

# 碳纤维表面特性对防热材料烧蚀性能影响的研究

匡松连 蔡建强 尚 龙 余春安

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 为了提高碳/酚醛防热材料的烧蚀性能,着重对碳纤维的表面特性进行了分析研究。结果表明,碳纤维的表面状态对防热材料烧蚀性能有很大的影响,其中主要的影响因素是纤维的捻度和浆料。为了改善材料在高状态试验条件下的烧蚀性能,降低纤维的捻度和上浆量是必需的。

**关键词** 碳/酚醛,防热材料,烧蚀性能,粘胶基碳纤维

## Effect of Carbon Fiber Surface Characteristic on Ablation Property of Thermal Protection Materials

Kuang Songlian Cai Jianqiang Shang Long Yu Chunan

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** In order to improve the ablation property of carbon phenolic materials, surface characteristic of carbon fiber is emphatically tested. The result shows that the surface characteristic of carbon fiber has great effect on ablation property of composite materials. Twist and sizing agent of fiber are the main factors. For improving ablation property of materials in high state condition, it is necessary to reduce the twist and sizing.

**Key words** Carbon phenolic, Thermal protection material, Ablative property, Rayon carbon fiber

### 1 前言

碳/酚醛材料是一类重要的烧蚀防热材料,它用以防护工程结构在气动热环境中免遭烧毁破坏,并能保持必需的气动外形<sup>[1,2]</sup>。在高温气流冲刷的使用环境中,大量的热能因表层材料的不断耗损而被带走,残留的部分发生碳化反应形成碳化层,可进一步进行辐射散热和阻塞热流传向内部。碳化层的质量对材料的烧蚀性能有着重要的影响,如碳化层疏松开裂,在气流剪切力的作用下,会发生成片剥蚀,将对材料造成极大的危害<sup>[3,4]</sup>。提高抗烧蚀剥蚀能力是碳/酚醛防热材料中重要的研究课题。

为了提高材料的抗烧蚀剥蚀性能,国内外着重

对烧蚀用的树脂基体开展了大量的研究,专门研制合成了具有高分子量、高芳基化、高交联度和高含碳量的烧蚀型酚醛树脂<sup>[5]</sup>,此类树脂具有较高的残碳率,并且碳化时热收缩率小,烧蚀后能形成坚硬、致密的树脂碳。但在碳纤维对材料烧蚀性能的影响,特别是纤维的表面特性与树脂碳匹配性方面的研究工作不多。目前有很多关于提高碳纤维的强度和模量或者碳纤维表面处理方面的研究工作,几乎都是针对结构材料,并不适合于烧蚀材料。由于烧蚀材料对力学性能的要求是次要的,而电化学氧化、等离子氧化和臭氧氧化处理<sup>[6,7]</sup>等方法,虽能改善纤维与树脂的结合性,大幅度地提高材料的层间剪切强

收稿日期:2003-10-24;修回日期:2004-03-16

匡松连,1965年出生,高级工程师,主要从事烧蚀防热材料研究工作

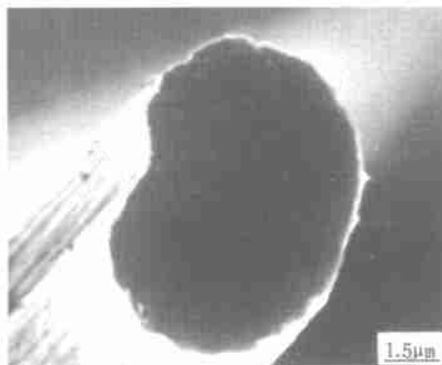
度,但它是在纤维表面引入羧基等含氧基团来实现的,这些基团在高温下并不稳定,易分解而对材料的残碳率造成不利影响。笔者在对用粘胶基碳纤维制作碳/酚醛耐热材料的应用试验中发现,碳纤维的一些次表面状态因素对材料烧蚀性能有至关重要的影响,这些因素往往被人忽视,但确实必须加以严格控制。

## 2 实验

### 2.1 原材料

碳纤维为同一厂家生产的4种状态的粘胶基碳纤维,它们的含碳量、拉伸强度和线密度等主要指标都是相同的,但在捻度、上浆量等微观细节上略有不同。高捻高浆纤维捻度为80捻/m,上浆量为1.2%;低捻纤维捻度为29捻/m,上浆量有1.2%、0.5%和0三种,分别称为低捻高浆、低捻低浆和低捻无浆。各纤维分别编织成碳布,浸以高纯酚醛树脂,制成碳/酚醛预浸胶布。

