

# 细编穿刺碳/碳复合材料超高温断裂模式研究

张 巍 易法军 韩杰才 张博明

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 黑龙江, 哈尔滨, 150001)

**摘 要** 利用扫描电镜(SEM)结合超高温拉伸试件断口的形貌分析,研究了细编穿刺碳/碳复合材料的组分微结构形态、内部微缺陷产生的原因以及随温度升高的演化规律,揭示了超高温条件下细编穿刺碳/碳复合材料的断裂机理:在温度和载荷的作用下,基体内的孔洞和微裂纹逐渐融合、扩展、长大,纤维/基体界面结合减弱、脱开,形成大的裂纹并沿着纤维/基体界面迅速扩展,使得材料的性能退化,最终在薄弱截面破坏。其中 Z 向强度主要受穿刺纤维束控制,XY 向强度主要由碳布强度控制,其破坏主要是碳布层间的拉剪断裂。

**关键词** 碳/碳复合材料 微观结构 断裂

## 1 引言

碳/碳复合材料作为高温热结构材料,由于在超高温下具有高强度、耐烧蚀、低膨胀、抗冲击以及材料的可设计性强等优异性能,在航空航天领域得到重要应用<sup>[1~3]</sup>。全面准确地了解碳/碳复合材料的超高温性能,对于其研制、应用以及部件的热应力、热强度分析及防热设计是至关重要的。同时,复合材料的性能与其内部结构有着密切的联系,因而利用各种观察手段研究材料内部的微观结构,确定材料微观结构和宏观性能之间的关系,是深刻理解碳/碳复合材料超高温性能的一个重要手段,也是碳/碳复合材料研究的一个重要内容。Rellick 和 Adams 利用 X-ray 衍射和 TEM 研究了碳/碳复合材料的界面结构特征<sup>[4]</sup>,曾汉民、韩杰才和易法军等人也利用 SEM、TEM 和偏光显微镜观察了各类碳/碳复合材料的微观结构<sup>[5~7]</sup>。这些研究对理解材料的高温热物理性能、力学性能和在瞬时高温环境下的热力学行为都具有十分重要的意义。本文也是从这一角度出发,在对细编穿刺碳/碳复合材料超高温力学性能测试的基础上,着重研究碳纤维、基体和界面等微观结构的演化及材料高温断裂模式,为碳/碳复合材料的改进和优化设计提供重要依据。

## 2 实验方法

碳/碳复合材料的织物结构是 XY 向为层叠 8 纹缎布,由 1 k 碳纤维束编织而成,Z 向为 6 k 的碳纤维束,将织物预浸沥青、固化、碳化和石墨化,如此多周期循环,最后制成密度大于 1.85 g/cm<sup>3</sup> 的细编穿刺碳/碳复合材料。

碳/碳复合材料的超高温力学性能测试是利用哈工大复合材料研究所在 Gleeble-1500 热力模拟试验机的基础上,通过适当改造建立的材料超高温力学性能测试系统上完成的<sup>[7]</sup>。材料的微观形貌用扫描电镜进行观察。

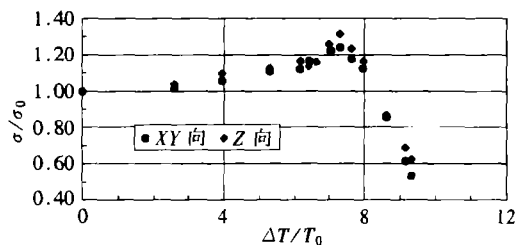


图 1 拉伸强度随温度变化曲线 ( $T_0 = 298 \text{ K}$ )

## 3 结果与分析

### 3.1 拉伸性能

图 1 碳/碳复合材料 XY 向和 Z 向拉伸性能与温度的关系。

从图中可以看出,在一定温度范围内材料的平均拉伸强度都随温度的升高逐渐增强,在某一温度达到最大值(材料两个方向的强度最大值均出现在 2 200 ~ 2 400 °C 温度区间),然

后下降,当温度超过 2 500 ℃后,强度迅速下降。 $Z$  向的力学性能优于  $XY$  向。

## 3.2 断口观察

### 3.2.1 $Z$ 向拉伸

图 2 为  $Z$  向拉伸试件不同温度下的拉伸断口照片。可以看出断口都较平齐,图中均可见穿刺纤维束断裂拔出后留下的孔洞和部分纤维束,且随着温度的升高纤维束更容易被拔出(如图 2 (a)、(b)、(c)),但当温度超过强度最高点时,尽管此时碳纤维束与周围基体碳结合的界面已经很弱,但由于碳纤维强度急剧下降而很容易断裂,纤维束很少被拔出(图 2(d))。层叠碳布的破坏主要分两种情况。一种是纤维束与碳基体结合较弱,在载荷作用下纤维束与碳基体分离,留下完整的碳基体层或纤维束;另一种是界面结合较好,由于纤维束内存在缝隙,在载荷作用下纤维束被撕裂,留下部分纤维。

