

SiO₂ 含量对一种铜锡摩擦材料的摩擦学性能影响

周亚军 陈亚枫 王浩瀚

黄河科技学院工学部, 河南 郑州 450063

[摘要] 采用热压烧结法制备了不同 SiO₂ 含量及颗粒度铜基复合材料, 并对铜基摩擦材料的力学性能和摩擦磨损性能进行测试。力学性能测试表明颗粒度较细 1.25%SiO₂/铜基复合材料的整体性能较好。采用 X 射线衍射法对摩擦材料进行物相分析, 并结合扫描电镜观察摩擦材料的微观组织形貌, 发现各组元弥散分布在基体中, 与基体结合较好。SiO₂ 的加入有助于提高复合材料的摩擦系数, 但 SiO₂ 与基体无反应, 界面结合强度不高, 在高速重载工况下, SiO₂ 容易脱落而造成第三体摩擦, 从而使得摩擦材料的稳定性下降。

[关键词] 铜基摩擦材料; 热压烧结; 力学性能; 摩擦系数; 弥散强化

DOI: 10.33142/aem.v4i12.7542

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

Effect of SiO₂ Content on Tribological Properties of a Copper-tin Friction Material

ZHOU Yajun, CHEN Yafeng, WANG Haohan

Faculty of Engineering, Huanghe S&T University, Zhengzhou, He'nan, 450063, China

Abstract: Copper matrix composites with different SiO₂ content and particle size were prepared by hot-pressing sintering method, and the mechanical properties and friction and wear properties of copper matrix friction materials were tested. The mechanical property test shows that the overall performance of 1.25% SiO₂/copper matrix composite with finer particle size is better. The phase analysis of the friction material was carried out by X-ray diffraction, and the microstructure and morphology of the friction material were observed by scanning electron microscope. It was found that the components were dispersed in the matrix and combined well with the matrix. The addition of SiO₂ helps to improve the friction coefficient of the composite, but SiO₂ has no reaction with the matrix, and the interface bonding strength is not high. Under high-speed and heavy-load conditions, SiO₂ is easy to fall off, resulting in the third body friction, thus reducing the stability of the friction material.

Keywords: copper base friction material; hot press sintering; mechanical properties; friction coefficient; dispersion strengthening

引言

众所周知, 铁路是国家的重要基础设施, 也是国民经济运行的大动脉, 铁路的高效稳定运行对我国社会经济的发展 and 国防起着重要的作用。近年来, 我国高速列车快速发展, 2022 年 6 月, 中国铁路营运总里程突破 15.2 万公里, 高铁运营里程突破 4 万公里, 覆盖 80% 以上的大城市^[1]。我国高速铁路的总里程位居世界第一。

随着列车运行速度的提高, 列车制动过程中的制动安全性受到越来越多的关注, 以 300km/h 运行的 CRH380 列车为例, 在紧急情况下, 摩擦制动系统必须能够使列车在 3.8km 的安全制动距离内停车, 通过摩擦制动, 列车的动能短时间内急剧转化为刹车片的热能, 短时间内散失的能量密度达到 450J/mm², 而刹车片的瞬时温度则可达 1000℃ 以上^[2]。在这种工况下, 要求高铁用摩擦材料具有高的耐热性, 摩擦系数稳定, 耐磨性和抗粘结性好, 并且有足够的机械强度以及对环境友好性等一系列特点^[3]。因此, 高速列车用摩擦材料的性能要求越来越高。然而, 我国目前高铁制动用刹车片材料大部分依靠进口。因此, 开展高速列车制动用铜基摩擦材料的深入研究, 对我国高速列车制动技术的发展和经济效益的提高具有重要意义。

