

准三维 C/C 复合材料的压缩性能及其破坏机理

熊 翔, 黄伯云, 肖 鹏

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 以碳纤维针刺毡为预制体, 分别采用 CVI 法和 CVI 与结合液相法相结合的方法制备热解炭、树脂炭和沥青炭基质的准三维 C/C 复合材料, 并研究了这些材料的压缩性能及其破坏机理。研究表明: 压缩强度随致密度提高而增大; 炭基体对压缩强度的影响从大到小依次为 CVI 炭, 树脂炭和沥青炭; 树脂炭的垂直压缩强度与 CVI 炭的垂直压缩强度相近, 两者都高于沥青炭; 3 类基质炭试样的压缩破坏均表现为韧性断裂方式, 其中平行压缩主要以分层劈裂的方式破坏, 致密度较低的试样垂直压缩呈现出压溃破坏, 致密度较高的试样垂直压缩表现为剪切破坏或分层破坏。

关键词: C/C 复合材料; 热解炭; 压缩性能; 破坏机理

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1672-7207(2004)05-0702-05

Compressive Properties and Fracture Mechanism of Quasi-3D C/C Composites

XIONG Xiang, HUANG Baiyun, XIAO Peng

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The quasi-3D C/C composites with liquid pitch carbon and resin carbon were fabricated by way of CVI and the combination of CVI and liquid phases with needled felt as preform. Their compressive properties and fracture mechanism were studied. The results show that the compressive strengths of C/C composites is the highest with pyrolytic carbon, at the middle with the resin carbon and the lowest with pitch carbon. As for the vertical compressive strength, resin carbon is similar to pyrolytic carbon but larger than pitch carbon. C/C composites with different matrix carbon show toughness fracture mechanisms, and the parallel compressive specimens were destroyed by delamination split, the vertical compressive specimens of C/C composites with low density were crushed, but the higher one were destroyed by shear stress or delamination.

Key words: C/C composites; pyrolytic carbon; compressive properties; fracture mechanism

炭/炭复合材料由于具有比强度高, 比模量大, 断裂韧性强, 密度低, 热稳定性、抗烧蚀性、化学稳定性和尺寸稳定的特点, 目前, 航天、航空工业已成为 C/C 复合材料最主要的应用领域^[1-5]。

C/C 复合材料的制备过程包括编织碳纤维预制

体, 引入炭增密和高温热处理。其中增密的方法主要有 2 种^[4-7]: 一种为液相热固性树脂或热塑性沥青浸渍-炭化方法; 另一种为化学气相渗透(CVI)方法, 或以上二种方法的组合。不同增密工艺制得的基体炭具有不同的形态, 对 C/C 复合材料的力学

收稿日期: 2004-03-31

基金项目: 国家重点工业试验性项目(计高技[1998]1817)

作者简介: 熊翔(1963-), 男, 湖南湘潭人, 教授, 从事 C/C 复合材料、金属基复合材料和陶瓷基复合材料研究

论文联系人: 熊翔, 男, 教授; 电话: 0731-8836079(O)

性能及其破坏机理有着极其重要的影响^[8-14]。在此,作者以碳纤维针刺毡为预制体,分别采用 CVI 方法和 CVI 与液相方法结合的方法,制备了几种基质炭组织状态的准三维 C/C 复合材料,并对这些材料的压缩性能及其破坏机理进行探讨。

1 实验

以针刺毡为碳纤维预制体,以丙烯(C_3H_6)为 CVI 工艺炭源气体,氮气为稀释气体,沉积温度为 850~950 °C, C_3H_6 与 N_2 的体积比为 1:1。树脂浸渍以糠酮呋喃树脂为原料,浸渍温度为 180 °C,压力为 1.6 MPa,沥青浸渍的温度为 150 °C,压力为 1.6 MPa;两者炭化温度为 1 000 °C,保温 2 h。样品的最终热处理温度为 2 400 °C,保温时间为 2 h。

