

# 抗氧化 C/C复合材料超高温氧化性能分析

李长虹 张中伟 许正辉 王俊山

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 通过在 C/C复合材料内部引入难熔金属化合物,制备出一种超高温抗氧化 C/C复合材料。采用高频等离子体风洞对材料进行了超高温氧化试验。结果表明超高温抗氧化 C/C复合材料的抗氧化性能较纯 C/C复合材料有明显提高,通过其表面形貌及断口面扫描电镜分析,难熔金属化合物起到氧化阻挡层和内部涂层作用。

**关键词** C/C复合材料,抗氧化,氧化性能

## Analysis on Oxidation Resistance of Ultra-High Temperature Anti-Oxidation C/C Composites

Li Changhong Zhang Zhongwei Xu Zhenghui Wang Junshan

(National Key Defense Laboratory of Advanced Functional Composite Materials Technology,  
Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Ultra-high temperature anti-oxidation (UHT - AO) C/C composites baded additive with different contents were prepared Tests of high-frequency plasma wind tunnel at ultra-high temperature showed that anti-oxidation property of UHT - AO carbon/carbon composites was greatly enhanced Through analysis of surface and cross-section morphologies by SEM, it was found that refractory metal compounds has the functions with oxidation-inhibition layer and inner coating as well as inhibited mechanism of UHT - AO carbon/carbon was elementarily put forward

**Key words** C/C composites, Anti-Oxidation, Oxidation resistance

### 1 前言

C/C复合材料具有密度低、线胀系数小、高温力学性能优异等特点,已广泛应用于洲际导弹端头帽、火箭发动机喷管和喉衬等<sup>[1]</sup>。但在高温有氧环境中,C/C复合材料易氧化,导致性能大幅度下降。C/C复合材料抗氧化保护的原理是降低碳材料同环境中氧化气氛的反应性,其技术途径可以概括为两种:基体抑制和抗氧化涂层。大量研究表明,掺杂难熔金属化合物是改善 C/C复合材料超高温抗氧化性能最有效的技术途径之一。

据文献 [2]报道,掺杂难熔金属化合物可以使 C/C复合材料的使用温度提高到 4 000 K。法、俄等国研究了将 TaC、HfC、ZrC等难熔金属化合物渗透到 C/C复合材料中制备抗冲击、耐烧蚀 C/C复合材料。经 2 760 流动空气氧化 10 min,保持完好无损;经燃气温度 3 800、压力 8.0 MPa,工作时间为 60 s的 SRM地面点火试验考核,比纯 C/C复合材料的烧蚀率可成倍降低。本文在 C/C复合材料内部引入难熔

金属化合物作为添加剂制备超高温抗氧化 C/C复合材料,通过高频等离子体风洞考核了材料的抗氧化性能,并初步提出其氧化抑制机理。

### 2 实验

采用液相方法在 C/C复合材料内部引入不同含量的难熔金属化合物作为添加剂,结合沥青浸渍、碳化工艺、高温石墨化等工艺制备超高温抗氧化 C/C复合材料,材料密度为 2.0~2.2 g/cm<sup>3</sup>。纯 C/C复合材料密度为 1.95 g/cm<sup>3</sup>。

高频等离子体风洞烧蚀模型尺寸为 15 mm × 20 mm的圆柱,时间为 600 s,采用双色红外高温计测试模型表面温度为 2 400~2 500。

使用 Quanta 600扫描电子显微镜和 League 2000能谱仪分析氧化后模型表面形貌。其中,线烧蚀速率及质量烧蚀速率按由下式计算:

$$\text{线烧蚀速率 } V_l = (l_0 - l) / t$$

$$\text{质量烧蚀速率 } V_m = (m_0 - m) / t$$

式中, $l_0$ 和  $l$ 分别表示氧化前后模型长度, $m_0$ 和  $m$ 分

收稿日期:2008-09-28

作者简介:李长虹,1955年出生,高级工程师,主要从事新型材料的研究

别表示氧化前后模型质量,  $t$  为氧化时间。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 超高温氧化性分析

