

# C/C 多孔体的高温热处理对 C/C-SiC 复合材料 摩擦磨损行为的影响

张 硕, 付前刚, 张 佩, 费 杰, 李 伟

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 纤维增强轻质复合材料陕西省重点实验室, 西安 710072)

**摘 要:** 低密度 C/C 多孔体的结构与性能调控是制备具有优异摩擦磨损性能的 C/C-SiC 复合材料的关键。本研究采用化学气相渗积法制备了 C/C 多孔体, 并对其进行 2100 °C 高温热处理, 再通过反应熔渗法制备了 C/C-SiC 复合材料, 研究了 C/C 多孔体高温热处理对 C/C-SiC 复合材料微观结构、导热性能和摩擦磨损性能的影响。结果表明, 经 2100 °C 热处理的 C/C 多孔体孔隙率和石墨化程度增加, 用其制备的 C/C-SiC 复合材料比 C/C 多孔体未经热处理的密度更大(2.22 g/cm<sup>3</sup>), 孔隙率由 5.1% 降低至 3.4%, SiC 陶瓷相含量比热处理前提高 11.9%。石墨化程度越高, 声子的平均自由程越大, 因此其室温的导热率提升到 3.1 倍, 1200 °C 导热率提升到 1.2 倍。经过热处理的热解炭更软, 摩擦面易形成连续且稳定的摩擦膜, 因此摩擦系数更稳定, 并且在测试载荷为 3、6 和 9 N 下磨损率均显著降低, 下降幅度达到 47.8%、41.9% 和 11.7%, 平均摩擦系数分别为 0.47、0.38 和 0.39。综上所述, 对 C/C 多孔体进行高温热处理可使 C/C-SiC 复合材料的导热性能提升, 更耐磨并且表现出更稳定的摩擦系数。

**关 键 词:** C/C-SiC 复合材料; 高温热处理; 导热率; 摩擦; 耐磨

中图分类号: TB332 文献标志码: A

## Influence of High Temperature Treatment of C/C Porous Preform on Friction and Wear Behavior of C/C-SiC Composites

ZHANG Shuo, FU Qiangang, ZHANG Pei, FEI Jie, LI Wei

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Shaanxi Key Laboratory of Fiber Reinforced Light Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Controlling the structure and properties of low-density C/C porous preforms is the key to the preparation of C/C-SiC composites with excellent friction and wear properties. In this study, C/C porous preforms prepared by chemical vapor infiltration were subjected to high temperature heat-treatment at 2100 °C. C/C-SiC composites were prepared by reactive melt infiltration. Effects of high temperature heat-treatment of C/C porous preforms on microstructures, thermal properties and tribological properties of C/C-SiC composites were investigated. The results showed that the porosity and graphitization degree of the C/C porous preforms increased after high temperature heat-treatment at 2100 °C. The C/C-SiC composites have a higher density (2.22 g/cm<sup>3</sup>), and the porosity is reduced

收稿日期: 2022-09-22; 收到修改稿日期: 2022-11-21; 网络出版日期: 2022-12-09

基金项目: 国家自然科学基金(52125203, 51872239); 国家重点研发计划(2021YFA0715800); 基础科学中心燃气轮机项目(P2021-A-IV-003-001)

National Natural Science Foundation of China (52125203, 51872239); National Key Research and Development Program of China (2021YFA0715800); Science Center for Gas Turbine Project (P2021-A-IV-003-001)

作者简介: 张 硕(1994-), 女, 博士研究生. E-mail: shuozhang@mail.nwpu.edu.cn

ZHANG Shuo (1994-), female, PhD candidate. E-mail: shuozhang@mail.nwpu.edu.cn

通信作者: 付前刚, 教授. E-mail: fuqiangang@nwpu.edu.cn

FU Qiangang, professor. E-mail: fuqiangang@nwpu.edu.cn

from 5.1% to 3.4%, the phase content of SiC ceramic is increased by 11.9%. The mean free path of phonons is larger when C/C porous preforms have a higher degree of graphitization, resulting in thermal conductivity at room temperature being increased by 2.1 times, and the thermal conductivity at 1200 °C being increased by 0.2 times. Wear surface of C/C-SiC composites forms a continuous and stable friction film, which is attributed to the fact that the PyC after high temperature treatment is softer and easier to be extruded into a film. Thus, the friction coefficient is more stable, and the wear rate is reduced under the test loads of 3, 6 and 9 N, by 47.8%, 41.9% and 11.7%, and the average friction coefficients are 0.47, 0.38 and 0.39, respectively. Therefore, high temperature heat-treatment of the C/C porous preforms can improve the thermal conductivity of the C/C-SiC composites, which exhibits a more stable friction coefficient and more wear-resistant.

**Key words:** C/C-SiC composites; high temperature treatment; thermal conductivity; friction; wear resistance

随着科学技术的高速发展,人们对交通工具和动力机械的速度、负荷和安全性能的要求越来越高,例如高铁、轿车、重载货车等运载工具的制动及传动系统都对响应快、摩擦系数足够高且稳定、抗热衰减性能好、质量轻、寿命长和环境适应性强的高性能摩擦材料提出了迫切的需求<sup>[1]</sup>。传统的粉末冶金材料自重大、摩擦面易黏连且表面易产生裂纹,造成性能大幅下降甚至失效<sup>[2-3]</sup>。碳/碳-碳化硅(C/C-SiC)复合材料是以碳和碳化硅为基体,碳纤维为增强体的一类特种工程材料,不仅具有碳/碳(C/C)复合材料低密度、高比强、高比模量、摩擦学性能良好及结构可设计性等优点<sup>[4-5]</sup>,而且具有优异的环境适应性<sup>[6]</sup>。与传统粉末冶金摩擦材料相比,C/C-SiC复合材料的摩擦学性能更稳定,使用寿命长<sup>[7]</sup>。与C/C复合材料相比,C/C-SiC复合材料既保留了C/C复合材料轻质、耐高温和耐腐蚀等特点,又具有更好的力学性能,且克服了C/C复合材料静态和湿态摩擦系数低且不稳定以及高温抗氧化能力差等问题<sup>[1]</sup>。目前C/C-SiC复合材料已在制动系统、传动系统和热防护系统等领域得到了广泛应用<sup>[8]</sup>。

