

C/C 复合材料的纳米压痕实验及其性能分析

张 然 郭晓波

(西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

文 摘 采用纳米压痕技术研究了不同石墨化温度和混合基体碳的 C/C 复合材料的性能。结果表明:石墨化温度为 2 500 °C 的 C/C 复合材料的模量比石墨化温度为 2 300 °C 的纳米压痕模量降低了 10%; 纳米压痕法测得热解碳、树脂碳和沥青碳混合基体的 C/C 复合材料中的树脂碳模量最高, 热解碳的次之, 沥青碳的最低; 通过对纳米压痕载荷位移曲线进行非线性拟合, 经过有限元计算最终得到 C/C 复合材料微观组元的表面断裂韧度为 0.492 MPa·m^{1/2}。

关键词 C/C 复合材料, 纳米压痕, 石墨化度

中图分类号: TB332

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2021.Z1.017

Nanoindentation Experiment and Properties Analysis of C/C Composites

ZHANG Ran GUO Xiaobo

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

Abstract The properties of C/C composites with different graphitization temperatures and mixed matrix carbon were investigated by nanoindentation. The results show that the nanoindentation modulus of C/C composites with graphitization temperature of 2 500 °C was 10% lower than that of C/C composites with graphitization temperature of 2 300 °C. The highest modulus of resin carbon is measured by nanoindentation in C/C composites with mixed matrix of pyrolytic carbon, resin carbon and asphalt carbon, followed by pyrolytic carbon and the lowest by asphalt carbon. The surface fracture toughness of the C/C composite micro-component was finally obtained as 0.492 MPa·m^{1/2} by nonlinear fitting of the nanoindentation load displacement curve after finite element calculations.

Key words C/C composites, Nanoindentation, Degree of graphitization

0 引言

C/C 复合材料具有高模量、高强度、耐高温、耐烧蚀、低热膨胀系数等特性, 因而被广泛应用于航空航天领域^[1-4]。尤其是 C/C 复合材料所具备优异的力学性能, 使得材料能在恶劣的环境下正常服役。历来对 C/C 复合材料的力学性能的研究层出不穷, 但是通过宏观力学方法研究得到的 C/C 复合材料力学性能数据很难清晰的描述 C/C 复合材料多尺度微观结构对材料整体力学性能的影响^[5], 纳米压痕技术作为一种表征材料界面纳米尺度力学性能的一种方式, 相比于传统的力学测试方法, 纳米压痕技术具有高敏感度、操作便捷等特点, 可以从微观尺寸上获得材料的力学性能^[6], 因而被广泛的应用于金属合金、陶瓷等领域, 近些年也有许多学者在采用这种技术作为 C/C 复合材料界面微观力学性能进行研究。M. Kanari^[7]对二维 C/C 复合材料进行纳米压痕测试, 结果表明,

在各向同性石墨和 C/C 复合材料的负载范围为 50 μN~20 mN 时, 两种材料在第一周期的压痕曲线都表现出弹塑性行为, 在随后的载荷循环中表现出封闭滞后的非弹性行为。MOHAMMED^[8]研究了 C/C 复合材料的纳米压痕行为, 结果表明压痕模量随着压痕载荷的增加而降低, 并且指出碳纤维在 C/C 复合材料中除了充当骨架之外, 还在复合增韧中发挥作用。韦利明等^[9]采用纳米压痕法考察了 C/C 复合材料纤维和基体的力学性能, 结果表明组分中纤维束试样的弹性模量、刚度和硬度都远高于沥青基体碳, 且不同方向纤维束的性能大体相同。彭雪峰等^[10]用纳米压痕分别测试了酚醛树脂基体碳、中温煤沥青基体碳、CVD 基体碳的 C/C 复合材料, 结果表明不同基体碳中, 碳基体的石墨化度越高, 微晶尺寸越大, 各项异性显著提高, 材料的模量和硬度越低, 目前还未有对 C/C 复合材料用纳米压痕方法表征 C/C 复合材料

收稿日期: 2021-08-26

第一作者简介: 张然, 1993 年出生, 硕士, 助理工程师, 主要从事碳/碳复合材料、陶瓷基复合材料方面的研究工作。E-mail: ranz163@163.com

