

碳/碳销钉研究

李崇俊 金志浩

(西安交通大学 西安 710049)

崔万继 霍肖旭

(陕西非金属材料工艺研究所 西安 710025)

文 摘 碳纤维由混编、软编制成预制体,后经致密化制成 C/C 销钉复合材料。讨论了编织方法、复合工艺、界面、加工性等影响 C/C 销钉的因素。高压碳化沥青碳基体与碳纤维界面结合强;纤维体积分数对碳销钉的强度起决定性作用;软编 C/C 销钉可机加性好。带轴纱 4 向软编 C/C 销钉的纤维含量高,剪切强度高达 63.7 MPa。

关键词 碳/碳复合材料,销钉,工艺,界面

Carbon - Carbon Pin Bolts

Li Chongjun Jin Zhihao

(Xi an Jiaotong University Xi an 710049)

Cui Wanji Huo Xiaoxu

(Shanxi Research Institute of Non-metal Materials Technology Xi an 710025)

Abstract The carbon fiber preforms formed by weaving (braiding) are densified to make carbon-carbon pin bolts. The influence factors on carbon-carbon pins such as weaving (braiding) methods, densification technologies, interface, and machinability are discussed. Pitch-carbon matrix by high pressure pyrolysis has relative strong bonding to carbon fiber at interface. Fiber volume fraction is a dominant factor to affect the shear strength of C/C pins. 4D Braided carbon-carbon composites with good machinability normally have higher fiber fraction and higher shear strength of 63.7 MPa for example.

Key words Carbon-Carbon, Pin, Process, Interface

1 引言

C/C 复合材料是优异的高温结构与功能材料。C/C 材料的机械性能随温度的升高而增加,高温下呈假塑性断裂;而石墨化 C/C 材料的导热性能随温度的升高而降低^[1]。这些特殊性能使 C/C 复合材料在高温领域备受青睐,尤其在固体火箭发动机上,C/C 材料成为必不可少的首选材料之一^[2,3]。目前,在宇航领域发达的国家里,航天飞机的机翼前缘、固体洲际导弹的鼻锥、高性能固体火箭发动机的

超高温防热部件所用材料都非 C/C 复合材料莫属,并且部分采用了全碳/碳复合材料喷管方案^[4,5]。可以说全碳/碳喷管是一个国家航天技术和新材料发展水平的标志之一。针对未来航天技术发展对碳/碳喷管的要求,我们进行了全 C/C 喷管连接结构件——C/C 销钉的研究。以 C/C 销钉的双向剪切强度为主要依据,结合断口电镜照片、可机加性,就预制体成形方法、致密化工艺、界面结合强度等对 C/C 销钉的影响进行了探讨。

收稿日期:1999-05-25

李崇俊,1969 年出生,博士研究生,主要从事碳/碳复合材料、金属基复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2000 年 第 2 期

— 37 —

2 实验

C/C 销钉的预制体采用编织成形,前阶段共采用了三种编织方法,分别为径棒法软硬混编、轴棒法软硬混编^[6]、四步法 4 向软编^[7]。后来为进一步提高销钉的剪切强度,又进行了轴向纤维含量更高的四步法 4 向软编,此方法轴向固定连续长纱^[7]。几种编织方法的示意图如图 1 所示。

