

# 低密度碳粘接碳纤维复合材料(CBCF)抗氧化改性研究

师建军<sup>1</sup>, 张宗波<sup>2</sup>, 冯志海<sup>1</sup>, 张大海<sup>1</sup>, 王筠<sup>1</sup>, 徐彩虹<sup>2</sup>

(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. 中国科学院 化学研究所, 北京 100190)

**摘要:** 以全氢聚硅氮烷(PHPS)为原料, 采用浸渍-热转化方法, 在低密度碳粘接碳纤维复合材料(CBCF)中短切碳纤维表面成功包覆硅氧氮(SiON)涂层。采用扫描电子显微镜(SEM)、能量色散 X 射线光谱(EDS)等分析测试手段对碳纤维表面的 SiON 涂层进行了形貌和物相分析, 结果表明: 涂层主要由 Si、O、N 元素组成, 在 PHPS 浓度为 3wt% 和 5wt% 条件下制备的涂层均匀、致密, 随着 PHPS 浓度的提高, 涂层厚度增加, 但易发生结块。当 PHPS 浓度为 10wt% 和 20wt% 时, 制备的 SiON 涂层出现结块并且存在裂纹。采用热重分析和等温氧化实验对纯 CBCF 和 SiON 涂层改性的 CBCF 复合材料抗氧化性能进行考核, 结果显示碳纤维表面包覆 SiON 涂层能够显著提高 CBCF 复合材料的抗氧化性, 随着 PHPS 浓度增大, 低密度 CBCF 复合材料抗氧化性能显著提高。

**关键词:** 全氢聚硅氮烷; 碳粘接碳纤维复合材料; 浸渍-热转化法; SiON 涂层; 抗氧化

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Modification of Oxidation Resistance for Low Density Carbon-bonded Carbon Fiber (CBCF) Composite

SHI Jian-Jun<sup>1</sup>, ZHANG Zong-Bo<sup>2</sup>, FENG Zhi-Hai<sup>1</sup>, ZHANG Da-Hai<sup>1</sup>, WANG Yun<sup>1</sup>, XU Cai-Hong<sup>2</sup>

(1. Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China; 2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Perhydropolysilazane (PHPS) derived SiON coatings were deposited on surface of chopped carbon fiber in carbon-bonded carbon fiber (CBCF) composite by precursor infiltration-thermal (PIT) conversion method. Morphology and elemental analysis of SiON coating were investigated by SEM and EDS. The results show that the coatings are uniform, dense and mainly composed of Si, O and N elements. Meanwhile, the coating gets thicker with the increasing concentration of PHPS, but tends to agglomerate in the opening pores, especially when the concentration of PHPS reaches 10wt% and 20wt%, obvious agglomeration emerges in the opening pores. Meanwhile, cracks appear in the coating on the carbon fibre surface. Finally, oxidation resistance of CBCF composites treated by SiON coating was studied by TGA analysis and isothermal oxidation assessment. The results show that SiON coatings deposited on the carbon fiber surface in CBCF composite can remarkably enhance the oxidation resistance of CBCF, and the oxidation resistance increases with the increasing concentration of PHPS.

**Key words:** perhydropolysilazane; carbon-bonded carbon fiber (CBCF); precursor infiltration thermal conversion (PIT); SiON coating; oxidation resistance

收稿日期: 2017-09-18; 收到修改稿日期: 2017-11-14

基金项目: 国家重点基础研究与发展计划项目(973 计划, 2015CB655200); 国家自然科学基金(51702076)

National Basic Research Program of China (973 Program, 2015CB655200); National Natural Science Foundation of China (51702076)

作者简介: 师建军(1984-), 男, 高级工程师. E-mail: shijj2016@yeah.net

通讯作者: 冯志海, 研究员. E-mail: fengzh2006@sina.com; 张宗波, 副研究员. E-mail: zongbo@iccas.ac.cn

低密度碳粘接碳纤维复合材料(CBCF)是由长度在 0.2~2 mm 之间的短切碳纤维搭构粘接而成的超轻质碳/碳复合材料, 密度在 0.15~0.35 g/cm<sup>3</sup> 之间, 具有高孔隙率和低热导率的特点, 常被用于无氧环境下超高温隔热材料( $\geq 2000^{\circ}\text{C}$ ), 在航天航空、核工业等领域有着广泛应用<sup>[1-6]</sup>。到目前为止, 航天飞行器最先进的热防护材料 PICA 和 TUFROC 的超轻质纤维质骨架均使用 CBCF 低密度碳/碳复合材料作为增强体<sup>[7-10]</sup>。然而, 由于碳纤维本身高温抗氧化性能较差, 有氧气氛下 400 $^{\circ}\text{C}$  以上就会出现明显失重, 强度也急剧下降<sup>[11-16]</sup>。对高孔隙率 CBCF 复合材料而言, 高温抗氧化性尤其不足, 这严重制约其在航天飞行器热防护系统的应用。

