

机械合金化制备 Cu-Pb 合金粉末的研究

刘玉红, 史庆南

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 研究了用机械合金化(MA)的方法制备非互溶体系的 Cu-Pb 合金粉末的机制, 对 MA 过程中粉末的结构、组织形态的变化及 Pb 的分布进行跟踪分析. 实验结果表明, Cu 粉和 Pb 粉经机械合金化后可得到组织均匀、无偏析的合金粉末, 为下一步的压制、烧结工艺提供了组织保障.

关键词: 机械合金化; 自润滑材料; Cu-Pb 合金; 固溶体

中图分类号: TG135+.6

文献标识码: A

文章编号: 1007-855X(2001)02-022-04

0 引言

Cu-Pb 合金作为固体自润滑轴承减摩材料^[1], 其承载能力大, 耐磨性能好, 疲劳强度高. 这类轴承运转时在摩擦热的作用下, 固体润滑材料不断渗出、转移并在对磨面上形成了转移膜, 有助于降低摩擦阻力和摩擦温升, 能够提高材料的抗粘结性、抗卡滞能力. 在基体磨损时, 基体中的自润滑材料逐步露出, 起到修补作用, 从而延长其使用寿命. 本文用机械合金化(Mechanical Alloying, 简称MA)^[2~5]的方法制备固体自润滑轴承减摩材料——Cu-Pb合金粉末, 其过程主要是将原始粉末放在高能球磨机中, 通过磨球与磨球之间, 磨球与料罐之间的碰撞、挤压, 重复的发生塑性变形、加工硬化、断裂、焊合, 达到原子之间的相互扩散而形成合金粉末. 这一方法在工业生产中具有极大的价值, 对于非互溶合金材料的研究及制造技术也将是一个重大的突破.

1 试验材料及方法

试验用材料为 Cu 粉和 Pb 粉, 纯度为 99.99%, 粒度为 100 目. 按原子比 Cu:Pb=68:32 配料, 球料比选为 5:1(质量量比), 装入行星式高能球磨机中球磨, 研磨介质为高铬钢球, 球径为 $\varnothing 5\sim 20$ mm(搭配比例自配). 抽真空后充入高纯氩气作为保护气氛, 将球磨罐密封, 球磨转速为 200 r/min. 球磨过程中, 每隔 5 h 取出少量粉末供分析检测用.

采用 Y-4Q 型自动 X-ray 衍射仪对粉末进行 X-ray 衍射分析, 观察其衍射波峰的变化, 确定是否有新的合金相生成及球磨过程对 Cu、Pb 粉末粒度和固溶性的影响. 在 EPMA-8705 型电子探针上观察其内部微观组织以及定量分析各个微区域的成分, 鉴定 Cu、Pb 粉末经过适当的时间球磨是否达到固溶、均匀弥散分布的效果.

2 实验结果及讨论

观察 Cu-Pb 二元合金相图(如图 1), Cu-Pb 液态下高于某一温度均为液相, 在某一温度范围又生成两种不同液相分层. 继续冷却至大约为 954℃ 后 Cu 的固相出现而 Pb 仍为液相. Cu-Pb 共晶温度仅比纯 Pb 的熔点低一度(326℃), 共晶体含 Pb 达 99.94%. Pb 在金相磨片上呈网状分布的黑点, 颗粒较大时呈灰黑色块状, Pb 的存在严重降低了 Cu 的高温塑性^[6], 显然, Cu-Pb 合金在凝固过程中出现严重的比重偏析, 形成以较高熔点的 Cu 核心, 外层为低熔点的

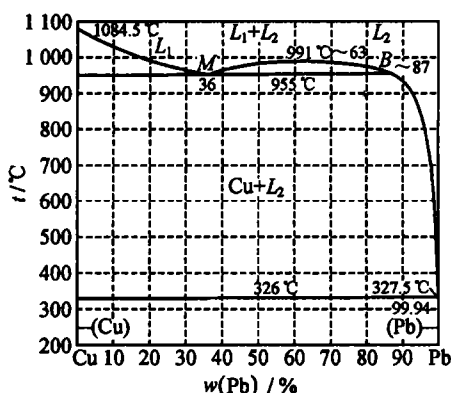


图 1 Cu-Pb 二元平衡相图

收稿日期: 2000-11-14; 基金项目: 云南省自然科学基金(项目编号: 98E041M).

