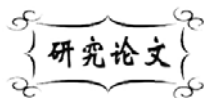


中图分类号: TB332
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 05-0325-07
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.07.001



2D-C/C-SiC 复合材料强粒子冲蚀下的失效分析

王佩瑶¹, 汤素芳², 庞生洋², 胡成龙², 金剑锋¹

¹ 东北大学 材料科学与工程学院材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819

² 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016

摘要: 本文采用化学气相渗透 (CVI) 工艺制备了 2D 针刺预制体增强的 C/C-SiC 复合材料, 并对材料密度、力学性能以及强粒子冲蚀下的烧蚀机理和破坏机制进行了分析。结果表明, C/C-SiC 复合材料在强粒子冲蚀下的破坏机制主要为机械冲蚀和颗粒侵蚀, 其次是冲蚀过程中伴随的少量氧化。材料内层间孔、束间孔以及针刺孔的存在加剧了 C/C-SiC 复合材料破坏。研究发现, 通过改变预制体结构来实现材料力学性能的均衡, 并提高材料密度以减少材料的孔隙率将成为该使用环境下的材料设计原则

关键词: C/C-SiC 复合材料; 烧蚀; 氧化

燃气舵是一种在火箭喷流中的特殊翼, 用于导弹的推力向量控制。早期的中程液体地-地导弹以及运载火箭均采用石墨材料制备的燃气舵。随着大型运载火箭和远程地地导弹的逐步发展, 燃气舵由于控制的升力不能满足控制要求而被摆动喷管等新技术取代。近年来, 随着战术垂直发射导弹的发展, 燃气舵由于在控制方案上所具备的许多优点而重新被设计师们优先选用。固体火箭喷流, 不但具有很高的温度, 极强的腐蚀性, 还含有大量的高速 Al_2O_3 粒子冲刷, 因此燃气舵必须选用高强度、抗氧化、耐烧蚀和抗冲刷的材料^[1,2]。

C/C 复合材料具有低密度、高比强度和比模量、耐腐蚀、高热导、低热膨胀系数、耐烧蚀等特点, 尤其在高温下, C/C 复合材料依然能够保持良好的力学性能, 是目前唯一能够使用到 3000°C 以上的结构材料, 广泛应用于航空刹车系统、航天热防护系统及火箭发动机喷管等领域^[3-7]。但 C/C 复合材料的缺点在于不抗氧化, 碳在空气中 380°C 即开始氧化, 且随着温度升高氧化加剧^[8,9]。

C/C-SiC 复合材料是在 C/C 复合材料基础上进行基体改性后获得的一种复合材料, 具有低密度、耐高温、强度高、抗烧蚀、抗腐蚀、耐冲刷及较低的膨胀系数等诸多优良性能^[10-12], 与 C/C 复合材

收稿日期: 2016-07-14

收到修改稿时间: 2016-09-22

基金项目: 航天先进制造技术研究联合基金 (U1537204); 国家自然科学基金 (51301035); 中央财政基本科研业务费 (N151004004); 辽宁省高等学校优秀人才支持基金 (LJQ2015037)。

第一作者: 王佩瑶 (1994 -), 女, 黑龙江哈尔滨人, 硕士研究生。E-mail: 313110022@qq.com。

通讯作者: 汤素芳 (1980 -), 女, 湖南益阳人, 研究员。E-mail: sftang@imr.ac.cn。

料相比, 还具有优异的抗氧化性能^[13]。

C/C-SiC 复合材料的制备工艺包括化学气相渗透 (Chemical Vapor Infiltration, CVI)、热压烧结 (Hot-Pressing, HP)、熔融硅浸渗 (Liquid/Melt Silicon Infiltration, LSI)、前驱体浸渍裂解 (Polymer Impregnation and Pyrolysis, PIP) 等。其中 CVI 工艺制备的 SiC 基体具有结晶性好、强度高、硬度大、耐烧蚀等特点, 且工艺过程对纤维损伤小, 因而该工艺制备的 C/C-SiC 复合材料性能更为优异, 更适合燃气舵的应用环境^[14-17]。

