆, 获得光滑、均质的镍镀层。

2.2 复合材料的组织与性能

2.2.1 复合材料的组织与界面结合

复合材料中石墨颗粒与基体界面结合示意图如图 3 所示^[14]。由图 3 可看出, 纯石墨颗粒在烧结过程中, 阻碍了基体的烧结过程, 仅使基体颗粒软化和部分熔化, 难于使石墨颗粒完全被基体所包围, 从而形成了不完整的界面结构模式(见图 3(b)), 其交界处存在孔隙, 界面结构松散, 机械互锁作用很弱, 孔隙的大小取决于石墨颗粒的大小、烧结温度与时间、初压与复压压力的大小等工艺因素。石墨颗粒表面包覆镍后, 镍与铜合金基体中的铜无限

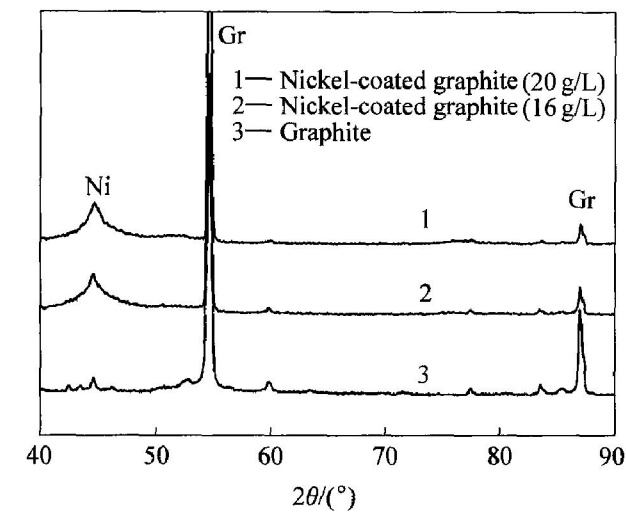


图 1 石墨粉 X 射线衍射谱
Fig. 1 XRD patterns of graphites

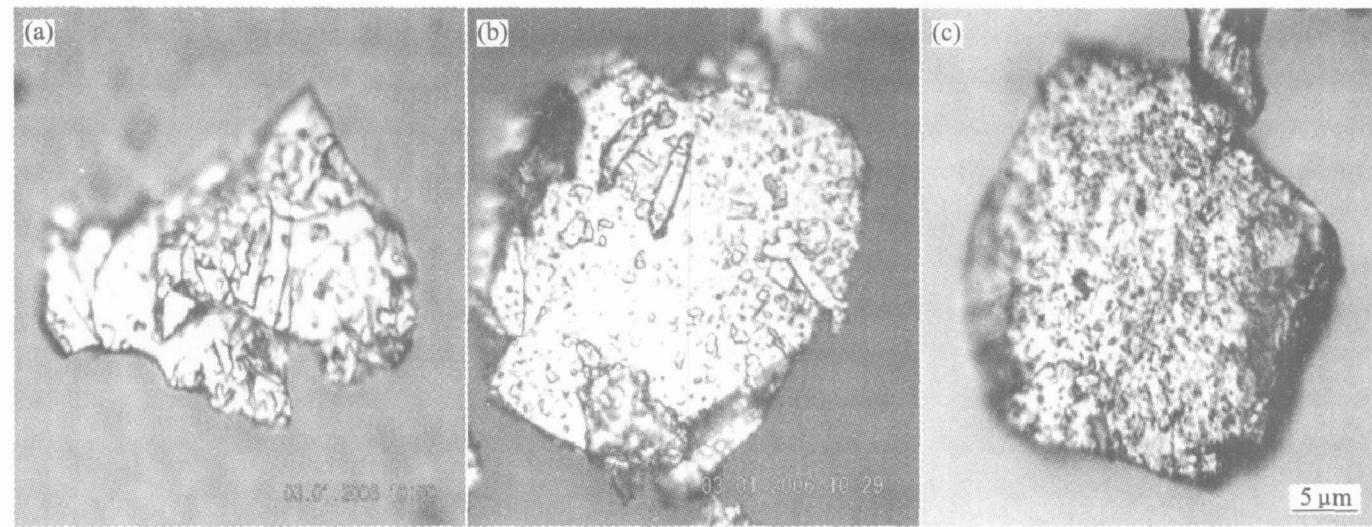


图 2 石墨颗粒形貌
Fig. 2 Micrographs of graphite particles
(a) —Graphite; (b) —Graphite coated with 38% nickel; (c) —Graphite coated with 48% nickel

