

3D - C/ SiC 复合材料拉—拉疲劳模量和电阻的变化

杜双明 乔生儒 纪岗昌 韩 栋

(西北工业大学超高温复合材料实验室 西安 710072)

文 摘 在室温最大应力为 250 MPa、应力比 $R=0.1$ 和频率为 60 Hz 条件下,对 3D - C/ SiC 复合材料进行了拉—拉疲劳试验。用共振法和电阻增量仪分别测试了杨氏模量及电阻的变化。结果表明:随循环次数增加,杨氏模量呈显著下降、缓慢下降和突然下降的变化规律。杨氏模量的下降大部分发生在疲劳循环的前 600 次。缓慢降低阶段约占疲劳寿命的 94 % 以上,此阶段杨氏模量变化率与循环次数的对数近似呈线性关系;电阻变化率除首次循环降低外,随着循环次数增加一直在增加。增加规律大致可分为缓慢增加、台阶式增加和急剧增加三个阶段。材料的电阻变化率基本反映了纤维的损伤程度和破坏形式,可作为表征复合材料纤维损伤的有效参量。

关键词 3D - C/ SiC 复合材料,拉—拉疲劳,损伤,共振杨氏模量,电阻

Variation of Youngs Modulus and Electric Resistance of 3D-C/ SiC Composite During Tension-tension Fatigue at Room Temperature

Du Shuangming Qiao Shengru Ji Gangchang Han Dong

(Super-high temperature composite materials laboratory , Northwestern polytechnology university Xi 'an 710072)

Abstract Tension-tension fatigue tests of 3D-C/ SiC composite are conducted at room temperature under a maximum stress of 250 MPa , a sinusoidal loading frequency of 60 Hz and stress ratio of 0.1. Variation of electrical resistance and Young s modulus is measured by dynamic resonance method and electrical resistance appearance respectively. As fatigue cycles increase ,experimental data curve of normalized modulus shows three parts : normalized modulus decrease significantly at first ,then decrease slowly and decrease abruptly at last. Most of normalized modulus reduction occurs in first 600 cycles. Fatigue cycles in the second part are more than 94 % of fatigue life ,which can be approximated by logarithmic correlation. Except variation rate of electrical resistance decreases in first cycle ,it increases continuously as cycles increase , which mainly consists of steady increment , spurting and abrupt increment . The variation rate of electric resistance basically reflects damage degree and type of the fibres , and can be used to characterize the fiber damage of the 3D-C/ SiC composite.

Key words 3D-C/ SiC composite , Tension-tension fatigue , Damage , Electrical resistance , Dynamic elastic modulus

收稿日期:2002 - 04 - 15

杜双明,1963 年出生,博士研究生,主要从事陶瓷复合材料疲劳性能方面的研究工作

1 前言

三维碳纤维编织体增强碳化硅陶瓷基复合材料(3D-C/SiC)具有低密度、高比模量、高比强度和耐高温等特点而成为目前研究热点。随着这类材料的不断发展和应用,迫切需要认识材料的疲劳损伤演化规律。多年来,国内外对陶瓷基复合材料(CMCs)的损伤研究开展了许多工作,例如通过测定应力—应变滞后回线^[1]、剩余强度^[2]和摩擦温升^[3]等方法对疲劳损伤进行了研究,取得了一些有意义的结果。但由于各类复合材料的组元以及编织方式不同,损伤类型表现出多样性的特点,损伤参量对损伤过程的反映程度也不相同。一般认为,CMCs的疲劳损伤经历了基体开裂、基体裂纹饱和、纤维/基体界面处脱粘、纤维沿界面往复滑动、纤维断裂和纤维拔出等阶段,材料最终失效是受纤维所控制;因此,认识纤维的损伤过程非常重要。在3D-C/SiC复合材料中,碳纤维是良导体,SiC基体是不良导体,这使得电阻法测定其损伤演化规律成为可能。

本文试图通过试样在拉—拉疲劳过程中弹性模量和电阻率的变化,表征3D-C/SiC复合材料的疲劳损伤,并从细观角度探讨了疲劳损伤的发生与演化,为建立合理的宏观计算模型提供依据。

