

2D-C_f/SiC 复合材料蠕变断裂及损伤机理研究^{*}

张程煜,李丽华,张 晓,董 宁,李 玫,韩 栋

(西北工业大学超高温结构复合材料国家级重点实验室,西安 710072)

[摘要] 研究了 2D-C_f/SiC 复合材料在空气中,温度分别为 700℃ 和 900℃,蠕变应力分别为 50MPa、75MPa 和 100MPa 条件下的蠕变断裂及损伤机理。运用拉森-米勒参数法拟合材料的蠕变断裂时间,使用扫描电子显微镜分析其微观组织和断口形貌以进一步揭示其蠕变断裂机理。结果表明:2D-C_f/SiC 复合材料的蠕变断裂寿命与温度和应力密切相关,较高温度或应力会降低材料的蠕变断裂寿命;在蠕变过程中,材料除发生应力损伤外,还会发生氧化损伤;2D-C_f/SiC 复合材料的氧化损伤比应力损伤对蠕变断裂时间有更显著的影响。

关键词: 2D-C_f/SiC; 蠕变断裂时间; 蠕变损伤

Creep Rupture and Creep Damage Mechanisms of a 2D-C_f/SiC Composite

ZHANG Chengyu, LI Lihua, ZHANG Xiao, DONG Ning, LI Mei, HAN Dong

(Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

[ABSTRACT] The tensile creep rupture and creep damage mechanism of 2D-C_f/SiC composite were investigated in present work in air. The applied temperatures are 700℃ and 900℃, and the stresses are 50MPa, 75MPa and 100MPa, respectively. The creep rupture time of the material was fitted by Larson-Miller equation. The microstructures and fracture morphology were analyzed by a scanning electron microscopy. The results show that the rupture time of the 2D-C_f/SiC composite was influenced by the applied stress and temperature. Higher stress or temperature causes the shorter creep rupture time. During the creep, the oxidation plays critical role in determining the creep rupture time. The creep damage of 2D-C_f/SiC resulted from stress and the oxidation. Compared with the former, the damage caused by the latter made a more significant effect on the creep rupture time of the composites.

Keywords: 2D-C_f/SiC; Creep rupture time; Creep damage

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2017.22.078

连续碳纤维增强碳化硅复合材料(C/SiC)克服了单一 SiC 陶瓷的脆性,具有优异的高温力学性能,同时还具有密度低和抗烧蚀等特点,满足了高推重比航空发动机和航天飞行器等的热结构部件减轻重量和提高工作温度的要求,成为制造这些重要热端构件的关键材料^[1-3]。蠕变损伤和变形将导致该材料在服役过程中失效和断裂^[4],因此揭示 C/SiC 的蠕变断裂和损伤机理成为该材料研究和应用的关键问题。

目前,国内外对于 C/SiC 的蠕变性能已作了一定的

研究。Boitier 等^[5-6]研究了氩气中 2.5D-C/SiC 复合材料在 1000~1400℃ 温度范围内的蠕变,指出其蠕变损伤机制包括基体开裂、基体裂纹扩展、界面脱粘、界面滑动和纤维断裂等。Lamouroux 等^[7]研究了硼改性 2D-C/SiC 复合材料在氧气中的蠕变断裂时间,结果表明硼改性基体能够明显提高基体的抗氧化能力,使蠕变断裂时间大大延长。Verrilli 等^[8]评价了 2D-C/SiC 复合材料在 1200℃ 富氧(1000 × 10⁻⁶) 条件中的蠕变断裂时间,蠕变应力从 100MPa 增加到 276MPa,其蠕变断裂时间从 160h 降低至 4h。本课题组的前期研究表明:3D-C/SiC 复合材料的蠕变损伤除基体开裂和界面脱粘等机械损伤外,还存在纤维束夹角变化和孔隙变形等,且蠕变损伤在纤维束交叉处更为集中^[9]。

* 基金项目: 国家自然科学基金(51572224); 超高温结构复合材料重点实验室创新基金(6142911050115); 陕西省科学技术研究发展计划项目(2017KW-019); 高等学校学科创新引智计划资助项目(B08040)。