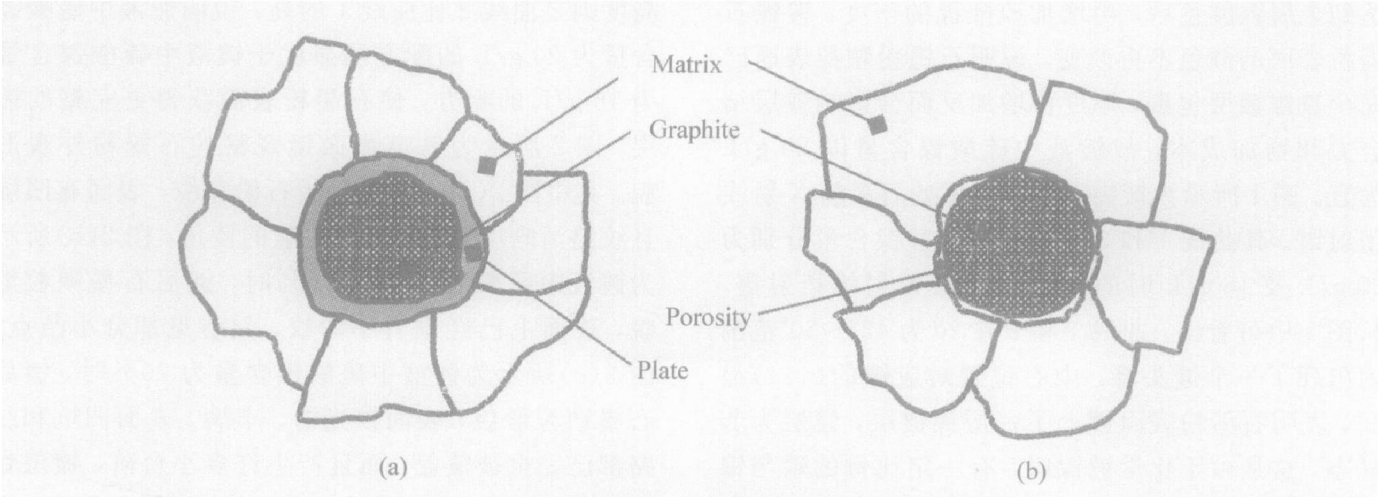


图 3 石墨颗粒与基体界面结合示意图

Fig. 3 Schematic diagram of interfacial structure of graphite and matrix
(a) —Coated graphite; (b) —Uncoated graphite

互溶，形成面心立方结构的固溶体，同时高温条件下，石墨能以单质碳的形式部分溶于镍的晶格中，使复合材料的界面结合从简单的机械互锁结合变为成分呈梯度变化的固溶体结合，因而石墨颗粒与铜合金基体的界面区是连续变化的，其界面结构模型如图 3(a) 所示。图 4 所示为复合材料的金相组织。从图 4 可以看出，纯石墨粉制备的复合材料，石墨和铜合金基体界面结合处具有明显的缝隙，对基体的割裂作用非常显著，这主要是由于铜和石墨两相完全不润湿，不能相互溶解或发生化学反应，界面结合较差。由镀镍石墨粉制备的复合材料，石墨和铜合金基体界面结合非常好，基本没有缝隙，改善了铜基石墨复合材料界面结合问题，有利于铜基复合材料力学性能的提高。

2.2.2 复合材料的性能

表 3 所列为石墨表面镀镍与成型工艺对铜基石墨复合材料性能的影响。粉末冶金压制成型时，通

表 3 铜基石墨复合材料的力学性能

Table 3 Mechanical properties of composites

Sample No.	Density/ (g • cm ⁻³)	Hardness HB	Disruption strength/ MPa	Impact toughness/ (J • mm ⁻²)
1	5.91	22	68	1.32
2	5.58	19	74	1.72
3	5.50	20	70	1.53
1 [#]	7.10	49	208	1.93
2 [#]	7.10	50	276	2.91
3 [#]	7.08	54	250	2.59

Samples 1, 2 and 3 are sintered, samples 1[#], 2[#] and 3[#] are repressed and resintered.

