

纳米氧化铝颗粒增强铜-碳基复合材料的磨损性能

张桂兰¹, 刘先黎¹, 金松哲², 尚 涛^{1,3}

(1. 吉林大学 生物与农业工程学院, 长春 130022; 2. 长春工业大学 材料科学与工程学院, 长春 130012;
3. 吉林大学 机械科学与工程学院, 长春 130022)

摘要:用 MA 技术制备了 C 体积分数为 10% 的 Cu-C 固溶体粉体, 用溶胶-凝胶(sol-gel)烧结技术制备了平均尺寸为 12 nm 的 γ -Al₂O₃ 颗粒和用 SPS 方法制备了纳米 Al₂O₃ 颗粒增强 Cu-C 固溶体基复合材料。采用 X 射线衍射仪对 MA 粉体、干凝胶和煅烧粉体进行了物相分析; 通过 JSM-5500LV 型扫描电镜对磨损表面形貌进行观察分析并分析其磨损机制; 使用 MG-2000 型高温摩擦磨损试验机对制备的复合材料进行了干摩擦实验并测定其磨损量。结果表明: 纳米氧化铝颗粒体积分数及磨损载荷对复合材料摩擦磨损特性有显著影响, 纳米氧化铝的体积分数从 0% 增加到 2%, Cu 基复合材料的磨损量从 6.2 mg 降到 2.1 mg。

关键词:复合材料; 纳米 Al₂O₃; Cu-C 固溶体; 摩擦性能

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5497(2011)05-1305-05

Abrasion properties of nano-sized Al₂O₃ particles reinforced Cu-C matrix composites

ZHANG Gui-lan¹, LIU Xian-li¹, JIN Song-zhe², SHANG Tao^{1,3}

(1. College of Biological and Agricultural Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China; 3. College of Mechanical Science and Engineering, Jinlin University, Changchun 130022, China)

Abstract: Cu-10vol% C powder mixture was fabricated by Mechanical Alloy (MA) technology, nano-sized γ -Al₂O₃ grains (average size 12 nm) were synthesized by sol-gel-sintered technology and nano-sized Al₂O₃ particles reinforced Cu-C matrix composites were fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) method. The crystalline structure of powders and size of Al₂O₃ particles were determined by X-ray diffraction. The morphologies of wear surfaces were observed by SEM particles. The dry sliding wear test is carried out on MG-2000 high-temperature wear tester to research tribological properties of composites prepared. The results show that the volume fraction and applied load have significant influence on as-fabricated composites. As the volume fraction of nano-sized Al₂O₃ particles increases from 0 % to 2 %, the abrasion mass of as-fabricated composites decreases from 6.2 mg to 2.1 mg.

Key words: composites; nano-sized Al₂O₃; Cu-C solid solution; tribological property

收稿日期: 2010-10-25.

基金项目: “863”国家高技术研究发展计划项目(2009AA044403).

作者简介: 张桂兰(1953-), 女, 高级工程师. 研究方向: 仿生工程. E-mail: glzhang@jlu.edu.cn

通信作者: 尚涛(1968-), 男, 博士, 副教授. 研究方向: 工程机械安全与节能控制技术. E-mail: shangtao@jlu.edu.cn

铜-碳(Cu-C)复合材料具有小的摩擦因数、低的摩擦噪声、高的导电率和小的接触电阻而被广泛使用,主要应用于导电耐磨损况^[1-3]。纳米氧化铝(nano-scale Al₂O₃)颗粒弥散强化铜基复合材料(Al₂O₃/Cu)是以纳米 Al₂O₃微粒为强化相的 Cu 基复合材料,细小坚硬的 Al₂O₃粒子弥散分布在铜基体上,阻碍了位错的运动,大大提高了基体的室温与高温强度,也称作氧化物弥散硬化铜。

