

热处理温度对炭/炭复合材料性能的影响

于 澍, 刘根山, 李溪滨, 浦继强, 浦保健

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 对同一种炭/炭复合材料, 经过不同温度的最终热处理后的微观结构、石墨化度和抗弯强度进行了对比研究。研究表明: 随着最终热处理温度的升高, 在偏振光下, 易石墨化的热解炭光学活性增强, 而难石墨化的热解炭微观结构几乎没有变化; 炭/炭复合材料的晶粒逐渐长大, 层面间距逐渐缩小, 石墨化度有较大幅度的提高; 同时, 由于基体炭与碳纤维的热膨胀系数存在差别, 随着热处理温度的升高, 基体与增强纤维的结合强度降低, 使炭/炭复合材料的抗弯强度降低, 但材料的应变性增强, 材料的断裂形式由脆断转为假塑性断裂。

关键词: 炭/炭复合材料; 热解炭; 热处理; 石墨化度

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9792(2003)05-0476-04

碳纤维增强炭基体复合材料(简称炭/炭复合材料)具有以下优点: 耐高温, 在非氧化环境下, 于 2 200 °C 以上还可保持室温下的强度^[1]; 比热容高, 为一般金属的 2.5 倍; 比强度高; 密度小(一般小于 2 g/cm³); 导热性能好, 热膨胀系数小, 抗热震性能好。由于炭/炭复合材料具有突出的结构材料性能, 因而在航空航天领域得到广泛应用。在炭/炭复合材料的制造过程中, 热处理是一道非常重要的工序, 它可使材料的韧性增强, 抗热震性能提高, 抗烧蚀性能变强^[2]。更重要的是, 最终热处理还将直接影响到炭/炭复合材料的热物理性能与力学性能。

1 试 验

1.1 炭/炭复合材料的制备

选用针刺炭布叠层为骨架的毡体, 在化学气相沉积炉中以 C₃H₆ 为碳源气, 在 900 °C 时沉积至密度为 1.5~1.6 g/cm³, 试样尺寸(外径×内径×厚度)为 438 mm×237 mm×22 mm。

1.2 热解炭微观结构的表征

样品镶样后, 在 MEF3A 金相显微镜下对炭/炭复合材料的热解炭微观结构进行观察。

1.3 石墨化度的测量与表征

石墨化度是在 Frankin 模型的基础上^[3], 由 Mering 和 Maire 公式进行计算^[4], 其简化形式为:
$$g = (0.3440 - d_{002}) \div (0.3440 - 0.3354) \times 100\%$$

其中: d_{002} 根据 Bragg 公式算出:

$$2d_{002}\sin\theta = \lambda$$

θ 通过采用 XRD 法在日本理光 3014X 射线衍射仪上测出。X 射线衍射仪采用铜靶, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 200 mA, 铜的波长 $\lambda_{\text{铜}} = 1.542 \times 10^{-10}$ m。

1.4 力学性能的测试

根据 GB228-87, 在 CSS-44100 电子万能材料试验机上测试炭/炭复合材料弯曲强度与模量。弯曲样件尺寸(长×宽×高)为 55 mm×10 mm×4 mm, 跨距与厚度之比为 10:1。断口显微结构和形貌观察在 JSM-5600LV 扫描电镜(Scanning Electrical Microscope)上进行。

