

Forming of Copper-Graphite Composites

铜-石墨复合材料的成形

张 鹏 著



北京交通大学出版社
<http://press.bjtu.edu.cn>

铜-石墨复合材料的成形

张 鹏 著

北京交通大学出版社

• 北京 •

内 容 简 介

本书分为铜-石墨复合材料概述、铜-石墨复合材料的常规成形、铜-石墨复合材料的半固态成形等3章,主要围绕成形工艺、摩擦磨损和导电性能等,较为系统地介绍了铜-石墨复合材料的常规粉末冶金成形、常规液相浸渍成形、常规喷射沉积成形、半固态成形等内容。

本书不仅适合于铜-石墨复合材料研究人员阅读,也可作为从事复合材料研究的科技人员和材料类专业的本专科学生与研究生的参考书。

版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

铜-石墨复合材料的成形/张鹏著. —北京:北京交通大学出版社, 2008.1

ISBN 978-7-81123-219-6

I. 铜… II. 张… III. 铜-石墨-复合材料-成型 IV. TB333

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第000569号

责任编辑:王晓春

出版发行:北京交通大学出版社

电话:010-51686414

北京市海淀区高粱桥斜街44号

邮编:100044

印刷者:北京鑫海金澳胶印有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:140×203 印张:4.25 字数:115千字

版 次:2008年1月第1版 2008年1月第1次印刷

书 号:ISBN 978-7-81123-219-6/TB·11

印 数:1~1000册 定价:20.00元

本书如有质量问题,请向北京交通大学出版社质监组反映。

投诉电话:010-51686043; E-mail: press@bjtu.edu.cn.

前 言

铜-石墨复合材料是由铜基体与石墨颗粒构成的复合材料，兼有铜基体的高强度、导热快、导电性好、耐电弧烧蚀等优异性能，又具有石墨的润滑性能好尤其是高温润滑性能好等特点。其综合性能优良，是制备现代自润滑摩擦零部件、电接触导电零部件的理想材料，需求领域非常广泛，遍布于机械传动、交通、军事、航空航天等需要进行减磨、导电的领域；其需求量很大，仅就我国来讲，年需求量就高达几百万吨。

随着机械传动、交通、军事、航空航天等领域的飞速发展，一方面使得铜-石墨复合材料的需求量猛增，另一方面对铜-石墨复合材料的性能提出了越来越高的要求。低性能的铜-石墨复合材料越来越力不从心，已经直接影响到了各需求领域的设备整体性能的发挥，成为了制约各应用领域发展的瓶颈。因此，开发铜-石墨复合材料成形新技术以不断提高铜-石墨复合材料的性能成为了该领域的研究焦点。

· 目前，我国的制备技术还比较落后，50%以上的铜-石墨复合材料需要从国外进口，每年需要花费大量的外汇来满足国内的需求。可见，我国需要大力开展铜-石墨复合材料的研究工作。

为了适应铜-石墨复合材料研究的发展，进一步扩大铜-石墨复合材料成形方面新成果的交流，本书主要围绕成形工艺、摩擦磨损和导电性能等方面，先从常规成形、基本工艺、原理、方法等入手，然后对在国家自然科学基金项目、教育部博士点基金项目、教育部重点基金项目、国家博士后基金项目、北京交通大学基金项目等纵向基金资助下，将“复合研究学科”、“铸造研究学

