



“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

碳纤维在烧蚀防热 复合材料中的应用

Application of Carbon Fibers in the Ablative
Composites for the Thermal Protection

冯志海 李同起 著



国防工业出版社
National Defense Industry Press



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLISHING FUND PROJECT

“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

碳纤维在烧蚀防热 复合材料中的应用

冯志海 李同起 著

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书针对航天飞行器用碳纤维增强烧蚀耐热复合材料,系统阐述了通用模量聚丙烯腈基碳纤维在碳/酚醛复合材料和碳/碳复合材料成型过程中其表面特征、成分、结构和性能的演变过程及对复合材料性能的影响,并对碳纤维及其复合材料的性能测试方法给予了系统介绍。

本书适用于碳纤维复合材料相关专业的学者、科学技术人员和工程技术人员,也可作为碳纤维复合材料领域的分析测试人员提供借鉴。

图书在版编目(CIP)数据

碳纤维在烧蚀耐热复合材料中的应用/冯志海,李同起著.

—北京:国防工业出版社,2017.7

(高性能纤维技术丛书)

ISBN 978-7-118-11304-4

I. ①碳… II. ①冯… ②李… III. ①航空器—烧蚀

—耐热—碳纤维增强复合材料 IV. ①V229

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 116440 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 19 $\frac{3}{4}$ 字数 376 千字

2017 年 7 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 88.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

高性能纤维技术丛书

编审委员会

指导委员会

名誉主任 师昌绪
副主任 杜善义 季国标
委员 孙晋良 郁铭芳 蒋士成
姚穆 俞建勇

编辑委员会

主任 俞建勇
副主任 徐坚 岳清瑞 端小平 王玉萍
委员 (按姓氏笔画排序)
马千里 冯志海 李书乡 杨永岗
肖永栋 周宏(执行委员) 徐樑华
谈昆仑 蒋志君 谢富原 廖寄乔
秘书 黄献聪 李常胜

序

Foreword

从2000年起,我开始关注和推动碳纤维国产化研究工作。究其原因是,高性能碳纤维对于国防和经济建设必不可缺,且其基础研究、工程建设、工艺控制和质量管理等过程所涉及的科学技术、工程研究与应用开发难度非常大。当时,我国高性能碳纤维久攻不破,令人担忧,碳纤维国产化研究工作迫在眉睫。作为材料工作者,我认为我有责任来抓一下。

国家从20世纪70年代中期就开始支持碳纤维国产化技术研发,投入了大量的资源,但效果并不明显,以至于科技界对能否实现碳纤维国产化形成了一些悲观情绪。我意识到,要发展好中国的碳纤维技术,必须首先克服这些悲观情绪。于是,我请老三委(原国家科学技术委员会、原国家计划委员会、原国家国防科学技术工业委员会)的同志们共同研讨碳纤维国产化工作的经验教训和发展设想,并以此为基础,请中国科学院化学所徐坚副所长、北京化工大学徐樑华教授和国家新材料产业战略咨询委员会李克建副秘书长等同志,提出了重启碳纤维国产化技术研究的具体设想。2000年,我向当时的国家领导人建议要加强碳纤维国产化工作,中央前后两任总书记均对此予以高度重视。由此,开启了碳纤维国产化技术研究的一个新阶段。

此后,国家发改委、科技部、国防科工局和解放军总装备部等相关部门相继立项支持国产碳纤维研发。伴随着改革开放后我国经济腾飞带来的科技实力的积累,到“十一五”初期,我国碳纤维技术和产业取得突破性进展。一批有情怀、有闯劲儿的企业家加入到这支队伍中来,他们不断投入巨资开展碳纤维工程技术的产业化研究,成为国产碳纤维产业建设的主力军;来自大专院校、科研院所的众多科研人员,不仅在实验室中专心研究相关基础科学问题,更乐于将所获得的研究成果转化为工程技术应用。正是在国家、企业和科技人员的共同努力下,历经近十五年的奋斗,碳纤维国产化技术研究取得了令人瞩目的成就。其标志:一是我国先进武器用T300碳纤维已经实现了国产化;二是我国碳纤维技术研究已经向最高端产品技术方向迈进并取得关键性突破;三是国产碳纤维的产业化制备与应用基础已初具规模;四是形成了多个知识基础坚实、视野开阔、分工协作、拼搏进取的“产学研用”一体化科研团队。因此,可以说,我国的碳纤维工程

技术和产业化建设已经取得了决定性的突破!

