

石墨含量对铜基滑板烧结膨胀的影响^①

丁华东 浩宏奇 金志浩

(西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049)

摘要 研究了石墨含量对 Cu 基滑板烧结膨胀的影响与作用机理, 石墨的体积百分数依次为 0、7.1%、12%、13.5%、16.6%, 其对应的体膨胀率依次为 -6.4%、4.6%、16%、21%、32%。膨胀机理是石墨阻碍金属颗粒形成烧结颈, 使烧结初期因释放应变能和排放成型剂而引起的膨胀得以保留。烧结膨胀率与石墨含量近似于线性关系。

关键词 烧结 Cu 基粉末冶金 铜石墨材料 烧结模型

铜基滑板是电力机车受电弓弓头上的重要部件, 它直接与导线接触而集取电流。为使滑板具有自润滑和耐电弧烧蚀能力, 一般在滑板中添加 1%~5% (质量分数) 的石墨。添加石墨后, 铜基滑板中出现烧结膨胀现象, 人们对此现象早已熟知, 但未见到石墨含量对 Cu 基材料烧结膨胀的影响及其机理的文献资料。而这类材料中因含有一定量的 Sn 或/和 Cu-Sn 合金在 798 °C 有一包晶反应, 若烧结工艺控制不当, 此包晶反应会引起烧结体的膨胀, 故有文献^[1]将含石墨的 Cu 基材料烧结膨胀归因于此包晶反应。本研究配制成编号为 HD0、HD20、HD35、HD40、HD50 的铜基材料, 其对应的石墨含量依次为 0、2%、3.5%、4%、5% (质量分数); 为了便于讨论, 将石墨含量用体积分数来表示, 依次为 0、7.1%、12%、13.5%、16.6%。利用这些铜基材料测定其烧结后的膨胀率, 结合试样的成型和烧结过程分析其烧结膨胀机理。

1 实验设计

配制 HD 系列材料, 其组成为以 Cu 为基添加 Fe、Sn、Ni 的合金和石墨, 金属粉末粒度为 -200 目, 石墨粒度为 30 μ m。粉未经混合,

450 MPa 单向沿试样高度方向加压成型。试样外形尺寸为 250 mm \times 25 mm \times 10 mm。为改善成型性和减少粉料对模具的磨损, 成型前粉料中添加少量硬脂酸锌和 20 号机油。试样在烧舟中的摆放位置示于图 1, 烧结工艺为 880 °C, 3 h, H₂ 保护, 随炉冷却。

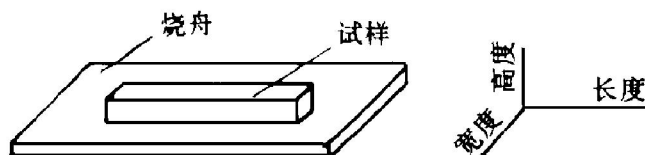


图 1 试样在烧舟中的摆放方式

2 结果与讨论

2.1 试验结果

表 1 和 2 中所列 HD0 烧结后的相对密度达 92.8%, 显示烧结工艺是合理的。对粉末冶金材料, 当总孔隙率小于 8% 时, 全部孔隙为闭孔隙; 即使继续烧结过程, 致密化过程也极为缓慢, 其方式是总孔隙数量下降, 而孔隙平均尺寸增大; 最小孔隙消失, 而大于一定临界尺寸的孔隙长大并合并, 同时闭孔隙球形化^[2]。

① 收稿日期: 1996-01-08; 修回日期: 1996-04-09 丁华东, 男, 35 岁, 博士研究生

表1 石墨含量与烧结膨胀率关系

合金试样	石墨含量/ (体积分数)	线膨胀率/%			体膨胀率 /%
		长度	宽度	高度	
HD0	0.0	-1.4	-2.2	-3.0	-6.4
HD20	7.1	0.4	0.6	3.9	4.8
HD35	12.0	1.4	2.6	11.3	16.0
HD40	13.5	2.6	3.9	13.6	21.0
HD50	16.6	3.8	6.2	20.0	32.0

