

先进碳/碳复合飞机刹车材料 关键技术研究与应用进展

Research and Application Progress of Key Technologies for Advanced Carbon/
Carbon Aircraft Braking Composites

北京航空航天大学物理科学与核能工程学院 罗瑞盈 向 巧 李进松 章劲草



罗瑞盈

工学博士,北京航空航天大学物理科学与核能工程学院教授,博士生导师,教育部新世纪优秀人才,宝钢教育奖获得者,兼任中国复合材料学会理事,中国计量测试学会理事,中国铸造协会顾问,国家科学技术奖评审专家,广东省人民政府教育部科技部企业科技特派员。主要从事先进复合材料快速制备、修补、氧化防护、性能评价等研究工作,主持国家级和省部级等科研项目 40 余项。获国防科技进步二等奖 1 项,部级科技进步二等奖 2 项,三等奖 1 项,第十八届全国发明展览会银奖 1 项。在国内外刊物上发表论文 120 余篇,SCI 收录 50 余篇,申报国家发明专利 28 项,已授权 12 项。

先进碳/碳复合材料是我国大型飞机和高性能军机的关键刹车材料,应针对预制体用关键原材料的自主生产、新型快速和大批量致密化、复合材料性能调控等急需解决的、共性关键技术问题继续进行深入研究,确立发展目标,研究发展策略,制订发展规划。

碳/碳(C/C)复合材料刹车盘(简称碳盘)是飞机刹车装置普遍使用的关键器材,它不仅是一种摩擦元件,而且是一种热库和结构元件。碳盘替代传统的钢刹车盘可以获得显著减重以及大幅度提高刹车盘性能和使用寿命的效果,因此,自从 20 世纪 70 年代装机首飞成功以来,目前国际上已有 100 余种大中型民航客机和先进军机采用了碳刹车技术,是否采用碳刹车装置已成为衡量现代航空机轮水平的重要标志之一。尽管国内外在 C/C 复合飞机刹车材料研究和应用方面取得了显著进展,但是随着飞机设计能载的迅速提高,对其刹车材料的要求更加苛刻,迫切需要研发出高性能、低成本和短周期的新一代 C/C 复合材料。多年来,世界发达国家围绕这一目标投入了大量的

人力和物力,针对 C/C 复合材料制备和应用中的预制体成型、快速致密化、性能调控、氧化防护、再生利用等关键技术一直进行着大量深入的研究。

先进碳/碳复合材料是我国大型飞机和高性能军机的关键刹车材料,应针对预制体用关键原材料的自主生产、新型快速和大批量致密化、复合材料性能调控等急需解决的、共性关键技术问题继续进行深入研究,确立发展目标,研究发展策略,制订发展规划。

C/C 复合飞机刹车材料 预制体成型技术

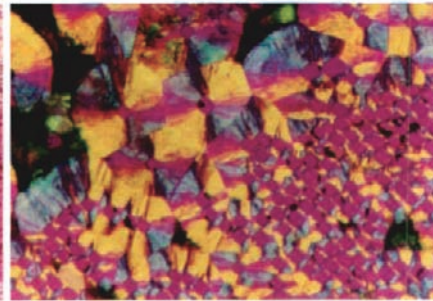
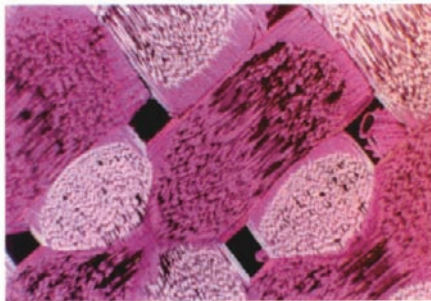
预制体是 C/C 复合材料的增强骨架,它直接决定或影响着后续制备复合材料的力学、热物理和摩擦等性能。目前,用于制备 C/C 复合材料

的预制体成型技术主要有3种,即短纤维树脂模压、碳布叠层和针刺整体毡技术。采用碳布叠层制备的C/C复合材料主要存在着原材料成本高和层间剪切强度低的缺点,而具有孔隙率高、弱界面结合、随机取向短纤维增强复合材料的力学性能不高,针刺整体毡增强的C/C复合材料由于Z向有连续纤维,打通了更多的扩散通道,不仅有利于快速致密化,而且也作为声子提供了长的平均自由程振动通道,使其具有好的导热和力学性能,所以目前国内外主要采用针刺整体毡技术增强C/C复合飞机刹车材料。

为了进一步改善和提高C/C复合材料性能以及降低其制备成本,在预制体成型技术方面,人们正在研究用整体泡沫碳预制体代替昂贵的碳纤维预制体,在国外Richard H等^[1]人已经开始尝试这一工作,在国内,已制备出了整体泡沫预制体,并通过化学气相渗积技术成功制备出了这种C/C复合材料,材料的密度达到 1.4 g/cm^3 ,压缩强度达到23MPa,但预制体成型过程中的发泡、固化、碳化和高温热处理以及致密化等过程中基础理论和工艺尚需要系统深入的研究。

