

用 CVI 增密技术制备航空刹车用 C/C 复合材料

汤中华, 邹志强, 熊 杰, 徐惠娟

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 以炭布与碳纤维薄毡交替成叠层, 采用针刺技术在垂直布面方向引入增强纤维, 制成准三维预制体, 在自行研制的热梯度 CVI 炉中制备了航空刹车用 C/C 复合材料; 采用偏光显微镜研究了沉积炭的显微结构. 研究结果表明: 该 CVI 炉可实现多试样同时沉积, 且位于料柱不同位置的试样密度分布较均匀; 对外径为 110 mm, 内径为 45 mm, 厚度为 15~20 mm 的试样, 在 80 h 内, 试样的平均密度可达 1.60 g/cm^3 , 炭的有效利用率可达 27%; 在料柱的不同位置以及同一试样中沿径向的不同位置, 沉积炭的显微结构都有所不同; 沉积炭的显微结构有粗糙层结构、带状结构以及光滑层结构; 通过工艺参数的优化, 可以得到以粗糙层结构为主的 C/C 复合材料.

关键词: 预制体; 热梯度 CVI; C/C 复合材料; 粗糙层结构

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9792(2002)04-0380-05

C/C 复合材料具有密度低、高温力学及热物理性能优异、摩擦磨损性能优良等特点, 是理想的航空刹车材料. 化学气相渗(CVI)是制备高性能 C/C 复合材料(包括高性能 C/C 复合刹车材料)中实现材料增密的首选办法. CVI 按预制体内部温度分布和气体与预制体接触方式, 可以分为均热法、热梯度法、压差法、压力脉冲法等, 但在工业上普遍采用的是均热法, 因为均热法不受产品形状与尺寸的影响, 易于实现工业化生产. 但其增密周期太长, 且要经过数次石墨化和机加工处理, 导致该过程效率降低和成本提高. 为了实现快速 CVI 增密, 进一步降低材料成本, 国内外一些学者致力于 CVI 新工艺的研究, 相继提出了压差-热梯度法(FCVI 工艺)^[1]、化学液气相渗(CLVI)^[2,3]等新工艺. 其中: 采用 FCVI 工艺能提高沉积速率, 缩短 CVI 增密周期, 但需要复杂的工装夹具, 且只能进行单试样 CVI 操作; 采用 CLVI 工艺致密化速率快, 但还只停留于理论研究和实验室研究阶段; 热梯度法是一种快速 CVI 工艺, 早期 C/C 复合材料的工艺研究大都采用热梯度法^[4,5]. 由于热梯度法适合制备中空的圆筒形工件, 可利用这一特点, 在自行研制的 CVI 炉中用定向流动热梯度 CVI 增密技术制备 C/C 复合刹车盘^[6]. 在此, 作者用定向流动热梯度 CVI 工艺制备了 C/C 复合材料, 并探讨用该工艺生产 C/C 复合刹车盘的可行性.

1 实验

1.1 实验装置

增密实验在自制的热梯度 CVI 炉中进行, 沉积室结构如图 1 所示, 其中箭头表示气体的流向. 可见, 在沉积过程中, 气体始终处于定向流动状态, 这样使得绝大部分的气体流经待沉积的碳纤维多孔预制体, 为提高原料气的利用率提供了有利条件. 热电偶测温点开始位于样品内侧, 通过一个带手柄的步

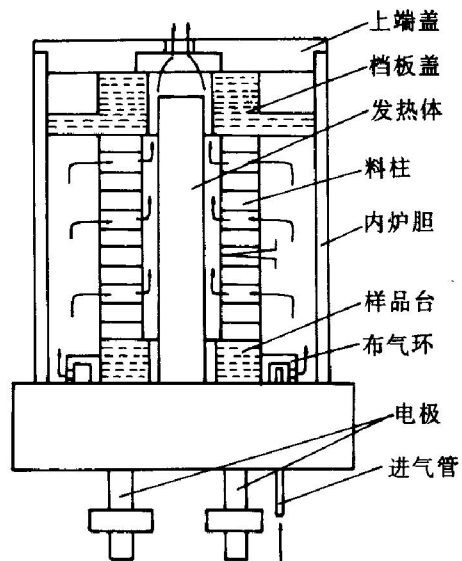


图 1 沉积室结构示意图

收稿日期: 2002-01-22

基金项目: 国家重点工业性实验项目(计高科(1998)1817)

作者简介: 汤中华(1968-), 男, 湖南衡阳人, 中南大学博士研究生, 从事 C/C 复合材料致密化研究.

