

纳米SiO₂对铜基摩擦材料摩擦学性能的影响

杜建华, 刘贵民, 谢凤宽, 李超, 韩文政

(装甲兵工程学院 装备再制造工程系, 北京 100072)

摘要: 采用粉末冶金法制备添加 0.75% 的纳米SiO₂(n-SiO₂)和 0.75% Cu包覆纳米SiO₂(Cu/n-SiO₂)复合粉体的新型铜基摩擦材料。采用惯性台架实验机, 研究比较两种材料与未添加纳米SiO₂的材料的摩擦学性能。结果表明: 在铜基摩擦材料中添加微量n-SiO₂可改善材料的耐磨性和耐热性; 添加Cu/n-SiO₂的铜基摩擦材料, 耐热性提高 32%, 耐磨性提高 2.02 倍; 添加n-SiO₂的摩擦材料, 耐热性提高 7%, 耐磨性提高 18%; 经铜包覆处理后的n-SiO₂对材料性能的影响优于未处理的n-SiO₂。

关键词: 铜基摩擦材料; 纳米SiO₂; 摩擦; 磨损; 粉末冶金

中图分类号: TB 125

文献标识码: A

Effect of nano-SiO₂ on tribological properties of Cu-based friction materials

DU Jian-hua, LIU Gui-min, XIE Feng-kuan, LI Chao, HAN Wen-zheng

(Department of Arming Remanufacture Engineering, Academy of Armored Force Engineering,
Beijing 100072, China)

Abstract: Two types of Cu-based friction materials with 0.75% nano-SiO₂ and 0.75% Cu-coated nano-SiO₂ (Cu/nano-SiO₂) were obtained by powder metallurgy processes, respectively. The tribological properties of the two types of friction materials were investigated by using inertia friction tester and compared with that of the friction materials without nano-SiO₂. The results show that a small quantity of nano-SiO₂ can improve the heat resistance and the wear resistance of the friction materials, the heat resistance and the wear resistance of the friction materials with 0.75% Cu/nano-SiO₂ are respectively improved by 32% and 2.02 times. While for the friction materials with 0.75% nano-SiO₂, the heat resistance and the wear resistance are improved by 7% and 18%, respectively. Cu-coated nano-SiO₂ exists a more obvious effect on the tribological properties than nano-SiO₂.

Key words: Cu-based friction material; nano-SiO₂; friction; wear; powder metallurgy

铜基摩擦材料是以铜及铜合金为基体, 添加摩擦剂和润滑剂, 采用粉末冶金法制备的多元复合材料。因其具有良好的导热性、耐磨性, 摩擦因数高等优点而应用于重载车辆、高速列车、坦克传动系统的离合器和制动器中。目前随着这些设备向高速、重载方向的发展, 以及离合器、制动器结构设计的紧凑性要求, 对铜基摩擦材料的耐磨性和耐热性提出了更高要求, 特别是高温制动稳定性。因此研究开发具有优异性能

的新型铜基摩擦材料十分重要和迫切。为提高铜基摩擦材料的耐热性和耐磨性, 主要途径有: 添加Sn、Zn、Al等合金元素来强化提高基体的耐磨性和耐热强度^[1-2]; 通过改变材料的摩擦剂与润滑剂, 调节材料的成分, 如添加Fe和石墨等耐高温、耐磨材料来提高摩擦材料的整体性能等^[3-7]。

目前铜基纳米复合材料的研究成果表明^[8-11]: 纳米Al₂O₃、纳米ZrO₂等纳米级氧化物作为弥散增强相

所制备的弥散强化铜基复合材料,在保持铜本身高导热性能的同时还大幅度提高了强度及抗高温软化特性,具有其它强化方法无法比拟的优点。因此,将纳米材料应用于铜基摩擦材料,为改善摩擦材料的摩擦学性能提供了新途径。本文作者采用粉末冶金法,分别制备了添加 0.75% 的纳米 SiO_2 (n- SiO_2)和Cu包覆纳米 SiO_2 (Cu/n- SiO_2)复合粉体的新型铜基湿式摩擦材料。通过湿式摩擦材料的台架实验,研究添加n- SiO_2 的铜基摩擦材料在湿式工况下的摩擦学性能。