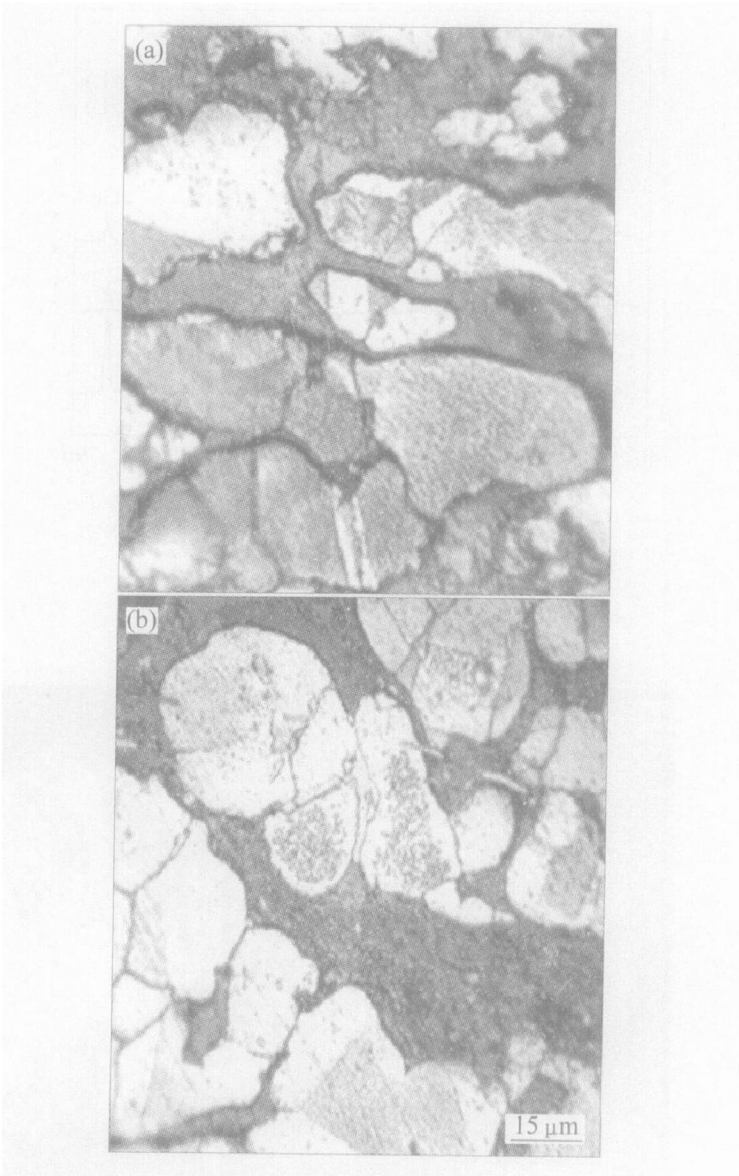


图 4 复合材料的金相组织

Fig. 4 Microstructures of composites
(a) —Uncoated graphite composite;
(b) —Coated graphite composite

常在粉末材料中添加一定的润滑组元, 以减少粉末颗粒间以及粉末与模壁间的摩擦, 提高粉末的流动性和可压缩性, 改善粉末的充填能力。本研究材料中本身含有一定量的石墨, 是一种较好的润滑剂, 有利于压制成型, 而石墨表面镀镍后, 化学镀镍层与铜合金基体及石墨的结合状态较好, 压制成型中的润滑作用减轻, 反而不利于压制成型, 故相对密度较低(见表 3), 样品 2 和 3 一次烧结样品的密度明显低于样品 1 的; 复压复烧后, 基体组织中的孔洞基本被消除, 石墨颗粒与铜合金基体之间也变得更加密实, 使得复合材料密度大幅度提高, 此时, 几种复合材料的密度大致相等, 表面处理引起的不利效应消除, 复合材料相对密度接近 97% 左右。

