

分类号 _____
U D C _____

密级 _____
编号 _____

中南大學

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士学位论文

论文题目 汽车制动用 C/C-SiC 复合材料
的制备及性能研究

学科、专业 材料学

研究生姓名 吴庆军

导师姓名 熊翔教授

副导师姓名 肖鹏教授

2005年3月

摘 要

C/C-SiC 复合材料是国际新材料领域重点发展的一种新型材料,兼具功能和结构特性,综合性能优异,作为摩擦材料,极具应用前景。将其用作汽车制动材料,制备成本是主要制约因素。为了突破价格瓶颈,同时又能充分发挥其性能优势,可从原材料和制备工艺两个方面展开工作。本研究在综述汽车制动材料研究进展及 C/C-SiC 复合材料主要制备工艺的基础上,以短纤维替代连续纤维编制体,通过模压成型—反应烧结制备了 C/C-SiC 复合材料,并对 C-Si 反应机理和材料性能进行了较深入的研究和探讨。本研究的主要内容和结论如下:

1) 以短碳纤维、石墨粉、硅粉及粘结剂为原料均匀混合,经低温热压成型,800℃炭化处理,1500℃反应烧结制得 C/C-SiC 复合材料,再通过增密处理制备除了致密度达到 80%以上,密度大于 1.8g/cm³ 的 C/C-SiC 复合材料。同时借助扫描电镜 (SEM)、X 射线能谱 (EDAX)、X 射线衍射 (XRD)、金相显微镜 (OM) 等测试手段,研究分析了材料的组成、形貌及纤维与基体界面,探讨了热处理时 C-Si 反应机理。

2) 对复合材料在制动受载过程中涉及到的压缩、剪切和弯曲等力学性能进行测试,讨论了材料的破坏机理,研究了纤维分布状况、增密效果及 SiC 含量等因素对材料力学性能的影响。结果表明:纤维的分布状况决定材料的弯曲失效模式;材料致密度对压缩、剪切性能的影响呈相似的变化趋势。

3) 借助 MM-1000 型摩擦试验机对 C/C-SiC 复合材料进行了摩擦磨损性能测试,考察了干态和湿态两种状态下的摩擦磨损性能,研究了基体致密度、SiC 含量及环境湿度对材料摩擦行为的影响及相关的摩擦磨损机理。结果表明:基体致密度越大,复合材料磨损率越低;随 SiC 含量的增加,摩擦系数增加;材料在湿态下仍然能维持 0.3 的高摩擦系数。

4) 依据汽车行业标准 QC/T582 进行汽车模拟制动实验,考察了复合材料的摩擦磨损性能。研究发现材料具有较高的摩擦系数 (0.3~0.5) 和优异的抗衰退性能,衰退率低于 15%,衰退恢复差率接近 0;高 SiC 含量 (27vol%) 能够在单位摩擦面上提供更多的硬质支撑点,因此有利于提高材料的摩擦系数及其稳定性。

5) 在汽车模拟制动实验的基础上,选择综合性能较好的试样,考察了定速状态下,其摩擦系数维持恒定的能力。结果表明:在 100~350℃ 的相同温度下,材料的摩擦系数在 0.55~0.65 之间波动,较为稳定;摩擦系数对温度变化不很敏感,不同温度下的摩擦系数基本没有发生变化 (小于 0.05);磨损率随温度的升高而降低。

关键词: C/C-SiC 复合材料, 反应烧结, 摩擦磨损, 台架实验, 定速实验

ABSTRACT

Carbon/carbon-silicon carbide(C/C-SiC) composite is a novel material developed in the new material field and has great prospect in brake fields due to excellent mechanical properties, especially outstanding friction-wear behavior. However, the processing cost of C/C-SiC composite restricts its domain use, and in order to break such limitation and apply it as auto brake materials, short fiber and reactive sintering could be adopted instead of continuous fiber felt and RMI(reactive melt infiltration) . In this paper, on the basis of the reviews on two respects: auto brake materials development and main manufacture way of C/C-SiC composite, the research work was focused on preparation technologies, carbon-silicon reaction mechanism and friction behaviors, and the main contents were as followings:

1、 C/C-SiC composites was manufactured through three major steps : mixing silicon powder 、 carbon powder、 short carbon fiber and binder, molding compaction and reactive sintering at 1500°C. After continued dealing the densification ratio reaches 80% or above. The morphology, composition, structure of composite and interface were investigated by SEM, EDAX, XRD and OM. Meantime, discussed the reaction mechanism between carbon and silicon.

2、 Performed friction and wear experiment by MM-1000 test-bed with simulated train braking condition. Investigated tribology and wear performance or composite under dry and moist state. Explored the influence of matrix densification ratio, SiC content and surrounding humidity to frictional behavior of composite respectively. It was found that: dense matrix could help to decrease wear; high SiC content is favor to promote friction coefficient; composite still preserve the coefficient under moist surrounding.

3、 Simulated auto braking test was carried out according automobile industry standard QC/T582. Explored three most important aspect including brake efficiency, friction coefficient fade and recovery. Composite exhibit an excellent anti-fade performance and high friction coefficient. High SiC content could provide more hard sustaining point

which is benefit to maintain a high friction coefficient and its stability.

4、 In order to eliminate exterior effluence and comprehend braking characteristic of composite itself, fixed velocity friction test was adopted. The result showed that: friction coefficient could keep stable in the same temperature. The composite doesn't have a acute sensitivity to temperature, friction coefficient just have a little difference at different temperament. Wear have a reverse trend with temperament variation.

5、 Tested the major mechanics performance of composite such as bending strength, compressive strength and shear strength which is related to braking. Developed the mechanism of material invalidation. Discussed the function of fiber distributing and orientation, densification result and SiC content during material breakage.

Key words: C/C-SiC composite, reactive sintering, friction and wear, inertia friction tes, fixed velocity friction test

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT	III
目 录.....	V
第一章 文献综述.....	1
1.1 前言	1
1.2 汽车制动器及制动性能 ^[1]	2
1.2.1 鼓式制动器.....	2
1.2.2 盘式制动器.....	3
1.2.3 汽车制动性能.....	4
1.3 汽车摩擦材料的发展状况	4
1.3.1 国外汽车摩擦材料的发展现状	5
1.3.2 国内汽车摩擦材料的发展现状与趋势	6
1.3.3 半金属制动材料的性能特点.....	7
1.3.4 陶瓷制动材料的发展.....	8
1.4 C/C-SiC 复合材料及其主要制备方法	9
1.4.1 粉浆—热压法 ^[26-27]	9
1.4.2 化学气相渗透法 (CVI)	10
1.4.3 液态聚合物浸渗法 (LPI)	10
1.4.4 反应熔渗工艺 (RMI)	11
1.4.5 综合工艺.....	12
1.5 研究背景.....	13
1.6 研究内容.....	14
第二章 C/C-SiC 复合材料的制备及性能检测.....	15
2.1 原材料和实验设备.....	15
2.1.2 实验设备.....	15
2.2 材料制备.....	16
2.2.1 材料成份设计.....	16
2.2.2 制备工艺设计.....	18
2.3 材料的性能测试方法.....	22
2.3.1 体积密度和开孔率的测定.....	22
2.3.2 X 射线衍射分析.....	22
2.3.3 摩擦磨损性能测试.....	23
2.3.5 力学性能测试.....	25
2.3.6 扫描电子显微镜 (SEM) 观察.....	25
2.3.7 金相观察.....	26
第三章 C/C-SiC 复合材料的组织结构及形成机理.....	27
3.1 组织结构.....	27
3.1.1 基体形貌.....	27

3.1.2 纤维形貌.....	30
3.1.3 纤维/基体界面形貌.....	33
3.2 C-Si 反应过程特征.....	35
3.3 结论.....	35
第四章 C/C-SiC 复合材料的力学性能.....	36
4.1 前言.....	36
4.2 试样概况.....	37
4.2.1 试样制备.....	37
4.2.2 取样.....	37
4.3 弯曲性能.....	37
4.3.1 实验结果.....	37
4.3.1 材料失效机理分析.....	38
4.3.2 应力-应变曲线分析.....	40
4.4 压缩性能.....	41
4.4.1 实验结果.....	41
4.4.2 材料失效机理分析.....	42
4.5 剪切强度.....	46
4.5.1 实验结果及分析.....	46
4.6 本章小结.....	48
第五章 C/C-SiC 复合材料的摩擦性能.....	49
5.1 前言.....	49
5.2 摩擦磨损性能测试.....	49
5.2.1 检测分析.....	49
5.2.2 结果与讨论.....	50
5.2.3 结论.....	55
5.3 汽车模拟制动.....	55
5.3.1 实验条件.....	55
5.3.2 实验结果.....	57
5.3.3 分析讨论.....	59
5.3.4 结论.....	63
5.4 定速摩擦实验.....	63
5.4.1 实验条件.....	64
5.4.2 结果与讨论.....	64
5.4.3 结论.....	66
第六章 结 论.....	67
参考文献.....	69
致 谢.....	74
攻读学位期间硕士期间发表论文.....	75

第一章 文献综述

1.1 前言

制动系统是汽车行车安全的重要保障,汽车的制动是通过摩擦材料与制动盘之间的摩擦力,把动能转化为热能或者其他形式的能量散失来实现的。显然,汽车能否及时有效的刹车与摩擦材料的摩擦磨损性能紧密相关。

制动摩擦材料吸收汽车动能而使本身温度升高,这就要求材料在不同的温度下保持足够、稳定或者变化很小的摩擦系数,以保证安全和乘坐舒适度;从经济学的角度考虑,又要求小的磨损值以确保持久耐用。因此,制动摩擦材料性能的好坏直接关系到汽车系统运行的可靠性和稳定性。

中国汽车工业协会统计数据显示,2004 国产汽车产销量分别达到 507.05 万辆和 507.11 万辆,同比分别增长了 14.11%和 15.50%。

根据国家经贸委发布的汽车工业“十五”(2001~2005 年)规划,到 2005 年,汽车工业增加值将达 1300 亿元,占国内生产总值的 1%。其中,轿车的发展速度将大大高于汽车工业的平均增长率。到 2005 年,中国的轿车产量将突破 110 万辆,比去年增长八成多。汽车行业继续成为拉动国民经济持续、快速、健康成长的“火车头”。

中国国务院发展研究中心产业经济研究部提供的“中国汽车市场需求预测”显示,中国汽车市场需求完全可能保持 20 年,甚至更长时间的持续、稳定、快速增长。

汽车工业是当今世界上产品零部件构成以万计、产量以千万计的技术复杂的综合性大批量高质量生产的部门,有着其他行业无法比拟的庞大关联作用,它的“上游”可带动原材料、电子、机械设备制造、管理技术等的发展,其“下游”可以推动道路、运输、旅游、停车场、维修点、加油站、金融保险等服务业的发展,总之,汽车工业对国民经济和社会发展有着巨大的带动作用这一客观事实得到了发达国家(美、日、德、法)的实践证明。汽车工业在一定意义上也是衡量一个国家工业化水平、经济实力和科技水准高低的重要标志之一。

汽车工业的迅猛发展给汽车零部件产业带来了广阔的发展空间和广大的市场需求量。制动摩擦材料作为汽车的主要零配件之一,其发展与汽车工业的发展紧密相关并同步发展。因此,汽车工业的发展态势给汽车制动材料产业带来了新的机遇和挑战。目前,汽车朝高速、高效、节能、轻型化方向发展。汽车制动系统也从四轮鼓式转变为前盘后鼓式或四轮盘式制动,制动材料必须紧密配合汽车制动系统的发展变化而不断提高性能以满足要求。

1.2 汽车制动器及制动性能^[1]

目前汽车制动器有两种形式，鼓式制动器和盘式制动器。二者各有千秋，但随着轿车车速的不断提高，近年来采取盘式制动器的轿车日益增多，尤其是中高级轿车，一般都采用盘式制动器。

1.2.1 鼓式制动器

鼓式制动器是最早形式的汽车制动器，在盘式制动器还没有出现之前，它已经广泛用于各类汽车上，但由于结构问题使它在制动过程中散热和排水性能差，容易导致制动效率下降。因此，在轿车领域上已逐渐退出让位给盘式制动器。但由于成本较低，仍然在一些经济型轿车中使用，主要用于制动负荷较小的后轮。

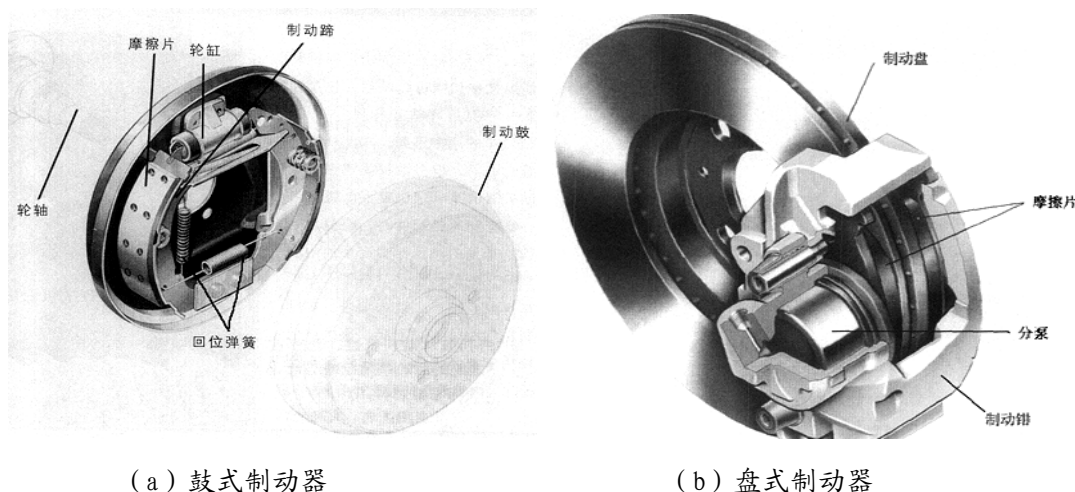


图 1-1 汽车制动器

典型的鼓式制动器主要由底板、制动鼓、制动蹄、轮缸（制动分泵）、回位弹簧、定位销等部件组成（如图 1-1a 所示）。底板安装在车轴的固定位置上，它是固定不动的，上面装有制动蹄、轮缸、回位弹簧、定位销，承受制动时的旋转扭力。每个鼓有一对制动蹄，制动蹄上有摩擦衬片。制动鼓则是安装在轮毂上，是随车轮一起旋转的部件，它由铸铁做成，形状为圆鼓状。当制动时，轮缸活塞推动制动蹄压迫制动鼓，制动鼓受到摩擦减速，迫使车轮停止转动。

现在的轿车一般将鼓式制动器用于后轮（前轮用盘式制动器）。鼓式制动器除了成本较低之外，还有一个优点，就是便于与驻车制动组合在一起。凡是后轮为鼓式制动器的轿车，其驻车制动器也组合在后轮制动器上。这是个机械系统，它与车上的制动液压系统完全分离。利用手操作杆或驻车踏板拉紧钢拉索，操纵鼓式制动器的杠杆扩展制动蹄恢复原位，制动力消失。

1.2.2 盘式制动器

简单来讲，汽车制动就是利用摩擦将动能转换成热能，使汽车失去动能而停止下来。因此，散热对制动系统是十分重要的。如果制动系统经常处于高温状态，就会阻碍能量的有效转化，造成制动性能下降。行车速度越快，制动所产生的热量就越多，对制动性能的影响也就越大。解决好散热问题，对提高汽车的制动性能可以起到事半功倍的作用。所以，现代轿车的车轮除了使用铝合金车来降低运行温度外，还倾向于采用散热性能好的盘式制动器。

盘式制动器又称碟式制动器（如图 1-1 b 所示），顾名思义是根据其形状而命名的。它由液压控制，主要零部件有制动盘、分泵、制动钳、油管等。制动盘用合金钢制造并固定在车轮上，随车轮转动。分泵固定在制动器的底盘上。制动钳上的两个摩擦片分别装在制动盘的两侧。分泵的活塞受油压的作用，推动摩擦片压向制动盘而产生摩擦制动，制动时就像用钳子钳住旋转中的盘子，迫使它停下来一样。这种制动器散热快、重量轻、构造简单、调整方便，特别是高负载时耐热性能好、制动效果稳定，而且不怕泥水侵袭。在冬季和恶劣路况下行车，盘式制动比鼓式制动更能在较短时间内刹车。有些盘式制动器的制动盘上还开了许多小孔，以加速通风散热，提高制动效率。当然，盘式制动器也有自身的缺陷。例如对制动器和制动管路的制造要求很高，摩擦片的耗损量较大，成本高，而且由于摩擦片的面积小，相对于摩擦的工作面积也较小，需要制动液压高，必须有助力装置的车辆才能使用。而鼓式制动器成本相对较低廉，比较经济。所以汽车设计者从经济与实用角度出发，一般轿车兼用两种制动形式，前轮为盘式制动，后轮为鼓式制动。四轮轿车在制动过程中，由于惯性作用，前轮的负荷通常占汽车总负荷的 70~80%，因此前轮制动力要比后轮盘的大。轿车生产厂家为了节省成本，就采用前轮盘式制动、后轮鼓式制动的方式。

四轮盘式制动的中高级轿车采用前轮通风盘式制动是为了更好的散热，至于后轮采用非通风盘式同样也是造成成本高的原因。毕竟通风盘式的制造工艺要复杂得多，价格也相对昂贵。随着材料科学的发展及生产成本的降低，在汽车领域中，盘式制动有逐将取代鼓式制动的趋势。

显然，盘式制动器是制动器的发展方向，同时，由于盘式制动器制动压力大，受力面积小，必将给摩擦片提出了具有更高的强度和更耐磨损等要求。制动器的结构及造价在很大程度上取决于摩擦衬片的性能和成本。因此追求性能优异、成本低廉的汽车制动材料是永恒的话题。

1.2.3 汽车制动性能

稳定有效的制动系统是汽车行车安全的重要保障。汽车事故往往与制动系统的制动距离过长、紧急制动时发生侧滑等情况有关。汽车制动性能的优劣主要从以下三个方面评价：

- (1) 制动效能：即制动距离与制动减速度。
- (2) 制动效能的恒定性：即抗热衰退或抗水衰退的性能。
- (3) 制动时汽车方向的稳定性：即制动时汽车不能跑偏、侧滑及失去转向性能的能力。

汽车的制动性能是汽车迅速降低车速直至停车的能力，它是制动性能最基本的评价指标。这个指标即是制动距离和制动减速度。

制动距离是指在一定车速下，汽车从驾驶员踩下制动踏板开始到停车时所驶过的距离，它与制动踏板力及路面附着状况有关。

制动减速度指制动过程中的最大减速度。它与制动器制动力（车轮滚动时）及道路-轮胎附着力（车轮抱死拖滑时）有关。

汽车制动效能的恒定性主要是抗热衰退性能。抗热衰退性能是指汽车在高速行驶或在下长坡连续制动时制动效能保持的程度。因为制动过程实际上是把汽车行驶的动能通过制动器吸收转换为热能，在制动器温度升高后制动系统能否保持在冷状态时的制动效能已成为设计制动器时要考虑的一个重要问题。此外，涉水行驶时制动器还存在水衰退问题，制动器浸水后仍应保持其制动效能。

制动时汽车方向的稳定性是指汽车在制动过程中维持直线行驶或预定的弯道行驶的能力。制动时汽车自动向左向右偏驶称为制动跑偏。侧滑是指制动时汽车的某一轴或两轴发生横向移动。失去转向能力是指弯道制动时，汽车不再按原来的弯道行驶而沿弯道切线方向驶出和直线行驶制动时转动方向盘汽车仍按直线方向行驶的现象。制动跑偏、侧滑和失去转向能力是造成交通事故的重要原因。

因此，通常所说的汽车制动性能好是指其制距离短、制动减速度大、抗热衰退、抗水衰退性能好，且在制动过程中不发生跑偏、侧滑以及不失去转向能力。

对制动性能的各项指标都可以相应的转化为对摩擦材料的具体要求：足够的减速度和防止抱死即可认为要求摩擦材料有适中的摩擦系数；制动器的持续耐久性即可理解为要求摩擦材料具备优良的抗衰退性；汽车不能侧滑和跑偏即要求摩擦材料有均匀、稳定的摩擦系数。

1.3 汽车摩擦材料的发展状况

汽车制动材料的发展始终和汽车工业的发展密切相关并同步发展。近 30 多年来,随着科学技术的发展,汽车的功率、速度和载荷日益提高,其运行条件愈发严峻;同时,伴随着世界能源危机和人类环保意识的增强,对汽车和汽车零配件提出了更高的要求,促进了包括摩擦材料在内的汽车零配件的快速发展。对摩擦材料而言,要求有足够且稳定的摩擦系数,动静摩擦系数之差小,有良好的导热性和一定的高温机械强度,有良好的耐磨性和抗粘着性,不易擦伤对偶件,无噪声,低成本,对环境无污染等。

汽车摩擦材料的发展大致经历了以下三个阶段^[2-5]:

(1) 20 世纪 70 年代中期以前为第一时期。在这个时期汽车制动系统多为四轮鼓式,摩擦材料几乎全为石棉摩擦材料。由于石棉材料具有成本低、比重小、不易损伤对偶材料等独特优点,故获得极为广泛的应用。

(2) 20 世纪 70 年代中期至 80 年代中期为第二时期。世界性的能源危机和汽车速度的提高均促使制动系统向盘式制动转化,要求提高摩擦材料的高温摩擦性能和制动效率,要求克服尺寸小而带来的噪声增加和震颤增加问题。石棉摩擦材料已逐渐不能适应这些性能要求,加上 1972 年石棉被发达国家肿瘤讨论会确认为属于影响人体健康的致癌物质,各国纷纷禁止石棉材料的使用,并大力研究开发高性能的适应汽车和社会发展要求的摩擦材料,此后便出现了半金属摩擦材料、烧结摩擦材料、使用纤维增强或聚合物粘结摩擦材料、混杂纤维摩擦材料等无石棉材料,这些材料通过增加金属成分来提高使用温度,延长寿命,并加入各种添加剂来改善摩擦稳定性、抗粘着性、降低制动噪声和震颤现象。

(3) 20 世纪 80 年代中期至今,是摩擦材料发展的第三时期。盘式制动和新型摩擦材料大力发展,已实现工业化生产和应用。由于汽车工业迅速向高速、高效、节能、轻型化方向发展,汽车普遍采用前盘后鼓式或四轮盘式制动,这又对摩擦材料提出了更新、更苛刻的要求。摩擦材料工业不得不加速新型摩擦材料的开发应用工作,各发达国家继续加强对第二时期推出的材料进行改进,相继推出高导热率、低噪音等第二代和第三代半金属摩擦材料,以及具有高弹性、耐高温、低噪音的粘结陶瓷型材料和具有耐高温、耐磨损、高摩擦稳定性的新型铁基材料,并同时开始批量生产和在最新生产的汽车上装用这些新型摩擦材料。

由此可见,无石棉化及高性能是各国汽车摩擦材料的主要发展方向,也只有这样,才能满足汽车工业发展和社会环保的要求。

1.3.1 国外汽车摩擦材料的发展现状

当前,在国外特别是欧、美等发达国家,严格禁止石棉摩擦材料的使用,美

国生产的摩擦材料已经全部采用了无石棉材料,而欧洲国家的新车前轮盘式制动器制动衬片也基本采用了无石棉材料,日本也在大力开发研究无石棉摩擦材料^[6]。无论是在生产工艺还是在用材上,国外汽车无石棉摩擦材料的研究都有了很大的进展。

对于模压产品,国外发达国家采用的基本工艺流程为:配料→混料→预压→成型→热压→热处理→机械加工→表面处理→印标→包装。配料基本实现计算机自动控制,减少了人工配料的误差;热压大多采用了大吨位压力机,并采用计算机控制技术,大大提高了产品质量和生产率。

对于编织缠绕产品,采用了基本工艺流程为:非石棉纤维→(橡胶→混炼→切片+溶剂→浇料;树脂+溶剂→树脂浆液)浸渍干燥→编织缠绕→热压固化→热处理→机械加工→清洗干燥→印标→包装。这一工艺主要采用了自动控制的编织机、浸渍处理装置、烘干系统以及其他先进的辅助工装设备。

1.3.2 国内汽车摩擦材料的发展现状与趋势

由于历史原因,我国原有的汽车工业和摩擦材料均比较落后。20世纪70年代中期,当国际上掀起“取代石棉”的浪潮时,国内的摩擦材料行业却由于资源短缺、与汽车主管部门及制造厂家缺少协作,致使无石棉、低噪音等新型摩擦材料的研制开发受到了制约而远远落后于国外。在我国,汽车摩擦材料的生产应用大部分还装用传统石棉摩擦材料,只有少数重型车和山区形式的车辆使用了常规的烧结摩擦材料,生产技术也很落后,大多仍是传统的手工操作,生产效率低。20世纪80年代中期才开始了无石棉摩擦材料的研制和生产。90年代后,我国开始引进国外先进技术,在吉林建立了汽车摩擦材料的样板生产线,这对全国的摩擦材料生产起到了很好的推动作用^[6-8]。

十多年来,我国的汽车摩擦材料无论是在产品材质还是在制造工艺、设备上都取得了很大的进展,如半金属无石棉盘式衬片的开发和制造已取得效益,对无石棉摩擦材料也在进行不断的研究,对非石棉增强材料及树脂的选用作了较多的研究,对摩擦材料的生产工艺、测试方法和设备等也都有所研究和改进^[9-11]。但是总体上仍然比较落后,与国外仍存在很大的差距。这些差距主要表现在两方面:

(1) 制造技术方面,生产自动化水平低,生产效率低,设备简陋,进度低,质量不高,难以规模化生产;生产工艺大多还采用比较老的干法和湿法工艺,生产过程能源消耗大,产品质量难以进一步提高。而其他先进国家早已采用冷压法、胶乳浸渍法、挤出法、缠绕法和注射法等新工艺。