粉末冶金摩擦材料是以金属粉末为基础, 加入摩擦组元、润滑组元、强化组元等成分, 然后均匀混合、压制和烧结而成的。通常由金属基体、摩擦组元和润滑组元组成。粉末冶金摩擦材料可以根据不同的需要调整基体组元、润滑组元、摩擦组元等, 开发出满足使用性能要求的粉末冶金摩擦材料。由于铜的导热率高, 热膨胀系数低, 具有良好的耐热、耐蚀与化学稳定性, 因此, 高铁用刹车片材料主要将铜作为基体组元, 以适应高温制动环境, 但是由于纯铜的强度较低, 因此通常以铁粉、锡粉以及微量合金等作为强化组元, 增强基体的强度和抗冲击性。

Rodrigues 等人^[4]研究了纳米级和微米级铜粉对铜基摩擦材料的性能影响, 发现铜粉越细, 复合材料的摩擦系数越大。这是因为铜粉颗粒尺寸较大时, 在摩擦过程中不容易迁移到对磨件表面, 而材料中的铁在摩擦过程中容易氧化而在界面上形成致密的氧化层, 导致摩擦系数降低; 而当铜粉颗粒尺寸较小时, 阻止了铁的过多氧化, 因此界面摩擦系数有所提高。Su 等^[5]发现在摩擦界面上外加铜粉时, 低速低压工况下刹车片的摩擦系数增大, 而高速高压下刹车片的摩擦系数变化不大, 这主要是因为高速高压下, 刹车片表面温度升高, 使得铜粉与刹车片粘结在一起, 生

成了更加平整顺滑的摩擦表面。在摩擦材料中,摩擦层(或称第三体)的形成对摩擦材料的性能起着重要作用^[6]。由于第三体阻隔了摩擦材料与对磨件的直接接触,因此第三体微观结构和组成极大地影响着材料的摩擦系数^[7]。

目前铜合金的强化手段主要有固溶强化,细晶强化,形变强化,第二相强化等。在粉末冶金制备工艺中,固溶强化或者第二相强化是常用且易实现的手段。第二相强化,如Cu-Ni-Si系^[8-9]及Cu-Cr系^[10-11]等;固溶强化方法,如Cu-Sn、Cu-Mg、Cu-Ag系等。王静波等^[12]采用粉末冶金法制备了Cu-Sn复合材料,发现在不同条件下,表面润滑层的组分不太相同。在室温条件下,磨损表面含有石墨、Pb和SnO₂等组成的复合摩擦层,在高温下,Pb和Cu发生氧化,摩擦层由石墨、Pb₂O₃和CuO等组成。姚冠新等^[13]发现Sn与Cu在烧结过程中可以在界面形成Cu-Sn合金,Al、Fe与Cu形成铝铁青铜,均起到了固溶强化的作用,但低熔点的Sn和Al在高温摩擦过程中可能产生瞬时液相,导致摩擦表面摩擦阻力下降,从而导致制动性能变差。YAO等^[14]探讨了多种铜锡合金为基体的摩擦材料的摩擦磨损性能。结果表明微量的Sn、Zn、Ni(4%左右)有利于提高材料的摩擦因数和耐磨性,但是当这些元素含量变大时,反而降低了材料的摩擦因数。这是由于合金元素的固溶强化能力有限,当含量变大时,这些微量元素呈游离态存在,不能形成较好的结合强度,因此,反而降低了材料的力学性能和摩擦系数。

为了减少摩擦材料和对磨件的磨损,以提高使用寿命,摩擦材料中需要添加润滑组元来提高材料的抗粘结性能,延长摩擦副的寿命,起到减磨及稳定磨损的作用。常用的润滑组元有石墨和金属硫化物等,这类材料具有特殊的晶体结构,在摩擦力的作用下易于滑动,从而起到润滑作用^[15]。由于润滑组元常温下一般不与其他组元发生反应,因此润滑相在复合材料中的均匀分布非常重要,其含量大小也对复合材料的性能影响较大,当含量较小时,润滑作用不大,当含量较大时,割裂了基体合金的位错滑移运动,使复合材料的塑韧性降低。理想的复合材料是金属化合物塑性和硬度适当,包裹着颗粒大小适当的石墨和二氧化硅等润滑组元和摩擦组元,使其均匀分布。

