

# 玻璃碳断裂性能的一些研究

赵稼祥

R. C. 博拉特 (R. C. Bradt) \*

P. L. 沃尔克 (P. L. Walker Jr.) \*\*

## 摘 要

本文简要介绍用“声共振法”测材料的杨氏模量,用“控制裂纹法”测材料的断裂韧性以及材料的极限应变能释放率的计算。对三种玻璃碳的室温-1023°K的杨氏模量和断裂韧性进行了测定,用电子扫描显微镜对玻璃碳的断裂、氧化和加工表面进行研究观察,分析了玻璃碳的极限应变能释放率并与多晶石墨及碳-碳复合材料进行比较。

## 一、前 言

某些热固性高分子材料,像苯酚甲醛、糠醛、糠醇等树脂在碳化后形成不规则的非石墨化碳,由于这些碳外观上很像玻璃,所以一般统称为玻璃碳。玻璃碳特点是高温稳定性、化学惰性、低透气性和各相同性。热固性高分子材料在碳化过程中往往析出大量气体分析物,因此一般玻璃碳包含有大量的小孔,只有在极严格控制条件下,以极缓慢的速度进行碳化,才能得到低的孔隙率。现在美、英、法、日等国都有专门牌号的商品玻璃碳,表〔I〕是玻璃碳所具有的机械物理性能<sup>[1]</sup>。

在碳-碳复合材料制备过程中,为了提高密度,不少单位往往在化学气相沉积工艺后,采用浸渍热固性树脂,然后加以固化、碳化、石墨化,这种浸渍树脂、固化、碳化、石墨化过程多次重复进行,一直到所要求的密度<sup>[2]</sup>。

在碳-碳复合材料性能测试分析中,曾发现以“化学气相沉积碳”加树脂经浸渍-固化-碳化-石墨化所得的“树脂碳”作为基质碳的碳-碳材料,其抗热震性不够理想。这当然与化学气相沉积工艺参数是否合理有关,研究表明“球形碳”出现大大降低了材料的抗热震性<sup>[3]</sup>。另一个可能的因素是热固性树脂所形成的玻璃碳是不容易石墨化的,玻璃碳的存在对碳-碳

本文1981年1月16日收到

本研究在美国宾夕法尼亚州州立大学材料科学与工程系进行。

\* R. C. 博拉特博士是陶瓷科学和工程教授,现任美国宾夕法尼亚州州立大学材料科学和工程系主任,美国陶瓷协会耐火材料分会主席。

\*\* P. L. 沃尔克(小)博士系“Evan Pugh”教授,现任美国宾夕法尼亚州州立大学燃料科学分系主任。

复合材料性能是否有影响，特别对抗热冲击性能是否有影响？近年来，国外对玻璃碳的机械物理性能确实进行了不少研究<sup>[4]-[10]</sup>，但其断裂性能，抗热冲击性能却很少研究，本研究试验目的：在于研究玻璃碳的室温—1023°K的断裂性能和抗热冲击性能，通过对杨氏模量、断裂韧性、极限应变能释放率等测试计算，分析玻璃碳的这些重要性能，并进而分析采用树脂浸渍、固化、碳化、石墨化制得的碳-碳复合材料的抗热冲击性能。

表 [ I ] 玻璃碳的机械物理性能

项 目	单 位	性 能
密 度	克/厘米 <sup>3</sup>	1.3—1.55
孔 隙 率	%	0—12
透 气 性	厘米 <sup>2</sup> /秒	10 <sup>-6</sup> —10 <sup>-12</sup>
抗 弯 强 度	公斤/厘米 <sup>2</sup>	500—8000
抗 拉 强 度	公斤/厘米 <sup>2</sup>	400—1000
杨 氏 模 量	公斤/毫米 <sup>2</sup>	1400—3300
热膨胀系数	10 <sup>-6</sup> /°C	2—3.5
导 热 率	卡/厘米秒°C	0.01—0.06
电 阻 率	10 <sup>-4</sup> 欧姆厘米	10—50
肖 氏 硬 度		70—125

## 二、试 验 方 法

### 材料

本研究中采用三种不同的玻璃碳GC-10、GC-20和GC-30，这些玻璃碳都是由日本“托卡以”电极公司生产 (Tokai Electrode Manufacturing Co. Hofu, Japan)，采用两种不同工艺过程，并分别经过1000°C、2000°C和3000°C高温热处理<sup>[11]</sup>。表 [ II ] 为试验中采用的三种玻璃碳的性能，密度在1.47~1.51克/厘米<sup>3</sup>，抗弯强度在900—1300公斤/厘米<sup>2</sup>，杨氏模量在2360—3250公斤/毫米<sup>2</sup>，这都在一般玻璃碳性能范围之内。但热膨胀系数在3.6—5.4×10<sup>-6</sup>/°C，比一般玻璃碳的热膨胀系数偏高。

表 [ II ] 试验中采用三种玻璃碳的性能

性 能	材 料	材 料		
		GC-10	GC-20	GC-30
密 度	(克/厘米 <sup>3</sup> )	1.47	1.51	1.48
抗弯强度	(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	903	1266	1122
杨氏模量	(公斤/毫米 <sup>2</sup> )	2950	3250	2360
剪切模量	(公斤/毫米 <sup>2</sup> )	1280	1380	1050
泊 桑 比		0.15	0.17	0.12
断裂韧性	(10 <sup>5</sup> 牛顿/米 <sup>3/2</sup> )	9.31	11.76	11.96
极限应变能释放率	(焦耳/米 <sup>2</sup> )	29.93	43.35	61.92
热膨胀系数	(10 <sup>-6</sup> /°C)	4.4	3.6	5.4

玻璃碳毛坯尺寸为25毫米宽、75毫米长、3—5毫米厚，用0.25毫米厚金刚石砂轮，

切割成要求的试样尺寸，试样表面都经过 600# 砂轮磨削加工。

### “声共振法”测杨氏模量<sup>[12]-[15]</sup>

玻璃碳的杨氏模量用声共振法测定之，本试验系采用“纳曼屈莱”公司出品的声频谱仪 (Acoustic Spectrometer, Nametre Corp., Edison, N.J.)，该仪器的原理示意图见图 (1)

激励回路包括可变频率的音频振荡器，放大器与频率计数器及相应的激励器，放大器与振荡器的功率应足够大，可以在试样测试频率范围内诱发相应的荡动，激励器振动元件的质量应该比较小，要求远比试样质量小。激励器可以采用唱机的唱头。传感回路包括传感器，音频放大器，示波器及指示器，指示器一般用安培计或伏特计。为测试材料的高温模量，有电热炉及相应温度控制器。