1 实验

1.1 实验原料及制备方法

实验所用原材料有电解铜粉(纯度 99.8%, 平均粒度约 74 μm)、雾化锡粉(纯度 98%, 平均粒度约 43 μm)、雾化锌粉(纯度 98%, 平均粒度约 43 μm)、鳞片状天然石墨、微米级 SiO_2 和n- SiO_2 。纳米 SiO_2 为舟山明日纳米有限公司生产,其物理性能见表 1。Cu/n- SiO_2 复合粉体采用歧化反应法,通过非均相沉积,在n- SiO_2 表面沉积包覆一层Cu,从而实现Cu对n- SiO_2 的表面包覆改性^[13]。n- SiO_2 用Cu包覆处理前、后的TEM像见图 1,可见未包覆处理的n- SiO_2 存在团聚现象;类球形的Cu/n- SiO_2 复合颗粒粒径约 200 nm,颗粒内含有均匀分散的n- SiO_2 。

表 1 纳米 SiO_2 的物理性能^[12]

Table 1 Physical parameters of nano- SiO_2 ^[12]

Particle diameter/nm	Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Apparent density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
30 $\pm$ 5	160 $\pm$ 20	< 0.11
Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Melting point/	Thermal expansion coefficient/ K^{-1}
2.66	1 713	< 3.94×10^{-9}

实验中试样的编号和材料配比见表 2。材料的制备采用先冷压成形再加压烧结的工艺。按表 2 配比称取粉末,置于小型V型混料机中混合 2~4 h,然后在钢模中将粉末压制成密度为 4.5 g/cm^3 的坯块;将压坯在钟罩炉中于 1.0~4.0 MPa压力下烧结,烧结温度为 850~950,平均升温速率为 5 /min,在烧结过程中采用还原性保护气氛。

1.2 性能测定

按照 GB10421—1989 和 GB—5164 分别测试 3 种材料的密度和孔隙率。按照 JB/T7909—1999 测定试样

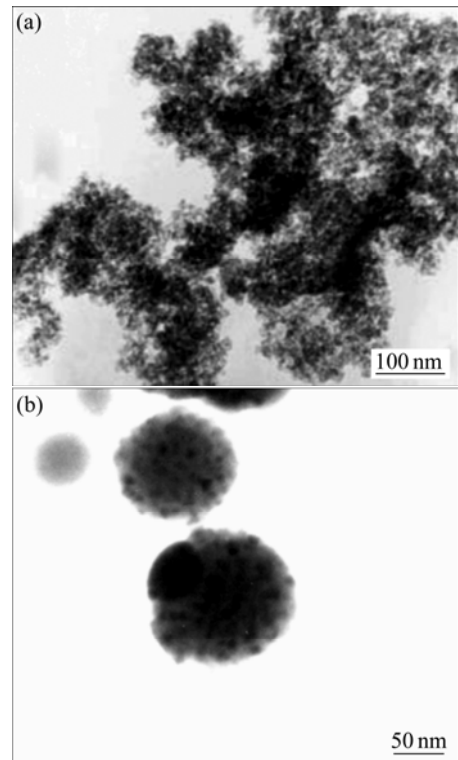


图 1 包覆前、后n- SiO_2 的TEM像

Fig.1 TEM images of n- SiO_2 : (a) Original n- SiO_2 ; (b) Cu/n- SiO_2 composite particles

表 2 材料的配比

Table 2 Composition of friction materials

Sample	Mass fraction/%				
	Cu, Sn, Zn alloy	Graphite	SiO_2	n- SiO_2	Cu/n- SiO_2
A1	60~80	17~20	3~5		
A2	60~80	17~20	3~5	0.75	
A3	60~80	17~20	3~5		0.75

在润滑条件下的摩擦因数、磨损率和耐热系数。实验设备采用杭州粉末冶金研究所的“HF-85WT型”湿式摩擦材料摩擦性能实验机。摩擦副组成:摩擦片外径 230 mm,内径 190 mm,槽形为螺旋槽加径向槽;对偶片为 65Mn钢,表面粗糙度 $Ra1.6$,硬度HRC38~45。实验条件如下:平均功率密度 115 W/cm^2 ,接合频率 3 次/min,接合时间(1 $\pm$ 0.1) s,转动惯量 2.76 $\text{kg}\cdot\text{m}^2$,润滑油为 8 号液力传动油,给油量 8 $\text{mL}/(\text{cm}^2\cdot\text{min})$,进口处油温(80 $\pm$ 5)。采用扫描电子显微镜(SEM)观察材料的横断面形貌。

