

改性酚醛树脂陶瓷摩擦材料的 摩擦磨损性能

Tribological properties of modified phenolic
resin ceramic friction materials

陈海龙, 杨学锋, 王守仁, 鹿重阳, 吴元博
(济南大学 机械工程学院, 济南 250022)

CHEN Hai-long, YANG Xue-feng, WANG Shou-ren,
LU Chong-yang, WU Yuan-bo
(School of Mechanical Engineering, University
of Jinan, Jinan 250022, China)

摘要:以普通酚醛树脂、硼改性酚醛树脂、三聚氰胺改性酚醛树脂为黏结剂,以陶瓷纤维为增强纤维,制备了 3 种酚醛树脂陶瓷摩擦材料。对其冲击韧性和硬度进行实验测试,采用摩擦磨损试验机考察其摩擦磨损性能,采用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪分析其磨损表面形貌及其成分,并探讨其磨损机制。结果表明:硼改性酚醛树脂黏结剂能够提高摩擦材料的硬度,三聚氰胺改性酚醛树脂黏结剂能够提高摩擦材料的冲击韧性,降低摩擦材料硬度;在摩擦过程中三聚氰胺改性酚醛树脂在高温下炭化,在摩擦材料表面形成一层致密的摩擦层,摩擦层的存在使摩擦材料的摩擦因数相对比较稳定,降低了摩擦材料的磨损率。

关键词:酚醛树脂;摩擦材料;摩擦磨损;力学性能;刹车片

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000038

中图分类号: TG113 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)06-0108-06

Abstract: Three kinds of phenolic resin ceramic brake pads were prepared with phenolic resin, boron modified phenolic resin, melamine modified phenolic resin as binder, and ceramic fiber as reinforcing fiber. The impact toughness and hardness of the material were tested. The friction and wear properties were investigated by friction and wear tester. The worn surface morphology and its composition were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray energy spectrometer, and the wear mechanism was also discussed. The experimental results show that boron modified phenolic resin binder can improve the hardness of friction materials, melamine modified phenolic resin can improve the impact toughness of materials, reducing material hardness; in the friction process, melamine modified phenolic resin carbonized at high temperature, forming a dense layer of friction on the surface of friction material. The existence of friction layer makes the friction coefficient of the friction material become relatively stable, and reduces the wear rate of the friction material.

Key words: phenolic resin; friction material; friction and wear; mechanical property; brake pad

陶瓷刹车片作为一种新型刹车片,其在刹车性能、寿命及对环境的影响上都有巨大的优势^[1]。陶瓷刹车片主要是由黏合剂、增强纤维、摩擦改进剂和填料组成。现阶段陶瓷刹车片的研究重点主要集中在陶瓷刹车片的磨损机制^[2-4]和配方^[5-7]上,在配方方面主要研究黏结剂^[8-11]对刹车片性能的影响。酚醛树脂作为一种常见的黏结剂广泛应用在刹车片的制造中,其对刹车片的耐热性,耐冲击性,耐磨性能有至关重要的作用。传统汽车刹车片的黏结剂主要是酚醛树脂,酚醛

树脂主链上的亚甲基及酚羟基在超过 200℃ 时易被氧化,导致其耐热性较差,固化后的酚醛树脂苯环间仅由亚甲基相连和其较高的硬度和模量,使摩擦材料脆性较大^[12-13],除此外其对湿度较敏感,当其含量过高时还易产生噪音^[14]。为了解决上述问题人们主要通过胺类化合物、环氧化合物、硼酸、铝、橡胶类、有机硅类和特殊工艺^[15]对酚醛树脂进行改性来提高其耐热性及韧性。现阶段新开发的树脂中主要有腰果壳油改性树脂 (CR)、丁腈橡胶 (NBR) 改性树脂、硼改性酚醛树脂

(BPR)、三聚氰胺树脂(MR)作为黏结剂来改善摩擦材料的韧性和热稳定性。而近年的研究表明三聚氰胺改性后的酚醛树脂具有较高的分解温度和残炭率^[16],陈孝飞^[17]等对硼改性酚醛树脂的固化动力学研究表明:改性酚醛树脂近似凝胶温度为 350℃,剧烈分解温度为 500~800℃。其主要原因是硼改性酚醛树脂中含有 B—O, B—O 的键能(774.04kJ/mol)高于 C—C 键(334.72kJ/mol),其可提高酚醛树脂的耐热性^[18]。

