

文章编号: 1000-6893(2004)05-0508-05

界面相对 3D-C/SiC 复合材料热膨胀性能的影响

张青, 成来飞, 张立同, 徐永东

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

Effects of Interphases on Thermal Expansion of 3D-C/SiC Composites

ZHANG Qing, CHENGLai-fei, ZHANGLi-tong, XU Yong-dong

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China)

摘要: 利用减压化学气相浸渗(LPCVI)技术制备了 3D-C/SiC 复合材料,从热解碳(PyC)界面相厚度对界面结合强度和热应力的影响出发,研究了界面相对复合材料热膨胀性能的影响。结果表明:界面相厚度对 3D-C/SiC 复合材料热膨胀性能的影响主要归因于其对界面结合强度和脱黏面上的滑移阻力的影响。在一定厚度范围(约 70~220 nm)内,材料的热膨胀系数随热解碳厚度的增加而逐渐降低;热处理可提高材料的热稳定性,并通过改变材料内部结构,使热应力重新分布,对复合材料的高温热膨胀产生显著影响,但是,并没有改变基体裂纹的愈合温度(900)。

关键词: 3D-C/SiC 复合材料;界面热应力;热膨胀性能;热解碳界面相;化学气相浸渗

中图分类号: V257 **文献标识码:** A

Abstract: 3D-C/SiC composites with PyC interphase in different thickness were fabricated by low pressure chemical vapour infiltration (LPCVI), and the effect of PyC interphase thickness on thermal expansion of 3D-C/SiC composites is studied. It is shown that the effect of interphase thickness on thermal expansion of 3D-C/SiC composites lies in its influence on interphase bonding strength and sliding resistance in the debonding layer. In a certain thickness range (about 70-220nm), coefficient of thermal expansion (CTE) of the composites decreases gradually with increasing of PyC interphase thickness. Moreover, heat treatment improves the thermal stability of the composites, and influences the CTE by changing interfacial thermal stress and microstructure of the composites, and changes CTE of the composites intensively at high temperatures by changing interfacial thermal stress and microstructure of materials. However, heat treatment does not change the matrix crack sealed temperature.

Key words: 3D-C/SiC composite; interfacial thermal stress; thermal expansion; PyC interphase; CVI

连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料(CMC-SiC)是一种战略性的热结构材料,具有耐高温、低密度、高可靠性等显著特点,可满足 1650 以下长寿命,2000 以下有限寿命,3000 以下瞬时寿命的使用要求,在武器装备和民用领域具有广阔的应用前景。

界面相作为复合材料的基本组元之一,其结构组成与性能对于材料的性能起着至关重要的影响作用^[1~7]。由于纤维、基体和界面层 3 种组元具有不同的热膨胀系数(CTE),CMC-SiC 内部总存在界面热应力并在服役的过程中随温度的剧烈变化而变化,从而影响材料的使用性能。通过测定和研究不同结构组成的 CMC-SiC 的 CTE,可确定

材料内部界面热应力随温度变化的演变规律及其影响因素,为建立 CMC-SiC 界面应力与温度关系的物理模型奠定基础。本工作利用减压化学气相浸渗(LPCVI)技术制备了 3D-C/SiC 复合材料,从热解碳(PyC)界面相厚度对复合材料界面结合强度和热应力的影响出发,研究了热解碳界面相对复合材料热膨胀性能的影响。

1 实验

1.1 复合材料制备

选用日本生产的 T-300 碳纤维,采用三维四步编织法制备纤维预制体(如图 1),编织角为 22°,预制体中纤维体积分数为 40%,并采用 LPCVI 法制备具有不同热解碳(PyC)界面相厚度的 C/SiC 复合材料。PyC 界面相制备以丙烯为源

收稿日期:2003-07-31; 修订日期:2003-12-15

物质,氩气为稀释气体,沉积温度为 960 。界面相厚度以沉积时间控制,由质量增加计算而得,其厚度按下式计算^[7]

$$= 3.5(\sqrt{1+x}-1) \quad (1)$$

式中: x 为质量增加的百分率。SiC 基体及涂层以 CH_3SiCl_3 为反应气,氩气为稀释气体,氢气为载气,通过鼓泡的方式将反应气带入到反应室内,沉积温度为 1000 。CVD SiC 块体材料的沉积温度为 1100 ,其余沉积条件与 SiC 基体的相同。

