

自愈合 C/SiC 陶瓷基复合材料的制备工艺与性能*

Processing and Properties of Self-Healing C/SiC Ceramic Matrix Composites

西北工业大学超高温结构复合材料重点实验室 成来飞 左新章 刘永胜 殷小玮 栾新刚 张立同



成来飞

西北工业大学教授, 博士生导师, 教育部长江学者特聘教授, 国家杰出青年科学基金获得者。现任超高温结构复合材料国家级重点实验室主任, 国务院学位委员会材料科学评议组成员。

连续纤维增韧 SiC 陶瓷基复合材料(C/SiC ceramic matrix composites, CMC-SiC)作为一种新型的热结构材料^[1-3],不但继承了SiC陶瓷的优异高温性能,而且具有类金属的断裂行

为了提高 CMC-SiC 高温抗氧化性和长时间服役的寿命,必须对 CMC-SiC 进行自愈合改性,使裂纹和孔洞处能够原位自生成玻璃相,以达到在服役过程中主动封填的效果,阻止氧化性介质向内扩散,降低 PyC 和 C 纤维的氧化损伤。

为(对裂纹不敏感,不会发生灾难性破坏等特点)。该材料既克服了陶瓷材料结构脆性差、可靠性低等致命弱点,同时与传统的高温合金相比具有不可比拟的优势,如密度更低(2~3g/cm³)、比强度和比模量更高,耐高温性和适应环境能力更强,已成为各国竞相研究的热点,尤其在高推重比航空发动机热结构方面的应用更是引起广泛的重视^[4-5]。CMC-SiC 材料不仅能使结构有效减重 50%~70%,而且能够提高发动机的工作温度潜力为 400~500℃,可显著提高发动机的推重比^[6-7]。

然而,在高温氧化环境下,CMC-SiC 材料中微裂纹和孔洞易成为氧化性介质(O₂ 和 H₂O)的通道,导致 CMC-SiC 组元中的界面相热解碳(PyC)和碳纤维氧化受损;此外,服

役环境中的应力作用会促使 CMC-SiC 基体开裂,加速碳相的损伤和氧化,最终导致材料的失效,严重影响其在高温氧化环境下服役长寿命的要求,从而制约 CMC-SiC 在高推重比发动机的应用。为了提高 CMC-SiC 高温抗氧化性和长时间服役的寿命,必须对 CMC-SiC 进行自愈合改性,使裂纹和孔洞处能够原位自生成玻璃相,以达到在服役过程中主动封填的效果,阻止氧化性介质向内扩散,降低 PyC 和 C 纤维的氧化损伤^[8-12]。目前,已发展了多种途径对 CMC-SiC 进行改性,具体如下:(1)改善纤维,利用抗氧化性较高的 Sylramic SiC 纤维^[1,13];(2)利用自愈合界面层 BN 取代 PyC^[14-15];(3)利用含 B 的组元对基体进行改性,如 BCx 体系^[16-17]、Si-B-C 体系^[18-20]和

* 国家自然科学基金面上项目(51002120), 国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ12007504)资助。

硼硅玻璃^[8,21]; (4) 对外层的涂层进行自愈合改性^[22-25]。相关研究表明:自愈合改性后的CMC-SiC抗氧化性能得到提高,尤其对于基体和涂层改性后的效果提升更为显著,在高温环境下可满足长寿命服役的要求,改性后的CMC-SiC构件长时间应用于国外高性能发动机已见相关报道^[26-27]。

本文主要就西北工业大学超高温结构复合材料实验室对C/SiC复合材料基体改性的制备工艺、结构特点进行相关介绍,并考核和评价自愈合基体改性后的CMC-SiC复合材料的抗氧化性能及相关力学性能,同时揭示其自愈合改性机理。

改性原理

对于基体改性SiC的组元,要求其模量与SiC匹配,同时改性后形成的玻璃相与SiC有很好的润湿性,能够在SiC表面润湿,从而可以封填裂纹。本实验室利用3种含B的组元材料对SiC基体进行改性,分别为含B组元(SiB₄、B₂C等)的颗粒弥散改性、硼硅玻璃改性以及BC_x与SiC形成多元多层自愈合结构改性。图1是为原位自生长玻璃封填裂纹的示意图。左图为BC_x-SiC多元多层基体改性,因SiC具有优异的高温抗氧化性,一般作为最外层涂层,随后与自愈合BC_x层呈逐层分布的多层结构。当氧化性介质沿着外层的裂纹扩展到BC_x涂层时,即会在裂纹处原位形成氧化硼玻璃,减缓氧化性介质的扩散,同时氧化硼玻璃促进SiC的氧化形成大量的、更高熔点的硅硼玻璃,沿着SiC层与BC_x层的结合处平铺形成完整的玻璃层膜,进一步有效减缓氧化性介质的扩散;当少量的氧化性介质进一步扩散时,会与下层的BC_x层继续氧化形成玻璃,再次减缓氧化性介质向内部的扩散。这种结构的优势在于“层层设防,逐步消化”,可减缓氧化性介质的扩散,从而有效地减少材料内部碳相的氧化。

