

2. 5D C/SiC 复合材料的热物理性能

李 宏, 徐永东, 张立同, 成来飞, 马军强, 张 青, 李开元

(西北工业大学 高温结构复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

摘要: 分别采用热膨胀仪和激光脉冲导热仪测试 2.5D C/SiC 复合材料从室温到 1400°C 纵向、横向的热膨胀系数和厚度方向的热扩散系数。结果表明, 2.5D C/SiC 复合材料的热膨胀系数随温度的升高而缓慢升高, 在 350°C 和 700°C 附近出现波动, 且横向的热膨胀系数略高于纵向。热扩散系数随温度的升高逐渐降低, 且下降速率随温度的升高而变缓。CVD SiC 涂层后, 材料热扩散系数提高 1~2 倍。

关键词: 2.5D C/SiC 复合材料; 热膨胀系数; 热扩散系数; 涂层

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2007)04-0060-05

C/SiC 复合材料的编织结构对性能有很大影响。其中, 2D 层合编织结构工艺成熟, 成本低, 制品尺寸范围广, 但层间结合强度不高, 易分层; 3D 整体编织结构虽能有效提高厚度方向强度和抗冲击损伤性能, 但编织角较小时横向力学性能较差。2.5D C/SiC 复合材料是一种不同于 2D 和 3D 的新型复合材料, 其编织结构是用纬纱贯穿经纱, 形成互锁, 从而增强材料层间结合强度, 并改善横向力学性能。因此, 对 2.5D C/SiC 复合材料的研究日益受到关注。如法国 G. Boitier, J. Vicens, J. L. Chemant 等人^[1-3]对 2.5D C/SiC 复合材料的拉伸蠕变性能进行测试和研究; A. Dahmaz, D. Rouby 等人^[4,5]对 2.5D C/SiC 复合材料的循环疲劳性能和弹性模量进行研究和分析。

目前关于 2.5D C/SiC 复合材料的研究主要集中在力学性能方面, 但其主要服役于高温环境, 热物理性能关系到构件间的连接匹配, 并直接影响构件抗热冲击、传热和散热性能, 因而对构件使用寿命和使用范围有很大的影响。本研究对 2.5D C/SiC 复合材料从室温到 1400°C 的热膨胀及热扩散性能进行测试和分析, 探讨热物理性能随温度的变化规律及涂层对热扩散性能的影响。

1 实 验

1.1 试样制备

采用南京波纤厂编织的 2.5D 碳毡为预制体,

所使用的纤维为日本 Toray 公司生产的 T300 碳纤维。预制体纤维体积分数为 40%, 编织结构如图 1。采用等温 CVI 法沉积热解碳界面层和碳化硅基体, 用 CVD 法沉积碳化硅涂层。其中, 热解碳界面层制备以丙烯为反应气体, 氩气为稀释气体, 沉积温度 960°C。碳化硅基体和涂层制备以 CH_3SiCl_3 为反应气, 氩气为稀释气体, 氢气为载气, 沉积温度 1000°C。

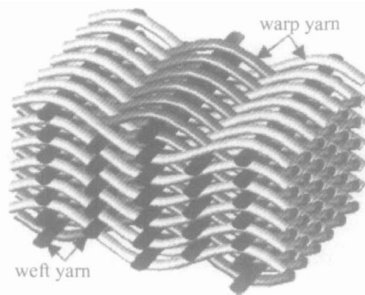


图 1 纤维预制体结构示意图

Fig 1 Schematic of fiber preform

热膨胀性能试样尺寸 $3.5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 20\text{mm}$; 热扩散性能试样尺寸 $\phi 12.7\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。其中, 热膨胀试样分为两种: 一种是长度(即测试)方向平行于经纱方向(定义为纵向试样); 另一种是长度(即测试)方向垂直于纬纱方向(定义为横向试样)。热扩散试样以垂直于经纱和纬纱的方向为厚度(即测试)方向。

1.2 实验方法

分别用 NETZSCH 公司生产的 DIL402C 热膨胀仪和激光脉冲 LFA 427 激光导热仪测试试样的热膨胀和热扩散系数。测试过程中, 以氩气为保护气体,

收稿日期: 2006-10-28 修订日期: 2006-11-17

作者简介: 李宏(1981—), 女, 硕士研究生, 研究方向为 2.5D C/SiC 复合材料性能, (E-mail) snowday11@163.com.

