

石墨烯对铜基制动材料的性能影响

甘贵江^{1,2}, 奚新国^{1,2}, 姚冠新²

(1.盐城工学院, 江苏 盐城 224002; 2.江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: **目的** 为了提高铜基制动材料的力学性能和摩擦学性能, 选用石墨烯作为增强填料添加到铜基制动材料中, 研究石墨烯对铜基制动材料性能的影响。**方法** 采用粉末冶金的方法制备了石墨烯含量(质量分数, 后同)分别为 0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%的铜基复合材料, 并对不同试样的力学性能和摩擦磨损性能进行比较。**结果** 含有石墨烯的试样硬度为 46.4~54.2HB, 高于未添加石墨烯试样的硬度(44.5HB)。含有石墨烯的试样抗弯强度为 250~418 MPa, 均高于未添加石墨烯试样的抗弯强度(218 MPa), 其中石墨烯含量为 0.4%的试样的硬度和抗弯强度最大, 分别为 54.2HB 和 418 MPa。随着石墨烯含量的增加, 材料的密度逐渐下降。当石墨烯含量为 0.2%~0.4%时, 材料摩擦系数的稳定性提高且磨损率降低; 当石墨烯含量为 0.6%~0.8%时, 材料摩擦系数的稳定性下降且磨损率变大。当石墨烯含量为 0.4%时, 材料的摩擦系数最稳定, 摩擦系数的方差为 0.3×10^{-3} (未添加石墨烯的试样为 1.4×10^{-3}), 磨损率最低, 位于 $0.136 \times 10^{-6} \sim 0.185 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 之间(未添加石墨烯的试样位于 $0.42 \times 10^{-6} \sim 0.82 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 之间)。**结论** 少量的石墨烯(0.2%~0.4%)可以显著提高铜基制动材料的硬度和弯曲强度, 其中石墨烯含量为 0.4%时, 制成的制动材料的机械性能最佳, 同时试样的摩擦系数稳定, 磨损率较低。

关键词: 石墨烯; 铜; 粉末冶金; 复合材料; 摩擦系数; 磨损机制

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0084-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.013

Effect of Graphene on Properties of Copper-based Brake Materials

GAN Gui-jiang^{1,2}, XI Xin-guo^{1,2}, YAO Guan-xin²

(1. Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224002, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

ABSTRACT: The work aims to improve mechanical properties and tribological properties of copper-based brake materials. Graphene was added to the copper-based brake materials as reinforcing filler. The copper-based brake materials containing 0.2%, 0.4%, 0.6% and 0.8% of graphene were prepared in powder metallurgy method, and mechanical properties as well as friction and wear properties of different samples were prepared. Graphene could significantly improve hardness and tensile strength of the materials. Both hardness and bending strength of samples containing graphene was higher than (46.4~54.2HB, 250~418 MPa) that of those without graphene (44.5HB, 218 MPa). The sample containing 0.4% of graphene had the highest hardness (54.2HB) and best bending strength (418 MPa). Density of the materials decreased as graphene content increased. Stability of friction coefficient increased and wear rate decreased at the graphene content of 0.2%~0.4%. The stability of the friction coefficient

收稿日期: 2017-01-08; 修订日期: 2017-03-26

Received: 2017-01-08; Revised: 2017-03-26

作者简介: 甘贵江(1989—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为汽车制动摩擦材料。

Biography: GAN Gui-jiang (1989—), Male, Master, Research focus: brake lining friction materials.