2 结果与分析

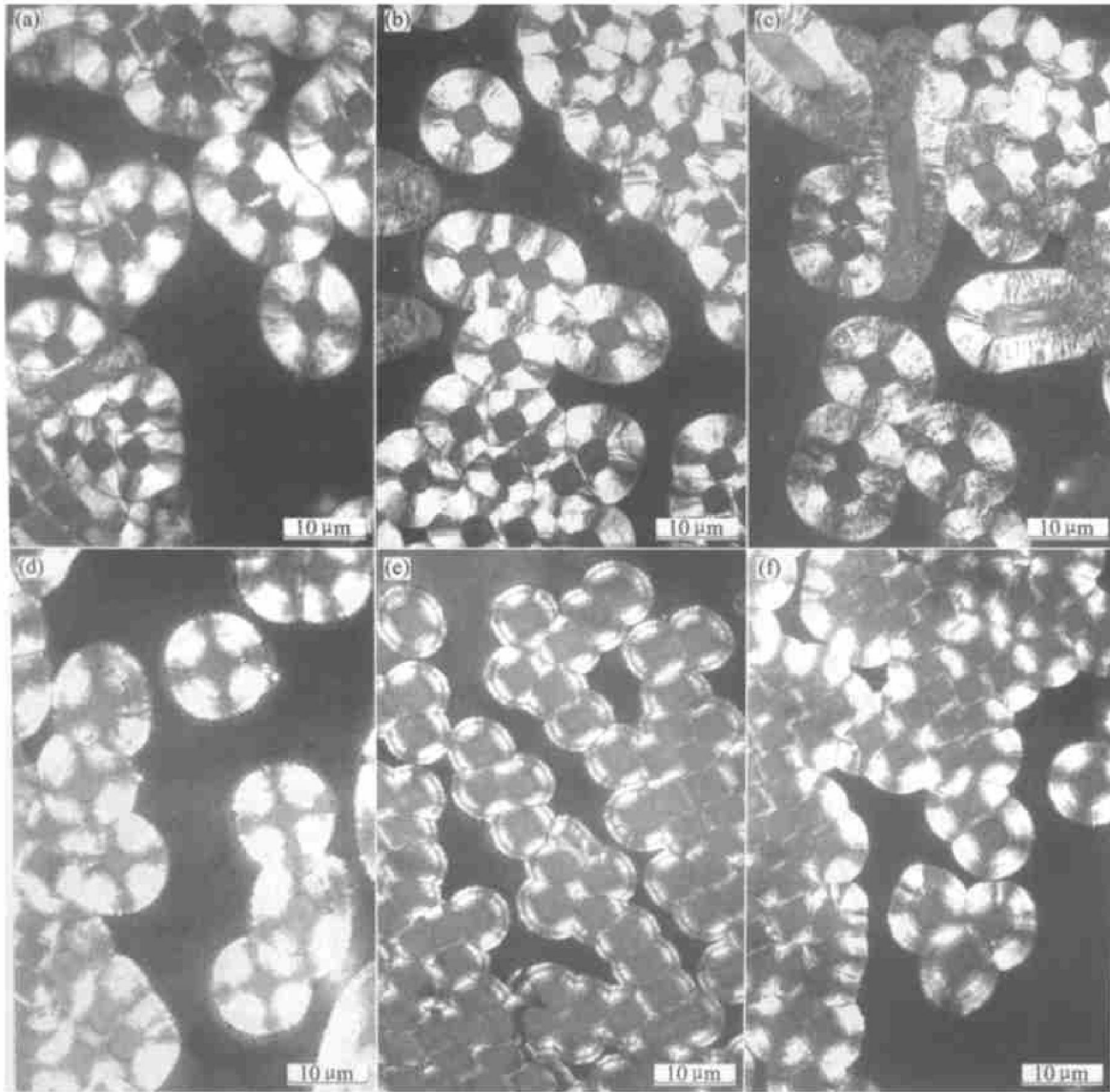
2.1 微观结构

CVD 热解炭的微观结构可分为粗糙层(rough lamina)、光滑层(smooth lamina)、各向同性组织(isotropic)和过渡型组织(transition)^[5,6]。炭/炭复合材料在经过 1 800, 2 000, 2 100, 2 200, 2 300, 2 500, 2 700 °C 这 7 种不同温度热处理后, 在偏振光下观察金相, 发现经过不同温度热处理后的炭/炭复合材料有 2 种不同的微观结构, 如图 1 所示。由图 1 可以看出: 在无光学活性的碳纤维周围包围着热解炭, 随着热处理温度的升高, 粗糙层的热解

收稿日期: 2003-01-10

基金项目: 国家重点工业性试验项目(计高技 1998-1817)

作者简介: 于 澍(1972-), 女, 湖南长沙人, 中南大学博士研究生, 助理研究员, 从事炭/炭复合材料的研究。



(a) —粗糙层(1 800 °C); (b) —粗糙层(2 300 °C); (c) —粗糙层(2 700 °C);
 (d) —光滑层(1 800 °C); (e) —光滑层(2 500 °C); (f) —光滑层(2 700 °C)

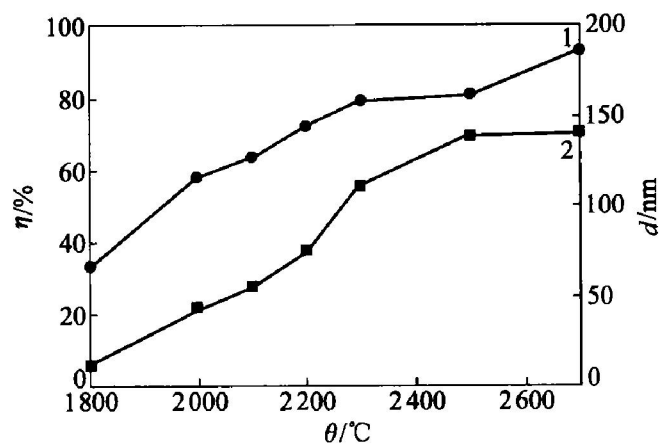
图 1 不同温度热处理下的炭/炭复合材料的微观结构

炭纹理逐渐变清晰, 呈现出径向分布, 热解炭表面逐渐变粗糙, 对光的反射能力逐渐增强; 而经高温热处理后光滑层有裂纹生成, 热解炭表面光滑, 随着温度的上升几乎没有变化, 在偏振光下表现出较强的光学活性. 可见, 粗糙层结构的热解炭在偏光下的形貌对热处理温度较为敏感, 而光滑层结构的热解炭在不同热处理温度下, 结构几乎没有变化.

