

文章编号:1000-6893(2007)06-1494-05

飞机刹车盘用炭/炭复合材料新型防氧化复合涂层

李军, 罗瑞盈, 李强, 毕燕洪

(北京航空航天大学 理学院, 北京 100083)

Oxidation Resistance of a Novel Multi-coating for Carbon/Carbon Composites Used for Airplane Brakes

Li Jun, Luo Ruiying, Li Qiang, Bi Yanhong

(College of Science, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘要: 研究了一种工艺简单、成本低廉的飞机刹车盘用炭/炭复合材料防氧化复合涂层。该复合涂层由两层组成,其中内层由硼酸制备而成,外层由硼粉、碳化硼、氧化硅玻璃粉、有机硅树脂以及铝粉和铁粉制备成。恒温氧化和热震实验的结果表明:在 700 °C 下空气中恒温氧化 50 h 后,带该涂层试样的氧化失重率只有 0.08%,同时在 700 °C 下空气中热循环 50 次后,试样的氧化失重率也只有 0.12%。另外,用扫描电镜(SEM)、X 射线能量分散谱(EDX)、Raman 光谱和差热分析(DTA)等方法分析了涂层的防氧化机理。

关键词: 炭/炭复合材料; 飞机刹车盘; 复合涂层; 防氧化

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Abstract: A kind of simple and cheap multi-coating of carbon/carbon composites used for airplane brakes was studied in this paper. The multi-coating was composed by two layers, the inner coating was prepared with boric acid, and the outer one was constituted by boron, boric carbide, silica glass powder, silicone, aluminum powder and iron powder. The results of isothermal oxidation and thermal shock tests show that the weight loss rate of the specimen coated with multi-coating is only 0.08% after 50 h static oxidation at 700 °C, meanwhile, the weight loss rate is 0.12% after thermal shock test for 50 times at 700 °C. Microstructure analyses methods, including scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (EDX), differential thermal analysis (DTA) and laser Raman spectroscopy, are used to investigate the mechanisms of the oxidation resistance.

Key words: C/C composites; airplane brakes; multi-coating; oxidation resistance

碳纤维增强炭基体复合材料(炭/炭复合材料)具有优异的高温结构性能,使其在航空航天领域得到广泛的应用。例如用于热防护罩、飞行器鼻锥、液体火箭发动机推动室等,特别是由于它独特的高温摩擦性能使其成为飞机刹车盘用材料的最佳选择^[1-5]。在惰性气氛下,炭/炭(C/C)复合材料到 2 000 °C 都能保持稳定,然而如果没有任何保护措施,它在空气中 400 °C 的环境下就会开始氧化,从而影响 C/C 刹车盘的刹车效率,甚至导致刹车失效^[6-10]。

飞机刹车盘用 C/C 复合材料的使用温度一般在 700 °C 以下,在中止起飞等少数极限条件下

瞬间可达到 1 000 °C,但这种情况下刹车盘将被废弃^[11-13]。另外刹车盘需要高频率使用,因此涂层必须有较高的抗热震性能。再者,飞机市场上商用飞机占大部分,所以制备廉价、简便、且抗氧化性能较好的涂层是涂层发展的趋势。

目前的飞机刹车盘主要是采用磷酸盐或者 B₄C 作为防氧化涂层^[5]。然而这些涂层的热膨胀系数(CTE)远高于 C/C 基体的 CTE,导致涂层出现很多微裂纹。磷酸盐基涂层不能有效地愈合这些裂纹,而 B₄C 虽具有很好的自愈能力,但是其氧化产物在高温下容易挥发,影响其抗氧化性能。本文针对飞机刹车盘的使用要求,研究了一种工艺简单、成本低廉、且具有很强抗氧化性能的改性 B₄C 基新型防氧化复合涂层。

收稿日期:2006-11-28; 修订日期:2007-06-07

基金项目:武器装备预研基金(51469010305HK0101);教育部新世纪优秀人才资助计划(NCET-05-0195)

通讯作者:罗瑞盈 E-mail: ryluo@buaa.edu.cn

1 实验方法

1.1 C/C 试样的制备

C/C 复合材料由快速定向扩散化学气相渗透工艺制成,密度为 1.75 g/cm^3 ,直接从 A320 的 C/C 飞机刹车盘上取下。实验所用试样的规格为 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 。

