

C/SiC 复合材料在典型模拟环境下高温拉伸性能研究

唐君 袁泽帅 黄汝超 袁建宇 徐林 李军平 卢鹞

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 以先驱体浸渍裂解(PIP)工艺制备的 C/SiC 复合材料为对象,研究了 C/SiC 复合材料在典型模拟环境下的高温拉伸性能,首次获得了约 3 000 s 时间不同变状态条件下材料的高温拉伸性能数据,探讨了不同条件下 C/SiC 复合材料高温承载行为及其变化规律。研究结果表明,C/SiC 复合材料经历约 3 000 s 复杂阶梯热环境后拉伸强度仍保持 60% 左右;经历大温度梯度热震后,C/SiC 复合材料的高温拉伸性能保持率反而提高,最高保持率超过 80%;热震温差越大,热震后保温时间越长,对材料的高温拉伸性能保持和提高越有利。

关键词 C/SiC 复合材料,热震,界面强度,高温拉伸性能

中图分类号:TB33

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2023.02.014

Study on High Temperature Tensile Properties of C/SiC Composites Under Typical Simulated Environments

TANG Jun YUAN Zeshuai HUANG Ruchao YUAN Jianyu XU Lin

LI Junping LU Wu

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The high temperature tensile properties under the typical simulated environment of C/SiC composites prepared via polymer infiltration and pyrolysis (PIP) method were investigated. The high temperature tensile property data of the C/SiC composites under different variable conditions (about 3 000 s) were obtained. The high temperature bearing behavior and its variation law of the C/SiC composites under different variable conditions were discussed. The results show that the tensile strength of C/SiC composite material can still maintain about 60% after about 3 000 s complex step heating. The high temperature tensile property retention of C/SiC composite material increases after thermal shocks with large temperature difference. The highest temperature tensile property retention exceeds 80%. The larger thermal shock temperature variation and longer holding time after thermal shock, which is more beneficial to maintain and improve the high temperature tensile properties of C/SiC composites.

Key words C/SiC composites, Thermal shock, Interface strength, High temperature tensile properties

0 引言

C/SiC 复合材料具有较高的比强度、比模量和优良的耐高温性能,作为航空航天新型飞行器热结构部件的重要候选材料,已经在国内外获得大量应用^[1-3]。实验表明,新型飞行器在大气环境中以高马赫数飞行时,其鼻锥和机翼前缘部分的温度可达 2 000 °C^[4]。复杂的热-力耦合服役环境对 C/SiC 复合材料的力学性能有极高的要求。C/SiC 复合材料中碳纤维与 SiC 基体热匹配性较差,内部结构存在大量的微细裂纹和孔洞^[5-6]。在受到高温和外来载荷的作用时,这些微裂纹和孔洞可能进一步扩展形成宏观尺度上的裂纹,表现为基体/纤维开裂、界面脱粘等,最终导致材料失效和结构的破坏,

且不同热力环境对材料结构和性能影响不一。因此,研究 C/SiC 复合材料模拟服役环境下高温力学行为对改善材料性能有重要的意义,可以为材料设计、工艺优化以及工程应用提供理论指导。

已有研究表明,C/SiC 复合材料的拉伸断裂应变普遍小于 0.6%,属于脆性材料,而脆性材料对热震通常是非常敏感的^[7]。材料的抗热震性能是指在温度急剧变化后材料抵抗破坏的能力。热震温差的大小及过程中产生的热应力影响材料力学行为。一般陶瓷材料随着热震温度的升高,强度急剧下降甚至可能会导致材料失效。例如 3D-C/SiC 复合材料,热震温差大的试样损伤大于温度落差小的试样,且寿命显著小于温度落

