

碳纤维/铜纤维增强酚醛树脂基摩擦材料的氧化机理探究

张 坤 肖学良 周红涛 钱 坤*

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘 要 以碳纤维和铜纤维为原料制备了 3 维 4 层深交联机织物, 将酚醛树脂和其他填料组成树脂体系, 并与深交联机织物进行复合成型, 制成 3 维深交联摩擦材料。通过改变织物纬向的铜纤维含量及位置得到 4 种深交联机织物摩擦材料, 探究不同位置和含量的铜纤维对摩擦材料氧化机理的影响。结果表明: 当铜纤维在预制体层向分布不同时, 发现氧化质量损失率表现为 $3-Q=3-S < 3-Z=3-B$, 可见铜纤维会在摩擦材料的表层和中间层产生明显的差异; 铜纤维在摩擦材料两个表面可以很有效地将高温从摩擦材料中辐射出去, 对摩擦材料起到保护作用, 可以有效阻止高温情况下空气对摩擦材料的破坏; 温度升高过程中碳纤维不断氧化致使其变成非石墨碳, 质量逐步减小。

关键词 碳纤维, 铜纤维, 3 维 4 层深交联机织物, 氧化机理

Study on oxidation mechanism of carbon/copper fiber reinforced phenolic resin-based friction material

Zhang Kun Xiao Xueliang Zhou Hongtao Qian Kun

(Key Laboratory of Eco-Textile of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Three-dimensional four-layer deep crosslinked fabric was prepared by using carbon and copper fiber as raw materials. The resin system was composed of phenolic resin and other filler materials and compounded with deep crosslinked fabric to form 3-D deep cross-linked friction material. The effects of different position and content of copper fiber on the oxidation mechanism of material were investigated by changing the content and location of copper fiber in the weft direction of fabric. The results showed: when the distribution of copper fiber in the preform layer was different, found that the oxidation weight loss was $3-Q=3-S < 3-Z=3-B$, copper fiber in the friction material surface and the middle layer there were significant differences. Copper fiber in the friction surface of two materials can be very effective from the high temperature radiation from the friction material. The friction material played a protective effect, can effectively prevent the case of high temperature air friction material damage. During the process of increasing the temperature, the carbon fiber was continuously oxidized to become non-graphite carbon, and the quality was gradually reduced.

Key words carbon fiber, copper fiber, three-dimensional four-layer deep crosslinked fabric, oxidation mechanism

碳纤维增强酚醛树脂基摩擦材料制备工艺简单, 且具有良好的机械性能和优异的摩擦磨损性能, 在汽车工业中已得到了广泛应用, 而目前的碳纤维增强摩擦材料, 多采用短切纤维热压成型工艺, 存在易分层、结构随机、可设计性差的严重缺陷, 已成为制约碳纤维摩擦材料发展的重要因素^[1-3]。近年来, 国内外关于碳纤维酚醛树脂基摩擦材料

的研究主要集中在对粘结剂树脂改性、配方工艺优化等方面^[4-6]。

然而关于将织物作为增强体与树脂复合作为摩擦材料的研究却很鲜见。摩擦材料预制体的设计不仅影响着纤维增强效果的发挥, 而且对制备工艺、材料性能都会产生重要影响。目前只有少部分学者研究了以 2 维碳布为增强体的碳纤维增强酚醛树脂基

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程 (PAPD); 江苏省自然科学基金-青年基金 (BK20160157); 中央高校基本科研业务费专项资金 (JUSRP41501); 江苏省研究生培养创新工程 (KYLX15-1182); 江苏省产学研联合创新资金-前瞻性联合研究项目 (BY2015019-33)

