

挠度修正法评价碳/碳复合材料的高温弹性模量

聂光临^{1,2}, 包亦望^{1,2}, 万德田^{1,2}, 田远^{1,2}

(1. 中国建筑材料科学研究总院 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024)

(2. 中国建材检验认证集团股份有限公司, 北京 100024)

摘要: 作为理想的高温结构材料, 碳/碳(C/C)复合材料的高温弹性模量对其高温热应力分析及结构设计至关重要。三点弯曲试验可以采用电感量仪准确测得陶瓷试样的挠度, 从而计算得陶瓷室温弹性模量, 但三点弯曲试验在高温下的应用由于挠度变形难以准确测量而鲜有报道。本研究基于相对法理论, 提出了挠度修正法, 可以方便准确地获得其高温弹性模量。采用电感量仪与挠度修正法测试了 2D 与 3D C/C 复合材料室温弹性模量, 结果表明 2 种方法的测试结果相近。测试了 C/C 复合材料在室温至 1700 °C 间的弹性模量, 结果表明 2D 与 3D C/C 复合材料的弹性模量均在 1200 °C 时达到最大值 82.22 GPa、66.73 GPa; 而后在 1200~1700 °C, 随着温度的升高, 其弹性模量逐渐降低, 且 2D C/C 复合材料的降低幅度更大。本研究显示挠度修正法可以准确、可靠地评价碳/碳复合材料的高温弹性模量, 有望推广应用于其它高温结构材料弹性模量测量领域。

关键词: 挠度修正法; 相对法; 高温; 弹性模量; C/C 复合材料

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-370-05

碳/碳(C/C)复合材料具有轻质高强、烧蚀率低、抗热震性和耐磨性好等优越性能^[1], 是一种理想的高温结构材料, 可广泛应用于航空航天、宇宙空间开发及其它工业领域^[2]。C/C 复合材料构件在服役过程中, 会受到热冲击、高速气流、高压等的作用, 需要 C/C 复合材料能够在高温条件下具有良好的抵抗变形能力。此外, C/C 复合材料的高温弹性模量对其构件的热应力分析及服役安全性设计是至关重要的^[3]。因此, 必须在 C/C 复合材料应用之前对其高温弹性模量进行准确评价。

三点弯曲法是一种评价弹性模量的常规方法^[4], 已形成了国家标准 GB/T 10700-2006、GB/T 1449-2005、美国标准 ASTM C674-88、ASTM D790-10 等。但是由于三点弯曲试样在高温条件下的挠度变形或上下表面应变难以测量, 所以导致三点弯曲试验无法应用于高温弹性模量的测量。Neuman 等人^[5]利用弯曲法测得了 ZrB₂-SiC-B₄C 陶瓷的高温弹性模量, 但是其在弹性模量的计算过程中是以试验机横梁位移直接代替试样的挠度变形, 而忽略了试验机柔度的影响, 所以其弹性模量测试结果的误差是不能被忽略的。

为了实现三点弯曲试样在高温条件下的挠度变形

的准确测量, 本研究结合相对法^[6]的思路间接表征其高温挠度变形。这种三点弯曲法与相对法的结合称为挠度修正法, 其基本思路是: 测得去除下支承辊前后三点弯曲试样在载荷 $P_1 \sim P_2$ (弹性变形范围内, $\Delta P = P_2 - P_1$) 间的挠度变形 $\Delta\delta_1$ 和 $\Delta\delta_2$; 则 $\Delta\delta_1 - \Delta\delta_2$ 即为试样的真实挠度变形, 据此可计算出其高温弹性模量。

1 基本原理

1.1 三点弯曲试验评价室温弹性模量

三点弯曲试验已被广泛用于梁试样弹性模量的评价, 根据载荷增量 ΔP 与挠度变化量 $\Delta\delta$ 即可由下式计算出弹性模量值^[7,8]。

$$E = \frac{L^3}{4000H^3B} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta\delta} \quad (1)$$

