

文章编号: 1001- 2486(2007) 03- 0027- 04

SiC_f/Si-O-C 复合材料的抗氧化、抗热震性能研究*

唐耿平, 程海峰, 范真祥, 王 军, 楚增勇

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:通过研究材料的氧化前后质量的变化和强度减少及氧化前后微观结构的变化, 研究了先驱体转化法制备的 SiC_f/Si-O-C 复合材料的抗氧化、抗热震性能。结果表明 SiC_f/Si-O-C 复合材料具有良好的抗氧化、抗热震性能。对所得材料微观结构进行了分析讨论, 发现界面结构的变化是影响 SiC_f/Si-O-C 复合材料抗氧化、抗热震性能的主要原因。

关键词: SiC_f/Si-O-C; 陶瓷基复合材料; 抗氧化性能; 抗热震性能

中图分类号: TB323 **文献标识码:** A

Properties of Antioxidation and Antishock of Silicon Carbide Fiber Reinforced SiC_f/Si-O-C Composites

TANG Geng-ping, CHENG Hai-feng, FAN Zhen-xiang, WANG Jun, CHU Zeng-yong

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Properties of anti-oxidation and anti-shock of silicon carbide fiber reinforced siliconoxycarbide(Si-O-C) composites were studied through comparing the changes of mass and flexural strength and those of microstructure. The results indicate that SiC_f/Si-O-C composites have fairly excellent properties. The microstructure and properties of SiC_f/Si-O-C composites were analyzed. It has been found that interface structure changes were mainly attributed to the reduction of mass and flexural strength properties.

Key words: SiC_f/Si-O-C; ceramic matrix composite; property of anti-oxidation; property of anti-shock

CFRMCs 主要应用于结构材料领域, 因此, CFRMCs 除了要具有高强度、高韧性、轻质、抗腐蚀等性能外, 还要具有很好的高温抗氧化性能和抗热震性能。由于 SiC_f/Si-O-C 复合材料制备工艺上的特点, PIP 法 CFRMCs 的基体中含有较多或大或小的气孔, 这些气孔的存在增大了基体的比表面积, 也就增大了与 O₂ 接触的面积, 从而加快了基体的氧化速度^[1]。此外在有 O₂ 存在的条件下, 基体玻璃相 Si-O-C 都会快速氧化, 基体的快速氧化为 O₂ 向纤维/基体界面的扩散提供了快速通道, 从而进一步氧化纤维, 导致纤维性能降低, 降低纤维/基体界面结合强度, 这些都将加速材料的失效。从微观结构的分析也可发现, 长期暴露在高温的情况下(≥1300℃), 随着氧化过程的进行, 由于微观结构和成分的改变、氧离子的渗透和扩散, 材料界面相的成分可能改变^[2]。同时, 材料应用时要经历很大的温差变化, 影响材料中纤维与基体应力的变化, 使材料的力学性能发生改变。由于增强材料在高于 1100℃ 的氧化气氛中会部分发生氧化, 将导致材料强度下降。因此, 本文在用先驱体转化法研究 SiC_f/Si-O-C 复合材料的制备工艺^[3]、力学性能^[4]的基础上, 进一步研究了 SiC_f/Si-O-C 复合材料的抗氧化、抗热震性能。

1 实验

1.1 材料制备

将碳化硅纤维进行缠绕, 把一定量的 PCS、惰性填料分散于二甲苯中, 涂刷缠绕好的碳化硅纤维、晾干、裁剪、铺排、热模压成单向板, 置于密闭容器中, 抽真空后吸入 PSO、DVB 混合而成的先驱体溶液, 浸

* 收稿日期: 2006- 12- 21

基金项目: 国家部委基金资助项目

作者简介: 唐耿平(1971-), 男, 博士生。

渍单向板,一段时间后取出,在 120°C 下固化6h,得到材料样品。然后周期性浸泡先驱体溶液的单向板7次,在高纯氮气的保护下,按照一定的工艺参数进行常压裂解,得到 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 复合材料样品后进行相关性能测试。

1.2 性能测试

氧化试验在箱式高温硅碳棒炉内进行。用分析天平(精确度为万分之一)称量 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 复合材料样品试样氧化前后的质量的变化,每个试样至少称三次,取其平均值。氧化温度为 1000°C ,氧化时间分别10min、15min、20min、25min。采用三点弯曲法在CSS-1101电子万能实验机上测试材料的三点弯曲强度,跨高比为15,加载速度为 2mm/s ,强度值取试样的平均值。氧化前后强度的变化,以强度损失率来衡量其抗氧化性能,每个数据取三根试样的平均值。