2 结果与分析

2.1 摩擦材料的物理性能

经测定,3 种摩擦材料的表观密度、孔隙度见表 3。

表 3 摩擦材料的密度和孔隙度

Sample	Density/(g·cm ⁻³)	Porosity/%
A1	4.48	7.20
A2	4.05	11.70
A3	4.42	8.68

可以看出, 加入未经包覆处理的n-SiO₂(A2), 将降低摩擦材料的密度并增大孔隙度; 而Cu/n-SiO₂对摩擦材料的密度影响较小, 但孔隙度略有增大(A3)。n-SiO₂影响材料的烧结致密化。由于n-SiO₂与铜基体之间为陶瓷颗粒与金属直接接触, 而采用Cu/n-SiO₂复合粉体后, 铜-铜界面替代了铜-陶瓷颗粒界面, 改善了n-SiO₂与铜基合金的结合状态, 因此改善了材料的成形性, 并减小n-SiO₂对烧结过程的影响^[14]。

2.2 摩擦材料的摩擦性能

3 种材料在转动惯量 2.76 kg·m², 转速 1 418 r/min 条件下, 动、静摩擦因数与接合次数的关系见图 2。

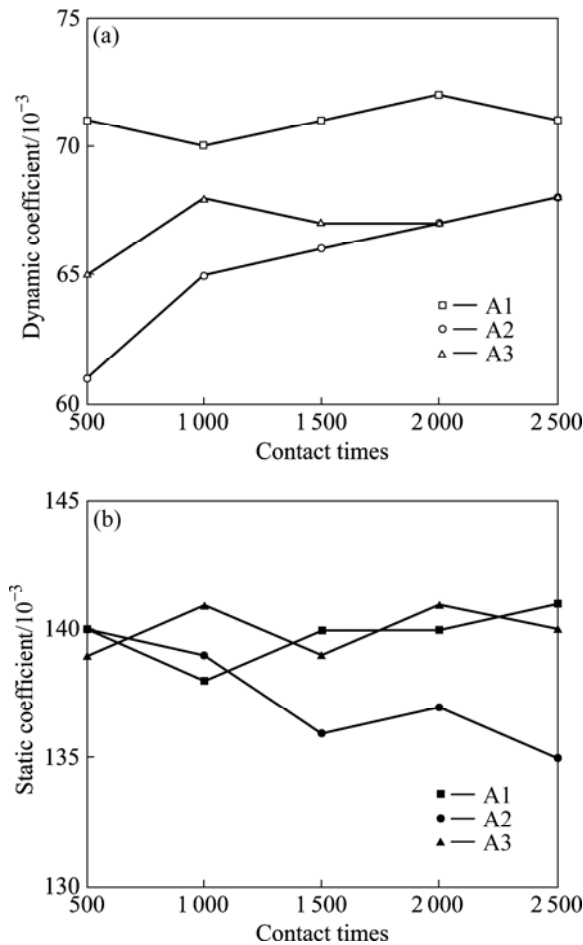


图 2 动、静摩擦因数的变化

Fig.2 Variations of friction coefficient: (a) Dynamic friction coefficient; (b) Static friction coefficient

在图 2(a)中, 添加n-SiO₂的A2 和A3 材料的动摩擦因数在整个接合过程中都低于A1 的动摩擦因数; 随接合次数增加, A3 的动摩擦因数变化较平稳, A2 的动摩擦因数逐渐增加。在图 2(b)中, 随接合次数增加, A3 的静摩擦因数比较稳定, A2 的静摩擦因数逐渐降低。因此加入n-SiO₂, 降低了摩擦材料的动摩擦因数。添加 Cu/n-SiO₂的A3 的摩擦因数比添加n-SiO₂的A2 的摩擦因数稳定。

2.3 摩擦材料的磨损性能

3 种摩擦材料的磨损率是在 1 418 r/min时接合 2 500 次后测量换算而得。若以未添加n-SiO₂的A1 的耐磨性作为 1, 可计算出A2 和A3 材料相对于A1 材料的相对耐磨性。3 种摩擦材料的磨损率和相对耐磨性见表 4。添加n-SiO₂的A2 材料比A1 材料的耐磨性提高了 18%; 添加Cu/n-SiO₂的A3 材料的耐磨性比A1 提高了 2.02 倍。因此, 在铜基湿式摩擦材料中添加n-SiO₂, 能提高材料的耐磨性。而且n-SiO₂与铜基体之间结合状态对材料耐磨性的影响显著。

