

制备工艺对 C/C-SiC 复合材料滑动摩擦特性的影响

葛毅成, 易茂中, 彭 可, 杨芸芸

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 分别采用熔渗硅(MSI)、先驱体裂解(PIP)技术制备 4 种 C/C-SiC 复合材料。在 M2000 型实验机上测试材料的摩擦磨损特性。结果表明: 采用 MSI 制备的 2 种 C/C-SiC 摩擦因数高、不稳定, 摩擦因数在 0.404~0.906 之间波动; 随载荷增加, MSI-SiC 质量分数为 40.9% 的材料 B 的摩擦因数变化幅度低于 SiC 质量分数 18.9% 的材料 A 的摩擦因数, 但其随时间延长的波动幅度大; 随时间延长和载荷增加, 采用 PIP 制备的 2 种 C/C-SiC 材料的摩擦因数变化小, 在 0.08~0.14 之间波动; 其中, 随载荷增加, PIP-SiC 质量分数为 18.0% 的材料 C 的摩擦因数波动幅度稍大于 SiC 质量分数为 6.0% 的材料 D 的。EDAX 分析表明: 材料 A 的部分磨损表面未发现碳元素; 而材料 C 磨损表面的碳硅摩尔比大于 1, 使其有足够的炭形成自润滑膜, 从而降低材料的摩擦因数。SEM 形貌表明: MSI 技术制备的材料摩擦表面粗糙, 未形成完整的摩擦膜, 而采用 PIP 技术制备的材料摩擦表面较完整且致密。

关键词: C/C-SiC 复合材料; 制备工艺; 滑动摩擦; 摩擦特性

中图分类号: TB332; TH145.1

文献标识码: A

Influence of fabrication of SiC on tribological behavior of C/C-SiC composite against 40Cr steel

GE Yi-cheng, YI Mao-zhong, PENG Ke, YANG Yun-yun

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

Abstract: Four C/C-SiC composites were prepared using molten-Si infiltration-reaction(MSI) or precursor-pyrolysis(PIP), respectively. The sliding tribological behaviors of these four composites and one C/C composite were tested by M2000 wear tester. The results show that the coefficients of friction (COF) of the two kinds of MSI-composites are high under the applied loads and time, which fluctuate in 0.404–0.906. With increasing loads the COF of composite B with 40.9% (mass fraction) MSI-SiC has lower fluctuation than those of composite A with 18.9% MSI-SiC. But with prolonging time, the COF of composites A has larger changing extent than those of composite B except that under 150N. For the two PIP-composites, the COF are low and stable, which fluctuate in 0.08–0.144. But with increasing load, composite C with 18.0% PIP-SiC has a little larger changing extent than composite D with 6.0% PIP-SiC. The EDAX results show that the carbon element has not been found on part of the worn surface of composite B. The molar ratio of carbon to silicon on the worn surface of composite C is higher than 1, which indicates that carbon friction film can easily form with good lubrication to decrease the COF. SEM images of the MSI-composites have very rough friction films while the PIP-composites have smooth and integrated ones.

Key words: C/C-SiC composites; fabrication process; sliding friction; tribological behavior

碳纤维增强炭基体复合材料(C/C)具有密度低、比强度和比模量高、热导率高、热容大, 优异的摩擦特性以及可设计性好等特点, 已经在航空航天领域, 尤

其是高能摩擦领域得到广泛的应用^[1-4]。目前, 为拓展 C/C 复合材料的应用领域, 克服其易氧化的技术缺陷, 在其内添加基体改性剂已成为新的热点。如用 SiC 改

性的C/C-SiC复合材料已被广泛用在F1 方程式赛车、高性能飞机以及重载车辆的摩擦副上^[5-9]。

目前,制备C/C-SiC复合材料的主要技术手段是模压、熔渗以及前驱体浸渍裂解技术(PIP)等^[10-13]。其中采用碳纤维、石墨粉、Si粉以及树脂模压炭化技术制备的C/C-SiC材料强度低^[10],难以满足现代高能摩擦领域的应用需求。采用熔渗Si技术制备的C/C-SiC增密速度快,但易形成大块未反应的Si,影响材料的性能^[11-12];而采用PIP技术制备的C/C-SiC的原料昂贵、增密速度慢也限制其应用^[13]。因此,针对特定的应用需求,在上述3种技术中选用合理的方法,制备相应的C/C-SiC将是此类材料发展的关键。