同一时期,由于有着与碳纤维国产化取得突破相同的背景与缘由,芳纶、芳杂环纤维、高强高模聚乙烯纤维、聚酰亚胺纤维和聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维等高性能纤维的国产化工程技术研究和产业化建设均取得了突破,不仅满足了国防军工急需,而且在民用市场上开始占有一席之地,令人十分欣慰。

在国产高性能纤维基础科学研究、工程技术开发、产业化建设和推广应用等实践活动取得阶段性成就的时候,学者专家们总结他们所积累的研究成果、著书立说、共享知识、教诲后人,这是对我国高性能纤维国产化工作做出的又一项贡献,对此,我非常支持!

感谢国防工业出版社的领导和本套丛书的编辑,正是他们对国产高性能纤维技术的高度关心和对总结我国该领域发展历程中经验教训的执着热忱,才使得丛书的编著能够得到国内本领域最知名学者专家们的支持,才使得他们能从百忙之中静下心来总结著述,才使得全体参与人员和出版社有信心去争取国家出版基金的资助。

最后,我期望我国高性能纤维领域的全体同志们,能够更加努力地去攻克科学技术、工程建设和实际应用中的一个一个难关,不断地总结经验、汲取教训,不断地取得突破、积累知识,不断地提高性能、扩大应用,使国产高性能纤维达到世界先进水平。我坚信中国的高性能纤维技术一定能在世界强手的行列中占有一席之地。



2014年6月8日于北京

师昌绪先生因病于2014年11月10日逝世。师先生生前对本丛书的立项给予了极大支持,并欣然做此序。时隔三年,丛书的陆续出版也是对先生的最好纪念和感谢。——编者注

前言

Preface

航天飞行器在大气层中高速、超高速飞行时,表面受到严重的气动加热,温度可达 $4000 \sim 10000^{\circ}\text{C}$,烧蚀耐热复合材料是实现航天飞行器超高温部位热防护的关键。烧蚀耐热复合材料主要包括碳/酚醛复合材料和碳/碳复合材料两类,均为碳纤维增强的复合材料。烧蚀耐热复合材料用碳纤维增强体通常采用聚丙烯腈碳纤维,目前广泛应用的聚丙烯腈碳纤维为通用的标准模量碳纤维(T300级碳纤维),碳纤维的性能对烧蚀耐热复合材料的性能起到了决定性作用。在烧蚀耐热复合材料成型过程中,碳纤维要经过表面处理、高温、高压、与基体反应等过程,碳纤维的表面特性、结构、成分及性能都将发生一系列的变化,监测碳纤维本征特性的变化,并对其进行有效调控是实现烧蚀耐热性能有效提高的有效途径。

本书系统阐述了碳纤维的表面特征、成分、结构和性能在烧蚀耐热复合材料成型过程中的演变过程,并对烧蚀耐热复合材料受碳纤维性能影响的规律给予介绍。本书同时对碳纤维及其复合材料的性能测试方法给予了系统阐述。全书共7章。第1章介绍了烧蚀耐热复合材料相关的基本概念、碳纤维在烧蚀耐热复合材料上的应用情况及进展和烧蚀耐热复合材料的科学内涵。第2章系统论述了碳纤维及复合材料的评价表征技术,包括碳纤维的表面特征、成分、结构、性能和烧蚀耐热复合材料的性能(如力学性能、烧蚀性能、界面性能)等的评价表征方法。第3章介绍了碳纤维在碳/酚醛和碳/碳烧蚀耐热复合材料中的应用情况,详细论述了两种复合材料的成型过程及碳纤维在此过程中受到的影响或作用。第4章阐述了碳纤维表面特征在烧蚀耐热复合材料成型中的演变情况,分析了碳纤维表面特征在高温作用后及在碳/酚醛复合材料、碳/碳复合材料成型过程中的演变规律。第5章论述了碳纤维成分特征在烧蚀耐热复合材料成型中的演变情况,从碳纤维的结构型元素和非结构型元素角度系统介绍了碳纤维成分的高温演变规律。第6章论述了碳纤维结构特征在烧蚀耐热复合材料成型中的演变情况,从碳纤维的晶态结构、孔隙结构和皮芯结构三个方面介绍了碳纤维结构特征的高温演变规律。第7章介绍了碳纤维性能及其对烧蚀耐热复合材料性能的影响,主要介绍了碳纤维表面特征对碳/酚醛复合材料和碳/碳复合材料

