

[文章编号] 1004-0609(2002)05-0991-05

不同热处理温度下炭/炭复合材料的制动摩擦性能^①

徐惠娟, 熊翔, 张红波, 彭剑昕

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

[摘 要] 在 MM-1000 摩擦试验机上, 对一种针刺毡结构的炭/炭(C/C)复合材料在不同热处理温度下的摩擦磨损性能进行了测试, 并对摩擦表面进行了光学形貌观察; 采用 X 射线衍射技术测试了其在不同热处理温度下的石墨化度, 并对石墨化度与材料的摩擦性能之间的关系进行了探讨。结果表明: 随着热处理温度升高, 针刺毡结构的炭/炭复合材料的石墨化度提高, 摩擦磨损性能也相应发生变化, 即摩擦因数开始随热处理温度升高而增大, 到 2 300 ℃ 时出现峰值, 线性磨损和质量磨损则在 2 200 ℃ 时出现峰值, 氧化磨损则随热处理温度升高而下降。石墨化度对材料的摩擦磨损性能有一定影响, 合理控制石墨化度可以得到理想性能的材料, 对本研究所用的 C/C 复合材料其最佳的热处理温度为 2 300 ℃。

[关键词] 炭/炭复合材料; 热处理; 摩擦磨损性能; 石墨化度

[中图分类号] TH 145.1

[文献标识码] A

炭/炭复合飞机刹车材料始于 20 世纪 70 年代初期, 由于其具有高比强、高比模、低密度、优良的导热性能和摩擦性能以及高承载能力、长使用寿命等突出优点, 在用作飞机刹车材料时, 与金属基刹车材料相比, 质量减少 40%, 使用寿命延长 3~5 倍, 能用于大能量刹车, 具有高的可靠性和可维护性, 使飞机整机性能得到明显提高。因此, 20 世纪 80 年代后期, 已广泛用于干线客机和军用飞机上, 这是飞机制动技术上的重大突破^[1~6]。

制备炭/炭复合材料的一个重要工序是石墨化处理^[7], 通过石墨化处理来调整其结构和综合性能, 尤其是对其摩擦磨损性能进行一定的调制, 以达到最佳的使用状态。石墨化处理工艺中对材料性能起决定作用的是高温处理的温度^[8], 以前的研究工作主要是对炭布叠层结构和短纤维模压成型工艺制备的炭/炭复合材料在不同热处理温度下的摩擦性能进行了研究^[9, 10], 而对针刺毡结构的炭/炭复合材料研究却很少见报道。因此, 本文作者对自制的针刺毡结构的炭/炭复合材料进行不同温度的石墨化处理, 以及摩擦磨损性能研究, 以得到性能最佳的石墨化处理温度, 从而进一步指导生产。

1 实验

1.1 试样制备

将针刺毡结构的碳纤维坯体采用化学气相沉积工艺进行增密, 其制备工艺流程为:

制备毡体 → 毡体预处理 → 化学气相沉积 →
反复 2~3 次 ↑

中间热处理 → 机械加工 → 最终石墨化处理 → 加工成样品。试验件的平均密度为 1.84 g/cm³, 最终石墨化处理温度分别为 2 000, 2 200, 2 300, 2 400 和 2 500 ℃, 保温时间均为 2 h。

1.2 性能测试

1.2.1 摩擦磨损性能测试

本研究所选用的试验方法为摩擦热冲击法, 试验设备为厦门试验机厂生产的 MM-1000 型摩擦试验机, 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后, 施加一定的压力使静环与旋转的动环相摩擦形成制动力矩, 吸收动能而完成制动过程。

将不同热处理温度下得到的样件加工成外径 d 75 mm, 内径 d 53 mm, 厚度 14~16 mm 的圆环形试样, 将两个相同的试环(动环和静环各一个)两端面用磨床磨削平整, 在 MM-1000 型摩擦试验机上模拟某种飞机在正常着陆条件下的能载水平要求, 按下列步骤进行摩擦磨损性能测试。

1) 磨合性能试验 以选定的面积能载 A_s , 刹

① [基金项目] 国家重点工业性试验资助项目(计高技(1998)1817)

