

“三明治”型预制体结构对 C/C 刹车材料 CVI 工艺的影响

Effect of Fiber Preform With Sandwich Structure on CVI Process of Carbon/Carbon Composites Aircraft Brake Disc

西北工业大学超高温复合材料实验室 刘海平 田广来 范尚武 张立同 成来飞
西安航空制动科技有限公司 鲁新峰 王 强

[摘要] 本试验设计了一种“三明治”型的 C/C 刹车材料的预制体结构,并研究了这种“三明治”预制体结构对 C/C 刹车材料 CVI 工艺的影响。结果表明,相对一般针刺毡结构,采用“三明治”预制体结构制备 C/C 复合材料时,增密速率快,可有效消除 CVI 瓶颈效应,密度分布更加均匀;且可一次性致密,无需中间热处理等加工步骤,有效缩短了生产周期,降低了生产成本。

关键词: 三明治 预制体 C/C 复合材料 CVI 致密化

[ABSTRACT] A new preform used to prepare Carbon/Carbon composites brake materials is designed. The influence of the preform with sandwich structure on the process of chemical vapor infiltration (CVI) of Carbon/Carbon composites is also studied. The results show that, compared with the traditional needle-punched felt, the manufacture of Carbon/Carbon composites aircraft brake disc with the preform has higher rate of CVI process, less choke points in CVI process and more even density distribution. In addition, the process is shorten to one CVI step, without a heat-treating and machining process. So the producing time is greatly shorten and the cost is greatly reduced.

Keywords: Sandwich Preform Carbon/Carbon composites CVI Density

由于 C/C 复合材料具有高比强、高比模、低密度、优良的导热性能和摩擦性能,以及高承载能力、长寿命等突出优点,目前已经取代粉末冶金刹车材料,占据了飞机刹车市场的主导地位^[1-4]。C/C 复合材料制备的基本思路是将增强材料碳纤维预先制成预制体,然后再以基体碳填充形成致密的 C/C 复合材料。因此,纤维预制体是 C/C 复合材料的骨架,不仅决定了 C/C 复合材料的结构和形状,也会影响 C/C 复合材料的性能。

目前,预制体的制备方式主要有:碳布叠层、短纤维树脂模压、针刺毡^[5-7]。而短纤维树脂模压制品力学性能很差,容易产生裂纹、磨损大;碳布叠层制品密度难以提高,且易出现分层,垂直方向热导率低;而采用的针刺毡使预制体各向同性得到改善,垂直方向导热和层间剪切强度也得到提高^[8]。目前 Messier-Bugatti、Dunlop 及 Goodrich 等 C/C 刹车盘制造厂家都逐渐采用针刺毡预制体^[9-14],我国 C/C 刹车盘的预制体全部采用针刺毡。

但随着应用发展,发现采用这种针刺毡的预制体结构制备 C/C 刹车盘时,依然存在不足,主要表现在 2 个方面:(1) CVI 过程容易产生瓶颈效应,后期致密化慢,需要通过反复热处理和加工来消除这种缺陷,导致制备周期长、成本高;(2) 所制备 C/C 刹车盘的摩擦磨损性能不稳定。

对一般针刺毡结构进行剖析见图 1,其结构为无纬碳布与短碳纤维网胎交替叠层,且碳布以纤维方向 0°/90° 正交铺设,最后 Z 向针刺形成整体的准三维结构。分析认为,由于一般结构中无纬布和网胎层交替叠层,它们的纤维含量与排布不同,可能是导致 C/C 刹车材料制备周期长、成本高和摩擦磨损性能不稳定的主要因素。

本试验通过设计一种新型的“三明治”C/C 刹车材料预制体,来解决传统 C/C 刹车材料制备周期长、成本高和摩擦磨损性能不稳定的缺陷,并重点论述这种新型“三明治”预制体结构对 C/C 刹车材料 CVI 工艺的影响。