高频等离子体风洞对抗氧化 C/C 复合材料的超高温 (2 400 以上) 氧化结果见图 1。

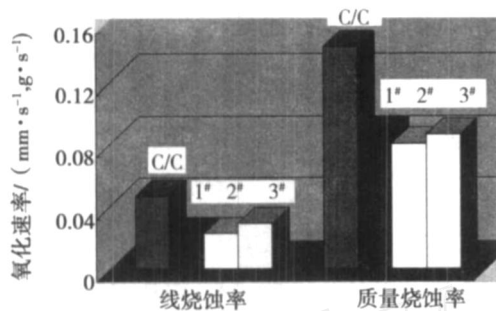


图 1 超高温氧化速率对比图

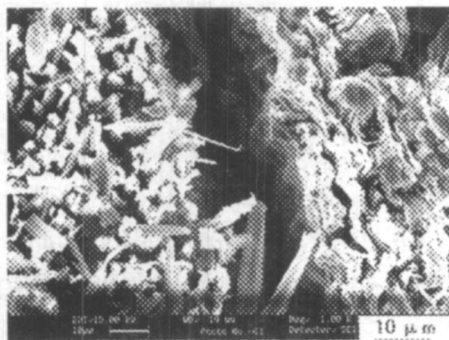
Fig 1 Oxidation rate of UHT-AO C/C composites for long time  
其中 1# ~ 3# 模型为不同含量添加剂的超高温抗

氧化 C/C 复合材料。从图 1 可知, 在 2 400 ~ 2 500 有氧环境下超高温抗氧化 C/C 复合材料的线烧蚀速率和质量烧蚀速率均明显低于纯 C/C 复合材料, 抗氧化性能比纯 C/C 复合材料提高了 50% 以上。这说明超高温抗氧化 C/C 复合材料具有优异的超高温抗氧化性能, 添加剂的引入起到了至关重要的作用。

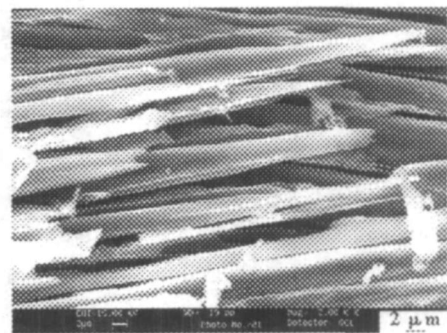
#### 3.2 氧化形貌

##### 3.2.1 纯 C/C 复合材料

高频等离子体风洞氧化 600 s 试验后, 纯 C/C 复合材料氧化表面形貌如图 2 所示。从图 2 可以看出, 纯 C/C 复合材料基体和纤维氧化均很严重, 纤维呈笋尖状, 而且在纤维束周围、基体内存在较大裂纹 (纤维束周围裂纹最大宽度达 30  $\mu\text{m}$ , 基体内裂纹最大宽度达 11  $\mu\text{m}$ ), 成为氧化性气体向内扩散的直接通道。随着氧化时间延长, 将会进一步引起材料内部发生深度氧化烧蚀。



(a) 整体烧蚀形貌



(b) 纤维束烧蚀形貌

图 2 纯 C/C 复合材料烧蚀表面形貌

Fig 2 Surface micrograph of traditional C/C composites after ablation test

在氧化烧蚀过程中, 纤维端面、纤维/基体界面、表面孔洞等高活性区域首先发生氧化, 所产生的烧蚀裂纹不断扩展并延伸至材料内部; 另外, 基体碳氧化速率大于纤维, 导致基体碳和纤维发生不同步烧蚀, 从而使纤维单丝直接暴露在氧化气氛中 [图 2(b)]。随着氧化的继续深入, 裸露的纤维在高速气流的剪切作用下发生轻微的机械剥蚀 (由于本试验压力较低, 所以发生轻微的剪切剥蚀), 其氧化示意图见图 3。

