

含 NbSe₂ 的铜基电接触复合材料的制备及其真空摩擦学性能研究

孙建荣^{1,2}, 李长生², 唐 华², 华希俊¹

(江苏大学 1. 机械工程学院; 2. 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘 要: 本研究采用粉末冶金工艺制备出含纳米 NbSe₂(1wt%~9wt%)的铜-石墨自润滑复合材料。在微摩擦试验机及超低温摩擦试验机上进行摩擦磨损实验, 通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等分析其物相、形貌及磨痕, 并探讨了该复合材料在大气、真空试验条件下的磨损机理。结果表明: NbSe₂ 的加入显著提高铜基复合材料的摩擦学性能; 真空干摩擦条件下不含 NbSe₂ 复合材料的摩擦系数有所增大, 但添加 NbSe₂(5.5wt%)的自润滑复合材料摩擦系数更小($\mu=0.185$), 承载能力更高, 其磨损是粘着磨损、接触疲劳磨损共同作用的结果。

关 键 词: 自润滑; NbSe₂; 摩擦磨损; 纳米材料; 铜-石墨

中图分类号: TB333 文献标识码: A

Preparation and Tribological Behavior of Cu-based Electrical Contact Composite Containing NbSe₂ in Vacuum

SUN Jian-Rong^{1,2}, LI Chang-Sheng², TANG Hua², HUA Xi-Jun¹

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Cu-graphite self-lubrication composite containing nano NbSe₂ (0–9wt%) was fabricated by powder metallurgy technology. Friction property of the sample was investigated using micro-tribometer and ultra-low-temperature tribometer under atmosphere and vacuum conditions. The microstructure, phase and wear scar were also investigated by XRD and SEM. The results showed that tribological property was significantly improved after nano NbSe₂ being added to the Cu-graphite self-lubrication composite. The composite with nano NbSe₂ (5.5wt%) had smaller friction coefficient ($\mu=0.185$) under vacuum dry friction conditions and higher carrying capacity than those of the composite without NbSe₂. It was found that the wear could be attributed to adhesive wear together with contact fatigue wear.

Key words: self-lubrication; NbSe₂; friction and wear; nano material; Cu-graphite

随着科学技术的发展, 各类电机仪表有着小型化、大电流、高速度的发展趋势^[1]。针对电接触材料的允许线速度大、接触电压低、摩擦系数小、磨损率低等需求, 开发出了很多复合材料。有代表性的如: 以纯铜/663 青铜为基体, 添加固体润滑组元(石墨、Ag-Graphite、Ag-MoS₂、MoS₂-Graphite 等)^[2]的复合材料, 具有在大气条件下导电性好, 接触电

阻低, 耐机械磨损, 不易熔焊等优点。Moustaf 等^[3]研究了铜包覆石墨复合材料的摩擦学性能, 发现包覆过的铜基材料摩擦性能更佳。符蓉等^[4]对铜-石墨材料的摩擦学行为研究后, 给出了该材料耐磨性能最优化的石墨含量, 但作者并没有对该材料在潮湿环境、高温或真空条件下的性能作进一步探讨。尹延国等^[5]研究了石墨对铜基自润滑材料高温摩擦磨

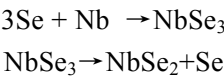
损性能的影响, 提出控制石墨粉体尺寸, 可以提高复合材料的摩擦学性能。但石墨、MoS₂ 较软, 使得电接触材料的承载能力、耐磨性、抗熔焊能力降低, 此外石墨虽然导电性能好, 但在真空环境中摩擦磨损严重, 造成接触电阻不稳定, 引起噪音^[6]。Sekar 等^[7]采用 one-pot 方法合成了 NbSe₂, 发现摩擦过程中在压力或粘附作用下, 引起类似石墨分层样剥落的单分子纳米层, 可转移到金属表面上, 形成粘附在金属基体上的摩擦膜, 能缓解并降低摩擦和磨损。研究发现, NbSe₂ 还具有良好的导电性能, 电阻率远低于石墨, 并且在真空中的蒸发率比硫化物小, 具有良好的热稳定性, 可以作为真空润滑剂。李长生等^[8]在青铜粉中添加固相反应制备的 NbSe₂ 纳米粒, 研究了该青铜基复合材料的常温摩擦学性能, 取得了良好的抗摩擦和磨损效果, 但对该材料在真空环境下的摩擦学性能尚未涉及。

