

正压化学气相沉积工艺炭/炭复合材料飞机刹车盘制备

Manufacture of C/C Composites Aircraft Brake Disc by
Atmosphere Chemical Vapor Deposition Process

姜海, 李东生, 吴凤秋

(北京百慕航材高科技股份有限公司, 北京 100095)

JIANG Hai, LI Dong-sheng, WU Feng-qi

(Baimtec Material Co., Ltd., Beijing 100095, China)

摘要: 通常所称的化学气相沉积(CVD)工艺都是在真空状态下进行的(V-CVD)。正压化学气相沉积工艺(以下简称:A-CVD)的沉积过程是在高于一个大气压力下进行的,所需的设备造价相对于V-CVD更便宜且易于维护。采用A-CVD工艺制造的短纤维预制体炭/炭复合材料刹车盘经惯性台试验验证,其平均摩擦系数达到0.417(50次刹车试验结果),而且在室温自然条件下放置24h后,摩擦系数基本保持不变。

关键词: 炭/炭复合材料;工艺;性能

中图分类号:TB332 文献标识码:A 文章编号:1001-4381(2010)07-0034-04

Abstract: Normal chemical vapor deposition (CVD) process all be carried out in vacuum state (V-CVD). The process of atmosphere chemical vapor deposition process (A-CVD) is carried out in a pressure of exceeding atmospheric pressure. The equipment of A-CVD process needed is more cheaper and ease to maintenance compare to the V-CVD process. The dynamometer testing results of random fiber preform C/C composite brake discs, densified by A-CVD process, showed that the average friction coefficient reached 0.417(results of 50 stops) and the coefficient among the testing was steady including after leave it at room temperature condition 24 hours.

Key words: C/C composite; process; performance

自从20世纪70年代英国DUNLOP公司首先将高性能炭/炭复合材料成功应用于飞机刹车装置上后,针对炭/炭复合材料生产的关键技术CVD工艺的研究,就一直是各国专家关注的焦点^[1]。各种快速CVD工艺的专利^[2,3]以及炭/炭复合材结构、性能的研究文献大量涌现。但成功应用于生产的只有真空状态下的CVD工艺,包括等温等压CVD工艺及温度梯度CVD工艺等^[4-6]。

试验室状态下的A-CVD工艺也很早就被使用,沉积设备使用的是小型的管式炉,试验目的是研究炭/炭复合材料的微观结构特点。但是将A-CVD工艺用于炭/炭复合材料飞机刹车盘制造的研究至今鲜见报道。

本工作成功研发出可以用以批生产的A-CVD炉以及尾气处理系统,并对短纤维预制体经A-CVD沉积的炭/炭复合材料的力学性能、微观结构及摩擦磨损性能进行了分析对比。

1 设备及炭材料制备

1.1 设备

图1是A-CVD设备结构示意图。此设备主要有如下部分组成:炉体、沉积室、吊装系统、进气及排气系统、供气系统(包括:质量流量计及比例控制阀)、电阻加热系统、电气控制系统、尾气处理系统等组成。

从图1可以看出,A-CVD工艺也是一种等温等压CVD。其工作原理是通过控制系统将一定比例的丙烯及氮气送入沉积室内。氮气作为载气,丙烯气体作为碳源气体,在一定温度和压力下,碳氢气体分子在被加热了的纤维基体表面发生裂解沉积出炭。沉积后的废气通过排气管送入尾气处理系统进行处理并排放。由于是自然排气,所以沉积室内压力始终保持高于一个大气压,其压差 ΔP 可以通过改变进气量和排气速度来进行适当的控制。

