

金属-玻璃复合材料的研究

余 健 瞿光汝 瞿良兵 倪恒飞

(东南大学,南京 210018)

摘要 金属-玻璃复合材料可用粉末冶金方法制取。本文阐述了金属-玻璃复合材料的性能及显微组织,并说明了这种复合材料的应用情况。

主题词 复合材料 玻璃 金属

1 概述

玻璃具有摩擦系数低,抗咬合性优良及硬度高等特点。以玻璃作为添加物,采用粉末冶金方法制取金属基复合材料,这方面的研究和实用效果国际上 80 年代已有报导^[1~3]。例如用铁粉加入玻璃粉制取耐蚀的纺织机零件,用青铜-玻璃复合材料制造自润滑轴承。Kainer 研制的铝-玻璃复合材料比通常时效硬化铝合金的强度高 1 倍,耐磨性高近 100 倍,并可进行各种冷、热加工、焊接及各种表面处理。金属-玻璃复合材料很有希望成为性能优良、价格低廉的减摩材料及特殊用途材料(如电触点材料、磁性材料)。本文旨在对金属基玻璃复合材料的组织和性能作一些初步研究。

2 试验样品

2.1 制样

基体材料:铁粉、镍粉、铜粉、锡青铜粉、铝粉。粉末粒度:—200 目、—320 目。

玻璃添加物的主要成份与性能见表 1。

粉末粒度为—200 目、—320 目。

润滑剂:硬脂酸锌。

压坯形状:圆柱状、环状。

压制压力:250~1500 MPa。

烧结:560~1250℃ 真空烧结。

2.2 压坯密度与烧结密度

图 1 示出的两种压力制取的铁基试样密度与玻璃含量的关系及文献[4]中示出的三种压力制取的铝基试样密度与玻璃含量的关系是两种典型的金属-玻璃复合材料压坯密度、烧结密度与玻璃含量的关系。当玻璃含量较少时,压坯相对密度主要取决于压制压力 P,而与玻璃含量的关系不大。当玻璃含量较多时,在一定的压制压力下,压坯的相对密度随玻璃含量的增加而明显减小,即当玻璃含量超过一定限度时(>20Vol%),玻璃粉末才明显地表现出其压制阻力。

表 1 玻璃添加剂

Table 1 glass additions

种 类	主要成份	软化温度,℃	密度, g/cm ³	线膨胀系数,K ⁻¹
石英玻璃	SiO ₂	1650	2.2	0.6×10 ⁶
钠钙玻璃	Na ₂ O、CaO、SiO ₂	720	2.5	11×10 ⁶
封接玻璃	PbO、ZnO、SiO ₂	370	4.2	4.5×10 ⁶

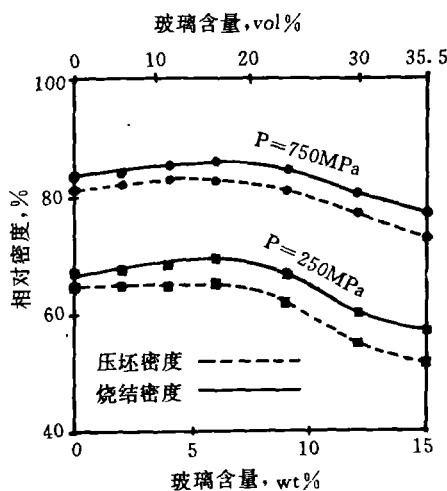


图 1 铁基试样密度与玻璃含量的关系

Fig. 1 Relations between density and glass contents of iron base specimen

烧结通常引起铁基压坯体积收缩(图 1),而且玻璃含量越高收缩越明显。由文献[4]知,烧结可引起铝基压坯膨胀,压制压力大的压坯,烧结的膨胀量大,且当玻璃含量在某一范围时,烧结引起的体积变化最小。

压坯密度与烧结变化率决定了试样的烧结密度。对于铁基和铝基试样,玻璃含量在 5~20Vol% 范围内,烧结密度可能有最大值。

3. 性能测试与结果

3.1 硬度

用维氏硬度计测试硬度,试验载荷 50N。

由文献[4]可知,同样相对密度的铝—玻璃复合材料,玻璃含量越高,硬度越高,且有近似线性关系。同样压制压力的试样,在某个玻璃含量范围,复合材料有最高硬度值。

3.2 压溃强度

文献[4]表明,铝基试样的压溃强度系数 K 值与压制压力的关系甚大,对一定压制压力的试样,玻璃含量在某个值时, K 有最大值。如当压制压力为 750 MPa 时,相应于最大 K 值的玻璃含量,铝基试样约 1.0wt%,铜基试样约 2wt%,镍基试样约 3wt%,铁基试样

