

金属纤维增强型摩擦材料与灰铸铁滑动摩擦性能

苏 堤, 黄伯云

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙, 410083)

摘 要: 采用 X 射线衍射(XRD)和 X 射线能谱分析(EDAX)对分别使用低碳钢纤维、黄铜纤维和紫铜纤维增强的 3 种半金属摩擦材料与灰铸铁在不同温度下滑动摩擦形成的磨屑进行分析, 并结合扫描电子显微镜(SEM)观察摩擦材料表面形貌, 分析材料的磨损特性, 并对黄铜纤维和紫铜纤维增强的摩擦材料磨屑成分进行对比分析。XRD 结果表明, 钢纤维增强体系的摩擦材料磨屑中的主要相是 α -Fe, BaSO₄, FeCr₂O₄(或 Fe₃O₄, Fe₂O₃); 黄铜和紫铜纤维增强体系的磨屑中主要相除钢纤维体系中含有的相外, 还含有 Cu。EDAX 分析的结果与 X 射线物相分析的基本一致, 钢纤维增强材料磨屑中的 Fe 原子数分数达 50%~60%, Cu, Ba, Ca 和 Al 等元素的原子数分数为 6%~10%。Fe 原子含量均较高, 在紫铜纤维增强的材料中其他元素的原子含量都比黄铜纤维增强的材料中的浓度低, 说明紫铜纤维增强的摩擦材料的磨屑比黄铜纤维增强的摩擦材料的小, 填料不容易脱落, 但紫铜纤维增强的摩擦材料对对偶造成的损伤较大。

关键词: 摩擦; 磨损; 磨屑; 钢纤维; 铜纤维; 半金属摩擦材料

中图分类号: TB323; TF125.9

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)04-0583-06

Properties of metal fibers reinforced friction materials and grey cast iron friction couple

SU Di, HUANG Bai-yun

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The wear debris of three semi-metallic friction materials reinforced by low carbon steel fiber, brass fiber and pure copper fiber respectively, and grey cast iron couple worn at different temperatures were studied by XRD and EDAX. Wear properties were analyzed together with the surface images got by scanning electron microscope(SEM). The results of X-ray diffraction analysis indicate that the main constitution phases of the wear debris for that reinforced by steel fibers are α -Fe, BaSO₄, FeCr₂O₄(also maybe Fe₃O₄ or Fe₂O₃), and that for those reinforced by brass and pure copper fibers, there is Cu in addition. EDAX result shows that the most element of the wear debris for the material reinforced by steel fibers is Fe whose atomic concentration adds up to 50%~60%, and the atomic concentrations of other elements, such as Cu, Ba, Cr, Al, are 6%~10% respectively. Comparing the atomic concentration of the wear debris for material reinforced by brass fiber with that by pure copper fiber, Fe concentrations are both relatively high and most of the elements except Fe in the latter is lower than that in the former. The wear for material reinforced by pure copper is lower than that by brass material, while the former tends to hurt the opponent more.

Key words: friction; wear; debris; steel fiber; copper fiber; semi-metallic friction material

收稿日期: 2006-10-18

基金项目: 国家科技部高技术产业化引导项目(2003AA001033)

作者简介: 苏 堤(1962-), 男, 湖南常德人, 副研究员, 从事高性能、环保型摩擦材料研究

通讯作者: 苏 堤, 男, 副研究员; 电话: 0731-8879422; E-mail: sudi77@sina.com

树脂基石棉摩擦材料是国内广泛使用的一种汽车制动材料, 由于摩擦片在制动过程中要承受很大的剪切力, 因此, 摩擦材料中必须添加一定比例的纤维增强材料。石棉摩擦材料就是在配方中添加了大量的石棉纤维, 以增加摩擦材料的抗剪切强度和冲击强度, 满足实际工况需求。但石棉纤维材料具有很强的致癌性, 并在制动高温下热衰退严重, 为了克服树脂基石棉摩擦材料不环保、致癌及抗热衰退性差等缺点, 我国目前正在广泛开展汽车用新型非石棉摩擦材料的研究开发工作。半金属摩擦材料就是用金属纤维替代石棉纤维, 是一种较为合适的替代材料^[1-4]。由于起步晚, 在国内对于这种新型摩擦材料的摩擦磨损机理的研究, 特别是对几种常用的金属纤维的摩擦行为的研究较少。

