

低密度碳纤维复合材料耐高温抗氧化技术研究

徐 林¹, 王树浩², 蔡东旭¹, 吴 坤¹, 李兴超¹, 李同起¹, 冯志海¹, 张大海¹

(1. 航天材料及工艺研究所 先进功能复合材料技术重点实验室, 北京 100076)

(2. 火箭军驻 211 厂军事代表室, 北京 100076)

摘 要: 低密度碳纤维复合材料具有轻量化、耐高温、低热导等优异特性, 在航空航天热防护领域有较大的应用潜力。为了提高低密度碳纤维复合材料高温抗氧化性能, 本研究设计并研制了耐高温低密度抗氧化碳纤维复合材料。首先, 采用气相沉积工艺对传统低密度碳纤维复合材料进行了强韧化处理, 沉积 210 h 后材料抗拉强度和抗压缩强度分别提高 275% 和 341%。其次, 采用刷涂浸渍和高温原位烧结方法设计并制备了双层超高温抗氧化涂层, 采用高温马弗炉对材料在空气环境、不同温度下的高温抗氧化性能进行了测试。结果表明, 在 1700~1750 °C 考核条件下材料表现出优异的抗氧化性能, 增重率为 $1.1 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, 表面形成的致密氧化硅氧化膜和氧化钡镶嵌氧化硅氧化膜为材料提供了优异的抗氧化性能。

关键词: 低密度碳纤维复合材料; 高温抗氧化涂层; 抗氧化性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)11-3672-08

随着航天科技和飞行器技术的飞速发展, 热防护材料经历了由烧蚀耐热向非烧蚀耐热、单一功能向多功能化、单次使用向可重复使用的发展历程, 材料体系不断完善, 热防护机制不断创新。20 世纪 70、80 年代之前, 以烧蚀耐热为主的热防护方案为克服飞行器高速再入大气层过程中的“热障”开辟了先河, 满足了航天器单次使用需求^[1,2]; 航天飞机的问世, 首次提出可重复使用热防护材料的概念并实现了工程应用, 其热防护系统高温区采用致密化抗氧化 C/C 复合材料, 最高重复使用温度为 1650 °C。迎风面大面积区域采用轻质陶瓷隔热瓦, 最高使用温度为 1200 °C。背风面采用柔性隔热毡, 最高使用温度为 600 °C。这 3 类材料成为可重复使用热防护材料发展的里程碑^[3-5]; 为了提高材料使用温度和服役时间, 科技工作者从 20 世纪 90 年代至今一直持续进行新材料研发与新体系探索, 发展了低烧蚀 C/C、非烧蚀 C/C、C/SiC、SiC/SiC 等纤维增强陶瓷基复合材料和超高温陶瓷 (UHTCs) 等一系列热防护材料, 大量试验结果表明部分材料已基本突破了 2000 °C、2000 s 有氧环境使用抗氧化与抗烧蚀技术^[6-10]。

轻质、高效是航天材料追求与发展的永恒主题, 尽管国内在非烧蚀热防护材料领域取得了长足进展, 但在轻质化、耐高温、非烧蚀防隔热材料技术方面与

新型飞行器研制需求有较大差距。当前, 研究较为广泛的热防护材料主要包括 3 大类: 柔性隔热毡、陶瓷隔热瓦和高致密度热防护材料 (C/C、C/SiC、SiC/SiC、UHTCs 等)。其中, 柔性隔热毡密度为 0.1~0.2 g/cm³, 使用温度约 600 °C, 更高温度使用受限于原材料性能^[11]; 陶瓷隔热瓦密度为 0.2~0.4 g/cm³, 成熟使用温度范围仅为 1200 °C, 更高温度使用的陶瓷隔热瓦技术尚未真正突破^[3,12]; C/C、C/SiC、SiC/SiC、UHTCs 等高致密度材料长时间氧化环境下使用温度较高 (>1200 °C), 但密度均大于 1.6 g/cm³, 难以满足轻量化要求^[5-10], 且材料热导率较高, 工程使用过程中需要考虑内部隔热要求。综上所述, 现有热防护材料难以同时满足耐高温、轻量化和防隔热需求, 新型轻质化、耐高温、非烧蚀防隔热多功能一体化材料是未来可重复使用天地往返飞行器大面积热防护系统研制亟待解决的关键技术之一。

从 2010 年 4 月至今, 以美国 X-37B 为代表的天地往返运输系统进行了多次飞行试验。X-37B 除了大量继承航天飞机材料体系与结构方案以外, 飞行器头锥、机翼前缘等高温部位采用了新型韧化单体纤维增强抗氧化复合材料 (TUFROC), 该材料由韧化表面的耐高温端帽 (ROCCI) 和低热导率的隔热基座 (BRI-20) 组成, 据报道称可以承受 ~2000 K 高温有氧环境、重

收稿日期: 2018-11-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2015CB655200); 国家自然科学基金 (51702076)

作者简介: 徐 林, 男, 1983 年生, 博士, 研究员, 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术重点实验室, 北京 100076, 电话: 010-68384878, E-mail: xulinhit@126.com