约 4wt%。但是玻璃含量的变化对 K 值的影响并不显著。

3.3 摩擦磨损

摩擦磨损试验在自制的交叉柱磨损试验机上进行^[5]。两个交叉的承载圆柱构成摩擦副。如图 2 所示。静止的上圆柱压在旋转的下圆柱上。摩擦力通过固定在上柱的弹簧片上的电阻应变片测量。上柱为金属—玻璃复合材料试样,其体积磨损量根据上柱磨痕尺寸计算。下柱直径 16mm,磨粒磨损试验所用下柱的外圆面为 3# 金相砂纸。下柱转速 120r/min,相当于摩擦面的相对滑动速度为 0.1m/s。金属滑动磨损试验用下柱为 45 钢,硬度分别为 HV 215 和 HV650,下柱转速 1080r/min,相当于滑动速度 0.9m/s,下柱磨损量用秤重法测重。

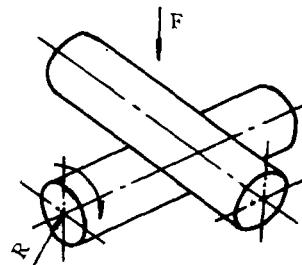


图 2 交叉圆柱示意图

Fig. 2 Schematic diagram of cross cylinder

多种金属—玻璃复合材料的试样相对 45 钢的滑动摩擦试验表明,在干摩擦条件下,摩擦系数随试样中玻璃含量增加而减小的规律十分明显。在边界润滑条件下,玻璃对减摩仍有贡献。负荷大,玻璃对减摩的贡献更明显。图 3 以铁基试样为例说明摩擦系数与玻璃含量的关系。试验表明,在同样的摩擦条件下,铁石墨试样的干摩擦系数大致相当于 3wt% 玻璃含量的试样的干摩擦系数。

在干摩擦磨粒磨损条件下,对于 Fe-Ni 基试样,3wt% 玻璃添加物能数倍地提高材料的耐磨性,而且烧结温度高,铁镍合金—玻璃复合材料的耐磨性能更好。

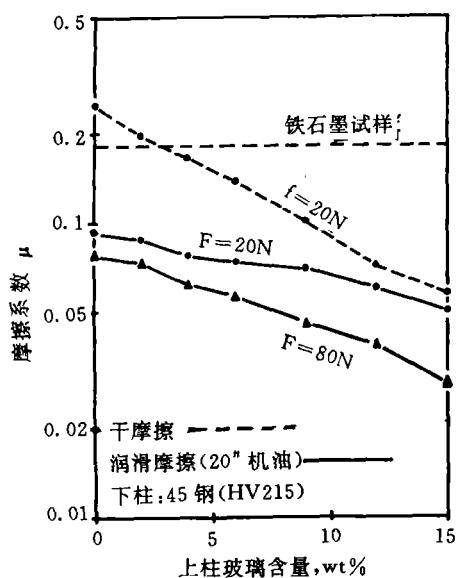


图 3 铁基试样摩擦系数与玻璃含量的关系

Fig. 3 Relations between friction coefficients and glass contents of iron base specimen

文献[4]中论述了在干摩擦及边界润滑条件下,铝基试样的磨损率与玻璃含量的关系。结果表明,各种金属-玻璃复合材料的摩擦磨损性能都有类似的规律。金属基中的玻璃添加物具有明显的减摩,耐磨性能,包括抗粘着与抗磨粒磨损性能。

3.4 磁性能与电性能

碳基铁-玻璃复合材料以及铁镍合金-玻璃复合材料的试验研究表明,玻璃含量越高,材料的软磁性能越差,表现为饱和磁感应强度 B_s 、初始磁导率 μ_a 与最大磁导率 μ_m 降低,矫顽力 H_c 增加,但电阻率 ρ 升高。图 4 为铁镍基试样的上述参数与其玻璃含量的关系。

