

# 热处理对 C/SiC 复合材料拉伸性能的影响

王红琴 成来飞 梅辉 张立同 方鹏

(西北工业大学超高温结构复合材料国防科技重点实验室,西安 710072)

**摘 要** 对等温化学气相渗透法(ICVI)制备的 C/SiC 复合材料进行热处理,利用声发射(AE)技术对热处理前后 C/SiC 试样拉伸过程声发射累积能量进行分析,通过 SEM 进行微结构观察。结果表明:界面层较薄的 C/SiC 试样经 1 500℃ 热处理后拉伸强度与初始强度相近,经 1 700 和 1 900℃ 热处理后拉伸强度显著提高,其断裂应变随着热处理温度升高而大幅提高,弹性模量却呈现下降趋势;界面层较厚的 C/SiC 试样经 1 500 和 1 700℃ 热处理后拉伸强度变化不大,断裂应变显著提高,弹性模量逐渐降低,经 1 900℃ 热处理后拉伸强度和断裂应变开始下降,而弹性模量变化较小。热处理可以显著提高 C/SiC 的韧性,在拉伸过程中的断裂功和声发射累积能量均显著增加。界面层较薄的 C/SiC 断裂模式从脆性逐渐向韧性转变,而界面层较厚的 C/SiC 热处理后韧性进一步提高。

**关键词** C/SiC 复合材料,热处理,拉伸性能,声发射

## Effects of Heat Treatment on Tensile Properties of C/SiC Composite

Wang Hongqin Cheng Laifei Mei Hui Zhang Litong Fang Peng

(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

**Abstract** C/SiC composites fabricated by isothermal chemical vapor infiltration were heat-treated. Acoustic emission (AE) was introduced to analyze the variations of AE accumulative energy during monotonic tensile test. The microstructures were examined by scanning electronic microscope (SEM). The results indicate that, for the thin interlayer C/SiC, its tensile strength is close to the initial one after heat treatment at 1 500 °C, but tensile strengths of the composites can be increased after heat treatment at 1 700°C and 1 900°C. With the increase of heat treatment temperature, tensile stresses increase significantly and modulus decrease gradually. For the thick interlayer C/SiC, tensile strengths have little changes and tensile stresses increase obviously but modulus decrease gradually after heat treatment at 1 500°C and 1 700°C, while tensile strength and strain begin to decrease but modulus has little change after the same heat treatment at 1 900°C. Heat treatment remarkably improves the toughness of C/SiC composites. The fracture work and AE accumulative energy increase obviously after heat treatment. For the composites with thin interlayer, the fracture mechanism varies from brittle mode to toughness one, and for the composites with thick interlayer, the toughness is further enhanced.

**Key words** C/SiC composite, Heat treatment, Tensile properties, Acoustic emission

### 1 引言

C/SiC 复合材料具有耐高温、高比强、高比模、低密度和不发生灾难性损毁等优点,在航空发动机热端部件、航天飞机热防护系统和火箭发动机喷管等领域有广泛的应用前景<sup>[1-2]</sup>,这些使用环境对复合材料的力学性能提出了较高的要求。

目前,为了提高陶瓷基复合材料力学性能,延长材料的使用寿命,国内外研究者在改善制备工艺方面

做了大量的工作<sup>[3-6]</sup>,即对纤维、基体和界面进行改性,但是制备工艺研究过程周期较长,成本较高,因此需要寻找一种简单易行的工艺方法来改善复合材料力学性能。热处理工艺是金属材料改性最重要的工艺方法之一,近年来也开始应用于陶瓷基复合材料以提高材料的综合性能<sup>[7-8]</sup>,目前对 SiC 陶瓷基复合材料热处理工艺的研究主要集中在 SiC/SiC 体系<sup>[9-10]</sup>,而对 C/SiC 体系研究较少。本文利用 ICVI

收稿日期:2009-07-24;修回日期:2009-12-04

基金项目:西北工业大学基础研究基金(NPU-FFR-JC200806);国家自然科学基金国际合作项目(50820145202)