收稿日期:2023-02-12

第一作者简介:唐君,1985 年出生,博士,工程师,主要从事材料高温力学测试研究工作。E-mail:juntang1985@126.com

差小的试样^[6]。但是有一些陶瓷材料,如MAX陶瓷材料,具有异常热震的机制,即开始时随着热震温度升高强度逐渐下降,但是当温度升高到一定值时其强度反而开始升高^[8]。材料在经历热震时内部产生的热应力主要来自于三个方面:(1)因热胀冷缩受到限制而产生的热应力;(2)多相复合材料因各相膨胀系数不同而产生的热应力;(3)因温度梯度而产生的热应力^[7]。然而目前研究表明,热应力对C/SiC复合材料力学性能的影响比较复杂,说法不一,需要进一步探索。可见,由于陶瓷基复合材料制备工艺和组分等相对复杂多样,热震对陶瓷基复合材料力学性能的影响也比较复杂,且目前公开报道的文章中热震条件相对单一,没有考虑多因素的相互影响,所以针对具体的使用环境研究热震对C/SiC复合材料高温力学性能的影响具有非常重要的意义。

本文以PIP工艺制备的C/SiC复合材料为研究对象,综合考虑飞行器飞行过程的上升、飞行到再入大气所经历的复杂温场变化,设计三类典型模拟热环境,研究C/SiC复合材料在复杂阶梯热环境后的高温拉伸行为,揭示不同条件热考核及热震对其高温承载行为的影响规律。

1 试验

1.1 试验材料

C/SiC复合材料采用陶瓷基复合材料广泛使用的PIP工艺制备。其中,碳纤维预制体采用机织缎纹布缝合成型,随后利用SiC前驱体经过多轮次的浸渍-裂解循环致密化后制备而成。

1.2 拉伸试验条件和方法

设计三种模拟环境(状态一~状态三)。其中,状态

一模拟新型飞行器从起飞到再入大气,热防护结构所经历的热过程;状态二在状态一的基础上快速降温至室温(热震温差~1 525 °C)后再快速升温至1 550 °C,目的是获得C/SiC复合材料在经历复杂阶梯热过程和大温差热震后高温力学性能,验证其重复使用可行性;状态三是在状态二的基础上,进一步研究热震温差对C/SiC复合材料高温力学性能的影响,二者的主要区别在于其中一段大的热震温度落差,状态二约为1 525 °C和状态三约为1 825 °C(图1)。

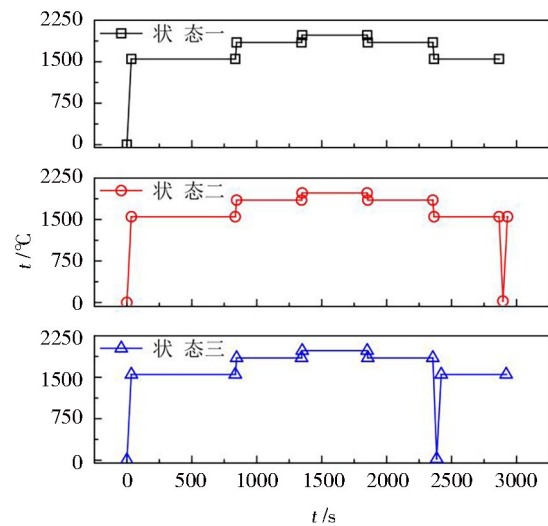


图1 C/SiC复合材料阶梯加热曲线

Fig. 1 Step heating curves of C/SiC composites

试件经历三种热状态后均立刻以2 mm/min的速度进行高温(1 550 °C)拉伸试验。拉伸试验采用试样肩部加持方式,利用通电加热超高温力学性能测试系统完成测试,测试方法参考Q/Y 616—2015执行。具体高温拉伸试验条件如表1所示。

表1 高温拉伸试验条件

Tab. 1 Test conditions of high temperature tensile experiments

阶梯加热状态		总保温时间 t/s	加载速率 $v_p/\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$
室温	25 °C	0	2
状态一	1 550 °C(800 s)+1 850 °C(500 s)+1 980 °C(500 s)+1 850 °C(500 s)+1 550 °C(500 s)	2 800	2
状态二	1 550 °C(800 s)+1 850 °C(500 s)+1 980 °C(500 s)+1 850 °C(500 s)+1 550 °C(500 s) 阶梯加热后随炉快速降(~30 s)温至室温,再快速(35 s)加热至1 550 °C	2 800	2
状态三	1 550 °C(800 s)+1 850 °C(500 s)+1 980 °C(500 s)+1 850 °C(500 s)阶梯加热后随炉快速(~35 s)降温至室温,再快速(35 s)加热至1 550 °C保温500 s	2 800	2

