

C/C-Cu 复合材料的烧蚀形貌和烧蚀机理

孙乐^{1,2} 王成¹ 宗彦旭¹ 吴坤尧¹ 丁旭^{1,2}

(1 西安航空学院材料工程学院,西安 710077)

(2 西安航空学院新材料研究所,西安 710077)

文 摘 以 PAN 预氧化纤维整体毡为增强体,经碳化、等温 CVI 致密化后制备多孔的 C/C 复合材料预制体,利用气体压力浸渗法将 Cu 引入 C/C 预制体中制备 C/C-Cu 复合材料。采用氢氧(H₂-O₂)焰考核 C/C-Cu 复合材料的烧蚀性能,经扫描电镜和电子能谱对不同烧蚀区域的微观结构和成分进行分析,结果表明:预制体密度为 0.96 g/cm³ 的 C/C-Cu 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 4.75 μm/s、0.223 mg/s,烧蚀性能优良;其烧蚀表面具有不同的宏观形貌,在烧蚀中心区产生了明显的凹坑,主要烧蚀机制为 C/C 预制体的氧化和铜基体的机械冲刷;烧蚀过渡区聚集了大量的铜基体,其烧蚀机制为 Cu 的热氧化和机械冲刷;烧蚀边缘区材料表面变黑,主要因为 C/C 的氧化。为了提高 C/C-Cu 的烧蚀性能,需要发挥 C/C 预制体的“钉扎”作用,阻止 Cu 在高温下被气流冲刷而发生流动。

关键词 C/C-Cu,烧蚀,氧化,机械冲刷,钉扎效应

中图分类号:TB333

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2018.02.005

Ablative Morphology and Mechanism in Different Regions of C/C-Cu Composites

SUN Le^{1,2} WANG Cheng¹ ZONG Yanxu¹ WU Kunyao¹ DING Xu^{1,2}

(1 School of Materials Engineering, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077)

(2 Advanced Materials Institute, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077)

Abstract Using PAN-based pre-oxidized fiber integral felt as reinforcement, the porous C/C preforms were fabricated by carbonization and isothermal CVI, and then C/C-Cu composites were manufactured by gas pressure infiltration technique which introduced copper into the porosity of C/C preforms. The ablative properties of C/C-Cu composites were tested by H₂-O₂ ablation method. The micro-morphology and constitutions in different ablative regions were analyzed by SEM and EDS. The results indicate that the ablative performance of C/C-Cu composites with 0.96g/cm³ density is excellent due to low linear and mass ablation rate. The ablative macro-morphology is composed of significant pit as central region in which the ablative mechanisms are oxidation of C/C preform and mechanical erosion of copper. Thermal oxidation and mechanical erosion of copper result in copper concentration in transition region, and black color surface in marginal region is due to oxidation of C/C preform. In order to improve the ablative performance of C/C-Cu, "pinning" effect of C/C preform should play an important role which can prevent copper from flowing by flame at high temperature.

Key words C/C-Cu composites, Ablation, Oxidation, Mechanical erosion, Pinning effect

0 引言

C/C-Cu 复合材料通过向多孔的 C/C 复合材料预制体中引入低熔点的 Cu,兼具 Cu 高导电、导热和良好的韧性以及 C/C 复合材料的低密度、低膨胀、耐烧蚀和优良的摩擦磨损性能,在滑动材料、功率半导

体支撑电极材料、抗烧蚀材料等方面具有良好应用潜力^[1-6]。目前对 C/C-Cu 复合材料摩擦磨损性能方面的研究较多^[7-9],而利用 Cu 在高温下气化蒸发带走基体热量或者热沉作用以达到材料降温目的^[10],从而提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的研究较少。再

收稿日期:2017-06-12

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(201611736001)