通讯作者: 姚冠新(1961—), 男, 教授, 博导, 主要研究方向为汽车制动摩擦材料。

Corresponding author: YAO Guan-xin (1961—), Male, Professor, Doctoral supervisor, Research focus: brake lining friction materials.

cient decreased and wear rate increased at the graphene content of 0.6%~0.8%. Compared with the sample without graphene (friction coefficient $\sigma^2=1.4\times10^{-3}$, wear rate $(0.42\sim0.82)\times10^{-6}\text{ cm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$), sample had the most stable friction coefficient $\sigma^2=0.3\times10^{-3}$ and lowest wear rate $(0.136\sim0.185)\times10^{-6}\text{ cm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ at the graphene content of 0.4% (mass fraction). Little graphene in the composite can significantly improve hardness and tensile strength of the materials at the content of 0.2%~0.4%. At the graphene content of 0.4%, the material has the best mechanical performance, the most stable coefficient of friction and lowest wear rate.

KEY WORDS: graphene; copper; powder metallurgy; composites; friction coefficient; wear mechanism

铜本身固有的良好导热性和高温强度,使得以铜和铜合金为基体的铜基粉末冶金制动材料被用作汽车制动材料^[1]。然而,随着汽车向高速、重载方向的发展,传统的铜基复合材料已经不能满足当代社会对汽车制动材料综合性能的要求。为此,人们通过向基体材料中添加增强填料来提高材料的综合性能,但是受增强填料自身性能的影响,现有的增强填料远不能达到人们预期的目标。因此寻找新的性能优异的材料作为增强填料来提高材料的综合性能显得尤为重要。石墨烯作为一种新型材料,一经发现就引起了众多研究者的关注。相关研究表明,石墨烯自身具有优异的力学和摩擦学性能^[2-3],将石墨烯和其他材料进行复合可以显著提高材料的综合性能。

Porwal 等人^[4]的研究表明,添加了石墨烯的硅-石墨烯复合材料的摩擦系数下降 20%,但是磨损率约为纯硅的 1/5。齐天娇等^[5]的研究表明,和纯铝相比,当石墨烯的添加量仅为 0.5% (质量分数,全文同) 时,铝基复合材料的维氏硬度和抗拉强度显著提高,分别提高了 19.7%和 20%。郭俊贤等^[6]研究发现,向铜基材料中添加石墨烯可以提高材料的弹性模量和屈服强度。Kim 等^[7]采用分层沉积的方法制备了金属/石墨烯纳米复合材料,结果表明添加石墨烯后,复合材料的强度显著提高。

但是所有这些研究多局限于二元复合材料的微观研究,关于石墨烯对铜基粉末冶金多元复合材料的宏观性能研究少有报道。因此本文将石墨烯作为添加材料,主要研究不同含量石墨烯对铜基粉末冶金制动材料物理性能和摩擦学性能的影响,为进一步制备性能优异的铜基摩擦材料提供实验依据。

1 实验

1.1 材料的制备

实验采用的原料为:电解铜粉(≥99%),300目;锡粉(≥99%),300目;镍粉(≥99%),200目;以上三种材料均来自河北省清河县创盈金属材料有限公司。石墨烯 2~10 层,800 目(盐城市悦达新材料

有限公司);三氧化二铝(≥99%),500 目(郑州北方铝业有限公司);二氧化硅 400 目(上海晟浦信息科技发展有限公司)。不同试样材料含量详见表 1。

表 1 实验原材料的成分
Tab.1 Components of friction materials wt.%

Sample	Sn	Al ₂ O ₃	Ni	SiO ₂	Graphene	Cu
1 [#]	7	3	5	5	0	80
2 [#]	7	3	5	5	0.2	79.8
3 [#]	7	3	5	5	0.4	79.6
4 [#]	7	3	5	5	0.6	79.4
5 [#]	7	3	5	5	0.8	79.2