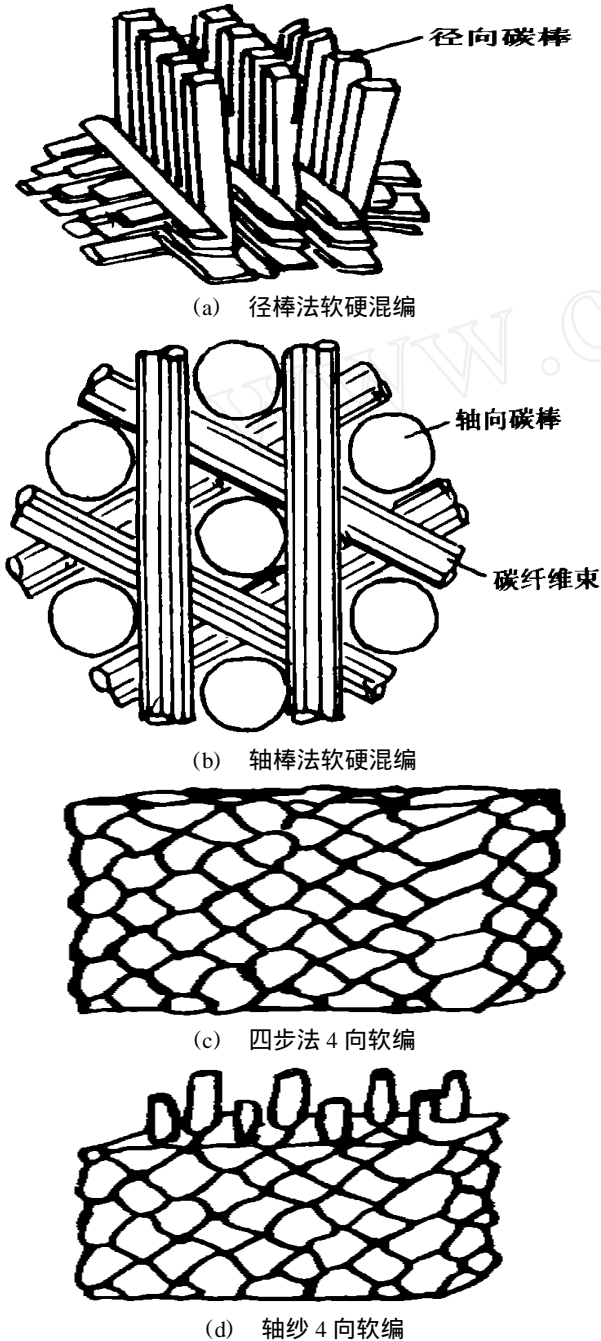
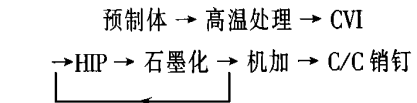


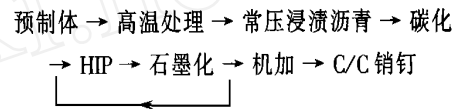
图 1 销钉预制体编织示意图

Fig. 1 Diagram of weaving and braiding preforms

软编工艺预制体尺寸是细长棒,如 20 mm × 20 mm × 200 mm 或 8 mm × 200 mm。致密化工艺如图 2 所示,其中径棒法和两种软编预制体采用同一工艺,即图 2(a)的工艺 I,预制体经 CVI 后,密度达到 1.2 g/cm³ ~ 1.3 g/cm³ 之间,再进行 3 个周期的 HIP—石墨化;轴棒法采用图 2(b)的工艺 II,预制体经过一次常压浸渍沥青—碳化,以硬化预制体,后经过 4 次 HIP—石墨化。



(a) 工艺 I



(b) 工艺 II

图 2 C/C 销钉致密化工艺流程图

Fig. 2 Technological process of C/C pin bolts

CVI 是指化学气相渗透;HIP 是指热等静压。

参考金属销钉的测试方法,制定了 C/C 销钉的测试标准,进行了双向剪切强度测试。考虑了 C/C 低强度和脆性的固有特点,改原有的压缩测试方法为拉伸,试样尺寸分别定为 5 mm × 55 mm 和 10 mm × 55 mm 两种,测试方法见图 3。本文采用的都是 10 mm C/C 销钉的测试数据。同时,为研究工艺过程的影响,对几种编织 C/C 销钉的剪切断面分别进行了 SEM 观察。

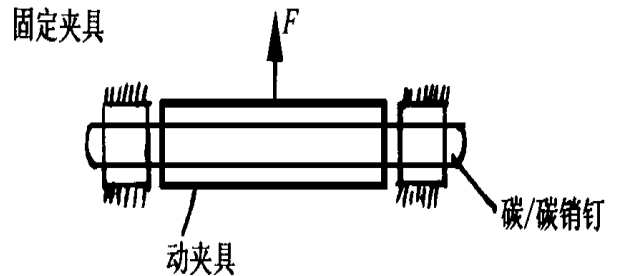


图 3 C/C 销钉双向剪切测试示意图

Fig. 3 Diagram for pin s double side shear strength testing

3 结果与讨论

表 1 列出了销钉 C/C 复合材料的双向剪切强

度、密度及销钉轴向的纤维体积分,并就其工艺过程、界面、预制体成形方法及可机加性进行讨论。

表 1 C/C 销钉实验及性能简表

Tab. 1 Experimental properties of C/C pin

编织方法	预制体		C/C 复合材料			
	密度/ g cm^{-3}	纤维体积分数/ %	密度/ g cm^{-3}	测试方向	估计单向体积分/ %	双向剪切强度/MPa
径棒法	0.73	42	≥ 1.80	径向	14	29.48
轴棒法	0.60	34	1.93	轴向	11	27.87
软编	0.88	50	1.82	轴向	25	51.6
轴纱软编	1.02	60	1.82	轴向	30	63.7