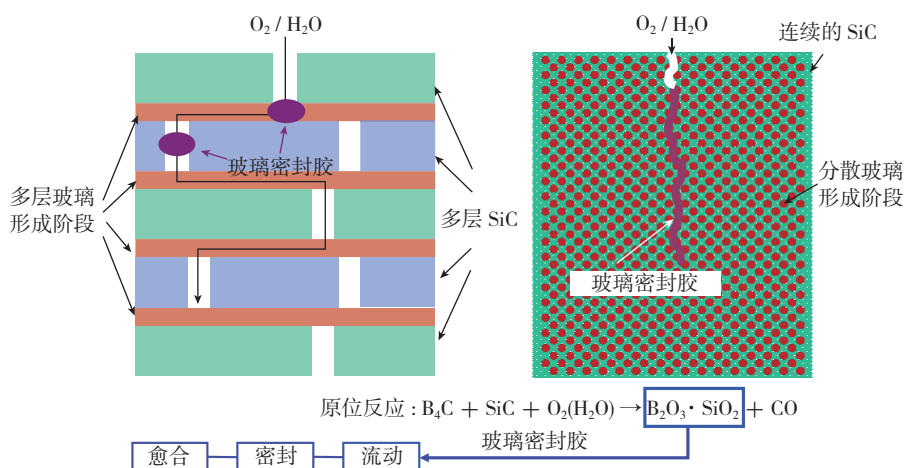


图1 基体裂纹自愈合原理示意图

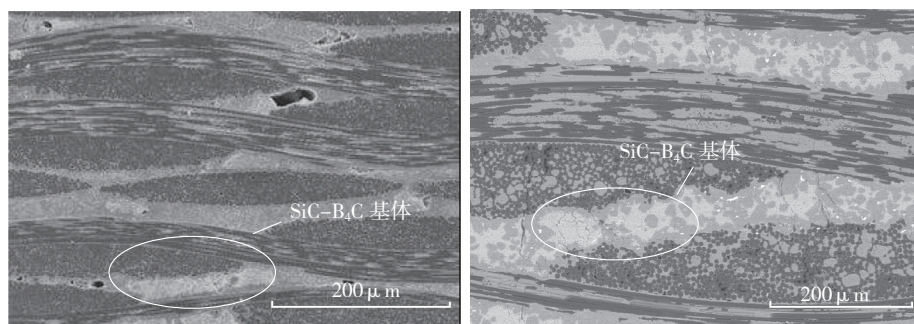


图2 B₄C和SiB₄颗粒弥散改性后的2D C/SiC微观形貌

图1右侧为颗粒弥散自愈合改性的示意图,即在连续SiC基体内部添加具有自愈合组元的SiBC体系的颗粒。当氧化性介质沿SiC基体内的裂纹扩散时,基体内部自愈合颗粒原位氧化形成玻璃相,并及时封填裂纹,可有效阻止氧化性介质的进一步扩散,其反应过程如图1下侧所示。

自愈合改性C/SiC的工艺及性能

1 弥散改性C/SiC的工艺及性能^[28-30]

化学气相渗透(CVI)结合浆料渗透(SI)和液硅渗透

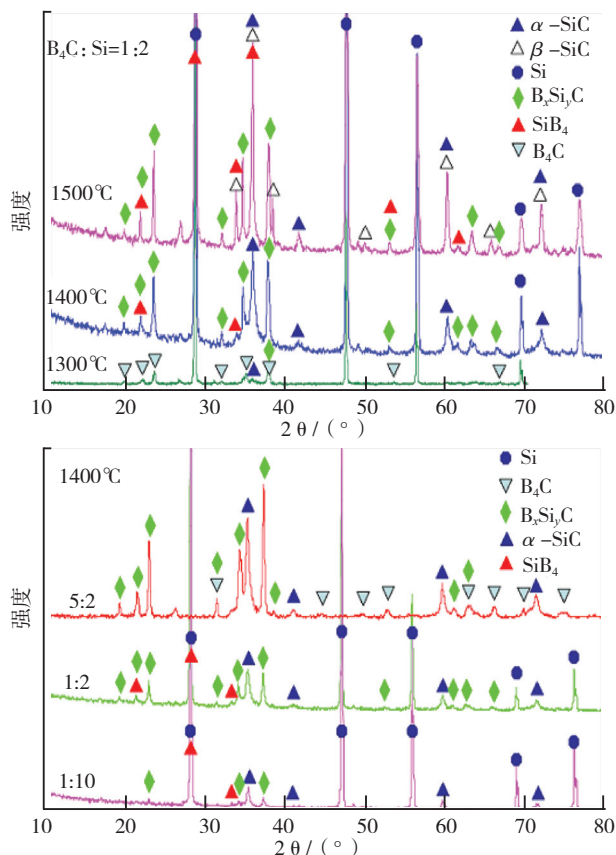
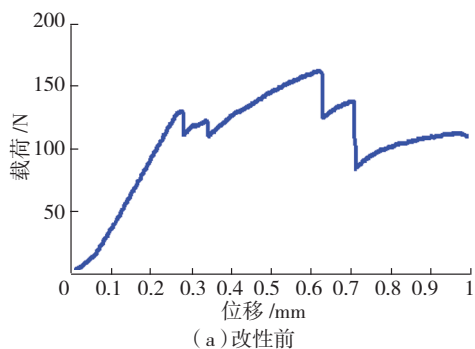
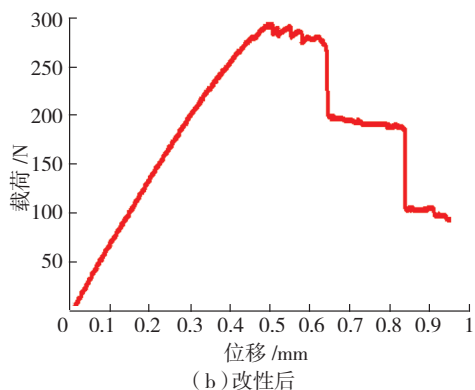


