

钒钛材料与应用

钛对石墨烯增强铜基复合材料耐磨性的影响

鲜 勇 陈德平 廖婷婷 丁义超 王 静 刘 瑶

(成都工业学院材料与环境工程学院 四川 成都 611730)

摘 要: 通过基体钛合金化的方法, 热压烧结制备石墨烯增强铜基复合材料, 采用往复式摩擦磨损测试其耐磨性, X 射线衍射(XRD) 分析物相, 光镜、扫描电镜(SEM) 和透射电镜(TEM) 分析微观结构和磨损形貌。结果表明: 铜/石墨烯界面形成的 TiC 纳米颗粒有利于增强界面结合力。掺有 0.25% Ti 的复合材料抗磨性能大幅提升, 表现出较低的摩擦系数 0.25 和较小的体积磨损率 $10.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ (仅为纯铜材料的 22%); 但过量的 Ti 会导致摩擦性能下降。

关键词: 铜基复合材料; 钛; 石墨烯; 微观结构; 磨损性能

中图分类号: TF823 ,TB333 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020) 04-0036-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.04.007

开放科学(资源服务) 标识码(OSID) :



听语音
与作者互动
聊科研

Influence of Titanium on the Wear Properties of Graphene Reinforced Copper Matrix Composites

Xian Yong ,Chen Deping ,Liao Tingting ,Ding Yichao ,Wang Jing ,Liu Yao

(School of Materials and Environmental Engineering ,Chengdu Technological University ,Chengdu 611730 ,Sichuan ,China)

Abstract: Graphene reinforced copper matrix composites were fabricated by titanium alloying and hot press sintering method. The tribological test was performed on a reciprocating tribometer. Phase was identified by X-ray diffraction (XRD) and microstructure and wear surface were determined by optical microscopy , scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results show that interfacial TiC nanoparticles are beneficial to bonding graphene and copper together efficiently. Copper-graphene composite doped with 0.25% Ti exhibits improved anti-wear performance with a low friction coefficient of 0.25 and a small volume wear rate of $10.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ (22% of that of pure copper). However , excessive titanium causes degradation of friction properties.

Key words: copper matrix composite ,Ti ,graphene ,microstructure ,wear properties

0 引言

石墨烯(Graphene ,简称 Gr) 作为一种新型二维材料, 自 2004 年 Geim 等人^[1] 通过机械剥离法首次成功制备以来, 便引起广泛关注。由于石墨烯具有优异的力学性能、显著的电子迁移率、超高的热导率以及高比表面积, 因此常作为铜基材料的纳米增强

相, 制备性能优异的铜基复合材料^[2-8]。目前相关研究多聚焦于改善 Cu-Gr 复合材料的力学性能以及热、电性能, 而关于 Cu-Gr 复合材料耐磨性能的研究报道较少, 且现有结果均表明其磨损性能与石墨烯的含量密切相关^[4-6]。低含量石墨烯(体积分数小于 0.8%) 对于耐磨性的改善几乎不起作用^[4], 高含量的石墨烯有利于提升抗磨能力。Li 等人^[5] 的研究

收稿日期: 2020-07-27

基金项目: 教育部春晖计划项目(Z2017064) ,四川省科技厅项目(2018JY0278)。

作者简介: 鲜 勇(1983—) 男, 四川南充人, 博士, 副教授, 研究方向: 钢铁冶金、复合材料, E-mail: cdxianyong@163.com。

结果表明, 体积分数 10% 的石墨烯使得 Cu-Gr 复合材料的摩擦系数低至约 0.2。然而, 增加石墨烯的含量易于引发石墨烯的团聚以及在铜基体中的不均匀分散。如 Saboori 等人^[7]指出, 石墨烯体积分数超过 2% 将会引起明显团聚, 进而降低 Cu-Gr 复合材料的综合性能。因此, 如何在低石墨烯含量前提下增强铜基材料的耐磨性能成为一大挑战。根据文献^[8]报道, 石墨烯与基体材料之间的强烈相互作用可大幅提升耐磨性能。受此启发, Cu-Gr 复合材料中引入强碳化物形成元素 Ti 在 Cu/Gr 界面形成碳化物, 从而增强石墨烯与铜基体之间的相互作用或许是一种增强其耐磨性能的有效方法。因此, 笔者采用基体合金化的方法, 通过热压烧结工艺制备石墨烯增强的 CuTi-Gr 复合材料, 并对其物相组成、微观结构、硬度及耐磨性进行了研究。