2 试验材料、设备和方法

2.1 材料

试验中用日本Toray公司生产的T-300碳纤维,采用三维编织的方法制备纤维预制体,然后用CVI法进行致密。3D-C/SiC复合材料组元的基本

性能见表1,该材料由T300碳纤维、热解碳界面层、CVI-SiC基体和孔隙组成。三维四向碳纤维编织体的编织角为22°,热解碳界面层厚约0.2 μm,热解碳界面层和SiC基体沉积温度为950~1000。3D-C/SiC复合材料的基本性能见表2,表中拉伸强度、弹性模量和比例极限(或基体裂纹生成应力)均为五个试样的平均值。

表1 3D-C/SiC复合材料组元的基本性能^[4]

Tab. 1 Component properties of 3D-C/SiC composite material

| 材料 | 轴向线膨胀系数 / 10^{-6}K^{-1} | 径向线膨胀系数 / 10^{-6}K^{-1} | 电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$ |
|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 碳纤维 | -1.0 ~ -0.5 | 7 | 10^{-2} |
| SiC基体 | 4.8 | 4.8 | 10^6 |

表2 3D-C/SiC复合材料的基本性能

Tab. 2 Main properties of 3D-C/SiC composite material

| 纤维体积 分数 / % | 密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 空隙率 / % | 拉伸强度 / MPa | 比例极限 / MPa | 弹性模量 / GPa |
|----------------|---|------------|---------------|---------------|---------------|
| 45 | 2.01 | 17 | 276 | 58.5 | 103 |

2.2 设备及方法

试样的形状和尺寸如图1所示。在室温用FIM-HT疲劳试验机进行拉—拉疲劳试验,试样施加最大应力为250 MPa、应力比 $R=0.1$,频率为60 Hz正弦波。

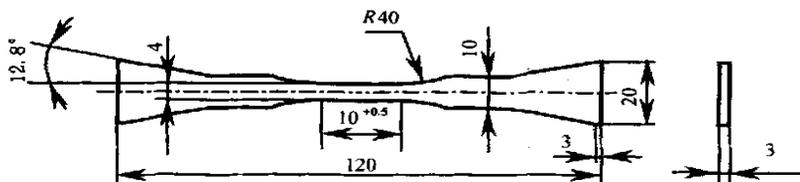


图1 拉—拉疲劳试样示意图

Fig. 1 Schematic of tensile-tension fatigue specimen

为了跟踪试样疲劳损伤的发展过程,经过一定循环周次停机取出试样,用VS-300-2型电动振动台和WFC-3电涡流测振仪测量共振频率。采用自

制电阻增量测量仪实时检测试样标距(10 mm)的电阻变化,电阻测试仪最小读数为0.0001;为此,用导电胶将铜导线黏结于标距处。

$$R^2 = 0.974$$

其中 R^2 为线性相关系数,可以说明其线性相关性较高。

3 结果与讨论

3.1 杨氏模量的变化

试样的机械共振频率由材料的杨氏模量、密度和试样的几何尺寸确定,它们之间存在如下关系^[5]:

$$E = 0.9464 \times 10^{-9} (L/h)^3 (M/b) f^2 T$$

式中, f 为试样的共振频率, M 为试样质量, b 为试样宽度, L 为试样长度, h 为试样厚度, T 为修正系数。由于本试验中试样的密度和试样的几何尺寸不变,试样的杨氏模量变化率可用下式表示:

$$E_n/E_0 = (f_n/f_0)^2$$

式中, E_0 为试样初始杨氏模量, E_n 为试样疲劳循环 n 次的杨氏模量, f_0 为试样初始共振频率, f_n 为试样疲劳循环 n 次的共振频率。

试样杨氏模量变化率随疲劳循环次数的变化曲线如图 2 所示。可以看出,模量变化曲线可分为显著降低阶段、缓慢降低阶段和急剧降低三个阶段,缓慢降低阶段约占疲劳寿命的 94% 以上。杨氏模量的降低大部分发生在疲劳初期,类似的结果在其它系列复合材料的疲劳试验中也有报道^[6],这是因为疲劳时基体开裂所致。随着循环次数的增加,基体裂纹达到饱和,模量下降速度减慢。与其它系列复合材料相比,3D-C/SiC 复合材料在该阶段模量下降速率较小。当杨氏模量累计下降到约 26% 时,出现突然下降现象,试样几乎丧失承载能力,这可能主要归结于纤维断裂数急剧增加,进而使基体裂纹尺度增加。

