

学术研究专著 · 材料科学与工程



碳/碳复合材料抗氧化 水热改性技术研究

曹丽云 黄剑锋 罗晓敏 ◎ 著

TAN/TAN FUHE CAILIAO
KANGYANGHUA
SHUIRE GAIXING
JISHU YANJIU

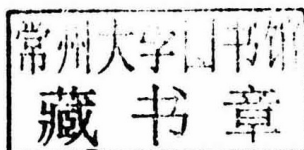
非
外
借

西北工业大学出版社

学术研究专著·材料科学与工程

碳/碳复合材料抗氧化水热 改性技术研究

曹丽云 黄剑锋 罗晓敏 著



西北工业大学出版社

西安

【内容简介】 本书全面、系统地介绍了 C/C 复合材料的基础知识、C/C 复合材料氧化的基础理论及硼化物、硼酸盐、磷酸盐体系水热改性 C/C 复合材料的制备、表征,并对改性后材料的性能进行了综合性的评价。

本书可作为高等院校材料科学与工程专业本科生、硕士生及博士生相关课程的教材,也可作为从事材料科学研究的科技人员、企业的相关从业人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

碳/碳复合材料抗氧化水热改性技术研究/曹丽云等
著. —西安:西北工业大学出版社,2018.12
ISBN 978-7-5612-6353-2

I. ①碳… II. ①曹… III. ①碳/碳复合材料—抗氧化剂—水热法—改性—研究 IV. ①TB333.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 275778 号

TAN/TAN FUHE CAILIAO KANGYANGHUA SHUIRE GAIXING JISHU YANJIU
碳 / 碳 复 合 材 料 抗 氧 化 水 热 改 性 技 术 研 究

责任编辑:胡莉巾	策划编辑:雷 军
责任校对:朱晓娟	装帧设计:董小伟
出版发行:西北工业大学出版社	
通信地址:西安市友谊西路 127 号	邮编:710072
电 话:(029)88491757, 88493844	
网 址:www.nwpup.com	
印 刷 者:兴平市博闻印务有限公司	
开 本:787 mm×1 092 mm	1/16
印 张:9.5	
字 数:225 千字	
版 次:2018 年 12 月第 1 版	2018 年 12 月第 1 次印刷
定 价:48.00 元	

如有印装问题请与出版社联系调换

前 言

高性能 C/C 复合材料(碳/碳复合材料)具有质量轻、热导率高、热膨胀系数小、抗烧蚀和抗热震性能好等突出特点,在航空、航天、核能及许多民用工业领域受到极大关注,成为唯一可用于温度达 2 800 °C 环境的高温复合材料,近十几年来得到迅速发展和广泛应用。防氧化是 C/C 复合材料在高温有氧气氛下应用的前提条件。为了提高 C/C 复合材料在全温段的抗氧化性能,对 C/C 复合材料进行基体改性,提高其抗氧化性能是一种很有效的方法。本书介绍利用水(溶剂)热、微波水热等技术改性 C/C 复合材料,以提升其抗氧化性能。

本书系统地总结了陕西科技大学陕西省陶瓷材料绿色制造与新型功能化应用创新团队(以下简称为“本团队”)在 C/C 复合材料抗氧化水热改性方面近几年的研究成果。采用水(溶剂)热、微波水热等技术对 C/C 复合材料基体进行改性,利用水(溶剂)热、微波水热过程中形成的高温、高压超临界环境下流体很强的渗透能力,在一定温度和压力下,将液相中的氧化抑制剂粒子通过扩散、溶解和反应等物理化学作用运送到基体内部,填充基体的孔隙,阻止氧与碳基体反应,使整个 C/C 复合材料在低温下的抗氧化性能大幅度提高,且几乎对材料的力学性能没有影响。

本书全面系统地介绍 C/C 复合材料的基础知识、C/C 复合材料氧化的基础理论及硼化物、硼酸盐、磷酸盐体系水热改性 C/C 复合材料的制备、表征,并对改性后材料的性能进行综合性的评价,为从事相关领域研究的科研工作者提供参考。

本书主要内容 by 曹丽云教授撰写,黄剑锋教授及研究生罗晓敏分别参与了内容设计及研究,以及大量图表、文字的整理工作。在这里,特别感谢为本书撰写提供较大帮助的已毕业的王妮娜硕士、朱佳硕士、黄毅成硕士、弥群硕士,同时也对本书所引用的参考资料的作者表示由衷的感谢!

鉴于 C/C 复合材料的抗氧化技术所涉及的内容广泛,其发展也是日新月异,本书仅总结本团队近几年在水热改性方面的研究成果及其相关内容。

由于水平有限,书中难免有疏漏、不妥之处,恳请广大读者指教,在此表示诚挚的谢意。

曹丽云

于陕西科技大学

2018 年 8 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 C/C 复合材料简介	1
1.2 C/C 复合材料的氧化	6
第 2 章 C/C 复合材料抗氧化技术研究	8
2.1 C/C 复合材料表面抗氧化涂层	8
2.2 C/C 复合材料抗氧化改性技术	13
第 3 章 ZrB_2 ·硼酸体系水热改性 C/C 复合材料的研究	18
3.1 实验原料及仪器	18
3.2 C/C 复合材料改性过程	19
3.3 结构表征及性能测试	19
3.4 结果分析与讨论	20
3.5 本章小结	23
第 4 章 磷酸体系水热法改性 C/C 复合材料的研究	24
4.1 实验原料及仪器	24
4.2 C/C 复合材料抗氧化改性过程	25
4.3 结构表征方法及氧化性能测试	26
4.4 结果分析与讨论	26
4.5 本章小结	34
第 5 章 溶胶-凝胶/水热法改性 C/C 复合材料的研究	36
5.1 实验原料及仪器	36
5.2 C/C 复合材料基体抗氧化改性过程	37
5.3 结构表征方法及氧化性能测试	38
5.4 结果分析与讨论	39
5.5 本章小结	43

