

研究论文(1~ 6)

纳米碳管增强铜基复合材料的滑动磨损特性研究*

董树荣¹ 张孝彬²

¹(浙江大学信电系 杭州 310027)

²(浙江大学材料系 杭州 310027)

摘要: 以纳米碳管作为增强体制备了铜基复合材料,采用MM-220型环-块摩擦磨损试验机考察了该复合材料的滑动磨损行为,并观察分析了复合材料的组织结构、磨损表面形貌及磨屑组成。结果表明,其磨损过程存在跑合和稳态磨损2个阶段,在稳态磨损阶段主要发生氧化磨损,同时也存在磨粒磨损。工作环境影响复合材料的耐磨性。纳米碳管体积分数在12%~15%时,可以较好地发挥其润滑和阻止基体氧化的作用。

关键词: 纳米碳管; 铜基复合材料; 滑动磨损; 耐磨性

分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(1999)01-0001-06

纳米碳管的发现^[1]引起了人们广泛的兴趣。与传统碳纤维相比,纳米碳管具有强度高、弹性模量大、长径比可达100~1000、比表面积大(与金属基体接触面积大)、高温稳定而不易与金属反应、减摩耐磨性优良等特性^[2,3]。在国内清华大学将纳米碳管用于球墨铸铁表面激光熔覆处理取得了一定的表面强化效果^[4,5],但将纳米碳管作为纤维增强体的研究目前还鲜有报道。考虑到纤维增强铜基复合材料的广泛应用^[6,7],纳米碳管的加入将更有利于发挥该类复合材料的高强度、低膨胀、导电导热性好及耐磨等特性。本文以纳米碳管作为铜基复合材料的增强体,主要研究该复合材料的滑动磨损行为。

1 试验部分

1.1 材料制备

纳米碳管的制备采用催化热分解法,乙炔碳源,钴催化剂^[8]。所制纳米碳管经化学镀镍处理^[9]后与粒度约0.07mm的铜粉进行球磨混合60min、冷压(355MPa)、烧结(850℃真空)、轧制、真空退火制成纳米碳管增强铜基复合材料^[10],再线切割制备出待测样品。

1.2 试验方法

用扫描电镜(SEM)对复合材料的金相形貌、致密度及纳米碳管的分布进行分析。硬度测量用维氏硬度计,载荷50N,加载时间15s。密度测量采用称量法,致密度测量用阿基米德法,称量精度0.1mg。复合材料的磨损试验在MM-200型磨损试验机上进行,摩擦副接触

* 国家自然科学基金项目(59872030);浙江省自然科学基金资助项目(9-597004)。

1998-07-26收到初稿,1998-10-13收到修改稿/通讯联系人董树荣

董树荣 硕士,讲师,目前主要从事薄膜信息材料及金属基复合材料的研究

形式为线接触; 试块为 $3\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$, 试环材质为 $45^{\#}$ 钢, 直径 40 mm ; 载荷 100 N 和 70 N , 转速 200 r/min 和 400 r/min , 在精度 0.1 mg 的分析天平上, 每 3 min 测 1 次试块的磨损质量损失, 并算出磨损率。通过摩擦力矩计算摩擦系数。采用 SEM 和 X 射线衍射分析磨损表面的形貌和磨屑成分。

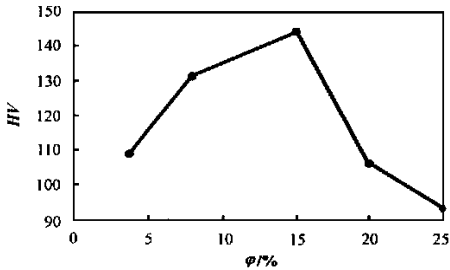


Fig 1 Variation of property of composite with the volume fraction of C nanotubes

图 1 复合材料的
硬度随纳米碳管体积分数的变化

2 结果及讨论

2.1 复合材料的机械性能与组织结构

制备的纳米碳管增强铜基复合材料的硬度 HV 在 $100 \sim 140$ 之间, 孔隙率在 $3\% \sim 9\%$ 之间。图 1 为含不同体积分数的纳米碳管的复合材料的硬度, 可以看出, 当纳米碳管体积分数在 $12\% \sim 15\%$ 之间时复合材料具有较高的硬度。从复合材料金相照片 (见图 2) 可知, 复合材料的孔隙较少, 组织致密; 由图 3 中断口 SEM 形貌照片可以看出, 纳米碳管的分布较均

