

碳密封材料的研究进展及其在航空航天领域的应用

黄荔海 李贺军 李克智 张守阳

(西北工业大学碳 碳复合材料工程技术研究中心,西安 710072)

文 摘 对近年来国内外碳密封材料研究进展及应用进行了概述。对碳密封材料进行了分类。介绍了碳密封材料的制作工艺。把高强石墨密封件与 C/C 复合材料密封件进行了对比分析,指出 C/C 复合材料密封件具有比高强石墨密封件高出 3~6 倍的弯曲强度,是未来空间领域中很有前途的一种摩擦密封材料。

关键词 密封, C/C 复合材料, 航天

Research Development and Application of Carbon Sealing Material on Avigation and Spaceflight Field

Huang Lihai Li Hejun Li Kezhi Zhang Shouyang

(Research Center of Carbon/Carbon Composites, Northwestem Polytechnical University, Xi 'an 710072)

Abstract New research and application of carbon sealing material both at home and abroad are reviewed. The carbon sealing materials are classified. The manufacture technology is also introduced. The performance contrast between high strength graphite sealing and C/C sealing material is analyzed in this paper. The results show that the C/C flexural properties is 3~6 times higher than that of high strength graphite sealing material and the C/C composite is a promising material in space friction and sealing field.

Key words Sealing, C/C composite, Spaceflight

1 前言

随着航空航天工业的发展,对密封提出了越来越高的要求。密封材料的性能是决定密封可靠性的首要因素。密封材料的使用工况越来越苛刻,因此其技术要求相应提高。在众多的密封材料中,碳-石墨材料具有独特的自润滑性和良好的耐磨性,在密封领域中的应用日趋广泛,石墨具有高导热率、低摩擦系数、低线膨胀系数、高耐热性、高耐热震性、良

好的化学稳定性、易于精加工等优点;因此石墨常被用作密封材料,尤其是动密封材料。对于航天航空发动机的轴间密封材料,由于其工作条件和环境恶劣,而且,由于高速旋转产生巨大离心力,对环状密封材料的拉伸强度提出了更高要求,而目前的高强石墨是无法满足其使用要求的。

C/C 复合材料是当前国外高性能军机和大中型民机刹车装置的关键材料,具有一系列优异性

收稿日期:2005-04-07;修回日期:2005-07-13

基金项目:国家杰出青年基金(50225210)

作者简介:黄荔海,1973年出生,博士研究生,主要从事 C/C 复合材料方面的研究

能^[1~4],其力学性能也优于石墨材料。因此 C/C 复合材料可以作为航空航天领域中的密封材料使用。

2 空间密封材料的特殊性

空间密封材料要求该材料可以经受住高温、低温、高压、微重力和腐蚀等严酷环境的考验。密封材料主要用于航空航天器的推进系统、液压系统和气动系统中的管路、阀门和箱体等部件的静密封和动密封,以及结构和防热系统部件的密封,如壳体、机翼端头、升降副翼和防热材料等^[5~9]。例如:在我国航天某型号发动机泵系统中使用的密封材料,就具有以下要求:

(1)液氧工作温度 - 183 ,其黏度只有普通润滑剂的四百分之一,其润滑性能差同时又是强氧化剂,所以对在液氧环境中使用材料的相容性提出严格要求,即要求密封材料与介质接触时,不允许引起介质产生化学反应(如氧化、分解、爆炸等)以及材料本身变质;

(2)对低温下密封材料的自润滑性、耐磨性及脆性也相应提出苛刻条件,做为大推力液氧煤油发动机液体燃料及推进剂的涡轮泵是液氧煤油发动机的关键部件,而密封技术又是涡轮泵的核心,一旦密封材料出现问题将导致密封失效,液氧煤油发生泄漏,将会导致产生爆炸,发射失败的严重后果;

(3)涡轮泵的工作压力较高(1.8~2.5 MPa)、转速高(20 000~40 000 r/min)、线速度高达 50~100 m/s,且密封周围温度相差悬殊(最低处为 -183 ,最高处为 450),尽管飞行时间只有几百秒,但地面要求可靠性极高,为碳密封材料研制提出了一系列课题;