第 6 章 硼化物-硼酸盐溶剂热改性 C/C 复合材料及其性能研究	44
6.1 实验原料及仪器	44
6.2 溶剂热处理 C/C 复合材料改性过程	45
6.3 结构表征方法及氧化性能测试	49
6.4 硼酸盐溶胶体系溶剂热改性 C/C 复合材料的工艺因素、结构表征及性能研究	50
6.5 B_2O_3 -硼酸盐溶胶体系溶剂热改性 C/C 复合材料的工艺因素、结构表征及性能研究	58
6.6 B_4C -硼酸盐溶胶体系溶剂热改性 C/C 复合材料的工艺因素、结构表征及性能研究	77
6.7 B_2O_3 - B_4C -硼酸盐溶胶体系溶剂热改性 C/C 复合材料的工艺因素、结构表征及性能研究	90
第 7 章 ZrB_2 溶胶-凝胶/溶剂热法改性 C/C 复合材料的研究	104
7.1 实验原料及仪器	104
7.2 C/C 复合材料改性过程	105
7.3 结构表征方法及氧化性能测试	106
7.4 结果分析与讨论	106
7.5 本章小结	121
第 8 章 磷酸体系微波水热改性 C/C 复合材料的研究	123
8.1 引言	123
8.2 实验原料及仪器	123
8.3 微波水热处理 C/C 复合材料改性过程	125
8.4 结构表征方法及氧化性能测试	127
8.5 H_3PO_4 体系微波水热改性 C/C 复合材料工艺因素研究及表征	128
8.6 Al_2O_3 - H_3PO_4 体系微波水热改性 C/C 复合材料工艺因素研究及表征	132
参考文献	141

第 1 章

绪 论

1.1 C/C 复合材料简介

1.1.1 C/C 复合材料的诞生及其发展状况

C/C 复合材料是 20 世纪 60 年代后期发展起来的一种新型高温结构材料,它是由碳纤维和碳基体组成的多相材料。C/C 复合材料的发现来自一次偶然的实验。1958 年美国 CHANCE - VOUGHT 航空公司实验室为了测定碳纤维增强酚醛树脂基复合材料中的碳纤维含量进行实验,由于实验过程中的失误,聚合物基体没有被氧化,反而被热解,意外得到了碳基体。该公司通过对碳化后的材料进行分析,并与美国联合碳化物公司共同经过了多次实验后发现,得到的碳纤维增强碳基体复合材料具有一系列优异的物理和高温性能,是一种新型结构复合材料。C/C 复合材料的碳基体可以是热解碳、树脂碳或沥青碳等,它的最大特点是由单一的碳元素组成。它不仅具有碳及石墨材料优异的耐烧蚀性能、良好的高温强度和低密度,而且由于有了碳纤维的增强,在一定程度上对碳材料的脆性、裂纹的敏感性以及热解石墨的明显各向异性、易于分层等弱点进行了改善,大大提高了碳材料的力学性能。常温下,C/C 复合材料的比强度、比模量均优于其他热结构材料。更重要的是,C/C 复合材料的强度随着温度的升高不仅不降低,反而比室温的强度还高,这是其他结构材料所无法比拟的。此外,C/C 复合材料还具有热膨胀系数低、耐热冲击、耐腐蚀、耐摩擦等一系列优异性能。

由于受 C/C 复合材料的致密化工艺和高温抗氧化技术的限制,C/C 复合材料在起初的 10 年间发展较为缓慢。在 20 世纪 60 年代中期到 70 年代末期,现代空间技术的发展以及载人宇宙飞船开发等,对空间运载火箭发动机喷管及喉衬材料的高温强度提出了更高要求,这对 C/C 复合材料技术的发展起到了有力的推动作用。C/C 复合材料的发展大致经历了以下四个阶段。

第一阶段:制备工艺基础研究。1958 年开始探索 C/C 复合材料制备技术,相继出现由化学气相沉积工艺及液相浸渍树脂与沥青工艺制备出 C/C 复合材料的工艺,其发展与碳纤维的发展息息相关,其基础和条件由最初的黏胶基碳纤维发展到沥青基碳纤维和聚丙烯腈碳纤维并产业化,性能提高和价格降低,带动了 C/C 复合材料的发展。

第二阶段:烧蚀 C/C 应用开发阶段。自 20 世纪 60 年代中期到 70 年代初期是 C/C 复合材料的开始应用阶段。在此阶段对 C/C 复合材料的纤维、碳基体和复合工艺都继续

进行了大量的研究工作,并研制出三维立体编织等具有代表性的 C/C 复合材料。1971 年有人展示出了第一个“协和”号 C/C 复合材料刹车盘。C/C 复合材料随后被广泛用于航天飞机、载人飞船的鼻锥和刹车盘、导弹端前帽、固体火箭发动机喉衬等航天航空领域。

第三阶段:热结构 C/C 复合材料开发应用阶段。随着 C/C 复合材料的氧化防护研究的深入发展,首先在短时间重复使用的抗氧化 C/C 复合材料方面取得技术突破。1981 年在美国航天飞机上采用抗氧化 C/C 复合材料,表面涂层为 SiC+玻璃密封层,用于鼻锥帽和机翼前缘,证明了其应用是成熟的。随后,1988 年苏联“暴风雪”号航天飞机也使用同类的抗氧化 C/C+SiC+MoSi₂ 制造鼻锥帽和机翼前缘,并获得成功。