移机构可使热电偶测温点逐渐离开样件内侧,这样就可以在整个沉积过程中 CVI 主反应区原位控温,热电偶所测量的温度始终是主反应区的温度;此外,在石墨内胆外还可根据需要进行加设不同的保温筒以调节温度梯度.这里所用的实验炉;对外径为 110 mm,内径为 45 mm,厚度为 15~20 mm 的试样,每炉可装料 10~15 盘.在沉积过程中电炉的常用功率范围为 4~9 kW^[7].

1.2 C/C 复合材料的制备

以炭布与碳纤维薄毡交替成叠层,采用针刺技术在垂直布面方向引入增强纤维,制备准三维预制体,样品尺寸规格为:外径 110 mm,内径 45 mm,高 15~20 mm.碳纤维所占的体积分数为 20%~45%,以丙烯(C₃H₆)为炭源气,以 H₂ 或 N₂ 为载气,所采用的 C/C 复合材料的制备工艺流程为:

预制体 → 高温预处理 → CVI 增密 → 热处理
→ 机加工 → C/C 复合材料.

1.3 显微结构与性能表征

采用 MeF3A 型光学显微镜对 C/C 复合材料的显微结构进行观察和分析.对自制样品,其显微结构分析取样示意图如图 2 所示.

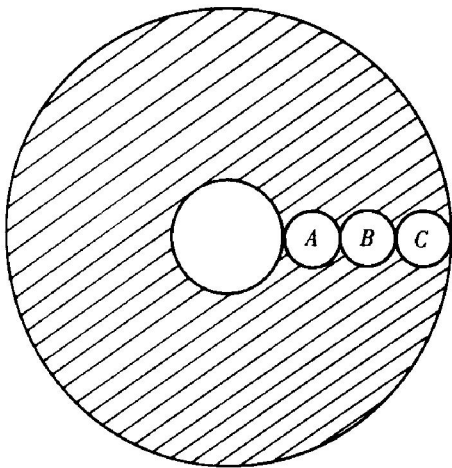


图 2 显微结构分析取样示意图

用 Rigaku-D/max-3C 型 X 射线衍射仪测算 C/C 复合材料的石墨化度,测试条件为:CuK_α 单色光辐射,硅作内标.

采用 JR-2 型激光导热仪测定试样的热导率,试样尺寸为 10 mm × 4 mm(直径 × 高),分平行和垂直 2 个方向(导热方向与摩擦面平行的称为平行,导热方向垂直于摩擦面的称为垂直).

摩擦磨损性能测试在国产模拟飞机刹车的 MM-1000 型摩擦试验机上进行,试环尺寸为:内径 75 mm,外径 53 mm,厚度 14~16 mm.

2 实验结果分析与讨论

2.1 致密化速率

图 3 所示为较低温度与较高温度下坯体的密度随沉积时间变化关系曲线.由于所采用的实验装置可实现整个沉积过程的原位控温,所以,可以通过改变热电偶的步移速度来改变沉积时间.图 3 中横坐标实际上对应的是热电偶的步移速度.可以看出,当沉积时间为 80 h(对应热电偶步移速度 0.375 mm/h),样品增密最快,平均密度从 0.56 g/cm³ 增至 1.60 g/cm³;超过 80 h 后,致密化速率显著降低,到 360 h 时接近自身的密度极限值.这是因为:在热梯度 CVI 过程中,坯体内总存在一个主沉积带(如图 4 所示),在此主沉积带的沉积初期,坯体透气性很好,过程受化学环节控制,温度越高、压力越大,反应速率越快.随着沉积的进行,此主沉积带的孔隙度愈来愈低,即透气性越来越差,过程转变为受扩散环节控制.化学气相沉积 C/C 复合材料不同于在自由表面的热解炭的沉积,反应气体在碳纤维骨架里扩散的难易程度决定样品致密化速率及最终所能达到的密度.从图 4 可以看到,当温度为 950 °C 时,样品最终所能达到的密度比温度为 850 °C 时的密度低.这是因为热梯度法不同于均热法,丙烯在超过 800 °C 以后已全部转化^[8].实验结果表明,当温度达到 850 °C 时沉积较快.当温度梯度相同时,起步温度越高,则主沉积带越宽,越不利于坯体的致密化.因为在此带内同样会形成瓶颈式孔隙,过早地封闭孔隙通道.

