

文章编号: 1004-0609(2004)11-1799-05

准三维 C/C 复合材料的层间剪切性能及其断裂机理^①

熊 翔, 黄伯云, 肖 鹏, 吴凤秋
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以碳纤维针刺毡为预制体, 采用化学气相浸渗(CVI)法或结合液相法制备了热解炭、树脂炭和沥青炭基质的准三维C/C复合材料, 研究了这些材料的层间剪切性能及其断裂机理。结果表明: CVI 基质炭比沥青基质炭更有利于C/C复合材料的层间剪切性能的提高; 剪切强度随密度增高而增大, 致密度越高, 基体支撑越强, 同时微裂纹和孔隙度就越低, 断裂裂纹不易形成或扩展, 强度性能就越好; 纯沥青基质炭试样为“突发”的脆性断裂方式, 其他基质炭试样表现为韧性断裂方式。

关键词: C/C 复合材料; 热解炭; 层间剪切性能; 断裂机理

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

Interlaminar shear strength and fracture mechanism of quasi-3D C/C composites

XIONG Xiang, HUANG Baiyun, XIAO Peng, WU Feng-qiu

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

Abstract: The semi-3D C/C composites were fabricated by needled felt through chemical vapor infiltration (CVI) and impregnation with liquid pitch and resin. Their interlaminar shear strengths and fracture mechanism were studied. The experimental results show that the interlaminar shear strengths of C/C composites with pyrolytic carbon is higher than that of C/C composites with pitch carbon; the interlaminar shear strengths of C/C composites increase with the densities increasing, the higher the density is, the stronger support the matrix can provide, and the less crack and pore they have, so the fracture crack is difficult to extend and thus ensure the high strength; C/C composites with pure pitch carbon show sudden brittle fracture mechanism, and the others show tough mechanism.

Key words: C/C composites; pyrolytic carbon; Interlaminar shear strengths; fracture mechanism

炭/炭复合材料是为满足航天和航空工业需要发展起来的一种新型耐高温结构材料, 其比强度、比模量和断裂韧性高, 密度低, 具有很好的热稳定性、抗烧蚀性、化学稳定性和尺寸稳定性, 20 世纪 50 年代以来开始作为耐烧蚀材料用于火箭发动机的喷嘴和喉衬以及导弹鼻锥、飞机刹车盘。与此同时, 由于其表现出的一系列优异性能, 在高温发热体、高温模具、生物材料等方面也得到广泛应用, 近年来发展十

分迅速^[1-5]。碳纤维、基质炭、孔隙(裂纹)是 C/C 复合材料组织结构中的 3 个基本组织成分。不同增密工艺制得的基体炭具有不同的形态, 对 C/C 复合材料的力学性能及其破坏机理有着极其重要的影响^[6-13]。本研究以碳纤维针刺毡为预制体, 通过 CVI 方法或与液相方法的组合, 制备了数种基质炭组织状态的准三维 C/C 复合材料, 并对这些材料的层间剪切性能及其断裂机理进行了探讨。

① 基金项目: 国家重点工业试验性项目(计高技[1998]1817)

收稿日期: 2004-03-15; 修订日期: 2004-07-03

作者简介: 熊 翔(1963-), 男, 教授。

通讯作者: 熊 翔, 教授; 电话: 0731-8836079; E-mail: xiaopeng@mail.csu.edu.cn

1 实验

所用的碳纤维预制体为无纬布与网胎的质量比约为 7:3 的针刺毡, 相邻无纬布层互成 90° 。CVI 工艺以丙烯(C_3H_6)为碳源气体, 氮气为稀释气体, 沉积温度为 $850 \sim 950^\circ C$, C_3H_6 与 N_2 气体的体积比为 1:1。树脂浸渍以糠酮呋喃树脂为原料, 浸渍温度为 $180^\circ C$, 压力 1.6 MPa, 沥青浸渍温度为 $150^\circ C$, 压力 1.6 MPa; 两者炭化温度为 $1000^\circ C$, 保温 2 h。试样的最终热处理温度为 $2400^\circ C$, 保温时间 2 h。