表 4 摩擦材料的磨损率与相对耐磨性

Sample	Wear rate/(10 ⁻⁹ cm ³ ·J ⁻¹)	Relative wear resistance
A1	1.30	1.00
A2	1.10	1.18
A3	0.43	3.02

2.4 摩擦材料的耐热性能

耐热系数又称能量负荷许用值, 是在规定的实验条件下, 摩擦副失效前, 摩擦副的能量密度与最大功率密度的乘积^[15], 它反映了摩擦材料的耐热性能。经测试, 3 种材料的耐热系数和相对耐热性见表 5。添加 0.75%的n-SiO₂, 使摩擦材料的耐热性能提高 7%; 添加 0.75%的Cu/n-SiO₂, 使摩擦材料的耐热性能提高 32%。由此可知, n-SiO₂颗粒可有效地提高铜基摩擦材料的耐热系数, 而且提高的幅度与n-SiO₂的分散性和与铜基合金的结合强度有关: 分散性和结合强度愈好, 提高的幅度也会愈大。

表 5 摩擦材料的耐热系数与相对耐热性

Sample	Coefficient of heat resistance	Relative heat resistance
A1	36 457	1.00
A2	38 951	1.07
A3	48 165	1.32

3 讨论

由上述实验结果可知, $n\text{-SiO}_2$ 加入到铜基摩擦材料中, 可改善材料的耐磨性和耐热性, 材料的动摩擦因数略微降低。通过分析 3 种材料的显微组织(见图 3) 可以看出, 3 种材料中基体 Cu 颗粒之间连接较好, 无明显差异; 但 A1 和 A2 显微组织中, 铜颗粒较粗大; A3 组织中铜颗粒则细长而致密。由于 3 种材料是在相同的工艺条件下制备, 因此材料中添加 Cu/ $n\text{-SiO}_2$ 复合颗粒后, 烧结过程中 Cu 颗粒中晶粒的再结晶生长

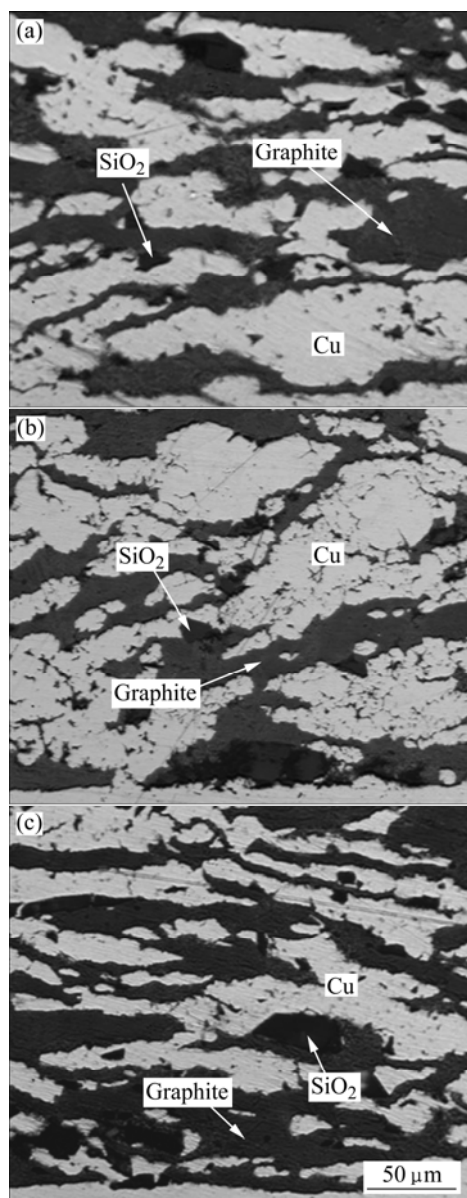


图 3 摩擦材料的显微组织

Fig.3 Microstructures of friction materials: (a) Sample A1; (b) Sample A2; (c) Sample A3

