

# 碳/碳复合材料内耗行为研究

## Research on Internal Friction Behavior in Carbon/Carbon Composites

侯向辉<sup>1</sup>, 李贺军<sup>2</sup>, 沈健<sup>1</sup>, 王灿<sup>3</sup>, 朱震刚<sup>3</sup>

(1 南京大学化学化工学院, 南京 210093; 2 西北工业大学材料科学与工程学院, 西安 710072;

3 中国科学院固体物理所, 合肥 230031)

HOU Xiang-hui<sup>1</sup>, LI He-jun<sup>2</sup>, SHEN Jian<sup>1</sup>, WANG Can<sup>3</sup>, ZHU Zhen-gang<sup>3</sup>

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2 Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China;

3 Institute of Solid Physics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China)

**摘要:** 碳/碳复合材料的内耗是材料内部各种结构因素共同作用的结果。通过分析碳纤维、热解碳基体及纤维/基体界面对碳/碳复合材料内耗特征的影响规律与机制, 对碳/碳复合材料的内耗行为进行了研究。

**关键词:** 碳/碳复合材料; 内耗

中图分类号: T B332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2000)07-0006-04

**Abstract:** The internal friction behaviors in carbon-carbon composites are the results of combination effects of various structural factors in materials. The present work mainly focused on the effects of pyrolytic carbon matrix, carbon fibers and interface on the whole internal friction of carbon-carbon composites respectively. According to experimental results, the characters of internal friction in carbon-carbon composites were discussed.

**Key words:** carbon-carbon composites; internal friction

碳/碳复合材料在航空、航天、核工业等高新技术领域有广泛的应用前景。内耗是固体内部微观物理过程引起的、涉及固体内部某种结构或状态的不可逆变化<sup>[1,2]</sup>。因内耗具有很高的结构敏感性, 材料组织结构的细微变化都可能通过内耗行为特征的变化反映出来, 近年来内耗测试手段在复合材料领域内的应用逐渐受到重视。但目前相应的研究报道多集中于树脂基复合材料与金属基复合材料<sup>[2~5]</sup>, 对碳/碳复合材料的内耗研究很少。复合材料的内耗涉及纤维、基体各自的本征内耗特性及纤维/基体的界面结合状态等因素, 作用机制与影响方式十分复杂。本工作研究热解碳基体、碳纤维、界面对碳/碳复合材料内耗的影响。

## 1 实验

### 1.1 材料

通过化学气相渗透工艺(CVI)制备出碳/碳复合材料试件, 前驱体为丙烯, 载气为氮气。用线切割方法截取尺寸为 45mm × 4mm × 1.2mm 的长条形试样。

### 1.2 分析测试

内耗测试在 MF1FA-1 型多功能内耗仪上进行

(中国科学院固体物理所), 振动模式为强迫振动, 可采用升温、变频或变应变(振幅)方法进行。

用环氧树脂及固化剂对试样进行包埋、固化, 试样经粗磨、细磨、抛光后置于 Nephot-1 型卧式光学显微镜上用正交偏光进行观察, 分析不同试样中热解碳的组织结构特征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基体的影响

#### 2.1.1 基体属性

通过改变碳/碳复合材料的 CVI 致密化工艺, 可得到不同组织类型的热解碳基体, 主要有光滑层组织(SL)、粗糙层组织(RL)、各向同性碳(ISO)三种或它们的混合形式<sup>[6]</sup>。图 1 为三种不同碳/碳复合材料试样的偏光照片。从图中可以看出几种碳/碳复合材料内热解碳组织的偏光效应差别很大, 它们分别属于 SL 组织、RL 组织以及 RL 组织与 ISO 组织的混合形式。对这几种热解碳组织的偏光特点与分类方法已有较多报道<sup>[6]</sup>。图 2 是这三种试样的内耗测试结果, 三种试样内耗的大小关系为: SL ( ) > RL ( ) > RL

