

铸造金属基自润滑复合材料的现状

佟 金 蒋 蔓 张明喆

(吉林工业大学, 长春)

【摘要】铸造金属基自润滑复合材料具有良好的减摩、耐磨与减震性能, 因而人们正在进行广泛的研究。作者就其制备工艺、机械物理性能及摩擦磨损特性等作了综述介绍。

Cast Metallic Matrix Self-Lubricating Composites

Tong Jin Jiang Man Zhang Mingzhe

(Jilin University of Technology, Changchun)

【Abstract】Cast metallic matrix self-lubricating composites, which possess excellent antifriction, wear resistance, damping capacity, etc., have been investigated extensively. Preparing technology, mechanical-physical properties and tribological characteristics of these composites are introduced in this paper.

一、前 言

在过去几十年中, 人们注重研究了通过粉末冶金技术制备的烧结金属基自润滑复合材料。这类复合材料的缺点是不仅由其制成的零件之尺寸和形状受到限制, 而且材料本身的生产成本较高, 用作固体润滑剂的石墨也有阻碍烧结的倾向。因此, 自六十年代末开始, 材料工作者就集中研究了铸造金属基自润滑复合材料, 并且已经将其用于制造轴

承和活塞环等[1~4], 具有降低成本、节省能源的效果。

铸造金属基自润滑复合材料是通过液体冶金技术, 将固体润滑剂颗粒复合到合金中制造而成的。加入的颗粒状固体润滑剂是石墨、云母、滑石、二硫化钼、氮化硼等, 其中以用石墨的居多, 基体合金是铝合金、铜合金、锌合金及钢等。在许多条件下, 这类材料都具有优良的减摩与耐磨性能, 以及良好的减震性能。本文对其制备工艺及几种复合材料的机械物理性能和摩擦磨损特性进行

综合介绍。

二、材料的制备工艺

在常用的铝合金、铜合金等合金液体与固体润滑剂颗粒之间不仅浸润性差,接触角大都在 90° 以上,而且它们的密度往往也差别较大,容易产生偏析而致使金属基自润滑复合材料中颗粒分布不均匀。改善固体润滑剂颗粒与合金液体浸润性的方法^[5]有:

(1)在颗粒表面镀覆金属。例如,用化学镀镍法制备镍包石墨,用过饱和溶液法制备铜包石墨和铜包云母等,都能够改变接触界面的化学性质而使浸润性得到充分的改善。但是,这种方法的缺点是不但制得的颗粒造价昂贵致使复合材料的成本很高,而且当这类颗粒进入合金液体之后,因其表层金属溶解还会给复合工艺带来困难。(2)在合金中加入某些活性元素。例如,铝合金中加入Ti、Zr、Mg及P等,铜合金中加入Ti、Zr、Cr及Mn等,均能使浸润性有所改善,特别是随颗粒一起加入小尺寸的镁块,这对改善铝-石墨、铝-云母的浸润性效果更佳。(3)在弥散之前对颗粒进行热处理,除去其中的杂质和挥发成分,这对改善颗粒与合金液体的浸润性与结合性也都有了一定的效果,此法已用于处理石墨和云母颗粒等。(4)超声振动亦可改善颗粒与合金液体的浸润性。

最初,铸造金属基自润滑复合材料是使固体润滑剂颗粒均匀地分布于全部合金基体中制取的整体弥散复合材料,其特点是提高了材料的某些物理性能及减摩与耐磨性能,但也部分地降低了材料的机械性能。因此,人们又进一步研制了固体润滑剂颗粒局部弥散的复合材料。由于这类材料只是在工作面表层弥散颗粒,故其整体强度不会受到明显的影响。

1. 整体弥散

将固体润滑剂颗粒均匀弥散于合金基体

中的方法有:

(1) 气体喷入法^[6,7]

这是最先使用的方法,系以惰性气体(Ar或N₂)为载气,借助于喷枪将颗粒喷入合金液体中,然后浇注成形,或在浇注过程中直接喷入铸型内。气体喷入法对高熔点合金(如钢)更为适用,但因所得复合材料的颗粒回收率低,而且主要只适用于加入金属包覆颗粒,故其很快被别的方法所替代。

(2) 压块法^[7,8]

