

C/C—SiC 复合材料的制备与性能

余惠琴 陈长乐 邹武 闫联生

(陕西非金属材料工艺研究所 西安 710025)

文 摘 采用化学气相渗透(CVI)法和液相浸渍有机物先驱体混合工艺制备了 C/C—SiC 复合材料,并对复合材料力学性能、抗烧蚀性能和抗氧化性能进行表征。结果表明:制备的 C/C—SiC 复合材料在基本保持 C/C 复合材料力学性能的基础上,抗氧化和抗烧蚀性能得以大幅度提高,提出了制备兼具 C/C 复合材料与陶瓷材料优良性能的碳陶结构复合材料的技术途径。

关键词 C/C—SiC 复合材料,制备工艺,抗氧化

Fabrication and Properties of C/C—SiC Matrix Composites

Yu Huiqin Chen Changle Zou Wu Yan Liansheng

(Shaanxi Research Institute of Non-metal Material Technology Xi'an 710025)

Abstract Fabrication of carbon fiber reinforced carbon-ceramic matrix composites by chemical vapor infiltration (CVI) and liquid impregnation of organic precursors is presented in this paper. Mechanical properties, ablation protection and oxidation resistance of C/C—SiC are characterized. Research results show that C/C—SiC composites with comparable fracture behavior and flexure strength to those of C/C materials, have better ablation protection and oxidation resistance. It is provided a technical approach to manufacture the carbon-ceramic composites which have comparable properties not only to that of C/C materials, but also to that of ceramics.

Key words C/C—SiC composites, Fabrication process, Oxidation resistance

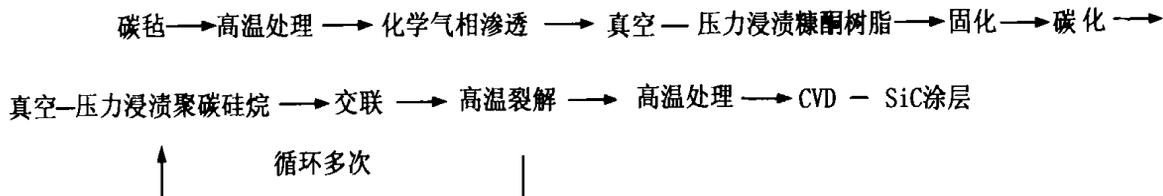
1 前言

C/C 复合材料具有高比强度、高比模量、抗热震、抗烧蚀、耐磨等优异性能。然而由于它在有氧气氛下,温度高于 500 就显著被氧化,氧化失重使得 C/C 复合材料的力学性能显著下降,据粗略估计,C/C 复合材料的氧化失重若为 1%,则复合材料强度下降 10%^[1]。因此解决 C/C 复合材料高温氧化防护问题是充分利用 C/C 复合材料的前提。本文针对液体发动机推力室、喷管扩散段等对 C/C 复合材料

抗氧化、抗烧蚀特殊功能的要求,在总结分析现有 C/C 复合材料抗氧化文献基础上,将涂层和基体改性的概念结合起来,制备以低密 C/C 为核心、SiC 基体填充及 CVD—SiC 涂层的碳陶复合材料,改善混杂基体与涂层的界面结合,力图在基本保持 C/C 复合材料力学性能的基础上提高复合材料的抗氧化和抗烧蚀性能。

2 实验

2.1 制备工艺



收稿日期:2000-04-13;修回日期:2001-01-02

余惠琴,1970 年出生,硕士,主要从事陶瓷基及碳陶瓷基复合材料的研究工作

2.2 结构与性能表征

复合材料密度按 GB1994.15—88 真空排气法进行测定,弯曲强度在 DSS—S—10 型万能试验机上按三点弯曲法测试,试样尺寸 10 mm ×4 mm ×55 mm,试样表面打磨处理,每组试样不少于 7 个,加载速率为 1 mm/min。用 Neoph 21 金相分析仪及 S—2700 型扫描电镜观察复合材料的微观结构及断口形貌。低温(500 ~ 1 000)氧化实验在箱式马弗炉中测试;高温(1 100 ~ 1 500)氧化实验在硅钼电极加热炉中进行,样品尺寸为 10 mm ×10 mm ×15 mm。氧化气氛为空气。