1.2 涂层的制备

涂层的制备分两个步骤完成。内层以 H_3BO_3 作为浸涂剂。首先,将 H_3BO_3 粉末溶解在无水乙醇中,并用水浴的方法使其在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h,然后将溶液均匀地涂覆在试样的表面,重复 2~3 次,直到试样表面有一层均匀的白色粉末为佳,最后在氮气保护下 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3 h。

外层涂层的制备原料为 5%~10% (质量百分数,下同) B(400 目)、50%~55% B_4C (600 目)、15%~20% SiO_2 玻璃粉(400 目)、10%~15% 有机硅树脂和 5%~8% Al (400 目) 和 Fe (400 目)。将所有原料用电动搅拌器在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 的环境下搅拌 3 h,然后均匀涂覆在前面试样的表面,最后放入高真空碳管炉内,在氮气保护下 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 3 h。

1.3 涂层的防氧化性能测试

涂层的氧化实验是在 4.1 型示差精密热天平上进行的。试样分别在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行恒温静态氧化实验,期间记录下各个试样的质量。称量所用精密天平为 GT2A 型,最大负荷 200 g,感量 0.1 mg。氧化失重百分率

$$\Delta W \% = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 和 m_i 分别为试样在氧化前后的质量。

1.4 涂层的热震性能测试

热震实验是在硅钼棒炉中完成的,按照以下过程进行:当炉内温度达到所要的温度时(3 组样品分别是 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$),将试样放入炉内并放置 5 min,然后将其转移到室温环境下放置 5 min 后再放入炉内,在不同的温度下分别循环 5,5 和 3 次。

1.5 微观结构分析

用扫描电子显微镜(SEM)观测试样的表面

形貌,用 X 射线能量分散谱(EDX)分析涂层的化学成分和物相组成,同时采用 Raman 光谱分析涂层氧化后的表面膜的性质,并用差热分析(DTA)研究涂层的防氧化机理。

2 结果与讨论

2.1 涂层的结构

图 1 所示为涂层表面的 SEM 微观形貌图,可见,涂层是由颗粒状的骨料和无定形态的基体组成,且涂层较为均匀、完整和致密,没有裂纹和孔洞等缺陷出现。图 2 是涂层的 EDX 元素分析谱图,由图可知涂层主要是由 B, C, O, Si, Al, Fe, Na 和 K 等元素组成。其中 Na 和 K 是来自氧化硅玻璃粉中的杂质元素,而 Al 和 Fe 是作为添加材料。另外由于 B_4C , SiO_2 和 B 的熔点均高于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热处理温度,因此可认为涂层的颗粒状物质便是 B_4C , SiO_2 和 B,而无定形态物质是有机硅树脂固化后形成的。

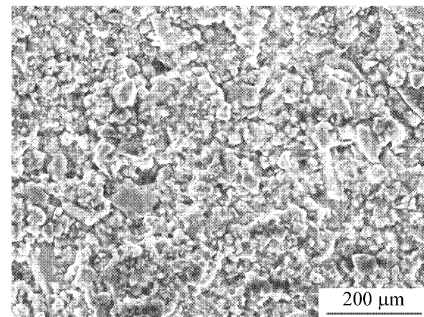


图 1 涂层的表面 SEM 微观形貌图

Fig. 1 SEM micrograph of surface of coating

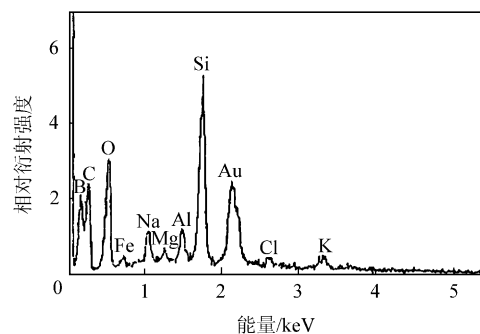


图 2 涂层在氧化前的 EDX 谱图

Fig. 2 EDX spectrum for coating before oxidation

2.2 涂层的防氧化性能

图 3 所示为试样在各个温度下恒温氧化实验后的氧化失重曲线。由图可知,试样在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温氧化 50 h 后,其氧化失重率几乎为零,只有

