

文章编号: 1004-0609(2004)11-1856-06

温度对铜基自润滑材料减摩耐磨特性的影响^①

尹延国¹, 郑治祥², 马少波¹, 刘 焜¹

(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: 采用常规的粉末冶金方法制备了铜基石墨固体自润滑复合材料, 通过基体合金化和改变石墨粒度探讨了复合材料的力学性能和在不同温度条件下的摩擦磨损性能及机理。实验结果表明: 温度对铜基石墨固体自润滑复合材料的自润滑性能有较大的影响, 在较高温度条件下, 铜基石墨固体自润滑复合材料的耐磨性主要取决于铜合金基体的强度; 选用合适的石墨粒度和多元基体合金化, 可使铜基石墨固体自润滑复合材料在 0~500℃ 温度条件下保持较好的自润滑特性。

关键词: 铜合金; 石墨; 自润滑; 温度; 摩擦; 磨损

中图分类号: TH 117.1

文献标识码: A

Influence of temperature on friction and wear properties of Cu matrix/graphite self-lubricating composite materials

YIN Yanguo¹, ZHENG Zhixiang², MA Shaobo¹, LIU Kun¹

(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 Cu matrix/graphite self-lubricating composite materials were made by conventional powder metallurgy method. The mechanical properties and friction and wear of the composite materials with different alloyed matrixes and different graphite sizes were investigated. The mechanisms of friction and wear were also analyzed. The results show that the temperature greatly affects the self-lubricating properties of the Cu matrix/graphite composite materials. The wear resistance of the composites depends mainly on the strength of the matrix under higher temperatures. Therefore, the better self-lubricating properties of the composites can be maintained in the temperature range of 0~500℃ by choosing appropriate graphite size and alloyed matrix.

Key words: copper alloy; graphite; self-lubricating; temperature; friction; wear

现代科学技术的发展使得材料在不同条件下的摩擦、磨损和润滑问题日益受到重视, 特殊服役条件下的摩擦学研究已成为摩擦学领域的重要研究热点^[1-4]。要求相对摩擦的零部件能长时间工作在高温、高负荷、强腐蚀等特殊工况下, 这对摩擦副的减摩润滑性能提出了更高的要求, 其中温度对润滑性能的影响尤为重要。然而, 目前对有关自润滑材

料的高温摩擦学特性以及机理等方面的认识还远不足, 大多数自润滑材料的性能参数仍是室温条件下得出的^[4, 5]。铜及其合金基自润滑复合材料具有优良的力学性能、抗氧化、耐腐蚀与耐磨损等特性, 得到了广泛的关注和应用, 国内外在铜基自润滑复合材料方面有许多研究报导^[6-12]。可是, 当温度高于 300~350℃ 后, 铜及其合金基体强度明显下降,

① 基金项目: 合肥市科技局资助项目(043428); 合肥工业大学创新群体基金资助项目(037023)

收稿日期: 2004-04-09; 修订日期: 2004-07-09

作者简介: 尹延国(1964-), 男, 副研究员, 博士研究生

通讯作者: 尹延国; 电话: 0551-2901359; E-mail: abyin@sina.com

耐磨性降低, 制约了其在高温条件下的应用。目前, 铜基自润滑材料在不同温度条件下的摩擦磨损性能及机理研究鲜有报道。本文作者通过基体合金化、石墨粒度选择等手段改善了铜基自润滑材料的性能, 并在 0~ 500 ℃条件下对其摩擦磨损性能及机理进行了研究。

1 实验

1.1 铜基自润滑材料的组成

铜基自润滑复合材料主要由铜合金基体和固体润滑剂组元石墨组成。石墨具有化学稳定性好、耐腐蚀、抗辐射和价格低等特性, 在 500 ℃以下自润滑材料中得到普遍使用。采用粒径分别为 0.5~ 0.833 mm、0.3~ 0.5 mm 和小于 0.043 mm, 碳质量分数为 99.5% 的 3 种天然鳞片状石墨粉。铜合金基体主要由铜镍合金组成, 具有良好的导热性、耐腐蚀性, 在铜镍合金的基体上进一步添加其它合金元素, 起到固溶强化和改善基体组织结构的作用, 提高铜合金基体的耐热性能。铜基自润滑材料的组成如表 1 所示。

表 1 铜基石墨自润滑材料的组成

Table 1 Compositions of Cu-matrix/graphite self-lubricating composite materials (mass fraction, %)

Sample No.	Cu	Ni	Sn	Zn	Fe	Graphite
1	Bal.	5~15	4~8	4~8	2~4	
2	Bal.	5~15	4~8	4~8	2~4	6~8(1#)
3	Bal.	5~15	4~8	4~8	2~4	6~8(2#)
4	Bal.	5~15	4~8	4~8	2~4	6~8(3#)
5	Bal.	5~15				6~8(2#)

Graphite sizes of 1# less than 0.043 mm; 2# 0.3~ 0.5 mm; 3# 0.5~ 0.833 mm.

