文章编号:1000-324X(2020)07-0817-05

化学气相渗透 2D-SiC_f/SiC 复合材料的蠕变性能及损伤机理

王 西^{1,2}, 王克杰¹, 柏 辉¹, 宋卓林^{1,2}, 王 波³, 张程煜^{1,2}

(西北工业大学 1. 超高温结构复合材料重点实验室; 2. 西北工业大学-斯洛伐克科学院联合研究中心; 3. 航空学院, 西安 710072)

摘要:研究了采用化学气相渗透工艺制备 2D-SiC_f/SiC 复合材料的真空蠕变性能,蠕变温度为 1200、1300 和 1400℃,应力水平范围为 100~140 MPa。用扫描电子显微镜(SEM)和高分辨透射电子显微镜(TEM)分别观察分析了 2D-SiC_f/SiC 复合材料的蠕变断口形貌和微观结构。结果表明, 2D-SiC_f/SiC 复合材料的主要蠕变损伤模式包括基体 开裂、界面脱粘和纤维蠕变。桥接裂纹的纤维发生蠕变并促进了基体裂纹的张开、位移增大,进一步导致复合材料 蠕变断裂,在复合材料蠕变过程中起决定性作用。2D-SiC_f/SiC 复合材料的蠕变性能与 SiC 纤维微观结构的稳定性 密切相关。在 1200 ℃/100 MPa 时,纤维晶粒没有长大,复合材料的蠕变断裂时间大于 200 h; 蠕变温度为 1400 ℃ 时,纤维晶粒明显长大,2D-SiC_f/SiC 复合材料蠕变断裂时间缩短至 8.6 h,稳态蠕变速率增大了三个数量级。

关键 词: 2D-SiCf/SiC 复合材料; 蠕变性能; 蠕变损伤; SiC 纤维

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Creep Properties and Damage Mechanisms of 2D-SiC_f/SiC Composites Prepared by CVI

WANG Xi^{1,2}, WANG Kejie¹, BAI Hui¹, SONG Zhuolin^{1,2}, WANG Bo³, ZHANG Chengyu^{1,2}

(1. Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory, Northwestern polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. NPU-SAS Joint Research Center, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. School of Aeronautics, Northwestern polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The creep properties of 2D-SiC_f/SiC composites prepared by chemical vapor infiltration were studied. The creep temperatures were 1200, 1300 and 1400 $^{\circ}$ C, and the stress levels ranged from 100 MPa to 140 MPa. Scanning electron microscope was used to observe the fracture morphology, and their microstructure was analyzed by high resolution transmission electron microscope. The results show that the creep damage modes of 2D-SiC_f/SiC composites mainly include the generation of matrix crack, interfacial debonding and fiber creep. The creep of bridging fibers leads to increase of the opening distance of the matrix cracks and further creep rupture of the composite. The microstructural stability of the SiC fiber plays a critical role in the creep properties of 2D-SiC_f/SiC composites. SiC grains in the fibers of 2D-SiC_f/SiC composites do not grow when it is crept at 1200 $^{\circ}$ C/100 MPa. However, the grains grow significantly when the creep temperature increases to 1400 $^{\circ}$ C. The creep rupture time decreases to 8.6 h from above 200 h, and the steady-state creep rate increases by three orders of magnitude.

收稿日期: 2019-09-02; 收到修改稿日期: 2019-10-27

基金项目: 国家自然科学基金(51572224); 超高温结构复合材料重点实验室创新基金(614291105011717) National Natural Science Foundation of China (51572224); Creative Research Foundation of Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory (614291105011717)

作者简介:王西(1996–),女,硕士研究生.E-mail: wangxi nwpu.@163.com

WANG Xi (1996-), female, Master candidate. E-mail: wangxi_nwpu.@163.com

通讯作者: 张程煜,教授. E-mail: cyzhang@nwpu.edu.cn ZHANG Chengyu, professor. E-mail: cyzhang@nwpu.edu.cn