+ ISO ( )。

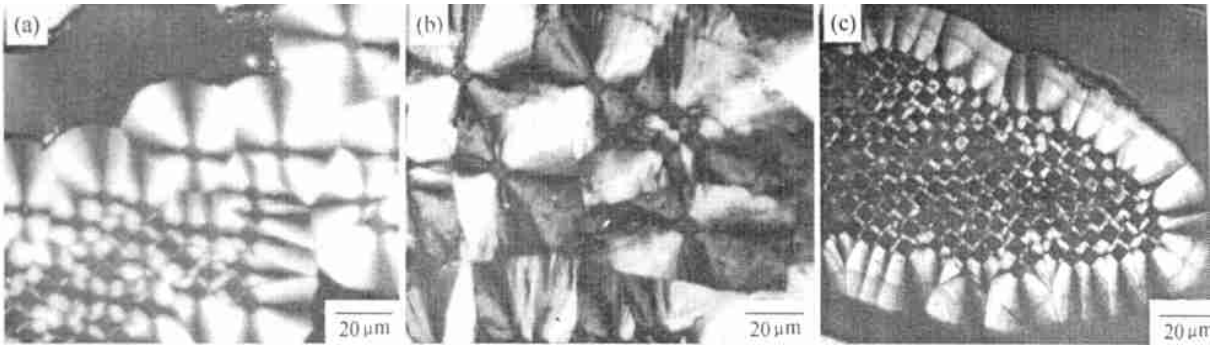


图 1 碳/ 碳复合材料内不同热解碳组织的偏光照片 (a) SL; (b) RL; (c) RL+ ISO

Fig. 1 Different pyrolytic matrix in carbon-carbon by polarized light

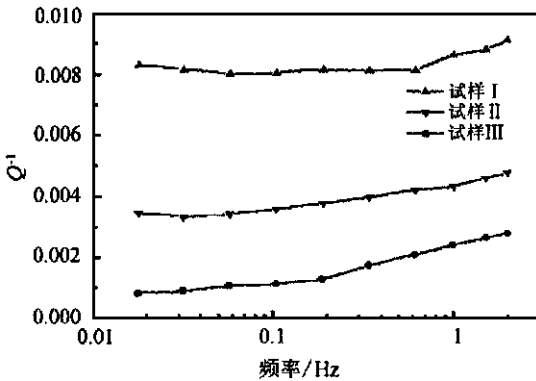


图 2 三种碳/ 碳试样的频率-内耗关系

Fig. 2 Internal friction versus frequency of three carbon-carbon composites samples

热解碳为二维有序的乱层石墨结构，其结构特性如规整度、各向异性等随热解碳组织类型的不同差异很大。在几种热解碳组织中，SL 和 RL 组织主要是层面结构，结构的有序性相对较高；而 ISO 碳的结构有序性较低，一般表现为球状粒子的无规则堆集形式<sup>[7]</sup>。Dryden 对石墨材料研究<sup>[8]</sup>表明：层状石墨粒子比球状石墨粒子容易产生较大的内耗，主要原因是层状石墨结构中碳层面在外部载荷作用下更容易滑移，产生较大的塑性变形，从而造成较大内耗。这一结论同样可以用来解释碳/ 碳复合材料内不同热解碳组织的内耗差异：SL 和 RL 组织含有大量碳层面结构，易产生大范围的滑移而带来较大内耗；当热解碳结构内出现球状 ISO 组织后，球状粒子的存在将阻碍碳层面的大范围滑移，宏观表现为碳/ 碳复合材料的内耗降低。另外，我们通过 X 射线衍射测量了三种热解碳的层面间距（见表 1），它们层面间距的关系为： $d_{SL} > d_{RL} > d_{RL+ISO}$ 。热解碳层面间距越低，层间的范德华力越大，能减轻碳层面间相互滑移的倾向，使热解碳基体产生的内耗降低。基于以上两方面的共同作用，不同基体碳/ 碳复合材料内耗的相对大小关系为： $Q_{SL}^{-1} > Q_{RL}^{-1} > Q_{RL+ISO}^{-1}$ 。

表 1 三种热解碳基体的层面间距

Table 1 Basal carbon plane distance ( $d_c$ ) in different pyrolytic carbon matrix

Samples			
热解碳层面间距/ nm	0. 3476	0. 3461	0. 3432

### 2. 1. 2 基体体积分数

当固定碳/ 碳复合材料的纤维体积分数，基体体积分数变化就意味着材料密度的变化。图 3 为同一 CVI 工艺下不同致密化阶段碳/ 碳复合材料的内耗特性，各致密化阶段试样的密度数据见表 2。测试结果表明：随致密化的进行，热解碳不断填充到碳纤维预制体内部孔隙之中，基体体积分数不断增大，材料密度随之提高，而内耗逐渐减小，这一规律与一般的炭素材料不相符。T suzuku 等<sup>[9]</sup>认为：炭素材料的内耗主要是由于晶体缺陷移动引起的，材料密度越大，缺陷的密度也越大，所产生的内耗越大。

