

纤维含量和热处理对炭/炭复合材料 性能的影响 *

赵建国 李克智 李贺军

(西北工业大学)

摘 要 研究了碳纤维体积分数和预制体热处理温度对炭/炭复合材料力学性能的影响。结果表明,随着预制体中碳纤维体积分数的增加炭/炭复合材料的硬度逐渐增加,但当碳纤维的体积分数大于 30% 时,炭/炭复合材料硬度增加的幅度减小。碳纤维体积分数的增加对炭/炭复合材料硬度的影响有两个相反的作用,纤维的增强作用将使硬度增大,而孔隙率的增加将导致硬度的减小。炭/炭复合材料的抗弯强度随着纤维体积分数的增加而增加,但因纤维体积分数的增加会导致孔隙减小,致使热解炭不能充分地渗透填充到纤维间的孔隙内,抗弯强度下降,所以随着纤维体积分数的增加,材料的弯曲强度会出现拐点。随着预制体热处理温度的不同,炭/炭复合材料有脆性断裂、整束纤维拔出的假塑性断裂和部分碳纤维拔出的假塑性断裂三种断裂机制。

关键词 复合材料, 炭/炭复合材料, 体积分数, 热解炭, 力学性能

分类号 TB332

文章编号 1005-3093(2005)03-0293-06

Effects of fiber volume fraction and thermal treatment on the properties of C/C composites

ZHAO Jianguo LI Kezhi** LI Hejun

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

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50172039.

Manuscript received July 19, 2004; in revised form September 1, 2004.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(029)88495764,

E-mail: Likezhinwpu@263.net

ABSTRACT The hardness of C/C composites is reinforced with the increasing of the fiber volume fraction. When the carbon fiber volume fraction is over 30%, the hardness of C/C composites keeps constant. The bending strength of C/C composites is reinforced with the increasing of the fiber volume fraction. High fiber volume fraction results in smaller holes in preforms which can not be well filled by pyrocarbon, so the bending strength will decline. Therefore, there is an inflexion with the increasing of the fiber volume fraction. There are three fracture mechanisms—brittle fracture, pseudo plastic fracture by which whole bundle fiber are drawn, and pseudo plastic fracture by which portion fiber are put out, in accordance with the variation of the thermal treatment temperature of fibers. C/C composites with excellent mechanical properties were obtained after heat treatment of carbon fibers at 1600 °C.

* 国家自然科学基金 50172039 资助项目。2004 年 7 月 19 日收到初稿; 2004 年 9 月 1 日收到修改稿。
本文联系人: 李克智, 教授, 西安市 710072, 西北工业大学材料学院

KEY WORDS composites, carbon/carbon composites, volume fraction, pyrocarbon, mechanical properties

碳纤维增强炭(石墨)基复合材料是优异的热结构-功能一体化先进复合材料,既有纤维增强复合材料优良的力学性能,又有炭材料优异的高温性能^[1~3].碳纤维作为炭/炭复合材料的增强体^[4],在基体中的分布方式及其本身的性能,是决定材料微观结构和宏观性能的主要因素.通过合理选择纤维的种类和编织参数,控制纤维束间距、纤维的排列方向、纤维的体积含量和碳纤维的热处理温度可以改变炭/炭复合材料的力学和热物理性能.

由于炭/炭复合材料浓厚的军事背景,关于纤维含量对炭/炭复合材料影响的报道较少.文献[5]研究了纤维的取向对炭/炭复合材料导热性能的影响,文献[6]只研究了单向碳纤维的体积分数对其增强的炭/炭复合材料等温化学气相沉积致密化的影响.文献[7]考察了由1K,3K的平纹炭布、炭毡叠层制成不同纤维体积分数的二维预制体增强的炭/炭复合材料的弯曲强度和微观结构,而不同纤维体积分数的针刺炭毡对炭/炭复合材料性能的影响未见报道,所以研究不同纤维体积分数对针刺毡增强的炭/炭复合材料性能的影响十分重要.纤维经高温石墨化和表面活化处理后,为了保护碳纤维活性表面的官能团免在预制体编织过程中被损伤,常在纤维表面涂刷一层树脂胶,在炭/炭复合材料制备工艺的初始阶段沉积热解炭之前,需要高温热处理以除去胶层,使得碳纤维的活性表面裸露出来.关于热处理温度对材料表面活性及材料性能的影响未见报道,仅有的报道是纤维制备过程中石墨化温度对表面性能的影响^[8~10].本文研究纤维的体积分数和热处理温度对炭/炭复合材料力学性能的影响.

