

# 抗氧化处理对 3D C/C 复合材料性能的影响

李瑞珍<sup>1</sup> 是  崔红<sup>3</sup> 李贺军<sup>1</sup> 郝志彪<sup>3</sup>

(1 西北工业大学,西安 710072)

(2 上海航天动力机械研究所,上海 200233)

(3 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

**文 摘** 研究了采用化学气相反应法制备的 SiC 抗氧化涂层对 3D 整体编织 C/C 复合材料的密度、力学性能以及微观结构的影响。结果表明,3D C/C 复合材料经抗氧化处理后,其密度、开孔率以及力学性能均有不同程度的提高。由 SEM 微观结构可以看出,其力学性能提高是由于气态 Si 渗入到材料基体内部,并与内部的 C 反应生成 SiC,在一定程度上弥合了材料中的缺陷所致。

**关键词** C/C 复合材料,抗氧化涂层,力学性能,微观结构

## Influence of Anti-oxidation Treatment on Properties of 3D C/C Composite

Li Ruizhen<sup>1</sup> Shi Min<sup>2</sup> Cui Hong<sup>3</sup> Li Hejun<sup>1</sup> Hao Zhibiao<sup>3</sup>

(1 Material Department, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 Shanghai Space Flight Institute of Power Machinery, Shanghai 200233)

(3 Xi'an Aerospace Composite Materials Institute, Xi'an 710025)

**Abstract** This paper discusses the influence of SiC anti-oxidation coating formed by chemical vapor reaction on density, mechanical properties and microstructure of 3D braid C/C composite. The results indicate that after anti-oxidation treatment, both the density and mechanical properties of 3D C/C composite increase compared with origin material. The improvement of mechanical properties of 3D C/C composite attributes to infiltration of Si vapor into matrix and formation of SiC, to a certain extent, sealing the defect in C/C composites.

**Key words** C/C composite, Oxidation resistant coating, Mechanical property, Microstructure

### 1 引言

C/C 复合材料具有优异的高温力学性能、良好的抗热震性在航空航天等领域得到广泛应用,但由于其在高温氧化性环境中会发生氧化,限制了它作为高温热结构材料在该领域中的应用。为了拓宽其应用范围,对 C/C 复合材料进行抗氧化处理。由于抗氧化涂层的形成多在高温下进行,将不可避免地使 C/C 复合材料的性能带来一定影响,这主要是由于在涂层的制备过程会发生物理与化学变化,如粘

结、相变、反应和扩散等对基体材料的静态和动态等力学特征有影响。理想的涂层应该是不对或尽量少地对本体材料的性能产生负面影响,但由于涂层种类和制备工艺的多样性,表现出不同的影响规律<sup>[1~5]</sup>。因此,全面、深入地了解涂层对材料结构与性能的影响,是进行涂层结构设计、优化涂层制备工艺以及应用研究的前提。

C/C 复合材料的抗氧化问题一直是碳材料界的一个研究热点,尽管已经研究出多种不同的涂层体

收稿日期:2003-10-24

李瑞珍,1971 年出生,博士研究生,主要从事 C/C 复合材料的研究与开发工作

系<sup>[2,4]</sup>,其中SiC涂层良好的力学性能、低密度以及与碳材料良好的物理—化学相容性,用于1 000~2 100 °C内C/C复合材料的抗氧化相当具有吸引力,也是目前在航天飞机鼻锥帽和机翼前缘、液体火箭发动机推力室等部件得到实际应用的材料。本文研究了采用CVD制备的SiC涂层对3D编织C/C复合材料的密度、力学性能及微观结构的影响。

## 2 试验

### 2.1 C/C复合材料制备

采用T300 PAN基础纤维三向四步法整体编织试样预制体,经CVD使预制体密度达到1.60 g/cm<sup>3</sup>后,以高温煤沥青为碳前驱体,进行热等静压(HPIC)致密处理,使试样最终密度达到1.70 g/cm<sup>3</sup>以上。