[收稿日期] 2001-12-06; [修订日期] 2002-03-05

[作者简介] 徐惠娟(1969-), 女, 助理研究员, 硕士。

车速度 v_s , 刹车比压 p_s , 进行磨合试验, 观察摩擦表面, 当接触面积大于 80% 以上的摩擦面积时, 即可转入正式的摩擦性能试验。

2) 摩擦性能试验 按选定的 A_s , v_s 和 p_s 进行刹车, 每一条件试验次数不少于 10 次, 整个试验过程中记录动态刹车力矩—刹车时间曲线。

3) 磨损性能试验 结合摩擦性能试验同时进行, 待试验结束后测量动环和静环厚度方向的磨损和质量损失, 并计算出平均每次每面的线性磨损和质量磨损。而根据样件的线性磨损值可计算出由于厚度减薄所带来样件的质量损失, 用总的质量磨损减去由于尺寸变化所引起的质量磨损为样件的氧化磨损, 即按下式来计算样件的氧化磨损。

$$\text{氧化磨损} = \text{质量磨损} - \text{线性磨损} \times 22.12 \times \rho / 10 \quad (1)$$

4) 光学形貌观察 将不同热处理温度下得到的样件进行摩擦试验后, 分别在 MeF3A 型光学显微镜下进行摩擦表面的形貌观察。

1.2.2 石墨化度的测定

对不同热处理温度下的样件分别在日本理学 Rigaku-3014 型 X 射线衍射仪上测定其 d_{002} 衍射峰, 为提高测量的准确性, 以处理过的高纯 Si 粉做内标, 根据测出的 2θ 计算出 d_{002} 值, 利用下式计算出石墨化度:

$$g = (3.440 - d_{002}) / (3.440 - 3.354) \times 100\% \quad (2)$$

式中 g 为石墨化度, %; 3.440 为完全未石墨化炭的层间距, Å; 3.354 为理想石墨晶体的层间距, Å; d_{002} 为 X 射线测定的样品 (002) 面的层间距, Å。

2 结果与讨论

2.1 不同热处理温度下样件的石墨化度

本研究中的 C/C 复合材料在不同热处理温度下的石墨化度测试结果如表 1 所示。可见, 随着热处理温度升高, 材料的石墨化度增大。在 2 000 °C 处理时石墨化度较低, 仅为 24.4%。温度到 2 500 °C 时, 石墨化度达到 46.4%。

2.2 不同热处理温度下样件的摩擦因数

表 1 不同热处理温度下样件的石墨化度

Table 1 Graphitization degree of samples at different heat treatment temperatures

Temperature/ °C	2 000	2 200	2 300	2 400	2 500
g / %	24.4	33.4	37.2	42.9	46.4

样件在不同热处理温度下的摩擦因数与石墨化度之间的关系曲线如图 1 所示。可见, 样件在 2 000 °C 处理时, 石墨化度较低, 摩擦因数也较低, 仅为 0.28。随着热处理温度升高, 石墨化度和摩擦因数均增大, 温度到 2 300 °C 时石墨化度继续增加, 而摩擦因数出现峰值, 其值高达 0.37; 继续升高热处理温度, 石墨化度仍在增加而摩擦因数却开始下降, 2 500 °C 处理时摩擦系数降为 0.26, 此时对应的石墨化度为 46.4%。应该说明的是, 这种摩擦因数随石墨化度而变化的趋势也同材料的材质有关, 不同材质的 C/C 复合材料在相同的处理温度下, 石墨化度不同, 摩擦特性有异。

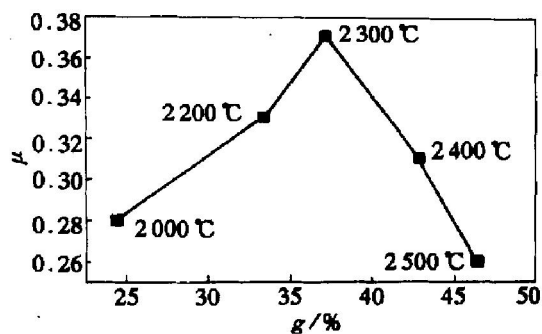


图 1 不同热处理温度下摩擦因数与石墨化度的关系曲线

Fig. 1 Curve of friction coefficient vs graphitization degree at different heat treatment temperatures