1.2 工艺方案

采用常规的粉末冶金冷压烧结方法制取材料, 其过程为: 混粉—压制—烧结。首先将基体原料粉末按表 1 称量, 采用机械干混法连续混粉 1~ 2 h, 再选用合适的粘接剂, 采用湿法混料方式, 将鳞片状石墨粉在铜合金基体中充分混合均匀, 室温条件下在钢模中压制成型, 压制压力为 560 MPa。材料烧结在高温网带烧结炉中进行, 采用氨分解气氛 (N₂、H₂) 保护, 烧结气氛的主要作用是控制压坯与环境之间的化学反应, 可以起到还原压坯中粉末颗

粒表面的氧化膜, 促进烧结, 并防止压坯进一步氧化的作用, 烧结温度为 850~ 880 ℃, 烧结时间为 60 min。

1.3 性能测试

在 OAT-U 型大越式快速摩擦磨损试验机进行摩擦磨损实验, 摩擦副为环-块型接触运转方式, 对摩环材料为 Cr12 钢, 硬度为 HRC56, 实验条件为: 干摩擦磨损状况、实验温度从室温到 500 ℃高温、摩擦线速度 0.51 m/s、法向载荷 26 N, 每次磨损实验行程为 600 m。检测实验过程中的平均摩擦因数和实验结束后的磨损体积, 由试样的磨痕宽度计算具体磨损体积, 采用扫描电镜和能谱仪观察分析试样磨损后的磨痕形貌及磨痕表面成分。同时测试试样的布氏硬度、压溃强度、冲击韧性等性能指标。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

铜-石墨材料是一种假合金, 即使在高温下也互不相容, 基体合金中的 Fe、Ni 虽然有助于改善其界面的结合性能, 但在烧结时, 石墨在 Fe、Ni 中的溶解度非常有限^[13]。均匀分布于压坯金属粉末中的石墨, 烧结时对金属原子间的扩散起阻碍作用, 阻碍烧结颈的形成, 增大材料中的孔隙度, 孔隙出现于石墨与金属的界面处, 且呈狭长的扁孔, 易引起应力集中^[13, 14]。同时, 石墨本身强度低, 可作为基体中的孔洞处理。如表 2 所示, 含有石墨颗粒的自润滑材料与铜合金基体相比, 无论是强度、硬度还是冲击韧性均有较大幅度的下降。对于铜基石墨自润滑材料而言, 材料的成分设计较为复杂, 既要保证材料在一定温度区间的自润滑性能, 又要保证材料有足够的强度, 同时还要保证材料有好的烧结性能。石墨含量高, 配对副摩擦因数小, 自润滑性能好, 但材料的烧结性能差, 强度低; 石墨含量低, 材料的烧结性能好, 强度高, 但自润滑性能差。所以应根据不同的服役条件, 选择铜合金基体的材料配方和石墨颗粒的含量, 达到强度与润滑性能之间的最佳组合。本实验探讨的铜基石墨自润滑材料, 选择的石墨含量为 6%~ 8%, 适宜于中低速、高载条件下使用。在石墨颗粒含量相同的情况下, 石墨颗粒的粒度大小对材料性能有较大的影响, 从 2、3、4 号试样看出, 无论是密度、硬度、还是冲击韧性和压溃强度都是随着石墨颗粒度的增大而提高。含有大量非金属的金属基自润滑材料, 其

