

# C/C 复合材料微波水热浸渍 $H_3PO_4$ 改性研究

弭群, 曹丽云, 黄剑锋

(陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021)

**摘要:** 以磷酸为填充液与改性剂, 采用微波水热法对碳/碳 (C/C) 复合材料进行了抗氧化改性。主要研究了微波水热反应温度、时间对改性 C/C 复合材料的结构及抗氧化性能的影响。研究表明: 浸渍磷酸后材料抗氧化性能得到明显改善, 微波水热改性是提高 C/C 复合材料抗氧化性能的一种有效途径; 复合材料的抗氧化性能在 120 ~ 210°C 的水热改性范围内随着温度的升高而提高; 经 4h 水热处理后材料的抗氧化性能达最佳; 在 210°C /4h 微波水热处理后的 C/C 复合材料在 700°C 的空气气氛中氧化 10h 后的质量损失为 9.47%, 相对未改性的 C/C 复合材料抗氧化效果明显增加。

**关键词:** 碳/碳复合材料; 微波水热法; 抗氧化; 改性

**DOI:** 10.3969/j.issn.1005-5053.2010.4.014

**中图分类号:** TB332

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-5053(2010)04-0070-05

碳/碳复合材料 (简称 C/C 复合材料) 是目前世界上先进复合材料领域的研究热点, 它具有一系列的优点, 如质量轻、耐高温、吸收能量大、摩擦性能好等, 因而在航空、航天及许多民用领域得到广泛应用。C/C 复合材料最引人注目的应用是航天飞机的抗氧化 C/C 鼻锥帽和机翼前缘, 用量最大的 C/C 复合材料产品是超音速飞机的刹车片。C/C 复合材料的发展也和航空航天技术所提出的苛刻要求紧密相关, 近十年来, C/C 复合材料的研究进入了提高性能和扩大应用的阶段。

C/C 复合材料在使用中的一个严重不足是氧化侵蚀, 在空气中 C/C 复合材料在 400°C 左右即开始氧化, 随着使用温度的升高, 性能受到严重影响<sup>[1-3]</sup>。有研究指出, C/C 复合材料的氧化失重率为 1% 时, 强度大约损失 10%<sup>[4]</sup>。因此, C/C 复合材料的抗氧化研究是目前的关键问题。大量研究表明, 表面涂层和基体改性是改善 C/C 复合材料氧化的有效途径。基体改性的方法主要有浸渍法、添加剂法和基体置换法<sup>[5]</sup>, 原料大多为磷酸盐、硼酸

盐或者引入如硼、硅、钛、锆等元素的碳化物、氮化物、氧化物, 可以在低温阶段对材料本身进行有效保护<sup>[6-10]</sup>。单纯以磷酸为原料对 C/C 复合材料的基体进行改性的文献鲜有报道, 由此本研究探索性地采用一种新颖的微波水热浸渍磷酸的方法对 C/C 复合材料进行了改性, 主要研究了微波水热处理温度、时间对 C/C 复合材料结构和抗氧化性能的影响, 取得了一定的效果。

## 1 实验

### 1.1 试样的制备

实验采用等温化学气相渗透 (CVI) 法制备的 2D-C/C 复合材料, 密度 1.70g/cm<sup>3</sup>。将试样切成 8mm × 8mm × 3mm 块状, 依次用 240、600、800、1000、1200 目的 SiC 砂纸打磨试样, 并磨平棱角, 接着分别用乙醇和蒸馏水在超声波清洗器中清洗试样, 最后置于烘箱中在 120°C 下烘 2h 取出样品备用。

### 1.2 溶液的配制及微波水热改性处理

取一定量的磷酸 (85%, 质量分数) 溶液加入水热反应釜中, 控制填充比为 67%。然后将打磨过的 C/C 复合材料放入水热釜中, 使其浸渍其中, 拧紧反应釜, 放入微波消解仪中, 设定程序升温到预定温度开始保温。待保温结束后, 将水热釜从微波消解仪中取出, 自然冷却至室温。然后从釜中取出样品, 用乙醇清洗其表面。最后置于马弗炉中 300°C 保温

