

DOI:10.11918/202105061

高温热处理对国产二代 SiC 纤维性能影响

皮慧龙¹, 王一光²

(1. 西北工业大学 材料学院, 西安 710072; 2. 北京理工大学 先进结构技术研究院, 北京 100081)

摘要: SiC 纤维具有良好的耐高温抗氧化特性, 是陶瓷基复合材料的关键原材料之一。在高温陶瓷基复合材料制备过程及实际服役过程中, 均需对 SiC 纤维进行高温热处理。为了获得 SiC 纤维在高温工艺过程及高温服役过程中的性能变化规律, 通过对 SiC 纤维进行高温氩气和空气环境热处理, 研究了热处理对 SiC 纤维拉伸性能及微观形貌等的影响, 并对支撑纤维的工艺性能和使用性能进行了分析。将国产二代 SiC 纤维分别置于 1 000 °C 的氩气环境和空气环境热处理 30 h, 并采用纤维电子强力仪测试了纤维的拉伸性能; 使用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射分析 (XRD) 及拉曼光谱等分析手段, 分析了 SiC 纤维的微观结构及化学成分的演变情况; 探讨了 SiC 纤维高温氧化过程、纤维表面变化与力学性能衰退之间的关系。研究结果表明: 国产二代 SiC 纤维在 1 000 °C 氩气环境热处理 30 h 后, 其性能基本不变化, 纤维内部 SiC 微晶结晶度提高有利于性能提升; 而 1 000 °C 空气环境热处理 30 h 使得 SiC 纤维表面氧化出现 SiO₂ 层及孔洞, 初始光滑的纤维表面变粗糙, 导致 SiC 纤维拉伸强度显著降低约 26%。

关键词: SiC 纤维; 氧化损伤; 拉伸强度; 热处理; 结晶; 高温

中图分类号: TG178

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2022)05-0043-06

Effect of high temperature heat treatment on properties of domestic second-generation SiC fiber

PI Huilong¹, WANG Yiguang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Institute of Advanced Structure Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract: As a key ceramic matrix composite material, SiC fiber has good high temperature resistance and oxidation resistance properties. High temperature heat treatment of SiC fiber is necessary in the preparation and actual service of high temperature composite materials. In order to understand the performance of SiC fiber during high temperature process and high temperature service process, through the high temperature argon and air treatments of SiC fiber, the influence of heat treatment on the tensile properties and microstructure properties of SiC fiber was analyzed, and the process performance and service performance of SiC fiber were investigated. In this study, the domestic second-generation SiC fibers were subjected to argon and air heat treatments at 1 000 °C for 30 h, and the tensile properties of the fibers were tested by fiber electronic strength tester. The microstructure and chemical composition evolution of the SiC fibers were tested and analyzed by means of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Raman spectrometer. The relationship between the oxidation process of SiC fibers at high temperature, the variation of fiber surface, and the deterioration of the mechanical properties was discussed. Results show that the properties of the domestic second-generation SiC fibers were basically unchanged under the conditions of argon environment and heat treatment (1 000 °C, 30 h), and the increase in crystallinity of SiC micro-crystal in the fiber was useful for its performance improvement. While the air environment and heat treatment (1 000 °C, 30 h) led to the surface oxidation of the SiC fibers with SiO₂ layer and porosity, and the surface of the initially smooth fiber became roughness, resulting in decrease in the tensile strength of the SiC fiber by about 26%.

Keywords: SiC fiber; oxidative damage; tensile strength; heat treatment; crystallization; high temperature

SiC_r/SiC 复合材料表现出良好的抗氧化性能和高温耐久性, 是长寿命高温热结构^[1]及高性能航空

发动机热端部件的理想候选材料^[2-3]。SiC 纤维是复合材料的承力单元, SiC 纤维性能对 SiC_r/SiC 复合材料性能至关重要。目前国产二代 SiC 纤维的制备已经趋于成熟, 但其应用仍较为有限, 对国产二代 SiC 纤维工艺特性和服役性能缺乏系统了解是其应用受限的原因之一。SiC_r/SiC 复合材料在制备过程中, 工艺气氛、温度等环境因素将引起 SiC 纤维微结

