

# 热处理对 C/SiC 复合材料纤维束中微裂纹扩展行为的影响

李思维<sup>1</sup>, 张立同<sup>1</sup>, 刘永胜<sup>1</sup>, 冯祖德<sup>2</sup>

(1. 西北工业大学 材料学院 超高温结构复合材料国家级重点实验室, 陕西 西安 710072; 2. 厦门大学 材料学院, 高性能陶瓷纤维教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:**利用透射电镜(TEM)观察了湿氧气氛热处理对 3D C/SiC 复合材料纤维束中微裂纹扩展的影响规律。研究表明,在未经热处理的 3D C/SiC 纤维束中,微裂纹传播主要为沿纤维/界面相脱粘的单一模式;热处理后纤维束中的微裂纹形成了多种扩展模式。在经历了长达 100h 的保温之后,热解碳的部分有序化及其层状结构的形成是导致裂纹能量耗散模式增加的主要因素,有序结构的形成也增加了裂纹的联通和长裂纹形成的几率。

**关键词:**C/SiC 复合材料; 纤维/基体界面; 裂纹扩展; 热处理

中图分类号:TB332

文献标识码:A

文章编号:1001-3814(2011)10-0109-04

## Effect of Heat Treatment on Crack Propagation in Fiber Bundle of C/SiC Composite

LI Siwei<sup>1</sup>, ZHANG Litong<sup>1</sup>, LIU Yongsheng<sup>1</sup>, FENG Zude<sup>2</sup>

(1. Department of Materials, National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. College of Materials, Key Laboratory of High Performance Ceramic Fibers, Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The law of crack propagation in fiber bundle of three-dimensional C/SiC composite before and after annealing in wet oxygen was investigated by TEM observation. The results show that the microcrack in fiber bundle of the untreated C/SiC always propagates in a single way while that of the annealed C/SiC possesses more paths. After annealing for 100h, the texture of the pyrolytic carbon (PyC) becomes more ordered. The formation of the layered-domains in PyC is identified to take an important role in enriching the crack propagation modes, but also contributes to increase the probability of the formation of long cracks.

**Key words:** C/SiC composite; fiber/matrix interface; crack propagation; heat treatment

在连续纤维增韧陶瓷基复合材料(continuous fiber-reinforced ceramic composite, CFCC)中,纤维作为骨架,承担着外力承载和力学熔断等重要作用。针对不同需求,可将连续纤维束编织成不同形态的预制体(通常有 2D、2.5D、3D 等维数),再利用化学气相渗透(CVI)技术制备基体,形成 CFCC 材料。与单相结构陶瓷相比,CFCC 可从根本上克服材料脆性,这极大丰富了陶瓷材料的应用<sup>[1-4]</sup>。碳纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料(C/SiC)是热结构领域服役性能优异的一类典型 CFCC。与众多 CFCC 材料一样,C/SiC 不发生瞬间灾难性破坏,在拉应力下表现

为扩展的非线性行为,这是基体裂纹偏转、纤维/基体界面脱粘等多种能量耗散方式共同作用的结果。

在 C/SiC 中加工和热处理过程常常会引入空隙,其尖端应力集中处通常易成为微裂纹的起源。另外,基体和纤维因热失配引入的应力也促进微裂纹的生成和扩展<sup>[5-6]</sup>。很多报道研究了 CFCC 材料的纤维增韧和裂纹传递机制<sup>[7-9]</sup>,其中,与 C/SiC 相关的研究主要讨论其疲劳和氧化行为<sup>[10-12]</sup>。为了解释 CFCC 中不同尺度的微结构单元(纤维、纤维束、基体和界面相等)对材料失效的不同作用,还应系统开展微裂纹扩展的特征差异分析及其随热处理条件变化的演变规律研究。目前还未见热处理对 3D C/SiC 纤维束微裂纹扩展作用的相关报道。鉴于此,本文利用透射电子显微镜对热处理前后 3D C/SiC 纤维束中微裂纹的扩展行为进行观察和分析,有助于从不同角度认识 C/SiC 的失效机理,优化材料的性能。

收稿日期:2011-03-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51072169;51002120)

作者简介:李思维(1981-),男,辽宁人,博士,博士后,主要研究方向为碳化硅陶瓷基复合材料微观结构;电话:029-88486068-823;