本文采用溶胶-凝胶(sol-gel)^[4-7]自蔓延技术制备纳米 Al₂O₃粉体;使用机械合金化方法^[2,8],将单质 Cu 粉和 C 粉制成 Cu-C 固溶体复合材料;利用球磨设备将 Cu-C 固溶体和 nano-scale Al₂O₃ 进行混合,并使用放电等离子烧结(SPS)^[9-12]技术对混合粉体进行烧结。本文着重研究纳米氧化铝颗粒弥散强化铜-碳固溶体基复合材料的摩擦磨损性能。

1 试样制备与试验方法

1.1 Cu-C 固溶体粉体的制备

试验用原料为 Cu 粉(纯度>99.5%,平均粒度为 40 μm)、C 粉(纯度>99.0%,平均粒度为 20 μm),使用双罐三维摆动式高能球磨机进行机械合金化。将 C 粉和 Cu 粉按体积比为 1:9 装入 GCr15 轴承钢材质的球磨罐内,选用相同材质的磨球,球磨过程中使用氩气进行保护。机械合金化参数如下:球料比为 10:1,转速为 500 r/min,球磨时间为 5 h。

1.2 纳米 Al₂O₃粉体的制备

试验原料为分析纯的硫酸铝(Al₂(SO₄)₃)、柠檬酸(C₆H₈O₇)和氨水,将 Al₂(SO₄)₃ 和 C₆H₈O₇ 分别溶解在去离子水中。在搅拌状态下,将 2 mol 的 C₆H₈O₇ 溶液加入到 1 mol 的 Al₂(SO₄)₃ 溶液中。将加入柠檬酸后的混合溶液搅拌 0.5 h 左右获得均匀的溶液,并边搅拌边缓慢滴加氨水(28%)溶液,直到形成无沉淀的透明溶胶,继续搅拌 2~3 h 形成透明稳定的溶胶。将溶胶放入 80 °C 水浴锅中,加热大约 16 h,获得凝胶。然后,在 130 °C 干燥箱中烘干大约 12 h,获得干凝胶粉末。将粉末加热到 1000 °C 烧结 1 h 后获得 Al₂O₃粉体。

1.3 块体复合材料的制备

在氩气保护的手套箱内,使用小型高速混料机,将 Al₂O₃ 粉体与 Cu-C 固溶体粉体进行混合 10 min,获得混合粉体。采用内径为 10 mm 的石墨模具对混合粉体进行 SPS 烧结,工艺参数

为:升温速率 50 °C/min、保温时间 10 min、烧结温度 850 °C、轴向压力 40 MPa。

1.4 组织结构表征与性能测试

采用日本理学 D/max 2500PC 型 X 射线衍射仪(CuKa),对 MA 粉体、干凝胶和煅烧粉体进行物相分析,扫描速度为 4°/min,采用 MG-2000 型高温高速磨损试验机对烧结体进行干摩擦磨损试验。对磨材料为 45 钢、硬度 55 HRC、外直径 40 mm,通过 JSM-5500LV 型扫描电镜对磨损表面形貌进行观察分析。

2 试验结果与分析

2.1 粉体的 XRD 分析

图 1 所示为 C 体积分数为 10% 的 Cu-C 混合粉末球磨前和球磨 5 h 后的 X 射线衍射图谱。由图可见,球磨前原始混合粉末的 X 射线衍射图谱中有明显的 Cu(JCPDS 04-0836) 的 (111)、(200) 和 (220) 以及 C(JCPDS 26-1076) 的 (006) 和 (0012)^[13] 衍射峰谱线。球磨 5 h 后,C 的衍射峰谱线几乎消失,表明 C 已固溶于 Cu 的晶格中,形成了面心立方结构的 Cu(C)过饱和间隙固溶体;Cu 的衍射峰强度微强,衍射峰由于晶粒细化和内应力的增加而宽化,同时衍射峰的位置向低角区微移动。

