

# 树脂碳包覆石墨/铜复合材料组织和性能研究

肖 鹏, 姜 许, 朱佳敏, 刘 滩, 方华婵

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

**摘 要:** 为低成本制备高性能石墨/铜复合材料, 以酚醛树脂包覆石墨粉、电解铜粉、二氧化硅为原料, 采用传统的粉末冶金工艺制备了树脂碳包覆石墨/铜复合材料, 对比了其天然鳞片石墨/铜复合材料和镀铜石墨/铜复合材料组织和性能的差异。发现酚醛树脂包覆可有效保护石墨结构完整性, 还原铜表面氧化膜, 促进铜的扩散烧结, 利于致密化。与天然鳞片石墨/铜复合材料相比, 树脂碳包覆石墨/铜复合材料的导电性能、力学性能和摩擦磨损性能提高, 其电导率、抗弯强度和硬度分别为  $9.87 \text{ MS}\cdot\text{m}^{-1}$ 、 $81 \text{ MPa}$ 、 $220 \text{ MPa}$ , 与镀铜石墨/铜复合材料的相当, 且摩擦磨损性能略优于镀铜石墨/铜复合材料。

**关键词:** 树脂碳包覆石墨/铜复合材料; 镀铜; 导电性; 力学性能; 摩擦性能

**中图分类号:** TB333

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)10-3265-10

石墨/铜复合材料兼具铜的高强度、导热导电性好, 耐电弧烧蚀等性能, 以及石墨优异的自润滑性能(尤其在高温情况下), 是制备自润滑摩擦和电接触导电零部件的最佳材料<sup>[1-6]</sup>。但石墨与铜的界面不润湿<sup>[1-7]</sup>, 且两者的热膨胀系数差别大, 两相间容易产生大的热应力, 导致界面结合性能差, 降低了复合材料的导电、力学和摩擦磨损性能, 限制了复合材料的应用。

目前, 改善石墨与铜的界面性能主要有两种途径: (1) 铜基体合金化, 通过向基体中添加合金化组元, 如 Cr、Co、Ni、Mn 等, 改变铜的界面张力, 提高两者间的界面结合, 进而增强界面结合强度<sup>[8]</sup>。这些活性元素甚至还会直接与石墨反应, 通过形成过渡层实现两者的结合<sup>[9,10]</sup>。(2) 石墨表面镀覆金属, 如镀 Cu、Ni 等, 使石墨/铜界面结合转变为铜/铜或铜/镍界面结合, 提高复合材料中铜基体的连通性和石墨的分散性<sup>[11,12]</sup>。但是基体合金化和石墨表面镀覆金属工艺复杂、不可控因素较多, 放电等离子烧结等设备价格昂贵、工艺操作繁琐, 因此需要发展兼具高性能和低成本的石墨/铜复合材料的制备工艺。

Xiao 等<sup>[13]</sup>首次以酚醛树脂包覆石墨粉为原料制备了铜基体连续的石墨/铜复合材料。本工作在此基础上, 系统对比了以表面镀铜石墨粉、天然鳞片石墨粉、酚醛树脂包覆石墨粉为原料的石墨/铜复合材料的显微组织、物理性能、力学性能和摩擦性能的差异, 分

析了不同组织结构复合材料的断裂和摩擦磨损机制。

## 1 实 验

分别以平均粒径为  $40 \mu\text{m}$  的 3 种石墨粉(天然鳞片石墨粉、树脂包覆石墨粉和表面镀铜 60% 的石墨粉)、电解铜粉(北京兴荣源科技有限公司提供, 纯度大于 99.9%, 平均粒径  $40 \mu\text{m}$ )、二氧化硅粉(深圳市海扬粉体科技有限公司提供, 纯度大于 99%, 平均粒径  $20 \mu\text{m}$ ) 为原料, 采用粉末冶金工艺制备了石墨/铜复合材料, 即天然鳞片石墨/铜复合材料(Gr/Cu)、树脂碳包覆石墨/铜复合材料(C-Gr/Cu)和镀铜石墨/铜复合材料(Cu-Gr/Cu)。其具体成分见表 1。

树脂包覆石墨粉的制备工艺: 以质量比为 4:1 称取天然鳞片石墨(青岛富润达石墨有限公司提供, 碳含量大于 99%)与酚醛树脂粉末, 将树脂溶于乙醇溶液, 边搅拌边加入石墨粉, 混合 3.5 h 后放入  $85^\circ\text{C}$  烘箱干燥, 破碎过筛后制得树脂包覆石墨粉。

室温下, 采用 VH-14 V 型混合机对石墨/铜粉料进行混合, 时间为 8 h。将混合粉在 YH41-25C 型单柱校正压装液压机上冷压成型, 压制压力为  $400 \text{ MPa}$ , 然后放入 SK2-6-10 型管式气氛炉进行氢气烧结, 烧结工艺: 按  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率由室温升到  $180^\circ\text{C}$ , 保温 30 min, 再升温至  $950^\circ\text{C}$ , 保温 2 h, 最后以  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率降至室温, 得到复合材料。

收稿日期: 2018-10-26

基金项目: 动车组前瞻技术研究(2016J011-G); 动车组关键技术提升研究(2017J008-M); 国家重点研发计划(2016YFB0301403); 国家自然科学基金(51501228)

作者简介: 肖 鹏, 男, 1970 年生, 博士, 教授, 中南大学粉末冶金研究院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88830131, E-mail: xiaopeng@csu.edu.cn

表 1 3 种石墨/铜复合材料的成分

Table 1 Content and mass fraction of three different graphite/copper composites ( $\omega/\%$ )

Sample	Gr	C-Gr	Cu(60%)/Gr	Cu powder	SiO <sub>2</sub> powder
Gr/Cu	16	-	-	83	1
C-Gr/Cu	-	16	-	83	1
Cu-Gr/Cu	-	-	40	59	1

采用 Nova Nano SEM-230 型扫描电镜和 JEOL CO, Jxa-8230 型电子探针观察材料的显微组织以及铜和碳元素的分布; 采用 Tecnai G2 F20 型透射电镜观察树脂碳包覆石墨的截面; 利用 HVS-5 数显小负荷维氏硬度计和 D60K 数字金属电导率测量仪测量硬度和电导率; 采用阿基米德排水法测试密度及开孔率。在 Instron3369 型试验机上测量垂直于压制面的抗弯强度, 利用光学金相显微镜对抗弯试样截面组织和断裂路径进行观察。

