

文章编号: 1004-0609(2004)11-1817-05

新型 Ni-Cu-C 合金中石墨的球化处理及其性能^①

朱定一, 陈丽娟

(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350002)

摘要: 采用熔炼法制备出新型 Ni-Cu-C 固体自润滑材料, 研究了稀土镁球化剂对 Ni-Cu-C 合金中石墨的球化作用。结果表明: 在加入铜量 0~50% 范围内, 用 0.75% 的稀土镁球化剂可以使结晶的石墨有效球化; 石墨经球化处理后, 形核密度提高, 分布均匀; 铜的固溶作用提高了合金基体的硬度, 增大了材料的电阻率, 在加入量大的情况下, 对石墨有一定的球化作用, 但降低石墨的含量; Ni-Cu-C 合金的自润滑性能随石墨含量的提高及球化而得到改善; 与退火态 45# 钢和 GCr15 轴承钢进行干摩擦磨损时, Ni-20%Cu-3.5% C 合金的摩擦因数分别保持在 0.12 和 0.13。

关键词: Ni-Cu-C 合金; 熔炼法; 稀土镁球化剂; 球化处理; 摩擦磨损

中图分类号: TF 125.9

文献标识码: A

Spheroidization of graphite and properties of new Ni-Cu-C alloy

ZHU Ding-yi, CHEN Li-juan

(School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The Ni-Cu-C solid self-lubricating materials were prepared by melting method and the spheroidization effect of rare earth magnesium on graphite of Ni-Cu-C was studied. The results show that with the addition percent of Cu within 0~50%, the spheroidization effect of 0.75% of rare earth magnesium on the graphite during crystallization is effective. After the graphite being spheroidized, its nucleation density increases and distributes homogeneously. The solution of Cu improves the hardness of alloy matrix and the electrical resistivity of Ni-Cu-C alloy. The more adding of Cu has the effective spheroidization on the graphite, but reduces the content graphite. The self-lubricating properties of Ni-Cu-C alloy increase with the increasing of graphite content and spheroidization. Through dry friction and wear experiment against 45# annealed steel and GCr15 bearing steel, it was found that the friction coefficient of the Ni-20%Cu-3.5% C alloy remains stably as 0.12 and 0.13, respectively.

Key words: Ni-Cu-C alloy; melting method; rare earth magnesium nodularizer; spheroidization; friction and wear

长期以来, 人们对铸铁中石墨的球化处理作了大量研究工作, 获得了性能优良的球墨铸铁合金^[1-3]。石墨经球化处理后, 由于减弱了片状石墨尖端对材料基体的割裂及应力集中效应, 使得铸铁的韧性得到提高, 被广泛应用于工业生产中的各个领域。在对铸铁进行球化处理的研究中, 已发现稀土元素 Ce、La、金属 Mg 以及由多种元素组成的混合稀土镁合金, 可以使铸铁在凝固过程中, 由片状

石墨结晶转变成球状石墨结晶^[4]; 最近的研究表明^[5], 铝在 Ni-Al-石墨系合金中不仅起到强化合金基体的作用, 同时也是一种球化剂; 随着铝含量的增加, 合金的硬度和耐磨性提高显著但韧性也急剧降低。在球化理论研究方面, 目前仍存在着较多争议^[6-13], 作者在近期的研究中提出石墨在生长过程中, 棱面与基面因潜热导致的温差是影响石墨生长形态的重要因素, 建立了石墨不同晶面温度变化速

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50471007); 福建省自然科学基金资助项目(A0210008); 福建省教育厅科技发展资助项目(K02005)

收稿日期: 2004-05-25; 修订日期: 2004-08-20

作者简介: 朱定一(1958-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 朱定一, 副教授, 电话: 0591-7893540; E-mail: zdy7081@163.com

率与过冷度及界面能之间的动力学关系^[5]，将吸附、界面能的变化、凝固时过冷度的大小这三个最重要的物理现象统一在一起。

Ni-C 二元合金具有很高的冲击韧性，但其硬度较低，为提高其耐磨性加入第三组元进行固溶强化是一种可行的方法，在众多的金属元素中，铜与镍之间可以形成无限固溶体合金，加入组元铜一方面可以起到对基体的固溶强化作用，并使合金基体保持较高的韧性，另一方面可以节约有色金属镍，同时不改变碳原子的存在形态。初步研究表明，在普通凝固条件下，Ni-Cu-C 合金中的石墨基本呈片状形貌或以片状与球状混杂共存。为进一步改善石墨的形态和分布，本文作者研究了传统稀土镁球化剂对 Ni-Cu-C 合金中石墨的球化作用以及对材料性能产生的影响。

