多向编织炭/炭的复合材料烧蚀性能

孟松鹤[1], 陈 妮[2], 许承海[1], 白光辉[1], 韦利明[1]

(1. 哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080, hitxuchenghai@sina.com;
2. 航天科技集团 四院四十一所, 西安 710025)

摘 要: 利用以星型交流电弧加热器为核心的地面模拟系统对三维5D编织炭/炭复合材料的烧蚀行为进行了考核,通过对材料烧蚀表面温度、形貌的在线实时监测及烧蚀后微观结构的观察,研究了该类材料的烧蚀行为.研究发现:三维5D编织炭/炭复合材料的烧蚀是热化学烧蚀和机械剥蚀的综合作用,构件边缘区域以机械剥蚀为主,中心区域表现为热化学烧蚀和机械剥蚀相互耦合,没有明确的分界;基体炭与炭纤维的抗烧蚀性能相差较大,炭纤维的抗热化学烧蚀性能、抗机械剥蚀性能明显高于基体炭,烧蚀后试件烧蚀表面仅剩下凸起的纤维束骨架结构;三维5D编织炭/炭复合材料的烧蚀性能表现出较强的各向异性,在轴向体现为单根纤维失去周围基体支持而发生剥离,抗烧蚀性能相比较好;在径向体现为烧蚀表面脱层,抗烧蚀性能相比较差.

关键词: 多向编织炭/炭复合材料; 烧蚀性能; 星型交流电弧加热器
中图分类号: TB33 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2010)03-0393-05

Ablative performance of 3D carbon/carbon composites

MENG Song-he[1], CHEN Ni[2], XU Cheng-hai[1], BAI Guang-hui[1], WEI Li-ming[1]

(1. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China, hitxuchenghai@sina.com;
2. The 41 Institute of the 4th Academy of CASC, Xi'an 710025, China)

Abstract: The present paper is concerned with the evaluation of ablative performance of 3D carbon/carbon composites. The morphology and microstructure of ablative samples are investigated by on-line real-time monitoring system and SEM techniques. The results show that the ablation of 3D C/C composites is as a result of integration of thermo-chemical ablation and mechanical denudation. Mechanical denudation is dominant at the edge of sample surface, and while thermo-chemical ablation and mechanical denudation are coupled in the center region of sample surface. It has obvious discrepancy for ablative performance between carbon matrix and carbon fiber. The ablation resistance of carbon fiber is much better than the carbon matrix's. The ablative performance of 3D C/C composites displays clear anisotropy. It is better in the longitudinal direction of 3D C/Cs because the fiber bundle can resist the ablation until it loses the support of the surrounding matrix. On the contrary, the ablation resistance is poor in the radial direction of 3D C/Cs because the surface delamination is dominant in the course of ablation.

Key words: carbon/carbon composite; ablative performance; star-style AC arc heater

固体火箭发动机喷管属于非冷却型构件、工作环境极其恶劣,特别是喉衬的高温、高压两相流燃气的机械冲刷、化学侵蚀和热冲击十分严重.为适应高性能航天飞行器固体火箭发动机高工作压强、高燃气温度及大流量的苛刻要求,三维多向编织炭/炭复合材料是近年来发展起来的一种新型超高温防热材料.纤维预制体采用3D、4D、5D及6D炭纤维编织成型,由微机控制自动织机完成,经后续工艺制成的多向编织炭/炭复合材料表现出了良好的抗分层能力、抗热震性能及对厚结

收稿日期: 2009-03-10.
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10672047); 新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-06-0338).
作者简介: 孟松鹤(1969—),男,教授,博士生导师.

构部件的适应性[1-2].

