

文章编号: 1000-324X(2007)05-0968-05

## 微观结构对中间相沥青基炭 / 炭复合材料力学性能的影响

刘 皓, 李克智, 李贺军, 卢锦花, 翟言强

(西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

**摘 要:** 借助偏光显微镜、扫描电镜、透射电镜以及力学性能测试研究了微观结构对中间相沥青基炭 / 炭复合材料力学性能的影响。结果表明: 基体炭在偏光显微镜下呈现出光学各向异性, 在 SEM 和 TEM 下呈片层条带状结构。基体炭与纤维之间的界面不连续, 为“裂纹型”界面。材料受载破坏时裂纹通过改变扩展路径而延缓其扩展速度, 在纤维 - 基体界面处以及基体炭层片之间引起滑移, 在断口形貌上体现出断裂台阶适中且与纤维拔出交替进行, 表现出韧性破坏的断裂特征。材料具有较高的力学性能, 抗弯强度达到 257MPa, 断裂韧性达到  $11.4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

**中图分类号:** 炭 / 炭复合材料; 中间相沥青; 微观结构; 界面; 力学性能

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A

## Effect of Microstructure on Mechanical Properties of Mesophase Pitch-based C/C Composites

LIU Hao, LI Ke-Zhi, LI He-Jun, LU Jin-Hua, ZHAI Yan-Qiang

(School of Materials Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710072 China)

**Abstract:** The effect of microstructure on the mechanical properties of 2D PAN fiber reinforced mesophase pitch-based carbon/carbon (C/C) composites was studied by polarized light microscope (PLM), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and mechanical properties test techniques respectively. PLM results indicate that the structure of the mesophase pitch matrix is graphitic and anisotropic. TEM and SEM results show the mesophase pitch matrix is the lamellae layer structure and the fiber-matrix interface morphology is similar to the "fissured-type" interface. The non-brittle fracture behavior of the composites is related to multiple crack deflections caused by the fiber-matrix interface and delamination microcracking within the pitch carbon layers. The fractured surfaces are made of fracture and pulling out of fiber. The flexural strength and the fracture toughness ( $K_{IC}$ ) of C/C composites are 257MPa and  $11.4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , respectively.

**Key words:** carbon/carbon composites; mesophase pitch; microstructure; interface; mechanical properties

## 1 引言

炭 / 炭复合材料 (C/C) 是以碳纤维或石墨纤维增强的材料, 基本组成为碳纤维、炭基体及各类界面<sup>[1,2]</sup>。炭 / 炭复合材料中各组元的微观结构对材料的性能起着重要作用。特别是纤维 / 基体界面, 由于它是纤维和基体之间连接的“纽带”, 是应力

和其他信息传递的“桥梁”, 其结构和性能直接影响到复合材料的物理、化学和力学性能, 在材料中具有特殊地位<sup>[3,4]</sup>。因此只有深入了解炭 / 炭复合材料中碳纤维、炭基体以及界面的微观结构特征, 才能在更深层次上理解材料的微观结构与宏观性能之间的关系, 进一步达到利用“界面工程”发展新型高性能材料的目的<sup>[5,6]</sup>。

收稿日期: 2006-09-18, 收到修改稿日期: 2006-11-22

基金项目: 国家自然科学基金 (50372050)

作者简介: 刘 皓 (1972-), 男, 博士研究生. E-mail: liuh0929@163.com

目前炭 / 炭复合材料在应用中存在的主要问题是脆性大、韧性差以及抗疲劳性能较低, 作为结构材料易发生突发性和灾难性的破坏, 制约了其进一步的推广应用. 本工作采用液相浸渍 - 炭化工艺, 以中间相沥青作为前驱体, 利用其向列型液晶的特性, 构造结合强度适中的界面, 以提高炭 / 炭复合材料的力学性能, 改善其脆性. 对所制备的炭 / 炭复合材料借助力学性能测试、偏光显微镜、扫描电镜以及透射电镜的分析, 研究了微观结构对中间相沥青基炭 / 炭复合材料力学性能的影响, 并加以分析讨论.

