

# 先驱体转化 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu 复合材料热处理工艺

王其坤 胡海峰 陈朝辉 简科

(国防科技大学航天与材料工程学院,长沙 410073)

**文 摘** 针对固体火箭发动机喉衬的使用工况,在 C<sub>f</sub>/SiC 中引入 Cu,通过 Cu 发汗降低材料表面温度,提高其烧蚀性能。采用先驱体转化法制备了 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu,考察了裂解温度为 1 000、1 100、1 200、1 350 时,对材料力学、烧蚀性能及微观结构的影响。结果表明,随着裂解温度的提高,试样的弯曲强度和断裂韧度均逐渐下降,分别为:280.0、225.7、193.2、163.0 MPa 和 18.0、13.6、13.4、13.2 MPa·m<sup>1/2</sup>。经氧乙炔焰烧蚀 30 s 后试样的弯曲强度随着裂解温度的提高基本不变,分别为 121.2、115.5、124.2 和 117.5 MPa,其中 1 200 裂解制得的试样具有较低的线烧蚀率(0.025 5 mm/s)和质量烧蚀率(0.028 0 g/s)。烧蚀后试样中的 Cu 大量流失,基体中有少量铜硅化合物(Cu<sub>3</sub>Si, Cu<sub>5</sub>Si)出现。

**关键词** 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu,裂解工艺,力学性能,烧蚀性能

## Heat Treatment Process of 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu Composites Via Precursor Infiltration and Pyrolysis

Wang Qikun Hu Haifeng Chen Zhaohui Jian Ke

(College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

**Abstract** According to the working requirements of solid rocket nozzle throat, a proposal to improve ablative properties of 2D C<sub>f</sub>/SiC composites by introduction of Cu into C<sub>f</sub>/SiC and decrease of surface temperature through Cu transpiration was presented. 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu composites were prepared via precursor infiltration and pyrolysis (PIP) process. The influence of pyrolysis temperature (1 000, 1 100, 1 200, 1 350) upon mechanical, ablative properties and microstructures were investigated. The results show that with pyrolysis temperature increase, the flexural strength decrease from 280.0 to 225.7, 193.2 and 163.0 MPa, while fracture toughness also decrease from 18.0 to 13.6, 13.4 and 13.2 MPa·m<sup>1/2</sup>. After 30 s ablation in flowing oxyacetylene torch environment, the flexural strengths of four composites do not obviously change with pyrolysis temperature increase, and which are 121.2, 115.5, 124.2 and 117.5 MPa, respectively. The samples prepared at 1 200 show good ablative properties (recession rate 0.025 5 mm/s and mass loss rate 0.028 0 g/s). After ablation, part of copper lost from the composite, and some new compounds (Cu<sub>3</sub>Si, Cu<sub>5</sub>Si) formed.

**Key words** 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu, Pyrolysis process, Mechanical property, Ablative property

### 1 前言

喉衬是火箭发动机的关键部件,需要耐超高温(3 000 以上)、承受极高的热震(大于 2 000 /s 急速升温)、还要耐粒子冲刷,尤其在高性能固体火箭发动机中含金属粉末(如铝粉)的高能推进剂燃烧时,3 000 左右高燃速气流携带固体颗粒或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>液滴剧烈冲刷烧蚀喉衬。如果喉衬在工作中烧蚀严重,

则很难保证稳定的气流外形甚至破碎,将直接影响发动机的推力和效率,甚至失去工作能力<sup>[1]</sup>。目前使用的喉衬材料均存在一些不足,W/Cu 材料密度过大;石墨材料强度较差、烧蚀率大、抗热震性能差;C/C 材料存在烧蚀率大、抗氧化性、抗冲刷性差等缺点。所以开发低密度的耐超高温、抗烧蚀性能优异的材料势在必行<sup>[1~3]</sup>。国外在该领域已开展广泛研究,如俄

