

摩擦学学报 Tribology ISSN 1004-0595,CN 62-1095/O4

《摩擦学学报》网络首发论文

题目: 三维双连续铜/石墨自润滑复合材料的构筑及摩擦磨损性能

作者: 张晓杰,宋俊杰,苏云峰,樊恒中,张孝禹,马勤,胡丽天,张永胜

网络首发日期: 2021-08-18

引用格式: 张晓杰,宋俊杰,苏云峰,樊恒中,张孝禹,马勤,胡丽天,张永胜.三维

双连续铜/石墨自润滑复合材料的构筑及摩擦磨损性能. 摩擦学学报. https://kns.cnki.net/kcms/detail/62.1095.O4.20210818.1437.010.html





网络首发:在编辑部工作流程中,稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定,且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件,可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定;学术研究成果具有创新性、科学性和先进性,符合编辑部对刊文的录用要求,不存在学术不端行为及其他侵权行为;稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准,正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性,录用定稿一经发布,不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容,只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认:纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约,在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版,以单篇或整期出版形式,在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z),所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

网络首发时间: 2021-08-18 17:27:30 网络首发地址: https://kns.cnki.net/kcms/detail/62.1095.O4.20210818.1437.010.html

> 三维双连续铜/石墨自润滑复合材料的构筑 及摩擦磨损性能

> 张晓杰 ^{1,2}, 宋俊杰 ^{1*}, 苏云峰 ¹, 樊恒中 ¹, 张孝禹 ^{1,3}, 马勤 ², 胡丽天 ¹, 张永胜 ^{1*} (1.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

- 2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,甘肃 兰州 730050;
 - 3. 烟台中科先进材料与绿色化工产业技术研究院, 山东 烟台 264006)

摘要: 以聚氨酯海绵为三维连续网络结构模板, 采用浸渍法在聚氨酯海绵骨架表面均匀涂敷 石墨浆料构筑具有三维连续网络结构的石墨骨架,然后在石墨骨架中填充铜合金粉,经排胶 -热压烧结工艺制备了石墨相和金属铜呈三维双连续复合型结构的铜/石墨自润滑复合材料. 研究考察了三维双连续复合结构对材料承载能力和抗冲击破坏能力的影响,并探究了材料在 重载作用下的摩擦磨损行为. 结果表明: 通过三维双连续结构设计, 能够有效改变石墨相的 富集状态和分布形式,并借助连续金属铜基体的高承载作用,显著提升材料在重载作用下的 减摩抗磨性能,在 180 N 载荷下与轴承钢对摩时,块体 663 铜合金和均相铜/石墨复合材料均 出现急剧磨损并与摩擦配副发生"卡咬"的现象,其中块体 663 铜合金与配副"卡咬"严重而停 止试验,均相铜/石墨复合材料的磨痕深度达 1.19 mm. 然而,具有三维双连续结构的铜/石 墨复合材料的摩擦系数可保持约在 0.12 左右,磨损率仅约为 5.3×10^{-6} mm³ N⁻¹m⁻¹,磨痕深 度为 0.16 mm, 展现出优异的长时间耐磨损性能. 同时, 该结构设计还能够大幅减少石墨相 与金属铜间的弱界面数量,并有效利用连续石墨相对裂纹传播路径的"歧化"引导和金属铜对 扩展裂纹的钝化作用,使复合材料在保持铜合金高承载的同时显著提升材料的抗冲击破坏能 力. 具有三维双连续结构的铜/石墨复合材料的抗弯强度可与块体 663 铜合金比拟, 高达 372±38 MPa,是均相铜/石墨复合材料抗弯强度的 2.0 倍左右. 此外,具有三维双连续结构的 铜/石墨复合材料还具有更加出色的抗外载冲击破坏能力,其冲击韧性高达 32.8±3.1 J·cm⁻², 比均相铜/石墨复合材料的冲击韧性提高了11.1倍,甚至比块体663铜合金的冲击韧性还高 出 2.2 倍.

关键词:铜石墨;双连续结构;重载;减摩抗磨;抗冲击

中图分类号: TH117 文献标识码: A

Fabrication and Tribological Performance of Copper/Graphite

Self-lubricating Composites with 3D Bi-continuous Structure

ZHANG Xiaojie^{1,2}, SONG Junjie^{1*}, SU Yunfeng¹, FAN Hengzhong¹, ZHANG Xiaoyu^{1,3}, MA Qin², HU Litian¹, ZHANG Yongsheng^{1*}

Supported by National Natural Science Foundation of China (52005486) and Major National R&D Projects (J2019-IV-0020-0088).

国家自然科学基金(52005486)和国家科技重大专项(J2019-IV-0020-0088)资助.

^{*} Corresponding author. E-mail: songjunjie@licp.cas.cn, zhysh@licp.cas.cn Tel: +86931-4968833.

- (1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China
- 2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Gansu Lanzhou 730050, China
- 3. Yantai Zhongke Research Institute of Advanced Materials and Green Chemical Engineering, Shandong Yantai, 264006)

