

# 高温处理对中密度针刺 C/C 复合材料性能的影响

白 侠 韩 媚 嵇阿琳 王富强 程 文 党玉璞

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

**文 摘** 针对 C/C 复合材料脆性问题,对密度为  $1.60 \text{ g/cm}^3$  的碳布叠层针刺 C/C 复合材料进行了  $1800$ 、 $2000$ 、 $2200$  和  $2500^\circ\text{C}$  的高温处理,研究了不同热处理温度对 C/C 复合材料微晶结构、力学和抗热震等性能的影响。结果表明,高温处理使针刺 C/C 复合材料的层间剪切和面内拉伸强度出现不同程度的降低,但材料的断裂伸长率和抗热震性能得到大幅度提高。其中, $1800^\circ\text{C}$  高温处理后的 C/C 复合材料具有优异的力学和抗热震性能。

**关键词** 针刺 C/C 复合材料,高温处理,层间性能,拉伸性能,抗热震性能

## Effect of Heat Treatment on Performance of Needling C/C Composites

Bai Xia Han Mei Ji Alin Wang Fuqiang Cheng Wen Dang Yuying

(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, xi'an 710025)

**Abstract** The influence of different heat treatment temperature on the mechanical properties and thermal shock resistance of needling carbon/carbon composites was investigated. The experimental results show that the interlaminar shear strength and tensile strength decreases with increasing heat treatment temperature, but breaking strain and resistance to thermal shock increases, the needling carbon/carbon composites treated at  $1800^\circ\text{C}$  has champion performance.

**Key words** Needling carbon/carbon composite, Heat treatment, Interlaminar shear strength, Tensile performance, Resistance to thermal shock

### 0 引言

针刺 C/C 复合材料具有质量轻、线胀系数低、高温强度保持率高及耐冲击等一系列优异性能,是一种高温性能优异的结构与功能一体化材料<sup>[1]</sup>。针刺 C/C 复合材料是导弹、运载火箭发动机喷管扩张段(延伸锥)的最佳选择材料,如美国的侏儒导弹 II 级和 III 级发动机、运载火箭 Delta-3 的 II 级发动机和法国的雅典娜(Athena)运载火箭惯性顶级发动机扩张段(延伸锥)均使用了先进的针刺 C/C 复合材料。C/C 扩张段在发动机工作环境中,要承受高温燃气热载荷、强热流冲刷,并要承受在点火瞬间因温度梯度产生上百兆帕的巨大热应力,因此针刺 C/C 复合材料需要具备较高的力学及抗热震性能。

C/C 复合材料性脆,通过高温处理(HTT)可消除内部热应力,使材料向稳定的石墨结构转变,从而

改善材料的韧性和抗热震性能<sup>[2]</sup>。本文通过对中密度针刺 C/C 复合材料进行不同温度的 HTT,研究 HTT 温度对该材料内部结构、层间剪切、面内拉伸强度和抗热震性能的影响,旨在得出在力学性能损伤不大的前提下,提高针刺 C/C 复合材料的韧性和抗热震性能的最佳处理温度。

### 1 实验

#### 1.1 试样制备

选用聚丙烯腈基 T300-3K 碳布叠层针刺预制体作为骨架材料,采用 CVD 和糠酮树脂浸渍炭化复合致密制备出密度为  $1.60 \text{ g/cm}^3$  的 C/C 复合材料,将试样分为五块,其中四块分别在中频感应炉中进行了  $1800$ 、 $2000$ 、 $2200$  和  $2500^\circ\text{C}$  的 HTT。

#### 1.2 性能测试及表征

##### 1.2.1 微晶结构 XRD 分析

收稿日期:2011-08-31

基金项目:国防基础科研计划项目(C0320110006)

作者简介:白侠,1980 年出生,硕士,主要从事 C/C 复合材料的研究工作

将材料锉粉,过 300 目筛,用 D8 advance 型自动 X 射线衍射仪按 QJ2507—93 进行测试。利用 Bragg 公式,通过衍射谱图中的 002 衍射角位置计算出材料层间间距  $d_{002}$ ,石墨化度由 Franklin 公式计算,采用 Scherrer 公式计算晶粒尺寸的参数  $L_c$ 。