图3 液硅处理后基体的XRD物相结果

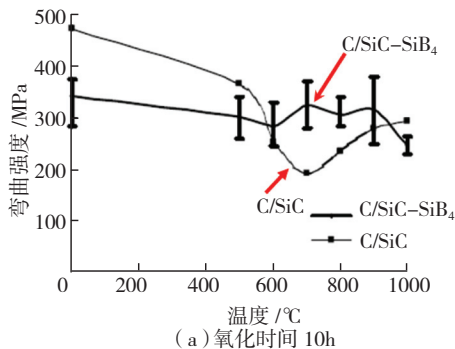


(a) 改性前

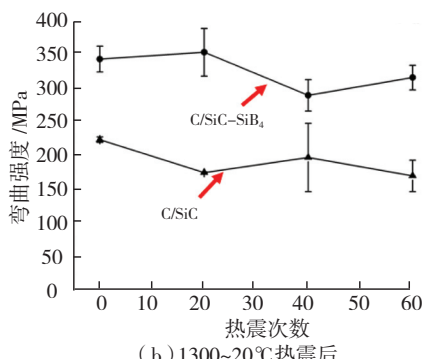


(b) 改性后

图4 2D C/SiC经SiB₄颗粒改性前后室温弯曲断裂曲线

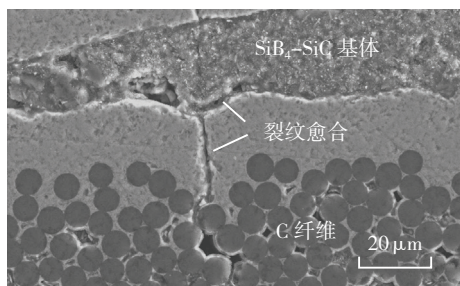


(a) 氧化时间 10h

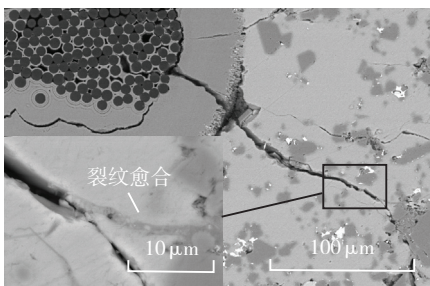


(b) 1300~20°C热震后

图5 SiB₄颗粒改性后的2D C/SiC的剩余弯曲强度



(a) 1000°C氧化 10h



(b) 1300~20°C热震 60次

图6 SiB₄改性的C/SiC自愈合形貌

法(LSI)是制备颗粒弥散基体改性的复合材料常采用的一种有效方法。首先对纤维预制体CVI一定厚度的PyC,接着CVI SiC基体直至复合材料的密度为1.6~1.7g/cm³。采用真空浸渍结合压力渗透将含B₄C的浆料浸渍到基体内部,直至材料致密化,最后在表面沉积一定厚度SiC涂层,最终形成B₄C颗粒弥散改性的复合材料;或者将B₄C颗粒浸渍到材料内部后,再在一定温度下对C/SiC进行液硅渗透处理,最终反应形成SiB₄颗粒弥散改性的复合材料。图2分别为B₄C和SiB₄颗粒弥散改性后的微观形貌。改性颗粒有效地填充在SiC基体内部,同时部分存在于纤维束内。图3为液硅浸

