

C/SiC 复合材料在 1 700 °C 下氧化机制研究

王芙愿, 王 毅, 杨晓辉, 白龙腾

(西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

摘 要: 以沉积 SiC 涂层的 C/SiC 复合材料为研究对象, 利用扫描电镜对复合材料表面进行观察分析, 研究了复合材料在 1 700 °C 下空氧环境中显微结构和成分演变。结果表明在 1 700 °C 下, 复合材料的氧化过程主要受到氧气在氧化膜中的扩散控制。C 相在氧化过程中以气体的形式消耗殆尽, SiC 相氧化形成氧化膜, 覆盖在试样表面。由于 SiC 相氧化过程中伴随气体副产物的释放, 在氧化膜中形成大量裂纹。这些裂纹的存在进一步加剧了复合材料的氧化损伤。

关键词: C/SiC 复合材料; 高温氧化; 扩散控制; 氧化膜

中图分类号: V250-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374(2017)06-0082-06

High-temperature oxidation of C/SiC composites at 1 700 °C

WANG Fuyuan, WANG Yi, YANG Xiaohui, BAI Longteng

(Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: The C/SiC composite with SiC coating is taken as the research object. The surface change of the composite before and after oxidation is observed and analyzed with an scanning electron microscope to study the microstructure and composition evolution of the composite at 1 700 °C in air and oxygen environment. oxidation mechanism. in The results indicate that the oxidation process of C/SiC composite at 1 700 °C is mainly controlled by the oxygen diffusion in the oxide film. In the oxidation process, C phase is oxidized and consumed in gas phase, SiC was oxidized and converted into oxide film covering on the sample surface. Because of the volatilization of gas byproduct during SiC oxidation, many cracks appear in oxide film. At high temperature, these cracks become the channel of oxidizing mediums coming into the internal of C/SiC composite, which would accelerate oxidation of C/SiC.

Keywords: C/SiC composite; high-temperature oxidation; diffusion control; oxide film

0 引言

随着航空航天, 核能, 燃气轮机等高科技工业领域的迅速发展, 对耐高温, 抗氧化, 耐腐蚀

材料有着迫切的需求。为满足这些领域的需要, 人们研制了不同类别的材料, 主要有高温金属材料、高温陶瓷材料以及陶瓷基复合材料等^[1-2]。其中以 C/SiC 复合材料为代表的连续纤维增韧碳

收稿日期: 2017-01-07; 修回日期: 2017-03-23

作者简介: 王芙愿 (1986—), 男, 博士, 研究领域为陶瓷基复合材料及高温结构材料

化硅陶瓷基复合材料(CFCC-SiC)受到了极大的关注。C/SiC复合材料具有耐高温、抗热震、高强度、高韧性、高硬度、高耐磨性、高化学稳定性、高设计容限、高导热性、低密度和低热膨胀系数等一系列优异性能,在C/SiC复合材料中既有高强度C纤维,又有高模量和抗氧化性能优良的SiC基体,被列为新一代航空发动机,火箭发动机和空天飞行器耐热结构材料的重点发展对象^[3-6]。因此,C/SiC复合材料成为1 650℃以下长寿命、2 200℃以下有限寿命和3 000℃以下瞬时寿命三种耐热结构功能材料的首选^[7]。

氧化环境作为C/SiC复合材料在服役过程中最常遇到的环境,也是复合材料面对的基本考核环境,对复合材料部件的服役效能和服役寿命有着重要影响。因此研究人员针对C/SiC复合材料的氧化机制展开大量的研究,主要从静态和动态氧化环境进行。其中静态空气氧化环境即空氧环境是C/SiC复合材料在应用过程中最常遇到的服役环境。在高温空氧环境中,由于高温和氧气的共同作用,使得C/SiC复合材料涂层、基体、界面和纤维均发生不同程度的氧化损伤。C/SiC复合材料组元物质氧化后形成的氧化物和气孔改变了复合材料显微结构和物相组成。目前,针对C/SiC复合材料在1 600℃以下的氧化形貌和氧化行为进行了大量的研究,基本明确了复合材料在1 600℃以下氧化机制。但是针对更高温度的氧化行为研究较少,限制了C/SiC复合材料在超高温领域的应用。因此,及时开展C/SiC复合材料在1 600℃以上氧化性能研究有着十分重要的意义。

