

石墨表面金属化对铜基复合材料摩擦学性能的影响

焦明华, 尹延国, 俞建卫, 解 挺, 杜春宽, 刘 焜, 吴玉程

(合肥工业大学 摩擦学研究所, 合肥 230009)

摘 要: 利用化学镀技术制备镀铜和镀镍石墨粉, 采用粉末冶金复压复烧工艺制备铜基石墨自润滑复合材料, 测试了复合材料的摩擦磨损性能, 利用 X 射线衍射、扫描电镜和能谱仪等分析该复合材料的结构、摩擦磨损性能及机理。结果表明: 石墨表面铜、镍镀层改善了石墨和铜合金基体界面结合, 摩擦过程中所形成的润滑膜与基体粘附性好, 显示出更好的润滑减摩效果, 摩擦副摩擦因数由 0.24 降低到 0.20, 磨损率降低约 50%; 实验条件下, 6%(质量分数)石墨铜基复合材料经历轻微磨损、中等磨损和严重磨损 3 个磨损过程; 而 6%镀铜、镀镍石墨铜基复合材料只经历轻微磨损和中等磨损两个磨损过程。

关键词: 铜; 石墨; 金属化; 复合材料; 摩擦学

中图分类号: TH 117.1

文献标识码: A

Influence of surface metallization of graphite on tribological properties of Cu-matrix/graphite composite materials

JIAO Ming-hua, YIN Yan-guo, YU Jian-wei, XIE Ting, DU Chun-kuan, LIU Kun, WU Yu-cheng

(Institute of Tribology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The graphites coated with copper or nickel were prepared using electroless plating technology. And the Cu-matrix/graphite composite materials were made by repressing and resintering process of powder metallurgy. The tribological properties of the composites were investigated on a tribometer. The composite structure, wear process and wear mechanism were analyzed by XRD, SEM and EDS. The results show that the interfacial combination between the graphites and copper-matrix is greatly improved by the graphite particles coated with copper or nickel, resulting in the good adhesion of the lubricating film to matrix. The composites with coated graphite particles exhibit better anti-friction and anti-wear, i.e., the coefficient of friction decreases from 0.24 (graphite without coatings) to 0.20 (with coatings), and the wear rate is decreased by 50%. Under this test conditions, the wear process of Copper matrix composites with 6%(mass fraction) graphite have three typical stages, such as, slight wear stage, medium wear stage and severe wear stage. The wear process of the composites containing 6% graphite coated with copper or nickel has only two typical stages, namely slight wear stage and medium wear stage.

Key words: copper; graphite; metallization; composites; tribology

铜基石墨自润滑复合材料是金属基自润滑材料的重要组成部分, 具有抗氧化, 耐腐蚀及磨合性好等优点, 在无油和少油条件下具有优良的摩擦学性能, 因

而得到广泛应用^[1-4]。然而, 由于铜与石墨互不相容, 界面结合力弱, 制约了铜基石墨自润滑复合材料力学性能、摩擦磨损性能的提高, 界面问题一直成为铜-

基金项目: 科技部中小企业创新基金资助项目(05C26213400836); 安徽省重点科技攻关计划资助项目(07010202030); 安徽省自然科学基金资助项目(070414180); 合肥工业大学青年创新群体基金资助项目(102-037023)

收稿日期: 2007-01-28; **修订日期:** 2007-05-14

通讯作者: 焦明华, 副研究员, 博士; 电话/传真: 0551-2901359; E-mail: yyguo2345@yahoo.com.cn

石墨复合材料关注的焦点,对石墨表面进行修饰、改善基体材料与石墨的界面结构及湿润性、增强基体与石墨之间的界面结合,有助于提高铜基石墨自润滑复合材料的综合力学性能及其摩擦学性能^[5-9],但对铜基石墨自润滑材料的摩擦学性能的研究还缺乏系统性,尤其是采用镀镍石墨改善铜基自润滑材料的摩擦学性能研究还鲜见报道。本文作者选用镀铜和镀镍石墨制备铜基复合材料,研究铜基石墨复合材料的摩擦磨损性能与机理,并探讨石墨表面镀层对铜基复合材料摩擦学性能的影响。