的表面断裂韧性。

本文通过纳米压痕测试分析石墨化温度为 2 300 和 2 500 ℃ 的两种 C/C 复合材料,即材料 a 与材料 b 的纳米压痕模量与硬度;测试混合基体碳中不同基体碳的纳米压痕模量与硬度;基于纳米压痕试验计算分析 C/C 复合材料的表面断裂韧性。

1 实验

1.1 原材料

制备 C/C 复合材料所用的预制体为细编穿刺预制体,预制体密度为 0.68 g/cm³。3 种基体先驱体分别为丙烯(C₃H₆)气体、糠酮树脂和中温煤沥青。

1.2 材料制备

以热解碳、树脂碳和沥青碳为混合基体,按图 1 所示流程进行致密化。

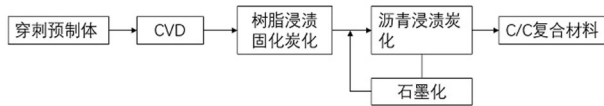


图 1 C/C 复合材料制备工艺

Fig. 1 Manufacturing techniques of C/C composites

1.3 纳米压痕试验仪测定材料的表面韧性

将试样切成 20 mm×20 mm×10 mm,嵌入树脂后固化。然后用研磨膏对试样进行连续抛光,使其表面平整。用纳米压痕试验仪(Nano Indentation G200)对材料的界面力学性能进行测试,并得到载荷位移曲线。根据测试结果计算表面韧性,表面断裂韧性 K 的表达式:

$$K = \sqrt{2E\gamma} \quad (1)$$

$$\gamma^* = \frac{1}{2} \int_0^{h^*} \frac{P(h)}{A_p} dh \quad (2)$$

$$A_p = 23.75h_p^2 \quad (3)$$

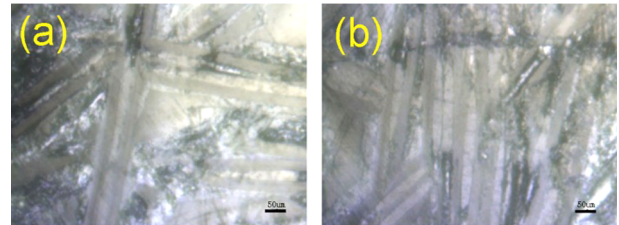
式中, E 为弹性模量, γ 为材料单位面积塑性变形能, γ^* 为韧性断裂时临界单位面积能量, P 为加载载荷, A_p 为完全卸载后的纳米压痕投影面积, h_p 为塑性残余深度。

2 结果与讨论

2.1 不同石墨化温度的 C/C 复合材料纳米压痕

选用材料 a 和材料 b 两种材料,即以纤维束中心距 2.0 mm 的穿刺预制体为增强体,以热解碳、树脂碳和沥青碳为混合基体碳的 C/C 复合材料,石墨化温度分别为 2 300 和 2 500℃。将样品嵌入低收缩树脂中,然后用研磨膏对试样进行连续抛光,使其表面平整。样品被装入一个多样品托盘,并连接到一个精密的 $x-y$ 表。每个压痕位置是用光学显微镜观察和选择的通过仪器的光学显微镜观察并找到要进行纳米压痕的点,其光学显微照片如图 2 所示。校准程序
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2021 年 增刊 I

确保缩进是在用显微镜观察的位置进行的。对于每个缩进,记录作为位移函数的施加载荷,直到位移达到至少 200 nm,载荷和卸载在 0~500 mN 变化,得到载荷位移曲线。为了获得可靠的结果,在随机位置上对每种类型的样本进行了 10 次以上的压痕。



(a) 2 300 ℃

(b) 2 500 ℃

图 2 石墨化温度为 2 300 和 2 500 ℃ 的 C/C 复合材料光学显微镜照片

Fig. 2 Photographs of C/C composite optical microscope with graphitization temperature of 2 300 and 2 500 ℃