上式中, L 为跨距 (mm); H 、 B 分别为试样的厚度和宽度 (mm); 载荷增量 ΔP (N); 挠度变化量 $\Delta\delta$ (mm); E 为弹性模量 (GPa)。为保证试样在弹性变形范围内, 本研究所施加的最大载荷应小于断裂载荷的 1/2。

常温条件下, 三点弯曲试样的挠度变形可由电感量仪测得, 利用上式 (1) 很容易获得待测试样的弹性模量。

收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51172221, 51472227); 科技部重大仪器专项项目 (2011YQ140145); 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) (2015AA034204)

作者简介: 聂光临, 男, 1990 年生, 博士生, 中国建筑材料科学研究总院绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024, 电话: 010-51167945, E-mail: glnie@ctc.ac.cn

1.2 挠度修正法评价高温弹性模量

然而在高温条件下，试样的挠度变形难以直接测量，而横梁位移被认为是可测量高温变形的一种手段。但是，仅用横梁位移表征试样的挠度变形并不精确，因为横梁位移中不仅包括试样的挠度变形，还包括试验机柔度所引入的变形以及试样的接触变形。本研究基于相对法的基本思路^[6]，间接测量出试样的高温挠度变形。

本研究提出了挠度修正法，可方便快速地测得三点弯曲试样的真实挠度变形，如下图 1 所示，其基本原理是：首先对待测试样进行三点弯曲试验(如图 1a)，记录其载荷-横梁位移曲线(如图 2)，可得载荷 ΔP 的作用下横梁位移增量 $\Delta\delta_1$ ；然后去除试样下方的 2 根支撑辊(如图 1b)，在完全相同的试验条件下对其进行加载，并记录其载荷-横梁位移曲线(如图 2)，可得相同载荷 ΔP 的作用下横梁位移增量 $\Delta\delta_2$ ；由于试样下方支撑辊的去除，参比试样 b 在载荷 ΔP 不会产生弯曲变形，因此 $\Delta\delta_2$ 就可代表试验机在这一条件下的系统误差。则 $\Delta\delta = \Delta\delta_1 - \Delta\delta_2$ 即为三点弯曲试样在 ΔP 的作用下产生的真实挠度变形。

将所测得的真实挠度变形代入上式(1)，即可得到试样高温弹性模量的计算公式：

$$E = \frac{L^3}{4000H^3B} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta\delta_1 - \Delta\delta_2} \quad (2)$$

2 实验

本研究选用了 2 种 C/C 复合材料：2D 与 3D C/C 复合材料。2D C/C 复合材料：XY 向为叠层碳纤维缎布，由碳布和基体碳在 Z 向上层叠而成。3D C/C 复合

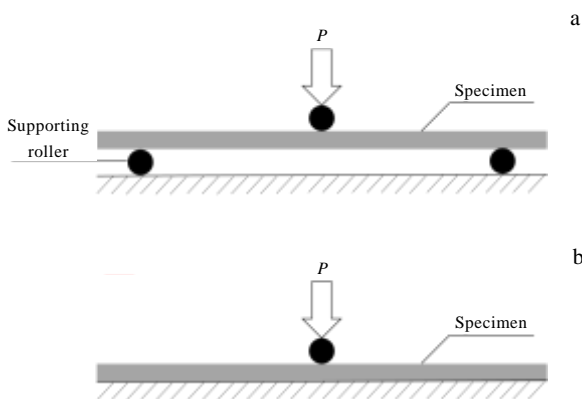


图 1 三点弯曲试样与去除下支撑辊试样的挠度修正法测试示意图

Fig.1 Schematics of the relative deflection method for three-point bending samples with (a) and without (b) the lower supporting rollers

