

# C<sub>f</sub>/PAA 复合材料烧蚀“碳层”的微观结构

余瑞莲 李弘瑜 房景臣 冯志海 李仲平

(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** 主要对碳纤维/聚芳基乙炔烧蚀后形成的表面碳化层的微观结构进行了分析,结果表明:聚芳基乙炔形成的树脂碳结构致密,石墨化程度较高,但开裂比较明显,碳纤维烧蚀均匀,端头呈现尖笋形,而在树脂与纤维界面上则存在较大空隙。

**关键词** 聚芳基乙炔树脂,碳纤维,界面,烧蚀碳化层,微观结构

## Microstructures of Ablated Carbon Layer of C<sub>f</sub>/PAA Composite

Yu Ruilian Li Hongyu Fang Jingchen Feng Zhihai Li Zhongping

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

**Abstract** This paper describes ablated carbon layer microstructures of carbon fiber reinforced polyarylacetylene (PAA) composite. PAA - derived carbon is dense, lumpy but seriously cracked. The graphitization extent of resin carbon is rather high. The carbon fibers are ablated uniformly and cone-shaped end surface is formed. But there exist many gaps and cracks in the interface region.

**Key words** Polyarylacetylene resin, Carbon fiber, Interface, Ablated carbon layer, Microstructure

### 1 引言

纤维增强树脂基耐烧蚀材料是目前最常用的一种航天器热防护材料。它通过树脂基体在高温热环境中分解带走大量的热量,材料在烧蚀过程中表面形成碳化层,其烧蚀性能取决于碳层的形成过程及其结构,研究烧蚀“碳层”的微观结构对分析材料烧蚀机理、材料筛选有重要意义。

聚芳基乙炔(PAA)树脂由于其高的残碳率、优良的工艺性能,作为一种新型高性能耐烧蚀材料基体近来在国内外引起关注<sup>[1~3]</sup>。本文主要研究了 C<sub>f</sub>/PAA 复合材料烧蚀后形成的表面“碳层”的微观结构。

### 2 实验

#### 2.1 试样制备

##### 2.1.1 烧蚀试样

制备碳纤维(T300)织物增强 PAA 复合材料,加工成 85 mm × 50 mm × 12 mm 平板试样,采用电弧加热器进行烧蚀试验,烧蚀后材料作为微观分析试样。

##### 2.1.2 SEM 试样

从烧蚀后材料上取样,样品尺寸为 20 mm × 25 mm,注意在取样过程不要污染、破坏烧蚀表面。清除表面灰尘等附着物后对烧蚀表面进行喷金处理。

##### 2.1.3 TEM 试样

在 SEM 电镜观察的基础上,取具有代表性区域作为 TEM 分析样品,所取样品经一系列处理,最后制备出厚度为 30 ~ 50 nm 的薄膜试样,供透射电镜观察用。

#### 2.2 仪器设备

扫描电镜为英国 S-250 型扫描电镜,加速电压 20 kV;透射电镜为日立公司 H-700H 型,加速电压 200 kV。

### 3 结果与分析

#### 3.1 树脂碳微结构分析

图 1、图 2 为 C<sub>f</sub>/PAA 材料烧蚀表面 SEM 照片,图 3 为纤维束间 PAA 树脂碳 TEM 照片。

从图 1 可以看出,纤维束间 PAA 基体树脂碳与酚醛树脂碳通常的层片状结构<sup>[4]</sup>不同,基本成块状,碳层结构比较致密(图 2),但开裂比较严重,这主要

