文章编号:2096-7543(2022)01-0024-08

石墨烯增强 TiCrCu 合金复合材料摩擦学行为研究

陈 阳1,林海波1,杨 康2

(1.四川轻化工大学机械工程学院,四川 自贡 643000;2.安阳工学院机械工程学院,河南 安阳 455000)

摘要:不同载荷下TiCrCu合金的摩擦行为与抗磨性能差异显著,影响了TiCrCu合金零部件 在工程应用中的使用精度与服役寿命。为使TiCrCu合金在不同载荷作用下具有稳定且优异的 摩擦学性能,通过制备石墨烯增强TiCrCu合金复合材料,研究了不同载荷下石墨烯对复合材料 摩擦学行为的影响。结果表明:6~8N载荷作用下,摩擦表面存在的石墨烯抑制了TiCrCu合金 表面裂纹扩展与表面剥落,使其保持小而稳定的磨损率;载荷为10N时,磨痕表面大量石墨烯被 移除,导致复合材料磨损率显著增加。因此,石墨烯增强TiCrCu合金复合材料对于低载荷范围 下的工业应用有较高的参考价值。

关键词:石墨烯;TiCrCu合金;增强效应;摩擦学行为

中图分类号:TB333

文献标志码:A

引言

相比于传统富钛合金,TiCrCu合金具有比重 轻、比强度高、热稳定性良好以及抗蠕变性出色等 优势,作为轻质耐热结构材料吸引了极大关注,在 航空航天、汽车、化工等领域具有广阔的应用前 景^[1-4]。然而,由于不同载荷下TiCrCu合金摩擦磨 损行为差异较大,这对TiCrCu合金零件在实际应用 中的使用精度和使用寿命有很大影响,不利于其在 工业领域的广泛应用。

石墨烯是sp²杂化碳的同素异形体,因其具有良

好的电化学稳定性^[5-6]、拉伸强度以及柔韧性^[7-8]等 特性而备受关注。石墨烯优异的热力学性能使其 在改善金属基复合材料摩擦学性能方面表现出非 凡的潜力。Xu等^[9]首次用放电等离子烧结法制备 了石墨烯-TiAl复合材料,摩擦磨损试验表明,添加 质量分数为3.5wt%的石墨烯使TiAl复合材料的摩 擦系数降低了4倍,磨损率显著降低。Yang等^[10]利 用球盘摩擦试验机研究了石墨烯对SnAgCu/TiAl合 金复合材料的摩擦学行为的影响。与TiAl合金以 及SnAgCu/TiAl合金相比,石墨烯的存在赋予了复 合材料更加优异的摩擦学性能。随后,曹洪川^[11]探

收稿日期:2021-09-18

基金项目:河南省科技厅科技攻关项目(212102210111)

作者简介:陈 阳(1996-),男,硕士生,研究方向为摩擦界面结构优化设计与纳米润滑剂,(E-mail)exy3311@qq.com

通信作者:林海波(1975-),男,教授,硕士,研究方向为流态化技术、环保设备、压力容器安全技术等,(E-mail)linlinhai@sohu.com

第35卷第1期

索了石墨烯/钛基复合材料的摩擦磨损性能。由于 石墨烯增强了钛的强度且易于在滑动接触界面上 剪切运动,从而形成了润滑抗磨保护层,复合材料 的摩擦系数从0.65降到0.2。上述这些研究都表明 了石墨烯是改善富钛合金摩擦学性能的理想材料。 但是,目前关于石墨烯增强富钛合金摩擦学性能的 研究大多集中于TiAl^[12]、Ti-6Al-4V^[13-14]、TC11^[15]等 合金基体上,鲜有人提及石墨烯对TiCrCu合金摩擦 学行为影响机理研究,尤其是在载荷作用下其润滑 行为与机理的关系尚不明确。载荷是影响材料摩 擦磨损性能的重要因素,最佳的摩擦学行为仅在特 定载荷范围内实现^[16-17]。过高的载荷会加剧材料的 磨损,进而导致其服役寿命与使用精度的降低。