第四阶段:C/C 复合材料新工艺开发应用阶段。随着高性能燃气涡轮发动机和航天飞机多次重复使用长寿命热结构 C/C 复合材料的需求和民用高温炉发热体的发展需求,美国在 20 世纪 80 年代初研制抗氧化 C/C 复合材料涡轮(盘与叶片)的基础上,开始研制在 1 649 °C 下不用冷却的 C/C 复合材料整体涡轮。1993 年,美国 GE 公司在 JGD 试验机上进行了地面超速试验,试验温度为 1 760 °C。德国将 C/C 复合材料用于制造涡轮转子外环。法国幻影 2000 飞机发动机将 C/C 复合材料用于喷嘴、鱼鳞片、喷油杆等零件,且已通过地面试验。人们普遍认为未来发展的方向是将 C/C 复合材料用于新一代高推重比航空发动机的关键部件。

1.1.2 C/C 复合材料的性能

C/C 复合材料由碳纤维和碳基体两大部分组成,整个材料都是由碳元素组成的。由于碳原子独特的电子结构,C/C 复合材料具有碳材料所特有的性能。

(1) 密度小。石墨纤维的密度为 1.75 ~ 1.95 g/cm³,碳纤维的密度为 1.60 ~ 1.75 g/cm³,由它们而制得的 C/C 复合材料的密度为 1.45 ~ 2.05 g/cm³,它们的密度不到钢的 1/4。从这个意义上已预示了碳纤维在工程的广阔应用前景。综观多种新兴的复合材料(如高分子复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料)的优异性能,不少人预料,人类在材料应用上正从钢铁时代进入到一个复合材料广泛应用的时代。

(2) 热导率高。随着石墨化程度的增强,C/C 复合材料的热导率也会相应地提高。复合材料制造过程中的冲击、浸渍会使得 C/C 复合材料的密度增大,而石墨化及碳化又使得石墨微晶相应增多,同时石墨化过程有利于锥形边界、位错、交联键等缺陷的减少,有利于紊乱层平面的排列,使其晶体排列更加完整,因而造成 C/C 复合材料的热导率较高(一般为 2~50 W/(m·K))。

(3) 热膨胀系数小。多晶碳石墨的膨胀系数主要取决于晶体取向度,此外还受孔隙度和裂纹的影响,且 C/C 复合材料的热膨胀系数较小,随石墨化程度提高而降低。热膨胀系数小使 C/C 复合材料结构在温度变化时尺寸稳定性好,抗热应力性能好。C/C 复合材料的热膨胀系数一般为 $(0.5 \sim 1.5) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,随温度而变化。

(4) 抗烧蚀性能好。抗烧蚀性能是表征导弹、卫星、飞船等空间飞行器使用材料的指标。C/C 复合材料是一种升华-辐射型烧蚀材料,具有较高的烧蚀热、较大的热辐射系数及较高的表面温度,在材料质量消耗时吸收的热量,向周围辐射的热流也大,具有很好

的抗烧蚀性能。

(5)抗热震性能好。抗热震性能是考核 C/C 复合材料使用性能和控制材料石墨化度的重要数据。衡量抗热震性能可以参照陶瓷材料抗热应力系数进行比较。C/C 复合材料的抗热应力系数 TSR(Thermal Stress Resistance)大,适应热应力环境的能力比较强,抗热震性能好。

(6)摩擦和抗磨损性能好。C/C 复合材料之所以能够成功替代传统的金属基复合材料,除因为它具有优良的高温强度、密度小、热膨胀系数小和较好的抗腐蚀性能外,还因为它具有优良的抗磨损能力和摩擦性能。C/C 复合材料在干空气中的滑动摩擦因数一般为 0.3~0.6,由于热解碳的层间模量相对较低,在摩擦过程中会形成自身润滑膜,从而自身抗磨损能力提高,摩擦因数降低。

1.1.3 C/C 复合材料在不同领域的应用

鉴于这些特点,C/C 复合材料在航空、航天、核能及许多民用工业领域受到极大关注,成为唯一可用于温度达 2 800 °C 环境的高温复合材料,近十几年来得到迅速发展和广泛应用。

(1)军事、航空航天领域。C/C 复合材料的组成元素只有碳元素,因而它具有碳和石墨的优点,如密度小(理论密度 2.0 g/cm³)和优异的热性能,即高的导热性、低的热膨胀系数以及对热冲击不敏感等特性。作为新型结构材料,C/C 复合材料还具有如前面所述的优异的力学性能,尤其是这种材料随着温度升高,其强度不但不降低,反而比室温的强度还高,这是其他材料无法比拟的独特性能。因此,C/C 复合材料作为唯一可用于温度达 2 800 °C 环境的高温复合材料,被广泛应用于航空、航天等国防和民用领域,拥有不可取代的地位。

C/C 复合材料的发展与航空航天技术以及军事技术发展所提出的要求密切相关。C/C 复合材料在航天方面主要用作烧蚀材料和热结构材料。其中最主要的用途是用于制造洲际导弹头和鼻锥帽、固体火箭喷管和航天飞机的鼻锥帽和机翼前缘。导弹鼻锥帽采用烧蚀型 C/C 复合材料,要求质量轻、高温强度高、抗烧蚀、抗侵蚀、抗热震性好等性能,以使导弹弹头再入大气层时免遭损毁。航天飞机从距地 120 km 的高空以 25 Ma 的速度再入大气层时,从再入到着陆的全过程,航天飞机表面要经受大约 15 min 的气动加热,机身的头部和机翼的前缘是受热最严重的部位,最高温度能达到 1 600 °C。目前世界各国都将抗氧化 C/C 复合材料作为航天飞机鼻锥帽和机翼前缘的首选材料。热结构 C/C 复合材料还可能用于未来航天飞机的方向舵、减速板、副翼和机身挡遮板等。这种隔热-结构一体化的设计如果实现,将会大大节约飞机的结构质量:普通副翼减重 1 134 kg,单面副翼减重 2 268 kg。在军事上对 1 650 °C 以上结构材料需求最迫切的应用目标是推重比大于 10 的航空发动机部件,美欧等发达国家把发展高推重比的发动机作为继续保持空中优势的战略决策。如 20 世纪 80 年代末,美国制定了高温材料发展计划,该计划构筑了接替现有高温合金的一系列高温材料及其在航空发动机中的使用部位,这些材料包括金属间化合物、陶瓷基复合材料和 C/C 复合材料。其中将抗氧化 C/C 复合材料作为高温