2.3 不同热处理温度下样件的刹车力矩—时间曲线

样件在不同热处理温度下的典型力矩特性曲线如图 2 所示。可见, 对于 2 000 和 2 200 °C 处理的样件力矩曲线一开始有 0.3 s 左右对刹车压力的响应滞后 (见图 2 中 (a) 和 (b) 曲线的左端), 且力矩曲线在制动开始的最初 2 s 内下滑明显, 此类型的力矩曲线刹车效率不高, 应尽可能避免; 对于 2 300 °C 处理的样件, 力矩曲线的响应得到改善, 且力矩曲线在开始刹车和结束刹车时都变得较为平稳; 热处理温度再升高, 在低速段时力矩曲线有拖尾的倾向, 尤以 2 500 °C 表现得更为明显, 其平均摩擦因数降至 0.26, 刹车效率明显下降。因此, 本研究的样件在 2 300 °C 处理时力矩曲线较为理想。

2.4 不同热处理温度下样件的磨损量

表 2 所列为样件在不同热处理温度下的磨损性能数据。

可见, 随着热处理温度升高, 其线性磨损和质量磨损开始增大, 到 2 200 °C 以后则减少, 即在

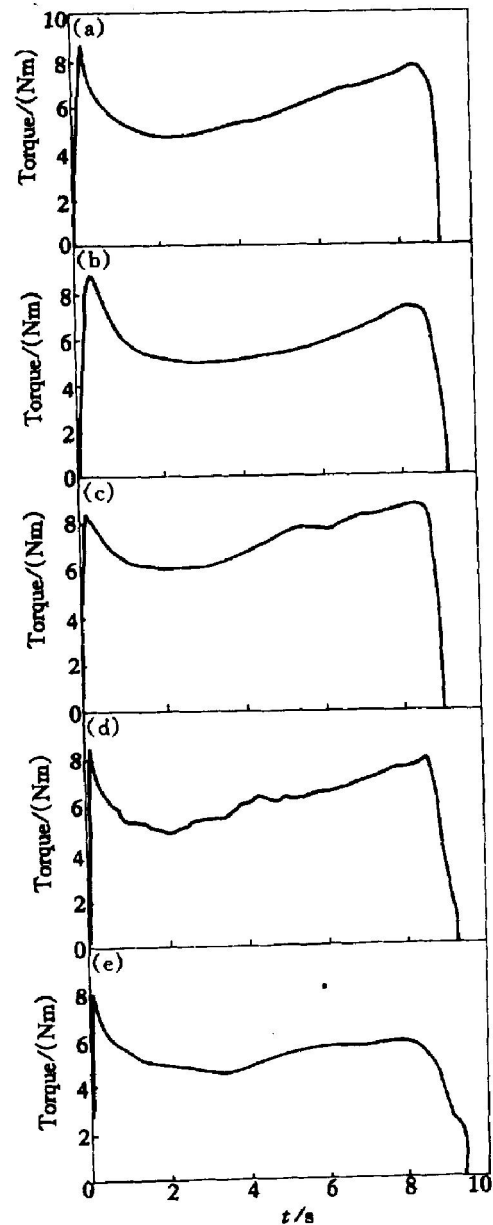


图 2 样件在不同热处理温度下的典型力矩特性曲线

Fig. 2 Typical friction torque curves of specimens at different heat treatment temperatures