1 实验

1.1 材料制备

采用化学镀技术在粒径 45 μm 的石墨粉表面镀上一层均匀致密的铜和镍镀层,按表 1 所示配方将石墨粉与其它各合金粉料充分混合后,于 400~600 MPa 压力下压制成毛坯,在以分解氨气体为保护气氛的网带烧结炉中烧结成型,烧结温度 830~880 ℃,保温 1 h;烧结好的样品在 600~700 MPa 压力下进行复压,然后再在网带烧结炉中复烧,烧结温度 750~850 ℃,保温 1 h。

表 1 铜基石墨复合材料成分
Table 1 Compositions of copper-matrix/graphite composite materials(mass fraction, %)

Sample No.	Ni	Fe	Gr	Cu-Sn
1	5-15	1-2	0	Bal.
2	5-15	1-2	6	Bal.
3	5-15	1-2	6 ¹⁾	Bal.
4	5-15	1-2	6 ²⁾	Bal.

Gr is graphite; 1) Nickel-coated graphite; 2) Copper-coated graphite

1.2 实验方法

分别采用 H-3000 型布氏硬度计、WE-600 液压式万能材料实验机和 JB-6 型 6/3 冲击实验机测量复合材料的硬度、压溃强度和冲击韧性。铜基石墨自润滑复合材料干摩擦磨损实验在大越式 OAT-U 型摩擦磨损实验机上进行,摩擦副为环-块型接触运转方式,对摩环材料为 Cr12 钢,硬度为 HRC 55~60。实验条件为:干摩擦磨损状况下,滑动速度为 0.2 和 0.52 m/s,滑动距离为 800 m,实验载荷为 10~60 N,实验品样尺寸为 10 mm×10 mm×22 mm,实验前 10 mm×22 mm 的工作面均经金相砂纸磨至表面粗糙度(R_a)为 0.8

μm,检测实验过程中的平均摩擦因数和实验结束后的磨损体积。利用拉力传感器和二次仪表检测摩擦力的实时变化,再由摩擦力数据计算出动态摩擦因数;用精度为 0.001 mm 的读数显微镜测量试样的磨痕宽度,每个实验结果为 3~4 次实验的平均值,由试样的磨痕宽度计算具体磨损体积,采用铁谱显微镜、日本理学 D/Max-rA 型 X-ray 衍射仪、扫描电镜和能谱仪等观察分析样品的组织结构、磨痕形貌及磨痕表面成分,探讨复合材料摩擦磨损性能及机理。

2 结果与分析

2.1 石墨表面金属化与力学性能

化学镀法利用氧化还原反应在镀件上得到一层厚度均匀的金属镀层,石墨颗粒化学镀铜、镀镍处理前后表面形貌如图 1 所示。由图可知,原始石墨颗粒表面出现凹坑,其原始纹路清晰可见,四周有明显的棱角。镀铜石墨颗粒四周较圆滑,表面凹坑和纹路都被覆盖,石墨颗粒表面有效地包覆一层金属铜镀层,显微观察时具有明亮的紫红色铜金属光泽。镀镍石墨颗粒表面更光滑,镀层致密完整,没有明显包覆不周的现象,而且表面较丰满,立体感强,显微观察时具有明亮的银白色镍金属光泽。图 2 所示为石墨粉的物相分析(Cu 靶,40 kV,100 mA,扫描速度为 6(°)/min)结果。由图可知,原始石墨粉除石墨特有的衍射峰外,没有其他衍射峰出现,表明石墨颗粒不含其它杂质,较纯净;而镀铜、镀镍石墨粉除含有石墨峰外,分别在相应位置出现明显的铜、镍衍射峰,由于铜、镍的包覆,使原有石墨衍射峰强度降低,没有检测到氧化物或其它杂质,化学镀处理工艺能有效地在石墨粉表面包覆一层铜、镍涂层,而没有引入其它物质。