### 2.2 试样制备



(a) 国产纤维

小发动机烧蚀试样和超声速导管烧蚀试样均采用预浸胶布斜铺模压工艺,试样尺寸分别为160 mm ×110 mm 和 85 mm ×50 mm。

### 2.3 烧蚀试验

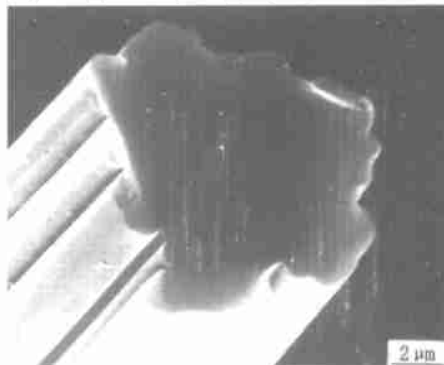
烧蚀试验分高低两个状态进行:低状态为小发动机燃气流烧蚀;高状态为超声速导管电弧加热器烧蚀。

## 3 结果与分析

### 3.1 纤维表面状态的分析

#### (1) 比表面积的影响

试验所用4种纤维的截面形状均为“腰子形”,如图1(a)所示,而国外耐热材料专用粘胶基碳纤维的截面形状为齿轮形,如图1(b)所示。相比之下,国产粘胶基碳纤维的比表面积较小,导致纤维与树脂的结合力较差,这是影响耐热材料性能的主要原因之一。虽然国内有很多单位正在开展纤维表面处理,甚至酸液刻蚀法的研究工作,但是根本的方法应该是改进原丝的截面形态,提高碳化后纤维的比表面积。



(b) 进口纤维

图1 粘胶基碳纤维截面形态

Fig. 1 SME images of cross section of rayon carbon filament

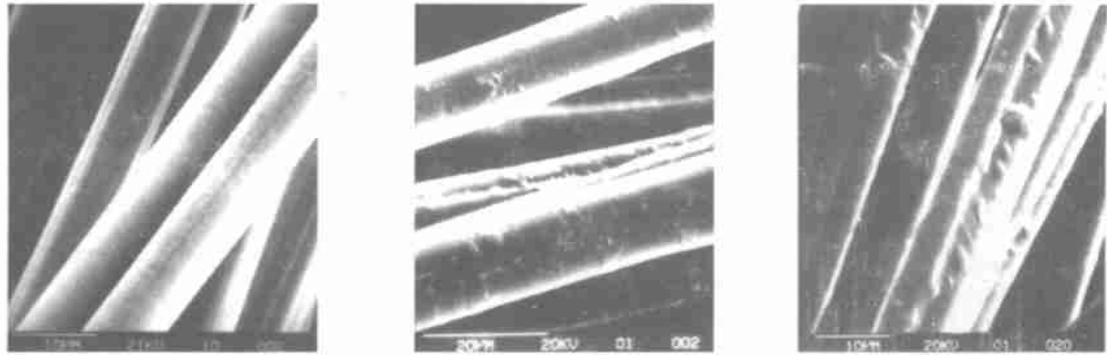
#### (2) 上浆剂的影响

为了提高收丝和织布的工艺性,在碳化工艺完成后,碳纤维需上一定的浆料进行表面保护。试验所用的无浆、低浆和高浆纤维的表面状态如图2所示。无浆纤维表面干净,浸胶后,碳纤维与酚醛树脂能直接接触;低浆纤维包覆了一层薄的浆料层;而高浆纤维的浆料层很厚,且很不均匀。浆料层的存在使得纤维与酚醛树脂无法直接结合。浆料一般都不耐烧蚀,在超高温的使用环境中,易分解成气体,部分从纤维与树脂间逸出,部分被包裹在碳层下形成很大的气压力,在严重的情况下会导致碳化层碎裂,产生机械剥蚀,因此对于用于烧蚀材料的碳纤维,必