实验开始前先抽真空,然后充氩气保护,热过程中保持预载荷100 N。由于高温试验温度高、时间长,会对引伸计造成损伤,状态一未安装引伸计,采用横梁位移法,获得载荷-位移曲线;状态二和状态三在最后一个阶段试样降温至室温时安装引伸计,获得应力-应变曲线。拉伸测试前力保持过程中C/SiC复合材料试样发生的位移和应变未进行记录。

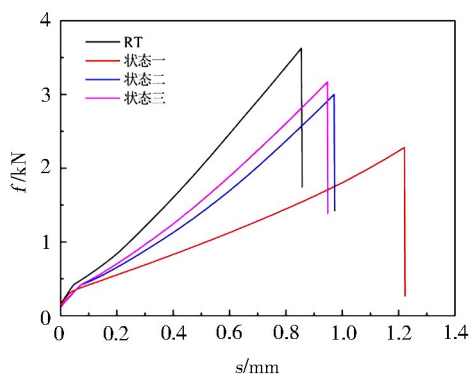
1.3 断口分析

拉伸试验后采用Leica EM SCD500溅射镀膜仪喷金制样,随后采用Quanta FEG 650场发射扫描电镜对试样进行宏/微观观察,分析C/SiC复合材料拉伸断裂损伤模式和破坏机理,其加速电压为20 kV。

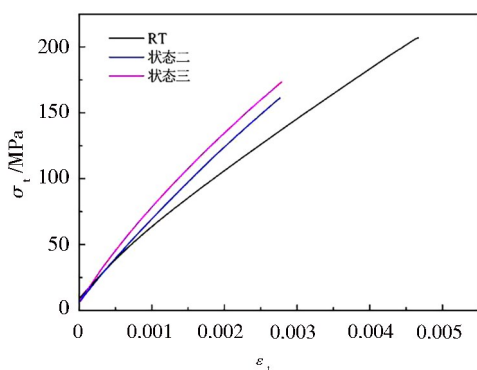
2 结果与讨论

2.1 高温拉伸性能

图2为不同状态下C/SiC复合材料典型试验件载荷-位移曲线和应力-应变曲线。由图2可知,室温和三种热状态下C/SiC复合材料的拉伸载荷-位移曲线和应力-应变曲线均呈非线性特征(其中在载荷-位移曲线中,初始阶段~0.1 mm内的拐点为夹具与试样间的滑移导致),应力-应变曲线显示,曲线大致可分为两个直线段,且直线段斜率均随应力增大而减小,未出现斜率再上升的过程。这意味着在上述状态下C/SiC复合材料在基体开裂不久就发生了整体断裂失效。



(a) 载荷-位移曲线



(b) 应力-应变曲线

图2 C/SiC复合材料不同状态下拉伸曲线对比

Fig. 2 Tensile curves of C/SiC composites at different conditions

表2 拉伸试验结果¹⁾

Tab. 2 The results of tensile test

模拟环境	$\bar{\sigma}_t$ /MPa	保持率/%	\bar{E}_t /GPa	$\bar{\epsilon}_t$ /%
RT	204	-	58.9	0.43
状态一	122	59.8	-	-
状态二	155	76.0	67.3	0.25
状态三	168	82.4	80.7	0.25

注:1)由于测试过程中,试样与夹具间隙、非标距段拉伸变形等因素影响,不能根据载荷-位移曲线获得材料该状态下的真实弹性模量和断裂应变数据。因此,由于状态一未安装引伸计,未获得真实弹性模量和断裂应变数据。