1 试验

1.1 “三明治”预制体的设计及制备

“三明治”预制体设计思路如下:为了实现摩擦功能的稳定性,将两侧承担摩擦功能的功能层全部采用短碳纤维网胎结构,纤维长度为 60~100mm,且保证体积密度为 $(0.22 \pm 0.03) \text{ g/cm}^3$;而中间的结构层采用一般针刺毡结构,且保证 $(13 \pm 1) \text{ 层/cm}$,体积密度为 (0.6 ± 0.03)

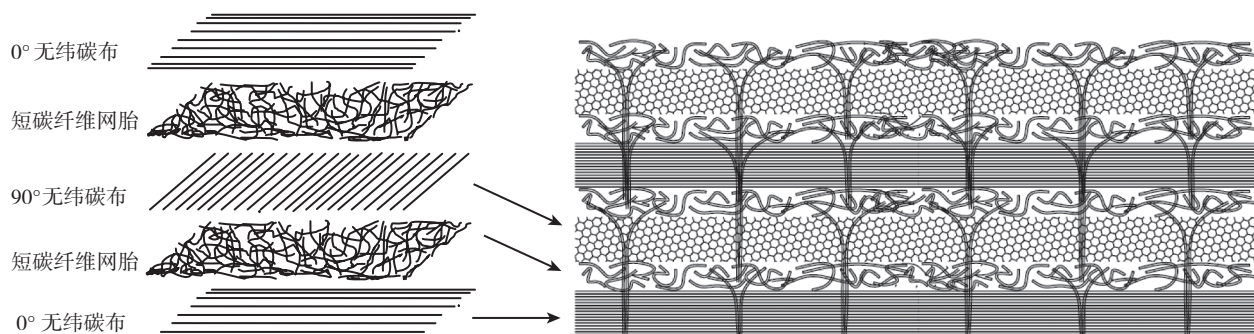


图1 三维针刺毡碳纤维预制体的制备示意图

Fig.1 Diagram of preparation process of 3D needled carbon fiber preform

g/cm^3 ,以保证其能有效承担整个预制体结构的强度;最后将功能层和结构层叠在一起Z向针刺,针刺密度为 $60\text{针}/\text{cm}^2$,这样制成的预制体,被形象地称之为“三明治”预制体,见图2。

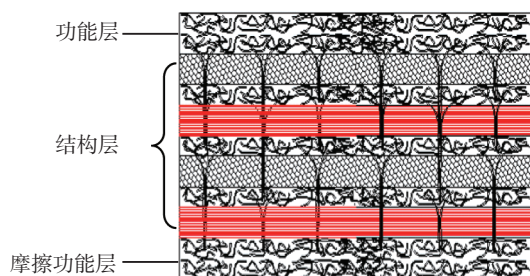


图2 “三明治”型预制体示意图

Fig.2 Fiber preform with sandwich structure

根据“三明治”预制件的设计思路,制备出3件“三明治”盘预制体,见图3,其规格为 $\phi 150\text{mm} \times 20\text{mm}$,选用日本东邦12K碳纤维,其中上下两面的功能层等厚为5mm,中间的结构层厚度为10mm。



图3 “三明治”C/C刹车材料预制体

Fig.3 Fiber preform of C/C brake materials with sandwich structure

1.2 “三明治”C/C复合材料的制备

与一般三维针刺毡结构的C/C刹车盘的致密化工艺一致,采用CVI工艺对“三明治”预制体进行致密化,具体如下:以天然气为碳源气体,沉积温度为 $1000\sim 1050\text{℃}$,沉积压力为 $1\sim 4\text{kPa}$,用微压差CVI方式进行致密化,并经过 $2000\sim 2400\text{℃}$ 石墨化处理得到C/C

