

C/C 复合材料表面硬度对 抗氧化性能的影响

Influence of Surface Hardness on Oxidation
Resistance of C/C Composite

吴凤秋, 张保法

(北京百慕航材高科技股份有限公司, 北京 100095)

WU Feng-qiu, ZHANG Bao-fa

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

摘要: C/C 复合材料使用后由于氧化表面硬度有不同程度的下降。经再次防氧化处理后, 测试了表面硬度及抗氧化性能。结果表明: 氧化后 C/C 复合材料试样的表面肖氏硬度为 HS70 时, 再次防氧化处理后, 其表面硬度增至 HS80, 在 700℃ 恒温静态氧化条件下, 氧化失重率分别为 0.44%/15h, 1.2%/22h, 其抗氧化性能最强。表面硬度为 HS40 的 C/C 复合材料试样, 距表层 1mm 深度范围内其硬度均低于基底, 再次防氧化处理后其硬度值从 HS40 增至 HS60, 其 700℃ 抗氧化性能最差, 氧化失重率分别为 3.93%/15h, 6.52%/22h。

关键词: C/C 复合材料; 肖氏硬度; 防氧化处理

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.10.017

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)10-0098-05

Abstract: The used carbon-carbon (C/C) composite softened on surface to different levels due to oxidation. The surface Shore hardness (HS) and oxidation resistance of the used C/C composite samples after anti-oxidation treatment were measured. The results show that the samples with the hardness of HS70 increased to HS80 after recoating, and the mass loss ratios were 0.44%/15h and 1.2%/22h after oxidized at 700℃ in air. The surface layer within 1mm was softer than the substrate for the oxidized C/C composite sample with the hardness of HS40, and the hardness increased from HS40 to HS60 with a mass loss ratios of 3.93%/15h and 6.52%/22h at 700℃ in air after recoating.

Key words: C/C composite; Shore hardness; anti-oxidation treatment

C/C 复合材料密度低、比强度高、比模量高、摩擦因数稳定、线膨胀系数低、热导率高, 耐烧蚀性能、摩擦性能和抗热震性能良好, 尤其在 2000℃ 以上, 仍能保持其高强度, 是目前新材料领域重点研究和开发的一种新型超高温结构材料。因此, C/C 复合材料自 1958 年问世以来, 至今仍是战略导弹端头结构和固体火箭发动机的喷管的首选材料, 并且在航空刹车领域以及热场结构材料领域得到了应用。然而, C/C 复合材料起始氧化温度为 370℃, 温度超过 500℃ 氧化速率明显加快, 使其力学性能明显降低, 导致 C/C 复合材料毁灭性的破坏, 限制了其在高温下的使用^[1-6]。

随着 C/C 复合材料飞机刹车盘的国内应用市场不断扩大, C/C 刹车盘的生产研制竞争也日趋激烈, 其中除了缩短化学气相沉积(CVD)生产工艺周期, 改善沉积炭的结构, 降低生产成本等要求外, 制造抗氧化性好、价格低廉、工艺简单、耐潮湿以及环保的防氧化

涂层也是国内各 C/C 刹车盘生产厂家竞争的焦点之一^[7-9]。对 C/C 刹车盘进行有效的氧化防护, 一方面保证非摩擦部分不受氧化气体侵蚀, 维持 C/C 刹车盘的整体结构和力学性能, 保证 C/C 刹车盘的正常使用; 另一方面, 在 C/C 刹车盘到达使用寿命(一般 2000 次左右或更高), 即 100% 磨损条件下, 还可以将 C/C 刹车盘翻新利用, 将两个 100% 磨损盘(动盘或静盘)加工组合成二合一 C/C 刹车盘, 重新进行防氧化并加以使用, 节省 C/C 刹车盘的生产制造成本, 增强企业在市场上的竞争能力。而判断 C/C 刹车盘是否可以二次利用必须依据其非摩擦部位的氧化程度决定, 而氧化程度除了跟 C/C 刹车盘的内外径尺寸的变化有关之外, 还跟材料的表面硬度密切相关。

对于 C/C 复合材料成品, 经实验或外场使用后, 其表面硬度与其氧化损害的程度有着密切的关系。其表面的氧化程度, 除了目测和尺寸测量之外, 另一重要

的衡量手段就是测量材料的表面硬度。目测和尺寸测量一般适用于氧化较为严重的情况,即 C/C 复合材料表面有明显烧蚀,如表面起毛,出现氧化孔洞以及材料因为氧化发生尺寸改变的情况。而硬度的测量,可以很直观地从 C/C 复合材料力学性能的变化体现其被氧化的程度,不仅适用于 C/C 复合材料氧化较为严重的状况,同样也适用于氧化程度较轻微的状况。该方法弥补了目测和尺寸测量这两种方法对氧化程度评估的局限性。一般来说,硬度越低,C/C 复合材料氧化越严重。