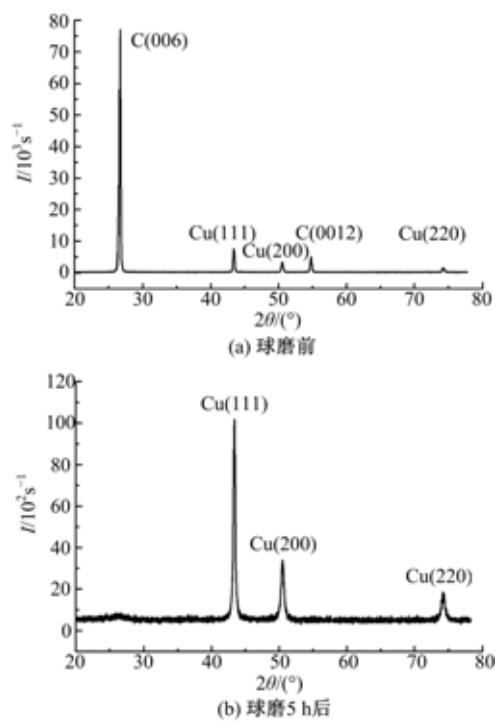


图 1 Cu-C 混合粉末的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of Cu-C mixed powders

图2所示为干凝胶在1000 °C煅烧1 h后粉末的X射线衍射图谱。由图可见,粉体具有明显的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 29-0063)^[18]衍射峰谱线,并且衍射峰由于晶粒细化而明显宽化。根据(220)、(311)、(400)和(440)的衍射峰数据,运用Scherrer公式^[14]($D_{hkl} = K\lambda / B_{1/2} \cos\theta$)可以计算出粉体的平均微晶尺寸。由计算结果可知: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的平均尺寸为12 nm。根据试验产物所用的反应物与X射线衍射结果显示的试验产物,可得出干凝胶在1000 °C煅烧时的反应式:

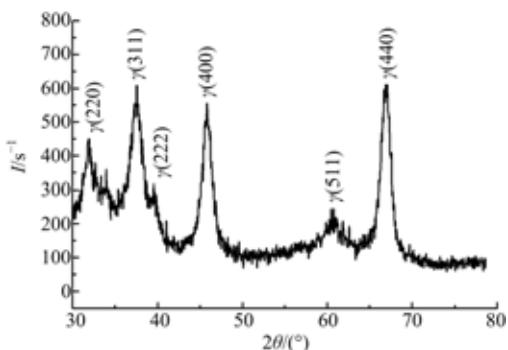
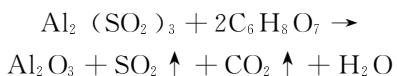


图2 干凝胶在1000 °C煅烧1 h后
粉末的X射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of dry gel powders
sintered 1 h at 1000 °C

2.2 耐磨性及磨损机理分析

图3为纳米 Al_2O_3 的体积分数与磨损量的关系曲线。由图可以看出,随着纳米 Al_2O_3 体积分数的逐渐增加,纳米 Al_2O_3 颗粒增强的Cu-C固溶体基复合材料的磨损量逐渐减少,复合材料的耐磨性能逐渐增强,这是Cu颗粒细化强化、C对Cu的固溶强化和纳米 Al_2O_3 颗粒增强强化共同作用

