

[文章编号] 1004-0609(2002)01-0101-05

# 航空刹车副用 C/C 复合材料的氧化行为<sup>①</sup>

易茂中, 葛毅成, 刘 槟, 黄启忠, 熊 翔, 黄伯云

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**[摘 要]** 对 B(波音) 757 和 B767 飞机用 C/C 复合材料刹车盘试样的氧化行为进行了研究。在实验温度范围内, B757 的刹车盘材料氧化损失率与温度有三段式关系, 而 B767 的有二段式关系, 所对应的氧化敏感温度分别约为 600 和 700 ℃; 在氧化敏感温度以上和以下氧化动力学曲线分别为直线型和指数型; B757 刹车材料为 2 层薄炭毡中间夹 1 层纤维布组成的单元叠层构成, 纤维布的纤维方向互成 90°; B767 刹车材料为无捻长纤维按一定角度旋转铺层, 并在层面上辅加适量随机取向的短纤维束。材料氧化时首先在纤维与基体交界处氧化, 基体炭氧化较深, 纤维炭氧化成针尖状; 但 B757 刹车材料的炭毡纤维氧化程度较深而成管状。

**[关键词]** C/C 复合材料; 航空刹车副; 氧化行为

**[中图分类号]** TB 323

**[文献标识码]** A

C/C 复合材料是一种高比强、高比模、热容量大、导热性好的新型材料。特别是因为摩擦性能好、磨损率低, 用于制造飞机刹车盘具有特别的技术优势和经济优势, 已成为飞机刹车材料发展的主要方向<sup>[1~3]</sup>。但是, 当温度超过 450 ℃ 时, C/C 复合材料就会显著氧化。而飞机刹车使刹车副发热, 导致急剧的冷热冲击。飞机在正常着陆和超载着陆时, 刹车副温升可达 600~800 ℃, 中止起飞温度则超过 1 000 ℃, 即 C/C 刹车副在反复热冲击的氧化条件下工作。氧化可导致 C/C 刹车盘材质疏松, 结构强度降低, 金属机械加固件和传动齿部松动, 造成刹车失效甚至发生事故。因此, 研究其氧化行为和抗氧化技术十分必要<sup>[4~10]</sup>。

金属高温氧化理论发展至今已较为成熟, 而 C/C 复合材料的氧化规律和机理近 10 年来才开始为人们所重视并开展研究, 至今没有统一的氧化理论<sup>[11]</sup>。为此, 作者以 B(波音) 757 和 B767 两种飞机刹车盘用 C/C 复合材料为研究对象, 研究其常规使用温度范围内的氧化动力学规律, 探讨氧化机理, 并通过氧化过程观察了解其中的纤维结构层次, 解决纤维与基体哪个优先氧化这一争议的问题。

## 1 实验方法

将 B757 和 B767 刹车炭盘材料 15 mm × 15 mm

× 15 mm 的试样置于箱式电阻炉中, 分别在 500, 600, 700, 800 和 900 ℃ 静态氧化 1 h, 测量其损失率。此外, 将试样在 600, 700, 800 和 900 ℃ 静态氧化, 测量其氧化不同时间的质量损失。用 SEM 对不同温度, 经不同时间氧化后的试样进行形貌观察。

## 2 氧化规律及分析

对于无涂层的 C/C 复合材料, 其氧化过程可分为 3 个步骤:

1) 氧通过表面边界层向里扩散。可以用 Fick 第一定律表述为

$$J = -D \frac{\Delta c}{\delta}$$

式中  $J$  为扩散通量,  $\delta$  为边界层的厚度,  $\Delta c$  是浓度梯度,  $D$  是扩散系数。边界层厚度  $\delta$  是气流速度、温度、压力等多变量的函数, 扩散系数  $D$  也是多变量的函数, 与氧化最有关的变量是温度和压力。

2) 氧扩散到达基体材料表面和开孔表面, 与材料发生氧化反应。

3) 当氧化开始发生后, 会在基体材料表面或开孔表面形成反应产物气体边界层, 进一步的氧化需要反应物通过该材料表面边界层向外扩散后才能进行。

① [基金项目] 中国博士后和博士点基金资助项目(97053310)