鳞片状石墨是常用的润滑组元,Su^[16]等人研究了石墨的含量对摩擦系数的影响,在不同速度下,石墨作用的机制有所不同。在低速下,由于石墨粘着堆积成固体润滑颗粒,降低了铜之间的结合程度,减缓了铜的塑性变形。在高速下,由于剥层磨损使得石墨会在表面上涂抹分散,直接隔离金属与金属接触,并在摩擦副之间起润滑作用。在摩擦表面形成薄而紧致的富石墨润滑层,能增强第三体的流动性,有利于增加接触面积,降低应力集中,起稳定摩擦系数、降低磨损量的作用。Mushtaq^[17]在Fe-Cu-Sn合金中添加了0%~3%的MoS₂,研究了MoS₂对复合材料摩擦性能的影响,发现随着MoS₂的含量增加,复合材料的硬度和耐磨性提高,磨损量降

低,磨粒磨损越来越轻微。这是由于MoS₂具有三明治状层状结构,Mo原子在两层S原子中间,各层之间由较弱的范德华力结合,因此在较低的剪切力作用下即可滑动。因此,添加二硫化钼能减少磨损和降低摩擦系数。

对于摩擦组元,常用的主要以陶瓷颗粒和硬质合金颗粒等高硬度材料为主,如SiO₂,SiC,Al₂O₃,ZrO₂等,以提高材料的摩擦系数和耐磨性,防止高温下对磨件的焊接^[18]。SiO₂颗粒由于价格便宜,硬度较高,犁削作用较强,可起到增加摩擦因数的作用,是经济实惠的摩擦组元。SiO₂与基体一般不发生相互作用,润湿性较小,其不规则形状凸出于摩擦表面,阻碍了摩擦副之间的相对运动,从而提高了材料的摩擦系数。但是在不同的制备工艺及配下方, SiO₂的添加量有所不同,含量过高,将使对磨件过度磨损,摩擦系数过大;含量过低,则起不到增加摩擦系数的作用。

由以上分析可知,材料中的成份对摩擦性能的作用一方面与摩擦条件有关,另一方面也跟与其他元素的交互作用有关^[19],影响机制比较复杂。因此,本文主要就SiO₂的含量对铜基摩擦材料的性能影响进行研究,以期找到合适的配比,为铜基摩擦材料的制备提供借鉴。

2 铜基摩擦材料制备

2.1 材料配置

本次实验所用元素主要有Cu,Fe,Sn,Mn,Cr,MoS₂、SiO₂和石墨等粉末。其中Cu为基体组元;Fe、Sn、Mn、Cr四种元素作为强化组元,其中Fe元素能够提高基体的抗冲击性能;Sn、Cr元素主要起固溶强化作用;Mn元素易和氧气反应,起到脱氧的作用,MoS₂和石墨粉作为润滑组元;SiO₂作为摩擦性能的调节剂。本文主要研究SiO₂的比例及颗粒大小对复合材料性能的影响,并设置一组空白对照组,具体配方及试样代号如表1所示。

表1 铜基复合材料配方表

试样 代号	Cu	Fe	Cr	Sn	Mn	MoS ₂	SiO ₂ (300目)	SiO ₂ (2000目)	C
S1	余量	15%	4%	3%	3%	3%	0.00%	0.00%	5%
S2	余量	15%	4%	3%	3%	3%	0.00%	0.50%	5%
S3	余量	15%	4%	3%	3%	3%	0.00%	1.25%	5%
S4	余量	15%	4%	3%	3%	3%	0.00%	2.00%	5%
S5	余量	15%	4%	3%	3%	3%	0.50%	0.00%	5%
S6	余量	15%	4%	3%	3%	3%	1.25%	0.00%	5%
S7	余量	15%	4%	3%	3%	3%	2%	0.00%	5%

