分类号	
UDC	

密级_____ 编号____

中南大學

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士学位论文

论 文 题 目 <u>温压一原位反应法制备 C/C-SiC</u> 制动材料的摩擦磨损性能

学科、专业	材料学
研究生姓名	杨阳
导师 姓名	熊 翔 教授
副导师姓名	肖 鹏 教授

摘 要

- 20 世纪末, C/C-SiC 复合材料作为最新一代的制动材料应用于摩擦领域, 其具有密度低、耐腐蚀、抗氧化性好、优异的摩擦磨损性能等优点, 具有广阔的应用前景。本论文结合课题组前期已有的研究成果, 采用温压一原位反应法制备 C/C-SiC 复合材料。系统研究了不同处理工艺, 不同材料成分以及短炭纤维对材料摩擦磨损性能的影响。并对摩擦表面及磨屑进行了扫描电镜观察和 X 射线衍射分析。研究结果表明:
- (1) 短炭纤维增强复合材料中,纤维的分布状态是影响复合材料强度的一个重要因素。纤维分散能充分发挥纤维的增强作用,提高材料的整体强度,从而提高材料摩擦性能。树脂浸渍有利于提高材料的致密度,提高摩擦因数,降低磨损量。有机树脂在摩擦过程中有利于摩擦膜的形成,但热氧化磨损严重,导致材料磨损加大。材料经过后续炭化,树脂转变成较硬的树脂炭,以磨粒的形式增大摩擦力,同时可有效降低材料的磨损率。
- (2)在 C/C-SiC 复合材料中, SiC 含量对 C/C-SiC 制动材料的耐磨性有两方面的影响,一方面可以提高材料的硬度,从而提高耐磨性;另一方面, SiC 含量过高,导致材料的脆性加大,塑性降低,从而使材料抵抗表面剥落磨损的能力下降,加剧了材料的磨损。所以 SiC 的含量对复合材料的摩擦磨损有一个最佳值。石墨种类影响 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损性能,其中采用颗粒石墨制备的材料具有最佳的摩擦磨损性能,而鳞片石墨制备的材料磨损相对较大。适量单质 Si 的存在,能有效降低 C/C-SiC 复合材料的开孔隙率,提高材料的导热能力,降低材料的磨损率。
- (3) 短炭纤维长度及体积含量对 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损性能有显著的影响, 随炭纤维体积含量的增加, 材料摩擦因数先升后降, 磨损率先降后升。采用长纤维制备的材料具有较好的摩擦磨损性能。
- (4) 根据对 C/C-SiC 复合材料摩擦表面形貌的观察和分析,以表面温度为基准,将表面由表至里划分为三层:高温摩擦层,裂纹层和基体。C/C-SiC 复合材料的摩擦机理是犁沟和粘着的共同作用,磨损以磨粒磨损为主。提高材料的硬度以及断裂韧性可以有效降低

C/C-SiC 复合材料的磨损率。

关键词: C/C-SiC 复合材料,温压,原位反应,摩擦磨损

ABSTRACT

At the end of 20 century, the C/C-SiC composites had been applied to the friction field as a new kind of braking material, which has the advantages of low density, perfect anti-corrupt, excellent oxidation resistance and good friction properties, and it also has the broad application prospect. In this paper, combined with the former research result, warm compacted-in suit reaction process has been used to manufacture the C/C-SiC composites. The influences of different treatment processing, different component and short carbon fiber on the friction and wear capacity have been studied. The friction surface and wear debris are analyzed by SEM and X-Ray. The results show that:

- (1) In the short carbon fiber enforced composites, the fiber distribution is an important factor which influences the strength of composites. Fiber dispersal can exert the enhancement function of carbon fiber, increase the strength of material, thus improve the friction properties. Resin impregnation can increase the densification ratio of material, helps to form friction film, improve friction coefficient and decrease the wear. The resin helps to form friction film, but the wear of material increase dues to the seriously wear of thermal-oxidation. After carbonization, the resin is transformed into the resin carbon, which increases the friction coefficient acts as wear debris particles, and decreases the wear rate of material at the same time.
- (2) In the C/C-SiC composites, there are two aspects of influences of SiC content on the friction properties of C/C-SiC braking material. One is that the SiC content can increase the rigidity of material, and improve the friction properties; on the other hand, the too high content of SiC can cause the increase of brittleness and the decrease of toughness of material, thereby the surface resistance of wear properties decreases, and the wear of material is increased. So there is a best content of SiC to the friction properties. The kinds of graphite influence the friction properties of C/C-SiC braking material, and the material which is made by the grain graphite has the best friction capacity, but the material made by squama

graphite has the relatively bigger wear. The exist of moderate content of purity Si can decrease open porosity rate of C/C-SiC composites availably, increase the thermal conductivity and decrease the wear rate of material.

- (3) The friction and wear behaviors of C/C-SiC composites are significantly influenced by carbon length and carbon fiber content. With the increase of carbon volume content, the friction coefficient first rise and then fall, but the wear rate is opposite. The material manufactured by longer carbon fiber has the better friction and wear properties.
- (4) Based on the observation and analysis of C/C-SiC composites' surface friction morpha, the surface has been measured off into three layers from outer to inner according to the surface temperature: high temperature friction layer, crack layer and body. The friction and wear behaviors of C/C-SiC composites are the action of furrow and adhesive synchronously, and the particle wear is taken as the main form. The increase of rigidity and brake toughness of material can decrease the wear rate of C/C-SiC composites effectively.

KEY WORDS: C/C-SiC composites, warm compacted, in-suit reaction, friction and wear

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
目 录	V
第一章 绪论	1
1.1 C/C-SiC 复合材料概况	2
1.1.1 C/C-SiC 复合材料的特点及组成	2
1.1.2 C/C-SiC 复合材料的主要制备工艺	3
1.2 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能研究现状	8
1.2.1 材料成分的影响	8
1.2.2 纤维长度的影响	9
1.2.3 材料导热性能的影响	9
1.2.4 涂层的影响	10
1.2.5 制动条件的影响	10
1.3 C/C-SiC 制动材料的发展方向	11
1.3.1 摩擦磨损机理的研究	11
1.3.2 材料的优化设计	12
1.3.3 制备工艺的完善及低成本化	12
1.4 研究背景及意义	12
1.5 论文的主要研究内容	13
第二章 实验及研究方法	15
2.1 试样制备	16
2.1.1 原材料	16
2.1.2 实验设备	17
2.1.3 制备工艺	18
2.2 试样测试分析	19
2.2.1 密度和孔隙度的测定	19
2.2.2 金相观察	19
2.2.3 扫描电镜观察(SEM)及X射线能谱分析(EDS)	20
2.2.4 X-ray 衍射分析	21
2.2.5 摩擦磨损测试	21
2.2.6 热物理性能	23

2.2.7 冲击韧性测试	24
第三章 不同处理工艺对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的影响	25
3.1 概述	25
3.2 实验方法	25
3.2.1 试样的制备	25
3.2.2 性能测试	25
3.3 实验结果	26
3.3.1 试样的基本物理性能	26
3.3.2 摩擦实验结果	27
3.4 分析与讨论	30
3.4.1 纤维分散对 C/C-SiC 制动材料摩擦性能的影响	30
3.4.2 树脂浸渍对 C/C-SiC 制动材料摩擦性能的影响	31
3.4.3 后续炭化对 C/C-SiC 制动材料摩擦性能的影响	32
3.5 本章小结	33
第四章 材料成分对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的影响	34
4.1 概述	34
4.2 SiC 含量对材料摩擦磨损性能的影响	34
4.3 石墨种类对材料摩擦磨损性能的影响	38
4.3.1 不同种类石墨粉的形貌	38
4.3.2 不同种类石墨粉的松装密度	39
4.3.3 不同种类石墨的摩擦磨损性能	40
4.4 残留单质 Si 对材料摩擦磨损性能的影响	41
4.5 本章小结	46
第五章 短炭纤维对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的影响	47
5.1 概述	47
5.2 实验方法	
5.2.1 试样的制备	
5.2.2 性能测试	47
5.3 实验结果	
5.4 分析与讨论	
5.4.1 炭纤维含量的影响	
5.4.2 实验温度的影响	
5.4.3 炭纤维长度的影响	53
5.5 太音小结	54

第六章 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损机理	55
6.1 概述	55
6.2 摩擦表面特性	55
6.3 摩擦机理	56
6.4 磨损机理	59
6.5 耐磨机理	62
6.6 本章小结	63
第七章 全文结论及研究展望	64
7.1 全文结论	64
7.2 展望与建议	65
参考文献	66
致 谢	71
攻读硕士学位期间发表论文	72

第一章 绪论

现代摩擦材料是航空、车辆、机械等组成摩擦式制动器与离合器的关键材料。制动器及离合器摩擦材料(片)的作用是制动及传动,它们均是借助于摩擦而促使两个相对运动的偶件,在极短的时间内消除相对运动。在飞机、火车、汽车等交通工具上,摩擦制动器是最关键的机构部件。在起重设备中,无论是龙门吊、塔吊、一般起重吊以及升降机(包括电梯)、高楼逃生装置、矿山和建筑提升机等门也都是靠运动的转轮与摩擦材料之间的摩擦作用产生的制动力矩来实现调整、终止运动的。制动摩擦材料的工作特性将直接影响到各类交通工具和机械设备的使用质量和安全可靠性。

随着科学技术的发展,机器的功率、速度和载荷日益提高,工况日益恶劣,故对摩擦材料的综合性能,也提出了更高的要求,即除了要有适当的摩擦因数,在高温、高速和高压下保持稳定外,还要求耐磨性好、强度高、导热性好、耐腐蚀、噪声小、较长的使用寿命、不产生粘结或咬死等^[2-5]。

20世纪90年代中期,C/C-SiC 复合材料开始应用于摩擦领域,成为最新一代高性能制动材料引起科研工作者广泛的关注和重视。美、德、日等工业发达国家已经开始对其摩擦磨损机理和应用进行研究,德国的 DLR (Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt,德国航空航天中心)和 Stuttgart 大学在该领域的研究一直处于世界领先地位,德国航天局率先研制出用于汽车刹车和电梯紧急制动系统的 C/C-SiC 制动材料(如图 1-1,图 1-2)。美国 Aircraft Braking Systems,Honeywell和 Parker-Hannifin公司合作,正在研究低成本的 C/C-SiC 复合材料刹车片。国内中南大学已将 C/C-SiC 制动材料应用于磁悬浮列车滑橇以及直升机、坦克、高速列车、工程机械等制动器^[6]。另外,西北工业大学、国防科技大学、中科院金属所、航天工业总公司 43 所等单位对 C/C-SiC 复合材料应用于航空航天领域进行了大量的研究^[7-10],在 C/C-SiC 复合材料的制备技术和应用方面取得了长足的进步,缩短了与世界先进水平的差距。



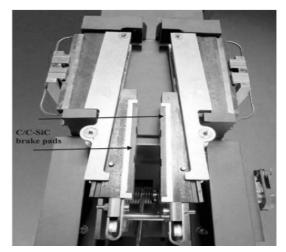


图 1-1 德国航天研究所研制的 C/C-SiC 刹车盘 图 1-2 电梯紧急制动系统用 C/C-SiC 制动器

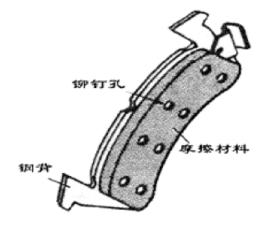
1.1 C/C-SiC 复合材料概况

1.1.1 C/C-SiC 复合材料的特点及组成

C/C-SiC 复合材料,即炭纤维增强炭和碳化硅基体复合材料,最早在 20 世纪 80 年代作为热结构材料出现,具有密度低(约 2.0 g·cm⁻³)、耐磨性好、制动平稳、抗腐蚀、耐高温、环境适应性强和寿命长等优点,是一种能满足在 1650℃使用的新型高温热结构材料和功能材料,可应用于航空航天、车辆工程(如图 1-3)、机械工程、光学工程等领域^[11-13],受到广大国内外科技工作者的青睐。目前 C/C-SiC 复合材料已应用于返回式飞船的面板、小翼、升降副翼和机身舱门,航天飞机的热防护系统,太空反射镜,保时捷汽车和高速列车的刹车片等部件和产品^[14-15]。



盘式制动器



盘式制动器衬片

图 1-3 汽车用制动器

C/C-SiC 复合材料用作摩擦材料时,通常将其分为四部分: (1) 基体组元,主要是炭和碳化硅基体。(2) 润滑组元,主要是石墨,其作用是改善抗卡滞性能,平稳制动过程: (3) 摩擦组元,材料中 SiC 硬度高、耐磨耐蚀、高导热、高强度,

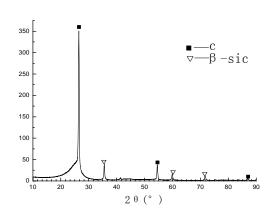


图 1-4 样品 X 射线衍射图 作"第五组元"。

X 射线表明试样中 SiC 以面心立方 β-SiC (如图 1-4 所示)形式存在。SiC 作为增摩相,主要作用是保证与对偶材 料工作表面的适当啮合,提高摩擦系 数。(4)增强组元,炭纤维具有高的比 强度、比模量。作为增强体,对材料起 增强增韧作用。此外,有文献^[16]建议 将孔隙作为一个单独的相看待,因为孔 隙的体积、大小、结构及分布对材料性 能有着重要的影响,因此也可以将它看

1.1.2 C/C-SiC 复合材料的主要制备工艺

C/C-SiC 复合材料制备工艺技术的关键是^[6]: 1) 纤维损伤尽量少; 2) 纤维/基体 (F/M) 界面形成适当的结合强度; 3) 克服基体致密化的"瓶颈效应"; 4) 低的制备成本。目前制备 C/C-SiC 复合材料的工艺主要有泥浆浸渍/热压法、化学气相渗透法、液相硅浸渗法、聚合物浸渍裂解法。

1.1.2.1 泥浆浸渍/热压法

泥浆浸渍/热压法是制备纤维增强玻璃和低熔点陶瓷基复合材料的传统方法,是最早用于制备纤维增强陶瓷基复合材料(FRCMCS)的方法。制备工艺是将纤维浸渍在含有基体粉料的浆料中,通过缠绕将浸有浆料的纤维制成无纬布,经切片、叠加、热模压成型和热压烧结后制得复合材料。

日本 NakanoKikuo 等人通过泥浆浸渍/热压法制备 Cf/SiC 复合材料^[17]。在真空条件下,其室温弯曲强度和断裂韧性分别为 420 MPa 和 13 MPa·m^{1/2};在 1400~1600 ℃时分别为 600 MPa 和 20 MPa·m^{1/2},由于断裂转移和界面结合减弱导致纤维拔出的增加,高温下材料的力学性能得以提高。

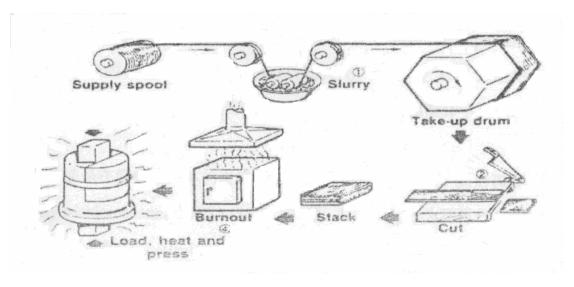


图 1-5 泥浆浸渗/混合工艺流程图

该方法由于以下不足而使其应用范围受到限制^[18]: (1) 对于三维纤维增强复合材料,热压对纤维易造成损伤; (2) 由于热压工艺的局限,难以制得形状复杂的大型构件,因此它只能制备一维或二维的纤维增强复合材料。

1.1.2.2 化学气相渗透法 (Chemical Vapor Infiltration, CVI)

化学气相渗透法是 20 世纪 60 年代中期,在化学相沉积(CVD)基础上蓬勃发展起来的方法。CVD 广泛用于涂层工艺,是一种成熟的技术。二者的区别在于 CVD 主要从外表面开始沉积,而 CVI 则是通过孔隙渗入预制体内部沉积。

常规的 CVI 工艺是等温 CVI,它具有能在同一反应炉中同时沉积多个或不同形状的预制件的优点,但主要缺陷是只能沉积简单的薄壁件,对于粗厚型件内部往往出现孔洞,存在致密性差,材料沉积不均匀的问题,同时其工艺周期特别长,材料制备成本较高。为了降低成本,缩短工艺周期和优化工艺,陆续出现了脉冲法、热梯度法、压差温度梯度法等。北京航空材料研究院提出了一种位控化学气相沉积法来制备 Cf/SiC 材料,制备的复合材料致密性好,当纤维的体积分数约为 50%时,材料的密度达到 2.44 g·cm⁻³,为理论密度的 96%。此外还有激光CVI(LCVI)法、强制流动热梯度 CVI 法(FCVI)、微波 CVI 法(MWCVI)等,应用这些工艺,可制备零维到三维的形状稍微复杂的陶瓷材料构件^[19,20]。

第一章

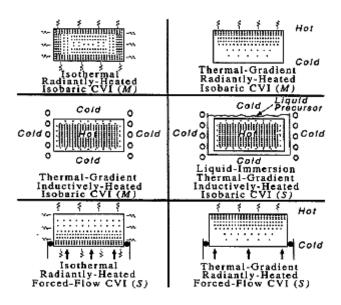


图 1-6 不同 CVI 工艺示意图

NASA 研究中心研制的涡轮泵即是通过化学气相渗透法制得的二维碳纤维增强碳化硅材料,在模拟的涡轮泵使用环境下测试的 Cf/SiC 复合材料的性能比较稳定,当加载到疲劳损伤时,材料断裂是韧性的而非灾难性的断裂^[21]。

西北工业大学选用日本 Toray 公司生产的 T300(1K)碳纤维,利用三维编织的方法制备出预制体,采用等温 CVI 方法制备碳纤维增韧碳化硅复合材料,材料的弯曲强度和断裂韧性的最大值分别达到 520 MPa 和 16.5 MPa·m^{1/2}。此工艺的特点是在较低温度(1000 ℃)下,能够沉积出熔点高达 3000 ℃的基体,可避免纤维与基体间的高温化学反应,沉积过程对骨架无损伤,从而可保证结构的完整性,并可制造复杂形状的制件^[22]。

1.1.2.3 液相硅浸渗法(Liquid Silicon Infiltration,LSI)

液相硅浸渍工艺是指在真空条件下,固体硅在 1600 ℃下熔融成液态硅,通过多孔碳/碳坯体中的气孔的毛细作用渗透到坯体内部与碳基体反应生成碳化硅基体。通过控制硅的用量可以得到 C/C-SiC 复合材料或者 C/Si/SiC 复合材料。

采用液相硅浸渍工艺可以制备大尺寸、复杂的薄壁结构组件,工艺时间短,材料来源广泛,可以近净成型,成本较低;然而 LSI 工艺的不足之处在于制备 Cf/SiC 复合材料时,由于熔融 Si 与基体 C 发生反应的过程中,不可避免地会与碳纤维发生反应,纤维被浸蚀导致性能下降;同时,复合材料中还残留有一定量的 Si,导致复合材料抗蠕变性能降低。

德国 Donier 公司采用 LSI 工艺制备短切碳纤维增强碳化硅材料,制备出的 Cf/SiC 复合材料力学性能和热学性能结合较好,被用作轻质反射镜基座材料,它

保留了 C/C 复合材料的力学性能,而且,与传统的制备 Cf/SiC 复合材料的工艺相比,制造成本低,生产周期短^[23]。

1.1.2.4 聚合物浸渍裂解法(Precursor Infiltration Pyrolysis, PIP)

聚合物浸渍裂解法又称先驱体转化法或先驱体裂解法,是近年来发展起来的一种纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺。与溶胶-凝胶相似,先驱体转化法也是利用有机先驱体在高温下裂解而转化为无机陶瓷基体的一种方法。溶胶-凝胶法主要用于氧化物陶瓷基复合材料,而先驱体转化法主要用于非氧化物陶瓷,目前主要以碳化物和氮化物为主,采用合适的聚合物裂解和多次浸渍的方法还可以减小复合材料的气孔率和提高复合材料的力学性能^[24]。

先驱体裂解法的优点是可制备形状比较复杂的异型构件,裂解时温度较低,材料制备过程中对纤维造成的热损伤和机械损伤比较小。但是由于高温裂解过程中小分子溢出,材料的孔隙率高,很难制备出完全致密的材料;且从有机先驱体转化为无机陶瓷过程中材料体积收缩大,收缩产生的内应力不利于提高材料的性能。另外,为了达到较高的致密度,必须经过多次浸渗和高温处理,制备周期长[25]。