图 3 为两种 C/C 复合材料纳米压痕试验的载荷-位移曲线,图中显示了两种材料在纳米载荷从 0~500 mN 的压痕深度情况,对于不同石墨化温度的试样,在相同的最大载荷下的最大压痕深度: $H(b: 2 500 \text{ } ^\circ\text{C}) > H(a: 2 300 \text{ } ^\circ\text{C})$,两者的规律变化基本一致,随着位移载荷增加到约为 200 mN,位移载荷曲线有一个“缓坡”,材料内部裂纹扩展,随着载荷增加到 200 mN 以上时,石墨化温度较高的试样发生破坏,承载能力下降,压痕深度提高幅度增大。

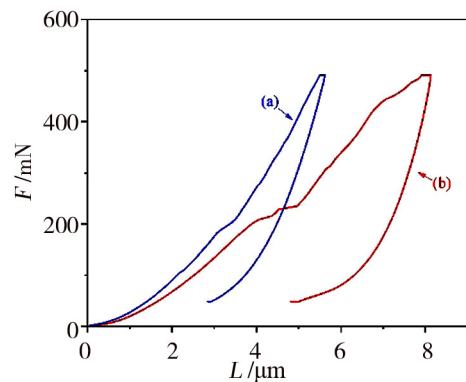


图 3 纳米压痕试验载荷-位移曲线

Fig. 3 Load-displacement curves of nanoindentation

表 1 材料的模量和显微硬度

Tab. 1 Modulus and hardness of materials

试样编号	模量/GPa
a	26.38
b	23.74

如表 1 所示,经过 2 300 ℃ 的石墨化温度的材料纳米压痕测试模量为 26.38 GPa,而经过 2 500 ℃ 石墨化温度处理的材料纳米压痕模量为 23.74 GPa,降低了 10%,由此可见,随着石墨化温度的升高,C/C 复合材料的模量和硬度稍有降低。一般地,随着石墨

化温度的升高,石墨化度随之增大,其微晶尺寸也随之增大,各向异性愈加显著,晶粒之间的滑移也相对容易,所以导致模量和硬度有所降低。

2.2 不同基体碳的 C/C 复合材料纳米压痕

采用的试样为热解碳、树脂碳和沥青碳混合基体、石墨化温度为 2 500 °C 制备的 C/C 复合材料,在纳米压痕前通过光学显微镜,找到不同基体碳分布位置,对其进行纳米压痕测试。其光学显微镜如图 4 所示。

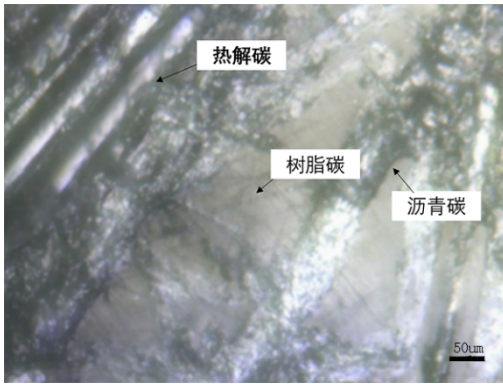


图 4 纳米压痕光学显微照片
Fig. 4 Photomicrograph of nanoindentation

图 4 中,热解碳主要分布在碳纤维周围,均匀的包裹纤维丝和纤维束;树脂碳主要以块状分布或者填充孔隙;沥青碳在基体中呈现流线型,并且具有纹络。分别对不同区域的基体碳进行纳米压痕测试,其载荷位移曲线如图 5 所示。

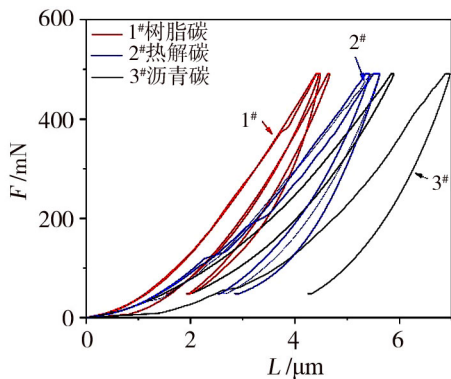


图 5 纳米压痕不同基体的载荷-位移曲线
Fig. 5 Load-displacement curves of different substrates for nanoindentation

