

不同粒度二氧化硅粉末对炭/炭复合材料抗氧化涂层的影响

Influence of Silicon Dioxide Powder with Different Granularity on Carbon/Carbon Composite Oxidation Protective Coating

吴凤秋, 张保法, 姜海, 李东生

(北京百慕航材高科技股份有限公司, 北京 100095)

WU Feng-qiu, ZHANG Bao-fa, JIANG Hai, LI Dong-sheng

(Beijing Baimtec Material Co., Ltd., Beijing 100095, China)

摘要: 研究二氧化硅微米粉和纳米粉质量分数分别为 6%、12%、18% 和 24% 时所形成的抗氧化涂层对炭/炭复合材料抗氧化性能的影响, 并对涂层氧化前后的组成、形貌变化进行 X 射线衍射分析(XRD)和扫描电子显微镜分析(SEM)。结果表明: 随着 SiO_2 微米粉含量的增加, 涂层氧化失重率先减后增, 其最佳含量为 18%, 氧化失重率 0.38%; 而添加 SiO_2 纳米粉涂层则随着含量的增加, 氧化失重率增加, 其含量最低为 6% 时, 氧化失重率最小, 为 2.88%。

关键词: 炭/炭复合材料; 抗氧化涂层; 二氧化硅

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)04-0076-05

Abstract: The influence of protective coatings formed of micron silicon dioxide(SiO_2) and nanometer silicon dioxide (SiO_2) on the antioxidation property of carbon/carbon composite, with the content of 6%, 12%, 18% and 24% percent respectively was investigated. And the components and the morphologies of protective coatings before and after oxidation were also discussed contrastively with the X-ray diffraction (XRD) and the scanning electron microscope(SEM). The results showed that as the content of micron SiO_2 increasing, ratios of oxidized mass loss on the carbon/carbon composite protective coating reduced first, then increased, whose best content was 18% with the ratio of oxidized mass loss of 0.38%. While as the content of nanometer SiO_2 increasing, ratios of mass loss increased all along. The lowest ratio of oxidized mass loss was 2.88% with the smallest content of 6%.

Key words: carbon/carbon composite; protective coating; silicon dioxide

炭/炭(简称 C/C)复合材料即碳纤维增强炭基复合材料, 由于密度低、高强度、高模量、断裂韧性好、耐磨损、抗热震、热膨胀系数小等优点, 目前已广泛应用于航天飞机的端头和机翼前缘的热防护系统、洲际导弹的端头和鼻锥、火箭发动机喷管、飞机刹车盘等, 呈现出很大的优越性。但这些部件一般都在高温有氧条件下工作, 而 C/C 复合材料起始氧化温度为 370℃, 温度超过 500℃氧化速度明显加快, 使其力学性能明显降低, 导致 C/C 复合材料毁灭性的破坏, 限制了其在高温下的使用^[1-5]。目前, 随着 C/C 复合材料飞机刹车盘的应用市场日益扩大。为保证 C/C 复合材料刹车盘的使用性能不受影响, 必须对其进行有效的氧化防护处理。另外, 由于 C/C 复合材料刹车盘市场竞争激烈, 制作价格低廉、操作简单、抗氧化性能好的涂层是市场发展的必然趋势^[6]。

目前, C/C 复合材料刹车盘抗氧化配方主要采用磷酸或磷酸盐及其改性磷酸盐为主^[7], 由于 C/C 复合材料刹车盘非摩擦面不平整, 工作温度相对较低, 一般都在 700℃以下, 在中止起飞等少数极限条件下瞬间可达到 1000℃^[6] (但这种情况下刹车盘将被废弃)。涂刷法由于简单、方便、快速、成本低的特点^[4], 仍是国内外 C/C 复合材料刹车盘氧化防护处理的主要方法。抗氧化涂层中, SiO_2 由于其热膨胀系数与 C/C 复合材料接近, 性能稳定, 氧化屏蔽性好, 能和硼等形成致密的玻璃相, 是 C/C 复合材料抗氧化涂层中经常添加的关键成分, 也是构成复合涂层中最有效的成分之一^[3]。中国专利 ZL 2006 1 0145667.6^[8] 中采用 SiO_2 、硼粉等制备的 C/C 复合材料抗氧化涂层有很好的抗氧化效果。近几年来, 由于纳米技术的不断发展, 为改善材料的抗氧化性能, 增强涂层同基体表面的粘接, 达到较好