压缩实验参照 ASTM C695-81 标准,试样(直径×长)为 10 mm×20 mm 的小圆柱体或规格(长×宽×高)为 10 mm×10 mm×20 mm 的小长方体。每组样品的有效试样数为 6~8 个。上压头向下移动速率为 1.0 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 压缩性能

本研究所采用的碳纤维预制体为准三维的针刺毡,纤维在 3 个方向上分布很不均,对压缩性能的研究分为纵向压缩和横向压缩,即压缩方向平行和垂直于无纬布面纤维方向进行。C/C 复合材料的基质炭为光滑层结构。

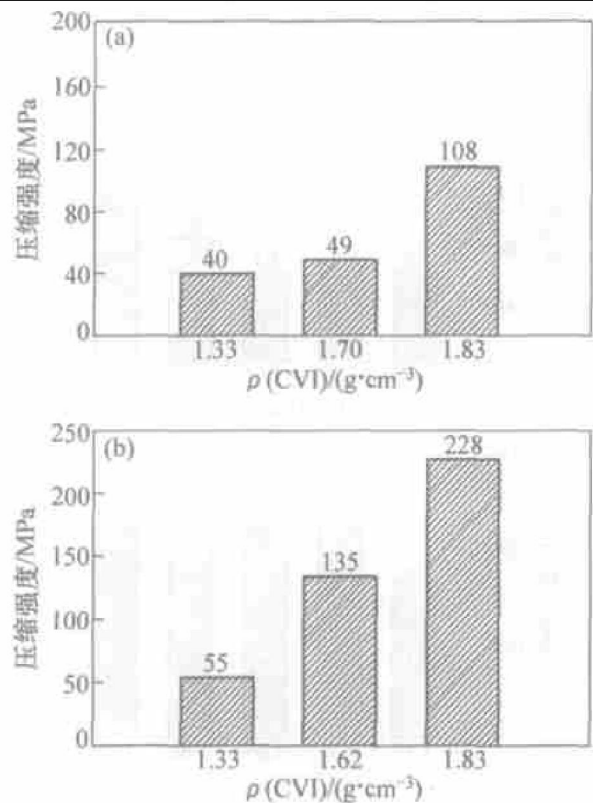
SL 基质炭试样压缩强度与 CVI 致密度的关系如图 1 所示。从图 1 可知,随 CVI 致密度的提高,由 1.32 g/cm³ 到 1.62 g/cm³,再到 1.83 g/cm³,垂直压缩强度成倍地增大(见图 1(b))。对于平行压缩强度,当致密度低于 1.7 g/cm³ 时,略有增大;当致密度达到 1.83 g/cm³ 时,才显著增大近 1 倍(见图 1(a)),但仍远小于垂直压缩强度。

沥青补充增密试样的压缩实验结果如图 2 所示。与 CVI 致密度对压缩强度的影响相似,随沥青补密致密度的提高,垂直压缩强度显著增大(图 2(b)),平行压缩强度在致密度达到很高时(1.86 g/cm³)才明显增大,而此前(≤ 1.63 g/cm³),沥青补密似乎无效。若将 CVI 初始密度提高至 1.61 g/cm³,经沥青补充增密至 1.84 g/cm³,平行压

缩强度增大到 86 MPa,垂直压缩强度增大到 209 MPa,均有较大幅度的提高,且超过 CVI 初始密度为 1.33 g/cm³ 的试样强度,但低于相近密度的纯 CVI 增密试样的强度。纯沥青基质炭试样(1.77 g/cm³)的平行压缩强度为 55 MPa,稍高于图 2(a)所示密度仅为 1.63 g/cm³ 的样品强度,垂直压缩强度约为 90 MPa,低于图 2(b)所示密度仅为 1.61 g/cm³ 的样品强度。