长时间使用的热结构材料运用于航空发动机热端部件,正是目前研究和发展的方向之一。美国 MK 等型号导弹上采用 C/C 复合材料制鼻锥帽,保证了在烧蚀/侵蚀偶合条件作用下,外形保持稳定变化的特点,有效地提高武器的命中率和命中精度。固体火箭发动机喷管最早采用的是 C/C 复合材料喉衬,现在研制出的编织型整体 C/C 复合材料喷管,是一种优良的抗烧蚀材料,除具有上述性能要求外,还耐粒子和气流的冲刷。烧蚀型 C/C 复合材料结构通常只使用一次,高温下工作时间很短。非烧蚀型的抗氧化 C/C 复合材料即热结构 C/C 复合材料制造的航天飞机的鼻锥帽和机翼前缘可以重复使用,此外它还用作航天飞机和空天飞机的方向舵和减速板、副翼、机身挡遮板等。

在制动器方面 C/C 复合材料主要是被用作刹车片。从宏观上分析,C/C 复合材料刹车片的优越之处主要源于其本身密度小,耐高温的特点。由于其密度小,使用 C/C 复合材料盘后可以使每架飞机的质量大大减轻,如空中客车 A310 减重 499 kg, A300-600 减重 590 kg, A330 及 A340 减重 998 kg,麦道公司的 MD-11 减重 900 kg。仅由于改用 C/C 复合材料刹车片就可使每架飞机减重如此之多,已足以说明其诱人之处。不仅如此,其优异的高温性能也十分引人注目。一架飞机刹车摩擦引起的温升高达 500 °C 以上,尤其是最苛刻的起飞紧急刹车引起的温升超过 1 000 °C,一架波音 747-400 的刹车系统在起飞中紧急刹车时,一些刹车元件将达到熔点。此时 C/C 复合材料的耐高温性能就显示了极大的优越性,20 世纪 70 年代即已广泛用于高速军用飞机和大型超声速民用客机。飞机使用 C/C 复合材料刹车片后,其刹车系统比常规钢刹车装置减重 680 kg,减重率超过 40%,而且耐磨,操作平稳,起飞遇到紧急情况时,可以及时刹车承受摩擦产生的高温,不至于像钢刹车在达到 600 °C 时制动效果急剧下降。着陆次数由 300 次增至 1 500~2 000 次,中断载荷由 2.5×10^6 J/kg 提高至 3.5×10^6 J/kg。

根据需要,C/C 复合材料还可用于陆地机车、高速火车、赛车、大型载荷汽车等。考虑到陆地机车的速度比飞机着陆速度低,可以用碳毡为坯体,环己烷为前驱体,用电热解 CLVD 法制备低成本 C/C 复合材料刹车片材料。

现介绍 C/C 复合材料在先进发动机方面的应用。航空事业的发展,对航空发动机推重比有越来越高的要求,而提高新型发动机推重比的关键是提高热效率,其实现办法是提高空气压缩比和涡轮进气温度。从压气机增压比和涡轮进气温度与发动机热效率的关系可以看出,涡轮进气温度和空气压缩比对发动机热效率的影响很大。因此,航空涡轮发动机和工业涡轮发动机涡轮进气温度将会有更大的提高,这就对发动机热端部件的材料提出了越来越高的要求。能够在 1 600~2 000 °C 高温下正常工作的材料只有 C/C 复合材料,同时,它还具有以下特殊功能:①在 1 600 °C 以上仍能保持强度不降低;②减轻发动机质量,提高推重比;③减少冷空气消耗,提高发动机效率;④提高工作温度,提高发动机的热效率。

C/C 复合材料作为新一代高温结构材料的应用前景,主要取决于突破 1 800 °C 以上抗氧化和降低成本的高效 CVI 致密化工艺技术,这奠定了其在超高温结构材料中的地位,使其广泛用于先进航空(高推动比)发动机热端部件成为现实。

(2) 民用工业领域。随着时代的进步和科学技术的发展,在民用工业领域中也不断

出现了 C/C 复合材料的身影。其在一些公共基础设施、汽车工业、电子信息以及体育器材当中都已经开始有所应用。

在一些公共基础设施中,比如在桥梁、输油输水管道等中,都已经开始尝试将 C/C 复合材料作为重要组成部分,如通过利用它制作的板材对桥梁路面结构进行加固。由它制成的板材具有质量轻、机械强度高、耐化学腐蚀等特性,以及抗疲劳性能和抗蠕变性能,桥梁的抗震性能和抗裂性能得到有效的提升。C/C 复合材料的耐腐蚀性能,使其在石油化工管道和盛放腐蚀性溶液的容器的衬里、一些高温高压的密封件等方面被逐渐应用。