许多学者^[5-7]对摩擦材料的摩擦表面膜进行了研究, 认为它的形成改变了摩擦副的界面接触情况, 使摩擦材料与对偶材料间的直接接触变成表面膜与对偶材料的接触, 使材料间的粘着作用大大减弱, 既可稳定摩擦因数, 又可降低粘着磨损, 但表面膜的破裂、脱落也会引起摩擦的不稳定、磨损加剧以及振动噪声的产生。因此, 表面膜的形状、分布、厚度及成分等性质对摩擦副的摩擦磨损性能有重大作用。在此, 作者以摩擦后的磨屑为研究对象, 分析磨屑的成分并观察摩擦副的表面形貌, 探讨 3 种纤维增强的半金属摩擦材料摩擦磨损的内在机制。

1 实验方法

3 种树脂基半金属摩擦材料样品成分如表 1 所示。黄铜纤维材料型号为 H62, 钢纤维由低碳钢材加工, 碳含量为 0.012%。摩擦性能调节剂有 BaSO₄, Sb₂S₃, FeCr₂O₄, 白云石, CaF₂ 及 Al₂O₃ 等。3 种样品按比例配好后, 充分混合均匀, 在 160 °C 和 35 MPa 下热压成型, 再经 160 °C 热处理 16 h, 最后经机加工制成 25 mm×25 mm×5 mm 的方片试样。在 D-MS 定速式摩擦试验机上用 HT20-40 灰铸铁(硬度为 170~210HB) 作对偶, 分别在 80, 150, 250 和 350 °C 进行摩擦磨损性能试验, 测定摩擦因数和磨损率, 收集各温度下材料的磨屑, 对磨屑进行 X 射线衍射物相分析, 再用 X 射线能谱分析系统(EDAX)对磨屑进行成分分析, 同时, 结合扫描电子显微镜观察摩擦面表面形貌。

表 1 试验样品成分表

Table 1		Samples components		w/%
试样编号	钢纤维	黄铜纤维	紫铜纤维	
1 号	30	1	0	
2 号	0	31	0	
3 号	0	0	31	
试样编号	树脂+丁腈橡胶	石墨	摩擦性能调节剂	
1 号	13	9	47	
2 号	13	9	47	
3 号	13	9	47	

2 结果与讨论

2.1 磨屑成分的 X 射线衍射分析

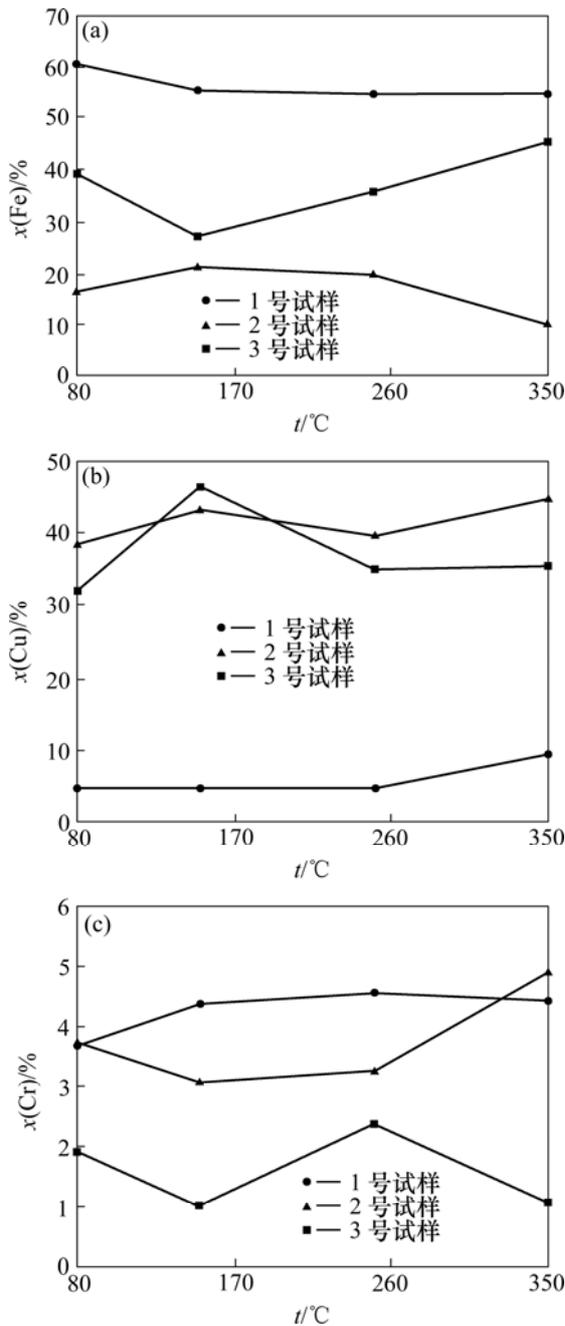
对 3 种金属纤维增强的摩擦材料磨屑进行 X 射线衍射物相分析。分析结果表明, 1 号试样磨屑中的主要物质相为 α -Fe, FeCr₂O₄, Fe₃O₄, BaSO₄; 2 号试样磨屑中的主要成分为 Cu, BaSO₄, α -Fe; 3 号试样磨屑中的主要成分为 Cu, FeCr₂O₄, Fe₂O₃ 及 BaSO₄。在材料中, 没有添加含有 Fe₂O₃ 或 Fe₃O₄ 的组分, 但磨屑中含有 Fe₂O₃ 或 Fe₃O₄ 相, 说明钢纤维或铸铁对偶摩擦面发生了氧化, 随着滑动摩擦的进行和温度的提高, 氧化膜磨损脱落, 形成含有 Fe₂O₃ 或 Fe₃O₄ 的磨屑, 同时磨屑中的 α -Fe 也会在一定的条件下发生氧化。