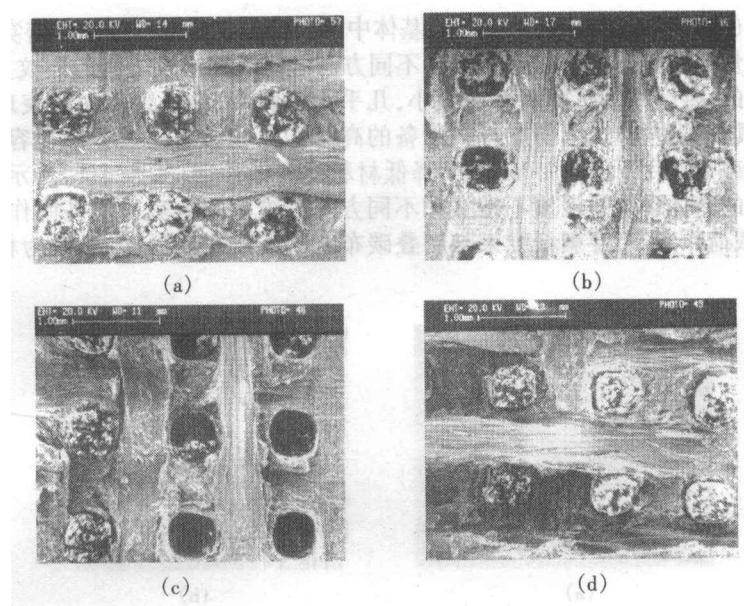


图 2  $Z$  向试件不同温度下的破坏断口  
(a)室温 (b)1 700 ℃ (c)2 500 ℃ (d)2 700 ℃

### 3.2.2 $XY$ 向拉伸

图 3 为不同温度下  $XY$  向拉伸试件破坏断口的形貌。图中可见垂直于加载方向的穿刺纤维束,说明材料  $XY$  向拉伸时,破坏主要发生在穿刺纤维束所在的截面。在温度较低时,破坏截面呈台阶状(如图 3(a)所示),当温度升高时,破坏截面逐渐过渡为平面(图 3(b)、(c)),破坏截面内可以看到完整的穿刺纤维束或碳基体层。

## 4 断裂机理

复合材料的断裂特征主要取决于其界面微观结构、基体碳结构、纤维结构以及材料内部缺陷。

### 4.1 碳基体

碳/碳复合材料的破坏通常都是首先从基体碳开始的,这是由于碳基体中分布着大量裂纹和孔洞,碳基体中大的裂纹主要分布于层叠碳布之间、碳布内不同方向编织纤维束之间以及穿刺纤

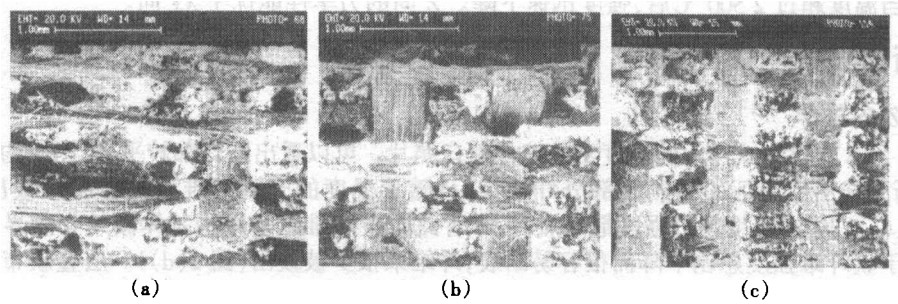


图3 XY向试件不同温度下的破坏断口

(a)室温 (b)1650 °C (c)2750 °C

维束与碳布之间(如图4所示)。层叠碳布间基体中的裂纹主要是由于浸渍不密实引起的,裂纹的周围还分布着大量的孔洞(如图4(a)所示)。不同方向的编织纤维束之间的裂纹主要是由于热膨胀性能差异造成的,碳纤维的热膨胀系数很小,几乎为零膨胀,沿纤维轴向还表现出负膨胀的特性,而基体则不具备这些特点,因而在材料制备的高温碳化和石墨化过程中很容易产生裂纹,在高温使用环境和载荷作用下会进一步加剧,降低材料的有效性能(如图4(b)所示)。穿刺纤维束与层叠碳布之间的基体裂纹是浸渍不密实和不同方向纤维束间的热失配共同作用的结果,高温力学实验表明,载荷作用下,穿刺纤维束与层叠碳布之间裂纹很容易扩展,成为材料破坏的初始界面<sup>[7]</sup>。