1.2 物理性能和摩擦学性能测试

采用阿基米德法测定了复合材料的实际密度。采用型号为 HB3000B 布氏硬度计测定试样的硬度,其中压头直径为 5 mm,载荷为 125 kg,保压 20 s,最后取同一试样上 3 个点的平均值。采用 DDL100 型电子万能试验机测量试样的弯曲强度,试样尺寸为 30 mm×10 mm×2.2 mm。按照 GB/T 13826—2008 要求,在 Chade XYC-A 型摩擦材料试验机上测试摩擦系数和磨损率,试样尺寸为 $\phi 30\text{ mm}\times 10\text{ mm}$,对偶材料为 45 锰钢。测试前,采用 800 目碳化硅砂纸对试样进行打磨,然后用丙酮清洗并在真空干燥炉中干燥,随后取出,晾至室温后进行测试,记录载荷为 80 N,转速分别为 500、1500、2500 r/min 时的摩擦系数。其中每个试样在不同条件下测试的时间均为 20 min,最后取整个实验过程中的平均值。采用型号为 S-3400N 的扫描电镜对试样断面和不同摩擦条件下的磨损表面形貌进行扫描,分析石墨烯对铜基复合材料性能的影响。其中磨损率按照公式(1)进行计算:

$$\Delta v = \frac{\Delta w}{2\pi r n f \rho}$$

(1)

式中:Δv 为体积磨损率 (mm³/(N·m)); n 为试验时圆盘的总转数;Δw 为试片的质量变化值 (g); ρ 为试样的密度 (g/cm³); f 为试验负载力 (N); r 为试验时对偶材料转动半径 (cm)。

2 结果与分析

2.1 复合材料的物理性能

复合材料的物理性能测试结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,随石墨烯含量的增加,材料的理论密度和实际密度均降低。这是因为,石墨烯的密度小于铜,所以添加石墨烯之后,材料密度下降,而添加量越高则对材料密度的影响越大。同时,随着石墨烯含量的不断增加,铜基复合材料的硬度先增大后降低,但含有石墨烯的试样硬度为 46.4~54.2HB,均高于未添加石墨烯的试样(硬度为 44.5HB),这表明向铜基体中加入少量的石墨烯就可以显著提高铜基材料的硬度。其中石墨烯含量为 0.4%的试样的硬度最大,为 54.2HB,随着石墨烯含量进一步提高,材料的硬度发生下降,如图 1a 所示。从图 1b 可以看出,添加石墨烯的试样的抗弯强度均高于未添加石墨烯的试样,这表明石墨烯可以提高材料的弯曲强度。同时,随着石墨烯含量的增加,试样的弯曲强度也呈现先增加后降低的趋势,其中以含量为 0.4%的试样的抗弯强度最大,为 418 MPa。随着石墨烯含量的进一步增加,材料的抗弯强度下降。造成这种现象的原因在于,添加石墨烯后,在烧结过程中阻碍了晶粒的成长,使材料的组织细化,同时由于石墨烯和铜的晶格不同,在烧结过程中因为晶格畸变所产生的残余应力,导致复合材料的位错密度增加,提高了复合材料的抗弯强度和硬度^[8-16]。如图 2b 所示,随着石墨烯含量的增加,断口的组织变细密。当石墨烯含量增加到 0.4%以上时,在搅拌过程中,含量较高的石墨烯不容易均匀分散而发生团聚。图 2c 为石墨烯含量为 0.8%的断口形貌,虽然石墨烯的增加使材料的断口组织较未添加的试样(图 2a)更细密,但是与含量为 0.4%的试样相比,石墨烯的团聚降低了石墨烯和基体材料的粘结作用,削弱了石墨烯对铜基复合材料的增强作用,使材料各组分之间的结合强度发生下降,导致石墨烯被拔出,在断面上形成凹坑。

表 2 不同试样物理性能测试结果

Tab.2 Results of physical properties of different samples

Content of graphene/%	Theoretical density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Practical density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Hardness (HB)	Bending strength/MPa
0	5.354	4.977	44.5	218
0.2	5.315	4.932	46.4	250
0.4	5.273	4.882	54.2	418
0.6	5.196	4.736	50.2	370
0.8	5.047	4.475	48.9	343

