

文章编号: 1000-6893(1999)06-0569-04

### 3-D C/SiC 复合材料的氧化行为

殷小玮, 成来飞, 张立同, 徐永东

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

#### OXIDATION BEHAVIOR OF 3-D C/SiC COMPOSITES

YIN Xiao-wei, CHENGLai-fei, ZHANG Li-tong, XU Yong-dong

(State Key Laboratory of Solidification Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**摘要:** 研究了3-D C/SiC复合材料的氧化行为。在航空发动机燃气环境中的实验结果表明, C/SiC复合材料的氧化失重与材料内部的大量孔隙以及涂层和基体中的微裂纹有关, 其中基体内部的孔隙起着主要作用。在燃气中氧化后, C/SiC复合材料力学性能的降低幅度比在干燥空气中的小, 这是由于燃气中的氧分压较低。

**关键词:** 碳化硅; 复合材料; 燃气; 氧化

**中图分类号:** V 257 **文献标识码:** A

**Abstract:** The oxidation properties of SiC-sealed 3-D C/SiC composites were researched in this paper. The test results obtained in combustion environments showed that the weight losses of the composites were related to the pores and the microcracks in coating and matrix, where the pores produced a main effect on the results. The mechanical properties of C/SiC oxidized in combustion gas decreased less apparently than in dry air, which resulted from the low partial pressure of oxygen in the combustion atmosphere.

**Key words:** silicon carbide; composites; combustion gas; oxidation

C/SiC 复合材料被设计和发展作为高温结构部件材料, 这是由于它既具有高强度C纤维, 又具有高模量和抗氧化性能优良的CVI-SiC基体<sup>[1,2]</sup>。SiC基体(也用作外部愈合涂层)理论上可以保护C纤维, 使其不受氧化。实际上, C/SiC中的纤维/基体不匹配程度高, 在制备温度冷却时, 基体和基体表面的愈合涂层上会生成大量微裂纹<sup>[3]</sup>。在纤维表面施加热解碳界面层可以在一定程度上减弱纤维与基体间的热膨胀不匹配, 但是并不能从根本上消除裂纹。在高温( $T > 1100$ ), 裂纹会被 $SiO_2$ 迅速地愈合, 这导致氧化局限于材料外表面<sup>[3]</sup>。

C/SiC在空气介质中的氧化与抗氧化研究较多<sup>[1-4]</sup>, 但在燃气介质中的研究较少。作为发动机热端部件候选材料, C/SiC在燃气环境中的持久性正日益受到重视。本文对3-D C/SiC(仅用CVD SiC外涂层部分防护)在燃气环境中的氧化行为进行了研究, 并与空气中的氧化行为进行了比较。

#### 1 试样制备

C/SiC是采用等温-减压CVI工艺对三维编织结构的C纤维预制体进行沉积制备的。纤维

体积百分数为40%, 预制体横截面积为 $3\text{mm} \times 4\text{mm}$ 。在第1阶段, 通过丙烯在 $900$ 的热解来给纤维原位沉积一层热解碳; 在第2阶段, 采用CVI工艺使三氯甲基硅烷( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , MTS)在C涂层纤维预制体内沉积SiC基体, 沉积温度为 $1000$ 。 $\text{H}_2$ 为载气, 通过鼓泡的方式将反应气体带入到高温炉中, 真空度为 $0.01\text{MPa}$ 。将制得的复合材料加工成 $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的试样。为了不使试样两端的纤维暴露于环境中, 将加工好的试样沉积5h SiC(也作为愈合涂层)。

#### 2 氧化实验

氧化实验分别在 $1250$ 的燃气和静态干燥空气中进行。燃气实验设备为高温风洞(图1)。

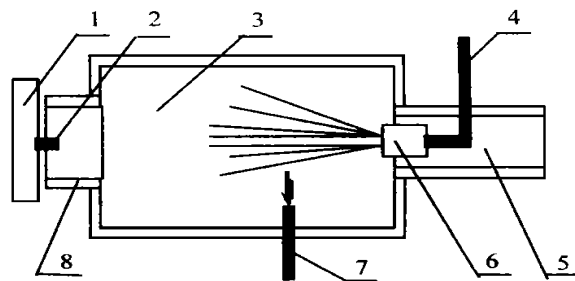


图1 高温风洞结构示意图

1. 试样支架; 2. 试样; 3. 燃烧室; 4. 燃料输送管道; 5. 空气进口; 6. 燃料雾化喷管; 7. 点火器; 8. 燃气出口喷管

收稿日期: 1998-09-28; 修订日期: 1999-02-09  
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59772030)