采用 MM-2000 型环-块摩擦磨损试验机测试摩擦磨损性能。其对偶材料为铜锌合金, 试验载荷为 80 N, 摩擦线速度为 0.42 m/s, 时间为 10 h。根据式(1)、(2)、(3)计算摩擦因数和体积磨损率:

$$\mu = \frac{T}{RP} \cdot \frac{\alpha + \sin \alpha \cos \alpha}{2 \sin \alpha} \quad (1)$$

$$W = B \left( r^2 \arcsin \frac{b}{2r} - \frac{b}{2} \sqrt{r^2 - \frac{b^2}{4}} \right) \quad (2)$$

$$k = \frac{W}{PL} \quad (3)$$

式中:  $\alpha$  为上下试样之接触角 ( $^\circ$ );  $T$  为摩擦力矩 (N);  $P$  为试样所承受的垂直载荷 (N);  $R$  为下试样的半径 (m);  $\mu$  为摩擦因数;  $W$  为体积磨损量 ( $\text{mm}^3$ );  $B$  为对偶件宽度 (mm);  $b$  为磨痕宽度 (mm);  $r$  为对偶件半径 (mm);  $k$  为体积磨损率 ( $\text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$ );  $L$  为滑动距离 (mm)。

采用 Quanta FEG250 型扫描电镜观察摩擦磨损试验后试样表面的磨痕以及磨屑的形貌。

## 2 实验结果

### 2.1 石墨表面树脂包覆对石墨/铜复合材料显微组织的影响

图 1 为 3 种石墨/铜复合材料的 SEM 显微组织。结合能谱分析可知, 亮色为基体铜, 黑色为石墨, 浅灰色为二氧化硅。由图可知, 天然鳞片石墨/铜复合材料中, 石墨团聚且变形严重, 铜基体被石墨隔离, 铜颗粒间未完全烧结, 二氧化硅存在于石墨周围 (见图 1a 和 1d)。石墨表面经过树脂包覆或镀铜后, 材料中石墨离散分布于铜基体中, 铜基体形成网络状连通结构, 石墨与铜界面结合较好, 无明显缝隙, 二氧化硅夹持于铜基体间 (见图 1b、1c、1e 和 1f)。说明石墨表面包覆树脂或镀铜均能有效提高石墨的分散性和铜基体的连通性。

进一步采用电子探针分析仪 (electron probe microanalyzer, EPMA) 对材料中铜和石墨的分布情况

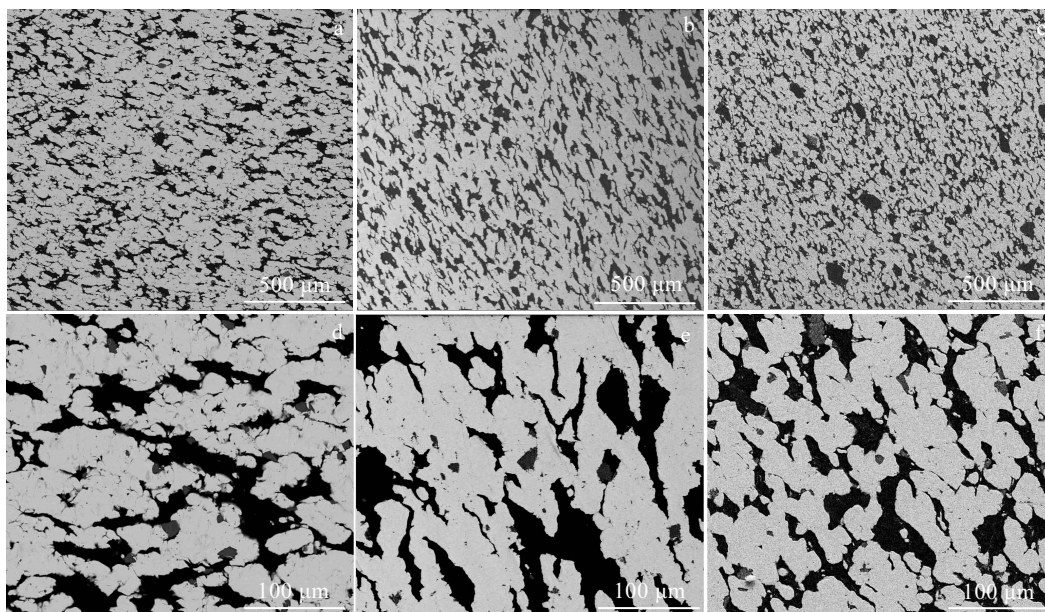


图 1 3 种石墨/铜复合材料的 SEM 显微组织

Fig.1 SEM images of the three kinds of graphite/copper composites: (a, d) Gr/Cu; (b, e) C-Gr/Cu; (c, f) Cu-Gr/Cu

进行分析,结果如图 2 所示。由图 2b、2e 和 2h 可知,天然鳞片石墨/铜复合材料中铜(红色区域)没有形成很好的连通,被连续分布的石墨所隔离,且烧结不完全(见图 2b)。石墨表面包覆树脂或镀铜后,材料中铜基体基本呈网状连续分布,未观察到明显的孔隙和缺陷(见图 2e 和 2h)。由图 2c、2f 和 2i 可知,天然鳞片石墨/铜复合材料中石墨(红色区域)呈连续分布,且变形严重(见图 2(c))。而石墨表面包覆树脂或镀铜后,材料中的石墨相基本呈离散分布,颗粒变形较小,较完整(见图 2f 和 2i)。进一步说明石墨表面包覆树脂或镀铜均能有效地提高复合材料中铜基体的连续性

和石墨的分散性。

## 2.2 石墨表面树脂包覆对石墨/铜复合材料物理性能的影响

表 2 为 3 种石墨/铜复合材料的密度、开孔率和导电率。由表可知,与天然鳞片石墨/铜复合材料相比,石墨表面包覆树脂或镀铜后,材料的密度和导电率有一定程度提高。树脂碳包覆的石墨/铜复合材料的密度、导电率最高,开孔率最低,其值分别为  $5.26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $9.87 \text{ MS}\cdot\text{m}^{-1}$  和 2.25%。由此可见,石墨表面包覆树脂或镀铜均能有效提高复合材料的物理性能,且石墨表面包覆树脂的效果更佳。

