

耐磨C/C复合材料微观结构及性能的研究

Research on Microstructure and Properties of the Wearable Carbon/Carbon Composite

北京航空制造工程研究所 邱海鹏 罗京华 孙明 李秀倩 朱耘玘
沈阳飞机工业集团有限公司 杜海蛟



邱海鹏

博士,高级工程师,主要从事碳基和陶瓷基复合材料的研究与发展。

C/C复合材料具有密度小、模量高、热膨胀系数低、耐高温、耐热冲击、耐腐蚀、摩擦性好、比强度高等一系列优异性能,更重要的是这种材料随着温度的升高,其强度不会降低,甚至比室温下的强度还要高^[1-3],因此成为当前高性能军机和大中型民机刹车装置中的关键材料,目前其用量约占C/C复合材料总产量的90%以上^[4]。

虽然目前对于C/C复合材料作为摩擦制动材料的研究十分深入,但对于作为低摩擦系数密封材料的研究则较少。本课题采用化学气相渗透(CVI)与浸渍/碳化组合致密化工艺,研制低摩擦系数的C/C复合材料,结合材料宏观物理性能的测试及微观结构的表征,对材料的摩擦磨损机理进行了探讨。

航空发动机轴间密封技术上的开发则是当前C/C复合材料应用的重要方面之一^[5-6]。随着航空发动机性能的不断提高,轴间密封环在较高温度和高速旋转的氧化气氛下工作,不仅要求材料具有高强度、高的抗氧化性、良好的导热性、低而稳定的摩擦系数、低的磨损、良好的可加工性能以及高速旋转产生的巨大离心力所需的高强度等特点,还要求构件寿命长、工作可靠、油耗量低、摩擦损失少以及成本低等优势。纯柔性石墨材料虽然保持了普通碳-石墨材料的优良性能,并具有很高的可压缩性和回弹性,但其强度太低,仅能用于低压静密封,而传统高强石墨材料无法满足上述性能要求。增强石墨材料虽

然具有较高的强度,但不适合高温干磨工况下使用,这使C/C复合材料成为轴间密封候选材料的首选。虽然目前对于C/C复合材料作为摩擦制动材料的研究十分深入,但对于作为低摩擦系数密封材料的研究则较少。本课题采用化学气相渗透(CVI)与浸渍/碳化组合致密化工艺,研制低摩擦系数的C/C复合材料,结合材料宏观物理性能的测试及微观结构的表征,对材料的摩擦磨损机理进行了探讨。

试验方法

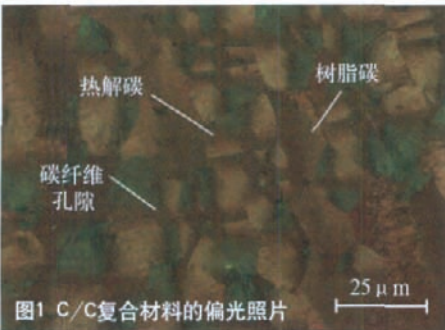
1 纤维预制体的制备

选用日本东邦公司HTA3K-PANCF碳布与东丽公司T70012K-

PANCF 网胎叠层,纵向连续针刺形成三维结构的预制体。

2 CVI 与浸渍 / 碳化相结合的致密工艺

以丙烷为气源,氮气为保护气,采用均热法 CVI 工艺进行 C/C 复合材料的致密化;后期以呋喃树脂为先驱体进行浸渍 / 碳化,以进一步致密化,最后进行石墨化处理制成规格为 330mm×140mm×60mm 的 C/C 复合材料构件。



3 物理性能测试

弯曲性能测试采用三点弯曲法,参照 QJ2099-91 标准和

GB14452-93 标准,试样规格为 55mm×10mm×4mm 的长方体。

拉伸强度测试参照 ASTM D3039 标准,试样规格为 100mm×10mm×7mm 的小长方体,贴片为 20mm×10mm×3mm。在 UMT-200 型磨损试验机上进行滑动摩擦试验,选择 GCr15 钢球为对偶件,钢球半径为 6.2mm,线速度为 0.22m/s,滑动频率为 3Hz,在载荷为 2N 的条件下进行滑动摩擦试验,时间为 1h;被测材料的尺寸为 10mm×6mm×3mm 的小长方体,固定不动。摩擦环境为干态,材料分平行试样(摩擦力平行 X-Y 平面,简称 //)和垂直试样(摩擦力垂直 X-Y 平面,简称 ⊥)。采用试样在试验前后的刻痕深度来表示材料耐磨性能。