(4)液氧是强氧化剂,在低温条件下黏度很低,几乎没有润滑作用,但由于滑动速度高,经一定时间高速摩擦后摩擦副界面温度仍足以使石墨化程度差的碳迅速而大面积氧化,并引起剧烈地磨损,而石墨化程度高的碳材料在金属匹配面上形成石墨转移膜的能力较强,对降低石墨的磨损有利,但高的石墨化度材料的力学性能降低,而此密封件要求具有较高的力学性能,这样如何调整石墨化度和力学性能之

宇航材料工艺 2006年 第4期

间的关系就是该密封件研制的难点之一。

碳密封材料在航空航天环境中的主要失效形式^[10]有表面疲劳、粘着磨损、磨粒磨损、化学反应、污染及耗尽迁移等形式。

3 航空航天工业中常用的碳密封材料

3.1 柔性石墨密封材料

柔性石墨密封件的品种很多,主要有:石墨纸、定型填料、编织填料、缠绕垫片、增强垫片。柔性石墨卷材、板材是由高品质的天然鳞片石墨经特殊工艺深加工而成,80年代中期由美国研制成功。碳石墨材料具有良好的自润滑性能和低的摩擦因数,石墨的热导率较高,比铁要大两倍,介于铝和软钢之间。它的线膨胀系数小,因而具有很高的耐热性和温度急变性。由于石墨的化学惰性较大,所以能耐大多数酸、碱、盐类溶液以及有机溶剂的侵蚀。主要应用于航空航天、核工业等少数高技术领域中做密封材料;是石棉、橡胶密封材料的替代产品。纯柔性石墨材料虽然保持了普通碳-石墨材料的优良性能,并具有很高的可压缩性和回弹性,但强度太低,仅能用于低压静密封。

3.2 增强石墨复合材料

增强石墨密封件,主要用于动密封。机械密封件的摩擦副和旋转接头的摩擦件用增强石墨。增强石墨是用多孔石墨加以浸渍而成的。浸渍材料主要有树脂(如酚醛树脂、呋喃树脂)、金属(如铜、铝、银、巴氏合金)。工艺主要有加压浸渍和真空浸渍两种。为了研制能满足航天、航空及现代高温技术要求流体机械密封的材料,国内外学者研究以 SiC、B₄C、C₆₀等陶瓷粒子弥散增强石墨材料^[13],对提高复合材料的强度、耐磨性和耐高温空气氧化能力都很有效果。但这些陶瓷组元本身并无自润滑性,而石墨的自润滑性对气、液介质的依赖性很大,不适合高温干磨工况使用。因此上述碳-陶复合材料用于航天、航空及现代高温技术的机械密封,并不令人满意。BN具有耐高温氧化性,可以降低碳和氧的反应动力,具有与石墨类似的六角形晶体结构,也具有优良的自润滑性能。且自润滑性能不像是膜材料那样

依赖于气、液介质的存在,能适应高温下干磨工况条件。另外,相似的六角形晶体结构 BN 与石墨复合材料具有良好的结构相容性,并使此类复合材料兼具各自的优点。中国科学院山西煤炭化学研究所用粒度为 320 μm 的煅烧石油焦粉、粒度为 13 μm 的天然石墨粉、软化点为 175 的沥青、粒度为 3 μm 的 BN 粉、酚醛树脂制备密封材料。制备工艺是首先将原材料以一定比例混合,将糊料采用粉末热压一次成型工艺,制成石墨 /BN 复合材料基体;然后将复合材料基体在一定的温度、炭化压力下,用酚醛树脂浸渍,并在特定的条件下固化、炭化处理^[11~13],该密封材料与纯石墨材料相比具有较高的高温抗氧化能力,浸渍酚醛树脂,对 C/BN 复合材料的增密补强效果明显,适合高温氧化性工况下的航空及航天端面密封和其他减磨材料应用。

3.3 碳纤维复合材料

碳纤维制备的复合密封材料分为:碳纤维-柔性石墨复合材料、编织碳纤维-树脂(高温)浸渍复合材料、C/C 复合材料。

碳-柔性石墨材料具有独特的自润滑性和良好的耐磨性,20 世纪 90 年代末我国引进某型航空发动机涡轮的轴颈等部位均采用碳/石墨作为机械密封结构材料,被密封的介质一般为合成润滑油,工作部位温度可达 500 ,压差为 7.85 ~ 14.71 kPa,摩擦滑动速度为 130 m/s。

