

文章编号: 1000-324X(2008)04-0729-05

2D C/SiC 复合材料在 1300°C 水氧环境下的疲劳行为研究

刘持栋¹, 成来飞¹, 梅 辉¹, 栾新刚¹, 周 俊²

(西北工业大学 1. 材料学院 超高温结构复合结构材料重点实验室; 2. 国防科技研究院, 西安 710072)

摘 要: 采用应力比为 0.1, 频率为 3Hz 的正弦波分别在室温和 1300°C 水氧环境对 2D C/SiC 复合材料进行了拉-拉疲劳试验. 结果表明, 若取循环基数为 10^5 , 室温和高温水氧环境下的疲劳极限分别为 244.8MPa 和 93.3MPa, 高温下的水氧腐蚀是材料失效的主要原因. 根据疲劳断口特征分析得出以下结论: 在高温水氧环境下, 足够大的外载荷将会显著削弱 SiO₂ 层的封填裂纹效果, 导致氧化性气氛通过外力拉开的微裂纹扩散进入材料内部. 外载荷越大, 气体在材料内部的扩散越快, 复合材料的疲劳寿命越短.

关 键 词: 2D C/SiC 复合材料; 疲劳; 高温; 氧化

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Fatigue Behavior of 2D C/SiC Composites in Water-vapor Containing Environment at 1300°C

LIU Chi-Dong¹, CHENG Lai-Fei¹, MEI Hui¹, LUAN Xin-Gang¹, ZHOU Jun²

(1. National Key Lab of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Defense Science and Technology Academy, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Tension-tension fatigue experiments were conducted at room temperature and in water vapor containing environment at 1300°C, using a stress ratio of 0.1 at sinusoidal frequency of 3Hz. The results show that the fatigue limit (based on 10^5 cycles) in the above two environments are 244.8MPa and 90.8MPa, respectively. Oxidation is the dominant damage mechanism. Based on the microstructure observation of the fracture surfaces, it is concluded that in water-vapor containing environment at 1300°C, sufficiently high stress remarkably weakens the sealing effect of SiO₂, which enables the oxidizing species to diffuse through the coating cracks caused by the applied stress. The higher the applied stress, the higher the gaseous diffusivity, the shorter the composite fatigue life.

Key words: 2D C/SiC composites; fatigue; high temperature; oxidation

1 引言

陶瓷基复合材料(CMC)以其密度低、高比模、高比强及优良的高温性能引起了国内外材料工作者的极大兴趣. 在航空航天领域中, CMC 可广泛应用于热交换机、发动机喷嘴、火箭发动机推力室等高温结构部件^[1]. 这些高温结构部件在服役时大多受到高温循环载荷的作用^[2]. 对于航空发动机的热结构部件来说, 材料将经受超过 1300°C 的

高温氧化性气体的冲刷; 发动机内表面的温度更是高达 1450°C 以上. 在提出了同时满足发动机热结构部件的耐高温性能及整体减重的要求下, 碳纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料(C/SiC)以其整体性能强, 增强增韧效果好而成为新一代航空发动机热端部件材料的主要候选材料之一. 但是, C/SiC 复合材料中的碳纤维在高温氧化性气氛下易于氧化, 其总体性能随着氧化失重的增加而急剧降低, 从而限

收稿日期: 2007-08-21, 收到修改稿日期: 2007-10-14

基金项目: 国家 973 计划项目 (2006CB600908)

作者简介: 刘持栋 (1982-), 男, 博士研究生. E-mail: lcd_tscm@hotmail.com

制了 C/SiC 在高温下的应用^[3-7]. 为了准确评估这种材料在高温结构部件的潜在应用前景, 需要综合分析机械载荷及环境腐蚀对材料性能的影响. 材料的实际服役环境涉及高温、机械 / 热应力、气流冲刷、腐蚀性气体等. 最接近实际的测试是将复合材料整体构件置于其服役环境中进行实验, 而用这种测试来评价正在研制中的材料往往相当昂贵. 更为简便、廉价、有实际操作性的实验是将材料置于可控模拟环境中, 同时施加可控应力的实验, 即应力氧化实验 (stressed-oxidation). 在这种实验中, 人们可以实时得到温度、气氛和应力等数据, 并以此来评估材料在这些复杂条件下的性能.