国防科学技术大学采用先驱体液相浸渍工艺制备单向及三维编织连续纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料。制得的三维四向结构的碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料力学性能优异。复合材料的弯曲强达 570 MPa,断裂韧性为 18.25 MPa·m^{1/2},材料的密度为 1.7~1.9 g·cm^{-3[26]}。

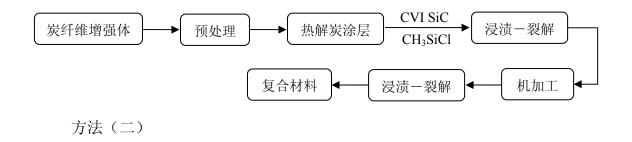
Cf/SiC 材料的各种工艺均有其固有的缺点。例如,采用 PIP 裂解生成的 SiC 为基体,一般为无定型,所制备材料的力学性能低,而采用 CVI 工艺,材料的制备周期特别长,成本较高。因此目前有人将 CVI-PIP 工艺联用,这样可在多方面改善单种工艺制备材料的不足。意大利有人采用 CVI-PIP 联合方法制备 SiC/SiC 陶瓷基复合材料,在较短的时间内制备出性能较好的复合材料^[27]。国内除航天部等单位外,国防科技大学也在开展这方面的研究,且取得了一定的研究进展^[28]。另外,也有将 CVI 与 LSI 联用制备 Cf/SiC 复合材料的报道。

1.1.2.5 综合工艺

在制备某一特定用途的复合材料时,单一的制备工艺有时不能满足要求,可综合利用各种方法的优势,采用两种或两种以上的混合工艺制备。有研究将热压法和先驱体转化法结合起来,在先驱体转化热压的工艺中,先驱体在制备过程中一方面作为有机粘接剂,提高缠绕纺制无纬布的工艺性能,另一方面可在高温下裂解成陶瓷基体,从而制备出强度较高的复合材料^[29,30]。

航天四院 43 所^[28, 31]将 CVI 方法与先驱体转化法(PIP)结合,充分发挥它们各自的优点和克服其缺点,具有材料均匀性好、力学性能优良、制备周期适中等优点,其主要工艺流程如图 1-7 所示:

方法(一)



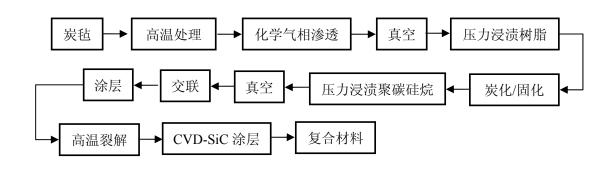


图 1-7 CVI + PIP 工艺流程

前者在材料均匀性、力学性能及制备周期短方面具有一定的优势,适合批量化生产。后者具有抗氧化和抗烧蚀性能好等优点。

徐永东等^[32]将 CVI 工艺与反应熔渗(RMI)工艺结合,发展了一种低成本、耐高温和抗氧化 C/SiC 复合材料的制备方法,其工艺过程如图 1-8 所示:

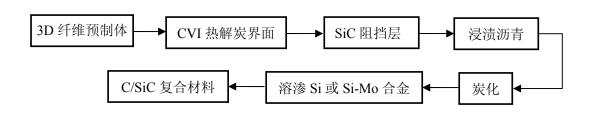


图 1-8 CVI + RMI 工艺流程

采用 CVI+RMI 法制备 C/C-SiC 复合材料具有成本低,制备出的材料综合力 学性能优良,热稳定性好等优点。由 CVI+RMI 法制备出的复合材料弯曲强度

第一章

可达 484 MPa, 经 1550 ℃5 h 高温处理后强度仍达 428 MPa。

但真正能实现制备 C/C-SiC 制动材料的只有 CVI 法、LSI 法、PIP 法及其组合的一些方法。但上述方法均存在一些不足,CVI 法和 PIP 法制备周期较长,主要用于高强度热结构 C/C-SiC 复合材料的制备;国外普遍采用成形性好和周期较短的 LSI 法制备 C/C-SiC 制动材料,德国宇航局(DLR)率先开展这一领域的研究,并成功应用于保时捷(Porsche)赛车,但其价格相当昂贵,一辆保时捷轿车的 C/C-SiC 刹车副价值 8000 多美元,成本因素严重制约了其在汽车等民用领域的应用。本课题组对低成本制造 C/C-SiC 制动材料制备技术进行了有益的探索,在国内外首创采用温压一原位反应烧结工艺制备 C/C-SiC 制动材料。该工艺首先将短炭纤维、硅粉、石墨粉、粘结剂等原材料按一定配比均匀混合,通过温压成形,炭化后进行树脂增密处理,最后通过高温热处理让硅和碳原位反应生成碳化硅基体最终制得的 C/C-SiC 复合材料。

1.2 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能研究现状

作为多组元的 C/C-SiC 制动材料, 其摩擦磨损性能不仅与各组元含量及组元本身特性有关, 而且与实验条件密切相关, 即摩擦因数并不是材料本身固有的特性^[33]。相对滑动表面之间的摩擦因数是由微凸体变形、磨粒、硬质颗粒的犁沟及平坦表面粘着等综合作用的结果^[34], 其摩擦磨损机理较为复杂。作为最新一代高性能制动材料, 国内外广大科技工作者对其摩擦磨损机理进行了研究。

1.2.1 材料成分的影响

Krenkel^[35]研究了 LSI 方法制备的 C/C-SiC 复合材料的摩擦磨损性能,并同 SiC、C/C 多孔体进行了低能(6 m·s⁻¹, 0.1 m·s⁻², 0.1 MPa, 20 KJ)和高能(16 m·s⁻¹, 0.36 m·s⁻², 0.35 MPa, 80 KJ)摩擦试验对比研究,实验结果表明:低能下,C/C-SiC 复合材料的摩擦系数介于 SiC 和 C/C 多孔体之间,如下图 1-9 (a) 所示;高能下,C/C-SiC 复合材料的最小摩擦系数仅为 0.12,主要是由于 SiC 的影响,导致垂直摩擦面方向的热导率低,在摩擦面上出现高温"热点",使得有效摩擦面积减小,从而摩擦系数减小,如图 1-9 (a) 所示。C/C 多孔体的磨损率最大,未经高温处理的 C/C-SiC 复合材料的磨损率次之,多孔体经过 2700 ℃高温处理制备的 C/C-SiC 磨损最小。

肖鹏等^[36]采用温压一原位反应法制备 C/C-SiC 复合材料,研究了材料中各组元及含量对 C/C-SiC 复合材料摩擦磨损行为的影响及机理。认为 SiC 作为增摩相,在复合材料中起骨架的作用,提高 SiC 含量有利于提高摩擦系数,降低磨损率;

而树脂炭和石墨则分别起粘结各成分和调节摩擦系数的作用。

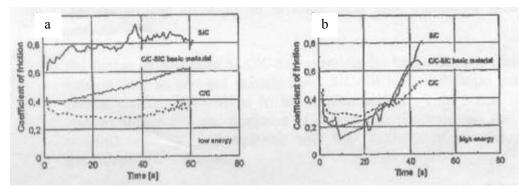


图 1-9 C/C-SiC 复合材料和主要组成 C/C、SiC 的摩擦系数

(a) 低能 (6 m/s, 0.1 m/s, 0.1 Mpa, 20 KJ); (b) 高能 (16 m/s, 0.36 m/s, 0.35 Mpa, 80 KJ)

1.2.2 纤维长度的影响

Krenkel^[37]等人研究了短炭纤维增强(SF)的 C/C-SiC 复合材料(C/C-SiC SF)的摩擦磨损性能,同炭布叠层(XB)的 C/C-SiC 复合材料(C/C-SiC XB)相比,前者具有更高、更稳定的摩擦系数和更低的磨损率。主要是由于 C/C-SiC SF的热导率较高(50°C,25~30 W/mk; C/C-SiC XB为 10 W/mk),使得复合材料摩擦面散热性能好,具有优异的摩擦磨损性能。

1.2.3 材料导热性能的影响

Krenkel^[37]等人发现炭布叠层的 C/C-SiC 复合材料(Type I)的垂直方向导热性能差,导致摩擦系数较低。为研究导热性能对摩擦系数的影响,制备了三种复合材料: Type II ,采用高导热的炭纤维(即高模量); TypeIII,增加垂直方向

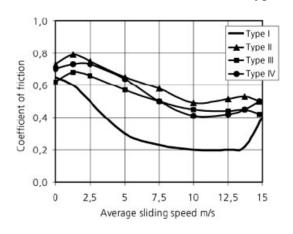


图 1-10 四种 C/C-SiC 复合材料的摩擦系数 (n=3000 1/min, WR=145KJ, p=0.34MPa)

上的纤维含量; Type IV,增加 SiC 含量。发现后三种工艺都不同程度的提高了

复合材料的摩擦系数(如图 1-10 所示),其中最经济的方法是增加 SiC 含量。

1.2.4 涂层的影响

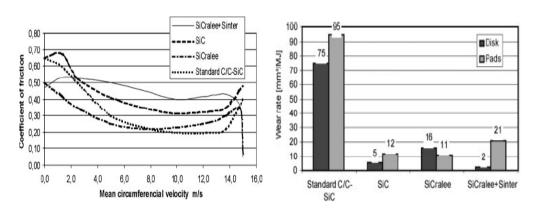


图 1-11 四种 C/C-SiC 复合材料的摩擦磨损性能

Krenkel^[37]等人为了提高炭布叠层 C/C-SiC 复合材料的摩擦磨损性能,还研究了不同陶瓷涂层对复合材料摩擦磨损性能的影响。采用 CVD 方法在 C/C-SiC 复合材料表面沉积一层纯 SiC 涂层,简记为 SiC;由于 CVD-SiC 涂层非常昂贵,且需要单独的一步工艺,增加了刹车材料的成本。为了降低成本、简化生产工艺,Krenkel 等人在渗硅过程中,在 C/C-SiC 复合材料表面添加过量的硅和炭,制备出具有 SiSiC 涂层的 C/C-SiC 复合材料,简记为 SiCralee。在试验中还发现采用具有 SiCralee 涂层的 C/C-SiC 复合材料同一种烧结金属对偶件也具有很好的摩擦磨损性能,记为 SiCralee+Sinter。四种复合材料的摩擦磨损性能如图 1-11 所示。

1.2.5 制动条件的影响

Krenkel^[38]等研究了环境温度对 C/C-SiC 复合材料摩擦磨损性能的影响,研究结果如图 1-12 所示,发现在模拟客车制动时,尽管随着制动次数的增加,盘面温度从室温升到大约 650℃,摩擦系数仍稳定在 0.4-0.5,且能保持比较高的稳定系数。

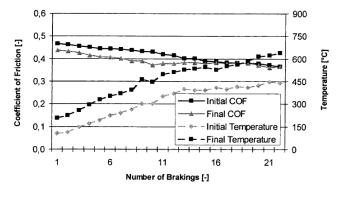


图 1-12 C/C-SiC 制动材料随温度变化的摩擦磨损性能测试

范尚武^[39]等研究了环境湿度对 C/C-SiC 复合材料摩擦磨损性能的影响,结果表明,在湿态下材料表现出摩擦系数几乎无衰减(约 2.9%),磨损小(约 1.9 μm/次),摩擦性能稳定等特点。张亚妮^[40]等研究了制动速度对 C/C-SiC 复合材料摩擦磨损性能的影响。结果表明,C/C-SiC 复合材料经过多次刹停测试,摩擦系数对制动次数不敏感,表现出良好的摩擦稳定性。经过连续刹车试验,摩擦系数不随表面的起始和最终温度升高而衰退,材料尚无热衰退。任芸芸^[41]等研究了刹车压力及刹车能量对 C/C-SiC 复合材料摩擦性能的影响。结果表明,在 0.35 MPa 到 1.7 MPa 的刹车压力范围内,随着刹车压力的增大,C/C-SiC 复合材料的摩擦系数先增加后降低,磨损量先降低后增加,对偶件的磨损一直增加。随着能量的增高,材料的摩擦系数降低,磨损加大,对偶的磨损也有大幅度的提高。

1.3 C/C-SiC 制动材料的发展方向

20世纪80年代起,国内外对作为航空航天热结构部件的C/C-SiC复合材料展开了广泛的研究,其制备技术及理论研究相对成熟。但作为摩擦材料,C/C-SiC复合材料的研究则刚刚起步,与热结构材料相比,其低成本、高性能制备技术还欠完善。国内外对其摩擦磨损机理进行了初步研究,但材料性能数据分散、系统性较差,同时缺乏足够的材料设计经验。因此,C/C-SiC复合材料作为一种新型的制动材料,要想达到大规模的应用阶段,研究工作应着重解决以下几个方面的问题。

1.3.1 摩擦磨损机理的研究

长期以来,C/C-SiC 制动材料的研制工作处于探索—尝试—验证的初级阶段,国内外对金属基摩擦材料及 C/C 复合材料的摩擦磨损机理的研究较多,而对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损机理的深入探讨相对较少,绝大多数报导仅局限于宏观层次上的研究,而很少从微观上进行分析。为了能对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损机理有更好的认识,需要从两方面努力。首先,针对 C/C-SiC 制动材料一些物理模型的建立,如表面层破损的机理及模型的建立,摩擦过程中磨损产物的物理状态及行为的分析;其次,最新的理论需要更现代化检测手段的运用。譬如,由于扫描电镜对非导电体的观测并不充分,而原子力显微镜提供了在原子、分子尺度上观察非导体表面形貌的有效手段,可以从更加微观的角度上对复合摩擦材料表面、磨屑以及对偶材料的形貌特征和化学成分特征进行分析研究。

第一章

1.3.2 材料的优化设计

复合摩擦材料配方设计的关键是选择性能优良的粘结剂、各种填充材料、增强材料、摩擦改善剂和适合的生产工艺。由于使用环境的特殊性,要求 C/C-SiC 制动材料具有良好的综合性能,如足够高而稳定的摩擦系数、耐热性和一定的力学强度等。C/C-SiC 制动材料作为一种陶瓷基复合材料,系一种多组元材料,在制备工艺不变的前提下,各组元的配方对材料的摩擦磨损性能有显著的影响。而当采用模压成形法制备 C/C-SiC 制动材料时,在材料成分配方上具有很强的广泛性和灵活性,特别适用于制造汽车刹车材料。为保证材料在高滑动速度、高温、高压等复杂恶劣条件下工作的稳定性,必须在研究材料的物理——力学性能对摩擦磨损的影响基础上,运用最优化原理和计算机技术进行材料的优化设计,最终运用这些研究结果建立刹车材料摩擦磨损过程的数据库,从而能够更加有效的控制材料的性能。

1.3.3 制备工艺的完善及低成本化

真正制备异型 C/C-SiC 摩擦材料的方法只有 LSI 法、CVI 法、PIP 法及其组合的方法。尽管其制造工艺相对处于较成熟的阶段,但都存在制备周期较长,成本高等缺点。不利于其推广应用。因此,发展高性能 C/C-SiC 制动材料的低成本制造技术是其推广应用的关键。国内中南大学肖鹏教授首次探索采用温压一原位反应法制备 C/C-SiC 制动材料,发现与前述方法相比,制备周期大大缩短,成本大幅度降低,是一种最具成本优势的制备方法。但与其他工艺相比,其产品性能还有一定差距,制备工艺还有待完善。主要表现为材料制备过程中由于短炭纤维的加入,使得混料困难,原位反应过程中硅碳反应的体积膨胀导致材料易产生裂纹;另外,与 RMI 法相比,该工艺制备的材料磨损量相对偏大。为了进一步提高其市场竞争力,要求材料的制造工艺进一步完善,如混料的均匀性、高温热处理工艺技术的改进及其他工艺参数优化等。

1.4 研究背景及意义

随着现代交通工具如飞机,汽车速度的日益提高,现有的制动材料已经不能满足其苛刻的使用要求,必须寻找新型制动材料以取代传统的摩擦材料。

目前市场上的制动材料主要以半金属摩擦材料、粉末冶金摩擦材料及少量的石棉摩擦材料为主,但均存在不同程度的不足,逐渐无法满足制动材料的发展需求。C/C-SiC 陶瓷基摩擦材料具有低密度、低磨损及抗衰退等优点,是一种新型制动材料,目前比较实用的制备技术为 RMI(反应熔融渗硅)工艺,RMI 制备

的材料具有摩擦系数高,制备周期较短、近净成形等优点,是一种具有市场竞争力的工业化生产技术^[42,43]。

王林山等^[44]已对 C/C 坯体制备及液 Si 融渗行为进行了系统研究,对工艺参数控制有了熟练掌握,能够制备密度大于 2.0 kg/cm³、力学及摩擦磨损性能优异的 C/C-SiC 复合材料,并且对纤维表面涂层处理技术,坯体孔隙控制以及液硅浸渗模型均提出了新的观点。现已开发出多种系列的制动摩擦材料,已分别在坦克、高速列车及直升机上装备使用。

但是由于连续纤维编制体、CVD 增密技术及融渗辅助设备等造成的相对较高制备成本,使其在民用领域的普及上仍然存在很大的距离,因此,必须对原材料及制备技术进行调整或改变。

任芸芸、吴庆军^[41,43]等在课题组前期工作的基础上,结合高速列车及汽车刹车用 C/C-SiC 制动材料的研制与开发,综合 C/C-SiC 制动材料各种制备方法的优缺点,探索出一条低成本制备 C/C-SiC 制动材料的工艺路线,即采用温压一原位反应法制备短炭纤维增强 C/C-SiC 复合材料。本论文沿袭课题组已有的研究成果,通过对复合材料的制备方法及其摩擦磨损性能的研究,进一步完善和优化了温压一原位反应制备工艺,研究了材料成分、不同处理工艺及实验条件与材料摩擦磨损性能之间的对应关系,为 C/C-SiC 制动材料的工程化打下一定技术基础。

1.5 论文的主要研究内容

根据国内外的研究报道和课题组的前期工作,采用温压一原位反应法制备短炭纤维增强 C/C-SiC 制动材料。在保证 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的前提下,进一步优化生产工艺,缩短制备周期。当样品采用模压成形时,其材料配方具有特别的灵活性,而材料成分对其摩擦磨损性能有着显著的影响。目前对 C/C-SiC 复合材料中各组元如 SiC、石墨及短炭纤维在摩擦磨损过程中的作用及影响机理还缺乏研究,本论文结合课题研究的需要,期望优化材料配方,进一步完善生产工艺,确定本论文的研究内容如下:

- 1)为继续稳定模压法制备工艺,进一步缩短制备周期,优化工艺参数。从 材料制备工艺入手,研究了不同处理工艺对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的影响。
- 2) 从材料本身出发,研究了材料成分对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的影响。主要研究了 SiC 含量、石墨种类及残留单质 Si 对其摩擦性能的影响。
- 3)作为材料中的增强相,有必要研究短炭纤维在材料摩擦磨损过程中的作用机理。通过模拟汽车制动实验研究了短炭纤维对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性

能的影响,从纤维长度、体积分数两个方面进行了探讨,并测试了不同温度下材料的摩擦磨损性能以检验材料的抗热衰退能力。

第二章 实验及研究方法

在 C/C-SiC 复合材料中,材料的组成是决定其摩擦磨损性能的主要因素之一,在构成复合材料的诸多组元中,每种组元都对制动效果起一定的作用。在确定材料配方的过程中,需进行大量的对比实验,同时进行摩擦磨损的实验研究,也需要综合评价各组元在摩擦过程中的作用。本文从制备工艺及材料本身出发,主要研究不同处理工艺及各材料组元对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的影响,研究方案如图 2-1 所示。

