

石墨含量对铜-石墨-乳化沥青复合材料组织和性能的影响

周晓龙 李金涛 熊爱虎 曹函星 王立惠

Effects of graphite content on microstructure and properties of Cu-graphite-emulsified asphalt composites

ZHOU Xiaolong, LI Jintao, XIONG Aihu, CAO Hanxing, WANG Lihui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210121.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

球磨对碳纳米管增强泡沫铝基复合材料压缩与吸能性能的影响

Effect of ball milling on the compressive property and energy absorption capacity of the carbon nanotube reinforced aluminum composite foams

复合材料学报. 2018, 35(6): 1518–1524 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170713.002>

石墨镀Sn调控对石墨/Cu复合材料组织及力学性能的影响

Effect of Sn modification on microstructure and mechanical properties of graphite/Cu composites

复合材料学报. 2021, 38(5): 1497–1506 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200902.003>

芳纶沉析纤维-多巴胺/聚酰亚胺-酚醛树脂复合膜的力学及摩擦磨损性能

Mechanical and friction and wear properties of aramid fibril-polydopamine/polyimide-phenolic resin composite films

复合材料学报. 2020, 37(1): 96–103 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190416.001>

高定向石墨/铜复合材料的制备和热物理性能

Preparation and thermophysical properties of aligned graphite flake/Cu composites

复合材料学报. 2020, 37(8): 1951–1959 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191230.001>

添加铜网对片层石墨/Al复合材料热物理性能的影响

Effects of Cu mesh on thermal conductivity and mechanical properties of graphite flakes/Al composites

复合材料学报. 2019, 36(10): 2357–2363 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181218.004>

老化对水泥乳化沥青胶结料动态力学性能的影响

Effect of aging on the dynamic mechanical properties of cement emulsified asphalt mastic

复合材料学报. 2018, 35(7): 1975–1982 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170821.010>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

石墨含量对铜-石墨-乳化沥青复合材料组织和性能的影响



分享本文

周晓龙^{*1}, 李金涛¹, 熊爱虎¹, 曹函星², 王立惠³

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 上海新驰能源技术有限公司, 上海 201800; 3. 中国有色金属(桂林)地质矿产有限公司 桂林微电子元件电极材料与生物纳米材料重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 以电解铜粉与石墨粉为原料, 阴离子乳化沥青为粘结剂, 采用粉末冶金技术制备了铜-石墨-乳化沥青复合材料, 并通过 XRD、EDS 和 SEM 对石墨含量为 2wt%~8wt% 的铜-石墨-乳化沥青复合材料微观组织进行表征, 研究了铜-石墨-乳化沥青复合材料的摩擦磨损性能、力学和电学性能, 并与不含乳化沥青的铜-石墨复合材料进行比较。结果表明, 乳化沥青可以有效防止石墨颗粒的聚集, 对石墨和铜基体起粘结作用; 在两相界面处几乎没有间隙, 并且产生了层片状石墨; 石墨含量为 4wt% 的试样磨损量最小, 仅为 0.0049 g, 摩擦系数约为 0.025; 增加载荷和石墨含量会增大磨损量, 但会降低摩擦系数; 在滑动摩擦期间, 磨损表面会出现裂纹、犁沟、凹陷、小颗粒和层片状结构, 但其程度要比不含乳化沥青的复合材料低。

关键词: 乳化沥青; 铜-石墨复合材料; 粉末冶金; 摩擦磨损性能; 显微形貌

中图分类号: TB333; TG146.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)11-3775-10

Effects of graphite content on microstructure and properties of Cu-graphite-emulsified asphalt composites

ZHOU Xiaolong^{*1}, LI Jintao¹, XIONG Aihu¹, CAO Hanxing², WANG Lihui³

(1. Department of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Shanghai Xincheng Energy Technology CO. LTD., Shanghai 201800, China; 3. Guilin Key Laboratory of Microelectronic Electrode Materials and Biological Nanomaterials, China Nonferrous Metal (Guilin) Geology and Mining CO. LTD., Guilin 541004, China)

Abstract: Using electrolytic copper powder and graphite powder as raw materials, anionic emulsified asphalt as binder, the Cu-graphite-emulsified asphalt composites were prepared by powder metallurgy technology, and XRD, EDS and SEM were used to characterize the microstructure of Cu-graphite-emulsified asphalt composites with graphite content of 2wt%-8wt%. The friction and wear properties, mechanical and electrical properties of Cu-graphite-emulsified asphalt composites were studied, and compared with those of Cu-graphite composites without emulsified asphalt. The results show that emulsified asphalt can effectively prevent the aggregation of graphite particles and has a bonding effect on the graphite and Cu matrix; At the interface of the two phases, there is almost no gap and layered graphite being produced; The sample with 4wt% graphite has minimum wear loss of only 0.0049 g, and the friction coefficient is about 0.025; Increasing the load and graphite content will increase the wear loss, but it can reduce the friction coefficients; During sliding friction, cracks, chutes, depressions, small particles and lamellar structures will appear on the worn surface, but the extent is lower than that of composites without emulsified asphalt.

收稿日期: 2020-12-03; 录用日期: 2021-01-11; 网络首发时间: 2021-01-22 10:40:16

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210121.001>

基金项目: 云南省科技计划重点项目(2017FA027)

通信作者: 周晓龙, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为金属基复合材料 E-mail: kmust502@163.com

引用格式: 周晓龙, 李金涛, 熊爱虎, 等. 石墨含量对铜-石墨-乳化沥青复合材料组织和性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(11): 3775-3784.

ZHOU Xiaolong, LI Jintao, XIONG Aihu, et al. Effects of graphite content on microstructure and properties of Cu-graphite-emulsified asphalt composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(11): 3775-3784(in Chinese).

Keywords: emulsified asphalt; Cu-graphite composites; powder metallurgy; friction and wear properties; microstructure

随着电气化铁路和磁悬浮系统的发展，高速行驶导致集电器和导电轨的接触片断裂，接触带之间的磨损率增加，从而缩短了接触片和接触带的使用寿命，增加了设备维护费用。由于碳-碳接触材料不再能够满足受电弓等接触材料的严格要求^[1-4]，研究人员开发了一系列新的复合接触材料，这些复合材料由新材料制成(例如浸金属碳材料，铁基复合材料和铜基复合材料^[5-8])或新的制备工艺(例如粉末冶金^[9]、机械合金化^[10]和放电等离子烧结^[11-12])。其中铜-石墨复合材料兼具了铜优异的导电性及石墨的性质，即良好的润滑性和较小的热膨胀系数。因此，在电刷，轴承和电触点等实际应用中，被广泛用于高导电性或耐磨材料^[13-16]。然而，在实际应用中，将铜-石墨复合材料作为受电弓滑板材料时，发现铜-石墨复合材料存在的一些问题。一方面，由于铜与石墨润湿性很差，难以制备出界面结合良好的铜-石墨复合材料，从而导致其力学性能较差^[17-19]，摩擦磨损性能较低^[20]。另一方面，由于密度相差较大，石墨难以均匀地分布在铜基质中，产生团聚而导致整体性能下降^[21]。

