

超高温结构复合材料国防重点实验室 陕西省碳/碳复合材料工程技术研究中心

碳/碳复合材料具有低比重、高比强度、高温下强度保持率高等特点,是各国空天战略急需的国防高技术战略性材料,也是先进航空航天器及其动力系统不可或缺的关键材料,在航空航天及军事领域具有重要应用前景。但制备成本高、性能不稳定、高温易氧化等问题是制约其广泛应用的瓶颈,围绕该类问题开展的研究一直是该领域的热点。

西北工业大学碳/碳复合材料研究所成立于 20 世纪 80 年代末,是我国最早开展航空发动机用高性能碳/碳复合材料及抗氧化涂层研究的机构。2001 年组建成立陕西省碳/碳复合材料工程技术研究中心,是超高温结构复合材料国防重点实验室的重要组成部分。研究团队在李贺军教授的带领下,针对碳/碳复合材料成本高、高温易氧化、性能不稳定等制约其广泛应用的瓶颈问题,在国防重点预研、国防基础科研、国家自然科学基金委创新研究群体、杰出青年基金、重点和面上项目、“863”、“973”等课题支持下,开展了高效低成本制备工艺、热解碳织构控制、抗氧化涂层、纳米管增强界面等研究,并拓展了高性能碳纤维增强纸基摩擦材料、生物活性涂层、碳基纳米材料等新方向。先后获国家技术发明二等奖 2 项,国家教学成果二等奖 1 项,省部级科学技术一等奖 4 项、二等奖 5 项。获授权发明专利 70 余项。发表学术论文 600 余篇(SCI 收录 500 余篇),被他人引用 3 500 余篇次。培养博士后 14 人、博士生 80 余人、硕士生 90 余人。研究团队现有 14 名教师和 110 余名研究生,成为我国高性能碳纤维增强复合材料创新性研究和高素质人才培养的重要基地。

高性能碳/碳复合材料低成本制备与应用技术 研究团队揭示了前驱体扩散与热解反应协同控制致密化进程的本质,发明了限域变温 CVI、乙醇热解 CVI 等新型高效致密化工艺,使碳/碳复合材料制备成本降低 50% 以上,并实现了热解碳织构的有效控制,可按具体应用需求制备出不同织构的碳/碳复合材料(图 1),进而获得最佳综合性能。发现了“二次界面”和“界面感应相”,突破了强界面导致碳/碳复合材料脆性的传统观念,为通过界面改性提高材料力学性能提供了新的理论支撑。基于此发明了石墨微晶插层和中间相沥青碳过渡层改性界面专利技术,揭示了界面强韧化机理。为进一步提高材料力学性能,研究团队提出辐射状碳纳米管增强碳/碳复合材料的方法,揭示了纳米管提高基体碳内聚力、径向增强、拉拔变形吸收断裂能等增韧增强机制,获得了碳纤维表面原位生长辐射状碳纳米管微观形貌及其在碳毡中不同位置嫁接的控制方法(图 2),实现了碳/碳复合材料强度和韧性的同步提高,性能超过目前国际同类复合材料。将理论成果应用于实践,研究团队突破了异形预制体成形、模具设计、发热体设计、CVI 工艺设计及仿真、构件尺寸控制技术,发明了碳/碳复合材料复杂构件的近净成形方法,解决了大型、薄壁、尖锐复杂构件的成形难题,成功研制出发动机喷管实验件、带内凹台内锥体、内部带加强筋的全尺寸头锥、螺旋管等多种复杂异形件,填补了国内空白。上述成果得到了乌克兰 Gulin 教授、德国 Reznik 博士、法国 Bonnamy 教授等国际著名碳素专家的高度评价。研制的高性能碳/碳复合材料喉衬、烧蚀环、隔热环、防火挡片、热沉板、高压喷管、燃气伺服阀芯、高速喷嘴等产品已在航天、兵器、民用等多个领域得到应用或试验成功。理论成果发表于 *Carbon* 等行业一流刊物。