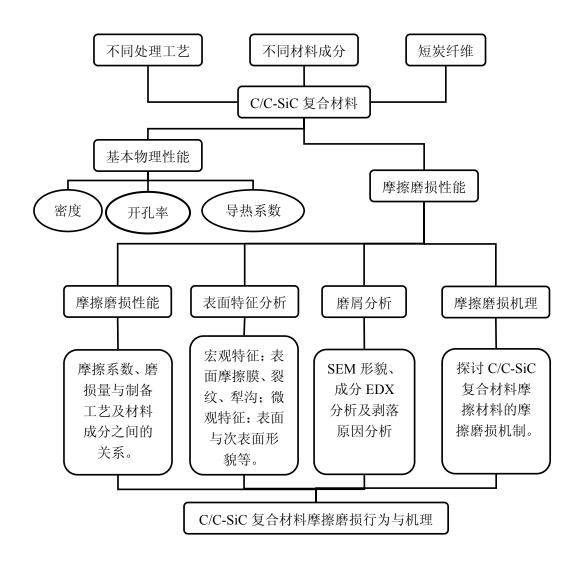


图 2-1 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能研究方案

2.1 试样制备

2.1.1 原材料

2.1.1.1 炭纤维

纤维采用的东丽 T700 聚丙烯腈(PAN)基炭纤维(12 K),短切长度为 2~12 mm。其主要性能如表 2-1 所示:

长度 密度 抗拉强度/ 拉伸模量 炭质量分数 延伸率 牌号 丝束 $/g \cdot cm^{-3}$ /mm GPa /GPa / % / % 5 294 Toray 700 12 K 2 ~ 12 1.80 >92 1.7

表 2-1 短炭纤维的主要性能指标

2.1.1.2 炭粉

采用高强石墨粉, 粒度约为 50 μm。

2.1.1.3 树脂

模压成形树脂采用 FB 耐高温阻燃热固性酚醛树脂(FB 树脂)系列产品。产品分解温度 500 ℃以上,氧指数 48.5,不燃,基本无烟无毒,线烧蚀率 -0.079 mm/s,质量烧蚀率 0.0333 g/s,比光密度为 9.3,游离酚: <10%,凝胶速度: 70-120 秒/200℃,残炭率(800~900 ℃): \geq 60%。

致密化浸渍树脂采用残炭率较高(63%)的呋喃树脂(Furan Resin, FR), 呋喃树脂的主要化学成分和性能指标见表 2-2:

粘度 (25℃) /mPa 含水率/% 灰份/% 固化速度 (30℃) /h PH 值 残炭率/% 40~150 ≤1 ≤3 略小于 24 7±1 63

表 2-2 呋喃树脂的主要性能指标

2.1.1.4 硅粉

采用纯度为99.3%的硅粉。

2.1.2 实验设备

2.1.2.1 分散及混料设备

原料混合难点在于短炭纤维的分散,由于强大的表面能和生产工艺等原因,短纤维表现为束状,必须施加外力强制分散。实验采用紊流气体分散法,利用高压氮气持续冲击,气体分散法不会引入新物质,省去液体分散时的烘干,简便易行。纤维分散装置示意图如图 2-2 所示:

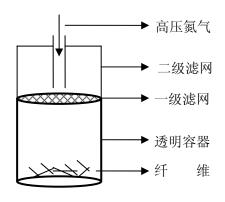


图 2-2 纤维分散装置示意图

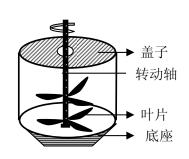


图 2-3 混料装置示意图

C/C-SiC 复合材料是非均质材料,原料由 Si 粉、石墨粉、树脂粉、短炭纤维及一些添加剂组成。各组元在材料中是否均匀分布对材料的摩擦磨损性能影响较大。而由这些组元配制的混合料混合的均匀性与否,在很大程度上决定了组元在材料中的分布。原料混合时由于短炭纤维的加入,使混料的难度加大。实验采用双螺旋混料方式,装置示意图如图 2-3 所示。混料时,在电动机带动下,上、下两个螺旋桨叶片以一定的速度转动,搅动物料使之混合均匀。

2.1.2.2 成形设备

温压设备采用平板硫化机,使用范围温度为 RT~300 ℃,最高工作压力为 5000 KN。液压硫化机工作时,升降油缸带动下热板沿导向柱上升合模,在模座下面的 4 个短行程加力油缸作用下,产生要求的合模力对试样进行压制。保压结束后,加力油缸卸压,升降油缸带动下热板下降。

本实验采用浙江湖洲宏图机械有限公司生产制造的 100T XLB-D(Q)平板硫化机,如图 2-4 所示。其技术参数如下。

产品项目	/	产品项目	/
结构形成	柱式	公称合模力	1000KN
热板规格	600 mm × 600 mm	加热方法	电加热
热板距离	125 mm	柱塞行程	500 mm
工作层数	1-4	电机功率	3 KW
最大液压力	16 MPa	外形尺寸 (L×W×H)	2070 × 1050 × 2230
热板单位面积压力	2.8 MPa	重量	4200 Kg

表 2-3 100T XLB-D(Q) 600×600 平板硫化机的技术参数



图 2-4 XLB-D 型平板硫化机

2.1.2.3 高温热处理设备

样品的硅碳反应及最终高温热处理均在辽宁锦州变压器电炉厂产的 ZGSJ-100-28 型真空感应石墨化炉中进行。设备的主要操作参数如下:

有效尺寸: Φ200×300 mm; 最大真空度: 6.65×10⁻³ Pa, 保护气体为 Ar 气; 最高功率: 100 kW, 三相, 2500 Hz; 热处理时间: 由工艺决定; 最高使用温度: Tmax=2800 ℃。

2.1.3 制备工艺

实验以短炭纤维作为增强体,通过均匀混料,模压成形后,在高温下通过原位反应制备 C/C-SiC 复合材料。其制备工艺流程图如 2-5 所示。

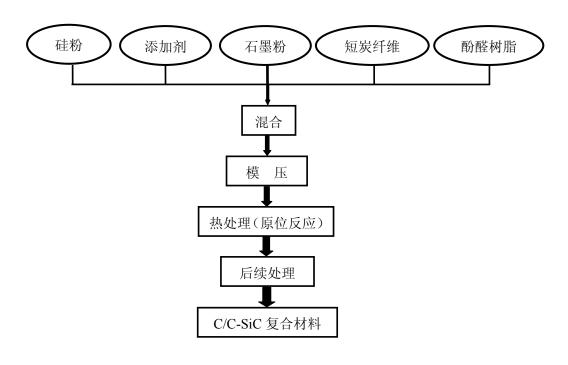


图 2-5 工艺流程图

2.2 试样测试分析

2.2.1 密度和孔隙度的测定

C/C-SiC 复合材料的体积密度和开孔率采用排水法测定,用精度为 0.01 g 的 电子天平称量试样质量。

密度 (ρ) 和开气孔率 (ε) 计算公式为:

$$\rho = \frac{G_1 \rho_0}{G_3 - G_2}$$

$$\varepsilon = \frac{G_3 - G_1}{G_3 - G_2} *100$$
(2-2)

式中: ρ 为试样的密度,单位为 g·cm⁻³; G_1 为干燥试样的重量,单位为 g; G_2 为试样在水中的重量,单位为 g; G_3 为试样含水的重量,单位为 g。

2.2.2 金相观察

将试样用金刚石砂纸将表面抛光,然后镶样以环氧树脂作原料:邻苯二甲酸二丁酯为溶剂:乙二胺为固化剂=15:5:1(重量比)的配比将其浇铸成约 φ25×30 mm 左右的圆柱体,在 24 小时脱模以后,将表面抛光,用 POLYVAR-MET 大型

金相光学显微镜(OM)金相观察。摩擦试验后的摩擦面不做任何处理,直接在金相显微镜下观察其摩擦表面形貌。

2.2.3 扫描电镜观察(SEM)及X射线能谱分析(EDS)

SEM 工作原理^[45, 46]: 电子束具有一定的能量,入射样品后,与样品内的原子核或核外电子发生散射作用,产生各种携带样品特征的信号。SEM 和 EDS 接受和检测其中的信号,并以不同的形式,来反映样品的性质和特征。

二次电子(SE): 入射电子电离核外自由电子,成为二次电子 SE,其能量低,从表面射出,携带表面形貌特征。

背散射电子(BSE):入射电子在样品中某个深度区域受到原子核弹性散射, 反向出射样品表面,携带形貌和成分信息。

特征 X 射线 (X-Ray): 入射电子使内壳层电离,出现空位,原子处于高能激发态,外层电子向空位跃迁,以特征 X-Ray 形式施放出来多余能量,原子又恢复稳态,不同元素原子施放出的 X-Ray 能量均不同,携带化学成分信息。

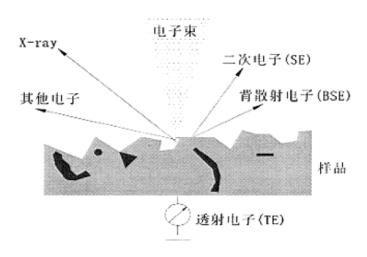


图 2-6 扫描电镜工作原理简图

X 射线能谱仪 (EDS) 通过探测入射的特征 X-Ray 可同时检测样品内所含的元素,定性分析样品内有什么元素和元素在样品内的分布。点分析 (point) 或区域 (area analysis) 分析:在这两种方式下采谱,谱的横坐标为特征能量,根据谱峰所在位置的能量识别对应的元素。面分布像 (mapping image):能谱仪将其中某元素的特征 X-Ray 调制出亮度,得到面分布像。

本次实验用 SEM 设备为 Jeol 公司制造的 JSM-5600LV, 能谱仪为 Noran 公司的 VANTAGE。

2.2.4 X-ray 衍射分析

用日本理学电机 Rigaku-3014型(改进) X 射线衍射仪, CuKα 单色光辐射, 硅作为内标, 管电压 35 KV、电流 20 mA, 对粉末或块状试样进行原料碳粉石墨化度、试样和摩擦面物相组成的分析。

2.2.5 摩擦磨损测试

2.2.5.1 模拟火车正常刹车实验

摩擦与磨损性能测试是在国产 MM-1000 型摩擦试验机上进行,实验采用摩擦热冲击法,将动环通过键槽与驱动主轴相连并随驱动主轴和惯性飞轮一同加速到规定的制动速度下,施加一定的压力使静环和旋转的动环发生摩擦而实现制动刹车,摩擦磨损试验机直接记录刹车力矩与时间关系,试验机的结构简图如图 2-8 所示。实验中以 C/C-SiC 复合材料作为静盘,对偶材料为合金结构钢,硬度为 HRC41。试样和对偶件内外直径均为 Φ53 和 Φ75,厚度为 15~16 mm,如图 2-7 所示。



图 2-7 摩擦环示意图

实验参数如下:

转 速 n=6500 rpm (平均线速度为 20m/s)

转动惯量 J=0.5 kg·m²

刹车压力 P=0.5 MPa

实验次数 10次

(1) 线性磨损按下式计算:

$$\Delta_l = \frac{\Delta_L}{n} \times 1000 \tag{2-3}$$

式中: Δl-单位线性磨损量,μm/次; ΔL-试样试验前后平均厚度差,mm; n-试验次数。

(2) 重量磨损按下式计算:

$$\Delta_g = \frac{\Delta_G}{n} \times 1000 \tag{2-4}$$

式中: Δg 一单位重量磨损量,mg/次; ΔG 一试样试验前后重量差,g; n 一试验次数。

(3) 摩擦系数按下式计算:

$$\mu = \frac{M}{1000PSR} \tag{2-5}$$

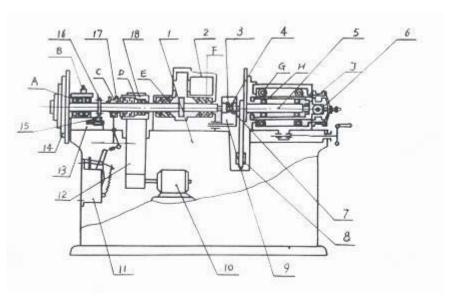
式中: μ-平均摩擦系数;

M一平均摩擦力矩, N·m;

P一作用于试样摩擦面的刹车压力, MPa;

S一摩擦面的面积, m^2 ;

R-摩擦面内外圆的平均半径, m。



 1 机床
 2 旋转台
 3 试样
 4 对偶
 5 移动台

 6 气缸
 7 磨头
 8 荷重传感器
 9 保护器
 10 主电动机

 11 牵引电磁铁
 12 平皮带
 13 惯性轮支架
 14 惯性轮
 15 光电传感器

 16 联轴器
 17 主轴离合器
 18 小皮带轮

图 2-8 MM-1000 摩擦磨损实验机结构简图

2.2.5.2 模拟汽车制动实验

根据汽车制动用衬片国家标准 GB5763-86,摩擦磨损测试在 QDM150 型(Q-全自动型, D-多功能, M-干式摩擦材料)可调速调压干式摩擦材料性能试验机进

行(见图 2-9),其工作原理: 电机经过传动,带动摩擦盘以定速转动,两块试样装在上支撑臂中,并通过加载杠杆系统与摩擦盘接触。摩擦盘表面有热电偶测量,加热装置置于摩擦盘下,摩擦力矩有弹簧系统的测力杆和转鼓记录。

试验机主要技术指标如下:

总功率 KW: 32

测试最大摩擦力 N: 2000

测试最大压力 MPa: 3.0

摩擦最高转速 r/min: 2000

测试最高温度 ℃:400

测点中心距离转轴中心 mm: 150

摩擦盘材质: 球墨铸铁 QT200~250HB, 灰铸铁 HT180~250HB。

实验采用盘一块接触形式,对偶件为 Φ 300 mm 的圆盘,材质为灰铸铁。试样尺寸为: 25 mm×25 mm×10 mm, 25 mm×25 mm 面作为摩擦面。摩擦实验条件如下:

实验圆盘转速: V=500 r/min

实验压力: P=0.98 MPa

对偶材质: HT20~40 灰铸铁, 珠光体大于 95%, HB=170~210

恒温实验温度: 100 ℃; 200 ℃; 300 ℃

滑动摩擦距离:每一温度下,4710 m (相当于5000转)

测量参数: 分别测量在 100 °C、200 °C和 300 °C下材料的摩擦系数 μ 、质量磨损和磨损率 w(10^{-7} cm³·N⁻¹·m⁻¹)



图 2-9 QDM150 型摩擦实验机

2.2.6 热物理性能

按 GB 11108-89 标准,利用激光脉冲法(又称闪光法 Flash Method)进行热导测试,所用仪器为 JR-3 激光导热仪,用激光脉冲法(又称闪光法)测定热扩

散率。分别取平行摩擦面方向和垂直摩擦面方向的试样,尺寸为 Φ10*3-5 mm。 其结构原理图如 2-10:



图 2-10 热物性综合测定仪结构原理

热扩散率和导热系数之间的关系为:

$$\lambda = 418.68 * \alpha * \rho * Cp \tag{2-6}$$

式中: λ 导热系数, W·m⁻¹·K⁻¹;

 α 热扩散率, cm²·s⁻¹;

ρ密度, g·cm⁻³;

CP比热容, cal·g⁻¹·K⁻¹。

2.2.7 冲击韧性测试

冲击韧性是指一定尺寸和形状的试样在冲击负荷作用下,一次冲断时单位横截面积上所消耗的冲击功。冲击强度按照 GB/T 14389-93 标准进行,采用摆锤式冲击试验机,冲击试样尺寸: 55×10×10 mm。冲击韧性计算公式:

$$\alpha_k = \frac{A}{b \bullet h} \tag{2-7}$$

式中: α_k 一冲击韧性,KJ· m^{-2} ; A—冲击试样所消耗的冲击功,KJ; b—试样宽度,m; h—试样高度,m。

第三章 不同处理工艺对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性 能的影响

3.1 概述

C/C-SiC 复合材料具有密度低(约 2.0 g·cm⁻³)、耐磨性好、制动平稳、抗腐蚀、耐高温、环境适应性强和寿命长等优点,是一种有着广阔应用前景的制动材料,必将在高速、高能载交通工具和工程机械的摩擦机构上得到广泛的应用^[47-51]。目前,国内外主要以炭纤维针刺整体毡或编织体为预制体,采用 CVI 或 RMI 工艺制备 C/C-SiC 制动材料,但这两种工艺路线制备周期长、成本高,制约了其在民用领域的推广应用。本课题组在国内外首创采用模压成形一原位反应法制备 C/C-SiC 制动材料,制备周期短,成本大幅度降低。本章从制备工艺入手,探讨了纤维分布状态、树脂浸渍增密以及后续炭化对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的影响及其机理。

3.2 实验方法

3.2.1 试样的制备

为了研究纤维分散,树脂浸渍及后续炭化对 C/C-SiC 复合材料摩擦磨损性能的影响,按不同工艺路线制备出五组试样,如表 3-1 所示。

试样编号	制备工艺路线
3-1	分散纤维混合粉料→温压→热处理
3-2	分散纤维混合粉料→温压→热处理→树脂浸渍
3-3	不分散纤维混合粉料→温压→热处理→树脂浸渍
3-4	分散纤维混合粉料→温压→热处理→树脂浸渍→炭化
3-5	不分散纤维混合粉料→温压→热处理→树脂浸渍→炭化

表 3-1 C/C-SiC 复合材料的制备工艺

3.2.2 性能测试

采用排水法测试 C/C-SiC 复合材料的体积密度和开孔率,用 JR-3 型激光导热仪测量垂直于摩擦面的热扩散率。采用摆锤式冲击试验机,试样冲击韧性测试

按第二章 2.2.6 进行, 试样尺寸为 55 mm×10 mm×10 mm。

在 MM-1000 型摩擦试验机上进行摩擦磨损实验,以 C/C-SiC 复合材料作为静盘,钢对偶件为动盘,模拟正常火车刹车,实验条件见 2.2.5.1。

3.3 实验结果

3.3.1 试样的基本物理性能

通过不同处理工艺制备的五组试样的基本性能如表 3-2 所示。

试样	密度/ (g·cm ⁻³)	开孔率/%	热扩散率(cm²·s ⁻¹)		
3-1	1.59	28.2	0.033		
3-2	1.98	9.8	0.068		
3-3	2.01	7.6	0.063		
3-4	1.81	14.4	0.056		
3-5	1.84	17.5	0.049		

表 3-2 试样的基本性能

注: 热扩散系数数据均在室温下(25 ℃)测得

由表 3-2 可以看出, 五组试样具有不同的密度和开孔率, 由于 3-1 号试样经 过炭化和高温处理后没有进行树脂浸渍增密,故其具有最高的开孔率(28.2%) 和最低的密度(1.59 g·cm⁻³)。而 3-2 号和 3-3 号试样,树脂浸渍后没有进行炭化 处理,故其具有最高的密度,达到了 2.0 g·cm⁻³ 左右,开孔率也低于 10%。3-4 号和 3-5 号试样经过后续炭化后,开孔隙率提高,密度下降。这是由于材料中树 脂的体积分数约为 30%, 试样炭化时, 一方面非炭成分的挥发造成质量损失, 导致材料密度下降:另一方面树脂体积收缩,原先存在的一些闭孔会打开成为开 孔,导致材料开孔隙率增大。热扩散率的大小对摩擦材料来讲至关重要,增大材 料的热扩散率能提高刹车盘的散热能力,从而降低摩擦工作面的温度,提高材料 的摩擦性能。比较不同处理工艺制备的 C/C-SiC 制动材料的热扩散率,可以看出: 五组试样中,3-2号和3-3号试样具有最高的热扩散率,而3-4号和3-5号则较低, 3-1 号试样的热扩散率最低,而且采用分散纤维制备的试样热扩散率均要好于不 分散的。这是因为在 C/C-SiC 复合材料中,炭纤维是导热的主要因素 $^{[52]}$ (25 ℃ 下, C 纤维导热系数为 116.3 W·m⁻¹·K⁻¹, C 导热系数为 64 W·m⁻¹·K⁻¹, SiC 导热系 数为 $41.78~W·m^{-1}·K^{-1}$), 分散纤维在基体中均匀分布, 能起到更好的导热作用: 另外, 试样中纤维没有被分散, 也影响了混料的均匀性, 大量的纤维堆积在一起,

其导热作用不能很好的发挥,致使其热扩散率较低; 3-1 号试样由于含有大量的 孔隙,而孔隙的存在能引起声子的散射,孔隙内的气体导热性能很差,所以材料 的热扩散率最低^[53]。3-4 号和 3-5 号试样在后续炭化中,树脂收缩产生孔隙,这 也导致了其热扩散率的降低。