[收稿日期] 2001-02-08; [修订日期] 2001-05-09

[作者简介] 易茂中(1962-), 男, 博士生导师, 教授, 博士。

上述的步骤中任何一个都有可能成为整个氧化过程反应速度的控制步骤,也有可能是两个或3个步骤的有效速度在同一数量级,使反应在混合机制控制下进行。

图1所示为B757刹车盘材料试样静态氧化1h后损失率与温度的关系。由图可看出B757材料的氧化曲线分为3段。第一段在600℃以下氧化损失很小,其氧化速度控制过程主要是氧与碳原子间的化学反应;第二段在600~700℃之间,氧化损失率快速增加,试样开始严重氧化,这一阶段由化学反应控制转向扩散控制的混合控制阶段;第三段是700℃以上温度,氧化损失率增加又趋于平缓,氧化由扩散控制。

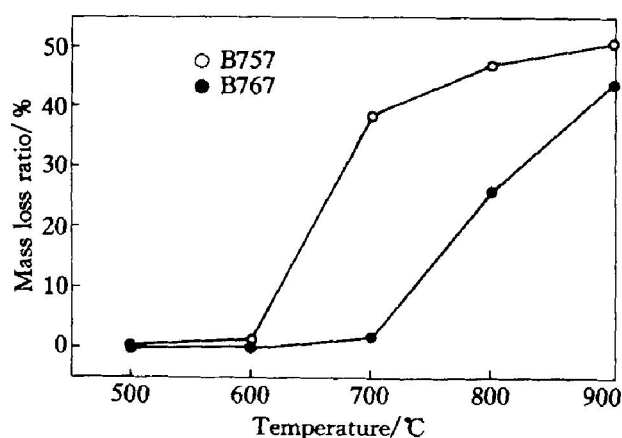


图1 B757, B767 炭刹车材料在不同温度静态氧化1h的损失率

Fig. 1 Mass loss ratio of carbon/carbon composites for B757, B767 airplane brake disc oxidized at different temperature for 1 h

B767刹车盘材料的氧化过程则只有两段:700℃以下,氧化损失率较小,主要由氧化反应速率控制;在700℃以上氧化时,随着反应温度的升高,氧化反应速度加快,可与扩散速率相比,甚至超过扩散速率,在这种情况下,氧化不仅取决于氧化反应,还取决于氧在边界层的扩散和内部扩散。

B757和B767飞机刹车材料在常规使用范围内氧化过程分别为3个和2个阶段,可能与它们各自的增密工艺不同使基体炭不同有关,其中B757刹车材料增密以气相沉积为主,辅以浸渍炭化,而B767的刹车材料为全气相沉积增密。

由图1还可看出B757和B767刹车盘材料的氧化敏感温度分别为600和700℃。这也是氧化机理发生改变的溫度。

图2和3所示分别是B757和B767刹车盘材料试样在不同温度静态氧化的损失率与氧化时间的关

系。对B757材料,在600℃氧化时,氧化动力学曲线为直线型,700℃以上氧化曲线为指数型规律。而对B767材料,在600和700℃氧化时,氧化动力学曲线也为直线型,而在800和900℃氧化为指数型规律。

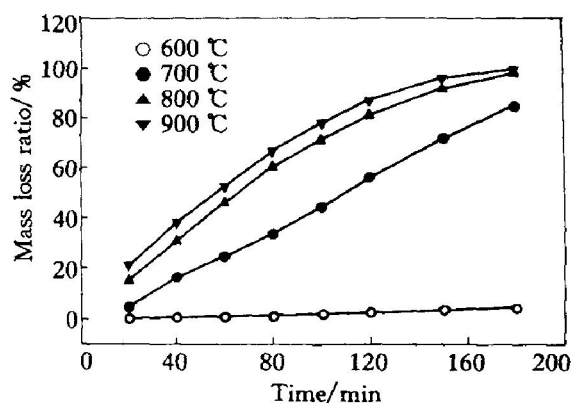


图2 B757 炭刹车材料静态氧化动力学曲线

Fig. 2 Curves of oxidation dynamics of carbon/carbon composites for B757 airplane brake disc