复合材料,见图4。

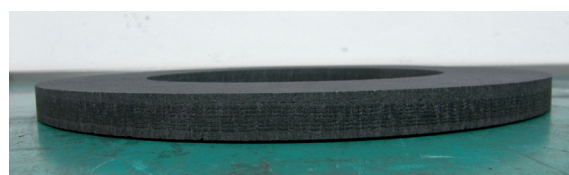


图4 “三明治”C/C刹车材料

Fig.4 C/C brake materials with sandwich structure

1.3 测试密度与开气孔率

每一个CVI周期结束后,测试一般针刺毡结构和“三明治”C/C复合材料表观密度。且在致密化结束后,以复合材料的芯部中央为零点,分别沿着一般针刺毡结构和“三明治”C/C复合材料的厚度方向,以2mm为单位,加工 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的试样,如图5所示,从上表面至下表面共加工10组试样,依次命名为1#~10#,每组5个试样。用超声波清洗、并烘干试样,然后应用阿基米德原理,利用排水法测试试样的密度和开气孔率。

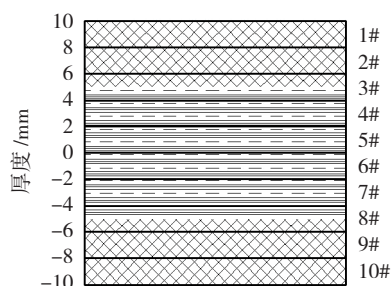


图5 “三明治”C/C刹车材料示意图

Fig.5 Diagram of C/C brake materials with sandwich structure

1.4 微结构分析

采用日本日立公司S-4700扫描电子显微镜分别对“三明治”C/C复合材料功能层(1#试样)、结构层(5#试样)及过渡区域(3#试样)进行显微结构分析,并与一

般针刺毡结构的 C/C 刹车材料进行对比。

2 结果与讨论

2.1 预制体结构对 CVI 过程的影响

对“三明治”结构与一般针刺毡结构 CVI 过程的工艺步骤及时间进行对比分析,如表 1 所示。一般针刺毡结构的 C/C 复合材料,在 CVI-1 阶段沉积 300h 后,表面就容易结壳,堵塞气体通道,导致增密速率急速下降,必须通过热处理和机械加工来消除结壳,才能进行后续的 CVI-2;同样在 CVI-2 阶段沉积 250h 左右,也必须通过热处理和机械加工来消除结壳,才能进行后续的 CVI-3,直至最终致密化。

表1 不同C/C刹车盘预制体的CVI工艺对照表

工艺步骤	生产周期/h		生产成本/	
	一般针刺毡结构	三明治结构	一般针刺毡结构	三明治结构
CVI-1	300	300	0.30	0.30
热处理	100	/	0.10	/
机械加工	50	/	0.05	/
CVI-2	250	200	0.20	0.16
热处理	100	/	0.10	/
机械加工	50	/	0.05	/
CVI-3	250	/	0.20	/
合计	1100	500	1.00	0.46

在采用相同工艺的前提下,“三明治”C/C 复合材料的致密化过程如下:首先,在 CVI-1 阶段沉积 250h 后,出炉检查,其表面状况良好,且密度高达 1.55g/cm³,于是直接进行 CVI-2 阶段,在沉积 200h 后,密度达到 1.76g/cm³,且表面状况良好,可继续增密。结果表明,“三明治”预制体结构比一般针刺毡结构更易于 CVI 致密化,具有生产周期短、成本低的优势。

不同预制体的 C/C 刹车材料的密度 - 沉积时间曲线见图 6,从图中可以看出相同的 CVI 时间内“三明治”C/C 刹车材料的密度更高;而达到相同的密度,“三明治”预制体所需的时间更短。

首先,从生产周期方面看:由表 1 可知,以 CVI 工艺制备 C/C 刹车盘,采用一般针刺毡结构的周期为 1100h 左右,包括需 3 次 CVI 时间 800h,2 次热处理和机械加工时间 300h(一道热处理工序的时间包括出、装炉和升、降温时间,一般至少为 100h;一道机械加工工序时间至少为 50h);而采用“三明治”预制体结构可实现 CVI 工艺一次性致密化,生产周期缩短 45% 左右。