## 2 实验内容

### 2.1 炭 / 炭复合材料的制备

增强体选用吉林炭素厂生产的 3K PAN 平纹炭布, 经剪切、叠层和纵向穿刺及适当的表面处理, 即可作为 2D C/C 复合材料预制体, 预制体的密度为  $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ . 基体前驱体选用三菱天然气化学股份有限公司生产的中间相沥青, 软化点为  $283.7^\circ\text{C}$ , 中间相含量为 100%. 采用液相浸渍 - 炭化工艺制备中间相沥青基炭 / 炭复合材料, 浸渍在负压下进行, 炭化时采用特殊装置<sup>[7]</sup>机械加压, 压力为 40MPa. 为了得到预期的密度与性能, 制备过程中进行多次浸渍、炭化循环及石墨化处理.

### 2.2 炭 / 炭复合材料的力学性能测试

弯曲强度和断裂韧性的测试在 Instron 1195 型电子万能试验机上进行. 弯曲强度测试采用三点弯曲法, 试样尺寸为  $55\text{mm}\times 10\text{mm}\times 4\text{mm}$ , 跨距为 40mm, 加载速率为  $0.5\text{mm}/\text{min}$ . 断裂韧性测试采用单边缺口梁弯曲法, 试样尺寸为  $30\text{mm}\times 5\text{mm}\times 2.5\text{mm}$ , 切口宽度为 0.1mm, 切口深度为 2.5mm, 跨距为 20mm, 加载速率为  $0.2\text{mm}/\text{min}$ . 断裂韧性 ( $K_{\text{IC}}$ ) 按下式计算:

$$K_{\text{IC}} = \left( \frac{P_Q S}{BW^{3/2}} \right) \cdot 3(a/W)^{1/2} [1.99 - (a/W)(1 - a/W) \times (2.15 - 3.93a/W + 2.7a^2/W^2)] \times [2(1 + 2a/W)(1 - a/W)^{3/2}]^{-1}$$

其中:  $P_Q$  为临界断裂载荷 (N),  $a$  为缺口深度 (m),  $B$  为试样宽度 (m),  $W$  为试样厚度 (m),  $S$  为跨距 (m).

### 2.3 微观形貌观察

试样用环氧树脂及固化剂进行包埋、固化, 然后经粗磨、细磨、抛光后置于 OLYMPUS PM-T3 型光学金相显微镜上用正交偏光观察试样的偏光组

织结构. 采用 JSM-6460 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察弯曲试样断口形貌. 采用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样的原始形貌. 透射电镜试样的制备包括机械减薄和等离子减薄. 首先用金刚石刀片从块状材料上切割厚约为  $200\mu\text{m}$  的试样, 然后利用压力钻孔器从试样上切取  $\phi 3\text{mm}$  的圆片, 将其置于等离子减薄仪上减薄至试样中心穿孔. 将制备好的试样置于 JEOL-2010 型高分辨透射电镜上进行观察分析, 透射电镜的加速电压为 200kV, 点分辨率为  $0.194\text{nm}$ , 条纹分辨率为  $0.14\text{nm}$ .

## 3 结果和讨论

### 3.1 中间相沥青基炭 / 炭复合材料微观结构特征

图 1 为中间相沥青基炭 / 炭复合材料的低倍偏光组织结构, 可以看出中间相沥青基炭在偏光显微镜下呈现出光学各向异性, 但是在材料内不同位置处其组织结构又有所区别. 在纤维束内为沥青炭的镶嵌组织 (M, mosaics), 纤维束间为沥青炭的域组织 (D, domains) 与流线型组织 (F, flow type matrix) 的混合组织.

图 2 为中间相沥青基炭 / 炭复合材料的原始 SEM 形貌. 从图 2(a) 可以看出, 纤维单丝之间原始的空穴中填满了中间相沥青浸渍炭, 沥青炭呈片层条带状结构, 立体交叉在一起, 走向基本上平行于碳纤维轴向, 形成 POG 结构 (Parallely Oriented Graphite)<sup>[8]</sup>. 这种片层结构是一种长程有序的结晶结构, 层间有宽约  $0.1\mu\text{m}$  的微裂纹存在, 另外, 由于受纤维束的松紧程度、炭化和石墨化条件等因素的影响, 石墨片层所具有的条带结构会产生各种变形, 从而形成扭转弯曲的条带叠层. 沥青炭与纤维之间的界面不连续, 一些沥青炭片层很好地粘结于纤维 (图 2(a) 中单箭头指示处), 而另外一些沥青炭