的涂层分布效果和反应活性, 纳米陶瓷粉的使用也日益受到研究人员的关注^[9]。

从实际应用出发, 本工作研究了由磷酸盐预处理后的 C/C 复合材料试样, 使用由 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, SiC , $\text{B}/\text{B}_4\text{C}$ 和 SiO_2 组成的防氧化剂, 通过改变 SiO_2 含量, 对比 SiO_2 微米粉和纳米粉对涂层的抗氧化性能的影响, 并对涂层的外观形貌进行 SEM 分析, 确定了 SiO_2 的粒度对涂层的影响。

1 实验方法

选用密度为 $1.75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的 C/C 复合材料, 切成 $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的试样, 对其表面进行防氧化处理。采用先将试样磷酸盐处理后, 再涂覆由 35% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, 10% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 25% B, 15% B_4C , 15% 稀土和 SiO_2 组成的防氧化剂的方法, 在其他组分不变的条件, 通过改变 SiO_2 的质量分数(分别为 6%, 12%, 18% 及 24%), 对比 SiO_2 在不同粒度, 即 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 微米粉和纳米粉($< 100 \text{ nm}$) 条件下形成的防氧化涂层在恒温 700°C , 空气环境条件, 不同氧化时间(即 5, 10, 15, 20, 25 h 和 30 h) 下的抗氧化失重率; 利用 D8advance X 射线衍射仪对氧化前后的涂层进行 XRD 分析; 利用 Quanta 600 XT 扫描电子显微镜对涂层表面形貌和截面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 SiO_2 微米粉和纳米粉对涂层抗氧化性能的影响

表 1 和图 1 为 SiO_2 微米粉涂层样品 700°C 的氧化失重率结果和曲线图。从图 1 可以看出, 随着氧化时间的增加, 氧化失重率增加; 随着 SiO_2 微米粉含量由 6%, 12%, 18% 增加, 氧化失重率明显降低。其中, SiO_2 微米粉含量为 6% 时, 氧化失重率最高, 而微米粉含量为 18% 时, 氧化失重率最低, 而当微米粉含量进一步增加为 24% 时, 氧化失重率反而明显增加, 由图 1 可以看出, 该曲线还居于含量为 12% 曲线之上, 说明 SiO_2 微米粉的含量对防氧化涂层的抗氧化性起着至关重要的作用。且当 SiO_2 微米粉含量为 18% 时, 具有最好的抗氧化效果, 氧化失重率最低。

表 2 和图 2 为 SiO_2 纳米粉涂层样品的氧化失重率的实验结果和曲线图。可以看出, 在 700°C , 大气环境下, 含 SiO_2 纳米粉涂层样品随着氧化时间的增加, 氧化失重率呈现增长趋势。而且, 随着 SiO_2 纳米粉含量由 6%, 12%, 18%, 24% 增加, 氧化失重率同时也增

表 1 SiO_2 微米粉涂层样品的氧化失重率(%)

Table 1 Ratios of oxidation mass loss with different contents of micron SiO_2 (%)

Mass fraction/ %	Oxidation time/h					
	5	10	15	20	25	30
6	0.29	0.74	1.40	2.29	3.26	4.66
12	0.18	0.32	0.51	0.73	0.92	1.25
18	0.10	0.13	0.18	0.24	0.26	0.38
24	0.21	0.38	0.63	0.92	1.31	1.79

