[文章编号] 1004- 0609(2000)06- 0864- 04

C/C 复合材料航空刹车副表面防氧化涂料的研制①

刘 槟, 易茂中, 熊 翔, 蒋建纯, 黄伯云
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

[摘 要] 以磷酸, 磷酸盐, SiC, SiO_2, B_4C 和含硼化合物等为原料研制了以硅、硼化合物为主的多组分陶瓷混合物涂料。采用该涂料以刷涂的方式制备的 C/C 复合材料复合涂层具有显著的防氧化效果。研究表明, 涂覆有涂层的 C/C 复合材料试样在 900 ℃氧化 10 h 后, 其氧化损失率为 10.37%; 试样在空气中 900 ℃, 3 min ≒室温, 2 min 急冷急热, 如此在 10 h 内循环 100 次后, 氧化损失率为 8.41%。涂层与基体结合牢固, 一直保持完好, 没有发生剥落, 具有耐高温、热稳定性好、耐腐蚀的优点, 没有烧损和大量蒸发等现象, 说明该涂料适合作 C/C 复合材料航空刹车副表面防氧化涂层。

[关键词] C/C 复合材料; 航空刹车副; 防氧化涂料; 防氧化性能
[中图分类号] TQ174.75+8.16 [文献标识码] A

C/C 复合材料是以碳为基体的碳纤维或石墨纤维增强的材料, 其整个体系是由碳元素组成[1], 具有比重小、耐高温、热容量大[2]、热膨胀系数小等优点, 而且在惰性气氛中使用温度升高至2 500 ℃时强度不降低[3]。因为其摩擦性能好, 磨损率低, 用于制造飞机刹车副具有明显的优势[4]。但是当温度超过 723 K 时, 它在空气中明显地被氧化[5]。由于在飞机刹车系统工作时, 摩擦使刹车副发热, 反复制动使刹车副受到急剧的冷热冲击, 如在飞机正常着陆和超载着陆的情况下, 刹车副体积温升可达 873~ 1 073 K, 终止起飞时其温度可远远超过 1 273 K, 所以刹车副是在反复热冲击的氧化条件下工作的。由于氧化会导致 C/C 复合材料材质疏松、金属机械加固件和传动齿部位松动、摩擦磨损性能和热物理性能降低, 造成刹车失效甚至发生事故, 因此, 研究 C/C 复合材料的防氧化具有重要的意义。

C/C 复合材料的防氧化可分为基体抗氧化和表面涂层防氧化[6]。前者工艺复杂, 防氧化效果有限, 而且影响基体的摩擦磨损性能; 后者则适合于 C/C 复合材料飞机刹车副非摩擦面的防氧化。但涂层法最大的问题是在冷和热循环使用过程中, 由于热膨胀系数的不匹配和热应力, 涂层易产生裂纹和剥落, 导致防氧化性能变差, 甚至失效。为此, 设计带有梯度功能的复合涂层可缓和和克服上述问题。本文就制备该种复合涂层的涂料进行了研究, 并对复合涂层的防氧化性能进行了测试。

1 复合涂层设计和涂料组成

防氧化复合涂层的最基本功能是把基体材料和氧化环境隔离开来, 为此, 涂层必须具备下述功能[7, 8]: 1) 对氧的扩散系数低; 2) 涂层均匀, 致密无缺陷, 并具有自愈合功能; 3) 涂层与基体之间以及涂层与涂层之间的热膨胀系数接近, 具有良好的化学、机械相容性和结合强度; 4) 具有良好的化学稳定性, 不易挥发, 尤其是外层材料要具有低的蒸气压; 5) 具有良好的热物理性能、耐蚀性能和力学性能。

