

# 混合前驱体制备高织构三维 C/C 复合材料的 微观结构及疲劳行为

姚西媛, 李克智, 任俊杰, 张守阳

(西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

**摘要:** 以乙醇和甲烷为前驱体, 采用化学气相渗透工艺制备了三维五向编织 C/C 复合材料。利用偏光显微技术分析复合材料的微观结构, 考察了复合材料的静态弯曲性能和疲劳行为, 研究了不同循环加载周期对复合材料弯曲强度和力学行为的影响。结果表明: 采用混合前驱体可成功制备高织构 3D C/C 复合材料, 材料的平均弯曲强度为 379.2 MPa, 其疲劳极限为静态弯曲载荷的 80.3%。加载循环应力后, C/C 复合材料的弯曲强度在不同周次均有所提升, 循环  $10^5$  周后弯曲强度的增幅达 16.8%。材料弯曲承载时的“屈服区”随着循环次数的增加出现先增大后减小的变化趋势, 这与材料疲劳过程中纤维与基体、基体与基体的结合状态有关。

**关键词:** C/C 复合材料; 高织构; 疲劳行为

中图分类号: TQ332 文献标识码: A

## Microstructure and Fatigue Behavior of High Texture Three-dimensional C/C Composites Prepared by Mixed Precursors

YAO Xiyuan, LI Kezhi, REN Junjie, ZHANG Shouyang

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

**Abstract:** Three-dimensional five-way braided C/C composites were prepared by chemical vapor infiltration using ethanol and methane as precursors. Their microstructure of the composites was analyzed by polarizing microscope. The static bending properties and fatigue behavior of prepared composites were investigated. Effects of loading cycles on bending strength and mechanical behavior of the prepared composites were studied. Results show that high texture C/C composites can be successfully fabricated by using mixed precursors. Average bending strength of the composites is 379.2 MPa, and their fatigue limit is 80.3% of the static bending load. Under cyclic loading, the flexural strength of C/C composites increases in different cycles. The bending strength is increased by 16.8% after  $10^5$  cycles. "Yield zone" of the bending bearing capacity of the material increases firstly and then decreases with the increase of the cyclic loading, which is related to the bonding state of fiber-matrix and matrix-matrix in the fatigue process.

**Key words:** C/C composite; high texture; fatigue behavior

C/C 复合材料因其低密度、高导热、优异的摩擦磨损性能及抗烧蚀性能而被广泛用于航空航天等军事领域<sup>[1-5]</sup>, 特别是近年来, 随着高超声速飞行器

的试验验证<sup>[6-7]</sup>, 对国防安全提出了更高的要求, 同时也证明 C/C 复合材料在超高温结构材料中具有不可替代的地位。

收稿日期: 2019-07-18; 收到修改稿日期: 2019-08-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51502245); 中央高校基本科研业务费专项资金(3102019TS0409)

National Natural Science Foundation of China(51502245); Fundamental Research Funds for the Central Universities(3102019TS0409)

作者简介: 姚西媛(1984-), 女, 助理研究员. E-mail: yaoxiyuan@nwpu.edu.cn

YAO Xiyuan(1984-), female, assistant researcher. E-mail: yaoxiyuan@nwpu.edu.cn

国内外针对高性能 C/C 复合材料的化学气相渗透(CVI)制备工艺进行了大量的研究,常采用单一前驱体,如甲烷、丙烯、丙烷等,材料的密度较高,但获得良好性能的高织构(HT)热解炭的工艺条件较难控制<sup>[8-9]</sup>。随着高性能 C/C 复合材料的不断发展,以控制基体热解炭织构为目的的高水平制备工艺成为 C/C 复合材料的重要研究方向。目前研究较多的是高织构热解炭的快速高效制备,混合乙醇和甲烷作为一种新型绿色前驱体,在制备 2D C/C 复合材料致密化和热解炭组织控制方面获得了良好的结果<sup>[10]</sup>。