从表2拉伸试验结果可知,常温下C/SiC复合材料的拉伸强度为204 MPa。与常温下拉伸性能相比,经过状态一过程后的C/SiC复合材料高温拉伸强度保持率

约59.8%;经历状态二和状态三热过程后,该材料的高温拉伸强度保持率比经历状态一后的高,尤其是经历状态三热过程后,高温拉伸强度保持率高达82.4%。经过状态二和状态三的热过程后,C/SiC复合材料在1550 °C弹性模量较室温高,断裂应变较室温低。这说明经历状态二和状态三后,C/SiC复合材料高温拉伸过程中发生弹性变形减小。

2.2 断口形貌

图3为C/SiC复合材料拉伸测试断口宏观形貌。C/SiC材料室温拉伸断口粗糙,表明裂纹扩展不仅受纤维和基体的影响,也受纤维/基体界面的影响^[9]。在裂纹扩展过程中,裂纹尖端遇到纤维束后发生偏转,由于碳纤维与基体界面强度低于碳纤维本身的强度,因此裂纹受到碳纤维阻碍后沿着强度相对较弱的纤维与基体界面扩展,形成较为粗糙,不平齐的断口形貌[图3(a)]。经过三种复杂热过程后[图3(b)~(d)],C/SiC复合材料拉伸断口与室温下拉伸断口相比较为平整,表明经过状态一~状态三热过程后,材料内部组织结构和承载能力发生了变化,裂纹尖端扩展至碳纤维后偏转程度较小或不偏转。由宏观观察结果判断,经过复杂热过程后,C/SiC复合材料断裂模式由室温下纤维拔出向纤维断裂转变。

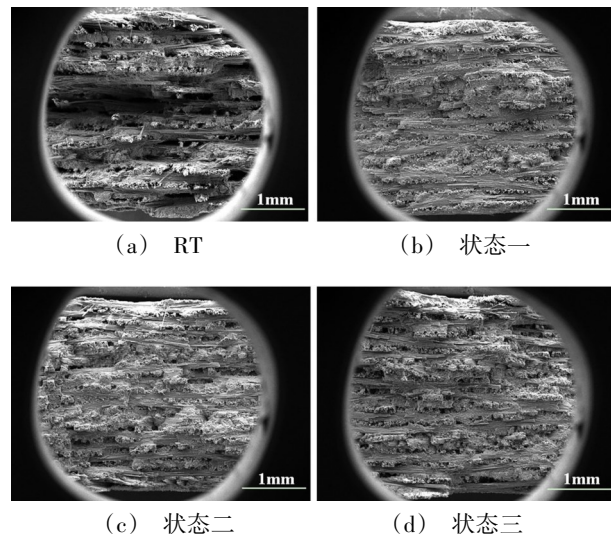


图3 C/SiC复合材料宏观断口形貌

Fig. 3 Macroscopic fracture of C/SiC composite specimens

不同状态C/SiC复合材料拉伸断口微观形貌如图4所示。可见,C/SiC复合材料室温拉伸断口基体比较疏松,纤维束几乎没有被破坏,纤维从基体中拔出。经过状态一~状态三热过程后,C/SiC复合材料基体发生不同程度的烧结。其中,在状态一基体中观察到贯穿基体的裂纹。断口仍存在大量的拔出纤维束,但是目测拔出纤维长度比室温下的小。