第一作者简介:孙乐,1985 年出生,硕士,讲师,主要研究方向:C/C 复合材料和耐高温涂层的研究。E-mail:sunle321@126.com

丽萍等^[11]采用真空熔渗技术制备 C/C-Cu 复合材料,在氧乙炔条件下烧蚀发现 C/C-Cu 复合材料的烧蚀性能优于 C/C 复合材料。陈英博等^[12]在等离子烧蚀条件下发现 C/C-Cu 复合材料的烧蚀性能优良。在之前研究基础上,本文作者采用压力浸渗法制备了不同 C/C 预制体密度的 C/C-Cu 复合材料,发现在 H₂-O₂ 火焰下 C/C 预制体密度为 0.99 g/cm³ 左右时复合材料的烧蚀性能优良^[13]。本文选取密度为 0.96 g/cm³ 的 C/C 预制体制备 C/C-Cu 复合材料,对不同烧蚀区域的微观形貌和成分进行了分析,进一步研究 C/C-Cu 复合材料的抗烧蚀性能和机理。

1 实验

1.1 C/C-Cu 复合材料的制备

将 PAN 预氧化纤维整体毡碳化后得到碳毡,然后通过等温 CVI 工艺制成密度为 0.96 g/cm³ 的多孔 C/C 预制体,利用气体压力浸渗法制备最终密度为 4.91 g/cm³ 的 C/C-Cu 复合材料。同时,采用等温 CVI 和树脂浸渍碳化(IR)制备密度为 1.9 g/cm³ 的 C/C 复合材料做为对比样品,具体工艺见文献[14]。

1.2 烧蚀试验

采用 H₂-O₂ 火焰, O₂ 气压和流量分别为 1.55 MPa、2.1 L/min, H₂ 气压和流分别为 0.18 MPa、1.68 L/min, H₂ 和 O₂ 经喷嘴混合后喷出,喷嘴直径为 4.68 mm,与试样表面垂直,距离为 15.8 mm。烧蚀试样的尺寸为 $\Phi 30$ mm \times 10 mm,烧蚀试验持续 120 s^[13]。

1.3 烧蚀率的测量

采用千分尺(精度:0.01 mm)和分析天平(0.1 mg)测量烧蚀前后试样厚度和质量的变化,分别用 R_l 和 R_m 表示线烧蚀率和质量烧蚀率,计算公式为:

$$R_l = \frac{h_1 - h_2}{t} \quad (1)$$

式中, h_1 为试样原始厚度; h_2 为烧蚀后试样厚度(凹坑最低点处)。

$$R_m = \frac{m_1 - m_2}{t} \quad (2)$$

式中, m_1 为试样原始质量; m_2 为烧蚀后试样质量; t 为烧蚀时间。

1.4 性能测试

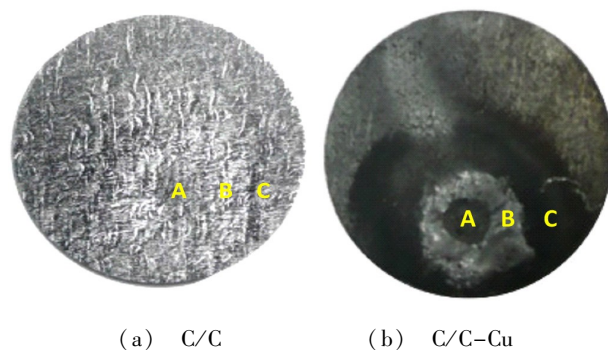
采用 JSM-6700F 扫描电镜(SEM)观察 C/C-Cu 复合材料烧蚀前后的微观结构,并用其配备的能谱仪对烧蚀后的复合材料进行微区元素含量分析。

2 结果与讨论

2.1 C/C-Cu 的烧蚀性能和宏观形貌

C/C 的线烧蚀率和质量烧蚀率为 0.955 mg/s、8 μ m/s^[13]; C/C-Cu 的线烧蚀率和质量烧蚀率为 0.223 mg/s、4.75 μ m/s,烧蚀性能优于 C/C 复合材料。