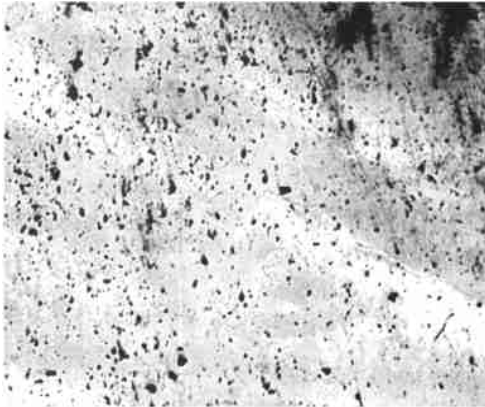


Fig 2 Metallography of non-corroded non-corroded composite ($200 \times$)

图 2 未浸蚀的
复合材料的金相组织光学显微照片 ($\times 200$)

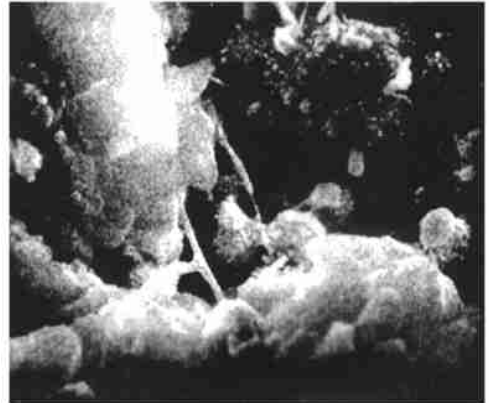


Fig 3 Cross-section morphology of the composite ($20\text{ k} \times$)

图 3 复合材料的
断面 SEM 形貌照片 ($\times 20\text{ k}$)

匀, 且纳米碳管起到了一定的增强作用, 复合材料的断裂以纤维拔出为主。轧制发现最大变形量可达 $40\% \sim 60\%$, 表明该材料具有较好的韧性。

2.2 复合材料的滑动磨损性能

2.2.1 试验条件对复合材料耐磨性的影响

表 1 列出了试验条件对复合材料耐磨性的影响。结果表明: 随转速和载荷的增加, 纳米碳管增强铜基复合材料的磨损率显著增加。这是因为随着负荷和转动速度增加, 复合材料的磨损表面升温加剧, 复合材料变形加大, 磨损深度增大, 导致磨损率增大。

2.2.2 碳管体积分数对磨损行为的影响

图 4 示出了纳米碳管的体积分数对复合材料耐磨性的影响。结果表明, 随纳米碳管体积分数的增加, 复合材料的磨损率呈指数降低。这是因为当纳米碳管含量较低时, 磨损表面剥落的纳米碳管数量较少, 纳米碳管对基体铜氧化的抑制作用较弱, 氧化磨损较强, 同时纳米碳管的增强效果小, 复合材料磨损表面变形大, 磨粒磨损较强; 随纳米碳管体积分数的增加, 剥落的纳米碳管的数量逐渐增加, 其对磨损表面的覆盖程度改善, 因而磨损率迅速降低。当纳米碳管的体积分数超过 8% 时, 剥落的纳米碳管足以完全覆盖复合材料的磨损表面, 此时继续增加纳米碳管的体

表 1 不同试验条件下的磨损质量损失

Table 1 The wear mass loss under various test conditions

p/N	Wear mass loss/ $10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$	
	200 r/m in	400 r/m in
70	15.8	20.2
100	25.5	70.1