复使用需求, 整体密度仅为 0.4 g/cm^3 [13,14]。X-37B 的多次飞行试验成功标志着美国艾姆斯研究中心在新型耐高温轻质化热防护材料领域取得重大突破, 集高温防热、高效隔热和轻质可靠等多功能于一体的 TUFROC 材料也代表了未来可重复使用飞行器热防护系统的最新发展方向。国内在耐高温轻质化非烧蚀热防护材料研究方面起步较晚, Hong 等 [15-17] 报道了碳纳米管增韧 ZrB_2 改性碳纤维复合材料及其抗氧化涂层技术, 研制的低密度抗氧化碳材料在 $1500\sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 环境下表现出优异的抗氧化性能 [15-17]; Niu 等 [18,19] 报道了 SiOC 改性碳纤维复合材料, 通过陶瓷基体改性后, 材料力学性能和 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 抗氧化性能得到了大幅提升; Li 等 [20] 报道了 SiC 纳米线改性低密度碳纤维复合材料, 通过原位生长 SiC 纳米线改性后, 材料抗弯曲性能和抗压性能得到显著提升 [20]。然而, 针对更高服役温度使用的低密度碳粘结碳纤维复合材料研究鲜有报道。

本研究针对未来新型飞行器发展需求, 开展了耐高温低密度抗氧化碳纤维复合材料设计、制备及评价研究。研究表明, 研制的耐高温低密度抗氧化碳纤维复合材料在 $1700\sim 1750 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温有氧环境长时氧化试验后, 表面形成致密玻璃态氧化膜, 保证材料具有优异的抗氧化性能。

1 实验

为了满足表面高温防热、内部高效隔热研制需求, 通过组分和结构的分区实现不同功能特点、借助梯度过渡实现防隔热一体化的基本原则设计了耐高温低密度抗氧化碳纤维复合材料, 具体如图 1 所示。其中, 基体材料为低密度碳粘结碳纤维复合材料 (CBCF), 采用粘胶基碳纤维通过抽滤成型工艺制备而成 [21], 原始密度 0.18 g/cm^3 , 孔隙率 90%。如图 1a 所示, CBCF

是一类由短切纤维搭接形成的空间骨架结构材料, 纤维之间的碳粘结点为材料重要组成部分, 受力过程中发挥主要的承载和传力作用。然而, 受制于有限的纤维长度和纤维体积含量, 传统 CBCF 力学性能偏低, 在抗氧化涂层制备过程中会出现由于基体强度偏低而导致的分层或开裂现象。为了改善材料力学性能从而解决这一技术难题, 采用化学气相渗透 (CVI) 工艺方法在碳纤维和碳粘结点表面制备均匀连续的沉积碳层 (PyC), 如图 1b 所示。PyC 的设计和实现可以使碳粘结点和碳纤维有机结合形成一体, 从而起到更好的承载和传力作用。采用等温气相沉积工艺制备 PyC 包覆层, 前驱体为丙烷, 沉积温度 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 。为了考察不同 PyC 层厚度对材料性能的影响规律, 设计了 20、60 和 210 h 3 种不同沉积时间。在强韧化 PyC-CBCF 制备后, 在试样表面设计了双层抗氧化涂层结构, 包含表面致密抗氧化层和次表面梯度过渡抗氧化层, 如图 1c 所示。双层抗氧化涂层均采用 Hf 粉 ($1\sim 3 \mu\text{m}$, 纯度 99.5%)、Si 粉 ($1\sim 2 \mu\text{m}$, 纯度 99.9%) 和 B 粉 ($1\sim 2 \mu\text{m}$, 纯度 99.5%) 按照一定比例、采用有机溶剂配置形成前驱体溶液, 通过单面浸渍、烘干固化和高温原位反应烧结制备而成。控制单位面积单次刷涂的前驱体溶液质量可以实现浸渍深度和过渡层厚度的调控。刷涂浸渍后在常压烘箱对样件进行烘干固化, 温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 $1\sim 2 \text{ h}$ 。然后在高温裂解炉中对试样进行裂解和高温原位反应, 温度 $1550\sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 $0.5\sim 1 \text{ h}$ 。

采用电子万能试验机对材料力学性能进行分析测试, 包括厚度方向拉升强度和厚度方向压缩强度。其中, 厚度方向抗拉强度试验方法参照 GB/T1452-2005 测试标准, 试样尺寸为 $16 \text{ mm}\times 16 \text{ mm}\times 20 \text{ mm}$; 厚度方向压缩强度测试方法参照 Q/Dq360.3- 2000 测试标准, 试样尺寸为 $20 \text{ mm}\times 20 \text{ mm}\times 20 \text{ mm}$ 。