须要对浆料的种类和上浆量加以严格控制。

#### (3) 捻度的影响

对碳纤维的加捻也是为了改善织布的工艺性,加捻后的纤维成束性好,不起毛,织成的碳布平整光滑,但在浸胶中丝束不易散开,不利于树脂的浸润,捻度越大,浸润的效果越差,如图3所示在高捻的情况下,树脂浸入纤维丝束中的较少,大部分的树脂只附在丝束的外部,在烧蚀成碳的过程中,树脂碳与纤维碳彼此分开,起不到树脂碳对纤维的保护及纤维对树脂碳的增强加固作用,降低了材料的抗热震性能。因此,研究采用合适的捻度,在保证织布工艺的前提下,应尽可能降低纤维的捻度。



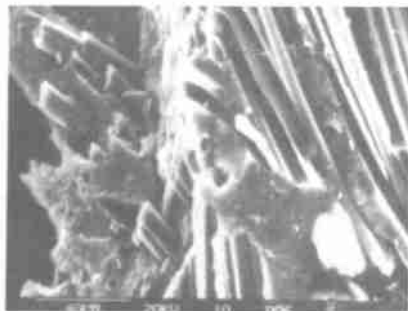
(a) 无浆

(b) 低浆

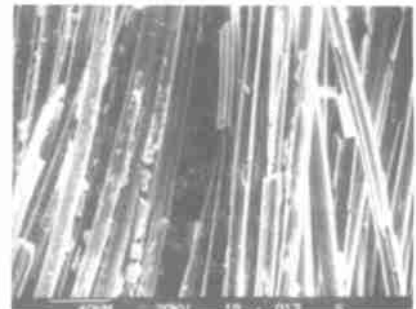
(c) 高浆

图2 碳纤维表面

Fig. 2 Fibre surfaces



(a) 低捻



(b) 高捻

图3 碳纤维浸胶后的状况

Fig. 3 Resin penetrated sizing agent

### 3.2 不同纤维材料的烧蚀性能

4种不同状态的纤维,由相同的工艺压制的碳/酚醛材料的烧蚀试验数据如表1所示。在小发动机烧蚀试验中,4种材料的烧蚀结果均良好,烧蚀表面都很平整,没有出现剥蚀现象,线烧蚀率也相差不大。在高状态导管烧蚀试验中,材料的烧蚀性能呈

现明显的差异,如图4所示,低捻无浆纤维材料的烧蚀表面最好,烧蚀后无缺陷,烧蚀表面稳定;低捻低浆纤维材料的烧蚀表面次之,表面较平整,有微小缺陷;低捻高浆纤维材料出现了局部的剥蚀;而高捻高浆纤维材料的烧蚀表面发生了明显的剥蚀。各材料的线烧蚀率也依次增大。

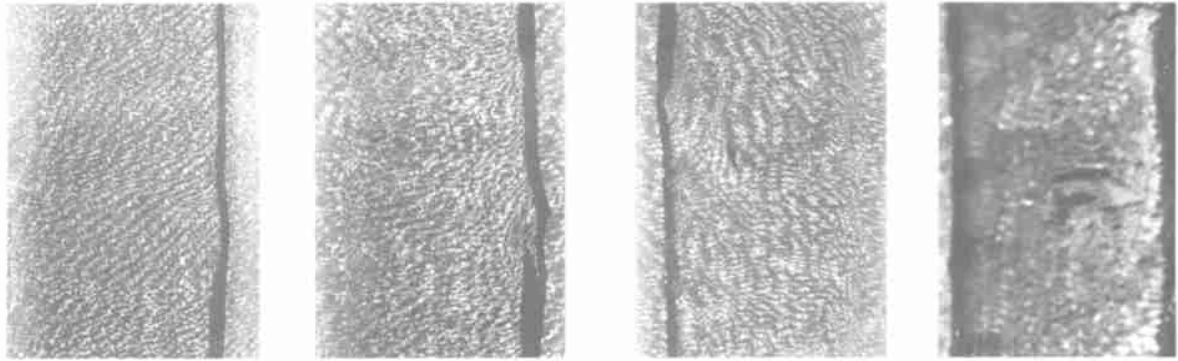
表1 不同纤维材料的烧蚀性能研究

Tab.1 Ablation properties of different filaments

碳纤维状态	小发动机烧蚀试验		高状态导管烧蚀试验	
	线烧蚀率/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	烧蚀后表面状态	线烧蚀率/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	烧蚀后表面状态
低捻无浆	0.109	平整,无剥蚀	0.3365	表面平整,无缺陷
低捻低浆	0.104	平整,无剥蚀	0.3639	表面较平整,有微小缺陷
低捻高浆	0.106	平整,无剥蚀	0.3738	不平整,局部有缺陷
高捻高浆	0.121	平整,无剥蚀	0.4091	明显有缺陷