作者简介: 张坤 (1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事平面三轴向织物研发与性能研究。

联系人: 钱坤 (1963-), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为纺织复合材料。

摩擦材料的制备与性能。杨斌等^[7]设计了一种平纹碳布增强树脂基摩擦材料,研究了粘结剂对平纹碳布复合材料性能的影响。费杰等^[8]从纤维机织体每束碳纤维单丝根数的角度分类,试样碳布分为 1K、3K 和 6K 等几种规格,并系统研究了平纹碳布规格对其湿式摩擦学性能的影响规律。但是 2 维碳布增强摩擦材料存在厚度小,难以承受大的扭转力矩,在高转速、大压力等苛刻工况条件下易失效的缺陷。

在高转速、高载荷工况条件下碳纤维/铜纤维增强酚醛树脂基摩擦材料会产生局部高温并会在空气中氧化对摩擦材料造成破坏^[9-10]。碳纤维/铜纤维增强酚醛树脂基摩擦材料的氧化破坏会降低摩擦材料的力学性能和使用时效,不但制约摩擦材料的推广同时也会增加使用成本^[11-13]。本研究采用等温循环氧化测试实验以模拟实际应用来研究碳纤维/铜纤维增强酚醛树脂基摩擦材料的氧化性能,分析铜纤维含量和铜纤维在预制体中的位置对碳纤维/铜纤维增强酚醛树脂基摩擦材料氧化性能的影响,探究了碳纤维/铜纤维增强酚醛树脂基摩擦材料的氧化机理。

1 实验部分

1.1 样品的制备

以碳纤维(UTS50-12K800tex 型,东邦公司)和铜纤维长丝(0.15mm×25 根,山东莱芜龙志金属纱线有限公司)为原料,设计一个组织循环有 8 根经纱与 32 根纬纱构成的 4 层深交联机织物。预制件的经纱采用碳纤维,纬纱为碳纤维和铜纤维两种纤维混编。在保证预制体经密和纬密不变的情况下(纬密设定为 144 根/10cm),设定预制体的结构为上表

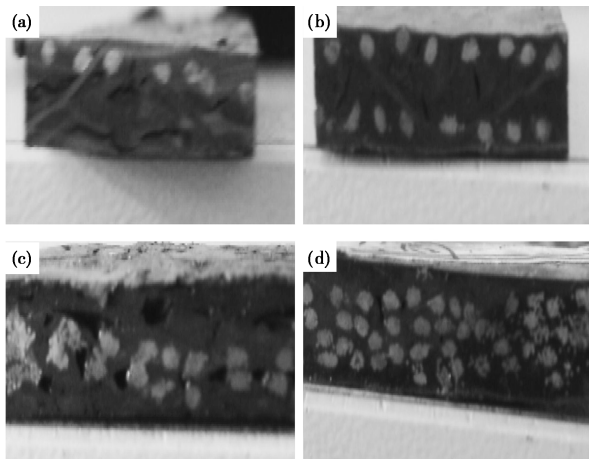


图 1 不同预制体结构的摩擦材料的截面图
[(a)单表铜摩擦材料;(b)双表铜摩擦材料;
(c)中铜摩擦材料;(d)全铜摩擦材料]

层为铜纤维、上下两个表层为铜纤维、中间两层为铜纤维和纬向 4 层全部为铜纤维,制备出 4 种结构不同的预制体^[14]。

基体成分主要包括改性酚醛树脂、增磨剂、减磨剂及其他添加剂(如稀释剂、脱模剂、固化剂等)^[13]。其后添加体积分数约 40% 的稀释剂无水乙醇,制备出均匀分散的基体胶液。然后进行真空复合热压制成样板,并切割。样品截面图见图 1。

1.2 复合材料的密度和孔隙率测试

采用 Archimedes 定律-排水法测试复合材料密度。在电子精密天平(JA2003 型,精度 0.001g)上测得试样干燥状态下的质量(m_0 ,g),然后将其浸入蒸馏水中 24h,使蒸馏水充分浸入到试样孔隙中,最后将试样放到蒸馏水中测量排开蒸馏水的质量($m_{\text{水}}$,g)和密度($\rho_{\text{水}}$,g/cm³),试样的密度($\rho_{\text{试样}}$,g/cm³)按式(1)计算。

$$\rho_{\text{密度}} = m_0 \times \rho_{\text{水}} / m_{\text{水}} \quad (1)$$

24h 后取出并迅速用滤纸将试样表面擦干,测其湿润状态下的质量($m_{\text{湿}}$,g),最后把试样烘干,用排水法测得的试样体积(V ,cm³)。试样的开口孔隙率($\rho_{\text{孔隙率}}$,%)按式(2)计算。

$$\rho_{\text{孔隙率}} = (m_{\text{湿}} - m_0) / (\rho_{\text{水}} \times V) \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 复合材料的密度和孔隙率分析