渍基体反应后的XRD分析结果。其反应过程如下所示:

$$(4y+x-4)Si + xB_4C \rightarrow 4B_xSi_yC + (x-4)SiC,$$

$$(x-4y+4)Si + 4B_xSi_yC \rightarrow xSiB_4 + 4SiC。$$
 进入基体中的液硅首先与B₄C颗粒反应形成B_xSi_yC的三元化合物,进而继续与该三元化合物反应,最终形成SiB₄颗粒。由于该三元化合物与Si未能彻底反应,最终在基体中会存于部分残余Si和三元化合物,如图3的XRD结果所示。
 对比SiB₄颗粒弥散改性基体前后的2D C/SiC复合材料弯曲力学性能(图4)可知,经SiB₄改性后,C/SiC复合材料的强度和刚度都得到显著提高,同时,并未改变材料非脆性断裂的模式,说明SiB₄颗粒弥散改性基体C/SiC是一种对基体有效的改性方式。此外,改性后材料的抗高温氧化性(考核条件:1000°C以下,氧化10h)和抗热震性(考核条件:20~1300°C,60次循环)明显优于未改性的复合材料(图5),说明SiB₄在氧化过程中原位形成的玻璃相,可

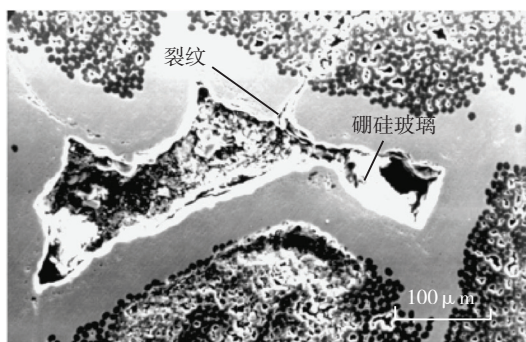
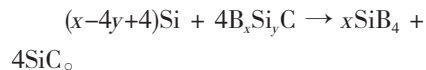
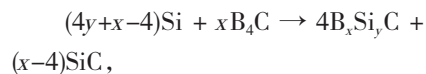


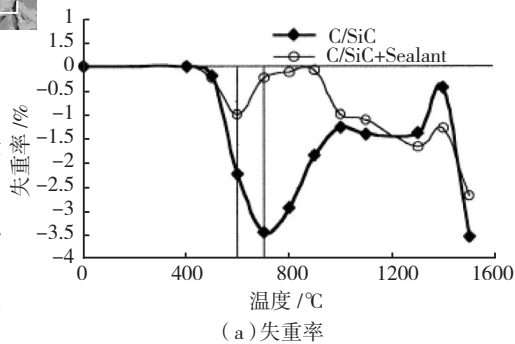
图7 硼硅玻璃封填基体中孔洞和裂纹形貌

渍基体反应后的XRD分析结果。其反应过程如下所示:

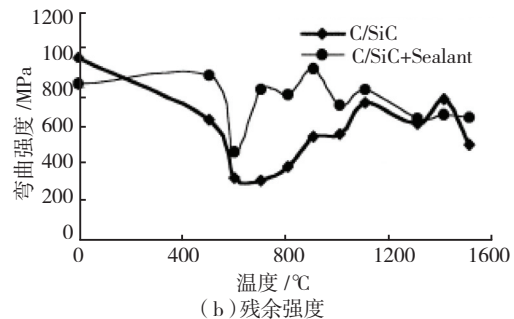


进入基体中的液硅首先与B₄C颗粒反应形成B_xSi_yC的三元化合物,进而继续与该三元化合物反应,最终形成SiB₄颗粒。由于该三元化合物与Si未能彻底反应,最终在基体中会存于部分残余Si和三元化合物,如图3的XRD结果所示。

对比SiB₄颗粒弥散改性基体前后的2D C/SiC复合材料弯曲力学性能(图4)可知,经SiB₄改性后,C/SiC复合材料的强度和刚度都得到显著提高,同时,并未改变材料非脆性断裂的模式,说明SiB₄颗粒弥散改性基体C/SiC是一种对基体有效的改性方式。此外,改性后材料的抗高温氧化性(考核条件:1000°C以下,氧化10h)和抗热震性(考核条件:20~1300°C,60次循环)明显优于未改性的复合材料(图5),说明SiB₄在氧化过程中原位形成的玻璃相,可