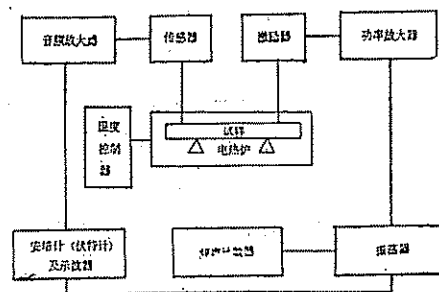


图 1 声频谱仪原理示意图

用声共振法测材料杨氏模量时，试样的支撑是个重要问题，因为任何的机械阻力或磨擦阻力都会影响其共振频率，从而影响所测试的杨氏模量的数值。试样应该支撑在振动波的节点上，图 (2) 所示为声共振法测共振频率时弯曲共振第一波形 (a) 和扭曲共振第一波形 (b)，以及试样的支撑位置，如果  $L$  为试样的长度，则测弯曲共振波形时应支撑在  $0.224L$  处，两个支点距两端的位置相等，测扭曲共振波形时应支撑在  $0.5L$  处。试样也可采用金属细丝捆扎后，直接连在传感器和激励器上。试样通常采用矩形，对矩形试样，一般共振频率在 20,000 周/秒以下。

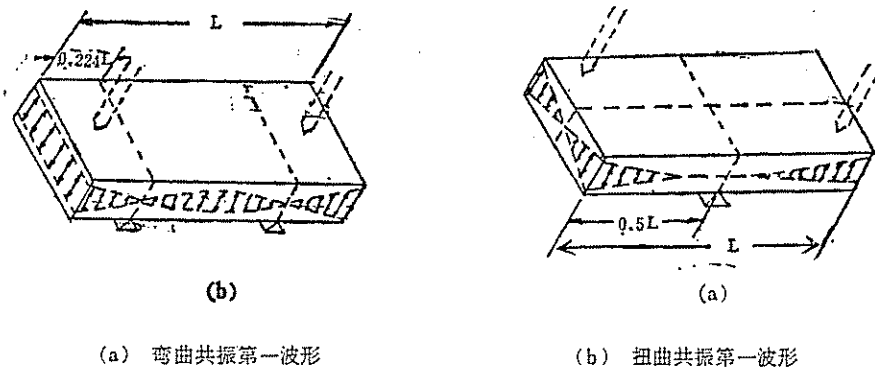


图 2 声共振法

本试验所采用的矩形试样尺寸为  $25 \times 75 \times 3$  毫米，试样在测试前需经过烘干，以防止可能吸附的水份，试样安装在合适的支撑位置后，通过可变音频谱仪不断改变激励音频，寻找共振频率，当示波器上出现“椭圆形”图案时，记录频率计数器所显示的频率数，需要特别注意的是不要把共振第一波形与第二波形或第三波形相混淆，识别方法有二，一是调节音频仪至二分之一的共振频率，如果示波器上显示“∞”图案，是为第一波形，频率计数器所示

为正确的共振频率，如所得为另一个“椭圆形”图案，则所显示的是共振第二或第三波形，这并不是要求的共振频率。另外可以通过安培计（或伏特计）指示器指针的偏转来确定之，在共振频率处，指示器指针有最大的偏转角度。测得共振频率后，杨氏模量通过公式（I）求得<sup>[12]</sup>：

$$E = 0,94645 \frac{CMf^2}{B} \times 10^{-7} \quad (I)$$

其中：

$E$  —— 杨氏模量 ( $10^6$  牛顿/米<sup>2</sup>)

$M$  —— 试样的质量 (克)

$f$  —— 共振频率 (周/秒)

$B$  —— 试样宽 (厘米)

$C$  —— 试样的外形系数

$C$  可根据公式（I）求得<sup>[13]</sup>：

$$C = \left(\frac{D}{L}\right)^{-3} \left\{ 1 + 6.585(1 + 0.0752\nu + 0.8109\nu^2) \left(\frac{D}{L}\right)^2 - \frac{100.83(1 + 0.2023\nu + 2.173\nu^2)(D/L)^4}{12 + 76.06(1 + 0.14081\nu + 1.536\nu^2)(D/L)^2} - 0.86806(D/L)^4 \right\} \quad (II)$$

其中：

$D$  —— 试样的厚度 (厘米)

$\nu$  —— 泊桑比

$L$  —— 试样的长度 (厘米)

剪切模量如图（2）b 所示，通过扭曲共振第一波形求得共振频率，并由公式（III）求得：

$$G = \frac{4LRMf_i^2}{S} \times 10^{-7} \quad (III)$$

其中：

$G$  —— 剪切模量 ( $10^6$  牛顿/米<sup>2</sup>)

$L$  —— 试样长度 (厘米)

$M$  —— 试样质量 (克)

$f_i$  —— 共振频率 (周/秒)

$S$  —— 试样截面积 (厘米<sup>2</sup>)

$R$  —— 外形系数

外形系数  $R$  通过公式（IV）求得：

$$R = \frac{A/B + B/A}{4 \frac{A}{B} - 2.52 \left(\frac{A}{B}\right)^2 + 0.21 \left(\frac{A}{B}\right)^6} \quad (IV)$$

其中：

$A$  —— 试样截面积短边（厘米）

$B$  —— 试样截面积长边（厘米）

杨氏模量  $E$ 、剪切模量  $G$  和泊桑比  $\nu$  三者间，应符合公式（V）：

$$\frac{E}{2G} - 1 = \nu \quad (V)$$

玻璃碳的高温杨氏模量，则通过高温下所求得之共振频率，及测定其热膨胀系数，由公式（VI）求得之：

$$E_t = E_0 f_t^2 / f_0^2 (1 + \alpha \Delta t) \quad (VI)$$

其中：

$E_t$  —— 高温杨氏模量

$E_0$  —— 室温杨氏模量

$f_t$  —— 高温共振频率

$f_0$  —— 室温共振频率

$\alpha$  —— 热膨胀系数

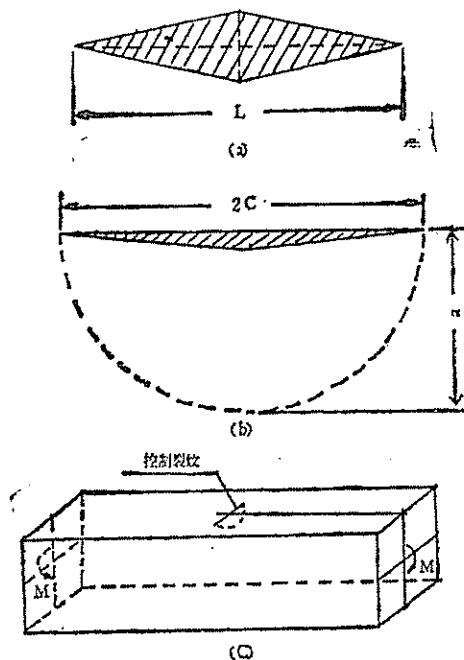
$\Delta t$  —— 测量时温度与室温间之温差

### “控制表面裂纹法”测断裂韧性<sup>[16]—[19]</sup>

玻璃碳的断裂韧性  $K_{Ic}$  是用“控制表面裂纹法”测定的。这个方法的实质是用“奴氏”（Knoop）或维氏（Vicker）硬度计在经过特殊磨削加工的表面上，制造一个人工的裂纹——“压痕”，一般要求表面经过 600# 砂轮磨平，在压制人工裂纹时，必须保证试样的长轴垂直于压痕的长对角线，图（3）所示为控制表面裂纹法的“压痕”与试样，（a）为压痕顶视图，（b）为压痕侧视图，（c）示压痕在试样上的位置。

