

添加剂对超高温抗氧化 C/C 复合材料力学性能的影响

李长虹 张中伟 王俊山 许正辉

(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 通过在 C/C 复合材料内部引入添加剂, 研制出超高温抗氧化 C/C 复合材料。结果表明: 与纯 C/C 复合材料对比, 超高温抗氧化 C/C 复合材料的力学性能有不同程度的下降。采用 OM、SEM 等手段从宏观和微观尺度发现, 添加剂对碳纤维造成的化学损伤、添加剂和基体与纤维热物理不相容引起纤维在复合过程中断裂是其中主要因素。

关键词 C/C 复合材料, 力学性能, 添加剂, 微观结构

Effect of Additive on Mechanical Property of Ultra-High Temperature Anti-Oxidation C/C Composites

Li Changhong Zhang Zhongwei Wang Junshan Xu Zhenghui

(National Key Defense Laboratory of Advanced Functional Composite Materials Technology,

Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Ultra-high temperature anti-oxidation (UHT - AO) C/C composites were prepared by loading additive into C/C composites. Testing results showed that the mechanical property of ultra-high temperature anti-oxidation C/C composites decreased greatly, compared with traditional C/C composites. The microstructures and interface information analyzed by OM and SEM demonstrated that the main factors affecting the mechanical property included chemical damage and mismatch of the thermo-physic between additive, matrix carbon and carbon fiber.

Key words C/C composites, Mechanical property, Additive, Microstructure

1 前言

C/C 复合材料凭借其优异的高温力学和热物理性能, 一直是航天、航空等工业领域备受青睐的高温轻质防热材料^[1], 已广泛应用于洲际导弹端头帽、火箭发动机喷管以及飞机刹车盘等。但是碳在有氧环境下 370 °C 即开始氧化^[2], 极大影响了材料性能, 大大限制了其在高温有氧环境中的应用。为了改善 C/C 复合材料在 2 000 ~ 2 800 °C 的抗氧化性能, 降低烧蚀速率, 在基体内添加难熔金属化合物是最有效的技术途径^[3]。文献 [4 ~ 5] 表明, 添加剂可以显著提高 C/C 复合材料的长时间超高温抗烧蚀性能。

本文通过在 C/C 复合材料内部引入添加剂, 制备出了超高温抗氧化 C/C 复合材料, 并对其力学性能进行了测试与分析。

2 实验

以碳纤维立体织物为增强骨架, 在 C/C 复合材

料内部引入添加剂, 结合中温煤沥青浸渍/炭化、高温石墨化等工艺, 制备出超高温抗氧化 C/C 复合材料, 密度为 2.0 ~ 2.2 g/cm³, 处理温度 2 500 ~ 2 800 °C。

力学性能由万能试验机测试完成; 通过金相、Leica S440 扫描电镜等手段对材料的断口形貌进行观察。

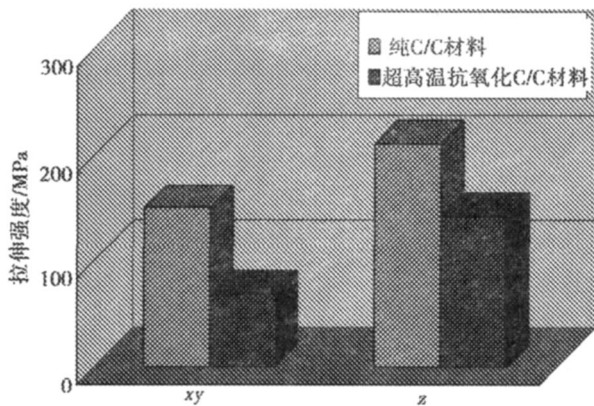
3 结果与讨论

3.1 力学性能测试结果对比

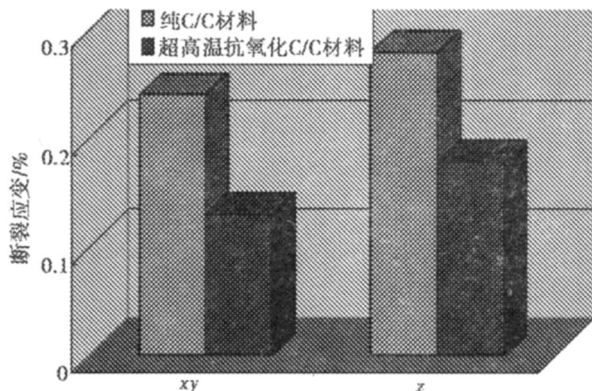
超高温抗氧化 C/C 复合材料和纯 C/C 复合材料的拉伸强度和断裂应变的对比见图 1。从图 1 可知, 不论 xy 向还是 z 向超高温抗氧化 C/C 复合材料的拉伸强度和断裂应变均明显低于纯 C/C 复合材料。其中, xy 向和 z 向的拉伸强度分别比纯 C/C 复合材料低 53.8% 和 32.4%, xy 向和 z 向的断裂应变分别比纯 C/C 复合材料低 45.8% 和 35.7%, 这说明添加剂的引入对材料的力学性能影响显著。

