

ZAVORNE PLOŠČICE IZ KARBONIZIRANEGA MATERIALA ZA ZAVORNE DISKE IZ KOMPOZITOV C/C-SiC

CARBONISED-MATERIAL-BASED BRAKE PADS FOR A C/C-SiC COMPOSITE BRAKE DISC

Zmago Stadler

MS Production, Pot na Lisice 17, 4260 Bled, Slovenija
zmago.stadler@ms-p.com

Prejem rokopisa - received: 2000-10-05; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-12-03

V zadnjem času so postali zavorni diski iz C/C-kompozitov s površinsko infiltriranim silicijem oziroma z volumsko infiltriranim zelo zanimivi za uporabo v zavornih sistemih osebnih avtomobilov. Kompozitni materiali s površinsko plastjo SiC (C/C-SiC) ali materiali, pri katerih gre za volumsko razporeditvijo SiC (C/SiC), zahtevajo ustrezne torne materiale za zavorne obloge. V prispevku navajamo rezultate razvoja materialov za obloge primerne za C/C-SiC-zavorne diske. Raziskali smo vpliv dodatkov na torne in obrabne lastnosti tornih materialov, narejenih s postopkom karbonizacije. Uporabili smo tako laboratorijski kot praktični način preskušanja v realnih razmerah. Preiskave so omogočile nadaljnjo optimizacijo sestav karboniziranih materialov za zavorne obloge kot tudi primerjavo z drugimi materiali, npr. sintranimi kovinskimi in C/SiC-siliciranimi materiali.

Ključne besede: kompoziti ogljik/ogljik, torne lastnosti, karbonizirani torni materiali

Lately the brake discs from carbon-fibre-reinforced carbon composites infiltrated by silicon (LSI - process) have become very interesting for automotive brakes applications. Composite materials with a hard SiC layer on the surface of the disc (C/C-SiC) or composites with the fibre-reinforced ceramic structure (C/SiC) need the right brake-lining materials. The results of our new-brake-lining-material investigation for C/C-SiC brake discs are presented. The influence of some particular additives in formulations on frictional and wear properties of carbonised brake linings were investigated. The frictional properties of the different pads were carried out in laboratory and under real conditions (a fast sports car). The investigations enabled us to optimise the carbonised lining formulation as well as to compare with the other types of pads, for instance, sinter-metallic and fibre reinforced ceramic (C/SiC).

Key words: carbon/carbon composites, friction properties, carbonised friction materials

1 UVOD

Zavorni sistemi z diski iz ogljik/ogljik - kompozitnih materialov se uporabljajo že več let za zavore v avionski industriji in pri zaviranju dirkalnih cestnih vozil, npr.: F1 bolidi, dirkalni motorji ter še v nekaterih dirkalnih kategorijah. Zavorni sistemi s C/C- kompozitnimi zavornimi diski uporabljajo zavorne ploščice iz enakega ali zelo podobnega materiala. Slaba stran navedenega sistema je zelo slaba odzivnosti pri temperaturah do 450 °C - nizek torni koeficient ter razmeroma velika obraba zavornih diskov in ploščic zaradi odgorevanja C/C-kompozitnega materiala pri višjih temperaturah.

Pred nekaj leti so karakteristike C/C-kompozitnega materiala izboljšali tako, da so z infiltracijo silicija in reakcijo le-tega z ogljikovo matrico v SiC dobili material s tornimi lastnostmi, ki so bile veliko manj odvisne od temperature zaviranja. Tako so bili izpolnjeni pogoji za uporabo takih zavornih sistemov tudi v osebnih vozilih ter za vožnjo v navadnem cestnem prometu. Prednost tega materiala ni samo v visoki učinkovitosti zaviranja, ampak predvsem pri znižanju mase zavornih diskov za približno 55-60%. V našem podjetju smo razvili lasten, inovativen postopek izdelave zavornih diskov iz

kompozita C/C-SiC¹. Material SICOMTM ohranja v notranjosti strukturo C/C-kompozita, SiC-plast se nahaja samo na površini izdelka, kar mu daje visok in temperaturno stabilen torni koeficient, visoko termično obstojnost, odlične lastnosti pri mokrem zaviranju itd.