3.1 不同工艺过程对 C/C 复合材料微观结构的影响

图 4 是 C/C 销钉断口的扫描电镜照片,图 4 (a)、(b) 分别是径棒法及 4 向软编 C/C 的断面照片,此两种 C/C 致密化采用的是工艺 I;图 4 (c)、(d) 分别是轴棒法 C/C 两个放大倍数(1 200 \times 、2 000 \times) 的断面照片,此 C/C 采用工艺 II 致密化。图 4 (a)、图 4 (b) 断面相似,断面犬齿交错,有纤维拔出,拔出纤维光滑,未粘有基体碳,这表明图 4 (a)、图 4 (b) C/C 界

面结合弱,不利于 C/C 复合材料强度的提高^[8,9]。图 4 (c)、图 4 (d) 断面平整,几乎无纤维拔出,呈脆断。这表明图 4 (c)、图 4 (d) C/C 复合材料界面结合强,增强纤维的作用可更大程度地发挥出来,有利于 C/C 复合材料的性能提高^[9]。工艺 I 基体组成是 CVI 碳 + 沥青碳;工艺 II 基体组成全为沥青碳。从微观结构出发,工艺 II 界面结合强,可有效地发挥纤维的增强作用,因而更适合于致密 C/C 销钉。

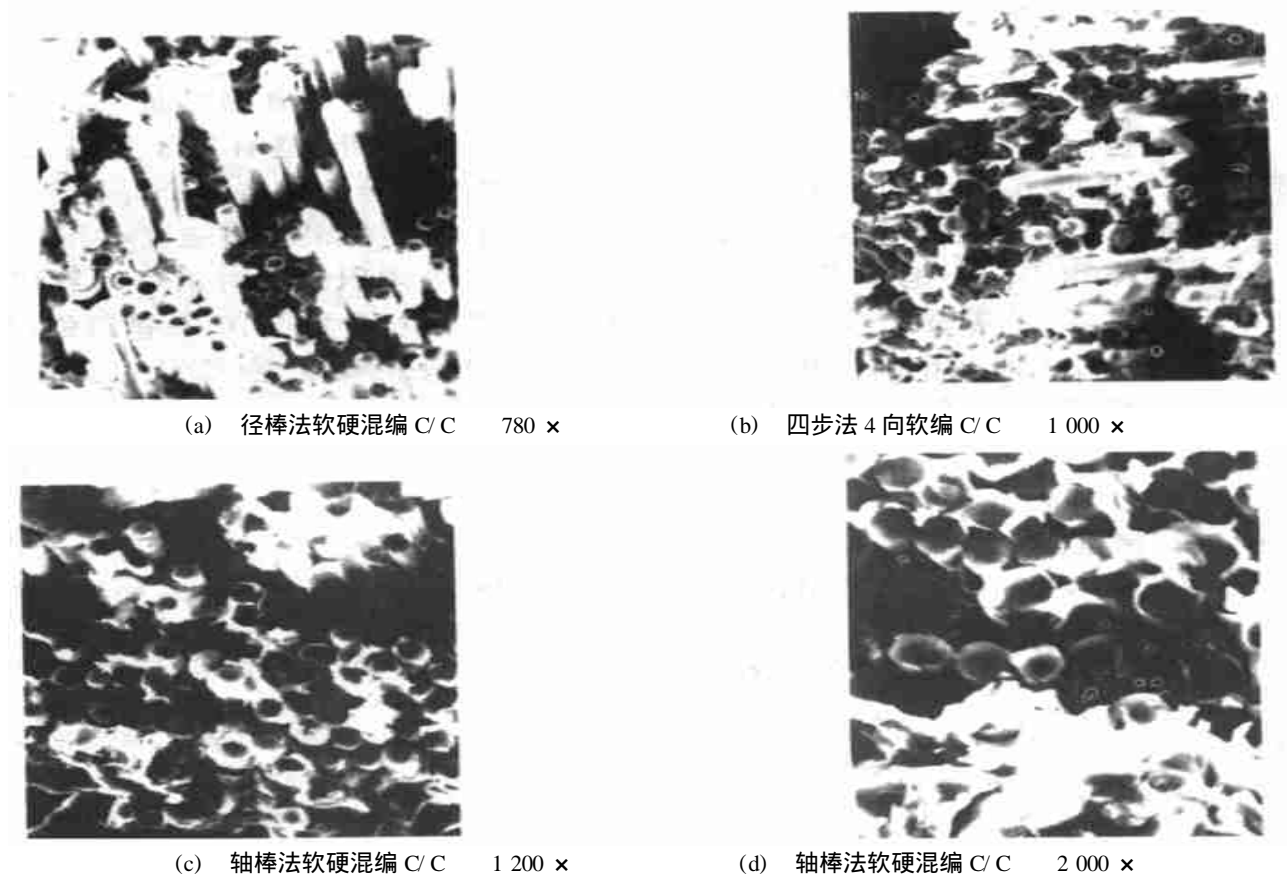


图 4 C/C 销钉剪切断面 SEM 照片

Fig. 4 SEM photos of C/C pin s shear fracture section

对于以上不同工艺过程所产生的不同界面微观结构,目前还难以给出圆满解释。一个明显的实验现象是,在本单位进行径棒法 C/C 研制过程中,毛坯经 CVI 致密后,碳棒粘结牢固,机加时崩块;而在进行石墨化处理,径向棒有“生长和收缩”现象,有时松动到可用手拔出的程度,而机加时也较容易。因此,CVI 碳在后序热处理中要进行结构重排,向石墨结构靠拢,界面结合减弱^[9,10]。而轴棒法 C/C 基体全为沥青碳,沥青碳经过中间相(约 430 左右)后已具有石墨的层状结构,在以后的热处理工艺过程中,这种层状结构基本保持下来^[5,10],因而结构变化较小;另一方面,此 C/C 密度已达 1.93 g/cm³ 以上,接近真实密度,这也增加了界面结合强度;因而导致强界面结合。

3.2 预制体成形方法对剪切强度的影响

