

文章编号: 1004-0609(2003)02-0377-06

沥青炭基体 C/C 复合材料单向 层间剪切性能及破坏机理^①

熊 翔, 黄伯云

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以沥青四氢呋喃溶液、沥青四氢呋喃溶液+ 20% 焦炭粉(质量分数)和酚醛树脂四氢呋喃溶液+ 60% 焦炭(质量分数)为预浸料预浸炭纤维, 模压制成坯体, 然后再浸渍沥青-炭化, 制备了 3 种单向纤维增强炭/炭(C/C)复合材料试样。对试样的密度、开孔率、层间剪切强度和显微结构进行了测试和观察, 探讨了剪切破坏的机理。结果表明: C/C 复合材料的层间剪切强度随密度的增大和孔隙度的降低而提高, 高温处理虽可使致密度得到进一步增大, 但层间剪切强度则由于基体炭的软化, 以及基体炭与纤维(或焦炭粉颗粒)界面的变化而显著降低; 由于微裂纹和孔洞的存在, 剪切裂纹前沿应力集中被释放, 可阻止裂纹继续扩展, 载荷的继续增大导致新裂纹的生成并扩展, 所以 C/C 复合材料的三点弯曲剪切破坏呈多裂纹复合剪切模式。

关键词: 炭/炭复合材料; 浸渍; 层间剪切性能; 显微结构

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

炭/炭(C/C)复合材料作为应用于航空航天领域的一种结构功能材料, 在功能上它应满足摩擦磨损、耐烧蚀等功能性的要求, 在结构上则应满足高力学性能的要求。对纤维增强复合材料而言, 层间剪切强度(ILSS)是衡量纤维与基体结合、纤维层间基体内部缺陷及结构参数的主要指标, 特别是对于 C/C 复合材料, 由于其内部存在许多由工艺诱发的微裂纹和孔洞, 与碳纤维/环氧树脂和金属基复合材料相比, 层间剪切性能相对更差。随着承受载荷的不断增大, 层间破坏逐渐成为了 C/C 复合材料的主要破坏方式。关于层间剪切强度的测试, 近年来, 已研究了数种测试单向纤维和叠层纤维增强复合材料的方法, 如轨道剪切测试方法^[1]、Iosipescu 剪切测试方法^[2, 3]、短棒弯曲剪切测试方法^[4]、横梁测试方法^[5]、空管扭力剪切测试方法^[6]、非轴向拉伸剪切测试方法^[5, 6]、双缺口压缩剪切测试方法^[7, 8]等。但材料研究人员主要侧重于测试结果的相对准确性, 在材料工艺和显微结构及强韧化机理研究中大多采用了试样制作简易的短棒弯曲测试方法^[9, 10]和双缺口压缩测试方法^[7, 8]。尤其是短棒弯曲测试方法作为美国材料工业协会(ASTM)评价复合材料层间剪切强度的标准方法(ASTM D2344), 尽

管对于高缺陷、多裂纹 C/C 复合材料的适应性极受质疑, 但由于其简易可行, 已得到普遍应用。

采用液相法制备 C/C 复合材料, 由于基体前驱体在炭化时非碳成分的挥发和体积的收缩, 要得到较高密度的 C/C 复合材料通常需经过 2~3 次反复的浸渍/炭化工艺循环。作者通过预浸纤维缠绕、热压固化成形、浸渍/炭化的方法制备单向碳纤维增强沥青炭基体的 C/C 复合材料; 采用短棒弯曲方法测试由沥青液相法制备的 C/C 复合材料的层间剪切性能, 并对剪切破坏的机理进行了探讨。

1 实验

所用原材料有 5 种: 美国 Amoco 公司生产的 4KP25 沥青基炭纤维, Aerocarb80 石油沥青, 酚醛树脂, 焦炭粉末, 四氢呋喃溶剂。焦炭粉末由 Aerocarb 80 沥青在炭化后经破碎制得, 平均粒径为 8.54 μm 。纤维预浸渍基体前驱体溶液后, 单向湿缠绕在木制纺锤板上制得预浸料。按预浸基体前驱体溶液的不同, 将制作的 C/C 复合材料分为 3 种类型:

- 1) 以沥青四氢呋喃溶液为预浸料(PP);
- 2) 以沥青四氢呋喃溶液+ 20% 焦炭粉(质量分

① 基金项目: 国家重点工业试验性资助项目(计高技[1998]1817)