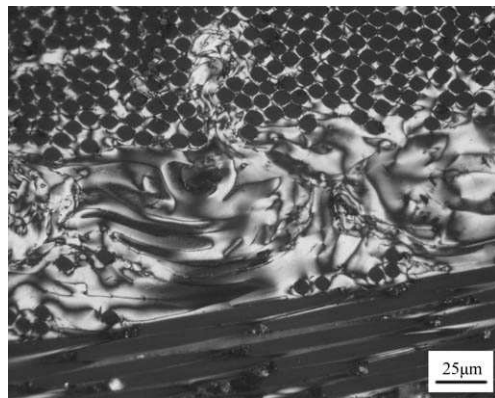


图 1 中间相沥青基炭 / 炭复合材料的偏光组织结构  
Fig. 1 Polarized light micrographs of mesophase pitch-based C/C composites

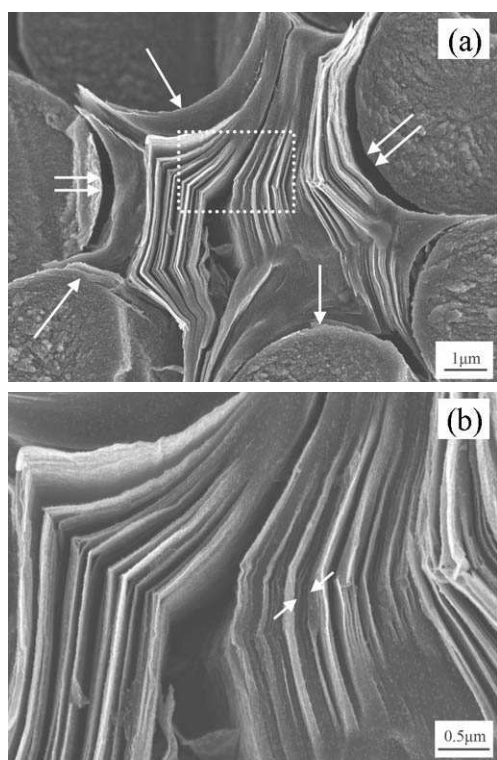


图2 中间相沥青基炭 / 炭复合材料的 SEM 形貌  
Fig. 2 SEM micrographs of mesophase pitch-based C/C composites

片层和纤维的粘结很差,甚至整体脱离于纤维(图2(a)双箭头指示处),这种界面类似于“裂纹型”界面<sup>[9]</sup>.图2(b)是图2(a)中白色虚线框的局部放大,可以看出,沥青炭基体内有微裂纹和孔洞存在,另外在炭片层之间有裂纹桥接(如图中箭头处),这种裂纹桥接对改善材料的韧性有一定的作用.

图3为炭 / 炭复合材料的低倍 TEM 形貌.图3(a)是材料在纤维束内的 TEM 横截面形貌,可以看出,纤维 / 基体的界面不连续,部分界面处结合较好,部分界面处由于微裂纹的存在使得界面结合较差.纤维束内的基体炭片层结构的取向平行于纤维轴向,基体内和纤维 / 基体界面处的众多微裂纹清晰可见并且也平行于纤维轴向.图3(b)是中间相沥青基体炭的低倍 TEM 形貌,不同取向的石墨片层(图中 A、B 区域处)立体交叉在一起,每个区域中的石墨片层排列规整,并且分别平行于距离其最近的纤维表面.

