

文章编号:1001-4888(2018)01-0069-08

2D C/SiC 复合材料细观损伤机制 及氧化对其影响的研究^{*}

黄鹏飞¹, 姚瑞霞¹, 王龙², 李腾辉¹, 潘晓旭¹, 苏飞¹

(1. 北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100191;

2. 北京强度环境研究所可靠性与环境工程技术重点实验室, 北京 100076)

摘要: 为了观察分析 C/SiC 陶瓷基复合材料的细观损伤机制, 利用划片切割机去除表面涂层, 采用扫描电镜和配套的原位加载装置探究其细观损伤机理, 以此结合宏观现象对其作出解释。本文以四点弯实验为基础, 利用搭建的高温加热系统在不同高温环境下氧化材料。随着氧化的发生, 得到 C/SiC 陶瓷基复合材料细观形貌以及破坏机制的变化规律。随着氧化程度的加强, 发现材料基体以及纤维出现不同程度的烧蚀, 界面层遭到破坏, 弯曲强度逐渐降低。同时纤维的拔出、裂纹的萌生以及扩展方式发生了改变, 从而导致不同破坏断口的出现。

关键词: 2D C/SiC 复合材料; 细观机制; 纤维氧化; 裂纹萌生

中图分类号: O341

文献标识码: A

DOI: 10.7520/1001-4888-16-241

0 引言

C/SiC 复合材料是继 C/C 之后近十余年来发展迅速的一种新型陶瓷基超高温热结构材料^[1]。从第一次应用于飞行莱特兄弟 Flyer1 上开始, 到如今汽车、军事和民用航空器上的使用, 复合材料已经渗入到众多领域。除此之外, 在无人驾驶飞行器、空间飞行器以及卫星上的运用更是体现了它不可替代的地位^[2]。

随着航空航天技术的飞速发展, 高超音速飞行器的研究已经成为热点^[3], 高性能推进剂的使用使得发动机燃气温度也相应提高^[4]。C/SiC 复合材料在航空、航天领域的应用越来越广, 对其性能的全面研究显得十分迫切。人们已经对陶瓷及陶瓷基复合材料高温蠕变机理、损伤等方面进行了较多的研究, 并得出一些非常有用的结论。大量的实验研究表明, 对于连续纤维陶瓷基复合材料(CFCCs), 陶瓷纤维材料的引入能够得到大幅的增韧效果。关于 CFCCs 基体开裂、极限强度及其韧性的理论已经得到了很大的发展^[5]。Neogi^[6]从微观结构的观察得知, 由于应力集中, 裂纹萌生于纤维束间孔隙附近的基体上。Dutta 等人认为^[7], 在大多数陶瓷复合材料中, 增韧机制主要来源于裂纹偏转、裂纹分支以及裂纹桥联等, 而这些机制的本质在于对裂纹尖端应力的重新分配, 由此增加裂纹在复合材料中传播所需要的能量。Beyerle^[8]等人通过理论分析与实验对比指出材料的失效取决于纵向纤维, 极限拉伸强度由连接最弱的环节决定, 同时通过计算分析, 他们给出了裂纹在基体中萌生的示意图, 认为裂纹萌生于横向纤维束间的基体中, 然后多条裂纹汇合将纵向纤维剪断, 致使复材失效。可惜的是, 这一结果缺乏实验直接观察对其进行支撑。在其他关于复合材料细观机制中, Wakamatsu^[9]等人发现由于 C 的热膨胀系数比

^{*} 收稿日期: 2016-11-09; 修回日期: 2017-02-23

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)

通讯作者: 苏飞(1968—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 实验固体力学和有限元方法及其在微系统可靠性评价方面的应用。

Email: sufei@buaa.edu.cn

SiC 小得多,因此室温下 SiC 涂层会出现拉伸应力导致裂纹,并且涂层后来会在裂纹聚集点折断。对于高温下的性质,Engesser^[10]等人在 1100℃ 时发现由于 SiC 基体氧化生成的 SiO_2 会填充基体裂纹,到了 1200℃ 以上时抗氧化物质开始消失,这个时候 SiO_2 的存在弊大于利。

本文以四点弯实验为基础,选用 2D C/SiC 陶瓷基复合材料,结合扫描电镜和配套的原位加载装置探究其细观损伤机理,研究氧化对于材料失效细观机制的影响。得到氧化前后材料裂纹萌生、扩展失效等一系列细观机制的差别,并给予宏观现象一定的解释。