烧蚀试验按 GB 323A—96 标准在等离子烧蚀加热器上进行,测试时间为 20 s。采用表面能谱分析试样烧蚀后表面物质状态及其相对含量。

3 结果与讨论

3.1 微观结构分析

C/C—SiC 复合材料微观结构如图 1 所示。碳纤维杂乱分布,沉积碳以碳纤维为中心呈环状分布, SiC 基体通过空间充填到复合材料内部孔隙。由于 SiC 陶瓷基体与碳基体界面间结合较弱,复合材料内部体积收缩产生的热应力主要通过基体与基体间的解离释放出来,因此孔隙网络由碳基体与陶瓷基体间不规整的裂纹连接而成。由扫描电镜可观察 CVD—SiC 涂层的表面状况,通过表面生长机制制得的涂层结构致密,表面呈裂纹倾向最小的菜花状,根据碳陶材料断面金相可测量出涂层的厚度,沉积时间为 20 h 的碳陶复合材料试样表面涂层厚度约为 10 μm。

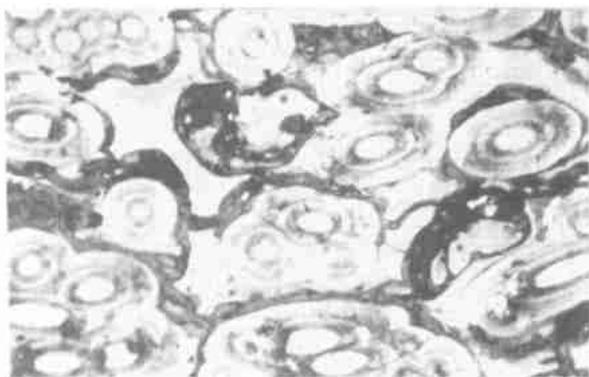


图 1 C/C—SiC 材料断面金相照片 500 ×

Fig. 1 Metallograph of carbon-ceramic matrix composite 500 ×

综上所述,制备的 C/C—SiC 复合材料内部结构由低密 C/C、SiC 基体、SiC 表面涂层共同组成。根据材料中各阶段密度变化,计算出复合材料中各组分相对平均含量(表 1)。

表 1 复合材料中各组分相对含量

Tab. 1 Content of components in the composites

组分	阶段	密度 / g cm ⁻³	相对含量 / % (质量分数)
碳纤维	碳毡碳化后	0.27	14.4
碳基体	低密 C/C	1.47	64.2
陶瓷基体	碳陶材料	1.87	21.4

3.2 力学性能

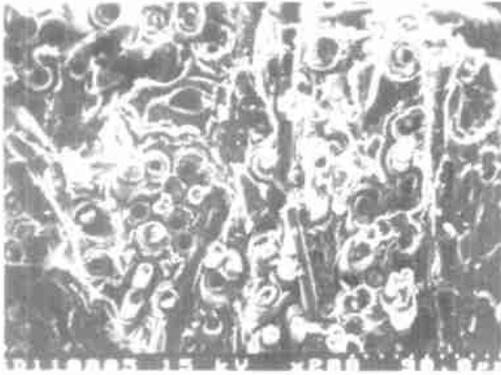
表 2 给出相同工艺制备的 C/C、C/C—SiC、C/SiC 复合材料弯曲强度数据,可以看出 C/C—SiC 复合材料弯曲强度小于 C/C 复合材料,这是由于 C—SiC 混杂基体间热膨胀系数不匹配产生热应力,导致内部缺陷,引起性能下降。从断裂形式看,这几种材料虽然都是脆性断裂,但是 C/C、C/C—SiC 复合材料断裂表面较粗糙,有较长纤维拔出,裂纹及解离途径较曲折。而 C/SiC 复合材料断裂表面比较平滑,拔出纤维极短(见图 2)。

在 C/C 复合材料中,沉积碳与纤维界面结合适中,断裂时纤维能拔出,裂纹有所偏转;对于 C/SiC 复合材料中,基体 SiC 与碳纤维界面结合较强,受载后,基体与纤维一起断裂,纤维不易拔出;而在 C/C—SiC 复合材料中,纤维周围包覆的是沉积碳,继承了 C/C 复合材料中良好的基体与纤维的界面结合,断裂时纤维拔出也较长。

