

铜基自润滑复合材料的电弧烧蚀性能

钱刚¹, 凤仪¹, 黄晓晨¹, 张竞成¹, 刘文宏¹, 张学斌¹, 蔡承宇²

(1. 合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

(2. 浙江工贸职业技术学院, 浙江 温州 325002)

摘要: 研究了铜-30% (体积分数, 下同) 石墨、铜-30%二硫化钨和铜-30%二硫化钼 3 种铜基自润滑复合材料的抗电弧烧蚀性能。结果表明: 石墨熔点较高, 在电弧放电瞬间主要以氧化的形式损耗, 而二硫化钨和二硫化钼则会在电弧放电造成的高温下发生熔化甚至与铜基体发生化学反应, 所以铜-30%石墨复合材料的抗电弧烧蚀性能要优于铜-30%二硫化钨和铜-30%二硫化钼复合材料。铜基自润滑复合材料的电弧烧蚀机制主要有材料的氧化、熔化飞溅、内部化学反应以及疲劳脱落。

关键词: 铜基自润滑复合材料; 石墨; 二硫化钨; 二硫化钼; 电弧烧蚀

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)06-1818-06

滑动电接触材料的功能是在设备的固定部件和运动部件之间传导电流, 其在运行过程中受到机械载荷和电载荷的共同作用^[1-3]。理想的滑动电接触材料既要具备良好的减摩耐磨性能, 又要具备优异的电接触性能^[4,5]。铜基自润滑复合材料因其兼具铜基体优异的机械强度、良好的导电导热性能以及固体润滑剂(石墨、MoS₂、WS₂等)的自润滑特性, 是一种典型的滑动电接触材料, 常被用来制备电刷、受电弓滑板等滑动电接触元件^[6-8]。石墨是目前运用最广泛的一种固体润滑添加剂, 其优良的润滑特性源于其自身的层状晶体结构, 层与层之间较弱的范德华力使其在摩擦过程中易于发生滑移^[9-11]。过渡族硫化物 MoS₂、WS₂ 的晶体结构和润滑机制与石墨相似且润滑效果更好, 但 MoS₂ 和 WS₂ 会在高温下发生氧化, 导致润滑性能急剧降低^[12-15]; 同时石墨润滑膜具有一定的导电性能易于电流传导, 而 MoS₂ 和 WS₂ 形成的润滑膜导电性能较差, 对电流传导具有很大阻碍作用。

滑动电接触材料在通电运行条件下的磨损由机械磨损、电磨损以及电弧侵蚀 3 部分组成。载流过大以及因速度过快或者压力不足导致的摩擦界面接触不稳等因素都有可能引起火花烧蚀现象。电弧产生的瞬间高温会烧伤接触表面, 导致剧烈磨损, 此时电弧烧蚀在滑动电接触材料的整个磨损中将占据重要地位。滑动电接触材料的电弧烧蚀抗力是其重要性能指标之

一, 因此研究滑动电接触材料的抗电弧烧蚀性能有着非常重要的意义。

本实验采用粉末冶金热压法制备了铜-30%石墨(Cu-G)、铜-30%二硫化钨(Cu-WS₂)和铜-30%二硫化钼(Cu-MoS₂) 3 种铜基自润滑复合材料。采用自制电弧烧蚀装置对复合材料的抗电弧烧蚀性能进行测试, 并结合 SEM 烧蚀形貌对复合材料的烧蚀过程和烧蚀机理进行分析, 以研究不同固体润滑添加剂对铜基自润滑复合材料抗电弧烧蚀性能的影响。

1 实验

采用粉末冶金热压法制备铜基自润滑复合材料。具体流程如下: 将电解铜粉(纯度 99.5%, 粒径 $\leq 45 \mu\text{m}$)分别与石墨粉末(纯度 98.5%, 粒径 $\leq 45 \mu\text{m}$)、二硫化钨粉末(纯度 99.9%, 粒径 $\leq 45 \mu\text{m}$)或二硫化钼粉末(纯度 98.5%, 粒径 $\leq 45 \mu\text{m}$)按体积比 7:3 的配比在 QM-3SP04 型行星式球磨机中机械混合 10 h。然后将混合粉末在 ZT-40-20Y 型真空热压炉中进行等温热压烧结。烧结温度 750 °C, 升温速率 10 °C/min, 热压压力 30 MPa, 保温时间 60 min, 采用高纯氩气保护。最后将烧结后的复合材料机械加工成 $\Phi 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的烧蚀试样。