表 2 所列为 830 ℃烧结温度条件下,石墨表面处理对 6%石墨含量铜基自润滑复合材料性能的影响。可以看出,石墨表面是否经过化学镀处理对复合材料的性能产生不同的影响,其中对复合材料的硬度影响较小,表明石墨与铜合金基体的界面结合强度的高低对复合材料的硬度影响不大。由于石墨颗粒表面镀铜、镀镍后,能有效提高非金属颗粒与金属基体之间的界面相容性,改善铜基石墨复合材料的界面结合效果,界面结合紧密,在压溃和冲击实验过程中,裂纹不易从界面处形成并扩展,使得复合材料的宏观压溃强度和冲击韧性均明显提高,高温烧结条件下,镍与铜互溶,同时石墨微溶于镍中,使复合材料的界面结合从简单的机械互锁变为成分呈梯度变化的固溶体结合,

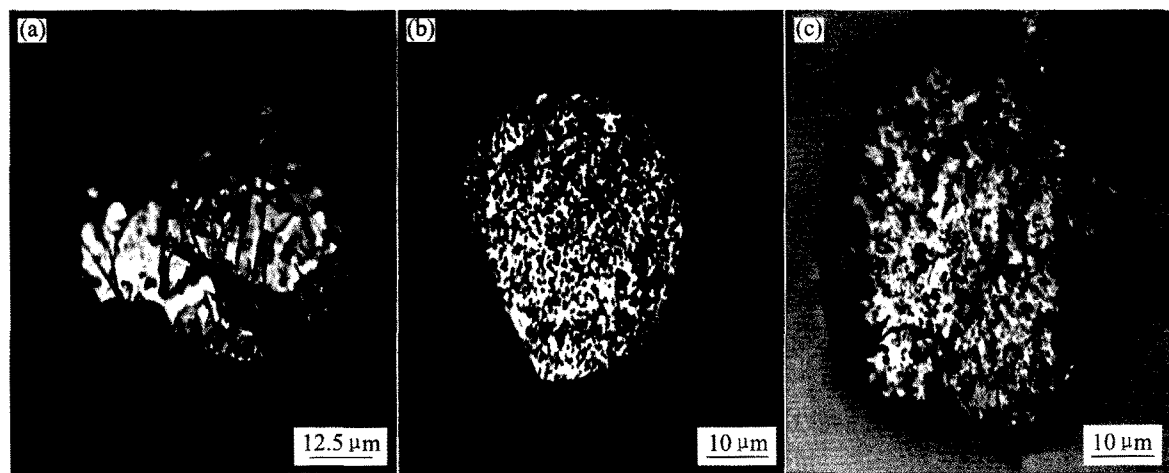


图 1 化学镀铜、铜镍处理前后石墨颗粒的形貌

Fig.1 Micrographs of graphite particles: (a) Uncoated graphite; (b) Copper-coated graphite; (c) Nickel-coated graphite

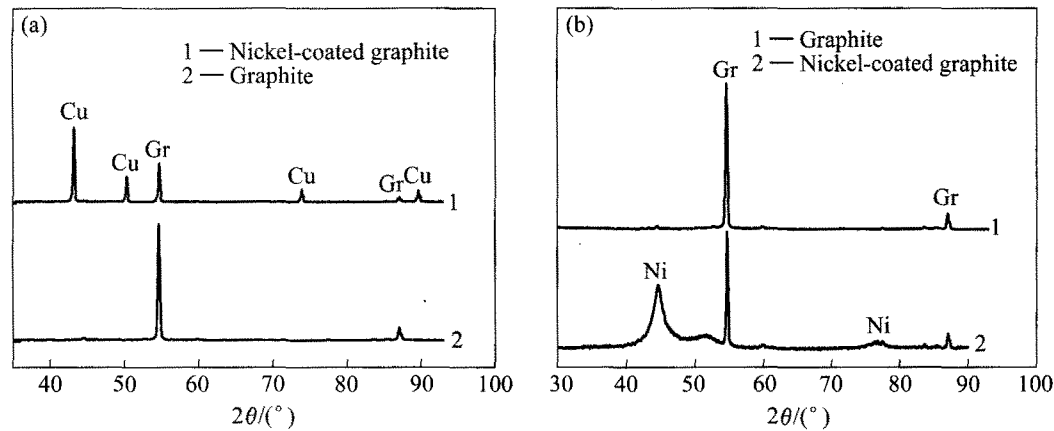


图 2 石墨粉的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of graphite particles: (a) Copper-coated graphite; (b) Nickel-coated graphite