1 试验条件及方法

试验设备: VHP140/25-2300 热压烧结炉, 石墨模具 (Ø60 mm×140 mm), TD-3500 X 射线衍射仪, 光学显微镜 (BX53, Olympus), 扫描电镜 (SEM, nova nanoSEM230, FEI), 球—盘往复式摩擦仪 (瑞士 CSEM), GTK1 BRUKER 3D 轮廓仪, 透射电镜 (TEM, Titan Cubed Themis G201, FEI) 等。

试验原料: 气雾化铜粉 (纯度为 99.99%, 平均粒度 30 μm), Ti 浓度为 1% (纯度为 99.99%, 平均粒度 30 μm) 的 CuTi 预合金粉末, 石墨烯纳米片 (厚度 3~10 nm, 粒径 5~10 μm), 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, K30), 无水乙醇。

试验步骤: 首先将石墨烯纳米片加入浓度为 1% PVP 的无水乙醇溶液中, 进行 1 h 磁力搅拌和 2 h 超声分散, 获得均匀的石墨烯悬浮液。然后将悬浮液添加到玛瑙球磨罐中, 与预合金 CuTi 粉和纯 Cu 粉按一定比例混合, 并在氩气保护下在行星式球磨机中以 300 r/min 的速度球磨 5 h。将得到的浆料在 400 $^{\circ}\text{C}$ 的氢气中进一步干燥还原。最后, 在真空 (10^{-2} Pa) 下, 采用 900 $^{\circ}\text{C}$ (加热速率: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 的烧结温度和 20 MPa 的烧结压力进行热压烧结, 保温时间 30 min。制备得到 Cu-0.2% Gr-0.25% Ti 和 Cu-0.2% Gr-0.5% Ti 两种基体掺钛的石墨烯增强铜基复合材料。此外, 采用相同的方法制备了纯铜、Cu-0.25% Ti、Cu-0.5% Ti 以及 Cu-0.2% Gr 四种复合材料作为对比。样品的微观结构和形貌使用扫描电镜观察。用透射电镜以 200 kV 的加速电压

观察 CuTi 基体和石墨烯之间的界面。烧结样品的物相分析使用 X 射线衍射仪在 40 kV 电压和 20 mA 电流下通过 CuK α 辐射进行表征。烧结复合材料的密度采用阿基米德排水法测定, 相对密度通过实测密度除以理论密度计算得到。在维氏显微硬度测试仪上, 在 10 N 的载荷下保持 15 s, 测量试样的显微硬度。摩擦磨损测试在环境条件下进行, 使用球—盘往复式摩擦仪测试样品的摩擦系数。直径 6 mm, 硬度 22.2 GPa $\pm$ 2.2 GPa 的 SiC 球用作样品的对磨材料, SiC 球在 2 N 载荷条件下在复合材料上往复滑动 1 000 次, 磨损轨迹长度为 6 mm, 整个摩擦过程持续 15 min。使用 GTK1 BRUKER 3D 轮廓仪测量磨损体积, 然后计算磨损率。

2 结果与讨论

2.1 物相及微观结构分析

烧结复合材料的 XRD 谱如图 1 所示, 分别在 43.2 $^{\circ}$ 、50.4 $^{\circ}$ 和 74.1 $^{\circ}$ 处出现了特征衍射峰, 分别对应 Cu 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。值得注意的是, 没有从 XRD 图谱中发现石墨烯和 Ti 单独的衍射峰, 这可能归因于: ①它们的低含量 ②Ti 固溶在 Cu 基体中形成 CuTi 固溶体, 以及 ③Cu 的强峰覆盖了其他微弱的衍射峰。

