

# 适于液氢环境动密封工况的铜/石墨复合材料

唐正华 郑恩启 张葆霞

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 以石墨作为基体材料,与铜合金组合,通过热等静压浸渍工艺处理,研制出铜/石墨复合材料,并观察其微观结构,讨论了复合材料强度与铜含量及其分布的关系。结果表明:复合材料强度随铜含量增加而提高,密度大于 $3.0 \text{ g/cm}^3$ 时,抗压强度可达到 $350 \text{ MPa}$ ,此时铜相在复合材料中已形成连续相。浸铜石墨对等离子喷涂 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的摩擦因数为 $0.24 \sim 0.26$ ,表明复合材料的摩擦和润滑性能仍以石墨相的性质为主,该复合材料具有很高的强度、较好的韧性和摩擦润滑性能,满足液氢环境工况下的动密封使用要求。

**关键词** 青铜/石墨,热等静压,动密封,涡轮泵,氢氧发动机

## Bronze-Graphite Composite Applied to Shaft Seal Under $\text{LH}_2$ Condition

Tang Zhenghua Zheng Enqi Zhang Baoxia

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** By taking graphite as base material and combining with copper alloy, a bronze-graphite composite was developed by HIP(hot-isotropic-press) impregnation technology. The microstructure of the graphite base and the composite were investigated. The influence of copper content and its distribution on mechanical properties of the composite was discussed. The results indicate that the compression strength of the composite is enhanced with increase of copper content, the compression strength can reach about  $350 \text{ MPa}$  when the density of the composite is above  $3.0 \text{ g/cm}^3$  and the copper alloy component impregnated into the graphite base becomes continuum in the case. The friction coefficient of the composite against plasma  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coat is  $0.24$  to  $0.26$ . This shows that the friction and lubrication performance of the composite depends mainly on graphite base component. The composite has higher mechanical properties, some tenacity and quality friction performance. It has applied to plunger pump shaft seal under  $\text{LH}_2$  condition and can meet the demand for this application.

**Key words** Bronze/Graphite, HIP impregnation, Shaft seal, Plunger pump,  $\text{LH}_2/\text{LO}_2$ -Rocket engine

### 1 前言

氢氧发动机的工作介质为液氢和液氧,通过涡轮泵进行输送,由此产生动密封问题。涡轮泵的工作转速一般在 $2 \times 10^4 \text{ r/min}$ 以上,工作条件苛刻,对动密封摩擦副材料提出了很高的要求。美国多以浸银石墨 P5Ag 用于

氢氧发动机液氢环境工况的动密封<sup>[1]</sup>,其性能见表1<sup>[2]</sup>;考虑到 Cu、Ag 的化学相似性和成本因素,使用浸铜石墨。浸金属石墨类以浸铜获得的力学性能较高,国内浸铜石墨性能情况见表1<sup>[3]</sup>。

表1 国内外浸金属石墨典型物理力学性能

Tab.1 Typical physical properties of metal-impregnated graphites

产品牌号或代号	材料类型	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	气孔率/%	肖氏硬度(HS)	抗压强度/MPa	抗折强度/MPa	厂家
P55 <sup>1)</sup>	浸铜	2.40	5.0	95	385	102	摩根
P5Ag	浸银	2.50	2.0	95	315	95	公司
M202Q	浸铜	2.75	0.6	65	150	45~70	哈尔滨
M162T	浸铜	2.50	2.5	85	250	72	电碳厂
M120T	浸铜	2.60	3.0	75	270	77	东新
M262T	浸铜	2.60	5.0	40	110	50	电碳厂

注:1)P55 为美国用于直升机旋翼轴承的浸铜石墨<sup>[2,4]</sup>。

收稿日期:2008-12-04;修回日期:2009-01-08

作者简介:唐正华,1966年出生,高级工程师,主要从事石墨材料研究。E-mail:tang1057@vip.sohu.com

对于石墨浸渍金属工艺,英国摩根碳素公司采用钟罩式气压法<sup>[4]</sup>,我国东新电碳厂和哈尔滨电碳厂采用的是压力釜加压法。与浸渍锡、锑、巴氏合金等中低熔点金属相比,对碳石墨材料进行浸铜处理的温度要高得多,因而对设备的要求更高。考虑到国内浸铜石墨性能偏低的现状,本文开发出了热等静压浸铜工艺。