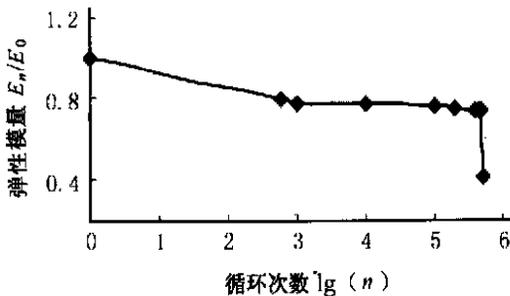


图 2 杨氏模量与循环次数的关系

Fig. 2 Young's modulus vs fatigue cycles for 3D-C/SiC composite

在缓慢下降阶段杨氏模量与循环次数的对数近似呈线形关系,通过数据拟合可得到:

$$E_n/E_0 = 0.811 - 0.012 \lg(n)$$

3.2 电阻变化率

3.2.1 缓慢加载/卸载过程的电阻变化

为了观测电阻随应力的变化,对试样施加 250 MPa 应力,采用三角波加载,加载速率为 2.25 N/s。初始电阻为 R_0 ,某瞬时测量值为 R ,电阻变化率为 $(R - R_0)/R_0 = R/R_0$ 。图 3 是 3D-C/SiC 复合材料缓慢加载/卸载的电阻变化率曲线。

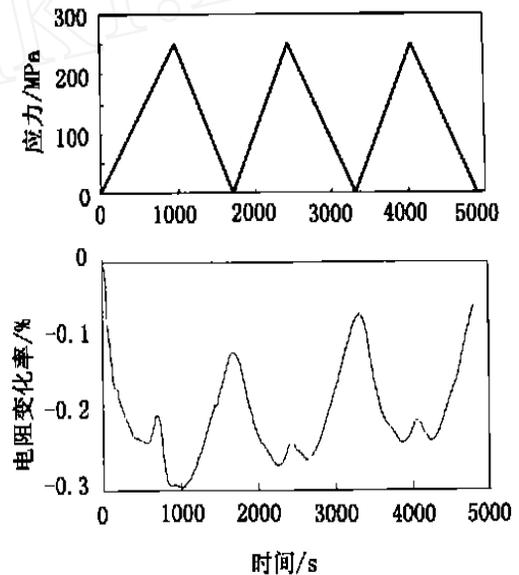


图 3 电阻、应力随时间的变化曲线

Fig. 3 Variation of R/R_0 and tensile stress during first few cycles for 3D-C/SiC composite

可以看出,电阻率随加载、卸载过程呈周期性变化,在加载阶段,电阻减小,在卸载阶段,电阻增大。在第一次循环结束后,电阻不能完全恢复到疲劳前的初始值,而是比初始值小。

从表 1 可知,碳纤维是良导体,SiC 基体是不良导体,可以认为 3D-C/SiC 复合材料的电阻变化基本上是碳纤维的电阻变化所致。根据欧姆定律,若假定碳纤维本身的电阻率不变,加载过程引起的纤维伸长会导致电阻增大,但实际测试的电阻减小,说明加载时材料的电阻减小与其电阻率的减小有关。

文献[7,8]认为,复合材料中碳纤维的电阻率与碳纤维在基体中的平直程度和应力状态有关。循环

拉应力引起的纤维变形有利于纤维(束)取向度的提高,使得纤维的电阻率降低。同时,由于沿纤维轴向碳纤维的线膨胀系数小于 SiC 基体的线膨胀系数,3D-C/SiC 复合材料冷却到室温后,碳纤维受到残余压应力。外加循环拉应力使得残余压应力得到松弛,纤维(束)取向度的提高,导致纤维电阻率降低。当载荷卸至零时,纤维残余压应力和纤维弹性变形引起的电阻率的变化就会得到恢复。与初始电阻比较,首次加载/卸载后产生的不可逆电阻下降可能是由于首次加载时材料(包括纤维束)发生了不可逆变形,使得纤维排列的整齐程度提高所致。随着循环次数的增加,每一循环电阻变化率的最大、最小值均有所增加,表明碳纤维发生了有限的损伤。