在汽车工业中,为了降低能耗和节约成本,在使用体积相同的材料时,人们更倾向于使用密度更小而材料强度高的材料来取代质量大的钢材作为汽车使用的材料。更轻的车身自重意味着更低的油耗,能够降低能源的消耗速度。如果用 C/C 复合材料来制造汽车的车身和底盘,汽车的自身质量将降低至原来的 30% 左右,而油耗只有先前的 60%。目前 C/C 复合材料的价格仍然居高不下,因此在汽车工业中也仅仅有一部分零部件能够用它来制造。例如雷诺公司的汽车后车门,沃尔沃汽车的操纵盘、散热器构架以及标致汽车的车身板、折合式车罩等零部件开始采用了 C/C 复合材料。

在电子信息工业中,过去采用石墨材料制造晶体生长的热场系统。但是石墨受高温会发生热解,从而污染单晶而降低单晶纯度。已经有企业采用 C/C 复合材料作为制备单晶晶体生长炉的热场零件的原材料。由于它自身的良好热物理性能,可以避免石墨材料降解产生杂质从而污染制备的单晶晶体,能够获得纯度很高的晶体。同时其抗热震性能显著优于普通石墨材料,在频繁的热冲击条件下,材料自身的裂纹也不容易出现,温度场的变化得以避免。因此利用 C/C 复合材料制备的反应炉零部件在国外单晶体生长系统中被较多采用。

C/C 复合材料在制造一些体育器材当中被应用,例如钓鱼竿、羽毛球拍、网球拍、运动自行车等。C/C 复合材料强度大、质量轻、冲击吸收性好以及能够整体成型的特点,使其能够替代钛合金、铝合金和镁合金。金属合金材料的质量较轻,但相比于 C/C 复合材料而言,仍是质量较大的材料。

(3) 生物医学领域。C/C 复合材料所具备的优异的力学性能以及与生物体之间良好的相容性,使其被大量研究者用于骨替代材料的制备领域当中。它本身是一种惰性材料,不会在潮湿环境中发生腐蚀和材料固有性质的退化,且通过一些涂层技术使其表面覆盖羟基磷灰石、壳聚糖、聚乳酸等组成的涂层之后,其与生物体的相容性会表现出进一步的提高现象,而且材料外部这些物质的添加对其力学性能的破坏也不明显。

1.1.4 C/C 复合材料的制备方法

C/C 复合材料的制备方法主要包括以下工艺步骤:工艺步骤一,对增强体碳纤维预制体的制备过程;工艺步骤二,对预制体进行的致密化过程。工艺步骤二的对预制体进行的致密化工艺过程好坏对于制备出来的 C/C 复合材料成品的性能好坏有着重大的影响。目前所采用的致密化预制体工艺包括化学气相渗透(CVI)法、液相浸渍热解法和化学液相沉积法等方法。

树脂浸渍和沥青浸渍热解技术是 C/C 复合材料预制体液相浸渍热解致密化的两种方法。这两种方法目前是各个企业和科研院所用来制备 C/C 复合材料所采用的主要工艺方法。在惰性气氛中,通过加压使有机溶剂浸渍进入预制体,通过有机物热解形成碳基体,达到致密化目的。

化学气相渗透 (Chemical Vapor Infiltration, CVI) 法将事先经过高温气化的有机物运输,使其渗透进入预制体本身存在的微小网络空隙中,加热热解碳化后形成碳基体,致密化程度更高,性能更优异。目前 CVI 技术发展已经十分成熟,被大范围采用,且在传统 CVI 技术的基础上,发展出现了一系列进一步改良的工艺方法,如等温 CVI、热梯度 CVI、快速定向流动 CVI 等。相对于传统 CVI 方法,这些新工艺、新方法表现出来的沉积速率更快,并且预制体在沉积过程中的表面不易结壳,能够显著加快材料的制备速度,缩短制备周期。但是它们仍然存在着问题,诸如试样制备过程中易变形、能耗高、不易制备结构复杂的预制体等。

近年来,国内外专家、学者们都在积极致力于研究能够进一步有效地提高 C/C 复合材料预制体致密化速率的方法。日本研究者研究出了一种称为自烧结性焦烧结法的方法以及预包纱工艺。这种工艺是以固相沥青为原料,将微米级的焦粉和中间相沥青黏结剂混合均匀,包裹在碳纤维束中,然后用有机纤维丝包起来,制成预包纱。只需经过两次热处理就能够得到之前提到的包纱制品,这种自身具有柔性的纱包可以被编织成为单向的或者三向的布条状或者丝带状等多种预加工成型的工件。

1.2 C/C 复合材料的氧化

1.2.1 C/C 复合材料的氧化过程

C/C 复合材料的氧化过程是一个非碳化的多相反应。同其他碳材料一样,C/C 复合材料中存在一系列的晶格缺陷,碳化、石墨化过程中产生的内应力,以及杂质使得 C/C 复合材料中存在一些活性点部位。这些活性点部位易吸附空气中的氧气,并且在温度高于 370 °C 时开始发生氧化反应,生成 CO 和 CO₂,即



即使在极低的氧分压的情况下,也具有很大的 Gibbs 自由能差驱动反应快速进行,且氧化速度与氧分压成正比。

C/C 复合材料的氧化反应经过如下步骤:①反应气体向碳材料表面传输;②反应气体吸附在碳材料表面;③在材料表面进行氧化反应;④氧化反应生成的气体产物脱附;⑤生成的气体产物反向传输进入环境中。其氧化影响因素有氧气向材料表面迁移的速度、氧化性气氛的组成及流动速度、氧分压的大小、与氧接触材料的有效表面积(或表面积因氧化而产生的变化)、材料的显微结构及相组成、材料中的易氧化杂质含量及杂质的催化氧化作用、热处理温度、试样形状、氧化温度和时间、气体氧化产物的脱附及迁移速度、

