

沥青过渡层对 C/C 复合材料力学性能的影响*

卢锦花 李贺军 李克智 刘皓

(西北工业大学超高温结构复合材料重点实验室 碳/碳复合材料工程研究中心 西安 710072)

摘要 在 2D 碳/碳 (C/C) 复合材料的碳纤维与基体热解碳间引入中间相沥青做过渡层, 研究了中间相沥青的引入对 C/C 复合材料力学性能的影响. 结果表明, 与没有过渡层、普通沥青做过渡层、中间相沥青做过渡层的三类 C/C 复合材料比较, 采用沥青做过渡层可以提高复合材料的力学性能, 采用中间相沥青做过渡层制备的 C/C 复合材料的弯曲强度比采用普通沥青做过渡层提高 44%, 剪切强度提高 15%. 中间相沥青的引入可以使碳纤维束间和束内的结合强度不同, 从而使基体断裂产生的裂纹扩散时发生偏转, 复合材料的强度和韧性同时得到提高.

关键词 复合材料, 碳/碳复合材料, 中间相沥青, 力学性能

分类号 TB332

文章编号 1005-3093(2006)04-0381-05

Effect of transition layer using mesophase pitch on mechanical properties of carbon/carbon composites

LU Jinhua LI Hejun** LI Kezhi LIU Hao

(C/C Composite Research Center, The Key Laboratory of Ultrahigh Temperature Composites
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

* Supported by the National Natural Science Foundation of China under contract No.50372050 and the Distinguished Young Scholar Fund of China under contract No.50225210.

Manuscript received July 8, 2005; in revised form May 12, 2006.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(029)88495004, E-mail: lihejun@nwpu.edu.cn

ABSTRACT The mesophase pitch was used as transition layer between fiber and matrix of 2D carbon/carbon (C/C) composites. The effect of the transition layer on the mechanical properties of C/C composites was investigated by comparing with three kinds of manufactured C/C composites, that is, no transition layer, normal pitch as transition layer and mesophase pitch as transition layer. The results show that the mechanical properties are improved by using pitch transition layer, and the flexural strength and laminar interface shear strength (LISS) of C/C composites using mesophase pitch are improved by 44% and 15% respectively than that of C/C using normal pitch. The analysis of fractured surface shows that the bonding strength of intra-bundle and inter-bundle of fibers is different by using mesophase pitch, which cause crack to deflect during fracture. Therefore the strength and toughness are improved simultaneously.

KEY WORDS composite, carbon/carbon composites, mesophase pitch, mechanical properties

碳/碳 (C/C) 复合材料兼有碳的惰性和碳纤维的高强度, 具有良好的力学性能、耐热性、耐腐蚀性、摩擦减振特性及热、电传导特性等特点, 而且比强度和比弹性模量都很高, 特别是这种材料随着温度的升高 (可达 2200 °C) 其强度不仅不降低反而比室温条件下还高, 因而成为航天领域中极为重要的高级材料. 但是, 其抗氧化性能差、脆性高以及破坏变形率极低

(0.05%~0.06%), 在很大程度上限制了其作为结构材料的应用和发展^[1~3]. 对于其抗氧化性能, 各国研究人员已经作了大量的工作^[4~6]. 对于改善材料的韧性, 主要的研究侧重于基体改性方面, 如掺杂或者往基体中添加增韧颗粒^[7,8]. 基体改性的方法主要可以解决树脂基和沥青基 C/C 复合材料的韧性问题, 而高温下气相沉积制备的热解碳基 C/C 复合材料难以实现基体改性, 因此本工作尝试改善热解碳基 C/C 复合材料的力学性能.

对于脆性碳纤维增强脆性热解碳基体, 纤维与基体的界面结合是决定复合材料强度与韧性的重要因素^[9,10]. C/C 复合材料的界面十分特殊, 虽然增强纤

* 国家自然科学基金 50372050 和国家杰出青年科学基金 50225210 资助项目.

2005年7月8日收到初稿;2006年5月12日收到修改稿.

本文联系人: 李贺军, 教授

维和基体都是碳,但是二者的结构差别极大.碳纤维具有高度各向异性的结构,热解碳基体具有乱层石墨结构,宏观上是各向同性的.因此,二者之间不仅具有明显的界面,而且其热膨胀系数也不匹配,其界面优化设计对C/C复合材料的性能优势的充分发挥至关重要.本文在碳纤维与基体热解碳间引入中间相沥青做过渡层,构造结合强度适中的界面,研究C/C复合材料的显微结构和力学性能.