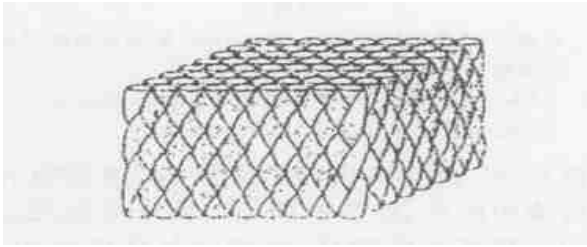


图 1 纤维预制体的结构示意图

Fig. 1 Structure of fiber perform

1.2 性能测试和显微结构观察

采用 NETZSCH 公司生产的 DL 402C 热膨胀仪测量复合材料沿纤维长度方向的热膨胀系数,即纵向热膨胀系数。试样尺寸为 3.5mm × 5mm × 20mm,各试样编号如表 1 所示。测量过程中以氩气为保护气,测量温度范围从室温到 1400 ,升温速率 3 /min。利用扫描电子显微镜进行组织结构和断口观察。

表 1 试样编号

Table 1 Numbers of specimens

编号	界面沉积时间/h	界面厚度/mm
A	10	22
B	20	71
C	30	136
D	50	215
E	100	298

2 结果及讨论

2.1 界面相对 3D-C/ SiC 复合材料热膨胀性能的影响

由图 2 可见,界面层厚度对 C/ SiC 复合材料的热膨胀性能有一定的影响,但并没有显著改变其随温度的基本变化规律,说明低模量的 PyC 界面层并不是影响材料热膨胀行为的控制因素。

由于 C 纤维轴向热膨胀远低于 SiC 基体,因

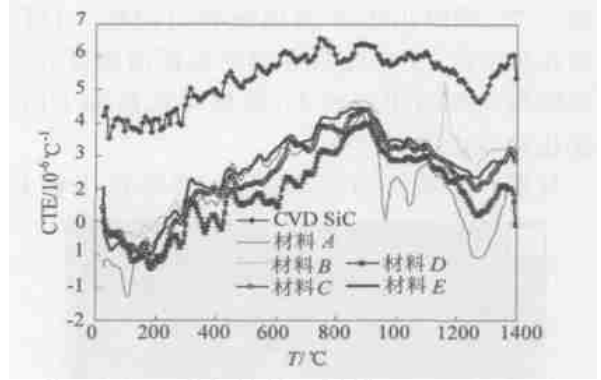


图 2 界面相厚度对 3D-C/ SiC 复合材料热膨胀性能的影响

Fig. 2 Effect of interphase thickness on thermal expansion of 3D-C/ SiC composites

此在低温区域内(100 ~ 900),复合材料热膨胀主要遵循基体的膨胀规律。因基体裂纹在 900 左右基本愈合完毕,所以各材料的低温热膨胀系数相差不大,且均在 900 附近出现峰值。在高温区域内(900 ~ 1400),复合材料热膨胀由基体膨胀和界面热应力共同控制,而界面层的不同会影响材料内部热应力的大小和分布,所以各材料的高温热膨胀差别较大。其中,材料 A 最小,材料 B, C, D 变化规律基本一致,并随界面相厚度的增大而逐渐降低;材料 E 有所回升,并与材料 C 较接近,这说明界面层厚度对材料在高温环境下内部结构变化及界面热应力的分布和大小的影响较为显著,并在一定厚度范围内对材料产生的影响效果基本一致。

热解碳界面相厚度对 3D-C/ SiC 复合材料热膨胀性能的影响归因于其对界面结合强度和脱粘面上的滑移阻力的影响^[7]。PyC 界面相存在一临界厚度值:当界面相厚度大于此临界值时,随着厚度的增加,材料的层间剪切强度降低,即纤维/基体界面结合强度降低,材料内部容易产生界面滑移,从而削弱了纤维对基体的约束,使热膨胀呈上升趋势;另外,随着热解碳厚度的增加,径向残余热应力减小,滑移阻力减小,材料也容易产生界面滑移。而当界面相厚度小于此临界值,并处于一定范围内时(约 70 ~ 220nm),随着厚度的增加,界面结合有增强的趋势。材料的断口形貌扫描照片在一定程度上能说明这一点(见图 3)。

材料 A 的界面层最薄,纤维拔出较少,材料断口为台阶式断裂,说明其界面结合较强,脱粘面上的径向残余热应力使滑移阻力变大,造成纤维的台阶式断裂。这种材料在室温下会产生较多的基体裂纹,使其在低于制备温度的范围内具有较

