

特约专栏

预制体对 C/C 复合材料热膨胀系数的影响

曹伟锋, 李贺军, 郭领军, 李 伟, 邓海亮

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室 C/C 复合材料工程技术中心, 陕西 西安 710072)

摘 要: 以天然气为前驱气体, 整体碳毡和 2D 针刺碳毡为预制体, 采用热梯度化学气相渗积技术制备了两种 C/C 复合材料, 其表观密度均为 1.74 g/cm^3 。借助光学显微镜和扫描电子显微镜观察了热解碳基体的生长特征和微观形貌, 采用热膨胀仪测量了两种材料的热膨胀系数(CTE), 研究了由不同预制体增强 C/C 复合材料的 CTE, 解释了造成材料不同方向 CTE 差异的主要原因。结果表明, 随着温度升高, 材料 A 和 B 的 CTE 是逐渐升高的, 且 Z 向 CTE 值均大于 XY 向。当两种材料在 Z 向的纤维体积分数接近时, 随着 XY 方向纤维体积分数增大, 材料在 Z 向的 CTE 增大, 在 XY 向的 CTE 降低, 两种材料在 XY 和 Z 向的 CTE 呈如下分布: $\alpha_{B-Z} > \alpha_{A-Z} > \alpha_{A-XY} > \alpha_{B-XY}$ 。C/C 复合材料的 CTE 主要取决于纤维体积分数和排布、碳基体及材料中的孔隙分布情况, 前者起决定作用。

关键词: C/C 复合材料; 预制体; 热膨胀系数(CTE)

中图分类号: TB 332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)11-0671-04

Effect of Preform on Thermal Expansion Coefficient of C/C Composites

CAO Weifeng, LI Hejun, GUO Lingjun, LI Wei, DENG Hailiang

(C/C Composite Material Research Center, Solidification Technology State Key Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Using natural gas as precursor gas, integrated carbon felt and 2D needle carbon felt as preforms, two kinds of C/C composites were prepared by thermal gradient chemical vapor infiltration, and both of them have a same density of 1.74 g/cm^3 . With help of optical microscope and scanning electronic microscope, the growth characteristic and micro-structure of pyrolytic carbon matrix were observed, and thermal expansion testing machine was employed to measure their thermal expansion coefficient (CTE). The CTE of C/C composites reinforced by different preforms was studied, and the CTE difference in different direction was explained. The results show that, the CTEs of composite A and B gradually increases with increasing temperature, and the CTE in Z direction is higher than that in XY direction. When the fiber volume fraction of two composites in Z direction is near, with the fiber volume fraction in XY direction increasing, their CTEs increase in Z direction and decrease in XY direction displaying $\alpha_{B-Z} > \alpha_{A-Z} > \alpha_{A-XY} > \alpha_{B-XY}$. The CTE of C/C composites mainly depends on the volume fraction and arrangement of carbon fiber in preform, carbon matrix and porous distribution, and the former has decisive function.

Key words: C/C composites; preform; thermal expansion coefficient (CTE)

1 前 言

C/C 复合材料是由碳纤维增强碳基体的一种新型高

温结构材料, 其高比强、高比模、耐高温、抗烧蚀、低热膨胀系数及其独特的高温强度保持率使得它被作为关键的高温结构材料在航空、航天等领域发挥了重要作用^[1-3]。

热膨胀系数(CTE)是表征材料在不同温度下相对室温时尺寸变化的参量, 是对材料进行设计时必须考虑的因素之一^[4]。对于 C/C 复合材料, 因其主要应用在高温领域, 使得在对材料性能进行设计时 CTE 显得至关

收稿日期: 2013-06-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51221001, 51202193);
“111”引智计划(B08040)

