

专题情报資料

石墨分散铸造合金(5)

上海市有色金属研究所

技术情报研究室

石墨分散铸造合金

目 录

1. 石墨分散铸造合金 Gradia 的特性和用途	1
2. 石墨粒子包铜	11
3. 用压块法生产铸造铝—石墨粒子复合材料	18
4. 铝—石墨粒子复合材料的摩擦和磨损性能	28
5. 在急剧滑动条件下两种类型铜 ——石墨电刷的摩擦和磨损性能	33

石墨分散铸造合金“Gradia”的特性和用途

(日) 大沢真人・诹访正辉

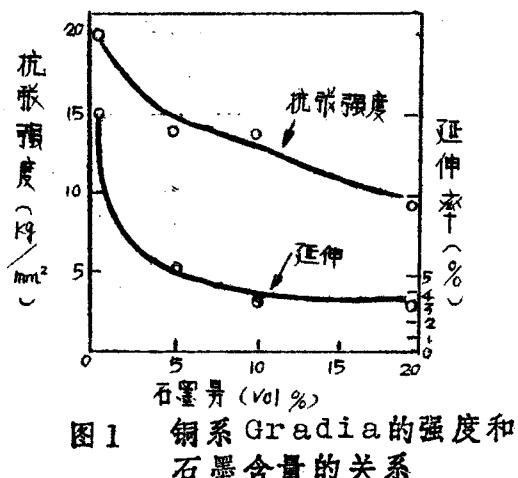
近年来，在电器、机械、汽车等工业领域中，对于轴承及滑动部件，无供油化（即不加润滑油）的倾向在强化，特别期望在于摩擦条件下有耐磨性优秀的材料。

众所周知，金属与石墨的混合体，具有优秀的耐磨性。由于用铸造法困难，主要采用粉末冶金法制造。但是，粉末法受尺寸、形状等限制，所以最近用铸造法在实验室进行了试制。

据日立化成工业公司和日立制作所日立研究所共同研究的结果，把石墨粉末均匀地分散于Cu及Al系铸造合金中，并开始以“Gradia”名称商售。

Gradia材料特性

“Gradia”的显微组织示如照片1。在微细的铸造组织中，存在分散的石墨颗粒（插图照片1的黑色部分），孔洞及基体金属相和石墨颗粒间没有空隙，可见两者间是紧密结合。现今研制的Cu及Al系材料的物性示如表1。



作为滑动材料的特征

Gradia和市售含油滑动材料的比较如下。

烧结含油材料和Gradia的差别，明显地表现为多孔含油材料和无孔铸造材料的差别。即烧结含油材料，里面有许多孔洞，它与无孔洞材料相比，其硬度和机械强度当然要低些。因此，作为滑动材料就降低了耐荷重能力。

但是，由于在孔洞中浸入并含有润滑油，其润滑的本质，主要是油的作用。

因为 Gradia 是铸造合金，没有上述由于孔洞引起硬度等降低的缺点，所以耐荷重大。另一显著不同点是以石墨为主的固体润滑。依使用条件，其效果不一样。象会使油流出的高温情况下，对 Gradia 就影响不大。

跟把石墨等嵌入铸件中的嵌镶材料比较，主要差别是润滑材料的质、量和分布状态。即嵌镶材料在某特定面嵌镶润滑材料，那就必然受润滑材料的形状、分布等限制，但润滑材料可选择是其一大特点。Gradia 是石墨粉末均匀分散的合金，所以整个表面都可作为滑动面使用，不大受形状的限制。另外，图 1 所示石墨颗粒间最大间隔约 1 毫米，可作为小振幅滑动材料广泛使用。这些，概要归纳于表 2。

表 1 Gradia 的性质

项 目	单 位	铜 系 Cu, 石墨 20	铝 系 Al, 石墨 20
比 重	—	7.5	2.9
抗 张 强 度	kg/mm ²	9	13
延 伸 率	%	3	0.1
硬 度	H _B (10/500)	60	50
冲 击 韧 性**	kg-m/cm ²	0.9	0.4
热 膨 胀 系 数	$\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	14	16

** 夏比值

表2 Gradia 和类似材料可用条件范围

使用条件	Gradia	烧结合油材	嵌镁材(石墨)
耐负荷性	◎	○	◎
高 温	◎	×	◎
滑动面的控制	少	少	限制特定面
小振幅振动	◎	◎	○

Gradia 的滑动特性

如上述, Gradia 的主要用途, 是应用于高荷重。为此, 对于抗张强度约要 10 kg/mm^2 。石墨含量和机械性能关系, 研究结果如图1。从这个结果中, 确定石墨量 20% (体积)。含有石墨时, 滑动特性良好, 若添加石墨超过 20% (体积), 则效果甚小。