小的 CTE,同时由于界面相制备时间短,对纤维的损伤程度低,使纤维具有较高的保留强度,故对基体膨胀的抑制作用较大,使材料在高温下的热膨胀达到最小值。

材料 E 的界面相厚度最大,纤维拔出较长,

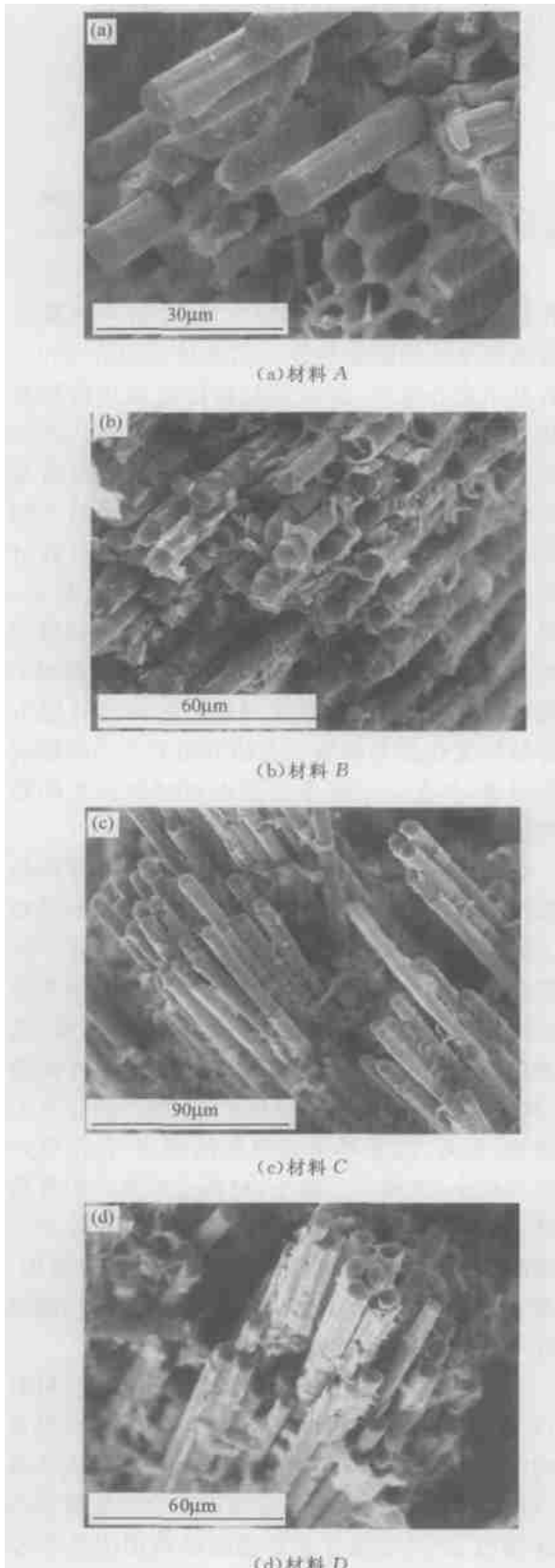


图3 具有不同界面层厚度的 3D-C/SiC 复合材料断口形貌扫描照片

Fig. 3 SEM photographs of 3D-C/SiC composites with PyC interphase in different thicknesses

但长度接近,说明其界面结合较弱,滑移阻力小,使纤维集中断裂,成簇状拔出。由于界面层过厚,材料内部容易产生滑移,纤维对基体膨胀的抑制减弱,同时厚的界面相降低了纤维与基体间的热失配,使基体裂纹的数量降低,材料的 CTE 在全温度范围内明显增高。

而材料 B, C, D 的界面相厚度处于一定的适中范围(70 ~ 220nm)内,界面结合强度适中,纤维拔出明显且长短不一,并有环状基体残留在纤维表面,说明裂纹的扩展是在界面层中进行的,这对材料的增韧起到很大的作用。同时,这 3 种材料的 CTE 曲线随着界面相厚度的增加而逐渐降低,说明在一定厚度范围内(约 70 ~ 220nm),界面结合强度随厚度的增加而有所增强。