收稿日期: 2009-09-13; 修订日期: 2009-11-03

基金项目: 国家自然科学基金 (50772063); 教育部博士点基金 (20070708001); 教育部 "新世纪优秀人才支持计划" 基金 (NBCT-06-0893); 陕西省自然科学基金 (SJ08-ZT05) 和陕西科技大学研究生创新基金资助

作者简介: 弭群 (1986-), 女, 硕士研究生, 主要从事 C/C 复合材料基体改性研究, (E-mail) m\_q\_fighte@163.com

通讯作者: 曹丽云, (E-mail) cly408@163.com.

10h 得到改性后的 C/C 复合材料。

### 1.3 氧化测试

在 SC 炉中进行等温氧化实验, 氧化温度为  $700^\circ\text{C}$ , 每隔一定时间取出样品称量, 称量用精度为  $0.1\text{mg}$  的电子天平。氧化失重率用公式 (1) 计算得到,

$$\Delta W\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中:  $m_0$  为抗氧化测试前试样的质量;  $m_1$  是抗氧化测试后试样的质量;  $\Delta W\%$  是试样的氧化失重率。

### 1.4 改性试样的表征

采用 D/max2200pc 型 X-射线衍射仪, JSM-6390 型扫描电子显微镜和能量色散谱仪分别对改性试样的表面物相、微观结构和微区化学组成进行表征。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 改性试样表面 XRD 分析

图 1 是不同微波水热温度改性的 C/C 试样表面 XRD 图谱。从图中可以看出, 在一定时间内经过不同微波水热温度的磷酸改性处理, 试样表面均有  $HPO_3$  物质生成。但衍射峰较弱, 说明其结晶程度较差。其中水热处理温度为  $180^\circ\text{C}$  时较  $150^\circ\text{C}$  时试样表面生成的  $HPO_3$  相衍射峰强, 然而随着温度继续升高到  $210^\circ\text{C}$ ,  $HPO_3$  相的衍射峰强度逐渐降低。这可能是由于温度的升高,  $HPO_3$  晶体的晶粒部分熔融, 导致晶粒尺寸变小, 亦或  $HPO_3$  晶体结晶面数量的减少, 从而导致衍射峰减弱。

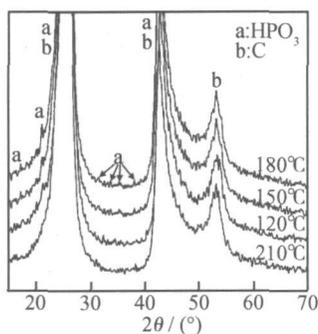


图 1 不同微波水热温度下改性后试样表面的 XRD 图谱

Fig 1 Surface XRD patterns of the modified composites treated at different microwave hydrothermal temperatures

### 2.2 微波水热温度对 C/C 复合材料的显微结构的影响

图 2 是试样在不同温度下微波水热处理 4h 后表面 SEM 形貌及 EDS 能谱分析。从图中可以看出, 当水热温度为  $120^\circ\text{C}$  时, 改性后的试样表面被一

层薄物质覆盖, 随着温度的升高至  $150^\circ\text{C}$ , 表面的薄物质分散的更均匀, 试样表面小的孔隙已被填充, 但仍存在大的缺陷。改性温度升至  $180^\circ\text{C}$  时, 表面孔隙和裂纹等缺陷明显减少, 至  $210^\circ\text{C}$  时, 试样表面被一层物质完全填充。根据 EDS 能谱分析 (图 2e, f) 可知, 表面物质主要由 C, O 和 P 元素组成, 根据 XRD 和王妮娜等人<sup>[11]</sup> 研究结果, 表层物质应该为  $HPO_3$ , 其形成可能是在微波水热条件下发生了如式 (2) 所示的反应所导致的。