近年来, 针对 CBCF 复合材料抗氧化性不足的问题, 研究人员进行了大量的抗氧化和增强改性研究, 通过在 CBCF 复合材料的碳纤维表面引入一层抗氧化陶瓷涂层, 可以明显改善 CBCF 的抗氧化性和力学强度, 同时保留材料的低密度和低热导率的特征<sup>[17-24]</sup>。NASA 利用小分子有机硅氧烷对 CBCF 碳纤维表面进行抗氧化保护, 然后在 CBCF 表面制备了耐高温高反射率陶瓷涂层, 制备出先进 TUFROC 可重复使用超轻质热防护材料, 成功应用于 X-37B 飞行器中<sup>[25-26]</sup>。全氢聚硅氮烷(PHPS)是一种由  $-(\text{SiH}_2\text{NH})-$  重复结构单元构成的无机聚合物, 具有溶解性好、固化条件温和、固化方式灵活和无需高温裂解等优点<sup>[27-31]</sup>。在较低温度下 PHPS 便可以固化, 固化过程中大量的反应性基团 Si-H、Si-N 发生水解缩合, 生成中间产物  $-\text{Si}(\text{OH})_3$ , 最终在基体表面形成一层致密的 SiON 涂层, 同时释放出小分子气体  $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$ <sup>[27-28, 32-33]</sup>。PHPS 转化过程中仅有小分子的释放, 体积变化小, 不容易产生缺陷。此外,

PHPS 结构中含有的反应性基团 Si-H 和 N-H, 在纤维和基体表面具有优异的附着特性, 形成的涂层不易脱落。因此, 通过 PHPS 转化法制备无机涂层具有陶瓷化条件温和、界面易控制和可灵活调节的特点, 是一种有前途的无机陶瓷涂层材料, 近年来越来越引起人们的重视。

本工作以航天飞行器可重复使用轻质热防护材料为应用对象, 针对高孔隙率 CBCF 纤维质骨架抗氧化性不足的缺点, 采用 PHPS 前驱体浸渍-热转化(PIT)的方法, 在 CBCF 碳纤维表面原位制备 SiON 涂层, 研究 SiON 涂层对高孔隙率 CBCF 复合材料抗氧化性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

三维低密度碳粘接碳纤维复合材料(CBCF), 实验室自制, 由短切黏胶基碳纤维粘接而成, 在惰性气氛下经 2000 $^{\circ}\text{C}$  高温处理 2 h, 密度为 0.22 g/cm<sup>3</sup>, 碳纤维平均直径为 10.00  $\mu\text{m}$ , 切割成体积为 2 cm $\times$  2 cm $\times$  2 cm 的立方体小块用于实验, 图 1 为 CBCF 材料的光学和 SEM 照片。全氢聚硅氮烷(PHPS)分子式为  $-(\text{SiH}_2\text{NH})_n-$ , 中国科学院化学研究所提供<sup>[32]</sup>, 无色透明粘稠状液体, 密度为 1.21 g/cm<sup>3</sup>, 数均分子量( $M_n$ )为 988, 分子量分布指数为 3.39。正丁醚, 化学纯, 萨恩化学技术有限公司。

### 1.2 实验方法

配制质量浓度为 3%、5%、10% 和 20% 的 PHPS 正丁醚溶液。将切割好的 CBCF 立方体放入 PHPS 溶液中浸渍, 然后干燥去除溶剂, 并加热至 100 $^{\circ}\text{C}$  恒温 1 h, 交联固化。对应试样的编号依次为 PHPS3、

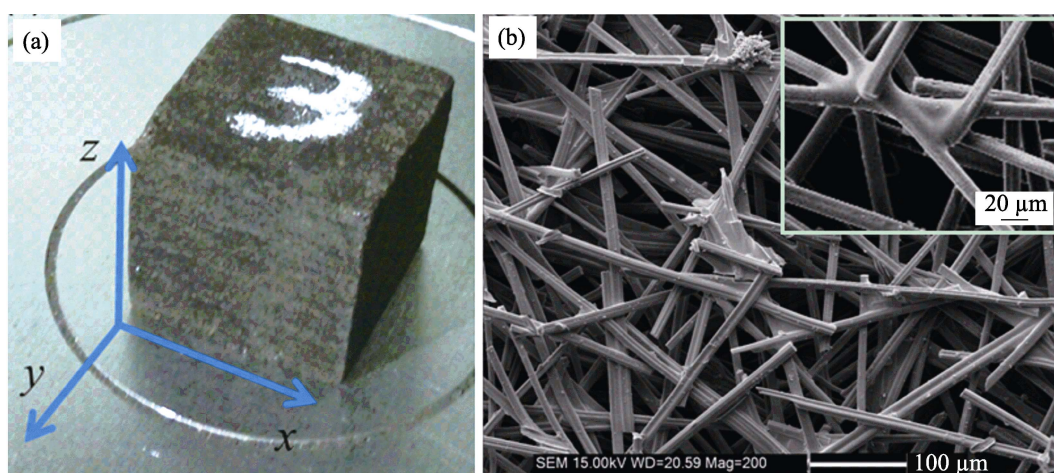


图 1 高孔隙率碳粘接碳纤维复合材料(CBCF)外观照片(a)和 SEM 照片(b)

Fig. 1 Optical picture (a) and SEM micrograph (b) of high porosity carbon-bonded carbon fiber (CBCF) composite

