

# 冲击载荷损伤后 C/C 复合材料烧蚀性能的研究

## Ablation Behaviors of Carbon/Carbon Composites After Impact Damage

李淑萍<sup>1</sup>, 李克智<sup>1</sup>, 李玉龙<sup>2</sup>, 袁秦鲁<sup>2</sup>, 沈学涛<sup>1</sup>

(1 西北工业大学 材料学院, 西安 710072; 2 西北工业大学 航空学院, 西安 710072)

LI Shu-ping<sup>1</sup>, LI Ke-zhi<sup>1</sup>, LI Yu-long<sup>2</sup>, YUAN Qin-lu<sup>2</sup>, SHEN Xue-tao<sup>1</sup>

(1 School of Materials Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072,

China; 2 School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**摘要:** 通过液态浸渍结合热梯度化学气相渗透(TCVI)制备了碳化钨含量为 2.5% (质量分数) 的 C/C (HfG-C/C) 复合材料。利用 split Hopkinson pressure bar (SHPB) 装置, 对 HfG-C/C 复合材料进行了不同载荷冲击损伤, 采用氧乙炔火焰烧蚀法测定了复合材料的烧蚀性能, 结合扫描电镜分析了冲击损伤对 HfG-C/C 复合材料烧蚀性能的影响。结果表明: 动态冲击损伤对 HfG-C/C 复合材料线烧蚀率的影响不显著, 而其质量烧蚀率随冲击载荷的增加而增加, 且冲击载荷对 HfG-C/C 复合材料质量烧蚀率的影响存在有一个阈值, 超过此值, 材料的质量烧蚀率显著增加。

**关键词:** C/C 复合材料; SHPB; 冲击损伤; 烧蚀性能

**中图分类号:** TB332    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2009)03-0037-04

**Abstract:** The HfC modified C/C (HfG-C/C) composites were prepared by thermal gradient chemical vapour infiltration process after infused hafnium liquid. The virgin composites were pre-damage under different impact loadings using a split Hopkinson pressure bar (SHPB), and the ablation resistance of HfG-C/C composites was determined by an oxyacetylene flame with high velocity gas. The effect of impact damage on HfG-C/C composites was discussed by combined the SEM analysis. Results showed that under different impact loadings the values of linear ablation rates made little difference, while the mass ablation rates increased with the impact load increased for the composites. It is shown that the mass ablation rates increased drastically after an impact loading threshold is reached.

**Key words:** C/C composites; SHPB; impact damage; ablation resistance

C/C 复合材料具有优异的抗热震性能和抗烧蚀性能, 使得这种材料被广泛用于航空和航天领域<sup>[1,2]</sup>。金属元素钨的碳化物具有高的熔点(3890 °C), 且在高温下具有高的硬度, 因此向炭基体中引入碳化钨是提高 C/C 复合材料高温下抗烧蚀性的一种有效方法<sup>[3,4]</sup>。而当 C/C 复合材料用作火箭重返大气层系统的防护罩以及导弹端头帽等高温热屏蔽材料时<sup>[5]</sup>, 结构与外界物体(微陨石、雨雪风沙)之间发生碰撞的可能性是不可避免的<sup>[6]</sup>, 这种冲击碰撞所造成的损伤显然会影响材料的氧化、烧蚀行为。当复合材料受冲击载荷作用时, 一部分冲击动能转变为可恢复的弹性应变能; 另一部分被材料吸收, 造成了不可恢复的损伤<sup>[7]</sup>, 因此了解冲击损伤对 C/C 复合材料烧蚀性能的影响有重要的意义, 而此方面的研究鲜有报道。本工作利用 split Hopkinson bar (SHPB) 装置, 研究了不同动态冲击损伤对碳化钨含量为 2.5% (质量分数, 下同) 的 C/C (HfG-C/C) 复合材料烧蚀行为的影响, 并