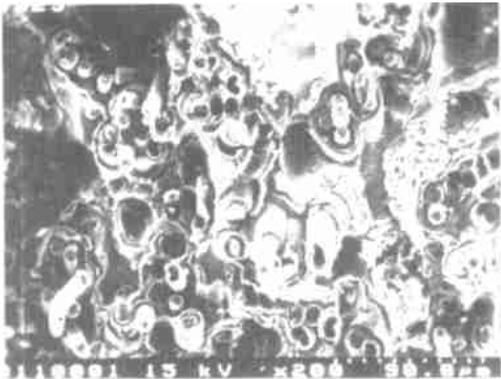
表 2 C/C、C/C—SiC、C/SiC 复合材料的性能

Tab. 2 Properties of the C/C, C/C—SiC and C/SiC composites

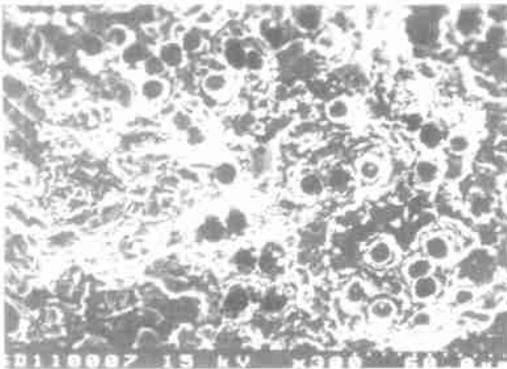
材料	密度 / g cm ⁻³	弯曲 强度 / MPa	线烧蚀率		质量烧蚀率	
			平均数 / mm s ⁻¹	离散系数 / %	平均数 / g s ⁻¹	离散系数 / %
C/C	1.72	128	0.035	15.8	0.0354	14.5
C/C—SiC	1.87	88	0.021	18.7	0.0267	16.3
C/SiC	1.99	102				



(a) C/C 复合材料 200 ×



(b) C/C-SiC 复合材料 200 ×



(c) C/SiC 复合材料 300 ×

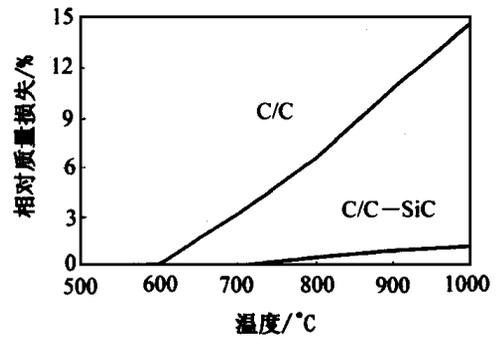
图2 C/C、C/C-SiC、C/SiC 复合材料弯曲断面扫描电镜照片

Fig.2 SEM photomicrographs of C/C, C/C-SiC and C/SiC composite flexural specimens

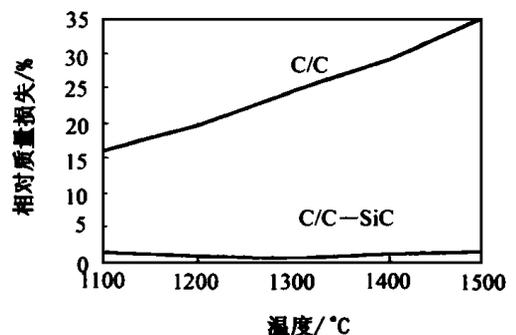
3.3 抗氧化性能

C/C-SiC 和 C/C 复合材料在 500 ~ 1 000 间分别氧化 1 h 后复合材料氧化质量损失曲线见图 3(a)。很明显在 500 ~ 1 000 区间内, C/C-SiC 复合材料相对失重较 C/C 复合材料小得多, 同时两种复合材料相对失重差异随温度的升高而加大。

SiC 的存在不仅提高了 C/C-SiC 复合材料的氧化初始温度, 同时也阻止了氧化凹坑的扩展, 降低了复合材料的氧化速率, 并能保持材料的整体形状基本不变^[2,3]。C/C 复合材料在 900 下氧化 1 h 后, 表面有较大的氧化坑, 体积也相应缩小, 而在同样条件下, C/C-SiC 复合材料样品体积基本没有变化。由于 SiC 涂层是由无数个气相生长的晶粒组成, 氧在晶界上的扩散速率较大, 另外 SiC 涂层在制备冷却过程中形成了较多的裂纹、孔洞及缺陷, 它们为氧的扩散提供了途径, 因此 C/C-SiC 复合材料在低温下表现为有较大的氧化失重。图 3(b) 是复合材料在 1 100 ~ 1 500 氧化 0.5 h 相对失重与温度关系图, C/C 复合材料相对失重与温度呈直线关系, 而对于 C/C-SiC 复合材料, 氧化失重与温度几乎呈水平直线, 说明大于 1 100 后, SiC 被氧化成 SiO₂, 有效地弥补缝隙, 避免内部基体的进一步氧化。



