

Research Progress in Lead-Free Copper Base Sliding Bearing Materials

Yanguo Yin, Jining Li

Institute of Tribology, Hefei University of Technology, Hefei Anhui
Email: abyin@sina.com

Received: Mar. 2nd, 2016; accepted: Mar. 25th, 2016; published: Mar. 29th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Lead is a toxic and harmful metal. With the strengthening of environmental protection and human health awareness, the use of lead product is strictly limited. Typical copper-lead bearing material has gradually been banned, because it has too much lead. This paper reviews the development status of lead-free copper based bearing materials and their research progress at home and abroad.

Keywords

Copper Base Sliding Bearing, Material, Lead-Free, Progress

铜基轴承材料无铅化研究进展

尹延国, 李吉宁

合肥工业大学摩擦学研究所, 安徽 合肥
Email: abyin@sina.com

收稿日期: 2016年3月2日; 录用日期: 2016年3月25日; 发布日期: 2016年3月29日

摘要

铅是一种有毒有害物质,随着环境保护和人类健康意识的加强,含铅产品的使用受到越来越严格的限制,

典型铜铅轴承材料因含有较多的铅已开始逐渐被取缔。本文综述了铜基轴承材料无铅化的发展状况及其新型无铅铜基轴承材料的国内外研究进展。

关键词

铜基轴承, 材料, 无铅化, 进展

1. 引言

铅是一种低熔点金属, 熔点为 327.3°C , 面心立方晶格, 没有低温脆性, 质软易变形而具有良好的边界润滑特性, 作为重要的减摩、抗粘着组元在巴氏合金、铜基滑动轴承材料中得到普遍使用。边界润滑条件下, 典型铜铅滑动轴承因摩擦热的作用, 使低熔点软质相铅在摩擦表面熔融、析出、铺展, 并与润滑油膜协同作用, 避免轴与轴承表面微凸体直接接触, 具有较好的减摩、抗粘着性能, 保持轴承摩擦副的平稳运行, 即低熔点软质相铅是铜铅滑动轴承材料保持良好摩擦学特性的基础。

铅是人类较早提炼出的金属之一, 早在 5000 多年前, 欧洲就有了人工提取铅的历史。随着社会的发展, 铅被广泛应用到各行各业。然而, 铅也是一种有毒有害物质, 伴随其大量广泛应用, 对环境的污染越来越重, 对人类的健康危害也越来越大。铅进入人体后, 只有少部分会随着身体代谢排出体外, 其余大量则会在体内沉积, 集聚在体内的铅对人体的神经系统, 消化系统, 肾脏, 骨骼和造血系统等都有着严重的危害。随着环境保护和人类健康意识的不断加强, 产品无铅化成为必然趋势。2000 年 6 月, 美国 IPC Lead-Free Roadmap 第 4 版发表, 建议美国企业界于 2001 年推出无铅化电子产品, 2004 年实现全面无铅化; 同年 8 月, 日本 JEITA Lead-Free Roadmap 1.3 版发表, 建议日本企业界于 2003 年实现标准化无铅电子组装; 2002 年 1 月欧盟 Lead-Free Roadmap 1.0 版发表, 根据问卷调查结果向业界提供关于无铅化的重要统计资料, 2003 年 1 月欧盟议会和欧盟理事会发布了《关于在电气电子设备中限制使用某些有害物质的指令》(RoHS 指令), 指令规定了六种有害物质为: “汞、镉、六价铬、铅、聚溴联苯、聚溴二苯醚”, 并强制要求自 2006 年 7 月 1 日起, 在欧洲市场上销售的电子产品必须为无铅的电子产品, ELV 准则规定从 2007 年开始逐步禁止含铅汽车零件的使用。