(2) 产品配方及性能方面,产品品种比较单一,系列性差,且无石棉产品

所占的比重小；在性能上，产品的稳定性差、热衰退和磨损率高、密度大、使用寿命较短等。

1.3.3 半金属制动材料的性能特点

汽车摩擦材料的种类较多，无石棉摩擦材料根据使用条件可分为干式和湿式两种。干式条件下主要采用无石棉有机摩擦材料和烧结摩擦材料；湿式条件下主要采用纸基和石墨基的摩擦材料，以及烧结摩擦材料^[12]。

半金属摩擦材料是一类重要的无石棉有机摩擦材料，已被国外发达国家广泛采用。对我国而言，大多数引进车型的前盘制动器也都基本上采用了无石棉半金属摩擦材料。随着我国汽车摩擦材料的无石棉化进程加快，半金属摩擦材料因为其良好的性能和较低的成本已成为目前的主流产品。

半金属摩擦材料是以金属纤维（钢纤维、铜纤维）代替石棉纤维，以树脂或其改性物作为粘结剂，加入各种摩擦性能调节剂制备而成。它的一般成分为粘结剂（酚醛系列树脂）占 5~15%，铁、铜及其合金的纤维和粉末占 40~70%，石墨等减磨剂占 10~20%，其余为橡胶粉、腰果油等增磨剂及一些调整性能的填料。

半金属摩擦材料是一种性能优良的摩擦材料，它具有以下性能特点^[13-15]：

- (1) 摩擦系数在 400℃ 以下非常稳定，热衰退率小，热稳定性好。
- (2) 耐磨性好，使用寿命比石棉摩擦材料提高了 3~5 倍。
- (3) 摩擦接触面上比压升高时，摩擦系数变化小，较高负荷下有良好的摩擦性能。
- (4) 优良的能量吸收性能可使制动器和离合器尺寸缩小。
- (5) 制动噪音小。
- (6) 导热性能好，能改善摩擦面的温度环境。
- (7) 对环境污染小。

半金属材料的这些特点使它成为一类具有广泛发展前景的摩擦材料，但是也存在一些缺陷，主要表现为：

(1) 钢纤维容易生锈，锈蚀后或者粘着对偶或者损伤对偶，使摩擦材料强度降低、磨损加剧，同时钢纤维的含量越高，越易于刮伤对偶，加速对偶磨损。对此，国外有些专利介绍加入锌或锌的化合物、CaF₂或用某些树脂涂覆钢纤维等可以起到防锈的效果。

(2) 由于热传导率高，当摩擦温度高于 300℃ 时，使摩擦界面间的树脂粘结剂易于发生分解，加上大的温度梯度引起热应力甚至出现剥离现象，同时高的摩

擦热传到制动器液压机构，引起密封圈软化和制动液发生气阻而造成制动失灵；

(3) 易产生低频噪音。

综上所述，随着汽车工业的高速发展，制动能载水平也相应提高，汽车制动需要强度高、耐高温、抗衰退能力强的摩擦材料，半金属摩擦材料逐渐无法满足实际使用要求。陶瓷材料则具备高强度、耐高温等特点，因此陶瓷或陶瓷基摩擦材料是汽车制动材料的一个重要的发展方向。

1.3.4 陶瓷制动材料的发展

陶瓷以高强度、高硬度以及优异的耐高温性能而著称，但是陶瓷材料的脆性制约着其应用领域，因此提高陶瓷材料的韧性是拓展陶瓷材料应用空间的关键。目前已经发展了微裂纹增韧、相变增韧、晶须或纤维增韧等改善其韧性的技术，其中纤维增韧由于增韧效果明显、适用性强而被广泛采用。

目前，陶瓷摩擦材料在汽车领域的应用仍处于起步阶段，仅限于一级方程式赛车和高级跑车上，但是其发展潜力不可估量。2001年波尔舍汽车公司研制出陶瓷制动器技术。紧随其后，世界上第一种装备陶瓷制动系统的公路车辆梅赛德斯—奔驰“F1 限量生产版”CL55AMG 问世。此外，法拉利、保时捷等汽车厂商相继推出了装备有陶瓷制动器的车型。

陶瓷制动材料具有质量小、耐磨损、耐高温、抗热衰退能力强等优点，被誉为“一种具有革命性意义的制动系统”。保时捷公司将陶瓷制动器系统装备在现役车型—旗舰 911Turbo 上，与其强大的动力系统相结合。尽管直径有 350mm，比 911 Turbo 现有的铸铁刹车碟大 20mm，质量却减轻为铸铁制动器的 50%。采用陶瓷制动系统，平均每部 911Turbo 的非悬挂质量减轻 16.5kg，这为汽车设计提供了更大的发挥空间，同时，节省非悬挂质量会直接提高悬挂对路面变化的反应速度。SiC 陶瓷基体使摩擦系数在制动初段比铸铁碟高 25%，因此。在紧急制动时无需额外制动辅助技术，单靠制动器便能迅速提供充足的制动力。陶瓷制动器采用六活塞的制动卡钳，在活塞与制动片之间，装有陶瓷隔热体，用以防止制动时产生的高热传入液压组件和制动液，这套刹车系统可以在 800℃ 高温下正常工作。

在制动测试中，保时捷 911Turbo 连续 25 次从 272km/h 减速至 100km/h，在第 11 次测试时，摩擦力依然维持在峰值的 90% 左右，这样的抗衰退能力是普通制动材料无法比拟的。保时捷旗舰 911Turbo 所装备的这种制动材料是将碳纤维增强树脂基复合材料经炭化制得 C/C 多孔体，再根据 C-Si 之间良好的润湿性，在 1420℃ 进行熔融渗硅，最终制备出 C/C-SiC 复合材料。C/C-SiC 复合材料是目

前比较有前途的新型制动材料。

1.4 C/C-SiC 复合材料及其主要制备方法

C/C-SiC 复合材料,即碳纤维增强陶瓷基(包括基体炭、碳化硅)复合材料,该材料具有密度低、抗氧化性能好、耐腐蚀、优异的力学性能和热物理性能、好的摩擦磨损性能等优点^[16-17],是一种能满足 1650℃使用的新型高温结构材料和功能材料。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、保时捷汽车的刹车片、太空反射镜等部件和产品^[17-19]。

C/C-SiC 复合材料作为摩擦材料的研究也取得了显著的进展。作为刹车材料它具有质量轻、摩擦性能好、耐腐蚀、不受天气变化的影响等优点,已经在 Porsche 高级轿车上得到使用,是一种有着广泛应用前景的制动材料。

20 世纪 90 年代,国内开展了 C/C-SiC 复合材料的研究。近年来在西北工业大学、国防科技大学、中科院沈阳金属所、航天工业总公司 43 所和中南大学等单位的共同努力下,C/C-SiC 复合材料在制备技术和应用等方面^[20-24]取得了较大进展,缩短了与世界先进水平的差距。

C/C-SiC 复合材料中的基体炭和 SiC 均可采用液相浸渍/炭化、化学气相渗透 (Chemical Vapor Infiltration, CVI) 或模压粉末的方式得到,此外 SiC 基体还可通过液硅渗入 C/C 多孔体反应获得。综合起来,C/C-SiC 复合材料的制备工艺主要有四种^[25]:粉浆-热压法,CVI 法,液态聚合物浸渗法 (Liquid Polymer Infiltration, LPI) 和反应熔渗法 (Reactive Melt Infiltration, RMI)。

1.4.1 粉浆-热压法^[26-27]

粉浆-热压法是将纤维用陶瓷浆料进行浸渗处理之后,缠绕在轮毂上,经烘干制成无纬布,然后将无纬布切割成一定尺寸,叠层在一起,最后经热压制备出复合材料。热压烧结的目的是使陶瓷粉末在高温下发生颗粒重排,同时玻璃相发生粘性流动,充填于纤维之间的孔隙中。

该工艺制备周期短,对于以 SiC 为基体的复合材料体系,因为缺乏产生流动性的相而很难有效致密化,需在高温高压下才能得到高密度的复合材料。然而高温(一般在 1800℃以上)高压作用会使纤维受到严重的损伤,导致材料的力学性能下降^[22,28]。烧结助剂(如 AlN, Y₂O₃ 等等)可降低热压温度、缩短热压时间、提高复合材料的压坯密度,可达到理论密度的 97%^[29-31]。此外,对于短纤维、

一维和二维纤维增强的 C/C-SiC 复合材料容易热压成型；而对于形状复杂、有三维纤维预制体增强的 C/C-SiC 复合材料，采用粉浆—热压的方法难以实现理想的致密化。

1.4.2 化学气相渗透法 (CVI)

CVI 法起源于 20 世纪 60 年代，它是利用化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 原理发展起来的一种制备陶瓷基复合材料的方法^[32-33]。在 CVI 过程中，气相物质在加热的纤维表面或附近发生化学反应，浸渗进入纤维预制体中而沉积得到陶瓷基体。

CVI 法是在纤维预制体中的碳纤维表面先沉积一层热解炭，然后再以 CH_3SiCl_3 (methyltrichlorosilane, MTS) 为 SiC 源、 H_2 或 N_2 为稀释气体和载气，在 $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ 、 $10\sim 100\text{KPa}$ 条件下沉积 SiC，或者以 $\text{SiCl}_4+\text{CCl}_4+\text{H}_2$ 混合气体为气源，共沉积热解炭和 SiC 基体而制备 C/C-SiC 复合材料^[20,35-36]。后者通过调节气体组成，可获得不同的沉积基体^[34]。

CVI 法制备 C/C-SiC 复合材料的主要优点^[34-35]：

- (1) 材料的力学性能高 (抗弯强度为 $450\sim 500\text{MPa}$)，特别是断裂韧性高。
- (2) 与其它陶瓷固化过程相比，CVI 法是在低温 ($900\sim 1100^\circ\text{C}$)、低压条件下制备 SiC 陶瓷基体，对纤维的损伤降低到最低程度。
- (3) 可用来封填其它工艺制备的材料中的孔隙和裂纹。
- (4) 得到的组织均匀，基体纯度和微观结构优于其它工艺，可对基体实现微观尺度上的成分设计。

然而该工艺制备的复合材料通常含有 $10\sim 15\%$ 的残留孔隙，降低复合材料的高温力学性能和抗氧化性能。此外，存在气体利用率低、增密速度慢、生成周期长 ($300\sim 1000\text{h}$ 或更长) 和制造成本高等不足，限制了其制品在民用领域的应用^[22]。后来的研究者为了提高 CVI 法的沉积效率和缩短生产周期，发展了均热 CVI 法 (ICVI)、热梯度 CVI 法、等温强制流动 CVI、强制流动热梯度 CVI、脉冲 CVI 和连续同步 CVI 法等工艺，在一定程度上改进了 CVI 工艺。

1.4.3 液态聚合物浸渗法 (LPI)

LPI 法是在一定的温度和压力下，将硅聚合物 (如聚碳硅烷、polysilazane 等) 浸渗 C/C 多孔体，然后使硅聚合物热解为 SiC 基体^[34,41-42]，制得 C/C-SiC 复合材料。此法也称为先驱体转换法 (PIP)。对所用先驱体的要求是^[43-44]：(1) 与

纤维表面必须有较好的润湿性。(2) 高的转化率(产率)。(3) 在空气中能稳定存在。(4) 固化前具有低的粘度;(5) 价格便宜。

LPI 法制备陶瓷基体的优点是^[44]:

- (1) 制备的基体成分均匀、纯度高。
- (2) 能制备出形状复杂的接近最终尺寸的零部件。
- (3) 生产亚稳态的复合材料, 力学性能较高;

但是聚合物在由前驱体向陶瓷态转变的过程中, 陶瓷产率低, 并且基体产生很大的收缩, 不可能得到完全致密的材料(最终材料通常含有 15~20% 的残余孔隙), 并出现裂纹。要达到材料的密度、强度要求, 至少需要三次浸渗—热解循环过程, 制备周期较长。热解产生的无定形 SiC 重新结晶, 导致复合材料在 1300℃ 以上长期使用强度下降。但其重新结晶需要一定时间, 因此可在 1800℃ 时短时使用。目前, C/C-SiC 复合材料已用作航天器的结构材料。此外, 由于前驱体的成本较高, 导致材料的生产成本也较高^[34-35,41,45]。

1.4.4 反应熔渗工艺(RMI)

20 世纪 50 年代, RMI 法首先由 UKAEA (United Kingdom atomic energy authority) 作为粘结 SiC 颗粒发展起来的, 也称为自粘结 SiC 或反应粘结 SiC^[46]。

70 年代, 通用电器公司 (General Electric Company) 利用 RMI 工艺制备出了一种 Si/SiC 材料, 即著名的 SILCOMP 工艺。SILCOMP 工艺是将液 Si 渗入碳纤维的预制体中, 液 Si 与碳纤维反应生成具有纤维特性的 SiC, 制得 Si/SiC 复合材料^[47-49]。在此基础上, Hucke^[47]通过将有机物裂解制得具有均一微孔的碳多孔体, 然后将使 Si 渗入多孔体制得了高强度的 Si/SiC 复合材料。

20 世纪 80 年代, 德国材料科学家 Firzer 首先用液硅浸渗 C/C 多孔体制备 C/C-SiC 复合材料^[45], 称为反应熔渗(RMI) 或熔融渗硅 (Molten/Liquid Silicon Infiltration, MSI/LSI)。德国航空中心 (German Aerospace Center, DLR) 进一步发展了该工艺, 并已制备出产品, 如刹车盘等。

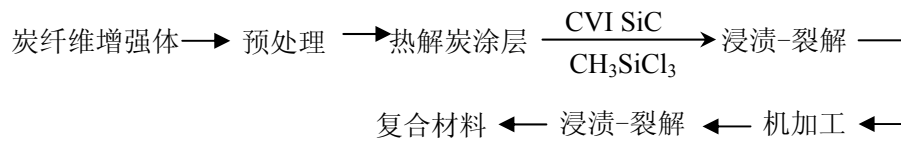
由于 RMI 工艺制备的复合材料中有残留 Si, 导致材料的断裂韧性低, 影响其在高温条件下的使用。采用 Si 合金(如 Si-Mo 合金等) 浸渗多孔体, 可消除残留 Si, 并提高其抗氧化能力^[50-51]。RMI 工艺具有制备周期短、成本低、近净成形等优点, 是一种具有市场竞争力的工业化生产技术^[52]。但是, RMI 工艺在制备 C/C-SiC 复合材料时也存在不足, 如制备过程中易造成增强相碳纤维的损伤, 使复合材料力学性能偏低, 断裂韧性差, 出现灾难性断裂。

1.4.5 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，可综合利用各种制备工艺的优势，采用两种或两种以上的混合制备工艺。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^[22,53-54]。

航天院 43 所^[23-24]将 CVI 方法与先驱体转化法 (PIP) 结合起来，充分发挥它们各自的优点和克服其缺点。该制备工艺的制备周期适，所制备的材料具有均匀性好、力学性能高等优点，其主要工艺流程如图 1-2 所示。

制备工艺 (一)



制备工艺 (二)

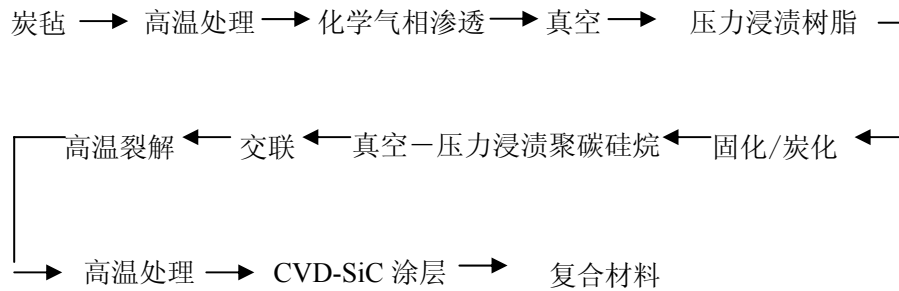


图 1-2 CVI + PIP 工艺流程图

工艺 (一) 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。工艺 (二) 所制备的材料具有抗氧化和抗烧蚀性能好等优点。

徐永东等^[55]将 CVI 工艺与反应熔渗工艺 (RMI) 结合起来，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 1-3 所示：

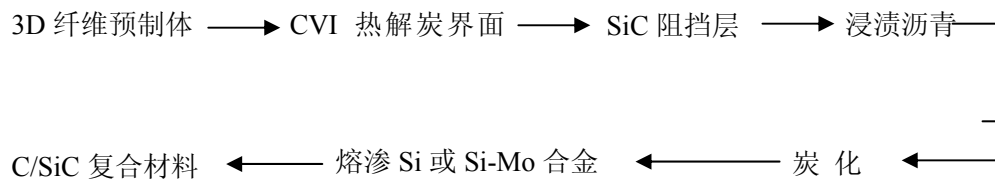


图 1-3 CVI + RMI 工艺流程图

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，所制备的复合材料弯曲强度可达 484MPa，经 1550℃、5h 高温处理后强度仍达 428MPa。

1.5 研究背景

随着我国经济的高速发展，汽车生产量和保有量都达到了前所未有的水平，而且这种趋势还将持续下去，同时，汽车工业向高速、重载、安全、舒适、节能、环保、轻量化方向发展，这给汽车制动材料带来了巨大的市场需求的同时，也提出了更高的性能要求。

目前汽车制动材料以半金属摩擦材料、粉末冶金摩擦材料和石棉摩擦材料为主，但如前所述它们均存在不同程度的不足，逐渐无法满足汽车工业的发展需求。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，是一种高端制动材料。目前比较实用的制备技术为 RMI (反应融渗)，RMI 制备的材料具有摩擦系数高、制备周期短、成本低、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^[56-57]。

本课题组王林山等^[58]已对 C/C 坯体制备及液 Si 熔融渗行为进行了系统研究，能精确控制工艺参数，制备了密度大于 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、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，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，并分别在坦克、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 增密技术及熔渗辅助设备等造成的相对较高成本，使其在汽车制动系统上普及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。

本研究中采用短纤维替代连续纤维编制体可降低原材料成本，尝试了两种增密方案：(一) 短纤维、树脂混合+模压成型+熔硅浸渗。(二) 短纤维、树脂、炭粉及硅粉混合+模压成型+原位反应。

前期探索实验表明，方案一存在较多不足和难点：(1) 短纤维增强 C/C 多孔体层间强度低，浸渗硅引起的体积膨胀易于造成开裂分层。(2) 模压无法实现最终 C/C 多孔体孔径分布的有效控制，很难达到浸渗所需的理想分布范围。(3) 浸渗所需的辅助设备增大了制备成本。

相对于方案一，方案二具有以下优点：(1) 将各初始成分混合，成型后原位反应，易于制备出较为均匀的材料。(2) 控制热处理温度可较好的保持坯体尺寸形状。(3) C-Si 反应为原位反应，无须辅助设备，无须清除坯体表面残留硅，可降低成本。鉴于此，优先选择方案二作为材料制备方法。

探索一条适合汽车使用 C/C-SiC 陶瓷基复合材料的工艺路线是本论文的出发点，基于本课题组的 RMI 工艺和原位反应工艺，研究短纤维模压坯体的 C-Si

反应机理,进一步完善和优化模压-原位反应工艺,研究成分、工艺及实验条件对摩擦磨损性能的对对应关系,为 C/C-SiC 制动材料在汽车工业的应用打下基础。

1.6 研究内容

综合国内外相关研究报道和课题组已有的研究成果,重点围绕短纤维模压-反应烧结工艺制备 C/C-SiC 复合材料,完善和稳定各工艺参数,确保工艺过程的可重复性及材料性能的可控制性,明确致密度、烧结升温速度、SiC 含量对摩擦磨损性能的具体作用,检测力学性能,并分析其影响因素,即:

- (1) 稳定模压法制备工艺,优化工艺参数,制备均匀、致密度可控的 C/C-SiC 复合材料,进一步研究 C-Si 反应机理。
- (2) 研究致密度、SiC 含量及环境湿度对摩擦磨损机理的影响。
- (3) 对制备的 C/C-SiC 复合材料做 1:1 汽车台架实验,归纳 C/C-SiC 复合材料的制动效能、衰退、衰退恢复等方面的规律和影响因素。
- (4) 通过定速实验研究材料本身对摩擦系数的保持能力,以及不同温度下材料的摩擦磨损性能。
- (5) 测试材料的抗弯、抗剪、抗压等力学性能,研究材料的破坏机理及影响因素。

第二章 C/C-SiC 复合材料的制备及性能检测

C/C-SiC 复合材料在航空航天、车辆工程、机械工程、光学工程等领域已经得到了广泛应用。目前, C/C-SiC 复合材料主要以连续长纤维编织体作为增强相、CVD 为主要增密方法, 这样就致使材料制备成本高、制备周期长, 只局限于一些高端领域的应用。相对于航空航天制动材料及高性能结构材料而言, 汽车制动不要求材料具备苛刻的力学性能, 在保证优良的摩擦磨损能的前提下, 期望尽可能地降低材料的生产制备成本。

2.1 原材料和实验设备

2.1.1 原材料

a) 碳纤维

选用东丽 T700 碳纤维, 短切长度为 3~5mm、7~10mm。

b) 炭粉

选用高强石墨, 切削粗粉经球磨机球磨至-200 目, 石墨化度为 92%。

c) 液态炭源

选用具有较高残炭率的呋喃树脂为液态炭源, 其残炭率为 63%, 液态粘度为 $40\sim 150\times 10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$ (25°C), 适于浸渍。其主要化学成分和性能指标见表 2-1。

表 2-1 呋喃树脂的主要性能指标

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

d) 硅粉

采用-300 目硅粉, 其纯度为 99.3%。

2.1.2 实验设备

a) 成型设备

使用的温压设备为平板硫化机, 其型号为 XLB-D, 使用温度为室温~ 300°C , 最高工作压力为 5000KN。

b) 增密设备

在自制中压浸渍罐中进行浸渍固化，在自制炭化炉中进行炭化。

c) 热处理设备

在真空高温热处理炉中进行高温热处理，采用光导纤维红外辐射温度计（上海自动化仪表 3 厂生产）测量温度，并用 WGG2-323 型光学高温计（上海自动化仪表 3 厂生产）校准，其最高使用温度为 2800℃。

2.2 材料制备

采用短纤维代替连续纤维编织体可以大大降低生产成本，因此选用短碳纤维作增强体制备汽车用制动用 C/C-SiC 复合材料。模压成型工艺节省原材料、精度较高、易于实现净近成型、工艺简便。原位反应法周期较短、过程易于控制、成本较低，故制备工艺采用模压成型和反应烧结，而不采用传统的 CVD 增密工艺。

实验以短纤维作为增强体，模压成型后，通过原位反应制备 C/C-SiC 制动材，其制备工艺流程图如下：

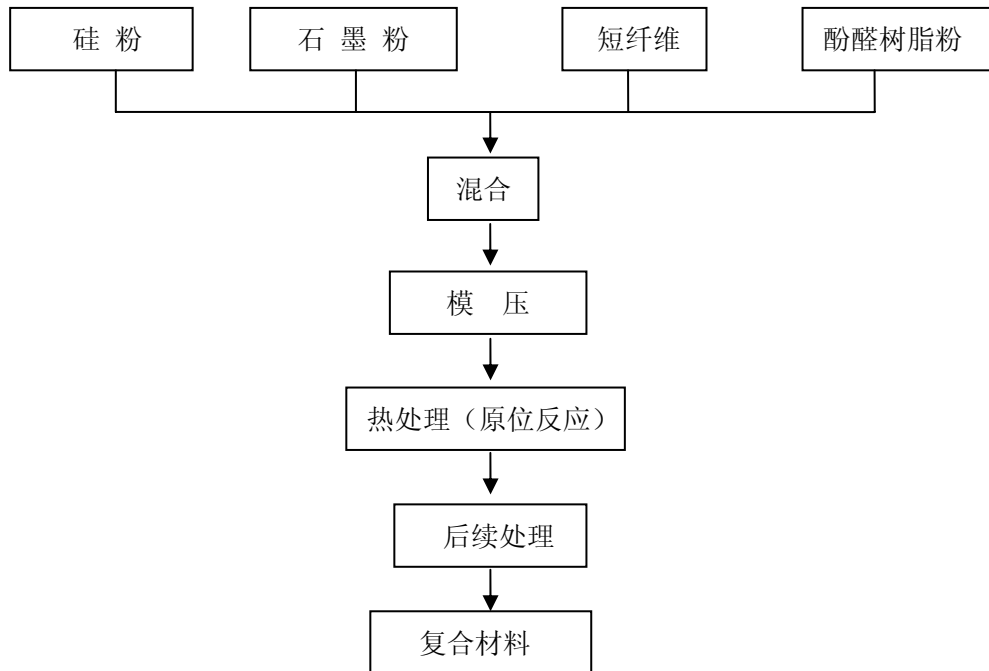


图 2-1 C/C-SiC 制动材料的制备工艺流程图

2.2.1 材料成份设计

实验所用原材料为短纤维、树脂粉末、硅粉、石墨粉，它们对材料性能的作用各不相同。

a) 短纤维

短纤维作为材料的增强体，同时还在制备过程中对坯体起到骨架支撑作用。但其含量也并非愈高愈好，纤维含量过高则会在成型时纤维变形储存大量的残余应力，以致于炭化时坯体分层开裂；纤维含量过低则无法充分体现增强作用。综合前人研究结果，本研究中设计纤维含量为 10~15% (vol%)。

b) 树脂

初始原料中的树脂采用固体酚醛树脂，固态粉末便于和其他成份混合均匀，酚醛树脂充当成型剂，其主要作用是利用其在温压时软化为液态，固化后将模腔内的各组分固结成型，以保持坯体形状。后期采用呋喃树脂增密，其良好的流动性确保充分填充基体内的开孔隙，经固化炭化后提高材料强度。