柔性石墨由于其特殊的制备工艺,形成独特的微观组织,即气-固相结构,在进一步的成型过程中,大量的微气孔被封在成型体内,因而具有优良的可压缩性,回弹性以及很低的应力松弛率。柔性石墨的上述特性及其保留的石墨材料固有的耐高、低温、耐介质腐蚀和自润滑等优良性能,使它成为迄今为止性能最好的静密封材料。但是,柔性石墨制品是在机械压力作用下,依靠蠕虫状石墨相互啮齿而形成的,这种蠕虫间的啮合是一种机械啮合,而非化学键合,所以其强度很低,只能用于低压静密封。

以沥青基碳纤维为增强剂,少量树脂作黏结剂,按照适当的比例配制成混合料,采用模压成型、常压

烧结工艺,可以制备成碳纤维增强柔性石墨密封材料。沥青及碳纤维增强柔性石墨制品,改善了纯石墨密封材料的强度和耐磨性,显著提高了该类产品在压力和转动工况条件下的使用寿命,拓宽了其使用领域。目前,该类复合材料的系列产品研制和开发仍在继续进行,从最近的研究进展和进一步应用考察所反馈回的信息看,该产品不仅在高温、中压静密封及间歇转动工况下,具有良好的密封效果;而且,在 PV (承载压力与线速度的乘积)值较低的机械密封系统,也具有较广泛的应用前景。

碳纤维增强树脂基复合材料不仅力学性能优良,而且耐疲劳、抗蠕变、材料尺寸稳定。由于摩擦因数小,故滑动性能好;与金属相比,振动衰减性好。此外它们还具有导电、耐蚀、屏蔽电波和 X 射线透过性好等优点。可用在航空航天领域作为密封材料。它的制备方法有注射成型和模压成型两种。

C/C 复合材料虽然有比石墨材料更高的力学性能,但是由于在 C/C 复合材料内部存在着很多纤维束,普通等温 CVI 工艺热解碳很难沉积到纤维束内部,如果该纤维束为纵向穿刺纤维且穿过预制体内部,这样就给气液体渗漏造成一种通道,使密封性能下降。

C/C 复合材料主要制备方法有 CVI 法和液相浸渍-碳化法两种。但该材料存在着制备周期长和成本高的缺点。由于碳纤维复合密封材料预制体内部很多闭孔孔隙,很难做到高密度,所以如何提高碳纤维复合材料的密度成为 C/C 复合材料作为航天用高性能密封材料的瓶颈问题。表 1 为各种类型碳纤维填料及密封环适用的技术要求。

表 1 碳纤维填料及密封环使用技术条件

Tab 1 Technical condition of carbon fibre filling and its sealing ring

类别	工作压力 /Pa	工作温度 /	工作速度 /m·s ⁻¹	工作介质 pH
低压型	0 ~ 40	- 100 ~ 320	20	1 ~ 14
中压型	40 ~ 150	- 100 ~ 320	20	1 ~ 14
高压型	150 ~ 350	- 100 ~ 320	20	1 ~ 14

表 1 中所列高、中压型填料亦称硬填料,是在高温高压下成型的密封环。低压型填料亦称软填料,多为绳状填料,也可加工成密封环。它们都属于高档密封材料。碳纤维柔性石墨复合材料可编织性好,强度高,能适应中高压静密封要求^[11]