制造了高正压力滑动试验机, 对 Gradia 滑动性能进行评价。试验机的构造和试样的形状示如图2、3, 标准试验条件示如表3。

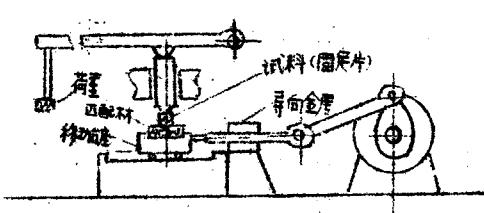


图2 试验机的构造

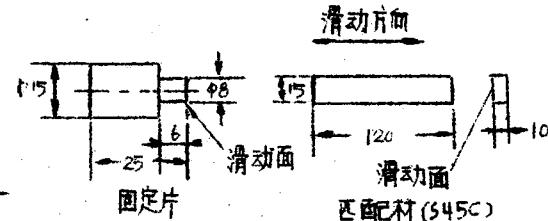


图3 试料的形状

表3 标准试验条件

项 目	内 容
环境条件	大气中, 无润滑
速 度	0.2 米/秒
正 压 力	7 kg/cm^2 , $25 \text{ kg/cm}^2 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$
匹 配 材	S45C 调质材 (Hv 205)

在 Cu 系 Gradia 中石墨含量 0 ~ 20% (体积)，不加润滑油时的磨损量及石墨量的影响示如图 4。显然，由于添加石墨，磨损量急剧减小。另外，正压力与磨损量的关系示如图 5，其结果是石墨量增加时，磨损量减少，且使磨损急增的极限正压力提高。在石墨 20% (体积) 时，正压力直到 150 kg/cm^2 ，仍然显示稳定的滑动状态。

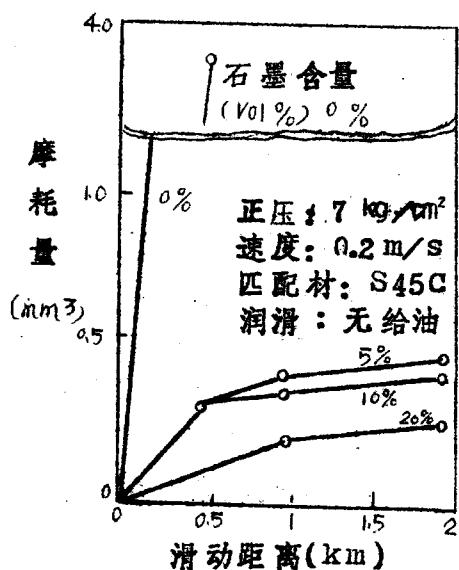


图 4 铜系 Gradia 的磨损量及石墨的影响

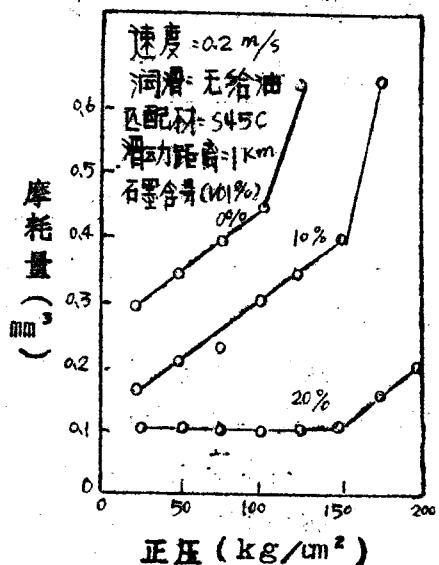


图 5 铜系 Gradia 的正压和耗量的关系

改变正压力，比磨损量、石墨含量的关系示如图 6。改变石墨含量的情况下，正压力与比磨损量的关系示如图 7。这些结果，在石墨含量 20% (体积) 的材料，比磨损量是 10^{-1} 数量级。所以，在不加润滑油的条件下，可充分显示其实用范围。此外，在低正压力下，比磨损量增大，估计是由于研磨时石墨剥落甚少，在滑动面上石墨量少。当正压力增加时，金属部分变形，达到正常的接触状态。