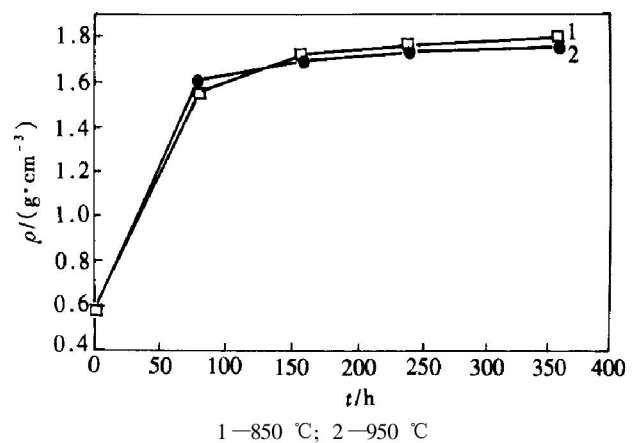


图 3 平均密度与沉积时间的关系

图 5 所示为炭收得率随沉积时间的变化曲线.可以看出,当沉积时间为 80 h 时,炭收得率 w 可高达 27%,随着沉积时间的延长,总炭收得率不断降低,当沉积时间为 360 h 时,尽管样品的平均密度最

高可达 1.80 g/cm^3 , 但总炭收得率仅为 7%. 这说明, 对定向流动热梯度 CVI 工艺, 在沉积初期, 原料气的利用率较高, 当增密至一定值后, 由于样件开孔率愈来愈低, 导致原料气的利用率也越来越低. 因此, 采用定向流动热梯度 CVI 工艺对预制体进行预沉积是很有利的, 而采用纯 CVI 工艺对预制体增密至较高的密度, 将浪费大量原料气体, 增加材料成本. 但达到相同的密度时, 采用定向流动热梯度 CVI 工艺增密仍然比用均热式 CVI 工艺增密快 1~2 倍.

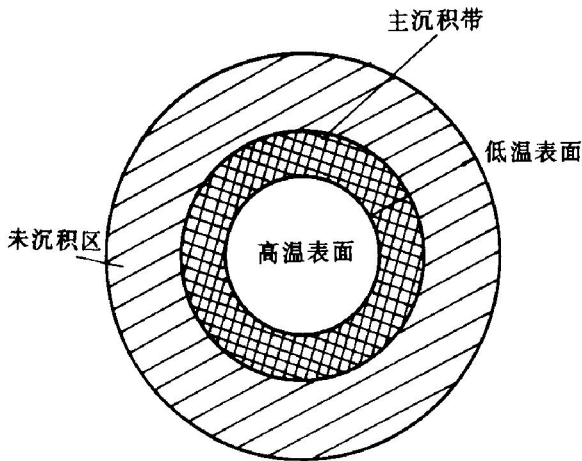


图 4 沉积带示意图

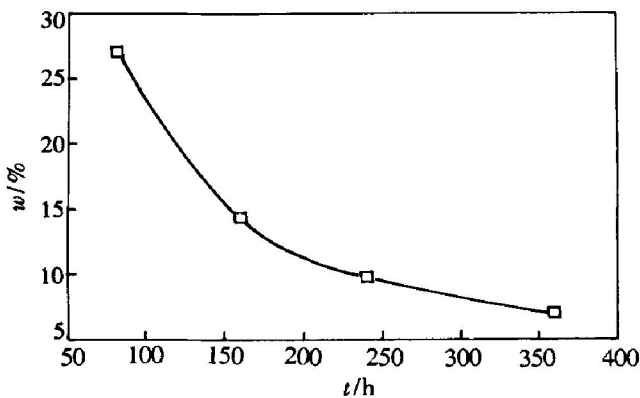


图 5 炭收得率 w 与时间的关系

2.2 C/C 复合材料的密度分布

将在本试验炉中经 CVI 增密得到的 10 个小炭盘经 $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ 石墨化与机加工处理, 测得各个炭盘的体密度, 如表 1 所示. 可以看出, 料柱两端炭盘的密度最低, 这是因为发热体上下端的温度比中间的要低; 再加上受通入炉内的冷气流的冲刷作用, 使得最下端坯体的实际沉积温度比控制温度更低. 总的来说, 本试验得到的各炭盘的密度分布比较均匀. 当然, 料柱中炭盘密度分布的均匀性除与温度密切相关外, 还与通气方式、气体的流量与炉内气氛压力有关, 通过工艺条件的优化, 可保证整个料柱上的炭盘满足密度分布均匀性要求.