1 实验

1.1 原料

用纯度(质量分数)为 99.8% 的电解镍，纯度为 99.5% 的工业纯铜，纯度为 99.8% 的石墨粉，按如下质量分数配制 Ni-3.5% C、Ni-20Cu-3.5% C、Ni-34% Cu-3.5% C、Ni-50% Cu-3.5% C 4 种成分合金。稀土镁球化剂的成分见表 1，加入量为合金总质量的 0.75%。

表 1 稀土镁球化剂的组成

Table 1 Compositions of rare earth magnesium (mass fraction, %)

Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Cu	Ba	Ce
21.61	2.10	47.20	2.37	0.37	24.22	0.22	1.17	0.74

1.2 熔炼方法

采用真空中频感应熔炼，中频炉的型号为 ZG-25 型，功率为 50 kW，加热熔炼坩埚用纯石墨坩埚。将称配好的石墨粉放置于熔炼坩埚的底部，将镍块放置其上，铜块和稀土镁球化剂分别放置在不同的加料斗中，待加入。炉内用机械泵抽取真空至 0.125 Pa，然后充入 Ar 气进行保护。先熔炼 Ni-C 合金，熔化温度高于 1 650 °C，保温 5~ 8 min，待 Ni-C 液态合金反应均匀后，从加料斗中将金属铜块加入液态合金中，保温 8~ 10 min。浇铸前将稀土镁球化剂从加料斗中倒入液态金属中，经过 0.8~ 1.5 min 的球化反应后，将液态合金浇入石墨铸型中。铸型尺寸为 120 mm × 60 mm × 20 mm。

1.3 组织与性能测试

用 MM-6 宽视场显微镜分析凝固组织，用 XQF-4A 组织图像分析仪测定石墨的面积分数；电阻采用标准四点接触法测定；在 MM-200 型环块磨损试验机上作干滑动摩擦磨损实验，实验块尺寸为 10 mm × 10 mm × 10 mm，对偶环为退火态 45# 钢(HRC28)和 GCr15 轴承钢(HRC57)，尺寸为 d50 mm × d16 mm × 10 mm，摩擦速度为 1 m/s，法向载荷为 49 N。

2 结果与分析

2.1 球化组织

图 1(a)、1(c)、1(e)、1(g) 所示分别为 Ni-3.5% C 合金、Ni-20% Cu-3.5% C 合金、Ni-34% Cu-3.5% C 合金、Ni-50% Cu-3.5% C 合金未加球化剂处理的凝固组织(以下图和表中未加球化剂处理的凝固组织均以 N 简略表示)；图 1(b)、1(d)、1(f)、1(h) 所示分别为浇铸前用 0.75% 的稀土镁球化剂进行球化处理后的凝固组织(以下图和表中加球化剂处理的凝固组织均以 S 简略表示)。实验结果表明，通常用于铸铁球化处理的稀土镁球化剂对 Ni-Cu-C 合金中的石墨具有良好的球化作用。相对于球墨铸铁的球化处理(球化剂的加入量 ≥ 1%)，在 Ni-Cu-C 合金中加入 0.75% 球化剂所产生的球化效果已很显著，石墨经球化处理后，形核率增大，石墨面密度略有提高，形态圆整，分布均匀，平均直径约 15~ 20 μm。相对铸铁合金而言，碳原子在 Ni-Cu 合金中更易于石墨化，即使在较高冷却速度下，碳原子仍以石墨形态存在。从表 1 可以看到，除了 Mg、Ce 等促使石墨球化的元素外，球化剂中含有的 Si 量较高，Si 在铸铁中是一种孕育剂，具有提高碳当量、促进石墨化并提高石墨形核密度的作用，在 Ni-Cu 石墨合金中，稀土镁球化剂具有相同作用。实验发现，合金组元铜在加入量多的情况下，逐渐呈现出铜对石墨有一定的球化作用(见图 1(e)、1(g))。当铜的加入量为 34% 时，球墨数量约占石墨总数的 18%，当铜的加入量增至 50% 时，球墨数量增加至石墨总数的 98% 以上。镍与石墨之间有良好的互溶性，然而从 Cu-C 相图可知，铜与石墨之间在液态几乎不具备互溶性，液态铜对碳原子具有排斥作用，当合金中铜含量超过 20% 后，石墨的含量逐渐降低，当铜含量达到 50% 时，石墨的面密度由最高值 23.62% 降低至 9.14% 以下，这对其自润滑性能将产生不利影响，未熔解的石墨粉均飘浮在