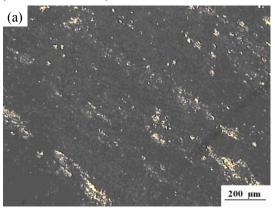
3.3.2 摩擦实验结果

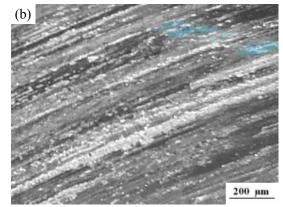
五组试样在 0.5 MPa 的模拟刹车压力下的摩擦实验结果如表 3-3 所示。

试样 摩擦因数 材料线磨损 对偶线磨损 质量磨损 稳定系数 冲击韧性/(KJ·m²) 3-1 0.27 17.3 7.0 0.1295 0.610 2.12 3-2 0.32 15.7 5.0 - 0.710 - 3-3 0.33 19.3 5.7 - 0.772 - 3-4 0.34 7.2 3.6 0.0502 0.690 2.63 3-5 0.31 11.5 4.3 0.0528 0.688 2.40	the property of the property o						
3-2 0.32 15.7 5.0 - 0.710 - 3-3 0.33 19.3 5.7 - 0.772 - 3-4 0.34 7.2 3.6 0.0502 0.690 2.63	试样	摩擦因数				稳定系数	•
3-3 0.33 19.3 5.7 - 0.772 - 3-4 0.34 7.2 3.6 0.0502 0.690 2.63	3-1	0.27	17.3	7.0	0.1295	0.610	2.12
3-4 0.34 7.2 3.6 0.0502 0.690 2.63	3-2	0.32	15.7	5.0	_	0.710	_
	3-3	0.33	19.3	5.7	_	0.772	_
3-5 0.31 11.5 4.3 0.0528 0.688 2.40	3-4	0.34	7.2	3.6	0.0502	0.690	2.63
	3-5	0.31	11.5	4.3	0.0528	0.688	2.40

表 3-3 C/C-SiC 材料的摩擦磨损性能

由表 3-3 可知:除 3-1 号试样的摩擦因数较低(0.27)外,3-2~3-5 号试样的摩擦因数相对较高且比较接近,3-2 号和 3-3 号试样线性磨损最高,均超过 15 μm/次,对偶磨损也较严重。3-4 号和 3-5 号试样具有适中的摩擦因数和较低的线磨损率,而 3-2 号和 3-3 号试样则有最高的稳定系数。从表中还可以看出,材料的冲击韧性和材料的磨损量有着很好的对应关系,当材料的冲击韧性较高时,其对应的磨损率则较低。3-4 号试样的冲击韧性最高,为 2.63 KJ·m⁻²,其线性磨损最低,为 3.6 μm/次。而且当材料采用分散纤维增强时,强度有所提高,与未分散纤维增强的材料相比,其冲击韧性提高了将近 10%,材料线磨损率也从 11.5 μm/次降到 7.2 μm/次。





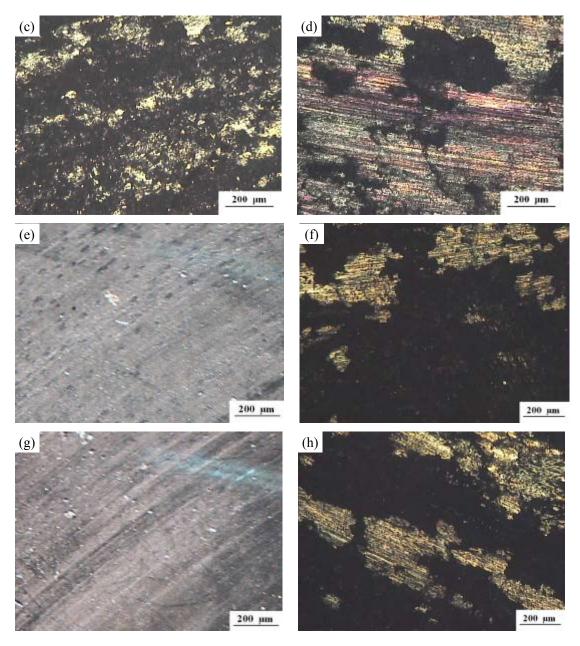


图 3-1 试样及对偶摩擦表面的金相照片

(a) - 试样 3-1; (b) - 试样 3-1 对偶材料; (c) - 试样 3-2; (d) - 试样 3-3; (e) - 试样 3-3 对偶 材料; (f) - 试样 3-4; (g) - 试样 3-4 对偶材料; (h) - 试样 3-5

各试样的摩擦面形貌如图 3-1 所示,可以看出,3-2~3-5 号试样表面形成了不连续的摩擦膜,但中间有剥落现象,3-3 号和 3-4 号试样对偶材料表面光滑平整,3-2 号和 3-5 号试样对偶材料的摩擦表面类似,没有重复列出金相照片;3-1 号试样摩擦面为典型的磨粒磨损形貌,从宏观上看,摩擦表面凹凸不平,表面有很多犁沟状的划痕,对偶面上也可以看到很多沟槽,其基本没有摩擦膜的形成。

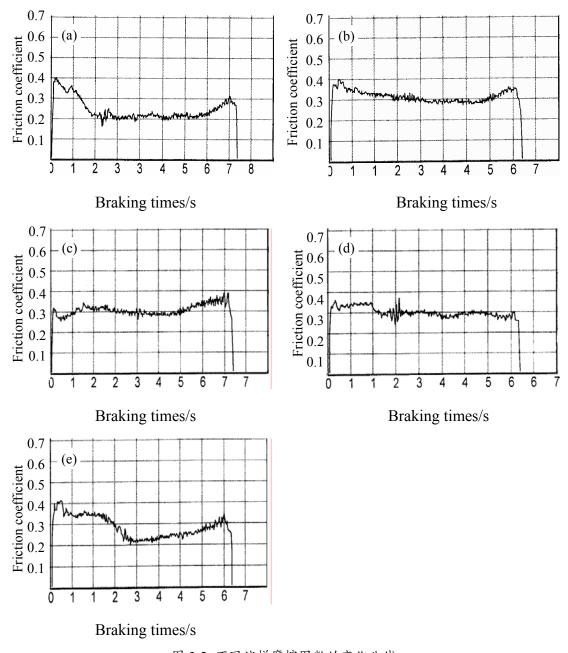


图 3-2 不同试样摩擦因数的变化曲线
(a) - 试样 3-1; (b) - 试样 3-2; (c) - 试样 3-3; (d) - 试样 3-4; (e) - 试样 3-5

图 3-2 为不同试样的典型制动曲线,从中可以看出, 3-2 号和 3-3 号试样有着较好的线型,制动过程较为平稳,制动结束时无"拖尾"现象; 3-3 号和 3-4 号试样曲线中间有波动; 3-1 号试样摩擦曲线抖动较为剧烈,稳定系数较低,且制动开始时出现"前峰"。

3.4 分析与讨论

作为多组元的 C/C-SiC 制动材料,制备工艺的不同将直接影响材料的摩擦磨损性能^[54-56]。为排除其他因素对摩擦因数的影响,本实验中固定了材料中各组元的含量,并采用相同的实验条件,这样能较为真实的反映材料本身的摩擦磨损性能。讨论了制备工艺过程中纤维分散、树脂浸渍及后续炭化对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的影响机理。

3.4.1 纤维分散对 C/C-SiC 制动材料摩擦性能的影响

在纤维增强复合材料中,纤维的分布状态是影响复合材料强度的一个重要因素。从力学观点上看,纤维在材料中平行排列是最好的,所以应尽量避免纤维的杂乱分布,杂乱分布不但不能充分发挥纤维的增强作用,有些纤维还有可能成为缺陷从而降低材料的性能^[57]。在短炭纤维增强复合材料中,短炭纤维由于其极大的表面能及生产工艺等原因,在外观上表现为束状(如图 3-3(a)所示),因此纤维的分散是短炭纤维增强 C/C-SiC 复合材料制备工艺过程中一大难点。本实验在自制设备中分散,分散前后宏观形貌如图 3-3 所示。





图 3-3 纤维分散前后宏观照片 (a) - 未分散纤维; (b) - 分散纤维

炭纤维作为复合材料中的增强相,具有高的强度、高的弹性模量和比强度,因此充分发挥炭纤维的增强增韧作用是提高复合材料性能的一个重要途径。由表 3-3 可以看出,纤维分散对材料的摩擦因数影响不大,但对材料磨损性能影响显著,采用分散纤维制备的试样其线性磨损和质量磨损均要低于未分散的。主要是因为纤维分散后,在基体中均匀分布,在体积分数一定的前提下,其与基体的界面结合面积增大,这时纤维的增强增韧作用能更好的体现出来,材料整体强度相

应提高,这点也可以从材料的冲击强度上可以看出,纤维分散后,其冲击强度从 2.40 KJ·m⁻² 提高到 2.63 KJ·m⁻²。根据 Evans^[58]公式:

$$V = a \frac{P^{\%}}{K_{IC}^{1/2} \bullet H^{5/8}} (E/H)^{4/5} \bullet S$$
 (3-2)

式中 V 为材料的磨损体积; P 为载荷压力; K_{IC} 为断裂韧性; H 为硬度; E 为弹性模量; S 为磨损行程; α 为与材料无关的常数。从公式(3-2)可知,材料的磨损体积与其断裂韧性、硬度成反比。因此,材料韧性越好,硬度越高,材料的磨损率自然越低。从表 3-3 可知,纤维分散后材料的冲击强度提高将近 10%,而强度的提高有利于降低材料的磨损量。

3.4.2 树脂浸渍对 C/C-SiC 制动材料摩擦性能的影响

树脂浸渍在 C/C-SiC 制动材料制备过程中主要起提高材料密度的作用, 而材 料的致密度影响 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损性能,。由表 3-3 可知, 3-1 号试样 密度较低, 开孔隙率将近 30%, 基体疏松, 材料整体强度不高。当施加制动压 力时,摩擦面微凸体相互嵌入咬合,制动片与对偶材料发生相对转动必须克服比 较大的剪切力,导致材料在制动初期摩擦因数急剧增大,出现"前峰"现象。在摩 擦冲击剪切力的作用下,强度不高的微凸体被剪断,强度高的则犁沟划伤对偶材 料,起增大摩擦因数的作用。断裂的微凸体则以第三相磨粒的形式造成磨粒磨损, 由于材料整体强度不高(其冲击强度是三组试样中最低的),在摩擦剪切力的作 用下,大量的微凸体被打断,经挤压、剪切形成大量的磨屑,硬度较高的磨粒在 摩擦面滚动,并对对偶件进行犁沟切削(其形貌如图 3-1(b)所示),加剧了对偶 材料的磨损。而基体中大量孔隙的存在,使得磨屑难以聚集成膜,大量的磨屑在 离心旋转力的作用下被用出,导致了材料较大的磨损率。由于 3-1 号试样摩擦过 程中并没有摩擦膜的形成,真实接触面积较小,导致其摩擦因数较小,也使得 3-1 号试样制动过程中摩擦因数稳定性较差,摩擦曲线抖动较为剧烈,制动初期 出现"前峰"。 3-2~3-5 号试样在后续处理中采用了树脂浸渍增密处理,原有的 孔隙被树脂炭填充,试样的致密度提高;同时,孔隙减少有效的改善了表面粗糙 度,有效承载面积增大,产生粘着磨损,使得摩擦因数增大,也避免了由于"点" 接触引起引力集中而造成的材料断裂,减少了材料的磨损量[36,51];另外,由于 材料开孔隙率的降低, 也使得被剪切的磨屑可以填充在摩擦表面, 形成较为完整 的摩擦膜, 而较为完整摩擦膜的形成又阻止了材料与对偶的进一步磨损, 对偶材 料表面光滑平整(其形貌如图 3-1(d)所示),因而材料的磨损率较低,磨损机理 也由磨粒磨损主导转变为磨粒磨损与粘着磨损共同作用的磨损机制。

3.4.3 后续炭化对 C/C-SiC 制动材料摩擦性能的影响

在后续炭化中,树脂炭化成树脂炭。从表 3-3 可知,3-2、3-3 号试样和 3-4、3-5 号试样平均摩擦因数差别不大,3-2、3-3 号试样有着较为稳定的摩擦曲线和较连续的摩擦膜,但其线磨损严重,超过了 15 μm/次。对于摩擦表面膜的形成,在有树脂存在的情况下,一般认为,由于此时摩擦表面的有机成分相对较多,摩擦过程中形成的磨屑在界面压力和摩擦力的作用下互相粘结,并粘附于摩擦表面,因为表面膜自身内部的粘结力大于其与表面的粘结力,在摩擦力的作用下会沿其中部面剪开而粘结在摩擦表面,形成摩擦表面膜。这些初始形成的摩擦膜在摩擦力的作用下不断的被剪切、涂覆、碾压、展开,逐渐在摩擦表面形成了弥散分布的大块膜^[60]。3-3 号试样中的树脂并没有被炭化,大量的磨屑在树脂粘结作用下形成了大块较为完整的摩擦膜,而完整摩擦膜的形成有利于摩擦面通过膜与对偶表面紧密接触,使真实接触面积增大,提高摩擦因数,产生粘着磨损,故3-2、3-3 号试样具有较高的稳定系数,但同时其磨损量也较大。对 3-3 号试样的磨屑进行 SEM 观察和 X-ray 衍射分析,其结果分别如图 3-4 和图 3-5 所示。

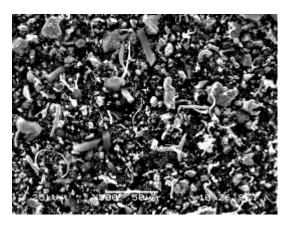


图 3-4 3-3 号试样磨屑的 SEM 照片

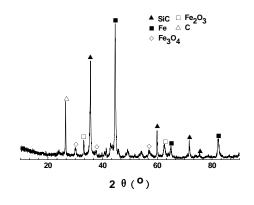


图 3-5 3-3 号试样磨屑的 X 射线衍射图

从图 3-4 可以看出,3 号试样的磨屑均匀性较差,主要为颗粒状与片状,夹杂有少量剪断的纤维,其中丝条状物质经能谱分析为 Fe,认为是材料硬质相压入钢对偶犁沟切削所致。而从图 3-5 可以看出,磨屑中除了 SiC 和 C 以外,还有Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄等铁的氧化物,从摩擦试环的宏观形貌也可以看出,3-3 号试样摩擦表面有明显的发红现象,这也表明了试样在摩擦过程中热氧化现象严重,以氧化磨损为主。摩擦过程中,由于材料整体导热能力不高,摩擦面散热较慢,导致摩擦表面温度过高,氧化磨损大;另一方面,据有关资料^[59],汽车在制动时,大量的摩擦热可使盘面温度达到 370 ℃,刹车片表面瞬时温度可达 600~800 ℃,而树脂分解温度一般始于 230~250 ℃,300 ℃时呈现高潮,当摩擦表面温

度超过树脂分解温度,摩擦材料发生热氧化分解,树脂分解为一些低分子化合物逸出,加剧了材料的磨损。3-2、3-3号试样浸入了大量的树脂而没有炭化,材料氧化磨损严重,导致了其较大的线磨损率^[60]。3-4、3-5号试样经过炭化后,树脂转变成树脂炭,树脂炭的硬度和强度较高,但其成膜性差,在摩擦过程中易于脱落,以磨粒的形式增大摩擦力,提高摩擦因数。因此,尽管 3-4、3-5号试样的摩擦膜不如 3-2、3-3号试样完整,真实接触面积较小,但摩擦因数并没有随着树脂的炭化而随之下降。同时,材料整体硬度的提高也有利于提高其耐磨性能,降低材料的磨损率,因而 3-4、3-5号试样的线性磨损较小。总的来说,材料的磨损量还是偏大,可通过调整材料组元予以有效解决,如增加材料组元中 SiC 的含量。

3.5 本章小结

- 1) 采用树脂浸渍炭化工艺制备的 C/C-SiC 制动材料具有适中的摩擦因数和 较低的磨损率。
- 2) 在短纤维增强复合材料中,纤维的分布状态是影响复合材料强度的一个重要因素。纤维分散能充分发挥纤维的增强作用,提高材料的整体强度,从而提高材料摩擦性能。
- 3)采用温压一原位反应法制备 C/C-SiC 复合材料时,树脂浸渍起提高材料密度的作用。材料致密度的提高,有利于摩擦膜的形成,提高摩擦因数,降低磨损量。磨损机理为磨粒磨损与粘着磨损共同作用的磨损机制。
- 4)有机树脂在摩擦过程中有利于摩擦膜的形成,但热氧化磨损严重,导致 材料磨损加大。材料经过后续炭化,树脂转变成较硬的树脂炭,以磨粒的形式增 大摩擦力,同时可有效降低材料的磨损率。

第四章 材料成分对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的 影响

4.1 概述

C/C-SiC 复合材料是一种多组分、多相复合材料,由短炭纤维、石墨、SiC 和树脂粘结剂等组成。另外,由于工艺及混料的原因导致材料中还可能残留一定量的单质硅。国内外 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损机理进行了初步研究^[36],但对材料中每种成分在摩擦磨损过程中的作用及机理研究不多。短炭纤维作为材料中的增强体,对 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损性能有显著影响,论文第五章将单独进行讨论。作为增摩相的 SiC、起润滑作用的石墨以及残留的游离硅在复合材料中都起着重要的作用。SiC 含量,不同类型的石墨及单质 Si 的存在都对材料摩擦性能有很大影响。本章研究了 SiC 含量、不同类型石墨(颗粒石墨、人造石墨、鳞片石墨和 T 型石墨)及残留单质 Si 在 C/C-SiC 复合材料中所起的作用及其对材料摩擦性能的影响,期望为高性能 C/C-SiC 制动材料的研制提供材料组元选择的依据。

4.2 SiC 含量对材料摩擦磨损性能的影响

作为刹车材料,摩擦因数不能太低,否则会导致车辆在规定距离内不能实现制动,但摩擦因数过高易产生尖叫和震动,因此其必须具有适当的摩擦因数以及较低的磨损量。在 C/C-SiC 制动材料中,碳化硅作为硬质磨粒相,起提高材料摩擦系数和降低磨损量的作用,其体积分数必然有个最佳值。当采用温压一原位反应法制备 C/C-SiC 制动材料时,碳化硅在原位反应过程中通过单质硅与碳反应生成,其反应公式为:

	Si (S)	+C(S) = S	SiC (S)
原子量	28.09	12.01	40.10
密度 (g·cm ⁻³)	2.34	2.26	3.21
摩尔体积(cm³·mol⁻¹)	12.00	5.31	12.49

在配料过程中,当加入的硅粉体积比为 V%时,生成的碳化硅占的体积比为 1.04V%。因此,为方便计算,近似的以 Si 的体积分数表示 SiC 的体积分数。设计其体积分数为 10%、20%、30%、40%和 50%五种作为比较分析。由于在混料及高温热处理时,单质 Si 或多或少会有一定量的损失,所以其体积分数并不

能准确代表最后材料中 SiC 的体积含量,仅能表示其一种相对递增关系。 通过加入不同量的 Si 粉,制备了五组试样,其基本数据如表 4-1 所示。

试样	SiC 体积含量/%	开孔率/%	导热系数/w·m⁻¹k⁻¹	密度/g·cm ⁻³				
4-1	10%	7.8	6.2 ()	1.806				
4-2	20%	9.7	_	1.823				
4-3	30%	13.1	_	1.788				
4-4	40%	14.4	_	1.832				
4-5	50%	15.1	5.0(∥) 4.6(⊥)	1.792				

表 4-1 试样基本数据

注: || 指平行摩擦面方向的导热系数, || 指与摩擦面方向垂直的导热系数

由表 4-1 可知,五组试样密度相差不大,随着 SiC 含量的增加,材料的开孔率也越大。究其原因,可能是因为高温热处理是在高于单质 Si 熔点(1410 $^{\circ}$ C)的温度下进行的,当加入的 Si 粉量较多时,会导致更多单质 Si 的挥发,因此材料的开孔隙率较大。选取 SiC 含量最低和最高的两组试样进行了导热系数的测定,可以发现 4-1 号试样的导热系数(6.2 w·m⁻¹k⁻¹)明显高于 4-5 号试样(4.6 w·m⁻¹k⁻¹),这是由于 4-5 号试样的孔隙率远远大于 4-1 号试样(将近 4-1 试样的两倍),孔隙的存在能显著降低材料的导热性能,导致 5 号试样的导热系数较低。比较 5 号试样平行和垂直方向的导热系数,可以发现其平行方向的导热系数高于垂直方向的,这是因为纤维在材料中的取向对复合材料的导热系数影响很大。在C/C-SiC 复合材料中,炭纤维是材料导热的主要因素之一,而炭纤维具有明显的各向异性,炭纤维轴向的导热能力要远远大于径向,纤维轴向的热导率约为径向的数倍甚至数十倍(例如 PAN 基高模炭纤维,其径向热导率是 10 w·m⁻¹k⁻¹,而轴向热导率则达到了 100 w·m⁻¹k⁻¹)[61]。因此,平行于摩擦面方向(平行纤维轴向)的导热系数要大于垂直摩擦面方向(平行纤维径向)。