由表 3 看出, 一次烧结样品的硬度反而由于表面镀层的存在有所降低。这是由于硬度反映了材料抵抗局部塑性变形的能力, 材料基体中的孔隙率对硬度有较大影响, 孔隙越多越大, 硬度越低。由于石墨表面镀层的存在, 成型时的润滑作用减弱反而不利于压制, 导致材料相对密度较低, 因此硬度降低; 经复压复烧后, 复合材料变得更加密实, 使得硬度明显提高, 石墨表面处理对复合材料的硬度影响较小, 样品 1[#] 与样品 2[#] 的硬度大致相等, 但 SiO₂ 的弥散强化作用得到体现, 样品 3[#] 的硬度相对较高。

由于纯墨颗粒在烧结过程中, 与铜合金基体形成了不完整的界面结构模式, 其交界处往往存在孔隙, 界面结构松散, 机械互锁作用很弱; 石墨颗粒表面镀镍后, 复合材料的界面结合由简单的机械互锁结合变为成分呈梯度变化的固溶体结合, 界面区是连续变化的, 结合紧密, 界面结合强度明显提高。由镀镍石墨制备的复合材料, 在压溃和冲击实验中, 裂纹不易从界面处形成并扩展, 宏观压溃强度和冲击韧性提高(见表 3), 无论是一次烧结样品还是复压复烧样品, 压溃强度和冲击韧性明显提高, 其中复压复烧后, 提高幅度更大(为 30% ~ 50%), 即复压复烧工艺更有利于发挥镀镍石墨粉。硬质 SiO₂ 的加入, 对强度和韧性有所降低。

图 5 所示为复合材料冲击断口的扫描形貌。由图 5 可看出, 铜基体的塑性较好, 裂纹扩展消耗能量多, 而石墨-铜界面的结合强度低, 裂纹沿石墨-铜界面扩展的阻力小, 消耗的能量也少, 因此出现铜基体韧断与石墨-铜基体界面脆断的混合断裂^[6]。图 5(a) 所示为试样 1[#] 的冲击断口扫描形貌, 由于石墨和铜基材料界面结合不好, 裂纹源形成和扩展大多都在两相界面发生, 可看到石墨脱落后留下的

孔洞, 所以冲击韧性较低。图 5(b) 所示为试样 2[#] 的冲击断口扫描形貌, 由于镀镍石墨粉与铜基材料界面结合的比较紧密, 在冲击过程中, 裂纹在石墨与铜基材料界面处形成和扩展要消耗较大的能量, 可看到镀镍石墨-铜界面处撕裂的痕迹, 铜基复合材料的冲击韧性相对较高。

