

细编穿刺碳/碳复合材料超高温氧化机理研究

韩杰才 张 杰 杜善义

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨, 150001)

OXIDATION BEHAVIOUR OF 3D FINE WEAVE PIERCED CARBON-CARBON COMPOSITES AT ULTRA-HIGH TEMPERATURES

Han Jiecai, Zhang Jie, Du Shany

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001)

摘 要 研究了细编穿刺碳/碳复合材料高达 3000 °C 下的氧化与烧蚀。根据 XPS, SEM 和 XRD 对烧蚀产物的微观分析建立了相应的非平衡烧蚀模型, 提出了碳氧化的微观机理, 探讨了扩散控制和反应动力控制对 C/C 复合材料氧化与烧蚀规律的影响。

关键词 碳/碳复合材料 耐氧化性 微观结构

中图分类号 V257, TB332

Abstract The oxidation resistance of 3D C-C composites consisting of woven layers of orthogonal fibers in XY plane pierced by fibers in the Z -direction at temperatures up to 3000 °C has been investigated. Scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were used to describe the reactivity of carbon-carbon composites. The oxidation mechanism and the influence of microstructure on the reactivity of composites were discussed. The thermochemical ablation was simulated by direct passage of electrical current through the sample in the vacuum. The results show that the oxidation of the C-C composites at ultra-high temperatures is a non-equilibrium process. Generally, the oxidation process is controlled by both gas phase diffusion and reaction kinetics at high temperatures, but only by gas phase diffusion at ultra-high temperatures because of the CO-CO₂ gas phase layer on the surface of the sample.

Key words carbon-carbon composites oxidation resistance microstructure

碳/碳复合材料是一种烧蚀热结构材料, 在诸如导弹、军用飞机、固体火箭发动机的应用中, 碳/碳复合材料的氧化与烧蚀机理研究, 特别是在烧蚀与冲刷恶劣环境共同作用下其结构形面尺寸变化的分析就变得极为重要^[1]。烧蚀与冲刷会改变 C/C 热结构部件最佳设计形面, 从而降低系统的性能。本文通过对低真空、超高温环境的模拟, 分析了细编穿刺 C/C 复合材料超高温的氧化组织与氧化机理, 建立了相应的氧化物理模型, 以期对 C/C 烧蚀热结构材料改性及结构最佳设计提供依据和理论指导。

1 实验材料与方法

碳/碳复合材料的织物结构是 XY 向为碳布叠层铺成的纤维织物, Z 向为一定间距的穿刺纤维束, 将穿刺增强的织物预浸沥青碳化、石墨化, 如此多周期循环, 制成密度大于

1. $85\text{g}/\text{cm}^3$ 的坯料并切取相应的试件。高温试验是通过快速通电加热实现的, 加热速度为 $500\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$, 环境仓抽真空到 0.067Pa 。采用加孔径光栏的 PULSAR-1700 型高温计控温, CIT-1 型自动红外测温计实时测量温度, 辐射系数选用 Taylor 的实验拟合值^[2]。详细的实验方法和技术参阅文献[3]。

2 实验结果与讨论

2.1 超高温氧化的 XPS 研究

图 1 是不同温度下碳纤维表面的 XPS 谱。含氧官能团明显增大说明随温度升高, 碳纤维表面含氧量增加。从 C_{1s} 拟合谱谱图可看出, 经不同温度下处理后, 碳纤维 C_{1s} 峰高能一侧的拖尾峰加强。 C_{1s} 谱的氧化产物中“羟基”基团的特征吸收峰结合能增加 1.9eV , 而“羧基”基团则相应增加 3.6eV 。最后一个相应于石墨吸收谱峰移动 6.0eV 的谱值基团是 CO_3 型基团。

表 1 是由 XPS 分析得到的细编穿刺碳/碳复合材料在不同温度下碳纤维表面含氧官能团的数据。在一定温度下, 随着温度升高- C- OH 羟基基团的结合能略有升高, 含量降低, 发生- C- OH 羟基基团转变为 = C= O 和- CO_3 官能团。C= O 具有高的结合能(532.6eV), C- O 结合能较低(530.6eV), 温度升高为高能官能团生成提供了足够能量。但是当温度升高到一定程度($2500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上), 在此超高温下, 随着温度升高, - C- 含量降低, 吸收氧形成含氧官能团, 而在含氧官能团中, - C- O 官能团含量随温度升高而增加, 但结合能略有降低, 说明这种官能团的稳定性下降。= C= O 官能团含量不随温度变化, 但其结合能随温度升高略有上升, 说明其稳定性随着温度的升高而逐渐增加, 该产物为高温氧化过程中的中间产物。只有- CO_3 官能团, 其含量不仅随着温度的升高而增加, 同时结合能也随温度升高而增加, 这说明细编穿刺 C/C 复合材料在氧化过程中低温下稳定产物为 CO、 CO_2 混合物, 而超高温下主要为 CO_2 。