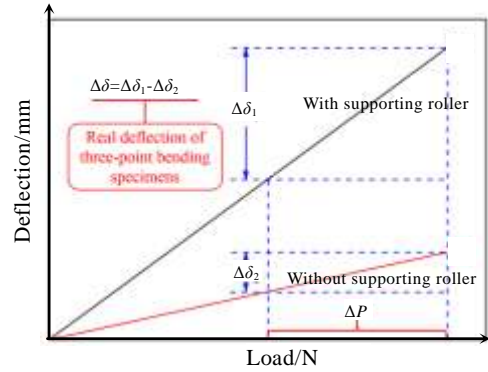


图 2 三点弯曲试样与去除下支撑辊试样的横梁位移-载荷曲线

Fig.2 Load-displacement curves of crosshead for three-point bending samples with and without the lower supporting rollers

材料：三维整体连续编织，由 XY 向为相互交织的平面碳布，垂直于碳布的 Z 向为碳纤维整体组合式穿刺。本实验测得的弹性模量均为 C/C 复合材料沿 X 方向的弹性模量。

试样尺寸为 60 mm×10 mm×5 mm，利用 MTS 公司的 CMT-5204 万能试验机进行三点弯曲试验，跨距为 50 mm，加载速率为 0.1 mm/min，2D 与 3D C/C 复合材料的加载载荷上限分别选用 200 和 300 N。室温下位移测量选用 MT 220 电感量仪，测试精度为 0.1 μm；高温弹性模量测试系统选用石墨加热装置，并抽真空至 0.1 Pa 以下，炉内加载装置和夹具均为石墨材料。

将 C/C 复合材料试样装置于石墨夹具，放入加热炉中，以 10 °C/min 加热至设定温度后保温 20 min，再进行加载试验，记录其载荷-位移曲线；然后在相同的测试条件下，对去除下支撑辊的 C/C 复合材料试样进行升温加载试验，记录其载荷-位移曲线。试件在一次升温加载后未变形，并可用于二次或多次测试，称为多次升温加载试验。

利用 Bruker-D8 ADVANCE X 射线衍射仪，在 2θ 为 18°~32° 范围内测量 (002) 晶面的衍射，选用 Cu K α 单色光辐射，步长为 0.005°；利用峰顶法可测得其石墨化度。利用美国 FEI 的 Quanta 250 FEG 的扫描电镜对材料的微观结构进行分析。

3 结果与讨论

3.1 挠度修正法的室温验证

室温下，可利用电感量仪直接测得三点弯曲试样的跨中挠度，也可利用挠度修正法间接测得三点弯曲试样

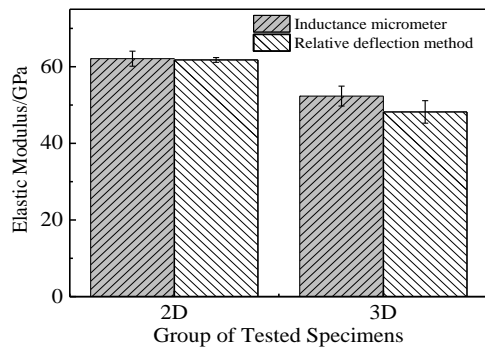


图 3 电感量仪与挠度修正法室温测试结果对比

Fig.3 Comparison of the elastic modulus tested by inductance micrometer and relative deflection method at room temperature

的真实跨中挠度变形, 继而代入式 (1) 和 (2) 可得试样的弹性模量, 2 种方法的测试结果如图 3 所示。

利用电感量仪和挠度修正法分别测得 2D C/C 复合材料的弹性模量分别为 62.10 ± 1.96 GPa、 61.77 ± 0.63 GPa, 二者相差仅 0.53%; 利用电感量仪和挠度修正法分别测得 3D C/C 复合材料的弹性模量分别为 52.33 ± 2.59 GPa、 48.21 ± 2.94 GPa, 二者相差 7.87%。2 种测试方法所测得的 C/C 复合材料弹性模量差别较小, 从而证明了挠度修正法的可靠性与准确性。