基于此,采用真空热压烧结技术制备石墨烯增 强TiCrCu合金复合材料,研究石墨烯对TiCrCu合金 的微观组织结构以及不同载荷下摩擦学行为的影 响。利用X射线衍射(XRD)以及扫描电子显微镜 (SEM)分析样品的物相组成以及微观结构,配合能 谱仪(EDS)研究样品元素种类与分布。通过三维形 貌测量仪(3DMS)以及SEM对典型磨痕表面形貌进 行表征分析,根据磨痕形貌研究摩擦磨损机理,并 探讨石墨烯的润滑行为与作用机理。

1 试验部分

1.1 材料制备

选用Ti粉末、Cr粉末、Cu粉末、Nb粉末、B粉末 为基体材料(南京先丰纳米材料科技有限公司提供), 材料物理参数见表1。按质量比54:25:20:0.5:0.5称 取原料粉末Ti、Cr、Cu、Nb、B,然后加入质量分数为 1.5wt%的石墨烯。把称量好的材料同时放置于清 洗干净的混料罐中,运用高速震动混料机(MSK-SFM-3,合肥科晶材料技术有限公司)对混合材料进 行混料,振动频率为55Hz,振动时间1h。将均匀混 合的原料取出装入直径为30mm的石墨模具中,经 过真空热压炉(CXZT-50-20Y,上海晨鑫电炉有限 公司)烧结得到烧结试样。热压烧结温度为 1000°C,烧结压力为30MPa,保温时间为3.5h,每次 烧结约50g粉末。利用线切割机(DK7720,方正 数 控 机 床 有 限 公 司)将 烧 结 试 样 切 割 成 Φ26 mm ×3 mm 的样品,并对样品进行抛光打磨。

表1 材料物理参数

材料	Ti	Cr	Cu	Nb	В
粒度 φ/µm	48	48	48	48	48
纯度 w/%	99.99	99.50	99.50	99.50	99.50

1.2 微观结构及性能测试

1.2.1 微观结构表征

为了确定合成试样的微观结构与构成组分,利 用扫描电子显微镜(NanoSEM 450,FEI捷克有限公 司)表征样品的表面形貌及断面形貌,其中断面由 线切割机(DK7720)沿样品高度方向切至剩余 0.5~1mm后在氩气保护下掰断获得。通过能谱仪 (Octane Super能谱仪,EDAX公司)研究样品元素种 类与分布,并配合X射线衍射(DX-2700B,丹东浩元 仪器有限公司)分析样品的物相组成,以确定样品 组成成分、物相组成、石墨烯分布方式与存在形态。 1.2.2 摩擦学性能测试

在室温中,通过球盘式摩擦磨损试验机(MMX-1,山东中仪仪器有限公司)进行干滑动磨损试验。 使用直径为5毫米的碳化钨球作为配对摩擦副。配 对摩擦副转速为250 rpm,摩擦时间为1800 min,摩 擦半径为4.5 mm,施加载荷分别为6N、8N和10N。 根据下列公式计算磨损率:

 $W = \Delta V/FL$

其中:W为磨损率,mm³·N⁻¹·m⁻¹;ΔV为磨损体积, mm³;F为载荷,N;L为摩擦路程,m。

2 结果与分析

2.1 复合材料的显微组织结构分析

图1所示为TiCrCu合金复合材料的XRD图谱。 由图1的XRD衍射峰,可以看出TiCrCu合金复合材 料主要成分包括TiO、TiCr₂、CuTi₂、TiNb以及C。这 可能是Ti、Cr、Cu在高温下反应生成了TiCr₂、CuTi₂ 等金属间化合物;TiO相的生成是由于抛光打磨过 程中复合材料表面的Ti发生了氧化反应。此外, XRD图谱中存在C元素的衍射峰,这表明样品中存 在石墨烯。



石墨烯增强 TiCrCu 合金的扫描电镜图片与能

谱图如图2所示,其中图2(a)为石墨烯增强TiCrCu 合金样品表面微观形貌,图2(b)所示为样品的物相 分布,图2(c)所示为样品主要元素叠加分布形貌, 图2(d)一图2(h)所示分别为Ti、Cu、Cr、C和O元素 的微观分布。从图2(a)可以看出样品表面均匀致 密,不存在裂纹和孔隙等缺陷。结合图1所示XRD 图谱与图2(c)一图2(h)样品主要元素分布图,可以 推断图2(b)所示白色区域内主要由TiO和TiCr₂相 构成,绿色区域内则主要为CuTi₂相,从图中可以看 出TiO、TiCr₂和CuTi₂等相在合金基体中均匀混合, 表明热压烧结过程中基体元素反应充分。从 图2(g)中C元素的分布形貌观察到样品中的石墨烯 获得均匀分布。



