

文章编号: 1004-0609(2004)05-0707-06

镍-石墨高温自润滑材料的熔炼制备及其组织性能^①

朱定一, 关翔锋, 兑卫真, 陈丽娟

(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350002)

摘要: 采用真空中频感应熔炼、电弧熔炼和高频感应熔炼辅助 3 m 落管无容器快速凝固方法, 制备出镍-石墨两相自润滑合金。研究表明: 在石墨型中浇铸, 石墨呈片状生长; 在金属型中浇铸, 石墨有球化趋势; 在电弧炉中熔炼并凝固, 石墨基本呈球状组织形态, 在 3 m 落管中经深过冷快速凝固后石墨呈球状组织。从而得出, 石墨在生长过程中, $(10\bar{1}0)$ 棱面与 (0001) 基面的再辉温度差是影响石墨生长形态的重要因素。该材料具有高的冲击韧性和较低的电阻率, 与 45[#] 退火钢及 GCr15 轴承钢干摩擦磨损时, 摩擦因数分别稳定在 0.23 和 0.15。

关键词: 镍-石墨合金; 自润滑; 熔炼法; 组织; 球化

中图分类号: TG 111.4; TH 117.1

文献标识码: A

Preparation and structure property of high temperature self-lubricating Ni-graphite alloy by melting method

ZHU Ding-yi, GUAN Xiang-feng, DUI Wei-zhen, CHEN Li-juan

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

Abstract: Self-lubricating two-phase Ni-graphite alloy was produced by methods of vacuum medium-frequency induction melting, arc melting and containerless rapid solidification process of 3m drop tube assisted by high-frequency induction melting. The results show that graphite cast in graphite mold grows in lamellar shape; graphite cast in metal mold tends to be spheroidized; graphite smelting and solidifying in arc furnace is in globular shape, and homogeneous globular graphite is achieved in rapidly-solidified alloy prepared by 3m drop tube. It has been presented that the recalescence temperature difference between $(10\bar{1}0)$ edge plane and (0001) basal plane of graphite in graphite growing procedure is an important influencing factor on the growth morphology of graphite. The Ni-graphite alloy shows high impact flexibility and low electrical resistivity. Through dry friction and wear experiment against 45[#] steel and GCr15, it is found that the friction coefficient of the alloy stably remains 0.23 and 0.15, respectively.

Key words: Ni-graphite alloy; self-lubricating; melting method; structure; spheroidization

对灰铸铁、球墨铸铁中石墨的形成, 人们已进行了广泛深入的研究, 其优良的力学性能在工业生产中得到了广泛应用, 石墨的存在也使这类材料具有自润滑性能和减振特性。在含石墨型固体自润滑材料中, 由于多数金属与碳原子之间缺乏互溶性或经熔炼后易形成碳化物, 因此目前广泛研究与应用的铜/石墨、铝/石墨、镍/石墨、银/石墨等自润滑材料均采用粉末冶金烧结法制备^[1, 2], 也有报道采

用半凝固态搅拌方法制备青铜/石墨, 采用压力铸造法和低压渗入法制备铝/石墨复合材料^[3, 4]。上述方法存在着石墨与基体之间松散结合、密封性差、石墨分布不易均匀、磨损中石墨易脱落、金属粉末在制备过程中表面易氧化等问题, 使得材料整体呈脆性。

镍基合金一直是作为燃汽轮机叶片、高温发动机、高温冶金、高温化工、高温锅炉等高温腐蚀环

① 基金项目: 福建省自然科学基金项目(A0210008); 福建省教育厅科技发展项目(K02005)

收稿日期: 2003-09-01; 修订日期: 2003-11-14

作者简介: 朱定一(1958-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 朱定一, 博士; 电话: 0591-7893540; E-mail: zdy7081@shu.com

新的方向，初步研究可以作行的手段且能得可也出能。

1 实验

1.1 实验用材料

用纯度为 99.8% 的工业电解镍和上海胶体化工厂生产的纯石墨粉(石墨粉的纯度为 99.8%，平均粒度 30 μm)，按质量分数配制 Ni-3.5% C 合金。考虑到真空中频感应熔炼时有少量石墨烧损，另加 8% 的石墨烧损量。