已有研究多数是针对 C/SiC 复合材料在高于 1000℃ 的温度范围内开展的,而 C/SiC 作为航空发动机密封片和调节片等部件的应用,其工作温度一般低于 1000℃,且其工作环境中含有明显的氧化成分。因此,本文研究了 2D-C/SiC 复合材料在空气中 700℃ 和 900℃ 的蠕变断裂时间,并探讨了其损伤失效机理。

1 试验及方法

以 1K 的 T300 碳纤维平纹编织布为增强体,在碳纤维表面沉积厚度约 0.2 μm 的热解碳界面,采用 CVI 工艺沉积 SiC 基体,沉积温度为 1000℃。将 C/SiC 复合材料加工成近尺寸试样后,采用 CVD 工艺在其表面沉积 SiC 涂层从而获得拉伸蠕变试样(图 1)。其纤维体积分数为 40%,密度约为 2.0g/cm³,残余气孔率为 15%~20%。

蠕变试验在电子蠕变松弛试验机(RDL50,长春机械科学研究院)上进行。试验温度为 700℃ 和 900℃,为保证材料的温度均匀性,加热试样至温度后保温 1h 后开始试验。蠕变应力分别为 50MPa、75MPa 和 100MPa,记录蠕变断裂时间。为进一步研究蠕变断裂机理,对部分蠕变断裂试样靠近断口处截取试样,使用不同粒度的碳化硅水砂纸和金刚石研磨膏对其剖面进行磨制和抛光。在扫描电子显微镜(SEM, HITACHI S-4700, 日本)下观察其微观组织特征。

2 结果与讨论

2.1 蠕变断裂时间

图 2 所示为 2D-C_f/SiC 复合材料的平均蠕变断裂时间。可知在相同温度下,应力越大,蠕变断裂时间越短;应力相同时,温度越高,蠕变断裂时间越短。2D-C_f/SiC 复合材料在温度 700℃、应力 50MPa 时的蠕变断裂时间最长,平均寿命为 113.2h。在该条件下,材料的蠕变断裂寿命的分散性取决于材料的损伤机制。蠕变条件为 900℃/100MPa 时,蠕变断裂时间最短,为 3.0h。为了进一步说明应力和温度对 2D-C_f/SiC 复合材料蠕变断裂时间的影响,根据材料的蠕变断裂时间结果,综合考虑温度、应力与蠕变断裂时间之间的关系,将断裂时间 t_r 和温度 T 表示为一个时间-温度(TTP)参数 $f(t_r, T) = P(\sigma)$,并建立 σ 与 $P(\sigma)$ 的关系曲线,即 TTP 参数法^[10]。拉森-米勒参数法(L-M)是最常用的 TTP 参数法,其方程为:

$$P(\sigma) = T(C + \lg t_r) \quad (1)$$

式中, C 为 L-M 常数,根据蠕变断裂时间确定该常数。即当应力一定时, $P(\sigma)$ 为一确定的值, $1/T$ 和 $\lg t_r$ 之间呈线性关系,纵轴的截距便是 C ^[11]。通过计算得到, $C=5$ 。

图 3 为用 L-M 法表示的 2D-C/SiC 复合材料的 σ - $P(\sigma)$ 曲线。可以发现, L-M 法较准确地拟合了 2D-C_f/SiC 复合材料应力 σ 与 $P(\sigma)$ 的关系。通过 L-M 法能够预测 2D-C_f/SiC 复合材料在空气中相应温度范围内的蠕变断裂时间。

2.2 断口形貌分析

由于蠕变断裂后, 2D-C/SiC 试样并未及时取出,仍处于高温区,因此断口上暴露的碳纤维会发生一定程度的氧化。蠕变温度为 700℃ 的试样断口上保留大量的拔出纤维,而 900℃ 的蠕变断裂断口上纤维几乎被全部氧化。尽管如此,通过断口形貌的观察仍然会获得重

