

文章编号: 1000-324X(2006)05-1191-06

## C/SiC 复合材料应力氧化失效机理

刘小瀛, 张 钧, 张立同, 徐永东, 栾新刚

(西北工业大学超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

**摘 要:** 研究了干氧和湿氧两种气氛、疲劳和蠕变两种应力下 C/SiC 复合材料在 1300°C 的应力氧化行为. 试验结果和断口形貌 SEM 分析表明: C/SiC 复合材料在疲劳应力下比在蠕变应力下具有更强的抗氧化能力和更长的持续时间; 干氧环境中的蠕变试样以 C 纤维氧化失效为主; 水蒸气的存在加剧了 SiC 基体的氧化, 并且使受蠕变应力的 C/SiC 复合材料以 SiC 基体氧化失效为主.

**关 键 词:** C/SiC 复合材料; 疲劳; 蠕变; 氧化

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A

### 1 引言

C/SiC 陶瓷基复合材料具有耐高温、耐磨损、低密度以及不发生灾难性断裂等优点, 因此在航空、航天、兵器和能源等领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>. 发动机环境涉及到各种动静载荷以及由于燃料燃烧所产生的多种高温气体, 当 C/SiC 复合材料作为发动机热结构部件使用时, 必须对该材料在这种环境中的性能有所掌握, 才能保证其安全使用.

处于发动机工作环境中材料的失效行为, 不仅与其受到的应力大小、应力作用形式有关, 还与其工作温度以及燃气类型、气体分压以及气体流速等因素密切相关. 然而目前对 C/SiC 复合材料高温力学性能的研究, 大部分还只是集中在真空或 Ar 气保护环境<sup>[2~10]</sup>. 对 C/SiC 复合材料 (包括碳纤维和碳化硅本身) 高温氧化行为的研究, 也大都没有考虑应力这一影响因素<sup>[11~22]</sup>. 虽然有少量研究工作将应力和氧化结合起来<sup>[23~25]</sup>, 但并没有考虑到水蒸气也是发动机环境中的主要氧化性气氛之一<sup>[26]</sup>, 这 and 实际发动机中的气氛有很大差异.

本文模拟航空发动机环境, 研究了 C/SiC 复合材料在干氧和湿氧两种气氛、疲劳和蠕变两种应力下的应力氧化行为, 并结合扫描电镜分析, 探索了 C/SiC 在此类环境中的失效机理.

### 2 实验

#### 2.1 试样制备

采用三维编织方法将 T-300 碳纤维制成三维纤维预制体, 预制体中纤维体积分数为 40%. 通过等温化学气相浸渗 (ICVI) 方法制备复合材料. 以 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 为反应气, 850°C 分解在纤维

收稿日期: 2005-08-28, 收到修改稿日期: 2006-01-03

基金项目: 国防 973 重大科研资助项目

作者简介: 刘小瀛 (1959-), 男, 高级工程师. 通讯联系人: 张 钧. E-mail: zhangjun-xa@yahoo.com.cn

预制体上制备一层热解碳 (PyC) 界面相; 以  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  为反应气,  $\text{H}_2$  为载气,  $\text{Ar}$  气为稀释气,  $1100^\circ\text{C}$  反应生成 SiC 基体. 最终复合材料的气孔率为 10%.

## 2.2 性能测试

C/SiC 复合材料制备完成后将其切割成所需要的形状进行力学和热物理化学性能的测试. 性能测试在本实验室自行研制的试验机上进行, 该试验机具备同时进行加热、加多种形式的应力以及加氧化腐蚀性气体的功能. 本文试验分别采用干氧和湿氧两种氧化气氛、拉伸疲劳和拉伸蠕变两种应力形式, 在  $1300^\circ\text{C}$  下考核 C/SiC 复合材料的持续时间. 其中拉伸疲劳试验以正弦波形式加载, 频率为 1Hz, 蠕变试验在恒定拉应力下进行, 具体试验条件如表 1 所示. 每种环境下取三根试样进行测试, 试样断裂后自动切断氧化性气体并通入氩气. 如果试样持续 15h 还未发生断裂, 则停止通入氧化性气体, 同时通入氩气并逐渐增加载荷将试样拉断.