从表 1 可看出,径棒、轴棒两种软硬混合编织工艺所得 C/C 销钉的剪切强度相差不大,而 4 向软编较径棒法 C/C 销钉强度提高了 70% 以上,轴纱软编较之提高两倍还多。虽然存在编织方法和工艺过程的差异,但引起这一较大变化主要是与纤维体积分数有关,特别是销钉轴向的纤维体积分数。表 1 估计了销钉轴向纤维含量,可看出销钉剪切强度基本上与轴向纤维体积分数成正比。这说明纤维体积分数对销钉的强度起决定性作用^[7]。正是基于此,我们在 4 向软编的基础上,又进行了带轴向纱的软编研究,销钉的强度大幅度提高,达到了 63.7 MPa。

既然从理论角度和实验都证明,C/C 销钉的轴向纤维含量越高,剪切强度越高。鉴于此,我们自行制作了 8 mm 单向碳纤维拉挤棒,准备复合后制备成单向 C/C 复合材料,再加工成销钉,现在正在进行研究。拉挤碳棒的体积密度是 1.435 g/cm³,纤维含量在 50% ~ 60% 之间。由于拉挤碳棒预制体工艺较编织工艺省时、成本低,且按照理论计算,此单向 C/C 剪切强度预计大于 100 MPa。因此在成本、性能上考虑不失为一种优选方案。但是存在一个工艺上的问题,如碳化时若粘结不好,碳纤维可能分散不成棒;机加性差等。所以拉挤单向 C/C 复合材料虽可提高剪切强度,但工艺上的可行性还需进一步实验验证。

3.3 预制体成形方法与加工性

目前 C/C 销钉的测试标准是加工到 10 mm 和

5 mm 两种,而实际在某演示发动机上应用的是 3 mm 的销钉。上面四种 C/C 销钉都经过石墨化处理,基体同为软碳,且都是高密度材料,因而基体碳种类硬度不同及密度对可机加性的影响可以忽略。但预制体网络结构的粗糙度、均匀性及 C/C 的界机结合强度强烈地影响机加。对于粗编及大孔洞的预制体,致密后的 C/C 机加表面不均匀,有掉块现象;若界面结合不强,混编碳棒可能松动掉出。对于径棒法 C/C 复合材料,机加销钉过程中明显掉棒,5 mm 试样也加工不出来,这与前述工艺 I/C/C 复合材料界面结合弱的观点相吻合,也与其编织结构不均匀有很大关系。对于轴棒法 C/C,在加工销钉过程中也有掉棒现象,但是不明显,3 mm 销钉可加工出来。这主要是由于工艺 II C/C 复合材料界面结合强。由于软编预制体网络均匀细密,不存在诸如混编的大孔洞等问题,因而软编 C/C 复合材料的可机加性很好,加工后表面光滑,且各种规格销钉都可加工出来。

