

文章编号 1001-2486(2005)05-0107-06

PIP 工艺制备的 C/SiC 复合材料的氧化行为*

邹世钦,张长瑞,周新贵,曹英斌

(国防科技大学 航天与材料工程学院,湖南 长沙 410073)

摘 要 PIP 工艺制备的 C/SiC 复合材料中 SiC 基体富碳,因此增强体和基体均容易氧化。碳纤维和无涂层保护 C/SiC 复合材料试样在 400~1300℃ 的氧化速率随温度升高而加快,低温为反应控制,高温为扩散控制。CVD-SiC 涂层保护 C/SiC 复合材料和由 CVD-SiC 层、自愈合层、CVD-SiC 层三层涂层保护 C/SiC 复合材料在 400~1300℃ 的氧化先随温度升高而加快,然后减慢。三层涂层在 800~1300℃ 有非常好的保护效果。扫描电镜照片显示自愈合层的玻璃态物质进入涂层裂纹中,填充裂纹且阻挡氧的通过,从而有良好的抗氧化保护效果。

关键词 C/SiC 复合材料 先驱体浸渍裂解 氧化保护层 氧化行为

中图分类号 TB323 **文献标识码** A

The Oxidation Behaviors of C/SiC Composites Prepared by
Precursor Infiltration Pyrolysis Process

ZOU Shi-qin,ZHANG Chang-rui,ZHOU Xin-gui,CAO Yin-bin

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

Abstract C/SiC composites fabricated by precursor infiltration pyrolysis process are prone to oxidation above 400℃. Their oxidation behaviors have been researched on. The oxidation loss of C fiber textiles or C/SiC composites without coating increases at 400℃ to 1300℃. However,the oxidation loss of C/SiC composites with CVD-SiC coating or three-layer coating, respectively CVD-SiC layer, self-sealing layer and CVD-SiC layer, at first increases at 500℃ to 700℃, then decreases at 800~1300℃. Oxidation loss of C/SiC composites with three-layer coating are less than 6.4% at 800~1300℃ for 288h. SEM photographs indicate vitreous self-sealing layer filling in cracks.

Key words C/SiC composites ; precursor infiltration pyrolysis ; oxidation protection coating ; oxidation behaviors

C/SiC 复合材料作为高温热结构材料在航空、航天和原子能等领域的应用研究已经引起广泛的关注,它是提高发动机燃烧室温度,进而提高能源转化率的最理想热结构材料之一。碳纤维有良好的高温力学性能和热性能,在惰性环境中超过 2000℃ 仍能保持强度、模量等力学性能不降低。C/SiC 复合材料则拥有良好的断裂韧性、耐磨性、低热膨胀系数、高热导率、高气化温度和良好的抗热震性能。但是在氧化性气氛中,高于 400℃ 碳纤维就会氧化,导致材料失效。抗氧化性能差是影响 C/SiC 复合材料应用的致命弱点,因此必须解决材料的易氧化性问题^[1~3]。

C/SiC 复合材料基体 SiC 的制备工艺有反应烧结、热压烧结、化学气相沉积和聚合物先驱体浸渍裂解工艺(PIP)等^[4~7]。前三种工艺制备的基体 SiC 因为 Si 和 C 化学计量比接近 1:1,有良好的高温抗氧化性能。通过 PIP 工艺制备的基体 SiC 是富碳的,容易被氧化。为了解其氧化特征,本文对 PIP 工艺制备的 C/SiC 复合材料在空气中的氧化行为进行了研究。

* 收稿日期 2005-04-14
基金项目 国家‘863’基金资助项目(2002AA305102) 国家部委基金资助项目(41312011002)
作者简介 邹世钦(1970—),男,博士生。

1 实 验

1.1 C/SiC 复合材料的制备

C/SiC 复合材料试样以 PIP 工艺制备。将碳纤维的三维编织体以 PCS 的二甲苯溶液(50% wt)浸渍后,于 N_2 保护下高温裂解,循环浸渍-裂解多次致密化,得到 C/SiC 复合材料试样。所制备的 C/SiC 复合材料试样的弯曲强度为 745.2MPa。碳纤维为日本东丽公司的 M40JB,PCS 由国防科技大学 CFC 重点实验室制备,数均分子量为 400,分子量分布系数为 2.92,软化温度 120~130℃。