的影响,对碳/碳纤维复合材料的界面性能演变情况给出了重点关注。最后对碳纤维烧蚀隔热复合材料在风洞烧蚀状态下的烧蚀行为和烧蚀机理进行了阐述。

本书是对碳纤维烧蚀隔热复合材料研究(973 计划支持项目)和碳纤维及复合材料性能评价表征等研究的总结,是相关研究团队的劳动和智慧结晶。相关参研单位除了航天材料及工艺研究所外,还包括北京化工大学、中国科学院山西煤炭化学研究所、复旦大学、哈尔滨工业大学、北京航天长征飞行器研究所等单位。出版本书的宗旨是为相关专业的学者、科学技术人员和工程技术人员提供参考和借鉴,并希望在此基础上推动相关学科的发展和工程技术的进步。

在本书编写过程中得到了航天材料及工艺研究所的余瑞莲研究员、杨云华研究员、何凤梅研究员、郑斌博士、李新涛博士,北京化工大学的徐樑华教授,中国科学院山西煤炭化学研究所的吕春祥研究员等的大力支持。此外,航天材料及工艺研究所的颜雪、朱世鹏、焦星剑、王晓叶、刘亮等在本书的编写过程中也给予了大力支持,在此表示感谢!

由于水平所限,书中不尽完善之处在所难免,恳求广大读者、同行不吝赐教。

作者

2016 年 10 月

目录

Contents

第1章 绪论	001
1.1 基本概念	001
1.2 碳纤维在烧蚀耐热复合材料上的应用	003
1.3 碳纤维及其烧蚀耐热复合材料的研究进展	004
1.3.1 碳纤维研究进展	004
1.3.2 碳纤维烧蚀行为及其对烧蚀耐热 复合材料性能的影响	006
1.3.3 碳纤维内在特征及其对烧蚀耐热 复合材料性能的影响	007
1.4 碳纤维烧蚀耐热复合材料的科学内涵	009
参考文献	011
第2章 碳纤维及复合材料的评价表征方法	013
2.1 碳纤维表面特征表征方法	013
2.1.1 碳纤维表面物理特性表征方法	013
2.1.2 碳纤维表面化学特性表征方法	020
2.1.3 碳纤维表面覆层特性表征方法	024
2.2 碳纤维成分表征方法	026
2.2.1 碳纤维结构型成分表征方法	027
2.2.2 碳纤维非结构型成分表征方法	030
2.3 碳纤维结构表征方法	032
2.3.1 碳纤维晶态结构表征方法	032
2.3.2 碳纤维孔隙结构表征方法	038
2.3.3 碳纤维皮芯结构表征方法	045

2.4	碳纤维性能表征方法	047
2.4.1	碳纤维力学性能测试方法	048
2.4.2	碳纤维热物理性能测试方法	059
2.4.3	碳纤维热氧化性能测试方法	079
2.5	复合材料性能表征方法	080
2.5.1	碳/酚醛复合材料性能表征方法	080
2.5.2	碳/碳复合材料性能表征方法	091
	参考文献	108
第3章	碳纤维烧蚀耐热复合材料的成型过程及碳纤维应用	112
3.1	碳/酚醛烧蚀耐热复合材料的成型及碳纤维的应用	112
3.1.1	碳/酚醛复合材料的制备工艺过程	113
3.1.2	碳纤维在碳/酚醛复合材料中的应用	116
3.2	碳纤维在碳/碳烧蚀耐热复合材料中的应用	118
3.2.1	碳/碳复合材料的成型工艺过程	118
3.2.2	碳纤维在碳/碳复合材料中的应用	124
	参考文献	126
第4章	碳纤维表面特征在烧蚀耐热复合材料成型中的演变	129
4.1	高温热处理后碳纤维的表面特性	129
4.1.1	碳纤维表面物理本征特性	129
4.1.2	碳纤维的表层结构特征	131
4.1.3	碳纤维的表面化学特性	131
4.2	纤维表面特征在碳/酚醛复合材料成型过程中的演变	133
4.2.1	织物成型过程喷水对碳纤维表面的影响	133
4.2.2	碳纤维不同表面特性对树脂浸润性的影响	134
4.2.3	碳纤维与酚醛树脂复合过程中表面上浆剂的迁移	135
4.2.4	碳纤维与酚醛树脂复合过程中界面特征的形成	136
4.2.5	碳/酚醛复合材料界面特征的高温演变	139
4.3	碳纤维表面特征在碳/碳复合材料成型过程中的演变	141
4.3.1	碳纤维表面沟槽的遗传和演变规律	142
4.3.2	碳纤维表面官能团的遗传和演变规律	147
4.3.3	不同表面特征碳纤维对基体碳结构取向的影响	148
4.3.4	碳/碳复合材料界面形成过程与形成机理	153
	参考文献	158

