第 12 卷 第 4 期 复 合 材 料 学 报 Vol. 12 No. 4
1995 年 12 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Dec. 1995

多向细编碳/碳复合材料界面力学性能测试与表征

韩杰才 黄玉东 赫晓东 杜善义
(哈尔滨工业大学复合材料所，哈尔滨 150001)

摘 要 本文用自制装置研究了多向细编 C/C 复合材料纤维束性能，分析了工艺过程的影响。同时用界面微脱粘实验技术研究了 C/C 复合材料界面性能，给出了相应的理论模型和界面应力分布，提出了由界面脱粘力，纤维、基体和复合材料性能表征界面剪切强度的方法，为 C/C 复合材料优化设计提供了定量参数。结果表明：织物结构、织物编织工艺以及织物/基体复合对纤维的强度影响很大，降为原始纤维的 20%左右，对模量影响小。不同界面层次，纤维/基体的界面结合情况和界面剪切强度不同，Z 向纤维束中纤维/基体结合好，具有最高的结合强度，SEM 观察证实有大量基体碳在纤维上枝联。

关键词 碳/碳复合材料，界面，力学性能

1 前 言

界面是复合材料重要的微结构，高性能复合材料主要依赖纤维/基体间的界面结合来传递载荷，但界面结合强度太高也会使复合材料表现出均匀脆性材料的行为。如果界面结合强度适当，裂纹将在界面偏转，材料表现出非线性。纤维/基体界面结合强度主要依赖于纤维表面性能、基体和工艺条件。在结构复合材料中为改善界面结合强度，通常采用纤维表面处理来实现[1]。界面强度是复合材料界面特性的重要指标，界面的最佳性能对复合材料的优化设计、充分发挥其性能优势极为重要。为此文献[2]用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)系统研究了国产 C/C 复合材料不同工艺、不同结构、不同使用条件下的微观组织特征，为指导 C/C 复合材料研究和工艺改进提供了理论基础。Bacon 通过基体 X 射线原位结构的测定和纤维、基体性能的测试，得到了 C/C 复合材料纤维束内基体碳的原位弹性模量和热膨胀系数[3]。同时，为了有效地表征和评价复合材料界面性能，也建立了多种宏微观界面性能测试技术，本文用自制设备研究了工艺过程对 C/C 复合材料纤维和界面性能的影响，提出改进界面性能的措施，为高性能 C/C 复合材料对界面性能的要求提出定量指标，从而指导材料研究。

2 材料与实验方法

2.1 实验材料

本研究所用 C/C 复合材料是三向细编穿刺材料，它的结构是 XY 向为碳布铺成的纤维织

本文于 1994 年 3 月 11 日收到修改稿，1993 年 8 月 21 日收到初稿

物,Z 向为穿刺纤维束[4]。将穿刺增强织物预热处理,预浸沥青常压碳化,再预浸沥青,高压碳化,如此多周期循环,制成高致密的成品后,从坯料上截取所需的各种试件。表 1 为三种细编穿刺 C/C 复合材料基本力学性能。

表 1　细编穿刺碳/碳复合材料基本力学性能

材　料	材料取向	拉　伸			压　缩		
		σ(MPa)	E(GPa)	%(c)	σ(MPa)	E(GPa)	%
No1	XY	53.1	44.8	0.231			
	Z	126.2	92.6	0.173			
No2	XY	45.5	32.6	0.110	122.0	89.6	0.17
	Z	100.5	106.8	0.125	142.0	127.8	0.20
No3	XY	146.7	70.5	0.250	178.0	39.9	0.195
	Z	132.7	53.3	0.295	189.2	37.5	0.298

2.2　纤维束性能测试方法

要从成品材料中分离出一束纤维,必须考虑在分离过程中不造成纤维损伤。我们用机械加工方法先将 C/C 复合材料坯材沿 XY 向用内园超薄切割机加工成包含二层或三层纤维的薄片,然后用手在砂纸上磨成单层板,最后用刀片将一束纤维分离出来,用砂纸轻轻打磨盖在纤维上的保留部分,于是我们得了一束完整的纤维束。纤维束一般来说没有很规则的截面形状,近似呈长方形。为了使纤维束截面尺寸的测量尽量准确,我们在显微镜下测出断口截面尺寸,同时对每根纤维束侧面测量上中下三点处的纤维束宽度,求出平均值计算纤维束的截面面积。

