

文章编号: 1000-3851(2007)01-0040-05

不同预制体结构炭/炭复合材料烧蚀性能

尹健, 张红波*, 熊翔, 黄伯云

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙410083)

摘要: 采用电弧驻点烧蚀实验方法, 测试了分别以细编穿刺毡和针刺无纬布整体毡为增强体的2种C/C复合材料的烧蚀率, 并用电子扫描显微镜观察了烧蚀表面形貌。结果表明: C/C复合材料的烧蚀由化学烧蚀和机械剥蚀共同控制, 以机械剥蚀为主; 细编穿刺毡结构C/C复合材料由于Z向纤维束的存在, 加速了材料烧蚀表面粗糙度的变化, 烧蚀率略高于针刺无纬布整体毡结构C/C复合材料; 针刺无纬布整体毡结构C/C复合材料中无纬布层与烧蚀气流垂直, 具有良好的烧蚀性能。

关键词: C/C复合材料; 细编穿刺毡; 针刺无纬布整体毡; 烧蚀性能

中图分类号: TB332; V258.3 文献标识码: A

Ablation performance of C/C composites with different preforms

YIN Jian, ZHANG Hongbo*, XIONG Xiang, HUANG Baiyun

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The ablation performances of carbon/carbon composites with 3D fine woven pierced felt structure and carbon fiber needled bulk felt structure were respectively tested on an arc heater, and the morphologies of specimens were observed by scanning electron microscopy (SEM). The results show that the ablation process of C/C composites is controlled by chemical erosion and mechanical erosion and mainly by mechanical erosion. The surface roughness would be accelerated because of the existence of Z direction carbon fiber bundles, and the ablation rate of the C/C composite with 3D fine woven pierced structure is higher than that of the unidirectional carbon fiber needled bulk felt structure. In addition, because the unidirectional carbon fibers are perpendicular to the ablation flow, the C/C composite with the unidirectional carbon fiber needled bulk felt structure has good ablation performance.

Keywords: carbon/carbon composites; 3D fine woven pierced felt structure; unidirectional carbon fiber needled bulk felt structure; ablation performance

炭/炭(C/C)复合材料即碳纤维增强炭基体复合材料, 结合了复合材料良好的力学性能、可设计性及炭质材料优异的高温性能, 兼有结构材料与功能材料的特性, 具有强度高(尤其是高温强度稳定)、抗热冲击性能好、耐烧蚀性好、耐含固体微粒的燃气的冲刷、热膨胀系数小等一系列的优异性能^[1,2], 被广泛地应用于航天航空、摩擦材料、原子能、冶金等领域。

固体火箭发动机(SRM)的喷管暴露于热环境中, 喷管的设计必须能够承受推进剂燃烧产生的热负荷、机械负荷和热冲击, 还需经受化学腐蚀, 并具有良好的形状及尺寸稳定性。喷管材料经历了难

熔金属、石墨、铜、陶瓷合金、陶瓷、C/C复合材料等一系列的发展, 目前, C/C复合材料已作为固体火箭发动机喷管喉衬的首选材料^[3]。它大大简化了喷管结构, 显著降低了喷管的重量, 并且喷管烧蚀率稳定、重现性好, 结构可靠性高。

随着人类探索太空事业的发展和新一代固体火箭发动机高性能、高可靠性、高冲质比的要求, C/C复合材料抗烧蚀能力成为材料保持持久高温强度和重复性使用能力的保证。降低C/C材料的烧蚀率技术仍然是国内外炭材料研究的热点和难点, 也是第4代C/C喉衬材料研究的重点。研究表明, 在固体火箭发动机喷管热环境中, C/C复合材料的烧

收稿日期: 2006-03-13; 收修改稿日期: 2006-06-12
基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2006CB600900)
通讯作者: 张红波, 教授, 主要从事炭及其复合材料的研究 E-mail: zhanghb@hnu.cn