其次,从生产成本方面看:由表 1 可知,以 CVI 工艺

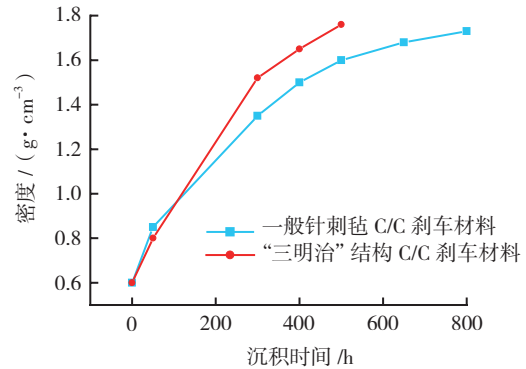


图6 不同预制体的C/C复合材料密度-沉积时间曲线
Fig.6 Curves of density-deposition time for C/C composites with different preforms

制备 C/C 刹车盘,采用“三明治”预制体结构比采用一般预制体结构 CVI 制备成本降低约 54%;在预制件成本方面,采用“三明治”预制体结构的功能层密度仅为 0.2g/cm³,结构层为 0.6g/cm³,两者的体积相当,而碳纤维用量节约约 1/3,而且采用“三明治”预制体结构的致密化过程无需中间加工,可以节约 10% 左右的加工余量,经计算,至少节约毛坯成本 43%。

另外,“三明治”C/C 复合材料的最终成品密度为 1.76g/cm³,比一般针刺毡结构的 C/C 复合材料高 0.3g/cm³,而且承担摩擦功能的功能层密度达到 1.79g/cm³,有利于提高刹车盘的整体热库,降低刹车温度,从而提高刹车盘的摩擦磨损性能。

分析原因,主要是因为预制体采用了“三明治”结构,更加有利于 CVI 工艺的进行。“三明治”预制体中的结构层密度为 0.6g/cm³,而功能层的密度为 0.2g/cm³,所以芯部结构层的纤维体积分数几乎是两侧功能层的 3 倍。本试验所采用的 CVI 工艺参数对应的沉积过程受表面动力学控制, CVI 过程中,由于芯部的纤维体积分数大,沉积的有效比表面积大,从而芯部沉积速率要高于两侧,芯部比两侧更容易致密;而且由于两侧的纤维体积分数小,气体孔隙通道大,使得沉积不容易产生瓶颈效应及表面结壳现象^[15-16]。因此,采用“三明治”预制体结构制备 C/C 复合材料,可一次性 CVI 致密;且由于沉积碳的密度为 2.2g/cm³ 左右,要高于碳纤维的密度为 1.78g/cm³,使得致密化完成后,两侧的功能层密度要比芯部结构层高。

2.2 预制体结构对密度梯度与开气孔率的影响

CVI 致密化完成后,由上表面至下表面密度趋势见图 7,两种结构的密度趋势表现形式一致,都呈芯部低、两侧高,但开气孔率则相反,见图 8。一般针刺毡结构 C/C 刹车材料的开气孔率呈两侧低、芯部高,易产生瓶颈效应,而“三明治”结构 C/C 刹车材料的开气孔率则

