

难熔化合物掺杂 C/C复合材料的 裂纹扩展及断裂模式分析

李秀涛 许正辉 王俊山 赵高文 杨晓光

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

摘 要 利用场发射扫描电镜对难熔化合物掺杂 C/C复合材料进行了原位三点弯曲测试,在线观测了裂纹的扩展模式和缺陷的演化规律,并结合 OM、SEM和 TEM所表征的微观结构,揭示了材料的断裂机理。结果表明:难熔化合物掺杂 C/C复合材料的断裂以“弱界面断裂”为主,裂纹优先在基体碳、碳布层间及纤维束搭接处等薄弱环节中产生,成为材料的初始破坏面,随着载荷的增加,裂纹沿着薄弱界面进行扩展,形成贯穿性的大裂纹,并导致材料最终失效。

关键词 C/C复合材料,微观结构,断裂机理

Crack Propagation and Fracture Modes Analysis of Refractory Compound Doped C/C Composites

Li Xiutao Xu Zhenghui Wang Junshan Zhao Gaowen Yang Xiaoguang

(National Key Defense Laboratory of Advanced Functional Composite Materials Aerospace Research

Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In this paper, the evolution of interior defects and crack extension of refractory compound carbon/carbon composites are investigated by in situ SEM flexural testing. The fracture modes are also discussed according to OM, SEM and TEM analysis. Results show that the fracture of refractory compound carbon/carbon composites is weak-interface fracture. Cracks take place preferentially at the interface between carbon cloths or between long bundled fibers and web shot-cut fibers, which turn into the initial fracture face. With increasing the loading, cracks propagate along the weak interface. Finally the cracks propagation through all the composites and these materials rupture.

Key words C/C composites, Microstructure, Fracture mechanism

1 前言

C/C复合材料具有高的化学潜热,高温下保持高强度和化学稳定性抗烧蚀及粒子侵蚀性能优良,抗热震性能好等优点,是一类优异的高温复合材料,广泛应用于航空、航天等领域^[1-3]。但是,随着宇航技术的飞速发展,对C/C复合材料抗氧化、烧蚀性能要求越来越苛刻,因此,需要进一步降低C/C复合材料在超高温下的烧蚀率。难熔化合物如ZrC、TaC、HfC等具有高熔点(超过3000)和良好的抗热震性能,而且其氧化物也具有足够高的熔点和相对低的蒸气压^[4]。利用难熔化合物来提高C/C复合材料抗烧蚀性能可能是一种有效的方法,引起了国内外科研人员

重视。文献[5]报道,掺杂难熔化合物可以使C/C复合材料的使用温度提高到4000K。法、俄等^[6]研究将TaC、HfC、ZrC等难熔化合物渗透到C/C复合材料中制备抗冲击、耐烧蚀C/C复合材料,经2760流动空气氧化10min,保持完好无损;经燃气温度3800、压力8.0MPa,工作时间为60s的固体火箭发动机地面点火试验考核,比纯C/C复合材料的烧蚀率可成倍降低。美国^[7]有C-TaC复合基体烧蚀机理方面的报道,充分肯定了TaC对改善碳基体抗烧蚀性能的作用。另外,国内^[8-9]通过在C/C复合材料中添加ZrO₂和Ta₂O₅,制备多元基体C/C复合材料,经电弧风洞试验可使烧蚀速率降低25%~30%。可见,

收稿日期:2007-09-30

作者简介:李秀涛,1977年出生,博士,主要从事C/C复合材料的研究

通过引入难熔化合物来提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能是极具希望的研究方向,但目前对此类材料体系相关系统的研究很少。

本文通过三种工艺在碳基体中引入难熔化合物,制备了难熔化合物掺杂 C/C 复合材料,利用场发射扫描电镜进行三点弯曲测试,在线观测了裂纹的扩展模式和缺陷的演化规律,并结合 OM、SEM 和 TEM 所表征的微观结构,揭示了复合材料的断裂机理。