1 实验方法

炭毡由网胎层和无纬布层交叠平铺而成.在网胎层中,碳纤维在 xy 平面上呈无序分布,而在无纬布层中,同一层内所有碳纤维在 xy 平面上沿着同一方向排布,相邻层内碳纤维排布方向呈 90° 相互错开,在 z 轴方向有针刺碳纤维.

含不同纤维体积分数的预制体在热梯度化学气相沉积炉内沉积至密度达到 1.6 g/cm^3 以上,所得炭/炭复合材料在氩气保护下经高温石墨化处理.

决定纤维增强复合材料性能的一个重要因素是基质材料和增强材料的相对比例.纤维体积分数表示复合材料中纤维总体积与复合材料总体积的比值.碳纤维的密度为 1.75 g/cm^3 .表1给出了不同的预制体密度所对应的碳纤维体积分数.

表1 预制体的密度与纤维体积分数的关系

Table 1 Relationship between the density and the fiber volume fraction of the preform

Density(g/cm^3)	0.391	0.446	0.504	0.560	0.593	0.643
Fiber volume fraction/%	22.4	25.4	28.8	31.9	33.8	36.8

试样的尺寸为 $55\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$,其中 $55\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 平面与炭毡的网胎层或无纬布层平行.用Instron1195型万能材料试验机测试材料的性能.弯曲强度试样的跨距为 24 mm ;加载速率为 0.5 mm/min ;进行布氏硬度(Brinell hardness, HB)测试试样的尺寸为 $25\text{ mm}\times 25\text{ mm}\times 12\text{ mm}$,其中 $25\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ 平面与炭毡的网胎层或无纬布层平行,并且是载荷的加载方向.

2 结果与讨论

2.1 碳纤维体积分对炭/炭复合材料硬度的影响

由图 1 可见, 随着碳纤维体积分数的增加, 炭/炭复合材料的硬度逐渐提高, 但提高的趋势逐渐减弱, 当碳纤维体积分大于 30% 时, 炭/炭复合材料的硬度基本保持恒定.

炭/炭复合材料作为纤维增强的脆性材料, 根据桥连机理, 若在其局部体积内材料发生弹性变形, 碳纤维将有效地传递载荷, 使微裂纹在纤维处分支转向, 所以随着碳纤维体积分数的增加, 纤维传递承受载荷的总体能力增强, 材料的硬度逐渐增加; 但是另一方面, 随着碳纤维体积分数的增加, 基体中热解炭的含量减少, 承载能力降低, 对强度的贡献将减少. 同时随着碳纤维体积分数的增加, 预制体中孔隙的直径减小, 热解炭不能充分地填充这些孔隙, 材料的孔洞等缺陷增加, 而孔洞、裂纹等缺陷是传递载荷的屏障, 使材料的硬度降低. 可见, 碳纤维体积分数的增加对炭/炭复合材料硬度的影响有两个相反的作用, 纤维的增强作用将使硬度增大, 而孔隙率的增加将导致硬度的减小. 所以当碳纤维的体积分大于 30% 时, 两种相反的作用对硬度的贡献相近, 结果是随着碳纤维体积分数的增加, 炭/炭复合材料的硬度将基本不变.