燃气中  $O_2$ ,  $H_2O(g)$  和  $CO_2$  的分压分别为 82 618 Pa, 13 635 Pa 和 13 958 2 Pa。空气氧化实验设备为马弗炉。氧化前后的试样用分析天平(分度值: 0.1 mg) 测定质量, 用电子万能试验机测定试样抗弯强度, 用扫描电镜(SEM) 进行显微结构分析。

### 3 结果与讨论

(1) C/SiC 的失重率与氧化时间的关系 C/SiC 在燃气中氧化时, 失重率随氧化时间的增加持续增大, 如图 2 所示。这表明在氧化过程中始终有气体产物生成, 并且气体产物量随氧化时间的增加而增加。

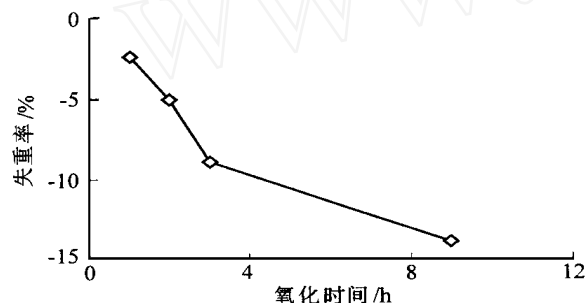
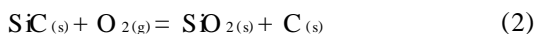
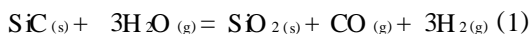


图 2 氧化时间对 C/SiC 失重率的影响

C 纤维与 C 界面层在燃气中的反应主要生成气态氧化产物  $CO$  和  $H_2$ 。SiC 基体和愈合涂层在燃气中的主要反应为



由于纤维与基体之间的热膨胀系数不匹配, C/SiC 内部存在着一些微裂纹(图 3)。微裂纹导

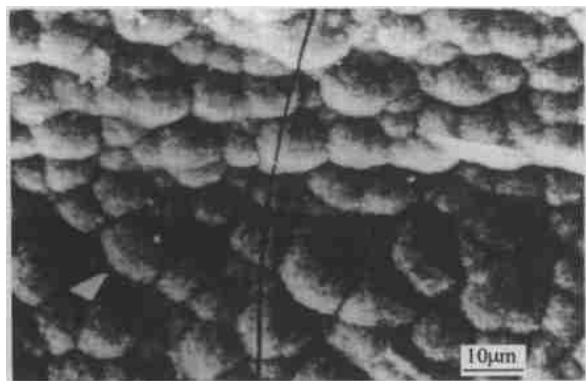


图 3 C/SiC 表面的微裂纹

致氧化性气体直接向内部碳纤维扩散。微裂纹的宽度取决于温度和热膨胀系数(CTE)不匹配程度。在 1250 °C, 涂层微裂纹的宽度随着氧化时间的增加逐渐减小, 这将导致 C 纤维氧化速度的降低<sup>[4]</sup>。

微裂纹愈合的必要时间( $t_c$ )可由式(3)表示

$$t_c = \frac{1}{4B} \cdot \left[ \frac{H\theta}{\theta - 1} \right]^2 \quad (3)$$

其中:  $H$  是微裂纹宽度;  $\theta$  是基体热膨胀系数(约 2.3);  $B$  是基体氧化的抛物线常数。

在 1250 °C 燃气中氧化时,  $B > 181 \text{ nm}^2/\text{min}$ <sup>[5, 6]</sup>。室温下, 最大微裂纹宽度约为 0.4  $\mu\text{m}$ 。假定微裂纹宽度在 1250 °C 时减小至 0.2  $\mu\text{m}$ , 那么由式(3)可知, 微裂纹愈合时间  $t_c < 2.9 \text{ h}$ 。实际上, C 纤维的氧化失重率并未随时间的增加而降低, 这说明涂层微裂纹并非导致碳相氧化的主要原因。受纤维预制体编织方法及制备工艺的影响, 3-D C/SiC(CV D) 比 2-D C/SiC(CV D) 更加难于致密化, 内部存在大量孔隙(图 4)。氧化性气体可以