复合材料的磁性能、电性能与烧结温度的关系甚大。含有 3wt% (相当于 10Vol%) 玻璃添加物的 Fe-Ni 合金,烧结温度高的试样软磁性能好,电阻率高。

磁性能及磨损性能试验表明,少量的玻

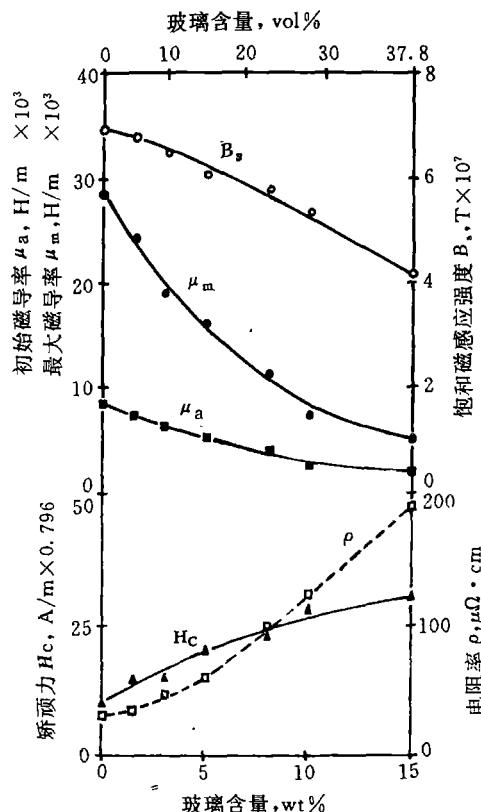


图 4 磁性能与玻璃含量的关系

基体材料: Ni79Fe19Mo2

添加物: 钠钙玻璃

烧结温度: 1150°C

Fig. 4 Relations between magnetic properties and glass contents

璃添加物会使基体的磁性能受到一些损失,但材料的耐磨性能却可成倍提高,因而铁磁基体玻璃复合材料是一种很好的耐磨磁性能材料。

3.5 热膨胀

由文献[4]可知,相对密度为 94% 的铝基试样的线膨胀系数随玻璃含量的增加而减少,呈近似线性关系。

3.6 阻尼特性

试样的阻尼特性用图 5 所示的装置测试。粉末试样与左右两根 45 钢圆杆胶合在一起。胶合的试棒被水平地悬挂、一根悬丝传递

耳机薄膜的振动以激发水平杆振动，另一根悬丝将水平杆振动传递给电唱头的压电晶体。水平杆振动由示波器检测。测试在共振条件下进行，当示波器显示振幅达某设定值时，以信号发生器输出电压值衡量系统阻尼大小。系统阻尼越大，信号发生器输出必然越大。这种方法只能定性地比较各个试样阻尼的相对大小，不能测出定量的数据。试验结果表明，对于相同基体材料、相对密度及外形尺寸的试样，增加玻璃含量（在0~30Vol%范围内）只引起系统阻尼很少的变化。可以说，少量的玻璃添加物对基体材料的阻尼特性影响不大。

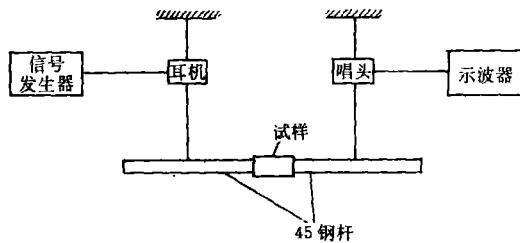


图 5 短试样阻尼特性测试原理图

Fig. 5 Principle diagram for testing damping characteristics of short specimen

3.7 蠕变

相对密度为94%的铝基试样在低于玻璃软化温度的高温环境中（300℃），在恒定的压力作用下（ $\sigma = -40 \text{ MPa}$ ），应变随时间而变化。试验表明金属基体中的玻璃添加物阻止蠕变的能力十分明显。玻璃含量越高，复合材料的抗蠕变性能越好。

4 显微组织与讨论

用金相显微镜和电子显微镜观察分析试样的显微组织。

4.1 玻璃相分布

玻璃相在金属基体中的分布是均匀的，如图6所示。玻璃相的形状在基体中大致是两种情况。其一，烧结温度低于玻璃软化温度，如铝基金属与钠钙玻璃，铜、铁基金属与石英玻璃，玻璃基本保持烧结前的形状^[4]。其