本实验中拟采用 CVI 工艺获得 C/C-SiC 复合材料, 针对燃气舵的应用环境, 研究 C/C-SiC 复合材料在强粒子冲刷下的烧蚀机理及破坏机制。

1 实验

1.1 材料制备

本试验中采用 2D 针刺结构的碳纤维预制体作为增强体。该毡体采用一层 T700 12K PAN CF 无纬布与一层 T700 12K PAN CF 超薄型网状织物相叠层, 1.X+1.Y 方式连续针刺而成, 无纬布为 0°/90° 铺层, 纤维含量约 25 vol% ~ 30 vol%, 图 1 所示为其结构示意图。

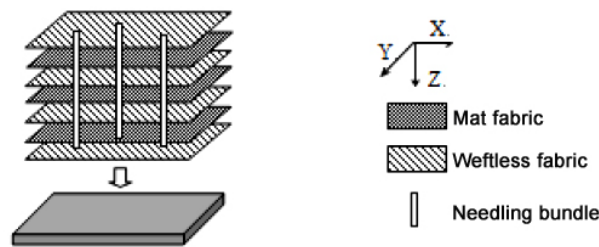


图 1 纤维预制体示意图

Figure 1 Schematic diagram of 2D punching fiber preform body

将碳纤维预制体置于均热法 CVI 炉内, 通入 Ar 气保护后升温至 1200°C 进行脱胶处理。然后, 在均热法 CVI 炉内于 900°C ~ 1000°C 通入丙烷, 在碳纤维表面沉积热解碳, 获得 C/C 复合材料。最后将 C/C 置于均热法 CVI 设备中, 升温至 950°C ~ 1100°C, 通入 Ar 气、H₂ 气和 MTS (三氯甲基硅烷), 沉积 SiC 基体, 制得密度为 1.65 g/cm³ ~ 1.75 g/cm³ 的 C/C-SiC 复合材料。

1.2 性能测试

采用体积法测定样品体积密度。

采用深圳市新三思材料检测有限公司的 CMT 5205 电子万能试验机对材料进行力学性能测试。拉伸试验样品外形为狗骨头形, 样品总长 110 mm, 拉伸段长度 35 mm, 拉伸截面尺寸 7 mm × 7 mm, 加载速率为 5 mm/min; 三点弯曲试验样品尺寸 80 mm × 10 mm × 6 mm, 跨距为 70 mm, 加载速度为 2 mm/min; 压缩试验样品尺寸为 10 mm × 10 mm × 10 mm, 加载速度为 1 mm/min。

采用等离子射流对样品进行强粒子冲刷下的烧蚀试验, 试样尺寸 50 mm × 50 mm × 5 mm, 烧蚀气流为 Al₂O₃、ZrO₂ 粒子、C₃H₈、O₂、空气, 烧蚀表面温度为 1700°C。烧蚀采用两种形式: 30° 攻角和 90° 攻角。