表 1 试验条件  
Table 1 Conditions of the experiments

| Sample | Oxygen partial pressure/Pa | Vapor partial pressure/Pa | Stress/MPa            |
|--------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|
| A      | 8000                       | —                         | Fatigue: $120 \pm 40$ |
| B      | 8000                       | 15000                     | Fatigue: $120 \pm 40$ |
| C      | 8000                       | —                         | Creep: 160            |
| D      | 8000                       | 15000                     | Creep: 160            |

试样断裂后将其从试验机上取下, 在日本日立公司的 S-4700 型扫描电镜下分析断口形貌以确定失效机理.

## 3 结果和讨论

### 3.1 应力形式对 C/SiC 复合材料应力氧化的影响

图 1 为 C/SiC 复合材料在各种测试条件下的持续时间, 其中 A 组和 B 组中向上的箭头表示试样的持续时间超过 15h. 从图中可以看出, C/SiC 复合材料在疲劳应力下的抗氧化能力比在蠕变应力下的强.

这种差异是和试样的受力方式及材料内部结构密切相关. 本试验所用 T-300 碳纤维轴向热膨胀系数为  $(-0.70 \sim -0.93) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ <sup>[27]</sup>, SiC 基体的热膨胀系数为  $(4 \sim 5) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ <sup>[28]</sup>, 当材料在  $1100^\circ\text{C}$  完成制备并冷却到室温的过程中, 由于热膨胀系数的差异, 纤维在轴向上受到压应力, SiC 基体受拉应力, 这样便会在 SiC 基体中形成大量垂直于纤维轴向的微裂纹 (如图 2 所示). 而当试样处于  $1300^\circ\text{C}$  的测试温度中时, 纤维在轴向受到的应力变为拉应力, 基体中的应力成为压应力. 在这种条件下, 当试样不受外力或受拉应力很小时, 基体中的裂纹就处于闭合状态, 阻止氧化性气氛进入材料内部, 试样仅仅发生表面性氧化; 但是当试样受到较大的拉应力时, 这些裂纹便会张开, 氧化性气氛便进入材料内部与 C 纤维和 SiC 基体发生反应. 对于受拉-拉疲劳应力的试样, 由于应力范围为  $80 \sim 160 \text{MPa}$ , 在低应力区试样中的裂纹不会张开, 只有在高应力区裂纹才可能张开, 所以进入试样内部的氧化性气氛数量就非常有限, 材料内部的氧化现象不是很明显, 相应的 C/SiC 复合材料持续的时间也比较长. 而对于受拉伸蠕变应力的试样, 由于其一直处于高应力状态, 试样中的大量裂纹也

一直处于张开状态, 所以氧化性气氛能顺利进入试样内部, 和试样内部的 C 纤维及 SiC 基体发生反应, 削弱了 C/SiC 复合材料的强度, 使其很快断裂失效.