(a) —2 000 °C; (b) —2 200 °C; (c) —2 300 °C; (d) —2 400 °C; (e) —2 500 °C

2 200 °C处理后其线性磨损和质量磨损均达到最大, 而材料的氧化磨损则随着热处理温度升高而明显减小, 在 2 500 °C处理时其磨损最小。

2.5 讨论

炭/炭复合材料的基本结构为乱层结构或介于乱层结构和石墨晶体结构之间的过渡型。石墨晶体是与炭网平面相垂直的三维有序堆聚, 而乱层结构

表 2 不同热处理温度下样件的磨损性能

Table 2 Wear properties of samples at different heat treatment temperatures

Temperature/ °C	Dimension loss/ μm	Mass loss/ mg	Oxidation loss/ mg
2 000	0.30	5.2	4.0
2 200	0.85	6.8	3.3
2 300	0.67	5.6	2.9
2 400	0.35	2.8	1.4
2 500	0.20	1.7	0.9

仅在网平面上二维有序, 其整体成紊乱状态, 层间距较大, 表观微晶尺寸 L_c 和 L_a 均较小, 通常超过某一热处理温度时, 开始发生三维层平面的排列, 这种变化, 伴随着层间距的减小和微晶尺寸的增加, 就是石墨化过程。石墨化度就是用来表征这一转化过程进行程度的参数^[11]。

石墨化度的高低, 表明了炭结构接近理想石墨晶体结构的程度。有研究表明^[12]: 石墨化程度越高, C/C 复合材料的力学性能下降, 韧性增加, 抗热震性增加。从飞机刹车过程来看^[13], 其微观机理包括摩擦表面磨屑层的形成和破坏。在刹车压力作用下, 炭刹车盘的摩擦面上形成磨屑层, 随着摩擦面的不断相对滑动, 形成摩擦面的一部分碎屑从中脱落, 从而导致磨屑层的破坏, 从宏观来看, 炭刹车盘的厚度和质量将发生变化, 即发生线性磨损和部分质量磨损。当模拟飞机正常刹车能量制动时, 炭刹车盘的表面温度高达 500 °C 以上, 此时刹车盘的摩擦面会发生一定程度的氧化, 造成质量损失, 此为氧化磨损, 与前面由于尺寸变化引起的质量损失, 总称为质量磨损。

由于本研究所采用的是化学气相沉积(CVD)增密的工艺方法, 因此基体炭为 CVD 炭, 其材料是由碳纤维(CF)和 CVD 炭组成的。

表 3 所列为本研究样件所采用的碳纤维在不同热处理温度下的石墨化度。可见, 碳纤维在 2 300 °C 以下处理时, 很难石墨化, 2 300 °C 处理时, 碳纤维刚开始石墨化, 温度继续升高, 碳纤维的石墨化度上升, 但其值较低, 相对基体炭来说碳纤维更难于石墨化。

表 3 不同热处理温度下样件中碳纤维的石墨化度

Table 3 Graphitization degree of CF in samples at different heat treatmet temperatures

Temperature/ °C	2 000	2 200	2 300	2 400	2 500
g / %	- 14.7	- 1.2	1.1	8.8	15.3

图 3 所示为样件在 2 200~ 2 400 °C 处理后的摩擦表面的光学形貌。在 2 000 °C 石墨化处理时, 样件的石墨化度较低, 其炭结构大部分为乱层结构, 硬度较高, 在摩擦制动过程中, 其摩擦因数低, 磨损小; 到 2 200 °C 处理时, 样件的石墨化度相应升高, 而 CF 此时仍未发生石墨化(CF 的石墨化度为负值), 因而使 CF 和 CVD 炭的石墨化度相差悬殊, 即 CF 和 CVD 炭的硬度相差较大, 从而在摩擦过程中 CVD 炭首先被磨下来, 而露出大量的 CF(图 3(a)), 使摩擦因数上升, 磨损加大; 继续升高热处

理温度至 2 300 °C 时, 材料中的 CF 刚开始要发生石墨化, 而 CVD 炭中有更多的部分发生了石墨化, 即热处理温度由 2 200 °C 提高到 2 300 °C 所引起材料中 CVD 炭的石墨化度提高幅度大于 CF 的石墨化度提高幅度, 从而使材料中 CVD 炭和 CF 的石墨化度差值增大, 即材料中软炭与硬炭的差别增大, 从而使材料的摩擦因数上升, 而此时所产生的磨屑的石墨化度较 2 200 °C 时有所提高, 在高温高压的作用下, 易在摩擦表面形成较厚的磨屑层(图 3(b)), 使材料的磨损有所下降; 当热处理温度升到 2 400 °C 以上时, 材料中大部分的基体炭发生了石墨化转变, 且 CF 也发生了一定程度的石墨化转变, 即炭基面沿层间劈裂更加容易, 摩擦表面形成了一层较薄的磨屑层(图 3(c)), 从而使材料的摩擦因数下降, 磨损减小。