Eden glavnih problemov pri uporabi zavornih diskov iz C/C-SiC so ustrezne zavorne ploščice oziroma materiali zanje. Sintrani materiali na osnovi železa ali bakra samo do neke mere ustrezajo zahtevam, medtem ko materiali iz enakega ali podobnega materiala z infiltriranim SiC kažejo dobre, žal nekoliko preveč nestabilne torne karakteristike. Pri tem nastajajo tudi vibracije, tresenje in neprijetno cviljenje pri nizkih hitrostih ustavljanja. V prispevku predstavljamo karakteristike materialov za zavore na osnovi ogljikovih vlaken, različnih dodatkov in ogljikove matrice, dobljene s karbonizacijo FF-prekurzerjev (tekoče fenol-formaldehidne smole z dodatki, npr. grafitnega prahu). Prikazane so torne lastnosti materialov, mikrostrukturne preiskave vzorcev ploščic in zavornega diska po uporabi ter vpliv posameznih komponent na ciljne lastnosti tornega materiala. Zavorne ploščice in zavorni diski so bili preizkušeni tudi v realnih razmerah na cesti.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Material za karbonizirane zavorne ploščice smo izdelali iz mešanice ogljikovih vlaken dolžine 3-6 mm (sekana vlakna) in termično obdelanih odpadnih vlaken dolžine 10-15 mm. K tej mešanici vlaken smo dodali različne dodatke v obliki kovinskih prahov (Fe in Cu), abrazijskih dodatkov (SiC), grafita, CaF₂, koksni prah, kot vezivo je bila uporabljena tekoča fenolformaldehidna smola. Laboratorijske mešanice smo pripravljali z ročnim mešanjem komponent v napol gnetljivo maso. Iz nje smo nato v orodju 230 x 230 mm s toplim preoblikovanjem izdelali plošče dimenzij 230 x 230 mm debeline 16 mm. Utrjevanje je potekalo pri 155 °C 120 minut in tlaku 4,2 bar. Dodatno utrjevanje je trajalo 6 ur pri 160 °C.

Izmenično so sledili postopki karbonizacije in impregnacije, tako da smo dosegli gostoto izdelka med 1,6 in 1,8 g/cm³. Karbonizacijo smo izvedli s počasnim segrevanjem do temperature 950 °C v zaščitni atmosferi dušika. Postopek je trajal 8 - 9 ur (K1). Plošče smo po končanem postopku karbonizacije prenesli v posode za impregniranje z FF-smolo. Proces impregnacije smo izvedli pri nekoliko povišani temperaturi 60 °C najprej pri znižanem tlaku, nato pri povišanem. Sledil je zopet postopek karbonizacije in tako izmenično do tretje oziroma četrte karbonizacije (K3, K4).

Po končanem postopku karbonizacije smo iz plošče 230 x 230 mm izdelali različne oblike zavornih oblog, ki smo jih prilepili in prikovičili na nosilna kovinska podnožja zavornih ploščic. Tako izdelane preskusne zavorne ploščice smo preskusili v zavornih kleščah VW Golf II in zavornem disku ϕ 240 x 12 mm, izdelanem iz materiala SICOM. Meritve tornih in obrabnih lastnosti smo izvedli na avtomatski napravi za preskušanje zavornih oblog Krauss RWS 75B pri konstantni hitrosti vrtenja 660 min⁻¹. Uporabili smo standardne in nestandardne programe simulacij zaviranja. Odčitavanje izmerjenih vrednosti in izračun tornih koeficientov ter obrabe smo opravili po navodilih standarda P-VW 3212². Izdelali smo tudi preskusne zavorne ploščice za avtomobil Ferrari 360 Modena. Zavorni diski dimenzij ϕ 322 x 26 mm z notranjim hlajenjem so bili prav tako izdelani iz C/C-SiC-materiala SICOM.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Za boljše razumevanje izbire materialov za karbonizirane zavorne ploščice je treba bolj podrobno opisati lastnosti kompozitnega materiala za zavorne diske. Zavorni diski, narejeni iz osnovnega ogljik/ogljik-kompozita, dobijo v nadaljnjem postopku infiltracije silicija v vakuumu pri temperaturah med 1700 °C in 1800 °C ter po reakciji infiltriranega Si z ogljikovo matrico trdo plast SiC na površini. Tako smo dosegli, da zavorni diski obdržijo vse dobre mehanske karakteristike C/C-kompozitnega materiala v notranjosti, na površini pa

nastane plast SiC, ki pomembno vpliva na torne karakteristike (stabilnost tornega koeficienta, nizka obraba), preprečuje oksidacijo C/C-materiala v notranjosti in izboljša temperaturno obstojnost zavornih diskov. Na **sliki 1** je dobro vidna plast SiC na površini, ki postopoma preide v čisti C/C-material. Silicij reagira z ogljikovo matrico v SiC dosti lažje kot z ogljikovim vlaknom, zato imamo tik pod plastjo na površini področje, kjer so ogljikova vlakna obdana z SiC-matrico (C/SiC-kompozit).