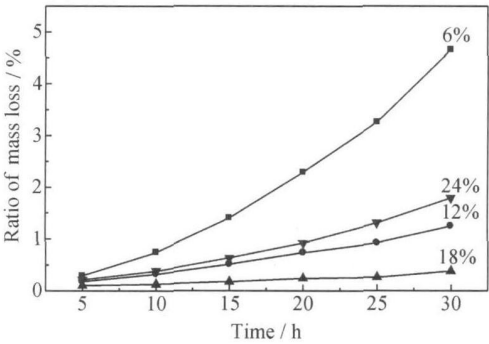


图 1 添加 SiO_2 微米粉涂层样品的氧化失重曲线

Fig. 1 Mass loss time curves of C/C with micron SiO_2 added protective coatings

表 2 SiO_2 纳米粉涂层样品的氧化失重率(%)

Table 2 Ratios of oxidized mass loss with different contents of nanometer SiO_2 (%)

Mass fraction/ %	Oxidation time/h					
	5	10	15	20	25	30
6	0.25	0.48	0.78	1.25	1.94	2.88
12	0.30	0.69	1.23	2.12	3.26	4.70
18	0.34	1.09	2.12	3.75	5.60	8.31
24	0.39	1.62	3.89	7.39	11.56	16.55

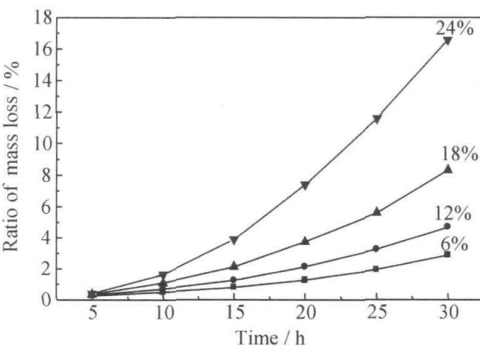


图 2 添加 SiO_2 纳米粉涂层样品的氧化失重曲线

Fig. 2 Mass loss time curves of C/C with nanometer SiO_2 added protective coatings

加, 分别为 2.88%, 4.70%, 8.31%, 16.55%。当 SiO_2 纳米粉含量最低, 为 6% 时, 抗氧化效果最好。这可能与 SiO_2 纳米粉比表面大、有较高的反应活性^[6] 有关。

另外,对比表 1 和表 2 可以看出,采用 SiO_2 微米粉含量为 12%, 18% 和 24% 时,氧化失重率分别为 1.25%, 0.38% 和 1.79%, 而 SiO_2 纳米粉的最佳抗氧化效果,即当含量为 6% 时,氧化失重率仍高达 2.88%。从图 1 和图 2 氧化失重曲线也可以看出, SiO_2 微米粉含量分别为 12%, 18%, 24% 的最大氧化失重率均小于 2.0%, 而添加 SiO_2 纳米粉最佳氧化失重曲线的氧化失重率仍大于 2.0%, 尤其是 SiO_2 微米粉的含量为 18% 的曲线,最高氧化失重率不大于 0.5%, 远远优于添加 SiO_2 纳米粉涂层的最佳失重曲线(含量 6%)。因此,在本实验条件下,可以确定 SiO_2 微米粉的最佳添加含量为 18%。而根据图 2 曲线, SiO_2 纳米粉在 6% ~ 24% 范围内含量越低越

好。根据实际需要,可继续降低纳米粉含量作进一步探索。

2.2 SiO_2 微米粉和纳米粉对涂层表观形貌的影响

根据 SiO_2 微米粉和纳米粉对涂层抗氧化性能的影响特点,分别对添加 SiO_2 微米粉和纳米粉的防氧化涂层氧化前后的表观形貌进行 SEM 分析。图 3, 4 分别为 SiO_2 微米粉和纳米粉涂层未氧化前的表观形貌。可以看出, SiO_2 微米粉或 SiO_2 纳米粉含量不同,表观形貌均较为类似。图 3 中,涂层的表面分布有很多微细颗粒,能谱分析显示,这些颗粒主要为 B_2O_3 和 SiO_2 的结晶颗粒。而图 4 中,各涂层表面都较为致密,表面只有少数小颗粒存在。这可能与 SiO_2 纳米粉活性较高、热膨胀系数可调^[11] 相关。