1 实验方法

实验用的两种沥青的软化点、元素含量和组成列于表1,中间相沥青中中间相的含量约85%,普通沥青为中温煤沥青.

采用3K高强度PAN碳布经裁剪、迭层和纵向穿刺后制成C/C复合材料的预制体,然后在2200℃石墨化炉中在惰性气氛下保温2h以脱除碳纤维表层的上浆剂.用制备好的预制体(初始密度约为0.8g/cm³)制作成三类C/C复合材料.Ⅰ类:热解碳基C/C复合材料.直接进行等温化学气相沉积(Chemical Vapor Infiltration, CVI),在900~1100℃进行致密化,以达到一定的密度(1.7g/m³),以丙烯为前驱体气体,以氮气为载气和稀释气体.Ⅱ类:以普通沥青为过渡层的C/C复合材料.在常压下将预制体浸渍普通沥青,浸渍温度为160~250℃,然后进行碳化,碳化后预制体的密度为0.95~1.05g/cm³,在纤维表面引入了普通沥青做过渡层.最后进行上述等温CVI

沉积,条件同Ⅰ类.Ⅲ类:以中间相沥青做过渡层的C/C复合材料.在常压下将预制体浸渍中间相沥青,浸渍温度为350~450℃,然后进行碳化,碳化后预制体的密度为1.0~1.1g/cm³,在纤维表面引入中间相沥青为过渡层.最后进行CVI沉积,条件同Ⅰ类.浸渍和碳化时使用的设备是本课题组自制的.

将制备好的三类C/C复合材料按照三点弯曲标准(Q/GB95-92)裁制成尺寸为55mm×10mm×4mm的试样,在Instron 1195型电子万能试验机上进行弯曲性能测试.加载方向与碳布层面垂直,上压头半径R为3mm,下支座半径R为2mm,跨距为40mm,测试速度为0.5mm/min.测试剪切性能的试样尺寸为25mm×4mm×3mm.用JSM-6460型扫描电子显微镜(SEM)观察弯曲测试后试样断口形貌.用OLYMPUS PM-T3型光学金相显微镜用正交偏光观察试样中热解碳的微观结构特征,所用的试样用环氧树脂及固化剂包埋和固化,并进行粗磨、细磨和抛光.

2 结果与讨论

2.1 沥青过渡层对C/C复合材料组织结构的影响

在偏光金相显微镜下可以观察到,在没有使用沥青做过渡层的C/C复合材料样品中在碳纤维束间有很多比较大的生长锥,而在另外两类复合材料中生长锥相对比较小(图1a).其原因是,无论是中间相沥青还是普通沥青,在浸渍和碳化后都生成了沥青基碳,

表1 两种沥青的性能对比

Table 1 Properties of two-type pitches

Sample name	SP/℃	Elemental components	Group components	Ash/%
		C, H, O+N+S	TS, TI-QS, QI	
Mesophase pitch	290	94.45,3.85,1.01	15.25,54.24,32.51	0.69
Normal pitch	108	92.58,4.99,2.34	62.86,37.14,11.21	0.09

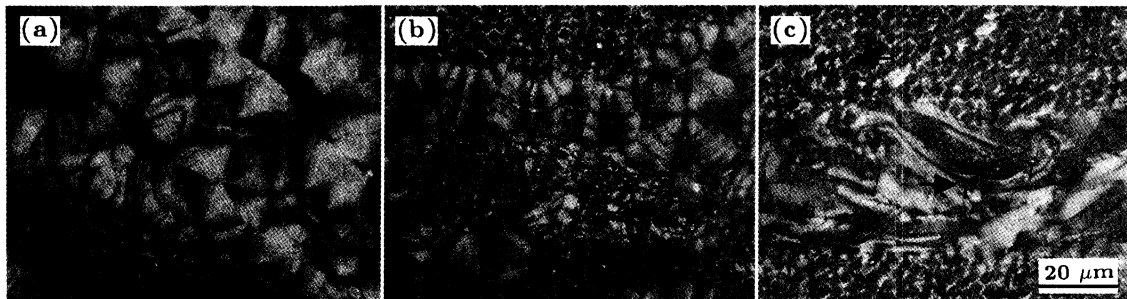


图1 C/C复合材料的偏光照片

Fig.1 Polarized light micrographs of C/C composites
(a)I-type C/Cs, (b)II-type C/Cs, (c)III-type C/Cs