本文作者设计的复合涂层的基本结构由内向外分为过渡层、隔氧阻挡层和裂纹封填层, 其结构示意图如图 1 所示。

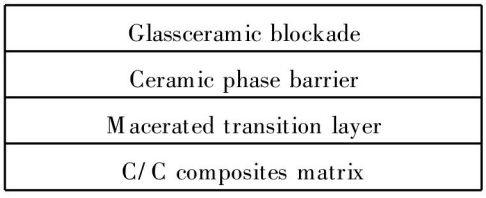

图 1 复合涂层结构示意图

Fig. 1 Structure sketch of multi-layer coating

该涂层的主要优点在于它能够在限制各单层缺点的同时, 发挥它们各自的优点和独特性能, 各层之间相互协调, 相互补充, 从而实现上述功能。

根据基体碳材料的热膨胀系数很小[8]等性能

① [基金项目] 国家重点工业试验资助项目[计高技(1998)1817]和高校博士点基金资助项目(97050)
[收稿日期] 1999- 12- 21; [修订日期] 2000- 03- 22 [作者简介] 刘 槟(1968-), 男, 助理研究员, 博士研究生.

特点和复合涂层基本要求，本文选用磷酸，磷酸盐[10]，SiC[11]，SiO_2，B_4C 和含硼化合物等作为制备复合涂层的原料。

2　实验

2.1　涂料料浆的制备

把涂料各组分分别用球磨机进行球磨，再经筛分，各粉料粒度要求达 180 目(< 74 μm) 以上；然后把各组元粉料(表 1) 按规定比例进行配比混合；再加入一定比例的溶剂进行机械搅拌混和均匀。

表 1　涂料主要组成

Table 1　Main components of coatings

Sample No.	SiO_2 /g	SiC /g	B_4C /g	H_3PO_4+ $Al(H_2PO_4)_3$ /mL
C_1	20~ 36	3~ 7	6~ 15	
C_2				35~ 55

Sample No.	B_2O_3+ H_3BO_3 /g	CaF_2 /g	ZrO_2+ CeO_2 /g	Al_2O_3 /g
C_1	10~ 25	0~ 4	3~ 7	6~ 15
C_2				

2.2　复合涂层试样的制备

将 C/C 复合材料试样制成 14 mm × 14 mm × 12 mm 大小的试块，再用酒精除尘、脱脂处理，然后烘干备用。首先，C/C 复合材料试样表面经溶胶浸渍处理，然后进行热处理，再刷涂料浆，烘干后，经高温固化处理，制成复合涂层。

2.3　涂料差热分析和复合涂层 XRD 分析

用日本理学公司 TAS100 差热分析仪对涂料混合料进行差热分析(DTA) 和热重分析(TGA)；用 BD-86 X 射线衍射仪对固化后的复合涂层进行 X 射线衍射(XRD) 分析。

2.4　复合涂层试样 SEM 观察

用 KYKY-Amray2800 电子扫描电镜对复合涂层试样进行 SEM 观察。

2.5　防氧化性能测试

试样涂层经固化后，在 SX2-8-10 温控电阻炉(长沙实验电炉厂造) 内进行氧化试验，氧化气氛为静态空气，氧化温度分别为 1 073 和 1 173 K。当炉温达到指定温度时，将试样放入炉内，并保持炉温恒定，每隔 60 min 取出试样，在空气中冷却至室温，再用分析天平称量(精确度 10^{-4} g)，计算氧化损失。

然后，用同样处理的试样做抗氧化热震试验，其方法是：1173K，3min ⇋室温，2min 急冷急热循环，待试样在空气中冷却至室温，用分析天平称量，计算氧化损失。

3　试验分析与讨论

3.1　涂料的固化机理与检测

复合涂层主要由浸渍过渡层、隔氧阻挡层、自愈合玻璃封填层等构成。C/C 复合材料试样涂覆涂料后按一定固化工艺在高温下进行固化，其主要作用是过渡层与基体、过渡层与阻挡层发生化学反应，使它们的结合强度增加和低熔点自愈合玻璃相生成，使涂覆的涂料变成均匀、致密、多功能的复合涂层。涂料在氩气保护气氛下进行差热分析和热重分析(见图 2)。涂料在测试温度范围内，氧化损失不明显，化学反应缓慢、不剧烈，说明涂料满足设计要求。在保护气氛下高温固化后复合涂层的 X 射线衍射分析结果如图 3 所示。由图 3 可见，涂层固化后有新相生成，从而使复合涂层能牢固地与基