收稿日期: 2008 - 09 - 27

作者简介: 李长虹, 1955 年出生, 高级工程师, 主要从事新型材料的研究



(a) 拉伸强度



(b) 断裂应变

1 超高温抗氧化 C/C 与纯 C/C 复合材料力学性能对比
Fig 1 Comparison of mechanical property between ultra-high temperature anti-oxidation C/C composites and traditional C/C composites

3.2 添加剂对力学性能下降的影响分析

在微观结构分析和断口形貌观察的基础上,发现添加剂与碳纤维界面热物理匹配性和热化学相容性是影响超高温抗氧化 C/C 复合材料力学性能的主要原因。图 2 为高温处理后的纤维微观形貌。研究表明,在高温处理过程中引入的添加剂将与周围的碳发生化学反应,包括碳纤维。图 3 为纯 C/C 复合材料纤维断口形貌。

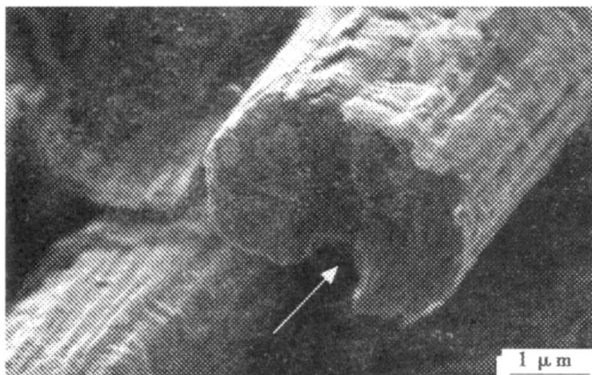


图 2 化学反应造成的纤维损伤

Fig 2 Fiber damage caused by chemical reaction

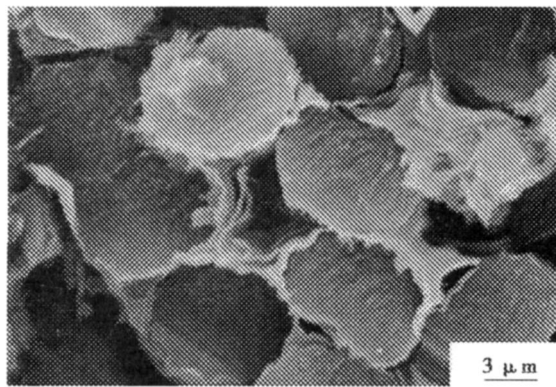
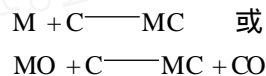


图 3 纯 C/C 复合材料的拉伸断口形貌

Fig 3 Fracture section of traditional C/C

添加剂在高温处理过程中,将与周围的富碳(基体碳和碳纤维)发生如下化学反应:



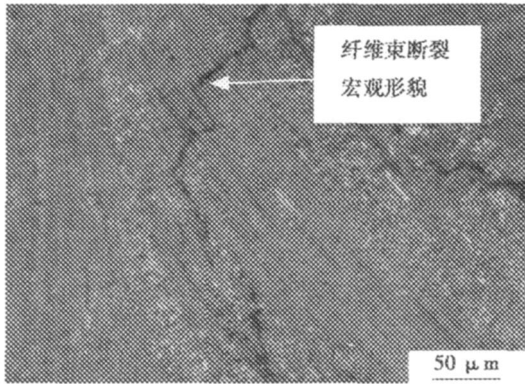
在致密化前期由于基体碳尚未完整有效地保护碳纤维,大大增加了添加剂与碳纤维的接触面积,从而加剧了对碳纤维的化学损伤(图 2),“损失”了纤维的强度。而对于纯 C/C 复合材料而言,不存在添加剂与碳纤维发生化学反应的现象(图 3)。根据复合材料力学性能遵循的加和原则可知,如果增强体的强度很低,材料的整体力学性能将会大大降低,使材料的力学性能快速下降。如果纤维保护程度差、引入添加剂含量高,那么化学损伤将更加严重,材料性能更低。由此可知,添加剂对纤维造成的化学损伤是重要原因之一。

