

3D-C/SiC 复合材料拉伸蠕变损伤和蠕变机理

Tensile Creep Damage and Creep Mechanism of 3D-C/SiC Composite

乔生儒, 杨忠学, 韩 栋, 李 玫 (西北工业大学, 西安 710072)

QIAO Sheng-ru, YANG Zhong-xue, HAN Dong, LI Mei

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 对 3D-C/SiC 复合材料进行拉伸蠕变试验, 蠕变进行一段时间后, 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样表面的变化, 同时测量试样的共振频率。结果表明, 3D-C/SiC 除通常 CMC 所产生的蠕变损伤外, 纤维束滑动, 纤维束之间的夹角变化, 孔隙变形, 部分孔隙表面空间位置改变, 孔隙表面产生基体微裂纹, 损伤在纤维束交叉处更为集中, 这些可作为 3D-C/SiC 蠕变变形的独特机理。电阻和模量的相对变化与蠕变曲线相似, 因此电阻和模量都可表征 C/SiC 材料的蠕变损伤, 作为损伤变量。该材料的蠕变属于损伤引起。

关键词: 蠕变损伤机理; 3D-C/SiC; 纤维束交叉处; 模量; 损伤表征

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 04-0034-03

Abstract: Tensile creep properties of the 3D-C/SiC were examined in vacuum creep testing machine. After a period of the creep time, the specimen was taken out for observing specimen surface by SEM and measuring resonance frequency. The experimental results indicated that fiber tows slid, pores inter fiber bundles were deformed, on pores surface matrix micro-cracks more likely generated and angles of inter fiber tows were changed, the creep damage concentrated in cross points of fiber tows. These were special creep mechanism of 3D-C/SiC. Relative variable curves of electric resistance and modulus resemble to creep curve, so they can be used to evaluate the creep damage. The creep is caused by damage, and it can be explained by damage creep mechanism of 3D-C/SiC.

Key words: creep damage mechanism; 3D-C/SiC; cross points of fiber tows; modulus; damage evaluation

连续纤维增韧补强的陶瓷基复合材料 CMC (ceramic matrix composites) 具有低密度、模量高、强度高及优良的高温性能, 不像陶瓷那样发生灾难性的破坏, 具有一定的韧性, 因此在高温结构中潜在着许多用途^[1]。3D-C/SiC 是这类复合材料发展的种类之一。SiC 纤维从 1273K 开始不够稳定, 并在 1273~1673K 与玻璃陶瓷基体反应。此外高温长时应用中平均纳米晶尺寸增加; 界面反应出现 SiC 晶冕 (crown of crystals), 导致脆性而影响性能。碳纤维与 SiC 纤维比较, 高温性能好且稳定得多^[2], 只要获得适当的防氧化涂层, C/SiC 材料的应用前景更加广阔。CMC 的蠕变性能已有一些研究工作^[3,4,6]。蠕变不匹配比 CMR (creep mismatch ratio) 用以判断蠕变损伤^[5], 当 $CMR < 1$ 时, 蠕变损伤主要表现为纤维周期性的断裂, 材料的蠕变行为由纤维控制。当 $CMR > 1$ 时, 基体生成微裂纹是主要的损伤模式, 基体控制着材料的蠕变行为。Dorn 的关系式是用于传统材料蠕变, 亦适合于 CMC^[2,4]。CMC 的蠕变损伤用模量变化表征^[2,6]。这些工作主要集中在 2.5D, 2D, 1D 等陶瓷基复合材料中, 例如 SCS-6 SiC_f/HPSN, NicalonTM/SiC, Al₂O₃/SiC,

SiC/Si₃N₄, C/SiC NicalonTM/CAS, Al₂O₃/SiC^[3,4,6]。对于三维编织的 3D-C/SiC 复合材料由于其编织方法的不同, 可能还有一些不同的蠕变特点和损伤特点, 损伤表征方法。基于这个原因, 本工作研究了 3D-C/SiC 蠕变特点和损伤表征方法。

