

热解炭含量对 C/C 复合材料性能的影响

¹肖 春, ¹朱光明, ²侯卫权, ²刘建军

(¹西北工业大学, 西安 710072; ²中国航天科技集团公司四院四十三所, 西安 710025)

摘 要: 研究了不同热解炭含量对 C/C 复合材料性能的影响。对采用 CVD 工艺致密到不同密度, 具有不同热解炭含量的 2D 炭布针刺体试样, 利用沥青高压浸渍炭化工艺增密至相同的最终密度, 然后对其进行力学、热学性能及等离子烧蚀试验。试验结果表明, 热解炭含量高的 C/C 试样具有较好的力学、烧蚀及导热性能。

关键词: 热解炭含量; C/C; 性能

中图分类号: V434

文献标识码: A

文章编号: (2004)01-0045-05

Effect of pyrolysed carbon content on properties of C/C composites

¹Xiao Chun, ¹Zhu Guangming, ²Hou Weiquan, ²Liu Jianjun

(¹Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

²The 43rd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xi'an 710025, china)

Abstract: Effect of pyrolysed carbon content on properties of C/C composites was studied. The 2D carbon cloth needling samples with different PyC content were fabricated by CVD technique first, then densified to the same density by pitch high pressure dipping carbonization technology. The mechanical properties and ablation properties were measured. The results show that the sample with high carbon content has better the mechanical, heat conduction and ablation properties than other samples.

Key words: pyrolysed carbon content; C/C; properties

1 引言

随着 C/C 复合材料在航天、航空以及其它高

科技领域的广泛应用, 其生产工艺不断革新, 集中体现在预制件的制作和致密化工艺上。致密化工艺是 C/C 复合材料生产的关键技术^[1], 而化学气相沉积 (CVD) 是最常用的致密化工艺之一^[2]。

收稿日期: 2005-09-27; 修回日期: 2005-10-15。

作者简介: 肖春 (1975—), 女, 硕士研究生, 研究领域为碳-碳复合材料。

CVD 工艺是在一定的压力真空和温度下, 碳氢气体裂解, 生成的碳逐步沉积到成型多孔预制体增强骨架的孔隙中, 直至均匀致密化^[2]。尽管在 20 世纪初就知道了这种方法, 但直到 60 年代才显露出它真正的价值, 该工艺获得的固体物质是热解炭, 可用来提高火箭喷管和鼻锥的抗烧蚀性^[3]。

本研究首先在同一块 2D 炭布针刺预制体上取三组试样, 沉积增密至不同密度, 再进行沥青高压浸渍炭化, 使热解炭含量不同的试样具有相同的最终密度, 然后对其进行热力学性能及等离子烧蚀试验, 探讨不同热解炭含量对 C/C 复合材料性能的影响。

2 实验

2.1 原材料

聚丙烯腈 3K 2×2 斜纹炭布, 经、纬向强力每 25mm 不小于 900N;

丙烯: 纯度≥85%;

沥青: 高温, 软化点 (95~120℃)。

2.2 制备工艺

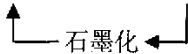
2.2.1 预制体制备

“3K 斜纹聚丙烯腈炭布+聚丙烯腈炭纤维”针刺叠层, 密度为 0.56g/cm³。

2.2.2 预制体致密

预制体分为三组, 化学气相沉积至不同密度, 然后高压浸渍炭化至相同密度。致密工艺如下:

预制体→高温预处理→化学气相沉积→低压真空浸渍→高压炭化→完成试样



2.3 C/C 试样性能

三组试样致密化工艺完成后, 材料物理性能见表 1。

表 1 C/C 试样性能

Tab.1 Properties of C/C composites

试样编号	预制体密度/(g/cm ³)	CVD 密度/(g/cm ³)	最终密度/(g/cm ³)	热解炭含量/(%)
RL-1	0.56	1.54	1.85	53
RL-2	0.56	1.42	1.85	46
RL-3	0.56	1.30	1.85	40

2.4 性能测试

2.4.1 力学性能测试

抗压强度和抗剪强度测试都在万能材料试验机上进行。

材料抗压强度按下式计算:

$$\sigma_c=4P/(\pi D^2) \tag{1}$$

材料 X-Y 向抗剪强度按下式计算:

$$\tau=P/25.37\pi h \tag{2}$$

材料 Z 向抗剪强度按下式计算:

$$\tau=3P/4bh \tag{3}$$

式中, σ_c 为 抗压强度, MPa; τ 为抗剪强度, MPa; P 为破坏载荷, N; D 为试样直径, mm; b 为试样宽度, mm; h 为试样厚度, mm。