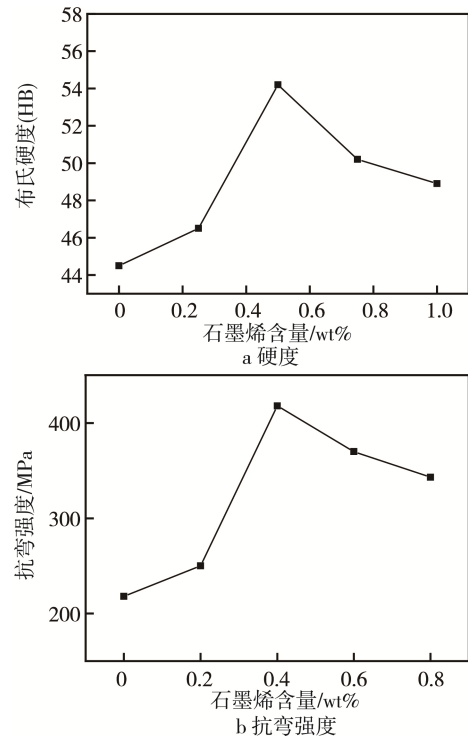


图 1 不同试样的硬度及抗弯强度

Fig.1 Hardness and bending strength of different samples

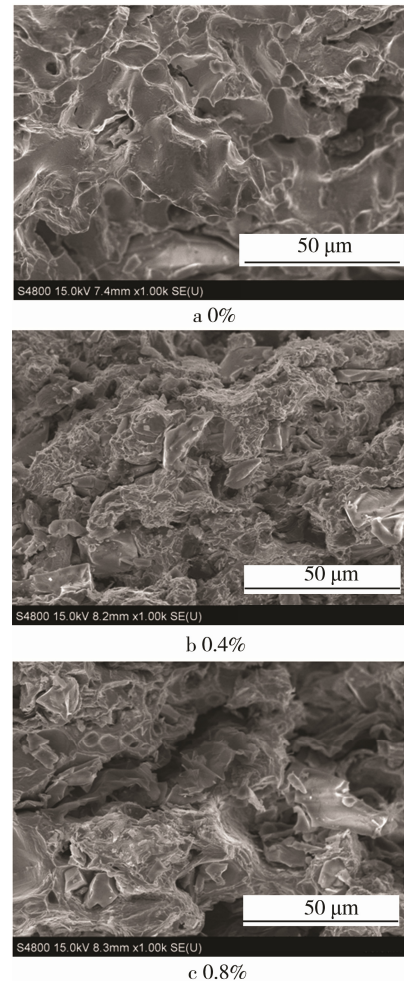


图 2 石墨烯含量不同试样的弯曲断裂形貌

Fig.2 SEM of fracture of samples with different content of graphene

2.2 摩擦磨损特性

图3显示了不同试样在不同条件下的摩擦磨损测试结果。从图3a可以看出,随着铜基复合材料中石墨烯含量的增加,铜基复合材料的摩擦系数先降低后增大。同时,在整个摩擦过程中,铜基复合材料摩擦系数的稳定性也呈现先增大后降低的趋势。如图3b所示,当石墨烯含量为0.2%~0.6%时,材料摩擦系数的方差(0.3×10^{-3} ~ 0.9×10^{-3})均小于未添加石墨烯的试样(1.1×10^{-3}),其中含量为0.4%的试样方差

