

热处理对3D C/C复合材料断裂行为的影响

张明瑜¹, 李建立¹, 苏哲安¹, 陈建勋¹, 黄东¹, 殷腾²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083;
2. 中南大学 机电工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用3D碳纤维预制体, 以丙烯作为碳源, 氮气作为载气, 利用自制的快速CVI炉制备了C/C复合材料。详细分析了不同CVI工艺下, 热处理对C/C复合材料断裂强度、断裂方式以及材料均匀性的影响。力学性能测试结果表明, 材料的弯曲断裂特征与制备过程中受到的高温热处理次数有关。与1次连续CVI工艺相比, 多阶段连续CVI工艺下, C/C复合材料经过2次“CVI-热处理”循环工艺后, 其密度达1.8 g/cm³, 抗弯强度达196.69 MPa, 断裂方式为假塑性断裂, 材料在Weibull概率分布下强度分散性较小。

关键词: 炭/炭复合材料; 热处理; 断裂; Weibull分布

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)01-0001-05

Effect of Heat-Treatment on Fracture Characteristics of 3D C/C Composites

Zhang Mingyu¹, Li Jianli¹, Su Zhean¹, Chen Jianxun¹, Huang Dong¹, Yin Teng²

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Using 3D carbon fibre preform, with C₃H₆ as the carbon source and N₂ as the carrier gas, C/C composites are fabricated by the fast CVI process. The effects of heat-treatment on flexural strength, fracture ways and the uniformity of C/C composites are analyzed under different CVI processes. The experimental results indicate that the fracture characteristics of composites are closely related to the times of heat-treatment during CVI process. Compared with a continuous CVI, C/C composites show a pseudo-plastic fracture with the density 1.8 g/cm³ and flexural strength 196.69 MPa after two "CVI-heat treatment" circulation under multi-stage CVI process, and the uniformity of materials is well by Weibull distribution.

Keywords: C/C composites; heat-treatment; fracture; Weibull distribution

0 引言

碳纤维增强炭/炭(C/C)复合材料综合了纤维增强复合材料优良的力学性能和炭质材料的高温性能, 因而被广泛应用于航空航天领域。根据复合材料的基体前驱体的不同, 可将C/C复合材料分为热解炭基、树脂炭基以及沥青炭基3类, 其中热解炭和纤维的结合强度以及综合力学性能均明显高于树脂炭和沥青炭^[1-2]。

由于C/C复合材料多用于国防军工领域, 因此关于高性能热解炭基C/C复合材料力学性能的研究较少。已有研究表明^[3-6], 对于脆性纤维增强塑性基体或塑性纤维增强脆性基体复合材料, 其强度服从2参数Weibull分布。获取不同工艺下制备的C/C复合材料力学性能的可靠数据和材料断裂演变过程, 是材料制造者和设计者共同关心的问题^[7-8]。为提高对高密度预制

收稿日期: 2010-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50802115), 国家973计划基金资助项目(2011CB605801)

作者简介: 张明瑜(1974-), 男, 辽宁沈阳人, 中南大学助理研究员, 主要从事C/C复合材料工艺研究,

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

体制备炭/炭复合材料的认识, 本文将研究不同工艺下热处理对3D C/C复合材料断裂性能的影响, 从而进一步优化快速化学气相浸渗(chemical vapor infiltration, 简称CVI)工艺。

1 实验部分

1) 实验设备

本实验的主要设备有: 电子万能试验机, CSS-44100型, 长春试验机研究所生产; 自制快速CVI炉, 设备简图如图1所示。

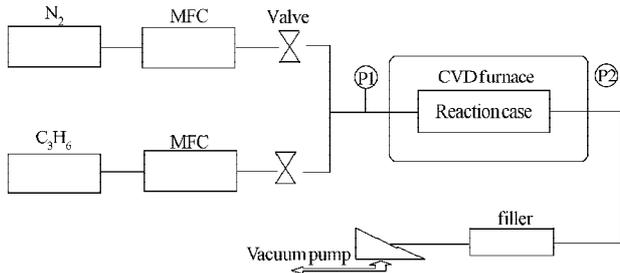


图1 CVI设备简图

Fig.1 Scheme of CVI system

2) 沉积工艺

采用氮气稀释丙烯 C_3H_6 , 沉积温度为 $900\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$, 丙烯流速为 $1.3\sim 5\text{ L/min}$, 氮气流速为 $1\sim 6\text{ L/min}$ 。1次连续工艺则是在相同条件下连续沉积, 中间只进行机械加工, 最终进行1次热处理。多阶段连续工艺中, 样品每沉积 $50\sim 80\text{ h}$, 进行1次机械加工和 $2000\sim 2300\text{ }^\circ\text{C}$ 石墨化处理。