固体火箭发动机工作过程中,炭/炭喉衬在恶劣的喷管热环境下,内型壁面受到高温、高压、高速且含有侵蚀性粒子的热流冲刷烧蚀而损伤,表现为喉径扩大,表面粗糙不平,型面不规整等,从而影响到发动机工作压强,喷管效率降低,严重时导致发动机工作失效. 研究表明,炭/炭复合材料的烧蚀是一个受诸多因素及其交互影响的复杂过程, 其烧蚀行为与构件气动设计[3]、流场环境[4]、材料本身结构[5-7]等均有很大的关系. 鉴于此,对炭/炭复合材料的烧蚀行为进行了大量的理论与实验研究,并取得了显著成果[8-11],但基于三维 5D 编织炭/炭复合材料自身的结构特点,研究其烧蚀性能与机理,对提高火箭发动机工作效率、发动机工作稳定性等均具有重要的理论与实际价值. 目前,复合材料烧蚀实验的研究方法主要有电弧加热器、电弧风洞、等离子体火炬、氧 - 乙炔火焰等,其中交流等离子电弧加热器以其高温、高焓、操作简便及成本低等特点成为一种简洁有效的研究防热复合材料高温烧蚀性能的手段[12]. 本文应用以交流等离子体电弧加热器为核心的地面模拟试验系统,采用驻点烧蚀的方式对三维 5D 编织炭/炭复合材料烧蚀行为进行了考核,对烧蚀前后的炭/炭复合材料试样进行体式显微镜、扫描电镜观察,分析三维 5D 编织炭/炭复合材料的烧蚀演化规律,揭示材料的烧蚀机理.

1 实 验

1.1 试验材料

三维 5D 编织炭/炭复合材料采用拉挤的细炭纤维刚性棒,构成径向增强网络,并用软炭纤维纱机织成其余四向,组成软硬混编三维 5D 炭纤维预制体. 纤维预制体经化学气相沉积增密、沥青浸渍碳化和最终石墨化处理工艺制成高密度的 5D 炭/炭复合材料.

1.2 烧蚀试验

烧蚀试验试样尺寸 Φ22 mm × 30 mm. 离子体火炬驻点烧蚀试样表面,烧蚀考核条件:工作介质为空气,出口气流马赫数 1.864 *Ma*, 驻点压力 0.93 MPa,焓值 5.982 MJ/kg,热流密度 10 W/m^2,烧蚀时间为 20 ~ 25 s.

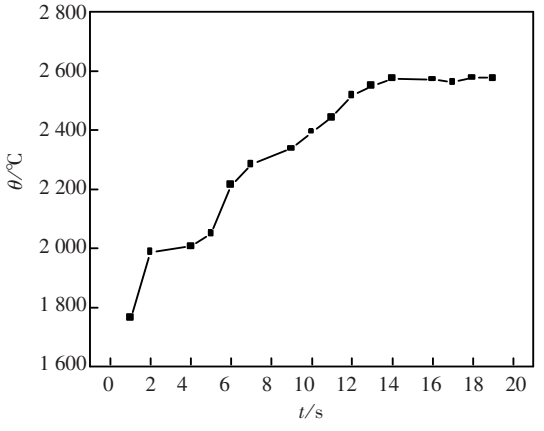
高精度 CCD 相机对烧蚀过程中试件烧蚀表面进行实时观测,红外光学高温计测试试样烧蚀表面温度,测温范围 900 ~ 3 000 ℃,W - Re 热电偶测试试样烧蚀背壁温度,测温上限 2 300 ℃.

OLYMPS SZX12 显微镜, FEI - QUANTA200 扫描电镜观测炭/炭复合材料试样烧蚀前后的微观结构.