3.2.2 连续疲劳过程的电阻变化

在疲劳最大应力为 250 MPa、应力比 $R=0.1$ 、频率为 60 Hz 正弦波条件下连续测试试样的电阻变化率,其结果如图 4 所示。

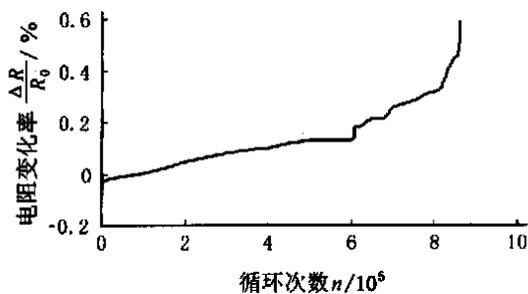


图 4 电阻变化率 $\Delta R/R_0$ 随循环次数的变化曲线

Fig. 4 Variation of $\Delta R/R_0$ with fatiguing cycles for 3D-C/SiC composite

可以看出,电阻变化率除首次循环降低外,随着循环次数增加一直在增加。增加规律大致可分为缓慢增加、台阶式增加和急剧增加三个阶段。第一次循环结束后材料的电阻变化率下降。在缓慢增加阶段,随着疲劳次数的增加,电阻变化率呈连续、缓慢上升,表明材料在不断地受到轻微稳定的损伤,纤维的损伤形式可能以桥接纤维的滑动磨损为主。当疲劳循环至 6×10^5 次时,电阻呈台阶式上升,表明纤维的导电性呈现周期性减小,纤维的损伤形式很可能表现为纤维断裂,电阻变化率的增量与断裂纤维的根数有关。当循环次数约为 8.65×10^5 次时,电

阻变化率急剧增加,直至 8.6564×10^5 次试样断裂,纤维的损伤可能以纤维束断裂和纤维断裂相结合的方式进行。

从疲劳试样的断口形貌(图 5)可以看出,疲劳试样断口表面呈台阶形,既存在纤维的拔出,又存在纤维束的拔出,说明了疲劳过程中纤维断裂是不连续的。由此可见,材料电阻变化率的变化规律基本反映了纤维的破坏形式。

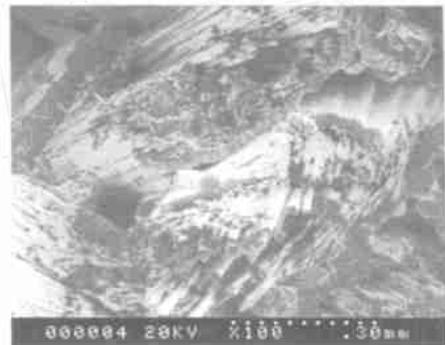


图 5 疲劳断口形貌

Fig. 5 Morphology of fatigue fracture

4 结论

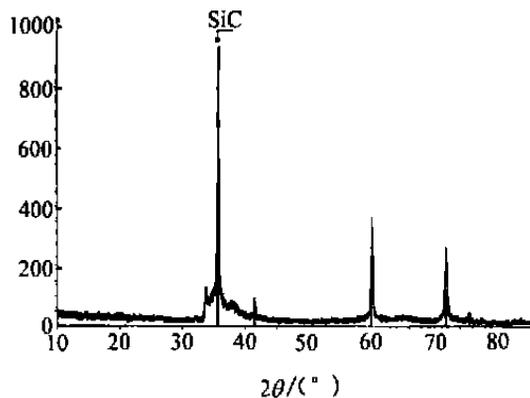
(1) 3D-C/SiC 在室温拉-拉疲劳过程中,杨氏模量呈显著下降、缓慢下降、突然下降的变化规律。缓慢降低阶段约占疲劳寿命的 94% 以上,此阶段杨氏模量的变化率与循环次数的对数近似呈线性关系。

(2) 3D-C/SiC 的电阻变化率除在首次循环降低外,随着循环次数增加不断增加,增加规律大致可分为缓慢增加、台阶式增加和急剧增加三个阶段。材料的电阻变化率基本反映了纤维的损伤程度和破坏形式,可作为表征复合材料纤维损伤的参量。

参考文献

- 1 Mizuino M, zhu S, Nagano Y, Sakaida Y, Kagawa Y, Kaya H. Cyclic fatigue behavior of SiC/SiC composite at room temperature and high temperature. J. Am. Ceram. Soc., 1996; 79 (12): 3 065 ~ 3 077
- 2 S rensen B F, Holmes J W, Vanswi E L jgennhoven. Rate of strength decrease of fiber-reinforced ceramic-matrix composites during fatigue. J. Am. Ceram., 2000; 83(6): 1 496 ~ 1 475
- 3 Hles J W et al. Frequency dependence of fatigue life and internal heating of a fiber-reinforced ceramic-matrix composite. J.