收稿日期:2008-09-20

作者简介:余瑞莲,1972 年出生,高级工程师,主要从事树脂基复合材料研究。

是 PAA 树脂烧蚀过程中收缩引起的。裂缝宽度达 10  $\mu\text{m}$  以上,裂缝取向基本上垂直或平行于纤维束。

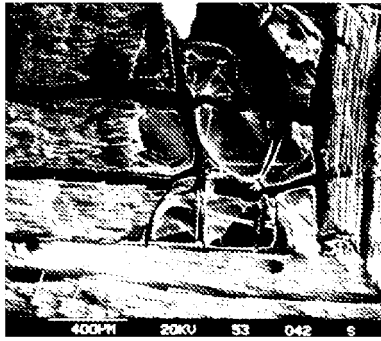


图 1 复合材料烧蚀表面 SEM 照片  
Fig.1 SEM micrograph of ablated surface

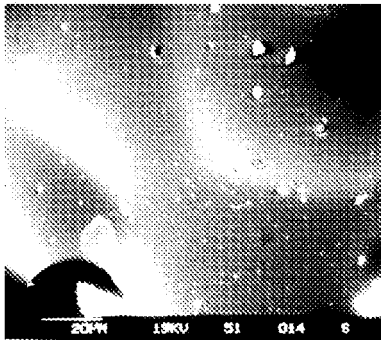


图 2 PAA 树脂碳 SEM 照片  
Fig.2 SEM micrograph of PAA resin carbon

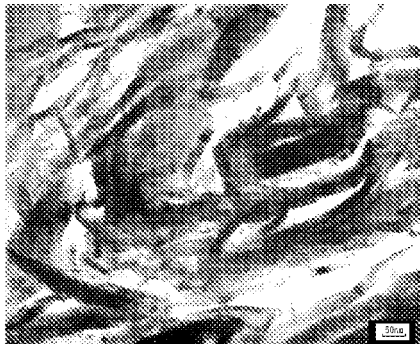


图 3 PAA 树脂碳 TEM 照片  
Fig.3 TEM micrograph of PAA resin carbon

PAA 树脂在作为 C/C 材料基体碳先驱体时,属于较难石墨化碳,需采用催化剂促进其石墨化<sup>[5]</sup>,但与 C/C 制备过程缓慢升温情况不同,在烧蚀过程中材料在很短时间内达到极高温,其间树脂发生的变化非常复杂,从图 3 可以看出,烧蚀形成的 PAA 树脂碳属于易石墨化碳结构,石墨化程度较高,具有石墨层片或石墨条带结构,其微观结构与沥青碳有些相似,目前常用的耐烧蚀材料基体 - 酚醛树脂在烧蚀过程形成的树脂碳通常为多孔球状玻璃碳<sup>[4]</sup>。但是相对 C/C 材料沥青碳基体,PAA 树脂碳条带之间的间隙较大,内部空隙较多,这可能是由于烧蚀过程是一个快速升温的过程,在这个过程中碳分子没有充分的时间进行结构调

整造成的。正是由于这些间隙,使树脂碳在条带间易发生开裂,在烧蚀过程中造成基体碳剥蚀。

### 3.2 烧蚀层碳纤维微结构分析

图 4 为材料表面碳纤维烧蚀端面 SEM 照片,图 5 为碳纤维烧蚀端面 TEM 照片,图 6 为碳纤维烧蚀表面区 TEM 照片。

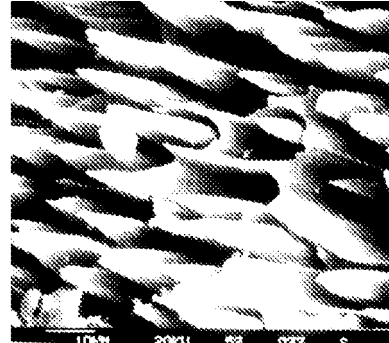


图 4 碳纤维烧蚀端面 SEM 照片  
Fig.4 Uniform ablation of carbon fibers

从图 4 可以看出,碳纤维烧蚀比较均匀,纤维烧蚀端头基本成尖笋状,纤维间存在部分基体碳,界面优先烧蚀比较明显。从图 5、图 6 可以看出,在高温下碳纤维的表层和烧蚀端头区微观结构发生显著变化,主要特征:(1)微晶长大,从微晶变为石墨化程度高的条带;(2)空穴化,在表层形成较大的空穴。

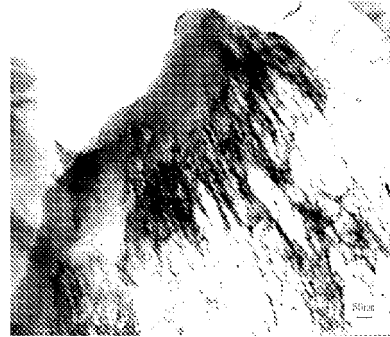


图 5 碳纤维烧蚀端头 TEM 照片  
Fig.5 TEM micrograph of cone-shaped end of ablated carbon fiber