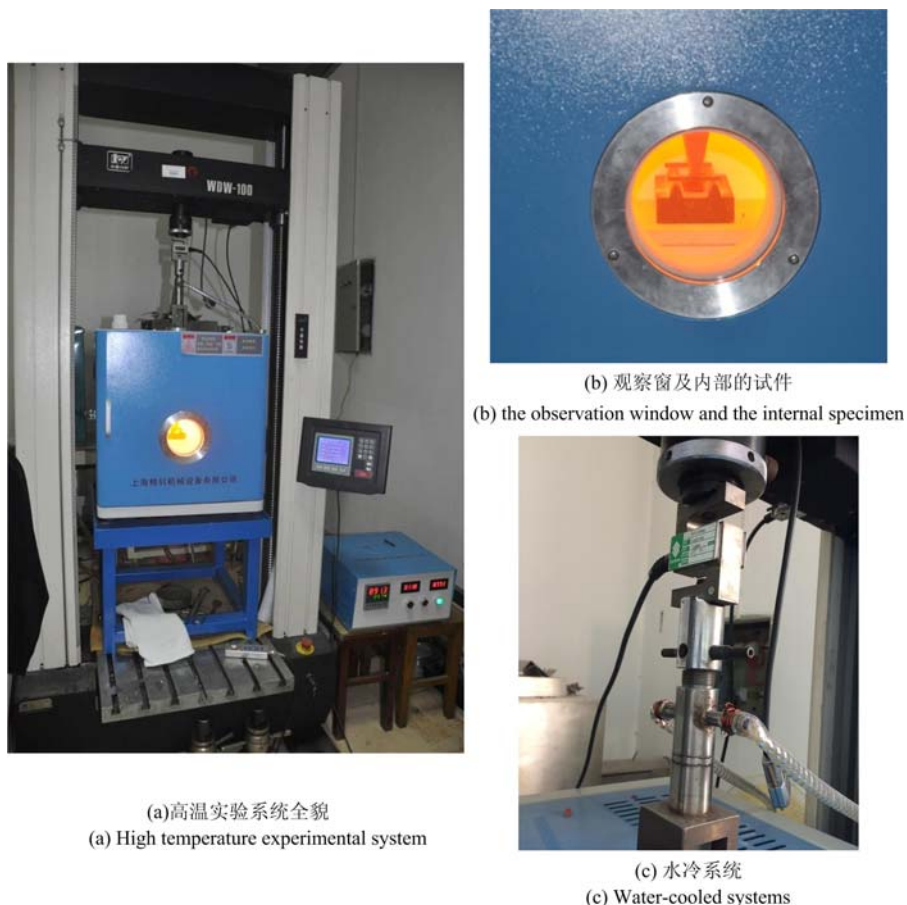


图 1 高温实验系统及其局部细节

Fig. 1 High temperature experimental system and its local details

1 实验设备和方法

1.1 实验准备

为了研究 C/SiC 复合材料的性能随着热环境的不同而变化的细观机制,需要高温环境氧化试件,然后借助扫描电镜及其配套的拉伸—加热台(最大载荷 5000N,最高温度 600℃)探究在常温及高温氧化冷却后材料的细观损伤过程。为了探究高温氧化后复合材料的断裂损伤机制,设计了一台高温加热设备,如图 1 所示。设备带有直径 100mm 的石英观察窗,受限于石英观察窗的应用,高温环境箱的最高工作温度为 1100℃,可以在 1000℃ 长期工作。

选取 18mm×3.5mm×2.5mm 试件,利用图 1 所示加热设备加热到指定温度高温氧化试件。待试件氧化冷却后放到电镜下观察其特性,同时利用配套的原位加载装置加载,观察分析其高温氧化前后的损伤机制。

1.2 实验内容

为了直接观察到裂纹在纤维束间的萌生与扩展过程,研究高温氧化对试件细观结构的影响,制作了一些特殊试件,将它们外表面的表面涂层采用划片机切除,切除过程中保持不对试件造成损伤并露出平

整的内部结构,置于不同的热氧化环境下高温氧化。待其冷却以后,在电镜下观察其细观结构变化,随后将上述特殊试件置于电镜内部的拉伸—加热台进行加载(见图 2)。在试件加载过程中原位观察其失效过程,分析氧化前后细观损伤机制的差异,同时待试件破坏失效后分析氧化前后其断口的不同,以期得到其宏观强度下降的原因。其中加载过程控制加载速率为 $0.5\text{mm}/\text{min}$ 。