2.2 磨屑成分的能谱分析

一般地, 元素的原子分数间接反映了含该元素的物质相的含量。就本实验而言, Fe, Ca, Ba, Cr, Al, Cu, Sb 等元素的原子含量, 在进行横向对比分析时, 可认为间接反映了钢纤维, Cu 纤维, CaF₂, BaSO₄, FeCr₂O₄, Al₂O₃, Sb₂S₃ 等相在磨屑中的质量分数。EDAX 能谱分析所示的结果表明, 3 种试样的磨屑中探测到的主要元素为 Fe, Cu, Ca, Ba, 以及少量的 Cr, Al, S 和 Sb。

图 1 所示为 3 种试样磨屑中的 Fe, Cu 和 Cr 元素的原子数分数随温度变化的关系曲线。根据图 1(a), 1 号试样磨屑中的 Fe 原子含量最高, 且在各个温度下磨屑中的 Fe 原子浓度变化不大, 均为 50%~60%, 是该磨屑中的主要成分, 主要是来源于钢纤维的磨损和对偶件磨损。2 号试样磨屑中的 Fe 原子数分数在各个温度下均明显比 3 号试样磨屑的低, 2 号和 3 号试样磨屑的 Fe 原子浓度随温度变化的规律恰好相反, 2 号试

样磨屑的 Fe 原子数分数为 10%~25%, 随着温度的升高先是略有升高, 而后逐渐降低, 而 3 号试样的 Fe 含量为 25%~46%, 随着温度的升高, Fe 含量先下降, 然后升高。根据图 1(c)中的 Cr 原子数分数曲线, 可以判断磨屑中 $FeCr_2O_4$ 的量不是很多, 且 2 号和 3 号中 Cr 原子浓度差异也不大, 因此, 在对比分析 2 号和 3 号试样磨屑中 Fe 原子含量时, 可排除 $FeCr_2O_4$ 中 Fe 原子的干扰, 由此可知, 2 号和 3 号磨屑中的 Fe 元素主要是来自铸铁(对偶)的表面磨损。