本工作研究了氧化后不同表面硬度的 C/C 复合材料在进行再次防氧化处理后,氧化失重率与硬度的关系,并对材料结构形貌进行了显微观察,确定了 C/C 复合材料的硬度与其烧蚀深度及抗氧化性能的关系。

1 实验方法

选取内径表面硬度分别为 HS40, HS50, HS60, HS70, 对应试样编号依次为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] 的已飞行使用过的法国米歇尔 A320 C/C 刹车盘,所有刹车盘使用前均作过防氧化处理,在 C/C 刹车盘内径分别切取 15mm×15mm×15mm 试样,分成三组。第一组对其表面进行防氧化涂层处理^[10,11],分别测试各试样在静态空气中,700℃,15h 和 22h 的氧化失重率,并测试氧化后的硬度,所用的硬度计为 Rex Gauge Co. 笔式肖氏硬度计;第二组分别测量不同硬度试样,由表面向基底 0.1~1.5mm 深度硬度相应变化特点;第三组,观察不同硬度试样表层形貌特征,所采用的显微镜为 Olympus BX51M 金相显微镜。

2 结果与讨论

2.1 C/C 复合材料表面硬度对 C/C 复合材料抗氧化性能的影响

图 1 为不同硬度试样防氧化处理后抗氧化测试结果,图 1 中,1[#], 2[#], 3[#], 4[#] 分别表示起始硬度为 HS40, HS50, HS60 和 HS70 的试样。从图 1 可以看出,在进行再次防氧化处理后,随着硬度由 HS40 增长至 HS70,700℃ 静态空气中氧化失重率呈减少趋势。初始硬度为 HS40 时,氧化失重率最高,分别为 3.93%/15h 和 6.52%/22h;初始硬度为 HS70 时,氧化失重率最低,分别为 0.44%/15h 和 1.2%/22h。随着氧化时间由 15h 增至 22h,不同初始硬度的试样的氧化失重率均增长,对应硬度值 HS40, HS50, HS60, HS70 的试样,氧化失重率分别由 3.93%, 2.46%,

1.14%, 0.44% 增长为 6.52%, 5.16%, 2.6% 和 1.2%。实验证明,对于已经使用过的 C/C 刹车盘,表面硬度值越低,氧化越严重,经过再次防氧化处理后,其抗氧化性能也越差;相反,表面硬度值越高,氧化程度越轻,在经过再次防氧化处理后,其抗氧化性能越好。同一硬度值 C/C 复合材料,氧化时间越长,氧化失重率增大,抗氧化性能减弱。

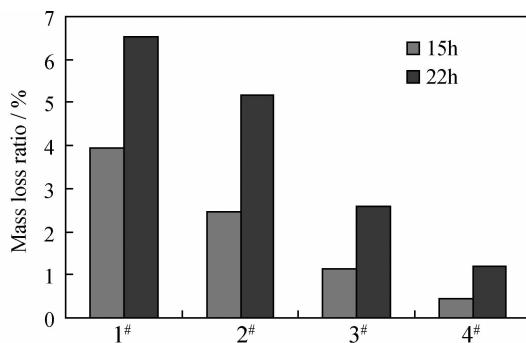


图 1 不同硬度 C/C 材料试样防氧化处理后氧化失重率对比

Fig. 1 Comparison of C/C samples' mass loss ratios after anti-oxidation treatment