1.2 抗氧化保护涂层的制备

制备了两种涂层试样:CVD-SiC 涂层保护试样和 CVD-SiC 层、自愈合层、CVD-SiC 层三层涂层保护试样。CVD-SiC 涂层采用等温化学气相沉积工艺(CVD)制备,以三氯甲基硅烷(MTS)为先驱体, H_2 为载气,Ar 为稀释气体, H_2/Ar 流量比采用 1.5:1,制备温度为 1100℃,沉积气压为 1000Pa。自愈合功能层由高温下能氧化生成玻璃态物质 B_4C 、 $MoSi_2$ 等^[9,10]的化合物粉体组成,加入适量的有机胶粘剂和溶剂制备成浆料后,涂敷于试样的表面,红外辐照干燥后在 N_2 保护下烧结而成。图 1 为三层涂层试样断口的 SEM 照片。

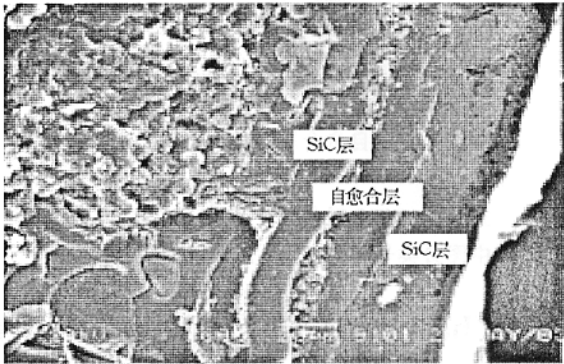


图 1 三层涂层试样断口的扫描电镜照片

Fig.1 SEM photograph of fracture of three-layer coating

1.3 氧化失重试验和微观分析

氧化失重试验在空气中进行,将试样置于恒定的温度下氧化,称取试样的重量,计算试样的重量保留率。显微形貌在 Philips 公司的 Sirion 200 型场发射扫描电镜与 KYKY-2800 型扫描电镜下观察。

2 结果与讨论

2.1 编织碳纤维的氧化

空气中碳的开始氧化温度为 375℃,碳纤维由于表面石墨化程度较高,在 400℃ 以下氧化速率极慢,通常看作不氧化。400℃ 以上时,碳纤维的氧化速率随温度升高而加快。在空气中温度达到 1000℃ 时,单束碳纤维在几秒内氧化干净。但对于编织在一起的碳纤维,氧的扩散有一个过程,与单束碳纤维的氧化行为不同。3D-C/SiC 复合材料由碳纤维编织体制备,研究编织碳纤维的氧化行为对 C/SiC 复合材料试样的氧化有参考价值。图 2 为 60mm×4mm×3.3mm 的三维四向编织条在不同温度下氧化 15min 后的失重曲线。400~600℃ 氧化失重较慢,为反应控制阶段;700~1300℃ 氧化失重速率较快,为扩散控制阶段。图 3 为碳纤维编织体氧化时气体扩散示意图。