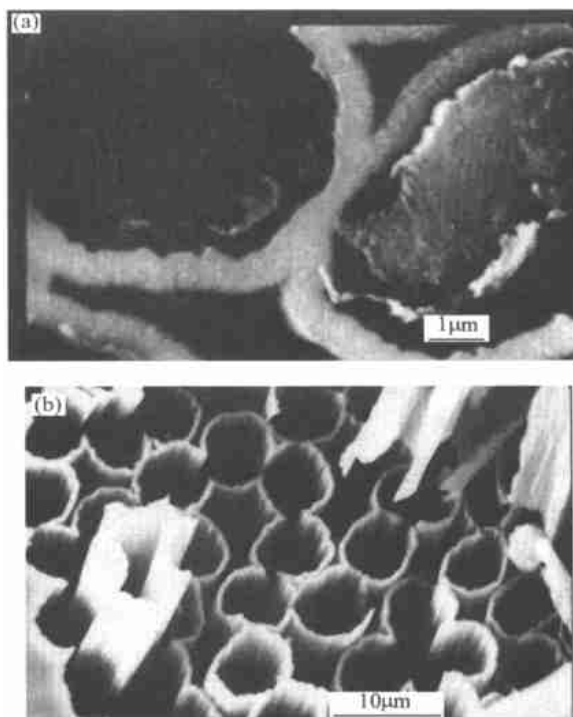


图 4 C/SiC 中的基体孔隙 SEM 照片

(a) 纤维正在氧化; (b) 纤维已完全氧化

由基体孔隙向复合材料内部扩散。在基体孔隙密度大的区域, 纤维表面的 SiC 基体较薄(小于 1  $\mu\text{m}$ )。这使得氧化性气体易于通过基体向 C 纤维表面扩散, 导致纤维氧化。由图 4(a) 和图 4(b) 可见, 在基体孔隙密度大的区域, 纤维已经被部分氧化甚至已被完全消耗。

(2) C/SiC 在燃气与空气中的不同氧化行为

C/SiC 氧化前后的数据如表 1 所示。由表可见, C/SiC 在燃气中氧化后的失重率比在空气中的低。与失重率数据相一致, C/SiC 在燃气中的力学性能有一定的降低; 而在静态干燥空气中氧化后

则大幅度降低,力学性能远比在燃气中差。由图5可见,C/SiC 在空气中氧化后纤维损伤严重,拔出不明显,而在燃气中仍然有较明显的纤维拔出。以上结果说明,C 纤维在燃气中的氧化速度比在空气中低。

表1 C/SiC 氧化前后的数据

氧化环境	失重率/%	抗弯强度/MPa	断裂功/kJ·m <sup>-2</sup>
未氧化		297.1	8.35
1250 燃气 3h	- 8.7305	203.5	6.49
1250 空气 3h	- 9.922	135.0	2.78

