

# C/C 刹车材料用抗氧化涂层性能

薛宁娟 肖志超 苏君明 孟凡才 彭志刚

(西安航天复合材料研究所超码科技有限公司,西安 710025)

**文摘** 研制了一种以磷酸、磷酸盐、硼化物等为原材料的磷酸盐涂料,在不同温度下烧结处理后,对其抗氧化性能及表面微观形貌进行研究。结果表明:650℃烧结的涂层氧化防护性能明显优于900℃烧结的;在700℃氧化30 h后,最小氧化失重率仅为1.76%,氧化后涂层仍然保持完整致密;经过900℃、3 min↔室温、2 min循环30次和1100℃、3 min↔室温、2 min循环10次的连续热震后,失重率为1.97%,涂层与C/C基体结合良好,涂层的热性能稳定。

**关键词** C/C刹车材料,抗氧化性能,磷酸盐涂层,氧化失重率

## Properties of Anti-Oxidation Coatings for C/C Composites Aircraft Brakes

Xue Ningjuan Xiao Zhichao Su Junming Meng Fancai Peng Zhigang

(Xi'an Chao' Ma Techoloney Co. LTD of Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

**Abstract** A kind of phosphatic coating used for carbon-carbon composites aircraft brakes was made from phosphoric acid, phosphate, boride and so on and treated at diffirent temperature. The properties of anti-oxidation and morphologies of coatings were studied at once. Results show that anti-oxidation properties of caotings treated at 650℃ were obviously higher than those treated at 900℃. The minimum weight loss was only 1.76% at 700℃ for 30 h in atmosphere. The surface of coating after oxidation was perfect and dense. Moreover, the weight loss percent of thermal shock circulated in air from 900℃ for 3 min to room temperature for 2 min for 30 times and from 1100℃ for 3 min to room temperature for 2 min for 10 times was 1.97%. This indicates that the phosphatic coating can provide excellent anti-oxidation properties and thermal shock resistance properties.

**Key words** C/C composite, Anti-oxidation properties, Phosphate coating, Weight loss

### 0 引言

C/C复合材料具有优异的高温力学性能,并且导热性好、热容量大、密度低、质量轻、摩擦磨损性能好和使用寿命长等特点,广泛用于制造高能制动车装置<sup>[1~5]</sup>。但C/C复合材料在450℃就开始氧化,严重影响其各项性能,甚至引发事故<sup>[6~7]</sup>。飞机用C/C复合材料在刹车时刹车副的温度明显高于其氧化温度<sup>[8]</sup>,因此对C/C刹车材料采取抗氧化措施具有重要意义。

目前,航空碳刹车副通常采用工艺简单易行而氧化防护效果又比较显著的刷涂法或浸涂法。常用的

涂料有硼酸盐和磷酸盐两类。磷酸盐涂料成分比较简单,且价格低廉,涂刷后的试件经高温处理能形成稳定的磷酸盐涂层,因而得到广泛应用<sup>[9~10]</sup>。

本文制备了一种磷酸盐涂料,并对其进行了静态氧化实验和热震实验。

### 1 实验

#### 1.1 试样制备

所用试样是从国产B757-200型飞机碳刹车盘上切取的,尺寸为10 mm×10 mm×10 mm,清洗干后置于烘箱中在105℃烘干后待用。

#### 1.2 涂层制备

收稿日期:2008-09-20

作者简介:薛宁娟,1977年出生,工程师,主要从事C/C复合材料的研究与开发工作。E-mail:xueningjuan-0526@163.com

研制的磷酸盐涂料以蒸馏水为溶剂,然后将磷酸、磷酸锰、磷酸铝等磷酸盐,以及氧化硼等组分按一定的比例加入溶剂中,充分搅拌使所有材料混合均匀并完全溶解,形成溶液涂料。根据加入各组分比例,共形成3种涂料,分别记为A、B和C,涂料的配置比例详见专利<sup>[11]</sup>。涂层的具体制备工艺为:配置涂料→搅拌→涂刷试样→烘干→涂层烧结→涂层试样。