强度主要取决于金属基体。由于石墨对基体的隔离作用,使得复合材料中的铜合金基体呈现准连续状态。铜合金基体中的石墨可视为基体中的孔隙,当石墨含量一定时,石墨粒径越小,其颗粒数越多,表面积越大,材料中的孔隙就越多,减少了试样或零件承受外力的有效横截面积,材料强度降低^[15]。故材料的强度、硬度随着石墨颗粒的细化而降低。石墨颗粒较大时,有利于铜合金基体形成连续的网络骨架,加之缺陷减少,使得复合材料的整体强度与韧性都获得了提高。铜合金基体中含有 Ni、Sn、Zn 等合金元素,烧结过程中, Ni、Sn、Zn 和 Cu 相互扩散,形成 α 固溶体,由于固溶强化的作用,使材料的强度硬度得到提高, Ni 的存在,还能提高铜基材料热强性。基体中还含有少量 Fe 和微量的 Mo,起细化组织,进一步提高耐热性能的作用。

表 2 铜基自润滑材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of Cu matrix self-lubricating materials

Sample No.	Density/ ($10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Hardness, HB	Impact toughness/ ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Compact pressure/ MPa
1	7.95	46	22.5	654
2	6.65	26	2.25	208
3	6.85	32	2.75	241
4	6.97	35	3.36	276
5	6.86	27	2.81	223

2.2 温度对材料摩擦磨损特性的影响

铜基自润滑复合材料由于具有很高的减摩性能、耐腐蚀性能、导热性和导电性而得到广泛的应用。高温、无外在润滑介质的工况条件时,对铜基自润滑材料的耐热性能提出了更高的要求。实验过程中的平均摩擦因数和实验结束后的磨损量检测结果如表 3 和图 1、图 2 所示。实验所用的 5 组材料,

除了 1 号铜合金基体材料外,其它 4 组试样都具有较低的摩擦因数,而且在 350 °C 以下时,实验温度对其影响不大,其值大致在 0.17~0.23 之间变动,并且石墨粒度对摩擦因数有一定影响,随着石墨粒度的增大,摩擦因数呈增加趋势。当温度达到 500 °C 时,几组试样摩擦因数的变化有所不同。1 号试样铜合金基体材料的摩擦因数呈明显降低的趋势,这是由于温度较高时,铜合金基体的强度下降,导致摩擦表面易产生剪切滑移引起的。对 2~5 号试样而言,3 号试样在 500 °C 高温时,摩擦因数最低,与石墨的润滑特性相吻合;5 号试样在 500 °C 高温时,摩擦因数最大,这是由于 5 号试样的铜合金基体合金组元少,固溶强化效果弱,当温度达到 350 °C 时,磨损量就开始明显增加,500 °C 高温时基体强度下降更为明显,已不能有效支撑表面的石墨固体润滑膜,磨损加剧、摩擦因数提高,完全失去了自润滑材料的作用。350 °C 以下时,2~4 号试验材料的磨损量较低,随温度的升高材料的磨损量增加缓慢,耐磨性较好,表明 2~4 号实验材料具有较好的自润滑作用,可作为自润滑材料使用。350~500 °C 温度范围内,3 号试样的摩擦因数与磨损量仍然较低,增加缓慢,在相应的工况条件下,仍可起自润滑材料的作用。由此可见,选用合适大小的石墨固体润滑剂颗粒以及采用多元合金化基体,是提高铜基石墨自润滑材料使用温度的有效途径。

2.3 材料摩擦磨损分析

温度较低时,铜基自润滑复合材料与配对副在相对运动与作用时,分布于基体中的层状结构石墨易于转移到摩擦表面。同时随着摩擦的进行,摩擦应力引起亚表面上的铜基体的形变(如图 3 所示),使亚表面中的石墨由于受到摩擦挤压以及摩擦热的作用,易被挤出而在相对滑动的试样表面形成一层稳定的自润滑膜,并且靠本身的“自耗”来不断补充

表 3 不同温度时铜基自润滑复合材料的摩擦磨损性能

Table 3 Friction and wear properties of Cu matrix self-lubricating materials at different temperatures

Sample No.	20 °C		200 °C		350 °C		500 °C	
	μ	$V/10^{-10} \text{ m}^3$	μ	$V/10^{-10} \text{ m}^3$	μ	$V/10^{-10} \text{ m}^3$	μ	$V/10^{-10} \text{ m}^3$
1	0.43	4.78	0.42	4.78	0.40	2.37	0.36	14.22
2	0.17	0.61	0.19	1.30	0.17	6.00	0.20	16.46
3	0.19	0.22	0.18	1.30	0.18	0.61	0.17	1.52
4	0.22	0.16	0.20	0.75	0.22	0.99	0.24	13.18
5	0.19	0.38	0.20	1.91	0.23	14.22	0.28	105.4