Abstract: In this paper, polyurethane sponge was used as a three-dimensional continuous network structure template, and graphite slurry was uniformly coated on the surface of the polyurethane sponge skeleton by dipping to construct a graphite skeleton with a three-dimensional continuous network structure, and then populate a quantity of copper alloy powder was filled in the graphite skeleton. Then, the copper/graphite self-lubricating composites with a bi-continuous three-dimensional structure of graphite phase and metallic copper were prepared by degumming-hot pressing sintering process. The study investigated the effect of the three-dimensional bi-continuous structure on the carrying capacity and impact resistance of the material, and explored friction and wear behavior of the material under heavy load. The results showed that the enrichment state and distribution form of graphite phase could be effectively changed by three-dimensional bi-continuous structure design, and the anti-wear properties of the material under heavy load were significantly improved by the high bearing capacity of copper matrix. When the experimental load was up to 180 N and the friction pair was bearing steel, the Cu663 block and the homogeneous copper/graphite composites both showed severe wear and 'jamming' against with the friction pair. The test stopped due to the serious 'jamming' of Cu663 block and the friction pair. Although the homogeneous copper / graphite composite did not stop experiment with the friction pair 'jamming', its grinding depth was as high as 1.19 mm. However, the friction coefficient of the copper/graphite composites with a three-dimensional bi-continuous structure could be maintained at about 0.12 over time, the wear rate was only about 5.3×10⁻⁶ mm³ N⁻¹m⁻¹, and the wear scar depth was 0.16 mm. Compared to the other two composites, this material exhibits excellent long-time wear stability. At the same time, the structure design could greatly reduce the number of weak interface between graphite phase and copper matrix, and effectively utilized the 'disproportionation' guidance of continuous graphite on the crack propagation path and the passivation effect of metal copper on extended cracks, so that the composites could maintain the high load capacity of the copper alloy and significantly improved impact resistance of the material. The bending strength of copper/graphite composites with three-dimensional bi-continuous structure was as high as 372 ±38 MPa, which was comparable to the Cu663 block, which was twice stronger than that of homogeneous copper/graphite composites. In addition, the copper/graphite composite material with a three-dimensional bi-continuous structure also has better resistance to external load impact damage, and its impact toughness was as high as 32.8±3.1 J·cm⁻², which was 11.1 times higher than that of the homogeneous copper/graphite composites, and even 2.2 times higher than that of the Cu663 block.

Key words: Copper/graphite; Bi-continuous Structure; Heavy Load; Antifriction and Anti-wear; Impact Resistant

铜/石墨复合材料由于具有自润滑、耐磨损、高承载、抗冲击、高导热等诸多优异性能,作为无油润滑轴套、轴承、转动关节在闸门支撑绞、飞机起落架等部位具有重要应用^[1,2]. 然而,随着装备性能的提升,铜/石墨自润滑材料的服役工况变得更为严苛,例如大吨位飞机在着陆过程中起落架装置上的支撑圈面临更高载荷下的摩擦和冲击作用,对铜/石墨复合材料的承载能力、重载耐磨性能和抗外载冲击破坏能力提出了更高要求^[2,3].

目前,常用铜/石墨复合材料的结构类型主要分为均相铜/石墨复合材料和铜镶嵌石墨材料两种.均相铜/石墨复合材料即石墨粉体均匀复合于铜基体中,由于石墨相与金属铜间呈弱界面结合,致使铜基体的三维连续性大幅下降,极大削弱了铜合金抵抗外载破坏的能力,影响到材料的使役可靠性^[4].铜镶嵌石墨材料是采用焊接或过盈配合等方式将石墨相连接于具有均匀分布孔洞的铜基体材料上,该设计方法显著提升了铜基体的三维连续性,材料的承载能力和耐磨性能也显著改善^[5];但是,该工艺相对复杂,且在无油干摩擦作用下,由于摩擦热积累以及摩擦振动等条件容易使石墨相因其与铜基体热膨胀不匹配或界面疲劳裂纹扩展而发生脱落,导致复合材料的自润滑功能削弱,进而加剧摩擦磨损,极大限制了该类材料在重载摩擦与冲击振动工况条件下的实际应用.

赋予石墨相一定的聚集程度,并将其合理分布于基体材料中,可以改善金属基体的三维连续性,进而提升材料的减摩抗磨性能和使役可靠性^[6,7].基于该设计理念,姜小芳等^[8]通过振动滚球制造石墨颗粒和真空热压烧结制备了石墨相呈球形颗粒的铜/石墨(含量为 10 vol%)复合材料.将石墨相的形态从粉体转变为较

大的球形颗粒,可以显著减少石墨相与铜基体间的弱界面数量,进而使铜基体的三维连续性大幅提升. 在摩擦滑动过程中,具有一定聚集程度的石墨相更容易被拖敷于摩擦界面形成润滑膜和转移膜;在材料受到外载时,裂纹在沿弱界面扩展的同时可有效借助三维连续结构的金属基体耗散断裂能. 因此,在保持三维连续铜基体高承载和石墨优异润滑效果的基础上,将弱界面对裂纹偏转机制和金属对扩展裂纹的钝化机制有效利用,有望大幅提升材料在重载摩擦工况下的实用性.基于此,本研究将采用复制三维连续网络结构模板的方法,制备石墨相和金属铜具有三维双连续结构的铜/石墨复合材料,考察三维双连续结构对材料承载能力和抗冲击破坏能力的影响,并深入研究材料/轴承钢摩擦副在面-面接触的重载作用下的摩擦学行为与摩擦磨损机制.

1 试验部分

1.1 材料制备

本试验选用聚氨酯海绵(30 ppi, 厂家:成都三禾海绵有限公司)为三维连续网络结构模板,胶体石墨(~5 μm,上海胶体试剂厂)为固体润滑剂,663 牌号铜粉(~10 μm, 北京金源新材料科技有限公司)为基体原料.

采用复制模板-填充铜粉-冷压成型-热压烧结法制备石墨相和金属铜具有双连续三维结构的铜/石墨复合材料,其中,石墨三维连续骨架采用复制模板法制得,具体步骤如下: (1)将质量比为 1:20 的胶体石墨和溶有 5 wt%乙基纤维素的乙醇溶液超声混合获得石墨悬浮液; (2)将聚氨酯海绵在石墨悬浮液中反复浸涂达到所需质量; (3)在真空干燥箱中室温干燥 2 小时获得石墨骨架结构. 然后,称取所需体积分数的 663 铜粉填充于石墨骨架结构中,并采用双向加压方式,轴向压力为 180 MPa,在钢模具中冷压 5 min 获得素坯. 将素坯转移至石墨模具中在真空热压炉中进行排胶和烧结,获得石墨与铜基体的体积比为 1:9 的双连续三维结构铜/石墨复合材料,材料命名为 3D_d-Cu-G10. 烧结工艺为: 在无压力作用下,80 min 升至 400 ℃,再以 30 min 升至 850 ℃,保温 20 min 后,将炉温 60 min降至 770 ℃;然后将烧结压力升至 16 MPa,保温保压 30 min,烧结后随炉冷却.作为对比材料,在相同工艺参数下制备了 663 铜材料和体积含量为 10%的均相铜/石墨复合材料,分别命名为 Cu 和 Cu-G10. 制备均相铜/石墨复合材料粉体按照石墨和铜的体积比为 1:9 球磨混合获得.