表 1 细编穿刺 C/C 复合材料不同温度处理后纤维表面含氧官能团

官能团	C		- C- O-		= C= O		CO^{-3}	
	* E_b	cont%	* E_b	cont%	* E_b	cont%	* E_b	cont%
室温	284.40	80.90	286.26	10.46	288.02	3.99	290.20	4.65
2250	284.41	81.00	286.40	9.66	288.00	4.33	290.29	5.00
2500	284.42	84.21	286.42	9.17	287.96	3.88	290.24	2.74
2600	284.40	82.12	286.38	10.21	287.98	3.78	290.24	3.90
2900	284.39	80.16	286.12	12.37	288.18	3.88	290.31	3.15

* E_b 为官能团的 XPS 强度(eV); cont% 系官能团的浓度百分比

图 1 氧化纤维表面结构 XPS 谱

2.2 超高温氧化组织与结构

对细编穿刺 C/C 复合材料空气中低温烧蚀动力学分析以及超高温稀薄气体中的氧化烧蚀过程的观察, 发现纤维束与基体碳之间的烧蚀是不同步的(图 2(a))。一般, 沥青碳基体不耐氧化, 石墨化后的碳纤维比较耐氧化, 但对于纤维束, 平行气流的碳纤维束又比垂直气流方向的碳纤维束要耐氧化和耐剥蚀(图 2(b), (c))。微观上分析, 在碳纤维丝内部, 单丝碳纤维与其周围填充的基体碳的烧蚀也是不同步的, 其氧化烧蚀情况随着原材料不同而不同。另外, 界面孔隙裂缝处优先烧蚀的现象也很明显。裂缝扩大并往里延伸, 结果产生次表面氧化, 形成孤立的突出物。特别是在超高温稀薄空气中的烧蚀, 烧蚀样品的 SEM 分析说明超高温下 C/C 的氧化是非平衡过程, 纤维球化(图 3(a)), 形成致密的球状颗粒烧蚀表面(图 3(b)); 基体层片状石墨的球化非常困难, 其烧蚀和氧化主要以层片剥蚀而逐渐减薄的方式进行, 只有层片减薄到一定程度才可能实现组织的球化(图 3(c))。表 2 给出了不同环境温度下, C/C 复合材料中碳结构的 d_{002} 和石墨化度。由实验结果可知, C/C 复合材料的石墨化程度为 64%, 经过短时超高温烧蚀后石墨化程度不变。石墨微晶的排列具有高度的取向性, 纤维本身沿着纵向表现出横观各向同性。因此, 排列纤维参加 X 射线衍射的(002)面就大大增加, 衍射强度增大。

图 2 C/C 复合材料纤维/基体氧化组织

(a) 不同取向纤维与基体界面区; (b) 平行表面纤维; (c) 垂直表面纤维

表 2 高温氧化组织 XRD 分析结果

试 样	* $d_{002}/\text{Å}$	* G/%
室温复合材料粉末	3.385	64
室温纤维粉末	3.385	63
2250 烧蚀后纤维粉末	3.385	64
2500 烧蚀后纤维粉末	3.386	63
2900 烧蚀后纤维粉末	3.385	64
室温 排列纤维	3.386	63

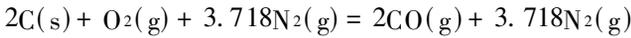
* d_{002} 是石墨[002]晶面间距(Å); G 为碳的石墨化程度

2.3 超高温氧化机理分析

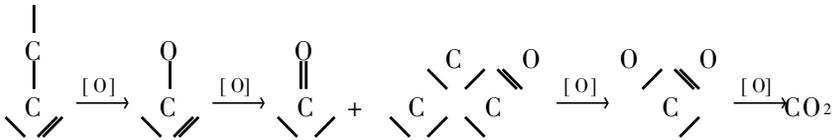
碳在一定温度下(> 400)与氧作用生成一氧化碳和二氧化碳。

图 3 C/C 复合材料超高温烧蚀组织

(a) 纤维球化; (b) 球状石墨; (c) 基体剥蚀



氧的浓度、碳的表面积越大、环境环度越高, 化学反应就进行得越快。碳在空气中的经典平衡烧蚀物质损失率与温度和压力的关系存在一扩散限制烧蚀平台, 在该条件下烧蚀主要与碳的氧化有关。当温度高于 3000 K 时, 碳的平衡烧蚀还受外压的影响^[4]。石墨化的碳/碳复合材料遵从如下的氧化过程^[5]



但是, 温度不同, 各阶段进行的时间长短各异, 在低温下, 由于碳的氧化动能小, 烧蚀的速度慢, 更接近平衡氧化过程。当温度高于一定值后, 氧化动能大, 烧蚀迅速, 是一非平衡过程, 烧蚀也不一定遵从上述规律, XPS 分析证实 C=O 基团的含量与温度无关, C-O 和 -CO₃ 基团随温度升高含量增加, 说明从 C-O 到 -CO₃ 的转化不存在 C=O 中间过程。超高温下碳/碳复合材料的氧化有其固有的特殊性, 完全不同于低温下的氧化。如果把 C/C 的氧化过程示意地表示如图 4, 发现 C/C 的氧化过程与 CO 和 O₂ 物质的传输过程有关。低温下, CO 和 O₂ 的传输过程进行得较为彻底, 氧化过程主要与气-固界面层的化学反应有关。超高温下, 随着时间增加, 气-固界面迅速吸收环境中的氧生成 CO, 从而在界面形成一层高浓度 CO 保护气膜, 该保护层阻止 O₂ 向 C/C 界面输入, 使氧化速度降低, CO 气膜逐渐向环境中扩散变得更加稀薄, 未氧化的 C/C 表面又逐渐暴露在稀薄空气环境中, 如此往复下去完成 C/C 的烧蚀。氧化产物通过 CO 层(厚 Δx) 的物质传输率可表示为