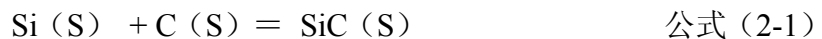
由于树脂炭化会引起体积收缩，不可避免的造成孔洞，同时，初始原料中树脂含量过多易于使坯体内产生气泡，且脱模困难。因此，为了减少后期材料增密次数和确保坯体质量，在保证成型需要的前提下，初始酚醛树脂含量要低。多次实验表明，在纤维体积含量为 15% 时，酚醛树脂体积含量取 18~20% 即可。

c) 石墨粉

石墨具有六边形层状结构，在摩擦材料中常被用作润滑组分以降低磨损，防止刹车过程中的振动，调节摩擦系数。同时石墨作为 C-Si 反应的主要炭源，其含量应与 Si 含量相对应。因此，为了发挥石墨在摩擦磨损过程中的调节减震作用，热处理完毕后材料中有必要保留一定量的残留石墨。故设计石墨的量要略高于硅粉的量。

d) 硅粉

要得到摩擦系数高、磨损量低的制动材料，材料成分中的摩擦相和润滑相必须有一个合适的配比，并要兼顾材料的力学性能，增强相也起到重要作用。选用碳化硅为材料的摩擦相，石墨粉为润滑相，短碳纤维为增强相。在处理过程中原料硅与碳反应生成碳化硅，其反应公式为：



摩尔质量 (g/mol)	28.09	12.01	40.10
密度 (g/cm ³)	2.34	2.26	3.21
摩尔体积 (cm ³ /mol)	12.00	5.31	12.49

由公式 (2-1) 可以看出，在试样配料过程中，加入的硅粉体积比为 V% 时，生成碳化硅所占的体积比为 1.04V%，可以近似的认为就等于硅粉的体积。因此，

在材料配比时使用的硅含量（体积比），就认为在材料中 SiC 的体积含量。

当摩擦系数高于 0.6 时，易于产生尖叫和震动。综合前期研究成果，SiC 体积含量（即 Si 体积含量）控制在 20~35% 之间为宜。

2.2.2 制备工艺设计

a) 原料混合

复合材料是非均质材料，其各成份的均匀性直接影响性能的稳定性的。混合是为了实现各初始成份的三维均匀分布。原料混合难点在于短纤维的分散。由于极大的表面能和生产工艺原因，短纤维表现为束状，因此，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短纤维束进行分散。气体分散法不会引入新物质，省去液体分散时的烘干步骤，简便易行。纤维分散装置示意简图如图 2-2 所示：

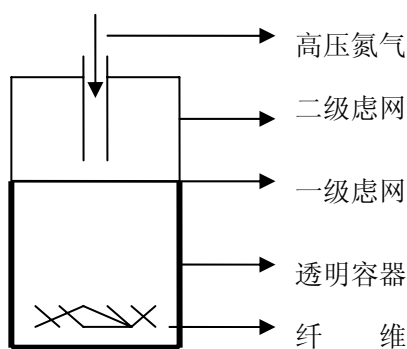


图 2-2 纤维分散装置示意简图

纤维分散效果由气体压强和冲击时间决定，分散效果可通过透明容器即时观测，冲击分散时间不宜过长，避免杂乱单丝纤维团聚。实验结果表明，5MPa 气体压力下连续冲击 2min 后，分散效果最佳。分散纤维量由容器体积决定，通常分散后纤维的松装密度为 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ ，纤维即为松散小束状。分散前后纤维的宏观形貌如图 2-3 所示。

将分散完毕的纤维以松散状态平铺在混料容器底部，再将混合均匀的粉末均匀的铺撒在纤维上面，震动容器使粉体自由沉降，直至纤维上方无堆积粉末时停止震动，进行适度搅拌，使纤维和粉末混合均匀。



(a) 分散前



(b) 分散后

图 2-3 纤维分散前后的宏观形貌照片

b) 成型

采用普通温压成型，模具依赖压机上下平板传导加热。模具示意简图如图 2-4 所示。

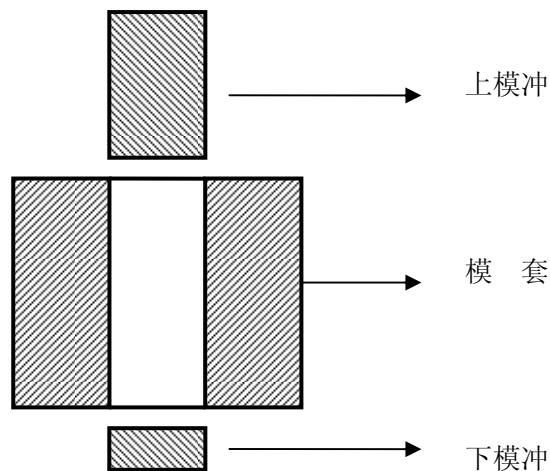


图 2-4 模具示意简图

下模冲和模腔之间为紧配合，防止树脂软化流出；上模冲和模腔之间为间隙配合，留出通道便于排气。由于混合原料压缩比较大，模腔应有一定的深度，一般为实际试样厚度的 5 倍以上。

将模具、模套置于压机下平板上进行预热，以缩短固化时间，以含硬质酸锌（ $C_{36}H_{70}O_4Zn$ ）的酒精溶液作为模壁润滑剂，均匀涂抹在模冲表面及模腔内壁，待酒精蒸发完毕开始压制，缓慢预压三次，逐步达到要求高度，间隔保压 5~10min，控制卸压速度，以防止分解气体快速喷出，又可确保气泡不会阻隔在坯体内部，同时也能为纤维提供足够的弛豫时间，减小坯体内的残余应力。根据坯体体积及树脂含量，最终保压 20~80min，使树脂充分固化，脱模并移送炭化。

c) 热处理

经炭化处理后，试样中仅有硅与炭的单质存在，彼此间的结合强度不高，并且单质硅硬度不高，在摩擦过程中不能起摩擦相的作用。因此，需要采取进一步的高温热处理工艺，其目的是使试样中硅与碳在高温下发生反应生成碳化硅，反应如公式(2-1)所示，使颗粒间的结合强度提高，最终试样有较高的力学性能，可以承受摩擦过程中所受的冲击。反应生成的碳化硅由于其硬度较高，在摩擦过程中是硬质相，起提高摩擦系数的作用。

C-Si 原位反应有别于液硅浸渗反应。由于坯体中硅粉分布均匀，可与就近炭源发生反应，并且只需短程扩散即可，反应模式与液硅浸渗时的反应模式完全不同。因此，热处理必须以 C-Si 反应热动力学的基本数据和具体实验状况作为制定升温工艺的依据。

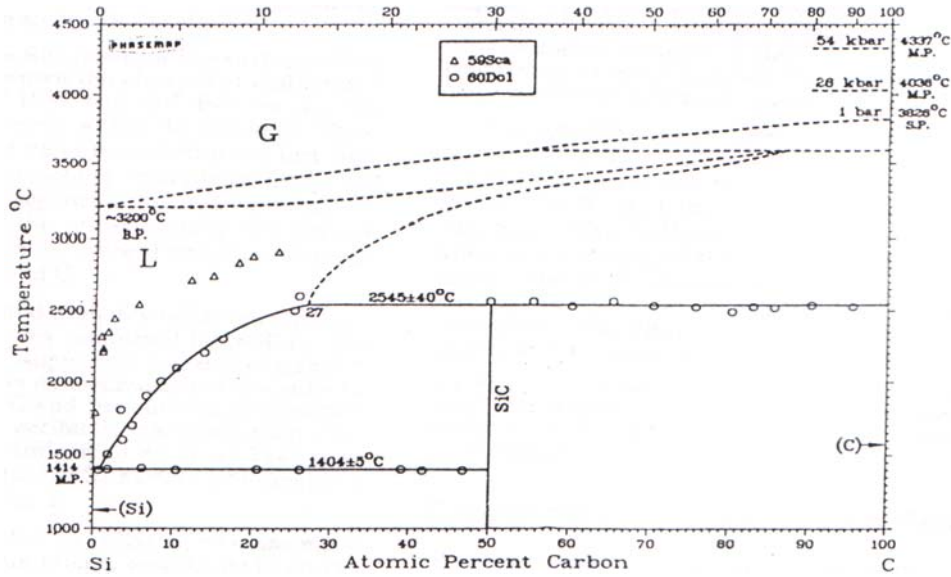


Fig.2-5 Si-C phase diagram

图 2-5 Si - C 相图

Si-C 相图^[59] (图 2-5) 表明: 2545±40°C 时发生共晶转变, 1404±5°C 时发生包晶转变, 两种转变都含有中间化合物 SiC。共晶转变处成分比为 27at.%C, 包晶转变处成分比为 0.75±0.5at.%C。由于实验温度不超过 1600°C, 因此仅讨论共晶线以下发生的变化或反应。Si 的理论熔点为 1404°C 左右, 在熔点以上就可以有 SiC 生成, Si-C 原子配比为 1:1 时可完全生成 SiC, 小于 1 时剩余 Si, 大于 1 时剩余 C。因此, 从相图上分析, 实验温度控制在 1400°C 以上就可以生成 SiC。

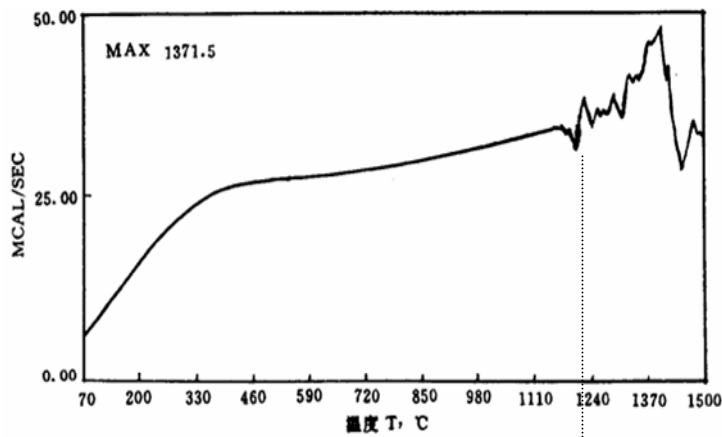


图 2-6 碳-硅反应差热分析曲线

炭和硅之间的反应按以下两种形式进行:



查阅 Si、C 及 SiC 在不同温度下的熵值和焐值^[60], 计算反应的吉布斯生

成自由能 ΔG 。当 $T=8000\text{K}$ (6727°C) 时, $\Delta G=0$, 即当温度低于 8000K 时反应均会自发进行。而反应进行的速度由反应动力学决定, 由混合炭硅粉末的反应差热分析曲线^[61] (图 2-6) 可见: 在 1110°C 之前, 曲线平滑, 说明混合物没有物态或反应发生, 略大于 1110°C 时曲线出现了小幅波动, 说明有局部液相产生或局部反应开始, 在 1371.5°C 时, 曲线波动最为剧烈, 即反应最为激烈。

综合上述分析, 1100°C 以上应控制温度, 缓慢升温至 1500°C , 使 C-Si 充分、完全、缓慢反应, 避免剧烈反应所引起的坯体变形和硅损失。具体升温过程如图 2-7 所示:

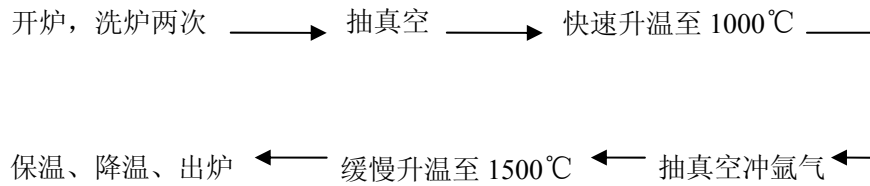


图 2-7 试样的热处理工艺简图

2.3 材料的性能测试方法

2.3.1 体积密度和开孔率的测定

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 0.01g 的电子天平称量试样质量。

密度 (ρ) 和开气孔率 (ε) 计算公式分别为:

$$\rho = \frac{G_1 \rho_0}{G_3 - G_2} \quad \text{公式 (2-4)}$$

$$\varepsilon = \frac{G_3 - G_1}{G_3 - G_2} * 100 \quad \text{公式 (2-5)}$$

式中: ρ 为试样的密度, 单位为 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; G_1 为干燥试样的质量, 单位为 g ; G_2 为试样在水中的质量, 单位为 g ; G_3 为试样含水的质量, 单位为 g 。

2.3.2 X 射线衍射分析

用日本理学电机 Rigaku-3014 型 (改进) X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 单色光辐射, 硅作为内标, 管电压为 35KV 、电流为 20mA , 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。

2.3.3 摩擦磨损性能测试

2.3.3.1 动摩擦系数和磨损的测定

在 MM-1000 型摩擦试验机上进行摩擦磨损性能测试，以制备的 C/C-SiC 复合材料作为静盘，钢对偶件为动盘。试样和对偶件大小均为 $\phi 75 \times \phi 53 \times 16\text{mm}$ 。

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。根据 $M = \mu (r_1 + r_2) F_n / 2$ 计算摩擦系数。式中： M 为力矩； μ 为摩擦系数； F_n 为荷重； r_1 为内圈半径； r_2 为外圈半径。用精确至 0.01mm 的螺旋测微器测量试环上六点处摩擦前后的尺寸变化，取平均值得到线性磨损量；用分度值为 0.1mg 的光学读数分析天平测量试环摩擦前后的质量，得到质量磨损量。图 2-8 为摩擦试验前的试样制备流程图。

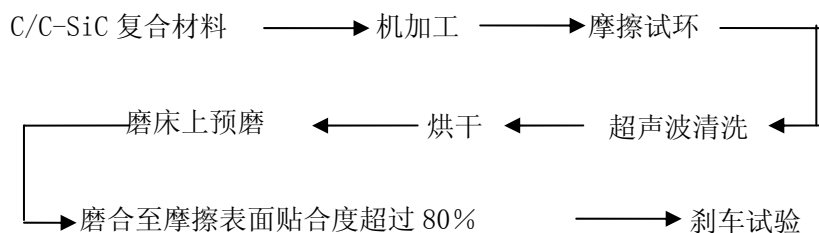


图 2-8 摩擦试样制备流程图

摩擦试验状态分为干态条件和湿态条件两种。湿态试验是模拟列车在阴雨天气运行时材料的摩擦性能，将试样浸水后进行试验。

模拟正常刹车的试验条件如表 2-2 所示，试验在干态下进行。

表 2-2 正常刹车试验条件

惯量/ $\text{Kg} \cdot \text{m}^2$	刹车压力/MPa	刹车线速度/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	试验次数/次
1.0	0.5	20	10

2.3.3.2 模拟汽车制动实验

汽车制动实验采用吉林工业大学机电设备研究所研制、吉林旺达机械有限公司生产的 JF122 型制动器惯性试验台。

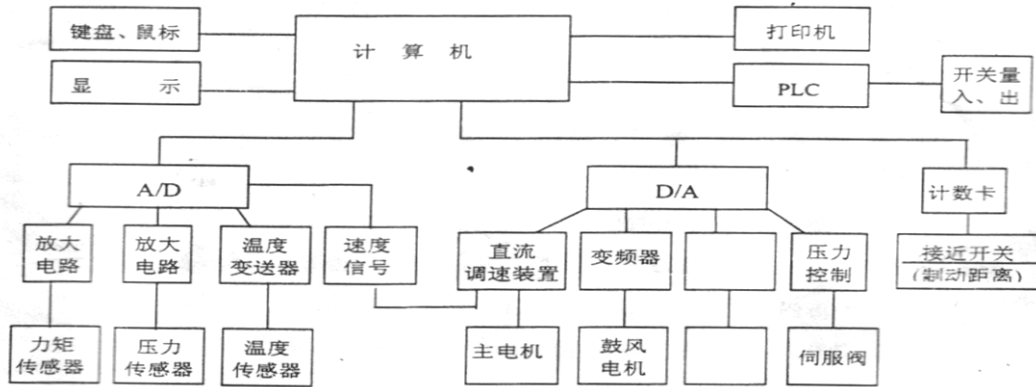


图 2-9 JF122 型制动试验机测量控制系统示意图

JF122 型制动试验台，主要用于轿车及轻型汽车(载重量 $\leq 3.0\text{t}$)的盘式制动器或鼓式制动器及摩擦衬片的性能测试。其试验原理是根据制动副摩擦力矩与压力成正比的特性而确定的；采用计算机控制、数据采集和处理，因而具有优良的模拟性和数据重现性（如图 2-9），试验简捷快速，试验数据可靠。其试验原理是目前全世界摩擦材料和汽车制造商所公认的。

JF122 型制动器试验台由主机、调速柜、控制柜及计算机、打印机等组成。主机由主轴系统、滑台系统、静力矩系统、液压系统、紧急制动系统、排尘冷却系统、浸水系统，直流电机楔形带传动系统组成。该系统可以根据汽车行业标准 QC/T582 来检测盘式制动衬片的效能、衰退及衰退恢复等摩擦磨损性能。

2.3.3.3 定速实验

定速实验机的型号为 XD-MSM（如图 2-10），运用计算机辅助系统可测试绘制在恒定速度、温度和压紧力下摩擦系数-摩擦时间曲线，手工测量磨损率。恒定压力靠砝码自重通过杠杆来施加，电阻加热升温、水蒸发散热来实现恒定温度，测试标准为 GB/T11834-2000。

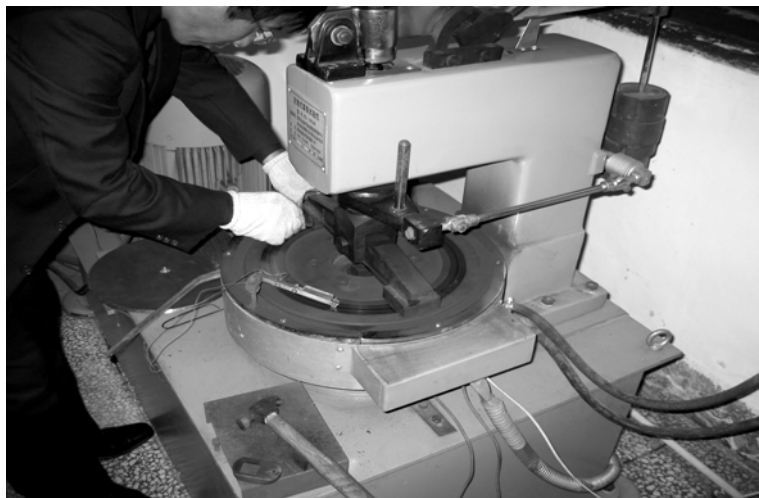


图 2-10 定速摩擦实验机

2.3.5 力学性能测试

力学性能测试设备选用机械工业部长春试验机研究所生产的 CSS-44100 电子万能试验机。测试了试样的弯曲强度、压缩强度和剪切强度。

弯曲强度采用湖南博云公司制定的 C/C 复合材料 QC/HSC3309 测试标准。用三点弯曲法进行测试，加载速率为 1.00mm/min，并同时纪录载荷一位移曲线。试样尺寸为 55×10×4mm，跨距为 400mm，按照 GB1.1-8.1 进行计算，根据标准差来决定试样的有效强度。弯曲强度与弯曲模量的计算公式如下：

$$\sigma_f = \frac{3 PL}{2 bh^2} \quad \text{公式 (2-6)}$$

$$E_f = \frac{\Delta PL^3}{4 bh^3 \Delta f} \quad \text{公式 (2-7)}$$

式中： σ_f 为弯曲强度，单位为 MPa； E_f 为弯曲模量，单位为 GPa； ΔP 为对应载荷一位移曲线上的直线段的载荷增量，单位为 N； Δf 为对应于 ΔP 的位移增量，单位为 mm； P 为试样断裂时的最大载荷，单位为 N； L 、 b 和 h 分别为跨距、试样宽度和试样厚度，单位 mm。

压缩性能测试时试样尺寸为 10×10×10mm。

剪切强度测试按照博云公司的 QC/HSC3310 标准执行，试样尺寸为 36×10×6mm，跨距为 24mm，加载速率为 1.3mm/min，剪切强度计算如公式 2-8 所示：

$$\tau = \frac{3P}{4bd} \quad \text{公式 (2-8)}$$

式中： τ 为剪切强度，单位 MPa； P 为试样断裂时的最大载荷，单位 N； b 和 d 分别为试样的宽度和厚度，单位为 mm。

2.3.6 扫描电子显微镜 (SEM) 观察

SEM 的工作原理是电子枪发出的电子束轰击试样，激发出各种信号，通过探测器和试样接地之间的高灵敏毫微安计把信号选择性地接受下来，再放大处理，即可反映出试样的形貌、成分和晶体取向特征。

观察材料的显微组织特征和复合材料的摩擦面形貌，并用能谱仪进行成分分析。实验在长沙矿冶研究院和中南大学材料科学与工程学院进行，SEM 设备型号分别为 Jeol 公司制造的 JSM-5600LV 型和 KYKY2800 型扫描电镜，能谱仪分别为 Noran 公司的 VANTAGE 和 Finder 100 能谱仪。

2.3.7 金相观察

试样表面用金刚石砂纸抛光，然后以环氧树脂作原料进行真空镶样（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）。将小试样浇铸成约 $\phi 25 \times 30\text{mm}$ 左右的圆柱体，24 小时脱模后，将表面抛光，用 POLYVAR-MET 大型金相光学显微镜（OM）观察金相。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。

第三章 C/C-SiC 复合材料的组织结构及形成机理

SiC 是一种共价化合物,晶体结构中的单位晶胞是由相同的四面体组成,Si 原子处于四面体的中心,C 原子处于周围,所有结构均由 SiC 四面体堆积而成,所不同的只是平行结合或反平行结合。常见的 SiC 晶型有 α 型和 β 型,其中 α 型为高温稳定型, β 型为低温稳定型。原位反应生成的 SiC 为低温反应,多为 β 型。SiC 具有良好的导热性、化学稳定性、抗热震性等优点,因而通常在 Al 基复合材料中添加 SiC 颗粒以提高材料的硬度、强度和耐磨性等。

原位反应时的热处理工艺对材料中 SiC 的形貌和分布状态有重要影响,连续网络状 SiC 能够提高基体的强度和耐磨性,而离散小颗粒状 SiC 则易于形成磨粒,加剧磨损。热处理工艺关键在于能够对 Si-C 反应进行有效的控制,进而实现对 SiC 形貌的控制。本章利用扫描电镜、能谱分析仪及 X-Ray 分析仪对设计热处理工艺所制备的 C/C-SiC 复合材料进行微观结构观察和物相组成分析,并研究 Si-C 反应的过程特征和反应机理。

3.1 组织结构

3.1.1 基体形貌

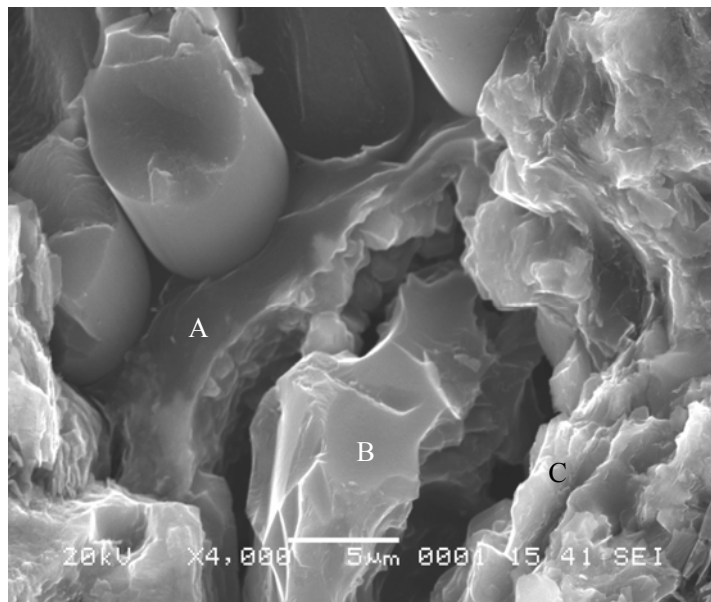


图 3-1 基体的微观形貌

基体的微观形貌如图 3-1 所示,从图中可以看出,基体大致可以分为三个部分,即包覆纤维部分、远离纤维部分与孔洞填充部分。包裹纤维部分的基体与纤

维结合紧密，外表面有凹凸不平的颗粒状物质；填充孔洞部分与周围基体分离开来，可以认为是浸渍树脂、炭化收缩后的树脂炭；远离纤维部分表面形貌较为复杂，由片状或颗粒状物质组合而成。在图中 A、B、C 处分别进行能谱分析，以考察三个部位的大致成份分布。能谱分析曲线如图 3-2 所示。