### 1.2.2 力学性能

层间性能:采用短梁剪切方法分别测试了在室温下和 1 800℃下的层间剪切强度(ILSS),试样尺寸为 30 mm×5 mm×4 mm。

面内拉伸性能:采用平板状试样分别测试了室温下和 1 800℃下的材料拉伸强度和断裂伸长率,试样形状及尺寸见图 1。

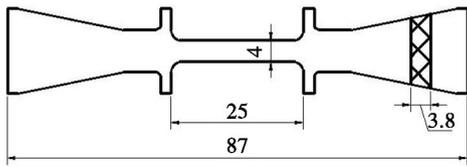


图 1 拉伸试样形状及尺寸

Fig.1 Tensile sample shape and size

### 1.2.3 热学性能

线胀系数按 Q/GB52A32—2003 测试,仪器为 RPZ—1 型晶体管膨胀仪,试样规格  $\Phi 6$  mm×25 mm。

导热性能按 GJB1201.1—913 进行测定,所用方法是激光脉冲法,采用 TC—3000H 热常数测试仪,试样规格为  $\Phi 12.7$  mm×3 mm。

### 1.2.4 微观形貌观察

拉伸试样断口在 JSM—6460LV 型扫描电子显微镜上进行观察。

## 2 结果与分析

### 2.1 结构表征分析

制备的 C/C 复合材料中,碳纤维质量分数约占 24%、CVD 碳约占 51%、树脂碳约占 25%。其中碳纤维和树脂碳属于各向同性的难石墨化结构碳材料,CVD 碳易石墨化,经 HTT 易转化为石墨结构<sup>[3]</sup>。不同温度热处理制备的 C/C 复合材料的 XRD 图谱见图 2,相应石墨化度、 $d_{002}$  值及  $L_c$  值见表 1。

从图 2 和表 1 可以看出,随着 HTT 温度提高,(002)面衍射峰变强,峰宽变窄,位置右移,表明微晶层片在空间的排列更规则,结晶程度增高。计算结果表明,针刺 C/C 复合材料在 1 800℃已发生石墨化,但无定形碳的石墨化程度很低,仅为 6%,当 HTT 达到 2 000℃才出现明显的石墨化,经 2 500℃后石墨化度达 69%。 $L_c$  随着 HTT 温度的升高逐渐增大,在材料石墨化程度提高的同时, $L_c$  也从 4.88 nm 增大到 21.9 nm。经分析认为,这是因为随着 HTT 温度

的升高,体系获得的能量增高,碳原子振动频率加快,振幅增大,二维乱层结构向三维理想结构过渡,六角环形层面沿  $c$  轴方向靠近堆积, $d_{002}$  减小<sup>[4]</sup>。石墨化度高,表示材料的石墨化过程进行的比较完全,因而材料的韧性增加、抗热震性能提高、烧蚀性能变好,这些都是 C/C 复合材料作为高温结构和功能材料应具有的最根本的性能。

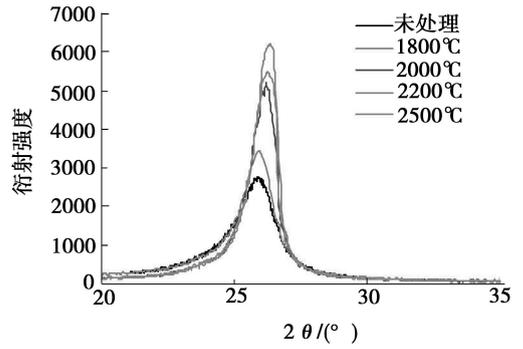


图 2 不同 HTT 温度下 C/C 复合材料 XRD 图谱

Fig.2 XRD of C/C composites after HTT

表 1 HTT 后 C/C 复合材料的微晶参数

Tab.1 Microcrystalline parameters of C/C composites after HTT

HTT/℃	$g/\%$	$d_{002}/\text{nm}$	$L_c/\text{nm}$
未处理	—	0.3440	4.88
1800	6	0.34335	7.92
2000	34	0.3411	16.2
2200	53	0.3394	19.4
2500	69	0.3381	21.9

### 2.2 热处理温度对层间性能的影响

ILSS 是复合材料强度性能中最薄弱的环节<sup>[5]</sup>。本文制备的针刺 C/C 复合材料为准三维结构,其层间性能反映的是界面强度、基体碳和  $z$  向针刺增强纤维抵抗裂纹扩展能力的耦合作用性能,其性能的高低可宏观表征 C/C 复合材料的抗机械剥蚀能力。不同温度处理后 C/C 复合材料 ILSS 见图 3。