收稿日期: 2002-06-17 修订日期: 2002-08-29 作者简介: 熊 翔(1963-), 男, 研究员, 硕士。

通讯联系人: 熊 翔, 研究员; 湖南长沙中南大学粉末冶金研究院, 410083; 电话: + 86-731-8836079; 传真: + 86-731-8836081;

E-mail: hnscc@mail.csu.edu.cn

数) 为预浸料(PPC);

3) 以酚醛树脂四氢呋喃溶液+ 60% 焦炭粉为预浸料(PRC)。

预浸纤维经干燥后, 叠层放入模腔内, 通过热压使之固化为 $45\text{ mm} \times 65\text{ mm} \times 12\text{ mm}$ 的成形坯。然后用金刚石锯片将成形坯切割为 $4\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的长方体, 再经炭化便制得试样初坯体。炭化时通 N_2 保护, 炭化温度为 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间 2 h 。由于前驱体有大量(40%~ 50%) 非碳成分的分解和挥发, 所得初坯体为低密度的多孔体, 必须通过熔融沥青 2~ 3 次反复浸渍/ 炭化工艺循环才能制得较高密度的 C/C 复合材料。为区分于预浸基体, 将再浸渍/ 炭化所得基体称为二次基体, 以上 3 类复合材料的二次基体前驱体均为 Aerocarb 80 石油沥青。对复合材料最终高温处理, 即石墨化处理的温度为 $2\ 200\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间 1 h , 试样的制备共经过了 5 个步骤: M(成形-炭化), I, II, III(再浸渍-炭化), G(石墨化)。在每步骤取样测试致密度、开孔率、层间剪切强度, 以及进行显微结构观察。体密度测量采用水银排开法。开孔率通过异丙酮浸入来测量。层间剪切强度采用三点弯曲短棒试样测试方法, 在 Instron 试验机上进行; 试验机十字头位移速率 0.5 mm/min ; 试样尺寸 $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$, 跨距 16 mm 。完成层间剪切测试后, 对试样端头的层间裂纹进行了宏观观察, 对分层裂纹断口进行了 SEM 显微观察。

2 实验结果

图 1, 2 所示为 C/C 复合材料试样制备过程的致密化曲线和开孔率变化曲线。在初坯体热压成形

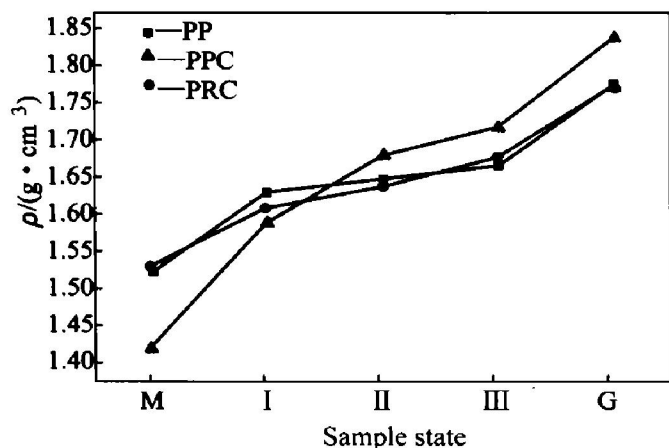


图 1 C/C 复合材料的致密化

Fig. 1 Densification of carbon/ carbon composites

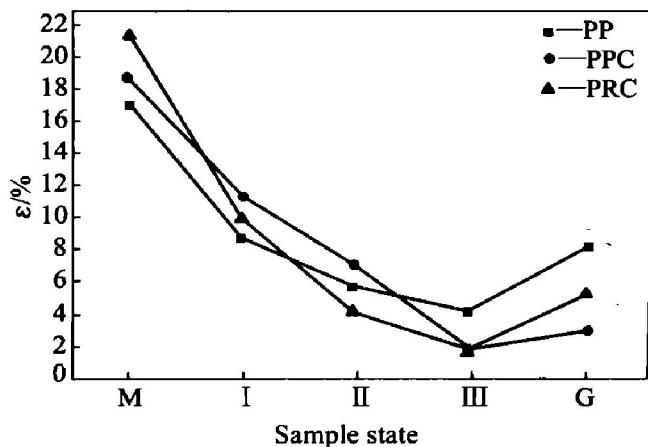


图 2 C/C 复合材料的开孔率

Fig. 2 Open porosities in carbon/ carbon composites

时, 处于液态的基体前驱体受压力的作用在坯体内将产生较大的流动, 甚至被挤出体外, 随之纤维也要产生位移而排列紧密。添加焦炭粉后, 受粉末颗粒的限制, 液态基体前驱体在坯体内的流动, 以及纤维的位移都将受到阻碍, 焦炭粉添加量越多, 受影响越大, 因而, 对于 PP, PPC 和 PRC 3 种试样, 随焦炭粉的添加量增多, 基体相增厚、增多, 单位纤维体积含量减少(表 1)。

