

文章编号: 0258-7025(2009)05-1246-05

铜基粉末冶金摩擦材料激光表面改性处理

石 岩 张 宏 徐 春 鹰

(长春理工大学机电工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要 为提高铜基粉末冶金摩擦材料的综合性能指标,用宽带激光束对其进行了激光表面改性处理。采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)仪对微观组织进行了表征,并用硬度计、摩擦磨损试验机等仪器对性能进行了测试,结果表明,宽带激光表面改性处理后,铜基粉末冶金层的微观结构和性能发生了明显变化。聚合生长状态的 α -Cu产生边缘溶解,大块聚合态 α -Cu细小化。在 α -Cu内部形成了大量的纳米晶。激光表面改性处理后Cu基粉末冶金摩擦材料层密度提高了6%,硬度提高12.7%,耐磨性能提高45%,摩擦系数提高1%。

关键词 激光技术; 激光表面改性; 铜基粉末冶金摩擦材料; 微观组织; 摩擦磨损

中图分类号 TG156.99 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093605.1246

Laser Surface Modification of Copper-Based Powder Metallurgy Friction Materials

Shi Yan Zhang Hong Xu Chunying

(College of Electromechanical Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract Copper-based powder metallurgy friction material is treated by broad-beam laser to improve its combination property. And its microstructure, hardness, density and the friction and wear characteristics are systematically studied by means of SEM, TEM, XRD, microhardness tester, Brinell hardness tester as well as friction and wear tester. The test results show that after laser surface modification, the α -Cu aggregate occurs edge dissolved and the large aggregates of α -Cu dismember to small mass, and the α -Cu aggregate nanocrystals are generated. The density of friction material increases by 6%, the hardness increases by 12.7%, the wear resistant performance increases by 45%, and the friction coefficient enlarges by 1%.

Key words laser technique; laser surface modification; copper-based powder metallurgy friction material; microstructure; friction and wear

1 引 言

粉末冶金摩擦材料是以金属及其合金为基体,添加摩擦组元和润滑组元,用粉末冶金技术制成的复合材料,是摩擦离合器与制动器的关键组件。目前各种机器、机构的动力、速度及负荷在迅速增大,因此对摩擦材料的要求不断提高。我国现生产的大负载湿式铜基粉末冶金摩擦片性能远不能满足新型传动装置对摩擦材料的要求,存在着摩擦系数低、耐磨性能低、耐热系数低等缺点,国内外都在开展这方面的研究工作^[1~3]。

激光表面改性技术是一种新型的材料表面改性

方法^[4~9],它是利用高功率密度的激光束作用于被处理材料表面,使之发生物理或化学的变化,从而达到使被处理材料在几何形状、组织结构、热力学性能等方面发生改变的目的。激光表面改性过程中,Cu基粉末冶金摩擦材料在高能量密度的激光束作用下,温度迅速升高,随着激光束的快速移动,靠自身的冷却,温度又迅速降低。在这种较大的过冷度条件下,材料的微观组织结构必然会有常规热处理达不到的变化。因此,激光处理后,Cu基粉末冶金摩擦材料的微观组织和性能将有新的特点。

收稿日期: 2008-06-19; 收到修改稿日期: 2008-10-18

作者简介: 石 岩(1972-),男,博士,副教授,主要从事激光加工技术方面的研究。E-mail: shiyan@cust.edu.cn

2 试验材料及方法

试验材料采用常规烧结后的铜基粉末冶金摩擦材料,化学成分及相关物理性能如表 1 和表 2 所示。试样尺寸为 100 mm×20 mm×10 mm 平板样品,其中试样表层为 1.5 mm 厚铜基粉末冶金层,底层为 65 Mn 钢背,用以提高摩擦材料层强度。激光表面改性试验在 5 kW 数控 CO₂ 激光处理系统上进行,为避免单光束扫描出现搭接现象和提高效率,试验采用宽带扫描转镜系统对试样粉末冶金层进行热处理,宽带光斑尺寸 25 mm×2 mm,为提高其对激光的吸收率,对摩擦材料表面进行涂黑处理,激光功率 1300 W,扫描速度 150 mm/min。

表 1 铜基粉末冶金摩擦材料化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of copper-based powder metallurgy friction material (mass fraction, %)

Graphite	SiO ₂	Zn	Pb	Sn	Cu
15	3	6	3	3	remnant

表 2 铜基粉末冶金摩擦材料物理性能

Table 2 Physical properties of copper-based powder metallurgy friction material

Density /(g/cm ³)	Hardness /HB	Thermal conductivity /(W/(m·K))	Heat capacity /(J/(kg·K))
4.7~5.1	14~20	29	610