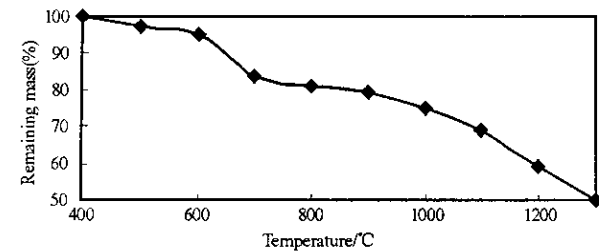


图 2 碳纤维编织试样氧化失重-温度关系

Fig.2 Oxidation loss of carbon fiber textile at various temperatures

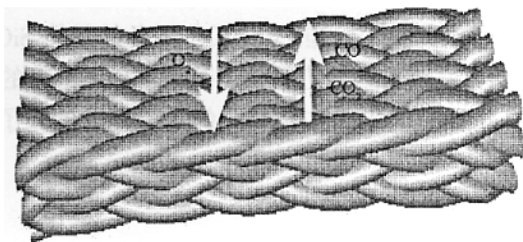


图 3 碳纤维编织体氧化时气体扩散

Fig.3 Sketch map of gas diffusion in carbon fiber textile

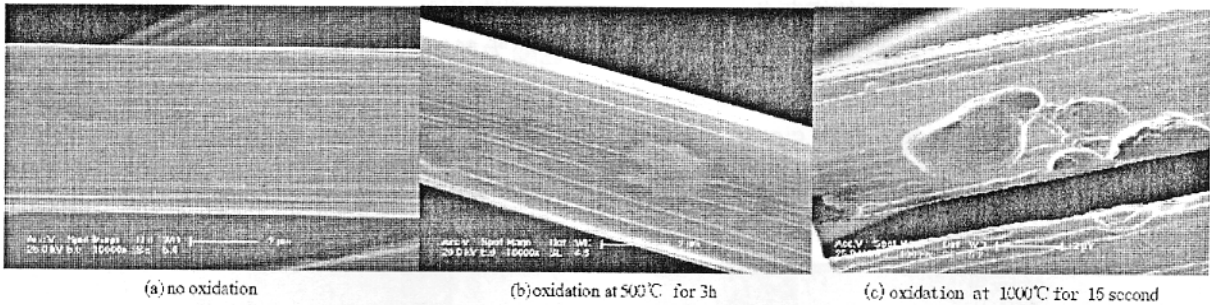


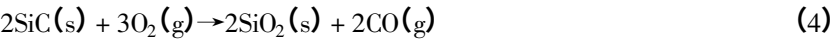
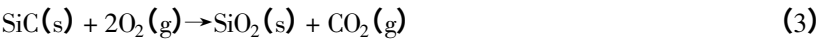
图 4 碳纤维氧化前后的 SEM 照片

Fig.4 SEM photographs of carbon fiber (before and after oxidation)

图 4 的碳纤维 SEM 照片显示出碳纤维在低温和高温氧化受损特征不同。500℃氧化 3h 后碳纤维表面能见到受损的疤痕,但没有明显的凹陷;1000℃仅氧化 15s 后碳纤维直径变小,出现明显的孔洞和凹陷。说明随温度升高氧化速率急剧加快。同时碳纤维上的孔洞和凹陷说明,碳纤维的氧化受损是不均匀的。这种不均匀性会对材料力学性能产生不利的影响。

2.2 PCS 裂解 SiC 的氧化特征

PCS 裂解的 SiC 是富碳的,在氧化过程中主要有以下几个反应发生^[1]：



反应(1)和反应(2)是一个失重的过程,反应(3)和反应(4)则为一个增重的过程,PCS 裂解 SiC 的质量变化是氧化失重和氧化增重的总和,由于失重比增重明显,最终的结果表现为氧化失重。如果只有反应(1)和反应(2),则要随碳的消耗干净反应才会终止,但是由于反应(3)和反应(4)的发生,其反应产物 SiO₂ 会在 SiC 表面形成一层致密的薄膜,阻止氧化的进一步进行。

实验研究了 PCS 分别在 1000℃、1100℃和 1200℃裂解 SiC 的氧化特征。图 5 为在三种温度下裂解的 SiC 分别在 400 ~ 1300℃氧化 300min 后的氧化失重 - 温度曲线。400℃时三种温度下的裂解 SiC 均没有失重;1000℃裂解 SiC 在 600℃时失重 3.2%,700 ~ 1300℃时失重 2.2 ~ 2.4%;1100℃时裂解的 SiC 在 600 ~ 800℃时失重 4.2%,900 ~ 1300℃时失重少于 2.0%;1200℃时裂解的 SiC 在 400 ~ 600℃失重少于 0.8%,700 ~ 800℃时失重约 2.8%,900 ~ 1300℃时失重少于 1.8%。氧化试验结果表明:三种温度的裂解 SiC 均是低温失重大,900 ~ 1300℃时失重较少;1200℃时的失重少于 1000℃和 1100℃时的,但三种温度的裂解 SiC 氧化失重均不严重,因为富碳,在 400 ~ 1300℃时均表现为氧化失重,没有出现氧化增重。