因为 Gradia 在不加油状态也可使用，当然在加油状态下，可期望有更好的特性。为确认这一点，在加润滑油的条件下进行滑动试验，其结果如图 8 所示。这种情况下和不加油时不同，在石墨含

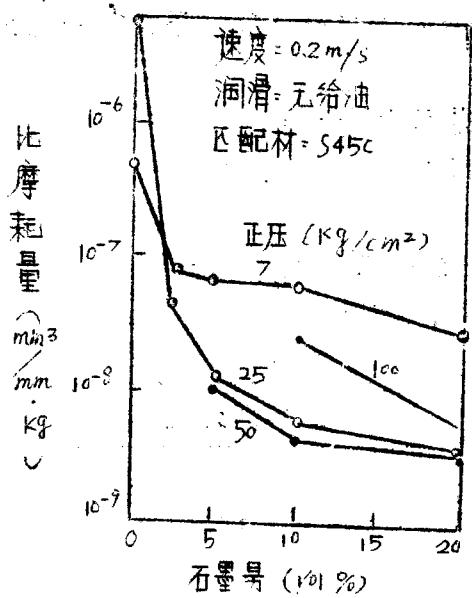


图 6 铜系 Gradia 的比
摩耗量及石墨含量
的影响

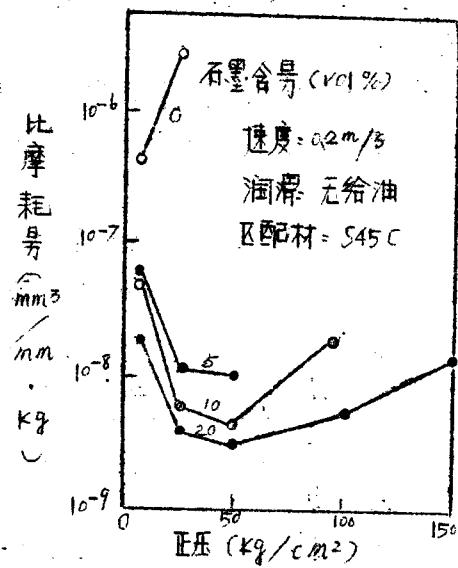


图 7 铜系 Gradia 的比
摩耗量推及正压的
影响

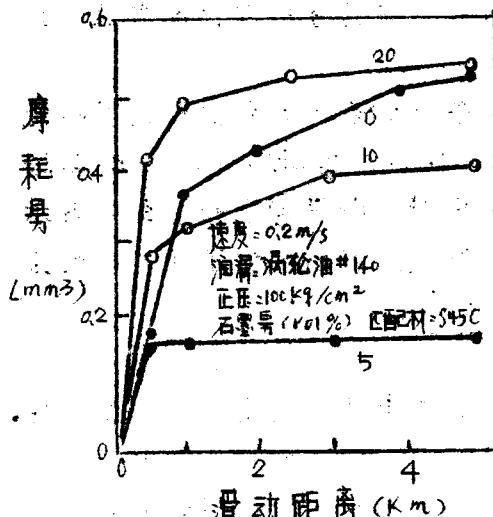


图 8 铜系 Gradia 在油
中滑动试验结果

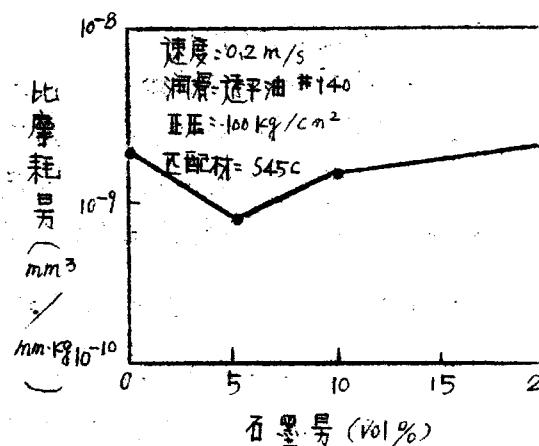


图 9 铜系 Gradia 在油中
滑动时的比摩耗量和
石墨含量的关系

量 5%（体积）时磨损量最小。另外，比磨损量与石墨量的关系示如图 9，将其与不加油时的图 6 作比较，比磨损量减少到约 $\frac{1}{2}$ 且有

不同的最小值。从这些数据可断言 Gradia 在加油条件下使用也毫无问题。

依据这些基础资料作出的使用规范示如表 4。

关于 Al 系 Gradia，限于篇幅而省略。

表 4 铜系 Gradia 的使用规范
(Cu, 石墨 20, 无油)