收稿日期: 2021-05-13

基金项目: 国家自然科学基金(51972027)

作者简介: 皮慧龙(1988—), 男, 博士, 高级工程师;

王一光(1973—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 皮慧龙, phl880217@163.com

构-组成的变化^[4-6];国防科技大学、西北工业大学等国内诸多单位对 SiC 的环境条件稳定性开展了相关工作^[7-8],但大多聚焦于极限服役温度下材料的演变情况,对面向工艺环境和典型应用条件的 SiC 纤维性能变化规律探究较少^[9-10]。本文针对高温热结构服役环境及 SiC_f/SiC 复合材料工艺过程热环境,以福建立亚新材公司生产的二代 SiC 纤维为研究对象,开展高温热处理对 SiC 纤维性能影响研究,分析在氩气环境及空气环境下 SiC 纤维的微结构、化学组分及力学性能的演变规律。

1 材料及试验方法

国产二代 SiC 纤维标称性能数据由福建立亚新材公司提供,见表 1。

表 1 国产二代 SiC 纤维标称性能数据
Tab. 1 Nominal property data of domestic second-generation SiC fiber

Properties	Data	Properties	Data
Diameter/ μm	13 ± 1	Tow	500
Linear density/ $(\text{g} \cdot \text{km}^{-1})$	200	Density/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.70 ± 0.1
Tensile strength of tow/GPa	≥ 2.30	Tensile modulus of tow/GPa	≥ 270
Fracture strain/%	≥ 1.0	Oxygen content/%	< 0.8

热处理试验条件:首先 700 ℃ 热处理 1 h 去除 SiC 纤维表面浆料;再分别进行氩气环境热处理和空气环境热处理,处理温度为 1 000 ℃、时间为 30 h。

采用 SEM(VEGA3, TESCAN, CZE)对纤维表面及截面形貌进行表征,并结合能谱系统(EDS, Oxford, UK)分析样品元素组成及分布特征;通过 XRD(D8 Advance, Bruker AXS Co. Ltd., GER)及拉曼光谱(Xplora Plus, HORIBA FRANCE SAS, FRA)分析样品表面的物相组成。采用纤维电子强力仪(YB001,宏大方圆,中国)对热处理前后的 SiC 纤维进行单丝拉伸测试。测试参数如下:纤维有效长度(跨距)为 20 mm,拉伸速率为 5 mm/min,样品制备过程见图 1。

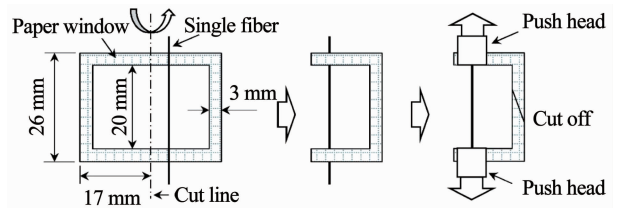


图 1 纤维单丝拉伸强度测试样品制备示意
Fig. 1 Schematic diagram of sample preparation for tensile strength test of fiber

2 结果与讨论

2.1 氩气环境热处理后 SiC 纤维的形貌

氩气环境热处理前后 SiC 纤维束丝宏观上无明

显变化,且仍表现出较好的柔韧性。采用 SEM 及 EDS 对纤维的形貌及元素组成进行了表征,结果见图 2 及表 2。国产二代 SiC 纤维束丝内纤维直径较为均匀,直径约为 13 μm ,与标称值基本相符。700 ℃ 处理 SiC 纤维表面存在大量尺寸不一、形貌各异的颗粒状附着物;图 2 (b) 中点 1 的能谱结果表明,附着物中含有大量 C 及少量 O,相对于无附着物区域(点 2 及点 3)的组成中 O 含量较高,主要为纤维表面原有机物上浆剂热解后的残留物。