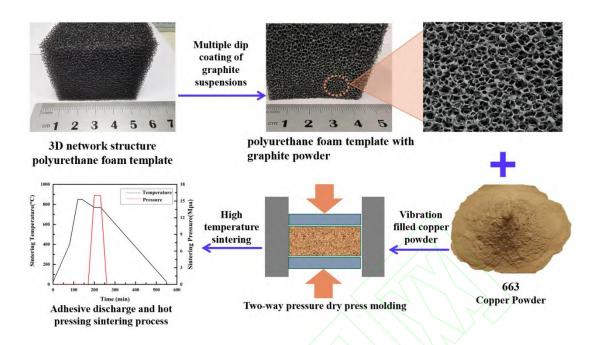


Fig. 1 Preparation method of 3D bio-continuous copper/graphite self-lubricating composites

图 1 三维双连续铜/石墨自润滑复合材料的制备方法

1.2 力学性能测试

在万能试验机(DY-35)上采用三点弯曲法测试复合材料的抗弯强度,试样尺寸为 25 mm×4 mm×3 mm,跨距为 20 mm,加载速率为 0.5 mm min⁻¹.冲击韧性采用 JB-500B 型摆锤式夏洛比冲击试验机(济南科汇实验设备有限公司)测试获得,试样尺寸为 50 mm×10 mm×5 mm,"U"形切口深度为 2 mm,切口宽度为 2 mm.以上每项测试数据重复 8 次并取平均值.

1.3 摩擦性能测试

采用栓-盘接触、往复运动的形式,在美国 UMT-3MT 摩擦磨损试验机上考察材料在干摩擦条件下的摩擦学性能.选择尺寸为 Φ3 mm×15 mm 的 AISI 52100 轴承钢栓作为摩擦配副,其显微硬度为 394 HV,表面粗糙度(Ra)为 0.1 μm. 试样尺寸 5 mm×25 mm×15 mm,线性全振幅为 5.00 mm,往复频率为 5 Hz,试验前将其表面粗糙度(Ra)打磨抛光至 0.1~0.3 μm. 试验载荷为 120 N(面接触载荷为 17 MPa) 摩擦时间为 30 min. 此外,试验分别考察了 3 种材料在不同载荷(10 N、20 N、30 N、40 N、50 N、60 N、120 N 和 180 N),线性全振幅为 5.00 mm,往复频率为 5 Hz 条件下的摩擦工况适应性,摩擦时间为 30 min.由于材料 Cu 的干摩

擦系数较大,受限于检测设备摩擦扭矩传感器的允许范围,试验未考察材料 Cu 在较高载荷下(\geq 180 N)的摩擦磨损性能. 所有摩擦试验均在室温($20 \pm 2 \,^{\circ}$ C)和相对湿度 25% \pm 5%的环境下进行. 磨损率(K)通过 Archard 方程 $K = V/_{SF}$ 计算获得,其中: V 为磨损体积(mm^3),S 为滑动总行程(m),F 为摩擦试验中所施加的法向载荷(N). 文中所呈现的摩擦系数和磨损率均为相同试验条件下重复 3 次后取平均值,摩擦系数曲线和磨损形貌为 3 次重复试验中的典型试验结果.

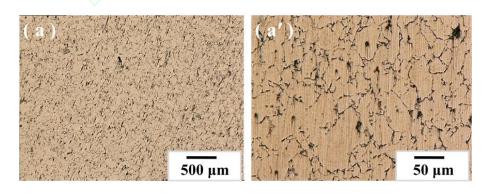
1.4 显微结构、断裂形貌和磨损表面表征

采用光学显微镜、SEM(JSM-5600LV)、EDS、三维表面轮廓仪(Keyence VHX-6000)表征和分析力学和摩擦学性能测试前后材料的宏/微观结构、断裂面形貌、磨损表面形貌和元素组成.

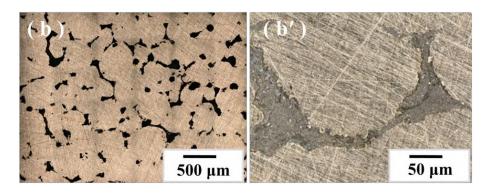
2 结果与讨论

2.1 铜/石墨复合材料的宏/微观结构

图 2 给出了三维双连续复合型结构和均相结构铜/石墨复合材料的表面宏/微观结构照片,图中浅色部分为铜基体,深色部分为石墨相.由图可以看出,均相铜/石墨复合材料 Cu-G10 中石墨粉体在铜基体中呈均匀分布状态,铜基体的连续性被石墨相片层结构严重割裂.然而,石墨相以三维连续骨架呈现时,石墨粉体的聚集程度相对增大,石墨相与金属铜间的弱界面数量减少,铜基体的连续程度显著增大,使得材料 3D_d-Cu-G10 组织结构区别于均相复合材料,材料表面上的铜基体与石墨相在宏观结构上以强/弱交替的形式呈现.此外,从材料3D_d-Cu-G10 的放大图片可以看出,石墨相与铜基体连接界面处无石墨缺失、裂纹等缺陷,石墨三维连续骨架的整体结构保持相对完整.