热震试验是将 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 复合材料试样放入箱式高温电阻炉中加热到 1000°C ,保温2min,然后迅速投入沸水中。记录循环次数及测试热震前后试样的重量、室温强度。用SEM观察试样表面及断口显微裂纹。用SEM观察热震表面及断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 氧化前后材料的质量减少规律和强度变化

图1为 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 复合材料在 1000°C 的氧化后质量减少与时间的关系曲线。由图1可以看出, $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 复合材料氧化质量减少的总趋势较为缓慢,当氧化时间为10min、20min、30min、40min时,氧化质量减少分别为1.8%、2.7%、3.8%、5.6%,即随着时间的延长,氧化质量减少呈上升趋势,当氧化时间为40min时,氧化质量减少较大,达5.6%。

图2为氧化后 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 复合材料的抗弯曲强度保留率。氧化前后 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 复合材料的弯曲强度较大幅度下降,当氧化时间为40min时,材料的弯曲强度保留率为70%, $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 复合材料在整个氧化过程中弯曲强度基本上呈直线下降。

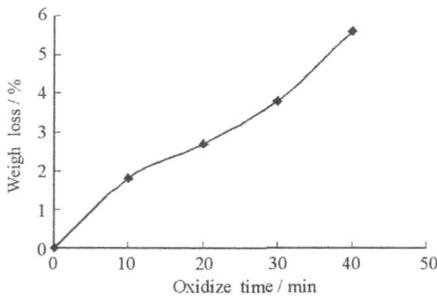


图1 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 的高温氧化减重曲线

Fig. 1 Weight loss plots of oxidation of $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ at high temperature

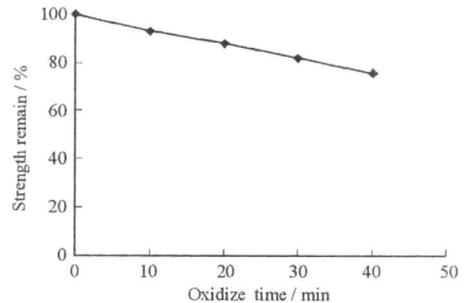


图2 不同时间氧化后强度的降级

Fig. 2 Flexural strength remain vs oxidation at time

2.2 氧化前后材料微观结构变化

由于 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 复合材料中存在大小不等的气孔、缺陷和微裂纹,材料中存在的气孔、缺陷和微裂纹为 O_2 向材料内部的扩散提供了快捷通道,材料中的纤维、基体和自由C迅速被氧化而造成明显失重。在材料的内部、纤维束的外层形成 Si-O-C 外壳,也存在着大量的垂直纤维的微裂纹,在纤维束间形成了尺寸较大的残留孔隙,在每一束纤维的内部形成了单丝纤维的尺寸较小的沉积残留空隙,并且在基体上存在垂直纤维向的微裂纹,当发生界面脱结时,便形成了沿纤维轴向的微裂纹。对于 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 复合材料而言,氧化失重来源于纤维、基体和自由C相与氧化性气体 O_2 的化学反应,其先决条件是 O_2 扩散到材料内部的孔隙界面上,材料的微裂纹是主要的扩散通道,扩散到材料的内部,沿纤维向的空隙、微裂纹、单丝纤维间气孔扩散到外部基体上,最后到基体的微裂纹和界面的微裂纹扩散到C相反应界面上,进而发生纤维、基体和自由C相的氧化反应^[5]。因此材料的 Si-O-C 微裂纹、纤维束的空隙、单丝纤维的

空隙构成了 O₂ 进入材料内部主要通道,氧化失重在材料中又留下许多气孔,导致材料致密度下降,氧化后材料的强度明显降低。

从图 3 的 SEM 照片中可以看出:室温时表面看不到缺陷,表面光滑。图 4 是 SiC_f/Si-O-C 复合材料在 1000 °C 下经历了 25min 后的 SEM 照片,明显地看到了部分 SiC_f/Si-O-C 复合材料发生了氧化反应,在材料的表面形成了缺陷,氧化较为严重的部位出现了孔洞或裂纹,造成 SiC_f/Si-O-C 复合材料的力学性能下降。由于 Si-O-C 基体在高温下的分解,经 1000 °C 处理后材料中纤维、Si-O-C 基体、玻璃相中存在的游离 C 将与扩散进的氧进行反应生成 CO 或 CO₂ 气体,容易造成气孔和裂缝,产生了许多气孔,变得十分疏松,致密度严重下降,这是材料性能急剧下降的原因^[5]。而且随着氧化时间的继续延长, SiC_f/Si-O-C 复合材料进一步发生纤维、Si-O-C 基体、游离 C 氧化剧烈,导致材料界面和纤维的结合减弱、材料致密度下降,造成 SiC_f/Si-O-C 复合材料的力学性能下降。