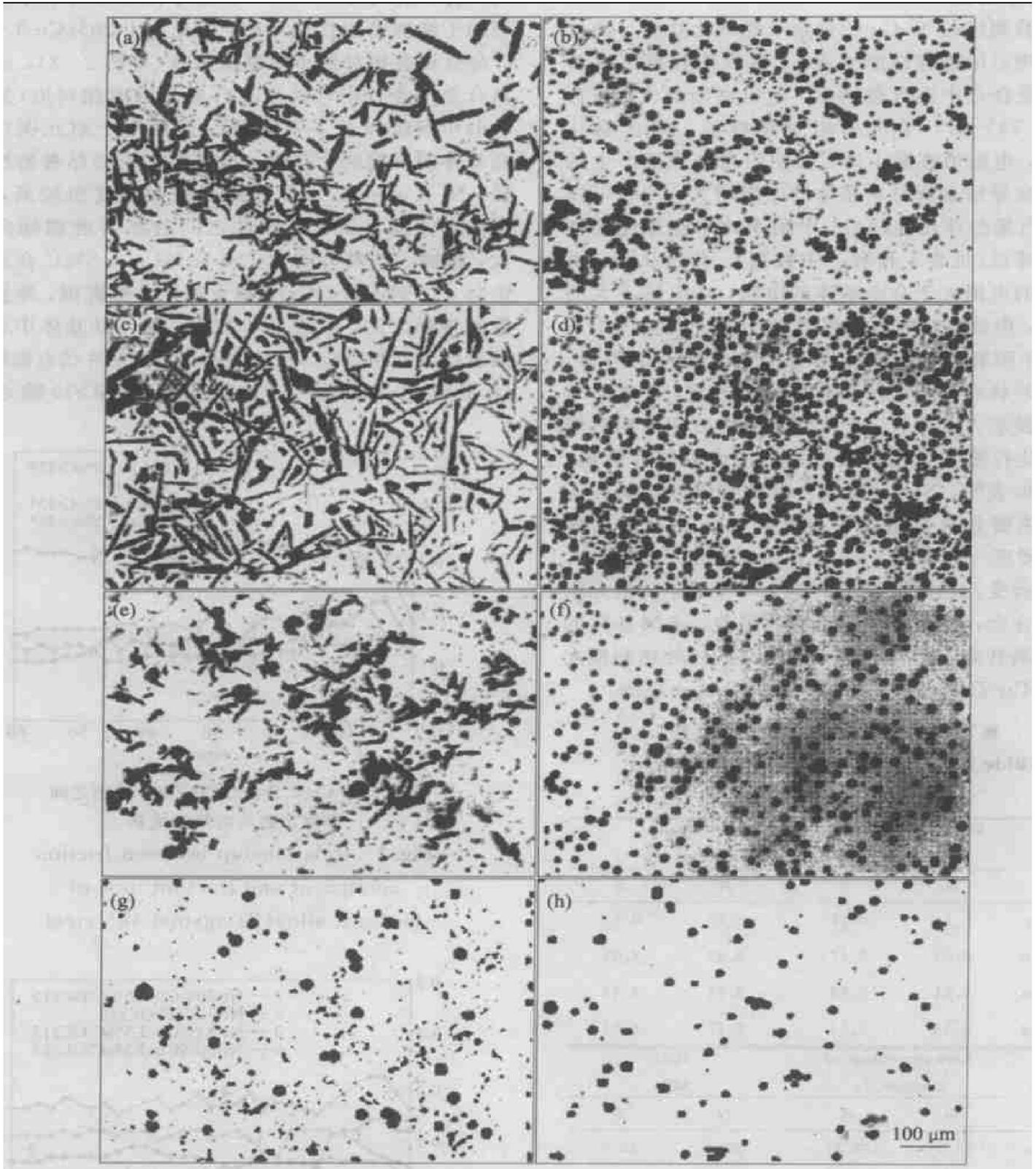


图 1 Ni-Cu-C 合金的凝固组织

Fig. 1 Solidification microstructures of Ni-Cu-C alloy

- (a) —Ni-3.5% C alloy (N); (b) —Ni-3.5% C alloy (S); (c) —Ni-20% Cu-3.5% C alloy (N);
 (d) —Ni-20% Cu-3.5% C alloy (S); (e) —Ni-34% Cu-3.5% C alloy (N); (f) —Ni-34% Cu-3.5% C alloy (S);
 (g) —Ni-50% Cu-3.5% C alloy (N); (h) —Ni-50% Cu-3.5% C alloy (S)

液态金属的表面上, 因此, 实验中所给出的石墨含量仅成为名义数值, 实际的石墨的含量随铜量的增加而发生着变化, 从石墨面密度的变化可以清楚看

到这一点。但加入 20% Cu, 石墨的面密度不受影响反而有所提高, 表明在加入铜量较小的成分范围内, 组元铜对石墨的排斥作用不明显。

2.2 基本物性

实验测定的 Ni-Cu-C 合金未经球化处理与经过球化处理后的物理性能见表 2。从表中数据可以看到,随着合金中铜含量增多,电阻逐渐增大,在含铜量达 34% 时,呈现出相对高数值,铜含量达 50% 时,电阻值逐渐下降,表明因合金固溶产生的晶格畸变导致金属材料基体的电阻增大。同时可以看到,石墨经球化处理后,电阻率比未经球化处理的略有降低(见表 1 和表 2 中数据)。分析认为,由于石墨的电阻大于合金基体的电阻,在电流不大的情况下,电流将优先在电阻值较小的金属基体中通过,而电阻相对较大的石墨成为电流通过的障碍,电流在片状石墨间以迂回曲折方式通过,在球形石墨间以波形方式通过,片状石墨的表面积也相对较大,因此石墨经球化处理后材料的电阻略有降低。