为此, 本研究采用粉末冶金工艺, 在纯铜粉中添加固相反应制备的纳米 NbSe₂、石墨润滑组元, 对比研究其在大气、真空条件下的摩擦学行为, 以开发具有良好性能的新型固体润滑材料。

1 实验方法

1.1 纳米 NbSe₂ 的制备

取铌粉(粒径小于 48 μm, 纯度 99.99%), 硒粉(粒径小于 48 μm, 纯度 99.99%), 按化学计量摩尔比(硒过量 4%)配料, 球磨混合后真空密封于石英玻璃管中, 再置于不锈钢反应釜里, 送入真空高温管式炉中 650℃ 烧结, 保温 1 h 后, 随炉冷却至室温, 得到纳米硒化物。其固相反应过程为:



1.2 复合材料的制备

将纳米 NbSe₂ 与纯铜粉(纯度 99.995%, 粒径小于 48 μm)、石墨粉(纯度 99.85%, 粒径小于 75 μm)按表 1 配比混料, 经行星球磨机机械球磨后, 300 MPa 冷压(CP)成型, 放入管式炉中, 氩气保护环境, 经 750℃ 烧结后, 制备出复合材料 70wt%Cu-Graphite-NbSe₂ 试样, 用 600#-1200#砂纸打磨至镜面效果, 清理表面后待测^[9]。

1.3 性能测试与表征

大气室温条件下用 UMT-2 微摩擦磨损试验机的球-盘干摩擦模式, 将试样与 φ3 mm 的 GCr15 钢球(硬度 63HRC)组成摩擦副。转速 200 r/min, 载荷 0.49~2.45 N。用 SFT-4000 高真空超低温摩擦磨损试验仪测试其常温真空状态下摩擦性能, 销-盘模式,

表 1 添加纳米 NbSe₂ 的铜-石墨复合材料配比
Table 1 The ratio of copper-graphite composite to the added nano-NbSe₂

Sample	Copper/wt%	Graphite/wt%	NbSe ₂ /wt%
A ₀	70	30.0	0
A ₁	70	28.5	1.5
A ₂	70	27.0	3.0
A ₃	70	24.5	5.5
A ₄	70	21.0	9.0

转速 50 r/min, 载荷 12 N, 真空度为 10⁻³ Pa。

用 SEM、XRD 和 EDS 等表征纳米 NbSe₂ 及复合材料的表面微观形貌、成分、磨痕。

2 结果与讨论

2.1 纳米 NbSe₂ 物相与形貌分析

图 1(a)是制备出的纳米 NbSe₂ 的 XRD 图谱。与 PDF 卡片中 NbSe₂ 的 XRD 图谱相吻合, 可见得到的主要是 NbSe₂, 同时也存在少量 NbSe₃, 这是由于化学计量比所决定的。图 1(b)中 EDS 分析表明反应产物由 Nb 和 Se 元素构成。

图 1(c)是 NbSe₂ 的 SEM 照片。在 650℃ 烧结反应温度下, 生成大量的 NbSe₂ 纳米线, 长度约为 60~180 μm, 直径在 6 nm 左右, 可笼统地称为纳米纤维。但制备的样品排列较为紊乱, 这主要是 NbSe₂ 纳米线不定向生长的原因^[10]。

2.2 复合材料试样物相及形貌

图 2 是制备出的复合材料 XRD 的图谱, 可以发现, 存在单质铜和游离态的石墨。在烧结过程中, NbSe₂ 没有与石墨反应, 但却与铜反应生成了 Cu_{1.33}Nb₂Se₄ 共晶体, 如图 3 所示。网络状的共晶体提高了复合材料的基体强度、承载力。摩擦过程中, 共晶体部分剥落, 转移到对偶表面, 再加上缝隙间可以填充游离态石墨, 进一步起到了润滑作用^[11]。