第 5 章 碳纤维成分特征在烧蚀耐热复合材料成型中的演变 160

5.1 碳纤维结构型成分的高温演变规律 160

5.1.1 碳纤维中碳元素的演变规律 161

5.1.2 碳纤维中氮元素的演变规律 162

5.1.3 碳纤维中氢元素的演变规律 166

5.1.4 碳纤维结构型元素含量与碳纤维性能的关系 167

5.2 碳纤维非结构成分的演变规律 169

5.2.1 碳纤维非结构型成分高温演变规律 170

5.2.2 碳纤维铁元素成分的高温演变规律 171

5.2.3 碳纤维硅元素成分的高温演变规律 177

参考文献 179

第 6 章 碳纤维结构特征在烧蚀耐热复合材料成型中的演变 181

6.1 碳纤维晶态结构及其高温演变规律 181

6.1.1 自由态碳纤维的结构及其演变历程 181

6.1.2 碳/碳复合材料中碳纤维的晶态结构及其演变过程 189

6.1.3 碳/碳复合材料基体碳对碳纤维结构的影响 190

6.1.4 碳纤维表层结构的演变过程 197

6.2 碳纤维孔隙结构及其高温演变规律 198

6.2.1 碳纤维的孔隙结构特征 198

6.2.2 碳纤维在高温热处理过程中孔隙结构的演变规律 204

6.3 碳纤维皮芯结构及其高温演变规律 207

参考文献 214

第 7 章 碳纤维性能及其对烧蚀耐热复合材料性能的影响 216

7.1 碳纤维性能及其高温演化 216

7.1.1 碳纤维的性能 216

7.1.2 碳纤维性能的高温演化 222

7.2 碳纤维表面特性对碳/酚醛复合材料性能的影响 226

7.2.1 碳纤维表面特性对碳/酚醛复合材料力学性能的影响 ... 226

7.2.2 碳纤维表面特性对碳/酚醛复合材料烧蚀性能的影响 ... 232

7.3 碳纤维表面特性对碳/碳复合材料性能的影响 235

7.3.1 碳/碳复合材料界面性能的演变规律 235

7.3.2 碳纤维表面特性对碳/碳复合材料力学性能的影响 240

7.4 碳纤维烧蚀耐热复合材料的烧蚀行为	244
7.4.1 碳纤维灰分对其氧化烧蚀性能的影响	244
7.4.2 碳/酚醛复合材料的烧蚀行为	247
7.4.3 碳/碳复合材料的烧蚀行为	254
参考文献	266

第 1 章

绪 论

1.1 基本概念

碳纤维是一类以人造纤维或有机纤维为前驱体,经过 1000℃ 以上高温处理制得碳含量在 90% 以上的无机纤维。碳纤维起源于 19 世纪 60 年代,而碳纤维的工业化则起步于 20 世纪五六十年代,是应航天工业对耐烧蚀和轻质高强材料的迫切需求而发展起来的。目前,碳纤维已形成了黏胶基、沥青基和聚丙烯腈基三大原料体系,即黏胶基碳纤维、沥青基碳纤维和聚丙烯腈基碳纤维^[1-3]。其中,聚丙烯腈基碳纤维具有良好的综合性能,是碳纤维发展和应用的主要品种。

聚丙烯腈基碳纤维是由特殊组分聚合体系聚合、按特定纺丝条件纺丝得到性能优异的专用聚丙烯腈有机纤维原丝,聚丙烯腈原丝再经氧化、碳化和表面处理等复杂工艺转化而成的一类碳纤维。聚丙烯腈基碳纤维具有高比强度、高比模量、耐烧蚀、耐高温等优异性能,主要用作先进复合材料的增强体,在航空、航天、兵器、船舶、核等国防领域和广泛的民用领域均具有不可替代的作用,是世界各国高度重视的战略性基础材料^[4,5]。本书将重点针对标准模量聚丙烯腈碳纤维及其烧蚀耐热复合材料进行系统阐述。