表 1 3 种组织的体积分数

Table 1 Volume fractions of three kinds of microstructures(%)

specimen	fiber	matrix	porosity
PP	66	21	13
PPC	54	34	12
PRC	43	50	7

PRC 试样成形坯体 M 的密度最低、开孔率较高, 其层间剪切强度最低(图 3)。经过 1 次再浸渍-炭化增密后, PRC 试样的密度和层间剪切强度均提高较快, 已接近 PP 和 PPC 试样的水平, 之后再继续进行第 2 次和第 3 次浸渍-炭化增密, PP 和 PPC 试样的密度变化较小, 而 PRC 试样的密度升高幅度较大, 反超过了前两者, 层间剪切强度的变化也是如此, 但三者基本相当, 其原因应归结于它们采用了同种浸渍前驱体。进行高温处理时, 除基体进一步排出少量有机挥发物外, 基体内还要发生碳原子重排, 使碳原子结晶向石墨晶体转变, 即石墨化, 这些将促使基体进一步显著收缩, 开孔率和密度均明显提高(图 1, 2)。但碳原子石墨化后, 基体也将随之软化, 基体(或试样)的强度显著降低, 且基体相

越多, 焦炭填充料含量越高, 试样的剪切强度降低越显著(图 3)。

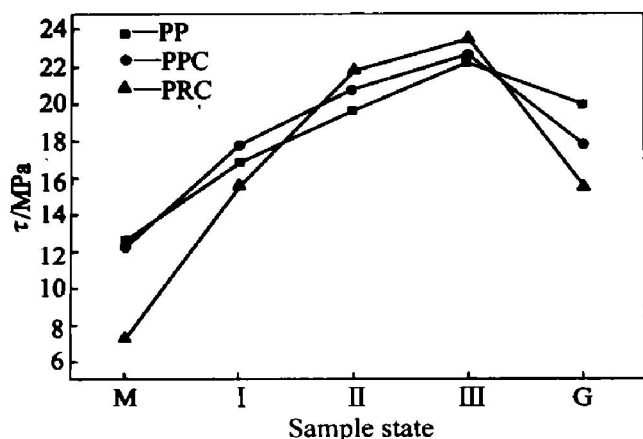


图 3 C/C 复合材料的层间剪切强度

Fig. 3 Interlaminar shear strengths of carbon/carbon composites

图 4 所示分别为 3 类 C/C 复合材料的短棒三点弯曲载荷一位移曲线。由图 4 可知, 在低密度 M 态和高密度 G 态时 3 类 C/C 复合材料的三点弯曲呈现出非灾难性剪切破坏方式, 有明显的“假塑性”, 且其载荷一位移曲线在加载进程中更早地或在较低载荷下便表现出非线性。而其他较高密度的 I, II, III 态(再浸渍-炭化)试样, 则基本上呈现出脆性的灾难性剪切破坏, 在三点弯曲测试时, 有突发的断裂声。

3 讨论

对于 C/C 复合材料即碳纤维增强炭基体材料, 炭的特性决定了它不能通过一般无机材料或碳纤维/环氧树脂和金属基复合材料的制备方法来制得。C/C 复合材料的制备需通过含碳前驱体物质分解出炭构成基体炭的方法制得, 目前主要有 3 种方法: 1) 液相热固性树脂浸渍-炭化法; 2) 液相热塑性沥青浸渍-炭化法; 3) 含碳气体渗透热解沉积法。在前 2 种方法中, 由于树脂和沥青在炭化时有大量的非碳成分分解排出体外, 在坯体内会重新形成很多孔洞, 使密度降低, 因而要达到较高的密度, 需重复多次该工艺过程, 或对沥青采用高压炭化提高残炭率的方法。本研究中所制备的 3 种类型的初坯试样 (M 态) 密度均较低 ($\leq 1.53 \text{ g/cm}^3$), 从显微结构观察, 基体内包含有大量的孔洞和微裂纹(图 5)^[11]; 从对分层裂纹断面的 SEM 观察, 基体内的收缩裂纹沿纤维轴向(图 6), 在剪切载荷的作用下, 微裂纹扩展相连接便形成剪切裂纹, 因而其层间剪切强度