为了提高铜-石墨复合材料的整体性能，研究人员做了很多工作，其中第三组元的掺杂是增强润湿性的主要手段。据报道，添加钛可以有效地减少铜与石墨之间的接触角^[22]；采用新的制备方法来提高石墨在铜中的分散均匀性问题，例如在石墨表面化学镀铜、镍颗粒^[23]，分子规模的混合^[24]或是在烧结之前用聚合物对碳填料和铜粉进行表面改性^[25]。尽管对铜-石墨复合材料的综合性能都有一定的改善，但由于种种原因，上述方法仍然不能大规模应用于实际的生产。改善铜-石墨复合材料的关键是增强两相之间键的结合强度^[26]，而沥青是碳-碳复合材料中常见且有效的粘合剂^[27]。因此在金属-碳复合材料的制备过程中，沥青也可用作粘合剂，并且烧结时沥青易于碳化，不会引入新的元素^[28]。沥青进入复合材料的孔隙和裂缝后，能够增加材料的表面积与内表面积，从而增强了界面的黏附性。在添加乳化剂后，沥青将以小颗粒的形式稳定存在，进一步形成了乳化沥青。粉末冶金是金属基复合材料生产中常用的方法之一^[9]，粉末冶金工艺的优点主要是简单且生产成本低，可生产近净形复合材料。粉末加工包括粉

末的混合，热压或冷压烧结以得到分布均匀的复合材料^[29-30]。

本文在保护性气氛下，通过粉末冶金法制备出不同石墨含量的铜-石墨-乳化沥青复合材料，研究复合材料的微观结构与性能的关系及乳化沥青对铜-石墨-乳化沥青复合材料界面结构的影响。

1 实验材料及方法

以电解铜粉(粒径为 75~150 μm)、石墨粉(粒径为 18~20 μm)为原料，阴离子乳化沥青为粘结剂，粉末冶金法制备铜-石墨-乳化沥青复合材料。在本实验中，所有试样的乳化沥青添加量固定为 2 g。使用行星式研磨机(QM-ISP2)将铜粉、石墨及阴离子乳化沥青混合，以制备石墨质量分数分别为 2wt%、4wt%、6wt%、8wt% 的试样。粉末冶金法制备试样需要通过配料，混料，冷压，烧结，复压的工艺流程。为了使混料更加均匀，设置球料比为 5 : 1，球磨速度为 1 200 r/min，球磨时间为 6 h。通过单轴液压机在室温 150 MPa 压力下，保压 5 min，获得 Φ26 mm 的坯料。根据图 1 中的步骤，在 Ar 气氛保护下在管式炉(YFFKQ90X500/130-YC)中烧结坯料^[31]。在还原气氛保护下，将烧结后的试样加热至 850℃ 保温 1 h，同时将模具加热到 350℃，在 200 MPa 的条件下进行复压，保压 5 min，脱模便可得到试样。

使用电子分析天平(JJ323BC)测量试样的质量。用 3 V 锂电池游标卡尺测量试样的直径和高度。

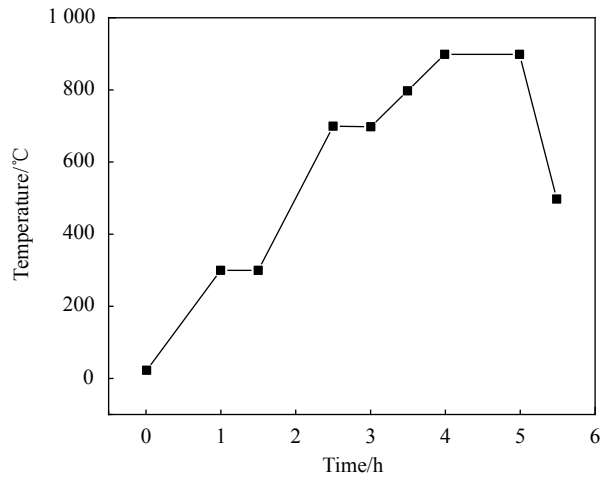


图 1 铜-石墨-乳化沥青复合材料试样烧结过程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of sintering process of Cu-graphite-emulsified asphalt composite samples

为了确保可重复性，每个试样进行了六次测量，并获得了平均值。实际密度的值计算如下：

$$\rho = \frac{4m}{\pi d^2 h} \tag{1}$$

其中： ρ 是实际密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)； m 是质量 (g)； d 是直径 (cm)； h 是高度 (cm)。

使用涡流电导仪 (FQR-7510) 测量电导率。为了便于比较分析，将电导率转换为电阻率如下：

$$\rho = \frac{1}{\gamma} \tag{2}$$

其中： ρ 是电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)； γ 是电导率 ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)。

将试样抛光后，用显微硬度计 (HXD-1000TM/LCD) 测试试样的硬度值。测试负载和停留时间分别设置为 29.42 N 和 15 s。为了确保准确性，每个试样随机取 10 个点测试，并取平均值。

摩擦磨损性能测试是使用多功能摩擦磨损测试仪 (MFT-3000)。本实验采用往复摩擦磨损的方法来模拟受电弓的实际环境：磨头和试样在干摩擦下采用平面-平面接触，磨头为紫铜棒，试样和磨头的接触表面均已抛光。测试负载为 20 N、40 N、60 N；磨损时间为 28 h；磨头单循环的距离为 5 mm；往复运动的速度为 5 mm/s。

铜-石墨-乳化沥青复合材料的相组成通过 D/max-220X 型 X 射线衍射仪 (XRD) 确定；试样的微观结构和形貌通过使用 NOVA NAVO SEM 450 的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行研究；微观结构的化学组成通过配备在扫描电子显微镜中的能量色散谱 (EDS) 进行表征。

2 结果与讨论

2.1 铜-石墨-乳化沥青复合材料物相组成

因为 2wt%、4wt%、6wt% 和 8wt% 石墨含量的铜-石墨-乳化沥青复合材料的相组成相同，所以 XRD 分析以图 2 中石墨含量为 4wt% 的试样为例。可以看出，烧结后的试样中只有铜和石墨这两种物相，并未发现沥青分子的物相。该结果一方面可能是沥青分子的量较少，另一方面可能是由于沥青碳化，并与石墨的衍射峰相近，或是沥青碳化而形成了无定形碳，以该型号 X 射线衍射仪的检测精度无法检测出无定形碳的存在。尽管整个烧结过程都在保护性气氛中进行，但试样中仍可能会存在 O 元素，因此，还需要对试样的微观结构进行能谱分析。

图 3 为烧结后石墨含量为 4wt% 试样的显微形

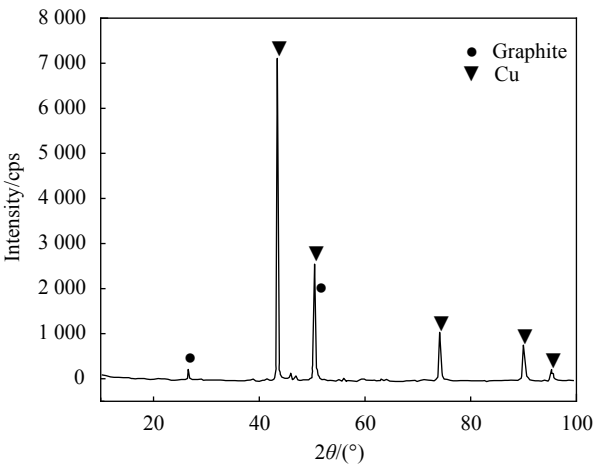


图 2 含 4wt% 石墨的铜-石墨-乳化沥青复合材料的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of the Cu-graphite-emulsified asphalt composites with 4wt% graphite