样件在 2 000~ 2 200 °C 处理时, 其石墨化度不高, 材料的刚性较大, 在开始加压的瞬间, 摩擦表面很难马上贴合得很好, 出现力矩曲线滞后于刹车压力响应的现象(如图 2(a) 和(b) 曲线的左端); 当热处理温度较高(如 2 500 °C) 时, 材料的石墨化度提高, 此时在压力的作用下, 材料沿层间剪切强度下降, 表现出力矩曲线拖尾的现象(如图 2(e) 曲线的右端)。

随着热处理温度升高, 炭基面随材料石墨化度的增加其排列更加完整, 而含有更少数目的活性位, 可降低氧化程度, 即氧化磨损随着热处理温度升高而降低, 以 2 500 °C 时最小。

[REFERENCES]

- [1] Fitzer E. The future of carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1987, 25(2): 163- 190.
- [2] Savage G. Carbon-Carbon Composites [M]. London: Chapman & Hall, 1993. 323
- [3] Buckley J C. Carbon-carbon, an overview[J]. Am Ceram Soc Bull, 1988, 67(2): 364- 368.
- [4] Stanton G E. New designs for commercial aircraft wheels and brakes[J]. Journal of Aircraft, 1968(5): 73- 77.
- [5] Hutton T J, McEnaney B, Crelling J C. Structural Studies of wear debris from carbon-carbon composite aircraft brakes[J]. Carbon, 1999, 37(6): 907- 916.
- [6] Shin Hyur-Kyu, Lee Hong-Bun, Kim Hwang-Soo. Tribological properties of pitch-based 2-D carbon-carbon composites[J]. Carbon, 2001, 39(6): 959- 970.
- [7] 郭 正, 赵稼祥. 碳/碳复合材料的研究与发展[J]. 宇航材料工艺, 1995(5): 4- 7.