(a) 失重率

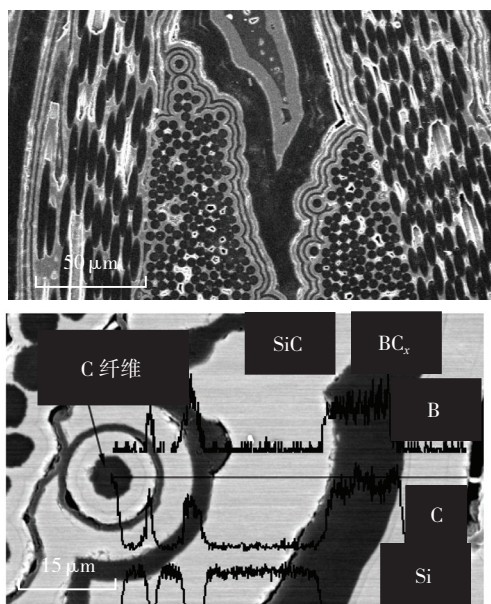


(b) 残余强度

图8 硼硅玻璃基体改性2D C/SiC氧化5h后的失重率及残余强度

表1 多元多层基体改性的2D C/SiC-BC_x室温力学性能

力学性能		2D C/SiC	2D C/SiC-BC _x
拉伸强度 /MPa		274.2	276.4
弯曲强度 /MPa		496.3	456.6
压缩强度 /MPa		365.6	304.8
层剪强度 /MPa		32.24	32.57
面剪强度 /MPa		127.2	150.9
断裂韧性 / (MPa·m ^{1/2})		19.45	24.20
高温层剪强度 /MPa	700℃	—	39.66
	900℃	—	40.09

图9 多元多层基体改性2D C/SiC-BC_x微结构形貌

有效封填裂纹,使碳纤维免遭氧化损伤,获得良好的自愈合效果,自愈合玻璃封填裂纹的微结构形貌如图6所示。

2 硼硅玻璃基体改性 C/SiC 的工艺及性能

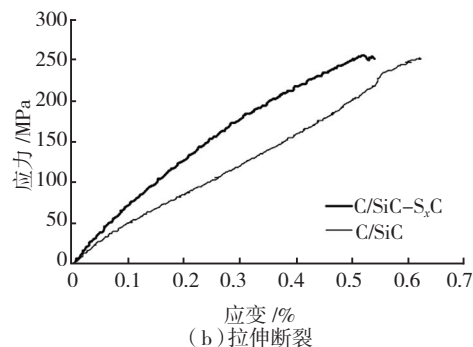
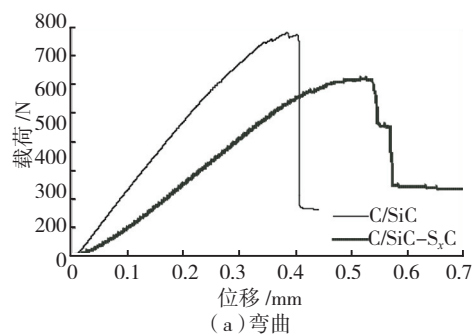
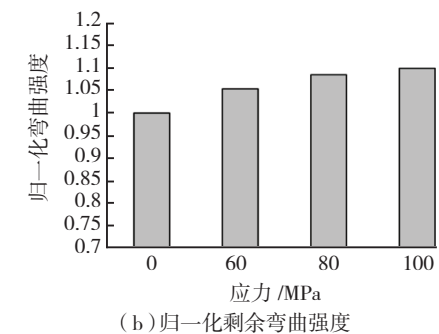
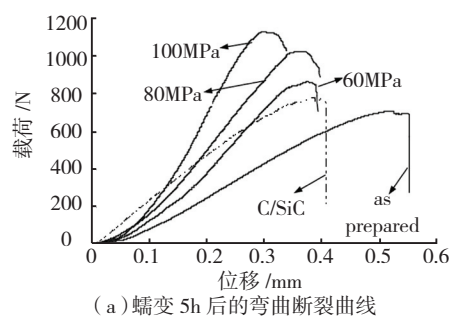
首先通过溶胶凝胶法低温将一定比例含量的 SiO₂ 玻璃和 B₂O₃ 玻璃渗透到半致密化的 C/SiC 基体内部,然后通过 1000℃ 高温处理 1h 烧结形成硼硅玻璃改性基体,如图7所示,在基体内部的孔隙中填充大量的硼硅玻璃相。玻璃改性基体后的复

合材料无论在失重方面,还是剩余强度保持率方面,都表现出高温抗氧化性能,明显优于未改性的 C/SiC 复合材料^[21],尤其对于温度低于 1200℃ 效果更为显著。随着温度的增加,一方面由于 SiC 基体中裂纹自行闭合,宽度降低,并且外层生成有效阻止氧扩散的 SiO₂ 膜;另一方面由于硼硅玻璃的挥发加快,其自愈合效果有所下降,与未改性的 C/SiC 无显著差异,具体结果如图8所示。

3 多元多层基体改性 C/SiC 的性能^[16,31-32]

多元多层自愈合基体改性技术是目前应用最广泛和产品化的工艺。国外已将该工艺制备的工程构件应用于航空发动机的热端部件。首先,对沉积过 PyC 热解碳界面层的纤维预制体,进行 CVI SiC 基体,使纤维预制体具有一定的强度,然后再 CVI 一定厚度 BC_x 基体,其次交替沉积 SiC 和 BC_x 基体,使复合材料的基体呈交替排列,最后,在复合材料表面沉积一定厚度的 SiC 涂层,其内部结构如图9所示,图9(a)和图9(b)分别为多元多层复合材料的微观形貌及元素分布情况。