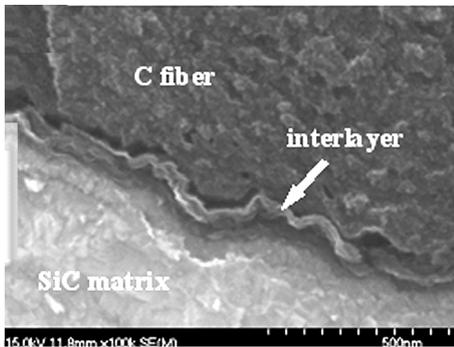
作者简介:王红琴,1982 年出生,硕士,主要从事 C/SiC 复合材料的研究。E-mail:w4365395@163.com

工艺制备了不同初始强度的 2D C/SiC 复合材料,并在不同温度下分别进行热处理,研究热处理温度对 C/SiC 复合材料拉伸性能的影响规律和机制。

## 2 实验

### 2.1 试样制备

采用平纹编织法将 T-300 碳纤维(日本东丽公司)编织成碳布,将碳布叠层得到二维碳纤维预制品,铺层方式为 0/90。以丙稀( $C_3H_6$ )为源物质,Ar 为稀释气体,温度为 900℃ 在碳纤维表面原位沉积 PyC 界面层,以三氯甲基硅烷( $CH_3SiCl_3$ , MTS)为源物质,Ar 为稀释气体, $H_2$ 为载气, $H_2$ 和 MTS 的摩尔比为 10:1,沉积温度为 1 100℃,在沉积了界面层的预制品内浸渗 SiC 基体,最终得到纤维体积分数约为 40% 的复合材料。将制得的复合材料板材按实验要求加工成初始试样,然后进一步沉积 SiC 涂层,得到用于测量性能的试样。SiC 涂层的沉积条件和 SiC 基体的浸渗条件相同。实验中共制备了两批初始强度不同的 2D C/SiC 试样,分别记为  $S_1$  和  $S_2$ , $S_1$  初始平均强度为 139 MPa, $S_2$  初始平均强度为 238 MPa。然后将试样分别在 1 500、1 700 和 1 900℃ 下 Ar 气氛中保温 2 h。拉伸试样如图 1 所示。



(a)  $S_1$

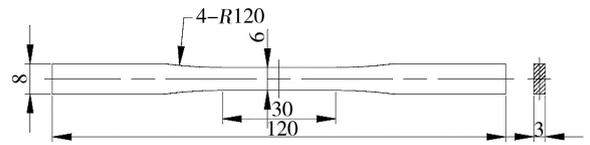


图 1 拉伸试样示意图

Fig. 1 Schematic of tensile test specimen

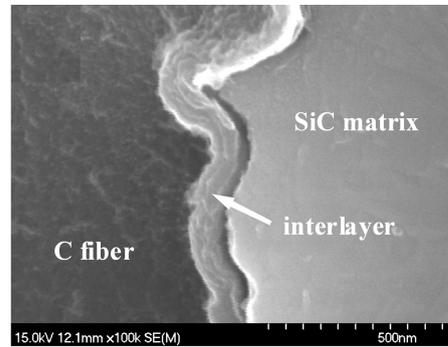
### 2.2 测试与分析

采用 Instron 8801 液压伺服拉力试验机在室温下测试试样的拉伸强度,加载速率为 5  $\mu\text{m/s}$ ,测试样本数为 4。拉伸过程进行声发射实时在线监测,监测仪器为美国 PAC 公司生产的 PCI-2 两通道声发射仪,探头的中心频率 55 kHz,频率范围 20 ~ 1 000 kHz,前置放大器增益 40 dB,采样率 4 MByte,信号长度 2 kByte,滤波带通 10 ~ 1 200 kHz,门限值 40 dB。采用日立 S-2700 扫描电子显微镜(SEM)进行微结构观察。

## 3 结果与讨论

### 3.1 显微结构

图 2 给出了初始  $S_1$  和  $S_2$  显微结构的 SEM 照片,可以发现: $S_1$  的界面层较薄,厚度约为 40 nm,而  $S_2$  的界面层较厚,约为 100 nm。