注: 膨胀率 = [(烧结后尺寸 - 烧结前尺寸) / 烧结前尺寸] × 100%

表2 不同石墨含量材料烧结后的相对密度

合金试样	HD0	HD20	HD35	HD40	HD50
相对密度/%	92.8	82.8	75.8	72.7	66.4

2.2 不含石墨的Cu基合金致密化机理

Rhines用图2所示模型^[2]描述粉末烧结时二维颗粒接触面和孔隙的变化。图中(a)表示粉末压坯中,颗粒间原始点的接触;(b)表示在较低温度烧结时,颗粒表面原子扩散和表面张力所产生的应力使物质向接触点流动,逐渐扩大为面接触,孔隙相应缩小;(c)表示高温烧结后,接触面更加长大,孔隙继续缩小并球形化,最终使烧结体收缩。

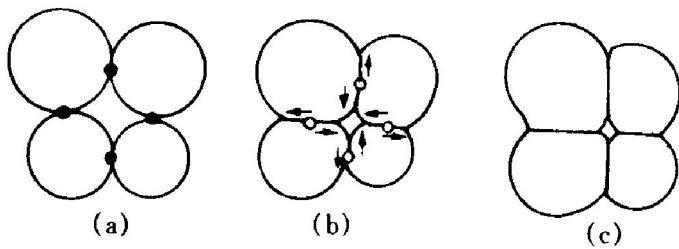


图2 烧结过程接触面和孔隙形状、尺寸的变化模型

对于粉末冶金烧结,大多数情况下压坯总是收缩的,但有时也会膨胀,其原因有^[2]:(1)低温烧结时压制内应力的消除抵消了一部分收缩,因此,当压力过高时,烧结后会胀大;(2)气体与润滑剂的挥发阻碍产品的收缩,因此,升温过快,往往使产品鼓泡胀大;(3)与气氛反应,生成气体妨碍压坯收缩。当压坯收缩时闭孔中气体的压力可增至很大,甚至超过引起孔隙收缩的表面张力,这时,孔隙收缩就停止;(4)烧结时间过长或温度偏高,造成聚晶

长大,会使密度略有降低;(5)同素异晶转变可能引起比容改变而导致体积胀大。

本文中,成型压力为450 MPa,在此压力作用下(Rhines烧结模型没有考虑成型压力的作用),金属粉末将产生弹塑性变形,粉末体内储存大量的应变能。在烧结初期,受热作用,应变能将释放,使压坯体积膨胀;压坯中的硬脂酸锌和20号机油也受热气化而从压坯中逸出,这些均是引起膨胀的因素。鉴于此,本文用图3所示模型来描述HD0合金烧结时二维颗粒接触面和孔隙的变化。图3(a)表示压坯受热前颗粒间的接触状态,由于成型时粉末的弹塑性变形,颗粒间为面接触;(b)烧结初期,受热作用,将释放压坯中储存的应变能,并有汽化后的硬脂酸锌和20号机油逸出,粉末颗粒得以恢复或近似于恢复其受压前的形状,颗粒间近似于点接触。继续烧结过程,依次出现图中(c)、(d)两过程,其实质与图2中的(b)、(c)两过程一样。

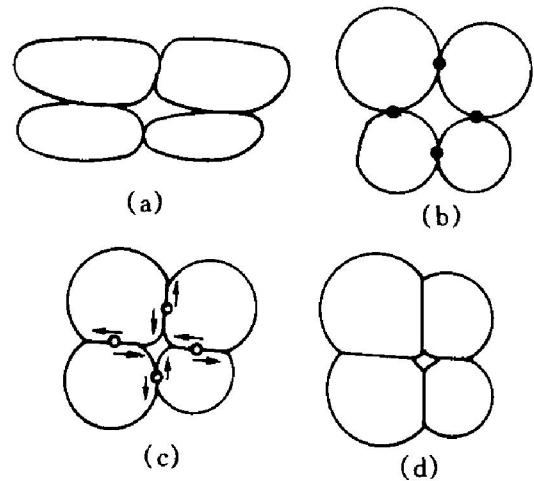


图3 HD0合金烧结模型

图3中(b)、(c)、(d)过程得以进行的条件是粉末颗粒间发生互扩散,表3的数据证实了Cu、Fe、Ni、Sn四组元能相互扩散,故可形成烧结颈并进行致密化过程。

合金中还存在另一种烧结机制,由Cu-Sn二元相^[3](图4)可知,当烧结温度高于Sn熔点或(和)Cu-Sn合金的液相线时,合金中会出现Sn和Cu-Sn液相,在某些小区域内,使固相颗粒(Cu、Fe、Ni)近似于悬浮在液相中,它

