

石墨镀 Ni 对石墨/Cu 基复合材料摩擦性能和腐蚀性能的影响

李 璞 蒲 屹 牟亦颀 段胜秋

(四川航天世源科技有限公司)

摘 要 采用粉末冶金法,在分解氨(N_2 、 H_2)气氛保护下烧结,制备纯石墨、镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料,研究石墨表面 Ni 镀层对该复合材料摩擦性能、耐腐蚀性能以及电阻率、硬度等的影响。结果表明,镀 Ni 层能显著提高石墨与 Cu 基体的界面结合强度,在摩擦过程中,石墨颗粒不易被剥离出磨损表面,从而形成连续完整的固体润滑膜,使材料的减摩耐磨性能提高。相比纯石墨/Cu 基复合材料,相同试验条件下,镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料的磨损率可降低约 70%。相比纯石墨/Cu 基复合材料,镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料随着磨损压力的增加,磨损率增加也较为缓慢。另外,Ni 镀层中 Ni 的存在也能提高复合材料的硬度及耐腐蚀性能。

关键词 石墨/Cu 基复合材料;镀 Ni 石墨;摩擦性能;耐腐蚀性能

中图分类号 TB331;TH145.1⁺3

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.03.015

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Nickel Coating on Tribological and Corrosive Behavior of the Copper-matrix/Graphite Composites

Li Pu, Pu Yi, Mou Yijie, Duan Shengqiu

(Sichuan Aerospace Shiyuan Technology Co., Ltd.)

Abstract: Copper-matrix/graphite (pure graphite/nickel-coated graphite) composites were prepared by sintering specimen in an atmosphere of N_2 and H_2 gas mixture. The effects of nickel coating on tribological, corrosive behavior and resistivity, hardness of the copper-matrix/graphite composites were investigated. The results indicate that nickel coating can significantly improve the interface bonding strength between copper-matrix and graphite. During the process of friction, graphite particles are difficult to be stripped out of the wear surface, so as to form a continuous and complete solid lubrication film, improving the wear reduction and wear resistance of the composites. Compared with that of pure graphite copper matrix composites, the wear rate of nickel-coated graphite composites can be reduced by about 70% under the same test conditions, which is increased gently with the increase of wear pressure. In addition, the existence of nickel in the coating can also enhance the hardness and corrosion resistance of the composites.

Key Words: Copper-matrix/Graphite Composite, Nickel-coated Graphite, Friction Property, Corrosion Resistance

在无油或少油条件下,自润滑材料显示出了独特的优越性。作为一种常见的自润滑材料以及优良的取电元件,纯碳材料(碳滑板等)能够有效地减少对偶件的磨损。但是,由于纯碳材料的强度和耐冲击性能差等原因,在作为电力机车受电弓滑板等对冲击性能、强度、导电性以及耐腐蚀性能等要求较高的条件下使用时,易出现剥落和断裂,造成事故。石墨/Cu 基复合材料以其具有良好的润滑性能、导热性、导电性和力学性能,取代纯碳材料在铁路、电气以及航天等领域得到了广泛应用^[1~5]。但是,Cu 和石墨在高温下几乎不润湿,

在高温烧结过程中 Cu 基体与润滑组元(石墨)的界面结合效果较差,制约了石墨/Cu 基复合材料的使用性能^[6~8]。MOUSTAFA S F 等^[2]研究发现,在石墨表面镀 Cu 可以提高石墨与基体之间的结合强度,从而达到提高材料减摩耐磨性能的目的。然而,通过在石墨表面镀 Ni 的方法来提高石墨与基体之间的结合强度报道很少。

本课题采用在石墨表面镀 Ni 的方式来提高石墨与 Cu 基体之间的界面结合强度,从而达到提高复合材料性能的目的,旨在为其应用提供参考。

收稿日期:2021-08-06;**修改稿收到日期**:2021-10-11

第一作者简介:李璞,男,1990 年出生,工程师,成都(610000),E-mail:lipu@htshiyuan.com

引用格式:李璞,蒲屹,牟亦颀,等. 石墨镀 Ni 对石墨/Cu 基复合材料摩擦性能和腐蚀性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(3):350-354.

LI P, PU Y, MOU Y J, et al. Effect of nickel coating on tribological and corrosive behavior of the copper-matrix/graphite composites[J].

Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(3):350-354.

1 试验方法

1.1 材料的制备

制备自润滑石墨/Cu 基复合材料的粉料配比见表 1。所用粉末的粒度均 $\leq 75\text{ }\mu\text{m}$,其中镀 Ni 石墨粉采用碱性化学镀 Ni 工艺制备^[9],镀 Ni 石墨的镀层与石墨质量比为 60 : 40。按表 1 原料配比精确称量原料粉末,在球磨机中混料 4~6 h,将混合好的粉料放入圆形钢模中,在 300~500 MPa 压力下缓慢压制成形,试样尺寸为 $\phi 40\text{ mm}\times 10\text{ mm}$,保压 1~2 min 后取出,然后在分解氨(N_2 、 H_2)气氛保护下烧结 2 h,烧结温度为 870~900 $^{\circ}\text{C}$;烧结后在 700~800 MPa 压力下复压,最后在 550~600 $^{\circ}\text{C}$ 下复烧,以去除复压产生的内应力。

表 1 石墨/Cu 基复合材料的化学成分及其性能

Tab.1 Composition and properties of the graphite/copper-matrix composite

	$w_B/\%$							密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	硬度 (HV)	电阻率/ ($\Omega\cdot\text{m}^2$)
	Cu	Sn	Gr	Ni	Cr	Pb	Zn			
未镀 Ni	83.6~87.8	7~9	3	—	1~2.4	1	0.2~1.0	7.904	70.5	0.017 2
镀 Ni	79.1~83.3	7~9	3	4.5	1~2.4	1	0.2~1.0	7.754	97.6	0.018 2

1.2 试验方法

采用 MDW-02 型高速往复摩擦磨损试验机测试 Cu 基复合材料的摩擦磨损性能,对磨材料为 GCr15,硬度(HRC)为 55~60,试样尺寸为 $\phi 20\text{ mm}\times 3\text{ mm}$,对磨材料与试样表面的接触方式为面接触,摩擦表面在试验前均经金相砂纸打磨至表面粗糙度(R_a)为 0.8 μm 。摩擦磨损试验时,施加载荷为 20 N,转速为 0.25 m/s,滑动时间为 3 600 s。采用 X 射线衍射仪(XRD,D/max 2500PC)与 X 射线能谱分析仪(EDS)对复合材料进行物相分析。采用 CHI660D 型电化学工作站测试复合材料的耐腐蚀性能,腐蚀液为 3.5%的 NaCl 溶液。采用 Sigma Scope SMP10 涡流电导仪测试材料的导电性能。采用扫描电镜(SEM,TESCAN VEGA II)观察分析试样的表面形貌及摩擦面组织结构。

2 试验结果与讨论

2.1 显微组织与物相组成

图 1 为纯石墨、镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料的表面 SEM 照片及 EDS 结果。可以看出,石墨与 Cu 合金基体之间的界面结合效果较差,结合部位有大量的孔隙存在,而镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料中的石墨与基体的结合效果较好,结合部位没有明显的空隙和裂纹出现,石

墨与基体之间较高的界面结合强度是复合材料在摩擦磨损过程中形成连续润滑膜的关键。而石墨表面镀 Ni 层的存在是促使石墨与基体有效结合的关键因素。从图 1e、图 1f 可以看出,纯石墨/Cu 基复合材料结合界面处仅有 Cu、Sn 两种元素存在,而镀 Ni 石墨复合材料结合界面处有 Cu、Sn、Ni 元素存在。图 2 为镀 Ni 石墨/Cu 基自润滑复合材料的 XRD 图谱。结合图 1 和图 2 分析可知,在镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料中,石墨与铜合金基体结合界面处有化合物 $\text{Ni}_{17}\text{Sn}_3$ 和 Cu_9NiSn_3 生成。