表 2 不同致密化阶段内耗试样的密度

Table 2 Bulk density of carbon-carbon samples at different densification stages

Samples	1	2	3	4
表观密度/ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	1. 02	1. 33	1. 48	1. 69

作为炭素材料的一类，碳/ 碳复合材料的内耗行为在某些方面符合炭素材料的共性，但也表现出一些特殊性。内耗是材料内部多种因素共同作用的结果，当影响内耗的一些主导因素改变时，材料的内耗行为也会发生相应的变化。CVI 致密化是在碳纤维表面涂覆热解碳涂层的过程，热解碳对碳纤维的包覆在致密化初期就可基本完成，即纤维/ 基体界面的生成相对整个致密化过程来说很快。所以致密化过程的实质是材料内孔隙的填充及基体体积分数的增大。本研究中

材料内纤维的组织、体积分数等结构因素均通过预制体制备加以控制; 试样又都是在同一工艺过程中制备

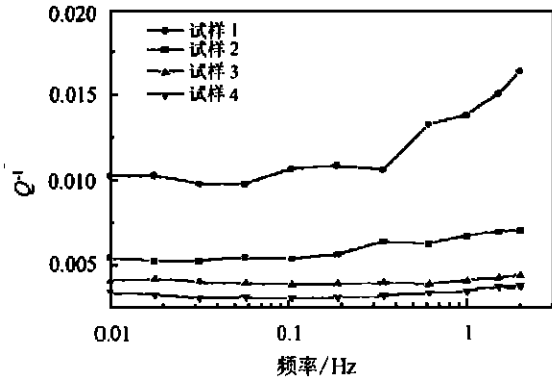


图3 不同致密化阶段碳/碳的频率-内耗关系

Fig. 3 Internal friction versus frequency in carbon-carbon composites at different densification stages

的, 纤维/基体的界面状态也基本相同。各试样的主要不同之处就在于材料内孔隙尺寸、结构、分布及数量的差异。碳/碳复合材料是由纤维、基体、界面构成的多相结构, 具有结构不均匀性和不连续性, 其结构完整性低于一般的炭素材料。因此与一般的炭素材料相比, 碳/碳复合材料内的孔隙会对能量耗散起更大的影响作用。低密度碳/碳复合材料中存在着大量的孔隙, 材料的整体结构较为疏松, 在循环应力下可以给塑性变形提供足够的空间, 从而更容易发生塑性流动, 产生较大的内耗。当材料密度升高后, 基体内的孔隙减少, 材料的不均匀性和不连续性得以改善, 基体可以较好的发挥其承载和传递载荷的作用, 从一定程度上抑制的内耗的产生。当然由于碳/碳的炭材本质, 密度越高缺陷的内耗效应越强, 但这一效应被碳/碳内孔隙的内耗效应遮挡和抵消而难以表现出来。

## 2.2 纤维的影响

### 2.2.1 纤维体积分数

图4是具有不同纤维体积分数2D碳/碳试样的内耗-频率关系。由图可知, 随纤维体积分数的增大, 碳/碳复合材料内耗增大。这一规律主要与纤维/基体的界面内耗效应有关。界面附近纤维-基体间热膨胀系数的不匹配、不良的界面结合等都会对材料的振动起阻尼作用, 产生较大的界面内耗。Pereze<sup>[2]</sup>等曾估算过粒子增强复合材料中增强粒子体积分数与界面内耗的关系:

$$Q^{-1} = \frac{4.5}{\pi} \frac{(1-\nu)}{(2-\nu)} V_f$$

式中 $\nu$ 为增强粒子的泊松比,  $V_f$ 为增强粒子的体积分数。从式中可知随增强粒子体积分数的增大, 界面内耗增大。界面内耗正比于界面的密度, 而界面密度又直接取决于纤维体积分数, 纤维体积分数越大, 单位

体积内存在的界面越多, 界面内耗也就越大。对以纤维作为增强体的碳/碳复合材料而言, 虽不能完全套用上式, 但纤维体积分数对界面内耗的基本影响作用相类似, 即随纤维体积分数的增大, 界面内耗增大, 材料的总内耗也随之增大。