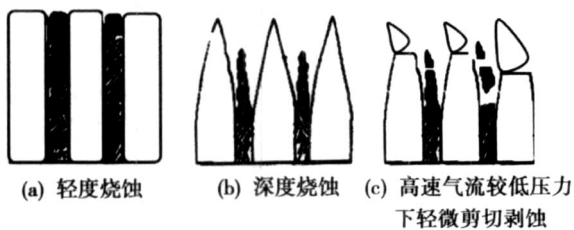


图 3 纯 C/C 复合材料氧化示意图

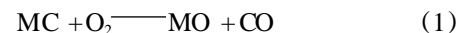
Fig 3 Oxidation process of traditional C/C composites

##### 3.2.2 超高温抗氧化 C/C 复合材料

超高温抗氧化 C/C 复合材料经高频等离子体风

洞氧化试验后典型表面形貌如图 4 所示。从图 4 可以清晰观察到, 纤维束端面及其周围裂纹已完全被难熔金属氧化物覆盖, 纤维单丝、纤维束内部基体没有发生严重氧化现象 (对比图 2)。

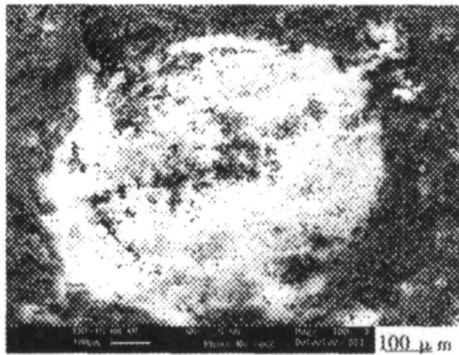
这说明掺杂的添加剂在氧化过程中起到了有效的氧化抑制作用, 表面形成的氧化物层阻挡了氧向内扩散, 降低了碳同氧的反应程度。添加剂在烧蚀过程中首先氧化形成氧化物, 反应如下:



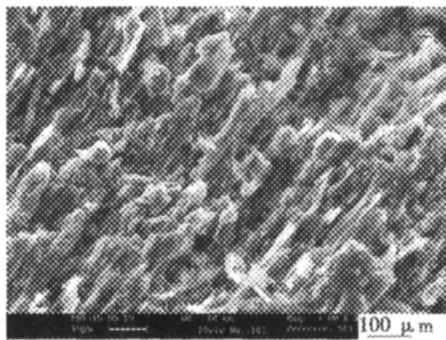
对比纯 C/C 复合材料纤维束氧化形貌可知, 超高温抗氧化 C/C 复合材料纤维束内部也形成了氧化物保护膜, 可以从图 5 得到证明。

从图 5 可知, 添加剂在纤维束内部、纤维束间、裂纹孔隙内较为均匀分散, 其粒度在 10  $\mu\text{m}$  以下。这样添加剂将在整个材料内部起到氧化抑制作用, 避免纤维束不耐烧而引起次表面氧化。综合图 4 和图 5 分析, 添加剂在 C/C 复合材料不同层次界面和孔隙——纤维单丝/基体界面、纤维束/基体界面、纤维