收稿日期:2008 - 02 - 25

作者简介:王其坤,1980 年出生,博士研究生,主要从事陶瓷基复合材料的研究。E-mail: wangqikun0401@eyou.com

罗斯采用类似钨渗铜工艺制成含铜 C/C抗烧蚀涂层的喉衬,经燃气温度 3 800、压力 8.0 MPa、工作时间 60 s 的地面点火试验,烧蚀率较纯 C/C材料成倍降低<sup>[4-6]</sup>。国内如中南大学、航天复合材料研究所以及国防科技大学等单位都在进行相应的研究,但都还处于探索阶段。

C<sub>f</sub>/SiC复合材料具有良好的耐高温、抗氧化、抗热震等性能,但 SiC基体的分解温度为 2 700,不能满足大于 3 000 的使用要求<sup>[7-8]</sup>。本文在 C/SiC复合材料中引入 Cu,通过 Cu高温气化发汗降低材料的表面温度,从而提高材料的烧蚀性能。本文采用先驱体转化法制备了 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu复合材料,考察了裂解工艺对复合材料力学及烧蚀性能的影响。

## 2 实验

### 2.1 原料

碳布,吉林碳素厂生产的粗纱平纹布,丝束 3 K,厚度 0.24 mm,单丝强度 3.57 GPa。聚碳硅烷(PCS),国防科技大学自行合成,淡黄色固体,软化点为 217~227。二乙烯基苯(DVB):株洲化工厂生产,工业纯,淡黄色透明液体。SiC(0.4 μm):郑州第二砂轮厂生产,密度为 3.2 g/cm<sup>3</sup>。Cu粉(150 μm):中南大学生产,密度为 8.7 g/cm<sup>3</sup>。

### 2.2 试样制备

将 PCS、DVB、Cu粉、二甲苯(Xylene)按照 2.1.2.5.0.的质量配比配制成浆料。将碳布裁成一定形状,铺入模具中,均匀涂刷浆料,然后模压成坯体,交联后裂解,脱模得到层压板预成型体,制得的 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu复合材料预制件 Cu体积分数约 5.0%,再反复进行先驱体(PCS/DVB)浸渍—交联—裂解,使预成型体致密化,当试样增重不明显时,采用不同的裂解温度对材料进行最后一次浸渍裂解。根据裂解温度的不同,分别记为 S - 10、S - 11、S - 12和 S - 13,后面的数字代表 1 000、1 100、1 200和 1 350裂解温度。

### 2.3 测试方法

采用 CSS - 1101系列电子万能试验机测试试样的力学性能。采用三点弯曲法测试材料的弯曲强度,跨高比为 15,加载速率 0.5 mm/min。采用单边切口梁法测试材料的断裂韧度,加载速率 0.05 mm/min。

材料的烧蚀性能测试采用 GJB 323A—96标准,采用 30 s烧蚀后的质量烧蚀率和线烧蚀率来表征材料的烧蚀性能。

采用 KYKY(Am ray)Model - 1000B型扫描电镜(SEM)观察试样断口及纤维拔出情况。采用 Siemens D - 500全自动 X射线衍射仪对样品进行 X射线衍射分析,确定材料的物相组成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 力学性能

四种试样的力学性能如表 1所示。随着裂解温度的提高,试样的弯曲强度明显下降;试样的断裂韧度也随着裂解温度的提高而下降,S - 10试样的断裂韧度高达 18.0 MPa·m<sup>1/2</sup>,而在 Cu熔点(1 083)附近裂解制得 S - 11试样的断裂韧度急剧下降到 13.6 MPa·m<sup>1/2</sup>。在确定材料制备工艺中的裂解温度时,Cu的熔点是必须参考的温度点,当裂解温度低于该温度点时,材料具有较好的断裂韧度;当裂解温度高于该温度点时,材料的断裂韧度急剧下降,从而可能影响材料的其他性能。