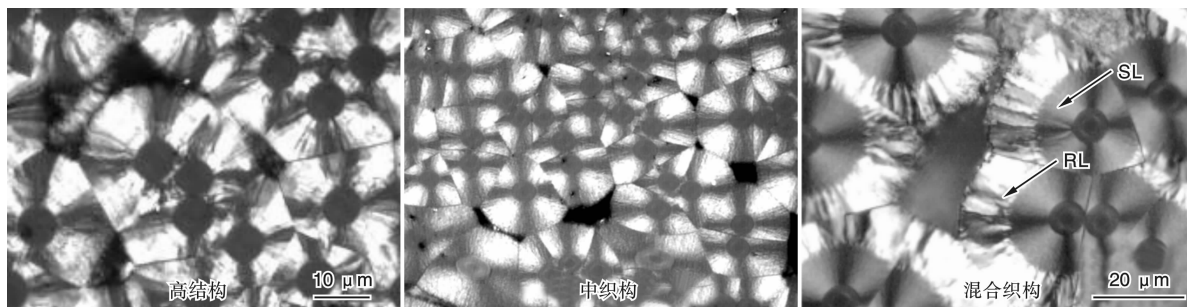


图 1 不同热解碳织构的碳/碳复合材料

抗氧化涂层理论与技术 针对碳/碳复合材料高温易氧化,超高温极端环境下抗烧蚀性能不足等实际应用中最难突破的瓶颈问题,研究团队历经 20 年攻关,提出多相镶嵌涂层结构的设计思路,将硅化物弥散分布于 SiC 涂

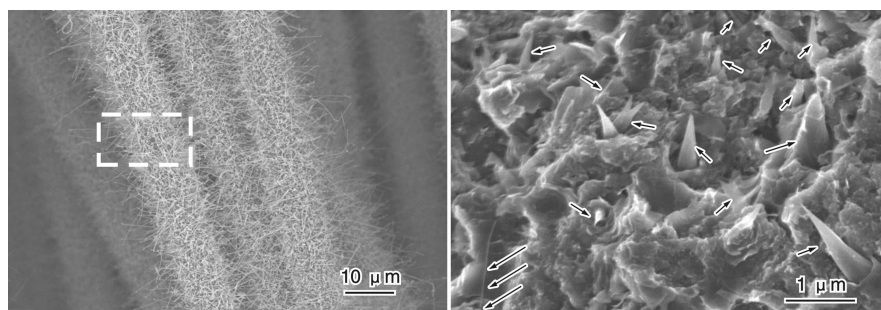


图 2 原位生长辐射状碳纳米管及其增强碳/碳复合材料

层基体中,由此形成的多相界面可诱导涂层中的裂纹转向,对裂纹尖端的热应力起到有效的释放和再分配作用,避免了贯穿性裂纹的形成,并通过构造梯度涂层结构,使热膨胀系数梯度过渡,成功解决了硅化物与碳/碳复合材料热膨胀系数不匹配的难题。涂层在 1 600 °C 静态空气中的防护寿命达到 900 h,高于目前国际报道水平。为进一步降低涂层开裂趋势,研究团队提出了纳米线增韧陶瓷应用于高温抗氧化涂层的新思路,揭示了涂层中纳米线在交变热应力作用下的拔出桥连与诱导裂纹偏转的增韧增强机制。研究团队还发明出一种制备竹节状 SiC 纳米线增韧陶瓷的方法,借助竹节状纳米线在拔出过程中其节点与周围的陶瓷涂层基体形成机械连锁效应,达到增韧增强的目的(图 3)。经纳米线增韧后,涂层与碳/碳复合材料的界面结合强度以及涂层的硬度、弹性模量和断裂韧性均可以得到大幅度提高,进而提高了涂层的抗氧化抗烧蚀性能。在上述工作基础上,研究团队首次采用包埋固渗和高温热处理两步法在 SiC 陶瓷表面成功制备出 SiC 纳米带,进而实现了纳米线/纳米带在碳/碳复合材料内、外涂层中的同步增韧(图 3)。涂层在 1 600 °C 燃气风洞冲刷环境中对碳/碳喷管实验件的防护能力超过 130 h。该创新性研究突破了涂层易开裂和剥落的国际性难题,为降低各类涂层的开裂趋势开辟了新途径。主要研究成果被评为全国百篇优秀博士学位论文,后续研究工作获得首批国家优秀青年科学基金资助。