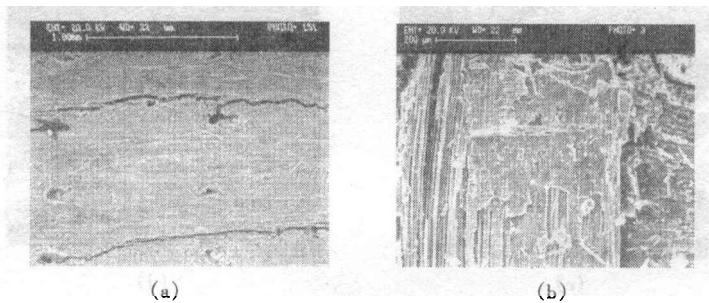


图4 基体中的裂纹

(a)层叠碳布间基体中的裂纹 (b)不同方向编织纤维束之间的裂纹

此外,基体中还存在着大量的微裂纹和孔洞(如图5所示)。基体中的微裂纹是在材料制备过程中,有机物分解时发生的热化学收缩引起的。微裂纹经过高温加载后会扩展、长大、融合,演化为大的裂纹。但是微裂纹的存在不一定是缺点,在某些特定的环境中,微裂纹的存在有缓解释放热应力的作用,从而提高材料的整体性能。孔洞也是碳/碳复合材料中普遍存在的一种缺陷(如图5(b)所示),一部分孔洞是由于小分子量物质和杂质热解挥发造成的,而大多数是在复合工艺中产生的闭合孔洞。在孔洞的周围会产生严重的应力集中,影响复合材料的力学性能。材料受热升温后,基体中的孔洞会进一步长大,相邻的孔洞会融合,逐渐演变为裂纹。如果有外加应力场,孔洞和裂纹的演化将更快。为了控制材料中的孔隙率,可以在CVD过程中控制表面反应速率,使之慢于扩散速率,那么沉积碳可以沿孔的长度方向均匀发生,产生很好的致密化效果,或者采用改进的CVD工艺,如热梯度压力法,使构件内部到表面产生一个热梯度,也能减少闭合孔洞。材料微观观察表明,即使经过多重循环的致密化,材料中也会存在大量的微孔洞。

## 4.2 界面

碳/碳复合材料中存在不同层次的界面层:①纤维束中的纤维/基体界面;②不同取向纤维束

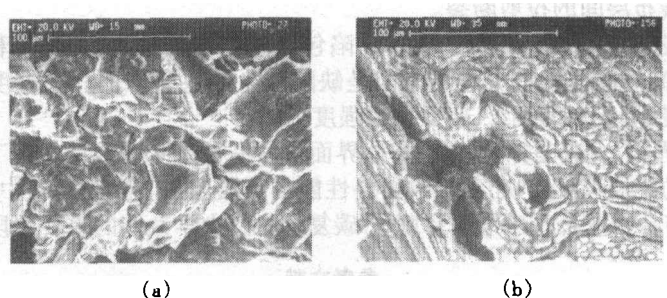


图5 基体中的微裂纹和孔洞

(a)微裂纹 (b)孔洞

交叉部分的界面;③不同编织层间的界面;④纤维束与基体间的界面;⑤基体中不同前驱体层或浸渗/碳化层间界面。严格来说,以上各种界面中只有纤维/基体和基体/基体两种物理界面。然而以上划分的各种界面由于在材料结构中所处的地位不同,传递的力学信息不同,对材料的性能也有着不同的影响。图6为拉伸断口中纤维束与基体间的界面和纤维束中的纤维/基体界面。从图6(b)中可以看出基体碳是POG(Parallelly Oriented Graphite)结构,基体走向基本上平行于纤维方向。另外还存在一种TOG(Transversely Oriented Graphite)结构的基体碳<sup>[7]</sup>,走向与碳纤维轴向基本垂直,由于这种石墨的片层垂直于纤维,且片层间有近似垂直于纤维的微裂纹,易使裂纹沿垂直于纤维轴方向扩展。与TOG结构相比,POG结构对阻止裂纹的扩展能力更强。