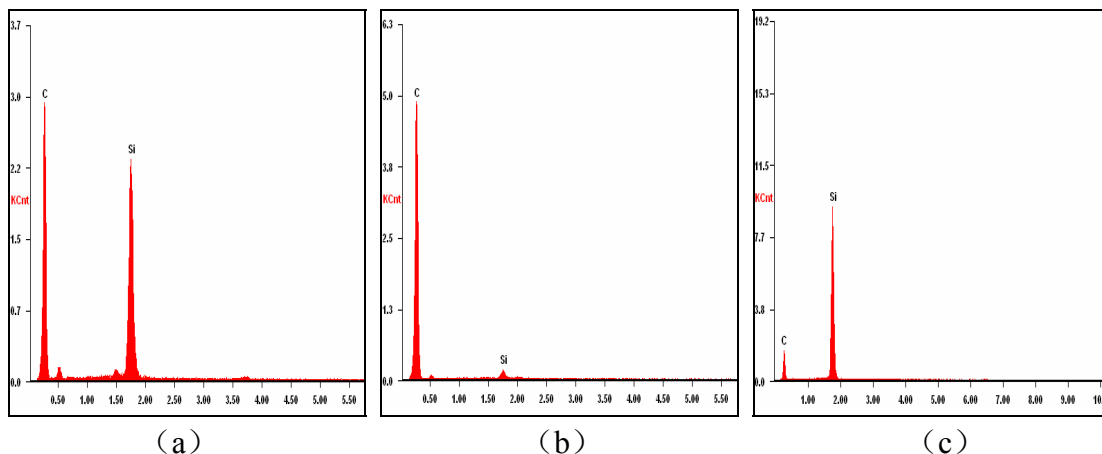


图 3-2 图 3-1 中的能谱分析图 (a) A 点; (b) B 点; (c) C 点

虽然能谱分析不能准确判断元素含量，但是可以大致看出元素分布状况。从能谱分析曲线中可以看出，A 点处 C、Si 原子峰高相当；B 点处 C 原子含量占绝对优势，Si 原子减少；C 点处则 C 原子含量减少，Si 原子含量增高。对应图 3-1 可知，A 点处于包裹层的中心位置，该层的厚度约为 4 μ m，可以认为树脂首先形成包裹层，再与液 Si 反应形成 SiC。B 处的 Si 含量较低，基本上以 C 原子为主，结合 B 部位的形貌，可以认为该处是由后期增密后的树脂炭所形成。C 处的 Si 含量较高，而且表面形貌复杂，因此，认为此处以石墨粉和树脂炭为主，Si 粉熔化后铺展浸润，包裹这些粉末并且与之反应而形成了这种形貌。

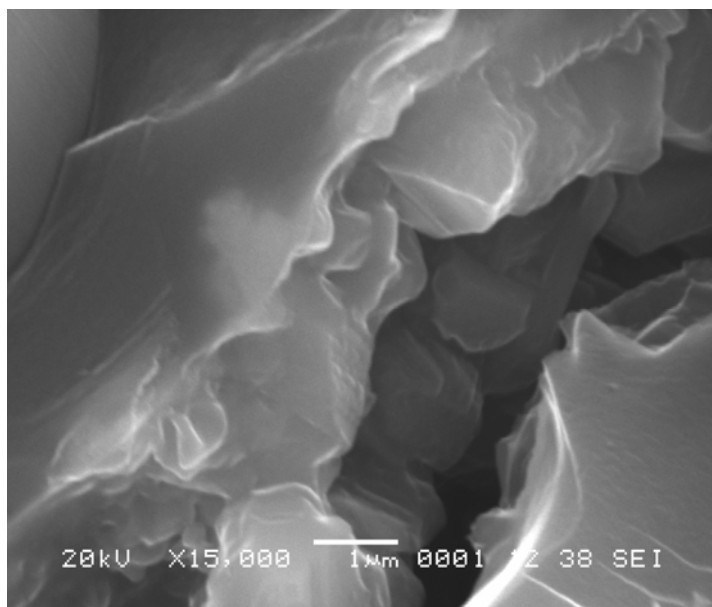


图 3-3 基体的表面形貌

C/C-SiC 复合材料基体由石墨粉、成型树脂炭、浸渍树脂炭、Si 粉以及与之反应所生成的 SiC 组成，基体来源的多样性使组织形貌很不规整，较为复杂，如图 3-3 所示，基体裂纹处的表面形貌凹凸不平，形态各异，基体总体而言是连续的，但并非为全致密块体。表面细小颗粒尺寸有的仅为 1 μm 左右。

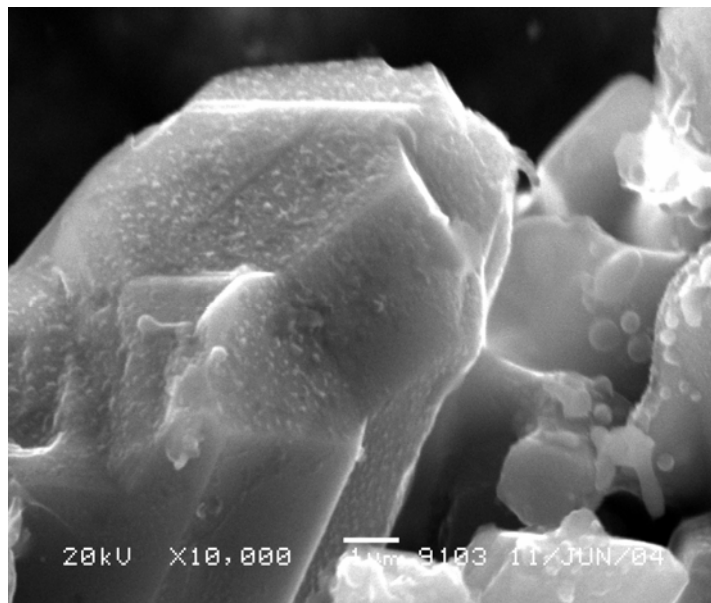


图 3-4 基体中的颗粒形貌

以背散射电子对单一颗粒进行观测（如图 3-4 所示）。从图中可以看出，颗粒具有不规则形状，由于颗粒细小，故其表面能很大，反应活化能也降低，液 Si 润湿包覆颗粒，反应生成 SiC 层的阻隔作用使 Si-C 反应受到限制，反应后颗粒仍然保持原有形貌。但从形貌上判断，由于石墨的特殊结构，多为片状，故认为这种形貌为树脂炭与液 Si 反应所形成的。

3.1.2 纤维形貌

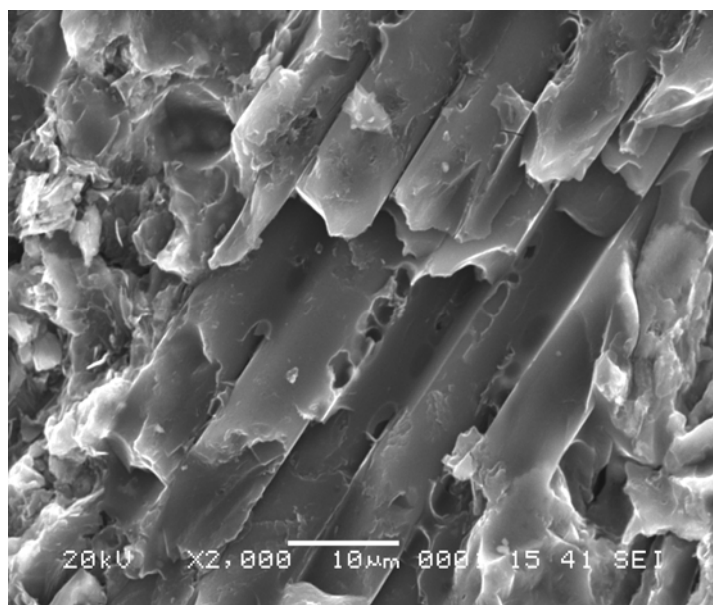


图 3-5 平行纤维方向形貌

切取试样中心部位，观测纤维平铺处微观形貌，如图 3-5 所示。从图中可以看出，纤维以小束聚集的形态存在，纤维单根之间填充了基体，并由基体所连接固定，纤维与基体结合较为紧凑，纤维束内基体物质可能是由于树脂软化后浸入或热处理时液 Si 的浸入。由于基体对纤维具有较强的束缚和固定作用，试样在打磨时纤维端头受到磨粒持续冲击，形成的小裂纹扩展后以小块形式剥落，最终使纤维端头显得参差不齐。

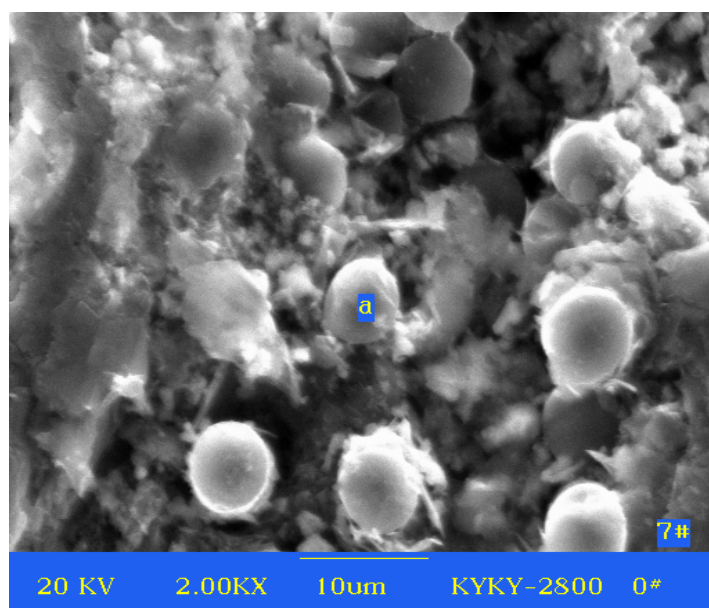


图 3-6 纤维端头正面形貌

观察材料凹陷部位（如图 3-6 所示），凹陷部位没有遭到破坏，能够反映纤

纤维在坯体内部的真实形貌。从图 3-6 中可以看出,纤维端头呈球面状,类似液滴,且色泽明亮,明显有别于其他部位。对端头 a 点处作能谱分析如图 3-7 所示,发现几乎全部为 Si。纤维端头的 Si 有两种可能来源,可能为 Si 粉熔化后扩散至纤维端头,同时也可能为 Si 蒸汽在纤维端头液化附着所形成,而原位反应时炉温没有超过 1500℃,Si 粉刚好熔化,没有足够的蒸汽压使 Si 蒸汽液化成球,因此,纤维端头的球形 Si 化物应为 Si 粉熔化后沿纤维表面铺展到端头的产物。

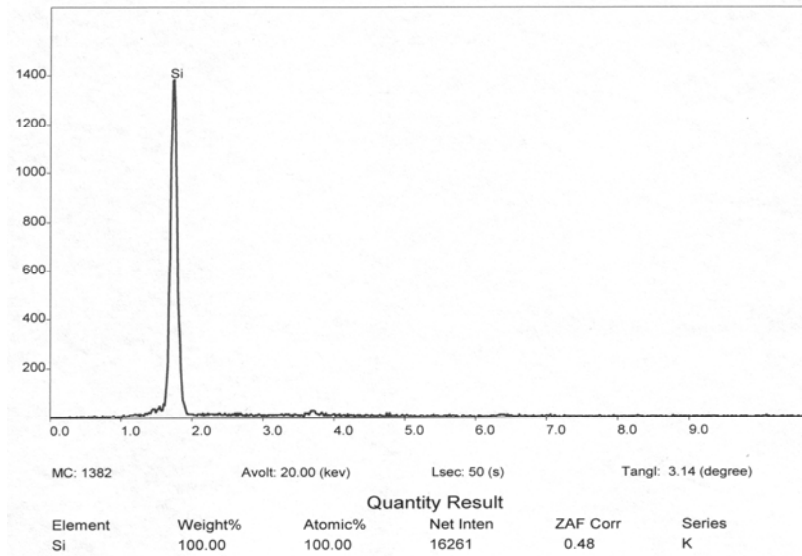


图 3-7 纤维端头的能谱分析曲线

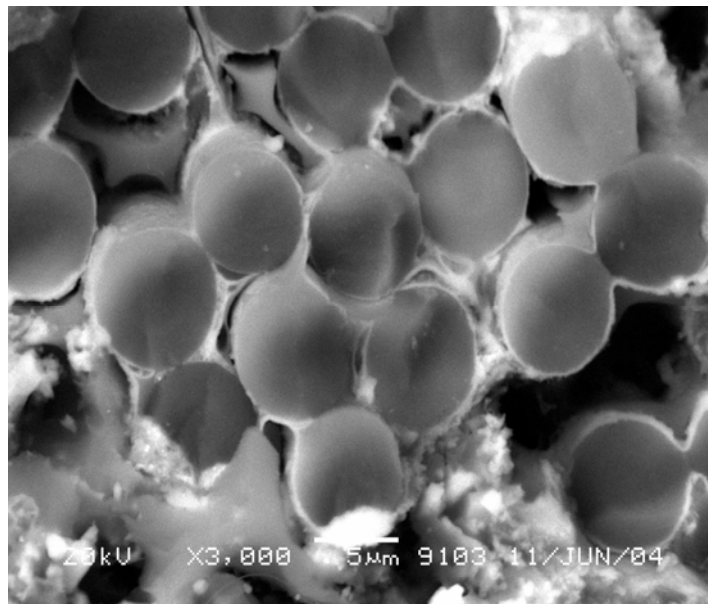


图 3-8 C/C-SiC 复合材料横截面形貌

观察纤维横截面,使用背散射电子以区分不同成份的分布状况,如图 3-8 所示。可以看出纤维表面和基体中均有亮白色物质,与碳纤维亮度反差很大,可以认为是 Si 或 SiC,纤维周围被一层厚度均匀的白色物质所包裹,并且把纤维连接固定,纤维束内白色物质呈现为网络状。对试样进行 X-ray 物相分析(如图 3-9

所示),可见,材料中只有 C 与 SiC 两种物质,单质 Si 已经消失,故可以说明 C-Si 已完全反应,基体内与纤维表面白色物质为 SiC。因此,这种特有的网络状 SiC 形貌应是由液相 Si 的流动包覆再反应所形成。

仔细观察图 3-8 发现,纤维之间有大块状的填充物,其形貌与树脂炭化收缩后的形貌一致,因此认为纤维束内块状填充物是由树脂炭化收缩得来的。

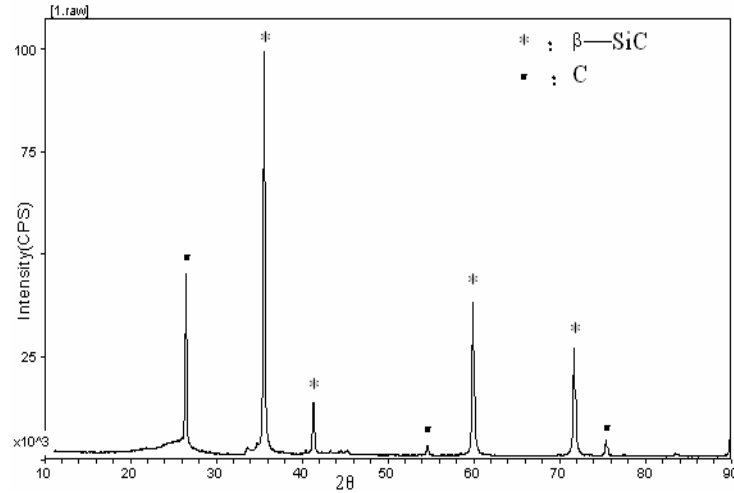


图 3-9 XRD 物相分析曲线

从上述分析可知,当热处理温度超过 1100°C 时,固态 C-Si 开始缓慢反应,反应释放的热量会使局部温度升高,少量 Si 粉熔化,随着炉温的不断升高,熔化的 Si 粉逐渐增多,由于坯体内约有体积比为 30% 的 Si 粉分布其中,故液 Si 易于汇聚为小液滴向周围扩散,液态 Si 与周围所直接接触的炭源发生反应,这时,液 Si 扩散和 C-Si 反应进行竞争。从活化能的角度^[62]分析,液 Si 与固体炭反应形成 SiC 的活化能的关系式为:

$$\frac{d(\frac{\varphi}{T_M^2})}{d(1/T)} = \frac{E}{R} \quad \text{公式 (3-1)}$$

式中: φ 、 T_m 和 E 分别为加热速率、最大温度和反应活化能。研究表明,与碳纤维 ($\Phi 5\mu\text{m}$) 相比,炭黑 ($7\mu\text{m}$) 与 Si 粉更容易发生反应生成 SiC,它们形成 SiC 的活化能分别为 2875 kJ/mol 和 1697 kJ/mol 。同时,纤维束内孔隙很小,小孔对液 Si 具有很大的毛细管吸附力,故液 Si 会沿束内孔隙向纤维表面扩散,实现浸润。

液相 Si 与 C、SiC 的润湿性很好^[63],其润湿角分别为 0° 和 37° 。液 Si 出现后迅速润湿铺展开来,与就近的炭源充分接触反应。与 Si-C 的固-固反应相比, Si-C 的液-固反应速度更快,反应更完全。同时由液态 Si 和 C 反应生成的 SiC 有利于基体的完整连续性,提高力学性能,并弥补混料时可能造成的局部不均匀。

炭源与液 Si 之间 SiC 阻隔层一旦形成, C-Si 反应就由原来的剧烈的接触反

应变为 Si 原子向 SiC 层中扩散传质到 SiC/C 界面的反应，反应速率由 Si 原子的扩散速度来控制，SiC 层的生长厚度由公式 (3-2)、公式 (3-3) 决定，而液 Si 沿毛细管润湿扩散的距离和时间分别由公式 (3-4)、公式 (3-5) 决定^[64]

$$d_{\text{SiC}} \approx \sqrt{D_{\text{eff}} t} \quad \text{公式 (3-2)}$$

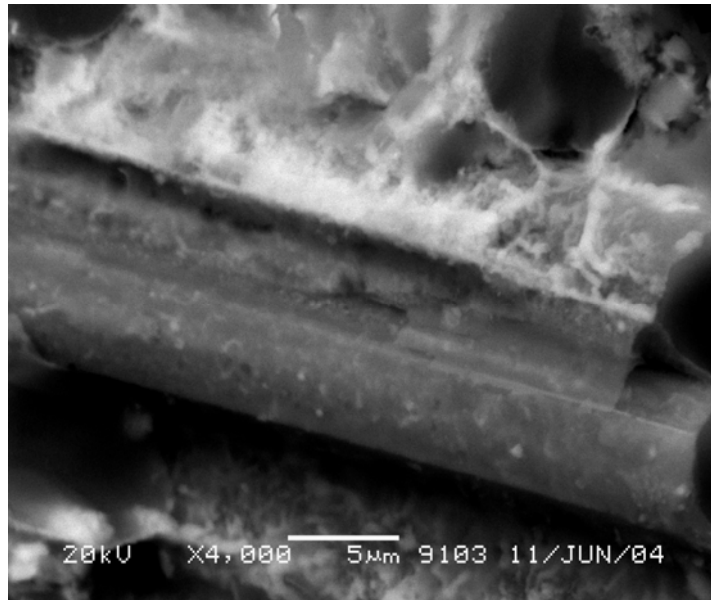
$$d_{\text{eff}} = \frac{-Q}{RT} \quad \text{公式 (3-3)}$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{r^3 \pi \gamma \cos \Theta}{4\eta x} \quad \text{公式 (3-4)}$$

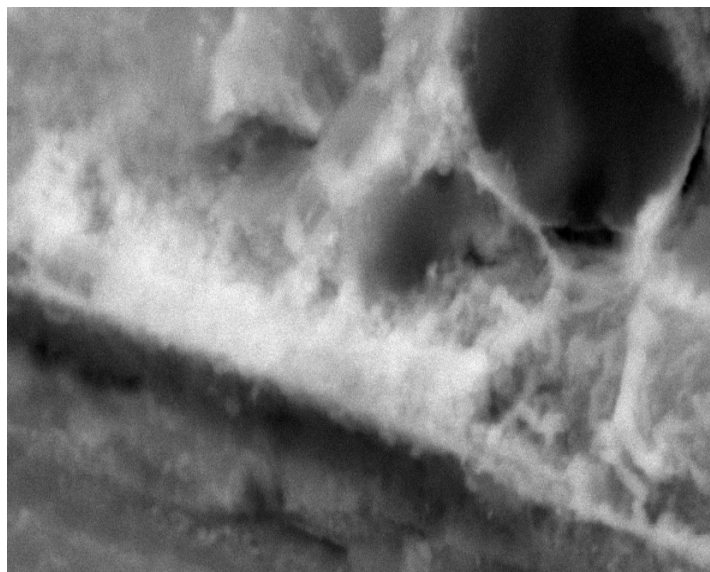
$$t = x^2 \left[\frac{r\gamma(r^3/r_0^2 R) \cos \Theta}{2\eta} \right]^{-1} \quad \text{公式 (3-5)}$$

公式(3-2)中 D 为扩散系数，公式(3-3)中 R 为有效毛细管半径，Q 为 Si 和 C 的扩散活化能，公式(3-4)中 γ 、 Θ 、 η 分别为液相 Si 的表面张力，润湿角和粘度，公式(3-5)中 r_0 毛细管平均几何半径。钱军民等^[65]对资料数据^[66-68]进行了计算，得到液 Si 的润湿距离与生成 β -SiC 厚度之比为 1.5×10^5 ，液 Si 的润湿速度比扩散反应速度大 5 个数量级，这样就保证了液 Si 的充分铺展，同时又制约了 SiC 层的厚度。

3.1.3 纤维/基体界面形貌



(a)



(b)

图 3-10 C_r/SiC 复合材料的界面形貌，其中 (b) 为 (a) 的放大图像

观察纤维与基体结合处背散射电子扫描形貌(如图 3-10 a 所示),可见照片中间部位有一明显的黑白分界线,白色物质(白色物质为 SiC)包覆在纤维表面,下方为纤维之间的黑色填充物(应为树脂浸入后炭化所得),因此,如果树脂先包覆纤维,树脂炭将会阻止下面纤维的硅化。SiC 层的局部放大照片图 3-10 b 表明, SiC 层颜色由白色向灰色过渡,可以认为是 C-Si 反应从剧烈的接触反应到扩散反应所遗留的痕迹,靠近纤维的界面层内可以看出有细小的纹理存在,Chiang^[69]认为:生成连续的 SiC 层会因为体积与 C 基体失配而迅速破裂,液 Si 重新进入裂纹,并继续与 C 反应,破碎和反应交替反复进行,直到 SiC 层完全致密,液 Si 无法渗入,转而通过原子传质通过 SiC 层再继续反应。

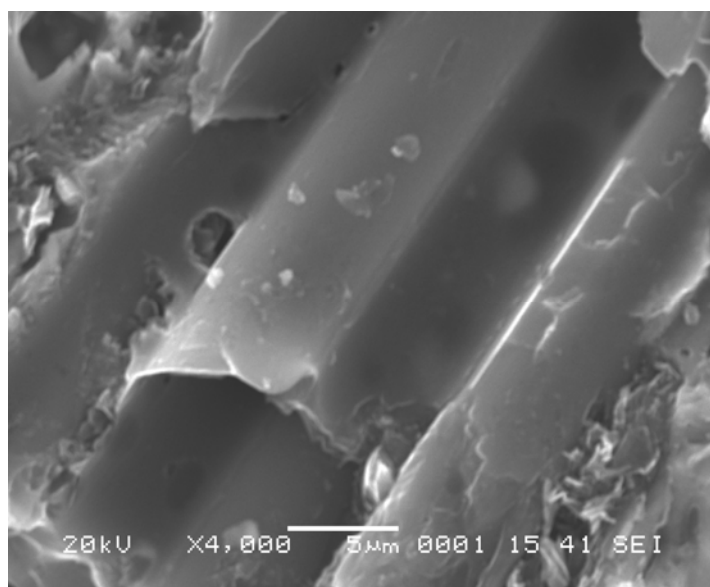


图 3-11 纤维剥离基体后的微观形貌

图 3-11 中深色凹槽为纤维剥落后所遗留的壳体，能够反映界面的基本形貌，可以看出，基体与纤维的结合处的凹面较为致密、光滑，基体能如此完整的保持纤维遗留壳体，说明此处纤维与基体并非化学结合，而应是树脂对纤维的首先包覆而阻隔液 Si 的渗入，使界面结合具有适中的强度。但对整个材料而言，初始树脂含量有限，受树脂保护的纤维并不多，纤维多为直接与液 SiC 反应。

3.2 C-Si 反应过程特征

结合上述对 C/C-SiC 复合材料的微观形貌观察和 C-Si 反应的热力学分析，可以对反应过程特征进行如下描述：

热处理温度超过 1110℃后，少量 Si 粉与炭源反应并引起局部温度升高，炉内温度持续升高，坯体内更多的 Si 粉开始熔化并相互汇聚，液 Si 与炭的润湿角小，故液 Si 开始对周围炭源开始润湿扩展，所到之处随即与炭源发生剧烈的反应。一旦反应发生，液 Si 与炭源之间就被一层固态 SiC 阻隔开来，反应速度由层内原子传质扩散所决定，反应速度减缓，反应使局部温度变得更高，液 Si 粘度也随之降低，润湿速度加快，由于纤维仍然以小束状存在，故束内小孔对液 Si 有很大的毛细管力，液 Si 迅速向束内渗透并伴随着 C-Si 反应同时进行，液 Si 的润湿速度比扩散反应速度大 5 个数量级，因此，C-Si 反应对液 Si 在纤维束内的扩展并不会产生影响，这样液 Si 的继续铺展就制约了 SiC 的厚度。液 Si 对纤维、基体内的小裂纹及小颗粒润湿铺展结束后，C-Si 反应由直接的接触反应转变为原子扩散反应，随着保温时间的延长，反应也趋于完全。

此外，由于 C-Si 反应生成的 SiC 层与基体炭的热膨胀系数不匹配，故 SiC 层形成后又会出现因热失配而出现裂纹，液 Si 重新浸入与炭源反应再生成 SiC，如此循环至 SiC 层完全致密。

3.3 结论

- 1) Si 与就近的炭源均发生反应，SiC 分布于基体炭和纤维束中。
- 2) SiC 层一旦形成，由于扩散速度远大于反应速度，液 Si 得以充分的润湿渗透，碳纤维上包覆的 SiC 厚度较为均匀，并呈现出网络状，对纤维具有固定作用。
- 3) 材料基体由包裹纤维部分、树脂炭填充部分及 C-Si 反应颗粒部分组成，各部分 Si 含量不同。
- 4) SiC 层经由破碎、填充反应、再破碎、再填充反应交替进行至而 SiC 层致密。