3.2 单次升温加载的弹性模量测量

图 4 为 C/C 复合材料单次升温加载过程中所测得的弹性模量, 2D 和 3D C/C 复合材料的弹性模量均在 1200 °C 时出现最大值。即由室温到 1200 °C, 随着温度的升高, C/C 复合材料的弹性模量逐渐增大; 其主要原因在于加热过程中碳基体中孔隙/裂纹填充效应以及残余热应力的释放^[9], 另外高温时的分子运动加剧会使材料的缺陷在某种程度上得到愈合和修复^[10], 均会提高材料的弹性模量。由 1200 °C 至 1700 °C, 随着温度的继续升高, C/C 复合材料的弹性模量逐渐降低, 且 2D C/C 复合材料的降低幅度更大。材料在高温下发生的蠕变或塑性变形、以及原子结合力的减弱均会导致其弹性模量降低。

3.3 多次升温加载的弹性模量测量

对 2D C/C 复合材料进行 2 次升温加载 (3 次升温加载过程中发生局部断裂), 其弹性模量与温度的关系如图 5 所示。由图 5 可知, 对于 2D C/C 复合材料, 第 1 次升温加载过程中, 其在 1200 °C 时弹性模量最大; 而在第 2 次升温加载过程中, 其 500~1600 °C 弹性模量相近。经过 1 次升温加载后, 其弹性模量呈现

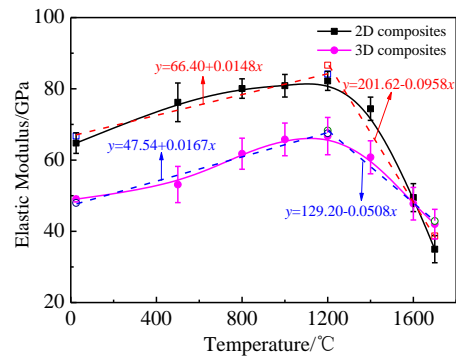


图 4 温度对 C/C 复合材料弹性模量的影响

Fig.4 Influence of temperature on the elastic modulus of C/C composites

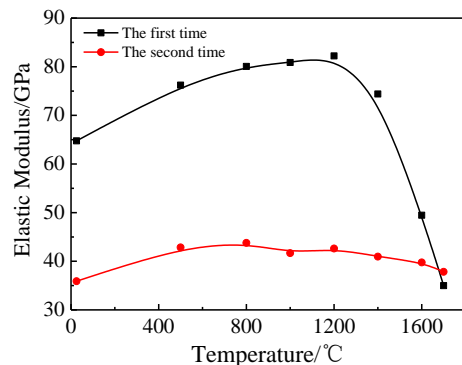


图 5 2D C/C 复合材料二次升温加载的弹性模量

Fig.5 Elastic modulus of 2D C/C composites heated and loaded at the first to the second time

大幅度的降低, 与第 1 次升温加载的测试结果相比, 第 2 次升温加载测试结果中的室温和 1200 °C 弹性模量分别降低了 44.6% 和 48.2%, 而与第 2 次 1700 °C 弹性模量的测试结果相近。由此可知, 升温加载过程对 2D C/C 复合材料 1600 °C 以下弹性模量的降低作用较大, 而对其 1700 °C 弹性模量并无显著影响。

对 3D C/C 复合材料进行 4 次升温加载, 其弹性模量与温度的关系如图 6 所示。由图 6 可知, 对于 3D C/C 复合材料, 第 1 次升温加载过程中, 其在 1200 °C 时的弹性模量最大; 而在第 2、3、4 次的升温加载过程中, 其在 1600 °C 时的弹性模量最大。室温至 1600 °C 时, 随着升温加载次数的增加, 其弹性模量逐渐降低; 而 4 次升温加载的 1700 °C 弹性模量相近。即 C/C 复合材料经过 1 次升温加载后其高温弹性模量保持率提高。对进行 1 次升温加载前、后的 C/C 复合材料试样进行 XRD 测试, 结果如图 7 所示。