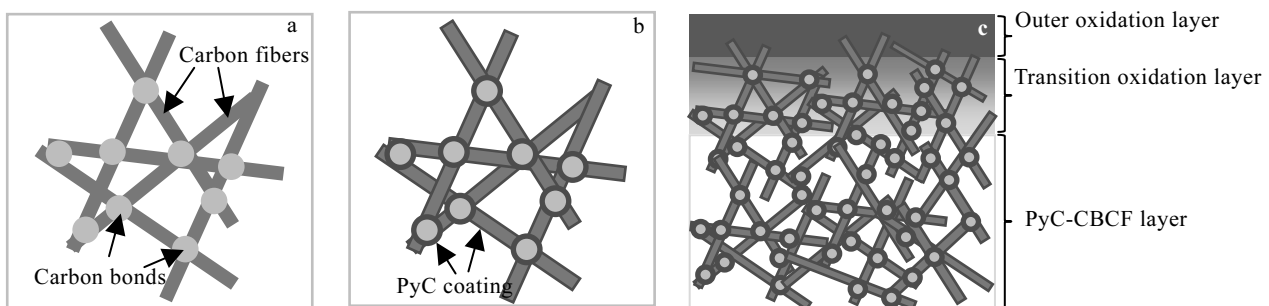


图 1 耐高温低密度抗氧化碳纤维复合材料结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of anti-oxidation low density carbon bonded carbon fiber composite: (a) CBCF, (b) PyC-CBCF, and (c) oxidation coated PyC-CBCF

采用高温马弗炉对材料高温抗氧化性能进行测试与分析,为了精准获得样件在设定温度的抗氧化性能,消除升温 and 降温过程中的氧化影响,在氧化性能测试中对升温 and 降温过程马弗炉内部进行惰性气氛保护,待温度达到设定考核温度后向炉内快速通入空气,从而将惰性气氛环境切换至空气环境,测试温度为 1700~1750 °C,氧化时间为 300~600 s。试验前后,对试样进行干燥后进行称重并记录,统计氧化失重率。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维复合材料强韧化技术研究

图 2 为分别沉积 20、60 和 210 h 后 CBCF 材料内部典型碳纤维微观形貌。可以看出不同时间 CVI 处理后,碳纤维表面均形成均匀包覆的 PyC 层,且随着沉积时间的延长,PyC 层厚度逐渐增大,平均厚度分别为 280、400 和 1000 nm。PyC 包覆层的制备过程也是基体增密过程,随着沉积时间的延长,CBCF 材料密度分别由原始 0.18 g/cm³ 增加至 0.20、0.25 和 0.35 g/cm³。

系统研究了不同沉积时间对材料力学性能的影响规律,结果如图 3 所示。由图 3a 可以看出原始材料强度较低,厚度方向抗拉强度和抗压缩强度仅为 0.16 和 0.22 MPa。经过不同时间沉积处理后,材料厚度方向抗拉强度和抗压缩强度均呈现单调上升趋势。当沉积 20 h 后,材料密度提高至 0.20 g/cm³,抗拉强度和抗压缩强度达 0.22 MPa 和 0.66 MPa,增幅分别为 38%

和 200%;当沉积 60 h 后,材料密度提高至 0.25 g/cm³,抗拉强度和抗压缩强度分别提高至 0.35 和 0.90 MPa,增幅达 119%和 309%;随着沉积时间进一步延长使材料密度达 0.35 g/cm³ 后,抗拉强度和抗压缩强度达 0.60 MPa 和 0.97 MPa,增幅分别达 275%和 341%。由图 3b 可以看出拉伸模量的变化规律与抗拉强度变化趋势基本类似,随着沉积时间由 20 延长至 60、210 h,材料密度提高至 0.20、0.25 和 0.35 g/cm³ 时,材料拉伸模量分别提升至 21.0、42.9 和 62.8 MPa,增幅分别达 36%、179%和 343%。

对于 CBCF 来说,原始材料由短切纤维和纤维之间的碳粘结点组成,碳粘结点为材料的薄弱点,在承载受力过程中首先形成裂纹并发生破坏^[22,23]。通过 CVI 工艺处理后,在碳纤维和粘结点表面形成均匀 PyC 包覆层,一方面对碳粘结点进行表面强化,使碳粘结点和碳纤维连接形成有机整体,更好发挥承载传力作用;另一方面 CVI 使得基体密度大幅增加,沉积 210 h 后密度最高提升近 1 倍,也能够起到较好的强韧化效果。这些与传统的致密型 C/C、C/SiC 等复合材料 PyC 界面层作用有明显差异。因此,CVI 工艺技术对 CBCF 材料有较为理想的强韧化改性效果,且通过合理设计沉积工艺参数可以实现材料密度和力学性能的有效调节与控制。