2.2 防氧化处理前、后及氧化后 C/C 复合材料表面硬度变化关系

图 2 为防氧化处理前、后及氧化后 C/C 复合材料表面硬度变化对比图。从图 2 可以看出,C/C 复合材料的表面硬度在经过再次防氧化处理后均增加,并且在 700℃,22h 的长期氧化后 C/C 复合材料的表面硬度仍然高于防氧化处理前的初始硬度值。随着初始硬度由 HS40, HS50, HS60, HS70 变化,防氧化处理后 C/C 复合材料的表面硬度依次为 HS60, HS65, HS75, HS80, 呈现增长趋势,氧化后的硬度分别依次为 HS60, HS65, HS68, HS78, 仍然呈现出由低到高的排列顺序。当初始硬度为 HS40 和 HS50 时,防氧化处理后 C/C 复合材料的表面硬度与其氧化后的表面硬度一致,而初始硬度为 HS60, HS70 时,防氧化处理后材料的表面硬度略高于氧化后材料的表面硬度。说明再次防氧化处理不但很大程度上提高了 C/C 复合材料的表面硬度,同时,对其抗氧化性能也有很大提高。初始硬度越低,防氧化处理后 C/C 复合材料的表面硬度增幅越大,即初始硬度为 HS40 时,防氧化处理后表面硬度为 HS60,增幅为 HS20,而初始硬度为 HS70 时,防氧化处理后材料的表面硬度为 HS80,增幅为 HS10。因此,对于已经使用过的 C/C 刹车盘,对其进行再次防氧化处理后,对于提高 C/C 复合材料表面的硬度,保护受损面,提高其抗氧化性能具有至关重要的作用。

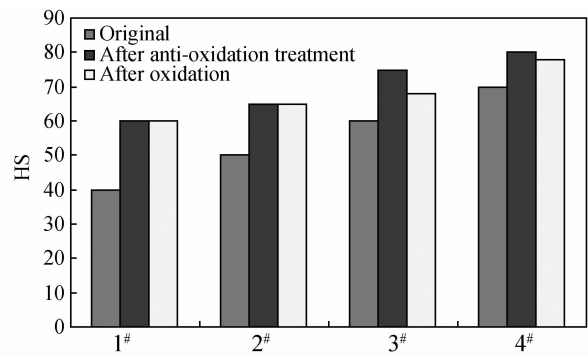


图 2 抗氧化处理前、后及氧化后硬度对比图

Fig. 2 Comparison of C/C samples' hardness

2.3 氧化后 C/C 复合材料基底不同深度的硬度变化

表 1 为氧化后 C/C 复合材料基底不同深度的硬度变化关系表。从表 1 的测试结果可以看出,当硬度为 HS40 时,基底深度 1.0mm 处的硬度与基底硬度值相当,均为 HS65,而 C/C 刹车盘新盘的表面硬度基本

都在 HS60 以上,国外 C/C 刹车盘的维修手册也以 HS60 作为 C/C 刹车盘表面是否氧化的判断依据,而此处材料的硬度值为 HS65,可以推断材料的实际氧化损伤深度为 1.0mm 左右。同样,当硬度为 HS50 时,距表面 0.2mm 深度处硬度与基底硬度相当,材料的实际氧化损伤深度为 0.2mm;材料表面初始硬度为 HS60 时,表面至基底深度为 0.1mm 时材料的硬度与基底硬度相当,材料氧化损伤深度为 0.1mm;材料的表面硬度为 HS70 时,此时基底的硬度也是 HS70,有资料^[12-14]表明当 C/C 复合材料有 7% 的失重率时,其强度下降了约 50% 左右。C/C 复合材料氧化后由于表层孔隙增多,必然导致硬度下降,由于材料表面和基底硬度均为 HS70,说明该材料没有被氧化。从表 1 可以看出,当 C/C 复合材料表面的硬度不小于 HS50 时,其氧化深度为 0.2mm,考虑到涂层本身存在着一定的厚度,同时,机加工过程也有允许偏差,因此,可以考虑二次使用,节约生产成本。

表 1 氧化后 C/C 复合材料基底不同深度的硬度变化

Table 1 Relationships of C/C samples' hardness and depth of substrate to the surface

No	Surface hardness(HS)	Substrate hardness(HS)	Depth of substrate to the surface/mm						
			0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1.0	1.5
1#	40	65	—	—	—	—	60	65	65
2#	50	65-70	60	65	65	70	70	—	—
3#	60	60-65	60	60	65	—	—	—	—
4#	70	70	—	—	—	—	—	—	—

氧化后 C/C 复合材料基底不同深度的硬度变化关系表明,C/C 复合材料的表面硬度与其实际氧化损伤深度有着直接的关系。C/C 复合材料表面硬度越高,氧化损伤越轻,当表面硬度与基底的硬度一致时,C/C 复合材料基本没有受到氧化损伤,氧化保护较好。因此,对于已经使用过的 C/C 复合材料,通过测量其表面硬度,在一定程度上是可以直接评价 C/C 复合材料的氧化损伤程度的。通过金相显微镜对 C/C 复合材料的基底形貌特征作进一步的观察分析,可以确定该硬度条件下 C/C 复合材料的损伤深度。