0.07%。因此,这种涂层在 700 °C 以下具有很好的防氧化性能。而在高于 700 °C 时试样的氧化失重曲线可以分为 3 个阶段:

第 1 个阶段是氧化失重率低于 3%。这个阶段的氧化失重率呈近似线性变化,但在这个阶段的氧化初期,试样有少量增重。如当试样在 1 000 °C 氧化 1h 后就有 0.72% 的增重。图 4(a)所示为试样在 800 °C 下氧化 10 h 后氧化失重率为 2% 时的 SEM 微观形貌图。由图可知涂层由黑色的块状相和白色的无定形相组成。各块体之间有规则的微裂纹存在,这是由于有机硅树脂在热解过程中产生的,而白色的无定形相涂覆在块体表面和裂纹边缘部分。涂层非常均匀、完整,有效地阻止了基体的氧化。因此,这个阶段可称为是涂层保护阶段。

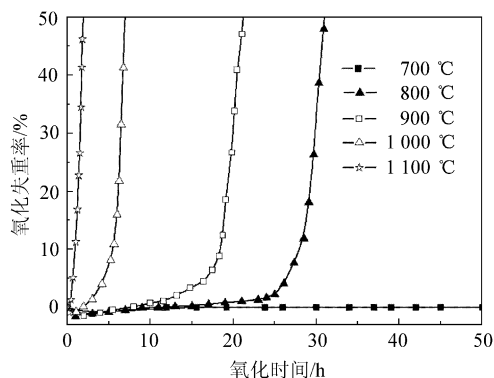


图 3 有涂层 C/C 试样的恒温氧化热失重曲线示意图

Fig. 3 Schematic description of isothermal oxidation test TGA curves for C/C composites with coating

第 2 个阶段氧化失重率为 3%~7%。当在 800 °C 氧化失重 5% 时涂层的微观形貌如图 4(b)所示,由图可知,随着氧化的加剧,涂层表面出现了大量白色的无定形相物质,这些白色物质有效地封填了微裂纹,这类似于皮肤伤口的愈合过程。图 5 所示为试样在 800 °C 氧化失重率为 5% 时涂层的 Raman 曲线,由图可知涂层在 871 cm^{-1} 附近出现 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (硼硅酸盐) 固溶体的很强的特征峰^[14]。因此可认为涂层表面的白色物质是这种硼硅酸盐。随着时间的增加,硼硅酸盐会逐步消耗,因此这个阶段可称为失效过渡阶段。

第 3 个阶段的氧化失重率在 7% 以上。这个阶段氧化失重率呈线性剧烈增长,类似于没有保护涂层的 C/C 复合材料的氧化失重曲线^[15]。由图 4(c)可知,当氧化失重为 20% 时,碳纤维和炭基体裸露在外面以至于试样发生剧烈的氧化。所

以这个阶段是涂层失效阶段。

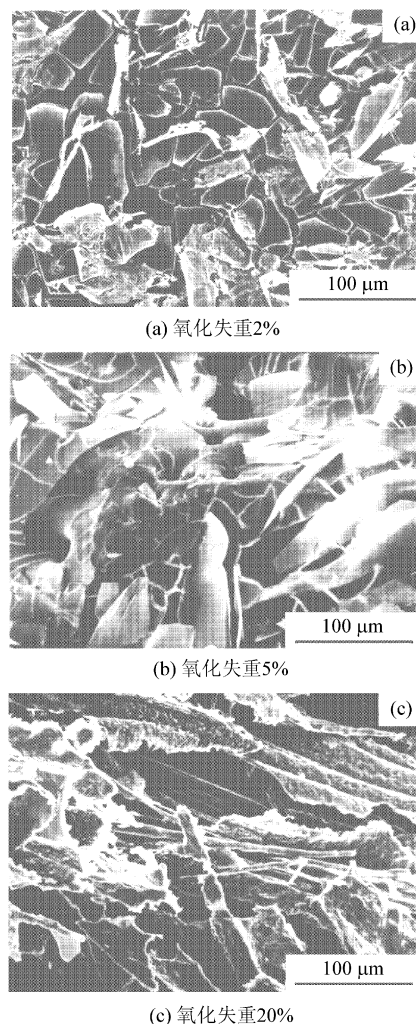


图 4 有涂层试样在 800 °C 氧化时的 SEM 微观形貌图
Fig. 4 SEM micrographs of oxidation process for the coated C/C composites oxidized at 800 °C

