

碳纤维热处理对 C/C 复合材料力学性能的影响

李 伟, 李贺军, 魏建峰, 张守阳, 王 沛, 傅杨茜

(西北工业大学 高温热结构复合材料重点实验室 C/C 复合材料研究中心, 陕西 西安 710072)



李贺军

摘 要: 采用化学气相沉积工艺对未处理和 2 500 °C 热处理的碳纤维预制体进行致密化, 对致密化后的 C/C 复合材料进行弯曲力学性能测试, 借助偏光显微镜和扫描电子显微镜观察热解炭的组织、纤维的表面和弯曲试样断口的形貌。结果显示: 高温热处理后, 纤维表面变的更加光滑, 表面出现很多沿纤维轴向的沟槽; 致密化后的两种 C/C 复合材料的基体消光角约为 21°, 均为高织构热解炭; 与未处理纤维增强 C/C 复合材料相比, 经高温热处理后纤维增强的 C/C 复合材料的弯曲强度和模量均大幅下降, 断裂特征由脆性转变为典型的假塑性, 断口处有大量纤维拔出, 纤维表面未粘附热解炭, 表明对纤维进行高温热处理显著降低了纤维和热解炭基体的界面结合强度, 导致材料强度降低, 断裂呈假塑性。

关键词: C/C 复合材料; 热处理; 界面; 力学性能

中图分类号: TG37 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)05-0314-04

Effect of Heat Treatment of Carbon Fibers on the Mechanical Properties of C/C Composites

LI Wei, LI Hejun, WEI Jianfeng, ZHANG Shouyang, WANG Pei, FU Yangxi
(C/C Composite Research Center, Key Laboratory of Thermal Structural Composites, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Untreated and 2 500 °C heat treated carbon fiber felts were densified by chemical vapor infiltration. The mechanical properties of the as-prepared carbon/carbon (C/C) composites were examined by three point bending test. Furthermore, texture of the pyrolytic carbon, surface morphology of carbon fibers and fracture surface morphology of the broken samples were observed by polarized microscopy and scanning electron microscopy. The results showed that after the high temperature heat treatment, the surface of the fibers became smoother and numerous grooves can be observed. The matrix of the both deposited C/C composites had an extinction angle of about 21°, indicating it was a high textured pyrolytic carbon. Compared with the untreated carbon fiber felt reinforced C/C composite, the high temperature treated carbon fiber felt reinforced C/C composite had a sharp decrease in flexural strength and modulus, and its failure exhibited a typical pseudo plastic mode. It cannot be found pyrolytic carbon wrapping the pulled-out fibers which illustrated that the heat treatment significantly weakened the fiber-matrix interface resulting in the low mechanical properties and pseudo plastic failure of the C/C composites.

Key words: carbon/carbon composites; heat treatment; interface; mechanical properties

1 前 言

由于炭/炭(C/C)复合材料具备低密度、良好的高温力学性能和烧蚀性能, 被广泛应用于航空、航天和军

事领域。采用化学气相沉积工艺(CVI)制备的热解炭基 C/C 复合材料比树脂和沥青基 C/C 复合材料力学性能优异, 因此备受关注。近年来, 热解炭组织对 C/C 复合材料力学性能影响的相关研究报道较多, Guellali^[1] 等人研究了带状组织热解炭基 C/C 复合材料的弯曲力学性能, 发现材料的断裂韧性随着外层高织构热解炭含量的提高而增加, 而内层中织构热解炭含量较高的 C/C 复合材料具有更高的弯曲强度和模量。He^[2] 等人研究了热解炭组织结构对 2D C/C 复合材料力学性能的影响,

收稿日期: 2012-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(51221001, 51002124, 51202193)