2.2 材料制备工艺

将原料粉末在真空干燥箱中干燥处理后,用电子天平按照表1所列原料配比称取原料粉末,而后放入三维混料机中进行混料,混料时间2小时。而后将混合好的粉末装在石墨模具中,放入真空热压烧结机中进行烧结,烧结工艺如表2所示。

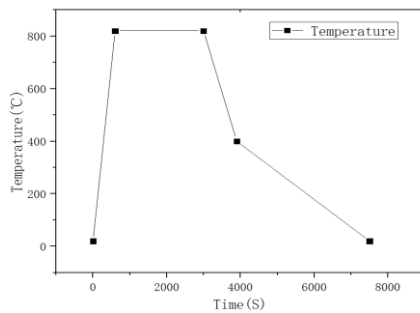


图1 烧结工艺曲线图

3 性能测试

3.1 密度测试

利用阿基米德排水法测试样的密度,计算出复合材料的实际密度,与理论密度做对比,如图2所示,并与复合材料的理论密度进行对比,如图3所示。可以看出, SiO_2 的比例及颗粒大小对复合材料的密度影响不大。由于两种不同粒径的 SiO_2 含量的不断增多,材料的相对密度整体出现先升高后降低的情形,最初密度增加的原因是因为一些小粒径的 SiO_2 可以填充材料内部的大孔隙,同时在烧结过程中,颗粒之间相互扩散,提高了烧结密度,降低了孔隙率,使得材料密度增大;当 SiO_2 含量继续增加时, SiO_2 的分散性不均匀,阻碍了基体材料进一步扩散,从而导致孔隙率增加,试样的相对密度降低。其中含 2000 目 SiO_2 的复合材料的相对密度高于 300 目的 SiO_2 复合材料,其中粒径大小起着关键作用,粒径较小的 SiO_2 填充孔隙时更容易,试样的致密度得到增大。通过图表可以看出, SiO_2 含量在 0.5%到 1.25%之间时,试样的相对密度最好。