相对炭材料,SiC 硬度高,无自润滑能力,在C/C-SiC 的摩擦过程中易形成硬质相颗粒,影响材料磨损表面的稳定性。因此,SiC 在 C/C-SiC 材料的存在形式、质量分数是影响其性能、尤其是摩擦特性的关键因素,必须加以研究。本文作者研究不同技术制备的 SiC 对 C/C-SiC 材料摩擦特性的影响及机理。

1 实验

采用聚丙烯腈碳纤维无纬布/炭毡混合叠层针刺毡坯体作为增强相,采用化学气相渗透技术(CVI)制备C/C复合坯体。之后分别采用前驱体浸渍裂解反应技术(PIP),熔渗硅反应技术(MSI)在C/C坯体中制备SiC,并最终制备出4种C/C-SiC复合材料。为进行对比研究,选用一种基体炭为光滑层热解炭+树脂炭的C/C复合材料进行摩擦实验。5种材料的性能参数列于表1。材料A和B的XRD半定量分析结果见表2。由表可见,由于半定量检测的技术缺陷,材料A和B的成分分布与表1有较大出入,但总体上材料B内的SiC和单质Si质量分数均高于材料A。材料C和D中的采用PIP技术制备的为 β -SiC^[14]。

将材料加工成20 mm×12 mm×6 mm的块状试样,用金相砂纸研磨、清洗后备用,材料表面粗糙度为0.8 μ m。在M2000型摩擦实验机上测试其环-块滑动摩擦行为。对偶为40Cr钢,其尺寸为 d_1 40 mm× d_2 16 mm×10 mm。载荷分别为60、80、100、120和150 N。每次摩擦时间为5 h,干态、室温。配副间线速度为0.42 m/s。每组实验重复3次,取其摩擦因数平均值。

采用SEM观察磨损表面形貌、EDAX分析磨损表面成分变化。

表1 C/C-SiC 和 C/C 复合材料部分性能参数

Table 1 Properties of C/C-SiC and C/C composites

Material No.	Density of C/C felt/ (g·cm ⁻³)	SiC-fabricated process	Final density/ (g·cm ⁻³)	w(SiC)/%
A	1.46	MSI	1.80	18.9
B	1.10	MSI	1.86	40.9
C	1.46	PIP	1.78	18.0
D	1.71	PIP	1.82	6.0
C/C	1.89	—	1.89	—

表2 材料A和B的XRD半定量分析结果

Table 2 XRD results of compounds A and B

Material No.	Mass fraction/%		
	C	SiC	Si
A	20.9	78.4	0.7
B	6.1	87.7	5.3

2 实验结果

图1所示为实验5 h后4种C/C-SiC复合材料摩擦因数与C/C复合材料的对比。由图1可见,随载荷增加,除材料B的摩擦因数有所波动外,其余材料的基本为下降趋势。其中材料C、D和C/C复合材料的摩擦因数均比材料A和B低且稳定。

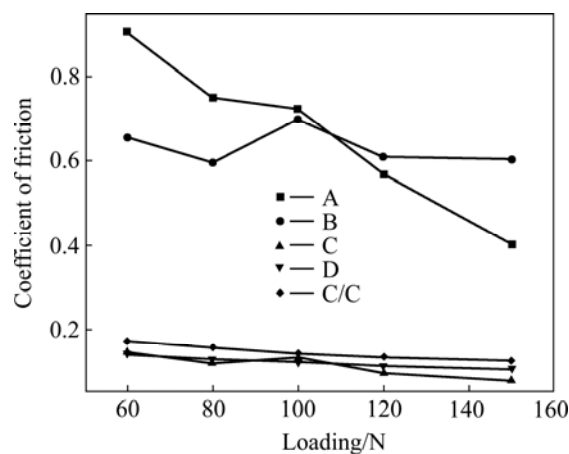


图1 C/C-SiC 和 C/C 复合材料摩擦因数随载荷增加的变化
Fig.1 Changes of coefficient of friction for C/C-SiC and C/C composites with load