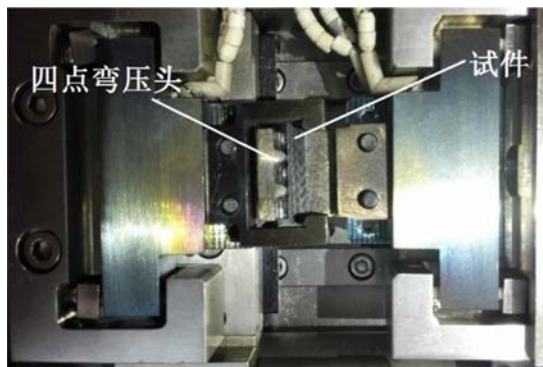


图 2 拉伸台四点弯夹具及其中的试件

Fig. 2 Four point bending fixture in stretch table and the specimen

2 实验结果

为了分析氧化前后试件细观损伤机制的差异,将切除表面涂层的试件放入图 1 所示高温加热炉中,经历不同温度及氧化时间后取出。由于 C 纤维氧化温度起始于 400°C ^[11],我们以 400°C 作为分界点,设置室温、 400°C 、 700°C 、 900°C 四个温度点,并在 700°C 与 900°C 保持不同氧化时间,研究 400°C 前后的破坏机制差异。实验发现,室温以及 400°C 保持 24h 破坏后,实验中的试件断口一般为斜面,如图 3 左所示,而高温(如 700°C 保持 2h)实验氧化后的试件断面一般较为平整,如图 3 右所示。

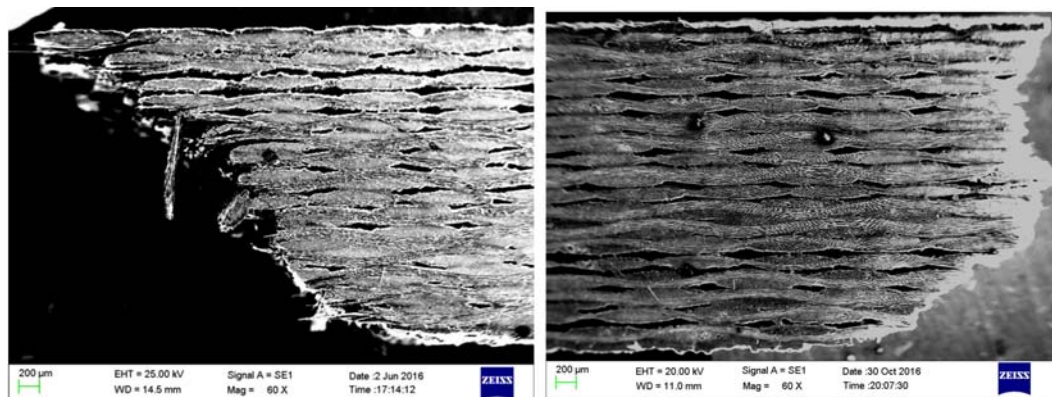


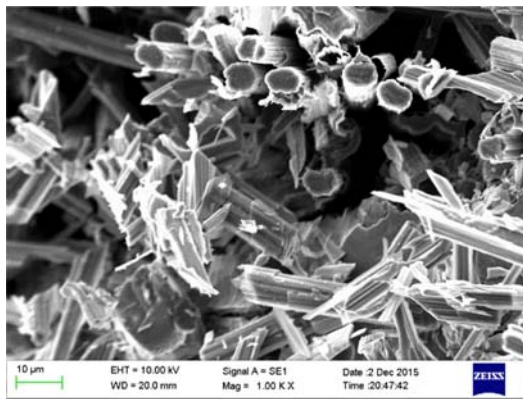
图 3 低温(400°C)(左)及高温实验(右)中试件不同的断口形貌

Fig. 3 400°C (left) and high temperature (right) in the fracture surface of different specimens

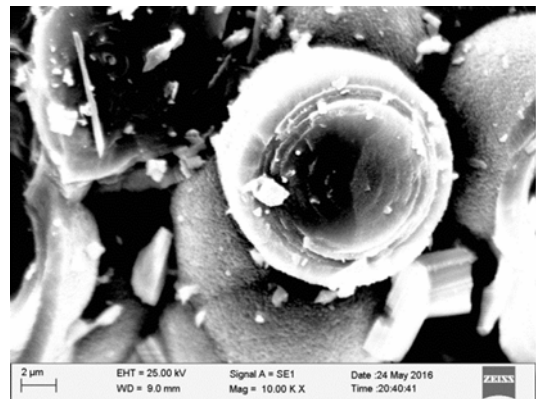
此外,为了分析其细观机理,通过对断口处拔出的 C 纤维进行观察,发现高低温实验试件也有所不同。室温和低温实验(400°C)试件 C 纤维断口平整(见图 4(a)),甚至结构完整,界面相清晰可见(见图 4(b)),呈现脆断特征。而 900°C 以上的高温试件断口处的纤维氧化后破坏时则明显被拉伸变细,呈现类似金属“塑性”断裂的特征(见图 4(c))。由于纵向纤维主要承载,纤维的氧化变细是高温下强度降低的部分原因。

再利用扫描电镜观察经历了各种热环境后的试件表面时发现, 400°C 下保持 24h, C/SiC 复材的细观结构没有发生明显烧蚀(如图 5(a));而在 700°C 以上的热环境保持 2h 后, C 纤维发生了明显的烧蚀现象(如图 5(b))。