2 实验

2.1 材料制备

以化学络合法或者液相为载体,采用三种工艺 R、S、P 在 C/C 复合工艺过程中引入难熔化合物组元,控制组元含量及其在 C/C 复合材料中的分散状态,最终制备出难熔化合物掺杂 C/C 复合材料,材料密度 2.0 g/cm^3 以上,开孔气孔率小于 4%。对比试验所用的纯 C/C 复合材料结构与难熔化合物掺杂 C/C 复合材料结构参数相同,密度 2.03 g/cm^3 ,开孔气孔率 3.13%。

2.2 材料测试及表征

采用 OLYMPUS BX50 光学显微镜 (OM) 对难熔化合物掺杂 C/C 复合材料进行宏观形貌分析。

利用 Philips XL30 场发射扫描电镜 (附带拉伸载台) 进行三点弯曲实验,并同时进行微观结构的形貌分析。

采用超薄切片法制备透射电镜试样,并利用日本日立公司产 H700H 透射电镜观察微观结构,加速电压为 200 kV。

3 结果与讨论

3.1 三点弯曲性能

图 1 显示的是经不同工艺所制备的难熔化合物掺杂 C/C 复合材料的载荷—位移曲线。从中可看出,纯 C/C 及难熔化合物掺杂的 C/C 复合材料在受到外加载荷时,均在较低的载荷下表现出非线性,这表明在材料因施加载荷产生的裂纹扩展以前,已经存在着一些基体中的微裂纹、界面脱粘以及滑移等现象:这些可以从声发射中获得验证^[10]。当载荷达到一定时,载荷突然下降,并在载荷—位移曲线上出现一个极值,这一极值表征了裂纹扩展的结果,当载荷上升到裂纹扩展的临界点时,材料中的裂纹急速扩展,载荷瞬时下降,此处的载荷值即为裂纹扩展的临界载荷。从图 1 可发现,难熔化合物掺杂 C/C 复合材料与纯 C/C 复合材料的断裂行为有所不同,这可能是由于在 C/C 复合材料中引入难熔化合物组元后,改变了材料的微观结构,影响了复合材料的裂纹扩展途径,进而改变了复合材料的断裂模式所造成的。以下对材料不同方向的断裂行为进行研究。

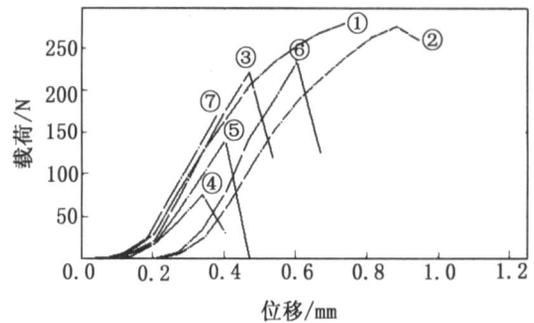


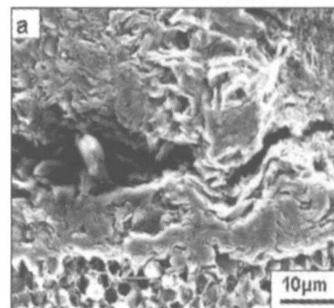
图 1 难熔化合物掺杂 C/C 复合材料的载荷—位移关系曲线

Fig 1 Loading - displacement curves of low ablation C/C composites

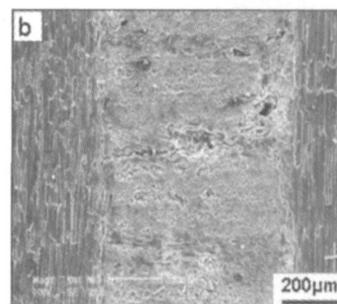
纯 C/C; R - C/C, z; R - C/C, xy; S - C/C, z; S - C/C, xy; P - C/C, z; P - C/C, xy。