E-mail:swlee.nwpu@gmail.com

# 1 实验材料与方法

预制体是利用碳纤维(T-300,日本碳素公司)进行四步法(4-step 3D)编制(纤维体积分数为 40vol.%~45 vol.%)。热解炭(PyC)界面和碳化硅基体由低压化学气相渗透(LPCVI)法制备,形成 C/PyC/SiC 结构。沉积后的复合材料外部又覆盖化学气相沉积(CVD)SiC/B-C/SiC 多层涂层,以加强其抗氧化性能。氧化试验在 8 vol.% O<sub>2</sub>/14 vol.% H<sub>2</sub>O/78 vol.% Ar 混合气氛中进行,温度 700 °C,氧化时间 100h。

利用万能力学试验机(Galdabini SUN 2500)测量试样室温残余强度;利用 JEM2100 型透射电镜观察微观结构。

# 2 结果及讨论

## 2.1 热处理前的微裂纹扩展规则

图 1(a)为未经热处理 3DC/SiC 材料的 TEM 明场像。经统计观察发现,在纤维束中相邻的两根碳纤维间共有两种典型结构:相邻较远的碳纤维在 CVI 工艺之后主要被 PyC 和 SiC 厚层所填充,被命名为结构 I;当纤维间距较小时(一般宽度小于 0.5 μm 时),间隙仅能被 PyC 界面层填充,被命名为结构 II。图 1(b)为纤维和基体间的 C/PyC/SiC 界面结构,在热处理前,PyC 为各向同性的无序结构,而碳纤维为各向异性结构,其表层(C/PyC 界面处)取向与芯部存在显著差异。

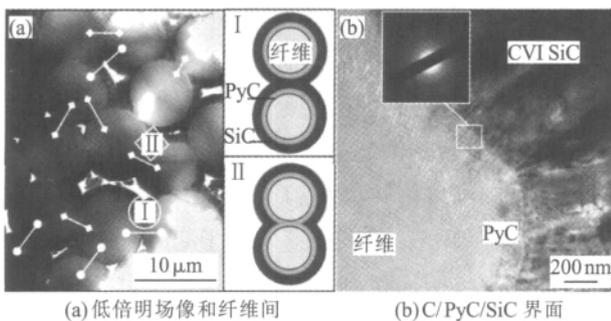


图 1 未经热处理的 C/SiC 微观结构  
Fig.1 TEM images of as-fabricated C/SiC

图 2 为经过室温拉伸断裂试验的 C/SiC 材料微观结构。图 2(a)中微裂纹主要沿单一的纤维表面脱粘。图 2(b)和(c)显示纤维脱粘主要发生在 PyC/SiC 界面,这使得每条微裂纹形态都趋于圆环。对于结构 II 来说,由于 PyC 界面没有明显的取向及随之产生的诱导裂纹功能,微裂纹同样趋向于使单根纤维脱粘。观察表明,未经热处理的 C/SiC 纤维束中微裂

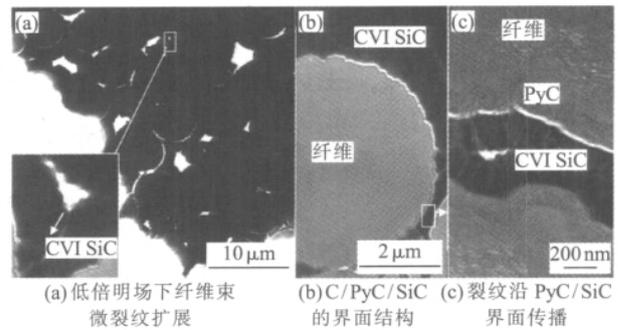


图 2 未经热处理的 C/SiC 室温断裂后的微观结构  
Fig.2 TEM images of the as-fabricated C/SiC after residual flexural test

纹扩展模式主要为以上描述的一种。

## 2.2 热处理后的微裂纹扩展规则

图 3 为热处理后的 3DC/SiC 的微观结构。前期力学性能研究显示,经 100h 热处理后,材料断裂强度下降了 17.2%<sup>[13]</sup>,表明热处理在材料中引入了更多缺陷并促进了微裂纹的生长。通过图 3(a)的低倍 TEM 像观察发现,热处理后纤维束中的微裂纹常常相互连通并易沿直线方向传递,在此之后,单条裂纹的长度明显增加。微裂纹的联通为湿氧气体入侵提供了便利,使碳纤维及 PyC 界面更容易遭受氧化,降低复合材料的力学性能。高分辨像观察发现,热处理后纤维束中微裂纹的传播路径与热处理前存在显著的差别。当裂纹传递至相邻纤维间的结构 II 时,纤维并不沿单一的纤维表面偏转,而是穿过两纤维共享的 PyC 界面区并在另一纤维的 PyC 内部继续扩展,如图 3(b)。图 3(c)的电子衍射和观察研究表明,长时间热处理后使 PyC 结构有序度增加,由近平行排列于纤维表面的层状畴构成,这种结构的存在可诱导裂纹在期间偏转甚至分裂,有助于裂纹能量消耗。而实际上,热处理后 PyC 结构的变化对于微裂纹扩展和 C/SiC 力学性能的变化主要包含两个方面的意义:首先,对于结构 I,有序度增加的 PyC