PHPS5、PHPS10 和 PHPS20。

### 1.3 测试与表征

采用 Bruker 公司的 Tensor-27 型傅里叶红外光谱仪和能量色散 X 射线光谱仪(EDS)分析涂层的组成, 估算涂层的元素组成; 采用 ESCALab220i-XL 型( $Al-K\alpha$  为辐射源)X 射线光电子能谱仪(XPS)对涂层表面元素进行分析; 采用场发射扫描电镜 S-4800 型对涂层包覆的 CBCF 进行微观形貌分析, 并测量有涂层包覆的碳纤维直径, 计算涂层厚度。采用日本理学 Rigaku D/MAX 2500 衍射仪(以  $Cu-K\alpha$  为辐射源)对试样进行微观相结构分析。采用日本精工公司生产的 SII EXSTAR 6300 型热重分析仪对样品进行热失重分析(TGA), 测试条件为: 空气气氛, 升温速率为  $10^\circ C/min$ , 测试温度范围为  $40\sim 1000^\circ C$ 。在马弗炉中进行等温抗氧化性能测试。测试条件为: 空气气氛, 升温速率为  $10^\circ C/min$ , 测试温度范围为  $40\sim 1000^\circ C$ , 分别在  $470$ 、 $520$ 、 $570$ 、 $620$ 、 $800$  和  $1000^\circ C$  进行等温抗氧化性能评价, 待炉膛温度达到设定温度后迅速将样品放入, 稳定至设定温度后保温 15 min, 然后再迅速取出样品, 待冷却至室温时, 用高精度分析天平进行称重(灵敏度为  $\pm 0.1$  mg), 计算样品质量保留率。

## 2 结果与分析

### 2.1 SiON 涂层的制备

全氢聚硅氮烷(PHPS)是一种主链为 Si-N 键, 侧基全部被 H 原子饱和的无机聚合物。高反应活性的 Si-H 和 N-H 键在空气环境中容易与氧气和水发生反应生成以 Si、O、N 为主要组成的无机涂层, 转化过程主要涉及的反应为 Si-NH-Si 的水解和 Si-H 的氧化缩合, 如图 2 所示。

PHPS 固化转化涂层的过程包括氧原子(O)的进入, 氮原子(N)和氢原子(H)的逸出, 反应总体上表现为增重过程。在空气气氛下, PHPS 增重达到 3% 以上, 而在  $N_2$  气氛下陶瓷产率只有不到 75%<sup>[33]</sup>。因此, 在空气气氛下由 PHPS 制备的 SiON 涂层致密, 不易出现裂纹、气孔等缺陷。

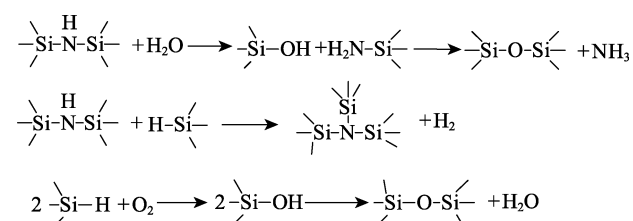


图 2 PHPS 前驱体在空气中的转化过程

Fig. 2 Conversion process of PHPS precursor in air

图 3 为 PHPS 固化前后的红外谱图, 固化前后 Si-N-Si 不对称伸缩振动峰( $820\sim 1020\text{ cm}^{-1}$ )变化不明显; Si-H 弯曲振动峰( $2160\text{ cm}^{-1}$ )、N-H 伸缩振动峰和弯曲振动峰( $3400$  及  $1260\text{ cm}^{-1}$ )强度明显减弱, 而在  $1130$  和  $920\text{ cm}^{-1}$  处出现新的 Si-O-Si 特征峰,  $1130\text{ cm}^{-1}$  对应于 Si-O-Si 的伸缩振动峰,  $920\text{ cm}^{-1}$  为 Si-OH 中的 Si-O 键的变形振动峰。FT-IR 表征结果表明: PHPS 在 CBCF 中的碳纤维表面形成了主要由 Si-N、Si-O 键组成的无机涂层。

采用能量色散 X 射线光谱仪(EDS)对 PHPS 浸渍的 CBCF 试样进行元素分析, 得到图 4 所示的 EDS 光谱分析曲线, 从图中可以看出, 与纯 CBCF 试样相比, 有 SiON 涂层的 CBCF 中碳纤维表面的 O、Si 元素含量显著增加, N 元素变化不明显, 涂层主要由 Si、O、N 元素组成, 这与 FT-IR 谱图测试结果相吻合, 但各元素原子数比例不能准确确定(如表 1), 可以把涂层看成化学组成近似的 SiON 硅氧氮陶瓷涂层。

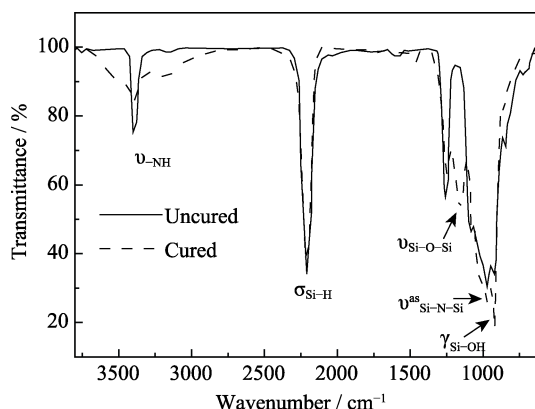


图 3 未固化和  $100^\circ C$  固化 1 h 后 PHPS 涂层的红外谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of PHPS uncured and cured at  $100^\circ C$  for 1 h