密度及开孔率采用型号为 Autopore9500 压汞仪上进行测试。

4 微观结构分析

采用偏光显微镜观察复合材料

的断面形貌,采用表面形貌仪观察 C/C 复合材料摩擦表面形貌。

石墨化度是在 Franklin^[7] 模型的基础上,由 Mering 和 Maire 公式计算的,其简化形式为 $G = (0.344 - d_{002}) / (0.344 - 0.3354)$ 。式中, d_{002} 是由 Bragg 公式 $2d_{002}\sin\theta = \lambda$ (θ 在日本理 X 射线衍射仪上测出)计算得到的。

结果与讨论

1 C/C 复合材料的力学性能及其断面结构

C/C 复合材料的微观结构如图 1 所示,结构由 4 部分组成:碳纤维、CVI 热解碳、树脂碳及孔隙。从图中可以看出, C/C 复合材料结构中碳纤维呈单根被 CVI 热解碳层状包围,热解碳之间的大部分孔隙被树脂碳所填充,但内部仍有微孔存在,尤其是束间和碳布层间。表 1 是 C/C 复合材料的性能,从表中可以看出材料中的开孔率为 9.9%。

热解碳基体具有呈放射状的不

中高端整体硬质合金刀具专业制造与修磨

意大利 CVE 丝锥中国总代理

合金专用丝锥

钛合金、镍基高温合金专用丝锥

不锈钢专用丝锥

铸铁专用丝锥

六刃铣刀
最高加工硬度可达 HRC72

波刃铣刀
切削效率提高 300% 切削振动显著降低

直槽钻
高速钻削 钻削效率提高 400% 加工铸铁和铝合金专用

不锈钢专用铣刀
特殊切削刃设计 使用寿命显著提高 有效防止加工中崩刃问题 用于钛合金、镍基高温合金材料的加工性能同样表现卓越

内冷钻
最大钻削深度可达 15D 强力内冷却

阶梯钻
阶梯刀具、成型刀具订做。实现复合高效加工

喜威一(北京)刀具有限公司

TEL:010-58616271/2/3
FAX:010-58616270
制造基地:固安工业园区(南区)
营销总部:北京市朝阳区博大路25号
www.cvetools.cn www.ufs.it

广告索引号 09-075

规则十字消光轮廓及粗糙的表面结构、光学活性高、没有环形裂纹,因此可以推断出 C/C 复合材料基体中的热解碳绝大部分为高织构的粗状层(RL)结构。树脂碳在偏振光下,呈光学惰性,大多呈现单一颜色,没有十字消光现象,是各向同性结构(ISO)。由于粗状层结构的热解碳择优取向明显,呈连续层状排列,易石墨化、石墨化程度高、结构更接近理想石墨晶体,具有较好的力学性能,从而保证了 C/C 复合材料构件具有较高的力学性能,其中复合材料的弯曲强度为 129MPa,拉伸强度达 79MPa (见表 1)。

表1 C/C复合材料的性能

弯曲强度 (X-Y)/MPa	拉伸强度 (X-Y)/MPa	密度 /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	开孔率 /%	002 面间距 /nm	石墨化度 /%
129	79	1.81	9.9	0.3393	55

2 C/C 复合材料的摩擦磨损性能

从复合材料构件的摩擦曲线。图中可以看出复合材料构件横纵向的摩擦系数均较低,纵向的摩擦系数略高于横向的。横向的摩擦系数曲线呈比较稳定,随着时间的延长呈降低趋势;而纵向的摩擦系数起始存在波动现象,随着时间的延长,摩擦系数逐渐趋于稳定状态。