采用自制电弧烧蚀装置对铜基自润滑复合材料的抗电弧烧蚀性能进行测试, 其电路图如图 1 所示。将烧蚀试样抛光成镜面后固定在阴极载物台上作阴极;

收稿日期: 2017-06-15

基金项目: 安徽省自然科学基金面上项目(1808085ME122); 中央高校基本科研业务费专项资金(JZ2015HGBZ0473); 温州市科技计划项目(G20150023)

作者简介: 钱刚, 男, 1988 年生, 博士, 合肥工业大学分析测试中心, 安徽 合肥 230009, 电话: 0551-62904715, E-mail: qiangang.qg@163.com

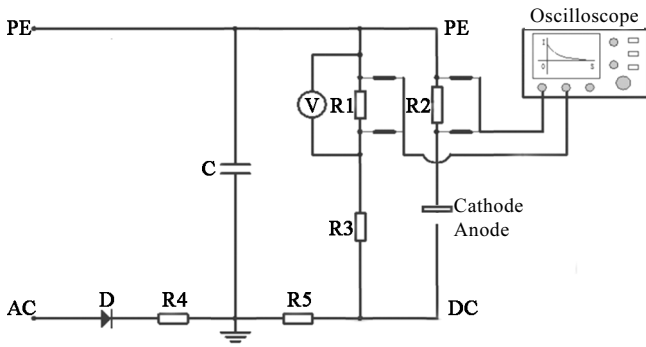


图 1 电弧烧蚀装置电路图

Fig.1 Circuit diagram of arc erosion device

以针尖状的不锈钢棒(棒身半径 5 mm, 针尖处半径 1 mm)作阳极。采用阳极在下, 阴极在上的方法, 将阳极固定在阴极下方, 使针尖正对试样表面, 以免电弧击穿过程中不锈钢棒熔化形成的金属液滴落到试样表面, 影响实验分析。在阴阳两极间施加 8 kV 的直流电压, 阳极以 0.2 mm/min 的速度缓慢接近阴极试样, 直至阴阳两极间发生电弧间隙击穿时停止移动。采用 ADS1102CAL 型数字存储示波器采集电弧击穿瞬间的电流波形。本实验在大气环境(相对湿度 45%~65%, 温度 15~25 °C)下进行, 每个试样进行 100 次电弧击穿实验。最后采用 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜观察试样表面电弧烧蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 铜基自润滑复合材料的基本特性

图 2 为 3 种铜基自润滑复合材料热压烧结后的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出, 烧结后 3 种复合材料仍由铜和固体润滑剂组成, 并没有产生新的物相。XRD 结果表明, 热压烧结过程中固体润滑剂并没有发生热分解或者与铜基体发生化学反应, 复合材料中各组元仍保持自身稳定存在, 这就保证了复合材料良好

的机械强度和自润滑特性。图 3 为 3 种铜基自润滑复合材料的显微组织照片。从图中可见, 黑色粗条状的石墨以及黑色细条状的 WS₂ 和 MoS₂ 弥散均匀地分布在灰白色铜基体中, 且复合材料组织致密, 没有明显孔隙。复合材料中固体润滑剂的颗粒尺寸不同是因为机械球磨过程中 WS₂ 和 MoS₂ 相对石墨容易被碾碎, 导致其颗粒尺寸相对较小。