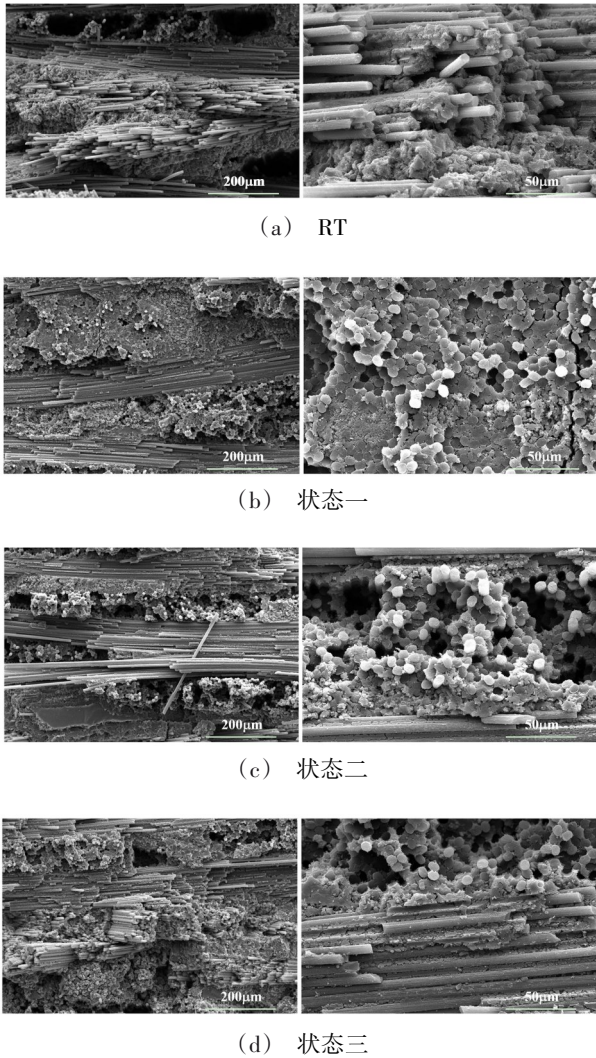


图4 不同状态下C/SiC复合材料微观断口形貌
Fig. 4 Microscopic fracture of C/SiC composite specimen under different variable conditions

2.3 复杂热过程对C/SiC复合材料拉伸性能影响

室温下,C/SiC复合材料具有较高的拉伸性能,断裂应变为0.43%,断裂模式为纤维拔出。这是由于SiC基体在制备过程中会逸出小分子,从而在基体内部形成大量裂纹、孔洞等缺陷。加载过程中裂纹首先自基体缺陷处萌生,随后沿着纤维/基体界面扩展,形成纤维拔出形貌。纤维的拔出需要外力做功消耗一定能量,因此起到增韧作用^[10]。

与室温拉伸试验相比,经过状态一~状态三热过程后C/SiC复合材料拉伸强度和断裂应变均发生不同程度降低,拔出纤维束长度明显减小,断裂模式向纤维断裂转变。这是由于C/SiC复合材料在高于1600℃后,材料基体发生烧结,对纤维/基体界面产生影响,导致碳纤维与基体的界面结合增强,增加纤维拔出所需能量^[11]。同时,文献[10,12-13]研究表明界面层对于复合材料的性能有着至关重要的影响,如果界面粘结较强,则当基体中的裂纹扩展到纤维时,界面一般不发生脱粘,而

只有大量纤维的破坏,复合材料中不再存在桥联裂纹的纤维,因此不会起到增韧效果。另外,较高的界面滑移阻力也会阻止断裂纤维从基体中拔出。这些均导致基体裂纹不易偏转,进而发生脆性断裂,复合材料的强度和破坏应变降低。

2.4 热震对C/SiC复合材料高温拉伸性能影响

从拉伸性能测试结果可看出,经过状态二和状态三后C/SiC复合材料拉伸强度较经历状态一后要高27%和38%。且状态二和状态三下的C/SiC复合材料试样断口目测平均纤维拔出高度大于状态一。这是由于状态二和状态三中C/SiC复合材料经历一次由高温快速冷却到室温再快速升温的热震过程。在快速冷却阶段,由于温度快速下降,SiC基体和碳纤维热膨胀系数不同会产生热应力^[14]。热应力导致应力集中并在应力集中处产生基体裂纹(只要界面结合部分不发生界面破坏,基体仍能起到传递载荷和承受载荷的作用^[15]),起到微裂纹增韧强化作用^[16],同时微裂纹可松弛部分残余应力^[17],导致界面结合强度一定程度降低^[18],可以提高纤维强度保持率。在快速升温阶段,由于最终温度低于1600℃,基体不会进一步发生烧结,但是会发生热膨胀,与状态一相比可能会进一步降低纤维/基体界面结合力,从而导致状态二和状态三拉伸强度高于状态一。