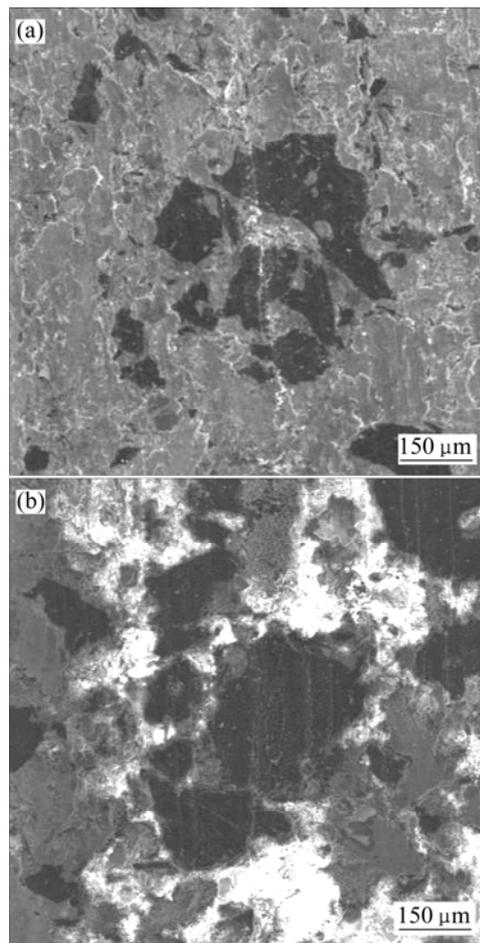


(a) Fe; (b) Cu; (c) Cr

图1 磨屑中 Fe, Cu 和 Cr 元素的原子数分数

Fig.1 Atomic concentration of Fe, Cu and Cr in wear debris

2 号和 3 号试样磨屑中 Fe 原子含量产生明显差异是因为黄铜硬度比紫铜的高。紫铜与铸铁间的粘着比铜合金与铸铁间的粘着严重^[8-9]。根据文献[10-11], 由于铜具有良好的塑性, 在摩擦过程中, 从对偶表面磨削下来的铁及其氧化物等较硬的磨屑, 在摩擦界面应力的作用下, 能够在铜材料上粘着镶嵌。同时, 摩擦界面上富聚的铁及其氧化物, 能被摩擦材料中有机组分分解产生的 H_2 等还原性气体还原成细小铁粒。这些初生的细小铁粒具有很高的活性, 能够烧结在摩擦材料表面上, 因而, 铜的加入有使 Fe 在摩擦材料表面富集的作用, 并提高摩擦材料表面硬度。显然, 紫铜的这种“聚铁”作用比黄铜强。随着温度的升高, 铸铁对偶的磨损更大, 图 1(a)中 3 号试样磨屑 Fe 原子数分数曲线变化情况说明了这一点。2 号和 3 号试样在 350°C 摩擦后的表面形貌(SEM)如图 2 所示。观察高温下的摩擦材料表面发现, 紫铜摩擦材料表面(图 2(b))没有黄铜摩擦材料表面(图 2(a))干净, 聚集物较多, 表



(a) 2号; (b) 3号

图2 2号和3号摩擦材料在 350 °C 与对偶摩擦后的表面形貌

Fig.2 SEM images of No.2 and 3 samples friction at 350 °C

面膜也没有黄铜材料的均匀、致密。其原因有 2 种可能, 一是富 Fe 的表面在 H_2 和 C 的作用下变脆变硬, 更容易刮伤对偶, 二是没有被面膜覆盖的地方会与对偶接触、粘着, 进一步聚铁, 引起对偶磨损加剧。

从图 1(b)可以看出, 虽然 1 号试样只添加了很少量的黄铜纤维, 但是磨屑中却含有 5%~8% 的 Cu 原子数分数, 在中低温下原子分数相差不大, 而在高温时有所升高。2 号试样磨屑中 Cu 含量为 35%~45%, 2 号和 3 号相比, 除 150 °C 外, 其他温度下, 2 号试样磨屑中铜原子数均大于 3 号试样的, 3 号试样的除了 150 °C 之外的其他温度下, Cu 含量为 30%~35%。总体而言, 2 号试样的 Cu 纤维磨损要比 3 号试样的大, 特别是在中、高温下, 黄铜纤维磨损更严重, 作为摩擦对偶系统而言, 磨损是相对的, 不是摩擦材料磨损大, 就是对偶磨损大。结合以上数据分析, 说明紫铜体系对对偶的损伤是最大的。

图 3 所示为 3 种试样磨屑中 Ca, Ba, Al 原子含量变化曲线图。从图 3(a)可以看出, 2 号试样磨屑中 Ca 的原子数分数最高, 1 号次之, 3 号最低。根据图 3(b), 3 号试样磨屑中 Ba 原子数分数比 1 号和 2 号低, 其随温度的变化规律与 Ca 原子的基本类似。通过元素含量曲线的变化分析, 说明铜能够在摩擦表面形成保护膜, 减轻摩擦材料的磨损。

