

Ti₃SiC₂ 替代石墨对铜基摩擦材料性能的影响

张兴旺^{1)*} 孟凡爱¹⁾ 刘佳玲¹⁾ 王雷²⁾ 王明智^{1) **}

1)(燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室,河北秦皇岛 066004)

2)(秦皇岛职业技术学院,河北秦皇岛 066100)

摘要: 以 Ti₃SiC₂ 替代石墨作为减摩剂研制了一种新型的粉末冶金铜基摩擦材料,探讨了 Ti₃SiC₂ 替代石墨对铜基摩擦材料性能的影响。结果表明:和石墨相比,Ti₃SiC₂ 与 Cu 基体界面发生了扩散反应,增强了与基体的结合能力。试样在高速、高温摩擦磨损试验下获得了较稳定的摩擦系数;高温摩擦试样表面经 XRD 检测出含有 TiO、SiO₂ 薄膜,拥有很好的高温抗氧化能力。

关键词: 粉末冶金;摩擦材料;Ti₃SiC₂;摩擦系数;高温抗氧化

Effect of Ti₃SiC₂ replacing graphite on the properties of copper based friction materials

Zhang Xingwang¹⁾, Meng Fan' ai¹⁾, Liu Jialing¹⁾, Wang Lei²⁾, Wang Mingzhi¹⁾

1)(Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University,

Qinhuangdao Hebei 066004, China)

2)(Qinhuangdao Institute of Technology, Qinhuangdao Hebei 066100)

Abstract: In this paper, graphite was replaced by Ti₃SiC₂ as the lubricant to develop a new-type copper based friction material of powder metallurgy, and the effect of Ti₃SiC₂ on the properties of copper based friction materials were discussed. The result shows that the substrate interface between Ti₃SiC₂ and Cu has a diffusion reaction compared with graphite, which can strengthen combining with matrix. The samples obtain stable friction coefficient by the friction-wear test under the high speed and at high temperature. Meanwhile, the result of XRD show that there are TiO, SiO₂ films and the samples have a excellent oxidation resistance at the high temperature.

Key words: powder metallurgy; friction material; Ti₃SiC₂; friction coefficient; high temperature oxidation resistance

近年来,我国高速列车的研制取得了喜人成果,和谐号动车组更是创出了 394.3km/h 的速度记录。列车的提速对制动材料也提出了更高的要求;在如此高的速度下的制动过程中,闸片的表面闪点温度接近 1 000℃^[1]。传统的铜基摩擦材料,以片状石墨作为润滑剂;片状石墨的高温抗氧化能力较差,在 450℃ 开始氧化,并且随着温度的升高氧化急剧增加。因此,在高温下,摩擦材料中石墨的氧化会降低列车制动力,增加闸片的磨损,影响到列车的安全。

三元层状化合物 Ti₃SiC₂ 具有与石墨类似的层

状结构和自润滑性,而导热性和硬度更优于石墨;更重要的是,它具有很好的抗热震性和优于片状石墨的高温抗氧化能力^[2]。因此,以 Ti₃SiC₂ 替代石墨的摩擦材料在高温摩擦工况下具有很好的应用前景。本文作者以 Ti₃SiC₂ 作为减摩剂成功研制出了一种新型的粉末冶金铜基干式摩擦材料。

1 试验

1.1 材料的选择和制备

因高速列车制动闸片需要经受高温、高压、冲击

* 张兴旺(1987-),男,硕士。E-mail:rqszxw@126.com

** 通讯作者:王明智,教授,博士生导师。E-mail:wmzw@ysu.edu.cn

收稿日期:2013-07-12

载荷以及交变应力等,因此摩擦材料不仅需要有足够的力学性能,特别是需要高温强度来承受热负荷及能量负荷;要有足够而稳定的摩擦系数,以实现安全、有效制动;同时还要有足够的耐磨性,以保证使用寿命。本文作者采用 Ni、Fe、Al 和 Cr,通过合金化来增强铜基体,Al、Fe 与 Cu 作用形成铝铁青铜,具有很高的强度^[3],能够承受很高的热负荷和能量负荷。增摩剂采用 SiO_2 、 TiO_2 ,两种不同的摩擦组分相互作用,均匀分布在硬质相中,以保证摩擦系数的稳定性。减摩剂则采用石墨和三元化合物硅碳化钛。目前,粉末冶金干式烧结摩擦材料均以不断磨损,形成新的摩擦界面,来实现摩擦系数的稳定。