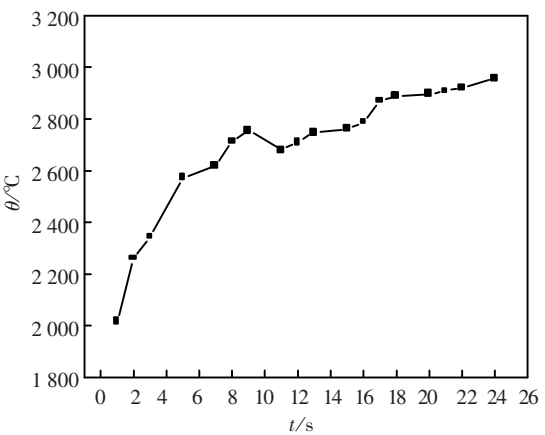
2 结果与讨论

2.1 炭/炭复合材料烧蚀表面温度

炭/炭复合材料试件烧蚀表面温度随烧蚀时间的变化关系如图 1 所示. 从图 1 中可以看出,材料烧蚀表面温度在实验初始阶段上升速率较快,



(a) 轴向烧蚀表面



(b) 径向烧蚀表面

图 1 试样烧蚀表面温度随时间的变化关系

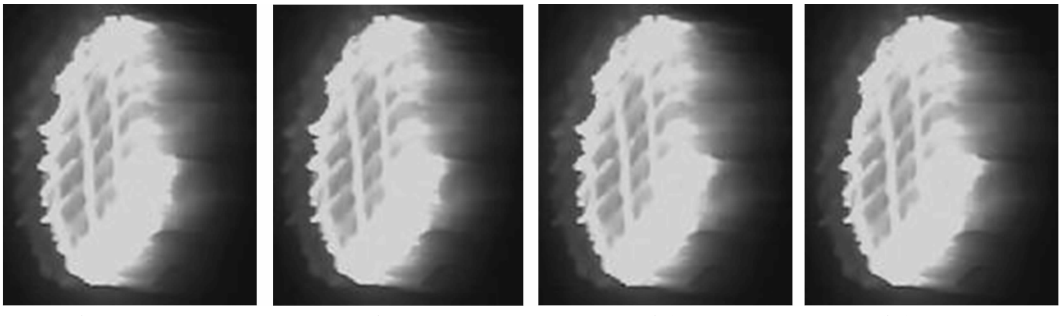
随后待温度超过 2 000 ℃后,升温速率变得较为平缓,最后随烧蚀试验过程的持续达到基本平衡温度,出现“稳定烧蚀”现象. 材料烧蚀表面温度表现出的这种变化规律的原因可归纳为:1) 在整个烧蚀试验过程中,材料烧蚀表面温度均低于碳的升华温度,故判定炭/炭复合材料的烧蚀主要是由来流中的氧原子与碳原子发生氧化反应的热化学烧蚀和高速气流冲刷引起的机械剥蚀. 2) 在实验初期材料烧蚀表面温度较低,材料的热化学烧蚀速率由来流中氧原子与碳原子间的化学反应速率所控制,烧蚀速率相对较低,组分反应带走的热量较少,故烧蚀表面升温速率较快. 3) 当材料烧蚀表面温度超过 2 000 ℃后,材料的热化学烧蚀速率由来流中氧原子向壁面的扩散机制所决定,烧蚀速率相对较高,组分反应带走了较多热量,故

烧蚀表面升温速率相对较平缓. 4）随烧蚀试验过程的持续，材料烧蚀表面温度升至平衡温度后，在烧蚀表面由电弧加热器传入的热量与材料烧蚀、壁面辐射及热传导散失的热量达到平衡，形成“稳定烧蚀”，烧蚀表面温度不再升高.

从图 1(a)与图 1(b)所示结果对比发现，径向材料升温速率与平衡温度均高于轴向材料，本文认为一方面可能与实验条件波动有关；另一方面与材料的高温热物性能的各向异性有关，热物性能测试结果显示三维 5D 编织炭/炭复合材料轴向的热导率略大于径向的热导率. 同时，在图 1 中还发现，材料烧蚀表面温度的测量数据出现一定幅度的波动，其原因应主要是由在烧蚀过程中材料烧蚀表面发生了较为严重的剥蚀现象，从材料表面剥落的高温颗粒对非接触式测温设备存在一定干扰.