图 4 分别是烧结后复合材料样品的 SEM 照片, 图 4 (a)为不添加 NbSe₂ 的铜-石墨复合材料显微组织, 由于石墨体积含量高而呈连续分布, 表面分布着大小不一的白色颗粒状铜相。随着 NbSe₂ 含量的增加, 复合材料中铜-NbSe₂ 相所占的面积逐渐增大(图 4(b, c))。XRD 分析表明, 图 4(b)和(c)的亮色部分形成了 Cu_{1.33}Nb₂Se₄ 晶体, 且图(c)中明显存在网络状结构。

2.3 摩擦性能分析

2.3.1 常温摩擦实验

利用 UMT-2 微摩擦试验机, 在实验载荷为 0.49~2.45 N, 转速为 200 r/min 条件下, 测试了复合材料的摩

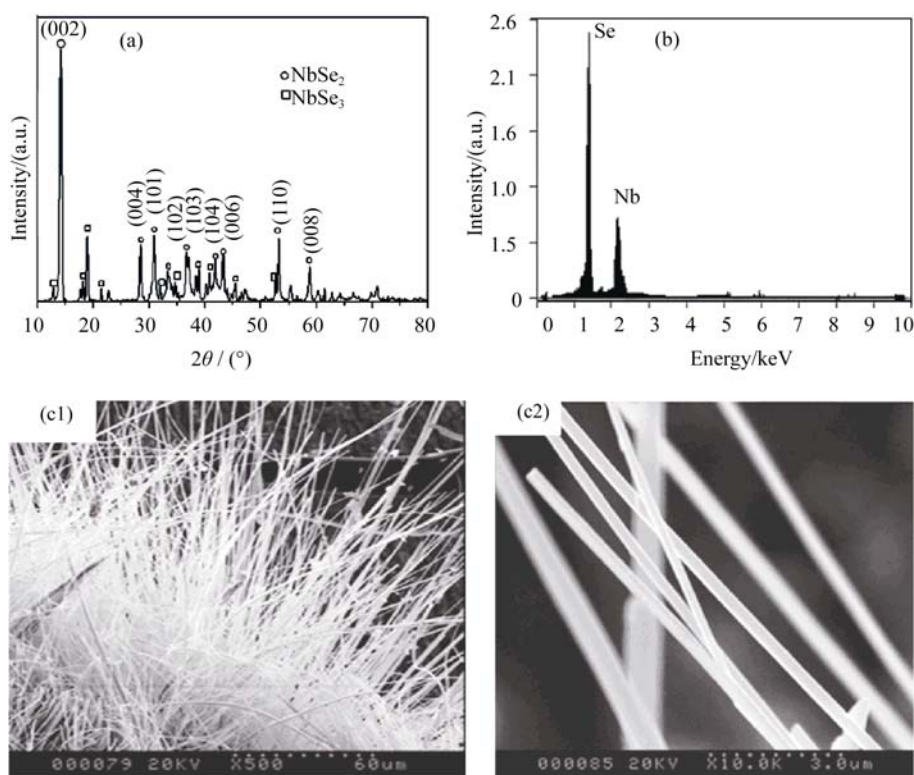


图 1 二硒化铌纳米线的 XRD 图谱(a)、EDS 分析(b)及 SEM 形貌(c)

Fig. 1 XRD pattern (a), EDS analysis (b) and TEM images of NbSe₂ nanowires (c)

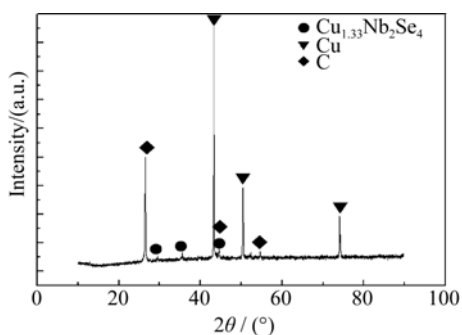


图 2 铜-石墨-3wt%NbSe₂ 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of Cu-graphite-3wt% NbSe₂

