复合材料学报 第21卷 第4期 8月 2004年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 21 No. 4 August 2004

文章编号: 1000-3851(2004)04-0124-05

高温处理对3D C/SiC复合材料热膨胀性能的影响

张 青, 成来飞*, 张立同, 徐永东
(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 研究了不同高温处理前后3D C/SiC复合材料热膨胀系数(CTE)的变化规律, 从材料内部热应力变化及结构改变的角度定性地分析了其变化机理。研究发现, 3D C/SiC复合材料的热膨胀系数受界面热应力的影响, 其变化规律是纤维和基体相互限制、相互竞争的结果; 高温处理可提高材料的热稳定性, 并通过改变界面热应力及材料内部结构, 来影响材料热膨胀系数的变化规律; 通过增加基体裂纹来降低复合材料的低温热膨胀, 但不影响其变化规律; 通过改变材料内部结构, 使热应力发生变化并重新分布, 对复合材料的高温热膨胀产生显著影响。但高温处理没有改变3D C/SiC复合材料的基体裂纹愈合温度(900℃)。

关键词: 碳纤维复合材料; 热膨胀系数; 高温处理; 界面热应力
中图分类号: TB33 **文献标识码:** A

EFFECTS OF HEAT TREATMENT ON THERMAL EXPANSION OF 3D C/SiC COMPOSITES

ZHANG Qing, CHENG Laifei*, ZHANG Litong, XU Yongdong
(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: 3D C/SiC composites with PyC interlayer were fabricated by low pressure chemical vapor infiltration (LPCVI). The different expansion behavior of the composites was qualitatively analyzed before and after different heat treatments. The results show that the expansion behavior of 3D C/SiC composites, which was affected by interfacial thermal stress, can be regarded as the result of interaction of fibers and matrix. The thermal expansion behavior of the composites is changed after heat treatment due to the increase of thermal stability and the change of thermal stress and microstructure of the materials. The coefficient of thermal expansion (CTE) of the composites is decreased by the increase of matrix cracks at low temperatures and changed by the redistribution of thermal stress at high temperatures. However, the matrix cracks sealing temperature was not changed by heat treatment.

Keywords: C-fiber composite; coefficient of thermal expansion (CTE); heat treatment; interfacial thermal stress

C/SiC复合材料具有比强度高、比模量高、导热性好、热膨胀小、高温性能好等一系列优异性能, 已成为极具发展前景的新一代高温热结构材料。其中, 采用连续纤维三维编织预制体是增韧SiC基复合材料最有效的方法, 其三维整体编织结构可更有效地提高厚度方向的强度和抗冲击损伤的性能[1], 从而克服了一维和二维增强体的结构缺陷, 因此成为当前的研究热点。

当复合材料在较高温度下使用时, 其内部的热应力会发生改变, 导致材料的热膨胀行为发生变化。所以, 研究高温处理对复合材料热膨胀行为规律的影响是非常有意义的。对于连续纤维增韧陶瓷基复合材料的热膨胀特性的研究, 目前主要集中在对热膨胀系数的理论预报和实验测试, 如C. Wuthrich[2]对厚壁复合材料管在不同载荷条件下的热应力分布进行了研究, 给出了宏观正交复合材料的热膨胀机理; Schapery[3]利用能量原理导出了复合材料热膨胀系数的估算方法, 并与实验结果符合得较好; 文献[4]提出了一种预报复合材料热膨胀系数的细观力学模型, 给出了复合材料层合板等效热膨胀系数的表达式; Eckel[5]对二维层状复合材料的热膨胀进行了测试; 文献[6]研究了编织体增强树脂基复合

收稿日期: 2003-05-27; 收修改稿日期: 2003-08-05
基金项目: 国家自然科学基金(50272053); 教育部跨世纪优秀人才培养计划基金(2001); 高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划基金(2003)
通讯作者: 成来飞, 博士, 教授, 主要从事C/SiC陶瓷基复合材料制备技术、性能及应用方面的研究 E-mail: chenglf@nwpu.edu.cn

材料的热膨胀机理。显然，以往的研究工作主要限于单向纤维和层状纤维布结构的复合材料，而对于三维编织结构的陶瓷基复合材料的热膨胀行为，尤其是经过高温处理后其膨胀行为演变规律的有关研究，还是少有报道。复合材料的热膨胀性能除了与各组分的物性常数（CTE、弹性模量 E 等）有关之外，还同界面热应力密切相关。本文作者对经过不同高温处理前后的 3D C/ SiC 复合材料 CTE 进行了研究，获得了CTE-温度曲线图，并与CVD SiC 块体材料的热膨胀曲线进行了比较，定性地分析了其变化规律及机理，希望为分析和了解材料内部结构和应力的变化提供一定的依据。