科”、“半固态研究学科”等多学科进行交叉后产生的新技术思想、形成的新技术、取得的新研究成果进行了较为全面的介绍。

作者希望本书能够对促进铜-石墨复合材料研究的交流，启发今后的研究思路，进而为促进铜-石墨复合材料研究的发展做出一定的贡献。

作者

2008年1月

目 录

第 1 章 铜-石墨复合材料概述	(1)
1.1 铜-石墨复合材料的构成与成分特性	(2)
1.1.1 铜基体的特性	(2)
1.1.2 石墨成分的特性	(7)
1.2 铜-石墨复合材料的性能及应用	(9)
1.2.1 电刷方面的应用	(10)
1.2.2 受电弓滑板方面的应用	(11)
1.3 铜-石墨复合材料的电学研究	(12)
1.3.1 铜-石墨复合材料的电阻模型	(12)
1.3.2 铜-石墨复合材料的电阻影响因素	(16)
1.4 铜-石墨复合材料的摩擦学研究	(17)
1.4.1 铜-石墨复合材料摩擦磨损理论	(17)
1.4.2 铜-石墨复合材料的摩擦系数模型	(31)
1.4.3 铜-石墨复合材料的摩擦系数影响因素	(31)
参考文献	(33)
第 2 章 铜-石墨复合材料的常规成形	(37)
2.1 铜-石墨复合材料的粉末冶金成形方法	(37)
2.1.1 铜基体粉末的制备	(38)
2.1.2 粉末的表面处理	(46)
2.1.3 混粉	(53)
2.1.4 成形	(54)
2.1.5 烧结	(59)
2.1.6 后续处理	(66)

2.1.7 总结	(66)
2.2 铜-石墨复合材料的液相浸渍成形方法	(66)
2.2.1 液相浸渍法的技术思想	(67)
2.2.2 液相浸渍法的分类	(68)
2.2.3 总结	(71)
2.3 铜-石墨复合材料的喷射沉积成形方法	(71)
参考文献	(73)
第3章 铜-石墨复合材料的半固态成形	(78)
3.1 概述	(79)
3.1.1 局部偏析技术思想	(79)
3.1.2 技术思想的实施	(80)
3.2 半固态浆料的制备技术	(81)
3.2.1 电磁搅拌技术	(81)
3.2.2 机械搅拌技术	(90)
3.2.3 应变激活技术	(92)
3.2.4 单辊旋转技术	(93)
3.2.5 超声振动技术	(94)
3.2.6 粉末冶金技术	(95)
3.2.7 喷射沉积技术	(96)
3.2.8 低过热度浇注技术	(96)
3.2.9 紊流效应技术	(97)
3.2.10 熔体混合技术	(98)
3.2.11 电磁机械复合搅拌技术	(98)
3.3 铜-石墨复合材料半固态浆料的制备	(101)
3.3.1 铜-石墨复合材料的半固态浆料制备工艺	(101)
3.3.2 浆料固相率与搅拌条件的关系	(103)
3.3.3 半固态浆料组织研究	(104)
3.4 半固态铸造成形	(105)

3.5 半固态成形性能	(109)
3.5.1 摩擦性能	(109)
3.5.2 磨损性能	(120)
3.5.3 导电性能	(122)
3.6 总结	(123)
参考文献.....	(123)

第 1 章

铜-石墨复合材料概述

人类对金属基复合材料的研究可以追溯到公元前 3000 年的古埃及时期，那时的名贵首饰和高级铠甲等实用物品有些就是采用金属基复合材料制成的^[1-2]。经过随后几千年的发展，随着人类文明的不断进步，为了满足一次又一次技术革命的需要，经过全人类的不断努力和奋斗，金属基复合材料的研究逐步实现了从偶然到必然的过渡，慢慢地奠定了现代金属基复合材料科学技术发展的雄厚基础^[3-4]。到了 20 世纪 40 年代前后，开始出现并按照人类意愿开发出了多种在理论指导下的、较为系统的金属基复合材料的现代研究方法^[5-6]。

由于金属基复合材料的最大特点是具有相补效应^[7]，也就是，构成复合材料的各个组分，在复合以后，可以相互取长补短，彼此间能够弥补各自的弱点，形成优异的综合性能。因此，在现代飞速发展的科技文明世界中，金属基复合材料的需求领域非常广泛，可以说遍布于人类文明的各个角落。所以，对金属基复合材料的研究得到了世界各国科学界的高度重视，研究热潮一浪高过一浪^[8]。在这种大的研究背景下，铜-石墨复合材料的研究异军突起，显示出了强劲的发展势头，并逐步走向了科学化、系统化。

