



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113683429 A

(43) 申请公布日 2021.11.23

(21) 申请号 202111154048.4

(22) 申请日 2021.09.29

(71) 申请人 湖北瑞宇空天高新技术有限公司  
地址 441000 湖北省襄阳市高新技术开发  
区邓侯路8号办公楼1幢3楼308、309室

(72) 发明人 罗瑞盈 全华锋

(74) 专利代理机构 襄阳中天信诚知识产权事务  
所 42218

代理人 冯媛

(51) Int. Cl.

C04B 35/66 (2006.01)

C04B 41/89 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种改性抗氧化复合磷酸盐涂层及其制备  
方法与应用

(57) 摘要

一种改性抗氧化复合磷酸盐涂层及其制备  
方法与应用,该涂层包括设于复合材料基体表面  
的偶联层、设于偶联层表面的抗氧化层;偶联层  
的成分包括钛酸酯偶联剂;抗氧化层的成分包括  
偏磷酸盐、磷酸盐、硼化物、金属氧化物。复合材  
料基体材质为纤维增强陶瓷基复合材料或纤维  
增强碳基复合材料。本发明可有效增强复合材料  
在湿氧与高温耦合环境下的抗氧化与防腐蚀能  
力,使复合材料在700℃以上的中低温环境下长  
期保持性能稳定,且可移植性强,能对多种纤维  
增强型陶瓷基或碳基复合材料与构件进行抗氧  
化防护。本发明工艺简单、应用性强,所制备涂  
层防潮性强、抗热震性能优异,可在水中实现应  
用,并可对相关复合材料及构件组成的中低温热  
防护产品进行规模化生产。

1. 一种改性抗氧化复合磷酸盐涂层,其特征在于:包括设置于复合材料基体表面的偶联层、设置于偶联层表面的抗氧化层;

所述偶联层的成分包括钛酸酯偶联剂;

所述抗氧化层的成分包括偏磷酸盐、磷酸盐、硼化物、金属氧化物。

2. 根据权利要求1所述的长效防水抗氧化复合磷酸盐涂层,其特征在于:所述偶联层的厚度为5~20 $\mu\text{m}$ ;所述抗氧化层的厚度为40~80 $\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1所述的改性抗氧化复合磷酸盐涂层,其特征在于:

所述钛酸酯偶联剂为TMC101、TMC105或TMC201;

所述偏磷酸盐为 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 、 $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 中的一种或多种混合;

所述磷酸盐为 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中的一种或多种混合;

所述硼化物为 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{LaB}_6$ 中的一种或多种混合;

所述金属氧化物为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 中的一种或多种混合;

所述复合材料基体材质为纤维增强陶瓷基复合材料或纤维增强碳基复合材料。

4. 根据权利要求1所述的改性抗氧化复合磷酸盐涂层,其特征在于:所述复合材料基体材质为碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料或碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料或碳纤维增强碳基复合材料。

5. 权利要求1~4任一项所述的改性抗氧化复合磷酸盐涂层的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

S1:采用浸渍法,在所述复合材料基体表面制备偶联层;

S2:采用涂刷烧结法,在所述偶联层表面制备抗氧化层。

6. 根据权利要求5所述的改性抗氧化复合磷酸盐涂层的制备方法,其特征在于:所述S1具体包括如下步骤:

将所述复合材料基体进行表面抛光打磨和棱、角的过渡倒角加工处理;

将抛光打磨和倒角加工过的复合材料基体在丙酮、酒精和去离子水中对基体分别进行表面超声处理各60min,置于110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥烘箱中恒温烘干6小时;

将干燥后的复合材料基体放入钛酸酯偶联剂中进行浸渍,然后进行干燥加热至表面形成无流动性的粘稠状偶联层。

7. 根据权利要求5所述的改性抗氧化复合磷酸盐涂层的制备方法,其特征在于:所述S2具体包括如下步骤:

按照粉料质量比偏磷酸盐:磷酸盐:硼化物:金属氧化物=(16~30):(6~13):(3~5):2,分别称取各种粉料进行混合研磨,得到研磨均匀的颗粒度为1~10 $\mu\text{m}$ 的混合粉料;