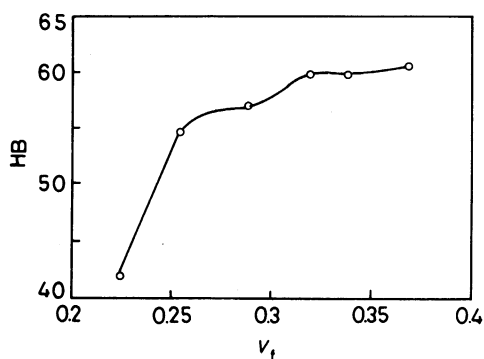


图 1 炭/炭复合材料的硬度与碳纤维体积分数的关系

Fig.1 Relationship between hardness of C/C composites and volume fraction of carbon fiber

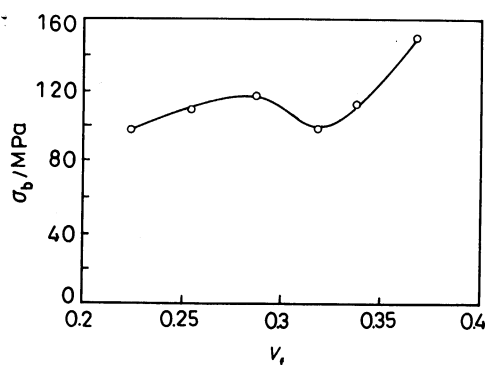


图 2 炭/炭复合材料的抗弯强度与碳纤维含量的关系

Fig.2 Relationship between bending strength of C/C composites and volume fraction of carbon fiber

2.2 碳纤维体积分对炭/炭复合材料弯曲性能的影响

炭/炭复合材料的强度与基体、纤维本身的强度及刚度、材料的密度、纤维含量及排列方式有密切的关系^[4]. 图 2 表明, 炭/炭复合材料的抗弯强度随碳纤维体积分数的增加波动很大, 影响因素复杂. 当纤维的体积分小于 30% 时, 材料的弯曲强度随着纤维体积分数的增加而增加, 符合纤维复合材料的混合定律. 但纤维的体分为 33.8% 时, 弯曲强度最低. 之后, 弯曲强度又随着纤维体积分数的增加而增加. 原因之一是, 随着纤维体积分数的增加, 预制体内的孔隙直径减小, 热解炭在沉积过程中的微环境发生改变, 预制体的比表面积发生改变^[11], 这些变化将影响最终材料的密度. 当纤维的体积分增大到某一数值 (例如 33.8%) 时, 热解炭不能充分地渗透填充到孔内, 所得的炭/炭复合材料的密度最低. 密度低, 则孔洞的含量高, 没有被热解炭完全填充

的孔洞将构成复合材料中明显的缺陷, 载荷的传递途径被缺陷阻断, 严重影响了材料的力学性能, 因此材料的弯曲强度势必降低. 当纤维体积分数继续增加时, 纤维对增大材料弯曲强度的贡献作用又大于因热解炭不能充分填充纤维间的孔隙而使弯曲强度降低的作用, 所以材料的弯曲强度又随着纤维体积分数的增加而增加.

2.3 碳纤维的预处理温度对炭/炭复合材料断裂方式的影响

为了保护碳纤维的活性表面, 在制备过程中的最后阶段常在碳纤维的表面涂覆一层树脂胶, 如水溶性的环氧树脂, 聚乙烯醇等. 所以在沉积热解炭之前需要对预制体进行高温热处理, 以除去树脂使碳纤维的活性表面裸露出来. 但是热处理温度对碳纤维的表面状态有重要的影响. 处理温度过低使所得的炭/炭复合材料的力学性能差; 处理温度过高, 使碳纤维的表面钝化. 图 3 中的纤维与基体的粘结很强, 材料发生了脆性断裂, 说明基体热解炭与纤维结合力过强, 材料承受外力时, 在基体与纤维的界面上不发生滑移或解离, 材料的韧性较差. 产生这种断裂方式的主要原因是, 碳纤维经次氯酸浸煮、空气氧化等表面经活化处理后, 在纤维的表面引入一些化学活性基团, 它们易于与基体炭形成牢固的化学键合, 或经过化学腐蚀形成沟渠, 基体热解炭钉扎在纤维表面, 使纤维与基体形成某种程度的机械啮合, 增大纤维表面的摩擦系数, 在断裂时会发生基体的剥蚀撕裂(图 4). 另外, 如果纤维与基体形成牢固的结合, 那么在高温处理过程中, 因纤维与基体热解炭的力学性能有差异, 存在热失配, 会在界面附近形成残余应力, 并产生热解裂纹, 使材料在外力的作用下易于发生脆性断裂. 这些因素在一定程度上都会使材料的脆性增大, 容易发生灾难性断裂.