二，烧结温度高于玻璃软化温度，例如铁、镍金属与钠钙玻璃，铝基体与封接玻璃的试样，在烧结过程中，玻璃熔化渗入基体空隙和晶界之中，改变了玻璃粉末原有的形状，如图7a所示。这种情况下，因为是液相烧结，压坯收缩率比较大，如果烧结温度再高，金属基体晶粒长大，玻璃相倾向于聚集，以致大晶粒为玻璃相包围，同时大晶粒中又包含了微小的玻璃颗粒，如图7b所示。玻璃相在金属基体中的广泛分布起到硬质点的支承作用，由于玻璃导热性差，使摩擦界面上相对滑动的微凸体接触处的温升极易使该处玻璃软化，从而使玻璃成为很好的固体润滑剂，导致金属—玻璃复合材料具有良好的减摩与耐磨性能，这种性能随玻璃含量的增加而提高。但是，一旦玻璃颗粒从基体上脱落进入摩擦面，可使磨损加剧，因此这类复合材料的摩擦零件必须与硬材料对偶。

玻璃添加物对铁磁材料软磁性能的影响是容易解释的。首先，非铁磁性的玻璃相的添入，减少了铁磁基体的体积；其次，铁磁基体中玻璃的存在使磁化不均匀，由此产生的自由磁极和退磁场，而且玻璃夹杂颗粒会阻碍

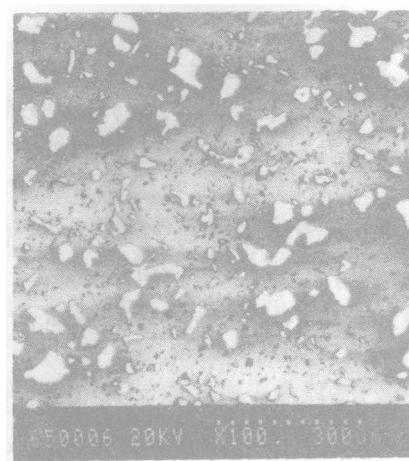
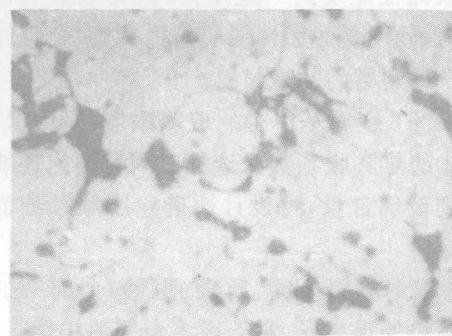
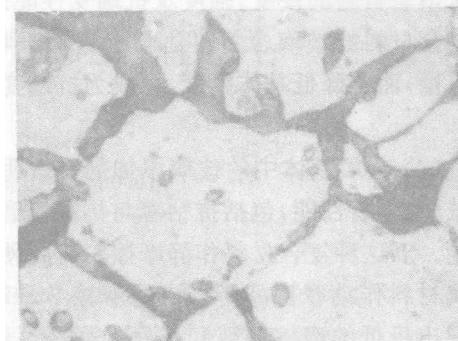


图 6 铜基试样(钠钙玻璃 10wt%)扫描电镜照片

Fig. 6 SEM photo of copper base specimen (10wt% of sodiumcalcium glass)



(a) 烧结温度 1150°C



(b) 烧结温度 1250°C

图 7 Fe-Ni 基(钠钙玻璃 3wt%)金相照片 $\times 500$

Fig. 7 Fe-Ni base (3wt% of sodium-calcium glass) metallographic photo

磁畴壁的运动。烧结温度较低(1150°C)的铁镍基试样(图 7a),晶粒较小,玻璃相尚未联结成网状;烧结温度高(1250°C)的试样,不仅材料密度高,而且晶粒粗大,(图 7b),玻璃沿晶界几乎将一个个金属晶粒隔离开来,金属晶粒中只含少量的细小的玻璃颗粒。显然,高温烧结的组织有利于提高软磁性能。

4.2 界面

据文献[4],在铝-玻璃扫描电子象中有四周发亮的黑色区域是孔隙。能谱分析指出,这些孔隙底部主要成分是基体元素铝,也含有硅和钙。说明这些孔隙是由于玻璃颗粒脱落造成的,而且已有玻璃中的元素渗入到铝基体的界面附近;能谱分析还指出,玻璃相中含有来自基体的铝原子。其它金属-玻璃复合材料都有类似情况。表明基体相与玻璃相之间有原子相互扩散,结果形成含有金属基体元素的玻璃相,这可能会使玻璃添加物的脆性有所改善。

