复合材料学报 第18卷 第4期 11月 2001年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 18 No. 4 November 2001

文章编号: 1000-3851(2001)04-0068-04

C_f/SiC 制备过程中纤维热应力损伤研究

王建方, 陈朝辉, 郑文伟, 肖加余
(国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘 要: 采用束丝碳纤维和聚碳硅烷先驱体浸渍裂解工艺制成 C_f/SiC 丝束, 并进行了分析表征, 研究了其中的纤维受损情况。实验结果表明, 由于先驱体聚碳硅烷在浸渍裂解时倾向于以纤维为依托进行热解, 并且其中较多量的氧及杂质的存在将对纤维造成损伤, 因而会形成较强的纤维基体界面; 纤维基体热膨胀系数失配等因素造成的热应力将使纤维进一步受损。

关键词: 碳纤维; C_f/SiC 复合材料; 损伤
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

THERMAL STRESS DAMAGE OF FIBER IN THE PREPARATION OF C_f/SiC

WANG Jian-fang, CHEN Zhao-hui, ZHENG Wen-wei, XIAO Jia-yu
(Key Lab of Advanced Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: In this paper, C_f/SiC was prepared by the process of precursor-infiltration-pyrolysis(PIP) using carbon fiber bundles and polycarbosilane(PCS), and the damage extent of fibers in C_f/SiC was studied. The results show that strongly bonded fiber/matrix interface will come into being because PCS is ready to pyrolyze surrounding the fibers, and the considerable oxygen and impurity hurts the fiber. At the same time, the thermal stress hurts the fiber greatly, which is caused by the imparity of the fiber-matrix coefficients of thermal expansion and considerable bulk-shrink in the process of pyrolysis.

Key words: carbon fiber; C_f/SiC composites; damage

先进陶瓷材料是一个方兴未艾的研究领域, 在结构陶瓷方面, 目前的研究重点仍然是克服脆性, 提高可靠性和开拓新的应用领域。碳纤维增强碳化硅复合材料结合了碳纤维优异的高温稳定性能、高强度、高模量以及碳化硅基体的抗氧化性, 在高温热结构方面具有广阔的应用前景。国外已经在液体发动机推力室获得成功的应用[1]。

先驱体浸渍裂解法(PIP)是一种很有前途的制备陶瓷基复合材料(CMC)的方法, 它以其简便、成本低、成型易、分子可设计等特点赢得了许多材料工作者的青睐, 在 C_f/SiC 复合材料的制备上获得了广泛的应用。虽然目前在提高材料性能方面取得的一些令人鼓舞的结果, 但是也遇到了一些问题, 如碳纤维在浸渍裂解后变脆, 强度下降, 材料性能不稳定等[2, 3]。

本文中通过考察丝束 C_f/SiC 制备过程中的碳纤维受损情况, 认为热应力是造成纤维损伤的主要原因, 并提出了热应力损伤模型。

1 实验方法

1.1 原材料

本文中所用碳纤维由吉林碳素厂生产, 其强度约为 2600 MPa, 丝数为 3 K; 聚碳硅烷(PCS)由本室提供, 其软化点为 160～170 ℃。

1.2 工艺

将纤维束粘于石墨凹槽上, 两端用石墨块压住固定, 滴加 PCS/二甲苯溶液于纤维中间的悬空部分, 并放入烘箱中于 50 ℃干燥, 然后在 1100 ℃高温裂解。

1.3 分析测试

采用 SEM 观察 C_f 及其 C_f/SiC 丝束的表面形貌; IR 谱分析 PCS 的结构信息; X 射线能谱(EDS)