分析原因:首先,由于裂解温度的提高,Cu在高于其熔点时形成熔融状态,可能在一定程度上向增强体纤维束和 SiC基体的界面上聚集,侵蚀复合材料中纤维基体之间的界面,导致材料弯曲强度和断裂韧度下降;其次,由于熔融铜的聚集,铜在复合材料中的分布均匀性变差,从而使基体材料的力学性能有所下降,无法传递载荷;最后,由于高温熔融铜的凝聚,在复合材料中形成了类似杂质相的组成,也可能对碳纤维产生刻蚀现象,形成应力集中源,当材料承受载荷时,应力集中处产生微裂纹并迅速长大,破坏材料结构,从而使材料弯曲强度和断裂韧度降低。

表 1 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu的力学性能

Tab 1 Mechanical properties of 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu samples

试样	Cu体积 分数 / %	$\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	$K_{IC}$ / MPa·m <sup>-1/2</sup>	$\sigma_0$ / MPa	$\sigma_1$ / MPa	$\sigma_1 / \sigma_0$ / % <sup>1)</sup>
S - 10	5.24	2.12	18.0	280.0	121.2	43.3
S - 11	4.96	2.07	13.6	225.7	115.5	51.2
S - 12	4.90	2.15	13.4	193.2	124.2	64.3
S - 13	5.10	2.11	13.2	163.0	117.5	72.1

注:1)  $\sigma_0$ 和  $\sigma_1$ 分别为烧蚀前、后的弯曲强度。

从表 1可以看出,四种试样烧蚀后的弯曲强度均严重下降,其中 S - 10为 121.2 MPa,强度保留率为 43.3%,随着裂解温度的提高,另外三种试样烧蚀后的弯曲强度变化不大,均能保持在 120 MPa左右,但是材料烧蚀后的强度保留率为依次上升趋势。

### 3.2 烧蚀性能

比较试样的烧蚀性能(图 1),随着裂解温度的提高,试样的质量烧蚀率和线烧蚀率均表现出先下降后上升的趋势。比较而言,S - 12试样的质量烧蚀率和线烧蚀率最低,表明裂解温度对材料的烧蚀性能影响较大,根据以上对力学性能的分析(表 1),烧蚀前试样的力学性能随着裂解温度的提高明显下降,烧蚀后试样的力学性能随着裂解温度的提高没有明显变化,其中只有 S - 12试样烧蚀后的弯曲强度为 124.2 MPa,略高于其他三种试样烧蚀后的弯曲强度,这可

能是导致其质量烧蚀率和线烧蚀率较低的重要因素。

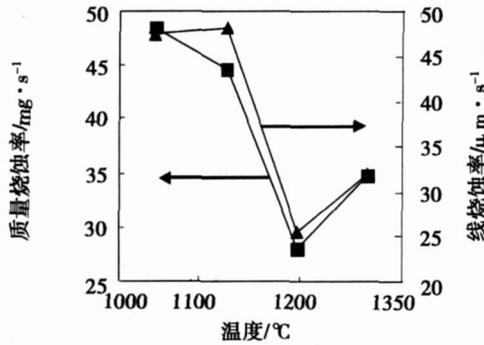


图 1 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu 的烧蚀性能

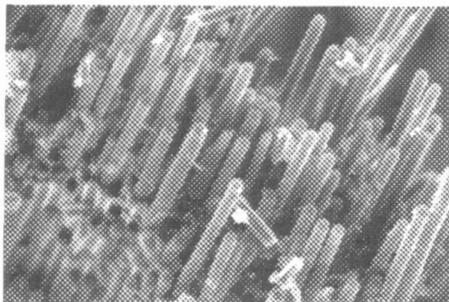
Fig 1 Ablative properties of 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu samples

材料要想具有优异的烧蚀性能,除了要具有较好的高温物理化学稳定性外,还要求在高温环境中具有较高的硬度、较好的耐冲刷和耐机械剥蚀等性能,由于 Cu 的引入可以气化发汗降低材料表面温度,从而使 SiC 基体在使用环境中能够保持较高的硬度,使复合材料在高温环境中的耐冲刷、抗机械剥蚀的性能明显提高,复合材料烧蚀后也表现出较好的力学和烧蚀性能;其次,当材料中 Cu 含量引入相同的情况下,通过优化材料制备过程中的裂解工艺,改善复合材料的组成结构,从而可能提高材料烧蚀后的力学性能,提高其抵抗高温、高压气流冲刷和机械剥蚀的能力,最终降低材料的质量烧蚀率和线烧蚀率。