1.2 熔炼方法

- 1) 真空中频感应熔炼: 中频炉的型号为 ZG-25 型，功率为 50 kW，最大熔炼量为 30 kg。本研究选用炉衬材料为纯石墨型坩埚，炉内先用机械泵抽取低真空至 0.125 Pa，然后充氩气保护。熔化温度高于 1 650 ℃，到温后保温 5~ 8 min，将熔化好的合金分别浇注到石墨铸型及金属型中(铸型尺寸为 120 mm × 60 mm × 20 mm)。
- 2) 非自耗真空电弧熔炼: 将配好的镍、石墨原料装入水冷铜型坩埚中，每个坩埚中放置原料 15 g。熔炼前先抽取真空至 1.5×10^{-3} Pa，然后充氩气保护。电弧熔炼共进行 2 次，第 2 次熔炼时将铸锭倒置放入铜型坩埚中，以便使合金成分均匀。
- 3) 高频感应熔炼辅助 3 m 落管无容器接触深过冷快速凝固: 将电弧熔炼的镍-石墨合金取 1 g，放置

相图相比，具有更为简单的共晶反应部分。其过共晶合金的液相线温度梯度较大，从共晶温度 1 316 ℃开始，大约每升高 100 ℃，液态合金中碳原子的质量分数增加 2.85%，因此要获得较高石墨体积分数，需要提高熔炼温度。本试验在真空中频感应熔炼时，炉衬材料最初采用 Al₂O₃ 坩埚，由于其绝缘性好，电磁感应产生的涡流效应低，Ni-C 合金难以熔化，采用纯石墨坩埚，熔炼温度和加热速度均大幅度提高，污染减少。在熔炼系统真空度不高的情况下(0.125 Pa)，炉中少量氧气与石墨之间发生以下反应:

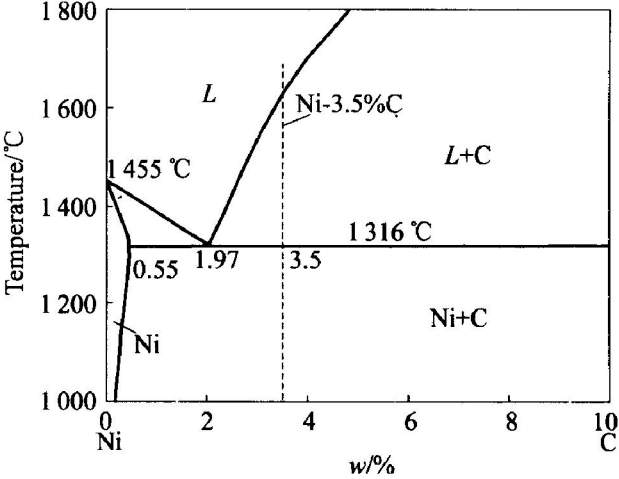


图 1 Ni-C 二元合金相图
Fig. 1 Phase diagram of Ni-C binary alloy



因此, 浇铸的铸锭表面氧化物少。实验发现, 当熔炼温度超过 $1\,670\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 高温液体开始出现轻微沸腾现象, 此时部分漂浮在液体表面的石墨粉被卷入液相中, 有利于石墨的溶解和增加凝固后合金中的石墨体积分数。

实验中的电弧熔炼和真空高频感应熔炼均在高真空和氩气保护气氛中进行, 因此在水冷铜坩埚中凝固及落管中快速凝固均获得了较大过冷度, 且石墨型冷速(过冷度) < 金属型冷速(过冷度) < 3 m 落管中快速凝固冷速(过冷度)。