纤维束的拉伸试验装置是自制的,由于纤维束试件很细而且相当脆,所以要求拉伸的前后卡头的对心度要好。另外纤维束的变形很小,为准确地测得它,我们采用镜式应变仪。镜式应变仪由带刻度尺的望远镜,一端连有小镜子的细长杆,固定细长杆用的固定器组成。测量 Δl 时,将镜式应变仪与试件用一套装置有机地组合在一起。逐步加载、逐步读数、以测得每根纤维束的强度、模量及载荷-位移曲线。

2.3　界面微脱粘实验技术

复合材料微观实验方法是直接对实际复合材料进行界面粘结性能测试的一种微观力学试验方法,复合材料单纤维压脱法就是该方法的一种。它是对一束纤维进行加压技术的基础上发展起来的,其基本原理是在光学显微镜下借助于精密定位机构,由金刚石探针对复合材料试件中选定的单根纤维施加轴向压力,得到受压纤维端部与基体发生界面微脱粘时的轴向压力,根据微观力学模型由有限元计算得出界面剪切强度。本文所用复合材料界面微脱粘强度测定仪,由精密定位系统,显微观察系统,自动加载系统构成,与加载探针相连的应力传感器输出的电信号经放大,A/D 转换与 IBM/PC 联机[5],如图 1。这样从细编穿刺 C/C 复合材料坯材上切取小块试样样品,磨成厚 3mm 试片,纤维方向与试片表面垂直,将表面打磨,金相抛光后,选择适当的加载速率,对所感兴趣的单根纤维施加轴向压力。

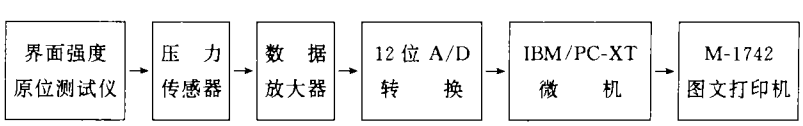

图 1　界面剪切性能原位测试系统示意图

3 实验结果与讨论

3.1 工艺过程对纤维束性能的影响

C/C 复合材料碳布铺设、纤维束穿刺以及随后的浸渍、碳化、石墨化复合工艺过程中，将会引起纤维本身结构变化，产生一系列机械损伤，对最终碳纤维性能能发挥系数产生明显影响，因此通过纤维束性能研究，能对工艺过程对材料中纤维束性能影响有一定量描述，分析不同织物生产中纤维束的损伤情况，从而近似估算其对最终 C/C 复合材料性能的影响，为工艺改进提供必要指导。

用小法码逐渐加载，直致断裂。纤维束拉伸断口的 SEM 观察表明：平齐的试件，受弯曲影响大，不代表纤维束的真实拉伸性能，应予以剔除，当断口处有许多参差不齐的纤维丝，这表明纤维束的受力情况好，弯曲的影响小。针对三种不同细编穿刺织物增强 C/C 复合材料，获得了三组数据。通过概率统计分析，长为 L 的纤维束强度值不超过某实数 σ 的概率是：

$$P_L(\zeta \leqslant \sigma) = 1 - \exp[-L(\frac{\sigma}{\sigma_0})^\beta] \tag{1}$$

式中，特征参数 σ_0 和形状参数 β 是与 L 无关的材料常数。依据实验数据，对(1)式用极大拟然回归可得：

$$\sigma_0 = \left(\frac{L}{n}\sum_{i=1}^{n}\sigma_i^\beta\right)^{\frac{1}{\beta}} \tag{2}$$

$$\frac{1}{\beta} + \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\ln\sigma_i - \left(\sum_{i=1}^{n}\sigma_i^\beta\ln\sigma_i\right)/\left(\sum_{i=1}^{n}\sigma_i^\beta\right) = 0 \tag{3}$$

按照 Weibull 分布算出强度的数学期望 $\bar{\sigma}_f$ 和均方差 σ_f^D 为：

$$\bar{\sigma}_f = \sigma_0(L)^{-1/\beta}\Gamma(1 + 1/\beta) \tag{4}$$

$$\sigma_f^D = \left[\frac{\Gamma(1 + 2/\beta)}{\Gamma^2(1 + 1/\beta)} - 1\right]^{1/2}\bar{\sigma}_f \tag{5}$$