第四章 C/C-SiC 复合材料的力学性能

4.1 前言

由于汽车的日益普及，其制动材料的消耗量随之增大，因此汽车制动用 C/C-SiC 复合材料与航空航天用制动材料相比，价格因素比优异的性能更显得重要，并不要求材料力学性能和摩擦磨损性能都非常优异，汽车制动材料在抗压、抗剪等力学性能满足使用要求的前提下，更强调其优良的摩擦磨损性能。因此，无论在原材料的选择还是在制备工艺上面都尽可能的向低成本化方向倾斜。

复合材料的失效总的来说是由细观损伤积累而导致的，与纤维、基体性质、纤维铺放状况、界面结合强度以及环境等有关，是一个复杂而又相互作用的分离损伤模式的集合。研究 C/C-SiC 复合材料的断裂机理首先应该从研究纤维、基体、界面限制与微观破坏特征的关系入手，进一步探索材料的微观破坏机理与宏观力学性能的内在联系，断裂本身是一个很复杂的过程，宏观上它是由多种失效（如基体开裂、界面脱粘、纤维断裂及分层）以及它们之间的相互作用形成的；从微观上来讲，断裂则是细观损伤的积累过程。

所用试样是短纤维增强模压原位反应法制备的，在低温模压过程中，由于树脂软化，混合原料表现出一定的流变性，纤维在受压成型的过程中，择优排布，优先分布在垂直与压力方向的平面内，从而削弱了层间强度，加剧了各向异性。同时，混合原料在致密化过程中受到模壁摩擦力，使试样边缘部纤维分布混乱，以至于固化后在试样内部产生残余应力，并且会影响后续工艺效果。因此，对于整个试样力学性能方面，纤维铺设方向不同会使试样水平方向与竖直方向存在差异，纤维的混乱程度不同也会使中心部位与边缘部位表现出一定的差异。

作为制动材料，制动过程中必须承受制动压力和制动剪切力，如果受力不均，材料受压时还将承受弯曲应力。本章对不同成分的试样，以及同一试样不同部位和不同方向进行了抗剪、抗压和抗弯等力学性能的测试，以期对模压制备的 C/C-SiC 复合材料的失效基本规律进行探索。

4.2 试样概况

4.2.1 试样制备

表 4-1 试样物理数据

试 样 编 号	1#		2#		3#		4#	
	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-1
孔隙分数 %	17.00	17.00	16.00	17.00	17.00	16.00	16.00	17.00
SiC 体积分数%	22.00	24.00	24.00	25.00	26.00	25.00	27.00	27.00
纤维体积分数%	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00

试样经由混料、压制、炭化、热处理、增密—炭化制得，密度均达到 1.8 g/cm^3 以上。以混料时各组元初始体积为基准，跟踪计算每道工艺过程中各组元损失或增加的体积，最后计算出试样最终各组元的体积之和即为理论体积，通过理论体积与表观体积之比来计算试样孔隙分数，具体物理数据如表 4-1 所示。试样共四组，同组试样的设计成份相同，由于制备时的仪器及控制误差，同组试样的物理数据也略有差别。1# 到 4# 的主要差别在于 SiC 含量不同。

4.2.2 取样

四组试样的制备工艺相同，把 1# 组试样按边缘—中心—边缘取样，进行抗弯实验，以考察取样不同部位(即纤维分布状况)对力学性能的影响；2#、3#、4# 做剪切实验，考察成分对材料抗剪性能的影响；2#、3# 及 3# 的不同方向做压缩实验，探讨成分和受力方向对抗压性能的影响。

4.3 弯曲性能

4.3.1 实验结果

以 1# 试样的 1-1 原始坯体作为小样来源，按边缘—中心—边缘的顺序依次切取测试小样，编号为 1#~6#。用游标卡尺分别测量小样长、宽、高，以精确到 0.01g 的电子天平测量小样质量，计算出小样密度。

1-1 取样示意图如图 4-1 所示：

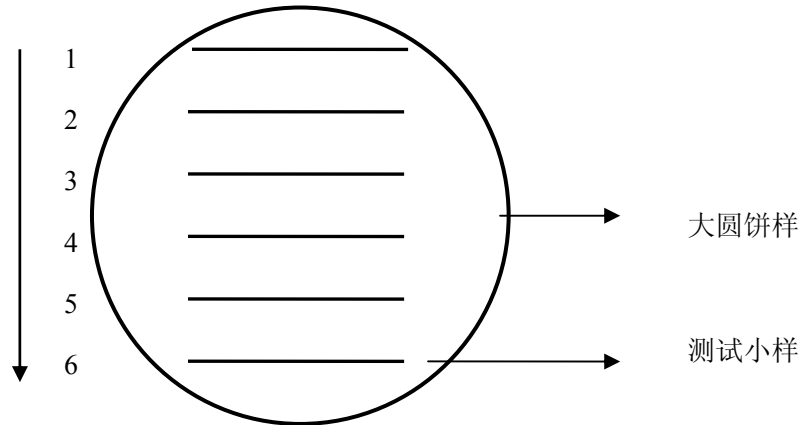


图 4-1 1-1 取样示意图

表 4-2 列出了 L1 试样的各个小样密度及三点弯短棒的弯曲性能结果。

表 4-2 小样的弯曲性能

小样序号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
密度 g/cm^3	1.86	1.90	1.92	1.90	1.91	1.88
抗弯强度 MPa	54.34	62.29	59.06	58.39	56.70	56.93
弹性模量 GPa	0.145	0.166	0.158	0.156	0.151	0.152

4.3.1 材料失效机理分析

影响弯曲性能的因素主要有密度、基体性质和纤维排布状况等。密度差异实质上是致密度的差异。由于小样取自同一坯体，密度差异不大，故认为致密度不是影响材料弯曲性能的主要因素。由于不同部位的纤维分布差异较大，因此纤维的分布状况是造成弯曲性能差异的主要原因。

纤维的分布状况对弯曲性能有重要影响。在模压过程中，由于模壁摩擦力的影响，周边的混合料在致密化时受到了一定的阻滞作用，其中纤维的流动性能最差，故其受到的阻力也越大，加上边缘部位的纤维缺少伸展的空间，而中心部位的纤维，在致密化的过程中逐步表现出与压力方向垂直的择优取向，最终在水平面上为杂乱无章状态，而竖直方向上近似平行（如图 4-2 所示）。纤维的不同排布状况使承载时的应力分配不均匀，易于造成局部应力集中，形成裂纹源并扩展至断裂。

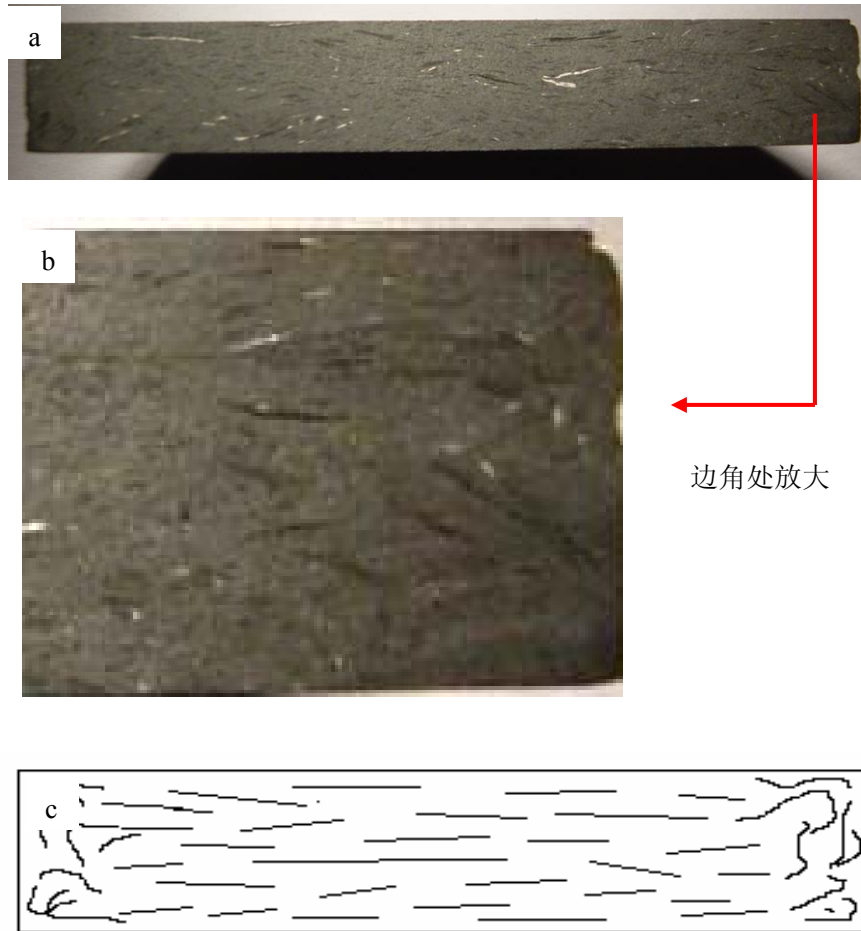


图 4-2 试样内部纤维排布截面照片 (a)、边角处放大照片 (b) 和示意图 (c)

此外，密度低的基体中的孔洞相应较多，在承载时，这些孔洞将作为主要断裂源，纤维的增强作用被弱化，难以发挥应有的作用，故强度降低；而密度较高的小样，孔洞较少，一方面载荷可以更好的通过基体传递到纤维上，使纤维承担更多的应力，把纤维的增强作用更有效的体现出来；另一个方面，基体及其与纤维界面的细小裂纹成为材料失效的新断裂源，承载时，纤维断裂所引起的应力集中将由这些细微裂纹吸收而得到缓解，试样可以继续承载，直至破坏，故强度提高。

从测试结果可以看出，弯曲强度和小样密度之间保持了一定的对应关系，密度越高，弯曲强度越高。由于各小样来自于同一大样，各小样的成份暂认为与大样相同。所谓密度不同，实则为试样致密度不同。试样中心部位密度高的试样的抗剪切强度高于边沿位置密度较低的试样。不同部位的压缩强度见图 4-3 所示。

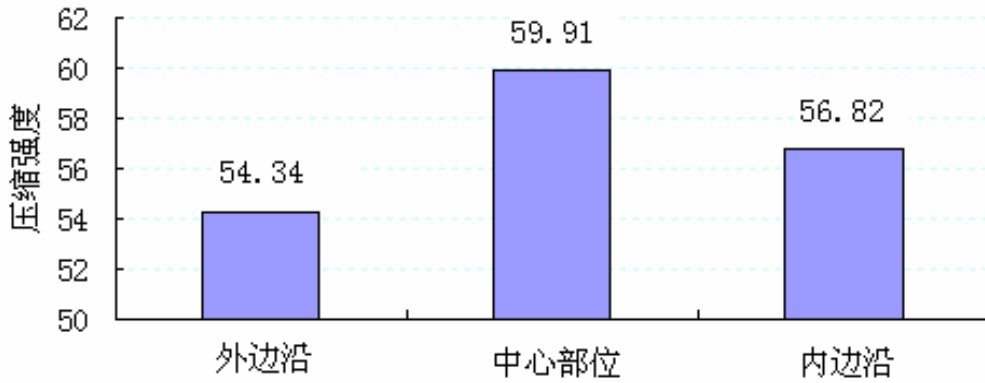


图 4-3 试样不同部位的压缩强度

4.3.2 应力-应变曲线分析

对不同部位取小样进行三点弯短棒测试，将电脑跟踪记录测试结果的文本值进行处理，绘制相应的应力-应变曲线，如图 4-4 所示。从图可以看出，3#、6# 试样在受载时发生脆性断裂。

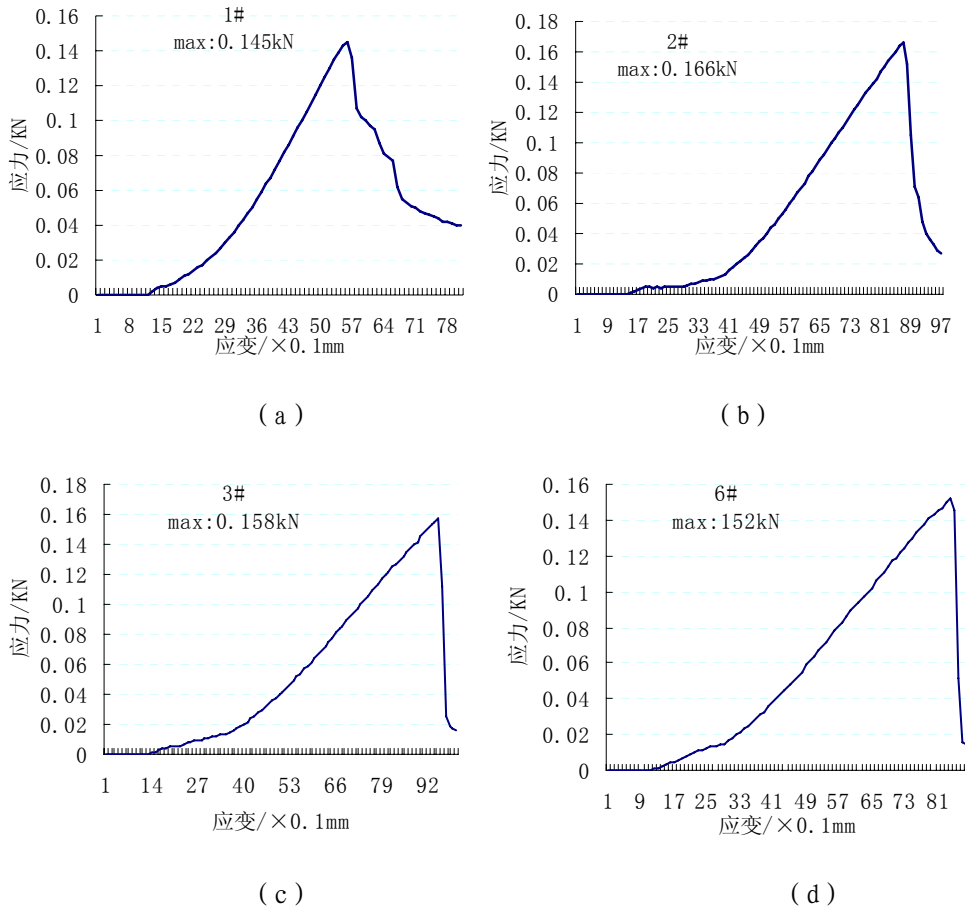


图 4-4 不同部位小样的应力-应变曲线

Copp 等^[70]认为, 如果材料内部出现裂纹, 在应力-应变曲线中将表现出非线性, 而试样 (1#、2# 除外) 曲线则为明显的线性, 发生灾难性脆断, 故其裂纹应发生在材料表面, 并迅速扩展贯穿整个试样, 强度骤然衰减。

材料基体由三个部分组成, 即树脂炭、石墨粉和碳化硅, 其中树脂炭和碳化硅为脆性相, 石墨粉作为润滑组元弥散分布在材料内部; 由于树脂在固化炭化时收缩, 树脂炭与纤维的结合较弱, 对强度贡献不大; SiC 是液硅或固态硅和周边炭反应的产物, 因此液硅的初始形貌就决定了 SiC 的形貌, 如果形成液相硅较多, SiC 就以网络状的骨架形态出现, 网络状的 SiC 对提高基体强度有利, 相反如果液相过少则 SiC 形貌为颗粒状, 不利于提高基体强度; 纤维的增韧作用依赖于基体强度及其与纤维的界面结合状况, 致密的基体和适中的界面结合强度为宜, 由于液硅对碳纤维首先包覆, 再反应生成 SiC, 结合强度过高, 因此一旦 SiC 层出现裂纹, 纤维不发生脱粘而直接断裂, 纤维的增韧作用没有有效的发挥出来。以上诸多因素造成了材料强度不高和脆断。图 4-4a 和图 4-4b 中, 在强度达到峰值后并没有迅速衰减, 而是出现了不同程度的波动, 体现出来一定的假塑性。从前面的分析可知, 越接近边沿部分纤维在竖直方向上分布越混乱, 承载过程中, 裂纹出现后, 纤维的走向对裂纹的扩展方向具有一定的引导作用, 相对于中心部位纤维铺展规则的区域, 裂纹扩展路径被拉长, 故需要消耗更多的能量, 同时, 边沿部分的小样致密度稍低, 基体堆积并非十分致密, 外表有 SiC 层的纤维可与基体发生脱粘, 抽出滑移的摩擦力延缓了脆性断裂, 促进材料的“伪塑性”失效。

从 1#~6# 的应力-应变曲线中可以看出, 4-4b、4-4c、4-4d 中的峰最为尖锐, 应力-应变曲线在边沿部位的脆性断裂没有中间部位明显。

4.4 压缩性能

4.4.1 实验结果

表 4-3 小样的压缩性能

试样序号	2#	3# (平行)		3# (垂直)	
	2-1	3-1	3-2	3-3	3-4
抗压强度 MPa	62.51	77.25	76.31	74.08	91.87
模量 GPa	/	23.16	25.78	23.48	45.66

从 2# 和 3# 试样上切取小样, 同组取三个小样求均值, 以减小误差。其中

3-3 和 3-4 的压力方向与纤维层方向平行，其余均与纤维层方向垂直。表 4-3 列出了小样的压缩性能，其绘制密度和压缩强度的趋势图分别见图 4-5a 和图 4-5b。从图中可以看出，强度的变化趋势与密度（致密度）的变化趋势一致，因此致密度仍然是决定强度大小的关键因素，孔隙的贯穿和扩展是失效的主要途径。

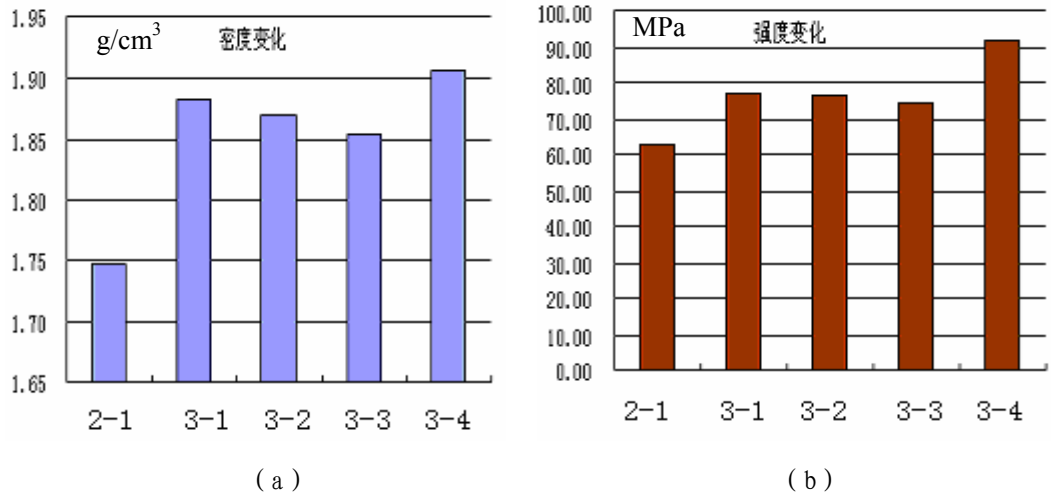
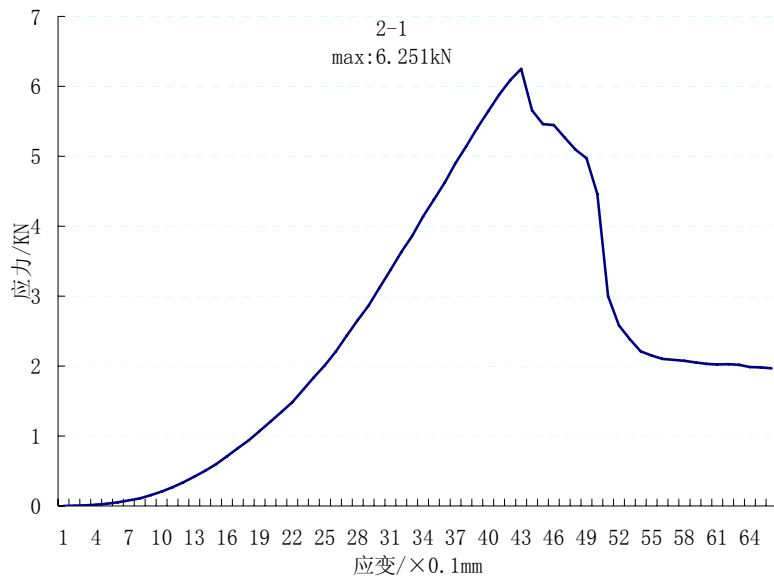


图 4-5 密度与强度柱状趋势

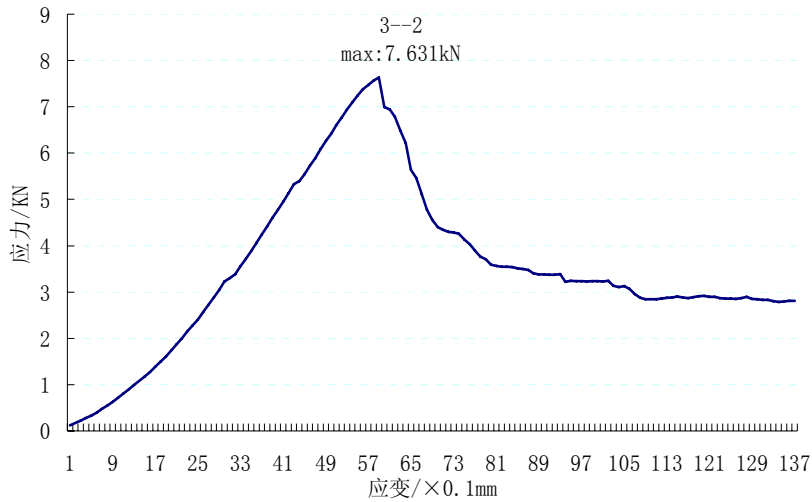
4.4.2 材料失效机理分析

4.4.2.1 应力-应变曲线

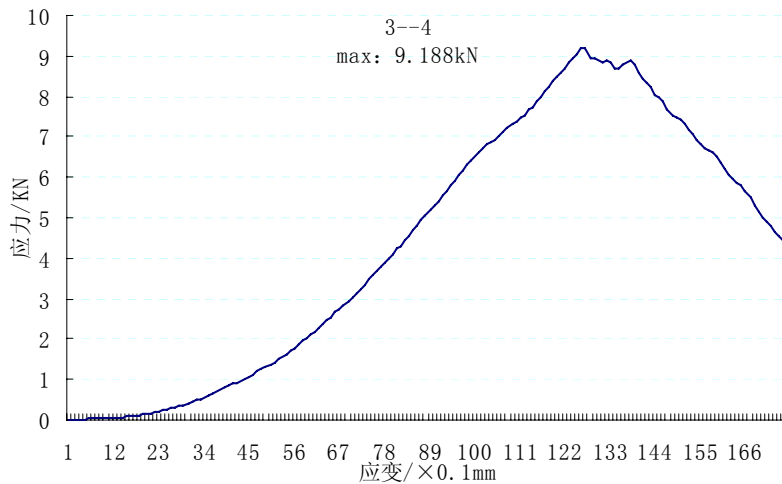
取小样尺寸为 10×10×10mm，施载方向分别为平行压制方向和垂直压制方向，将电脑追踪记录的测试结果的文本值进行数学处理，绘制相应的应力-应变曲线，各选取典型曲线对照分析，如图 4-6a、4-6b、4-6c 所示。



(a) 2-1 平行压制方向



(b) 3-2 平行压制方向



(c) 3-4 垂直压制方向

图 4-6 压缩性能的应力-应变曲线图,

图 4-6a、4-6b 和 4-6c 是试样达到屈服点后从短暂维持、缓慢下降到出现平台逐渐过渡的过程,区别于三点弯短棒测试的就是在应力在峰值过后并没有一降到底,而是出现了逐步下降的区间,分析图 4-6a 可知,应力在峰值过后是一个小幅下降,短暂维持过后又降低,即失效是分两步来完成的;从图 4-6b 中可以看出,应力峰值过后缓慢降低,并伴有锯齿状的波动,因此失效是分多步完成;图 4-6c 中曲线近似抛物线,应力在峰值上波动维持了一段时间,再缓慢下降。

对比图 4-6a、4-6b 和 4-6c 可知,随着致密度的提高,应力-应变曲线在屈服点后的变化有所不同,其中失效机理也不同。试样 2-1 的施载方向与压制方向

一致，即与纤维方向垂直，由于试样密度较低，基体孔隙较多，纤维在承载时无法起到支撑作用，基体内部孔隙作为裂纹源，裂纹扩展贯穿最终失效；试样 3-2 密度提高，致密度也相应提高，断裂方式仍然与试样 2-1 相同，但其孔隙相对较少，裂纹扩展贯穿变得困难，因此失效力有所提高；试样 3-4 的密度达 1.9g/cm^3 ，压力方向与压制方向垂直，由于施载方向的改变和基体致密度的提高使失效模式改变，失效从直接的裂纹扩展过渡到基体与纤维脱粘劈裂，屈服有一段“孕育期”平台出现，进而各层受压褶皱失效，具体过程分析见 4.4.2.2。