μ is friction coefficient, V is wear volume

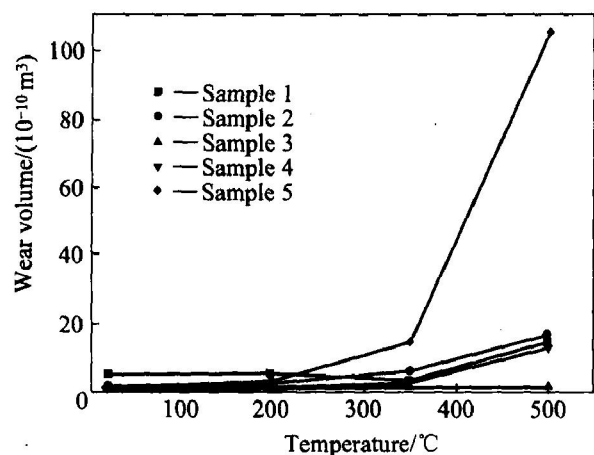


图 1 温度与磨损量的关系

Fig. 1 Relations between temperature and wear

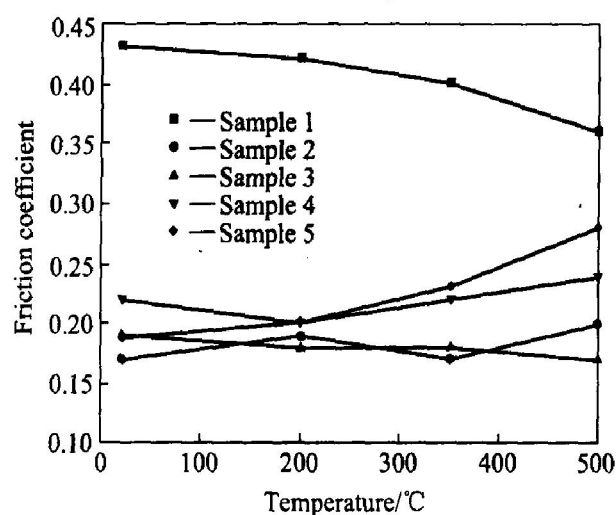


图 2 温度与摩擦因数的关系

Fig. 2 Relations between temperature and friction coefficient

和提供固体润滑剂, 修复被划伤或撕破的固体润滑膜, 达到润滑和减摩作用^[14, 16]。微细石墨颗粒, 在基体中分布均匀, 与粗大石墨颗粒相比, 更易于从基体中挤出并形成均匀稳定的润滑膜, 故正常温度条件下, 石墨颗粒越细, 减摩效果越好。润滑良好时, 基体金属的强度、硬度等对材料的摩擦磨损性能影响甚微, 材料的摩擦与磨损主要受到固体润滑剂本身性质的影响。如表 2 和表 3 所列, 虽然 1 号样品材料的强度、硬度明显比其他几组样品材料高, 但由于表面没有自润滑膜的保护, 摩擦因数高, 低温时其磨损量反而高于其他几组样品材料。随着实验温度的升高, 基体材料的强度与硬度不断降低, 表面的塑性变形越来越严重。图 3 所示是磨痕表面的垂直剖面图, 反映了摩擦表面亚表层的塑性变形情况, 可见, 2 号样品在 500 °C 时表面塑性变形明显高于 350 °C 时的变形状况。表面的严重塑