综上所述, 美国、欧盟、日本等发达国家和地区已经相继对铅的使用进行了限制。我国在 2003 年制定了《电子信息产品生产污染防治管理办法》, 该办法规定自 2006 年 7 月 1 日起, 市场上的电子信息产品不能含有铅。虽然目前我国还没有对机械产品的无铅化做出明确规定, 但其无铅化的趋势是无法避免的, 在汽车、机电等相关产品贸易中我国已经越来越多的受到来自无铅化方面的制约和挑战, 典型铜铅轴承材料因含有较多的铅而将逐渐被取缔, 铜基轴承材料无铅化已经成为汽车等工业领域的热点研究问题, 开展新型无铅铜基滑动轴承材料基础理论与摩擦学特性研究, 实现轴承材料无铅化, 对适应人类健康和环境保护发展趋势以及提升我国在该领域的自主开发能力具有重要意义。

2. 铜基轴承材料无铅化的发展现状

铜基轴承材料的无铅化是无铅化领域研究中比较重要的一方面, 为了实现铜基轴承材料的无铅化, 有专家学者指出在铜基轴承材料中去除铅的同时, 通过添加 Ni 或硬质颗粒(MoC、 Al_2O_3 等等)来提高铜基材料的强度, 进而提高其耐磨性[1] [2]。此类研究虽然达到了无铅化的目的, 但由于缺少软质相, 其减摩抗粘着性能不如含铅铜基材料。

目前研究比较多的是通过添加各类软质固体润滑剂来取代铜铅轴承材料中的铅, 以期实现无铅化条件下铜基滑动轴承材料仍保持良好的减摩、抗粘着性能。针对铜基轴承材料无铅化的研究, 可以取代铅

的固体润滑剂可以分为软金属、石墨及其同素异形体以及金属硒化物和硫化物等几类。

2.1. 软金属

软金属的剪切强度相对较低, 很容易发生晶间滑移, 所以它们具有很好的减摩性能, 常见的软金属有金、银、锌、锡、铋等等, 利用与铅性质相似的软金属类固体润滑剂来取代铅也是目前研究的一个热点。Saxton 等人采用抑制 Zn、Sn 与 Cu 形成完全合金化的措施, 可使低熔点 Zn、Sn 组元在摩擦过程中起到一定的减摩、抗粘着作用。神谷等开展了 Cu-Sn-Ag 合金材料的摩擦学特性研究, 滑动摩擦过程中固溶元素 Sn、Ag 向轴承表面富集, 形成 Sn-Ag 软质附着膜, 起着降低摩擦、抵抗粘着的作用。2006 年 Saxton 等提出利用 Cu-10Sn-3Bi 来取代传统的 Cu-10Sn-10Pb, 通过拉伸试验、疲劳强度试验、腐蚀试验、磨损试验等证明和 Cu-10Sn-10Pb 相比, Cu-10Sn-3Bi 具有较高的拉伸强度、疲劳强度和抗腐蚀性, 在润滑条件较差的工况下, 其磨损量要少于 Cu-10Sn-10Pb, 所以 Cu-10Sn-3Bi 在润滑不良工况下可以作为取代 Cu-10Sn-10Pb 的材料。Yokota 等提出了利用细小颗粒铋和硬质颗粒来取代铜铅轴承中的铅, 为了提高铜基材料的强度和抗腐蚀性, 添加了锡和镍, 硬质颗粒的主要作用是承受载荷, 抛光主轴, 降低主轴粗糙度, 从而提高抗咬合性。经过抗粘着测试, 抗咬合测试, 磨损测试, 抗疲劳测试证明铜基材料中加入细小颗粒的铋和硬质颗粒比加入铅各项性能要好[3]。

