# 铜基自润滑材料及其摩擦学性能研究

杜平[1,2]，张伟[1,2]，刘志兰[1,2]，林丽[3]，张向军[3]，周鹏飞[3]

（1.山东豪迈机械科技股份有限公司，山东 高密 261500；2.山东省轮胎模具关键技术重点实验室，山东 高密 261500；3.清华大学天津高端装备研究院，天津 300300）

**摘 要：目的** 对比研究铜基石墨复合材料耐磨层（SY-01）以及铜基聚四氟乙烯复合材料耐磨层（SY-02）的各种性能，以期选择最佳耐磨板材料。**方法** 利用扫描电镜及配套的能谱分析仪分析两种耐磨层的微观结构及化学成分，利用压汞法测试耐磨层的孔隙分布以及孔隙率值，并分析两种耐磨层的显微硬度及抗冲击性能。此外，还采用 SRV-4 高温摩擦磨损试验机测试两种耐磨层的摩擦学性能。**结果** SY-01 试样耐磨层的孔隙率为 28.04%，SY-02 试样耐磨层的孔隙率为 7.43%。SY-01 耐磨层的显微硬度分布比较均匀，平均硬度为 52.75HV0.5；SY-02 耐磨层不同位置的显微硬度值相差较大，共混区的硬度在 32HV0.5 左右。相同摩擦工况下，SY-01 试样磨痕深度为 3.50 μm，SY-02 试样磨痕深度为 11.0 μm，约为 SY-01 试样磨痕深度的 3 倍。**结论** SY-01 耐磨层的显微硬度、抗冲击性能以及摩擦学性能均优于 SY-02 耐磨层。SY-01 耐磨层的摩擦磨损机制表现为磨粒磨损和粘着磨损，SY-02 耐磨层的摩擦磨损机制主要为磨粒磨损。

**关键词：**铜基自润滑材料；石墨；聚四氟乙烯；组织结构；力学性能；摩擦学性能

**中图分类号：**TH117 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)06-0210-08

**DOI：**10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.06.030

# Copper-based Self-lubricating Materials and Relevant Tribological Properties

*DU Ping[1,2], ZHANG Wei[1,2], LIU Zhi-lan[1,2], LIN Li[3], ZHANG Xiang-jun[3], ZHOU Peng-fei[3]*

(1.Himile Mechanical Science and Technology (Shandong) Co., Ltd, Gaomi 261500, China;
2.Shandong Provincial Key Laboratory of Core Tire Mold Technology, Gaomi 261500, China;
3.Tianjin Research Institute for Advanced Equipment, Tsinghua University, Tianjin 300300, China)

**ABSTRACT:** The work aims to choose the best wear plate material by comparing various properties of copper-based graphite composite (SY-01) and copper-based PTFE composite (SY-02). Microstructure and chemical composition of the coatings were evaluated with environmental scanning electron microscope (ESEM) and supporting energy dispersive spectroscopy (EDS). Pore distribution and porosity value were analyzed and tested in pressure mercury method. Micro-hardness and impact resistance were analyzed with numerous devices and in various methods. In addition, tribological properties of the two wear-resistant layers were tested with SRV-4 high-temperature friction and wear tester. The porosity of SY-01 sample was 28.04% while that of SY-02 sample was 7.43%. The average microhardness of SY-01 was 52.75HV0.5 and the distribution was more uniform. However, microhardness of the mixed area was nearly 32HV0.5. Under the same friction conditions, depth of wear scar of

收稿日期：2017-12-25；修订日期：2018-01-22

**Received**：2017-12-25；**Revised**：2018-01-22

作者简介：杜平（1979—），男，工程师，主要研究方向为轮胎模具设计及制造。

**Biography**：DU Ping(1979—), Male, Engineer, Research focus: tire mold design and manufacturing.

通讯作者：林丽（1991—），女，硕士，工程师，主要研究方向为设备润滑及摩擦。

**Corresponding author**：LIN Li(1991—), Female, Master, Engineer, Research focus: equipment lubrication and friction.

SY-01 sample was 3.50 μm, and that of SY-02 sample was 11.0 μm, which was about 3 times that of SY-01 sample. The micro-hardness, impact resistance and tribological properties of SY-01 wear-resistant layer are all superior to those of SY-02 wear-resistant layer. Friction-wear mechanism of SY-01 wear-resistant layer involves abrasive wear and adhesive wear, while that of SY-02 wear-resistant layer mainly involves abrasive wear.

