

文章编号: 1000-3851(2008)05-0091-07

CVI-SiC/TaC 改性 C/C 复合材料的力学性能及其断裂行为

熊 翔*, 王雅雷, 李国栋, 陈招科

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以针刺碳纤维整体毡为预制体, 采用化学气相渗透工艺对预制体纤维进行 PyC/SiC/TaC 的多层复合模式的涂层改性, 然后采用化学气相渗透和热固性树脂浸渍-炭化进行增密, 制备出新型 C/C 复合材料。对复合材料的微观结构和力学性能进行了研究。结果表明: 包覆在碳纤维表面的 PyC/SiC/TaC 多层结构均匀致密、无裂纹, 在 C/C 复合材料中形成空间管状网络结构; 改性后 C/C 复合材料的抗弯强度和韧性均大大提高, 平均抗弯强度达到 522 MPa, 断裂位移达到 1.19 mm; 复合材料弯曲断裂形式表现为脆性断裂, 经过 2000℃ 高温热处理以后, 复合材料的抗弯强度下降, 但最大断裂位移增大, 弯曲断裂形式由脆性断裂转变为良好的假塑性断裂。

关键词: C/C 复合材料; 改性; 微观形貌; 断裂行为; 高温热处理

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Mechanical properties and fracture behavior of CVI-SiC/TaC modified C/C composite

XIONG Xiang*, WANG Yalei, LI Guodong, CHEN Zhaoke

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Using needled-carbon fiber felt as the preform, the fiber coating with multilayered (PyC/SiC/TaC) fabricating by chemical vapor infiltration was used to modify C/C composites. The novel C/C composites were fabricated by chemical vapor infiltration and impregnation of thermosetting resin and carbonization. The microstructures and mechanical properties of C/C composites were investigated. The results show that the multilayered (PyC/SiC/TaC) coating enwraps around the carbon fiber evenly and compactly and forms cannular microstructure in C/C composites; both the strength and toughness of modified composites increase apparently. The average flexural strength of the composites reaches 522 MPa, the maximum fracture displacement reaches 1.19 mm, and the fracture mode shows brittle fracture. After high temperature treating (HTT) at 2000℃, the flexural strength of the composites decreases, while the maximum fracture displacement increases, and the fracture mode of the composites shows “pseudo-plastic” fracture.

Keywords: C/C composites; modification; microstructure; fracture behavior; HTT

C/C 复合材料综合了碳材料的高温性能和复合材料优异的力学性能, 具有密度小、比强度大、线膨胀系数低(仅为金属的 1/5~1/10)、热导率高、耐烧蚀、耐磨性能良好、高温强度保持率高及生物相容性好一系列优异性能, 特别是在 1000~2300℃ 强度随温度升高而升高, 因此在航天、航空及核能领域和许多民用工业中得到了广泛应用^[1-4]。

随着航空航天工业的不断发展, 高性能的航空器正向着高速、耐高压、耐高温方向发展, 因此必

须对 C/C 复合材料进行改进才能满足新的性能要求。C/C 复合材料强度与韧性的匹配一直是人们研究的一个重点, 韩秀峰等采用 PyC/SiC 多层基体改善 C/SiC 复合材料强度和韧性匹配取得良好的效果^[5], 但仍然无法解决在韧性改善的同时牺牲强度的问题。SiC 具有许多优异的物理化学性能如高比强度、高比模量、高硬度、低的热膨胀系数等, 作为一种改性 C/C 复合材料性能的物质, 已经得到较为广泛的应用^[6-9]; TaC 的熔点高达 4143 K, 是

收稿日期: 2007-11-01; 收修改稿日期: 2008-03-03

基金项目: 国家高技术研究发展计划(2007AA03Z100); 国家 973 项目(2006CB600908)

通讯作者: 熊 翔, 教授, 博士生导师, 主要从事 C/C 复合材料、金属基和陶瓷基复合材料的研究 E-mail: xiong288@sina.com

耐温最高的几种化合物之一,具有优异的高温力学性能、抗粒子冲刷性能和抗烧蚀性能,并与 C/C 复合材料有良好的化学相容性和物理相容性^[10-11]。为了满足航空航天工业对材料更高性能的要求,本文作者力图在 C/C 复合材料基础上开发一种新材料,实现相比 C/C 复合材料,强度和韧性均得到增强。