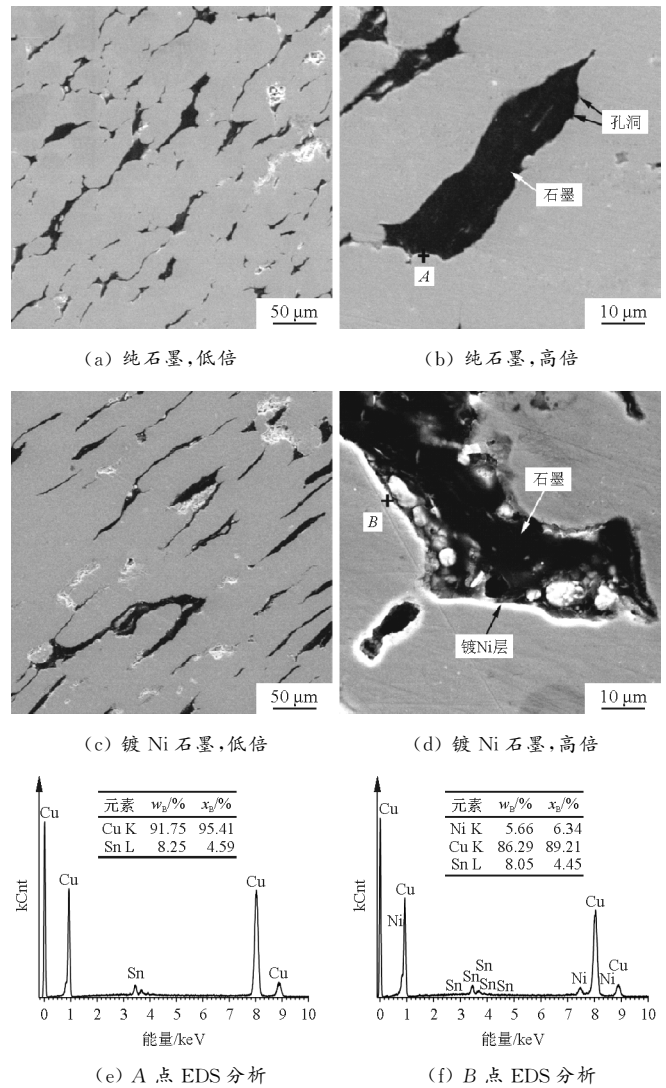


图 1 石墨/Cu 基复合材料表面 SEM 形貌及 EDS 分析

Fig.1 SEM morphologies and EDS results of the graphite/copper-matrix composites

图 3 为纯石墨、镀 Ni 石墨与 Cu 基体之间的界面结合示意图。可以看出,石墨表面 Ni 镀层的存在能有效改善石墨与基体之间的结合效果,相比纯石墨/Cu 基复合材料,结合界面处的结合更加紧密,孔隙明显减少。这是因为,Cu 和石墨在高温下几乎不润湿,因此在高温烧结过程中 Cu 基体与石墨的界面结合效果较差;而镀 Ni 层的存在能显著改善两者之间的润湿性,Ni 与 Cu

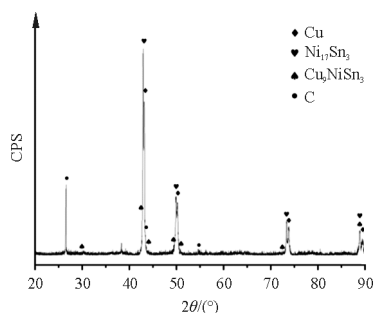
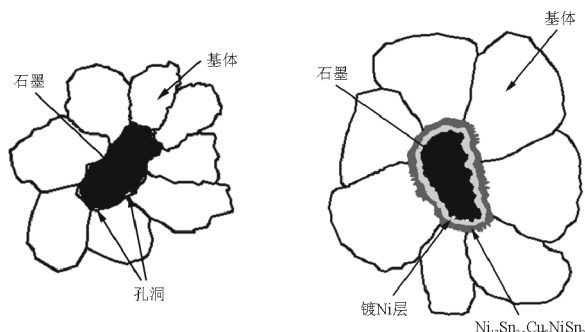


图 2 镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the Ni-coated graphite/Cu matrix composites

能无限互溶。另外,复合材料在烧结过程中,石墨表面镀 Ni 层将与铜合金基体之间发生固相反应,从而形成化合物 $\text{Ni}_{17}\text{Sn}_3$ 和少量的 Cu_9NiSn_3 ,使镀 Ni 层与基体之间的结合强度大大提高。