Ti_3SiC_2 颗粒由实验室自制,原料粉的特征见表 1。 Ti 粉、 Si 粉、 C 粉、 Al 粉按摩尔比 3:1:2:0.2 配粉,在 QM-3SP4 型行星式球磨机上球磨,球料比 15:1,时间 6 h,转速 400 r/min;将球磨完的粉料采用 SPS 系统(SPS-3.20MK-IV)烧结,烧结条件为:升温

速度 80°C/min,烧结温度 1 200°C,压力 30 MPa,保温 10 min^[4]。

表 1 原料粉的特征

Table 1 Characteristic of raw powder

	Ti	Si	C	Al
纯度(质量分数)/%	99.4	99.0	99.0	99.6
粒径/ μm	75	50	50	50

将制得的 Ti_3SiC_2 块体经震动磨粉碎并用网筛筛选取粒径为 200~400 μm 左右的颗粒作为原料备用。

为探讨 Ti_3SiC_2 和 Cu 的界面结合能力,将 Ti_3SiC_2 和 Cu 粉以体积比 1:1 在 SPS 中烧结,烧结温度分别为 850°C、900°C、950°C。

将制得的 Ti_3SiC_2 作为润滑组元,同时加入基体组元和摩擦组元及微量元素按照比例混合均匀,具体配比如表 2 所示。在 SPS 烧结系统中进行烧结,烧结温度 900°C,压力为 30 MPa,保温 15 min。

表 2 Cu 基摩擦材料配比(质量分数)

Table 2 Ratio of Cu based friction material

Cu	Ni	Fe	Cr	Ti_3SiC_2	石墨	W	TiO_2	SiO_2	微量 Al、Mn	%
38~42	8~10	3~6	1~3	22~25	5~7	2~4	2~4	2~5	剩余	

1.2 性能测试

复合材料的密度采用阿基米德法测定。根据多孔隙复合材料的国家标准 GB/T1966-1996 进行密度测定。硬度在 HR-150A 型洛式硬度计上进行测量。采用 D/MAX-2500PC 型转靶 X 射线多晶衍射仪进行 XRD 物相分析。

摩擦磨损性能测试在 MMU-10G 型屏显式材料端面高温磨损试验机上进行,对磨副采用外径为 25.5 mm、内径为 21.0 mm 的 45#钢淬火钢环(如图 1 所示),硬度为 45~50 HRC。转速分别为 500 r/min、1 000 r/min。

采用 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)对摩擦磨损后的试样表面进行形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 Ti_3SiC_2 原料的性能测试

图 2 是经过烧结后的 Ti_3SiC_2 XRD 图,从图 2 中可以看出,试样中出现了主相 Ti_3SiC_2 及很少量的 TiC 杂质, Ti_3SiC_2 纯度高达 96% 以上。测得试样的

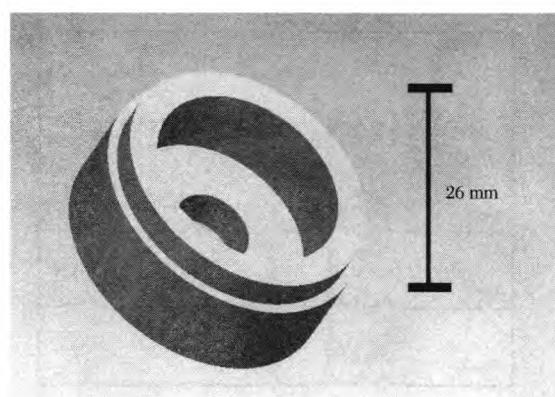


图 1 摩擦磨损试验对偶件

Fig. 1 Mating plate for the friction-wear test

相对密度为 99.2%,适合作为原料加入到摩擦材料中。

2.2 Ti_3SiC_2 与 Cu 的界面结合

将制得的 Ti_3SiC_2 原料和 Cu 粉按体积比 1:1 混合均匀,在 SPS 中烧结,得到的烧结件 XRD 图如图 3 所示。由图 3 可知:在 850°C 的烧结温度下,试样中出现了较多的 $TiSi_2$ 相;900°C 烧结后, $TiSi_2$ 相减