它们驻扎在碳纤维束间和束内,使后期进行 CVI 沉积的热解碳空间变小或者被分割,或者由于沥青碳的结构影响其组织生长^[12], II 类和 III 类 C/C 组织中生长锥较 I 类 C/C 小。

还可以看到,受沥青种类的影响,生成的沥青碳组织也有所区别。使用普通沥青的样品中沥青碳在碳纤维束间表现为小域组织 (small domains, D), 在束内表现为镶嵌组织 (mosaic type matrix, M)(图 1b), 如箭头所示。在使用中间相沥青的样品中沥青碳在碳纤维束间表现为流线型组织 (flow type matrix, F), 在碳纤维束内表现为镶嵌组织 (mosaics type matrix, M)(图 1c)。需要指出的是,在整个组织中沥青碳组织的量比较少,经过 CVI 工艺致密后部分被 CVI 热解碳覆盖,只有碳纤维束间的沥青碳比较清晰,复合材料的组织以后期的 CVI 热解碳组织为主。

所用的中间相沥青中中间相含量达到 85%,即含有大量的融并体,热稳定性好,在碳化后容易形成大尺寸的流线组织,而普通沥青在碳化过程中只能形成少量的中间相小球,所以大部分的组织比较细小,碳化后表现为小域组织。束内碳纤维空间较小,所以无论是中间相沥青碳还是普通沥青碳均表现为以镶嵌组织为主^[13]。同时,两种沥青的粘度和流动性不同也可能导致形成不同的组织^[14]。材料组织类型的不同也决定了其对应复合材料的力学性能不相同。

2.2 沥青过渡层对 C/C 复合材料力学性能的影响

从表 2 可以看出,在同一工艺条件下制备的材料

因是否使用沥青,或使用不同沥青为过渡层而使复合材料力学性能差别比较大。使用沥青为过渡层比没有使用要好,而且使用中间相沥青的效果好于普通沥青,用其制备出的 C/C 复合材料的弯曲强度和层间剪切强度分别比普通沥青的复合材料的强度高出 44%、15%。

沥青中 TI-QS 组分具有粘结性能,可以用作粘结剂^[15],该组分的粘结作用使其层间剪切强度高于 I 类 C/C。而且实验中使用的中间相沥青中该组分的含量大于普通沥青的,所以在预制体浸渍、碳化后更易于将碳纤维粘连起来,导致使用中间相沥青的 III 类 C/C 复合材料层间剪切强度也高于使用普通沥青的 II 类 C/C 复合材料。

从图 2 可见,没有使用沥青的 I 类 C/C 复合材料样品的失效以纤维的拔出为主(图 2a),纤维拔出端粘着少量热解碳基体,纤维与基体的界面结合较弱,材料的弯曲强度低。使用普通沥青的 II 类 C/C 复合材料样品以脆性断裂为主(图 2b),同时伴随有纤维束间的分层,说明裂纹在扩散过程中由于层间剪切强度较低而使材料分层失效,所以其弯曲强度较 I 类 C/C 复合材料样品高。而使用中间相沥青的 III 类 C/C 复合材料样品呈现混合断裂方式(图 2c),即纤维拔出和纤维脆性断裂都有,说明纤维与基体的界面结合比较适中;纤维束的断裂呈现台阶式断裂,说明裂纹在扩散过程中有一定的偏转,因此其弯曲强度比较高,韧性也较好。

表 2 沥青过渡层对 C/C 复合材料力学性能的影响

Table 2 Effect of pitch as transition layer on mechanical properties of C/C composites

C/Cs type	Density/g.cm ⁻³	Mechanical properties	
		Flexural strength/MPa	LISS/MPa
I -type	1.65	90.29	58.21
II -type	1.71	163.37	71.87
III -type	1.72	235.97	82.78