貌与能谱分析图。图 3(a) 是放大 20 000 倍的 SEM 图像，此外，图 3(b)、图 3(c) 和图 3(d) 分别是 Cu La1、C Kα1 和 O Kα1 的能谱分析的结果。可以看出，石墨含量为 4wt% 的试样主要包含 Cu、C 和 O 元素；铜和碳的分布是相对独立的，但是氧存在于铜和石墨之中；在粉末冶金过程中，铜保持着高导电性，并为孔隙中的石墨提供了润滑。在保护气氛中，铜和石墨都难以发生氧化反应，但仍存在 O 元素的原因，一方面可能是在复压过程中，试样表面发生了氧化，另一方面可能是试样在测试前放置时间较长，导致 O 元素吸附在试样表面。而在图 2 中 XRD 图谱中并未发现 O 元素，这可能是氧含量较低的原因。

2.2 铜-石墨-乳化沥青复合材料微观结构

图 4 为不同石墨含量下烧结态与复压态的铜-石墨-乳化沥青复合材料的显微形貌图，其中第一列表示烧结态，第二列表示复压态，图 4(a)、图 4(b) 不含乳化沥青，其余都含乳化沥青。如图 4 所示，铜-石墨-乳化沥青复合材料的微观结构由不规则的铜基质 (灰色区域) 和储存在孔中的石墨细粉 (黑色区域) 组成。在烧结后的试样中，流动的铜颗粒相互连接，将石墨粉推入孔中，形成了类似于球墨铸铁的微观结构^[14]。不论是烧结还是复压，含乳化沥青的试样，石墨在铜基体中的分布都较均匀，乳化沥青的团聚程度都较低，如图 4(a)~4(d) 所示。因为乳化沥青可以很好地粘结石墨和铜基体，所以避免了由于密度差而引起的石墨的堆积。通过添加乳化剂，并经机械作用使沥青以小颗粒的形态稳定存在，在乳化过程中，乳化剂

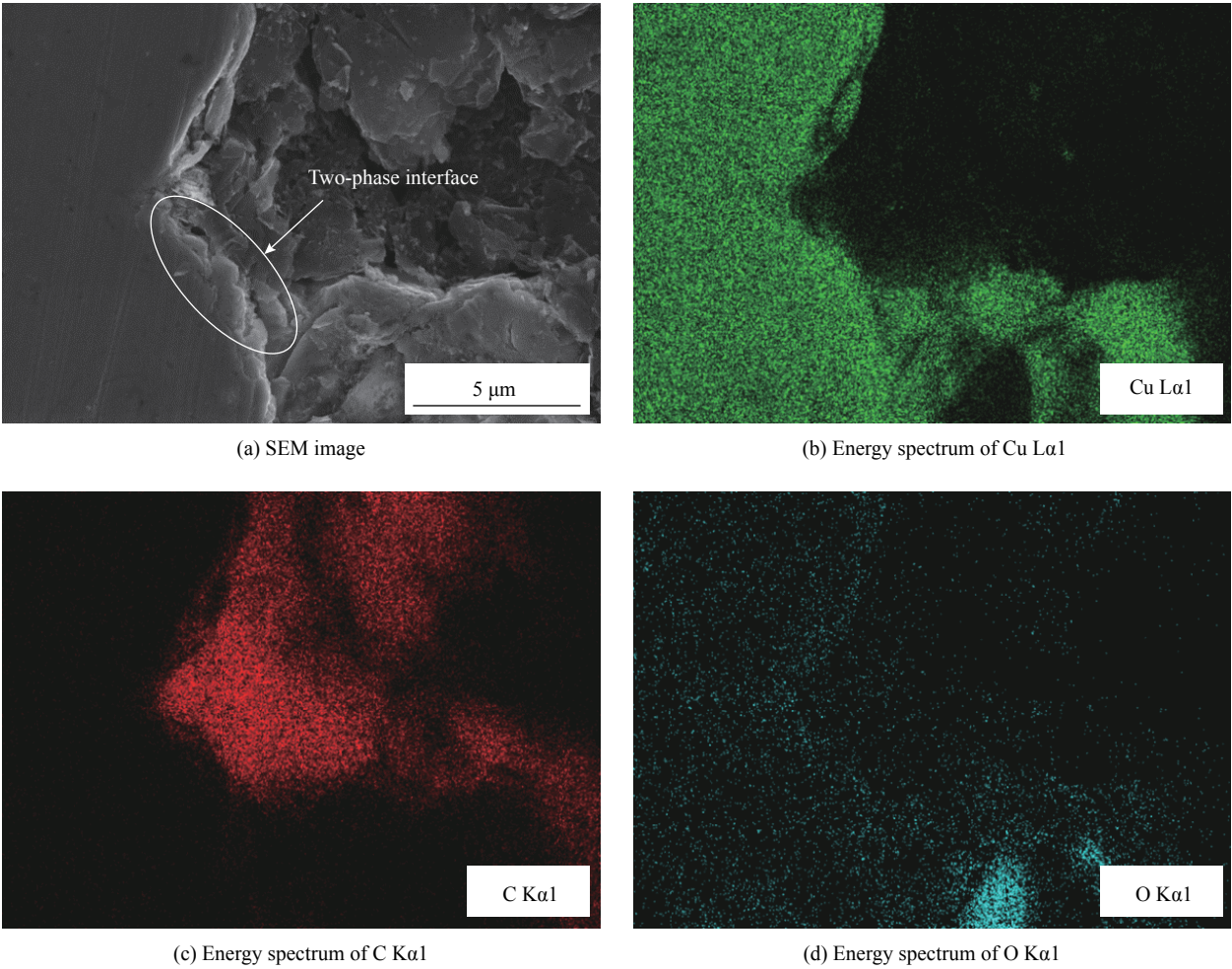


图3 含4wt%石墨的铜-石墨-乳化沥青复合材料的SEM图像和EDS图谱

Fig. 3 SEM image and EDS spectra of Cu-graphite-emulsified asphalt composites with 4wt% graphite

分子吸附在沥青小颗粒的表面，将沥青小颗粒包裹而形成一层界面膜，离子型乳化剂在水中电离后，使界面膜带有相应电荷，形成界面电荷层^[32-34]。虽然烧结后乳化沥青会发生碳化，但在混料与烧结初期，乳化沥青分子进入铜-石墨-乳化沥青复合材料的孔隙中，能够增加材料的表面积与内表面积，使铜和石墨之间的粘结面积增大，从而增强界面的黏附性，增强铜-石墨界面的结合强度。

在900℃下，烧结仅在铜与铜之间发生，而由于润湿性较差不会在铜和石墨之间的界面发生烧结。当温度降低时，由于铜基体的收缩，在铜-石墨-乳化沥青复合材料的界面周围会留下不同程度的凹坑(如图4(g)所示)。因此，除两相界面外，其余部分不会发生严重的收缩。在图4中观察到一些白色的凹坑，产生原因可能是抛光膏留存于凹坑中。随着石墨含量的增加，铜-石墨-乳化沥青复合材料界面上的凹坑数量也明显增加。这是