图2所示为5种材料摩擦因数随时间的变化。由

图 2(a)可见, 随时间延长, 在材料 A 中, 其摩擦因数在 60、80 和 100 N 载荷为缓慢上升趋势, 而在 150 N 时波动较大。由图 2(b)可见, 材料 B 的摩擦因数在所有载荷下的波动较低, 未见其趋于稳定的倾向。与材料 A、B 对比, 材料 C、D 和 C/C 的摩擦因数十分稳定, 未见较大波动, 结合图 1 中数据可知, PIP-SiC 对材料在与 40Cr 钢配副、长时间滑动摩擦时的摩擦行为影响较低。

3 材料的显微组织

图 3 所示为材料 A 分别在载荷 60 和 150 N 时实验 5 h 后的磨损表面形貌。由图 3(a)和(c)可见, 不同载荷下, 材料 A 均存在大块磨屑膜剥落形貌, 摩擦表面不完整。由图 3(b)可见, 摩擦表面有大量的纤维剪切磨损形貌。由图 3(b)和(d)可见, 随着载荷增加, 磨

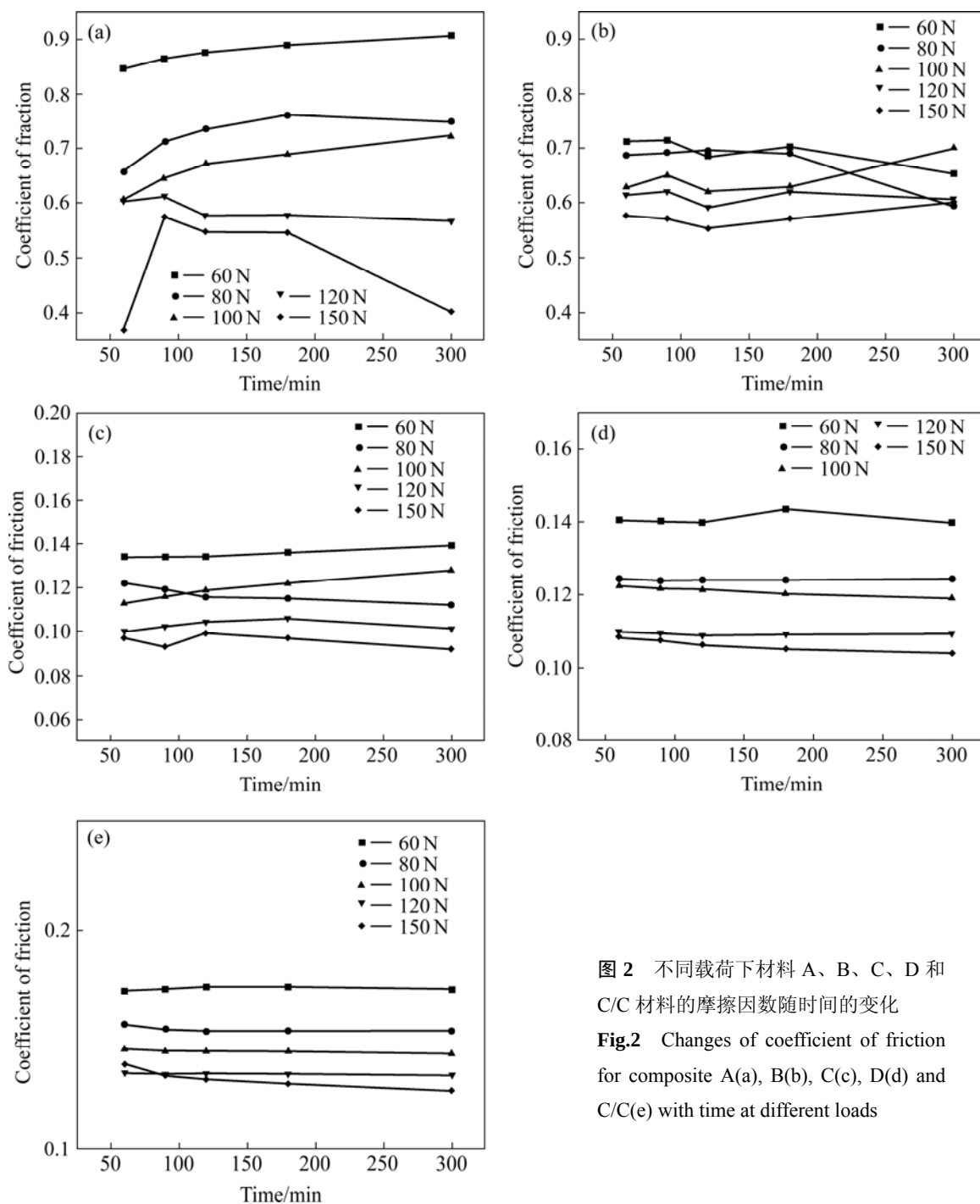


图 2 不同载荷下材料 A、B、C、D 和 C/C 材料的摩擦因数随时间的变化