### 2.2 抗氧化涂层的制备

以Si为反应原料,在氩气保护下,于2 000 °C的高温下使Si蒸气与3D C/C复合材料通过CVD生成SiC抗氧化保护层。

### 2.3 性能测试

材料的密度按GB1994.14—88电碳制品物理化学性能实验方法体积密度进行测试;开孔率按GB1994.15—88电碳制品物理化学性能实验方法气孔率—开孔率进行测试;拉伸、弯曲性能按Q/Gb97—92 43所力学性能实验通用规范碳/碳复合材料实验方法进行测试,拉伸试样尺寸15 mm×52 mm,中间缩径部分尺寸6 mm×20 mm,试验速度为1 mm/min,弯曲度样尺寸55 mm×4 mm×10 mm,跨距L=10 h±0.02 mm,试验速度为1 mm/min;压缩性能按GB1994.8—88电碳制品物理化学性能试验方法压缩强度进行测试;水平剪切强度按GB1461—88纤维缠绕增强塑料环形试样剪切试样方法进行测试。

### 2.4 微观结构分析

采用扫描电镜观察和分析涂层结构并观测了试样断口形貌。

## 3 结果与分析

### 3.1 抗氧化处理对3D C/C复合材料密度的影响

SiC抗氧化涂层由Si蒸气与3D C/C复合材料的置换反应得到。Si蒸气与3D C/C复合材料的反应是一个渗透与化学反应的竞争过程。高温下,由于3D C/C复合材料的结构发生进一步重排,放出

低分子物而使孔隙率增大,促进了Si蒸气向3D C/C复合材料内部的扩散。Si蒸气渗透到材料表面一定深度并与碳发生反应在3D C/C复合材料表面附近生成SiC。经过抗氧化处理,材料的密度与开孔率变化情况如图1所示。

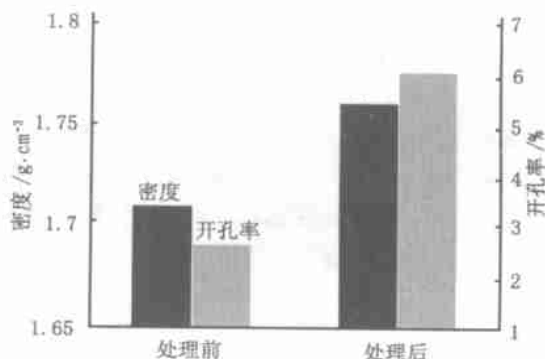


图1 抗氧化处理对3D C/C复合材料密度的影响

Fig. 1 Influence of anti-oxidation treatment on mechanical of 3D C/C composites

由图1可以看出,经过抗氧化处理后,材料的密度有所提高,由原来的1.71 g/cm<sup>3</sup>提高到1.76 g/cm<sup>3</sup>,同时由于反应在2 000 °C以上的高温下进行,还使材料的开孔率增大,由2.55%增加到5.92%,这有利于后期的进一步致密化。

### 3.2 抗氧化处理对3D C/C复合材料力学性能的影响

3D C/C复合材料经抗氧化处理前后的部分力学性能测试结果见表1。

表1 抗氧化处理对3D C/C复合材料性能的影响

Tab. 1 Influence of anti-oxidation treatment on mechanical properties of 3D C/C composites

3D C/C 复合材料	拉伸强度 / MPa	压缩强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	剪切强度 / MPa
处理前	169.5	19.6	194.6	20.5
处理后	324.3	31.3	240.2	29.9

由表1可以看出,经过抗氧化处理后,3D C/C复合材料的拉伸强度、压缩强度、弯曲强度和剪切强度分别提高了91.3%、59.7%、23.4%、45.8%。说明采用这种抗氧化涂层工艺,有利于材料力学性能

