

Температурная зависимость прочности углеродного волокна и трехмерно армированного углерод-углеродного композита

© В.И. Веттегрень,¹ А.Я. Башкарев,² А.В. Бараусов,² А.Д. Габараева,¹ В.А. Пикулин,¹ А.В. Савицкий¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 24 апреля 2007 г.)

Разрывная прочность углеродного волокна при фиксированной скорости растяжения нелинейно уменьшается от температуры T . Нелинейность объяснена изменением статистики атомных колебаний: от квантовой (при $T < 2250$ К) до классической (при $T > 2250$ К). Для учета квантовой статистики в уравнение Журкова вместо температуры вводится квантовая функция F_q , значение которой вычисляли из температурной зависимости теплоемкости углерода. Используя это уравнение, нашли энергию активации разрушения ≈ 16 eV и параметр $\gamma \approx 0.15$ nm³.

Прочность трехмерно армированного углерод-углеродного композита до ≈ 1800 К уменьшается, а при более высоких температурах — увеличивается. Уменьшение прочности объяснено увеличением скорости разрушения волокон и матрицы при повышении температуры, ее рост — уменьшением прочности адгезионных связей между волокнами и матрицей при высоких температурах. По этой причине волокна под влиянием нагрузки начинают перемещаться относительно друг друга, напряжения на них выравниваются. Несмотря на то что прочность волокон продолжает уменьшаться с ростом температуры, этот эффект вызывает увеличение прочности композита.

PACS: 81.05.Uw, 81.40.Zm, 62.20.-x

Введение

Углерод-углеродные композиты широко применяются для создания конструкций, работающих при температурах до 3500 К. Однако до последнего времени отсутствует методика прогнозирования их разрушения в широком диапазоне температур. Связано это с тем, что, согласно результатам ряда исследований [1–9], прочность углеродных материалов не подчиняется кинетической концепции прочности: при повышении температуры она не уменьшается, а растет. Среди исследователей нет согласия, какова причина этого явления. Так, одни предполагают, что прочность растет из-за уменьшения остаточных напряжений [1], другие — из-за удаления сорбированных газов [6], третьи — из-за „заживления“ трещин [9] и т. д.

В настоящей работе представлены результаты измерений температурной зависимости прочности углеродных волокон и трехмерно армированных углерод-углеродных композитов и предложено объяснение полученных результатов на основе кинетической концепции разрушения.

Методика измерений

Прочность волокон УКН-5000 измеряли в среде аргона на разрывной установке, изготовленной в лаборатории. Зажимы для волокон были изготовлены из медных пластин, на поверхность которых наносилась термопла-

стичная замазка. Расстояние между зажимами составляло 20 мм. Центральная часть волокна помещалась в камеру нагрева, имеющую вид двух вложенных друг в друга цилиндров из вольфрамовой фольги. Диаметр и длина внешнего цилиндра — 10, внутреннего — 6 мм. Оба конца цилиндров имели отверстия для входа и выхода волокна. Во внутреннем цилиндре помещался нагреватель из 2 витков вольфрамовой проволоки. Длина нагреваемой зоны волокна ≈ 2 мм. Температуру оценивали по величине тока. Для предотвращения окисления углерода камеры продувались аргоном. Зажимы охлаждались потоком охлажденного азота. Напряжение на образце измеряли тензодатчиками. Скорость нагружения волокна ≈ 0.8 GPa/s.

Образцы углерод-углеродного композита выпиливали из блока и имели вид стандартных лопаток толщиной 10 и длиной рабочей части 20 мм. Измерения прочности и деформации образцов проводили в среде аргона на машине для механических испытаний Instron 1185. Захваты охлаждали водой. Температуру поверхности образцов измеряли оптическим пирометром ЭОП-66. Скорость нагружения ≈ 0.5 GPa/s.

