

3D-C_f/SiC 复合材料的弯曲强度及 热膨胀性能分析

殷晓光¹, 马 天², 李正操^{1,*}, 苗 伟¹

(1. 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084;

2. 中国人民解放军 总后勤部 军需装备研究所, 北京 100082)

摘要: 采用料浆浸渗和 CVI 工艺制备了含有 ZrB₂ 陶瓷颗粒的 3D-C_f/SiC 复合材料, 对其进行弯曲强度和线热膨胀系数测试, 通过扫描电镜观察复合材料的表面及断口形貌。结果表明, 3D-C_f/SiC 复合材料的弯曲强度为 107.99 MPa, 满足一般热防护材料的使用要求; 其线热膨胀系数随温度变化的规律是由于碳纤维和 SiC 陶瓷基体之间线热膨胀系数的不匹配及热残余应力造成的。

关键词: 3D-C_f/SiC; 复合材料; 弯曲强度; 线热膨胀系数

中图分类号: TL341 文献标志码: A 文章编号: 1000-6931 (2010) S0-0363-04

Bending and Thermal Expansion Properties of 3D-C_f/SiC Composites

YIN Xiao-guang¹, MA Tian², LI Zheng-cao^{1,*}, MIAO Wei¹

(1. State Key Laboratory of New Ceramic and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Quartermaster Research Institute,

General Logistics Department, People's Liberation Army, Beijing 100082, China)

Abstract: 3D-C_f/SiC composites with ZrB₂ ceramic particle were prepared using chemical vapor infiltration (CVI) and slurry infiltration technology. The flexural strength and coefficient of thermal expansion (CTE) of the composites were analyzed. The surface and fracture morphology of the composites were studied using SEM. The results show that the 3D-C_f/SiC composites have a average flexural strength of 107.99 MPa, which meets the basic requirements of thermal protection materials; the regularity of the way in which the CTE of the composites vary with temperature is resulted from the mismatch of CTE between the fiber and matrix as well as the residual thermal stress in the composites.

Key words: 3D-C_f/SiC; composites; flexural strength; coefficient of thermal expansion

3D-C_f/SiC 复合材料具有高强度、低密度、高热导率、热稳定性好等优良特性, 可满足 1 650 °C 以下长寿命、2 000 °C 以下有限寿命、

3 000 °C 以下瞬时寿命的使用要求^[1]。通过连续碳纤维编制体的增强, 一方面提高了复合材料的韧性, 另一方面保留了 SiC 陶瓷基体强度高、

收稿日期: 2010-06-29; 修回日期: 2010-08-20

基金项目: 国家“863”计划资助项目 (2008AA03A234)

作者简介: 殷晓光 (1986—), 男, 山东威海人, 硕士研究生, 材料科学与工程专业

*通信作者: 李正操, E-mail: zcli@tsinghua.edu.cn

耐高温等优点。三维编织的碳纤维贯穿长、宽、高3个方向形成三维整体网状结构,从根本上解决了传统复合材料沿厚度方向的强度较低、面内剪切和层间剪切强度较低等问题^[2-3]。由于上述原因,3D-C_f/SiC复合材料是一种理想的热防护和热结构材料,被广泛应用于航空航天、石油、化工、核工业等诸多领域。例如在核工业中,SiC基复合材料被应用于高温气冷堆中燃料包覆材料,核聚变反应堆第一壁、转盘、挡板及磁体等关键部位^[4-6]。美国AREIS I、AREIS II、AREIS IV系列聚变电站设计,日本DREAM、A-SSTR2(先进稳态托卡马克堆2)堆设计及欧洲的TAURO和氦冷球床包层设计均用SiC基复合材料作为第一壁候选材料。因此,研究3D-C_f/SiC复合材料的力学性能和热膨胀性能具有重要的实际意义。

1 材料制备及成分表征

1.1 材料制备

本工作所用3D-C_f/SiC复合材料是以三维正交碳纤维编织体为预置体,经过ZrB₂/酚醛树脂浆料的反复真空浸渍、固化和热解,最终在1600℃左右渗硅反应烧结得到的,工艺流程如图1所示。碳纤维选用日本东丽公司的T300,编织方式如图2所示。采用化学气相渗透(CVI)工艺在碳纤维表面制备热解碳层。ZrB₂粉体直径约为2~5 μm。