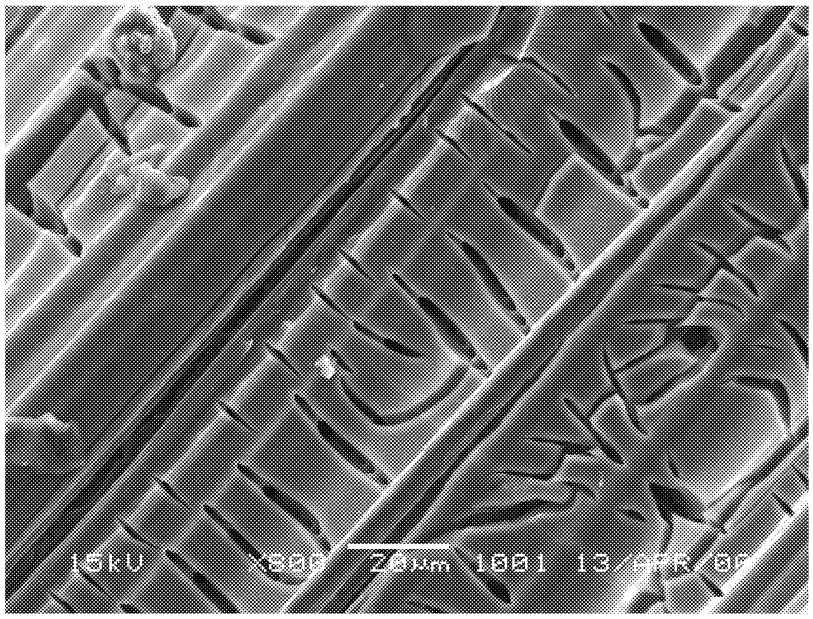
收稿日期: 2000-08-24; 收修改稿日期: 2001-01-01
基金项目: 国家国防预研项目(12.1.11.3)
作者介绍: 王建方(1975), 男, 博士研究生, 研究方向为陶瓷基复合材料。