此系将合金粉末和固体润滑剂颗粒按一定比例混合压制成团块,再将团块压入合金液体中,待其熔化后浇注成形。此法的缺点是工艺烦琐且不稳定,因而没有作更多的研究。

(3) 超声波法^[9]

超声波可以明显改善合金液体与颗粒的浸润性^[10],因而借助于超声振动可将颗粒均匀弥散到合金液体中。该法已成功用于制备铝合金-石墨复合材料,但因设备昂贵而受到限制。

(4) 液体旋涡法^[7,11~14]

此法是对合金液体施加强力机械搅拌,并且通过调整搅拌速度所形成的液体旋涡锥之负压而将颗粒引入合金液体中。使用液体旋涡法既可加入金属包覆颗粒,也可加入热处理颗粒。

(5) 复合铸造法^[15~17]

这是流变铸造与液体旋涡技术相结合而形成的一种新的铸造方法。流变铸造是对凝固过程中合金液体在固-液两相区内的半固态料浆施加强力机械搅拌,将其制成流变料浆,然后压铸成形的。如果在机械搅拌过程中形成旋涡,那就可象液体旋涡法一样将颗粒复合到合金液体中,再经压铸制成铸件。由于料浆中一定比例(40~60%)的固相对外加颗粒的偏析形成了较强的机械阻力,故能有效地抑制颗粒的比重偏析。为了提高颗粒的弥散度,有时可在颗粒加入完毕,迅速

将复合料浆升温至稍高于液相线温度，再压铸成形^[18, 19]。复合铸造法要求在固-液两相区搅拌料浆，並需控制一定比例的固相量，这对于有初生固相存在的合金体系（如亚共晶型合金）较为方便，而对于共晶型合金则多采用液体旋涡法。液体旋涡法和复合铸造法是两种较好的工艺方法，应用较多。

（6）挤压铸造法^[20]

挤压铸造法是将颗粒预制或由颗粒、粘合料和回收料混合预制后置于型内，再将合金液体浇入并挤压而把合金液体挤入颗粒之间。

此外，还有制备铝合金-石墨颗粒复合材料的钙添加元素法^[21]，以及中间合金法^[22]等。除复合铸造法制备的复合料浆需压铸外，其它方法制备的一般均可采用普通浇铸法。压铸可使材料的机械性能有所提高。

2. 局部弥散

为了既不降低圆筒形或圆柱形铸件的整体强度，又能保证工作面表层具有良好的减摩与耐磨性能，可以采用只在工作面表层弥散固体润滑剂颗粒的离心铸造法。采用离心铸造装置将整体弥散法制备的复合料浆浇入旋转的铸型（砂型或金属型）中，待其凝固后便可获得内壁有一富集固体润滑剂颗粒的复合层的圆筒形铸件。这种方法可用于制造轴承类零件。Krishnan等^[23]采用图1（a）所示离心铸造装置和液体旋涡法预制的复合料浆，成功地制备了局部弥散石墨颗粒的铝合金-石墨复合材料铸件。Sugishita等^[24~26]使用改进的带有一个称为Tammam模的离心铸造装置[图1（b）]制备了圆柱形铸件。把固体润滑剂放置于颗粒模内顶端，並將合金液体引入模内，使其在连续旋转过程中凝固，所得圆柱形铸件的表层能弥散富集50~60%的颗粒，层厚度达1.2 mm。用这种方法已经制得局部弥散石墨颗粒或微小碳球粒子的铝、铝铜、铝硅及锡基

巴氏合金基复合材料。这两种方法制备的局部弥散固体润滑剂颗粒的金属基自润滑复合材料铸件具有表面光滑和颗粒在工作面上分布均匀的优点，然而前一种方法的缺点是需要预制复合料浆。