2.2 抗氧化涂层制备及性能考核

基于高温抗氧化性能需求,设计并制备了双层抗

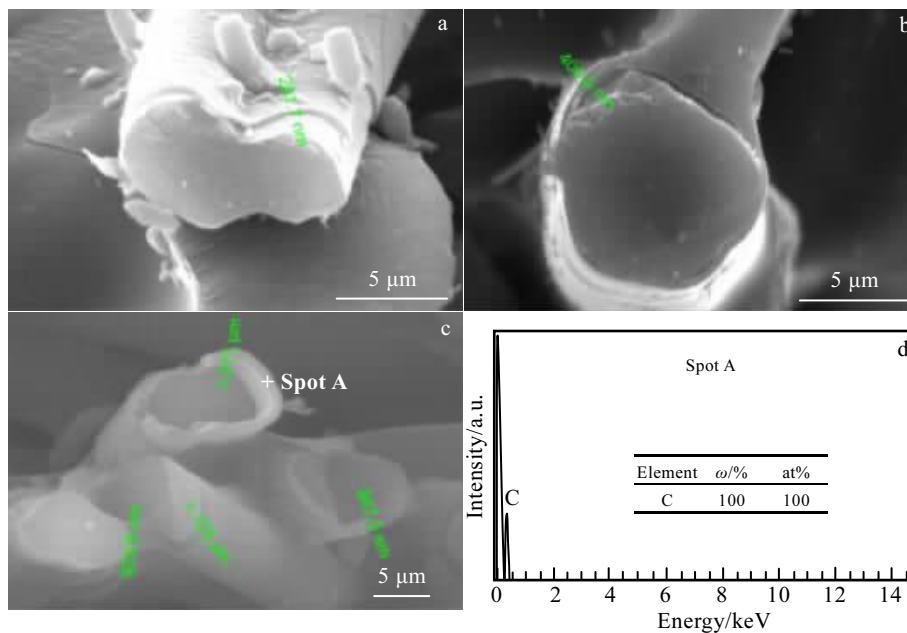


图 2 不同沉积时间对应碳纤维微观 SEM 形貌及 EDS 能谱分析

Fig.2 SEM images (a~c) and EDS analysis (d) of carbon fibers after CVI for different time: (a) 20 h, (b) 60 h, (c) 210 h, and (d) EDS spectrum corresponding to spot A in Fig.2c

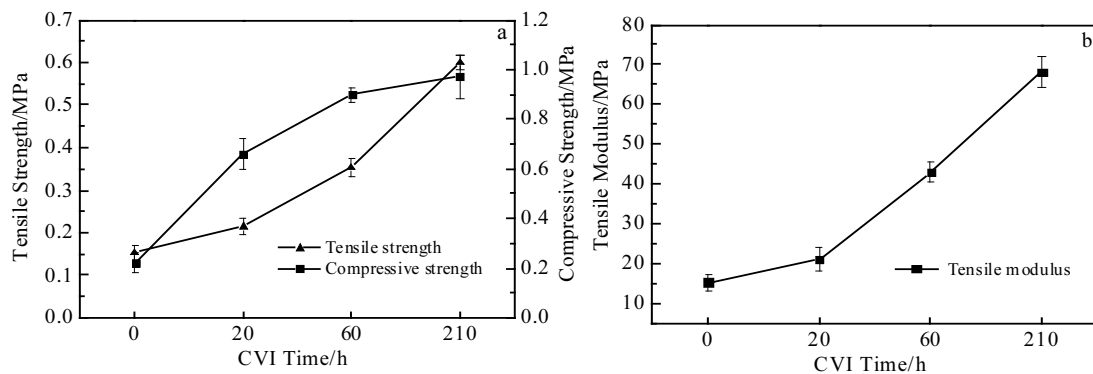


图 3 不同沉积时间对 CBCF 力学性能的影响

Fig.3 Effect of different CVI time on mechanical properties of CBCF: (a) tensile strength and compressive strength; (b) tensile modulus

氧化涂层体系。如图 4 所示, 按照材料组分及孔隙分布划分, 由表及里分别为表面抗氧化涂层、中间过渡抗氧化层和内部基体层, 各涂层之间以及涂层与基体之间界面结合较好, 没有出现明显的分层和开裂现象。如图 4a、4b 所示, 表面抗氧化涂层相对致密, 厚度 300~400 μm , 主要包含浅色的富钨相 (图 4b、4d) 和灰色富硅相 (图 4b、4e) 组成。其中, 富钨相在高温有氧环境中氧化形成耐高温等级高、低碳/氧扩散系数的氧化钨, 从而对 CBCF 起高温抗氧化保护作用; 富硅相在高温有氧环境中氧化形成耐中高温、低氧扩散系数和高辐射系数的氧化硅; 同时氧化硅高温下具有良好的流动特性, 能够对表面微孔和裂纹起到填充和弥合从而起到协同抗氧化作用; 如图 4a、4c 所示, 次表层为梯度过渡结构抗氧化层, 厚度 2~3 mm, 主要由钨、硅组成的陶瓷物相包裹碳纤维和大量孔隙组成, 且从上至下孔隙含量逐渐增大, 相反陶瓷含量逐渐减少。这种梯度过渡结构一方面主要起缓解因组分不同和结构差异导致的物理匹配和化学相容性作用, 另一方面能够通过陶瓷相优先氧化起到一定程度的氧化保护作用。图 5 为低密度碳材料本体及抗氧化涂层 XRD 图谱。可以看出, 经过陶瓷粉体高温原位反应后, 表面形成的富钨相包括 HfB_2 、 Hf_2Si 等, 形成的富硅相包括 SiC 和反应残余 Si 。

利用高温马弗炉对采用上述方法研制获得的耐高温低密度抗氧化碳纤维复合材料在 1700~1750 $^{\circ}\text{C}$ 高温有氧条件下的抗氧化性能进行分析与测试。如表 1 所示, 为具体试验参数和试验结果。