表 1 是 3 种铜基自润滑复合材料烧结后的主要物理和力学性能。从表中可以看出, 热压烧结后 3 种复合材料的相对密度均高于 97%, 表明这 3 种复合材料都具有致密的微观组织。三者间相对密度的区别是由复合材料中石墨、WS₂ 和 MoS₂ 的颗粒尺寸不同所致。相比于石墨, 复合材料中 WS₂ 和 MoS₂ 的颗粒尺寸较小, 与铜基体间的接触界面面积较大, 孔隙较多, 导致 Cu-WS₂ 和 Cu-MoS₂ 复合材料的相对密度较低。Cu-WS₂ 和 Cu-MoS₂ 复合材料的导电性能相差不多, 而 Cu-G 复合材料的导电性能却明显优于它们。这是因为石墨具有一定的导电性能, 而 WS₂ 和 MoS₂ 导电性能较差, 所以在铜基体体积分数相同的情况下, Cu-G 复合材料的导电性能要优于 Cu-WS₂ 和 Cu-MoS₂ 复合材料。Cu-WS₂ 和 Cu-MoS₂ 复合材料的布氏硬度

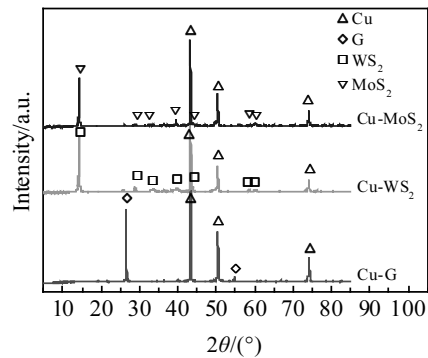


图 2 铜基自润滑复合材料的 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the Cu-based self-lubricating composites

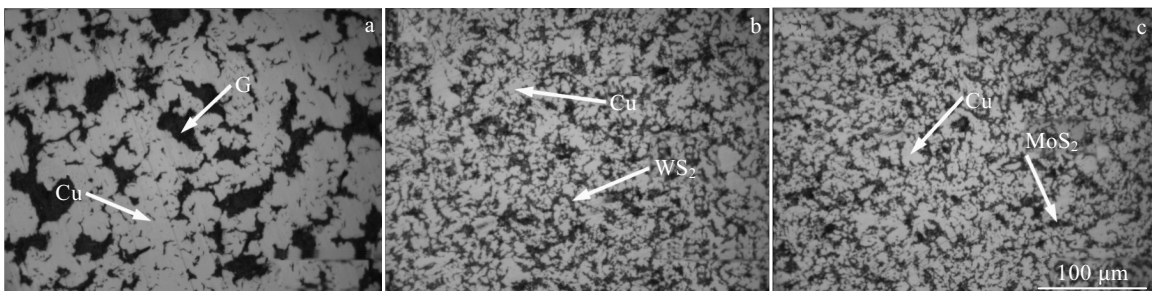


图 3 铜基自润滑复合材料的显微组织照片

Fig.3 Microstructures of the Cu-based self-lubricating composites: (a) Cu-G, (b) Cu-WS₂, and (c) Cu-MoS₂

表 1 铜基自润滑复合材料的物理和力学性能

Table 1 Physical and mechanical properties of Cu-based self-lubricating composites

| Composite | Relative density/ % | Electrical resistivity/ $\times 10^{-8} \Omega \cdot m$ | Brinell hardness/ $\times 10 \text{ MPa}$ | Bending strength/ MPa |
|---------------------|------------------------|--|--|--------------------------|
| Cu-G | 99.43 | 3.58 | 51.12 | 135.21 |
| Cu-WS ₂ | 97.21 | 5.25 | 71.98 | 153.53 |
| Cu-MoS ₂ | 97.16 | 5.22 | 72.76 | 151.56 |

和抗弯强度相差不大，但却明显高于 Cu-G 复合材料。这是因为石墨在复合材料中呈粗条状分布，其对铜基体的割裂作用要大于弥散细小分布的 WS₂ 和 MoS₂。

2.2 电弧电流和耐电压强度

图 4 为 3 种铜基自润滑复合材料在电击穿瞬间的电弧电流随时间变化曲线。从图中可以看出，这 3 种复合材料在电击穿瞬间的电流波形基本一致，各项参数差别不大。电击穿瞬间峰值电流约为 30 A，电弧持续时间(电弧在材料表面驻留时间)在 25 ms 左右，一次电击穿实验的放电量为 0.315 C。材料在给定的触头间隙抵抗电压不被击穿的能力称为耐电压强度。本