表 2 6%石墨铜基自润滑复合材料性能

Table 2 Mechanical properties of composites

Sample No.	Hardness, HB	Disruption strength/MPa	Impact Toughness/(J·mm ⁻²)
2	35	192	2.59
3	36	240	2.89
4	37	250	2.97

改善界面结合的效果优于镀铜层, 复合材料的性能更高^[9]。

2.2 石墨表面金属化对复合材料摩擦磨损性能的影响

滑动摩擦速度为 0.52 m/s 时, 干摩擦条件下, 石

墨表面金属化与实验载荷对复合材料磨损率以及摩擦副摩擦因数的影响如图 3 所示。曲线 1 和 2 所示分别为铜合金基体材料与 6%普通石墨铜基复合材料的数据。由图可见, 由铜合金基体材料组成的摩擦副, 摩擦因数较大, 一直处于 0.40 以上, 磨损量也较大; 由铜基石墨复合材料组成的摩擦副, 摩擦因数明显较小, 正常为 0.24 左右; 一定载荷范围内其铜基石墨自润滑复合材料磨损量较低, 体现出润滑减摩方面的优越性。随着载荷的增加, 铜基石墨复合材料与铜合金基体一样, 磨损率逐渐增大, 而载荷对摩擦副摩擦因数的影响总体较小, 并且与磨损率变化趋势也不一样, 呈现先逐渐减小后再逐渐变大的趋势。具体表现为: 在载荷小于 40 N 时, 铜基石墨复合材料组成的摩擦副摩擦因数逐渐减小, 磨损量的增加也较缓慢, 比铜合金基体具有更低的磨损率, 属轻微磨损, 所以复合材料可

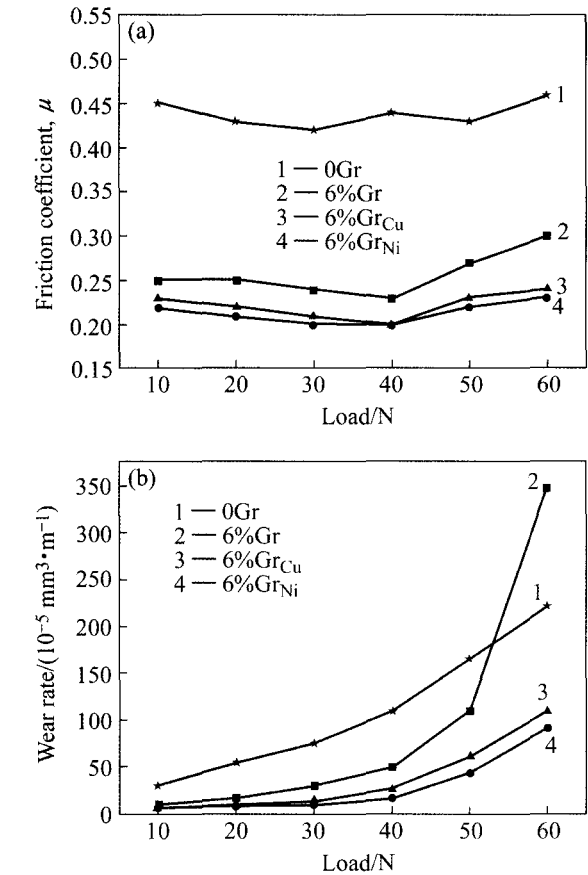


图3 石墨表面金属化对复合材料摩擦磨损性能的影响
Fig.3 Influence of surface metallization of graphite on wear and friction properties of composites: (a) Friction coefficient; (b) Wear rate

