

溶胶浸渍抗氧化涂层对 C/C 复合材料摩擦特性的影响

葛毅成, 易茂中

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用溶胶浸渍技术对 4 种 C/C 复合材料进行抗氧化处理。在 M2000 型摩擦实验机上测试了 4 种 C/C 材料的摩擦特性。结果表明: 在相同载荷下, 光滑层 CVI(SL)的 C/C 材料浸渍后试样与未浸渍试样的摩擦因数数值最接近; 树脂炭(RC)的 C/C 材料中, 浸渍后试样的摩擦因数均低于未浸渍的试样且相差最大; 粗糙层 CVI(RL)的 C/C 材料中, 中高载荷下浸渍溶胶试样的摩擦因数低于未浸渍溶胶的试样; 而具有粗糙层/光滑层/树脂炭(RL/SL/RC)的 C/C 材料中, 中高载荷下浸渍溶胶后试样的摩擦因数变化比未浸渍试样的高。随载荷增加, SL 炭材料未浸渍和已浸渍试样摩擦因数的变化幅度均最低, RC 炭材料未浸渍试样和已浸渍试样的摩擦因数变化幅度最大, RL/SL/RC、RL 结构的试样是否浸渍溶胶对其摩擦因数的影响无明显规律。石墨化度高的材料的摩擦行为受浸渍溶胶的影响高于石墨化度低材料。

关键词: C/C 复合材料; 抗氧化涂层; 溶胶浸渍; 摩擦

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

Effect of sol-impregnation anti-oxidation coating on sliding friction characteristics of C/C composite

GE Yi-cheng, YI Mao-zhong

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

Abstract: Four kinds of C/C composites were impregnated in a sol-gel anti-oxidation precursor. On M2000 wear tester, the influence of the sol-impregnation treatment on the sliding tribology behavior of C/C was studied compared with the samples without impregnation treatment. The results show that under the same load, among the samples with smooth lamination structure matrix carbon (SL), the friction coefficients of samples with sol-impregnation treatment have similar value to those of the samples without treatment; among the samples with resin carbon (RC), the friction coefficients of samples with treatment are lower than those of the samples without treatment; the friction coefficients of the samples with rough lamination matrix carbon (RL) with treatment are lower than those of the samples without treatment under middle and high loads; but the friction coefficients of samples with RL/SL/RC with treatment are higher than those of the samples without treatment under middle and high loads. With the increase of loads, the SL samples with or without treatment have the lowest change extent in the friction coefficient, those of the RC samples have the highest change extent. But for the RL or RL/SL/RC samples with or without the treatment, the friction coefficients have not shown such notable change rule. As a complete unit, the effect of sol-impregnation treatment on the sliding behavior of composite with high graphitization is higher than that of the composite with low graphitization.

Key words: C/C composites; anti-oxidation coating; sol-impregnation; friction

炭/炭复合材料(C/C)是碳纤维增强炭基体复合材料, 具有低密度、高比强度、高比模量、优异的摩擦磨损性能、低热膨胀系数、良好的热导率和热稳定性以及在 2 000 ℃时可保持常温时的强度等优点, 已在干线客机和军用飞机刹车材料上得到广泛应用, 并逐渐向其它应用领域拓展。目前, 对 C/C 摩擦性能的研究主要集中在飞机刹车领域中的应用, 并取得显著的成果^[1-7]。但刹车是瞬间而重复的过程, 由此得出的结论不一定适用于 C/C 长时间滑动的摩擦行为^[8-11]。因此, 对长时间滑动下 C/C 摩擦行为的研究已日见紧迫^[12-14]。

C/C 在高于 400 ℃的氧化环境中将发生氧化反应, 造成材料损失和降低强度, 对于高速旋转下的轴间密封用 C/C 而言是致命的缺陷^[3]。因此, 采用合适的氧化防护技术将是决定此类材料能否成功应用的关键溶胶浸渍技术可在 C/C 复合材料基体上形成抗氧化薄膜, 但由于所采用的溶胶抗氧化物的晶型与炭石墨材料的六方晶型不一致, 因此, 抗氧化物质会影响材料的摩擦特性。本文作者采用了溶胶浸渍技术制备了 C/C 复合材料基体改性抗氧化薄膜, 研究溶胶浸渍涂层对 C/C 摩擦特性的影响。