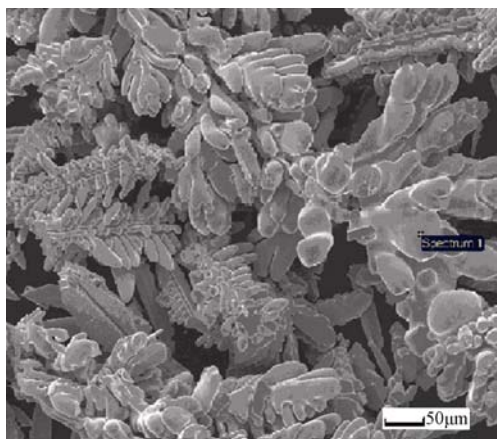


图 3 样品 A₃ 网络状 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of sample A₃ showing net microstructure

擦性能。图 5 为复合材料动态摩擦系数测试结果,从图中可以看出,在常温、常压环境下,添加 NbSe₂ 的复合材料摩擦学性能总体优于纯 Cu-石墨复合材料,而且纳米 NbSe₂ 的加入,使材料的摩擦平稳,实验时噪声较小,磨痕光洁,磨屑也较少,可最大限度地延长其稳定磨损寿命^[12]。图 6 为不同载荷对复合材料摩擦学性能的影响,可以看出,在高载荷下,复合材料的摩擦学性能更优越,这是由于 NbSe₂ 可与铜反应生成的共晶体 Cu_{1.33}Nb₂Se₄,在基体中形成网络而起机械强化作用,提高了其承载能力和接触疲劳强度。

2.3.2 真空条件下摩擦实验

图 7 是真空状态下添加不同含量的 NbSe₂ 对复合材料摩擦系数的影响及磨痕 SEM 照片。可以看出,添加有 NbSe₂ 的铜-石墨复合材料,其摩擦性能优于铜-30wt%石墨的复合材料;添加 5.5wt% NbSe₂ 时,复合材料的摩擦系数最小, $f = 0.185$,超过这个添加量后,摩擦系数上升。

按文献报道^[13],这主要是因为石墨在真空状态下摩擦性能减弱,易导致润滑膜的破坏,但硒原子与对偶金属表面的粘附性强,纳米 NbSe₂ 在真空环境下补偿提供润滑膜,从而进一步降低摩擦系数。但对比图 5 和图 6,发现在真空条件下,复合材料的摩擦系数都有所增加。从试样的磨痕可以看

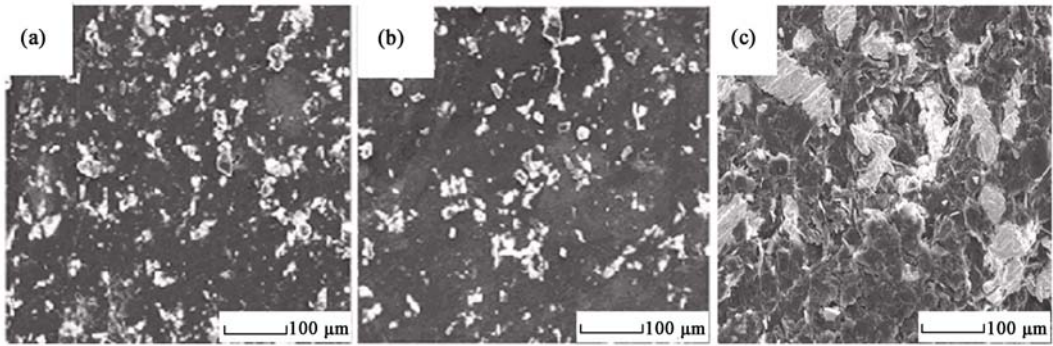


图 4 复合材料样品 A₀(a)、A₂(b)和 A₃(c)的微观结构
Fig.4 Microstructures of the sintered sample A₀ (a), A₂ (b) and A₃ (c)