经过 1700 $^{\circ}\text{C}$ /600 s 氧化试验后, 模型质量略有增加, 增重速率为 $1.1 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$, 试验后试样整体外观保持较好, 各棱角处没有裂纹、崩塌和开裂现象, 表现出优异的抗氧化性能。图 6 为试样表面微观形貌

和 EDS 能谱分析。可以看出试验后试样表面由白色氧化钨颗粒 (图 6b、6d) 镶嵌于致密玻璃态氧化硅 (图 6b、6e) 组成。氧化钨熔点较高 ($\sim 2756 \text{ }^{\circ}\text{C}$), 同时具有较低的碳、氧扩散系数, 能够在高温、超高温环境下保持优异的抗冲刷性能和结构完整性; 在考核温度条件下, 氧化形成的氧化硅为具有较好流动特性的玻璃态氧化产物, 能够对表面的微裂纹和孔洞起到弥合和填充, 同时氧化硅的氧扩散系数较低, 也是比较理想的氧扩散阻挡层。另外, 由图 6c~6e 可以看出, 致密的氧化硅表面大量均匀分布的氧化硅微球, 初步分析是由于氧化过程中氧化硅向外挥发所致。具体是由于在低密度碳纤维复合材料内部存在较多的孔隙, 当表面形成致密氧化物薄膜后, 随着温度的升高, 内部气体膨胀导致氧分压升高, 一旦氧分压超过氧化膜表面环境压力后, 气态氧化物便会沿着内部孔隙通过表层氧化膜向外溢出从而形成气泡和残留氧化物微球, 如图 6c 所示。

为了进一步考察耐高温低密度抗氧化碳纤维复合材料的耐高温性能和抗氧化性能, 在高温马弗炉中进行了 1750 $^{\circ}\text{C}$ /300 s 抗氧化性能测试。试验后试样质量略有增重, 增重率为 $1.5 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$, 试样整体外观保持较好, 没有出现裂纹、崩塌和开裂现象, 表现出优异的抗氧化性能。图 7 为试验后表面微观形貌及 EDS 能谱分析。图 7a 可以看出, 在 1750 $^{\circ}\text{C}$ 高温氧化后试样表面比较致密, 与 1700 $^{\circ}\text{C}$ 试验后表面相比物相特征相近, 但表面明显粗糙。进一步分析可以发现粗糙结构为氧化钨颗粒聚集镶嵌于氧化硅之中。对氧化钨聚集区域进一步放大, 可以清晰观察类似于山岩喷发状结构, 如图 7b、7c 所示。这主要是在 1750 $^{\circ}\text{C}$ 高温氧化过程中, 试样表面形成大量的氧化钨和氧化硅, 且氧化硅在考核温度下为熔融态 (熔点约 1723 $^{\circ}\text{C}$), 且低密度碳材料内部孔隙较多, 在长时高温过程中

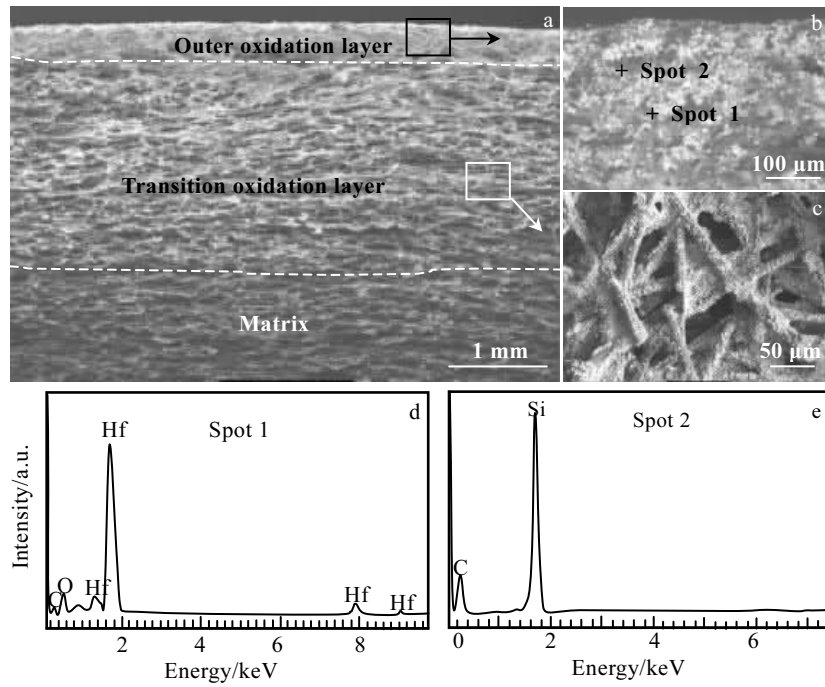


图 4 低密度碳纤维复合材料抗氧化涂层微观结构

Fig.4 SEM morphologies of as-prepared anti-oxidation coating on CBCF: (a) low magnification; (b, c) high magnification of the marked areas in Fig.4a; (d, e) EDS spectra corresponding to spot 1 and spot 2 in Fig.4b