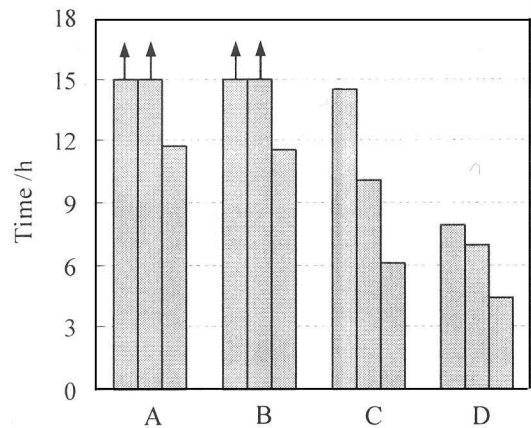


图 1 各种条件下 C/SiC 复合材料持续时间

Fig. 1 Lives of C/SiC composites in different conditions

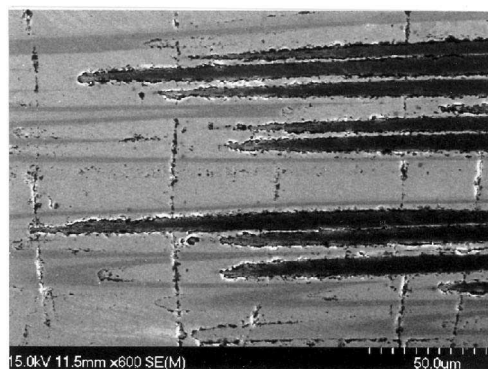


图 2 C/SiC 复合材料内部基体裂纹

Fig. 2 Cracks in C/SiC composites

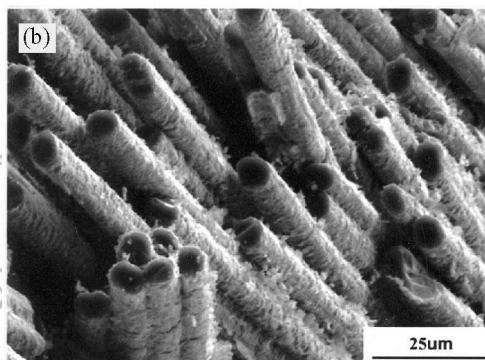
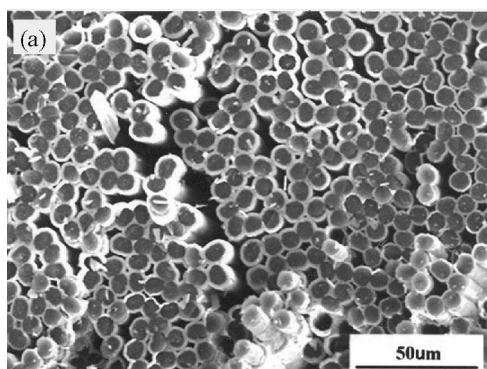


图 3 (a) 干氧和 (b) 湿氧环境中 C/SiC 复合材料疲劳断口

Fig. 3 Fracture surfaces of C/SiC composites fatigue tested in (a) dry oxygen and (b) wet oxygen environment

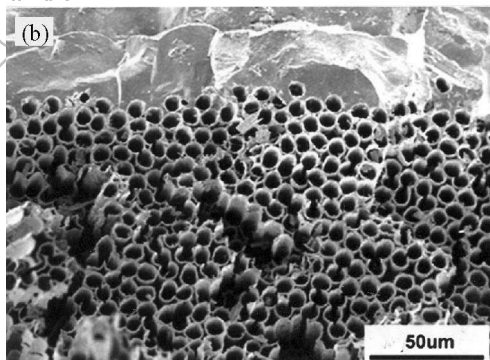
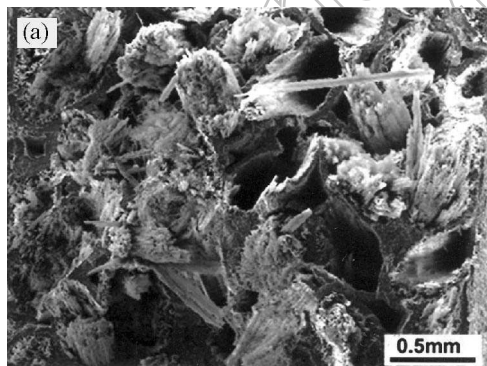


图 4 干氧环境中蠕变试样断口

Fig. 4 Fracture surfaces of C/SiC composites creep tested in dry oxygen environment

图 3~5 给出了 C/SiC 复合材料在四种条件下断裂的断口形貌照片. 将图 3 与图 4、5

对比可以看出, 疲劳试样的断口中纤维很少发现氧化的迹象, 基本都保持完整. 但是蠕变试样断口中的纤维氧化比较严重, 要么几乎全部被氧化, 只留下 SiC 基体外壳, (图 4(b)), 要么纤维被氧化成针尖状 (图 5(b)). 由于蠕变试样中纤维的损伤比疲劳试样中的严重, 造成蠕变试样的持续时间明显比疲劳试样的短.