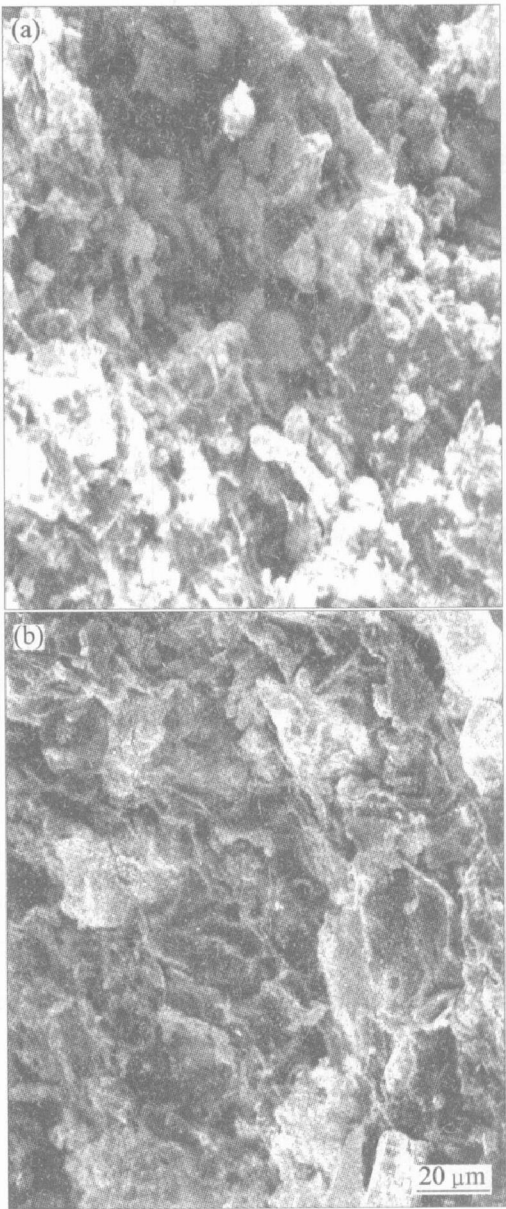


图 5 复合材料冲击断口扫描形貌

Fig. 5 SEM images of fracture of composites
(a) —Uncoated graphite composite;
(b) —Coated graphite composite

2. 2. 3 复合材料的高温强度

石墨颗粒表面包覆镍后, 在提高复合材料室温宏观强度的同时, 高温强度也提高了(见表 4), 与普通石墨铜基复合材料相比, 300 ℃时的压溃强度提高了 35% 左右, 500 ℃时的压溃强度提高 60% 左右。这可能是由于镀镍石墨粉与铜合金基体形成良

好界面结合, 增强了界面结合强度的同时, 镀层中的 P 与 Ni、Cu 起反应生成 Ni_3P 与 Cu_3P , 起弥散强化作用, 高温强度的提高还有待于进一步探讨。由表 4 可看出, 在铜基石墨复合材料中添加适量 SiO_2 强化相, 有效减缓了高温强度下降的趋势, 二氧化硅是原子晶体, 具有熔点高、硬度大、化学性质稳定及耐磨等特点, 起到弥散强化的作用, 能够提高铜合金材料的高温力学性能和高温耐磨性能^[15-16]。

表 4 铜基石墨复合材料的高温压溃强度

Table 4 Disruption strength of copper-matrix/graphite composites at high temperature

Sample No.	Disruption strength/MPa		
	Room temperature	300 °C	500 °C
1 [#]	208	168	108
2 [#]	276	230	169
3 [#]	250	226	186

3 结论

1) 在固定镀液配比的前提下, 镀液中硫酸镍含量对石墨粉镀镍效果具有明显影响, 镀镍石墨粉颜色和镀层厚度与含镍量有关, 当石墨覆盖 48% 的镍时, 石墨颗粒表面上的缺陷基本被覆盖, 获得光滑、均质的镍镀层。

2) 采用镀镍石墨粉改善了石墨粉和铜合金基体界面结合状态、界面结合更加牢固紧密, 明显提高了铜基石墨复合材料的强度、韧性及高温强度, 而对复合材料硬度影响不大。复压复烧工艺更有利于发挥镀镍石墨粉的优越性。

3) 适量 SiO_2 增强相的加入起到弥散强化的作用, 能够减缓高温强度下降的趋势, 提高铜基石墨复合材料的高温强度。

REFERENCES

[1] 宁莉萍, 王静波, 欧阳锦林. 铜和石墨对铁基含油自润滑复合材料机械及摩擦学性能的研究[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(5): 335-338.
NING Li-ping, WANG Jing-bo, OUYANG Jin-lin. Effect of copper and graphite on the mechanical and tribological properties of Fe-based oil-containing self-lubricating composites[J]. Tribology, 2001, 21(5): 335-338.

[2] 薛群基, 吕晋军. 高温固体润滑研究的现状及发展趋

势[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(1): 91-96.
XUE Qun-ji, LÜ Jin-jun. Research status and developing trend of solid lubrication at high temperatures[J]. Tribology, 1999, 19(1): 91-96.

[3] Sadykov F A, Barykin N P, Aslanyan L R. Wear of copper and its alloys with submicrocrystalline structure[J]. Wear, 1999, 225-229: 649-655.