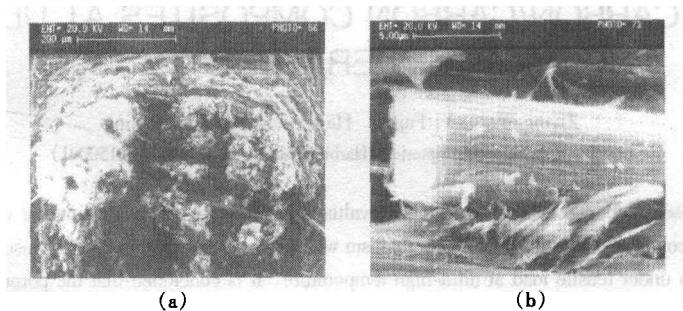


图6 碳/碳复合材料中不同层次的界面

(a)纤维束与基体间的界面 (b)纤维束中的纤维/基体界面

从以上对细编穿刺碳/碳复合材料微观结构的观察可以看出,材料Z向拉伸时首先是低应力下的基体开裂,裂纹通过基体碳集聚区和层间碳布扩展,纤维束的抑制作用使裂纹沿纤维/基体界面扩展,在纤维某一薄弱环节断裂或被拔出,最终失去承载能力。因此Z向的强度主要取决于Z向穿刺纤维束,而基体碳与XY向的贡献甚少;XY拉伸时,由于穿刺纤维束与层叠碳布之间的基体中存在大量的平行于穿刺纤维束的裂纹,因此Z向纤维基体界面最为薄弱,材料拉伸时首先在Z向穿刺纤维束与基体界面形成微裂纹并逐渐扩展,有效承载面积减少,这时主要为碳布承载,Z向纤维束被拉脱,因此碳布沿厚度方向台阶式断裂,此外,Z向纤维束对碳布的损伤作用也促使这一断裂方式的形成。

## 5 结论

(1)利用改造的Gleeble热力学模拟试验机对细编穿刺碳/碳复合材料超高温力学性能进行了测试,结果表明,在一定温度范围内材料的平均拉伸强度都随温度的升高逐渐增强,Z向的力学性能优于XY向。

(2)细编穿刺碳/碳复合材料Z向强度主要受穿刺纤维束控制,XY向强度主要由碳布强度控

制,其破坏主要是碳布层间的拉剪断裂。

(3)细编穿刺碳/碳复合材料内部的主要缺陷包括基体中的微裂纹、孔洞和界面裂纹,制备过程中浸渍不密实和高温碳化过程中的热失配是缺陷产生的主要原因。随温度升高,材料内部的缺陷不断融合、扩展,形成大的裂纹,使得材料强度下降。

(4)纤维/基体界面,尤其是穿刺纤维/基体界面很容易在温度和载荷作用下破坏,形成宏观裂纹,裂纹沿着界面的扩展速度很快,是影响材料性能的重要因素。控制材料中缺陷的分布与优化纤维/基体界面的结合强度是改进细编穿刺碳/碳复合材料力学性能的重要手段。

#### 参考文献

- 1 Papakonstantinou C G, Balaguru P, Lyon R E. Comparative study of high temperature composites. *Composites Part B: Engineering*, 2001, 32(8):637 ~ 649
- 2 Windhorst T, Blount G. Carbon-carbon composites: a summary of recent developments and applications. *Materials and Design*, 1997, 18(1):11 ~ 15
- 3 S J Park, M S Cho, J R Lee. Influence of Molybdenum disilicide filler on Carbon-Carbon composites. *Carbon*, 1999(37):1 685 ~ 1 689
- 4 刘立洵,刘文训,黄玉东,张志谦. 碳/碳复合材料中的界面现象. *碳素*, 1999(4):37 ~ 40
- 5 曾汉民,于翹,彭维周,蒲大游. 碳纤维及其复合材料显微图像. 广州:中山大学出版社, 1991
- 6 韩杰才. 多向碳碳复合材料超高温力学性能与微结构演化: [博士论文]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 1992
- 7 易法军. 碳基耐热复合材料超高温性能与烧蚀行为: [博士论文]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2001

## RESEARCH ON FRACTURE MECHANISM OF 3D FINE WEAVE PIERCED CARBON/CARBON COMPOSITES AT ULTRA HIGH TEMPERATURE

Zhang Wei Yi Fajun Han Jiecai Zhang Borning

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, 150001)

**ABSTRACT** The present paper is concerned with the evaluation of microstructure and interior defects of 3D fine weave pierced carbon/carbon composites and its fracture mechanism with increasing temperature by investigating SEM photographs of fracture of specimens under tensile load at ultra-high temperature. It is concluded that the porous and cracks merge and grow and the fiber/matrix interfaces degenerate under the combination of ultra-high temperature and load which cause the degradation of strength of materials and it would fracture from a weak section of composites. The strength of Z-direction of composites depends on the strength of pierced carbon fiber and a combination of tensile and bending stresses between the weave fabric reinforcements in XY direction.

**KEYWORDS** carbon/carbon composites, microstructure, fracture