

C/C 复合材料抗氧化涂层性能研究

兰 磊^{1,2}, 康进兴¹, 张忠平¹, 任世杰¹

(1. 中国人民解放军驻长沙地区军事代表室, 湖南 长沙 410011; 2. 空军工程大学 工程学院, 陕西 西安 710038)

摘 要:对浸涂、刷涂和固化处理的 C/C 复合材料涂层, 经过热震和静态氧化试验, 并用扫描电镜 (SEM) 和光电分析天平 (TGA) 作对比研究, 探讨了涂层的抗氧化和失效机制。结果表明: 涂层中的微裂纹是导致其失效的主要原因, 刹车盘用 C/C 复合材料涂层厚度选择 0.03 mm 至 0.05 mm。

关键词: C/C 复合材料; 抗氧化涂层; 热震

中图分类号: TG172.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3516(2004)03-0092-03

C/C 复合材料具有优异的高温力学性能、且导热性好、热容量大、热膨胀系数小、密度低、抗摩擦磨损和使用寿命长, 用于飞机刹车盘的制造具有技术优势和经济优势, 但 C/C 复合材料一般在 450°C 以上的空气中就开始显著氧化, 而飞机着陆时刹车盘的工作温度可达 500~900°C 甚至更高。因此, 抗氧化技术是 C/C 复合材料应用的关键技术^[1-5]。本文主要对浸涂、刷涂和固化处理制备的涂层进行热震和静态氧化试验, 并用扫描电子显微镜 (SEM) 和光电分析天平 (TGA) 分析了其抗氧化性能。

1 试验方法

1.1 试验材料

C/C 复合材料试样体积密度为 1.78 g/cm³, 试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 10 mm。

涂层粉料为 SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、ZrO₃、CaF₂、B₄C、SiC 等。磷酸、正硅酸四乙脂 (TEOS)、硼酸等作浸涂剂。硅溶胶作粘结剂。

1.2 涂层制备

涂层试样制备采用浸涂、刷涂和固化处理的方法。试验涂层厚度设计为 0、0.01、0.03、0.05、0.08、0.10 mm, 其中 0 厚度包含裸样和仅作浸涂处理试样, 浸涂不改变试样尺寸。

1.3 热震和静态氧化试验

对各试样在无保护气体的电阻炉中进行 900°C × 3 min ↔ 室温 × 2 min × 20 次的热震试验和 600、700、800、900°C 静态氧化试验。

热震和静态氧化试验后, 宏观观察涂层外表变化情况, 然后用 TGA 测量试样的失重情况, 用 SEM 观察涂层的微观形貌。

2 结果与分析

2.1 热震试验结果分析

C/C 复合材料抗氧化涂层热震试验后的 SEM 形貌见图 1~图 6。

收稿日期: 2004-02-14

基金项目: 国家重点工业试验性项目 (JGJ1998-1817)

作者简介: 兰 磊 (1974-), 男, 四川射洪人, 硕士生, 主要从事航空材料研究;

张忠平 (1962-), 男, 陕西澄城人, 教授, 主要从事飞机发动机强度与寿命研究。

图 1 为未作保护的裸样,在 SEM 中可见试样在边角处出现了灰白色絮状炭,即未作任何抗氧化处理的 C/C 复合材料氧化较严重。图 2 是经过浸涂处理而未加复合涂层。虽然目测难以观察到明显的氧化或破损痕迹,但从 SEM 照片可见,炭基体中的横向排列碳纤维已有部分被氧化,而所有的纵向排列的碳纤维头及其周围的 CVD 炭已被明显氧化。图 3 为涂层厚度为 0.03 mm 涂层。宏观观察表面变成白色,边角处有较薄片的涂层表皮剥落现象,但从 SEM 照片来看,并未发现炭基体发生明显氧化和涂层裂纹,化学阻挡成份能发挥作用,白色的玻璃相(封填层)对微裂纹起到了较好的封填愈合作用。图 4 为涂层厚度为 0.05 mm 涂层。宏观观察表面呈现灰白色,边角处有涂层剥落,表面有少量白色小颗粒,说明涂层局部鼓泡,通过 SEM 可见,涂层有了微细裂纹和微孔,这是粉料中夹杂的气体和反应生成的二氧化碳使涂层生成气孔^[6]。图 5 和图 6 为涂层厚度为 0.08 mm 和 0.10 mm 的涂层。宏观观察表面有大量白色小颗粒出现,且表面手感粗糙,无明显剥落起层现象。但由 SEM 形貌中可以发现,涂层已产生裂纹,且有大量孔洞。由于涂层较厚,化学阻挡层发生耗氧反应,相对而言并不明显,而且可见部分因热应力不均导致的裂纹,涂层中夹杂的气体和反应生成的气体导致孔洞大量产生。