(a) Optical microscopic and (a') local enlarge image of Cu-G10



(b) Optical microscopic and (b') local enlarge image of 3D_d-Cu-G10

Fig. 2 Typical morphologies of copper/graphite self-lubricating composites with different structures

图 2 不同结构铜/石墨自润滑复合材料的典型形貌

2.2 材料力学性能

试验测试了材料 Cu、Cu-G10 和 3D_d-Cu-G10 的抗弯强度和冲击韧性,结果如表 1 所示. 具有三维双连续结构的铜/石墨复合材料展现出高的承载能力,材料 3D_d-Cu-G10 的抗弯强度可与块体 663 铜合金(材料 Cu)比拟,高达 372±38 MPa. 然而,均相铜/石墨复合材料 Cu-G10 的承载能力相对较低,抗弯强度为 190±10 MPa,仅为材料 3D_d-Cu-G10 抗弯强度的 51%左右. 此外,具有三维双连续结构的铜/石墨复合材料还具有更加出色的抗外载冲击破坏能力,材料 3D_d-Cu-G10 的冲击韧性高达 32.8±3.1 J·cm⁻²,比材料 Cu-G10 的冲击韧性提高了 11.1 倍,甚至比材料 Cu 的冲击韧性还高出 2.2 倍.

Table. 1 Mechanical properties of copper/graphite self-lubricating composites with different structures

表1 不同结构铜/石墨自润滑复合材料的力学性能

Mechanical		Material Type	
properties	Cu	Cu-G10	3D _d -Cu-G10
Flexural strength (MPa)	364±13	190±10	372±38
Impact Toughness (J·cm ⁻²)	10.4±0.5	2.7 ± 0.1	32.8±3.1

图 3 和图 4 分别给出了材料 Cu、Cu-G10 和 3D_d-Cu-G10 在三点弯曲后的断裂形貌和载荷-位移曲线,3 种材料分别表现出了不同的断裂行为.材料 3D_d-Cu-G10 展现出类似于块体材料 Cu 的塑性断裂行为,甚至塑性形变特征更加

明显,而材料 Cu-G10 呈现出脆性断裂行为,在逐渐加载过程中,扩展裂纹首先 从材料受拉应力一侧的晶间或界面缺陷等易引发部位处萌生,目材料表面裂纹萌 生阻力越大,材料的极限承载能力越高. 经真空热压烧结的块体材料 Cu 抛光表 面无明显缺陷,如图 2 所示的铜合金部位形貌结构,因此,扩展裂纹不易从材料 Cu 表面萌生,且当裂纹萌生后高韧性的连续铜基体也可有效钝化裂纹,不仅使 材料具有高的抗弯强度,同时使材料呈现出塑性断裂行为. 然而,材料 Cu-G10 中石墨粉体均匀分布于铜基体中,石墨相与金属铜呈弱界面结合,且将铜基体的 连续性严重割裂(图 2), 在受到外载时, 裂纹极易从材料表面的弱界面处萌生并 扩展,非连续结构的铜基体对扩展裂纹的钝化作用有限,一旦裂纹萌生后便可沿 着弱界面持续扩展,快速造成材料断裂(图 3),使得材料不仅抗弯强度较低,且 呈现出脆性断裂特征(图 4), 可靠性降低. 当材料中的石墨相以三维连续网络结 构呈现时,石墨相与金属铜间的弱界面数量大幅减少,使材料表面的裂纹易引发 点分散于石墨相集中的部位,但石墨相周围金属铜的连续性明显增大. 在外加载 荷达到一定值后, 裂纹从材料受到拉应力的一侧多点引发并被连续铜基体及时钝 化(图 5), 使得材料表面拉应力大幅减弱, 此为材料具有较高承载的重要机制^[9]. 并且, 随着外载的持续增加, 该机制可从材料表面应力集中点向两边部位逐渐发 生(图 5), 避免应力集中, 使铜基体的高承载和高韧性特征极大显现(图 4)[8,10].

此外,萌生裂纹钝化机制和应力分散机制也是保证材料在外载冲击作用下具有高冲击韧性的关键. 在外力冲击作用下,均相铜/石墨材料的裂纹从弱界面处萌生并向金属铜部位扩展,由于铜基体的三维连续性较差,使相邻裂纹可快速联接(无颈缩现象的发生,图 5b),消耗较少的冲击破坏能. 材料中的石墨相以三维网络结构呈现时,裂纹仍然从弱界面处萌生并扩展,裂纹首先沿着扩展阻力较小的石墨相传播,在此过程中三维网络结构的石墨相会对裂纹"歧化",并借助连续铜基体对扩展裂纹的钝化作用,消耗大量的冲击破坏能^[11]. 同时,裂纹的分叉传播还会使裂纹受到更多铜基体的钝化作用,即材料在完全破坏前需穿越更多的铜基体,使材料具有非常优异的冲击韧性. 不同材料遭受冲击破坏后的断裂面如图 5 所示,材料 3D_d-Cu-G10 具有更大的实际断裂面积.

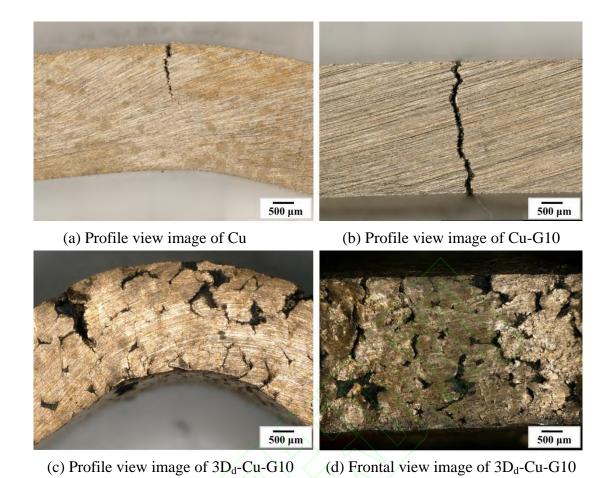


Fig. 3 Crack propagation paths of different copper/graphite self-lubricating composites in three-point bending tests