由于石墨与铜基体之间的接触面积随着石墨含量的增加而增加，导致凹坑数量的增加。比较复压态和烧结态可知，复压后试样表面凹坑的深度和数量均减少了，其余的凹坑会在压力的作用下逐渐被石墨和铜基体填充，然后收缩。

4wt%石墨含量的铜-石墨-乳化沥青复合材料石墨分布均匀性最佳，凹坑也最少。当石墨含量较低时，过量的乳化沥青聚集在石墨周围，乳化沥青烧结碳化后留下更多的凹坑。当石墨含量为4wt%时，乳化沥青能够充分起到粘合剂的作用。而进一步增加石墨含量时，由于乳化沥青的量较少，不足以起到粘结剂的作用，因此石墨与铜基体之间的结合力减弱，凹坑数量增加。

铜-石墨-乳化沥青复合材料铜-石墨界面的微观形貌如图5所示。在没有乳化沥青的试样中，铜与石墨之间的界面存在较大的间隙，并且铜基体会在界面处破裂，如图5(a)所示；这种破裂现

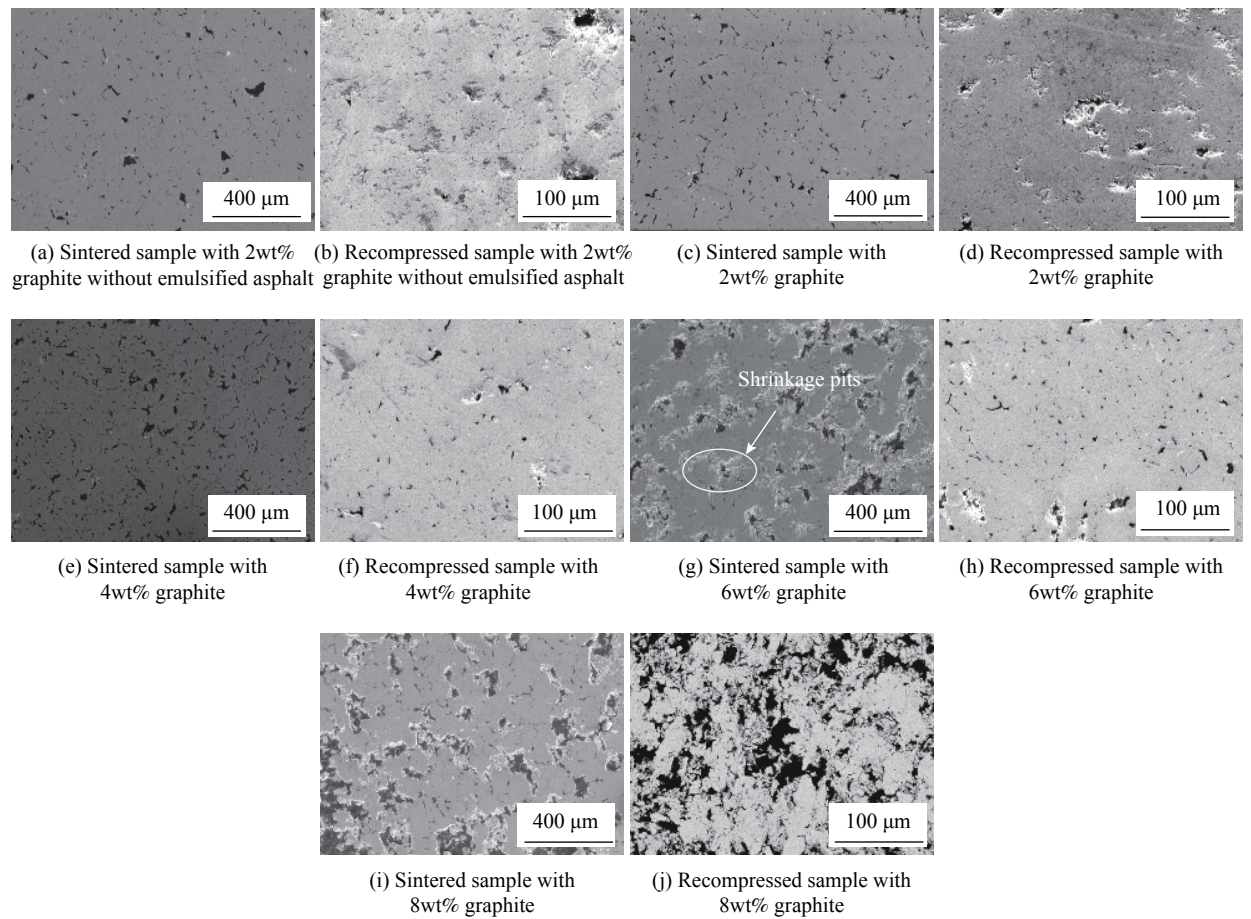


图 4 不同石墨含量下烧结态与复压态的铜-石墨-乳化沥青复合材料的 SEM 图像 ((a)、(b) 中不含乳化沥青)

Fig. 4 SEM images of sintered and recompressed Cu-graphite-emulsified asphalt composites with different graphite contents (Without emulsified asphalt in (a) and (b))

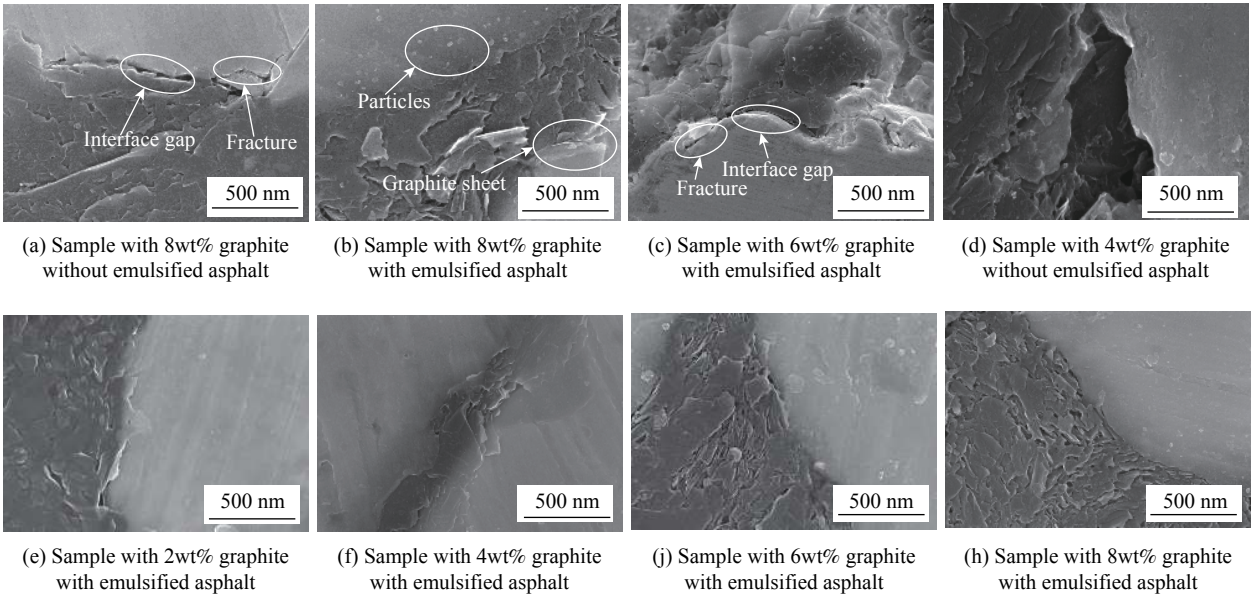


图 5 不同石墨含量的铜-石墨-乳化沥青复合材料界面的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of the interface of Cu-graphite-emulsified asphalt composites with different graphite contents