第一作者: 李 伟, 男, 1982 年生, 博士研究生

通信简介: 李贺军, 男, 1957 年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.05.09

结果表明, 中织构热解炭 C/C 复合材料强度高, 当施加载荷达到最大值时发生脆性断裂; 高织构热解炭 C/C 复合材料的弯曲强度略低, 但断裂时呈现典型的假塑性特征。碳纤维作为 C/C 复合材料的另一个主要组成部分, 对材料的力学性能同样有着重要影响。聚丙烯腈 (PAN) 基碳纤维因具有高的模量和强度, 被经常作为 C/C 复合材料的增强材料使用。研究发现, 对 PAN 基碳纤维进行高温热处理, 可以改变纤维的显微结构, 使碳纤维内部炭的微晶尺寸和内部孔隙变大^[3], 进而提高了纤维的模量^[4]; 此外, 还会使碳纤维灰分和杂质元素含量降低^[5], 表面活性基团数量减少。为了考察由高温热处理引起的 PAN 基碳纤维的结构变化对 C/C 复合材料力学性能的影响, 本文采用相同致密化工艺对未经高温处理和 2 500 °C 高温热处理的炭毡预制体进行了致密化处理, 测试了所制备材料的弯曲力学性能, 并对测试结果进行了对比分析。采用扫描电子显微镜 (SEM) 对断口形貌进行了观察, 分析了纤维高温热处理对 C/C 复合材料力学性能的影响机制。

2 实验

2.1 材料制备

C/C 复合材料采用 CVI 进行致密化, 选用 2D 针刺炭毡预制体, 其结构为 12K PAN 碳纤维无纬布和 PAN 短切碳纤维网胎层交替铺层, 纵向针刺, 相邻两层无纬布呈 90° 夹角。所用碳纤维单丝直径约为 7 μm, 针刺制备的炭毡预制体的碳纤维体积含量约为 24.5%。炭毡热处理前, 将炭毡裁剪至尺寸约为 φ80 mm × 14 mm 的圆柱体, 置于高温石墨化炉中, 在氩气环境中升温至 2 500 °C 并保温 2 h。将具有同样尺寸的未热处理的炭毡和经 2 500 °C 热处理后的炭毡放置于 CVI 炉内进行致密化, 致密化 150 h 后, 所制备的未经热处理纤维增强 C/C 复合材料 (试样 A) 和热处理纤维增强 C/C 复合材料 (试样 B) 的密度均达到 1.80 g · cm⁻³。

2.2 力学性能测试

将制备的 C/C 复合材料沿碳纤维无纬布方向机械加工成尺寸为 55 mm × 10 mm × 4 mm 的长条状试样, 在 CMT 5304-30KN 型电子万能试验机上进行 3 点弯曲力学性能测试, 选用额定力为 1KN 的压力传感器, 每组测试试样数量不少于 6 根。试验跨距设定为 40 mm, 跨厚比为 10, 上压头直径为 5 mm, 沿垂直无纬布平面方向加载, 加载速率为 0.5 mm · min⁻¹。试验后 C/C 复合材料的弯曲强度、弯曲模量以及断裂应变可由公式 (1) ~ (3) 计算^[6]:

$$\sigma = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (1)$$

$$E = \frac{\Delta F_f L^3}{4bd^3 \Delta f} \quad (2)$$

$$\varepsilon = \frac{6sd}{L^2} \times 100\% \quad (3)$$

式中, σ 为弯曲强度 (MPa), E 为弯曲模量 (GPa), ε 为断裂应变 (%), F 为最大载荷 (N), L 为跨距 (mm), b 为试样宽度 (mm), d 为试样厚度 (mm), $\Delta F_f / \Delta f$ 为载荷挠度曲线的斜率, s 为最大载荷对应的挠度 (mm)。

2.3 微观结构表征

采用 Leica DMLP 偏光显微镜 (PLM) 对所制备的 C/C 复合材料的组织形貌进行观察, 并测定热解炭的消光角。借助 Zeiss Supra 55 型扫描电子显微镜 (SEM) 对热处理前后预制体内碳纤维的表面形貌以及 3 点弯曲试验后试样断口的形貌进行观察, 用于分析 C/C 复合材料的断裂机制。

3 结果与讨论

图 1 为未处理和热处理后 PAN 基碳纤维的表面形貌。可以看出, 未处理和热处理后纤维的表面都比较光滑, 未发现类似 T300 型碳纤维那样明显的沿纤维轴向的深沟槽^[7]。仔细观察可以发现, 未处理的纤维表面附着少量很细小的颗粒状物, 且沿纤维轴向有很纤细的不连续的条纹状结构 (图 1a)。经过 2 500 °C 高温热处理后, 纤维表面变得干净, 这是由于原始纤维表面的浆料在高温下逐渐挥发和碳化, 非碳元素脱离了碳纤维 (图 1b)。另外, 可以发现纤维表面出现很多沿纤维轴向很