Key words: 2D-SiC_f/SiC composite; creep properties; creep damage; SiC fiber

连续碳化硅纤维增强碳化硅复合材料(SiC_f/SiC) 具有耐高温、高比强、高比模、抗热震和抗烧蚀等 优异性能,同时克服了陶瓷的脆性和可靠性差等弱 点,因而在航空航天飞行器的热结构部件中具有广 阔的应用前景,同时作为耐热事故燃料包壳材料在 核能领域中也有应用潜力^[1-2]。

从 20 世纪 90 年代至今, 研究人员对 SiCf/SiC 复 合材料的高温蠕变行为进行了大量研究。Morscher 等^[3-5]研究了不同类型碳化硅纤维(包括: Hi-Nicalon, Hi-Nicalon Type S, Tyranno SA, Sylramic-iBN)为增 强体的SiCf/SiC复合材料的蠕变性能。结果表明,纤 维类型显著影响 SiC_f/SiC 复合材料的蠕变性能, Sylramic-iBN 纤维增强的 SiC_f/SiC 复合材料的蠕变 性能最佳。Dicarlo 等^[6]用 Monkmann-Grant 公式统 一了 SiC_f/SiC 复合材料、SiC 纤维及基体的蠕变速 率和断裂时间,揭示了 SiC_f/SiC 的蠕变由纤维蠕变和 基体裂纹扩展控制。Vicens 等^[7]对 Nicalon-SiC_f/SiC 复合材料在蠕变过程中的微观结构演变进行了研 究,结果表明在高于 1200 ℃的蠕变过程中纤维晶 粒发生了再结晶。上述研究结果表明在 SiC_f/SiC 复 合材料蠕变过程中 SiC 纤维起着重要作用。SiC 纤 维与 SiC_f/SiC 复合材料蠕变性能的关系还需进一步 研究。

为此,本研究开展了以平纹编织碳化硅纤维布 为增强体的 SiC_f/SiC(2D-SiC_f/SiC)真空蠕变试验, 蠕变温度范围为 1200~1400 ℃,应力范围为 100~ 140 MPa。利用 SEM 和 TEM 分别观察蠕变试样断 口和微观结构,从而揭示 SiC_f/SiC 复合材料的蠕变 损伤机理。

1 实验方法

1.1 实验材料

本试验所用材料为 2D-SiC_f/SiC 复合材料。增强体为平纹编织碳化硅纤维布,采用的 SiC 纤维性能如表 1 所示。界面为 BN,由化学气相沉积(CVD)方法制备。由化学气相渗透(CVI)方法制备 SiC 基体。获得的 2D-SiC_f/SiC 复合材料的性能见表 2。将制备好的材料加工成图 1 所示的蠕变试样。

1.2 蠕变实验

在超高温蠕变试验系统(RDL50, 长春试验机研 究所)上进行蠕变试验, 真空度为~10⁻³ Pa。将试样加 热至试验温度(1200、1300 和 1400 ℃), 保温 30 min

表 1	SiC 纤维的基本性能
Table 1	Properties of the SiC fibe

Diameter/	Density/	Tensile	Tensile modu-
µm	(g·cm ⁻³)	strength/GPa	lus/GPa
14	2.74	2.7	270

表 2 SiC_f/SiC 复合材料的基本性能 Table 2 Properties of the SiC_f/SiC composite

Density/	Tensile	Tensile modu-	Porosity/%
(g·cm ⁻³)	strength/MPa	lus/GPa	
2.5	225	220	~23



图 1 2D-SiC_f/SiC 的蠕变试样形状与尺寸

Fig. 1 Shape and dimensions for creep specimen of $2D-SiC_{f'}$ SiC composites

后施加蠕变载荷开始蠕变试验,蠕变应力范围为 100~140 MPa。蠕变过程中记录变形--时间曲线。

1.3 微观分析

蠕变试验完成后,利用 SEM (Hitachi S4700,日本)观察试样的表面裂纹和断口形貌。利用 TEM (Tecnai F30 G2, FEI)分析典型蠕变试样的微观结构。透射电镜样品由聚焦离子/电子双束电镜(FIB, Helios G4 CX, FEI)制备。