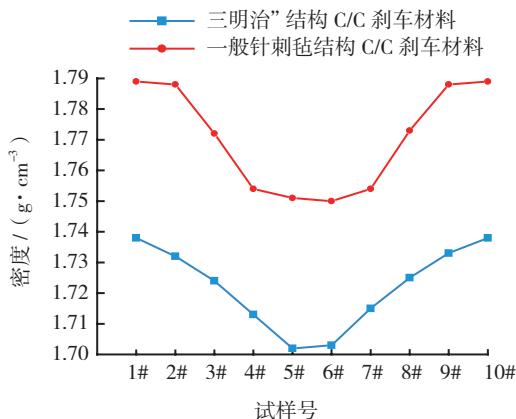


图7 不同预制体的C/C复合材料的密度梯度曲线

Fig.7 Curves of gradational density for C/C composites with different preforms

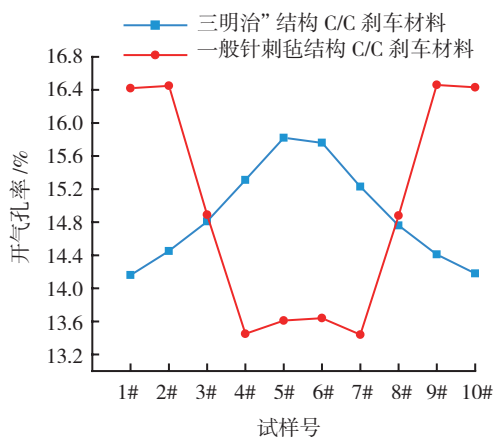


图8 不同预制体的C/C复合材料的开气孔率曲线

Fig.8 Curves of porosity for C/C composites with different preforms

呈两侧高、芯部低,可消除瓶颈效应。

其中,一般针刺毡结构的 C/C 复合材料由表面至内部的密度呈线性下降,最大密度差 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$,密度梯度现象十分严重。这主要是因为一般针刺毡结构的每一个单元层(X·Y无纬布+网胎)由外至内相同,使得预制体的表面积AS/气孔体积VR,即沉积的有效比表面积内外一致。在沉积初期,由于孔隙通道比较大,容易扩散,内外几乎同时增密;但随着CVI进行,气体扩散通道变窄,易形成瓶颈效应,导致表层沉积速率大于芯部沉积速率,从而就形成由外至内的密度梯度,芯部的开气孔率也就自然大于两侧的开气孔率^[17-19]。

而“三明治”结构 C/C 复合材料,虽然芯部密度低,两侧密度高,但其表现形式与一般结构有巨大差别:最外侧的4组试样1#、2#、9#、10#,即上下表面6~10mm和-10~-6mm区域的密度高达 $1.79\text{g}/\text{cm}^3$,且比较均匀;3# 4~6mm和8# -6~-4mm处功能层与结构层各占50%,属于过渡区域,其密度基本相近为 $1.77\text{g}/\text{cm}^3$;芯部的4组

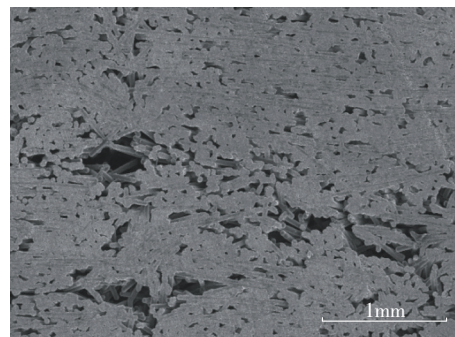
试样4#、5#、6#、7#,即-4~-4mm区域,属于结构层,密度基本相当,接近 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

进一步分析知,引起“三明治”结构 C/C 复合材料的密度差异的原因并不是沉积瓶颈效应,而主要跟预制体结构有关。因为“三明治”预制体结构的两侧区域5~10mm和-10~-5mm是纯网胎结构,芯部区域-5~-5mm同一般针刺毡结构一样,为X、Y向无纬单向碳布与碳纤维网胎复合针刺而成。由于“三明治”预制体中,功能层的密度为 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$,结构层密度为 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$,所以两侧的孔隙体积分数要远高于芯部,在两侧都沉积密实均匀的情况下,由于沉积碳的密度要高于纤维的密度,因而两侧的密度要高于芯部。

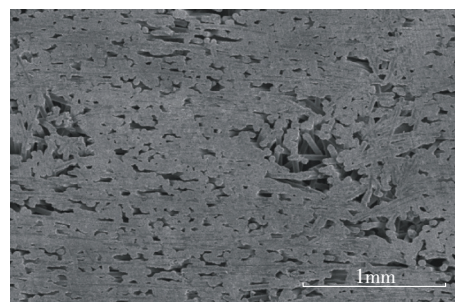
造成“三明治”结构 C/C 复合材料的开气孔率两侧高、芯部低的原因主要有2个方面:一方面,预制体芯部的开气孔率比两侧的开气孔率小;另一方面,更为重要的是芯部的纤维体积分数大,沉积的有效比表面积大,从而芯部沉积速率要高于两侧,芯部比两侧更容易致密,然后逐渐向外扩散;而且由于两侧的纤维体积分数小,气体孔隙通道大,使沉积不容易产生瓶颈效应及表面封孔现象。因此,芯部的开气孔率小于两侧的开气孔率。