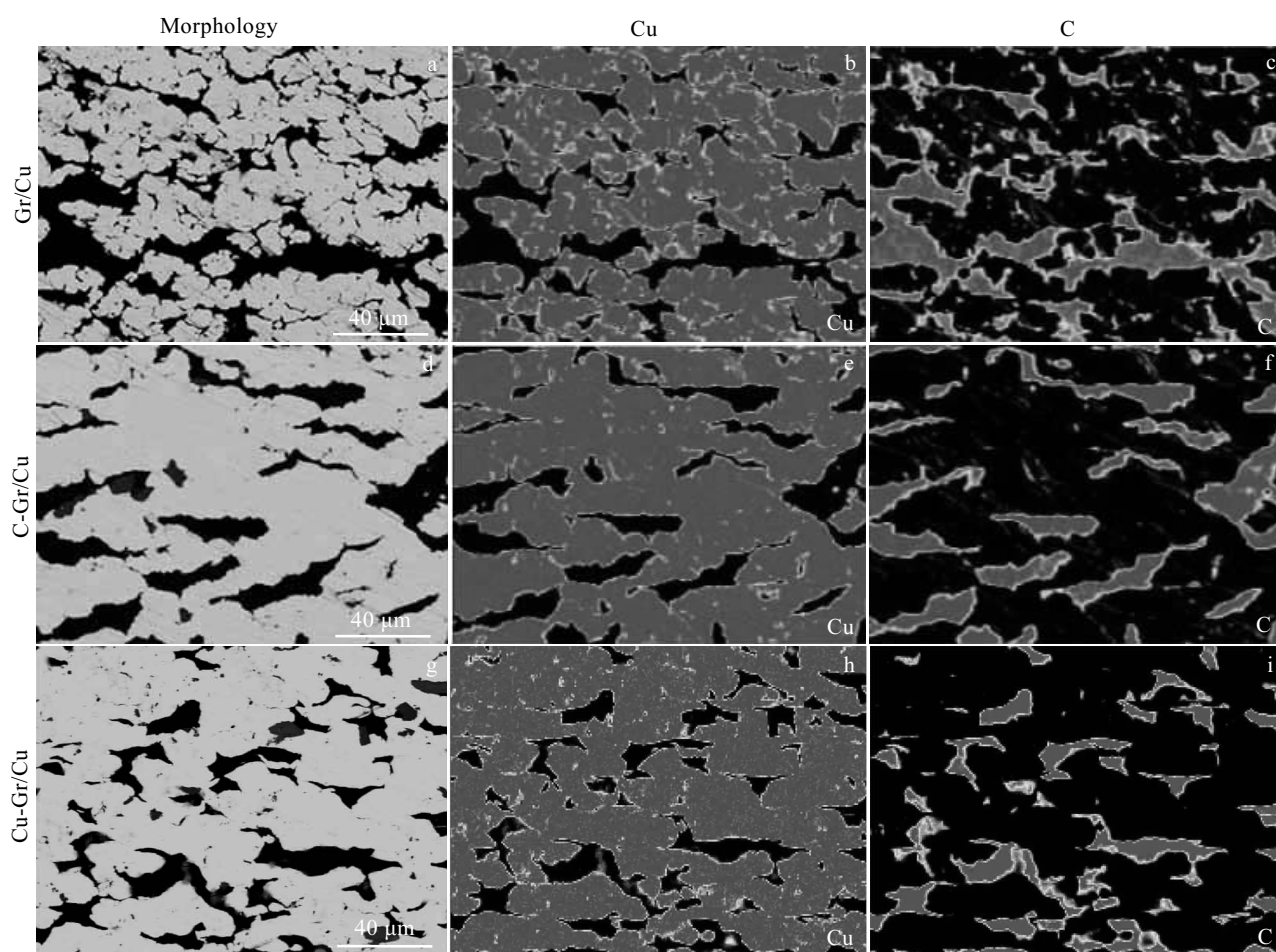


图 2 3 种石墨/铜复合材料 EPMA 元素分布图

Fig.2 EPMA images of the element distributions in the three kinds of graphite/copper composites

表 2 3 种石墨/铜复合材料的物理性能

Table 2 Physical properties of the three kinds of graphite/copper composites

Sample	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Open porosity/%	Conductivity/ $\text{MS}\cdot\text{m}^{-1}$
Gr/Cu	$4.91\pm0.06$	$3.45\pm0.04$	$5.56\pm0.04$
C-Gr/Cu	$5.26\pm0.02$	$2.25\pm0.02$	$9.87\pm0.03$
Cu-Gr/Cu	$5.01\pm0.03$	$5.11\pm0.02$	$7.77\pm0.03$

## 2.3 石墨表面树脂包覆对石墨/铜复合材料抗弯强度和硬度的影响

图 3 和图 4 分别为 3 种石墨/铜复合材料的抗弯强度和硬度。由图可知,石墨表面包覆树脂或镀铜后,复合材料的抗弯强度和硬度均提高,且镀铜石墨/铜复合材料的抗弯强度和硬度最高,分别为 89 MPa, 230 MPa。

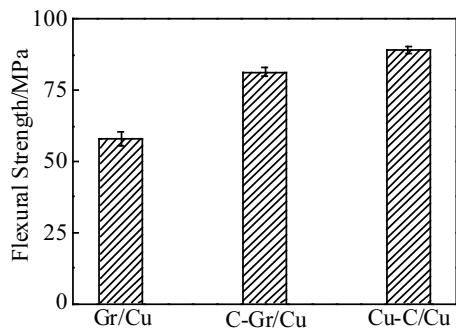


图 3 3 种石墨/铜复合材料的抗弯强度

Fig.3 Flexural strength of the three kinds of graphite/copper composites

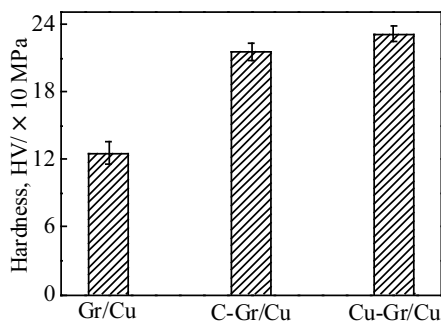


图 4 3 种石墨/铜复合材料的硬度

Fig.4 HV hardness of the three kinds of graphite/copper composites

图 5 为 3 种石墨/铜复合材料的弯曲载荷随位移变化曲线。由图可知,天然鳞片石墨/铜复合材料弯曲载荷随位移直线增加到最大值后急剧下降,表现出典型的脆性断裂特征。而石墨表面经过包覆树脂或镀铜后,复合材料展现出一定的延性断裂特征。