该设备的尾气处理系统无动力驱使,气体自然排

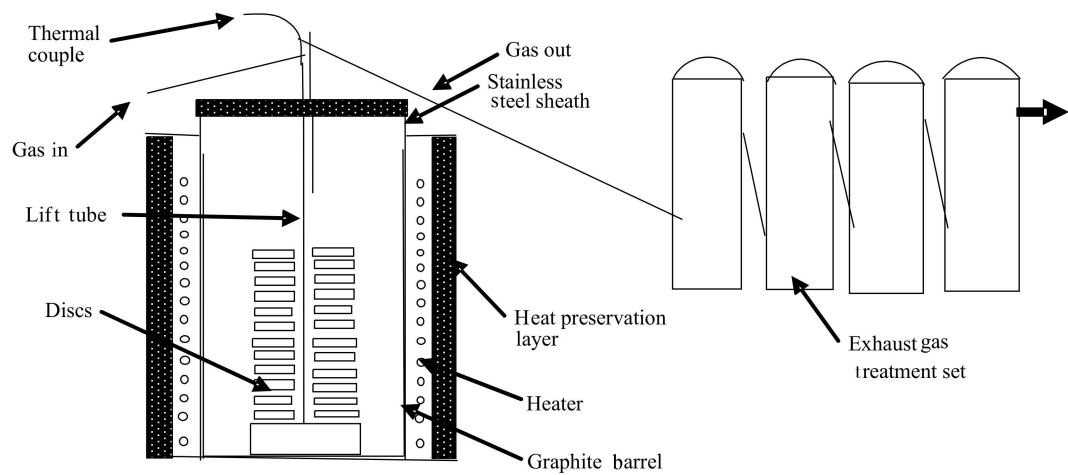


图 1 A-CVD 炉结构示意图

Fig. 1 The sketch map of A-CVD furnace

放。它共由 4 级过滤组成: 空冷(使尾气中的大分子首先沉积)、油滤(用油泵将混合油喷成雾状, 然后让尾气通过油雾, 使尾气中的有机物融入油中并沉淀下来)、丝网过滤(使跟随尾气一同出来的部分油雾沉淀)、活性炭过滤(吸收尾气中没有融入油的部分化合物)。图 2 为正压炉外观照片, 图 3 为尾气处理装置外观。



图 2 正压炉

Fig. 2 Appearance of A-CVD furnace



图 3 尾气处理部分

Fig. 3 Equipment of exhaust gas treatment

CVD 增密; 因为没有真空系统及中频感应电源系统, 因此维护成本低。

该设备目前已成功应用于国产 MD-90 飞机炭/炭刹车盘的制造。生产过程中通过对比发现其排放的尾气异味明显低于真空 CVD 设备。

1.2 炭材料制备

(1) 预制体采用自制短纤维预制体, 纤维体积分数 40%、树脂含量 35%、密度 1.10g/cm^3 ;

(2) 氮气自制, 含氮量 $\geq 99.5\%$;

(3) 微观结构分析材料, 为对比不同工艺下的材料的微观结构, 采用 V-CVD 工艺及 A-CVD 工艺混合增密, 即先采用 V-CVD 工艺增密 200h, 再采用 A-CVD 工艺将密度增加至 1.65g/cm^3 ;

(4) 力学性能分析材料, 采用 MD-90 飞机用短纤维预制体, 用 A-CVD 工艺及 V-CVD 工艺分别增密, 材料密度 1.65g/cm^3 ;

(5) 摩擦磨损性能试验炭盘按日本 T-4 军用教练机的尺寸制造, 具体尺寸见图 4~5。摩擦磨损试验由 KAYABA 公司负责。T-4 飞机刹车盘副采用的 3 动 2 静每套 7 个盘组成。