蚀是一个受诸多因素及其交互影响的复杂过程, 其烧蚀性能与发动机喷管的气动设计^[4]、环境^[5,6]、喷管材料本身结构^[6-11] 都有很大的关系。为使 C/ C 复合材料制件在大负荷、高温氧化及高速粒子冲刷环境中使用, 还应从材料的强度、抗烧蚀性能等整体着手, 注意设计 C/ C 复合材料的成分^[12], 使其同时具备高强度、高抗氧化能力和抗烧蚀能力。因此, 在改善 C/ C 复合材料性能方面仍需要付出很大的努力。

制备 C/ C 复合材料的织物结构很多, 主要有: 炭布叠层结构、针刺无纬布整体毡结构、细编穿刺结构以及多维编织结构等。随着预制体结构维数的增加, C/ C 复合材料性能各向异性特征减小, 材料强度提高, 材料烧蚀性能相对均匀, 但随之预制体成本成倍增加, 且增密愈加困难。

本研究中采用电弧驻点烧蚀实验技术, 对细编穿刺结构体和针刺整体结构的 C/ C 复合材料烧蚀率进行测试, 并结合材料宏观烧蚀形貌和烧蚀形貌的 SEM 观察, 对二者的烧蚀行为进行了分析。

1 材料及方法

1.1 炭/ 炭复合材料的制备

C/ C 复合材料预制体采用 2 种结构: (1) 具有 3D 结构的细编穿刺结构; (2) 准三维结构的针刺无纬布整体毡结构。先用等温式化学气相沉积 (CVD) 工艺, 再采用树脂浸渍-炭化补充增密工艺制备 C/ C 复合材料。CVD 沉积采用 C₃H₆ 作炭源气, N₂ 为载气; 树脂浸渍-炭化工艺采用呋 树脂作为浸渍剂。C/ C 复合材料毛坯的沉积在 ZQCJ25012A 真空感应气相沉积炉中进行, 呋 树脂浸渍补充增密在自制大型浸渍 固化炉中进行, 石墨化处理在 ZQCJ10028 型真空感应炉中进行, 终石墨化处理温度为 2300 。

1.2 石墨化度测试

采用 X 射线测定 C/ C 复合材料的(002) 衍射峰, 以硅为内标, 根据 2 先计算 d₀₀₂, 再利用下式计算 C/ C 复合材料石墨化度:

$G = (0.3440 - d_{002}) / (0.3440 - 0.3354) \times 100\%$
式中: G 为石墨化度 (%); 0.3440 为完全未石墨化的层间距 (nm); 0.3354 为理想石墨晶体的层间距 (nm); d₀₀₂ 为根据 X 射线测定并算出的(002) 面的层间距。本文中的石墨化度(G) 为以峰顶、重心、半高宽为标准计算所得石墨化度值的算术平均值。

1.3 热导率测试

依据国家标准 GB 11108 - 89, 采用 JR - 2 激光热导仪测试室温下材料的热扩散系数。并按下式计算材料的导热率:

$$= 418.68 \times c_p$$

式中: 为导热率(W·m⁻¹·K⁻¹); 为热扩散系数(c m² s⁻¹); c_p 为比热, 取 0.714 J·(g·K)⁻¹; 为表观密度(g·cm⁻³)。

1.4 力学性能测试

采用 CSS- 44100 电子万能实验机分别测试材料 XY 向和 Z 向压缩强度和剪切强度, 压缩试样尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm, 剪切试样尺寸为 36 mm×10 mm×6 mm。

1.5 烧蚀性能测试

采用电弧驻点烧蚀技术, 在中国空气动力研究与发展中心的 DJ - 21 型高压电弧加热器上进行 C/ C 复合材料烧蚀性能测试。将相对稳定的空气等离子射流, 以 90°角冲烧到圆柱面上, 进行烧蚀。以试样被烧蚀深度除以烧蚀时间确定线烧蚀率, 以烧蚀前后质量损失除以时间确定质量烧蚀率。实验条件: 电弧驻点压力为 4.5 MPa, 热焓为 5 MJ。试样尺寸: 15 mm×45 mm, 烧蚀面为圆柱体端面, 且材料的 Z 向与烧蚀射流方向平行。