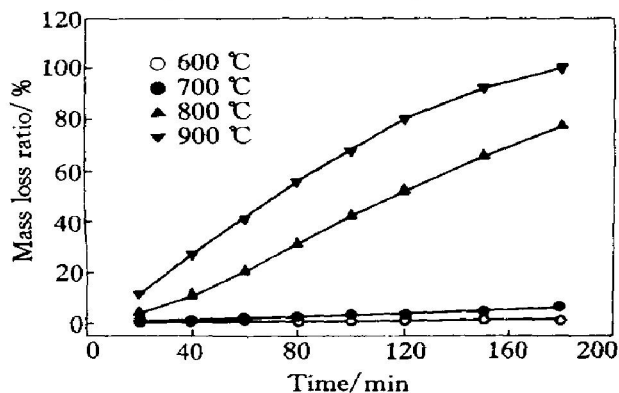


图3 B767 炭刹车材料静态氧化动力学曲线

Fig. 3 Curves of oxidation dynamics of carbon/carbon composites for B767 airplane brake disc

### 3 氧化过程的微观分析

图4(a)所示是B757炭刹车材料试样在900℃静态氧化损失率达44%时横截面的SEM形貌。由图可以很清楚地看到刹车盘材料纤维结构层次:一层纤维薄毡、一层纤维布、再一层薄毡叠层而成;一层纤维布的纤维方向与另一层纤维的方向互成90°排布,二层薄毡和一层纤维布的厚度约为1.4~1.5mm。图4(b)所示是图4(a)的局部放大,由图可看出纤维被氧化成针尖状,其中纤维束之间、单根纤维之间的基体炭氧化程度较深。图4(c)所示是图4(a)的进一步局部放大形貌,由图可更加清楚地看到此现象;纤维毡的部位,其纤维之间的基体氧化较深。图4(d)所示是4(a)的另一局部放大形貌,