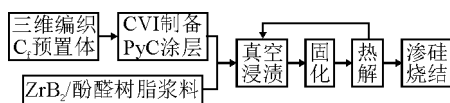


图1 3D-C_f/SiC复合材料制备流程

Fig. 1 Preparation flow of 3D-C_f/SiC composites

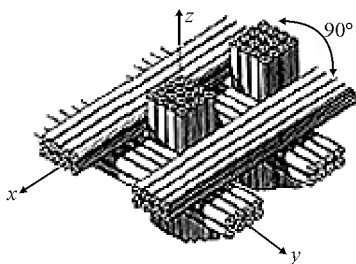


图2 三维正交碳纤维预置体示意图

Fig. 2 Scheme of 3D carbon fiber preform

1.2 成分表征

用日本理学公司生产的D/Max-2500型X射线衍射仪对3D-C_f/SiC复合材料进行成分分析,其衍射图谱如图3所示。经比对PDF卡片,标定出SiC、Si、ZrB₂、ZrC与C的衍射峰,这与样品制备方法是吻合的。

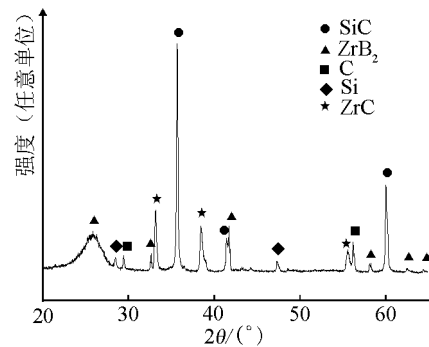


图3 3D-C_f/SiC复合材料的XRD分析

Fig. 3 XRD analysis of 3D-C_f/SiC composites

2 弯曲实验

根据精细陶瓷弯曲强度试验方法(GB/T6569—2006,三点弯曲)测量3D-C_f/SiC复合材料的弯曲强度,试样切割成尺寸为3 mm×4 mm×40 mm的试样,切割方向沿碳纤维方向。强度测试列于表1。试样平均弯曲强度为107.99 MPa,与结构材料对弯曲强度的要求还有一定差距,但作为一般包层材料或热防护材料已能够满足要求。试样的弯曲强度测试结果存在较大的分散性,这可能是由于试样在烧结过程中存在一些微裂纹,而弯曲强度对这些微裂纹是很敏感的。

表1 三点弯曲实验结果

Table 1 Flexural strength of 3D-C_f/SiC composites

样品	弯曲强度/MPa
1	65.56
2	133.23
3	59.65
4	115.56
5	165.96
	(107.99)

注:括号内为平均值

采用QUANTA 200F扫描电子显微镜观察

三点弯曲试样的断口形貌, 如图 4 所示。由图 4 中可明显观察到纤维拔出现象, 断口表面呈现起伏, 垂直断面的纤维以纤维簇的形式从基体中拔出, 并在基体中留下孔洞。这种现象使复合材料在断裂过程中通过裂纹偏转、纤维断裂和纤维拔出等机制吸收能量, 有利于提高复合材料的弯曲强度。

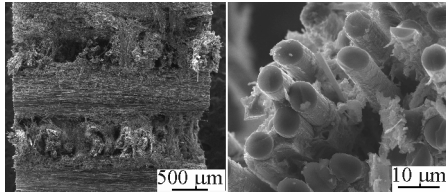


图 4 弯曲试样断口 SEM 形貌

Fig. 4 SEM photographs of fracture surfaces of 3D-C_f/SiC composites

3 线热膨胀系数实验及数据分析

采用德国 Netzsch 公司 DIL402C 型热膨胀仪测量复合材料沿纤维方向的线热膨胀系数。试样尺寸为 3 mm×4.2 mm×25 mm, 测试方向与纤维排列方向一致。在空气气氛下, 将试样从室温升温至 1 200 °C, 升温速率为 5 °C/min, 测试试样的线热膨胀系数, 如图 5 所示。

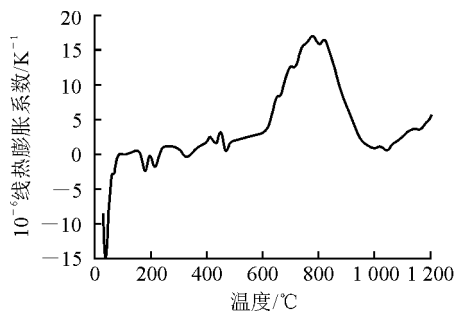


图 5 复合材料的线热膨胀系数-温度曲线

Fig. 5 Coefficient of thermal expansion vs temperature curve for 3D-C_f/SiC composites

由图 5 可见, 在室温~100 °C, 样品线热膨胀系数为负; 100~600 °C, 线热膨胀系数在 $-2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 的范围内波动; 600~1 000 °C, 线热膨胀系数明显上升至 $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以上; 800 °C 以上线热膨胀系数开始下降, 至 1 000 °C 时下降至 800 °C 以前的水平, 之后随着