象同样存在于含有乳化沥青的试样中，如图 5(c) 所示，而在其他未添加乳化沥青的试样中，铜基体界面均较光滑，并未观察到破裂现象。因此认为该破裂现象是在制样过程中偶然发生的。而在图 5(b)、图 5(c) 含有乳化沥青的试样中，铜与石墨之间的结合较良好，不会产生较大的间隙。此外，在铜的表面还存在小颗粒，并且在两相之间的界面处可以找到片状石墨，片状石墨在界面处卷曲，其结构类似于石墨烯^[35]。形成片状石墨可能原因是：(1) 添加乳化沥青后，使石墨更容易以片状的形式存在；(2) 片状结构是由乳化沥青形成的。Liu 等^[36]以石油沥青为原料，通过化学气相沉积法制备出了 2~5 层的三维石墨烯。因此该片状结构可能是由乳化沥青中的碳元素所形成的小碎片，通过各种连接方式聚集在一起，如 C-C 结合、稠环连接、堆叠等，在高温的作用下逐渐形成片状结构。观察图 5 可知，乳化沥青可以更好地粘结石墨和铜基体。在不同石墨含量的铜-石墨-乳化沥青复合材料中，含 4wt% 石墨的试样两相界面结合最佳，这也证实了先前的结论。

2.3 铜-石墨-乳化沥青复合材料力学与电学性能

随着石墨含量的增加，试样密度变化如图 6 所示，包括含乳化沥青的试样和不含乳化沥青的试样。可以发现含乳化沥青试样的复压态密度最大，其次是生坯，而烧结态密度最小；不含乳化沥青的生坯密度大于含乳化沥青的生坯及烧结态密度，但小于含乳化沥青的复压态密度。尽管添加乳化沥青可以有效地粘结石墨和铜基体，在孔隙率基本不变的前提下，使其孔隙缩小，密度增加，但乳化沥青的密度低于石墨和铜基体，因此添加乳化沥青会降低密度。观察图 6 中下方两条曲线可知，含乳化沥青试样的烧结态密度小于生坯密度。原因是在烧结过程中，随着温度的升高，乳化沥青中的有机物和吸附的水分子等依次排出，而剩余的大分子(如芳香环等)缓慢碳化并以小分子排出。在此过程中，烧结态试样的孔隙数目增多，孔隙率增大，因此含乳化沥青试样的烧结态密度低于生坯密度。而复压时通过外力进一步挤压高温下的试样，并且通过物理手段消除了在烧结过程中留下的孔隙，从而降低了孔隙率，同时也大大提高了密度。此外，从图 6 还可看出随着石墨含量的增加，试样密度均呈下降趋势。一方面是由于石墨密度较低，石墨含量增加，试样体积增大而总质量变化不大；另一方面根据图 4

可知，石墨含量增加会产生较多的凹坑，导致孔隙率增大，密度降低。

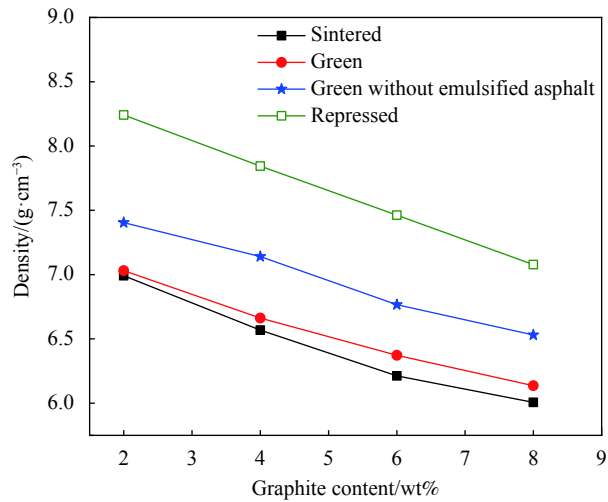


图 6 不同石墨含量的铜-石墨-乳化沥青复合材料试样在不同状态下的密度

Fig. 6 Densities of Cu-graphite-emulsified asphalt composite samples with different graphite contents in different states

随着石墨含量的增加，试样硬度变化如图 7 所示，可以看出，随着石墨含量的增加，试样硬度均降低。这是由于石墨含量的增加，导致孔隙等缺陷(如图 4 和图 5 所示)易在石墨和铜基体之间的界面处形成，使硬度降低。当石墨含量大于 3wt% 时，含乳化沥青的铜-石墨-乳化沥青复合材料硬度迅速降低，由于石墨含量增加，使铜和石墨界面处的孔隙数目增多，当小分子挥发时不会完全排出，而保留在石墨和铜基体的孔隙中，这

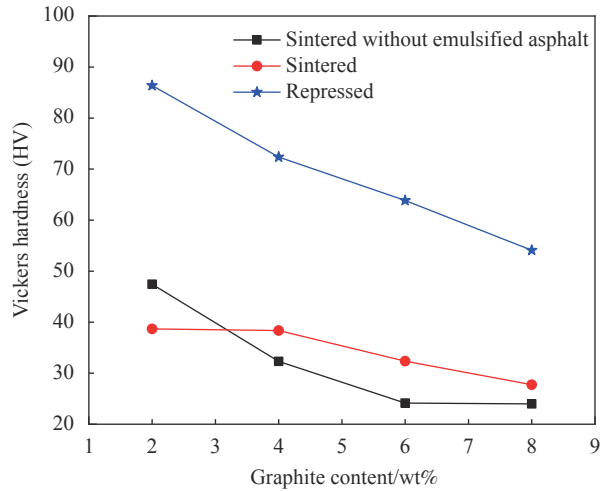


图 7 不同石墨含量的铜-石墨-乳化沥青复合材料试样在不同状态下的维氏硬度

Fig. 7 Vickers hardness of Cu-graphite-emulsified asphalt composite samples with different graphite contents in different states

些包含小分子的孔隙在烧结过程中不易被填充,从而导致材料松散,硬度迅速降低。在烧结状态下,由于乳化沥青的挥发和碳化,导致含乳化沥青的试样孔隙率比不含乳化沥青的试样大得多。复压后,团聚的石墨颗粒更倾向于以小颗粒的形式均匀分布^[37],从而显著提高了试样的硬度。在该实验中,得到的石墨含量与硬度的变化关系与Xiao等^[38]的研究一致。