如图 1 所示, C/C 和 C/C-Cu 复合材料表面的烧蚀宏观形貌基本可分为 3 个区域:烧蚀中心区、过渡区和边缘区。由图 1(a)可以看出, C/C 的烧蚀表面比较平滑,中心有凹坑,不同区域差别不明显;而从图 1(b)得知, C/C-Cu 在烧蚀中心区有一较小的圆形烧蚀凹坑;在凹坑周围聚集了较多的 Cu,形成了烧蚀的过渡区;在过渡区的外围区域,材料由灰色转变为黑色,即为烧蚀边缘区。C/C-Cu 不同区域内的烧蚀状况存在很大的差异,因此需要按照不同区域分别对复合材料烧蚀后的显微形貌进行分析讨论。



(a) C/C (b) C/C-Cu
A 为烧蚀中心区, B 为烧蚀过渡区, C 为烧蚀边缘区

图 1 C/C 和 C/C-Cu 试样烧蚀后的宏观形貌
Fig. 1 Morphology of C/C-Cu and C/C after ablation

2.2 C/C-Cu 的烧蚀微观形貌

2.2.1 烧蚀中心区

烧蚀中心区为 H₂-O₂ 火焰中心,温度高达 2 500 $^{\circ}$ C,高温、高速的燃气流冲刷材料的表面非常剧烈,因此材料烧蚀中心区烧蚀最严重,由图 1(b)可以看出材料的烧蚀中心区域出现了烧蚀凹坑。由图 2(a)可以看到 C/C 复合材料的烧蚀凹坑内比较平整,在纤维-热解碳和热解碳-树脂碳之间出现了优先烧蚀,形成较浅的沟壑;图 2(b)为样品烧蚀凹坑内部的电镜照片, C/C-Cu 的烧蚀凹坑里有大量铺展开的片层状铜基体和部分裸露的 C/C 预制体。在高温下分布在 C/C 孔隙中的铜基体完全熔化(Cu 的熔点为 1 080 $^{\circ}$ C),受到气流冲刷后,液体 Cu 在材料的表面有比较大的流动,在冷却凝固后以片层状覆盖在大部分烧蚀中心的表面。根据 EDS 结果可知 Cu 已经发生了氧化,其中 Cu、O 和 C 的含量分别为 79.94 wt%、21.45 wt% 和 2.61 wt%。

图 2(c)为烧蚀中心区的纤维和基体碳的烧蚀情况。可以看出,复合材料的碳纤维和基体碳形成尖端的形状,同时纤维之间有较大的孔隙。这是由于在高速高温气流的冲刷下,纤维之间孔隙内的铜基体发生熔化并流动, Cu 被冲刷掉后又留下了孔洞,纤维头部暴露在燃气中,随着时间的推移,更多的 Cu 被吹走,宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018 年 第 2 期