不同 SiC 含量的五组试样在 QDM150 型定速摩擦试验机上模拟汽车制动实验,实验条件按第二章 2.2.5.2 进行,摩擦磨损性能如表 4-2 所示。

试样	温度/℃	摩擦系数	线性磨损/mm	重量磨损/g	磨损率 /10 ⁻⁷ cm ³ ·N ⁻¹ m ⁻¹
4-1	100℃	0.407	0.172	0.3920	0.915
4-2	100℃	0.441	0.166	0.4389	0.815
4-3	100℃	0.454	0.147	0.3934	0.701
4-4	100℃	0.548	0.089	0.1975	0.351
4-5	100℃	0.470	0.122	0.2565	0.562

表 4-2 不同 SiC 含量材料的摩擦磨损性能

对比 4-1~4-5 号试样摩擦磨损性能(表 4-2)可知,SiC 体积含量的不同引起了摩擦因数和磨损率的变化。在 SiC 体积分数低于 40%时,C/C-SiC 复合材料的摩擦因数随碳化硅含量的增加而增大,而磨损率一直递减。当 SiC 体积含量达到 50%时,其摩擦系数有所下降(由 0.548 降至 0.470),磨损率上升。SiC 作为硬质相,是制动压力主要承载支点,在法向载荷力的作用下,硬度较高的 SiC 相易于压入对偶材料,造成对偶件的微切削,故摩擦表面分布的 SiC 相越多,产生的微切削就越多,相应摩擦系数就越高。同时,SiC 结合强度较高,在摩擦过程中,以硬质点形式存在,起形成骨架和固定磨屑的作用。SiC 含量越高,摩擦表面骨架越密集,磨屑容易填充在 SiC 骨架当中,有利于形成摩擦膜。

图 4-1 为试样摩擦表面形貌的 SEM 照片,从中可以明显看出,4-4 号试样能 形成相对比较完整的摩擦膜,而 4-1 号试样基本上没有摩擦膜的形成。而完整摩擦膜的形成有利于摩擦面通过膜与对偶表面紧密接触,使真实接触面积增大,产生粘着磨损,使摩擦系数增大;同时较为完整的摩擦膜又阻止了与对材料的进一步磨损,因而材料的磨损率较小。相比之下摩擦膜不完整使摩擦面的真实接触面积小,因而摩擦因数较低;同时由于摩擦表面骨架与磨屑间成膜性较差,磨屑脱落导致材料磨损较大。另外,SiC 的硬度较高,其莫氏硬度可达 9~10,当其含量较高时,使材料整体硬度提高,从而提高耐磨性。

当 SiC 体积含量达到 50%时,由于高温热处理是在高于单质 Si 熔点(1410 ℃)下进行的,而炭纤维没有热解炭的保护,液态或气态 Si 会优先与炭纤维反应生成 SiC,且纤维束间存在的小孔隙对液态 Si 有强大的毛细管力,液 Si 能迅速向纤维束内渗透,进一步加速了其与炭纤维的反应。随着加入 Si 粉含量的增加,必然会有更多的单质 Si 与部分炭纤维反应生成碳化硅,生成较多 SiC 的同时,必然也会对炭纤维产生一定的侵蚀作用,使炭纤维的结构受损,容易断裂,降低其增强作用,材料的抗弯抗剪强度下降,摩擦时纤维层也容易发生层间剥落,从而使材料抵抗表面剥落磨损的能力下降,加剧了材料的磨损。因此当 SiC 含量

继续增加时,其磨损量又有所上升。

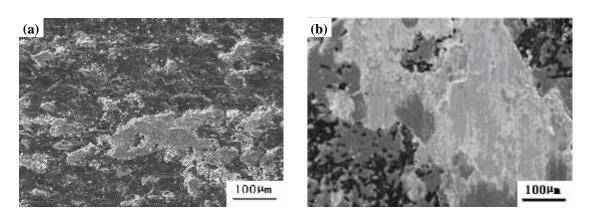


图 4-1 试样摩擦表面形貌 SEM 照片 (a)-试样 4-1; (b)-试样 4-4

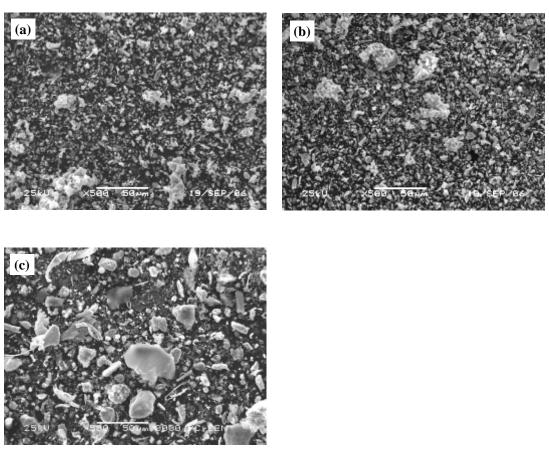


图 4-2 不同试样磨屑的 SEM 形貌 (a) - 试样 4-1; (b) - 试样 4-3; (c) - 试样 4-5

通过图 4-2 也可以说明不同 SiC 含量的试样所对应的摩擦磨损性能的差异。 从图 4-2 可以看出,在同样的放大倍数下,4-5 号试样磨屑粒度明显大于 4-1 号 试样、4-3 号试样,经能谱分析大块颗粒为 SiC。说明在摩擦过程中,纤维增强作用减弱后,材料在摩擦界面正应力和剪应力的作用下,容易产生块状剥落,然后被磨碎,硬质颗粒对摩擦面产生犁沟作用,导致其磨损量较大。试样 4-1 和试样 4-3 的磨屑较细,粒度大致相当,形貌主要为颗粒状,磨屑物质主要为石墨和软质的基体炭,没有类似 4-5 号试样的块状剥落。主要是由于材料中 SiC 相结合强度较高,在摩擦过程中通过细小硬质磨粒的不断犁沟作用将摩擦面的炭一点点剪切下来,使材料产生磨损。

总之, SiC 含量对 C/C-SiC 复合材料的摩擦性能有两方面的影响:一方面由于 SiC 的高硬度,其可提高复合材料的整体硬度,从而提高材料抵抗犁沟磨损的能力,提高耐磨性。另一方面,SiC 体积分数过高,对炭纤维侵蚀加剧,导致材料脆性加大,塑性的降低又降低了复合材料抵抗表面剥落磨损的能力,所以降低了耐磨性。硬度的升高和塑性的降低两种效果同时作用于复合材料,所以 SiC 含量对 C/C-SiC 复合材料的摩擦性能有个最佳值。本论文中,当 SiC 体积含量为40%时,材料的摩擦因数最高(0.548),磨损率最低(0.351×10⁻⁷ cm³·N⁻¹m⁻¹)。

4.3 石墨种类对材料摩擦磨损性能的影响

为了研究不同类型石墨对 C/C-SiC 复合材料摩擦磨损性能的影响,实验选用了四种石墨 (T 型石墨、鳞片、颗粒石墨和人造石墨),石墨粉经球磨机球磨至 -200 目,粒度约为 75 μm,这些石墨的相关技术指标如表 4-3 所示。

石墨种类	灰份含量/%	挥发份含量/%	水份含量/%	固定碳/%	粒度
T 型	≤ 0.5	≦ 2.5	≤ 0.2	≧99	<200 目
鳞片	≦ 2.5	≤ 3.0	≤ 1.0	≧85	<200 目
颗粒	≤ 0.2	≤ 0.5	≤ 1.06	≥85.57	<200 目
人造	≦ 1%	≤ 0.5	≤0.5	≥98.5	<200 目

表 4-3 各种石墨主要技术指标

从表 4-3 可以看到,四种石墨的灰份及挥发份含量不一样,颗粒石墨的灰份和挥发份含量较低,而鳞片石墨的相对较高。

4.3.1 不同种类石墨粉的形貌

由于制造工艺的差异,不同种类石墨粉的形貌也不太一样。图 4-3(a),(b),

(c),(d)分别代表了T型、鳞片、颗粒和人造石墨。从图中可以看出,鳞片石墨尺寸大小比较均匀,以片状为主。其他石墨颗粒均匀性较差,以形状不规则的颗粒状和长条状为主。

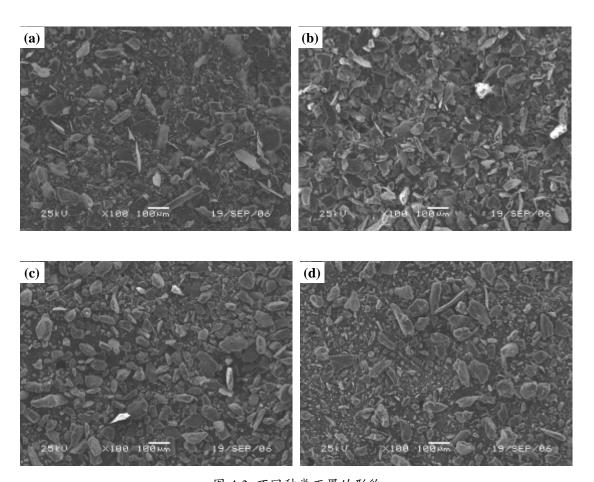


图 4-3 不同种类石墨的形貌

(a)-T型石墨; (b)-鳞片石墨; (c)-颗粒石墨; (d)-人造石墨

4.3.2 不同种类石墨粉的松装密度

松装密度是粉末自然堆积的密度,它取决丁颗粒间的粘附力、相对滑移的阻力以及粉末体孔隙被小颗粒填充的程度。虽然敲击或振动会使粉末颗粒堆积得更紧密,但各粉末体内不同的孔隙同样会影响粉末松装密度的大小。不同形态石墨粉末的松装密度如图 4-4 所示,从中可以看出,颗粒石墨松装密度最高,而 T 型石墨的松装密度相对较小。颗粒的形状直接影响粉末体的松装密度,颗粒状或近球形的颗粒,其对应的粉末体松装密度也较高,而颗粒形状不规则的粉体,松装密度较低^[62]。

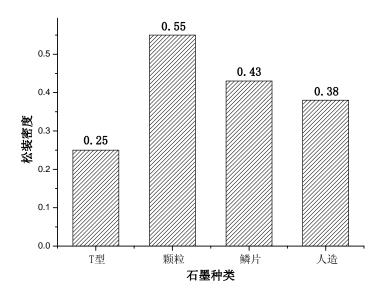


图 4-4 不同种类石墨粉的松装密度

4.3.3 不同种类石墨的摩擦磨损性能

摩擦性能测试在 QDM150 型定速摩擦试验机进行,按国标 GB5763-86 模拟 汽车制动,其摩擦磨损性能见表 4-4。

, p 14	密度	开孔率	石墨	温度	麻松之业	质量磨	线性磨	磨损率
试样 /g·cm	/g·cm ⁻³	/%/0	种类	(\mathbb{C})	摩擦系数	损/g	损/mm	$/10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
4-6	1.913	18.1	T型	100	0.637	0.29	0.077	0.262
4-7	1.767	25.5	鳞片	100	0.579	0.37	0.153	0.572
4-8	1.832	22.6	颗粒	100	0.643	0.22	0.064	0.216
4-9	1.795	19.0	人造	100	0.582	0.32	0.103	0.383

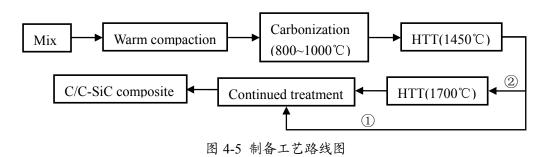
表 4-4 C/C-SiC 材料的摩擦磨损性能

石墨粉在摩擦衬片中主要作为一种固体润滑粉,调节摩擦系数及稳定摩擦值。从表 4-4 可以看出,不同形态石墨对应的摩擦材料具有不同的摩擦因数和磨损率,颗粒石墨对应的摩擦材料摩擦系数较高(0.643),磨损率最低(0.216×10⁻⁷ cm³·N⁻¹·m⁻¹),而鳞片石墨相应的材料磨损率最高(0.572×10⁻⁷ cm³·N⁻¹·m⁻¹)。这可以从不同种类石墨粉的形貌以及其具有不同的技术指标予以解释,从图 4-3 可以看出,四种石墨粉中,鳞片石墨的粒度比较均匀,且以片状为主,润滑性能最好,因此其对应的材料摩擦系数最低。由表 4-3 可知,鳞片石墨的挥发份比较高,且分布不均,制备过程中常常引起"气泡",这也导致了其对应材料的开孔隙率最大

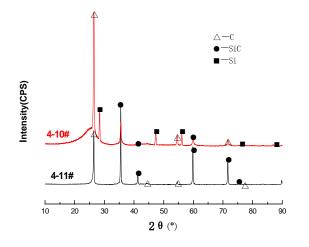
(25.5%),密度最低(1.767 g·cm⁻³),因此会导致刹车衬片的开裂及影响摩擦因数的稳定性;同时,材料灰份含量较高时,往往会引起摩擦材料及对应偶件的额外磨损,导致材料的磨损率增大。另外,几种石墨粉中,颗粒石墨的灰份最低(<0.2%),极少有挥发物质,这也避免在刹车片上造成"划痕",防止开裂及在高温下摩擦值的变化,有利于减少刹车材料的磨损率,提高稳定系数。

4.4 残留单质 Si 对材料摩擦磨损性能的影响

由于制备工艺的原因,复合材料中或多或少的会存在一定量的游离 Si,为了考察残留单质 Si 对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的影响,实验按不同工艺路线制备了两组试样,如图 4-5 所示。



4-11 号试样在经过 1450 ℃热处理后,继续升温至 1700 ℃下保温两小时,一方面,让残留的单质 Si 和 C 继续反应生成 SiC;另一方面,单质 Si 在更高温度下挥发以除去单质 Si。经过高温处理后两组试样的 X 射线衍射图如 4-6 所示。



试样	各物相百	分含量(峰	面积 %)
编号	C	SiC	Si
4-10	36.4	52.1	11.5
4-11	43.3	56.7	_

图 4-6 两组试样 X 射线衍射半定量分析

由图 4-6 可知,在 1450 ℃热处理以后,4-10 号试样中约有 10%的残留单质

Si 存在,而经过 1700 ℃高温处理后,单质 Si 可以基本除去。两组试样的基本性能如表 4-5 所示。

	776 1 5 1 1	1221111112111111	
试样	密度(g·cm ⁻³)	开孔率/%	热扩散率/(cm²·s ⁻¹)
4-10	1.88	14.4	0.065
4-11	1.84	24.8	0.028

表 4-5 两组试样的基本性能

从表 4-5 可知,由于 4-11 号试样在 1700 ℃高温热处理中,残留 Si 以及一些杂质的挥发,导致 4-11 号试样的密度有所下降;同时,除 Si 后试样的开孔率要大于除 Si 前的,这主要是因为除 Si 前存在的一些封闭气孔,在除 Si 时有可能被打开成为开孔,致使材料开孔隙率上升。对比除 Si 前后材料的热扩散率可知,4-11 号试样的热扩散率明显低于除 Si 前的 4-10 号试样。主要有两方面的原因:首先,材料的热导率在很大程度上受气孔相的影响,孔隙的存在,使热流传导受到严重的阻碍,使得材料的热导率明显减少 $^{[52]}$;其次,Si 的导热性能较好,大约是 SiC 的 3 倍(SiC(20~450 ℃)41.78 w·m $^{-1}$ k $^{-1}$,Si(0~100℃) 138.5 w·m $^{-1}$ k $^{-1}$)。因此,一定量的残留单质 Si 可以提高 C/C-SiC 制动材料的导热性能。

图 4-7 为 C/C-SiC 复合材料的光学显微照片。

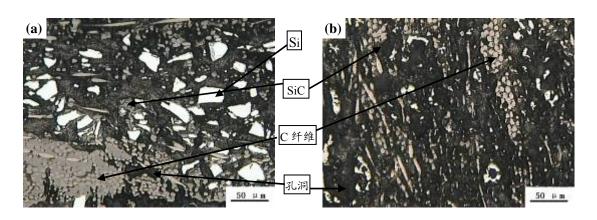


图 4-7 C/C-SiC 复合材料的光学照片 (a) - 试样 4-10; (b) - 试样 4-11

图中明亮的白色区域是残留的游离 Si,分布在基体及纤维束之间,在单质 Si 的周围灰色区域是反应生成的 SiC,颜色较深的黑色区域为基体炭^[63],从照片中还可看到有一些小孔隙存在,但材料中并没有大孔洞及裂纹等宏观缺陷,经测

定,这两种材料的开孔隙率分别为 14.4%和 24.8% (如表 4-5 所示)。比较两组 试样的金相照片可以看出,4-10 号试样中的残留单质 Si 明显多于 4-11 号试样,而 4-11 号试样中的孔隙要多于 4-10 号试样。

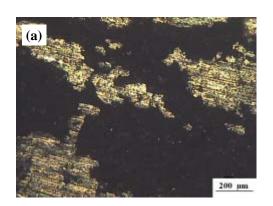
两组试样的摩擦实验在 MM-1000 型摩擦实验机上进行,模拟正常火车刹车,实验条件按第二章 2.3.5.1 进行,实验结果如表 4-6 所示。

	,-		14 11:4 14:85 813	,,		
试样	摩擦系数	重量磨损 g/	善损 g/ 材料线性磨 对偶			
	手 徐尔致	次	损μm/次	损 μm/次	稳定系数	
4-10	0.34	0.0995	7.2	3.6	0.738	
4-11	0.34	0.268	70	16	0.708	

表 4-6 C/C-SiC 复合材料摩擦磨损实验结果

从表 4-6 可以看出,两组试样的摩擦系数完全一样,而 4-11 号材料的线性磨损远远大于 4-10 号试样的,将近 4-10 号试样的 10 倍,同时其对偶的磨损量也较大。4-10 号试样的稳定系数要略高于 4-11 号试样的。

图 4-8 为两组试样的摩擦面金相照片,从中可以看出,4-10 号试样表面形成了不连续的摩擦膜,但中间有剥落现象,4-11 号试样摩擦表面有很明显的犁沟,从宏观上看,基本没有形成摩擦膜。



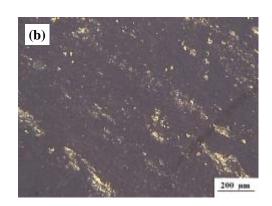


图 4-8 试样摩擦表面形貌金相照片 (a) - 试样 4-10; (b) - 试样 4-11

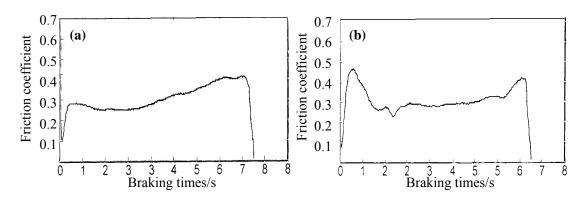


图 4-9 两组试样的典型制动曲线 (a)-试样 4-10; (b)-试样 4-11

图 4-9 为两组试样的典型制动曲线,从中可以看出,4-10 号试样的摩擦曲线稳定系数要大于 4-11 号试样。主要是因为 4-10 号试样在摩擦过程中形成了较为完整的摩擦膜,摩擦膜的形成对制动过程中稳定度有利,所以其线型较为平稳。

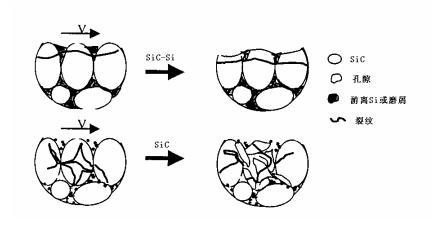


图 4-10 磨屑在两组试样摩擦过程中的不同行为示意图

当 C/C-SiC 复合材料中含有一定量的单质 Si 时,可以认为其是一种 C/C-SiC-Si 复相陶瓷。作为复相组织材料,SiC 与游离 Si 在化学、机械性能等方面的差异必然在摩擦磨损过程中有所表现。采用温压-原位反应制备 C/C-SiC 复合材料时,原位反应过程中 Si 与 C 反应生成 β-SiC,SiC 的结合强度较高。在摩擦过程中,SiC 以硬质点形式存在,起形成骨架和固定磨屑的作用,而游离 Si 对 SiC 提供有效的支撑作用;同时,在摩擦剪切力的作用下,游离 Si 与 SiC 的力学行为均发生变化,游离 Si 硬度低且与基体的结合力弱,在摩擦过程中,很易被硬的 SiC 颗粒切除掉,脱落形成磨屑并填充于 SiC 颗粒间,其中游离 Si 可表现一定的塑性,有利于形成摩擦膜,从而降低材料的磨损率^[64]。其示意图如