3.2 z 向弯曲微观形貌

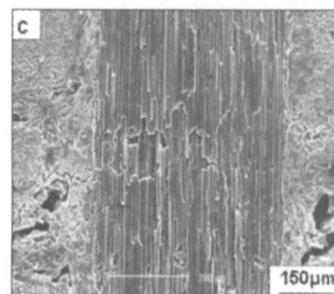
图 1 中第 1、2、3 条曲线代表了纯 C/C 及难熔组元掺杂 C/C 复合材料 z 向的载荷—位移曲线。通过对裂纹扩展在线观测情况来看,各种材料中的裂纹均优先在基体碳、碳布层间或 xy 向纤维束和 z 向纤维间的搭接处等薄弱环节中产生。图 2 为纯 C/C 复合材料 z 向弯曲测试中的微观形貌。



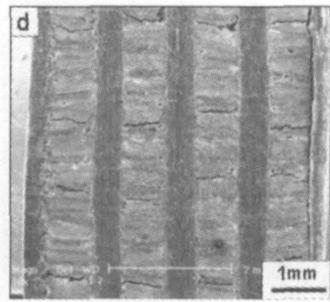
(a) 基体碳内裂纹



(b) 碳布层间裂纹



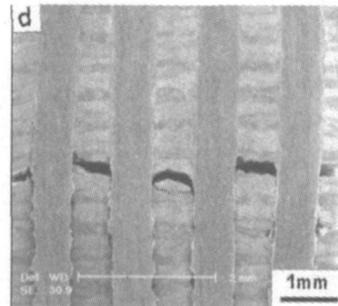
(c) 裂纹扩展至纤维束



(d) 临界载荷时裂纹

图 2 纯 C/C 复合材料 z 向弯曲中的 SEM 形貌

Fig 2 SEM micrograph of C/C composites during z direction flexure testing

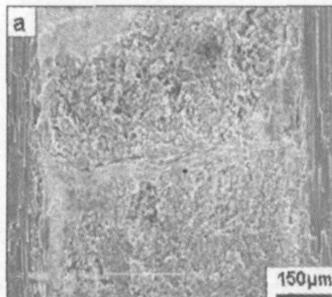


(d) 临界载荷时裂纹

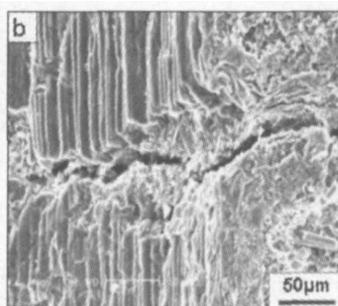
图 3 难熔化合物掺杂 C/C 复合材料 z 向弯曲中的 SEM 形貌

Fig 3 SEM micrograph of low ablation C/C composites during z direction flexure testing

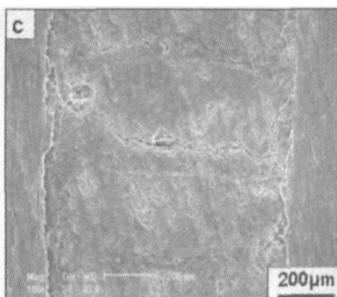
图 3 为难熔化合物掺杂 C/C 复合材料 z 向弯曲中的微观形貌。图 2 (a) 反映了纯 C/C 复合材料基体碳中引发的裂纹, 它是在材料制备过程中, 有机基体分解时发生的热化学收缩引起的, 基体中的微裂纹经过高温碳化、石墨化或加载后, 会扩展、长大, 演化为大的裂纹。同时, 在碳布层之间还存在由于浸渍不密实引起的裂纹, 裂纹的周围还分布着一些孔洞, 如图 2 (b) 和图 3 (a) 所示, 从图中可发现, 在 xy 向碳布层和 z 向纤维束之间的搭接处, 由于线胀系数的差异等原因也产生了明显的裂纹缺陷。除上述裂纹外, 试样在加工的过程中易损伤, 产生人为缺陷, 如图 3 (c) 所示的在加工过程中断裂的半截纤维束和孔洞。