层间剪切实验采用三点短梁弯曲法; 参照 ASTM D2344-84^[14] 标准, 试样为 $36\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 的长方体, 每组试样的有效试样数为 6~8 个。上压头直径为 6 mm, 两个下压头的直径均为 4 mm、跨距为 24 mm, 即跨度与厚度比为 4:1。上压头向下移动速度为 1.5 mm/min , 记录载荷一位移曲线。

2 结果与讨论

2.1 层间剪切性能

首先考察 CVI 热解基质炭的影响, 对通过 CVI 方法增密获得的 3 种基质炭组织的 C/C 复合材料的层间剪切性能进行测试, 结果如图 1 所示, 与弯曲强度一样, 光滑层(SL)基质炭样的剪切强度也明显高于粗糙层(RL)和 RL+SL 两种基体炭样品。说明仅考虑强度 SL 基质炭较为理想。以 SL 基质炭样品为基础, 研究致密度或孔隙度的影响(图 2), 层间剪切强度(ILSS)随致密度升高而增大, 且致密度越高, 孔隙度越少, 增长幅度越大, 说明了孔隙或微裂纹对 C/C 复合材料强度性能的影响作用。

再研究沥青或树脂炭基体对 C/C 复合材料强度性能的影响。图 3 所示为采用 CVI 和沥青浸渍/炭化方法制备样品的层间剪切测试结果。样品先经 CVI 增密至 1.41 g/cm^3 , 热解炭为 SL 结构, 再采用沥青浸渍/炭化工艺分别补充增密至 1.67 g/cm^3 和 1.86 g/cm^3 , 随致密度的提高, 层间剪切强度均有所增大, 且与图 2 相近致密度全 CVI 基质炭样品相比, 层间剪切强度相差较小, 这点与弯曲性能不同。若将样品的 CVI 密度提高至 1.61 g/cm^3 , 再沥青浸渍/炭化增密至 1.85 g/cm^3 , 层间强度可提高至 13.1 MPa(图 4)。纯沥青炭基体试样的层间剪切

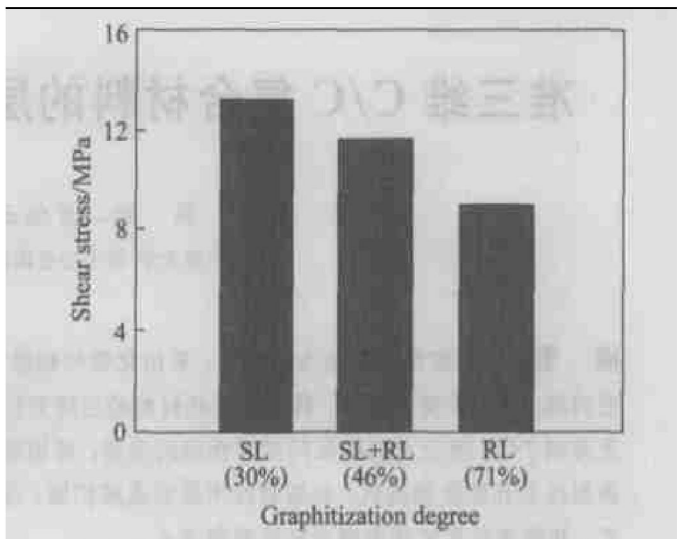


图 1 3 种 CVI 热解炭试样的层间剪切强度

Fig. 1 Shear strengths of three kinds of C/C composites with CVI pyrolytic carbon

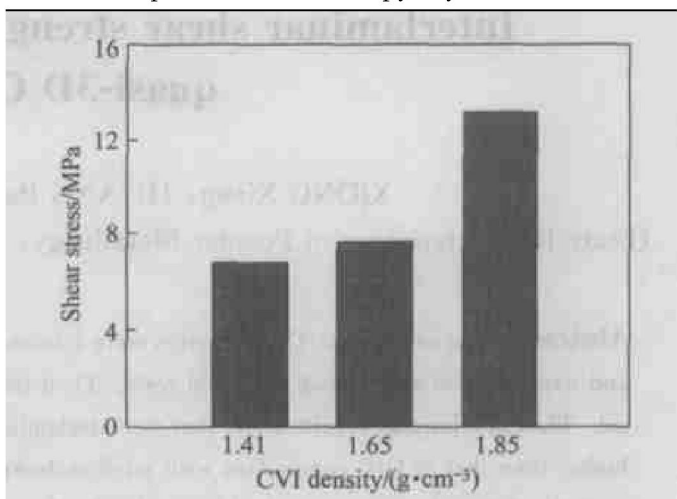


图 2 不同密度 SL 基质炭试样的剪切强度随密度的变化

Fig. 2 Shear strengths of different densities C/C composites with SL pyrolytic carbon