Verrili 等^[8]进行了 2D C/SiC 复合材料在 550 和 650°C 下的恒应力氧化实验, 他们认为氧化是导致材料失效的主要因素. Halbig 等^[9]研究了 2D C/SiC 复合材料在 1454°C 下的恒应力氧化, 发现氧化性环境对 C/SiC 材料的腐蚀大大降低了材料的寿命. 迄今为止, 国内外对 2D C/SiC 复合材料在高温水氧气氛下的疲劳行为鲜有报道. 本工作就 2D C/SiC 在室温和 1300°C 水氧环境下的拉-拉疲劳性能进行了实验研究, 得出了载荷-寿命曲线, 并结合断口形貌对材料在高温水氧环境下的失效机制进行了讨论.

2 实验

2.1 2D C/SiC 复合材料的制备

采用平纹编织法将 T-300 碳纤维编织成碳布, 并将碳布叠层得到二维碳纤维预制体. 经化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 工艺沉积适当厚度的热解碳界面后再沉积碳化硅基体, 最终得到纤维体积分数约为 40% 的 2D C/SiC 复合材料板材. 复合材料的密度、开气孔率及静拉伸数据如表 1 所示.

2D C/SiC 复合材料的截面微结构见图 1 所示. 制备完成后, 复合材料内部含有微裂纹以及纤维间、纤维束间的孔隙, 这类缺陷在其他文献中已有报道.

表 1 2D C/SiC 复合材料的室温原始性能数据

Table 1 Room-temperature virgin properties of as-received 2D C/SiC composite

Density /g·cm ⁻³	Open porosity /%	Strength /MPa	Modulus /GPa	Fracture strain /%
2.2	10.7	275.0	91.2	0.7

2.2 设备及测试分析

高温可控环境实验炉和试样安装见图 2 所示. 首先将实验炉内充满氩气并缓慢加热至 1300°C, 保温 10min 后, 将炉内气氛调节为 81.2% 氩气, 12.8% 水蒸汽, 6.0% 氧气. 当试样断裂时炉内气氛立即切换为纯氩气, 以保护原始断口形貌.

疲劳实验在 Instron 8801 型液压伺服机 (英国 Instron Ltd.) 上进行. 采用 3Hz 正弦波加载方式, 疲劳应力比 ($\sigma_{\min}/\sigma_{\max}$) $R=0.1$. 未在疲劳实验中失