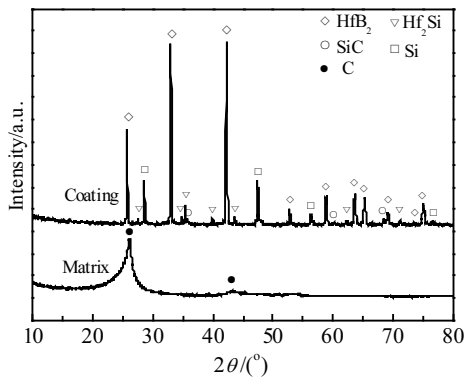


图 5 低密度碳纤维复合材料本体及其表面抗氧化涂层 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of the CBCF matrix and prepared coating

表 1 低密度碳纤维复合材料抗氧化性能

Table 1 Oxidation resistance of as-prepared CBCF

Sample	Temperature/ °C	Time/s	Mass ablation rate/ $\times 10^{-5} \text{g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$
1	1700	600	1.1
2	1750	300	1.5

内部会有气体溢出，因此氧化硅会在毛细作用下，沿着氧化钬颗粒富集区向试样表面迁移，在氧化钬周边区域形成液体流淌形状（图 7c），而随着内部氧分压的升高，氧化硅又会伴随着一部分向外溢出而形成球状液滴状（图 7d），进一步能谱分析表明氧化膜基底和表面球状液滴成分基本相同，硅氧原子比接近 1:2，这也与 1700 °C/600 s 氧化后表面氧化硅的耗散机制和气泡形成机理类似。

在表面微观形貌分析基础上，进一步对氧化后的截面结构演变规律进行了分析和研究。结果表明，在 1700 和 1750 °C 2 种温度下氧化层微观结构基本类似，试验后整体结构保持较好，内部没有出现由于快速升降温导致的分层或开裂现象。具体从外向内均由表面致密的氧化硅外层、相对致密的氧化硅/氧化钬次表层以及内部改性低密度碳材料层组成。图 8 为氧化后典型截面微观形貌照片。可以看出表层氧化硅层较致密（图 8b），厚度约 50 μm ，次表层为氧化硅与氧化钬混合层（图 8c），随着温度的升高和时间的延长，内部形成的氧化硅会在毛细作用的驱动下，逐渐在表层富集，而使得这两层厚度均会不同程度增加。由背散照片还可以清晰看出，长时间氧化后抗氧化涂层仍然是由外向内、表层致密陶瓷组分较大、内部陶瓷含量逐渐过渡的一种梯度式结构组成，且陶瓷组分

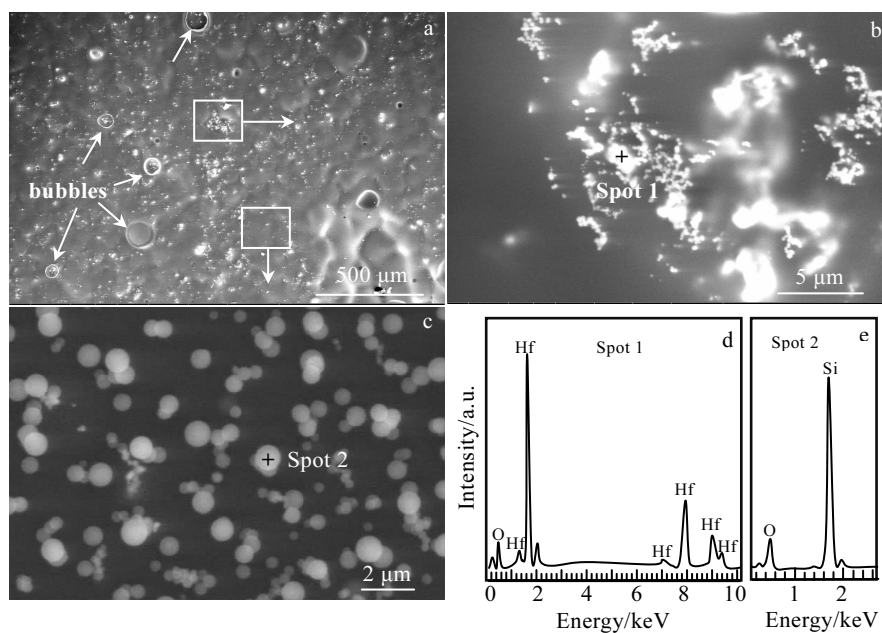


图 6 1700 °C 氧化 600 s 后表面微观形貌及 EDS 能谱

Fig.6 Surface SEM images (a~c) and EDS spectra corresponding to spot 1 and spot 2 (d, e) after oxidation at 1700 °C for 600 s