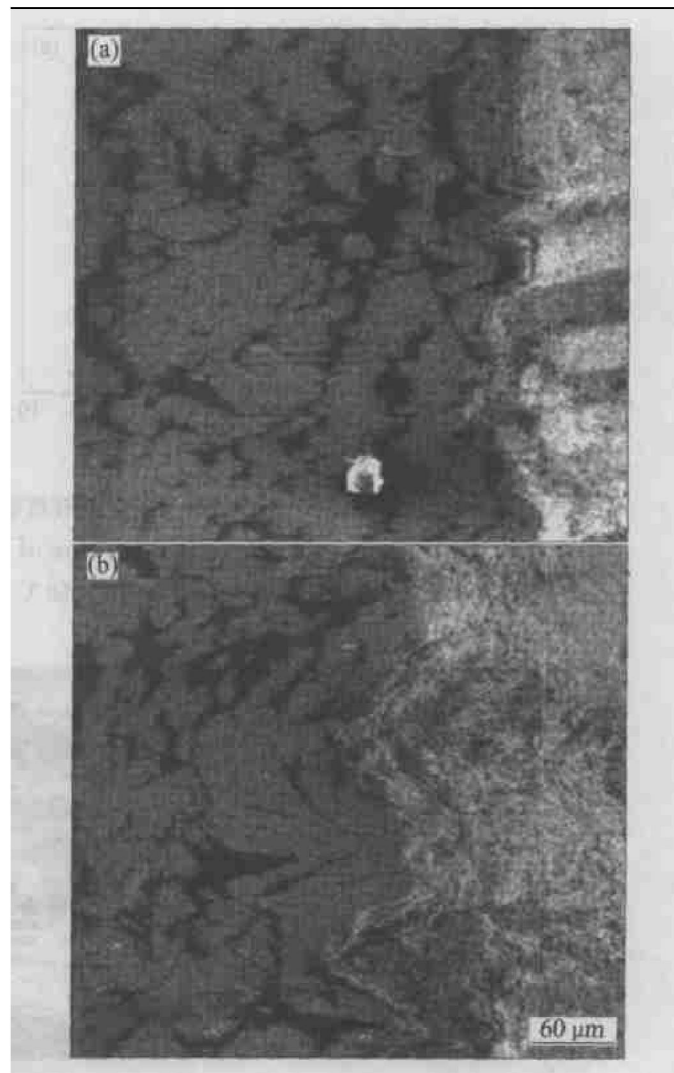


图 3 2 号样品不同温度条件下磨痕表面的变形状况

Fig. 3 Surface deformation of sample 2 at different temperatures (a) -350 °C; (b) -500 °C

性变形, 将使表面石墨固体润滑膜易于穿透, 导致对磨表面金属基体直接接触的几率增大, 氧化粘着倾向增加, 摩擦因数逐渐增大。图 4 所示为试样磨痕表面的 EDS 谱, 与 2 号试样在 350 °C 时磨痕表面的 EDS 谱相比, 5 号试样 500 °C 时磨痕表面的氧含量明显增加。过大的塑性变形与粘着的共同作用, 导致自润滑材料的摩擦因数增大, 减摩效果变差, 尤其是磨损明显加剧。实际上, 铜基石墨自润滑材料的润滑减摩性能取决于铜合金基体对表面石墨薄膜的支撑作用, 高温条件下, 基体强度对自润滑材料的性能起决定性的作用, 多元合金化与适宜的粗石墨颗粒的搭配提高了铜合金自润滑材料基体的耐热性能, 故 3 号试样在 500 °C 高温时, 仍具有良好的减摩耐磨效果。