碳纳米纤维同时具有高强度、高弹性和高刚度等优异特性,使得人们对其增强复合材料充满了期待,而且由于碳纳米管的端面碳五元环的存在,增强了它的反应活性,在外界高温和其他反应物质存在的条件下,极易被其他组元浸润,并形成复合材料。基于碳纳米纤维的这些优点,在国内开展了采用碳纳米纤维与碳纤维复合增强C/C材料的研究工作,在复合预制体中,长纤维起支架作用,并作为第一增强体,碳纳米纤维作为第二增强体,采用化学气相渗积技术成功制备出高性能C/C复合材料。由于碳纳米纤维的引入,其在预制体中形成网状结构,具有物理交叉结合作用,以及在复合材料孔隙中

具有的桥联作用,使所制备复合材料的弯曲强度和模量以及层间剪切强度有大幅度提高。碳纳米含量(质量分数)为5%的复合材料弯曲强度、模量和层间剪切分别达到157MPa、40GPa和14.5MPa,比没有添加碳纳米纤维复合材料的这些性能分别提高了21.5%、33.5%和40.7%。同时加入碳纳米纤维后,由于碳纳米纤维的准三维石墨结构、高长径比以及大的微晶宽度,而且其网状结构能够提供连续的声子传播通道,以及其表面共轭 π 键的诱导,使得高温下碳氢化合物热解产生的苯或聚芳烃在其表面形核后,生长时定向堆积排列,生成以光学活性较高、石墨化度高的粗糙体热解碳为主,因而碳纳米纤维的加入也大幅度提高了C/C复合材料的摩擦磨损和导热性能。



C/C复合飞机刹车材料的偏光照片

C/C 复合飞机刹车材料快速致密化技术

C/C复合飞机材料致密化工艺的设计原则:(1)制备周期短,工序简单,适合于大批量制备;(2)所制备的制品性能不仅要满足飞机刹车的要求,而且可进行调控以匹配不同机种的刹车要求^[2]。

C/C复合飞机材料致密化技术主要包括液相浸渍法和化学气相渗积法,前者不仅工艺繁杂,而且由于在碳化和石墨化过程中树脂和沥青会收缩导致纤维被损伤,从而减弱了纤维/基体的界面性能,使得所制备的复合材料力学和摩擦学性能下降。化学气相渗积法由于渗积时碳

氢气体在预制体表面浓度大于其在内部的浓度,造成预制体表面优先沉积,并形成一层涂层硬壳,使得预制体难以进一步致密,导致其渗积周期很长,在国外预制体在炉内的等温渗积时间一般超过1000h,考虑到还要进行中间检查、设备维护等,一个制备周期要3~4个月。为了解决制备周期长这一关键问题,国外进行了大量的研发工作。早在1994年,美国Textron公司报道,他们研发的高效工艺能在8h内制备出碳盘样品,但主要问题是该方法一炉只能制备一个样品,至今仍未实现工程化。Vaidyaraman S等^[3]人研究的强制流动热梯度法能使沉积速率提高12~30倍,但仅适用于制备形状简单的小样品(直径小于100mm,厚度小于10mm),同样一炉只能制备一个

样品,仍然无法批量生产。在这种情况下,国外生产碳盘均采用特大容量的CVI炉以解决批量问题,但工艺周期并未缩短,碳盘价格并未降低。近年来国内也对C/C复合飞机刹车材料的基础理论和制备工艺进行了大量研究,分别采用复合工艺和化学气相渗积工艺研发制备出了碳盘,并在一些机种上获得应用,但仍存在着制备周期长、性能调控性差以及静摩擦性能和湿态刹车性能需要进一步改进等问题,这些问题尚需进行更深入的研究。

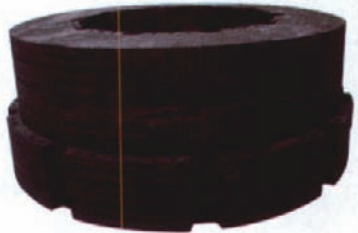
C/C 复合飞机刹车材料的氧化防护技术

C/C复合飞机材料在400℃以

上便开始氧化,而且氧化起始温度和氧化速度还受材料的石墨化度、环境气氛、温度等多种因素影响,所以碳盘的氧化防护技术也是 C/C 复合材料的一项关键技术^[4]。对于碳盘目前主要有 2 种涂层体系:磷酸盐和硼酸盐体系。

1 磷酸盐涂层体系

在磷酸盐涂层中,磷酸盐本身就是良好的抗氧化材料,其“ $-PO_4^-$ ”基团可沿着氧分子向涂层内扩散的通道反向逐渐逸出,这也加强了涂层系统的抗氧化能力,同时其对本体材料有良好的润湿性,而且磷酸盐受热会形成一层薄膜将周围的颗粒粘在一起,并发生聚合作用生成链状分子,在较高温度时还形成具有自愈合作用的玻璃态,因此磷酸盐类涂层系统具有良好的致密性、自愈合性和氧化防护性能。国内已成功研制出