图4为炭 / 炭复合材料的高分辨 TEM 晶格像.图4(a)为纤维与中间相沥青炭界面的高分辨晶格像,碳纤维内的石墨微晶排列比较混乱(图中白色虚线椭圆),而且微晶的大小也不同,表现为短程有序长程无序的晶体结构,选区电子衍射(SAED)图谱中的(002)衍射环也说明碳纤维内石

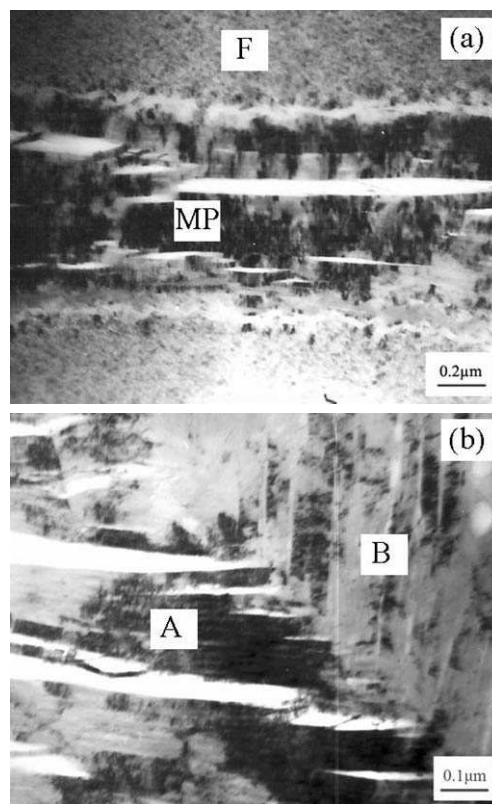


图3 中间相沥青基炭 / 炭复合材料的低倍 TEM 形貌  
Fig. 3 Low magnification TEM micrographs of mesophase pitch-based C/C composites

墨微晶的择优取向度很低,但是在纤维边缘处有约 3nm 左右厚的石墨微晶择优取向度较高,晶格条纹排列较规整.纤维 / 基体界面处只有少许的厚度约 2nm 左右石墨微晶将纤维和基体连接,大部分区域呈现非晶态.图4(b)为中间相沥青基体炭的高分辨晶格像,基体炭的石墨微晶排列很规整,微晶尺寸也很大,晶格条纹的择优取向度很高,是一种长程有序的晶体结构. SAED 图谱中的(002)环由分散的斑点组成,说明基体炭内的石墨微晶的择优取向度很高.另外,基体炭中呈现出裂纹桥接,即较小的石墨微晶将两个大的石墨微晶相连接,这种裂纹桥接可以通过改变原始裂纹的扩展路径(吸收更多的能量)来提高材料的韧性.

### 3.2 中间相沥青基炭 / 炭复合材料的力学性能及断裂特征

表1为中间相沥青基炭 / 炭复合材料的性能.各项性能测试时全部选取 10 个试样分别进行测试,表中的数据为测试结果的平均值.

图5为典型的中间相沥青基炭 / 炭复合材料的载荷 - 位移关系曲线.可以看出,复合材料在断裂前,载荷 - 位移曲线表现出非线性的特征,在材料的断裂破坏过程中,载荷不是突然下降而是呈阶梯性的缓慢降低,具有韧性破坏的断裂特征,表