聚丙烯腈基碳纤维兼具结构和烧蚀两方面优异性能,可作为增强体在结构复合材料和烧蚀耐热复合材料上实现不同的应用。碳纤维烧蚀耐热复合材料是以碳纤维为增强体、以碳或酚醛为基体,经过特殊的复合成型工艺制成的一类具有烧蚀耐热功能的复合材料。与碳纤维结构复合材料不同,碳纤维烧蚀耐热复合材料在基体材料、制备工艺和服役环境条件等方面具有独特性。作为碳纤维烧蚀耐热复合材料中两种最为重要的材料,碳/碳和碳/酚醛复合材料分别选择碳和酚醛树脂为基体材料与碳纤维复合。碳/碳复合材料的复合成型过程需要完成复杂的气、液、固相基体碳形成和碳形态转化,液相工艺中多次采用高压浸

渍/碳化(最高压力达 100MPa)、高温热处理(近 3000℃)工艺,工序多、周期长,工艺过程中碳纤维和基体发生复杂的物理化学变化^[6-8]。碳/酚醛复合材料复合成型过程包括加压浸渍、固化等,纤维与基体材料的界面相容性要求较高。现代航天飞行器高超声速服役过程中,烧蚀耐热碳/碳复合材料要承受 10000℃ 以上超高温、25MPa 以上驻点压力和雨滴、冰晶、沙尘等多种粒子高速冲刷的服役环境,烧蚀耐热碳/酚醛复合材料要承受 4000℃ 以上高温、高压和高温高速粒子冲刷的服役环境^[9-11]。

烧蚀耐热复合材料的基体材料、复合制备工艺和服役环境,对碳纤维的基本内在特征和性能提出了特殊要求。碳纤维的内在特征和性能直接决定了碳纤维在烧蚀耐热复合材料中的应用。烧蚀型耐热是碳纤维耐热复合材料的基本耐热方式,即耐热材料在热流作用下能发生分解、熔化、蒸发、升华等多种吸收热能的过程,借材料自身的质量消耗带走大量热能,达到阻止热量传入结构内部的目的。碳纤维作为材料的主体,一方面为烧蚀层、热影响区和整体热部件结构提供强度,另一方面自身也是质量损失消耗热量的重要因素。碳纤维在高温、高速热/力耦合作用的烧蚀条件下发生的氧化、升华和机械剥蚀等物理/化学变化过程称为碳纤维的烧蚀行为,直接影响耐热复合材料的烧蚀性能。

碳纤维的内在特征包括表面、成分、结构等特征。碳纤维表面特征是碳纤维制备过程中形成的,存在于纤维表面的物理/化学特性,一般分为两类:一类为碳纤维的表面本征特性,主要指未上浆碳纤维的表面物理特征(如表面沟槽、表面孔隙、表面凸起等特征)和表面化学特征(如官能团、表面非碳杂质等特征);另一类为碳纤维的表面覆层特性,主要指上浆后碳纤维表面的上述物理、化学特征及与上浆相关的一些特征,如上浆剂类型、上浆量、上浆剂的均匀性等。碳纤维的成分构成中碳元素含量通常达到 92% 以上,其余组分统称为微成分。碳纤维成分包括结构型成分和非结构型成分,其中结构型成分指纤维中由前驱体遗传下来的参与结构构成的碳、氮、氢等元素,而非结构型成分则主要指在纤维制备过程中引入的杂质,包括碱金属、碱土金属、硅、铁等。聚丙烯腈碳纤维结构基本属于三维多晶乱层石墨结构(图 1-1),表现出各向异性。碳纤维结构包括晶态结构和缺陷。晶态结构是指碳纤维的乱层石墨有序程度、微晶尺寸、微晶取向、微晶结构参数、无定型碳结构等;碳纤维中的缺陷包括孔洞、裂纹、碳黑等。

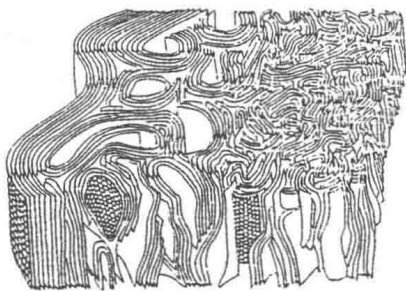


图 1-1 碳纤维内部结构的三维示意图^[12]