1.6 烧蚀表面形貌观察

采用 JSM - 5600LV 和 KYKY - 2800 型扫描电镜观察烧蚀前后材料表面形貌。

2 结果及分析

2.1 材料基本性能

表 1 为材料的基本性能。由表 1 可以看出, 具有细编穿刺结构的 1[#] 试样中纤维含量高, 具有针刺无纬布整体毡结构的 2[#] 试样相对较低, 二者经化学气相沉积方法增密至 1.30 g/cm³, 再采用树脂浸渍炭化增密至 1.80 g/cm³, 因此, 材料中树脂炭的含量基本相同, 但由于 1[#] 试样中预制体密度比 2[#] 试样中的大, 1[#] 试样中热解炭的含量比 2[#] 试样中的低。经石墨化处理后, 由 XRD 方法测得的石墨化度值接近, 材料的导热性能相差不大, 但材料力学性能有较大的差别。具有细编穿刺结构 C/ C 复合材料的力学性能, 特别是其轴向力学性能, 明显优于具有针刺无纬布整体毡结构 C/ C 复合材料的。

2.2 材料烧蚀性能

表 2 为材料在电弧驻点烧蚀实验后的结果。

表1 不同预制体结构 C/C 复合材料的基本性能
Table 1 Basic performances of C/C composites with different preforms

Index	Direction	Number	
		1 #	2 #
Preform type		3D fine woven pierced felt structure	Carbon fiber needled bulk felt structure
Bulk density of the preform/ (g·cm ⁻³)		0.72	0.52
Density after CVD/ (g·cm ⁻³)		1.3	1.3
Density of the C/C composite/ (g·cm ⁻³)		1.80	1.80
Graphitization degree/ %		57.7	65.5
Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Z	21.45	31.22
	XY	56.77	66.18
Compressive strength/ MPa	Z	228.74	232.5
	XY	116.2	93.38
Shear strength/ MPa	Z	32.0	18.3
	XY	73.6	67.7
Tensile strength/ MPa	Z	52.6	16.2
	XY	112.3	54.6

表2 不同预制体结构 C/C 复合材料的烧蚀性能
Table 2 Ablation performances of C/C composites with different preforms

Number	Density/ (g·cm ⁻³)	Ablating time/ s	Mass	Linear
			ablation rate/ (g·s ⁻¹)	ablation rate/ (mm·s ⁻¹)
1 #	1.80	3	0.291	0.858
2 #	1.80	3	0.257	0.518

由表2 可知，在驻点压力为4.5 MPa，热焓为5.0 MJ 的烧蚀条件下，尽管材料密度相近，不同预制体结构的 C/C 复合材料烧蚀率不同。无论质量烧蚀率还是线烧蚀率，具有细编穿刺毡结构的1 # 试样均比具有整体毡结构的2 # 试样高，说明在此条件下，具有细编穿刺结构 C/C 复合材料的烧蚀性能比具有整体毡结构材料的差。