Fig.2 Changes of coefficient of friction for composite A(a), B(b), C(c), D(d) and C/C(e) with time at different loads

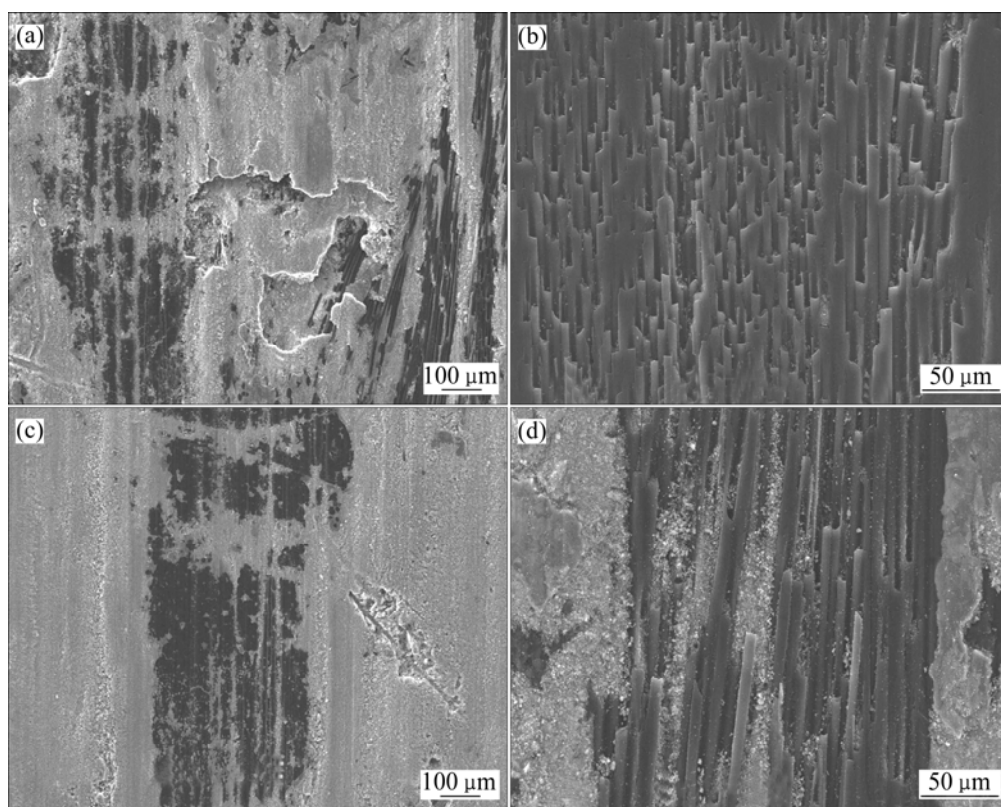


图 3 材料 A 实验 5 h 后磨损表面形貌

Fig.3 SEM morphologies of composites A after test at 60 N(a, b) and 150(c, d) for 5 h

损表面磨屑显著增多, 且磨屑更加细小。这一方面说明, MSI-SiC 对材料磨损表面的破坏大; 另一方面也表明, 高载荷下, MSI-SiC 也易形成细小的颗粒, 减少对材料表面的磨损, 可适当改变材料的摩擦行为。同时, 不同载荷下磨损形貌表明, 材料的磨损机制主要为磨粒磨损形式。其中, 60 N 时摩擦膜的剥落形貌是国 MSI-SiC 磨屑粒度大, 在低载荷下被压紧程度低, 磨屑结合差, 在受到摩擦力作用时易形成较多的裂纹, 并逐渐导致摩擦膜的整体剥落。