Чтобы определить частоту C–C валентных колебаний ν_c графита, из которого сформировано угольное волокно, записывали рамановские спектры. Для записи использовали спектрометр Ramalog-5. Спектры возбуждали аргоновым лазером Ar⁺⁺ 16 508 (Spectra Physics), длина 488 nm, мощность светового потока на поверхности волокна ≈ 0.03 W. Спектральная ширина щели — 3 cm⁻¹.

Температурная зависимость прочности углеродного волокна

Известно [10–15], что для металлов, кристаллов, полимеров и т.д. разрывная прочность σ связана с температурой T и временем до разрушения (долговечностью) τ уравнением Журкова

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}, \quad (1)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ s; U_0 — энергия активации разрыва межатомных связей; γ — параметр, связанный с коэффициентом перенапряжений и активационным объемом их разрыва; k — константа Больцмана.

Для описания температурной зависимости прочности в условиях постоянной скорости нагружения $\dot{\sigma}$ используем уравнение (1) и критерий суммирования повреждений Бейли [14,15]:

$$\int_0^{t_f} \frac{dt}{\tau[\sigma(t), T]} = 1, \quad (2)$$

где t_f — время до разрыва образца. Поскольку

$$\exp(\gamma \sigma / kT) \gg 1,$$

это выражение можно переписать в следующем виде:

$$\sigma_f(T) \approx \frac{U_0}{\gamma} - \left[\frac{k}{\gamma} \ln \left(\frac{kT}{\gamma \dot{\sigma} \tau_0} \right) \right] T$$

где σ_f — прочность при постоянной скорости нагружения. Оказалось, что для исследованных образцов волокон величина $\gamma \approx 0.1-0.2 \text{ nm}^3$, а композита — $4-7 \text{ nm}^3$ (см. ниже). Поэтому при вариации температуры от 300 до 3000 К величина $\ln(kT/\gamma \dot{\sigma} \tau_0)$ изменяется от ≈ 28 до ≈ 32 и последнее выражение удобнее переписать как

$$\sigma_f(T) \approx \frac{U_0}{\gamma} - 30 \frac{k}{\gamma} T. \quad (3)$$

Из (3) следует, что прочность должна уменьшаться линейно от температуры. В действительности для волокон УКН-5000 наблюдаются отклонения от линейной зависимости при $T < 2000$ К (рис. 1). Такие же отклонения от линейности температурной зависимости прочности в области низких температур ранее наблюдались для большого числа полимеров и бора [16–23]. В этих работах предполагается, что они обусловлены изменением статистики межатомных колебаний. Если в области температур $T > T_{\text{ch}}$ колебания описываются классической статистикой Больцмана, то при $T < T_{\text{ch}}$ — квантовой статистикой Бозе. Характеристическая температура T_{ch} связана с максимальной частотой колебаний ν_c углерод-углеродных связей уравнением

$$T_{\text{ch}} \approx \frac{h\nu_c}{k}, \quad (4)$$

где h — постоянная Планка. Чтобы определить ν_c , анализировали рамановский спектр углеродного волокна

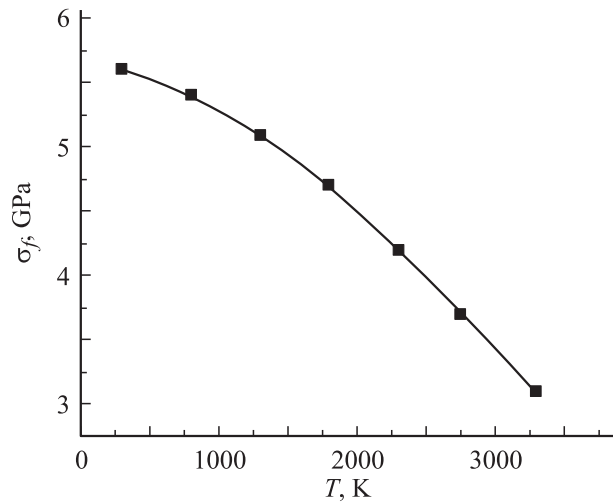


Рис. 1. Температурная зависимость прочности углеродного волокна от температуры.