本文中以针刺碳纤维整体毡为预制体,先通过化学气相渗透(CVI)在纤维表面制备热解炭(PyC)、SiC 和 TaC 多层复合涂层,然后进行热解炭和树脂炭增密,制备出新型 C/C 复合材料;对这种复合材料的结构及断裂行为进行了研究。

1 实验

1.1 复合材料的制备

采用针刺碳纤维整体毡为预制体,该预制体是由单层 0°无纬布、网胎、90°无纬布、网胎依次循环叠加,在垂直于铺层方向针刺引入的碳纤维束组成,原始密度为 0.56 g/cm³,未进行任何处理。首先采用化学气相渗透法(CVI)依次在预制体碳纤维表面制备 PyC、SiC、TaC 涂层。热解炭(PyC)涂层制备以丙烯为碳源气体,氮气为稀释气体,沉积温度为 850℃;SiC 涂层制备采用 CH₃SiCl₃-H₂-Ar 体系,沉积温度为 1100℃;TaC 涂层制备采用 TaCl₅-Ar-C₃H₆-H₂体系,沉积温度为 800℃。然后再采用 CVI 法对经过涂层制备后的多孔体材料进行 PyC 基体制备(工艺与 PyC 涂层制备相同),最后以呋喃树脂为原料,采用浸渍-炭化循环工艺进一步增密,得到最终密度为 2.23 g/cm³、开孔率为 2.2%的新型 C/C 复合材料,并对复合材料进行 2000℃、3 h 高温热处理。

1.2 结构与性能表征

根据 GB 228-87, C/C 复合材料抗弯强度测试在 CSS-44100 电子万能试验机上进行,测试采用三点弯曲法。试样尺寸(长×宽×高)为 40 mm×5 mm×3 mm,跨距 L 为 30 mm,加载速率为 1 mm/min,跨度与高度之比为 10:1,实时记录载荷-位移曲线。C/C 复合材料的密度和开孔率用排水法测得。利用 JEOL-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的微观结构和断口形貌进行分析。

2 结果与分析

2.1 复合材料的微观结构

用 SEM 观察改性后 C/C 复合材料的微观结构,如图 1 所示。可以看出复合材料由碳纤维、SiC、TaC、PyC、树脂炭和孔洞组成。碳纤维表面涂层为 PyC/SiC/TaC 多层结构,以单根碳纤维轴向为中心,外侧依次为 PyC、SiC 和 TaC 涂层。PyC 基体包覆在 TaC 涂层周围,如图 1(b)所示,纤维束内部孔隙几乎全部被填充,只有纤维束间存在较大孔隙。树脂炭则在浸渍过程中填充到复合材料内部较大的孔隙处,炭化后由于体积收缩较大而出现较多细小孔洞和裂缝,在热解炭和树脂炭的界面处存在较多裂纹。TaC、SiC、PyC 多层涂层结构之间以及与纤维、PyC 基体之间结合较好,没有因热失配而产生裂纹,材料基本致密,如图 1(a)所示。