(a) 纯石墨

(b) 镀 Ni 石墨

图 3 纯石墨、镀 Ni 石墨与 Cu 基体之间界面结合示意图

Fig.3 Schematic diagram of bonding between graphite or Ni-coated graphite and copper matrix

2.2 导电性与耐腐蚀性能

复合材料导电性能测试结果见表 1。可以看出,Ni 镀层对导电性能影响较小;纯石墨、镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料的电阻率分别为 $0.172, 0.182 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$,均小于 $0.35 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$,满足 Cu 基受电弓滑板等 Cu 基复合材料的使用要求^[10]。

图 4 为石墨/Cu 基复合材料在 3.5% 的 NaCl 腐蚀液下的极化曲线。可以看出,镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料的自腐蚀电位 E_{corr} 相比于纯石墨/Cu 基复合材料的自腐蚀电位发生一定的正向移动;与此同时,镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料的腐蚀电流密度 J_{corr} 相比于纯石墨/Cu 基复合材料的腐蚀电流密度显著降低。基于以上特征,可以得出,镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料的耐腐蚀性能相比纯石墨/Cu 基复合材料得到了明显提高。有研究表明,Cu 合金在氯化物溶液中的腐蚀过程中表面会形成一层 Cu_2O 保护膜,Cu 及其合金在中性的氯化物溶液中会发生如下反应^[10~14]:

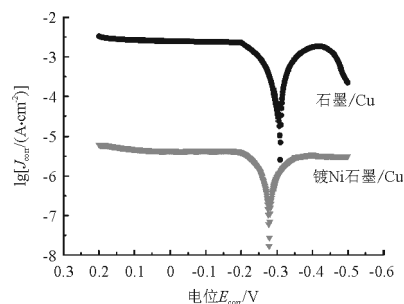
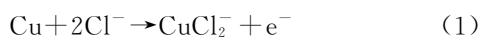
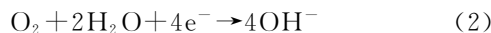


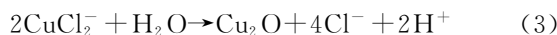
图 4 石墨/Cu 基复合材料在 3.5% 的 NaCl 溶液中的极化曲线图

Fig.4 The polarization curves of graphite/copper-matrix composites in 3.5% NaCl solution

同时还涉及氧的还原反应,即:



而铜合金表面 CuCl_2 的存在会导致水解反应以及 Cu_2O 的形成:



因为 Cu_2O 具有较低的导电性能,从而导致材料表面耐蚀性能提高。有研究表明,铜合金中 Ni 的存在会进一步提高材料的耐腐蚀性能,这是因为在腐蚀过程中, Ni^{2+} 会填充到合金表面 Cu_2O 膜中的阳离子空位处,减少了 Cu_2O 保护膜的离子导电和电子导电,从而进一步提高材料的耐腐蚀性能^[10,13]。

图 5 为纯石墨、镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料在正压力为 20 N,滑动速度为 0.25 m/s 的干摩擦条件下的动态摩擦因数。可以看出,两种不同石墨/Cu 基复合材料的摩擦因数在摩擦开始阶段(0~50 s)均较大,随后急速下降。这是因为,在摩擦磨损开始阶段,对磨材料与铜合金基体直接接触,石墨润滑膜还没有在复合材料表面形成;随着磨损过程进行,在材料表面逐渐形成一层石墨减摩润滑层,摩擦因数也随之下降^[15]。随着石墨润滑膜出现,动态摩擦因数开始进入相对稳定阶段(50~2 200 s),纯石墨/Cu 基复合材料的摩擦因数(0.10)低于镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料的摩擦因数

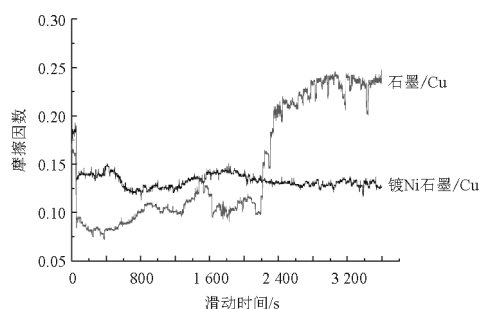


图 5 石墨/Cu 基复合材料在正压力为 20 N,滑动速度为 0.25 m/s 的干摩擦条件下的动态摩擦因数

Fig.5 The dynamic friction coefficient of graphite/copper-matrix composites at constant normal load of 20 N and sliding velocity of 0.25 m/s under dry sliding condition