对压溃试样断口的观察,发现有的玻璃颗粒发生断裂;对磨损表面的观察,发现在磨损过程中(金相试样制作过程或磨损试验过程中)只有极少数玻璃颗粒脱落;对试样阻尼特性的测试,发现玻璃添加物不会增加系统的阻尼。这些都说明玻璃相与基体的结合一

般来说是牢固的。

4.3 基体

玻璃添加物对基体组织的影响主要是玻璃颗粒增加压制阻力,造成基体孔隙度增大,从而影响材料的力学性能和物理性能。

对于合金基体,如铝(含铜)基体的能谱分析指出,基体中存在成分起伏,基体中的共晶析出相大多沿玻璃四周析出。这表明玻璃的存在改变了基体能量起伏状态,在玻璃粒子的界面上具备了第二相析出的条件。

应该注意到,玻璃中的原子向基体扩散,有可能影响基体的性能。因而,玻璃种类的选择有时是必要的。

5 结论

(1) 用粉末冶金方法制取玻璃—金属复合材料时,只有当玻璃含量超过某个限度(约体积比 20%)的情况下,玻璃粉末对压制的阻力才有明显表现;而且玻璃含量愈高,压制阻力愈大。

(2) 玻璃颗粒在粉末冶金材料中可均匀分布,它与金属基体之间在烧结时有原子的相互扩散,一般具有良好的结合。烧结温度低,玻璃基本保持原有形状;烧结温度高,玻璃渗入空隙、晶界之中,改变其原有形态,甚至包围晶粒成为“玻璃晶界”。

(3) 适当的玻璃添加物可以提高金属基粉末冶金材料的硬度、强度及抗蠕变性能。这种复合材料的玻璃含量可达20%~30%(体积含量)而不降低基体强度,可成为抗蠕变材料。

(4) 金属基体中的玻璃添加剂具有明显的减摩、耐磨性能,包括抗粘着与抗磨粒磨损性能。以这种复合材料作静摩擦副与高硬度金属材料作动摩擦副所构成的摩擦学系统,表现出极低的摩擦系数和极好的耐磨性能,有希望发展成为一种有前途的复合减摩材料。

(5) 铁磁金属基体中的玻璃添加剂虽使其软磁性能受到一些损失,但其电阻率明显升高,硬度与耐磨性能明显提高,完全可以成为一种耐磨的软磁材料。

(6) 金属基体中的玻璃添加物可以减小基体的热膨胀系数。选择不同种类的玻璃或控制玻璃含量,可设计出确定膨胀系数的复合材料。

(7) 玻璃价廉、质轻、耐蚀,金属—玻璃制品的外观亦好。对于许多金属粉末制品,如果添入玻璃粉末,不仅可以改善材料的力学性能,而且可以降低产品成本。

6 参考文献

- 1 A Bose etc. Powder Metallurgy International, 1981, 13(4): 199~202
- 2 A Bose. The International Journal of Powder Metallurgy, 1987, 23(2): 95~101
- 3 K U Kainer etc. Powder Metallurgy 1984, 27(1): 30~38
- 4 余焜、瞿兴汝. 粉末冶金铝—玻璃复合材料的研究. 机械工程材料, 1992, 16(3): 3~6
- 5 余焜, 张效忠. 交叉柱磨损试验方法. 摩擦磨损, 1983, 4: 13~18

A STUDY ON SINTERED METAL—GLASS COMPOSITES

Yu Kun Qu Guangru Sui Liangbing Ni Hengfei

(South—East University, Nanjing 210018)

Abstract Metal—glass composites materials can be produced by P/M process. The microscopic structure and properties of Fe-, Al-, and other metals (or their alloys)—glass composites are described. The possible applications of these composites are illustrated.

Key words composite materials metal glass

《粉末冶金技术》第10卷征订

《粉末冶金技术》第10卷(1992年)合订本正在装订,需要者请直接汇款至《粉末冶金技术》编辑部,邮购定价每册22元(包括1992年增刊)。编辑部地址:北京市永定门外宋庄路11号,邮编100075。