

[文章编号] 1004-0609(2002)02-0260-04

预浸涂对航空刹车副用 C/C 复合材料 抗氧化涂层性能的影响^①

易茂中, 葛毅成, 彭春兰, 黄伯云
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

[摘 要] 采用在 C/C 复合材料基体表面预先浸涂浸渍剂, 再涂刷涂层并进行涂层固化处理的工艺方法, 可制备出抗氧化性能良好的涂层。预浸涂处理可使 C/C 复合材料的起始氧化温度提高近 200 ℃。单独预浸涂以硼酸或 TEOS 为主的浸渍剂后, 试样抗氧化效果不明显, 而预浸涂以磷酸或磷酸+ 硼酸混合液为主的浸渍剂效果较好, 900 ℃, 2 h 静态氧化质量损失率分别为 0.40% 和 0.33%。并对以硼酸, 磷酸和 TEOS 及其混合液为主的浸渍剂的抗氧化机理进行了分析和探讨。

[关键词] C/C 复合材料; 抗氧化; 预浸涂; 浸渍剂

[中图分类号] TH 145.1

[文献标识码] A

与传统的金属基飞机刹车材料相比, C/C 复合材料具有高温力学性能优异、导热性好、热容量大、热膨胀系数小、密度低、质量轻、摩擦磨损性能好和使用寿命长等特点, 用来制造飞机刹车副具有特别的技术优势和经济优势, 有逐渐取代金属基飞机刹车材料的趋势^[1~5]。但 C/C 复合材料一般在 450 ℃就开始氧化, 而飞机着陆时巨大的动能要在很短的时间内被刹车副(热库)吸收, 使刹车副的温度可达 500~900 ℃, 甚至更高, C/C 复合材料刹车副在这种反复热冲击条件下工作时, 氧化可导致材质疏松、导热性降低、结构强度降低、摩擦磨损性能恶化、金属机械加固件和传动齿部松动, 从而导致刹车失效甚至发生事故。因此, 抗氧化技术作为 C/C 复合材料航空刹车副能否安全可靠使用的关键技术而倍受关注^[6~10]。

国外对 C/C 复合材料航空刹车副的研制与开发起步较早, 目前已掌握了较成熟的 C/C 航空刹车副抗氧化技术。国内在这方面的研究甚少, C/C 刹车副的生产和应用还是空白。为此, 作者配合 C/C 复合材料航空刹车副的研究与开发这一国家重点工业性试验项目, 针对 C/C 复合材料有一定孔隙的特点, 提出了在材料表面预先浸涂浸渍剂, 再涂刷涂层并进行固化处理制备抗氧化涂层的工艺方法。本文中作者采用不同的浸渍剂对航空刹车副用 C/C

复合材料进行预浸涂后制备抗氧化涂层, 探讨浸渍剂对抗氧化性能的影响, 分析浸渍剂的作用机理。

1 实验

实验用材料为 Boeing 757 和 Boeing 767(以下分别简称 B757 和 B767)飞机刹车副用 C/C 复合材料, 密度分别为 1.85 和 1.75 g/cm³, 试样大小为 12 mm × 12 mm × 12 mm。涂层材料为具有物理阻挡、化学阻挡和裂纹封填自愈合功能的多层复合涂层粉料。基体材料经预浸涂(将浸渍剂涂刷在基体材料表面并让其饱和)处理后, 将粘结剂和涂层粉料制成的涂层浆料液涂刷在基体材料表面, 凉干后在惰性气氛中进行固化处理。浸渍剂为磷酸(简称 P)、正硅酸四乙酯(TEOS, 简称 T)、硼酸(简称 B)的单独或混合液+ 改性剂+ 活化剂。

试样在箱式空气炉中进行恒温静态氧化, 氧化温度分别为 500, 600, 700, 800 和 900 ℃。用精度 0.1 mg 的天平称量试样氧化前后的质量, 由氧化前后的质量差除以氧化前的质量得到氧化质量损失率, 考察浸渍剂对涂层抗氧化性能的影响。

对只作预浸渍处理的试样进行差热分析(DTA)和热重分析(TGA), 并用 SEM 观察涂层试样表面及截面形貌。

① [基金项目] 国家博士点基金资助项目(97053310); 国家重点工业性试验资助项目(计高技[1998]1817)

[收稿日期] 2001-05-15; [修订日期] 2001-09-07

[作者简介] 易茂中(1962-), 男, 教授, 博士生导师。

2 结果及讨论

2.1 浸渍剂的作用效果

对 C/C 复合材料进行预浸涂处理, 可填充材料近表层的微孔和裂纹(如图 1 所示), 增加材料近表层密度, 减少被氧化表面, 增大材料膨胀系数, 缓解热应力不匹配, 改善涂层与基体的结合状态。同时因为填充物具有良好的隔氧作用, 可有效减缓氧向材料内部的扩散速率。