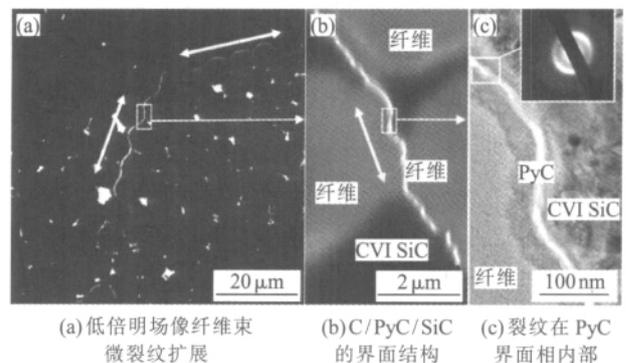


图 3 热处理后 C/SiC 的微观结构  
Fig.3 TEM images of the annealed C/SiC

有利于在其层状畴之间偏转裂纹,消耗裂纹尖端的能量。而对于结构 II,共享 PyC 区的存在也增加了裂纹联通的机会,使得部分裂纹长度增加至几十微米,增加了材料断裂的几率。

### 2.3 热处理对纤维束微裂纹的影响规则

Cook 等的研究表明<sup>[4]</sup>,微裂纹尖端的不同方向存在不同的应力分布特征。除了通常垂直于裂纹平面的加载拉应力( $\sigma_y$ )外,在裂纹尖端前方也存在平行于裂纹平面的应力  $\sigma_x$ ,其最大值约为裂纹尖端最大应力集中值( $\sigma_{y,max}$ )的 20%,因此通常也是亚临界裂纹扩展的原因。对于 C/SiC 材料来说,纤维束中的微裂纹扩展过程将遭遇多处障碍,裂纹尖端的应力( $\sigma_x$ 或 $\sigma_y$ )也将遭遇很多形式力的干扰,如 PyC/SiC 界面结合力 ( $\sigma_{PyC/SiC}$ ),C/PyC 界面结合力、PyC 界面相内部的有序畴(002)面间结合力( $\sigma_{PyC(002)}$ )以及 SiC 层中 SiC/SiC 晶界结合力( $\sigma_{SiC/SiC}$ )等。裂纹尖端应力与遭遇处诸多形式界面结合力的竞争结果是裂纹扩展形式多样化的根本原因。以上提及的界面结合力中多数与 PyC 界面相有关,因此,热处理对纤维束中微裂纹扩展的影响主要受 PyC 结构的微量变化控制。C/SiC 材料纤维束中的裂纹扩展规则及其在热处理前后的变化,如图 4 所示。

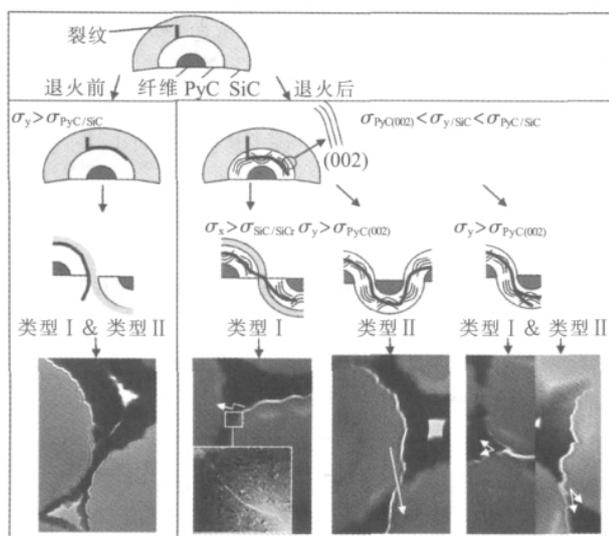


图 4 热处理作用下 C/SiC 纤维束中微裂纹的扩展规则  
Fig.4 Crack propagation in fiber bundles of C/SiC before and after annealing