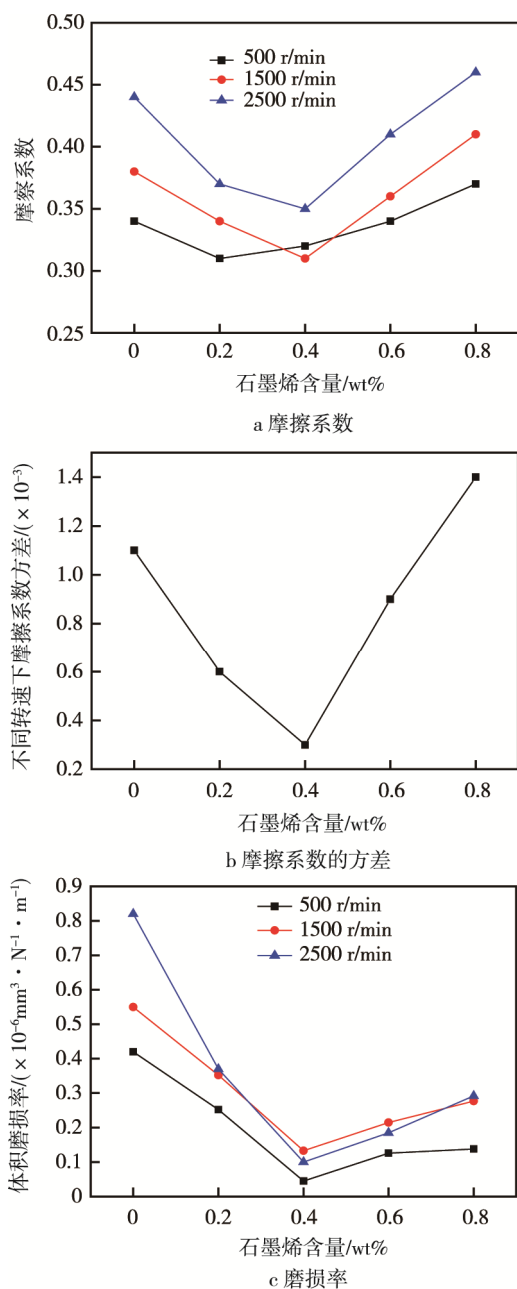


图3 不同试样在不同转速下的摩擦系数、摩擦系数方差、磨损率

Fig.3 Coefficient of friction of different samples at different speed (a) Fluctuating value of friction coefficient (b) Wear rate (c)

最小(0.3×10^{-3}),这说明少量的石墨烯(0.2%~0.6%)可以提高材料摩擦系数的稳定性。当石墨烯含量为0.4%时,材料的摩擦系数最稳定;随着材料中石墨烯含量进一步增加到0.8%,材料摩擦系数的波动性增大,摩擦系数的方差(1.4×10^{-3})高于未添加石墨烯的试样(1.1×10^{-3}),这表明较高含量的石墨烯会降低材料摩擦系数的稳定性。

添加了石墨烯的试样的磨损率下降,如图3c所示,含有石墨烯的试样的磨损率均低于未添加石墨烯的试样,可见向铜基复合材料中添加石墨烯可以显著提高材料的耐磨性。复合材料的磨损率随石墨烯含量从0.2%增加到0.4%逐渐下降。但是,进一步增加石墨烯的含量到0.6%以上时,铜基复合材料的磨损率反而增大,这表明石墨烯含量应当适中而非越多越好。石墨烯含量为0.4%时,材料的磨损率最低,位于 0.136×10^{-6} ~ $0.185 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 之间。

2.3 磨损机理

为了了解石墨烯对铜基复合材料摩擦磨损性能的影响机理,采用扫描电镜对试样表面进行扫描并分析,扫描结果如图4所示。从图4a可以看出,在转速为500 r/min的条件下,未添加石墨烯的铜基复合材料的表面比较粗糙,同时坑洼不平。而含量为0.4%和0.8%的试样的表面较平整,但是0.4%的试样划痕较多、较浅,0.8%的试样划痕较深。分析认为,造成这种现象的原因在于摩擦过程中接触界面的硬质颗粒和凸起对摩擦材料表面产生切削作用,使表面产生划痕和凹坑,硬度较高的试样表面被破坏的程度较小,所以划痕较浅并使试样的磨损率降低,这与之前的硬度测量结果吻合。