图 2 所示为 B757 刹车材料裸样和经过以硼酸或磷酸为主的浸渍剂预浸涂处理后(未涂层)试样的 TGA 曲线。可见, C/C 复合材料试样的起始氧化温度为 640 °C, 经过预浸涂处理后起始氧化温度显著提高, 达 830 °C, 预浸涂磷酸比预浸涂硼酸的氧化起始温度稍高。在高于氧化起始温度后, 进一步



图 1 预浸涂硼酸后 C/C 复合材料横截面的 SEM 形貌

Fig. 1 Cross section morphology of C/C composite pre-impregnated in H_3BO_3

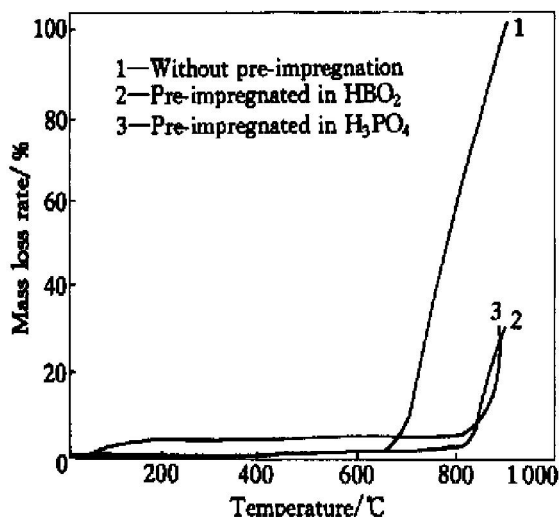


图 2 未浸涂和浸涂硼酸或磷酸试样的 TGA 曲线

Fig. 2 TGA curves of specimens not pre-impregnated and pre-impregnated in H_3BO_3 or H_3PO_4

升高温度, 氧化质量损失率迅速增加, 裸样在 640 ~ 900 °C 温度区间内质量损失率达 98%。预浸涂以磷酸为主的浸渍剂的试样因存在脱水现象, 在低温阶段有 3% 左右的质量损失率。

图 3 所示是 B757 未浸涂和浸涂 T + B 后的 TGA 曲线。当氧化温度达 930 °C 时, 它们的质量损失分别约为 5.8 mg 和 3.9 mg, 由此可见, 预浸涂后试样的抗氧化性能明显提高。

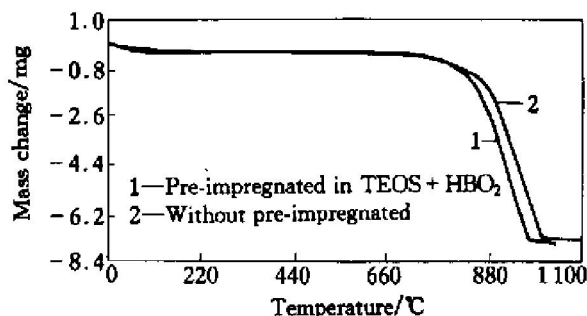


图 3 预浸涂 TEOS+ 硼酸后和未浸涂试样的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of specimens not pre-impregnated and pre-impregnated in TEOS+ H_3BO_3

采用不同的浸渍剂预浸涂处理和不同的粉料粘结剂制备的涂层在 900 °C N_2 保护气氛中经 2 h 固化处理后, 在 900 °C 和 700 °C 静态氧化的质量损失率分别见表 1 和表 2。由表 1 可看出, 在 900 °C 氧化时, 预浸涂 P 或 P + B 并采用硅溶胶作粘结剂的试样, 其抗氧化效果较好, 2 h 氧化的质量损失率分别只有 0.4% 和 0.33%。单独浸涂 B 的效果还不如未浸涂试样的, 这可能是较高温度氧化时, 硼酸的氧化产物为 B_2O_3 , 为熔融状态, 使涂层与基体之间主要靠液相连接, 涂层在软支承上, 而且 900 °C 以上 B_2O_3 易挥发。由表 2 可看出, 在 700 °C 静态氧化时, 仍然是浸涂 P, P + T 或 P + B 试样的抗氧化效果较好, 单独浸涂 P 或 T 的效果欠佳。

2.2 浸渍剂作用机理探讨

硼原子的最外层有 3 个电子, 经 sp^2 杂化的 3 个共价键形成共平面, 且互成 120°, 这与石墨中碳网平面内碳原子的成键方式完全相同。B 氧化后生成 B_2O_3 , 覆盖在炭材料活性位上起物理阻碍作用。B 替代表面或近表层 C 原子时将降低表面活性位的高能量电子密度, 从而抑制 C 的氧化。被氧化的 B 也能进一步降低石墨表面的高能量电子密度, 这是由于 B_2O_3 中的 B 还能够继续与石墨表面的碳进行