从图 2e, f 还可以发现, 在碳纤维与碳基体界面结合处, P 和 O 元素的含量较高, 说明在微波水热条件下,  $HPO_3$  主要集中在纤维与基体界面的孔隙处, 这有利于提高材料的抗氧化性能。

### 2.3 微波水热温度对 C/C 复合材料的抗氧化性能的影响

图 3 是改性试样在  $700^\circ\text{C}$  的恒温氧化曲线。从图中可以看出, 未经过改性的 C/C 复合材料氧化失重与氧化时间呈线性关系, 在  $700^\circ\text{C}$  的空气气氛中经过 10h 氧化后, 其氧化质量损失为 44.96%。经过微波水热改性后材料的抗氧化性能明显提高, 且在研究的水热改性温度范围内 ( $120 \sim 210^\circ\text{C}$ ), 随着温度的升高, 抗氧化性能逐渐提高。这是由于温度的升高, 水热釜中的压力也会随之增大, 在相对高的温度和压力作用下,  $HPO_3$  物质渗透到试样内部空隙的量会增多, 浸渍效果好, 进而抗氧化性能改善。在  $210^\circ\text{C}$  水热改性处理 4h 的 C/C 复合材料在  $700^\circ\text{C}$  空气气氛中氧化 10h 后的质量损失为 9.47%, 相对未改性的 C/C 复合材料抗氧化效果增加了四倍。

### 2.4 微波水热时间对 C/C 复合材料的抗氧化性能的影响

图 4 为试样在  $180^\circ\text{C}$  下不同时间微波水热改性处理的 C/C 复合材料  $700^\circ\text{C}$  氧化后表面 SEM 形貌。从图中可以看出, 水热处理时间对 C/C 复合材料的抗氧化性能有很大影响。图 5 为试样在  $180^\circ\text{C}$  下不同时间水热改性处理的 C/C 复合材料在  $700^\circ\text{C}$  的恒温氧化曲线。结合两图可以看出, 水热处理时间对 C/C 复合材料抗氧化性能的影响可以划为两个阶段, 水热处理时间较短时, 即 3h 之内, 试样氧化失重速率较大, 试样氧化后表面出现较明显的氧化孔隙 (图 4a, b, c), 且随着水热处理时间的减少, 此现象越来越明显, 即抗氧化性能下降。这是由于水热处理时间较短时, 在温度和压力作用下渗透到试样内部的  $HPO_3$  量较少, 只能填充 C/C 复合材料的表面和内部的部分空隙。继续增加水热处理时间 ( $3 \sim$

5h), 将会有更多的  $HPO_3$  渗透到试样内部。与此同时, 有部分转化为玻璃态均匀的分散在 C/C 复合材料表面, 这为氧气进入材料内部起到屏障作用, 试样