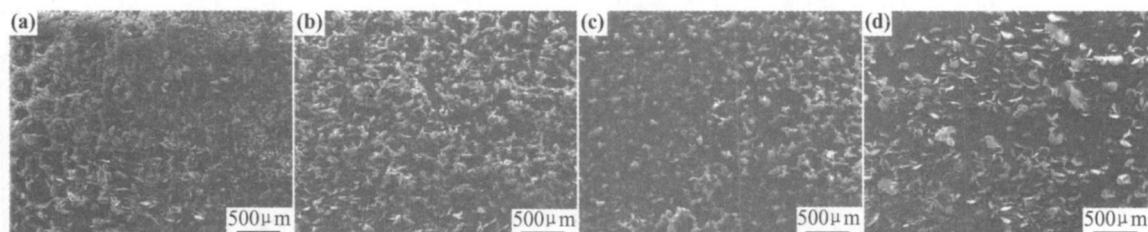


图 3 添加 SiO_2 微米粉的防氧化涂层的表观形貌 (a)6%;(b)12%;(c)18%;(d)24%

Fig. 3 Morphologies of protective coatings with micron SiO_2 added (a)6%;(b)12%;(c)18%;(d)24%

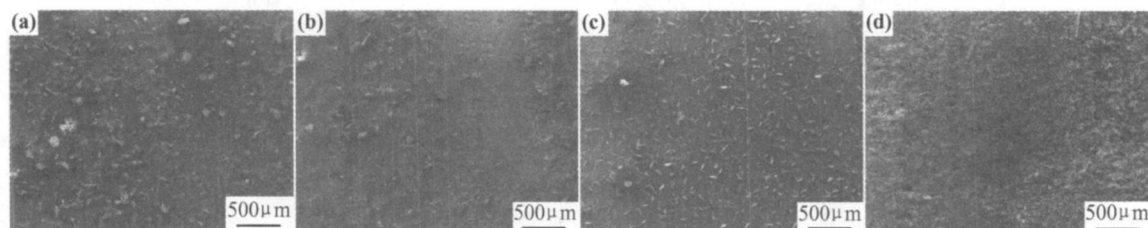


图 4 添加 SiO_2 纳米粉的防氧化涂层的表观形貌 (a)6%;(b)12%;(c)18%;(d)24%

Fig. 4 Morphologies of protective coatings with nanometer SiO_2 added (a)6%;(b)12%;(c)18%;(d)24%

图 5, 6 为添加 SiO_2 微米粉和纳米粉在 700℃ 大气环境下, 30h 氧化后涂层的表观形貌。由图 5 可知, 添加 SiO_2 微米粉涂层氧化后, 结构较图 3 更为致密, 颗粒也明显减少, 尤其是当含量为 12% 和 18% 时, 涂层表面颗粒很少, 涂层致密, 含量为 18% 时, 涂层更为平整。图

6 与图 4 相比, 涂层表面的颗粒增多, 表面也更粗糙, 没有图 4 中涂层那么致密。与图 5 中添加 SiO_2 微米粉的涂层表观形貌相比, 涂层表面颗粒增多, 表面相对也不够致密。这说明, 在涂层中添加 SiO_2 微米粉和 SiO_2 纳米粉对涂层的性能有较大的影响。

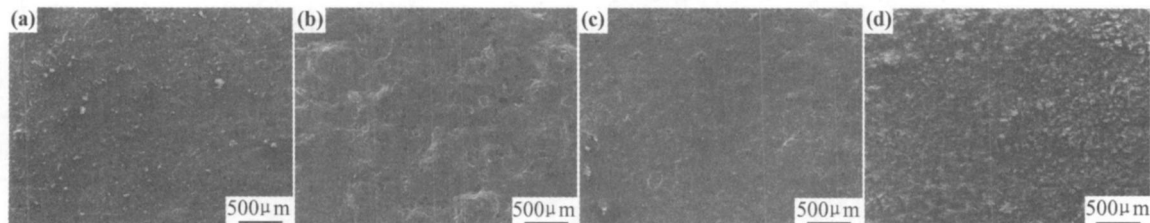


图 5 添加 SiO_2 微米粉的防氧化涂层 700℃, 30h 氧化后的表观形貌 (a)6%;(b)12%;(c)18%;(d)24%

Fig. 5 Morphologies of protective coatings with micron SiO_2 added oxidized at 700℃, 30h (a)6%;(b)12%;(c)18%;(d)24%