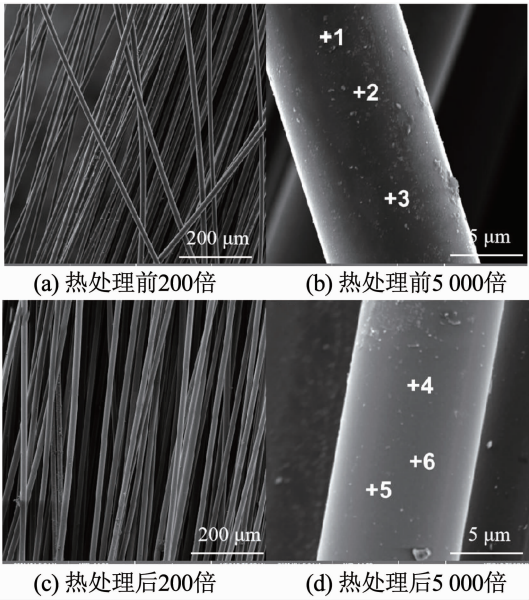


图 2 氩气环境热处理 SiC 纤维的表面 SEM
Fig. 2 SEM of SiC fibers heat treated in argon environment

表 2 氩气环境处理前后 SiC 纤维表面元素原子百分比
Tab. 2 Surface elemental atomic percentage of SiC fibers before and after heat treatment in argon environment

Ar environment	Point	C/%	Si/%
Heat treatment at 700 ℃	1	43.63	52.72
	2	61.42	38.58
	3	41.68	58.32
	4	61.53	38.47
Heat treatment at 1 000 ℃	5	70.55	29.45
	6	41.49	58.51

2.2 氩气环境热处理 SiC 纤维物相组成

图 3 为氩气环境热处理后 SiC 纤维的 XRD 图谱。可以看出,热处理后样品中为单一 β -SiC 晶相,表明热处理前后样品中的主晶相未发生明显变化。1 000 ℃ 热处理后样品,其图谱衍射峰峰强略有增大,且 β -SiC 的(111)晶面对应峰位 35.6° 衍射峰半高宽有所减小,表明热处理过程中纤维内部 β -SiC 晶粒稍有长大。总之, SiC 纤维的 SiC 的结晶度较高, SiC 以微晶形态存在; 1 000 ℃ 热处理后纤维的 β -SiC 晶相衍射峰较为宽化,但 β -SiC 晶相的结晶度仍较低、仍为微晶状态。

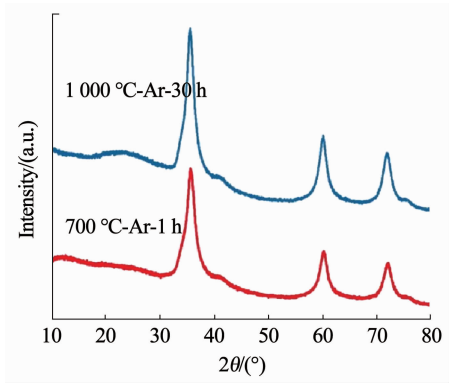


图3 氩气环境热处理前后 SiC 纤维的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of SiC fibers before and after heat treatment in argon environment