氧在材料内部及气体边界层中的有效扩散系数以及材料的热辐射率等。

1.2.2 C/C 复合材料的氧化特点

C/C 复合材料是多孔材料,在外部表面没有反应完的气体通过气孔扩散到材料内部。气体一边扩散到材料内部,一边和气孔壁上的碳原子反应。在低温(400℃左右)下,气孔内的扩散速度比反应速度大得多,整个试样均匀地起反应。随着温度升高(450~650℃),碳的氧化反应速度加快,因反应气体在气孔入口附近消耗得多,使试样内部的反应量减少。温度进一步升高(650℃),反应速度进一步增大,反应气体在表面就消耗完了,气孔内已经不能起反应。也就是说,纤维/基体界面的高能和活性区域或孔洞是 C/C 复合材料中优先氧化的区域,所产生的烧蚀裂纹不断扩大并往材料内部延伸,产生表面氧化。随后的氧化部位依次为纤维轴向表面、纤维末端和纤维内芯层间各向异性碳基体、各向同性碳基体。C/C 复合材料的氧化失效缘于氧化对纤维/基体界面的破坏及纤维强度的降低,形成大量的热损伤裂纹,并不断扩展,引起材料结构的破坏。C/C 复合材料的氧化过程在一定程度上还受纤维及基体类型、编织方式和石墨化程度的影响。不同的工艺制备出的 C/C 复合材料的氧化性能也不尽相同。

根据研究报道,碳纤维氧化优先于碳基体氧化,原因可能是碳纤维中含有的微量元素对氧化有促进作用。而碳基体和碳纤维束在氧化烧蚀的过程中也是不同步的:树脂碳和沉积碳较耐氧化烧蚀,而纤维碳材料尤其是质量较差的材料不耐氧化烧蚀;相对于不同的气流方向,碳纤维束的氧化程度也不同;碳基体内部的缺陷处(空隙、微裂纹等)也会比其他部位先发生氧化烧蚀现象。

依据不同温度下控制环节的不同,Shemet 等将 C/C 复合材料的氧化过程大致分为了以下三类:低温氧化阶段,控制因素是氧气在材料表面碳基质处发生的化学反应速率;中温氧化阶段,控制因素是氧气在材料中的扩散速率;高温阶段,控制因素是氧气在材料表面气体浓度边界层中的扩散速率。而其在氧化过程中存在的氧化过程控制类型也被通过研究得到了进一步的论证,此外人们还发现不同氧化过程的活化能大不相同(见表 1-1)。

表 1-1 C/C 复合材料不同氧化阶段的氧化活化能

序 号	氧化阶段	氧化活化能/(kJ · mol ⁻¹)
1	低温阶段	178.07
2	中温阶段	86.94
3	高温阶段	20.90

第 2 章

C/C 复合材料抗氧化技术研究

2.1 C/C 复合材料表面抗氧化涂层

2.1.1 涂层 C/C 复合材料的静态氧化过程

C/C 复合材料的优异高温性能,只有在没有氧气的情况下才能得到保持。氧化对其性能影响非常显著,当 C/C 复合材料氧化质量损失达到 10% 时,其弹性模量和弯曲强度分别降低 30% 和 50%。因此,防氧化成为 C/C 复合材料应用的关键前提^[1-2]。基于对氧化反应过程的分析,并根据 C/C 复合材料的工作温度和使用条件,对 C/C 复合材料的氧化防护可以采取不同的措施。目前所采取的提高 C/C 复合材料的抗氧化性能的方式主要有两种:一是在 C/C 复合材料表面制备耐高温氧化的涂层,即抗氧化涂层法,其本质是利用高温涂层隔离氧和 C/C 基体来达到防氧化的目的;二是在制备 C/C 复合材料时,在基体中预先包含有氧化抑制剂,或者将已合成的 C/C 复合材料浸渍在氧化抑制剂中,填充材料中的缺陷,即抗氧化基体改性法,其主要目的是使得 C/C 基体本身能够抗氧化。

C/C 复合材料作为耐热结构材料,人们早在 20 世纪 50 年代即开始研究解决其应用中的防氧化问题。20 世纪 70 年代首次将防氧化 C/C 复合材料用于航天飞机构件中。为了适应不同使用对象的要求,如飞机刹车、导弹壳体、航天飞机蒙皮和机翼前缘、高推动比发动机涡轮与尾喷管等,需研制出不同使用温度、载荷条件、寿命要求的防氧化涂层,以便扩大 C/C 复合材料的应用范围,发挥其耐高温的潜在能力。

在含氧气氛中,C/C 复合材料在 400 °C 以上即开始氧化。解决 C/C 复合材料高温抗氧化的一个主要途径就是采用抗氧化涂层,使 C 和 O₂ 隔开,保护 C/C 复合材料不被氧化。

采用涂层技术是 C/C 复合材料防氧化最有效并使其能在超高温环境服役的最佳方法。由于涂层可以提供更高温度下的防氧化能力,因而发展较快。该方法的基本原理是利用涂层阻挡氧气与基体的接触和氧气向基体中扩散而达到高温抗氧化的目的。要使 C/C 复合材料能在高温氧化气氛下长期、可靠地工作,并能承受从室温至高温的热冲击,在设计抗氧化涂层时应考虑的因素如图 2-1 所示^[2-3]。由此可知,具有保护功能的涂层必须具有以下几项基本要求。

(1)能够提供有效的防护屏障,以阻止氧气在材料外界面和组织结构内部的扩散,即具有较低的氧气渗透能力。

- (2) 涂层与基体材料之间具有良好的化学与物理相容性和稳定性。
- (3) 涂层不能对氧化反应有催化作用。
- (4) 涂层具有低的挥发性,以防止材料在高速气流中或高温条件下工作时,涂层因过度损耗而失效。
- (5) 涂层不能影响 C/C 复合材料原有优秀的机械性能。
- (6) 涂层与基体材料之间具有良好的热膨胀系数匹配和结合能力,不易剥落。
- (7) 涂层致密,且具有高温自愈合能力。