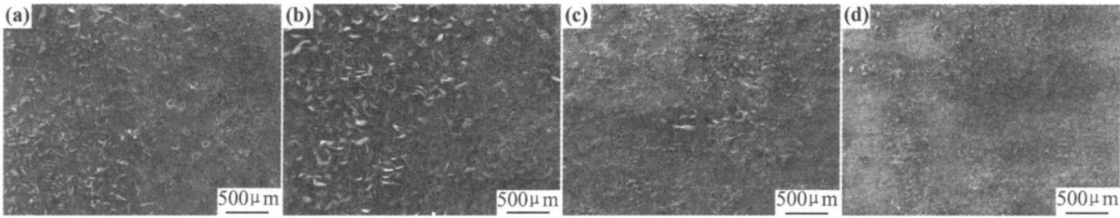


图6 添加 SiO₂ 纳米粉的抗氧化涂层 700 °C, 30h 氧化后的表现形貌 (a)6%; (b) 12%; (c) 18%; (d) 24%

Fig. 6 Morphologies of protective coatings with nanometer SiO₂ added oxidized at 700 °C, 30h (a) 6%; (b) 12%; (c) 18%; (d) 24%

2.3 涂层的组成和截面形貌分析

2.3.1 涂层的组成分析

分别选取含量分别为 18% SiO₂ 微米粉和 6% SiO₂ 纳米粉的抗氧化涂层做 XRD 分析。分析结果如图 7 所示。由图 7(a) 可以看出, 在 700 °C, 30h 氧化后, 涂层中 H₃BO₃ 衍射峰明显下降, 说明 B₂O₃ 量明显减少。在添加 18% SiO₂ 微米粉的涂层中, B 和 B₄C 所生成的 B₂O₃ 一方面弥补涂层中存在的孔隙, 另一方面 B₂O₃ 也不断挥发消耗, 导致涂层中 B₂O₃ 量减少, 表现为 H₃BO₃ 衍射峰明显下降。而在添加 6%

SiO₂ 纳米粉的抗氧化涂层中, 可以看到氧化前后 H₃BO₃ 峰值并没有什么变化(见图 7(b)), 说明在 700 °C, 30h 氧化条件下 B₂O₃ 并没有明显的挥发消耗, 而此温度远远超过 B₂O₃ 的熔点温度(450 °C), 只能说明有其他物质阻碍了 B₂O₃ 的挥发, 故而这部分 B₂O₃ 也失去了愈合裂纹的作用, 所以涂层的抗氧化性下降, 这种物质可能就是纳米 SiO₂, 随着纳米 SiO₂ 含量的增加, 涂层中的 B₂O₃ 作用越弱, 涂层自愈合能力越差, 抗氧化性能就越低(见图 2)。所以 SiO₂ 纳米粉在涂层中并没有起到积极的抗氧化效果, 反而阻碍了涂