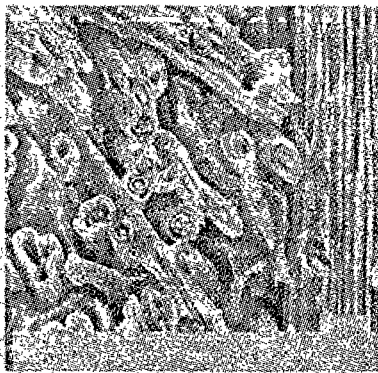


图 1 浸涂试样 SEM 形貌

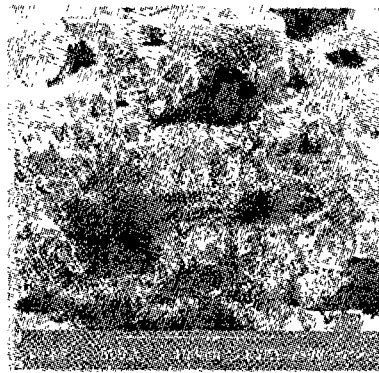


图 2 0.01mm 涂层热震 SEM 形貌

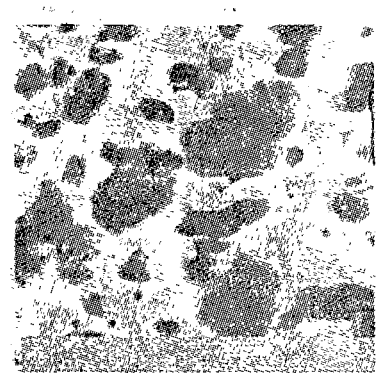


图 3 0.03mm 涂层热震 SEM 形貌

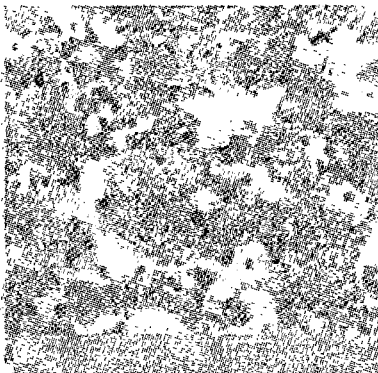


图 4 0.05mm 涂层热震 SEM 形貌

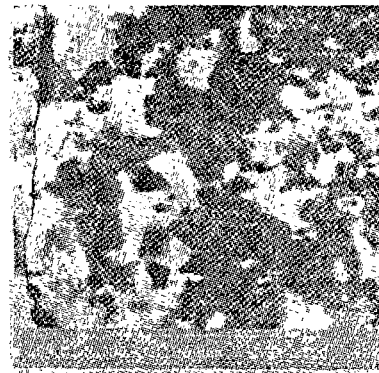


图 5 0.08mm 涂层热震 SEM 形貌



图 6 0.10mm 涂层热震 SEM 形貌

热震试验各试样失重情况见表 1。

表 1 试样的热震失重率

	Wt%							
失重率次数	裸样	浸涂 1	浸涂 2	0.01mm	0.03mm	0.05mm	0.08mm	0.10mm
10 次	6.62	2.93	3.37	1.24	1.35	2.52	0.45	-0.55
20 次	4.62	3.14	3.44	3.13	2.32	1.61	1.12	1.93

由表 1 可知,未作任何抗氧化处理的裸样氧化最严重,仅作表面预浸涂处理的次之。而在涂有复合涂层的试样中,随着涂层厚度的增加,综合失重率呈下降趋势,而涂层厚度为 0.10 mm 的试样在前 10 次试验中出现了增重现象,这是因涂层过厚,其中大量的 B_4C 和 SiC 在抗氧化过程中充当化学阻挡层的作用,它们与氧的反应在初期生成 B_2O_3 、 SiO_2 和单质 C ^[7],而炭基体几乎没有发生氧化,因而整个试样在热震试验初期呈现增重现象。但在热震试验后期,由于涂层太厚,热应力不均导致其开裂,氧气通过裂纹扩散到内层和基体界面,加剧了氧化失重,失重率的增幅比其它涂层较薄的试样大,说明涂层太厚反而不利于长期发挥抗氧化作用。反映了涂层中的微裂纹是其抗氧化能力最终丧失的主要原因。其失效过程为,前期裂纹细小,且有玻