本文以先驱体浸渍-裂解工艺制备的三维针刺C/SiC复合材料为研究对象,在1 700℃空氧环境中的氧化,使复合材料的显微结构和成分发生变化,通过对比分析复合材料氧化前后显微结构和成分的变化,结合相关氧化理论,初步探讨相应的氧化机制,为指导复合材料在超高温氧化环境中的应用提供参考。

1 材料制备与实验

1.1 C/SiC复合材料制备

选用日本东丽公司(Toray Industries, Inc)

生产的T300碳纤维作为制备C/SiC复合材料的增韧纤维。三维针刺预制体是将单层0°无纬布、胎网、90°无纬布、胎网依次循环叠加,用接力式针刺技术在垂直于铺层方向上引入碳纤维束,使相邻铺层间紧密结合在一起。

采用化学气相浸渗工艺(Chemical Vapor Infiltration, CVI),通过甲烷的热解和渗透,在碳纤维预制体表面原位沉积一层PyC界面相。以聚碳硅烷(PCS)为先驱体,采用PIP工艺向预制体中引入SiC基体,通过重复浸渍-裂解过程,达到逐步封填孔洞,提高复合材料密度的目的。采用化学气相沉积工艺(Chemical Vapor Deposition, CVD),以三氯甲基硅烷(MTS)为气源,氩气为稀释气体,在加工后的试样表面沉积SiC涂层。

1.2 氧化实验

空气氧化环境是C/SiC复合材料使用过程中最常遇到的环境,其中由氧气引起的氧化损伤是C/SiC最常面临的环境损伤。本研究中针对试样的空气氧化环境考核在管式炉中实现,氧化温度为1 700℃氧化时间为2 h。在实验过程中,先将管式炉以5℃/min加热到指定温度,然后将试样缓慢送入管式炉中的准确温度区间。

1.3 微结构表征

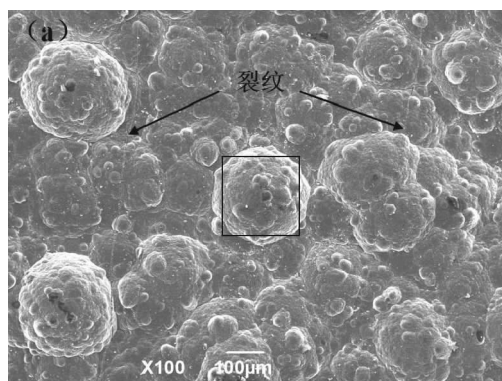
试样在实验前后的表面形貌和内部微结构用扫描电子显微镜(SEM, S-4700, Japan)进行表征和分析。试样的元素含量用能谱仪(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)进行定量分析。

2 结果与讨论

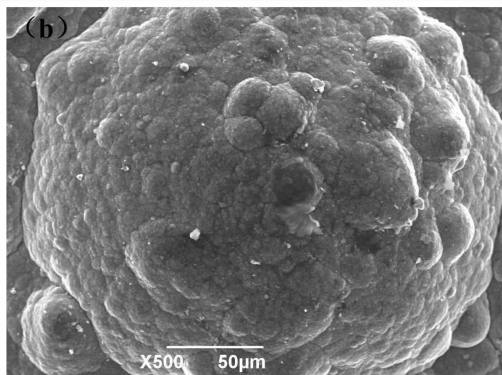
2.1 显微结构与成分分析

图1给出了C/SiC复合材料氧化前的表面形貌照片,其中图1(b)是图1(a)中方框的放大照。从图1(a)可以看到,C/SiC复合材料表面由于沉积SiC涂层的原因,表面呈现出凹凸不平,表面颗粒大小从100μm到10μm左右,呈现出不均匀分布。较小颗粒在接触的地方相互融合,接触角大于90°;较大颗粒在接触的地方突出,接触角小于90°。从图1(b)放大照中可以看到,沉积制备的SiC涂层实际上是由几微米大