4 结论

(1) 碳纤维与沥青碳界面结合强度高,C/C 销钉断口平整,呈脆断,这有利于提高 C/C 销钉的剪切强度。碳纤维与 CVI 碳界面结合较弱,断口有大量纤维拔出,这对提高销钉强度不利。

(2) 纤维体积分数对销钉的剪切强度起决定性作用,纤维体积分数高,C/C 销钉强度高。

(3) 软硬混编工艺 C/C 机加细直径销钉有困难;而软编工艺因网络结构均匀,机加性好。

(4) 工艺 II 适合致密 C/C 销钉;带轴向纱的 4 向软编 C/C 销钉的纤维含量高,剪切强度高,达到 63.7 MPa

参考文献

- 1 John D B. Carbor Carbon, an overview. Ceramic Bulletin, 1988;67(2):364~368
- 2 霍肖旭. 毡基碳/碳复合材料的研究. 新型碳材料, 1991;3:17~21.
- 3 李蕴欣,张绍维,周瑞发. 碳碳复合材料. 材料科学与工程,1996;14(2):6~14.
- 4 Montaudon M,Christin F,Choury J J. Novoltex textures for thermostructural materials. AIAA,1991:91~1848
- 5 Erich Fitzer. The future of carbon-carbon composites. Carbon,1987;25(2):163~190

(下转第 50 页)

宇航材料工艺 2000 年 第 2 期

接。

3 钛合金试板焊接工艺试验

焊接工艺试验在退火状态的 TC4 板上进行。采用直边坡口,悬空焊接,背面无垫板,不添加焊丝。试板尺寸为 360 mm ×130 mm ×3 mm 两块对接,焊缝长度 350 mm。焊接参数为:真空度 3.9×10^{-2} Pa,焊接电流 150 A,电弧电压 14 V ~ 16 V,焊接速度为 258 mm/min。

目前尚未制定真空空心阴极电弧焊接标准,所以钛合金焊接试板的检验参照“QJ 1666—95 钛及钛合金熔焊技术条件”级对接接头要求进行,X射线检测符合 级对接接头要求,焊缝表面为银白色。焊后经 (600 ± 5) 、1.5 h 消除应力真空退火(真空压力 $\leq 1 \times 10^{-3}$ Pa)。选取三个拉伸试样,依据 QJ 1666—95 标准,按“CB 2651 焊接接头拉伸试验方法”制取试样和进行拉伸试验。其拉伸强度测试结果见表 2。

表 2 TC4 钛合金试板拉伸强度测试结果
Tab.2 Mechanical properties of welded TC4 titanium alloy specimens

试样 编号	拉伸强度 σ_b / MPa	
	焊接试板	母材(实测值)
1#	1 010	989
2#	1 020	990
3#	1 020	988

试验结果表明,真空空心阴极电弧焊接的焊缝双面成形良好,尤其是焊缝背面无飞溅。焊接工艺稳定,可以用于钛合金产品焊接。

真空空心阴极电弧焊接钛合金既能够有效地避免焊接飞溅的产生,又可以有效地保护钛合金产品免于氧化等。这种新工艺方法能够有效地防止焊接钛合金时飞溅产生的原因是产热机理上的不同,空心阴极电弧焊是通过热传导从而熔化形成焊缝;而电子束焊是通过电子束流的高速撞击,使金属晶格振动发热而熔化金属形成焊缝。前者热量从焊缝正面传向背面,后者是由一串由内向外传热的小熔化区构成,因此容易产生飞溅。

4 结论

(1)采用小孔膜片型空心阴极焊枪能够可靠地实现非接触引弧。

(2)真空空心阴极电弧焊方法用于钛合金焊接是完全可行的,焊接接头拉伸强度达到 QJ 1666—95 级接头要求。

参考文献

- 1 ,1974;(10):1~2
- 2 ,1974;(11):13

(上接第 40 页)

- 6 Baker C F, Dunn D R, Mills E R, Low cost low erosion throat material for solid rocket motors. AIAA, -94-3 187
- 7 John D B, Dan D E. Carbon-Carbon materials and composites. Noyos Publications, 1993:71~104
- 8 Fitzer E, Geigl K H, Huttner W. The influence of C-fiber surface treatment on the mechanical properties of C/C-composites. In: 14th Biennial. Conf. on Carbon, 1979

- 9 Peebles L H, Jr., Meyer R A, Jortner J. Interfaces in Carbon-carbon Composites; Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites. Matsuo Ishide editor, Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1988
- 10 Savage G. Carbon-Carbon composites. Chapman & Hall, 1993:285~290