3) 结构分析

采用电子万能试验机测试材料的抗弯强度和弯曲模量。其中, 材料抗弯强度的测量参照QJ2099—99标准及GB14452—1999标准进行, 并采用三点弯曲法。为减小Weibull分布模型的形状参数的分散性, 降低其相对误差, 实验过程中对每个样品取有效试样20个^[9], 加工尺寸均为 $55\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 。材料弯曲模量的测量参照GB/T1042—1979进行, 且测试时的加载速率为 1.0 mm/min 。

采用称重并测量体积法测算样品的密度。

2 结果与讨论

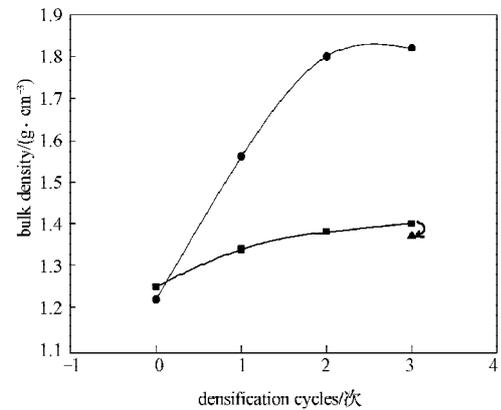
表1为不同预制体经1次连续CVI工艺前后的密度。表1表明, 不同密度预制体经过50 h CVI工艺后, 所制备的C/C复合材料的密度随着预制体初始密度的升高而逐渐下降。本实验结果表明, 相对于低密度预制体, 通过1次CVI工艺实现高密度预制体增密是比较困难的。

表1 不同预制体1次连续CVI前后密度

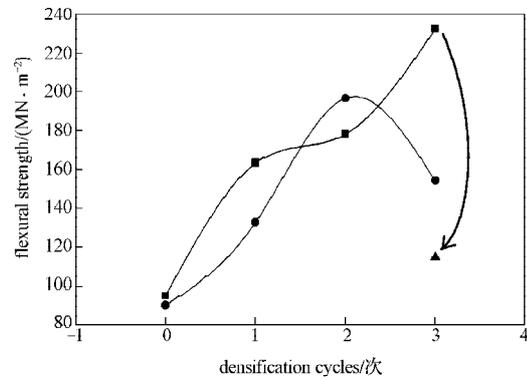
Table 1 The density of different layers with one-step CVI process

编号	初始密度 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	纤维初始 体积分数 /%	1次连续 CVI 最终 密度 /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	编织结构
1	0.38	21.6	1.52	三维正交
2	0.78	44.3	1.25	三维正交
3	0.85	48.3	1.23	三维正交
4	0.94	53.4	1.20	三维正交

图2显示了选用初始密度为 0.94 g/cm^3 的预制体, 采用多阶段连续CVI工艺制备C/C复合材料的密度和强度变化情况。



a) 密度



b) 强度

图2 不同致密化循环工艺对C/C复合材料的密度和强度影响

Fig. 2 Influence of different densification cycle on bulk density and flexural strength of C/C composites

由图2可以看出, C/C复合材料经过2次“CVI-热处理”循环工艺后, 其密度达到 1.8 g/cm^3 , 抗弯强度达到 196.69 MPa 。但是当“CVI-热处理”循环工艺的循环次数超过2次时, 材料密度的增加量不明显, 而抗弯强度反而开始下降。但对于1次连续CVI工艺制备的C/C复合材料, 其密度达到 1.4 g/cm^3 后即不再升高, 而经过1次热处理后, 其抗弯强度则由 232.43 MPa 降低

到114.93 MPa。

图3为C/C复合材料经过不同次数“CVI-热处理”循环工艺时材料强度的Weibull概率分布。Weibull模数 m 是表征材料均匀性的常数, m 越大, 表示材料越均匀, 材料的强度分散性越小。

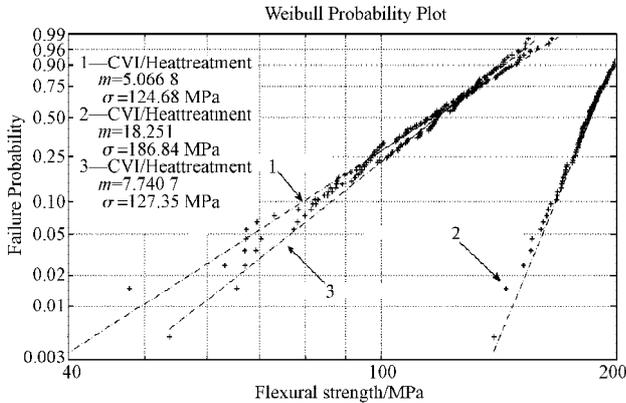


图3 不同次数CVI-热处理循环工艺下材料强度的Weibull概率分布

Fig. 3 Weibull probability distribution for the material strength at different 'CVI-heat treatment' circulation processes