在微机上解方程(2)(3)可得出 σ_0，β 并由此求出 $\bar{\sigma}_f$ 和 σ_f^D 列于表 2。结果表明：三组纤维束的性能差异很大，分散度也不同，这说明由于织物结构不同，纤维束中纤维的体积分数不一样，同时，C/C 复合材料织物加工和致密化过程引起的纤维损伤程度也不一样。在计算纤维束中纤维性能的发挥系数时，考虑到纤维束由纤维和基体组成，且纤维的性能远远高于基体性能，这样纤维束中纤维性能可近似表示为：

$$E_f \approx \frac{A}{A_f}E = \frac{A}{A_f}\cdot\frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\Delta PL}{A_f\Delta L} \tag{6}$$

$$\sigma_f \approx \frac{A}{A_f}\sigma = \frac{A}{A_f}\cdot\frac{\Delta P}{A} = \frac{\Delta P}{A_f} \tag{7}$$

由原始纤维(国产碳纤维 TSX-Ⅱ-Ⅲ，$d=7\mu m$，$g=1.7g/cm^3$)的性能与复合后 C/C 复合材料测得的纤维性能比较，就可知纤维性能的发挥系数(E_f/E_0，σ_f/σ_0)，见表 3。表中数据说明：在 C/C 复合材料织物编织与复合工艺过程中，纤维强度大大降低，仅为原来的 20%，模量的降低不大，且与织物结构有关。一般来说碳布缎数越高，Z 向穿刺纤维束 K 数越大，间距越小，即织物的密实程度越高，织物的刚度越好，在复合过程中纤维不易变形和弯折，纤维在编织和复合过程中的模量损失就越小。

表 2　纤维束力学性能参数与 Weibull 统计分析计算

纤维束	拉伸强度				拉伸模量			
	σ_f(MPa)	σ_f^P	β	σ_0	E_f(MPa)	E_f^d	β	σ_0
No1	341.3	57.1	6.98	354.9	106.5	9.2	3.82	117.8
No2	516.2	7.77	10.36	542.0	137.2	6.2	5.43	148.7
No3	495.2	10.2	8.29	525.0	95.6	—	—	—

表 3　不同织物复合工艺下 Z 向穿刺纤维束中纤维性能的发挥系数

	碳布缎数	Z 向纤维束 K 数	Z 向纤维束间距	E(GPa)	σ(MPa)	A/A_0	发挥系数(%)	
							E_f/E_0	σ_f/σ_0
原始纤维				225	2800—3200			
No1	8	8	1.2	106.5	341.3	0.547	86.5	22.3
No2	5	6	1.2	137.2	516.3			
No3	8	8	1.4	95.6	495.2	0.869	48.9	20.4

3.2　C/C 复合材料界面应力分析

表征纤维/基体界面强度的实验方法有多种，并建有相应的力学模型。本文基于如图 2 的复合材料柱套模型(Composite Cylinder Model)，假设纤维、基体为各向同性弹性，界面应力传递由界面剪应力 τ_a 完成，则由弹性力学解可知基体剪应力为