尹延国等研究表明含 Bi 铜基轴承材料受摩擦热的影响, Bi 逐渐向摩擦表面趋附、析出, 在边界润滑条件下发挥与 Pb 类似的减摩、抗粘着作用。然而, 由于 Bi 属菱形晶格结构, 其滑移系较少, 脆性大、延展性差, 并且易于呈薄片状分布于铜合金基体晶界处, 致使 Bi 的添加会明显降低铜基轴承材料的强度、硬度与韧性, 因此 Bi 的含量受到一定约束; 同时, 由于 Bi 的脆性特征, 也会使析出摩擦表面的富 Bi 相易于剥落, 随摩擦磨损过程的进行, 因熔融析出、剥落而使 Bi 的消耗逐渐增大, 导致轴承材料耐磨性下降, 减摩、抗粘着性能变差; Vetterick 等研究也表明 Bi 的脆性特征影响了铜铋轴承材料的摩擦学性能。Thomson 等学者从微观结构、机械性能、疲劳极限、摩擦性能等方面对含 10%Bi、10%Pb 和 5%Bi 的铜基材料进行了对比研究。试验说明含 5% Bi 的机械性能要比 10%的高, 和含 Bi 铜基材料相比, 含铅的铜基材料具有较高的疲劳极限和较低的摩擦系数。针对铜铋材料脆性大、耐磨性差的缺点, 尹延国等提出在铜基材料中添加铋的同时, 加入适量延展性较好的软金属银或固体润滑剂石墨, 通过银、石墨与铋的协同作用, 减缓低熔点组元 Bi 的趋附、析出与剥落进程, 改善铜基轴承材料的减摩、抗粘着特性[4] [5]。

2.2. 石墨及其同素异形体

石墨具有密排六方的晶体结构, 同层的原子靠共价键连接, 层间原子通过范德华力连接, 当层间存在剪切力时, 很容易发生滑移, 因而具有很好的减摩特性。同理, 碳纳米管、碳纤维也属于层状结构, 其性质与石墨类似。

减摩特性较好的软质相石墨在铜基复合材料中的应用较为普遍, 铜基石墨轴承材料也有较长的应用历史, 可是铜与石墨界面结合差, 石墨对铜合金基体有割裂作用, 使得铜基石墨轴承材料的承载能力较低, 而且单纯石墨固体润滑膜的稳定性较差。研究表明, 石墨表面镀铜能改善铜与石墨间的界面结合, 使得铜基石墨复合材料力学与摩擦学性能得到提高。尹延国等[6]采用表面镀铜、镀镍石墨制备铜基石墨轴承材料, 并添加 1%的二氧化硅微细颗粒增强, 可使复合材料表面固体润滑膜完整性及强度得到提高, 从而提高了复合材料的减摩耐磨性和耐高温性能。夏龙等[7]提出了在铜合金基体中添加短碳纤维来增加其力学性能和摩擦学性能, 当碳纤维的体积分数达到 9%时, Cu-4Sn-Zn 和 Cu-6Sn-Zn 复合材料的抗拉强度达到最大, 当碳纤维的体积分数达到 12%, 摩擦磨损性能达到最佳。Lin 等提出利用真空烧结技术在铜基材料中添加碳纳米管, 来提高其摩擦学性能[8]。

石墨的润滑性能受水分和空气的影响, 在潮湿的大气环境下, 石墨的摩擦系数可以达到 0.05~0.15, 但在真空环境下, 石墨的摩擦系数高达 0.5~0.8。因为某些气体的存在可以降低石墨层间的结合强度, 使其易于发生层间滑移, 保证石墨的润滑性能。所以石墨/铜基轴承材料并不适合在密闭、干燥工况下使用。

2.3. 金属硒化物和硫化物

金属硒化物和硫化物也是常见的固体润滑剂, 硒化物主要包括二硒化钨、二硒化钼、二硒化铌等等, 硫化物主要包括二硫化钼、二硫化钨、硫化锌等等。此类润滑剂同样属于六方晶系结构, 易于产生层间滑移, 具有较低的摩擦系数。

二硒化铌、二硒化钨不仅具有良好的润滑性, 而且具有导电性, 在马达的电刷、轴承方面获得广泛应用。2007年, 李长生等提出了利用粉末冶金方法制备纳米 NbSe_2 -铜基复合材料, 并通过试验说明当加入适量的 NbSe_2 时, 可以保证铜基材料具有较低的摩擦系数, 因为纳米 NbSe_2 在摩擦表面形成了一层润滑膜; 但由于基体较软, 使纳米 NbSe_2 粒子损失较快, 使复合材料的抗磨性有所下降。硒化物成本较高, 并不适合大批量工业应用[9]。