图2 石墨烯增强TiCrCu合金的表面形貌与元素分布能谱图

图 3(a) 所示为石墨烯增强 TiCrCu 合金断面形 貌, 图 3(b) 所示为石墨烯增强 TiCrCu 合金断面的 C 元素分布, 图 3(c) 与图 3(d) 所示为 TiCrCu 合金断面 形貌及其局部放大。由图 3(b) 可知, 图 3(a) 中蓝色

区域内主要为石墨烯,且石墨烯与TiCrCu合金基体结合良好,样品微观形貌致密、组织结构细腻。从图3(c)与图3(d)可以看出,TiCrCu合金断面区域中存在较多的微孔。对比两种断面形貌,发现石墨烯

增强TiCrCu合金复合材料的断面形貌更加均匀致 的孔隙率。密,这表明样品中的石墨烯有利于降低TiCrCu合金



(c) TiCrCu合金断面 SEM 形貌

(d) TiCrCu合金断面放大SEM形貌

图3 断面SEM和EDS形貌

2.2 不同载荷下石墨烯增强 TiCrCu 的磨损行为

Ayyappadas 等^[18]研究发现石墨烯均匀分布是改 善材料硬度的主要因素。试验硬度测试采用 GB/T 4340.1-2009 金属材料维氏硬度试验方法,测试条 件:载荷为 300 gf (2.94 N),加载时间为 15 s,试样测 量 5 次取平均值。测得复合材料的平均硬度为 764.92 HV,比纯TiCrCu 合金增加了 30.4%。

Nadaraiaa 等^[19]指出质量分数为1wt%~2wt%的 石墨烯对复合材料的断裂韧性有良好的改善效果。 磨损率与硬度、断裂韧性之间的关系可分别用下式 表示^[20]:

$$V = a \frac{F^{9/8}}{K_{\rm IC}^{1/2} H^{5/8}} \left(\frac{E}{H}\right)^{4/5} L = a \frac{(\sigma_{\rm s} A_{\rm c})^{9/8}}{K_{\rm IC}^{1/2} H^{5/8}} \left(\frac{E}{H}\right)^{4/5} L$$
(1)

$$W = \frac{V}{FL} = a \frac{F^{1/8}}{K_{\rm IC}^{1/2} H^{5/8}} \left(\frac{E}{H}\right)^{4/5} = a \frac{(\sigma_{\rm s} A_{\rm c})^{1/8}}{K_{\rm IC}^{1/2} H^{5/8}} \left(\frac{E}{H}\right)^{4/5}$$
(2)

其中:V为磨损体积,mm³;W为磨损率, mm³·N⁻¹·m⁻¹;F为施加载荷,N;σ_s为接触应力,MPa; A_c为接触面积,mm²;K_{IC}为断裂韧性,MPa;H为磨损 表面维氏硬度,GPa;a为与物料类型无关的常数。

由式(2)可知,复合材料的磨损率与其硬度和 断裂韧性成反比。高强度的石墨烯能够改善复合 材料硬度与断裂韧性,进而影响其摩擦学行为^[21]。 图4所示为不同载荷下TiCrCu合金及石墨烯增强 TiCrCu合金的磨损率。从图4中可以看出,随着载 荷的增加,TiCrCu合金及石墨烯增强TiCrCu合金复 合材料的磨损率逐渐上升。在6~10N试验载荷范 围内,硬度与断裂韧性的改善使石墨烯增强TiCrCu 合金获得了比纯TiCrCu合金更低的磨损率。载荷 为6N时,石墨烯增强TiCrCu合金复合材料磨损率 为8.31×10⁻⁸ mm³·N⁻¹·m⁻¹, 与纯TiCrCu合金相比降 低了9.7%;载荷为8N时,石墨烯增强TiCrCu合金复 合材料的磨损率为8.94×10⁻⁸ mm³·N⁻¹·m⁻¹,相比于 纯 TiCrCu 合金降低了 21.2%; 当载荷上升至 10 N 时,石墨烯增强TiCrCu合金复合材料的磨损率为 1.4×10⁻⁷ mm³·N⁻¹·m⁻¹,相比于纯TiCrCu合金其磨 损率仅降低了6.3%。