第一作者: 曹伟锋, 男, 1981 年生, 博士研究生

通信作者: 李贺军, 男, 1957 年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.11.06

重要。预制体作为 C/C 复合材料的增强体,其结构及纤维排布各向异性对 CTE 的影响很大,但已有对于 C/C 复合材料热膨胀性能的研究,主要是针对不同预制体结构 C/C 复合材料在不同方向的热膨胀机理研究或者复合材料组分等对不同方向材料热膨胀行为的影响。如李崇俊等^[5]研究了 2D-C/C 复合材料的热膨胀性能,表明在不同方向上其 CTE 具有各向异性;廖晓玲等^[6]解释了 3D-C/C 复合材料在不同温度段 CTE 的变化,并提出高温处理改变复合材料内部结构可以增加材料的热稳定性;罗瑞盈等^[7]研究了预制体和热解碳结构对 C/C 复合材料 CTE 的影响,发现短纤维碳毡增强 C/C 复合材料的 CTE 低于碳毡增强 C/C 复合材料,当预制体结构相同时,热解碳结构对 CTE 没有影响;赵建国等^[8]发现垂直于纤维方向的 CTE 大于平行于纤维方向,且随着石墨化度的升高,CTE 降低。尚未见从预制体各向异性角度出发分析化学气相渗积热解碳基 C/C 复合材料在不同方向 CTE 的研究,而这方面的研究对材料设计和作为航空航天超高温结构材料应用具有重要的积极意义。

本文采用各向异性迥然各异的整体碳毡和 2D 针刺碳毡为增强体,以天然气为前驱体在热梯度化学气相渗积炉内制备了两种 C/C 复合材料,测试了它们在 XY 和 Z 向的 CTE,研究了预制体各向异性对 C/C 复合材料 CTE 的影响,并解释了 XY 和 Z 向的 CTE 差异。

2 材料制备与测试

2.1 材料制备

以天然气($>96\% \text{CH}_4$)为前驱气体,整体碳毡和 2D 针刺碳毡为预制体,二者的纤维体积分数分别为 9.8% 和 24.4%,采用热梯度化学气相渗积(TG-CVI)工艺制备了两种 C/C 复合材料,两种材料的表观密度均为 1.74 g/cm^3 ,分别命名为材料 A 和材料 B。获得的 C/C 复合材料在 Ar 气保护下经过 2500°C , 2 h 高温石墨化处理。

2.2 测试方法

采用德国 NETZCH DIL402C 型热膨胀仪测试了材料的热膨胀系数(CTE),试样尺寸为 $\phi 6 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$,测试环境为 Ar 气氛保护。测量温度为从室温到 1450°C ,升温速率为 3°C/min 。

两种试样分别经过粗磨、细磨、抛光后,在 Leica DMLP 型偏光显微镜(PLM)下观察了材料的组织结构及孔隙填充情况。采用 JMS6700 型扫描电子显微镜(SEM)观察了材料的微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 预制体对 C/C 复合材料 CTE 的影响

对于化学气相渗积 C/C 复合材料,预制体的编织和纤维排布方式对碳基体生长特征和孔隙分布有很大影响。C/C 复合材料的热膨胀行为主要与纤维预制体的纤维分布、碳基体和材料中的孔隙有关,是多种因素共同作用的结果。因此,不同预制体结构下 C/C 复合材料的 CTE 会有很大差别。图 1 为由整体毡和 2D 针刺碳毡经过 TG-CVI 技术制备的两种 C/C 复合材料在 XY 和 Z 向的 CTE 随温度变化曲线。可以发现,其共同点是两种材料的 CTE 随着温度升高均逐渐增大,且 XY 方向的 CTE 均低于其 Z 向,但材料 A 在 XY 和 Z 方向的 CTE 差异明显小于材料 B,材料 A 在 XY 和 Z 方向不同温度的 CTE 曲线均位于材料 B 在两个方向的 CTE 曲线之间:

$$\alpha_{B-Z} > \alpha_{A-Z} > \alpha_{A-XY} > \alpha_{B-XY}$$

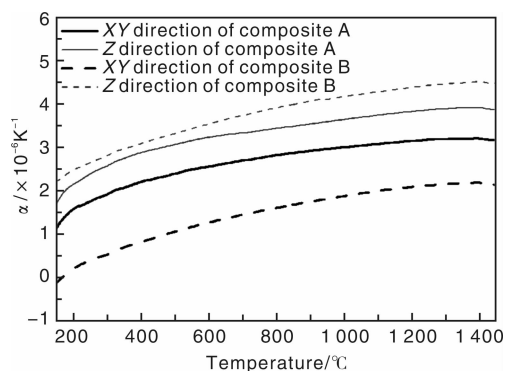


图 1 两种材料的 CTE 随温度变化曲线

Fig. 1 The curves of CTE for two kinds of materials as a function of temperature

图 2 给出了两种预制体增强 C/C 复合材料的低倍光学照片。可以发现,材料 A 和 B 在 XY 和 Z 向的纤维体积分数和纤维排列方式明显不同。材料 A 的结构较为简单,XY 方向完全由短纤维构成,Z 向由少量长纤维针刺而成(图 2a);材料 B 在 XY 向则包含了短纤维网胎和长纤维无纬布铺层,且后者相邻之间呈 90° 夹角,在 Z 向则同样由少量长纤维针刺而成(图 2b)。很明显,两种材料在 Z 向的针刺纤维分数都很低。与材料 A 相比,材料 B 在 XY 方向的纤维体积分数更高,且 X 方向和 Y 方向的纤维排列有序性更高,结构各向异性突出。在测量材料的 CTE 时,预制体中平行纤维方向(XY 方向)为材料的 Z 向 CTE,Z 向纤维针刺方向为材料的 XY 向 CTE。纤维体积分数越高,预制体对材料的 CTE 影响就越大。文献[9]表明,碳纤维的径向 CTE 远大于轴向,如 PAN 基碳纤维的轴向 CTE 是 $(1.6 \sim 2.1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,而径向 CTE 可以达到 $(5 \sim 10) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,是轴向的数

倍。对于在 XY 向包含了短纤维网胎和长纤维无纬布铺层的材料 B 来说, 很明显其在该方向的纤维体积分数更高, 因此, 材料在 Z 向上的 CTE 受纤维的作用也就越大, 相比材料 A, 它具有更高的 CTE。

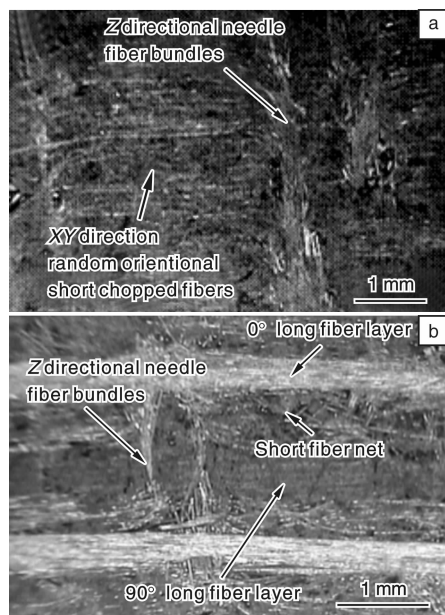


图 2 两种预制体增强 C/C 复合材料的低倍光学照片:
(a) 材料 A, (b) 材料 B

Fig. 2 The low multiple optical photos of C/C composites by two preforms: (a) sample A and (b) sample B

3.2 热解碳对材料 CTE 的影响

图 3 为两种材料在偏光显微镜下的微观形貌。可以看出, 两种材料中的基体光学活性均比较低, 具有环形裂纹和规则十字消光, 为典型光滑层 (SL) 热解碳特征。对于化学气相渗积热解碳, 其生长方式一般表现为环绕纤维锥状生长, 且往往由大量尺度不一的生长锥紧密堆积而成, 如图 4 所示。从图 5 给出的 SL 热解碳的高倍 SEM 照片可以发现, 碳基体环绕纤维表面沉积, 呈层状结构, 基体内夹杂大量层间裂纹, 具有明显各向异性。由于热解碳基体的环绕纤维生长特性, 其生长方向由纤维排布方向决定, 因此, 预制体纤维体积分数和排布使得材料在不同方向的 CTE 差异明显。

对于材料 A, 其主要由短纤维构成, 纤维体积分数仅为 9.8%, 因此, 预制体中的孔隙尺寸 (即热解碳沉积空间) 相对较大, 最终纤维表面获得的碳基体厚度也较大 (图 3a)。另外, 由于两种材料的表观密度相同, 相对于材料 B, 材料 A 中的碳基体含量更高, 碳基体对它的 CTE 影响要大于纤维, 它在 XY 向的 CTE 也较高, 而在 Z 向的 CTE 则较低, 即 $\alpha_{A-xy} > \alpha_{B-xy}$ 和 $\alpha_{A-z} < \alpha_{B-z}$ 。很明显, 材料的 CTE 与热解碳的生长方向有很大关系,