使纤维前端和后端暴露在气流中的时间不同,存在烧蚀差异,从而导致前端的基体碳层和纤维变细,而后端相对较粗,因此形成了尖端的形状^[15]。Cu 的流失

给氧化气氛提供了扩散的通道,又加剧了 C/C 材料的烧蚀,纤维逐渐变短,从而又造成材料内部更深层次的 Cu 被吹走,如此反复,逐渐形成烧蚀凹坑。

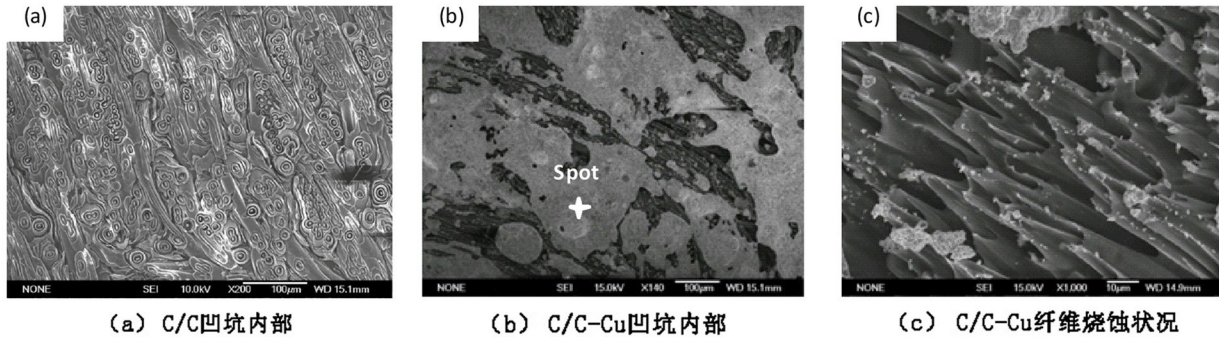


图2 烧蚀中心显微形貌

Fig. 2 Micro-morphology at ablation center of specimen

2.2.2 烧蚀过渡区

在烧蚀过渡区,材料表面的温度和气流冲刷相较于中心区有所减弱。图3(a)所示为 C/C 复合材料的烧蚀过渡区,可以看出过渡区域的烧蚀程度有所减弱,此区域有明显的河流状的气流冲刷痕迹,高温高速气流到达烧蚀中心表面后受到材料的阻挡,会沿着烧蚀平面以辐射状向四周冲刷,因此留下了冲刷痕迹。图3(b)(c)为 C/C-Cu 的烧蚀过渡区,可以看到整个过渡区聚集着大量的 Cu,几乎都被一层致密的铜基体所覆盖[图1(b)],Cu 的表面有许多类似树枝状结构,这些树枝结构沿着不同的方向延伸。在材料

的烧蚀中心区发生了严重烧蚀,有大量的 Cu 熔化,Cu 液在高温高速气流的作用下,被冲刷到火焰中心外围,随着不断远离中心区,材料表面的温度逐渐下降,在过渡区和边缘区的交界处可能温度已经降低到 Cu 的熔点以下,液体 Cu 在此区域凝固下来,因此逐渐堆积到过渡区域。由于气流垂直冲击到材料表面,在表面的阻挡下气流向火焰中心四周辐射,在这些气流的带动下,Cu 液沿着一定方向流动,由于不同区域存在温度梯度,因此形成了树枝状的形态。由 EDS 可知,此区域的 Cu 也发生了氧化,Cu、O 和 C 的含量分别为 70.85 wt%、25.61 wt% 和 3.54 wt%。

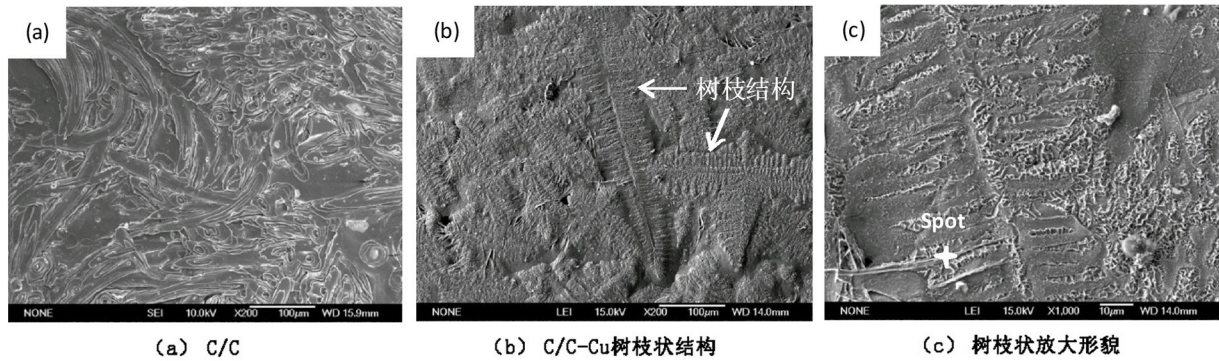


图3 烧蚀过渡区显微形貌

Fig. 3 Micro-morphology at ablation transitional region of specimen

2.2.3 烧蚀边缘区

烧蚀边缘区离烧蚀中心最远,其显微形貌见图4,材料的表面温度和气体的冲刷最低,此区域内材料的烧蚀程度也最低。图4(a)中可以看出 C/C 几乎没有冲刷的痕迹,在界面处发生了较少的烧蚀,产生了一定的间隙。由图4(c)可以得知此区域基本保持了原有的形貌,几乎没有冲刷的痕迹,只有部分 C/C 被烧蚀,留下的孔隙在表面形成了许多“沟壑”;铜基体表面有熔化的痕迹,但没有产生较大的流动,基本