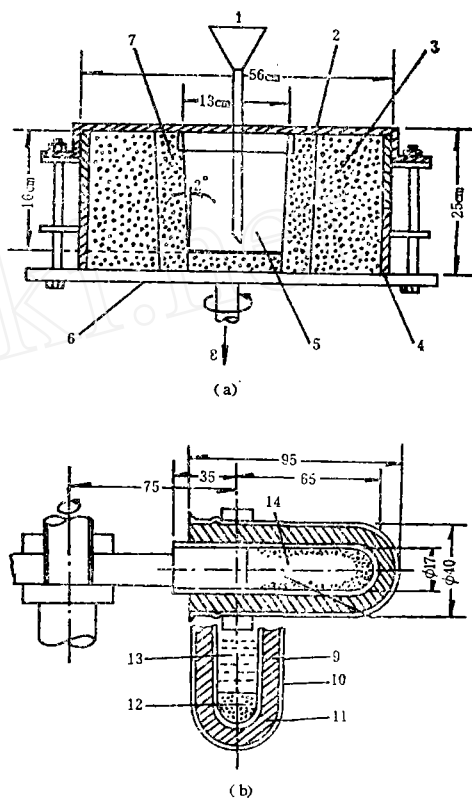


图1 离心铸造装置示意图

- 1—浇注漏斗，2—盖，3—SiO₂砂填料，
4—金属型，5—型腔，6—转台，7—可换式SiO₂砂套，8—接传动，9—Tammam模，
10—防护罩，11—石棉纤维，12—未包颗粒，
13—金属熔体，14—铸造合金

三、材料的性能

1. 铝-石墨

铝合金-石墨颗粒自润滑复合材料是最早开发的产品。其制备工艺开始是采用气体喷入法和压块法将镍包石墨加入铝合金中^[6~8]，后来又研究出超声波法、液体旋涡法和复合铸造法等，在铝合金中加入镍

包石墨、铜包石墨和普通热处理石墨颗粒^[7, 9, 11~17]。试验证明, 无论采用哪一种方法, 在铝合金中加入镍包石墨、铜包石墨或普通石墨颗粒之后, 都会使材料的强度、塑性和韧性降低^[9, 27, 28], 但压力铸造与普通浇铸相比却能使材料具有较高的强度(见表1)^[16]。对铝合金-石墨颗粒复

表1 石墨含量对抗拉强度的影响^[16]

石墨含量 (wt%)	抗拉强度 (MPa)	
	金属型铸造	压力铸造
0	182	224
1.90	154	181
3.70	119	129
8.15	44	71

注: 基体合金LM30。

合材料的摩擦磨损特性研究较多, 但结果却很不一致。一般认为, 在润滑条件下, 铝合金-石墨复合材料的摩擦系数随着石墨含量的增多而减小^[9, 19, 29]。以Al-9%Si-3%Cu-1%Mg-石墨复合材料为例, 在含2%(wt)和8%(wt)石墨的两种情况下, 其摩擦系数可以从0.04左右分别降至0.03和0.02左右^[29]。但是, Biswas等^[30]在润滑油下通过轴-轴承系统研究了五种材料的摩擦系数变化情况, 结果发现凡含有石墨的复合材料的摩擦系数却都比基体合金的高。铝合金中加入石墨可使其在润滑条件下的耐磨性增大。以“方块-滚子”滑动方式进行的试验结果表明, 在Al-8%Si-1.5%Cu-0.5%Mg合金中添加2%(vol)的石墨, 其磨损速率可以降低50%左右, 当石墨含量进一步增加时, 磨损速率还能随着下降, 但比较缓慢^[31]; 采用往复滑动方式进行的试验结果表明, 石墨含量低于5%(vol)的复合材料具有明显的减磨效果, 当石墨含量再增加时, 磨损速率反趋上升^[32]。上述结果显然与试验条件有关。干摩擦条件下的摩擦磨损试验结果表明, 在含石墨不超过4%(wt)的情况下, 几种Al

-Si-石墨复合材料的摩擦系数均随石墨含量的增加而减少^[29, 33]; 五种材料在轴-轴承系统中的干摩擦试验结果表明, 含3%(wt)石墨的复合材料不但具有比基体合金低得多的摩擦系数, 而且在较大载荷范围内的摩擦系数都十分稳定^[30]。加入石墨还能提高材料的抗擦伤能力^[34]和抗咬死能力^[35]。滑动速度和磨损试验方式对于干摩擦条件下的磨损规律有较大影响。低速(0.2 m/s)往复滑动时, 材料耐磨性随石墨含量的增加而增大^[31]; 方块-滚子及销-盘试验在滑动速度为0.5~1.0 m/s时的试验结果表明, 含约2%石墨能使复合材料具有最好的耐磨性^[32, 33]; 销-盘试验在4~13 m/s的高速滑动时, 复合材料的耐磨性随石墨含量的增加而明显降低^[36]。铝合金-石墨复合材料的比重和热膨胀系数均随石墨含量的增加而减小^[9], 同时减震性能提高, 而且受温度的影响不大^[37]。