2.3 烧蚀形貌

图1 分别为1 #、2 # 试样烧蚀后的宏观形貌。由图1 可以看出，1 # 试样和2 # 试样烧蚀后表面非常不平整，出现转捩现象，材料烧蚀以机械剥蚀为

主，且二者均具有块状剥蚀的特征，但相同的来流状态下，其宏观烧蚀形貌有很大的区别，不同预制体结构 C/C 复合材料试样出现不同的宏观烧蚀形貌。

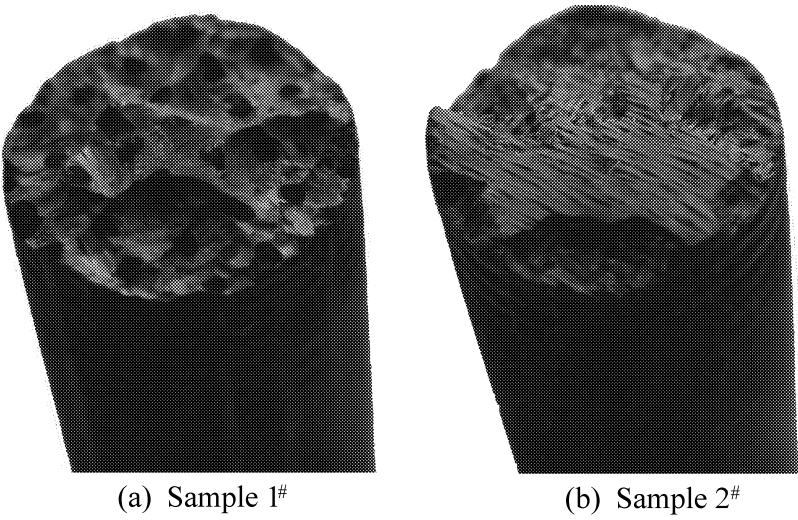


图1 不同预制体结构 C/C 复合材料的宏观烧蚀照片
Fig.1 Macro-pictures of ablation morphologies of C/C composites with different preforms

1 # 试样烧蚀外貌的特征是烧蚀表面出现变化平缓的凹凸面，呈网状花纹，凹凸面之间没有明显界限，表面变化平缓。整体来说，试样中心部位比周边部位略高。

2 # 试样烧蚀表面形貌特征为烧蚀表面相对平滑，中心部位具有一较大的烧蚀平台，但烧蚀平台上出现一些小的孔洞。平台四周凹凸不平，是块状剥蚀的结果。

图2(a) 为1 # 试样烧蚀后的SEM 形貌。可以看出，1 # 试样表面凹凸不平。Z 向纤维束存在2 种形貌。部分纤维束端头极不平整，被烧蚀成阶梯状和坑状；部分纤维束端头非常平整，这是在剪切力和涡旋力的作用下，整个纤维束被剥蚀的结果。径向有序纤维区烧蚀表面非常平整，但在纤维分布较零乱的区域，材料烧蚀表面非常粗糙。大体上看来，纤维束比周围部位相对突出。这也因为，当纤维轴向与烧蚀气流平行时，C/C 复合材料的烧蚀表现为纤维的径向变细和纤维端头变尖，纤维具有良好的烧蚀性能。纤维束、乱层纤维区、径向有序纤维区交界处以及各区内部有许多裂纹甚至孔洞。烧蚀过程中，一方面材料内部固有裂纹进一步扩大，另一方面，热应力作用下，由于各部分之间结合较差形成了新裂纹。随着烧蚀的进行，裂纹进一步扩展、延伸，引起材料的剥蚀。由于细编穿刺结构是叠层起来的，径向有序纤维区可能成片状剥落。

图2(b) 为2 # 试样烧蚀后的SEM 部分形貌。



(a) SEM ablation morphology of sample 1# (b1) SEM ablation morphology of sample 2# (b2) SEM ablation morphology of sample 2#

图2 1 # 、2 # 试样烧蚀后的SEM 形貌

Fig.2 SEMablation morphologies of samples 1 # and 2 #

针刺无纬布整体毡由无纬布层和网胎层两种碳纤维层叠成。在热应力的作用下，无纬布层和网胎层的交界处，容易产生分层(图2(b1))，各层内部产生裂纹(图2b2) ，且材料的烧蚀易以材料纤维层的成块剥落形式进行。

2.4 分析与讨论

试样在焓值为5 MJ/ kg 的高焓状态下烧蚀，对应的气流温度为3000 左右，没有达到碳的升华温度，因此，C/ C 复合材料的烧蚀过程主要受热化学烧蚀和机械剥蚀两种烧蚀机制的共同作用。热化学烧蚀主要是碳的表面在高温环境下与电弧加热器等离子体气流(空气) 发生的氧化反应。机械剥蚀是在外界气流作用下的材料的颗粒剥落或块状剥落。由材料宏观形貌可知，材料烧蚀主要由机械剥蚀导致。