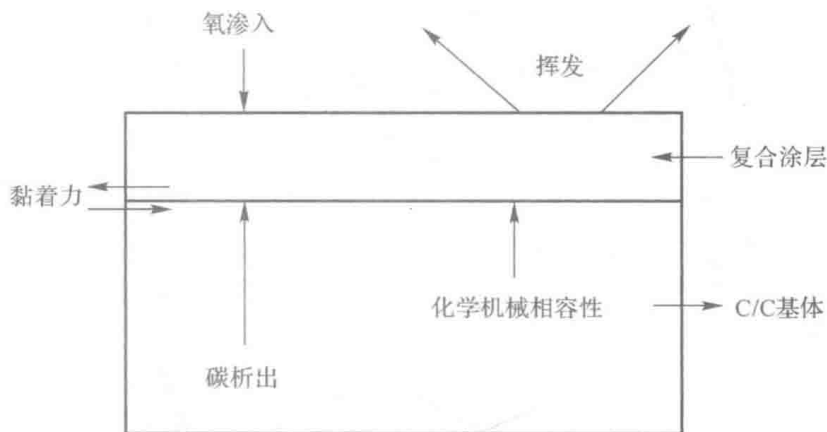


图 2-1 C/C 抗氧化防护体系的关键因素

涂层 C/C 复合材料的静态氧化过程除与 C/C 复合材料本身氧化规律有关外,显然还与涂层的性质、涂层与基体的界面结合等因素密切相关。涂层 C/C 复合材料静态氧化过程一般分为以下几个步骤:

- (1) 环境中的氧穿过气体边界层向涂层表面传输;
- (2) 氧通过涂层的显微裂纹和孔隙扩散至基体与涂层的界面;
- (3) 氧在致密的涂层内扩散,并到达 C/C 基体与涂层的界面;
- (4) 氧与界面处的碳反应生成气相产物;
- (5) 气相产物通过涂层的微裂纹、孔隙或致密的涂层反向扩散离开界面;
- (6) 气相产物通过气体边界层扩散到环境中去。

研究表明,涂层 C/C 复合材料的氧化过程主要受步骤(2)(3)(4)中最慢者控制。当涂层 C/C 复合材料的氧化过程受控制于步骤(3)时,说明涂层致密,氧主要通过涂层体扩散进入 C/C 基体,此时的氧化失重服从抛物线函数关系,涂层具有良好的抗氧化能力,可达到长时间的抗氧化效果,通常将此过程称作涂层的本征抗氧化。当涂层 C/C 复合材料的氧化受步骤(2)控制时,材料则表现出线性的氧化失重规律,且氧化失重速率较快,此时涂层的抗氧化寿命是有限的,不具备持久的抗氧化能力,一般常将此过程称为涂层的缺陷氧化。若涂层 C/C 复合材料的氧化过程完全受步骤(4)控制,则表明涂层的完整性极差,此时的涂层不具备抗氧化能力,常称作反应控制或涂层失效。

研究表明,涂层 C/C 复合材料具有明显不同于 C/C 复合材料的氧化特征,这可通过

涂层 C/C 复合材料氧化过程中的特征氧化温度加以说明。涂层 C/C 复合材料的起始氧化温度(oxidation threshold temperature)一般高于 C/C 基体的起始氧化温度,二者的差距随氧化气氛、涂层的材质、组分、制备工艺、完整性、与基体的物理化学相容性,以及 C/C 基体的组织结构、热处理温度、致密度及制备工艺等方面的不同而不同。相对而言,若涂层不完整且涂层自身的阻氧能力差,则涂层的起始氧化温度有可能与 C/C 复合材料的接近或相同;相反地,若涂层完整、致密,且具有良好的氧阻挡能力,则涂层 C/C 复合材料与 C/C 复合材料在氧化起始温度上的差距将增大。涂层的极限使用温度(limiting use temperature)不但与涂层材料的性质有关,而且还与涂层的服役环境、寿命要求有关。在制备温度以下,涂层因与基体热膨胀失配而产生裂纹的温度称为裂纹生成温度(microcracking temperature)。裂纹生成温度到极限使用温度为涂层本征抗氧化温度区间,在这一温度区间内,涂层 C/C 复合材料与涂层材料的氧化行为趋于一致。起始氧化温度到裂纹生成温度为涂层的缺陷氧化敏感温区,此时涂层 C/C 复合材料的氧化行为与涂层内的缺陷数量、大小及分布密切相关。显然,涂层缺陷数量及尺寸越大,则氧入侵 C/C 基体的短路通道越多,结果导致涂层 C/C 复合材料的氧化加剧、失重增大,即提高了涂层的缺陷氧化敏感性。

2.1.2 C/C 复合材料防氧化涂层制备方法

C/C 复合材料防氧化涂层制备方法有很多,主要有固渗法(扩散法)和化学气相渗透(CVI)法。两种方法均可制备出 1 600 °C 应用的涂层。此外,还可采用复合法,如采用包埋法为主的复合制备的涂层,它可在 1 500 °C/1 400 h 使用。

CVI 方法可以制备具有过渡层、阻挡层、封严层及氧化层的复合涂层,可制备出在 1 600 °C/168 h,1 700 °C/4 h 使用的 C/C 复合材料的防护涂层,即得到性能更好的防护涂层和防氧化涂层。