1 实验

分别采用化学气相渗透(CVI)、树脂浸渍炭化(RI)和 CVI+RI 技术制备 4 种具有不同基体炭结构和石墨化度的 C/C 复合材料。将材料加工成 20 mm×12 mm×6 mm 的块状试样, 表面粗糙度为 0.8 μm, 摩擦面为 20 mm×12 mm。试样性能参数见表 1。

采用磷酸、硅溶胶、酒精等原材料制备溶胶。将块状 C/C 复合材料试样浸渍在溶胶中 24 h 后取出、自

然干燥, 并在氮气保护下热处理。

干态、室温条件下, 采用表面镀 Cr 的 40Cr 钢为对偶, 配副线速度为 0.42 m/s, 在 M2000 型摩擦实验机上测试 4 种 C/C 材料未浸渍溶胶试样和已浸渍溶胶试样的摩擦行为。分别采用 SEM、摩擦力显微镜观察试样的磨损形貌。

2 结果与分析

2.1 摩擦实验结果

图 1(a)~(d)所示分别为 4 种材料未浸渍溶胶试样在不同载荷下摩擦因数随时间的变化关系。由图可见, 随时间延长, 4 种材料中大部分试样的摩擦因数在达到稳定后基本保持不变。材料 B 的摩擦因数随载荷增加的变化动范围是 4 种材料中最大的, 材料 D 则次之。

图 2(a)~(d)所示分别为 4 种材料已浸渍溶胶试样在不同载荷下摩擦因数随时间变化关系。由图可见, 随时间延长, 材料 A 的摩擦因数基本保持稳定; 低载荷时 B 材料的摩擦因数波动幅度较大, 其摩擦因数随载荷增加的变化范围仍是 4 种材料中最大的; 材料 C 的是轻微增长趋势; 材料 D 的基本是降低趋势, 但幅度不同, 其摩擦因数随载荷增加的变化幅度仅次于材料 B。

由图 1 和 2 可知, 在相同载荷下, 材料 A 浸渍溶胶试样的摩擦因数稍低于未浸渍溶胶试样的; 材料 B 在中高载荷下浸渍溶胶试样的摩擦因数低于未浸渍溶胶试样的; 材料 C 在中高载荷下浸渍溶胶试样的摩擦因数变化与材料 B 的相反; 材料 D 浸渍溶胶试样的摩擦因数均低于未浸渍溶胶的试样。总体而言, 浸渍溶胶后的 C/C 复合材料摩擦因数稍低。这可能与浸渍试样中所含的磷酸根吸水能力高, 导致试样摩擦表面的水分含量较高有关。

图 3 所示为材料 C 未氧化的溶胶涂层形貌和 XRD 谱。由图 3(a)可见, 溶胶涂层表面充满针尖状结晶形貌, 颗粒之间排列紧密, 表面的孔洞细小且孔洞内又被新的微粒所填充, 故而其能产生较好的抗氧化效果^[15]。由图 3(b)可见, 热处理后涂层的主要成分为 BPO₄ 和 Si₃(PO₄)₄。

图 4 所示为材料 C 浸渍溶胶和未浸渍溶胶试样在 150 N 下实验 5 h 后磨损表面 SEM 形貌。由图 4(a)可见, 未浸渍溶胶试样摩擦表面膜较平整、光滑, 但存在磨屑膜内开裂形貌以及较多的磨痕。由图 4(b)可见, 浸渍溶胶试样摩擦表面较完整、也存在较大的磨痕。但总体而言, 两种试样磨损表面未见明显区别。

表 1 C/C 复合材料性能参数

Table 1 Properties of C/C composite

Sample	Density/ (g·cm ⁻³)	Matrix structure	Graphitization/ %	Hardness, HRF
A	1.82	Smooth lamination (SL)	21	81
B	1.85	Rough lamination (RL)	75	40
C	1.77	RL/SL/RC	37	43
D	1.75	Resin Carbon (RC)	46	38