硬度数据表明, Ni-Cu-石墨合金的布氏硬度值并不高,这主要是合金基体中有大量软质点石墨的缘故,其硬度一方面受 Ni-Cu 合金基体硬度的影响,另一方面受石墨面密度的影响。Ni-Cu 合金是无限固熔体合金,由于合金组元铜的固溶,金属基体的硬度逐渐升高,通常在原子分数约 50% 处达到最大值, Ni-Cu-石墨合金的硬度大致符合这一规律。

表 2 Ni-Cu-C 合金的部分物理性能

Table 2 Partial physical properties of Ni-Cu-C alloy

Alloy	Electrical resistivity/ ($10^6 \Omega/m$)		Density/ ($10^3 kg \cdot m^{-3}$)	
	N	S	N	S
0% Cu	0.24	0.21	8.25	8.25
20% Cu	0.58	0.47	8.47	8.05
34% Cu	0.71	0.68	8.61	8.47
50% Cu	0.53	0.53	8.77	8.74

Alloy	Area percentage of graphite/ %		HB/ MPa	
	N	S	N	S
0% Cu	22.35	24.21	90.0	89.6
20% Cu	24.62	26.09	97.3	93.8
34% Cu	20.37	22.84	98.6	102.8
50% Cu	9.14	9.69	113.6	110.8

2.3 摩擦性能

图 2 所示为 Ni-Cu-石墨合金经球化处理后与退火态 45# 钢干摩擦磨损时的摩擦因数—时间曲线,图 3 所示为 Ni-Cu-石墨合金经球化处理后与 GCr15 轴承钢干摩擦磨损时的摩擦因数—时间曲线,表 3