2.2 凝固组织

图 2(a)、(b) 是镍-石墨合金经中频感应熔炼后分别采用石墨型浇铸、金属型浇铸的组织形貌, 图 2(c) 是在金属型中浇铸球状石墨的高倍组织形貌, 图 3 所示是经电弧熔炼在水冷铜型坩埚中凝固的镍-石墨合金组织, 图 4 所示是经高频感应熔炼后在 3 m 落管中快速凝固的镍-石墨合金组织。实验结果表明, 熔炼法制备的 Ni-C 合金在不同冷却条件下, 均获得了镍-石墨两相组织; 在石墨型中相对缓慢的凝固条件下, 结晶的石墨以片状形态为主, 球形石墨仅占石墨总数的 3%, 片状石墨的长宽比约为 8, 相当于 Fe-C-Si 灰铸铁中的 A 型石墨组织; 在金属型中浇铸, 由于冷却速度增大, 片状石墨的一部分转变成球状组织(见图 2(b)), 球形石墨增加到石墨总数的 24%, 高倍观察可以看到以球中心向外辐射状生长的石墨子晶间的晶界(见图 2(c))。石墨球的法向生长面是(0001)基面, 与球磨铸铁中石墨的生长形态相同。电弧熔炼是在洁净环境中进行的, 由于表面张力的作用, 液态合金整体形成了球状, 大部分表面与坩埚壁不发生接触, 因而获得了深过冷凝固, 组织中的大多数石墨以球状生长(见图 3), 图中尺寸较大的石墨 A 是初生相石墨, 它力图以枝晶方式生长, 形成了花瓣状组织形貌。从图 4 中可看到, 在 3 m 落管中快速凝固形成的镍-石墨合金组织, 石墨全部形成了球状, 呈细小均匀分布, 石墨的平均直径为 $10\text{ }\mu\text{m}$, 大约是电弧熔炼石墨直径的 $1/2$, 是中频感应熔炼球状石墨直径的 $1/4$ 。实验结果表明, 随着凝固时过冷度的增大, 石墨有自发球化的趋势。