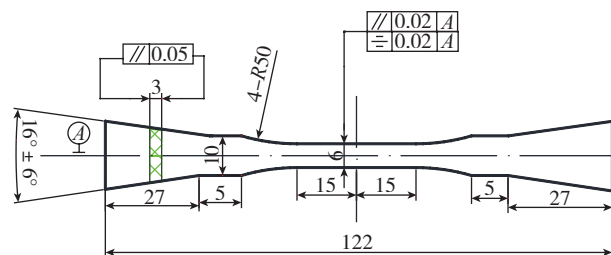


图1 2D-C_f/SiC复合材料拉伸蠕变试样图 (mm)

Fig.1 Dimensions of 2D-C_f/SiC creep specimen (mm)

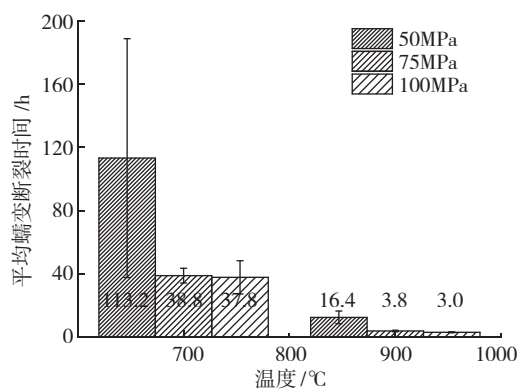


图2 700℃和900℃空气中2D-C_f/SiC复合材料的平均蠕变断裂时间

Fig.2 Average creep-rupture time of 2D-C_f/SiC at 700℃ and 900℃ in air

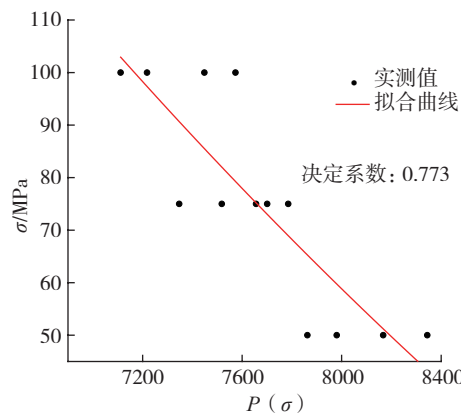


图3 使用L-M参数法拟合2D-C_f/SiC的 σ - $P(\sigma)$ 关系

Fig.3 σ - $P(\sigma)$ curve of 2D-C_f/SiC fitted by L-M relationship

要的信息以便进一步分析蠕变断裂机理。图4所示为2D-C/SiC在温度700℃、应力75MPa蠕变条件下蠕变断口的宏观形貌。可见,试样蠕变断裂后,其断口上纤维拔出长。进一步观察放大的断口形貌能够分析得到蠕变断裂过程中的断裂机理。

温度相同时,2D-C/SiC复合材料在不同应力下发生的蠕变断裂的断口形貌有很大差别。蠕变温度为700℃时,应力增加,断口上的纤维拔出长度明显变长,说明较大的蠕变应力会降低纤维/基体界面结合强度(见图5)。氧化也显著影响2D-C/SiC材料的蠕变断裂时间。随着蠕变温度升高,基体和纤维发生明显的氧化,特别是碳纤维的氧化更为明显,具体表现为纤维逐渐变细,甚至产生空壳现象(见图6)。这是因为在蠕变过程中,基体裂纹张开距离增加,大量氧气经由基体裂纹以及纤维束间的孔隙、沉积时产生的孔隙缺陷进入到材料内部与碳纤维发生反应造成碳纤维的氧化,并最终导致试样断裂。对于700℃/50MPa的蠕变断裂试样,由于蠕变应力较小,不足以产生较大的基体裂纹,其蠕变断裂时间取决于原始试样的缺陷。本文使用的试样表面有SiC涂层,但是对于个别试样,蠕变过程中其表面涂层可能发生脱落,使材料内部发生氧化,导致蠕变断裂时间较短,反之试样在蠕变过程中涂层较完整,其蠕变断裂时间较长。在该应力水平下,最大蠕变断裂时间约为167.7h,最小则为26.8h。