2.4.2 开口气孔率

本试验采用真空排气法测定试样的开口气孔率, 并按下式计算:

$$M=[(G_2-G_1)/(G_2-G_3)] \times 100\% \tag{4}$$

式中, M 为开口气孔率; G_1 为干燥试样重量, g; G_2 为饱和试样在空气中的重量, g; G_3 为饱和试样在水中的重量, g。

2.4.3 热学性能测试

对三组试样进行热膨胀系数、导热系数测试。

测试设备:

PRZ-1 型晶体管式自动膨胀仪、TC-3000 热常数测定仪。

2.4.4 烧蚀性能测试

对含有不同热解炭含量的三组试样, 进行等离子烧蚀试验, 测定线烧蚀率, 试样的线烧蚀率按下式计算:

$$R_d=\Delta d/t=(d_1-d_2)/t \tag{5}$$

式中, R_d 为试样线烧蚀率, mm/s; d_1 为试样原始厚度, mm; d_2 为试样烧蚀后的厚度, mm; t 为烧蚀时间, s。

2.5 微观结构分析

采用 JEOL JSM-6460LV 扫描电镜对三组试样烧蚀后形貌进行扫描电镜观察。

3 结果与讨论

3.1 热解炭含量对 C/C 材料力学性能的影响

热解炭含量对 C/C 复合材料力学性能有一定的影响,下面从抗压强度、抗剪强度、开口气孔率三个方面进行分析讨论。

3.1.1 热解炭含量对 C/C 材料抗压强度影响

分别对热解炭含量为 53%、46%、40% 试样的抗压强度进行测试,测试结果见图 1。

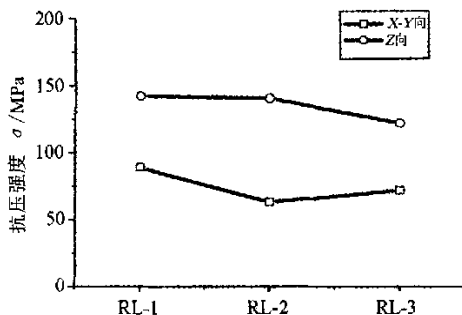


图 1 热解炭含量对抗压强度的影响

Fig.1 Effect of PyC content on compression strength

从图 1 可以看出,热解炭含量为 53% 的 RL-1 试样,比热解炭含量为 46% 和 40% 的 RL-2、RL-3 试样, X-Y 向抗压强度分别高出 41%、23%, Z 向抗压强度分别高出 1%、16%。

C/C 复合材料的强度主要来源于增强体强度、基体强度和纤维与基体的界面结合强度,对于压缩强度而言,基体的强度对整个复合材料的压缩强度贡献最大。基体炭中,热解炭的抗压强度最大,树脂炭的抗压强度次之,沥青炭的抗压强度最小。对于本次实验材料的基体而言,既有热解炭,又有沥青炭,从图 1 测试结果可看出,具有最高热解炭含量的 RL-1 试样, X-Y 向及 Z 向压缩强度值均为最高,说明增加热解炭含量有助于提高材料的抗压强度。