实验采用动态耐电压强度测量方法，以电击穿瞬间阴阳两极间的电压 (8 kV) 除以两电极间的距离得出复合材料的耐电压强度。3 种铜基自润滑复合材料在 100 次电击穿实验中的耐电压强度和击穿次数的关系如图 5 所示。可见在大气环境下，3 种铜基自润滑复合材料的耐电压强度相差不大，都在 $2.1 \times 10^6 \sim 2.4 \times 10^6 \text{ V/m}$ 之间波动。

2.3 烧蚀机理分析

阴极试样表面在电击穿后的烧蚀形貌可以反映电极材料抵抗电弧烧蚀的能力。图 6a、6b 和 6c 分别为这 3 种铜基自润滑复合材料一次电击穿后的宏观烧蚀形貌，图 6a₁、6b₁ 和 6c₁ 分别为对应的烧蚀中心区域形貌。对比图 6a、6b 和 6c 可以发现，Cu-G 复合材料一次电击穿后的烧蚀区域呈不规则形状，烧蚀面积较大，但材料烧蚀较轻微；而 Cu-WS₂ 和 Cu-MoS₂ 复合材料表面烧蚀区域大致呈圆形，烧蚀面积相对较小，但材料烧蚀严重。电极材料的抗电弧烧蚀性能由材料的热导率、电导率以及熔点等因素共同决定，材料的熔点越高、导电导热性能越好，其抗电弧烧蚀性能也

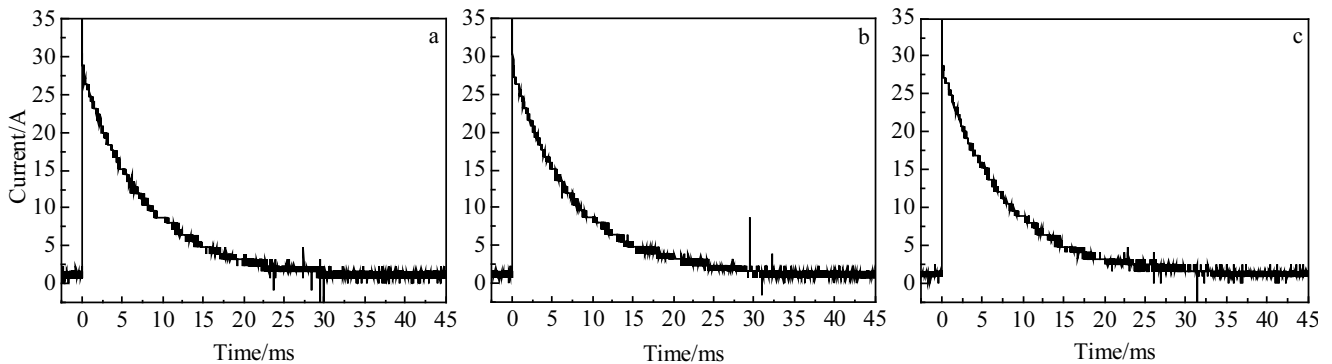


图 4 铜基自润滑复合材料的电弧电流随时间变化曲线

Fig.4 Arc current versus discharge time curves of the Cu-based self-lubricating composites: (a) Cu-G, (b) Cu-WS₂, and (c) Cu-MoS₂