压痕时所用的载荷通常在 500—3,600 克之间，根据不同材料特性而定。人工制造裂纹的长度用光学仪器测定之，在试样拉断后，再观察测量断裂而进行比较。

“用控制表面裂纹法”测定材料的断裂韧性的优点是方法比较简单，用一般测定机械性能设备和抗弯试样即可测定之，而且用这个方法制造的人工裂纹与实际材料中存在的裂纹相近似，这个方法测得的断裂韧性数值比较正确可靠。但是必须注意的是压痕后在裂纹顶端附近存在应力区，这些残余应力必须消除，否则就会大大影响断裂韧性的数值。消除应力通常采用两种方法，一为热处理



(a) 压痕顶视图，(b) 压痕侧视图，  
(c) 三点抗弯试样。

图 3 控制表面裂纹法

法，另外一个磨削去除表面应力层，磨削深度可采用压痕长对角线的 1/30 (奴氏压痕)——

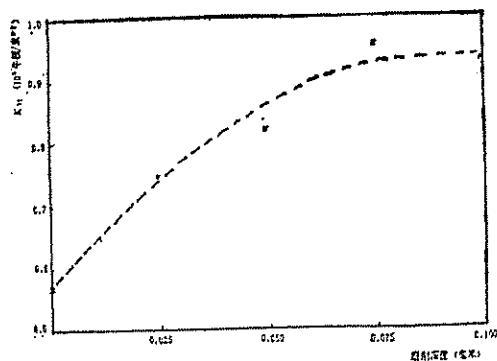


图4 磨削深度和 $K_{Ic}$ 的关系

1/7 (维氏压痕)，但最好的办法是在正式测定 $K_{Ic}$ 值之前，先进行一系列预先试验，采用不同的磨削深度求其 $K_{Ic}$ 值，这样可以得到一条磨削深度与 $K_{Ic}$ 的关系曲线，从该曲线上可以看到，当磨削深度达到一定数值以后， $K_{Ic}$ 值即趋于一个恒值，这个磨削深度即消除表面应力层所必须的，图(4)为玻璃碳的磨削深度和 $K_{Ic}$ 值的关系，由图可见，对玻璃碳磨削深度应为0.0075毫米，本试验中的试样经过压痕后，都经过0.075毫米深的磨削加工，以消除压痕后的残余应力。

经过压痕及磨削消除应力后的试样，用三点抗弯或四点抗弯试验，测定其抗弯强度，当采用三点抗弯时，必须保证加载处与压痕位处的一致，即加载处与压痕在试样表面的同一垂直面上。另外加载速度应保证不使任何慢裂纹有成长的可能，但必须与自动记录仪相协调，确保自动记录能正确地反映。本试验中采用“英斯特朗”材料试验机 (Instron Corp., Canton Mass)，加载速度为 0.5 毫米/分。

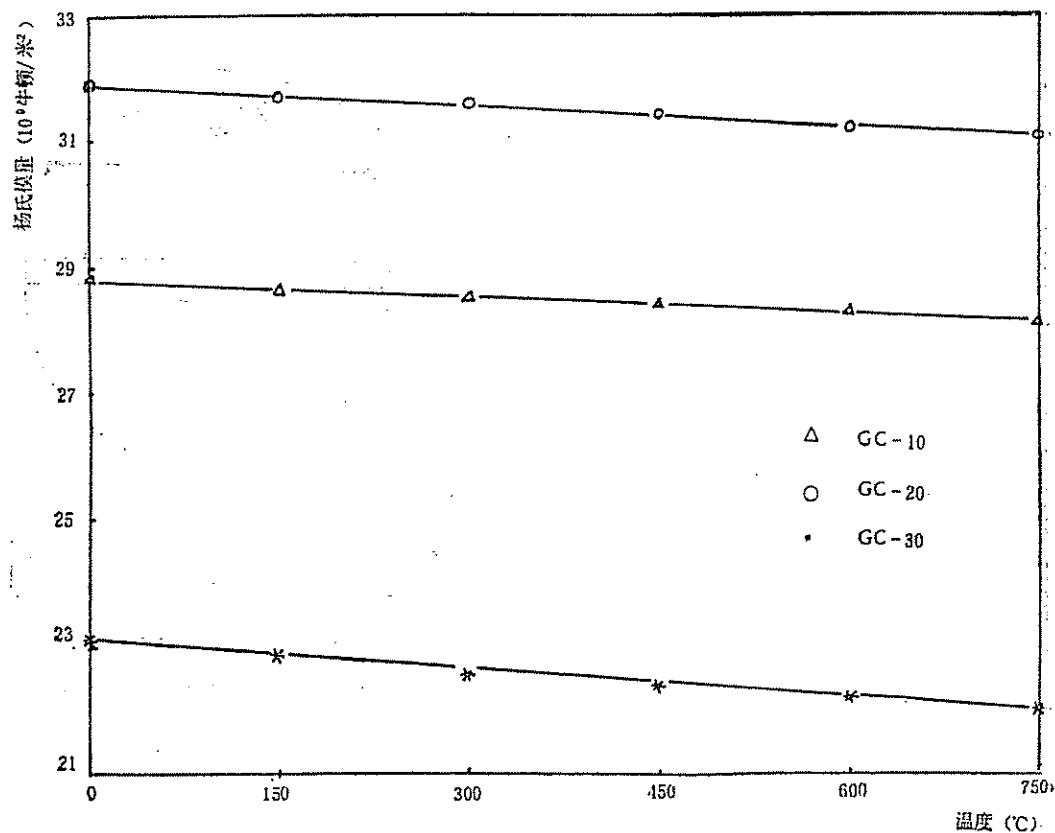


图5 杨氏模量与温度关系

于加...  
把加...  
钟，...  
致，...  
韧性具

其中：

变数，  
同而...  
入公...  
折

其中：

根...  
平方...  
极限...  
应

兰...  
释放...  
电...  
形...  
ment...  
数10...  
卡头...  
形

玻璃碳的高温断裂韧性是在一个垂直式加热炉中进行的，试样和材料试验机的夹头都处于加热炉的中间恒温区内，用温度控制器把加热炉升到要求测试温度后，保温10分钟，以达到热平衡，确保试样内外温度一致，然后测定其抗弯强度。玻璃碳的断裂韧性是由公式（Ⅶ）求得之：

$$K_{Ic} = 2M\sigma_f(a/\pi)^{1/2} \quad (\text{Ⅶ})$$

其中： $K_{Ic}$  —— 断裂韧性 ( $10^6$  牛顿/米<sup>3/2</sup>)