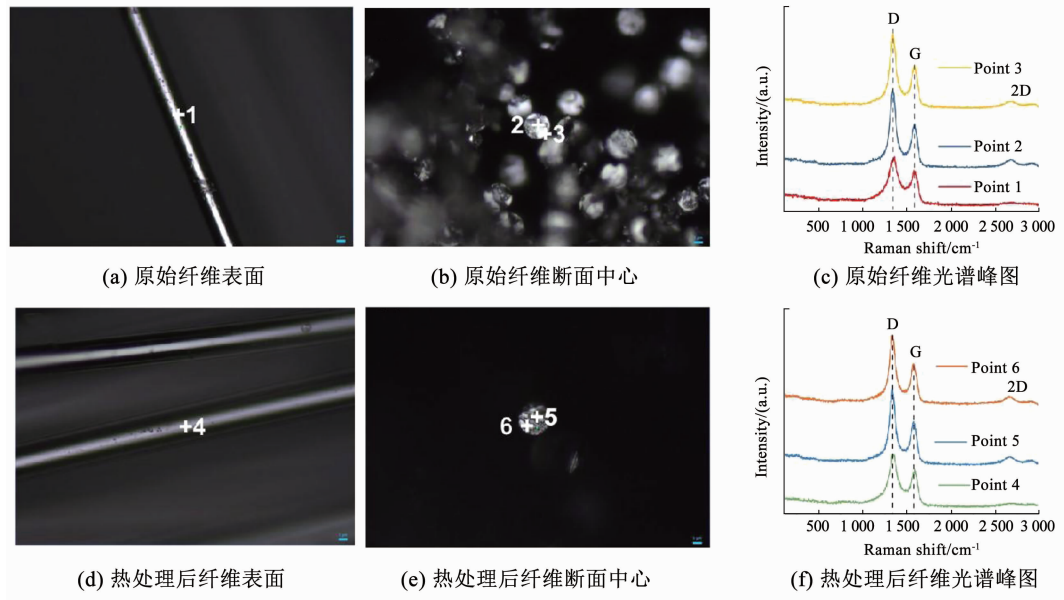


图4 氩气环境热处理前后 SiC 纤维的拉曼图谱

Fig. 4 Raman spectra of SiC fibers before and after heat treatment in argon environment

2.3 氩气环境热处理对 SiC 纤维的力学性能影响

对氩气环境热处理后的 SiC 纤维进行纤维单丝拉伸强度表征,具体见表3 和表4;700 °C 热处理 SiC 纤维单丝的平均强度为 2.92 GPa,强度离散标准差为 0.83;1 000 °C 热处理 SiC 纤维单丝的平均强度为 2.87 GPa,强度离散标准差为 0.77;1 000 °C 热处理后 SiC 纤维的平均强度及标准差相对于 700 °C 热处理前均略有降低,平均强度的降幅约为 1.7%。

表3 700 °C 热处理 SiC 纤维单丝拉伸性能

Tab.3 Tensile properties of SiC fiber monofilament heat treated at 700 °C

Sample no.	Fracture strength/cN	Tensile strength/GPa
1	36.0	2.71
2	27.0	2.03
3	37.4	2.81
4	24.7	1.86
5	27.5	2.07

图4 为氩气环境热处理后 SiC 纤维及断面典型拉曼图谱,断面测试点为纤维中心区域试点(点2 及点5)和边缘测试点(点3 及点6)。对比图4(c) 和图4(f) 中各位置的拉曼图谱可知:700 °C 与 1 000 °C 热处理后,纤维表面与断面图谱特征较为类似,断面图谱中 D 峰、G 峰以及 2D 峰的强度均高于表面图谱,且 D 峰、G 峰的峰形相对更为尖锐;热处理后 SiC 纤维表面和内部的晶相未发生明显变化。1 000 °C 热处理后 SiC 纤维内部(断面测点)的 I_D/I_G 的变化,表明国产二代 SiC 纤维内部自由碳和 β -SiC 的结晶度均略有提高。

表4 氩气环境 1 000 °C 热处理 SiC 纤维单丝拉伸性能

Tab.4 Tensile properties of SiC fiber monofilament heat treated in argon environment at 1 000 °C

Sample no.	Fracture strength/cN	Tensile strength/GPa
1	57.0	4.29
2	42.5	3.20
3	26.0	1.95
4	44.1	3.32
5	50.4	3.79

采用 Weibull 统计分布描述 SiC 纤维拉伸强度分布情况,热处理后 SiC 纤维的强度数据都很好地遵循了两参数 Weibull 分布规律^[11-13]。Weibull 分布的 m 值可反映分散性大小, m 值越大,分散性越小。图5 为氩气环境热处理后 SiC 纤维的 Weibull 分布拟合。通过 Weibull 分布拟合获得的拟合直线,在 1 000 °C 氩气环境热处理后 m 值为 3.562。