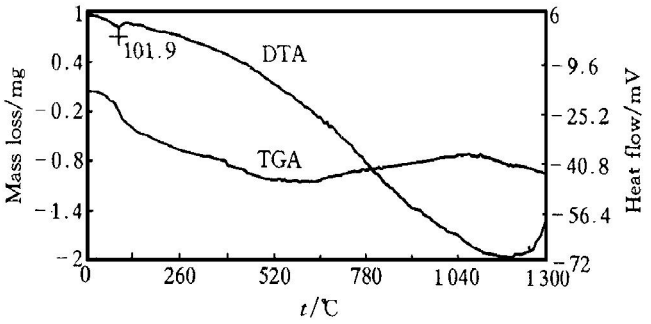

图 2　涂料 DTA 和 TGA 曲线

Fig. 2　Curves of DTA and TGA of coatings

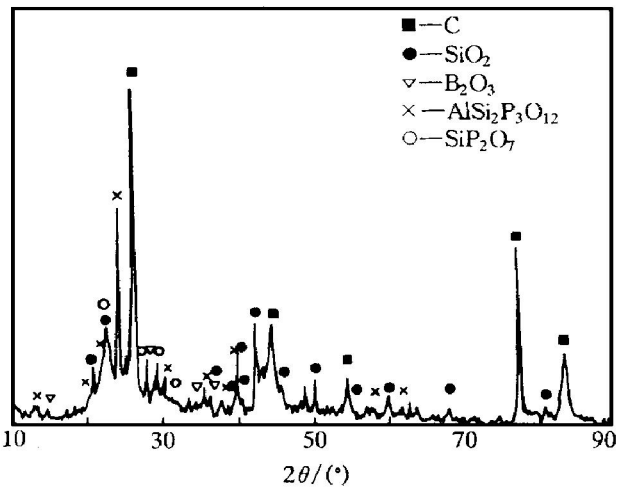

图 3　复合涂层 X 射线衍射分析图谱

Fig. 3　XRD curve of solidified multi-layer coating of sample

体结合。高温固化后复合涂层表面形貌和断面形貌的扫描电镜观察结果表明，复合涂层固化后，涂层均匀致密，而且与与基体结合很好，如图 4 所示。

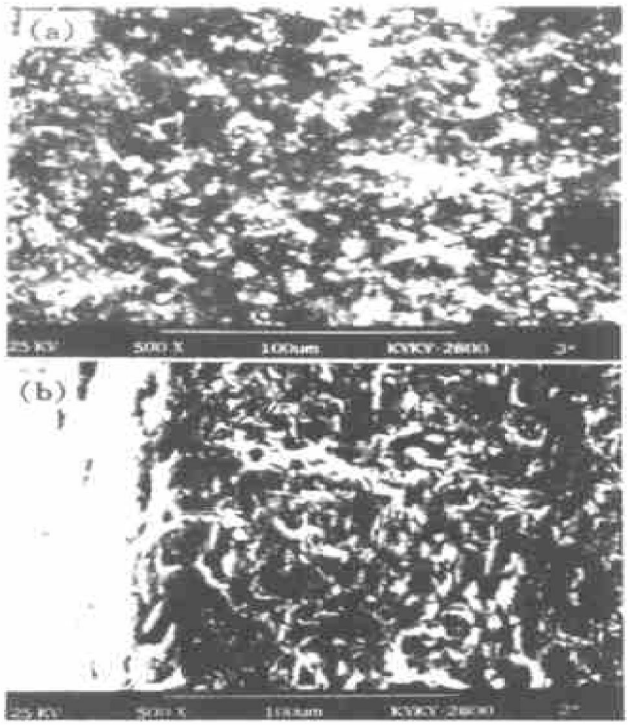

图 4 复合涂层形貌的 SEM 观察

Fig. 4 SEM of morphologies of samples with multi-layer coating

(a) —Morphology of surface; (b) —Morphology of section

3.2 复合涂层防氧化性能分析

涂覆有复合涂层的试样在空气中分别于 1 073 和 1 173 K 下氧化 10 h，其氧化损失率分别为 6.74% 和 10.37%（见图 5），而采用同样涂刷方法的单一 SiC 涂层试样经同样的处理过程后，其氧化损失率分别为 11.32% 和 44.39%（见图 6），而未涂覆涂层的裸样在空气中1 173 K氧化4 h后，其氧化损失率在 98% 以上。