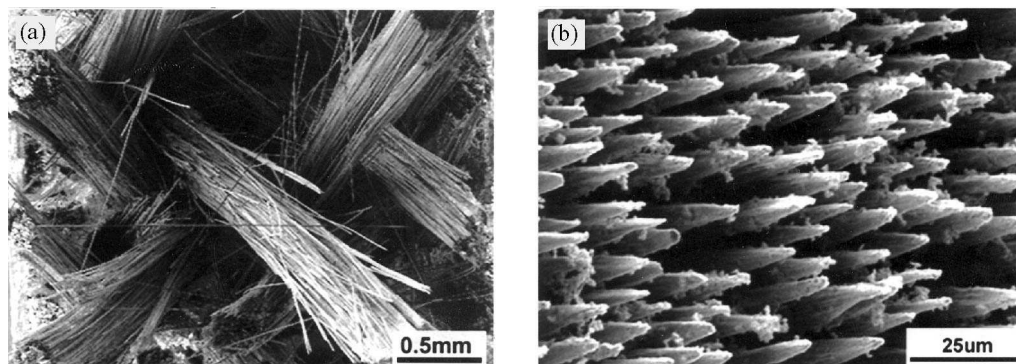


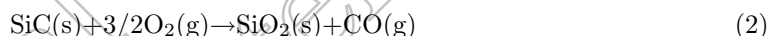
图 5 湿氧环境中蠕变试样断口

Fig. 5 Fracture surfaces of C/SiC composites creep tested in wet oxygen environment

### 3.2 水蒸气对 C/SiC 复合材料应力氧化的影响

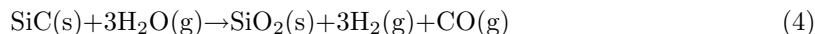
对于受拉-拉疲劳应力的试样来说, 由于进入试样内部的氧化性气氛数量非常有限, 试样内部的氧化现象不是很明显, 所以  $\text{H}_2\text{O}$  的有无对材料的性能的影响不是很显著, 这就造成了在干氧和湿氧两种条件下疲劳试样的持续时间没有表现出较大的差异 (如图 1 所示). 但是对于受拉伸蠕变应力的试样来说, 由于试样内部的裂纹一直处于张开状态, 气体反应物和生成物能比较自由地扩散, 所以水蒸气的加入势必会影响材料内部的氧化反应, 进而影响材料的持续时间和断口形貌.

当氧化性气氛仅为  $\text{O}_2$  气时, C/SiC 复合材料在  $1300^\circ\text{C}$  发生的主要反应为:

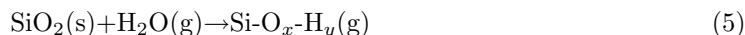


氧化性气氛在进入复合材料内部的过程中, 首先会接触到 SiC 基体, 使其表面发生反应 (2) 生成一层致密的  $\text{SiO}_2$  保护膜, 阻止了 SiC 的进一步氧化, 这样复合材料内部的氧化就以 C 纤维的氧化为主, 所以断口上也表现出 C 纤维被大量氧化的形貌, 如图 4(b) 所示.

当氧化性气氛中除了  $\text{O}_2$  还有  $\text{H}_2\text{O}$  气时, C/SiC 复合材料在  $1300^\circ\text{C}$  除了发生反应 (1) 和 (2), 还会发生如下反应:



更进一步, 还有反应:



已有的研究表明, 当  $\text{H}_2\text{O}$  气和  $\text{O}_2$  同时存在时,  $\text{H}_2\text{O}$  气和 SiC 的反应是 SiC 发生氧化的主要原因, 而  $\text{O}_2$  在这种混合气氛中对 SiC 的氧化速率几乎没有影响<sup>[29,30]</sup>. 一方面这是因为  $\text{H}_2\text{O}$  气在  $\text{SiO}_2$  中的溶解度比  $\text{O}_2$  在  $\text{SiO}_2$  中的溶解度高两个数量级<sup>[29]</sup>, 另一方面更是由于反应 (5) 的出现, 不但消耗了  $\text{SiO}_2$  保护膜, 而且破坏了  $\text{SiO}_2$  的致密结构<sup>[31]</sup>, 使得  $\text{H}_2\text{O}$  气能快速扩散通过  $\text{SiO}_2$ , 促使反应 (4) 源源不断的进行下去. SiC 基体在  $\text{H}_2\text{O}$  气中氧