图 5 所示是 1 号、3 号、5 号样品在 500 °C 实验条件下的磨痕扫描形貌。随着温度的提高, 铜合金

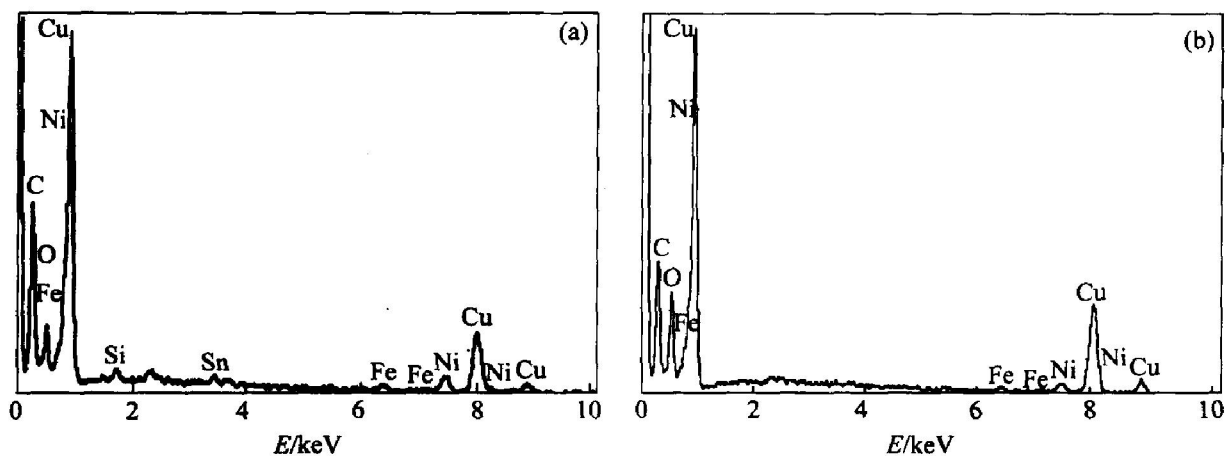


图 4 试样磨痕表面的 EDS 谱

Fig. 4 EDS patterns of worn surfaces of samples

(a) —Sample 2, at 350 °C; (b) —Sample 5, at 500 °C

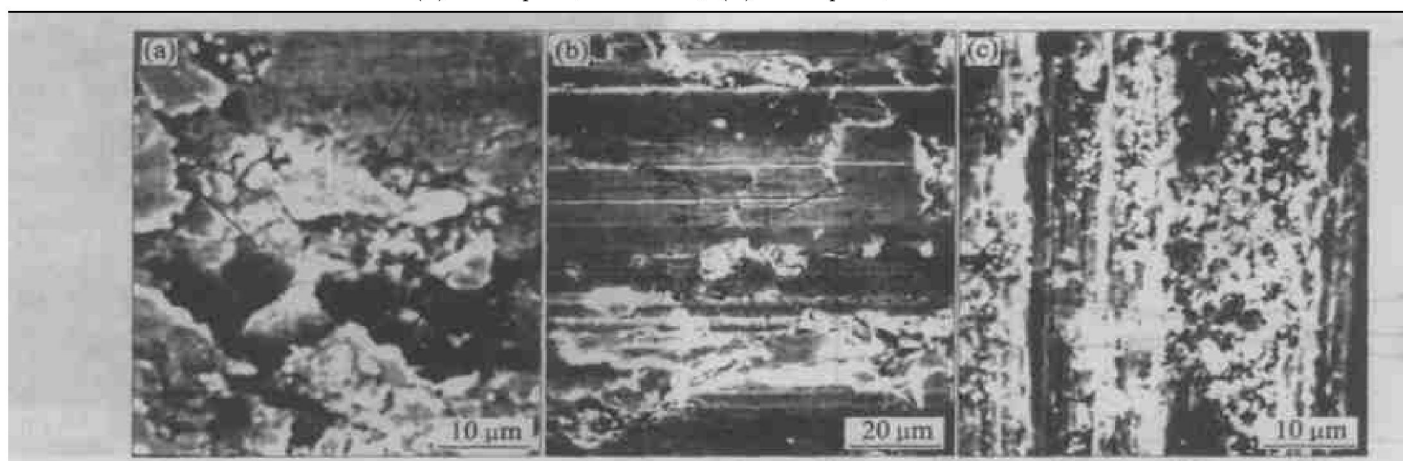


图 5 500 °C 实验条件下的磨痕扫描形貌

Fig. 5 SEM images of worn surfaces at 500 °C

(a) —Sample 5; (b) —Sample 3; (c) —Sample 1

基体的强度不断下降, 由于 500 °C 高温时 5 号样品基体强度已不能有效支撑表面的石墨固体润滑膜, 摩擦因数提高, 磨损加剧, 如图 5(a) 中箭头所示, 磨痕表面堆积有许多薄片状和块状磨损粒子, 塑性变形与疲劳剥落及粘着撕裂是其主要磨损失效形式。3 号样品在 500 °C 高温时, 自润滑性能良好, 磨损低, 表面较为平滑, 但仍出现严重塑性变形的痕迹, 如图 5(b) 所示, 图中的箭头 1 所指处为表层裂纹扩展, 一薄片状粒子即将脱落的情况, 箭头 2 所示为磨痕表面已出现粘着撕裂的痕迹, 表明 500 °C 高温条件下, 3 号样品局部基体已不能有效支撑润滑薄膜的存在, 随着温度的进一步提高, 3 号样品也将失去自润滑材料的作用。图 5(c) 所示为铜合金基体 1 号样品的磨痕形貌, 由于表面不存在石墨固体润滑膜, 摩擦因数大, 其磨损比 3 号样品的严重, 表面有明显的塑性变形与犁沟的痕迹, 但由于

基体强度仍较高, 抗塑性变形能力大, 与 5 号样品相比, 500 °C 高温时仍具有一定的耐磨性能。

3 结论

1) 温度是影响铜基自润滑材料的关键因素, 低温条件下, 润滑良好时, 基体金属的硬度、强度对材料的摩擦磨损性能影响甚微; 高温条件下, 强度对自润滑材料的性能起决定性的作用。

2) 选择适宜的石墨颗粒度和基体多元合金化, 可以提高铜基自润滑材料的耐热性能, 使其在 350 ~ 500 °C 高温范围内仍有较好的减摩耐磨性能。

REFERENCES

- [1] Wyn Roberts D. New frontier for space tribology[J].