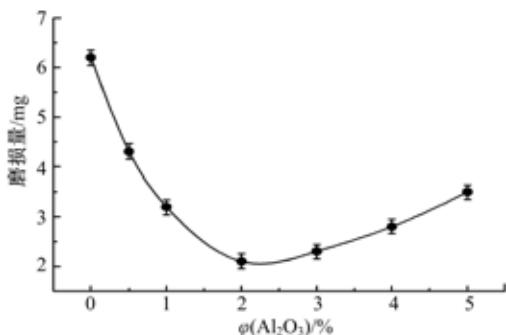


图3 纳米 Al_2O_3 的体积分数与磨损量的关系曲线

Fig. 3 Relation curve of nano-sized Al_2O_3
contents and wear loss

造成的。试验结果显示:纳米 Al_2O_3 颗粒增强强化起主要作用。对于纳米颗粒增强金属基复合材料,其强化机理为奥罗曼(Orowan)机制,即在外力作用下位错被纳米晶粒钉扎和阻挡而塞积在晶界前面,很难发生滑移运动。当纳米 Al_2O_3 体积分数增加到2%,其磨损量达到最少,仅为不含纳米 Al_2O_3 时的磨损量的1/3。随着纳米 Al_2O_3 体积分数的进一步增加,其磨损量增加。这是由于纳米 Al_2O_3 体积分数过多时,纳米颗粒易团聚成较大尺度;在外力作用下,团聚的纳米颗粒易从被磨损表面脱落,致使被磨损表面出现许多微凹坑,从而使复合材料表面磨损加剧,导致其耐磨性能下降。

图4为对磨轮转速为0.5 m/s、试验载荷为10 N条件下,纳米 Al_2O_3 颗粒增强的Cu-C固溶体基复合材料的磨损量与相对摩擦运动距离之间的关系曲线。曲线变化趋势显示,相对摩擦运动距离与复合材料表面被磨损质量之间并不是呈现简单的线性关系。当相对运动距离低于500 m时,单位距离内复合材料表面被磨损的质量随着相互摩擦路程的增加而迅速增大;当距离超过500 m时,单位距离内的磨损量减少趋于缓慢,复合材料表面的磨损量基本与相对摩擦运动距离呈线性关系。曲线的变化形式说明,磨损过程中存在着啮合阶段和稳定磨损阶段。图5为啮合阶段和稳定磨损阶段磨损表面的电子扫描照片。由图可以看出,在啮合阶段,主要是磨损初期复合材料表面微小的凸起部位与对磨材料之间相互作用而产生的黏着磨损;而稳定磨损阶段,由于啮合阶段产生的加工硬化和摩擦过程中形成的氧化膜的共同作用,减少了啮合阶段的黏着磨损,降低了复合材料表面的磨损率。形成的氧化膜随着相互摩擦路程增加,而逐渐剥落。因此,稳定磨损阶段主要