化速率的加剧,不但加快了本身的消耗,其反应生成的大量 CO 和  $H_2$  反过来又抑制了反应 (1) 和 (3) 的进行<sup>[32]</sup>,在一定程度上起到保护碳纤维的作用.从图 5(b) 上也可以看出,湿氧蠕变断口中的纤维只发生了部分氧化.以上分析表明,在湿氧环境中 C/SiC 复合材料内部的氧化以 SiC 基体的氧化为主.

虽然湿氧环境下 C/SiC 复合材料中的纤维能够在一定程度上受到保护,但是从图 1 来看,干氧环境蠕变应力下的复合材料却表现出更长的持续时间.这是由于在干氧环境中复合材料内部的氧化主要集中在纤维上,纤维在氧化失效前还可以一直承担载荷.但是在湿氧环境中,由于  $H_2O$  气的加入加速了 SiC 基体的消耗,使得 C 纤维与 SiC 基体的结合变差,有利于纤维的拔出.同时,湿氧环境中生成的大量  $SiO_2$  在  $1300^\circ C$  已经变成液态,强度基本丧失,这样在纤维被氧化失效前,基体已经失效,大量纤维甚至是整束纤维从基体中拔出,整个复合材料也随之断裂.从图 5(a) 可以看出纤维整束拔出的情况.由于基体失效发生在纤维失效前,所以干氧环境下的试样持续时间比湿氧环境下的要长一些.

### 3.3 C/SiC 复合材料应力氧化失效机理

从以上的分析可以看出, C/SiC 复合材料在应力和高温氧化环境共同作用下的失效是一个很复杂的过程,这个过程不仅受到应力作用形式的影响,氧化性气氛的差异对其也有重要影响.

应力的作用形式不仅决定着复合材料内部机械损伤的形式,而且也影响到氧化反应的进行;氧化性气氛的差异不仅影响到氧化速率的快慢,而且影响着材料热物理化学损伤的类型.复合材料在这种错综复杂的环境中,是失效于应力造成的机械损伤,还是失效于气氛造成的热物理化学损伤,或者失效与二者的共同作用,这就要看哪种机制在起决定性作用.从本文的结果来看,蠕变应力下复合材料的失效是以材料内部的氧化失效为主,外加应力只是起了一个加速的作用.即便是这样,由于氧化气氛种类差异,也造成 C/SiC 复合材料在不同气氛中的失效有着本质差别:在干氧气氛中,蠕变试样以纤维氧化失效为主;在湿氧气氛中,蠕变试样以基体氧化失效为主.

由于本实验中大部分的疲劳试样都没有发生自然断裂,所以对于受疲劳应力的试样来说,还不能判断应力和氧化气氛哪个将是决定其失效的主要因素,这方面的工作还有待于进一步深入研究.但是从已有的结果看,氧化性气氛对疲劳试样造成的影响显然比拉伸蠕变试样的要小得多.

## 4 结论

1. 在相同的氧化性气氛中, C/SiC 复合材料在拉-拉疲劳应力下比在拉伸蠕变应力下具有更长久的持续时间.
2. 受拉伸蠕变应力的 C/SiC 复合材料,在干氧环境中因为 C 纤维氧化而失效,在湿氧环境中因为 SiC 基体氧化而失效.

## 参考文献

- [1] Lamicq P. *Adv. Compos. Mater. Off. J. Jpn. Soc. Compos. Mater.*, 1999, **8** (1): 47-53.
- [2] Han D, Qiao S R, Li M, *et al. Acta. Metal. Sin.*, 2004, **17** (4): 569-574.
- [3] 杜双明, 乔生儒, 纪岗昌, 等. 材料工程, 2002, **9**: 22-25.
- [4] Dalmaz A, Reynaud P, Rouby D, *et al. Key Eng. Mat.*, 1999, **164-165**: 325-328.