2.3 过冷度对石墨生长形态的影响

目前, 对铸铁中影响石墨成长形态的因素及片状石墨向球状石墨转变的机理存在着较多争议^[8, 9],

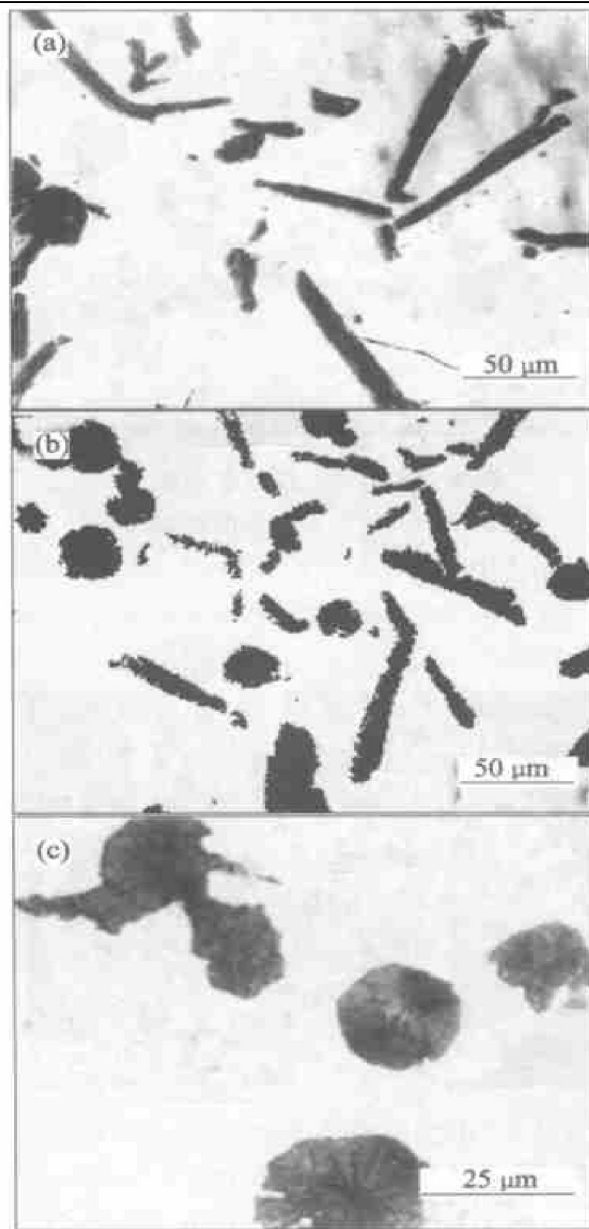


图 2 不同浇铸条件下 $\text{Ni-3.5\% C}$ 合金的组织形貌

Fig. 2 Microstructures of $\text{Ni-3.5\% C}$ alloy smelting in medium-frequency induction furnace and being cast under different conditions

- (a) —Cast in graphite mold; (b) —Cast in metal mold;
(c) —Microscopic pattern of spheroidal graphite

对石墨球化机理提出了许多论点和假说, 如: 吸附说、界面能说、过冷说、过饱和奥氏体说、位错说、球型晶核说、异质晶核说、气泡说等。过冷说是指 Fe-C-Si 灰铸铁在快冷条件下有球状石墨形成, 且经球化处理的球墨铸铁凝固时的过冷度比未球化处理的过冷度大许多^[9, 10], 这种石墨常被称为过冷石墨。许多研究表明, 在工业生产条件下, 氧、硫及其它杂质元素对灰铸铁中片状石墨的形成有重要作用。实验结果表明, 在中频炉中含有氧的相同熔炼

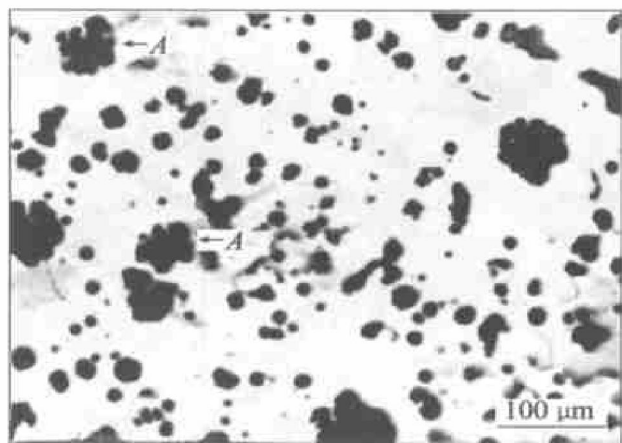


图3 在真空电弧炉中熔炼并凝固的 Ni-3.5% C 合金的组织形貌

Fig. 3 Microstructure of Ni-3.5% C alloy smelting and solidifying in vacuum arc furnace

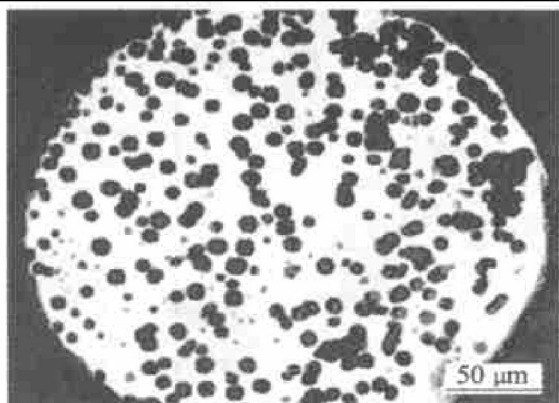


图4 在落管中快速凝固的 Ni-3.5% C 合金的组织形貌

Fig. 4 Rapid solidification microstructure of Ni-3.5% C alloy solidifying in drop tube

条件下,随着凝固过程中过冷度的增大,石墨也由片状逐渐球化,如在金属型中凝固,见图2(b)、图2(c)中的组织形貌。电弧熔炼中的初生相石墨由于结晶温度较高,而呈现花瓣状枝晶生长的趋势,随后在较低温度下生成的共晶石墨则为球状,表明过冷是促使石墨球化的重要因素之一。但过冷如何使石墨的结晶形态发生改变,目前尚未有深入研究的报导。本文作者对此作了以下分析:

1) 石墨是各向异性差较大的晶体,其(1010)棱面的界面能远高于(0001)基面的界面能。文献[11]报导两者比值约为8,即(1010)棱面的悬空键的键能远高于(0001)基面的键能,则结晶时沿(1010)棱面单位体积结晶潜热的释放量远高于(0001)基面单位体积结晶潜热的释放量,从而导致两晶面的再辉温度不同。Turnbull^[12]研究了许多金属与类金属的液固界面能 $E_{s/l}$ 与结晶潜热 ΔH_f 之间的关系,发现它们近似遵循以下关系:

$$\Delta H_f \approx \frac{1}{4.6} N_A^{1/3} \cdot V_0^{2/3} \cdot E_{s/l}$$

式中 N_A 为阿伏加德罗常数; V_0 为摩尔原子体积。式(3)表明结晶潜热与液固界面能大致呈线性增加关系。

2) 在快速凝固条件下即凝固过冷度较大时,由于晶体的生长速度快,潜热短时集中释放(极限情况下,界面前沿微区趋于绝热状态), (1010)棱面前沿的再辉温度将比(0001)基面前沿的再辉温度高许多,见示意图5。其中图5(a)表示石墨晶体的两个不同生长面,图5(b)和图5(c)分别表示过冷度较大和过冷度较小时(1010)棱面与(0001)基面的再辉温度差,图中 T_m 和 T_n 分别为合金的熔点温度和结晶初始温度, T_p 与 T_b 分别表示为(1010)棱

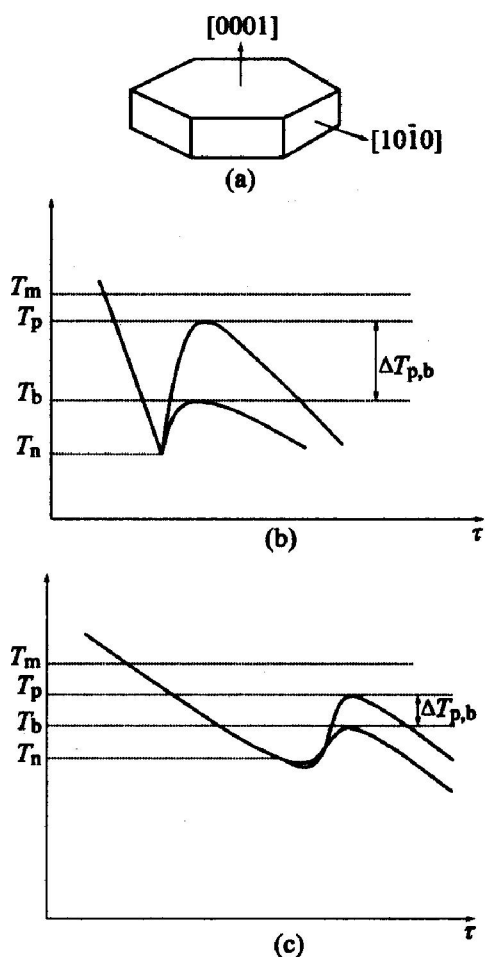


图5 凝固速度对石墨(1010)棱面和(0001)基面再辉温度的影响示意图

Fig. 5 Sketch of influence of solidification speed on recalescence temperature of (1010) edge plane and (0001) basal plane of graphite

(a) —Two different growth planes of graphite crystal; (b) —Rapid solidification; (c) —Slow solidification