分析纤维、基体表面及其界面的成分。

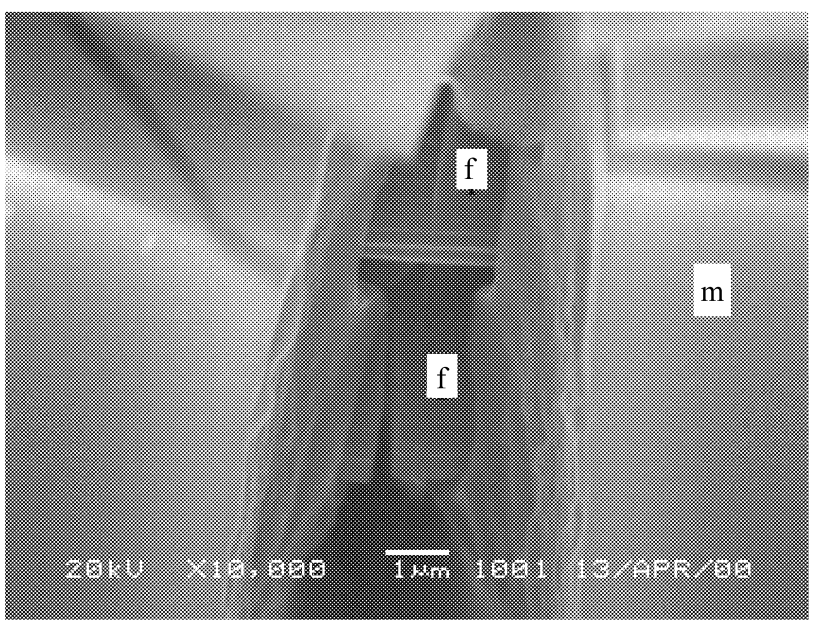
2 结果与讨论

2.1 C_f/SiC 复合材料的 SEM 表征

柔软光滑、强度很高的碳纤维(C_f)在先驱体聚碳硅烷(PCS)浸渍并裂解后集束严重,并且变得很脆,几乎没有强度。从 SEM 照片中可以看出,PCS 裂解后生成 SiC 基体的表面有明显的裂纹,并且裂纹均匀、密集(图 1(a))。这些裂纹的形成是由 PCS 裂解时较大的体积收缩和纤维-基体热膨胀系数失配引起的。其中 PCS 的体积收缩是由于在裂解过程中放出气体并留下很多孔洞,因而对内应力贡献不大,并且孔隙也没有方向性;而由热膨胀系数失配所带来的裂纹则垂直于纤维的轴向,是由内应力造成的。在(图 1(b))中可以清楚的看到基体的裂纹扩展到纤维,带动纤维断裂。这说明纤维与基体的界面结合较强。由于裂纹在基体(变形最小的组分)中倾向于直线扩展[4],穿过界面到达纤维,使纤维断裂。另一方面,这与纤维本身的缺陷也有关系,当裂纹扩展到纤维时,如果正好是缺陷的位置,则纤维断裂;如果不是,则在附近的缺陷点断裂。江大志[5]在实验中也发现,先驱体转化法制备的 CMC 中纤维就位强度降低 50 % 以上,是由于纤维原有缺陷的加深,而不是缺陷的增多,与本文实验结果吻合。



(a) Crack in matrix



(b) Damage of carbon fiber caused by crack in matrix

图 1 PCS 裂解后 C_f/SiC 表面形貌

Fig. 1 SEM photographs of C_f/SiC composite after PCS pyrolysis

2.2 先驱体 PCS 对纤维/基体界面结合强度影响

PCS 在浸渍和裂解时倾向于向纤维靠近,以纤维为依托进行热分解。因而在纤维的外面包裹了一层较厚的基体,当基体裂纹扩展时,纤维未能从界面处脱粘、滑移,而是直接剪断纤维。这说明纤维与基体的界面结合较强,其中氧和杂质对纤维的刻蚀是不可忽视的影响因素。纯净的 PCS 是不含氧的,但