受到抑制。因组织结构决定材料的性能, 由此判断 A3 材料耐磨性和耐热性的改善部分源于 $n\text{-SiO}_2$ 对材料显微组织的影响。

图 4 所示为 A3 材料横断面的 SEM 像。在颗粒界面处发现部分“游离分布的 $n\text{-SiO}_2$ 颗粒”。与弥散分布于基体中的 $n\text{-SiO}_2$ 不同, 游离态的硬质纳米颗粒在摩擦过程中可分布于摩擦副之间, 起到“滚珠效应”, 降低摩擦因数和磨损率^[16]。

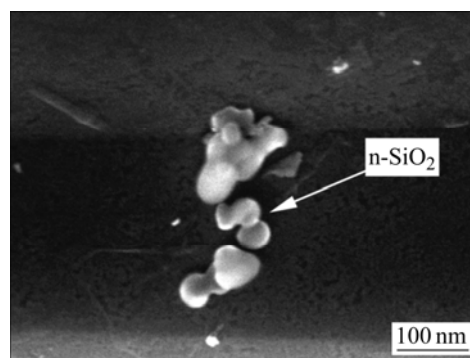


图 4 A3 材料横断面的 SEM 像

Fig.4 SEM image of transect of sample A3

另一方面, 根据 Orowan 理论, 在相同质量分数的情况下, 由于纳米颗粒增强相更为弥散, 可以更加有效地强化金属基体^[17]。当 $n\text{-SiO}_2$ 颗粒均匀地分布于铜基摩擦材料的基体中, 可有效地阻碍位错运动和晶界滑移, 提高基体的强度和耐热性, 从而提高摩擦材料的耐磨性和耐热性。

对于添加 $n\text{-SiO}_2$ 的 A2 和 A3 材料, A3 材料的摩擦学性能明显优于 A2。说明经包覆处理后的 $n\text{-SiO}_2$ 对材料性能的影响优于未经处理的 $n\text{-SiO}_2$ 。由于纳米颗粒具有高的表面活性, 极易发生团聚。而发生团聚后纳米颗粒会降低或失去纳米相的增强作用。此外, 纳米颗粒的增强作用除了取决于自身的性能外还取决于纳米颗粒与基体之间界面的结合状态^[18]。因此, 当直接添加 $n\text{-SiO}_2$ 时, 由于 $n\text{-SiO}_2$ 的团聚以及与基体之间结合强度较差, 导致 A2 材料的耐磨性和耐热性提高不显著。而 A3 材料中所使用的 Cu/ $n\text{-SiO}_2$ 复合粉体是通过歧化反应, 在 $n\text{-SiO}_2$ 颗粒表面沉积包覆一层 Cu 制备而成^[13], 其目的是防止 $n\text{-SiO}_2$ 之间的团聚, 以提高 $n\text{-SiO}_2$ 在铜基体中的分散性。包覆处理后的 $n\text{-SiO}_2$ 保证了 $n\text{-SiO}_2$ 以纳米尺度分散于铜基体中, 同时由于铜-铜界面替代了铜-陶瓷颗粒界面, 提高了基体与 $n\text{-SiO}_2$ 的结合强度。因而较好的改善了摩擦材料的性能。