4 碳密封材料的制备工艺

编织碳纤维-树脂浸渍复合材料中碳纤维具有良好的可编织性,浸渍高温树脂,并经固化、炭化处理,赋予其高温密封性,特别适用于设备的高温静密封。模压碳-树脂复合材料,以焦炭和石墨及各种树脂为原料,成型与固化一次完成,不必再炭化、石墨化及再浸树脂。制备工艺简单,成本低,适应性强,适宜中、低温流体工程密封使用。石墨-玻璃碳复合材料这类材料正处于研制开发阶段。制备方法主要有两种:成型石墨浸渍热固性树脂,再经特定的固化、烧结处理。对复合材料的增密补强效果非常好,适用于高 PV 值工况下的流体机械密封。另一种制备方法是以前述石墨粉、煅烧石油焦粉或柔性石墨蠕虫为填料,以热塑性树脂为黏结剂,模压成型,并采用适当的热处理条件,使树脂形成连续玻璃碳相^[13]。该复合材料具有更高的强度和不透性,耐磨性好,抗氧化能力较一般碳-石墨材料高 100~200。碳-陶复合材料兼具碳-石墨和陶瓷两类材料的优点,是一类具有广阔应用前景的新型高性能材料,目前正成为新材料研究的热点课题。有些研究成果已商品化,其中硅化石墨被誉为密封材料领域的“新突破”、“新飞跃”。它不仅可用于机械密封静环材料,也可取代昂贵的合金材料作为动环使用。其研制方法大致有:浸渍法, PVD 法,等离子涂层法,激光溅射,表面改性处理等^[14~19]。最近又开发了粒子弥散模压烧结和热压成型法。后一种方法由于制备工艺简单,效率高,成本低,适应性强,因而倍受青睐。中国科学院山西煤炭化学研究所用中间相碳微球做原料,冷模压成型后再经过热处理后制备出压缩强度为 240.8 MPa,弯曲强度达到 86.1 MPa 的碳-石墨材料^[20~21]。

西北工业大学及哈尔滨电碳研究所采用碳纤维宇航材料工艺 2006 年 第 4 期

编织预制体进行浸渍碳制成的 C/C 复合材料制备的密封件,具有很好的力学性能,摩擦性能良好,它能够弥补单一石墨材料力学性能上的不足,其弯曲强度可以达到 270~400 MPa,是航天领域中很有前途的一种摩擦密封材料。C/C 复合材料密封件的制备,主要包括碳纤维预制体编织和预制体致密化。分别采用碳毡、二维碳布叠层体、三维纤维编织体作为预制体,其中纤维束采用 1K、3K、6K 纤维。致密化工艺采用 CVI 工艺和沥青浸渍碳化,改变 CVI 和浸渍碳化工艺中的的工艺参数,获得不同的热解碳基体组织。制备工艺流程如图 1 所示。

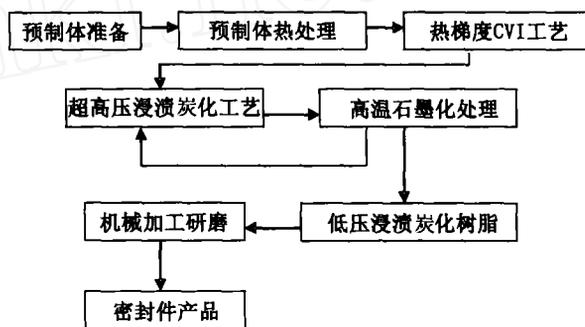


图 1 摩擦密封环制备工艺流程

Fig 1 Preparation technics flow of friction and sealing ring

5 国内外发展状况

石墨由于其特有的性能,因而可用于一些特殊环境下的密封,例如可以用于高温及低温下的密封材料,俄罗斯在新一代大推力航天发动机涡轮泵中采用高强石墨密封环,具有高强度、高密度、低摩擦系数及密封性能良好等特性,未出现过渗漏等事故,实践证明碳石墨作为密封材料具有良好的应用前景。经检测,其石墨密封环为各向同性热解石墨,该石墨密封环的基本性能参数如表 2 所示。

合成氨工业的发展和振兴,促使国内以石墨为龙头带动其他材料密封技术,逐步逼退石棉密封产品的生产与使用,促进了我国以高新材料为主的密封技术逐步纳入有序统一的发展步伐,并逐渐向国际发展水平靠拢。但我国密封技术与国外先进工业

国家的水平尚有一定差距,集中表现为工艺装备技术的落后。浸渍工艺技术,编织设备等都较为落后。

表 2 俄罗斯高强石墨密封环性能参数

Tab 2 Parameter of high strength sealing ring
made in Russia

密度	热导率	电阻率	弯曲强度	显微硬度
$/g \cdot cm^{-3}$	$/W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	$/10^{-5} \cdot m$	/MPa	/MPa
1.8~2.1	30~50	3.72 ±0.64	90	300

随着高新技术的发展,对密封材料品种要求愈来愈广,性能要求愈来愈高。密封用炭素材料已日渐难以适应变化的市场需要。为此,国内外材料工作者正竞相研究和开发新型碳复合材料。