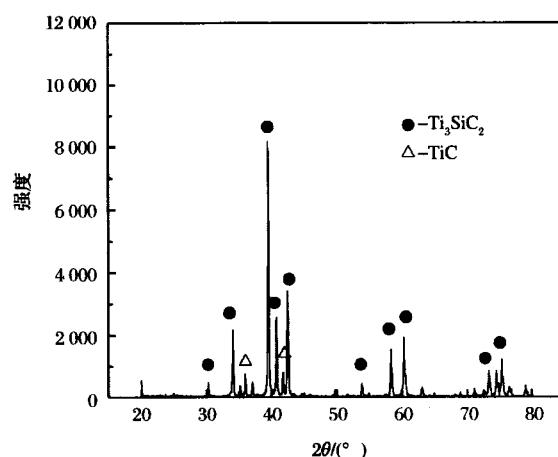


图 2 烧结后块体的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of sintered sample

少,同时出现了 Ti_3Cu 相;950℃烧结后,则完全变为 Ti_3Cu 相,另外 TiC 的量大量增加。由此可见: Ti_3SiC_2 和 Cu 在高温下发生了界面反应,金属 Cu 在高温下局部率先熔融为液态,在 850℃时,Cu 的扩散会导致 Ti_3SiC_2 的分解,生成 TiSi_2 相;随着温度的提高,高温 Cu 液作用使得 TiSi_2 晶体结构中的 Ti—Si 键断裂,Si 原子游离出来,扩散到 Cu 里面, Ti_3SiC_2 界面上则剩下更稳定的 Ti—C 八面体,因此在 X 射线图上出现 TiC 的峰,在 950℃时峰强就更加明显。

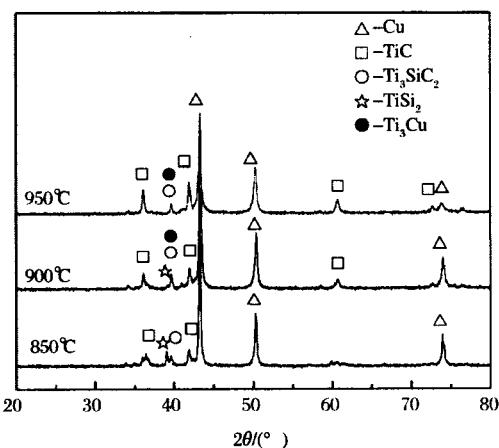
图 3 50% 体积分数的 Ti_3SiC_2 和 Cu 不同温度烧结后试样 XRD 图Fig. 3 XRD patterns of samples with 50 vol% Ti_3SiC_2 and Cu sintered at different temperatures

图 4 是 Ti_3SiC_2 和 Cu 的界面 EDS 图。可见:在高温下 Ti_3SiC_2 和 Cu 发生了双向扩散,Cu 进入到 Ti_3SiC_2 晶格中,同时 Si 扩散到 Cu 晶格中,这种扩散会增强 Cu 和 Ti_3SiC_2 的界面结合能力,并提高

Ti_3SiC_2 和 Cu 的润湿性,这是优于石墨的地方。为了避免界面上 Ti_3SiC_2 分解严重,笔者选择了 900℃作为摩擦材料的烧结温度。

2.3 Cu 基摩擦材料的摩擦磨损性能测试

首先,将 Ti_3SiC_2 作为减摩组分制得的摩擦材料和使用片状石墨粉制造的摩擦材料进行了密度检测,密度分别为 5.17 g/cm^3 和 4.66 g/cm^3 ;由于 Ti_3SiC_2 的密度大于石墨,因此 Ti_3SiC_2 的加入会导致试样密度的提高。

将 Ti_3SiC_2 作为减摩组分制得的摩擦材料(45HRB)在摩擦磨损试验机上进行测试,测试条件分别为:室温,500r/min;室温,1 000r/min;300℃,1 000r/min;500℃,1 000r/min。同时,和某 Cu 基专利刹车片在相同条件下作对比。

表 3 是试样的摩擦系数在制动压力为 2.8 MPa 下随转速、温度的变化值。由表 3 可知:在低转速 500r/min 下,摩擦副间的微凸体相互咬合,微凸体变形破碎成大量颗粒,这种啮合程度较高,使得两种试样的摩擦系数都较高;随着转速的提高,到 1 000r/min 时,试样的表面温度升高,基体表面软化,同时,破碎的颗粒分布在摩擦表面参与摩擦,在压力的作用下被挤压,磨屑层致密化,这降低了试样的摩擦系数;随着温度进一步的提高,300℃时,磨碎的颗粒在摩擦表面形成了很好的覆盖,同时具有一定的流动性,起到了一定的润滑作用;500℃时,在试样的摩擦表面形成了一层完整的润滑膜,这层膜能够很好地稳定摩擦,降低摩擦系数,同时减少了对对偶件的磨损。