(b)  $S_2$

图 2  $S_1$  和  $S_2$  显微结构的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of microstructure of composites

### 3.2 拉伸性能分析

图 3 给出了不同温度热处理后  $S_1$  和  $S_2$  典型拉伸应力应变曲线。可以看出,随着热处理温度的升高, $S_1$  的拉伸强度显著增加,而  $S_2$  先增大后减小,同时断裂应变均显著增大,应力应变曲线非线性程度也显著增加。

热处理前后  $S_1$  和  $S_2$  的拉伸性能和声发射累积能量列于表 1。对比初始  $S_1$ 、 $S_2$  的拉伸强度和显微结构,可知试样的初始强度与界面层厚度有关,界面层较薄的试样初始强度较低,界面层较厚的则初始强度较高。 $S_1$  经 1 500℃ 热处理后,拉伸强度与初始强度相近,而经 1 700 和 1 900℃ 热处理后其拉伸强度显著提高,提

高幅度分别为 32.3% 和 43.2%; $S_2$  经 1 500 和 1 700℃ 热处理后强度变化不大,而经 1 900℃ 热处理后强度下降为 7.4%。由此可见:热处理对 C/SiC 的增强效果与材料的界面层厚度有关,即界面层较薄的试样随热处理温度增加而强度显著增加,界面层较厚的经热处理后强度保持不变或略有下降。同时,经 1 500、1 700 和 1 900℃ 热处理后, $S_1$  断裂应变增加幅度分别为 46.6%、110.9% 和 156.3%, $S_2$  断裂应变增加幅度分别为 30.3%、93.4% 和 38.1%。由此可知, $S_1$  随着热处理温度增加断裂应变相应增大, $S_2$  经 1 500 和 1 700℃ 热处理后断裂应变逐渐增大,而当温度达到 1 900℃ 后断裂应变开始下降。此外,随着热处理温度的升高,试

样的弹性模量均呈下降趋势,  $S_1$  下降幅度分别为 36.2%、47.4% 和 48.4%,  $S_2$  的下降幅度分别为 29.3%、46.4% 和 44.3%。弹性模量降低的主要原因是:热处理温度高于制备温度,复合材料在高温下达到

新的平衡,当再次冷却至室温时,基体所受拉应力变大,基体产生新的损伤,基体模量降低,最终导致复合材料初始弹性模量下降。

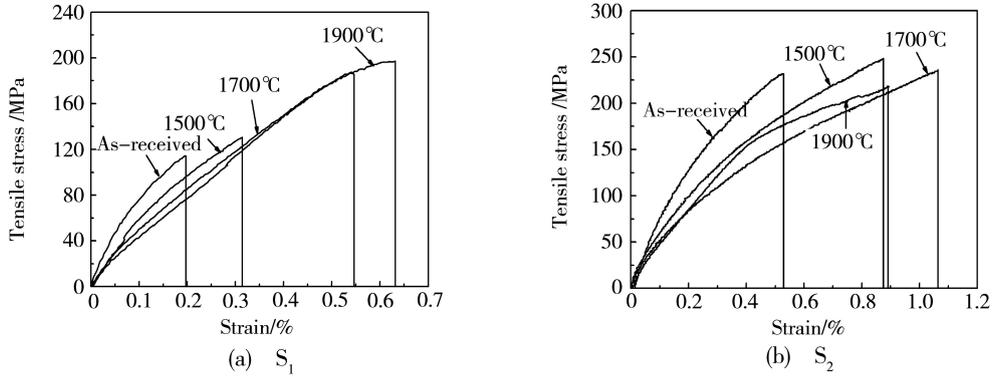


图3 热处理对  $S_1$  和  $S_2$  的拉伸应力/应变曲线的影响

Fig.3 Effect of heat treatment on tensile stress/strain curves of composite

通过应力应变曲线对应变坐标轴积分来计算拉伸断裂功,并以此表征材料的韧性<sup>[11]</sup>。由表1可以得出:初始  $S_1$  的断裂功较低,经1500、1700和1900°C热处理后断裂功分别提高了42.8%、194.9%和274.0%;初始  $S_2$  的断裂功较高,经热处理后断裂功提高幅度分别为31.5%、70.5%和32.0%。由此可见,韧性较低的  $S_1$  随着热处理温度增加而韧性显著提高,韧性较高的