保持了原有的位置。C/C-Cu 中 Cu 含量比较多,铜基体形成整体的网络结构,所以热导率较高,在烧蚀过程中,中心区域的温度会迅速向材料的边缘传导,并且气流也会掠过边缘区域,因此边缘区域的温度也较高,材料表面的碳纤维和热解碳氧化和冲刷,留下了许多“沟壑”。图4(c)中镶嵌的照片为沟壑内的纤维状态,可以看到纤维形成细长形状,说明在过渡区域也有气体的冲刷。根据 EDS 可以发现 Cu 也发生了氧化,Cu、O 和 C 的分别为 81.28 wt%、17.31

wt% 和 1.41 wt%。

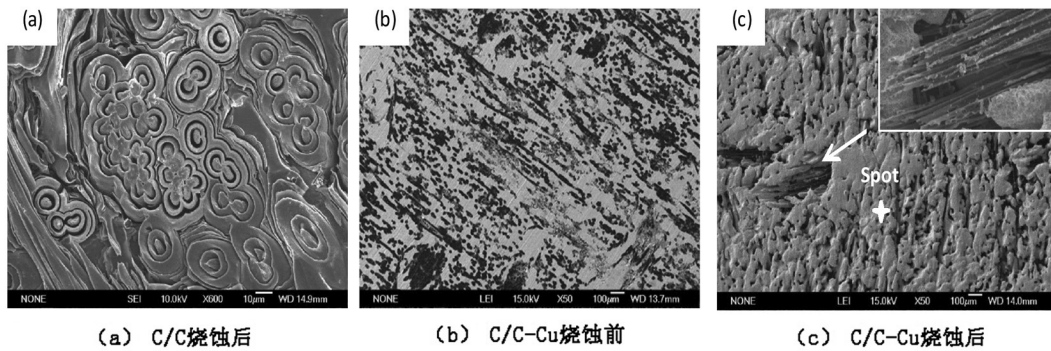


图4 边缘区显微形貌

Fig.4 Micro-morphology at ablation marginal region of specimen

2.3 C/C-Cu 复合材料的烧蚀机理

在烧蚀过程中,C/C-Cu 复合材料的碳基体和碳纤维与燃气中的氧化性成分发生以下反应,主要生成了 CO_2 和 CO 气体。



Cu 与 C 不发生任何反应,Cu 和燃气发生氧化反应。Cu 的氧化物有 CuO 和 Cu_2O ,其中 CuO 有固态和气态两种状态,固态 CuO 的沸点为 1 395 K,在 H_2-O_2 焰 2 500 $^\circ\text{C}$ 下, CuO 基本都已升华; Cu_2O 有固态和液体,而 Cu_2O 在 1 800 $^\circ\text{C}$ 时失去氧,因此在 2 500 $^\circ\text{C}$ 下,Cu 的氧化物都已经分解或气化,Cu 的氧化物是 Cu 液在冷却过程发生氧化而生成的^[10,12]。根据 EDS 的 Cu 和 O 的原子比分析,Cu 的氧化物为 CuO 。

根据以上的分析,在烧蚀中心区域,与文献的相比,本文的 C/C-Cu 复合材料的烧蚀率增大,在烧蚀中心区域铜基体发生了大面积的流动,并聚集在烧蚀过渡区域,说明 C/C 预制体在高温下对于铜基体流动的阻挡作用减小,造成 C/C 材料不断被氧化冲刷,形成烧蚀凹坑。这是由于本文中的 C/C 预制体密度较低,基体碳的含量较文献[13]的少,孔隙率大。一方面基体碳减少削弱了其对碳纤维的保护作用,导致碳纤维容易被冲刷和氧化,失去了对铜基体的“钉扎”作用;另一方面,大的孔隙率对应较多含量的铜基体,与文献[13]同样碳纤维含量而更少的基体碳,导致难以阻挡铜基体的流动。综上所述,要提高 C/C-Cu 的烧蚀性能,需要发挥 C/C 预制体的“钉扎”作用,阻止 Cu 在高温下被气流冲刷而发生流动。在此区域,材料处于氧化性气氛中(氧气与氢气的流量比为 1.25:1),从微观形貌也可以观察到,碳纤维、基体碳形成尖端形貌,材料发生了剧烈的氧化,并且受到了气流的强烈冲刷,形成烧蚀凹坑,因此在此区域 C/C-Cu 的主要烧蚀机制为 C/C 的氧化烧蚀和 Cu 的机械冲刷。