在研究中发现增强纤维有整束或部分整束断裂的异常现象,图 4 为试样断口的 OM 和 SEM 照片。

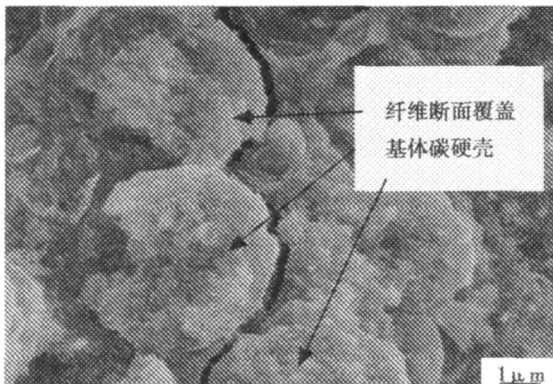
对于超高温抗氧化 C/C 复合材料而言,碳纤维和基体界面、纤维与添加剂界面、基体与添加剂界面以及基体内的微裂纹和孔隙等缺陷使材料的断裂行为更加错综复杂,其中最重要的一个诱因就是热物理不匹配。材料内各相——碳基体、纤维轴向、添加剂的线胀系数分别为 $(3 \sim 4) \times 10^{-6} / K$ 、 $(-2 \sim 1) \times 10^{-6} / K$ 和 $(6 \sim 7) \times 10^{-6} / K$, 导致升温过程中在纤维/基体界面、纤维/添加剂界面产生很大的拉应力,结合添加剂对纤维造成的化学损伤引起的缺陷,使纤维单丝或部分纤维束甚至整束纤维在复合过程中发生断裂而影响了纤维强度的发挥,如图 4(b) 所示。

从宏观角度,在材料内部发现有垂直于纤维轴向贯穿的较大裂纹,因此可以判断此裂纹是在材料制备过程中断裂的。图 4(a) 观察发现,纤维束断裂处裂纹已经和纤维束/基体、基体/添加剂界面处的微裂纹合并在一起,这样升降温过程中产生的热应力将成为裂

纹扩展的驱动力,并进一步诱导裂纹沿界面发展,导致纤维在缺陷处破坏。图 4(b)中白色物质为添加剂颗粒,在添加剂富集的区域对纤维化学损伤加剧,成为裂纹扩展的薄弱环节,甚至成为裂纹萌生源。从微观角度,观察到在纤维断面覆盖一层较致密的基体碳硬壳,这同样说明纤维在复合过程中已经断裂。基体碳是在后期复合过程中沿着断裂处生长在纤维截面的。



(a) OM照片



(b) SEM照片

图 4 超高温抗氧化 C/C复合材料拉伸断口 OM和 SEM照片

Fig 4 OM and SEM micrograph of fracture of UHT - AO C/C composites

通过对断口的整体观察,发现这种现象很明显,有的是部分断裂,有的甚至整束断裂。这时只有部分纤维起到增强作用,所以其拉伸强度很低。

4 结论

(1)通过在 C/C复合材料内部引入添加剂,制备出超高温抗氧化 C/C复合材料,其力学性能低于纯 C/C复合材料。

(2)从宏观和微观分析得出:添加剂对纤维造成的化学损伤、添加剂和基体与纤维热物理不相容引起纤维在复合过程中断裂是其中的主要因素。

由此可知,这一因素是材料力学性能偏低的最主要因素之一。在未来的工艺优化过程中如何避免或者减缓添加剂对纤维的化学损伤、如何克服或解决热物理不匹配等问题显得日益突出,将是重点研究的内容。

参考文献

- 1 Savage G Carbon-carbon composites London: Chapman and Hall, 1993: 193 ~ 225
- 2 Strife J R, Sheehan J E Ceramic coatings for carbon-carbon composites Am. Ceram. Soc Bull, 1988; 67(2): 369 ~ 374
- 3 Choury J J. Carbon-Carbon materials for nozzles of solid propellant rocket motors AIAA Paper No 76 - 609, 1976
- 4 许正辉,张中伟,王俊山. 低烧蚀 C/C复合材料长时间抗烧蚀性能研究. 见:第十四届全国复合材料学术会议, 2006: 550 ~ 553
- 5 李长虹,张中伟,许正辉等. 抗氧化 C/C复合材料超高温氧化性能. 宇航材料工艺, 2008; 38(5): 55 ~ 57

(编辑 吴坚)