表 1 列出了不同预制体结构复合材料的密度和孔隙率测试数据。由表可知,复合材料的密度是随着铜纤维含量的增加而增加的,但是复合材料的孔隙率却并没有随着复合材料铜纤维含量的增加而出现明显的变化,孔隙率基本控制在 1.7% 左右。这说明良好的复合工艺将孔径对复合材料弯曲性能的影响排除在外。

表 1 不同预制体结构复合材料的密度和孔隙率测试数据

复合材料 编号	纬密/ (根·10cm ⁻¹)	密度/ (g·cm ⁻³)	开口 孔隙率/%
单表铜(3-B)	144	1.926	1.5
双表铜(3-S)	144	2.161	1.7
中铜(3-Z)	144	2.164	1.7
全铜(3-Q)	144	2.460	1.8

2.2 各因素对摩擦材料氧化性能的影响

2.2.1 铜纤维位置及含量对摩擦材料氧化性能的影响

通过对铜纤维含量及在摩擦材料中层间分布的

变化,来研究碳纤维/铜纤维增强酚醛树脂基摩擦材料的热氧化性。

不同温度下分别对 4 种碳纤维/铜纤维增强酚醛树脂基摩擦材料(3-B、3-S、3-Z 和 3-Q)进行氧化性能测试,结果见图 2。由图可知,在其他条件相同情况下,图中 4 条折线有明显的区分,但在 300~400℃之间不同铜纤维体积含量和铜纤维位置不同的碳纤维/铜纤维混编增强酚醛树脂基摩擦材料的氧化质量损失率基本一致。可以看出在低温度阶段,在预制体结构和树脂基体胶液相同的情况下,氧化质量损失率基本保持一致。铜纤维的含量和在预制体中的不同位置对氧化质量损失率不造成影响。但是当温度升至 500℃以后,摩擦材料的氧化质量损失率开始有了明显的差异。但是 4 条曲线不是泾渭分明而是分成两大组,各组内部走势基本相同。3-B 和 3-Z 相似,3-S 和 3-Q 相似,由此可见,铜纤维含量和在预制体中的位置可以在很大程度上影响摩擦材料的氧化性能。随着温度的增加,摩擦材料的质量损失率随着铜纤维含量的增加而减小;在铜纤维含量相同的情况下,3-Z 的氧化质量损失率要远大于 3-S。可见铜纤维在预制体表面抗氧化效果最好,可以和 3-Q 组的效果相媲美,即氧化质量损失率变化情况为 3-Q=3-S<3-Z=3-B。

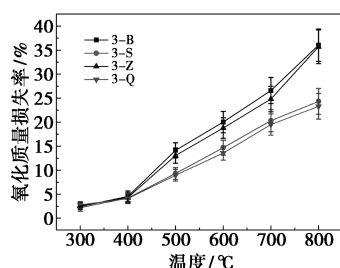


图 2 铜纤维层向分布对碳纤维/铜纤维摩擦材料氧化性能的影响

铜纤维层向分布状态对摩擦材料 800℃氧化后形貌的影响见图 3。由图可知,经过 800℃氧化后,

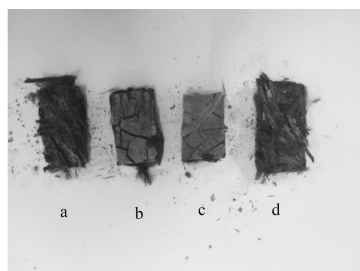


图 3 铜纤维层向分布状态对摩擦材料 800℃氧化后形貌的影响

[(a)3-B;(b)3-S;(c)3-Q;(d)3-Z]