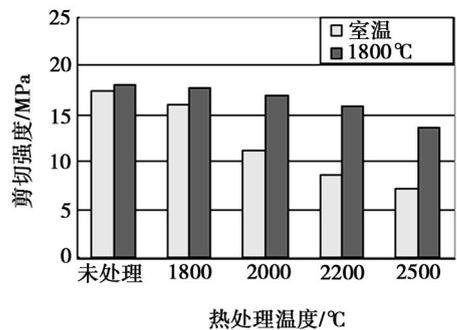


图 3 不同温度处理后层间剪切强度

Fig.3 Interlaminar shear strength after HTT

从图 3 可以看出:(1)室温和高温测试结果趋势一致,ILSS 随热处理温度的升高而减小,高温下测试的 ILSS 减幅小于室温下的;(2)1 800℃处理后室温 ILSS 保留率比较高,且高温和室温测试结果相差不大;(3)2 000℃以上 HTT 后材料的室温 ILSS 降幅明显增大。

本文采用的是相同的针刺增强体结构,因此,从基体碳和纤维/基体界面层次来分析 HTT 对针刺 C/C 复合材料的层间性能的影响。高温处理过程是基体碳“软化”和纤维/基体界面弱化的过程,也是基体微裂纹形成的过程,从而导致材料抗剪能力大幅度降低<sup>[6~8]</sup>。从表 1 可以看出,试验制备的针刺 C/C 复合材料发生石墨化转变需要 2 000℃以上高温,因此,2 000℃及更高温度 HTT 后 C/C 复合材料的室温 ILSS 降幅较大。但在高温环境下,C/C 复合材料制备过程因冷却而形成的裂纹重新闭合,界面裂纹减少、钝化,缺陷退化甚至消除,残余热应力释放;同时,基体碳的强度随测试温度的升高而增加,这些因素都导致 C/C 复合材料的力学强度随测试温度的升高而增加,表明针刺 C/C 复合材料在高温下抵抗裂纹扩展的能力比较强。

### 2.3 热处理温度对拉伸性能的影响

C/C 复合材料的拉伸强度主要由纤维、基体碳及其界面决定<sup>[9]</sup>。从图 4 可以看出,针刺 C/C 复合材料的拉伸强度随着热处理温度的升高而降低。这是因为未进行高温热处理 C/C 复合材料中的增强纤维具有较高的强度保留率,且纤维与基体碳结合紧密,界面结合较强,受力时,纤维能够将载荷传递出去,因此,材料的拉伸强度比较高。HTT 后,碳纤维随着材料内部非碳元素的挥发及晶体取向排列,纤维强度会因 HTT 随石墨化度的升高而降低,并且碳纤维的径向收缩程度变大,碳纤维与热解碳界面发生脱离,导致碳纤维与热解碳之间的结合力被削弱,使得碳纤维传递载荷的能力下降,从而使整个材料的力学性能下降。

从图 4 中还可以看出,高温环境下,材料的拉伸强度明显高于室温,其原因除了高温下材料裂纹的减少和基体碳强度的增加等原因外,还有:(1)C/C 复合材料中的主要承力载体——碳纤维,其强度随测试温度的升高而增加<sup>[10]</sup>;(2)高温下,界面层树脂碳的应力石墨化可阻止裂纹的扩展<sup>[11]</sup>;(3)C/C 复合材料制备过程中的残余热应力在高温测试下得以释放<sup>[1]</sup>。以上综合因素导致 C/C 复合材料的拉伸强度随测试温度的升高而提高。

不同温度热处理后材料的拉伸应力—应变曲线见图 5。拉伸起始阶段,应力与应变呈线性关系,为

弹性过程,基体无裂纹产生;曲线线性阶段结束点代表着基体开裂点,随后的非线性阶段则表示界面脱粘、纤维拔出和纤维断裂等过程<sup>[12]</sup>。未进行热处理针刺 C/C 复合材料在较低的断裂应变下载荷突降,即在变形很小的情况下发生脆断,脆性断裂是其占支配地位的破坏模式,表现出高强度低韧性特征。经 HTT 的针刺 C/C 复合材料在达到最大载荷后,在载荷稍有降低后仍能保持在较大的载荷下持续波动变形(呈锯齿状),属于假塑性断裂模式。而且,针刺 C/C 复合材料随处理温度的升高,其断裂伸长率变大,1 800℃处理断裂伸长率为 0.64%,2 200℃处理为 0.88%,分别是未处理 C/C 复合材料断裂伸长率(0.41%)的 1.5 倍和 2 倍,断裂伸长率的增加表明 HTT 可以改善针刺 C/C 复合材料的韧性。