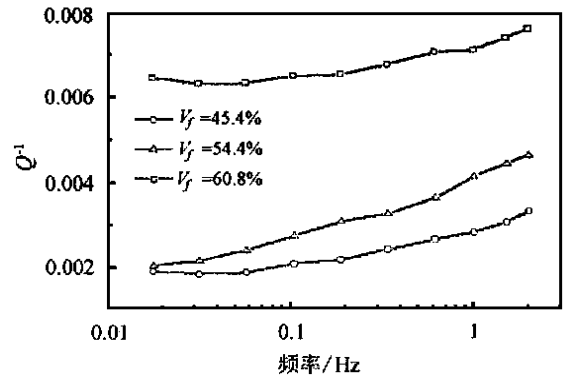


图4 不同纤维体积分数碳/碳的内耗-频率关系

Fig. 4 Internal friction versus frequency in carbon-carbon composites with different fiber volume fraction

### 2.2.2 纤维组织

图5是不同纤维组织碳/碳的频率-内耗关系, 几种试样的纤维体积分数基本相同。在几种碳/碳中, 1D碳/碳的内耗最低, 而2D, 3D碳/碳的内耗较高。

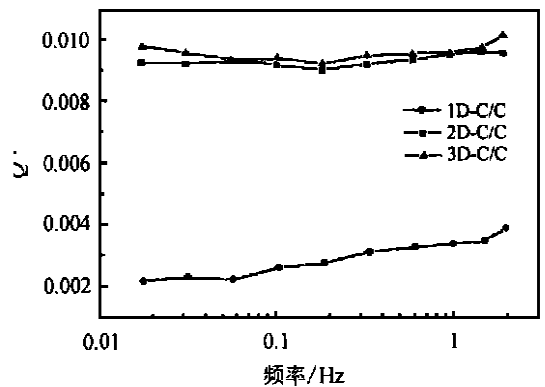


图5 不同纤维组织碳/碳的频率-内耗关系

Fig. 5 Internal friction versus frequency in carbon-carbon composites with different fiber textures

碳纤维预制体经CVI致密化, 形成了整体结构各异的碳/碳复合材料, 它们的孔隙结构、尺寸及分布, 受纤维预制体类型的影响很大。2D, 3D碳/碳中由于纤维的组织比较复杂, 因此所形成的孔隙数量较多, 孔隙结构、取向也较复杂; 而在1D碳/碳中, 孔隙基本上都是沿纤维方向取向的, 规整性较强, 数量也相对较少。另一方面, 2D, 3D碳/碳中孔隙存在纤维束内孔隙与束间孔隙之分, 整个孔隙尺寸呈双值分布, 束内孔隙的尺寸在几个微米以下, 而束间孔隙的尺寸可达

上百微米; 1D 碳/碳中纤维束内孔隙与束间孔隙的差别较小, 孔隙尺寸的分布相对较为均匀。与 1D 碳/碳相比, 2D, 3D 碳/碳试样表现出较高的内耗, 可能要归因于它们内部这些杂乱、无规则的孔隙分布特征。

### 2.3 界面问题

界面的内耗效应主要由纤维/基体间热膨胀系数不匹配或纤维/基体间的不良结合造成。为分析界面变化对内耗的影响, 我们选取了一种弱界面结合的碳/碳复合材料试样, 并通过适度的三点弯曲手段使试样发生轻微的损伤, 在试样内造成一定程度的界面脱粘。图 6 是试样损伤前后内耗的变化情况。从图中可明显看出: 试样发生轻微损伤后, 其内耗显著增大, 并且在 80 及 140 附近出现了两个明显的内耗峰。这两个内耗峰的出现显然与试样的内部损伤有关, 最主要原因可以认为是纤维/基体的界面脱粘。在循环应力载荷下, 如果界面粘接不良或发生脱粘, 在界面处易产生能量耗散, 导致材料内耗的升高。