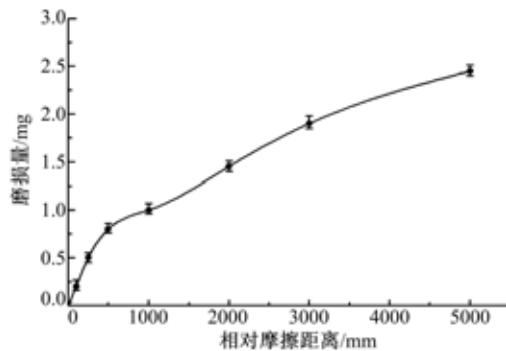


图4 磨损量与相对摩擦运动距离的关系曲线

Fig. 4 Relationship between wear loss and distance

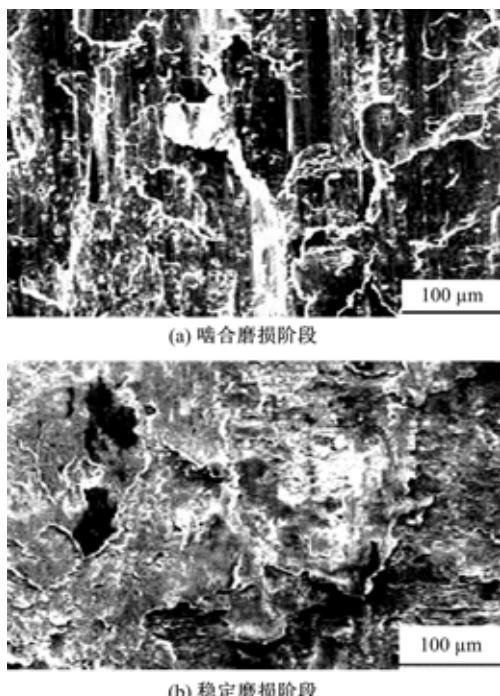


图 5 磨损表面微观形貌的扫描电子照片

Fig. 5 SEM micrograph of wear surface

是转化层的形成与剥落磨损机制。

图 6 为对磨轮转速为 0.5 m/s、磨损时间为 30 min 条件下,纳米 Al_2O_3 颗粒增强的 Cu-C 固溶体基复合材料的磨损量与载荷的关系曲线。曲线显示,磨损量随载荷几乎呈单调递增的变化趋势。不同载荷作用下复合材料被磨损表面的外观和微观形貌显示:低载荷作用下,被磨损表面的颜色大部分区域呈黑色且较光滑,而被磨损下来的磨屑表面颜色几近黑色;随着载荷的增加,对磨材料表面都黏有黄色的铜合金,而磨损表面仅有少量黑色区域;随着载荷进一步增加,可以观察到磨损表面有明显的犁沟,磨屑也从黑色氧化屑转化为黄色的金属屑;高载荷作用下,少量纳米颗粒脱

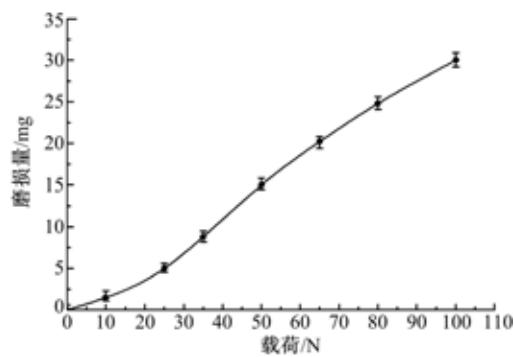


图 6 磨损量与载荷的关系

Fig. 6 Relation curve of wear loss and load

落。

图 7(a)为相对于图 6 中低载荷(10 N)作用下磨损表面的电子扫描照片。从图中可以看出,磨损机制主要以氧化磨损为主,并伴有少量黏着磨损和磨粒磨损;图 7(b)为相对于图 6 中高载荷(100 N)作用下磨损表面的电子扫描照片。从上述图片中可以看出,随着摩擦载荷的增加,复合材料表面被磨损的机制发生变化,逐渐由以氧化磨损为主的磨损机制转变到以磨粒磨损、黏着磨损为主的磨损机制。

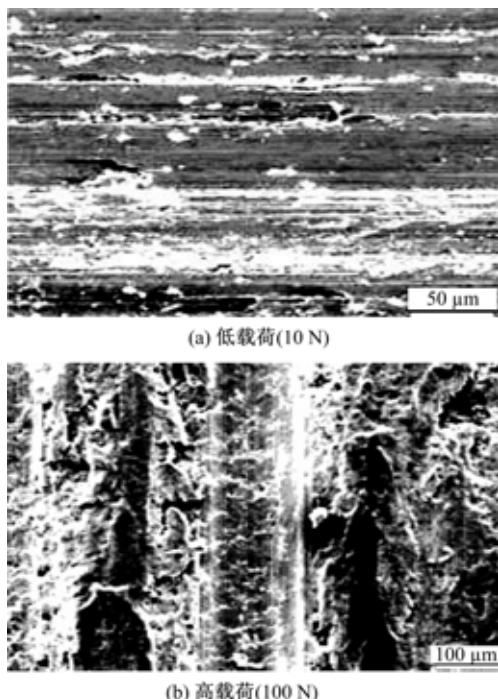


图 7 磨损表面的微观形貌

Fig. 7 SEM micrograph of wear surface

3 结 论

(1)随着纳米 Al_2O_3 体积分数的增加,纳米 Al_2O_3 颗粒增强 Cu-C 固溶体基复合材料的耐磨性提高。当 Al_2O_3 体积分数达到 2% 时,复合材料的耐磨性最佳,其磨损量仅为 Cu-C 固溶体基体材料的 1/3。