3-B 和 3-Z 的外观形貌已经遭到氧化破坏,而 3-S 和 3-Q 的外观形貌基本完整,证明铜纤维在摩擦材料两个表面可以很有效将高温从摩擦材料中辐射出去,对摩擦材料起到保护作用,可以有效阻止在高温情况下空气对摩擦材料的破坏。

2.2.2 氧化过程及氧化机理分析

碳纤维/铜纤维增强酚醛树脂基摩擦材料在 4 种循环氧化温度下的破坏断面 SEM 图(以 3-B 为例)见图 4。

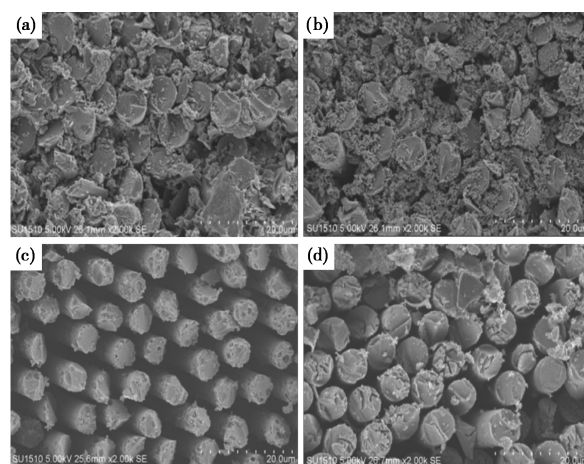


图 4 不同温度下 3-B 的 SEM 图
[(a)500℃;(b)600℃;(c)700℃;(d)800℃]

由图可知,在 500℃时,氧化反应主要表现为碳纤维/铜纤维与基体结合界面处以及摩擦材料表面的酚醛树脂的氧化分解,导致摩擦材料中的孔隙增大,氧化反应首先从材料中的微小破损、微小缝隙等缺陷处以及材料切割面中的纤维与基体的界面表面弱结合处开始,这归因于这些缺陷处存在相对较大的空间和比表面积,给热空气的进入创造了机会,增大了摩擦材料内部的高聚物与氧分子的碰撞机率,氧化反应加剧,加速了摩擦材料基体的氧化分解。在 600℃时,摩擦材料表面的酚醛树脂基体氧化分解造成表面疏松多孔,直接导致摩擦材料内部缝隙扩大。当热空气进入材料内部时加速了基体中树脂的氧化分解,同时摩擦材料表面微小缝隙的氧化会出现扩大趋势。在 700℃时,摩擦材料氧化加剧,表面树脂基体氧化分解,内部缝隙增加,摩擦材料表面氧化破损产生小裂缝并逐渐合并成大裂缝,表现为表面的缝隙增大,氧化破损进一步加剧。而 800℃时,摩擦材料开裂,氧化导致的质量损失程度加剧,摩擦材料随着氧化加剧导致空隙增多,空隙的增多又会加剧氧化反应的加剧,从而产生更多的空隙,以此循环,使氧化质量损失加剧。同时剧烈的氧化条

件破坏了碳纤维内部的乱层结构,也加剧了碳纤维的氧化破坏。

图5为3-Z经过500℃循环氧化后的SEM图。由图可知,摩擦材料在经过氧化后会出现白色区域。经能谱(EDS)分析,为填料氧化铝和硫酸钡存在的位置。原因是树脂遭受到氧化破坏后,氧化铝和硫酸钡等填料暴露在表面,而氧化铝和硫酸钡极耐高温。另外可以看出,经过高温氧化后,铜纤维的位置上出现了氧元素,证明铜纤维也同样被氧化。