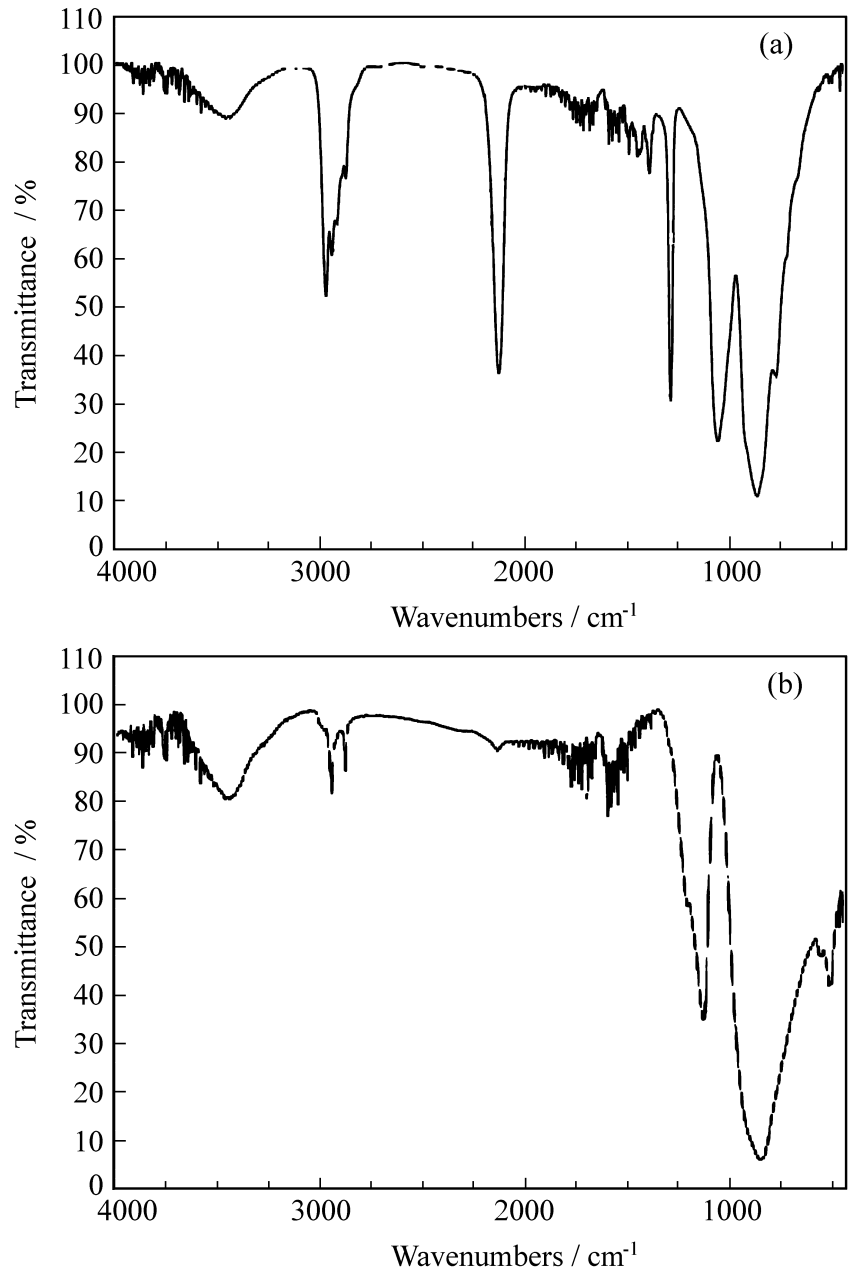


图 2 PCS 裂解前(a)后(b)的红外谱图

Fig. 2 IR patterns of PCS before pyrolysis (a) and after pyrolysis(b)

由于工艺上的原因,在制备过程中有时也会引进部分氧元素。从红外谱图(图2)可以看出,先驱体PCS(图2(a))在1017 cm^{-1}处有清晰的Si-O峰出现,而在其裂解产物(图2(b))中2000 cm^{-1}处的Si-H峰、1255 cm^{-1}处的$Si-CH_3$峰基本消失,而在1089cm^{-1}处出现较大的Si-O峰。这说明PCS中含有较多的O并在裂解过程中有可能生成SiO_2或O-Si-C结构。另外,一些杂质的存在也会对纤维造成损伤,对空白样纤维表面所粘附的较大颗粒分析结果(见图3)表明,成分主要是Si、O、S、Ca等元素,其中S和Ca可能是由氧化铝坩埚所带入的;纤维表面胶主要是环氧,其内部含有—COOH、—OH等基团,可能会引入O元素。通过对丝束C_f/SiC中纤维表面进行X射线能谱分析(图4),发现含有较多的Si和O,这说明纤维在高温过程中确实与先驱体发生了化学反应,并形成较强的界面结合。