璃相封填、愈合,氧气在裂纹中的渗透、扩散相当缓慢。随着时间延长,裂纹逐渐加宽、加深,玻璃相难以完全封填、愈合,致使氧气扩散到过渡层,加速了过渡层的氧化和挥发,使过渡层对炭基体的封填作用以及它与基体和物理阻挡层的粘结作用减弱,加剧了涂层剥落和基体氧化。厚度为 0.03 mm 和 0.05 mm 的试样因其涂层厚度较适中,裂纹较少,后期各组元的功能充分发挥出来,涂层的抗氧化性能趋于良好稳定。

2.2 静态氧化结果分析

将试样分别进行 600、700、800、900℃ 的静态氧化试验。试验后试样外观变化规律同前面的热震试验相似。涂层较薄的试样表面发白较为普遍,随着温度的升高,所有试样剥落氧化更加严重,较厚的涂层逐渐变白,涂层开裂趋于明显,而仅作浸涂处理的试样和裸样氧化更为严重,边角已化为灰烬散落。

静态氧化试验各试样失重情况见表 2。在 600℃ 时,各试样的氧化失重率都不高,而仅作浸涂处理和厚度较薄的试样失重最少。随着温度升高,各试样的失重率明显增加,在 900℃ 时,裸样已被氧化近 2/3,而仅作浸涂处理和厚度较薄的试样失重近 50%,涂层厚度稍厚(0.08 mm)的试样显示出较好的抗氧化性能。

温度	裸样	浸涂 1	浸涂 2	0.01 mm	0.03 mm	0.05 mm	0.08 mm	0.10 mm
600℃	1.03	0.28	0.32	0.36	0.54	0.49	0.56	0.58
700℃	12.22	12.34	14.40	6.58	8.91	5.92	3.90	6.48
800℃	28.96	39.56	45.00	29.40	20.77	15.62	9.29	17.93
900℃	61.70	45.55	49.47	47.81	43.51	34.98	21.26	35.41

据浸涂试样在 600℃ 静态氧化 2 h 失重率仅为 0.3% 的结果,可以推导出,C/C 复合材料表面浸涂磷酸、正硅酸四乙酯(TEOS)、硼酸等化学试剂能提高材料的起始氧化温度约 200℃。600℃ ~ 700℃,较薄的涂层抗氧化性能较好;800℃ ~ 900℃,较厚的涂层前期抗氧化性能较好,但后期开裂加剧,氧化严重。涂层厚度选择在 0.03 ~ 0.05 mm 内较适宜。

3 结论

- 1) 浸涂能提高 C/C 复合材料起始氧化温度约 200℃。
- 2) C/C 刹车盘抗氧化涂层的厚度选在 0.03 mm ~ 0.05 mm 内较适宜。
- 3) 涂层中的微裂纹是其抗氧化能力最终丧失的主要原因。

参考文献:

- [1] 王茂章,贺福. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京:科学出版社,1995.
- [2] Thomas C R. Essentials of carbon - carbon composites[M]. London:Published by the Royal Society of Chemistry, 1993.
- [3] Savagy F. Carbon - Carbon composites[M]. London:Published by Chapman & Hall, 1992.
- [4] 张白冰. 新型航空刹车组件表面防护研究[D]. 长沙:中南工业大学,1998.
- [5] 朱小旗. 抗氧化炭/炭复合材料的制备、性能及机理研究[D]. 西安:西北工业大学,1995.
- [6] 蒋建纯. 炭/炭刹车盘的复合抗氧化涂层探讨[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 1999,4(4):307 - 309.
- [7] 易茂中. C/C 复合材料抗氧化技术[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2000,5(4):271 - 274.

(编辑:姚树峰)

Capability of Anti - oxidation Coating of C / C Composites

LAN Lei^{1,2}, KANG Jin - xing¹, ZHANG Zhong - ping¹, REN Shi - jie¹

(1. Office of the Military Representatives from PLA to Changsha Area, Changsha, Hunan 410011, China; 2. The Engineering Institute, Air Force Engineering University, Xi'an, Shaanxi 710038, China)

Abstract: The tests of thermal shock and static oxidation are done to C / C composite coating processed through soaking, coat brushing and solidifying. Then the coating's anti - oxidation and mechanism invalidity are discussed through the contrast and study by using SEM and TGM. The result shows that microcracks in the coating are the main cause for coating invalidity, so the thickness of C / C composite coated on the brake should be selected within 0.03 to 0.05 mm.

Key words: C / C composites; anti - oxidation coating; thermal shock