

C/Si-C-N 复合材料的制备及其氧化行为研究

Fabrication and Oxidation Behavior of C/Si-G-N Composite

卢国锋^{1,2}, 乔生儒¹, 弓满锋¹, 侯军涛¹, 焦更生²

(1 西北工业大学 超高温复合材料国家重点实验室, 西安 710072;

2 渭南师范学院, 陕西 渭南 714000

LU Guo-feng^{1,2}, QIAO Sheng-ru¹, GONG Man-feng¹,

HOU Jun-tao¹, JIAO Geng-sheng² (1 National Key Laboratory of

Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical

University, Xi'an 710072, China; 2 Weinan Teacher's University, Weinan 714000, Shaanxi, China

摘要: 采用 CVI 方法制备出了以 Si-G-N 陶瓷为基体以热解炭为界面的碳纤维增强陶瓷基复合材料(C/Si-G-N)。采用热重法研究了 C/Si-G-N 复合材料在空气中的氧化行为,并探讨了基体制备温度对复合材料抗氧化性能的影响。研究表明:不同温度下制备的复合材料,其氧化行为完全不同。高温下制备的 C/Si-G-N 复合材料其氧化失重随氧化温度的升高而持续增加;低温下制备的 C/Si-G-N 复合材料则其氧化失重先随温度的升高而增加,随后在 800~1000℃ 之间随温度的升高而减小,接着又随温度的升高而增加。较高的制备温度可使复合材料在 900℃ 以下温度区间的抗氧化性能得到提高,但却使 900℃ 以上温度区间的抗氧化性能降低。

关键词: 复合材料; 抗氧化性能; Si-G-N; 裂纹; 热膨胀系数

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010-03-0013-05

Abstract: Carbon fiber reinforced Si-G-N matrix composite (C/Si-G-N with a pyrolytic carbon (PyC) interlayer) was fabricated by chemical vapor infiltration processing. The oxidation behavior of C/Si-G-N were investigated in air using thermogravimetry. The influence of the processing temperature on oxidation resistance of the C/Si-G-N composites was discussed. The results indicate that the C/Si-G-N composites prepared at different temperature have different oxidation behavior. The mass loss of C/Si-G-N prepared at higher temperature always increases with the increase of temperature. The mass loss of C/Si-G-N prepared at lower temperature firstly increases, then decreases between 800-1000℃, subsequently increases, with the increase of temperature. The higher processing temperature leads to the higher oxidation resistance of C/Si-G-N composites below 900℃, but make the oxidation resistance decrease above 900℃.

Key words: composite; oxidation resistance; Si-G-N; crack; CTE

碳纤维增强陶瓷基复合材料因具有高温强度高、高断裂韧性、密度低等优点而可逐步取代部分高温合金应用于航空航天领域的高温结构部件^[1]。但是,碳纤维增强陶瓷基复合材料所具有的优异性能是在惰性气体和真空条件下表现出来的。在氧化性气氛条件下,由于碳纤维和炭界面的氧化,复合材料的性能会急剧下降。因此,如果没有抗氧化涂层,碳纤维增强陶瓷基复合材料很难在 500℃ 以上的高温氧化环境中长时间工作^[2,3]。在目前已得到实际应用的碳纤维增强陶瓷基复合材料中,碳纤维增强炭质基体复合材料(C/C)的抗氧化性能无疑是最低的。相对于 C/C,碳纤维增强 SiC 复合材料(C/SiC)由于存在 SiC 基体对碳纤维的保护作用而使其抗氧化性能大大提高。但是由于

基体与碳纤维之间的热膨胀不匹配, C/SiC 在制备完成后会在材料内部产生大量的微裂纹。在高温氧化环境下,氧化性气体仍可通过这些裂纹扩散至材料内部将碳纤维和界面氧化,从而使得 C/SiC 也很难在高温下长时间工作。Si-G-N 陶瓷具有较小的热膨胀系数(CTE^[4]),可更好的与碳纤维相匹配,从而可减少热裂纹的产生,提高复合材料的抗氧化性能。此外, Si-G-N 还具有高热导率、良好的抗氧化性、较高的高温强度和抗蠕变特性^[5-8],因此碳纤维增强 Si-G-N 陶瓷基复合材料(C/Si-G-N)可望具有较高的抗氧化性能、较高的强度和热震性能,在航空航天领域的高温结构部件拥有可观的应用前景。为本工作制备出了 C/Si-G-N 复合材料,并研究了其在空气环境下的氧化行为。