### 3.3 微观结构

#### 3.3.1 电镜分析

为了分析热处理温度对试样烧蚀前后力学性能的影响,对具有代表性的试样断口形貌进行了 SEM 分析(图 2),两种材料断裂时均有纤维拔出,表现出界面脱粘现象,但纤维拔出长度和纤维拔出数量有明显差别。S - 10 试样断口处的纤维拔出较多[图 2(a)],且拔出较长,表明 1 000 裂解制得的复合材料具有较理想的纤维/基体界面结合;而 S - 13 试样断口处虽然有一定的纤维拔出,但不论拔出长度和数量均不如 S - 10 试样,所以 S - 13 试样表现出较低的弯曲强度和断裂韧度,从微观结构上证实了提高裂解温度会导致纤维损伤及破坏纤维/基体之间的界面结合。



(a) S - 10



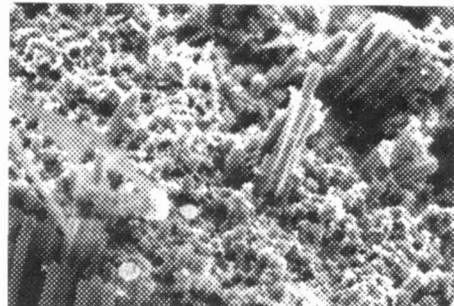
(b) S - 13

图 2 烧蚀前的 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu 的 SEM 照片 500 ×  
Fig 2 SEM photos of 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu before ablation test

图 3 所示为两种试样烧蚀后的断口形貌。



(a) S - 10



(b) S - 13

图 3 烧蚀后的 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu SEM 照片 500 ×  
Fig 3 SEM photos of 2D C<sub>f</sub>/SiC - Cu after ablation test

对比图 2 可以看出,两种试样断裂时断口处的纤维拔出长度和数量均有明显减少。比较图 3 两图,其中 S - 10 试样烧蚀后的断口处有少量的纤维拔出[图 3(a)],纤维拔出长度也不长,表明材料经氧乙炔焰 3 000 以上烧蚀后的材料微观结构发生了严重破坏,材料中由于 Cu 的气化损失产生大量微孔,当材料受力时,形成了应力集中源,从而导致材料力学性能严重下降。另外,碳纤维在超高温富氧环境中还可能受到严重的氧化侵蚀、高温铜蒸气刻蚀以及急速升温对材料结构产生的热冲击等破坏,这些都可能导致碳纤维的力学性能遭到严重破坏,因此 S - 10 试样的力学性能严重下降,但 Cu 的发汗降温作用,使试样

表面温度有所下降,缓和了烧蚀环境对试样整体结构的破坏,所以试样的弯曲强度仍能保持在一个较高的水平。S-13试样烧蚀后的断口处几乎看不到纤维拔出,表现出典型的脆性断裂,这是因为1350裂解制备的试样内部本来已经形成了较多的缺陷,又经过氧乙炔焰3000以上烧蚀,进一步破坏了试样的结构组成,碳纤维的力学性能进一步遭到严重破坏,所以S-13试样进行烧蚀后受力断裂时断口处几乎没有纤维拔出,表现出典型的脆性断裂。