很低。正因为如此, 初坯试样 (M 态) 在三点弯曲加载过程中其内部也较易产生局部破坏, 表现为载荷一位移曲线在加载过程中更早地或在较低载荷下呈现非线性上升。

关于 C/C 复合材料的三点弯曲剪切破坏, 根据美国材料工业协会标准 ASTM D2344, 层间剪切应力沿试样高度方向呈抛物线分布, 在中间平面上出现最大值, 其大小为

$$\tau = 3F/(4bt)$$

式中 τ 为剪应力, F 为载荷, b 为试样宽度, t 为试样高度。

在上式中, 当 $F = F_{\max}$ 时, $\tau_{\max}$ 即为层间剪切强度。由于 C/C 复合材料内存在有大量的孔洞和微裂纹, 且分布不均, 因而复合材料各层间抵抗剪切

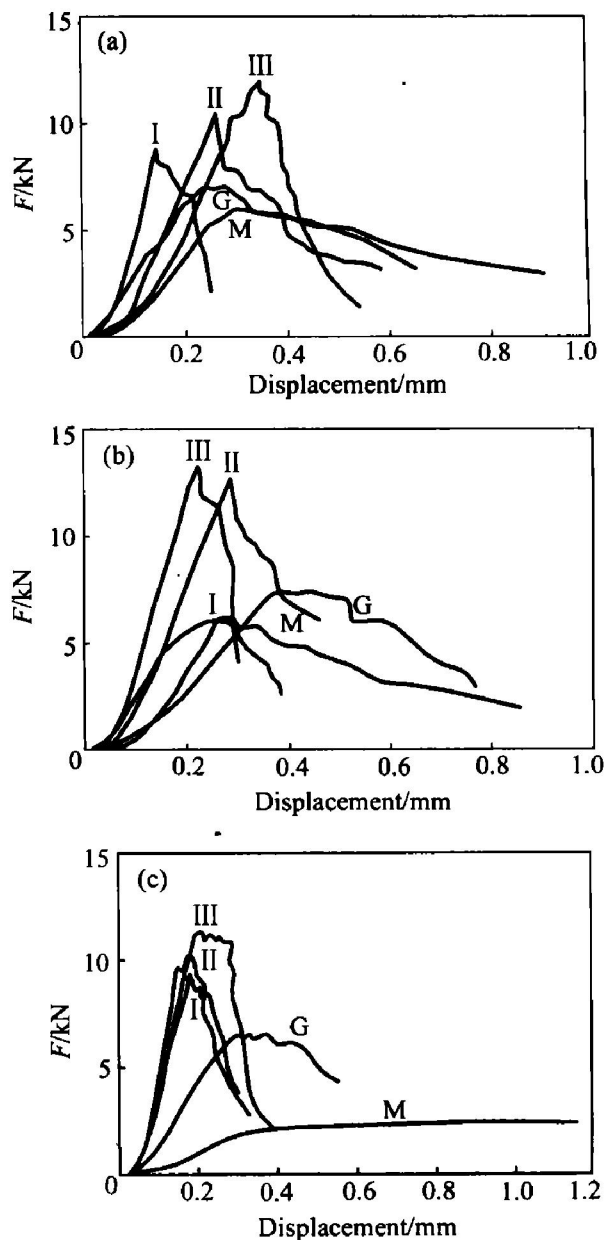


图 4 3 类复合材料的载荷一位移曲线

Fig. 4 ILS curves of three kinds of composites

(a) —PP; (b) —PPC; (c) —PRC

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,事实上,剪切裂纹并不准确地位于中间最大剪应力平面上。由于受孔洞和微裂纹的影响,剪切裂纹前沿的应力集中将被释放或剪切裂纹被偏转,裂纹继续扩展被阻止,此外,三点弯曲上压头下高度集中的压应力也能对裂纹向试样另半部分的扩展起阻碍作用^[12]。随着载荷的不断增大,新的层间剪切裂纹将不断形成并扩展,最终导致试样呈现多裂纹的复合剪切破坏模式。对于初坯试样,其内存在大量的微裂纹和孔