$S_2$  经热处理后韧性进一步提高,但提高幅度较低。未处理  $S_1$  声发射累积能量较小,经热处理后声发射累积能量大幅度提高,分别为250.4%、341.7%和494.2%;未处理  $S_2$  声发射累积能量较高,热处理后声发射累积能量进一步提高,提高幅度分别为50.1%、39.3%和34.2%。以上说明了热处理能有效的提高C/SiC复合材料的韧性。

表1  $S_1$  和  $S_2$  热处理前后拉伸性能与声发射累积能量<sup>1)</sup>

Tab.1 Tensile mechanical properties and AE energy of composite  $S_1$  and  $S_2$  before and after heat treatment

Composite	HTT* /°C	Tensile stress/MPa		Tensile strain/%		Modulus/GPa		Fracture work/MJ·m <sup>-3</sup>		AE energy/×10 <sup>4</sup> mV <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	
		$\bar{\sigma}^*$	Stdev	$\bar{\varepsilon}^*$	Stdev	$\bar{E}^*$	Stdev	$\bar{W}^*$	Stdev	$\bar{E}^*$	Stdev
$S_{11}$	RT*	139	18.8	0.238	0.035	99.8	7.6	20.8	6.0	27.8	3.5
$S_{12}$	1500	141	7.90	0.349	0.032	63.7	1.2	29.7	5.3	97.4	10.6
$S_{13}$	1700	184	12.5	0.502	0.086	52.5	5.4	61.3	3.4	122.8	15.4
$S_{14}$	1900	199	13.2	0.610	0.080	51.5	8.8	77.8	12.8	165.2	12.0
$S_{21}$	RT*	238	12.5	0.580	0.045	91.4	19.3	84.7	12.9	104.1	36.2
$S_{22}$	1500	240	13.0	0.756	0.133	64.6	7.1	111.4	29.4	156.3	31.8
$S_{23}$	1700	244	15.8	1.122	0.064	49.0	5.8	144.4	25.9	145.0	13.4
$S_{24}$	1900	221	5.30	0.801	0.072	50.9	4.3	111.8	10.2	139.7	18.2

注:1)HTT、RT分别表示热处理温度、室温; $\bar{\sigma}$ 、 $\bar{\varepsilon}$ 、 $\bar{E}$ 、 $\bar{W}$ 、 $\bar{E}$ 和Stdev分别表示拉伸强度平均值、拉伸应变平均值、弹性模量平均值、断裂功平均值、声发射累积能量平均值和标准方差。

### 3.3 断裂行为分析

图4为  $S_1$  热处理前后断口形貌SEM照片。由图可见,未处理  $S_1$  的断口平整,几乎没有纤维拔出,具有典型脆性断口特征[图4(a)]。这是由于界面层较薄,基体和纤维的界面结合强度较高,加载过程中裂纹到达界面后直接穿过纤维在断裂面内进行扩展,纤维强度无法得到有效的发挥,因此初始强度较低。 $S_1$  经1500°C热处理后,断面上出现少量纤维束拔出[图4(b)],说明纤维束间与基体之间的结合有所减弱,裂纹在弱界面处开始偏折。当热处理温度逐渐升高至1700°C时,纤维在达到最大载荷前以较大的聚集形式即纤维簇相继断裂[图4(c)]。热处理温度升高至1900°C后,纤维呈现多级拔出并且拔出长度增加,呈现