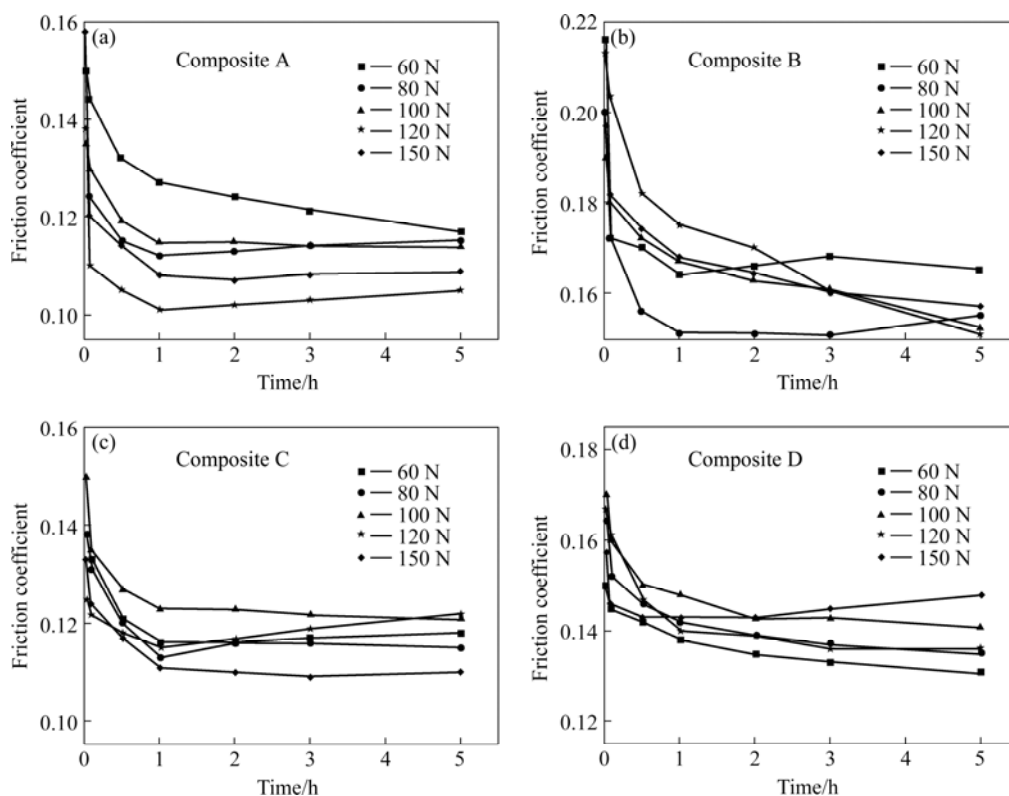


图 1 不同载荷下未浸渍溶胶的 4 种材料摩擦因数随时间的变化

Fig.1 Changes of friction coefficient of four kinds of composites without sol-impregnation treatment with time under different loads