C/ C 复合材料本身存在一些晶格缺陷，加上在炭化、石墨化过程中产生的内应力等造成的缺陷、孔洞以及杂质，使材料产生许多内表面，成为氧化活性点，在这些活性点具有较低的表面能^[9]，对氧的吸附和反应能力较强，在高温下就开始发生热化学烧蚀。各类界面(纤维束内及束间的纤维-基体界面、基体内不同微观结构之间界面、不同基体层之间的界面以及基体与孔隙之间界面等^[10] 之间的结合强度相对较低，也易成为氧化活性点。热化学烧蚀能消耗部分基体，所产生的气体进入边界气流中，降低气流中的氧气浓度，并对材料表面的传热起到屏蔽作用；同时，向纵深烧蚀，引起烧蚀次表面的疏松。试样刚开始烧蚀时，表面温度较低，化学反应速率小于氧化性物质穿过边面层的扩散速率，所以此时材料化学烧蚀现象由表面化学反应动力学控制。当材料进入定常烧蚀后，烧蚀表面温度

高，表面化学反应速率与氧化性物质的扩散速率达到同一数量级，表面烧蚀则由它们共同控制。

在热化学烧蚀的作用下，材料表面出现微观粗糙度，且材料次表面变得松弛，形成大量孔隙和缺陷，加上C/ C 复合材料内部总存在孔隙，在实验的高温流场中，会形成很大的温度梯度，在热应力的作用下，易在孔隙处引起应力集中，从而引起块状剥蚀。

当气流到达试样表面后，随着材料表面粗糙度的增加，试样表面进入湍流状态。随着烧蚀时间的延长，发生颗粒剥落和块状剥落，形成新的烧蚀面，这种情况周而复始作用，导致表面的粗糙度在不断变化，表面粗糙度的增加造成了来流边界层厚度增加，局部热流密度迅速增大，加速了材料的热化学反应，同时使湍流区向中心前移，在高速气流以及内部材料烧蚀产生气体压力作用下，表面材料发生比较严重的机械剥蚀。

对于1 # 试样，均匀地存在许多Z 向纤维束，这些纤维束Z 向与烧蚀气流方向平行，具有较好的烧蚀性能；纤维束周围、径向纤维区和乱层纤维区之间及其内部的裂纹在热应力的作用下进一步扩展和延伸，在气流的冲刷作用下，纤维束间区域易产生块状剥落，二者都会加速烧蚀表面粗糙度的变化，从而，湍流作用区域逐渐增大，以至全部成为湍流烧蚀区，加速了材料的烧蚀。另外，也由于Z 向纤维束的存在，Z 向拉伸和剪切强度较好，材料的烧蚀相对均匀。对于2 # 试样，在材料Z 向仅有少量的针刺纤维，烧蚀初表面全为无纬布区，分布均匀，且纤维轴向垂直于烧蚀气流。由于聚丙烯腈碳纤维的“皮芯”结构和CVD 热解炭石墨微晶沿纤维轴向的平行分布，垂直于烧蚀气流无纬布区具有

良好的耐烧蚀性能。由于试样边缘力学性能的相对薄弱和湍流作用,这部分区域产生块状剥蚀和颗粒剥蚀,并且随着烧蚀时间的延长,湍流区逐渐扩大。由于2[#]试样烧蚀表面非常均匀,留下较大的烧蚀平台。从而表现出比1[#]试样更好的烧蚀性能。

研究表明^[11]:基体炭类型不同,烧蚀性能不同,热解炭、树脂炭、沥青炭三者中,热解炭烧蚀性能最好。1[#]材料CVD炭密度约为0.58 g/cm³,2[#]材料CVD炭密度约为0.78 g/cm³,1[#]材料CVD炭含量比2[#]中高。这可能是针刺无纬布整体毡结构C/C复合材料烧蚀性能优于细编穿刺毡烧蚀性能的因素之一。