第一作者简介: 刘玉红(1971.12~), 女, 1998 级硕士研究生; 主要研究方向: 机械合金化弥散强化复合材料.

Pb 壳和 Pb 的网状结构. 通过 MA 技术可使晶体缺陷增殖, 体系位能升高而处于一种新的非平衡态, 从而得到无偏析、组织均匀的 Cu-Pb 合金.

2.1 MA 粉末组织结构特征

图 2~4 为不同球磨阶段的 Cu、Pb 粉末在 EPMA-8705 型电子探针下观察到的粉末组织. 由图可见, 在球磨初始阶段, 粉末复合颗粒的内部组织呈现层状结构特征(见图 2), 其中颜色较深的为 Cu 相, 呈白亮的区域为 Pb 相, 整体看来, Pb 在层片状的 Cu 基体上的分布十分不均匀. 即在球磨初期, 球磨对 Pb 粒子及 Cu 基体晶粒的细化作用较弱, Cu-Pb 粉末的总体变形程度相对较小, Pb 元素向 Cu 基体中的扩散和固溶速度缓慢. 对 Cu 铅来说在短的时间内, Pb 要在 Cu 基体上均匀分布, 向 Cu 相中发生固溶的可能性较小.

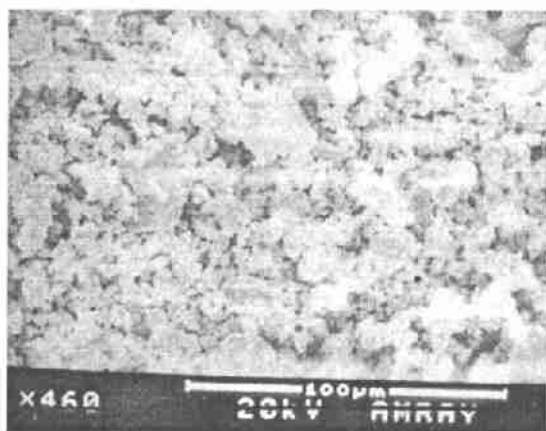
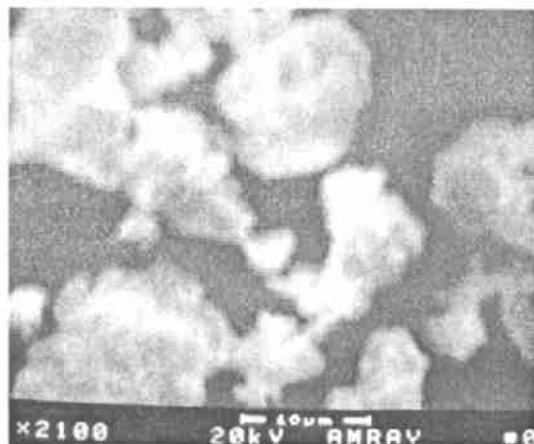


图 2 球磨 20 h 粉末的颗粒形貌图



3 球磨 40 h 粉末的颗粒形貌



图 4 球磨 50 h 的粉末颗粒形貌

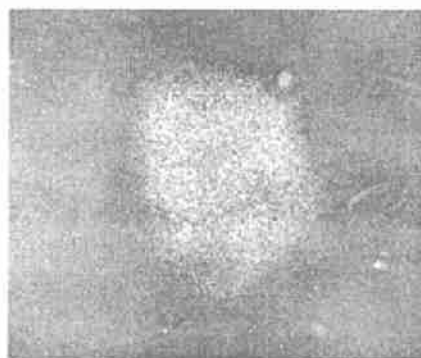


图 5 球磨 50 h 的粉末颗粒上的 Pb 分布

随着球磨时间的进一步延长, 如图 3 所示, 粉末呈现颗粒状分布, 有的已成团粒状, 最初的层片状结构已不明显, 整个颗粒内部各部分的明暗对比度也变弱. 粉末晶粒在球磨过程中进一步碎化, 新界面及晶粒内部的位错明显增多以及由位错引起的微应力对合金化过程有利. 加之温度有所升高, 使原子扩散速度加快, 从而提高 Pb 元素在 Cu 基体中的固溶度, Pb 在 Cu 基体中的分布也进一步趋向均匀化(如图 4), 图 5 为粉末颗粒的背散射电子照片, 从图 5 明显地看出 Pb 已非常均匀地分布于 Cu 基体上. 粉末呈团粒状, 其各部分的明暗几乎没有明显区别, 且微弱的明暗分布已基本均匀, 表明 Pb 几乎全部扩散在铜相中均匀弥散固溶, 形成过饱和固溶体^[7].