将激光表面改性处理前后的铜基粉末冶金摩擦材料试样横向切开,经研磨、抛光后制备扫描电镜(SEM)分析用试样,采用三氯化铁水溶液作为腐蚀剂浸蚀铜基粉末冶金摩擦层,在 AMRAY-1000B 型扫描电镜上观察记录微观组织,电压 25 kV。将激光表面改性层深度约为 1 mm 的试样表层铜基粉末冶金摩擦材料层用线切割机切下 0.5 mm 的薄片,经磨制减薄后,在 MTP-1 型减薄仪上制成透射电镜(TEM)样品,在 H-800 型透射电镜上观察记录微观组织结构并拍摄电子衍射花样,电压 200 kV。采用 D/max 2500PC 型 X 射线衍射(XRD)仪进行物相分析。X 射线衍射试验采用 Cu 靶,操作电压 40 kV,电流 300 mA,扫描速度 1.000°/min,取样宽度 0.020°,扫描角度 2θ/θ,扫描范围 20.000°~145.000°。α-Cu 相的显微硬度测试在 ΠMT-3 型显微硬度计上进行,载荷 20 g,测量 5 次取算术平均值。表面硬度测试采用 HD-187.5 型布洛维硬度计,按 GB/T231-1984 金属布氏硬度实验方法检测铜基粉末冶金层布氏硬度,载荷 62.5 kg,钢球直径 5 mm,载荷保持时间 10 s。按 GB/T10421-1989 烧

结金属摩擦材料密度测定方法测定铜基粉末冶金层密度。摩擦磨损性能试验采用 MM200 型摩擦磨损试验机,按 GB/T12444.1-1990 金属磨损试验方法 MM 型磨损试验标准测试。铜基粉末冶金摩擦材料试样尺寸为 10 mm×10 mm×14 mm,表面粗糙度 $R_a=0.8$,对偶件材料为 GCr15,硬度 60 HRC,尺寸 $\phi 50$ mm,表面粗糙度 $R_a=0.4$ 。载荷 P 为 100 N,磨损时间 30 min。记录工作平稳后的摩擦力矩 M ,采用失重法评定磨损性能,用磨损量的倒数作为耐磨性的评价方式,采用 OLYMPUS2500 型激光共聚焦显微镜拍摄磨痕微观形貌。

3 试验结果与讨论

3.1 激光表面改性处理对 Cu 基粉末冶金摩擦材料微观组织的影响

图 1 所示为激光表面改性处理与未处理的 Cu 基粉末冶金摩擦材料层 X 射线衍射图谱。由图可见,激光表面改性前后 Cu 基粉末冶金摩擦材料均由 α-Cu 和石墨两相组成,采用半定量分析法计算结果表明石墨和 α-Cu 两相的相对含量基本没有变化。能谱分析发现,激光处理前后各元素的分布状态基本没有发生变化。

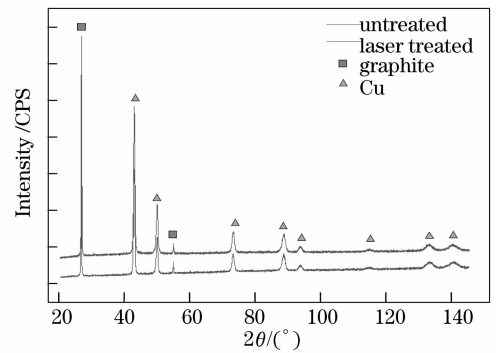


图 1 X 射线衍射曲线

Fig. 1 X-ray diffraction pattern

图 2 为 Cu 基粉末冶金摩擦层 SEM 形貌,图 2(a)为原始烧结状态,粉末冶金摩擦材料层由灰色的区域 α-Cu 和黑色区域的石墨组成。α-Cu 呈聚合生长状态,经过加压高温烧结,Cu 颗粒聚合、连接、生长呈不规则体,构成了粉末冶金层的金属框架基体。石墨充填了 α-Cu 不规则聚合体之间的空隙, SiO₂ 以颗粒状镶嵌于摩擦材料层。图 2(b)为激光热处理状态,粉末冶金摩擦材料层也是由灰色的区域 α-Cu 和黑色区域的石墨组成。但经过大量的视场观察,比较图 2(a)可以看出,激光处理后聚合生

长状态的 α -Cu 细小化,大体积的 α -Cu 出现裂解现象。这是由激光表面改性过程中,瞬时的高温加热引起的。大体积的不规则 α -Cu 聚合物,在瞬时高温作用下产生边缘固相溶解,边缘固相溶解的结果导