基于此选择三聚氰胺改性酚醛树脂和硼改性酚醛树脂作为摩擦材料的黏结剂,对比酚醛树脂酚黏结剂,制备了 3 种酚醛树脂陶瓷摩擦材料试样,对这 3 种摩擦材料的摩擦磨损性能进行比较分析,并探讨其磨损机理,以期为研制性能好、价格合理的陶瓷刹车片提供技术指导。

1 实验方法

1.1 原材料

以酚醛树脂(海力华鸿汽车制动部件有限公司提供),硼改性酚醛树脂(杭州卓立化工有限公司提供),三聚氰胺改性树脂(海天跃化工有限公司提供)作为黏结剂分别和硅酸铝陶瓷纤维(纤维直径 3~8μm,长度为 3~5mm,海力华鸿汽车制动部件有限公司提供)、摩擦粉、硫酸钙、石墨和硅灰石等材料制备实验试样,试样分别简称为酚醛树脂陶瓷材料,硼改性酚醛树脂陶瓷材料,三聚氰胺改性树脂陶瓷材料,试样原料各部分比例如表 1 所示。

表 1 摩擦材料配方

Table 1 Compositions of friction materials

Ingredient		Mass fraction/%
Phenolic resin		8
Boron modified phenolic resin		8
Melamine modified phenolic resin		8
Ceramic fiber		8
Barium sulfate		23
Calcium sulfate		15
Friction powder		4
Wollastonite		6
Graphite		8
Others		35

1.2 试样制备

采用干法混料按上述比例分别将称量好的树脂、陶瓷纤维、摩擦性能调节剂和填料放入 JY5110 型混料机混料 6min,转速 800r/min(陶瓷纤维采用分时加入,将陶瓷纤维分成 3 份,从混料开始,每过 1min 加入

1 份)。混好的原材料均匀,纤维无团聚现象且分布均匀。将混好的原材料放在 JF600 预成型液压机上冷压成型,完成摩擦材料的预成型工艺,在 JF644M 四层热压机上热压固化,其中酚醛树脂陶瓷材料的压制压力为 12MPa,压制温度 150℃,热压 10min,压制两个循环,硼改性酚醛树脂陶瓷材料的压制压力 12MPa,压制温度 160℃,热压 10min,压制 3 个循环,三聚氰胺改性酚醛树脂陶瓷材料的压制压力 12MPa,压制温度 170℃,热压 10min,压制 3 个循环。将热压固化好的摩擦材料放入烘箱中热处理,其具体操作为:将烘箱内温度在 1h 之内从室温升至 90℃,然后保温 1h,再将温度在 1h 之内由 90℃ 升至 120℃,保温 1h,然后再在 1h 之内由 120℃ 升至 150℃(在保温 1h 后硼改性酚醛树脂陶瓷材料升至 160℃,三聚氰胺改性树脂陶瓷材料升至 170℃,升温速率和前面的相同),保温 1h 后随炉冷却。摩擦材料制备好后根据国家标准 GB5763—2008 规定制作实验试样。

1.3 实验测试方法和设备

采用简支梁式摆锤冲击试验机(XJJ-5 型)测定试样的冲击韧性,实验中使用的试样尺寸为 55mm×10mm×6mm(图 1),冲击能量为 1J 和 4J 两个级别,冲击速率 2.9m/s。

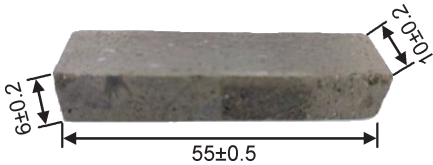


图 1 冲击韧性测试试样

Fig. 1 Impact toughness test specimen

采用 XHRD-150 型电动塑料洛氏硬度计按照 GB/T 5766—2007 测定试样的硬度,实验中使用的试样尺寸 25mm×25mm×6mm(图 2),每个试样取 5 个点测定硬度值,实验结束后硬度的取值为 5 个硬度测定值的算术平均值,并按 GB/T 8170—2008 修约成整数。