起到良好的自润滑作用。当载荷处于 40~50 N 之间时，由 6%石墨铜基复合材料组成的摩擦副摩擦因数开始逐渐增大，复合材料磨损量的增加也加快，由轻微磨损向中等磨损转变，但相对铜合金基体材料而言，摩擦副摩擦因数和复合材料磨损量仍然较低，仍有较好的自润滑减摩作用。当载荷大于 50 N 后，6%石墨铜基复合材料磨损严重，其磨损程度已开始逐渐超过铜合金基体材料的磨损量，摩擦副摩擦因数也增加明显，复合材料的自润滑减摩作用明显降低。可以说，在本实验载荷条件下，6%石墨铜基复合材料经历 3 个典型的磨损过程，即轻微磨损阶段、中等磨损阶段和严重磨损阶段，铜基石墨复合材料一旦进入严重磨损阶段，其自润滑减摩作用明显降低。

图 3 中的曲线 3 和 4 所示分别为含 6%镀铜石墨粉与镀镍石墨粉制成的铜基复合材料数据。由图 3 可以看出，虽然随着载荷的增加，摩擦副摩擦因数与复合材料磨损量的变化规律基本与曲线 2 相同，但曲线 3 和 4 始终处于曲线 2 的下方，表明普通石墨粉经表

面镀铜、镀镍后，复合材料的减摩性能、耐磨性能获得了明显的提高，自润滑减摩效果好。摩擦副的摩擦因数一直较低，正常为 0.20 左右，至载荷 60 N 时，摩擦副的摩擦因数分别升为 0.24 和 0.23，仍基本与曲线 2 中的最低数值相当。载荷小于 40 N 时，曲线 3 和 4 的磨损率随载荷增大的变化趋势非常平稳，几乎与载荷无关，处于轻微磨损阶段；载荷大于 40 N 后，磨损率增加变快，但至载荷 60 N 时，复合材料的磨损率仍然较低，与 6%石墨铜基复合材料于 50 N 载荷时的磨损率相当，处于中等磨损阶段，仍具有较好的自润滑作用，表明石墨粉镀铜、镀镍后，复合材料由低磨损率向高磨损率转变的载荷加大，明显提高了复合材料的承载能力，在低、中磨损阶段磨损率降低约 50%，由镀镍石墨粉制成的铜基复合材料减摩耐磨性能最佳^[10]。

2.3 复合材料摩擦磨损过程

铜基石墨自润滑复合材料在与对偶件相互作用过程中，由于摩擦热及变形挤压的共同作用，嵌入形态的固体润滑剂石墨颗粒逐渐被挤出，并在摩擦副表面展开形成连续、完整的石墨固体自润滑膜，明显降低摩擦副的摩擦因数。图 4 所示为 Cr12 钢环与铜基复合材料摩擦副的摩擦因数与时间的关系。实验载荷为 30 N，速度为 0.2 m/s，摩擦副开始运行时，摩擦因数高，而且也不稳定，表明摩擦副表面没有形成稳定润滑减摩膜，经过一定磨合期后，摩擦副摩擦因数逐渐降低并稳定下来，此时摩擦界面已形成稳定的固体润滑薄膜，其 EDS 能谱分析结果如图 5 所示。由图可知，固体润滑膜的成分主要是石墨。由于有稳定固体润滑薄膜覆盖表面，起润滑减摩作用，使得铜基石墨自润滑复合材料处于正常低磨损状态。

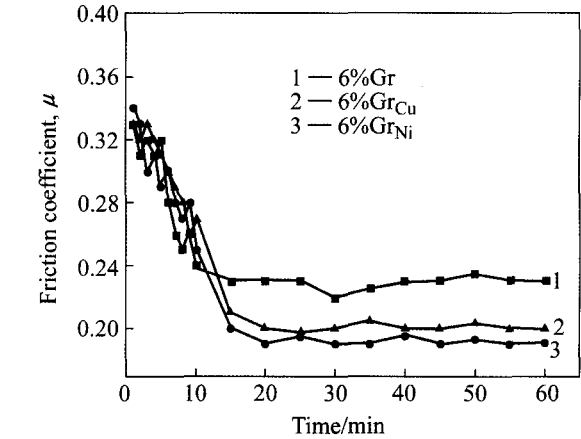


图4 摩擦副摩擦因数与时间的关系
Fig.4 Relationships of time vs friction coefficient for friction pair