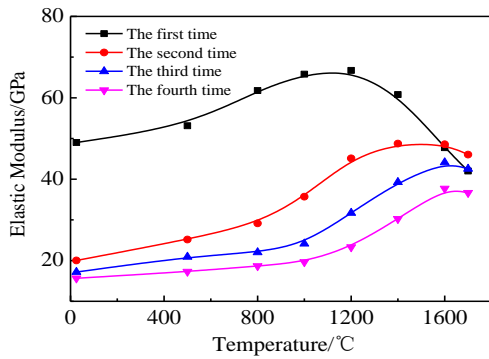


图 6 3D C/C 复合材料 4 次升温加载的弹性模量

Fig.6 Elastic modulus of 3D C/C composites heated and loaded at the first to the fourth time

通常石墨化度较低的试样，其晶粒也较细，造成衍射线强度低且宽化^[11]，如图 7 中的 2D-a。由峰顶法计算 2D C/C 复合材料在 1 次升温加载前、后的石墨化度分别为：5.55%、13.19%；3D C/C 复合材料在 1 次升温加载前、后的石墨化度分别为：20.96%、34.64%；即 1 次升温加载过程相当于对 C/C 复合材料进行了一次高温处理，高温过程促进了 C/C 复合材料

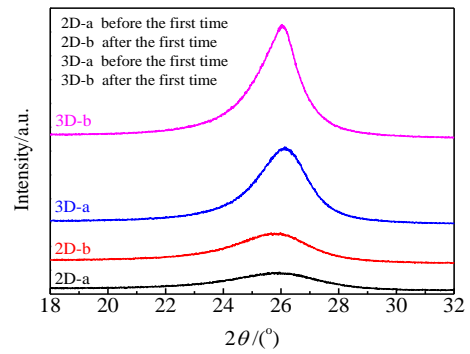


图 7 C/C 复合材料的 X 射线衍射谱

Fig.7 XRD patterns of C/C composites

的石墨化进程，基体中所含规则石墨晶体越多其高温弹性模量保持率越大。

另外经过高温加载过程后，材料内部微裂纹数量增加（如图 8b 和图 8d 所示），从而导致其弹性模量降低。这也是随着升温加载次数的增加，C/C 复合材料室温弹性模量逐渐降低的主要原因。C/C 复合材料内部微裂纹数量增加的原因在于，碳纤维与碳基体的热膨胀系数不一致，导致其在降温过程中会产生较大的内应力，增加了微裂纹^[10]。

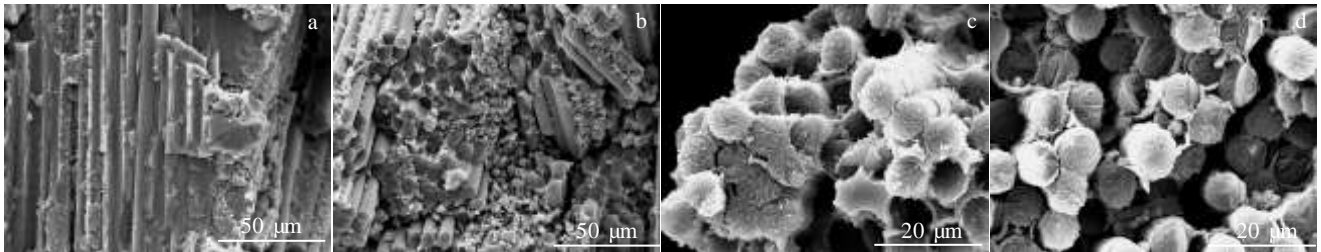


图 8 C/C 复合材料断面 SEM 照片

Fig.8 SEM morphologies of the fracture surface of C/C composites: (a) before the first time for 2D C/C composites, (b) after the second time for 2D C/C composites, (c) before the first time for 3D C/C composites, and (d) after the fourth time for 3D C/C composites