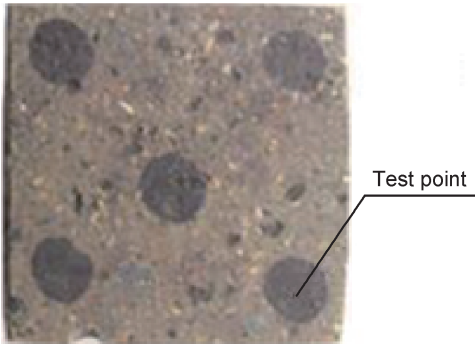


图 2 硬度测试试样

Fig. 2 Hardness test specimen

采用 XD-MSM 型定速式摩擦试验机,测定试样的摩擦磨损性能,试验机符合标准 JC/T1065 的规定,摩擦盘表面无生锈、油污和明显划痕。摩擦材料试片由同一摩擦片上取得的 3 片试片,其尺寸为 25mm×25mm×6mm。实验过程按 GB5763—2008 规定的方法操作,在 0.98MPa,500r/min 的条件下分别测量 100,150,200,250,300,350℃ 时试件的摩擦力和磨损量,试件应在 1500r 以内完成升温 50℃。升温实验结束后,要将最高温度以 50℃ 的梯度降低,每降 50℃ 测定一次摩擦力和磨损量,一直降到 100℃ 为止,试件应在 500r 以内完成降温 50℃,实验 3 次,在实验数据无较大波动的条件下取 3 组数据的平均值。

采用 FEG250 扫描电子显微镜观察摩擦材料摩擦磨损实验后的磨损形貌,用 X-MAX-50 型 X 射线能谱仪测试试样的组分。

2 结果和讨论

2.1 物理和力学性能

3 种试样材料的硬度和冲击韧性测试结果如表 2 所示。

由表 2 可知两种改性树脂能够明显的改善摩擦材料的力学性能,其中硼改性酚醛树脂陶瓷材料的硬度

表 2 摩擦材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of friction materials

Material	Hardness(HRL)	Impact toughness/ (kJ·cm ⁻²)
Phenolic resin ceramic	55±0.5	3.72±0.005
Boron modified phenolic resin ceramic	70±0.5	3.98±0.005
Melamine modified phenolic resin ceramic	60±0.5	4.23±0.005

最高,三聚氰胺改性树脂陶瓷材料的冲击韧性最好,说明三聚氰胺改性酚醛树脂黏结剂的黏结效果较好,当受到载荷冲击时,所需的拔出能量更多,陶瓷纤维更难从基体中拔出。

图 3(a)为酚醛树脂陶瓷材料断面 SEM,其断面处结构松散,有陶瓷纤维裸露且有较多陶瓷纤维抽出基体留下的孔洞,酚醛树脂的黏结效果较差,印证了酚醛树脂陶瓷材料硬度低韧性差的特点。图 3(b)硼改性酚醛树脂陶瓷材料断面结构较为紧实,有些许陶瓷纤维裸露且有陶瓷纤维抽出基体留下的孔洞,硼改性酚醛树脂黏结效果一般。图 3(c)三聚氰胺改性树脂陶瓷材料断面处结构紧实,无陶瓷纤维抽出基体留下的孔洞,黏结剂将陶瓷纤维均匀地与基体牢靠地黏结在一起,三聚氰胺改性树脂黏结剂的黏结效果较好,陶瓷纤维起到了良好的增强效果。