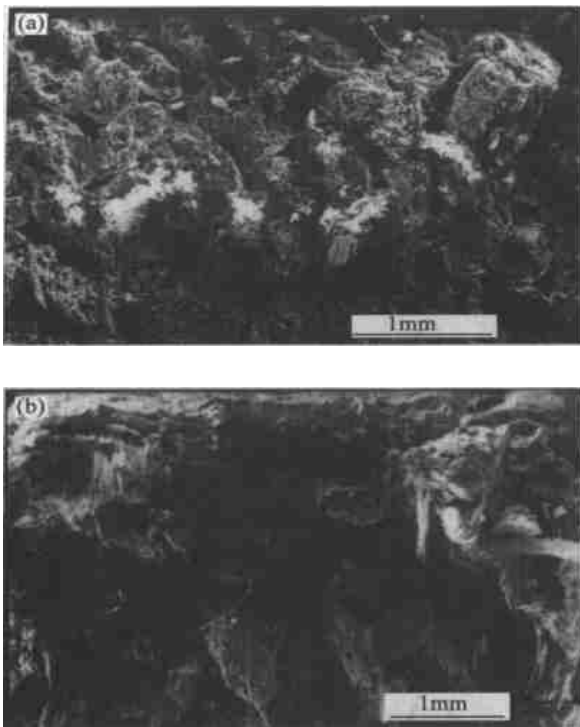


图5 氧化后 C<sub>f</sub>/SiC 试样的断口形貌 SEM 照片

(a) 空气中氧化; (b) 燃气中氧化

环境中 O<sub>2</sub> 含量的降低会导致 C 纤维氧化速度降低,如式(4)所示

$$k(p_{O_2}) = [p_{O_2}]^q \cdot k(\text{atm}) \quad (4)$$

其中:  $k$  是 C 纤维的氧化速度;  $p_{O_2}$  是气体环境中的 O<sub>2</sub> 分压;  $q$  是关于 O<sub>2</sub> 的表观反应级数 ( $q > 0$ )。

由于 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 与 C 的反应能远比 O<sub>2</sub> 与 C 的反应能高,因此,燃气中所含的 O<sub>2</sub> 对 C 的氧化起主要作用。而在本实验中,燃气中的氧分压 (8261.8 Pa) 远比干燥空气中的氧分压 (21210 Pa) 低。微结构的观点认为, O<sub>2</sub> 含量的降低导致碳相比较为均匀的氧化,而且, C 相的整体反应性被 O<sub>2</sub> 分压的减小而降低。这就导致了 C/SiC 的力学性能在燃气中的降低幅度不如在空气中大。

## 4 结 论

(1) 在航空发动机燃气环境中的测试结果表明, 3-D C/SiC 复合材料的氧化失重与材料内部的大量孔隙以及涂层和基体中的微裂纹有关。其中, 内部孔隙起着主要作用。

(2) 在燃气中氧化后, C/SiC 力学性能的降低幅度比在干燥空气中的小, 这是由于燃气中的氧分压较低。

## 参 考 文 献

- [1] Berton B, Bacos M P, Demange D, *et al*. High temperature behavior of the hot structure materials of hemes space shuttle[A]. In: Naslain R, Lamalle J, Zulian J L. Composite Materials for High Temperature Applications[C]. Paris: AMAC, 1990. 315~ 325.
- [2] Cavalier J C, Lacombe A, Rouges J M. Ceramic matrix composites, new high performance materials[A]. In: Bunsell, A R Lamicq P, Massiah A. Eisevier: Developments in the Science and Technology of Composite Materials[C]. London, U K: 1989. 99~ 110.
- [3] Franck Lamouroux, Gerald Camus. Kinetics and mechanisms of oxidation of 2D woven C/SiC composites: I, experimental approach[J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77 (8): 2049~ 2057.
- [4] 殷小玮, 成来飞, 张立同. 多次沉积制备碳/碳复合材料抗氧化涂层[A]. 见: 上海航天局 810 所编. 第十届全国复合材料学术会议论文集[C]. 上海: 上海航天局 810 所, 1998. 419~ 423.
- [5] Elizabeth J. Opila. Oxidation kinetics of chemically vapor-deposited silicon carbide in wet oxygen[J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77 (3): 730~ 736.
- [6] Marc Huger, Dominique Fargeot, Christian Gault. Ultrasonic characterization of oxidation mechanisms in nicalon/C/SiC composites[J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77 (10): 2554~ 2560.

### 作者简介:



殷小玮 男, 1973 年生, 现于西北工业大学材料科学与工程系复合材料专业攻读博士学位, 研究领域主要为碳基和陶瓷基复合材料的氧化与抗氧化研究。联系电话: 029-8491427。



成来飞 男, 1962 年生, 博士, 教授。主要从事碳基和陶瓷基复合材料的氧化与抗氧化的研究与应用, 同时也从事陶瓷材料、耐火材料、复合材料的研究、应用及开发工作。曾获得省部级科技进步二等奖两项、三等奖一项, 曾获得光华奖励基金及第四届陕西省优秀青年科技工作者等荣誉奖。



张立同 女, 1938年生, 中国工程院院士, 国家自然科学基金委员会学科评议组成员。1961年毕业于西北工业大学热加工工艺系。1989-1991年在美国NASA Louis研究中心从事客座教授研究工作。在高温合金和无余量熔模铸造工艺理论和制造技术、特种高温陶瓷、航空航天结构陶瓷及其复合材料方面进行了开拓性研究。



徐永东 男, 1965年生, 博士, 副教授。主要从事陶瓷基复合材料的研究。获航空工业总公司科技进步二等奖和国家教委科技进步三等奖。1997年荣获首届美国联合技术公司-荣获科技教育奖。在国内外发表文章30余篇。