(a) 500 ~ 1 000 氧化 1 h



(b) 1 100 ~ 1 500 氧化 0.5 h

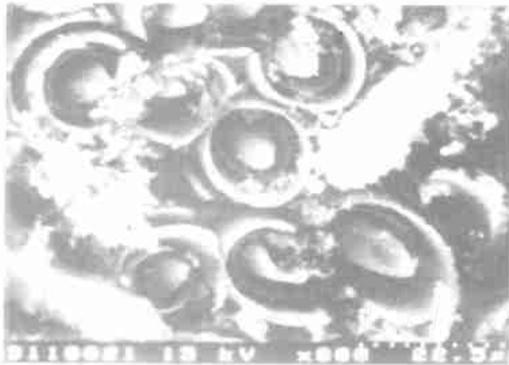
图3 氧化失重与温度关系图

Fig.3 Relative mass loss vs temperature

图 4 是复合材料在 900 下氧化 1 h 后氧化试样表面的扫描电镜照片。C/C 复合材料[图 4(a)]氧化首先发生在界面处, 纤维端部被氧化成圆锥形, 沉

宇航材料工艺 2001 年 第 2 期

积碳被氧化成薄管壁状,树脂碳被氧化成孔隙。 $C/C-SiC$ 复合材料氧化后表面涂层呈现明显的裂纹,甚至出现涂层剥落[见图 4(b)]。从涂层剥落的地方看内部的氧化情况,其氧化程度很小,但纤维及周围沉积碳被氧化成薄管壁状。



(a) C/C 复合材料



(b) $C/C-SiC$ 复合材料

图 4 试样氧化后表面的扫描电镜图

Fig. 4 SEM photomicrographs of C/C and $C/C-SiC$ composites oxidized for 0.5 h at 900

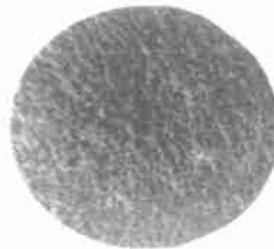
以上的实验结果表明, $C/C-SiC$ 复合材料抗氧化性能明显优于 C/C 复合材料,在较低温度下(低于 1 100),由于基体(碳陶混合基体)与 SiC 涂层的热膨胀系数不匹配,在材料制备冷却过程中,拉应力使得密封涂层和基体间产生许多微裂纹,导致氧较早地向碳相中扩散,但 SiC 的存在减少了碳与空气的接触面积,阻碍了氧化凹坑的扩展。 SiC 基体主要以无定形存在,同时还有少量游离 C 及 O 、 N 等杂质原子,这些杂质的存在使陶瓷基体在较低温度下产生部分氧化,随着温度的升高, SiC 氧化成 SiO_2 形成一层保护膜,阻止陶瓷基体的进一步氧化。在较高温度下(1 100 ~ 1 500), $CVD-SiC$ 涂层氧化

宇航材料工艺 2001 年 第 2 期

生成的氧化物 SiO_2 粘流动性好,愈合能力强,阻止了内部基体的进一步氧化。 SiC 涂层优异的抗氧化性能源于 SiC 在高温氧化环境中生成了一层有保护作用的致密 SiO_2 ,填补了 SiC 基体中表面开孔、微裂纹等缝隙缺陷,另外致密 SiO_2 的热膨胀系数(0.5×10^{-6})远小于 SiC 基体,高温下形成致密的 SiO_2 层冷却后形成残余压应力,消除了表面裂纹敏感性,防止了氧对复合材料内部进一步氧化。因此 $C/C-SiC$ 复合材料氧化失重相对较小,试样在 1 300 下氧化 0.5 h 后氧化失重率仅为 0.7%。总之,在 $C/C-SiC$ 复合材料中, SiC 涂层和 SiC 基体的共同作用,使复合材料的抗氧化性能得以大幅度提高。同时可看到本文 $CVD-SiC$ 涂层较薄(10 μm), SiC 基体含量也不多(21.4%),预测随着 SiC 含量的增加, C/C 和 $C/C-SiC$ 两种复合材料的抗氧化性能的差异将会越来越明显。

3.4 烧蚀性能

C/C 复合材料烧蚀后表面有较大烧蚀坑,可清楚看到纤维骨架及烧蚀后留下的许多孔隙; $C/C-SiC$ 复合材料表面涂层已被烧蚀,表面平整致密无明显凹坑,在烧蚀点处可看到少许孔隙(见图 5)。