图4 不同载荷下TiCrCu合金及石墨烯增强TiCrCu合金的磨损率

2.3 不同载荷下典型磨痕表面形貌表征与分析

利用三维形貌测量仪(3DMS)、能谱仪(EDS)和 扫描电子显微镜(SEM)探究磨损表面石墨烯对 TiCrCu合金复合材料摩擦学行为的作用机理。图5 所示为6N载荷下石墨烯增强TiCrCu合金的SEM、 EDS和3D形貌。如图5(a)所示,载荷为6N时,磨 痕表面存在大量材料剥落,磨损机理主要为剥层磨 损,并且观察到少量黑色斑块随机分布于剥落后的 磨损表面,由图5(b)所示的EDS分析证明这些黑色 斑块为石墨烯。由于6N载荷下,复合材料表面实 际接触区域发生应力集中,周期性的应力导致接触 表面材料变形并产生裂纹;随着摩擦过程的进行, 裂纹逐渐扩大,当其达到某一临界长度时,磨痕表 面出现断裂剥离,导致少量的石墨烯富集在磨痕表 面。

图 5(c) 所示为图 5(a) 中区域 2 对应的放大图。 从图 5(c) 中观察到磨屑富集在剥落区域,填充材料 剥落产生凹坑, 从而修复了磨损带来的表面缺陷, 使磨痕表面呈现出剥落与修复并存的微观形貌。 从图 5(c) 可以看出磨痕表面虽然产生了裂纹, 但高 强度石墨烯的存在阻止了裂纹向深度方向扩展, 有 效抑制了磨损表面材料的断裂剥离, 提高了复合材 料的耐磨性。6N 载荷下磨痕深度浅, 宽度小, 如 图 5(d) 所示。相比于纯 TiCrCu 合金, 石墨烯增强 TiCrCu 合金的磨损率降低了 9.7%, 这主要是因为磨 屑的修复作用与石墨烯的抑制剥离效果降低了复 合材料的磨损率。



图6所示为8N载荷下石墨烯增强TiCrCu合金的SEM和3D形貌。从图6(a)可以看出,载荷为8N时,复合材料磨痕区域呈现出严重的表面剥落,同时在磨痕表面观察到大量的石墨烯。这说明随着载荷增大,摩擦界面实际接触区域与接触应力同时增大,导致磨损区域的表面剥落加剧,磨损机制呈现出严重的剥层磨损;与图5(a)所示6N载荷下的磨痕形貌相比,8N载荷下磨痕区域出现更多的表面剥离,并导致复合材料中的石墨烯大量富集在磨损表面。图6(b)所示对应于图6(a)中区域3的局部放大。在图6(b)所示的磨痕区域同样发现了凹坑,但仅个别凹坑中存在极少量磨屑,导致磨屑的修复作用几乎消失;同时,在图6(b)中的表面剥离区域

观察到了石墨烯的存在,相关研究表明,片状的石 墨烯能够增加材料的强度,在其表面承受压力时, 能够产生额外的压力卸载路径,从而有利于抵抗较 大载荷下材料的表面变形^[22]。因此,虽然8N载荷 下磨痕表面凹坑中的磨屑无法产生修复作用,但大 量石墨烯的存在抑制了磨损区域裂纹扩展及其表 面剥落,改善了复合材料的摩擦学行为。与图5(d) 所示6N载荷下复合材料磨痕3D形貌相比,8N载 荷下磨痕深度减小,宽度上升。复合材料的磨损率 保持相对稳定,为6N载荷下的1.07倍;但与纯 TiCrCu合金相比,石墨烯增强TiCrCu合金的耐磨性 能显著提升,其磨损率降低了21.2%。



(a) 磨痕形貌(黄色区域为石墨烯)