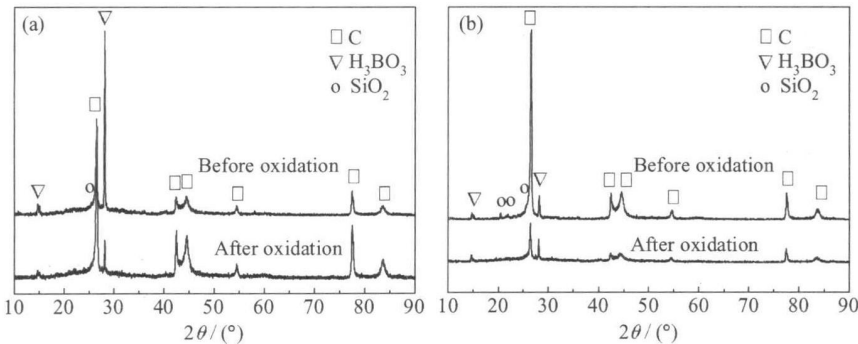


图7 抗氧化涂层氧化前后 XRD 分析 (a) 18% SiO₂ 微米粉; (b) 6% SiO₂ 纳米粉

Fig. 7 XRD spectra of protective coatings before and after oxidation

(a) micron SiO₂ with content of 18%; (b) nanometer SiO₂ with content of 6%

层的自愈合效果, 导致涂层的抗氧化能力下降。

2.3.2 涂层的截面形貌分析

根据图 7 中 XRD 分析结果, 进一步对 18% SiO₂ 微米粉和 6% SiO₂ 纳米粉的抗氧化涂层做截面形貌分析(见图 8)。由图 8(a) 中可以看出, 添加 SiO₂ 微米粉

的涂层氧化前除了有零星分布的小孔洞外, 涂层比较厚实, 涂层与 C/C 材料基体结合较好。氧化后涂层变薄, 涂层中局部存在有一些较大的孔洞, 这可能是涂层中 B₂O₃ 的挥发留下的缺陷。而从图 8(b) 中可以看出, 涂层中添加 6% SiO₂ 纳米粉后, 涂层表面虽然很

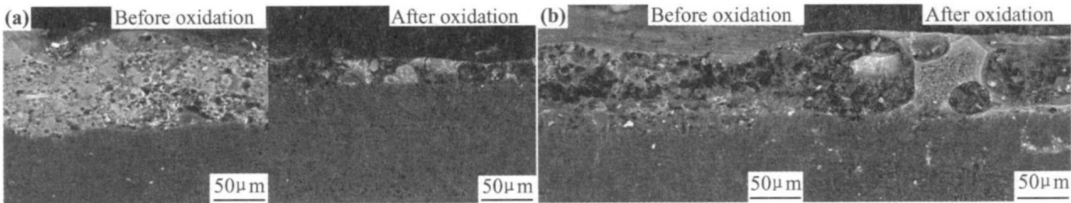


图8 抗氧化涂层氧化前后的截面形貌 (a) 18% SiO₂ 微米粉; (b) 6% SiO₂ 纳米粉

Fig. 8 Section morphologies of protective coatings before and after oxidation

(a) micron SiO₂ with content of 18%; (b) nanometer SiO₂ with content of 6%

平整,但是涂层中存在有很多孔洞和部分裂纹,它们彼此相连,形成了一条大的裂隙,涂层结构疏松。氧化后(图 8(b)),涂层厚度变化不大,但是涂层中存在有几十到 100 μm 的孔洞,该孔洞贯穿整个涂层厚度,成为氧侵蚀 C/C 基体的通道。

3 结论

(1) C/C 复合材料防氧化涂层中 SiO_2 微米粉的最佳含量为 18% 时,所制得的防氧化涂层氧化失重率最低,700 $^{\circ}\text{C}$,30h 氧化失重率为 0.38%,有最好的抗氧化效果,随着 SiO_2 微米粉含量的增加或减少,氧化失重率增长,抗氧化效果降低。

(2) C/C 复合材料防氧化涂层中, SiO_2 纳米粉的含量为 6%~24% 时,随着含量的增加,抗氧化性能降低。 SiO_2 纳米粉在炭/炭复合材料防氧化涂层中的最佳含量有待于进一步研究。

(3) 当 SiO_2 微米粉含量为 12%,18% 和 24% 时,700 $^{\circ}\text{C}$,30h 氧化失重率分别为 1.25%,0.38% 和 1.79%,均低于 SiO_2 纳米粉最低氧化失重率 2.88% (含量为 6%), SiO_2 微米粉在该涂层中抗氧化效果明显优于 SiO_2 纳米粉。

参考文献

[1] SAVAGE G. Carbon carbon composites[M]. London: Camr

bridge Chapman & Hall, 1993.