(a) 碳布层间裂纹



(b) 裂纹扩展至纤维束



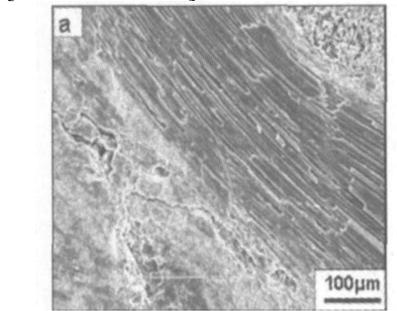
(c) 加工缺陷引发的裂纹

上述缺陷在受到外加载荷时, 即成为薄弱处, 产生应力集中而成为裂纹扩展的引发点。裂纹优先在这些薄弱环节中产生和扩展, 由于基体碳的断裂应变和断裂应力通常低于碳纤维, 当裂纹尖端扩展到基体碳层时, 基体碳优先断裂, 裂纹则继续向前扩展; 当裂纹尖端扩展到纤维束时, 受到纤维束的阻挡, 若纤维束与碳基体结合较弱, 裂纹无法直接切过纤维束, 而是沿着纤维束和基体碳间的弱界面向前扩展, 如图 2 (d) 所示。若碳纤维束和基体界面结合强, 裂纹则不改变扩展方向, 直接穿过界面进攻纤维束, 引发纤维突然脆断, 如图 2 (c) 和图 3 (b) 所示基体内裂纹扩展至 z 向纤维束, 引发纤维断裂。随着载荷的增加, 纤维经历与基体碳脱粘、弯曲、拔出、断裂等过程, 最终材料中出现大量裂纹, 如图 2 (d) 和图 3 (d) 所示, 导致整个材料断裂失去作用。

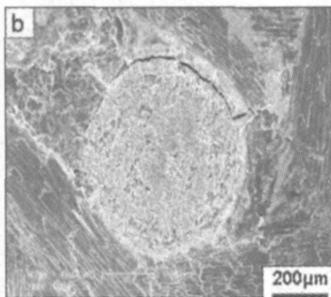
3.3 xy 向弯曲微观形貌

图 1 中第 、 、 条曲线分别代表了难熔化合物掺杂 C/C 复合材料 xy 向弯曲的载荷—位移曲线。xy 向在受到外力的情况下, 其裂纹的扩展情况和 z 向类似, 首先裂纹在纤维束之间的基体、z 向纤维束周围、纤维束与基体之间的界面薄弱处产生。图 4 (a) 显示的是 xy 向碳布层间基体中引发的裂纹, 图 4 (b) 是经 R 工艺所制备难熔化合物掺杂 C/C 复合材料 z 向纤维束周围产生的裂纹, 可明显的看出, 在 z 向纤维束的边缘, 与周围的碳基体间引发了较大的裂纹, 图 4 (c) 则显示的是经 S 工艺所制备难熔化合物掺杂 C/C 复合材料在 z 向纤维束和 xy 向碳布层之间引发的裂纹, 同时, 在经 P 工艺所制备难熔化合物掺杂 C/C 复合材料的 z 向纤维束的周围也产生了明显的裂纹, 如图 4 (e) 所示。可见, 在 xy 向的三点弯曲实验中, z 向纤维束周围的界面, 包括 z 向纤维和 xy 向碳布层间以及 z 向纤维束周围的基体界面, 是最薄弱的环节。当外加应力加载时, 在 z 向纤维束周围的最薄弱处产生裂纹, 随着载荷的增加, 裂纹发展、扩大, 当裂纹扩展到 xy 向碳布层时, 一部分因界面结合较弱, 裂