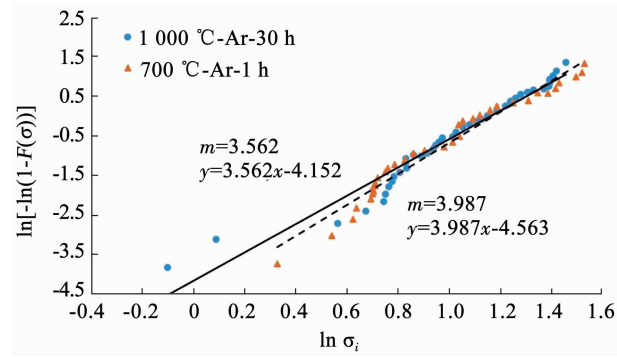


图 5 氩气环境热处理后 SiC 纤维的 Weibull 分布拟合

Fig. 5 Weibull distribution of SiC fibers after heat treatment in argon environment

2.4 空气环境热处理后 SiC 纤维的形貌

图 6 为国产二代 SiC 纤维于空气环境 1 000 °C 下热处理 30 h 后表面形貌 SEM 图。热处理后纤维表面氧化出现两种主要形貌：一种是表面出现类似结晶晶花斑点，弥散分布在纤维表面；另一种是表面出现区域集中的凹坑损伤，类似腐蚀坑孔结构，孔边缘较为圆滑。通过 EDS 对晶花和凹坑损伤区域分析，结果见表 5。纤维表面氧元素含量高，SiC 纤维在高温空中表面氧化，纤维表面光滑区域为 Si—O 非晶氧化层，表面晶花应为纤维表面层在氧化过程中析出的 SiO₂ 晶体；图 6(d) 中虚线内部的损伤区域（点 3 和点 4 位置），均含有较高的氧元素，该处坑孔近似蜂窝状聚集分布，能谱分析含有较多的 Si，推断缺陷区域的形成为 Si—O—C 非晶相氧化和热解。在高温氧化作用下，Si—O—C 非晶相稳定性较差，长时间热处理下易发生热解晶化，生成小分子气体逸出，并发生收缩；收缩后形成裂纹或孔隙，高温下氧化形成氧化层。

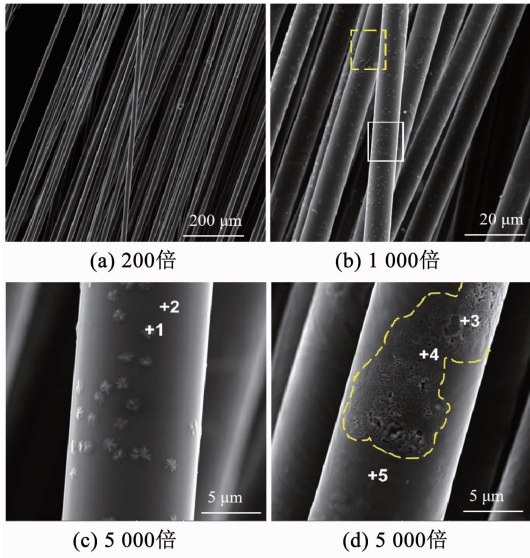


图 6 空气环境热处理后 SiC 纤维的表面 SEM

Fig. 6 SEM of SiC fibers after heat treatment in air environment

表 5 空气环境热处理后 SiC 纤维表面元素原子百分比

Tab. 5 Surface elemental atomic percentage of SiC fibers after heat treatment in air environment

Point	C	Si	O
1	1.81	38.25	59.94
2		47.78	52.22
3	2.66	50.93	46.42
4	12.80	42.49	44.71
5	13.99	43.30	42.71

图 7 为氧化前后 SiC 纤维单丝拉伸断口形貌 SEM 及 EDS 元素分布。结果表明：氧化前后纤维断口均具有非晶脆性断裂特征；图 7(b) 中箭头指示纤维断口周围片状物质可能为氧化形成的纤维表面氧化层，在断裂过程中发生局部剥离；纤维内部未发生明显氧化，表面氧化层的形成有效隔绝了高温空气向纤维内部渗透；靠近纤维表面区域出现明显富氧层，并沿径向向中心区域快速递减，氧化仅发生在纤维表面。