### 3.3.2 XRD分析

为了分析试样烧蚀前后的物质组成,对两种不同裂解温度制得的试样的典型烧蚀面进行了XRD分析,结果如图4所示。

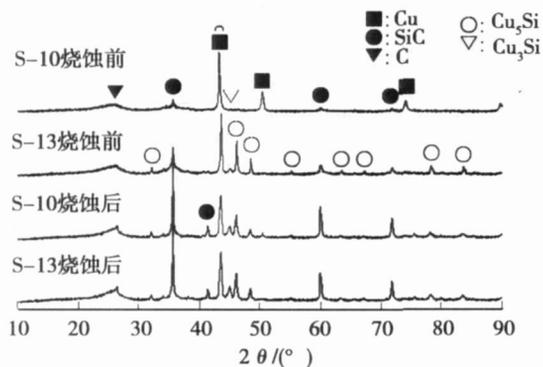


图4 2D C<sub>f</sub>/SiC-Cu表面的XRD谱图

Fig 4 XRD patterns of pyrolysis products of 2D C<sub>f</sub>/SiC-Cu

从图4可以看出,S-10试样烧蚀前的Cu衍射峰很强,SiC峰和C峰被掩盖,表明材料基体中含有较多的铜;S-13试样烧蚀前的Cu衍射峰也很强,SiC峰和C峰相对较弱,除此之外还有较弱的铜硅化合物Cu<sub>5</sub>Si和Cu<sub>3</sub>Si的衍射峰出现,表明当裂解温度提高到1350时,材料中的Cu和SiC可能产生相互作用生成新的物质Cu<sub>5</sub>Si和Cu<sub>3</sub>Si,从而影响试样的性能。两种试样烧蚀后的XRD图谱基本相同,在衍射图谱中SiC衍射峰很强,说明烧蚀后试样中的Cu大量流失,SiC成为材料基体的主要成分,试样中只残余少量的Cu,因此衍射峰中Cu的峰和烧蚀前相比明显减弱,表明试样烧蚀过程中有大量的Cu气化发

汗而流失,另外伴有新的铜硅化合物Cu<sub>5</sub>Si和Cu<sub>3</sub>Si生成,且Cu<sub>5</sub>Si和Cu<sub>3</sub>Si的衍射峰和S-13烧蚀前相比强度明显增强,这是因为在烧蚀时Cu和SiC基体发生相互作用生成了更多的Cu<sub>5</sub>Si和Cu<sub>3</sub>Si。

### 4 结论

(1)裂解温度对材料力学性能有较大的影响,随着裂解温度的提高,复合材料试样的弯曲强度逐渐下降,当裂解温度为1000、1100、1200、1350时,分别为280.0、225.7、193.2、163.0 MPa;试样的断裂韧度也逐渐下降,分别为18.0、13.6、13.4、13.2 MPa·m<sup>1/2</sup>。

(2)试样经30s氧乙炔焰烧蚀考核后的力学性能相差不大,分别为121.2、115.5、124.2和117.5 MPa。

(3)裂解温度对材料抗烧蚀性能影响较大,随着材料裂解温度的提高2D C<sub>f</sub>/SiC-Cu复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率均先下降后上升,其中1200裂解制备的复合材料试样具有较低的质量烧蚀率和线烧蚀率,分别为0.0280 g/s和0.0255 mm/s。

### 参考文献

- 1 宋桂明,周玉,王玉金等. 固体火箭发动机喉衬材料. 固体火箭技术, 1998; 21(2): 51~55
- 2 冉宏星,崔红,郝志彪等. 几种喉衬材料断裂韧度的比较. 新型炭材料, 2002; 17(1): 30~35
- 3 苏君明,陈林泉,王书贤等. 石墨渗铜喉衬的烧蚀特性. 固体火箭技术, 2004; 27(1): 69~72
- 4 王俊山,李仲平,敖明等. 掺杂难熔金属碳化物对炭/炭复合材料微观结构的影响. 新型炭材料, 2005; 20(2): 97~102
- 5 左劲旅,张红波,熊翔等. 喉衬用炭/炭复合材料研究进展. 炭素, 2003; 114(2): 7~10
- 6 陈伟,邝用庚,周武平等. 中国高温用钨铜复合材料的研究现状. 稀有金属材料与工程, 2004; 33(1): 11~14
- 7 徐永东,成来飞,张立同等. 连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料研究. 硅酸盐学报, 2002; 30(2): 184~188
- 8 Levine S R, Opila E J et al. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aer propulsion use. J. European Ceramic Soc., 2002; 22(2): 2757~2767

(编辑 吴坚)