2. 铝-云母

目前, 加入未包云母制备铝合金-云母颗粒复合材料主要采用的是液体旋涡法和复合铸造法。在Al-4%Cu合金中加入2.2%(wt)的云母颗粒会使其机械性能下降(见表2)^[11]。Al-Cu-云母复合材料轴承在边界润滑、半干及干摩擦条件下的抗咬死能力均比基体合金轴承的高, 在某一轴承参数ZN/P〔Z是润滑油粘度(Pa·s, $\times 10^{-3}$), N是转速(r/min), P是压力(Pa, $\times 6895$)〕约大于10以后, 其摩擦系数还比基体合金的低^[38]。从目前的情况看来, 这是轴承材料的一种良好的替代材料。Al-4%Cu-云母复合材料的减震性能随云母颗粒百分含量的增加而线性增大, 当超过2%(wt)时, 其减震性能就比片状石墨铸铁的好^[39]。添加云母可以改善材料的切削加工性能, 但也使热膨胀系数稍有增加, 电阻率增大^[39]。若对铝合金-片状云母复合材料进行热轧, 当云母片平行于表面时, 可能会

进一步改善材料的摩擦磨损性能^[15]。

表2 云母对Al-Cu合金材料机械性能的影响

云母 (wt%)	抗拉强度 (MPa)	延伸率 (%)	抗压强度 (MPa)	压缩屈服强度 (MPa)	硬度 (HB)	冲击值 (kJ/m ²)
0	321.73	2.16	664.44	269.50	130	58.80
2.2	139.36	1.10	417.58	192.96	60	29.40

3. 铝-滑石

层状结构的滑石能够研磨成粒度很细小的粉末,因而铝-滑石复合材料的摩擦学特性良好。滑石的密度接近于铝合金熔体的密度,这就很适合采用液体冶金技术制备复合材料。Jha等^[40]采用液体旋涡法制备了铝合金-滑石颗粒复合材料,并对其机械性能及耐磨性能作了初步研究。结果表明,这种复合材料的强度和硬度均比基体合金的低,但热处理可使它们提高(见表3)。加入2.8%(wt)滑石颗粒可使LM13合金的磨损速率由 $1.853 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$ 减至 $1.437 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$,加入2%(wt)滑石颗粒可使LM6合金的磨损速率减小30%。故铝合金-滑石颗粒复合材料具有良好的耐磨性能。

表3 铝合金-滑石颗粒复合材料的机械性能

材 料	铸 造		热 处 理	
	硬度 (HB)	抗拉强度 (MPa)	硬度 (HB)	抗拉强度 (MPa)
LM13	90	195	135	195
LM13+2.8%(wt)滑石	85	126	125	211
LM6	60	190	—	—
LM6+2%(wt)滑石	60	130	—	—

4. 铝-二硫化钼

复合铸造法制备的Al-9%Si-3%Cu-1%Mg-2%(wt)MoS₂复合材料的抗拉强度和延伸率分别从基体合金的186.33 MPa和0.8%降至156.91 MPa和0.4%;在油润滑条件下,加入4%(wt)MoS₂的复合材料的摩擦系数由基体合金的

大于0.04下降到0.021~0.024,而在干摩擦条件下,则由基体合金的大于0.2下降到0.09~0.10^[41]。表明铝合金-二硫化钼复合材料是一种良好的自润滑减摩材料。这种材料还具有良好的减震性能^[41]。硫化铈、硫化钨也具有与二硫化钼相似的结构与用途^[15],但还没有进入工业应用阶段。

5. 铝-椰子壳碳^[42]

液体旋涡法制备的铝合金-椰子壳碳(含84~85%C)颗粒复合材料的机械物理性能列于表4。可以看出,碳颗粒含量增加,强度及塑性下降。干摩擦低速(0.56m/s)试验结果表明,这种复合材料的摩擦系数及磨损速率均随碳颗粒含量的增加而减小,而其在高速滑动时的磨损速率却随碳颗粒含量的增加而增大。由此可见,这种材料适合于在低速滑动条件下使用。在边界润滑条件下,用这种材料制造的轴颈轴承具有较好的抗咬死性能。

表4 Al-11.8%Si-3%Mg-椰子壳碳复合材料的机械物理性能^[42]