致不规则的 α -Cu 颗粒聚合物裂解成较小的聚合物。这种聚合生长态的 α -Cu 聚合体的裂解增大了石墨与 Cu 的接触面积,对提高整个粉末冶金层的结合强度是有益的。

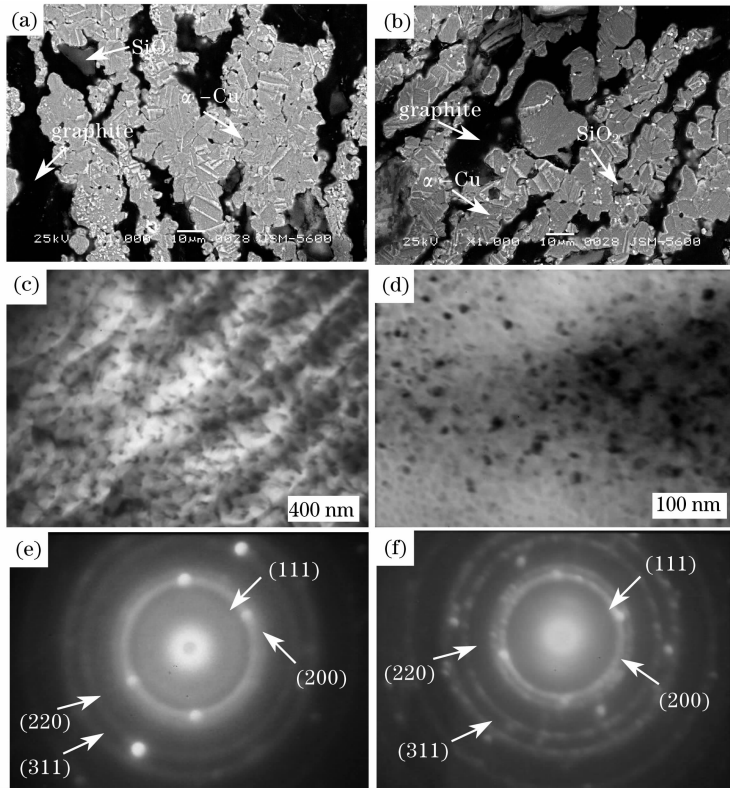


图 2 铜基粉末冶金摩擦材料微观形貌

Fig. 2 Microstructure of copper-based powder metallurgy friction material

图 2(c)和(d)为分别对应于图 2(a)和(b)灰色区域的 TEM 照片,由图 2(c)可见, α -Cu 是由颗粒烧结聚合生长而成,烧结后的颗粒之间还存在一定的孔隙,如图 2(c)黑色部分所示。由图 2(d)可以看出,激光处理后 α -Cu 由大量的纳米晶体组成,晶粒大小约 15 nm,而激光处理前的 α -Cu 是微米级晶体。图 2(e)和图 2(f)为其对应区域的电子衍射花样。经过对电子衍射花样的标定表明,激光处理前后的灰色 Cu 区域均为面心立方结构,而纳米晶结构也可以从图 2(f)的电子衍射花样中得到证实,电子衍射花样中大量颗粒状衍射亮斑是纳米晶体独有的衍射特征。

激光表面改性是一个快速加热和快速冷却的过程,较大的过冷度为纳米晶的出现提供了动力学条件。

固溶于 Cu 中的 Zn, Sn 和弥散分布其中的 Pb 元素以小质点杂质的形式分布于 Cu 的基体中,这些小质点杂质能吸附于界面,显著降低晶界的活动性,阻碍晶界的扩散移动,阻止晶粒的长大;同时小

质点杂质的存在还会引起形变储能能的增加,减小再结晶晶粒尺寸^[7]。

在激光表面改性过程中,由于激光能量高度集中,加热区域与周围环境温度梯度大,加热及冷却的速度快,再结晶后晶粒还没来得及生长,温度已经降低,使晶粒的晶界移动动力学条件得不到满足,最终形成纳米晶体结构。

3.2 激光表面改性处理对材料密度的影响

激光表面改性处理后,Cu 基粉末冶金摩擦材料层密度由原始状态的 4.831 g/cm³ 提高到 5.123 g/cm³,提高了 6%。

激光表面改性过程是一个快速高温加热的过程,较高的温度使体扩散系数迅速增大,从而增强了孔洞的收缩动力,粉末冶金层致密化。致密化是由两个元过程——物质的宏观流动和孔洞的消除的发展及相互作用构成的^[10]。这两个元过程有各自的激活能,而激光的加热为其提供了动力学条件。也就是说,激光表面改性后 Cu 基粉末冶金摩擦材料层密度提高的机理可以归结为摩擦材料中孔洞的收