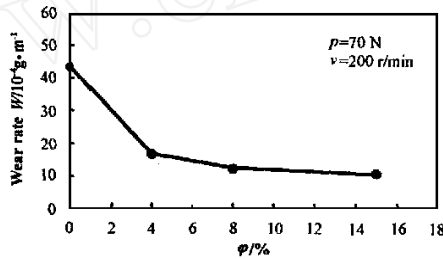
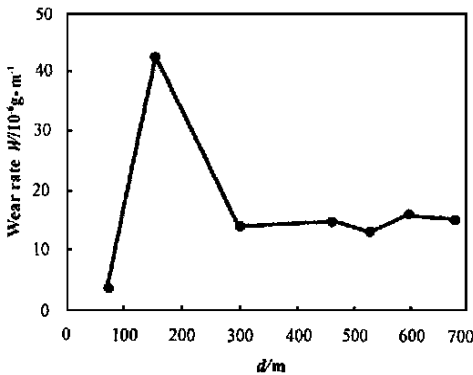
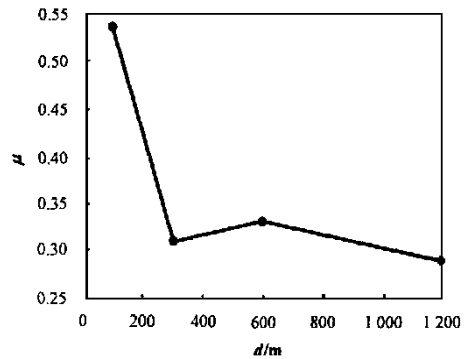


Fig 4 The variation of wear rate with nanotubes volume fraction

图 4 纳米碳管的体积分数对复合材料耐磨性的影响



(a) W-d curve



(b) mu-d curve

Fig 5 The Variation of the wear rate and the friction coefficient with sliding distance

图 5 复合材料的磨损率及摩擦系数随滑动距离变化的关系曲线

分数, 复合材料的磨损率基本不变, 其硬度和致密度处在最佳范围内。因此纳米碳管的体积分率在 12% ~ 15% 之间时, 复合材料具有最佳减摩耐磨特性。

2.2.3 磨损表面形貌与磨屑组成分析

图 5 给出了复合材料在载荷 70 N 和转速 200 r/m in 时的磨损特性。可见, 在磨损初期

复合材料的磨损率较小,随着滑动距离增加,磨损率迅速增加,在滑动距离 150 m 左右时达到最大;此后滑动距离继续增加,摩擦系数和磨损率迅速降低并趋于稳定,磨损由跑合阶段进入稳态磨损阶段。由图 5 还可见,跑合距离约在 300 m 之后,随着滑动距离继续增加,复合材料的摩擦系数稳定在 0.3 左右。由于复合材料存在一定的孔隙,在跑合阶段初期,其真实

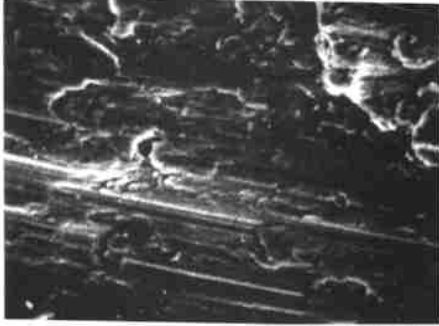


Fig 6 SEM morphology of the worn composite surface (2 k ×)

图 6 磨损表面形貌 SEM 照片 (× 2 k)

磨损面积小,足以产生塑性变形,形成冷焊。强烈的粘着和犁削阻力而阻止摩擦副的相对运动,造成摩擦系数(最大达 0.52)和磨损率较大。此时脱落的主要是铜基体。随着滑动距离的增加,试样表面粘着点附近区域因反复形变而硬化,同时磨屑的脱落使纳米碳管逐渐失去基体的支撑作用而不断弯曲直至破裂,破裂后的纳米碳管粘附于基体和试环上,从而在摩擦副表面形成具有润滑作用的碳膜,使磨损逐渐由金属-金属过渡到碳-碳和金属-碳的磨损,碳膜隔断了金属间的直接接触,使摩擦系数降低,磨损进入稳态磨损阶段。上述磨损过程与 C/Cu 复合材料的磨损相似^[11-14]。图 6 为载荷 70 N 和滑动速度 200 r/m in 时磨损表面形貌的 SEM 照片。可见,在磨损表面