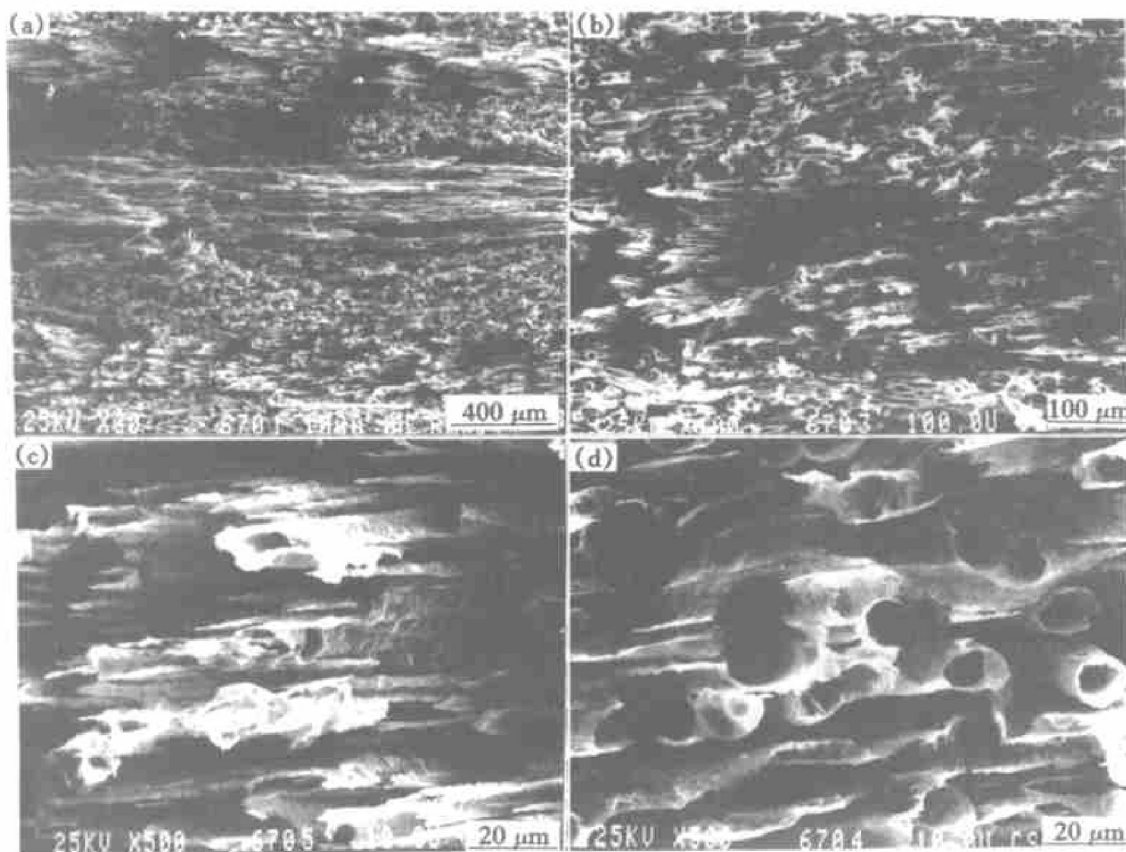


图 4 B757 炭刹车材料试样在 900 °C 静态氧化损失率达 44% 时横截面的 SEM 形貌

**Fig. 4** Morphologies of B757 airplane brake disc carbon/ carbon composites oxidized at 900 °C for 44% mass loss ratio

由此图还可看出, 毡中的纤维已氧化成中空的管状, 似乎毡中纤维与基体炭界面是后氧化的部位。

对在不同温度、经不同时间氧化后有不同氧化损失率的多个试样进行观察均表明: 纤维布束间有大的氧化坑, 单根纤维之间的基体氧化较深, 纤维氧化成针尖状; 炭毡部位纤维氧化成管状, 其氧化顺序和特征与图 4 所示的 900 °C 静态氧化的形貌类似, 只是程度不同。

图 5(a) 所示是 B767 炭刹车盘材料试样在 900 °C 静态氧化失重率达 50% 时横截面的 SEM 形貌。由图可见, 纤维已氧化成针尖形状, 但已不是规则的杆状, 纤维束之间的炭基体氧化程度深。图 5(b) 表明纤维之间的炭基体已先于纤维氧化。图 6 所示是 B767 炭刹车盘材料试样在 900 °C 静态氧化损失率为 13% 时横截面的 SEM 形貌, 纤维尖针效应显著, 纤维束和单根纤维之间的炭基体也是先期氧化。图 7 所示是 B767 炭刹车盘材料试样在 700 °C 静态氧化质量损失 6.6% 时横截面的 SEM 形貌, 可看出氧化先从纤维与基体交界处、纤维束间的基体及纤维头部开始。

因此, 通过较深程度的氧化可清晰地观察到 C/C 复合材料纤维的结构层次。B757 炭刹车盘材

料为 2 层薄炭毡中间夹 1 纤维布组成的单元叠层构成, 纤维布的纤维方向互成 90°; B767 炭刹车盘材料为无捻长纤维铺层并在层面上辅加适量随机取向的短纤维<sup>[12]</sup>。C/C 复合材料随着氧化程度的增加, 首先是暴露在试样表面纤维与基体的交界处的氧化, 而后纤维和基体炭氧化, 炭纤维被氧化成针尖状, 在纤维束间和纤维间的基体炭氧化程度较深, 最后氧化部位所剩下的几乎是炭纤维骨架, 但是对 B757 炭刹车盘材料中炭毡的纤维氧化程度比基体深, 最后已成为管状, 这种现象还有待进一步深入研究。

氧到达 C/C 材料表面, 首先将与炭表面的活性点反应(活性点可以是缺陷、空隙等), C/C 材料表面纤维与基体炭结合处也成为活性点, 尔后纤维和基体炭被氧化, 而基体的结构缺陷比炭纤维的严重, 裂纹和孔隙等又多集中在基体炭积聚区, 因而基体炭的氧化速度要快于纤维的氧化速度。