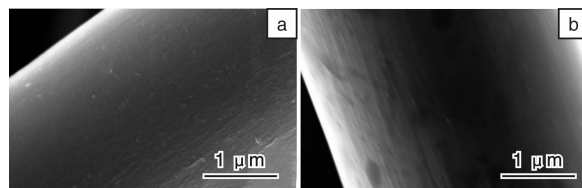


图 1 PAN 基碳纤维的表面形貌: (a) 未处理, (b) 高温热处理

Fig. 1 Surface morphology of the PAN based carbon fibers before (a) and after (b) the heat treatment

浅的长沟槽, 并且在局部区域有小的凸起, 这是由于碳纤维在高温下发生石墨化, 纤维内部炭的微晶沿纤维轴向长大, 非炭元素如氮、氢等从碳纤维中逸出所形成^[8]。

图 2 是所制备的两种 C/C 复合材料的热解炭组织的 PLM 照片。对比发现, 两种 C/C 复合材料在偏光显微镜下具有几乎相同的相貌, 表明碳纤维的热处理对沉积热解炭的组织几乎没有影响。另外可以看出, 两种材料的热解炭都具有很强的光学活性, 在正交偏振

光下显示粗糙的消光十字,其消光角测量值约为 21° ,根据热解炭在正交偏振光下的特征以及热解炭消光角与组织的对应关系^[9],可以判定所沉积的热解炭组织为高织构。

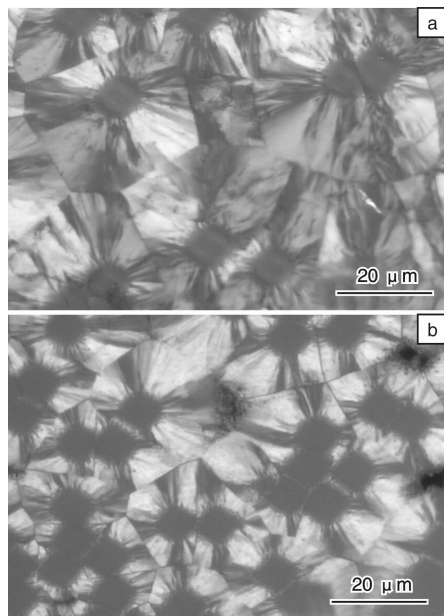


图2 C/C复合材料的PLM照片:(a)试样A,(b)试样B

Fig. 2 PLM images of the two kinds of C/C composites:

(a) sample A and (b) sample B

图3显示了两种C/C复合材料的应力-应变曲线和3点弯曲力学性能。从图3a可以看出,在初始加载阶段,试样A的应力随应变增加呈线性增长,随后曲线上出现小的锯齿形波动,表明试样A中的纤维开始发生少量的断裂,导致试样A的承载能力开始减弱,同时,应力的增速开始减缓,当应力达到最大值后突然发生断裂,为典型的脆性断裂特征;试样B的应力-应变曲线与试样A明显不同,其中初始加载阶段的应力增长速率明显低于试样A,当应力达到最大值附近时出现一个明显的平台区,然后开始缓慢下降,是典型的假塑性的断裂特征,同时试样B的断裂应变也明显高于试样A。由图3b可见,试样A的弯曲强度超出了试样B的2倍,同时弯曲模量也远高于试样B,但试样B的弯曲强度和模量的分散度小于试样A。可见,碳纤维的热处理不仅可以显著影响C/C复合材料的断裂行为,还可以降低其强度和模量。

图4是两种C/C复合材料3点弯曲试样断口的SEM照片。从断口的低倍SEM图片(图4a和图4d)可以看出,试样A的断口平整,纤维拔出很少,而试样B断口高低不平,有大量的整束纤维拔出。从试样A断口的放大图片(图4b)中仅能观察到少量的纤维端部露出基体,且长度很短;而从试样B的断口的放大图片(图4e)可