从图 3(c)可以看出, 3 号试样磨屑中 Al 的原子数分数最低, 随着温度升高, 原子数分数先是降低后升高而后又降低; 2 号试样磨屑中 Al 原子数分数随温度变化是先下降而后一直升高; 1 号试样磨屑中 Al 原子数分数则是略有升高, 而后一直下降。氧化铝在摩擦材料中的主要作用是清洁摩擦材料的摩擦面, 显然, 当温度低于 260 °C 时, 3 种试样磨屑中 Al 含量基本一致。在高温下, 由于紫铜的黏附作用, 氧化铝被紫铜黏附, 失去了清洁表面的作用, 导致 3 号试样磨屑高温时 Al 含量降低。而 H62 黄铜(2 号试样)中含有一定量的 Pb, 具有一定的润滑作用, 由于黄铜的黏附作用不强, 因此, 氧化铝在高温下也起到了良好的清洁摩擦材料表面的作用(如图 2(a)所示, 表面平滑干净), 从而, 2 号试样磨屑在高温时 Al 含量较高。

从以上分析得出, 3 号材料磨屑中的 CaF_2 , $BaSO_4$, $FeCr_2O_4$, Al_2O_3 和 Sb_2S_3 含量均比 1 号和 2 号的低, 这进一步说明紫铜纤维与填料所构成的复合材料体系更耐磨^[12], 在摩擦过程中不容易发生填料和纤维的脱落和剥落, 摩擦界面发生的紫铜聚铁作用^[13], 对复合

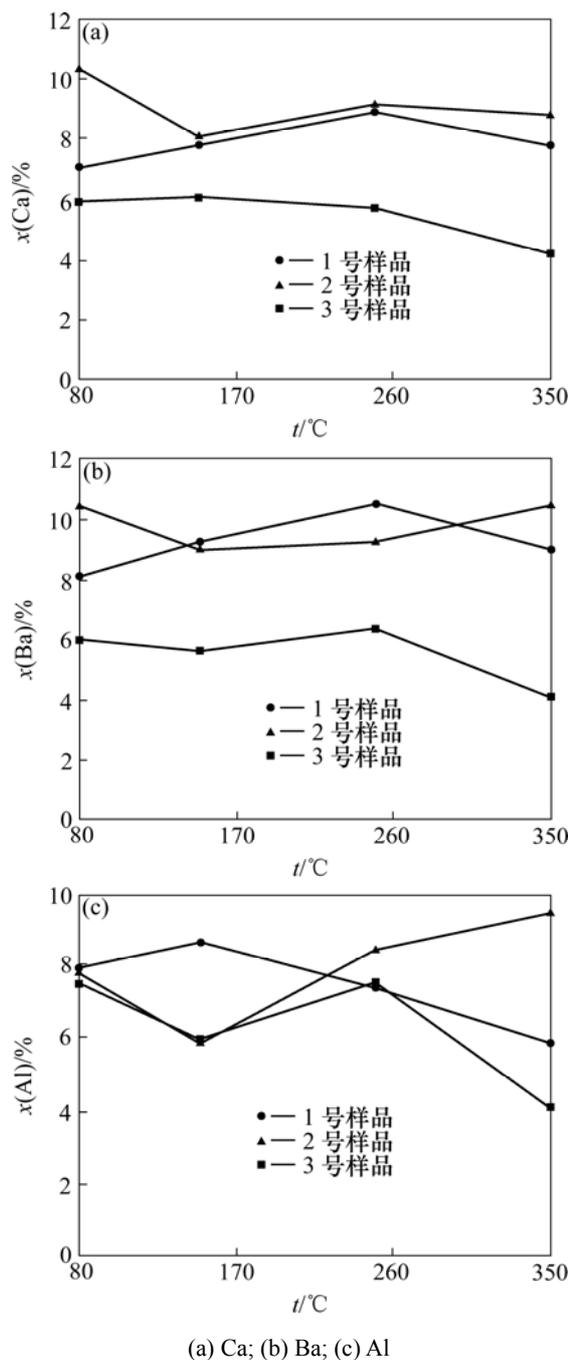


图 3 磨屑中 Ca, Ba, Al 原子数分数

Fig.3 Atomic concentration of Ca, Ba and Al in wear debris

摩擦材料自身形成了很好的保护作用, 而对铸铁对偶的造成的损伤较大。

2.3 磨屑大颗粒成分的能谱分析

采用 SEM 对磨屑形貌观察可以发现, 在不同温度下, 都有大颗粒存在^[14]。这些颗粒形状各异, 有的是某种单一组分从摩擦块上脱落所致, 有的还是经反复碾磨的聚集物^[15], 采用 EDX 对大颗粒进行了成分半定量分析。大颗粒 EDX 分析结果如表 2 所示。