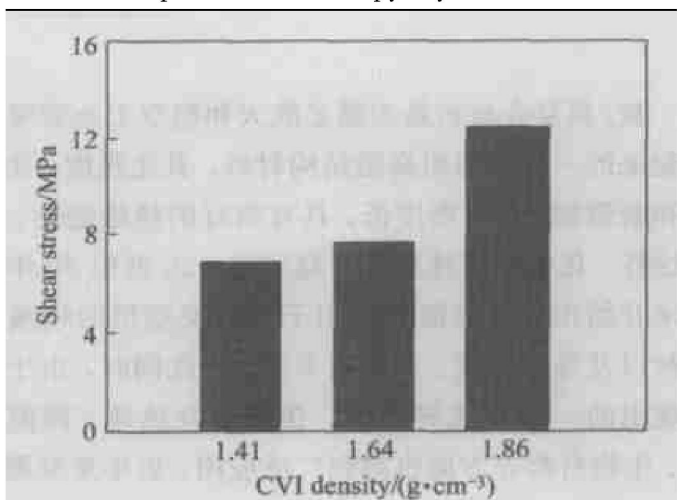


图 3 沥青补充增密对层间剪切强度的影响

Fig. 3 Influence of pitch redensification on shear strengths of C/C composites (CVI initial density is 1.41 g/cm^3)

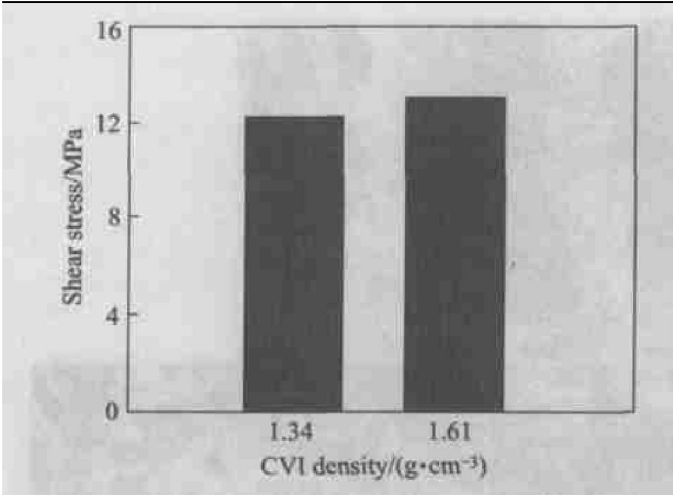


图 4 CVI 热解炭(SL)/ 沥青炭复合基体试样的剪切强度

Fig. 4 Shear strengths of SL/ pitch C/ C composites (final density is 1. 85 g/ cm³)

强度为 11.4 MPa。这些事实表明, CVI 基质炭比沥青基质炭更有利于 C/ C 复合材料的层间剪切性能的提高。

图 5 所示为 CVI 热解炭(SL)/ 树脂炭复合基体试样的层间剪切强度测试结果。由于树脂炭与 CVI 热解炭界面结合较差的原因, 两相界面有明显的裂缝或微裂纹, 尤其是在无纬布纤维之间, 且与弯曲破坏不同的是, 这些裂纹方向与层间剪切破坏应力方向相一致, 不利于层间剪切性能。从图中可以看出, 随着初始 CVI 热解炭增密密度的升高, 层间剪切强度逐渐降低, 至 1.61 g/ cm³ 初始密度处, 强度最低, 此后, 随初始密度升高强度又迅速增大。若 CVI 热解炭的结构为粗糙层(RL) 组织(图 6), 通过