2.2 热处理对 3D-C/SiC 复合材料热膨胀性能的影响

复合材料热膨胀系数不仅与各组分的物性常数(CTE、弹性模量)有关,而且与材料内部的界面热应力密切相关。由于复合材料的服役温度很高(1650),所以在使用过程中,随着温度的变化,材料内部的热应力随之改变,使复合材料表现出不同的热膨胀规律。因此,研究热处理对复合材料 CTE 的影响是很有必要的。

在相同条件下对所有试样进行了多次测量,其前一次测量过程可看作后一次的热处理过程,以 A、B 等表示二次测量结果,以 A、B 等表示三次测量结果。由图 4 可见,经过热处理后(即二次测量结果),各材料的热膨胀曲线在整个测试温度范围内的变化规律基本一致,且大小相近,说明热处理后材料内部结构及应力分布已趋于稳定,

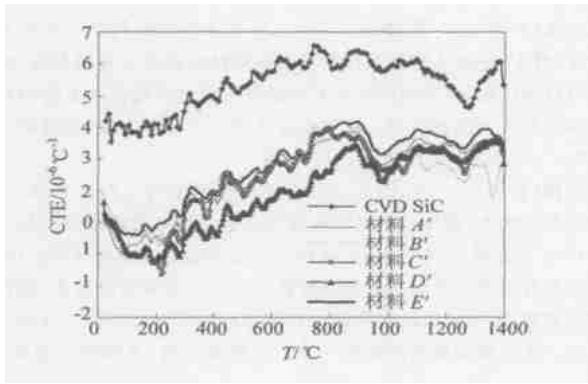


图 4 热处理对 3D-C/ SiC 复合材料热膨胀性能的影响

Fig.4 Effect of heat treatment on thermal expansion of 3D-C/ SiC composites

界面相厚度对材料热膨胀性能的影响非常微弱。

图 5 为 A, C, D 3 种材料的热膨胀系数随温度的变化曲线。由图 5 可见,热处理后,各材料的热膨胀系数在 900 以上的高温区内明显升高,说明纤维对基体膨胀的抑制作用有所降低,这主要是因为热处理过程中,材料内部的结构发生了变化,如发生了界面滑移,从而导致界面结合强度降低,界面应力改变,使材料表现出了不同的热膨胀规律;但是在 900 以下的低温区,材料热处理前后的热膨胀曲线基本是重合的,说明热处理并未对基体的裂纹产生太大的影响。这与以前的研究结果有些矛盾,有待相关试验进一步验证。

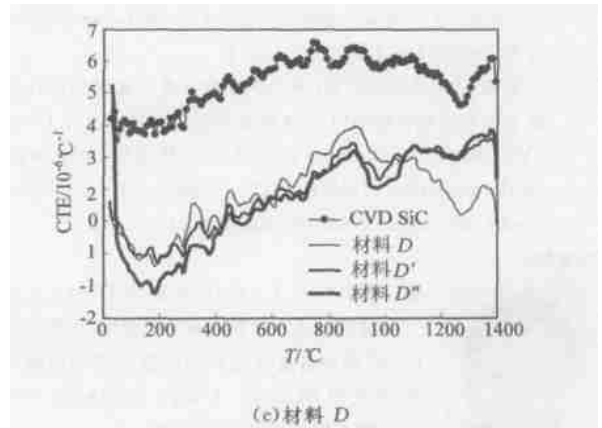


图 5 各材料热膨胀系数多次测试结果对照

Fig.5 Contrast of thermal expansions of 3D C/ SiC composites tested once, twice and three times