Izhodiščne sestave oblog za zavorne ploščice smo določili na osnovi nekaterih predhodnih izkušenj z zavornimi diski Al-MMC z visoko vsebnostjo SiC³ ter rezultati zaviranja z enakimi ali podobnimi materiali, kot tvorijo zavorne diske SICOM.

Tabela 1: Sestave zavornih oblog za preskuse (vol.%)

Table 1: Composition of investigated brake-lining materials (vol.%)

OZNAKA	ZP 01	ZP 08	ZP 13	ZP 14
C-VLAKNA	34	33	33,5	29
SiC	12	9	20	17,5
Fe-PRAH		3,5	4	
GRAFIT		5	4	4
CaF ₂	4	2,5		
KOKS				7
OSTANEK	50	47	38,5	42,5

Tabela 2: Torne in obrabne lastnosti zavornih oblog

Table 2: Friction and wear properties of brake linings

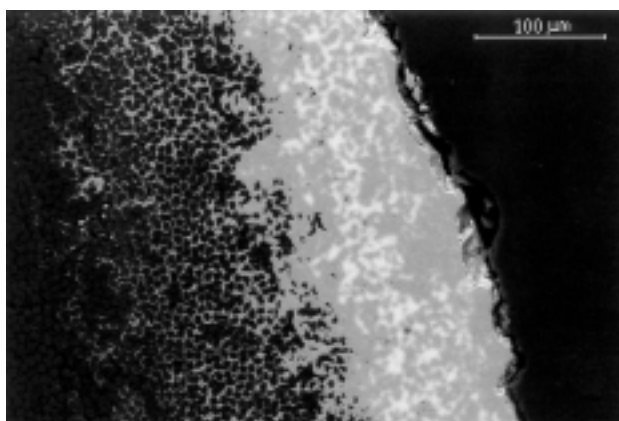
LASTNOST/SESTAVA	DVB*	ZP01	ZP08	ZP13	ZP14
μ op	0,25	0,228	0,24	0,31	0,5
μ min	0,17	0,07	0,11	0,18	0,37
μ max	0,45	0,52	0,43	0,57	0,62
μ fade **	0,23	0,16	0,28	0,31	0,45
μ cold	0,23	0,09	0,13	0,21	0,55
specif. obraba:					
masna (g/MJ)	0,485	0,542	0,405	0,682	1,65
volumska (mm ³ /MJ)	345	276	233	342	1053
gostota (g/cm ³)	1,54	1,66	1,62	1,69	1,61

* material za obloge podjetja SGL

** maksimalna temp. je bila med 600 in 650 °C

Drugi podatki:		
disk: MS 240x12	μ op	Povprečni torni koeficient
ploščice: -292-, Golf II	μ min	Minimalni torni koeficient
spec. tlak: 120 N/cm ²	μ max	Maksimalni torni koeficient
hidrav. tlak: 21,4 bar	μ fade	Torni koeficient pri najvišji temperaturi
660 vrt./min (konstantno)	μ cold	Torni koeficient v hladnem

Rezultati tornih in obrabnih lastnosti so prikazni v **tabeli 2**. Ugotovili smo, da je za doseganje ustreznega visokega tornega koeficienta potrebna zelo visoka



Slika 1: Mikrostruktura reakcijske plasti (SiC) na C/C kompozitni osnovi, povečava 270-kratna

Figure 1: SEM micrograph of microstructure of SiC layer on C/C composite base. Magnification x270