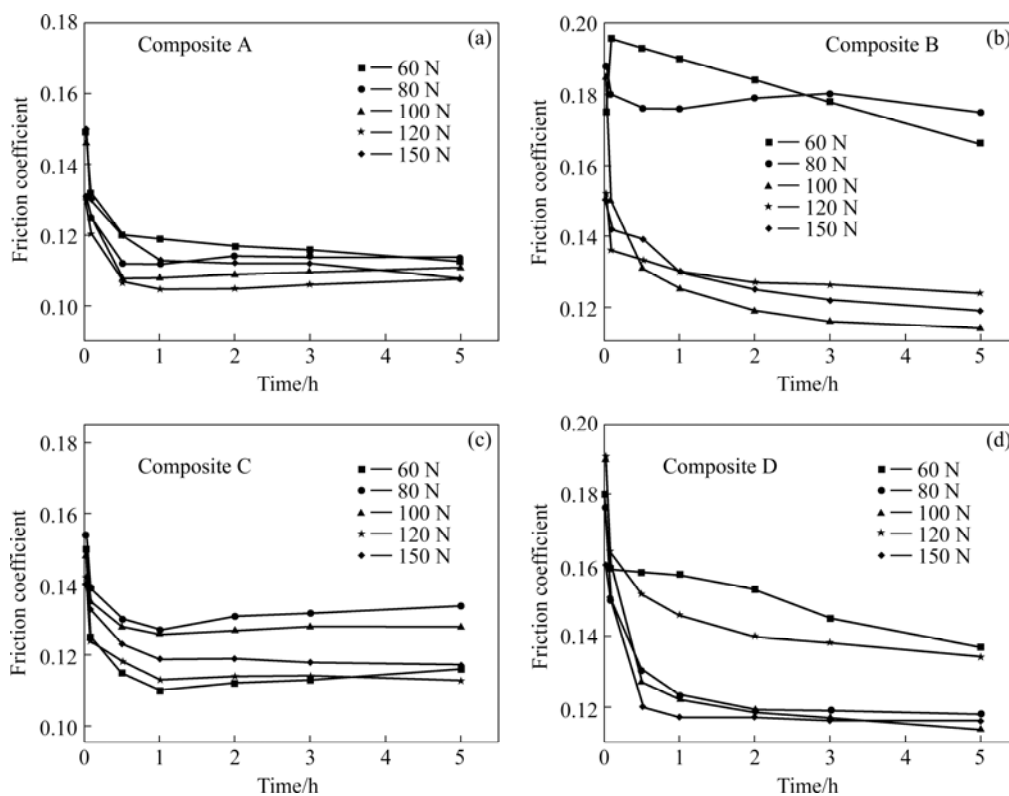


图 2 不同载荷下浸渍溶胶的 4 种材料摩擦因数随时间的变化

Fig.2 Changes of friction coefficient of four kinds of composites after sol-impregnation treatment with time under different loads

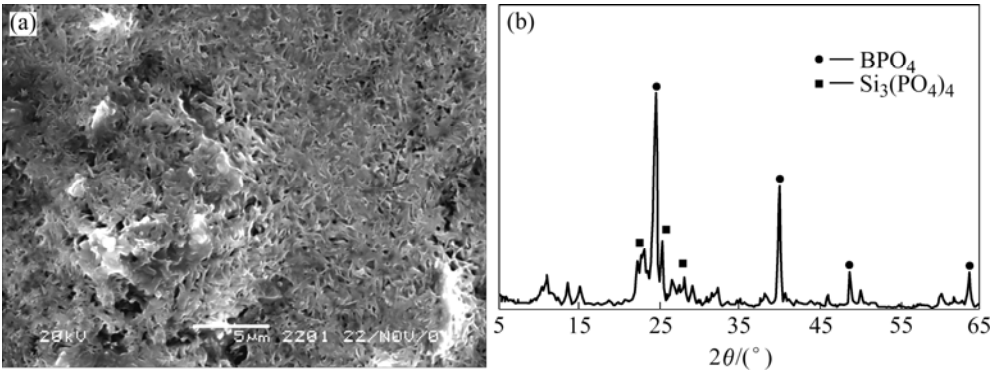


图 3 C 材料浸渍溶胶涂层试样 SEM 形貌和 XRD 谱

Fig.3 SEM morphology (a) and XRD pattern (b) of sol-impregnation coating of composite C

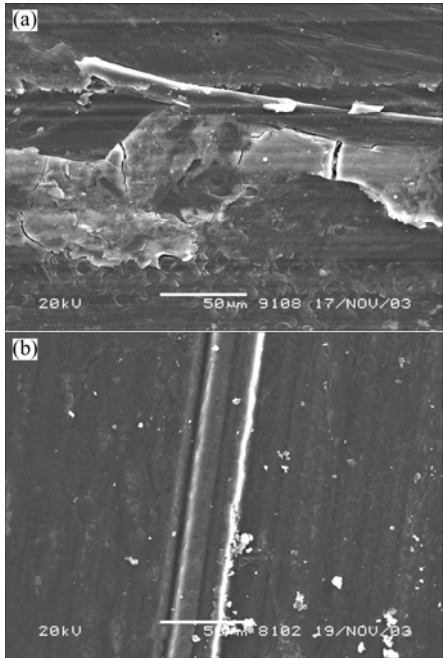


图 4 材料 C 未浸渍溶胶试样和已浸渍试样摩擦表面 SEM 显微形貌

Fig.4 SEM morphologies of worn surface of composite C without treatment (a) and with treatment (b) after 5 h test under 150 N