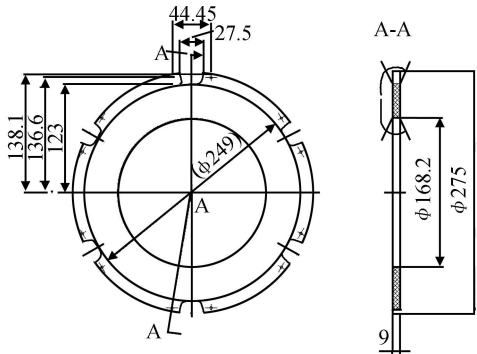


图 4 T-4 动盘尺寸

Fig. 4 T-4 Rotor disc drawing

A-CVD 工艺用设备的主要优点是所用设备的成本低。一台普通的电阻炉加以改造就可以用来进行

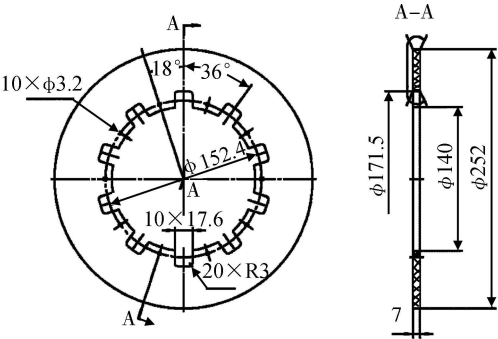


图 5 T-4 静盘尺寸
Fig. 5 T-4 stator disc drawing

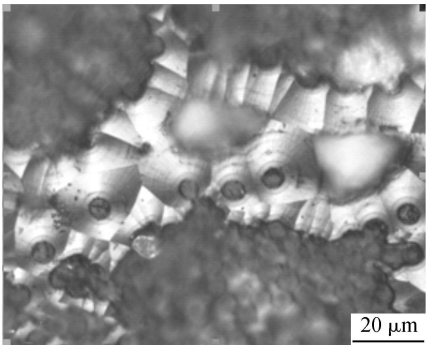


图 6 A-CVD 材料的偏光结构特征
Fig. 6 Polarized light micrographs of A-CVD materials

试验盘件采用 A-CVD 工艺进行增密, 最终密度为 $(1.65 \pm 0.01) \text{ g/cm}^3$ 。

2 实验结果分析及讨论

2.1 微观结构分析

作为摩擦磨损材料的炭/炭复合材料的微观结构, 国内外学者作了大量的研究, 基本认为理想微观结构为粗糙层结构(RL), 这种结构易于石墨化^[7]。图 6 为 A-CVD 材料在正交偏光显微镜下的彩色偏光照片。从图中不仅可以看出明显的“消光”现象, 而且沉积炭的生长锥特征也非常明显。图 7 为 A-CVD 工艺为主辅助少量真空 CVD 工艺得到的材料在正交偏光显微镜下的结构特征, 图中围绕碳纤维周围比较明亮的光环部分(图中箭头所指)为真空 CVD 沉积炭, 而 A-CVD 沉积炭在正交偏光下光学活性弱, 从中可以看出两种沉积炭有明显的差别。

2.2 力学性能分析

力学性能试验的方法标准见表 1。
拉伸强度试样尺寸: $150\text{mm} \times 10\text{mm} \times 5\text{mm}$, 数据计算参照 GB/T 1040;
抗压强度试样尺寸: $\phi 8\text{mm} \times 12\text{mm}$;
抗弯强度试样尺寸: $80\text{mm} \times 10\text{mm} \times 6\text{mm}$, 数据计算参照 GB/T 1042—1979;

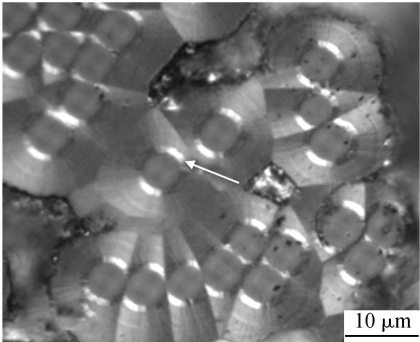


图 7 A-CVD 与 V-CVD 材料在偏光显微镜下的特征对比
Fig. 7 Contrast of A-CVD and V-CVD materials under optical microscopy

表 1 力学性能试验标准

Table 1 Mechanical properties testing standard and method

| Performance | Testing standard and method |
|----------------------|---|
| Tensile strength | $V = 5\text{mm/min}$ |
| Compression strength | GB/T 1448—1983 |
| Flexural strength | $R = 5\text{mm}, r = 2\text{mm}, L = 60\text{mm}, V = 5\text{mm/min}$ |
| Shear strength | $R = 5\text{mm}, r = 2\text{mm}, L = 30\text{mm}, V = 2\text{mm/min}$ |

层剪强度试样尺寸: $40\text{mm} \times 10\text{mm} \times 6\text{mm}$, 数据计算参照 GB/T 3357—1982。