多元多层改性的 2D C/SiC-BC_x

图10 多元多层基体改性2D C/SiC-BC_x弯曲及拉伸断裂曲线图11 2D C/SiC-BC_x 900℃ 不同应力下蠕变 5h 后的弯曲断裂曲线及归一化剩余弯曲强度

与未改性的 C/SiC 相比,面内剪切和断裂韧性到显著提高,而其压缩和弯曲性能有所下降,对于拉伸强度和层间剪切强度,多层结构对其影响不明显,具体结果详见表1。图10为 2D C/SiC 改性前后的弯曲及拉伸断裂曲线,改性后的复合材料弯曲强度降

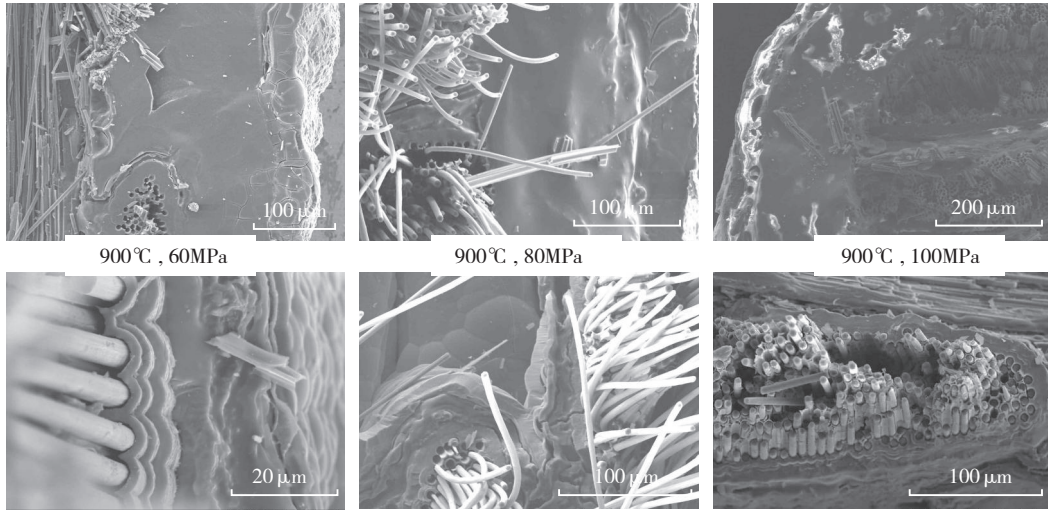


图12 2D C/SiC-BC_x 900°C不同应力下蠕变5h后的微观形貌

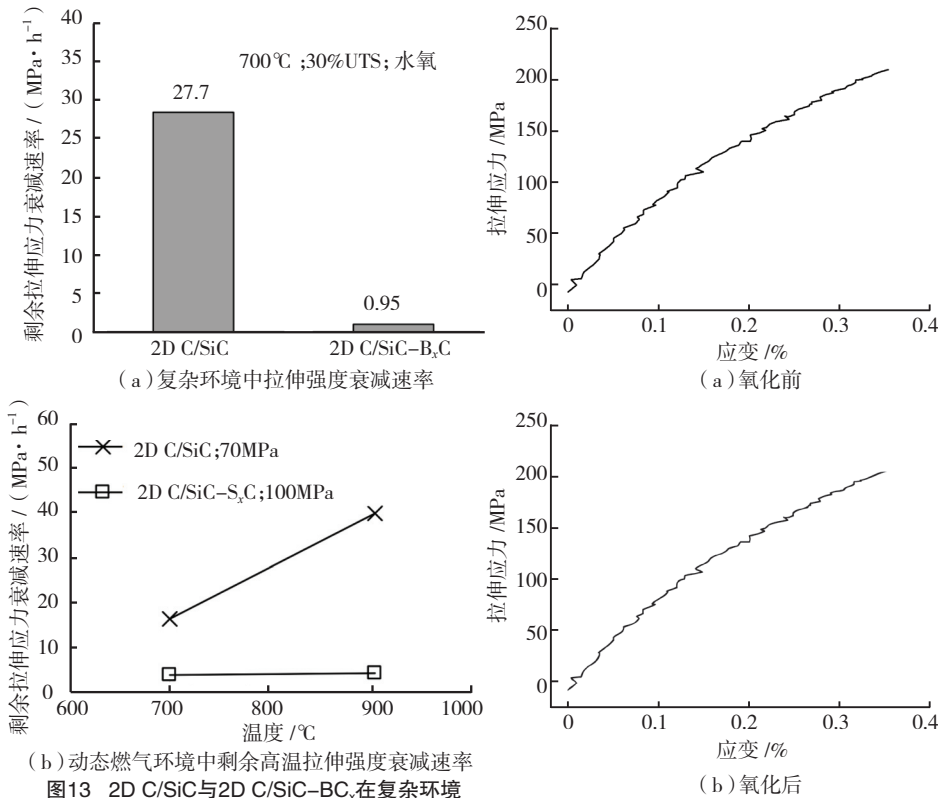


图13 2D C/SiC与2D C/SiC-BC_x在复杂环境中的拉伸强度衰减速率及动态燃气环境中剩余高温拉伸强度衰减速率

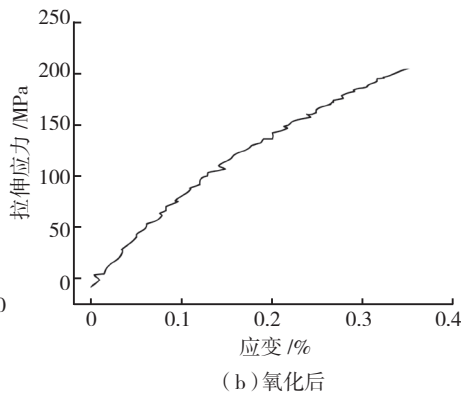


图14 900°C, 60MPa, 295h水氧环境改性后2D C/SiC氧化前后的拉伸断裂曲线

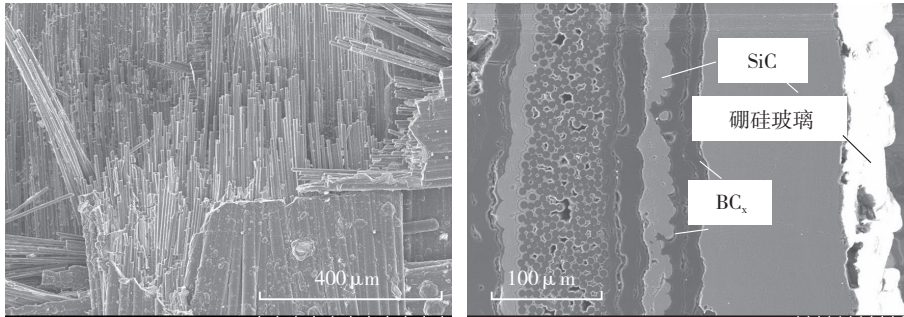


图15 改性C/SiC断裂后的微观形貌

低,同时,弯曲模量亦随之降低,但出现明显的非脆性断裂行为;而拉伸曲线显示改性后的复合材料强度虽未明显增加,但其拉伸模量却高于未改性的复合材料;此外,改性后的复合材料高温层间剪切强度有较明显的提高,且随着温度的增加,剪切强度增加越明显。