## 2 实验

### 2.1 材料

石墨,以石油焦炭粉、沥青焦炭粉和石墨粉为主要成分的石墨焙烧品作为基体材料,一种青铜合金作为浸渍材料。经热等静压浸渍处理后,得到铜/石墨复合材料,简称浸铜石墨,代号为 M103C。

### 2.2 测试方法

(1)抗压强度和抗折强度的测试采用万能材料试验机,按 JB/T8133—1999《电碳制品物理化学性能试验方法》进行。

(2)肖氏硬度的测试采用 HS-19A 型肖氏硬度计,试样为长方形或圆柱形,边长或直径不大于 30 mm;一组试样数量不少于 3 个。

(3)浸铜石墨材料对等离子喷涂  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层的摩擦因数,采用自行研制的摩擦试验机进行测试,其原理如图 1 所示。

销钉受载荷  $p$  而压在动环端面上,动环转动时,对销钉将产生沿接触线速度方向的摩擦力,通过传力机构将摩擦力传给压力传感器转换成电信号,再经 A—D 转换器变成数字信号由微机系统接收和处理,微机同步采集路程信息并控制转速;由程序对这些信息进行实时处理,绘制出摩擦因数—路程图显示在屏幕上供观察;测试点步长为 1.2~1.3 m,每点的摩擦因数仍按  $\mu = f/p$  经典公式计算;最后进行数据处理

打印出  $\mu-s$  图。

等离子喷涂  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  动环端面经抛光处理,浸铜石墨加工成销钉,尺寸为  $\Phi 5.9 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ ,销钉摩擦面经 1 000# 金相砂纸手工抛光处理;销钉中心线到动环旋转中心距离  $R = 10.2 \text{ mm}$ 。

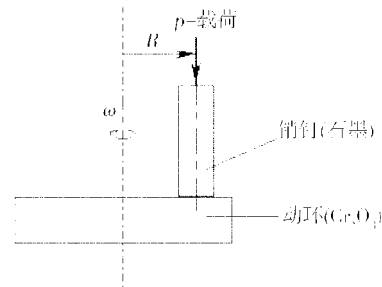


图 1 摩擦因数测试原理示意图

Fig.1 Principle scheme of friction coefficient measurement

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 物理力学性能

浸铜石墨的物理力学性能见表 2,可以看出,浸铜石墨铜含量较高,强度高;铜含量略有降低,强度也随之降低;说明复合材料的强度与铜含量呈正相关。各种铜含量的复合材料气孔率都在 1.0% 以下,说明浸渍致密化效果都相当好。但复合材料的肖氏硬度与铜含量关系并非线性相关,铜含量中等时达到最高;这是由于铜合金为延韧性材料,其本身的肖氏硬度很低。

随着基体材料密度提高和气孔率降低,铜/石墨复合材料中的铜含量相应降低,材料强度也随之下降。较高的强度有利于材料在高负荷的工况条件下使用,但铜含量过高,不利于摩擦配对。从增强机理来说,如果铜在复合材料中形成连续相,则增强效果显著。

表 2 铜/石墨复合材料的物理力学性能

Tab.2 Physical properties of bronze-graphite composite

材料组分序号	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	气孔率/%	肖氏硬度(HS)	抗压强度/MPa	铜质量分数/%	铜体积分数/%	备注
基体 1	1.48	23		70			
1-1	3.40	0.50	86	488	56.5	21.8	铜含量较高
1-2	3.50	0.50	81	475	57.7	22.9	
基体 2	1.54	20		80			
2-1	3.20	0.70	87	426	51.8	18.9	铜含量中等
2-2	3.30	0.60	87	465	53.3	20.0	
基体 3	1.64	17		100			
3-1	3.00	0.70	82	323	45.3	15.5	含量较低
3-2	3.10	0.80	76	385	47.1	16.6	

从表 2 可以看出,复合材料密度大于  $3.0 \text{ g/cm}^3$  时,抗压强度即可达到 350 MPa,比基体材料的提高 3

倍以上,说明铜在复合材料中已形成连续相,铜相与石墨相达到了互补增强的良好效果。

### 3.2 热物理性能

复合材料及其基体的平均线胀系数见表3。

表3 复合材料的平均线胀系数

Tab.3 Average expansion coefficient of composite  $10^{-6}/K$

材料	线胀系数		
	21 ~ -196℃	25 ~ 100℃	20 ~ 200℃
基体	-4.0	4.0	4.4
M103C	-4.3	8.2	9.0
纯铜 <sup>[5~6]</sup>	18	22	
青铜 <sup>[5~6]</sup>	17		