1 实验过程

1.1 材料制备

以二维正交连续 PAN 碳纤维和乱纤维混编穿刺而成的板材作为增强体预制体, 碳纤维板材的体积密度为 0.6 g/cm^3 。C/Si-G-N 复合材料的界面和基体均采用化学气相浸渗(CVI 方法制备。其中炭界面以丙烯为原料在 900°C 的常压下沉积 2h 制得, 制备完成后炭界面的厚度约为 500nm 。Si-G-N 基体以单一六甲基二硅氮烷为先驱体在常压下沉积 20h 得到。为了研究沉积温度对材料抗氧化性能的影响, 基体分别在 950°C 和 900°C 两种不同的温度下制备, 在 950°C 沉积 Si-G-N 所制备 C/Si-G-N 复合材料命名为 S950, 在 900°C 沉积所制备 C/Si-G-N 复合材料则命名为 S900。两种复合材料的体积密度都约为 1.80g/cm^3 , 气孔率约为 8%。

1.2 氧化实验

为进行氧化实验, 两种复合材料分别被加工成尺寸为 $3.5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 30\text{mm}$ 试样。氧化实验在箱式炉中进行, 氧化温度范围为 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ 。实验过程大致为: 将箱式炉的温度升至预定温度, 保温 20~30min, 等炉温稳定后, 将试样快速放入炉膛的中央。之后, 试样每隔一定的时间在 AG135 型光电分析天平(精度: 0.1mg) 测量试样的质量。

1.3 分析方法

用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM) 观察所制备材料的组织结构和试样氧化前后的断口形貌。用 H-800 型透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM) 观察和分析基体的组织, 用 DIL402C 型热膨胀仪测量 Si-G-N 基体的热膨胀系数。用 X-Pert PRO 型 X 射线衍射仪分析 Si-G-N 基体的相组成。

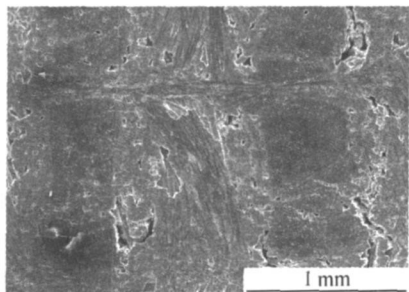


图 1 C/Si-G-N 复合材料的剖面结构

Fig. 1 Cross section of the C/Si-G-N composite

2 结果与讨论

2.1 C/Si-G-N 复合材料的结构

图 1 为所制备的复合材料的剖面图。从图中可看

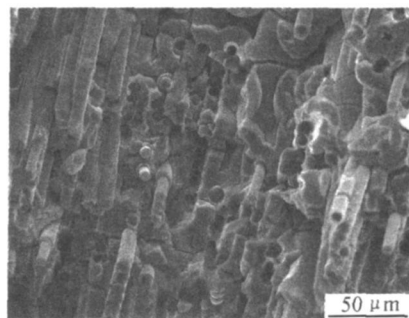


图 2 C/Si-G-N 复合材料的断口形貌

Fig. 2 SEM fractograph of as-prepared C/Si-G-N

出所制备的材料较为致密, 材料结构呈层状, 纤维层间和束间气孔小于 $100\mu\text{m}$, 纤维束内气孔基本小于 $5\mu\text{m}$ 。在材料的断口上可观察到明显的纤维拔出现象, 并且材料内部有大量的微裂纹存在(见图 2, 这些裂纹是由于 Si-G-N 基体与碳纤维之间的热膨胀不匹配造成的。炭界面与基体和纤维的结合不甚紧密, 可看到明显的间隙存在, 炭界面的厚度约在 500nm 左右(见图 3)。复合材料中存在的这些孔隙、裂纹以及界面处的间隙在材料的氧化过程中将成为氧化性气体扩散的通道。

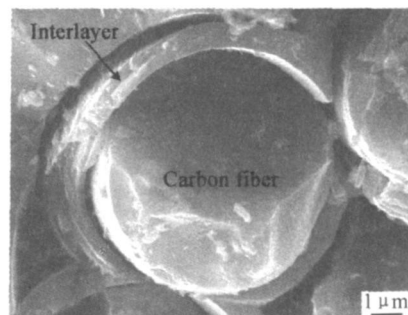


图 3 C/Si-G-N 复合材料的界面特征

Fig. 3 SEM image of the carbon interlayer in the C/Si-G-N composite

图 4 是纯 Si-G-N 基体粉末的 X 射线衍射图谱, 图谱中看不到衍射峰, 只有两个漫散射包, 这说明 Si-G-N 基体中不存在任何晶体物质, 整个 Si-G-N 基体都是

