

航天用 C/C 复合材料及其应用制备工艺

乔淑欣

(北京航天长征科技信息研究所,北京 100076)

文 摘 以美国航天用 C/C 复合材料专利申请为蓝本,研究了当前 C/C 复合材料及其应用中存在的技术问题、采用的技术手段,剖析了提高 C/C 复合材料抗氧化、耐高温、致密化、防裂解等性能的重点工艺。为进一步推动 C/C 复合材料在航天领域的应用提供专利情报参考。

关键词 C/C 复合材料,制备工艺,抗氧化,致密化

C/C Composites and Preparation Process in Aerospace Application

Qiao Shuxin

(Beijing Institute of Aerospace Long March Scientific and Technical Information, Beijing 100076)

Abstract Based on patent applications on carbon/carbon(C/C) composites in United States, application difficulties and solutions are studied. Key process for improving oxidation resistance, and densification are analysed.

Key words Carbon/carbon composites, Preparation process, Anti-oxidation, Densification

0 引言

C/C 复合材料具有耐高温、低密度、摩擦性能好等一系列优异性能,在航天领域得到越来越广泛的应用^[1]。美国、前苏联、日本等国对 C/C 的研发活动非常活跃,已经用作导弹和火箭的烧蚀材料和热结构材料^[2-3]。如 C/C 复合材料用作洲际导弹弹头的鼻锥帽、固体火箭喷管和航天飞机的机翼前缘^[1,4]。

本文从专利文献分析的角度^[5-6],分析美国的 C/C 复合材料及其应用制备工艺,为克服 C/C 复合材料应用限制、推动技术创新提供参考。

1 技术功效分析^[7]

检索获得美国 C/C 复合材料专利申请^[8]123 件。从技术方案、所解决的技术问题等方面对专利进行标引,绘出技术功效图(图 1)。

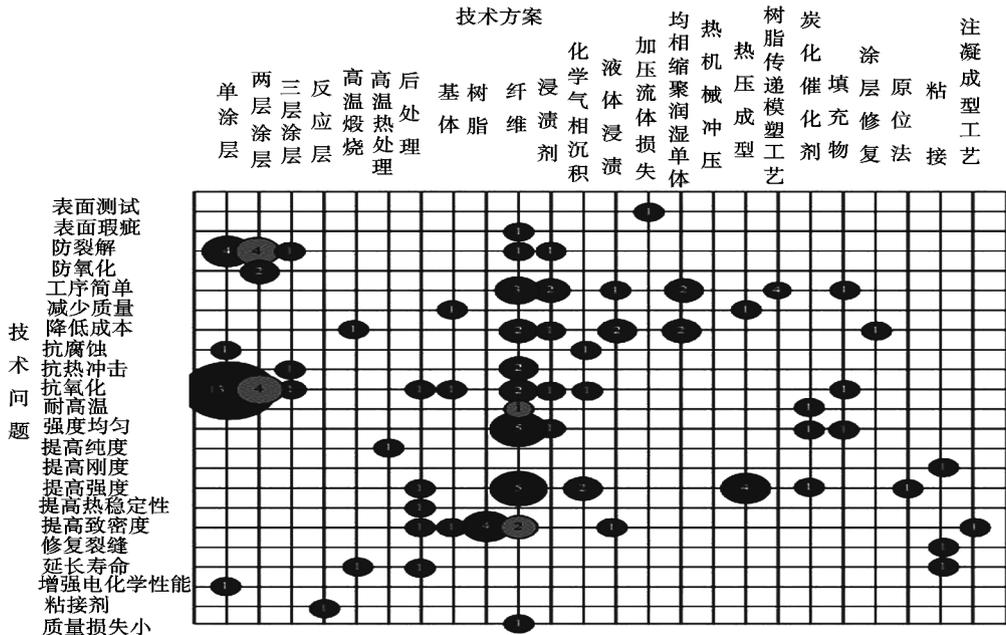


图 1 美国 C/C 复合材料专利技术功效图

Fig. 1 Patent technology-effect matrix of c/c composites

收稿日期:2012-09-06;修回日期:2012-09-28

作者简介:乔淑欣,1979 年出生,工程师,主要从事航天专利情报分析和知识产权管理研究。E-mail:qiaoshx@163.com

可以看出,C/C 复合材料发明创造达到的技术效果,即致力于解决的技术问题主要有:表面性能测试、材料表面无瑕疵、防裂解、防氢化、工序简化、减少质量、降低成本、抗腐蚀、抗热冲击、抗氧化、耐高温、提高强度等。

C/C 复合材料发明创造采用的技术手段主要有:在纤维、基体和复合材料表面涂层、纤维切割工艺、高温热处理和煅烧、浸渍剂、热压成型工艺、液体浸渍工艺、热机械冲压、原位复合工艺、注凝成型工艺等。