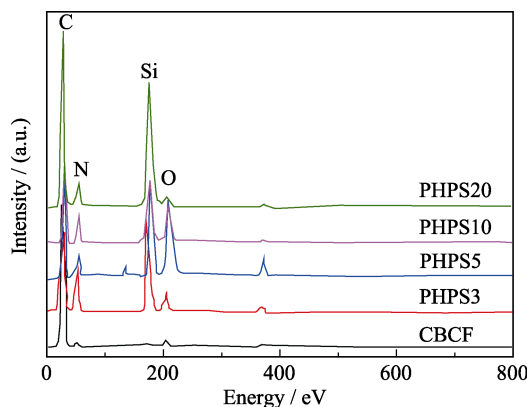


图 4 不同 PHPS 浓度下制备 SiON 涂层的 EDS 图谱

Fig. 4 EDS spectra of SiON coatings prepared at different PHPS concentrations

表 1 CBCF 中碳纤维表面各元素含量  
Table 1 Contents of elements on the surface of uncoated and coated carbon fiber

Samples	Contents of elements/wt%(at%)			
	Si	O	N	C
CBCF	0.72(0.32)	5.76(4.41)	0.73(0.64)	92.79(94.64)
PHPS3	13.65(6.47)	5.81(4.83)	2.97(2.82)	77.56(85.88)
PHPS5	13.76(6.64)	13.15(11.14)	1.67(1.62)	71.41(80.60)
PHPS10	13.51(6.41)	6.56(5.45)	2.59(2.46)	77.34(85.65)
PHPS20	13.72(6.65)	5.71(4.78)	2.51(2.43)	78.06(86.15)

从表 1 可以看出, CBCF 中碳纤维自身含有少量的 Si、O、N, 主要来自于黏胶基碳纤维含有的少量杂质。与纯 CBCF 相比, 包覆 SiON 涂层的 CBCF 中碳纤维表面的 C 元素相对含量减小, 说明碳纤维表层覆盖有陶瓷涂层, 裸露的碳原子减少。由前面分析可知, PHPS 前驱体在固化过程中主要发生 Si-NH-Si 的水解和 Si-H 的氧化缩合, Si 原子结合 O 原子形成硅氧化合物, N 原子结合 H 原子释放出 NH<sub>3</sub>。因此, SiON 涂层的元素组成与固化条件密切相关, O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 含量以及固化时间都会影响 SiON 涂层的元素组成。从表 1 可以看出, PHPS5 试样的 SiON 涂层中 O 和 N 元素同 PHPS3、PHPS10 和 PHPS20 中 SiON 涂层的元素含量比差别较大, 对比其余三个试样 EDS 分析结果, 可以估算出 SiON 涂

层中 Si、O 和 N 原子的比约为 1 : 0.77 : 0.39, 组成近似为 SiO<sub>0.77</sub>N<sub>0.39</sub>。

2.2 涂层的微观形貌

图 5 为不同 PHPS 浓度浸渍得到的 SiON 涂层包覆试样的 SEM 照片, 可以看到, 经过 PHPS 浸渍和固化处理, 在 PHPS3、PHPS5 复合材料试样的碳纤维表面形成均匀涂层, 表面致密, 无明显裂纹, 包覆在碳纤维周围; 随着 PHPS 浓度的增加, PHPS10、PHPS20 复合材料表面致密度增加, CBCF 孔隙中有大量的 PHPS 聚合物聚集和填充, 碳纤维表面涂层出现一些微裂纹。这主要是由于 PHPS 前驱体浸渍液浓度越高, PHPS 含量越大, 更易在 CBCF 大孔中富集和填充, 随着水解和氧化缩合反应的进行, PHPS 涂层固化收缩变得明显, 复合材料密度增大, PHPS 涂层产生裂纹、孔隙等缺陷的几率增加<sup>[28, 34-35]</sup>。

从图 5 中还可以看出, 不同 PHPS 浓度浸渍液制备的 PHPS/CBCF 复合材料中碳纤维表面的涂层厚度不同, 依据 SEM 结果得到涂层厚度如表 2 所示。从表 2 可知, 随着 PHPS 浓度的提高, SiON 涂层厚度增加, 当 PHPS 浓度为 3wt% 时, SiON 涂层厚度约为 260 nm; 当 PHPS 浓度达到 20wt% 时, SiON 涂层厚度增加到 410 nm 左右。CBCF 复合材料的密度也随着 PHPS 浓度的升高逐渐增大, 但整体保留着超低密度的特性。对于材料的隔热性来说, 孔隙