对实验结果进行了初步的讨论。

## 1 实验

### 1.1 材料

所用材料为采用液态浸渍结合热梯度化学气相沉积工艺制备的碳化钨含量为 2.5% 的整体炭毡增强的 C/C 复合材料, 其密度为  $1.83 \text{ g/cm}^3$ 。其工艺过程为: 首先通过液相浸渍、干燥的方法在预制体中引入一定量的  $\text{HfO}_2$ , 接着通过热梯度化学气相沉积(TCVI)工艺对预制体进行致密化; 最后在石墨化过程中难熔金属氧化物  $\text{HfO}_2$  会与复合材料中的碳元素发生反应, 转换为 HfC。按 GJB323A-96 要求, 烧蚀实验的试样尺寸为  $30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。

### 1.2 冲击损伤实验

冲击损伤利用压杆直径为 12.7mm 的 SHPB 装置<sup>[8]</sup>进行。冲击时将试样夹在入射杆和透射杆之间,

且使三者的轴线保持共线, 利用撞击杆撞击入射杆所产生的应力脉冲对试样进行冲击损伤。试样所承受的冲击载荷可按式(1)进行计算。

$$s(t) = E_0 \cdot i(t) \tag{1}$$

根据能量守恒, 忽略动能损失, 试样在冲击过程中的能量吸收按下式进行计算<sup>[9]</sup>。

$$E = A_0 C_0 E_0 \int_0^t (i^2(t) - r^2(t) - t^2(t)) dt \tag{2}$$

上两式中,  $E_0$  为压杆的弹性模量(GPa),  $A_0$  为

压杆的横截面面积( $\text{mm}^2$ ),  $C_0$  为压杆的弹性纵波波速( $\text{m/s}$ ),  $t_0$  为入射波的脉宽, 而  $i(t)$ ,  $r(t)$ ,  $t(t)$  分别为贴在压杆上的应变片所采集到的入射、反射和透射波的弹性应变信号(V)。

1.3 烧蚀实验

按 GJB323A-96, 采用氧乙炔烧蚀装置对 HfG-C/C 复合材料样品进行烧蚀实验。烧蚀条件如表 1 所示。

表 1 C/C 复合材料烧蚀实验参数

Table 1 Parameters of ablation to C/C composites

Oxygen pressure/MPa	Oxygen flux/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	Ethyne pressure/MPa	Ethyne flux/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	Ablation distance/mm	Ablation time/s	Ablation temperature/
0.4	1.512	0.095	1.116	10	30	3000

2 结果与讨论

2.1 冲击载荷响应

根据公式(1), HfG-C/C 复合材料在冲击载荷下的应力响应如图 1 所示, 复合材料经受了 3 种不同的冲击载荷, 1# 试样的冲击载荷峰值为 121MPa, 2# 试样的冲击载荷峰值为 168 MPa, 3# 试样的冲击载荷峰值为 196 MPa。其冲击载荷从零增加到最大值的时间大约为 50  $\mu\text{s}$  左右, 而采用坠落装置冲击时, 其响应为毫秒级, 故采用 SHPB 装置对材料进行冲击加载能较好的反映高速物体碰撞对复合材料造成的冲击损伤。试样在冲击过程中的能量吸收(公式(2))与冲击载荷的关系如表 2 所示, HfG-C/C 复合材料在冲击过程中的能量吸收峰值随载荷的增加而增加, 其中 1# 试样对冲击能吸收峰值为 0.8J, 2# 试样的冲击能吸收峰值为 1.4 J, 3# 试样的冲击能吸收峰值为 2.1J。

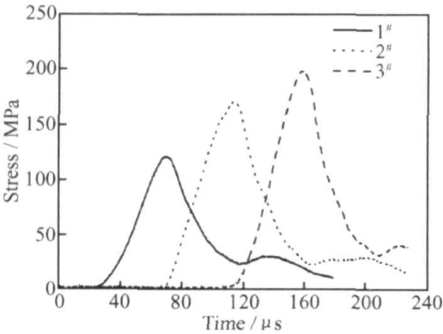


图 1 C/C 复合材料的冲击载荷

Fig. 1 The response of impact of C/C composites

2.2 冲击损伤对烧蚀性能的影响

图 2 是烧蚀前后试样的宏观照片。烧蚀前, HfG-

表 2 能量吸收与冲击载荷的关系

Table 2 The relation between impact loadings and the energy absorbed

Sample	Energy absorbed / J	Impact load / MPa
1#	0.8	121
2#	1.4	168
3#	2.1	196

C/C 复合材料表面在宏观上均没有出现微裂纹, 表明复合材料的整体骨架没有因冲击载荷的作用而发生局部的破坏。烧蚀后, 复合材料试样表面明显比烧蚀前的要疏松、粗糙, 由于基体被烧蚀掉, 一些纤维的骨架脉络显露出来, 且由于火焰的灼烧和热气流的冲刷, 烧蚀后的试样表面更加富有光泽, 同时复合材料表面烧蚀驻点区域与边缘区的分界线依稀可见。