2 实验结果

2.1 蠕变曲线

图 2 为 2D-SiC_f/SiC 复合材料在 1200 ℃不同应 力条件下的蠕变曲线。该曲线主要由减速蠕变阶段 和稳态蠕变阶段两部分组成。随着蠕变应力的增大, 稳态蠕变阶段缩短甚至消失。如 1200 ℃/140 MPa 条件下,其蠕变曲线还出现了加速蠕变阶段。在其 它温度条件下也呈现出类似规律。

表 3 列出了 2D-SiC_f/SiC 复合材料在不同蠕变条 件下的蠕变结果。在 1200 ℃/100 MPa 条件下, 2D-SiC_f/SiC 蠕变断裂时间为 216 h, 稳态蠕变速率为 6.1×10⁻⁹ s⁻¹。随着温度升高和应力增大, 蠕变断裂 时间缩短, 稳态蠕变速率增大。在 1400 ℃/100 MPa



图 2 2D-SiC_f/SiC 在 1200 ℃不同应力条件下的蠕变曲线 Fig. 2 Creep curves at 1200 ℃ under different stresses for 2D-SiC_f/SiC composites

表 3 2D-SiC_f/SiC 复合材料的蠕变性能 Table 3 Creep properties of 2D-SiC_f/SiC composites

Temperature/ ℃	Stress/ MPa	Rupture time/h	Steady-state creep strain rate/s ⁻¹
1200	100	216.0	6.1×10^{-9}
1200	120	89.0	2.2×10^{-8}
1200	140	50.0	4.5×10^{-8}
1300	100	121.0	4.4×10^{-8}
1300	120	53.0	4.9×10^{-8}
1300	140	22.0	2.0×10^{-7}
1400	100	8.6	1.5×10^{-6}

条件下, 蠕变性能下降最为显著, 蠕变断裂时间缩 短为 8.6 h, 稳态蠕变速率增大至 1.5×10^{-6} s⁻¹。

2.2 蠕变损伤

图 3 为 2D-SiC_f/SiC 复合材料在不同条件下蠕变 试样标距段的宏观照片。从图 3 中可以看出,试样断 裂后,其表面均分布着肉眼可见的横向裂纹,即裂 纹方向垂直于应力且平行于断口,并沿试样厚度方 向扩展。此外,在宏观断口上还观察到不同程度的 纤维拔出。横向裂纹说明 2D-SiC_f/SiC 在蠕变过程 中发生了严重的基体开裂以及裂纹张开。宏观可见 的纤维拔出说明蠕变过程中界面性能发生了退化。



图 3 不同蠕变条件下 2D-SiC_f/SiC 试样的宏观断口照片 Fig. 3 Fracture morphologies of 2D-SiC_f/SiC composites at different creep conditions

(a) 1200 °C/100 MPa; (b) 1200 °C/120 MPa; (c) 1200 °C/140 MPa; (d) 1300 °C/100 MPa;(e) 1400 °C/100 MPa

对 SiC_f/SiC 试样表面的横向裂纹数目和纤维拔 出长度进行统计可知, 蠕变断裂时间越长的试样, 表 面裂纹数目越多, 拔出纤维越长。在 1200 ℃/100 MPa 条件下, 标距内横向裂纹数量达到 13 条, 纤维拔出 长度约为 10 mm。而在 1400 ℃/100 MPa 条件下, 裂 纹数目只有 8 条, 并且断口比较平齐, 纤维拔出较 短。纤维拔出长度与纤维/基体界面结合强度密切相 关, 弱界面结合强度有利于纤维拔出^[8]。因此可以推 断:在蠕变过程中, 纤维/基体界面结合强度随着蠕 变时间的延长而降低。

图 4 显示了 1200 ℃/100 MPa 蠕变试样表面裂 纹的张开情况。可以看到试样裂纹张开位移为 100 µm 左右,纤维桥接基体裂纹。此时基体裂纹张开或扩 展和纤维桥接处于动态平衡^[9],一方面桥接纤维抑 制基体裂纹扩展,另一方面纤维蠕变导致横向裂纹 张开距离增大,促进裂纹扩展。因此基体发生开裂 后,2D-SiCf/SiC 复合材料蠕变性能由纤维性能决定。