面和(0001)基面的再辉温度, $\Delta T_{p, b}$ 表示两不同晶面的再辉温度差。表面温度高的($10\bar{1}0$)棱面的进一步生长受阻, 而温度相对较低的(0001)基面得以生长, 从而生成球状石墨形态, 这是“热阻”造成的结果。过冷度越大, 两界面前沿的温度差越显著, 越利于球状石墨的生长。当凝固过冷度较小时, 由于石墨晶体的生长速度慢, 潜热释放平缓, 并趋于均匀, 在接近熔点的高温区, 结晶潜热的差异不足以在石墨不同晶面前沿形成大的温差, 见示意图 5(c)所示。在这种情况下键能高的($10\bar{1}0$)棱面具有与 C 原子结合的优势, 得以优先生长, 形成片状石墨组织, 同时片状石墨生长是低能界面扩大而高能界面缩小直至消亡的过程, 是界面能保持最小的自发过程。本研究认为氧杂质元素的存在, 一方面在液态金属中易形成高熔点的异质晶核, 降低液态金属凝固时的过冷度; 另一方面可吸附在界面能高的($10\bar{1}0$)棱面, 使($10\bar{1}0$)棱面与(0001)基面的界面能差减小, 从而使片状石墨得以优先生长, 铈、镁、钙等球化剂则可以与氧等元素反应造渣, 净化熔液, 使凝固时的过冷度增大。因此, 凡因吸附作用而减小($10\bar{1}0$)棱面与(0001)基面的界面能差或因异质晶核、坩埚壁、散热速度等外因使凝固时的过冷度减小的因素, 都将促使片状石墨的生长, 反之将利于球状石墨的生长。石墨早期的晶核形状不能决定未来石墨的生长形貌。

2.4 性能

实验测得 Ni3.5% C 合金的部分物性见表 1。该材料的电阻率稍低于粉末冶金法制备的铜-石墨合金的电阻率 $\rho^{[13]}$, 达到了受电弓滑板材料部颁标准(TB1824-87) $\rho < 0.35 \Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ 的要求, 因此可以作为高温耐腐蚀的导电自润滑材料应用。Ni3.5% C 合金的冲击韧性值很高, 是文献[7]报导的用粉末冶金法制备的 Ni-Cr-Ag-石墨的冲击韧性的 28 倍, 表明熔炼法制备的镍-石墨合金具有良好的塑性变形能力。而同类含石墨型粉末冶金自润滑材料均表现为脆性断裂, 其原因: 1) 由于基体的塑性高; 2) 由于熔炼法制备使材料中石墨与基体达到紧密结合, 无孔洞及界面微裂纹等缺陷, 无碳化物硬脆相, 石墨分布均匀, 因而材料韧性保持在较高的水平。图 6 所示为镍-石墨合金分别与退火态 45# 钢和 GCr15 轴承钢在干摩擦磨损条件下的摩擦因数—时间曲线。由图可以看出, 经过磨合期以后, 摩擦因数都进入稳态阶段, 较软的 45# 退火钢的摩擦因数 μ 值保持在 0.23 左右, 与铜-石墨粉

末冶金试样的性能相当。高硬度的 GCr15 轴承钢的摩擦因数 μ 值保持在 0.15 左右, 并稳定不变。经分析, 较软的 45# 退火钢的摩擦因数 μ 值大的原因是由于其软基体之间的粘着磨损严重, 但随着偶件硬度的提高, 粘着磨损就随之减轻, 摩擦因数也随之降低。

表 1 Ni3.5% C 合金的部分物性
Table 1 Partial physical properties of Ni3.5% C alloy

Parameter	Numerical value
Density	$8.28 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Hardness	86.8 MPa
Electrical resistivity	$0.24 \Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$
Impact toughness	$128 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^2$