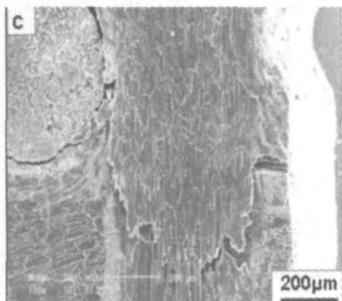
纹沿 xy 向与基体的界面发展,如图 4(a)和 (c)所示,另一部分由于界面结合较强,直接进攻 xy 层纤维束,随着载荷增加,直至纤维束断裂 [图 4(c)和 (d)],最后在材料中形成一条贯穿性的裂纹,从而使材料遭到彻底破坏 [图 4(d)和 (f)]。



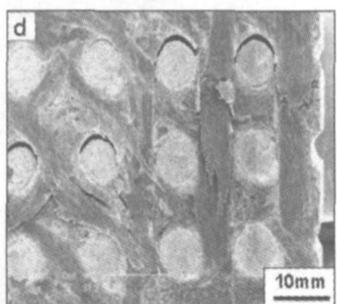
(a) R工艺所制备掺杂 C/C复合材料



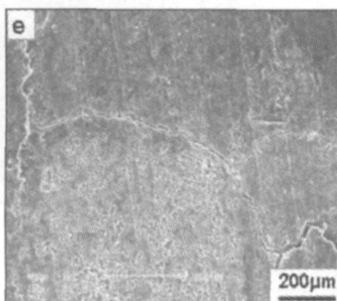
(b) R工艺所制备掺杂 C/C复合材料



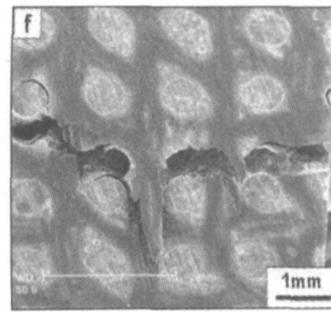
(c) S工艺所制备掺杂 C/C复合材料



(d) S工艺所制备掺杂 C/C复合材料



(e) P工艺所制备掺杂 C/C复合材料



(f) P工艺所制备掺杂 C/C复合材料

图 4 难熔化合物掺杂 C/C复合材料 xy 向弯曲测试中的 SEM 形貌

Fig 4 SEM micrograph of low ablation C/C composites during xy direction flexure testing

从材料产生破坏的最终形貌图 4(d)和 (f)可明显看出,在贯穿性的裂纹中, z 向纤维束周围的缝隙最大、最宽,这也说明了 z 向纤维束是其最薄弱之处,此外,在载荷加载的过程中,最终均出现 xy 向纤维束的拉断,这说明 z 向纤维束周围引发的裂纹扩展到 xy 纤维束,随着载荷的增加直至使纤维束断裂,最终使材料整体遭到破坏。

结合以上分析,可以得出材料 xy 向弯曲时的破坏规律:在载荷作用下,材料内部的微裂纹和微孔洞会扩展,导致材料的性能降低。尤其是穿刺纤维束/基体界面和层叠碳布之间,裂纹的扩展最为迅速,成为材料的初始破坏面。随着载荷的增加,沿着穿刺纤维在其薄弱截面上裂纹进行扩展,直至形成贯穿性的大裂纹,材料最终失效。

3.4 难熔化合物掺杂 C/C复合材料断裂模式分析

从图 1 看出,纯 C/C复合材料在载荷的范围内呈现“假塑性”断裂,而难熔化合物掺杂 C/C复合材料在最大载荷处呈现突然“脆性”断裂。在图 2(d)中可以看出纯 C/C复合材料在最大载荷时出现大量且均匀的微观裂纹,而在引入难熔金属化合物后,如图 3(d)和图 4(f)所示,在复合材料中出现一条贯穿性的裂纹,从而使材料彻底失去作用。可见,难熔金属化合物对 C/C复合材料的断裂行为影响显著。在此利用 OM、SEM、TEM 等手段对复合材料断口进行微观结构表征,并结合难熔金属化合物本身的物理、化学性质,来分析难熔化合物掺杂 C/C复合材料断裂模式及其成因。