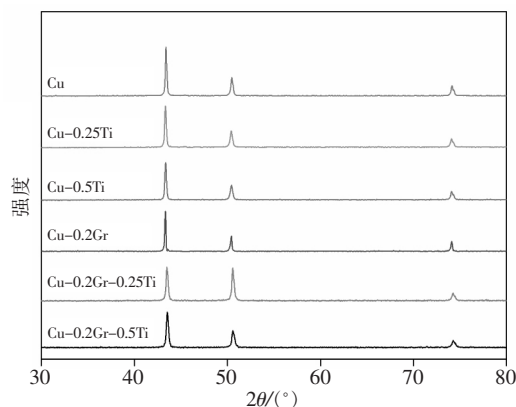


图1 烧结复合材料的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the as-sintered composites

图 2 显示了热压烧结后纯铜和 Cu-Gr 复合材料的微观组织及结构。可见, 石墨烯均匀分布于铜基体中。此外, 由于石墨烯添加含量低, 仅为 0.2%, 没有发现石墨烯存在择优取向的倾向。根据 Saboori 等人^[9]的研究报道, 当石墨烯体积分数达到 8% 时, 才可以观察到明显的择优取向现象, 该浓度远高于本研究中石墨烯的添加量。

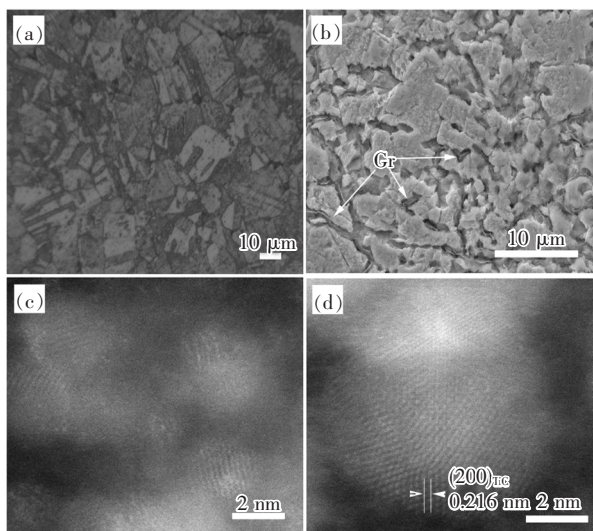


图2 (a) 烧结纯铜的光镜照片 (b) Cu-0.2Gr 复合材料的 SEM 照片 (c) Cu-0.2Gr-0.25Ti 复合材料 Cu/Gr 界面的 TEM 照片 (d) TiC 纳米颗粒 TEM 照

Fig.2 (a) The optical image of sintered pure copper, (b) SEM of Cu-0.2Gr composite (c) TEM of Cu/Gr interface in Cu-0.2Gr-0.25Ti composite and (d) TEM of TiC nanoparticle

从图2也可观察到石墨烯纳米片主要分布在铜基体的晶界上,这是因为根据Cu-C二元相图,碳在其熔点以下几乎不溶于铜,因此铜晶粒内部没有石墨烯溶入,只能分布在铜晶粒之间的晶界上。与纯

铜相比,复合材料Cu-0.2Gr的晶粒明显细化,这是因为晶界存在的石墨烯阻止了烧结过程中晶粒的长大。图2(c)清楚显示在CuTi/Gr界面形成了大量类球形的纳米颗粒,尺寸介于2~5 nm。通过图2(d)对纳米颗粒晶面间距的测定和比对,0.216 nm对应TiC的(200)晶面,因此该纳米颗粒为TiC。在图1的XRD谱图中未显示TiC衍射峰的存在,原因在于其数量低于XRD衍射仪的检测下限。

2.2 磨损性能

表1提供了试样的相对致密度以及显微硬度,结果表明,采用热压烧结的工艺,试样的致密度均能达到98%以上。随着石墨烯的添加,相对致密度有所下降,表明石墨烯的存在会降低试样的可烧结性能。这是由于石墨烯与金属铜之间润湿性差、亲和力低的缘故。添加石墨烯后,铜基复合材料的显微硬度(HV)从56.1大幅增加至73.6,而无论添加石墨烯与否,掺Ti后复合材料的显微硬度都几乎保持不变。这些结果表明,石墨烯对铜基体的强化作用在硬度提升方面占主导地位;此外,少量Ti并不能提供足够的固溶强化,进而提升材料的硬度。一般而言,石墨烯对铜基体的强化作用可归结于:①石墨烯的载荷传递效应;②石墨烯对铜基体晶粒的细化作用;③由于石墨烯与铜之间热膨胀系数的失配引发的高位错密度^[9-10]。