测试温度从室温到 1400°C, 升温速率 3°C/min。

2 结果与分析

2.1 原始试样的显微结构

2.5D C/SiC 复合材料预制体中经纱与纬纱的密度分别为 10 根/10mm 和 3 根/10mm。其中, 纬纱

为直线形状, 经纱以正弦波形状锁紧纬纱, 形成经纬纱互锁, 从而提高材料的层间结合强度。

由于 C 纤维轴向热膨胀系数远小于 SiC 基体, 当材料从制备温度 1000°C 冷却至室温时, 纤维轴向受压应力, 而 SiC 基体受拉应力^[6], 这种热失配导致界面产生热应力, 基体内部沿经纱轴向产生大量微裂纹(图 2)。

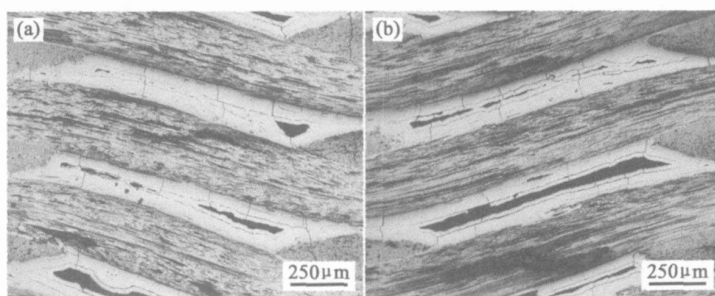


图 2 2.5D C/SiC 复合材料裂纹照片

Fig 2 Thermal crack in 2.5D C/SiC composite material

2.2 热膨胀性能

图 3 为 2.5D C/SiC 复合材料从室温到 1400°C 的纵向(2.5DL)和横向(2.5DT)热膨胀系数曲线。可看出, 2.5D C/SiC 复合材料热膨胀系数均随温度的升高而增加, 并在 350°C 和 700°C 附近开始出现波动现象。温度较低时, 2.5D C/SiC 复合材料横向和纵向的热膨胀系数曲线比较接近, 随着温度的升高, 横向热膨胀系数开始明显高于纵向。且整个温度范围内, 横向试样热膨胀系数均高于纵向试样。

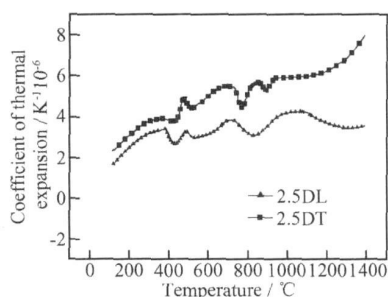


图 3 室温到 1400°C 的热膨胀系数曲线

Fig 3 Coefficient of thermal expansion from room temperature to 1400°C

对于纵向试样, 随着温度的升高, 基体、纤维以及界面相开始膨胀, 使裂纹逐渐愈合, 基体和纤维所受的热应力也随之发生变化。室温时, 基体受拉应力、纤维受压应力; 但当温度高于制备温度时, 制备产生的热应力完全释放, 而基体和纬纱径向的热膨

胀系数远大于经纱轴向, 所以基体和纬纱径向受压应力、经纱轴向受到拉应力^[7]。总体来说, 2.5D C/SiC 复合材料热膨胀系数随着温度的升高不断上升, 但由于裂纹和孔隙为基体和纬纱径向膨胀提供了一定的空间, 同时经纱轴向膨胀系数较小, 对两者的膨胀产生了束缚作用, 因而复合材料总的热膨胀系数比较小, 上升的幅度也不是很大。