的提高。

### 3.3 抗氧化处理对 3D C/C 复合材料微观结构的影响

图 2 为抗氧化处理后材料的微观结构形貌。图中的白色组织为 SiC,3D C/C 复合材料经过 CVD 抗氧化处理后,不仅表面有 SiC 生成,同时气态 Si 还沿生成的孔隙以及材料本身的缺陷渗入到材料基体内部,并与内部的 C 反应生成 SiC。在本实验条件下,对于厚度为 3 mm 左右的试样,仅有约 0.5 mm 的厚度没有 SiC 渗入,说明抗氧化处理在根本上改变了 3D C/C 复合材料的微观结构,这也是材料具有很好抗氧化性能的原因。

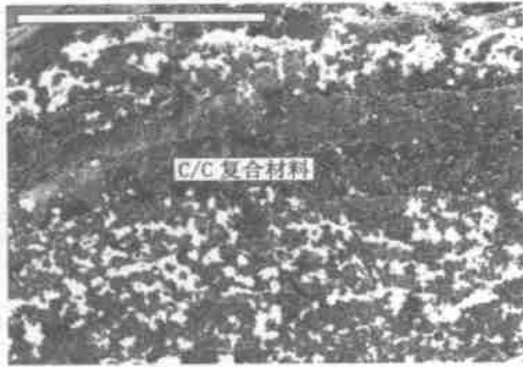


图 2 抗氧化处理 3D C/C 复合材料微观结构形貌 60 ×  
Fig. 2 SEM micrograph of anti-oxidation treated 3D C/C composites

图 3 为 3D C/C 复合材料和抗氧化 3D C/C 复合材料破坏后纤维与基体的分离情况。由图 3(a) 可以看出,在经过弯曲试验破坏的 3D C/C 复合材料内部,纤维束与基体基本全部分离,并且有非常明显和大的孔洞;另外在纤维束内部也可以观察到一定数量的小孔洞。这一部分是由于材料本身界面的结合较弱,在纤维束与基体的界面处产生的破坏,很大一部分则是在材料制备过程中所产生的孔洞。这些孔洞的在抗氧化处理时成为气态 Si 的扩散通道, Si 沿这些通道渗入到材料基体内部,并优先在这些部位形成 SiC,其结果不仅在一定程度上弥合了材料中的缺陷,而且使材料的组织结构发生变化,界面结合强度提高,由图 3(b) 可以得到证实。同为破坏试样,经过抗氧化处理的图 3(b) 中并未出现纤维束与基体显著分离的情况。