C/C 复合材料作为一种纤维增强复合材料,其预制体结构对材料的机械性能起着决定性的作用。3D 编织碳纤维预制体可以提供较好的纤维结构和设计良好的复合材料,满足材料强度的要求,并且可以实现构件的轻量化设计,因而受到研究学者的青睐。同时 C/C 复合材料作为一种高温热结构材料,在低温交变环境中需要承受交变载荷<sup>[2,11]</sup>。C/C 复合材料最初的应用主要是依靠其优异的烧蚀性能,用作耐烧蚀材料,在结构材料中的应用研究相对较晚。目前大部分的研究集中在常温静态力学性能,有关 3D 高织构 C/C 复合材料的制备和材料性能,特别是复合材料在循环载荷下的破坏行为、机理、表征方法及各组元对材料疲劳性能影响的研究还不成熟。

本研究采用乙醇和甲烷作为混合前驱体,获得高织构 C/C 复合材料,分析材料的微观形貌和结构,考察复合材料的静态弯曲性能和弯曲疲劳行为,研究不同循环加载周期对复合材料弯曲强度和力学行为的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 3D C/C 复合材料的制备

复合材料预制体采用 T300B 1K 碳纤维编织的三维五向结构,纤维密度约为  $1.76 \text{ g/cm}^3$ ,体积含量为 31%。

采用自行设计的夹具,利用强制流动等温 CVI 工艺制备 3D C/C 复合材料。沉积温度为  $1000\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,乙醇和甲烷作为混合前驱体,氮气作为载气和稀释气体。所制备的复合材料密度为  $1.72 \text{ g/cm}^3$ ,开孔率为 10%。

### 1.2 材料的微观组织和力学性能

利用 Leica DMLP 型偏光显微镜和扫描电镜(SEM)对所制备的 3D C/C 复合材料试样的显微组织进行观察,并测量其消光角;

采用 Instron 8872 型电液伺服试验机考察复合

材料的静态三点弯曲性能和弯曲疲劳行为。试样尺寸为  $55 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}\times 4 \text{ mm}$ ,测试跨距为  $40 \text{ mm}$ 。静态三点弯曲性能测试中加载速度为  $0.5 \text{ mm/min}$ ,每组有效试样数量不少于 5 个。

采用载荷加载方式循环加载,用频率为  $20 \text{ Hz}$  的正弦波进行加载,应力比为 0.1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 3D C/C 复合材料的微观结构

图 1 为制备的 3D C/C 复合材料的偏光显微镜照片。热解炭包裹碳纤维生长,在束间位置生长的厚度较大(图 1(a))。由于预制体形态的特点,导致束间较大的孔隙未完全填充,但束内和较小的束间孔隙得到了良好填充。观察热解炭形貌(图 1(b))发现,其光学活性较强,有明显的十字消光,测定其消光角为  $23^\circ$ ,是典型的高织构热解炭。由于甲烷扩散系数大,有利于密度均匀,但是沉积速率慢;乙醇扩散系数小,沉积速率快,容易封孔,具有生成高织构热解炭的优势,但不利于后期致密化。混合前驱体综合了二者的优势,改善了各自的缺点,从而制备出高织构热解炭 3D C/C 复合材料。

### 2.2 3D C/C 复合材料的静态力学性能

采用三点弯曲试验测得复合材料的平均弯曲强度为  $379.2 \text{ MPa}$ ,模量为  $70.4 \text{ GPa}$ 。图 2 为高织构热解炭的三维五向编织 C/C 复合材料的应力-应变曲线,材料的断裂过程分为三个区段:线性增长区、非线性区和越过峰值后的快速下降区。在线性增长区,应变随着应力的增大线性增加。在非线性区,随着应力继续增大,但是增大的速度变小,并伴随一些小幅度的快速下降。在快速下降区,应力-应变曲线为单次的快速下降,这是由于热解炭良好地填充了纤维束间的空隙,并将纤维束绑定在一起,纤维和基体起到了共同承载的作用,当应力达到一定值时,裂纹偏转较少,直接穿透试样,应力从而表现出快速下降。