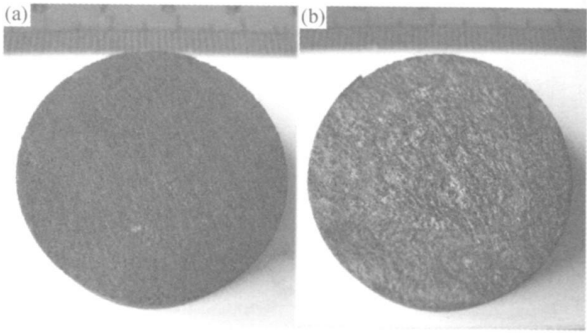


图 2 烧蚀前后试样的宏观照片 (a) 烧蚀前; (b) 烧蚀后

Fig. 2 Macro photographs of specimen

(a) before ablation; (b) after ablation

C/C 复合材料的烧蚀实验结果如表 3 所示: 与未进行改性处理的 C/C 复合材料的试样(4#)相比,

HfG-C/ C 复合材料试样(0<sup>#</sup>) 的烧蚀性能得到了一定程度的改善; 且与未受冲击的试样(0<sup>#</sup>) 相比, HfG-C/ C 复合材料试样在受到三种不同冲击损伤后, 其线烧蚀率无明显的变化, 但质量烧蚀率随冲击载荷的增加而增加。

HfG-C/ C 复合材料试样烧蚀后的 SEM 形貌如图 3 所示。由图 3a 可以观察到未受冲击的试样烧蚀表面的微裂纹很少。受冲击的试样烧蚀表面都存在有纵横交错的微裂纹, 如图 3( b, c, d) 所示, 随着冲击载荷的加大, 烧蚀后其表面的烧蚀微裂纹明显增多, 烧蚀后

表 3 烧蚀实验结果  
Table 3 Ablation testing results

Sample	Ablation time/s	Linear ablation rate/( mm s <sup>-1</sup> )	Mass ablation rate/( g s <sup>-1</sup> )	Impact load/ MPa	HfC / %
0 <sup>#</sup>	30	0.0013	0.0023	0	2.5
1 <sup>#</sup>	30	0.0013	0.0024	121	2.5
2 <sup>#</sup>	30	0.0013	0.0025	168	2.5
3 <sup>#</sup>	30	0.0013	0.0030	196	2.5
4 <sup>#</sup>	30	0.0017	0.0038	0	0