**KEY WORDS:** copper-based self-lubricating materials; graphite; PTFE; microstructure; mechanical properties; tribological properties

轮胎模具耐磨板在使用过程中，由于相对运动产生摩擦，导致磨损的发生，磨损是不可避免的[1-4]。因此降低材料损耗，提高材料的使用价值与效益，一直是摩擦学领域探究的热点与难点问题。现阶段，轮胎模具耐磨板主要以含油铜基石墨自润滑材料、铜基聚四氟乙烯自润滑材料为主[5-7]。自润滑的主要是润滑材料（石墨、聚四氟乙烯等）在摩擦过程中不断通过“自耗”在接触表面形成转移膜，从而达到减小摩擦、降低磨损的目的[8-12]。

文中研究了铜基自润滑耐磨层（石墨、聚四氟乙烯）在不同摩擦条件（润滑工况、载荷）下的摩擦磨损性能，观察了耐磨层表面磨痕的 SEM 及 3D 形貌，对比研究了两种工艺下耐磨层的摩擦磨损性能和磨损机制，总结了石墨润滑剂耐磨层性能优越的原因。这不仅对降低耐磨层制备成本、挖掘耐磨层潜在性能、拓展耐磨层应用范围具有重要意义，也对后续探究铜基自润滑材料的摩擦学性能提供了一定的参考。

# 1　实验部分

## 1.1　试样的制备

本实验将大片试样进行线切割机加工，切割成尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm 的方形试样。用丙酮洗净表面的油垢，使用金相镶嵌机对试样进行热镶。将镶嵌好的试样首先使用 150~400 μm 的砂纸进行粗磨，然后用 800~2000 μm 的砂纸细磨平整，细磨时保持施加力道均匀。最后进行抛光，直到试样表面无肉眼可以看到的磨痕。

## 1.2　性能测试

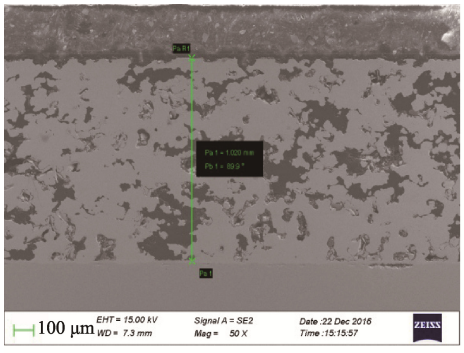
利用 ZEISS Sigma 300 场发射环境扫描电镜（SEM）及配套的能谱仪（EDS）观察和分析耐磨层截面的微观形貌与化学成分，采用灰度法测试润滑剂的成分比例。采用 Tukon 2500 全自动显微硬度计测定耐磨层的硬度分布，加载载荷为 4.9 N，加载时间为 15 s，且保证相邻压痕间的距离大于等于压痕对角线的 3 倍，以避免耐磨层出现加工硬化效应。利用 CBD-500 试验机对耐磨层进行抗冲击实验测试。

摩擦实验采用清华大学 SRV-4 高温摩擦磨损试验机，实验运动形式为往复式，接触形式为面接触，频率为 15 Hz，实验温度为 180 ℃，时间为 30 min。对磨副材料采用 40Cr，经氮化处理，硬度为 500HV，表面粗糙度为 1.6 μm。对比研究载荷（435、870 N）、润滑状态（油润滑、干摩擦）对两种耐磨层摩擦磨损性能的影响，实验后采用扫描电镜及三维形貌仪对磨痕进行观测。

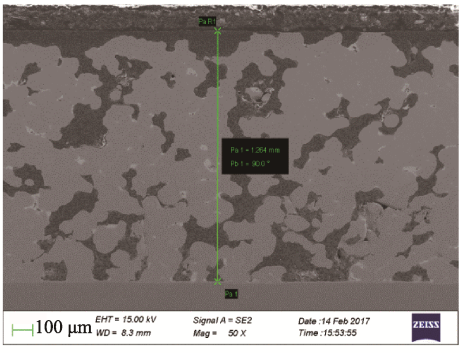
# 2　结果与讨论

## 2.1　组织结构及成分分析

采用扫描电子显微镜对耐磨层截面进行形貌观察，如图 1 所示。可以看出，SY-01 耐磨层厚度在 1.02 mm 左右，由明暗两相组成，且孔隙比较明显。SY-02 耐磨层除由明暗两相组成外，还含有少量的浅灰色成分，而且耐磨层最上部暗相分布较多，如图 1 中黄线部分，上层的深度约为 75.87 μm。




a SY-01




b SY-02

图 1　耐磨层表面形貌

Fig.1 Surface morphology of wear-resistant layer

采用能谱分析两种耐磨层的主要成分，图 2 为 SY-01 耐磨层的面扫主要元素分布图。可以看出，耐磨层中暗相主要元素为 C，明相主要元素为 Cu、Sn、Ni，此外还含有少量的 Si 和 P 元素。Ni 是非常好的增强增韧组元，可以改善石墨-铜合金涂层的界面结合效果，使界面结合紧密。在压力的作用下，裂纹很难在界面处形成、扩展[12-13]。P 添加剂元素的加入可以提高材料的烧结、耐磨性能[12]。

图3为SY-02样品的面扫主要元素分布图，可以看出，耐磨层的最上部主要分布 C、F 元素，即润滑剂的主要成分聚四氟乙烯（PTFE）。图 3 中浅灰色部分主要含有 S、Pb 元素，明相主要为锡青铜，主要元素为 Cu、Sn。为进一步分析每种耐磨涂层中润滑剂的成分比例，采用灰度法对耐磨层中润滑剂的比例进行计算。随机选