3.1.2 热解炭含量对抗剪强度的影响

对三组热解炭含量不同的试样进行抗剪强度测试,测试结果见图 2。

3.1.3 热解炭含量对材料孔隙率的影响

从试验结果可看出,热解炭含量最低的 RL-3 组试样,其开孔率较高,仍可进行深度致密;而

热解炭含量高的试样,因材料闭孔多,孔隙率小,如要达到较高密度,致密效率较慢。

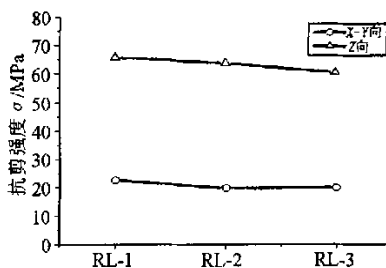


图 2 热解炭含量对抗剪强度的影响

Fig.2 Effect of PyC content on shearing strength

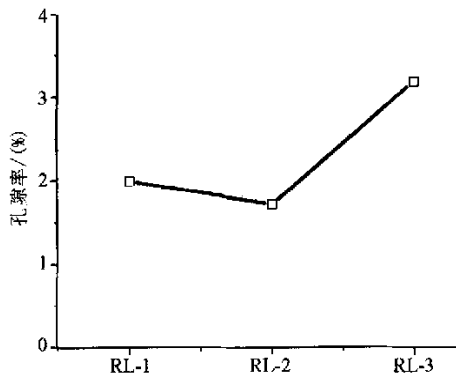


图 3 热解炭含量对材料孔隙率的影响

Fig.3 Effect of PyC content on shearing strength

密度是决定 C/C 复合材料强度的主要因素之一,高密度意味着孔隙内基质填充得多,这些填充的基质可以承受或传递一部分外加应力,从而提高复合材料整体的力学性能。由于 C/C 复合材料在 CVD 致密化过程中会产生瓶颈型的孔隙,炭化过程中挥发组分的释放会产生残留的气泡结构孔,进行高温石墨化处理时,加热或冷却过程中会形成热应力裂纹,同时浸渍过程中不可避免地形成很多无法填充的闭孔^[5]。因此,单纯依靠化学气相沉积工艺难以将材料致密至较高密度,致密效率慢,应与其它致密化工艺结合使用。

3.2 热解炭含量对热学性能影响

3.2.1 热膨胀系数

热膨胀系数是与材料抗热冲击能力密切相关

的热物理性能之一。从微观角度讲热膨胀系数反映物质中原子间距离变化，产生热膨胀或收缩^[6]。在材料的 XY 向，热膨胀性能主要取决于碳纤维的膨胀系数，基体炭的贡献很小^[7]，因此对三组试样的 Z 向热膨胀系数进行了测试，结果见表 2。

表 2 热膨胀系数测试

Tab.2 Testing results of thermal expansion coefficient
单位: 10-6/℃

温度/℃	组次		
	RL-1	RL-2	RL-3
RT~100	2.4327	3.5629	2.2192
RT~200	2.6515	3.8401	2.5148
RT~300	2.8980	4.0407	2.7421
RT~400	3.2138	4.2681	3.0063
RT~500	3.5936	4.5389	3.3027
RT~600	4.0287	4.8694	3.6591
RT~700	4.4089	5.1989	3.9931
RT~800	4.4162	5.3139	4.0763
RT~900	4.0241	5.0332	3.7850
RT~1000	3.8264	4.8025	3.6299

从表 2 测试数据可看出，热解炭含量最低的 RL-3 组试样在各个温度段热膨胀系数均为最低，热解炭含量最高的 RL-1 组试样热膨胀系数处于三组试样的中间水平。

这种测试结果可能与试样的孔隙结构有关。孔隙是复合材料中控制横向热膨胀的因素之一。垂直纤维方向的热膨胀可通过材料中狭窄孔隙来均衡。孔隙率低的复合材料比孔隙率大的复合材料在垂直于纤维方向表现出高的热膨胀^[8]。在三组试样中，RL-3 具有较高的孔隙率，因此该组试样的热膨胀系数最低。

3.2.2 导热系数

对三组试样 Z 向导热系数测试结果见表 3。从表 3 测试数据可看出，热解炭含量最高的 RL-1 组试样导热系数最高，而热解炭含量的不同对 RL-2 和 RL-3 组试样导热性能的影响规律未呈现线形关系，但两组试样的导热性能相近。原因可能是由于 RL-2 和 RL-3 组试样热解炭含量的差异不足以引起材料导热性能的变化，只有当热解炭含量提高到一定程度后，热解炭含量对材料导热性能的

影响才能够显现出来。

表 3 导热系数测试

Tab.3 Testing results of heat conduction

单位: W/m·K

温度/℃	组次		
	RL-1	RL-2	RL-3
20	43.59	27.43	30.06
200	44.35	28.86	31.61
400	40.05	26.53	30.14
600	38.55	24.39	29.21
800	35.29	21.77	27.25