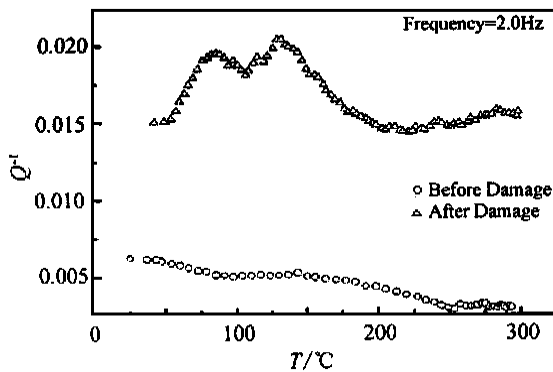


图 6 碳/碳试样损伤前后内耗行为的变化

Fig. 6 Variations of internal friction behavior after slight internal damage in carbon-carbon composites

但对于不同工艺制备的试样, 我们的实验结果表明: 由于内耗影响因素的多样性和复杂性, 碳/碳复合材料中界面效应产生的内耗将被其它的内耗效应所掩盖, 很难直接通过内耗结果比较不同试样中界面结合的强弱。因此如何将界面对碳/碳内耗的贡献从材料的总内耗中分离出来, 是通过内耗法分析碳/碳复合材料界面状态的重要环节。由于碳/碳自身具有一些独特的内耗行为, 不能完全套用树脂基或金属基复合材料的研究方法、公式、结论, 必须探寻出适合碳/碳自身特征的内耗理论。

### 3 结论

(1) 不同组织类型的热解碳基体对碳/碳复合材料的内耗贡献不同, 其相对关系为  $S_L > R_L > R_L +$

ISO; 随 CVI 致密化的进行, 碳/碳复合材料的基体体积分分数不断增大, 内耗逐渐降低。

(2) 碳/碳复合材料的内耗随纤维体积分数的增大而增大; 对于几种纤维织构方式, 1D 碳/碳试样的内耗要低于 2D, 3D 碳/碳试样的内耗。

(3) 当碳/碳复合材料试样发生界面脱粘后, 其内耗显著增大; 但对不同工艺制备的碳/碳复合材料, 很难直接通过内耗结果比较它们界面结合状态。

### 参考文献

- [1] 冯端, 王业宁, 丘第荣. 金属物理 (下). 北京: 科学出版社, 1975, 554 ~ 622
- [2] Perez R J, Zhang J, Gungor M N, et al. Metallurgical Transactions, 1993, 24A (3): 701 ~ 712
- [3] 刘永长, 杨根仓, 吕衣礼等. 航空学报, 1998, 19 (1): 68 ~ 73
- [4] 杨晨, 章明秋, 曾汉民等. 复合材料学报, 1993, 10 (1): 19 ~ 26
- [5] Zhang J, Perez R J, Gupta M, et al. Scri. Metall. Mater., 1993, 28 (1): 91 ~ 96
- [6] Savage G. Carbon-Carbon Composites. London: Chapman & Hall, 1993, 85 ~ 116
- [7] Oh Seh-Min, Lee Jai-Young. Carbon, 1988, 26 (6): 763 ~ 768
- [8] Dryden J R, et al. Acta. Metall., 1989, 37 (7): 1999 ~ 2006
- [9] Tsuzuku T, Kobayashi H. In: Proceedings of the 15th Conference on Carbon. London: Pergamon Press, 1962, 539 ~ 543

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59882004)

收稿日期: 1999-09-01

作者简介: 侯向辉 (1971-), 男, 河南省洛阳人, 1998 年 12 月在西北工业大学材料科学与工程系获博士学位, 现为南京大学化学化工学院博士后, 主要研究方向为碳/碳复合材料、生物材料。联系地址: 南京大学化学化工学院 (210093)

本文编辑: 杨雪

\* \* \* \* \*

(上接第 5 页)

- [4] 深浦健三, 桥本康宏等. 粉体与粉末冶金, 1994, 41 (7): 774
- [5] Li Jianxing, K. Setagaya. EP 0754659 A1 1996
- [6] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Mouler. in G. E. Muilberg (ed.), Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1979
- [7] J. P. Riviere, et al. Thin solid Films, 1993, 227: 44
- [8] P. S. Wang, et al. J. Mater. Res., 1995, 10 (2): 302
- [9] Heng Liu, et al. Surfa. Sci., 1995, 340: 88

基金项目: 国家重点自然科学基金项目 (59631080)

收稿日期: 1999-03-15

作者简介: 毕刚 (1972-), 男, 现于上海交通大学复合材料研究所攻读博士学位, 主要从事金属基复合材料制备科学及相关基础理论方面的研究。联系地址: 上海交通大学 97051 BA 信箱 (200030)

本文编辑: 杨雪