表1 烧结复合材料的机械性能

Table 1 Mechanical properties of as-sintered composites

样品	相对致密度/%	显微硬度(HV)	摩擦系数	磨损率/[mm ³ ·(N·m) ⁻¹]
Cu	99.2	56.1±1.5	0.80	46.3×10 ⁻⁵
Cu-0.25Ti	98.8	58.5±1.2	0.78	45.8×10 ⁻⁵
Cu-0.5Ti	98.7	59.2±0.5	0.77	44.5×10 ⁻⁵
Cu-0.2Gr	98.5	73.6±0.8	0.37	38.7×10 ⁻⁵
Cu-0.2Gr-0.25Ti	98.4	73.2±0.9	0.25	10.5×10 ⁻⁵
Cu-0.2Gr-0.5Ti	98.2	74.0±0.6	0.56	42.4×10 ⁻⁵

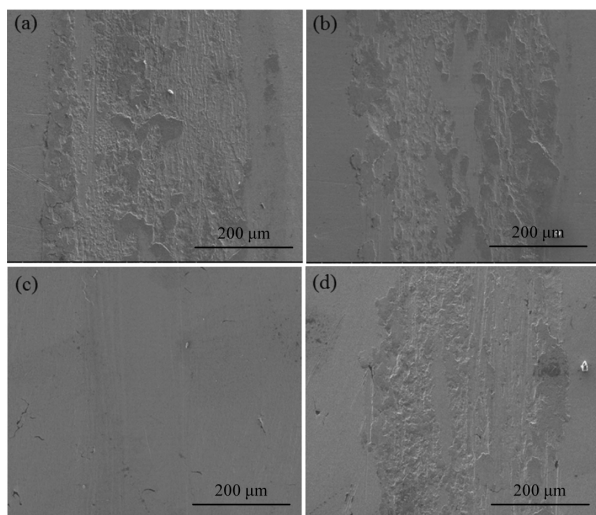
如表1所示,含有石墨烯的Cu-0.2Gr、Cu-0.2Gr-0.25Ti和Cu-0.2Gr-0.5Ti试样,摩擦系数分别为0.37、0.25和0.56,均大幅低于不含石墨烯的Cu(0.80)、Cu-0.25Ti(0.78)和Cu-0.5Ti(0.77),这突出显示了石墨烯的优良润滑作用。通过对比表1中Cu以及Cu-0.2Gr-0.5Ti的硬度和磨损率,清楚地表明本研究中复合材料硬度的大幅提升并没有明显降低磨损,这是因为经过强化之后的铜材料硬度仍然远远低于SiC对磨球

的硬度。

因此,本研究中对磨损性能影响最大的因素并非硬度的变化。对比Cu、Cu-0.2Gr、Cu-0.2Gr-0.25Ti以及Cu-0.2Gr-0.5Ti四种材料磨损性能的巨大差异,结果清楚地表明:①由于在摩擦接触面上形成了石墨烯润滑膜,因此添加石墨烯可以有效降低摩擦系数;②适量的Ti对获得低摩擦系数至关重要,这得益于Ti与石墨烯之间的协同作用。

2.3 磨损形貌及机理

复合材料磨损面的 SEM 照片如图 3 所示。不含石墨烯的纯铜样品有最大的磨痕宽度(~ 420 μm) ,明显的塑性变形,大量的磨损碎屑以及断裂痕迹,显示该试样经历了严重的磨料磨损、粘着磨损和机械剥离。当 0.2% Gr 添加到铜基复合材料中,磨痕宽度减少至 ~ 400 μm ,磨损面上可观察到少量磨粒犁削的细小划痕以及磨屑和剥离区域,这表明该材料的主要磨损方式为磨粒磨损和剥离磨损。此外,磨痕表面上间歇出现的平滑表面使得 Cu-0.2Gr 复合材料的磨损面整体形貌比纯铜平滑得多。Cu-0.2Gr-0.25Ti 复合材料的磨损面最为平滑,且磨痕宽度最窄(~ 190 μm) ,微观的犁削痕迹几乎不可见,这表明该材料经历的是轻微的磨粒磨损。与 Cu-0.2Gr-0.25Ti 相比, Cu-0.2Gr-0.5Ti 试样的磨损面宽度大幅增加至 ~ 390 μm ,变得更加粗糙,具有典型的塑性变形,以及犁削和剥离痕迹,这些表明该材料的磨损存在磨粒磨损、粘着磨损和机械剥离三种方式,与纯铜试样的磨损形貌非常近似。