常见的C/C-SiC复合材料制备工艺有化学气相沉积法、液相浸渍法和反应熔渗法(Reactive melt infiltration, RMI)<sup>[9]</sup>,其中RMI法是利用低密度C/C多孔体孔隙的毛细作用力使熔融Si渗入其中<sup>[9-10]</sup>,并与基体C发生反应生成SiC,达到引入SiC陶瓷相的目的。RMI法以其工艺流程简单、成本低、制备周期短等<sup>[10]</sup>显著优势而备受关注。制备C/C-SiC复合材料通常包含以下两个步骤:1)制备低密度C/C多孔体;2)熔融渗Si引入SiC陶瓷相。C/C多孔体的微观结构与性能直接影响RMI法制备C/C-SiC复合材料的摩擦磨损性能,而高温热处理是调控C/C多孔体微结构的重要手段<sup>[11-13]</sup>,在此过程中,部分无定形碳会发生石墨化转换,使C/C多孔体中的C晶体结构和孔隙结构发生改变<sup>[4,14]</sup>,进而影响

C/C-SiC复合材料的导热和摩擦磨损性能。Li等<sup>[15]</sup>报道,经2500 °C热处理后,C/C多孔体的结晶厚度、石墨化程度和弯曲强度明显增加。虎林等<sup>[16]</sup>发现C/C多孔体的热处理温度由1800 °C升高到2200 °C,能够明显提高C/C-SiC复合材料X-Y方向的导热系数。周蕊等<sup>[17]</sup>研究了高温热处理温度对C/C复合材料的导热及摩擦磨损性能的影响,发现热处理温度越高,C/C基体石墨化程度越高,C/C-SiC复合材料的导热系数、摩擦系数和磨损率均呈增大趋势。C/C多孔体作为C/C-SiC复合材料重要的组成部分,其结构和性能对C/C-SiC复合材料摩擦磨损性能的影响研究还鲜见报道。

本研究以无纬布与短纤维碳毡叠层针刺胚体作为预制体,首先采用等温气相渗积法(Chemical vapor infiltration, CVI)对预制体进行致密化处理,然后经高温热处理得到具有一定孔隙率的低密度C/C多孔体,最后采用反应熔渗法在低密度C/C多孔体中引入SiC陶瓷相,从而得到C/C-SiC复合材料。对比研究了高温热处理C/C多孔体对C/C-SiC复合材料微观结构、导热性能及摩擦磨损性能的影响,并探究其摩擦磨损机理。

## 1 实验方法

### 1.1 试样制备

采用日本东丽公司(Toray)生产的T700、12K聚丙烯腈碳纤维无纬布与短纤维碳毡叠层针刺胚体作为预制体,密度为 $(0.45 \pm 0.05) \text{ g/cm}^3$ 。利用CVI法对预制体进行致密化处理,得到密度为 $1.40 \sim 1.45 \text{ g/cm}^3$ 的C/C胚体。然后在2100 °C下对C/C胚体进行高温热处理,得到高温石墨化处理后的C/C多孔体。最后,采用反应熔渗法对C/C多孔体进行熔融渗Si处理,熔渗温度为1600~1750 °C,保温时间为2~3 h,全程采用负压环境。反应熔渗产物经过

机械加工处理后得到 C/C-SiC 复合材料。

## 1.2 测试表征

利用阿基米德原理测定样品体积密度和开孔率。通过扫描电子显微镜(JSM-6460, 日本电子公司)表征样品微观形貌。采用 BET 法(日本-麦奇克拜尔-BELSORP MaxII)测试样品比表面积。采用 X 射线衍射仪( $\chi$ 'Pert PRO, 荷兰帕纳科公司)分析样品物相组成。通过拉曼光谱(WITec Alpha300R, 德国 WITec 公司)分析热解炭的有序度。使用热导率测定仪(LFA427, 德国耐驰公司, 温度范围: 室温~1200 °C)测试样品的导热性能, 试样的尺寸为  $\phi 12.6 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。采用高速往复摩擦磨损试验机(HSR-2M, 兰州中科凯华科技开发有限公司)测试样品的摩擦磨损性能, 试验件尺寸为  $30 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ , 载荷传感器规格 1 kg, 加载载荷分别为 3、6 和 9 N, 运行速度 300 r/min, 试验时间 60 min, 测试环境温度在 25~28 °C, 湿度在 50%~55%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热处理 C/C 多孔体对 C/C-SiC 复合材料微观结构的影响

图 1 给出了热处理前后 C/C 多孔体的 SEM 微

观形貌。从图中可观察到, 热处理后的 C/C 多孔体基体与纤维之间发生界面脱黏, 并且 PyC(Pyrolytic Carbon, PyC)相对粗糙、分层明显, 连续的 PyC 层规律排列。未经热处理的 PyC 相对光滑, PyC 层间结合更紧密。这主要因为石墨化处理使沉积 PyC 时产生的纳米级裂纹发生偏转并扩展, 并导致纤维与 PyC 界面结合强度变弱发生脱黏<sup>[4,18]</sup>。