项目	单 位	最大值
温度	°C	200
正压力	kg/cm ²	150
速度	米/分	30
PV 值	kg/cm ² · m/min	600

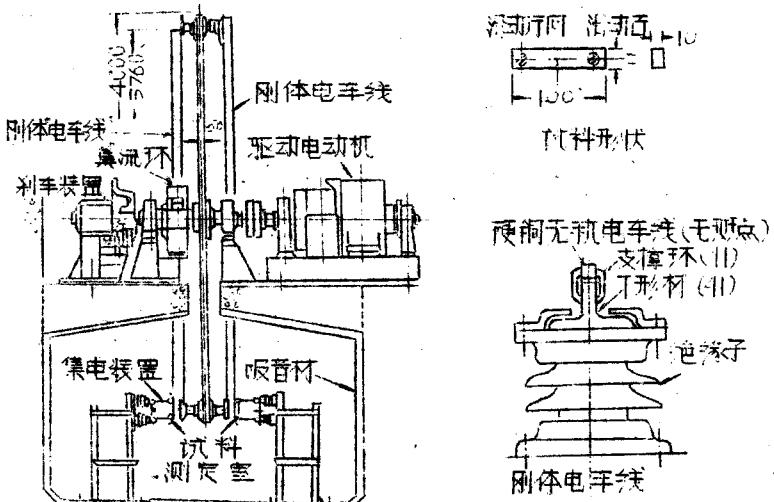
Gradia 的集电特性

Cu 系 Gradia 作为集电材料，也具有优秀的特性，其性能试验结果，述评如下。

使用的试验装置如图 10，试验条件如表 5，供试验的材料是 Gradia(Cu, Gr 20)。用市售的 Cu 系烧结材料作滑块，以进行比较。连续通电、间断通电及不通电时的行程与摩擦量的关系示如图 11。与市售材比，Gradia 的摩擦量极小，在不通电时约为 $\frac{1}{20}$ ，连续通电和间断通电时均约为 $\frac{1}{2}$ 。

在间断通电试验时，在滑板(电刷)上装有热电偶以测量温升，其结果示如图 12。因为间断通电(直流 200A，1 分钟，停止通电 2 分钟)没有出现凹凸不平，可认为只有机械摩擦引起发热。所以，Gradia 的温升小，润滑性大。在这些试验中，偏心率 Gradia 约为 0.7%，烧结材约为 0.9%。

为测量架线的摩擦量，用同一试验机进行长时间试验。试验中，当滑板(电刷)的摩擦量约 5 毫米时，调换新的滑板(电刷)。行



图十 回转圆盘形实验装置

表5 试验条件

项 目	内 容
电 流	不通电、直流200A及间断通电 (DC 200A, 1分钟、不通电2分钟, 反复操作)
速 度	60公里/小时
压 紧 力	5.65公斤(实际车辆假定)
环境条件	大气中
匹 配 材	硬铜无轨电车线(用砂纸磨光)

程与滑板(电刷)磨损量的累计值如图1-3, 架线的磨损量示如图1-4。用烧结材料, 行程约100公里架线表面变粗糙, 在200公里以上滑板(电刷)出现明显的粘附和脱落。当架线粗糙时, 滑板(电刷)的磨损急剧增大, 达到异常磨损范围。