(a) 纯铜; (b) Cu-0.2Gr; (c) Cu-0.2Gr-0.25Ti; (d) Cu-0.2Gr-0.5Ti

图3 磨损面的 SEM 照片
Fig.3 SEM of wear surface

基于上述的磨损形貌演化分析, CuTi-Gr 复合材料的磨损机理可推断如下: 在摩擦过程中, 石墨烯纳米片暴露于滑动的对磨球下, 并与铜的磨屑紧压在一起, 于接触表面上形成了碳质润滑膜。这种包含石墨烯的润滑膜有效避免了陶瓷与金属摩擦副之间的直接接触, 通过在磨损过程中提供容易的剪切模式并减小从接触面传递到下层基体的剪切应力, 阻

止了基体的进一步塑性变形, 因此提升了复合材料的抗磨能力。与此相反, 纯铜试样由于缺乏石墨烯的润滑作用, 遭受了严重的磨损。然而, 由于铜与石墨烯之间的亲和力较弱, 在摩擦过程中石墨烯纳米片很容易从基体上剥落, 导致可用于减摩的石墨烯纳米片数量减少, 磨损面上形成的润滑膜不连续, 并且最终磨损率没有如预期般大幅降低。Cu-0.2Gr 磨损面上间歇存在的光滑面有力证明了非连续摩擦膜的存在。而根据研究^[11]报道, 摩擦膜越完整, 越有利于减少摩擦磨损。

Cu-0.2Gr-0.25Ti 复合材料表现出最好的耐磨性能, 其原因在于基体 Ti 合金化后 Cu/Gr 界面形成的 TiC 纳米颗粒, 文献[12]研究表明 TiC 纳米颗粒能有效增强 Cu/Gr 界面的结合强度, 因此能够有效抵抗剪切应力, 防止石墨烯纳米片在摩擦过程中整个地从 Cu 基体中剥离, 由于 TiC 颗粒的“锚定”效应, 在相同的法向力作用下, 石墨烯纳米片更容易在层与层之间剪切剥离并分离开来, 连续地铺展到磨损接触面上, 从而形成更多的润滑膜以降低摩擦系数。因此, Cu-0.2Gr-0.25Ti 展现出最佳的耐磨性能。

除了通过基体 Ti 合金化增强 Cu/Gr 界面结合力从而提升耐磨性能之外, Cu-0.2Gr-0.25Ti 和 Cu-0.2Gr-0.5Ti 表现出的差异巨大的摩擦磨损性能表明: Ti 含量对 CuTi/Gr 复合材料的耐磨性拥有重要的影响。一般而言, 随着 Ti 含量增加至 0.5% , 界面碳化物的数量将增加, 进一步增强 Cu/Gr 界面结合力, 从而能够更好改善耐磨性能。然而, 通过与 Cu-0.2Gr-0.25Ti 对比, 发现 Cu-0.2Gr-0.5Ti 的磨损性能不升反降, 这是因为碳化物数量的增加势必导致石墨烯数量的进一步消耗和减少, 对于 Cu-0.2Gr-0.5Ti 而言, 在滑动摩擦磨损的过程中, 石墨烯的供应变得不充足, 从而急剧降低其摩擦磨损性能。

3 结论

本研究通过基体钛合金化, 热压烧结合成了不同钛含量的石墨烯增强铜基复合材料。石墨烯纳米片均匀地分散在铜基体中, 引发了明显的晶粒细化, 复合材料硬度的提升主要归因于石墨烯对基体的强化作用。硬度的变化对石墨烯增强铜基复合材料耐磨性没有明显影响。钛的添加大幅降低了磨损率, 从纯铜的 $46.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 降低至 Cu-0.2Gr-0.25Ti 的 $10.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。耐磨性能的提