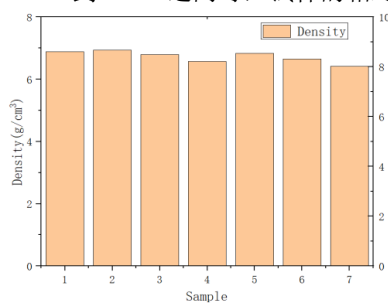


图2 不同配比试样的实际密度

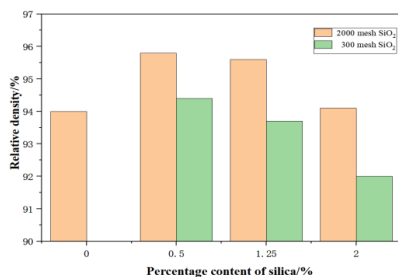


图3 不同含量 SiO_2 -铜基复合材料的相对密度

3.2 硬度测试

在金属材料中,硬度是衡量力学性能的一个重要指标,

它在某种程度上可以反映出微凸体对材料表面的挤压程度,可以作为判别材料耐磨性好坏的依据。

使用 HVS-1000 型数显显微硬度计测量材料硬度,设置载荷为 0.2kgf,保荷时间为 17s,测量五次求其平均值。测得的显微硬度如图4所示。

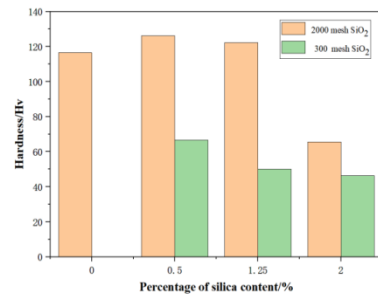


图4 不同含量 SiO_2 增强铜基材料显微硬度

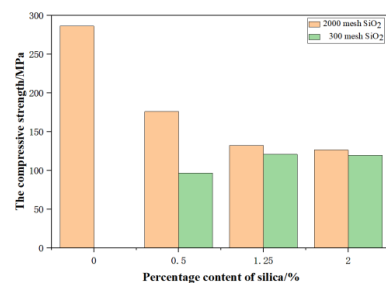


图5 不同含量 SiO_2 增强铜基材料抗压强度

可以看出,在加入两种不同粒径的 SiO_2 后,显微硬度变化不同,这与 SiO_2 和基体材料的结合性不好有关。加入 2000 目 SiO_2 后,硬度随着含量的增多先降低后增加,而 300 目的 SiO_2 硬度是随着含量增多而减少。2000 目 SiO_2 出现此现象是因为团聚度增高,结合性变弱,材料孔隙率增加所致,300 目 SiO_2 变化趋势可能与工艺过程有关,基本变化数值不大。综合分析 SiO_2 含量在 0.5%到 1.25%时,两种复合材料的硬度较高。

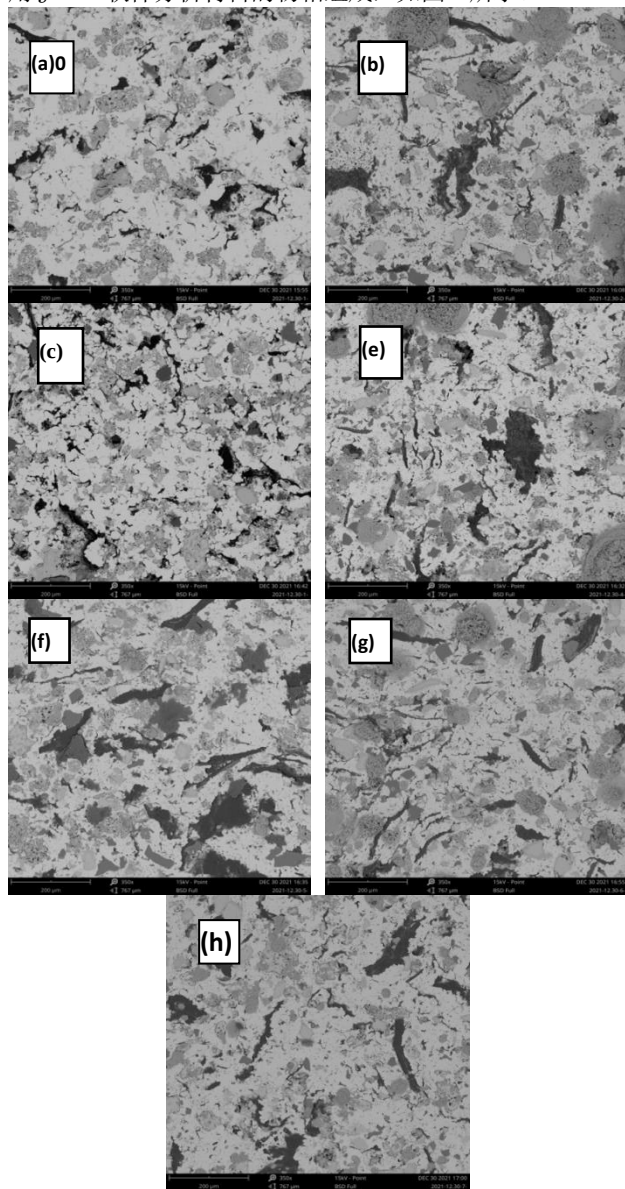
3.3 抗压强度测试

由于摩擦材料在工作中主要受剪切力和正压力,因此需要足够的抗压强度。本项目使用新三思(SANS)拉伸试验机测试复合材料的抗压强度,测试结果如图5所示。可知, SiO_2 的添加复合材料的抗压强度下降。但 2000 目的 SiO_2 -Cu 基复合材料比 300 目的复合材料的抗压性能要好。对于加入 2000 目 SiO_2 的材料来说,随着 SiO_2 百分比含量的增多,抗压强度逐渐降低,每次降低的幅度逐渐变小,然后趋于平稳。在 300 目 SiO_2 试样中,抗压强度在一定程度上也有所下降,但呈现先降低后增大的趋势。这是因为较细的 SiO_2 颗粒比表面积较大,当含量较多时, SiO_2 本身的团聚对复合材料的结合强度造成破坏;而 300 目的 SiO_2 几乎没有团聚,因此其强度变化不大。综合分析在含量为 0.5%到 1.25%之间时,两种材料的试样抗压强度较高。300 目的 SiO_2 与 2000 目 SiO_2 相对比,同等比例下,2000