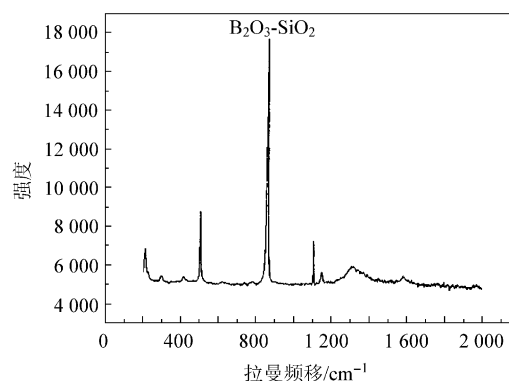


图 5 氧化失重 5% 时涂层中 B 元素的 Raman 曲线
Fig. 5 Raman spectrum of B for the coating with weight loss of 5%

在 800 °C 到 1 100 °C 各个温度下的氧化失重率常数满足以下 Arrhenius 方程^[9]

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

或

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

式中: A 为频率因子; E_a 为表观活化能; $R=8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度。图 6 为有涂层和无涂层的试样在 $800 \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时氧化曲线的 Arrhenius 曲线。由图可知, 无涂层试样的 Arrhenius 曲线是近似线性的。然而有涂层试样的曲线则是由两条直线组成的折线, 折点在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近。根据 Dacic 和 Marinkovic 关于表观能量的结论可知^[16], 涂层在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下具有保护作用, 而高于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 涂层将失效。一般情况下飞机刹车盘用 C/C 复合材料的工作温度为 $500 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

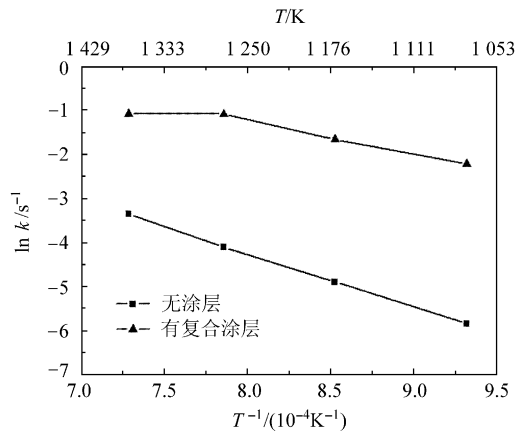


图 6 有涂层和无涂层 C/C 试样氧化失重的 Arrhenius 曲线
Fig. 6 Arrhenius plots of oxidation rates of C/C specimens with and without coating

2.3 涂层的热震性能

涂层的热震实验结果如表 1 所示。表中 1~3 组试样分别在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下按如 1.4 节所述的方法进行热震实验, 结果表明各温度下试样的氧化失重率均低于 1% , 说明试样的基体没有被氧化。因此, 该涂层具有较好的抗热震性能, 能适应飞机刹车盘使用时多次急冷急热的使用环境。

表 1 有涂层试样的热震实验结果

Table 1 Thermal shock experiments of the coated specimens

试样	原始质量/g	剩余质量/g	氧化失重率/%
1	0.893 8	0.892 8	0.12
2	0.905 5	0.897 8	0.85
3	0.936 9	0.931 1	0.62

2.4 涂层的防氧化机理

图 7 是涂层的 DTA 曲线, 图中显示有 3 个放热峰和 2 个吸热峰。其中微小的吸热峰位于 $110.8 \text{ }^\circ\text{C}$, 对应的是少量剩余 H_3BO_3 的热解反应。而在 $600.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 处很强的放热峰是对应反应式(4)和(5), 即 B 和 B_4C 的氧化反应。而在 $620.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近有一个微弱的吸热峰, 这是由于有机硅树脂的热解所致。另外在 $934.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1027.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 有两个微小的放热峰, 这对应的是 Al 粉和 Fe 粉的氧化过程。