本文采用先驱体改性的方式将难熔金属组元 MO 引入到 C/C复合材料中,在制备中经多次反复的高温处理。在此过程中,当热处理温度高于 1 300 时,以 MO 形式掺杂的组分被还原,还原反应为:



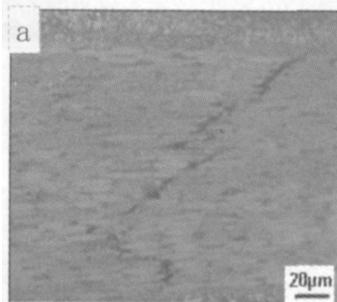
由于存在于大量的碳基体中,单质 M 可进一步

发生反应为：

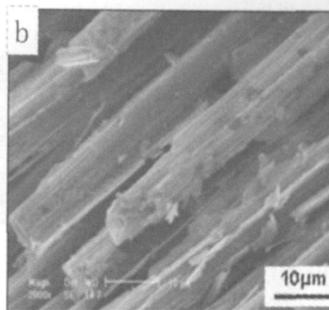


从上面反应历程可看出,MO在被引入到 C/C复合基体后,高温下首先与碳发生还原反应,生成单质态的 M,随后单质态的 M 又与碳反应生成 MC。在这两个反应中均有碳参与反应,同时伴有气体的释放。在此参与反应的碳包括基体碳(沥青碳、树脂碳等)和碳纤维。消耗基体碳,释放出 CO 气体,在材料中产生孔隙,对此可通过进一步反复浸渍来加以弥补,促使材料致密度的提高,而对材料力学性能影响较小。而对于难熔化合物与碳纤维上的碳反应,则会导致复合材料中碳纤维上出现缺陷,乃至断裂,会极大的影响材料的力学性能。

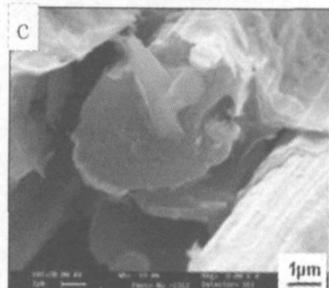
图 5 为难熔化合物掺杂 C/C 复合材料断口的 SEM、OM、TEM 微观形貌。在 C/C 复合材料中引入难熔金属化合物后,其与碳纤维可能发生如公式(1)和(2)的化学反应,从而在碳纤维上造成缺陷或直接导致纤维的断裂,图 5(a)反映的是难熔化合物掺杂 C/C 复合材料宏观的形貌(OM 照片),这是在复合材料中难熔组元含量较多的区域,难熔化合物与碳纤维反应较剧烈,导致出现多束碳纤维断裂,在复合材料中形成宏观裂纹,而这种宏观裂纹在受到外加载荷时,极易发展、生长成为材料中最薄弱之处,导致材料的最终断裂失效,这也许是难熔化合物掺杂 C/C 复合材料呈现“脆性断裂”的主要原因。同时,从材料的扫描电镜中[图 5(b)和(c)],可清晰的发现在碳纤维表面存在若干小孔洞,这是难熔金属化合物与碳纤维反应所造成的缺陷。不仅如此,难熔金属化合物的引入也影响了碳纤维的微晶结构[图 5(d)],在结构规整的碳纤维微晶之间,出现结构比较紊乱微晶,这可能是难熔组元对碳的催化石墨化效应所致,从而改变了碳纤维微晶排列,出现微晶缺陷,其具体原因还需要深入的研究。这种结构的改变可能使纤维在受外力时易产生应力集中而断裂,在一定程度上降低了纤维的增强作用。