## 第七届国际疲劳大会(FATIGUE'99)在北京隆重召开

第七届国际疲劳大会(简称FATIGUE'99)6月8日~12日在北京隆重举行。这是全世界材料与结构的疲劳研究方面水平最高、规模最大的系列性国际学术会议。来自34个国家和地区的420多名学者参加了本次盛会, 其中国外代表300余名, 国内代表约120名。我国从事疲劳及相关领域研究的以师昌绪、颜鸣皋、郑哲敏、柯俊、白以龙、徐滨士等院士为代表的一批著名专家出席了会议。本届会议是三年前在柏林召开的第六届国际疲劳大会上, 经过中、美、日、法四国的激烈竞争, 由理事会投票决定在中国北京召开的。这是迄今在我国召开的在疲劳断裂方面第一个系列除国际会议。

在6月8日的开幕式上, 我国著名材料科学家, 中国工程院前任副院长、两院院士师昌绪受中国科学院院长路甬祥和工程院院长宋健的委托, 代表我国科技界热烈祝贺大会的召开, 向远道而来的各国科学家和工程技术人员表示欢迎。北京航空材料研究院总工程师吴学仁研究员和中科院金属研究所王中光研究员联合担任本届大会主席。吴学仁代表大会组委会向大会致欢迎词, 他简要阐述了疲劳对于材料研究、机械装备与工程结构的安全运行和国民经济建设的重要性, 以及我国在材料与结构的疲劳研究领域中的研究进展; 回顾了三年来组委会在中国科协、国家自然科学基金委和中国材料研究学会支持下的筹备工作, 并代表组委会向出席会议的各国代表表示热烈的欢迎, 向为筹备这次会议作出不懈努力和重要贡献的国内外机构和各界人士表示衷心的感谢。

欧盟驻华使团科技参赞Valles先生代表欧盟和赞助单位向大会致以热烈祝贺, 表示欧盟将加强与中国在疲劳领域中的科技合作。

国际疲劳大会执委会主席Blom在讲话中对本届会议的组织工作给予了高度评价, 称赞这次会议是该系列性国际学术会议中规模最大, 水平最高, 组织得最好的一次, 它表明了中国改革开放20年来在疲劳研究中取得的成就和中国在国际疲劳界的影响和地位, 将极大地增进各国科学工作者的交流与合作, 为下世纪疲劳研究领域的发展指明方向, 也为中国疲劳界在国际同行中建立了良好的形象。

国际疲劳界的三位权威学者Ritchie, Miller和Newman分别在开幕式大会上就传统和先进材料的疲劳, 金属疲劳发展的历史回顾与展望及下世纪面临的问题, 飞机结构大范围疲劳损伤的预测等重要专题作了大会邀请报告。

从6月8日至12日的五天会议中, 共安排大会报告7个, 基调报告45个。大会分七个分会场进行专题会议, 共宣读论文400多篇, 就材料与结构的疲劳的基本理论与机制、宏观力学建模与寿命预测、疲劳与损伤容限设计、各种传统与新型材料的疲劳行为、疲劳理论在航空、交通、材料和机电各领域中的应用等进行广泛和深入的学术交流。会议期间, 国际疲劳执委会还对在疲劳研究方面作出突出贡献的英国谢菲尔德大学Miller教授和我国北京航空材料研究院的颜鸣皋院士授予荣誉称号, 并通过投票决定瑞典为在2002年召开的下届会议的举办国。

本届会议的论文集由我国高等教育出版社和英国EMAS公司联合出版, 四卷文集共收入来自几个国家和地区的论文432篇。正文部分达2836页, 比上届会议增加43%, 是本系列会议有史以来篇幅最大的。文集的编辑、出版与印刷质量达到国际水准, 得到了中外与会代表的一致赞扬。

本届会议由北京航空材料研究院、中科院金属研究所和中国材料研究学会疲劳分会联合主办。世界各国的与会代表对中国组委会的会议组织工作交口称赞, 一致给予高度评价。国际疲劳理事会主席Blom教授代表理事会称本届会议取得了“伟大的成功”, 并向为本届会议的成功作出主要贡献的吴学仁主席授予荣誉奖牌。

(吴学仁)