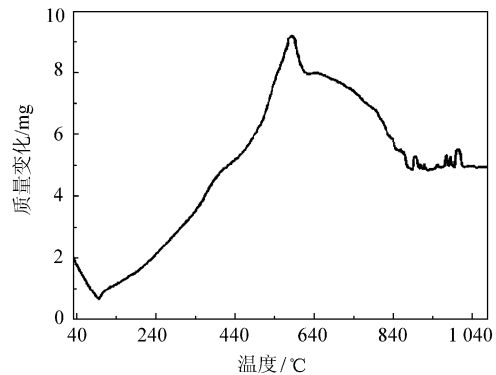
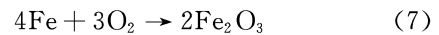
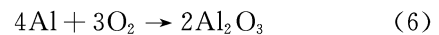
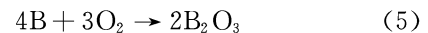
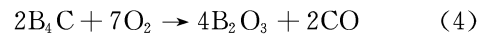


图 7 涂层的 DTA 曲线
Fig. 7 DTA curve of the coatings

当材料在相对较低的温度下 ($600 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右), 涂层裂纹和孔洞上裸露的 B_4C 和 B 按照反应式(4)和式(5)氧化生成的大量玻璃态的 B_2O_3 , 而 B_2O_3 具有较低的软化温度 ($460 \text{ }^\circ\text{C}$)。因此 B_2O_3 玻璃具有很好的流动性, 它能浸入裂纹和孔洞并将其有效地封填 (如图 4(b) 所示), 从而阻止氧气侵入基体。同时, B_2O_3 的生成能使得材料的体积能增加到原来的 250% , 也有利于填充裂纹^[17]。而在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温情况下, 由于 SiO_2 玻璃粉的软化温度是在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内 (该参数由生产单位北京天力创玻璃科技开发有限公司提供), 且此时有机硅树脂也被热解成无定形态的 SiO_2 , 因此当 B_2O_3 玻璃流到这些 SiO_2 表面时能与其生成更为致密的硼硅酸盐玻璃 (如图 4(b) 和图 5 所示), 它具有很低的挥发性和氧透率, 并且具有很强的粘接性能^[14], 能防止涂层在刹车盘高速运动时被甩出, 显示出这种涂层优异的抗氧化性能^[18]。此外, 金属添加材料在氧化后则是以难熔氧化物的结构存在, 这些氧化物能有

效地改善 B_2O_3 和硼硅酸盐玻璃的黏度并能抑制它的蒸发^[8],另外金属添加材料的氧化也能使得试样有一定的增重。

3 结 论

(1) 制备了一种炭/炭飞机刹车盘双层防氧化复合涂层,该涂层制备工艺简单、成本低廉,涂层均匀、致密、粘接强度高,且涂层具有很好的防氧化性能和抗热震性能,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下空气中恒温氧化 50 h 后,试样的氧化失重率只有 0.08% ,而在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下空气中热循环 50 次后,试样的氧化失重率也只有 0.12% ,因此能适应飞机刹车盘的使用环境。

(2) 涂层在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上对应的氧化曲线分为 3 个阶段,分别是涂层保护阶段、涂层失效过渡阶段和涂层失效阶段。

(3) 在氧化过程中,涂层中的 B 和 B_4C 能氧化形成玻璃态的 B_2O_3 ,而有机硅树脂和玻璃粉在使用温度下均会产生无定形态的 SiO_2 , B_2O_3 与 SiO_2 能生成一种非常致密的硼硅酸盐玻璃,它能有效地填充裂纹和孔洞,从而阻止氧气的侵入。