小的“菜花状”结构覆盖形成的,这是典型的 CVD 制备得到的 SiC 形貌。



(a) 低倍显微形貌



(b) 高倍显微形貌

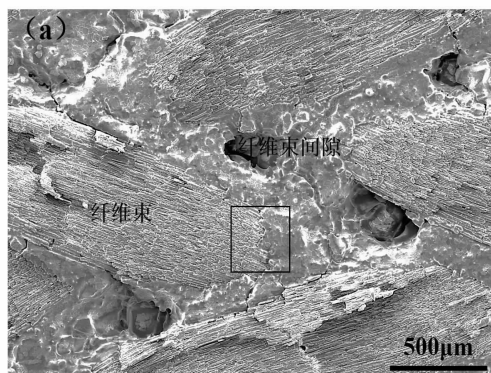
图 1 C/SiC 复合材料氧化前表面形貌

Fig. 1 Surface microstructures of C/SiC composite before oxidation

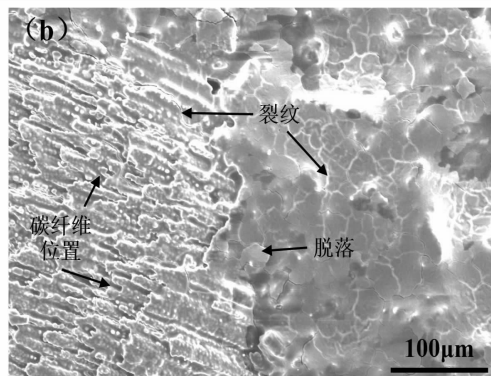
同时在 SiC 涂层中,还可以看到裂纹的存在。这主要是由于在 SiC 涂层制备过程中,由于涂层和基材热膨胀系数不匹配,当复合材料从制备温度冷却到室温的过程中,在基材拉应力的作用下,在涂层中形成裂纹。在 C/SiC 复合材料的氧化过程中,涂层中的微裂纹和沉积缺陷是氧化性气体扩散到复合材料内部的通道。由于涂层上的微裂纹是由热膨胀失配造成的,故微裂纹的宽度会随着温度的升高而降低,并且在微裂纹愈合温度以上,微裂纹发生愈合;而涂层表面的沉积缺陷是受 CVD SiC 的沉积工艺影响的,是涂层的固有缺陷,其随温度的变化不会很大。因此,在微裂纹愈合温度以上,涂层表面的微裂纹不再是氧化性气体扩散到材料内部的通道,而涂层的沉

积缺陷将变为气相扩散的主要通道。

图 2 给出了 C/SiC 复合材料在空氧环境中 1 700 ℃下氧化 2 h 后的表面形貌。从图 2 (a) 中可以看到在高温氧化环境中,复合材料的 SiC 涂层受到严重损伤,表面已经没有完整的 SiC 涂层存在。从显微结构上看,表面主要由纤维束结构和纤维束间隙组成。同时在纤维束间的氧化产物有明显流动的痕迹,说明在 1 700 ℃氧化环境下,形成大量的氧化产物。这些流动的氧化物通过封填裂纹阻止了氧化介质对复合材料内部的侵蚀。从图 2 (b) 高倍显微形貌照片可以看到,在纤维束结构中,热解碳界面层和碳纤维已经被完全氧化,在原来碳纤维的位置上留下空位。SiC 基体和涂层氧化形成的氧化物在高温下分布不均匀,形成一个个突出点。在氧化物成膜的地方,可以看到氧化物膜中存在大量裂纹,在部分地方甚至出现了氧化膜翘起脱落的现象。