含碳量 (wt%)	抗拉强度 (MPa)	延伸率 (%)	硬 度 (HB)	密 度 (kg/m ³ , ×10 ³)
0	160.05	5.0	83~85	2.78
3	119.17	2.0	59	2.55
8	81.44	1.5	52	2.40

6. 铜-石墨

铜-20%(vol)石墨复合材料的机械性能^[43]为:抗拉强度88.2 MPa,延伸率3%,硬度HB60,冲击值88.2 kJ/m²;由表5可见,用复合铸造法在铜合金中加入石墨以后,其机械物理性能都降低^[44]。铜-石墨复合材料具有随石墨含量增加而增大的良好减震性能^[37, 44],而且随温度升高,其衰减率基本不变。铜-石墨复合材料用作集电材料时,使用寿命比现有材料的高2~5倍^[43]在油润滑和无润滑条件下,黄铜-15%(wt)石墨复合材料的摩擦系数比基体合金的约低50%^[44]。图2为铜-20%(vol)

表5 黄铜-石墨复合材料的机械物理性能*

石墨含量 (wt%)	抗拉强度 (MPa)	延伸率 (%)	硬度 (HB)	密度 (kg/m ³ , ×10 ³)	热膨胀系数 (1/℃, ×10 ⁻⁵)
0	463.54	8.8	125	8.153	2.80
15	279.30	6.0	70.7	6.723	2.73

*数据取自文献[42]。

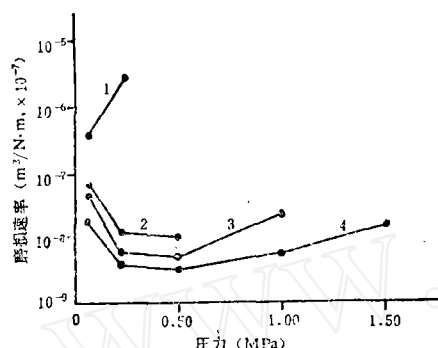


图2 磨损速率与载荷的关系[43]

往复式滑动; 速度0.2m/s; 无润滑

石墨含量 (wt%);

1—0; 2—5; 3—10; 4—20

石墨复合材料的磨损速率与法向应力的关系曲线[43], 可见加入石墨能够明显地提高材料的耐磨性。

其它铸造金属基自润滑复合材料还有: 复合铸造法制备的铝合金-3%Pb颗粒复合材料(适于制造轴承, 耐磨性能也有提高)[45], 以及铝合金-氮化硼、锡基巴氏合金-石墨[24]、锌合金-石墨和锌合金-铅[5]等颗粒复合材料。

四、结束语

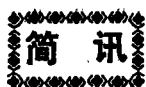
铸造金属基自润滑复合材料的实际应用还不够广泛。可以认为, 只要在工业上解决了熔炼工艺的稳定性 and 可靠性, 就可以大批量生产机械零件, 并且能够使其机械物理性能明显改善, 如此则这种材料的应用前景将是很广阔的。其它一些更高性能的金属基自润滑复合材料也在开发之中, 如含氮化硼的Deva金属的不锈钢类复合材料, 能够承