4.4.2.2 失效机制分析

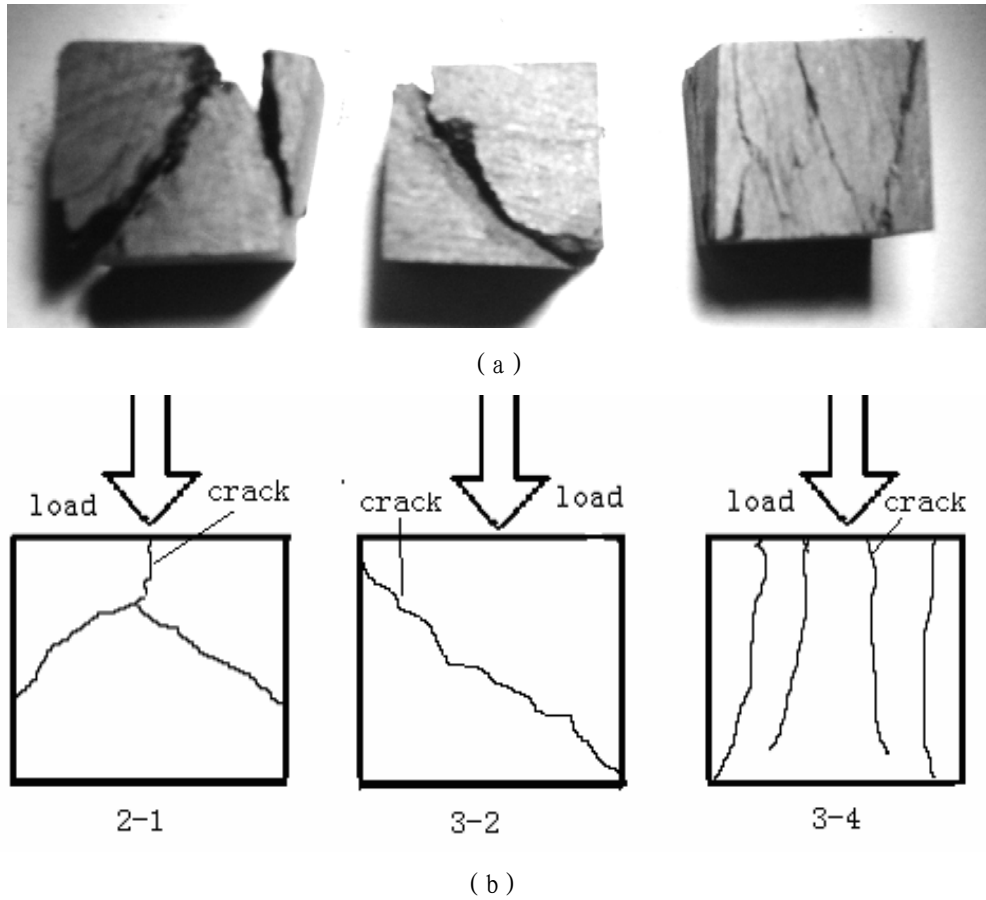


图 4-7 压缩失效裂纹照片 (a) 及示意图 (b)

观察 2-1、3-2、3-4 试样失效裂纹，如图 4-7 所示。试样 2-1 首先从顶部开裂，裂纹扩展至表层以下后分叉，然后分别沿 45° 方向扩展；试样 3-2 则直接沿 45° 方向曲折断裂；试样 3-4 裂纹与施载方式一致，为纤维层间劈裂失效。

平行方向施压时，层内产生剪切用力，由于载荷所产生的剪切应力如公式 (4-1) 所示^[71]：

$$\tau = \sigma_{c \parallel} \sin \theta \cos \theta \quad \text{公式 (4-1)}$$

由上式易知，在 $\theta = 45^\circ$ 平面出现剪切力最大值，即：

$$\tau_{\max} = 1 / 2 \sigma_{c \parallel} \quad \text{公式 (4-2)}$$

这种剪切力足以导致剪切模式的断裂。由于生产工艺所引入的缺陷，使得断裂出现在局部取向性差的晶粒区域，其强度符合混合方程规律：

$$\sigma_{c \parallel \max}^* = 2 [V_f \tau_f^* + (1 - V_f) \tau_m^*] \quad \text{公式 (4-3)}$$

式中： τ_f^* 与 τ_m^* 分别为纤维和基体的剪切强度。如果剪切强度小于变形强度，

剪切破坏将优先于变形出现, 剪切断裂层的断裂表面形貌完全不同于压缩变形的断裂。综合上述分析可知, 对于锯齿形应力-应变曲线的试样其失效方式中既有剪切机制, 又有分层机制。试样 2-1 和 3-2 分层缺乏取向性, 剪切断裂相对于分层断裂更为容易, 故其裂纹总体为 45° 方向, 由于区域强度差异, 也会存在少量偏移。试样 3-4 中, 施载方向与压制压力垂直, 即与纤维层平行, 纤维层对裂纹的形成及扩展具有一定的引导作用, 使材料分层则较为容易, 而剪切断裂需要裂纹穿过纤维层, 阻力较大, 故材料失效破坏时分层机制占据了主导地位。

4.5 剪切强度

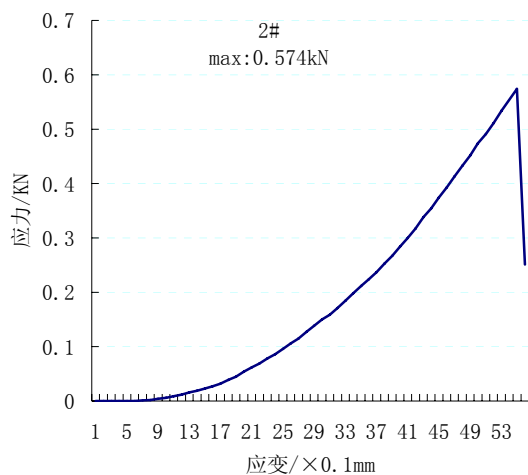
材料的破坏通常是裂纹的灾难性扩展所致。裂纹扩展所需的最小应力、扩展方向以及扩展的难易程度是纤维的分布状况、排布方向、与基体的结合强度、基体致密度等各种因素综合作用的结果。单纯的从某一个方面来归纳强度影响情况的规律都是不科学的。剪切强度测试方法与弯曲强度一致, 经过换算得出材料的剪切强度, 故其断裂方式与弯曲测试的断裂方式和机制相同。

4.5.1 实验结果及分析

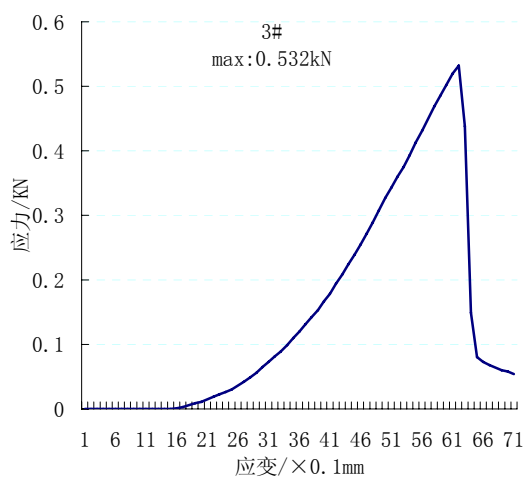
表 4-4 试样的剪切性能

试样序号	2#	3#	4#
密度 g/cm^3	1.85	1.87	1.92
剪切强度 MPa	9.56	8.86	9.56
应力 kN	0.57	0.53	0.57

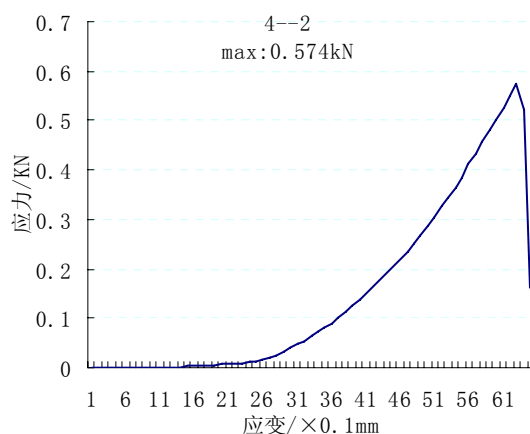
对 2#、3#、4# 试样取四个小样分别进行剪切强度测试, 并求其平均值, 如表 4-4 所示, 试样剪切应力-应变曲线较为类似, 典型曲线如 4-8 所示。



(a) 2# 试样的应力-应变曲线



(b) 3# 试样的应力-应变曲线



(c) 4# 试样的应力-应变曲线

图 4-8 小样的应力-应变曲线

从表 4-4 中可以看出，在其他条件基本一致的情况下，2#、3# 和 4# 存在

类似的规律，剪切强度和密度（即增密效果）呈同增关系，显然，浸渍树脂炭填充了基体的孔隙给裂纹的扩展增加阻力，也使基体与纤维的结合更加紧密，更好的发挥出纤维的增强作用。由图 4-8 的应力-应变曲线可以看出，所有试样均表现出脆性断裂，究其原因，材料所使用的纤维无涂层，树脂炭和 SiC 均表现出脆性，裂纹扩展几乎不会受到纤维的脱粘或拔出的影响而缓解。

剪切实验与弯曲实验的施载方式相同，断裂机理也基本雷同，这里不再重复。

4.6 本章小结

模压法制备的短纤维增强 C/C-SiC 复合材料，用作汽车制动材料，要求其力学性能满足实际使用需求。实际制动时对摩擦材料抗压和抗剪性能要求较高，在以 QC/T582 标准要求的模拟制动中，在最大管压（10MPa）下材料并没有因为力学性能不足而失效。综合以上讨论可以得出短纤维增强 C/C-SiC 复合材料力学性能的一些一般规律：

- 1) 纤维的取向和分布状况影响弯曲性能，由于试样外沿的纤维分布混乱，受载时裂纹易于沿多数纤维的走向迅速扩展，发生整体滑移使强度降低，相反，中心部位的纤维排布较为规整，有助于提高材料强度。
- 2) 材料的致密度和压缩性能呈现相似的变化趋势，致密度高有助于载荷的传递，可避免应力集中而产生裂纹源。
- 3) 良好的增密效果（即致密度）可使基体更为紧密，强化了纤维的增强作用，有利于提高材料的剪切强度。

第五章 C/C-SiC 复合材料的摩擦性能

5.1 前言

C/C-SiC 复合材料的摩擦磨损性能是衡量其能否作为刹车材料的关键指标,在满足正常制动所需的力学性能的前提下, C/C-SiC 复合材料必须具有优异的摩擦磨损性能,即稳定、适中的摩擦系数,较低的磨损量、制动时不损伤对偶件等。近些年来,对摩擦材料的研究不只局限于简单的阐述其摩擦系数,还涉及到车辆模拟制动性能和磨损性能的影响因素和机理等。摩擦学研究结果表明,材料的摩擦磨损过程非常复杂,涉及到物理、机械、化学和力学等多种学科,摩擦磨损特性不是材料的固有属性,而是一种系统性能,与其接触类型(滑动、滚动等)、工作条件、环境、试验材料的材料特性以及摩擦副材料有关^[72-73]。因此,研究 C/C-SiC 复合材料的摩擦磨损性能,必须要在尽可能接近实际制动状态的条件下进行。

本章包括摩擦磨损性能测试、汽车模拟制动和定速摩擦实验三个部分。在摩擦磨损测试方面沿袭课题组前人的实验方法,以保持实验连续性,对摩擦系数、材料线磨损、曲线特征进行了分析;汽车模拟制动依照国标要求,考察了两组试样的效能、衰退及衰退恢复;最后再对综合性能较好的一组做定速实验,以考察材料本身稳定性。

5.2 摩擦磨损性能测试

5.2.1 检测分析

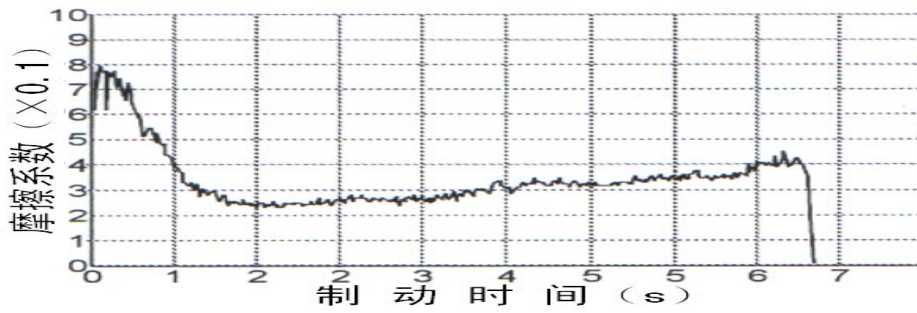
在 MM-1000 型摩擦试验机上进行摩擦磨损性能的测试,以 C/C-SiC 复合材料作为静盘,钢对偶件为动盘。试样和对偶件大小均为 $\phi 75 \times \phi 53 \times 16\text{mm}$ 。为了更好的模拟实际天气状况,试验状态分为干态和湿态两种,其中湿态是把试样预先在水中浸泡 2min 后,再进行摩擦试验。实验条件为:制动初始线速度为 20m/s (转速为 6500rpm),惯量为 $1\text{kg}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}^2$,压力为 $50\text{N}/\text{cm}^3$ 。用 X-ray 衍射分析仪检测磨屑物相,用低倍显微镜观察磨屑形貌。

5.2.2 结果与讨论

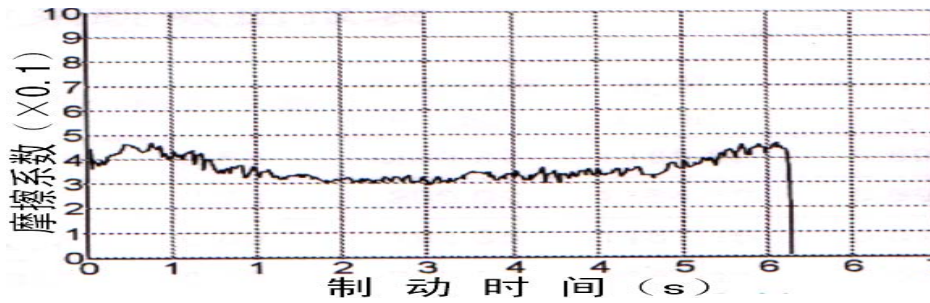
材料概况及相应的摩擦磨损性能如表 5-1 所示，其中孔隙分数为理论孔隙分数（具体计算同 4.2.1 节说明），制动曲线如图 5-1 所示。

表 5-1 不同试样摩擦磨损性能

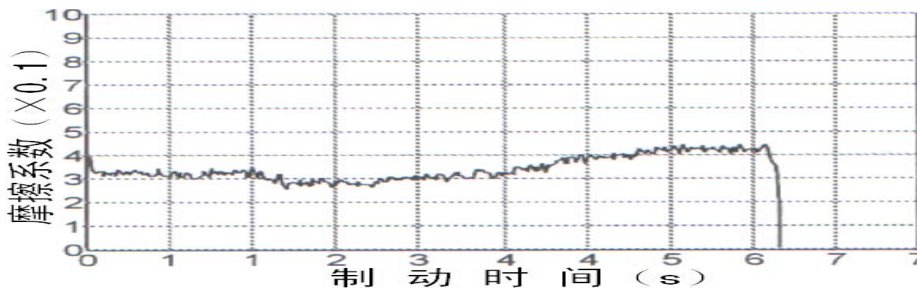
项 目	状 态	密度 g/cm ³	孔隙 分数	SiC 体积 分数 %	摩擦系 数	稳定系 数	线磨损 um/次
1#	干	1.61	0.31	26	0.38	0.76	66
2#	干	1.92	0.20	26	0.38	0.69	2.60
3#	干	1.77	0.20	21	0.28	0.6	2.70
2#	湿	1.92	0.20	26	0.31	0.64	1.70



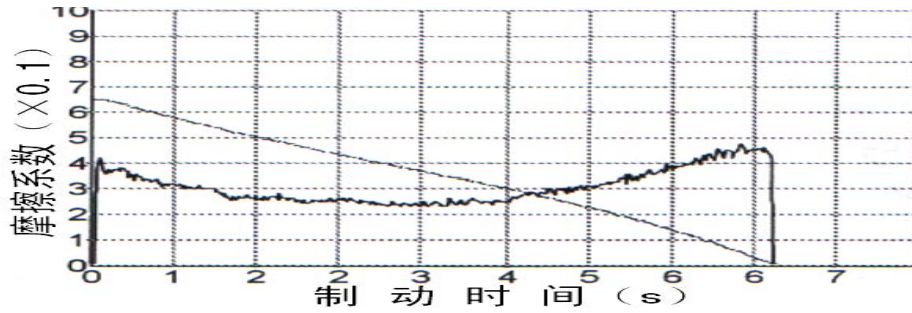
(a) 1# 制动曲线



(b) 2# 制动曲线



(c) 3# 制动曲线



(d) 2#湿态摩擦曲线

图 5-1 不同试样的制动曲线

5.2.2.1 不同致密度摩擦磨损性能的影响

对比 1# 和 2# 试样的制动曲线 (如图 5-1 所示), 孔隙分数较大的 1# 试样的制动曲线经历了起始接触-磨合回落-维持平稳三个阶段。制动起始摩擦系数冲高至 0.65 以上, 然后快速回落为 0.3, 此后摩擦系数趋于平稳, 维持在 0.3 上下直至制动过程结束。而致密度达到 80% 后, 制动曲线的初始阶段的系数冲高现象消失, 系数从制动开始就趋于平稳, 做小范围波动, 在制动过程后期, 即线速度约为 5m/s 时, 系数回升。制动结束时无拖尾现象。

对照表 5-1 可以看出, 1# 材料具有 30% 以上的理论孔隙率, 基体疏松。施加制动压力后, 摩擦面微凸体受压嵌入对方而相互咬合, 制动片与对偶钢环发生相对转动时, 必须克服大的剪切力, 摩擦系数急剧增大, 在冲击剪切力的作用下, 强度不高的微凸体被打断, 强度高的则犁沟划伤对偶钢环。断裂的微凸体以第三相磨粒的形式造成新的磨损, 断裂脱落和磨粒磨损使摩擦面趋于平整, 摩擦系数回落趋于平稳。硬质磨粒从摩擦面上离心旋转至飞出, 新的颗粒脱落与磨屑飞逸最终达到了一个动态平衡, 摩擦系数小幅波动而总体平稳。由此可见, 制动平稳及高摩擦系数是由大的磨损持续发生来维持的。

摩擦磨损是一个复杂的过程, 它是材料本身、偶件、制动条件、实验环境等因素综合作用的结果。摩擦系数与磨损机理密切相关, 根据 Evans^[74]公式 (公式 5-1) 可知, 材料的体积磨损与其断裂韧性、硬度呈递减趋势, 因此材料韧性越好, 硬度越高, 磨损率就相应降低。

$$V = a \frac{P^{5/8}}{K_{IC}^{1/2} \cdot H^{5/8}} (E/H)^{4/5} \cdot S \quad \text{公式 (5-1)}$$

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 为材料无关的常数。

2# 试样的致密度提高，原有的孔隙被树脂炭填充，基体与纤维结合更为紧密，纤维增强作用能更好的体现出来，强度相应的提高。从公式（5-1）可知，强度提高有利于降低磨损量；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，避免由于“点”接触引发压力集中而造成材料断裂，因此制动开始的“磨合”被弱化了，摩擦曲线上没有明显的前峰。由于紧基体凑坚实，微凸体的剥落需要更高的能量，磨损率大大降低，磨损机理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。

5.2.2.2 SiC 含量对材料摩擦磨损性能的影响

对比 2# 和 3# 试样摩擦磨损性能（如图 5-1 所示）可知，SiC 体积分量的不同（相差 5%）引起了摩擦系数的变化（相差 0.1）。SiC 作为硬质相是制动压力的主要承载支点，在法向载荷的作用下 SiC 相易于压入钢环，造成对偶件的微切削，故摩擦表面 SiC 相分布面积越大，产生的微切削就越多，相应摩擦系数就越高。同时，高摩擦系数使瞬间产生大量的摩擦热，即高的制动功率，热量不能及时散失而引起摩擦表面温度升高，温升使钢环表面软化易于产生塑性变形，由于钢环的最大剪切力出现在次表层^[75]，在摩擦力的反复剪切作用下次表层产生疲劳裂纹，裂纹扩展到表层形成磨屑，磨屑受挤压被重新涂抹在摩擦面上而发生物质转移，此时摩擦过程更接近于金属与金属之间的摩擦。材料磨屑（SiC 和 C 为主）与对偶磨屑（Fe 为主）在摩擦面之间被重复机械挤压混合。剧烈的外应力和较高的温度为 Fe-C 反应提供了动力。对 2# 试样的磨屑进行 X-ray 衍射分析，结果如图 5-2 所示，发现磨屑中除了 SiC 和 C 之外，还有 Fe₃C 和 FeC 等铁碳化合物，这就证实了转移到试样上的铁屑与 C 发生了如下反应：



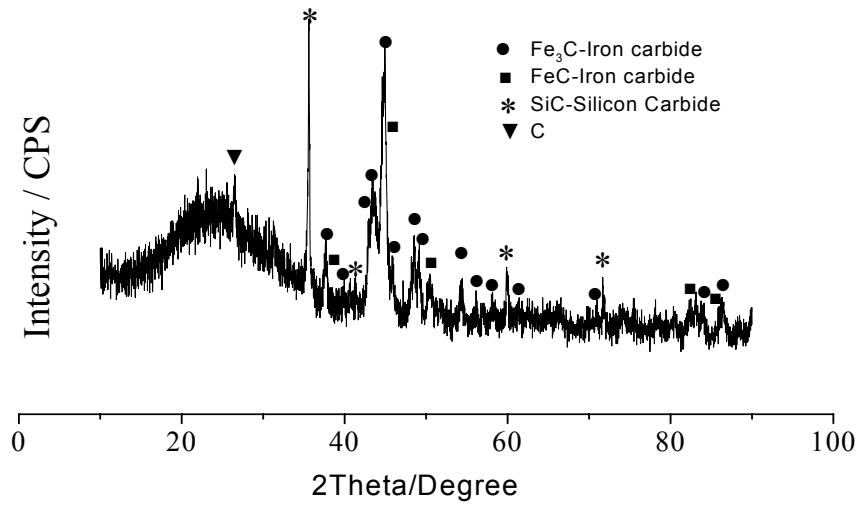
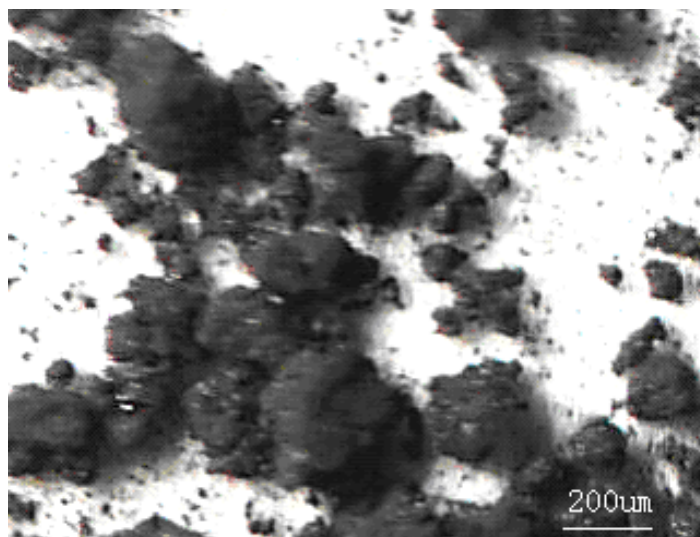


图 5-2 2# 磨屑 X 射线衍射图

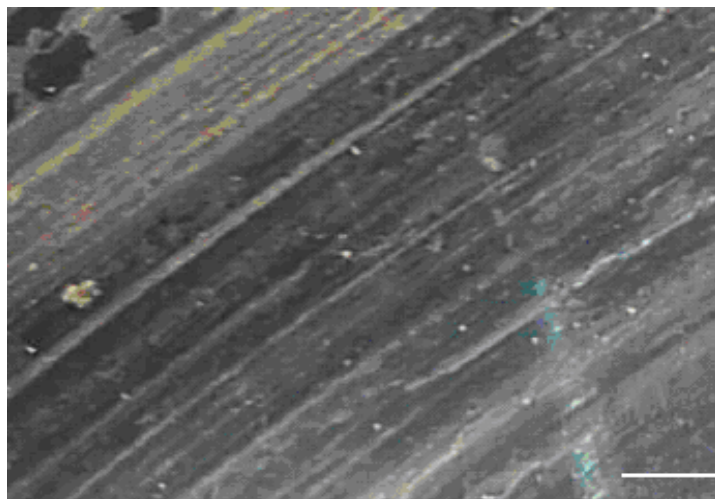
5. 2. 2. 3 环境湿度对摩擦磨损性能的影响

摩擦磨损是两个相对运动表面之间相互作用的过程，表面状况直接影响摩擦性能。2# 试样湿态的摩擦系数与磨损均有所降低，但摩擦系数仍然在 0.3 以上。其原因时摩擦表面吸附水分后形成新的边界膜；偶件材料可能与水发生化学反应形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等产物^[76]；SiC 与吸附的水分子生成无定型 SiO_2 以及 $\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 或者偏硅酸 H_2SiO_3 膜，这些膜剪切强度低，脆性较大，容易发生局部断裂不易形成超滑表面。因此对降低摩擦系数有贡献但不会很显著，材料仍然能基本保持其干态摩擦系数^[77-78]。