表 1 采用不同浸渍剂预处理后涂层试样在 900 °C 时的静态氧化质量损失率

Table 1 Mass loss rate (%) of specimens oxidated at 900 °C

Soaker	Binder									
	Si		Zn		P		Organic Si		Al	
	2 h	4 h	2 h	4 h	2 h	4 h	2 h	4 h	2 h	4 h
Without pre-impregnation	2.87	12.09	1.29	6.23	3.53	12.67	11.17	26.10	10.10	34.31
T	1.60	10.51	9.92	27.42	1.78	5.87	13.96	31.90	8.11	33.99
B	8.24	24.52	6.80	22.53	7.10	20.44	9.75	23.32	25.78	59.65
P	0.40	1.13	1.06	3.60	2.40	10.64	5.08	16.76	2.26	14.22
P+ T	9.82	30.77	4.43	16.88	0.85	3.83	6.69	22.19	1.20	6.20
P+ B	0.33	1.55	1.58	9.30	3.44	17.69	3.06	15.97	3.48	22.18

表 2 采用不同浸渍剂预处理后涂层试样 700 °C 静态氧化质量损失率

Table 2 Mass loss rate (%) of specimens oxidated at 700 °C

Soaker	Binder									
	Si		Zn		P		Organic Si		Al	
	2 h	4 h	2 h	4 h	2 h	4 h	2 h	4 h	2 h	4 h
Without pre-impregnation	0.63	0.92	0.39	1.04	0.30	0.52	1.31	3.10	0.92	2.48
T	0.72	1.34	0.77	1.40	0.53	1.09	1.21	2.96	0.74	1.84
B	1.04	2.24	0.73	2.06	0.11	0.37	1.28	3.36	0.90	2.48
P	0.61	0.85	0.35	0.58	0.44	0.99	0.75	0.71	0.47	0.88
P+ T	0.27	0.49	0.39	0.86	0.57	1.38	0.29	0.58	0.47	1.04
P+ B	0.29	1.00	0.21	0.84	0.23	1.30	0.83	3.80	0.27	1.10

化学键合反应^[9, 11]。因此,从原子角度看,B 的存在改变了 C 原子的 π 电子分配,降低了 CO 的解吸作用,因为 CO 的生成是 C 氧化反应的控制步骤。

浸渍物中的 B_2O_3 是由硼酸脱水而附着在材料表面或浸入材料内部孔隙产生的。反应方程式为



B_2O_3 的熔点为 723 K, 沸点为 2 523 K, 具有良好的热稳定性。结晶态 B_2O_3 具有片状结构, 玻璃态 B_2O_3 具有无序层结构和链状结构。 B_2O_3 在 573~1 573 K 呈玻璃熔体, 粘度大, 附着性强, 阻止了氧化气体的进入^[12]。液相 B_2O_3 的存在, 弥补了材料的微裂纹和微孔, 减少了材料的氧化。

预浸涂 TEOS 后, 使其中转变产物 SiO_2 进入材料表面孔隙之中, 堵塞部分微孔, 可阻挡氧气向内层扩散。此外, SiO_2 的填充可提高材料近表层密度, 使材料表层热膨胀系数得到提高, 在一定程度上缓解涂层与基体材料热膨胀不匹配的矛盾。TEOS 留在微孔中, 也可使先期进入材料表面孔隙的磷化物难于挥发, 提高整个系统的抗氧化能力。预浸涂磷酸和 TEOS 混合液为主的浸渍剂使其抗

氧化效果较佳。但是对于浸 TEOS 后的产物 SiO_2 , 在 900 °C 以下不能产生自愈合作用, 所以单独浸涂 TEOS 试样的抗氧化效果不显著。

磷酸的抗氧化作用主要来自磷酸受热后的系列变化。磷酸受热脱水产生磷酸 $\rightarrow$ 亚磷酸 $\rightarrow$ 焦磷酸 $\rightarrow$ P_4O_{10} 一系列的转变。 P_4O_{10} 是一种磷氧相互交联的网络架状结构。当其附着在 C/C 复合材料内孔表面时会形成一层薄的内孔涂层^[13, 14]。通过外层涂层或涂层裂纹渗入的氧, 由于受到 P-O 网状结构的阻挡, 无法使材料发生氧化。对涂层表面进行 EDAX 分析表明, 涂层表面存在大量的磷, 证明 P_4O_{10} 在一定的温度下沿着与氧扩散的反方向运动到涂层表面, 并与涂层表面的氧化物反应。这一过程实际上会抑制 C/C 材料的氧化。另外渗进 C/C 复合材料孔隙中和留在材料表面的硼在转化为 B_2O_3 玻璃之后机械地堵塞了部分孔隙, 又因为 B_2O_3 本身具有良好地隔氧作用, 从而有效减缓了氧向 C/C 材料内部的扩散速率; 另外, B_2O_3 还具有良好的自愈合作用, 因此, 预浸涂硼酸+ 磷酸混合液为主的浸渍剂使得涂层具有最佳的抗氧化效果。