1.1 铜-石墨复合材料的构成与成分特性

铜-石墨复合材料诞生于 20 世纪初^[9]，是由铜基体与石墨成分构成的金属基复合材料，其结构如图 1-1 所示。

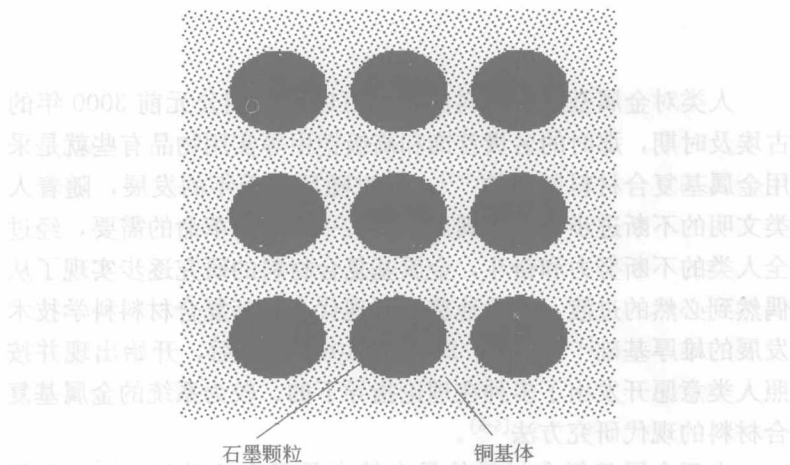


图 1-1 铜-石墨复合材料示意图

1.1.1 铜基体的特性

铜-石墨复合材料的铜基体通常由铜或铜基合金构成，常用铜基体成分如表 1-1 所示。

铜的密度为 $8.92 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ，熔点为 $1\ 083.4\text{ }^\circ\text{C}$ ，常温下的电阻率为 $1.694 \times 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ ，导热系数为 $1\ 386 \text{ kJ/(m} \cdot \text{h} \cdot \text{K)}$ ，屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 为 33.3 MPa ，抗拉强度为 209 MPa ，伸长率为 50.5% ^[10]，是集导电、导热、强韧等优良性能于一身的金属材料，其本身就极适合于作复合材料的基体。另外，为了进一步提

高或保持铜的某种性能,还可以向铜基体内添加合金成分,进而形成了不同系列的铜合金,来适应不同性能要求的需要。表1-1所示的纯Cu、Cu-Sn、Cu-Pb、Cu-Ti等系列的铜基体主要用于制备常用铜-石墨复合材料,Cu-Zr、Cu-Cr等系列的铜基体主要用于制备高强高导铜-石墨复合材料,Cu-Ni、Cu-Fe、Cu-Mg等系列的铜基体主要用于制备高强铜-石墨复合材料。

表1-1 铜基体成分(质量分数/%)^[11]

铜基体	Cu 含量	主要合金元素含量
纯 Cu	99%以上	—
Cu-Sn	60%~70%	Sn 20%~30%
Cu-Pb	60%~70%	Pb 20%~30%
Cu-Ti	85%~97%	Ti 3%~15%
Cu-Zr	99%以上	Zr 0.3%~0.5%
Cu-Cr	88%~99%	Cr 0.3%~12%
Cu-Ni	97%~99%	Ni 0.1%~15%
Cu-Fe	98%~99%	Fe 0.8%~5%
Cu-Mg	99%以上	Mg 0.1%~0.7%

强度与导电性能是铜基体的最主要性能,铜基体的强化与导电机理如下所述^[12-18]。

1. 固溶强化机理

在铜基体中添加合金成分后,将形成固溶体,根据 Mott-Nabbaro 的理论,其屈服强度的变化为式(1-1)。

$$\sigma = \sigma_0 + kC^m \quad (1-1)$$

式中, σ 为铜合金的屈服强度, σ_0 为纯铜的屈服强度, C 为溶质原子浓度, k 、 m 为常数, m 的数值介于0.5~1之间。可见,添加合金成分形成固溶体后,铜合金的强度将高于铜的强度,这就