图 3 不同铜/石墨自润滑复合材料在三点弯曲试验中的裂纹扩展路径

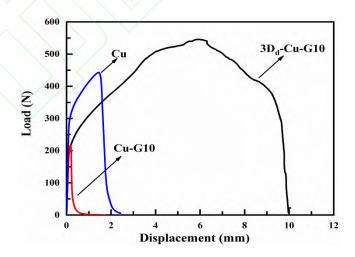
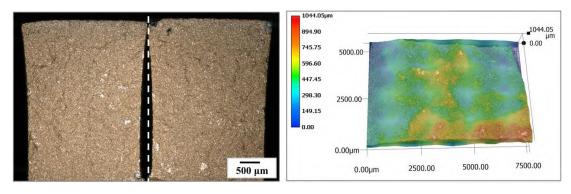
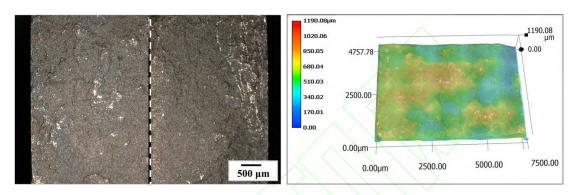


Fig. 4 Load-displacement curves of different copper/graphite self-lubricating composites in three-point bending tests

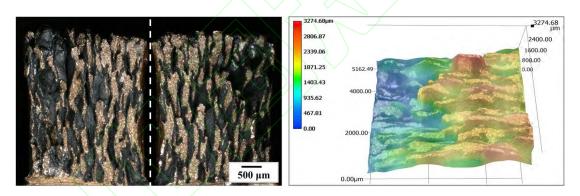
图 4 不同铜/石墨自润滑复合材料在三点弯曲试验中的载荷-位移曲线



(a) Material Cu



(b) Material Cu-G10



(c) Material 3D_d-Cu-G10

Fig. 5 The optical microscopic and 3D topography of fracture surface of different copper/graphite self-lubricating composites after impact tests

图 5 冲击试验后不同铜/石墨自润滑复合材料断裂面的光学形貌和三维轮廓

2.3 材料摩擦磨损性能

试验测试了室温条件下材料 Cu、Cu-G10 和 $3D_d$ -Cu-G10 在较高承载干摩擦作用下的摩擦磨损性能,试验载荷为 120 N、线性振幅为 5.0 mm、往复频率为 5 Hz,结果如图 6 所示. 在重载干摩擦作用下,材料 $3D_d$ -Cu-G10 的减摩抗磨性能最为优异,材料的摩擦系数低且平稳,摩擦系数可一直稳定在 0.08 左右,磨损率可低至 2.8×10^{-5} mm 3 N^{-1} m $^{-1}$,磨痕深度仅为 0.14 mm;材料 Cu-G10 的摩擦系

数相对较高且呈缓慢上升趋势,摩擦系数稳定在 0.24~0.26 之间,磨损率高达 1.1×10^{-3} mm³ N⁻¹m⁻¹,磨痕深度为 1.29 mm,约为材料 $3D_d$ -Cu-G10 磨损率的 50 倍;材料 Cu 的摩擦学性能最差,摩擦系数高且波动较大(0.60~0.66),磨损率高达 1.4×10^{-3} mm³ N⁻¹m⁻¹,磨痕深度为 1.82 mm.

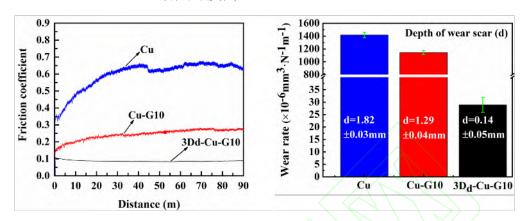
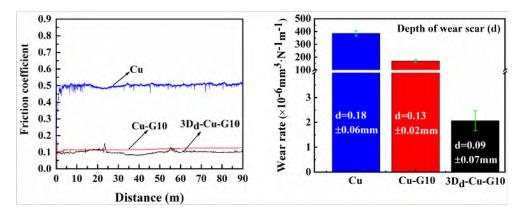
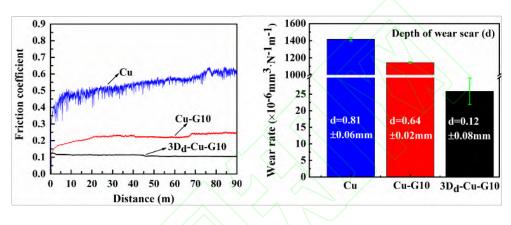


Fig. 6 The friction coefficient curves, wear rate and depth of wear scar of different copper/graphite self-lubricating composites at 120 N

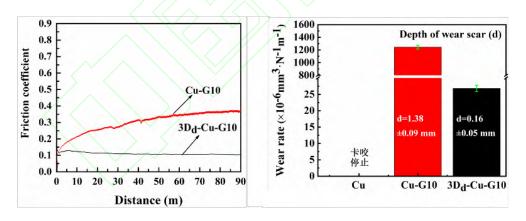
图 6 120 N 条件下不同铜/石墨自润滑复合材料的摩擦系数、磨损率和磨痕深度 试验考察了材料在 10~180 N 不同载荷下的工况适应性,图 7 列出了材料在 10 N、60 N 和 180 N 等典型工况下的摩擦系数曲线和磨损率. 从轻载到高载,材料 3D_d-Cu-G10 均展现出优异的减摩抗磨性能,材料的摩擦系数和磨损率都低于材料 Cu 和 Cu-G10 的摩擦系数和磨损率. 不同载荷下,材料 3D_d-Cu-G10 的摩擦系数和磨损率. 不同载荷下,材料 3D_d-Cu-G10 的摩擦系数低且平稳,可保持在 0.08~0.13 之间,磨损率均小于 2.8×10⁻⁵ mm³ N⁻¹m⁻¹;材料 Cu 的摩擦系数相对较高且波动相对较大,摩擦系数在 0.12~0.37 之间;材料 Cu 的摩擦系数高且波动最大,摩擦系数在 0.50~0.66 之间. 尤其是在更高载荷下(180 N),材料 3D_d-Cu-G10 突显出更为出色的减摩抗磨性能. 材料 Cu 和Cu-G10 在重载条件均出现急剧磨损并与摩擦配副发生"卡咬"的现象,其中材料Cu 与配副"卡咬"严重而停止试验,材料 Cu-G10 磨损率高达 1.38 mm. 然而,材料 3D_d-Cu-G10 的摩擦系数可保持在 0.12 左右,磨损率仅约为 2.7×10⁻⁵ mm³ N⁻¹m⁻¹.