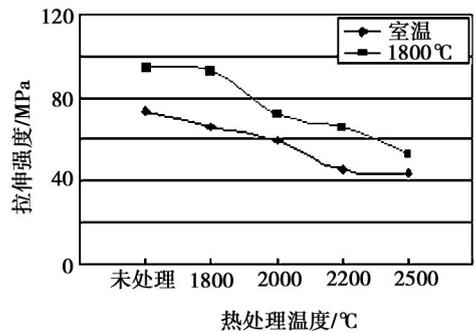


图 4 不同温度处理后拉伸强度  
Fig. 4 Tensile strength after HTT

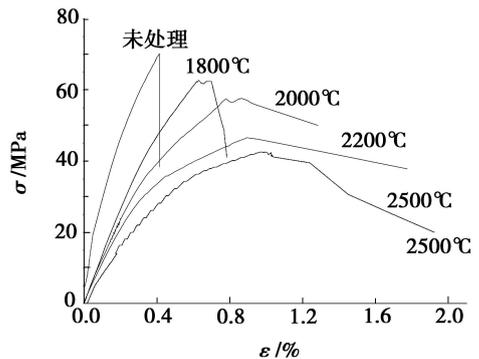
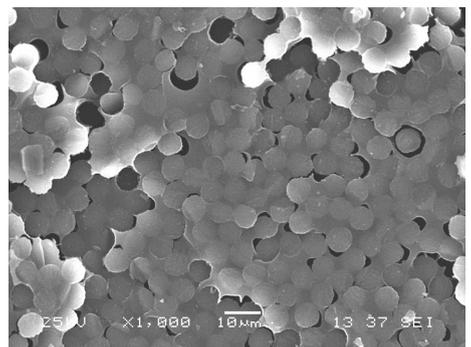
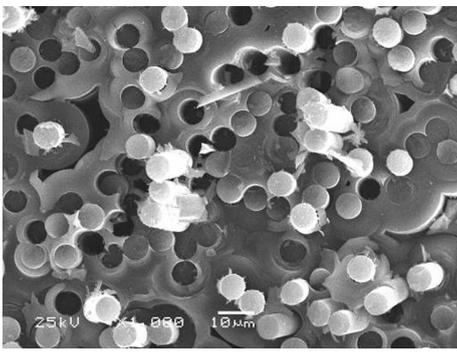


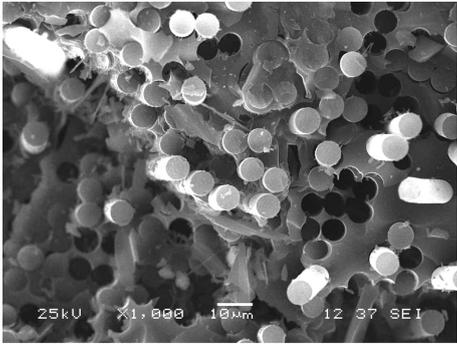
图 5 室温拉伸测试应力—应变曲线  
Fig. 5 Tensile stress-strain curves of test in RT