随着转速提高到1500 r/min(图4b),摩擦材料表面出现了明显的塑性变形和表面膜被撕裂的痕迹。原因在于转速增大使试样的温度升高,在摩擦力和剪切力的作用下,基体材料发生了塑性变形,导致石墨烯颗粒暴露于摩擦界面。这些石墨烯颗粒和金属磨屑结合,在滑动界面形成了一层薄薄的膜,阻碍了基体材料进一步发生塑性变形,并降低了材料的摩擦系数,同时使摩擦表面较平整。对于未添加石墨烯的复合材料,在滑动过程中,摩擦材料和摩擦副直接发生粘结作用,使摩擦系数提高,同时粘结作用导致部分摩擦材料转移到摩擦副上,使表面变得不平整,加剧了磨损。对于石墨烯含量为0.8%的铜基复合材料,由于石墨烯含量较高,石墨烯在基体中发生了团聚,降低了基体材料的连续性,在摩擦过程中,石墨烯和其他硬质填料大量脱落,同时硬质填料对于表面膜所起的破坏作用和对相对运动所起的阻碍作用,提高了摩擦系数,增大了磨损。

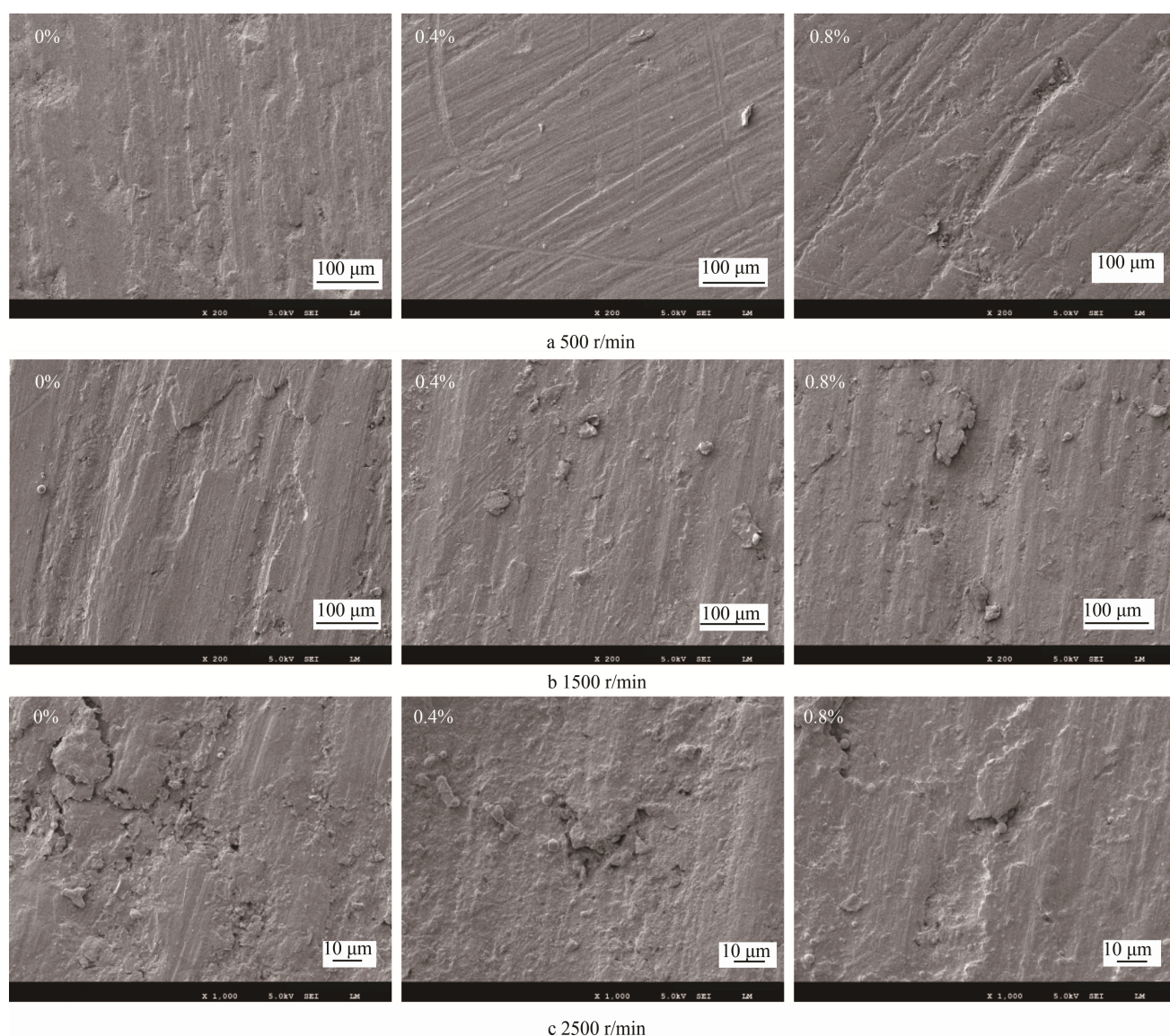


图4 石墨烯含量不同的铜基复合材料在不同转速下的摩擦形貌

Fig.4 SEM of samples with different content of graphene (0%,0.4%,0.8%) at different speed 500 r/min(a)、1500 r/min(b)、2500 r/min(c)

随着转速进一步增加到 2500 r/min, 摩擦表面的温度进一步升高, 未添加石墨烯的铜基复合材料粘着磨损加剧, 材料呈块状脱落, 磨损增大, 如图 4c 所示。对于石墨烯含量为 0.4% 的铜基复合材料, 基体中均匀分散的石墨烯在高温条件下被软化的铜包裹, 在摩擦作用下脱落在摩擦界面形成颗粒状第三体, 对摩擦界面起到良好的润滑作用, 降低了摩擦系数和磨损率。