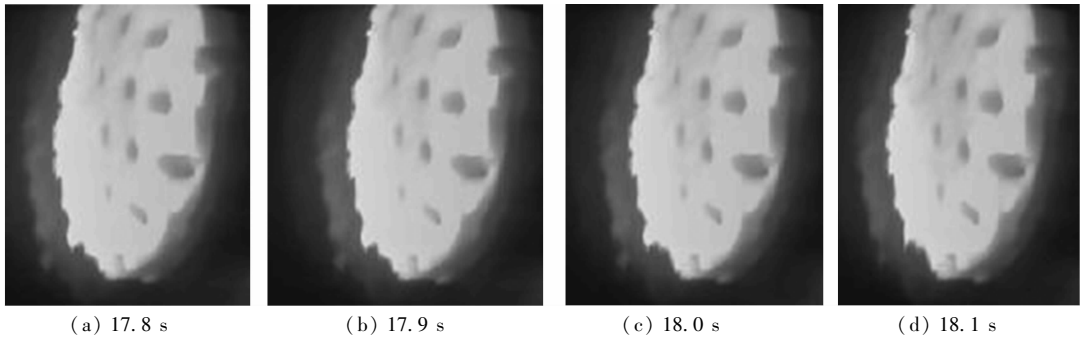
2.2　炭/炭复合材料烧蚀表面剥蚀特性

高精度的 CCD 相机对烧蚀过程中试件烧蚀表面进行实时观测，观测结果表明轴向材料和径向材料在烧蚀过程中均存在较为严重的机械剥蚀现象. 研究发现引起炭/炭复合材料机械剥蚀的原因主要体现在：1）构件加工过程中的机械损伤，破坏了边缘区域纤维束编织结构的完整性；2）基体与纤维束间热化学烧蚀率的差异在烧蚀表面形成纤维凸起，纤维凸起或纤维凸起与部分基体一起在流场气动力作用下失效并从表面剥落. 图 2，图 3 所示为烧蚀过程中试件边缘的剥蚀形貌. 对三维 5D 编织炭/炭复合材料的细观结构分析发现，该类材料的增强纤维束截面尺寸普遍较大，结构单胞尺度也比常规的三向正交、细编穿刺等炭/炭复合材料尺度大得多，所以在加工成烧蚀试验所要求的 Φ22 mm 圆柱过程中，对试件边缘纤维束造成严重损伤，导致试件边缘部分在流场剪力作用下发生剥离.