C/C 多孔体的 XRD 分析结果如图 2(a)所示, 从中观察到试样 C/C(2100 °C)的碳峰更加尖锐, 表明 PyC 的结晶度更高。PyC 的石墨化程度计算结果如表 1 所示。拉曼光谱测试可以确定 PyC 的有序度, 热处理前后 C/C 多孔体的测试位置均位于 PyC 中。单晶石墨在  $1100 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$  范围内仅有一个峰, 位于  $1580 \text{ cm}^{-1}$  附近, 即为 G 峰, 而具有晶格缺陷的

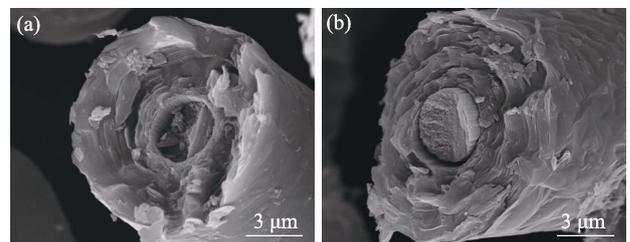


图 1 C/C 多孔体的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of porous C/C preform  
(a) Not graphitized; (b) After heat-treatment at 2100 °C

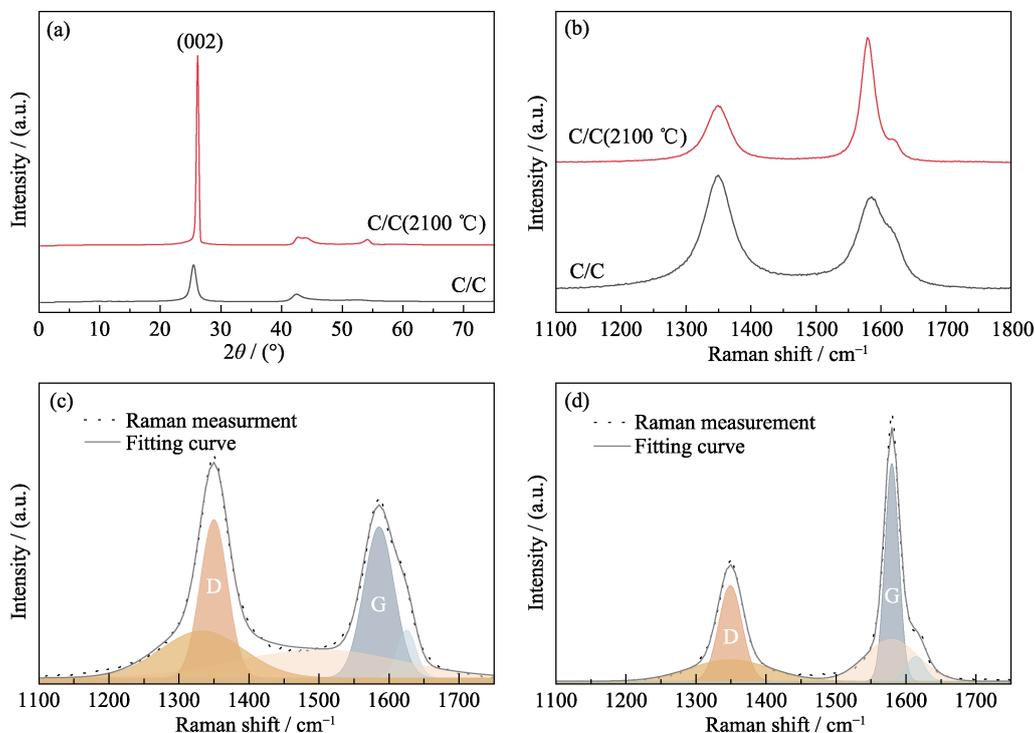


图 2 C/C 多孔体 PyC 晶体分析

Fig. 2 Analysis of PyC crystal in porous C/C preform

(a) XRD patterns; (b) Raman spectra; (c, d) Raman fitting spectra of (c) sample C/C and (d) sample C/C (2100 °C)

表 1 C/C 多孔体的 XRD 衍射峰位、石墨化度和拉曼光谱拟合结果

Table 1 XRD diffraction peaks, graphitization degrees, and Raman spectral fitting results of porous C/C preform

Sample	$2\theta_{C(002)}/(^{\circ})$	g/%	$I_D/I_G$	$A_G/A_T$
C/C	25.501	-60.93	1.19	0.20
C/C(2100 °C)	26.162	41.74	0.44	0.31

PyC 会在  $1360\text{ cm}^{-1}$  附近显示出另一个特征峰, 被称为 D 峰<sup>[19]</sup>。一般采用  $I_D/I_G$  的比值来评估 PyC 的有序度, 数值越小有序度越高<sup>[20]</sup>。如图 2(b) 所示, 两种 C/C 多孔体均可观察到两个主峰, 分别位于  $1360$  和  $1580\text{ cm}^{-1}$  附近, 即 D 峰和 G 峰, 试样 C/C(2100 °C) 的 G 峰更高且更尖锐。图 2(c, d) 分别给出了两种 C/C 多孔体的拟合结果, 峰强度比值及面积比值如表 1 所示。显然, 经过热处理的 PyC 具有更高的有序度和结晶度。