在载荷一定时,1#所对应的区域拥有最小的压痕深度,2#区域次之,3#最大。这表明不同的基体碳对载荷有着不同的响应机制;卸载后不同基体碳对应材料的残余变形也不相同。热解碳的残余变形为最小,树脂碳的残余变形次之,沥青碳的残余变形最大,由此可见,在混合基体中,不同区域不同种类的基体碳的模量是不同的。表 2 为不同碳种类的模量和硬度,热解碳的模量最大为 25.2 GPa,树脂碳的模

量为 23.43 GPa,沥青碳的模量最低为 22.58 GPa。

表 2 材料的模量和硬度
Tab. 2 Modulus and hardness of materials

试样名称	模量/GPa
热解碳	23.43
树脂碳	25.20
沥青碳	22.58

由于纤维组织的多样性,在材料的致密过程中,基体碳的致密并非完全均匀,这也导致基体碳的结构是各向异性的^[11],分布也是不均匀的,制备 C/C 复合材料的工艺是分步进行的,基体碳的制备工艺是不同的,包括 CVD 热解碳、浸渍树脂碳和沥青碳。研究表明^[12],三种基体碳相比较,通常沥青碳较易石墨化,纳米压痕得到的模量值最低;树脂碳较难石墨化,而纳米压痕得到的模量值也最高,热解碳的石墨化难易程度介于树脂碳和沥青碳之间,因此热解基体碳的模量值也介于沥青碳和树脂碳之间。

2.3 基于纳米压痕技术的表面断裂韧度

断裂韧性作为材料抵抗裂纹扩展的能力,评估材料在临界应力下的完整结构。如今评估测量材料断裂韧性的方法有很多,如三点弯曲测试、单边切口梁测试、紧凑拉伸测试等,这些测试方法从宏观上对材料的断裂韧性进行表征。基于纳米压痕试验测试材料的表面断裂韧性也有许多方法,如 Rocha^[13]提出总结了压痕裂纹与断裂韧性的关系,但其应用在 C/C 复合材料却面临着许多问题,有压痕裂纹和材料固有的裂纹难以区分等问题,故难以在 C/C 复合材料领域推广。而纳米压痕试验与有限元模拟分析相结合的方法^[14],如今已经成为了表征表面断裂韧性的重要方法之一,AMIRI^[15]等人通过此方法表征铝合金材料的断裂韧性,并与紧凑拉伸测试得到的结果非常相近,验证了此方法的可行性。

在纳米压痕试验中,纳米压痕的最大载荷为 200 mN 时,金刚石压头压入材料表面的载荷位移曲线如图 6 所示。

由于 C/C 复合材料的基体碳是典型的脆性材料,当最大载荷为 200 mN 时,加载过程,材料表面随载荷增加发生弹性形变,并且在完全卸载后,没有残余变形量,且在材料表面也观察不到压痕。如图 7 所示,当最大载荷为 500 mN 时,卸载时材料的载荷位移曲线没有完全回复,而是停留在了一个位置,这主要是由于加载载荷增大,材料内部发生了破坏。

在图 7 中纳米压痕曲线并没有回归到载荷为 0 的初位置,为了确定纳米压痕的残余深度 h_0 ,现用 Matlab

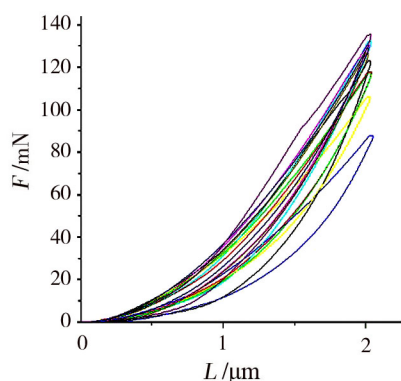


图6 C/C复合材料纳米压痕载荷-位移曲线^[16]

Fig. 6 Load-displacement curves of nanoindentation of C/C composites

将纳米压痕的加载曲线和卸载曲线分别进行非线性拟合,如图8所示,确定纳米压痕的残余深度为 $0.104\ \mu\text{m}$,通过式子(1)~(3)有限元计算得到平均表面断裂韧度为 $0.526\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。分别对不同的C/C复合材料进行24次纳米压痕实验,获得其载荷-位移曲线,对其拟合得到拟合后的曲线,并由分别计算得到平均表面韧度为 $0.492\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,离散系数为0.515。