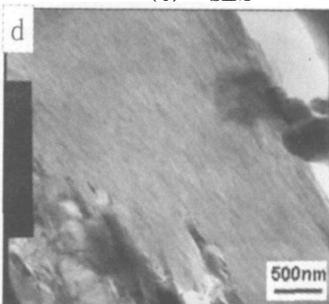
(a) OM



(b) SEM



(c) SEM



(d) TEM

图 5 难熔化合物掺杂 C/C 复合材料微观形貌

Fig 5 Micrograph of low ablation C/C composites

另一方面,线胀系数不匹配也是影响难熔化合物掺杂 C/C 复合材料断裂行为的重要因素。在本文中采用的难熔金属化合物线胀系数较高,相比碳纤维和碳基体而言,呈现数量级差距。在材料制备过程中,难熔化合物与碳纤维、基体碳一起经过反复浸渍、碳化、石墨化处理。在升温过程中,难熔金属化合物弥散在基体碳中,其所构成的整体受热膨胀的程度比碳纤维大,会对碳纤维产生较大的应力;而在降温过程中,材料中不同组分的受力情况与此相反,这种难熔组分与碳纤维线胀系数差异较大现象的存在,会导致材料整体内应力增大,在受到外力时在其薄弱处易发生破坏,增加材料的脆性。此外,加入的难熔金属化合物对碳具有较强的石墨化催化作用,从而使所制备的材料的微晶尺寸变大,出现大的石墨片层颗粒,加深复合材料的脆性。在上述各方面共同作用下,致使难熔化合物掺杂 C/C 复合材料在受到最大载荷时的断裂行为与纯 C/C 有所不同,易发生突然的“脆性”破坏。

4 结论

本文利用场发射扫描电镜对难熔化合物掺杂 C/C 复合材料进行三点弯曲实验,实时观测了材料在受到载荷时裂纹的扩展模式和演化规律。结果表明:难熔化合物掺杂 C/C 复合材料的断裂以“弱界面断裂”为主,裂纹优先在基体碳、碳布层间或长纤维束和短纤维间的弱界面等薄弱环节处产生,成为材料的初始破坏面,随着载荷的增加,裂纹沿着薄弱界面进行扩展,形成贯穿性的大裂纹,导致材料最终失效。难熔化合物掺杂 C/C 复合材料在最大载荷处呈现“脆性”断裂模式,产生这种现象主要是由于难熔化合物与碳纤维反应、线胀系数不匹配以及难熔金属化合物对碳的催化石墨化效应所造成的。

参考文献

- 1 杨爱玉,王者辉. NovolteX 碳-碳复合材料—固体火箭发动机喷管材料的最佳选择. 宇航材料工艺, 1996; 26(2): 49~56
- 2 苏君明. 整体毡喉衬的研制和应用. 新型碳材料,

1997; 12(4): 46~49

- 3 丘哲明. 固体火箭发动机材料与工艺,北京:宇航出版社, 1995: 10~30, 335~336
- 4 Wang C R, Yang J M, Hoffman W. thermal stability of refractory carbide/boride composites Mater Chem Phys, 2002; 74(3): 272~281
- 5 Choury J J. Carbon-Carbon materials for nozzles of solid propellant rocket motors, AIAA, 1976: 76~609
- 6 Leeds, D H, Welsh, W E. Air plasma arc materials testing for re-entry, AD - 601808, 1964
- 7 Laub B. Thermochemical ablation of tantalum carbide loaded carbon-carbon, AIAA, 1980: 80~1476
- 8 崔红,苏君明,李瑞珍等. 添加难熔金属碳化物提高碳-碳复合材料抗烧蚀性能的研究. 西北工业大学学报, 2000; 18(4): 669~673
- 9 崔红,苏君明,李瑞珍等. 多元基体抗烧蚀碳-碳复合材料的微观结构分析. 固体火箭技术, 2001; 3: 63~67
- 10 Robinson C, Francis P H. ASTM STP 723, 1981: 85

(编辑 任涛)