洞,致使其层间剪切强度低;裂纹既容易形成,其扩展又容易受阻。从试样端头观察,导致其三点剪切破坏呈现出更多裂纹的复合破坏模式(图 7(a))。随着试样密度的提高,微裂纹和孔洞数减少,一方面层间剪切强度提高,另一方面裂纹扩展不容易受阻,所以,其三点弯曲剪切破坏模式仅呈现出 2~3 条明显裂纹,其中一条为主扩展裂纹(图 7(b))。由于受微裂纹和孔洞的干扰,裂纹扩展产生了偏转,裂纹为折曲的,而非平面的,并且还易产生分支(图 7(a),图 7(b))。在完成高温处理后,基体炭软

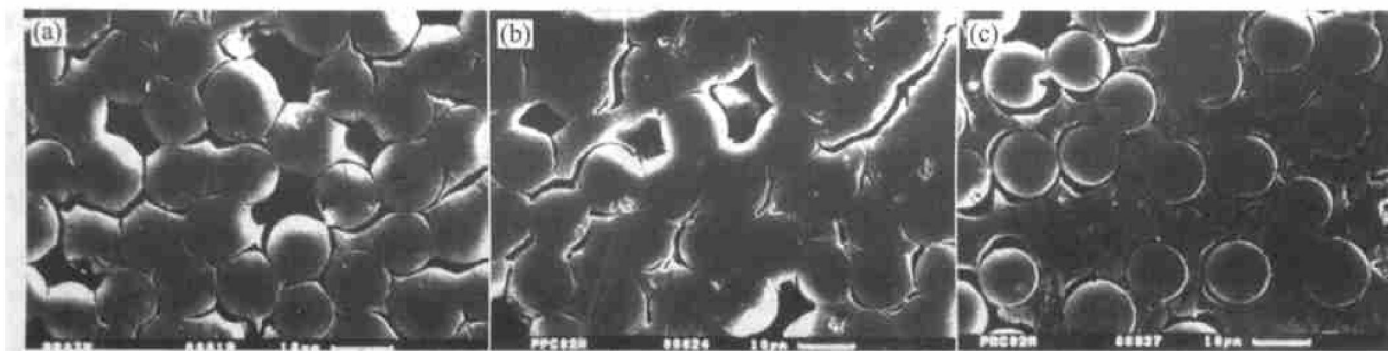


图 5 C/C 复合材料初坯收缩裂纹的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of shrinkage cracks in carbon/carbon composites