受800℃的高温, 其在原子能工业中可能具有很大的实用价值[46]。

参考文献

- [1] Krishnan, B. P., et al., Wear, 60 (1980) 205.
- [2] Biswas, S., et al., Tribology Int., 13 (1980), 4: 171.
- [3] Krishnan, B. P., et al., Tribology Int., 16 (1983), 5: 239.
- [4] 李爱华等, 固体润滑, 3 (1983), 3: 144.
- [5] Rohatgi, P. K., et al., Int. Met. Reviews, 31 (1986), 3: 115.
- [6] Badia, E. A., et al., Trans. AFS, 77 (1969), 402.
- [7] 汤浅荣二等, 铸物, 52 (1980), 7: 394.
- [8] Pai, B. C., et al., J. Mater. Sci., 13 (1978), 2: 239.
- [9] Горбунов, В. Г., и др., Литейное Производство, 8 (1974), 20.
- [10] Polakovic, A., et al., Ultrasonics, 16 (1978), 5: 210.
- [11] Badia, F. A., et al., Trans. AFS, 79 (1971), 265.
- [12] Krishnan, B. P., et al., J. Mater. Sci., 16 (1981), 1209.
- [13] Agarwala, V., et al., Trans. Jpn. Inst. Met., 22 (1981), 8: 521.
- [14] Nath, D., et al., J. Mater. Sci., 15 (1980), 1241.
- [15] 左麟, 金属, 48 (1978), 4: 22.
- [16] Gibson, P. R., et al., Foundry Trade J., 152 (1982), 3232: 253.
- [17] Cheikh-Meri, H., et al., Foundry Trade J., 156 (1984), 3233: 333.
- [18] 赵惠田等, 特种铸造及有色金属, 1984, 3: 15.
- [19] Tokisue, H., et al., Mater. Sci. Eng., 34 (1978), 75.
- [20] 中田荣一, JACT News, 4 (1983), 20: 31.
- [21] 今川耕治等, 金属, 51 (1981), 8: 10.
- [22] 中国专利, 85100579.
- [23] Krishnan, B. P., et al., Trans. AFS, 84 (1976), 73.
- [24] Sugishita, J., et al., Wear, 81 (1982), 209.
- [25] Sugishita, J., et al., Wear, 82 (1982), 167.
- [26] Sugishita, J., et al., Wear, 87 (1983), 181.
- [27] Patton, A. M., J. Inst. Met., 100 (1972) 197.
- [28] Surappa, M. K., et al., Met. Technol., 5 (1978), 10: 358.
- [29] 梁立达, 机械工程材料, 1985, 1: 42.
- [30] Biswas, S., et al., Tribology Int., 16 (1983), 2: 89.
- [31] 諏访正辉等, 日本金属学会志, 40 (1974), 10: 1074.

(下转第210页)



蒸汽沉积润滑

据1989年4月24日出版的《化学与工程新闻》(美)报导,美国宾州大学E.E. Klaus教授透露,他们利用蒸汽润滑剂的沉积发展了一项可在苛刻条件下应用的新的润滑方法。

常规的润滑剂在高于250℃的温度下工作时迅速降解而产生油泥或积炭。蒸汽沉积润滑的目的是解决高温下的润滑问题。常规润滑剂产生有助于边界润滑的摩擦化学产物,但产物往往过量。蒸汽沉积润滑可降低和控制反应产物的量,它是用低浓度的蒸汽润滑剂与被润滑的热表面进行反应的。可反应的表面包括陶瓷和金属。重要的问题是控制反应速率。

润滑膜的生成速率取决于润滑剂的蒸汽浓度、化学性质及反应表面的温度,其中以

固体表面的影响最为重要。

宾州大学的研究,提出了几种体系的动力学模型,包括三甲酚磷酸酯和聚 α -烯烃以及其和癸烯-1两种体系的聚合物在石英和不锈钢表面上的沉积,沉积温度高到800℃,蒸汽浓度为1.5%(Mol)。

Klaus认为,有多种机理共同起作用,对惰性的和有催化活化的表面的成膜机制是不同的。对后者必须有金属粒子不断由金属-沉积物界面向反应表面扩散,以参加沉积反应。

数学模型尚不完善。在600~750℃范围内,动力学模型发生变化,反应沉积机理也有变化。

薛群基摘译自 C & E N, 67(1989), 17; 35(1989.4.24)

(上接第149页)

- [32] 赵嘉田等, 摩擦磨损, 1984, 2: 17.
- [33] Gibson, P. R., et al., Wear, 95(1984) 193.
- [34] Badia, F.A., et al., Trans. SAE, 78(1969), 1200.
- [35] Rohatgi, P.K., et al., Wear, 59(1980), 323.
- [36] Biswas, S. K., et al., Wear, 60(1981) 347.
- [37] 大贯仁等, 日本金属学会志, 43(1979), 8: 765.
- [38] Nath, D., et al., Wear, 60(1980), 61.
- [39] Nath, D., et al., J. Mater. Sci., 16(1981), 3025.
- [40] Jha, A. K., et al., J. Mater. Sci., 21(1986), 3681.
- [41] 梁立达, 机械工程材料, 1986, 1: 40.
- [42] Murali, T. P., et al., Wear, 80(1982), 149.
- [43] 大沢真人, 金属, 49(1979), 5: 62.
- [44] 梁立达, 机械工程材料, 1984, 3: 35.
- [45] Sivaramakrishnan, C. S., et al., Wear, 96(1984), 121.
- [46] Evans, D.C., et al., Tribology Int., 15(1982), 5: 243.