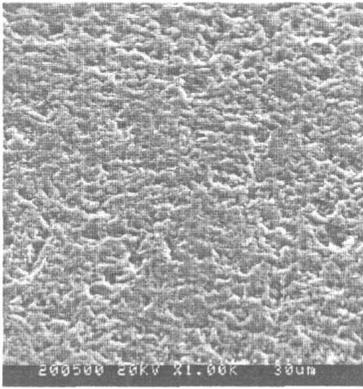


图 3 室温断口表面区域的 SEM 图

Fig. 3 SEM photograph of fracture surface at RT

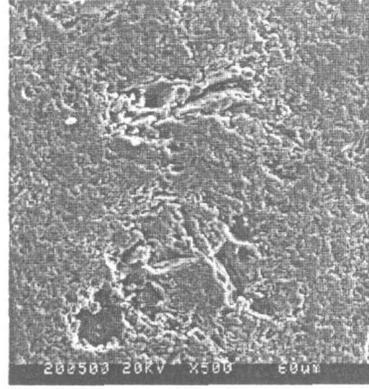


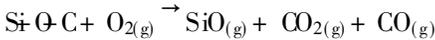
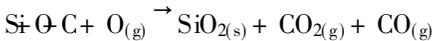
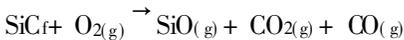
图 4 1000 °C 氧化 25min 断口表面区域的 SEM 图

Fig. 4 SEM photograph of fracture surface after 25min oxidation at 1000 °C

2.3 SiC_f/Si-O-C 氧化机理

从 SiC_f/Si-O-C 复合材料的氧化失重曲线和弯曲强度保留曲线及微观结构的综合分析可知, SiC_f/Si-O-C 复合材料中的基体、纤维都与氧气发生了化学反应。从化学反应的观点来看, O₂ 与 SiC_f/Si-O-C 复合材料中的扩散可能存在如下反应:

(1) SiC_f/Si-O-C 复合材料的氧化反应



(2) 增强相 SiC_f 组元中自由 C 的氧化反应



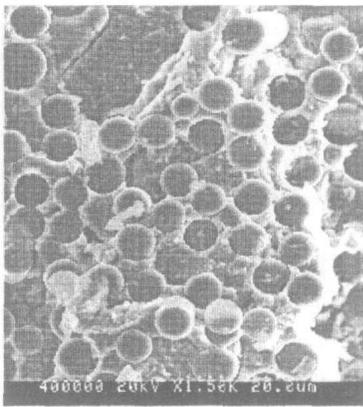
氧化时, SiC_f/Si-O-C 复合材料首先进行 (1) 的氧化反应, 产生 SiO_(g)、CO_{2(g)}、CO_(g) 和 SiO_{2(s)}, 随着氧化过程的进行, 基体玻璃相 Si-O-C 快速氧化, 基体的快速氧化为 O₂ 向纤维/基体界面的扩散提供了快速通道, 从而进一步氧化纤维进行 (2) 的氧化反应, 导致纤维性能降低, 减弱增强纤维/基体界面结合强度, 这些因素都将加速材料的失效。从微观结构的分析也可发现, 暴露在高温下 (≥1000 °C), 随氧化过程的进行, 由于微观结构和成分的改变, 有氧离子的渗透和扩散, 材料界面相的成分可能改变, 容易造成气孔和裂缝^[6]。

2.4 热震对 SiC_f/Si-O-C 陶瓷基复合材料的结构与性能的影响

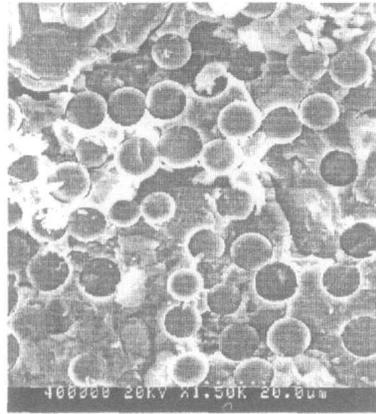
图 5 显示了温差为 1000 °C 时热震后试样抗弯强度的变化规律。从图 5 中可以看出, 经过 5、10、15、20 次循环后, 材料的室温三点弯曲强度保留率分别为 85%、78%、62%、51% 左右, 即随着热震次数的增加, 材料的弯曲强度下降的趋势明显, 基本上呈直线下降。热震后材料试样断口形貌 SEM 表明, 表面出