图 3 展示了 C/C-SiC 复合材料的微观形貌。对比图 3(a, b), 可以发现试样 C/C(2100 °C)-SiC 表面比试样 C/C-SiC 表面孔隙更少, 更加致密。图 3(c, d) 为 C/C-SiC 复合材料的 BSE(Backscattered Electron, BSE) 照片, 右上角高倍照片中试样 C/C-SiC 和试样 C/C(2100 °C)-SiC 均由黑色的 C 相和灰色的 SiC 相及浅灰色的游离 Si 相组成<sup>[21]</sup>, 同时可以清晰地看到试样 C/C-SiC 中的孔洞。相比之下试样 C/C(2100 °C)-SiC 更加致密。表 2 列出了 C/C 多孔体及 C/C-SiC 复合材料的密度与孔隙率。测试两种 C/C 基体的比表面积, 试样 C/C(2100 °C) 和 C/C 的比表面积分别为  $0.09$  和  $0.04\text{ m}^2/\text{g}$ , 高温热处理后的 C/C 多孔体比表面积较大。在反应熔渗过程中, 渗透毛细管力是熔融 Si 渗入的主要影响因素, 而多孔体的比表面积越大, 其渗透毛细管力越大<sup>[22]</sup>。因此对 C/C 多孔体进行热处理有利于渗入更多熔融 Si,

填补大量孔隙, 并能够提高纤维束之间的渗透深度<sup>[4]</sup>, 从而使制备的 C/C-SiC 复合材料开孔率更低。C/C 基体比表面积越大又使其与渗入熔融 Si 的接触面积越大, 进而反应生成的 SiC 陶瓷更多, 使得 C/C-SiC 复合材料的密度更大。

采用 XRD 分析 C/C-SiC 试样的相组成, 如图 4(a) 所示, 可见两种 C/C-SiC 复合材料均由 C、Si 和 SiC 三种物相组成。图 4(b) 展示了 C/C-SiC 复合材料中各物相含量, 与未经热处理试样相比, 试样 C/C(2100 °C)-SiC

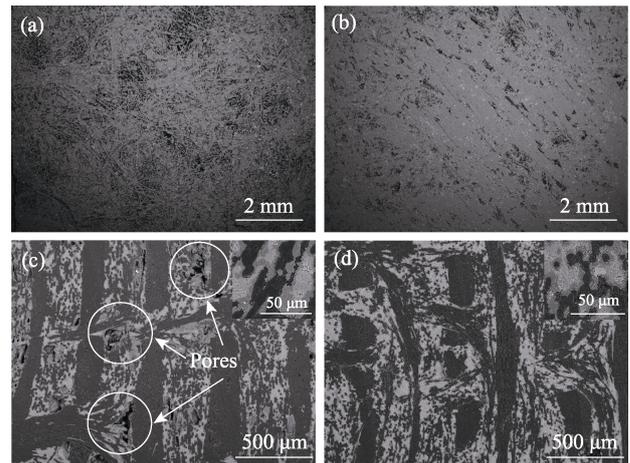


图 3 C/C-SiC 复合材料的的微观形貌和 BSE 照片  
Fig. 3 Microphotologies and BSE images of C/C-SiC composites (a, c) Sample C/C-SiC; (b, d) Sample C/C(2100 °C)-SiC

表 2 C/C 多孔体及 C/C-SiC 复合材料的密度与孔隙率  
Table 2 Densities and porosities of the C/C and C/C-SiC composites

Sample	Density/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Porosity /%
C/C	1.45	18.9
C/C(2100 °C)	1.41	21.9
C/C-SiC	2.13	5.1
C/C(2100 °C)-SiC	2.22	3.4

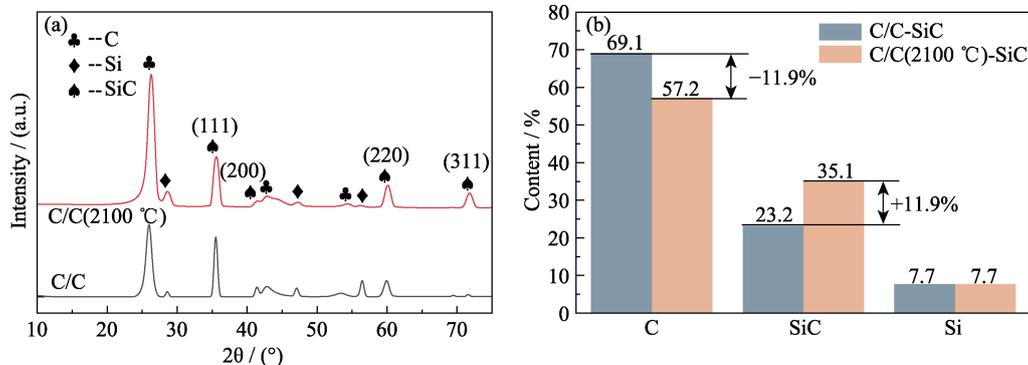


图 4 C/C-SiC 复合材料的物相分析  
Fig. 4 Phase analyses of C/C-SiC composites (a) XRD pattern; (b) Quantitative analyses

中的 SiC 陶瓷相含量提高了 11.9%, C 相含量则同时减少了 11.9%, 而单质 Si 的含量几乎相同。三种物相的含量进一步证明 C/C 多孔体经过热处理后, 熔融 Si 更易渗入预制体, 消耗更多的 PyC 相, 从而生成的 SiC 相更多。

## 2.2 C/C-SiC 复合材料的导热性能

服役过程中复合材料摩擦面的温度对于摩擦学性能影响较大, 提高材料垂直于摩擦面的导热率可以使制动过程中产生的热量快速消散, 降低摩擦面的温度, 从而使材料的摩擦学性能更加稳定<sup>[23]</sup>。因此, 研究复合材料的导热性能对于其在摩擦领域的应用十分必要。