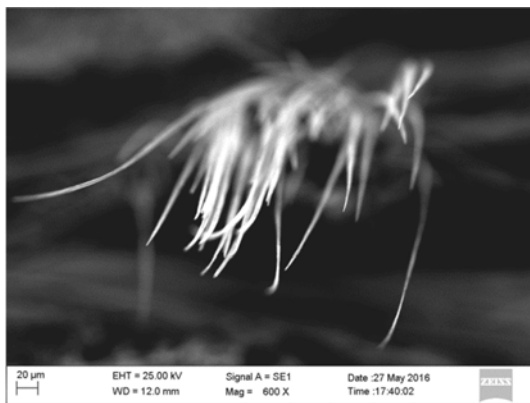
另外一个值得注意的现象是,试件经过 700°C 保持 0.5h 的高温环境后,试件内部出现许多贯穿横、纵向纤维的裂纹,如图 6 所示,而经过 900°C 试件内部反而没有裂纹出现。



(a) 400°C 试件C纤维的断口
(a) fracture of the C fiber at 400°C



(b) 室温C纤维的细观结构
(b) the microstructure of the C fibers at room temperature



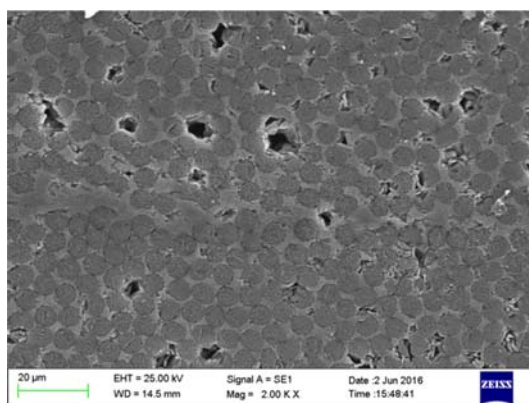
(c) 高温试件C纤维断口处明显尖锐化
(c) The fracture of C fiber in high temperature specimen is obviously sharpened

图 4 高低温试件断口处 C 纤维不同的形态
Fig. 4 Different morphology of C fibers at the fracture surface of high and low temperature specimens

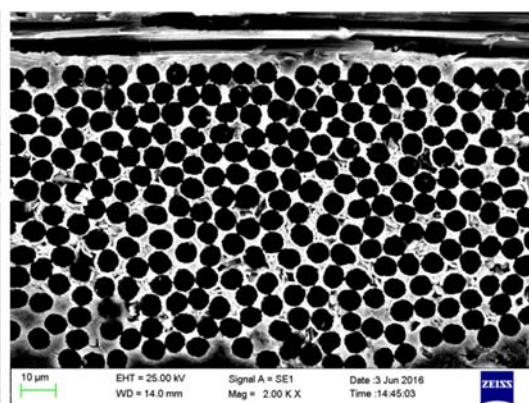
接下来,对于氧化前后试件,我们采用拉伸台以四点弯曲的方式对其进行扫描电镜下的原位加载,原位观察了其失效过程并计算了弯曲强度,获取了不同氧化温度条件下的试件强度,以及同一温度下氧化时间长短对于试件强度的影响,如表 1 所示。

由表 1 可以看出,在去除表面涂层以后,随着氧化温度的增加以及氧化时间的增长,材料强度单调递减。与带有表面涂层的高温下强度数据变化趋势进行对比^[12],可以从侧面看出表面涂层对于阻止氧化介质进入材料内部至关重要。

而试件失效过程中,对于室温以及经历 400°C 热环境的试件,材料的损伤都始于(只有基体受力的)横向纤维束间的基体开裂,如图 7(a) 所示。在 400°C 下材料细观机制并没有发生变



(a) 经历400°C热环境后的材料微结构
(a) The microstructure of the material after 400°C thermal environment



(b) 经历700°C高温热环境后材料微结构
(b) Microstructure of material after 700°C high temperature thermal environment

图 5 不同热环境下 SiC 基体内 C 纤维的烧蚀情况

Fig. 5 Ablation of C fibers in SiC matrix in different thermal environments

化,能长时间在 400°C 服役工作。图 7(a)中束间裂纹的出现都是突然性的且是多发的,反映了束间基体的脆性。随着载荷的加大,束间裂纹迅速扩展至横、纵向纤维界面层,由于纵向纤维的强度较大,裂纹不