(0.13),而镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料的摩擦因数则较为稳定(波动较小)。这是因为,在磨损试验进行时,由于纯石墨、Cu 基复合材料中石墨与铜合金基体之间的结合界面有较多的空隙出现,结合强度较差,因此石墨比较容易从 Cu 基体中挤出,在基体表面迅速形成一层润滑膜,但在磨损试验进行到一定程度后,润滑膜遭到破坏,所以动态摩擦因数波动较大;而镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料中石墨与基体之间的界面结合效果较好,结合强度较高,石墨颗粒不易被整个挤出到基体以外,从而在基体表面形成一层较为稳定的润滑膜,摩擦因数较为稳定。

在磨损试验后期(大于 2 200 s),纯石墨/Cu 基复合材料的摩擦因数迅速增加,而镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料的摩擦系数则较为稳定。这是因为,在磨损试验后期,纯石墨/Cu 基复合材料的润滑膜遭到严重破坏,并且由于石墨颗粒在前期被大量挤出到基体之外,后期没有足够的石墨来保证润滑膜的完整性和连续性,导致摩擦副的直接接触;而镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料在后期仍能源源不断地向摩擦表面提供石墨使润滑膜保持连

续性和均匀分布,润滑膜对摩擦副双方起到了保护作用,使得摩擦磨损过程平稳进行。

图 6 为石墨/Cu 基复合材料磨损表面的 SEM 组织。从图 6a、图 6b 可以看出,在摩擦磨损后期,纯石墨/Cu 基复合材料磨损表面有大量的微裂纹、磨损坑和磨屑存在,磨屑形态为颗粒状、片层状。表 2 为复合材料磨损表面的化学成分组成。从表 2 可以看出,纯石墨/Cu 基复合材料的磨损表面有大量的 O 存在,表明在摩擦过程中发生了氧化磨损,片层状磨屑的存在,则表明材料发生了剥层磨损,而 Fe 的存在,说明摩擦副材料发生了相互转移,有粘着磨损发生。氧化磨损、剥层磨损、粘着磨损的发生说明在摩擦磨损后期,纯石墨/Cu 基复合材料发生了严重磨损。对于纯石墨/Cu 基复合材料,由于石墨与基体的结合强度较弱,在磨损前中期石墨颗粒部分整个脱落,导致在磨损后期没有足够的石墨颗粒来补充和提供固体润滑剂,修复撕裂或脱落的润滑膜,从而保持润滑膜的完整性,所以在磨损后期,材料表面的润滑膜已经遭到严重破坏,导致对摩材料与铜合金基体直接接触,导致材料表面严重磨损。

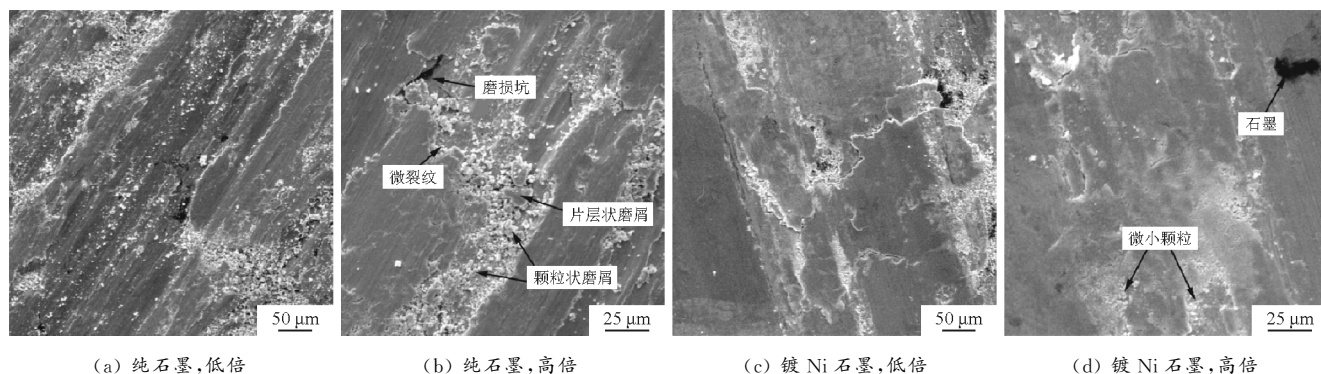


图 6 石墨/Cu 基复合材料磨损表面的 SEM 显微组织

Fig.6 SEM micrographs of the worn surface of the graphite/copper-matrix composites at magnification