固渗法(扩散法)是将 C/C 复合材料埋在 Al_2O_3 , Si, SiC 等粉体的混合粉末中,在高温长时间进行化学反应,使其生成 SiC 涂层。

化学气相沉积法(CVD)用 CH_3SiCl_3 和 SiCl_4 与碳氢气体的混合物,在高温下发生反应,C/C 复合材料表面生成 SiC 涂层。

2.1.3 C/C 复合材料表面防氧化涂层体系

(1)多层复合涂层。最简单的复合涂层是双层复合涂层。由于 SiC 与 C/C 基体良好的物理化学相容性,目前双层复合涂层内涂层大多采用 SiC,外层材料则选用耐火氧化物、高温玻璃或高温合金作为密封层。该种涂层利用密封层对 SiC 内涂层的裂纹和孔隙进行愈合,从而提高复合涂层的抗氧化能力^[4]。付前刚等^[5]用 SiO_2 , B_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , MoSi_2 等制备的以 SiC 为内涂层,以掺加 MoSi_2 的硼硅酸盐玻璃为外涂层的双层复合涂层,能够在 1 300 °C 的静态空气气氛下对 C/C 复合材料有效保护 150 h,其中 MoSi_2 的作用主要是提高玻璃相的高温稳定性,缓解玻璃涂层的内应力,避免穿透性裂纹的产生;利用二次包埋法制备的双层 SiC 涂层可以在 1 500 °C 下有效保护 C/C 复合材料 310 h,涂层

中富余的游离硅一方面可以渗透到内层 SiC 孔隙中,降低涂层氧气渗透率,另一方面可以缓解基体与涂层之间的热膨胀不匹配问题;同时高温下 Si 和 SiC 氧化而形成玻璃态 SiO_2 能够填充涂层表面微裂纹,有助于抗氧化能力的提高^[6]。方勋华等^[7]用 SiO_2 , SiC, Al_2O_3 , B_4C , ZrO_2 制备的以磷酸盐为过渡层,以陶瓷相(ZrO_2 , SiC 等)为阻挡层的复合涂层,是一种适合于 1 100~1 500 °C 温度范围对 C/C 复合材料保护的涂层,在低于 1 500 °C 温度时具有良好的抗氧化性和抗热震性能,阻挡层的主要作用是阻止氧气的渗透且防止 B_2O_3 的过度挥发。张中伟等^[8]采用固渗法制备了以 SiC 为内层、料浆涂刷法制备的高温氧化物釉层和硼硅化合物釉层为外涂层的复合涂层体系,1 800 °C 自然对流氧化试验条件下氧化物釉层 30 min 内的平均失重速率为 $0.06\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,硼硅化合物釉层 60 min 内的平均失重速率为 $0.2\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,说明该涂层体系在 1 800 °C 具有较好的抗氧化能力。

在双层复合涂层研究的基础上,以 SiC 为内涂层,采用耐高温陶瓷材料(如 ZrO_2 , MoSi_2 , Al_2O_3 , 莫来石,硅酸钇等)为热障涂层,以氧气渗透率低的玻璃、硅酸盐等为外层的三层复合涂层可将高温陶瓷材料的优点结合起来,发挥各自的作用,达到更满意的抗氧化效果。研究表明,硅酸钇是一种理想的抗氧化涂层材料,具有与 SiC 结合力强、与 SiC 膨胀系数匹配、低挥发率、低氧气渗透率等特点。然而,硅酸钇涂层能否发挥其优异的高温性能在很大程度上还依赖于其制备工艺。黄剑锋等^[9]发明了原位制备硅酸钇涂层的方法,研究表明所制备的 SiC/硅酸钇/玻璃复合涂层能在 1 600 °C 下对 C/C 复合材料有效保护达 202 h,涂层试样的氧化失重率小于 0.7%。氧化时间超过 50 h 后,试样的失重维持在极低的水平,且能在 400~1 600 °C 内的温度范围对基体进行全温度段的氧化保护,说明涂层具有非常好的抗氧化性能。进一步的研究表明^[10-11],涂层失效的主要原因是外表面的玻璃密封层在高温下长时间的挥发,玻璃封闭层的长时间高温挥发后无法充分愈合由于热震而产生的裂纹,为氧气的扩散提供了通道,导致涂层的最终失效。来忠红、朱景川等^[12]采用 Mo 和 Si 粉,在制备 Mo-Si 系涂层的过程中通入氮气,开发了 SiC/ MoSi_2 -Si/ Si_3N_4 多层抗氧化涂层,该涂层可以在 1 400~1 450 °C 有效保护 C/C 复合材料;此涂层体系中间层为 MoSi_2 -Si 双相结构, MoSi_2 填充于 Si 涂层孔隙,与 SiC 内涂层匹配较好, Si_3N_4 致密外涂层可以阻止高温下 Si 的熔化流失,提高了涂层的使用寿命。

(2)多组分复合涂层。许多高温陶瓷材料(如 MoSi_2 , Al_2O_3 等)由于与 SiC 之间热膨胀系数相差很大,不能直接应用于 SiC 表面而形成多层涂层。为了解决此问题,曾燮榕、黄剑锋等提出了多组分复合涂层模式。多组分复合涂层组分之间采用互相镶嵌方式有机组合,提高涂层致密度的同时也缓解了热膨胀不匹配问题。目前,与基体结合牢固、稳定的多组分复合涂层的形成主要有两种方式。其一是粉料经扩散、熔融流动、蒸发凝聚、溶解沉淀等渗透作用进入基体,与基体发生反应而形成的;其二是首先制备多孔的 SiC 内涂层,然后将其他耐高温陶瓷材料通过扩散及传质作用渗透到 SiC 内涂层的孔隙中,从而形成致密的多相复合的多组分复合涂层。从断面上看,多组分之间没有明显的层间界面,这样可以有效地解决两相或多相材料之间热膨胀系数不匹配的问题。

利用上述第一种多组分复合涂层形成原理,黄剑锋、曾燮榕等^[13]首次采用包埋法制