2.4 C/C 复合材料表面硬度与基底形貌之间的关系

图 3 为使用后 C/C 材料刹车盘的截面在光学显微镜下的形貌特征,其中,图 3(a),(b),(c),(d) 分别对应硬度为 HS40,HS50,HS60,HS70 的 C/C 材料试样,1 为靠近非摩擦面,2 为摩擦面下 2~10mm 的基底形貌。

经过测量,当表面硬度为 HS40 时,表面氧化严重损伤的厚度约为 60μm,同时伴随有内外径尺寸的变化,如 1~2mm 的内径扩大或外径缩小,C/C 复合材料表面粗糙,呈现黑色,有明显的氧化凹坑,经目测即

可判定材料严重烧蚀,应作报废处理;当 C/C 材料表面硬度为 HS50 时,表面氧化严重损伤的厚度约为 50μm,这时候内外径尺寸基本没有改变,材料表面看似完整,目测无法判定材料氧化程度,此时经过尺寸测量,若其尺寸仍在公差范围内,可考虑二次使用。C/C 复合材料表面硬度为 HS60 时,表面氧化严重损伤的厚度约为 40μm,经测量 C/C 复合材料样件的尺寸不变,表面无氧化痕迹;表面硬度在 HS70 以上(含 HS70)时,C/C 复合材料表面完整,与基底结构一致,C/C 复合材料样件尺寸保持不变,几乎没有任何氧化损伤。

由此可见,C/C 刹车盘硬度的变化只是基底深度不大于 60μm 的损伤,对其基底结构基本上没有影响,受直接影响的只是 C/C 刹车盘的二次使用寿命。因此,从理论上来说,只要 C/C 复合材料样件尤其是 C/C 刹车盘的尺寸没有变化,均可以考虑二合一使用。而实际上,当硬度小于 HS50 时,C/C 复合材料样件的尺寸一般都有一定的变化。因此,C/C 刹车盘非摩擦面的硬度应以不小于 HS50 作为其二合一 C/C 刹车盘使用的要求。

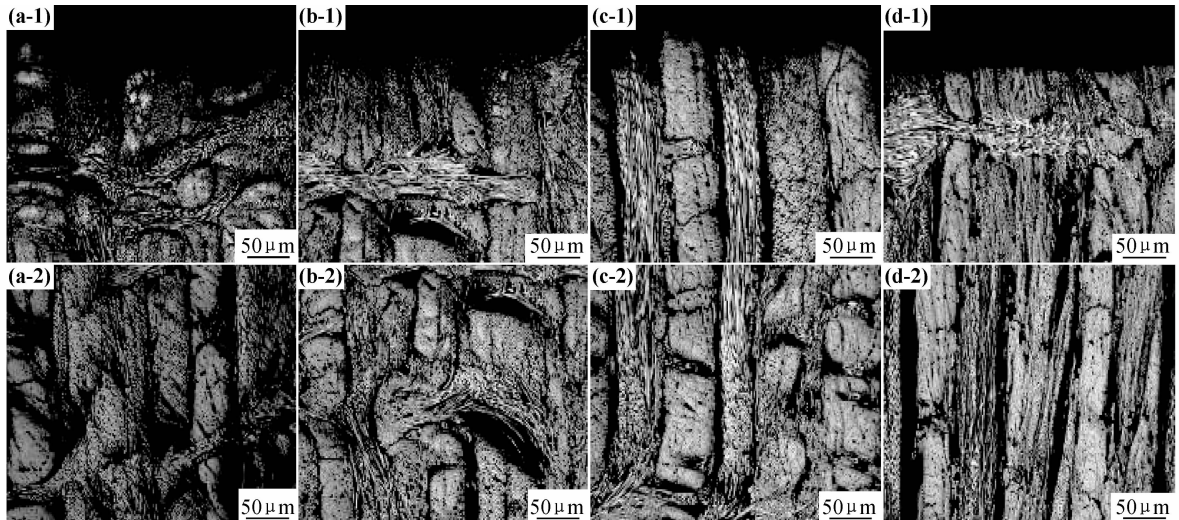


图3 不同表面硬度 C/C 材料非摩擦面一端(1)和基底(2)的表面形貌

(a) HS40; (b) HS50; (c) HS60; (d) HS70

Fig. 3 Comparison of C/C samples' non-friction surface (1) and substrate (2) surface tomography