4-10 所示。

Hogmark $^{[65]}$ 等研究了室温下 SiC-Si 复相陶瓷的干摩擦磨损,认为游离 Si 比 SiC 氧化倾向大,从而在摩擦表面形成较多的 SiO₂ 膜,使 SiC-Si 复相陶瓷的磨损率低于 SiC 陶瓷的磨损率。

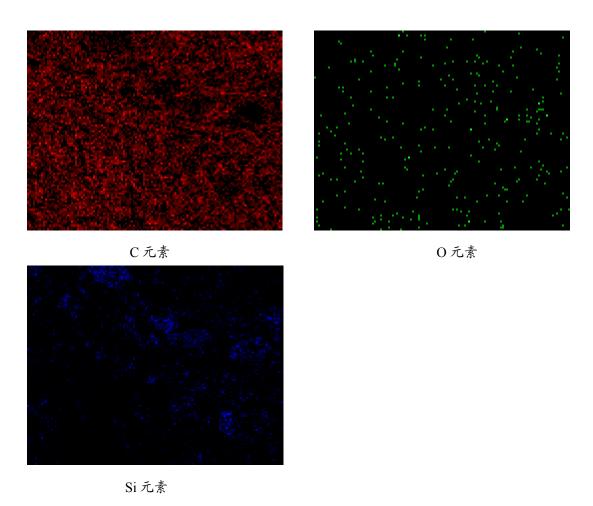


图 4-11 4-10 号试样摩擦表面的元素分布图

各种材料组份在摩擦表面的分布情况对于研究摩擦材料的摩擦磨损特性非常重要。对 4-11 号试样进行了各元素的面扫描及能谱分析,如图 4-11 所示。从图中可以看到: C 元素在摩擦面上分布广泛,另外,摩擦面上也存在一定的 O 元素,且分布也比较均匀。因为碳和氧在一定温度下的化学反应产物是气体,因此氧很难在碳基体上存在,认为可能是对偶材料中的铁屑转移到材料上并被氧化生成铁的氧化物中的氧。如图 4-12 所示,4-10 号试样摩擦面上的凹坑内填充有一些白色物质,即明亮区域(a 点),通过能谱分析几乎全部为 Si 元素,并没有检测到其他元素的存在,因此认为其就是单质 Si。对比 Si 元素在摩擦面的面分布和摩擦面扫面电镜图的明亮区域可以发现其能很好的吻合,也就说明了那些明亮区域的物质就是单质 Si。这也从侧面印证了游离 Si 在摩擦过程中易于脱落,

并填充于摩擦表面凹坑,有利于摩擦膜的形成。

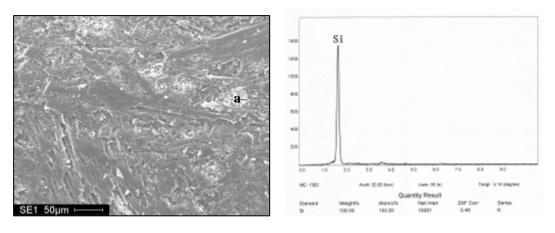


图 4-12 4-11 号试样摩擦表面 SEM 形貌及能谱分析图

4.5 本章小结

- 1)在摩擦过程中,SiC 以硬质点形式存在,起形成骨架和固定磨屑的作用。 SiC 含量越高,摩擦表面骨架越密集,有利于形成摩擦膜,提高摩擦因数。
- 2) SiC 含量对 C/C-SiC 制动材料的耐磨性有两方面的影响,一方面可以提高材料的硬度,从而提高耐磨性;另一方面,SiC 含量过高,导致材料的脆性加大,塑性降低,从而使材料抵抗表面剥落磨损的能力下降,加剧了材料的磨损。所以 SiC 的含量对复合材料的摩擦磨损有一个最佳值,本论文中,当 SiC 含量的体积分数为 40%时,材料具有较好的综合摩擦磨损性能。
- 3) 石墨种类影响 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损性能,其中采用颗粒石墨制备的材料具有最佳的摩擦磨损性能,而鳞片石墨制备的材料磨损相对较大。
- 4) 残留单质 Si 的存在,能有效降低 C/C-SiC 复合材料的开孔隙率,并提高材料的导热能力。
- 5)在 C/C-SiC 复合材料中,适量单质 Si 的存在,能提高材料的摩擦磨损性能。在摩擦过程中,SiC 以硬质点形式存在,起形成骨架和固定磨屑的作用,游离 Si 对 SiC 提供有效的支撑作用;同时,游离 Si 硬度较低且与基体的结合力弱,在摩擦过程中,很易脱落形成磨屑并填充于 SiC 颗粒间,有利于形成摩擦膜,从而降低材料的磨损率。

第五章 短炭纤维对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的 影响

5.1 概述

目前,国内外研究工作者对连续纤维增强 C/C-SiC 复合材料进行了深入的研究,而对短炭纤维增强 C/C-SiC 复合材料的报导则相对较少^[66-67]。与连续纤维复合材料相比,以短炭纤维代替连续纤维编制体可大大降低原料成本,是目前最具成本优势的制备方法^[6,68]。影响 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的因素很多,短炭纤维作为复合材料中的增强相,其长度及体积分数直接影响材料的摩擦磨损性能。本章按照汽车制动用衬片 GB5763-86,采用定速实验机模拟汽车制动实验,研究了短炭纤维长度、实验温度、纤维体积分数对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的影响。

5.2 实验方法

5.2.1 试样的制备

为了研究纤维长度,纤维体积含量对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的影响,实验制备了 7 组试样。其中 $5-1\sim5-3$ 号试样均采用 8 mm 长度的炭纤维,体积分数分别为 5%,10%,15%;而 $5-4\sim5-7$ 号试样具有相同的纤维体积分数 (15%),选取纤维长度分别为 2 mm, 5 mm, 8 mm, 12 mm。

5.2.2 性能测试

摩擦磨损测试在 QDM150 型定速摩擦试验机上进行,分别在 100 ℃、200 ℃、300 ℃下进行恒温实验。试样冲击强度测试按第二章 2.2.6 进行。

5.3 实验结果

随炭纤维含量的增加,材料摩擦磨损性能的变化如表 5-1 所示。

试样	体积分	温度	摩擦因	质量磨	线性磨	磨损率	冲击韧性
五件	数/%	(\mathbb{C})	数	损/g	损/mm	$/10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	/KJ·m ⁻²
5-1	5	100	0.585	0.35	0.154	0.599	2.38
5-2	10	100	0.591	0.28	0.091	0.349	2.85
5-3	15	100	0.570	0.32	0.116	0.442	2.63

表 5-1 不同炭纤维含量材料的摩擦磨损性能

从表 5-1 可以看出:纤维体积含量对材料的摩擦因数影响相对较小,而对材料磨损率的影响较大。随着炭纤维体积含量的增加,材料冲击韧性和摩擦因数先增后减,而磨损率先减后增,体积分数为 10%的 5-2 号试样具有最佳的摩擦性能,摩擦因数为 0.591,磨损率最低,为 0.349×10⁻⁷cm³·N⁻¹m⁻¹。

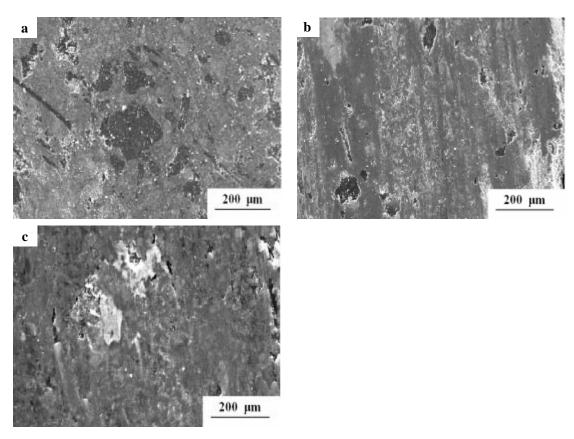
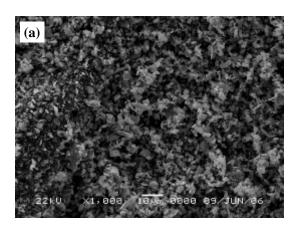
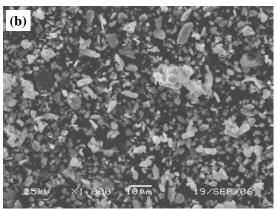


图 5-1 摩擦表面的 SEM 形貌 (a) - 试样 5-1; (b) - 试样 5-2; (c) - 试样 5-3

各试样的摩擦面形貌如图 5-1 所示,可以看出,三种试样摩擦表面区别不大,试样表面均形成了一定的摩擦膜,在摩擦表面弥散分布,但形成的摩擦膜不连续。





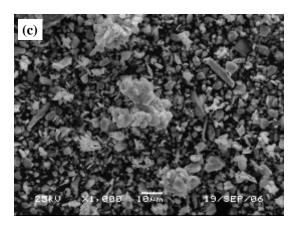


图 5-2 不同试样磨屑的 SEM 形貌 (a) - 试样 5-1; (b) - 试样 5-2; (c) - 试样 5-3

不同试样磨屑的 SEM 形貌如图 5-2 所示,可以看出,试样磨屑的粒径大小不一,主要为颗粒状与片状。5-3 号试样的磨屑中可见有少量被剪断的纤维,说明试样在摩擦过程中,随着纤维体积分数的增加,有少量的纤维被剪切,剥离下来,在摩擦剪切力的作用下被剪断形成磨屑。其中大块的絮状物质经能谱分析为Fe 的氧化物,认为是材料硬质相压入对偶犁沟切削形成的铁屑在高温下氧化所致。

, r, 1 , 1, 1,	体积分	温度	摩擦因	质量磨损	线性磨损	磨损率	冲击韧性
试样	数/%	(\mathbb{C})	数	/g	/mm	$/10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	$/KJ \cdot m^{-2}$
5-3	15	100	0.570	0.32	0.116	0.442	2.63
5-3	15	200	0.578	0.34	0.378	1.417	2.63
5-3	15	300	0.586	0.40	0.410	1.516	2.63

表 5-2 不同温度下材料的摩擦磨损性能

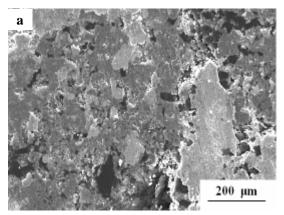
由表 5-2 可知,实验温度对 C/C-SiC 制动材料摩擦因素影响较小,磨损率的影响相对较大。随着实验温度的升高,材料的摩擦因数和磨损率均呈上升趋势。在 100 $^{\circ}$ C时,材料具有最低的磨损率(0.442×10⁻⁷cm³·N⁻¹·m⁻¹);而 300 $^{\circ}$ C时,材料的摩擦因数最高(0.586)。

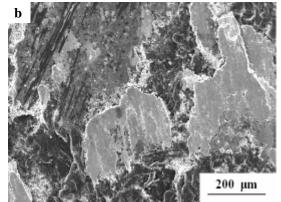
为研究炭纤维长度对制动材料摩擦磨损性能的影响,取炭纤维长度分别为 2 mm, 5 mm, 8 mm, 12 mm 进行摩擦实验,结果见表 5-3。

, r, 15,	纤维长度 温度	麻松田业	质量磨	线性磨	磨损率	冲击韧性	
试样 (mm)	(mm)	(\mathbb{C})	摩擦因数	损/g	损 mm	$/10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	$/KJ \cdot m^{-2}$
5-4	2	100	0.566	0.51	0.236	0.942	2.20
5-5	5	100	0.568	0.35	0.136	0.529	2.45
5-6	8	100	0.570	0.32	0.116	0.442	2.63
5-7	12	100	0.582	0.29	0.093	0.357	2.96

表 5-3 不同炭纤维长度下材料的摩擦磨损性能

由表 5-3 可以看出,随着炭纤维长度的增加,摩擦因数缓慢增大,材料的冲击强度也随之增大,而材料的磨损率递减。纤维长度为 12 mm 的 5-7 号试样具有最佳的摩擦磨损性能,摩擦因数为 0.582,磨损率为 $0.357\times10^{-7}\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{N}^{-1}\cdot\mathrm{m}^{-1}$ 。





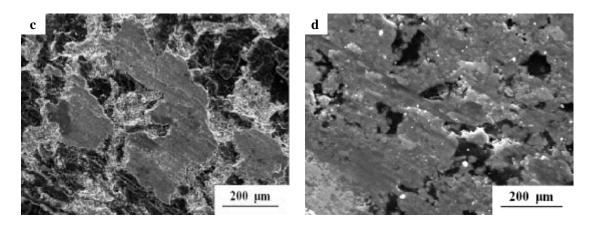


图 5-3 试样摩擦表面形貌 SEM 照片 (a) - 试样 5-4; (b) - 试样 5-5; (c) - 试样 5-6; (d) - 试样 5-7

图 5-3 所示为各试样的摩擦面形貌。由图可以看出,各试样摩擦表面类似,均形成了不连续的摩擦膜,说明纤维长度对材料摩擦过程中摩擦膜的形成影响不大。

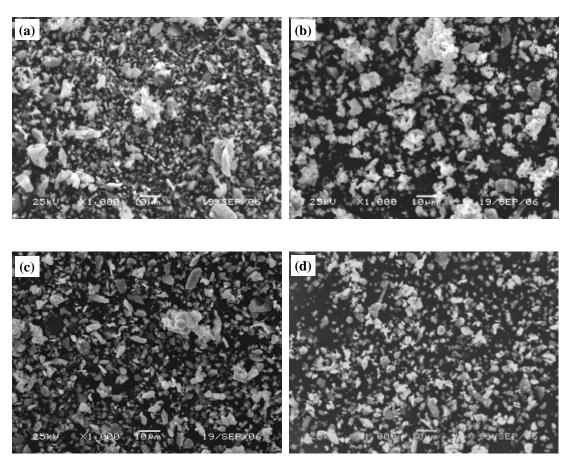


图 5-4 不同试样磨屑的 SEM 形貌 (a) - 试样 5-4; (b) - 试样 5-5; (c) - 试样 5-6; (d) - 试样 5-7

各试样磨屑的 SEM 形貌如图 5-4 所示。由图可见,当纤维长度从 2 mm 增加到 12 mm 时,磨屑变化不大,均以颗粒状与片状磨屑为主,并夹杂有大块絮状的铁的氧化物。

5.4 分析与讨论

5.4.1 炭纤维含量的影响

对于短纤维增强复合材料,纤维体积含量有个最佳值。一般认为:纤维量过少,纤维间距就会较大,对基体强化效果很小,甚至不起强化作用,反而成为杂质,造成弱化。有研究者指出^[57],当复合材料中纤维间距大于 0.8 mm 时,基体实际上得不到强化。因此,在基体中纤维必须有足够的体积分数。

材料在与对偶件的摩擦过程中,增强纤维将被剥离,拉拔和剪切,因而提供一定的摩擦力矩。当材料中纤维含量较低时,随着其含量的增加,增强纤维提供的摩擦力矩增大,摩擦因数也随着提高;同时,随着纤维的增多,在基体中均匀分布,其增强效果能更好的体现,这也有利于降低材料的磨损率。但当纤维含量超过一定限度时,由于炭纤维本身具有"乱层石墨"结构,表现出良好的自润滑和减摩性能。因此,随着炭纤维体积含量的继续增加,摩擦因数将会有所下降;同时由于纤维和其他组分之间是依靠树脂等胶粘剂粘合,树脂含量不变,当炭纤维体积含量增加时,粘结剂的含量相对减少,纤维与基体之间的粘结力将会下降,纤维更容易被剥离和拉拔,摩擦时纤维层也容易发生层间剥落,导致磨损率增大^[67];另外,纤维体积分数过大,混料时纤维容易团聚在一起,不易与其他组分混合均匀,致使摩擦性能不稳定,磨损率增大。

5.4.2 实验温度的影响

温度敏感性是考查汽车制动材料的一个重要方面,也是制动器可靠工作的一个重要指标。汽车制动时,刹车材料要吸收整个汽车的动能,大量的摩擦热可使刹车片的盘面温度达到 300 ℃以上,局部的"闪点"温度甚至可以达到上千度。如此严酷的环境可能导致刹车材料制动失效,因此有必要对制动材料在高温下维持摩擦系数的能力,即对材料的抗热衰退能力进行研究。

由表 5-2 可知,在各个温度点的恒温实验下,C/C-SiC 制动材料的平均摩擦系数差别不大。100 ℃、200 ℃及 300 ℃时,平均摩擦系数仍然在 0.5 以上,没有出现摩擦因数衰退现象。究其原因:温度升高使得对偶材料特别是钢对偶材料的塑性变形变得相对容易,单个接触峰点所受的剪切力降低,在相同的压力作用下,接触点更易于压入对偶材料,接触点尺寸变大,接触点的数目也增多,从而

增加了实际受磨面积,维持了高摩擦系数。磨损机制也从低温时的犁沟磨损转变为粘着磨损机制。

100 ℃时,材料的磨损可以认为是低温时对偶材料具有较高的硬度,塑性变形能力差。摩擦材料的接触微凸体要压入对偶并使之产生塑性变形必须承受高的剪切应力,由于接触面积小,微凸体分担高的压应力,因此微凸体易于断裂脱落,再以磨粒的形式造成材料新的磨损。而温度升高后,对偶材料塑性变形能力增强,摩擦过程中,材料与对偶之间的磨损由磨粒磨损转变为粘着磨损为主,导致材料磨损加剧。

5.4.3 炭纤维长度的影响

在短炭纤维增强复合材料中,纤维长度对复合材料有一定的影响。由纤维临界强度理论可知,只有当炭纤维的长度大于临界纤维长度 lc ,即能够达到最大纤维应力的最小长度时,纤维才能发挥其增强增韧的作用。根据纤维临界长度计算公式

$$l_c = \frac{d\sigma_f}{2\tau_i} \tag{5-1}$$

式中: l_c 为纤维的临界长度, σ_f 为炭纤维拉伸强度, τ_i 为阻止纤维拔出的剪切应力,d 为纤维直径。

在短炭纤维增强碳化硅基复合材料中^[70],一般取 σ_f =4 GPa, τ_i =20 MPa,d=7 μ m,得出 l_c =0.7 mm,即只要短炭纤维的长度 \geq 0.7 mm,其增强增韧作用就能发挥出来。

实验所选取炭纤维长度均大于 lc,从理论上讲,都能充分发挥炭纤维的增强作用,而纤维的增强作用可用增强系数 K 来表达 $^{[71]}$,即

$$S_c = K S_f V_f + S_m V_m$$
 (5-2)

式中: S_f , S_m , V_f , V_m 分别代表纤维、树脂的强度和体积分数,在 S_f , S_m , V_f , V_m 一定的前提下,复合材料的强度 S_c 取决于增强系数 K_s K 值的大小与纤维长度有关,纤维长度越长,K 值越大, S_c 越大。因此,在保证纤维长度大于临界纤维长度 I_c 的前提下,尽量使纤维有较大的长径比,以最大限度的发挥纤维的增强作用。即纤维长度越长,其增强增韧作用越明显。因此,相应材料的冲击强度也越高,而强度的提高则有利于提高材料的摩擦因数,降低磨损率。当纤维长度 $I>10\ I_c$ 时,短纤维复合材料的强度趋近于具有相同体积分数的连续纤维复合材料。