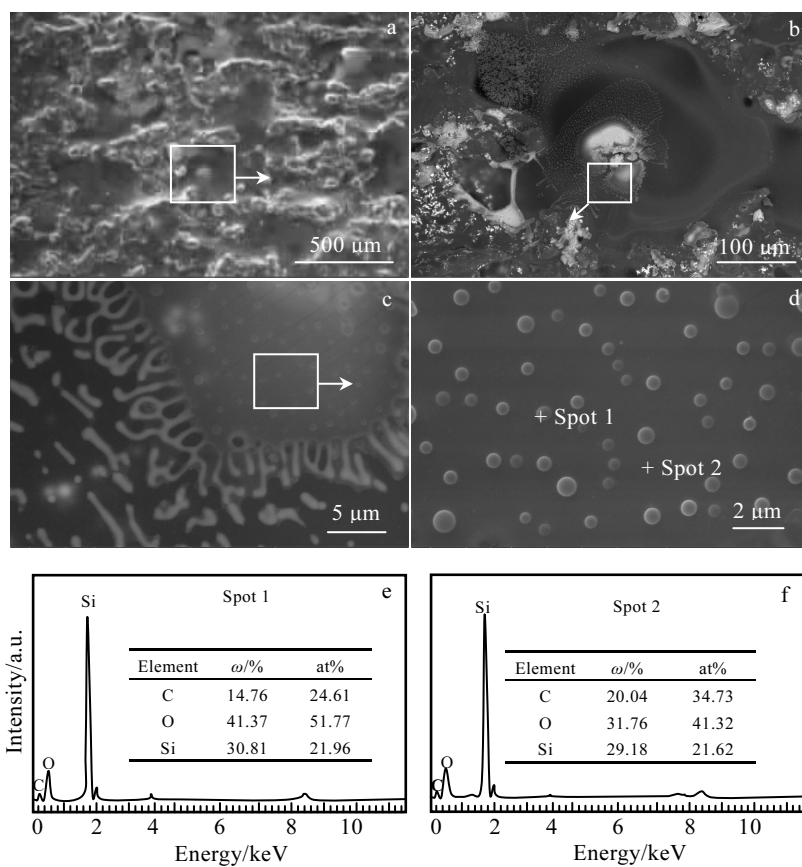


图 7 1750 °C 氧化 300 s 后表面微观形貌及 EDS 能谱分析

Fig.7 Surface SEM images (a~d) and EDS spectra of corresponding to spot 1 and spot 2 (e, f) after oxidation at 1750 °C for 300 s

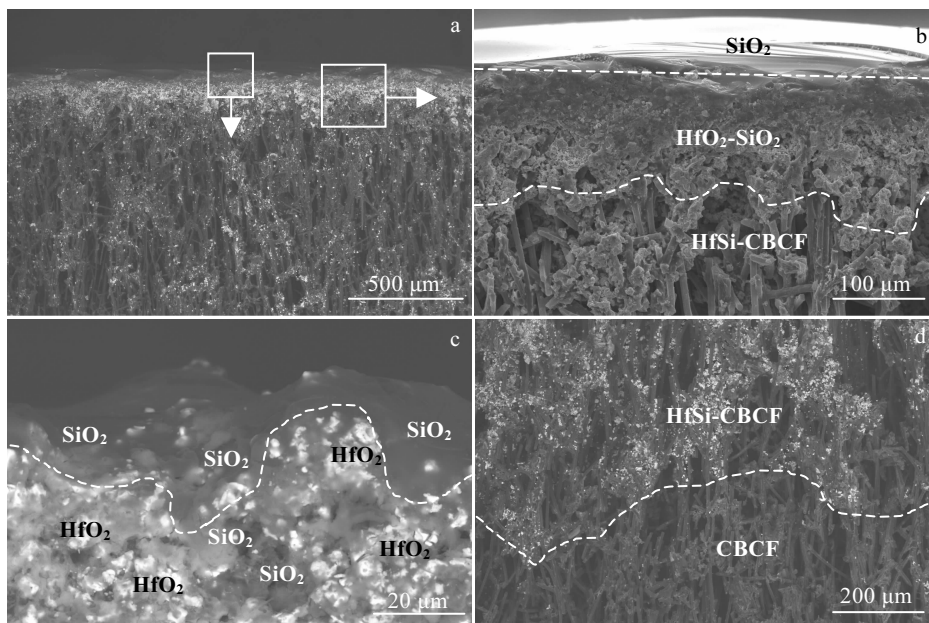


图 8 1700 °C 氧化 600 s 后截面微观形貌

Fig.8 Cross-section SEM images after oxidation at 1700 °C for 600 s: (a) low magnification; (b) dense layer of about 50 μm; (c) SiO₂ embedded with HfO₂ layer; (d) interface between the inner oxidation layer and the CBCF matrix

均均匀分布于纤维搭接交汇处，这种结构在保证材料抗氧化性能同时，能够很大程度缓解整体结构的热匹配性能。

综上所述，研制的耐高温低密度抗氧化碳纤维复合材料在 1700~1750 °C 考核条件下均具有优异的抗氧化性能。然而随着氧化温度的升高，内部氧分压增加，材料表面形成的玻璃态氧化产物更倾向于向外溢出。

3 结 论

1) 随着沉积时间的延长纤维表面界面层厚度逐渐增加，且材料力学性能逐步提高。当沉积时间为 210 h 时，界面层厚度可达 1000 nm，抗拉强度和压缩强度分别提升 275% 和 341%。

2) 为了提高材料抗氧化性能，设计并成功制备了一种双层抗氧化涂层体系，由表面致密抗氧化层和内部梯度过渡层组成，经过了 1700 °C/600 s、1750 °C/300 s 高温静态氧化试验考核，试验后质量略有增重，增重率为 $1.1 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ，表现出优异的抗氧化性能，表面形成致密氧化硅保护膜和氧化钬镶嵌氧化硅致密氧化膜是材料具有优异抗氧化性能的主要原因。