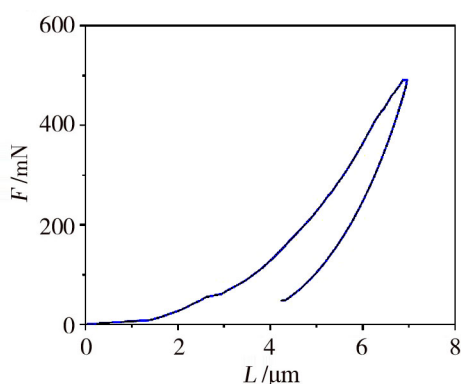


图7 C/C复合材料纳米压痕的载荷-位移曲线

Fig. 7 Load displacement curves of nanoindentation c/c composites

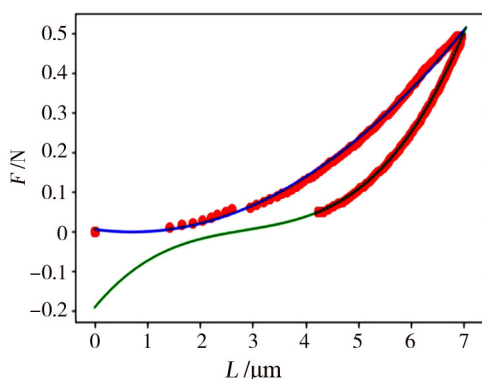


图8 C/C复合材料纳米压痕载荷位移非线性拟合曲线

Fig. 8 C/C Nonlinear fit curve of the load-displacement of nanocrystalline compounds

对比单边切口梁法所得的断裂韧度结果,纳米压痕测试的断裂韧度要小很多^[17]。这是由于单边切口

梁法测得的断裂韧度结果是根据C/C复合材料的断裂接力传递机理,C/C复合材料断裂时一根纤维的断裂,会使相邻应力集中区的纤维满足断裂条件,纤维断裂便接力传递到邻近的纤维上,这种传递机制,使得断裂过程中吸收更多的能量,宏观断裂韧度相对较高。但是对于纳米压痕测得的表面断裂韧度,C/C复合材料是有众多的小区域组元构成的,即压头压中局微观局部是由基体碳组成的,周围没有纤维存在,因而压中的组元是相对脆性的。当压头压中基体时,晶粒之间产生相对滑动,产生裂纹,但局部微观上没有纤维存在,裂纹扩散所需要的能量更少,因此其断裂韧度更低。

3 结论

(1) 用纳米压痕法测得在最大载荷为500 mN时,石墨化温度为 $2\ 300\ ^\circ\text{C}$ 的C/C复合材料材料的模量为 $26.38\ \text{GPa}$,而石墨化温度为 $2\ 500\ ^\circ\text{C}$ 的材料模量为 $23.74\ \text{GPa}$,降低了10%。

(2) 用纳米压痕测试混合基体C/C复合材料中,树脂碳的模量为 $25.20\ \text{GPa}$,热解碳的模量为 $23.43\ \text{GPa}$,沥青碳的模量为 $22.58\ \text{GPa}$ 。

(3) 通过对纳米压痕载荷位移曲线进行非线性拟合,最终得到不同的C/C复合材料的表面断裂韧度为 $0.492\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

参考文献

- [1] CHEN Bo, ZHANG Litong, CHENG Laifei, et al, Ablation of pierced C/C composite nozzles in an oxygen/ethanol combustion gas generator [J]. Carbon, 2009, 47(3): 545-550.
- [2] ZHUANG Lei, FU Qiangang, LI Hejun, SiCnw/PyC core-shell networks to improve the bonding strength and oxyacetylene ablation resistance of ZrB₂-ZrC coating for C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composites [J]. Carbon, 2017, 124(9): 675-684.
- [3] LI Kezhi, JING Xie, FU Qiangang, et al, Effects of porous C/C density on the densification behavior and ablation property of C/C-ZrC-SiC composites [J]. Carbon, 2013, 57(3): 161-168.
- [4] LI Kezhi, SHEN Xuetao, LI Hejun, et al, Ablation of the carbon/carbon composite nozzle-throats in a small solid rocket motor [J]. Carbon, 2011, 49(4): 1208-1215.
- [5] 陈今龙,周素洪,叶兵,等. 纳米压痕表征技术的应用与发展[J]. 热加工工艺, 2018, 47(16): 13-17.