(a) HS40; (b) HS50; (c) HS60; (d) HS70

3 结论

(1) 使用后 C/C 复合材料的表面硬度越低, 经再次抗氧化处理后, 材料的抗氧化性能越差; 硬度越高, 材料的抗氧化性能越好。

(2) 经过同样的抗氧化处理后, 不同表面硬度的 C/C 复合材料的表面硬度值均有增长, 增幅为 HS10~HS20, 硬度值越低, 增幅越大; 硬度值越高, 增幅越小。

(3) C/C 复合材料的表面硬度为 HS40 时, 其氧化的深度约为 $60\mu\text{m}$, 氧化烧蚀严重。随着表面硬度增大, 氧化程度降低, 当表面硬度为 HS70 时, 基本没有氧化。

(4) C/C 复合材料表面硬度越低, 氧化损伤深度越深, 相反, 表面硬度越高, 氧化损伤越低。当表面硬度为 HS40 时, C/C 复合材料氧化损伤深度约为 1mm , 损伤严重; 表面硬度为 HS70 时, C/C 复合材料的表面结构与基底结构一致, 材料基本没有受到氧化损伤, 氧化防护效果好。

参考文献

- [1] CAIRO C A A, GRACA M L A, SILVA C R M, et al. Functionally gradient ceramic coating for carbon-carbon antioxidation protection [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(3): 325—329.
- [2] YOSHINARI K, KINYA K, YOSHIO H, et al. Improvement of high-temperature endurance of C/C composites by double coating with SiC and glass materials [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1996, 29(4): 669—674.
- [3] MARIO APARICIO, ALICIA DURÁN. Preparation and characterization of $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{Y}_2\text{O}_3$ sol-gel coatings on glass and SiC(C/SiC) composites [J]. Ceramics International, 2005, 31(4): 631—634.
- [4] 方勋华, 易茂中, 左劲旅, 等. 炭/炭复合材料自愈合涂层的制备及其抗氧化性能 [J]. 材料保护, 2005, 38(11): 17—20.
FANG X H, YI M Z, ZUO J L, et al. Preparation and oxidation resistance of self-healing coating for C/C composite [J]. Materials Protection, 2005, 38(11): 17—20.
- [5] 徐国忠, 李贺军, 白瑞成, 等. 新技术制备 C/C 复合材料及特性研究 [J]. 无机材料学报, 2006, 21(6): 1385—1390.
XU G Z, LI H J, BAI R C, et al. Carbon/carbon composites preparation by novel technology and its characteristic [J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(6): 1385—1390.
- [6] 尹健, 张红波, 熊翔. 不同结构炭/炭复合材料的低温氧化特性 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, 10(4): 252—256.
YIN J, ZHANG H B, XIONG X. Oxidation behavior of C/C composites at low temperature [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2005, 10(4): 252—256.
- [7] 李军, 罗瑞盈, 李强. 飞机刹车盘用炭/炭复合材料新型抗氧化复合涂层 [J]. 航空学报, 2007, 28(6): 1494—1498.
LI J, LUO R Y, LI Q, et al. Oxidation resistance of a novel multi-coating for carbon/carbon composites used for airplane brakes [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2007, 28(6): 1494—1498.
- [8] 吴凤秋, 张保法, 姜海, 等. 不同粒度二氧化硅粉末对炭/炭复合材料抗氧化涂层的影响 [J]. 材料工程, 2010, (4): 76—80.
WU F Q, ZHANG B F, JIANG H, et al. Influence of silicon dioxide powder with different granularity on carbon/carbon composite oxidation protective coating [J]. Journal of Materials Engineering, 2010, (4): 76—80.
- [9] 朱佳, 黄剑锋, 曹丽云, 等. 温度对溶剂热改性 C/C 复合材料显微

结构和氧化性能的影响[J]. 航空材料学报, 2012, 32(2): 75—81.

ZHU Jia, HUANG Jian-feng, CAO Li-yun, et al. Influences of temperature on microstructure and oxidation resistance of carbon/carbon composites modified by solvothermal process[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(2): 75—81.

[10] 张保法, 吴凤秋, 周志伟, 等. 一种炭/炭复合材料防氧化涂层[P]. 中国专利: ZL 2006 1 0145667. 6, 2008-08-13.

[11] 吴凤秋, 张保法, 姜海, 等. 硼和碳化硼对炭/炭复合材料抗氧化涂层性能的影响[J]. 材料保护, 2010, 43(9): 6—9.