在未经热处理的 C/SiC 材料纤维束中,最弱结合的界面通常为 PyC/SiC。微裂纹尖端的应力分量  $\sigma_x$  通常大于  $\sigma_{PyC/SiC}$  使 PyC/SiC 界面脱粘。而经过长时间湿氧热处理之后,PyC/SiC (C 原子互扩散机理)和 C/SiC(C 的有序结构外延机理)的界面结合力

提高,结构中的弱结合界面变为新形成的 PyC 内部层状畴(002)面间结合力(以分子间范德华力结合)。此时力的关系满足  $\sigma_{PyC(002)} < \sigma_y < \sigma_{PyC/SiC}$ ,微裂纹可穿过 PyC/SiC 界面后在 PyC(002)面内实现偏转。此外,在 PyC 和 SiC 等各项异性固态结构中,如果有弱结合面、应力集中或潜在劈裂面存在,并且只需粗略平行于原始微裂纹平面,那么在裂纹传递的遭遇处还会产生二次裂纹,从而耗散主裂纹的能量,如图 4 所示。观察中还可发现部分裂纹在 PyC 内传递后再贯穿 SiC 层,此时里的关系就应满足:  $\sigma_{SiC/SiC} < \sigma_x$ 。值得注意的是,在未经热处理的 C/SiC 纤维束中,未能发现贯穿纤维间 SiC 层的裂纹,说明热处理过程在 SiC 层中确实引入了应力集中或潜在劈裂面,增加了裂纹贯穿的几率。总的来说,与未经热处理的 C/SiC 纤维束中微裂纹的单一扩展模式相比,长时间的湿氧环境热处理因改变了材料不同单元的微观结构而丰富了裂纹传播机制。如果将界面结合力和单一固相(PyC 或 SiC)内部粘结力的比例控制在合适范围,有望同时提高 C/SiC 材料的强度和韧性,这要通过调节热处理条件来实现;调节裂纹能量消耗(裂纹偏转)和转移(裂纹联通)模式的比例,可进一步改善 C/SiC 材料韧性,这要通过调节 C/SiC 制备工艺参数来实现。本文中的微观结构观察和验证结果为调节制备工艺和热处理工艺提供了参考,优化 C/SiC 的性能需对其微结构作用的优劣进行综合评价和筛选,相关工作正在进一步开展。

### 3 结论

(1) 在 3DC/SiC 纤维束中,相邻纤维的间隙结构主要分为两种填充类型。对于未经热处理的 C/SiC,裂纹扩展不受间隙类型的影响,表现为单一的模式。

(2) 在经历热氧化处理之后,PyC 界面相有序度的提高导致 C/SiC 纤维束微裂纹形成了复杂的扩展模式,在促进裂纹能量消耗的同时,也增加了长裂纹形成的几率。

#### 参考文献:

[1] Evans A G, Marshall D B. The mechanical behavior of ceramic matrix composites [J]. Acta. Mater., 1989, 37: 2567-2583.  
[2] Naslain R. Ceramic matrix composites [J]. Philos. Trans. R. Soc. Lond., 1995, A351: 485-496.  
[3] Wang H L, Zhou X G, Yu J S, et al. Fabrication of SiC<sub>f</sub>/SiC

- composites by chemical vapor infiltration and vapor silicon infiltration [J]. Mater. Lett., 2010, 64:1691-1693.
- [4] Goujard S L, Vandenbulcke, Tawil H. The oxidation behaviour of two-and three-dimensional C/SiC thermostructural materials protected by chemical-vapour-deposition polylayers coatings [J]. J. Mater. Sci., 1994, 29:6212-6220.
- [5] Lamouroux F, Camus G. Oxidation effects on the mechanical properties of 2D woven C/SiC composites [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 1994, 14:177-188.
- [6] Lamouroux F, Camus G, Thebault J. Kinetics and mechanisms of oxidation of 2D woven C/SiC composites: I. experimental approach [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1994, 77:2049-2057.
- [7] Evans A G. Perspective on the development of high toughness ceramics [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73:187-206.
- [8] Becher P F. Microstructural design of toughened ceramics [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74:255-269.
- [9] Faber K T. Ceramic composite interfaces: properties and design [J]. Ann. Rev. Mater. Sci., 1997, 27:499-524.
- [10] Gomina M, Fourvel P, Osterstock F, et al. Crack propagation resistance of a fibrous C/SiC composite (in French) [J]. Rev. Phys. Appl., 1988, 23:183-191.
- [11] Wang Z G, Laird C, Hashin Z, et al. Mechanical behaviour of a cross-weave ceramic matrix composite [J]. J. Mater. Sci., 1991, 26:4751-4758.
- [12] Shuler S F, Holmes J W, Wu X, et al. Influence of loading frequency on the roomtemperature fatigue of a carbon-fiber/SiC-matrix composite [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76:2327-2336.
- [13] Liu Y S, Zhang L T, Cheng L F, et al. Preparation and oxidation protection of CVD SiC/a-BC/SiC coatings for 3D C/SiC composites [J]. Corros. Sci., 2009, 51:820-826.
- [14] Cook J, Gordon J E. A mechanism for the control of crack propagation in all brittle systems [J]. Proc. R. Soc. Lond., 1964, A282:508-520.