表 2 复合材料磨损表面的化学成分

Tab.2 Chemical compositions of the worn surfaces of the composites

增强相	w _B							
	Cu	Sn	C	Ni	O	Fe	Cr	Pb
纯石墨	64.13	5.59	8.09	—	11.64	8.28	1.01	1.26
镀 Ni 石墨	66.24	7.10	10.30	4.24	7.54	0.47	2.37	1.74

从图 6c、图 6d 可以看出,在摩擦磨损后期,镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料表面较为平整、光滑,摩擦表面仅有少量的细小磨损颗粒出现,而石墨与铜合金之间仍然结合良好。这是因为,对于镀 Ni 石墨/Cu 基复合材料,由于镀 Ni 层的存在,石墨与铜合金基体的结合效果较好,摩擦磨损过程中所形成的转移层与摩擦面粘附性好,结合更加紧密,从而保证了摩擦磨损过程中润滑膜的连续性和完整性,在后期仍能起到减摩的效果。从表 2 可以看出,磨损表面含有一定的 O,细小磨屑及均匀

的氧化膜有利于防止摩擦到双方的直接接触,有利于改善摩擦磨损性能。另外,Fe 含量较少,说明配副双方几乎不发生粘着磨损,对摩材料的损伤较小。

另外,表面硬度也会对复合材料的摩擦磨损性能有所影响^[16~18]。试验中测得的复合材料表面显微硬度见表 1。在含有润滑膜的条件下,材料的摩擦因数计算如下^[19]:

$$f = \frac{S_f + \alpha P}{P} = \frac{S_f}{P} + \alpha \quad (4)$$

式中, f 为摩擦因数; α 为润滑膜材料材料常数; S_f 为润滑膜材料的剪切强度; P 为复合材料金属基体的表面硬度值。可以得出,随着基体表面硬度值增加,Cu 基石墨复合材料的摩擦因数将随之降低,磨损过程更加稳定。这也解释了为什么镀 Ni 石墨 Cu 基复合材料在磨损后期摩擦因数较低且更加稳定,磨损表面也更加光

滑、平整。

图7为纯石墨、镀Ni石墨/Cu基复合材料试样在不同磨损压力下的磨损率变化。可以看出,随着试验压力增加,两种不同复合材料的磨损率均有所增加,且在不同压力下镀Ni石墨复合材料的磨损率相对于纯石墨复合材料来说均较低。在10~60 N条件下镀Ni石墨复合材料随着压力的增加磨损率增加也较为缓慢。这是因为,石墨表面镀Ni层的存在有利于提高石墨与基体之间的结合效果,使得复合材料试样在磨损过程中,石墨与基体之间的粘附效果较好,石墨润滑膜能较好地保持其完整性,从而起到自润滑的效果;而镀Ni层中Ni的存在能有效提高复合材料的硬度,使得复合材料基体在磨损过程中能承受较大载荷,从而使复合材料由低磨损率向高磨损率转变的载荷加大,使其能够在更高的载荷条件下使用。

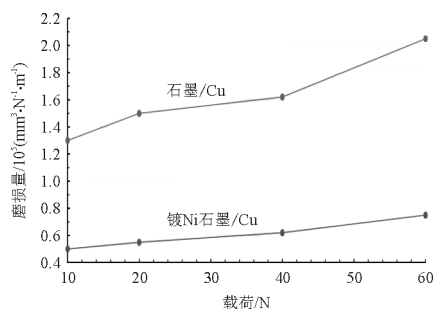


图7 不同压力下复合材料试样的磨损率

Fig.7 Wear rate of the composites at different applied loads

3 结 论

(1)镀Ni石墨/Cu基复合材料提高了石墨与铜合金基体的界面结合强度,使得在摩擦过程中,材料表面的石墨颗粒不易被剥离出磨损表面,从而形成连续完整的固体润滑膜,使材料的减摩耐磨性能提高,相比纯石墨/Cu基复合材料,相同试验条件下,镀Ni石墨/Cu基复合材料的磨损率可降低约70%。