随着石墨含量的增加,试样电阻率变化如图8所示。对于烧结态,相比于不含乳化沥青的试样,含乳化沥青的试样电阻率更高,这是由于乳化沥青的挥发和碳化会在材料中留下大量孔隙,并且这些孔隙在烧结过程中不会收缩。当电荷定向移动时,缺陷的存在将阻碍电荷运动,导致电阻率增加。此外,还可以看出电阻率随着石墨含量的增加而逐渐增加,但片层石墨的电导率不比铜低,并且从图4、图5可知,石墨含量较高的试样其缺陷较多,因此,电阻率增大的主要原因在于试样缺陷的增加,而与石墨的电导率关系不大。复压后,电阻率显著降低并具有良好的稳定性,这意味着铜-石墨-乳化沥青复合材料内部的孔隙率显著降低。通过微观分析发现(如图5(a)所示),孔隙的出现主要集中在铜和石墨之间的界面上,因此改善铜和石墨的界面状态也是提高材料性能的重要方法之一。此外,对于结合较弱的界面,增加界面强度也是提高铜-石墨复合材料力学性能的重要途径^[39]。例如,TiC中强键的形成会提高铜-石墨界面的结合强度,促进电荷传导和应力传导,从而增强了铜-石墨复合材料的力学和电学性能^[40]。

2.4 铜-石墨-乳化沥青复合材料摩擦磨损性能

磨损量和摩擦系数不仅取决于材料本身,而且还取决于其表面结构,测试条件和组成因素^[41]。图9(a)、图9(b)为不同石墨含量试样的磨损量与摩擦系数的变化。可知,含乳化沥青的试样磨损量要比不含乳化沥青的试样低,并且磨损量较稳定。无论是否添加乳化沥青,4wt%石墨含量的试样磨损量均最低。如图9(c)和图9(d)所示,含乳化沥青的试样磨损量受载荷变化的影响较小,并且随着载荷的增大,试样磨损量均增大,但摩擦系数减小。其原因可能是随着摩擦的进行,试样表面产生塑性变形,将石墨从铜中挤出而在接触面上形成润滑膜,减小了摩擦系数。在测试中,由剪切强度引起的塑性变形会累积在表面而引起

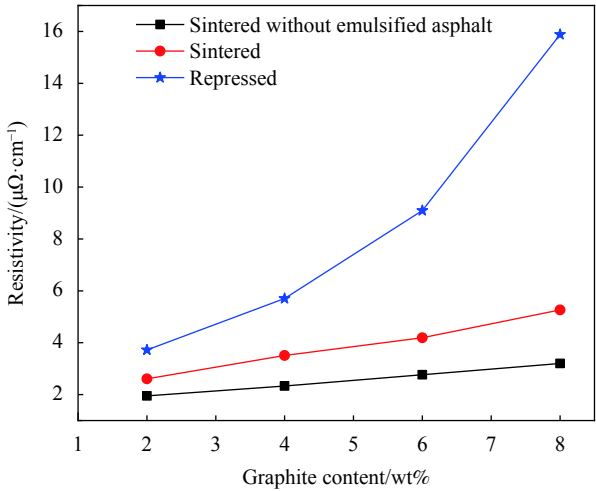


图8 铜-石墨-乳化沥青复合材料试样的电阻率随不同石墨含量的变化
Fig. 8 Resistivity of Cu-graphite-emulsified asphalt composite samples varied with different graphite contents

大量裂纹,如图10所示。此外,较大的法向应力可以增加剪切强度,有利于塑性变形,如图10(a)所示。

如图9(d)所示,随着测试时间的增加,铜-石墨-乳化沥青复合材料的摩擦系数会先增大,后减小或趋于稳定。原因是在摩擦开始时,是表面去除碎屑颗粒的阶段,这些颗粒附着在材料表面使摩擦系数增大。经过一定时间的往复摩擦后,石墨颗粒从铜基体中挤出,并进一步形成了自润滑膜,起到了降低摩擦系数的作用。接触表面上产生的石墨颗粒和铜屑在磨损表面上起“第三体”的作用^[42],这导致在接触表面上出现凹槽,如图10所示。

图10为不同条件下两个相同试样的摩擦磨损形貌图。可以看出,滑动摩擦表面有裂纹,犁沟,凹陷,小颗粒和片层状结构,表明试样在滑动过程中产生了磨损。铜-石墨-乳化沥青复合材料的磨损表面具有塑性变形的特征,且塑性变形分为两种模式^[43],第一种是如图10(a)中白色圆框所示的片状塑性流动;第二种是沿滑动方向产生的凹槽,这是小颗粒造成的,在所有试样中都可以观察到这种由塑性变形产生的凹槽。

观察图10(a)~10(d),石墨含量为4wt%和8wt%的试样表面较光滑,沿滑动方向有少量犁沟,而其他试样有更多、更深的犁沟,特别是石墨含量为6wt%的试样。由于铜与石墨的界面结合强度较弱,铜颗粒容易剥落,石墨容易被挤出,而导致试样表面的形态分布不均匀。因为乳化沥青具