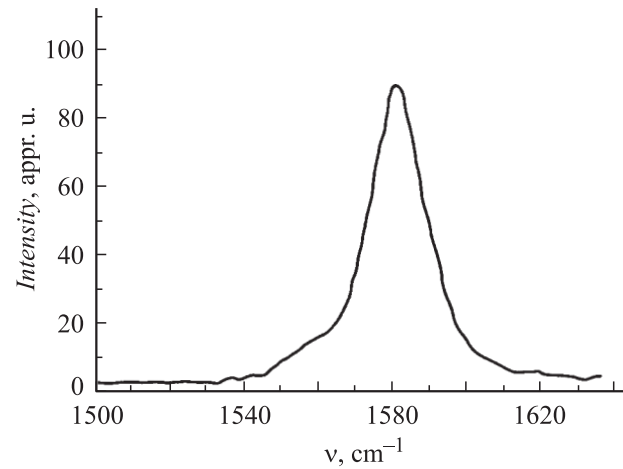


Рис. 2. Рамановский спектр углеродного волокна.

(рис. 2). Из рис. 2 видно, что в нем наблюдается интенсивная полоса с максимумом 1580 cm^{-1} . Она приписана колебаниям E_{2g} , т.е. C–C валентным колебаниям в плоскости монокристалла графита [17,18]. Подставив это значение частоты в выражение (4), нашли, что характеристическая температура T_{ch} составляет ≈ 2250 К.

Чтобы учесть квантовую статистику, в уравнение (1) вместо температуры вводят квантовую функцию F_q [19–23]:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kF_q}$$

или в описанных выше условиях эксперимента

$$\sigma_f(T) \approx \frac{U_0}{\gamma} - 30 \frac{k}{\gamma} F_q. \quad (5)$$

Функция F_q состоит из двух частей:

$$F_q = F_q(0) + F_q(T),$$

где первая $F_q(0)$ соответствует вкладу нулевых, а вторая $F_q(T)$ — тепловых колебаний в разрушение. Величину $F_q(T)$ можно определить, используя температурную зависимость теплоемкости C_p графита [2]:

$$F_q(T) = \frac{\int_0^T C_p(T) dT}{C_{cl}},$$

$C_{cl} \approx 2.1 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ [2] — теплоемкость при характеристической температуре $T_{ch} \approx 2250 \text{ K}$, когда все колебания подчиняются статистике Больцмана.

Зависимость $F_q(T)$ показана на рис. 3 (кривая 1). Чтобы найти вторую составляющую $F_q(0)$, воспользуемся важным свойством квантовой функции F_q : при $T \geq T_{ch}$ $F_q = T$. Тогда, продолжая линейную зависимость $F_q(T)$ к $T = 0 \text{ K}$, найдем величину отрезка, равную $-F_q(0)$ ($\approx -750 \text{ K}$). Изменив знак и добавив полученную величину к $F_q(T)$, находим полную квантовую функцию F_q (рис. 3, кривая 2).

На рис. 4 показана зависимость разрывной прочности от квантовой функции F_q . Видно, что опытные точки уложились на линейную зависимость. Таким образом, температурная зависимость прочности высокоориентированного углеродного волокна в соответствии с кинетической концепцией разрушения описывается уравнением Журкова (5), учитывающим квантовую статистику колебаний. Воспользуемся этим уравнением, чтобы вычислить значения U_0 и γ . Прямая линия на рис. 4 отсекает от оси температур отрезок $T_* \approx 6400 \text{ K}$. Из уравнения (4) имеем

$$U_0 \approx 30kT_* \approx 16 \text{ eV}.$$

Известно, что энергия активации разрушения U_0 равна энергии активации разрыва химических связей и не