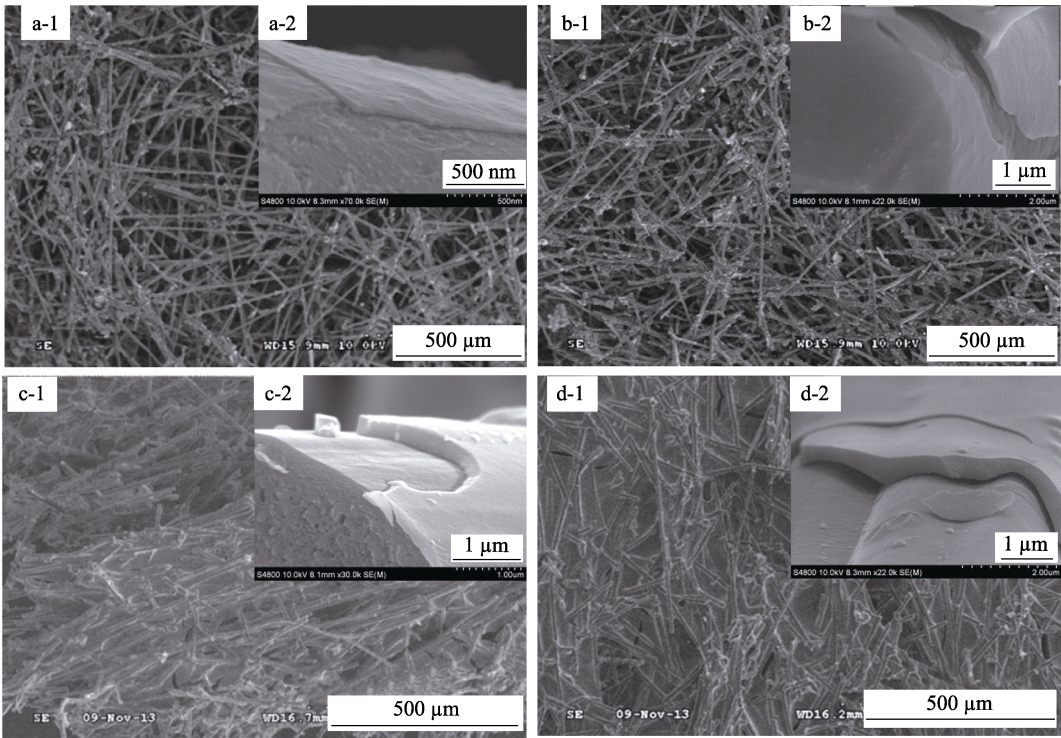


图 5 不同 PHPS 浓度下 CBCF 中碳纤维表面涂层的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM images of the coatings on carbon fiber surface in cured CBCF composite at different concentrations of PHPS  
(a) PHPS3; (b) PHPS5; (c) PHPS10; (d) PHPS20

表 2 不同 PHPS 浓度制备的涂层厚度和 CBCF 复合材料密度

Table 2 Coating thickness and volume densities of the CBCFs prepared at different concentrations of PHPS					
Samples	CBCF	PHPS3	PHPS5	PHPS10	PHPS20
Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.22	0.23	0.25	0.29	0.33
Coating thickness/ $\mu$ m	0	0.26	0.32	0.33	0.41

率越高,密度越低,越有利于提高材料的隔热性能。因此,通过控制 PHPS 前驱体浸渍液浓度能够控制 CBCF 复合材料的密度和 SiON 涂层的厚度,进而对 CBCF 复合材料的强度、隔热性能和抗氧化性进行调节。

2.3 涂层对 CBCF 复合材料抗氧化性能的影响

在碳纤维表面涂覆无机陶瓷涂层能够提高碳纤维的高温抗氧化性,图 6 为 SiON 涂层包覆碳纤维表面的 CBCF 低密度碳/碳复合材料在空气中的热失重(TGA)曲线,从图中看出纯 CBCF 复合材料 100℃即开始出现失重,这部分失重主要来自于以黏胶基纤维为主体的高孔隙率 CBCF 吸收的水分。随着温度升高,碳纤维和 CBCF 复合材料孔隙中的水分子缓慢释放出,造成失重。当温度升高到 500℃左右时,CBCF 的重量急剧下降,最终被全部氧化,残炭率为零。对于纯 PHPS 固化后形成的无机涂层,在空气气氛下随着温度升高发生氧化增重, SiON 涂层生成以 SiO<sub>2</sub> 为主的无机涂层,从图 6 可以看出增重在 5%左右。碳纤维表面包覆 SiON 涂层的 CBCF 复合材料,失重 5%的温度( $T_{d5}$ )均超过了 640℃(见表 3),失重 10%的温度( $T_{d10}$ )达到 660℃左右,起始氧化分解温度显著提高,表现出良好的热氧稳定性,抗氧化性能得到改善。未包覆 SiON 涂层的 CBCF 复合材料最终被完全氧化,1000℃时的残重为 0; PHPS3、

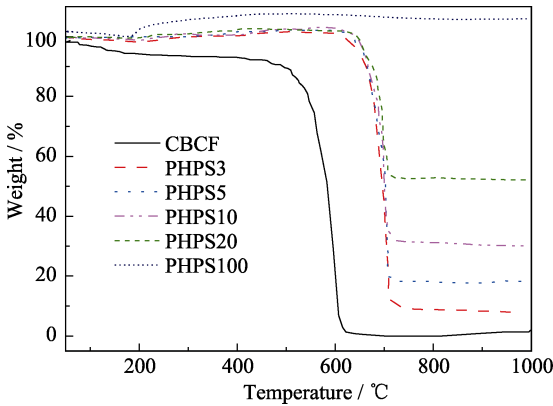


图 6 SiON 涂层包覆的 CBCF 复合材料在空气中的热失重(TGA)曲线  
Fig. 6 Weight loss curves of CBCF composites coated with SiON coatings

表 3 不同 PHPS 浓度下制备的 SiON 涂层包覆 CBCF 复合材料在空气中的热失重数据

Table 3 TGA data of CBCF composites coated by SiON coatings prepared with different PHPS concentrations at air						
Samples	CBCF	PHPS3	PHPS5	PHPS10	PHPS20	PHPS100
$W^*/\%$	0	6.0	14.5	26.2	57.6	—
$T_{d5}/^{\circ}\text{C}$	442	644	649	650	653	—
$T_{d10}/^{\circ}\text{C}$	506	656	659	660	667	—
Residue/(1000℃, %)	0	8.6	17.8	30.8	52.5	105.4