在铜/石墨复合材料中铜相填充于石墨相的微裂纹和气孔中,与基体材料相比,其线胀系数有所提高,但复合材料的线胀系数仍然较低;在低温下,复合材料的线胀系数与基体材料相当。

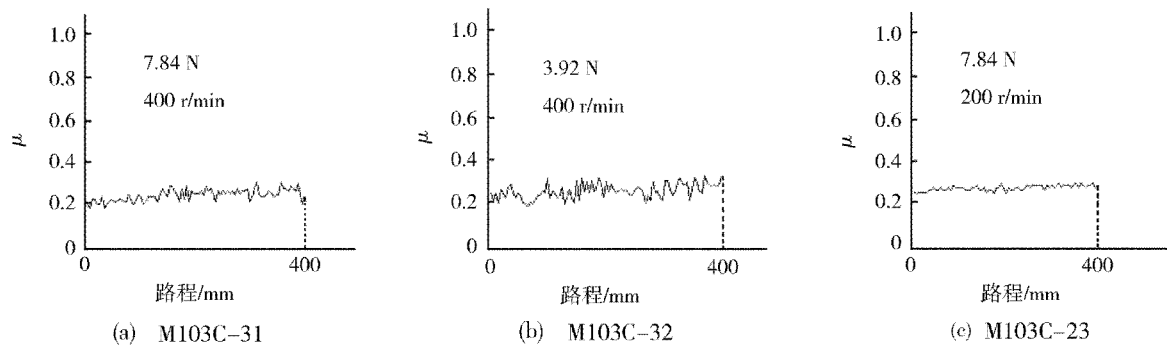


图2 M103C对Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>动环滑动摩擦因数—路程曲线

Fig.2 Curves of sliding friction coefficient-distance of M103C against Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coat

表4 M103C/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩擦因数试验结果

Tab.4 Friction coefficient data of M103C/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

序号	试验条件		摩擦线速度 度/m·s <sup>-1</sup>	摩擦 因数
	载荷/N	转速/r·min <sup>-1</sup>		
1	7.84	400	0.427	0.24
2	3.92	400	0.427	0.26
3	7.84	200	0.214	0.24

可以看出,三种试验条件的“摩擦因数—路程曲线”有细微的差别,400 r/min 转速下的曲线抖动大一些,200 r/min 转速下的曲线比较平缓,说明转速对摩擦因数有一定的影响,主要是提高了抖动程度。一般地说,随速度增加,摩擦因数先出现一个峰值,之后摩擦因数下降<sup>[7]</sup>。但由于试验速度、载荷较低且变幅不大,总的看来,试验条件的变化对摩擦因数影响不大,摩擦运转比较稳定,三种条件下材料的平均摩擦因数差别很小,在0.24~0.26之间,平均约为0.25;试验用的M103C体积密度为3.2~3.4 g/cm<sup>3</sup>。虽然铜相在铜/石墨复合材料中的质量分数很大,但宇航材料工艺 2009年 第4期

在实际使用中,铜/石墨复合材料制作的石墨环一般采取过盈配合热压嵌套于金属环座内形成组件,而金属环的线胀系数较高,为达到同步膨胀以免过盈不足而松弛,所以复合材料线胀系数的提高有利于实际使用。

### 3.3 摩擦性能

对M103C做了变载荷和变速度三种试验条件,显示在屏幕上的“摩擦因数—路程曲线”很快达到了稳定状态,可以看出摩擦因数波动不大,每个试样运行400 m左右即结束。摩擦因数—路程曲线见图2,摩擦试验结果见表4。试验后,动环和销钉接触面均呈现光泽,动环接触面可观察到很薄的一层转移膜,销钉接触面积约为 $\Phi 5.9$  mm 面积的1/4~1/2,一般为半圆或外圈圆环接触,这与试样加工精度和仪器装配精度有关。