根据前面关于断口形貌和纤维桥接裂纹现象的 分析,可以推测出 2D-SiC_f/SiC 复合材料的蠕变损 伤过程:首先产生基体裂纹,SiC 纤维桥接这些基体 裂纹;随后纤维/基体界面脱粘,应力由基体传递到 纤维,桥接裂纹的纤维发生蠕变并促进基体裂纹的 扩展;最后纤维断裂,导致 2D-SiC_f/SiC 复合材料断 裂。该过程与 Chermant 等^[10]的研究结果一致。

3 分析与讨论

3.1 应力指数和蠕变激活能

稳态蠕变速率 ε 与应力 σ 和温度 T 之间的关系 可由公式(1)表示^[11]:

$$\varepsilon = A_{\rm l} \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_{\rm c}}{RT}\right) \tag{1}$$

其中, A₁为与材料本身相关的常数, n 为应力指数, Q_c为蠕变激活能, R 为气体常数。当温度一定时, 可由



图 4 1200 ℃/100 MPa 蠕变试样裂纹的宏观照片 Fig. 4 Crack image of creep specimen at 1200 ℃/100 MPa

lgε 和 lgσ 关系曲线的斜率计算得到应力指数;当应 力一定时,可由 lgε 和 1/T 的关系曲线的斜率计算得 到蠕变激活能。

由 2.2 节可知, 蠕变过程中产生贯穿基体裂纹 后, 应力基本由纤维承担。本实验所用的 2D-SiC_f/SiC 复合材料中的横向纤维体积分数(*V*_{f1})为 20%, 因此 纤维应力为加载应力除以 *V*_{f1}。根据式(1)可绘出如 图 5 所示稳态蠕变速率与纤维应力和温度的关系曲 线。图 5(a)为 2D-SiC_f/SiC 的纤维应力与稳态蠕变速 率的关系。本实验所用的纤维与 Hi-Nicalon 纤维的 力学性能基本一致, 为了分析纤维的蠕变性能, 还 绘制了 Hi-Nicalon 纤维的相关数据。计算得到 2D-SiC_f/SiC 复合材料中的纤维在 1200 和 1300 ℃ 的蠕变应力指数分别为 5.8 和 4.4, 与 Hi-Nicalon 纤 维在相同条件下的应力指数接近(分别是 6 和 3.1)^[12]。上述结果说明 2D-SiC_f/SiC 复合材料的蠕变 断裂由纤维控制。与 2.2 中得到的结果一致。

图 5(b)显示了 2D-SiC_f/SiC 复合材料在 100 和 140 MPa条件下稳态蠕变速率与温度的关系。根据 公式(1)计算得到 2D-SiC_f/SiC 复合材料在 100 和 140 MPa的蠕变激活能分别为 501.6 和 439.8 kJ/mol, 可以看出应力越大, 蠕变激活能越低。碳原子和硅 原子在 β-SiC 晶粒内的扩散激活能分别为 841 和



图 5 稳态蠕变速率 ε 与应力 σ 和温度 T 之间的关系 Fig. 5 Relationship between steady state creep strain rate and stress σ , temperature T

(a) Steady-state creep strain rate versus stress; (b) Steady-state creep strain rate *vs* temperature

912 kJ/mol^[13],可知复合材料的蠕变激活能小于碳 原子和硅原子扩散所需要的激活能量,说明 2D-SiC_f/SiC 复合材料蠕变不是由原子扩散机制决定 的。结合 2.2 中的蠕变试样裂纹张开位移比较大,纤 维拔出可达 10 mm 的试验现象,可以推测材料蠕变 变形主要是与孔洞的形成和裂纹的张开有关。

3.2 微观结构分析

前述分析都表明 2D-SiC_f/SiC 复合材料的蠕变 性能由纤维决定,为了进一步研究 2D-SiC_f/SiC 复 合材料蠕变机制,利用 TEM 分析了 2D-SiC_f/SiC 原 始试样和蠕变试样的微观结构。