所列 Ni-Cu-C 合金球化处理与未球化处理的干摩擦磨损性能对比。可见, Ni-20%Cu-3.5% C 合金具有相对最小的摩擦因数(见图 2、3),这与该合金中含有相对较高的石墨面密度相对应(见图 1(d)中组织和表 2 中数据)。同时由于组元铜对合金基体的固溶强化作用,与偶件之间的粘着磨损减轻; Ni-3.5% C 二元合金的石墨面密度也较高,但由于其硬度最低,与偶件之间的粘着磨损倾向增大,摩擦因数略有增大。Ni-50% Cu-3.5% C 合金无论与 45# 钢还是 GCr15 轴承钢干摩擦磨损,摩擦因数都是最大的,见表 3 中数据,这与其基体中石墨面密度最低相对应。实验表明,无论是片状石墨组织还是球状石墨组织,与硬度高的 GCr15 轴承钢

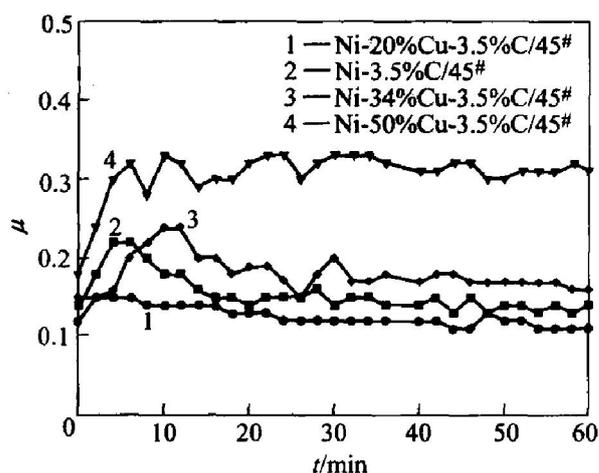


图 2 Ni-Cu-C 合金(球化)与 45# 钢之间摩擦因数与时间的关系

Fig. 2 Relationship between friction coefficient and fraction time of Ni-Cu-C alloy(S) against 45# steel

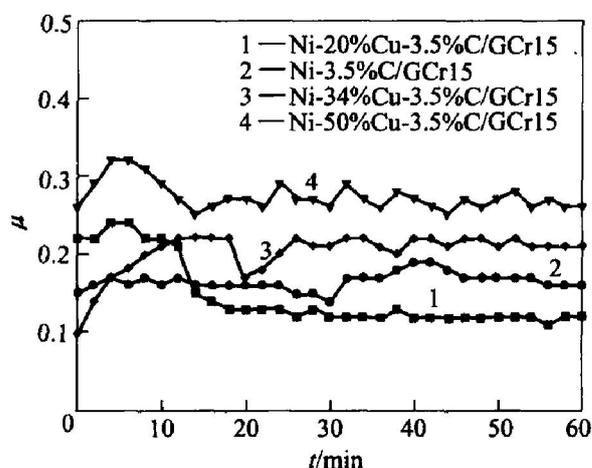


图 3 Ni-Cu-C 合金(球化)与 GCr15 轴承钢之间摩擦因数与时间的关系

Fig. 3 Relationship between friction coefficient and fraction time of Ni-Cu-C alloy(S) against GCr15 bearing steel

(HRC57) 对磨, 摩擦因数变化很小(见表 3 中数据), 与硬度较低的 45[#] 钢(HRC28) 对磨摩擦因数有较大变化, 球状石墨的摩擦因数有所降低。分析认为与较软的 45[#] 钢对磨, 由于两接触偶件的硬度都较小, 粘着磨损倾向增大, 摩擦性能变得不稳定, 润滑性能的提高有赖于石墨形态和分布的改善, 石墨经球化处理后, 形核率增大, 分布更均匀, 石墨面密度增高, 有利于改善润滑性能。

表 3 球化处理与未球化处理
Ni-Cu-C 合金的干摩擦因数

Table 3 Dry friction factor of Ni-Cu-C alloy after spheroidization and non-spheroidization

Alloy	45 [#] steel		GCr15 steel	
	N	S	N	S
0% Cu	0.25	0.14	0.15	0.16
20% Cu	0.20	0.12	0.12	0.13
34% Cu	0.18	0.16	0.22	0.21
50% Cu	0.33	0.32	0.27	0.26