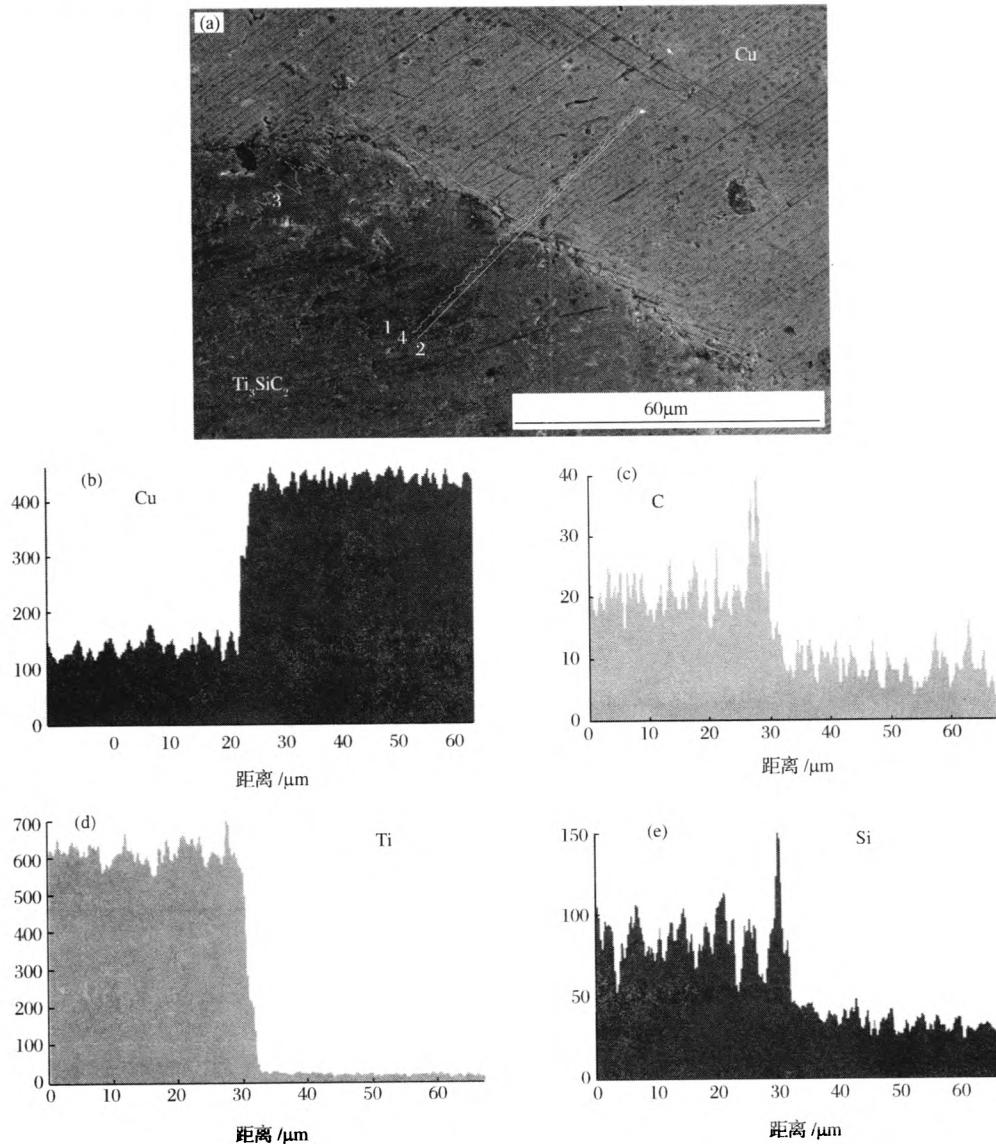
相比于以石墨作为减摩组元的摩擦材料,添加 Ti_3SiC_2 的摩擦材料,其摩擦系数都比较高,且在高温下,能够相对稳定。

图 5 是两种试样在 1 000r/min 的条件下室温和 500℃时的摩擦系数,由图 5 可知:加有 Ti_3SiC_2 的摩擦材料在高速的摩擦下,其摩擦系数能够保持很好的稳定性;当摩擦温度为 500℃时,添加石墨的摩擦材料的摩擦系数降低为 0.2 以下,并且出现了较大程度的波动,但是加有 Ti_3SiC_2 的摩擦材料的摩擦系数仍然较高,保持在 0.25 左右。