抗氧化性能得到明显好转。由图 4d e 可以看出试样表面的氧化孔隙和缺陷明显减少, 氧化程度也明显降低。

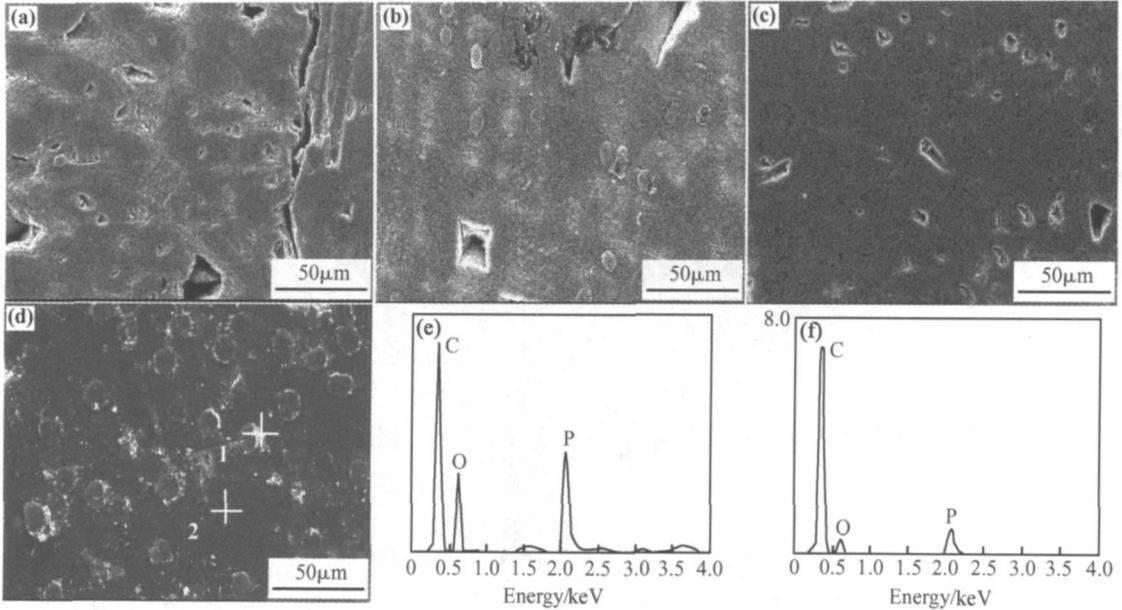


图 2 不同温度改性试样表面 SEM 形貌及 EDS 能谱分析

Fig. 2 Surface SEM images and EDS analyses of the modified composites treated at different temperatures (a) 120°C; (b) 150°C; (c) 180°C; (d) 210°C; (e) (f) Spot 1 and Spot 2 EDS analyses of (d)

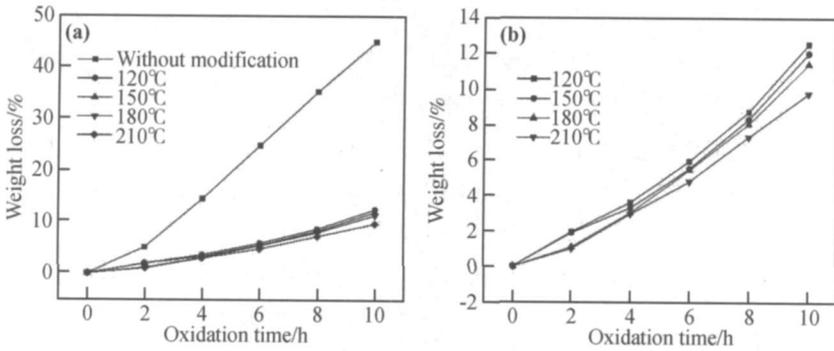


图 3 不同水热温度下改性 C/C 试样在 700°C 的恒温氧化曲线

Fig. 3 Isothermal oxidation curves of the C/C composites modified at different hydrothermal temperatures at 700°C

由图 5 得知, 4h 或 5h 水热处理试样的抗氧化性能差别不大, 这可能是由微波水热自身特点造成的。微波水热利用极性分子物质会吸收微波而加热, 如: 水、酸等。它们的分子具有永久偶极矩 (即分子的正负电荷的中心不重合), 极性分子在微波场中随着微波的频率而快速变换取向, 来回转动, 与周围分子相互碰撞摩擦, 使分子间相互碰撞摩擦, 吸收了微波的能量而使温度升高。同时, 试液中的带电粒子 (离子、水合离子等) 在交变的电磁场中, 受电场力的作用而来回迁移运动, 也会与临近分子撞