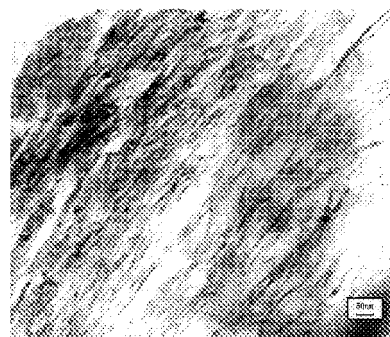


图 6 碳纤维烧蚀表面区 TEM 照片  
Fig.6 TEM micrograph of axial section of ablated carbon fiber

### 3.3 界面区微结构分析

图7为碳纤维与PAA树脂界面区TEM照片。PAA树脂由于极性低,与碳纤维界面结合弱<sup>[6]</sup>,从图1、图4也可以发现基体树脂上存在部分碳纤维剥蚀的痕迹。从图7可看出:(1)树脂碳一侧,石墨条带较宽,基本上取向平行于纤维轴向,一般取向在30°左右,石墨条带之间存在间隙;(2)在碳纤维一侧,纤维表层有撕裂现象,且发生在界面结合较好区域;(3)PAA树脂与碳纤维界面上存在较大区域的间隙,这也是导致纤维束中的树脂碳优先烧蚀或剥蚀的原因。

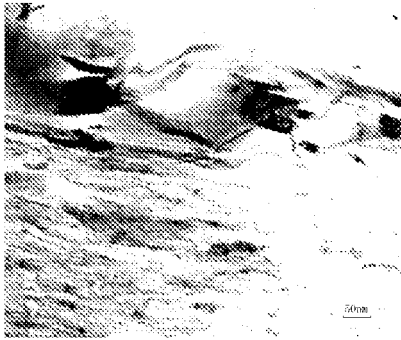


图7 碳纤维与树脂界面区TEM照片

Fig. 7 TEM micrographs of interface region

## 4 结论

(编辑 吴坚)

(上接第87页)

## 5 结论

通过在一定试验条件对硅基复合材料的驻点烧蚀试验,得到了这种硅基复合材料的驻点烧蚀性能,利用多元线性回归分析,拟合出了该材料的质量烧蚀率与冷壁和驻点压力的关系式,  $\dot{m}_i = 0.07232q_{s,cw}^{0.08784} p_s^{0.1206}$ ,拟合出了该材料的有效烧蚀焓与气流总焓、驻点压力、热壁焓等的关系式,  $H_{eff} = 2.0042H_0^{0.7753} p_0^{-0.08}$  和  $H_{eff} = 1.0024(H_0 - H_{hw}) + 6.1229$ ,工程设计中可将试验结果推广应用。

### 参考文献

1 姜贵庆,刘连元. 高速气流传热与烧蚀热防护. 北京:

烧蚀过程中形成的PAA树脂碳结构致密,成块状,但开裂明显,PAA树脂碳石墨化程度较高,呈层状或条带状,类似于沥青碳微观结构。

碳纤维烧蚀均匀,端头形状规整,基本呈尖笋形,表面碳纤维微晶长大,石墨化程度高,且在表面形成较大的空穴。

PAA与碳纤维界面结合较弱,界面上存在较大空隙,导致纤维束间树脂碳优先烧蚀或剥蚀。

### 参考文献

1 Katzman H A et al. Polyarylacetylene-matrix composites for solid rocket motor components. J. Advanced Materials, 1995; (4):21

2 闫联生等. 新型耐烧蚀材料研究. 宇航材料工艺, 2002;32(2):29

3 余瑞莲等. 聚芳基乙炔树脂基复合材料复合工艺研究. 见:第十四届全国复合材料学术会议论文集,2006:468

4 曾汉民等. 碳纤维及其复合材料显微图象. 广州:中山大学出版社

5 Zaldivar R J. Carborane-gatalzed graphitization in polyarylacetylene-derived carbon-carbon composites. AD - A256826

6 张德雄等. 高温复合材料基体树脂聚芳基乙炔综述. 固体火箭技术,2001;24(1):53

国防工业出版社,2003:56~66

2 Hiester N K, Clark C F. Feasibility of standard evaluation procedures for ablating materials. NASA CR - 379,1966

3 刘德英,王岳广,张友华等. 碳/酚醛复合材料烧蚀性能的实验研究. 宇航材料工艺, 2004;34(1):59~61

4 杨汝森,刘德英,王岳广. 三维四向石英/酚醛复合材料烧蚀性能的试验研究. 宇航材料工艺, 2001;31(6):14~16

5 吴翎,李永乐,胡庆军. 应用数理统计. 长沙:国防科技大学出版社,1995:135~196

(编辑 李洪泉)