另外,炭纤维具有高的比强度、比模量,在滑动过程中不易折断。因此,不同长度炭纤维对应的摩擦材料的摩擦因数和磨损率主要取决于炭纤维与基体的

界面结合强度,在炭纤维体积分数一定的情况下,较长的炭纤维表面积较大,与基体接触面积大,结合强度高,因此相应的增强材料具有较高的摩擦系数,较低的磨损率。

5.5 本章小结

- 1) 定速摩擦实验中, C/C-SiC 材料能够保持较高且稳定的摩擦因数。
- 2) 短炭纤维体积含量对 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损性能有显著的影响,随炭纤维体积含量的增加,材料摩擦因数先升后降,磨损率先降后升。当纤维体积含量为 10%时,材料具有综合的摩擦磨损性能,摩擦因数为 0.591,磨损率为 0.349×10⁻⁷cm³·N⁻¹·m⁻¹。
- 3) 实验温度影响 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损性能,定速摩擦试验中,材料摩擦系数没有随着温度的升高发生衰退现象,随着实验温度的上升,材料的磨损率也随之增大。
- 4) 短炭纤维长度影响 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损性能,在本论文中,炭纤维长度为 12 mm 的材料具有最佳的摩擦磨损性能。

第六章 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损机理

6.1 概述

通过以上各章对 C/C-SiC 制动材料表面摩擦磨损性能以及相关特性的研究,了解到复合摩擦材料的构成极为复杂。在复合摩擦材料的组成材料中既有增加摩擦的组元,又有减少摩擦的润滑组元;既有大的纤维和颗粒,又有小的粉粒;既有导热较高的材料,又有导热低的材料,复杂的材料组成,决定了表面摩擦磨损的复杂性。

在制动过程中,摩擦力总是非均匀的分布在摩擦表面上,即使在较低的载荷下也存在损伤的摩擦表面区。因而,每一个摩擦过程都会不可避免的产生磨损。因此,要建立正确的计算方程或磨损的数学模型,首先必须建立可靠的物理模型,搞清磨损的机理。磨损机理是指在磨损过程中材料如何从表面破坏和脱落。这里主要包括两方面,一是在磨损过程中界面发生了什么物理、化学和物理化学的变化,界面上力的分布、大小和方向以及这些力在表面和次表层发生了什么作用。二是磨屑是怎么形成的,如何从界面上脱落下来。磨损的外部条件、环境因素以及材料本身的成分、组织、性能等因素是复杂的,而且在实际工况下往往同时不只是一种磨损机理在起作用。由于制动摩擦过程无法直接观察,表面瞬点温度的大小和局部温度的变化规律还不清楚,同时也缺乏关于接触区中物理和化学过程的精确了解,造成对磨损机理的认识不尽相同。

摩擦制动后,摩擦表面及磨屑的形貌能够反映不同的磨损机制,进而揭示表面破坏的原因和过程,因而为评价摩擦制动材料性能的好坏提供了重要的参考。然而,目前国内对于 C/C-SiC 刹车材料在摩擦磨损过程的现象和理论研究相对匮乏,缺乏系统性。因此,通过对摩擦表面的特征进行深入分析,进而揭示材料的摩擦磨损机制十重要。本章通过组织观察和分析,详细研究了 C/C-SiC 制动材料摩擦表面的成分、形貌特征,探讨了 C/C-SiC 刹车材料的几种主要的磨损机理。

6.2 摩擦表面特性

C/C-SiC 制动材料的表层成分、性质和结构对其摩擦磨损起着决定作用。根据磨屑尺寸的判断和表面形貌的观察,以表面温度的分布为基准,将摩擦表面由表及里划分为三层:高温摩擦层,裂纹层和基体^[72]。

高温摩擦层: 其表层温度在 300 ℃以上, 由于制动摩擦的高温(瞬点温度

可达 1000 ℃以上)和表面剪切力的作用,复合材料中残留的树脂在这一层已经基本上分解或炭化完毕。在这一层,表面的孔隙较多,具有很好的包容性,细小的颗粒很容易从表面脱落,填充孔隙形成较为完整的摩擦膜,或脱离接触表面形成磨屑。表面的正压力和剪切力主要由大颗粒的 SiC 磨粒和纤维来共同承担,基体只是起传递载荷的作用。

裂纹层: 其温度较摩擦层低, 高温摩擦层产生的热由这一层向材料内部传递, 巨大的温度梯度和热负荷, 使热降解反应加速进行。同时, 交替的改表表面层的 受热状态, 也使表面过度的膨胀和收缩, 导致材料结构的破坏, 在这一表面深度 处, 产生微裂纹。裂纹的扩展, 是在表面切向力(摩擦力)的作用下, 特别是在 承受表面主要载荷的大颗粒磨料和纤维的作用下, 小裂纹被扩大, 基体材料在这一层变得松散。

基体:基体温度较低,受摩擦热温度的影响较小,其温度范围一般都在 200 ℃以下,但基体在制动过程中受热也会使材料稍稍软化。



图 6-1 C/C-SiC 摩擦材料的表层结构模型

根据温度对 C/C-SiC 制动材料的表层结构划分,对于理解和分析摩擦磨损特性很有帮助。C/C-SiC 制动材料受热以后,材料的物理一机械性能都会发生很大的变化。由于材料整体的导热性不高,以上的表层划分厚度都在很小的范围内。因此,复合材料的各表层厚度一般都需要根据温度来确定。

6.3 摩擦机理

制动材料的发展一般认为经历了四个阶段:从合成材料、粉末冶金材料、C/C 复合材料发展到现在的 C/C-SiC 复合材料。粉末冶金刹车材料的研究较早,近几十年来,C/C 摩擦材料取得了长足的发展,并已成功装备在民航飞机以及一些高级赛车上,国内外科研工作者对 C/C 复合材料及粉末冶金刹车材料的摩擦

磨损机理进行了广泛的研究。20 世纪末,随着 C/C-SiC 复合材料应用于摩擦领域,其一系列优异的摩擦磨损性能引起了飞机、汽车和高速列车等领域的极大关注^[36]。但 C/C-SiC 复合材料的摩擦磨损机理的报道较少,存在着严重不足。

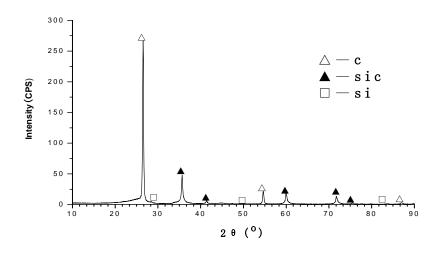


图 6-2 试样摩擦表面 X 射线衍射图谱

图 6-2 为试样摩擦表面的 x-ray 衍射图谱,从图中可以看出,摩擦表面主要由 C (石墨,树脂炭)、SiC 以及一些残留单质 Si 组成,这些组元在摩擦过程中起着不同的作用。(1)石墨。石墨由于晶格的层间距离较大,很容易沿层间解理,分离出薄层,可以起到很好的润滑作用,它能减小或完全消除粘结和卡滞,促使材料摩擦平稳,减小表面磨损。(2)树脂炭。树脂炭晶体结构不发达,结晶程度较低,为无定形炭,其硬度和强度均要高于石墨,主要起粘结各成分及调整摩擦系数的作用。(3)。SiC 作为材料中的硬质相,耐磨,强度高。在摩擦过程中能提高摩擦系数,起形成骨架和固定磨屑的作用。

鲍登和泰博所提出的摩擦粘着和犁沟理论认为^[73]: 当两个无润滑的固体表面在作相对运动时,产生的摩擦力由两个主要因素构成。一个因素是粘着,另一个因素是犁沟或变形,这两种力通常占摩擦力的 90%以上。

对 C/C-SiC 制动材料而言,复合材料的表面正压力主要由大的 SiC 颗粒和纤维来承受,金属对偶的表面微凸体嵌入其中形成接触点,在接触斑点上的局部压力提高,产生粘着;同时,接触表面也存在大量被剪断的硬质颗粒,从而引起磨料磨损,产生犁沟摩擦力。粗糙的表面、硬质颗粒、润滑材料石墨的涂抹,都影响了表面粘着的产生。因此,在复合材料与金属对偶盘产生的总摩擦力中的犁沟项所占的比例也很大。

综合前面讨论的 C/C-SiC 复合材料摩擦磨损性能的变化规律,认为 C/C-SiC 复合材料的摩擦力由两方面的因素决定:(1)磨粒和表面硬微凸体的犁沟作用;

(2) 摩擦平面的粘着作用。摩擦力应为两者分量之和:

$$F_{\beta\beta\beta} = F_{\lambda\delta} + F_{\lambda\delta}$$
 (6-1)

而根据现代摩擦理论^[74],滑动摩擦系数 μ 主要由 3 项组成:

$$\mu = \mu_a + \mu_p + \mu_r \tag{6-2}$$

式中, μ_a , μ_p , μ_r 分别是由粘着、犁沟和粗糙度引起的摩擦分量。其中的 μ_r 与摩擦表面状态有关而与材料组织关系不大,可视为一常数。犁沟分量 μ_p 的大小与微凸体形状和压入偶件表面深度有关。

结合图 6-3,对 C/C-SiC 复合材料的摩擦过程进行分析: 当摩擦作用开始时, 在较大的法向载荷作用下,表面微凸体的互相嵌入,其要发生变形才能克服静摩 擦力。由于有相对运动,部分微凸体的立即断裂而生成新的碎屑,这一过程导致 摩擦力的上升,制动曲线出现"前峰"现象。微凸体变形过程中产生的一部分碎 屑在载荷的作用下经压实、涂覆在摩擦表面形成了一层碎屑膜,膜的形成减小了

微凸体之间的直接接触,起到了一定的润滑作用,使得摩擦力下降,摩擦系数趋于稳定,制动曲线平稳。磨屑粒子来源于炭纤维、不同的基体炭、SiC以及一些单质 Si,它们的硬度存在着一定差异,硬质粒子(如 SiC, Si等)就会对摩擦表面产生"犁沟"作用(如图 6-4 所示),使得摩擦力上升。另外由于膜的形成,摩擦面通过膜而

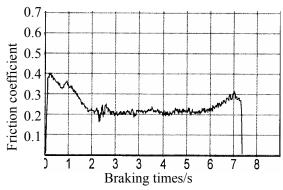


图 6-3 C/C-SiC 制动材料典型刹车曲线

紧密接触,发生粘着作用,使得摩擦系数升高,所以制动结束时曲线会有轻微的 "尾翘"现象。

结合第三章的摩擦磨损实验结果,样品 3-1 及对偶的摩擦表面是典型的磨粒磨损形貌 (见图 3-1(a,b))。其基本没有形成膜,摩擦表面主要是由犁沟作用产生的比较深的划痕,以表面微凸体接触为主,摩擦力来源于磨粒的犁沟作用,因此磨损很大。样品 3-3 (如图 3-19(d)) 摩擦表面上形成了少量较为连续的膜,划痕也相对较少较浅,磨粒细小均匀,摩擦时摩擦平面有一定的粘着作用,摩擦力主要来源于接触面的粘着作用,这也是其摩擦性能稳定的原因。而样品 3-4 摩擦表面的摩擦膜虽然没有 3-3 完整,真实接触面积减少,但其摩擦系数并没有降低,主要是因为硬质树脂炭颗粒的引入,犁沟分量 μ_p 增加,导致材料的摩擦系数基本保持不变。

6.4 磨损机理

复杂的材料组成和摩擦表面的高温使得 C/C-SiC 制动材料的磨损特性也极为复杂。一般来说,摩擦系数越高,摩擦所产生的剪切阻力越大,表层所受的切应力也越大,因而接触面材料的流失和破坏会越严重,产生的磨损越大,使用寿命也越短,因此摩擦与磨损是摩擦过程中密切相关又矛盾的两个方面。对摩擦材料而言,要求在达到一定摩擦系数 μ (一般认为 0.25~0.55) 的情况下,尽量的减少磨损。由于复合摩擦材料多成分多形态的结构特点,将根据各组分材料在摩擦中的作用来分析和解释其磨损机理。

本文认为 C/C-SiC 复合材料的磨损主要有以下几种形式。(1)微凸体的断裂。原始表面微凸体的脱落和在摩擦过程中产生的微凸体脱落导致磨损粒子的生成,微凸体可以在一次相互作用或多次、重复中脱落。(2) 磨粒磨损。磨损粒子中的硬质粒子对摩擦表面层产生犁沟作用,产生磨屑,形成摩擦膜。同时磨粒在载荷作用下压入摩擦表面,将表面挤出层状和鳞片状的磨屑。(3) 粘着磨损。当摩擦温度较高时,材料与金属对偶之间也会发生粘着现象,产生粘着磨损。(4) 氧化磨损。当摩擦温度较高时,也会导致一定的基体炭氧化,特别是当基体中的树脂还没完全炭化时,摩擦高温会进一步加剧材料的磨损。下文分别对这三种磨损机理进行了详细讨论。

(1) 磨粒磨损

磨料磨损一般是指硬的磨粒或微凸体在表面摩擦过程中,使表面材料发生损耗的现象。在一个摩擦表面与磨料接触所产生的磨损称为两体磨料磨损,磨料介于两表面之间所发生的磨损称为三体磨料磨损^[75]。

图 6-4a、图 6-4b 分别示出了 C/C-SiC 制动材料摩擦表面及其对偶材料的金相照片。从图中可以清楚地观察到犁沟,说明在摩擦过程中发生了犁削现象。由于材料中含有多种组元,而各组元的耐磨性能不同,特别是摩擦组元(SiC)的强度和硬度较高,因而具有比基体更好的耐磨性。在摩擦过程中,其与对偶金属盘表面之间会产生高应力接触,会在对偶金属盘表面产生深而长的划痕,即产生所谓的两体磨料磨损。另外,当较软的炭基体磨损后,更为耐磨的摩擦组元会突出于摩擦表面,在摩擦力的反复作用下,少数突出于表面的硬质颗粒破碎、脱落后在摩擦副之间滚滑并与摩擦面发生犁削作用,进而在摩擦表面形成了犁沟,构成了表面的三体磨料磨损。在制动摩擦表面,构成三体磨料磨损的磨料一般都处于既滚动又滑动的状态,与两表面接触产生低应力,在表面产生轻微的擦伤。在C/C-SiC 制动材料中,微凸体断裂及犁沟切削导致的磨料磨损是其磨损的主要形式。

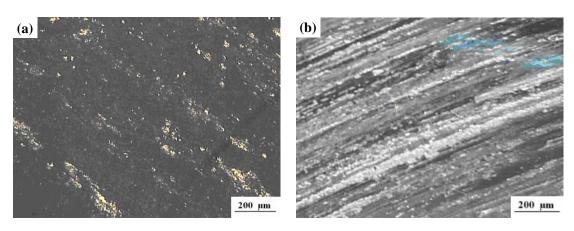


图 6-4 C/C-SiC 试样及钢对偶摩擦面金相照片 (a) - C/C-SiC 试样; (b) - 钢对偶

(2) 粘着磨损

当摩擦副表面相对滑动时,由于粘着效应所形成的粘着结点发生剪切断裂,被剪切的材料或脱落成磨屑,或由一个表面迁移到另一个表面,此类磨损统称为 粘着磨损^[54]。

根据粘结点的强度和破坏位置不同,粘着磨损有几种不同的形式,从轻微磨 损到破坏性严重的胶合磨损。他们的磨损形式、摩擦系数和磨损度虽然不同,但 共同的特征是出现材料迁移、以及沿滑动方向形成程度不同的划痕。

有关粘着结点形成的原因存在着不同的观点。Bowdon等人认为粘着是接触峰点的塑性变形和瞬时高温使材料熔化或软化而产生的焊合。也有人提出,温度升高后,由于物质离解所产生的类似焊接的作用而形成粘结点。Xpymob等人认为粘着是冷焊作用,不必达到熔化温度即可形成粘结点。有人提出粘着是由于摩擦副表面分子作用。也有人试图用金属价电子的运动或者同类金属原子在彼此结晶格架之间的运动和互相填充来解释粘着现象。虽然有关粘着机理目前还没比较统一的观点,但是粘着现象必须在一定的压力和温度条件下才会发生这一认识是相当一致的。

在制动过程中,通常摩擦表面的实际接触面积只有表观面积的 0.01%~0.1 %。对于重载高速摩擦副,接触峰点的表面压力有时可达 5000MPa,并产生 1000 ℃以上的瞬时温度。而由于摩擦副体积远远大于接触峰点,一旦脱离接触,峰点温度便迅速下降,一般局部高温持续时间只有几个毫秒。摩擦表面处于这种状态下,润滑油膜、吸附膜或其他表面膜将发生破裂,接触峰点产生粘着,随后在滑动中粘着结点破坏。这种粘着、破坏、再粘着的交替过程就构成粘着磨损。

在摩擦表面,虽然 C/C-SiC 复合材料中的炭纤维以及基体炭与刚对偶材料之间不会产生粘着。但是 C/C-SiC 制动材料在模拟刹车实验的高温高压下,其"闪

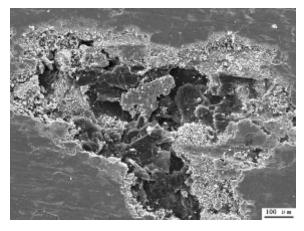


图 6-5 C/C-SiC 试样摩擦表面粘着现象

点"温度可达到 1000 ℃以上,出现 所谓的"冷焊"现象。图 6-5 为粘着 磨损表面的 SEM 图,可以看出摩擦 表面出现了严重的撕裂现象,说明该 处发生了剧烈的粘着磨损。在摩擦过 程中,摩擦表面上的氧化膜或其它沾 污膜会因表面剪切而遭到破坏,从而 显露出新鲜的表面。在物理键与化学 键的作用下,对偶与新鲜表面焊合, 在摩擦力作用下结合处被剪断,从而

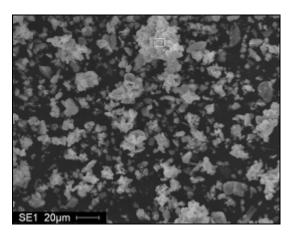
导致粘着磨损。粘着结点的破坏位置决定了粘着磨损的严重程度,而破坏力的大小表现为摩擦力,所以磨损量与摩擦力之间没有确定的关系。粘着结点的破坏情况十分复杂,它与摩擦副材料和粘结点的相对强度以及粘结点的分布有关。

(3) 氧化磨损

制动摩擦过程,也是动能转化为热能的过程,在摩擦表面产生的热量由表面向基体内部传递,由于 C/C-SiC 复合材料的热传导率较低,在表层会产生摩擦高温。在高温的作用下,炭纤维以及基体炭与空气中的氧起作用,形成的气体氧化物挥发导致材料的磨损。氧化反应是典型的表面反应,钢对偶材料中,表面的氧化铁层将氧和内层的铁隔开,从而降低了反应速度,因此其氧化磨损相对较小。

氧化磨损的大小取决于氧化膜连结强度和氧化速度。脆性氧化膜与基体连结的抗剪切强度较差,或者氧化膜的生成速度低于磨损率时,它们的磨损量较大。而当氧化膜韧性高,与基体连结处的抗剪切强度高,或者氧化速度高于磨损率时,氧化膜能起到减摩耐磨作用,所以氧化磨损量较小。

与 C/C 复合材料相比,C/C-SiC 复合材料的氧化磨损较小,因为在更高温度下,SiC 能氧化形成一层致密的 SiO₂ 薄膜,从而阻止了氧气进一步往基体扩散,但并不代表其没有氧化磨损。由图 6-6,图 6-7 可知,C/C-SiC 材料磨屑当中除了 C、SiC 以为,还含有大量的 Fe 的氧化物(Fe₂O₃,Fe₃O₄等)。说明在制动过程中,摩擦热使得摩擦表面也发生了一定程度的氧化。同时由于氧化使材料表面弱化,当与金属摩擦副在空气中对磨时,表面氧化所生成的氧化膜被磨掉以后,又很快的形成新的氧化膜,所以在氧化磨损进行的同时,导致其机械磨损亦增大。



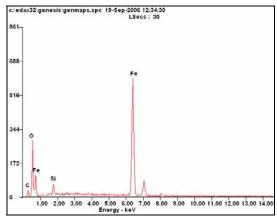


图 6-6 试样磨屑形貌及能谱图

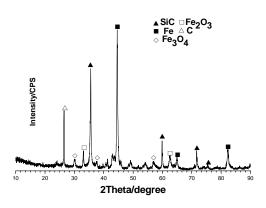


图 6-7 磨屑的 X 射线衍射图

综上所述,磨粒磨损、粘结磨损、氧化磨损是 C/C-SiC 制动材料的三种主要磨损形式,其中以磨粒磨损最为严重。虽然它们的磨损机理不同,但是其中任何一种形式的磨损都会给摩擦表面带来严重的破坏,造成磨损量过大、制动不平稳甚至失效等不良后果。