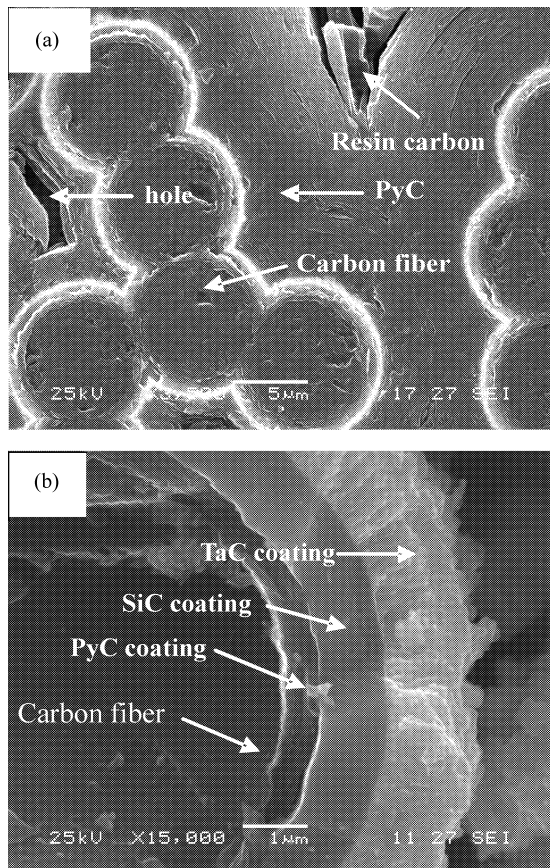


图 1 改性后 C/C 复合材料微观结构的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of microstructure for modified C/C composite

2.2 复合材料的弯曲性能

表 1 为相近工艺制备的 C/C 复合材料(A)、改性后 C/C 复合材料(B)的性能对比。可以看出:复合材料 B 的平均抗弯强度达到 522 MPa,最大断裂位移达到 1.19 mm;复合材料经过 2000℃、3 h、高温热处理后,强度大幅度下降到 192 MPa,最大断裂位移则增加到 1.66 mm。由图 2 中复合材料 A 和复合材料 B 的断裂应力-位移曲线可知,对于高温热处理前的复合材料 B,随着载荷的增大,应力-位移曲线近似呈线性快速增大,载荷达到最大后,材料强度迅速下降随即破坏,呈现典型的脆性断裂;对于经过 2000℃ 高温热处理后的复合材料 B,在达到最大载荷之后,应力不是突然下降,而是呈现阶梯性的缓慢降低,具有明显的韧性破坏断裂特征,曲线存在二次承载面,断裂位移高,表现出明显的假塑性效应。

表 1 C/C、改性后 C/C 复合材料的性能
Table 1 Properties of the C/C, modified C/C composites

Composites	$\rho /(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	σ / MPa	Fracture displacement/mm	Open porosity/%
A	1.88	322±55	1.07	3.0
A(HTT)	1.75	148±37	>1.70	3.5
B	2.23	522±50	1.19	2.2
B(HTT)	2.19	192±45	1.66	2.4

复合材料 A 和复合材料 B 未经高温热处理时,其断裂形式均表现为明显的脆性断裂,但复合材料 B 的强度与断裂位移更大,实现了相比复合材料 A

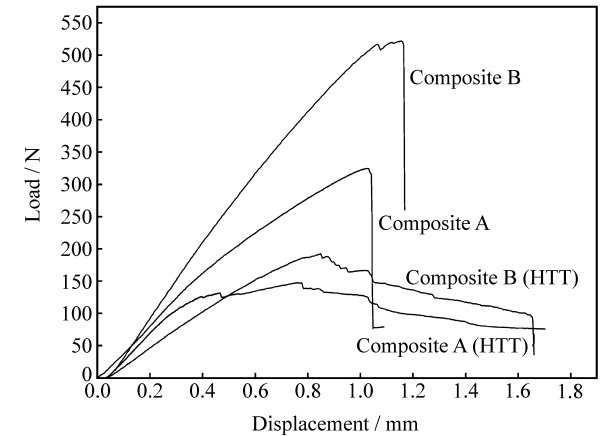


图 2 复合材料 A 和 B 的断裂载荷-位移曲线
Fig. 2 The load - displacement curves of composites A and B

强度和韧性的同步提高;高温热处理后,两种材料的断裂形式则表现为假塑性断裂,但相比复合材料 A,复合材料 B 强度较高。由此可见,纤维表面的多层复合涂层结构使改性后 C/C 复合材料的力学性能比 C/C 复合材料有较大的改善。

2.3 复合材料破坏特征

复合材料 A、B 的断裂特征不仅表现在载荷-位移曲线上,也表现在材料的破坏形貌上。图 3 为复合材料 A 断口的 SEM 形貌图片。可以看到,对于复合材料 A,材料内部基体与纤维结合较好,形成一牢固的整体。当复合材料受弯曲破坏时,下表面承受拉应力最大处,碳纤维与基体一起发生拉伸断裂,由于纤维与基体结合较强,裂纹不易在界面处发生偏转,应力在界面处无法松弛,较高的冲击能量将直接作用于纤维上,导致纤维脆断,裂纹沿纵向试样内部扩展,直至整个断面断裂。断口平整,仅有少量的纤维拔出,并且纤维拔出极短(见图 3),呈现明显的脆性断裂特征^[3]。