击, 使得试样温度升高。正是这种极性分子和带电粒子在交变的电磁场中的来回相互碰撞摩擦的迁移运动导致了 C/C 复合材料表面及内部的  $HPO_3$  物质不断地渗透与脱附, 这是一个可逆的过程。水热处理 4h 后,  $HPO_3$  物质在试样表面及内部孔隙中的渗透达到饱和, 此可逆过程也达到基本的平衡。在渗透达到饱和的基础上, 继续延长水热时间, 对 C/C 复合材料的抗氧化性能改变不大, 即水热处理 4h 或 5h 后, 材料的抗氧化性能差别不大。

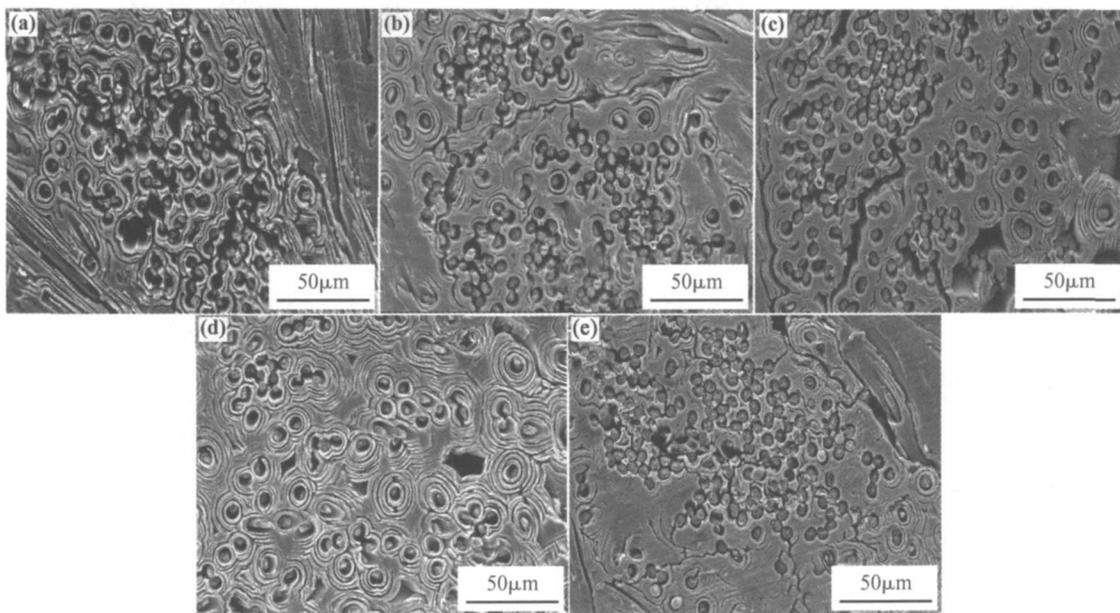


图 4 不同时间微波水热改性处理的 C/C 复合材料在 700°C 氧化后表面 SEM 形貌

Fig 4 Surface SEM images of the C/C composites modified at different microwave hydrothermal time after oxidation at 700°C (a) 1h (b) 2h (c) 3h (d) 4h (e) 5h

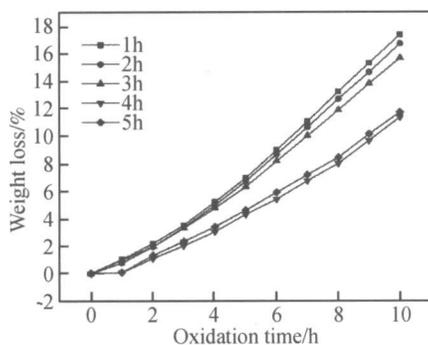


图 5 不同时间微波水热改性处理的 C/C 复合材料在 700°C 的恒温氧化曲线

Fig 5 Isothermal oxidation curves at 700°C for the C/C composites modified at different microwave hydrothermal time

### 3 结论

(1) 微波水热改性技术是提高 C/C 复合材料抗氧化性能的一种有效途径。C/C 复合材料经过以磷酸为介质的微波水热改性后, 其抗氧化性能得到明显改善。经过微波水热改性后 C/C 复合材料表面和缺陷被一层  $HPO_3$  所覆盖与填充, 且  $HPO_3$  更集中于基体与纤维的界面结合处。