(a) 未处理



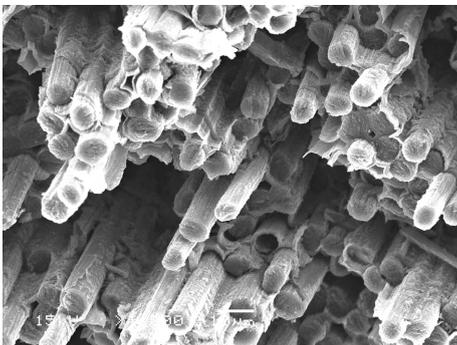
(a) 1 800℃处理



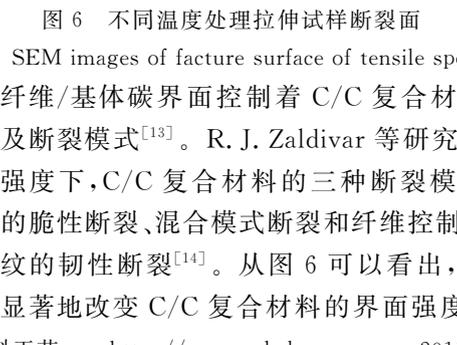
(b) 2 000℃处理



(c) 2 200℃处理



(d) 2 500℃处理



(e) 不同温度处理拉伸试样断裂面

图 6 SEM images of fracture surface of tensile specimen

碳纤维/基体碳界面控制着 C/C 复合材料的机械性能及断裂模式<sup>[13]</sup>。R. J. Zaldivar 等研究了在不同界面强度下, C/C 复合材料的三种断裂模式为基体控制的脆性断裂、混合模式断裂和纤维控制的多层基体裂纹的韧性断裂<sup>[14]</sup>。从图 6 可以看出, 高温热处理可显著地改变 C/C 复合材料的界面强度。图 6

(a)显示断裂面非常平整,纤维与基体同时断裂,原因是未经处理复合材料中基体碳与碳纤维的界面结合强度高,不能产生界面脱粘以释放裂纹尖端的应力集中,裂纹直接横切纤维不断扩展,表现为明显的脆性断裂。这种复合材料在剪切应力很高时,基体首先开裂,纤维和基体在界面没有脱粘的情况下就一起发生断裂,出现突发性失效,导致复合材料在基体的断裂应变下产生瞬时破坏,复合材料的应变远低于纤维的最大应变。图 6(b)、(c)、(d)断口参差不齐,有大量的单根纤维被拔出,其断裂模式是一种纤维断裂、界面脱粘、界面裂纹扩展的混合模式断裂。HTT 后碳纤维与基体界面结合有所弱化,其原因是随着 HTT 温度的增加, PAN 基高强碳纤维单丝直径变小;王明存研究结果表明, PAN 基碳纤维在无应力高温 1 800、2 200、2 500℃处理后,碳纤维直径由最初的 6.14 μm 分别降至 6.04、5.98 及 5.10 μm<sup>[15]</sup>。碳纤维径向收缩及与基体碳的线胀系数不同而导致两者之间的结合力逐渐降低,宏观表现为越来越多的纤维被拔出。这种破坏形式是裂纹绕过碳纤维使载荷转移到纤维上,使碳纤维优异力学性能也能得到发挥,并且在破坏时需打断纤维/基体碳间的键结,同时还需要克服纤维拔出时与基体间的摩擦并增加断裂功,吸收大量的能量,表现出较佳的强度、韧性以及较大的变形量,这种 C/C 复合材料在破坏前有预报,不会发生突发性破坏。图 6(e)断口呈现出以纤维束形式拔出的形貌,界面结合强度较低,允许纤维/基体两相之间产生相对移动,影响到载荷的有效传递,纤维的增强作用得不到发挥,材料力学性能低下,该断裂模式为典型的纤维控制的多层基体断裂模式。

从针刺 C/C 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和断口形貌可以得出:未经热处理针刺 C/C 复合材料为一种高强脆性材料;经过 1 800、2 000℃处理,材料的拉伸强度保留在 60 MPa 以上,断裂伸长率提高幅度也比较大,材料具备一定的韧性;2 500℃处理后,虽然材料的断裂伸长率最大,但材料的强度损伤也非常大。

## 2.4 热处理温度对抗热震性能的影响

针刺 C/C 复合材料一般用于高温下的薄壁结构及烧蚀材料。抗热震性能是评价结构功能一体化材料综合水平的关键指标。为了鉴别材料抗热震性能的优劣,通常采用热应力因子来表征。热应力因子愈大,抗热震性能愈好<sup>[16]</sup>。根据热应力因子公式可知,热应力因子与材料的拉伸强度及热导率成正比,与弹性模量、线胀系数成反比关系。这是因为材料拉伸强度高可抵抗较大的热应力而不破坏;材料导热系数高可使材料在骤热环境下内部因较低的温度梯度而不

会产生较大热应力;线胀系数小,使之能在一定的温度梯度下减小应变;弹性模量低,可减少由热应变而产生的应力。

$$TSR = \sigma K / E \alpha$$

式中,  $TSR$  为热应力因子;  $\sigma$  为拉伸强度;  $K$  为热导率;  $E$  为弹性模量;  $\alpha$  为线胀系数。

表 2 不同温度热处理后材料性能

Tab. 2 Mechanical properties of C/C composites after HTT

HTT / °C	$\sigma$ / MPa	$E$ / GPa	$K$ / W·(m·K) <sup>-1</sup>	$\alpha$ / 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	$TSR$ / kW·m <sup>-1</sup>
未处理	94.7	23.5	24.4	1.92	51.3
1800	93.9	18.9	32.5	1.41	114.5
2000	77.1	18.8	36.5	1.30	115.2
2200	63.6	17.4	39.9	1.28	113.9
2500	52.7	16.1	41.9	1.29	106.1