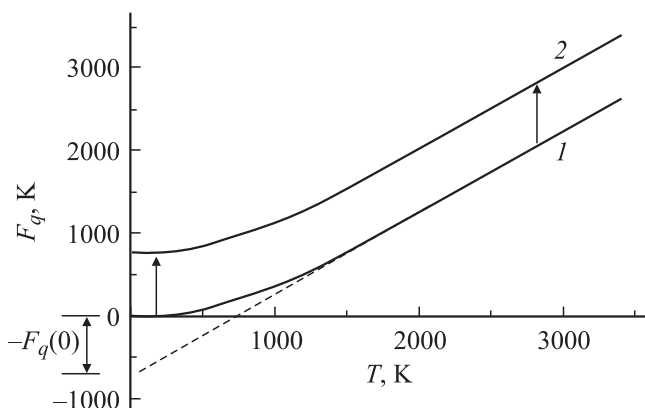


Рис. 3. Температурные зависимости тепловой составляющей $F_q(T)$ (1) и полной F_q квантовой функции (2) для монокристалла кварца. Слева внизу показана величина составляющей $F_q(0)$, соответствующей вкладу нулевых колебаний в разрушение.

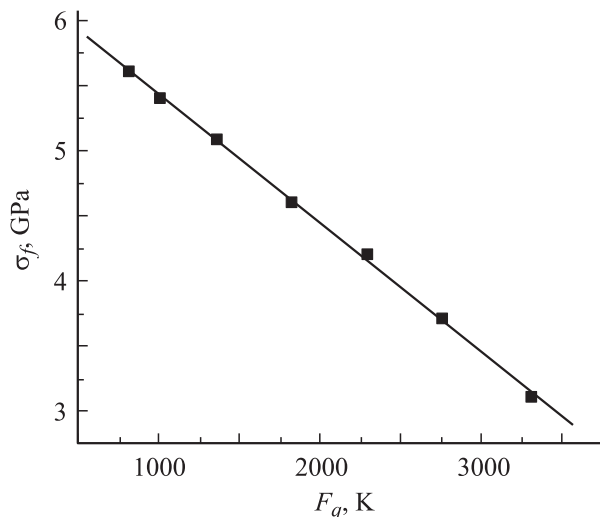


Рис. 4. Зависимость прочности углеродного волокна от квантовой функции F_q .

зависит от структуры тела, т.е. такое же значение энергии активации разрушения $\approx 16 \text{ eV}$ имеет и материал, полученный из пека после его графитации. Важно, что оно в 2–4 раза превосходит энергию активации разрыва одиночных C–C-связей в полимерах и Fe–Fe — в сталях. Столь высокое значение U_0 обеспечивает сохранение целостности волокнистых углерод-углеродных композитов при высоких температурах.

Измерив тангенс угла наклона $\Delta\sigma_f/\Delta T$ прямой линии на рис. 4, можно определить величину параметра γ для углеродного волокна

$$\gamma \approx -30k \left(\frac{\Delta\sigma_f}{\Delta T} \right)^{-1} \approx 0.15 \text{ nm}^3.$$

Таким образом, используя кинетическую концепцию прочности, мы можем количественно описать температурную зависимость прочности углеродного волокна.

Температурная зависимость прочности трехмерно армированного углерод-углеродного композита

Температурная зависимость разрывной прочности σ_c образцов трехмерно армированного композита приведена на рис. 5. Видно, что прочность уменьшается до $\approx 1800 \text{ K}$, а затем увеличивается приблизительно линейно с температурой.