(2) 在 120~210°C 的水热改性范围内, 随着温度的升高, C/C 复合材料的抗氧化性能逐渐提高; 在

1~5h 的水热处理范围内, 4h 水热处理后材料的抗氧化性能最佳。C/C 复合材料在 210°C /4h 微波水热处理后在 700°C 的空气气氛中氧化 10h 后失重为 9.47%, 相对未改性的 C/C 复合材料抗氧化效果增加了四倍。

### 参考文献:

- [1] SEKIQAWA T, OGURIK, MHO K, *et al*. Endurance test of oxidation-resistant CVD-SiC coating on C/C composites for space vehicle [J]. Materials Transactions, 2001, 42 (5): 825-828.
- [2] 陈洪, 张振海, 邹继荣, 等. 飞机炭刹车盘抗氧化性能的研究 [J]. 新型炭材料, 2000, 15(4): 68-70.
- [3] 杨尊社, 卢刚认, 刘航. 航空刹车用炭炭复合材料的抗氧化研究 [J]. 新型炭材料, 1999, 14(3): 53-57.
- [4] 罗瑞盈, 杨峥. 炭/炭复合材料研究新进展 [J]. 炭素技术, 1997, (3): 36-40.
- [5] 杨星, 崔红, 闫联生. C/C 复合材料基体改性研究现状 [J]. 材料导报, 2007, 21(7): 24-29.
- [6] SOGABE T, OKADA O, KURODA K. Improvement in properties and oxidation resistance of carbon materials by boron oxide impregnation [J]. Carbon, 1997, 1(35): 67-72.
- [7] OHTAN I S, SATO Y, WAMOTO N, *et al*. Influence of boron ion implantation on the oxidation behavior of CVD-SiC coated carbon-carbon composites [J]. Carbon, 2000, 38(4): 501-507.

- [ 8 ] ZHU Y C, OHTANI S, SATO Y, *et al*. The improvement in oxidation resistance of CVD-SiC coated C/C composites by silicon infiltration pretreatment [ J ]. *Carbon*, 1998, 36 ( 7~ 8 ): 929- 935.
- [ 9 ] 朱小旗, 杨峥, 康沫狂, 等. 基体改性 C/C 复合材料抗氧化影响规律探析 [ J ]. *复合材料学报*, 1994, 11( 2 ): 107- 111.
- [ 10 ] LU W M, CHUNG D D L. Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation [ J ]. *Carbon*, 2002, 40( 8 ): 1249- 1254.
- [ 11 ] 王妮娜, 黄剑锋, 曹丽云, 等. 硅溶胶水热处理及添加 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉改性碳-碳复合材料的抗氧化性能 [ J ]. *硅酸盐学报*, 2008, 36( 11 ): 73- 77.

## Modification Research of C/C Composites with Microwave Hydrothermal Method by Impregnating in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Solution

MI Qun, CAO Liyun, HUANG Jian-feng

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract** Carbon/carbon (C/C) composite was modified by a novel microwave hydrothermal treatment method using phosphoric acid solution as filling solution and modifier. The influences of microwave hydrothermal treatment temperature and time on the microstructure and oxidation resistance of the as-modified C/C composites were particularly investigated. Results show that the anti-oxidation of the material modified in phosphoric acid improves obviously. Microwave hydrothermal treatment is an effective process to improve the oxidation resistance of the C/C composites. The anti-oxidation property of the composites improves with increasing hydrothermal treatment temperature at the temperature range of 120~ 210°C. The oxidation resistance of the material is best after four hours hydrothermal treatment. The mass loss of the modified C/C composites is 9.47% after oxidation at 700°C in air for 10h, which is much lower than the non-modified C/C composites.

**Key words** C/C composites; microwave hydrothermal; anti-oxidation; modification