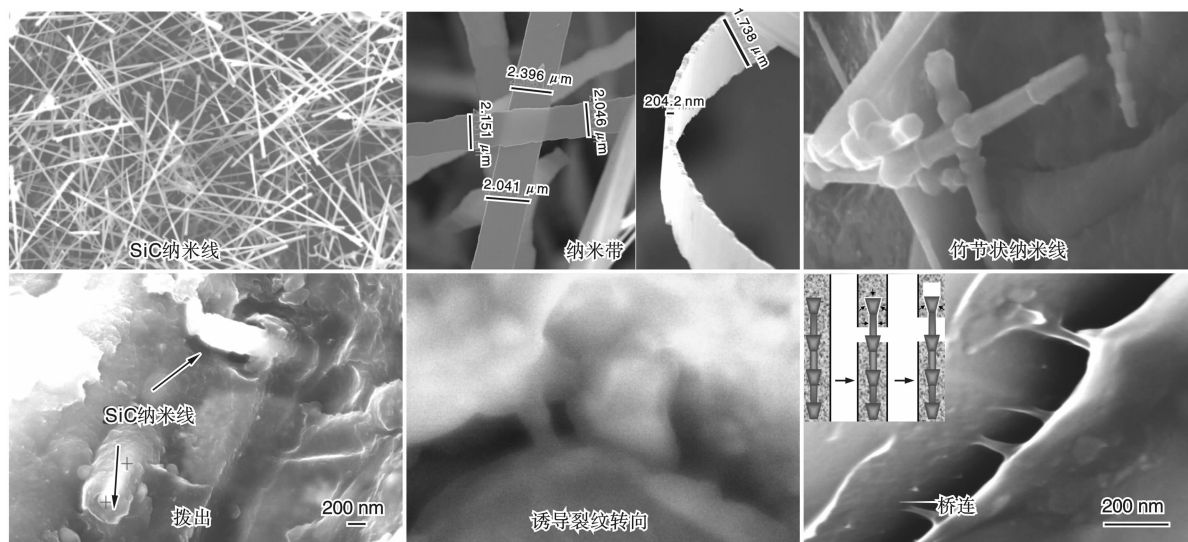


图 3 原位合成 SiC 纳米线/纳米带形貌及其增韧陶瓷涂层机制

研究团队创新发展了双温区化学气相沉积、超音速等离子喷涂、高温原位反应等多种高温长寿命抗氧化涂层方法,揭示了涂层的工艺原理,形成了多相镶嵌硅化物、晶须/纳米线增韧陶瓷、多层交替碳化物、硅酸盐、梯度超高温陶瓷多种抗氧化涂层体系。研制的抗氧化涂层已在某型导弹用连接端框、某冲压发动机热防护衬板、航空发动机喷管实验件(图 4)、唇口前缘实验件等多个国防重点项目和某飞机刹车盘(图 5)中得到应用。理论研究成果发表在 *Carbon*, *J Eur Ceram Soc*, *Surf Coat Technol* 等刊物上,其中 2 篇论文被评为 *Carbon* 杂志 2006 ~ 2010 年 50 篇引用最高的中国大陆论文。著名涂层专家法国 R. Gadiou 教授认为研究团队设计的“多相镶嵌涂层”具有创新性;国际著名材料专家德国 Wielage 教授发表于 *Carbon* 的论文认为研究团队研制的硅化物涂层抗氧化性能优异。



图 4 涂层碳/碳喷管风洞实验

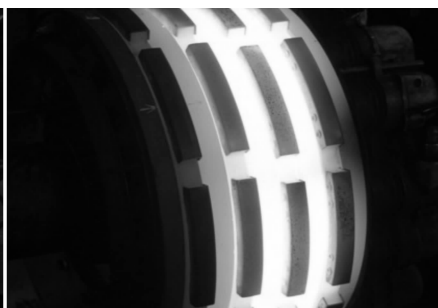


图 5 带涂层碳/碳刹车盘

高性能纸基摩擦材料技术与工程化应用 纸基摩擦材料是汽车自动变速器不可或缺的关键材料。为打破我国纸基摩擦片和制动带依赖进口的不利局面,研究团队将高性能碳纤维引入到纸基摩擦材料中,发明了碳纤维增强纸基摩擦材料绿色制造技术。揭示了材料组份对其摩擦性能的影响规律和组份间交互作用规律,突破了碳纤维改性、余料再利用等技术瓶颈,使原材料利用率从 30% ~ 40% 提高至 85% 以上,成本降低 30% 以上。并自行设计和开发出抄片机、自动涂胶贴片机等专用设备,建成碳纤维增强纸基摩擦材料绿色制造生产线,产品通过了 GB/T13826 - 92 标准检验,已应用于国产汽车自动变速箱和多种摩托车离合器,在某军机襟翼控制装置、机载设备减震器,军车扭矩减震器上也得到成功应用(图 6)。理论研究成果发表于 *Wear*, *Tribology International* 等刊物上。