(a) C/C 复合材料



(b) $C/C-SiC$ 复合材料

图 5 烧蚀后试样表面图

Fig. 5 Surfaces of C/C and $C/C-SiC$ composites after plasma arc tunnel ablation

分析烧蚀性能数据(表 2),在相同的烧蚀条件

下, C/C—SiC 复合材料线烧蚀率和质量烧蚀率分别只有 C/C 复合材料的 60% 和 75%。这一方面是由于 SiC 涂层硬度高, 耐腐蚀、耐冲刷, 另一方面是在高温氧化环境下, SiC 基体能有效抑制复合材料的氧化, 提高复合材料的抗氧化和抗烧蚀性能, 这从试样烧蚀后表面能谱中 Si 元素的 XPS 谱图测试结果可得到证实(图 6), Si 元素以 SiC 和 SiO₂ 两种形式存在, 试样表面在烧蚀过程中部分 SiC 被氧化成 SiO₂, 起着一定的氧化保护作用。

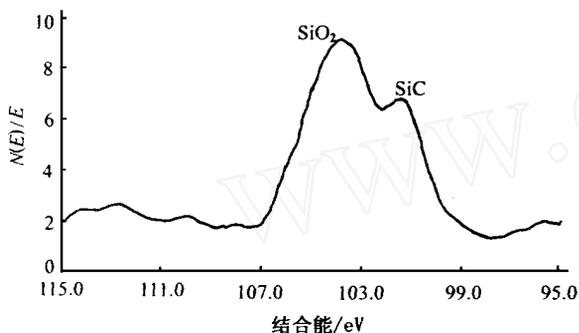


图 6 试样烧蚀后表面能谱中 Si 元素的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS analysis of the ablated surface of C/C and C/C-SiC composites

4 结论

(1) 采用化学气相渗透 + 先驱体转化混合工艺制备的 C/C-SiC 复合材料具有与 C/C 复合材料相似的断裂行为, 其弯曲强度稍低于相同工艺的 C/C 复合材料。

(2) C/C-SiC 复合材料抗烧蚀性能明显好于 C/C 复合材料, 其中线烧蚀率、质量烧蚀率分别为 C/C 复合材料的 60% 和 75%。

(3) C/C-SiC 复合材料在 1500 以内具有优良的抗氧化能力。试样在 1300 下氧化 0.5 h 后氧化失重率仅为 0.7%。

参考文献

- 1 罗瑞盈. C/C 复合材料的抗氧化性能. 炭素技术, 1997; (3): 39
- 2 邓景屹, 刘文川, 魏永良等. 碳纤维增强 C-SiC 梯度基复合材料的结构与性能. 炭素, 1996; (1): 18
- 3 Kim Yoon - Kee. The effect of SiC codeposition on the oxidation behavior of C/C composites prepared by chemical vapor deposition. Carbon, 1993; 31 (7): 1031
- 4 Westwood M E et al. Oxidation protection for carbon fiber composites. J. Mater. Sci., 1996; 31 (6): 1389

(上接第 18 页)

15 Geng L et al. Compression testing of a SiC_w/Al composite at temperatures close to and above the solidus of the matrix alloy. Mater. Sci. Eng., 1998; A246 (1): 302

16 张立斌等. SiC_p/LY12 压缩超塑变形. 兵器材料科学与工程, 1993; 16 (1): 8

17 Mabuchi M et al. Superplastic behavior at high strain rate in a particulate Si₃N₄/6061 aluminum composite. Scripta. Metall. Mater., 1991; 25 (9): 2003

18 Higashi K et al. Superplastic behavior in a mechanically alloyed aluminum composites reinforced with SiC(p). Scripta. Metall. Mater., 1992; 26 (2): 185

19 Han B Q et al. High-strain-rate superplasticity of an Al2009-SiC_w composite. J. Mater. Sci. Lett., 1997; 16 (10): 827

20 Imai T et al. High strain rate superplasticity of a -Si₃N₄ whisker reinforced pure aluminum composite made by squeeze casting. Scripta. Metall. Mater., 1996; 34 (10): 1627

21 李泽林等. 铝基复合材料超塑性变形机理研究进展. 见: 西北工业大学首届研究生报告年会论文集, 西安: 西北工业大学出版社, 1994: 478 ~ 481

22 Han B Q et al. A theoretical model for high-strain-rate superplastic behavior of particulate reinforced metal matrix composite. Scripta. Metall. Mater., 1995; 33 (6): 925