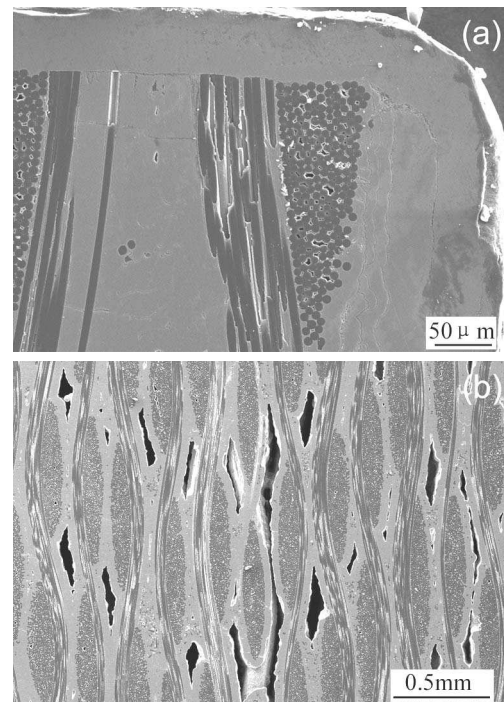


图 1 2D C/SiC 的截面微结构照片

Fig. 1 Cross-sectional micrographs of the as-received 2D C/SiC composite

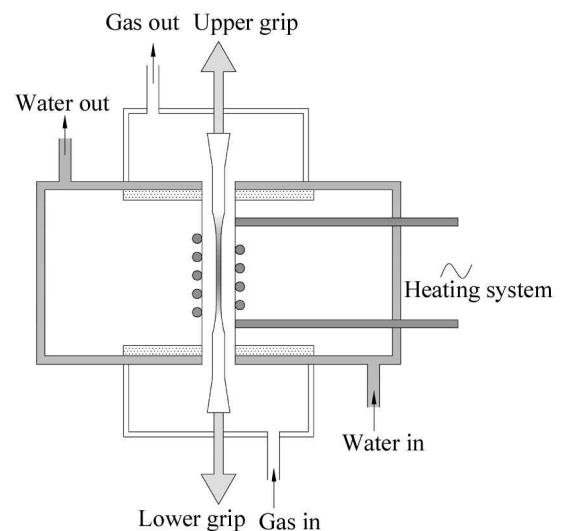


图 2 高温可控实验炉和试样安装示意图

Fig. 2 Schematic of test equipment and specimen setup

效的试样均在室温下测试残余拉伸强度. 用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察样品的微结构.

3 结果和讨论

3.1 C/SiC 的疲劳寿命

2D C/SiC 复合材料在室温和高温水氧环境下的疲劳寿命数据如图 3 所示. 由室温疲劳数据可得, 2D C/SiC 的疲劳极限为 244.8 MPa. 根据 1300°C 水氧环境下的疲劳数据, 试样的疲劳极限仅为 93.3 MPa, 试样的疲劳寿命随外载荷的增加而显著降低. 对比室温和高温试验结果, 可以推断高温下水氧环境对复合材料的腐蚀是导致材料失效的主要原因.

3.2 微结构观察

为了进一步理解试样在高温水氧环境下的断裂机制, 对失效试样的断口微观形貌进行了观察. 高温水氧环境下疲劳失效试样的典型断口形貌如图 4 所示. 图 4(a) 显示了 SiC 涂层附近的氧化形貌, 可见接近涂层附近的碳纤维几乎被完全氧化, 失去承载能力. 图 4(b) 是断口中心部位的形貌, 仅能观察到轻微的氧化迹象.

对断口纤维束的微结构观察如图 5 所示, 纤维束外缘纤维呈现针状形貌, 纤维束内部纤维与原始形貌没有明显差异, 整束纤维束呈现出非均匀氧化形貌. 由于受到严重的近表面氧化, 针状纤维在试样的近表面区域很难被观察到. 而在氧化较为轻微的试样中心区域也能观察到上述非均匀氧化形貌, 这表明氧化性气氛不仅通过涂层扩散至试样近表面区, 而且扩散延伸至整个横截面, 从而对内部碳纤维造成氧化损伤.

为了进一步考察氧化性气氛的扩散路径, 对抛光后的试样表面进行了微结构观察 (见图 6). 试样施加循环载荷之后, 试样表面出现了垂直于加载方

向的微裂纹 (图 6(a)). Shuler 等^[10]研究了 C/SiC 材料的室温疲劳行为, 他们认为这种微裂纹的数量在前 100 次循环内迅速增大, 并在之后的疲劳加载过程中趋于稳定. 从图 6(b) 可见, 试样表面的制备孔隙被 SiO₂ 晶体封填. 穿越涂层厚度的微裂纹如图 6(c) 所示, 一旦氧化性气氛通过裂纹扩散进入纤维束内部, 碳纤维将受到氧化损伤.

材料中心区域的氧化损伤可归因于氧化性气氛在复合材料内部缺陷的扩散. 材料中心区域的纤维束氧化形貌如图 7 所示. 纤维束间 (图 7(a)) 及纤维束外缘 SiC 基体 (图 7(b)) 的裂纹为氧化性气氛提供了扩散通道.