为与国外同类产品进行对比, 取 MD-90 飞机现行使用的美国 ABS 公司生产的短纤维预置炭/炭材料, 同时进行测试。结果见表 2。

表 2 A-CVD 工艺炭材料力学性能及其对比

Table 2 Mechanical properties of A-CVD materials and comparison

| Material | Tensile | | Compression | | Flexural | | Shear/ | |
|-------------------------------|----------------|----------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | S/MPa | M/GPa | $S(\perp)/\text{MPa}$ | $M(\parallel)/\text{GPa}$ | $S(\parallel)/\text{MPa}$ | $M(\perp)/\text{GPa}$ | $S(\perp)/\text{MPa}$ | $M(\perp)/\text{GPa}$ |
| MD-90 (1.79g/cm^3) | 20.0 | 16.6 | 46.5 | 23.9 | 95.9 | 26.9 | 64.2 | 20.3 |
| A-CVD (1.65g/cm^3) | 18.7 | 25.3 | 69.5 | 29.6 | 65.0 | 20.6 | 54.7 | 17.4 |
| V-CVD (1.65g/cm^3) | 36.9 | 30.5 | 90.8 | 30.2 | 75.4 | 21.9 | 81.1 | 19.8 |

炭/炭复合材料的力学性能主要由预制体的组成以及沉积炭的结构决定的, 在预制体结构相同的前提

下,沉积炭的结构是决定力学性能的主要因素。主要有光滑层结构组成的沉积炭,由于其难以石墨化,因此其材料强度要高于粗糙层结构沉积炭^[8]。从表 2 的测试结果可以看出,采用同样的预制体时 A-CVD 工艺炭/炭材料的力学性能比 V-CVD 工艺低。这也说明两种沉积炭的结构不同,其中 A-CVD 工艺沉积炭以粗糙层为主。但 A-CVD 工艺沉积炭的力学性能与 MD-90 飞机用材料基本相当。这说明采用 A-CVD 工艺制造的炭/炭复合材料的力学性能可以满足大型商用飞机的使用要求。

2.3 摩擦磨损性能分析

摩擦磨损试验在日本 KAYABA INDUSTRY CO., LTD 公司 82 英寸(208.28cm)中型惯性试验台上进行,见图 8。惯性台实验采用非连续进行方式,一组实验完成后自然放置,以观察盘件在自然环境吸潮后,摩擦性能的变化情况。所有试验内容分 6 次完成。

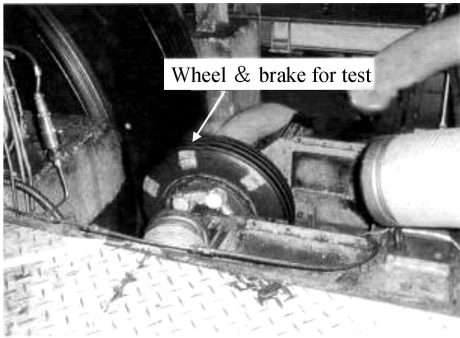


图 8 日本 KAYABA 公司惯性试验台外观
Fig.8 Dynamometer test set-up, KAYABA, Japan

按以下条件进行 50 次正常着陆条件下的刹车实验。

吸收能量: 2.71MJ; 刹车压力: 调节压力使刹车减速率达到 3.05m/s^2 ; 开始温度: 每次测试开始时静盘温度要求小于 60°C ; 刹车作用速度: 181.1km/h ; 惯性试验台惯量: 21.04kN 。

图 9 为 A-CVD 工艺炭盘 50 次刹车实验摩擦系数统计,图 10 V-CVD 工艺炭盘 50 次刹车摩擦系数统计。

50 次试验 6 次完成,试验只在白天进行,晚上自然放置。

试验结果表明:短纤维预制体 A-CVD 工艺制造的 T-4 飞机刹车盘副,平均摩擦系数达到 0.417。这一数值超过 T-4 飞机现用美国 Honeywell 公司产品的 40%,并且摩擦系数非常稳定(见图 8),偏差值仅为 ± 0.023 。50 次刹车实验中的第 5, 14, 25, 31, 38 及 44

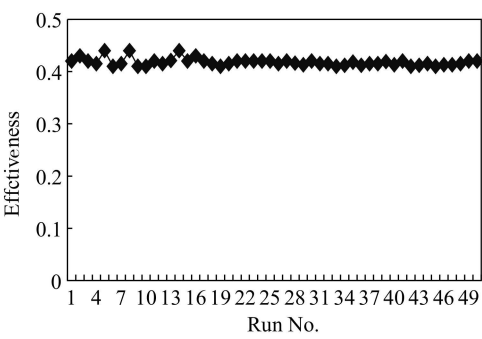


图 9 A-CVD 工艺炭盘摩擦系数统计
Fig. 9 A-CVD carbon brake, effectiveness vs run No.