2.2 石墨化度

石墨化度在宏观上的含义是指材料中具有完整的石墨晶体结构的比例, 在微观上是指不同过渡状态的炭结构接近理想石墨晶体的程度^[7]. 热解炭经过适当的热处理, 根据成炭条件的不同, 其内部可形成相应数量的石墨晶体结构. 在经过 7 种不同温度的热处理后, 炭/炭复合材料的石墨化度和晶体尺寸

变化如图 2 所示.



1—晶粒尺寸; 2—石墨化度

图 2 不同温度热处理下的炭/炭复合材料石墨化度 η 和晶粒尺寸 d

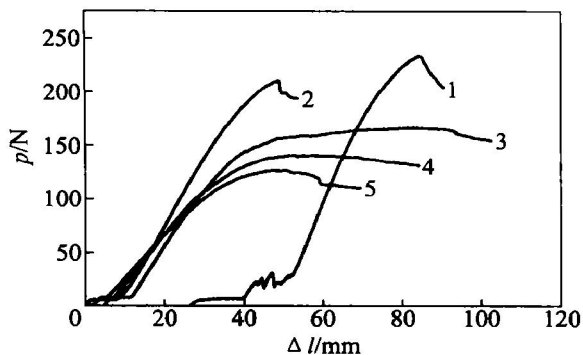
由图 2 可知,随着热处理温度的提高,热解炭中具有粗糙层状结构的炭/炭复合材料其石墨化度和晶粒尺寸都明显增大,石墨化度从 5.5(1 800 °C)增大到 70.1(2 700 °C),而晶粒尺寸(L_c)也由 65.3 nm(1 800 °C)增大到 185.5 nm(2 700 °C).这是因为随着热处理温度的升高,体系获得的能量增高,碳原子振动频率加快,振幅增大,二维乱层结构向三维理想结构过渡,六角环形层面沿 c 轴方向靠近堆积,层面间距(d_{002})缩小.同时,乱层结构中缺陷逐渐消除,促使二维微晶沿 a 轴和 c 轴方向逐渐长大^[8].根据石墨化度的计算公式:

$$g = (0.344 0 - d_{002}) \div (0.344 0 - 0.335 4) \times 100\%$$

d_{002} 减小意味着石墨化度提高.对具有光滑层结构的炭/炭复合材料,这种变化是有限的.

2.3 力学性能

经过 7 种不同温度的热处理后,其中 5 个炭/炭复合材料的抗弯强度变化如图 3 所示.



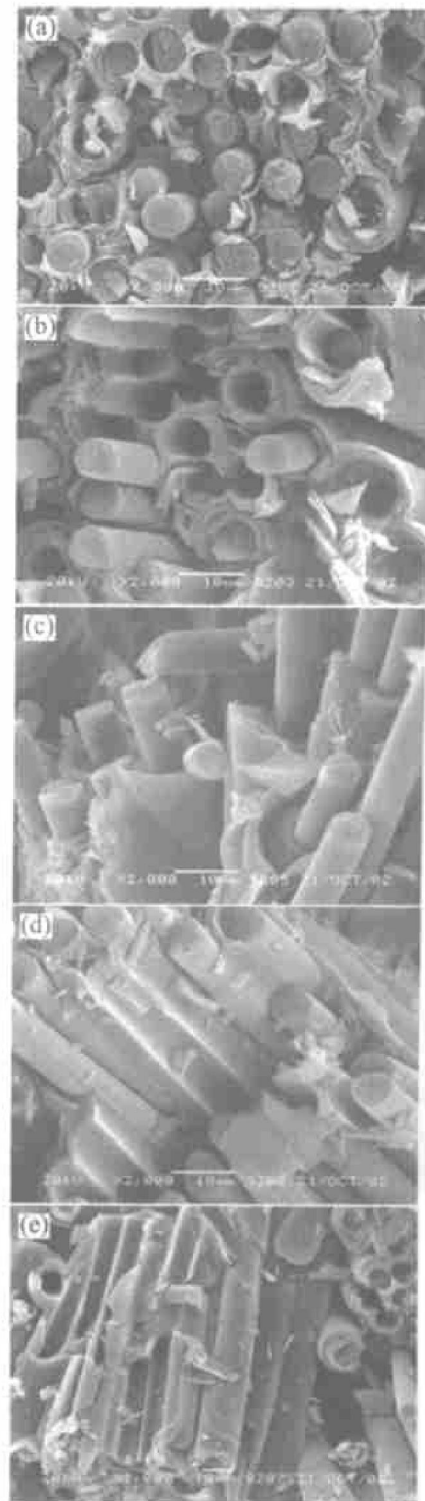
0/ °C: 1—2 000; 2—2 200; 3—2 300;
4—2 500; 5—2 700