(c) 磨痕3D形貌图



图 7 所示为 10 N 载荷下石墨烯增强 TiCrCu 合 金的 SEM 和 3D 形貌。从图 7(a)可以看出,随着外 部载荷增加到 10 N,磨痕表面出现严重的表面剥 落,极少量石墨烯存在于磨损区域。这是由于 10 N 载荷下,接触界面切向应力急剧上升,磨损区域剪 切作用增强。在高循环剪切应力作用下,磨痕表面



(a) 石墨烯增强TiCrCu合金磨痕形貌(黄色区域为石墨烯)

的大量石墨烯被移除,导致石墨烯对磨损区域裂纹 扩展以及表面剥落的抑制作用减弱,显著降低了复 合材料的耐磨性。相比于图6(c)所示的8N载荷下 磨痕3D形貌,10N载荷下的磨痕深度和宽度明显增 加(图7(b)),相应的磨损率相比于8N载荷下提高 了56.6%。





图7 10 N载荷下石墨烯增强TiCrCu合金磨痕的SEM和3D形貌

30

3 结 论

石墨烯作为增强相,在TiCrCu合金复合材料中 具有较大的应用潜力,复合材料获得了优异的性能:

(1)质量分数为1.5wt%的石墨烯可以有效改善 TiCrCu合金的硬度等力学性能,复合材料的平均硬 度为764.92 HV,相比于纯TiCrCu合金提高了30.4%。

(2)石墨烯的加入增强了TiCrCu合金复合材料

的抗磨性。在8N载荷时增强效应最为显著,其磨 损率为8.94×10⁻⁸ mm³·N⁻¹·m⁻¹,相比于纯TiCrCu合 金降低了21.2%。

(3)载荷对石墨烯增强TiCrCu合金复合材料的 摩擦磨损行为影响较大。当载荷为6~8N时,石墨 烯的存在能够有效抑制磨损表面裂纹扩展以及表 面剥落,复合材料磨损率保持相对稳定。当载荷为 10N时,磨痕表面的石墨烯在高循环剪切应力的作 用下被移除,复合材料的磨损率急剧上升。

参考文献:

- [1] 刘道新,汤金钢,张晓化,等.离子渗ZrN与喷丸复合对TC4合金疲劳行为的影响[J].稀有金属材料与工程,2018,47(7):2137-2143.
- [2] LIU Y,WANG G,WANG Y R,et al.Enhanced Cu/graphene adhesion by doping with Cr and Ti:a first principles prediction[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(8):1721-1727.
- [3] HUANG Z,SHI R,XIAO X,et al.Mechanism investigation on high-performance Cu-Cr-Ti alloy via integrated computational materials engineering[J].Materials Today Communications,2021,27:102378.doi:10.1016/j.mtcomm.2021.102378.
- [4] WANG X,XIAO Z,QIU W T,et al. The evolution of microstructure and properties of a Cu-Ti-Cr-Mg-Si alloy with high strength during the multi-stage thermomechanical treatment[J].Materials Science and Engineering:A,2021,803:140510.doi:10.1016/j.msea.2020.140510.
- [5] WU B,KUANG Y,ZHANG X, et al. Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: synthesis and applications[J]. Nano Today, 2011,6(1):75-90.
- [6] ZHAI W,SRIKANTH N,KONG L B,et al. Carbon nanomaterials in tribology[J].Carbon,2017,119:150-171.
- [7] 李文文,杨丽颖,王守仁,等.石墨烯增强TiAl自润滑复合材料的力学性能研究[J].机械强度,2019,41(5):1085-1089.
- [8] ANTHONY X M,PRASHANTHA K H G,AJITH K K.Tribological studies on AA 2024-graphene/CNT nanocomposites processed through powder metallurgy[J].Materials Today:Proceedings,2018,5(2,Part 2):6588-6596.
- [9] XU Z,SHI X,ZHAI W,et al. Preparation and tribological properties of TiAl matrix composites reinforced by multilayer graphene[J].Carbon, 2014,67:168-177.
- [10] YANG K,MA H,LI X,et al. The analysis in in situ preparation, mechanics, and tribology of TiAl-SnAgCu/graphene composites[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(12):1800719. doi:10.1002/adem.201800719.
- [11] 曹洪川.石墨烯增强钛基复合材料的强塑性及摩擦磨损性能研究[D].贵阳:贵州大学,2020.
- [12] LIU X,SHI X,HUANG Y,et al. Tribological behavior of TiAl-multilayer graphene-silver composites at different sliding speeds[J].Materials Chemistry and Physics,2018,213:368-373.
- [13] WANG C,LI Z,ZHAO H,et al.Enhanced anticorrosion and antiwear properties of Ti-6Al-4V alloys with laser texture and graphene oxide coatings[J].Tribology International,2020,152:106475.doi:10.1016/j.triboint.2020.106475.
- [14] SADEGHI M,KHARAZIHA M,SALIMIJAZI H R.Double layer graphene oxide-PVP coatings on the textured Ti6Al4V for improvement of frictional and biological behavior[J].Surface and Coatings Technology,2019,374:656-665.
- [15] 周银,王树奇,赵振江,等.含石墨烯摩擦层对TC11合金摩擦学性能的影响[J].材料热处理学报,2019,40(7):132-139.
- [16] ESSA F A, ELSHEIKH A H, YU J, et al. Studies on the effect of applied load, sliding speed and temperature on the wear behavior of M50