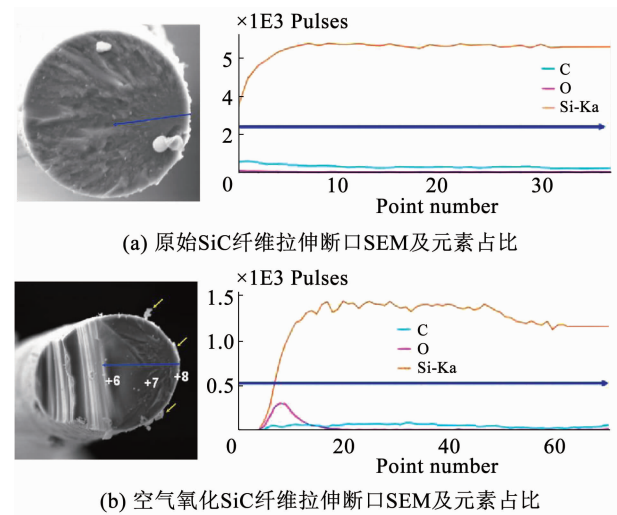


图 7 空气环境热处理前后 SiC 纤维拉伸断裂面形貌及元素分布

Fig. 7 Tensile fracture surface morphology and element distribution of SiC fibers before and after heat treatment in air environment

综上，空气环境热处理后国产二代 SiC 纤维表面发生氧化，所形成氧化膜连续但不均匀，氧化层中出现 SiO₂ 结晶；同时部分区域发生 Si—O—C 的热解与氧化，形成蜂窝状多孔损伤聚集区，从而可能对纤维强度产生不利影响。

2.5 空气环境热处理后 SiC 纤维物相组成

图 8 为国产二代 SiC 纤维历经高温空气环境热处理前后的 XRD 图谱。结果表明：氧化前后纤维中均以 β -SiC 为主晶相， β -SiC 晶相衍射峰明显宽化， β -SiC 呈微晶状态；热处理后 SiC 纤维的 XRD 图谱

在 2θ 角度 $20^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 范围内出现了一个极为明显的“馒头峰”或弥散峰,为典型的非晶 SiO_2 弥散峰。

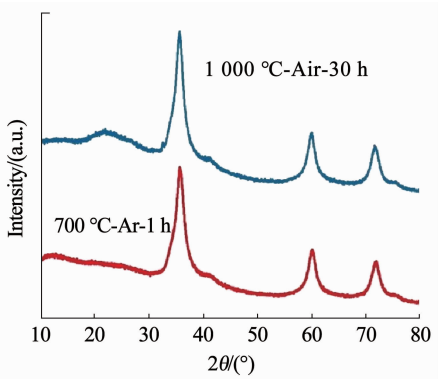


图8 空气环境热处理前后 SiC 纤维的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of SiC fibers before and after heat treatment in air environment

采用拉曼光谱对纤维表面和断口进行微区激光拉曼光谱分析。拉曼光学照片可以看出,氧化后纤维表面呈现两种状态:光滑表面(图 9 (a))和粗糙表面(图 9 (b)),氧化处理后图谱总体无明显差异。通过拉曼图谱计算,纤维内部(图 9 (c) 中点 3 及点 4) I_D/I_G 略低于氧化前 SiC 纤维,高温氧化过程中纤维内部未氧化 SiC 在高温作用下结晶度缓慢提高。表面光滑区域 I_D/I_G 有所升高,游离碳有序度进一步降低^[14-16]。

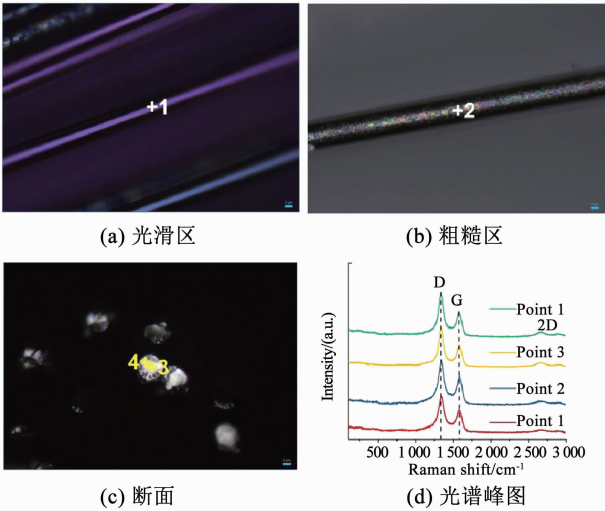


图9 空气环境热处理后 SiC 纤维的拉曼光谱及照片

Fig. 9 Raman spectra and photographs of SiC fibers after heat treatment in air environment