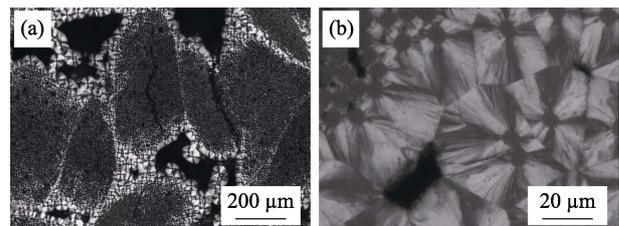


图 1 3D C/C 复合材料的 PLM 照片

Fig. 1 PLM images of 3D C/C composites

(a) Fiber bundle morphology; (b) Microstructure of high texture pyrolytic carbon

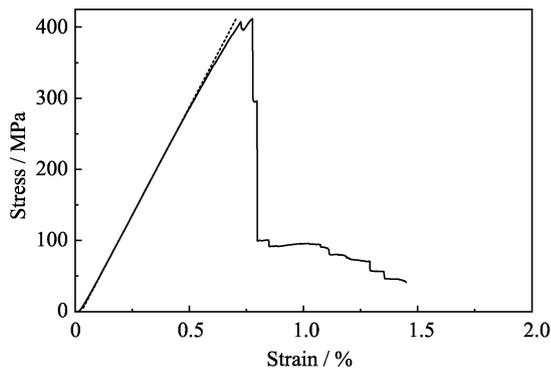


图 2 复合材料静态弯曲应力-应变曲线  
Fig. 2 Three point bending stress-strain curves of 3D braided C/C composites

### 2.3 3D C/C 复合材料的疲劳寿命

采用循环周次为 $10^6$ 次, 以试件不破坏时所对应的应力幅值作为疲劳极限, 将疲劳极限与静强度的比值称为极限应力水平。图 3 为制备 3D C/C 复合材料的弯曲 S-N 曲线, 可以看出, 所制备高织构 3D C/C 复合材料的弯曲疲劳极限是其静态弯曲强度的 80.3%, 对应应力为 304.6 MPa。

对于多数传统金属材料, 其疲劳极限一般为静态强度的 40%~50%, 本研究所制备的高织构 C/C 复合材料的疲劳极限达到了 80%以上, 其测试结果与 Yasuhiro 等<sup>[12]</sup>测试的 C/C 复合材料的弯曲疲劳极限 (80%)基本一致, 疲劳极限远高于 2D C/C 复合材料的疲劳极限<sup>[13]</sup>及已报道 3D C/C 复合材料的弯曲疲劳极限<sup>[14]</sup>。

### 2.4 循环加载对 3D C/C 复合材料弯曲强度及断裂行为的影响

表 1 为制备的 3D 编织 C/C 复合材料经过 0、25000、 $10^5$ 、 $10^6$  周次弯曲疲劳加载后的弯曲强度测试结果。三维编织 C/C 复合材料经历循环加载后, 材料的弯曲强度均高于原始平均强度。随循环周次的增加呈现先升高后降低的趋势, 在循环加载  $10^5$  周次时弯

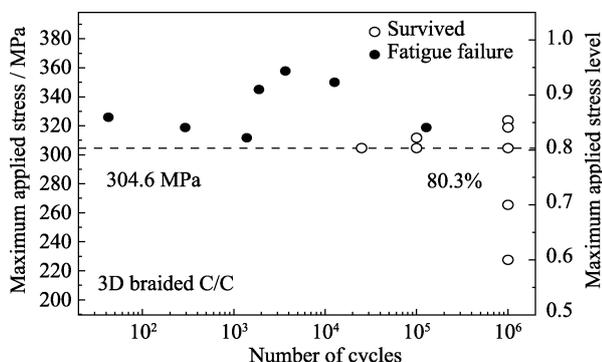


图 3 3D C/C 复合材料的弯曲疲劳寿命曲线  
Fig. 3 S-N diagram of 3D braided C/C composites under flexural fatigue

表 1 不同循环加载周次 3D C/C 复合材料的弯曲强度及增幅

Table 1 Increasing amplitude of flexural strength of 3D C/C composites after different cyclic loading

Cycles	0	25000	$10^5$	$10^6$
Strength /MPa	379.2	431.9	443.0	412.7
Strength increase /%	0	13.9	16.8	8.9

曲强度达到最大, 较原始强度提高 16.8%,  $10^6$  周次时增幅较小, 为 8.9%。

图 4 为 3D C/C 复合材料试样弯曲疲劳加载 0、25000、 $10^5$ 、 $10^6$  次后的弯曲应力-应变曲线。随着循环周次的增加, 线性区的斜率变化不大, 表明材料的弯曲模量受疲劳加载的影响不大。随着循环周次的增加, 非线性区有所增大, 但随着循环周次的继续增加, 非线性区的范围又逐渐减小。载荷达到峰值后的断裂形式有从台阶式向快速下降转变的倾向, 但是变化并不显著。