图 6 为添加石墨和 Ti_3SiC_2 的试样经过 500℃、1 000r/min 摩擦条件下摩擦后表面形貌图,由图 6 可知:石墨作为减摩组元的试样,由于石墨和 Cu 的润湿性很差,界面的结合很弱,在高速的摩擦过程

中,石墨颗粒很容易从基体中脱落下来,参与摩擦中润滑膜的形成;但是会在基体中留下较大的凹坑,这

些凹坑会阻断润滑膜的连续性。



(a) 显微组织;(b)(a)中1处线扫描图;(c)(a)中2处线扫描图;(d)(a)中3处线扫描图;(e)(a)中4处线扫描图
图4 Ti_3SiC_2 和 Cu 的界面 EDS 图

Fig. 4 EDS maps of interface between Ti_3SiC_2 and Cu

表3 两种试样在不同条件下的摩擦系数

Table 3 Friction coefficients of two kinds of samples under different conditions

类别	试验条件			
	室温, 500r/min	室温, 1 000r/min	300℃, 1 000r/min	500℃, 1 000r/min
Ti_3SiC_2 摩擦材料	0.35	0.32	0.29	0.25
石墨摩擦材料	0.28	0.30	0.26	0.19

图6(b)中添加 Ti_3SiC_2 的试样的摩擦表面则较平整,没有很大的凹陷,这是由于: Ti_3SiC_2 和 Cu 在高温下界面有相互扩散反应,这种双向扩散增强了两者的界面结合,在摩擦过程中 Ti_3SiC_2 颗粒不容易从基体中脱落,摩擦表面能形成一层较整的润滑膜。

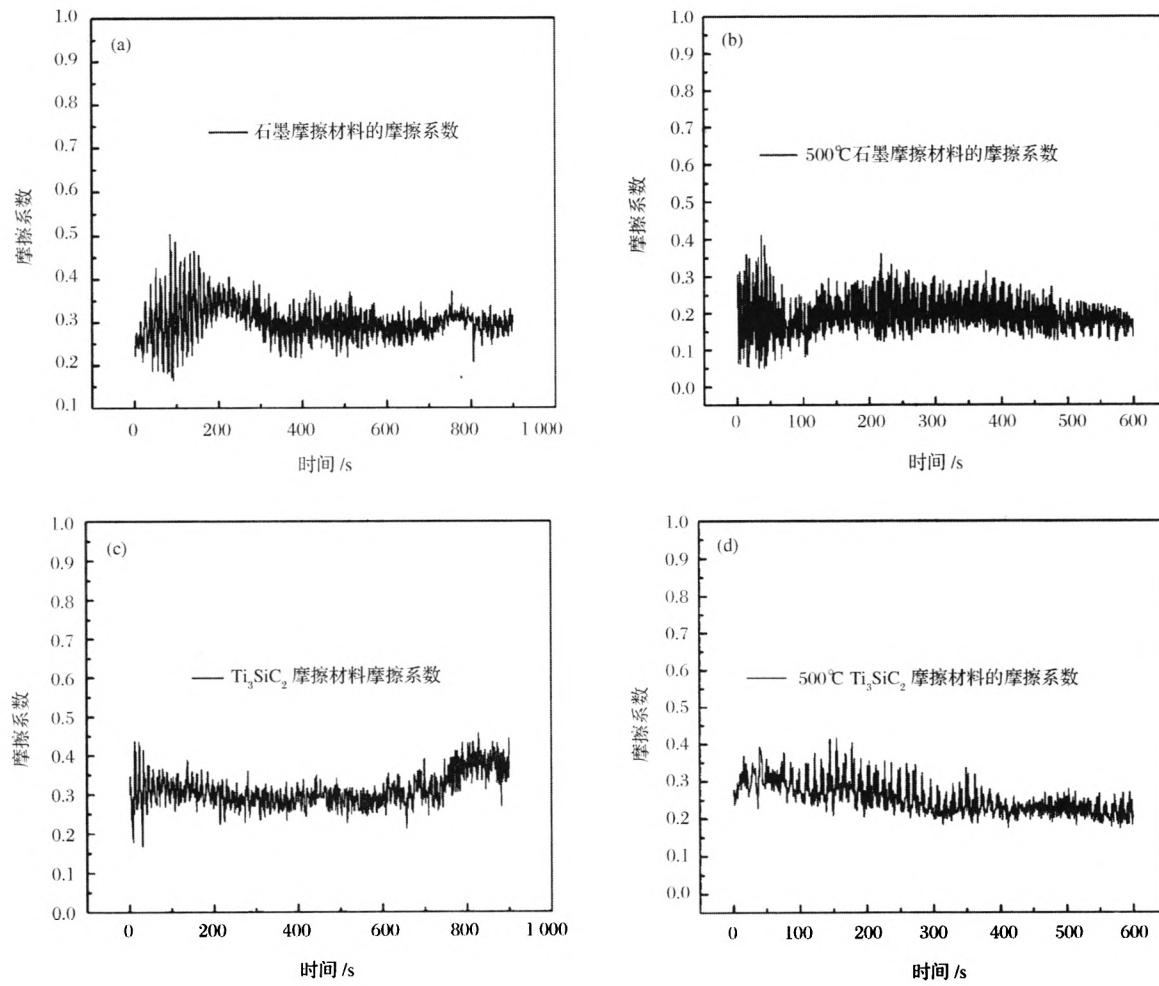
图7为高温摩擦磨损下两种试样的润滑膜的SEM图。两图中“I”代表了润滑膜的厚度情况,若形成的表面膜太厚,则在该表面膜下将形成高的应力和变形,氧化膜也随之将产生裂纹或破裂剥落,剥