- [5] Morris W L, Cox B N, Marshall, D B, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (3): 792–800.
- [6] Boitier G, Vicens J, Chermant J L. *Scripta Mater.* 1997, **37** (12): 1923–1929.
- [7] Boitier G, Vicens J, Chermant J L. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2000, **279** (1-2): 73–80.
- [8] Boitier G, Chermant J L, Vicens J. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2000, **289** (1): 265–275.
- [9] Boitier G, Vicens J, Chermant J L. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2001, **313** (1-2): 53–63.
- [10] 乔生儒, 杨忠学, 韩 栋, 等. 材料工程, 2001, **4**: 34–36.
- [11] Lamouroux F, Camus G, Thebault J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (8): 2049–2057.
- [12] Lamouroux F, Naslain R, Jouin J M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (8): 2058–2068.
- [13] Cheng L, Xu Y, Zhang L, *et al.* *Carbon*, 2001, **39** (8): 1127–1133.
- [14] Cheng L, Xu Y, Zhang L, *et al.* *Carbon*, 2000, **38** (15): 2103–2108.
- [15] Yin X, Cheng L, Zhang L, *et al.* *Compos. Sci. Technol.*, 2001, **61** (7): 977–980.
- [16] Naslain R. *Solid State Ionics*, 1997, **101-103**: 959–973.
- [17] Lamouroux F, Bertrand S, Pailler R, *et al.* *Compos. Sci. Technol.*, 1999, **59** (7): 1073–1085.
- [18] Ismail M K, Hurley W C. *Carbon*, 1992, **30** (3): 419–427.
- [19] Fu R, Zeng H, Lu Y. *Carbon*, 1994, **32** (4): 593–598.
- [20] Gulbransen E A, Jansson S A. *Oxid. Metals*, 1972, **4** (3): 181–201.
- [21] Opila E J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (3): 730–736.
- [22] Vix-Guterl C, Grotzinger C, Dentzer J, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21** (3): 315–323.
- [23] Halbig M C. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2002, **23** (3): 419–426.
- [24] Halbig M C. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2001, **22** (3): 625–632.
- [25] Halbig M C, Cawley J D. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2000, **21** (3): 219–226.
- [26] Jacobson N S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (1): 13–28.
- [27] 唐纳特, J.B. 等著; 李仍元等译. 碳纤维. 科学出版社. 1989. 11–12.
- [28] Lackey W J, Hanigofsky J A, Freeman G B, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (6): 1564–1570.
- [29] Deal B E, Grove A S. *J. Appl. Phys.*, 1965, **36** (12): 3770–3778.
- [30] Cappelen H, Johansen K H, Motzfeld K. *Acta Chem. Scand. A*, 1981, **35**: 247–254.
- [31] Irene E A, Ghez R. *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124** (11): 1757–1761.
- [32] Yin X, Cheng L, Zhang L, *et al.* *Mater. Sci. Eng. A.*, 2003, **348** (1-2): 47–53.

## Failure Mechanism of C/SiC Composites under Stress in Oxidizing Environments

LIU Xiao-Ying, ZHANG Jun, ZHANG Li-Tong, XU Yong-Dong, LUAN Xin-Gang

(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Stressed oxidation testing on C/SiC composites in dry and wet oxygen environments under cyclic and constant stress was conducted in the present study. Experimental results and microstructures of fracture surfaces analyzed by SEM show that the C/SiC composites have a better oxidation resistance and a longer life under fatigue testing than under creep testing. In dry oxygen environment, the failure of C/SiC composites under creep testing is mainly due to the oxidation of carbon fibers. While in wet oxygen ambient, the fracture of C/SiC composites under creep testing is caused by the failure of SiC matrix because the water vapor accelerates the oxidation of SiC.

**Key words** C/SiC; fatigue; creep; oxidation