是固溶强化。引起固溶强化的原因主要在于点缺陷与位错之间的弹性交互作用、电交互作用、化学交互作用等。不同的合金元素对铜产生的固溶强化效果不同，常用的固溶元素有：Fe、Ni、Mg 等。

2. 时效析出强化机理

首先在铜基体中加入溶解度随温度降低而明显减小的合金元素，通过高温固溶处理形成过饱和固溶体；而后通过时效，使过饱和固溶体分解，加入的合金元素以沉淀相的形式析出，弥散分布在铜基体中；这些沉淀相可以有效地阻止晶界和位错的移动，从而使铜合金的强度得到提高：这就是时效析出强化。

在时效强化初期，析出物粒子尺寸较小，析出粒子与铜基体共格，以切割方式进行位错与析出粒子的交互作用。根据 Fleisher 模式，析出粒子引起临界剪应力的增量为式 (1-2)。

$$\Delta\tau_0 = c\epsilon^{2/3}G\left(\frac{Rf}{b}\right)^{1/2} \quad (1-2)$$

式中， c 为常数（一般为 2.6~3.7）， ϵ 为共格晶界处的错配应变， G 为铜基体的剪切模量， b 为位错的 Burgers 矢量， R 为粒子的半径， f 为粒子体积分数。

在时效强化中后期，析出粒子粗化，析出粒子与铜基体由共格转化为半共格或非共格，以绕过方式（Orowan 模式）进行位错与析出粒子的交互作用，其临界剪应力的增量为式 (1-3)。

$$\Delta\tau_0 \approx 1.19 \frac{T}{Rb} f^{1/2} \quad (1-3)$$

式中， T 表示位错线的线张力， R 代表析出粒子的半径。

只有在铜中的溶解度随温度差别较大的合金元素才能成为时效析出强化的添加合金元素，这样的合金元素能够析出足够多的

沉淀相,时效析出强化效果好。常用的时效析出强化添加合金元素有:Cr、Zr、Ni、Fe、Ti、Mg等。

3. 导电机理

根据电子学经典理论,电流是由金属中的自由电子在外电场作用下定向漂移形成的。自由电子在运动过程中,与晶格上的原子核相撞后,会改变定向运动,从而产生电阻和电流热效应。金属的电导率可由式(1-4)表示。

$$\sigma = \frac{ne^2}{2m\nu}\lambda \quad (1-4)$$

式中, σ 为金属电导率, n 为金属中自由电子(价电子)数密度, λ 是自由电子平均自由程, e 、 m 、 ν 分别为自由电子的电量、质量和平均运动速度。

引入量子力学和固体理论来描述金属中的导电过程后,由能带理论得出的金属电导率公式为式(1-5)。

$$\sigma = \frac{n'e^2\tau_F}{m} \quad (1-5)$$

式中, τ_F 为费米面附近电子二次散射的间隔时间, n' 为单位体积中参加导电的电子数密度。

根据金属电子理论,电子波在绝对零度通过理想晶体点阵时不产生散射,此时电阻为零。然而,在晶体点阵不规则的地方,电子波将会产生散射,导致电阻的产生。固溶于铜基体中的合金元素将使铜的理想晶体点阵的周期性遭受破坏,引起铜基体的晶格发生畸变,进而增加对电子的散射作用,从而导致导电性的降低。在低固溶条件下,电阻率符合Matthiessen定则,如式(1-6)所示。

$$\rho = \rho_0 + C\zeta \quad (1-6)$$

式中, ρ 代表铜合金的电阻率; ρ_0 代表纯铜的电阻率, 它是温度的函数, 当 $T=0$ 时, $\rho_0=0$; C 为铜合金中溶质元素的浓度; ζ 是单位溶质元素铜合金残余电阻。图 1-2 所示的是部分合金元素的含量与铜合金导电性的关系, 可见, 合金元素的含量与铜合金电阻率呈正比。也就是说, 合金元素在进入铜基体时, 在提高铜基体强度的同时, 也提高了铜基体的电阻率。