4 结 论

1) 利用挠度修正法可消除试验机柔度及接触变形所引入的变形误差，从而可通过横梁位移获得三点弯试样的真实挠度变形。采用电感量仪与挠度修正法测量 C/C 复合材料室温弹性模量的对比，证明了挠度修正法测试结果的正确性与可靠性。

2) 2 种 C/C 复合材料均在 1200 °C 时达到最大值，然后在 1200~1700 °C，随着温度的继续升高，C/C 复合材料的弹性模量逐渐降低。

3) C/C 复合材料经过 1 次升温加载过程后，其石

墨化度会增大，从而导致其高温弹性模量保持率增大；且经过高温加载冷却至室温后，C/C 复合材料内部微裂纹缺陷数量会增多，导致其室温弹性模量降低。

参考文献 References

[1] Li Jianghong(李江鸿), Zhang Hongbo(张红波), Xiong Xiang(熊翔) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(3): 496

[2] Sharma R, Mahajan P, Mittal R K. *Composite Structures*[J], 2013, 98: 69

[3] Wu Baohua(武保华), Liu Chunli(刘春立), Zhang Tao(张涛)

- et al. Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2001, 31(6): 67
- [4] Liu Z, Bao Y W, Wan D T *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(10): 12 835
- [5] Neuman E W, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35(2): 463
- [6] Bao Y W, Zhou Y C, Bu X X *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 458(1-2): 268
- [7] GB/T 10700-2006[S]. *Test Methods for Elastic Moduli of Fine Ceramics (Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics)-Bending Method*(精细陶瓷弹性模量试验方法-弯曲法). Beijing: Standards Press of China, 2006
- [8] ASTM C674-13[S]. *Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013
- [9] Wang Wei(王伟). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014
- [10] Han Hongmei(韩红梅), Li Hejun(李贺军), Li Kezhi(李克智) *et al. Journal of Northwestern Polytechnical University*(西北工业大学学报)[J], 2003, 21(3): 352
- [11] Ai Yanling(艾艳玲), Yang Yanqing(杨延清), Wang Xiaoxian(王小宪). *Coal Conversion*(煤炭转化)[J], 2009, 32(1): 72

Evaluation of Elastic Modulus of C/C Composites at High Temperature by Relative Deflection Method

Nie Guanglin^{1,2}, Bao Yiwang^{1,2}, Wan Detian^{1,2}, Tian Yuan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

(2. China Building Material Test & Certification Group Co. Ltd, Beijing 100024, China)

Abstract: C/C composites are a kind of ideal structural materials used at high temperatures. Their high temperature elastic modulus are very important for the thermal stress analysis and composite structure design. The inductance micrometer can be used to determine the deflection accurately in the three-point bending tests, and the tested results can be used to calculate the elastic modulus at room temperature (RT). However, the application of three-point bending method at high temperature is scarcely reported due to the difficulty of the deformation measurement. In this study, the relative deflection method based on the relative method was used to evaluate the elastic modulus at various temperatures. The measured results of elastic modulus of 2D and 3D C/C composites at RT by inductance micrometer and relative deflection method are similar. The elastic modulus of C/C composites at RT~1700 °C was measured by the relative deflection method, and the results show that the maximum of the 2D and 3D C/C composites which appear at 1200 °C are 82.22 GPa and 66.73 GPa, respectively. The elastic modulus decreases gradually with the increasing temperature from 1200 °C to 1700 °C, and the modulus of 2D C/C composites decreases more quickly. These results demonstrate that the C/C composites measurement by the relative deflection method for determining high-temperature elastic modulus is accurate and reliable, which could be used to evaluate the modulus of other high-temperature structural materials.

Key words: relative deflection method; relative method; high temperature; elastic modulus; C/C composites

Corresponding author: Bao Yiwang, Ph. D., Professor, China Building Materials Academy, Beijing 100024, P. R. China, Tel: 0086-10-51167676, E-mail: ywbao@ctc.ac.cn