典型的“假塑性”断裂[图4(d)]。以上与图3(a)应力应变曲线所表达的结果一致。

图5为  $S_2$  热处理前后断口形貌SEM照片。可以看出,未处理试样断口有纤维拔出[图5(a)]。这是由于  $S_2$  界面层较厚,裂纹在界面层内扩展,纤维强度得到有效发挥,  $S_2$  的初始强度和韧性较好。经热处理后试样断口纤维拔出长度增加[如图5(b-d)],表明热处理后  $S_2$  韧性进一步提高,并且断口出现分层现象,导致材料强度不再升高或呈下降趋势。

文献[12]对不同温度热处理后具有热解炭界面层的碳纤维进行了X射线衍射分析,并计算晶粒尺寸。结果表明:随着热处理温度的升高,C相的(002)峰逐

渐锐化,晶面间距  $d_{(002)}$  逐渐缩小,C 相的石墨化程度逐渐增加,同时,晶粒尺寸随着热处理温度的升高而逐渐变大。对于 C/SiC 复合材料,热处理后的界面层石墨化度提高,结构有序度提高,片层结构逐渐明显,层间抗剪切强度降低,同时,热解炭界面层表面变得更加平滑,基体和界面层之间的滑移阻力降低,因此界面结合强度随着热处理温度增加而逐渐降低。综上所述:

初始  $S_1$  界面层较薄,界面结合较强,热处理降低了界面结合强度,缓和了基体晶粒长大而产生的新的应力集中,热残余应力得到释放,强度和韧性均得到改善。对于初始  $S_2$ ,由于界面层较厚,基体和纤维界面结合较弱,经高温热处理后,界面结合变得更弱,韧性得到进一步提高,同时很弱的界面结合导致拉伸过程出现分层现象,最终强度不再升高,甚至出现降低。

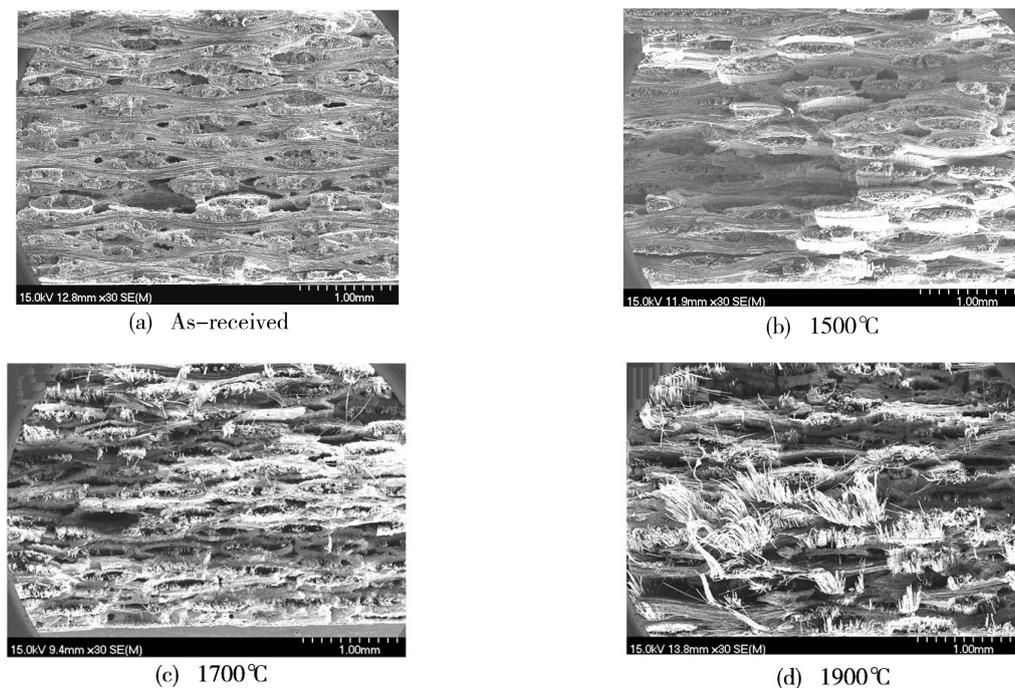


图4 热处理前后  $S_1$  断口 SEM 照片

Fig.4 SEM photographs of 2D C/SiC composites  $S_1$  before and after heat treatment