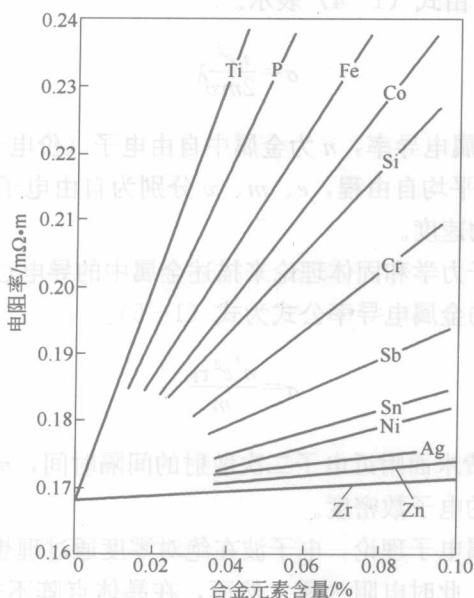


图 1-2 合金元素含量与铜合金电阻率^[21]

表 1-2 列出了时效析出强化相对铜合金强度与电导率的综合影响^[19-20], 可见时效析出强化相在大幅度提高铜合金强度的同时, 对铜合金电导率的损害并不大, 每提高 1 MPa 强度所引起铜合金电导率下降的数值仅为 0.03%~0.08% IACS。

表 1-2 合金元素对铜合金强度和电导率的影响

合金成分 (质量分数/%)	析出相	$\Delta\sigma_b$ /MPa	Δr / (%IACS)	$-\frac{\Delta\gamma}{\Delta\sigma_b}$	析出温度 /K
0.1Fe-0.03P-Cu	Fe ₂ P	200	-13	0.065	723
0.1Zr-Cu	Cu ₃ Zr	200	-6	0.030	673~723
	Cu ₂ ZrMg				
0.18Ag-0.1Mg- 0.06P-Cu	Mg _m P _n	150	-12	0.080	673~723
0.69Fe-0.36Ti- 0.06Mg-Cu	Fe ₂ Ti	360	-29	0.079	843

注： $\Delta\sigma_b$ 为铜合金抗拉强度升高的数值， $\Delta\gamma$ 为铜合金电导率下降的数值。

对于时效析出强化铜合金，时效后的铜合金具有复相组织。可以把整个铜合金看成由许多小单元立方体堆积而成，所有析出强化粒子均各自占据一个小立方体，铜合金的电导率就是所有单元立方体电导率的平均值。由于细小的析出强化粒子并联于铜基体，因此对整个铜合金的电导率的影响很小，所有时效析出强化铜合金能够保持高导电性。

1.1.2 石墨成分的特性

铜-石墨复合材料的石墨成分为石墨颗粒，主要有天然鳞片状石墨粉和高纯石墨粉两种，其常用的颗粒尺寸大小为几微米至数百微米，密度约为 $1.5 \times 10^3 \sim 2.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ，熔点约为 $3\ 600\text{ }^\circ\text{C}$ ，常温下的电阻率约为 $8 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{m}^{[22]}$ 。

石墨的微观晶体结构如图 1-3 所示^[23]，是由许多相互平行的层状原子面连续叠合而成的。在每个层状原子面内，每个碳原子和相邻的 3 个碳原子间的距离都相等，排列成正六角形，3 个相邻的碳原子以等强的共价键相连接，两个相邻共价键间的夹角为 120° 。叠在一起的相邻层状原子面依次错开，每隔一层，碳

原子的位置相同, 成为 AB 、 AB 、 AB ……的三度空间有序排列, 相邻层状原子面靠活动在层状原子面之间的 π 电子云提供的金属键力连接起来, 呈密集六方堆积。