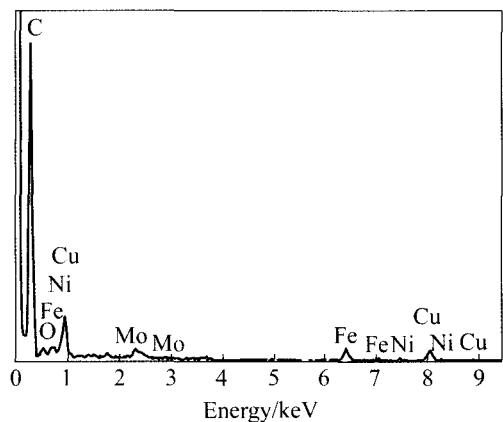


图 5 复合材料试样磨痕表面固体润滑膜的 EDS 谱

Fig.5 EDS graph of surficial solid lubricating film of grinding crack

相互摩擦运转过程中, 石墨固体润滑膜受到复杂接触应力的作用, 会引起开裂、扩展, 并导致局部自润滑膜破裂、脱落, 如图 6 所示。受复杂应力的反复作用, 首先在表面固体润滑膜薄弱部位产生微裂纹, 如图 6(a)所示; 表面固体润滑膜中的微裂纹受应力作用, 逐渐向表层内及四周扩展、长大, 如图 6(b)所示; 当裂纹扩展连成一体时, 使局部表面膜成为块状颗粒而从表面脱落, 如图 6(c)所示。正常低磨损阶段, 复合材料依靠本身所含石墨的“自耗”来不断补充和提供固体润滑剂, 修复被撕裂或脱落的润滑膜, 从而达到一种动态平衡, 使固体润滑膜起润滑减摩作用, 保持摩擦副摩擦因数低而稳定^[11-13]。尽管如此, 由于固体润滑膜的附着性或完整性不同, 减摩润滑效果还是有明显区别, 由图 4 中的 3 条曲线可以看出, 石墨含量相同的 3 种复合材料在稳定阶段的摩擦因数并不相

等, 而且进入稳定阶段的时间也不相同。普通石墨与铜合金基体的界面结合强度弱, 摩擦磨损过程中石墨更易于从铜合金基体中脱落, 使摩擦副形成完整固体润滑膜的时间缩短; 石墨表面涂敷铜、镍镀层后, 石墨与铜合金基体的界面结合强度增强, 即石墨颗粒从基体脱落的阻力增大, 使摩擦初始阶段在摩擦副表面形成稳定的固体润滑膜时间延长, 摩擦副进入稳定阶段的时间推迟。图 7 所示为石墨颗粒脱落后磨痕表面的形貌, 反映石墨颗粒与基体的结合情况。其中图 7(a)所示为镀镍石墨颗粒受到反复挤压作用而从铜合金基体脱落时产生的剪切撕裂的痕迹, 由图可知反复挤压后完整的石墨颗粒并没有立即从基体脱落, 仍有一部分石墨颗粒残留在基体中, 表明镀镍石墨颗粒与铜合金基体的结合良好; 图 7(b)所示为普通无镀层石墨颗粒在摩擦实验前就已从铜合金基体表面完全脱落留下的剥落坑, 表明普通石墨颗粒与铜合金基体的结合较差。镀铜、镀镍石墨粉表面由于铜镍镀层的存在, 增强了其与基体材料的化学亲和性, 同时, 由其形成的固体润滑膜与部分残留在基体中的石墨颗粒易于粘合在一起, 增加了固体润滑膜与铜合金基体的机械啮合作用, 所以与基体材料的附着性更好, 结合强度高, 固体润滑膜不易破裂脱落。相对于普通石墨铜基自润滑复合材料而言, 镀铜、镀镍石墨铜基自润滑复合材料在稳定阶段形成的固体润滑膜更完整, 图 4 中曲线 2 和 3 中的稳定阶段所表示的摩擦副摩擦因数($\mu \approx 0.20$)已基本与固体润滑剂石墨本身的摩擦因数相当, 而且更稳定。可见, 改善固体润滑剂石墨与铜合金基体的界面结合, 有利于在摩擦副表面形成完整的石墨润滑膜, 提高了润滑减摩性能。