用Gradia没有出现这种异常现象, 滑板(电刷)及架线的摩

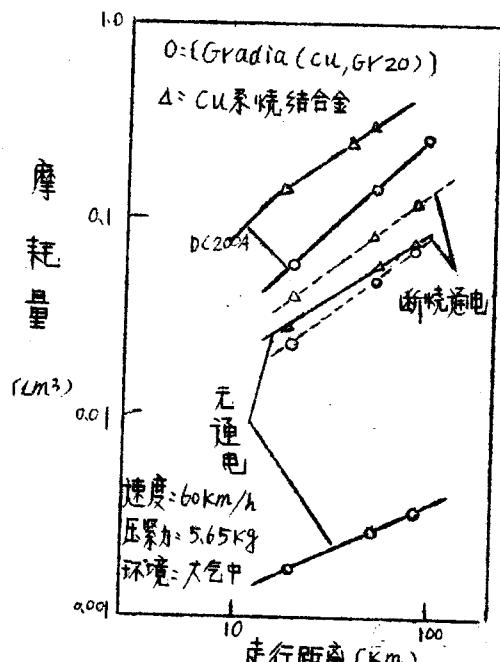


图 11 滑板的磨损量

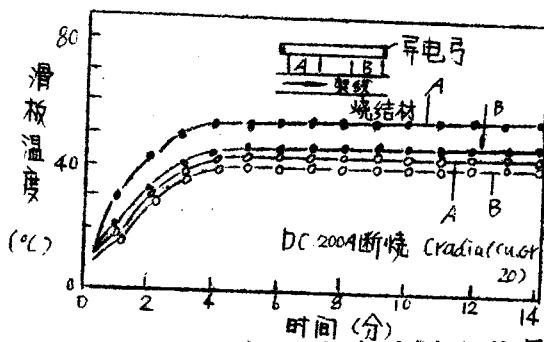


图 12 断续试验时测定结果

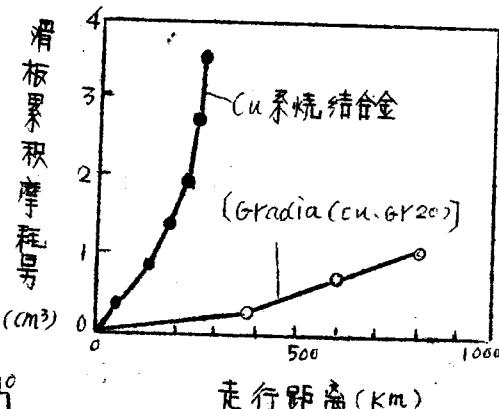


图 13 电刷滑块累积磨损量

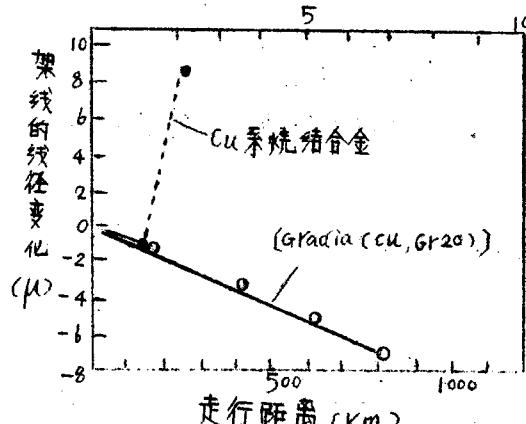


图 14 架线摩耗量

损量与行程近乎直线关系，显示出稳定磨损状态。此外，试验后的架线表面是光亮的，可认为没有粗糙和粘附现象。试验后架线表面的粗糙度：烧结材料是 0.12 毫米，Gradia 是 0.015 毫米。Gradia 的

特点是通过电流 200A，滑板（电刷）和匹配材料两者磨损都小，可确认是优秀的集电材料。

Gradia 的防振特性

Gradia 作为防振合金具有优秀的特性，在金属材料中，已知铸铁有比较高的衰减能。对铸铁中有广泛用途的 FC25、防振特性优秀的 FC10 及 Mn-Cu 系防振合金进行了比较，其结果示如图 15，Gradia (Al, Gr 20) 显示了特别优秀的特性。

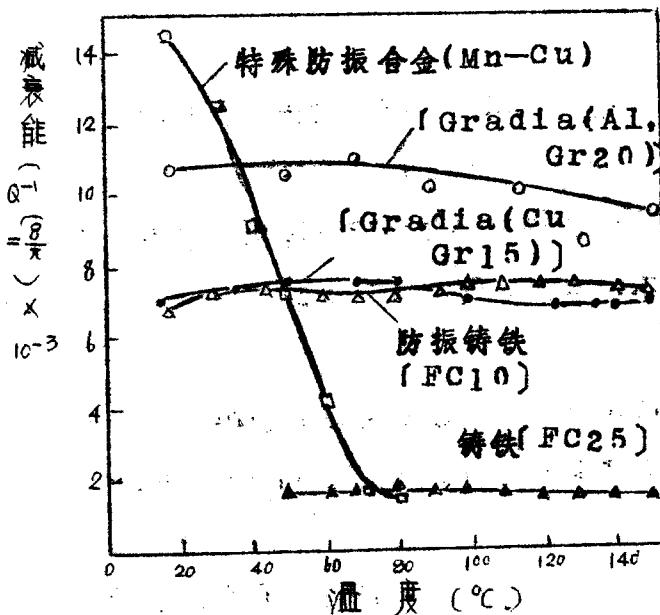


图 15
减衰能和温
度的关 系

Gradia 的用途

Gradia 的特性已示如表 2。概括地说，材料可适用在高荷重、小振幅及(忌)油的条件下，形状的限制也较少。对于这些条件都具备的应用，是 Gradia 的独特领域。