落的氧化膜可成为磨粒造成磨粒磨损^[5]。从图 7 中可以看出:两种试样的润滑膜厚度基本接近,都在 $35\mu\text{m}$ 左右;添加 Ti_3SiC_2 的试样润滑膜的连续性更好,没有间断,表现了很好的润滑效果。

图 8(a)、(b)分别为添加石墨的试样高温摩擦磨损前后的 XRD 图。由图 8 可知,试样在经过高温摩擦后,摩擦表面的氧化膜由 CuO / FeO 组成,而 CuO 的连续性很差。

图 9(a)、(b)分别为添加 Ti_3SiC_2 的试样高温摩擦磨损前后的 XRD 图。由图 9(b)可以看出,在经过高 温摩擦磨损后,试样的表面产生了 CuO 和

$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ 等氧化物。这是因为:在摩擦过程中,对偶件在摩擦组元磨粒的作用下,产生一定的磨损,磨损产物和基体中的磨料共同作用,高温下产生了氧化物^[6],形成氧化膜;另外,相比于石墨摩擦材料, Ti_3SiC_2 摩擦材料摩擦表面也形成了一定量的 $\text{SiO}_2 / \text{TiO}$,由此可以推断, Ti_3SiC_2 在高温摩擦过程中发生了分解、氧化,生成了 Ti 和 Si 的氧化物,这些氧化物具有一定的黏性和流动性,参与了润滑膜的形成^[7]; $\text{SiO}_2 / \text{TiO}$ 的产生能够很好地阻断 Ti_3SiC_2 和空气的接触,避免更多的 Ti_3SiC_2 产生氧化,起到了很好的高温抗氧化的能力。



(a) 石墨摩擦材料,室温、1 000r/min;(b) 石墨摩擦材料,500℃、1 000r/min;
(c) Ti_3SiC_2 摩擦材料,室温、1 000r/min;(d) Ti_3SiC_2 摩擦材料,500℃、1 000r/min

图 5 添加石墨和 Ti_3SiC_2 两种摩擦材料不同条件下的摩擦系数曲线图

Fig. 5 Friction coefficient curves for two kinds of friction materials under different conditions

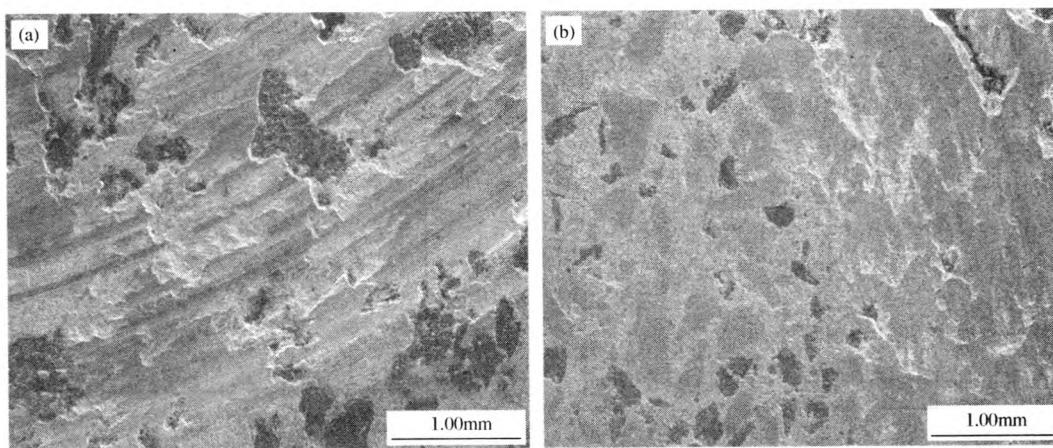
(a) 石墨摩擦材料;(b) Ti_3SiC_2 摩擦材料图6 添加石墨和 Ti_3SiC_2 两种摩擦材料高温摩擦后摩擦表面的形貌图