1　实　验

1.1　复合材料制备

本实验选用日本生产的 T-300 碳纤维，采用三维四步编织法制备纤维预制体，编织角为 22°，预制体中纤维的体积分数为 40%，并采用 LPCVI 法制备带 PyC 界面相的 C/ SiC 复合材料。其中，PyC 界面相的制备以丙烯为源物质，氩气为稀释气体，沉积温度 960℃；SiC 基体及涂层以 CH_3SiCl_3 为反应气，氩气为稀释气体，氢气为载气，通过鼓泡的方式将反应气带入到反应室内，沉积温度 1000℃。涂层共分两层，每层厚度为 20 μm。CVD SiC 块体材料的沉积温度为1100℃，其余沉积条件与SiC 基体的相同。界面相、纤维和基体的物理性能见表 1。

表 1　界面相、纤维和基体的物理性能

Table 1　Physical properties of interphase, fiber and matrix

	$T\text{-}300_L$[7] (Fiber)	SiC[7] (Matrix)	PyC[8] (Interphase)
Density / (g · cm^{-3})	1.74	3.20	2.2
Elastic modulus / GPa	230	350	6.9
CTE × 10^{-6} / ℃$^{-1}$	-0.7～0.93 [9]	4.5	1.8

1.2　试样处理

制备过程的不同阶段，即沉积SiC 基体前或/ 和后，在 1000～2500℃之间选取 3 个不同的温度点 A、B、C 对部分试样进行热处理，并且 A < B < C。试样处理以氩气为保护气，处理方案及试样编号见表 2。

表 2　试样处理方案及编号

Table 2　Scheme of treatments and serial numbers of specimens

Treatment temperature/ ℃	Before matrix deposited	After matrix deposited	Before and after matrix deposited
A	A1	A2	
B	B1	B2	B3
C	C1	C2	C3

1.3　性能测试

试样尺寸为 3.5 mm × 3.5 mm × 20 mm，采用 NETZSCH 公司生产的 DIL 402C 热膨胀仪对试样沿纤维轴向的热膨胀系数进行测量。测量过程中以氩气为保护气，测量温度从室温到 1400℃，升温速率 3℃/ min。另外，在相同条件下对未经热处理的试样进行了多次测量，其前一次测量过程可看作后一次的热处理过程。

试样的显微结构采用 JEOL 公司的 JXL-840 型扫描电镜进行观察。

2　结果与分析

2.1　3D C/ SiC 复合材料热膨胀行为分析

图 1 中给出了 3D C/ SiC 复合材料轴向热膨胀系数随温度变化的一次测量曲线，并与CVD SiC 块体材料的热膨胀曲线进行了对比。可以看到，随着温度的升高，复合材料的 CTE 呈线性上升，并在 900℃达到最大值，而在制备温度（1000℃）附近急剧下降，出现波谷；随后，在1000～1200℃之间，CTE 逐渐回升，并在 1200℃左右与CVD SiC 的热膨胀曲

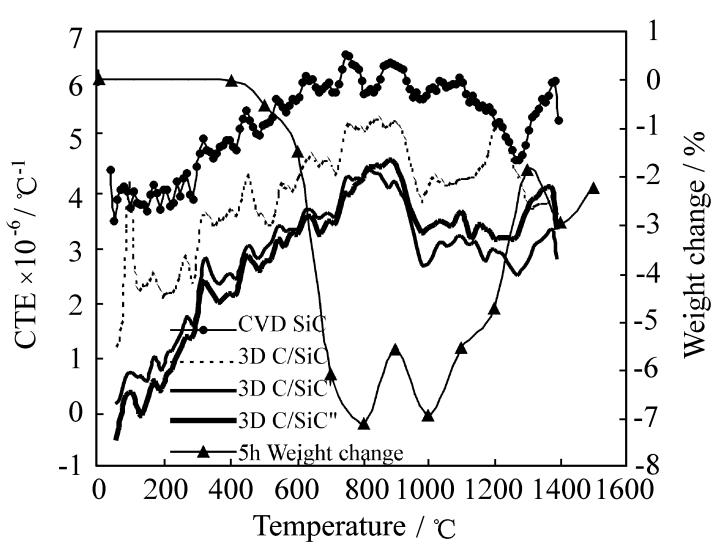


图 1　3D C/ SiC 复合材料轴向CTE 与氧化失重率随温度变化的关系曲线

Fig. 1　Relations of longitudinal CTE in nitrogen and weight change in air to temperature of 3D C/ SiC composites