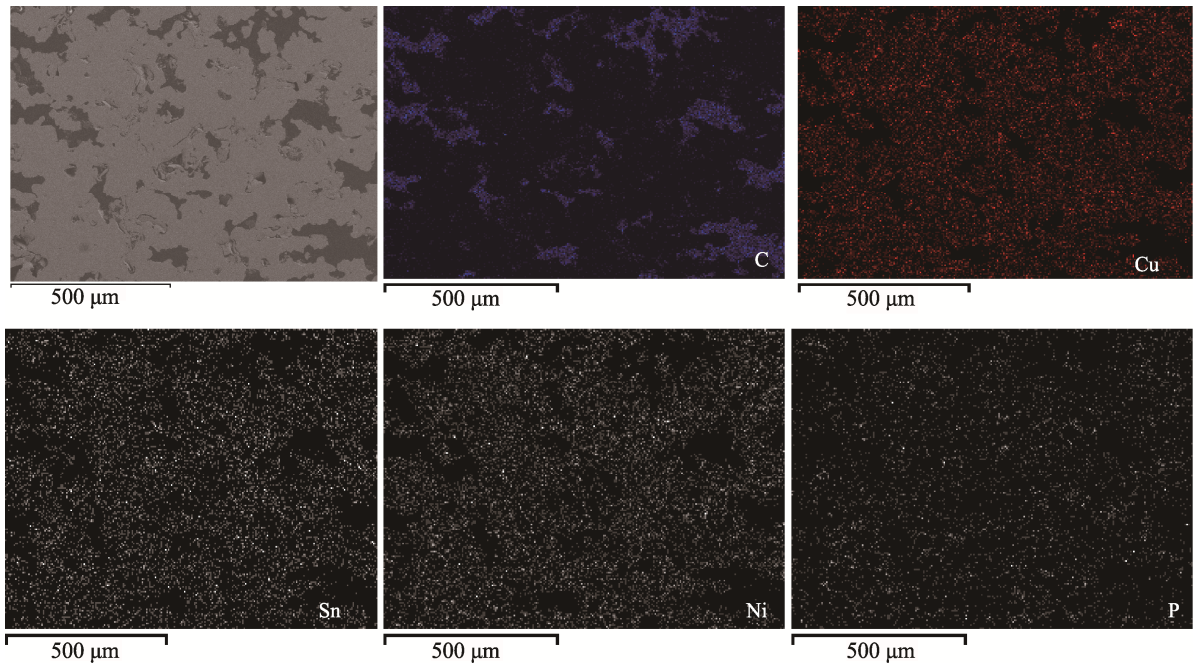



图 2　SY-01 样品的面扫描结果

Fig.2 Surface scanning results of SY-01 sample

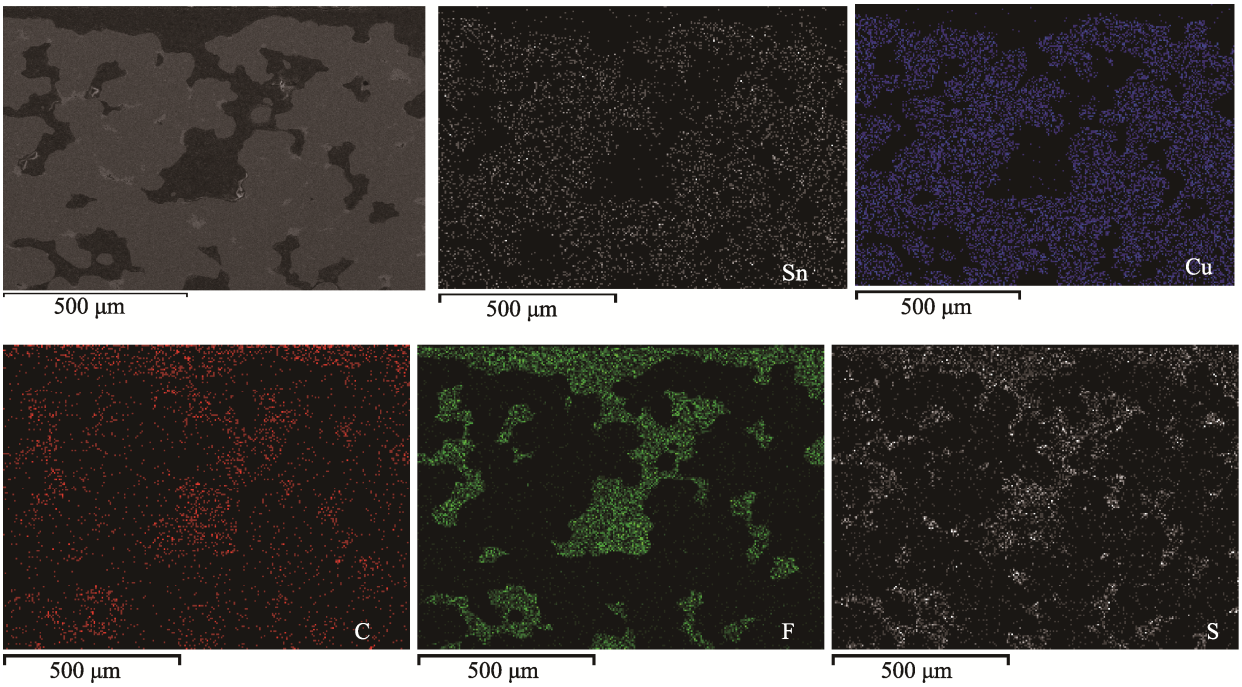



图 3　SY-02 样品的面扫描结果

Fig.3 Surface scanning results of SY-02 sample

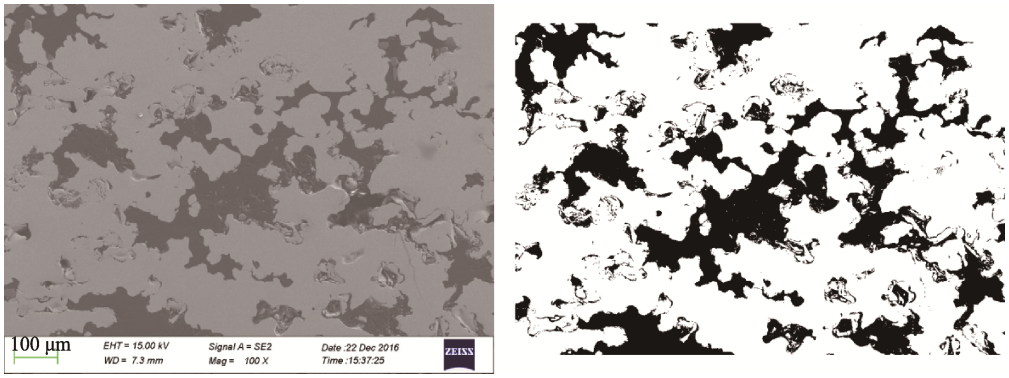



图 4　灰度法测试 SY-01 耐磨层中润滑剂比例

Fig.4 Lubricant ratio of SY-01wear-resistant layer in grayscale method

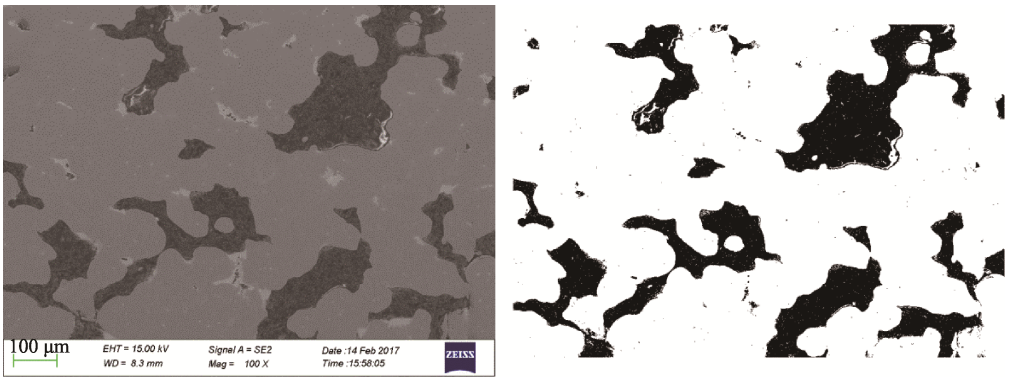



图 5　灰度法测试 SY-02 耐磨层中润滑剂比例

Fig.5 Lubricant ratio of SY-02 wear-resistant layer in grayscale method

取 15 张放大倍数为 100 倍的 SEM 截面照片进行灰度处理，计算耐磨层中润滑剂的成分比例，并取平均值，如图 4、图 5 所示。可以得出，SY-01 试样中润滑剂比例为 11.10%，SY-02 试样中润滑剂比例为 17.90%。

## 2.2　力学性能

### 2.2.1　孔隙率

孔隙率的多少在一定程度上会影响材料的力学性能以及摩擦学性能。实验参照 GB/T 21650.1—2008《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙率》，采用压汞法测烧结层孔隙率。为更加精确地测定耐磨层孔隙率，仅保留耐磨层部分，即将试样加工成 8 mm×8 mm×1 mm 的长方体，最终得到耐磨层孔隙率的结果见图 6、表 1。可以看出，SY-01 试样耐磨层的孔隙率为 28.04%，且其孔径主要分布在 10~100 μm 之间。SY-02 试样耐磨层的孔隙率为 7.43%，且孔径主要分布在 10~100 μm、100~200 μm，孔径尺寸较大。