图 6 为 3 种石墨/铜复合材料抗弯断口截面金相。由图可知,天然鳞片石墨/铜复合材料中,开裂主要发生在石墨与铜的界面处以及石墨内部及石墨颗粒间(见

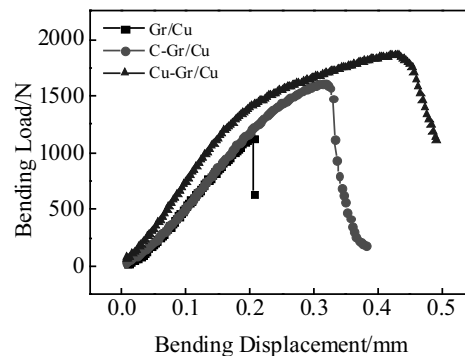


图 5 3 种石墨/铜复合材料的弯曲载荷随位移变化曲线

Fig.5 Curves of bending load vs bending displacement for the three kinds of graphite/copper composites

图 6a)。树脂碳包覆和镀铜石墨/铜复合材料中,石墨内部和石墨颗粒间的断裂的体积分数明显降低,裂纹几乎全部发生在石墨与铜的界面处(见图 6b 和 6c)。

图 7 为 3 种石墨/铜复合材料的抗弯断口 SEM 形貌。由图可知,3 种材料均呈现出一定的韧性断裂特征,且树脂碳包覆和镀铜石墨/铜复合材料抗弯断口的韧性断裂痕迹比天然鳞片石墨的更明显。

## 2.4 石墨表面树脂包覆对石墨/铜复合材料摩擦磨损性能的影响

图 8 为 3 种石墨/铜复合材料摩擦系数随磨损时间的变化曲线。由图可知,3 种复合材料 600 min 的摩擦系数变化过程都可以分为明显的 3 个阶段:(I) 摩擦系数快速增长阶段;(II) 摩擦系数稳定阶段;(III) 摩擦系数增大或减小阶段。天然鳞片石墨/铜复合材料的摩擦系数随着时间的增长而增加,树脂碳包覆和镀铜石墨/铜复合材料的摩擦系数在摩擦 20 min 后增大至最大值,之后减小,在 600 min 时降至最低。天然鳞片石墨/铜复合材料、树脂碳包覆石墨/铜复合材料和镀铜石墨/铜复合材料的摩擦系数最大值分别为 0.204、0.170 和 0.163,最小值分别为 0.159、0.146 和 0.158。

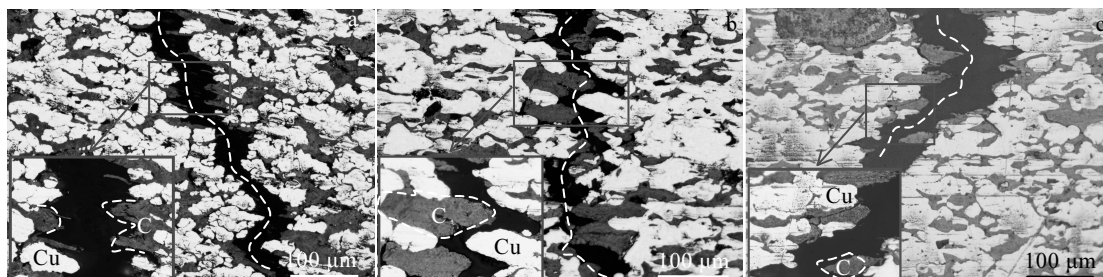


图 6 3 种石墨/铜复合材料抗弯断口截面金相图

Fig.6 Microstructures of cross-section fracture for Gr/Cr (a), C-Gr/Cu (b), and Cu-Gr/Cu (c)

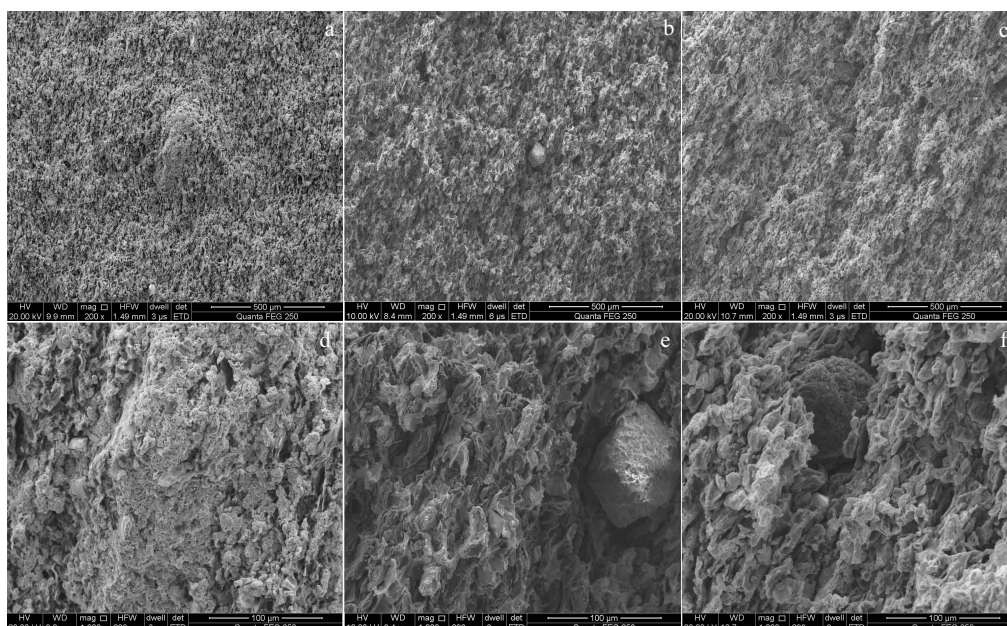


图 7 不同倍数下 3 种石墨/铜复合材料的抗弯断口 SEM 形貌

Fig.7 SEM morphologies of fracture in the three kinds of graphite/copper composites: (a, d) Gr/Cu; (b, e) C-Gr/Cu; (c, f) Cu-Gr/Cu

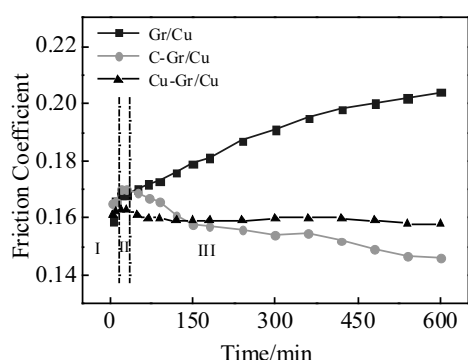


图 8 3 种石墨/铜复合材料摩擦系数随磨损时间的变化曲线

Fig.8 Curves of friction coefficient vs wear time for the three kinds of graphite/copper composites