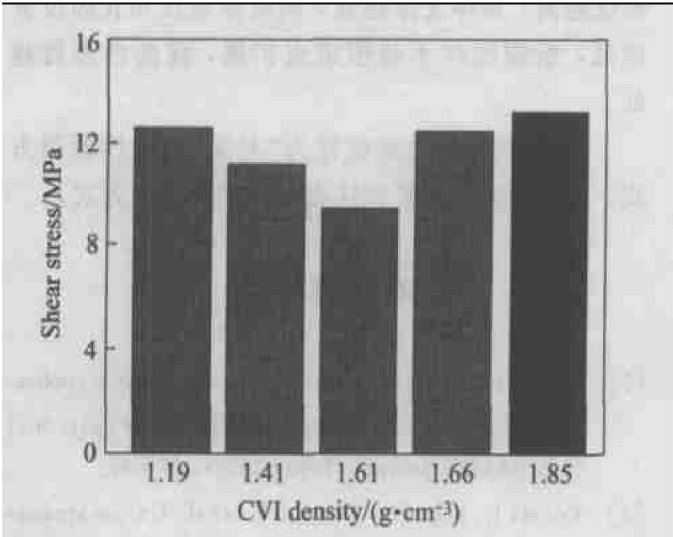


图 5 CVI 热解炭(SL)/ 树脂炭复合基体试样的剪切强度

Fig. 5 Shear strengths of SL/ resin C/ C composites (final density is 1. 85 g/ cm³)

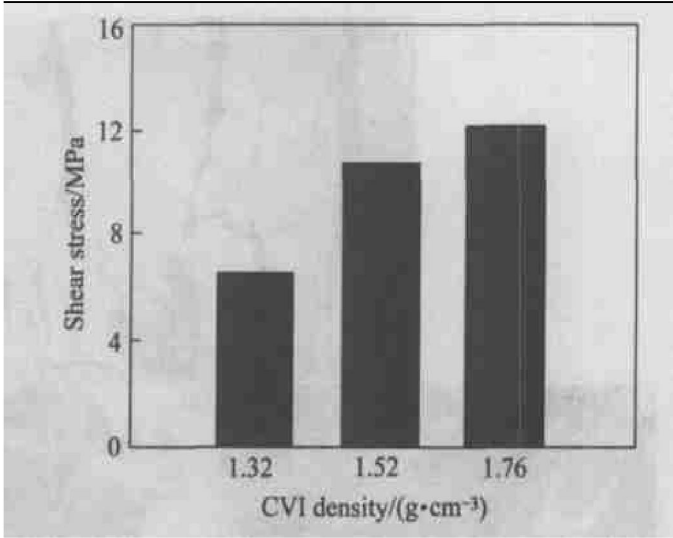


图 6 CVI 热解炭(RL)/ 树脂炭复合基体试样的层间剪切强度

Fig. 6 Shear stress of RL/ resin C/ C composites (final density is 1. 76 g/ cm³)

树脂浸渍—炭化补充增密后, 层间剪切强度虽有所提高, 但由于粗糙层炭本身的原因, 强度相应比图 5 中的低。

2.2 层间剪切断裂机理

图 7 所示为典型的层间剪切短棒三点弯曲载荷—位移关系曲线, 纯沥青基质炭试样为“突发”的脆性断裂方式, 其他种类基质炭试样表现为韧性断裂方式。就一维或二维 C/ C 复合材料而言, 层间剪切性能反映的是炭基体与炭纤维结合界面或基体本身抵抗裂纹扩展的能力, 炭纤维本身并不参与作用, 因而其层间剪切强度一般较低, 作者前期制备的一种薄炭纤维针刺毡叠层预制体、CVI 得到 SL 炭基