将研磨后的混合粉料加入到涂料杯中,往其中加入磷酸,搅和至均匀分散形成粘稠物;其中混合粉料/磷酸的质量比为1:(2~4);

往粘稠物中添加碱性硅溶胶,缓和搅拌均匀至黏度为8~30 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,得到磷酸盐涂层料浆;其中混合粉料/硅溶胶的质量比为1:(4~8);

将所述涂层料浆均匀刷涂至S1步骤中所述的偶联层表面,然后转移至120 $^{\circ}\text{C}$ 下的恒温干燥箱中进行干燥;待干燥后取出冷却,再在刷涂表面重复刷涂涂层料浆,转移至120 $^{\circ}\text{C}$ 下的恒温干燥箱中进行干燥;重复刷涂-干燥,至涂层厚度为40~80 $\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求7所述的改性抗氧化复合磷酸盐涂层的制备方法,其特征在于:将涂覆

有磷酸盐涂层的复合材料基体置于热处理炉中,在氮气环境下进行热处理,依次进行第一升温过程、第一保温过程、第二升温过程、第二保温过程和降温过程;

所述第一升温过程为:以3°C/min的升温速率升温到200°C;

所述第一保温过程为:在200°C下保温60min;

所述第二升温过程为:以4°C/min的升温速率升温到700~900°C;

所述第二保温过程为:在700~900°C下保温120min;

所述降温过程为:以3°C/min的降温速率降温到200°C。

9. 根据权利要求6所述的改性抗氧化复合磷酸盐涂层的制备方法,其特征在于:所述的浸渍温度为60~80°C,浸渍时间为6~12小时。

10. 权利要求1~4任一项所述的改性抗氧化复合磷酸盐涂层在制备航空航天构件和轨道交通构件中的应用。

## 一种改性抗氧化复合磷酸盐涂层及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于热防护抗氧化涂层技术领域,具体涉及一种应用于复合材料基体的长效防水、防潮、抗氧化涂层及其制备与应用方法。

### 背景技术

[0002] 纤维增强型复合材料是一种具有密度低、热膨胀系数小、比强度高、比模量高、热容大、摩擦磨损性能优异、材料可设计性好等优点的新型高性能材料,是现代航空航天飞行器与轨道交通行业中理想的结构材料。但是对于大部分复合材料中的炭质纤维、炭质界面或炭质基体,当温度高于400℃时,复合材料在空气中会发生氧化,且氧化速率随着温度的升高而加快。氧化显著影响复合材料各项性能的充分发挥、降低其应用的技术和经济优势。因此,改善复合材料的抗氧化性能,是确保其安全使用的关键。

[0003] 例如,炭/炭飞机刹车材料正常刹车的平均温度一般在450~700℃之间。目前,我国飞机刹车副用炭/炭复合材料的抗氧化,大量采用P-Si-B体系的涂层,并取得了显著的效果。但此类涂层体系现场维护不方便,抗热震性能不足,对于新型飞机用炭/炭刹车副难以实现全寿命保护。磷酸盐涂层作为一种新型涂层,现场维护相对简单,抗氧化效果比较理想,是一种值得深入研究的炭/炭复合材料刹车副用涂层。目前,磷酸盐涂层主要采用涂刷法制备,也有研究者尝试采用电泳法,在SiC涂层的基础上制备磷酸铝涂层。薛宁娟等采用涂刷法制备的一种以磷酸、磷酸盐、硼化物等为原材料的磷酸盐涂层效果较为理想,经700℃氧化30小时后,最小质量耗损率为1.76%,但涂层在700℃以上抗氧化的可持力不足。总体来说,此类涂层的抗氧化性能有待提高,对涂层的抗氧化和界面结合等机理有待更深入的研究。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术中的缺陷,本发明目的在于提供一种改性抗氧化复合磷酸盐涂层及其制备方法与应用,以增强涂层与复合材料在湿氧与高温耦合环境下的抗氧化与防腐能力,使陶瓷基或碳基复合材料及其构件在700℃以上的中低温环境下能长期保持综合性能稳定。本发明的工艺简单、成本低廉、应用性强,其所制备的涂层防潮性强、抗氧化性好、抗热震性能优异,可在水中使用,并可对相关复合材料及构件组成的中低温热防护产品进行规模化生产。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供的技术方案为:

[0006] 第一方面,本发明提供了一种改性抗氧化复合磷酸盐涂层,包括设置于复合材料基体表面的偶联层、设置于偶联层表面的抗氧化层。采用涂刷烧结工艺制备多层复合涂层,由内到外依次包括偶联层与抗氧化层,偶联层制备在复合材料基体的表面。其中,所述偶联层的成分包括钛酸酯偶联剂;所述抗氧化层的成分包括偏磷酸盐、磷酸盐、硼化物、金属氧化物,为偏磷酸盐/磷酸盐/硼化物/金属氧化物复合体系。

[0007] 在本发明的进一步实施方式中,为了提高涂层与基体的粘合力,进一步增强涂层

中磷酸及基团对于基体的结合强度和渗透力,首先采用浸渍法在复合材料基体表面制备焦磷酸型钛酸酯偶联层,偶联层的厚度约为5~20 $\mu\text{m}$ ,同时还能实现催干,降低烘烤温度和缩短烘烤时间;采用涂刷烧结法,在偶联层表面制备复合磷酸盐抗氧化层,抗氧化层的厚度约为40~80 $\mu\text{m}$ ,可显著提高对于易氧化基体材料的抗氧化性能和抗水氧腐蚀能力。

[0008] 所述钛酸酯偶联剂为TMC101、TMC105或TMC201。

[0009] 所述偏磷酸盐为 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 、 $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 中的一种或多种混合。

[0010] 所述磷酸盐为 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 中的一种或多种混合。

[0011] 所述硼化物为 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{LaB}_6$ 中的一种或多种混合。

[0012] 所述金属氧化物为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 中的一种或多种混合。

[0013] 复合材料基体材质为纤维增强陶瓷基复合材料或纤维增强碳基复合材料。

[0014] 优选地,复合材料基体材质为碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料或碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料或碳纤维增强碳基复合材料。

[0015] 第二方面,本发明提供上述改性抗氧化复合磷酸盐涂层的制备方法,包括如下步骤:S1:采用浸渍法,在复合材料基体表面制备钛酸酯偶联层;S2:采用涂刷烧结法,在偶联层表面制备复合磷酸盐抗氧化层。需要说明的是,在复合材料基体表面制备缓冲层前,优先对样品或工件的棱、角处进行倒角打磨处理,并采用丙酮、酒精和去离子水对基体进行表面超声处理,除去基体表面的杂质、细碎颗粒和有机污染物。

[0016] 在本发明的进一步实施方式中,S1具体包括步骤:将复合材料基体样品或工件的表面进行平整度抛光打磨(至表面粗糙度 $<30\mu\text{m}$ )和棱、角的过渡倒角( $<3\text{mm}$ )加工处理;

[0017] 然后,将经过抛光打磨和倒角加工过的复合材料基体样品或工件在丙酮、酒精和去离子水中分别进行表面超声洁净处理各60min,然后置于110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥烘箱中恒温烘干6小时;

[0018] 进一步地,量取适量的钛酸酯偶联剂,在水浴锅中加热至60~80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温,将清洗并烘干后的复合材料样品或工件浸没(或在待刷涂的基体表面上进行刷涂)在钛酸酯偶联剂中,浸渍时间为6~12小时,然后在140 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温干燥至表面钛酸酯偶联剂形成无流动性的粘稠状偶联层;重复以上浸渍过程至偶联层厚度约为5~20 $\mu\text{m}$ 。

[0019] 在本发明的进一步实施方式中,S2具体包括步骤:按照质量比为偏磷酸盐:磷酸盐:硼化物:金属氧化物=(16~30):(6~13):(3~5):2的配方称量各种粉料混合研磨,得到研磨均匀、颗粒度为的1~10 $\mu\text{m}$ 的混合粉料的比例陶瓷混合物;将研磨后的混合粉料加入到涂料杯中,并缓慢加入等于粉料质量2~4倍的磷酸,与粉料均匀搅和至均匀分散形成粘稠物;然后,往粘稠物中添加等于粉料质量的4~8倍的碱性硅溶胶,缓和搅拌均匀至黏度为8~30 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,得到磷酸盐涂层料浆。