线发生重合，接着再次降低并在1300～1400℃之间保持平稳变化。

C纤维的轴向CTE远小于SiC基体的CTE，所以室温下复合材料的基体内部总有微裂纹存在。基体裂纹为材料的膨胀提供了一定的空间，所以复合材料的CTE比CVD SiC的小。由图1中的氧化失重曲线[10]可以看到，900℃时材料失重突然减小，且此时，复合材料的CTE达到最大，说明基体微裂纹基本愈合，故称900℃为基体裂纹愈合温度。由于C纤维热膨胀系数很小，对复合材料的影响不大，因此，在室温到900℃之间，复合材料的热膨胀曲线基本遵循SiC基体的热膨胀规律变化，呈线性上升。当温度高于900℃时，由于SiC基体的模量很高，C纤维所受拉应力较大，从而限制了基体膨胀，使复合材料的CTE呈下降趋势，并在1000℃附近出现波谷；随着拉应力的不断增大，部分纤维发生断裂，使基体的膨胀得以缓慢释放，所以复合材料的膨胀曲线再次上升，并在1200℃附近与CVD SiC的热膨胀重合，说明纤维对基体的限制刚好完全消除。纤维断裂后应力重新分布，基体膨胀再次受到约束，且纤维在高温下会产生很大的负膨胀，所以使复合材料的热膨胀在1200℃左右再次迅速下降，并在1300～1400℃之间保持平稳变化。因此，在高于900℃的温度范围内，复合材料的热膨胀是由C纤维的膨胀和界面热应力共同决定的。换言之，复合材料的热膨胀变化规律是纤维和基体相互限制、相互竞争的结果。

2.2　高温处理对3D C/SiC复合材料的热膨胀系数的影响

复合材料热膨胀系数不仅与各组分的物性常数(CTE、E等)有关，而且与材料内部的界面热应力密切相关。由于复合材料的服役温度很高(1650℃)，所以在使用过程中，随着温度的变化，材料内部的热应力随之改变，使复合材料表现出不同的热膨胀规律。因此，研究高温处理对复合材料CTE的影响是很有必要的。

图1中所示的3D C/SiC复合材料热膨胀系数的二、三次测量曲线具有较高的重复性，说明高温处理可以提高复合材料的热稳定性。这里将从在材料制备的不同阶段进行热处理以及处理温度两个角度，来研究高温处理对3D C/SiC复合材料的CTE的影响，并从材料内部结构及界面热应力的改变方面定性地解释其影响机理。

2.2.1　基体沉积前高温处理对3D C/SiC复合材料的CTE的影响

图2所示为经过前处理的复合材料的CTE与温度的关系曲线，并与未经热处理材料的CTE进行了比较。经过前处理之后，PyC/C界面产生了滑移，使界面结合强度降低，导致复合材料的高温热膨胀发生显著变化（> 1000℃）。从材料A1的断口形貌SEM照片（图5(b)）中可以看到，基体碎裂情况较未经热处理材料的严重，说明室温下基体裂纹增多、宽度增大，导致材料的低温热膨胀减小，但规律未变。

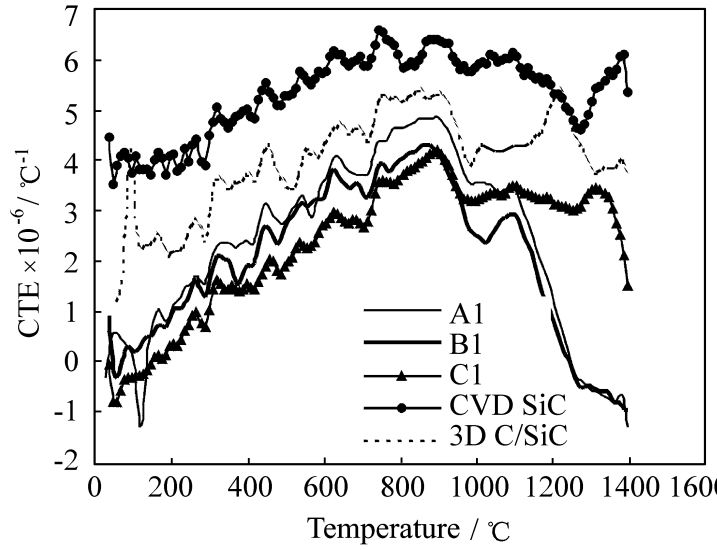


图2　基体沉积前高温处理对3D C/SiC复合材料轴向CTE的影响

Fig. 2　Effect of heat treatment before SiC matrix deposition on relations of longitudinal CTE to temperature of 3D C/SiC composites