多元多层 2D C/SiC-BC_x 在应力氧化方面亦表现出优异的抗氧化性能。如图 11 所示,2D C/SiC-BC_x 在 900°C 不同应力条件下蠕变 5h 后,弯曲强度和模量较未改性的复合材料及未受载荷的材料有明显提高,且随着载荷应力的提高,剩余强度增加越明显,详见归一化后的剩余强度保持率,对于 60MPa、80MPa 及 100MPa,弯曲强度分别提升 5%、8% 和 10%。当材料处于应力氧化环境时,材料内部自愈组合元形成大量的玻璃相,一方面可阻止内部的碳相氧化受损,另一方面使基体致密化,从而提高了材料的弯曲强度及模量。应力氧化后的微观形貌见图 12,复合材料只有近表面的纤维遭到部分氧化,而靠近内部的纤维被保护完好,同时,应力越大,靠近表层的形成的玻璃相越多,其封堵效果越明显。

此外,在水氧应力耦合环境

下,多元多层改性的2D C/SiC-BC_x的抗氧化性能明显优于未改性的C/SiC复合材料。如图13(a)所示,700℃水氧应力耦合环境测试,改性后材料的拉伸强度衰减速度比未改性的C/SiC低29倍之多,说明BC_x陶瓷形成玻璃相可明显提高材料的应力抗氧化性能;另外,2D C/SiC-BC_x在动态燃气环境中700℃和900℃强度损伤速率比未改性的损伤速率分别降低80%和90%,同时损伤速率受温度影响程度比未改性的较弱,如图13(b)所示。

4 多元多层结合硼硅玻璃改性C/SiC的工艺及性能

多元多层改性结合硼硅玻璃改性能够更有效地提高复合材料高温抗氧化性能。在CVI多层改性基体后,通常在复合材料表面再涂覆一层硅硼玻璃涂层,形成自愈合涂层,使材料的抗氧化性能等到显著提高。如图14所示,两种工艺结合改性后的复合材料在900℃,60MPa考核295h后,其拉伸性能未降反而升高13.53%,断裂曲线规律与考核前一致,未见明显损伤,其考核后的微结构形貌见图15所示。外层的玻璃涂层和内层的BC_x基体起到很好的自愈合效果,未见靠近外层的纤维被氧化。此外,由多元多层改性以及结合玻璃改性制备的构件已在航空发动机1000~1350℃之间考核16h,结果显示其剩余强度较原始强度分别提升5.6%和30.1%,构件未见明显损伤。