碳纤维的性能与表面特征、成分、结构特征密切相关。碳纤维结构型成分很

大程度上决定了碳纤维结构和碳纤维的宏观性能,而非结构型成分虽然含量很少,但其组成、含量、分布对结构缺陷的类型和数量具有重要的影响,从而影响碳纤维的使用性能。碳纤维的结构与纤维力学性能、热物理、耐烧蚀性能等宏观性能具有密切的关联关系。碳纤维结构的形成和发展除了与碳纤维的成分有关外,还与制备过程中和后续的热处理过程经历的各种作用(如拉伸、氧化、碳化、石墨化等处理)有关。复合材料中碳纤维通过表面与基体材料作用形成界面,其表面特征是关系到碳纤维与基体材料结合强弱的重要因素。碳纤维的表面特征参数包括纤维表面的沟槽和表面缺陷等影响物理结合能力的物理参数和纤维表面官能团、非碳杂质等决定化学结合能力的化学参数。碳纤维的表面特征是其成分、结构在纤维表面的特殊反映,对碳纤维和碳纤维复合材料的性能具有重要的影响。碳纤维内在特征的高温演变是指其表面、成分和结构等特征在温度作用下发生重构、分解、集聚和遗传等一系列复杂的特性变化。碳纤维的表面特性、成分和结构在高温环境下的演变及其与基体之间相互作用是影响碳纤维在烧蚀耐热复合材料中使用效能发挥的主要原因。

1.2 碳纤维在烧蚀耐热复合材料上的应用

碳纤维具有极其优异的耐烧蚀、耐高温、高比强度、高比模量等性能,作为烧蚀耐热复合材料的增强体,特别适合于在航天再入飞行器耐热部件应用,对航天飞行器的热防护发挥着不可替代的作用^[13-15]。碳纤维的诞生和发展与烧蚀耐热材料有着密切的联系,20世纪50年代末美国为满足航天飞行器耐热系统应用而发明了黏胶基碳纤维,随后日本开发出可连续化生产的聚丙烯腈基碳纤维,美国随即将聚丙烯腈基碳纤维用于耐热复合材料,支撑了其航天飞行器拓展和性能水平提升。聚丙烯腈基碳纤维品种与性能不断发展,如高强或高强中模T系列更高性能等级、高模M系列、高模高强MJ系列等,而不同种类碳纤维在烧蚀耐热复合材料上的基础研究和应用研究也从来没有停止过,把碳纤维性能的提升与烧蚀耐热复合材料的发展紧密联系起来,努力通过提高碳纤维的使用效能来进一步提高烧蚀耐热复合材料的性能水平。

飞行器头部和固体火箭发动机喷管是航天再入飞行器服役热环境最为恶劣的部位,作为有效载荷的耐热头锥和提供动力的固体火箭发动机无疑是航天再入飞行器最为关键的两大系统,其性能水平和可靠性直接决定了整个飞行器系统的先进水平。长程高速航天飞行器再入过程中头部要经受近万摄氏度的高温、 Ma 为20以上的高速气流的冲刷,雨滴、冰晶、尘埃等高速粒子流的撞击和几十兆帕复杂应力的服役条件;固体火箭发动机喷管处受到 3000°C 以上高温及高压、高速且含侵蚀性粒子的热流冲刷烧蚀。在这样极度恶劣的服役环境下,烧蚀

耐热复合材料是航天再入飞行器安全、精准再入和发动机系统发挥正常效能的首要保证。

航天飞行器系统对材料部件一直都有降低结构重量的要求,碳纤维烧蚀耐热复合材料以其轻质高效的优势成为飞行器头部、固体火箭发动机耐热系统的首选材料。例如:长程再入航天飞行器最前端、烧蚀环境最为苛刻的部位采用了碳/碳复合材料端头帽,后段采用了碳/酚醛复合材料耐热套;固体火箭发动机喷管工况环境最为恶劣的部位采用了碳/碳复合材料喉衬,喷管后段采用了碳/酚醛复合材料扩散段。

世界各国再入航天飞行器的关键耐热系统均采用了碳纤维耐热复合材料部件^[16-18],如:美国多种航天器采用碳/碳复合材料端头和碳/酚醛复合材料耐热套;俄罗斯的多种航天飞行器采用多维编织碳/碳复合材料端头帽;美、俄、法等国的高性能惯性顶级固体发动机几乎全部采用3D、4D碳/碳复合材料喉衬。先进碳纤维耐热复合材料的应用使再入航天飞行器实现了头锥小型化和固体动力系统先进化,提高了远程和机动发射、全天候飞行、高命中精度和强生存能力。