## 4 结论

1) B757 炭刹车盘材料氧化质量损失与温度具有三段式关系, 而 B767 炭刹车盘材料为二段式关

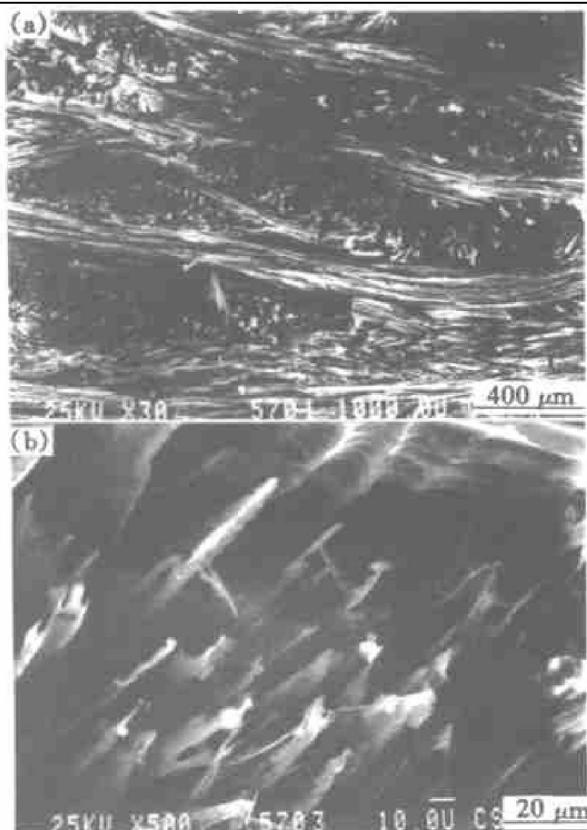


图 5 B767 炭刹车盘材料试样在 900 °C 静态氧化损失率达 50% 时横截面的 SEM 形貌

**Fig. 5** Morphologies of B767 airplane brake disc carbon/ carbon composites oxidized at 900 °C for 50% mass loss ratio

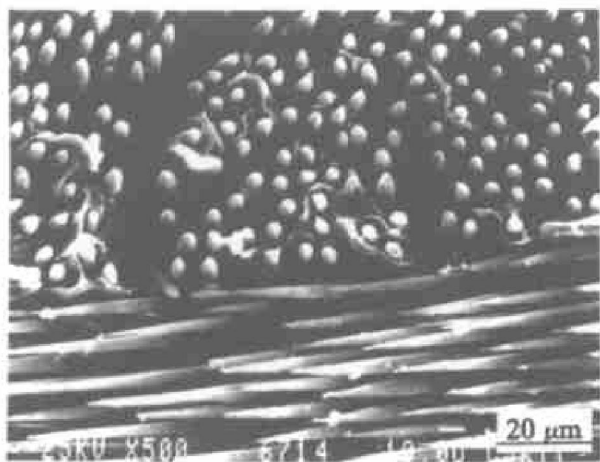


图 6 B767 炭刹车盘材料试样在 900 °C 静态氧化损失率达 13% 时横截面的 SEM 形貌

**Fig. 6** Morphology of B767 airplane brake disc carbon/ carbon composites oxidized at 900 °C for 13% mass loss ratio

系。它们各自对应的氧化敏感温度分别约为 600 和 700 °C。在氧化敏感温度以下氧化动力学曲线为直线型，在敏感温度以上为指数型。

2) 通过较深程度的氧化可清晰地观察到 C/C

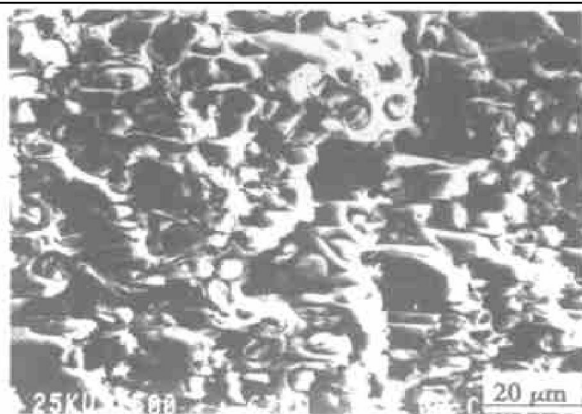


图 7 B767 炭刹车盘材料试样在 700 °C 静态氧化损失率达 6.6% 时横截面的 SEM 形貌

**Fig. 7** Morphology of B767 airplane brake disc carbon/ carbon composites oxidized at 700 °C for 6.6% mass loss ratio

复合材料纤维的结构层次，B757 炭刹车盘材料为 2 层薄炭毡中间夹 1 层纤维布组成的单元叠层构成，纤维布的纤维方向互成 90°，B767 炭刹车盘材料为无捻的长纤维按一定角度旋转铺层，并在层面上辅加适量随机取向的短纤维束。