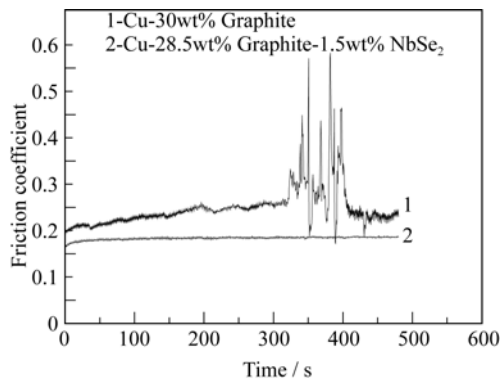


图 5 复合材料的动态摩擦系数测试
Fig. 5 Dynamic friction test of Cu-graphite-3wt% NbSe₂

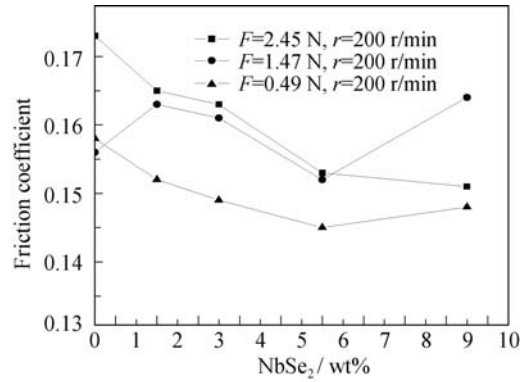


图 6 复合材料的载荷-摩擦系数关系曲线
Fig. 6 Curves of the relationship between load and friction coefficient

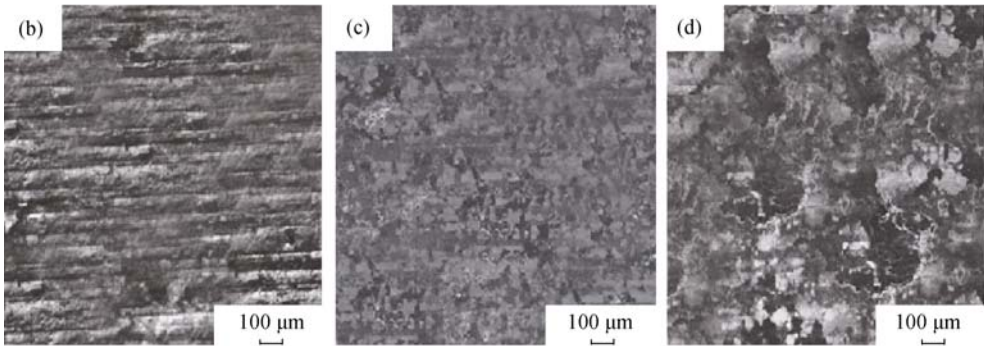
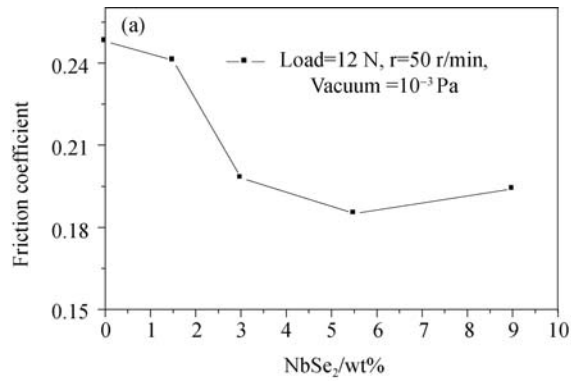


图 7 真空状态下复合材料摩擦系数变化(a)及表面磨痕 SEM 照片(b-d)
Fig. 7 Friction coefficient variance (a) and wear scars under vacuum condition of the composites A₀ (b), A₃ (c) and A₄ (d)

出, A_0 试样表面磨痕较大, 磨损量也大, A_4 次之, 而添加 5.5wt% NbSe₂ 的 A_3 试样光滑且磨痕最小, 表面润滑膜较均匀, 其磨损主要为粘着磨损与接触疲劳磨损^[14-15]。