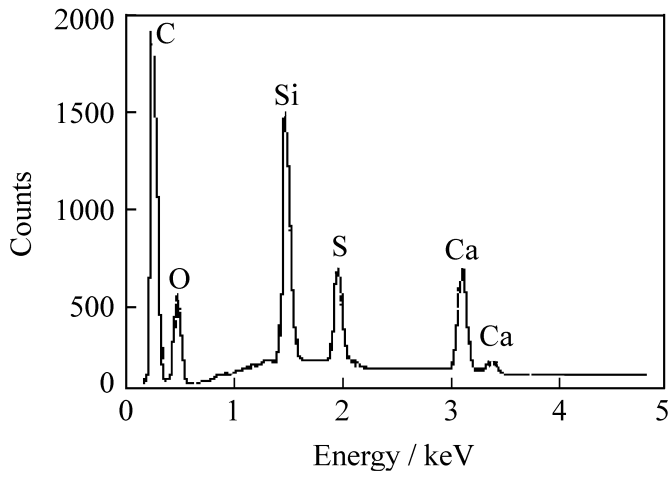


图3　C_f表面杂物块的X射线能谱

Fig. 3　EDS pattern of impurity on the surface of carbon fiber

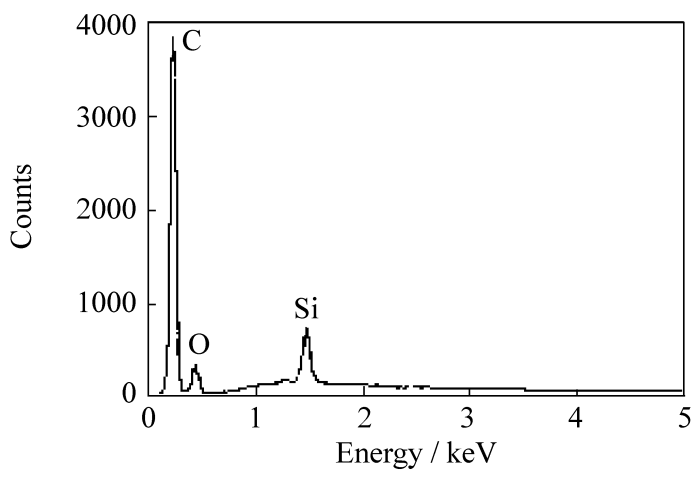


图4　C_f/SiC中C_f表面的X射线能谱

Fig. 4　EDS pattern of carbon fiber surface in C_f/SiC composite

2.3　热应力对纤维损伤的影响的分析

复合材料在制备和使用过程中不可避免的要经历高温阶段,因此,纤维与基体之间热膨胀系数的匹配程度决定着复合材料中残余应力的大小,并将影响复合材料的性能[6]。通过SEM的观察和IR、EDS分析,认为造成热应力的原因有两个:纤维-基体的热膨胀系数失配和较强的界面结合。因此,当内应力足够拉断基体时,纤维未能脱粘,而在缺陷处形成垂直于纤维轴向的裂纹并剪断纤维。

根据文献[7]报道,界面残余应力的大小与基体/纤维间的热膨胀系数之差($\Delta T = T_m - T_f$)成正比。其计算公式为

$$e = (T_m - T_{fa})\Delta T \frac{E_f V_f}{V_f(E_f/E_m - 1) + 1}$$

式中:T_m为基体热膨胀系数;T_{fa}为纤维轴向热膨胀系数;E_m为基体弹性模量;E_f为纤维弹性模量;V_f为纤维体积分数;ΔT为应力弛豫温度与室温的差值。

在轴向方向上,当$\Delta T = T_m - T_f$大于0时,基体沿着纤维轴向处于张应力状态。如果这一应力超过了基体的强度极限,就在垂直于纤维轴向的基体界面上形成微裂纹[8~9]。

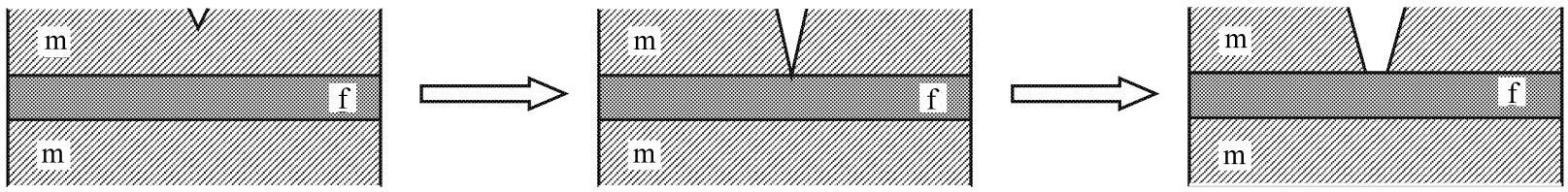
对于本文中所制备的C_f/SiC复合材料来说,其性能参数见表1。可以计算出轴向热应力e_a为562 MPa,而基体的强度e_m仅约为400 MPa,即:$e_a > e_m$,因而会在垂直于纤维轴向的基体界面上形成微裂纹。随着温度的降低,基体收缩,使裂纹加大加深,直到达到纤维表面。当纤维/基体界面较弱时,裂纹可通过脱粘、转向等机制进行补偿,(图5(a)),但本实验中纤维/基体界面结合较强,故裂纹将不偏转,而是在附近的纤维缺陷处直接剪断纤维,如(图5(b))所示。实验中的SEM照片(图1(b))已经清晰的证实了这一点。