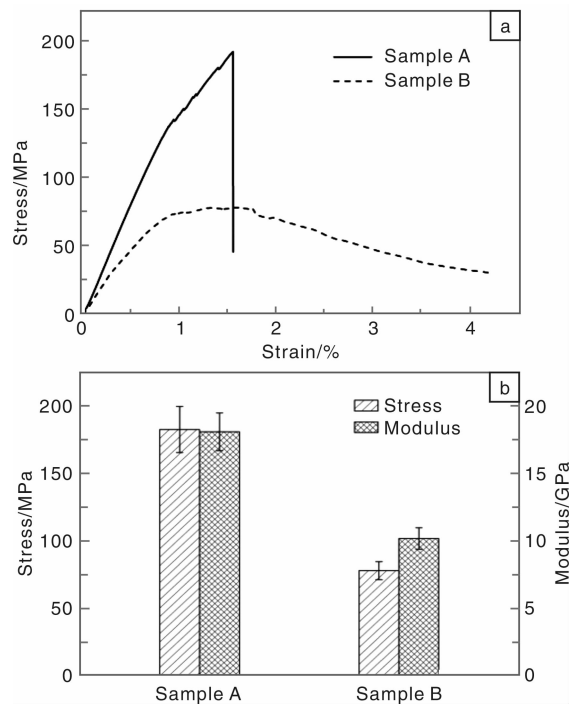


图3 C/C复合材料的弯曲力学性能:(a)应力-应变曲线,(b)弯曲强度和模量

Fig. 3 mechanical properties of the two kinds of C/C composites: (a) stress-strain curve and (b) flexural strength and modulus

以发现大量拔出纤维,拔出长度长短不一,其中许多拔出纤维的长度达到几百微米,纤维表面光滑。将断口形貌进一步放大,可以看到试样A断口处拔出的纤维表面紧紧包裹一层热解炭(图4c),表明这层热解炭和纤维具有较强的界面结合力,断裂时随纤维一起拔出,形成了二次界面^[10]。试样B断口处包裹纤维生长的热解炭断口处于同一平面,拔出的纤维表面没有粘附热解炭,表明纤维和热解炭的结合较弱,当受力时,纤维和基体热解炭发生脱粘。造成碳纤维和热解炭界面脱粘的原因是经 2500°C 高温热处理后,改变了纤维的微观结构和力学性能,纤维内的微晶尺寸大幅增加,表面微晶与纤维轴向的定向性更好,纤维内部孔隙含量增加,且孔隙的尺寸增加,使碳纤维高温热处理后模量比未处理时高,而强度却降低了30%左右^[4]。同时,由于纤维表面微晶的长大,碳纤维表面的活性位和活性基团,如 $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 等,急剧减少^[11],导致热解炭在纤维表面初始沉积时是以物理吸附热解为主;而未处理纤维的表面存在大量的活性位和活性基团,有利于通过化学吸附热解沉积热解炭,因此,试样A内部纤维和基体热解炭的界面结合强度明显高于试样B。由于试样B内部纤维和基体的结合强度低,在受到外力时,基体和纤维发生脱粘,基体不能将受到的力有效的传递给纤维,同时