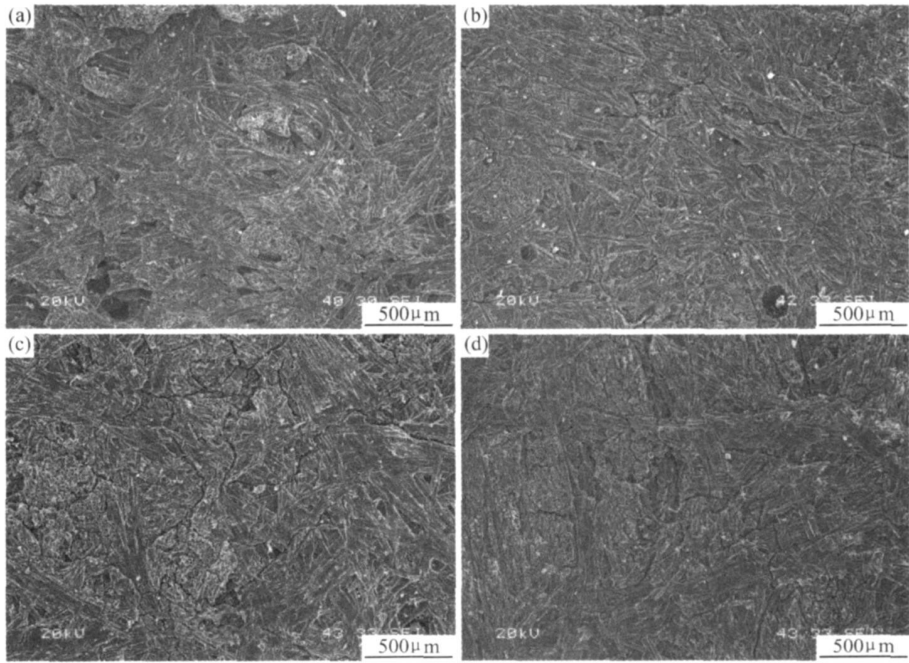


图 3 C/ C 复合材料表面纤维烧蚀后的 SEM 形貌  
(a) 未冲击的; (b) 冲击载荷 118MPa; (c) 冲击载荷 168MPa; (d) 冲击载荷 210MPa  
Fig. 3 SEM photographs of the surface fibers of C/C composites sample after ablation  
(a) virgin composites; (b) impact load 118 MPa composites;  
(c) impact load 168MPa composites; (d) impact load 210MPa composites

的表面也更加粗糙, 甚至有少量基体从表面剥离和脱落, 出现了剥蚀现象。这是因为在复合材料的表面, 高速气流带来的氧气与材料发生氧化反应, 发生热化学烧蚀, 气流中高速粒子的冲刷会引起表面材料的热力学腐蚀( 侵蚀)。HfG-C/ C 复合材料烧蚀表面由于构成、材料取向和缺陷分布的差异, 各区域的抗烧蚀能力是不同的, 这种抗烧蚀能力的不同会引起复合材料烧蚀表面的粗糙化。由于纤维的抗烧蚀能力大于基体的抗烧蚀能力, 在烧蚀过程中基体和纤维间的界面是一

个薄弱环节, 随着热化学烧蚀的进行, 复合材料表面的纤维区域将凸起, 基体、界面区域将逐渐凹下。受冲击载荷作用后, 复合材料缺陷较多的区域产生的损伤程度会大于缺陷较少的区域, 这会加速缺陷较多区域的热化学烧蚀和热力学腐蚀( 侵蚀), 使得冲击后复合材料的烧蚀表面变得更加粗糙。当表面粗糙度达到临界值时, 复合材料的表面凸起部分受到的压应力、剪切应力超过其强度时, 剥离便会开始, 引起部分机械剥蚀。  
冲击载荷引起的复合材料质量烧蚀率的增加如图

4 所示, 与未受冲击损伤的试样 ( $0^\#$ ) 相比, 当冲击载荷为 121MPa ( $1^\#$ ) 时, 复合材料质量烧蚀率增加了近 3.0%, 冲击载荷为 168MPa ( $2^\#$ ) 时, 质量烧蚀率增加了 6.4%, 而当冲击载荷增加到 196MPa ( $3^\#$ ) 时, 其质量烧蚀率增加了 26.7%。这说明冲击损伤对 HfG-C/C 复合材料烧蚀性能的影响有一个阈值, 超过此值, 冲击损伤才会对复合材料的烧蚀性能产生显著影响。

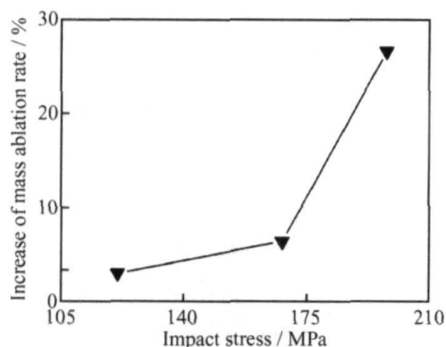


图 4 冲击载荷对 C/C 复合材料质量烧蚀率的影响

Fig. 4 The effect of impact loadings on the mass ablation rate for the C/C composites