表 1 炭盘的密度分布

编号	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	编号	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
1	1.73	6	1.76
2	1.79	7	1.76
3	1.79	8	1.81
4	1.76	9	1.74
5	1.77	10	1.73

2.3 显微结构

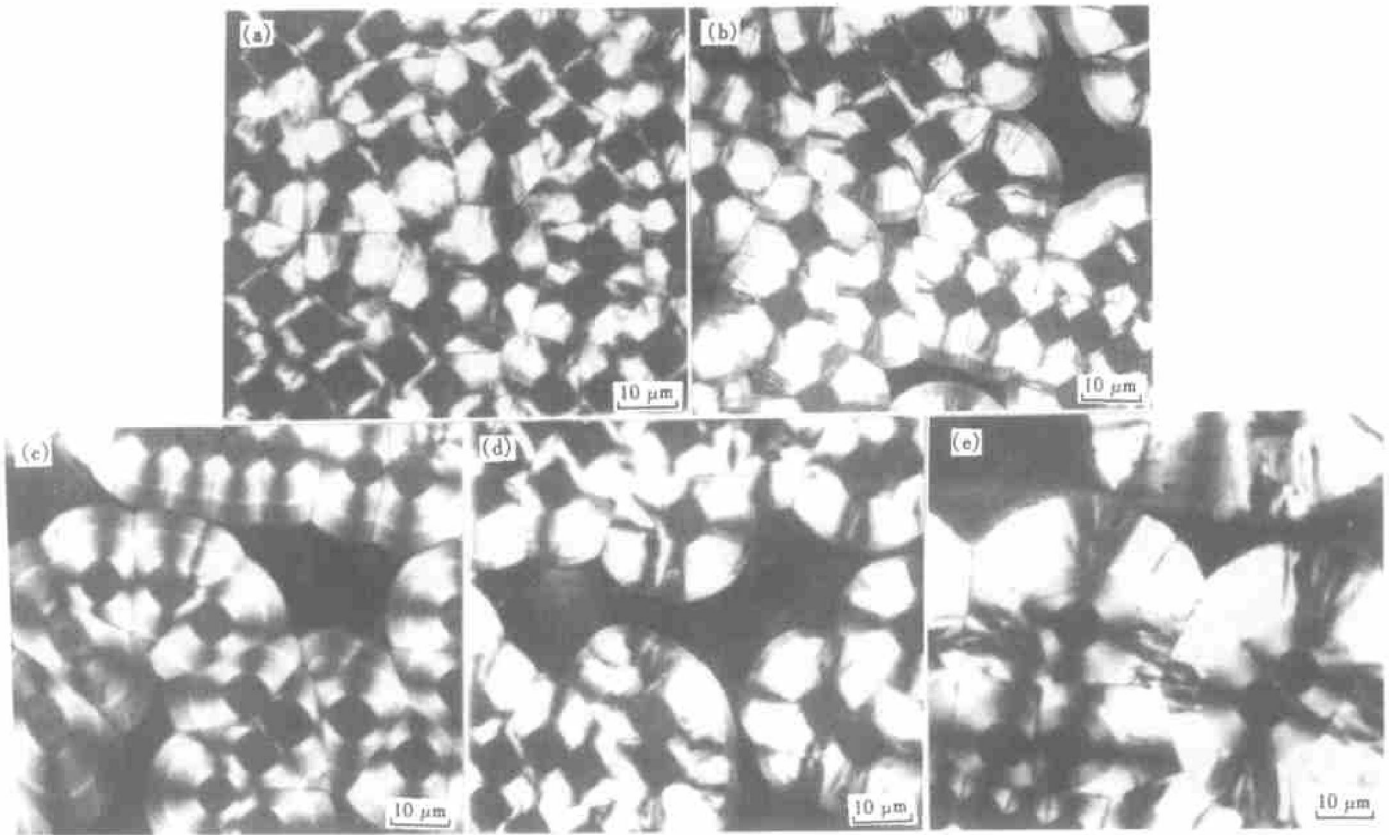
图 6 所示为在本试验中经 CVI 增密得到的样品的偏光显微结构. 其中图 6(a) 所示为粗糙层结构, 图 6(b) 所示为带状结构 (banded structure), 且以粗糙层结构为主; 图 6(c) 所示主要为光滑层结构, 粗糙层 (图中较亮的窄带) 只占极少部分; 图 6(d)、图 6(e) 所示分别为料柱顶部和底部盘内侧位置样的偏光显微结构. 可以看出, 沿样品的径向, 从内至外的结构变化是粗糙层结构 (RL) \rightarrow 带状结构 \rightarrow 光滑层结构 (SL); 在不同的料柱位置, 材料的显微结构有所不同, 图 6(d)、图 6(e) 所示均为带状结构, 但各带的分布和宽度均有所不同. 图 6(d) 中粗糙层结构带较宽, 且紧挨着纤维; 图 6(e) 中粗糙层位于纤维的外围, 中间夹有一圈颜色较暗的结构. 这种较暗的带应是光滑层结构^[9].