作为 Gradia 应用实例，照片 2 是振幅数毫米振动用的高荷重滑动板。照片 3 是在完全无油的条件下使用的球轴承，两者都有效地利用了 Gradia 的独特性能。因此，食品工业等完全无油条件下使用的滑动材料及高荷重小振幅用不加油滑动部件均适用。另外，由于应用 Gradia 材料可考虑省去加油机构。

作为集电材料，电车接电杆上端的小槽轮（滚轮）、极靴（导

向板、制动片、闸瓦等)等用本材料，可望得到良好的效果。

Gradia 是作为不加油滑动材料和集电材料开发，关于防振特性等尚未充分讨论。今后，包括这些在内，要有效地利用前述诸特性进行研究。

参 考 文 献

1. 塚田ほか：“家电制品にみるプラスチック化の推移”
Plastics Age June(1978) 70.
- 2 中守：“家庭生活多样化のなかで合理化 省力化”，
最新・未来技术读本(週刊ダイヤモンド別冊) 53.8.
138.
- 3 小太刀：“家电メーカーとして何を望むか”，プラス
チック・マテリアル，Vol.16, (1975), 36.

吴昌辉译自《工业材料》

1979. №1 59-64

王寄蓉校

石墨粒子包铜

(B.C. Pai, P.K. Rohatgi)

摘要：对直径 $2\text{--}200\mu\text{m}$ 的石墨粒子，确定了采用硫酸铜溶液和饱和硫酸铜溶液，通过置换处理来得到 $2\text{--}5\mu\text{m}$ 的包铜层的最佳条件。对于水溶液法和过饱和溶液法而言，发现需要通过 380°C 加热一小时使石墨粒子活化，以及添加 0.2% 的冰醋酸（按体积）来改善粒子的润湿性。在水溶液法中（仅适于 $40\text{--}200\mu\text{m}$ 的石墨粒子），包铜时石墨粒子悬浮在 250°C 下机械搅拌的 $0.2\text{M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中，在该溶液中添加 Zn 、 Al 或 Fe 作为置换剂。而对于 $2\text{--}200\mu\text{m}$ 的石墨粒子则需要采用过饱和溶液法。使用的溶液是（按重量）：2份活性炭粉，0.3份冰醋酸，7份 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，2份锌粒，1份水。本文所述的任一方法已成功地被采用了，并保持在铝基合金熔体中，以制造石墨弥散铸造铝合金。

引言：难溶粉末包金属和金属粉末上包金属的应用已日趋广泛^[1]。近几年来，已制备出在石墨、 SiC 、 Al_2O_3 和 SiO_2 粒子上包镍的制品，并通过液体冶金技术^[2, 3]弥散分布在铝基合金熔体中而获得特殊的复合材料。铝合金中包镍石墨粒子（由碳基法制备）的弥散分布，使合金具有优良耐磨性^[4]和抗粘附^[5]。包铜石墨粒子通过粉末冶金技术制备的电触点，与由铜粉和石墨粉混合而制备的制品相比较，其石墨粒子分布，耐腐蚀和耐磨性更好。

本研究的目的充分说明在 $2\text{--}200\mu\text{m}$ 大小的石墨粒子上，优选均匀而连续包铜的条件，以制备特殊成份的制品。在关于由 Zn 、 Fe 和 Al 置换 Cu 的置换过程动力学文献中^[7-10]有几篇报告具有实用价值。然而，关于石墨粒子包铜的最佳条件的研究则报导得不多。因为要使石墨粒子成功地分布在熔体中， 9.6% 以上的粒子^[2]面积必须由金属包复，因而包复铜的连续性是重要的。本文叙述了包复石墨粒子方法：a. 不饱和水溶液法包复 $40\text{--}200\mu\text{m}$ 的粒子，b. 过饱和溶液法成功地包复 $2\text{--}200\mu\text{m}$ 的粒子。被研究的

包复参数是：I. 石墨表面的活化处理。II. 在包复液中，石墨粒子表面的润湿性。III. 溶液中 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的浓度。IV. 杂质对包复的影响。V. 包复液的温度和。VI. 由硫酸铜溶液中用于置换铜的材料。