(a) 未抗氧化处理 50 ×

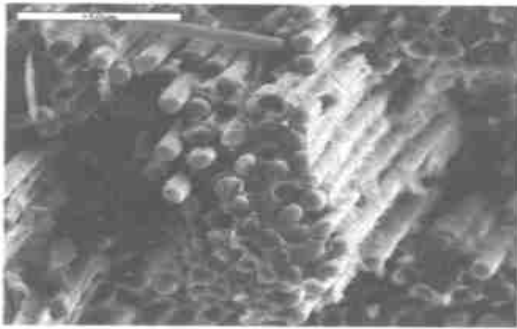


(b) 抗氧化处理 60 ×

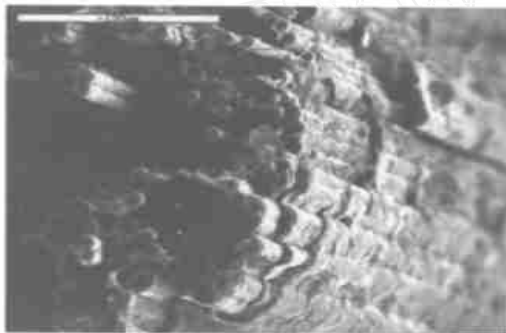
图 3 3D C/C 复合材料破坏后纤维与基体的分离情况

Fig. 3 Debonding of fiber bundle and matrix of fractured 3D C/C composites

图 4 为 3D C/C 复合材料抗氧化处理前后的断口形貌。图 4(a) 分析表明,3D C/C 复合材料断裂面主要表现为纤维拔出断裂特征,拔出纤维表面相对较干净,仅有少量基体碳粘连,此外,还可看到纤维与基体间存在环状孔隙。这说明未经抗氧化处理的 3D C/C 复合材料的纤维与基体界面结合相对较弱,材料受外力作用,首先从界面处发生脱粘,继而发生纤维拔出和断裂。而图 4(b) 经过抗氧化处理的试样断裂面粗糙,呈明显阶梯状破坏形式,仅少量纤维呈拔出断裂特征,但在拔出纤维表面可看到明显基体附着,说明经过抗氧化处理后,材料的界面结合强度有一定程度的提高,使得破坏形式转化为典型的混合破坏模式,即内聚破坏和粘接破坏同时发生,因而是一种较为理想的断裂模式,材料也具有更高的强度。上述分析结果表明,抗氧化处理使 3D C/C 复合材料的界面结合强度有一定程度提高,使材料的破坏模式更趋于理想化,因而其力学性能有显著提高。



(a) 处理前 800 ×



(b) 处理后 500 ×

图4 3D C/C复合材料抗氧化处理前后的断口形貌

Fig.4 Fracture surface morphologies of anti-oxidation treated 3D C/C composites

#### 4 结论

采用CVD法对3D整体编织C/C复合材料进行抗氧化处理,气态Si通过材料本身的孔隙渗透到内部并与碳反应形成SiC,使3D C/C复合材料的界面结合强度有一定程度提高,但对材料的破坏机制没有造成显著影响,仅使材料的破坏模式更趋于理想化,因而其力学性能有显著提高,拉伸强度、压缩强度、弯曲强度、剪切强度分别提高了91.3%、59.7%、23.4%、45.8%

#### 参考文献

- 1 曾燮榕等. MoSi<sub>2</sub>-SiC涂层对碳/碳复合材料弯曲性能的影响. 复合材料学报,2002;17(2):46~49
- 2 Zhu Qingshan Zhu. Oxidation resistant SiC coating for graphite materials. Carbon,1999;37:1475~1484
- 3 曾燮榕等. 抗氧化涂层对C/C复合材料弯曲性能的影响. 航空制造工程,1998;(6):16~17
- 4 Sogabe T et al. Improvement in properties and air oxidation resistance of carbon materials by boron oxide impregnation. Carbon, 1997; 35(1):67~72
- 5 Hoffmann R, Heitzer J, Kromp K. Mechanical testing of oxidation-protected carbon-fiber-reinforced carbon at high temperatures. Composites Science and Technology, 1994;50(3):333~341

(编辑 李洪泉)

(上接第40页)

(2)DA<sub>1</sub>改性剂可使普通热固性酚醛树脂的残碳率从56.8%提高到64.3%,热塑性酚醛树脂的残碳率从58.7%提高到67.0%。

(3)DA改性剂能明显改善热固性和热塑性酚醛树脂的成碳结构,使基体树脂碳化物的成碳结构更加致密。

#### 参考文献

- 1 张多太. FB酚醛树脂及所固化环氧树脂基体性能的研究. 宇航材料工艺,1994;24(2):25~29
- 2 闫联生. 硼酚醛烧蚀材料的研究. 固体火箭技术,

2000;(2):69~72

3 高良昌. 芳烷基醚—苯酚树脂的改性研究. 玻璃钢/复合材料,1994;(1):14~16

4 陈祥宝等. 高性能树脂基体. 北京:化学工业出版社,1999:8~36

5 纪风龙,顾宜等. 苯并噁嗪树脂烧蚀性能的初步研究. 宇航材料工艺,2002;32(1):25~29

6 王井岗,黄晓松等. 新型高残碳酚醛树脂的研究. 高残碳酚醛树脂的合成及其残碳率. 宇航材料工艺,2001;31(6):47~50,66

(编辑 李洪泉)