通过观察发现, 纵向试样的热膨胀系数不是平滑曲线, 在 350°C 和 700°C 附近存在波动现象, 且在 1100°C 和 1300°C 出现拐点, 以下将分析其原因。随着温度升高, 材料内部的裂纹开始愈合, 由于界面和纤维会对其产生限制作用, 所以材料热膨胀系数下降, 但当界面开始滑移后, 限制作用减弱, 热膨胀系数开始回升, 因此热膨胀系数曲线在 350°C 附近出现波动。当温度升高到 700°C 时, 部分基体裂纹愈合, 界面残余热应力得到部分释放, 经纱开始受到拉应力, 产生的束缚作用变大, 因而限制了基体和纬纱的膨胀, 使复合材料的热膨胀系数有所下降。随着拉应力的不断增大, 经纱的部分纤维发生脱粘, 使束缚作用减弱。因此, 800°C 时复合材料的膨胀系数开始回升。这种脱粘主要发生在基体和界面之间(图 4a)。此外, 由于 C 纤维与 SiC 基体的热膨胀系数不同, 致使在降温过程中材料收缩, 使脱粘的部分出现间隙^[8](图 4)。到 1100°C 时, 经纱在高温下出现负膨胀, 加强了对基体和纬纱膨胀的束缚作用, 膨胀系数再次开始下降, 并在 1300°C 附近再次发生纤维脱

粘,则材料的热膨胀系数再次回升。由于部分纤维的拔出断裂和残余应力的释放,复合材料获得更大的膨胀空间,因而 1100℃时的热膨胀系数略高于

700℃时的热膨胀系数。由此可知,2.5D C/SiC 复合材料的热膨胀变化规律是纤维和基体相互限制、相互作用的结果。

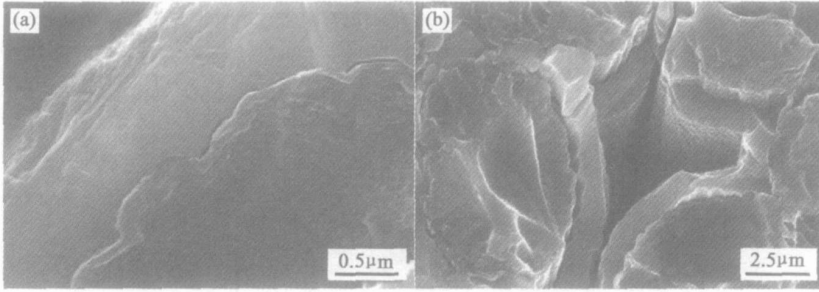


图 4 纤维与基体之间的间隙

Fig 4 Clearance between carbon fibers and SiC matrix

对于横向试样,热膨胀系数的变化机理与纵向基本相同,只是横向试样热膨胀系数明显高于纵向试样(图 3)。这是因为纬纱较少,产生的束缚作用比较小;而经纱较多,径向产生的膨胀作用比较大,所以整体热膨胀系数比纵向试样大。700℃时,纬纱受拉应力,部分纤维发生脱粘和拔出,甚至出现纤维断裂(图 5)。在 1100℃时,由于纬纱负膨胀造成的束缚较小,经纱提供的膨胀作用大,因此,横向热膨胀系数未出现下降,但其上升速度很缓慢。超过 1200℃后,再次发生纤维脱粘和断裂,致使束缚作用减弱,热膨胀系数开始明显上升。

2.3 热扩散性能

图 6 是有涂层 (SiC-C/SiC) 和无涂层 (C/SiC) 的 2.5D C/SiC 复合材料从室温到 1400℃的热扩散系数曲线。有 SiC 涂层 2.5D C/SiC 复合材料的热扩散系数曲线比较平滑,且随着温度的升高而下降。在温度较低时,热扩散系数下降速率较大。随着温度的升高,下降速率开始减小,到高温阶段曲线趋于平缓。与有涂层的 2.5D C/SiC 复合材料相比,无涂层材料的热扩散系数曲线并不平滑,且明显比有涂层的低,但两者的下降趋势十分相似。观察还发现无论有无涂层,从室温到 1400℃的温度范围内,2.5D C/SiC 复合材料的热扩散系数都比较低。