采用美国 FEI 公司 Nova NanoSEM 430 和 Inspect F50 场发射扫描电子显微镜观察试样的微观结构。

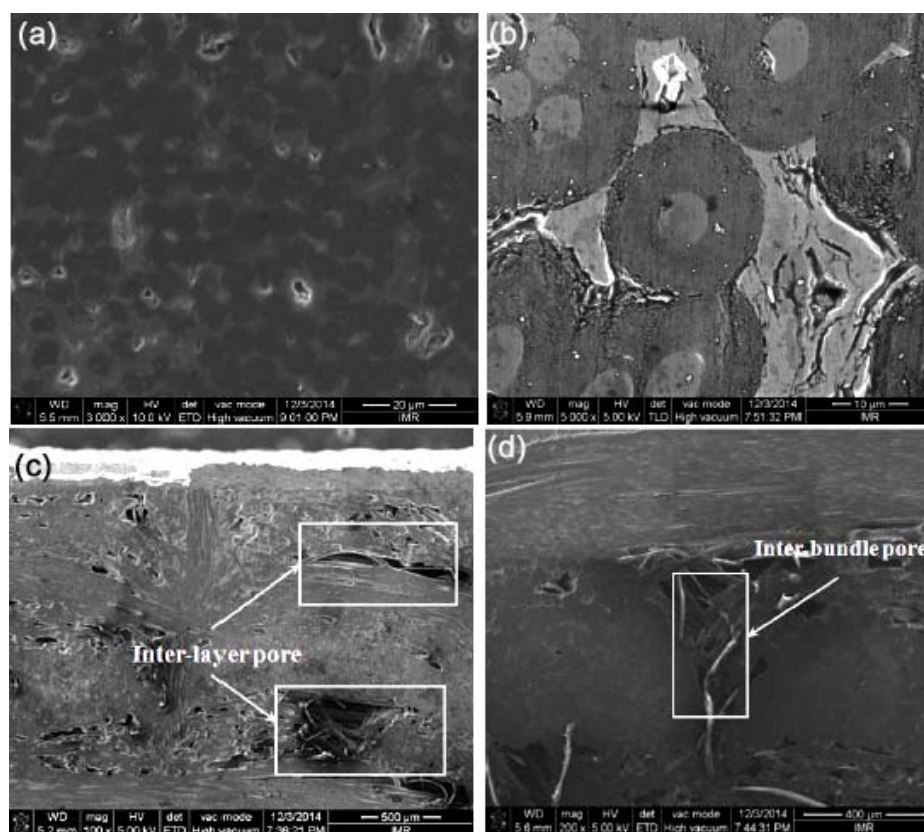


图 2 C/C-SiC 的 SEM 照片: (a)低倍数; (b)高倍数; (c)层间孔; (d)束间孔
Figure 2 SEM photographs of the C/C-SiC: (a) low magnification; (b) high magnification; (c) inter-layer pore and (d) Inter-bundle pore

表 1 C/C-SiC 复合材料的密度
Table 1 Densities of the C/C-SiC composites

Density / g·cm ⁻³	Code 1	Code 2
Initial C/C	1.60	1.50
C/C-SiC-1	1.65	1.71
C/C-SiC-2	1.67	1.74
C/C-SiC-3	1.72	1.76
Average	1.67	1.74

2 结果与讨论

2.1 材料微观结构及密度

C/C-SiC 复合材料一种由碳、碳化硅二元基体组成的均质材料, 其中碳基体的主要作用是降低材料密度、提高材料的超高温结构强度; SiC 基体的主要作用是提高材料的抗氧化和抗冲蚀能力。图 2 所示为本研究制备的 C/C-SiC 复合材料的典型微观形貌。可以看到, 碳纤维的内层由热解碳基体包裹, 外层则由 SiC 基体包裹, 形成 C-SiC 的双元基体。另外, 在短纤维网胎层和针刺区域仍存在一定量的层间孔和束间孔以及纤维针刺孔。

表 1 列出了本研究制备的 C/C-SiC 复合材料的密度。从表中可以看到, 当 C/C 复合材料的密度为 1.6 g/cm³ 时, 最终获得的 C/C-SiC 密度为 1.71 g/cm³ ~ 1.76 g/cm³; C/C 复合材料的密度为 1.5 g/cm³ 时, 最终获得的 C/C-SiC 密度为 1.65 g/cm³ ~ 1.72 g/cm³。

表 2 C/C-SiC 复合材料的力学性能
Table 2 Mechanical properties of C/C-SiC composites

Average density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Tensile strength / MPa	Bending strength / MPa	Bending modulus / GPa	Compression strength (\perp) / MPa	Compression strength ($//$) / MPa
1.67	100	295	30.4	285	253
1.74	173	364	47.9	468	377

2.2 材料的力学性能

表 2 列出了本研究制备的 C/C-SiC 复合材料的力学性能。可以看出, 由针刺结构增强的 C/C-SiC 复合材料其拉伸强度为 100 MPa, 弯曲强度为 295 MPa, 压缩强度为 285 MPa。考虑到 C/C-SiC 复合材料的力学性能具有一定的离散性, 可以认为由初始密度 1.5 g/cm^3 和 1.6 g/cm^3 的 C/C 制备的两种 C/C-SiC 的力学性能基本相近。

2.3 材料失效分析及烧蚀机理

图 3 为 C/C-SiC 复合材料在 30° 和 90° 攻角下的宏观烧蚀形貌。可以看到, 对于由初始密度为 1.6 g/cm^3 的 C/C 材料制备的 C/C-SiC 复合材料, 采用 30° 攻角烧蚀, 烧蚀时间分别为 60 s (1[#]) 和 70 s (2[#]) 的试样均出现了大的斜穿孔, 孔面光滑基本无偏转, 而另一块试样在烧蚀 80s 后 (3[#]) 仍然保持结构完整, 没有出现烧蚀现象。对于由初始密度为 1.5 g/cm^3 的 C/C 材料制备的 C/C-SiC 复合材料, 采用 30° 攻角烧蚀, 烧蚀 80 s 后的试样 (4[#]) 仍然保持结构完整, 另一块在烧蚀时间为 40 s 后 (5[#]) 出现大的斜穿孔, 孔面有明显的阶梯状偏转; 采用 90° 攻角 (垂直) 烧蚀后试样 (6[#]) 出现了大的直穿孔。