图 5 为高织构三维编织 C/C 复合材料经历不同周次循环加载后的断口 SEM 照片。由于碳纤维预制体采用三维五向编织方式, 复合材料中大部分纤维束沿弧线方向进行排布, 且纤维束的取向差异较大, 3D C/C 复合材料的主要结构形态是以热解炭包裹碳纤维束所形成的“纤维束结构”为主。观察复合材料的断裂形貌(图 5(a))可以看出, 静态弯曲断口形貌由高低层次不同的纤维束断面组成, 绝大部分断裂面为纤维束间的基体-基体界面组成, 断面较为粗糙, 无开裂现象, 纤维束整体性好, 拔出现象不明显; 经过 25000 次循环加载后(图 5(b)), 纤维束的整体性仍然较好, 没有明显的基体开裂, 可观察到少量源于纤维束内热解炭分离出现的断裂面, 纤维束断面不平整, 有少量的纤维拔出。3D C/C 复合材料的纤维-基体界面稳定性较高, 而纤维束间的结合力较弱, 使其在经受变形时容易发生分离、滑移、摩擦、挤压等变化, 同时预制体制备过程中纤维的断裂及偏离束心等现象, 使复合材料在经历循环加载时这些弱结合区域易发生破坏, 造成循环加载后非线性区域即屈服区变大, 即材料在 25000 次循环加载后非线性区域增大。

循环加载次数继续增大到  $10^5$ , 纤维束的断面更加不平整, 可观察到纤维束间的脱粘(图 5(c)), 大量的断面位于纤维束内, 同时出现较多的小区域纤维束结构。当循环加载周次继续增大到  $10^6$  时(图 5(d)), 整个试样的断口极不平整, 纤维束的断口参差不齐, 出现大量小区域的纤维束, 且规模更小, 纤维拔出较多, 拔出长度较长。随着循环周次的增加, 相对较弱的区域和结构逐渐趋于结构协调化, 不再影响

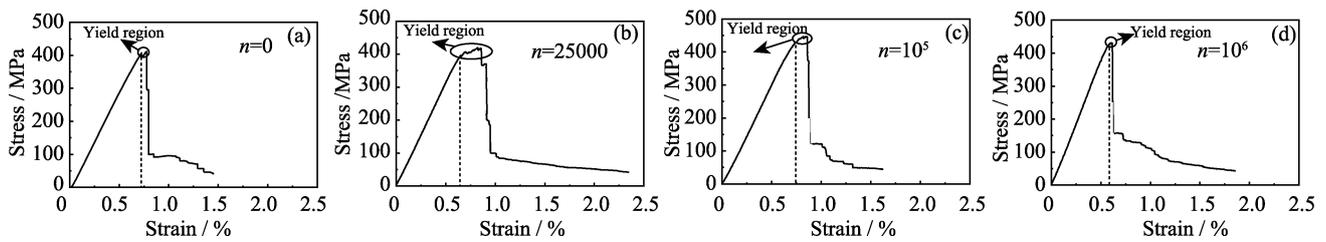


图 4 3D C/C 复合材料不同周次疲劳加载后的弯曲应力-应变曲线

Fig. 4 Bending stress-strain curves of C/C composites after different fatigue cyclic loading

(a)  $n=0$ ; (b)  $n=25000$ ; (c)  $n=10^5$ ; (d)  $n=10^6$

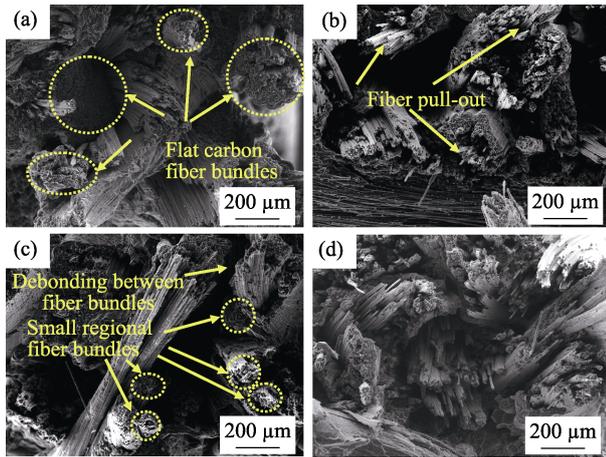


图 5 高织构 3D C/C 复合材料经历不同周次循环加载后的断口 SEM 照片

Fig. 5 Fracture morphologies of high texture 3D C/C composites after different fatigue cyclic loading