$M$  —— 裂纹与试样的几何形状系数

$\sigma_f$  —— 抗弯强度 ( $10^6$  牛顿/米<sup>2</sup>)

$a$  —— 表面裂纹的深度 (米)

裂纹与试样的几何形状系数  $M$  是一个变数，这个数根据裂纹深度和试样厚度不同而变化，但当裂纹是一个半圆形小裂纹，且裂纹深度远较试样厚度为小时， $M=1.03$ ，代入公式（Ⅶ）可得公式（Ⅷ）：

$$K_{Ic} = 2.06\sigma_f(a/\pi)^{1/2} \quad (\text{Ⅷ})$$

抗弯强度  $\sigma_f$  可根据公式（Ⅸ）求得：

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (\text{Ⅸ})$$

其中：

$\sigma_f$  —— 抗弯强度 (牛顿/米<sup>2</sup>)

$P$  —— 断裂载荷 (牛顿)

$L$  —— 试样支距 (米)

$b$  —— 试样宽度 (米)

$h$  —— 试样高度 (米)

#### 极限应变能释放率的计算

极限应变能释放率  $G_{Ic}$  是断裂表面能  $\gamma_f$  的两倍，即  $G_{Ic} = 2\gamma_f$ 。这个参数反映建立单位平方米裂纹面积所需要的总能量，这个能量包括所有沿裂纹顶端扩展区所消耗的全部能量。极限应变能释放率  $G_{Ic}$  和断裂韧性  $K_{Ic}$  以及相氏模量  $E$ ，有如公式（X）所示的关系：

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} \quad (\text{X})$$

当求得材料的断裂韧性  $K_{Ic}$  以及杨氏模量  $E$  以后，利用公式（X）即可求得极限应变能释放率  $G_{Ic}$ 。

#### 电子扫描微观结构分析

玻璃碳的微观结构分析用美国国际科学仪器公司 (International Scientific Instrument Inc.) 生产的 SUPER IIIA 型电子扫描显微镜。该显微镜的分辨率为  $70 \text{ \AA}$ ，放大倍数 10—200,000 倍，最大加速电压 25 千伏，试样工作距离 8—38 毫米，电子枪为钨丝发尖式，卡头结构，电子扫描为电磁双偏转，动聚焦可以在 -10—+70 度范围内倾斜。试样可以在  $x$

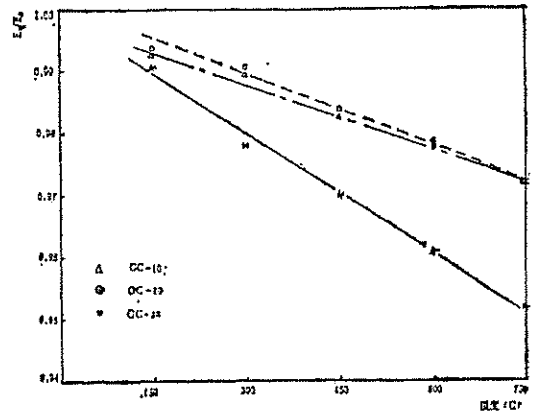


图6 不同温度与室温下杨氏模量比与温度关系

向移动 40 毫米, y 向移动 43 毫米, 并作 360 度连续旋转。因为玻璃碳试样有较好的导电性, 因此不需要经过任何处理, 可以直接放入试样室进行观察分析。用电子扫描显微镜研究了玻璃碳的断裂面, 观察断裂面的特征及裂纹的传播, 并与加工表面及氧化对面进行比较。用“Polaroid”4"×5" 瞬时照相, 拍摄记录其微观结构的特点。

### 三、试验结果及讨论

#### 杨氏模量

玻璃碳的共振频率和温度的关系见表[3], 三种玻璃碳都有同一种倾向, 亦即随温度提高其共振频率降低从室温到 750℃, GC-10 的共振频率从 2176 周/秒降至 2148 周/秒, GC-20 从 2427 周/秒降至 2396 周/秒, GC-30 从 2372 周/秒降至 2318 周/秒, 下降幅度分别为 28, 31 和 54 周/秒。

表 [ 3 ] 玻璃碳温度与共振频率关系

材 料	共 振 频 率 (赫)					
	室 温	150℃	300℃	450℃	600℃	750℃
GC-10	2.176	2.171	2.165	2.160	2.154	2.148
GC-20	2.427	2.420	2.414	2.408	2.402	2.396
GC-30	2.372	2.361	2.350	2.339	2.329	2.318

表 [ 4 ] 玻璃碳温度与杨氏模量关系

材 料	杨 氏 模 量 (10 <sup>4</sup> 百万牛顿/米 <sup>2</sup> )					
	室 温	150℃	300℃	450℃	600℃	750℃
GC-10	2.89	2.87	2.86	2.84	2.83	2.81
GC-20	3.19	3.17	3.16	3.14	3.12	3.10
GC-30	2.31	2.29	2.26	2.24	2.22	2.20

表[4]则为玻璃碳的杨氏模量和温度的关系, 图4, 5则为三种不同玻璃碳杨氏模量与温度关系曲线, 以及不同温度下杨氏模量与室温杨氏模量的比与温度的关系。从这些图表可以看到, 随温度的提高所有试验的三种玻璃碳, 其杨氏模量都下降, GC-10 从室温至750℃, 杨氏模量下降  $800 \times 10^6$  牛顿/米<sup>2</sup>, GC-20 下降  $900 \times 10^6$  牛顿/米<sup>2</sup>, GC-30 为  $1100 \times 10^6$  牛顿/米<sup>2</sup>, 亦即从室温至 750℃, 杨氏模量下降约为 3—5%。玻璃碳随温度提高而模量下降的倾向与玻璃相同, “辛卡以”(N. Shinkai) 在高温玻璃杨氏模量研究中, 曾得到类似的倾向<sup>[20]</sup>。对玻璃讲在 400℃ 左右模量有一个急剧的下降, 而对玻璃碳讲, 一直到 750℃ 还没有发现类