对于复合材料 B,其断口存在纤维束及纤维的拔出,但拔出较短,纤维脱粘、拔出主要集中在纤

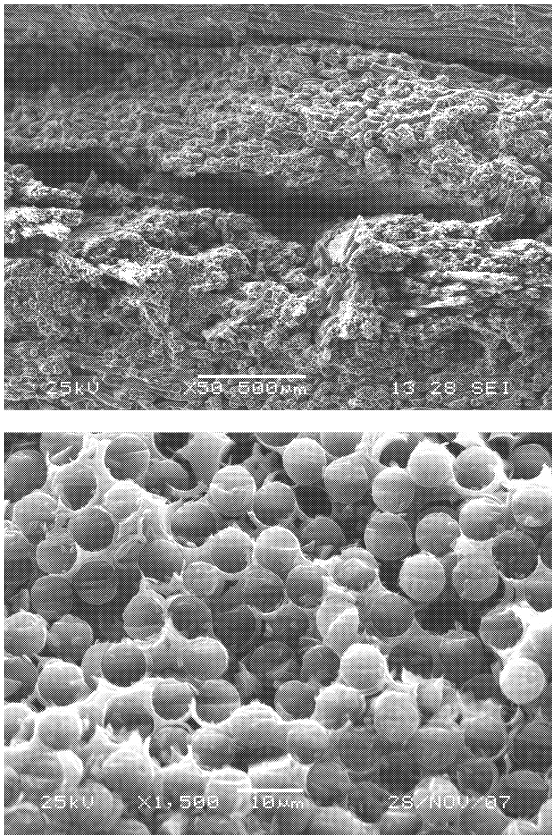


图 3 复合材料 A 断口的 SEM 照片
Fig. 3 SEM photographs of fracture surface of composite A

维与多层涂层结构之间,见图 4(a)。这是由于此处界面的结合强度相对于其他界面比较低,复合材料承受载荷时,裂纹极易在此界面处发生偏转。另外,由于 CVI-TaC 涂层制备过程中,TaC 在垂直纤维轴向方向上呈针状生长方式,而 SiC 与 PyC 呈层状结构,因此 SiC/TaC、TaC/PyC 界面存在大量微裂纹,界面结合强度亦较低,因此复合材料断口出现少量的纤维逐级拔出现象,且拔出较短,见图 5(a)。复合材料断裂形式表现为脆性断裂,但最大断裂位移有较大提高。复合材料经过 2000℃ 高温热处理以后,其断口出现大量的纤维束及纤维拔出,而且拔出较长,见图 4(b);纤维的逐级拔出更加明显,见图 5(b)。复合材料断裂形式也由脆性断裂转变为假塑性断裂。

2.4 PyC/SiC/TaC 多层涂层结构对复合材料性能的影响

碳纤维表面均匀致密的 PyC/SiC/TaC 多层结构对复合材料 B 力学性能的贡献主要表现在强度

和韧性两个方面:

一方面,碳纤维表面 PyC 涂层可以防止 SiC 制备过程中对纤维的损伤,改变碳纤维表面状态,减少或修复纤维表面的缺陷及编织损伤,减少表面裂纹,更大程度地保持并提高碳纤维单丝的平均强度;PyC/SiC/TaC 多层结构均匀致密地包覆在碳纤维周围,形成薄壁管状网络结构(见图 6),SiC/TaC 陶瓷借助本身的高强度,其管状结构具有一定的承载能力,当基体裂纹前端扩展到 TaC 后,受到较大的扩展阻力,在 TaC 管状结构周围形成桥联裂纹,TaC 管断裂后 SiC 陶瓷、纤维继续承载,碳纤维的强度得到最大限度发挥,因此复合材料抗弯强度大幅度提高。

另一方面,PyC/SiC/TaC 多层结构复合涂层介于纤维和基体之间,由于相互之间以及涂层内部不同成分热膨胀系数相差较大,从而界面成为热应力集中、裂纹较多的薄弱区域。复合材料在承受载荷时,当纤维所受的拉伸应力超过了界面强度时,