2.3 微结构分析

“三明治”C/C刹车材料功能层(1#试样)SEM照片如图9,从图中可知,无论是功能层的表面,还是侧面,



(a) 表面



(b) 侧面

图9 “三明治”C/C刹车材料的功能层SEM微观照片

Fig.9 SEM photos of functional layer of C/C aircraft brake disc with sandwich structure

都沉积得比较均匀致密。这主要是因为功能层采用的是碳纤维全网胎针刺毡结构,使得功能层的预制体结构比较均匀,热解碳也随之均匀沉积,因此就保证了功能层的整体均匀性,从而有效地保证功能层在摩擦过程中保持性能稳定。另外,功能层的孔隙率较大,不易堵塞,从而有效缓解了一般针刺毡 C/C 刹车材料沉积过程中出现的瓶颈效应,进而避免了致密化过程需反复热处理和机械加工,从而缩短制备周期,降低生产成本。

功能层与结构层结合部位,即过渡层区域,它是整个材料结构中最脆弱的部分,如图 10 所示,整个过渡区

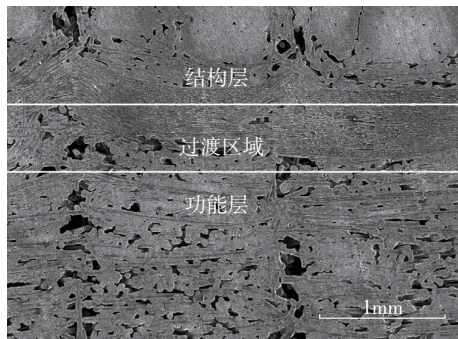


图10 “三明治”C/C刹车材料过渡层SEM照片
Fig.10 SEM photo of transition-layer of C/C aircraft brake disc with sandwich structure

域结合得较好,没有出现任何分层或裂纹现象,有效地保证了结构层和功能层组合结构的实现,保证了刹车盘能够有效传递刹车力矩。

“三明治”C/C 刹车材料结构层 SEM 照片如图 11(a)所示,结构层是一般三维针刺毡结构。无论是网胎区还是无纬布的束内都沉积得非常致密,有效地消除了一般结构的瓶颈效应,这主要是因为中间结构层纤维体积分数较两侧功能层的大,沉积的有效比表面积大,沉积速率快;而两侧的功能层孔隙较大,不易堵塞。由图 11(b)可知,“三明治”C/C 刹车材料结构层中的胎网层结构和功能层中的胎网层结构一样,沉积碳较致密,整体结构较均匀。图 11(c)显示在“三明治”C/C 刹车材料结构层中的无纬布束内,碳纤维周围的热解碳沉积得比较致密,孔隙较少。

如图 12 所示,一般针刺毡结构的 C/C 刹车材料的表面孔隙相对较少,沉积得比较致密;而芯部沉积效果相对较差,残留的孔隙相对较多较大。对比结果表明,采用“三明治”预制体结构能够有效地克服一般针刺毡结构预制体致密化过程中出现的瓶颈效应。