现大量的显微裂纹,有的裂纹延伸到断面的较深部位。很明显,这些裂纹是由急剧产生的热应力所产生的。由于大量原有裂纹的生长,使材料的强度迅速下降。这是因为材料工艺以及 SiC 颗粒的加入引起的固有裂纹的长大吸收了热震所产生的热应力,而热震所产生的热应力还不足以诱发新裂纹的产生^[7]。随着热震循环次数的增加,由基体和纤维的热膨胀系数的不同引起的热应力不断增加,一方面裂纹尖端的能量已积累,可以使原有裂纹以准静态的形式进行慢生长,另一方面可能产生新的裂纹,从而使材料的弯曲强度进一步下降。

图6为热震不同次数后材料的表面形貌的 SEM 照片。从图6(a)中可以清楚地看出,热震5次后,材料的表面也有明显的剥落现象,基体与纤维已经出现了界面脱层,基体也出现了少许的微裂纹,因此热震后材料弯曲强度保留率为85%。从图6(b)中可以清楚地看出,热震20次后材料表面的缺陷更加明显,基体与纤维已经出现了界面脱层更为严重,基体也出现了更多的微裂纹,微裂纹长度和深度加剧,造成材料的强度进一步下降,因此热震后材料弯曲强度保留率仅为51%。



(a) 5次



(b) 20次

图6 热震5次和20次后材料断面形貌 SEM 照片

Fig. 6 The SEM photos of fracture face of ceramics after thermal shock 5 and 20 times

3 结论

(1) SiCf/Si-O-C 复合材料氧化失重率随实验时间的延长而提高,在40min时达到5.6%。氧化后弯曲强度逐渐下降,在40min时强度保留率为70%。同时对 SiCf/Si-O-C 复合材料的氧化机理和氧化前后材料的微观结构进行分析,材料出现的微裂纹是纤维、基体 Si-O-C、自由 C 与 O₂ 发生反应所致。

(2) 当 SiCf/Si-O-C 复合材料在温度为1000℃热震20次循环后,材料的室温三点弯曲强度保留率为51%左右。热震后 SiCf/Si-O-C 复合材料试样断面形貌 SEM 表面出现大量的显微裂纹,有的裂纹延伸到断面的较深部位。

参考文献:

- [1] Springer G D, Windsch C F. Stability of SiC/SiC Composites in Environments Containing O₂ and H₂[J]. Journal of Nuclear Materials, 1996, 233-237: 1271- 1274.
- [2] 徐永东, 成来飞, 张立同. 三维碳化硅/碳化硅陶瓷基编织体复合材料[J]. 无机材料学报, 2001(6): 344- 348.
- [3] 范真祥, 程海峰, 张长瑞, 等. 制备工艺对 SiCf/Si-O-C 复合材料弯曲强度的影响[J]. 功能材料, 2005, 36(7): 1090- 1092.
- [4] 范真祥, 程海峰, 张长瑞, 等. 先驱体法聚硅氧烷制备 SiCf/Si-O-C 复合材料的性能研究[J]. 材料工程, 2005(1): 8- 11.
- [5] Miriyala N, Liaw P K, et al. The Mechanical Behavior of a Nicalon/SiC Composite at Room Temperature and 1832°F[J]. Journal of Nuclears, 1998, 253: 1- 9.
- [6] Takeda M, Imai Y, Kagawa Y, et al. High-temperature Thermal Stability of H₂NicalonTMSiC Fiber/SiC Matrix Composites under Long Term Cyclic Heating[J]. Mater. Sci. & Eng., 2000, A286(2): 312- 323.
- [7] Colombo P, Hellmann J R, Shellenan D L. Thermal Shock Behavior of Silicon Oxycarbide Foams[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2002, 85(9): 2306- 2312.

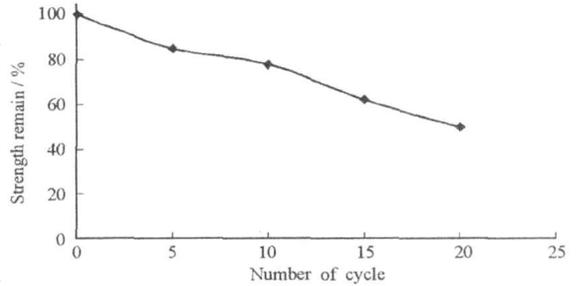


图5 热震后 SiCf/Si-O-C 材料强度变化规律

Fig. 5 The variation rule of flexural strength of SiCf/Si-O-C after thermal shock