2.3 微观组织

图7为2D-C/SiC材料的原始微观组织。可以看到材料涂层和基体中有一定数量的微裂纹,这与材料组元间热膨胀系数不匹配有关。在2D-C/SiC复合材料中,碳纤维的纵向热膨胀系数($1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)小于SiC基体的膨胀系数($4.81 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)。当材料从制备温度冷却到

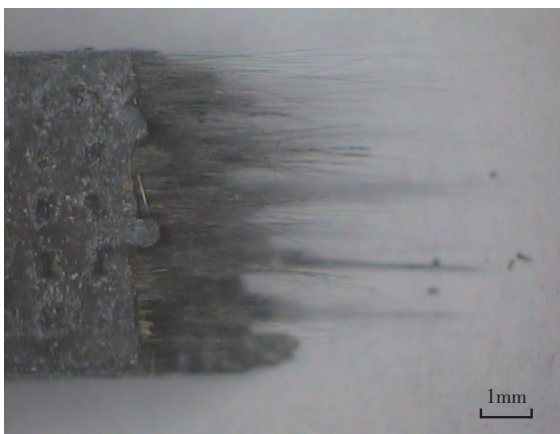
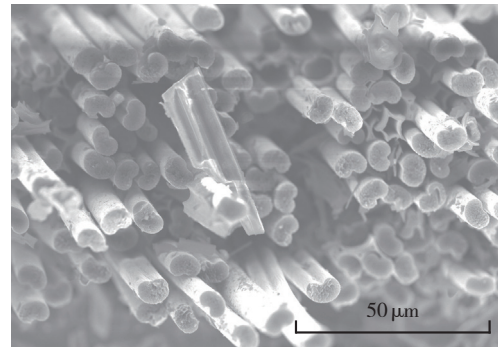
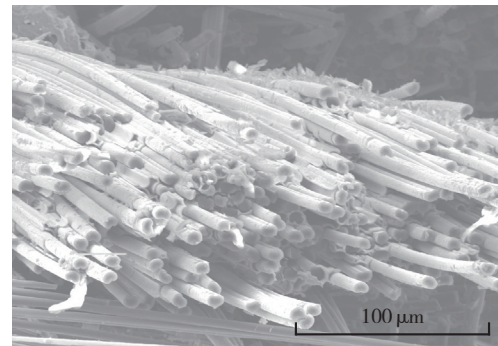


图4 2D-C/SiC的蠕变断口宏观形貌(蠕变温度为700℃,应力为75MPa,蠕变断裂寿命为35.5h)

Fig.4 Macroscopic fracture morphology of crept specimen at 700℃, stress of 75MPa and creep life of 35.5h