- Tribology International, 1990, 23(1): 49-155.
- [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, LYU Jin-jun. Research status and developing trend of solid lubrication at high temperatures[J]. Tribology, 1999, 19(1): 91-96.
- [3] 孟军虎, 吕晋军, 王静波, 等. 两种镍基合金的高温摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2002, 22(3): 184-188.
- MENG Jun-hu, LYU Jin-jun, WANG Jing-bo, et al. Study on friction and wear properties of several Ni-based alloys in sliding against Co-WC at elevated temperature[J]. Tribology, 2002, 22(3): 184-188.
- [4] 吕晋军, 王静波, 杨生荣, 等. MoSi₂及其复合材料摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(5): 361-366.
- LYU Jin-jun, WANG Jing-bo, YANG Sheng-rong, et al. Tribological properties of MoSi₂ and its composites[J]. Tribology, 2003, 23(5): 361-366.
- [5] 吕晋军, 张国威, 欧阳锦林. 等离子喷涂高温自润滑涂层的发展概况[J]. 摩擦学学报, 1995, 15(2): 184-192.
- LYU Jin-jun, ZHANG Guo-wei, OUYANG Jin-lin. Development survey of high temperature self-lubrication coatings prepared by plasma spraying[J]. Tribology, 1995, 15(2): 184-192.
- [6] 孔晓丽, 刘勇兵, 陆有, 等. 粉末冶金高温金属基固体自润滑材料[J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(2): 86-92.
- KONG Xiao-li, LIU Yong-bing, LU You, et al. P/M metal matrix high temperature solid self-lubricating materials[J]. Powder Metallurgy Technology, 2001, 19(2): 86-92.
- [7] 王庆年, 隋忠祥, 张明喆, 等. 国外某些金属基自润滑复合材料的开发与进展[J]. 摩擦学学报, 1997, 17(1): 89-96.
- WANG Qing-nian, SUI Zhong-xiang, ZHANG Ming-zhe, et al. Research and development on the metal matrix self-lubricating composites overseas[J]. Tribology, 1997, 17(1): 89-96.
- [8] 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, LYU Jin-jun, NING Li-ping, et al. Study on the tribological behavior of bronze matrix self-lubricating composites[J]. Tribology, 2001, 21(2): 110-113.
- [9] 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 and tribological properties of tin bronze net reinforced tin bronze matrix self-lubricating composites[J]. Tribology, 2003, 23(5): 380-384.
- [10] Moustafa S F, El-Badry S A, Sanad A M, et al. Friction and wear of copper-graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders[J]. Wear, 2002, 253: 699-710.
- [11] Dong S R, Tu J P, Zhang X B. An investigation of the sliding wear behavior of Cu matrix composite reinforced by carbon nanotubes[J]. Materials Science and Engineering, 2001, A313: 83-87.
- [12] 丁华东, 李雅文, 浩宏奇, 等. 铜石墨材料抗弯强度与孔隙的关系[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(4): 123-126.
- DING Hua-dong, LI Ya-wen, HAO Hong-qi, et al. Grey equation between bending strength and porosity of copper-graphite composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(4): 123-126.
- [13] 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.
- [14] 浩宏奇, 丁华东, 李雅文, 等. 石墨含量对铜基材料摩擦磨损性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(3): 120-123.
- HAO Hong-qi, DING Hua-dong, LI Ya-wen, et al. Effect of graphite content on friction and wear properties of copper base material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(3): 120-123.
- [15] 樊毅, 张金生, 高游, 等. 石墨粒度对Cu-Fe基摩擦材料性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(6): 475-477.
- FAN Yi, ZHANG Jin-sheng, GAO You, et al. The influence of graphite particle size on friction and wear properties of copper-ferrous matrix friction materials[J]. Tribology, 2000, 20(6): 475-477.
- [16] 曹占义, 刘勇兵, 杨晓红, 等. 铝基石墨复合材料的摩擦特性与机理分析[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(4): 327-330.
- CAO Zhan-yi, LIU Yong-bing, YANG Xiao-hong, et al. Analysis on mechanism and tribological behavior of Al alloy based graphite composites[J]. Tribology, 1999, 19(4): 327-330.