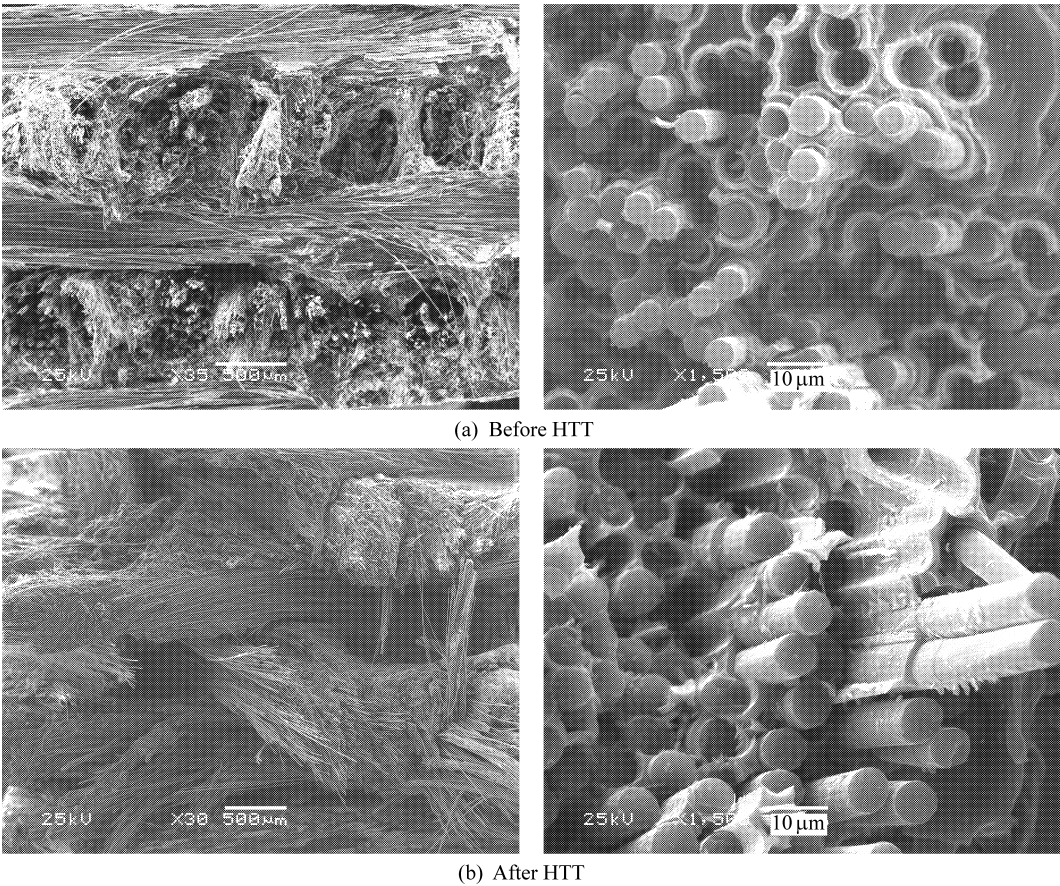
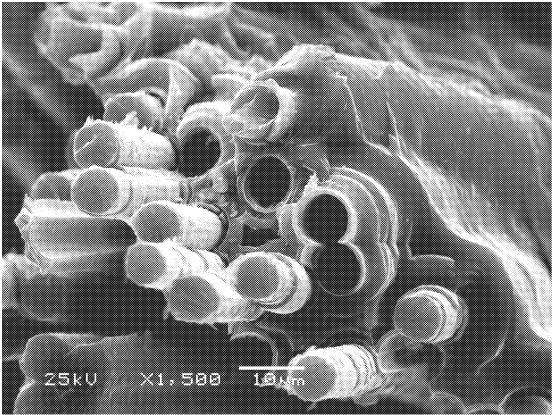
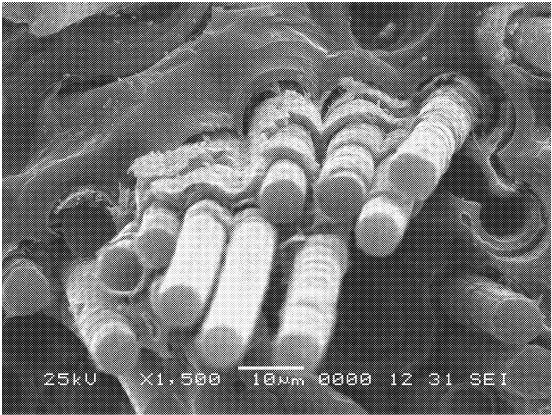