表 1 美国 C/C 复合材料抗氧化工艺年度分布

Tab.1 Annual distribution of anti-oxidation process for carbon/carbon composites

年 代	三层涂层		单涂层				两层涂层		浸渍剂 含硼氧 化树脂	后处 理	基体 添加剂 BC	气相 沉积	填充剂 HfB ₂ +C	纤维 C 纤维+ 无机纤维
	SiC+TiC、ZrC 或 HfC+C 或陶瓷	SiC	陶瓷或 陶瓷+C	TiB ₂ 、硅胶和 金属间化合物	SiC+ MoSi	SiB	金属硅 化物	玻璃+难 熔金属						
1993	1													
1994		4	1					3				1		1
1995		1						1						
1996		1	1	1										
1997													1	
1998									1					
1999		1												
2002					1					1				
2003		1				1								
2007							1							
2008													1	

涂层技术分为单涂层、双涂层和三涂层技术。单涂层技术主要采用在 C/C 复合材料表面涂覆 SiC 材料达到抗氧化的目的。其他的单涂层材料有陶瓷或者陶瓷和碳的混合物、TiB₂、硅胶和金属间化合物的混合物、SiC 和 MoSi 的混合物、硼化硅和金属硅化物。

目前采用的双涂层材料主要是指在 C/C 复合材料表面涂覆玻璃,之后再涂覆难熔金属层,达到双重抗氧化的作用。

2.1.1 单涂层技术

1996 年 4 月 30 日,卢森堡的 Moltech Invent 公司公开了一种由 SiC 和硅化钼的混合而成的 C/C 复合材料涂层^[9]。利用该涂层,C/C 复合材料的抗氧化性能得到很大提高。Moltech Invent 公司就这项专利技术在美国、澳大利亚、巴西、加拿大、德国、欧洲、西班牙、匈牙利和俄罗斯等国家进行了 41 件专利部署,显示出这项技术具有良好的应用市场和技术借鉴价值。

2.1.2 两涂层技术

1987 年 12 月 3 日,美国空气化工产品有限公司公开了一种抗氧化碳构件及制造方法。碳构件具有宇航材料工艺 <http://www.yhelgy.com> 2013 年 第 2 期

本文将对美国重点专利文献技术方案进行剖析,研究归纳出 C/C 复合材料抗氧化、耐高温、致密化、防裂解等工艺。

2 主要制备工艺

2.1 抗氧化工艺

表 1 为美国 C/C 复合材料抗氧化工艺年度分布。目前主要采用涂层技术、对制成后 C/C 复合材料进行热处理、气相渗透工艺、改进纤维、基体、浸渍剂、填充剂达到抗氧化的目的。

碳化硼构成的转换多孔层,碳化硼由碳基体与氧化硼反应生成。转换多孔层具有玻璃涂层(选取的玻璃可以是氮化硅、氮氧化硅或者其混合物),最外层为难熔金属。除此之外,最外层也可以包含氮化硅、氮氧化硅或其混合物。这种涂层具有改善的低温和高温抗氧化性能,且在频繁的温度循环内不产生裂纹。美国空气化工产品有限公司就该专利技术先后在美国等国家部署 28 件同族专利^[10]。

2.1.3 防涂层微裂的后处理

一般通过在 C/C 复合材料表面涂覆涂层防止氧化,如采用硅、SiC 和氧化铝复合物涂层,硼、SiC 和硅复合物涂层。这些涂层能够保护 C/C 复合材料在 2 500 ~ 3 000℃ 不被氧化。但是,当经受连续的高温循环周期时,这些涂层会出现微裂纹。这些微裂纹易被氧化,导致 C/C 复合材料功能降低。为了解决这一问题,1983 年 7 月 25 日美国渥特公司公开了一种 C/C 基体涂覆 SiC 的后涂层处理方法^[11],解决高温下 C/C 复合材料出现微裂纹的问题。制备工艺如下:在基体上涂覆第一层复合物,复合物组成为单铝磷酸盐(22.3wt% ~ 27.2wt%)、水(18.23wt% ~ 22.27wt%)、SiC 颗粒(12.6wt% ~ 15.4wt%)、SiC 毡