高归因于基体 Ti 合金化形成界面 TiC 纳米颗粒,增强了 Cu/Gr 界面结合力。进一步地,磨损性能的提升与 Ti 掺杂含量有关; 0.5% 钛含量的添加将使界

面 TiC 颗粒数量增加,以及提供润滑作用的石墨烯数量减少,从而导致耐磨性能大幅降低。

参考文献

- [1] Novoselov K, Geim A, Morozov S V *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science* 2004, 306: 666–669.
- [2] Lee C, Wei X D, Kysar J W *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science* 2008, 321: 385–388.
- [3] Stankovich S, Dikin D A, Dommett J H B *et al.* Graphene-based composite materials [J]. *Nature* 2006, 442: 282–286.
- [4] Chen F, Ying J, Wang Y F *et al.* Effects of graphene content on the microstructure and properties of copper matrix composites [J]. *Carbon* 2016, 96: 836–842.
- [5] Li J F, Zhang L, Xiao J K *et al.* Sliding wear behavior of copper-based composites reinforced with graphene nanosheets and graphite [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2015, 25: 3354–3362.
- [6] Gao X, Yue H Y, Guo E J *et al.* Tribological properties of copper matrix composites reinforced with homogeneously dispersed graphene nanosheets [J]. *Journal of Materials Science & Technology* 2018, 34: 1925–1931.
- [7] Saboori A, Pavese M, Badini C *et al.* A novel Cu-GNPs nanocomposite with improved thermal and mechanical properties [J]. *Acta Metallurgica Sinica-English Letters* 2017, 31: 148–152.
- [8] Das S, Lahiri D, Lee D Y *et al.* Measurements of the adhesion energy of graphene to metallic substrates [J]. *Carbon* 2013, 59: 121–129.
- [9] Saboori A, Pavese M, Badini C *et al.* A novel approach to enhance the mechanical strength and electrical and thermal conductivity of Cu-GNP nanocomposites [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science* 2018, 49: 333–345.
- [10] Rashad M, Pan F, Asif M *et al.* Powder metallurgy of Mg–1%Al–1%Sn alloy reinforced with low content of graphene nanoplatelets (GNPs) [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2014, 20: 4250–4255.
- [11] Chen X C, Zhang C H, Kato T *et al.* Evolution of tribo-induced interfacial nanostructures governing superlubricity in a-C: H and a-C: H: Si films [J]. *Nature Communications* 2017, 8: 1–13.
- [12] Xian Y, Zou Z Y, Tu C J *et al.* Direct quantification of the effects of titanium on the copper/graphene interfacial strength [J]. *Materials Letters* 2020, 273: 127969.

编辑 杨冬梅

(上接第 35 页)

- [12] Chen Ying, Williams J S. Application of high energy ball milling in mineral materials: extraction of TiO₂ from mineral FeTiO₃ [J]. *Materials Science Forum*, 1997, 12(1): 985–992.
- [13] Zhang Kai. Methods on strengthening reduction of ilmenite in solid state [D]. Chongqing: Chongqing University 2013. (张凯. 钛精矿固相还原强化方法研究 [D]. 重庆: 重庆大学 2013.)
- [14] Lü Xuwei, Song Bing, Han Kexi *et al.* Effect of ferrosilicon addition on direct reduction of ilmenite concentrate and its separation between iron and slag [J]. *Journal of Northeastern University (National Science)* 2015, 36(2): 223–227. (吕学伟, 宋兵, 韩可喜, 等. 添加硅铁对钛精矿直接还原—渣铁分离的影响 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2015, 36(2): 223–227.)
- [15] Hou Jingxiao, Wang Qi. Analytical of direct reduction ilmenite kinetics under the condition of heating and constant temperature [C]//The 17th Conference of National Metallurgical Reaction Engineering (2013), Taiyuan: 584–591. (侯景潇, 汪琦. 升温 and 恒温条件下钛铁矿直接还原动力学解析 [C]//第十七届(2013 年)全国冶金反应工程学学术会论文集. 太原: 584–591.)

编辑 张继东