steel reinforced with Al₂O₃ and/or graphene nanoparticles[J].Journal of Materials Research and Technology,2021,12:283-303.

- [17] LU G C,SHI X L,LIU X Y,et al. Tribological performance of functionally gradient structure of graphene nanoplatelets reinforced Ni₃Al metal matrix composites prepared by laser melting deposition[J].Wear,2019,428-429:417-429.
- [18] AYYAPPADAS C, MUTHUCHAMY A, RAJA ANNAMALAI A, et al. An investigation on the effect of sintering mode on various properties of copper-graphene metal matrix composite[J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(7): 1760-1768.
- [19] NADARAIA L, JALABADZE N, KHUNDADZE L, et al. Effects of graphene on morphology, fracture toughness, and electrical conductivity of titanium dioxide[J]. Diamond and Related Materials, 2021, 114:108319. doi:10.1016/j.diamond.2021.108319.
- [20] AHMAD I, KENNEDY A, ZHU Y Q. Wear resistant properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced Al₂O₃nanocomposites[J]. Wear, 2010, 269(1):71-78.
- [21] WU L,ZHAO Z,BAI P,et al.Wear resistance of graphene nano-platelets (GNPs) reinforced AlSi10Mg matrix composite prepared by SLM [J].Applied Surface Science,2020,503:144156.doi:10.1016/j.apsusc.2019.144156.
- [22] ZHAO J,MAO J,LI Y,et al. Friction-induced nano-structural evolution of graphene as a lubrication additive[J]. Applied Surface Science, 2018,434:21-27.

引用格式:

中 文:陈阳,林海波,杨慷.石墨烯增强TiCrCu合金复合材料摩擦学行为研究[J].四川轻化工大学学报(自然科学版),2022,35(1): 24-31.

英 文:CHEN Y,LIN H B,YANG K.Study on the tribological behaviors of graphene reinforced TiCrCu alloy composites[J].Journal of Sichuan University of Science & Engineering(Natural Science Edition),2022,35(1):24-31.

Study on the Tribological Behaviors of Graphene Reinforced TiCrCu Alloy Composites CHEN Yang¹, LIN Haibo¹, YANG Kang²

School of Mechanical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;
School of Mechanical Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

Abstract: The friction behavior and anti-wear performance of TiCrCu alloy under various loads are obviously different, which affects the application accuracy and service life of TiCrCu alloy parts in engineering applications. In order to make TiCrCu alloy exhibit stable and excellent tribological properties under various loads, graphene-reinforced TiCrCu alloy composites are prepared, and the effect of graphene on the tribological behavior of the composites under different loads is studied. The results show that under loads of $6 \sim 8$ N, the graphene on the friction surface inhibits the surface crack propagation and surface exfoliation of TiCrCu alloy, so that it maintains a small and stable wear rate; when the load is 10 N, a large amount of graphene is removed from the worn surface, leading to a significant increase in the wear rate of composites. The graphene-reinforce TiCrCu alloy composite perform a distinct reference value for industrial applications under low load range.

Key words: graphene; TiCrCu alloy; enhancement effect; tribological behaviors