图 5(a)和(b)所示分别是材料 C 浸渍溶胶和未浸渍溶胶试样在 150 N 下实验 5 h 后磨损表面的 AFM 形貌。由图 5 (a)可见, 浸渍溶胶后试样的摩擦表面比较光滑, 有少量高约 200 nm 左右的微凸体起伏和较大尺寸的裂纹。由图 5 (b)可见, 未浸渍溶胶试样摩擦表面较粗糙, 微凸体含量高但分布较均匀、尺寸散布范围小。这说明, 对于材料 C, 高载荷下, 浸渍溶胶后, 形成的抗氧化微粒可提高材料的磨损表面的磨粒磨损, 并破坏材料磨损表面微凸体的分布形态, 导致磨损表面存在尺寸大小差异大、分布不均匀的微凸体,

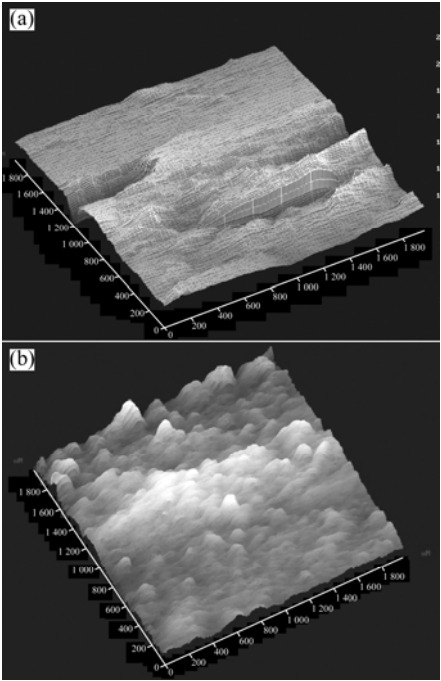


图 5 材料 C 浸渍溶胶试样和未浸渍试样摩擦表面 AFM 三维显微形貌

Fig.5 Atomic force morphology of wear surface of composite C with treatment (a) and without treatment (b) after 5 h test under 150 N

最终影响材料的摩擦行为。

2.2 浸渍溶胶对试样摩擦机理的影响

浸渍溶胶后的 C/C 表面含有磷酸盐等物质, 在摩擦中磷酸盐会与炭石墨颗粒等磨屑混合在一起, 逐渐形成摩擦膜, 影响试样的摩擦磨损特性。在溶胶中, 磷酸根易与水、C/C 内的石墨微晶的高活性点结合^[6], 影响石墨微晶的自润滑能力。虽然溶胶在热处理中形成的 BPO₄、Si₃(PO₄)₄对摩擦表面形成磨粒磨损。但从

未氧化试样的表面形貌可知, 此类颗粒尺寸小, 仅几个微米, 在较大尺度上难对磨屑膜产生显著的影响。因此, 摩擦实验后试样磨损表面形貌相差不大, 这是浸渍溶胶与否对试样摩擦特性影响较轻的重要因素。而由图5可见, 材料在纳米尺度上的摩擦形貌存在一定的区别, 这是导致浸渍溶胶后材料摩擦特性有所波动的主要结果。

由于磷酸根易吸水^[16], 能提高摩擦表面的水分子含量, 影响材料的摩擦特性。其中, 对于RL结构的材料B、全树脂增密的材料D, 浸渍溶胶与否对其摩擦因数的影响幅度明显较高, 这与二者的石墨化度高、石墨层间更易吸收水分, 从而影响石墨层间的自润滑行为有关^[5]。即在摩擦中, 吸附的水分降低石墨微晶之间的作用, 提高磨屑膜的自润滑能力, 降低了试样的摩擦因数。对于SL结构的材料A和RL/SL/RC结构的材料C, 浸渍溶胶与否对二者摩擦因数的影响较低, 这与其石墨微晶结晶度低, 滑动性相对较差^[11]、材料硬度较高, 导致了由磷酸根所吸附的水分以及磷酸盐颗粒的影响程度低有关。

3 结论

1) 在不同载荷下, 随时间延长, 未浸渍试样和浸渍溶胶试样的摩擦因数变化趋势基本类似。

2) 在相同载荷下, 在SL、树脂炭基体炭材料中, 浸渍溶胶试样的摩擦因数均低于未浸渍溶胶试样; RL基体炭材料中, 在中高载荷下, 浸渍溶胶试样的摩擦因数低于未浸渍溶胶的试样; RL/SL/树脂炭材料中, 在中高载荷下, 浸渍溶胶试样的摩擦因数变化与未浸渍试样的高。