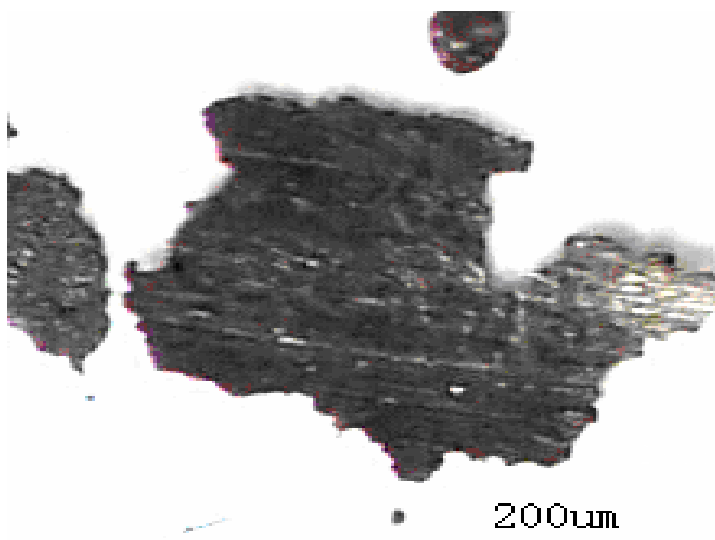
边界膜的存在也改变了摩擦磨损机理，干态下脱落磨屑彼此不能相互吸附团聚，而是以单独磨粒的形式存在（如图 5-3 a 所示），磨粒在摩擦面滚动而呈球状，并且造成了对偶件的犁沟切削，加剧了对偶磨损（如图 5-3 b 所示）；而湿态下的磨屑由于水的吸附作用更容易团聚或重新填充到摩擦面的凹坑里，团聚的磨屑受挤压被重新涂抹在摩擦表面，有利于形成光滑的摩擦膜，降低了材料的摩擦磨损。由团聚磨屑挤压形成的摩擦膜与基体结合较弱，易于疲劳脱落，再涂抹再脱落，如此循环，间接的降低了磨损。湿态下的磨屑（如图 5-3c）所示，呈现片状，并有金属纹理，也说明了两种磨屑的机械混合挤压和反复涂抹；同时由于水的吸热蒸发使摩擦表面温度降低，缓解了偶件材料的软化，进一步又降低了粘着磨损。



(a) 干态磨屑



(b) 湿态磨屑



(c) 对偶表面

图 5-3 2# 试样磨屑及其对偶表面低倍光学显微镜照片

5.2.3 结论

- 1) 基体致密度直接影响材料强度，以及纤维增强作用的发挥，最终影响材料的摩擦磨损性能。高的基体致密度能消除制动初期摩擦系数的大幅波动，提高摩擦系数，降低磨损量。
- 2) SiC 相是制动压力的主要承受点，提高 SiC 含量能有效分散制动压力，避免微区压力集中而造成 SiC 颗粒脱落和划伤对偶，增大微切削数目，对提高摩擦系数有利。
- 3) 环境湿度可以改变摩擦表面的边界膜。湿态下的磨屑易于团聚被积压成片重新填充，而干态的磨屑以磨粒的形式加剧磨粒磨损。

5.3 汽车模拟制动

5.3.1 实验条件

依据汽车行业标准 QC/T582，考察了所制备 C/C-SiC 制动材料的效能、衰退及衰退恢复性能，其中制动效能是指汽车快速有效的实现制动的能力，主要考察在不同转速和不同压力下，制动材料的摩擦系数大小及其稳定性；衰退主要考察在恶劣制动环境下（高速、高载下的连续制动），制动材料性能保持能力；衰退恢复检验是指在经历衰退测试后，制动材料的性能恢复程度。

汽车绝大部分是前轮驱动，因此制动时前轮吸收整车总能量的 80% 左右。本实验中模拟汽车前轮制动，以动态调节压力来稳定制动力矩进而稳定加速度，三者之间的关系如公式（1）、公式（2）和公式（3）所示：

$$M=f \cdot r \quad \text{公式 (5-4)}$$

$$f=\mu \cdot P \cdot S \quad \text{公式 (5-5)}$$

$$a=f / m \quad \text{公式 (5-6)}$$

式中：M、P、S 分别为力矩、液压力和接触面积；f、r、 μ 、a、m 分别为摩擦力、转子半径、摩擦系数、加速度和汽车质量。

汽车模拟制动实验流程如图 5-4 所示：

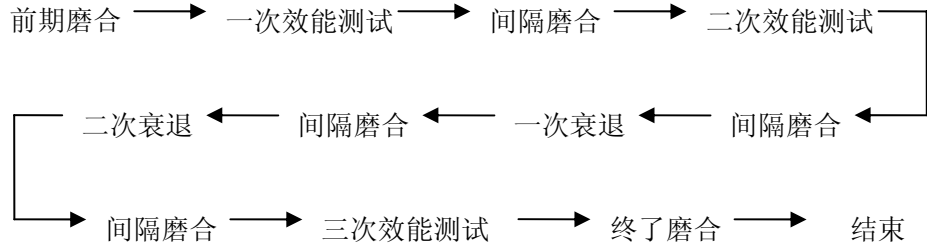


图 5-4 模拟汽车制动流程图

为了消除效能测试与衰退测试之间的相互干扰，体现真实效能或衰退性能，以磨合间隔连续的效能或衰退测试。实验步骤、制动参数及启动条件如表 5-2 所示。

表 5-2 N2 前制动器实验大纲

序号	实验项目	制动方式	制动初速	制动初温	制动次数	周期	风机
1	测厚、称重量						
2	磨前检查	0.3g	65	/	10	120s	On
3	一次效能	恒压 P=2, 4, 6, 8, 10	50/80	95℃	10		On
4	一次磨合	0.35g	65	120℃	200		On
5	二次效能	恒压 P=2, 4, 6, 8, 10	50/80/100	95℃	15		On
6	二次磨合	0.35g	65	120℃	35		On
7	一衰基准	0.3g	50	65℃	3		On
	一衰	0.45g	100	/	10	35s	Off
	一次恢复	0.3g	50	/	12	120s	On
	检查点	0.45g	100	/	3	120s	On
8	三次磨合	0.35g	65	120℃	35		On
9	二衰基准	0.3g	50	65℃	3		On
	二衰	0.45g	100	/	15	35s	Off
	二次恢复	0.3g	50	/	12	120s	On
	检查点	0.45g	100	/	3	120s	On
10	四次磨合	0.35g	65	120℃	35		On
11	三次效能	恒压 P=2, 4, 6, 8, 10	50/80/100	95℃	15		On
12	五次磨合	0.35g	65	120℃	35		On

试样质量和厚度检测完毕后，首先对材料进行磨合，以增大实际接触面积、消除表面粘附物质对真实性能的影响。

效能测试时，对压力和车速的一一组合分别进行测试，考察整个过程平均加速度和稳定系数，效能测试不设定时间周期限制，以 95℃为启动温度，采用风机冷却。

衰退测试从固定的 100km/h 车速开始制动,通过动态调节压力与力矩实现稳定的加速度 (4.5m/s^2),以 35s 为一个制动周期,连续制动,风机关闭。衰退恢复以小的加速度 (3m/s^2 , 动态调节)、低速 (50km/h) 作恢复性制动,风机启动,制动周期为 120s,确保制动初温在 60°C ; 衰退检查点是在衰退恢复后以大的加速度 (4.5m/s^2 , 动态控制)、高车速 (100km/h) 检测制动性能,并与小加速度 (3m/s^2)、低车速 (50 km/h) 的衰退基准数据作比较,以衡量材料的衰退性能。

进行三次效能测试,两次衰退测试,中间以磨合制动相间隔,消除相互影响。压力和摩擦系数是动态影响的,制动系统试图保证恒定的制动力矩;摩擦系数衰退时,系统自动补充制动压力,同时制动压力的增加又对摩擦系数造成影响,因此制动压力和摩擦系数交替影响、互为因果。

5.3.2 实验结果

选取 2# 与 4# 试样各一对,分别按大纲内容进行摩擦性能测试。试样概况如表 5-3 所示:

表 5-3 试样基本物理数据

试样序号	2-1	2-1	4-1	4-2
密度 g/cm^3	1.83	1.85	1.89	1.87
最终致密度	0.84	0.83	0.84	0.83
SiC 体积分数	0.24	0.25	0.27	0.27
纤维体积分数	0.14	0.14	0.14	0.14

其中 2# 组与 4# 组在致密度、纤维体积分数上很接近,最大差别在于 SiC 含量不同, SiC 体积分数的不同导致密度的不同。

测试结果如表 5-4 所示,其中,减速度是制动压力和摩擦系数共同作用的结果,稳定系数是表征每次制动之间的摩擦系数波动情况。与火车摩擦实验不同的是,汽车摩擦实验并不是对每个单个制动过程的细节进行考察,而是对一系列不同制动条件下平均摩擦系数及其稳定性进行总体性考察,更注重材料的实际使用性能。因此研究试样的摩擦磨损规律必须要对各个实验点进行连续对比分析,探索其制动规律。

从表 5-3 和表 5-4 的数据来看,无论 2# 组还是 4# 组均具有优异的衰退性能,衰退恢复差率几乎接近。二次效能和三次效能测试当中的 50km/h 的压力循环减速度及稳定系数不足,即低速段摩擦系数偏低,不够稳定。

表 5-4 2#组和4#组的实验结果

项目	速度	最大管压	QC/T582 考核内容	2#	4#
一次效能	50	10.0MPa	减速度 (m/s^2)	9.59	/
			稳定系数	0.854	/
	80	10.0MPa	减速度 (m/s^2)	9.05	/
			稳定系数 5	0.674	/
二次效能	50	10.0MPa	减速度 (m/s^2)	7.01	/
			稳定系数	0.654	/
	80	10.0MPa	减速度 (m/s^2)	7.78	/
			稳定系数	0.778	/
	100	10.0MPa	减速度 (m/s^2)	7.92	/
			稳定系数	0.591	/
一次衰退衰退率			%	24%	12%
一次恢复第一次制动减速度			减速度 (m/s^2)	3.16	3.06
一次恢复差率			%	0.005%	0.04%
二次二次衰退衰退率			%	0	12%
二次恢复第一次制动减速度			减速度 (m/s^2)	3.14	2.98
二次恢复差率			%	0	0.08%
三次效能	50	10.0MPa	减速度 (m/s^2)	7.68	11.37
			稳定系数	0.721	0.521
	80	10.0MPa	减速度 (m/s^2)	9.92	10.57
			稳定系数	0.763	0.653
	100	10.0MPa	减速度 (m/s^2)	10.47	11.1
			稳定系数	0.692	0.712

(注：由于设备程序读取数据故障，4#一次效能和二次效能测试的结果未能正确输出，故无法计算最终结果，但总体趋势与2#相类似)

5.3.3 分析讨论

5.3.3.1 制动效能

检测效能时，制动压力分别为 2MPa、4 MPa、6 MPa、8 MPa、10MPa，与制动初速度 50km/h、和 100km/h 分别组合，保持速度恒定，做压力循环，1~5 为制动初速度为 50km/h 的压力循环，6~10 为制动初速度为 80km/h 的压力循环，11~15 为制动初速度为 100km/h 的压力循环，最终实现速度与压力的一一组合制动，每个单次制动动作中制动压力保持恒定不变。

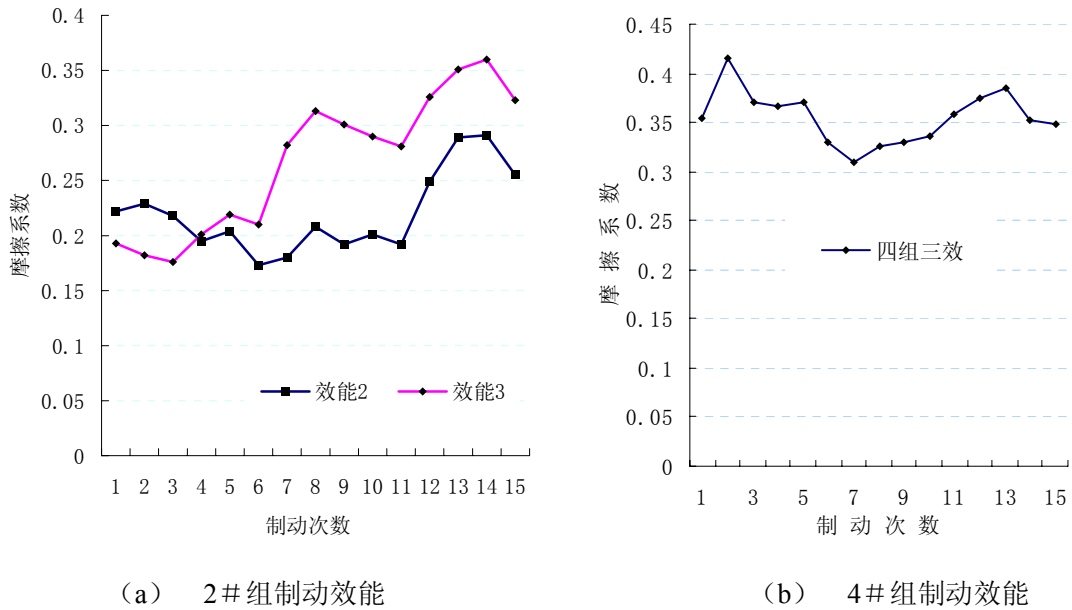


图 5-5 效能摩擦系数曲线

相同压力下，不同的速度摩擦系数不同；相同速度下，不同压力的摩擦系数也不同，即在同一条件下摩擦系数是多种因素共同作用的结果，从图 5-5 a 的制动系数的变化曲线中可以看出，总体而言，摩擦系数为一波动上升趋势，即制动初速度提高，摩擦系数也增大。具体到每个制动压力循环中的，摩擦系数表现为先升后降，一般在压力为 8MPa 时的摩擦系数达到峰值。由于效能测试的制动初始条件以温度 (95℃) 为准，故系数波动不能归因于材料的热积累软化。摩擦系数随制动线速度的增大而提高可以认为是高速的制动功率高，对偶温度急速升高而塑性变形能力增强，SiC 硬质颗粒更易于嵌入对偶造成微切削，微切削的数目增多而导致摩擦系数升高。

从图 5-5 b 中可以看出，效能制动时摩擦系数在每个压力循环中仍然有波动，

在车速为 80km/h 的压力循环中摩擦系数处于低谷，而在低速（50km/h）和高速（100km/h）的压力循环中则摩擦系数较高，全程摩擦系数均在 0.3 以上，整个效能制动的摩擦系数比较平稳。

2# 与 4# 制动效能曲线，可以明显看出 4# 摩擦片的摩擦系数较高，波动较小较为平稳。

5.3.3.2 制动衰退

衰退测试时，单次制动的制动压力不再恒定，而是要求恒定的加速度，加速度是制动压力与摩擦系数共同作用的结果。系数降低，则需要更大的制动压力来保证摩擦力，反之亦然。同时，制动压力的变化又会对摩擦系数产生影响。故制动压力与摩擦系数是互动交替影响的。1~3 为衰退基准，作为衰退后对比基准，制动初速为 50km/h；4~13 为衰退部分，连续 10 次高速（100km/h）高温（间隔时间短 35s，风机关闭）；14~25 为衰退恢复部分，低速（50 km/h）缓慢制动（间隔时间长 120s），26~28 为检测点。

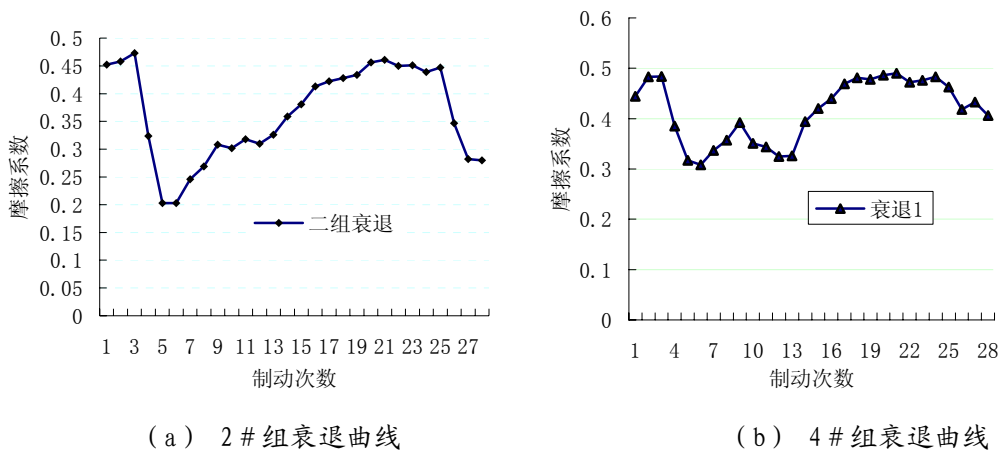


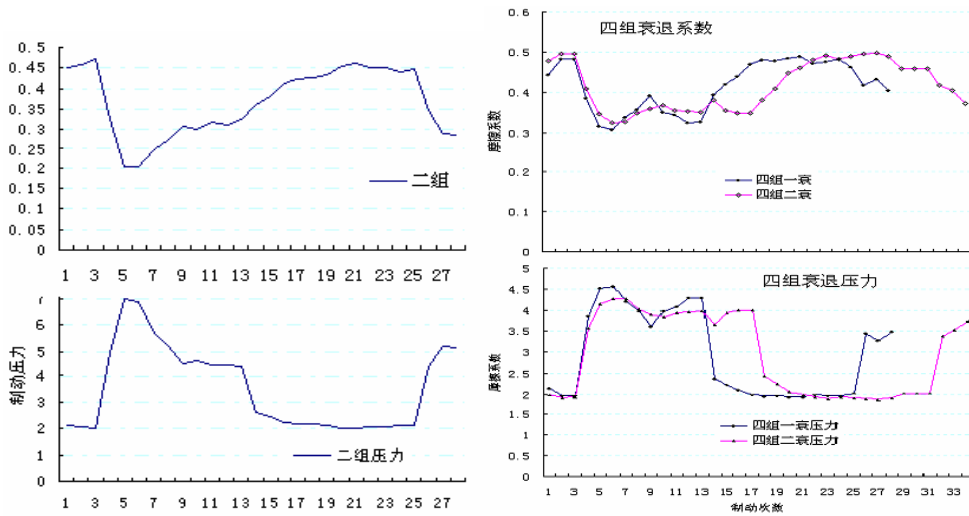
图 5-6 制动衰退曲线图

2# 组的变化曲线如图 5-65 a 所示。可以看出，曲线总体趋势为一平放 S 形，前三次制动的摩擦系数较高，故制动压力不大，此后摩擦系数有较大幅度的衰退，制动压力相应提高以补偿系数降低造成的力矩下降。摩擦系数持续下降到 0.2，压力增加到 7MPa，由于压力的影响，摩擦系数又开始逐步回升，直至达到 0.45 以上，21 次制动后，摩擦系数出现一个平台，在维持了 5 次制动的高摩擦系数后，摩擦系数开始下降。因此摩擦系数表现为上升、下降、再上升和再下降的趋势波动，究其原因，系数的波动可认为对偶件的软化所造成的，高摩擦系数使制

动功率提高，摩擦热来不及散失而累计造成了温度升高，对偶钢环在高温下表面发生软化和物质转移，在材料上涂抹了一层金属膜导致了摩擦系数的大副衰退（具体分析可见火车制动的讨论），随后的压力增大，摩擦膜被破坏，摩擦系数又开始逐步升高。摩擦系数的升高引发的对偶软化及系数降低又形成了一个新的循环。

4# 衰退曲线（如图 5-6 b）与 2# 衰退曲线具有大致相似的变化规律，因此可以认为系数如此变化规律应与实验条件一致。不同的是 4# 总体系数高于 2#，并且波动幅度相对较小。

摩擦系数与制动压力互相影响，互相制约，其对应曲线图 5-7 所示。可见，摩擦系数和制动压力的变化趋势恰恰相反，如果把压力曲线沿横轴翻转，其形状和摩擦系数变化曲线相似，但不完全相同。压力对摩擦系数的突变响应存在一个迟滞期，同时摩擦系数也会因为制动压力的不同而发生变化，最终引起摩擦微观机理的改变。



(a) 2# 压力-摩擦系数

(b) 4# 压力-摩擦系数

图 5-7 二组制动压力-摩擦系数对照图

把压力曲线图和摩擦系数曲线图对比可见，两条曲线几乎关于横坐标对称，在恒定加速度的摩擦实验中压力与系数近似存在如下经验公式：

$$K=P+n \cdot f \quad \text{公式 (5-7)}$$

式中：K 为常数，与加速度、表面温度及实验条件有关，n 为恒定系数。本实验中 n 约为 21.43，K 约为 10。

5.3.3.3 磨损机理

对比 2# 组与 4# 组摩擦性能, 4# 组具有更为平稳的摩擦系数曲线, 摩擦系数的波动区间也大大减小。特别是四组的最低摩擦系数维持在 0.3 以上, 这样在实际应用中就能给行车安全提供更有利的保证。同时摩擦系数的平稳性可以减缓试压油泵工作频率和负担, 有利于这个制动系统的正常运转和提高使用寿命。

对比两组的试样数据, 其致密度变化不大, 主要差异是 SiC 体积含量不同, 因此可以认为摩擦性能改变归因于 SiC 体积含量。

SiC 为硬质相, 摩擦面的 SiC 颗粒在制动时作为支撑点, 磨屑填充在孔隙和 SiC 微突体之间, 在相同的基体致密度的前提下, SiC 颗粒越多, 支撑点就分布越多, 对磨屑的固定作用也越明显, 这样整个摩擦片与对偶件的接触更加充分和稳定, 有利于提高摩擦系数和稳定程度。相反 SiC 含量低, SiC 微突体所分担的制动越大, 必然深压入对偶而承受更大的摩擦剪切力, 压力集中加大了微突体断裂的风险, 引起了摩擦系数波动的随机性。

由赫兹接触力学可知, 当两个物体接触时, 最大接触压力位于接触面上, 而最大切应力位于次表面, 若接触面半径为 a , 则接触的最大切应力在里表面 $0.47a$ 的材料内部^[79]。但当滑动表面有切应力存在时, 接触最大强有力位置将向表面移动, 研究表明^[80], 当摩擦系数大于 0.3 时, 接触的最大切应力移至表面。

切应力是导致塑性变形以及相对滑动物体中裂纹扩展的主要应力, 无论模拟火车制动还是模拟汽车制动, 在多数情况摩擦系数大于 0.3, 因此接触切应力存在于表面, 导致表面易于形成裂纹并扩展, 最终造成材料的磨损。

此外, 材料的均匀性也是影响摩擦磨损性能的重要方面。因为 Si-C 的键能非常大, 裂纹直接从 SiC 中间扩展比较困难。具体的裂纹产生与扩展, 可以认为裂纹源优先在强度较低的地方形成, 裂纹的扩展受到不同方向纤维和 SiC 颗粒的阻碍, 裂纹的继续扩展需要更高的能量来绕开或者转向。显然, 纤维分散的均匀情况和 SiC 含量的多少是关系裂纹能否顺利扩展的关键因素。如果纤维分散不均匀, 局部排布方向过于单一, 就会造成裂纹沿纤维和基体结合薄弱的地方扩展, 如果基体中孔隙较多, 孔隙就易于和裂纹汇合造成大块材料的脱落, 同时, SiC 颗粒偏聚也会弱化对裂纹的钉扎和转向作用, 其断裂示意图 (如图 5-8) 所示。因此初始组元的均匀性直接影响材料的性能, 尽可能实现各组元在三维上的均匀分布。

如果材料以图 5-8 a 所示的方式断裂, 那么脱落磨屑中的 SiC 将以硬质磨粒

的形式加剧磨损；如以图 5-8 b 所示的方式断裂，磨屑为软质材料，不会造成更为严重的磨损，而且磨屑易于重新填充在摩擦表面的凹坑处，有利于形成摩擦膜。脱落涂抹填充。

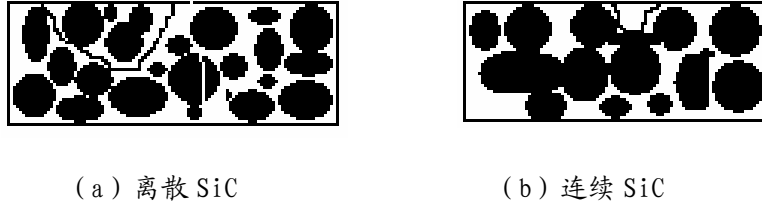


图 5-8 材料磨损示意图

5.3.4 结论

1) 总体来讲，材料能够满足汽车的制动要求，特别是抗衰退性能非常优异，衰退恢复率接近 0，这就允许它在高能载水平下的制动提供的保证，其摩擦性能不会因为温度升高而下降。

2) 材料摩擦系数大致维持在 0.3 以上，以小的制动压力就可以实现足够的制动力，故可以省略或者简化制动助力系统，减轻底盘非悬挂重量，提高对路面变化的反应速度。

3) 材料中 SiC 含量越高，承载制动压力的硬质支点就越多，实际接触面积增加，微切削数目增多，可以提高材料的摩擦系数。同时 SiC 含量的提高有利于使基体中 SiC 相连续起来，在制动时可以减少磨屑中 SiC 颗粒，减轻磨粒磨损。

5.4 定速摩擦实验

定速摩擦实验是指在速度恒定的条件下，对材料的摩擦磨损性能进行评价的一种实验方法。实验中材料处于拖磨状态。此法快捷、直观、花费少。定速摩擦实验通过减少制动变量来反映摩擦系数变化细节。固定的压力、转速及温度能够反应材料本身对摩擦系数的影响；不同温度的定速实验则能够反应温度对摩擦系数的影响。

温度敏感性是考察汽车制动性能的一个重要方面，也是制动器可靠工作的一个重要指标。汽车前轮制动器摩擦片要吸收整车能量的 80% 以上，大量的摩擦热可使盘面温度达到 370℃，“闪点”（flash temperature）温度可达 600℃，如此严酷的温度环境会导致摩擦系数的衰退，因此很有必要对摩擦材料在高温下维持摩擦系数的能力进行研究。汽车模拟制动实验是以单次制动为考察单位，摩擦系数是应力、转速、温度及材料本身等多种因素综合作用的结果，无法对每次制动过