2.6 空气环境热处理对 SiC 纤维力学性能影响

表 6 为空气环境热处理后 SiC 纤维单丝拉伸强度,空气环境热处理后纤维平均强度为 2.15 GPa,强度分散性标准差为 0.72,纤维平均强度降幅约 26.4%;表明氧化过程引起的纤维微结构-组成变化,对纤维力学性能产生了不利的影响。

表 6 空气环境热处理 SiC 纤维单丝拉伸强度数据

Tab.6 Tensile strength data of SiC fibers heat treated in air environment

Sample no.	Fracture strength/cN	Tensile strength/GPa
1	21.9	1.64
2	28.9	2.17
3	20.5	1.54

氧化前后 SiC 纤维的 Weibull 分布拟合见图 10,通过 Weibull 分布拟合获得的拟合直线,在 1 000 °C 空气环境热处理后的 m 值为 3.199。对比氩气环境热处理和空气环境热处理后纤维强度的分散性,氩气环境热处理后纤维强度分散性更小,空气环境热处理使得纤维强度分散性增大。纤维表面缺陷作为应力集中点,在载荷或热应力作用下产生应力集中并成为裂纹起裂点,降低了裂纹生成能,从而恶化纤维承载性能。表面缺陷及热膨胀系数失配造成的应力集中,均加速微裂纹的形成和扩展,导致氧化后 SiC 纤维力学性能下降。

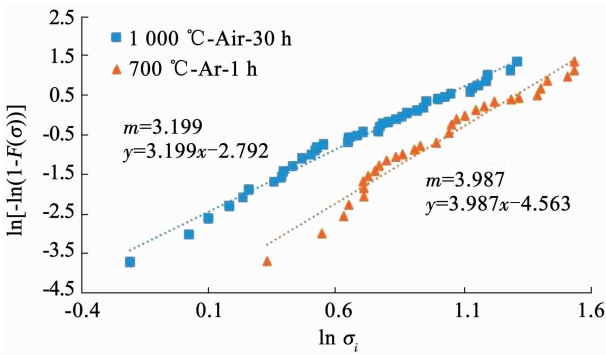


图10 空气环境热处理前后 SiC 纤维的 Weibull 分布拟合

Fig. 10 Weibull distribution of SiC fibers before and after heat treatment in air environment

3 结 论

通过对国产二代 SiC 纤维在氩气环境及空气环境下进行热处理及性能表征,研究了高温热处理对国产二代 SiC 纤维性能的影响,结论如下:

1) SiC 纤维历经 1 000 °C 氩气环境高温热处理 30 h 后,微观结构及组分均无明显变化,拉伸性能退化小于 2%;纤维的结晶度经热处理后略有提高,热处理过程对 SiC 纤维拉伸性能无显著影响。

2) SiC 纤维在 1 000 °C 空气环境热处理 30 h 后,材料化学及物相组成-微观结构均发生较为明显的变化;纤维表面氧化层有效阻碍热空气进一步渗入纤维内部,表面氧化层中的 SiO_2 析晶,以及 Si—O—C 非晶相晶化收缩形成的表面多孔聚集区,使得纤维表面光洁性遭到破坏,出现热应力集中及机

械应力集中点,降低了裂纹生成和扩展能量,纤维单丝拉伸强度衰减约 26%。

3)通过 Weibull 分布统计 SiC 纤维在氩气和空气环境下热处理后强度分散性,氩气环境热处理后纤维强度分散性基本未变,空气环境热处理使得纤维强度分散性增大。