树脂补充增密试样的压缩实验结果如图 3 所示。对比图 1 所示数据,对压缩强度的影响,树脂炭比沥青炭大;对于平行压缩强度的影响,树脂炭要弱于 CVI 炭;对于垂直压缩强度,在 CVI 初始密度超过 1.41 g/cm³ 时,树脂炭对强度的影响与 CVI 炭对强度的影响相差不大。

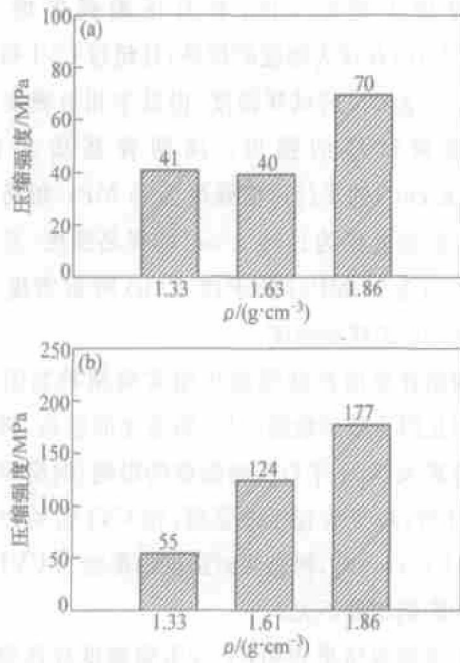
上述实验结果表明,平行压缩强度对孔隙或微裂纹的存在较为敏感,要获得较高的平行压缩强度就必须得到较高的致密度;垂直压缩强度受致密度的影响也较大,随密度升高而增大;对于平行压缩强度,树脂炭较 CVI 炭小,但大于沥青炭;对于垂直压缩强度,树脂炭与 CVI 炭相近,两者都要大于沥青炭。



(a) —平行压缩; (b) —垂直压缩

图 1 SL 基质炭试样压缩强度与 CVI 致密度的关系

Fig. 1 Relationship between compressive strengths and CVI densities of C/C composites with SL

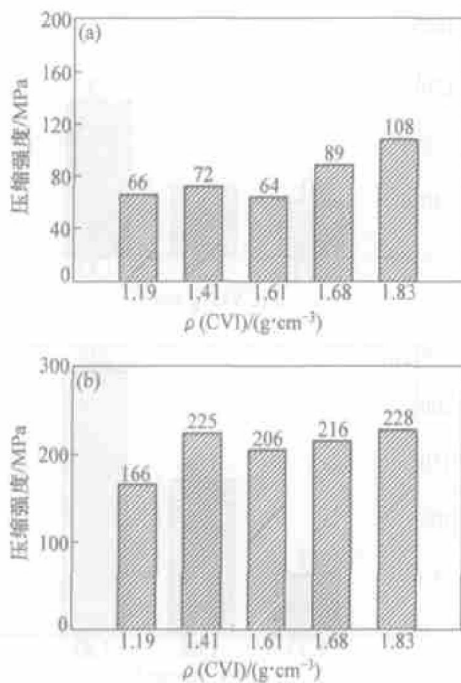


(a)一平行压缩; (b)一垂直压缩

CVI炭为SL结构,初始密度均为1.33 g/cm³

图2 沥青补充增密对压缩强度的影响

Fig. 2 Influence of impregnation pitch on compressive strengths of C/C composites with SL and density of 1.33 g/cm³



(a)一平行压缩; (b)一垂直压缩

CVI炭为SL结构,树脂炭增密至约1.81 g/cm³

图3 树脂炭补充增密对压缩强度的影响

Fig. 3 Influence of impregnation resin on compressive strengths of C/C composites with SL and final densities about 1.81 g/cm³