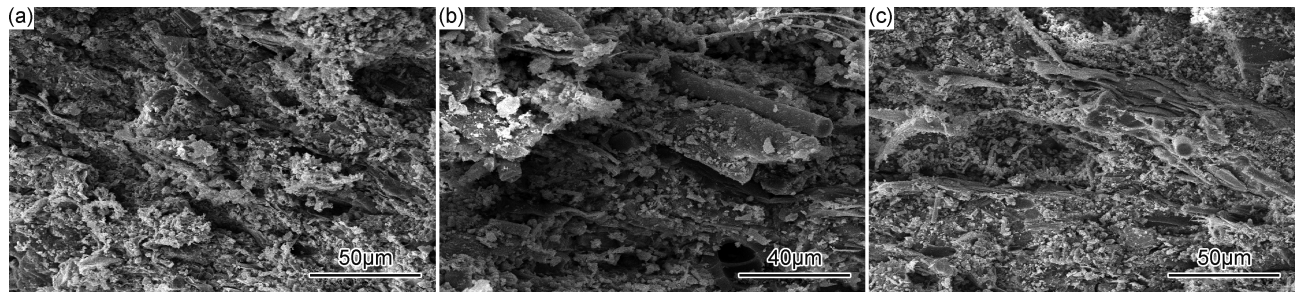


图 3 摩擦材料断面形貌 SEM 照片

(a)酚醛树脂陶瓷;(b)硼改性酚醛陶瓷树脂;(c)三聚氰胺改性树脂

Fig. 3 SEM images of cross section morphology of friction materials

(a)phenolic resin ceramic;(b)boron modified phenolic resin ceramic;(c)melamine modified phenolic resin ceramic

2.2 不同黏结剂对摩擦因数和磨损率的影响

在 0.98MPa,500r/min 的条件下,按 GB 5763—2008 分别在 100,150,200,250,300,350℃ 测试 3 次试件的摩擦力和磨损量,取 3 次测试数据的平均值如图 4。由图 4 可知,酚醛树脂材料在 250℃ 之前摩擦因数以及磨损率随温度的升高而增大,300℃ 之后摩擦因数开始下降,但磨损率上升却变大,这是由于 300℃ 之后,热应力促使摩擦层稳定性降低,酚醛树脂发生热分解,纤维的增强作用明显下降,摩擦材料出现热衰退,

导致材料摩擦因数降低,磨损加剧。硼改树脂材料摩擦系数波动较大,在 250℃ 之后随着温度的升高而下降,磨损率随温度的升高也不断增大,这是由于随着温度的升高,在热应力和摩擦力的共同作用下,硼改性酚醛树脂发生热分解,陶瓷纤维的增强作用减弱,摩擦层更容易被破坏,磨损也就更严重。三聚氰胺改性酚醛树脂陶瓷材料的摩擦因数是三者中最稳定的一个,且摩擦因数在 0.35~0.45 之间,这有利于保持刹车时的车辆的稳定性,避免了摩擦因数过低或过高造成车辆

刹不住车或车圈抱死。除此外其磨损率为三者最低的,且在 300℃后摩擦系数升高,说明其没有出现明显的热衰退,在 300℃之后磨损率显著增大,但依然小于酚醛树脂陶瓷材料和硼改性酚醛树脂陶瓷材料的磨损率

$0.56 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 和 $0.43 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。这说明三聚氰胺改性树脂在高温时的摩擦性能相对其他两组较好,能保持摩擦系数的稳定性,有较低的磨损率。

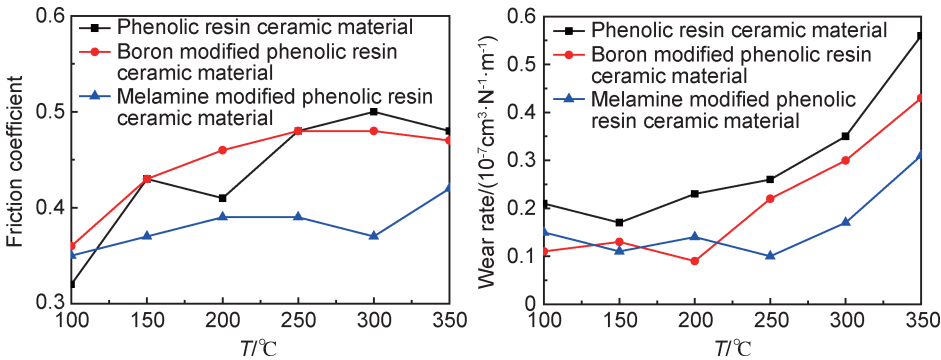


图 4 摩擦材料的摩擦因数(a)和磨损率(b)
Fig. 4 Friction coefficient(a) and wear rate(b) of friction materials

2.3 磨损表面形貌

图 5(a),(b),(c)分别为酚醛树脂陶瓷材料、硼改性酚醛树脂陶瓷材料和三聚氰胺改性树脂陶瓷材料的磨损表面。由图 5(a),(b)可以看出:酚醛树脂陶瓷材料摩擦面有明显的剥落坑和裂纹,陶瓷纤维裸露,摩擦过程中产生的高温使树脂热分解,摩擦材料组分之间的黏结性降低,在压力和摩擦力的作用下摩擦表面出现疲劳裂纹,裂纹不断扩展导致材料从摩擦面上脱落形成剥落坑。其主要磨损形式为疲劳磨损。硼改性酚