(a) 15.5 s　(b) 15.6 s　(c) 15.7 s　(d) 15.8 s

图 2　轴向试件边缘剥蚀形貌

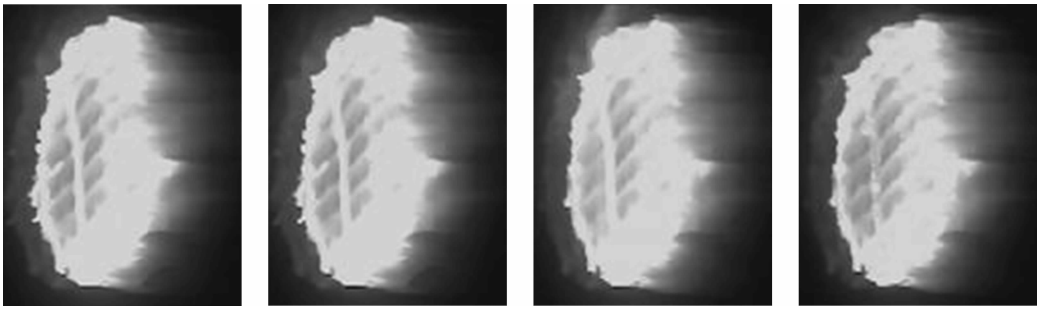


(a) 17.8 s　(b) 17.9 s　(c) 18.0 s　(d) 18.1 s

图 3　径向试件边缘剥蚀形貌

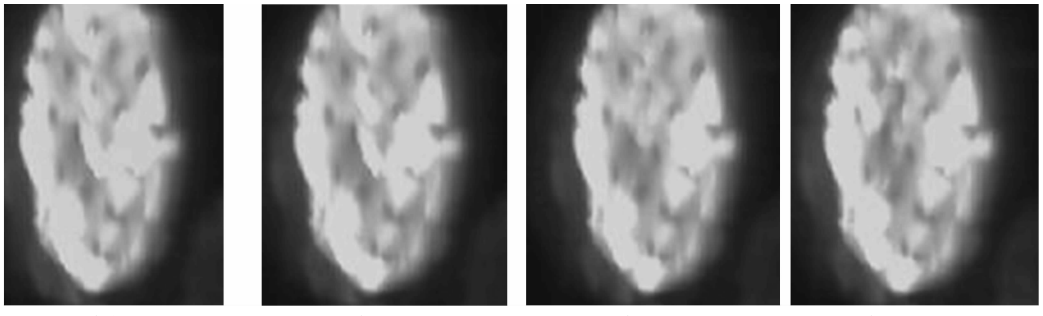
三维 5D 编织炭/炭复合材料中的基体碳和增强纤维束在热化学烧蚀作用下，由于性质的差异，具有不同烧蚀后退率(质量烧蚀率相同). 纤维束结构致密，密度较大，沥青浸渍的炭基体结构较疏松，密度较小，故基体烧蚀得较快，纤维束烧蚀得较慢，从而形成了纤维凸起. 同时，在纤维束与基体的界面区域存在着大量的裂纹和孔洞等缺陷，通透的裂纹与孔洞有利于气流中的氧原子向材料内部扩散，故在该区域的热化学烧蚀相较于纤维束和基体的烧蚀量更大. 界面烧蚀破坏了纤维束与基体间的联系，使得纤维束与基体同时失去了支持. 受燃气气动力的作用，纤维突起或纤维突起与部分基体一起在压力、剪力以及表面升华引起的压力作用下失效并从表面剥落. 图 4，图 5 所示为烧蚀过程中试件表面的剥蚀形貌. 从图 4，图 5 中可以看出，烧蚀过程中由于基体、纤维束及界面间热化学烧蚀率的差异导致平行于烧蚀平面分布的纤维束失去周围纤维束与基体的支持，发生整体剥离. 对比图 4，图 5所示的试件表面剥蚀形貌可以发现，三维 5D 编织炭/炭复合材料的轴向与径向，由于相对于烧

蚀面的编织方式的不同使得表面剥蚀型式也存在一定的差别. 轴向试件表面由于纵向纤维的支持,其剥蚀型式主要体现为单根纤维由于失去周围支持而发生剥离;而对于径向试件,由于缺少纵向纤维的支持,烧蚀表面在烧蚀过程中会发生脱层现象,即发生层片状剥蚀.



(a) 17.2 s (b) 17.3 s (c) 17.4 s (d) 17.5 s

图 4 轴向试件表面剥蚀形貌



(a) 5.8 s (b) 5.9 s (c) 6.0 s (d) 6.1 s

图 5 径向试件表面剥蚀形貌

2.3 炭/炭复合材料烧蚀表面形貌

采用化学气相沉积和沥青浸渍炭化工艺相结合制备的炭/炭复合材料,就其炭的形成的工艺来说,有炭纤维、CVD 炭壳和浸渍炭 3 层结构并形成相互界面. CVD 炭壳较为光滑致密,不存在间隙、气孔等缺陷. 沥青浸渍热解炭结构为层片状,层片较为疏松,有很多间隙. 沥青浸渍炭与 CVD 沉积炭间的密度相差较大,在随后的材料石墨化过程中热膨胀失配,界面处产生很大的热应力,引起界面开裂. 轴向试件烧蚀表面显微形貌如图 6 所示. 从图 6 中可以发现,烧蚀后的材料烧蚀表面基本上已经很难发现基体,仅剩下凸起的纤维束骨架结构. 纤维束、基体及界面间热化学烧蚀性能的差异,使得材料烧蚀表面纤维失去基体的支持而变得比较松散,引起材料烧蚀表面粗糙度的增大. 材料表面粗糙度增加,烧蚀表面流场状态发生变化,边界层无规则分离,流场的湍流度增加,引起局部热流上升,材料热化学烧蚀加重. 松散的表面结构,较大的烧蚀表面粗糙度也将使材料的机械剥蚀现象更为严重. 同时,从图 6 所示的轴向试样表面烧蚀形貌中还发现,轴向材料烧蚀过程中,垂直于烧蚀表面的轴向纤维束内部出现了典型的沉积碳“包鞘”结构.