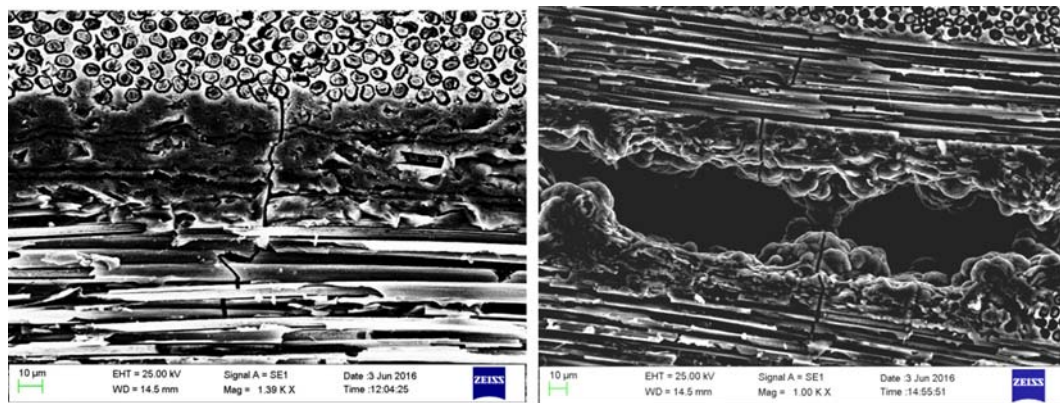


图 6 试件经过 700℃ 高温后内部出现的微裂纹

Fig. 6 The microcracks in the specimen after 700℃ high temperature

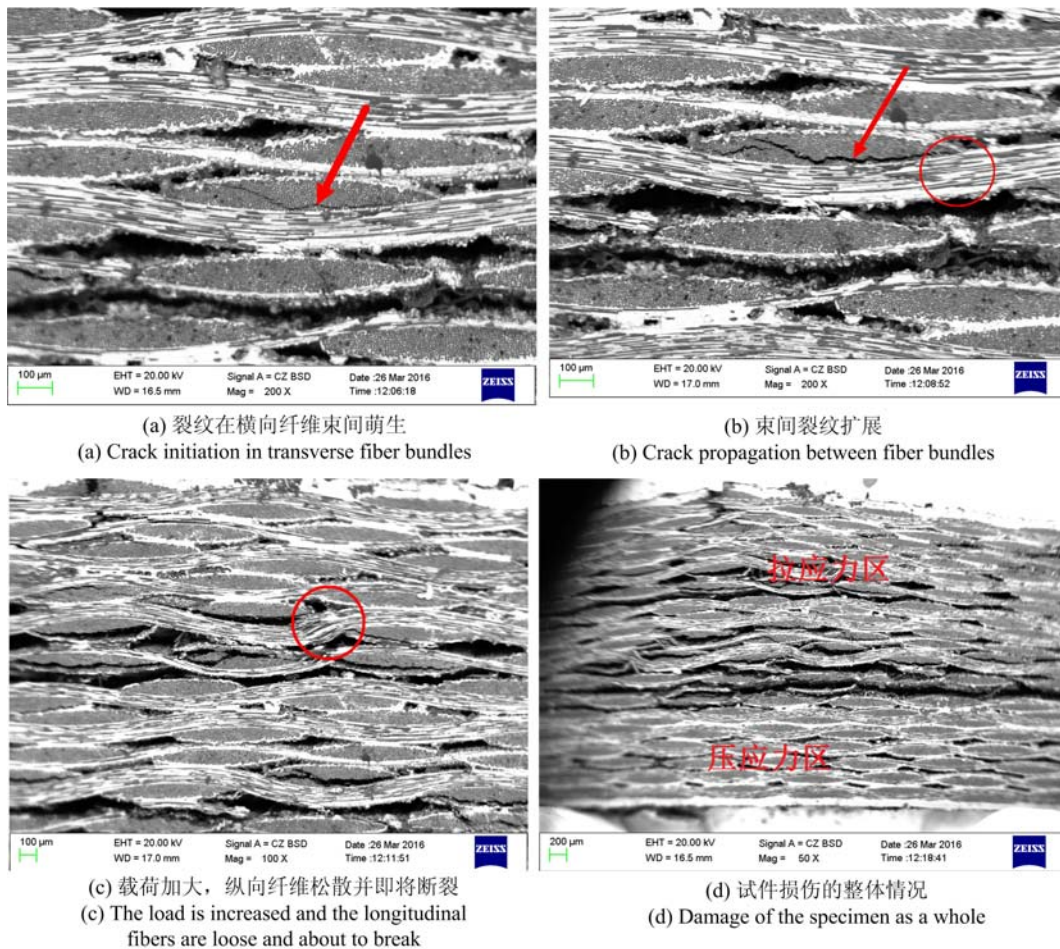


图 7 室温及低温试件的损伤演化过程

Fig. 7 Damage evolution of room temperature and low temperature specimen

能直接穿过纵向纤维,于是便沿着界面层扩展,发生偏折,如图 7(b)所示。当纵向纤维上下两侧的界面裂纹相遇或者遇到对面的层间孔洞时,纵向纤维束负载突然增加,此时纵向纤维束就可能发生脆性断裂,如图 7(c)所示。总体而言,弯曲变形过程中,拉应力区的损伤更严重,如图 7(d)所示。束间裂纹的偏折是低温试件具有一定韧断特征和斜断裂面的主要原因。