缩或消失。

另外,摩擦材料中的低熔点成分,在高能量密度激光的作用下会部分熔化,熔融的低熔点金属通过熔渗充填到微孔洞中,减少或减小孔隙,最终引起摩擦材料层孔隙率的降低和密度的提高。

3.3 激光表面改性处理对材料硬度的影响

激光表面改性处理后,Cu 基粉末冶金摩擦材料层表观硬度由原始状态的 20.4 HB 提高到 23 HB,提高了 12.7%。Cu 基粉末冶金摩擦材料中 α -Cu 相显微硬度由原始状态的 101 HV_{0.02} 提高到 115 HV_{0.02},提高了 14%。

根据常规多晶材料的屈服强度或硬度与晶粒尺寸之间的 Hall-Petch 关系式,随晶粒直径的减小,屈服强度和硬度都增加,它们都与 $d^{-1/2}$ 成线性关系。那么通过微观分析,激光表面改性处理后 Cu 基粉末冶金摩擦材料层 α -Cu 相中产生纳米晶粒,也就是说激光表面改性处理减小了 α -Cu 相平均晶粒尺寸 d ,提高了 α -Cu 相的屈服强度和硬度。由于 α -Cu 相强度、硬度的提高和摩擦材料层密度的增加,Cu 基粉末冶金摩擦材料层的表观硬度也明显提高。

3.4 激光表面改性处理对材料摩擦磨损性能的影响

激光表面改性处理和原始状态的 Cu 基粉末冶金摩擦材料干滑动摩擦条件下的磨损性能和摩擦系数对比试验表明,激光表面改性处理后的摩擦材料磨损量由 3.42 mg 下降到 2.35 mg,用磨损量的倒数作为耐磨性的评价方式,激光处理后 Cu 基粉末冶金摩擦材料层耐磨性能提高 45%。

图 3 为摩擦磨损试验后的 Cu 基粉末冶金摩擦材料层磨损表面激光显微镜照片。其中图 3(a)为原始烧结状态摩擦材料层磨损表面磨痕;图 3(b)为激光表面改性处理后的摩擦材料层磨损表面磨痕。由图可以看出,两者的磨损表面磨痕形貌均主要呈鱼鳞片状,并伴有擦痕和犁沟,说明该磨损的主要形式是粘着磨损,并伴有磨粒磨损的作用。但原始烧结状态摩擦材料的磨痕较深,有较大体积摩擦材料的剥落现象,磨损严重。而激光表面改性处理后的摩擦材料表面磨痕较浅,表面平整,磨损较轻。

粘着磨损是在法向载荷作用下,两个接触表面相对滑动过程产生的。根据 Archard 定理^[11],在载荷、滑动距离和摩擦条件一定的条件下,粘着磨损量与软材料硬度成反比。激光表面改性处理后,Cu 基粉末冶金摩擦材料硬度提高,导致耐磨性能提高。

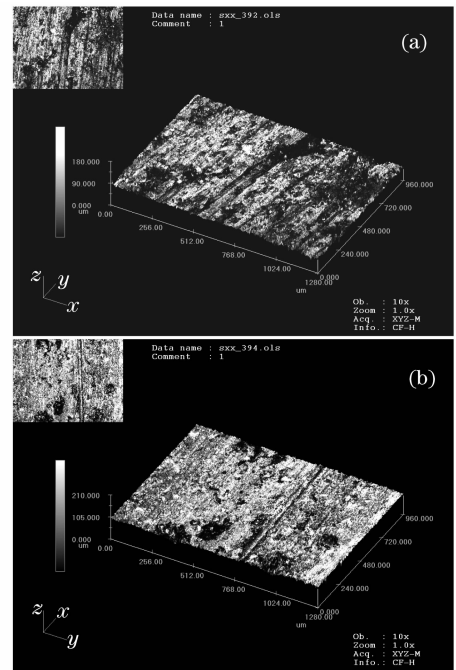


图 3 摩擦材料磨损后的表面形貌

Fig. 3 Morphology of worn surface of friction material

粘着磨损磨落的磨屑在剥落前会产生加工硬化,剥落后少部分加工硬化后的磨屑会参与摩擦,由于其硬度相对粉末冶金层硬度高,在后续摩擦中会产生磨粒磨损。另外作为摩擦组元添加到 Cu 基粉末冶金摩擦材料中的高硬度的 SiO₂ 微粒,在摩擦对偶磨轮的同时,由于磨轮硬度相对摩擦材料高很多, SiO₂ 微粒磨削对偶磨轮的同时,也会对摩擦材料本身产生磨粒磨损作用。另外 SiO₂ 微粒磨削对偶的磨轮产生的磨削复压到摩擦材料表面,也会产生磨粒磨损。