В исследованном образце композита доля сечения, перпендикулярного направлению растяжения, принадлежащая на углеродные нити, составляет $\approx 6.7\%$. Поэтому легко рассчитать температурную зависимость прочности виртуального образца, в котором матрица отсутствует, а нагрузку держат только углеродные волокна (кривая 2) на рис. 4. Как и следовало ожидать, прочность виртуального образца уменьшается во всем диапазоне

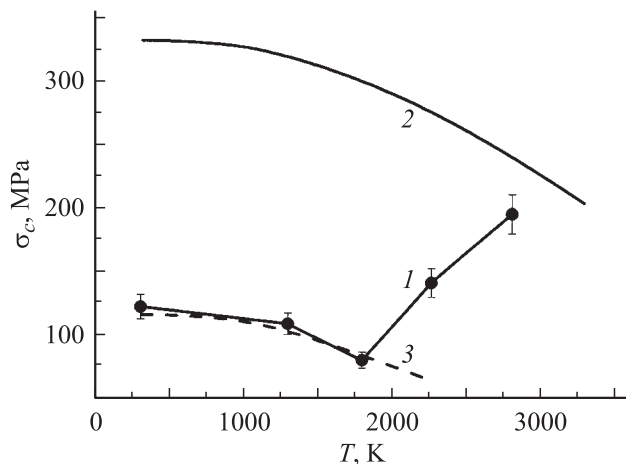


Рис. 5. Температурные зависимости прочности образцов, вырезанных из волокнистого углерод-углеродного композита: 1 — измеренная; 2 — рассчитанная в предположении, что механическое усилие держат только углеродные нити, в которых волокна идеально уложены вдоль их оси; 3 — значения расчетной прочности уменьшены в ≈ 2.5 раза.

температур. Уменьшим ее приблизительно в 2.5 раза. Тогда, как видно из графика (пунктир), в диапазоне температур от 300 до 1800 К она совпадает с прочностью реального образца. Этот результат показывает, что уменьшение прочности композита в этом диапазоне температур имеет такую же кинетическую природу, как и уменьшение прочности волокон.

Поскольку энергия активации разрушения для композита имеет одно и то же значение для углеродного волокна и матрицы, можно определить значение параметра γ_c для композита, сравнив прочность волокна σ_f и композита σ_c :

$$\gamma_c \approx \frac{\sigma_f}{\sigma_c} \gamma_f \approx 7 \text{ nm}^3,$$

т. е. \approx в 46 раз больше, чем для углеродного волокна.

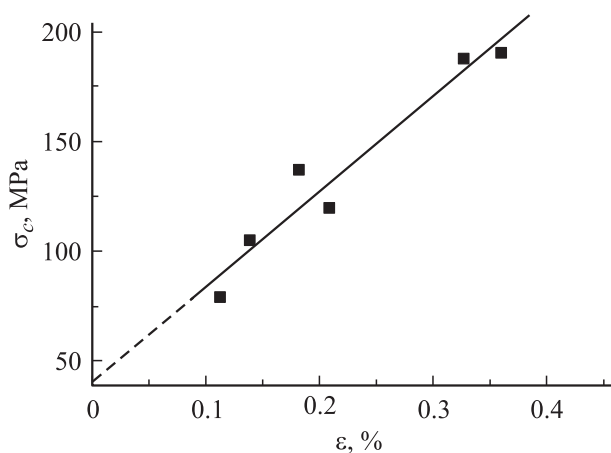


Рис. 6. Корреляция между разрывными деформацией и напряжением для образцов углерод-углеродного композита.

При $T > 1800$ К прочность композита начинает увеличиваться и достигает 190 МПа, а параметр γ_c — уменьшается до $\approx 4.4 \text{ nm}^3$. Чтобы выяснить причины этого явления, сопоставляли прочность образца с предразрывной деформацией ϵ при различных температурах.

Из рис. 6 видно, что между ними наблюдается линейная корреляция. При анализе наблюдаемых изменений разрывных деформаций и прочностей необходимо учесть, что прочность матрицы приблизительно на два порядка меньше прочности углеродных волокон и основную долю нагрузки, приложенной к композиту, „несут“ волокна (см. ниже). В свою очередь, волокна уложены в нитях недостаточно регулярно, и механическое напряжение распределяется по ним неравномерно. При комнатной температуре матрица находится в стеклообразном состоянии, и прочные адгезионные связи между ней и волокнами препятствуют их проскальзыванию относительно друг друга и „выравниванию“ напряжений. Однако при повышении температуры прочность адгезионных связей между волокном и матрицей уменьшается, и при ≈ 1800 К они становятся неспособными воспрепятствовать перемещению волокон относительно друг друга. Несмотря на то что прочность волокон продолжает уменьшаться, выравнивание напряжений на волокнах нивелирует этот эффект и вызывает увеличение прочности композита.