2.2 载荷-位移曲线

典型的压缩载荷-位移关系曲线如图4所示。可见,2种平行压缩和垂直压缩载荷-位移关系曲线均较相似,呈抛物线形状。当平行压缩时,主要是竖直纤维承受载荷,受碳纤维高模量的直接影响,在弹性变形阶段,载荷随位移增加迅速上升,曲线较陡,C/C复合材料有较高的平行压缩模量(见图4(a));当垂直压缩时,纤维和基质炭交替共同承受载荷,受基质炭和孔隙的影响,在弹性变形阶段载荷随位移增大较缓慢,C/C复合材料有较低的垂直压缩弹性模量(见图4(b))。从图4还可以看出,对于较高平行压缩强度的纯CVI或树脂补密试样,载荷-位移曲线在达到破坏应力后呈锯齿形平缓下降;对于纯沥青炭试样,在弯曲和层间剪切条件下呈“突发性”脆断模式,在平行和垂直压缩条件下“塑性”断裂特征更显著。

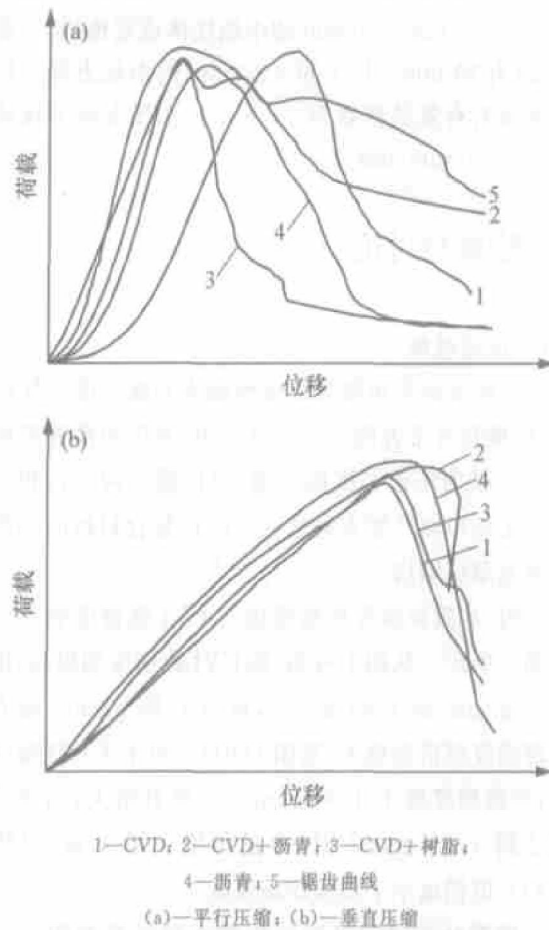


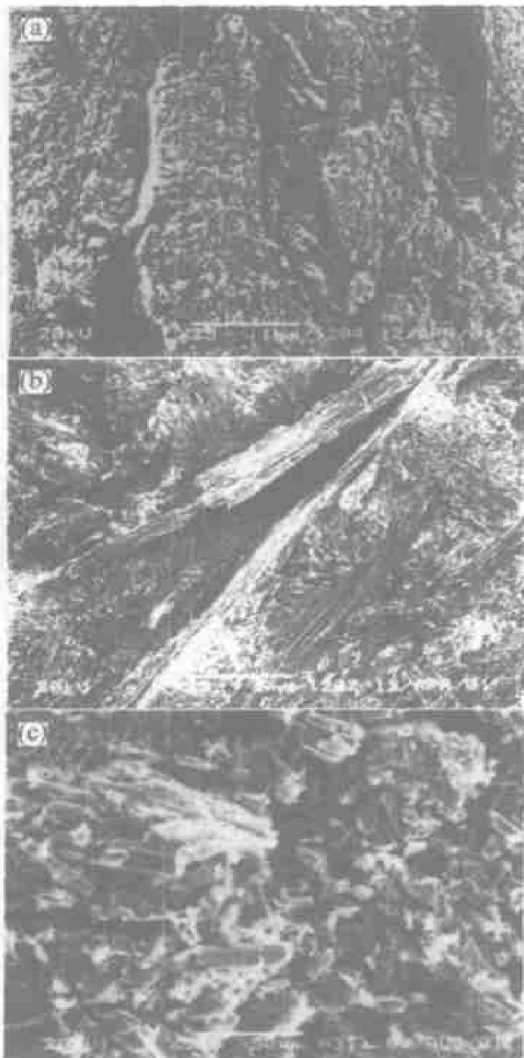
图4 C/C复合材料压缩载荷-位移关系曲线

Fig. 4 Curves of relationship between load and displacement of C/C composites

2.3 压缩破坏机理

本研究的准三维C/C复合材料,其纤维排列层与层更加分明,且层间或短纤维毡内不同基质炭混