$$\tau_m = \frac{a\tau_a}{r} \tag{8}$$

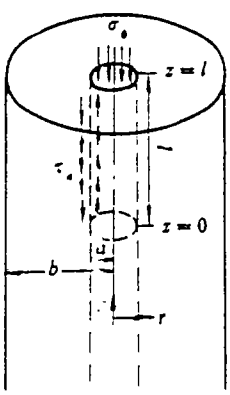

图 2　复合材料界面力学分析模型

为了简化计算，只考虑界面上纤维轴向、径向和基体轴向正应力的存在，忽略关于 Z 向的径向位移梯度以及 du/dz、径向、切向应力，则基体剪应力和位移关系表示为：

$$\tau_m = \frac{E_m}{2(1+\nu_m)} - \frac{d\omega_m}{dr} \tag{9}$$

式中，E_m、ν_m 为基体弹性模量与泊松比，ω_m 为基体轴向位移。由式(8)和(9)积分并根据纤维体积分数 $V_f \approx (a/b)^2$ 得：

$$\tau_a = \frac{(\omega_a - \omega_b)E_m}{a(1+\nu_m)\ln V_f} \tag{10}$$

$$\tau_m = \frac{(\omega_a - \omega_b)E_m}{r(1+\nu_m)\ln V_f} \tag{11}$$

这里，ω_a 和 ω_b 是基体内表面和外表面轴向位移，这样由上述方程可求出：

$$\omega_m = \omega_a + 2(\omega_a - \omega_b)\ln(r/a)/\ln V_f \tag{12}$$

$$\sigma_m = E_m d\omega_m/dz = \sigma_a + 2(\sigma_a - \sigma_b)\ln(r/a)/\ln V_f \tag{13}$$

式中 σ_a，σ_b 是基体内外表面轴向应力，根据力的平衡要求：

$$\sigma_f + \frac{2}{a^2}\int_a^b r\sigma_m dr = \sigma_0 \tag{14}$$

纤维轴向应力 σ_f 与界面剪应力 τ_a 满足：

$$(\pi a^2)\sigma_f - (2\pi a dz)\tau_a = (\pi a^2)(\sigma_f + d\sigma_f)$$

即：

$$d\sigma_f/dz = -2\tau_a/a \tag{15}$$

这样，由式(10)(11)(13)(14)(15)并对 z 微分得：

$$\frac{d^2\sigma_f}{dz^2} = K[\sigma_0 - \sigma_f + \sigma_a(1 - \frac{1}{V_f})] \tag{16}$$

其中，K 为与材料性能有关的常数。从方程(16)可见，只要已知 σ_a 和 σ_f，τ_a 就可求出，假定当界面滑动时，界面剪应力与界面径向压应力成正比

$$\tau_a = -\mu(\sigma_r + \sigma_c) \tag{17}$$

式中，μ 为动态摩擦系数，σ_r 和 σ_c 为界面径向压应力和预紧力。由此 Hsueh[5] 求得 σ_a 为：

$$\sigma_a = \frac{1}{\nu_m}\{(\sigma_c - \frac{a}{2\mu}\frac{d\sigma_f}{dz})[\frac{1+V_f}{1-V_f} + \nu_m + \frac{E_m}{E_f}(1-\nu_f)] + \frac{E_m}{E_f}\nu_f\sigma_f\} \tag{18}$$

由边界条件 $z=0, \sigma_f=0$；$z=l, \sigma_f=\sigma_0$ 联合求解(16)和(18)式即可得到纤维/基体界面应力场(σ_f, σ_a)和位移场(ω_f, ω_a)的理论解，图 3。

3.3 C/C 复合材料界面剪切性能

由于复合材料界面受力的复杂性，其结合情况受材料工艺因素影响很大，因此我们采用如图 2 的单根纤维外面依次包裹着基体，复合材料套的微观力学模型。假定在复合材料中，纤维呈六角形阵列排列，纤维和基体都是均质、各向同性体；根据最大应力失效判据，假定界面脱粘是由于无限靠近纤维表面的基体中最大剪应力 τ_a 所致，这样由复合材料界面微脱粘强度测定仪可测出界面脱粘时单根纤维所受轴向压力。根据有限元分析，研究复合材料套模型的 1/4 部分，采用八节点等参元，有限元网格划分及约束支承如图 4 所示。这样根据实测纤维束(表 2)，