因此,改善C_f/SiC丝束中纤维损伤的关键在于降低界面结合强度和缓解界面的热应力,这需要十分注重杂质的存在和先驱体PCS中的氧含量,协调碳纤维与基体SiC之间的热膨胀系数。通过选择适当模量的碳纤维和SiC基体,或者通过碳纤维表面涂层(如B_4C)等方法可望能解决这些问题。

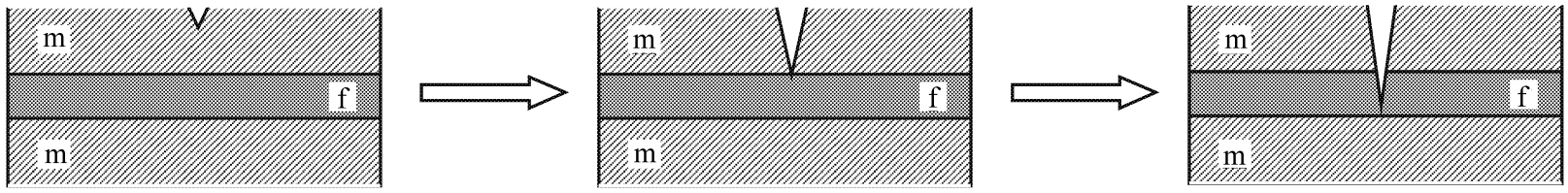
表1　C_f/SiC复合材料性能参数表

Table 1　Properties of C_f/SiC composites

Properties	T_m/ $\times 10^{-6}$℃	T_{fa}/ $\times 10^{-6}$℃$^{-1}$	ΔT/℃	E_f/GPa	E_m/GPa	V_f/%	e_m/MPa
C_f/SiC	4.2	0.6	1100	220	400	50	400



(a) In case of week bonded interface between fiber and matrix



(b) In case of strong bonded interface between fiber and matrix

图 5 轴向热应力造成基体微裂纹的模型示意图

Fig. 5 Model for microcrack in matrix caused by thermal stress in axis

3 结 论

(1) 先驱体 PCS 浸渍碳纤维并高温裂解后，基体表面生成均匀、密集达到裂纹，其中由体积收缩带来的孔隙无方向性；而由热膨胀系数失配带来的裂纹则垂直于纤维轴向。

(2) 先驱体 PCS 在浸渍裂解时倾向于以纤维为依托进行热解，其中较多量的 O 及杂质的存在对纤维造成损伤，并形成较强的界面结合。

(3) C_f/SiC 复合材料由于热膨胀系数不匹配造成的轴向热应力使基体断裂，并在界面结合较强时剪断纤维。

参考文献：

[1] 甘永学. 纤维增强陶瓷基复合材料的研究及其在航天领域的应用[J]. 宇航材料工艺，1994(5): 1- 5.

[2] 王建芳，郑文伟，肖加余，等. Si_3N_4-SiC 复相陶瓷及其碳纤维复合材料研究进展[J]. 宇航材料工艺，2000, 30(2): 7- 11.

[3] 周新贵，张长瑞，何新波，等. 热解碳涂层碳纤维增强碳化硅复合材料热压工艺研究[J]. 材料工程，2000, (3): 39- 41.

[4] Jean-Francois D, Marc Monthioux. Mechanical properties of C/SiC composites as explained from their interfacial features[J]. J Europ Ceram Soc, 1995, (15): 209- 224.

[5] 江大志. 单向纤维增强 CMC 断裂韧性研究-表征测试与细观机理分析[R]. 合肥：中国科技大学，1999. 17- 21.

[6] 何新波. 连续纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料研究[D]. 长沙：中南工业大学，2000. 15- 16.

[7] 张清纯. 陶瓷材料的力学性能[M]. 北京：科学出版社，1997. 73- 75.

[8] 孙文训，黄玉东，张志谦，等. C/C 复合材料的界面演化规律[J]. 材料研究学报，2000, 14(1): 137- 140.

[9] 德尔蒙特(美) J. 碳纤维和石墨纤维复合材料技术[M]. 李仍元，过梅丽，吕锡慈，译. 北京：科学出版社，1987. 231- 235.