图 4 示出了 30° 攻角下 C/C-SiC 复合材料 (图 3, 2[#]) 在强粒子冲蚀后斜穿孔周围的破坏形貌。从图中可以看到, C/C-SiC 在火焰高速冲刷下造成了 30° 方向的基体撕裂脱粘, 然后在层间扩展, 进而沿 30° 方向向下扩展, 从而形成阶梯状断裂, 而非典型的球面凹陷 (氧化破坏的常见形貌)。同时, 样品表面因长时间和火焰接触而出现了少量的氧化现象, 部分纤维氧化成针尖状结构, 并在高速气流冲刷下产生了部分剥蚀。图 5 显示了 90° 攻角下 C/C-SiC 复合材料 (图 3, 6[#]) 在强粒子冲蚀后直穿孔周围的破坏形貌。从放大照片可以看出, 其断口呈现 90° 方向的基体撕裂脱粘, 形成穿透性孔洞。失效处的纤维主要呈断裂形态, 未有明显氧化, 说明样品的破坏主要是由于粒子流垂直样品表面冲击造成的剪切破坏。

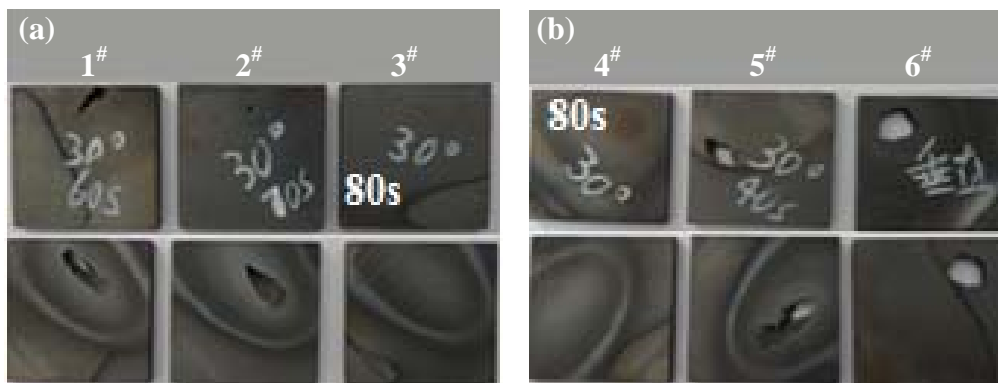


图 3 由不同初始密度的 C/C 制得的 C/C-SiC 复合材料在 30° 和 90° 攻角下的宏观烧蚀形貌
Figure 3 Macroscopic ablation morphology of the C/C-SiC composite at 30° (1[#] ~ 5[#]) and 90° (6[#]) of attack:
(a) C/C with an initial density of 1.6 g/cm^3 ; (b) C/C with an initial density of 1.5 g/cm^3