MoS_2 是目前应用最广泛的固体润滑剂之一, 2012年, Kovachenko 等提出了在铜基材料中加入质量分数为 15% 的 MoS_2 和 MoSe_2 来提高铜基材料的摩擦和机械性能。Sueyoshi 等提出将 MoS_2 放入熔融的 Cu-Sn 合金中, 可以得到 Cu_2S /铜基材料, 其具有很好的减摩性和机械加工性能。Kato 等提出利用传统的粉末冶金方法制备的 MoS_2 /铜基材料不仅无法提高材料的减摩性能, 其机械性能也会下降, 因为 MoS_2 高温分解并与基体反应生成了脆性较大的 CuMo_2S_3 , 即高温制备复合材料过程中 MoS_2 高温分解以及易与基体反应的特点限制了其在铜基滑动轴承材料中的应用[10]。

FeS 具有六方层片状结构, 也是一种较好的固体润滑剂, 其鳞片多孔形态还使其具有良好的储油能力, 同时 FeS 耐高温, 结构、性能稳定, 不受高温烧结过程影响, 这正是无铅铜基轴承材料所需要的。与石墨类似, FeS 与铜合金基体界面结合也较差, 利用原位合成改善颗粒增强相与基体界面结合的技术, 洪振军等人采用粉末冶金原位合成与挤压工艺技术制备了 FeS/Cu 复合材料, FeS 在铜合金基体内形核、长大, 与铜合金基体界面结合良好, 弥散分布于铜合金基体中的 FeS 相不但具有较好的减摩耐磨作用, 同时还具有一定增强效果; 但由于其复杂的挤压成型工艺, 以及 FeS 原位合成周期较长, 因此难以适应铜基滑动轴承材料(双金属)的制备, 制约了 FeS/Cu 复合材料的研究与应用。

Sato 等人[11]以 Cu、Sn 合金原料为基础, 并添加适量 Fe、S 等组元, 采用高温熔融、雾化制粉的方法, 制备了内含原位合成硫化物质点的铜合金粉末; 再通过钢背上铺粉、高温烧结和致密化轧制等常规工艺过程制备内含硫化物铜合金层的双金属轴承材料; 硫化物与铜合金基体界面结合牢, 并均匀弥散分布, 对烧结成型无不良影响, 起到较好的减摩、抗粘着作用。然而, 由于雾化制粉过程速度极快, Fe 未能完全与 S 原位形成 FeS , 合金粉末中的硫化物质点为 Cu_2S 、 FeS 或两者的共溶体, FeS 所占比例低, 尽量使雾化铜合金粉末中的 Cu_2S 进一步原位转变为 FeS , 实现含 FeS 质点 Cu 合金粉末的可控制备, 将有利于实现 FeS/Cu 轴承材料的可控制备及其减摩、抗粘着性能的提高。研究表明, Fe 是多种硫化物的有效还原剂, Baláz 等通过室温高能球磨使 Fe 与 Cu_2S 、 PbS 、 Sb_2S_3 起化学还原反应, FeS 原位析出并分别形成与纳米金属 Cu、Pb、Sb 的复合物, $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{FeS}$ 的室温反应符合热力学条件[12]。基于此, 采用室温高能球磨使雾化铜合金粉末中 Cu_2S 进一步与单质 Fe 起反应而转变为 FeS , 有效提高铜合金粉末中 FeS 的比例, 使得含 FeS 质点 Cu 合金粉末及其 FeS/Cu 轴承材料的可控制备成为可能。有关 FeS/Cu 轴承材料的可控制备及其摩擦磨损性能还缺乏系统研究。

3. 研究展望

铜基轴承材料的无铅化是目前轴承材料研究的一个热点, 由于滑动轴承工作环境复杂, 已有研究表

明, 采用单一固体润滑剂替代铅制备无铅铜基轴承材料, 在不同工况条件下其性能各有优缺点, 还未有一种材料能在无铅化条件下各项性能可以达到、甚至超过典型铜铅轴承材料的。因此, 铜基轴承材料的无铅化研究还任重道远, 未来铜基轴承材料无铅化研究的重点主要有两方面: 一方面继续寻找可以替代铜基轴承材料中铅的固体润滑剂, 并系统研究其对铜基轴承材料力学、摩擦磨损性能的影响; 另一方面通过在铜基轴承材料中添加复合固体润滑剂组元来取代铅, 依靠复合固体润滑剂之间的协同作用, 互相拟补不足, 达到甚至超过铅在铜基轴承材料中的作用, 并系统分析复合润滑剂组元对铜基轴承材料减摩、抗粘着等综合摩擦学特性的贡献, 明晰协同作用机制, 为发展新型无铅铜基轴承材料提供理论基础。