3 结论

本研究设计了一种“三明治”型的 C/C 刹车材料的

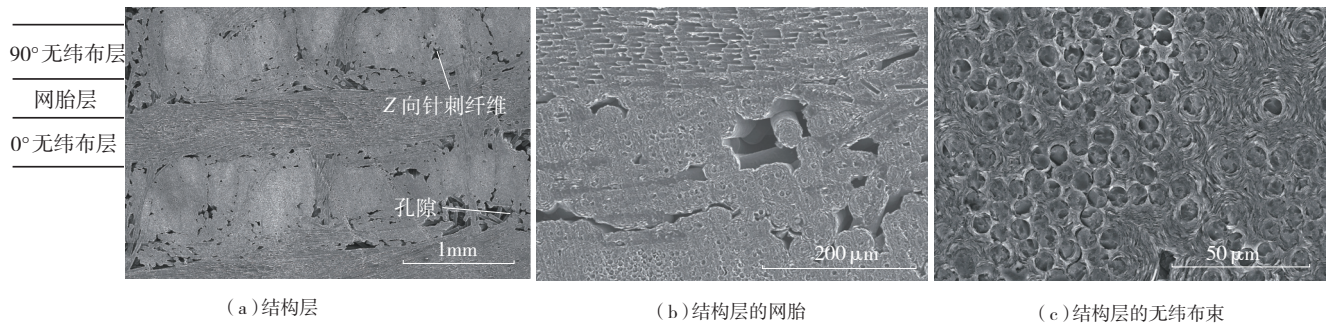


图11 “三明治”C/C刹车材料的结构层SEM微观照片
Fig.11 SEM photos of structure layer of C/C aircraft brake disc with sandwich structure

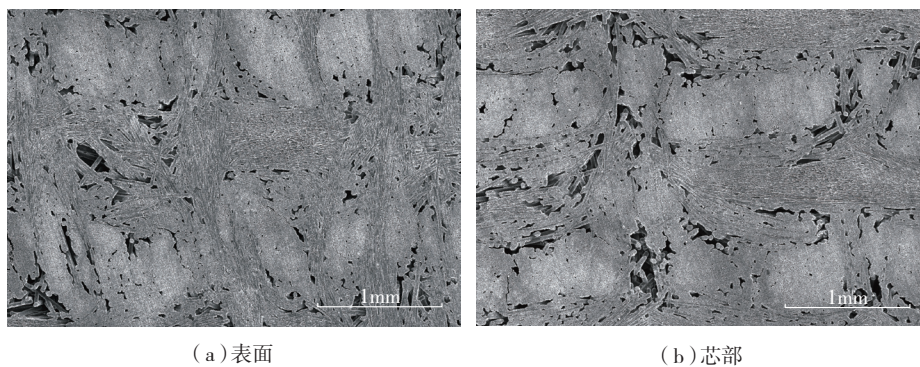


图12 一般针刺毡结构C/C刹车材料的SEM微观照片
Fig.12 SEM photos of traditional needed C/C aircraft brake disc

预制体结构,并研究了这种“三明治”预制体结构对 C/C 刹车材料 CVI 工艺的影响,得出如下结论。

(1) 采用“三明治”预制体结构制备 C/C 复合材料,其预制体结构比一般针刺毡结构更易于 CVI 致密化,可以有效地消除 CVI 瓶颈效应,产品密度高,密度更加均匀。

(2) 采用“三明治”预制体结构制备 C/C 复合材料时,可采用 CVI 方法一次性致密,无需中间热处理、加工等步骤,有效缩短生产周期 55%,降低 CVI 生产成本 55%,降低预制体成本约 43%,更加有利于 C/C 刹车盘的工业化生产。