烧结时选取650和900℃两个烧结温度进行研究。

### 1.3 氧化性能测试

采用循环氧化实验方法测试涂层的抗氧化性能。主要测试了700℃静态恒温氧化性能和900℃、3 min↔室温、2 min循环30次和1 100℃、3 min↔室温、2 min循环10次的连续热震性能。氧化实验在SRJX-4-13型高温箱式电阻炉(室温~1 300℃)中进行,试样的质量在AL-204型光学分析天平(精度为0.1 μg)上测出,氧化介质为空气。试样置于氧化铝烧舟内,定期从炉内取出试样、冷却、称重,计算试样的氧化失重率和氧化速率,其计算方法如下。

$$R = \Delta m / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$r = \Delta m / st \times 100\% \quad (2)$$

式中, $R$ 为氧化失重率, $\Delta m$ 为试样氧化后的质量损失量, $m_0$ 为试样氧化前的质量, $r$ 为氧化速率, $s$ 为受氧化的表面积, $t$ 为受氧化时间。

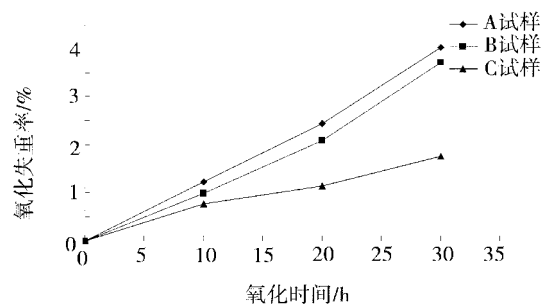
### 1.4 微观形貌研究

采用JSM-5800型扫描电镜(SEM)观察涂层表面氧化前后的微观形貌。

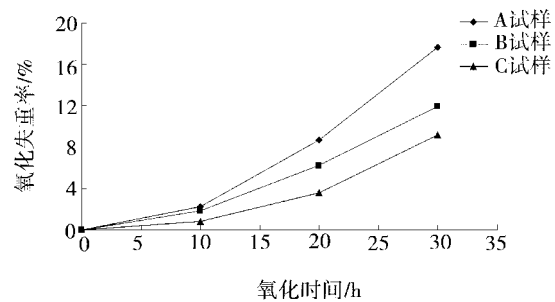
## 2 结果与讨论

### 2.1 静态氧化失重分析

对经过650和900℃烧结的A、B、C涂层试样分别进行700℃静态氧化性能测试,结果见图1。650℃烧结的3种涂层试样,其氧化失重率随氧化时间的增加基本呈直线增加,氧化30 h后,最小失重率仅为1.76%(C试样),氧化速率 $5.06 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ ,最大失重率为4.01%(A试样),氧化速率 $11.53 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ ,是最小失重率的2倍多。而900℃烧结的涂层试样氧化前10 h,氧化失重率较小,其中C试样与650℃烧结的B试样和C试样的氧化失重率基本相当,为0.83%。但随着氧化时间的延长,氧化失重率迅速增加,氧化30 h后,最小失重率达到9.15%(C试样),氧化速率 $2.63 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ ,最大失重率已经达到17.66%(A试样),氧化速率 $5.08 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ ,远远超过650℃烧结的涂层试样,涂层失去防护作用。这一结果表明,随着烧结温度的提高,涂层的致密性、完整性变差。



(a) 650℃烧结的涂层试样



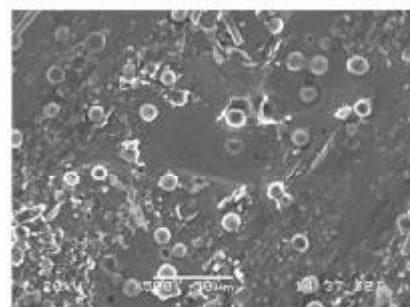
(b) 900℃烧结的涂层试样

图1 700℃静态氧化失重曲线

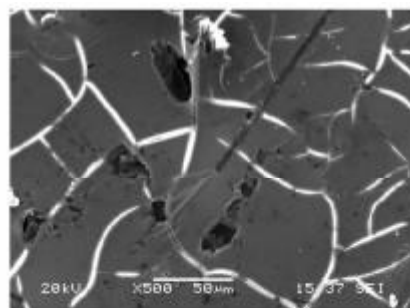
Fig. 1 Weight loss curves of coating specimens after oxidation at 700℃