温度的升高又有一定上升。

复合材料线热膨胀系数随温度变化的这种规律是由碳纤维和 SiC 陶瓷基体之间线热膨胀系数的差异导致的热残余应力造成的。碳纤维的轴向线热膨胀系数远小于 SiC 基体 (分别为 $-0.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $4.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [7], 因此, 3D-C_f/SiC 复合材料在从制备温度冷却至室温时, 碳纤维在轴向受压应力、SiC 基体受拉应力, 这种存在于界面处的残余热应力会产生垂直于纤维轴向的微裂纹。图 6 示出复合材料中微裂纹的 SEM 照片。

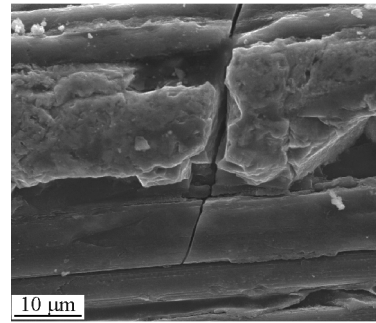


图 6 垂直于纤维方向的微裂纹

Fig. 6 Micro-crack in matrix of 3D-C_f/SiC composites

在升温至 600 °C 之前, 随着温度升高, 残余热应力逐渐释放, 微裂纹逐渐愈合, 复合材料内部微裂纹的愈合效应为复合材料的线热膨胀提供了自由空间, 一定程度上减少了复合材料外形尺寸的变化, 因此, 复合材料表现出较低的线热膨胀系数 (小于 $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。

当温度升高至 600 °C 以上, 一方面, 微裂纹愈合过程基本结束, 微裂纹愈合效应对线热膨胀系数的影响逐渐减弱。另一方面, 由于基体受到拉应力, 使复合材料的线热膨胀系数高于基体线热膨胀系数, 因此, 复合材料的线热膨胀系数随温度升高而升高, 至 800 °C 左右达到峰值。

温度上升至 800 °C 以上, 基体受到纤维的拉应力逐渐降低, 直至变为受压应力, 即碳纤维限制了基体的热膨胀。随着温度升高, 基体受到的压应力也逐渐增大, 使复合材料的线热膨胀系数逐渐降低, 至 1 000 °C 左右达到最低值。

1 000 °C 以上继续升温, 碳纤维受到的拉应

力增大。由于 SiC 基体的模量很大, 最终使部分碳纤维在较高温度下被拉断, 碳纤维阻碍基体膨胀的效应减弱, 导致复合材料线热膨胀系数上升。

4 结语

结合料浆浸渗和 CVI 工艺制备了含有 ZrB_2 高温陶瓷颗粒的 3D- C_f/SiC 复合材料, 并对该复合材料进行弯曲强度和线热膨胀系数测试。结果表明, 3D- C_f/SiC 复合材料的平均弯曲强度为 107.99 MPa, 达到一般包层材料或热防护材料的要求。从碳纤维和 SiC 陶瓷基体之间线热膨胀系数的差异性及其热残余应力的角度出发解释了 3D- C_f/SiC 复合材料的线热膨胀系数随温度变化的规律。

参考文献:

- [1] 张青, 成来飞, 张立同, 等. 界面相对 3D- C_f/SiC 复合材料热膨胀性能的影响[J]. 航空学报, 2004, 25(5): 508-512.
ZHANG Qing, CHENG Laifei, ZHANG Litong, et al. Effects of interphases on thermal expansion of 3D- C_f/SiC composites[J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica, 2004, 25(5): 508-512(in Chinese).
- [2] XU Yongdong, ZHANG Litong, CHENG Laifei, et al. Three dimensional carbon fiber reinforced silicon carbide composites prepared by chemical vapor infiltration[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1996, 24(5): 485-490.
- [3] ZHANG Meizhong, LI Hejun, LI Kezhi. Progressing in the study on mechanical properties of the 3D braided composites[J]. Material Engineering, 2004, 2(2): 44-48.
- [4] 曹英斌, 张长瑞, 陈朝辉, 等. C_f/SiC 陶瓷基复合材料发展状况[J]. 宇航材料工艺, 1999(5): 10-14.
CAO Yingbin, ZHANG Changrui, CHEN Zhaohui, et al. Progress of carbon fiber reinforced SiC composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 1999(5): 10-14(in Chinese).
- [5] 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.
- [6] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2003(1): 24-32.
ZHANG Litong, CHENG Laifei, XU Yongdong. Progress in research work of new CMC-SiC[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2003(1): 24-32(in Chinese).
- [7] 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 23-32.