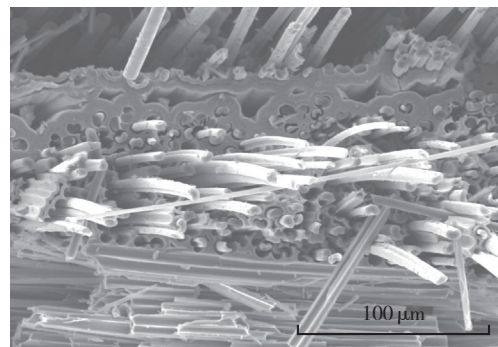
(a) 蠕变应力为50MPa,蠕变寿命为166.7h



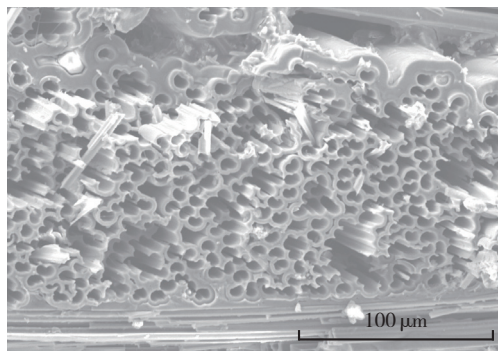
(b) 蠕变应力为100MPa,蠕变寿命为30.4h

图5 蠕变温度为700℃时试样的蠕变断口形貌

Fig.5 Macroscopic fracture morphology of the crept specimen at 700℃



(a) 蠕变温度为700℃,蠕变寿命为166.7h



(b) 蠕变温度为900℃,蠕变寿命为19.2h

图6 蠕变应力为50MPa时试样的蠕变断口形貌

Fig.6 Macroscopic fracture morphology of creep specimen under 50MPa

室温中,导致涂层和基体中产生微裂纹。

图 8 和图 9 所示为蠕变温度 700℃下,不同应力作用下蠕变断裂试样的微观组织。可以发现,不论表面涂层,还是材料内部,均出现垂直于应力方向的开裂。但是裂纹密度与原始材料相比,并未显著增加,仅仅在复合材料内部空洞的边缘观察到了新的裂纹,如图 9 所示。通过涂层裂纹可以看到,应力较大时,裂纹张开距离较大。这说明在蠕变过程中,随着蠕变时间增加,微裂纹发生扩展,其宽度逐渐增加。

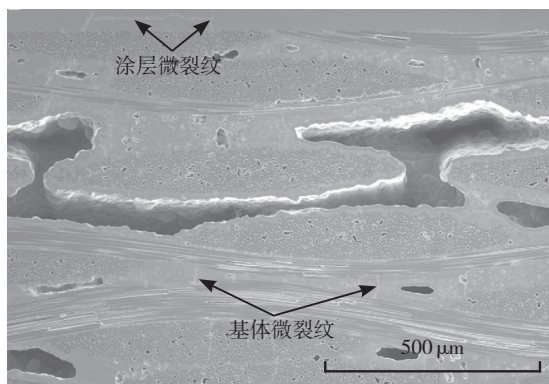
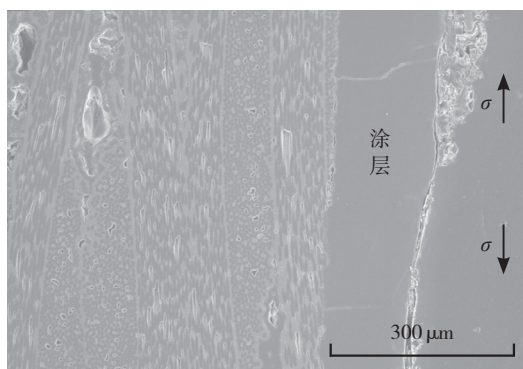
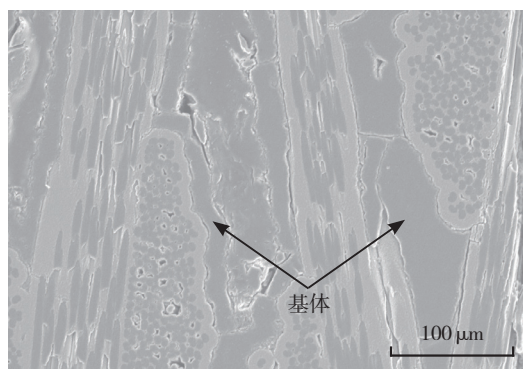


图7 2D-C_f/SiC蠕变前试样的微观组织
Fig. 7 Microstructure of 2D-C_f/SiC composite



(a) 近表面



(b) 内部

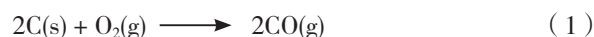
图8 2D-C_f/SiC蠕变试样的剖面微观组织(700℃, 50MPa, 166.7h)

Fig.8 Microstructure of the crept 2D-C_f/SiC specimen for 700℃/50MPa with creep rupture time of 166.7h

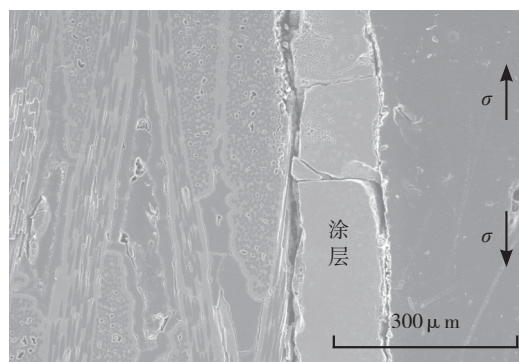
这些涂层和 SiC 基体的微裂纹是空气进入材料内部的通道,在经由这些“通道”进入到材料内部后,空气与碳纤维和 SiC 基体发生反应,从而对 2D-C_f/SiC 复合材料的寿命产生显著影响。