[0020] 进一步地,将涂层料浆均匀刷涂至S1步骤中所述的偶联层表面,然后转移至120 $^{\circ}\text{C}$ 下的恒温干燥箱中进行干燥;待干燥后取出冷却,再在刷涂表面重复刷涂涂层料浆,转移至120 $^{\circ}\text{C}$ 下的恒温干燥箱中进行干燥;重复刷涂-干燥,至涂层厚度为40~80 $\mu\text{m}$ ;最后,转移至真空炉中进行热处理。

[0021] 进一步需要说明的是,在热处理工艺过程中,在氮气环境下依次进行第一升温过程、第一保温过程、第二升温过程、第二保温过程和降温过程:

[0022] 所述第一升温过程为:以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到200 $^{\circ}\text{C}$ ;

[0023] 所述第一保温过程为:在200℃下保温60min;

[0024] 所述第二升温过程为:以4℃/min的升温速率升温到700~900℃;

[0025] 所述第二保温过程为:在700~900℃下保温120min;

[0026] 所述降温过程为:以3℃/min的降温速率降温到200℃。

[0027] 第三方面,本发明提供了上述改性抗氧化复合磷酸盐涂层在制备航空航天构件和轨道交通构件中的应用。

[0028] 本发明提供的技术方案,具有如下的有益效果:

[0029] (1) 在复合材料基体表面制备焦磷酸型钛酸酯偶联层,钛酸酯偶联剂通过它的烷氧基直接和磷酸盐/偏磷酸盐等填料表面所吸附的微量羧基或羟基进行化学作用而偶联,增加涂层料浆的渗透深度,也加强了抗氧化涂层与基体的结合强度,使涂层具有更佳的抗氧化性能和更长的使用寿命,并提高制品耐磨强度和抗老化能力;

[0030] (2) 抗氧化涂层中大量的偏磷酸盐的存在,有助于在低温条件下(700~900℃)与氧气反应形成相应的磷酸盐和具有粘稠态的自愈合P-O-P成分,同时在 $AlPO_4$ 的平衡作用下能够实现稳定存在,因此,可以显著提高涂层对基体材料的抗氧化防护;而高熔点 $TiB_2$ 在900~1000℃下即氧化形成 $TiO_2$ 和 $B_2O_3$ ,具有高温自封填效应的流动态 $B_2O_3$ 则可以实现涂层在800~1100℃的长效抗氧化作用。因此,本发明可以提供一种在宽温域(中低温段700~1100℃)下的良好抗氧化性能和抗水氧腐蚀能力;

[0031] (3) 本发明的工艺简单、成本低廉、应用性强,其所制备的涂层防潮性强、抗氧化性好、抗热震性能优异,可在水中使用,并可对相关复合材料及构件组成的中低温热防护产品进行规模化生产。

[0032] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

## 附图说明

[0033] 图1为本发明实施例二制备得到的复合磷酸盐涂层900℃下的氧化形貌;

[0034] 图2为本发明实施例二制备得到的复合磷酸盐涂层在700℃、900℃和1100℃下的氧化曲线;

[0035] 图3为本发明实施例二制备得到的复合磷酸盐涂层在全尺寸飞机制动盘试验件上的应用。

## 具体实施方式

[0036] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本发明的技术方案,因此只是作为示例,而不能以此来限制本发明的保护范围。

[0037] 下述实施例中的实验方法,如无特殊说明,均为常规方法。下述实施例中所用的试验材料,如无特殊说明,均为自常规试剂商店购买得到的。以下实施例中的定量试验,均设置三次重复实验,数据为三次重复实验的平均值或平均值±标准差。

[0038] 实施例一

[0039] 制备方法包括如下步骤:

[0040] 基体准备:截切1.0cm×1.0cm×1.0cm的C/C复合材料,使用磨石将棱角边缘磨削成弧形倒角,以减缓涂层在边缘处的应力集中;分别使用丙酮、酒精和去离子水超声震荡各60min,在110℃恒温干燥箱烘干。

[0041] 偶联层制备:量取适量的钛酸酯偶联剂,在水浴锅中加热至60℃恒温,将清洗并烘干后的复合材料样品浸没在TMC101钛酸酯偶联剂中,浸渍时间为8小时,然后在140℃下恒温干燥值表面钛酸酯偶联剂形成无流动性的粘稠状偶联层;重复以上浸渍过程至偶联层厚度约为12μm。

[0042] 抗氧化层的制备:按照质量比为 $Zn(PO_3)_2/La(PO_3)_3/AlPO_4/NH_4H_2PO_4/TiB_2/Al_2O_3/ZnO=15:15:10:2:4:1:1$ 的配方称量各种粉料混合研磨,得到研磨均匀的比例陶瓷混合物;将研磨后的混合粉料加入到涂料杯中,并缓慢加入等于粉料质量2倍的磷酸,与粉料均匀搅和至均匀分散形成粘稠物;然后,往粘稠物中添加等于粉料质量的4倍的碱性硅溶胶,缓和搅拌均匀至黏度为10mPa·s,得到磷酸盐涂层料浆。将涂层料浆均匀使用画笔刷均匀地刷涂至偶联层表面,然后转移至120℃下的恒温干燥箱中进行干燥;待干燥后取出冷却,再在刷涂表面重复刷涂涂层料浆,转移至120℃下的恒温干燥箱中进行干燥;重复刷涂-干燥,至涂层厚度为60μm;最后,转移至真空炉中进行热处理,得到涂层制品。在热处理工艺过程中,在氮气气氛中依次以3℃/min的升温速率升温到200℃;在200℃下保温60min;以4℃/min的升温速率升温到750℃;在750℃下保温120min;以3℃/min的降温速率降温到200℃。

[0043] 实施例二

[0044] 制备方法包括如下步骤:

[0045] 基体准备:截切1.0cm×1.0cm×1.0cm的C/C复合材料,使用磨石将棱角边缘磨削成弧形倒角,以减缓涂层在边缘处的应力集中;分别使用丙酮、酒精和去离子水超声震荡60min,在110℃恒温干燥箱烘干。

[0046] 偶联层制备:量取适量的钛酸酯偶联剂,在水浴锅中加热至60℃恒温,将清洗并烘干后的复合材料样品浸没在TMC201钛酸酯偶联剂中,浸渍时间为12小时,然后在140℃下恒温干燥值表面钛酸酯偶联剂形成无流动性的粘稠状偶联层;重复以上浸渍过程至偶联层厚度约为12μm。

[0047] 抗氧化层的制备:按照质量比为 $Zn(PO_3)_2/La(PO_3)_3/AlPO_4/NH_4H_2PO_4/TiB_2/Al_2O_3/ZnO=8:8:10:2:4:1:1$ 的配方称量各种粉料混合研磨,得到研磨均匀的比例陶瓷混合物;将研磨后的混合粉料加入到涂料杯中,并缓慢加入等于粉料质量4倍的磷酸,与粉料均匀搅和至均匀分散形成粘稠物;然后,往粘稠物中添加等于粉料质量的4倍的碱性硅溶胶,缓和搅拌均匀至黏度为26mPa·s,得到磷酸盐涂层料浆。将涂层料浆均匀使用画笔刷均匀地刷涂至偶联层表面,然后转移至120℃下的恒温干燥箱中进行干燥;待干燥后取出冷却,再在刷涂表面重复刷涂涂层料浆,转移至120℃下的恒温干燥箱中进行干燥;重复刷涂-干燥,至涂层厚度为80μm;最后,转移至真空炉中进行热处理,得到涂层制品。在热处理工艺过程中,在氮气气氛中依次以3℃/min的升温速率升温到200℃;在200℃下保温60min;以4℃/min的升温速率升温到900℃;在900℃下保温120min;以3℃/min的降温速率降温到200℃。