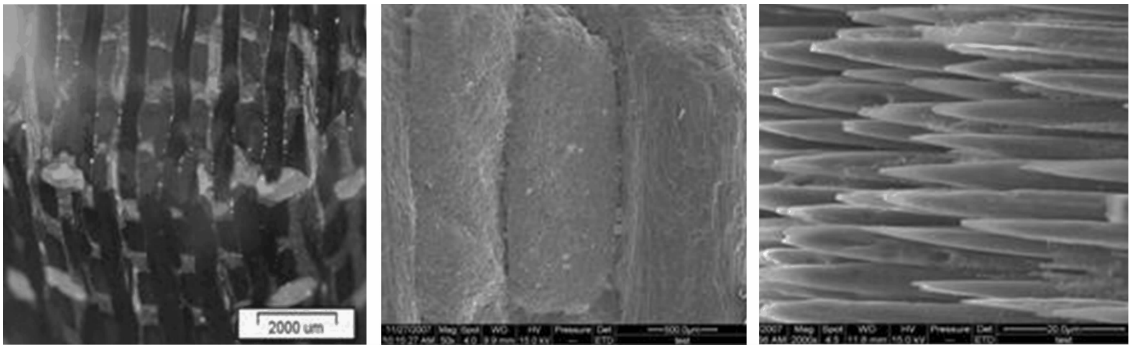


图 6 轴向试件烧蚀表面显微形貌

图 7 所示为径向试件烧蚀表面显微形貌. 从图 7 中可发现,由于试件边缘缺陷的存在材料边缘和中心部位的烧蚀量存在很大的差异. 烧蚀过程中垂直于烧蚀表面的径向纤维束内部基体烧蚀比较严重,部分纤维失去周围基体支持呈竹笋状分布于烧蚀表面. 平行于烧蚀表面的轴向纤维束

内部基体烧蚀也比较严重，纤维束断口处纤维大部分被烧成针状；径向纤维束周边的基体部分在其他方向纤维束的保护下烧蚀量比径向纤维束要小，但是纤维束与周边基体之间仍然出现了明显的脱离现象，这使得烧蚀过程中径向纤维束将直接暴露在外界流场当中，这也是其烧蚀量较大的一个影响因素.