(a) 低倍显微形貌



(b) 高倍显微形貌

图 2 C/SiC 复合材料氧化后表面形貌

Fig. 2 Surface microstructures of oxidized C/SiC composite

图 3 给出了氧化后试样表面的 EDS 元素分析。从图 3 中可以看到, EDS 定性分析中只能看到 O 和 Si 元素, 没有其他元素被检测出来, 或者相对不显著。表 1 给出了 EDS 定量检测结果。可以看到氧化后, 试样中的 C 元素含量下降到 2.24 wt%, O 元素含量达到 41.76 wt%。这从成分的角度说明, 在 1 700 ℃ 氧化环境中, C/SiC 复合材料中的碳物质 (包括碳纤维和热解碳界面层), 以及 SiC 涂层和基体发生了严重的氧化, 导致 C 元素以气体的形式大量流失, O 元素以固体形式被保留在复合材料表面。

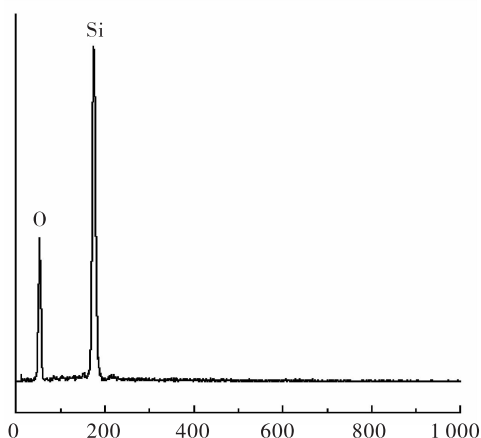


图 3 C/SiC 复合材料氧化后表面 EDS 定性分析

Fig. 3 EDS results of C/SiC composite surface after oxidation

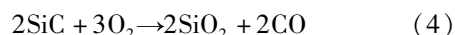
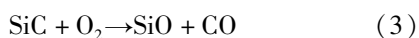
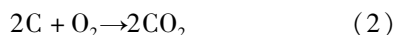
表 1 C/SiC 复合材料氧化后表面 EDS 定量分析结果

Tab. 1 EDS quantitative analysis results of C/SiC composite surface after oxidation

元素	Wt%	At%
C	2.24	3.90
O	41.76	54.48
Si	56.00	41.62

2.2 C/SiC 复合材料氧化机制分析

在空氧环境中, C/SiC 复合材料中的 C 相和 SiC 相主要发生如下的氧化反应^[8]:



在上述 C/SiC 复合材料的氧化过程中, 实际上包含着两个过程, 一个是氧化介质, 也就是氧气通过扩散到达 C 相或者 SiC 相的过程; 另一个才是氧化反应的发生。因此在氧化过程进行中, 既有气相扩散又有化学反应, 这两个过程的相对速率极大的影响着氧化过程的性质。在不同的氧化温度下, 复合材料受到这两个过程中相对速率较小的那种过程控制。这就形成了复合材料氧化机制中的反应控制和扩散控制。当化学反应速率大大高于扩散速率时, 扩散决定传质速率, 此种过程叫做扩散控制过程, 当化学反应速率大大高于传质速率时, 化学反应决定传质速率, 这种过程叫做反应控制过程。

通过对 C/SiC 复合材料氧化行为的分析可以将其氧化温度区间划分为五个子区间^[9]:

1) 非氧化区间 (400 ℃ 以下)。在此温度区间内, 复合材料不发生氧化反应。

2) C - O₂ 反应控制的氧化区间 (400 ~ 700 ℃)。在此温度区间内, 复合材料的氧化过程受 C - O₂ 化学反应控制。

3) O₂ 通过微裂纹扩散控制的氧化区间 (700 ~ 900 ℃)。在此温度区间内, 复合材料的氧化过程受 O₂ 在微裂纹中的气相扩散控制。

4) O₂ 通过缺陷扩散控制的氧化区间 (900 ~ 1 400 ℃)。在此温度区间内, 复合材料的微裂纹发生愈合, 涂层和基体中的沉积缺陷是气相扩散的主要通道。

5) O₂ 通过气泡扩散控制的氧化区间 (1400℃ 以上)。在此温度区间内, SiC 涂层氧化生成的 Si O₂ 膜上形成气泡, 为 O₂ 的气相传质提供新的扩散通道。