在高能球磨过程中, Cu、Pb 粉体生成表面缺陷及高密度位错, 发生晶格畸变, 为溶质元素 Pb 在 Cu 基体中扩散提供了便利条件. 球磨过程中 Cu、Pb 粉末不断细化, 纳米亚晶界的存在, 使粉体表面积迅速增大, 表面能也迅速增加, 活性增加, 吸附也变得容易. 这样在球磨介质冲击力的作用下, 合金粉末经冷焊、破碎、再冷焊、再破碎的动态过程, 大大促进了扩散过程的发生, 此强制扩散将导致形成过饱和和均匀弥散

的Cu-Pb固溶体。

Cu-Pb粉末机械合金化是复合、碎化及弥散三个基本过程的迭加,复合是异相原子间达到原子尺度上的接触,从而成为实现合金化的保障;碎化为复合提供更多的“新鲜”原子表面,通过机械作用强制并促进粉末颗粒扩散,可以说是实现合金化的前提;通过弥散促进Pb在Cu基体上的均匀分布,克服传统冶金技术上铜铅合金的偏析而得到饱和固溶体,实现合金化。

2.2 X-ray 衍射分析

Cu、Pb粉末试样的X-ray衍射分析,寻峰范围:20~100度,寻峰条件:最小峰高度=0,最小半高宽=0,衍射波长=1.54178。

图6为球磨不同时间的衍射图。由图可见,球磨20h的衍射谱线与球磨5h的谱线基本相同,但衍射峰有所展宽,这表明各相晶粒尺寸减小且有固溶发生。随着球磨时间的增加,衍射峰进一步展宽,表明粉末晶粒在进一步细化、固溶。由Cu-Pb相图(见图1)知,在常温下Pb几乎不溶于Cu,但随着MA球磨时间的增加,粉末晶粒尺寸逐渐细化,Pb在Cu中的溶解度逐渐增加,形成了Cu基过饱和固溶体。

球磨50小时后,铅峰趋向于消失,Pb元素在Cu基体

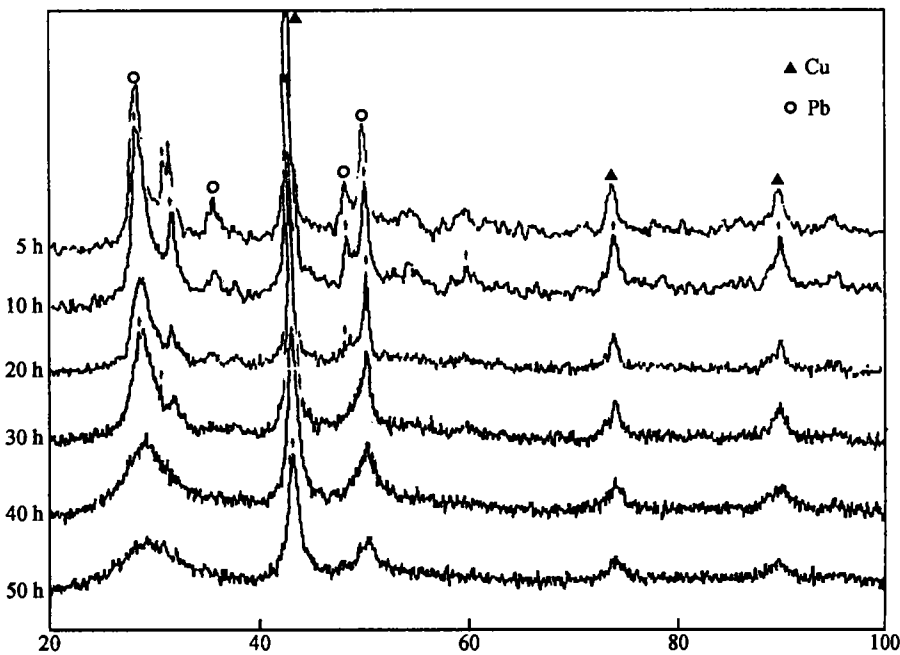


图6 Cu-Pb粉末球磨不同时间后的X-Ray衍射图谱

中达到过饱和固溶状态。其固溶度将不再随球磨时间的增加而增加,由于球磨能量的限制,Pb粒子及合金粉末的晶粒尺寸细化到一定程度后基本达到稳定状态。在整个球磨过程中,粉末颗粒的细化、固溶是引起衍射峰宽化的主要原因,同时,衍射峰的宽化和弱化,也反映了球磨过程中晶粒细化和晶体缺陷的增加。