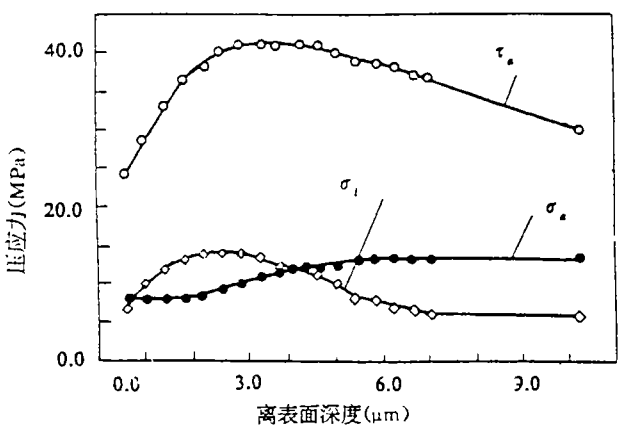

图 3 复合材料界面应力分布

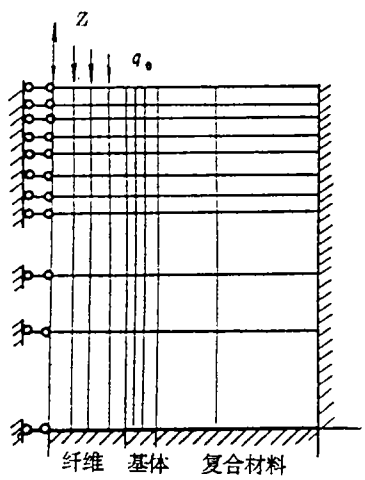

图 4 计算界面性能的有限元网络

基体和复合材料性能(表 1)，微脱粘力 P 以及相应的有限元计算就可得到不同复合材料的界面剪切强度，表 4 为三种不同织物结构增强细编穿刺 C/C 复合材料的界面剪切强度。同时本文还用扫描电镜系统地观察了细编穿刺 C/C 复合材料 Z 向纤维束与基体，Z 向纤维束内纤维与基体以及 X-Y 向碳布与基体的界面结合情况(图 5)。由此可见，Z 向纤维束与基体的结合最弱，纤维束的顶出实验也证实了这一点；Z 向纤维束纤维/基体结合情况优于 X-Y 向碳布，X-Y 向碳布纤维上基体碳的结合少，表面较光滑，结合强度低，Z 向纤维束中的纤维表面枝接大量基体碳层，断口粗糙，结合强度高。

参 考 文 献

1 韩杰才. 宇航材料工艺, 1991; (5): 1

2 于翘. 宇航材料工艺, 1992; (2): 1

3 Bacon R *et al*. 19th Binnial Conf. on Carbon, Extended Abstract, Am Carbon Soc 1989: 342

4 Han J C *et al*. ed by Sun C T, Loo T T. Proc of the 2nd Int Symp on Composite and Structure (ISCMS Ⅱ), Beijing, 1992: 156

5 黄玉东. 复合材料界面强度原位测试技术及其应用的研究. 工学博士学位论文, 哈尔滨工业大学, 1993

6 Hsueh H C. J Mat Sci, 1990; 25: 811

CHARACTERISTICS OF INTERFACES IN 3D FINE WEAVE CARBON/CARBON COMPOSITES

Han Jiecai Huang Yudong He Xiaodong Du Shanyi

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract The statistical analysis of in-situ fiber bundle failure was examined for 3D C/C composites by different processing technology. An in-situ interfacial strength testing instrument was used to determine the fiber/matrix bond properties of C/C composites. This paper also introduces a micromechanics model for the study of the stress and strain fields along the fiber/matrix interface and provides a description method of the interface properties by the debonding force and mechanical properties of fiber, matrix and composites. The analysis shows that the results can provide an optimal design of C/C composites. Associated with high temperature processing are the phenomena of fiber bundle strength loss up to about 20%. Comparing the different interfaces reveals that fiber bundles in the z direction have the best bonding and the strongest interphase.

Key words carbon/carbon composites, interface, mechanical properties

(上接第 71 页) (下转第 89 页)

1987	① 高千穗エンジ公开热压釜样机	热压	① 胶衣机器人喷涂的一种方案(日东纺)	HLU RTM
	② FEC 发售加压袋成型系统	袋压	② SMC 成型品的针孔问题(雅马哈发动机)	SMC
	③ スタンレー电气开发利用 BMC 的超斜角前照灯	BMC	③ SMC 的流动性研究(武田药品工业)	SMC
	④ 日邦产业开发 RIV 成型法	RIV	④ SMC 的模具内行为(大日本油墨工业)	SMC
			⑤ 轻质耐热性 SMC GS－3000L(三井石油化学工业)	SMC
			⑥ 精密零件用 BMC(注射成型)(昭和高分子)	BMC
			⑦ FRP 在打击乐上的应用(雅马哈)	拉挤
			⑧ 不饱和聚酯树脂的可见光固化(日本油脂)	各种
			⑨ SMC 用低收缩剂的评价(丰桥技术科学大学,日本油脂)	SMC
			⑩ 韧性 SMC 的开发(武田药品工业)	SMC