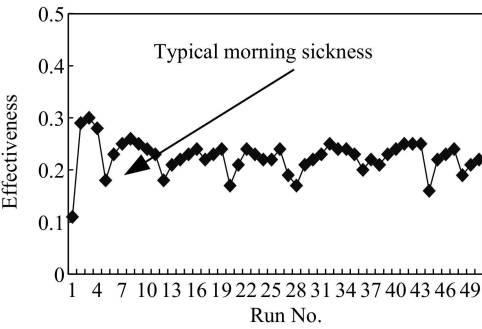


图 10 V-CVD 工艺炭盘摩擦系数统计
Fig. 10 V-CVD T-4 carbon brake, effectiveness vs run No.

次为室温自然放置后的首次刹车,从统计结果可以看出,摩擦系数没有明显的变化。从图 9 的结果可以看出,刹车盘在放置一段时间再进行刹车时,V-CVD 工艺制造的炭盘的摩擦系数从平均 0.25 下降到 0.113,出现典型的“晨后”现象,国外将此现象称为“Morning Sickness”。从表 4 的试验结果可以看出,短纤维预制体 A-CVD 工艺炭盘的 50 次刹车试验的平均磨耗量为 $7.37 \times 10^{-4}\text{mm}/(\text{面} \cdot \text{次})$ 。比 V-CVD 工艺炭盘的磨耗量($5.5 \times 10^{-4}\text{mm}/(\text{面} \cdot \text{次})$)偏高。

3 结论

- (1) A-CVD 工艺设备简单、成本低且易于维护。
- (2) A-CVD 工艺增密的炭材料的力学性能低于 V-CVD 材料,但与 MD-90(美国 ABS 公司生产)飞机用材料相当,采用这一工艺生产的炭/炭复合材料可以满足大型商用飞机的需要。
- (3) 短纤维预制体 A-CVD 工艺生产的炭/炭刹车盘 50 次平均摩擦系数达到 0.417,而且在室温自然条件下放置 24h 后,摩擦系数没有明显变化。

当 D-V 中 D 的含量达到 18.1% 时, 其对 *E. coli* 的最低抑菌浓度为 $750\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而对 *S. aureus* 的最低抑菌浓度则降到为 $120\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 表现出优良的抗菌性能。

从表 1 还可以看出, D-V 对 *S. aureus* 的抗菌效果比对 *E. coli* 的好。这是因为 *E. coli* 是革兰氏阴性菌, 而 *S. aureus* 是革兰氏阳性菌, 从细胞壁结构来看, 革兰氏阳性菌具有比革兰氏阴性菌厚得多的肽聚糖细胞壁, 但其结构粗糙, 很难阻止小分子扩散, 而革兰氏阴性菌比革兰氏阳性菌的细胞壁更复杂, 且有一层像筛子一样的荚膜, 抗菌活性物质很难越过荚膜^[11]。因此, D-V 对 *S. aureus* 比对 *E. coli* 的抗菌活性更好。

3 结论

(1) 通过离子交换法制备了 D-V, 红外和 X 射线衍射检测结果证实制备成功, 且 D-V 的层间距随着 D 含量的增加而增大。

(2) D-V 中 D 的热分解起始温度都大于 240℃, 具有良好的热稳定性; Na-V 为片状结构, 粒子之间相互缠绕在一起; 而 D-V 的表面则显示出不规则的形状; 随着 D-V 中 D 含量的增加, 其 Zeta 电位越来越正, 比表面积越来越大。

(3) 随着 D-V 中 D 含量的增加, 抗菌活性逐渐增强, D-V 中 D 含量为 19.7% 的样品对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的最低抑菌浓度分别为 $720\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 显示出良好的抗菌效果。

参考文献

[1] TAN S Z, DING L C, LIU Y L, et al. Synthesis and antibacterial activity of new layered perovskite compounds, $\text{Ag}_x\text{Na}_{(2-x)}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18(1): 85– 88.