图 4 复合材料 B 断口的 SEM 照片
Fig. 4 SEM photographs of fracture surface of composite B



(a) Before HTT



(b) After HTT

图 5 复合材料 B 纤维逐级拔出的 SEM 照片
Fig. 5 SEM photographs of multi-stage pull-out of fibers of composite B

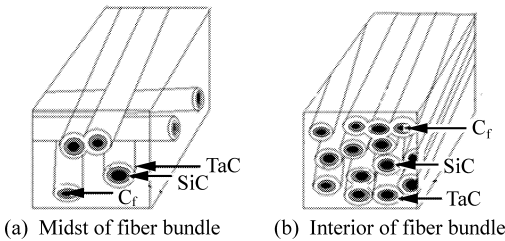


图 6 纤维表面多层复合涂层管状结构示意图
Fig. 6 The schematic of cannular structure of multilayered coating

界面就会发生脱粘和剥离，裂纹扩展偏转，扩展路线增长(见图 7)，应力得到释放和分散，从而消耗更多的能量，使材料的韧性增加。

PyC/SiC/TaC 多层结构本身的强度贡献以及所表现出的良好的过渡、承载和传递作用使得复合材料 B 强度和韧性相对于复合材料 A 均得到提高。

2.5 高温热处理对复合材料力学性能的影响

高温热处理可以使复合材料的韧性增强，抗热震性能提高，抗烧蚀性能变强，更重要的是，最终

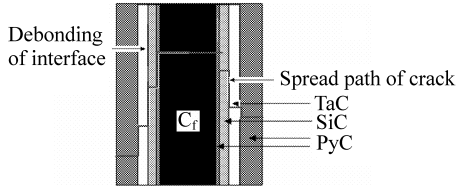


图 7 复合材料 B 断裂裂纹扩展路线
Fig. 7 The spread path of crack in composite B

热处理还将直接影响到复合材料的力学性能^[12-14]。

2.5.1 对复合材料抗弯强度的影响

复合材料 A 和复合材料 B 经过 2000℃ 高温热处理后，抗弯强度大大降低(见表 1)。这是因为：由于碳纤维与热解炭的热膨胀系数不同，高温热处理使碳纤维与基体之间界面结合力减弱，基体应力不能有效地转移到碳纤维上，更多的碳纤维被拔出，且拔出更长，碳纤维的增强作用大大下降。另外，热解炭基体经过高温热处理后其材质由硬变软，基体承载能力下降，导致复合材料抗弯强度下降。复合材料 B 中 PyC/SiC/TaC 多层结构中的管状 SiC/TaC 结构高温热处理后应力集中，裂纹增多，沉积缺陷成为裂纹源，强度下降，尤其是 TaC 出现不同程度的破坏(见图 8)，其管状结构承载作用降低，碳纤维与热解炭基体之间结合状态受到严重破坏，碳纤维及纤维束被大量拔出，纤维增强作用减弱。碳纤维与热解炭之间界面结合能力的降低及 PyC/SiC/TaC 多层结构中的管状 SiC/TaC 结构承载能力的下降使复合材料 B 经过高温热处理后强度大幅度下降，且下降幅度大于复合材料 A。由此可见，高温热处理对复合材料 B 的抗弯强度起负作用。

2.5.2 对复合材料韧性及断裂方式的影响

复合材料中界面的结合状态对复合材料的韧性及断裂方式有极大的影响，界面结合强度高，界面不易产生脱粘，复合材料断裂表现为明显的脆性，易发生灾难性断裂^[14]。

复合材料 B 经过 2000℃ 高温热处理后，材料的界面状况发生了变化，其结合明显弱化，虽然抗弯强度降低，但应变加大，抗弯断裂机制由脆性断裂转变为假塑性断裂(见图 2)。这是因为：(1) PyC 涂层由于石墨化程度提高，层状排列更加清晰，涂层软化，导致纤维与多层涂层结构之间的界面结合状态减弱；(2) 相对疏松的 TaC 在高温条件下，内部晶粒长大，孔隙合并，出现结晶现象，使