目 SiO_2 的加入比 300 目 SiO_2 试样的抗压强度更高一点, 这是由于纳米 SiO_2 的颗粒度比较小, 相对而言更容易填充到烧结缝隙中, 对基体材料的割裂影响较小, 因此, 抗压强度会高一些。

4 微观组织观察及分析

由于 2000 目 SiO_2 复合材料的力学性能较好, 因此, 只对 2000 目 SiO_2 -Cu 复合材料进行显微组织观察及分析, 将此 7 种试样进行打磨抛光, 并用浓度为 2~4% 三氯化铁溶液进行腐蚀, 用 Phenom Pro XL 台式扫描电镜进行显微组织观察及分析, 如图 6 所示。并使用德国布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪对试样进行 X 射线扫描, 扫描角度为 $20\sim 110^\circ$, 用 JADE6 软件分析材料的物相组成, 如图 7 所示。



(a) 空白组 (b) 0.5 SiO_2 -Cu (c) 0.5 SiO_2 -Cu (d) 2 SiO_2 -Cu
(e) 2 SiO_2 -Cu (f) SiO_2 -Cu (g) 1.25%2000 目
图 6 SiO_2 -Cu 复合材料试样显微组织

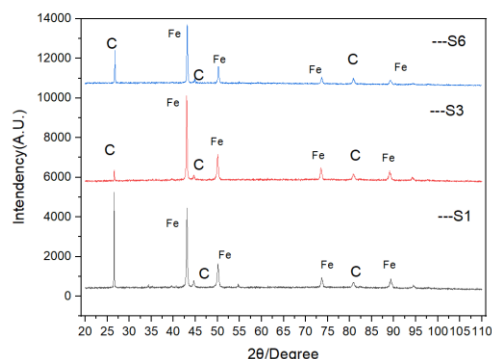


图 7 试样 S1/S3/S6 的 XRD 图谱

由图 6 可以看出, 各组元均匀分布于基体材料中, 颗粒之间结合较好, 结合面处无明显缝隙, 从组织分布可以看出材料的致密度较高, 这与前述力学性能的测试结果相一致。 SiO_2 呈不规则状, 整体分布比较均匀, 从图 7 的 XRD 图谱可以看出, SiO_2 含量的微量变化没有对复合材料的组分产生影响, 虽然由于 SiO_2 含量较少, 在 XRD 图谱中未能发现明显的波峰。但是不同比例的 SiO_2 复合材料的 XRD 图谱均相同, 证明在 820°C 烧结工艺下, SiO_2 化学性质仍旧比较稳定, 不与任何元素发生反应。而 Cu 和 Fe、Cr、Sn 等金属元素形成复杂化合物, 主要分布在晶界处, 起到第二相强化和固溶强化的作用。

5 摩擦性能测试

根据前面力学测试结果与微观形貌分析, 可以得出得出 3 号试样的综合性能较好, 因此, 选取 3 号试样进行摩擦性能测试。采用 MMW-1 型立式万能摩擦磨损试验机研究 3 号试样在不同加载压力下摩擦材料的摩擦系数, 研究摩擦系数的随加载压力的变化情况。采用小销盘摩擦副的摩擦方法进行测试, 试验力设置为 20N, 40N, 60N, 80N, 主轴转速为 420r/min, 实验时间设为 10min。得出实验数据如图 8 所示。