1.3 碳纤维及其烧蚀耐热复合材料的研究进展

1.3.1 碳纤维研究进展

碳纤维起源于19世纪60年代,而碳纤维的工业化则起步于20世纪五六十年代,是应航天工业对耐烧蚀和轻质高强材料的迫切需求而发展起来的。世界聚丙烯腈基碳纤维从20世纪60年代研制成功至今,大致经历了四个阶段的发展^[19-23]:

第一阶段,20世纪60年代,突破了聚丙烯腈基碳纤维的连续制备技术路线,为碳纤维从实验室走向工业化奠定了技术基础。

第二阶段,20世纪70年代,实现了以T300、M40为代表的高性能聚丙烯腈基碳纤维工业化规模生产,推动了碳纤维在国防和工业领域的实用化。

第三阶段,20世纪80年代,日本、美国等不断推出高性能聚丙烯腈基碳纤维产品,包括高强型、高强中模型和高模中强型碳纤维,碳纤维应用不断扩大。

第四阶段,20世纪90年代至今,继续高性能产品的研发,并发展出多功能、低成本化碳纤维产品,碳纤维的应用研究更加深入。

高性能聚丙烯腈基碳纤维制备过程中单元技术难度高、工艺参数多、工艺流程长,其中原丝技术是前提,预氧化、碳化技术是关键,成套技术是保证。20世

纪七八十年代,日本和美国相继突破了这三方面的关键技术,其聚丙烯腈基碳纤维产业开始步入快速发展阶段。在当今世界碳纤维工业格局中:日本占据世界领先地位,是最大的碳纤维生产国和输出国,左右着国际碳纤维市场的供求关系;美国碳纤维消耗量最大,其航天用碳纤维从技术到产能基本都依靠自主保障,民用碳纤维则依靠全球市场;俄罗斯的碳纤维工业主要面向国防,其航天飞行器用聚丙烯腈基和黏胶基碳纤维全部依靠自主保障;欧洲各国碳纤维均主要依赖于日本、美国等国家。

经过近半个世纪的发展,碳纤维已经形成了系列化和功能化,碳纤维种类和状态多样。以日本东丽公司为例,其碳纤维涵盖了高强或高强中模 T 系列、高模 M 系列和高强高模 MJ 系列,不同系列碳纤维采用不同的工艺路线,致使表面特征、成分、结构等内在特征存在差异,带来了碳纤维性能的不同。而同性能等级的碳纤维通过控制碳纤维具有确定的表面特征、成分、结构等内在特征,使同一牌号碳纤维固定在同一性能等级上,并具有良好的性能稳定性。表 1-1 给出了日本东丽公司的主要碳纤维产品的成分含量情况,表 1-2 给出了碳纤维结构参数与力学性能数据,图 1-2 给出了不同碳纤维的表面特征和内部结构特征情况。

表 1-1 碳纤维成分含量情况

纤维种类		T300,T700	M30,T800	M40J,M50J
主要成分/%	C	93~96	95~98	99.7
	N	4~7	2~5	—
	H	—	—	—
碱金属含量/ 10^{-6}		20~40	20~30	10~20

表 1-2 碳纤维结构参数与力学性能对应表

纤维种类	结构参数			力学性能		
	d_{002}/nm	$L_{a\perp}/\text{nm}$	$L_{a\parallel}/\text{nm}$	σ_b/GPa	E_b/GPa	$\varepsilon/\%$
T300	0.347	4.98	2.98	3.53	230	1.5
T700S	0.347	5.37	3.14	4.90	230	2.1
T800H	0.347	5.67	3.05	5.49	290	1.8
T1000	0.347	5.34	3.16	6.37	294	2.2
M40J	0.342	6.41	5.11	4.41	377	1.2
M50J	0.340	7.49	7.02	4.12	475	0.8
M60J	0.339	8.38	8.06	3.92	588	0.7

注: d_{002} —微晶中的碳层间距; $L_{a\perp}$ —碳纤维垂直轴向方向测试获得的微晶尺寸; $L_{a\parallel}$ —碳纤维平行轴向方向测试获得的微晶尺寸; σ_b —碳纤维的拉伸强度; E_b —碳纤维的拉伸模量; ε —碳纤维断裂应变