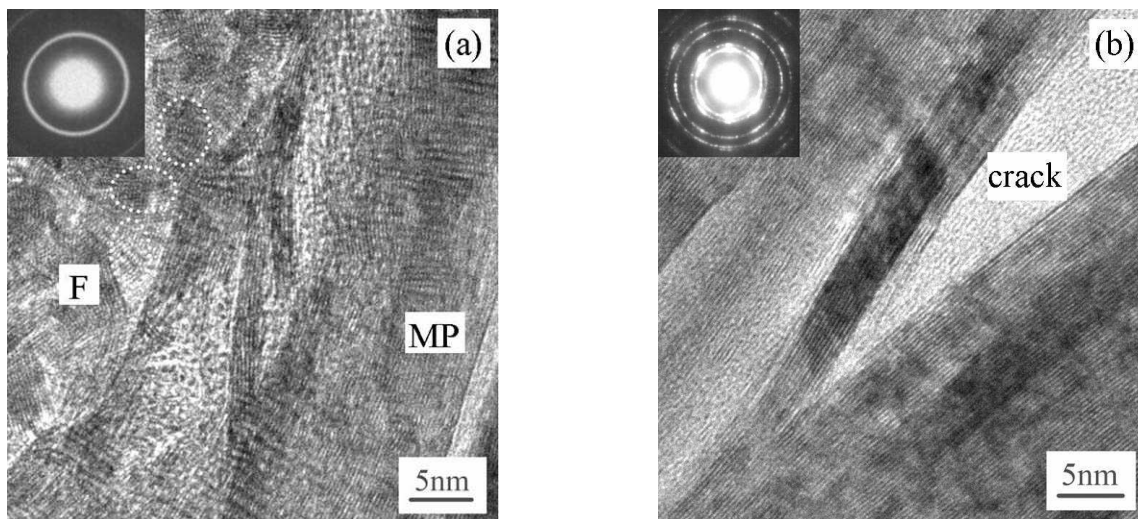


图 4 炭 / 炭复合材料的高分辨 TEM 晶格像

Fig. 4 HRTEM lattice images of mesophase pitch-based C/C composites

表 1 中间相沥青基炭 / 炭复合材料的性能

Table 1 Mechanical properties of mesophase pitch-based C/C composites

Property	Density /g·cm <sup>-3</sup>	Flexural strength /MPa	Flexural modulus /GPa	Fracture toughness( $K_{IC}$ ) /MPa·m <sup>1/2</sup>
Average value	1.78	257.6	45.2	11.42

现出“假塑性效应”。

图 6 为典型的中间相沥青基炭 / 炭复合材料的 SEM 断口形貌。可以看出, 炭 / 炭复合材料在断裂过程中, 体现出台阶式的断裂形式, 但是断裂台阶较低, 纤维拔出也较短。

分析认为, 中间相沥青炭的微观结构、纤维 / 基体的界面结合情况主要与中间相沥青的性质以及炭化过程有关。中间相沥青炭是通过中间相沥青的浸渍、炭化而形成的, 由于中间相沥青在炭化时收缩程度较大, 以及在随后的热处理过程中由于纤维和沥青炭的热膨胀系数不匹配等因素的影

响, 最终导致沥青炭基体内微裂纹和孔洞的形成以及部分纤维 / 基体的界面脱粘。另外由于中间相沥青具有液晶特性, 炭化后晶体特性被保留下来, 使得沥青炭基体具有片层条带状结构, 走向基本上平行于碳纤维轴向 (图 2、3)。复合材料中的气孔、裂纹、基体炭的层片状结构以及纤维 - 基体界面对材料的断裂破坏过程有很大影响<sup>[10]</sup>。炭 / 炭复合材料的断裂破坏过程实际上是原始裂纹及材料受载后新产生的裂纹在材料内部扩展的过程。在纤维 - 基体界面处, 裂纹扩展主要有两条途径: 沿基体方向 ( $\perp$  纤维方向) 和沿界面方向 ( $//$  纤维方向)<sup>[11]</sup>。图 2(a)、3(a)、4(a) 说明中间相沥青基

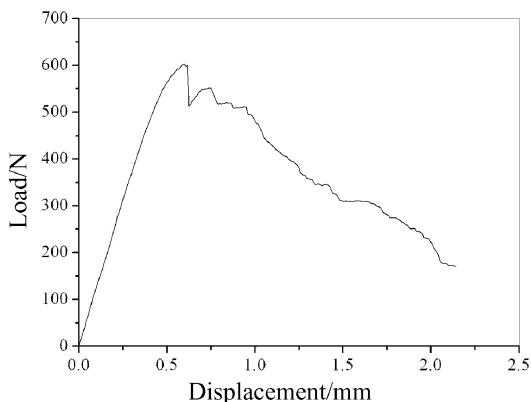


图 5 中间相沥青基炭 / 炭复合材料的载荷 - 位移曲线

Fig. 5 Curve of load-displacement of mesophase pitch-based C/C composites

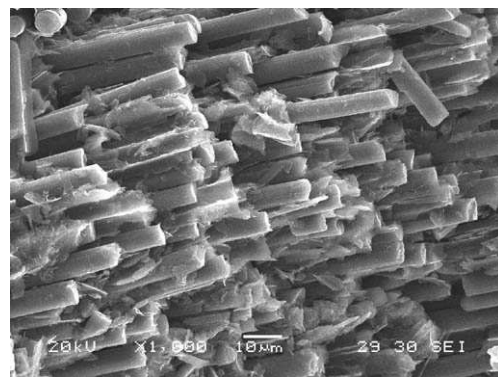


图 6 中间相沥青基炭 / 炭复合材料的断口形貌

Fig. 6 SEM photograph of fracture surface of mesophase pitch-based C/C composites