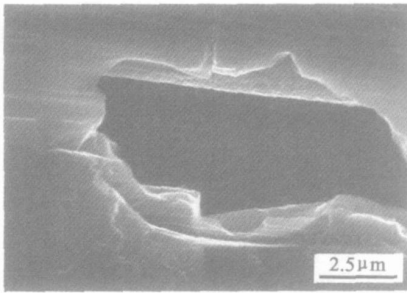


图 5 C 纤维断裂显微照片

Fig 5 The photo of carbon fibers' rupture

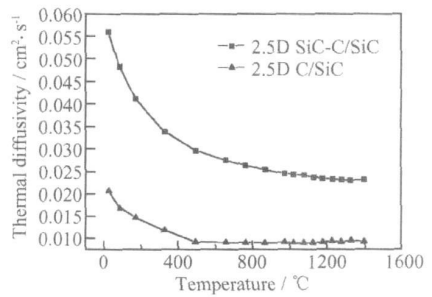


图 6 涂层对材料热扩散系数的影响

Fig 6 Effect of SiC coating on thermal diffusivity

对比两个方向的热膨胀系数发现,虽然纤维数量和排列不同,但热膨胀系数曲线差距不大。这一方面是因为热膨胀系数受 C 纤维、SiC 基体和 PyC 界面间复合效应的影响;另一方面,2.5D 预制体是采用斜角编织方法编织而成,经纱呈现弯曲状,使其不能够完全发挥平直状态下的性能^[9]。在纵向试样中,当基体和纬纱膨胀时,经纱受拉应力产生被拉直的趋势,从而削弱其束缚作用。

根据热扩散的微观机理可知,单一材料的热扩散系数 α 可用下式表示^[10]:

$$\alpha = k / \rho C_p \tag{1}$$

其中, α 为热扩散系数, κ 为材料导热率, ρ 为材料密度, C_p 为材料恒压热容。而复合材料的热扩散系数可用下式表示^[10]:

$$\alpha_c^n = \sum u_i^n \alpha_i^n \tag{2}$$

其中, α_c^n 是复合材料的热扩散系数, v_i 是各组分的体积分数, α_i^n 是各组分的热扩散系数。 n 是与材料预制体结构和热流方向有关的一个常数, 其值介于 -1 到 $+1$ 之间。本实验中, 预制体结构和热流方向是固定的, 所以主要分析各组分对复合材料热扩散系数的影响。 C/SiC 复合材料的三个组分, C 纤维、热解碳界面和 SiC 都是无机材料, 其热扩散的原理和特征十分接近。从微观机理讲, 其热传导的根本原因在于晶格质点的振动。晶格振动可以用格波描述, 而格波按照频率不同可分为声频支和光频支两大类。在温度不太高时, 光频支格波的能量很微弱, 声频支格波在热量传输中起决定作用, 其中声子与声子的交互作用对热传导起主要作用^[11]。在声子间交互作用中, 声子平均自由程对温度非常敏感^[12]。随着温度的升高, 声子密度增加, 声子与声子之间的交互作用增强, 碰撞几率增加。因而, 声子平均自由程下降, 材料热导率下降。另外由图 3 可知, 在测试温度范围内 2.5D C/SiC 复合材料的热膨胀系数都非常小, 最大约为 $8 \times 10^{-6} /K$, 所以在测试热扩散系数的过程中, 材料密度变化很小, 可以忽略。而热容随着温度的升高而上升, 但高温时材料的热容就趋于水平, 因此材料的热扩散系数随着温度的升高而下降。

当温度高于材料的制备温度时, SiC 基体的结晶化程度得到提高, 材料中的晶体缺陷减少, 因此缺陷对声子的散射作用减少, 声子平均自由程提高, 材料的热扩散性能提高, 从而使热扩散系数在高温下的变化趋于平缓。

无涂层的 2.5D C/SiC 复合材料的热扩散系数与有涂层的曲线非常相似(图 6)。但沉积涂层后, 2.5D C/SiC 复合材料的热扩散系数提高了 1~2 倍。这是由于编织体 C/SiC 复合材料的热扩散性能主要受 C 纤维径向和 SiC 基体影响^[13]。但 SiC 涂层连续均匀附着在试样表面, 产生更好的导热路径, 从而提高整个试样的热扩散系数。同时, 沉积涂层可以提高材料的致密度。在沉积涂层前, 2.5D C/SiC 复合材料的密度为 $1.59g/cm^3$, 开气孔率为 28.2%。沉积涂层后, 材料的密度为 $1.97g/cm^3$, 开气孔率为 17.5%。提高材料的致密度, 会使热传导路径更加连贯, 因而材料的热扩散系数将会更大。综上所述, SiC 涂层的存在可以明显提高材料的热扩散系数。