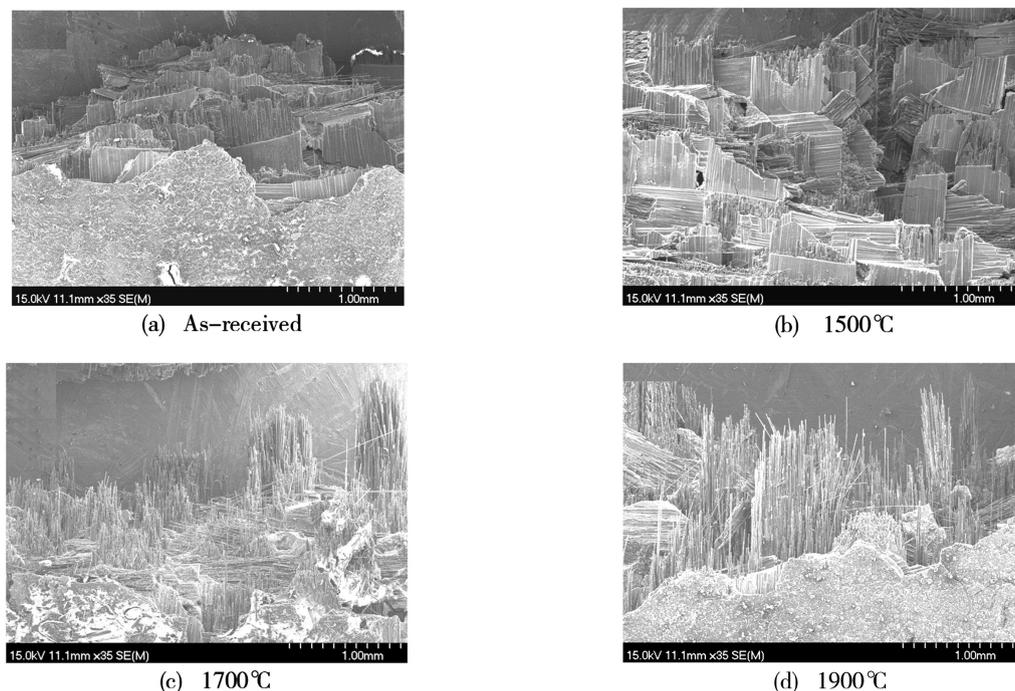


图5 热处理前后  $S_2$  断口 SEM 照片

Fig.5 SEM photographs of 2D C/SiC composites  $S_2$  before and after heat treatment

## 4 结论

(1) 热处理对 C/SiC 复合材料的强度有明显影响。材料界面层较薄时,热处理后强度大幅提高;材料界面层较厚时,热处理后强度不再升高,甚至出现下降。

(2) 热处理后 C/SiC 复合材料的断裂应变显著增加,并导致 SiC 基体出现新的损伤,弹性模量下降。

(3) 热处理降低了 C/SiC 复合材料基体和纤维之间的结合强度,同时释放了材料中的热残余应力,有利于裂纹沿界面进行扩展和纤维有效承载,提高了复合材料的韧性,试样在拉伸过程中断裂功和声发射累积能量显著增加。

### 参考文献

[1] 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

[2] 张立同,成来飞,徐永东. 新型 SiC 陶瓷基复合材料的研究进展[J]. *航空制造技术*, 2003(1): 23-32

[3] Bertrand S, Pailler R, Lamon J. SiC/SiC minicomposites with nanoscale multilayered fibre coatings [J]. *Composites Science and Technology*, 2001, 61: 363-367

[4] Taguchi T, Nozawa T, Igawa N, et al. Fabrication of advanced SiC fiber/F-CVI SiC matrix composites with SiC/C multi-layer interphase [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329-333: 572-576

[5] 韩秀峰,张立同,成来飞,等. 基体改性对碳纤维增韧 SiC 复合材料结构与性能的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2006; 34(7): 871-874