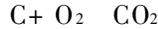
$$J = - \frac{C_0}{2n\Delta x} D_0^{0*} \left[\left(P_{\text{O}_2}^g \right)^n - \left(P_{\text{O}_2}^i \right)^n \right] \quad (1)$$

式中: C₀ 是氧化产物中的氧含量; 上标 i 指内表面(CO/C-C); g 指外表面(空气/CO); D₀^{0*} 是氧分压为 0.1 MPa 时的扩散系数(P_{O₂} = 0.1 MPa); n 为反应级数。

2.4 高温氧化物理模型的建立

由 C/C 复合材料的氧化分析表明: 碳的氧化是一个很复杂的过程, 受氧的扩散、温度和

压力影响, 而 C/C 复合材料结构的复杂性又增加了其分析的难度。基体碳与纤维之间的氧化不同步, 不同取向纤维之间的不同步, 在建立 C/C 复合材料高温氧化物理模型时均为考虑的因素。碳与氧气的反应可写成下面的反应方程



对于给定温度、压力、C/C 组织结构以及气-固相对速率, C/C 的整体氧化速率常数 k 由扩散常数 k_d 和化学动力学常数 k_s 平行起作用, 符合并联规律, 相联立而得到

$$k = 1/[1/k_d + 1/k_s] \quad (2)$$

式中: k_s 由混合律给出: $k_s = V_f k_{sf} + V_m k_{sm}$, k_{sf} , k_{sm} 分别表示纤维和基体各自的化学动力学常数。一般情况下, 氧化速率还可写成如下形式

$$\omega = k_s p^n, \quad k_s = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

p 是反应气体分压。如果考虑扩散与反应动力控制的共同影响, C/C 的氧化速率与氧的消耗速率之间可表示为如下关系

$$\beta g_c = g_{\text{O}_2} = \alpha_0^* (\rho_{\text{O}_2} - \rho_{\text{O}_2,0}) \quad (4)$$

式中: α_0^* 为对流扩散系数, $\rho_{\text{O}_2,0}$ 和 ρ_{O_2} 分别是氧在表面处及无穷远处的浓度。那么 C+O₂→CO₂ 的反应率为

$$\beta g_c = g_{\text{O}_2} = k_{\text{O}_2} \rho_{\text{O}_2}, \quad \rho_{\text{O}_2,0}, \quad k_{\text{O}_2} = k_{\text{O}_2} \exp[-E/(RT_0)] \quad (5)$$

式(4)、式(5) 联立可得

$$\rho_{\text{O}_2,0} = \frac{\alpha_0^*}{\alpha_0^* + k_{\text{O}_2}} \rho_{\text{O}_2}, \quad g_{\text{O}_2,0} = \rho_{\text{O}_2} / \left[\frac{1}{\alpha_0^*} + \frac{1}{k_{\text{O}_2}} \right] \quad (6)$$

(1) 如果氧化温度高, $k_{\text{O}_2} \gg \alpha_0^*$, 则

$$\rho_{\text{O}_2,0} \rightarrow 0, \quad \beta g_c = g_{\text{O}_2,0} = \alpha_0^* \rho_{\text{O}_2}$$

这是纯扩散控制氧化;

(2) 如果温度不高, $k_{\text{O}_2} \ll \alpha_0^*$ 则

$$\left. \begin{aligned} k &= k_{\text{O}_2}, \quad \rho_{\text{O}_2,0} = \rho_{\text{O}_2}, \quad g_{\text{O}_2,0} = k_{\text{O}_2} \rho_{\text{O}_2} \\ g_{\text{O}_2,0} &= k_{\text{O}_2} \rho_{\text{O}_2} \exp[-E/(RT_0)] \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

这就是纯动力控制氧化。

参 考 文 献

- 1 McKee D W. Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites. Carbon. 1987, 25(4): 551- 557
- 2 Taylor R E. Thermophysical properties of fine weave C/C composites. In: AIAA 16th Thermophysics Conference, Palo Alto, 1981, New York: AIAA, 1981: 257- 262
- 3 韩杰才. 多向 C/C 复合材料超高温力学性能分析与微结构演化: [学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1992
- 4 Laub B. Thermochemical ablation of carbon/carbon composites with titanium carbide. AIAA 15th Thermophysics Conf., Colorado, 1980, New York: AIAA-80-1476, 1980
- 5 Han J C. et al. The reactivity of C/C composites at up to 3000 . In: Extended Abstract, 21st Biennial Conference on Carbon, New York, 1993, New York: American Carbon Society, 1993, 352- 353