(a) At 10 N



(b) At 60 N



(c) At 180 N

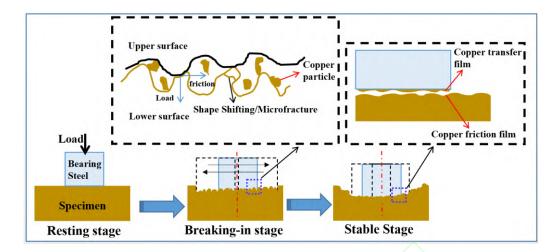
Fig. 7 The friction coefficient, wear rate and depth of wear scar of different composites at under different frictional loads

图 7 不同摩擦载荷下不同复合材料的摩擦系数、磨损率和磨痕深度 2.4 减摩抗磨机制

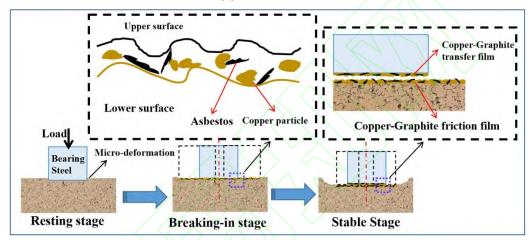
从上述试验结果可知,铜/石墨复合材料的组织结构对材料的摩擦磨损性能具有显著影响.为揭示材料的减摩抗磨机制,试验表征了材料的表面硬度,材料3D_d-Cu-G10 中铜基体部位的显微硬度为 144.6 HV,均相铜/石墨复合材料的显微硬度为 70.0 HV. 同时,图 8 给出了材料 Cu、Cu-G10 和 3D_d-Cu-G10 在重载条件下的摩擦磨损示意图.

在不同载荷的摩擦滑动过程中,材料 Cu 中由于无石墨润滑相,无法在材料表面和摩擦配副表面形成具有一定自润滑效果的摩擦膜[®]. 而且,由于材料 Cu 的表面显微硬度远低于配副轴承钢的表面显微硬度,在摩擦过程中主要以铜材料的磨损为主,其磨损模式主要为磨粒磨损和黏着磨损两种. 材料 Cu 在较低载荷下塑性形变较小,由磨损产生的金属铜多数以颗粒状存在于摩擦界面,磨粒磨损成为主要磨损模式. 在较高载荷条件下(≥60 N),材料 Cu 在摩擦碾压作用下可发生一定塑性形变,部分摩擦脱落的金属铜可转移至配副表面,与材料 Cu 表面发生黏着磨损. 并且,该黏着磨损形式的加重会导致摩擦副间的摩擦阻力更大(见图7中材料 Cu 的摩擦系数曲线呈逐渐上升趋势),使得配副在材料样品表面以一定频率摩擦滑动时其实际线性振幅不断缩小(图8和图9,载荷为60N时材料 Cu 已出现该磨损现象,载荷≥120N时该磨损现象更为严重),磨痕深度不断增大.

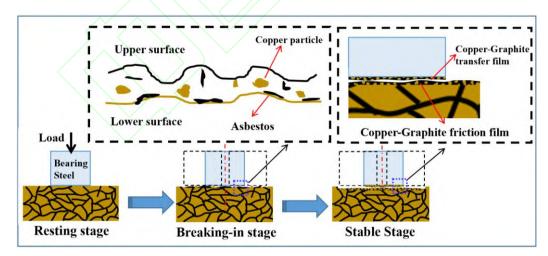
在铜基体中均匀复合石墨相后,由于石墨低承载及其对铜基体的割裂作用,使得材料 Cu-G10 表面显微硬度和承载能力(表 1)大幅下降. 但是,润滑相的存在能够在摩擦副表面形成摩擦润滑膜和转移膜(图 8),显著减小摩擦副间的摩擦阻力,使其在一定载荷范围内(≤120 N)反而比材料 Cu 具有更高的耐磨损性能^[8]. 材料 Cu-G10 与轴承钢配副摩擦过程中,主要以材料 Cu-G10 磨耗为主,期间会产生游离的铜颗粒和石墨相,但由于石墨相与金属铜间的结合作用较低以及石墨相对铜颗粒的隔离作用,使得材料在轻载和重载条件下产生的铜颗粒很难因碾压作用而聚集形成黏着磨损,材料的磨损形式以磨粒磨损为主(图 8)^[13]. 但是,由于材料 Cu-G10 承载能力较低,重载条件下会在材料表面产生较大应变,使材料的表面损伤形式除磨粒磨损外还伴随切削形式,进而导致配副在材料样品表面以一定频率摩擦滑动时其实际线性振幅不断缩小(图 8 和图 9,载荷为 120 N 时材料 Cu-G10 开始出现该损伤现象,载荷为 180 N 时该损伤现象更为严重),"卡咬"现象变得严重,磨痕深度增大.