对比经过不同温度热震的状态二和状态三的C/SiC复合材料,拉伸强度 $\bar{\sigma}_{\text{状态三}}$ 略高于 $\bar{\sigma}_{\text{状态二}}$ 。这可能是由于,C/SiC复合材料经历状态三由高温回到室温的过程中,所经受的温差比状态二高300℃,内部各组份间的热失配和由此引发的累积热应力、界面残余剪切应力要高于状态二。这就使得冷却至室温时,状态三下的C/SiC复合材料试样内裂纹、间隙在数量上和开裂程度上都要高于状态二,缓解了基体烧结体积收缩等导致的界面结合强度增高现象,最终导致最大脱粘力要小于状态二。在最后温度升至1550℃后,状态三保温500s,这也导致状态三材料基体膨胀程度高于状态二。当界面结合力适中,在界面脱粘后,基体裂纹发生偏转,扩展路径加长,且由于裂纹不在一个横截面上扩展,因此减轻了纤维应力集中,同时也减缓了断裂过程;另一方面,基体裂纹张开并扩展后,界面脱粘使连续纤维在脱粘长度范围内承受了更高的应力,纤维性能得到了更大程度的发挥^[13,19],同时保温过程中,使应力得以更充足地释放,从而降低了材料尤其是基体因残余应力集中而发生开裂的概率,使材料自身的承载能力得以改善或提高^[16]。可见在一定范围内,更大的热震温差和保温时间对于提高C/SiC纤维束复合材料的拉伸强度保持率有利。

3 结论

(1) C/SiC 复合材料在经过约 3 000 s 长时间阶梯加热后,材料仍保持较高的拉伸性能,高温拉伸性能保持率为 59.8%。材料变化主要表现为基体烧结、体积收缩,这些变化降低了基体对纤维的均匀承载作用,限制了纤维拔出效应,断裂模式由室温下的纤维拔出转变为纤维断裂。

(2) 引入热震段后能显著提高材料高温拉伸性能,最高拉伸性能保持率超过 80%。性能提高的主要原因是热震降温段产生的热应力,增加了基体中微裂纹数量,起到微裂纹强韧化作用。且在一定范围内,热震温差越大和保温时间越长,更有利于缓解基体烧结,体积收缩等导致的界面结合力增强现象,最终使得 C/SiC 复合材料纤维基体及界面性能得到了更大程度的发挥。

参考文献

[1] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview[J]. *Composites Science and Technology*, 2004, 64(2): 155-170.

[2] CHRISTIN F. Design, fabrication, and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC composites[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2002, 4(12): 903-912.

[3] 白国栋,童小燕,姚磊江. 材料初始缺陷对平纹编织 C/SiC 复合材料热残余应力的影响研究[J]. *航空工程进展*, 2020, 11(3): 332-337.

BAI G D, TONG X Y, YAO L J. Study on the influence of initial defects on thermal residual stress of plain weave C/SiC composites[J]. *Advances in Aeronautical Science of Engineering*, 2020, 11(3): 332-337.

[4] GLASS D E. Ceramic matrix composite (CMC) thermal protection systems (TPS) and hot structures for hypersonic vehicles [C]//*Proceedings of The 15th AIAA Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference*. Dayton: AIAA, 2008, 28: 1-36.

[5] 马登浩,侯振华,李军平,等. 界面相对 3D-SiC/SiC 复合材料静态力学性能及内耗特征的影响[J]. *无机材料学报*, 2021, 36(1): 55-60.

MA D H, HOU Z H, LI J P, et al. Interface type on the static mechanical properties and internal friction of 3D-SiC/SiC composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(1): 55-60.

[6] 曹明月,张启,吴建国. 缝合式 C/SiC 复合材料非线性本构关系及断裂行为研究[J]. *力学学报*, 2020, 52(4): 1095-1105.

CAO M Y, ZHANG Q, WU J G, et al. Study on nonlinear constitutive relationship and fracture behavior of stitched C/SiC composites[J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2020, 52(4): 1095-1105.