(a) -PP; (b) -PPC; (c) -PRC

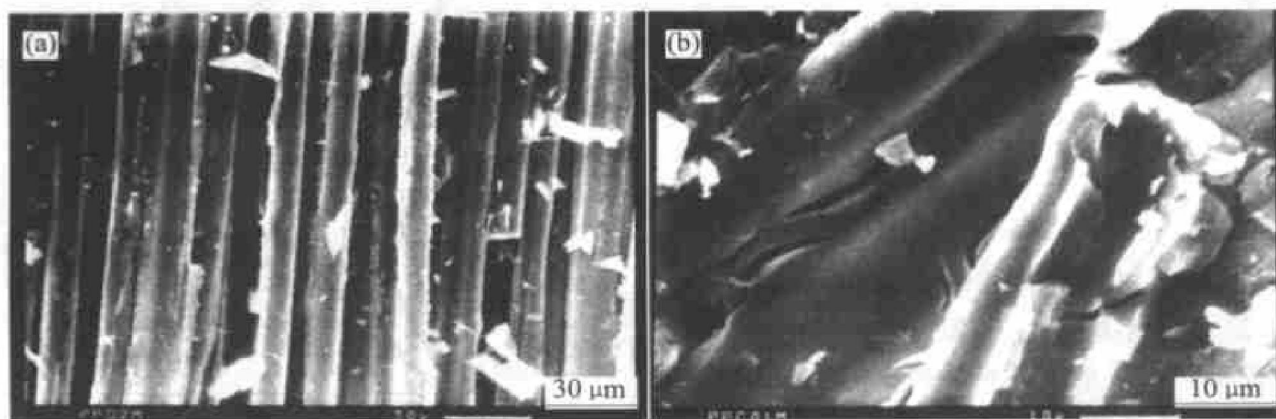


图 6 初坯试样内的微裂纹

Fig. 6 Microcracks in primary sample

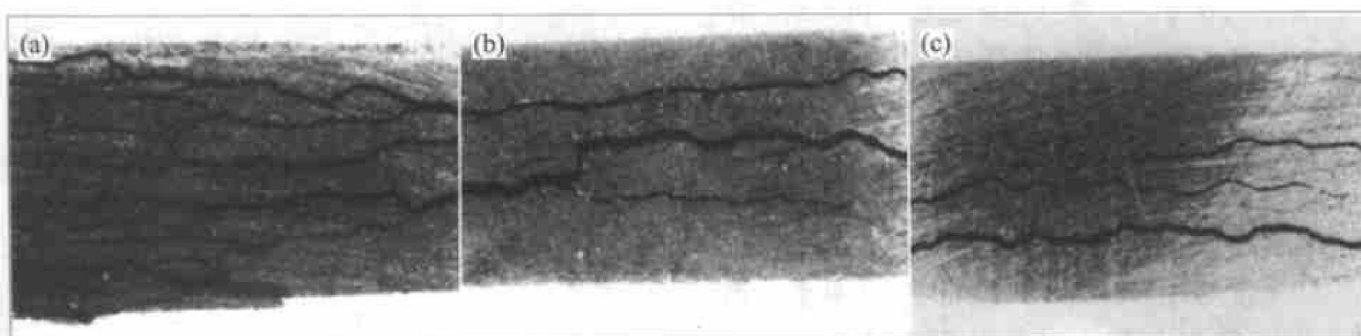


图 7 C/C 复合材料的层间剪切破坏方式

Fig. 7 Interlaminar shear fracture modes of C/C composites

(a) -Primary sample; (b) -Densified sample; (c) -Graphitized sample

化,其抵抗裂纹扩展的能力降低,因而剪切强度降低,并且对于添加有焦炭粉的试样,由于炭粉/基体界面受到破坏,其强度降低更为显著,但剪切破坏方式未发生明显改变,宏观上仍表现为少数条裂纹复合剪切破坏模式(图 7(c))。

从对分层裂纹断面的 SEM 像来看,未石墨化处理的基体炭与纤维未形成牢固的粘结,分层断面上,纤维脱离基体炭,或基体炭在层间裂纹扩展后或碎屑从断面上脱落,断面上仅留表面光滑的纤维本身(图 8(a));在石墨化处理后,基体炭与纤维粘结牢固,裂纹从基体炭中穿过。层间裂纹断面上显示基体炭仍与纤维很好地粘结在一起(图 8(b))。

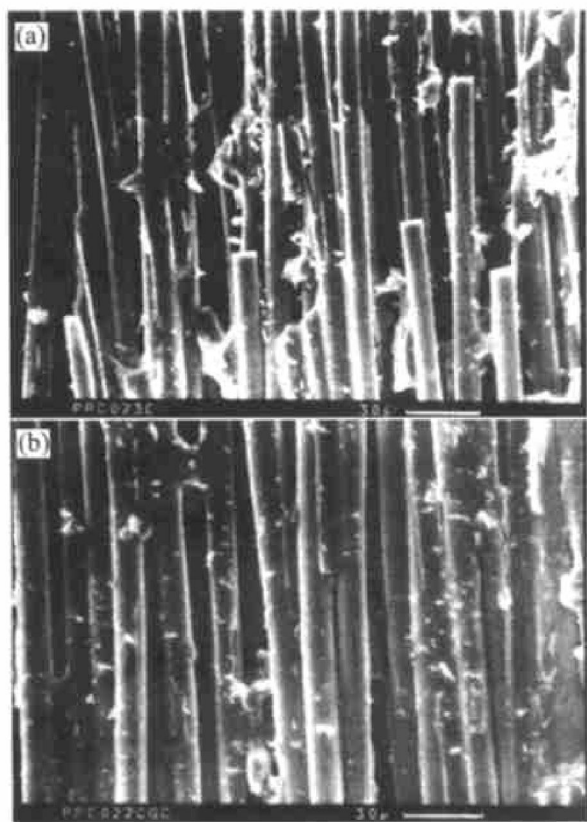


图 8 层间裂纹断面的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of interlaminar crack surfaces
(a) —Before graphitization; (b) —After graphitization