(a) Material Cu



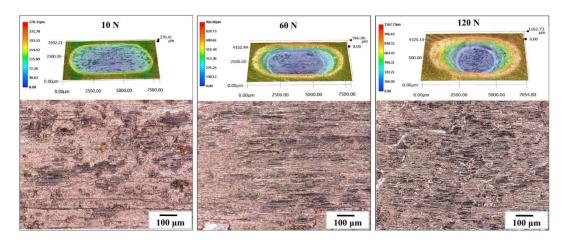
(b) Material Cu-G10



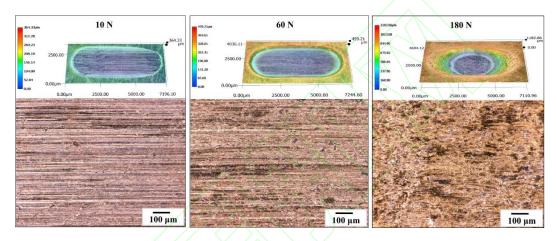
(c) Material 3D_d-Cu-G10

 $\label{eq:Fig. 8} \textbf{Schematic diagrams of frictional process of materials Cu, Cu-G10 and} \\ 3D_d\text{-Cu-G10 under high load}$

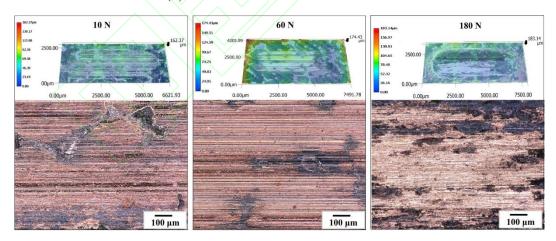
图 8 材料 Cu、Cu-G10 和 3D_d-Cu-G10 在高载下的磨损示意图



(a) Material Cu at different loads



(b) Material Cu-G10 at different loads



(c) Material 3D_d-Cu-G10 at different loads

Fig. 9 3D topography and microstructures of wear scars of different materials at different frictional loads

图 9 不同材料在不同摩擦载荷下的磨斑三维轮廓和显微形貌

区别于材料 Cu, 材料 3Dd-Cu-G10 中的石墨相与铜基体以三维双连续结构呈 现,石墨相具有一定的富集度,且其在材料表面与铜基体在宏观层面构成软/硬 交替结构形式, 在摩擦作用下, 具有一定富集度的石墨相更易被拖敷于摩擦界面 [8],并在交替呈现的铜基体表面快速形成较为连续的润滑膜[14].同时,部分石墨 还可转移至摩擦配副表面形成转移膜[15],将摩擦副间的摩擦作用转变为润滑膜与 转移膜间的摩擦,显著降低材料的摩擦系数。尤其是在重载条件下,连续润滑膜 的形成可显著避免金属铜与轴承钢的直接摩擦,减少严重黏着磨损现象的发生; 而且,连续的铜基体还可大幅提升材料的承载能力(表 1),减少重载条件下的材 料表面应变,避免类似材料 Cu-G10 在摩擦过程中严重磨粒磨损和切削损伤现象 的发生(图 8 和图 9)。因此,材料 3D_d-Cu-G10 在摩擦载荷为 180 N 时仍然具 有优异的减摩抗磨性能. 图 10 给出了材料 3Dd-Cu-G10 在 180 N 条件下经长时间 摩擦后的摩擦系数曲线和磨损形貌,材料的摩擦系数在整个摩擦过程中可以较为 稳定的保持在 0.10~0.12 之间,且在整个摩擦过程中的平均磨损率可低至 5.3× $10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{m}^{-1}$ 左右(远低于相同条件下 90 m 内的平均磨损率 2.7×10^{-5} mm³ N⁻¹m⁻¹)。由此可得,经一段时间的磨合后,材料展现出更为优异的耐磨损 性能。

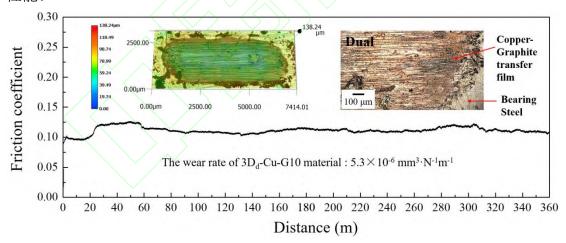


Fig. 10 Friction coefficient curve and microstructure of wear scar of material 3D_d-Cu-G10 in long frictional distance at 180 N

图 10 材料 3D_d-Cu-G10 在 180 N 长行程摩擦条件下的摩擦系数曲线和磨损 表面形貌

3 结论

- a. 采用浸渍模板法构筑三维连续网络结构石墨骨架, 然后通过填充铜合金粉和热压烧结工艺成功制备了石墨相和金属铜呈双连续三维复合型结构的铜/石墨复合材料, 显著减少了石墨相与金属铜间的弱界面数量, 增大了铜基体的三维连续性.
- b. 当裂纹从弱界面处萌生后,将沿着扩展阻力较小的连续石墨相传播,在此过程中三维网络结构的石墨相会对裂纹"歧化",并借助连续铜基体对扩展裂纹的钝化作用,使材料具有高承载和抗冲击破坏能力。材料 3D_d-Cu-G10 的抗弯强度和冲击韧性分别可高达 372±38 MPa 和 32.8±3.1 J·cm⁻².
- c. 采用双连续结构设计,可使石墨相更易被拖敷于摩擦副表面形成润滑膜和转移膜,同时还可有效借助连续铜基体的高承载作用,避免了严重黏着磨损和磨粒磨损现象发生,使材料在重载条件下仍具有优异的减摩抗磨性能。材料 $3D_d$ -Cu-G10 在 180 N 载荷条件下的长行程摩擦过程中的平均摩擦系数和磨损率分别可低至 0.12 和 5.3×10^{-6} mm 3 N $^{-1}$ m $^{-1}$.