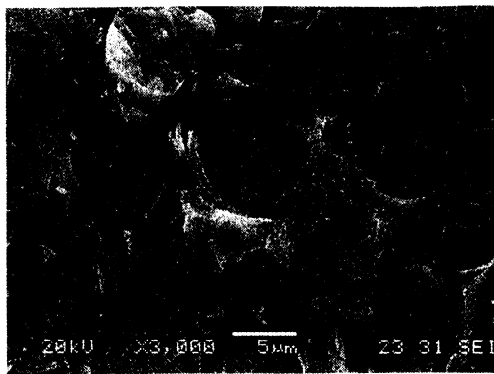


图 3 炭/炭复合材料的断口形貌 (预制体经过 2000 °C 高温处理)

Fig.3 Flexural fracture morphologies of C/C composites (preform treated at 2000 °C)



图 4 发生基体的剥蚀撕裂的碳纤维断口形貌

Fig.4 Denudation morphologies of carbon fiber when matrix was tearing

如果不进行高温热处理, 纤维表面活性较差, 表面光滑, 摩擦系数低时, 碳纤维与基体热解炭的结合弱, 载荷不能通过纤维/基体界面有效传递, 碳纤维增强相的作用未能得到完全发挥, 炭/炭复合材料在破坏时发生整个纤维束的拔出(图 5). 当载荷作用于材料时, 产生于基体内的裂纹容易在纤维/基体界面处形成微裂纹分支, 裂纹可绕过纤维, 沿纤维与基体的界面传播, 直到纤维的

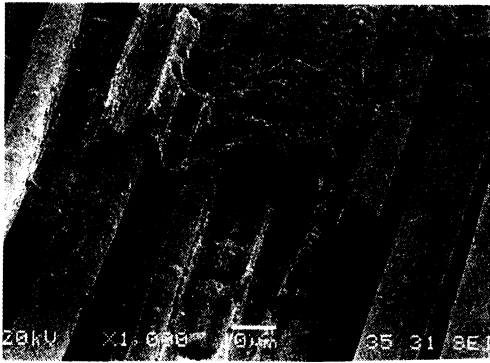


图 5 未经过高温处理所得的炭/炭复合材料的断口形貌

Fig.5 Flexural fracture morphologies of C/C composites (preform untreated)

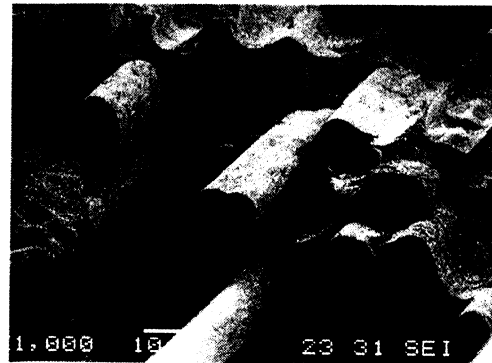


图 6 炭/炭复合材料的断口形貌 (炭毡经过 1600 °C 预处理)

Fig.6 Flexural failure morphologies of C/C composites (preform treated at 1600 °C)