При ≈ 2800 К прочность композита достигает максимального значения ≈ 190 МПа, которое лишь на $\approx 30\%$ меньше прочности виртуального образца, составленного из идеально уложенных волокон. Следовательно, несмотря на то что доля сечения, приходящегося на матрицу, составляет $\approx 93\%$, она „держит“ только $\approx 1/3$ нагрузки, а $2/3$ — приходится на угольные волокна.

Таким образом, температурная зависимость прочности трехмерно армированного углерод-углеродного композита определяется главным образом температурной зависимостью прочности углеродных волокон и их взаимной укладкой в нитях.

Список литературы

- [1] Мармер Э.Н. Углеграфитовые материалы. М.: Металлургия, 1973. 136 с.
- [2] Нагорный В.Г., Котосонов А.С. и др. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник / Под ред. В.П. Соседова. М.: Металлургия, 1975. 336 с.
- [3] Парисо Ж. // Порошковая металлургия. 1968. Т. 64. № 4. С. 102–106.
- [4] Mrozowski S. // Proc. 1st and 2nd Carbon Conf. Buffalo. 1956. P. 195.
- [5] Rowe I.W. // Wear. 1960. Vol. 3. N 6. P. 15–22.
- [6] Genkins G.M. // J. Nucl. Mater. 1962. N 5. P. 280–292.
- [7] Вяткин С.Е., Деев А.Н., Нагорный В.Г. Ядерный графит. М.: Атомиздат, 1967. 260 с.
- [8] Tyson C.N. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1975. Vol. 8. P. 749–758.
- [9] Hatta H., Aoi T., Kawahara I., Kogo Y. // J. Composite Mat. 2004. Vol. 38. N 19. P. 1685–1699.
- [10] Журков С.Н. // Вестн. АН СССР. 1957. Вып. 11. С. 78–85.

- [11] *Zhurkov S.N.* // J. Fract. Mech. 1965. Vol. 1. P. 311–316.
- [12] *Журков С.Н.* // Вестн. АН СССР. 1968. Вып. 3. С. 46–52.
- [13] *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* // УФН. 1972. Т. 106. Вып. 2. С. 193–228.
- [14] *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [15] *Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И.* Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993. 475 с.
- [16] *Слуцкер А.И., Айдаров Х.* // Высокомол. соед. (А) 1984. Т. 26. Вып. 9. С. 1823–1829.
- [17] *Салганик Р.Л., Слуцкер А.И., Айдаров Х.* // ДАН СССР. 1984. Т. 274. Вып. 6. С. 1362–1366.
- [18] *Бронников С.В., Веттегрень В.И., Коржавин Л.Н.* // Мех. полим. мат. 1983. Вып. 5. С. 920–923.
- [19] *Бронников С.В., Веттегрень В.И., Коржавин Л.Н.* // Высокомол. соед. (А) 1984. Т. 26. Вып. 12. С. 2483–2488.
- [20] *Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Y.* // Polymer Eng. and Sci. 1992. Vol. 32. N 17. P. 1204–1208.
- [21] *Веттегрень В.И., Бронников С.В., Ибрагимов И.И.* // Высокомол. соед. 1994. Т. 36. Вып. 8. С. 1294–1297.
- [22] *Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Y.* // Adv. Polymer Sci. 1998. Vol. 125. P. 103–148.
- [23] *Бронников С.В., Веттегрень В.И., Воробьев В.М., Коржавин Л.Н., Френкель С.Я.* // Высокомол. соед. (Б) 1984. Т. 26. Вып. 5. С. 380–384.