3 结论

1) 机械合金化是制备非混溶体系Cu-Pb合金材料的一条有效途径,消除了由于两者的熔点和比重悬殊造成的成分偏析,而形成充分细化且均匀分散的机械固溶体。

2) 铜、铅粉末机械合金化是复合、碎化及弥散三个基元的叠加,复合是合金化的必要条件,碎化是合金化的充分条件,弥散是实现合金化的手段。

3) 整个球磨过程按粉末粒度分为粗化、碎化、稳定三个阶段,粉末体形貌相应地由片状向等轴状转化,内部组织亦由层片特征向铜、铅弥散分布质点转化,最后成为铜、铅的固溶体。

4) 铅向铜中的固溶主要发生在机械合金化过程之间,同时,铜晶粒内部亦急剧发生亚晶碎化。

参考文献:

- [1] 葛中民,侯虞陞,温诗铸. 耐磨损设计[M]. 北京:机械工业出版社,1988. 142~145.
- [2] 齐民,杨大智,朱敏. 机械合金化过程中的固态反应[J]. 功能材料,1995,26(5):472~476.
- [3] 李凡,吴炳尧. 机械合金化-新型的固态合金化[J]. 机械工程材料,1999,8(4):22~25.

(下转第29页)

- [5] 周述华. 大跨度悬索桥空间非线性抖振响应仿真分析:[博士学位论文][D]. 成都:西南交通大学土木系, 1993.
 [6] 潘家英, 程庆国. 大跨度悬索桥有限位移分析[J]. 土木工程学报, 1994, (4):5~9.

Research of Seismic Response of Suspension Bridge

NING Xiao-jun, LI Rui, LI Xin-le

(The Faculty of Architectural Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China)

Abstract: Several calculating methods of suspension bridge are analyzed and compared in this thesis. Nonlinear factor is studied particularly. When using FEM to analyze suspension bridge, different elements are considered to simulate different structure. Numerical mathematical method and how to select seismic wave is also introduced.

Key words: suspension bridge; finite elements method; seismic response; nonlinearity

~~~~~  
 (上接第 21 页)

## Electrolytic Refining of Copper with Copper Sulfide as Anode

ZHOU Xian-jin

(Chengdu Electrometallurgical Factory, Sichuan Copper and Nickel Company Ltd., Chengdu 610061, China)

**Abstract:** The traditional technology for electrolytic refining copper was using crude copper (>99%Cu) as anode. This paper introduces a new flowsheet for refining copper. The raw material is secondary copper concentrate, which is produced from the grinding-floating process with high-nickel matte by Chengdu Electrometallurgical Factory. The anode is cast, then it is used to produce copper by electrolysis directly. The new technology is put into industrial practice successfully.

**Key words:** copper concentrate; cast; copper sulfide anode; electrolysis

~~~~~  
 (上接第 24 页)

- [4] 吴年强, 李志章, 机械合金化的机制[J]. 材料导报, V11, 1997, 12(6):22~23.
 [5] 杨均友, 张国俊, 李星国, 崔昆. 机械合金化研究的新进展[J]. 功能材料, 1995, 26(15):477~480.
 [6] 洛阳铜加工厂中心实验室金相组编. 铜及铜合金金相图谱[M]. 北京:冶金工业出版社, 1983. 13~15.
 [7] 王成国, 齐保森, 等. Cu-C-Ti 系和 Cu-CuO-Al 系合金粉末的机械合金化[J]. 粉末冶金技术, 1999, 17(3):182~185.

A Study on Cu-Pb Self-lubricate Materials by Mechanical Alloying

LIU Yu-hong, SHI Qing-nan

(The Faculty of Materials and Metallurgical Engineering,
 Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In this paper, the mechanic is studied that the Cu-Pb alloy powders of mutual non-dissolvment system are made by mechanical alloying in a high-energy ball mill. The structure and form of mechanical-alloyed powders and the distribution of Pb are examined and analyzed by X-ray diffraction and EPMA. The results showed that the solid-solutioned Cu-Pb powders had a fine and well-distributed structure. This provides an important basis for the next pressing and sintering process.

Key words: mechanical alloying; self-lubricate materials; Cu-Pb alloying; solid-solution