表 1 切除表面涂层的试件强度随温度和氧化时间的变化

Tab. 1 The strength of the specimen after removal of the surface coating varies with temperature and oxidation time

环境	常温(无氧化)	400℃ 24h	700℃ 2h	900℃ 0.5h	900℃ 1h	900℃ 2h
强度/MPa	320.80	319.76	231.10	89.86	69.67	46.98

经历了高温热环境的试件,其失效机制略有不同,主要表现在横向纤维束间的裂纹扩展到纤维束界面时并不发生偏折或沿着界面扩展,而是直接穿过纵向纤维甚至层间基体,这也是图 3 氧化前后出现斜断口与平直断口的原因。对应地,在试件上半区,当应力为拉应力时试件首先出现裂纹。图 8 是经历 900℃ 热环境冷却后的试件在四点弯原位加载条件下的失效过程,加载过程采用位移加载,加载速率保持为 0.5mm/min,加载曲线一直保持线性。可以看到在应力为 39.8MPa 时束间裂纹已经扩展至纤维束界面并直接穿透了纵向纤维,而图 8(b)~(d)展示了纵向纤维束两边的裂纹合力将其折断的过程。如图 8 所示,裂纹不经偏折直接剪断纵向纤维的现象可以解释平面断口的失效形式。

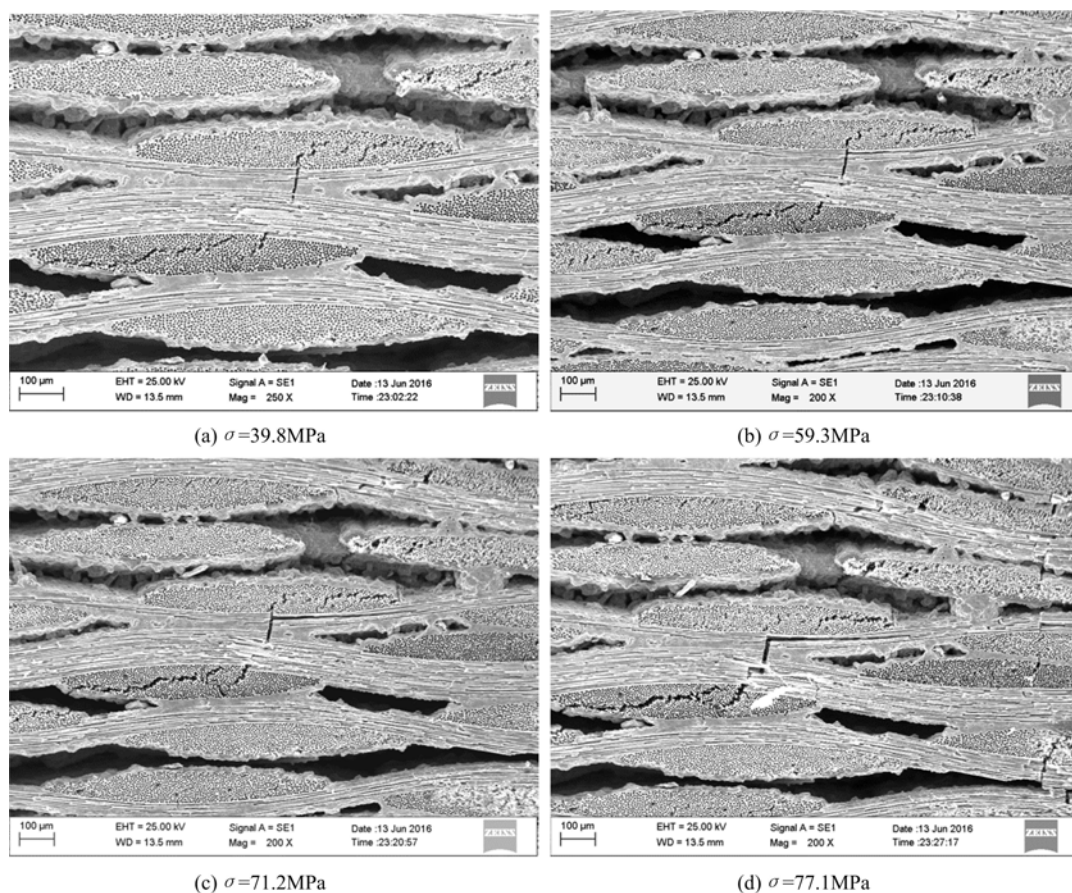
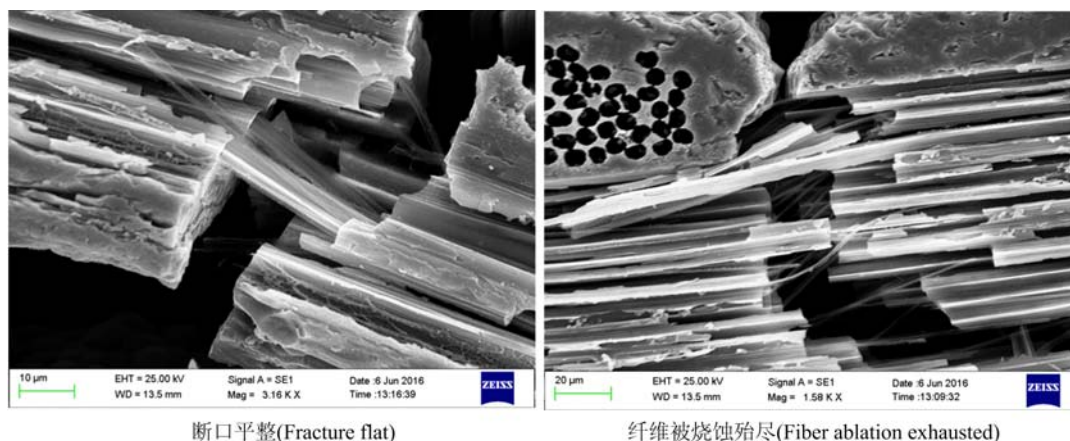