图 6 为原始态 2D-SiC_f/SiC 复合材料的 TEM 照 片、纤维 HRTEM 照片及 SAED 图谱。从图 6(a)可 以看出,纤维主要由黑色 β -SiC 小晶粒和非晶相构 成,纤维表面有一层 300 nm 左右的富碳层。基体由 结晶度很高的柱状 β -SiC 晶体构成,亚晶粒长度可 达 100 nm。图 6(b)显示了 SiC 纤维的 HRTEM 照片, 可以看出 SiC 纤维晶粒呈等轴状,分散在褶皱状的 PyC 和 SiC_xO_y 非晶中。SiC 纤维的 SAED 图呈多晶 环状,说明纤维中的 SiC 晶粒为纳米晶。

图 7 显示了两种蠕变条件下试样中 SiC 纤维的 HRTEM 照片和 SAED 图谱。与原始试样相比,在



图 6 2D-SiCf/SiC 复合材料原始试样的 TEM 照片 Fig. 6 TEM images of as-received 2D-SiCf/SiC composite (a) Bright image; (b) HRTEM and SAED of SiC fiber



图 7 2D-SiC_f/SiC 复合材料蠕变后 SiC 纤维的 HRTEM 照片 及其衍射图谱

Fig. 7 HRTEM and SAED images of SiC fiber in crept 2D-SiC $_{f}\!\!/\text{SiC}$ composites

(a) 1200 $\,\,^\circ\!{\rm C}/100$ MPa; (b) 1400 $\,\,^\circ\!{\rm C}/100$ MPa



图 8 2D-SiC_f/SiC复合材料不同蠕变条件下的SiC纤维晶粒 尺寸分布图

Fig. 8 Grain size distributions of SiC fibers in $2D-SiC_f/SiC$ composites at different creep conditions

1200 ℃/100 MPa条件下, SiC 纤维中的 PyC 有序度增 强,未观察到位错和层错等缺陷。在 1400 ℃/100 MPa 条件下, SiC 晶粒明显长大,纤维结晶度增强。图 8 统计了原始态和不同条件蠕变后 2D-SiC_f/SiC 复合 材料中纤维的 SiC 晶粒尺寸分布规律。原始态和 1200 ℃/100 MPa 蠕变后的 SiC 晶粒尺寸范围为 4~12 nm,平均尺寸约为 8.0 nm。SiC 晶粒尺寸范围为 4~12 nm,平均尺寸约为 8.0 nm。SiC 晶粒没有明显 长大,微观结构基本保持稳定。经 1400 ℃/100 MPa 蠕变后,纤维中的 SiC 晶粒平均尺寸约为 11.5 nm, 最大晶粒尺寸为 16 nm。说明在 1400 ℃,发生 了 SiC_xO_y非晶相向 β -SiC 的转变,并使得 SiC 晶 粒长大^[14]。

结合纤维的微观结构和复合材料的蠕变性能分 析可知, 2D-SiC_f/SiC 复合材料的蠕变性能与 SiC 纤 维微观结构密切相关。1200 ℃/100 MPa 条件下, 纤 维微观结构保持基本稳定, 2D-SiC_f/SiC 蠕变性能较 为优异。1400 ℃/100 MPa 条件下, 纤维晶粒发生长 大, 蠕变性能急剧下降。由 Hall-Petch 公式可知, SiC 纤维的晶粒越大, 其强度越低。相关研究^[15]也表明 在 1400 ℃及以上温度退火后, SiC 纤维晶化和晶粒 迅速长大, 导致纤维拉伸强度急剧下降。因此, 在 1400 ℃较高温度下, 纤维强度降低, 损伤加剧, 导 致复合材料蠕变性能显著降低。

4 结论

1)随着温度的升高和应力的增大, 2D-SiC_f/SiC 复合材料蠕变性能下降, 其蠕变断裂时间缩短, 稳 态蠕变速率增大。1200 ℃/100 MPa 时, 蠕变断裂时 间为 216 h, 稳态蠕变速率为 6.1×10⁻⁹ s⁻¹; 1400 ℃/ 100 MPa 时, 蠕变断裂时间缩短为 8.6 h, 稳态蠕变 速率增大至 1.5×10⁻⁶ s⁻¹。