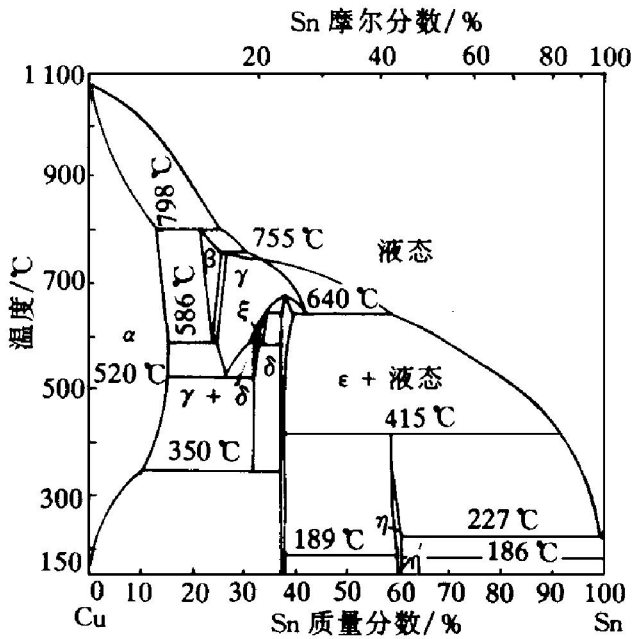


图4 Cu-Sn平衡状态图^[3]

表3 880 °C时, Cu、Fe、Ni、Sn的烧结扩散系数^[3]

基体	扩散系数/cm ² ·s ⁻¹			
	Cu	Ni	Fe	Sn
Cu	2.18 × 10 ⁻¹⁰	6.50 × 10 ⁻¹¹	2.12 × 10 ⁻¹⁰	2.00 × 10 ⁻¹⁰
Fe	4.21 × 10 ⁻¹¹	1.83 × 10 ⁻¹³	2.53 × 10 ⁻¹¹	2.15 × 10 ⁻¹⁰
Ni	1.15 × 10 ⁻¹²	2.32 × 10 ⁻¹³	7.80 × 10 ⁻¹³	8.40 × 10 ⁻¹³

们受液相表面张力的推动发生位移, 调整相互位置重新分布, 以达到最紧密的排布。在 Sn 和 Cu-Sn 液相中具有一定溶解度的 Cu、Ni 粉末, 还可借助于 Sn 和 Cu-Sn 液相进行物质迁移, 即固相颗粒表面的原子逐渐溶解于液相, 溶解度随温度和颗粒的形状大小而变化, 液相对小颗粒有较大的饱和溶解度, 导致小颗粒优先溶解, 颗粒表面的棱角和凸起部位(具有大曲率)也优先溶解, 结果是小颗粒趋向于减小, 颗粒表面趋向于平整光滑。而大颗粒的饱和溶解度较低, 液相中一部分过饱和的原子在大颗粒表面沉析出来使大颗粒得以长大。通过前面两种机制, 颗粒之间相互靠拢, 在颗粒接触表面产生固相烧结, 使颗粒形成坚固的固相骨架, 剩余液相填充于骨架间隙内, 在随后的冷却过程中凝固。

2.3 添加石墨的合金烧结过程分析

此类压坯中有弥散分布的石墨, 颗粒间的邻接关系可分三种情况: (1) 金属-金属, (2) 金属-石墨(3) 石墨-石墨。对于情况(1), 其烧结过程与 2.2 节相同, 对于情况(3), 由于烧结温度(880 °C)远低于石墨的熔点(3550 °C)和升华温度(3652 °C), 其塔曼温度指数^[2] α 小于 0.4, 低于石墨的起始烧结温度。而对于情况(2), 在成型压力作用下, 烧结前颗粒呈图 5 (a) 所示形态, 烧结初期, 受热作用而释放应变能, 颗粒形状示于图 5(b)。