HfG-C/C 复合材料在承受冲击载荷后, 冲击表面并没有出现可觉察的凹陷与破损, 故本实验中, 复合材料所吸收的能量主要反映了材料在冲击载荷作用下发生的内损伤。冲击载荷下, 复合材料的基本损伤形式有分层、界面脱粘和基体的开裂。C/C 复合材料中的界面一般为弱界面, 低的界面强度会使复合材料在冲击载荷作用下易于发生界面脱粘现象, 吸收部分冲击能。C/C 复合材料中微裂纹的存在会强化冲击载荷在复合材料中所造成局部应力集中, 这种应力集中会引起微裂纹处原有裂纹的扩展或者产生新的微裂纹, 由于 C/C 复合材料中的基体炭失效应变较小, 随着冲击载荷的增加, 原有裂纹的扩展与新裂纹的不断增殖会使复合材料中部分基体炭被压碎而产生局部的基体失效, 进一步增加对冲击能量的吸收。

在复合材料的烧蚀过程中, 冲击载荷所造成的裂纹、脱粘与局部基体失效一方面为气流中的高速粒子进入复合材料内部提供了通道, 使复合材料内部发生了与表面材料相似的热力学侵蚀, 另一方面也使得更多的内部纤维与基体被高速热气流携带氧气所包围, 加速了复合材料内部物质的氧化消耗, 增加了复合材料的质量烧蚀率。冲击载荷所造成的局部基体失效使复合材料的有效承载面积减小, 导致作用于未失效区域的有效应力增加, 当冲击载荷达到一定数量, 这种局部的基体失效对材料损伤过程的加速才能显现出来, 这也就说明了为什么冲击载荷对 HfG-C/C 复合材料

质量烧蚀率的影响存在着一个阈值。尽管冲击载荷在复合材料造成了一些不可恢复的损伤, 但复合材料表面的纤维骨架并未发生破坏, 而只是增加了复合材料烧蚀表面的粗糙度, 因而冲击载荷对复合材料的线烧蚀率并没有显著的影响。

### 3 结论

(1) 通过液态浸渍结合热梯度化学气相沉积制备的含 HfC 为 2.5% 的 HfG-C/C 复合材料有较好的抗烧蚀能力。

(2) 当冲击载荷作用于 HfG-C/C 复合材料时, 其所造成的损伤对复合材料的质量烧蚀率有显著的影响, 而对复合材料的线烧蚀率的影响不显著。

(3) 冲击损伤对 HfG-C/C 复合材料质量烧蚀率的影响存在有一个阈值, 超过此值, 复合材料在受冲击后的质量烧蚀率显著增加。

### 参考文献

- [1] FITZER E. The future of carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1987, 25(2): 163-190.
- [2] 李贺军. 炭/炭复合材料[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 79-80.
- [3] TANG S F, DENG J Y, WANG S J, et al. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 465(1-2): 1-7.
- [4] WUNDER V, POPOVSKA N, WEGNER A, et al. Multilayer coatings on CFC composites for high-temperature applications[J]. Surf Coat Technol, 1998, 100-101: 329-332.
- [5] AWASTHI S, WOOD J L. C/C composite materials for aircraft brakes[J]. Adv Ceram Mater, 1988, 3(5): 449-451.
- [6] KEISUKE F, EIICHI Y, TAKASHI A, et al. Effect of characteristics of materials on fracture behavior and modeling using graphite-related materials with a high-velocity steel sphere[J]. Int J Impact Eng, 2003, 28(9): 985-999.
- [7] KIM J K, MACKAY D B, MAI Y W. Drop-weight impact damage tolerance of CFRP with rubbermodified epoxy matrix [J]. Composites, 1993, 24(6): 485-494.
- [8] 李玉龙, 郭伟国, 徐 绯, 等. Hopkinson 压杆技术的推广应用[J]. 爆炸与冲击, 2006, 26(5): 385-395.
- [9] ZHANG Z X, KOU S Q, JIANG L G, et al. Effects of loading rate on rock fracture: fracture characteristics and energy partitioning[J]. Int J Rock Mech Min Sci, 2000, 37(1): 745-762.

基金项目: 国家 973 资助项目(2006CB600908); 国家自然科学基金重大计划资助项目(90405016)

收稿日期: 2008-01-08; 修订日期: 2008-05-27

作者简介: 李淑萍(1973), 女, 博士生, 从事 C/C 复合材料的研究, 联系地址: 西北工业大学材料学院(710072), E-mail: lishuping@mail.nwpu.edu.cn