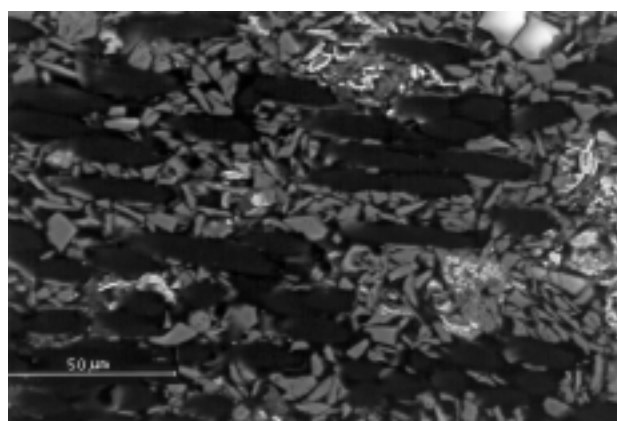
vsebnost SiC v sestavah. To smo do neke mere tudi pričakovali, saj izkušnje in rezultati raziskav pri zavornih diskih iz Al/SiC kažejo podobno odvisnost³.

Dodatek kovin (ZP08 in ZP13) je pokazal, da kovinski prahovi ne stabilizirajo tornega koeficienta v odvisnosti od temperature, kot smo pričakovali in je bilo dosedaj znano v kombinaciji z klasičnimi zavornimi diskami. Tudi med različnimi vrstami kovinskih dodatkov, npr. bakren prah, prah iz nerjavnega jekla, so bile velike razlike. Še najboljše rezultate je dal navadni nelegirani železov prah. Največja težava, ki smo jo imeli med preskušanjem sestav z dodatki kovin, je bila, da so se kovine zaradi visokih temperatur na površini diska navarile nanjo. Te plasti so bile tako debele in neenakomerno razporejene, da površina zavornega diska ni bila več gladka. Posledica je bil nižji torni koeficient in slabši zavorni učinek. Oblog ni bilo mogoče odstraniti niti s sestavi z višjo vsebnostjo SiC (primerjaj sestavi ZP08 in ZP13).

Vzorca brez kovinskih dodatkov ZP01 in ZP14 sta imela torne lastnosti dosti boljše. Boljše rezultate smo dobili tako pri preskusu na avtomatski napravi za preskušanje zavor kot v realnih razmerah v avtomobilu. Edina težava je bila visoka obraba, predvsem pri vzorcu ZP14. Obrabo obloge bo treba znižati z dodatnim ciklusom impregnacije in karbonizacije oziroma z uvedbo premogovih katranov namesto FF-smole v zadnjih impregnacijskih ciklih. Premogovi katrani tvorijo namreč matrico, ki je manj reaktivna in tako bolj obstojna proti odgorevanju.

Preskus maziv v formulacijah, to sta bila grafit in CaF_2 , je pokazal, da so prišle mazalne lastnosti grafita bolj do izraza. Učinek CaF_2 ni bil tako izrazit kot pri drugih sestavah zavornih oblog, npr. pri sintranih kovinskih oblogah.

Na **sliki 2** je prikazana mikrostruktura zavorne obloge ZP08. Vidna je zelo enakomerna razporeditev SiC-prahu (ostra oglata zrna) med ogljikovimi vlakni.



Slika 2: Mikrostruktura karbonizirane zavorne obloge ZP08. Dobro so vidna ogljikova vlakana, SiC prah in dodatek Fe prahu. Povečava 440-kratna

Figure 2: Micrograph of microstructure of ZP08 carbonised linings. Carbon fibres (black), SiC particles (grey) and Fe particles (bright grey) are visible. Magnification x440

Vse skupaj je povezano z ogljikovo matrico. CaF_2 in Fe prah sta slabše razporejena predvsem zato, ker sta bili obe komponenti nekoliko pregrobo zrnati. Slabši učinek CaF_2 na torne lastnosti lahko delno pripišemo tudi razmeroma slabi razporeditvi po kompozitu.

Rezultati meritev karboniziranih zavornih oblog pri zavornih diskih iz C/C-kompozita s površino iz SiC-keramike so pokazali, da je zelo težko najti ustrezen material, ki bi optimalno zaviral na trdi SiC-površini. V svetu iščejo različne variante, od sintranih kovinskih oblog do oblog iz podobnih siliciranih materialov, kot so zavorni diski. Mi smo se odločili za obloge na osnovi karbonizirane matrice, predvsem zato, ker imamo nekatere dobre in slabe izkušnje z oblogami iz siliciranih materialov. Predvsem želimo v našem tornem kompozitu ohraniti minimalno stisljivost, ki je zelo pomembna pri samem zaviranju. Stisljivost zavornih oblog pomembno vpliva na hrupnost pri zaviranju. Obloge, ki niso stisljive, so navadno zelo hrupne pri zaviranju, kar je eden od najbolj nezaželenih pojavov. Pri prej omenjenih variantah zavornih ploščic te stisljivosti praktično ni.