后者则取决于纤维排布。

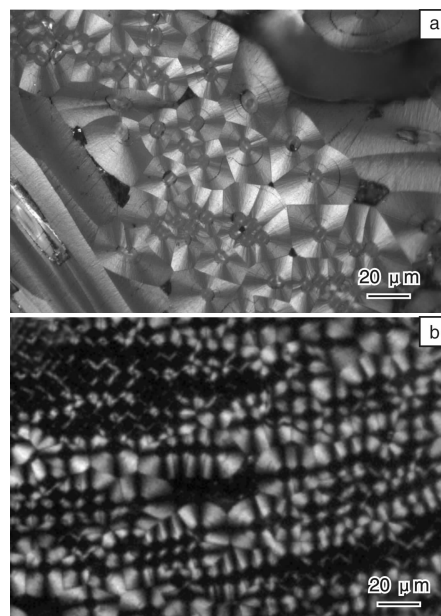


图 3 C/C 复合材料的 PLM 显微结构: (a) 材料 A, (b) 材料 B

Fig. 3 The growth characteristic of chemical vapor deposited pyrocarbon: (a) sample A and (b) sample B

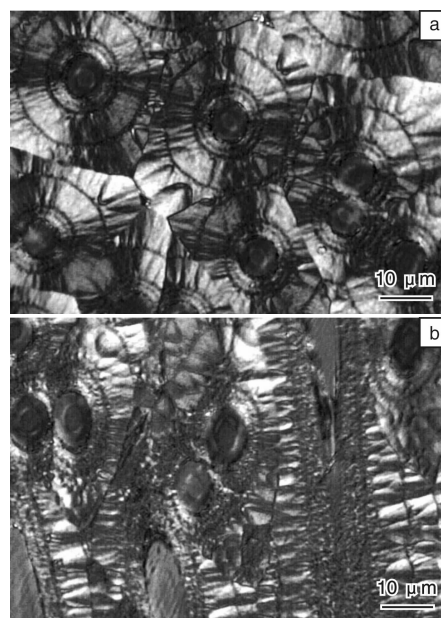


图 4 化学气相渗积热解碳的生长特征: (a) 横向, (b) 纵向

Fig. 4 The growth characteristic of chemical vapor deposited pyrocarbon: (a) transverse direction and (b) longitudinal direction

3.3 孔隙分布对材料 CTE 的影响

孔隙是化学气相渗积 C/C 复合材料的重要组成之

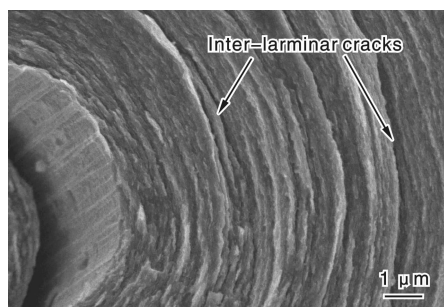


图 5 SL 热解碳的高倍 SEM 形貌

Fig. 5 the high-multiple SEM morphology of SL pyrocarbon

一, 其分布情况同样对材料的 CTE 有很大影响。图 6 给出了两种材料的低倍 PLM 显微照片。从图 6a 可以发现, 在致密化后, 材料 A 中的孔隙主要残留在不同纤维/基体单元之间, 由于孔隙尺度较小且分布较为均匀, 对材料在两个方向的 CTE 影响较为均衡。材料 B 中的孔隙则主要分布在不同纤维束之间和长纤维铺层与网胎结构界面处(图 6b), 后者的孔隙尺寸明显较大且呈扁长状, 即碳基体含量较低, 能够在一定程度上降低材料在 XY 方向的 CTE^[10], 但对 Z 向影响较小。