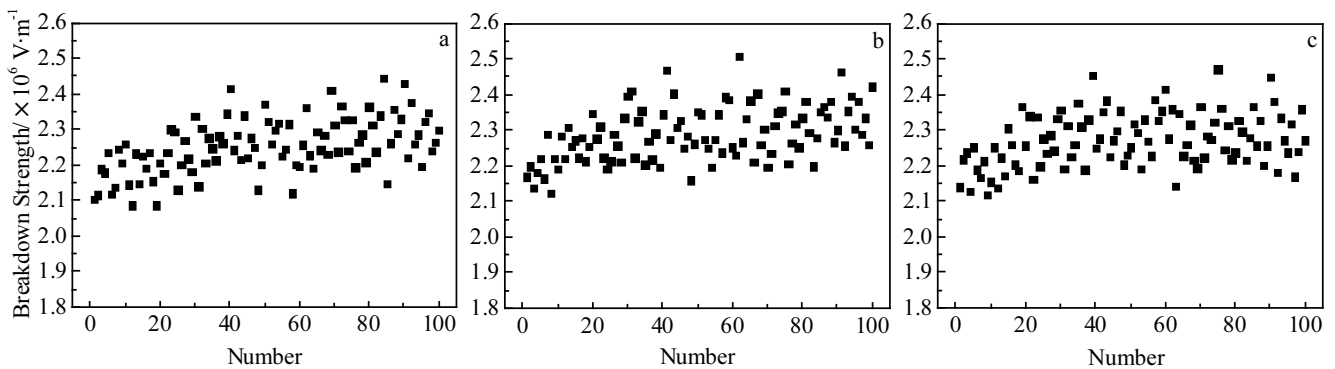


图 5 铜基自润滑复合材料的耐电压强度分布图

Fig.5 Relation between breakdown strength and breakdown number of the Cu-based self-lubricating composites:

(a) Cu-G, (b) Cu-WS₂, and (c) Cu-MoS₂

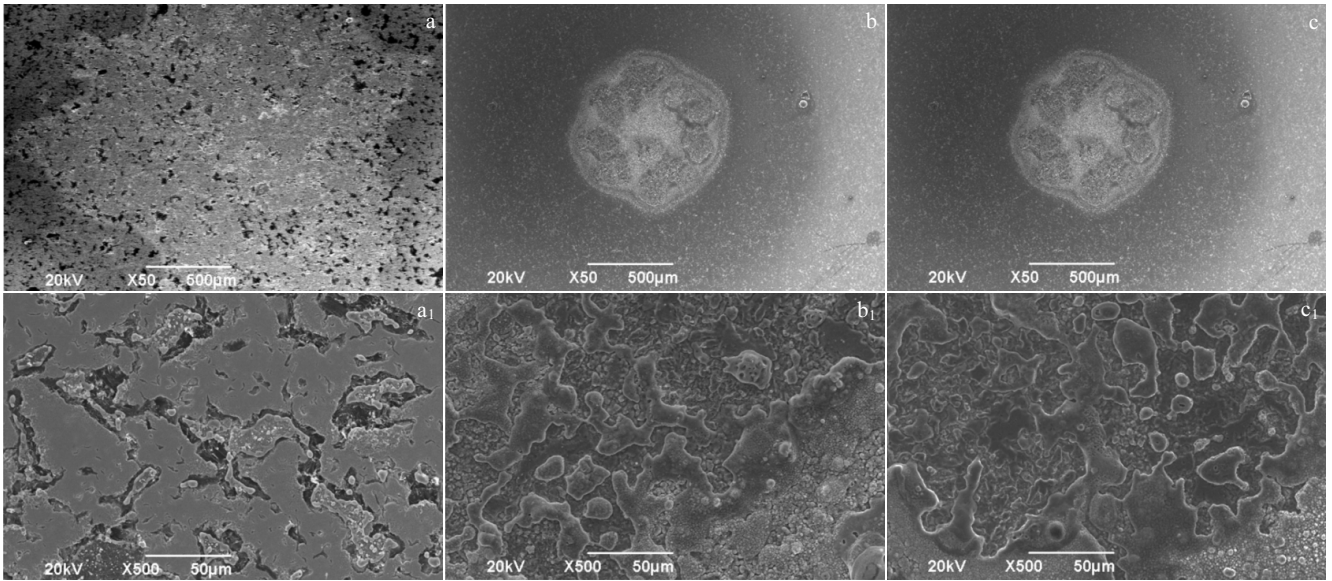


图 6 铜基自润滑复合材料一次电击穿后的烧蚀区域形貌

Fig.6 Morphologies for the erosion regions of the Cu-based self-lubricating composites after the first breakdown:
(a, a₁) Cu-G, (b, b₁) Cu-WS₂, and (c, c₁) Cu-MoS₂