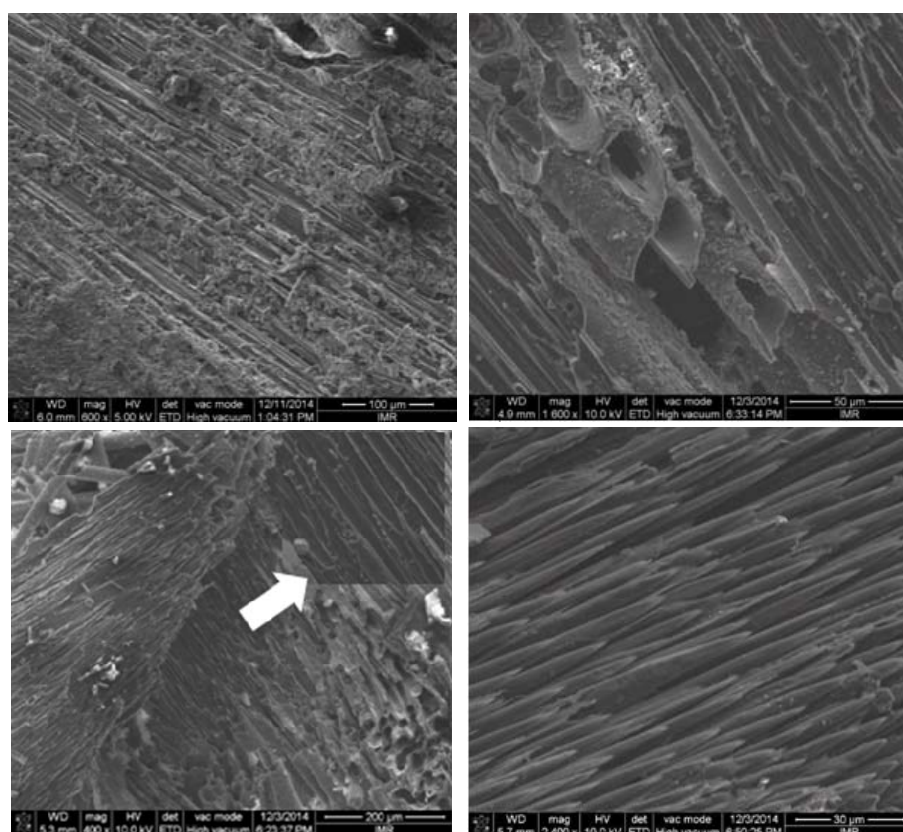


图 4 30°攻角下 C/C-SiC 复合材料强粒子冲蚀破坏微观形貌 (C/C 材料初始密度为 1.6 g/cm³)
 Figure 4 Microstructure of the break C/C-SiC composite by ablation of high-current particle beam at angle 30°
 (C/C with an initial density of 1.6 g/cm³)

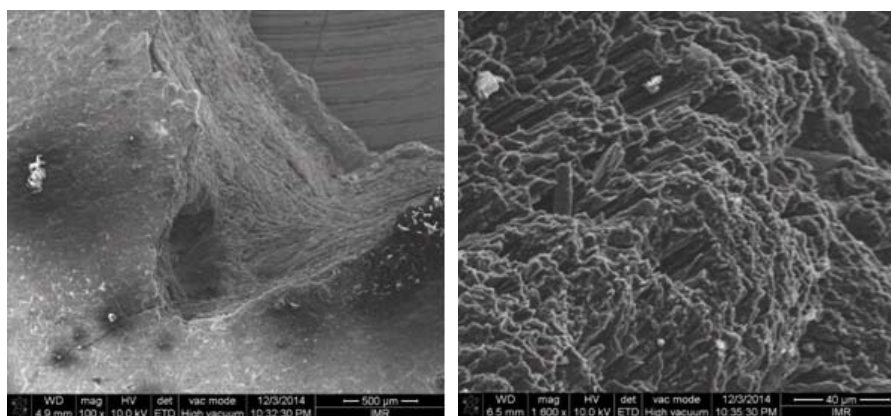


图 5 90°攻角下 C/C-SiC 复合材料强粒子冲蚀破坏微观形貌 (C/C 材料初始密度为 1.5 g/cm³)
 Figure 5 Microstructure of the break C/C-SiC composite by ablation of high-current particle beam at angle 90°
 (C/C with an initial density of 1.5 g/cm³)

在强粒子冲蚀试验中, 最开始的破坏是由 Al₂O₃、ZrO₂ 粒子引起的颗粒侵蚀并伴有少量氧化, Al₂O₃、ZrO₂ 粒子不断撞击所留下的凹坑逐渐加深, 期间由于凹坑的出现引起了热量的累积, 使得侵蚀进一步加重。引起机械剥蚀这一破坏的主要原因一方面在于高速下的强粒子流具有很高的能量, 另一方面基体与纤维的热膨胀系数有差异, 在强粒子烧蚀试验中, 样品温度迅速上升, 引起基体与纤维发生不同的膨胀, 当热应力与强粒子流的冲击力之和大于纤维与基体之间的结合强度时, 就会引起纤维的脱黏以及纤维的剪切断裂。在烧蚀开始时, 束间孔和针刺纤维孔因其孔的方向平行于火