(2)在对磨轮转速为 0.5 m/s、试验载荷为 10 N 条件下,随着相对摩擦距离的增加,复合材料表面的磨损存在着以黏着磨损机制为主的咬合磨损阶段和以转化层的形成和剥落磨损机制为主的稳定磨损阶段。

(3)在对磨轮转速为 0.5 m/s、磨损时间为 30 min 条件下,随着相对摩擦距离的增加,复合材料表面的磨损形式和磨损机制发生变化,逐渐

由以氧化磨损为主的磨损机制转变到以磨粒磨损、黏着磨损为主的磨损机制。

参考文献:

- [1] 王文芳,许少凡,风仪,等. 碳-铜基复合材料机械摩擦磨损性能研究[J]. 金属热处理,2000(4):19-21.
Wang Wen-fang, Xu Shao-fan, Feng Yi, et al. Friction and wear behaviors of carbon-copper composites [J]. Heat Treatment of Metals, 2000(4):19-21.
- [2] 冉旭,刘勇兵,安键. 放电等离子快速烧结C/Cu复合材料的组织和摩擦磨损特性研究[J]. 摩擦学学报,2007,27(1):1-15.
Ran Xu, Liu Yong-bing, An Jian. Structure, friction and wear characteristics of C/Cu composites by spark plasma sintering[J]. Tribology, 2007, 27(1): 1-15.
- [3] Barner A, Mundim K C, Ellis D E. Microstructure of Cu-C interface in Cu-based metal matrix composite [J]. Sensors and Actuators, 1999, 74(1):86-90.
- [4] 张会平,江中浩,连建设,等. 利用溶胶-凝胶自蔓延合成法制备纳米 NiO/Ce_{0.7}Sm_{0.2}Gd_{0.1}O_{1.85}复合粉末 [J]. 汽车工艺与材料,2004(7):43-46.
Zhang Hui-ping, Jiang Zhong-hao, Lian Jian-she, et al. Nano NiO/Ce_{0.7}Sm_{0.2}Gd_{0.1}O_{1.85} composite powder preparation using sol-gel self-spread synthesizing method[J]. Automobile Technology & Material, 2004(7):43-46.
- [5] Sobhani M, Rezaie H R, Naghizadeh R. Sol-gel synthesis of aluminum titanate (Al₂TiO₅) nano-particles[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 206(1-3):282-285.
- [6] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nano-structured energetic materials using sol-gel methodologies[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285(1):338-345.
- [7] Fadlalla H M H, Tang C C, Elssfah E M, et al. Synthesis and characterization of single crystalline YAG:Eu nano-sized powder by sol-gel method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, (109):436-439.
- [8] 冉旭,刘勇兵,包晓军,等. 石墨对C/Cu复合材料微观组织及摩擦磨损性能的影响[J]. 材料热处理学报,2007,26(2):12-16.
Ran Xu, Liu Yong-bing, Bao Xiao-jun, et al. Effect of graphite on structure, friction and wear characteristics of C/Cu composites[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2007, 26(2):12-16.
- [9] Luan Wei-ling, Gao Lian. Low temperature sintering of BaTiO₃ ceramics[J]. Journal of Advanced Materials, 1997, 31(3):20-22.
- [10] Groza J R. Plasma activated sintering of additive-free AlN powders to near-theoretical density in 5 minutes[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7 (10):2643-2645.
- [11] Tokita M. Trends in advanced SPS systems and FGM technology[C]//Proceedings of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials, Tokyo, Japan, 1999.
- [12] Horibe T, Uchiyama H, Kurokawa K. Interfacial reaction in joining of MoSi₂ to graphite by SPS method [J]. Material Transactions, JIM, Japan Inst of Metals, 1996, 37(4):743-747.
- [13] JCPDS-International Centre for Diffraction Date[Z].
- [14] Scherrer P. Bestimmung der grosse und inneren struktur von kolloidteichen mittels rontgenstrahlen [J]. Nachrichten Gesellschaft Wissenschaft Göttingen, 1918, 26:98-100.