表2 磨屑大颗粒 EDX 分析结果

Table 2 EDX analysis of wear big grain		x/%			
样品号	元素	80 °C	150 °C	250 °C	350 °C
1 号	Fe	60~70	50~60	45~60	45~70
	Ca	7~13	2~12	2~13	8~11
	S	7~15	3~20	0~20	5~15
	Ba	8~12	8~12	7~13	7~12
	Cr	1~5	0~4	0~4	1~6
2 号	Cu	18~25	18~25	18~30	30~40
	Fe	10~20	15~20	15~25	5~15
	Ca	10~15	7~12	8~15	6~16
	S	11~20	10~20	20~30	15~25
	Ba	8~12	8~15	8~12	10~18
	Al	4~8	4~8	3~8	4~8
	Cr	0~4	1~5	0~4	0~4
3 号	Cu	18~30	30~45	20~30	20~35
	Fe	30~45	20~30	25~55	35~52
	Ca	7~10	7~10	5~10	5~10
	S	7~15	8~15	7~16	6~10
	Ba	7~12	6~12	6~12	6~12
	Al	3~8	3~12	3~12	1~10
	Cr	1~4	1~4	1~4	1~4

从表2可以看出,大颗粒基本上是多种成分的聚集物,它是由各种细小的磨屑在摩擦界面反复研磨聚集,形成片状物后,破裂、脱落而形成的。1号试样磨屑大颗粒中,各原子浓度随温度变化没有发生显著的变化;2号试样磨屑中Cu含量随着温度增加而增加,Fe含量随着温度增加而减少,S和Ba原子数分数在350 °C时略有增大,说明黄铜纤维在高温磨损增大的同时,起到了对对偶材料的保护作用;3号试样磨屑中Cu含量没有明显变化,但Fe含量则明显地随着温度的增加而增大,其他原子的含量随着温度的增加而略有减少或变化不明显,这同样反映出紫铜纤维对对偶材料的侵蚀性,随着温度的增加而愈加严重。

3 结 论

a. X射线衍射分析的结果表明,低碳钢纤维增强的摩擦材料,磨屑中的主要物质相是 α -Fe, BaSO₄,

FeCr₂O₄, Fe₃O₄和Fe₂O₃;黄铜和紫铜纤维增强材料的磨屑中,除了上述物相外,还有Cu。

b. X射线能谱分析的结果表明,1号试样磨屑中主要元素是Fe,2号和3号试样磨屑中的则以Cu和Fe为主,其次是Ba, Ca, Cr, Al等元素,这些元素的原子数分数及其随温度的变化关系反映了含该元素的物质相在磨屑中的含量及其随温度变化的情况;

c. 除Fe元素外,紫铜纤维增强材料磨屑中,其他元素的原子数分数基本上都比黄铜纤维增强材料磨屑中的低。黄铜纤维和紫铜纤维增强材料磨屑中,Fe原子数分数均较高,由Cr原子数分数可推出Fe主要是来自对偶材料的磨损,紫铜纤维增强材料磨屑中的Fe原子数分数则明显比黄铜纤维增强的高,说明紫铜纤维增强材料的耐磨程度比黄铜的要好,对对偶的损伤比黄铜的大;

d. 根据EDX分析,磨屑中的大颗粒是由各种细小磨屑在摩擦界面聚集并破裂、脱落形成的,其成分和各原子数分数变化与细小磨屑成分分析基本相同;

e. 从综合性能上看,黄铜纤维用于摩擦材料,既能有效降低摩擦材料的磨损,又能减轻对摩擦对偶的损伤,是比较好的纤维增强材料。

参考文献:

- [1] 刘震云,黄伯云,苏堤,等.汽车摩擦材料树脂基体的选择[J].中南工业大学学报:自然科学版,1999,30(3):283-287.
LIU Zhen-yun, HUANG Bai-yun, SU Di, et al. Optimization of resin matrix in automotive friction materials[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 1999, 30(3): 283-287.
- [2] 罗成,苏堤,贺奉嘉,等.氧化膜对半金属汽车刹车材料摩擦磨损性能的影响[J].中南工业大学学报:自然科学版,1999,30(3):288-291.
LUO Chen, SU Di, HE Feng-jia, et al. Influence of oxide film on the friction and wear properties of semimetallic automotive material[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 1999, 30(3): 288-291.
- [3] 刘震云,黄伯云,苏堤,等.增强纤维含量对汽车摩擦材料性能的影响[J].摩擦学学报,1999,19(4):322-326.
LIU Zhen-yun, HUANG Bai-yun, SU Di, et al. Relationship between fiber content and properties of automotive friction materials[J]. Tribology, 1999, 19(4): 322-326.
- [4] 张扬,张力,孟春玲.汽车摩擦材料用增强纤维的研究现状与发展趋势[J].北京工商大学学报:自然科学版,2006,24(5):19-21.

- ZHANG Yang, ZHANG Li, MENG Chun-ling. Development of reinforcing fiber used in automotive friction material[J]. Journal of Beijing Technology and Business University: Natural Science, 2006, 24(5): 19-21.
- [5] Rhee S K, Jacko M G, Tsang P H S. The role of friction film in friction, wear and noise of automotive brakes[J]. Wear, 1991, 146(1): 89-97.
- [6] Gudmand-Hoyer L, Bach A, Nielsen G T, et al. Tribological properties of automotive disc brakes with solid lubricants[J]. Wear, 1999, 232(2): 168-175.
- [7] 贾 贤, 周本灏, 陈永潭, 等. 半金属摩擦材料与灰铸铁滑动摩擦表面层特性的分析研究[J]. 摩擦学学报, 1995, 15(2): 171-176.
- JIA Xian, ZHOU Ben-lian, CHEN Yong-tan, et al. Study on worn surface layers of the friction pair consisting of semi-metallic friction materials and grey cast iron[J]. Tribology, 1995, 15(2): 171-176.
- [8] 邵荷生, 曲敬信, 许小棣, 等. 摩擦与磨损[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1992: 185-195.
- SHAO He-sheng, QU Jin-xin, XU Xiao-ti, et al. Friction and wear[M]. Beijing: Coal and Charcoal Industry Press, 1992: 185-195.
- [9] 温诗铸. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990: 408-416.
- WEN Shi-zhu. Tribology theory[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1990: 408-416.
- [10] 贾 贤, 陈永潭, 凌笑梅. 半金属摩擦材料中铜纤维摩擦磨损行为的研究[J]. 复合材料学报, 1995, 12(2): 37-41.
- JIA Xian, CHEN Yong-tan, LING Xiao-mei, et al. Study on friction and wear behavior of copper fibers in semi-metallic friction materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1995, 12(2): 37-41.
- [11] Scieszka S F. A study of tribological phenomena in friction couple: brake composite material-steel[J]. ASLE Trans, 1982, 25(3): 337-345.
- [12] 苏 堤, 潘运娟. 半金属摩擦材料的摩擦磨损性能及磨屑形貌[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2002, 33(2): 170-172.
- SU Di, PAN Yun-juan. Frictional and wear characteristics of three types of semi-metallic friction materials[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2002, 33(2): 170-172.
- [13] Scieszka S F. Tribological phenomena in steel-composite brake material friction pair[J]. Wear, 1980, 64(2): 367-378.
- [14] 苏 堤, 李度成, 汪 琳, 等. 不同温度下半金属摩擦材料的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(5): 383-385.
- SU Di, LI Du-cheng, WANG Lin, et al. Friction and wear behavior of two semi-metallic friction materials[J]. Tribology, 2000, 20(5): 383-385.
- [15] 肖 鹏, 熊 翔, 黄伯云, 等. 制动速度对 C/C-SiC 复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(1): 12-17.
- XIAO Peng, XIONG Xiang, HUANG Bai-yun, et al. Effect of braking speed on friction properties of C/C-SiC composites[J]. Tribology, 2006, 26(1): 12-17.