C/C复合材料作为候选密封材料的应用研究是当前C/C复合材料应用领域的重要研究方向之一。航空发动机为要求其轴间密封材料具有高强度、优异的耐高温性能和抗氧化性能、良好的导热性、低而稳定的摩擦因数、良好的机加工性能等。而传统的高强石墨材料无法满足上述性能要求。所以C/C复合材料作为航空发动机轴间密封材料在国外受到了高度关注,但是国内在该领域内的应用研究明显滞后^[22~27],有关C/C复合材料高温摩擦磨损特性及机理的研究亦明显不足^[28~32]。国内关于C/C复合材料在密封及润滑领域的应用还处于起步阶段^[33]。中南工业大学研究了C/C复合材料及高强石墨的滑动摩擦磨损行为,得出:高强石墨材料试样摩擦因数为0.22~0.24,而C/C复合材料试样摩擦因数仅为0.08~0.12,C/C复合材料与高强石墨材料相比摩擦因数低且稳定,磨损量小。这表明C/C复合材料比高强石墨材料更适合用作航空发动机主轴密封环^[23,31,34~35]。中南工业大学还研究了C/C复合材料及航空发动机主轴密封环和高强石墨的高温摩擦磨损行为并分析了C/C复合材料磨损表面组成及形貌。结果表明具有粗糙层和光滑层复合结构的C/C复合材料的高温摩擦磨损性能明显优于高强石墨材料,适合用作航空发动机轴密封环材料,C/C复合材料的高温摩擦磨损性能取决于磨粒磨

损、粘着磨损及氧化磨损的共同作用。

据报道,日本已经在试验将C/C复合材料用于新型航空发动机的热交换器和气体密封件,由于其强烈的军用背景,国外大量的研究工作并不公开,因此我国有必要自行对C/C复合材料的摩擦及密封性能进行系统的理论研究,西北工业大学正在以理论分析为基础,以CVI及超高压浸渍-炭化为制备工艺制备C/C密封件。研究纤维编织方法、工艺参数、C/C复合材料基体碳微观组织结构与C/C复合材料的密封及摩擦性能的关系,进而研究工作温度、压力及环境介质对材料摩擦及密封性能的影响规律。目的是将研究成果最终应用于实际的密封件制造,制备出满足大推力运载火箭发动机泵密封件,以期在C/C复合材料密封理论研究及应用方面缩短与世界先进水平的差距。

6 结束语

C/C复合材料作为密封材料的研究历史还很短,许多制备方法还不成熟,制备高密度孔隙率极低及摩擦性能良好的C/C复合材料本身就是C/C复合材料制备过程中的工艺难点,但随着我国航空航天事业的发展及C/C复合材料的基础研究进一步深入,一定会有更加优良的碳密封材料的出现,C/C复合密封材料作为一种新型的空间密封材料,必将得到进一步的推广和应用。

参考文献

- 1 王宏刚,毛绍兰,高金堂. 耐热有机硅树脂研究进展. 粘接,2000;21(3):29~33
- 2 戴永耀. C/C复合材料及其在航空上的应用前景. 材料工程,1993;(11):43~46
- 3 殷宁,亢茂青,冯月兰等. 碳纤维复合增强耐温聚氨酯密封材料的合成. 高分子材料科学与工程,2001;17(4):15~17
- 4 沈万慈. 中碳柔性石墨与石棉橡胶板等密封垫片泄漏率的测试与比较. FLUID MACHINERY,2000;28(2):11~13
- 5 Cheng Laifei, Xu Yongdong, Zhang Litong. Effect of galss sealing on the oxidation behavior of three dimensional C/SiC composites in air. Carbon,2001;(39):1127~1133