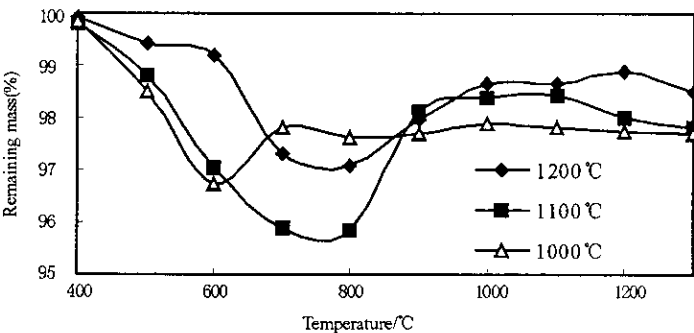


图 5 裂解 SiC 的氧化失重 - 温度曲线

Fig.5 Oxidation loss of SiC derived from PCS at various temperatures

PCS 裂解 SiC 为极其疏松的银灰色块状体,呈泡沫状,孔隙率超过 85%。泡沫状的裂解 SiC 在不同温度氧化后,形状和体积都没有变化,但颜色由亮银灰色变为墨绿色,这是常见的 SiC 材料氧化后表面形成 SiO₂ 膜的颜色。通过扫描电镜(SEM)观察了裂解 SiC 和分别在 600℃、1000℃氧化 5h 后的裂解 SiC 的微观形貌。图 6 为 1200℃裂解 SiC 氧化前后的 SEM 照片,可以看到裂解 SiC 由 30 ~ 60nm 的微晶组成,未氧化和 600℃氧化后的裂解 SiC 表面清晰地看到颗粒,1000℃氧化后的裂解 SiC 表面只有凸起的小包,在 1000℃氧化后表面变得平滑。

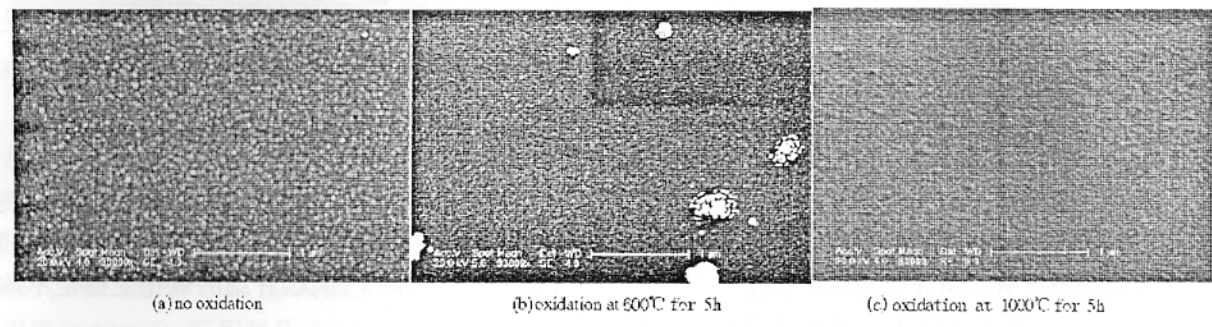


图 6 裂解 SiC 氧化前后的 SEM 照片

Fig.6 SEM photographs of SiC derived from PCS (fore and aft oxidation)

2.3 无涂层 C/SiC 复合材料的氧化

图 7 为 50mm × 4mm × 3.3mm 的无涂层保护 C/SiC 复合材料试样在不同温度下氧化 30min 后的失重曲线。因为没有涂层保护,氧化失重很快。与编织碳纤维的氧化行为不同,无涂层试样的氧化在 800℃以前失重速率较慢,800℃以后则明显加快。图 8 为 600℃氧化 5h 后的断口基体裂开照片,氧化不仅发生于碳纤维,裂解 SiC 基体也有一定程度的氧化受损。

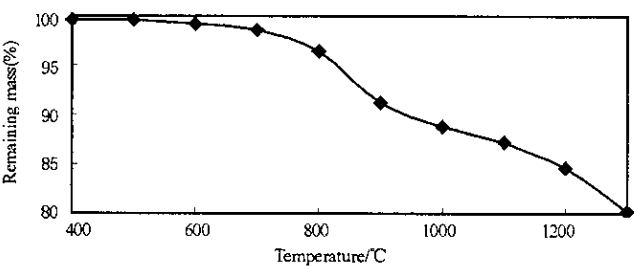


图 7 C/SiC 复合材料氧化失重 – 温度关系

Fig.7 Oxidation loss of C/SiC composites without coating

2.4 CVD – SiC 涂层试样的氧化行为

CVD – SiC 涂层因为非常致密,有良好的抗氧化性,常作为材料的抗氧化涂层。但由于基体材料与涂层间的热失配,随着温度的变化,导致涂层产生裂纹(图 9)。CVD – SiC 涂层的裂纹宽度随温度的变化如下式所示^[12]：

$$E(T) = E_0(1 - T_E/T_F) \tag{5}$$

式中： E_0 是室温下的裂纹宽度， T_E 为涂层的温度， T_F 是涂层制备温度。随着温度的升高,涂层的裂纹宽度减小,当温度达到涂层的制备温度时,裂纹宽度变为 0。