根据费多尔钦科的研究^[8],摩擦系数 μ 可以表征为:

$$\mu = \frac{\sigma_0}{P_0} + d_g k \sqrt{\frac{h}{R}}$$

式中, σ_0 为相互作用的摩擦表面间产生的分子键力的剪切强度; P_0 为摩擦表面上的比压; d_g 为滞后损失系数; k 为决定于接触几何形状系数; h 为单位粗糙度沉陷于对偶体表面的深度; R 为单位粗糙度的圆角半径。

式中的第一项表示材料性质对摩擦系数的影响,第二项表示材料表面状况对摩擦系数的影响。从上式可以看出,对于同一种材料的不同方向的摩擦系数曲线形貌的差异主要取决于第二项材料表面状况。

对于 C/C 复合材料纵向的摩擦

系数而言,垂直于摩擦面的纤维较多,如图 2 (a) 所示,凸起的纤维起承压点作用,隔离了复合材料与对偶件的接触,降低了有效接触面积,同时平行方向纤维成膜较少,承压点多为硬相纤维,在压、剪应力作用下成膜较少。因此表现出起始曲线不稳定的现象。由于复合材料基体中树脂碳易形成颗粒状磨粒,随着摩擦时间的延长,不断填充了摩擦面的空隙,增大了有效接触面积,进而使摩擦系数曲线趋于稳定。此外由于在纵向摩擦系数曲线中,大部分的纤维垂直于摩擦力方向,纤维末端被切削或剪断,而纤维

被剪断需要的能力大,因此纵向的摩擦系数大。

对于复合材料横向的摩擦系数曲线而言,复合材料中的纤维大都平行于摩擦力方向,如图 2 (b) 所示,因此其摩擦系数曲线较为稳定。摩擦系数曲线形貌呈略降低的趋势可以从以下几个方面得到解释:第一,由于热解碳中的大部分发生了石墨

化,碳纤维在应力作用下也发生一定的石墨化转变,石墨相数量增多,材料较软,这为完整的表面膜的形成创造了条件;第二,石墨化度较高的软质磨屑进入摩擦面,基体碳具有良好的延展性,随着摩擦时间的延长,颗粒状转变为层片状,易形成完整致密的摩擦膜,能起到一定的自润滑效应,具有降低摩擦系数的效果;第三,树脂碳颗粒状磨粒不断填充摩擦面的孔隙,增大了有效接触面积。

结论

(1) 以碳布与网胎叠层经针刺而成的碳纤维预制体,利用 CVI 与浸渍/碳化相结合的致密化工艺制备出了高性能 C/C 复合材料构件,密度为 $1.81\text{g}/\text{cm}^3$,弯曲强度达 129MPa。

(2) C/C 复合材料构件具有较低的摩擦系数,且纵向的摩擦系数(0.13)略高于较为稳定的横向摩擦系数(0.11)。

参考文献

- [1] 苏君明,杨军,肖志超,等. C/C 复合材料飞机刹车盘的结构与性能. 新型碳材料, 2006, 21(1):81-89.
- [2] 邱海鹏,孙明,李秀倩,等. 氮气对 CVI 碳/碳复合材料密度分布及结构的影响. 航空制造技术, 2007, 增刊:30-33.
- [3] Feron O, Langlais F, Naslain R, et al. On kinetic and microstructural transitions in the CVD of pyrocarbon from propane. Carbon, 1999 (37): 1343-1353.
- [4] 陈青华,邓红兵,肖志超,等. 影响碳/碳复合材料摩擦学性能的因素分析: 材料的性质. 材料导报, 2007(21):413-416.
- [5] 黄荔海,李贺军,李克智,等. 碳密封材料的研究进展及其在航空航天领域的应用. 宇航材料工艺, 2006(4):12-17.
- [6] 葛毅成,易茂中. 基体碳结构对轴间密封环用 C/C 复合材料摩擦磨损特性的影响. 航空学报, 2004, 25(6):619-624.
- [7] 邹林华,黄启忠,邹志强,等. 碳/碳复合材料石墨化度的研究. 碳素, 1998, 96(1):8-11.
- [8] 于澍,黄伯云,熊翔,等. 不同刹车压力下碳/碳复合材料的摩擦磨损性能. 新型碳材料, 2008, 23(2):127-132. (责编 茗石)