- [2] 程基伟,罗瑞盈,王天民.炭/炭复合材料高温抗氧化研究的现状[J].炭素技术,2001,(5):28-33.
- [3] 胡兴华,吴明铂,查庆芳.炭/炭复合材料抗氧化研究进展[J].炭素,2006,(3):38-45.
- [4] 张芬,耿浩然,陈俊华,等.炭/炭复合材料的抗氧化研究现状[J].炭素,2006,(3):29-33.
- [5] 薛辉,李贺军,付前刚,等.炭/炭复合材料防氧化涂层研究进展[J].固体火箭技术,2007,30(5):427-432.
- [6] 李军,罗瑞盈,李强.飞机刹车盘用炭/炭复合材料新型防氧化复合涂层[J].航空学报,2007,28(6):1494-1498.
- [7] 杨尊杜,卢刚,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.
- [8] 张保法,吴凤秋,周志伟,等.一种炭/炭复合材料防氧化涂层[P].中国专利:ZL 2006 1 0145667.6.,2008-08-13.
- [9] 刘红林,金志浩,郝志彪,等.第六届全国新型炭材料学术研讨会论文集[C].太原:《新型炭材料》编辑部,2003.273-276.
- [10] 郭全贵,宋进仁,刘朗,等. $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}/\text{C}$ 复合材料高温自愈合抗氧化性能研究. II 复合材料结构变化与其自愈合抗氧化相关性研究[J].新型碳材料,1998,13(2):5-10.
- [11] 顾宁,付德刚.纳米技术与应用[M].北京:人民邮电出版社,2002.

收稿日期:2009-04-12;修订日期:2010-01-11

作者简介:吴凤秋(1975—),女,硕士,工程师,主要从事炭/炭复合材料防氧化的研究,联系地址:北京 81 信箱 26 分箱(100095),E-mail:wfqldy@163.com

(上接第 75 页)

- [2] ZACKAY V F, PARKER E R, FAHR D, et al. The enhancement of ductility on high strength steels [J]. ASM TRANS QUART, 1967, 60(2):252-259.
- [3] TOSAL- MARTINEZ L, VANDERSCHUEREN D, JACOBS S, et al. Development of a hot rolled Nb bearing Si TRIP steel with excellent fatigue behaviour for automotive applications [J]. Steel Research, 2001, 72(10):412-415.
- [4] MEYER M D, VANDERSCHUEREN D, COOMAN B C D. The influence of the substitution of Si by Al on the properties of cold rolled G Mn Si TRIP steels [J]. ISIJ International, 1999, 39(8):813-822.
- [5] JACQUES P J, GIRAULT E, MERTENS A, et al. The developments of cold-rolled TRIP-assisted multiphase steels. Al alloyed TRIP-assisted multiphase steels [J]. ISIJ International, 2001, 41(9):1068-1074.
- [6] 范雄. X 射线金属学[M].北京:机械工业出版社,1981.
- [7] SUGIMOTO K I, SAKAGUCHI J, TSUTOMU I, et al. Stretch

flangeability of a high strength TRIP type bainitic sheet steel [J]. ISIJ International, 2000, 40(9):920-926.

- [8] 杨觉先.金属塑性变形物理基础[M].北京:冶金工业出版社,1988.
- [9] 江海涛,唐荻,刘强,等. TRIP 钢中残余奥氏体及其稳定性[J].钢铁,2007,42(8):60-63.
- [10] 孙鹏,李麟,符仁钰,等. HSLA-TRIP 钢动态拉伸性能和残余奥氏体转变[J].钢铁,2004,39(10):63-67.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50804005);北京市科技计划资助项目(D07010300700000)

收稿日期:2009-04-16;修订日期:2009-10-14

作者简介:定巍(1983—),男,回族,博士研究生,主要从事高强汽车钢板的研究开发,联系地址:北京科技大学轧制中心科技楼 509 室江海涛转(100083),E-mail:adingwei@126.com