上述材料的结构呈现较复杂的情况, 这是由沉积的工艺条件决定的. 热梯度 CVI 炉中, 在料柱的径向存在较大的温度梯度与气体浓度梯度, 轴向上温度与气体浓度分布也不均匀. 在同一时刻, 不同区域的沉积环境不一样; 此外, 随着沉积的进行, 坯体的孔隙度逐渐降低, 气体的扩散通道变窄变少, 使得在不同时刻, 同一位置的沉积环境亦不一样. H. O. Pierson 认为^[5], RL 结构对沉积工艺条件十分敏感, 只有在很窄的范围内才能得到 RL 结构, 但通过工艺条件的优化, 可用热梯度 CVI 得到以 RL 结构为主的 C/C 复合材料. M. L. Lieberman 用热梯度法制备了含 RL 结构 90% 以上的 PAN 基碳毡/CVD 炭复合材料^[10].

2.4 C/C 复合材料的性能

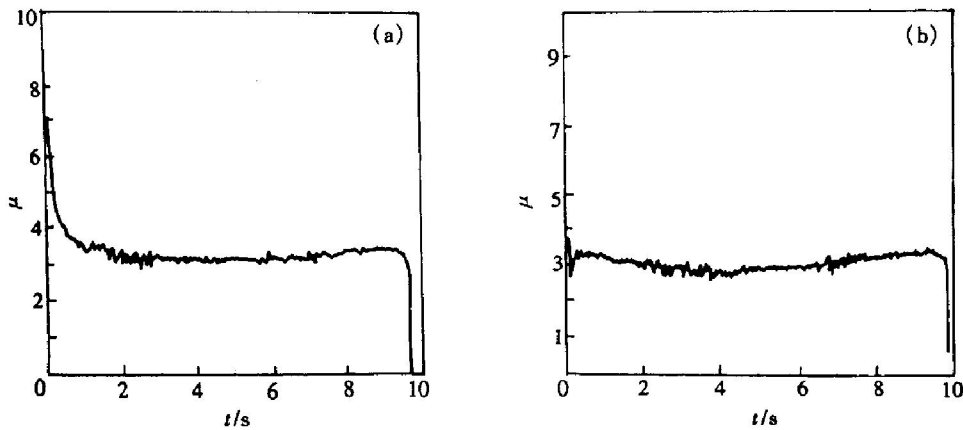
选用以 RL 结构为主的材料进行各项性能测试, 并列 Dunlop 样品的性能检测结果作为对比, 结果如表 2 所示. 其中: μ 为摩擦因数, S 为稳定系数.

通过比较可看出, 自制样的石墨化度略低于 Dunlop 样的石墨化度, 这可能是由于自制样的纤维较难石墨化; 自制样在垂直方向的导热率略高于 Dunlop 样的导热率, 这是因为一方面自制样的坯体通过针刺引入了一定量的 z 向纤维; 另一方面, 自制样的密度比 Dunlop 样的也略高. 就摩擦磨损性能而



(a) 一粗糙层结构; (b) 一带状结构; (c) 一光滑层结构;
(d), (e) 一分别为料柱顶部盘和底部盘内侧位置样偏光显微结构

图 6 自制 C/C 复合材料的偏光显微结构



(a) 一正常着陆; (b) 一超载

图 7 自制 C/C 复合材料的刹车性能曲线

表 2 C/C 复合材料的性能

材料来源	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	石墨化度 $\eta / \%$	热导率 $\lambda_1 / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	摩擦磨损性能				
				μ	S	线性磨损/ $(\mu\text{m} \cdot \text{面}^{-1} \cdot \text{次}^{-1})$	质量磨损/ $(\text{mg} \cdot \text{面}^{-1} \cdot \text{次}^{-1})$	
自制样	1.79	77.9	54.8	正常	0.33	0.63	1.48	17.3
				超载	0.31	0.70	1.05	44.12
Dunlop 样	1.76	85.3	49.0	正常	0.33	0.65	0.60	2.69
				超载	0.32	0.50	3.13	55.04

言, 自制样与 Dunlop 样基本相当. 图 7 所示为自制样的刹车性能曲线, 可以看出, 不管在正常着陆还是在超载条件下, 自制样的刹车性能曲线平稳, 无振动、拖尾现象; 在超载条件下, 摩擦因数仍较高. 可见, 采用定向流动热梯度 CVI 工艺, 通过工艺参数的优化, 完全能够制备出摩擦磨损性能优良的航空刹车用 C/C 复合材料.