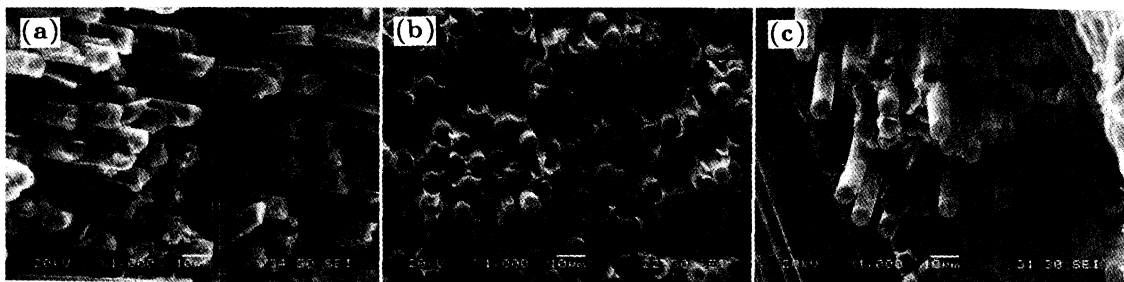


图 2 C/C 复合材料弯曲性能测试后的断口扫描

Fig.2 SEM photographs of fracture surface of C/C composites

(a)I-type C/Cs, (b)II-type C/Cs, (c)III-type C/Cs

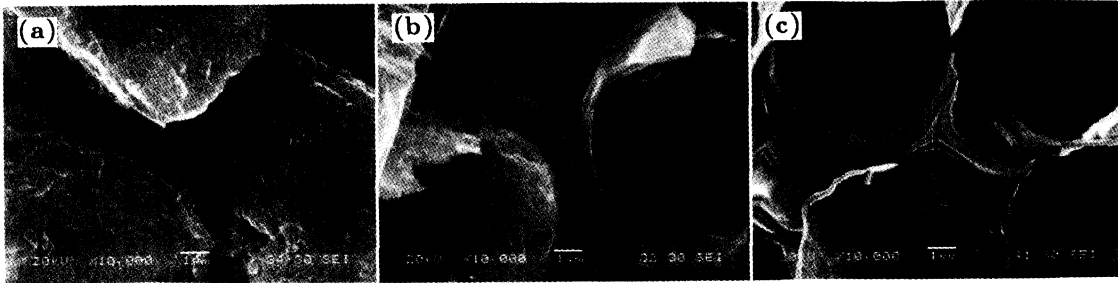


图3 C/C复合材料的断口局部放大扫描

Fig.3 SEM photographs of enlarged fracture surface of C/C composites
(a)I-type C/Cs, (b)II-type C/Cs, (c)III-type C/Cs

样品断口的局部放大形貌表明,纤维束内基体大部分脱落,拔出的纤维端粘有很少的热解碳基体(图3a),说明加载形成的裂纹首先引起了基体的破坏,由于基体与纤维界面处结合较弱,所以裂纹扩散时沿着纤维的方向进行扩散而导致纤维拔出,纤维无法发挥其高强度的性能,所以I类C/C复合材料的弯曲强度最低. II类C/C复合材料中纤维与基体碳的结合弱,大部分的界面结合处都有间隙(图3b),可能是沥青碳化收缩时留下的,而且基体间也有明显的间隙,所以受到外力时基体的断裂很容易引起裂纹的偏转,层间剪切强度因而有所提高,因此材料弯曲强度也较I类C/C复合材料高. 在中间相沥青浸渍碳化后的III类C/C复合材料中,基体碳与碳纤维界面结合处有的地方较强,几乎没有间隙,而有些可能由于沥青碳化收缩引起纤维与基体有间隙(图3c),这样在受力过程中纤维对应力的传递就有所差别,有间隙的易于发生纤维拔出,无间隙的易于发生纤维脆断,材料整体上断裂时发生裂纹偏转,所以材料的强度和韧性好于II类C/C复合材料.

由图4可见,对于没有使用沥青的I类C/C复合材料,达到最大载荷后由于剪切力的作用材料开始失效,载荷下降很慢,而位移增加较快,导致材料产生分层破坏;对于使用普通沥青的II类C/C复合材料,在达到最大载荷前载荷随位移线性增加,达到最大载荷后载荷迅速下降,此时材料发生层间破坏,初始裂纹进而发生偏转,载荷下降变缓慢;对于使用中间相沥青的III类C/C复合材料样品,初期随位移的增大载荷迅速增大,在达到最大载荷后出现一次断裂,但载荷下降很缓慢,直到初始裂纹发生偏转而引起下一次断裂,材料才失效. 图2和图3也很好说明了上述断裂过程. 三类复合材料的载荷-位移曲线的相对形状表明,III类C/C复合材料的韧性最好,II类C/C复合材料次之, I类C/C复合材料最差,说明中间