3 结论

1) 稀土镁球化剂对 Ni-Cu-C 合金中的石墨具有良好的球化作用, 石墨经球化处理后, 形核率提高, 分布均匀, 石墨形态圆整。

2) 随着组元铜的含量增多, 材料的硬度提高, 电阻率增大; 铜加入量较大时, 对石墨有一定的球化作用, 但会降低合金中石墨的含量。

3) Ni-20% Cu-3.5% C 合金具有高的石墨面密度, 与退火态 45[#] 钢和高硬度 GCr15 轴承钢进行干摩擦磨损时, 摩擦因数保持在 0.12 和 0.13; 石墨经球化处理后, 由于形核密度提高, 分布均匀, 与较软的 45[#] 钢对磨, 摩擦因数有所降低。

REFERENCES

- [1] Hatate M, Shiota T, Takahashi N, et al. Influences of graphite shapes on wear characteristics of austempered cast iron[J]. *Wear*, 2001, 251: 885 - 889.
- [2] Double D D, Hellawell A. The nucleation and growth of graphite the modification of cast iron[J]. *Acta Metall*, 1995, 43(6) : 2435 - 2442.
- [3] Haque M M, Young J M. Production of spheroidal graphite aluminium cast iron and the factors affecting it [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1995, 55(3 - 4) : 186 - 192.
- [4] 周继扬. 石墨的球状生长- 球墨铸铁基础理论的最新发展(二)[J]. *现代铸铁*, 2002(4) : 1 - 5.
- ZHOU Ji-yang. Spheroidal growth of graphite—Latest development of spheroidal graphite cast iron(part II) [J]. *Modern Cast Iron*, 2002(4) : 1 - 5.
- [5] 朱定一, 关翔锋, 陈丽娟, 等. 新型 Ni₃Al 石墨高温固体自润滑材料的制备及其性能[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(4) : 528 - 533.
- ZHU Ding-yi, GUAN Xiang-feng, CHEN Li-juan, et al. Preparation and properties of high-temperature self-lubricating Ni₃Al-graphite alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(4) : 528 - 533.
- [6] Liorca Isern N, Tartera J, Espanol M, et al. Internal features of graphite in cast irons confocal microscopy useful tool for graphite growth imaging[J]. *Micron*, 2002, 33(4) : 357 - 364.
- [7] Nakae H, Igarashi Y. Influence of sulfur on heterogeneous nucleus of spheroidal graphite[J]. *Materials Transactions*, 2002, 43(11) : 2826 - 2831.
- [8] Itofuji H, Masutani A. Nucleation and growth behaviour of chunky graphite[J]. *J Cast Metals Research*, 2001, 14(1) : 1 - 14.
- [9] Cooper C A, Elliott R, Young R J. Investigation of the graphitic microstructure in flake and spheroidal cast irons using Raman spectroscopy[J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38(4) : 795 - 802.
- [10] 肖平安, 曲选辉, 秦明礼. 表面科学理论与石墨球化机理中的界面能(吸附)学说[J]. *现代铸铁*, 2000(4) : 40 - 42.
- XIAO Ping-an, QU Xuan-hui, QIN Ming-li. Thermodynamics theories of surface and the surface free energy adsorption hypothesis of graphite spheroidization[J]. *Modern Cast Iron*, 2000(4) : 40 - 42.
- [11] 马幼平, 马乃恒, 张社会. 球墨形成的热力学和动力学分析[J]. *热加工工艺*, 2001(3) : 65 - 67.
- MA You-ping, MA Nai-heng, ZHANG She-hui. Thermodynamics and kinetics on spheroidal graphite growth mechanisms[J]. *Hot Working Technology*, 2001(3) : 65 - 67.
- [12] 舒信福, 廖丕博, 何 凭, 等. 核心形状对石墨球化的影响[J]. *铸造*, 2001, 50(5) : 423 - 427.
- SHU Xin-fu, LIAO Pi-bo, HE Ping, et al. The influence of nucleus' shape on the graphite spheroidizing[J]. *Foundry*, 2001, 50(5) : 423 - 427.
- [13] 朱定一, 关翔锋, 陈丽娟, 等. Ni 石墨高温自润滑材料的熔炼制备及组织性能[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(5) : 707 - 712.
- ZHU Ding-yi, GUAN Xiang-feng, CHEN Li-juan, et al. Preparation and structure property of high-temperature self-lubricating Ni-graphite alloy by melting method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(5) : 707 - 712.

(编辑 陈爱华)