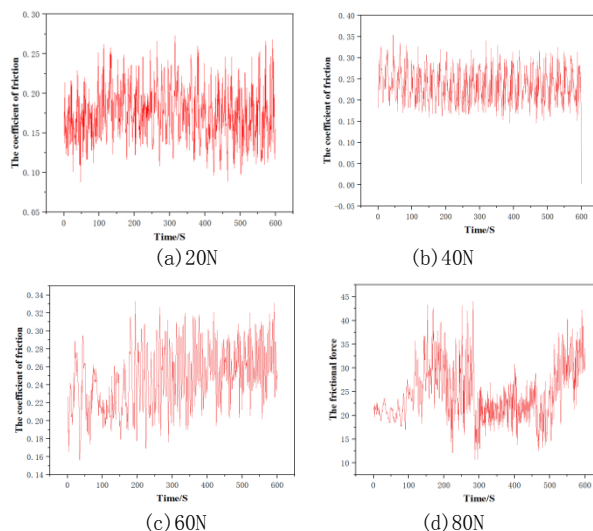


图 8 不同加载条件下摩擦系数——时间变化图

由图 8 可知,随着加载力的增加,其摩擦力和摩擦系数也随之增加,这与赫兹接触应力理论相吻合,当加载力增加到 80N 时,摩擦系数的稳定性降低。在 Phenom Pro XL 台式扫描电镜下观察试样磨损后的表面形貌,如图 9 所示,可以看出磨损后的表面存在犁沟,因此试样磨损主要以磨粒磨损为主。这是因为试样表面微凸体比较硬,在与对磨件的相对滑动中,使表面剪切、犁皱和切削,从而产生槽状的磨痕。另外,磨粒对表面反复挤压和冲击,塑性表面被挤出层状或鳞片状的疲劳剥落磨屑。随着加载力的不断增加,犁沟的深度也逐渐变深。在摩擦过程中,基体表面的硬质颗粒和石墨率先脱落,形成磨粒磨损。当加载力增加或者转速增加时,试样中脱落的脆性磨屑会显著增多,这些磨屑在对偶件中,形成了第三体磨损,从而造成了试样的过度磨损,以及摩擦系数的不稳定。由此可得出该材料允许的加载压力不超过 80N。

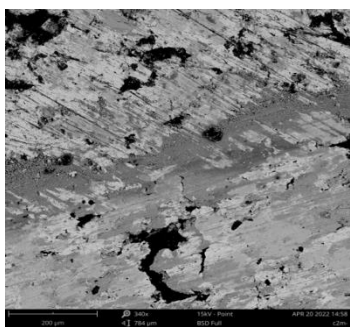


图 9 试样 3 磨损的后表面形貌

6 结论

本文主要研究 SiO_2 比例及颗粒度对铜基摩擦材料中的性能影响。通过对摩擦材料进行力学性能测试,结果表明:(1)随着 SiO_2 含量的增加,材料的密度有所降低;加入两种不同粒径的 SiO_2 对材料的密度影响趋势相同。添加 300 目 SiO_2 的摩擦材料,其硬度随 SiO_2 含量的增加而逐渐降低;但是随着 2000 目 SiO_2 的增加,摩擦材料的硬度先增加后减小,在 2000 目 SiO_2 含量 0.5%到 1.25%之间时,材料硬度性能较优异。(2)对材料的抗压强度而言,2000 目 SiO_2 的含量占比越高,其抗压强度会逐渐降低,对于 300 目 SiO_2 来说,其变化表明恰恰相反。总体来说, SiO_2 含量为 0.5%~1.25% (2000 目) 时,复合材料的整体力学性能较好,这是由于 SiO_2 的颗粒度较小时,能更好地在基体中均匀分散,与基体材料结合更为紧密,因此,材料的致密度更好,使得其整体力学性能得以提高。总体来说,2000 目 SiO_2 含量 0.5%到 1.25%之间时,材料的整体性能较优异。

对力学性能较好的 3 号试样进行摩擦性能测试,结果表明,随着载荷的增加,复合材料的摩擦系数会有所提升。在加载压力为 20~60N 时,该材料的摩擦系数比较平稳,但加载力增大到 80N 时,摩擦系数的波动性增大,产生噪