说明石墨表面经过树脂包覆或镀铜后, 其复合材料的摩擦系数均降低且更稳定。

图 9 为 3 种石墨/铜复合材料经过 600 min 摩擦磨损后的体积磨损率。从图可知, 树脂碳包覆石墨/铜和镀铜石墨/铜复合材料的体积磨损率都有较大幅度的降低, 分别为  $2.5 \times 10^{-7}$  和  $2.6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$ 。由此可知, 石墨表面经过树脂包覆或镀铜后制备的石墨/铜复合材料的体积磨损率明显减小。

图 10 为 3 种石墨/铜复合材料经 600 min 磨损后的摩擦面和磨屑显微形貌。由图可知, 天然鳞片石墨/

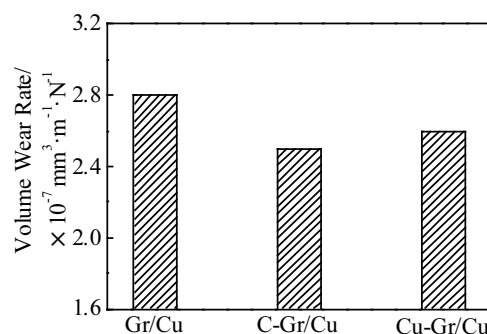


图 9 3 种不同石墨/铜复合材料经过 600 min 摩擦磨损后的体积磨损率

Fig.9 Volume wear rate of the three kinds of graphite/copper composites after 600 min

铜复合材料的磨损表面上明显可见与滑动方向平行的凹槽和剥落坑 (见图 10a)。树脂碳包覆和镀铜石墨/铜复合材料的摩擦表面比较平滑, 划痕浅且细并形成了明显的摩擦膜 (见图 10b 和 10c)。说明石墨表面包覆树脂或镀铜均可明显改善复合材料摩擦面的光洁度。树脂碳包覆石墨/铜复合材料和镀铜石墨/铜复合材料的磨屑为尺寸小于  $2 \mu\text{m}$  的细小颗粒状碎屑, 而在天然鳞片石墨/铜复合材料的磨屑为大约  $20 \mu\text{m}$  宽度的片状碎屑 (见图 10d~10f)。

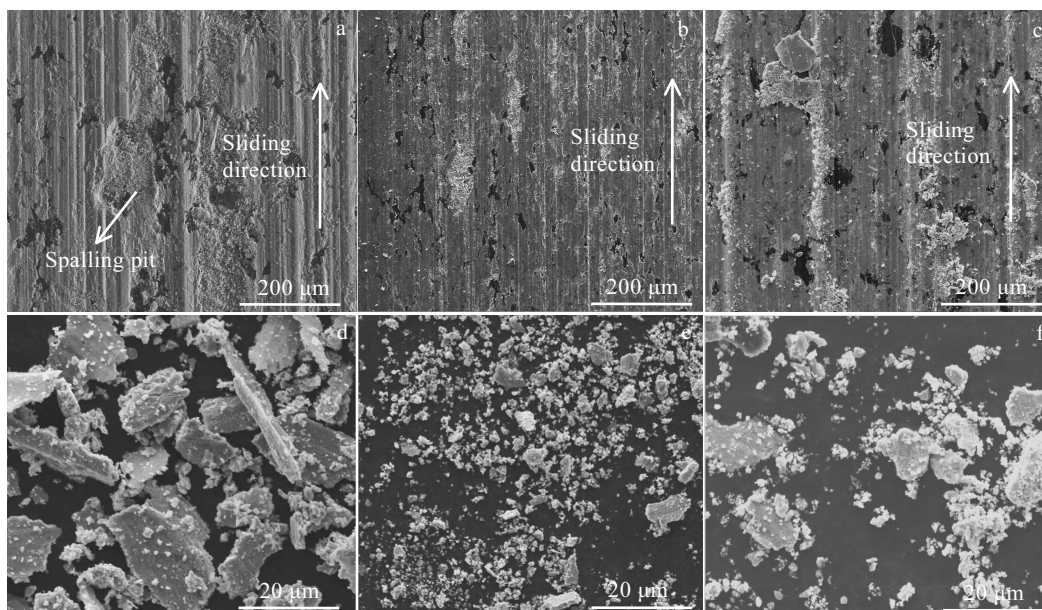


图 10 3 种不同石墨/铜复合材料经 600 min 磨损后的摩擦面和磨屑 SEM 形貌

Fig.10 SEM morphologies of worn surface (a~c) and debris (d~f) in three kinds of graphite/copper composites after 600 min:  
(a, d) Gr/Cu; (b, e) C-Gr/Cu; (c, f) Cu-Gr/Cu

### 3 讨 论

众所周知, 原料铜粉在储存和混合过程中经常被氧化, 导致烧结扩散效率低。天然鳞片石墨的表面存在许多缺陷, 比如制备和储存过程中的凹坑和微裂纹, 并且在混合和压制过程中表面结构经常开裂。这些缺

陷会降低复合材料的摩擦学性能。石墨表面改性可改善其表面结构, 是优化材料组织结构的有效方法<sup>[14,15]</sup>。图 11 为天然鳞片石墨、树脂包覆石墨和树脂碳包覆石墨的 SEM 照片。由图可知, 天然鳞片石墨表面粗糙, 缺陷(微裂纹、凹坑等)较多(见图 11a)。树脂包覆后, 石墨表面缺陷消除且更加光洁, 包覆较完整(见