就越强。在复合材料表面起弧放电的瞬间，电弧根部产生的大量热量将集中释放在材料的表层和近表层中。当材料表面局部区域温度超过基体金属铜的熔点时，复合材料表层的基体金属铜便会迅速熔化，形成金属熔池。熔融的金属液体将不断挥发或在表面张力和电弧电磁搅拌力的作用下产生一定的流动，并以小液滴的形式从材料表面飞溅出去。Cu-G 复合材料中的石墨熔点相对较高，在电击穿瞬间难以挥发，损失形式主要是氧化，烧损较轻微。从图 6a₁ 中可以看出，Cu-G 复合材料表面基体部分因金属发生熔化飞溅损失一层材料，变得光滑，而石墨区域基本覆盖一层从附近基体部分飞溅而来的熔融金属铜。Cu-WS₂ 和 Cu-MoS₂ 复合材料中的 WS₂ 和 MoS₂ 熔点较低，虽然电弧放电的位置优先集中在复

合材料表面的金属铜基体上，但电弧放电造成的材料表面高温除使 WS₂ 和 MoS₂ 发生氧化外，还会使它们发生熔化甚至与铜基体发生化学反应，所以材料烧损较严重，表面有明显较深的烧蚀坑，如图 6b 和 6c 所示。从图 6b₁ 和 6c₁ 可以发现，Cu-WS₂ 和 Cu-MoS₂ 复合材料一次电击穿后的烧蚀区域整体呈现材料熔融形貌，并不像 Cu-G 复合材料基体部分和石墨部分烧蚀形貌区别那么明显。这是由于材料整体在电弧产生的高温下熔化、凝固以及内部发生反应的结果。图 7 是铜基自润滑复合材料一次电击穿后的烧蚀区域边缘形貌。从图 7b 和 7c 可以看出，Cu-WS₂ 和 Cu-MoS₂ 复合材料烧蚀区域边缘因材料熔化飞溅形成大量的球形颗粒，且烧蚀区与未烧蚀区区别明显，表明烧蚀严重。而由图 7a 可知，Cu-G

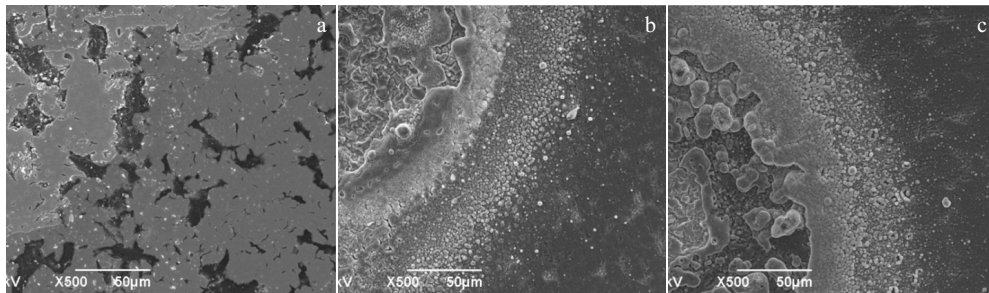


图 7 铜基自润滑复合材料一次电击穿后的烧蚀区域边缘形貌

Fig.7 Morphologies for the edge of erosion regions of the Cu-based self-lubricating composites after the first breakdown:
(a) Cu-G, (b) Cu-WS₂, and (c) Cu-MoS₂

复合材料烧蚀区域边缘飞溅很少,烧蚀区与未烧蚀区差别不大,表明烧蚀较轻微。

图 8 是 3 种铜基自润滑复合材料经 100 次电击穿后的烧蚀区域形貌。从图 8 可见,复合材料经 100 次电击穿后的烧蚀区域均出现了裂纹及材料脱落现象,这是电弧烧蚀相互叠加产生的效果。在电弧放电产生的热应力的反复作用下,复合材料表层铜基体和固体

润滑剂颗粒结合较薄弱的部位会萌生疲劳裂纹,并随着烧蚀次数的增加,裂纹进一步扩展、延伸,最终导致表层材料脱落。从图 8 中还可以发现,Cu-WS₂ 和 Cu-MoS₂ 复合材料经 100 次电击穿后表面都形成大量疏松的孔洞,而 Cu-G 复合材料则基本没有,这可能是由于烧蚀区域表层材料组成不同所致。图 9 是 3 种铜基自润滑复合材料烧蚀区域的 EDX 能谱。从图 9