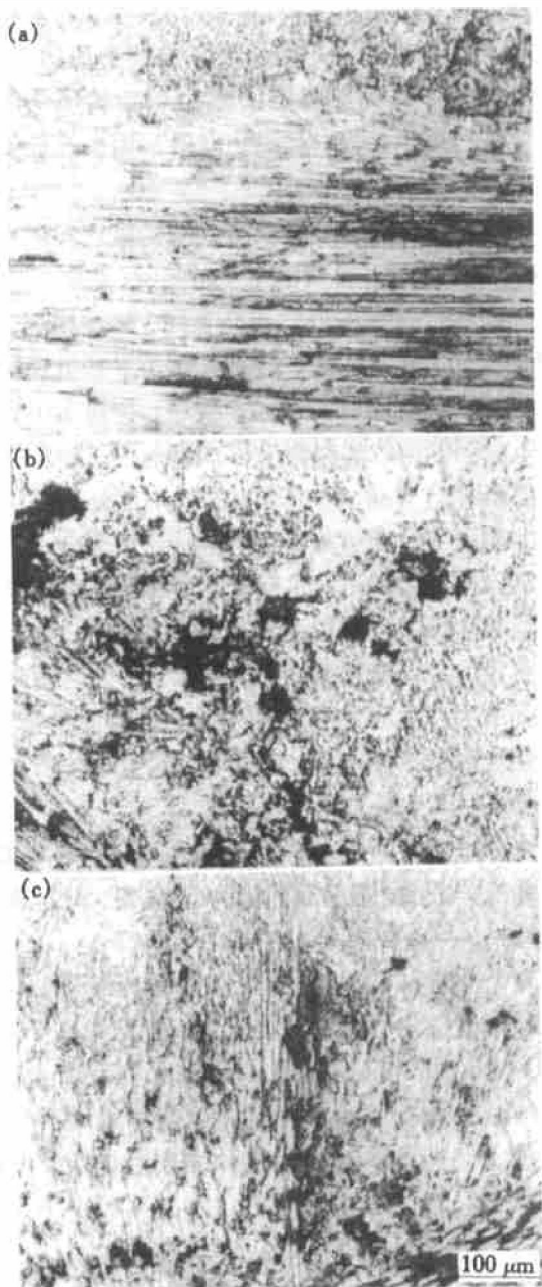


图 3 不同热处理温度下样件的摩擦表面光学形貌

Fig. 3 Optical micrographs of friction surfaces of specimens at different heat treatment temperatures

(a) —2 200 °C; (b) —2 300 °C; (c) —2 400 °C

- GUO Zheng, ZHAO Jia-xiang. Research and development of carbon-carbon composites[J]. Aerospace Materials Technology, 1995(5): 4-7.
- [8] 杨国华. 炭素材料(上册)[M]. 北京: 中国物资出版社, 1999. 97-99.
- YANG Guo-hua. Carbon Material (First volume) [M]. Beijing: Chinese Materials Press, 1999. 97-99.
- [9] 黄启忠, 邹林华. 石墨化处理对 C/C 复合材料摩擦性能的影响[A]. 第四届全国新型炭材料学术研讨会论文集[C], 1999. 227-231.
- HUANG Qi-zhong, ZOU Lin-hua. Effect of graphitization treatment on friction properties of carbon-carbon composites[A]. Proceeding of the fourth symposium of new carbon materials[C], 1999. 227-231.
- [10] 罗瑞盈, 杨 峥. 高温处理对碳/碳复合材料摩擦性能影响[J]. 复合材料学报, 1996, 13(4): 47-52.
- LUO Rui-ying, YANG Zheng. Effect of high temperature treatment on tribological properties of carbon-carbon composites [J]. Acta Material Composite Sinica, 1996, 13(4): 47-52.
- [11] 张福勤, 黄伯云, 黄启忠, 等. 炭/炭复合材料石墨化度的研究进展[J]. 矿冶工程, 2000, 20(4): 10-13.
- ZHANG Fu-qin, HUANG Ba-yun, HUANG Qi-zhong, et al. The study of graphitization degree of C/C composites—recent advances [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2000, 20(4): 10-13.
- [12] 李崇俊, 马伯信, 霍肖旭, 等. 碳化硼对炭/炭复合材料的催化石墨化作用 [J]. 宇航材料工艺, 1997(5): 34-37.
- LI Chong-jun, MA Bo-xin, HUO Xiao-xu, et al. The catalytic graphitization effects B₄C in C/C composites [J]. Aerospace Materials Technology, 1997(5): 34-37.
- [13] Awasthi S, Wood J L. C/C composite Materials for Aircraft Brakes[J]. Adv Ceramic Materials, 1988, 3: 449-451.

Braking friction properties of C/C composites at different heat treatment temperatures

XU Hui-juan, XIONG Xiang, ZHANG Hong-bo, PENG Jian-xin

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

[Abstract] Friction and wear properties of C/C composites from a needled felt structure were investigated at different heat treatment temperatures (HTTs) on the MM-1000 friction tester. The worn surface morphologies of samples were examined by optical microscopy. The graphitization degree was tested at different HTTs by X-ray diffraction technology. The relations between the graphitization degree and friction properties were discussed. The experimental results indicate that the graphitization degree increases with increasing HTT and friction properties change with HTT. The friction coefficient increases with increasing HTT and reaches the maximum at 2 300 °C. The dimension loss and mass loss reach the maximum at 2 200 °C. The oxidation loss decreases with increasing HTT. The graphitization degree affects the friction and wear properties of the materials to a certain degree. The reasonable control of graphitization degree can obtain materials with ideal properties. To C/C composites in this study, the optimum HTT of C/C composite is 2 300 °C.

[Key words] C/C composites; heat treatment; friction and wear properties; graphitization degree

(编辑 彭超群)