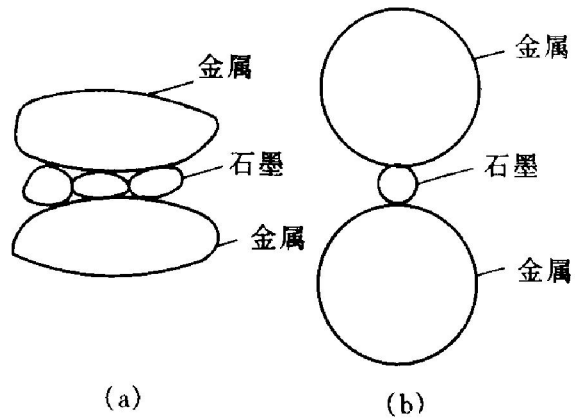


图5 金属-石墨烧结模型

由图 5(a) 至(b) 将引起烧结体的膨胀。金属原子不能通过石墨扩散, 石墨阻止了两金属颗粒间的物质迁移, 两金属颗粒无法形成烧结颈; 同时, 金属颗粒也不能与石墨形成烧结颈, 在随后的烧结过程中, 不会出现图 3(c) 和 (d) 的情形。

图 6 为 HD35 烧结后的微观组织, 由图可看出, 金属粉末颗粒已通过烧结联成一个整体, 而金属-石墨界面处却没有发生烧结, 因为此处金属粉末与石墨粉末的尖角等都存在。金属基体中的小黑点则为石墨和图 2 中所示烧结闭孔隙。

2.4 烧结膨胀率讨论

假设石墨粉中 C 原子溶于 Fe、Ni 中对烧结时试样尺寸变化没有贡献(由于合金中 Fe、Ni 含量低, 石墨与 Fe、Ni 相邻的几率远低于石墨与 Cu 的, 而 Cu 与 C 原子间没有相互作用, 故此假设引起的误差是极微小的)。在粉

末颗粒邻接关系中, 出现图5所示的邻接几率正比于石墨的含量, 而由图5和2.3节的分析可知, 烧结体的线膨胀近似地与图5中邻接关系在粉末体中全部邻接关系中所占的比率成正比, 于是, 烧结体中的线膨胀率与石墨含量近似呈线性关系。

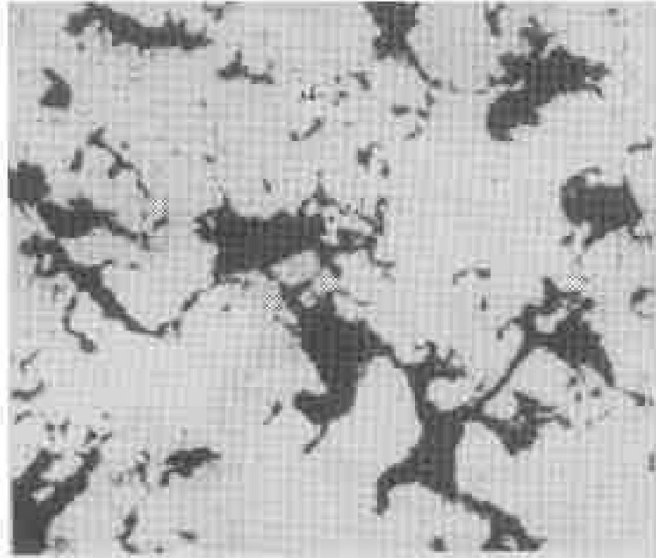


图6 HD35合金烧结组织

若用 X 表示材料中石墨的体积分数, 用 Y_L , Y_W , Y_H , 和 Y_V 分别表示烧结试样沿长、宽、高方向的和体积的膨胀率, 对表1数据作直线拟合, 可得:

$$Y_L = 0.30286X - 1.62012 \quad (1)$$

$$Y_W = 0.48667X - 2.56887 \quad (2)$$

$$Y_H = 1.35769X - 4.19974 \quad (3)$$

$$Y_V = 2.24617X - 8.62236 \quad (4)$$

将 $Y = AX + B$ 曲线和表1中的数据绘于图7中, 可见直线方程与实验值吻合较好。其相关系数依次为 0.98、0.99、0.99 和 0.99。

对 $Y = AX + B$ 方程中, 在长、宽、高方向上 Y 值的差异分析如下: 在成型时, 加压方向为高度方向, 沿高度方向储存的应变能最大; 应变能释放后, 沿高度方向的膨胀量也最大。沿长、宽方向的应变能释放引起的膨胀量低于高度方向的, 且沿此二方向膨胀时还会受到舟面与试样底面相对运动时摩擦阻力的制约 (参见图1), 由此引起 Y_H 与 Y_L , Y_W 的差异。