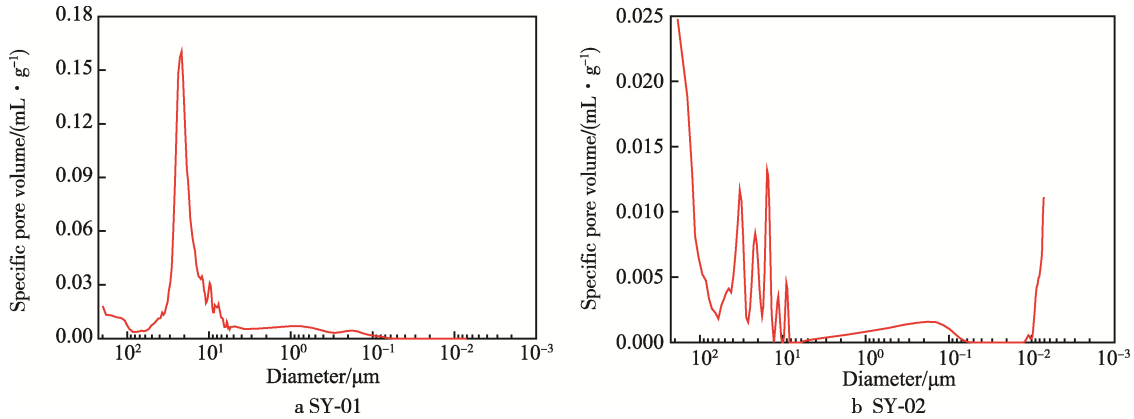



图 6　孔径分布曲线

Fig.6 Pore size distribution curve

表 1　耐磨层孔隙率
Tab.1 Porosity of wear-resistant layer

| Sample | Porosity/% | Wear layer porosity/% | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.0071~0.1 μm | 0.1~1.0 μm | 1.0~10 μm | 10~100 μm | 100~200 μm |
| SY-01 | 28.04 | 0.4 | 8.1 | 14.5 | 70.5 | 6.6 |
| SY-02 | 7.43 | 7 | 12.2 | 4.3 | 40 | 36.5 |

### 2.2.2　显微硬度

由于耐磨层的成分及分布不均匀，为全面考察耐磨层的显微硬度，设定加载载荷为 500 g（500 g 的金刚石压头测量区域大，能较大范围地测量出耐磨层两相共存处的显微硬度），加载时间为 15 s，机器自动打点，多次测量，每 5 个点取一次平均值，随机取 5 个平均值进行显微硬度分布趋势分析，如图 7 所示。可以看出，SY-01 耐磨层的显微硬度分布比较均匀，SY-02 耐磨层不同位置的平均显微硬度值相差较大，即耐磨层的润滑剂分散性较大。

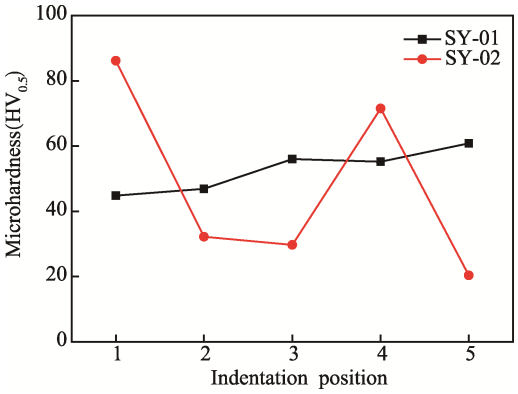
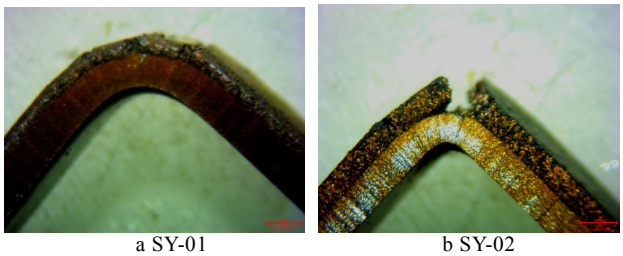



图 7　耐磨层的平均显微硬度趋势分布
Fig.7 Average microhardness trend distribution of wear-resistant layer

### 2.2.3　抗冲击性能

耐磨层的抗冲击性能能够很好地评价耐磨层的抗冲击韧性，以及耐磨层与基体的结合状态。实验参照 GB/T 229—2007，将试样加工成 55 mm×10 mm×3 mm 长方体。采用 XTZ-CT 体视显微镜对冲击后的耐磨层侧面进行观察，如图 8 所示。可以看出，冲击后的 SY-01 试样基体与耐磨层之间并未发生明显的分离，即耐磨层与基体结合状况良好，而且耐磨层表面开裂情况较轻微，这表明耐磨层的延展性较好。受冲击后的 SY-02 试样除中间裂缝外，其余位置与基体贴合情况较好。与 SY-01 试样相比，SY-02 试样耐磨层的延展性不佳。



a SY-01　　b SY-02

图 8　抗冲击实验侧视图
Fig.8 Lateral view of impact test

## 2.3　摩擦学性能

### 2.3.1　不同润滑工况

两种耐磨层在不同润滑工况条件下的摩擦系数随时间变化如图 9 所示。实验中对磨副的表面粗糙度为 1.6 μm，施加载荷为 870 N。可以看出，无论是干摩擦还是油润滑工况，SY-02 耐磨层的摩擦系数始终低于 SY-01。对于 SY-01 耐磨层而言，润滑工况的改变对其摩擦系数的影响较小；对于 SY-02 耐磨层，其油润滑工况下的摩擦系数明显低于干摩擦工况。分析原因认为，SY-01 耐磨层是浸油涂层，在 180 ℃工况下，隐藏在耐磨层中的矿物油会从孔隙中析出。无论润滑工况如何，耐磨层自身就会形成油-石墨复合润滑膜，故其摩擦系