室温到900℃之间，3种经不同温度前处理试样的CTE基本一致，均为线性上升且随温度升高的显著性(即斜率)相同，说明不同温度的前处理对基体裂纹的影响效果相同。而在900℃以上，热处理的温度对材料的CTE产生了明显的影响；经较低温度处理的试样A1和B1的CTE变化规律相同，均在1000℃附近出现波谷，1100℃附近有一小的峰值。而经较高温度处理的试样C1的CTE在1000～1300℃之间保持平稳，1300℃之后有所降低。说明不同温度的热处理使PyC/C界面发生滑移的程度不同。

2.2.2　基体沉积后高温处理对3D C/SiC复合材料的CTE的影响

经后处理的材料与未经热处理材料的二次测量CTE的变化规律基本相同，并且出现明显的滞后现象，处理温度越高，滞后现象越明显(图3)。同样，后处理使基体裂纹增多、宽度增大(图5(c))，导致材料的低温热膨胀减小，但规律未变。高温区CTE

变化显著，但规律相同，而且 1200℃附近的峰值消失，说明在处理的过程中，材料内部的纤维已发生断裂。当温度再次升高时，纤维所受拉应力不能达到其强度极限，纤维不再发生大量断裂，而只是对基体的膨胀起一定的限制作用。试样 B2 和 C2 的热膨胀曲线具有较好的重复性，说明当处理温度达到一定值后，复合材料的 CTE 不再随处理温度的升高而降低。

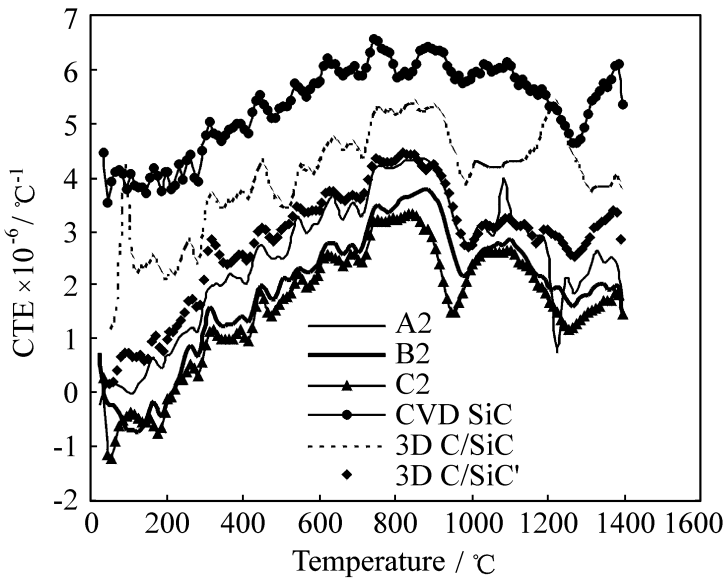


图 3　基体沉积后高温处理对 3D C/ SiC 复合材料轴向 CTE 的影响

Fig. 3　Effect of heat treatment after SiC matrix deposition on relations of longitudinal CTE to temperature of 3D C/ SiC composites

