

2D-C/SiC 复合材料在空气中的高温压缩强度研究

牛学宝, 张程煜, 乔生儒, 韩 栋, 李 玫

(西北工业大学 超高温结构复合材料重点实验室, 西安 710072)

摘要: 研究了二维碳纤维增强碳化硅基复合材料(2D-C/SiC)在空气介质中的高温压缩强度。材料采用 1K T300 碳纤维平纹布经叠层和缝合制成预制体为增强体,经等温化学气相浸渗制备而成。试样表面用化学气相沉积工艺沉积 SiC 涂层。测试方向为垂直于炭布叠层方向,测试温度为室温,700℃,1100℃和 1300℃。使用扫描电子显微镜观察了材料的断口。结果表明:室温~700℃,2D-C/SiC 的压缩强度随温度升高逐渐增大,温度高于 700℃后,材料的压缩强度缓慢降低。导致 2D-C/SiC 的压缩强度随温度变化的主要原因为纤维和基体热膨胀系数不同引起的残余应力随温度升高逐渐变小和高温下材料的氧化损伤。

关键词: 2D C/SiC 复合材料;高温;压缩强度;热应力;氧化

DOI:10.3969/j.issn.1005-5053.2011.6.016

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2011)06-0092-04

连续碳纤维增强碳化硅基复合材料(C/SiC)具有高温下力学性能保持率高,密度比高温合金小,断裂韧度良好,对缺口不敏感等优点,被认为是提高发动机能源转化效率最理想的结构材料之一^[1-5]。然而由于各组分热膨胀系数的差异,制得的材料内产生大量微裂纹,氧气易进入材料内发生氧化作用,导致性能下降或失效^[2,3]。

目前对 C/SiC 复合材料高温力学性能的研究大部分是在真空或 Ar 气保护环境^[1]中进行,这与主要作为高温结构件使用的 C/SiC 复合材料的实际工作环境有很大不同。有关 C/SiC 复合材料的力学行为已经有许多论述。在平行于纤维拉应力(即正轴拉应力)的作用下,C/SiC 的力学行为呈非线性特点,具有类似金属的塑性变形行为^[6]。但是在垂直于纤维的横向拉应力的作用下,C/SiC 呈脆性断裂的特点,且横向拉伸强度远小于纵向拉伸强度。2D-C/SiC 受到压应力时的变形行为与拉伸和剪切变形行为明显不同。在压应力下,C/SiC 的变形行为不同于拉伸和剪切变形行为,且因纤维/基体界面状

况、加载条件和纤维排列方式的不同而不同。对于单向复合材料,压缩损伤和破坏模式主要有横向开裂、弯曲、纤维屈曲和剪切破坏等。对 2D-C/SiC 而言,其压缩损伤和破坏方式比单向复合材料复杂^[7,8]。除了上述的几种破坏模式外,还包括层间开裂、横向和纵向纤维束分离、横向纤维束剪切开裂。如果 C/SiC 在高温下使用,不同的损伤模式随温度升高会发生互相转变。不同的损伤模式对应于不同的压缩强度。此时如果环境中还有氧化性气氛材料的损伤模式与氧化反应之间存在作用导致材料等变形过程变得更加复杂。目前关于这方面的研究工作还相当有限。因此,本工作对 2D-C/SiC 在空气中的高温压缩性能试验进行了测试。探讨了温度对材料的压缩强度的影响规律,并观察了材料的断口,分析其失效机制。

1 试验

1.1 试样制备

1K T300 碳纤维平纹布叠层制成二维预制体平板,并用同种纤维在垂直于板方向缝合,然后通过等温化学气相浸渗方法致密。为了改善碳纤维和 SiC 基体之间的结合力,第 1 阶段,以 C₃H₆ 为反应气,经 960℃热解在碳纤维预制体上制备热解碳(PyC)界面相;第 2 阶段,采用化学气相渗透(CVI)工艺使 CH₃SiCl₃在预制体内沉积多层 SiC 基体,H₂ 为载气,Ar 气为稀释气,沉积温度为 1100℃。加工得到