图 4(a)和(b)所示分别为材料 C 在载荷 60 和 150 N 下实验 5 h 后的磨损形貌。由图可见, 采用 PIP 技术制备的 SiC 呈现出碎块状, 集中在纤维取向混乱的炭毡的孔隙中。由图 4(a)可见, 在 60 N 时, 试样磨损表面的 PIP-SiC 仍保持块状形貌, 不同颗粒间的界限分明, 其磨损表面的环状热解炭清晰可辨。由图 4(b)可见, 在 150 N 实验后, 磨损表面的 PIP-SiC 颗粒之间的界限不明显。

表 3 和图 5 所示分别为材料 B 在 150 N 实验 5 h 后, 在纤维取向混乱的炭毡处磨损表面形貌及 EDAX 分析结果。由表 3 可见, 在图 5 的整个磨损表面, 有

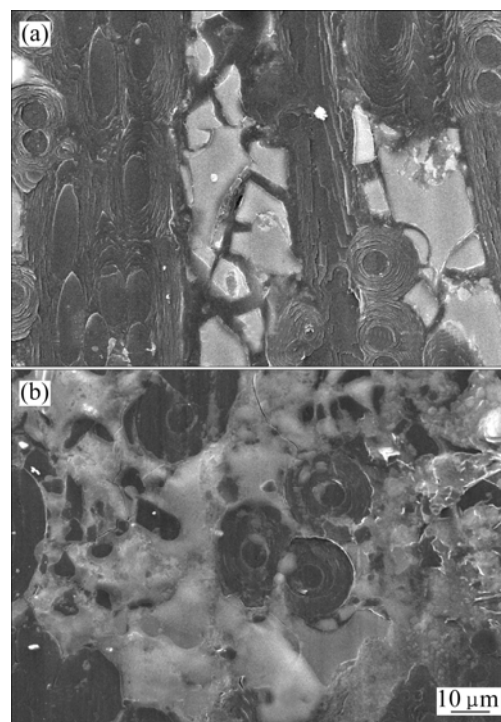


图 4 不同载荷下材料实验 5 h 后磨损表面形貌

Fig.4 SEM morphologies of composite C after test at 60 N(a) and 150 N(b) for 5 h

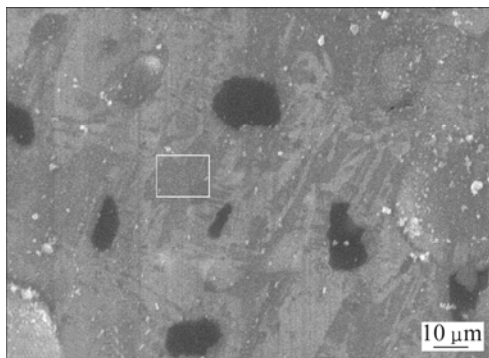


图 5 150 N 实验 5 h 后材料 B 的磨损表面

Fig.5 morphology for composite B after test at 150 N for 5 h

表 3 150 N 实验 5 h 后材料 B 磨损表面的 EDAX 分析结果

Table 3 EDAX results for composite B after test at 150 N for 5 h

Element	Whole surface		Chosen area	
	w/%	x/%	w/%	x/%
C	44.57	65.28	—	—
Si	55.43	34.72	100.00	100.00

C 和 Si 元素的存在。但在图 5 中白色方框内的 EDAX 分析结果中, 仅有 Si 元素存在, 这应是材料内剩余的 Si 的磨损表面。这表明在摩擦过程中材料 A 中残留炭未能完全覆盖其磨损表面, 不能在整个磨损表面形成炭的摩擦膜。

表 4 和图 6 所示分别为材料 C 磨损表面形貌及 EDAX 分析结果。由图 6、表 4 可见, 采用 PIP 技术制备的 C/C-SiC 在整个或白色方框内的磨损表面上均含 C 和 Si 元素, 且 C 与 Si 的摩尔比均大于 1, 从而能在整个磨损表面形成含自由碳的摩擦膜, 提高材料的自润滑能力^[8]。