3 结 论

(1) 电弧驻点烧蚀实验条件下,C/C复合材料的烧蚀由化学烧蚀和机械剥蚀共同控制,以机械剥蚀为主。

(2) 细编穿刺毡结构的C/C复合材料由于Z向纤维束的存在,加速了材料烧蚀表面粗糙度的变化,且热解炭含量低,烧蚀率略高于针刺无纬布整体毡C/C复合材料,烧蚀表面凹凸不平,烧蚀面相对均匀后退。

(3) 针刺无纬布整体毡C/C复合材料无纬布层与烧蚀气流垂直,烧蚀面均匀,具有良好的烧蚀性能,烧蚀面中心部位留下一烧蚀平台,四周凹凸不平、机械剥蚀明显。

参考文献:

- [1] Paulnier T, Balat-Pichelin M, Le Quéau D. Structural modification of carbon-carbon composites under high temperature and ion irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 243 (1/4): 376-393.
- [2] 黄海明, 杜善义, 吴林志, 等. C/C复合材料烧蚀性能分析[J]. *复合材料学报*, 2001, 18(3): 76-80.
Huang Hai ming, Du Shanyi, Wu Linzhi, et al. Analysis of ablation of C/C composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2001, 18(3): 76-80.
- [3] 苏君明. C/C喉衬材料的研究与发展[J]. *炭素科技*, 2001, 1(1): 6-11.
Su Junning. Research and development of C/C composites for nozzles [J]. *Carbon Science and Technology*, 2001, 1(1): 6-11.
- [4] 陈林泉, 李岩芳, 侯晓, 等. 喷管收敛段与喉部型面对喷管流量的影响[J]. *固体火箭技术*, 2002, 25(1): 10-19.
Chen Linquan, Li Yarfang, Hou Xiao, et al. Effects of nozzle contour in convergent section and throat on mass flow rate [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(1): 10-19.
- [5] Lee Young-Jae, Joo Hyeok Jong. Investigation on ablation behavior of CFRC composites prepared at different pressure [J]. *Composites Part A*, 2004, 35(11): 1285-1290.
- [6] Zien T F. Thermal effects of particles on hypersonic ablation, AIAA-2001-2833 [R]. Anaheim: AIAA, 2001.
- [7] Williams S D, Curry D M, Chao D C. Ablation analysis of the shuttle orbiter oxidation protected reinforced carbon-carbon, AIAA-94-2084 [R]. Colorado Springs: AIAA, 1994.
- [8] Bunker Robert C, Prince Andrew. Hybrid rocket motor nozzle material predictions and results, AIAA-92-3591 [R]. Nashville: AIAA, 1992.
- [9] 刘建军, 苏君明, 陈长乐. 炭炭复合材料烧蚀性能影响因素分析[J]. *炭素*, 2003(2): 15-19.
Liu Jianjun, Su Junning, Chen Changle. Study on factors affecting ablative performance of C/C composites [J]. *Carbon*, 2003(2): 15-19.
- [10] Cho Bong-Hwan, Byung Il-Yoon. Microstructural interpretation of the effect of various matrices on the ablation performances of carbon fiber-reinforced composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2001, 61(2): 271-280.
- [11] 冉宏星, 崔红, 郝志彪, 等. 炭基体结构状态对C/C复合材料抗烧蚀性能的影响[J]. *炭素*, 2002(4): 20-25.
Ran Hongxing, Cui Hong, Hao Zhibiao, et al. Influence of carbon-matrix structure on antiablation performances of C/C composites [J]. *Carbon*, 2002(4): 20-25.
- [12] 崔红, 苏君明, 李瑞珍, 等. 添加难熔金属碳化物提高C/C复合材料抗烧蚀性能的研究[J]. *西北工业大学学报*, 2000, 18(4): 669-673.
Cui Hong, Su Junning, Li Ruizhen, et al. On improving anti-ablation property of multi-matrix C/C to withstand 3700 K [J]. *Journal of Northwestern Polytechnical University*, 2000, 18(4): 669-673.