由图3可看出, 1次连续CVI工艺只经历1次最终热处理, C/C材料的密度分布不均匀, 预制体由表及里形成密度梯度; 而3次热处理会使纤维受损量大, 材料内部缺陷增多, 从而导致Weibull模数 m 值下降。

在C/C复合材料中任取一微元, 其微元强度 ε 服从2参数Weibull分布方程 $w(a, m)^{[10-13]}$, 即

$$\phi(\varepsilon) = \frac{m}{a} \left[\frac{\varepsilon}{a} \right]^{m-1} \exp \left\{ - \left[\frac{\varepsilon}{a} \right]^m \right\}, \quad (1)$$

式中: a 为尺度参数; m 为Weibull模数, 是反映缺陷在材料中分布状况的参数。

损伤变量 D 是表征材料损伤程度的量度, 而且损伤强度与各微元所包含的缺陷多少有关, 这些缺陷直接影响着微元的强度 ε 。损伤变量 D 与微元强度 ε 所服从的统计规律有如下关系^[3]:

$$D = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{\varepsilon}{a} \right]^m \right\}. \quad (2)$$

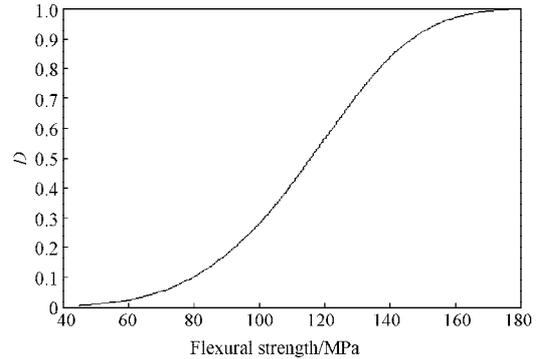
将实验所得参量代入方程(2), 可得到不同工艺下制备C/C复合材料的损伤演化方程为:

$$D = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{\varepsilon}{124.68} \right]^{5.0668} \right\}, \quad (3)$$

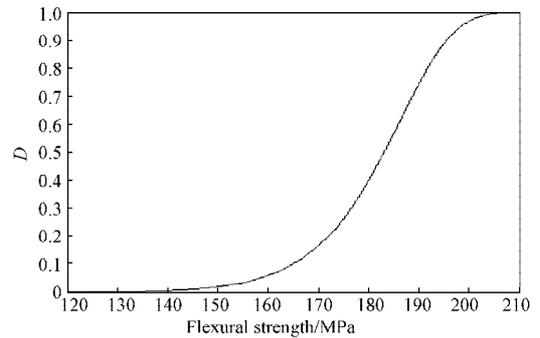
$$D = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{\varepsilon}{186.84} \right]^{18.2510} \right\}. \quad (4)$$

图4所示分别为1次连续CVI工艺和多阶段连续CVI

工艺制备C/C复合材料的断裂演化过程。



a) 1次连续CVI



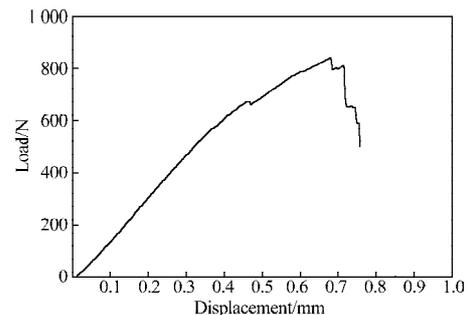
b) 多阶段连续CVI

图4 不同工艺制备C/C复合材料断裂损伤演化图

Fig. 4 Fracture evolution chart of C/C composites at different preparation processes

由图4可知, 1次连续CVI工艺下制备的C/C材料的损伤从40 MPa就开始了, 而多阶段连续CVI工艺制备的C/C复合材料的损伤在130 MPa才开始, 这表明多阶段连续CVI工艺制备C/C复合材料的密度和均匀性明显好于1次连续CVI工艺制备的C/C复合材料的密度和均匀性。