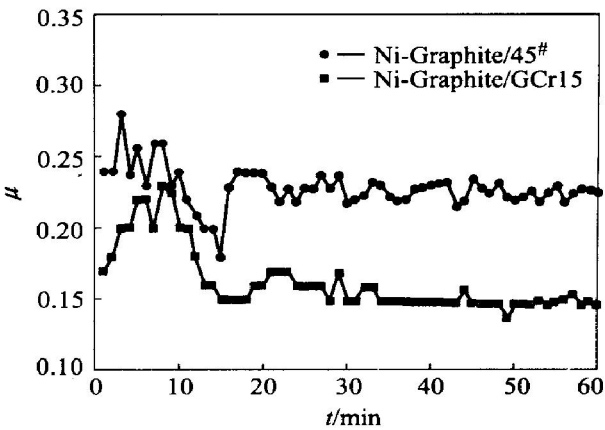


图 6 Ni3.5% C 合金的摩擦因数与时间关系曲线

Fig. 6 Curves of friction factor of Ni3.5% C alloy vs friction time

3 结论

- 1) 采用熔炼法可以制备组织致密、石墨分布均匀的镍-石墨高温自润滑合金。
- 2) 石墨的生长形态随凝固过程中过冷度的增大, 逐渐由片状向球状转变。可认为石墨在生长过程中($10\bar{1}0$)棱面与(0001)基面的再辉温度差是影响石墨生长形态的重要因素。
- 3) 熔炼法制备的 Ni3.5% C 合金具有高的冲击韧性及良好的导电性能, 与 45# 退火钢及 GCr15 轴承钢干摩擦磨损时, 摩擦因数分别稳定在 0.23 和 0.15 的水平。

REFERENCES

[1] 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, LI Jir-jun. Research status and developing trend of solid lubrication at high temperatures[J]. Tribology, 1999, 19(1): 91-96.
- [2] 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.
- [3] 张 鹏, 杜云慧, 增大本, 等. 铜-石墨复合材料的半固态铸造研究[J]. 复合材料学报, 2002, 19(1): 41-45.
- ZHANG Peng, DU Yun-hui, ZENG Da-ben, et al. Semi-solid casting on Cu-graphite composite[J]. Acta Material Composite Sinica, 2002, 19(1): 41-45.
- [4] 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 graphite composites[J]. Tribology, 1999, 19(4): 327-330.
- [5] 欧阳锦林, 牛淑琴, 阮虎生, 等. 镍合金基自润滑复合材料的研究[J]. 摩擦学学报, 1993, 13(1): 33-47.
- OUYANG Jin-lin, NIU Shu-qin, RUAN Hu-sheng, et al. Study on nickel alloy self-lubrication composite[J]. Tribology, 1993, 13(1): 33-47.
- [6] 牛淑琴, 朱家珮, 欧阳锦林. 几种高温自润滑复合材料的研制与性能研究[J]. 摩擦学学报, 1995, 15(4): 324-332.
- NIU Shu-qin, ZHU Jia-pei, OUYANG Jin-lin. Study on the development and properties of several new type high self-lubrication composites[J]. Tribology, 1995, 15(4): 324-332.
- [7] 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 size on friction and wear properties of copper-ferrous matrix friction materials[J]. Tribology, 2000, 20(6): 475-477.
- [8] 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, et al. Thermodynamics theories of surface and the surface free energy-adsorption hypothesis of graphite spheroidization[J]. Modern Cast Iron, 2000, 4: 40-42.
- [9] 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): 423-442.
- SHU Xin-fu, LIAO Pi-bo, HE Ping, et al. The influence of nucleus' shape on the graphite spheroidizing[J]. Foundry, 2001, 50(5): 423-442.
- [10] Snezhnoy R L, Zhukov A A. 影响铸铁中石墨形状的因素[A]. 铸铁冶金学[C]. 北京: 机械工业出版社, 1983. 9-21.
- Snezhnoy R L, Zhukov A A. The influencing factors on the graphite shape in cast iron[A]. Cast Iron Metallurgy[C]. Beijing: China Machine Press, 1983. 9-21.
- [11] Selcuk E. 球墨铸铁的凝固[A]. 铸铁冶金学[C]. 北京: 机械工业出版社, 1983. 270-279.
- Selcuk E. Solidification of spheroidal graphite iron[A]. Cast Iron Metallurgy[C]. Beijing: China Machine Press, 1983. 270-279.
- [12] Hollomen J H, Turnbull D. Prog in Metal Phys[M]. New York: Pergamon Press, 1953. 333-336.
- [13] 丁华东. 铜石墨自润滑材料与滑动摩擦磨损研究[D]. 西安: 西安交通大学, 1998. 107-108.
- DING Hua-dong. The Study of Copper-graphite Self-lubrication Material and Its Sliding Friction and Wear Characteristics[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 1998. 107-108.

(编辑 李艳红)