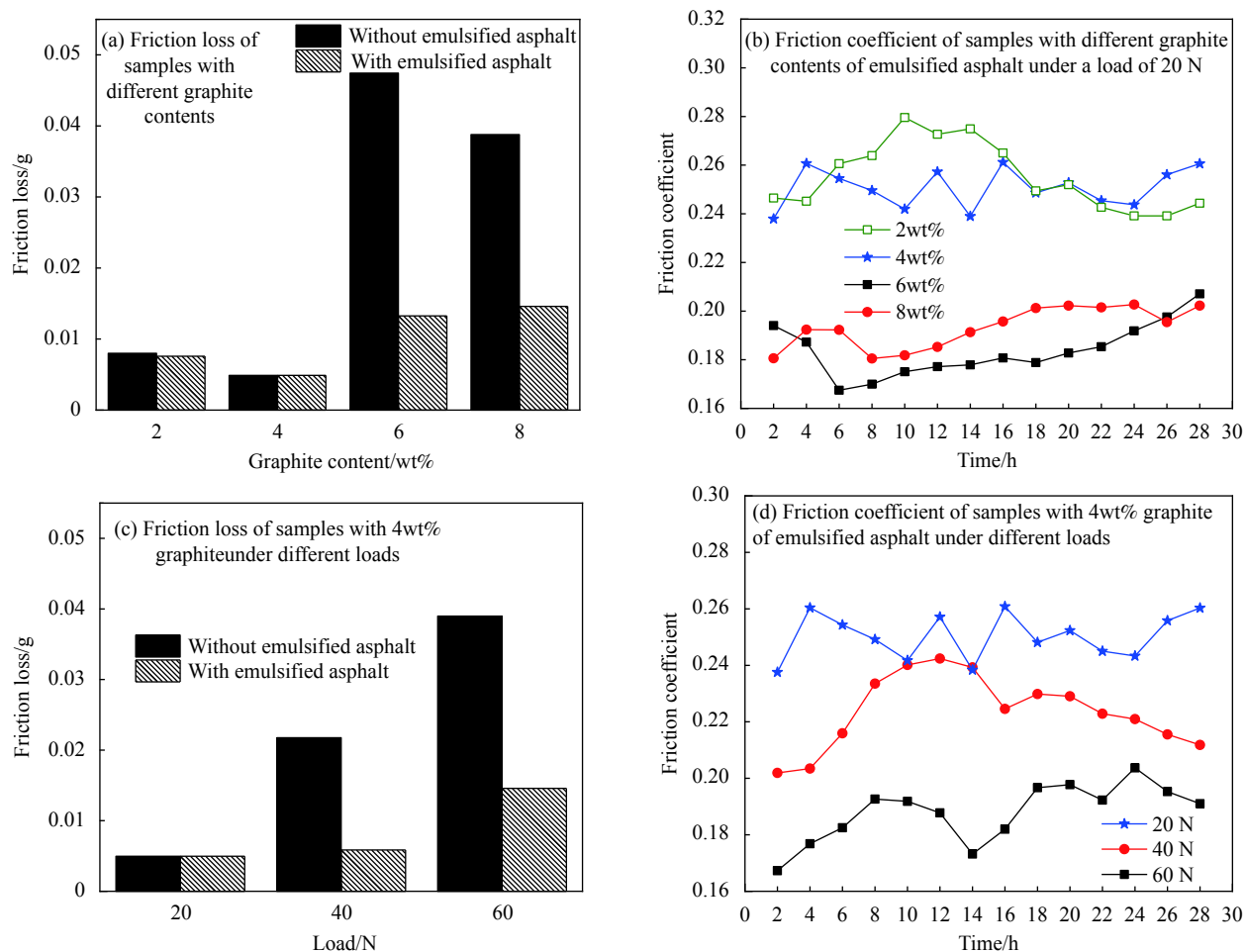


图9 不同石墨含量和4wt%石墨含量铜-石墨-乳化沥青复合材料试样的磨损量与摩擦系数

Fig. 9 Friction loss and friction coefficient of Cu-graphite-emulsified asphalt composite samples with different graphite contents and 4wt% graphite content

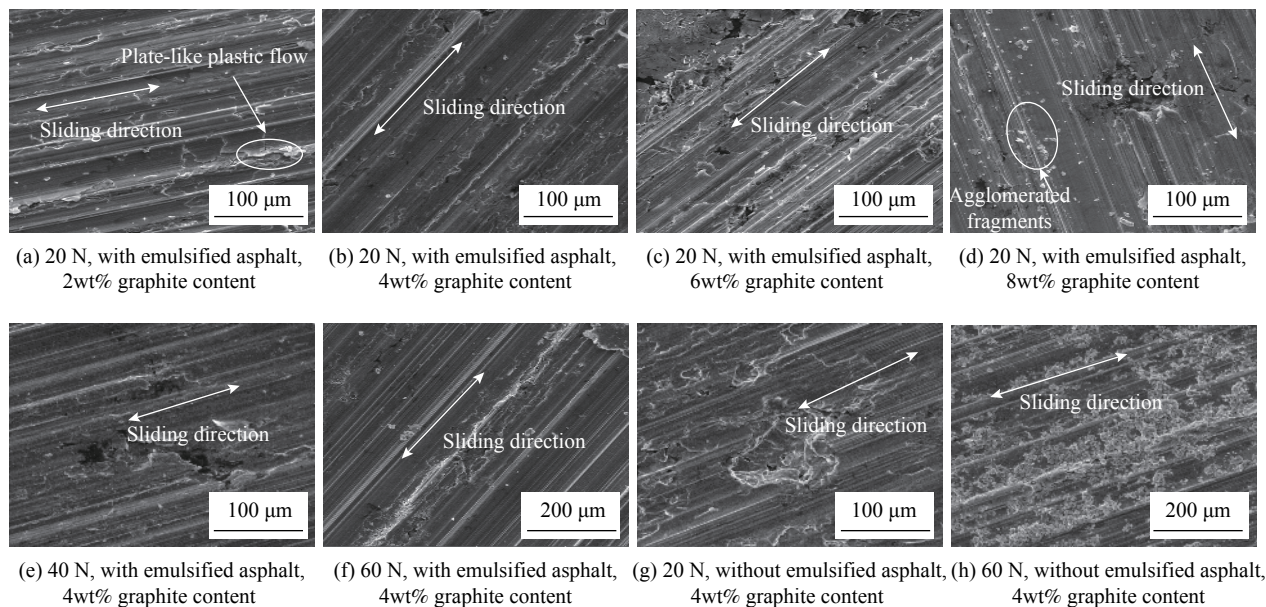


图10 不同条件和不同石墨含量铜-石墨-乳化沥青复合材料试样的摩擦磨损形貌

Fig. 10 Friction and wear morphologies of Cu-graphite-emulsified asphalt composite samples with different conditions and different graphite contents

有粘结作用, 所以与不含乳化沥青的试样相比, 含乳化沥青的试样表面较光滑, 铜颗粒剥落产生的凹坑较少, 如图 10(b)、图 10(g) 所示。通过对比图 10(f)、图 10(h) 可知, 不含乳化沥青试样的表面含有大量的团聚碎片, 但在含乳化沥青的试样中未发现, 这些团聚碎片可能是石墨从铜基体中被挤出后聚集形成的。

3 结论

(1) 以电解铜粉与石墨粉为原料, 阴离子乳化沥青为粘结剂, 采用粉末冶金技术制备了性能较好的铜-石墨-乳化沥青复合材料。添加乳化沥青可以有效提高铜和石墨的界面结合强度, 当石墨含量为 4wt% 时, 效果最佳。

(2) 相较于不含乳化沥青的铜-石墨复合材料, 含乳化沥青的铜-石墨-乳化沥青复合材料微观结构更均匀, 且石墨聚集程度较弱, 但表面仍存在凹坑。复压后, 石墨分布的均匀性将得到改善, 凹坑的深度和数量减少。添加乳化沥青可减小铜-石墨界面处的间隙, 有利于在界面处形成片状石墨。

(3) 在摩擦磨损试验中, 磨损表面均会出现裂纹、犁沟、凹陷、小颗粒和层片状结构, 其程度比不含乳化沥青的试样小。在载荷为 20 N 下, 滑动摩擦 28 h 后, 石墨含量为 4wt% 的铜-石墨-乳化沥青复合材料磨损量为 0.0049 g, 摩擦系数稳定在 0.025。

参考文献:

[1] KUBOTA Y, NAGASAKA S, MIYAUCHI T, et al. Sliding wear behavior of copper alloy impregnated C/C composites under an electrical current[J]. *Wear*, 2013, 302(2): 1492-1498.

[2] DING T, CHEN G X, BU J, et al. Effect of temperature and arc discharge on friction and wear behaviors of carbon strip/copper contact wire in pantograph-catenary systems[J]. *Wear*, 2011, 271(9): 1629-1636.

[3] SHANGGUAN B, ZHANG Y, XING J, et al. Comparative study on wear behaviors of metal-impregnated carbon material and C/C composite under electrical sliding[J]. *Tribology Transactions*, 2010, 53(6): 933-938.

[4] HE D H, MANORY R R, GRADY N. Wear of railway contact wires against current collector materials[J]. *Wear*, 1998, 215(1): 146-155.

[5] WANG Y A, LI J X, YAN Y, et al. Effect of electrical current on tribological behavior of copper-impregnated metallized carbon against a Cu-Cr-Zr alloy[J]. *Tribology International*,

2012, 50: 26-34.

[6] YIN J, ZHANG H, TAN C, et al. Effect of heat treatment temperature on sliding wear behavior of C/C-Cu composites under electric current[J]. *Wear*, 2014, 312(1): 91-95.

[7] ZHAO H, LIU L, WU Y, et al. Investigation on wear and corrosion behavior of Cu-graphite composites prepared by electroforming[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(6): 1210-1217.

[8] NAGASAWA H, KATO K. Wear mechanism of copper alloy wire sliding against iron-base strip under electric current[J]. *Wear*, 1998, 216(2): 179-183.