试验程序：不同大小混合在一起的石墨粒子，在空气中 380°C 加热一小时，使其表面活化，采用下述方法包铜。

不饱和水溶液法：将活化的石墨粒子放入 $0.2\text{M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中，并加入 0.2% 冰醋酸（按体积），以改善石墨粒子与包复液的润湿性。包复液在 250—400 v.p.m（即每分钟 250—400 转）搅拌，使粒子悬浮起来。并添加 0.5—1.0g 的锌粒。置换出来的铜包复在悬浮的石墨粒子上。得到铜颜色的包铜石墨粒子试图下沉。室温时 20—30 分内完成反应。此时，包复液变成无色，并且所有粒子在处理结束时都变成铜色。包铜粒子浸在一种混合溶液内，其成份是 75% H_2O 、10% H_2SO_4 、10% H_3PO_4 和 5% 的酒石酸，约 20 分钟，以纯化粒子的表面，然后洗涤以除去多余的酸，继之在 60°C 的烘箱内干燥，包铜粉末就储存在这种烘箱内。

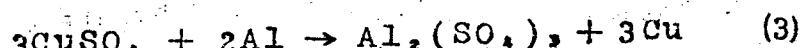
我们发现，应用水溶液法， $40-50\mu\text{m}$ 大小的粒子表面仅包复 60—70%，因此，就开了一种过饱和溶液法，以包复更细小的石墨粒子。

过饱和溶液法：采用这种方法， $2-200\mu\text{m}$ 范围内的所有石墨粒子都可以包复。活化的石墨粒子和冰醋酸、硫酸铜晶体，锌粒和水混合在一起，以得到一种浆液。这种浆液的典型成份是：2 份石墨粒子（按重量）（活化的），0.3 份冰醋酸，7 份 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，2 份锌粒和 1 份水。该浆液或者手工搅拌（20 r.p.m），或者放在旋转管子内，以保证混合适宜，室温时 20—25 分钟就完成包复反应。反应中温度升高到 $80-85^\circ\text{C}$ 。反应完成后，包铜粒子纯化（其方法与水溶液法的相似）。然而，所须要的铜随被包复的石墨粒子的大小而变化（表 1），而且石墨粒子与 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的比例也要相应变化，这是因为在任何情况下，包复的厚度在 $2-5\mu\text{m}$ 范围内，而不论粒子大小如何。

表1 连续包铜 $2\text{--}5\mu\text{m}$ 厚不同大小石墨粒子所须Cu的计算值和观察值

石墨粒子大小	包铜石墨粒子铜的百分重量观察值	连续包铜 $2\text{--}5\mu\text{m}$ 厚时，百分重量计算值
$200\mu\text{m}$ 及以上	15%	15—20%
$140\text{--}200\mu\text{m}$	25%	25—30%
$80\text{--}140\mu\text{m}$	40%	40—50%
$50\text{--}80\mu\text{m}$	50%	50—60%
$50\mu\text{m}$	65%	60—65%
$3\mu\text{m}$	80%	70—85%

结果和讨论：由于Zn、Fe、Al的电性与铜相比较负一些，就能通过置换反应从含铜盐中置换出来铜⁽⁸⁾⁽¹¹⁾：



由 CuSO_4 中刚置换出来的初生铜具有正电性，而悬浮在包复液中石墨表面似乎具有负电性⁽⁶⁾，因此，就有一个好机会使铜离子吸附在石墨粒子表面，并且通过不均匀成核⁽¹²⁾在其表面上成核。此外，在溶液内铜也能均匀成核⁽¹²⁾（由置换剂转移电子后⁽¹¹⁾）。由于铜均匀地沉淀在石墨粒子表面，因此石墨粒子表面将一直保持活化状态⁽¹²⁾。而吸附在粒子表面的任何气体可以通过在空气中或真空中加热而驱除掉（在空气中 380°C 加热一小时）。

水溶液法：添加0.2%冰醋酸（按体积），作为一种润湿剂以进一步改善包复液和活化的石墨表面的润湿性是理想的。若添加0.25%或更多的冰醋酸，将导致减慢沉淀反应，而添加0.5%以