其体积分数仍然比较小;如M103基体密度约1.6 g/cm<sup>3</sup>,制得的复合材料密度达到3.2 g/cm<sup>3</sup>时,铜相质量分数约50%,体积分数约20%;因而复合材料的摩擦和润滑性能,仍以石墨相的性质为主。

### 3.4 显微结构

浸铜前后材料的显微结构见图3~图4,图中黑色为气孔,白色为铜相,其余为石墨晶粒、碳颗粒。

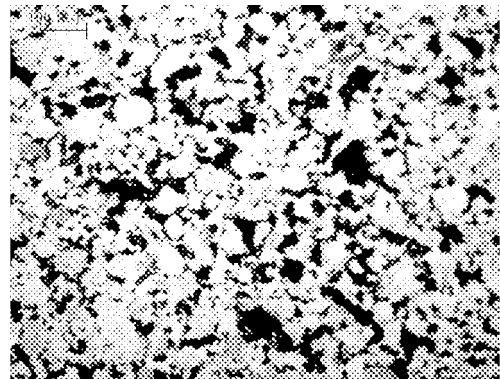


图3 基体显微结构 100×

Fig.3 Microstructure of M103 base

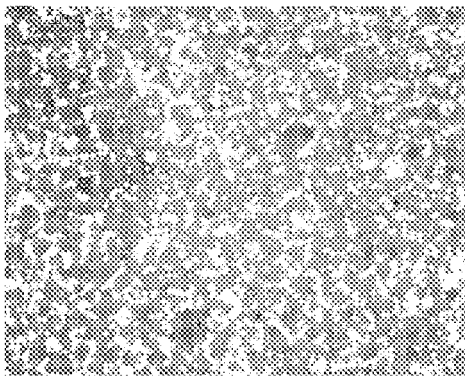


图4 M103C 显微结构 100 ×  
Fig.4 Microstructure of M103C composite

从图3可以看出,基体石墨的颗粒较细,气孔大小及其分布比较均匀。从图4可以看出,铜相填充了微气孔,很均匀,几乎无开口气孔;石墨与铜相之间的界面良好,没有间隙;除了石墨相和铜相之外,看不出有新的物相,说明石墨和铜没有发生化学反应。复合材料的骨架为石墨连续相构成,即浸铜前后,石墨相的空间结构基本未变。

可以看出,铜相的分布状况主要由基体的气孔孔径大小及其分布所决定,铜相的浸入量主要由基体的气孔率大小(包括闭口气孔)所决定,高压能打开大部分闭口气孔。比较图3、图4,可以看出,铜相的连续性比气孔的连续性要好得多,即在复合材料中铜相也是连续相。

### 3.5 应用考核试验

采用铜/石墨复合材料加工制作的各种相应规格石墨环,进行涡轮泵动密封模拟试验。结果表明:密

封性、石墨环的磨损量和配对性均满足了试验要求,该型氢氧发动机已进行了短程点火试车,取得了成功。

### 4 结论

(1)铜/石墨复合材料密度达到了  $3.0 \text{ g/cm}^3$  以上,铜相充满了石墨基材所有气孔,致密程度很高;铜相在复合材料中已形成连续相,铜相与石墨基材达到了良好的互补增强作用,材料具有很高的物理力学性能。

(2)浸铜石墨对等离子喷涂  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的摩擦因数为  $0.24 \sim 0.26$ ,复合材料的摩擦和润滑性能仍以石墨相的性质为主,摩擦运转比较稳定。

(3)浸铜石墨能够适应液氢环境及高转速动密封工况要求。

### 参考文献

- 1 NASA-SP-8121. Liquid rocket engine turbopump rotating-shaft seals, 1978:4~6, 141
- 2 摩根集团公司. 摩根集团公司机械碳石墨材料产品特性表, 2007
- 3 冯勇祥. 国内机械用碳的发展及其现状. 新型炭材料, 1990;(1):70~77
- 4 冯勇祥. 国外浸金属碳石墨材料的发展概况. 新型炭材料, 1989;(1):4~13
- 5 荆秀芝主编. 金属材料应用手册. 西安:陕西科技出版社, 1989:949
- 6 中国金属学会主编. 金属物理性能及测试方法. 北京:冶金工业出版社, 1987:263
- 7 刘家浚. 材料磨损原理及其耐磨性. 北京:清华大学出版社, 1993:59

(编辑 李洪泉)