收稿日期:2011-01-11;修订日期:2011-06-10

基金项目:国家自然科学基金(51172182);新世纪优秀人才支持计划(NCET-08-0460);西北工业大学基础研究基金(JC20100227)。

作者简介:牛学宝(1984—),男,硕士研究生,主要从事 C/SiC 的压缩性能研究,(E-mail):nxb1984@126.com。

通讯作者:张程煜,博士,副教授,主要从事陶瓷基复合材料高温力学性能研究,(E-mail):ccyzhang@163.com。

$\phi 4\text{mm} \times 6\text{mm}$ 圆柱状 C/SiC 试样。最后为了提高材料的抗氧化性能,在 C/SiC 试样表面采用与沉积 SiC 基体相同的工艺条件沉积 SiC 涂层。

1.2 性能测试

压缩测试分别在高温空气压缩试验机和高温真空压缩试验机上进行,加载方式为垂直于碳布叠层的面外压缩,加载速率为 0.595 mm/min 。其中空气介质中的测试温度分别为 25°C (室温), 700°C , 1100°C 和 1300°C 。

为了分析氧化作用对材料高温压缩性能的影响,还对原始试样和经氧化后材料进行了真空高温压缩试验。真空介质中的测试温度为 1300°C ,同时还测试了试样在 1300°C ,空气介质中经氧化 3h 后,在 1300°C 真空状态下的压缩强度。试验平均升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$,保温 5 min 后加载。考虑到材料性能的分散性,每个测试条件下有 5 个有效数据。试样破坏后在 S-4700 扫描电子显微镜 (SEM) 下进行断口分析。

2 结果与讨论

2.1 热残余应力对压缩强度的影响

图 1 为 2D-C/SiC 在空气中不同温度下的压缩强度。由图 1 可知:在空气中,低于 700°C 时,2D-C/SiC 的压缩强度随温度升高而增大,而在 700°C 到 1300°C 之间,材料的压缩强度随温度升高缓慢下降。压缩强度随温度变化主要归结为热残余应力的影响。

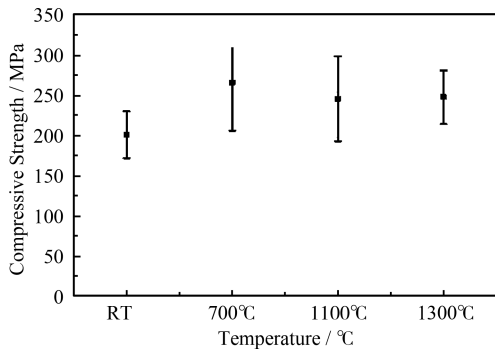


图 1 空气中,2D-C/SiC 的高温压缩强度

Fig. 1 Compressive strength of 2D - C/SiC at elevated temperature in air

基体和纤维热膨胀系数的不同导致材料内存在热残余应力^[2, 3, 8, 9]。通常基体轴向热残余应力可表示为^[10]:

$$\sigma_m = (E_m \frac{\Phi_2}{\Phi_1}) (\frac{E_f}{E_c}) (\frac{V_f}{1-\nu}) (\alpha_f - \alpha_m) (T_i - T_p)$$

$$\Phi_1 = 1 - 0.5 \left(\frac{1-2\nu}{1-\nu} \right) \left(1 - \frac{E_c}{E_f} \right),$$