程的细节进行研究,同时其温度是变量,在制动过程中时刻发生变化,无法判断在持续恒定的温度下摩擦系数变化行为。

定速实验试样选用汽车制动效果较为稳定的4#做定速实验,考察材料维持摩擦系数的能力及温度对摩擦系数的影响。

5.4.1 实验条件

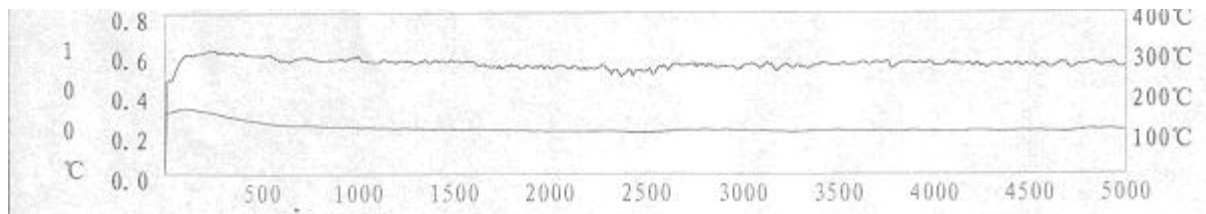
圆盘转速: 480r/min; 压紧力: 1225N; 对偶材质: 钢, HT250/HB192; 总转数: 5000r。测试温度: 100℃、200℃、300℃、350℃及降温曲线。试样规格为: 25×25×6mm, 25×25 面作为摩擦面。

5.4.2 结果与讨论

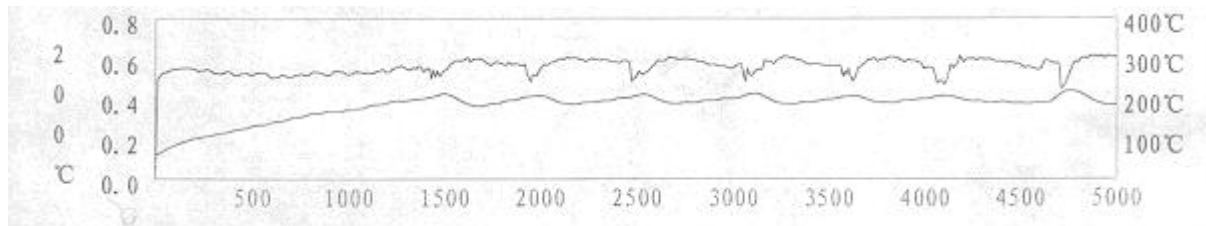
表 5-5 定速实验结果

实验温度	100℃	200℃	300℃	350℃
升温系数	0.586	0.570	0.607	0.542
降温系数	0.597	0.584	0.536	0.597
磨损率 $10^{-7}\text{cm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$	0.301	0.194	0.225	0.246

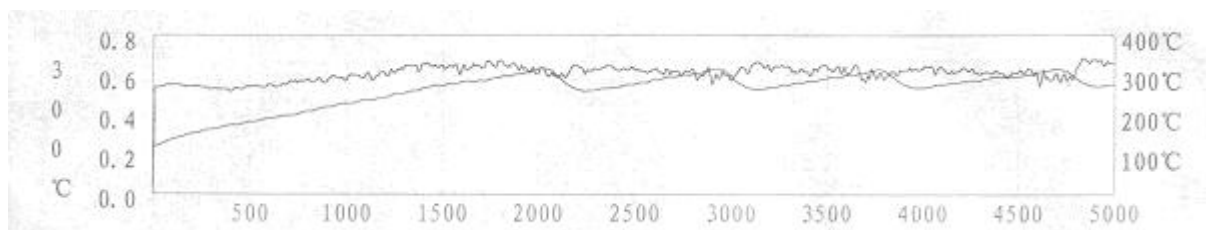
定速实验结果如表 5-5 所示,摩擦系数-转数曲线如图 5-9 所示。



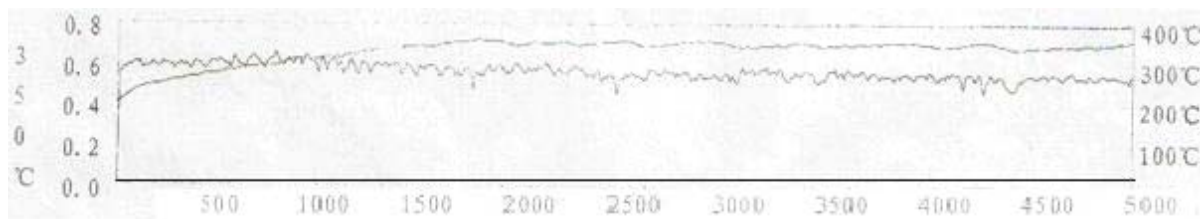
(a) 100℃



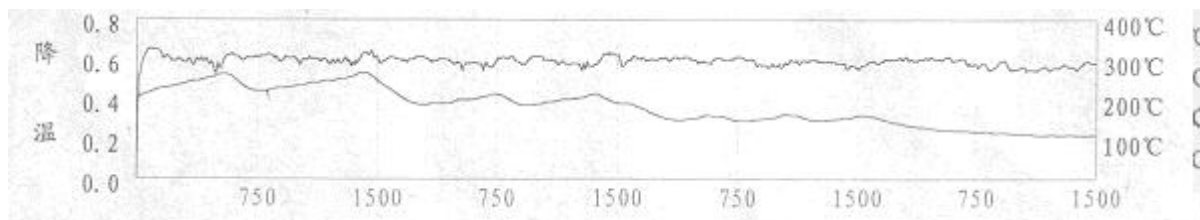
(b) 200℃



(c) 300℃



(d) 350°C



(e) 降温

图 5-9 定速实验摩擦系数-转数曲线

从表 5-5 中可以看出, 摩擦系数在 0.5~0.6 之间, 摩擦系数较高, 100°C~350°C 之间摩擦系数没有大的变化, 做小范围内波动, 磨损率 100°C 时最大, 此后的磨损率均有所下降。因此, 摩擦系数对温度反应并不很敏感, 400°C 以下的温度升高并没有造成摩擦系数的衰退, 低温磨损率较大。

观察图 5-9 摩擦系数-转数曲线, 可以看出, 在 100°C 设备温度控制准确, 摩擦系数曲线较为平稳, 做规则小副波动; 200°C 的曲线在 1500 转前, 摩擦系数相对平稳, 无较大波动, 1500 转后波动较大, 但是每次大波动均于温度的大幅波动相对应; 300°C 和 350°C 的曲线可以看出, 仪器在整个测试中基本处于升温状态, 故材料摩擦系数稳定。

对比四个温度下的系数-转数曲线, 100°C 时摩擦系数最为平稳, 300°C 与 350°C 时的摩擦系数波动不大, 200°C 时摩擦系数波动最为剧烈, 虽然仪器的蒸发水降温引起的震动可以影响到摩擦系数的变化, 但其振幅远大于其他温度时的对应点。造成这种摩擦系数剧烈波动的原因认为有两个: 首先, 材料在 200°C 左右有一个屈服极限, 摩擦对偶表面处于临界塑性接触状态, 由于实际接触面积只占表面积的很少部分, 峰点接触处为应力集中点, 发生塑性变形的随机性和风险增大, 在负载作用下接触压应力达到受压屈服极限后即产生塑性变形, 仪器的蒸发水放气会引发这种屈服变形, 对偶材料的塑性变形就引起了摩擦系数的波动; 此外, 200°C 时摩擦所产生的微震动, 其频率接近试验机的固有震动频率, 因此, 这种

微震动可能会产生共振而导致摩擦系数的剧烈波动,放气改变共振频率,并且破坏了共振,如此循环就出现了这种特有的周期性波动。

各个温度下的总体摩擦系数差别不大,没有出现摩擦系数衰退现象。100℃、300℃及 350℃时平均摩擦系数仍然在 0.58 左右,究其原因:温度升高使得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,但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,材料高磨损可以认为是低温时对偶材料具有较高的硬度,屈服强度高,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新的磨损。而温度升高后,对偶材料塑性变形使摩擦面变得较为光滑,缓解了磨损。

5.4.3 结论

定速实验是在恒定压力、恒定转速、恒定温度下进行的,排除了材料本身以外可能引起摩擦系数波动的因素,能够反映材料本身的摩擦磨损性能特征。讨论分析得出了以下几点结论:

- 1) 在同一温度下,材料能够保持较为稳定的高摩擦系数,只做小幅波动。
- 2) 材料摩擦系数没有随温度的升高而发生衰退。300℃以上时,由于对偶材料的塑性变形能力增强,硬质微凸体易于压入材料使摩擦接触面积增大,材料仍然维持了较高的摩擦系数。
- 3) 100℃时材料具有较高磨损率。低温时对偶材料硬度较高,塑性变形困难,造成了微凸体的应力集中而断裂,引起了新的磨粒磨损;随着温度的升高则有利于形成光滑表面而降低磨损。

第六章 结论

本研究是以工程应用为最终目的, 结合课题组研究成果, 完善工艺路线, 优化工艺参数, 探索短纤维增强 C/C-SiC 复合材料热处理过程中 C-Si 反应机理, 分别在 MM-1000 型摩擦试验机、JF122 型制动器惯性试验台及 XD-MSM 定速摩擦试验机上进行了摩擦磨损性能测试、汽车模拟制动以及定速实验测试, 探索了材料摩擦磨损基本规律及其主要影响因素, 并对试样不同部位进行了压缩、弯曲和剪切等力学性能测试, 对其破坏机理进行了探讨。得到了以下几点结论:

- 1) 热处理过程中, C-Si 反应在 1420℃ 开始反应, Si 与其周围所接触的 C 发生反应, 由于液态 Si 与 C 纤维的润湿性好, 因此液硅能迅速包覆 C 纤维生成 SiC, 液 Si 的铺展速度为其在 SiC 层内扩散高出 5 个数量级, SiC 层的厚度被限制, 实验中 C 纤维表面 SiC 层约为 0.5 μm 。
- 2) 摩擦性能测试实验中, 基体致密度通过影响材料强度及纤维增强作用的发挥, 进而影响材料的摩擦磨损性能。高的基体致密度能消除制动初期摩擦系数的大幅度波动, 提高摩擦系数, 降低磨损量。SiC 相是制动压力的主要承受点, 提高 SiC 含量能有效分散制动压力, 避免微区压力集中而造成 SiC 颗粒脱落和划伤对偶, 增大微切削数目, 对提高摩擦系数有利。环境湿度可以改变摩擦表面的边界膜。湿态下的磨屑易于团聚被挤压成片重新填充, 而干态的磨屑以磨粒的形式加剧磨粒磨损。
- 3) 从汽车制动应用的角度来看, 模压法制备的 C/C-SiC 复合材料能够满足汽车的制动要求, 特别是抗衰退性能非常优异, 这就允许它为高能载水平下的制动提供保证, 其摩擦性能不会因为温度升高而下降。材料具有较高的摩擦系数, 可以省略或者简化制动助力系统, 减轻底盘非悬挂重量, 提高对路面变化的反应速度。但是, 材料在低速的二次效能及三次效能测试中仍然存在摩擦系数偏低的不足。
- 4) 纤维的取向和分布状况影响弯曲性能, 由于试样外沿的纤维分布混乱, 受载时裂纹易于沿多数纤维的走向迅速扩展, 发生整体滑移使强度降低; 相反, 中心部位的纤维排布较为规整, 有助于提高材料强度; 材料的致密度和压缩性能具有基本一致的变化趋势, 致密度高有助于基体

载荷向纤维传递，可避免应力集中而产生裂纹源；良好的增密效果（即致密度）可使基体更为紧密，强化了纤维的增强作用，有利于提高材料的剪切强度。

- 5) 定速摩擦实验中，材料能够保持较为稳定的高摩擦系数。摩擦系数没有随温度的升高而发生衰退。300℃以上温度下对偶材料的塑性变形能力增强，硬质微凸体易于压入材料使摩擦接触面积增大，维持了较高的摩擦系数。低温时对偶材料硬度较高，塑性变形困难，造成了微凸体的应力集中而断裂，引起了新的磨粒磨损，因此 100℃时材料具有较高磨损率。随着温度的升高则有利于形成光滑表面而降低磨损。

参考文献

- [1] 徐永康. 汽车制动器. 汽车实用技术, 2004, 1: 48-49
- [2] 贺奉嘉, 黄伯云. 汽车制动摩擦材料的发展. 粉末冶金技术, 1993, 11 (3): 312-217
- [3] Jack M G, Stang P H, Rhee S K. Automotive friction material evolution during the past dacede. *Wear*, 1984, 100(1): 503-515
- [4] 周顺隆. 国外摩擦材料发展现状. 摩擦磨损, 1988, 2: 1-12
- [5] 毕静波, 杨树才, 孙希泰. 汽车摩阻材料综述. 材料导报, 1996, (6): 16-21
- [6] 俞忠新, 黄雅伦, 王来芝. 我国汽车摩擦材料的现状与发展. 武汉汽车工业大学学报, 1999, 21 (1): 89-91
- [7] 石志刚. 国外汽车摩擦材料工业的新进展. 非金属矿, 2001, 24 (2): 52-53
- [8] 李绍忠, 罗成. 我国汽车用非石棉摩擦材料的现状. 粉末冶金工业, 2000, 10 (2): 38-41
- [9] 黄正华. 机动车制动制品生产工艺评述. 非金属矿, 2000, 23 (2): 47-49
- [10] 任增茂. 汽车用无石棉材料的开发及其台架性能评价. 非金属矿, 2000, 23 (5): 52-53
- [11] 石志刚. 汽车用摩擦材测试设备及发展趋势. 非金属矿, 1998, 21 (5): 57-58
- [12] Öcler K L. Friction material-an overview. *Powder Metallurgy*, 1992, 35(4): 253-255
- [13] Tarr W R. Rhee S K. Static friction of automotive friction matrerals. *Wear*, 1975, 33: 373-375
- [14] Rhee S K. Friction properties of a phenolic resin filled with iron and graphite-sensitivity to load, speed and temperature. *Wear*, 1974, 28(2): 277-281
- [15] 贾贤, 陈永潭, 任露泉, 等. 半金属摩擦材料研究概述. 吉林工业大学学报, 1994, 28 (1): 114-119
- [16] Krenkel W, Henke T, Wason N. In-situ joined CMC composites. *Key Engineering Materials*, 1997, 127-131: 313-320
- [17] Krenkel W, Henke T. Design of high performance CMC brake discs. *Key Engineering materials*, 1999, 164-165: 421-424
- [18] Mühlratzer A, Karlsfeld. Production, properties and applications of ceramic matrix composites. *cfi/ber.DKG* 1999, 76(4): 30-35
- [19] Thomas Campbell, Joseph ting, James min, et al. Dynamic properties of 3-D reinforced C/SiC for the RS-2200 liner aerospace engine. *Ceramic engineering and society proceedings*, 2000, 21(3): 1-9
- [20] 刘文川, 邓景屹, 杜海峰, 等. C/C、C/C-SiC 梯度基、纳米基、双元基复合材料微

- 观结构特征. 中国科学 (B 辑), 1998, 28(5): 471-476
- [21] 徐永东, 张立同, 成来飞, 等. CVI 法制备连续纤维增韧陶瓷基复合材料. 硅酸盐学报, 1995, 23 (3): 319-326
- [22] 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. 高技术通讯, 2000, 9: 92-94
- [23] 宋麦丽, 王涛, 闫联生, 等. 高性能 C/SiC 复合材料的快速制备. 新型炭材料, 2001, 16 (2): 57-60
- [24] 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
- [25] Yongdong Xu, Laifei Cheng, Litong Zhang. Carbon/silicon carbide composites prepared by chemical vapor infiltration combined with silicon melt infiltration. Carbon, 1999, 37: 1179-1187
- [26] Cornie J A, Chiang Y M, Uhlmann D R , et al. Processing of metal and ceramic matrix composites. Am. Ceram. Soc. Bull, 1986, 65(2): 293-30
- [27] Prewo K M, Brennan J J, Layden G K. Fiber reinforced glasses and glasses-ceramics for high performance applications. Am. Ceram. Soc. Bull, 1986, 65(2): 305-313
- [28] 何新波, 张长瑞, 周新贵, 等. 烧结温度对 C_f/SiC 复合材料界面的影响. 国防科技大学学报, 2000, 22 (4): 34-37
- [29] 曹英斌, 张长瑞, 周新贵, 等. UD-C_f/SiC 陶瓷基复合材料的高温拉伸性能. 复合材料学报, 2001, 18 (3): 31-34
- [30] 施鹰, 黄校先, 严东生. 氧化钇添加剂对 SiC(W)/ZrSiO₄ 复相陶瓷制备和力学性能的影响. 硅酸盐通报, 1998 (3): 27-29
- [31] P M Farries, J B Verret, R D Rawlings. Fiber reinforced silicon carbide: effect of densification method and parameters. Key Engineering Materials, 1997, 127-131: 295-302
- [32] Warren J W. Fiber and grain-reinforced chemical vapor infiltration (CVI) silicon carbide matrix composites. Ceram. Eng. Sci.Proc, 1985, 5(7-8): 684-693
- [33] Stinton D P, Caputo A J, Lowden R A. Synthesis of fiber-reinforced SiC composites by chemical vapor infiltration. Am. Ceram. Soc. Bull, 1986, 65(2): 347-350.
- [34] Mazdiyasn K S. Fiber reinforced ceramic composites: materials, processing and technology. New jerssy. Noyes publications, 1990:397-445
- [35] Liu Wenchuan, Wei Yongliang, Deng Jingyi. Carbon-fiber-reinforced C-SiC binary matrix composites. Carbon, 1995, 33(4): 441-447
- [36] H.C.Cao, et al. Effect of interface on the properties fiber reinforced ceramics.

- J.Am.Ceram.Soc, 1990, 73 (6): 1691-1699
- [37] Gupte S M and Tsamopoulos J A. Densification of porous materials by chemical vapor infiltration. J. Electrochem. Soc., 1989, 136(2): 555-561
- [38] 侯向辉, 李贺军, 刘应楼,等. 先进陶瓷基复合材料制备技术-CVI 法现状及进展. 硅酸盐通报, 1999, 2: 32-36
- [39] Stinton D P,Caputo A J, Lowden R A. Synthesis of fiber-reinforced SiC composites by chemical vapor infiltration. American Ceramic Society Bulletin, 1986, 65(2): 347-3505
- [40] 肖鹏. CSCVI 法制备 C/SiC 的过程特征及其模拟. 博士论文, 2000, 西北工业大学
- [41] Krenkel W. Cost effective processing of CMC composites by melt infiltration (LSI-process). Ceramic engineering and science proceeding, 2001, 22(3): 443-454
- [42] Appleyard S P, Jiang X X , Rand B. The fabrication, microstructure and fracture behavior of unidirectional carbon fiber reinforced C/SiC dual matrix composites. Key Engineering materials, 1997, 127-131: 63-270
- [43] Naslain R R. processing of ceramic matrix composites. In: Niihara K, Nakano K, et al. edited high temperature ceramic matrix composites III. CSJ series-publications of the ceramic society of Japan, 1999, 3: 3-8
- [44] R.KochendÖrfer. Low cost processing for C/C-SiC composites by means of liquid silicon infiltration. Key Engineering materials, 1999, 164-165:451-456
- [45] Willam.B.Hillig. Making ceramic composites by melt infiltration. American ceramic society bulletin, 1994,73(4): 56-62
- [46] U.S. Patent 5079195
- [47] Mehan, Effect of SiC content and orientation on the properties of Si/SiC ceramic composite. J.Mater.Sci., 1978, 13:358
- [48] Hillig et al., Silicon/Silicon carbide composites. Ceramic bulletin, 1975,54:1054
- [49] U.S. Patent 3325346
- [50] D.W.Shin, I.S.Kim and S.S.Park. Fabrication of carbon fiber/SiSiC composites and their mechanical properties. Key Engineering Materials. 1999,164-165:19-22
- [51] Robert P.Messner, Yet-Ming Chiang. Liquid-phase reaction-bonding of silicon carbide using alloyed silicon-molybdenum melts. J.Am.Ceram.Soc., 1990,73(5) 1193-1200
- [52] A. Mühlratzer, Karlsfeld. Production, properties and applications of ceramic matrix composites. cfi/ber.DKG, 1999,76(4):30-35
- [53] 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
- [54] Mazdiyasn K S. Fiber reinforced ceramic composites: materials, processing and

- technology. New jersey. Noyes publications, 1990:397-445
- [55] 徐永东. 三维 C/SiC 的制备与性能. 博士论文, 1996, 西北工业大学
- [56] Krenkel W., Heidenreich B., Renz R., C/C-SiC Composites for Advanced Friction Systems. *Advanced Engineering Materials*, 2002, 4(7):427-436
- [57] 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
- [58] 王林山. RMI 法制备 C/C-SiC 复合材料及性能研究. 硕士论文, 2003, 中南大学
- [59] R.W.Olesinski and G.J.Abbaschian. The C-Si(Carbon-Silicon) System . *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* , 1984 , 5 (5): 486-489
- [60] 叶大伦, 胡建华. 实用无机热力学手册. 北京: 冶金工业出版社, 2002
- [61] 黄培云著. 粉末冶金原理. 北京: 冶金工业出版社
- [62] Bong G.Kin, Yong Choi, Jung W.Lee, etc. Characteriazation of a silicon carbide thin layer prepared by a self-propagating high temperature synthesis reaction. *Thin solid films*, 200, 375:82-86
- [63] Research Staff, Ford Motor Company, Dearborn, Michigan. Wetting of SiC, Si₃N₄, and Carbon by Si and Binary Si Alloys. *Journal of The American Ceramic Society-Whalen and Anderson*, 58(9-10):396-399.
- [64] Hillig W B. *J.Am.Ceram.Soc.*, 1988, 71: c96-c99
- [65] 钱学军. 木材陶瓷的研究进展. *无机材料学报*, 2003, 18 (4): 716-724
- [66] hardy S G. *J.Cryst. Growth*, 1984, 69:456-466
- [67] Battezaati L, Greer A L. *Acta Metal.*, 1989, 37:1791-1796
- [68] Fiter E, Gadow R. *Am.Ceram.Soc. Bull.*, 1986, 65:326-330
- [69] 1997 Yet-Ming Chiang. Reaction-formed silicon carbide. *Materials Science & Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, 1991, A144 (1-2): 63-74
- [70] P.D.Copp, J.C.Dendis, S.Mall. Failure analysis and danmage initiation in carbon-carbon composite materials under Three-point Bending. *Journal of composite materials*, 1991, 25:593-608
- [71] K.Y.Sohn, Sen-Min Oh, Jia-Young Lee, ect. Failure behavior of carbon/carbon composites prepared by chemical vapor deposition. *Carbon*, 1988, 26(2):157-162
- [72] 赵文珍. 材料表面工程导论. 西安: 西安交通大学出版社, 1998
- [73] Barrett R, Page T F. The interaction of an Al₂O₃-SiC whisker-reinforced composite ceramic with liquid metals. In: Ludema K C. *Wear of materials 1989*. Denver: ASME,

- 1989,369-374
- [74] EVANS A G, MARSHALL P B. Wear mechanism in ceramics[A]. In : Proc of Int Conf on Fundamentals of Friction and Wear of Material[C]. Pittsburgh :ASME, 1980. 439 -452
- [75] 温诗铸. 摩擦学原理. 北京: 清华大学出版社, 1990.413
- [76] 周泽华.干摩擦及水润滑下氧化锆-氧化铝层状复合陶瓷的摩擦学行为.硅酸盐学报.2003, 31(4):347-350
- [77] Sasaki S.The effects of surrounding atmosphere on the friction and wear of alumina ,zirconia ,silicon carbide, and silicon nitride.In:Ludema K C.Wear of materials 1989.Denver:ASME,1989,409~417
- [78] Tomizawa H,Fischer T E. Friction and wear of silicon nitride and silicon carbide in water:hydrodynamic lubrication at low sliding speed obtained by tribochemical wear.ASLE Trans,1986,30(1):41~46
- [79] 邵荷生, 曲敬信, 许小隶, 等.摩擦与磨损.北京: 煤炭工业出版社, 1992.38~41
- [80] Erdemir A.A review of the lubrication of ceramics with thin solid films. In: Jahanmir S. Friction and wear of ceramic. New York: Marcel Dekker,Inc.,1994. 119~162

致 谢

本文是在熊翔老师的悉心关怀和亲切指导下完成的,无论是在课题的选定还是在实验工作的开展都得到了熊老师的大力支持,凝聚着熊老师的心血。熊老师严谨的治学态度,渊博的学识,惜时如金的敬业精神对学生产生极其深远的影响。

非常感谢肖鹏老师对实验工作的具体指导,肖老师在学习生活、做人做事及事业规划上的点拨交流和热心关怀令学生感激不尽,受用终生。

感谢课题组熊信柏、李江鸿、李国栋、尹健、闫志巧、邓清、陈招科、盛洪超等成员的帮助以及对学术问题的有益探讨,两年多和睦相处,朝夕相伴的日子将永远值得怀念。

毕业学长王林山、任芸芸、陈洁、李世鹏、熊杰,同学梁锦华、张路生、彭可以及相关分析检测单位的老师对论文完成提供了无私协助。

父母、哥哥、姐姐及女朋友为我顺利完成学业,给予了强大的精神支持和鼓励,在此深表谢意。

吴庆军

2005年3月于岳麓山

攻读学位期间硕士期间发表论文

- 1、吴庆军，熊翔，肖鹏. 原位反应法制备 C/C-SiC 制动材料反应机理的研究.第七届全国摩擦、耐磨、减摩材料与技术学术会议论文集, 2004, 56-61
- 2、吴庆军，熊翔，肖鹏，等.低温模压法制备 C/C-SiC 复合材料的摩擦磨损性能.粉末冶金技术, 已投稿
- 3、吴庆军，熊翔，肖鹏. 短纤维增强 C/C-SiC 复合材料汽车制动条件下摩擦磨损性能, 正在撰写