1 材料制备和蠕变试验方法

3D-C/SiC 材料用 T300 碳纤维编织为三维四向编织体, 编织角 22°, 用 CVI (chemical vapor infiltration) 法在 950~1000℃ 沉积热解碳界面层、SiC 基体。最终得到纤维体积分数为 40%、热解碳界面层厚度约 0.2μm 和空隙率为 17% 的复合材料, 表面防氧化 SiC 涂层厚度为 50μm。拉伸蠕变试验在真空蠕变试验机上进行, 真空度约为 10⁻⁴Pa。钨-铼热电偶紧靠在试样上测温, 用 LVDT 测量变形。碳纤维是良导体, SiC 基体是弱导体, 因此 3D-C/SiC 有一定的导电性。其导电能力介于碳纤维增强的环氧树脂和 C/C 复合材料之间, 适合于用电阻法测定其损伤演化规律。通过四线法可以屏蔽干扰的影响。电阻测量仪中伏特表相连

的两根钨丝上几乎没有电流通过（因为伏特表的电阻很高）。而另外两根钨丝和电阻测量仪中的稳压电源相连，稳压电路给试样上提供电流 I ，然后伏特表测出此时试样两端的电压降 V 。两者的比值即为试样本身的电阻，即 $R_{\text{(specimen)}} = V/I$ 。

为了观察试样蠕变中组织的变化，仔细地抛光试样表面。蠕变进行一段时间后，用扫描电子显微镜（SEM）观察试样表面的变化，同时测量试样的共振频率。试样共振频率的平方与弹性模量成正比，因此可间接反映弹性模量的变化。试样断裂后用 SEM 观察了蠕变损伤。从蠕变曲线、电阻变化、共振频率的变化、试样表面的变化和微观损伤几个方面分析蠕变损伤及其规律。

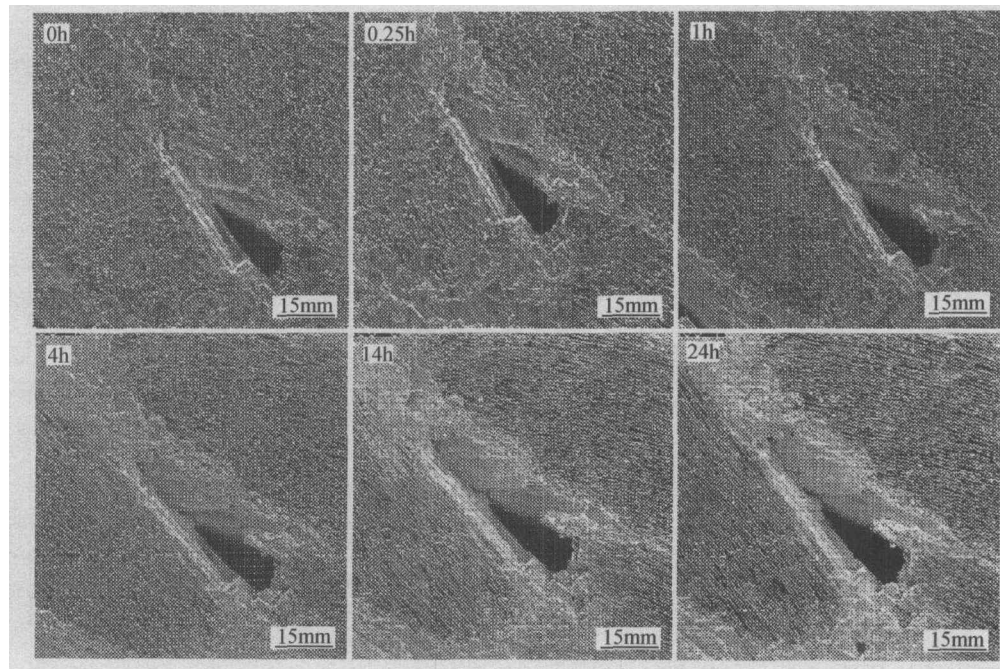


图1 3D-C/SiC 1100°C 和 200MPa 条件下不同蠕变时间的组织变化
Fig. 1 Structure changed in different creep time at 1100°C and 200MPa

织孔隙形貌也发生了变化，部分空隙表面空间位置改变，并在表面产生明显的基体微裂纹。该工作是在蠕变应力大于蠕变门槛应力 σ_{th} 的条件下获得的，说明蠕变损伤不断累积。