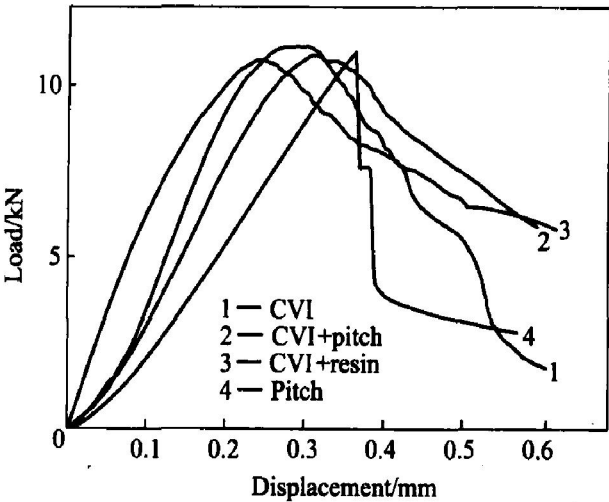


图 7 层间剪切三点弯曲短棒载荷—位移关系曲线

Fig. 7 Curves of load—displacement of shear strengths of C/ C composites

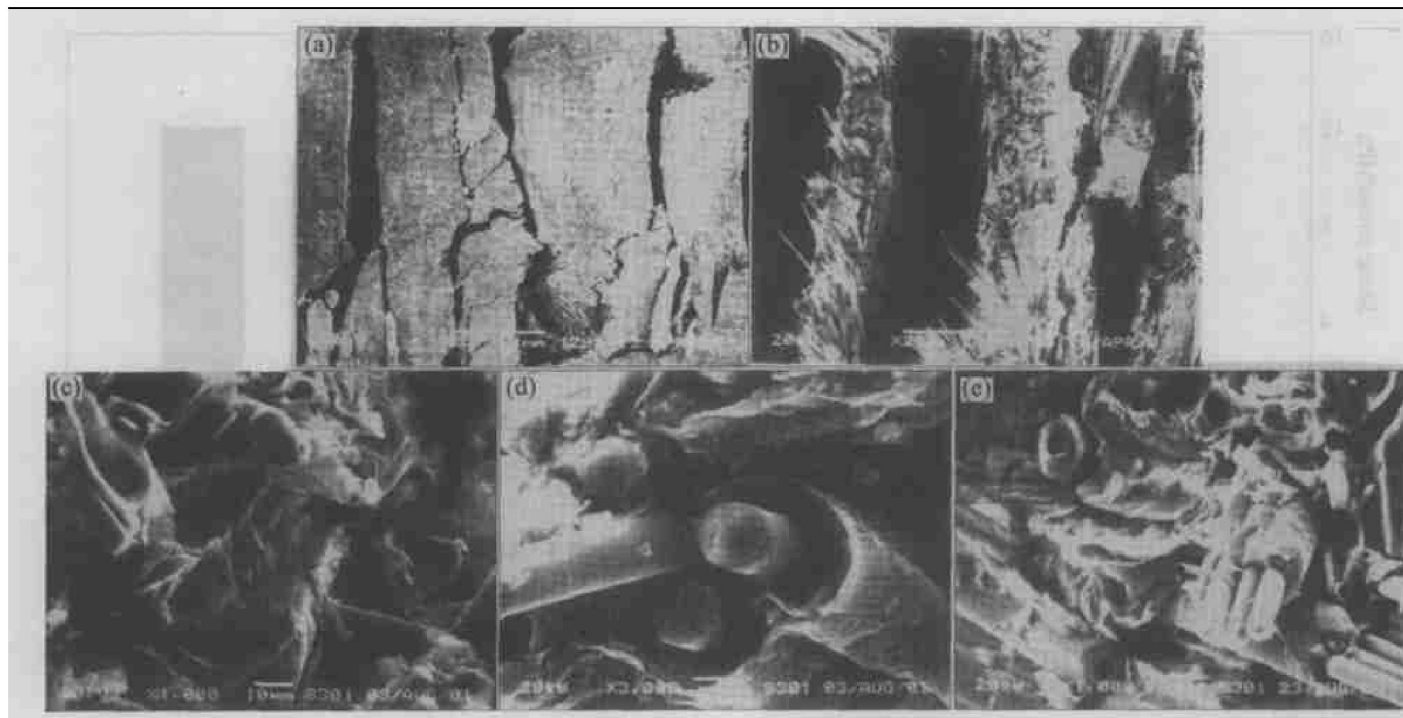


图 8 层间剪切破坏断口的 SEM 形貌

Fig. 8 SEM morphologies of shear specimens fracture of C/C composites

体 C/C 复合材料的层间剪切强度最大仅约 11.7 MPa。本研究制备的为碳纤维整体毡预制体(称为准三维结构),它在纵向有一定量的短纤维,因此,这种准三维 C/C 复合材料的层间剪切性能还要受纵向短纤维抗裂纹扩展能力的影响。其破坏方式表现为与弯断方式相同,断口平整。根据对纯沥青炭 C/C 复合材料显微结构和断口的观察,纯沥青炭与碳纤维间的界面结合粘结牢固,它不能通过界面脱粘来消除裂纹尖端的应力集中。