图 8 经历 900℃ 热环境后试件的裂纹扩展过程

Fig. 8 The crack propagation process of the specimen after 900℃

这种纵向纤维束被裂纹轻易穿过的现象显然可归因于起主承载作用的纤维强度下降,同时界面层遭受氧化失去偏折裂纹的能力。而纤维强度下降的原因在于高温烧蚀及氧化对纤维性能的弱化。图 9 显示的是在经历 900℃ 半小时高温氧化作用后的试件在电镜内被原位折断的断口,可以看出不但暴露在外面的横向纤维被完全烧蚀,被基体包裹的纵向纤维也完全被烧,只剩下空的基体壳。

此外,在裂纹的萌生时,氧化后的试件也呈现了不同情况。氧化之前裂纹的萌生只出现在横向纤维束间,然而氧化后,裂纹的萌生如图 10 所示,不再只发生于横向纤维束间,纵向纤维上也会有裂纹的出现。这一现象的出现我们暂时归因于氧化造成的纤维强度下降,具体原因需要进一步地探索。



断口平整(Fracture flat)

纤维被烧蚀殆尽(Fiber ablation exhausted)

图 9 900℃经历半小时高温氧化对 C 纤维的烧蚀作用

Fig. 9 The ablation of C fiber after oxidation at 900 °C for half an hour

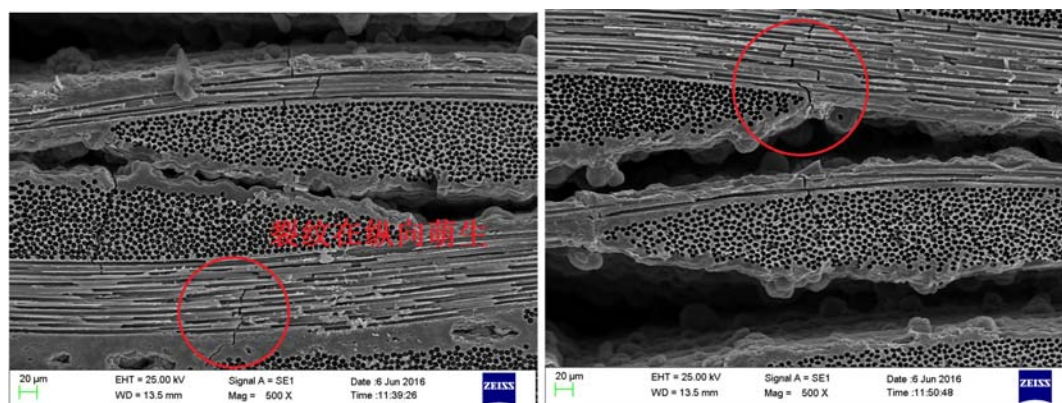


图 10 裂纹萌生方式

Fig. 10 Crack initiation mode

3 小结

对以上实验结果分析与讨论,可以得到以下结论:

(1) 材料在 400℃ 经历 24h 后不发生氧化,纤维没有出现烧蚀现象,细观损伤机制与室温无异,材料在 400℃ 能长时间工作。

(2) 试件的表面涂层对试件氧化起到至关重要的阻止作用。纵向纤维是复合材料主要承载部件,纤维在高温氧化后变细,导致了材料强度严重降低。

(3) 高温氧化后界面层失去偏折裂纹的能力。无氧化时来自不同纤维束的裂纹沿着界面层扩展,最后汇合剪断纵向纤维致使材料失效。氧化后裂纹不再沿界面层偏折而是直接汇合剪断纵向纤维。材料失去韧性,载荷到达极限强度时突然断裂,出现灾难性破坏,从而导致材料断口变得平整。