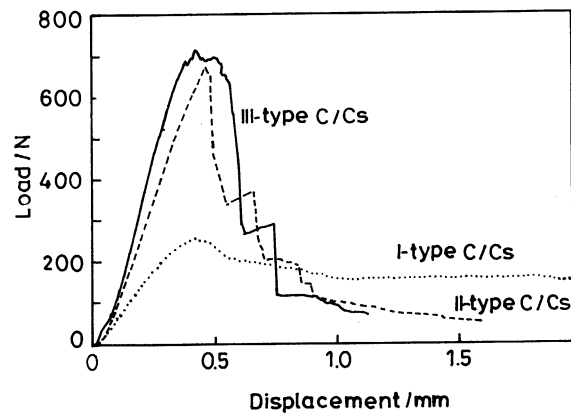


图4 C/C复合材料的载荷-位移曲线

Fig.4 Curve of load-displacement of C/C composites

相沥青做过渡层对提高碳/碳复合材料的韧性和强度有很大帮助. 这与文献[16]中沥青基C/C复合材料韧性高的观点一致.

3 结 论

1. 以中间相沥青为过渡层的C/C复合材料偏光组织中以CVI组织为主,沥青碳的流线型组织、镶嵌组织为辅;以普通沥青为过渡层的C/C复合材料中以CVI组织为主,沥青碳的小域组织、镶嵌组织为辅;没有过渡层的C/C复合材料只有CVI组织,表现为热解碳的大生长锥.

2. 三类C/C复合材料的弯曲强度和剪切性能从高到低的顺序依次为: III类C/C、II类C/C、I类C/C,使用沥青做过渡层可以提高复合材料的力学性能,而且中间相沥青做过渡层的C/C复合材料弯曲强度和层间剪切强度分别比普通沥青做过渡层的C/C复合材料提高44%、15%.

3. 以沥青为过渡层可以增加复合材料纤维束间和束内的粘结强度,导致层间剪切强度的提高;中间相沥青的引入可以使碳纤维束间和束内的界面结合

强度适中,从而使基体断裂引发的裂纹扩散时发生裂纹偏转,使材料的强度和韧性同时提高.

参 考 文 献

- 1 Savage G. Carbon-carbon composites[M] (London, Chapman & Hall Publishers, 1993) p.193
- 2 LI Hejun, New Carbon Materials, **16**(2), 79(2001)
(李贺军, 新型碳材料, **16**(2), 79(2001))
- 3 GUO Zheng, ZHAO Jiayang, Aerospace Materials Technology, **5**, 1(1995)
(郭 正, 赵稼祥, 宇航材料工艺, **5**, 1(1995))
- 4 J.I.Kim, W.J.Kim, D.J.Choi, J.Y.Park, W.S.Ryu, Carbon, **43**(8), 1749(2005)
- 5 F.Smeacetto, M.Salvo, M.Ferraris, Carbon, **40**(4), 583(2002)
- 6 J.F.Huang, X.R.Zeng, H.J.Li, X.B.Xiong, Y.W.Fu, Carbon, **42**(8), 1517(2004)
- 7 S.J.Park, M.K.Seo, D.R.Lee, Carbon, **41**(15), 2991(2003)
- 8 H.M.Gajiwala, U.K.Vaidya, S.A.Sodah, S.Jeelani, Carbon, **36**(7/8), 903(1998)
- 9 L.M.Manocha, Carbon, **32**(2), 213(1994)
- 10 K.Anand, V.Gupta, Carbon, **33**(6), 739(1995)
- 11 C.G.Cofer, J.Economy, Y.Xu, A.Zangvil, E.L.Curzio, M.K.Ferber, K.L.More, Composites Science and Technology, **56**(8), 967(1996)
- 12 J.Antes, Z.Hu, W.Zhang, K.J.Hüttinger, Carbon, **37**(12), 2031(1999)
- 13 SUN Leming, LI Hejin, ZHANG Shouyang, Journal of Inorganic Materials, **15**(6), 1111(2000)
(孙乐民, 李贺军, 张守阳, 无机材料学报, **15**(6), 1111(2000))
- 14 K.J.Lee, Z.Y.Chen, Materials Chemistry and Physics, **82**(2), 428(2003)
- 15 GUO Quangui, New Carbon Materials, **12**(2), 51(1997)
(郭全贵, 新型碳材料, **12**(2), 51(1997))
- 16 J.D.Manocha, O.P.Bahl, Y.K.Eingh, Carbon, **3**, 351(1991)