对于其他类基质炭,试样呈多层复合剪切破坏方式(图 8(a))。短棒试样在弯剪过程中层间剪切应力沿试样高度呈抛物线分布,在中间平面上出现最大值。但由于 C/C 复合材料内存在着大量的孔隙和微裂纹,且分布不均匀,因而各层间抵抗剪切破坏的能力是不同的,当剪切应力达到了层间的极限能力时,该层便发生剪切破坏^[15],导致多层复合剪切破坏。韧性断裂类试样其层间裂纹在扩展过程中,由于受孔洞、微裂纹和界面脱粘等因素的影响,裂纹前端的应力集中被释放或裂纹被偏转,从而延缓了裂纹的扩展。随着载荷的增大,新的层间裂纹将形成和扩展,最终导致试样呈现多裂纹复合剪切破坏方式。在层间剪切破坏的同时,还伴随有纤维束层的弯断(图 8(a))。对破坏面进行 SEM 观察,由于短纤维毡层孔洞、微裂纹多,分层裂纹主要位于短纤维毡层中(图 8(b)、8(c)),扩展途径为热解炭(CVI)与浸渍炭的交界面(图 8(d)、8(e))。

3 结论

1) CVI 基质炭比沥青基质炭更有利于 C/C 复合材料的层间剪切性能的提高,且 SL 基质炭的层间剪切强度明显高于 RL 和 SL+RL 两种基质炭。

2) 孔隙或微裂纹的存在及其大小对强度性能的影响至关重要。剪切强度随密度增高而增大,致密度越高,基体支撑越强,同时微裂纹和孔隙度就越低,断裂裂纹不易形成或扩展,强度性能就越好。

3) 纯沥青基质炭试样为“突发”的脆性断裂方式,其他种类基质炭试样表现为韧性断裂方式。

REFERENCES

- [1] Donald L, Schmidt, Kenneth E, et al. Unique applications of carbon-carbon composites materials (part one) [J]. SAMPE Journal, 1999, 35(3): 27-39.
- [2] Donald L, Schmidt, Kenneth E, et al. Unique applications of carbon-carbon composites materials (part two) [J]. SAMPE Journal, 1999, 35(4): 51-63.
- [3] Donald L, Schmidt, Kenneth E, et al. Unique applications of carbon-carbon composites materials (part three) [J]. SAMPE Journal, 1999, 35(5): 47-55.
- [4] Savage G. Carbon-carbon Composites[M]. Cambridge: Champan & Hall, 1993. 11-36.

- [5] Fitzer E. The Future of carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1987, 25(2): 163 - 190.
- [6] 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.
- [7] Inagaki M. 炭材料中的组织[J]. 新型炭材料, 1999, 14(2): 1 - 13.
Inagaki M. Textures in carbon materials[J]. New Carbon Materials, 1999, 14(2): 1 - 13.
- [8] 林起浪, 李铁虎. 炭/炭复合材料用基体先驱体的研究动态[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.
- [9] 习年生, 于志成. 碳纤维增强复合材料的损伤特征及失效分析方法[J]. 航空材料学报, 2000, 20(2): 55 - 63.
XI Nian-sheng, YU Zhi-cheng. Damage characterization and failure analysis in fibre reinforced composites [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2000, 20(2): 55 - 63.
- [10] Thomas C R. Essentials of Carbon-Carbon Composites [M]. Great Britain: The Royal Society of Chemistry, 1993. 154 - 160.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Fitzer E, Hiittner 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.
- [14] 冶金工业部信息标准研究院标准研究部. 金属材料物理试验方法标准汇编(上)[M]. 北京: 中国标准出版社, 1997. 45 - 60.
Metallurgy Industrial Information Standard Academe. The Standards of Physical Experiment Methods of Metal Material (the former) [M]. Beijing: China Standard Press, 1997. 45 - 60.
- [15] Anand K, Gupta V, Dartford D. Failure mechanisms of laminated carbon-carbon composites (II): Under shear loads[J]. Acta Metall Mater, 1994, 42(3): 797 - 809.

(编辑 陈爱华)