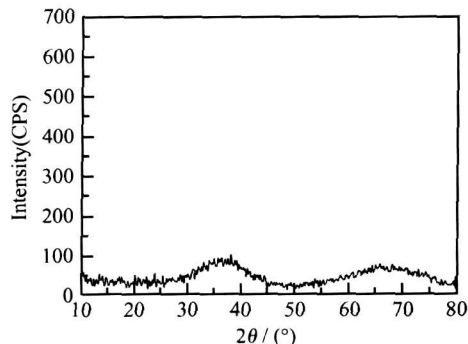


图 4 Si-G-N 基体的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of Si-G-N matrix

非晶态的,这与一些文献^[9, 10]的结果相类似。图 5 为 Si-G-N 基体的透射电镜照片及其电子衍射谱(Electron Diffraction Patterns, EDP)。EDP 中只有两个高度分散、强度较弱的衍射带,这进一步说明了基体的非晶态结构。

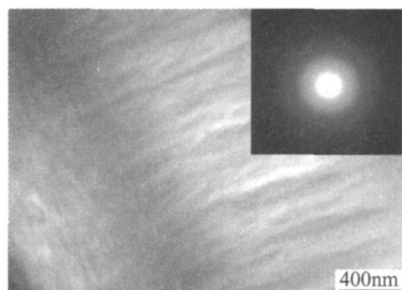


图 5 Si-G-N 基体的 TEM 照片及其相应的 EDP

Fig. 5 TEM micrograph of Si-G-N matrix and corresponding EDP

2.2 氧化失重和时间的关系

图 6 是 S950 在不同温度下的等温氧化曲线。在 600℃ 下进行氧化时,随氧化时间的增加,试样的失重基本呈线性增加。700℃ 氧化时,在氧化初期,试样的失重随时间的增加仍基本呈线性增加;在氧化 4h 后,氧化速率逐渐减慢。而在 900℃ 和 1200℃ 的高温下,试样的等温氧化曲线则都可分为两段:在达到最大失重之前,试样的质量随时间的增加而快速降低;在达到最大失重之后,试样的质量又随时间呈线性缓慢增加趋势。在 900℃ 和 1200℃ 下,复合材料的最大失重都约为 37%,这个数值基本上等于碳纤维和炭界面在复合材料中的质量分数。

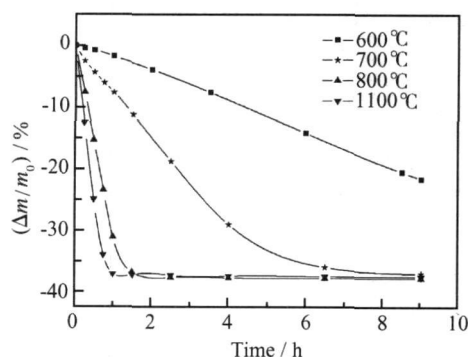


图 6 C/Si-G-N 氧化失重和时间的关系曲线

Fig. 6 Relative mass variations as a function of time for C/Si-G-N composite

在空气含有氧气、水蒸气、二氧化碳等氧化性气体,当 C/Si-G-N 复合材料处于高温的空气环境中时,复合材料中的碳纤维和 Si-G-N 基体都将会被这些氧化性气体氧化。碳纤维被氧化后因生成 CO₂ 或 CO 逸出而会使材料质量减轻;而 Si-G-N 基体的氧化因在

氧化过程中氧原子取代了基体中的碳原子和氮原子而使复合材料质量增加^[11, 12]。在 600℃ 和 700℃ 下, Si-G-N 基体基本不发生氧化^[12],因而复合材料的氧化可基本视为碳纤维的氧化。随着时间的增加,碳纤维不断被氧化,复合材料的氧化失重因此也不断增加。由于氧化速率和氧化面积有关^[13],在氧化后期,随着炭界面的氧化消失、碳纤维直径的逐渐减小,氧化面积会迅速减小,因而随时间的增加氧化速率逐渐减小。在 900℃ 和 1200℃ 下,由于 Si-G-N 陶瓷良好的抗氧化性能,基体只会发生轻微的氧化,复合材料的氧化仍可基本视为碳纤维的氧化。因而随着氧化时间的增加在复合材料失重复合材料的氧化失重不断增加。但在失重达到最大值后,复合材料中的碳纤维已完全氧化消失,而只剩下 Si-G-N 基体(见图 7)。材料的最大失重基本等于碳纤维在复合材料中的质量分数也进一步说明了 Si-G-N 基体良好的抗氧化能力。复合材料中剩余的 Si-G-N 基体在空气中会继续发生氧化,随着时间的增加,试样的质量也呈微量增加趋势。