[0048] 实施例三

[0049] 制备方法包括如下步骤:

[0050] 基体准备:截切1.0cm×1.0cm×1.0cm的C/C复合材料,使用磨石将棱角边缘磨削

成弧形倒角,以减缓涂层在边缘处的应力集中;分别使用丙酮、酒精和去离子水超声震荡各60min,在110℃恒温干燥箱烘干。

[0051] 偶联层制备:量取适量的钛酸酯偶联剂,在水浴锅中加热至60℃恒温,将清洗并烘干后的复合材料样品浸没在TMC201钛酸酯偶联剂中,浸渍时间为12小时,然后在140℃下恒温干燥值表面钛酸酯偶联剂形成无流动性的粘稠状偶联层;重复以上浸渍过程至偶联层厚度约为18μm。

[0052] 抗氧化层的制备:按照质量比为 $Zn(PO_3)_2/Al(PO_3)_3/AlPO_4/NH_4H_2PO_4/TiB_2/Cr_2O_3/ZnO=8:13:7:3:5:1:1$ 的配方称量各种粉料混合研磨,得到研磨均匀的比例陶瓷混合物;将研磨后的混合粉料加入到涂料杯中,并缓慢加入等于粉料质量3倍的磷酸,与粉料均匀搅和至均匀分散形成粘稠物;然后,往粘稠物中添加等于粉料质量的4倍的碱性硅溶胶,缓和搅拌均匀至黏度为18mPa·s,得到磷酸盐涂层料浆。将涂层料浆均匀使用画笔刷均匀地刷涂至偶联层表面,然后转移至120℃下的恒温干燥箱中进行干燥;待干燥后取出冷却,再在刷涂表面重复刷涂涂层料浆,转移至120℃下的恒温干燥箱中进行干燥;重复刷涂-干燥,至涂层厚度为60μm;最后,转移至真空炉中进行热处理,得到涂层制品。在热处理工艺过程中,在氮气气氛中依次以3℃/min的升温速率升温到200℃;在200℃下保温60min;以4℃/min的升温速率升温到800℃;在800℃下保温120min;以3℃/min的降温速率降温到200℃。

[0053] 实施例四

[0054] 制备方法包括如下步骤:

[0055] 基体准备:截切1.0cm×1.0cm×1.0cm的C/C复合材料,使用磨石将棱角边缘磨削成弧形倒角,以减缓涂层在边缘处的应力集中;分别使用丙酮、酒精和去离子水超声震荡各60min,在110℃恒温干燥箱烘干。

[0056] 偶联层制备:量取适量的钛酸酯偶联剂,在水浴锅中加热至80℃恒温,将清洗并烘干后的复合材料样品浸没在TMC105钛酸酯偶联剂中,浸渍时间为10小时,然后在140℃下恒温干燥值表面钛酸酯偶联剂形成无流动性的粘稠状偶联层;重复以上浸渍过程至偶联层厚度约为15μm。

[0057] 抗氧化层的制备:按照质量比为 $Al(PO_3)_3/La(PO_3)_3/AlPO_4/Zn_3(PO_4)_2/LaB_6/CaO/ZnO=13:10:8:1:4:1:1$ 的配方称量各种粉料混合研磨,得到研磨均匀的比例陶瓷混合物;将研磨后的混合粉料加入到涂料杯中,并缓慢加入等于粉料质量3倍的磷酸,与粉料均匀搅和至均匀分散形成粘稠物;然后,往粘稠物中添加等于粉料质量的4倍的碱性硅溶胶,缓和搅拌均匀至黏度为16mPa·s,得到磷酸盐涂层料浆。将涂层料浆均匀使用画笔刷均匀地刷涂至偶联层表面,然后转移至120℃下的恒温干燥箱中进行干燥;待干燥后取出冷却,再在刷涂表面重复刷涂涂层料浆,转移至120℃下的恒温干燥箱中进行干燥;重复刷涂-干燥,至涂层厚度为40μm;最后,转移至真空炉中进行热处理,得到涂层制品。在热处理工艺过程中,在氮气气氛中依次以3℃/min的升温速率升温到200℃;在200℃下保温60min;以4℃/min的升温速率升温到900℃;在900℃下保温120min;以3℃/min的降温速率降温到200℃。