以上对比结果表明，复合涂层有较好的防氧化作用。涂覆有复合涂层的试样在空气中分别经1 073 K，3 min ⇌室温，2 min 和1 173 K，3 min ⇌室温，2 min 急冷急热于 10 h 内循环 100 次后，氧化损失率分别为 6.45% 和 8.14%（见图 7），涂层一直保持完好，没有烧损或大量蒸发等现象，表明复合涂层有良好的高温稳定性和抗热震性。

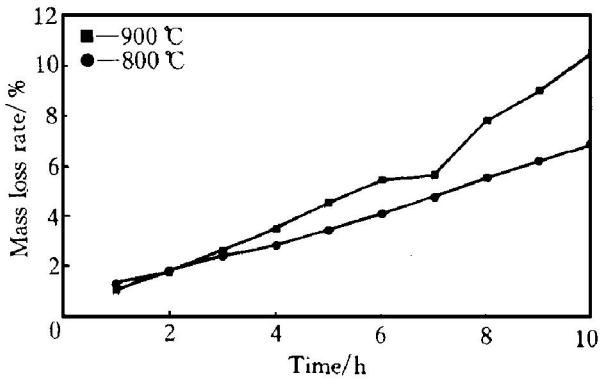

图 5 复合涂层氧化损失曲线

Fig. 5 Mass loss curve of samples with multi-layer coating after being oxidized

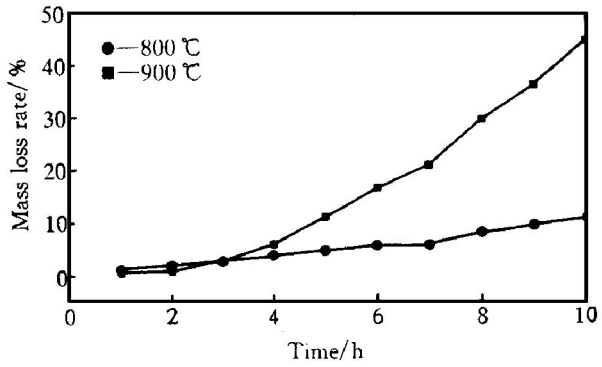

图 6 单一 SiC 涂层氧化损失曲线

Fig. 6 Mass loss curve of samples with single SiC coating after being oxidized

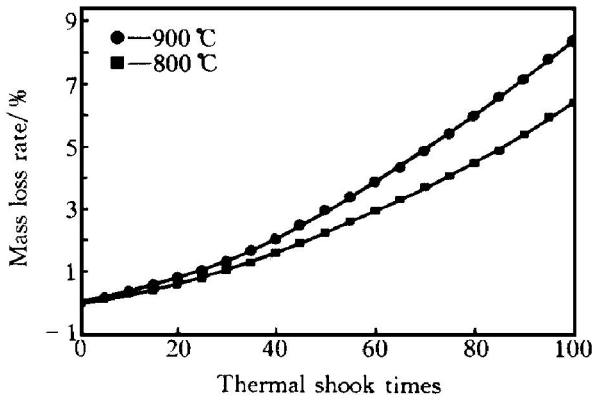

图 7 复合涂层抗热震氧化损失曲线

Fig. 7 Mass loss curve of samples with multi-layer coating after being thermally sock oxidized