3 结论

用粉末冶金工艺制备出添加不同纳米 NbSe₂ 含量的铜-石墨复合材料, 对其力学及摩擦学性能进行了研究, 重点研究了其真空状态下的摩擦学性能, 结果表明:

1) 650 °C 温度条件下, 固相反应制备的纳米 NbSe₂ 材料, 呈纳米纤维结构, 具有良好的结晶性和纯度。

2) 常温室条件下, 复合材料有较好的抗摩擦磨损性能及机械力学强度, 特别是添加适量的纳米 NbSe₂。

3) 真空高载荷条件下, 复合材料的摩擦系数普遍高于其在常温常压下的测试结果。但当复合材料添加纤维状 NbSe₂ 时, 其摩擦系数远低于纯铜-石墨复合材料($f = 0.252$), 且当 NbSe₂ 添加量为 5.5wt% 时, 摩擦系数达到最小($f = 0.185$)。

参考文献:

- [1] GRANDIN M, WIKLUND U. Friction, wear and tribofilm formation on electrical contact materials in reciprocating sliding against silver-graphite. *Wear*, 2013, **302**(1/2): 1481–1491.
- [2] YANG ZHENGHAI, ZHANG YONGZHENZ, CHEN FUXIAO, *et al.* Overview of Cu-C sliding contact materials with electrical current produced by powder metallurgy. *Materials Review*, 2012, **2**(26): 106–111.
- [3] MOUSTAFA S F, EL-BADRY S A, SANAD A M, *et al.* Friction and wear of copper-graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders. *Wear*, 2002, **253**(7/8): 699–710.
- [4] FU RONG, GAO FEI, SONG BAORYUN, *et al.* Tribological behavior of copper-graphite friction materials. *Tribology*, 2010, **30**(5): 479–484.
- [5] YIN Y G, LIU J W, ZHENG Z X, *et al.* Effect of graphite on the friction and wear properties of Cu alloy-matrix self-lubricating composites at elevated temperature. *Tribology*, 2005, **25**(5): 216–222.
- [6] WANG YAN, CUI YUSHENG, SHAO WENZHU, *et al.* A review of patents about Copper based electrical contact materials in China. *Low voltage Apparatus*, 2003, **4**: 3–7.
- [7] SEKAR P, GREYSON E C, BARTON J E, *et al.* Synthesis of nanoscale NbSe₂ materials from molecular precursors. *Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(7): 2054–2055.
- [8] LI CHANGSHENG, HAO MAODE, LIU YANQING, *et al.* Friction and wear behaviors of nano NbSe₂ containing copper based composites. *Mining and Metallurgical Engineering.*, 2008, **4**(28): 79–82.
- [9] DA H H, RAFAEL M. A novel electrical contact material with improved self-lubrication for railway current collectors. *Wear*, 2001, **249**(7): 626–631.
- [10] HUANG S, FENG Y, LIU H, *et al.* Electrical sliding friction and wear properties of Cu-MoS₂-graphite-WS₂ nanotubes composites in air and vacuum conditions. *Materials Science & Engineering* 2013, **560**: 685–692.
- [11] YANG LIN, YI MAOZHONG, RAN LIPING. Tribological behavior of a novel C/C-Cu sliding electrical contact material. *Tribology.*, 2009, **9**(29): 458–464.
- [12] RAN XU, HUANG XIANFENG, DUAN LILI. Tribological properties and wear mechanism of copper-graphite composite. *Materials Review*. 2012, **26**: 34–38.
- [13] CHEN B, BI Q, YANG J, *et al.* Tribological properties of solid lubricants (graphite, h-BN) for Cu-based P/M friction composites. *Tribology International*, 2008, **41**(12): 1145–1152.
- [14] JIA S G, LIU P, REN F Z, *et al.* Sliding wear behavior of copper alloy contact wire against copper-based strip for high-speed electrified railways. *Wear*, 2007, **262**(7/8): 727–777.
- [15] MA W, LU J, WANG B. Sliding friction and wear of Cu-graphite against 2024, AZ91 D and Ti₆Al₄V at different speeds. *Wear*, 2009, **266**(11/12): 1072–1081.