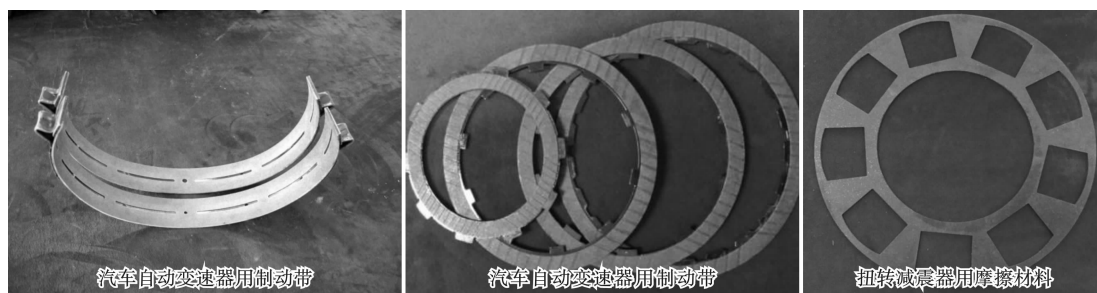


图 6 碳纤维增强纸基摩擦材料系列产品

医用碳/碳复合材料表面生物活性涂层研究 碳/碳复合材料因继承了碳材料固有的生物相容性,且弹性模量与人体骨骼相当,是一种极具潜力的人工骨骼假体材料。但其表面疏水且呈现生物惰性,因而难以与骨组织形成有效的化学键合。研究团队创新发展了一种阴极超声电沉积制备生物活性磷灰石涂层的新工艺,该工艺具有非线性和自优化特性,可以在复杂型面及孔洞内表面制备出均匀致密的磷灰石生物活性涂层。并发展了以氟改性磷灰石和钠改性磷灰石为代表的掺杂改性磷灰石涂层体系、以类金刚石/磷灰石和碳泡沫/磷灰石为代表的多层复合改性磷灰石涂层体系和以 SiC 纳米线/磷灰石和碳纳米管/磷灰石为代表的纳米增强改性磷灰石涂层体系(图 7)。通过掺杂复合改善了磷灰石涂层的致密性和均匀性,提高了涂层与基体的界面结合力,并揭示了涂层的细胞学行为及动物体内的骨组织响应行为。在上述研究基础上,研究团队评价了模拟人体生理环境下碳/碳复合材料人工髋关节假体的生物摩擦行为,解释了其生物磨损机理和磨损过程,为表面活化改性碳/碳复合材料骨植入体的临床应用奠定了坚实基础。该项理论研究成果发表在 *Surface & Coatings Technology*, *Applied Surface Science* 等刊物上。并与英国、法国等研究机构合作申报获批了欧盟 FP7-PEOPLE-IRSES 项目。

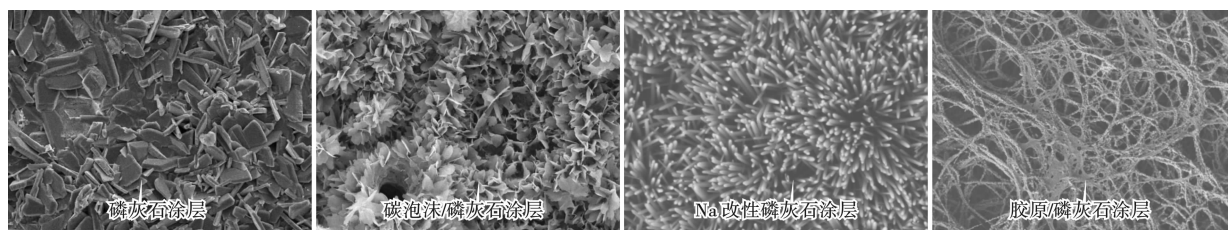


图 7 碳/碳复合材料表面磷灰石生物活性涂层

(西北工业大学 付前刚教授)