2)在 2D-SiC_f/SiC 复合材料蠕变过程中, 首先产

生基体裂纹, SiC 纤维桥接基体裂纹; 同时纤维/基 体界面结合强度降低, 导致界面脱粘; 纤维蠕变促进 基体裂纹张开、位移进一步增大, 最后发生蠕变断裂。

3) 2D-SiC_ℓ/SiC 复合材料的蠕变性能与 SiC 纤维 的微观结构稳定性密切相关。1200 ℃/100 MPa 时, 纤维微观结构基本保持稳定, 2D-SiC_ℓ/SiC 蠕变性能 优异; 1400 ℃/100 MPa 时, 纤维晶粒明显长大, 结 晶度提高, 2D-SiC_ℓ/SiC 的蠕变性能急剧下降。

参考文献:

- YUAN QIN, SONG YONG-CAI. Research and development of continuous SiC fibers and SiC_f/SiC composites. *Journal of Inor*ganic Materials, 2016, 31(11): 1157–1165.
- [2] SCHMIDT S, BEYER S, KNABE H, et al. Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications. Acta Astronautica, 2004, 55(3): 409–420.
- [3] MORSCHER G N. Tensile creep and rupture of 2D-woven SiC/SiC composites for high temperature applications. *Journal of the Eu*ropean Ceramic Socety, 2010, 30(11): 2209–2221.
- [4] MORSCHER G N, JOHN R, ZAWADA L, et al. Creep in vacuum of woven sylramic-iBN melt-infiltrated composites. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(1): 52–59.
- [5] MORSCHER G N. Tensile creep of melt-infiltrated SiC/SiC composites with unbalanced sylramic-iBN fiber architectures. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2011, 8(2): 239–250.
- [6] DICARLO J A, YUN H M, HURST J B. Fracture mechanisms for SiC fibers and SiC/SiC composites under stress-rupture conditions at high temperatures. *Applied Mathematics and Computation*, 2004, 152(2): 473–481.
- [7] VICENS J, ROUILLON M H, FOURVEL P, et al. TEM observations of SiC-SiC materials with a carbon interphase after tests at high temperature. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 1991, 2(1): 75–85.
- [8] SHI YING, ARAKI HIROSHI, YANG WEN, et al. Influence of fiber pre-coating on mechanical properties and interfacial structures of SiC(f)/SiC. Journal of Inorganic Materials, 2001, 16(5): 883–888.
- [9] FABER K T, EVANS A G. Crack deflection processes—I. Theory. Acta Metallurgica, 1983, 31(4): 565–576.
- [10] CHERMANT J L, BOITIER G, DARZENS S, et al. The creep mechanism of ceramic matrix composites at low temperature and stress, by a material science approach. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(14): 2443–2460.
- [11] DENG S, WARREN R. Creep properties of single crystal oxides evaluated by a Larson-Miller procedure. *Journal of the European Ceramic Society*, 1995, **15(6):** 513–520.
- [12] BODET R, BOURRAT X, LAMON J, et al. Tensile creep behavior of a silicon carbide-based fiber with a low oxygen content. *Journal* of Materials Science, 1995, 30(3): 661–677.
- [13] CHOLLON G, PAILLER R, NASLAIN R, et al. Correlation between microstructure and mechanical behavior at high temperatures of a SiC fiber with a low oxygen content (Hi-Nicalon). Journal of Materials Science, 1997, 32(5): 1133–1147.
- [14] WANG YAN-YAN, ZHANG LI-TONG, TANG XUE-YUAN, et al. Effect of temperature on microstructure and mechanical properties of Hi-Nicalon fibers. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(3): 263–267.
- [15] HE XIN-BO, QU XUAN-HUI, YE BIN. Preparation and mechanical properties of SiC_f/SiC Composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, 20(3): 677–684.