杂、孔隙多,因而层间剪切强度低,平行压缩主要以分层劈裂的方式破坏。采用 SEM 观察分层面(见图 5)可发现,层间裂纹扩展或沿纤维/基质炭界面,或沿 CVI 炭/浸渍炭界面,或穿过短纤维毡层。对应于少数具有锯齿形应力-位移曲线的试样,在产生分层劈裂的同时,还可观察到褶皱破坏(见图 5(a)),纤维束褶皱伴随着纤维束分层,台阶式地沿剪切面贯穿试样(见图 5(b))导致试样最终破坏。在纤维束褶皱处可观察到大量的碎断短纤维和基质炭碎屑(见图 5(c))。



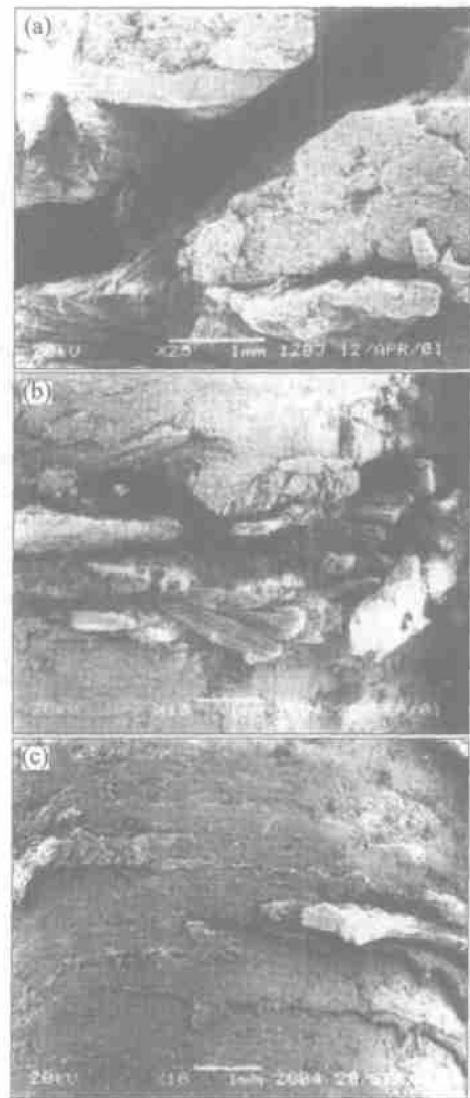
(a) 一褶皱状; (b) 一台阶式; (c) 一炭碎屑

图 5 平行压缩破坏断面形貌的 SEM 图片

Fig. 5 SEM images of parallel compressive specimens of C/C composites

与平行压缩不同,在垂直压缩时,沿试样任一斜横截面上的剪切破坏都必然要引起纤维断裂(见图 6(a))。但当垂直压缩时,纤维层与基质炭层交替共同承受载荷,因此,基质炭压溃破坏(见图 6(b))或纤维层与基质炭的分离(见图 6(c))是垂直压缩破

坏的另一方式。对于致密度较低的试样,由于基质炭层内孔隙多,该层承载能力低,易被压溃,相应垂直压缩强度也较低,呈现出压溃破坏方式,压溃面上残留有很多炭碎屑;对于致密度较高的试样,由于基质炭压溃强度已提高,垂直压缩破坏表现为剪切破坏或分层破坏的方式,分层裂纹沿不同基质炭界面,或纤维/基质炭界面扩展,呈现出较平整的分层面形貌。