由于烧蚀中心的铜基体发生了较大的流动,并在烧蚀过渡区域聚集,覆盖在 C/C 材料的表面,起到了一定的保护作用。因此,此区域的烧蚀机制为 Cu 的热氧化和机械冲刷。在烧蚀边缘区域,铜基体没有熔化并发生流动,只有 C/C 材料发生了氧化,而受到气流的冲刷作用较小,因此烧蚀的主要机制为 C/C 的氧化烧蚀。

3 结论

(1)采用预制体密度为 0.96 g/cm^3 制备的 C/C-Cu 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 4.75 $\mu\text{m}/\text{s}$ 、0.223 mg/s ,均小于密度为 1.9 g/cm^3 的 C/C 复合材料,其烧蚀性能优良。

(2)C/C-Cu 的烧蚀宏观形貌产生了明显的凹坑(烧蚀中心区)、Cu 的聚集(烧蚀过渡区)以及材料表面颜色发黑(烧蚀边缘区),因此形成了典型的烧蚀宏观形貌。

(3)每个区域的烧蚀机理各不相同:在烧蚀中心区 C/C-Cu 的主要烧蚀机制为 C/C 的氧化烧蚀和 Cu 的机械冲刷;在烧蚀过渡区的烧蚀机制为 Cu 的热氧化和机械冲刷;在烧蚀边缘区的主要烧蚀机制为 C/C 的氧化烧蚀。

(4)为了提高 C/C-Cu 的烧蚀性能,需要发挥 C/C 预制体的“钉扎”作用,阻止 Cu 在高温下被气流冲刷而发生流动。

参考文献

- [1] 冉丽萍,等. 熔渗法制备 C/C-Cu 复合材料的力学性能[J]. 中国有色金属学报,2011,21(7): 1607-1613.
- [2] 谭翠,等. C/C-Cu 复合材料的微观结构与冲击性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2013,18(3): 441-446.
- [3] 杨琳,等. C/C-Cu 复合材料的载流摩擦磨损行为[J]. 中国有色金属学报,2009,19(9): 1613-1617.
- [4] RAN L P, et al. Ablation property of a C/C-Cu composite prepared by pressureless infiltration[J]. Materials Letters, 2011,65(13): 2076-2078.

(下转第 34 页)

mechanism of methyl-DOPO and MPPP in flexible polyurethane foam[J]. Fire & Materials, 2012, 36(1):1 - 15.

[6] CHEN MJ, SHAO ZB, WANG XL, CHEN L, WANG YZ. Halogen-free flame-retardant flexible polyurethane foam with a novel nitrogen-phosphorus flame retardant [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2012, 51(29): 9769-76.

[7] 王国杰, 孙宇, 曹春平, 等. 黄麻纤维增强聚氨酯复合材料的拉伸性能研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(8):81-84.

[8] 汤栋, 赵玉萍, 张娟. 黄麻纤维的表面改性对其复合材料力学性能的影响[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(5): 3052-3054.

[9] 陈丰, 张华, 夏显明, 等. 长纤维增强反应注射成型 PUR/CF 复合材料力学性能研究[J]. 工程塑料应用, 2013, (12):18-22.

[10] 薛白亮. 基于木质素的聚氨酯材料制备与性能研究[D]. 北京林业大学, 2015.