束之间孔隙或基体内裂纹——均能起到有效的氧化抑制作用。



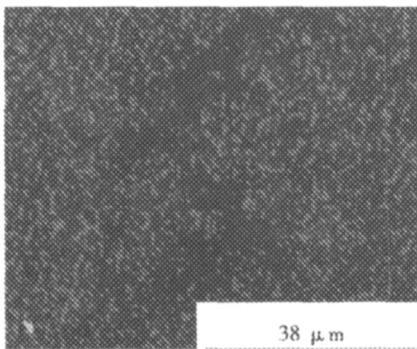
(a) 纤维束及周围裂纹表面烧蚀形貌



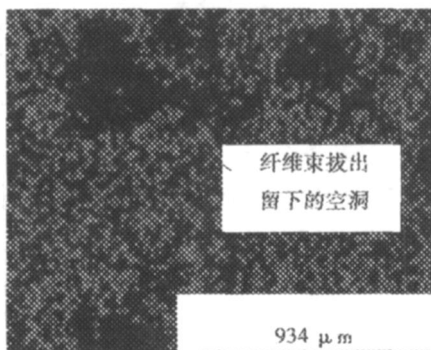
(b) 纤维束整体烧蚀形貌

图 4 超高温抗氧化 C/C 复合材料烧蚀形貌

Fig 4 Surface micrograph of UHT - AO C/C composites after ablation test



(a) 纤维束内分布状态

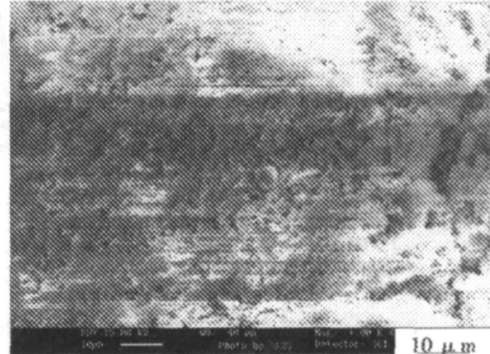


(b) 纤维束间的分布状态

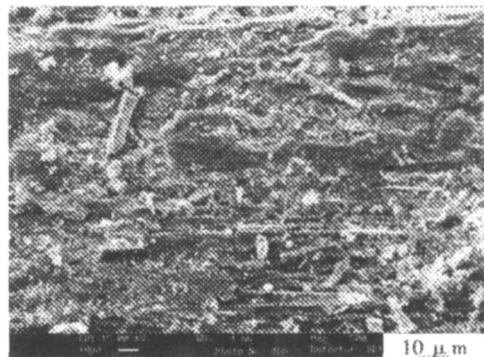
图 5 纤维束断面扫描照片

Fig 5 Surface scanning micrograph of fiber bundles

由式 (1) 可知, 在超高温有氧环境下, 添加剂氧化形成稳定的氧化物, 见图 6 (a)。氧化物层较为致密, 覆盖在 C/C 复合材料表面, 除了阻挡氧向内扩散, 又可有效弥补表面微裂纹、孔洞等缺陷, 减少表面氧化反应活性点, 降低碳同氧的反应程度。从图 6 (b) 可以看出, 纤维束内部氧化物填充到 C/C 复合材料内部的连通孔隙中, 起到“内部涂层”作用, 这样可以大大减小 C/C 复合材料同氧气氛的接触面积, 进而降低材料氧化烧蚀速率。高频等离子体风洞氧化试验结果表明, 掺杂难熔金属化合物的超高温抗氧化 C/C 复合材料的抗氧化性能比纯 C/C 复合材料显著提高。



(a) 表面致密的氧化物层



(b) 纤维束内氧化物层

图 6 超高温抗氧化 C/C 复合材料表面难熔氧化物存在状态

Fig 6 Micrograph of refractory oxide on surface of low-ablation C/C composites

#### 4 结论

(1) 掺杂添加剂的超高温抗氧化 C/C 复合材料, 高频等离子体风洞 600 s 超高温 (2 400 以上) 氧化试验, 其抗氧化性能比纯 C/C 复合材料提高 50% 以上。

(2) 添加剂起到了氧化阻挡层和“内部涂层”的作用, 有效阻挡了氧的扩散并减少了氧化反应活性点, 大大降低了 C/C 复合材料的氧化速率。

#### 参考文献

- 1 Sheehan J E et al Carbon-carbon composites Annu Rev Mater Sci, 1994; 24: 19 ~ 44
- 2 Choury J J. Carbon-Carbon Materials for Nozzles of Solid Propellant Rocket Motors AIAA Paper, 1976; 76 ~ 609

(编辑 吴坚)