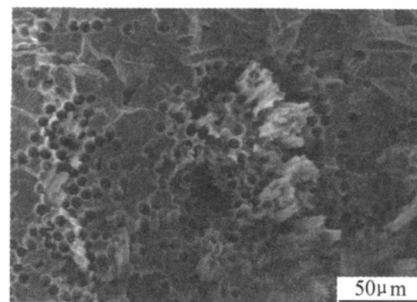


图 7 试样在 900℃ 氧化 1.5h 后的断口形貌

Fig. 7 SEM fractograph of the sample after oxidation at 900℃ for 1.5h

2.3 制备温度对氧化性能的影响

图 8 为 S950 和 S900 两种复合材料的氧化失重随氧化温度的变化曲线。在 800℃ 以下,两种试样的氧化失重随温度的变化趋势相似,都随温度的增加而基本呈线性增加,但 S950 的氧化失重要明显小于 S900。

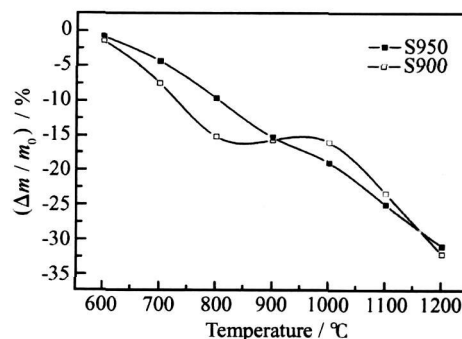


图 8 C/Si-G-N 氧化失重和温度的关系曲线

Fig. 8 Relative mass variations as a function of temperature for C/Si-G-N

这表明在较高的温度下制备基体可使 C/Si-G-N 复合材料在 800℃ 以下温度区间的抗氧化性能得到提高。在 800℃ 至 1000℃ 的温度区间内, 两种试样的氧化曲线存在明显的差别: S950 的氧化失重随温度的升高而增加, 而 S900 的氧化失重则随温度的升高而降低。在 1000℃ 以上, 两种试样的氧化失重又都随温度的增加而呈线性增加, 但 S900 的氧化失重随温度增加而增加的速率要高于 S950。从整体上看, S950 的抗氧化性能在 900℃ 以下比 S900 高, 在 900℃ 以上则高于 S900。

在不同温度下制备的 C/Si-G-N 复合材料之所以表现为不同的氧化行为, 主要原因与两种复合材料基体的热膨胀系数 (CTE 不同以及在氧化过程基体裂纹随温度的变化不同有关。从图 9 可以看出, S950 和 S900 基体的 CTE 值存在较大的差异, S950 的基体在室温至 900℃ 区间的平均 CTE 值约为 $1.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, S900 基体的平均 CTE 值约为 $1.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 随温度的增加, S950 基体的 CTE 值在 1060℃ 左右逐步变为负值, 而 S900 则在 980℃ 左右变为负值, 并且随温度的进一步增加二者的 CTE 值迅速降低。这种差异将对复合材料内部的裂纹密度以及裂纹在氧化过程中的变化产生影响。