(4) 裂纹的萌生方式随着氧化时间的增加出现不同形式。无氧化时只在横向纤维基体处萌生,氧化后纵向纤维强度明显降低,也成为萌生的位置。

参考文献:

- [1] 童小燕, 张凯, 姚磊江, 等. 2D C/SiC 复合材料蠕变寿命分布规律研究[J]. 机械强度, 2013, 6:20 (TONG Xiaoyan, ZHANG Kai, YAO Leijiang, et al. Investigation for life distribution of 2D C/SiC composites[J]. Journal of Mechanical Strength, 2013, 6:20 (in Chinese))
- [2] Soutis C. Fibre reinforced composites in aircraft construction[J]. Progress in Aerospace Sciences, 2005, 41(2): 143—151.

- [3] 杨亚政, 李松年, 杨嘉陵. 高超音速飞行器及其关键技术简论[J]. 力学进展, 2007(4):537—550 (YANG Yazheng, LI Songnian, YANG Jiangling. A review on hypersonic vehicles and key technologies[J]. Advances in Mechanics, 2007(4):537—550 (in Chinese))
- [4] 李兆民, 魏英华, 耿青涛, 等. 固体火箭发动机燃气温度测量研究[J]. 推进技术, 1991(3):76—82 (LI Zhaoming, WEI Yinghua, GENG Qingtao, et al. An investigation on GAS temperature measurement in solid-propellant rocket engine[J]. Journal of Propulsion Technology, 1991(3):76—82 (in Chinese))
- [5] Xu H H K, Ostertag C P, Braun L M, et al. Short-crack mechanical properties and failure mechanisms of Si₃N₄-matrix/SiC-fiber composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(7):1889—1896.
- [6] Neogi J, Sankar J, Kelkar A. Effect of sample test volume and geometry of the tensile mechanical behavior of SiC/SiC continuous fiber ceramics composites[C]//37th Structure, Structural Dynamics and Materials Conference, 1996.
- [7] Dutta S. Fracture toughness and reliability in high-temperature structural ceramics and composites: prospects and challenges for the 21st century[J]. Bulletin of Materials Science, 2001, 24(2):117—120.
- [8] Beyerle D S, Spearing S M, Evans A G. Damage mechanisms and the mechanical properties of a laminated 0/90 ceramic/matrix composite[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(12):3321—3330.
- [9] Wakamatsu Y, Saito T, Shoji T, et al. Oxidation damage process of C/C composites with functionally graded C/SiC coating[C]//AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, 9 th, Norfolk, VA. 1999.
- [10] Engesser J M. Monotonic, creep-rupture, and fatigue behavior of carbon fiber reinforced silicon carbide (C/SiC) at an elevated temperature[R]. Air Force Institute of Technology, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio School of Engineering and Management, 2004.
- [11] Srivastava V K. Effect of aggressive environments on mechanical performance of fibre ceramic composites[D]. Banaras Hindu University Varanasi (India), 2007.
- [12] 张立同. 纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料[M]. 化学工业出版社, 2009 (ZHANG Litong. Fiber-reinforced silicon ceramic composite[M]. Chemical Industry Press, 2009 (in Chinese))

On the mesoscopic damage mechanism of 2D C/SiC composite and effect of oxidation on damage mechanism

HUANG Peng-fei¹, YAO Rui-xia¹, WANG Long², LI Teng-hui¹, PAN Xiao-xu¹, SU Fei¹

(1. School of Aeronautic Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;

2. Beijing Institute of Structure and Environment Engineering, Beijing 100076, China)

Abstract: In order to observe and analyze the mesoscopic damage mechanism of C/SiC ceramic matrix composite, the surface coating was removed first by using dicing cutter, and mesoscopic damage mechanism was studied by scanning electron microscope (SEM) and in-situ loading device. Based on above results and in combination with macroscopic phenomenon, mesoscopic damage mechanism is explained. Based on four-point bending experiment, a self-established high temperature heating system was used to oxidize the material under different high temperature conditions. With the occurrence of oxidation, the mesoscopic morphology and variation of damage mechanism of C/SiC ceramic matrix composite were obtained. With the increase of oxidation degree, it is found that the matrix and fiber of material are ablated at different degrees, the interface layer is destroyed, and the flexural strength is decreased gradually. At the same time, the pull-out of fiber, the mode of crack's initiation and propagation is changed, resulting in the appearance of different fracture surfaces.

Keywords: 2D C/SiC composites; mesoscopic mechanism; fiber oxidation; crack initiation