(12.6wt% ~ 15.4wt%)、氧化铝(15.2wt% ~ 18.6wt%)和硼(9.0wt% ~ 11.0wt%);在600℃以上以合适的速率干燥,防止涂层起泡;在1500℃惰性气氛中,以不使涂层产生气泡的速率升温固化,固化时间约为1 h或者更长。之后,在第一层复合物上涂覆并固化第二层复合物,复合物组成为水(11.6wt% ~ 14.2wt%)、硅酸钠(31.1wt% ~ 38.1wt%)、硼酸钠(2.2wt% ~ 2.8wt%)、SiC颗粒(22.5wt% ~ 27.5wt%)和SiC毡。也可以在固化的第二层复合物上涂覆第三层薄膜;第三层薄膜组成为硼酸钠(4.6wt% ~ 5.6wt%)、水(23.1wt% ~ 28.3wt%)和硅酸钠(62.3wt% ~ 76.1wt%)。

2.2 耐高温工艺

1989年8月15日,法国国家航空宇航公司公开了一种碳纤维增强的复合材料及其制备工艺。公开的含碳材料能够经受1800℃以上的高温,可用作航天飞机的隔热层。复合材料的SiC含量至多20wt%,纤维厚度约8 μm,以3D正交缝编。每根碳纤维有厚约100 nm的涂层,该涂层厚度优选为50 ~ 100 nm,防止碳纤维氧化。SiC涂层可以直接涂覆纤维层,也可以涂覆高温裂解碳基体^[12]。

1995年6月25日,法国国家航空宇航公司和俄罗斯Niigrafit Research Institute公开了一种隔热结构及其制备方法^[13]。隔热材料的制备方法为:将离散碳纤维浸入黏塑性的液体,如聚乙二醇、丙三醇、石油油料,制成悬浮液,浇铸预制体,纤维定向,焙制(bake)预制体,沉积高温裂解碳。这种复合材料具有焦炭基体、离散碳纤维以及高温裂解碳,该焦炭基体像多孔薄膜状结构涂覆在碳纤维上。

2001年1月10日,美国奥尔巴尼国际编织技术公司公开了一种具有抗氧化硅基树脂的碳纤维复合材料^[14]。复合材料包括纤维基底,构成一种热防护系统(TPS),用于保护经受高温载荷的航天飞行器表面。纤维基底由层压在一起的纺织或无纺纤维层组成,或者通过三维纺织工艺形成;具有可变纤维密度,随TPS的全部厚度逐步增加;基底被缝制,并连接到绝缘被衬。

2.3 致密化工艺

1990年8月27日,美国联合技术公司公开了使用固体可流动颗粒状聚合物作为压力介质,制造高强度C/C复合材料的方法^[15],具体工艺如下:把树脂浸渍碳纤维增强预浸料坯置于一压力容器中,容器中基本上填充满固体可流动颗粒状聚合物。预浸料坯被置于足以使之固化的温度和压力下,形成C/C复合材料先驱体;再把该先驱体置于足以使之后固化的温度和压力下,形成后固化C/C复合材料先驱体;把

后固化得到的C/C复合材料先驱体置于足以使之炭化的温度和压力下,形成C/C复合材料。

1993年8月11日,美国联合信号公司公开了快速致密化C/C复合材料的方法^[16]。在多孔碳基体中引入气态化合物,气态化合物热解形成导电固态残渣,渗入碳基体。这件专利技术先后被48件专利引证。

2003年11月24日,UCAR碳材料公司公开了热压成型法制备C/C复合材料的方法^[17]。复合材料由含碳纤维(如中间相或各向同性沥青纤维)和合适的基质材料(如研磨沥青)组成的混合物,经过电阻加热,同时被压制而形成。优选情况下,形成的碳化复合材料密度至少为1.30 g/cm³,能够在不足10 min内将一种处理组分浸渍到复合材料中。采用沥青或其他碳质材料充填复合材料中的空洞,再焙烤一个或多个渗入循环,就可轻易地获得密度为1.6 ~ 1.8 g/cm³或更高的C/C复合材料,制备时间大大缩短。

2.4 防裂解工艺

1992年6月8日,日本住友电工公司公开了具有梯度碳化物涂层的碳纤维增强复合材料^[18]。C/C复合材料涂层的表层是SiC,底层是碳或者陶瓷,中间层呈连续或者梯度变化的至少选自TiC、ZrC或者HfC的一种。这种涂层可以用传统的气相沉积方法或者物理气相沉积方法制备。涂层表层热胀系数大于底层,且从表层到底层热胀系数呈渐变分布。这样,当遇到高温时,表层不会断裂,热循环导致的热应力能够降低,C/C复合材料的抗氧化性和抗热冲击能力都得到改善。涂层的厚度最好在0.05 ~ 5 mm。

2.5 降低成本工艺

2001年9月13日,美国空军公开了采用原位润湿单体聚合反应的快速、低成本制备C/C复合材料的方法^[19]。这种方法制备的C/C复合材料性能良好,只需要两次致密化处理,工序简化,成本降低。