声、振动等现象,因此,适宜的加载压力应小于 80N。

基金项目:河南省教育厅重点科技攻关项目-基于增材制造的铜基复合材料制备技术及性能研究(编号 21A460020);郑州市基础研究及应用基础研究专项基金资助项目-石墨镀铜制备工艺对铜基摩擦材料的性能影响研究(编号 ZZSZX202105)。

【参考文献】

- [1]张凡,马晓玥.中国高铁在合作开放中走向世界[N].中国贸易报,2022-11-17(4).
- [2]Zhou H B, Yao P P, Xiao Y L, et al. Friction and wear maps of copper metal matrix composites with different iron volume content[J]. Tribology International, 2019, 132(9): 199-210.
- [3]张鹏.高铁用铜基粉末冶金闸片的设计,制备和摩擦行为研究[D].北京:北京科技大学,2020.
- [4]Rodrigues A C P, Yonamine T, Sinatora A, et al. Pin-on-disc tribotests with the addition of Cu particles as an interfacial media: Characterization of disc tribosurfaces using SEM-FIB techniques[J]. Tribology International, 2016(14): 351-359.
- [5]Su L L, Gao F, Han X M. Effect of copper powder third body on tribological property of copper-based friction materials[J]. Tribology International Blau, 2015, 90(5): 420-425.
- [6]CLAughlin J C. Effects of water films and sliding speed on the frictional behavior of truck disc brake materials[J]. Tribology International, 2003, 36(8): 15.
- [7]Godet M. The third-body approach[J]. A mechanical view of wear, 1984, 100(8): 52.
- [8]Yi, Jia YL, Zhao Y. Precipitation behavior of Cu-3.0Ni-0.72Si alloy[J]. Acta Materialia, 2019, 166(2): 61-70.
- [9]Monzen R, Watanabe C. Microstructure and mechanical properties of Cu-Ni-Si alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 484(1): 117-119.
- [10]Yuan Y, Li Z, Xiao Z, et al. Microstructure evolution and properties of Cu-Cr alloy during continuous extrusion process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 703(8): 454-460.
- [11]Peng L M, Mao X M, Xu K D, et al. Property and thermal stability of in situ composite Cu-Cr alloy contact cable[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 166(2): 193-198.

- [12]王静波,吕晋军,宁莉萍,等.锡青铜基自润滑材料的摩擦学特性研究[J].摩擦学学报,2001(2):110-113.
- [13]姚冠新,牛华伟.镍对铜基粉末冶金摩擦材料摩擦磨损性能的影响[J].热加工工艺,2016,45(8):121-124.
- [14]YAO Pingping,XIONG Xiang,L I Shipeng,et al. The effects of alloy elements Zn /Ni on the properties of copper-based brake materials [J]. Lubrication Engineering, 2006 (4):1-4.
- [15]孙忠刚,高飞,王德庆.锡对粉末冶金铜基摩擦材料摩擦磨损性能的影响[J].润滑与密封,2014,39(12):29-33.
- [16]Su L ,Gao F ,Han X ,et al. Tribological Behavior of Copper - Graphite Powder Third Body on Copper-Based Friction Materials[J]. Tribology Letters, 2015, 60 (2):30.
- [17]Mushtaq S,Wani M F,Nadeem M,et al. A study on friction and wear characteristics of Fe-Cu-Sn alloy with MoS_2 as solid lubricant under dry conditions[J]. Sadhana, 2019, 44 (12):78.
- [18]刘建秀.铜基粉末冶金摩擦材料研制及其高温疲劳磨损和冲击性能研究[D].四川:中国工程物理研究院,2004.
- [19]张学良.高速列车用 Cu 基粉末冶金闸片材料的成分配比与性能研究[D].洛阳:河南科技大学,2017.
- 作者简介:周亚军(1980-),女,副教授,毕业于郑州轻工业大学,现就职于黄河科技学院材料科教中心。