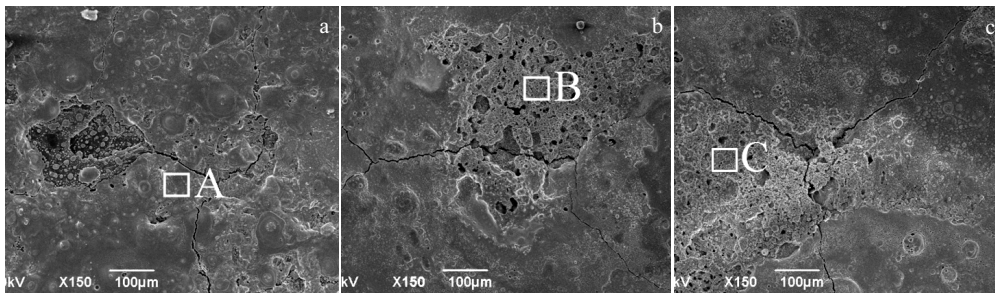


图 8 铜基自润滑复合材料经 100 次电击穿后的烧蚀区域形貌

Fig.8 Morphologies for the erosion regions of the Cu-based self-lubricating composites after 100 times breakdown: (a) Cu-G, (b) Cu-WS₂, and (c) Cu-MoS₂

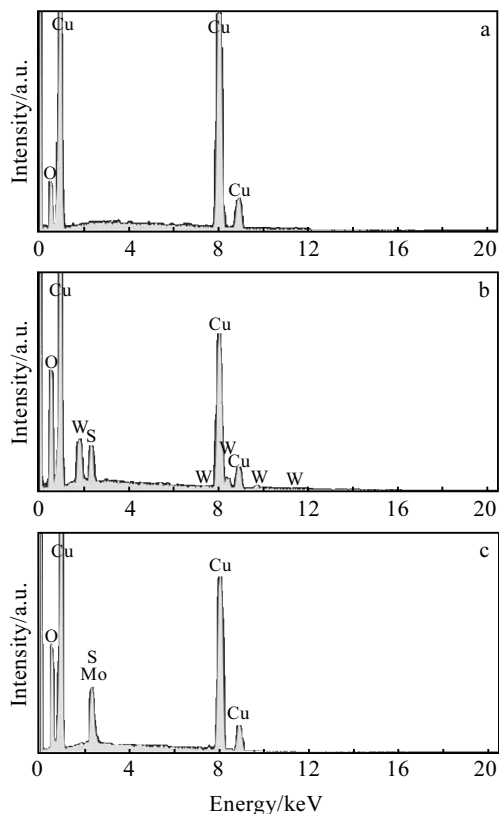


图 9 铜基自润滑复合材料烧蚀区域的 EDX 能谱

Fig.9 EDX spectra for the erosion regions of the Cu-based self-lubricating composites: (a), (b), and (c) correspond to the white line surrounding area A, B and C in Fig.8

中可以看出,Cu-G 复合材料的烧蚀表面主要由 Cu 和 O 元素组成,基本没有 C 元素的存在;而 Cu-WS₂ 和 Cu-MoS₂ 复合材料的烧蚀表面除 Cu 和 O 元素外,还有大量 W、Mo 及 S 元素存在。石墨熔点相对较高,在电弧放电过程中的损失形式主要是氧化,而且在极高温下石墨和铜也不会互溶或者发生化学反应^[16,17],导致材料烧蚀区域因金属飞溅而基本被一层铜的氧化层所覆盖;然而,电弧放电造成的材料表面高温除使 WS₂ 和 MoS₂ 发生氧化外,还会使它们发生熔化甚至与铜基体发生化学反应,因此 Cu-WS₂ 和 Cu-MoS₂ 复合材料烧蚀区域表层材料中除了大量熔融金属铜外,还有 WS₂ 和 MoS₂ 以及它们与铜的反应产物存在。大量疏松孔洞的存在也表明 Cu-WS₂ 和 Cu-MoS₂ 复合材料的抗电弧烧蚀性能要弱于 Cu-G 复合材料。综合上述分析可知,铜基自润滑复合材料的电弧烧蚀机制主要有材料的氧化、熔化飞溅、内部化学反应以及疲劳脱落。