CHEN Jinlong, ZHOU Suhong, YE Bing, et al. Application and development of nanoindentation characterization technology [J]. Hot Working Technology, 2018, 47(16): 13-17.

[6] 高雪玉,杨庆生,刘志远,等. 基于纳米压痕技术的碳纤维/环氧树脂复合材料各组分原位力学性能测试[J]. 复合材料学报, 2012, 29(5): 209-214.

GAO Xueyu, YANG Qingsheng, LIU Zhiyuan, et al. In situ characterization of carbon fiber/epoxy composites by

nanindentation[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(5): 209-214.

[7] KANARI M, TANAKA K, BABA S, et al. Nanoindentation behavior of a two-dimensional carbon-carbon composite for nuclear applications[J]. *Carbon*, 1997, 35(10): 1429-1437.

[8] MOHAMMED A S K, SEHITOGLU H, RATEICK R. Interface graphitization of carbon-carbon composites by nanoindentation[J]. *Carbon*, 2019, 150(5): 425-435.

[9] 韦利明, 胡文军. C/C复合材料力学性能纳米压痕研究[C]//四川省第二届实验力学学术会议论文集, 2011: 238-242.

WEI Liming, HU Wenjun. Mechanical properties of 3D carbon-carbon composites by nanoindentation technique [C]// *Proceedings of the Second Experimental Academic Conference of Sichuan Mechanics*, 2011: 238-242.

[10] 彭雪锋, 戴宗妙, 蒋建军, 等. C/C复合材料不同碳基体的纳米压痕行为研究[J]. *装备环境工程*, 2019(10): 64-70.

PENG Xuefeng, DAI Zongmiao, JIANG Jianjun, et al. Nanoindentation behavior of C/C composites with the different carbon matrices [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2019(10): 64-70.

[11] 刘皓, 李克智. 两种双基体C/C复合材料的微观结构与力学性能[J]. *材料工程*, 2017, 45(8): 38-42.

LIU Hao, LI Kezhi. Microstructure and mechanical properties of two kinds of dual-matrix C/C composites [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(8): 38-42.

[12] 廖寄乔. 热解炭微观结构对C/C复合材料性能影响的研究[D]. 长沙: 中南大学博士学位论文, 2003.

LIAO Jiqiao. A study of influence of microstructure of pyrocarbon on the properties of C/C composites [D]. Changsha: Central South University, 2003

[13] ROCHA-RANGEL E. Fracture toughness determinations by means of indentation fracture[M]. In *Tech.*, 2011.

[14] CAO T S, BOBADILLA C, MONTMITONNET P, et al. A comparative study of three ductile damage approaches for fracture prediction in cold forming processes [J]. *Journal of Materials Processing Tech.*, 2015, 216(10): 385-404.

[15] AMIRI S, LECIS N, MANES A, et al. A study of a micro-indentation technique for estimating the fracture toughness of Al6061-T6[J]. *Mechanics Research Communications*, 2014, 58(10): 10-16.

[16] 王凯杰, 刘勇琼, 廖英强, 等. 应用纳米压痕法测试炭/炭复合材料中树脂炭及热解炭的力学性能[J]. *炭素*, 2015(1): 40-44.

WANG Kaijie, LIU Yongqiong, LIAO Yingqiang, Testing on mechanical properties of resin carbon and pyrolytic carbon in carbon/carbon composites based on nanoindentation techniques [J]. *Carbon*, 2015(1): 40-44.

[17] 王富强, 嵇阿琳, 白侠, 等. 单边切口梁法测试针刺C/C复合材料断裂韧性[J]. *固体火箭技术*, 2013, 36(4): 564-568.

WANG Fuqiang, JI Alin, BAI Xia, et al. Single edge-notched beam fracture toughness of needling C/C composites[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2013, 36(4): 564-568.