2.2.3　基体沉积前后高温处理对 3D C/ SiC 复合材料的 CTE 的影响

在基体沉积前后都进行热处理，可以看作是前两种情况的综合结果(图4)，但在沉积基体后再次进行热处理的过程中，纤维没有发生大量断裂。两种

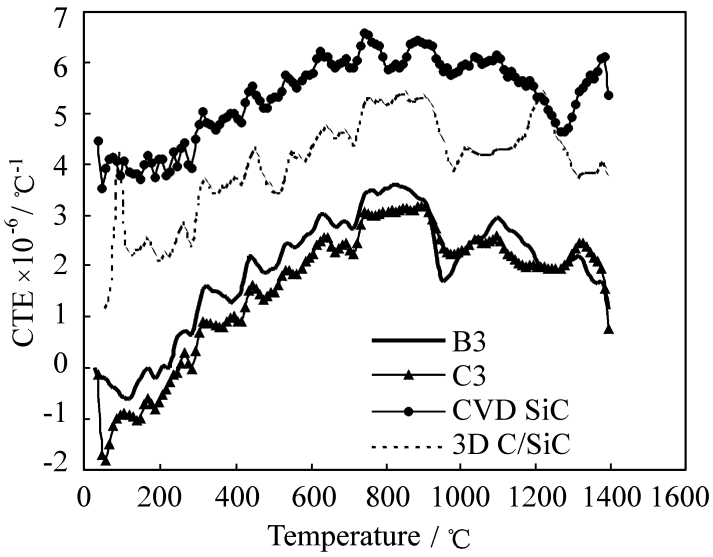
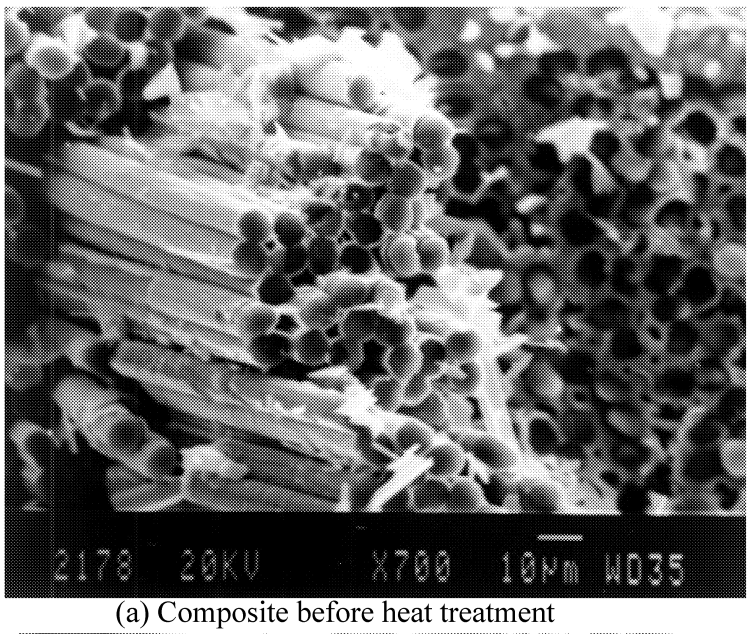
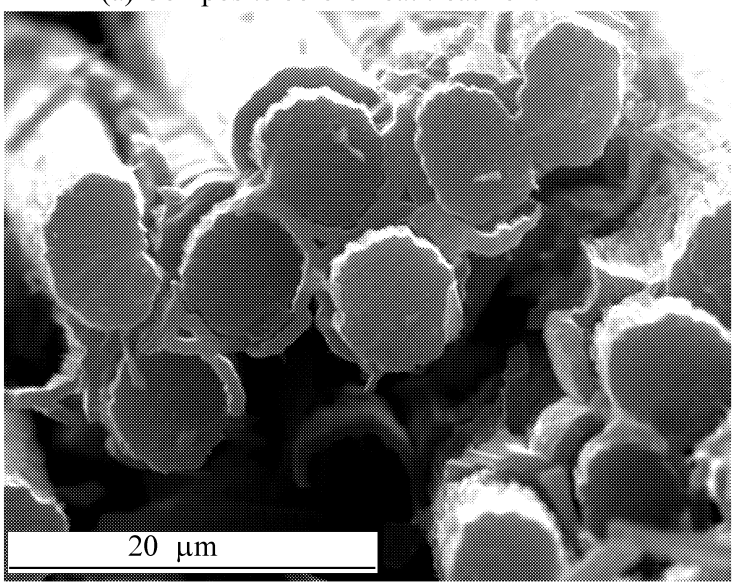