虽然材料 A 和 B 采用相同的工艺制备, 但材料 B 的 C/C 坯体密度低, 孔隙率高、孔隙分布连续性好、尺寸大, 熔渗后易在坯体内形成大块、连续性较好的 SiC 并残留较多的 Si 单质, 材料的硬度高^[15-16], 材料的抗磨损能力高, 能承受本实验中的钢对偶以及多种硬质磨粒的磨损, 故其摩擦因数随载荷增加的波动幅度小。但随着时间的延长, 因受残留炭含量少, 自润滑性能差等因素的影响, 其摩擦因数随时间延长波动幅度较大。对于材料 A, 因其 C/C 坯体密度高, 材料内的 SiC、残留 Si 少, 受载荷增加的影响大, 其摩擦因数下降幅度高; 也因其残留炭含量高, 在高硬度的对偶、磨粒的作用下形成细小的炭磨屑, 能包覆在硬质磨粒表面, 降低磨粒对摩擦表面的破坏^[5], 故材料 A

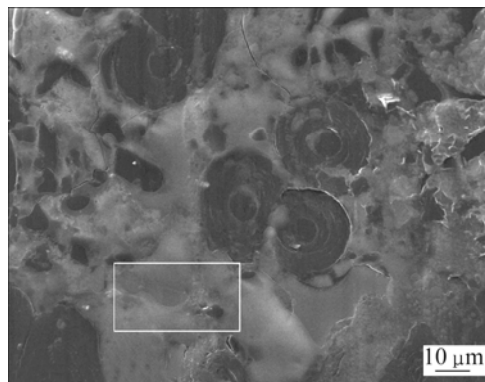


图 6 150 N 实验 5 h 后材料 C 的磨损表面

Fig.6 SEM morphology for composite C after test at 150 N for 5 h

表 4 150 N 实验 5 h 后材料 C 磨损表面 EDAX 的分析结果

Table 4 EDAX results of different areas of composite C after test at 150 N for 5 h

Compound	Whole surface		Chosen area	
	w/%	x/%	w/%	x/%
C	47.74	68.11	65.43	81.57
Si	52.26	31.89	34.57	18.43

的摩擦因数随时间延长能逐渐趋于平稳。不过在高载荷下, 材料 A 表层被压溃, 导致其摩擦因数呈现较大波动。相对于 C/C 复合材料而言, 材料 A 和 B 均难以形成完整、致密、自润滑性能良好的摩擦膜, 故同等条件下材料 A 和 B 的摩擦因数显著高于 C/C 的。

材料 C 和 D 采用 PIP 技术制备的 SiC 颗粒细小而松散, 在实验中对摩擦膜的磨损小, 对材料摩擦行为的影响低, 故二者摩擦因数稳定性好。此外, 材料内的 PIP-SiC 硬度高, 能适当减少配副间的真实接触面积, 降低摩擦阻力, 故类似条件下二者的摩擦因数稍低于 C/C 的。其中, 材料 C 中 PIP-SiC 的质量分数高于材料 D 的, 影响程度较大, 故材料 C 的摩擦因数随载荷增加的波动幅度略大于材料 D 的。二者的摩擦磨损机制也以磨粒磨损为主。

4 结论

1) 采用熔渗技术制备的 C/C-SiC 复合材料的摩擦因数高而不稳定。随载荷增加 MSI-SiC 质量分数 40.9% 的材料 A 摩擦因数比 SiC 质量分数 18.9% 的材料 B 的稳定; 随时间延长, 除载荷 150 N 外, 材料 A

摩擦因数的波动幅度高于材料B的波动幅度。

2) 采用PIP技术制备的C/C-SiC复合材料摩擦因数随时间、载荷的变化基本稳定。随载荷增加,PIP-SiC质量分数18.0%的材料C的摩擦因数波动幅度稍大于6.0%的材料D。

3) EDAX分析表明,采用熔渗技术制备、SiC质量分数40.9%的材料部分磨损表面未检测到碳元素存在,故其不能形成完整的含碳的摩擦膜,材料摩擦表面十分粗糙;而采用PIP技术制备,SiC质量分数18.0%的磨损表面的碳硅比大于1,有利于形成含碳的、具有自润滑性能的摩擦膜。