(a) 一纤维剪断; (b) 一基质炭压溃;
(c) 一纤维层与基质炭的分离

图 6 垂直压缩破坏方式的 SEM 图片

Fig. 6 SEM images of vertical compressive specimens of C/C composites

3 结 论

a. 压缩强度与孔隙或微裂纹密切相关,随致密度提高而增大。树脂炭的平行压缩强度较 CVI 炭的平行压缩强度小,但高于沥青炭的平行压缩强度;树脂炭的垂直压缩强度与 CVI 炭的垂直压缩强度

相近,两者都要高于沥青炭的垂直压缩强度。

b. 各类基质炭试样的压缩破坏均表现为韧性断裂方式。C/C 复合材料的平行压缩主要以分层劈裂的方式破坏;对于垂直压缩有所不同,致密度较低的试样呈现出压溃破坏方式,致密度较高的试样表现为剪切破坏或分层破坏的方式。

参考文献:

- [1] FITZER E. Future of Carbon-carbon Composites [J]. Carbon, 1987, 25(2): 163 - 190.
- [2] TZENG Lin. Mechanical Behavior of Two-dimensional Carbon/carbon Composites with Interfacial Carbon Layers [J]. Carbon, 1993, 37(12): 2011 - 2019.
- [3] 赵稼祥. 两向炭/炭复合材料结构与性能的关系[J]. 炭素技术, 1990, (2): 30 - 34.
ZHAO Jia xiang. Relationship of Structure and Properties of Two-directional C/C Composites [J]. Carbon Techniques, 1990, (2): 30 - 34.
- [4] SAVAGE G. Carbon-carbon Composites [M]. London: Chapman & Hall, 1993.
- [5] 李贺军. 炭/炭复合材料[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 79 - 80.
LI He jun. Carbon-carbon Composites [J]. New Carbon Materials, 2001, 16(2): 79 - 80.
- [6] GRANOFF B. Microstructures of Carbon felt/carbon Matrix Composites [J]. Carbon, 1974, 12(6): 681 - 683.
- [7] 林起浪, 李铁虎. 炭/炭复合材料用基体前驱体的研究动态 [J]. 炭素技术, 2001, (2): 13 - 16.
LIN Qi lang, LI Tie hu. Development of Matrix Precursor for Carbon/carbon Composites [J]. Carbon Techniques, 2001, (2): 13 - 16.
- [8] CHOLLON G, SIRON O, TAKAHASHI J, *et al.* Microstructure and Mechanical Properties of Coal Tar Pitch based 2D-C/C Composites with a Filler Addition [J]. Carbon, 2001, 39(13): 2065 - 2075.
- [9] SIRON O, CHOLLON G, TSUDE H, *et al.* Microstructural and Mechanical Properties of Filler added Coal tar Pitch based C/C Composites: the Damage and Fracture Process in Correlation with AE Waveform Parameters [J]. Carbon, 2000, 38(11): 1369 - 1389.
- [10] FITZER E, HIITNER W, MANACHA L M. Influence of Process Parameters on the Mechanical Properties of Carbon/carbon Composites with Pitch as Matrix Precursor [J]. Carbon, 1980, 18(2): 291 - 295.
- [11] DONALD L, SCHMIDT, KENNETH E, *et al.* Unique Applications of Carbon-carbon Composites Materials (Part One) [J]. SAMPE Journal, 1999, 35(3): 27 - 39.
- [12] DONALD L, SCHMIDT, KENNETH E, *et al.* Unique Applications of Carbon-carbon Composites Materials (Part Two) [J]. SAMPE Journal, 1999, 35(4): 51 - 63.
- [13] DONALD L, SCHMIDT, KENNETH E, *et al.* Unique Applications of Carbon-carbon Composites Materials (Part Three) [J]. SAMPE Journal, 1999, 35(5): 47 - 55.
- [14] SAVAGE G. Carbon-carbon Composites [M]. Cambridge: Champan & Hall, 1993.