从烧蚀结果分析来看,在低状态烧蚀试验条件下,纤维的捻度和上浆量对材料的烧蚀性能影响不大;而在高状态试验条件下,纤维的捻度和上浆量对材料的

烧蚀性能有很大的影响。随着试验条件的提高,对材料性能的要求也相应提高,为了得到高性能的碳/酚醛材料,需要对纤维的捻度和上浆量等进行严格的控制。



(a) 低捻无浆 (b) 低捻低浆 (c) 低捻高浆 (d) 高捻高浆  
图 4 高状态导管烧蚀后材料的表面状态

Fig. 4 Ablated surface of carbon phenolic in high condition arc tube test

### 3.3 纤维除浆处理方法研究

从试验结果看,纤维无浆状态对防热材料最为有利,但由于无浆纤维在收丝、织布等方面难度很大,只能上浆,但当纤维织成布以后,浆料的作用就完成了,此时在浸胶前,如能把它去除,这仍不失为一个好的方法。

当前所用的浆料是一种线性环氧,能溶于丙酮等溶剂,采用丙酮浸泡清洗是一种去除浆料的方法,另一种方法是进行高温裂解。由于碳纤维的碳化温度在 1 200 左右,而环氧树脂的分解温度为 600 ,因此在惰性气氛中,只要选用 600 以上的处理温度就能把浆料有效地去除。在氩气保护下,800 处理 2 h 后高浆纤维的表面状态如图 5 所示,与图 2 (a)相比,浆料基本去除。

800 处理前后,碳布性能变化见表 2,碳布的断裂强力和含碳量损失不大。

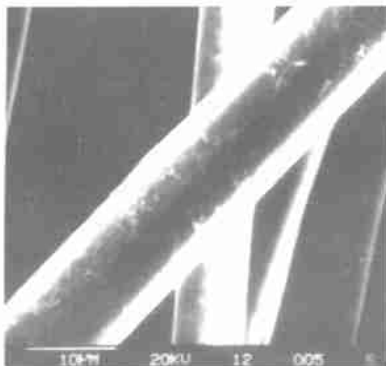


图 5 高浆纤维经 800 处理后的表面状态

Fig. 5 Fibre surface of high sizing after 800 treatment

表 2 800 处理前后碳布性能变化

碳布状态	断裂强力/N (25mm)	含碳量/% (质量分数)
处理前	500	95.1
处理后	455	94.6

## 4 结论

在高状态烧蚀条件下,纤维的捻度、浆料对碳/酚醛材料烧蚀性能有显著影响。捻度影响了树脂对纤维的浸润性能,浆料对烧蚀碳化层产生破坏作用。为了得到高性能的烧蚀材料须严格控制纤维的捻度和浆料。

作为烧蚀材料用的碳纤维,今后工作的重点应研制开发高比表面积的多齿状纤维,以及低分解温度的新型浆料。

### 参考文献

- 1 Canfield A. Improved ablative materials for the ASRM nozzle. AIAA 92 - 3057
- 2 Metzger J W. The behavior of ablating carbon phenolic. AIAA 72 - 363
- 3 Thacker C C. Hardened RV development program phase . SAMS/ TATER heatshield/ antenna window flight test program. AD A053391
- 4 Cook R V. NARC rayon replacement program for the space shuttle reusable solid rocket. N2000 - 0072420
- 5 闫联生. 高性能酚醛树脂研究进展. 玻璃钢/ 复合材料, 2000; (6) :47 ~ 50
- 6 韩风, 黄永秋, 潘鼎. 电化学氧化表面处理提高粘胶基碳纤维的界面粘结性能. 合成纤维工业, 2001; 24(4) :25 ~ 28
- 7 贺福, 杨永岗, 王润娥, 李润民. 碳纤维表面处理对层间剪切断裂形貌的影响. 高科技纤维与应用, 2003; 27(4) : 27 ~ 30

(编辑 李洪泉)