[0058] 对本发明实施例一至实施例四制备得到的复合磷酸盐涂层进行性能测定,测试其不同温度氧化100小时后的失重率。测试结果:具体结果如下表1所示:

[0059] 表1复合磷酸盐涂层性能测试结果统计表

[0060]

实施例	700℃失重率(%)	900℃失重率(%)	1100℃失重率(%)
-----	------------	------------	-------------

实施例一	1.33	11.54	64.65
实施例二	-1.75	4.36	34.47
实施例三	0.78	9.68	46.87
实施例四	3.88	49.63	83.21

[0061] 需要说明的是,除了上述实施例一至实施例四列举的情况,选用其他制备方法参数也是可行的。

[0062] 本发明提供了一种改性的长效防水抗氧化复合磷酸盐涂层及其制备方法,通过在碳/碳复合材料上制备钛酸酯偶联层改性制备含硼的复合磷酸盐涂层,以增强涂层与复合材料在湿氧与高温耦合环境下的抗氧化与防腐蚀能力,使陶瓷基或碳基复合材料在700℃以上的中低温环境下能长期保持综合性能稳定。本发明提供的技术方案,具有如下优点:

(1) 在复合材料基体表面制备焦磷酸型钛酸酯偶联层,钛酸酯偶联剂通过它的烷氧基直接和磷酸盐/偏磷酸盐等填料表面所吸附的微量羧基或羟基进行化学作用而偶联,增加涂层料浆的渗透深度,也加强了抗氧化涂层与基体的结合强度,使涂层具有更佳的抗氧化性能和更长的使用寿命,并提高制品耐磨强度和抗老化能力;(2) 抗氧化涂层中大量的偏磷酸盐的存在,有助于在低温条件下(700~900℃)与氧气反应形成相应的磷酸盐和具有粘稠态的自愈合 $P_2O_5$ 成分,同时在 $AlPO_4$ 的平衡作用下能够实现稳定存在,因此,可以显著提高涂层对基体材料的抗氧化防护;而高熔点 $TiB_2$ 在900~1000℃下即氧化形成 $TiO_2$ 和 $B_2O_3$ ,具有高温自封填效应的流动态 $B_2O_3$ 则可以实现涂层在800~1100℃的长效抗氧化作用。因此,本发明可以提供一种在宽温域(中低温段700~1100℃)下的良好抗氧化性能和抗水氧腐蚀能力;(3) 本发明的工艺简单、成本低廉、应用性强,其所制备的涂层防潮性强、抗氧化性好、抗热震性能优异,可在水中使用,并可对相关复合材料及构件组成的中低温热防护产品进行规模化生产。

[0063] 需要注意的是,除非另有说明,本申请使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属领域技术人员所理解的通常意义。除非另外具体说明,否则在这些实施例中阐述的部件和步骤的相对步骤、数字表达式和数值并不限制本发明的范围。在这里示出和描述的所有示例中,除非另有规定,任何具体值应被解释为仅仅是示例性的,而不是作为限制,因此,示例性实施例的其他示例可以具有不同的值。