WU Feng-qiu, ZHANG Bao-fa, JIANG Hai, et al. Influence of B and B₄C on antioxidation behavior of antioxidation coating of carbon/carbon composite[J]. Materials Protection, 2010, 43(9): 6—9.

[12] THOMAS C R. Essentials of Carbon-carbon Composites[M].

(上接第 79 页)

(2) 改性海绵铁除氧反应为反应控制过程并符合一级动力学方程。

(3) 提高溶液温度对改性海绵铁除氧有较明显的促进作用, 溶液温度与除氧速率常数之间符合 Arrhenius 方程, 活化能可高达 49.43 kJ · mol⁻¹。增加改性海绵铁的投加量虽也可显著提高其除氧速率常数, 但不能使除氧速率常数无限增大, 速率常数存在极限值为 0.3663 min⁻¹。

(4) 溶液初始 pH 值和初始电导率对除氧速率常数的影响规律是先增后减。溶液初始电导率过高或过低均不利于改性海绵铁除氧, 当溶液初始电导率为 35.4 μS/cm 时除氧速率常数可取极大值, 这也从一方面解释了溶液在弱酸性(初始 pH 值为 6.15)条件下更有利于改性海绵铁除氧。

(5) 改性海绵铁作为一种新型除氧滤料具有高效、快速、经济、操作简便等优点, 值得进一步研究和推广。

参考文献

[1] 丁磊, 黄继萍, 朱桐. 海绵铁在水处理中应用理论与实践[J]. 现代矿业, 2009, (7): 41—45.

DING Lei, HUANG Ji-ping, ZHU Tong. Applied theory and practice of sponge iron in water treatment[J]. Morden Mining, 2009, (7): 41—45.

[2] 徐波, 贾铭椿, 门金凤. 一种改性海绵铁制备方法与除氧能力研究[A]. 2011 中国功能材料科技与产业高层论坛论文集[C]. Irvine: Scientific Research Publishing, 2011. 265—270.

[3] 唐敖庆. 化学动力学导论[M]. 长春: 吉林人民出版社, 1982.

[4] NAM S, TRATNYEK G. Reduction of azo dyes with zero-valent iron[J]. Water Research, 2000, 34(6): 1837—1845.

[5] ZHANG X, LIN Y M, CHEN Z L. 2,4,6-trinitrotoluene reduction kinetics in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1—3): 923—927.

[6] VENKATAPATHY R, BESSINGPAS D G, CANONICA S, et al.

Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1993.

[13] DOUARCHE N, ROUBY D, PEIX G, et al. Relations between X-ray tomography, density and mechanical properties in carbon-carbon composites[J]. Carbon, 2001, 39(10): 1455—1465.

[14] STRIFE J R, SHEEHAN J E. Ceramic coatings for carbon-carbon composites[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1988, 67(2): 369—374.

收稿日期: 2012-04-12; 修订日期: 2013-04-08

作者简介: 吴凤秋(1975—), 女, 高工, 硕士, 现主要从事炭/炭复合材料防氧化的研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 26 分箱(100095), E-mail: wfqlady@163.com

Kinetics models for trichloroethylene transformation by zero-valent iron[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 37(2): 139—159.

[7] HE F, ZHANG M, QIAN T W, et al. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 334(1): 96—102.

[8] GHAUCH A, TUQAN A, ASSI H A. Antibiotic removal from water: elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(5): 1626—1635.

[9] EPOLITO W J, YANG H, BOTTOMLEY L A, et al. Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye reactive blue 4 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2—3): 594—600.

[10] TARR M A. Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants-environmental and Industrial Applications [M]. New York: Marcel Dekker, 2003.

[11] DENG B, BURRIS D R, CAMPBEELL T J. Reduction of vinyl chloride in metallic iron-water systems[J]. Environmental Science Technology, 1999, 33(15): 2651—2656.

[12] CHOE S, CHANG Y Y, HWANG K Y, et al. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1307—1311.

[13] LAVINE B K, AUSLANDER G, RITTER J. Polarographic studies of zero valent iron as a reductant for remediation of nitroaromatics in the environment [J]. Microchemical Journal, 2001, 70(2): 69—83.

[14] TRISZCZ J M, PORTA A, EINSCHLAG F S G. Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 150(2—3): 431—439.

收稿日期: 2012-05-18; 修订日期: 2012-09-25

作者简介: 徐波(1984—), 男, 博士, 研究方向为材料的腐蚀与防护, 联系地址: 湖北省武汉市解放大道 717 号动力工程学院 303(430033), E-mail: nee303@sina.com