不同材料的抗热震性能计算结果见表 2。可以看到, C/C 复合材料经过高温热处理可显著提高材料的抗热震性能。未进行热处理 C/C 复合材料虽然具备较高的力学强度,但导热性能较低,线胀系数大,容易因瞬间热梯度造成较大的内应力,并且材料呈脆性,对缺陷的敏感性比较大,综合因素导致该材料的抗热震性能比较低。经过 HTT,材料的微观结构得到改善,同时,在导热性能提高、线胀系数降低和断裂韧性提高的综合作用下,材料的抗热震性能得到显著改善。从热应力因子方面评价,HTT 后针刺 C/C 复合材料的抗热震性比未处理材料高出 1 倍。1 800 °C HTT 后 C/C 复合材料层间强度及拉伸强度降低比较小,且材料具有良好的热稳定性和高导热性能,具备优异的综合性能。

### 3 结论

(1) 中密度针刺混合致密 C/C 复合材料随着热处理温度的升高,材料的  $L_c$  长大,  $d_{002}$  缩小,石墨化程度增加,导热性能增加,线胀系数降低。

(2) 随着 HTT 温度的升高,中密度针刺 C/C 复合材料的 ILSS 和拉伸强度随之减小,但断裂伸长率随之增加。1 800 °C 热处理后 ILSS 和拉伸强度的保留率较高,且界面强度适中,断裂伸长率也较高。

(3) 高温处理可改变脆性 C/C 复合材料的抗热震性能,热应力因子计算结果表明,经过 HTT 后的针刺 C/C 复合材料具有优异的抗热震性能。

### 参考文献

- [1] Fitzer E. The future of carbon-carbon composites [M]. Carbon, 1987, 25(2): 163
- [2] Heshmat A. The effect of intermediate graphitization on the mechanical and fracture behavior of 2D C/C composites [J]. Carbon, 1993, 31(7): 1121-1129
- [3] 马伯信, 碳/碳复合材料工艺基础 [M]. 航天四院研究生教材, 2002
- [4] 陈蔚然. 石墨化过程的热力学和动力学分析 [J]. 炭素, 1982, 29(1): 11-16
- [5] 苏波, 复合材料学 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1985
- [6] 陈腾飞, 高温热处理对光滑层热解碳裂纹形成的影响 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2006, 11(4): 210-213
- [7] Takehara M, Matsumoto Y, Kingetsu T. Interlaminar shear strength of C/C composites at elevated temperature [J]. Tanso, 1996; 173: 168-171
- [8] Kazuhiro Fujita, Hiroyuki Sakai. Influence of heat treatment temperature on interfacial shear strength of C/C composites [J]. part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30: 497-501
- [9] 刘畅, 魏永良, 崔红, 等. 碳纤维增强碳基复合材料的界面 [J]. 炭素技术, 1999, 101(3): 28-32
- [10] Buresova M, Cerny M. Relation between fiber volume fraction and mechanical properties of C-C-composites. Extended Abstracts and programme [C] // Eurocarbon98 Strasbourg France, 1998: 491-492
- [11] Zaldivar R J, Rellick G S, Yang J M. Processing effects on the mechanical behaviour of polyarylacetylene derived carbon-carbon composites [J]. SAMPE Journal, 1991, 27(5): 29-36
- [12] 王兴业. 纤维增强陶瓷基复合材料的制备、界面与性能表征 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1998
- [13] Rand B, Appleyard S P. Carbon-carbon composites: the role of fiber-matrix interaction [C] // Eurocarbon98, Strasbourg, France, 1998: 1
- [14] Zaldivar R J, Rellick G S. Some observation on stress graphitization in carbon-carbon composites [J]. Carbon, 1991, 29(8): 1155-1163
- [15] 王明存, 苏君明, 王俊. PAN 基碳纤维无应力高温热处理 [J]. 固体火箭发动机复合材料工艺, 1997, 2: 8-10
- [16] Wan E Y. Solid rocket nozzle design summary [R]. AIAA 68-655

(编辑 任涛)