焰方向 (90°攻角或 30°攻角分解量), 针刺孔的存在以及针刺纤维表面较高的反应活性导致针刺孔附近和针刺纤维更易被烧蚀火焰攻击, 进而形成氧化和机械剥蚀的起点, 进一步的氧化和机械冲刷将导致该位置形成明显的烧蚀坑。当纤维束间受力产生滑移时, 其裂纹可能沿相邻纤维层间偏转 (层间孔的存在), 然后再向下层纤维束间扩展 (束间孔的存在), 从而呈阶梯状撕裂。另外, 裂纹也可能直接向下层纤维束间扩展, 呈现直线型撕裂。

根据以上分析可知, C/C-SiC 复合材料在烧蚀条件下的主要破坏形式为严重的机械冲刷以及少量的氧化。影响 C/C-SiC 复合材料机械冲蚀性能的主要因素是材料结构的均匀性和力学性能。预制体结构类型及纤维含量对碳基、陶瓷基复合材料的力学性能有至关重要的影响。本研究采用 2D 针刺结构的碳纤预制体作为增强体, 该预制体结构简单, 制造难度和制造成本较低, 且有利于后续复合材料的致密。但该预制体不适合力学性能苛刻的使用环境, 由其作为增强体制备的碳基、陶瓷基复合材料弯曲强度一般在 150 MPa ~ 350 MPa; 并且力学性能稳定性相对较差, 针刺纤维束附近将表现出较低的力学性能, 因此密度相近的 C/C-SiC 复合材料在强粒子冲蚀实验中有的破坏严重有的则形态保持完整。密度和材料的力学性能存在一定的依存关系, 在预制体结构类型和制备工艺相同的情况下, 材料密度越高, 强度更大。本研究中材料的最终密度为 $1.65 \text{ g/cm}^3 \sim 1.76 \text{ g/cm}^3$, 材料内部仍存在 10% ~ 15% 的孔隙率。大量 Z 向针刺孔的存在将成为烧蚀气流的冲刷的薄弱环节。

3 结 论

本文对 C/C-SiC 复合材料进行了强粒子冲蚀实验, 得到了以下结论:

(1) 在强粒子冲蚀下, 预制体结构和材料密度是影响材料耐冲蚀性能的关键。通过改变预制体结构来实现材料力学性能的均衡, 并提高材料密度来减少材料的孔隙率将成为该使用环境下材料设计的原则。

(2) C/C-SiC 复合材料在强粒子冲蚀下的破坏机制主要为机械冲蚀和颗粒侵蚀, 其次是冲蚀过程中伴随的少量氧化。材料内层间孔、束间孔以及针刺孔的存在加剧了 C/C-SiC 复合材料破坏。

参考文献

- [1] 梁军, 杜善义. 耐热复合材料高温力学性能[J]. 复合材料学报, 2004, (1): 74-77.
- [2] 刘志晰. 固体火箭燃气舵气动设计研究[J]. 导弹与航天运载技术, 1995, (4): 9-17.
- [3] SAVAGE G. Carbon-Carbon Composites [M]. Rotterdam: Springer, 1993.
- [4] 李贺军. 碳/碳复合材料[J]. 新型碳材料, 2001, 16 (2): 79-80
- [5] GAJIWALA HM, VAIDYA UK, SODAH SA, et al. Hybridized resin matrix approach applied for development of carbon/carbon composites-I [J]. Carbon, 1998, 36 (7-8): 903-912.
- [6] VAIDYA UK, MAHFUZ H, JEELANI S. NDE of structural and functional carbon-carbon composites after first carbonization [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2008, 15 (4): 571-578.
- [7] 张建艺. 陶瓷基复合材料在喷管上的应用[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30 (4): 14-16.
- [8] WINDHORST T, BLOUNT G. Carbon-carbon composites: a summary of recent developments and applications [J]. Materials & Design, 1997, 18 (1): 11-15.
- [9] HU CL, PANG SY, TANG SF, et al. Long-term oxidation behavior of carbon/carbon composites with a SiC/B₄C-B₂O₂-SiO₂-Al₂O₃ coating at low and medium temperatures [J]. Corrosion Science, 2015, 94: 452-458.
- [10] JIAN K, CHEN ZH, MA QS, et al. Effects of pyrolysis processes on the microstructures and mechanical properties of C_f/SiC composites using polycarbosilane [J]. Materials Science & Engineering A, 2005, 390 (1-2): 154-158.
- [11] CHRISTIN F. Design, fabrication and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC,