图 10 为蠕变应力 50MPa、温度 900℃时,2D-C_f/SiC 复合材料的微观组织。与 700℃蠕变损伤类似, SiC 基体孔洞的尖锐边缘处产生裂纹,但是由于蠕变温度更高,材料在裂纹处以及孔隙等缺陷处氧化更加明显。

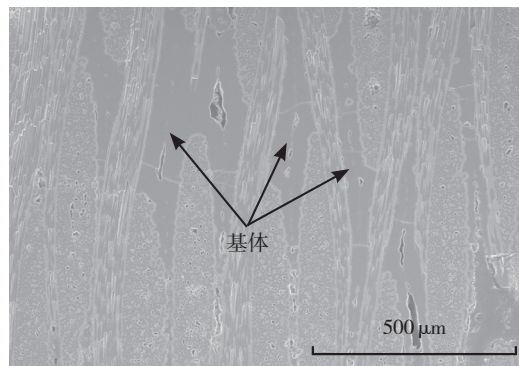
在不同的温度下,材料内部的氧化反应过程也不一样。已有研究表明,高于 400℃时,碳纤维和热解碳界面会与 O₂ 发生反应生成 CO; 高于 800℃时, SiC 开始缓慢氧化生成 SiO₂ 和 CO^[12]。反应式为:



当蠕变温度为 700℃时,2D-C_f/SiC 内部的氧化反应为反应式(1),碳纤维和热解碳界面经氧化后逐渐变细、厚度变薄,氧化程度由材料表面到材料中心处逐渐加剧。当蠕变温度为 900℃时, SiC 基体与 O₂ 开始发生反应(反应式(2)),生成少量 SiO₂ 玻璃相。Ramberg 等^[13] 研究发现在 800℃时, SiC 氧化形成的 SiO₂ 厚度不到 5nm,因



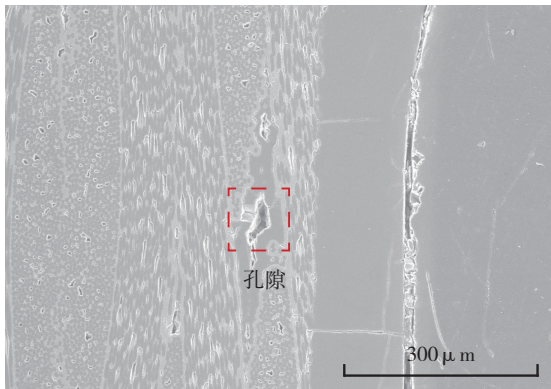
(a) 近表面



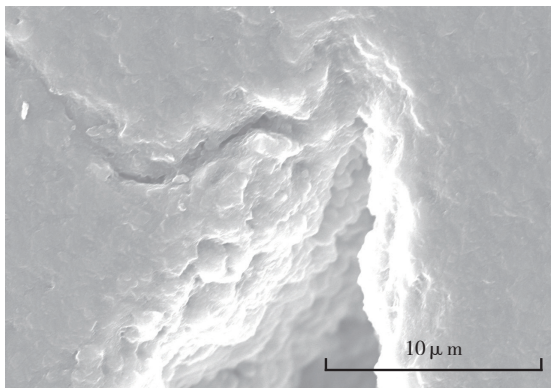
(b) 内部

图9 2D-C_f/SiC蠕变试样的剖面微观组织(700℃, 100MPa, 30.4h)

Fig.9 Microstructure of the crept 2D-C_f/SiC specimen for 700℃/100MPa, whose creep rupture time is 30.4h



(a) 微观组织



(b) 孔隙位置放大

图10 900℃/50MPa条件下2D-C_f/SiC的微观组织,蠕变断裂时间为19.2h

Fig.10 Microstructure of the crept 2D-C_f/SiC specimen and the creep life of 19.2h