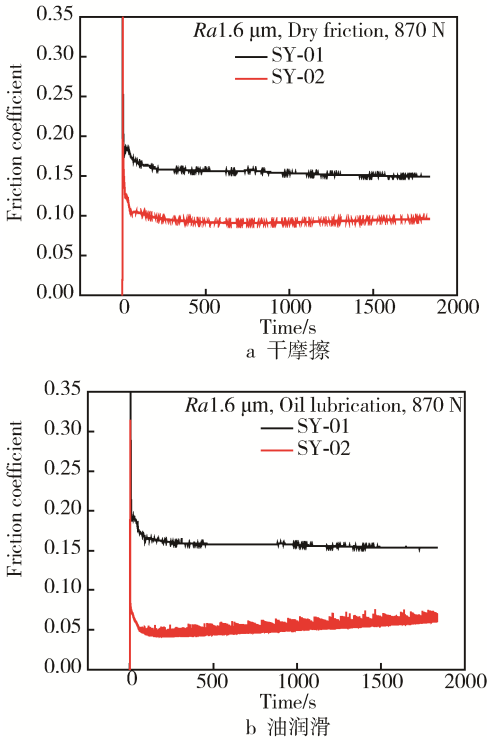



图 9　不同润滑工况下耐磨层摩擦系数随时间的变化曲线
Fig.9 Variation curve of friction coefficient of wear-resistant layer under different lubrication conditions: a) dry friction; b) oil lubrication

数未随润滑工况改变而出现明显变化。

综合观察油润滑工况下两种耐磨层的摩擦曲线波动，虽然 SY-01 耐磨层的摩擦系数高于 SY-02 试样，但其摩擦曲线波动较 SY-02 试样轻微，即油润滑工况下 SY-01 耐磨层摩擦过程更稳定。

### 2.3.2　不同载荷条件

不同载荷条件下耐磨层的摩擦系数如图 10 所示。可以看出，两种耐磨层的摩擦系数均随载荷的增大而升高。在 435 N 和 870 N 载荷下，SY-01 耐磨层的摩擦系数相近。SY-02 耐磨层在不同载荷条件下的摩擦系数相差较大。

在 *Ra*1.6 μm-870 N-干摩擦条件下，对比分析 SY-01、SY-02 两种试样的抗磨损性能，图 11 为这两种耐磨层的三维形貌。可以看出，SY-01 试样的磨痕深度很浅，几乎与未参与摩擦的表面高度相同。对其深度进行测量，得到磨痕深度仅为 3.50 μm。SY-02 试样的磨痕较深，在磨痕底部能清楚地看到明显的犁沟痕迹，通过测量得到磨痕深度为 11.0 μm，约为 SY-01 试样磨痕深度的 3 倍。Duan[14]提出，磨损体积损失与磨屑的产生数量有关，而磨屑的生成又与摩擦过程施加的载荷有关。施加载荷越大，对耐磨层产生的剪切作用越强，磨屑产生得越多。即施加载荷越大，磨损体积损失越严重。在相同的摩擦条件下，SY-01 耐磨层的磨损体积损失小于 SY-02 耐磨层，说明 SY-01 耐磨层的抗磨性优于 SY-02 耐磨层。

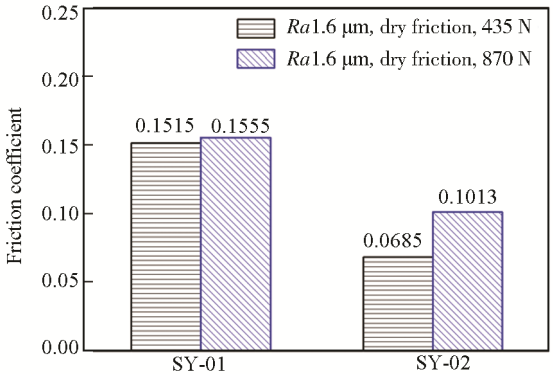



图 10　不同载荷条件下耐磨层摩擦系数柱状图

Fig.10 Friction coefficient histogram under different load conditions

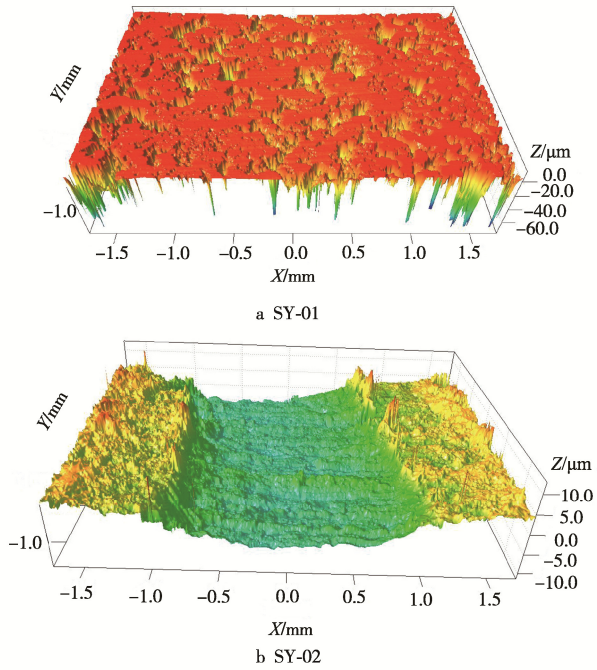



图 11　*Ra*1.6 μm-870 N-干摩擦条件下耐磨层磨痕的三维形貌

Fig.11 Three-dimensional morphology of wear scar under *Ra*1.6 μm-870 N -dry friction conditions