C/C复合材料经历“CVI-热处理-CVI”循环工艺时, 一方面, 热处理过程会导致材料的抗弯强度下降; 但是另一方面, 密度上升又会提高材料的抗弯强度。图5为C/C复合材料在制备过程中不同阶段下的断裂特征曲线 ($N=0, 1, 2, 3$ 表示所制得的C/C复合材料经过“CVI-热处理-CVI”循环工艺的次数)。



a) $N=0$

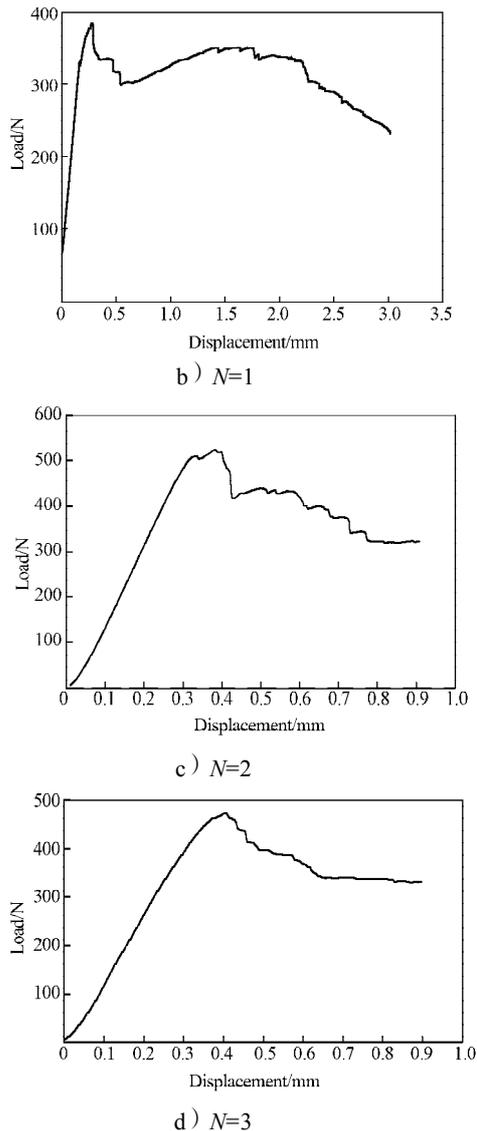


图5 不同热处理次数下材料的弯曲断裂特征

Fig. 5 The fracture of C/C during different heat treatments

从图5中可以看出, C/C复合材料未经热处理(即 $N=0$)时,基体/界面的结合强度大,存在较大的内应力,曲线呈现出明显的脆断特征。经历1次“CVI-热处理-CVI”循环工艺时,材料在失效后仍能保持较高的承载能力,呈现出假塑性断裂特征,且有明显的2次承载面。这可解释为:第一次热处理对材料有明显的开孔作用,因此有利于后续CVI在空隙内填充大量的热解炭,且连接为整体,当材料受到外加应力作用时,热解炭先发生脆断。碳纤维和热解炭在热处理过程中,由于二者热膨胀系数失配^[14-15],纤维/基体界面结合强度弱化,继热解炭脆断后,材料呈“假塑性”断裂。而且此时只经历1次热处理,碳纤维在热处理过程中损伤较小,因此能保持较好的纤维韧性,弯曲位移量大。经历2次“CVI-热处理-CVI”循环工艺后,材料的密度上升,其对材料抗弯强度的作用仍占主导

地位,因而C/C复合材料内部分区断裂,载荷-位移曲线呈台阶状。经3次“CVI-热处理-CVI”循环工艺后,C/C复合材料密度上升对抗弯强度的作用低于热处理对抗弯强度的弱化,因而材料的抗弯强度降低,且载荷-位移曲线趋于平滑,这主要是由于热处理次数增多会导致纤维/基体界面结合强度大幅度下降,预制体层间作用力减弱,材料在弯曲应力作用下很快发生分层破坏。

3 结论

1) C/C复合材料经过2次“CVI-热处理”循环工艺后,密度达 1.8 g/cm^3 ,抗弯强度达 196.69 MPa 。当“CVI-热处理”循环工艺次数超过2次时,复合材料密度的增量不明显,而其抗弯强度开始下降。而经1次CVI工艺制备的C/C复合材料,其密度达 1.4 g/cm^3 时即不再升高,而其抗弯强度经1次热处理则由 232.43 MPa 降低到 114.93 MPa 。

2) 从材料经过不同次数“CVI-热处理”循环工艺下材料强度的Weibull概率分布来看,当循环工艺次数低于2次或者超过2次时,Weibull模数 m 值下降,材料均匀性降低。因此,“CVI-热处理-CVI”致密化工艺循环次数以2次为宜。