由于热处理降低了纤维的强度即承载能力, 导致试样 B 的强度较低。另一方面, 当基体内部产生的裂纹扩展到纤维和基体的界面时, 由于界面结合弱, 裂纹将

沿界面平行于纤维轴向发生偏转, 裂纹尖端应力得到松弛, 避免纤维直接断裂, 使得试样 B 具有明显的假塑性断裂特征。

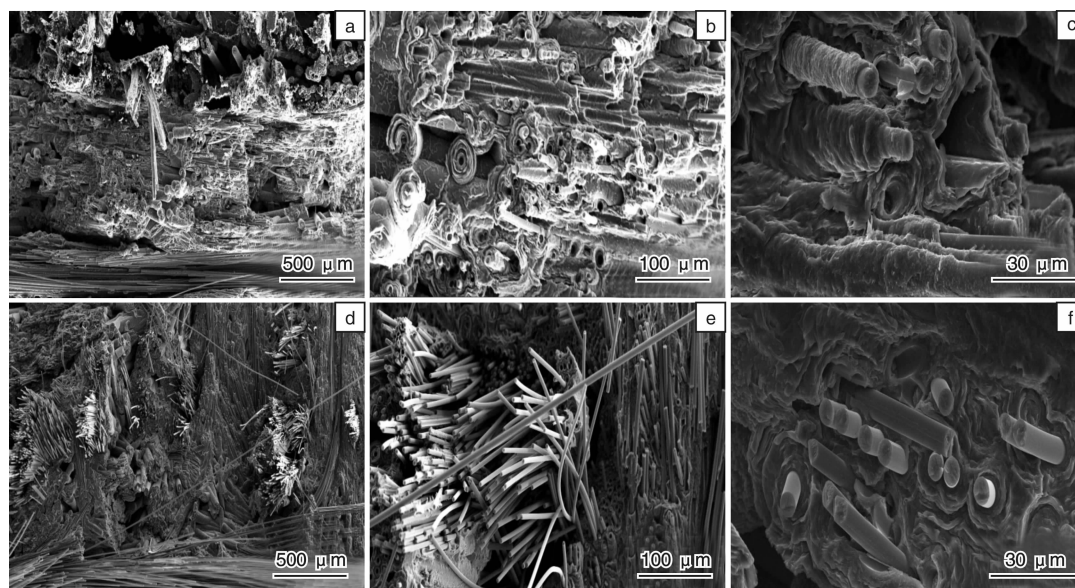


图4 C/C 复合材料断口的 SEM 照片: (a~c) 试样 A, (d~f) 试样 B

Fig. 4 SEM images of fracture surface of the C/C composites: (a~c) sample A and (d~f) sample B

4 结 论

(1) 2 500 °C 高温热处理后, 碳纤维外形未发生明显改变, 仅在纤维表面出现很多沿纤维轴向的很浅的长的沟槽, 并且在局部区域有小的凸起, 对所沉积的热解炭基体组织没有明显影响。

(2) 热处理碳纤维增强 C/C 复合材料的弯曲强度和模量较未处理纤维增强 C/C 复合材料均有大幅降低, 但断裂方式呈现出典型的假塑性特征。

(3) 热处理降低了纤维表面活性基团数量, 弱化了纤维和基体热解炭的界面结合, 使纤维不能有效承受载荷, 但另一方面, 也使裂纹在扩展到纤维-基体界面时发生沿纤维轴向的偏转, 避免了纤维过早断裂, 最终造成 C/C 复合材料强度和模量大幅降低而断裂方式表现为假塑性。

参考文献 References

- [1] Guellali M, Oberacker R, Hoffmann M J. Influence of the Matrix Microstructure on the Mechanical Properties of CVI-Infiltrated Carbon Fiber Felts [J]. *Carbon*, 2005, 43(9): 1 954 - 1 960.
- [2] He Y G, Li K Z, Li H J, et al. Effect of Interface Structures on the Fracture Behavior of Two-Dimensional Carbon/Carbon Composites by Isothermal Chemical Vapor Infiltration [J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(6): 1 432 - 1 437.
- [3] Zhou G, Liu Y, He L, et al. Microstructure Difference between Core and Skin of T700 Carbon Fibers in Heat-Treated Carbon/Car-

bon Composites [J]. *Carbon*, 2011, 49(9): 2 883 - 2 892.

- [4] Wang Haojing (王浩静), Wang Hongfei (王红飞), Li Dongfeng (李东风), et al. 石墨化温度对碳纤维微观结构及其力学性能的影响 [J]. *New Carbon Materials* (新型炭材料), 2005, 20(2): 157 - 163.
- [5] Feng Yangyang (冯阳阳), Cui Hong (崔红), Li Ruizhen (李瑞珍). 高温处理对 T300 级碳纤维结构及性能的影响 [J]. *Journal of Solid Rocket Technology* (固体火箭技术), 2011, 34(3): 384 - 388.
- [6] Guellali M, Oberacker R, Hoffmann M. Influence of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of CVI-CFC Composites with Medium and Highly Textured Pyrocarbon Matrices [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(5): 1 115 - 1 121.
- [7] Li Dongfeng (李东风), Wang Haojing (王浩静), He Fu (贺福), et al. T300 和 T700 碳纤维的结构与性能 [J]. *New Carbon Materials* (新型炭材料), 2007, 22(1): 59 - 64.
- [8] Feng Zhihai (冯志海), Li Tongqi (李同起), Yang Yunhua (杨云华), et al. 碳纤维在高温下的结构、性能演变研究 [J]. *Materials China* (中国材料进展), 2012, 31(8): 7 - 14.
- [9] Reznik B, Hüttinger K J. On the Terminology for Pyrolytic Carbon [J]. *Carbon*, 2002, 40(4): 621 - 624.
- [10] Hou X H, Li H J, Zhang S Y, et al. Interface-Like Fracture Mechanism in Pyrolytic Carbon Matrix-Based Carbon-Carbon Composites [J]. *Materials Letters*, 2001, 48(2): 117 - 120.
- [11] Wang S, Chen Z H, Ma W J, et al. Influence of Heat Treatment on Physical-Chemical Properties of PAN-Based Carbon Fiber [J]. *Ceramics International*, 2006, 32(3): 291 - 295.