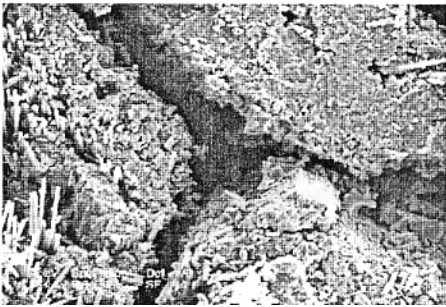


图 8 C/SiC 复合材料氧化后基体开裂 SEM 照片

Fig.8 SEM graph of matrix rupture of C/SiC composites

图 10 为 CVD - SiC 涂层试样在不同温度下氧化 3h 后的失重 - 温度关系。同无涂层试样相比,其氧化失重速率明显降低,氧化行为也不同,在 CVD - SiC 涂层的保护下,400 ~ 1300℃ 的失重由慢变快,再由快变慢,不是随温度升高而加快。最大氧化失重率 4.3% 出现在 600 ~ 700℃。

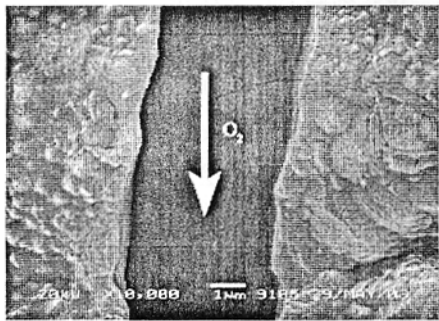


图 9 CVD - SiC 涂层裂纹 SEM 照片
Fig.9 SEM graph of crack of CVD - SiC coating

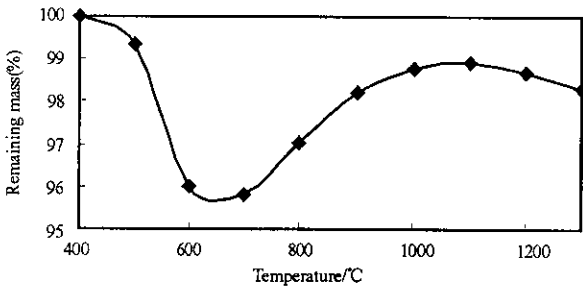


图 10 CVD - SiC 涂层保护试样氧化失重 - 温度关系曲线
Fig.10 Oxidation loss of C/SiC composites with CVD - SiC coating

2.5 三层涂层保护试样的氧化行为

为愈合 CVD - SiC 涂层的裂纹,更有效地保护 C/SiC 复合材料,制备了由 CVD - SiC 层、自愈合层、CVD - SiC 层组成的抗氧化涂层体系。三层涂层的保护效果在 CVD - SiC 涂层的基础上明显提高。图 11 为三层涂层试样在静态空气中长时间氧化后的失重 - 温度曲线。由于 B₄C、MoSi₂ 等氧化生成的玻璃态物质在高温下的流动性较好,试样在 800℃ 以上氧化 288h 后失重率仍然很低,但低温的保护效果不如高温。

图 12 为玻璃态物质填充涂层裂纹后的扫描电镜照片,三层涂层体系试样在高温氧化后涂层裂纹里有填充物存在。这些填充物起到了弥合涂层裂纹的作用,阻挡氧通过裂纹扩散到材料内部,因而起到了良好的抗氧化保护作用。

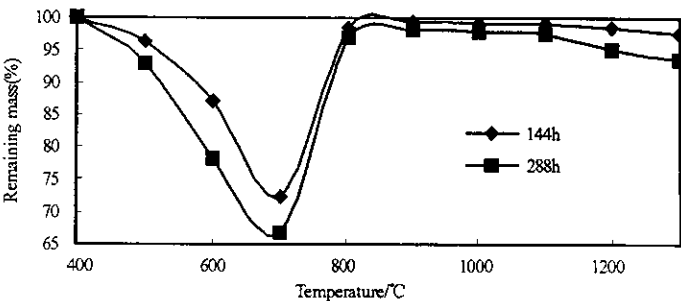


图 11 三层涂层保护 C/SiC 复合材料氧化失重 - 温度关系
Fig.11 Oxidation loss of C/SiC composites with three-layer coating