由于显微切削而形成了平行排列且连续分布的犁沟,同时有粘着迹象。在磨损过程中,试环和复合材料磨损表面均可观察到残留的石墨。与碳纤维相比,由于纳米碳管的增强及相互缠绕作用(图 3)使纤维在磨损时不易拔出脱落;而复合材料的表面变形区受纳米碳管的约束而变浅,同时碳管在磨损表面的分布又明显减弱了粘着和剥落,因而使其磨损率迅速降低。

复合材料在摩擦过程中总摩擦能除转化为摩擦表面接触处的应变能和磨屑表面能外,还有部分转化为热能。试验测得复合材料的磨损表面温度高于 300 °C,在此温度下基体铜会严重氧化,这可以从磨屑的 X 射线衍射分析结果得到证实(如图 7 所示,磨屑中存在较多的氧化铜和氧化亚铜)。Cu₂O 及 CuO 为氧过剩的半导体,氧化膜的生长依赖于氧向复合材料内部的扩散^[15]。对纳米碳管增强铜基复合材料,根据氧化理论^[16],氧化层外表面上的 O₂ 还原成 O⁻ 和 O²⁻,而内部界面上的 Cu 氧化生成 Cu⁺ 和 Cu²⁺,O⁻ 和 O²⁻ 通过氧化膜的缺陷向内部扩散与 Cu⁺ 和 Cu²⁺ 结合,使膜不断增厚。由于碳氧化的驱动力比铜大,其更

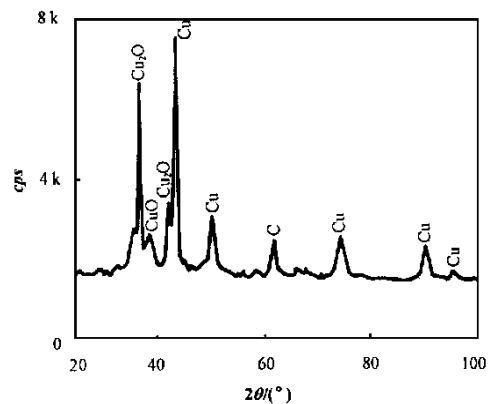


Fig 7 XRD pattern of the wear debris

图 7 磨屑 X 射线衍射图谱

容易发生 $2C + O_2 = 2CO$ 和 $C + O_2 = CO_2$ 反应,结果 O⁻ 和 O²⁻ 在碳膜上富集并阻碍 O⁻ 和 O²⁻ 向基体的扩散及其与 Cu⁺ 和 Cu²⁺ 的结合,而且生成的 CO 具有还原性,进一步阻

止铜的氧化, 抑制磨损表面大块连续氧化膜的形成 同时磨损过程中氧化膜剥落, 形成氧化物磨屑, 进而导致磨粒磨损 所以在稳态磨损阶段, 存在氧化磨损和磨粒磨损的交互作用, 并且以氧化磨损为主 与碳纤维相比, 纳米碳管只在磨损表面露头端具有高活性^[8], 从而减少了氧通过纤维向内部扩散的可能并抑制氧化膜的平面和纵深扩展, 同时由于纳米碳管的增强作用及其相互缠绕, 不易产生表面膜大块剥落, 当磨屑在磨损表面停留时对磨损表面的犁削作用减弱, 因而复合材料的磨损率较低 从能量传递的角度来看, 氧化层在破碎、剥落后形成细小的磨屑, 小尺度的磨屑具有较大的表面能, 而材料吸收摩擦能的能力大, 所以耐磨性好 这与一般含固体润滑剂的自润滑复合材料的减度抗磨机制相似^[17]。