图 5(a)给出了试样 C/C-SiC 和试样 C/C(2100 °C)-SiC 在 Z 向的比热容随温度的变化曲线。由图可知, 两种试样的比热容均随温度的上升而升高, 且逐渐趋于平缓。在测试范围内, 试样 C/C-SiC 和 C/C(2100 °C)-SiC 的比热容在 1200 °C 达到最大, 分别为 2993 和 2054 J·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。图 5(b, c)为试样 C/C-SiC 和 C/C(2100 °C)-SiC 在 Z 向的导热率和热扩散系数随温度的变化曲线。如图 5(b)所示, 试样 C/C-SiC 的导热率随温度上升表现出小幅上升, 试样 C/C(2100 °C)-SiC 的导热系数随温度的上升而降低。由图 5(c)可见, 两种复合材料的热扩散系数均随温度的上升而降低。在室温至 1200 °C 的测试范围内, 试样 C/C(2100 °C)-SiC 的热扩散系数及导热率均大于试样 C/C-SiC, 尤其在室温下, 试样 C/C(2100 °C)-SiC 和 C/C-SiC 的导热率及热扩散系数分别为 80.4 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, 48.0×10<sup>-6</sup> mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> 和 25.6 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, 14.6×10<sup>-6</sup> mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>, 前者为后者的 3.1 倍和 3.3 倍。随着温度升高, 试样 C/C(2100 °C)-SiC 的导热率及热扩散系数均出现下降趋势, 但依然高于试样 C/C-SiC, 当温度升至 1200 °C 时, 试样 C/C(2100 °C)-SiC 和 C/C-SiC 的导热率和热扩散系数分别为 41.1 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, 9.0×10<sup>-6</sup> mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> 和

32.9 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, 5.2×10<sup>-6</sup> mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>, 前者为后者的 1.2 倍和 1.7 倍, 说明对 C/C 多孔体进行 2100 °C 热处理可使制备的 C/C-SiC 复合材料具有更优良的导热性能。材料的导热主要通过声子的运动来实现, 导热性能与声子运动的平均自由程相关<sup>[23]</sup>。C/C 多孔体经过 2100 °C 高温热处理后, 石墨化度更高, 微晶的平均尺寸变大, 声子的平均自由程也更大, C/C-SiC 复合材料的导热系数也随之提高。此外, 由孔隙率分析结果可知, 高温热处理使 C/C 多孔体的孔隙率增大, 进而使反应熔渗制备的 C/C-SiC 复合材料孔隙率降低和密度增大。而材料越致密, 其宏观缺陷越少, 越有利于热量的传导<sup>[24]</sup>, 最终表现出更优异的导热性能。

## 2.3 C/C-SiC 复合材料的摩擦行为

图 6(a)展示了试样 C/C-SiC 和 C/C(2100 °C)-SiC 在三种载荷下摩擦系数随时间的变化关系, 由图可见, 与试样 C/C-SiC 相比, 试样 C/C(2100 °C)-SiC 的摩擦系数波动较小, 显示出更好的稳定性。这主要归因于未经过热处理的 C/C 多孔体孔隙率较低, 熔融 Si 在后续反应熔渗过程中渗入受阻, 导致样品整体孔隙率更高, 摩擦面的孔隙率也相对较高。图 7 为两种 C/C-SiC 复合材料分别在三种测试载荷下形成的磨痕形貌照片。从图中可看出, 试样 C/C(2100 °C)-SiC 的磨痕形成了面积较大、较为连续的摩擦膜。在往复摩擦的过程中, C/C-SiC 复合材料摩擦面与摩擦试验机的钢质球头之间产生了大量的 C 微粒<sup>[24]</sup>, 这些微粒来自于 C/C 多孔体。试样 C/C(2100 °C)-SiC 的 PyC 相相对质软, 受到钢质球头的反复挤压下而粉碎, 填充在硬质 SiC 的沟壑之间, 进而使摩擦面相对平整, 并形成具有自润滑性能的摩擦膜。此外, 一些相对尖锐的 SiC 陶瓷颗粒由于在往复摩擦的过程中受到较大的剪切应力而被剪切脱落, 使摩擦面存在 SiC 磨粒。而这些 SiC 磨粒在往复摩擦的过程中在摩擦面上滚动, 使已经

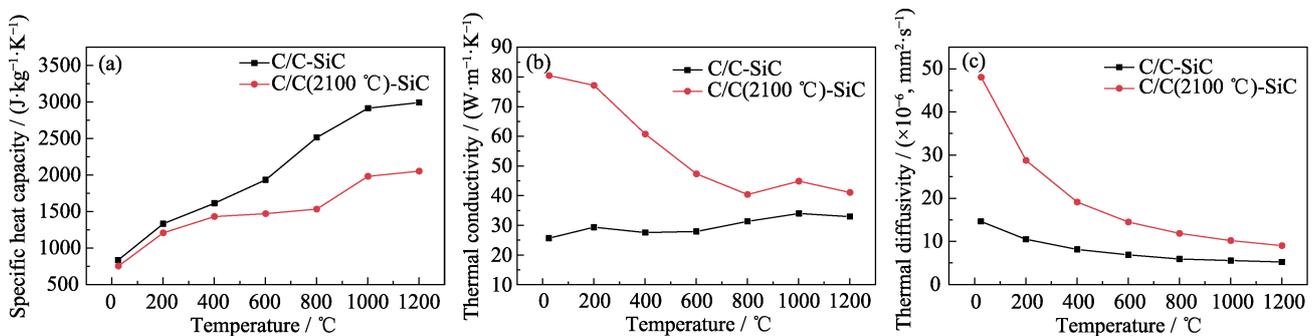


图 5 C/C-SiC 复合材料 Z 向热学性能随温度的变化

Fig. 5 Relations of thermal properties to temperature of C/C-SiC composites on Z direction  
(a) Specific heat capacity; (b) Thermal conductivity; (c) Thermal diffusivity