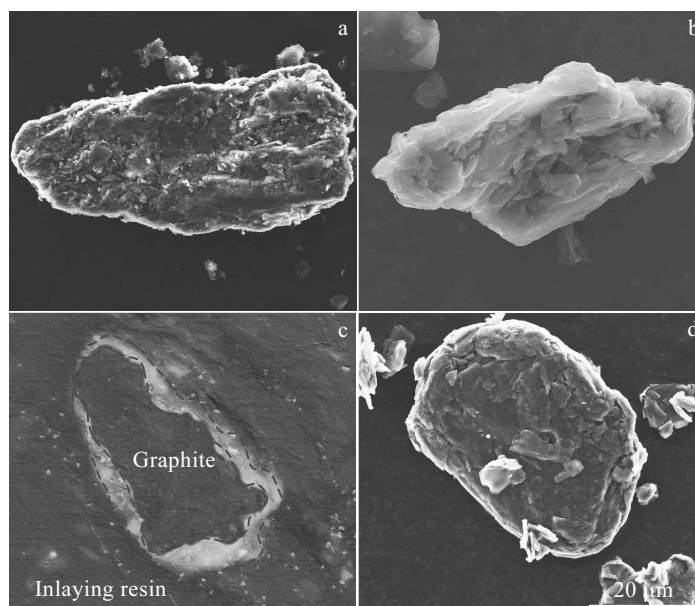


图 11 天然鳞片石墨、树脂包覆石墨和树脂碳包覆石墨 SEM 照片

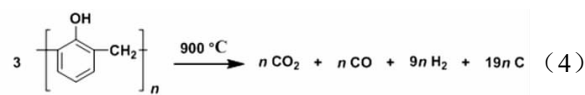
Fig.11 SEM images of natural graphite (a), resin-coated graphite (b, c), and carbon-coated graphite (d)



图 11b)。通过观察其截面,树脂层厚 1~5  $\mu\text{m}$ ,且石墨与树脂层间结合较致密(见图 11c)。树脂包覆石墨粉经 950  $^{\circ}\text{C}$  氢气中烧结 2 h 后得到的树脂碳包覆石墨粉,其表面光滑,缺陷一定程度被修饰(见图 11d)。

图 12a 为天然鳞片石墨(natural graphite, NG)和树脂碳包覆石墨(resin carbon-coated graphite, CCG)的 X 射线衍射图谱。由图可知,树脂碳包覆后石墨(002)面( $2\theta$  约为  $26.52^{\circ}$ )的峰强减小。树脂碳化后,天然鳞片石墨表面产生无定形碳结构,石墨表面 ABAB 结构转变为碳的 ABCABC 结构,石墨内部结晶度降低<sup>[16]</sup>,显示为 XRD 峰强降低。图 12b 为天然鳞片石墨和树脂碳包覆石墨的拉曼图谱。由图可知,两种石墨的拉曼图谱上都有 2 个散射强度主峰,峰位分别位于拉曼位移约 1350、1580  $\text{cm}^{-1}$  处,各峰的峰位固定不变,但各峰的相对强度却有差异。说明经树脂包覆并炭化处理,石墨表面结构确实发生了变化。在碳材料的拉曼图谱上,1580、1350  $\text{cm}^{-1}$  处的峰分别被称为 G 峰和 D 峰。G 峰是表征石墨的峰,D 峰是由不存在于六方晶格构成的石墨晶体里的振动产生的。D 峰相对于 G 峰的强度比  $R(I_D/I_G)$  表征非石墨化边界的多少,以及无序化度,即  $R$  与网平面上无缺陷区域成反比关系<sup>[17]</sup>。根据图计算可知,树脂碳包覆石墨具有更高的  $R$  值(0.47),即石墨表面树脂层炭化后产生的无定形热解碳,增加了石墨整体的无序化度。

图 13 为天然鳞片石墨和树脂碳包覆石墨的透射电子显微镜(TEM)形貌。由图可知,树脂碳包覆石墨表面有厚 40 nm 到 1  $\mu\text{m}$  的树脂碳包覆层(见图 13b 和 13c),且包覆层与石墨界面结合良好(如图 13c 箭头所示)。树脂包覆层的厚度损失是由碳化阶段( $\sim 900^{\circ}\text{C}$ )树脂骨架的热分解和裂解导致水、挥发性物质(如苯酚衍生物和芳族化合物)和气体分子(如  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2$ )逸出而引起的<sup>[18-20]</sup>。具体反应方程式如式(4)~(6)所示。



由上述结果可知,树脂碳包覆石墨/铜复合材料具有比镀铜石墨/铜复合材料更高的密度、导电率和更低的开孔率,以及更优异的摩擦磨损性能,其改性机理来源于以下两方面。一方面,树脂层能够较好地修饰

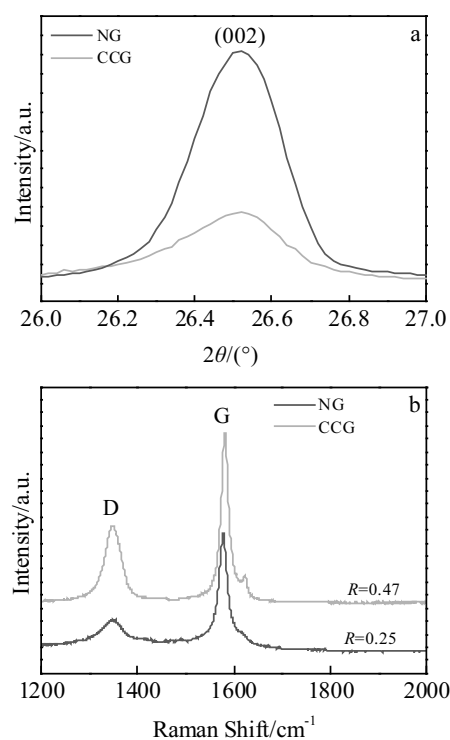


图 12 天然鳞片石墨和树脂碳包覆石墨的 XRD 图谱和 Raman 图谱

Fig.12 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of natural graphite and carbon-coated graphite

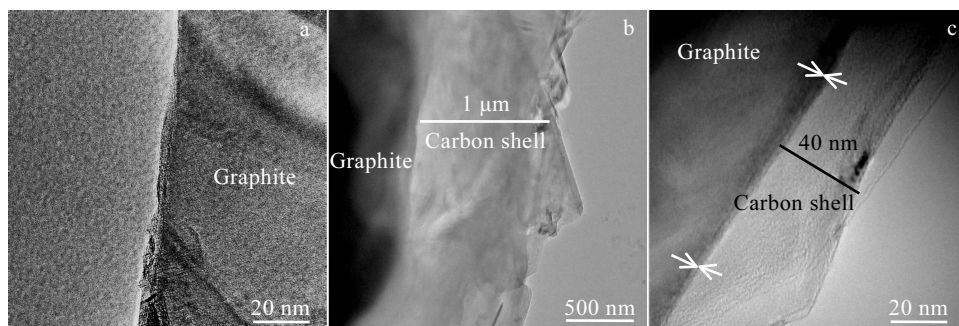


图 13 天然鳞片石墨和树脂碳包覆石墨的 TEM 形貌

Fig.13 TEM images of natural graphite (a) and carbon-coated graphite (b, c)