3.3 损伤机制分析

C/SiC 复合材料内碳纤维的氧化是主要的损伤机制. 在高温水氧环境下, SiC 涂层首先与氧化性气体发生反应:

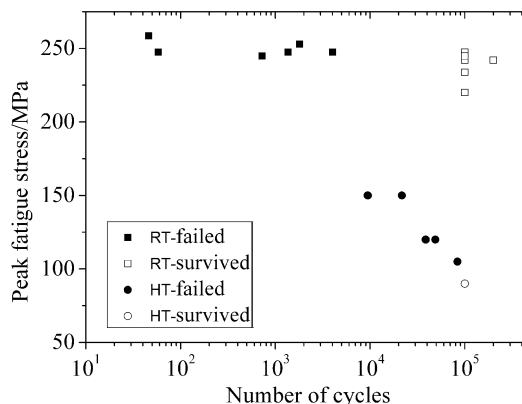
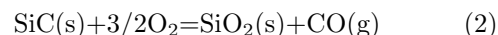
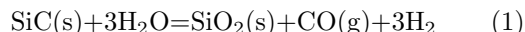


图 3 2D C/SiC 在室温和高温下的疲劳应力 - 寿命图
Fig. 3 Relationship of normalized stress vs life of 2D C/SiC fatigued at room temperature and high temperature