对于石墨烯含量为 0.8% 的试样, 石墨烯与铜的接触界面较多, 根据疲劳磨损理论^[15], 在反复滑动过程中, 由于不同的应力场作用, 使裂纹在界面产生, 由于石墨烯发生了团聚, 软化的金属铜无法将其完全包裹, 从而使裂纹增长, 最终扩展到材料表面, 使材料表面发生翘曲并形成细长的磨损片段, 增大了磨损率。同时由于石墨烯含量的增加降低了材料的导热

性, 使摩擦材料和摩擦副之间的粘着作用加剧, 增大了摩擦系数。

3 结论

1) 向基体材料中添加石墨烯可以显著提高复合材料的硬度和抗弯强度, 随着复合材料中石墨烯含量的增大, 材料的硬度和抗弯强度均呈现先增大后减小的趋势, 当复合材料中石墨烯的含量为 0.4% 时, 材料的硬度和抗弯强度达到最大值, 分别为 54.2HB、418 MPa, 远高于未添加石墨烯的复合材料 (硬度 44.5HB、抗弯强度 218 MPa)。

2) 基于石墨烯本身所具有的优异性能, 向铜基复合材料中添加少量 (0.2%~0.4%) 的石墨烯, 可见

著提高材料的物理性能。而当石墨烯含量增加到0.6%以上时,由于石墨烯发生团聚,导致材料的机械性能变差。

3) 添加了石墨烯后,铜基复合材料的摩擦系数的稳定性得以增强,磨损率降低。当石墨烯含量为0.4%时,复合材料的摩擦系数最稳定,摩擦系数的方差为 0.3×10^{-3} , 远小于未添加石墨烯的复合材料 (1.1×10^{-3}), 磨损率最低, 位于 $0.136 \times 10^{-6} \sim 0.185 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 之间, 低于未添加石墨烯的复合材料 ($(0.42 \sim 0.82) \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)。继续添加石墨烯则会降低材料摩擦系数的稳定性并增大磨损。

参考文献:

- [1] 姚冠新, 牛华伟. 镍对铜基粉末冶金摩擦材料摩擦磨损性能的影响[J]. 热加工工艺, 2016(8): 121—124.
YAO Guan-xin, NIU Hua-wei. Effect of Ni on the Friction and Wear Properties of Friction Materials Based on Copper by Powder Metallurgic Method[J]. Hot Working Technology, 2016(8): 121—124.
- [2] SHIN Y J, STROMBER R, NAY R, et al. Frictional Characteristics of Exfoliated and Epitaxial Graphene[J]. Carbon, 2011, 49(12): 4070—4073.
- [3] LEE L, WEI X D, KVSAR J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength Monolayer Graphene[J]. Science, 2008, 321: 385—388.
- [4] PORWAL H, TATARKO P, SAGGAR R, et al. Tribological Properties of Silica-Graphene Nano-platelet Composites[J]. Ceramics International, 2014, 40(8): 12067—12074.
- [5] 齐天娇, 俞泽民, 许志鹏, 等. 石墨烯增强铝基复合材料制备及力学性能研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2015(3): 61—65.
QI Tian-jiao, YU Ze-min, XU Zhi-peng, et al. Preparation and Mechanical Properties of Graphene Reinforced Aluminum Composites[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2015(3): 61—65.
- [6] 郭俊贤, 王波, 杨振宇. 石墨烯/Cu 复合材料力学性能分子动力学模拟[J]. 复合材料学报, 2014(1): 152—157.
GUO Jun-xian, WANG Bo, YANG Zhen-yu. Molecular Dynamics Simulations on the Mechanical Properties of Graphene/Cu Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014(1): 152—157.
- [7] KIM Y, LEE I, YEOM M S, et al. Strengthening Effect of Single-atomic-layer Graphene in Metal-Graphene Nanolayered Composites[J]. Nature Communications, 2013, 4: 2114.
- [8] BERMAN D, EDEMIR A, SUMANT A V. Few Layer Graphene to Reduce Wear and Friction on Sliding Steel Surfaces[J]. Carbon, 2013, 54: 454—459.
- [9] PORWAL H, GRASSO S, REECE M J. Review of Graphene-Ceramic Matrix Composites[J]. Advances in Applied Ceramics, 2013, 112(8): 443—454.
- [10] PORWAL H, GRASSO S, CORDERO-ARIAS L, et al. Processing and Bioactivity of 45S5 Bioglass®-Graphene Nanoplatelets Composites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2014, 25(6): 1403—1413.
- [11] KHAN U, MAY P, PORWAL H, et al. Improved Adhesive Strength and Toughness of Polyvinyl Acetate Glue on Addition of Small Quantities of Graphene[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2013, 5(4): 1423—1428.
- [12] LIN J, WANG L, CHEN G. Modification of Graphene Platelets and Their Tribological Properties as a Lubricant Additive[J]. Tribology Letters, 2011, 41(1): 209—215.
- [13] ZHAI W, SHI X, WANG M, et al. Grain Refinement: A Mechanism for Graphene Nanoplatelets to Reduce Friction and Wear of Ni₃Al Matrix Self-lubricating Composites[J]. Wear, 2014, 310(1): 33—40.
- [14] SHAFIEI M, ALPAS A T. Effect of Sliding Speed on Friction and Wear Behavior of Nanocrystalline Nickel Tested in an Argon Atmosphere[J]. Wear, 2008, 265(3): 429—438.
- [15] KIM W J, LEE T J, HAN S H. Multi-layer Graphene/Copper Composites: Preparation Using High-ratio Differential Speed Rolling, Microstructure and Mechanical Properties[J]. Carbon, 2014, 69: 55—65.
- [16] BRAUNOVIC M, MYSHKIN N K, KONCHITS V V. Electrical Contacts: Fundamentals, Applications and Technology[M]. Florida: CRC Press, 2006: 57—58.