(上接第 105 页)

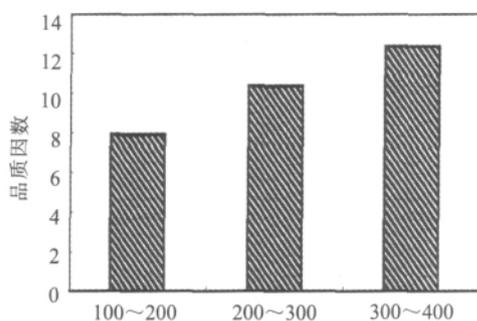


图 5 磁粉芯的品质因数随磁粉粒度的变化

Fig.5 Change of quality factor of samples with granularity of magnetic powder

### 3 结论

(1) 随着粘结剂添用量的增多,磁粉芯的品质因数增大;随着成型压力的增加,磁粉芯品质因数增大。

(2) 退火处理有助于降低磁粉芯的内应力,提高

品质因数,但退火温度过高,磁粉芯的品质因数降低。

(3) 随着磁粉粒度的减小,磁粉芯的品质因数增大。

#### 参考文献:

- [1] 赵修科. 开关电源中磁性元器件[M]. 沈阳:辽宁科技出版社, 2002. 52.
- [2] R 波尔. 软磁材料[M]. 北京:冶金工业出版社, 1987. 67.
- [3] 张卫东. 金属磁粉芯材料的应用 [J]. 粉末冶金工业, 2007, (3): 34-78.
- [4] 祁峰, 祁关泉. 迅速崛起中的铁硅铝磁粉芯产业[J]. 新材料产业, 2007, (6): 75-78.
- [5] 姚丽姜. 降低 FeSiAl 磁粉芯损耗方法研究[J]. 上海钢研, 2005, (3): 55-58.
- [6] 姚中. 铁硅铝磁芯在功率因素校正电路上的应用[J]. 上海钢研, 2004, (2): 40-43.
- [7] 李庆达, 连法增, 尤俊华, 等. 软磁 Fe-SiAl 磁粉性能研究[J]. 功能材料, 2009, (3): 369-371.
- [8] 肖永亮, 李亚利. 纳米 SiC 颗粒增强铝基复合材料研究[J]. 金属学报, 1996, 32(6): 658-662.
- [9] 董树荣, 涂江平, 张孝彬. 粉末冶金法制备纳米碳管增强铜基复合材料的研究 [J]. 浙江大学学报 (工学版), 2001, 35(1): 29-32.
- [10] 吴锦波, 马晓春. 铸造法制金属基复合材料研究进展[J]. 材料科学与工程, 1996, 14(2): 15-20.
- [11] 周尧和, 胡壮麒, 乔万奇, 等. 凝固技术[M]. 北京:机械工业出版社, 1998. 389-399.
- [12] 崔岩, 耿林. 用挤压铸造法制备高颗粒含量 SiC<sub>p</sub>/Al 复合材料[J]. 航空工艺技术, 1997, (6): 9-11.
- [13] 潘蕾, 陶杰, 刘子利, 等. 超声复合法制备的 SiC<sub>p</sub>/ZA27 复合材料的力学性能 [J]. 南京航空航天大学学报, 2005, 37(5): 653-658.
- [14] 陈振华, 张豪, 李秋林, 等. 多层喷射共沉积法制备 6066 铝合金/SiC 颗粒复合材料[J]. 有色金属学报, 1996, 6 (4): 83-86.
- [15] 李超, 李美栓, 王阳, 等. 原位热压反应制备 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>/TiB<sub>2</sub> 复合材料[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(A01): 784-787.
- [16] 林营, 杨海波, 王芬. SiO<sub>2</sub> 氧化层在 DIMOX 法制备 SiC<sub>p</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al 复合材料中的作用机制[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2005, 23(4): 21-24.