$$\Phi_2 = 0.5 \left(1 + \frac{E_c}{E_f} \right) \quad (1)$$

式中: α_f 和 α_m 分别为纤维和基体轴向热膨胀系数, T_i 为测试温度, T_p 为材料制备温度, E_m , E_f 和 E_c 分别为基体、纤维和复合材料弹性模量, ν 为复合材料泊松比, V_f 为纤维体积分。T300 碳纤维是各向异性材料,径向热膨胀系数为 $7.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,轴向为 $(-0.1 \sim 1.1) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,热解碳的热膨胀系数为 $4.8 \times 10^{-6} / \text{ }^\circ\text{C}$ ^[1, 11]。根据式(1)可知由制备温度降到室温过程中,碳纤维轴向受到压应力,基体受到拉应力,导致基体中形成大量垂直于纤维轴向的微裂纹^[1]。另外, SiC 的热膨胀系数为 $3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。因此碳纤维和 SiC 基体之间的热膨胀系数的差异导致纤维/基体界面在低于制备温度时沿纤维径向产生拉应力,降低了纤维/基体的界面结合力^[9, 12]。已有的结果表明:强的界面结合力有利于材料压缩强度的增加^[7, 13]。因此,室温下的压缩强度低于高温压缩强度。随着温度升高,残余热应力逐渐释放,基体内裂纹趋于闭合,纤维和基体结合紧密,结合强度增大^[8, 12],因此,材料强度逐渐增大。然而在高于 1100°C 时,碳化硅基体本征强度下降^[9],使得高温压缩强度降低。

根据试样的断口形貌也可以判断出纤维/基体界面强度对 2D-C/SiC 力学性能影响。图 2a 为 2D-C/SiC 室温下压缩断裂后的断口形貌。可看到纤维拔出现象。相比于室温断口,材料的真空高温的断口很少出现纤维拔出(见图 2b)。这主要是因为室温下界面相沿纤维径向的残余热应力为拉应力,导致基体/纤维界面结合强度小,纤维容易从基体中脱粘、拔出。在高于基体沉积温度下界面相沿纤维径向为残余压应力,纤维/基体界面结合强度大,裂纹可直接贯穿纤维束,很少出现纤维拔出现象。

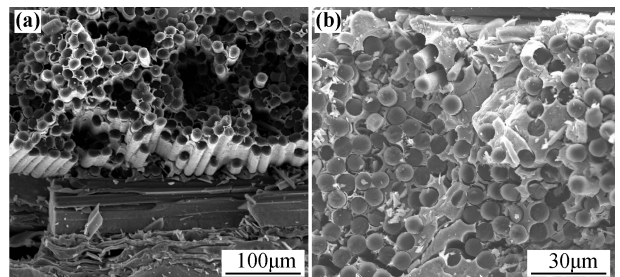


图 2 试样断口 SEM 照片(a)室温;(b)真空 1300°C

Fig. 2 SEM photographs of fractures for samples

(a) room temperature; (b) 1300°C in vacuum

2.2 氧化性气氛对压缩强度的影响

图3显示了1300℃下,2D-C/SiC在真空、空气和先经过氧化然后再在真空中测试三种条件下获得的压缩强度。可以看出未氧化试样在真空介质中压缩强度最高,氧化后试样在真空介质中压缩强度高于空气介质中的,而低于真空介质中的压缩强度。

图4显示CVD-SiC涂层存在大量彼此接触不良的呈球状分散团聚颗粒,团聚颗粒之间存在明显界面,同时还存在贯穿涂层或大量成网状分布的未贯穿涂层的微裂纹^[3]。涂层裂纹宽度随温度的变化见式(2)^[14]:

$$W(T) = W_0(1 - T_i/T_p) \quad (2)$$

其中 W_0 是室温下的裂纹宽度; T_i 是测试温度; T_p 是涂层制备温度。

式(2)表示涂层裂纹宽度随温度升高而减小,达到涂层制备温度时,裂纹宽度几乎为零。由于2D-C/SiC复合材料制备工艺的局限性,材料内总是存在一定量的残留孔隙^[8,15]。这些裂纹和孔隙能为材料的氧化提供扩散通道,影响氧化机理。