电  
研究  
交。

似的急剧下降。从室温到 750°C，玻璃碳的杨氏模量和温度间有直线关系。

三种不同玻璃碳 GC-10, GC-20, 和 GC-30, 制造工艺中主要差别之一在于最后热处理温度不一样, 分别为 1000°C, 2000°C 和 3000°C, 在室温下 GC-10 的杨氏模量为  $28.9 \times 10^9$  牛顿/米<sup>2</sup>, GC-20 为  $31.9 \times 10^9$  牛顿/米<sup>2</sup>, GC-30 为  $23.1 \times 10^9$  牛顿/米<sup>2</sup>, 可见不同热处理工艺对玻璃碳的性能有很大关系, 当热处理温度不高时, 随温度提高杨氏模量亦提高, 但热处理温度超过 2000°C 后, 进一步提高热处理温度, 反而造成杨氏模量较大幅度的下降, 3000°C 热处理后的玻璃碳, 杨氏模量较 2000°C 处理的低约 28%, 较 1000°C 处理的低 20% 左右。

**断裂韧性**

玻璃碳的断裂韧性  $K_{Ic}$  和温度的关系见表 [5] 和图(7)~(9), 不同温度下断裂韧性与室温下断裂韧性之比和温度的关系见表[6]和图(10)~(12)。

表 [5] 玻璃碳温度与断裂韧性关系

材 料	断 裂 韧 性 $K_{Ic} (10^5 \text{ 牛顿米}^{-3/2})$					
	室 温	150°C	300°C	450°C	600°C	750°C
GC-10	9.31	9.33	9.21	10.05	12.12	13.70
GC-20	11.76	12.48	13.35	14.82	16.30	18.76
GC-30	11.96	12.83	14.26	15.58	18.09	21.02

表 [6] 不同温度玻璃碳的断裂韧性与室温断裂韧性之比与温度的关系

材 料	$K_{IcT}/K_{Ic}$				
	150°C	300°C	450°C	600°C	750°C
GC-10	1.00	0.99	1.08	1.30	1.47
GC-20	1.06	1.13	1.26	1.37	1.60
GC-30	1.07	1.19	1.30	1.51	1.76