[7] 任伟华,乔生儒,敖强. 3D-C/SiC 复合材料热震损伤行为[J]. *材料工程*, 2003(12): 26-28.

REN W H, QIAO S R, AO Q. Thermal shock damage behaviour of 3D-C/SiC[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2003(12): 26-28.

[8] 杜雪松. Cr₂AlC 陶瓷材料在不同淬冷介质中热震行为研究[D]. 北京交通大学, 2015.

DU X S. Thermal shock behavior of Cr₂AlC in different

quenching media[D]. Beijing jiaotong University, 2015.

[9] YUAN Jianyu, LIU Zhejun, PANG Jincheng, et al. In-situ evaluation of the damaging process of C/SiC composite material bolts under tensile loading [J]. *Composites Part C: Open Access*, 2021(6): 100196.

[10] 王锷,陈刘定,郑翔. 平纹编织 C/SiC 复合材料在室温和高温下的拉伸行为[J]. *航空材料学报*, 2010, 30(1): 78-84.

WANG K, CHEN L D, ZHENG X. Comparison of tensile behavior of plain-woven carbon/silicon carbide composites at room temperature and high temperature [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2010, 30(1): 78-84.

[11] 马晓磊. 高温氧化和铺层方式对 C/SiC 复合材料力学性能的影响[D]. 湘潭大学, 2018.

MA X L. Effect of high-temperature oxidation and fiber angle on mechanical properties of C/SiC composites [D]. School of Materials Science and Engineering, 2018.

[12] VAGAGIN I E, DOMERGUE J, EVANS A. Relationships between hysteresis measurements and the constituent properties of ceramic matrix composites: I, theory[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 78(10): 2709-2720.

[13] 何宗倍,张瑞谦,付道贵,等. 不同界面 SiC 纤维束复合材料的拉伸力学行为[J]. *材料工程*, 2019, 47(4): 25-31.

HE Z B, ZHANG R Q, FU D G, et al. Tensile mechanical behavior of SiC fiber bundle reinforced composites with different interfaces[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2019, 47(4): 25-31.

[14] 刘鹏飞. SiC 纤维增强复合材料界面破坏与失效机理的研究[D]. 浙江大学, 2006.

LIU P F. Research on interfacial damage and failure mechanisms for the SiC fiber-reinforced composites[D]. Zhejiang university, 2006.

[15] 潘文革,矫桂琼,管国阳,等. 三维编织 C/SiC 复合材料拉伸损伤演化[J]. *机械科学与技术*, 2005, 24(3): 343-345.

PAN W G, JIAO G Q, GUAN G Y, et al. Acoustic emission character of tensile damage on three-dimensional braided C/SiC composite[J]. *Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering*, 2005, 24(3): 343-345.

[16] 李龙. 碳/碳复合材料多重环境下的氧化机理研究[D]. 西北工业大学, 2005.

LI L. Oxidation mechanism of carbon/carbon composites under multifactor environment [D]. School of Materials Science and Engineering, 2005.

[17] YONG Q J, GE L, WEI B W. The analysis and measurement of residual stress in ceramic matrix composites interface. Woodhead publishing limited. *Proceedings of ICCM210-IV 2665 [C]//Anoush Poursartip, Reestreet, eds. Woodhead Publishing Limited. Proceedings of ICCM210. IV -665, Characterization and Ceramic Matrix Composites, Vol4, 1995*

[18] 李中锭,吕哲,任成祖,等. 热残余应力对 C/SiC 复合材料界面剪切强度影响的有限元分析[J]. *材料科学与工程学报*, 2017, 35(5): 801-805.

LI J D, LV Z, REN C Z, et al. Finite element simulation of interface shear strength of C/SiC composites with thermal residual stress[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2017, 35(5): 801-805.

[19] 杨成鹏,矫桂琼. 界面纤维增强陶瓷基复合材料拉伸性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2010, 27(3): 116-121.

YANG C P, JIAO G Q. Effects of interface on tensile properties of fiber reinforced ceramic matrix composites [J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2010, 27(3): 116-121.