3) 热处理工艺对高密度三维正交预制体制备的热解炭基C/C复合材料断裂行为影响较大,其断裂强度随热处理次数变化。当复合材料进行2次“CVI-热处理-CVI”致密化循环工艺时,材料的断裂呈明显假塑性断裂特征,载荷-位移曲线呈台阶式;当热处理次数超过2次时,载荷-位移曲线由台阶式趋于平滑,这表明复合材料在弯曲破坏下过早发生分层断裂,抗弯强度降低。

参考文献:

- [1] Schmidt D T. Carbon/Carbon Composites[J]. SAMPE Journal, 1972, 8(3): 9.
- [2] Ko Tse-Hao, Kuo Wen-Shyong. Effect of Carbon Fabric Type on the Mechanical Performance of 2D Carbon/Carbon Composites[J]. Polymer Composites, 1998, 19(5): 618-625.
- [3] Mahesh S, Phoenix S L, Beverlein I J. Strength Distributions and Size Effects for 2D and 3D Composites with Weibull Fibers in An Elastic Matrix[J]. International Journal of Fracture, 2002, 115: 41-85.
- [4] Cattell M K, Kibble K A. Determination of the Relationship between Strength and Test Method for Glass Fiber Epoxy Composite Coupons Using Weibull Analysis[J]. Material

- Design, 2001, 22(4): 245-250.
- [5] Singh S P, Kaushik S K. Fatigue Strength of Steel Fiber Reinforced Concrete in Flexure[J]. Cement Concrete Comp., 2003, 25: 779-786.
- [6] Araki H, Yang W, Suzuki H, et al. Fabrication and Flexural Properties of Tyranno-SA/SiC Composites with Carbon Interlayers by CVI[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329/330/331/332/333(1): 567-571.
- [7] 于守泉,张伟刚. 热处理温度对热解炭及炭/炭复合材料力学性能的影响[J]. 无机材料学报, 2010, 25(3): 315-320.
- Yu Shouquan, Zhang Weigang. Effect of Heat-Treatment Temperature on Mechanical Properties of Pyrocarbon and Carbon/Carbon Composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(3): 315-320.
- [8] 张晓明,李克智,李贺军,等. 预制体添加BN对炭/炭复合材料性能的影响[J]. 机械科学与技术, 2010, 29(1): 36-39.
- Zhang Xiaoming, Li Kezhi, Li Hejun, et al. Influence of BN on the Properties of the Carbon/Carbon Composites[J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2010, 29(1): 36-39.
- [9] Xu Yongdong, Cheng Laifei, Yan Dantao, et al. Optimization of Sample Number for Weibull Function of Brittle Materials Strength[J]. Ceramics International, 2001, 27(2): 391-399.
- [10] 龙源, 万文乾, 纪冲, 等. 基于WEIBULL概率分布的钢纤维混凝土材料损伤演化分析[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(6): 830-834.
- Long Yuan, Wan Wenqian, Ji Chong, et al. Study on Damage Evolvement of Steel Fiber Concrete Material by WEIBULL Probability Distribution[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2007, 25(6): 830-834.
- [11] 李辉, 张立同, 曾庆丰, 等. 2D C/SiC复合材料的可靠性评价[J]. 复合材料学报, 2007, 24(4): 95-100.
- Li Hui, Zhang Litong, Zeng Qingfeng, et al. Reliability Analysis of 2D C/SiC Composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(4): 95-100.
- [12] 孟兆强, 郭中一, 龚江宏. 石英陶瓷弯曲强度的Weibull统计分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(2): 1178-1180.
- Meng Zhaoqiang, Guo Zhongyi, Gong Jianghong. Weibull Statistical Analysis of Bending Strength of Quartz Ceramic [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(2): 1178-1180.
- [13] 吴守军. 3D SiC/SiC复合材料热化学环境行为[D]. 西北工业大学, 2006: 38-42.
- Wu Shoujun. Thermochemical Environmental Behaviors of 3D SiC/SiC Composite[D]. Northwestern Polytechnical University, 2006: 38-42.
- [14] Fitzer E, Manocha L M. Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites[M]. [S.L.]: Springer, 1998: 190-220.
- [15] 孙丽莉, 贾玉玺, 孙胜, 等. 界面强度对纤维复合材料破坏及力学性能的影响[J]. 山东大学学报 工学版, 2009, 39(2): 101-103.
- Sun Lili, Jia Yuxi, Sun Sheng, et al. Influence of Interfacial Strength on Fracture Process and Mechanical Properties of Fiber Composites[J]. Journal of Shandong University: Engineering Science, 2009, 39(2): 101-103.

(责任编辑: 廖友媛)