REFERENCES

- [1] 鲁乃光. 烧结金属摩擦材料现状与发展动态[J]. 粉末冶金技术, 2002, 20(5): 294-298.
LU Nai-guang. The present state and tendency of sintered friction materials in the world[J]. Powder Metallurgy Technology, 2002, 20(5): 294-298.
- [2] LU Y F. A combinatorial approach for automotive friction materials: Effects of ingredients on friction performance[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66: 591-598.
- [3] 姚萍屏, 李世鹏, 熊翔. Fe和SiO₂对铜基摩擦材料摩擦学行为的对比研究[J]. 湖南有色金属, 2003, 19(3): 31-35.
YAO Ping-ping, LI Shi-peng, XIONG Xiang. Comparison on the friction and wear behavior of Fe and SiO₂ in Cu-based friction materials[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2003, 19(3): 31-35.
- [4] 李世鹏, 熊翔, 姚萍屏, 乔卫东. 石墨、SiO₂在铜基摩擦材料基体中的摩擦学行为研究[J]. 非金属矿, 2003(6): 51-55.
LI Shi-peng, XIONG Xiang, YAO Ping-ping, QIAO Wei-dong. Study on friction and wear behaviors of graphite and SiO₂ in matrix of Cu-based friction material[J]. Non-Metallic Mines, 2003(6): 51-55.
- [5] 吴芳, 高游, 张金生, 樊毅, 刘伯威. SiO₂和SiC对Cu-Fe基烧结摩擦材料性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(1): 110-113.
WU Fang, GAO You, ZHANG Jin-sheng, FAN Yi, LIU Bai-wei. Effect of SiO₂ and SiC on properties of Cu-Fe matrix sintered friction materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(1): 110-113.
- [6] KATO H, TAKAMA M, IWAI Y, WASHIDA K, SASAKI Y. Wear and mechanical properties of sintered copper-tin composites containing graphite or molybdenum disulfide[J]. Wear, 2003, 255: 573-578.
- [7] DING H D, HAN W Z, FU S L, DU J H, YU Y H. Design and manufacture of intelligent Cu-based wet friction materials[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(5): 864-869.
- [8] 龚荣洲, 沈翔, 张磊, 张凌. 金属基纳米复合材料的研究现状和展望[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1311-1320.
GONG Rong-zhou, SHEN Xiang, ZHANG Lei, ZHANG Ling. Status and expectation of research on metal matrix nanocomposites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1311-1320.
- [9] LIDIA A, DAVIDE B, GREGORIO B, ALBERTO G, SILVIA G, CINZIA M, EUGENIO T. Recent trends on nanocomposites based on Cu, Ag and Au clusters: A closer look[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2006, 250: 1294-1314.
- [10] TJONG S C, LAU K C. Abrasive wear behavior of TiB₂ particle-reinforced copper matrix composites[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 282: 183-186.
- [11] 刘远廷, 凌国平, 郦剑. 纳米Al₂O₃化学镀铜复合粉末的烧结致密化[J]. 中国有色金属学报, 2004, 24(3): 471-477.
LIU Yuan-ting, LING Guo-ping, LI Jian. Sintering densification of Cu/Al₂O₃ nano-composite powders by electroless copper plating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 24(3): 471-477.
- [12] 时新钢, 冯柳, 王英, 陈志伟. 纳米颗粒增强铜基复合材料的最新研究动态及发展[J]. 冶金信息导刊, 2007(1): 26-29.
SHI Xin-gang, FENG Liu, WANG Ying, CHEN Zhi-wei. Latest research and development trends of copper-based composites materials reinforced by nano-particles[J]. Metallurgical Information Review, 2007(1): 26-29.
- [13] 王少卿, 李超, 杜建华, 韩文政. 非均匀形核法制备Cu包覆纳米SiO₂复合粉体[J]. 装甲兵工程学院学报, 2006, 20(2): 91-94.
WANG Shao-qing, LI Chao, DU Jian-hua, HAN Wen-zheng. Preparation of Cu coated nano SiO₂ composite particles with heterogeneous nucleation method[J]. Journal of Academy of Armored Force Engineering, 2006, 20(2): 91-94.
- [14] 刘伯威, 张金生, 樊毅, 吴芳, 高游. 非金属颗粒镀铜及对烧结摩擦材料强度的影响[J]. 材料保护, 2001, 34(2): 23-24.
LIU Bo-wei, ZHANG Jin-sheng, FAN Yi, WU Fang, GAO You. Electroless copper plating non-metallic particles and its effects on strength of sintered friction materials[J]. Materials Protection, 2001, 34(2): 23-24.
- [15] JB/T7909—1999, 湿式烧结金属摩擦材料摩擦性能试验台试验方法[S].
JB/T7909—1999, The friction behavior testing methods of the wet sintered metal friction materials[S].
- [16] 岳美娥, 周惠娣. 纳米微粒在摩擦学中的应用研究[J]. 润滑与密封, 2003(2): 85-87.
YUE Mei-e, ZHOU Hui-di. Application of nanoparticle in tribology[J]. Lubrication Engineering, 2003(2): 85-87.
- [17] TIAN B H, LIU P, SONG K, LI Y, LIU Y, REN F Z, SU J H. Microstructure and properties at elevated temperature of a nano-Al₂O₃ particles dispersion-strengthened copper base composites[J]. Mater Sci Eng, 2006, 435: 705-710.
- [18] MOUSTAFA S F, EIBADY S A, SANAD A M, KIEBACK B. Friction and wear of copper-graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders[J]. Wear, 2006, 253: 699-710.

(编辑 陈爱华)