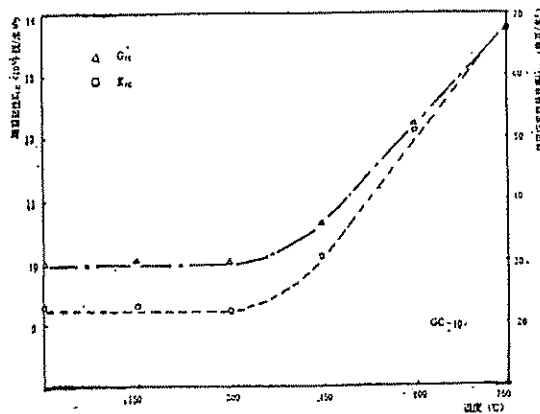


图 7 GC-10 断裂韧性和极限应变能释放率与温度关系

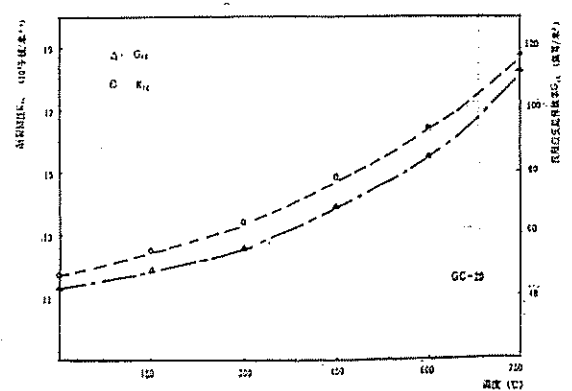


图 8 GC-20 断裂韧性和极限应变能释放率与温度关系

提  
抄,  
复分

C

48

96

18

C

.1

0

10

与温  
表可  
°C,  
牛顿  
倾向  
[20].  
现类

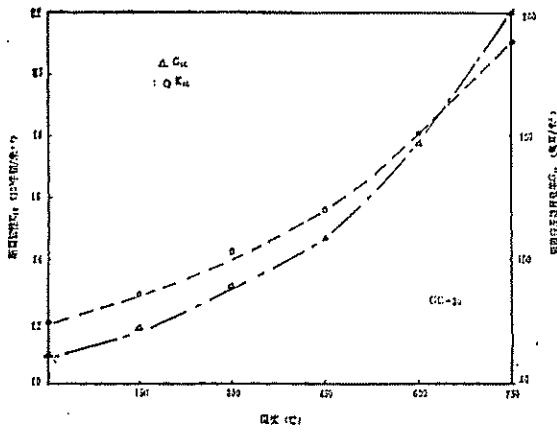


图9 GC-30断裂韧性和极限应变能释放率与温度关系

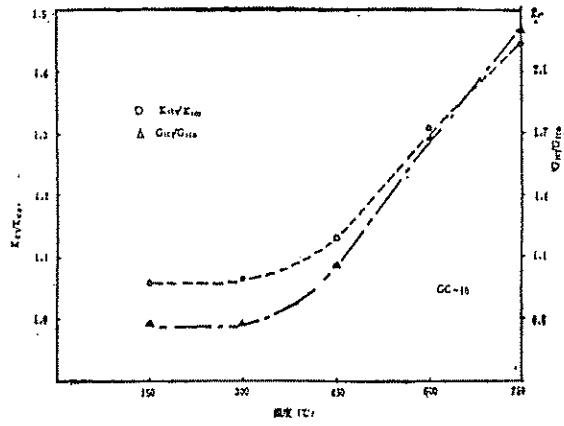


图10 不同温度下 $K_{IC}$ 和 $G_{IC}$ 与室温 $K_{IC0}$ 和 $G_{IC0}$ 之比和温度关系

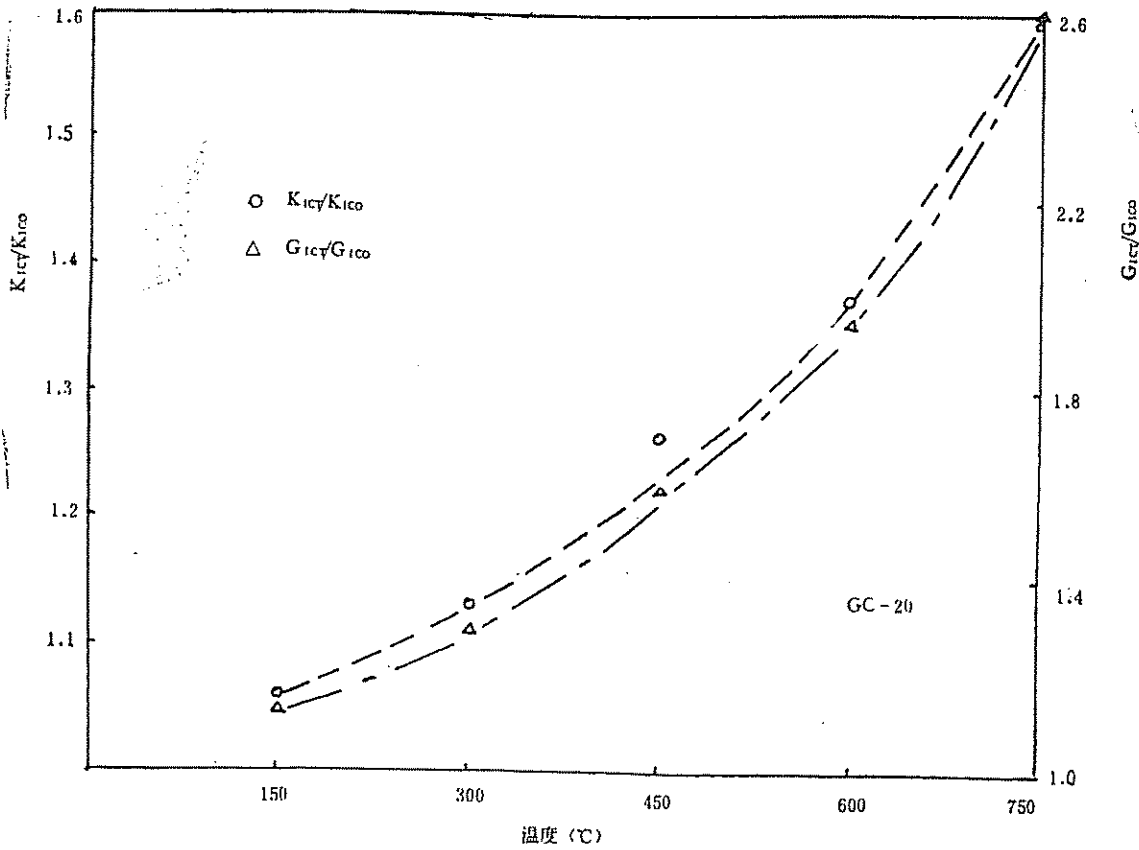


图11 不同温度下 $K_{IC}$ 和 $G_{IC}$ 与室温 $K_{IC0}$ 和 $G_{IC0}$ 之比和温度之关系

总的来说，随温度的提高，玻璃碳的断裂韧性增加。GC-10 在 300°C 以下时，温度提高对断裂韧性似乎没有显著影响，300°C 以上，随温度增高其断裂韧性亦提高，750°C 时断

裂  
增  
加，  
450  
在  
高，  
10<sup>6</sup>  
米<sup>3</sup>

少，  
32

应：  
12.

裂韧性较室温时增加 47%，对 GC-20 和 GC-30，从一开始随着温度增高，断裂韧性一直增加，750℃ 时 GC-20 的断裂韧性较室温提高 60%，GC-30 则提高 76%。对三种玻璃碳在 450℃ 左右似乎有一个断裂韧性增加的转折点，在这个温度以前断裂韧性增加得比较缓慢，在这个温度以上时，随温度增高，断裂韧性增加较快。

玻璃碳的热处理温度与断裂韧性间有正比关系，对三种不同玻璃碳，随热处理温度的提高，断裂韧性都增加，在测试温度范围内，这个关系都存在。GC-10 室温断裂韧性为  $0.93 \times 10^6$  牛顿/米<sup>3/2</sup>，GC-20 室温断裂韧性为  $1.18 \times 10^6$  牛顿/米<sup>3/2</sup>，GC-30 为  $1.20 \times 10^6$  牛顿/米<sup>3/2</sup>。

玻璃碳的断裂韧性  $K_{Ic}$  和相氏模量  $E$  之间的关系曲线见图 (13)。

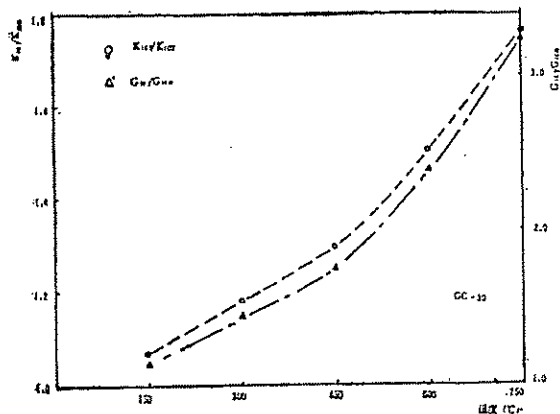


图12 不同温度下  $K_{IcT}$  和  $G_{IcT}$  与室温  $K_{Ic0}$  和  $G_{Ic0}$  之比和温度之关系

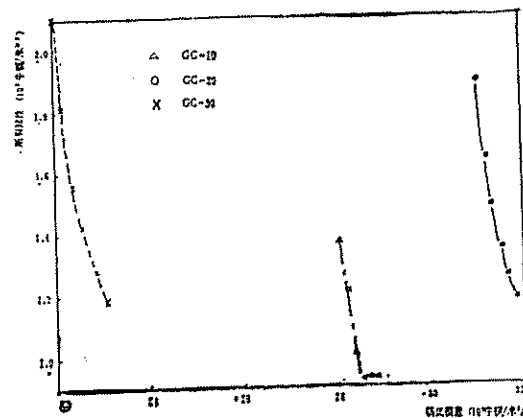


图13 断裂韧性与杨氏模量关系

由图可见对三种玻璃碳，杨氏模量和断裂韧性呈反比关系，杨氏模量提高则断裂韧性减少，杨氏模量减少则断裂韧性增加，在室温至 750℃ 范围内，三种玻璃碳的杨氏模量在  $23-32 \times 10^9$  牛顿/米<sup>2</sup> 范围，断裂韧性则在  $0.93-2.1 \times 10^6$  牛顿/米<sup>3/2</sup> 范围内。

#### 极限应变能释放率

玻璃碳的极限应变能释放率  $G_{Ic}$  和温度的关系见表 [7] 和图 7—9，不同温度下极限应变能释放率  $G_{IcT}$  和室温下极限应变能释放率  $G_{Ic0}$  之比与温度之关系见表 [8] 和图 10—12。