(2)Ni镀层会降低复合材料的密度,并使材料的导电性能有所下降,但材料的密度与导电性仍保持在较高的水平;而Ni镀层的存在提高了材料的表面强度,使复合材料基体在磨损过程中能承受较大载荷,使其能够在更高的载荷条件下使用。

(3)镀Ni石墨/Cu基复合材料中Ni元素的存在,使得材料的耐腐蚀性能显著提高,从而拓展了材料的使用范围。

参 考 文 献

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

[2] MOUSTAFA S F, EL-BADRY S A, SANAD B M, et al. Friction and wear of copper-graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders[J]. Wear, 2002, 253(7): 699-710.

[3] DONG R, CUI Z, ZHU S, et al. Preparation, characterization and mechanical properties of Cu-Sn alloy/graphite composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2014, A45(11): 5 194-5 200.

[4] ZHOU W, YI M, PENG K, et al. Preparation of a C/C-Cu composite with Mo₂C coatings as a modification interlayer[J]. Materials Letters, 2015, 145: 264-268.

[5] LIN C B, CHANG R J, WENG W P. A study on process and tribological behavior of Al alloy/Gr.(p) composite[J]. Wear, 1998, 217(2): 167-174.

[6] CHEN B, YANG J, ZHANG Q, et al. Tribological properties of copper-based composites with copper coated NbSe₂ and CNT[J]. Materials & Design, 2015, 75: 24-31.

[7] IP S W, SRIDHAR R, TOGURI J M, et al. Wettability of nickel coated graphite by aluminum[J]. Materials Science and Engineering, 1998, A244(1): 31-38.

[8] STEPHENSON T F, WARNER A E M, WILSON S, et al. Aluminum hybrid composites containing nickel-coated graphite particulate[J]. Processing, Properties and Applications of Cast Metal Matrix Composites, 1996(2): 337-351.

[9] 尹周澜, 郭淑玲, 周建. 石墨粉末上化学镀镍研究[J]. 新型碳材料, 1998, 13(4): 46-49.

[10] 余亚岚, 袁楠, 江丹露, 等. 镍与石墨含量对新型铜基粉末冶金受电弓滑板材料性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015(3): 419-424.

[11] BADAWEY W A, ISMAIL K M, FATHI A M. Effect of Ni content on the corrosion behavior of Cu-Ni alloys in neutral chloride solutions[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(18): 3 603-3 608.

[12] BADAWEY W A, EL-RABIEI M M, NADY H. Synergistic effects of alloying elements in Cu-ternary alloys in chloride solutions[J]. Electrochimica Acta, 2014, 120: 39-45.

[13] THURBER C R, AHMAD Y H, SANDERS S F, et al. Electrodeposition of 70-30 Cu-Ni nanocomposite coatings for enhanced mechanical and corrosion properties[J]. Current Applied Physics, 2016, 16(3): 387-396.

[14] MILOSEV I, METIKOS-HUKOVIC M. The behaviour of Cu-xNi(x=10% to 40%) alloys in alkaline solutions containing chloride ions[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(10): 1 537-1 548.

[15] ZHAN Y, ZHANG G. The role of graphite particles in the high-temperature wear of copper hybrid composites against steel[J]. Materials & Design, 2006, 27(1): 79-84.

[16] 姚萍屏, 熊翔, 李世鹏, 等. Fe及SiO₂对铜基刹车材料摩擦磨损性能的影响机制[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(5): 478-483.

[17] NATH S, PITYANA S, MAJUMDAR J D. Laser surface alloying of aluminium with WC+Co+NiCr for improved wear resistance[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(15): 3 333-3 341.

[18] 赵翔, 郝俊杰, 于潇, 等. Al₂O₃颗粒镀铜对铜基粉末冶金摩擦材料 Al₂O₃-Fe-Sn-C/C摩擦磨损性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 451-457.

[19] ROHATGI P K, RAY S, LIU Y. Tribological properties of metal matrix-graphite particle composites[J]. International Materials Reviews, 1992, 37(1): 129-152.

(编辑:刘卫)