[2] ZHANG L Z, YU J C, YIP H Y, et al. Ambient light reduction strategy to synthesize silver nanoparticles and silver-coated TiO_2

with enhanced photocatalytic and bactericidal Activities [J]. Langmuir, 2003, 19(24): 10372– 10380.

[3] HERRERA P, BURGHARDT R C, PHILLIPS T D. Adsorption of Salmonella enteritidis by cetylpyridinium-exchanged montmorillonite clays [J]. Veterinary Microbiology, 2000, 74(3): 259– 272.

[4] TAN S Z, ZHANG L L, XIA L Y, et al. Structure and antibacterial activity of new layered perovskite compounds [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(2): 257– 261.

[5] LEBARON P C, WANG Z, PINNAVAIA T J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview [J]. Applied Clay Science, 1999, 15(1– 2): 11– 29.

[6] XU J, LI R K Y, XU Y, et al. Preparation of poly (propylene carbonate) / organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(4): 881– 888.

[7] TJONG S C, MENG Y Z. Preparation and characterization of melt-compounded polyethylene / vermiculite nanocomposites [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2003, 41(1): 1476– 1484.

[8] DEL R-P-C F J, PONCELET G. Microporous 18Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization [J]. Microporous and Mesoporous Materials 2000, (37): 313– 327.

[9] 谭绍早, 张葵花, 李笃信, 等. 季磷盐改性蒙脱土的制备及性能 [J]. 中南大学学报, 2006, 37(2): 280– 285.

[10] 中国科学院贵阳地球化学研究所. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1978. 280– 284.

[11] 王艳萍, 赵虎山. 化妆品微生物学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002. 24– 27.

基金项目: 国家自然科学基金(20871058, 20676049, 20971028); 省部产学研合作项目(2007B090400105, 2008A010500005)

收稿日期: 2010-01-05; 修订日期: 2010-05-15

作者简介: 蔡祥(1979—), 男, 博士后, 从事抗菌功能材料研究, 联系地址: 暨南大学化学系(510632), E-mail: silverfoxisx@163.com

通讯作者: 谭绍早(1966—), 男, 博士, 研究员, 主要从事杂化材料、高分子合成与改性等方面研究, E-mail: tanshaozao@163.com

(上接第 37 页)

参考文献

[1] 杨尊社, 王珏. 飞机 C/C 复合材料刹车盘的发展 [J]. 航空科学技术, 2001, (1): 28– 30

[2] ILAN G, ROBERT C, MORRIS N. Method of Rapidly Densifying a Porous Structure [S]. USA Patent: 5, 348, 774, 1994.

[3] MICHEL HOUDAYER, DANH TRAN-VAN. Process for the Densification of a Porous Structure [S]. USA Patent: 4, 472, 454, 1984.

[4] SAVAGE G. Carbon-Carbon Composites [M]. London: Chapman & Hall, 1993. 213– 215.

[5] THOMAS C R. Essentials of Carbon-Carbon Composites [M]. Great Britain Royalhoety of Chemistry, 1993. 114.

[6] LIEBERMAN M L, PIERSON H O. Composite materials [J]. Carbon, 1974, (12): 233– 241.

[7] SHIM Hong-shig, HURT ROBERT. Carbon crystal structure evolution in combustion by quantitative digital analysis of HRTEM fringe images [A]. 23rd Biennial Conference on Carbon [C]. State College, PA, US: 1997. 438– 439.

[8] AGNES OBERLIN. Review pyrocarbons [J]. Carbon, 2002, 40: 7– 24.

收稿日期: 2009-08-15; 修订日期: 2010-03-25

作者简介: 姜海(1961—), 男, 高级工程师, 硕士, 从事炭 / 炭复合材料方面研究, 联系地址: 北京 81 信箱 26 分箱(100095), E-mail: jh@baimtec.com