石墨表面缺陷, 提高石墨颗粒的强度。同时, 树脂层提高了石墨表面的光滑度, 降低了粗糙石墨的表面能, 有效防止石墨间团聚。而且, 树脂层的存在能防止混粉过程中铜表面被石墨污染, 从而使铜颗粒在烧结过程中充分扩散。另一方面, 树脂表面的活性基团(如  $-OH$  等)和其热处理过程中产生的气体小分子(如  $CO$ ,  $H_2$  等)能够有效还原铜表面的氧化膜层, 促进铜原子间的扩散烧结, 有利于复合材料的致密化和铜基体的连续<sup>[21,22]</sup>。因此, 树脂碳包覆石墨/铜复合材料的铜基体呈网络状结构, 石墨相离散分布, 耐磨相二氧化硅更好地被夹持于铜基体之间。

石墨表面包覆树脂或镀铜后, 材料的导电性能提高。这主要是由于铜颗粒间微孔体积和界面的减少, 连续网状铜基体的形成以及石墨在铜基体中的离散分布, 为电子传输提供导电通路, 实现了材料的高导电性能。

天然鳞片石墨/铜复合材料弯曲时表现出典型的脆性断裂特征, 石墨表面包覆树脂或镀铜后, 材料展现出一定的延性断裂特征。图 14 为不同石墨/铜复合材料断裂路径的示意图。天然鳞片石墨/铜复合材料中, 裂纹优先沿着石墨颗粒间弱的界面和石墨内部扩展, 然后沿着相对较弱的石墨/铜界面扩展, 最后沿着铜/铜界面扩展(见图 14a)。在三维网络连通的铜基体和石墨结构保持较好的树脂碳包覆和镀铜石墨/铜复合材料中, 裂纹多沿着石墨与铜的界面, 以及铜基体内部和铜/铜界面扩展(见图 14b)。

图 15 是 3 种不同石墨/铜复合材料在 3 个阶段

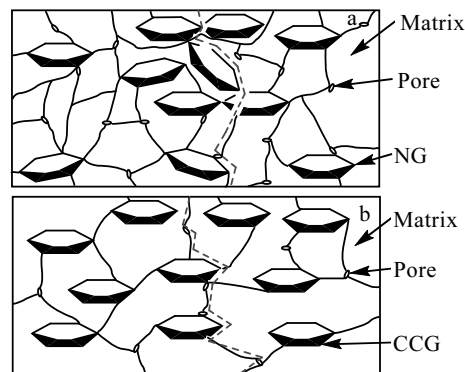


图 14 不同结构石墨/铜复合材料抗弯截面断裂路径模拟图

Fig.14 Fracture schematic illustration of natural graphite/copper composites (a) and carbon-coated or copper-coated graphite/copper composites (b)

(I~III) 的磨损机理示意图。表明摩擦磨损过程中石墨颗粒被挤出并涂覆在复合材料表面的过程。对于天然鳞片石墨/铜复合材料, 开始时, 在滑动表面上没有石墨作为润滑相, 摩擦系数迅速增加(见图 15a); 然后, 石墨颗粒在滑动过程中从铜基体中挤出至表面, 并作为润滑膜涂抹在对应物表面上, 摩擦系数变得稳定(见图 15b); 最后, 裂纹在团聚石墨周围优先发生并聚集, 导致石墨颗粒松散和脱落, 连同部分 Cu 基体从磨损表面剥落, 摩擦系数增加(见图 15c)。因此, 在天然鳞片石墨/铜复合材料表面形成剥落坑(见图 10a), 大部分剥落的碎片呈片状(见图 10d), 加速了

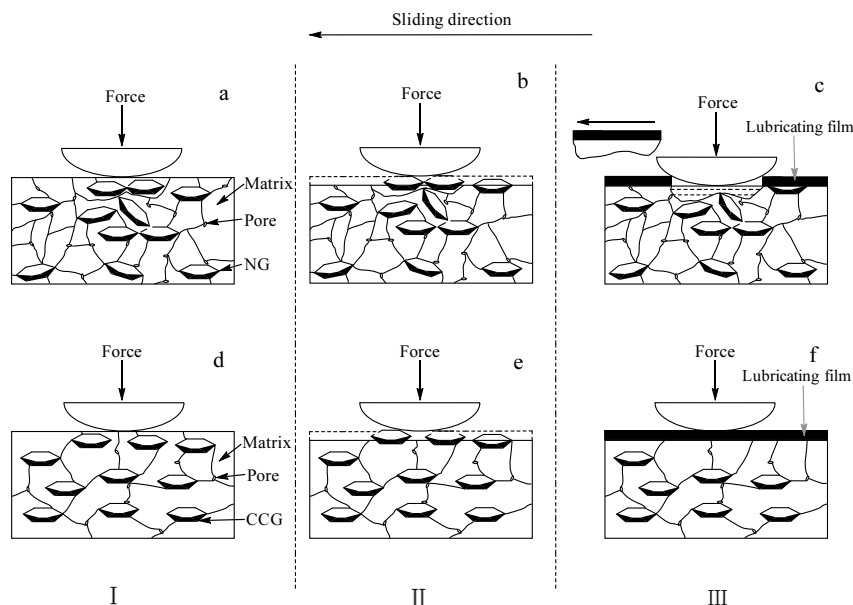


图 15 不同结构石墨/铜复合材料在 3 个阶段 (I~III) 的磨损机理示意图

Fig.15 Schematic diagram of wear mechanism of the three kinds of graphite/copper composites: (a~c) Gr/Cu; (d~f) C-Gr/Cu or Cu-Gr/Cu



第三体磨粒的磨损过程, 导致磨损率增加 (见图 9)。树脂碳包覆和镀铜石墨/铜复合材料中, 连续的 Cu 基体和离散的石墨, 很难产生裂纹 (见图 15f), 铜基体不易脱离表面, 整个润滑膜可保留在滑动面上。在摩擦磨损过程中, 润滑膜积聚, 导致摩擦系数降低。因此, 其磨损表面光滑 (见图 10b 和 10c), 并且大部分碎片尺寸很小 (见图 10e 和 10f)。另外, 天然鳞片石墨表面的缺陷可以通过树脂包覆层或镀铜层来修饰, 保护其表面结构, 从而达到减少石墨剥落和提高摩擦磨损性能的作用。