此不能有效封填基体处裂纹。相比于700℃,蠕变温度升高,碳纤维和热解碳界面的氧化更加剧烈,导致界面不能有效传递载荷,碳纤维承载能力显著下降,因此2D-C_f/SiC复合材料的蠕变断裂时间缩短。

3 结论

(1) 增加蠕变温度和应力,可导致2D-C_f/SiC复合材料的空气蠕变断裂时间缩短。使用L-M参数法能够较为准确地拟合2D-C_f/SiC复合材料应力与时间-温度参数的关系。

(2) 2D-C_f/SiC复合材料的空气蠕变损伤机制主要为基体开裂及界面和纤维氧化,其中纤维氧化对2D-C_f/SiC复合材料的蠕变断裂时间具有显著的影响。

参考文献

[1] 张长瑞, 郝元恺. 陶瓷基复合材料——原理, 工艺, 性能与设计[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2001.
ZHANG Changrui, HAO Yuankai. Ceramic matrix composites—principle, process, performance and design[M]. Changsha: National Defense

University of Science and Technology Press, 2001.

[2] ROODE M V. Ceramic gas turbine development: need for a 10 year plan[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2009, 132(1): 011301.

[3] BAIOTTO P, GUEDRON S, PLOTARD P, et al. The Pre-X atmospheric re-entry experimental lifting body: program status and system synthesis[J]. Acta Astronautica, 2007, 61(1): 459–474.

[4] KELLY A, ZWEBEN C H, WARREN R. Carbon/carbon, cement, and ceramic matrix composites[M]. Amsterdam: Elsevier, 2000.

[5] BOITIER G, VICENS J, CHERMANT J L. Microstructure and creep of 2.5D C_f-SiC composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18(13): 1835–1843.

[6] BOITIER G, VICENS J, CHERMANT J L. Understanding the creep behavior of a 2.5D C_f-SiC composite: I. Morphology and microstructure of the as-received material[J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 279(1/2): 73–80.

[7] LAMOUREUX F, BERTRAND S, PAILLER R, et al. Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(7): 1073–1085.

[8] VERRILLI M J, CALOMINO A, THOMAS D J. Stress-life behavior of a C/SiC composite in a low partial pressure of oxygen environment Part I: static strength and stress rupture database[C]//26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Wiley & Sons, Inc., 2002: 435–442.

[9] 乔生儒, 杨忠学, 韩栋, 等. 3D-C/SiC复合材料拉伸蠕变损伤和蠕变机理[J]. 材料工程, 2004(4): 34–36.

QIAO Shengru, YANG Zhongxue, HAN Dong, et al. Tensile creep damage and creep mechanism of 3D-C/SiC composite[J]. Journal of Materials Engineering, 2004(4): 34–36.

[10] 赵杰. 耐热钢持久性能的统计分析及其可靠性预测[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 11–20.

ZHAO Jie. Statistical analysis and reliability prediction of endurance performance of heat-resistant steel[M]. Beijing: Science Press, 2011: 11–20.

[11] 冯炜, 赵杰, 邢丽, 等. 基于Z参数的高温材料持久强度的可靠性分析[J]. 金属热处理, 2008, 32(S1): 469–472.

FENG Wei, ZHAO Jie, XING Li, et al. Reliability analysis of rupture strength of a steel based on Z parameter[J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 32(S1): 469–472.

[12] VERRILLI M J, OPILA E J, CALOMINO A, et al. Effect of environment on the stress-rupture behavior of a carbon-fiber-reinforced silicon carbide ceramic matrix composite[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(8): 1536–1542.

[13] RAMBERG C E, CRUCIANI G, SPEAR K E, et al. Passive-oxidation kinetics of high-purity silicon carbide from 800 to 1100℃ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(11): 2897–2911.

通讯作者: 张程煜, 博士, 副教授, 研究方向为陶瓷基复合材料高温力学性能的测试与表征技术、微观损伤与力学性能的关系及与时间相关的高温力学性能特性, E-mail: cyzhang@nwpu.edu.cn.

(责编 逸飞)