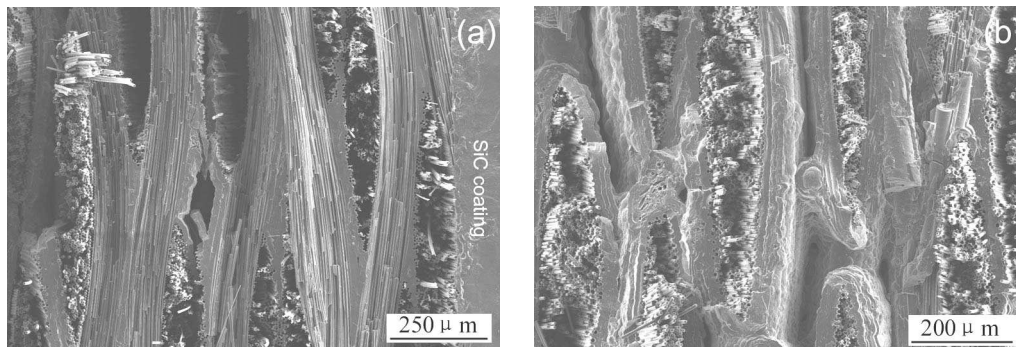


图 4 典型的高温水氧环境疲劳失效断口形貌

Fig. 4 Typical oxidation morphologies of fracture section

(a) Superficial region; (b) Centre region

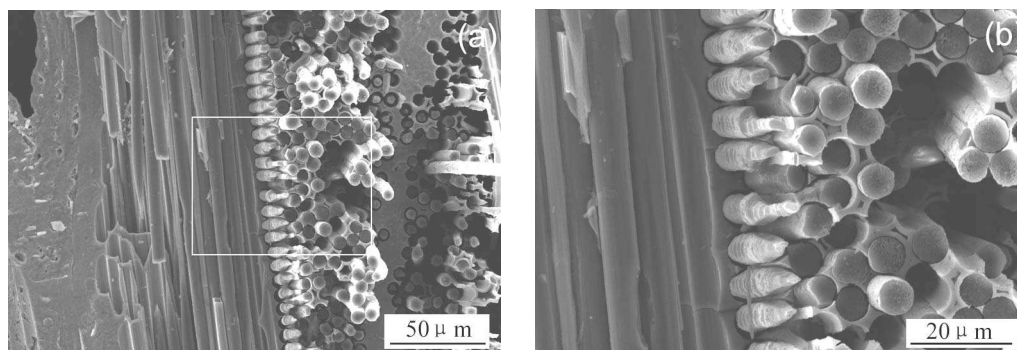


图 5 (a) 纤维束的非均匀氧化形貌, (b) 放大观察图像

Fig. 5 (a) Non-uniform oxidation within a fiber bundle and (b) a magnified view

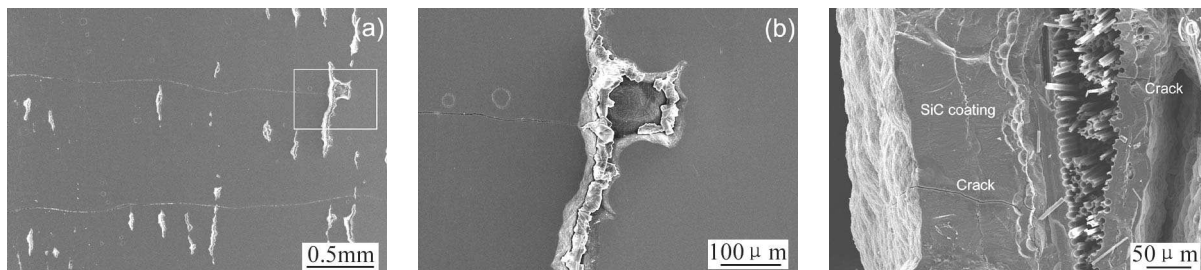


图 6 (a) 疲劳后试样的表面形貌, (b) 放大观察图像, (c) 穿越涂层厚度的裂纹及近表面纤维束氧化形貌

Fig. 6 (a) Morphology of polished SiC coating after fatigue and (b) a magnified view. (c) Through thickness cracks of the SiC coating and fiber bundle oxidation morphology

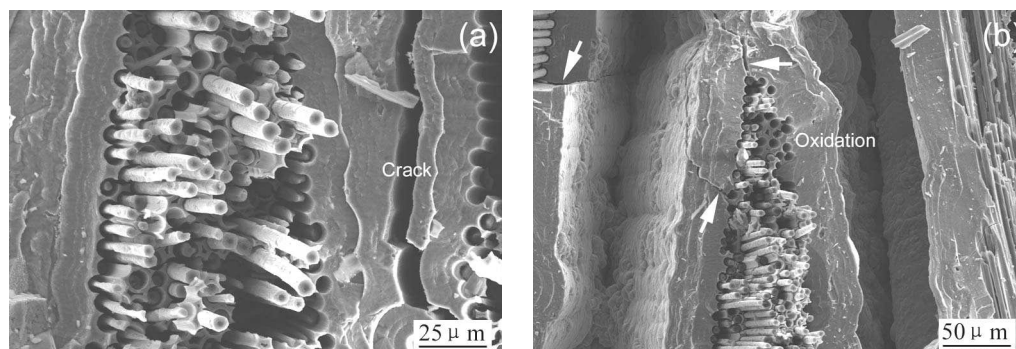


图 7 (a) 纤维束间的裂纹及 (b) 纤维束外缘 SiC 基体上的裂纹形貌

Fig. 7 Micrographs showing (a) crack between neighboring bundles and (b) crack of the SiC around a single fiber bundle

虽然粘性的 SiO_2 可以封填材料表面裂纹, 但是水蒸汽容易和 SiO_2 反应生成 SiOH 型产物, 破坏 SiO_2 的网格结构^[11], 从而导致 SiC 的快速氧化. 此外, 当材料受到外加载荷时, 裂纹宽度变大, 氧化将会进一步加速. 图 6(c) 中的裂纹能够说明在足够大的拉-拉疲劳载荷作用下, SiO_2 并不能提供有效的封填作用.

C/SiC 材料内部区域的纤维束非均匀氧化是由氧化性气氛在材料内部缺陷处扩散引起的. 一般来说, 有两类缺陷提供了气体的扩散通道: 纤维束间的孔穴以及 SiC 基体裂纹. 前者使气体扩散进入材料内部, 后者使气体进入纤维束并对纤维造成氧化损伤. C/SiC 的氧化过程主要受扩散速率控制. 氧化性气体的扩散速度可以用 Knudsen 扩

散公式来表示:

$$D_k = \frac{4}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{r}{2}} \quad (3)$$

其中 r 是缺陷的等效半径, M 是氧化性气体的平均分子量. 一旦外加应力超过了材料的基体开裂应力, 已经存在的微裂纹将会扩展, 新的裂纹也将同时产生, 等效半径 r 将随着裂纹的扩展和裂纹数量的增加而增大.