表 [7] 玻璃碳极限应变能释放率与温度关系

材 料	极限应变能释放率 (焦耳/米 <sup>2</sup> )					
	室 温	150℃	300℃	450℃	600℃	750℃
GC-10	29.93	30.14	29.59	35.91	51.73	66.79
GC-20	43.35	49.13	56.40	69.95	85.16	113.53
GC-30	61.92	71.88	89.98	108.36	147.41	200.84

表〔8〕 玻璃碳不同温度极限应变能释放率  $G_{ICT}$  与室温极限应变能释放率  $G_{IC}$  之比与温度之关系

材 料	$G_{ICT}/G_{IC}$				
	150℃	300℃	450℃	600℃	750℃
GC-10	1.00	0.99	1.20	1.73	2.23
GC-20	1.13	1.30	1.61	1.96	2.62
GC-30	1.16	1.45	1.75	2.38	3.24

由图表可见随温度增加玻璃碳的极限应变能释放率增加，GC-10室温时极限应变能释放率约为 30 焦耳/米<sup>2</sup>，750℃时则为 67 焦耳/米<sup>2</sup>左右，750℃时的极限应变能释放率为室温时的 2.23 倍。GC-30 室温与 750℃时极限应变能释放率分别约为 43 焦耳/米<sup>2</sup>和 114 焦耳/米<sup>2</sup>，GC-30 则分别约为 62 焦耳/米<sup>2</sup>和 201 焦耳/米<sup>2</sup>，750℃时极限应变能释放率分别为室温时之 2.62 倍和 3.24 倍。

由图与表同样可见在所有测试温度范围内，对一个固定的温度，GC-30 极限应变能释放率大于 GC-20 的极限应变能释放率，而 GC-20 的极限应变能释放率又大于 GC-10 的极限应变能释放率，对试验的三种不同玻璃碳，随热处理的温度增加，其极限应变能释放率即增加，亦即玻璃碳的极限应变能释放率与热处理温度成正比。

根据哈塞尔门 (D.P.H.Hasselman) 理论，假设断裂开始时热应力场的弹性应变能等于破坏时裂纹传播所需要的断裂表面能，他导出公式 (X) 和 (X II)<sup>[21]-[24]</sup>：

$$R'''' = \frac{Er_f}{\sigma_f^2(1-\nu)} \quad (X)$$

$$R_{st} = \left( \frac{r_f}{\alpha^2 E} \right)^{1/2} \quad (X II)$$

其中：

$R''''$  —— 抗热应力参数

$E$  —— 杨氏模量

$r_f$  —— 断裂表面能

$\sigma_f$  —— 断裂强度

$\nu$  —— 泊桑比

$R_{st}$  —— 抗热冲击参数

$\alpha$  —— 热膨胀系数

由公式 (X) 和 X II 可以看到抗热应力参数  $R''''$  和抗热冲击参数  $R_{st}$  都和断裂表面能成正比关系，材料的断裂表面能愈大，它的抗热应力参数和抗热冲击参数也愈高。而极限应变能释放率  $G_{IC}$  是断裂表面能  $r_f$  的两倍， $G_{IC} = 2r_f$ ，因此材料的极限应变能释放率  $G_{IC}$  愈大，则它的抗热应力参数和热冲击参数也就愈高。表〔7〕表明玻璃碳在室温时极限应变能释放率  $G_{IC}$  在 30-62 焦耳/米<sup>2</sup> 之间，这个数值固然比石墨单晶的极限应变能释放率为高，但比

多晶石墨的极限应变能释放率低 0.5—5 倍，后者的极限应变能释放率在 85—160 焦耳/米<sup>2</sup>。研究表明碳/碳复合材料的极限应变能释放率在 676—11690 焦耳/米<sup>2</sup> 间<sup>[25]—[27]</sup>。表 [ 8 ] 总结归纳了几种石墨单晶、玻璃碳、多晶石墨和碳-碳复合材料的极限应变能释放率，很明显可以看到三向碳-碳复合材料具有最高的极限应变能释放率，多晶石墨的极限应变能释放率，虽然比玻璃碳高好几倍，但和碳-碳复合材料相比，却低一至二个数量级。由此显然可见，碳-碳复合材料的抗热应力参数与抗热冲击参数必然比多晶石墨高的多，亦即它的抗热应力性能和抗热冲击性能要比多晶石墨好得多。而玻璃碳的极限应变能释放率很低，因此当玻璃碳存在于碳-碳复合材料中时，必然降低材料的极限应变能释放率，亦即降低材料的抗热应力和抗热冲击性能，这对碳-碳复合材料是很不利的。

表 [ 8 ] 几种不同材料的极限应变能释放率<sup>[25]—[27]</sup>

材 料	极限应变能释放率 (焦耳/米 <sup>2</sup> )
石墨单晶基面	0.15
垂直基面的石墨单晶	6
玻 璃	7
玻璃碳GC-10	30
玻璃碳GC-20	43
玻璃碳GC-30	62
多 晶 石 墨	85—160
石 墨 ATJ-S	85
石 墨 Pile "A"	100
石 墨 AFXQI	138
三向碳-碳CC-T	10200—11690
短纤维模压碳-碳CC-B	3268—3790
碳毡增强碳-碳CC-F	676—778

### 电子扫描微观结构分析

玻璃碳的电子扫描微观结构分析照片见图14—17。

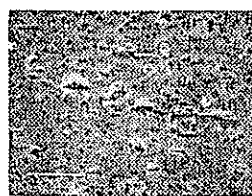


图14 玻璃碳未氧化表面(500X)

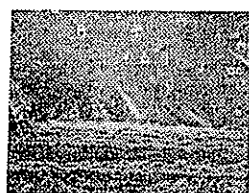


图15 玻璃碳断裂面与加工面(240X)

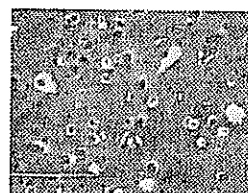


图16 玻璃碳的断裂面(1000X)



图17 玻璃碳的氧化表面(500X)

从这些照片可以看到玻璃碳的加工表面与断裂面、未氧化表面和氧化表面间是有很大不同的。玻璃碳的未氧化表面是比较均质的结构，我们可以看到有一些大小不一的孔洞，如图

14所示。图15是缺口试样在拉断后的微观结构照片，拍摄的位置正好处在加工面与断裂面的交界起，照片下部分是加工面，还可以看到条状的加工痕迹，上半部分则为断裂面，在断裂面上有许多圆形小孔，断裂面总的讲比较光滑平整，但在接近与加工面的交界起，局部有高低不平的鼓起部分，这估计是因为在缺口加工时对材料引起损伤而造成的。图16是玻璃碳断裂面放大1000倍的照片，我们可以在断裂面上看到很多直径在 $2-10\mu$ 的孔洞，这些孔洞是在玻璃碳制造工艺过程中形成。同时在断裂面上可以看到有许多大小不一的裂痕。玻璃碳的氧化表面见图(17)，这是在 $750^{\circ}\text{C}$ 下，在空气中保持10分钟后的氧化表面。从图17可以明显看到因为氧化所引起的孔洞，这些孔洞呈不规则的分布，在图16中像断裂面所看到 $2-10\mu$ 左右的小孔已经消失，代之而起的是氧化孔洞，它的特征是互相交差重叠，并深入到表面层以下。这表明在 $750^{\circ}\text{C}$ 下，在空气中保持10分钟，已经使玻璃碳表面引起相当程度的氧化。