加大载荷造成复合材料表面固体润滑膜的破损程

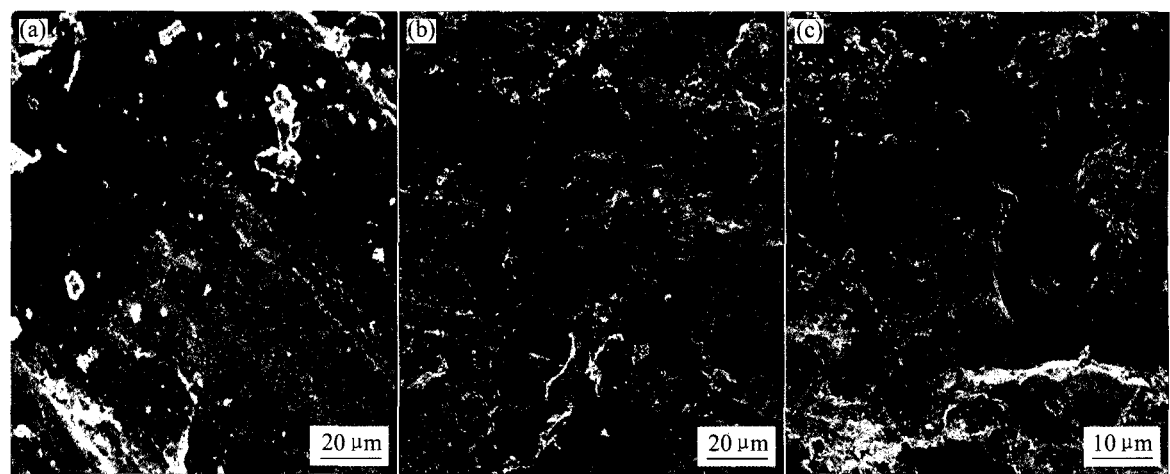


图 6 复合材料表面自润滑膜的破坏过程

Fig.6 Breaking process of surface lubricating film of composites: (a) Crack originating; (b) Crack developing; (c) Crack breaking



图7 石墨颗粒脱落后磨痕表面的形貌

Fig.7 Micrographs of surface of grinding crack after graphite broken off: (a) Ni-coated graphite particle; (b) Normal graphite particle

度加剧, 固体润滑膜的减摩效果逐渐降低, 复合材料磨损加剧, 进入严重磨损阶段时, 自润滑复合材料的自润滑作用明显减弱。石墨颗粒镀铜、镀镍后, 增强了石墨与铜合金基体的结合强度, 提高了复合材料的强度与韧性, 同时摩擦磨损过程中所形成的转移层与基体间粘附性好, 结合更紧密, 因此, 显示出更好的润滑减摩效果, 不但稳定阶段摩擦副摩擦因数低, 磨损率小, 而且复合材料的承载能力得到明显增加。因此, 改善固体润滑剂与基体的结合强度以及增强固体润滑剂转移膜与金属基体之间的粘附性是提高金属基固体自润滑材料摩擦学性能的重要途径, 也是今后的重要研究方向^[14-15]。

3 结论

1) 本实验载荷条件下, 6%石墨铜基复合材料经历3个典型的磨损过程, 即轻微磨损阶段、中等磨损阶段、严重磨损阶段; 6%镀铜、镀镍石墨铜基复合材料只经历轻微磨损阶段、中等磨损阶段两个典型磨损过程。

2) 石墨颗粒镀铜、镀镍后, 增强了石墨与铜合金基体的结合强度, 提高复合材料的强度与韧性, 同时摩擦磨损过程中所形成的转移层与基体间粘附性好, 结合更紧密, 因此, 显示出更好的润滑减摩效果, 摩擦副摩擦因数由0.24降低到0.20, 磨损率降低约