上的冰醋酸时，则将导致包复层在干燥处理时剥落。

在石墨粒子包铜的水溶液处理时，对于完善包复所须的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 浓度是很严格的。低至 0.1M 时，大多数铜沉淀在置换剂上（Al 或 Zn 或 Fe），而仅少数铜包复在石墨粒子上。而当 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 浓度由 0.1M 增至 0.2M 时，则置换速度增加，开始包复石墨粒子，而不是包复 Zn（图 1）。然而，当浓度高于 0.2M 时，则包复厚度增加，并且如果包复液搅拌不适当的话，所增加的铜量以自由铜的形式开始沉淀（图 2）。若高于 0.4M 时，则发现从溶液中置换铜的过程是瞬刻发生的，甚至迅速搅拌时，仍有大量的自由铜沉淀出。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的浓度随着包复过程的进行而下降，下降到很低时，则反应停止。为了连续包复和包复所有的石墨粒子，我们不断地添加 1M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液，以保持其浓度在 0.2M 左右。不论粒子大小如何，包铜层的厚度在 2—5 μm 之间。因此，石墨粒子尺寸增加，则每单位重量石墨粒子包复所须铜量则减少（表 1）。很明显，2—5 μm 是包铜层的厚度，超过这个厚度时，则不连续的，孤立的铜沉淀就有可能连接起来。当 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 超过包复 2—5 μm 厚的需要时，首先包复石墨粒子，然后，在溶液内均匀成核，自由铜沉淀出。而硫酸铜仍存在，如果 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 不够时，则石墨粒子的包复（2—5 μm ）不是连续的，且没有自由铜。初始的，孤立的铜沉淀（取代连续薄膜）产生的原因可能是由于结晶的，或所处位置的特征，使石墨表面的某些部分适于铜的成核的缘故。

在水溶液处理时，大于 200 μm 的粒子由包复液内沉淀出来，而不能适当地包复。而粒子低于 45 μm 时，则发现有大量的铜以自由铜的形式沉淀出（图 3），而部分粒子表面还是不连续地包复，这可能是这类粒子小于 50 μm 时，粒子表面的性质发生变化，因而铜不能很快地沉积在其表面上。

过饱和溶液法：本方法与水溶液法不同点在于它可以包复比 50 μm 更小的石墨粒子（图 4、5）。活化的石墨粒子用冰醋酸浸湿，并与 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体、锌粒相混合，只有当添加溶解 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的少量水后，才开始反应。未活化的 80 μm 的石墨粒子，用

本方法处理时，甚至使用浸湿剂时，也表明是不连续包铜（图6）。没有浸湿剂（冰醋酸），活化的石墨粒子的包复性有所改善，但还不是全部包复（图7），而只有活化的石墨粒子与冰醋酸浸湿，才能均匀而又连续地包铜（图8）。

不论作为基底的石墨粒子的形状和大小如何，过饱和溶液法也能包 $2-5\mu\text{m}$ 的包铜层。如果添加的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 正好有 $2-5\mu\text{m}$ 的包铜层所须的铜，那末除了只有包铜石墨粒子以外，没有自由铜存在（图9）。如果 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 过多，则石墨粒子全部包复，过剩的铜以自由铜的形式沉淀出，而并不增加厚度（图10）。

在本方法中， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与水的最好比例是7，如果水太多，自由铜沉淀出。如果水太少，则实际上反应停止。锌粒与 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 反应，放出5个水分子，并马上稀释 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体，反应加快。然而当 ZnSO_4 开始沉淀出时，它就吸收结晶水，而 ZnSO_4 所吸收的水多于 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 放出的水，因此，开始时须要添加过量的水，这也是开始反应的须要。我们发现，如果浆液混合得不适当，那末，只有在水份适量的局部地方发生反应，并且 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ （白色晶体）一旦沉淀出来，这些局部地方的水份就消耗光，而反应实际上停止。而如果添加的水多于形成 ZnSO_4 的需要，浆液本身就发生了不必要的稀释，因而引起自由铜的沉淀。计算指出，对于有效而连续包复需水的确切量，相当于 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶时须要多添加的水（ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶时须要的水多于 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 放出来的水），然而也发现，在反应时由于温度升高，使浆液蒸发，因而在反应的最终阶段，须要多添加10%的水。

本过饱和溶液处理的效果是高的，这是因为(1)由硫酸铜释放铜是瞬时进行的，因而铜在石墨粒子表面的效用较高。(2)铜离子沉淀在石墨粒子上所走的距离是相当少的。

但是，如果 CuSO_4 溶液采用一种便宜的含铜矿的过滤液，或是化学工业的附产品，那么，水溶液法是较便宜的。

包铜石墨粒子的分散：用上述任何方法所得到的连续包铜粒子已成功地加入到机械搅拌的铝合金熔体中[13]，在搅拌和铸造铝