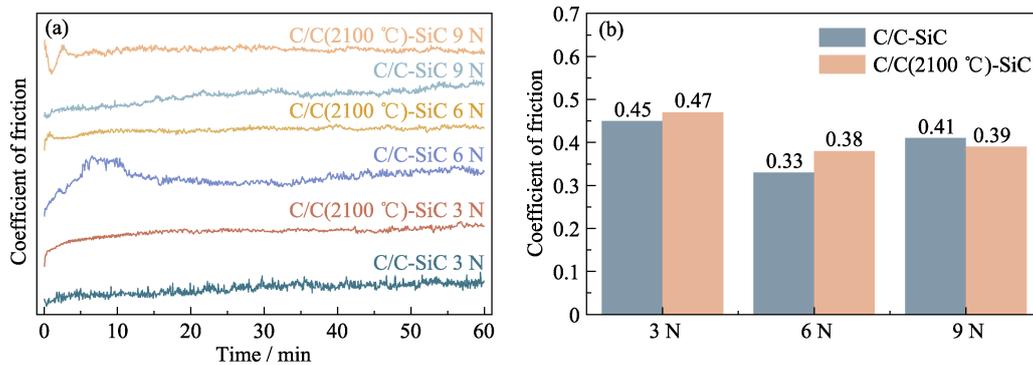


图 6 C/C-SiC 复合材料摩擦系数

Fig. 6 Friction coefficient of C/C-SiC composites

(a) Variation of friction coefficient with time under different loads; (b) Average coefficient of friction under different loads

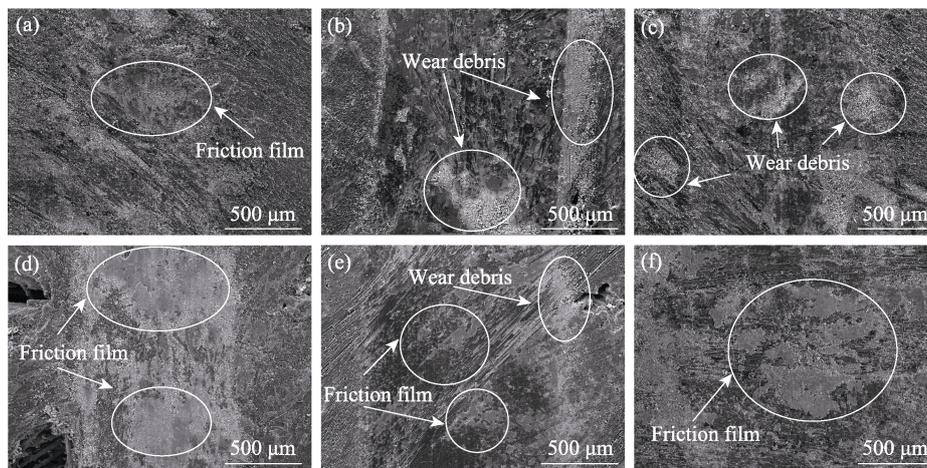


图 7 不同载荷下 C/C-SiC 复合材料磨痕 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of C/C-SiC composites grinding defect under different loads

(a-c) Sample C/C-SiC under (a) 3 N, (b) 6 N, (c) 9 N loads; (d-f) Sample C/C(2100 °C)-SiC under (d) 3 N, (e) 6 N, (f) 9 N loads

形成的摩擦膜遭到破坏。上述两种行为在往复摩擦过程中反复交替出现,使摩擦膜的形成与破坏趋于动态平衡,最终表现出更稳定的摩擦系数。而未经石墨化处理的 C 相较硬,在摩擦表面难以形成光滑且连续的摩擦膜,因此摩擦系数波动较大。

图 6(b)展示了两种 C/C-SiC 复合材料在三种载荷下的平均摩擦系数。在试验载荷为 3 和 6 N 下,试样 C/C(2100 °C)-SiC 的摩擦系数均高于试样 C/C-SiC,这是因为试样 C/C(2100 °C)-SiC 的 SiC 陶瓷相含量更高,在往复摩擦的过程中摩擦面上硬质的 SiC 相与钢质球头之间“犁沟效应”更显著<sup>[26]</sup>,使得摩擦系数更高。两种 C/C-SiC 复合材料在 3 N 载荷下均表现出较大的摩擦系数,这主要是因为较低载荷下摩擦表面的 SiC 微凸体受到钢质球头带来的剪切应力较小,不足以切断大多数 SiC 微凸体,摩擦面保持相对粗糙,摩擦膜面积较小,导致摩擦系数较大。载荷增大至 6 N 时,摩擦系数有所下降,这是因为在此载荷下,两种样品均开始形成较多的摩擦膜,使摩擦面相对光滑,因此摩擦系数减小。

当载荷增大到 9 N 时,两种复合材料的摩擦系数又小幅增大,并且试样 C/C(2100 °C)-SiC 的摩擦系数小于试样 C/C-SiC。载荷的增大使两种样品摩擦面的“犁沟效应”得到不同程度的增强,因此表现出摩擦系数小幅增大。在此载荷下,试样 C/C(2100 °C)-SiC 中软质的 C 微粒在球头的挤压下形成更加连续的摩擦膜,如图 7(f)所示。而试样 C/C-SiC 主要受载荷带来“犁沟效应”的影响,摩擦膜面积未显著增加,如图 7(c)所示,故摩擦系数比试样 C/C(2100 °C)-SiC 高。

## 2.4 C/C-SiC 复合材料的磨损行为

图 8 给出了试样 C/C-SiC 和试样 C/C(2100 °C)-SiC 的磨损率。从图 8 中可以看出,三种试验载荷下,试样 C/C(2100 °C)-SiC 的磨损率均比试样 C/C-SiC 有所降低,分别降低  $1.1 \times 10^{-10}$ 、 $1.8 \times 10^{-10}$  和  $1.9 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ,下降幅度高达 47.8%、41.9% 和 11.7%,且二者均随着试验载荷增大,磨损率显著增加。这是因为载荷增大使摩擦过程中断裂的微凸体数量增加,宏观即表现为磨损率升高。由