纤维束间孔穴的变化是影响等效半径 r 的因素之一. 纤维束之间的孔穴是由于复合材料在制备过程中由于不能完全致密化而在复合材料内部留下的孔隙, 其形貌及分布可见图 1(b). 在宏观尺度上, 由于非均匀承载现象的存在, 各纤维束的非均匀伸长导致束间的相对滑动, 从而使得原有

孔穴增大^[10]。

C/SiC 材料内部的微裂纹宽度和密度是影响 r 的另一因素。Ogin 等人^[12] 根据 Paris 公式提出了微裂纹密度 D 与疲劳载荷的关系:

$$\frac{dD}{dN} \propto \left(\frac{\sigma_{\max}^2}{D} \right)^n \quad (4)$$

其中, σ_{\max} 是最大疲劳应力, N 是循环数, n 是与材料有关的常数。从此公式可知, 最大疲劳应力越大, 裂纹密度增加速率越快。因此, 受到最大疲劳应力为 150MPa 的试样比其他试样具有较大的纤维束间孔穴和裂纹密度 (裂纹宽度也较大), 氧化性气氛在试样横截面方向的扩散速率较快, 因此这些试样的疲劳寿命最低。

值得注意的是, 在最大应力为 90MPa 应力下疲劳的试样, 随着实验的继续进行最终将会断裂。虽然较小的外载荷不能有效削弱 SiO₂ 的封填作用, 但是氧化性气体会透过 SiO₂ 层扩散至材料内部。这个过程显然比直接通过裂纹扩散缓慢。因此在较小的疲劳载荷下, 材料的疲劳寿命要长得多。

虽然以上内容详细讨论了循环载荷以及氧化性气体的扩散对 C/SiC 复合材料疲劳寿命的影响, 但是在材料的实际应用中还有其它问题没有涉及, 比如气体流速对 SiO₂ 层挥发的影响等。更接近实际服役环境的模拟环境试验是高温高速燃气流风洞实验。风洞实验与本实验方法有一定的等效映射关系, 两系统的具体等效性在梅辉等人的文献中有详细论述^[13]。

4 结论

实验研究了 2D C/SiC 复合材料在室温和高温水氧环境下的拉-拉疲劳性能。研究发现, C/SiC 材料在高温水氧环境下的疲劳极限 (93.3MPa) 明显

低于其室温疲劳极限 (244.8MPa)。在高温水氧环境下, 足够大的外载荷将会显著削弱 SiO₂ 层的封填裂纹效果, 导致氧化性气氛通过外力拉开的微裂纹扩散进入材料内部。在疲劳载荷作用下, 由于各纤维束间的非均匀承载, 导致纤维束间孔隙变大, 材料裂纹密度增加, 这都将有利于氧化性气体在材料内部的扩散。外载荷越大, 纤维束间孔隙、裂纹密度和裂纹宽度都将增大, 气体在材料内部的扩散越快, 复合材料的疲劳寿命越短。

参考文献

- [1] Fiter E, Gadow R. *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1986, **65** (2): 326-335.
- [2] Zawada L, Butkus L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (11): 2851-2858.
- [3] 殷小玮. 3D C/SiC 复合材料的环境氧化行为. 西北工业大学博士学位论文, 2001.
- [4] Yin X, Cheng L, Zhang L, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, **348** (1-2): 47-53.
- [5] Cheng L, Xu Y, Zhang L, et al. *Carbon*, 2000, **38** (15): 2103-2108.
- [6] Vix-Guterl C, Grotzinger C, Dentzer J, et al. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2001, **21** (3): 315-323.
- [7] Cheng L, Xu Y, Zhang L, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85** (4): 989-991.
- [8] Verilli M, Opila E, Calomino A, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87** (8): 1536-1542.
- [9] Halbig M. *ASTM Special Technical Publication*, 2001, **1392**: 290-305.
- [10] Shuler S, Holmes J, Wu X. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (9): 2327-2336.
- [11] Irene E, Ghez R. *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124** (11): 1757-1761.
- [12] Ogin S, Smith P, Beaumont P. *Compos. Sci. Technol.*, 1985, **24** (1): 23-31.
- [13] Mei H, Cheng L, Luan X, et al. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2006, **3** (3): 252-257.