与镀铜石墨相比, 树脂碳包覆石墨/铜复合材料的摩擦系数随着摩擦时间的延长, 稳定性略有降低 (见图 8)。石墨/铜复合材料摩擦系数的稳定性主要取决于石墨含量, 当石墨质量分数小于 15% 时, 材料的摩擦系数较高, 且波动范围较大; 当其含量超过 15% 时, 其摩擦系数较稳定<sup>[23]</sup>。树脂碳包覆石墨/铜复合材料中酚醛树脂包覆石墨粉的质量分数为原料的 16%, 其实际的石墨含量仅为~13%, 远低于天然鳞片石墨和镀铜石墨 (两者中石墨含量分别为 16% 和 40%), 较低的石墨含量使得复合材料的摩擦系数的稳定性产生一定程度降低。

## 4 结 论

1) 天然鳞片石墨/铜复合材料中, 石墨团聚且变形严重, 铜基体被石墨隔离, 铜颗粒间烧结扩散不完全, 二氧化硅存在于石墨周围。石墨表面进行树脂包覆或镀铜包覆处理后, 复合材料中铜基体的连通性和石墨的分散性均提高, 二氧化硅有效被夹持。

2) 树脂表面的活性基团和其热处理过程产生的还原性气体小分子能够有效还原铜表面的氧化膜层, 促进铜原子间的扩散烧结, 有利于铜颗粒间的结合性和石墨/铜复合材料的致密化。与镀铜石墨/铜复合材料相比, 树脂碳包覆石墨/铜复合材料的密度、导电率更高, 开孔率更低, 其值分别为  $5.26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $9.87 \text{ MS}\cdot\text{m}^{-1}$  和 2.25%。

3) 对石墨表面进行树脂包覆或镀铜的改性处理均能有效地提高石墨/铜复合材料的抗弯强度和硬度, 且树脂碳包覆石墨/铜复合材料和镀铜石墨/铜复合材料都表现出一定的延性断裂特征, 树脂碳包覆石墨/铜复合材料的抗弯强度和硬度分别为 81 MPa 和 220 MPa。

4) 与镀铜石墨/铜复合材料相比, 树脂碳包覆石墨/铜复合材料的摩擦系数更小且更稳定。摩擦磨损时间为 600 min 时, 树脂碳包覆石墨/铜复合材料的体积磨损率最低, 仅为  $2.5\times 10^{-7} \text{ mm}^3\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{N}^{-1}$ 。

## 参考文献 References

- [1] Samal C P, Parihar J S, Chaira D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 569: 95
- [2] Xiao J K, Zhang L, Zhou K C *et al. Tribology International*[J], 2013, 57: 38
- [3] Xu Wei(许 玮), Hu Rui(胡 锐), Liu Yiwen(刘懿文) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(9): 1616
- [4] Huang S, Feng Y, Liu H *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 560: 685
- [5] Liang Bo(梁 波), Zhang Ga(张 嘎). *Rare Metal Materials & Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2016, 45(8): 1961
- [6] Qian G, Feng Y, Chen Y M *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(6): 1986
- [7] DeVincent S M, Michal G M. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 1993, 2(3): 323
- [8] Guo S J, Yang Q S, He X Q *et al. Composites Part B: Engineering*[J], 2014, 58(3): 586
- [9] Yu Qi(于 奇), Zhang Fuqin(张福勤), Zhang Xiaoying(张小英) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2013(2): 224
- [10] Han Shaochang(韩绍昌), Li Xueqian(李学谦), Xu Zhongyu(徐仲榆). *Journal of Hunan University, Natural Sciences* (湖南大学学报, 自然科学版)[J], 1998, 25(5): 30
- [11] Moustafa S F, El-Badry S A, Sanad A M *et al. Wear*[J], 2002, 253(7-8): 699
- [12] Wang Y, Gao Y, Li Y *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2017, 328: 70
- [13] Jiang X, Fang H C, Xiao P *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2018, 744: 165
- [14] Shudo Y, Izumi A, Hagita K *et al. Polymer*[J], 2017, 116: 506
- [15] Wang S, Xing X, Wang Y *et al. Polymer Degradation & Stability*[J], 2017, 144: 378
- [16] Ma Z, Zhuang Y, Deng Y *et al. Journal of Power Sources*[J], 2018, 376: 91
- [17] Wu Y S, Lee Y H, Yang Z W *et al. Journal of Physics & Chemistry of Solids*[J], 2008, 69(2): 376
- [18] Yeo J S, Lee J H, Hwang S H. *Composites Part B: Engineering* [J], 2017, 130: 167
- [19] Wang S, Jing X, Wang Y *et al. Polymer Degradation & Stability*[J], 2014, 99: 1
- [20] Zhong Y, Jing X, Wang S *et al. Polymer Degradation & Stability*[J], 2016, 125: 97
- [21] Yan Z, Yang H, Ouyang J *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 316: 1035

- [22] Zhang Qinzhaohao(张钦钊). *Desertation for Master*(硕士论文)[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2005
- [23] Fu Rong(符蓉), Gao Fei(高飞), Song Baoyun(宋宝楹) *et al. Tribology*(摩擦学学报)[J], 2010, 30(5): 479

## Microstructures and Properties of Resin Carbon-Coated Graphite/Copper Composites

Xiao Peng, Jiang Xu, Zhu Jiamin, Liu Tan, Fang Huachan

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** In order for high properties of graphite/copper composites, resin carbon-coated graphite/copper composites were fabricated using phenolic resin-coated graphite, electrolytic copper and silica as raw materials via a traditional powder metallurgy method. The difference in the microstructures and properties of the fabricated composites, natural graphite/copper composites and copper-coated graphite/copper composites was researched. The results indicate that the structure of graphite can be protected through phenolic resin. Phenolic resin can reduce the oxide layer on the Cu powder surfaces. The reduced Cu can accelerate the elements' diffusion and sintering between the Cu particles and increase the sintering densification of the Cu matrix. Compare to those of the natural graphite/copper composites, the conductivity, mechanical and tribological properties of the resin carbon-coated graphite/copper composites improve. The electrical conductivity, flexural strength and hardness are  $9.87 \text{ MS}\cdot\text{m}^{-1}$ , 81 MPa and 220 MPa, respectively, which are equivalent to those of copper-coated graphite/copper composites. Besides, tribological properties of the resin carbon-coated graphite/copper composites are slightly better than those of copper-coated graphite/copper composites.

**Key words:** resin carbon-coated graphite/copper composite; copper-coated; conductivity; mechanical property; tribological property

---

Corresponding author: Fang Huachan, Ph. D., Associate Professor, Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88830131, E-mail: fanghc@csu.edu.cn