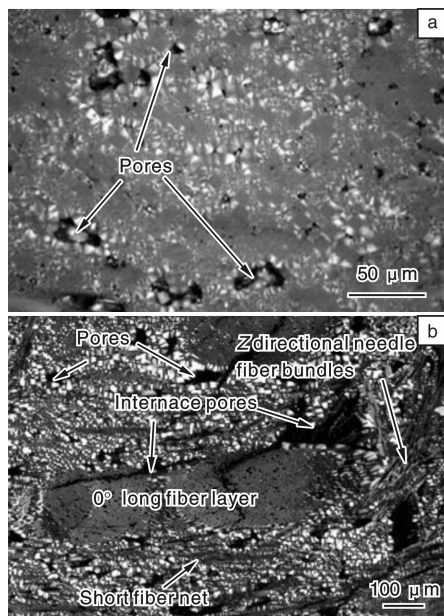


图 6 材料中的孔隙分布: (a) 材料 A, (b) 材料 B

Fig. 6 The pore distribution in C/C composites: (a) sample A and (b) sample B

综上所述, 由于预制体中纤维排布及体积分数的不同, 在 XY 方向, 纤维体积分数更高的材料 B 中孔隙尺度更加扁长, 且碳生长锥各向异性, 材料在该方向的 CTE 相对较低; 在 Z 向则由于孔隙尺度较小, 裂纹对材料 CTE 的降低贡献较小, 所以材料在该方向的 CTE 主

要取决于碳纤维和基体, 而前者在 Z 向较高的 CTE 使得最终材料在该方向的 CTE 较高。材料 A 则由于孔隙对 XY 和 Z 向 CTE 降低影响较为均衡, 且纤维体积分数较低, 所以表现出图 1 所示的结果。

4 结 论

(1) 随着温度升高, 两种材料的 CTE 都是逐渐升高的, 且 Z 向 CTE 均大于 XY 向。两种材料在 XY 和 Z 方向的 CTE 呈 $\alpha_{B-Z} > \alpha_{A-Z} > \alpha_{A-XY} > \alpha_{B-XY}$ 。

(2) C/C 复合材料的 CTE 取决于纤维体积分数和排布、碳基体及材料中的孔隙分布情况, 前者与后二者相比作用更大。

参考文献 References

- [1] Li Hejun(李贺军). 炭/炭复合材料[J]. *New Carbon Materials*(新型炭材料), 2001, 16(2): 79-80.
- [2] Golecki I. Rapid Vapor Phase Densification of Refractory Composites [J]. *Materials Science and Engineering R*, 1997, 20(2): 37-124.
- [3] Li Kezhi, Shen Xuotao, Li Hejun, et al. Ablation of the Carbon/Carbon Composite Nozzle Throats in a Small Solid Rocket Motor [J]. *Carbon*, 2011, 49(4): 1208-1215.
- [4] Chen Ruxun(陈汝训). *Study & Design of Solid Rocket Motor: below* (固体火箭发动机设计与研究(下)) [M]. Beijing: Aerospace Press, 1993.
- [5] Li Chongjun(李崇俊), Zheng Jinhuang(郑金煌), Su Hong(苏红), et al. 二维 C/C 复合材料高温力学、热物理性能研究 [J]. *Aerospace Materials & Technology* (宇航材料工艺), 2004, 1: 33-37.
- [6] Liao Xiaoling(廖晓玲), Li Hejun(李贺军), Sun Guodong(孙国栋), et al. 3D C/C 复合材料的热膨胀性能 [J]. *New Carbon Materials*(新型炭材料), 2010, 25(1): 60-64.
- [7] Luo Ruiying, Liu Tao, et al. Thermophysical Properties of Carbon/Carbon Composites and Physical Mechanism of Thermal Expansion and Thermal Conductivity [J]. *Carbon*, 2004, 42: 2887-2895.
- [8] Zhao Jianguo(赵建国), Li Kezhi(李克智), Li Hejun(李贺军), et al. 炭/炭复合材料热膨胀性能的研究 [J]. *Transactions of Materials and Heatreatment*(材料热处理学报), 2006, 27(6): 1-4.
- [9] Yao Xuefeng(姚学锋), Yang Jia(杨桂), Yao Zhenhan(姚振汉), et al. 编织结构复合材料热膨胀特性的实验研究 [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报), 2000, 17(4): 20-25.
- [10] Liang Jun(梁军), Du Shanyi(杜善义), Chen Xiaofeng(陈晓峰). 含圆型微裂纹三维编织复合材料的热膨胀系数预报 [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报), 1998, 15(3): 103-107.