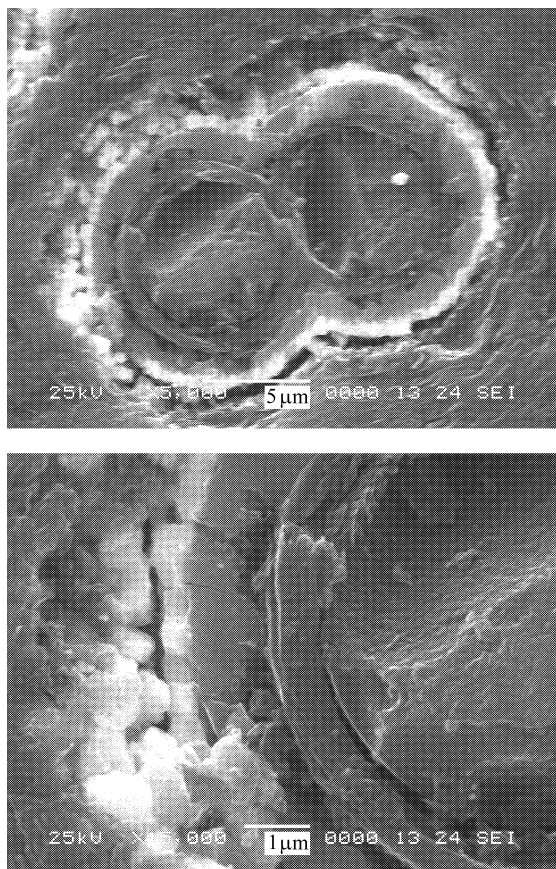


图8 复合材料B高温热处理后界面 SEM 照片
Fig.8 The interface of composite B after HTT

得其内部应力集中,并且 TaC 在 SiC、PyC 上结晶使得 TaC 结构在内部应力的作用下,出现不同程度的破坏,界面结合状态减弱(见图8)。界面结合强度的减弱使得裂纹沿界面的扩展阻力减小,纤维更容易拔出。另外,高温热处理后由于 PyC 基体与树脂炭基体收缩程度不同,其界面出现大量的裂纹,应力加大,从而使得纤维束之间的结合能力下降,在承受载荷时,有大量的纤维束拔出,而且拔出较长,因此复合材料的韧性得到改善。

复合材料经过高温热处理后,在断裂面处出现纤维及纤维束的脱粘、拔出、断裂以及基体损伤等多重破坏现象,使材料具有一个更为广泛的能量吸收机制,其应力-位移曲线呈现台阶式的缓慢下降趋势,断裂机制由脆性断裂转变为假塑性断裂。

3 结 论

(1) 在改性 C/C 复合材料中,PyC/SiC/TaC 多层结构以涂层形式均匀致密地包覆在碳纤维周围,形成的是管状显微结构。

(2) 改性 C/C 复合材料的平均抗弯强度达到 522 MPa,最大断裂位移达到 1.19 mm。

(3) 改性 C/C 复合材料经过 2000℃ 高温热处理后,其抗弯强度下降至 192 MPa,但最大断裂位移增加到 1.66 mm,弯曲断裂行为由脆性断裂转变为假塑性断裂。

参考文献:

- [1] 冉丽萍,易茂中,蒋建献,葛毅成. 炭/炭复合材料高温抗氧化 MoSi₂/SiC 复合涂层及其抗氧化特性 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(6): 15-20.
Ran Liping, Yi Maozhong, Jiang Jianxian, Ge Yicheng. MoSi₂/SiC high temperature anti-oxidation compound coating on carbon/carbon composites and its anti-oxidation behaviour [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(6): 15-20.
- [2] 廖晓玲,李贺军,李新涛,侯党社. 3D C/C 复合材料的弯曲行为 [J]. 材料工程, 2006(6): 54-57.
Liao Xiaoling, Li Hejun, Li Xintao, Hou Dangshe. Flexural behavior of 3D C/C composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2006(6): 54-57.
- [3] 熊翔,黄伯云,李江鸿,吴凤秋. 准三维 C/C 复合材料的弯曲性能及其破坏机理 [J]. 航空材料学报, 2006, 26(4): 88-91.
Xiong Xiang, Huang Baiyun, Li Jianghong, Wu Fengqiu. Bending property and fracture mechanism of quasi-3D C/C composites [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(4): 88-91.
- [4] 王俊山,李仲平,敖明,许正辉,等. 掺杂难熔金属碳化物对炭/炭复合材料烧蚀机理的影响 [J]. 新型炭材料, 2006, 21(1): 9-13.
Wang Junshan, Li Zhongping, Ao Ming, Xu Zhenghui, et al. Effect of doped refractory metal carbides on the ablation mechanism of carbon/carbon composites [J]. New Carbon Materials, 2006, 21(1): 9-13.
- [5] 韩秀峰,张立同,成来飞,徐永东. 基体改性对碳纤维增韧碳化硅复合材料结构与性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(7): 871-874.
Han Xiufeng, Zhang Litong, Cheng Laifei, Xu Yongdong. Influence of matrix modification on microstructure and properties of carbon fiber reinforced silicon carbide composites [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(7): 871-874.
- [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.
- [7] 曹英斌,张长瑞,周新贵,陈朝辉. UD-C_f/SiC 陶瓷基复合材料的高温拉伸性能 [J]. 复合材料学报, 2001, 18(3): 81-84.
Cao Yingbin, Zhang Changrui, Zhou Xingui, Chen Zhaohui.

Tensile properties of UD-C_f/SiC ceramic matrix composites at elevated temperature [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2001, 18(3): 81-84.

[8] 崔 红, 苏君明, 李瑞珍, 等. 添加难熔金属碳化物提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的研究 [J]. *西北工业大学学报*, 2000, 18(4): 669-673.

Cui Hong, Su Junming, Li Ruizhen, et al. On improving anti ablation property of multi matrix C/C to withstand 3700 K [J]. *Journal of Northwestern Polytechnical University*, 2000, 18(4): 669-673.

[9] Lamouroux F, Bertrand S, Pailler R, Naslain R, Cataldi M. Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites [J]. *Composites Science and Technology*, 1999, 59: 1073-1085.

[10] 陈招科, 熊 翔, 李国栋, 等. 工艺参数对 CVI-TaC 沉积速率的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(12): 2047-2053.

Chen Zhaoke, Xiong Xiang, Li Guodong, et al. Influences of process parameters on deposition rate of CVI-TaC [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(12): 2047-2053.

[11] He Hanwei, Zhou Kechao, Xiong Xiang. Preparation of anti-ablation TaC coating on C/C composite material [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(5): 490-493.

[12] 韩红梅, 李贺军, 李克智, 等. 高温对炭/炭复合材料性能影响的研究 [J]. *西北工业大学学报*, 2003, 21(3): 352-355.

Han Hongmei, Li Hejun, Li Kezhi, et al. Effect of high temperature on mechanical behavior of 3D braided C/C composites [J]. *Journal of Northwestern Polytechnical University*, 2003, 21(3): 352-355.

[13] 于 澍, 刘根山, 李溪滨, 等. 热处理温度对炭/炭复合材料性能的影响 [J]. *中南工业大学学报*, 2003, 34(5): 476-479.

Yu Shu, Liu Genshan, Li Xibin, et al. Effect of ultimate heat treatment on the properties of C/C composites [J]. *Central South University of Technology*, 2003, 34(5): 476-479.

[14] 王林山, 熊 翔, 肖 鹏, 等. 高温热处理对 C/C-SiC 复合材料制备与力学性能的影响 [J]. *新型炭材料*, 2005, 20(3): 245-249.

Wang Linshan, Xiong Xiang, Xiao Peng, et al. Effect of high temperature treatment on the fabrication and mechanical properties of C/C-SiC composites [J]. *New Carbon Materials*, 2005, 20(3): 245-249.