当复合材料处于高温的空气环境时, 空气中的氧化性气体将通过材料内部的裂纹、孔隙等扩散通道不断扩散至试样内部并到达碳纤维表面与碳纤维发生氧

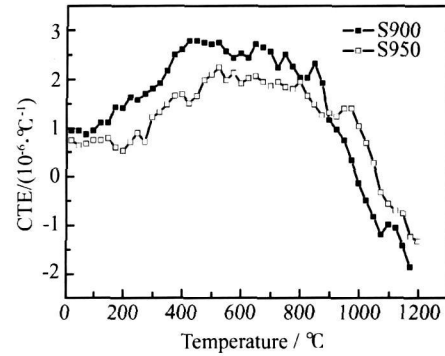


图 9 S950 和 S900 基体的 CTE 和温度的关系曲线

Fig. 9 CTE of Si-G-N matrix as a function of temperature for S950 and S900

化反应。复合材料内部的裂纹密度大小以及裂纹宽度的变化, 必然会对复合材料的抗氧化性能产生影响。较低的裂纹密度和较小的裂纹宽度将有利于复合材料抗氧化性能的提高。在 800℃ 以下, 碳纤维的氧化受氧化反应速率所控制^[14, 15], 随着氧化温度的升高, 氧化反应的速率增加, 因而两种试样的氧化失重都随温度的升高而增加。但是, 由于 S950 基体的 CTE 值比 S900 小, 而碳纤维的 CTE 值为 $-0.1 \times 10^{-6} \sim 1.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[13], 因此 S950 基体因热膨胀失配而产生裂纹的几率必然要小于 S900, 也就是说从理论上讲 S950 内部的裂纹密度要小于 S900, 而扫描电镜观察结果也恰恰证明了这一点 (见图 10)。复合材料内部较低的

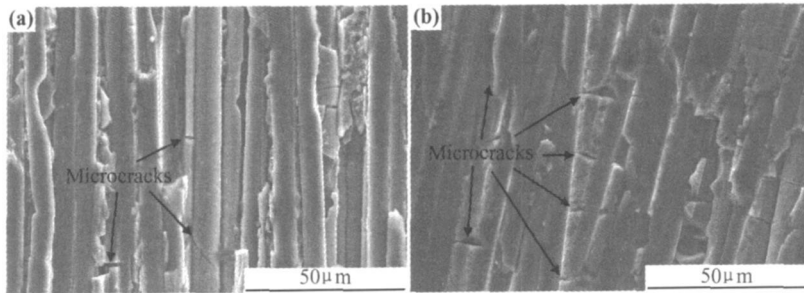


图 10 C/Si-G-N 复合材料的扫描电镜图片 (a S950; (b S900

Fig. 10 SEM micrograph of as-prepared C/Si-G-N composites (a S950; (b S900

微裂纹密度能使基体更好的发挥对纤维的保护作用, 从而使得 S950 的抗氧化性能高于 S900。当氧化在 800~1000℃ 进行时, 碳纤维的氧化受扩散控制^[14, 15], 而氧化性气体到达碳纤维表面的扩散量与扩散面积成正比, 因而在氧化过程中裂纹宽度的变化对碳纤维的氧化速率有着直接的影响。从理论上以及从前人的实验结果来看^[13, 16], 由于陶瓷基体的热膨胀, 陶瓷基复合材料内部的裂纹会随温度的升高而宽度逐渐减小, 并在材料制备温度或制备温度以下闭合。但是, 由于

Si-G-N 基体的非晶特性使得基体在热膨胀的同时还会因致密化而产生收缩, 使基体的 CTE 减小, 从而迟滞裂纹宽度的减小和闭合。对于 S950, 由于其基体的热膨胀系数较小, 基体的致密化收缩可能使基体裂纹的宽度难以随温度的增加而减小, 因此材料的氧化失重随着氧化温度的升高而增加。而对于 S900, 由于其基体的热膨胀系数较大, 基体的致密化收缩并不能完全抵消基体的热膨胀, 基体裂纹的宽度依然会随温度的升高而逐渐减小直至完全闭合。随着裂纹宽度的

减小,单位时间内的氧化性气体的扩散量也逐渐减少,材料的氧化速率减慢,因此随温度的升高,材料的氧化失重减小,材料的抗氧化能力提高。基体的收缩所造成的影响仅仅是使裂纹的闭合温度提高。高于1000℃后,随温度的升高,二者的基体CTE逐渐变为负值,这时材料中已闭合的裂纹可能重新张开,未闭合的裂纹则宽度又逐渐增大,从而使得试样的氧化失重又随着温度的增加而急剧增加。综上所述,可以认为:在较高的温度下制备的C/Si-G-N复合材料,因其基体具有较低的热膨胀系数、较小的裂纹密度,使其在900℃以下的抗氧化性能得到提高,但却使900℃以上的抗氧化性能降低。制备温度对材料氧化行为的影响都来源于基体热膨胀系数的不同。

3 结论

(1 所制备的C/Si-G-N复合材料结构呈层状,组织较为致密。Si-G-N基体呈非晶结构。

(2 C/Si-G-N复合材料在600℃下进行氧化时,随氧化时间的增加,试样的失重基本呈线性增加。700℃氧化时,在氧化初期,试样的失重随时间基本呈线性增加,随后氧化速率逐渐减慢。在900℃和1200℃的高温下,试样的重量在达到最大失重之前随时间的增加而快速降低;在达到最大失重之后,又随时间缓慢增加。