### 2.3.3　耐磨层磨损性能分析

图 12 为 SY-01 试样的磨痕形貌，从放大图中可以看出，磨痕里有明显的犁沟痕迹，与摩擦副的运动方向一致。分析认为，摩擦过程中，较软的粘结相石墨优先去除，致使铜基材料颗粒凸出于耐磨层表面。随着摩擦的进行，摩擦副与铜基材料颗粒接触，使铜基材料颗粒边缘产生较大的剪切应力，导致铜基材料断裂或整体剥落，形成剥落坑。脱落的硬质颗粒又为磨粒磨损提供磨料，形成“三体”磨粒磨损，致使耐磨层磨痕出现犁沟[15]。

SY-02 试样的润滑剂主要成分为聚四氟乙烯（PTFE），PTFE 的不粘性非常突出[16]。本实验中耐磨层由铜基材料与 PTFE 相结合形成，这使得耐磨层保持较高的硬度的同时，又具有良好的润滑性能。分

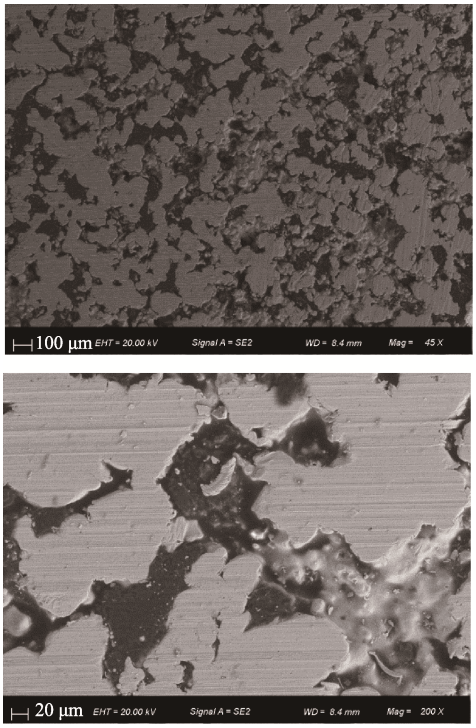



图 12　SY-01 试样的磨痕形貌

Fig.12 Wear scar morphology of SY-01 sample

析 SY-02 试样的磨损性能，从图 13 中 A 区域可以看到，磨痕边缘分布着直径 50 μm 左右的磨屑，图中箭头方向存在许多细微的划痕，这是磨粒磨损的结果。磨粒可能来自于耐磨层中的锡青铜粉，也可能来自对磨件。图中 B 区域灰色物质边缘有明显的微裂纹，通过能谱分析，灰色物质为铜基材料，即磨痕处铜基材料与润滑剂聚四氟乙烯的界面结合情况较差。SY-02 试样的磨损性能主要表现为磨粒磨损。

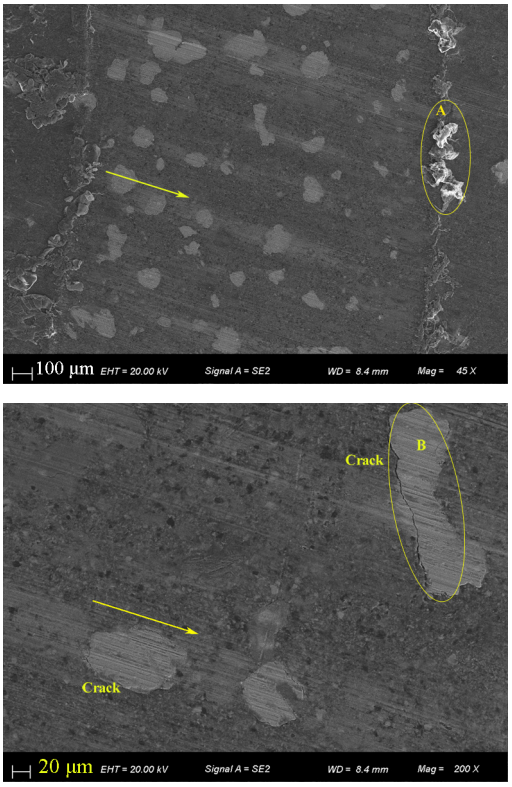



图 13　SY-02 试样的磨痕形貌

Fig.13 Wear scar morphology of SY-02 sample

## 3　结论

文中系统研究了浸油石墨耐磨层（SY-01）及聚四氟乙烯自润滑耐磨层（SY-02）的组织结构、力学性能以及摩擦学性能，得到如下几点结论：

1）SY-01 耐磨层的显微硬度以及抗冲击性能均优于 SY-02 试样。

2）综合比较 SY-01、SY-02 耐磨层在不同载荷、不同润滑条件下的摩擦系数及磨痕深度，可以得出 SY-01 耐磨层的磨痕深度较浅，摩擦学性能较好。

3）SY-01 耐磨层主要磨损形式为磨粒磨损，也伴有粘着磨损。SY-02 耐磨层的主要磨损形式为磨粒磨损。

**参考文献：**

[1] RAJKUMAR K, ARAVINDAN S. Tribological Behavior of Microwave Processed Copper-Nano Graphite Composites[J]. Tribology International, 2013, 57: 282-296.