图 7 还可观察到, 试样 C/C(2100 °C)-SiC 的磨痕整体上比 C/C-SiC 试样更浅。这是由于试样 C/C(2100 °C)-SiC 中质硬的 SiC 陶瓷含量更高, 在往复摩擦的过程中可以提供更多支撑, 在一定程度上抵抗来自球头的压力。试样 C/C-SiC 由于 SiC 陶瓷相含量较少, 整体硬度低, 在摩擦过程中产生的 C 颗粒更多, 且因未经石墨化处理, 这些 C 颗粒相对较硬, 难以被钢制球头碾压成膜, 因此大部分 C 颗粒会在钢制球头往复运动中损失<sup>[25]</sup>。另外, 由于摩擦面缺乏质软的 C 相, 导致摩擦产生的部分 SiC 颗粒同时损失。从图 9(a, b)中可以观察到, 大量的磨屑堆积于磨痕凹陷处, 未参与形成摩擦膜, 最终表现出磨损量大, 磨损率高的特点。试样 C/C(2100 °C)-SiC 的 SiC 陶瓷相含量更高, SiC 硬质颗粒形成摩擦深槽, 其本征效应会使 C/C(2100 °C)-SiC 具有更高的摩擦系数、更低的摩擦稳定性和更高的磨损率, 但石墨碳可有效降低摩擦系数和磨损率。由图 9(c, d) 可以观察到, 经过石墨化处理产生的 C 微粒相对质软, 在钢质球头的反复挤压下填充于硬质 SiC 的沟壑之

间。因此石墨化后的样品在摩擦表面形成了均匀连续的碎屑膜, 减弱了犁削作用, 使摩擦稳定性显著提高, 同时降低磨损率。而这些碎屑膜能使摩擦过程中产生的部分 SiC 颗粒嵌入其中, 参与形成摩擦膜, 从而整体上表现出磨损量减少、磨损率降低的特点。二者对比不难发现, 试样 C/C(2100 °C)-SiC 产生的摩擦膜明显比试样 C/C-SiC 更厚、面积更大, 并且保留了更多的磨屑参与成膜, 因此在三种试验载荷下均表现出磨损率低的特点。

### 3 结论

1) 2100 °C 热处理后 C/C 多孔体的密度降低, 孔隙率升高, PyC 石墨化程度提升。相较于未热处理的样品, 热处理后 C/C 多孔体通过反应熔渗法制备的 C/C-SiC 复合材料具有更高的密度, 更低的孔隙率, SiC 陶瓷含量显著提升;

2) 热处理后的 C/C 多孔体制备的 C/C-SiC 复合材料导热性能更加优异, 室温导热率提升了 3.1 倍, 1200 °C 导热率提升 1.2 倍, 其孔隙率低, 宏观缺陷少且 PyC 相石墨化程度更高, 有利于热量的传导, 使材料获得较高的热导率, 从而有利于摩擦过程中热量的耗散;

3) 试样 C/C(2100 °C)-SiC 中的 SiC 陶瓷相含量相较热处理前增加 11.9%, 使摩擦试验中试样与球头的“犁沟效应”更加显著, 材料的平均摩擦系数增加; 而其中的 PyC 相因石墨化程度较高, 质地较软, 摩擦过程中更易填充硬质 SiC 相产生的沟壑, 同时部分摩擦产生的 SiC 颗粒嵌入其中, 形成相对稳定的摩擦膜, 使其摩擦系数更稳定, 磨损率更低。

本研究通过对 C/C 多孔体进行热处理, 改变了其微观结构, 实现对 C/C-SiC 复合材料微观结构、导热性能及摩擦磨损性能的优化。因此, 通过调整 C/C 多孔体石墨化程度设计其微观结构, 有望达到控制 C/C-SiC 复合材料摩擦学性能的目的。

### 参考文献:

- [1] DUAN J, ZHANG M, CHEN P, *et al.* Tribological behavior and applications of carbon fiber reinforced ceramic composites as high-performance frictional materials. *Ceramics International*, 2021, **47(14)**: 19271.
- [2] WANG Z, HAN J, DOMBLESKY J P, *et al.* Crack propagation and microstructural transformation on the friction surface of a high-speed railway brake disc. *Wear*, 2019, **428-429**: 45.
- [3] LI Z, XIAO P, ZHANG B G, *et al.* Preparation and tribological properties of C/C-SiC brake composites modified by *in situ* grown carbon nanofibers. *Ceramics International*, 2015, **41(9)**: 11733.

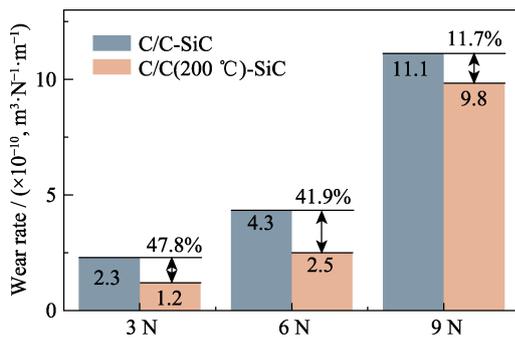


图 8 C/C-SiC 复合材料在不同载荷下的磨损率  
Fig. 8 Wear rate of C/C-SiC composites under different loads