Fig. 6 Morphology of the surface rubbed at high temperature for two kinds of friction materials

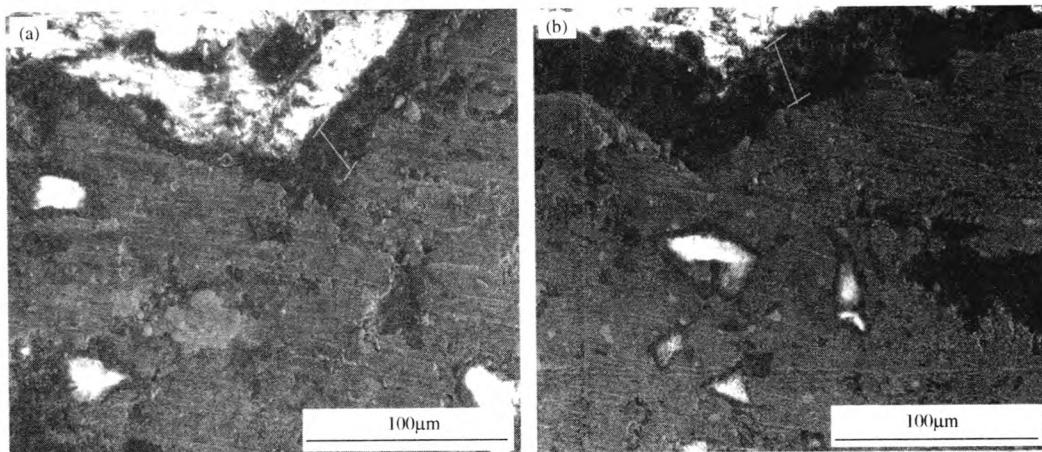
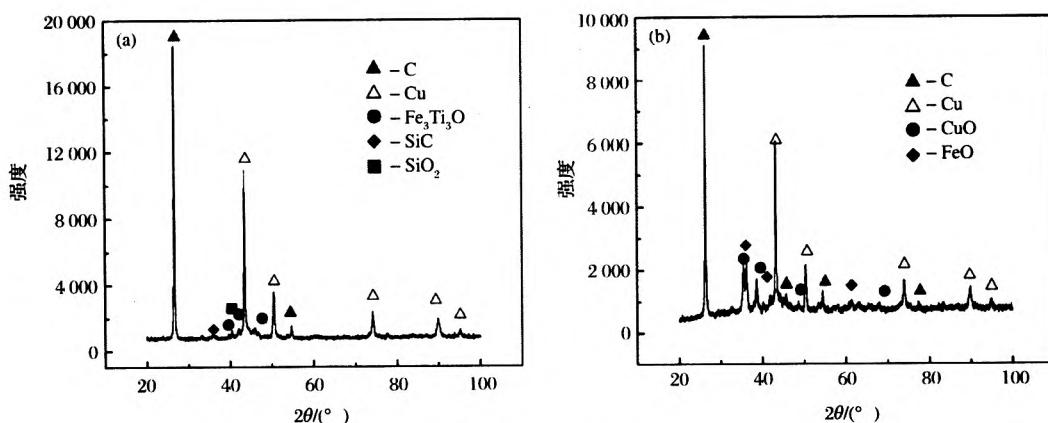
(a) 石墨摩擦材料;(b) Ti_3SiC_2 摩擦材料图7 添加石墨和 Ti_3SiC_2 两种摩擦材料高温摩擦后润滑膜形貌图