3 结语

C/C复合材料独有的性能使其在航天领域具有广泛的应用前景。为了改善和提高性能,人们一直在积极探索和发展各种制备技术和改性技术。发明创造获得专利权的首要条件是具备新颖性,对C/C复合材料专利文献进行检索、跟踪和分析,对于了解最新技术、启迪研发思路、提升研发水平、进而推动C/C复合材料在航天领域的进一步开发应用具有重要作用。

参考文献

[1] 李成功,傅恒志,于翹. 航空航天材料[M]. 北京:国防工业出版社,2002:235-246

[2] Schmidt D L. Carbon-carbon composites (CCC)-a his-
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013年 第2期

torical perspective. ADA325314, 1996

[3] Sheehan J E, Buesking K W, Sullivan B J. Carbon-carbon composites [J]. Annual Review of Materials Science, 1994 (24): 19-44

[4] 宋允, 任慕苏, 孙晋良. C/C 复合材料在推进系统上的应用 [J]. 产品用纺织品, 2000, 18(6): 39-42

[5] 黄警秋, 雷洋, 吴园. 技术创新与专利保护相互作用机制研究 [J]. 价值工程, 2011(8): 12-13

[6] 袁冰, 朱东华, 任智军. 基于数据挖掘技术的专利情报分析方法及实证研究 [J]. 情报杂志, 2006(12): 99-104

[7] Japan Patent Office, Asia-Pacific Industrial Property Center, JIII. Guide Book for Practical Use of "patent map for each technology field" [M]. Japan Patent Office, 2000: 28

[8] 美国专利商标局. www.uspto.gov. 1790-07-31 至 2011-12-31

[9] Moltech Invent SA [US]. Prevention of oxidation of carbonaceous and other materials at high temperatures [P]. US6455107, 2002-09-24

[10] AIR PROD & CHEM [US]. Oxidation resistant carbon and method for making same [P]. US5286565, 1994-02-15

[11] Loral vought systems corporation [P]. Post coating treatment of silicon carbide coated carbon-carbon substrates. US5326595, 1994-07-05

[12] Aerospatiale Societe Nationale Industrielle [P]. Com-

posite material with carbon reinforcing fibers and its production process, US5051300, 1991-09-24

[13] Aerospatiale Societe Nationale Industrielle [P]. Ni-grafit Research Institute. Heat-insulating structural carbon material and process for producing heat-insulating structural carbon material, US5705106, 1998-01-06

[14] Albany International Techniweave, Inc. Carbon composites with silicon based resin to inhibit oxidation [P]. US6555211, 2003-04-29

[15] United Technologies Corporation. Method of molding a carbon-carbon composite [P]. US5009823, 1991-04-23

[16] AlliedSignal Inc. Method of rapidly densifying a porous structure [P]. US5348774, 1994-09-20

[17] UCAR Carbon Company Inc., Parma, OH. Manufacture of carbon/carbon composites by hot pressing [P]. US7207424, 2007-04-24

[18] Sumitomo Electric Industries. Ltd. Carbon fiber-reinforced composite material having a gradient carbide coating [P]. US5254397, 1993-10-19

[19] US Air [US]. Carbon matrix composites fabricated by a rapid and low-cost process incorporating in-situ polymerization of wetting monomers [P]. US6756112, 2004-06-29

(编辑 吴坚)

欢迎订阅 2013 年《宇航材料工艺》

《宇航材料工艺》(双月刊)创刊于 1971 年,是经国家科委和国家新闻出版署批准出版的国家级技术类期刊,中国科技论文统计用刊,中国中文核心期刊,已被国际宇航文摘《IAA》、美国化学文摘《CA》、金属文摘《METADDEX》、《中国期刊网》、万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群、《中国学术期刊(光盘版)》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国科学引文数据库》等多种文摘和数据库收录。2002 年在第二届国家期刊奖评比活动中,《宇航材料工艺》获百种重点期刊奖。

《宇航材料工艺》主要报道我国材料及工艺的科技进展、科研成果和工程实践,内容丰富,信息量大。除大量刊登学术类技术论文、研究报告、综述和专论外,还刊登新材料、新工艺、新产品及技术改造、技术革新、生产经验、国外科技、科技见闻、成果简介及会议信息等。

刊号 $\frac{\text{ISSN1007-2330}}{\text{CN11-1824/V}}$

国内订价:90 元/年

国外订价:120 美元/年

帐户名称:航天材料及工艺研究所

开户银行:北京市工商银行东高地支行

帐号:0200006509008800374

邮汇:北京 9200 信箱 73 分箱《宇航材料工艺》编辑部。 邮编:100076

联系电话:(010)68383269

(未收到订单的读者可直接邮汇至编辑部,留言务必注明开发票单位名称及订阅期次)