Iskanje primernih tornih materialov za obloge je oteženo predvsem zaradi dejstva, da niso znani mehaznimi zaviranja na trdih SiC-površinah. Ni še znano s kakšnim tipom frikcije imamo opravka, če zaviramo npr. s sintranimi kovinskimi oblogami ali z oblogami iz C/C-siliciranega materiala. Predvsem pa so zavorni diski iz C/C-SiC-materiala ali C/SiC-materiala novost v svetu, razvojne skupine, ki so jih razvile niso specializirane za frikcijo, zato področje razvoja ustreznih zavornih oblog precej zaostaja za razvojem zavornih diskov.

Rezultati preskušanj v avtomobilu Ferrari 360 Modena so primerljivi z rezultati meritev v laboratoriju. Najboljši zavorni učinek so imele zavore ploščice iz materiala ZP14, manj učinkovita je bila sestava ZP01, medtem ko drugi sestavi nista ustrezali zahtevam. Pri

preskusu v avtomobilu je bila upoštevana tudi hitrostna odvisnost zaviranja. Rezultati so bili za sestavo ZP01 celo boljši, kot kažejo v laboratoriju izmerjene lastnosti pri konstantni hitrosti približno 80 km/h (**tabela 2**).

4 SKLEPI

Ugotovili smo, da vsebnost SiC močno vpliva na torne lastnosti zavornih oblog. Z dodatki med 15 in 20 vol.% SiC je možno doseči povprečne torne koeficiente med 0,45 in 0,50.

Dodatki kovinskih prahov niso potrdili pričakovano temperaturno stabilizacijo tornega koeficienta. Učinek je bil prav nasproten, prišlo je do znižanja povprečnega tornega koeficienta zaradi navarjanja kovinskih dodatkov na površino zavornega diska in s tem do povečanja hrapavosti.

Primerjava vpliva dodatkov maziv je pokazala, da je primernejši dodatek grafita. Kalcijev fluorid kot visokotemperaturno mazivo ni bil tako učinkovit. Njegov vpliv na torne lastnosti mešanic je bil precej drugačen kot v dosedaj znanih formulacijah v klasičnih sestavah oblog in v oblogah iz sintarnih kovinskih prahov.

Rezultati preskušanj v avtomobilu Ferrari 360 Modena, kjer je bila upoštevana tudi odvisnost zaviranja od hitrosti, so primerljivi z rezultati meritev v laboratoriju. Najboljši zavorni učinek so imele zavore ploščice iz materiala ZP14, manj učinkovit je bil ZP01, medtem ko drugi materiali niso ustrezali zahtevam.

5 LITERATURA

- ¹ US pat. 6077607, June 20, 2000, M. Zornik, MS Production
- ² Prüfspezifikation: P-VW3212, Scheibenbremsbeläge, Riebwert - und Verschleissprüfung auf Reibwertprüfstand, Zentralnorm, Volkswagenwerke AG - Audi NSU Auto Union AG, 1978
- ³ Z. Stadler, Kovine zlitine tehnologije, 33 (1999) 1-2, 137-139
- ⁴ H. Gern, R. Kochendörfer, Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and carbide formation, Composites 28A (1997), 355-364
- ⁵ B. Heidenreich, W. Krenkel, Development of C/C-SiC materials for Friction Applications, Ceramic-Processing, Reliability, Tribology and Wear, Euromat 99, Vol.12, ed. G. Müller, Wiley, 2000, 455-460
- ⁶ T. J. Whalen, A. T. Anderson, Wetting of SiC, Si₃N₄, and Carbon by Si and Binary Si Alloys, J.Am.Ceram.Soc. 58 (1975) 9-10, 396-399
- ⁷ W. B. Hilling, Making Ceramic Composites by Melt Infiltration, Am. Ceram.Soc.Bull., 73 (1994) 4, 56-62