6.5 耐磨机理

材料的机械性能是通过弯曲实验,拉伸实验等测到的。它一般反映的是材料对长度裂纹的能力。而磨损涉及的是微凸体接触和微观擦伤过程,应力强度高但总能量小。因此,从磨损方面讲,材料对显微裂纹的抗力比对长裂纹的抗力更有意义。换言之,材料的耐磨性与其机械性能不会有良好的对应关系。但材料的机械性能相对比较容易测定,数据比较稳定。因此,建立材料耐磨性与其机械性能的某种联系仍有一定意义。

对陶瓷摩擦材料来讲,材料的耐磨性与机械性能关系比较难确定的另一因素就是磨损过程较复杂。材料耐磨性受速度、载荷、温度、接触几何尺寸形状、表

面粗糙度以及环境的影响。因此,它不是材料固有的特征,而是对整个摩擦系统的反映。例如,在低应力状态下,磨损机理主要为塑性变形,磨料磨损,以及亚 表层的裂纹萌生与扩展。而在高应力条件下,显微断裂及中等尺寸裂纹会导致表 面形成锥形裂纹,并发展为横裂纹,最终导致整体断裂。

依据上述分析,从提高材料耐磨性的角度出发,不同的磨损机理对材料的机械性能应有不同的要求。如提高硬度可以提高材料抵抗切削的能力,提高断裂韧性可增强对裂纹的扩展阻力。陶瓷材料的高硬度足以抵抗切削作用造成的磨损,因此适当增加材料中的硬质成分相的含量(如 SiC 的含量),可以提高材料的耐磨性能。同时,提高陶瓷材料的断裂韧性也是降低其磨损率的关键所在。另外,有研究者指出^[64],从摩擦学角度看,粗细颗粒的级配有利于光滑表面的获得与稳定,因此采用颗粒级配对的材料具有较低的磨损率。

6.6 本章小结

- 1)根据对 C/C-SiC 复合材料摩擦表面形貌的观察和分析,以表面温度为基准,将表面由表至里划分为三层:高温摩擦层,裂纹层和基体。
- 2) C/C-SiC 复合材料的摩擦机理是犁沟和粘着的共同作用,磨损以磨粒磨损为主。
- 3)提高 C/C-SiC 复合材料的耐磨性能,在不同的磨损机理下对材料的硬度、断裂韧性等机械性能的要求是不同的。提高材料的硬度以及断裂韧性可以有效降低材料的磨损率。

第七章 全文结论及研究展望

7.1 全文结论

本研究以制动材料的应用为背景,在课题组已有研究成果的基础上,进一步缩短制备周期、优化工艺路线以及降低生产成本。论文从 C/C-SiC 制动材料的材料组成和不同处理工艺入手,对影响材料摩擦磨损性能的重要组元进行了探讨。分别在 MM-1000 型摩擦实验机、QDM-150 定速摩擦实验机上模拟火车制动及汽车制动。借助扫描电镜、X 射线能谱仪、X 射线衍射、金相显微镜对摩擦表面形貌和表面成分进行了分析研究,得到以下主要结论:

- 1)在 C/C-SiC 复合材料中,材料的致密度决定其摩擦磨损方式,材料致密度的提高,有利于摩擦膜的形成,提高摩擦因数,降低磨损量。
- 2)短纤维增强复合材料中,纤维的分布状态是影响复合材料强度的一个重要因素。纤维分散能充分发挥纤维的增强作用,提高材料的整体强度,从而提高材料摩擦性能。
- 3)有机树脂在摩擦过程中有利于摩擦膜的形成,但热氧化磨损严重,导致 材料磨损加大。材料经过后续炭化,树脂转变成较硬的树脂炭,以磨粒的形式增 大摩擦力,同时可有效降低材料的磨损率。
- 4) SiC 含量对 C/C-SiC 制动材料的耐磨性有两方面的影响,一方面可以提高材料的硬度,从而提高耐磨性;另一方面,SiC 含量过高,导致材料的脆性加大,塑性降低,从而使材料抵抗表面剥落磨损的能力下降,加剧了材料的耐磨。所以 SiC 的含量对复合材料的摩擦磨损有一个最佳值。
- 5) 石墨种类影响 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损性能,其中采用颗粒石墨制备的材料具有最佳的摩擦磨损性能,而鳞片石墨制备的材料磨损相对较大。
- 6)在 C/C-SiC 复合材料中,适量单质 Si 的存在,能有效降低 C/C-SiC 复合材料的开孔隙率,提高材料的导热能力,并能提高材料的摩擦磨损性能。在摩擦过程中,SiC 以硬质点形式存在,起形成骨架和固定磨屑的作用,游离 Si 对 SiC 提供有效的支撑作用,同时,游离 Si 硬度较低且与基体的结合力弱,在摩擦过程中,很易脱落形成磨屑并填充于 SiC 颗粒间,有利于形成摩擦膜,从而降低材料的磨损率。
- 7) 短炭纤维长度及体积含量对 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损性能有显著的影响, 随炭纤维体积含量的增加, 材料摩擦因数先升后降, 磨损率先降后升。采用长纤维制备的材料具有较好的摩擦磨损性能。

- 8)实验温度影响 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损性能,定速摩擦试验中,材料摩擦系数没有随着温度的升高发生衰退现象;随着实验温度的上升,材料的磨损率也随之增大。
- 9) C/C-SiC 制动材料的摩擦机理是犁沟和粘着的共同作用,磨损以磨粒磨损为主。提高材料的硬度以及断裂韧性可以有效降低材料的磨损率。

7.2 展望与建议

摩擦学是一门多学科、跨学科的边缘科学,它包括机械学、传热学、接触力学、弹塑性力学、表面物理化学等,而且许多方面都涉及到微观和动态方面。制动摩擦是摩擦学的一个重要分支,在各类制动器中,复合摩擦材料(PMC)使用的比例高达 90%以上。而 C/C-SiC 复合材料是由几种机械、物化性能不同的组元组成,其表面摩擦磨损特性极为复杂。

C/C-SiC 复合材料最早是以热结构材料的身份出现,作为摩擦材料, C/C-SiC 制动材料的研究则刚刚起步, 其摩擦磨损机理及制备技术还欠完善。因此, C/C-SiC 复合材料作为一种新型的制动材料,要想达到大规模的实际应用阶段, 除了建立较为完整系统的理论外,其制备技术的进一步完善及低成本化是关键。 要想降低材料的生产成本,一般可以从两方面入手。第一,采用制备周期较短的 生产工艺,因为生产周期是制约材料成本的重要因素:第二,采用价格相对便宜 的原材料。鉴于此,本课题组首次探索采用温压一原位反应法制备 C/C-SiC 制动 材料,发现与其他方法相比,制备周期大大缩短,成本大幅度降低,是一种最具 成本优势的制备方法。另外,在保证材料优异的摩擦磨损性能的同时,可以尝试 采用更加低廉的原材料,如采用预氧丝代替组份中价格较贵的炭纤维,以及采用 更加便宜的酚醛树脂等。此外,国外有碳化硅纤维增强碳化硅基复合材料的报道, 建议开展短切碳化硅纤维增强碳化硅基复合材料,与炭纤维增强复合材料相比, 其具有明显的优势,首先,其增强体与基体是完全相容的: 其次,其热膨胀系数 差别不大,课防止裂纹的产生;最后,碳化硅纤维的氧化性能远好于炭纤维,不 会在制备过程中因为氧化而导致性能下降。总之,在不久的将来,C/C-SiC 制动 材料必将有着更加广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Hussam, Krenkel. Development of CC-SiC Brake Pads for High performance elevators[J]. Applied Ceramic Technology, 2005, 2 (2): 105-113.
- [2] (苏)费多尔钦科. 现代摩擦材料[M]. 徐润泽. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
- [3] 曾德麟. 粉末冶金材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989.
- [4] Miller R A. Thermal barrier coating for aircraft engines history and directions[J]. Thermal Spray Tech, 1997, 6(1): 35-42.
- [5] A.Jenkins, Powder-Metal Based Friction Material, Powder Metallurgy[J], 1969, 12(4): 34-40.
- [6] 肖鹏,熊翔,张红波,等. C/C-SiC 陶瓷制动材料的研究现状与应用[J]. 中国有色金属学报,2005,15(5):667-674.
- [7] 张亚妮,徐永东,楼建军,等. 碳/碳化硅复合材料摩擦磨损性能分析[J]. 航空材料学报,2005,25(2):49-54.
- [8] 何新波,张长瑞,周新贵. 裂解碳涂层对碳纤维增强碳化硅复合材料力学性能的影响[J]. 高技术通讯,2000,9:92-94.
- [9] 刘文川,邓景屹. 热结构复合材料的低成本制备(高效、低成本、快速制备 C/C, C-SiC 系列热结构复合材料)[J]. 材料导报,2000,14(4):59-60.
- [10]宋麦丽,王涛,闫联生,等. 高性能 C/SiC 复合材料的快速制备[J]. 新型 炭材料,2001,16(2):57-60.
- [11] Krenkel W, Heidenreich B, Renz R. C/C-SiC composites for advanced friction systems[J]. Advanced Engineering Materials, 2002, 4(7): 427-436.
- [12]姜广鹏,徐永东,张军战. 反应溶体浸渗法制备 C/SiC 复合材料的显微结构与摩擦性能[J]. 玻璃钢/复合材料,2005,1:25-28.
- [13] Krenkel W, Berndt F. C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems[J]. Material Science and Engineering A, 2005, 412(1-2): 177-181.
- [14] W. Krenkel, T. Henke. Design of high performance CMC brake discs. Key engineering materials. 1999, 164-165: 421-424.
- [15] Thomas Campbell, Joseph Ting, James Min, et al. Dynamic properties of 3-D reinforced C/SiC for the RS-2200 Linear Aerospike engine. In: The 24th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and

- Structures, 2000: 517-524
- [16]徐润泽. 粉末冶金结构材料学[M]. 中南工业大学出版社,2002.
- [17] NAKANO, KIKUO. Fabrication and mechanical properties of carbon fiber-reinforced silicon carbide composites[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1992, 100 (4): 472-475.
- [18]王零森, 黄培云. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2000.
- [19]梁波. 反应合成法制备先进陶瓷[J]. 材料科学与工艺. 2000, 8 (3): 84-87.
- [20]朱时珍,李俊红,于晓东. 连续碳纤维增强碳化硅复合材料的制备与性能研究[J]. 北京理工大学学报,2002,22(4):422-425.
- [21] SANOKAWA YUTAKA. Application of continuous fiber rein-forced silicon carbide matrix composites to a ceramic gas turbine model for automobiles[J]. Ceram Eng Sci Proc, 1997 (4): 221-228.
- [22] 张立同. CVI 法制备三维碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24 (10): 485-489.
- [23] HARNISCH B. Ultralight weight C/SiC mirrors and structures[J]. ESA Bulletin 95, 1998, (8): 148-152.
- [24] DURAN A, APARICIO M. Reinfiltration processes for polymer derived fiber reinforced ceramics[J]. Key Engineering Ma-terials, 1997, 127-131(1): 287-294.
- [25]马青松,陈朝辉,郑文伟,等. 先驱体转化法制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的研究[J]. 材料科学与工程,2001,19(4):110-115,121.
- [26]马江.先驱体液相浸渍工艺制备纤维增强碳化硅基复合材料[D]. 长沙: 国防科技大学,2000.
- [27] ORTONA A. SiC-SiCfCMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques: process optimization [J]. Fusion Engineering and Design, 2000, 51-52: 159-163.
- [28]宋麦丽,王涛. 高性能 C/SiC 复合材料的快速制备[J]. 新型碳材料,2001,16(2): 57-60.1999.126-131.
- [29] Stinton D P, Caputo A J, and Lowden R A. Synthesis of fiber-reinforced SiC composites by chemical vapor infiltration. Am. Ceram. Soc. Bull, 1986; 65(2): 347-350.
- [30] Mazdiyasni, K.S. Fiber reinforced ceramic composites: materials, processing and technology. New jerssy. Noves publications, 1990: 397-445.
- [31] 余惠琴,陈长乐,邹武,等. C/C-SiC 复合材料的制备与性能. 宇航材料工艺. 2001 (2): 28-32.
- [32]徐永东. 三维 C/SiC 的制备与性能[D]. 西安, 1996, 西北工业大学.

[33] 邹林华, 黄伯云, 黄启忠等.国外 C/C 复合材料摩擦学的研究现状[J].摩擦学学报, 2001, 21(2):157-160.

- [34]全永昕,施高义. 摩擦磨损原理[M]. 杭州: 浙江大学出版社,1988.147-155.
- [35] Heidenreich, B. Krenkel, W. Delopment of C/C-SiC Materials for Friction Applications, Euromat 99, Munich, September 27-30,1999.
- [36] 肖鹏,熊翔,任芸芸. 不同成分对 C/C-SiC 材料摩擦磨损性能行为的影响与机理[J]. 中国有色金属学报,2005,15(7):1040-1044.
- [37] Krenkel W, Heidenreich B, Renz R. C/C-SiC composites for advanced friction systems[J]. Advanced Engineering Materials, 2002, 4(7): 427-436.
- [38] Krenkel W, Berndt F. C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems[J]. Material Science and Engineering A, 2005, 412(1-2): 177-181.
- [39] 范尚武,徐永东,张立同. C/SiC 摩擦材料的制备及摩擦磨损性能[J]. 无机材料学报,2006,21(4):927-933.
- [40] 张亚妮, 徐永东, 楼建军, 等. 碳/碳化硅复合材料摩擦磨损性能分析[J]. 航空材料学报, 2005, 25 (2): 49-54.
- [41]任芸芸. 原位反应法制备 C/C-SiC 复合材料的摩擦性能及氧化性能研究[D]. 长沙: 中南大学,2004.
- [42] Rainer Gadow. Current status and future prospects of CMC brake composites and their manufacturing technologies. Ceramic engineering and society proceeding, 2000, 21(3): 15-29.
- [43]吴庆军. 汽车制动用 C/C-SiC 复合材料的制备及其性能研究[D]. 长沙:中南大学,2005.
- [44] 王林山. RMI 法制备 C/C-SiC 复合材料及性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2003.
- [45]陈东. 复合摩擦材料表面摩擦磨损特性与机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2005.
- [46]魏全金编. 材料电子显微分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997, 149-165
- [47] Krenkel W, Henke T, Wason N. In-siut joined CMC composites[J]. Key Engineering Materials, 1997, 127-131: 313-320.
- [48] Naslain R R. Processing of ceramic matrix composites [A]. Niihara K, Nakano K. High Temperature Ceramic Matrix Composites (s) [C]. The Ceramic Society of Japan, 1999, 3-8.
- [49] LIU Wen-chuan, WEI Yong-liang, DENG Jing-yi. Carbon-fiber-reinforced C-SiC binary matrix composites[J]. Carbon, 1995, 33 (4): 441-447.

[50] Krenkel W, Henke T. Design of high performance CMC brake discs[J]. Key Engineering Materials, 1999, 164-165: 421-424.

- [51] 吴庆军, 熊翔, 肖鹏. 低温模压法制备的 C/C-SiC 复合材料的摩擦磨损性能 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, 10(6): 365-369.
- [52]关振铎,张中太,焦金生. 无机材料物理性能[M]. 北京:清华大学出版社, 2002, 131-150.
- [53]李江鸿,熊翔,巩前明,等.不同基体炭 C/C 复合材料的摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报,2005,15(3):446-451.
- [54] Hussam, Krenkel. Development of CC-SiC Brake Pads for High performance elevators[J]. Applied Ceramic Technology, 2005, 2 (2): 105-113.
- [55]全永昕,施高义.摩擦磨损原理[M]. 杭州:浙江大学出版社,1988.147-155.
- [56]温诗铸,黄平.摩擦学原理[M].北京:清华大学出版社,2002.
- [57]黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 430-442.
- [58] Evans A.G., Marshall P.B. Wear mechanism in ceramics. In Proc of Int Conf on Fundementals of Friction and Wear of Materials[J]. Pittsburgh: ASME, 1980, 439-452.
- [59] 俞忠新,黄雅伦,王来芝. 我国汽车摩擦材料的现状与发展[J]. 武汉汽车工业大学学报,1999,21(1):89-91.
- [60]陈海燕. 纤维增强树脂基摩擦材料性能及其摩擦学研究[D]. 济南: 山东大学, 2003.
- [61] 刘涛, 罗瑞盈, 李进松, 等. 炭/炭复合材料的热物理性能[J]. 炭素技术, 2005, 5 (24): 28-33.
- [62]陈军,姚萍屏,盛洪超,等.碳对铜基粉末冶金摩擦材料性能的影响[J]. 材料热处理,2006,35(14):13-16.
- [63]姜广鹏,徐永东,张军战. 反应溶体浸渗法制备 C/SiC 复合材料的显微结构 与摩擦性能[J]. 玻璃钢/复合材料,2005,1:25-28.
- [64]桑可正. 碳化硅复相陶瓷的摩擦磨损行为和机理[D]. 西安: 西安交通大学, 2000.
- [65] Hogmark S, Olsson M. Tribological performance of ceramical materials in face seal applications. In: Hawthorne H M, Troczynski T. Adcanced ceramics for structural and tribological applications. British Columbia: The Metallurical Society of CIM, 1995. 199-213.
- [66] 粱锦华, 黄启忠, 苏哲安, 谢志勇. 短纤维 C/C-SiC 复合材料的组织结构与断裂机制[J]. 中南大学学报, 2005, 36(6): 924-928.

[67] 肖鹏,徐永东,黄伯云. CVI 法快速制备 C/SiC 复合材料[J]. 硅酸盐学报,2002,30(2):240-243.

- [68] Schulte-Fischedick J, Zem A, Mayer J, etal. The morphology of silicon carbide in C/C-SiC composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 332 (1-2): 146-152.
- [69]关庆丰,李晓宇,李光玉,刘亦丰等. 炭纤维增强摩阻材料的摩擦磨损特性研究[J]. 摩擦学学报,1999,19(1):87-90.
- [70]周长城,周新贵,于海蛟,邹世钦. 短炭纤维增强碳化硅基复合材料的制备 [J]. 高科技纤维与应用,2004,29(4):35-38.
- [71] 贺福, 王茂章. 炭纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1995. 195-196.
- [72]陈东. 复合摩擦材料表面摩擦磨损特性与机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2005.
- [73] E.P.鲍登, D.泰伯著, 陈绍澧等译, 固体的摩擦与润滑及其续篇[M]. 北京: 机械工业出版社, 1982 及 1986.
- [74] Saka N. Effect of microstructure on friction and wear of metals. In: Suh N P, Saka N. Fundamentals of Tribology, Cambridge: The MIT Press, Massachusetts Institute of Technology, 1978. 135-170.
- [75]邵荷生,张清编著,金属的磨料磨损与耐磨材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 1988.

致 谢

本论文是在导师熊翔教授的悉心指导下完成的。从论文的选题,具体工作的 开展,文章的发表,论文的撰写都凝聚着熊老师的心血。导师渊博的学识、严谨 的治学态度和高尚的品德情操使本人受益匪浅,在此,向熊老师致以衷心的感谢 和敬意。

衷心感谢肖鹏教授在实验过程和论文撰写过程中的悉心指导,肖老师严谨的 思维、敏锐的洞察力及对学生的理解和关怀是我学习的楷模!在此,向肖老师表 示深深的感谢。

感谢张洪波、姚萍屏、李国栋、尹健、陈招科、闫志巧、时启龙、旷文敏、谢建伟、曾玉林、辛伟、付美容、赵磊、龙莹、李专、王雅雷等老师和师兄弟妹的帮助和支持。粉末冶金国家重点实验室的褚胜林、张翔老师和博云新材料股份有限公司摩擦实验室的全体工作人员在实验过程中也给与了我极大的方便和帮助,在此向他们一并表示深深的谢意。

最后,深深感谢父母的养育之恩,以及在生活上和精神上给我极大的鼓励和 支持,正是你们无微不至的关怀使我能全身心的投入到学习和工作中去。

> 杨 阳 2007年5月于粉冶院

攻读硕士学位期间发表论文

- 1. **杨阳**,熊翔,肖鹏,等. 炭化工艺对 C/C-SiC 制动材料摩擦磨损性能的影响. 粉末冶金材料科学与工程. 2007 年 04 期
- 2. **杨阳**,熊翔,肖鹏,等. 短炭纤维增强 C/C-SiC 制动材料的摩擦磨损性能研究. 中国有色金属学报(已录用)