3 结 论

a. 用定向流动热梯度 CVI 工艺制备航空刹车用 C/C 复合材料具有生产周期短, 炭收得率高、能耗少、设备投资低、易于工业推广等优点, 该工艺尤其适用于对多孔预制体进行预沉积增密.

b. 采用本工艺可实现沉积温度原位可控和温度梯度的调节, 便于对沉积速率和沉积炭的显微结构进行调节.

c. 样件密度分布较均匀, 但结构变化较复杂, 在料柱的不同位置以及同一盘中沿径向的不同位置, 材料的显微结构都有所不同. 通过工艺参数的优化, 可以得到以 RL 结构为主的 C/C 复合材料.

d. 采用定向流动热梯度 CVI 工艺可制备性能优

良的航空刹车用 C/C 复合材料.

参考文献:

- [1] Sundar V, Lackey W J, Freeman G B, *et al.* Fabrication of carbon-carbon composites by forced flow-thermal gradient chemical vapor infiltration[J]. *J Mater Res*, 1995, 10(6): 1469-1477.
- [2] Scaringella, David T, Connors J, *et al.* Method for densifying and refurbishing brakes[P]. US Patent: 5547717, 1996-08-20.
- [3] Bruneton E, Nancy B, Oberlin A. Carbon-Carbon composites prepared by a rapid densification process I: Synthesis and physicochemical data [J]. *Carbon*, 1997, 35(10): 1593-1598.
- [4] Granoff B, Pierson H O, Schuster D M. The effect of chemical vapor deposition conditions on the properties of carbon-carbon composites[J]. *Carbon*, 1973, 11: 177-187.
- [5] Pierson H O, Lieberman M L. The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers[J]. *Carbon*, 1975, 13: 159-166.
- [6] 邹志强, 熊杰, 汤中华, 等. 用于盘形多孔性工件增密的化学气相沉积的方法及装置[P]. 中国专利: 00114790.0, 2000-07-18.
- [7] 邹志强, 汤中华, 熊杰. 用热梯度式 CVD 增密技术制造 C/C 复合刹车盘[J]. *新型炭材料*, 2000, 15(2): 22-27.
- [8] McAllister P, Hendricks J F, Wolf E E. The infiltration of carbon fiber belts and composites by pyrolytic carbon deposition from propylene[J]. *Carbon*, 1990, 28(4): 579-588.
- [9] Barry G. Kinetics of graphitization of carbon felt/carbon matrix composites[J]. *Carbon*, 1974, 12: 405-416.
- [10] Lieberman M L, Curlee R M, Braaten F H, *et al.* CVD/PAN felt carbon-carbon composites [J]. *J Composite Materials*, 1975, 9: 337-345.

Fabrication of carbon-carbon composites for aircraft brakes by directional flow thermal gradient chemical vapor infiltration

TANG Zhong-hua, ZOU Zhi-qiang, XIONG Jie, XU Hui-juan

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The carbon cloth and carbon fiber felt are laminated alternately and then needled to prepare the porous carbon/carbon preforms, from which the carbon/carbon composites for aircraft brakes are fabricated by the thermal gradient CVI process. Furthermore, the microstructure of the material is studied by polarized light microscopy. The results show that the process allows simultaneous infiltration of multi to preform per run. Porous carbon-carbon preforms, 110 mm × 45 mm × (15~20) mm can be densified in a one-cycle. Uniform carbon-carbon disks with the average density of more than 1.60 g/cm³ are obtained in 80 h. The precursor utilization efficiency can be as high as 27%. It is also found that the microstructure of pyrocarbon matrix varies from rough laminar structure to banded structure to smooth laminar structure along the radial of the disk. And it also varies along the height of the disk column. Through optimizing the infiltration conditions, carbon-carbon composites in which the rough laminar microstructure predominates can be obtained.

Key words: preform; thermal gradient CVI; carbon/carbon composites; rough laminar microstructure