### 2.2 涂层微观形貌分析

根据氧化性能的测试结果,分别对650℃烧结后的C涂层试样和900℃烧结后的B涂层试样进行氧化前和氧化后的微观形貌对比研究,结果如图2和图3所示。



(a) 650℃

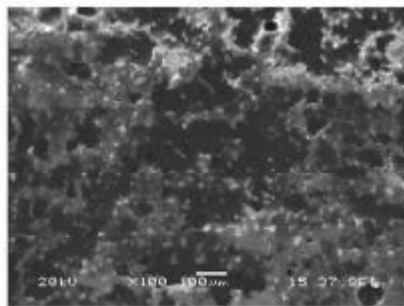


(b) 900℃

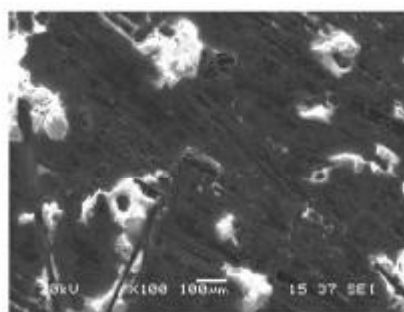
图2 涂层试样氧化前的SEM形貌

Fig. 2 Microstructure of coatings before oxidation by SEM

从图2可以看出,650℃烧结的涂层表面完整、致密,没有比较大的孔洞和裂纹等缺陷出现,这表明涂层与C/C基体具有较好的结合性及适宜的热膨胀系数;而经过700℃静态氧化30h,涂层表面仍然比较完整,但是局部涂层出现微裂纹,同时涂层发生少量挥发,降低了涂层的氧化防护效果。



(a) 650℃



(b) 900℃

图3 涂层试样氧化30h后的SEM照片

Fig.3 Microstructure of coatings after oxidation for 30 h by SEM

经过900℃烧结的涂层试样在氧化前表面已经出现大量微裂纹和孔洞[图2(b)],使下面的C/C基体裸露出来。这说明900℃的烧结温度过高,涂层中的应力在释放过程中形成了大量微裂纹,而且在高温下涂层挥发较快,所以形成大量孔洞。该涂层试样经过700℃长时间氧化,表面涂层发生大量挥发,C/C基体基本完全裸露在空气中,所以涂层基本失效。

### 2.3 抗氧化机理分析

涂层氧化防护性能的优劣一方面与涂层的表面形貌有关,一方面与制备涂层所用的原材料有关。图2和图3可以看出,由于650℃烧结的涂层试样表面完整、致密,所以在氧化过程中空气中的氧气不容易侵入C/C基体内部,使得失重率较小,只是随着氧化时间的延长,涂层逐渐挥发,出现孔洞、微裂纹等缺陷,致使侵入C/C基体内部的氧气量增加,加速了C/C基体的氧化。而900℃烧结的涂层试样在氧化前表面已经出现大量微裂纹和孔洞,在氧化过程中,沿着这些缺陷侵入C/C基体内部的氧气量显然比650℃烧结试样的多,而且随着氧化时间的延长,裂纹逐渐变宽、变大,以及涂层出现挥发,均导致氧气侵入的速率和量变大,涂层试样的氧化失重率随之变大。

制备该涂层时所用的主要原材料除了磷酸、磷酸

盐外,还添加了硼化物,研究表面P、B等元素的化合物对碳材料具有较好的润湿性,可有效地铺展在碳材料的表面,封闭材料表面的化学活性点,阻止碳与氧分子的接触,而且磷酸在高温下转变为 $-PO_4-$ 型的网络状结构,既能阻止氧与碳接触,又可提高碳材料的表面密度和CET,缓解因CET不匹配造成的损伤;磷酸还可与本涂层组元中的一些物质反应,生成如 $B_2O_3 \cdot P_2O_5$ 等复杂、稳定的化合物,提高涂层的抗氧化性能<sup>[12]</sup>。

### 2.4 热震性能

本研究根据飞机大能量刹车条件及RTO刹车能够达到的温度选取900℃、3min $\leftrightarrow$ 室温、2min循环30次和1100℃、3min $\leftrightarrow$ 室温、2min循环10次的连续热震来考察涂层在急冷急热环境中与C/C基体的结合性能,所用试样为650℃烧结的C涂层试样。图4是涂层试样热震失重曲线,可以看出在前30次的900℃循环热震实验中,试样的氧化失重率很小,为0.75%,再经过10次1100℃的循环热震,其失重率明显增大,但也仅为1.97%,氧化速率 $1.08 \times 10^{-6} g/cm^2 \cdot s$ 。图5是涂层试样经过热震后的SEM照片,因为实验过程中反复快速升温 and 降温,致使涂层受热应力而产生微小裂纹,但是涂层与基体结合完好,没有出现涂层脱落、烧损或大量蒸发等现象,由此说明这种涂层的抗热震性能优异。