2.2 3D-C/SiC 电阻在蠕变中的变化

3D-C/SiC 有一定的导电性，高温的导电性高于室温，与 SiC 导电性随温度升高增加有关，可测得其电阻的改变。图 2 是 3D-C/SiC 材料在 1500°C 和 200MPa 的蠕变曲线，蠕变中电阻相对变化随时间的变化曲线与其类似。电阻相对变化 $= (R - R_0) / R_0$ ，其中 R_0 是起始电阻， R 是任一时刻的电阻。蠕变时间增加，电阻相对变化不断增加。其原因是蠕变中损伤增加，因为损伤增加会导致导电率下降。电阻改变可

2 试验结果及分析

2.1 3D-C/SiC 蠕变中试样表面的变化

3D-C/SiC 材料纤维束在编织交叉处形成空隙，CVI 致密化工艺未使空隙完全消除。表面抛光的试样在 1100°C 和 200MPa 不同蠕变时间的组织变化如图 1 所示。蠕变开始组织变化很大（由 0~1h），此后变化趋势减小。测量两束纤维之间的夹角变化，未蠕变前（0h）一个方向的夹角为 $23^\circ 10'$ ，1100°C 和 200MPa 应力蠕变 24h 后变为 $26^\circ 25'$ 。实际编织体纤维束在空间交叉成立体角，图中拍摄的仅是试样表面两束纤维夹角的改变。纤维束空间交叉处是应力集中区，损伤容易集中在该部位。除夹角改变外，仔细观察发现，编

间接反映出损伤的变化，因此蠕变曲线与电阻相对变化曲线类似。

2.3 共振频率的相对变化

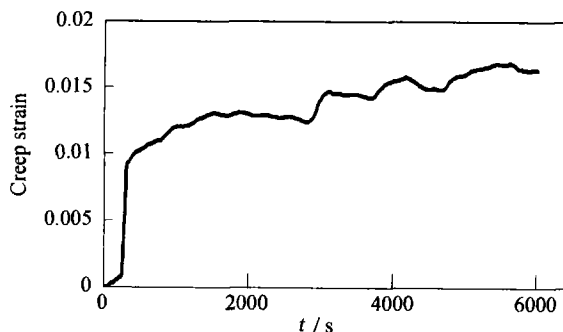


图2 3D-C/SiC 1500°C, 200MPa 蠕变曲线
Fig. 2 Creep curve at 1500°C and 200MPa

本工作所用试验机不能测量试样的应力应变关系,也不能测量蠕变中的模量变化。因此,每蠕变一定时间,将试样从蠕变试验机中取出,测量共振频率。试样共振频率的平方与弹性模量成正比,可间接反映弹性模量的变化。共振频率的相对变化 D

$$D = (f_0^2 - f^2) / f_0^2 = (E_0 - E) / E_0$$

式中 f_0 和 E_0 是起始共振频率和模量, f 和 E 是任一时刻的共振频率和模量。 D 实际反映了蠕变中的损伤。 D 的变化与蠕变时间关系见图 3。对比图 2 可知,这两条曲线极也为相似,都是起始部分变化大,然后减速进入稳定阶段。

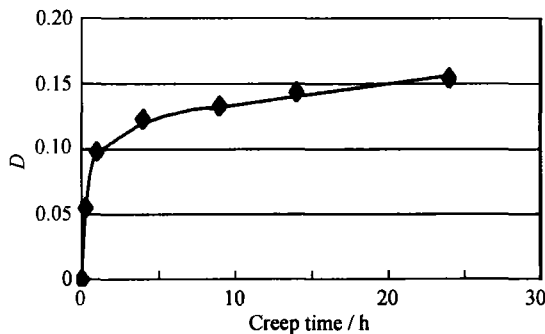


图 3 1100℃和 200MPa 下蠕变损伤曲线

Fig. 3 Creep damage vs. time 1100℃ and 200MPa

上述可以看出, 3D-C/SiC 蠕变中的损伤是多方面的, 在纤维束交叉处更为集中。损伤可引起电阻改变和模量降低, 于是通过测量电阻和模量便知蠕变损伤的程度, 用电阻和模量都可表征该材料蠕变损伤, 作为损伤变量。