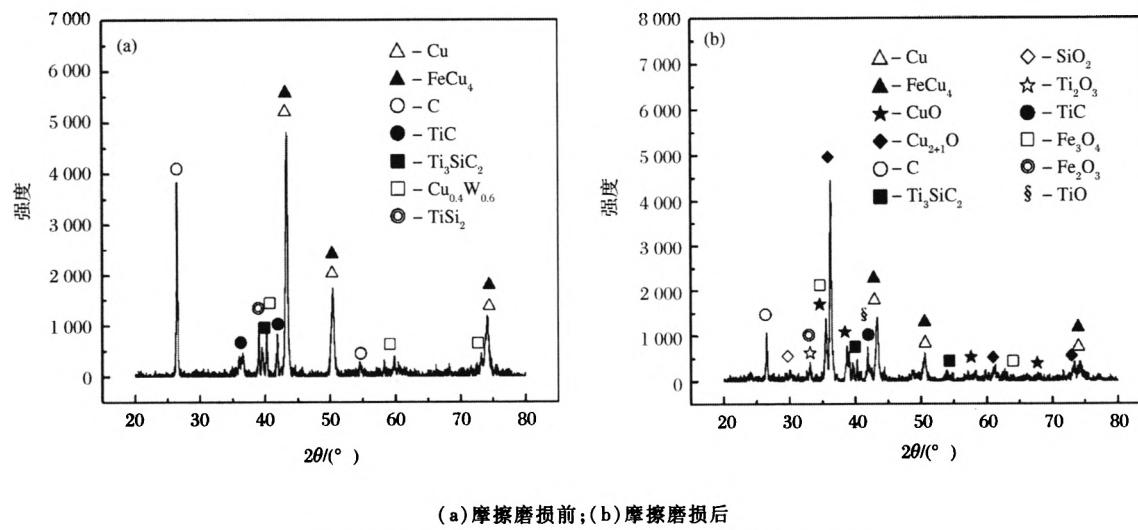
Fig. 7 Morphology of the lubricating film rubbed at high temperature for two kinds of friction materials



(a)摩擦磨损前;(b)摩擦磨损后

图8 添加石墨的试样高温摩擦磨损前后的XRD图

Fig. 8 XRD patterns of sample added graphite before and after friction and wear at high temperature

图9 添加 Ti_3SiC_2 的试样高温摩擦磨损前后的XRD图Fig. 9 XRD patterns of sample added Ti_3SiC_2 before and after friction and wear at high temperature

3 结论

1) Ti_3SiC_2 和 Cu 在高温、高压下界面处能够发生相互的扩散反应, 高温 Cu 液使得 Ti_3SiC_2 晶体结构中的 Ti—Si 键断裂, Si 原子游离出来, 扩散到 Cu 里面, 这种反应能够很好地增强两者的界面结合能力, 改善 Ti_3SiC_2 和 Cu 的润湿性。

2) 以 Ti_3SiC_2 替代石墨作为减摩组元制得的摩擦材料, 在高温摩擦工况下, 能够产生比石墨摩擦材料更高的摩擦系数; 并且摩擦过程中 Ti_3SiC_2 颗粒没有脱落, 在摩擦表面产生了一层完整的润滑膜, 起到了很好的稳定减摩作用。

3) 添加 Ti_3SiC_2 的摩擦材料在高温摩擦下表面产生了 SiO_2 、 TiO 等氧化物, 这些氧化物的产生能够很好地阻断 Ti_3SiC_2 与空气的接触, 起到了很好的高温抗氧化作用。

参考文献

- [1] 杜心康. 高速列车铁基烧结闸片材料的摩擦磨损性能研究. 摩擦学报, 2001, 21(4): 256–259
- [2] 朱教群, 梅炳初, 陈艳林. 三元层状碳化物 Ti_3SiC_2 的研究进展. 材料科学与工程, 2001, 19(4): 105–109
- [3] 赵田臣. 高速列车金属陶瓷复合材料制动闸片研制. 石家庄铁道学院学报, 2004, 14(4): 11–13
- [4] 梁宝岩, 韩欣, 王明智. 机械诱发自蔓延反应合成 Ti_3SiC_2 的机理研究. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(10): 1727–1730
- [5] 李溪滨, 刘如铁, 程时和, 等. 粉末冶金金属基固体自润滑材料摩擦学行为. 润滑与密封, 1999, 6: 53–56
- [6] Guan Minglin, Zhai Hongxiang, Huang Zhenying, et al. High-speed friction characteristics and frictional oxidation behavior of Ti_3SiC_2 . Journal of Beijing Jiaotong University, 2007, 31(1): 14–17
- [7] Zhai H X, Huang Z Y, Zhou Y, et al. Oxidation layer in sliding friction surface of high-purity Ti_3SiC_2 . Journal of Material Science, 2004, 39: 6635–6637