50%, 而且复合材料的承载能力得到了明显的增加。

REFERENCES

- [1] Sadykov F A, Barykin N P, Aslanyan L R. Wear of copper and its alloys with submicrocrystalline structure[J]. *Wear*, 1999, 225/229: 649–655.
- [2] Kestursatya M, Kim J K, Rohatgi P K. Wear performance of copper-graphite composite and a leaded copper alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, A 339: 150–158.
- [3] Da H H, Rafael M. A novel electrical contact material with improved self-lubrication for railway current collectors[J]. *Wear*, 2001, 249: 626–636.
- [4] 宁莉萍, 王齐华, 王 琪, 等. 锡青铜网增强锡青铜基自润滑复合材料的机械和摩擦学性能研究[J]. *摩擦学报*, 2003, 23(5): 380–384.
NING Li-ping, WANG Qi-hua, WANG Qi, et al. Study on mechanical tribological properties of tin-bronze-net reinforced tin-bronze-matrix self-lubricating composites[J]. *Tribology*, 2003, 23(5): 380–384.
- [5] 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[J]. *Wear*, 2002, 253: 699–710.
- [6] 杜春宽, 尹延国, 刘 焜, 等. 镀镍石墨粉表面球化及与铜合金基体界面结合的研究[J]. *机械工程材料*, 2007, 31(4): 25–28.
DU Chun-kuan, YIN Yan-guo, LIU Kun, et al. Surface globuling and interfacial combination with copper matrix of graphite coated with nickel[J]. *Materials for Mechanical Engineering*,

- 2007, 31(4): 25–28.
- [7] Hirotaka K, Masahiro T, Yoshiro I, et al. Wear and mechanical properties of sintered copper-tin composites containing graphite or molybdenum disulfide[J]. *Wear*, 2003, 255: 573–578.
- [8] Sanad A M. Effect of copper coating on consolidation and sintering of copper-graphite composites[J]. *Powder Metallurgy*, 1997, 40(3): 201–206.
- [9] 尹延国, 杜春宽, 郑治祥, 等. 镀镍石墨粉对铜基石墨复合材料力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(11): 1895–1901.
- YIN Yan-guo, DU Chun-kuan, ZHENG Zhi-xiang, et al. Effect of graphite coated with nickel on mechanical properties of copper-matrix/graphite composite materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(11): 1895–1901.
- [10] 尹延国. 铜基石墨自润滑材料及其摩擦学研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
- YIN Yan-guo. Research on preparation and tribological properties of copper matrix with graphite self-lubricating materials[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2006.
- [11] 尹延国, 刘君武, 郑治祥, 等. 石墨对铜基自润滑材料高温摩擦磨损性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2005, 25(3): 216–220.
- YIN Yan-guo, LIU Jun-wu, ZHENG Zhi-xiang, et al. Effect of graphite on the friction and wear properties of cu alloy-matrix self-lubricating composites at elevated temperature[J]. *Tribology*, 2005, 25(3): 216–220.
- [12] 尹延国, 郑治祥, 马少波, 等. 温度对铜基自润滑材料减摩耐磨特性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(11): 1856–1861.
- YIN Yan-guo, ZHENG Zhi-xiang, MA Shao-bo, et al. Influence of temperature on friction and wear Properties of Cu-Matrix/graphite self-lubricating composite materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(11): 1856–1861.
- [13] 孔晓丽, 刘勇兵, 陆有, 等. 粉末冶金高温金属基固体自润滑材料[J]. *粉末冶金技术*, 2001, 19(2): 86–92.
- KONG Xiao-Li, LIU Yong-bing, LU You, et al. P/M metal-matrix high-temperature solid self-lubricating material[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2001, 19(2): 86–92.
- [14] Grimanelis D, Yang S, Bohme O, et al. Carbon based coatings for high temperature cutting tool applications[J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11: 176–184.
- [15] Alpas A T, Zhang J. Effect of SiC particulate reinforcement on the dry sliding wear of aluminium-silicon alloys[J]. *Wear*, 1992, 155: 83–104.

(编辑 龙怀中)