(a)  $n=0$ ; (b)  $n=25000$ ; (c)  $n=10^5$ ; (d)  $n=10^6$

力向主承载结构中的传递,使得材料承载时的“屈服”区变小。循环加载使纤维-基体、基体-基体等界面出现一定弱化,更容易发生界面脱粘和纤维拔出等非快速断裂形式,所以材料在发生快速断裂之后的斜坡状下降范围扩大,图 5(d)中参差不齐的断口、较多基体开裂和纤维拔出现象证明了这一点。

### 3 结论

采用乙醇和甲烷混合前驱体成功制备了三维五向编织高织构 C/C 复合材料,复合材料基体为均一高织构热解炭,消光角达  $23^\circ$ 。复合材料静态平均弯曲强度为 379.2 MPa,材料的弯曲疲劳极限为 304.6 MPa,极限应力水平为 80.3%。循环加载使 C/C 复合材料的弯曲强度增大,循环加载  $10^5$  以后弯曲强度为 443 MPa。材料弯曲承载时的“屈服区”随着循环周期的增加出现先增大后减小的趋势,其与

材料疲劳过程中纤维与基体、基体与基体的结合状态有关。

### 参考文献:

- [1] LI HE-JUN. Carbon/Carbon composites. *New Carbon Materials*, 2001(2): 79–80.
- [2] SAVAGE G. Carbon-carbon composites. *Chapman and Hall*, 1993: 198–209.
- [3] LI HE-JUN, XUE-HUI, FU QIAN-GANG, *et al.* Research status and prospect of anti-oxidation coatings for carbon/carbon composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(4): 337–343.
- [4] WINDHORST T, BLOUNT G. Carbon-carbon composites: a summary of recent developments and applications. *Materials & Design*, 1997, 18(1): 11–15.
- [5] SHEEHAN J E, BUESKING K W, SULLIVAN B J. Carbon-carbon composites. *Annual Review of Materials Science*. 1994, 24(1): 19–44.
- [6] OHLHORST C W, GLASS D E, BRUCH W E, *et al.* Development of X-43A Mach 10 Leading Edges. The 56th International Astronautical Congress. Fukuoka, Japan, 2005.
- [7] LU QIAN, JIANG GUI-QING, LUO XIAO-GUANG, *et al.* Lightweight and non-ablation new TPS for X-37B aerospace vehicle. *Morden Defence Technology*, 2012, 40(1): 16–20.
- [8] DE PAUW V, REZNIK B, KALHÖFER S, *et al.* Texture and nanostructure of pyrocarbon layers deposited on planar substrates in a hot-wall reactor. *Carbon*, 2003, 41(1): 71–77.
- [9] ZHANG W G, HUTTINGER K J. Densification of a 2D carbon fiber preform by isothermal, isobaric CVI: kinetics and carbon microstructure. *Carbon*, 2003, 41(12): 2325–2337.
- [10] REN J J, LI K Z, ZHANG S Y, *et al.* Preparation of carbon/carbon composite by pyrolysis of ethanol and methane. *Materials & Design*, 2015, 65: 174–178.
- [11] FITZER E. The future of carbon-carbon composites. *Carbon*, 1987, 25(2): 163–190.
- [12] TANABE Y, YOSHIMURA T, WATANABE T, *et al.* Fatigue of C/C composites in bending and in shear modes. *Carbon*, 2004, 42(8/9): 1665–1670.
- [13] ZHOU HAI-HAO, LI KE-ZHI, LI HE-JUN, *et al.* Effect of cycles on flexural fatigue strength for 2D C/C composites. *Acta Materialia Sinica*, 2011, 28(2): 100–104.
- [14] LIAO XIAO-LING, LI HE-JUN, LI KE-ZHI. Effect of stress level on bending fatigue damage mode of 3D C/C composites. *Science China Technological Sciences*, 2007, 37(1): 53–59.