REFERENCES

- [1] LEE K J, CHENG H Z, CHEN J S. Effect of densification cycles on continuous friction behavior of carbon-carbon composites[J]. *Wear*, 2006, 260(1/2): 99-108.
- [2] GONG Qian-ming, LI Zhi, ZHANG Zheng-yi, WU Bing, ZHOU Xiang-wen, HUANG Qi-zhong, LIANG Ji. Tribological properties of carbon nanotube-doped carbon/carbon composites[J]. *Tribology International*, 2006, 39(9): 937-944.
- [3] 葛毅成, 易茂中. 载荷、时间、速度对C/C复合材料摩擦磨损行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(2): 241-246.
GE Yi-cheng, YI Mao-zhong. Influence of load, time, speed on sliding tribology behavior of C/C composites[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(2): 241-246.
- [4] ZHANG, FU qing, HUANG Qi-zhong, HUANG Bai-yun. Characterization of graphitization degree of C/C composites by laser Raman microspectroscopy[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, 18(2): 361-366.
- [5] STADLER Z, KRNL K, KOSMAC T. Friction behavior of sintered metallic brake pads on a C/C-SiC composite brake disc[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(6): 1411-1417.
- [6] KRENKEL W, BERNDT F. C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005(412): 177-181.
- [7] KRENKEL W, HERIDENREICH B, RENZ R. C/C-SiC composites for advanced friction systems[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2002, 7(4): 427-436.
- [8] MENTZ J, MULLER M, BUCHKREMER H P, STOVER D. Carbon-fibre-reinforced carbon composite filled with SiC particles forming a porous matrix[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 425(1/2): 64-69.
- [9] RAETHER F, MEINHARDT J, KIENZLE A. Oxidation behaviour of carbon short fibre reinforced C/SiC composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(5): 1217-1221.
- [10] 梁锦华, 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: 自然科学版*, 2005, 36(6): 924-928.
LIANG Jin-hua, HUANG Qi-zhong, SU Zhe-an, XIE Zhi-yong. Structure and fracture mechanism of short fibre reinforced C/C-SiC composites[J]. *J Cent South University: Science and Technology*, 2005, 36(6): 924-928.
- [11] 肖鹏, 熊翔, 张红波, 黄伯云. 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.
XIAO Peng, XIONG Xiang, ZHANG Hong-bo, HUANG Bai-yun. Progress and application of C/C-SiC ceramic braking material[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(5): 667-674.
- [12] 冉丽萍, 易茂中, 王朝胜, 彭可, 黄伯云. 添加Al对MSI制备C/C-SiC复合材料组织和力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2006, 23(5): 34-38.
RAN Li-ping, YI Mao-zhong, WANG Chao-sheng, PENG Ke, HUANG Bo-yun. Influence of adding Al on the microstructure and mechanical properties of C/C-SiC composites fabricated by MSI[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(5): 34-38.
- [13] 邹世钦, 张长瑞, 周新贵, 曹英斌. PIP工艺制备的C/SiC复合材料的氧化行为[J]. *国防科技大学学报*, 2005, 27(5): 107-112.
ZOU Shi-qin, ZHANG Chang-rui, ZHOU Xin-gui, CAO Yin-bin. The oxidation behaviors of C/SiC composites prepared by precursor infiltration pyrolysis process[J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 2005, 27(5): 107-112.
- [14] PENG Ke, YI Mao-zhong, RAN Li-ping, GE Yi-cheng. Reactive hot pressing of SiC/MoSi₂ nanocomposites[J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2007, 90(11): 3708-3711.
- [15] XU Yong-dong, ZHANG Ya-ni, CHENG Lai-fei, ZHANG Li-tong, LOU Jian-jun, ZHANG Jun-zhan. Preparation and friction behavior of carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composites[J]. *Ceramics International*, 2007, 33(3): 439-445.
- [16] 杨阳, 熊翔, 肖鹏, 旷文敏, 姜四洲. 短碳纤维增强C/C-SiC制动材料的摩擦磨损性能[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(8): 1260-1265.
YANG Yang, XIONG Xiang, XIAO Peng, KUANG Wen-min, JANG Si-zhou. Friction and wear properties of short carbon fiber reinforced C/C-SiC braking materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(8): 1260-1265.

(编辑 龙怀中)