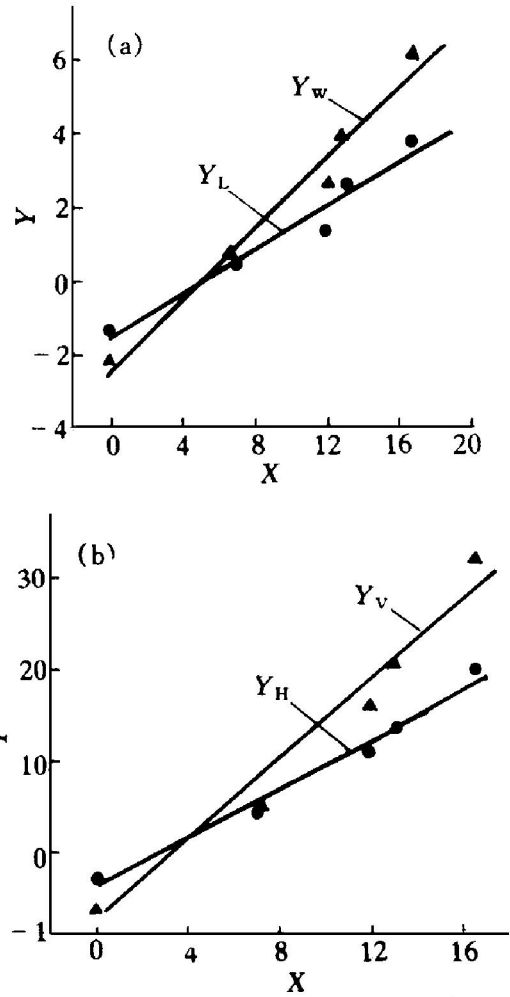


图7 石墨含量与烧结膨胀关系

至于 Y_L 与 Y_W 之差异, 则归于尺寸效应。

对于 HD0 合金, 烧结初期的应变能释放情况与上述相同, 但完成应变能释放所引起的膨胀过程后, 开始图2所示的烧结过程, 这一过程与前面的应变能释放几乎没有关系, 仅此分析, 则 Y_L , Y_W , Y_H 值应近于相等, 但烧结收缩时, 沿高度方向几乎不受约束, 而且还得到试样自身重力的帮助, 而沿长、宽方向收缩时, 要受到试样与舟面间摩擦阻力的约束, 从而使 Y_H 的绝对值大于 Y_L 、 Y_W 的。至于 Y_L 与 Y_W 之差异, 是由于尺寸效应引起的。

3 结论

(1) 压坯烧结初期总存在一个烧结膨胀过

程, 其原因是成型时压坯所储存应变能的释放和成型剂的排放。

(2) 石墨可阻碍金属粉末形成烧结颈, 将烧结初期的膨胀现象保存下来。

(3) 沿成型加压方向的线膨胀率最大, 因此方向应变能储存量最大。

(4) 试样与烧舟接触面间的摩擦阻力对试样烧结时的尺寸变化有阻碍作用。

(5) 试样膨胀率与石墨含量近似呈线性关

系。

参考文献

- 1 松山芳治著. 粉末冶金学. 北京: 科学出版社, 1978.
- 2 黄培云主编. 粉末冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- 3 Brandes Eric A. Smithells Metals Reference Book (sixth edition). Bodmin, Cornwall: Butterworth & Co (Publishers) Ltd, 1983.

INFLUENCE OF GRAPHITE CONTENT ON SINTERING EXPANSION OF COPPER BASE ALLOY

Ding Huadong, Hao Hongqi, Jin Zhihao

School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

ABSTRACT The influences of graphite content on the sintering expansion of copper base alloy and its expanding mechanism were investigated. The graphite contents were 0, 7.1%, 12%, 13.5% and 16.6% in volume fraction respectively, with the corresponding volume expanding ratios to be - 6.4%, 4.6%, 16%, 21% and 32%. The sintering expanding mechanism is that the graphite powders separate the metal powders and thus hinder the formation of neck during sintering, which makes the sintering expansion due to the releasing of strain energy and the burning off of binder in the early stage of the sintering process be reserved till the end of sintering, and the sintering expanding ratio is linear with the graphite content.

Key words sintering copper base powder metallurgy copper graphite material sintering model

(编辑 赖海辉)