[6] 王松,陈朝辉,索相波,等. T300 碳纤维热处理对 Cf/SiC 复合材料性能的影响 [J]. *材料工程*, 2004(12): 40-42, 46

[7] Jiang G P, Yang J F, Xu Y D. Effect of graphitization on microstructure and tribological properties of C/SiC composites prepared by reactive melt infiltration [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68: 2468-2473

[8] Araki H, Suzuki H, Yang W, et al. Effect of high temperature heat treatment in vacuum on microstructure and bending properties of SiCf/SiC composites prepared by CVI [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, 258/263 (Part 2): 1540-1545

[9] Nozawa T, Ozawa K, Katoh Y, et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of stoichiometric SiC/SiC composites [J]. *Materials Transactions*, 2004, 45(2): 307-310

[10] Yang W, Araki H, Kohyama A, et al. Effects of heat treatment on the microstructure and flexural properties of CVI-Tyranno-SA/SiC composite [J]. *Ceramics International*, 2007, 33(2): 141-146

[11] Bent F S, Ramesh Talreja. Toughness of damage tolerant continuous fibre reinforced ceramic matrix composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1995, 15: 1047-1095

[12] 张青. C/SiC 复合材料热膨胀行为的研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2004

(编辑 李洪泉)

(上接第 57 页)

[3] 李超,沈卫东,邵锦萍,等. 复合型雷达吸波材料结构优化设计的数值计算 [J]. *宇航材料工艺*, 2008, 38(5): 12-16

[4] Shen Guozhu, Xu Zheng, Li Yi. Absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on W-type La-doped ferrite and carbon fiber composites [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 301(2): 325-330

[5] 张业勇. 扁平化金属磁性微粉的微波电磁性能研究 [D]. 华中科技大学, 2006

[6] 谢伍瑶,江建军,邓联文,等. 微细磁粉微波电磁参数的影响因素 [J]. *金属功能材料*, 2002, 9(5): 27-30

[7] Zhou Peiheng, Xie Jianliang, Deng Longjiang, et al. Composition dependence of microstructure, magnetic and microwave properties in ball-milled FeSiB nanocrystalline flakes [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320(24): 3390-3393

[8] Lim K M, Lee K A, Kim M C, et al. Complex permeability and electromagnetic wave absorption properties of amorphous alloy-epoxy composites [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351(1): 75-83

[9] 倪亚楠. 纳米电磁屏蔽及隐身的纳米吸波材料与吸波结构在武器装备中应用 [D]. 南京理工大学, 2006

[10] 田步宁,杨德顺,唐家明,等. 传输/反射法测量材料电磁参数的研究 [J]. *电波科学学报*, 2001, 16(1): 57-60

[11] 冯永宝. 微波吸收材料优化设计、测试方法与制备的研究 [D]. 南京工业大学, 2006

[12] Chung K T, Sabo A, Pica A P. Electrical permittivity and conductivity of carbon black-polyvinylchloride composites [J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, 53: 6867-6879

[13] Sakai K, Wada Y, Yoshikado S. Composite electromagnetic wave absorber made of permalloy or sendust and effect of sendust particle size on absorption characteristics [J]. *PIERS Online*, 2008, 4(8): 846-853

[14] Wallace J L. Broadband magnetic microwave absorbers: fundamental limitations [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1993, 29(6): 4209-4214

[15] Wu L Z, Ding J, Jiang H B, et al. Particle size influence to the microwave properties of iron based magnetic particulate composites [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 285(1-2): 233-239

[16] Kasagi Teruhiro, Tsutaoka Takanori, Hatakeyama Kenichi. Particle size effect on the complex permeability for permalloy composite materials [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1999, 35(5): 3424-3426

[17] Wang Xian, Gong Rongzhou, Li Peigang, et al. Effects of aspect ratio and particle size on the microwave properties of Fe-Cr-Si-Al alloy flakes [J]. *Journal of Materials Science and Engineering A*, 2007, 466(1-2): 178-182

(编辑 吴坚)