图 3 不同温度热处理下的炭/炭复合材料抗弯强度 p -形变 Δl 曲线

从图 3 可知,随着热处理温度的升高,炭/炭复合材料的抗弯强度不断降低.从曲线的形状还可看出,在达到最高载荷后,随着热处理温度的升高,曲线呈现为有波折的、台阶式缓慢下降的趋势.表明试样的断裂形式由脆性(如曲线 1)逐渐转为破坏趋势(如曲线 2, 3, 4, 5).5 个试样的断口形貌如图 4 所示.

从图 4 可以看出,在 1 800 °C 时,断口处纤维基本上未被拔出,断口平整,断裂的纤维面上有台阶,属于典型的脆断.随着热处理温度的升高,由于碳纤维和热解炭的热膨胀系数不相同,两者之间的结合力逐渐降低,越来越多的纤维被拔出,留下热解炭的“包套”.因此,热处理温度越高,材料的应力越低.但由于在纤维被拔出时需要消耗能量,在达到最大载荷后,应变加大,其断裂曲线呈台阶式的缓慢下降趋

势.同时,随着热处理温度的升高,炭/炭复合材料的石墨化度提高,使材质由脆而硬变为韧而软.因此,随着材质热处理温度的升高,炭/炭复合材料的抗弯断裂机理由脆断逐渐表现为假塑性.



0/ °C: (a)—1 800; b—2 100; c—2 300;
(d)—2 500; (e)—2 700

图 4 不同温度热处理下的炭/炭复合材料抗弯断口形貌

3 结 论

a. 随着最终热处理温度的升高,炭/炭复合材

料中的易石墨化的热解炭在偏振光下光学活性增强,而难石墨化的热解炭微观结构几乎没有变化.

b. 随着热处理温度的升高,炭/炭复合材料的晶粒逐渐长大,层面间距逐渐缩小,石墨化度有较大的提高.

c. 随着热处理温度的升高,炭/炭复合材料的抗弯强度降低,材料的应变性能增强,断裂形式由脆断转为假塑性断裂.

参考文献:

- [1] 邹林华,黄伯云,黄启忠. C/C复合材料的导热系数[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(4): 132-134.
- [2] Heshmat A. The effect of intermediate graphitization on the me-

chanical and fracture behavior of 2-D C/C composites[J]. Carbon, 1993, 31(7): 1121-1129.

- [3] 稻垣道夫. 石墨化度的评价[J]. 刘洪波,译. 炭素技术, 1991, 51(5): 38-43.
- [4] 邹林华,黄启忠,邹志强,等. 炭/炭复合材料石墨化度的研究[J]. 炭素, 1998, 93(1): 8-11.
- [5] Lieberman M L, Pierson H O. Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons in carbon/carbon composites [J]. Carbon, 1974, 12(2): 233-241.
- [6] Donal L S. Unique applications of carbon/carbon composite materials [J]. SAMPE Journal, 1999, 35(3): 27-39.
- [7] 李崇俊,马伯信,霍肖旭. 炭/炭复合材料石墨化度的表征[J]. 新型炭材料, 1991, 14(1): 19-24.
- [8] 陈蔚然. 石墨化过程的热力学和动力学分析[J], 炭素, 1982, 29(1): 11-16.

Effect of ultimate heat treatment on the properties of C/C composites

YU Shu, LIU Geng-shan, LI Xi-bin, PU Ji-qiang, PU Bao-jian

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

Abstract: The microstructure, the graphitization degree and bending strength of the C/C composite treated at different temperature were tested. The results show that with the increase of heat treatment temperature (HTT), the optical activity of rough lamina(RL) pyrocarbon is increased while smooth lamina(SL) microstructure is not changed under polarized light; the interlayer distance(d_{002}) of RL pyrocarbon is decreased with the increase of the crystal size and graphitization degree. Due to the different thermal expansion coefficients of the fiber and pyrocarbon matrix, the interface bonding strength is weakened with the increase of the HTT, the bending strength of composite is decreased but the strain is increased and the failure modes are changed from the brittle cross breaking to “pseudo-plastic” failure.

Key words: C/C composites; pyrocarbon; heat treatment; graphitization degree