4 结论

1) C/C 复合材料的层间剪切强度随密度的增大和孔隙度的降低而提高。高温处理虽可使致密度得到进一步增大,但层间剪切强度则由于基体炭的软化,以及基体炭与纤维(或焦炭粉颗粒)界面的变化而明显降低。

2) 由于微裂纹和孔洞的存在,剪切裂纹前沿应力集中被释放,可阻止裂纹的继续扩展;载荷增大将导致新裂纹的生成并扩展,所以, C/C 复合材

料的三点弯曲剪切破坏呈多裂纹复合剪切模式。密度愈低,微裂纹和孔洞愈多,层间剪切强度愈低,复合裂纹也愈多。

REFERENCES

- [1] CHANG Fu-kuo, TANG Jian-mao, Peterson D G. The effect of testing methods on the shear strength distribution in laminated composites[J]. J Reinforced Plastics and Composites, 1987, 6(4): 304 - 317.
- [2] Lee S, Munro M. Evaluation of testing techniques for the iosipescu shear test for advanced composite materials[J]. J Composite Materials, 1990, 24(4): 419 - 439.
- [3] Kumosa M, Hull D. Mixed-mode fracture of composites using iosipescu shear test[J]. Inter J Fracture, 1987, 35(2): 82 - 102.
- [4] Copp P D, Dendis J C, Mall S. Failure analysis and damage initiation in carbon-carbon composite materials under three-point bending[J]. J Composite Materials, 1991, 25(5): 593 - 607.
- [5] Lee S, Munro M. Evaluation of in-plane shear test methods for advanced composite materials by the decision analysis technique[J]. Composites, 1986, 17(1): 13 - 21.
- [6] Chiao C C, Lmoore R, Chiao T T. Measurement of shear properties of fiber composites. Part I: evaluation of test methods[J]. Composites, 1977, 8(3): 161 - 169.
- [7] Sakai M, Matsuyama R, Miyajima T. The pull-out and failure of a fiber bundle in a carbon fiber reinforced carbon matrix composite[J]. Carbon, 2000, 38(5): 2123 - 2131.
- [8] Takehara M, Kingetsu T, Masumoto H, et al. Interlaminar shear strength of C/C composites at high temperature[A]. The Euro Carbon Confer Carbon 96[C]. Newcastle, UK, 1996. 705 - 706.
- [9] Manocha L M, Bahl O P. Influence of carbon fiber type and wear pattern on the development of 2D carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1988, 26(1): 13 - 21.
- [10] Oh S M, Lee J Y. Fracture behavior of two dimensional carbon/carbon composites[J]. Carbon, 1989, 27(3): 423 - 430.
- [11] 熊翔,黄伯云.液相法制备炭/炭复合材料的显微结构[J].中南工业大学学报,2001,32(5): 494 - 497.
XIONG Xiang, HUANG Bai-yun. Microstructures of C/C composites fabricated by the liquid method[J]. Journal of Central South University of Technology, 2001, 32(5): 494 - 497.
- [12] Li M, Matsuyama R, Sakai M. Interlaminar shear strength of C/C composites: the dependence on test methods[J]. Carbon, 1999, 37(11): 1749 - 1757.

Interlaminar shear strength and destroy mechanism of 1D C/ C composites with pitch- C matrix

XIONG Xiang, HUANG Bai-yun

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

Abstract: Three kinds of unidirectional fiber-reinforced C/ C composites were fabricated by the liquid pitch impregnation into the mould-preforms. The fibers were firstly pre-impregnated with pitch, pitch plus 20% coke and phenolic resin plus 60% coke, and then moulded into the preforms. Their densities, open porosities, interlaminar shear strengths (ILSS) and microstructures were tested and observed, as well as the destroy mechanism was studied. The microstructures were studied with optical metallograph and SEM. The results show that the interlaminar shear strengths of C/ C composites decrease with increasing densities and decreasing open porosities. After high temperature treatment, the ILSS of samples decrease due to the matrix soften and the change of the interface of matrix and carbon fibers as well as coke particles. Due to presence of the microcracks and pores, the stress focus on crack-front in the shear process can be released, and the extension of cracks is prevented. The new cracks will be brought out and extended with increasing load. So the destroy of three-point bending shear in the C/ C composites is a model of multi-crack complex shear. The lower the samples density, the more evidently the microcracks and pores, the lower the ILSS, and the more complex the cracks.

Key words: C/ C composites; impregnation; interlaminar shear strengths (ILSS); microstructure

(编辑 陈爱华)