[0064] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围,其均应涵盖在本发明的保护范围当中。

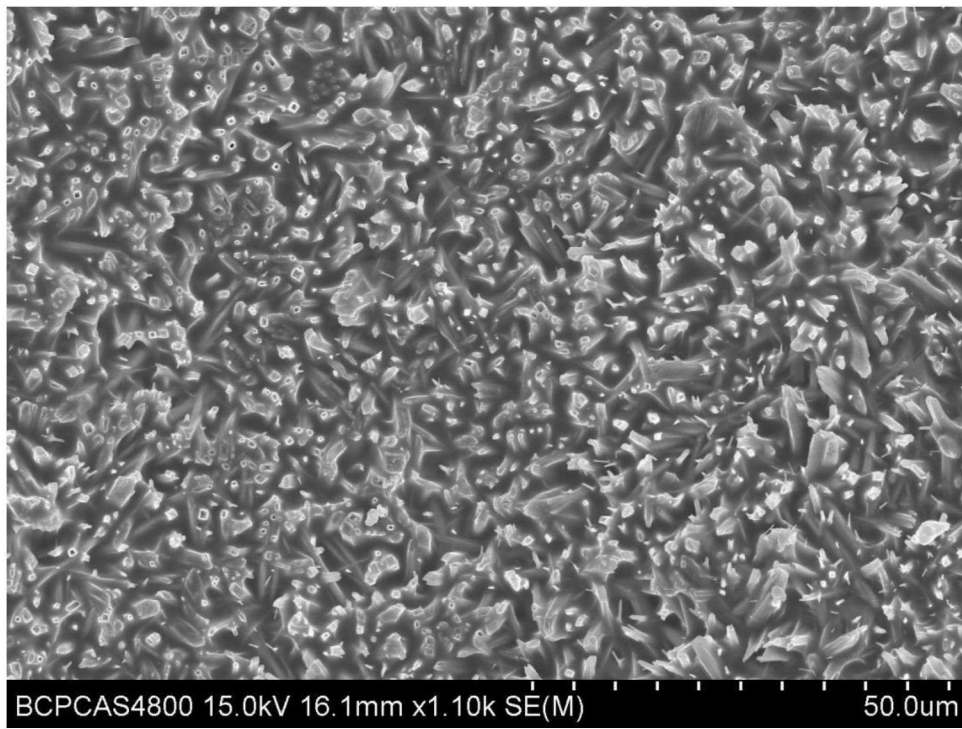


图1

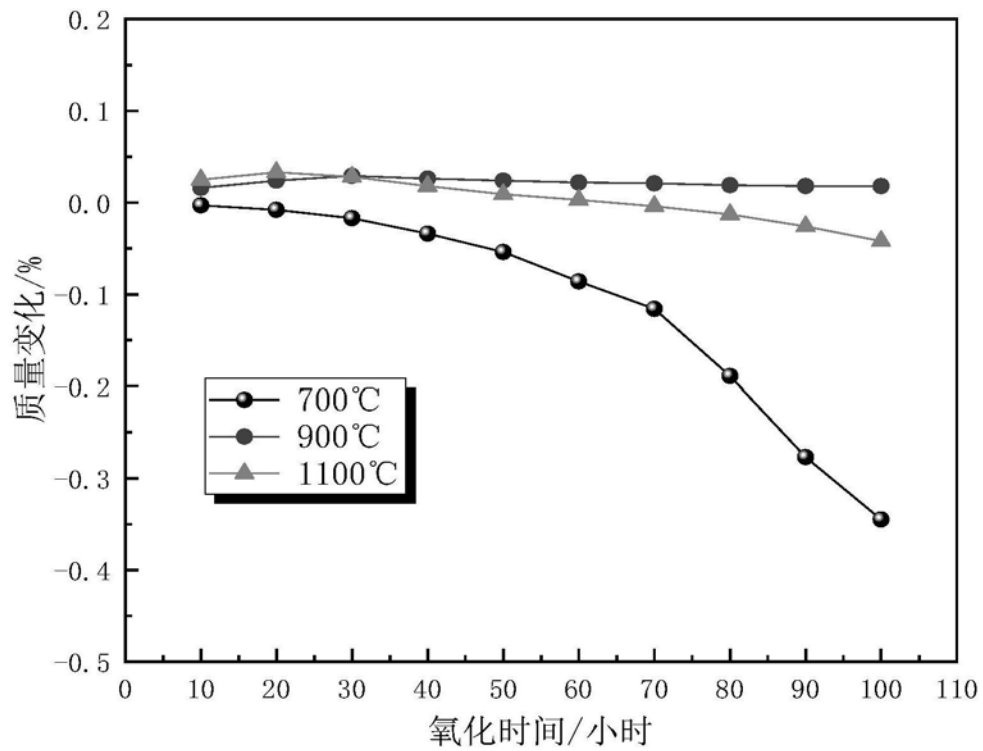


图2



图3