\* Increasing rate of CBCF weight after curing of PHPS

PHPS5 固化增重仅有 6%和 14.5%, 1000℃下的残量却明显增加, 分别达到 8.6%、17.8%。随着 PHPS 浓度的增加, CBCF 复合材料的残留量逐渐增加, 抗氧化性也逐渐增强, 1000℃时 PHPS20 试样的残留量达到 52.5%。

图 7 为空气环境下碳纤维包覆 SiON 涂层的 CBCF 复合材料在不同温度下的等温氧化质量变化, 从图中可以看到, PHPS3 和 PHPS5 试样的实际抗氧化性能较差, 在 500℃左右失重急剧增加, PHPS3 的质量损失超过 50%。随着 PHPS 浸渍液浓度的提高, 碳纤维表面的涂层厚度增加, CBCF 中 SiON 陶瓷含量增加, 抗氧化性能显著增强, PHPS10、PHPS20 试样在 550℃以下稍有增重现象, 这是由于未完全固化的 SiON 涂层中少量的 Si-N 发生断裂, 形成新的 Si-O 键, 体系吸收 O 原子, 整体上表现为略微增重。PHPS20 试样在 800℃也具有明显的抗氧化性, 质量保留率仍在 90%左右。对 PHPS20 复合材料 550℃下氧化后的试样进行 XPS 表面元素分析, 如图 8 所示, 结果显示 PHPS 前驱体经 PIT 法形成的 SiON 涂层, 550℃氧化后几乎不含 N 元素, 主要含 O 和 Si 元素, 且二者原子比接近 2 : 1, 即以 SiO<sub>2</sub> 形式存在。

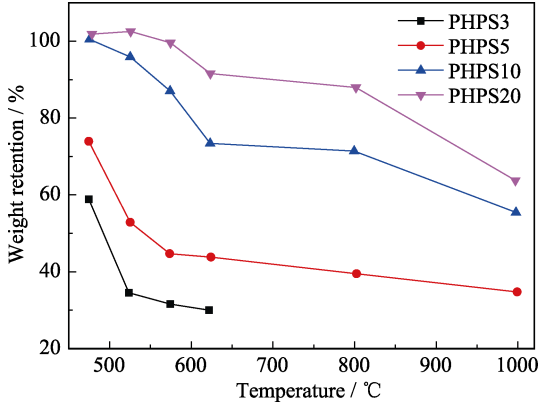


图 7 在不同温度下 PHPS 改性的 CBCF 复合材料等温氧化质量变化曲线  
Fig. 7 Mass changes of CBCF composites modified by PHPS after isothermal oxidation tests at different temperatures

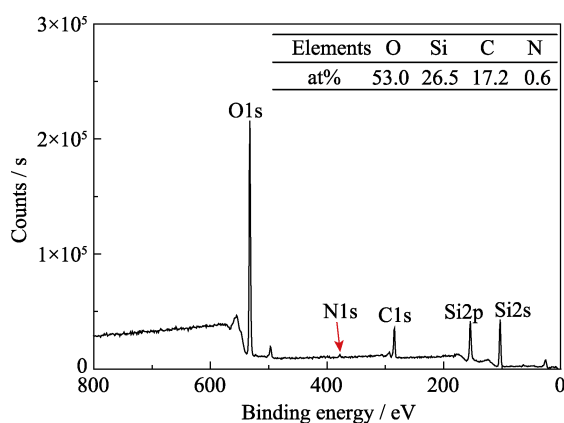


图 8 PHPS20 试样经 550℃等温氧化实验后 XPS 元素分析结果

Fig. 8 XPS plots of PHPS20 after isothermal oxidation assessments

随着前驱体 PHPS 浓度的增大, CBCF 中碳纤维表面包覆 SiON 涂层厚度增加, 复合材料中 SiON 陶瓷含量增加, 相同温度下氧化后的质量保留率也逐渐增加。碳纤维未包覆 SiON 涂层的 CBCF 复合材料完全不具有抗氧化性, 在 620℃等温氧化实验中几乎被完全氧化, 质量保留率仅为 1.67%(由于完全氧化未给出连续曲线), 最终呈灰白色粉末状, 无机械强度, 如图 9(a)所示。碳纤维包覆 SiON 涂层的 CBCF 复合材料, 抗氧化性能大幅提高, 尤其是 PHPS20 试样在 800℃仍具有较好的抗氧化性。PHPS20 复合材料试样经过 620℃等温氧化实验后, 材料表面变成灰白色, 但仍保持着一定的力学强度和尺寸外形, 如图 9(b)所示。对 620℃等温氧化实验后的 PHPS20 试样进行 X 射线衍射分析(XRD), 结果如图 10 所示, 可以看出谱图中的衍射峰为无定形 SiO<sub>2</sub> 的宽泛特征峰。根据 XRD 图谱可以断定, SiON 无机陶瓷涂层在高温氧化过程中吸收空气中的 O 原子, 生成灰白色的 SiO<sub>2</sub> 保护膜, 进而保护 CBCF 碳纤维骨架不被氧化侵蚀破坏。