参考文献

- [1] Jin K, Qiao Z, Zhu S, et al. Friction and wear properties and mechanism of bronze-Cr-Ag composites under dry-sliding conditions[J]. Tribology International, 2016, 96:132-140. doi: 10.1016/j.triboint.2015.12.031.
- [2] Liu X L, Cai Z B, Qian X, et al. Fretting wear behavior of brass/copper-graphite composites as a contactor material under electrical contact[J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2020, 184. doi:10.1016/j.ijmecsci.2020.105703.
- [3] Xu Zhihong. Fault Analysis of Joint Bearings for Aircraft Landing Gear and Development of Substitution Bearings[J]. (in Chinese) [许志宏.飞机起落架用关节轴承故障分析及替代轴承研制[J]. 轴承, 2019(08):36-41]. doi:10.19533/j.issn1000-3762.2019.08.010.
- [4] Su Y F, Zhang Y S, Song J J, et al. Tribological behavior and lubrication mechanism of self-lubricating ceramic/metal composites: The effect of matrix type on the friction and wear properties[J]. Wear, 2017, 372: 130-138. doi: 10.1016/j.wear.2016.12.005.
- [5] Huang Guowei, Fan Shukai, Li Ting, et al. Construction of Graphite-Copper 3-D Composite Lubricating Layer on Cu663 Alloy Surface and its Tribological Performances[J]. Tribology, 2021 (05): 1-28. (in Chinese) [黄国威, 樊舒凯, 李婷, 等. Cu663 合金表面石墨-铜三维复合 润滑层的构筑与摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报:2021(05): 1-28]. doi: 10.16078/j.tribology.2020171.
- [6] Chen Rushi, Xiao Zhu, Dai Jie, et al. Study on the Relationship Between the Properties of Copper-graphite Composite and the Shape and Particle Size of Graphite[J]. Nonferrous metal materials and engineering, 2019, 40(05): 1-7. (in Chinese) [陈如诗, 肖柱, 戴杰, 等. 铜-石墨复合材料性能与石墨形状和粒径的相关性研究[J]. 有色金属材料与工程, 2019, 40(05): 1-7]. doi: 10.13258/j.cnki.nmme.2019.05.001.
- [7] Zhang Xiaoyu, Fan Hengzhong, Huang Xiaopeng, et al. Influence of Graphite Morphologies on Tribology Properties and Reliability of Copper/Graphite Composites[J]. Tribology, 2022, 42(2). (in Chinese) [张孝禹, 樊恒中, 黄晓鹏, 等. 石墨相形态对铜/石墨复合材料摩擦学性能和可靠性的影响[J]. 摩擦学学报, 2022, 42(2)]. doi: 10.16078/j.tribology.2021031.

- [8] Jiang X F, Song J J, Su Y F, et al. Novel design of copper—graphite self-lubricating composites for reliability improvement based on 3d network structures of copper matrix[J]. Tribology Letters, 2018, 66(4): 1-11. doi: 10.1016/j.wear.2015.07.017.
- [9] Song Junjie, Zhang Yongsheng, Fan Hengzhong, et al. Optimization Design of Macro/micro Structures and Properties of Alumina Laminated Self-lubricated Composite Ceramic[J]. Advanced Ceramics, 2020, 41(04): 195-216. (in Chinese) [宋俊杰, 张永胜, 樊恒中, 等. 氧化铝层状自润滑复合陶瓷的宏/微观结构设计及性能调控[J]. 现代技术陶瓷, 2020, 41(04): 195-216]. doi: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.04.001.
- [10] Sun Q, Wang Z, Yin B, et al. The tribological properties and wear mechanism of copper coated graphite doped Sialon ceramic composites at wide range temperature from 25 to 800 °C [J]. Tribology International, 2018. 123: p. 10-16. doi: org/10.1016/j.triboint.2018.03.002.
- [11] Miao Yingchun, Zhang Ping, Wang Yadong, et al. Preparation of copper-graphite composites by hot pressing sintering and their tribological properties[J]. Nonferrous metal engineering, 2015, 5(05): 6-10.(in Chinese)[苗迎春, 张平, 王亚东, 等. 热压烧结法制备铜-石墨复合材料及其摩擦学性能[J]. 有色金属工程, 2015, 5(05): 6-10]. doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2015.05.002.
- [12] Jiang X F, Song J J, Chen S N, et al. In-situ fabricated bulk metallic glass/graphite composites with a 3D lubricating layer: Tribological properties under dry sliding and in seawater[J]. Tribology International, 2020:106301. doi: 10.1016/j.triboint.2020.106301.
- [13] Liu J, Sun K, Zeng L, et al. Microstructure and properties of copper–graphite composites fabricated by spark plasma sintering based on two-step mixing[J]. Metals-Open Access Metallurgy Journal, 2020, 10(11):1506. doi: 10.3390/met10111506.
- [14] Song Junjie, Fan Hengzhong, Su Yunfeng, et al. Tribological Properties and Lubrication Mechanism of Al₂O₃/Graphite–BaSO₄ Laminated Composites[J]. Tribology, 2019,39(06):723-729. (in Chinese) [宋俊杰, 樊恒中, 苏云峰, 等. 氧化铝/石墨-硫酸钡层 状复合材料的摩擦学性能及润滑机理[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(06): 723-729]. doi: 10.16078/j.tribology.2019071.
- [15] Jia Junhong, Zhou Huidi, Wang Jingbo, et al. A Comparative Investigation of the Tribological Behavior and Wear Mechanism of Bronze-graphite Composite under Dry- and

Water-lubricated Sliding against Steel[J]. Tribology, 2002(01):36-39. (in Chinese) [贾均红, 周惠娣, 王静波, 等. 青铜-石墨复合材料在干摩擦和水润滑下的摩擦磨损性能及磨损机理研究[J]. 摩擦学学报, 2002(01): 36-39]. doi: 10.3321/j.issn:1004-0595.2002.01.009.