(3 随氧化温度的升高,在较高温度下制备的C/Si-G-N复合材料其氧化失重持续增加。而在较低温度下制备的C/Si-G-N复合材料,其氧化失重在800℃以下随温度的升高而增加;在800~1000℃之间则随温度的升高而减小;高于1000℃时又随温度的升高而增加。两种复合材料行为的不同来源于基体热膨胀系数的不同。

(4 较高的基体制备温度可使复合材料在900℃以下温度区间的抗氧化性能得到提高,但却使900℃以上温度区间的抗氧化性能降低。

参考文献

- [1] WARREN R. Ceramic Matrix Composites [M]. London: Chapman & Hall, 1992.
- [2] BACOS M P, DORVAUX J M, LAVIGNE O, et al. C/C composite oxidation model I. Morphological experimental investigations [J]. Carbon, 2000, 38: 77–92.
- [3] RAETHER F, MEINHARDT J, KIENZLE A. Oxidation behaviour of carbon short fibre reinforced C/SiC composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 1217–1221.
- [4] LIEW L A, ZHANG W G, BRIGHT V M, et al. Fabrication of SiCN ceramic MEMS using injectable polymer-precursor technique [J]. Sensors and Actuators, 2001, A 89: 64–70.
- [5] MATSUTANI T, ASANURMA T, LIU C, et al. Ion beam-induced chemical vapor deposition with hexamethyldisilane for hydrogenated amorphous silicon carbide and silicon carbonitride films [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169–170: 624–627.
- [6] CHOLLON G. Oxidation behaviour of ceramic fibres from the Si-G-N-O system and related sub-systems [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20: 1959–1974.
- [7] NIHARRA K, IZAKI K, KAWAKAMI T. Hot-pressed Si₃N₄-32% SiC nanocomposite from amorphous Si-G-N powder with improved strength above 1200℃ [J]. Journal of Material Science Letter, 1990, 10: 112–114.
- [8] BESSON J L, DOUCEY B, LUCAS S, et al. SiCN nanocomposite: creep behaviour [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21: 959–968.
- [9] KLEPS I, CACCAVALE F, BRUSATIN G, et al. LPCVD silicon carbide and silicon carbonitride films using liquid single precursors [J]. Vacuum, 1995, 46(8–10): 979–981.
- [10] DROST H, FRIEDRICH M, MOHR R, et al. Nanoscaled Si-G-N-composite powders with different structures by shock-wave pyrolysis of organic precursors [J]. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 1997, 122: 598–601.
- [11] BAHLOUL D, PEREIRA M, GOURSAT P. Silicon carbonitride derived from an organometallic precursor: influence of the microstructure on the oxidation behaviour [J]. Ceramics International, 1992, 18: 1–9.
- [12] BAHLOUL D, GOURSAT P, LAVEDRINE A. Influence of microstructural changes on the oxidation resistance of silicon carbonitrides derived from a polyvinylsilazane [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1993, 11: 63–68.
- [13] LAMOUROUX F, CAMUS G, THÉBAULT J. Kinetics and mechanisms of oxidation of 2D woven C/SiC composites: I, experimental approach [J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77(8): 2049–58.
- [14] GUO W M, XIAO H N, YASUDA E, et al. Oxidation kinetics and mechanisms of a 2D-C/C composite [J]. Carbon, 2006, 44: 3269–3276.
- [15] LAMOUROUX F, BOURRAT X, NASALAIN R. Structure/oxidation behavior relationship in the carbonaceous constituents of 2D-C/PyC/SiC composites [J]. Carbon, 1993, 31(8): 1273–1288.
- [16] CHENG L F, XU Y D, ZHANG L T, et al. Oxidation behavior of three dimensional C/SiC composites in air and combustion gas environments [J]. Carbon, 2000, 38: 2103–2108.

基金项目: 国家自然科学基金(50772089); 陕西省教育厅科研项目(09JK425)

收稿日期: 2009-04-05; 修订日期: 2009-11-20

作者简介: 卢国锋(1975—,男,讲师,博士,研究方向为C/Si-G-N复合材料的制备与性能,联系地址: 陕西省渭南市渭南师范学院化学化工系(714000), E-mail: luguof.student@sina.com