[9] RAVINDRAN P, MANISEKAR K, NARAYANASAMY P, et al. Application of factorial techniques to study the wear of Al hybrid composites with graphite addition[J]. *Materials & Design*, 2012, 39(8): 42-54.

[10] CANAKCI, AYKUT, VAROL, et al. Prediction of the influence of processing parameters on synthesis of Al2024-B₄C composite powders in a planetary mill using an artificial neural network[J]. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2014, 21(3): 411-420.

[11] DASH K, RAY B C, CHAIRA D. Synthesis and characterization of copper-alumina metal matrix composite by conventional and spark plasma sintering[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, 516: 78-84.

[12] KIM K T, CHA S I, HONG S H. Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2007, 449: 46-50.

[13] SAMAL C P, PARIHAR J S, CHAIRA D. The effect of milling and sintering techniques on mechanical properties of Cu-graphite metal matrix composite prepared by powder metallurgy route[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 569: 95-101.

[14] HE D H, MANORY R. A novel electrical contact material with improved self-lubrication for railway current collectors[J]. *Wear*, 2001, 249(7): 626-636.

[15] CHEN W X, TU J P, WANG L Y, et al. Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites[J]. *Fuel & Energy Abstracts*, 2003, 41(2): 215-222.

[16] WAN Y Z, WANG Y L, LUO H L, et al. Effects of fiber volume fraction, hot pressing parameters and alloying elements on tensile strength of carbon fiber reinforced copper matrix composite prepared by continuous three-step electrodeposition[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2000, 288(1): 26-33.

[17] ŠTEFÁNIK P, ŠEBO P. Thermal stability of copper coating on carbon fibers[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1993, 12(14): 1083-1085.

[18] TANG Y, LIU H, ZHAO H, et al. Friction and wear properties of copper matrix composites reinforced with short car-

- bon fibers[J]. *Materials & Design*, 2008, 29(1): 257-261.
- [19] RAJKUMAR K, ARAVINDAN S. Microwave sintering of copper-graphite composites[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(15): 5601-5605.
- [20] KESTURSATYA M, KIM J K, ROHATGI P K. Wear performance of copper-graphite composite and a leaded copper alloy[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2003, 339(1): 150-158.
- [21] CHEN L Y, XU J Q, CHOI H, et al. Processing and properties of magnesium containing a dense uniform dispersion of nanoparticles[J]. *Nature*, 2015, 528(7583): 539-543.
- [22] EUSTATHOPOULOS N. Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(7): 2319-2327.
- [23] ZHANG D, ZHAN Z. Preparation of graphene nanoplatelets-copper composites by a modified semi-powder method and their mechanical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 658: 663-671.
- [24] CHEN F, YING J, WANG Y, et al. Effects of graphene content on the microstructure and properties of copper matrix composites[J]. *Carbon*, 2016, 96: 836-842.
- [25] JIANG R R, ZHOU X F, FANG Q L, et al. Copper-graphene bulk composites with homogeneous graphene dispersion and enhanced mechanical properties[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2016, 654: 124-130.
- [26] SUN S J, ZHANG M D. Interface characteristics and mechanical properties of carbon fibre reinforced copper composites[J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(21): 5762-5766.
- [27] 许斌, 李铁虎. 炭/炭复合材料用高性能浸渍剂沥青的研究[J]. *复合材料学报*, 2003(2): 71-75.
- XU B, LI T H. Study on the high performance impregnating pitch used in C/C composite[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2003(2): 71-75(in Chinese).
- [28] 钟强, 杨永斌, 李骞, 等. 型焦煤沥青粘结性能的强化[J]. *中南大学学报*, 2016, 47(12): 3971-3976.
- ZHONG Q, YANG Y B, LI Q, et al. Intensification cohesiveness of coal tar pitch used in formed coke[J]. *Journal of Central South University*, 2016, 47(12): 3971-3976(in Chinese).
- [29] VAROL T, CANAKCI A. The effect of type and ratio of reinforcement on the synthesis and characterization Cu-based nanocomposites by flake powder metallurgy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 649: 1066-1074.
- [30] TASKIN M, CALIGULU U, GUR A K. Modeling adhesive wear resistance of Al-Si-Mg-/SiC_p PM compacts fabricated by hot pressing process, by means of ANN[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2008, 37(7): 715-721.
- [31] 杨永斌, 钟强, 姜涛, 等. 煤沥青型焦制备与固结机理[J]. *中南大学学报*, 2016, 47(7): 2181-2188.
- YANG Y B, ZHONG Q, JIANG T, et al. Preparation and mechanism of formed coke with coal tar pitch as binder[J]. *Journal of Central South University*, 2016, 47(7): 2181-2188(in Chinese).
- [32] 郑鹏鹏, 马晓谦, 沙龙. 乳化沥青的形成机理及发展[J]. *山西建筑*, 2008, 34(4): 177-178.
- ZHENG Y P, MA X Q, SHA L. Formation mechanism and development of emulsion asphalt[J]. *Shanxi Architecture*, 2008, 34(4): 177-178(in Chinese).
- [33] 虎增福. 乳化沥青及稀浆封层技术[M]. 北京: 人民交通出版社, 2001.
- HU Z F. Asphalt emulsion and slurry surfacing[M]. Beijing: China Communications Press, 2011(in Chinese).
- [34] 王长安, 吴育良, 郭敏怡, 等. 乳化沥青及其乳化剂的发展与应用[J]. *广州化学*, 2006, 31(1): 54-60.
- WANG C A, WU Y L, GUO M Y, et al. Development and applications of bitumen emulsion and its emulsifiers[J]. *Guangzhou Chemistry*, 2006, 31(1): 54-60(in Chinese).
- [35] 魏炳伟. 铜-石墨烯复合材料制备和性能的研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2014.
- WEI B W. Research on preparation and properties of copper-graphene composites[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2014(in Chinese).
- [36] LIU Z C, TU Z Q, LI Y F, et al. Synthesis of three-dimensional graphene from petroleum asphalt by chemical vapor deposition[J]. *Materials Letters*, 2014, 122: 285-288.
- [37] SUZUKI S, SHIBUTANI N, MIMURA K, et al. Improvement in strength and electrical conductivity of Cu-Ni-Si alloys by aging and cold rolling[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 417(1): 116-120.
- [38] XIAO J K, ZHANG L, ZHOU K C, et al. Microscratch behavior of copper-graphite composite[J]. *Tribology International*, 2013, 38: 57-60.
- [39] NIKONOVA R M, LARIONOVA N S, LADYANOV V I, et al. Influence of structural state of carbon on formation of mechanocomposites Cu-C[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 679: 125-132.
- [40] OKU T, OKU T. Effects of titanium addition on the microstructure of carbon/copper composite materials[J]. *Solid State Communications*, 2007, 141(3): 132-135.
- [41] GRANDIN M, WIKLUND U. Wear phenomena and tribofilm formation of copper/copper-graphite sliding electrical contact materials[J]. *Wear*, 2017, 203: 227-235.
- [42] HE D H, MANORY R, SINKIS H. A sliding wear tester for overhead wires and current collectors in light rail systems[J]. *Wear*, 2000, 239(1): 10-20.
- [43] MA W, LU J, WANG B. Sliding friction and wear of Cu-graphite against 2024, AZ91D and Ti6Al4V at different speeds[J]. *Wear*, 2009, 266(11): 1072-1081.