4 结论

1) 用所研制的涂料以复合涂层的方式能够使 C/C 复合材料的表面防氧化具有较好的效果，涂层与基体结合牢固，耐高温，热稳定性好，耐腐蚀。

2) 用该涂料制备的 C/C 复合材料复合涂层抗氧化效果显著。涂覆该复合涂层的试样在 1 173 K 氧化 10 h 后，其氧化损失率为10.37%；试样在空气中 1 173 K，3 min ⇌室温，2 min 急冷急热于 10 h 内循环 100 次后，氧化损失率为8.41% 。

[REFERENCES]

[1] ZHU Liang-jie(朱良杰). C/C 复合材料在美国导弹上的应用 [J]. Process of Aircraft Materials(宇航材料工艺), 1993, 4: 12.

[2] ZOU Lin-hua(邹林华), HHUANG Bai-yun(黄伯云), HUANG Qi-zhong(黄启忠), et al. Thermal conductivity of C/C composites [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1997, 7(4): 132.

[3] HUO Fu(贺　福) and WANG Mao-zhang(王茂章). Carbon Fibre and Its Composites(碳纤维及其复合材料(2nd edition)) [M]. Beijing: Science Press, 1997. 271 - 316.

[4] ZHANG Bai-bin(张白冰). 新型航空刹车组件表面防护研究 [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1999. 13- 16.

[5] Goujard S. Multi-layer coatings for carbon-carbon composites [J]. J Mater Sci, 1994, 29: 6212.

[6] ZHANG Wei-gang(张伟刚). 碳材料抗氧化研究进展 [J]. Carbon(碳素), 1997, 2: 1- 5.

[7] Westwood M E. Review oxidation protection for carbon fibre composites [J]. J Mater Sci, 1996, 31: 1389.

[8] Strife J R. Ceramic coatings for carbon-carbon composites [J]. Ceramic Bulletin, 1988, 67: 369.

[9] LIANG Ji-bo(梁济博). New Carbon Materials(新碳素材料) [M]. Lanzhou: Institute of Carbon Factory of Lanzhou, 1981. 161- 165.

[10] ZHAO Xiao-xu(赵小胥). 抗氧化碳石墨材料高温氧化行为及研究 [J]. Carbon(碳素), 1999, 1: 21- 24.

[11] GUO Quan-gui(郭全贵). 碳材料高温防氧化陶瓷系统研究进展 [J]. Process of Aircraft Materials(宇航材料工艺), 1998, 2: 13.

Preparation of oxidation resistant coatings for carbon-carbon composites aircraft brake pairs

LIU Bin, YI Mao-zhong, XIONG Xiang, JIANG Jian-chun, HUANG Bai-yun

(State Key Lab of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] Multi-layer coatings with oxidation resistance made of ceramic mixtures of phosphate, SiC, SiO_2, B_4C and borate on carbon-carbon composites surface were proved effective in oxidation resistance. Fabrication techniques, microstructure and oxidation resistance of coated carbon-carbon composites were studied. Results show that carbon-carbon composites with multi-layer coatings lose only 10.37% of mass after being oxidized in air at 1173K for 10h. Oxidation mass loss rate is 8.41% after being thermally circulated in air from 1173K, 3min to room temperature, 2min and from room temperature, 2min to 1173K, 3min in 10h for 100 times, which indicates that the multi-layer coatings can provide excellent oxidation resistance and thermal shock resistance and be applied to the oxidation-proof of carbon-carbon composites aircraft brake pairs.

[Key words] carbon-carbon composites; aircraft brake pairs; oxidation resistant coatings; oxidation-proof properties

(编辑　何学锋)