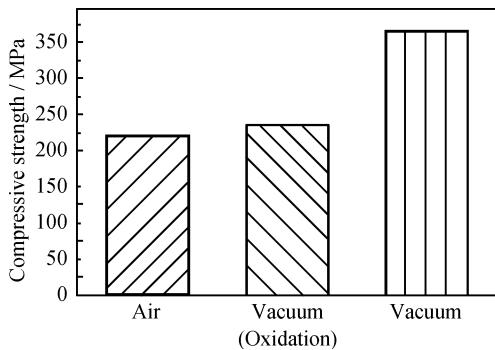


图3 1300℃下,2D-C/SiC在真空中、空气中 and 先氧化在真空中的压缩强度

Fig. 3 Compressive strength of 2D-C/SiC tested in vacuum, air and vacuum after oxidation at 1300℃

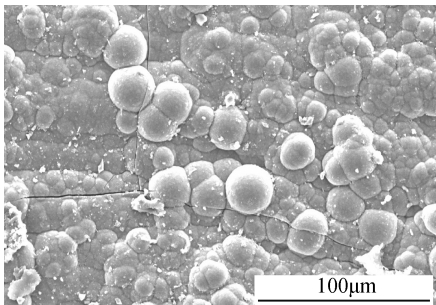
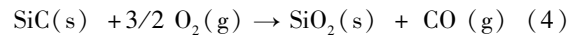


图4 CVD-SiC涂层表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of the CVD-SiC coating

界面相在400℃以上氧化生成CO^[2]。温度高于800℃时,SiC开始缓慢氧化。主要反应为^[1,3,5]:



材料的静态氧化行为(即无应力作用下的氧化过程)可分为3个阶段^[15-17]:(1)低于700℃时,热应力导致试样中产生众多微裂纹,为氧化提供了气体传输通道,氧化质量损失取决于反应式(3)的过程控制。随着温度升高,氧化速率加快,质量损失增加;(2)在700~1100℃范围内,热应力逐渐释放,裂纹趋于闭合,同时SiC基体氧化产物SiO₂玻璃体封填裂纹,阻止氧化性气氛进入材料内部。此时氧化受气体传输过程控制,随着温度升高,氧化质量损失逐渐降低;(3)高于1100℃时,微裂纹基本愈合,主要为外层SiC氧化,不存在C材料的氧化,表现为氧化引起质量增加。C材料氧化时,由于C纤维的氧化激活能大于125.4kJ/mol,C界面相为108.7kJ/mol,因此C界面相首先开始氧化,然后C纤维氧化^[16],材料产生氧化损伤。C界面相被氧化后,界面不能有效的传递载荷,也不能有效的支撑和限制承载纤维的变形^[16]。C纤维也失去了有效地承担载荷的作用^[7,13],影响材料的压缩性能。动态氧化时(应力作用下的氧化),由于试样施加有压缩载荷,在压缩应力作用下存在裂纹张开、新裂纹形成、扩展和SiO₂保护膜被破坏等机理,使得动态氧化下材料损伤程度大于静态氧化损伤,压缩强度严重降低。

综上所述,在空气介质中当温度不高于700℃时,由于温度低,加热时间短,材料氧化损伤小。C界面相被部分氧化后,纤维反而容易拔出。此时残余热应力释放对压缩强度增大的贡献高于氧化损伤导致材料强度的减小,使得压缩强度随温度升高而增大。而当大于700℃时,由于温度高,加热时间长,氧化反应速率加快,材料在动态氧化时的损伤程度增大,此时氧化损伤对压缩强度的降低起主要作用,导致压缩强度随温度升高而降低。在1300℃下真空介质中,试样未发生氧化损伤,此时压缩强度最大,见图3。同时由图3可知氧化3h试样在真空1300℃的压缩强度略大于空气介质中1300℃下的压缩强度。这是因为前者在空气中静态氧化3h后,氧化产物SiO₂玻璃体封填裂纹,同时静态氧化时SiO₂膜没有被破坏,试样氧化损伤较小;而后者在动态氧化时的损伤严重,最终导致其压缩强度严重降低。

空气介质中,2D-C/SiC复合材料的C纤维和C