醛树脂陶瓷材料的摩擦表面许多的划痕和材料剥落现象,这是由于汽车制动器衬片和制动盘相对运动时,夹在两者之间的磨粒或外来硬质颗粒划伤了摩擦面留下的犁沟划痕,其主要磨损形式为磨粒磨损。图 5 (c)的摩擦表面只有一些轻微的划痕和局部凹坑,表面有一层致密的摩擦层,摩擦层的存在可有效提高摩擦系数的稳定性,降低磨损。这说明三聚氰胺改性树脂改善了摩擦材料高温状态下的稳定性,减少了热衰退,主要磨损形式为磨粒磨损和疲劳磨损。

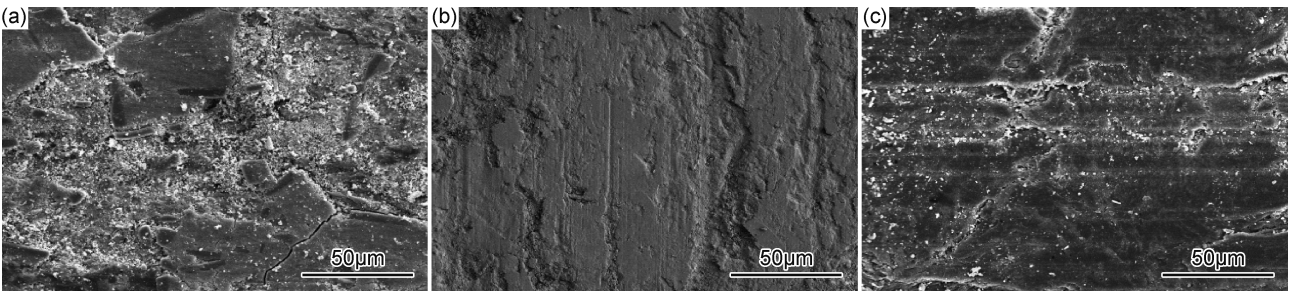


图 5 摩擦材料的磨损表面形貌 SEM 照片
(a)酚醛树脂陶瓷;(b)硼改性酚醛树脂陶瓷;(c)三聚氰胺改性树脂陶瓷

Fig. 5 SEM images of wear surface morphology of friction materials

(a)phenolic resin ceramic;(b)boron modified phenolic resin ceramic;(c)melamine modified phenolic resin ceramic

2.4 三聚氰胺改性树脂陶瓷材料微观形貌的分析

图 6(a)为三聚氰胺改性树脂摩擦材料磨损表面形貌 SEM 图,图 6(b),(c),(d)分别为图 6(a)上点 1,2,3 的 EDS 分析图。由图 3(b),(c),(d)可以看出三聚氰胺改性树脂摩擦材料中含有 C,O,Si,S,Mg,Fe,Ca,Ba 等元素,其主要成分为陶瓷纤维、石墨、硫酸钙、

硫酸钡、树脂等。图 6(a)上三聚氰胺改性树脂陶瓷材料的磨损表面存在一些凹坑,在摩擦高温状态下,摩擦材料表面出现热疲劳,材料出现剥落,使摩擦表面出现凹坑。由图 6(b)看出 1 点为陶瓷纤维的主要成分是 SiO₂,Al₂O₃,MgO,CaO 等,陶瓷纤维一端裸露一端仍与基体紧密连接在一起,这说明材料是一点点的从陶

瓷纤维周围剥落下的。由图 6(c)看出点 2 为磨屑,其主要成分是硫化物、含铁氧化物(其主要来自对磨件)和陶瓷纤维以及含碳化合物,摩擦对偶件的相互作用使材料表面产生磨屑并使其变为更细小的磨削颗粒,细

小的磨削颗粒逐渐聚集在剥落后的凹坑里面。由图 6(d)看出点 3 摩擦层的元素成分主要为碳元素,材料摩擦时产生的高温使三聚氰胺改性树脂碳化形成致密的摩擦层,提高摩擦因数的稳定性,降低了材料的磨损率。