3) 随时间、载荷变化, 低石墨度材料的摩擦磨损特性受浸渍溶胶与否的影响程度低于高石墨化度的材料。

REFERENCES

- [1] Ozcan S, Filip P. Microstructure and wear mechanisms in C/C composites [J]. *Wear*, 2005, 259(1/6): 642–650.
- [2] Yen B K, Ishihara T. On temperature-dependent tribological regimes and oxidation of carbon-carbon composites up to 1 800 °C [J]. *Wear*, 1996, 196: 254–262.
- [3] Savage G. Carbon-carbon Composites [M]. London: Chapman & Hall Press, 1992: 323–357.
- [4] Chen J D, Ju C P. Low energy tribological behavior of carbon-carbon composites [J]. *Carbon*, 1995, 33(1): 57–62.
- [5] Yen B K. Influence of water vapor and oxygen on the tribology of carbon materials with sp^2 valence configuration [J]. *Wear*, 1996, 192: 208–215.
- [6] Obrelin A. Pyrocarbons [J]. *Carbon*, 2002, 40(1): 7–24.
- [7] Blanco C, Bermejo J, Marsh H R, Menendez. Chemical and physical properties of carbon as related to brake performance [J]. *Wear*, 1997(213): 1–12.
- [8] Shin H K, Lee H B, Kim K S. Tribological properties of pitch-based 2-D carbon-carbon composites [J]. *Carbon*, 2001, 39: 959–970.
- [9] Yuan Y D, Luo R Y, Zhang F K, LI Jin-song, Liu T, Zhou W C. Influence of high temperature heat treatment on the friction properties of carbon/carbon composites under wet conditions [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, A402: 203–207.
- [10] 徐惠娟, 熊翔, 张红波, 吉冬英, 陈腾飞. 不同热处理温度下炭/炭复合材料制动摩擦性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(5): 991–995.
XU Hui-juan, XIONG Xiang, ZHANG Hong-bo, JI Dong-ying, CHEN Teng-fei. Braking friction properties of C/C composites at different heat treat temperature [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(5): 991–995.
- [11] 徐惠娟, 熊翔, 黄伯云, 彭剑昕. 不同热解炭结构的炭炭复合材料的摩擦特性 [J]. *摩擦学学报*, 2003, 23(4): 344–349.
XU Hui-juan, XIONG Xiang, HUANG Bai-yun, PENG Jian-xin. Friction properties of carbon-carbon composites with different pyrocarbon structure [J]. *Tribology*, 2003, 23(4): 344–349.
- [12] Obrelin A. Pyrocarbons [J]. *Carbon*, 2002, 40(1): 7–24.
- [13] 易茂中, 葛毅成, 冯一雷, 黄启忠, 黄伯云. C/C 复合材料及高强石墨高温摩擦磨损性能对比研究 [J]. *摩擦学学报*, 2004, 24(3): 235–239.
YI Mao-zhong, GE Yi-cheng, FENG Yi-lei, HUANG Qi-zhong, HUANG Bai-yun. Comparative study on the friction and wear behaviors of C/C composites and high-strength graphite at elevated temperature [J]. *Tribology*, 2004, 24(3): 235–239.
- [14] 葛毅成, 易茂中. 基体碳结构对轴间密封环用 C/C 复合材料摩擦磨损特性的影响 [J]. *航空学报*, 2004, 25(6): 619–624.
GE Yi-cheng, YI Mao-zhong. Influence of carbon matrix on the tribology of C/C composites used as shaft sealing ring [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2004, 25(6): 619–624.
- [15] 葛毅成. 轴间密封环用 C/C 复合材料摩擦磨损特性及其抗氧化化处理的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2005: 137–141.
GE Yi-cheng. Study on the Tribology Performance and the Anti-oxidation Treatment of C/C Composites Used as Seal Ring of the Main Axis of Airplane Engine [D]. Changsha: Central Southern University, 2005: 137–141.
- [16] 陈嘉甫, 谭光薰. 磷酸盐的生产与应用 [M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1989: 210–215.
CHEN Jia-pu, TAN Guang-xun. Preparation and Application of Phosphate [M]. Chengdu: Science and Technology University of Chengdu Press, 1989: 210–215.

(编辑 何学锋)