参考文献

- [1] Fitzer. The future of carbon-carbon composite. Carbon, 1987, 25(2):163-172.
- [2] Foulds W T. Carbon/carbon disc brakes made in record time. Advanced Composites Bulletin, 1994, 12(3): 63-67.
- [3] 陈志军. 飞机刹车装置用炭/炭复合材料的发展现状. 新型炭材料, 1986(3): 29-33.
- [4] 郭正, 赵稼祥. 炭/炭复合材料的研究与发展. 硅酸盐学报, 1994, 22(3): 259-269.
- [5] 杨爱玉, 王者辉. 国外炭/炭飞机刹车片预制体制造技术. 航天工艺, 1998(3): 42-47.
- [6] 苏君明, 法国炭/炭、陶瓷/陶瓷复合材料的现状与进展. 炭素, 1991, 4(3): 27-41.
- [7] 陈腾飞. 碳纤维坯体结构及增密方式对炭/炭复合材料界面及性能的影响研究[D]. 中南工业大学, 2003.
- [8] 陈腾飞. 航空刹车用 C/C 复合材料坯体结构的研究. 矿业工程, 2002, 22(3): 69-71.
- [9] Evans M J, Fisher R, Williams K A. Ultra-high performance carbon composites. USP 5503893[P], 1996.
- [10] Rolry. Process for manufacturing homogeneously needled three - dimensional structure of fibrous material. USP 4790052[P], 1998.
- [11] Snyder D R, Thompson W D. Method and apparatus for manufacturing disc brakes. USP 5686117[P], 1997.
- [12] Sheehan P W, Liew R S-H. Brake disk having a functional gradient Z-fiber distribution. USP5908792[P], 1999.
- [13] Bazshushtarl A, Moms E L. Carbon fiber reinforced carbon/carbon composite and method of its manufacture. USP 586941[P], 1999.
- [14] Sheehan P W, Liew R S-H. Process for forming fibrous structures with predetermined Z-fiber distribution. USP 6237203[P], 2001.
- [15] 张伟刚. 化学气相沉积—从烃类气体到固体碳. 北京: 科学出版社, 2007.
- [16] 白瑞成, 李贺军, 付业伟, 等. 预制体孔隙结构对 ICVI 炭/炭复合材料制备工艺的影响. 碳素技术, 2005, 24(3): 24-27.
- [17] Zhang W G, Huuttinger K J. Chemical vapor deposition of carbon from methane at various pressures, partial pressures and substrate surface/reactor volume ratios. Journal of Materials Science, 2001, 36: 3503-3510.
- [18] Hu Z J, Huuttinger K J. Influence of pressure, temperature and

surface area/volume ratio on the texture of pyrolytic carbon deposited from methane. Carbon, 2003, 41: 749-758.

[19] Hu Z J, Huuttinger K J. Influence of the surface area / volume ratio on the chemistry of carbon deposition from methane. Carbon, 2003, 41: 1501-1508.

(责编 小城)

(上接第 141 页)

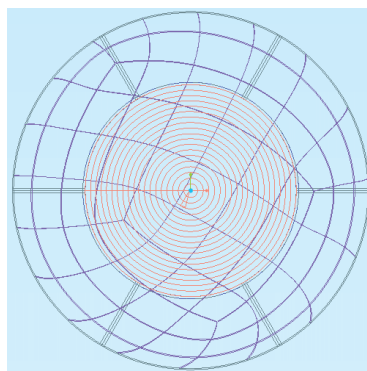


图8 中心圆区域刀具轨迹
Fig.8 Tool path in center area

4 结束语

本研究采用 Geomagic 软件对大型不规则椭圆回转面的采集数据点云进行处理,生成的实测曲面模型精度高,满足了配合型面的加工精度要求。利用 Pro/E 进行等距计算完全基于曲面法线,从而避免了原方法由于偏置带来的误差。通过分析加工曲面模型对于理论曲面的误差,准确量化地表示出零件的误差变形规律,为蒙皮表面的焊接成形质量的改进提供了参考。利用 Pro/NC 模块对加工曲面模型进行数控编程和加工仿真,生成了配合型面的标准数控加工程序,消除了对专用设备的依赖。基于 Geomagic Qualify 二次开发的曲面最佳匹配的优化算法是下一步研究工作任务的重点。

参考文献

- [1] 卢杰持,王春,钱名海. 航天大型蜂窝复合材料构件的配合型面加工技术. 机械工程学报, 1999, 35(1): 65-67.
- [2] 王春,温圣,王永青. 鞍点规划在不规则椭圆配对面加工处理中的应用. 计量技术, 2001, 327(11): 3-5.
- [3] 成思源,余国鑫,张湘伟. 逆向系统曲面模型重建方法研究. 计算机集成制造系统, 2008, 14(10): 1934-1938.
- [4] 俞美芳,罗长浩. 应用 Geomagic 实现鞋楦的 NURBS 重构. 福建工程学院学报, 2005, 3(6): 623-624.
- [5] 赵毅,王明辉. 基于 Geomagic Studio 的汽车连杆锻件逆向建模技术. 数字化设计, 2007, 10: 60-63.

(责编 泰山)