根据上述结果可以推断: 较低的 PHPS 浓度形成的 SiON 涂层大部分在碳纤维表面形成薄薄一层

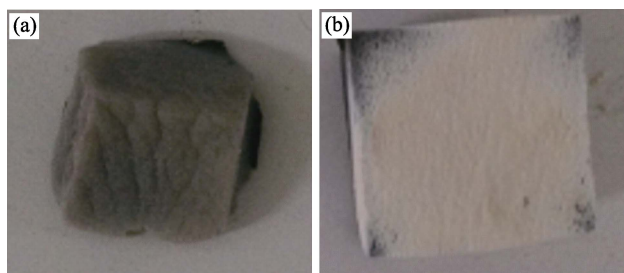


图 9 经 620℃等温氧化实验后 CBCF 复合材料的光学照片  
Fig. 9 Optical images of CBCF composites after isothermal oxidation tests at 620℃

(a) CBCF; (b) PHPS20

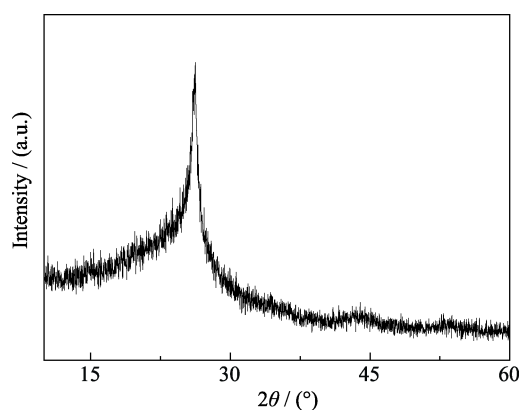


图 10 经 620℃等温氧化实验后 PHPS20 试样的 XRD 图谱  
Fig. 10 XRD pattern of PHPS20 after isothermal-oxidation test at 620℃

无机陶瓷涂层, 氧分子极易侵蚀该层薄薄的陶瓷涂层氧化碳纤维, 提高碳纤维的抗氧化性能有限, 因此在 600℃以上其抗氧化性能显著下降, CBCF 复合材料机械强度明显丧失。随着 PHPS 浓度的升高, 大量 PHPS 填充在 CBCF 孔隙中, 既能够提高高孔隙率 CBCF 复合材料的力学强度, 又能在高温氧化过程中迅速吸收空气中的氧分子, 在材料表面形成整体保护, 阻碍氧气分子进入材料内部, 保护碳纤维不被氧化, 从而显著提高 CBCF 复合材料的抗氧化性能。

### 3 结论

以全氢聚硅氮烷(PHPS)为前驱体, 采用浸渍-热转化(PIT)法在高孔隙率 CBCF 碳/碳复合材料中碳纤维表面成功制备 SiON 涂层。PHPS 聚合物前驱体在碳纤维表面均匀浸润、铺展, 低温下转化形成致密的无机陶瓷涂层, 碳纤维骨架强度不会受到损伤。随着 PHPS 浓度的升高, 碳纤维包覆涂层厚度增加, 但固化收缩现象明显。在较高的 PHPS 浓度下 SiON 包覆涂层存在着微裂纹, 且容易在碳纤维表面和 CBCF 大孔中聚集、结块。经过 SiON 涂层包覆后的 CBCF 复合材料的抗氧化性能显著提高, PHPS 浓度为 20wt%时, 制备的 SiON 涂层包覆的 CBCF 复合材料经过 620℃的等温氧化实验后仍具有一定的力学强度; 经过 800℃的等温氧化后, 仍具有良好的抗氧化性, 质量保留率达到 90%。

### 参考文献:

- [1] BURCHELL T D. Porous Carbon Frbier-Carbon Binder Composites. Carbon Materials for Advanced Technologies; Elsevier Science, 1999: 169-204.