(下转第 44 页)



(b) $H_2 = 400 \text{ mL/min}$, $Ar = 400 \text{ mL/min}$

图3 SiC涂层 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of SiC coatings

3.3 不同基体沉积结果对照

对于石墨和 SiC_p/SiC 两种基体, CVD SiC 涂层与 SiC_p/SiC 基体结合得较石墨基体牢固。因为先驱体浸渍—裂解转化制备的 SiC_p/SiC 基体存在小的孔洞, 所以在化学气相沉积过程中, SiC 颗粒会渗透到基体的孔洞中去, 这样涂层和基体之间有一个过渡层, 所以涂层和基体结合得较牢固; 再者石墨基体和 SiC 涂层的线膨胀系数差异相对较大, 而 SiC_p/SiC 基体和 SiC 涂层的线膨胀系数差异相对较小。所以在 SiC_p/SiC 基体上制备 SiC 涂层的性能要优于石墨基体。

4 结论

(1) 在 1 100 ~ 1 300 进行沉积时, 随着温度的提高, SiC 涂层沉积速度增大, SiC 颗粒变大, 同时颗粒间的孔隙也变大, 涂层的致密度降低。

(2) Ar 流量相对小时, 制备的涂层致密、光滑, SiC 涂层的晶面以 (111) 面为主。

(3) 以 SiC_p/SiC 作基体时, 涂层和基体结合得很牢固, SiC 颗粒会向基体中渗透, 从而增强了涂层和基体之间的结合力。

参考文献

- 1 马文礼, 沈忙作. 碳化硅轻型反射镜技术. 光学精密工程, 1999; 7(2): 8 ~ 12
- 2 Frédéric SAFA. Silicon carbide technology for submillimetre space based telescopes. In: 48th international astronomical congress, Turin. ,1997: 1 ~ 10
- 3 Harnisch B, Kunkel B. Ultra-lightweight C/ SiC mirrors and structures. Esa bulletin95, 1998
- 4 Fortini, Arthurj. Open-cell silicon foam for ultra-lightweight mirrors. In: Proceedings of SPIE the international society for optical engineering, 1999: 440 ~ 446
- 5 Hotate et al. Mirrors for SOR. US Pat. 1995, 5 448 418
- 6 Weswood M E, Webster J D. Review oxidation protection for carbon fiber composites. Journal of Materials Science, 1996; 31: 1 389 ~ 1 397
- 7 Stinton D P. Advanced ceramics by chemical vapor deposition techniques. American Ceramic Society Bulletin, 1988; 67(2): 350 ~ 355
- 8 Byung Jin Chol. Growth of silicon carbide by chemical vapor deposition. Journal of Materials Science Letters, 1991; 10: 860 ~ 862

(编辑 任涛)

(上接第 41 页)

Am. Ceram. Soc., 1994; 77(12): 3 284 ~ 3 286

4 Lamouroux F, Bourrat X, Naslain R. Structure/oxidation behavior relationship in the carboaceous constituents of 2D-C_p/C/SiC composites. Carbon, 1993; 31(8): 1 273

5 Boccaccini A R, Pearce D H et al. Investigation of cyclic thermal shock behavior of fiber-reinforced glass matrix composites using non-destructive forced resonance technique. Materials Science and Technology. 1997; 13(10): 852 ~ 858

6 Karandikar P G, Chou Tsur-Wei. Damage development and

modulus reduction in Nicalon-Calcium Aluminosilicate composites under static fatigue and cyclic fatigue. J. Am. Ceram. Soc., 1993; 76(7): 1 720 ~ 1 728

7 Chen X Fu, Chung D D L. ACI Mater. J., 1997; 94(2): 147 ~ 155

8 Chen P, Chung D D L. J. Electron. Mater., 1995; 24(1): 47 ~ 51

(编辑 任涛)