3 结论

a 纳米碳管增强铜基复合材料具有良好的减摩耐磨性能 该复合材料的磨损过程包含跑合阶段和稳态磨损阶段, 在稳态磨损阶段主要发生氧化磨损, 同时还发生磨粒磨损

b 试验条件影响复合材料的耐磨性 纳米碳管体积分数在 12% ~ 15% 之间时, 其润滑和抑制基体氧化的效果较好, 因而复合材料的减摩耐磨性能最佳

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56~ 58
- [2] Thomas W E. Carbon nanotubes[J]. Annu Rev Mater Sci, 1994, 24: 235~ 236
- [3] Liu Mingqi, John M, Cowle Y. Structure of the helical carbon nanotubes[J]. Carbon, 1994, 32: 393~ 396
- [4] 马仁志, 朱艳秋, 魏秉庆等. 铁-巴基管复合材料的研究[J]. 复合材料学报, 1997, 14(2): 92~ 96
- [5] 张继红, 魏秉庆, 梁吉等. 激光熔覆巴基管/球墨铸铁的研究[J]. 金属学报, 1996, 32(9): 980~ 984
- [6] 张晓君, 应美芳, 王成福. 短碳纤维-铜复合材料的研制[J]. 材料科学进展, 1990, 4(3): 223
- [7] 国谷启一, 荒川英夫. 低热膨胀铜-碳素纤维复合材料[J]. 日本复合材料学会志, 1984, (4): 152
- [8] Amelinckx S, Zhang X B, Bernaerts D *et al*. A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes[J]. Science, 1994, 265: 635~ 639
- [9] Li Qunqing, Fan Shoushan, Han Weiqiang *et al*. Coating of Carbon Nanotube with Nickel by Electroless Plating Method[J]. Japan J Appl Phys(B15), 1997, 36(4): 501~ 503
- [10] 董树荣. 纳米碳管增强铜基复合材料制备与性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 1998
- [11] 万怡灶, 王玉林, 李国俊等. 碳毡/铜复合材料的摩擦磨损特性研究[J]. 复合材料学报, 1997, 14(2): 80
- [12] Nannaji S, Nelson K S. Friction and wear of fiber-reinforced metal matrix composites[J]. Wear, 1992, 157: 339~ 357
- [13] 甘永学, 陈沛琨, 吴云书等. 碳纤维增强铜基复合材料摩擦与磨损行为的研究[J]. 金属科学与工艺, 1989, 8(2): 13~ 14
- [14] 郭其俊, 运连仲. 碳纤维铜基复合材料的摩擦学性能的研究[J]. 摩擦学学报, 1992, 12(2): 153~ 155
- [15] John M. Corrosion and Oxidation[M]. Ellis Horwood Limited: Halsted Press, 1980 161~ 194
- [16] 孙家枢. 金属的磨损[M]. 北京: 冶金出版社, 1992 157
- [17] 王庆年, 隋忠祥, 张明秸等. 国外某些金属的自润滑复合材料的开发和研究[J]. 摩擦学学报, 1997, 17(1): 89

Sliding Wear Property of Cu-Based Composite Materials Reinforced by Carbon Nanotube

DONG Shurong¹ ZHANG Xiaobin²

¹*Department of Information and Electronic Engineering
Zhejiang University Hangzhou 310027 China*

²*Department of Materials Science
and Engineering Zhejiang University Hangzhou 310027 China*

Abstract: Carbon nanotube was used as a reinforcement agent to prepare Cu-based composite. The friction and wear behaviors of the composite were examined on an MM-200 friction and wear tester at ambient condition. The microstructure and worn surface morphology of the composite were analyzed with scanning electron microscopy, and the composition of the wear debris was determined with X-ray diffraction. It was found that the wear process of the composite was composed of running-in and steady state wear. Oxidation wear was dominant and accompanied with abrasive wear during the steady state wear. The friction and wear behaviors of the composite were dependent on the testing conditions, and the optimal friction and wear behaviors could be achieved at a carbon nanotube volume fraction of 12% ~ 15%.

Key words: carbon nanotube; Cu-based composite; sliding wear; wear resistance

Classifying number: TG146.21