根据分子机械理论,摩擦过程中,摩擦力为摩擦副表面接触点上机械啮合作用和分子吸引作用所产生的剪切阻力的总和,由于实验条件相同,摩擦副的性质、温度、速度、载荷和表面粗糙度等参数均相同。由分析知道激光表面改性处理后,Cu 基粉末冶金摩擦材料的密度和硬度提高,并在 α -Cu 相中形成纳米晶体。摩擦材料密度和硬度提高,滑动摩擦中消耗于粗糙表面相互啮合、碰撞以及弹性变形,特别是较硬微凸或磨粒的犁削过程的能量提高,从而使摩擦力增加。而硬度的提高又使分子粘附结合的剪切力增大,同样使摩擦力增加。摩擦力增大,载荷未变,摩擦系数提高。

4 结 论

1) 原始烧结状态和激光表面改性后的 Cu 基粉

末冶金摩擦材料层均由 α -Cu 和石墨两个主要相组成,采用半定量分析法计算结果表明 α -Cu 的相对含量基本没有变化。激光表面改性处理后, α -Cu 聚合物产生边缘溶解,大块聚合生长态 α -Cu 枝解细小化。由于摩擦材料的特殊成分结构及激光加热和冷却的快速性,在 α -Cu 内部形成了大量的纳米晶。

2) 激光表面改性处理后 Cu 基粉末冶金摩擦材料层与原始烧结状态相比,密度提高了 6%,硬度提高 12.7%,耐磨性能提高 45%,摩擦系数提高 1%。

参 考 文 献

- Margam Chandrasekaran, Paramanand Singh. Sintered iron-copper-tin-lead antifriction materials-effect of temperature [J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, **A292**: 26~33
- S. F. Moustafa, S. A. El-Badry, A. M. Sanad *et al.*. Friction and wear of copper - graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders[J]. *Wear*, 2002, **253**: 699~710
- T. Senthilvelan, K. Raghukandan, A. Venkatraman. Development of nomograms for prediction of extrusion stress for P/M copper preforms at warm working temperatures [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, **138**: 28~33
- Yang Sen, Huang Weidong, Liu Wenjin. Research on laser rapid directional solidification with ultra-high temperature gradient[J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(5): 475~479
杨 森,黄卫东,刘文今. 激光超高温梯度快速定向凝固研究 [J]. 中国激光, 2002, **A29**(5): 475~479
- Wang Xinhong, Zhang Min, Zou Zengda *et al.*. Investigation on the microstructure and properties of laser clad TiCp/NiCrBSi alloys composite coating[J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(6): 562~566
王新洪,张 敏,邹增大 等. 激光熔覆 TiCp/NiCrBSi 复合涂层的组织与摩擦学性能[J]. 中国激光, 2003, **30**(6): 562~566
- Liu Rongxiang, Guo Lixin, Lei Tingquan. Study on interface microstructure and laser re-melting NiCrBSi + TiN coating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(2): 292~296
刘荣祥,郭立新,雷廷权. 激光重熔 NiCrBSi+TiN 复合涂层及界面组织[J]. 中国激光, 2005, **32**(2): 292~296
- Zheng Xiaohua, Song Renguo, Yao Jianhua. Laser heat treatment and wear resistance of electroless plating Ni-P-Nano- Al_2O_3 composite coatings[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(4): 610~614
郑晓华,宋仁国,姚建华. 镍-磷-纳米氧化铝化学镀层的激光热处理及其摩擦磨损性能[J]. 中国激光, 2008, **35**(4): 610~614
- Sun Fujuan, Liu Hongjun, Hu Fangyou. Effect of laser surface remelting on performance of LY12CZ [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(8): 1159~1162
孙福娟,刘洪军,胡芳友. 激光表面重熔对 LY12CZ 性能的影响 [J]. 中国激光, 2007, **34**(8): 1159~1162
- Zhang Chunhua, Zhang Song, Wang Qiang. Laser surface modification of titanium alloy used as biomaterial [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(s1): 19~22
张春华,张 松,王 强. 生物医用钛合金的激光表面改性[J]. 中国激光, 2007, **34**(s1): 19~22
- Song Weixi. *Physical Metallurgy* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004. 202
宋维锡. 金属学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004. 202
- Guo Shiju. *Powder Sintering Theory* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002. 73
果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 73