## 结 论

1. 玻璃碳的室温杨氏模量在 $23-32 \times 10^9$ 牛顿/米<sup>2</sup>，随温度提高，杨氏模量值减小，杨氏模量和温度成反比关系。 $750^{\circ}\text{C}$ 时杨氏模量较室温降低3—5%。热处理温度对玻璃碳的杨氏模量有很大影响，经过 $2000^{\circ}\text{C}$ 热处理的玻璃碳其杨氏模量值较经过 $1000^{\circ}\text{C}$ 或 $3000^{\circ}\text{C}$ 处理的为高。

2. 玻璃碳的断裂韧性和温度呈正比关系，随温度提高，其断裂韧性增高。玻璃碳的热处理温度与断裂韧性亦成正比关系，热处理温度高的，其断裂韧性亦高。室温玻璃碳的断裂韧性在 $0.93-1.20 \times 10^6$ 牛顿/米<sup>3/2</sup>范围内。 $750^{\circ}\text{C}$ 时玻璃碳的断裂韧性是室温的1.47—1.76倍。

3. 玻璃碳的断裂韧性和杨氏模量间有一定关系，对同一种玻璃碳，当断裂韧性提高时则杨氏模量就减小，反之亦然。

4. 玻璃碳极限应变能释放率随温度增加而增加。室温时极限应变能释放率为30—62焦耳/米<sup>2</sup>， $750^{\circ}\text{C}$ 时较室温提高一倍以上，在67—201焦耳/米<sup>2</sup>之间。玻璃碳的极限应变能释放率亦与热处理温度成正比关系，热处理温度高的极限应变能释放率亦高。

5. 玻璃碳的极限应变能释放率约为多晶石墨的二分之一到五分之一，而多晶石墨的极限应变能释放率约为碳-碳复合材料的四分之一至百分之一。从抗热应力性能与抗热冲击性能碳-碳复合材料远比多晶石墨与玻璃碳为强，玻璃碳存在于碳-碳复合材料中必然降低其抗热应力与抗热冲击性能。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] D. W. Mckee, Ann. Rev. Mater. Sci., 3(1973) 195.
- [ 2 ] 王承芳, 碳纤维增强碳毡碳-碳大样性能测试分析, 北京材料工艺研究所报告 (1978)
- [ 3 ] 赵稼祥, 碳-碳材料的微观结构及烧蚀的初步分析, 北京材料工艺研究所报告, (1979)
- [ 4 ] S. Yamada et al, Carbon 2(1962) 253.
- [ 5 ] L. C. F. Blackman, Carbon 5(1967) 196.
- [ 6 ] D. B. Fishbach, Carbon 5(1967) 565.
- [ 7 ] D. B. Fishbach, Carbon 9(1971) 193.
- [ 8 ] W. J. Gray et al, Carbon 10(1972) 213.

- [ 9 ] T. C. Pen, Carbon 17(1979) 157.  
 [ 10 ] I. C. Lewis, et al, J. Mater. Sci. 1(966) 154.  
 [ 11 ] W. P. Minnear et al, J. Non-crys. Sol. 21(1976) 107.  
 [ 12 ] D. P. H. Hassalmen, The Carbonadon co., Niagara Falls, New York, (1961)  
 [ 13 ] R. C. Bradt, Fracture Mechanics of Ceramics Vol. 1, (1974) 49.  
 [ 14 ] Spinner et al, J. of Research N. B. S. 64A (1960) 147.  
 [ 15 ] E. Schreiber et al, Elastic Constants & their Meas-urement, (1973) 82.  
 [ 16 ] J. J. Petrovic et al, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 113.  
 [ 17 ] J. J. Petrovic et al, J. Am. Ceram. Soc, 59(1976) 163.  
 [ 18 ] J. J. Petrovic et al, J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 177.  
 [ 19 ] R. R. Wills et al, J. Mater, Sci. 11(1976) 1330.  
 [ 20 ] N. Shinkai et al, The Fracture Toughness of Fused SiO<sub>2</sub> & Float Glass at eleva ted Temperature, PSU (1979)  
 [ 21 ] D. P. H. Hasselmen, J. Am. Ceram. Soc. 50 (1963) 229.  
 [ 22 ] D. P. H. Hasslmen, J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 600.  
 [ 23 ] D. P. H. Hasselmen, J. Am. Ceram. Soc. 53 (1970) 490.  
 [ 24 ] D. P. H. Hasselmen, Ceramics in Severe Environment (1971) 89.  
 [ 25 ] J. x. Zhao et al, The work of Fract ure of Carbon-Carbon Compos ites, PSU (1980)  
 [ 26 ] J. X. Zhao et al, On the Measurement of the Work of Fracture of Carbon-Carbon Composites, PSU (1980)  
 [ 27 ] J. X. Zhao et al, SEM Micros-tructural Analysis of the Fracture of Carbon-Carbon Composites, PSU (1980)  
 [ 28 ] T. R. Guess et al, Carbon Composites, (1973) 22.  
 [ 29 ] R. B. Bruce, J. Metal Club, R. G. S. Glasgrov No 10 (1958-1959) 41.  
 [ 30 ] R. J. Goul et al, J. Phys. Chem. 63 (1958) 1418.  
 [ 31 ] J. L. Wood, Subcritical Slow Crack Growth in Polycrystalline Graphites, PSU (1979).  
 [ 32 ] S. W. Freiman et al, RevMat Quart Prog Report (1975).

## A STUDY OF THE FRACTURE FEATURE OF GLASSY CARBONS

Zhao Jiaxiang, R. C. Bradt, P. L. Walkes Jr.

### Abstract

In this study the sonic resonance technique was used to determine the Young's elastic moduli, the controlled surface microflow technique was used to measure the fracture toughness and the critical strain energy release rate was calculated.

The Young's elastic moduli and fracture toughnesses of three different glassy carbons were measured from room temperature to 1023°K. The fracture, oxidized and machined surfaces were investigated and observed by scanning electron microscope. The critical strain energy release rates of the galssy carbons were analyzed and compared with the polycrystalline griphites and carbon-carbon composites.