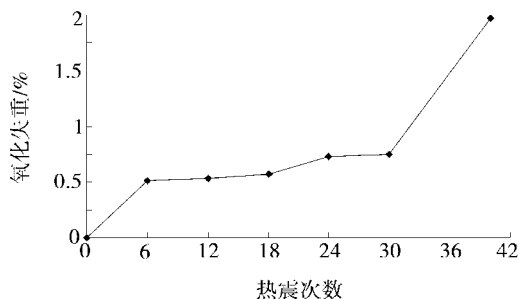


图4 涂层试样热震失重曲线

Fig.4 Weight loss curve of coating specimen after thermal shock

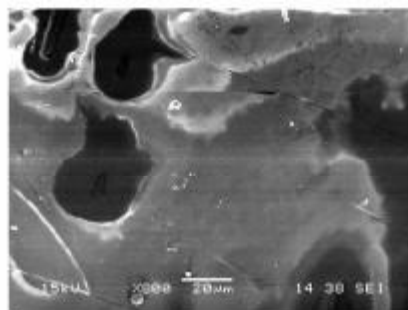


图5 涂层试样热震后的SEM照片

Fig.5 Microstructure of coating after thermal shock by SEM

## 3 结论

(1) 烧结温度对涂层的微观形貌和抗氧化性能有很大影响,在合适的烧结温度下会形成完整、致密的涂层,而烧结温度过高,会使涂层中产生大量微裂纹和孔洞,降低涂层的氧化防护效果。

(2) 在 700℃ 静态氧化 30 h, 涂层试样的最小失重率仅为 1.76%, 最小氧化速率为  $5.06 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ , 氧化后涂层中出现少量微裂纹和孔洞, 成为氧气侵入 C/C 基体内部的主要通道, 但涂层整体保持完整致密。

(3) 涂层试样经过 900℃、3 min $\leftrightarrow$ 室温、2 min 循环 30 次和 1100℃、3 min $\leftrightarrow$ 室温、2 min 循环 10 次的连续热震后, 其氧化失重率为 1.97%, 氧化速率  $1.08 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ , 涂层与基体结合牢固, 无剥落, 说明该涂层的热稳定性良好。

#### 参考文献

- 1 王茂章, 贺福. 碳纤维及其复合材料. 北京: 科学出版社, 1997: 271 ~ 361
- 2 Savage G. Carbon-carbon composite. London: Chapman & Hall Press, 1993: 323 ~ 360
- 3 Donald L S, Kenneth E D. Unique application of carbon-carbon composite materials (part one). SAMPE Journal, 1999; 35 (3): 27 ~ 39

- 4 Donald L S, Kenneth E D. Unique application of carbon-carbon composite materials (part two). SAMPE Journal, 1999; 35(4): 51 ~ 63

- 5 Donald L S, Kenneth E D. Unique application of carbon-carbon composite materials (part three). 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. Carbon, 2000; 38: 77 ~ 92

- 7 李贺军. 碳/碳复合材料. 新型炭材料, 2001; 16 (2): 79 ~ 80

- 8 杨尊社, 卢刚认, 曲德全等. C/C 复合材料的磷酸盐与硼系涂层的防氧化研究. 材料保护, 2001; 24(3): 12 ~ 13

- 9 彭志刚, 肖志超, 苏君明等. 防止碳/碳复合材料氧化的方法. 中国专利, CN1544827A

- 10 Wang Q. Effect of boron on graphite oxidation — A theoretical study. Carbon, 1997; 35: 307 ~ 313

- 11 薛宁娟, 肖志超, 苏君明等. 飞机碳/碳刹车盘用防氧化涂层及其制备方法. 中国专利, CN101153123

- 12 葛毅成, 易茂中, 黄伯云. 含 P, B, Si 化合物涂层对 C/C 复合材料抗氧化涂层性能的影响. 粉末冶金材料科学与工程, 2003; 8(3): 260 ~ 264

(编辑 任涛)