参考文献

- [1] TRABANDT U, WULZ H G, SCHMID T. CMC for hot structures and control surfaces of future launchers [J]. Key Engineering Materials, 1999, 164: 445. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.164-165.445
- [2] YIN Jingfei, XU Jiuhua, DING Wenfeng, et al. Effects of grinding speed on the material removal mechanism in single grain grinding of SiC_f/SiC ceramic matrix composite [J]. Ceramics International, 2021, 47(9): 12795. DOI:10.1016/j.ceramint.2021.01.140
- [3] 刘虎, 杨金华, 周怡然, 等. 国外航空发动机用 SiC_f/SiC 复合材料的材料级性能测试研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(11): 5
- LIU Hu, YANG Jinhua, ZHOU Yiran, et al. Progress in coupon tests of SiC_f/SiC ceramic matrix composites used for aero engines [J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(11): 5. DOI:10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000503
- [4] XU Shenwei, PI Huiling, WU Pengfei, et al. Improvement of high-temperature stability of PIP SiC_f/SiC material through in situ grown BNNTs[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2021, 18(6): 2259. DOI:10.1111/ijac.13834
- [5] CAO Shiyi, WANG Jun, WANG Hao. Effect of heat treatment on the microstructure and tensile strength of KD-II SiC fibers[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 673: 55. DOI: 10.1016/j.msea.2016.07.066
- [6] DONG Shaoming, CHOLLON G, LABRUGERE C, et al. Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36: 2371. DOI:10.1023/A:1017988827616
- [7] 蓝新艳, 王应德, 薛金根. SiC 纤维力学性能的 Weibull 分布 [C]//第十三届全国复合材料学术会议论文集. 成都: 中国航空学会, 2004: 296
- LAN Xinyan, WANG Yingde, XUE Jingen. Weibull analysis of the silicon carbon fiber mechanics performance [C]// The 13th National Conference on Composite Materials. Chengdu: Chinese Society of

Aeronautics and Astronautics, 2004: 296

- [8] 董绍明, 胡建宝, 张翔宇. SiC/SiC 复合材料 MI 工艺制备技术 [J]. 航空制造技术, 2014(6): 35
- DONG Shaoming, HU Jianbao, ZHANG Xiangyu. Melt infiltration process for SiC/SiC composites [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014(6): 35. DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2014.06.011
- [9] PI Huilong, FAN Shangwu, WANG Yiguang. C/SiC-ZrB₂-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with ZrSi₂ alloy [J]. Ceramics International, 2012, 38(8): 6541. DOI:10.1016/j.ceramint.2012.05.035
- [10] FAN Jinjuan, ZHU Qiangqiang, QI Zhe, et al. Effect of high temperature treatment in Ar atmosphere on the tensile strength and structure of SiC fiber [J]. Key Engineering Materials, 2021, 871: 159. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.871.159
- [11] NING X J, PIROUZ P. The microstructure of SCS-6SiC fiber [J]. Journal of Materials Research, 1991, 6(10): 2234. DOI: 10.1557/JMR.1991.2234
- [12] XU Hao, LI Lu, ZHENG Ruixiao, et al. Influences of the dip-coated BN interface on mechanical behavior of PIP-SiC/SiC minicomposites [J]. Ceramics International, 2021, 47(11): 16192. DOI:10.1016/j.ceramint.2021.02.197
- [13] LAMON J, LAFORET A. Static fatigue of SiC/SiC minicomposites at high temperatures up to 1 200 °C in air: Multiscale approach [J]. Journal of Composites Science, 2021, 5(3): 67. DOI:10.3390/jcs5030067
- [14] WU Binbin, NI Na, FAN Xiaohui, et al. Scheelite coatings on SiC fiber: effect of coating temperature and atmosphere [J]. Ceramics International, 2021, 47(2): 1693. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.286
- [15] JIN Enze, MA Denghao, YUAN Zeshuai, et al. Influence of oxidation damages on mechanical properties of SiC/SiC composite using domestic hi-nicalon type SiC fibers [J]. Scanning, 2020, 2020: 8840963. DOI:10.1155/2020/8840963
- [16] 程海明, 洪长青, 张幸红. 低密度烧蚀材料研究进展 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2018, 50(5): 1
- CHENG Haiming, HONG Changqing, ZHANG Xinghong. An overview on low-density ablaters [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2018, 50(5): 1. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.201802029

(编辑 苗秀芝)