图 12 三层涂层裂纹愈合 SEM 照片
Fig.12 SEM image of self-seal layer filling in cracks

3 结 论

研究了编织碳纤维、PCS 裂解 SiC 和 C/SiC 复合材料的氧化行为。碳纤维的氧化受损随温度的升高而迅速增长,其氧化受损是不均匀的,这对材料性能有不利影响。PCS 裂解 SiC 基体由于富碳,在 400℃ 以上有不同程度的氧化失重,1200℃裂解 SiC 的氧化失重要低于 1100℃和 1000℃的裂解产物,高温时的氧化失重要少于低温。C/SiC 复合材料试样在低温下氧化后,基体有开裂现象,表明裂解 SiC 基体也有损伤发生。CVD - SiC 涂层保护较无涂层保护氧化失重速率明显减慢,由 CVD - SiC 层、自愈合层、CVD - SiC 层三层涂层保护试样比 CVD - SiC 涂层试样失重速率又明显减慢。通过三层涂层保护可以有效地提高 C/SiC 复合材料的抗氧化性能,在 800 ~ 1300℃氧化 288h 后失重率在 6.4% 以下。

参 考 文 献:

- [1] Imuta M, Gotoh J. Development of High Temperature Materials Including CMCs for Space Application[J]. Key Engineering Materials, 1999, 164 - 165 : 439 - 444.
- [2] Trabant U, Wulz H G, Schmid T. CMC for Hot Structures and Control Surfaces of Future Launchers[J]. Key Engineering Materials, 1999, 164 - 165 : 445 - 450.
- [3] Fishedick J S, Zern A, Mayer J, et al. The Morphology of Silicon Carbide in C/C - SiC Composites[J]. Materials Science & Engineering, 2002, A332 : 146 - 152.
- [4] Byung J O, Lee Y J. Fabrication of Carbon/Silicon Carbide Composites by Isothermal Chemical Vapor Infiltration, Using the In Situ Whisker-Growing and Matrix - Filling Process[J]. J. Am. Ceram. Soc, 2001, 84 : 245 - 47.
- [5] Angelovici M M, Bryant R G. Carbon/ceramic Microcomposites, Preparation and Properties[J]. Mater. Lett, 1998, 36 : 254 - 265.
- [6] Vogli E, Mukerji J. Conversion of Oak to Cellular Silicon Carbide Ceramic by Gas-Phase Reaction with Silicon Monoxide[J]. J. Am. Ceram. Soc, 2001, 84 : 1236 - 40.
- [7] Shin D W, Park S S. Silicon/Silicon Carbide Composites Fabricated by Infiltration of a Silicon Melt into Charcoal[J]. J. Am. Ceram. Soc, 1999, 82 : 3251 - 53.
- [8] Leite H, Dambacher U. Microstructure and Properties of Multiplayer Coatings with Covalent Bonded Hard Materials[J]. Surf. Coat. Tech, 1999, 116 - 119 : 313 - 320.
- [9] Cheng L F, Xu Y D. Oxidation and Defect Control of CVD SiC Coating on Three-dimensional C/SiC Composites[J]. Carbon, 2002, 40 : 2229 - 2234.
- [10] Westwood M, Day E R. The Use of Finite Element Analysis in the Design of Integrated Oxidation Protection Systems for Ceramic Matrix Composites[J]. Key. Eng. Mater, 1997, 127 - 131 : 1233 - 1240.
- [11] Guterl C V, Grotzinger C, Dentzer J, et al. Reactivity of a C/SiC Composite in Water Vapour[J]. Journal of European Ceramic Society, 2001, 21 : 315 - 323.
- [12] Lamouroux F, Camus G. Kinetics and Mechanisms of Oxidation of 2D Woven C/SiC Composites 3, Experimental Approach[J]. Journal of Americal Ceramic Society, 1994, 77(8) : 2049 - 57.