- 6 张长瑞,郝元恺. 陶瓷基复合材料. 长沙:国防科技大学出版社, 2001: 563 ~ 565
- 7 李林远,林德春. C/C复合材料的特殊性与复杂性. 固体火箭技术, 1991; (4): 87 ~ 96
- 8 Nishiyama Y, Hatta H, Bandu T et al The gas leakage in C/V composites JAA J, 2002; 50 (587): 483 ~ 488
- 9 Ido Yasuji, Sohda Yoshio, Uemura Seichi et al Process for Fabricating Carbon-Carbon composite US4849200, 1989
- 10 Paul S Lubricant and seal technologies for the next generation of lunar roving vehicles In: 23rd International SAMPE Technical Conference, 1991; (10): 21 ~ 24
- 11 Jones G.A. On the tribological behaviour of mechanical seal face materials in dry line contact Wear, 2004; (256): 433 ~ 455
- 12 Besmann T.M., Lowden R.A., Sheldon B.W. et al In: Proc 11th Inter Conf on CVD 1990; Electrochemical Society, Pennington N.J., 1990: 483
- 13 Besmann T.M., Lowden R.A., Stinton D.P. In: 6th European conference on composites materials High temperature ceramic matrix composites Bordeaux, 1993: 215
- 14 Hiroshi Hatta, Kazunari Shibuya, Yuichi Nishiyama Analysis of gas leakage through C/C composites Carbon, 2003; (41): 2 831 ~ 2 838
- 15 Kobayashi K, Miyazaki K, Ogawa I et al Carbon/ceramic composites preparation and properties Material & Design, 1988; 9 (1): 10
- 16 Koboyashi K, Meeda K, Sano H et al Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B₄C - SiC powders Carbon, 1995; 33 (4): 397
- 17 范徽. 聚硅氧烷密封材料的性能与应用前景. 化学与粘合, 1999; 77 (4): 186 - 188
- 18 Sato T, Tanatsugu N, Hatta H et al Development study of the ATRIX engine for TSTO spaceplane In: 10th International space planes and hypersonic systems and technology conference; 2001; AIAA - 2 001 ~ 1 839
- 19 Savage G Carbon-carbon composites London: Chapman hall, 1992
- 20 宋永忠, 孙宝珍, 李贵生等. 中间相碳微球模压高密高强碳 石墨材料的 SEM 研究. 宇航材料工艺, 2004; 34 宇航材料工艺 2006年 第 4期 (2): 49 ~ 53
- 21 宋永忠, 邱海鹏, 郭全贵等. 粘结剂含量对石墨材料电、热传导性能的影响. 新型炭材料, 2002; 17 (2): 56 ~ 60
- 22 邹林华, 黄伯云, 黄启忠等. 国外 C/C复合材料摩擦学研究现状. 摩擦学学报, 2001; 21 (2): 157 ~ 160
- 23 徐惠娟, 熊翔, 黄伯云等. 基体碳结构对 C/C复合材料摩擦性能的影响. 摩擦学学报, 2003; 23 (4): 344 ~ 349
- 24 Schmidt D.L. Unique applications of carbon/carbon composite materials SAMPE Journal, 1999; 35 (3): 27 ~ 39
- 25 Hou X.H., Li H.J., Wang C et al Internal friction behavior of carbon-carbon composites Carbon, 2000; 38: 2 095 ~ 2 101
- 26 罗瑞盈. 结构碳 碳复合材料力学性能及微观结构研究. 炭素技术, 2000; 19 (2): 11 ~ 14
- 27 雷毅, 王俊山. 碳 碳复合材料用基体先驱体研究进展. 宇航材料工艺, 2000; 30 (5): 6 ~ 9
- 28 Semenov A.P. Tribology at high temperatures Tribology International, 1995; 28 (1): 45 ~ 50
- 29 Vishwanath B, Vema A.P. Friction and wear of a glass wover roving/modified phenolic composite Composites, 1990; 21 (6): 533
- 30 Savage G Carbon-carbon composite London: Chapman & Hall Press, 1992: 15 ~ 18
- 31 邹林华. 航空刹车用 C/C复合材料的结构及其性能. 长沙:中南工业大学出版社, 1999
- 32 Fiter E, Manocha L.M. Carbon reinforcements and carbon/carbon composites Published by the Royal Society of Chemistry, 1998; 8: 276 ~ 277
- 33 Kee K.J., Kuo H.H., Lin C et al Effect of surface condition on tribological of PAN-CV I based carbon-carbon composites Materials Chemistry and Physics, 1999; 57: 244 ~ 252
- 34 冯一雷, 易茂中, 彭春兰等. C/C复合材料及高强石墨的滑动摩擦磨损行为. 中南工业大学学报, 2003; 34 (2): 122 ~ 124
- 35 易茂中, 葛毅成, 冯一雷等. C/C复合材料及高强石墨高温摩擦磨损性能对比研究. 摩擦学学报, 2004; 24 (3): 235 ~ 239

(编辑 任涛)