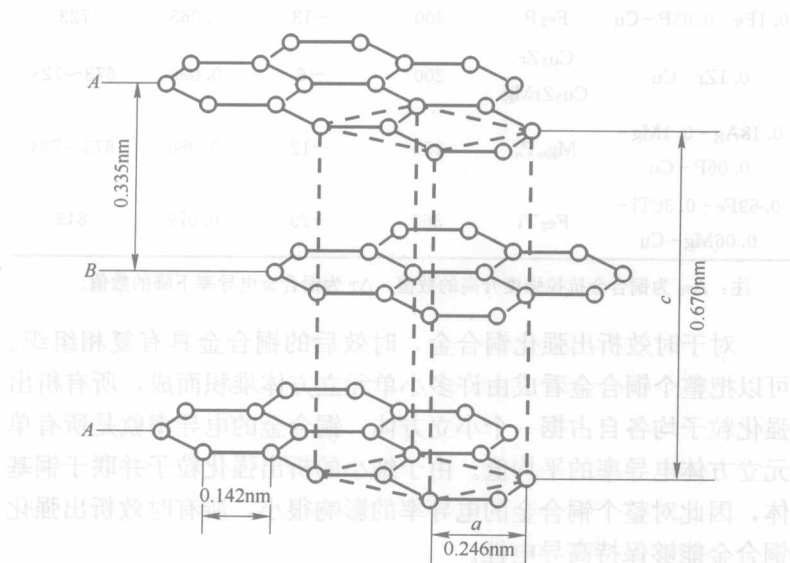


图 1-3 石墨微观晶体结构

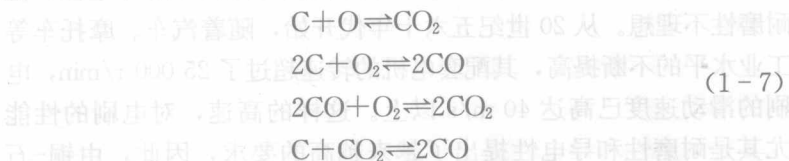
在石墨层状结构中, 每个碳原子除了与同一层状原子面内的三个碳原子以共价键结合外, 还与邻近层状原子面中的碳原子以次价键相结合。在晶体结构中, 原子间的距离愈大, 其结合力就愈小。由于石墨层状结构中的同一层状原子面内碳原子之间的距离较小, 为 0.142 nm, 而相邻层状原子面之间的碳原子间距较大, 约为 0.335 nm, 由理论计算得出, 相邻层状原子面之间碳原子的结合力要比同一层状原子面内碳原子间的结合力小 100 多倍; 因此石墨的层状原子面之间的结合比较松, 易于分开和相对滑动, 所以石墨具有良好的润滑性能。

表 1-3 所列的是石墨与部分材料的静摩擦系数和动摩擦系数^[24], 可见常温下石墨的摩擦系数约为 0.15~0.6。然而, 石墨与绝大部分金属材料有较强的附着力。在与其他金属件对磨时, 磨碎的石墨颗粒极易附着在金属件表面上, 并在金属件表面上形成石墨膜层, 从而使石墨与金属件之间的摩擦变成石墨与石墨之间的摩擦。因此, 不论石墨与什么材料进行对磨, 当磨合后, 石墨与金属件之间的摩擦系数值都将稳定在石墨对石墨的摩擦系数值。

表 1-3 石墨在 20 ℃ 下对部分材料的摩擦系数

摩擦偶	静摩擦系数	动摩擦系数
石墨对石墨	0.29	0.22
石墨对经氧化处理的轴	0.56	0.53
石墨对加工轴	0.21	0.20
石墨对抛光铝	—	0.18

在一般条件下, 石墨与其他润滑材料如锡、铅等相比, 熔点高 (3 600 ℃), 化学惰性较大, 在空气中, 450 ℃ 才开始氧化, 生成 CO 或 CO₂, 石墨与氧的反应和平衡关系如式 (1-7) 所示^[25]。



因此, 石墨是非常理想的高温润滑剂, 石墨的耐高温特性是其得天独厚的优势, 其他润滑材料望尘莫及。

1.2 铜-石墨复合材料的性能及应用

铜-石墨复合材料既具有铜基体的高强度、导热快、导电性