总 结

(1)自愈合陶瓷基复合材料可以通过基体中的自愈合原位氧化形成玻璃相,封填裂纹和孔洞,有效地保护纤维免遭氧化,从而提高材料的环境性能及扩展其应用。

(2)通过颗粒弥散改性、玻璃改性以及多元多层基体改性SiC基体可有效提高复合材料的抗应力氧化

的能力。

(3)裂纹的宽度以及变化情况和自愈合形成玻璃相量的竞争关系直接影响基体自愈合的效果;同时多种方法组合改性可获得更优的自愈合效果。

(4)具有更轻密度,耐高温等优异性能的自愈合C/SiC构件,如密封片、调节片、副翼已经在航空发动机上成功进行考核试车。

致 谢

感谢科技部国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ12007504),国家自然科学基金(No.51002120, No.51032006)和中国科学院瞬态光学与光子学国家重点实验室(Grant No. SKLST201106)对课题的资助。

参 考 文 献

- [1] Naslain R. Design, Preparation and Properties of Non-Oxide CMCs for Application in Engines and Nuclear Reactors: An Overview. *Compos Sci Technol*, 2004, 64(2): 155-170.
- [2] 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. *复合材料学报*, 2007, 24(2): 1-6.
- [3] Naslain R. Materials design and processing of high temperature ceramic matrix Composites: State of the art and future trends. *Adv Compos Mater*, 1999, 8(1): 3-16.
- [4] Evans A G, Marshall D B. The mechanical behavior of ceramic matrix composites. *Acta Metall*, 1989, 37(10): 2567-2583.
- [5] 张立同. 纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料—模拟、表征与设计. 北京: 化学工业出版社, 2009: 32-35.
- [6] 张立同, 成来飞, 徐永东, 等. 自愈合碳化硅陶瓷基复合材料研究及应用进展. *航空材料学报*, 2006, 26(3): 226-23.
- [7] Tamura T, Nakamura T, Takahashi K. Research of CMC application to turbine components. *IHI Engineering Review*, 2005, 38(2): 58-63.
- [8] 曹素, 刘永胜, 左新章, 等. 涂敷含硼硅玻璃SiC涂层的C/SiC复合材料空气氧化行为. *复合材料学报*, 2011, 28(2): 142-148.
- [9] 左新章, 张立同, 刘永胜, 等. Si-B-C陶瓷涂敷2D C/SiC复合材料的抗氧化性能. *复合材料学报*, 2013, 30(3): 100-106.
- [10] 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. *Carbon*, 2000, 38: 2103-2108.

[11] Yin X W, Cheng L F, Zhang L T, et al. Oxidation behavior of three-dimensional woven C/SiC composites. *Mater Sci Technol*, 2001, 17: 727-730.

[12] Lamouroux F, Bertrand S, Pailler R, et al. Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites. *Composites Science and Technology*, 1999, 59: 1073-1085.

[13] Morscher G N, Cawley J D. Intermediate temperature strength degradation in SiC/SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(14-15): 2777-2787.

[14] Rebillat F, Guette A, Espitalier L, et al. Oxidation resistance of SiC/SiC micro and minicomposites with a highly crystallised BN interphase. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18(13): 1809-1819.

[15] Jacques S, Lopez-Marure A, Vincent C, et al. SiC/SiC minicomposites with structure-graded BN interphases. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(12): 1929-1938.

[16] Liu Y S, Zhang L T, Cheng L F, et al. Preparation and oxidation resistance of 2D C/SiC composites modified by partial boron carbide self-sealing matrix. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 498(1-2): 430-436.

[17] Liu Y S, Cheng L F, Zhang L T, et al. Fracture behavior and mechanism of 2D C/SiC-BC_x composite at room temperature. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(3): 1436-1441.

[18] Carrère P, Lamon J. Creep behaviour of a SiC/Si-B-C composite with a self-healing multilayered matrix. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(7): 1105-1114.

[19] Viricelle J P, Goursat P, Bahloul-Hourlier D. Oxidation behaviour of a multi-layered ceramic-matrix composite (SiC)/C/(SiBC) m. *Composites Science and Technology*, 2001, 61(4): 607-614.

[20] Quemard L, Rebillat F, Guette A, et al. Self-healing mechanisms of a SiC fiber reinforced multi-layered ceramic matrix composite in high pressure steam environments. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(4): 2085-2094.

本文共有参考文献32篇,因篇幅有限,未能一一列出,如有需要,请向本刊编辑部索取。

(责编 亦非)