在本文的研究中, 氧化温度为 1 700 ℃, 可见 C/SiC 复合材料的氧化过程主要受到氧化介质在氧化膜中的扩散控制。在这个过程中, C 相和 SiC 相分别发生不同的氧化。图 4 给出碳纤维氧化过程示意图。碳纤维和热解碳的氧化可以分为三个阶段: 1) 热解碳以垂直于纤维的方向氧化; 2) 当氧扩散到纤维表面后, 纤维和残留热解碳以平行于纤维的方向氧化; 3) 热解碳完全氧化

后,碳纤维全面氧化。在前两个过程中,复合材料氧化失重的速度较低,因为在这个过程中主要为热解碳的氧化。在3)过程中,复合材料氧化失重的速度很快,因为纤维在 O_2 中远比热解碳在氧气中的活性高。在1700℃高温氧化环境中,C相与氧气的反应更加剧烈,因此能够在很短时间内将复合材料中与氧气接触的C相快速氧化殆尽,最终只留下碳纤维空槽,如图2所示。

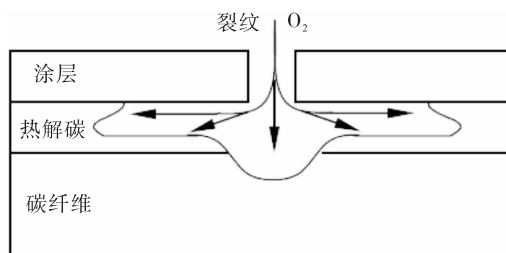


图4 C相氧化过程示意图

Fig. 4 Schematic diagram of C phase oxidation process

SiC相有两种氧化行为:被动氧化(Passive Oxidation)和主动氧化(Active Oxidation)。被动氧化的特点是生成有保护作用的致密 SiO_2 膜,伴随着质量的增加;主动氧化的特点是生成挥发性的 SiO ,伴随着质量的减小。主动氧化时主要发生式(3),被动氧化时主要发生式(4)。SiC的主动氧化一般只发生在很低的氧分压情况下。通常低于100 Pa以下。在常压下, SiC的主动氧化不会发生^[10]。在本文的实验所涉及的条件中,由于氧分压足够高, SiC不发生主动氧化,故只考虑SiC的被动氧化行为。SiC的氧化反应发生 SiO_2/SiC 的界面,如图5所示,整个氧化过程可分为以下几个阶段^[11]:

- 1) 氧化性气体通过气相传输到达气体/ SiO_2 界面;
- 2) 氧化性气体扩散并溶解在 SiO_2 中;
- 3) 氧化性气体通过分子扩散或者离子扩散来穿过 SiO_2 层;
- 4) 在 SiC/SiO_2 界面,氧化性气体与SiC反应;
- 5) 反应产物由 SiC/SiO_2 界面传输回气相,这可以由产物气体分子通过 SiO_2 的扩散过程来完成;

成,也可能由气泡的形成和迁移来实现。

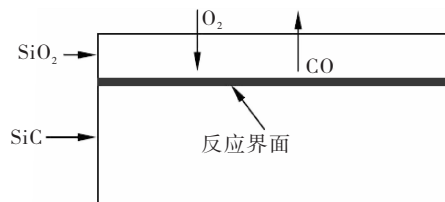


图5 SiC相氧化过程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of SiC phase oxidation process

在SiC的氧化过程中,如果气体扩散阶段控制这氧化速度,则SiC的氧化速度应随着时间的增加而逐渐降低;如果界面反应控制反应速度,则SiC的氧化速度应不随时间变化。经过多年的研究,对于纯SiC的大多数氧化数据指出,其氧化速率大多符合抛物线动力学规律,这表明 O_2 向内扩散的速率控制着SiC的氧化速率。 C/SiC 复合材料中的SiC相发生氧化时,在时间 t 内,生成的 SiO_2 层的厚度 x 随氧化时间服从抛物线关系^[12]:

$$x^2 = Bt \quad (5)$$

式中 B 为抛物线速率常数, nm^2/min^{-1} 。

在SiC相的氧化过程中,会有气体副产物 CO 形成。当氧化温度低于1400℃时,界面上气泡形核和长大的阻力都很小,气泡不仅能均匀形核和长大,而且在直径较小时破裂。由于氧化层具有一定的流动性, SiO_2 层的粘性流动能够及时愈合破裂的气泡,因此氧化膜相对较完整。在1400℃以上时, SiC氧化生成的 SiO_2 层变厚,气泡形成和长大的阻力变大,形核数量变少,气泡发生破裂的直径变大,直径较大的气泡发生破裂时得不到及时愈合而在涂层表面留下孔洞。由于孔洞处氧化层薄,对气泡形核和长大得阻力小,气孔产生后加快孔洞处气泡的形核、长大和破裂。随着氧化过程的进一步进行,孔洞会很快发展成为贯穿涂层的表面缺陷,从而为 O_2 的扩散提供新的扩散通道。气泡的产生会形成贯穿涂层的缺陷,使得SiC涂层的抗氧化作用消失。 O_2 通过此处扩散到复合材料的内部,进一步扩散到C相和SiC的反应表面,从而导致复合材料的损失加剧。

3 结论

本文通过对 C/SiC 复合材料在 1700℃ 空氧环境中显微结构以及成分演变分析,结合复合材料氧化理论,得到如下结论:

1) C/SiC 复合材料在 1700℃ 空氧环境中的氧化过程主要受到氧化介质的扩散控制。在扩散过程中,氧气在氧化膜的扩散速率是控制的关键因素,直接决定了复合材料的氧化损伤情况。

2) C/SiC 复合材料表面中的 C 相,包括碳纤维和热解碳界面层在高温氧化环境中很快被氧化殆尽,在表面只留下空位。

3) C/SiC 复合材料表面中的 SiC 相氧化形成氧化膜,覆盖在试样表面。由于气体副产物的溢出破坏了氧化膜的完整性,再加上热匹配之间的差异,在氧化膜中形成大量裂纹。这些裂纹同时成为氧气扩散的通道,进一步加剧了复合材料氧化。

参考文献:

- [1] PAPAKONSTANTINO C G, BALAGURU P, LYON R E. Comparative study of high temperature composites [J]. Composites part B: engineering, 2001, 32(8): 637-649.
- [2] 张鹏,朱强,秦鹤勇,等. 航空发动机用耐高温材料的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(6): 27-37.
- [3] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors; an overview [J]. Composites science and technolo-

gy, 2004, 64(2): 155-170.

- [4] NASLAIN R. Materials design and processing of high temperature ceramic matrix composites: state of the art and future trends [J]. Advanced composite materials, 1999, 8(1): 3-16.
- [5] 张立同,成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨[J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 1-6.
- [6] 王芙愿,王毅,杨晓辉,等. 改性先驱体制备 C/SiC 复合材料研究[J]. 火箭推进, 2017, 43(3): 67-73.
WANG Fuyuan, WANG Yi, YANG Xiaohui, et al. The properties of C/SiC composites prepared by the modified precursor [J]. Journal of rocket propulsion, 2017, 43(3): 67-73.
- [7] 张立同. 纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料—模拟、表征与设计[M]. 北京:化学工业出版社, 2009.
- [8] 殷小玮. 3D C/SiC 复合材料的环境氧化行为[D]. 西安:西北工业大学博士学位论文, 2001.
- [9] 魏玺. 3D C/SiC 复合材料氧化机理分析及氧化动力学模型 [D]. 西安:西北工业大学硕士学位论文, 2004.
- [10] 潘牧,南策文. 碳化硅(SiC)基材料的高温氧化和腐蚀[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(2): 26-30.
- [11] PAREEK V, SHORES A. Oxidation of silicon carbide in environments containing potassium salt vapor [J]. Journal of the American ceramic society, 1991, 77(4): 556-63.
- [12] FILIPUZZI L, NASLAIN R, JAUSSAUD C. Oxidation kinetics of SiC deposited from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ under CVD-conditions [J]. Journal of material science, 1992, 27: 3330-3334.

(编辑:马 杰)