图 4　基体沉积前后高温处理对 3D C/ SiC 复合材料轴向 CTE 的影响

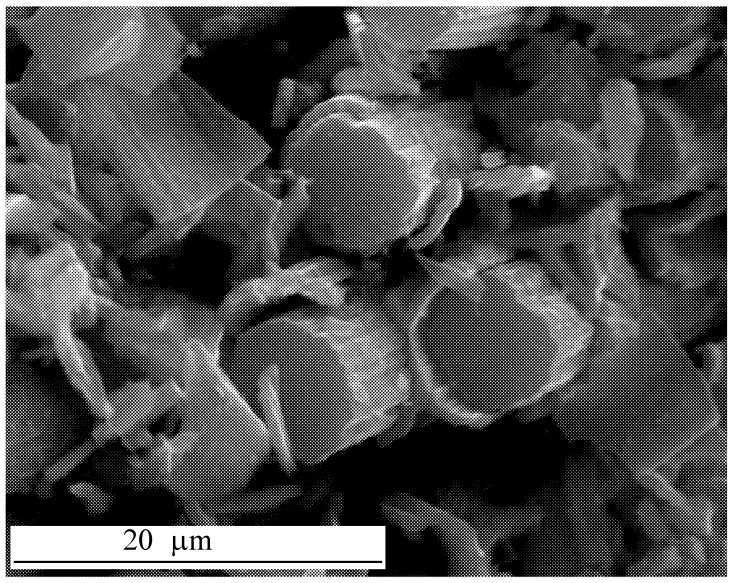
Fig. 4　Effect of heat treatments before and after SiC matrix deposition on relations of longitudinal CTE to temperature of 3D C/ SiC composites



(a) Composite before heat treatment



(b) Composite A1



(c) Composite B2

图 5　高温处理前后 3D C/ SiC 复合材料的扫描电镜照片

Fig. 5　SEM photographs of 3D C/ SiC composites before and after heat treatment

处理试样的 CTE 曲线基本重合，说明在基体沉积前后进行的不同温度热处理，对复合材料内部结构及热应力的影响效果相同。

从图 1～图 4 可以看出，高温处理没有改变 3D C/ SiC 复合材料基体裂纹愈合温度(900℃)。

3　结　论

(1) 3D C/ SiC 复合材料的热膨胀系数受界面热

应力的影响,其变化规律是纤维和基体相互限制、相互竞争的结果。在从室温到基体裂纹愈合温度(900℃)范围内,复合材料的CTE基本遵循SiC基体的热膨胀规律变化,呈线性上升;而在高于基体裂纹愈合温度时,复合材料的CTE是由C纤维的膨胀和界面热应力共同决定的。

(2) 高温处理可提高材料的热稳定性,并通过改变复合材料内部结构及界面热应力,对热膨胀系数产生影响;通过增加基体裂纹来降低复合材料的低温热膨胀,但不影响其变化规律;通过改变材料内部结构,使热应力重新分布,对复合材料的高温热膨胀产生显著影响。但高温处理未改变3D C/SiC复合材料的基体裂纹愈合温度(900℃)。

(3) 不同高温处理对复合材料内部结构的影响不尽相同;前处理通过使PyC/C界面产生滑移,降低界面结合强度,对复合材料的高温热膨胀产生影响;后处理则使纤维在高温下发生大量断裂,从而影响到复合材料的高温热膨胀;前后处理可看作是前两种情况的综合结果,但处理过程中未使纤维发生大量断裂。

参考文献:

[1] 吴德隆,沈怀荣. 纺织结构复合材料的力学性能[M]. 长沙:国防科技大学出版社,1998. 2.

[2] Wuthrich C. Thick-walled composite tubes under mechanical and hygrothermal loading[J]. Composites, 1992, 23(6): 407-413.

[3] Schapery R A. Thermal expansion coefficients of composite material based on energy principles[J]. J Composite Material, 1968, 2(3): 380-404.

[4] 石连升,刘红兵,王　彪. 预报复合材料热膨胀系数的细观力学模型[J]. 材料科学与工艺,1997, 5(1): 5-7.

[5] Eckel A J, Bradt R C. Thermal expansion of laminated, woven, continuous ceramic fiber/chemical-vapor-infiltrated silicon carbide matrix composites[J]. J Am Ceram Soc, 73(5): 1334-38.

[6] 姚学锋,杨　桂,姚振汉,等. 编织结构复合材料热膨胀特性的实验研究[J]. 复合材料学报,2000, 17(4): 20-25.

[7] 尹洪峰,徐永东,成来飞,等. 连续碳纤维增韧SiC复合材料的制备与性能研究[J]. 硅酸盐学报,2000, 28(5): 437-440.

[8] Mital S K, Murthy P L N. Characterizing the properties of a C/SiC composite using micromechanics analysis[R]. AIAA Paper A01-25133, 2001. 1363.

[9] 徐永东. 三维碳/碳化硅复合材料的制备与性能[D]. 西安:西北工业大学,1996. 69.

[10] 殷小玮. 3D C/SiC复合材料的环境氧化行为[D]. 西安:西北工业大学,2001. 31.