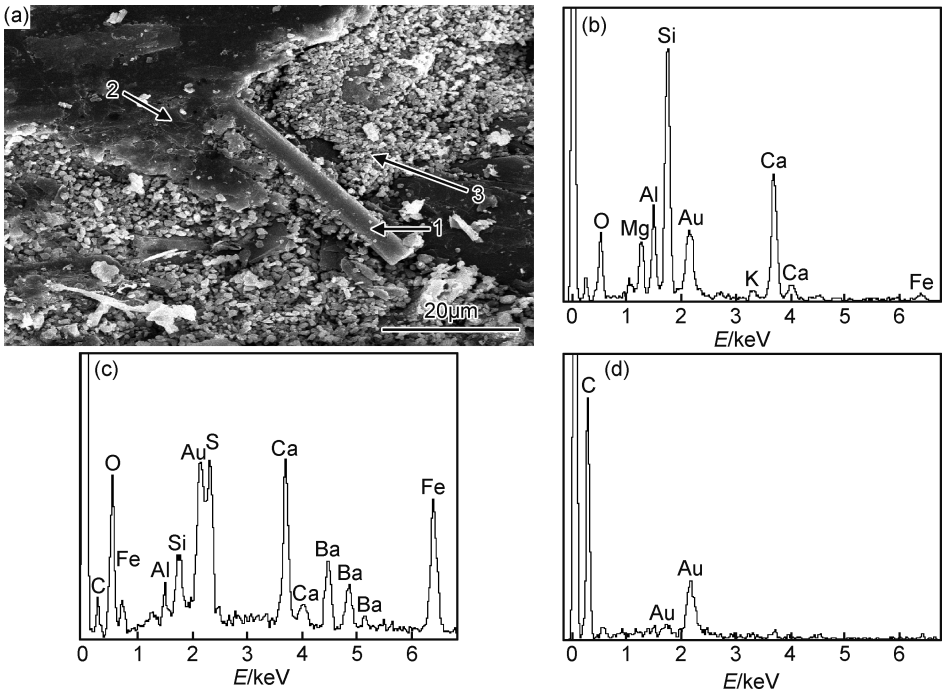


图 6 三聚氰胺树脂摩擦材料形貌 SEM 照片和 EDS 谱图

(a)SEM 照片;(b)点 1 EDS 谱图;(c)点 2 EDS 谱图;(d)点 3 EDS 谱图

Fig. 6 SEM image and EDS spectra of surface morphology of melamine modified phenolic resin friction materials

(a)SEM image;(b)EDS spectrum at point 1;(c)EDS spectrum at point 2;(d)EDS spectrum at point 3

3 结论

(1)相比于酚醛树脂,硼改酚醛树脂能提高摩擦材料的硬度,三聚氰胺改性酚醛树脂能大幅提高摩擦材料的冲击韧性。

(2)酚醛树脂陶瓷材料的磨损表面出现较多的裂纹和凹坑,其主要磨损形式为疲劳磨损;硼改树脂陶瓷材料的磨损表面有剥落凹坑和犁沟划痕,其主要磨损形式为磨粒磨损;三聚氰胺改性树脂陶瓷材料磨损表面形成了致密的摩擦层,摩擦层表面有些许小凹坑,其主要的磨损形式为疲劳面磨损。

(3)三聚氰胺改性树脂陶瓷材料磨损表面摩擦层的元素成分主要是碳元素,摩擦产生的高温使三聚氰胺树脂碳化形成摩擦层。

参考文献

[1] MALACHOVA K, KUKUTSCHOVA J, RYBKOVA Z, et al. Toxicity and mutagenicity of low-metallic automotive brake pad materials[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, 131:

[7] SEKUNOWO O I, DUROWAYE S I, LAWAL G I. Synthesis and

37-44.
[2] LANGH N, RABENSTEIN M, ROSENLOCHER J, et al. Full-ceramic brake systems for high performance friction applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(15): 3823-3832.
[3] BIAN G, WU H. Friction and surface fracture of a silicon carbide ceramic brake disc tested against a steel pad [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(14): 3797-3807.
[4] STADLER Z, KRNEL K, KOVA J, et al. Tribochemical reactions on sliding surface of the sintered metallic brake linings against SiC ceramic brake disk [J]. Wear, 2012, 292/293: 232-238.
[5] 杨阳, 刘伯威, 熊翔. 一种新型陶瓷基汽车刹车片摩擦磨损性能的研究 [J]. 粉末冶金技术, 2010, 28(5): 336-340.
YANG Y, LIU B W, XIONG X. Study on friction and wear properties of a new ceramic-based automobile brake pad [J]. Powder Metallurgy Technology, 2010, 28(5): 336-340.
[6] 刘玲, 王辉. 增强纤维对陶瓷基摩擦材料摩擦磨损性能的影响 [J]. 摩擦学报, 2012, 32(1): 27-33.
LIU L, WANG F H. Effect of reinforced fibers on friction and wear properties of ceramic-based friction materials [J]. Journal of Tribology, 2012, 32(1): 27-33.

- characterisation of iron millscale particles reinforced ceramic matrix composite [J]. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 2019, 31(1): 78-85.
- [8] 李长虹, 冯雨, 何林, 等. 纳米粒子对丁腈改性酚醛树脂摩擦磨损性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(2): 59-61.
LI C H, FENG Y, HE L, et al. Effect of nanoparticles on friction and wear properties of phenolic resin modified by nitrile-butadiene [J]. *Science and Engineering of Polymer Materials*, 2009, 25(2): 59-61.
- [9] LAGEL M C, HAI L, PIZZI A, et al. Automotive brake pads made with a bioresin matrix[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 85(1): 372-381.
- [10] 彭金涛, 任天斌. 碳纤维增强树脂基复合材料的最新应用现状[J]. *中国胶粘剂*, 2014, 23(8): 48-52.
PENG J T, REN T B. The latest application of carbon fiber reinforced resin matrix composites[J]. *China Adhesives*, 2014, 23(8): 48-52.
- [11] CAI P, WANG Y M, WANG T M. Effect of resins on thermal, mechanical and tribological properties of friction materials[J]. *Tribology International*, 2015, 87: 1-10.
- [12] GURUNATH P V, BIJWE J. Friction and wear studies on brake-pad materials based on newly developed resin[J]. *Wear*, 2007, 263: 1212-1219.
- [13] CONG P, WANG H, WU X, et al. Braking performance of an organic brake pad based on a chemically modified phenolic resin binder[J]. *J Macromol Sci*, 2012, 49(6): 518-527.
- [14] KIM Y C, CHO M H, KIM S J, et al. The effect of phenolic resin, potassium titanate, and CNSL on the tribological properties of brake friction materials[J]. *Wear*, 2008, 264(3/4): 204-210.
- [15] MUTLU I, ELDOGAN O, FINDIK F. Tribological properties of some phenolic composites suggested for automotive brakes[J]. *Tribology International*, 2006, 39(4): 317-325.
- [16] 董景隆. 改性酚醛树脂/碳纤维复合材料的研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2016.
DONG J L. The study of phenol resin modification and the carbon fiber composites[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2016.
- [17] 陈孝飞, 李树杰, 闫联生, 等. 硼改性酚醛树脂的固化及裂解[J]. *复合材料学报*, 2011, 25(5): 89-95.
CHEN X F, LI S J, YAN L S, et al. Curing and pyrolysis of boron-modified phenolic resin [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 25(5): 89-95.
- [18] 易新龙, 冯安妮, 邵文尧, 等. 硼改性酚醛树脂的合成及其模塑料力学性能研究[J]. *材料导报*, 2015, 29(8): 381-384.
YI X L, FENG A N, SHAO W R, et al. Synthesis of boron modified phenolic resin and the mechanic performance of its molding plastics[J]. *Materials Review*, 2015, 29(8): 381-384.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金(51575234, 51872122); 中国博士后科学基金(2017M620286); 山东省重点研发计划(2018CXGC0809); 山东省农机装备研发创新计划(2018YF012)
- 收稿日期:**2018-01-10; **修订日期:**2019-02-21
- 通讯作者:**杨学锋(1977—), 男, 教授, 博士, 研究方向为切削刀具的磨损, 联系地址: 山东省济南市南辛庄西路 336 号济南大学机械工程学院 A40(250022), E-mail: me_yangxf@ujn.edu.cn
- (本文责编: 解 宏)