C 和 SiC 开始扩散的温度很高, C 为 2423K^[4], SiC 为 1828K。本工作蠕变试验最高温度为 1773K, 因此不会出现扩散蠕变。SiC 的抗蠕变能力很高, 而 C 纤维的能力更高。C 纤维的基本结构单元 BSUs (basic structural units) 和局部分子取向区 LMOs (areas of local molecular orientation) 在蠕变中平均直径增加, 但仅是纳米尺度的贡献, 对宏观蠕变变形贡献不大^[7,8]。因此可认为 3D-C/SiC 的蠕变是损伤引起的, 属于损伤蠕变机理, 即损伤蠕变^[6]。

3 结论

3D-C/SiC 蠕变中纤维束滑动, 纤维束之间的夹角改变, 孔隙变形, 孔隙表面空间位置改变, 并在表面产生明显的基体微裂纹, 损伤在纤维束交叉处更为集中。电阻和模量的相对变化与时间的关系和蠕变曲线相似, 都可用来说明 C/SiC 材料的蠕变损伤, 作为损伤变量。3D-C/SiC 的蠕变主要是损伤引起的蠕变。

参考文献

- [1] Richard E Tressler. Recent development in fibers and interphases for high-temperature ceramic matrix composites [J]. Composites; Part A, 1999; 429-437.
- [2] Guigon M. Relationship between microstructure and mechanical and electrical properties of ex-polyacrylonitrile carbon fiber [D]. Thèses de Doctorat d'Etat, Université de Technologie de Compiègne, 1985.
- [3] Holmes J W, Chermant J L. Creep behavior of fiber-reinforced ceramic matrix composites [A]. In: Naslain R, Lamon J, Doumeings D, editors. High Temperature Ceramic Matrix Composites [C]. Cambridge: Woodhead Publishing, 1994. 633-647.
- [4] Zhu S, Mizuno M, Kagawa Y, Mutoh Y. Monotonic tension, fatigue and creep behavior of SiC-fiber-reinforced SiC-matrix composites; a review [J]. Comp Sci Eng, 1999, 59: 833-851.
- [5] Sines G, Yang Z. Creep of carbon yarn and a carbon-carbon composite at high temperatures and high stress [J]. Carbon, 1989, 27: 403-415.
- [6] Boitier G, Chermant J L, Cubero H, et al. CMC creep mechanism under argon [A]. High Temperature Ceramic Matrix Composites [C]. Edited by Krenkel W, Naslain R, Schneider H, WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 2001. 492-497.
- [7] Boitier G, Chermant J L, Vicens J. Multiscale investigation of the creep behavior of 2.5D C_f-SiC composition [J]. J of Materials Science, 1999, 34: 2759-2767.
- [8] Boitier G, Vicens J, Chermant J L. Nanostructure study by TEM and HREM of carbon fiber in C_f-SiC composites [J]. J of Materials Science Letters, 1997, 16: 1402-1405.

收稿日期: 2003-07-28; 修订日期: 2003-08-18

作者简介: 乔生儒 (1946-), 男, 汉, 硕士, 西北工业大学材料科学院教授, 受聘博士生导师。研究方向为复合材料、材料的结构与性能、材料表面强化, 联系地址: 西北工业大学材料科学与工程学院 547 信箱 (710072)。

(上接第 30 页)

品, 完全可以作为原有通用级热塑性苯酚-甲醛模塑料 (PF2A1) 的替代品, 并经实际应用得到了证实; 用模塑料片状料外观和模塑料拉西格流动性可以控制该产品的质量。

参考文献

- [1] 殷荣忠. 酚醛树脂及其应用 (合成树脂及应用丛书) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [2] 包筱梅. 工程塑料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1981.
- [3] Mudde, John P. Corn starch: a low-cost route to novolac resins [J]. Mod Plast, 1980, 57 (2): 69-74.
- [4] GB1403~1404-86, 酚醛模塑料 [S].

收稿日期: 2003-09-18; 修订日期: 2004-01-18

作者简介: 陈国民 (1964-), 男, 湖南益阳, 高级工程师, 博士研究生, 研究方向为树脂基、陶瓷基复合材料, 联系地址: 湖南省益阳市湖南城市学院科技处 (413000)。