3.3 热解炭含量对烧蚀性能影响

对三组热解炭含量不同的试样进行烧蚀性能测试，得到测试结果见表 4。

表 4 烧蚀性能测试结果

Tab.4 The result of ablation testing

性能	组次		
	RL-1	RL-2	RL-3
线烧蚀率/(mm/s)	0.066	0.071	0.076

试验数据显示，热解炭含量最高的 RL-1 组试样线烧蚀率最低，为 0.066mm/s，而热解炭含量最低的 RL-3 组试样线烧蚀率最高，为 0.076mm/s。

三组试样烧蚀后微观形貌见图 4、图 5、图 6。

图 4 是热解炭含量最高的 RL-1 试样烧蚀后形貌，热解炭基体在碳纤维周围形成“包鞘”结构，有效地保护碳纤维，抗烧蚀性能较好。图 6 反映了热解炭含量最低的 RL-3 试样烧蚀后形貌，从图中可看出，碳纤维几乎被完全烧掉，在基体炭中留下大量孔洞。

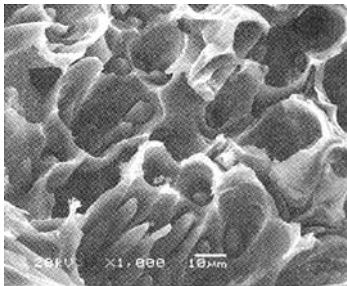


图 4 RL-1 试样烧蚀后的 SEM 照片

Fig.4 SEM of RL-1 sample after ablation test

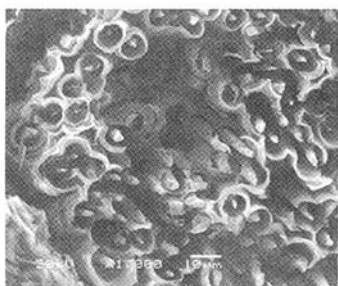


图5 RL-2 试样烧蚀后的 SEM 照片

Fig.5 SEM of RL-2 sample after ablation test

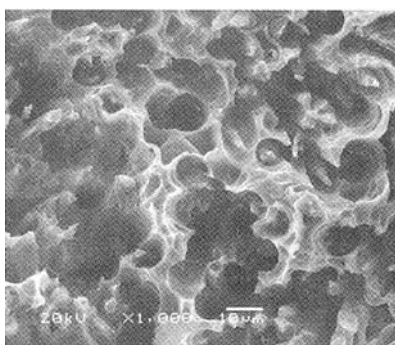


图6 RL-3 试样烧蚀后的 SEM 照片

Fig.6 SEM of RL-3 sample after ablation test

三组试样烧蚀性能不同, 与其基体炭含量与类型有关。热解炭的炭组织取向度高, 排列规整, 具有较高的各向异性、密度致密, 是易石墨化的软炭, 在基体炭中具有较好的抗烧蚀性能。研究发现, 各种炭的抗烧蚀性能从大到小顺序依次为: 热解炭>炭纤维>沥青炭>树脂炭^[9]。因此具有较高热解炭含量的 RL-1 组试样烧蚀率最低。

4 结论

(1) 热解炭含量高的试样, 比热解炭含量低的试样, 具有更好的力学和烧蚀性能。

(2) 热解炭含量高的 RL-1 试样, 比其它试样, 具有更好的导热性能。

(3) C/C 复合材料采取混合致密工艺时, 适当提高热解炭含量, 既可发挥热解炭优异的性能, 又能保证材料的最终密度, 从而提高材料的性能。

参考文献:

- [1] 杨爱玉, 王者辉. 国外 C/C 复合材料致密化工艺的最新进展[J]. 宇航材料与工艺, 1997; (4).
- [2] 程永宏等. 化学气相沉积 (CVD) 炭/炭复合材料 (C/C) 研究现状[J]. 炭素技术, 2002; (5).
- [3] 杨昕等. 化学气相沉积热解炭机理及其化学动力学[J]. 炭素技术, 2002; (2).
- [4] 马伯信. 炭炭复合材料工艺基础[M]. 2002.
- [5] 李晔等. 树脂浸渍法对炭/炭复合材料力学性能的影响[J]. 新型炭材料, 2002; (2).
- [6] 苏哲安等. 3D 粗编 C/C 复合材料快速致密化研究[R]. 第 18 届炭石墨材料学术会论文集, 2000
- [7] 孟凡才等. 飞机刹车盘粘接修复技术研究[R]. 第 18 届炭石墨材料学术会论文集, 2000.
- [8] E Fitzer, L M Manocha. 碳纤维增强体和炭/炭复合材料[M]. 2003.
- [9] 刘红林等. 化学液相沉积制备的炭/炭复合材料烧蚀性能研究[J]. 固体火箭技术, 2005, (1).

(编辑: 侯 早)