3) 氧到达 C/C 材料表面首先在纤维与基体交界处氧化，基体炭氧化较深、纤维炭氧化成针尖状，但 B757 炭刹车盘材料中炭毡的纤维氧化程度较深而成管状。

## [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Thomas C R. Essentials of Carbon-Carbon Composites [ M ]. London: The Royal Society of Chemistry, 1993. 204- 227.
- [ 2 ] Donald L S, Kenneth E D. Unique application of carbon-carbon composite materials (part two) [ J ]. SAMPE Journal, 1999, 35(4): 51- 63.
- [ 3 ] Donald L S, Kenneth E D. Unique application of carbon-carbon composite materials (part three) [ J ]. SAMPE Journal, 1999, 35(5): 47- 55.
- [ 4 ] Bacos M P, Dorvaux J M, Lavigen O. C/C composite oxidation model I —Morphological experimental investigations [ J ]. Carbon, 2000, 38: 77- 92.
- [ 5 ] Bacos M P, Cochon J L, Dorvaux J M. C/C composite oxidation model II —Oxidation experimental investigations [ J ]. Carbon, 2000, 38: 93- 103.
- [ 6 ] Bacos M P, Dorvaux J M, Lavigen O. C/C composite oxidation model III—Physical basis, limitations and applications [ J ]. Carbon, 2000, 38: 105- 117.
- [ 7 ] Wang Q. Effect of boron on graphite oxidation —A theo-

- retical study [J]. Carbon, 1997, 35: 307– 313.
- [ 8 ] LI Tie-hu, ZHENG Xiur-lin. Oxidation behaviour of matrix-modified carbon-carbon composites at high temperature [J]. Carbon, 1995, 33: 469– 472.
- [ 9 ] 刘 斌, 易茂中, 熊 翔, 等. C/C 复合材料航空刹车副表面防氧化涂料的研制 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 864– 867.
- LIU Bin, YI Mao-zhong, XIONG Xiang, et al. Preparation of oxidation resistant coatings for carbon composites aircraft brake pairs [J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2000, 10(6): 864– 867.
- [ 10 ] 陈志军. 飞机碳刹车盘的氧化防护研究 [J]. 华兴科技, 1992, 2: 4– 6.
- CHEN Zhi-jun. Investigation of oxidation protection of C/C composite for airplane brake disc [J]. Huaxing Science and Technology, 1992, 2: 4– 6.
- [ 11 ] 王世驹, 安宏艳. 碳/碳复合材料氧化行为的研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22(4): 36– 40.
- WANG Shi-jun, AN Hong-yan. Study on oxidation of carbon/carbon composite [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 1999, 22(4): 36– 40.
- [ 12 ] 邹林华. 航空刹车副用 C/C 复合材料的结构及其性能 [D]. 长沙: 中南工业大学, 1999.
- ZOU Lin-hua. Microstructure and properties of C/C composite for airplane brake disc [J]. Changsha: Central South University of Technology, 1999.

## Oxidation behaviour of C/C composite for airplane brake disc

YI Mao-zhong, GE Yi-cheng, LIU Bin, HUANG Qi-zhong, XIONG Xiang, HUANG Bai-yun  
(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University,  
Changsha 410083, China)

**[ Abstract ]** The oxidation behaviours of the C/C composites for Boeing 757 and Boeing 767 airplane brake disc were investigated. The relationship between the oxidation mass loss of the composite for B757 brake disc and test temperature is three-stage, and that for B767 brake disc is two-stage. The remarkable oxidation temperatures of the C/C composite for B757, B767 brake disc are 600 °C, 700 °C respectively. The oxidation dynamic curve above the temperature is linear, the curve below the temperature is exponential. After the composite is oxidized deeply, the texture of carbon fibre can be observed clearly. The oxidation first occurs at the interface between carbon fibre and carbon matrix; the carbon matrix is oxidized more deeply than the carbon fibre, and carbon fibre is oxidized to become of a needle tip-like form. The oxidation finally makes the brake composite be reduced to fibre framework in the oxidized surface layer; but the fibre in carbon felt of the B757 brake composite is oxidized to become of a pipe-like form.

**[ Key words ]** C/C composite; airplane brake disc; oxidation behaviour

(编辑 吴家泉)