[4] 王静波, 吕晋军, 宁莉萍, 等. 锡青铜基自润滑材料的摩擦学特性研究[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(2): 110-113.
WANG Jing-bo, LÜ Jin-jun, NING Li-ping, et al. Study on tribological behavior of bronze-matrix self-lubricating composites[J]. Tribology, 2001, 21(2): 110-113.

[5] 宁莉萍, 王齐华, 王琪, 等. 锡青铜网增强锡青铜基自润滑复合材料的机械和摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(5): 380-384.
NING Li-ping, WANG Qi-hua, WANG Qi, et al. Study on mechanical tribological properties of tin-bronze-net reinforced tin-bronze-matrix self-lubricating composites[J]. Tribology, 2003, 23(5): 380-384.

[6] 郭斌, 金永平, 郑艾龙, 等. 铜基受电弓滑板材料抗拉强度和冲击韧性研究[J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(1): 59-63.
GUO Bin, JIN Yong-ping, ZHENG Ai-long, et al. A research on tensile strength and impact toughness of copper matrix pantograph slider material[J]. Materials Science & Technology, 2003, 11(1): 59-63.

[7] Moustafa S F, El-Badry S A, Sana A M, et al. Friction and wear of copper-graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders[J]. Wear, 2002, 253(7-8): 699-710.

[8] Kato H, Takama M, Iwai Y, et al. Wear and mechanical properties of sintered copper-tin composites containing graphite or molybdenum disulfide[J]. Wear, 2003, 255: 573-578.

[9] 李雅文, 丁华东, 浩宏奇, 等. 化学镀提高铜石墨材料的抗弯强度[J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(3): 182-185.
LI Ya-wen, DING Hua-dong, HAO Hong-qi, et al. Electroless plating improving the bending strength of copper graphite material[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1998, 27(3): 182-185.

[10] 王文芳, 许少凡, 凤仪, 等. 石墨表面镀铜对石墨-铜复合材料强度的影响[J]. 热加工工艺, 1999(6): 28-29.
WANG Wen-fang, XU Shao-fan, FENG Yi, et al. Research of the effects of copper-coated graphite on the strength of graphite-copper matrix composites

- [J]. Heat Treatment Techniques, 1999(6): 28 - 29.
- [11] 易国君, 陈小华, 蒋文忠, 等. 碳纳米管的表面改性
与镍的包裹[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(3):
479 - 483.
- YI Guo-jun, CHEN Xiao-hua, JIANG Wen-zhong, et
al. Surface modification and nickel coating of carbon
nanotubes[J]. The Chinese Journal of Nonferrous
Metals, 2004, 14(3): 479 - 483.
- [12] 李 宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社,
2003.
- LI Ning. Practical Technique of Electroless Plating
[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [13] Riedel W. 化学镀镍[M]. 罗守福, 译. 上海: 上海
交通大学出版社, 1996.
- Riedel W. Electroless Nickel Plating [M]. LUO
Shou-fu, transl. Shanghai: Shanghai Jiao Tong Uni-
versity Press, 1996.
- [14] 王玉林, 杜希文, 万怡灶, 等. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 青铜复
合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 1998, 15
(2): 31 - 35.
- WANG Yu-lin, DU Xi-wen, WAN Yi-zao, et al.
Fabrication and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ bronze
composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,
1998, 15(2): 31 - 35.
- [15] 张红霞, 胡树兵, 涂江平. 颗粒增强铜基复合材料的
研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(4): 357 -
364.
- ZHANG Hong-xia, HU Shu-ping, TU Jiang-ping.
Development of Cu-based composites reinforced by
particles[J]. Materials Science & Technology, 2005,
13(4): 357 - 364.
- [16] 刘德宝, 崔春翔. 颗粒种类及制备工艺对铜基材料性
能影响[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(4): 347 -
351.
- LIU De-bao, CUI Chun-xiang. Study on electrical
conductivity properties of different ceramics phase
dispersion-strengthened copper[J]. Materials Science
& Technology, 2005, 13(4): 347 - 351.

(编辑 李艳红)