参 考 文 献

- [1] 罗瑞盈. 炭/炭复合材料快速 CVD 工艺结构性能及应用研究[D]. 西安:西北工业大学, 1995.
Luo Ruiying. Research on technology, protecty and micro-structure for carbon/carbon composites made by rapid CVD method[D]. Xi'an: Northwestern Ploytechnical Unversity, 1995. (in Chinese)
- [2] Dhami T L, Bahl O P, Awasthy B R. Oxidation-resistant carbon-carbon composites up to $1\ 700\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. Carbon, 1995, 33(4): 479-490.
- [3] Zhu Y C, Ohtani S, Sato Y, et al. Formation of a functionally gradient ($Si_3N_4 + SiC$)/C layer for the oxidation protection of carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1999, 37(9): 1417-1423.
- [4] Han J C, He X D, Du S Y. Oxidation and ablation of 3D carbon-carbon composite at up to $3\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. Carbon, 1995, 33(4): 473-478.
- [5] Mckee D W. Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites [J]. Carbon, 1987, 25(4): 551-557.
- [6] 陈洪, 张振海, 邹继容, 等. 飞机炭刹车盘抗氧化性能的研究[J]. 新型炭材料, 2000, 15(4): 68-70.
Chen Hong, Zhang Zhenhai, Zou Jirong, et al. Study on the anti-oxidation property of aircraft C/C brakes [J]. New Carbon Materials, 2000, 15(4): 68-70. (in Chinese)
- [7] Cairo C A A, Graca M L A, Silva C R M, et al. Functionally gradient ceramic coating for carbon-carbon antioxi-dation protection [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(3): 325-329.
- [8] Westwood M E, Webster J D, Day R J, et al. Oxidation protection for carbon fibre composites-review [J]. Journal of Materials Science, 1996, 18(16): 1389-1397.
- [9] Luo R Y, Cheng J W, Wang T M. Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites prepared using rapid directional diffused CVI techniques [J]. Carbon, 2002, 40(11): 1965-1972.
- [10] 毕燕洪, 罗瑞盈, 李进松, 等. 预制全结构对炭/炭复合材料氧化行为的影响[J]. 航空学报, 2006, 27(6): 1217-1222.
Bi Yanhong, Luo Ruiying, Li Jinsong, et al. Effect of perform architectures on oxidation behavior of carbon/carbon composites[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2006, 27(6): 1217-1222. (in Chinese)
- [11] 沈真, 柴亚南, 杨胜春, 等. 复合材料飞机结构强度新规范要点评述[J]. 航空学报, 2006, 27(5): 784-788.
Shen Zhen, Chai Yanan, Yang Shengchun, et al. The outline of new specifications on strength of composite aircraft structures [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2006, 27(5): 784-788. (in Chinese)
- [12] Jang B J. Oxidation behavior of C/C composites with/without CVD ceramic coatings [D]. USA: Graduate Fac-tuate of Aulurn Unversity, 1995.
- [13] 杨尊社, 卢刚认, 刘航. 航空刹车用炭/炭复合材料的抗氧化研究[J]. 新型炭材料, 1999, 14(3): 53-57.
Yang Zunshe, Lu Gangren, Liu Hang. An investigation of oxidation protection for C/C composite braking material [J]. New Carbon Materials, 1999, 14(3): 53-57. (in Chinese)
- [14] Guo Q G, Song J R, Liu L, et al. Relationship between oxidation resistance and structure of B_4C -SiC/C composites with self-healing properties[J]. Carbon, 1999, 37(1): 34-40.
- [15] Luo R Y, Yang Z, Li L F. Effect of additives on mechanical properties of oxidation-resistant carbon carbon composite fabricated by rapid CVD method [J]. Carbon, 2000, 38(15): 2109-2115.
- [16] Dacic B, Marinkovic S. Kinetics of air oxidation of unidi-rectional carbon fibers/CVD carbon composites [J]. Carbon, 1987, 25(3): 409-415.
- [17] Federico S, Monica F, Milena S. Multilayer coating with seal-healing properties for the carbon-carbon composites [J]. Carbon, 2003, 41(11): 2105-2011.
- [18] Zhang W G, Cheng H M, Sano H, et al. The effects of nanoparticulate SiC upon the oxidation behavior of C-SiC- B_4C composites [J]. Carbon, 1998, 36(11): 1591-1595.

作者简介:

李军(1981—) 男,博士研究生。主要研究方向:C/C 复合材料防氧化。
Tel:010-82338267
E-mail:mec21cn@ss.buaa.edu.cn

罗瑞盈(1963—) 男,博士,教授,博士生导师。主要研究方向:C/C 复合材料。
Tel:010-82338267
E-mail:ryluo@buaa.edu.cn

(责任编辑:蔡斐)