[2] 宁莉萍, 王齐华, 王琪, 等. 锡青铜网增强锡青铜基自润滑复合材料的机械和摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(5): 380-384.
NING Li-ping , WANG Qi-hua, WANG Qi, et al. Study on Mechanical and tribological Properties of Tin-bronze-net Reinforced Tin-bronze-matrix Self-lubricating Composites[J]. Tribology, 2003, 23(5): 380-384.

[3] 尹延国, 刘君武, 郑治祥, 等. 石墨对铜基自润滑材料高温摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(3): 216-220.
YIN Yan-guo, LIU Jun-wu, ZHENG Zhi-xiang, et al. Effect of Graphite on the Friction and Wear Properties of Cu Alloy-matrix Self-lubricating Composites at Elevated Temperature [J]. Tribology, 2005, 25(3): 216-220.

[4] 李溪滨, 刘如铁, 杨慧敏. 铝铅石墨固体自润滑复合材料的性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 466-469.
LI Xi-bin, LIU Ru-tie, YANG Hui-min. Properties of Solid Self-lubricating Al-Pb-Graphite Composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 466-469.

[5] 张斌, 胡正飞, 何国球, 等. 滑移速度对铜石墨滑板材料摩擦性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2010, 18(3): 363-367.
ZHANG Bin, HU Zheng-fei, HE Guo-qiu, et al. Influence of Sliding Velocity on Friction Properties of Copper-Graphite Slide Plate Materials[J]. Materials Science and Technology, 2010, 18(3): 363-367.

[6] 胡海明, 王科, 王云见. 轮胎模具耐磨板磨损分析[J]. 橡胶工业, 2015, 62(7): 432-435.
HU Hai-ming, WANG Ke, WANG Yun-jian. Analysis on Wear of Slide Plate for Tire Mold[J]. China Rubber Industry, 2015, 62(7): 432-435.

[7] 江茜. 化学复合 Ni-P/Ni-P-PTFE 的工艺优化及镀层性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
JIANG Qian. Technology Optimizing of Electroless Composite Plating Ni-P/Ni-P-PTFE and Coating Performance Research[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.

[8] JIA Z N, YANG Y L, CHEN J J, et al. Influence Serpentine Content on Tribological Behaviors of PTFE/Serpentine Composite under Dry Sliding Condition[J]. Wear, 2010, 268(7-8): 996-1001.

[9] TANG Y P, LIU H Z, ZHAO H J, et al. Friction Wear Properties of Copper Matrix Composites Reinforced

with Short Carbon Fibers[J]. Materials and Design, 2008, 29(1): 257-261.

[10] 杨琳, 易茂中, 冉丽萍, 等. 不同试验模式下 C/C-Cu 复合材料的摩擦磨损特性[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15(3): 241-245.
YANG Lin, YI Mao-zhong, RAN Li-ping, et al. Tribological Characteristic of C/C-Cu Composites under Variable Testing Mode [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2010, 15(3): 241-245.

[11] WU L L, YANG W J, XU J R, et al. Wear Resistance of Graphite/Aluminium Composites That Prepared by Stirring Casting[J]. Advanced Materials Research, 2013, 683: 333-338.

[12] ZHAO Q, LIU Y. Investigation of Graded Ni-Cu-P-PTFE Composite Coatings with Antiscaling Properties[J]. Applied Surface Science, 2004, 229(2): 56-62.

[13] FAN J W, DAI X L, XIE R P, et al. Surface Ferrite Grain Refinement and Mechanical Properties of Low Carbon Steel Plates[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2006, 13(4): 35-39.

[14] DUAN D L, LI S, DUAN X H, et al. Wear Behavior of Thermally Sprayed Coatings under Different Loading Conditions[J]. Tribology Transactions, 2005, 48(1): 45-50.

[15] LIN L, LI G L, WANG H D, et al. Structure and Wear Behavior of NiCr-$Cr_3C_2$ Coatings Sprayed by SPS and HVOF[J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 383- 390.

[16] 李翠, 孙桃, 石国军, 等. 莫来石填充的聚四氟乙烯复合材料及其摩擦学性能[J]. 材料研究学报, 2016, 30(6): 427-437.
LI Cui, SUN Tao, SHI Guo-jun, et al. Polytetrafluoroethylene Composites Filled with Mullite and Its Tribological Performance [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2016, 30(6): 427-437.