参考文献 References

[1] Fan Zhenxiang(范真祥), Cheng Haifeng(程海峰), Zhang Changrui(张长瑞) et al. *Materials Review*(材料导报)[J],

2005, 19(1): 13
 [2] Li Zhong Ping(李仲平). *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报)[J], 2011, 28(2): 1
 [3] Shi Keshun(史可顺). *Carbon Techniques*(炭素技术)[J], 1986(5): 21
 [4] Yang Je(杨杰), Sui Xurye(隋学叶), Liu Ruixiang(刘瑞祥) et al. *Advanced Ceramics*(现代技术陶瓷)[J], 2015(3): 27
 [5] Rafael J Z, Gerald S R, Yang J M. *J Mater Res*[J], 1993, 8(3): 501
 [6] Huang Dong, Zhang Mingyu, Huang Qizhong et al. *Corr Sci*[J], 2015, 98: 551
 [7] Tang Sufang, Deng J Y, Wang Shijun et al. *J Am Ceram Soc*[J], 2007, 90: 3320
 [8] Fu Qiangang, Zhuang Lei, Li Hejun et al. *J Alloy Compd*[J], 2015, 645: 206
 [9] Wang Zhen, Dong Shaoming, Zhang Xiangyu et al. *J Am Ceram Soc*[J], 2008, 91: 3434
 [10] Zhang Xinghong, Hu Ping, Han Jiecai et al. *Comp Sci Tech*[J], 2008, 68: 1718
 [11] Kiyohara Y, Maezawa M. *Japan Patent*, 206983[P]. 2001
 [12] Guan Chunlong(关春龙), Li Yao(李 垚), He Xiaodong(赫晓东). *Aerospace Materials & Technology* (宇航材料与工艺)[J], 2003, 33(6): 7
 [13] Xu Lin, Yang Wenbing, Fan Zhen et al. *Rsc Adv*[J], 2018,

- 8(34): 19171
- [14] Stewart D A, Leiser D B, Difiore R R. *US Patent*, 7767305B1[P]. 2008
- [15] Xu Baosheng, Zhou Shanbao, Hong Changqing *et al. Carbon*[J], 2016, 102: 487
- [16] Zhang Xinghong, Xu Baosheng, Hong Changqing *et al. RSC Adv*[J], 2014, 4: 6591
- [17] Xu Baosheng, He Rujie, Hong Changqing *et al. J Alloy Compd*[J], 2017, 702: 551
- [18] Niu Min, Wang Hongjie, Su Lei *et al. Ceram Int*[J], 2016, 42: 10 614
- [19] Niu Min, Wang Hongjie, Wen Jianbo *et al. RSC Adv*[J], 2015, 5: 52 347
- [20] Li Jian, Sha Jianjun, Dai Jixiang *et al. Carbon*[J], 2017, 118: 148
- [21] Shi Jianjun(师建军), Zhang Zhongbo(张宗波), Feng Zhihai(冯志海) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2018, 33(7): 728
- [22] Zhang Yao, Lu Zixing, Yang Zhenyu *et al. Carbon*[J], 2017, 116: 398
- [23] Xu Xianghong, Xu Baosheng, Hong Changqing *et al. Comp Part B*[J], 2016, 96: 305

High Temperature Oxidation Resistance of Low Density Carbon Bonded Carbon Fiber Composite

Xu Lin¹, Wang Shuhao², Cai Dongxu¹, Wu Kun¹, Li Xingchao¹, Li Tongqi¹, Feng Zhihai¹, Zhang Dahai¹

(1. Science and Technology on Advanced Functional Composite Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

(2. Military Office of Rocket Army in 211 Factory, Beijing 100076, China)

Abstract: Low density carbon bonded carbon fiber (CBCF) composites are thought to be attractive candidates for thermal insulation applications in aerospace due to their unique properties such as low density, high temperature stability and low thermal conductivity. In the present work, an anti-oxidation low density carbon bonded carbon fiber composite was designed and fabricated for high temperature application. Firstly, PyC coating was deposited uniformly on the surface of carbon fibers to improve the mechanical properties of CBCF through CVI process. After deposited for 210 h, the tensile strength and pressure strength in thickness are increased by 275% and 341%, respectively. Then, a dual-layer coating was designed and prepared to improve the oxidation resistance of CBCF. High temperature oxidation properties at different temperatures were tested by a high temperature muffle furnace in air. The results show that the as-prepared oxidation coating can protect composites effectively under high temperature oxidation conditions. After oxidation at 1700~1750 °C for 300~360 s, the mass ablation rates are about $1.1 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$. The formation of a dense glass layer of SiO₂ or SiO₂ embedded with HfO₂ is responsible for the good ablation resistant.

Key words: low density carbon bonded carbon fiber composites; high temperature anti-oxidation coating; oxidation property

Corresponding author: Xu Lin, Ph. D., Professor, Science and Technology on Advanced Functional Composite Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, P. R. China, Tel: 0086-10-68384878, E-mail: xulinhit@126.com