基于协同作用的设想, 本课题组提出了开展 FeS/Cu-Bi 无铅轴承材料摩擦磨损特性的研究工作, 拟通过粉末冶金方法制备 FeS/Cu 以及 FeS/Cu-Bi 系列无铅铜基轴承材料, 开展边界润滑条件下摩擦磨损性能试验研究, 系统分析 FeS/Cu、FeS/Cu-Bi 系列无铅铜基轴承材料的减摩耐磨、抗粘着特性, 探讨工况条件以及 FeS 颗粒大小、数量、分布、界面结合等对 FeS/Cu 及 FeS/Cu-Bi 无铅铜基轴承材料摩擦磨损特性的影响, 明晰 FeS、Bi 协同作用规律与机制, 为发展新型 FeS/Cu-Bi 无铅铜基轴承材料提供理论基础。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(51575151)。

参考文献 (References)

- [1] Saxton, D.M. (2006) Lead-Free Replacements for SAE 792 in Bushing Applications. SAE Technical Papers, Document Number: 2006-01-1097.
- [2] Yokota, H., Desaki, T., Hayakawa, H., *et al.* (2006) Newly Development Lead Free Copper Alloy Bushing for Fuel Injection Pump. SAE Technical Paper, Document Number: 2006-01-1103.
- [3] 神谷荘司, 後藤保明, 富川貴志. ディーゼルエンジン用 Cu-Sn-Ag 合金軸受の耐焼付き性に対する添加元素 Sn および Ag の作用[J]. トライボロジスト, 2000, 45(1): 79-85.
- [4] Yin, Y.G., Jiao, X.N., You, T., *et al.* (2012) Research on the Tribology Performance of Copper-Bismuth Bearing Material. *Applied Mechanics and Materials*, **217**, 322-325. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.217-219.322>
- [5] Thomson, J., Zasadil, R., Sahoo, M., *et al.* (2010) Development of a Lead-Free Bearing Material for Aerospace Applications. *International Journal of Metalcasting*, **4**, 19-30. <http://dx.doi.org/10.1007/BF03355483>
- [6] 尹延国. 铜基石墨自润滑材料及其摩擦学研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
- [7] 夏龙, 徐金城, 张文丛. 锡青铜基自润滑复合材料摩擦磨损性能研究[J]. 润滑与密封, 2008, 33(1): 22-26.
- [8] Lin, C.B., Chang, Z.C., Tung, Y.H., *et al.* (2011) Manufacturing and Tribological Properties of Copper Matrix/Carbon Nanotubes Composites. *Wear*, **270**, 382-394. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2010.11.010>
- [9] 李长生, 郝茂德, 刘艳清, 等. 纳米 NbSe₂-铜基复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 矿冶工程, 2008, 28(2): 79-82.
- [10] Sueyoshi, H., Inoue, K., Yamano, Y., *et al.* (2009) Machinability of Copper Sulfide-Dispersed Lead-Free Bronze. *Materials Transactions*, **50**, 847-852. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.D-MRA2008840>
- [11] Sato, T., Hirai, Y., Maruyama, T., *et al.* (2011) Sintering and Tribological Properties of Lead-Free Bronze Alloy for Friction Materials. *Powder Metallurgy*, **54**, 10-12. <http://dx.doi.org/10.1179/003258911X12959522442673>
- [12] Baláz, P., Dutková, E., Škorvánek, I., *et al.* (2009) Kinetics of Mechanochemical Synthesis of Me/FeS (Me = Cu, Pb, Sb) Nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, **483**, 484-487. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.151>