[REFERENCES]

- [1] Savage G. Carbon-Carbon Composites [M]. London: Chapman & Hall, 1993, 323-360, 193- 226.
- [2] Thomas C R. Essentials of Carbon-Carbon Composites [M]. London: the Royal Society of Chemistry, 1993. 204- 227.
- [3] Donald L S, Kenneth E D. Unique application of carbon-carbon composite materials [J]. SAMPE Journal, 1999, 35(3): 27- 39.
- [4] Donald L S, Kenneth E D. Unique application of carbon-carbon composite materials (part two) [J]. SAMPE Journal, 1999, 35(4): 51- 63.
- [5] Donald L S, Kenneth E D. Unique application of carbon-carbon composite materials (part three) [J]. SAMPE Journal, 1999, 35(5): 47- 55.
- [6] Bacos M P, Dorvaux J M, Lavigen O. C/C composite oxidation model(I) —Morphological experimental investigations [J]. Carbon, 2000, 38: 77- 92.
- [7] Bacos M P, Cochon J L, Dorvaux J M. C/C composite oxidation model(II) —Oxidation experimental investigations [J]. Carbon, 2000, 38: 93- 103.
- [8] 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.
- [9] Wang Q. Effect of boron on graphite oxidation —A theoretical study [J]. Carbon, 1997, 35: 307- 313.
- [10] 刘 滨, 易茂中, 熊 翔, 等. C/C 复合材料航空刹车副表面防氧化涂层的研制 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 864- 867.
- [11] LIU Bin, YI Mao-zhong, XIONG Xiang, et al. Preparation of oxidation resistant coatings for carbon-carbon composites brake pairs [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 864- 867.
- [11] 戴贵平, 刘 敏, 谢天生, 等. 硼对炭材料氧化行为的综合效应 [J]. 炭素技术, 1995(5): 29- 32.
- [12] DAI Guo-ping, LIU Min, XIE Tian-sheng, et al. Inhibiting and catalyzing effects of boron on oxidation behavior of carbon materials [J]. Carbon Techniques, 1995(5): 29- 32.
- [12] 李广田, 吴 国, 杜成武, 等. 炭素材料高温氧化防护研究 [J]. 炭素技术, 1999(6): 6- 9.
- [13] LI Guang-tian, WU Guo, DU Cheng-wu, et al. Study on oxidant protection of carbon materials under high temperature [J]. Carbon Techniques, 1999(6): 6- 9.
- [13] 刘重德, 邵泽钦, 陆玉峻. 抗氧化浸渍炭—石墨材料的研究及性能分析 [J]. 炭素技术, 2000(1): 15- 17.
- [14] LIU Chong-de, SHAO Zhe-qin, LU Yir-jun. Study on the properties of impregnated carbon-graphite material with resistance to oxidation [J]. Carbon Techniques, 2000(1): 15- 17.
- [14] 张克信, 叶广楼, 池淑芬. 浸磷酸盐对碳石墨材料抗氧化性能的改善作用 [J]. 碳素, 1994(4): 22- 25.
- [14] ZHANG Ke-xin, YI Guang-luo, CHI Shu-fen. Effect of phosphate impregnation on improving oxidation resistance of carbon graphite material [J]. Carbon, 1994(4): 22- 25.

Effect of pre-impregnation on anti-oxidation of carbon/ carbon composite for airplane brake disc

YI Mao-zhong, GE Yi-cheng, PENG Chun-lan, HUANG Bai-yun

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

[Abstract] The method which is composed of pre-impregnating in soaker, painting coating on the surface of carbon/ carbon composite, and solidifying the coating, was first used for the preparation of a good anti-oxidation coating on the composite. The initial oxidation temperature is promoted by 200 °C due to the pre-impregnation. The anti-oxidation effect is not remarkable when the composite is alone pre-impregnated in HBO₂ or TESO soaker. The anti-oxidation property is good for the composite pre-impregnated in H₃PO₄ or H₃PO₄+ HBO₂ mixed solution soaker. The mass loss rate oxidated at 900 °C for 2 h are 0.40% and 0.33% respectively. The anti-oxidation mechanism of the soakers containing mainly HBO₂, H₃PO₄, TEOS and their mixed solution is analyzed.

[Key words] carbon/ carbon composite; anti-oxidation; pre-impregnation; soaker

(编辑 杨 兵)