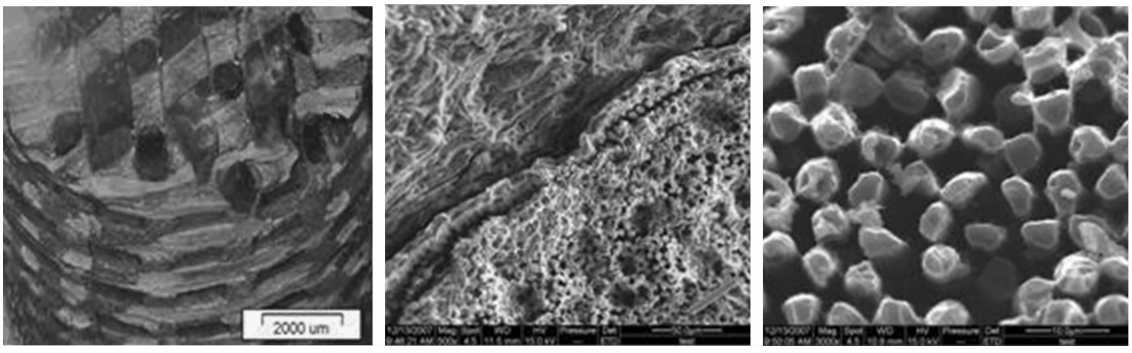


图 7　径向试件烧蚀表面显微形貌

综上所述，试样烧蚀表面温度约为 3 000 ℃左右，没有达到碳的升华温度，因此三维 5D 编织炭/炭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，这两种烧蚀过程相互耦合，没有明确的分界. 选用材料线烧蚀率表征三维 5D 编织炭/炭复合材料的抗烧蚀性能，材料轴向线烧蚀率约为 0.09 ~ 0.10 mm/s，材料径向线烧蚀率约为 0.12 ~ 0.14 mm/s. 受预制体编织结构的影响，材料在轴向和径向表现出了不同的抗烧蚀性能和机械剥蚀型式，在轴向体现为单根纤维失去周围支持而发生剥离，抗烧蚀性能相比较好；在径向体现为烧蚀表面脱层，抗烧蚀性能相比较差.

3　结　论

1）三维 5D 编织炭/炭复合材料的烧蚀是热化学烧蚀和机械剥蚀的综合作用. 材料烧蚀表面温度较高，在热化学烧蚀过程中主要表现为扩散机制控制的热化学烧蚀. 在构件边缘区域受机械加工损伤影响，机械剥蚀起主要作用；在材料中心区域热化学烧蚀和机械剥蚀相互耦合，没有明确的分界.

2）基体炭与炭纤维的抗烧蚀性能相差较大，炭纤维的抗热化学烧蚀性能、抗机械剥蚀性能明显高于基体炭. 烧蚀后试件烧蚀表面很难发现基体炭，仅剩下凸起的纤维束骨架结构.

3）三维 5D 编织炭/炭复合材料的烧蚀性能表现出较强的各向异性，在轴向体现为单根纤维失去周围支持而发生剥离，抗烧蚀性能相比较好；在径向体现为烧蚀表面脱层，抗烧蚀性能相比较差.

参考文献：

[1] CHERNIKOV V N, KESTERNICH W, ULLMAIER H. Macrostructure and microstructure of the carbon fiber composite UAM92 - 5D - B[J]. Journal of Nuclear Materials, 1997, 244(1):1 - 15.

[2] 尹健，熊翔，张洪波，等. 固体火箭发动机喷管用 C/C复合材料的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程，2003，8(3)：231 - 236.

[3] 陈林泉，李岩芳，侯晓. 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.

[4] LEE Y J, JOO H J. Investigation on ablation behavior of CFRC composites prepared at different pressure [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, 35 (11): 1285 - 1290.

[5] 张巍，张博明，孟松鹤，等. 细编穿刺碳/碳复合材料等离子火炬高温烧蚀性能研究[J]. 材料工程，2003，(5)：23 - 25.

[6] 苏君明，崔红，苏哲安，等. 轴棒法混编 4D 炭/炭复合材料喉衬研究[J]. 碳素，2004，(1)：12 - 16.

[7] 尹健，张红波，熊翔，等. 不同预制体结构炭/炭复合材料烧蚀性能[J]. 复合材料学报，2007，24(1)：40 - 44.

[8] 韩杰才，徐强，张巍，等. 混杂 C/C 复合材料的烧蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程，2007，39(1)：805 - 807.

[9] 刘建军，李铁虎，郝志彪. 喉衬热环境与碳/碳复合材料的烧蚀[J]. 宇航材料工艺，2005，(1)：42 - 47.

[10] CHO D, YOON B I. Microstructure interpretation of the effect of various matrices on the ablation properties of carbon fiber reinforced composites [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(2): 271 - 280.

[11] 白光辉，孟松鹤，张博明，等. 碳/碳材料体积烧蚀实验研究[J]. 宇航学报，2007，28(4)：812 - 815.

[12] 张冬梅，韩杰才，张博明，等. 碳基复合材料烧蚀性能研究[J]. 材料工程，2006，(11)：49 - 52.

（编辑　张　红）