3 结 论

1) 电弧放电的位置优先集中在复合材料表面的金属铜基体上,因此固体润滑剂对电击穿瞬间的电流波形和耐电压强度影响不大。

2) 由于石墨熔点较高,在电弧放电瞬间主要以氧化的形式损耗,而 WS₂ 和 MoS₂ 则会在电弧放电造成的材料表面高温下发生熔化甚至与铜基体发生化学反应,所以 Cu-30%G 复合材料的抗电弧烧蚀性能要优于

Cu-30%WS₂ 和 Cu-30% MoS₂ 复合材料。

3) 铜基自润滑复合材料的电弧烧损机制主要有材料的氧化、熔化飞溅、内部化学反应以及疲劳脱落。

参考文献 References

- [1] Rong Mingzhe(荣命哲). *Electrical Contact Theory(电接触理论)*[M]. Beijing: China Machine Press, 2004: 1
- [2] Hu Z L, Chen Z H, Xia J T *et al.* *Wear*[J], 2008, 265(3-4): 336
- [3] Jia S G, Liu P, Ren F Z *et al.* *Wear*[J], 2007, 262(7-8): 772
- [4] Yasar I, Canakci A, Arslan F. *Tribol Int*[J], 2007, 40(9): 1381
- [5] He D H, Manory R. *Wear*[J], 2001, 249(7): 626
- [6] Ma X C, He G Q, He D H *et al.* *Wear*[J], 2008, 265(7-8): 1087
- [7] Cho K H, Hong U S, Lee K S *et al.* *Tribol Lett*[J], 2007, 27(3): 301
- [8] Huang S Y, Feng Y, Liu H J *et al.* *Mat Sci Eng A-Struct*[J], 2013, 560: 685
- [9] Scharf T W, Prasad S V. *J Mater Sci*[J], 2013, 48(2): 511
- [10] Zhang G Y, Jiang X, Wang E G. *Science*[J], 2003, 300: 472
- [11] Stone D, Liu J, Singh D P *et al.* *Scripta Mater*[J], 2010, 62(10): 735
- [12] Savan A, Pfluger E, Vournard P. *Lubr Sci*[J], 2000, 12(2): 185
- [13] Hiraoka N. *Wear*[J], 2001, 249(10): 1014
- [14] Greenberg R, Halperin G, Etsion I *et al.* *Tribol Lett*[J], 2004, 17(2): 179
- [15] Scharf T W, Rajendran A, Banerjee R *et al.* *Thin Solid Films* [J], 2009, 517(19): 5666
- [16] Berner A, Fuks D, Ellis D E *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 1999, 144-145(1): 677
- [17] Liu Y W, Zhang C Y, Qiao S R *et al.* *Mod Phys Lett B*[J], 2009, 23(27): 3281

Arc Erosion Properties of Cu-based Self-lubricating Composites

Qian Gang¹, Feng Yi¹, Huang Xiaochen¹, Zhang Jingcheng¹, Liu Wenhong¹, Zhang Xuebin¹, Cai Chengyu²

(1. Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. Zhejiang Industry & Trade Vocational College, Wenzhou 325002, China)

Abstract: The arc erosion properties of Cu-30vol%graphite, Cu-30vol%WS₂ and Cu-30vol%MoS₂ self-lubricating composites were investigated. The results demonstrate that graphite cannot be melted and is mainly lost in the form of oxidation during the arc discharge process because of its extremely high melting point. In contrast, WS₂ and MoS₂ are melted and even react with the Cu matrix due to the high temperature caused by the arc discharge. Therefore, the arc erosion resistance of Cu-30vol%graphite composite is better than that of the Cu-30vol%WS₂ and Cu-30vol%MoS₂ composites. The main arc erosion mechanism of Cu-based self-lubricating composites is found to be oxidation, melting, ejecting, internal chemical reaction and fatigue peeling.

Key words: Cu-based self-lubricating composites; graphite; WS₂; MoS₂; arc erosion

Corresponding author: Feng Yi, Ph. D., Professor, Instrumental Analysis Center, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, Tel: 0086-551-62904715, E-mail: fyhfut@163.com