- [2] DAVIES I J, RAWLINGS R D. Microstructural investigation of low-density carbon-carbon composites. *Journal of Materials Science*, 1994, **29**(2): 338–344.
- [3] DAVIES I J, RAWLINGS R D. Mechanical properties in compression of low density carbon/carbon composites. *Composites*, 1994, **25**(3): 229–236.
- [4] LIU C, HAN J, ZHANG X, *et al.* Lightweight carbon-bonded carbon fiber composites prepared by pressure filtration technique. *Carbon*, 2013, **59**: 551–554.
- [5] WRENN G E, ABBATIello L A, LEWIS J. Method for Fabricating Light Weight Carbon-bonded Carbon Fiber Composites. US 07/063,059. 1989–4–4.
- [6] MARBÁN G, FUERTES A B, NEVSKAIA D M. Dry formation of low-density Nomex<sup>TM</sup> rejects-based activated carbon fiber composites. *Carbon*, 2000, **38**(15): 2167–2170.
- [7] AGRAWAL P, CHAVEZ-GARCIA J F, PHAM J. Fracture in phenolic impregnated carbon ablator. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2013, **50**(4): 735–741.
- [8] AHMED A S, RAWLINGS R D, ELLACOTT S D, *et al.* Oxidation and thermal degradation resistance of silicon carbide coated low density carbon-carbon composite. *Advances in Applied Ceramics*, 2013, **112**(1): 23–32.
- [9] NATALI M, KENNY J M, TORRE L. Science and technology of polymeric ablative materials for thermal protection systems and propulsion devices: a review. *Progress in Materials Science*, 2016, **84**: 192–275.
- [10] BESSIRE B K, LAHANKAR S A, MINTON T K. Pyrolysis of phenolic impregnated carbon ablator (PICA). *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(3): 1383–1395.
- [11] GADIOU R, SERVERIN S, GIBOT P, *et al.* The synthesis of SiC and TiC protective coatings for carbon fibers by the reactive replica process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**(11): 2265–2274.
- [12] HALBIG M C, MCGUFFIN-CAWLEY J D, ECKEL A J, *et al.* Oxidation kinetics and stress effects for the oxidation of continuous carbon fibers within a microcracked C/SiC ceramic matrix composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(2): 519–526.
- [13] FRANK E, STEUDLE L M, INGILDEEV D, *et al.* Carbon fibers: precursor systems, processing, structure, and properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**(21): 5262–5298.
- [14] SUJAK K, WŁOCHOWICZ A, WYSOCKI M. IR spectroscopic analysis of changes in the molecular structure of pitch carbon fibre precursor during oxidation. *Acta Polymerica*, 1984, **35**(9): 580–584.
- [15] LI HE-JUN, XUE HUI FU QIAN-GANG, *et al.* Research status and prospect of anti-oxidation coatings for carbon/carbon composite. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(4): 337–343.
- [16] GAO PENG-ZHAO, WANG HONG-JIE, JIN ZHI-HAO. Influence of SiO<sub>2</sub> coating preparation process on the oxidation resistance of 3D carbon fiber braids. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, **18**(4): 849–854.
- [17] XU B, HONG C, QU Q, *et al.* Preparation of a multi-composition coating for oxidation protection of modified carbon-bonded carbon fiber composites by a rapid sintering method. *Surface and Coatings Technology*, 2015, **270**: 109–116.
- [18] XU B, HONG C, ZHOU S, *et al.* High-temperature erosion resistance of ZrB<sub>2</sub>-based ceramic coating for lightweight carbon/carbon composites under simulated atmospheric re-entry conditions by high frequency plasma wind tunnel test. *Ceramics International*, 2016, **42**(8): 9511–9518.
- [19] AHMED A S, RAWLINGS R D, ELLACOTT S D, *et al.* Oxidation and thermal degradation resistance of silicon carbide coated low density carbon-carbon composite. *Advances in Applied Ceramics*, 2013, **112**(1): 23–32.
- [20] AHMED A S, CHLUP Z, DLOUHY I, *et al.* Mechanical properties of low-density SiC-coated carbon-bonded carbon fiber composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2012, **9**(2): 401–412.
- [21] DAVIES I J, RAWLINGS R D. Mechanical properties in compression of CVI-densified porous carbon/carbon composite. *Composites Science and Technology*, 1999, **59**(1): 97–104.
- [22] BAXTER R I, RAWLINGS R D, IWASHITA N, *et al.* Effect of chemical vapor infiltration on erosion and thermal properties of porous carbon/carbon composite thermal insulation. *Carbon*, 2000, **38**(3): 441–449.
- [23] ZHANG X, XU B, HONG C, *et al.* Carbon-bonded carbon fiber composites containing uniformly distributed silicon carbide. *RSC Advances*, 2014, **4**: 6591–6596.
- [24] SMEACETTO F, FERRARIS M, SALVO M, *et al.* Protective coatings for carbon bonded carbon fibre composites. *Ceramics International*, 2008, **34**(5): 1297–1301.
- [25] DUMBACHER D L. X-37 Flight Demonstrator Project: Capabilities for Future Space Transportation Systems Development. Vancouver, Canada: 2004.
- [26] GRANTZ A C. X-37B Orbital Test Vehicle and Derivatives. California: Long Beach, 2011.
- [27] ZHANG ZONG-BO, XIAO FENG-YAN, LUO YONG-MING, *et al.* Research progress in perhydropolysilazane coatings. *Paint & Coating Industry*, 2014, **43**(4): 74–79.
- [28] GÜNTNER M, KRAUS T, KRENKEL W, *et al.* Particle-filled PHPS silazane-based coatings on steel. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2009, **6**(3): 373–380.
- [29] FUNAYAMA O, TASHIRO Y, KAMO A, *et al.* Conversion mechanism of perhydropolysilazane into silicon nitride-based ceramics. *Journal of Materials Science*, 1994, **29**(18): 4883–4888.
- [30] PENG Z, FU X, ZHU N, *et al.* Preparation and growth mechanism of clustered one-dimensional SiO<sub>x</sub> amorphous nanowires by catalytic pyrolysis of a polymer precursor. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, **355**(43/44): 2156–2159.
- [31] MONTI M, DAL BIANCO B, BERTONCELLO R, *et al.* New protective coatings for ancient glass: silica thin-films from perhydropolysilazane. *Journal of Cultural Heritage*, 2008, **9**(Supplement): 143–145.
- [32] XIAO FENG-YAN, ZHANG ZONG-BO, ZENG FAN, *et al.* Preparation and characterization of SiO<sub>x</sub> coating from perhydropolysilazane. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, **42**(S1): 151–154.
- [33] QI GONG-JIN, ZHANG CHANG-RUI, HU HAI-FENG, *et al.* Synthesis and characterization of perhydropolysilazane. *Journal of National University of Defense Technology*, 2005, **27**(6): 14–19.
- [34] BARROSO G S, KRENKEL W, MOTZ G. Low thermal conductivity coating system for application up to 1000°C by simple PDC processing with active and passive fillers. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(12): 3339–3348.
- [35] GÜNTNER M, SCHÜTZ A, GLATZEL U, *et al.* High performance environmental barrier coatings, part I: Passive filler loaded SiCN system for steel. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31**(15): 3003–3010.