3 结 论

(1) 2.5D C/SiC 复合材料的热膨胀系数随温

度的升高而缓慢升高, 并在 350°C 和 700°C 附近开始出现波动, 而且横向的热膨胀系数略高于纵向, 表现出明显的各向异性。

(2) 2.5D C/SiC 复合材料热扩散系数随温度的升高逐渐降低, 且下降速率随温度的升高而减小。

(3) 沉积 SiC 涂层后, 2.5D C/SiC 复合材料的热扩散系数提高 1~2 倍。

参考文献:

- [1] BOITIER G, VICENS J, CHERMANT J L. Understanding the creep behavior of a 2.5D C_f-SiC composite: morphology and microstructure of the as-received material [J]. Materials Science and Engineering 2000, A279: 73-80
- [2] BOITIER G, CHERMANT J L, VICENS J. Understanding the creep behavior of a 2.5D C_f-SiC composite II: experimental specifications and macroscopic mechanical creep responses [J]. Materials Science and Engineering 2000, A289: 265-275
- [3] BOITIER G, VICENS J, CHERMANT J L. Understanding the creep behavior of a 2.5D C_f-SiC composite III: from mesoscale to nanoscale microstructural and morphological investigation towards creep mechanism [J]. Materials Science and Engineering 2000, A313: 53-63
- [4] DAIMAZ A, DUCRET D, GUERJOUA R E J *et al*. Elastic moduli of a 2.5D C_f/SiC composite [J]. Experimental and Theoretical Estimates Composites Science and Technology 2000, 60: 913-925
- [5] DAIMAZ A, REYNAUD P, ROUBY D, *et al*. Mechanical behavior and damage development during cyclic fatigue at high-temperature of a 2.5D carbon/SiC composite [J]. Composites Science and Technology 1998, 58: 693-699
- [6] QUEK M Y. Analysis of residual stresses in a single fiber-matrix composite [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives 2004, 24: 379-388
- [7] GLADYSZ G M, CHAWLA K K. Coefficients of thermal expansion of some laminated ceramic composites [J]. Composites 2001, 32 Part A: 173-178
- [8] BOBET J L, LAMON J. Study of the thermal residual stresses in ceramic matrix composites [J]. Journal of Alloys and Compounds 1997, 259: 260-264
- [9] 杨彩云, 刘雍, 陈利, 等. 结构参数对碳/树脂 3D 机织复合材料拉伸性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2006, 23 (1): 85-91
- [10] PARKER W J, JENKINS R J, BUTLER C P, *et al*. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity [J]. Journal of Applied Physics 1961, 32 (9): 1679-84
- [11] 宁青菊, 谈国强, 史永胜. 无机材料物理性能 [M]. 北

京: 化学工业出版社, 2006: 109–126.

[J]. Carbon, 2004, 42: 2887–2895.

[12] LUO Ru-ying, LIU Tao, LI Jinsong *et al.* Thermophysical properties of carbon/carbon composites and physical mechanism of thermal expansion and thermal conductivity

[13] CHENG La-fei, XU Yong-dong, ZHANG Qing. Thermal diffusivity of 3D C/SiC composites from room temperature to 1400°C [J]. Carbon, 2003, 41: 707–711.

Thermophysical Properties of 2.5D C/SiC Composites

LI Hong, XU Yong-dong, ZHANG Li-tong, CHENG La-fei,
MA Jun-qiang, ZHANG Qing, LI Kai-yuan

(National Key Laboratory of Thermosetting Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract The coefficients of thermal expansion and thermal diffusivity of the 2.5D carbon/silicon carbide composites tested from room temperature to 1400°C by the thermal dilatometer and laser flash apparatus. The results showed that the coefficient of thermal expansion increased slowly as temperature increased, with fluctuations at 350°C and 700°C, and the transverse coefficient was slightly higher than the longitudinal coefficient. However, the coefficient of thermal diffusivity decreased as temperature increased, and the rate of decline turned slower. The coefficient of thermal diffusivity of the composite with SiC coating increased by 1~2 times compared to the material without SiC coating.

Key words 2.5D C/SiC composites; coefficient of thermal expansion; coefficient of thermal diffusivity; SiC coating