国内研发的三合一修复碳盘

了 C/C 复合飞机刹车材料用磷酸盐氧化防护涂层,涂覆有该涂层的 C/C 复合材料试样在 700℃ 下经过 100h 的氧化,其失重率仅为 0.96%,经过 900℃ (2min) ↔ 室温 (3min) 的 50 次热循环试验后,失重率仅为 1.32%,很好地满足了 C/C 复合飞机刹车材料的氧化防护要求。

2 硼酸盐涂层体系

该涂层体系以有机硅树脂作为粘接剂,硼和硼酸盐以及某些金属粉末作为填料,在高温下,硼氧化后生成具有自愈合作用的玻璃态 B_2O_3 覆盖在复合材料活性位上起到物理阻碍作用,同时由于电子“毒化”的作用,其替代硼对碳原子的电子转移作用可降低碳的费米能级,使得碳和氧

气的反应活化能升高,从而降低碳与氧的亲合力,因而该涂层不仅使用方便,而且具有良好的氧化防护性能。国内研发出的该种涂层由 2 层组成,内层由硼酸制备而成,外层由硼酸盐和有机硅树脂等混合制成。恒温氧化和热震试验结果表明:在 700℃ 下空气中恒温氧化 50h 后,带该涂层试样的氧化失重率只有 0.08%,并在空气中 700℃ ↔ 室温下热循环 50 次后,氧化失重率也只有 0.12%。

C/C 复合飞机刹车材料再生修复技术

由于碳盘材料由碳纤维和热解碳组成,它们属于过渡态碳,具有乱层六方结构,其特点是耐腐蚀、抗热疲劳性能非常好,如果抗氧化效果好,作为摩擦元件的碳盘在经历高温多次反复刹车后,失效形式主要是磨损,而且这种材料在使用过程中,随着温度的升高其力学性能不但不降低,反而升高,因此对于已经多次使用过的碳盘,进行再使用是可行的,同时由于碳盘制备周期长、工艺复杂、成本高,对使用寿命已到的旧碳盘进行再生利用也是十分必要。

目前主要有 2 种碳盘再生修复技术:二合一技术和三合一技术。二合一再生修复方法就是将到使用寿命后的碳盘加工到原厚度的 1/2,非摩擦面涂刷氧化防护涂层,重新铆接即可;三合一技术是一种深度修复技术,是将到使用寿命的、二合一厚度尺寸不够的三片合为一片,采用高温粘结再生修复方法使其恢复到原厚度尺寸的一种方法。对修复粘接剂的要求是耐高温、抗热冲击性能好、高温粘接强度高、与碳盘的相容性好。根据这些要求以及相似相容原理,选择结构性质与碳相似的物质,或在高温下能与碳反应形成相应稳定结构的物质作为粘接剂主要成分,进行优化组合。我国已经成功研发出碳盘三合一深度再生技术以及

高温粘接剂和与之相匹配的氧化防护涂层制备,所再生修复的复合材料在经历从室温到 1700℃ 高温后仍均具有高的层间剪切强度,断裂层出现在复合材料本体内而在粘接层上,在经过由 1100℃ ↔ 室温 100 次热循环后,其粘接强度仍达到 11MPa,该粘接剂具有好的粘接和抗热震性能^[5]。

结束语

目前,我国在先进 C/C 复合飞机刹车材料技术方面已具备了一定基础,并取得了重大进展,但与国外相比,仍存在较大差距,尤其是大飞机项目对刹车材料提出了新的技术要求,我们应针对预制体用关键原材料的自主生产、新型快速和大批量致密化、复合材料性能调控等急需解决的、共性关键技术问题继续深入研究,确立发展目标,研究发展策略,制订发展规划。

参考文献

- [1] Richard H, Joseph WH. Graphitic foams as potential structural materials. Proceedings of 21st biennial conference on carbon. Buffalo, New York, 1993:100-101.
- [2] Wu XW, Luo RY, Zhang JC, et al. Deposition mechanism and microstructure of pyrocarbon prepared by chemical vapor infiltration with kerosene as precursor. Carbon, 2009, 47(6): 1429-1435.
- [3] Vaidyaraman S, Lackey W J, Pradeep K, et al. Forced flow-thermal gradient chemical vapor infiltration (FCVI) for fabrication of carbon/carbon. Carbon, 1995, 33(9): 1211-1215.
- [4] Li J, Luo RY, Lin C, et al. Oxidation resistance of a gradient self-healing coating for carbon/carbon composites. Carbon, 2007, 45(13):2471-2478.
- [5] Li J, Luo RY, Bi YH, et al. The preparation and performance of short carbon fiber reinforced adhesive for bonding carbon/carbon composites. Carbon, 2008, 46(14):1957-1965.

(责编 岩石)