炭 / 炭复合材料的纤维 - 基体界面为“裂纹型”界面, 部分界面结合较强, 部分界面结合较弱. 材料加载破坏时, 在界面结合较弱处, 裂纹扩展过程中遇到纤维时, 部分能量被界面吸收, 引起纤维与基体脱粘, 裂纹前端在应力集中的作用下而沿界面方向向前扩展, 引起纤维与基体滑移. 在界面结合较强处, 裂纹扩展时穿过炭纤维后沿原来方向继续扩展, 引起纤维与基体的共同断裂. 在基体内部, 由于沥青炭为层片状条带结构 (图 2(b)), 基体炭层片之间的结合相对较弱, 裂纹扩展时可以引起基体炭层片之间的滑移, 在不同走向的基体炭层片立体交叉处 (图 2(b)、3(b)), 裂纹扩展到炭层片交叉处将发生偏转, 此外, 在沥青炭基体内还存在裂纹桥接现象 (图 4(b)), 这种裂纹桥接也可以改变原始裂纹的扩展路径. 总之, 中间相沥青基炭 / 炭复合材料内的“裂纹型”界面、基体炭的层片结构以及裂纹桥接现象在材料受载破坏时均可能改变裂纹的扩展路径, 延缓裂纹的扩展速度, 以吸收更多的能量, 从而提高复合材料的抗弯强度以及增加材料的韧性. 在 SEM 断口形貌上体现为台阶式的断裂形式, 但是断裂台阶适中且与纤维拔出交替进行. 在载荷 - 位移曲线上表现为载荷不是突然下降而是呈阶梯性的缓慢降低, 曲线的形状以及较高的断裂韧性值表明材料具有韧性破坏的断裂特征. 另外由于该材料的断裂韧性 ( $K_{IC}$ ) 较高, 抵抗裂纹扩展的能力有所提高, 因此材料的静态疲劳损伤行为将有进一步提高的潜力.

## 4 结论

1. 中间相沥青基体炭在偏光显微镜下呈现出光学各向异性, 在 SEM 和 TEM 下呈片层条带状结构, 立体交叉在一起, 走向基本上平行于炭纤维

轴向. 基体炭与纤维之间的界面不连续, 为“裂纹型”界面. 基体内和纤维 / 基体界面处的微裂纹也平行于纤维轴向.

2. 所制备的中间相沥青基炭 / 炭复合材料具有较高的力学性能, 其中抗弯强度达到 257MPa, 断裂韧性达到  $11.4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

3. 材料在受载破坏时裂纹通过改变扩展路径而延缓其扩展速度, 在纤维 - 基体界面处以及基体炭片层之间引起滑移, 在断口形貌上体现出断裂台阶适中且与纤维拔出交替进行, 材料具有韧性破坏的断裂特征, 表现出“假塑性效应”.

## 参考文献

- [1] 李贺军. 新型炭材料, 2001, **16** (2): 79-80.
- [2] Savage G. Carbon-Carbon Composites. London: Chapman & Hall, 1993. 31-35.
- [3] Morimoto T, Ogura Y, Kondo M, *et al.* Carbon, 1995, **33** (4): 351-357.
- [4] 孙万昌, 李贺军, 卢锦花 (SUN Wan-Chang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (6): 1457-1462.
- [5] Pu Tianyou, Peng Weizhou. Ceramics International, 1998, **24**: 605-609.
- [6] 张守阳, 李贺军, 韩红梅 (ZHANG Shou-Yang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (4): 927-932.
- [7] 李贺军. 一种超高压制备碳 / 碳复合材料的方法和装置. 中国专利: 95124935.5, 1995-06.
- [8] 于 翹. 宇航材料工艺, 1992, **2**: 1-8.
- [9] Ragan S, Marsh H. Journal of Materials Science, 1983, **18**: 3712-3720.
- [10] Lee K J, Chen Z Y. Materials Chemistry and Physics, 2003, **82**: 428-434.
- [11] 孙乐民, 李贺军, 张守阳 (SUN Le-Min, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (6): 1111-1116.