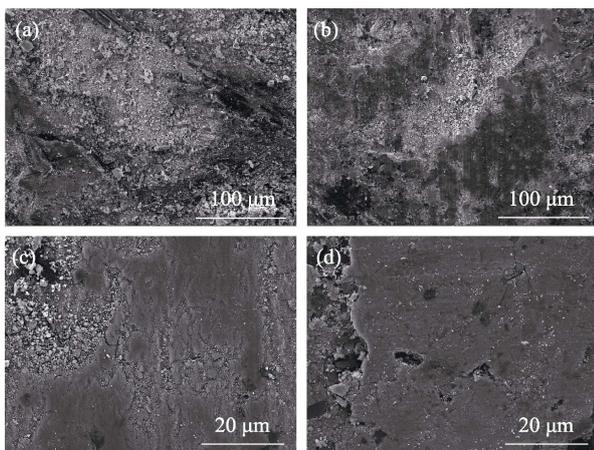


图 9 不同载荷下 C/C-SiC 复合材料磨痕高倍 SEM 照片,  
Fig. 9 SEM images of C/C-SiC composites grinding defect under different loads

(a, b) Sample C/C-SiC under (a) 3 N, (b) 9 N loads; (c, d) Sample C/C(2100 °C)-SiC under (c) 3 N, (d) 9 N loads

- [4] XU J, GUO L, WANG H, *et al.* Influence of graphitization temperature on microstructure and mechanical property of C/C-SiC composites with highly textured pyrolytic carbon. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(5)**: 1893.
- [5] FU Q G, ZHNAG P, ZHUANG L, *et al.* Micro/nano multiscale reinforcing strategies toward extreme high-temperature applications: take carbon/carbon composites and their coatings as the examples. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, **96**: 31.
- [6] KRENKEL W, HEIDENREICH B, RENZ R. C/C-SiC composites for advanced friction systems. *Advanced Engineering Materials*, 2009, **4(7)**: 427.
- [7] ZHOU H J, DONG S M, HE P, *et al.* Tribological behaviors and anti-wear mechanisms of carbon/carbon-silicon carbide composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(10)**: 1057.
- [8] BERNDT W K. C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, **412**: 177.
- [9] KUMAR P, SRIVASTAVA V K. Tribological behaviour of C/C-SiC composites-a review. *Journal of Advanced Ceramics*, 2016, **5(1)**: 1.
- [10] ALMEIDA R, LI Y, BSESER B, *et al.* Damage analysis of 2.5D C/C-SiC composites subjected to fatigue loadings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(7)**: 2244.
- [11] REN J J, LI K Z, ZHANG S Y, *et al.* Preparation of carbon/carbon composite by pyrolysis of ethanol and methane. *Materials and Design*, 2015, **65**: 174.
- [12] 李贺军, 史小红, 沈庆凉, 等. 国内 C/C 复合材料研究进展. *中国有色金属学报*, 2019, **29(9)**: 13.
- [13] SUN J J, LI H J, HAN L Y, *et al.* Enhancing both strength and toughness of carbon/carbon composites by heat-treated interface modification. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, **35(3)**: 383.
- [14] 王静. 近零膨胀 C/C-SiC 复合材料的反应烧结法制备及性能研究. 长沙: 国防科学技术大学硕士学位论文, 2013.
- [15] LI W, LI H J, WANG J, *et al.* Preparation and mechanical properties of carbon/carbon composites with high textured pyrolytic carbon matrix. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, **23(7)**: 2129.
- [16] 虎琳, 李崇俊, 张永辉. C/C 多孔体热处理温度对 C/C-SiC 复合材料微观结构和热学性能的影响. *炭素*, 2018(1): 18.
- [17] 周蕊, 韩文静, 施伟伟. 高温热处理对 C/C 复合刹车材料摩擦磨损性能影响的研究. *复合材料科学与工程*, 2021(3): 112.
- [18] WANG T, LI H, ZHANG S, *et al.* The effect of microstructural evolution on micromechanical behavior of pyrolytic carbon after heat treatment. *Diamond and Related Materials*, 2020, **103**: 107729.
- [19] DENG P, LI P, XIAO P, *et al.* Oxidation behaviour of C/C-SiC brake discs tested on full-scale bench rig. *Ceramics International*, 2021, **47(24)**: 34783.
- [20] PIAO Y, TONDARE V N, DAVIS C S, *et al.* Comparative study of multiwall carbon nanotube nanocomposites by Raman, SEM, and XPS measurement techniques. *Composites Science and Technology*, 2021, **208(80)**: 108753.
- [21] RONG X A, ZW A, ZZ A, *et al.* Anisotropic tribological behavior of LSI based 2.5D needle-punched carbon fiber reinforced C/C-SiC composites. *Ceramics International*, 2022, **48(15)**: 21324.
- [22] 曾志伟. C/C-SiC 复合材料的制备及摩擦性能研究. 长沙: 中南大学硕士学位论文, 2013.
- [23] ZHANG Y H, XIAO Z C, WANG J P, *et al.* Effect of pyrocarbon content on thermal and frictional properties in C/C preforms of C/C-SiC composites. *Wear*, 2010, **269(1)**: 132.
- [24] 李专, 肖鹏, 熊翔, 等. C/C-SiC 复合材料的导热性能及其影响因素. *中南大学学报: 自然科学版*, 2013, **44(1)**: 6.
- [25] KUMAR P, SRIVASTAVA V K. Reciprocating sliding tribology of ceramic fiber composites with variation of laminate orientation and surface conformity. *Ceramics International*, 2017, **44(5)**: 5365.
- [26] FOUQUET S, ROLLIN M, PAILLER R, *et al.* Tribological behaviour of composites made of carbon fibres and ceramic matrix in the Si-C system. *Wear*, 2008, **264(9/10)**: 850.