经过热处理后的两次测试结果基本一致,说明热处理可有效的提高材料的热稳定性。然而,热处理并没有改变基体裂纹的愈合温度(900)。

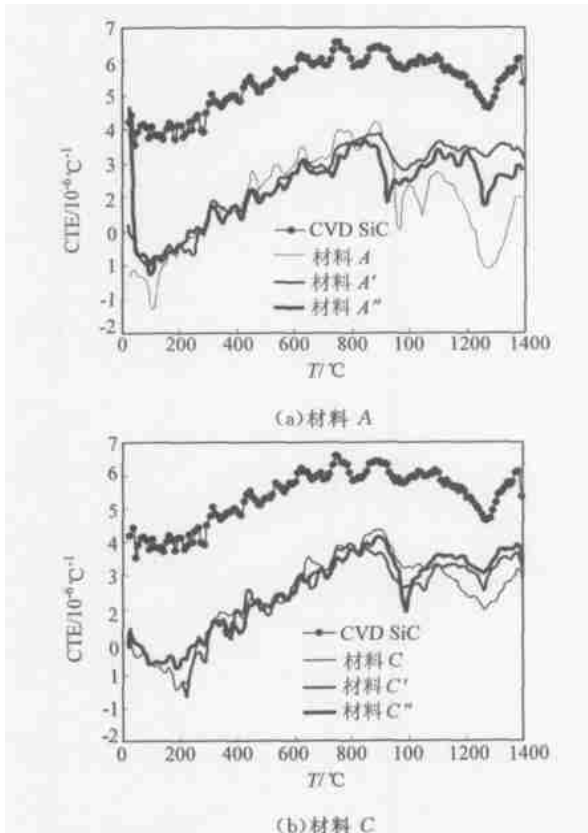
3 结 论

(1)界面相厚度对 3D-C/ SiC 复合材料热膨胀性能的影响主要归因于其对界面结合强度和脱粘面上的径向残余应力的影响。在一定厚度范围(约 70 ~ 220nm)内,材料的热膨胀系数随热解碳厚度的增加而逐渐降低。

(2)热处理可提高材料的热稳定性,并通过改变复合材料内部结构,使热应力重新分布,从而对复合材料的高温热膨胀产生显著影响。但是,热处理并没有改变基体裂纹的愈合温度(900)。

参 考 文 献

- [1] Kerans R J, Hay R S, Pagano N J. The role of the fiber matrix interface in ceramic composites[J]. Am Ceram Soc Bull, 1989, 68(2) : 429 - 442 .
- [2] Cao H C. Effect of interfaces on the properties of fiber-reinforced ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(6) : 1691 - 1699.
- [3] Kuntz M, Meier B, Grathwohl G. Residual stresses in fiber-reinforced ceramics due to thermal expansion mismatch[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(10) : 2607 - 2612.
- [4] Bobet J L, Lamon J. Thermal residual stresses in ceramic matrix composites - I. Axisymmetrical model and finite element analysis [J]. Acta metall mater, 1995, 43(6) : 2241 - 2253.
- [5] Singh J P, Singh M, Sutar M. Ceramic composites: roles of fiber and interface[J]. Composites A, 1999, 30: 445 - 450.
- [6] 尹洪峰,徐永东,张立同. 纤维增韧陶瓷基复合材料界面相的作用及其设计[J]. 硅酸盐通报, 1999, 18(3) : 23 - 28. (Yin H F, Xu Y D, Zhang L T. The role and design of the interface for ceramic composites[J]. Chinese Ceramic Society Bulletin, 1999, 18(3) : 23 - 28.)
- [7] 尹洪峰,徐永东,成来飞,等. 界面相对碳纤维增韧碳化硅



复合材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(1): 1-5.
(Yin H F, Xu Y D, Cheng L F, *et al.* Effect of interphases on the properties of 3-D C_f/SiC_m composites[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2000, 28(1): 1-5.)

作者简介:



张青(1979-)女,山东潍坊人,西北工业大学材料科学与工程系硕士研究生,主要研究C/SiC陶瓷基复合材料的界面行为与热物理性能之间的关系。E-mail:coco195@163.com,联系电话:029-88494622。

成来飞(1962-)男,湖南人,西北工业大学材料科学与工程系教授,博士,主要从事新一代武器装备用超高温复合材料制备、防护与应用研究,并在国内率先开展燃气下碳基和陶瓷基复合材料的氧化与失效机制研究。获国家科技进步三等奖1项,省部级奖3项。

张立同(1938-)女,西北工业大学材料科学与工程系教授,中国工程院院士,国家自然科学基金委员会学科评价组成员。1989-1991年在美国NASA Louis研究中心从事客座教授研究工作。在高温合金和铝合金无余量熔模铸造工艺理论和制造技术、特种高温陶瓷、航空航天结构陶瓷及其复合材料等方面进行了开创性研究。先后获国家科技进步一、二、三等奖4项,省部级二等奖9项。

徐永东(1965-)男,西北工业大学材料科学与工程系教授,博士。主要从事陶瓷材料、耐火材料、碳基和陶瓷基复合材料的研究、应用与开发工作。曾获航空工业总公司科技进步二等奖2项和国家教委科技进步三等奖1项。

(责任编辑:蔡斐)