末端或纤维中含有缺陷的较脆弱部位为止。材料的断裂过程为基体与碳纤维的界面破坏所控制,在断裂过程中,裂纹的扩展总是避开碳纤维。

在大多数情况下炭/炭复合材料中碳纤维与基体热解炭的结合程度介于上述两种极端情况之间,炭/炭复合材料的破坏方式为部分碳纤维拔出的假塑性断裂。当纤维与基体界面结合力适中时,一方面载荷可以由基体传递到纤维,使碳纤维优异的力学性能得到发挥,呈脆性断裂;另一方面,裂纹延伸到界面时,可以产生裂纹分支,绕过碳纤维,使纤维不致受损,呈纤维脱粘拔出的韧性断裂。因此,材料具有较理想的断裂韧性和较高的强度(图 6)。炭毡经过 1600 °C 高温处理,炭/炭复合材料的断口形貌表现出部分碳纤维拔出的假塑性断裂特征。

3 结 论

1. 当碳纤维的体积分数较低时,炭/炭复合材料的硬度随着碳纤维体积分数的增加而增大,但当碳纤维体积分数大于 30% 时,随着纤维体积分数的增加硬度将基本保持恒定。碳纤维体积分数的增加对炭/炭复合材料硬度的影响有两个相反的作用,纤维的增强作用将使硬度增大,而孔隙率的增加将导致硬度的减小。

2. 炭/炭复合材料的抗弯强度随着纤维体积分数的增加而增加,但因纤维体积分数的增加会导致孔隙减小,致使热解炭不能充分地渗透填充到纤维间的孔隙内,材料密度降低,抗弯强度下降,所以随着纤维体积分数的增加,材料的弯曲强度会在纤维体积分数 30%~35% 之间出现拐点。

3. 预制体的热处理温度对材料的断裂方式影响很大。不进行热处理,碳纤维与基体的界面结合弱,得到整束纤维拔出的假塑性断裂的材料;如果热处理温度过高,界面结合强度高,材料发生脆性断裂;在适当温度(例如 1600 °C)下对预制体进行高温热处理,则可以得到较理想的部分碳纤维拔出的假塑性断裂的炭/炭复合材料。

参 考 文 献

- 1 G.Savage, Carbon/Carbon Composites, (London, Chapman & Hall Publishers, 1994) p.351
- 2 I.Golecki, Materials Science and Engineering, **R20**, 124(1997)
- 3 J.D.Buckley, D.D.Edie, Carbon/Carbon Materials and Composites, (Park Ridge, New Jersey, Noyes Publications, 1993) p.14
- 4 OH S, Lee J, Carbon, **26**(6), 769(1988)
- 5 YU Shu, LIU Genshan, LI Xibin, XIONG Xiang, Rare Metal Materials and Engineering, **32**(3), 213(2003)
(于 澍, 刘根山, 李溪滨, 熊 翔, 稀有金属材料与工程, **32**(3), 213(2003))
- 6 H.J.Li, X.H.Hou, Y.X.Chen, Carbon, **38**, 423(2000)
- 7 LI Hejun, LUO Ruiying, YANG Zhen, LIU Yinglou, Acta Materiae Compositae Sinic, **15**(2), 53(1998)
(李贺军, 罗瑞盈, 杨 峥, 刘应楼, 复合材料学报, **15**(2), 53(1998))
- 8 P.J.M.Carrott, J.M.V.Nabais, M.M.L. Riberiro Carrott, J. A. Menéndez, Microporous and Mesoporous Materials, **47**, 243(2001)
- 9 J.M.V.Nabais, P.J.M.Carrott, M.M.L. Riberiro Carrott, J. A. Menéndez, Carbon, **42**, 13203(2004)
- 10 R.Y.Qin, J.B.Donnet, Carbon, **32**(1), 174(1994)
- 11 ZHAO Jianguo, LI Kezhi, BAI Ruicheng, LI Hejun, Rare Metal Materials and Engineering, **33**(6), 44(2004)
(赵建国, 李克智, 白瑞成, 李贺军, 稀有金属材料与工程, **33**(6), 44(2004))