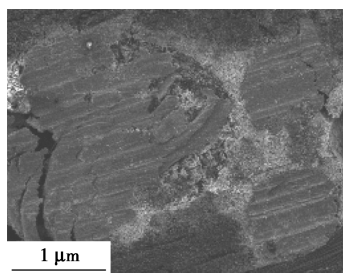


图5 3-Z的SEM图(500℃)

3 结论

(1)当铜纤维在预制体层向分布不同时,发现氧化质量损失率表现为 $3-Q=3-S<3-Z=3-B$,可见铜纤维会在摩擦材料的表层和中间层产生明显的差异。因为热量主要由外部辐射并传导至材料内部,当上下两个表层有铜纤维存在时,可以很好地将热量及时传导至外部环境从而对摩擦材料起到保护作用。

(2)碳纤维/铜纤维增强酚醛树脂基摩擦材料的氧化质量损失主要形式为酚醛树脂基体的氧化及碳纤维石墨的氧化。氧化反应首先从材料中比表面积较大的缝隙、缺陷处及预制体与基体结合界面开始。随着氧化过程的进行及温度的升高,空隙不断扩大,导致氧气可以进入摩擦材料内部进行深层次的氧化破坏。随着温度的继续升高,碳纤维中的石墨晶体

会转化为非石墨碳,质量损失进一步加剧。但是预制体中的铜纤维存在,尤其是在表层的铜纤维,可以很好地将表层吸收的热量传递到外界,以减少摩擦材料的高温氧化损失。

参考文献

- [1] 刘震云,黄伯云,苏堤,等.增强纤维含量对汽车摩擦材料性能的影响[J].摩擦学学报,1999,19(4):322-326.
- [2] 王红侠,姚冠新.汽车制动器摩擦材料的研究现状和发展[J].现代制造工程,2006(10):136-139.
- [3] 王玉林.TiC/Ti基复合材料摩擦磨损性能与氧化行为的研究[D].长沙:中南大学,2011.
- [4] 李兵,杨圣崇,曲波,等.汽车摩擦材料现状与发展趋势[J].材料导报,2012,36(S1):348-350.
- [5] 杨骏兵,凌立成,刘朗,等.孔径分布对球形活性炭肌酐和VB2吸附行为的影响[J].炭素技术,2001(1):8-11.
- [6] Rao B S, Palanisamy A. Monofunctional benzoxazine from cardanol for bio-composite applications[J]. Reactive and Functional Polymers, 2011, 71(2):148-154.
- [7] 杨斌,章继峰,周利民.玻璃纤维-碳纤维混杂增强PCBT树脂复合材料的制备及低速冲击性能[J].复合材料学报,2015,32(2):435-443.
- [8] 费杰,罗威,潘利敏,等.碳布增强树脂基湿式摩擦材料摩擦学评价体系[J].润滑与密封,2015,40(3):47-51.
- [9] 潘广镇,齐乐华,付业伟,等.石墨改性碳布复合材料湿式摩擦磨损性能研究[J].摩擦学学报,2012,32(4):360-366.
- [10] Fei J, Li H J, Fu Y W, et al. Effect of phenolic resin content on performance of carbon fiber reinforced paper-based friction material[J]. Wear, 2010, 269(7):534-540.
- [11] 张衍,王井岗,刘育建,等.新型高残碳酚醛树脂的性能研究[J].宇航材料工艺,2003,35(5):35-39.
- [12] 王玉林,刘咏,刘延斌,等.TiC颗粒增强钛基复合材料的摩擦磨损性能[J].粉末冶金材料科学与工程,2011,16(2):272-278.
- [13] Hong U S, Jung S L, Cho K H, et al. Wear mechanism of multiphase friction materials with different phenolic resin matrices[J]. Wear, 2009, 266(7-8):739-744.
- [14] 曹海建,钱坤,李鸿顺,等.2.5D机织复合材料的设计与织造[J].上海纺织科技,2009,37(1):12-14.

收稿日期:2017-02-22

欢迎订阅《化工新型材料》,邮发代号 82—816。

2018 年全年定价 360 元/年,台港澳 240 美元/年,国外 240 美元/年