[11] 戴玉明, 巴志新, 王章忠. 木质素增强硬质聚氨酯泡沫塑料抗压性能研究[J]. 南京工程学院学报(自然科学版), 2005, 3(2):22-26.

[12] 冯才敏. 硬质聚氨酯泡沫塑料及其连续玻璃纤维增强复合材料的性能研究[D]. 中山大学, 2006.

[13] RAO Y, WADDON A J, FARRIS R J. The evolution of structure and properties in poly(p-phenylene terephthalamide) fibers[J]. Polymer, 2001, 42:5925 - 5935.

[14] YUE C Y, SUI G X, LOOI H C. Effects of heat treatment on the mechanical properties of Kevlar-29 fibre [J]. Composites Science & Technology, 2000, 60(3):421-427.

[15] JU W, CHENG X, XIE C. Influence of rare earth surface treatment on tensile properties of aramid fiber reinforced ep-

oxy composites[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(1): 289-290.

[16] 李锦春, 杨永兵, 吕梦瑶, 等. 表面处理芳纶浆粕增强聚丙烯复合材料的结构与性能[J]. 现代化工, 2008, 28(2):47-49.

[17] 尤秀兰, 傅群, 刘兆峰. 芳纶浆粕纤维的结构性能与应用[J]. 产业用纺织品, 2001, 19(8):27-29.

[18] WANG C, LEUNG S N, BUSSMANN M, et al. Numerical Investigation of Nucleating-Agent-Enhanced Heterogeneous Nucleation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(24):12783-12792.

[19] LEUNG S N, WONG A, WANG L C, et al. Mechanism of extensional stress-induced cell formation in polymeric foaming processes with the presence of nucleating agents[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2012, 63(63):187-198.

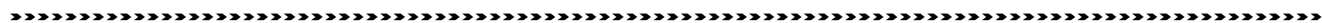
[20] TURNBULL, D. and VONNEGUT, B., Ind. Eng. Chem. Res., 1952, 44: 1292.

[21] FLETCHER N H. J. Chem. Phys., 1958, 29: 572.

[22] DOLOMANOVA V, RAUHE J C M, JENSEN L R, et al. Mechanical properties and morphology of nano-reinforced rigid PU foam. J Cell Plast[J]. Journal of Cellular Plastics, 2011, 47(1):81-93.

[23] WONG A, WIJNANDS S F L, KUBOKI T, et al. Mechanisms of nanoclay-enhanced plastic foaming processes: Effects of nanoclay intercalation and exfoliation [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(8):2180-2186.

[24] BUREAU M N, GENDRON R. Mechanical-morphology relationship of PS foams [J]. Journal of Cellular Plastics, 2003, 39(39):353-367.



(上接第 28 页)

[5] LIU L, et al. Effect of Cu particles on the ablation properties of C/C composites[J]. Solid State Sciences, 2013, 25: 78-84.

[6] KOU G, et al. Microstructure and flexural properties of C/C-Cu composites strengthened with in-situ grown carbon nanotubes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 694: 1054-1060.

[7] 杨琳, 等. C/C/Cu 及 C/Cu 复合材料摩擦磨损行为比较[J]. 复合材料学报, 2009, 26(6): 97-102.

[8] 冉丽萍, 等. C/C-Cu 复合材料的组织和摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(4): 530-535.

[9] 孙乐, 等. C/C 及 C/C-Cu 复合材料的摩擦磨损性能[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(5): 815-819.

[10] 陈林泉, 等. 石墨渗铜喉衬材料烧蚀机理分析[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(1): 57-59.

[11] 冉丽萍, 等. C/C-Cu 复合材料的烧蚀性能及烧蚀机理[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 510-515.

[12] 陈英博, 等. C/C-Cu 复合材料等离子体烧蚀性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(5): 1238-1243.

[13] 孙乐, 等. C/C-Cu 复合材料的烧蚀性能[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(6): 29-33.

[14] 孙乐, 等. C/C-Cu 复合材料的弯曲性能[J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(4): 71-75.

[15] 潘育松, 等. 2DC/SiC 复合材料烧蚀性能分析[J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29(1): 17-21.