

C/SiC-BN 复合材料的制备及氧化行为

姜灵毅^{1,2}, 庞生洋², 杨超¹, 张悦¹, 胡成龙², 汤素芳²

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870; 2. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: C/SiC 复合材料作为一种高温结构材料, 在航空航天热防护领域具有广泛的应用前景。然而, 该材料的中低温抗氧化性能相对较差, 制约了其在更广泛领域的应用。本研究采用料浆抽滤工艺, 通过调节料浆中陶瓷含量在纤维增强体中引入不同含量的抗氧化组元 BN, 再通过反应熔体渗透法制备 C/SiC-BN 复合材料。系统研究了不同 BN 含量对复合材料结构组成及抗氧化行为的影响, 并分析相关氧化机理。研究表明: 引入 BN 颗粒显著降低了 C/SiC 的开口孔隙率, 并明显提高了 C/SiC 的起始氧化温度。引入质量分数 3% BN 时, C/SiC-BN 复合材料(B3 样品)的抗氧化性能最优, 其在 900、1200 和 1500 °C 静态氧化 1 h 的质量损失率分别为 0.009%、-0.301%、-0.596%, 显著优于 C/SiC。1500 °C 氧化后, B3 样品的强度保持率最高, 达到 52%。900 °C 氧化时, C/SiC-BN 复合材料主要经历 C 相和 BN 相的氧化, 以 O₂ 扩散反应控制的缓慢失重为主; 1200 °C 氧化时, C 相和 BN 相氧化速率加快, SiC 发生显著氧化, 生成的 B₂O₃、硼硅酸盐和 SiO₂ 等氧化产物减缓了 O₂ 的扩散速率, 减小了基体碳的损伤; 1500 °C 氧化时, SiC 氧化速率加快, 生成的 SiO₂ 在复合材料表面形成的连续氧化膜阻碍了 O₂ 的向内扩散。B₂O₃、CO 等气体产物溢出及持续生成 SiO₂ 主导了整个氧化过程。

关键词: 料浆浸渍; C/SiC; BN; 微观结构; 氧化行为

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)07-0779-08

Preparation and Oxidation Behaviors of C/SiC-BN Composites

JIANG Lingyi^{1,2}, PANG Shengyang², YANG Chao¹, ZHANG Yue¹,
HU Chenglong², TANG Sufang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: As thermal structural materials operating at high temperatures, C/SiC composites have extensive applications as thermal protection systems in aerospace vehicles. However, their limited antioxidant performance at low and medium temperatures restricts their utilization in diverse fields. In this work, an improved slurry impregnation technique was employed to introduce antioxidant component BN at different contents into the carbon fiber felts by adjusting the ceramic content in the slurry, and then densified the felts to prepare C/SiC-BN composites using reaction melt infiltration method. Effects of BN content on the composition, microstructure and oxidation behaviors of the composites were systematically studied, and relevant oxidation mechanisms were explored. Experimental results

收稿日期: 2023-12-18; 收到修改稿日期: 2024-01-21; 网络出版日期: 2024-02-22

基金项目: 国家自然科学基金(52272075, U20A20242)

National Natural Science Foundation of China (52272075, U20A20242)

作者简介: 姜灵毅(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: lyjiang22h@imr.ac.cn

JIANG Lingyi (1999-), male, Master candidate. E-mail: lyjiang22h@imr.ac.cn

通信作者: 汤素芳, 研究员. E-mail: sftang@imr.ac.cn

TANG Sufang, professor. E-mail: sftang@imr.ac.cn

indicate that introduction of BN particles significantly reduces the open porosity of C/SiC and enhances the initial oxidation temperature of C/SiC. The C/SiC-BN composite with 3% BN (mass fraction, sample B3) has optimal antioxidant performance, and the corresponding mass loss rates in static air at 900, 1200 and 1500 °C for 1 h are 0.009%, -0.301%, and -0.596%, respectively. After oxidation at 1500 °C, the strength retention rate of sample B3 is up to 52%. At 900 °C, the mass change is dominated by slow weight loss controlled by O₂ diffusion and oxidation of C and BN. At 1200 °C, the oxidation rates of C and BN phases increase while SiC begins to undergo significant oxidation. New formed oxidation products, such as B₂O₃, borosilicate and SiO₂, gradually slow the diffusion of O₂ and reduce the damage of carbon. At 1500 °C, the oxidation rate of SiC is accelerated obviously. Finally, a continuous oxidation film formed by generated SiO₂ retards the inward diffusion of O₂, and overflow of gas products (such as B₂O₃ and CO) and continuous formation of SiO₂ dominate the oxidation process.

Key words: slurry impregnation; C/SiC; BN; microstructure; oxidation behavior

C/SiC 复合材料是以碳纤维为增强体、碳化硅陶瓷为基体的一种陶瓷基复合材料,因具有耐高温、高比强度和比模量、耐腐蚀以及低密度等优点而被广泛应用于航空航天、工业制造等领域。但在温度超过 400 °C 的有氧环境中,由于 C/SiC 复合材料的基体中存在微裂纹导致碳纤维及热解炭界面易被氧化而产生结构缺陷,进而影响材料性能及可靠性^[1-6]。

C/SiC 复合材料的氧化过程主要受到成分和结构两个方面影响。(1) 从成分上看, C/SiC 中存在较高体积含量的碳(碳纤维、热解炭界面层乃至少量碳基体),更容易在高温有氧氛围中氧化。相对于碳纤维, SiC 的起始氧化温度更高,氧化后形成的玻璃相氧化膜能够在高温下保护 C 相。不同工艺制备的 SiC 基体的氧化特性存在较大的差异^[7-10]。采用化学气相渗透(CVI)工艺制备的 SiC 在低于 1300 °C 的温度下,很难生成大量具有自愈能力的 SiO₂ 层^[11];采用先驱体浸渍裂解(PIP)工艺制备的 SiC 在超过 1100 °C 的温度下开始氧化^[12];而采用反应熔体渗透(RMI)工艺制备的 SiC 则在 1200 °C 以上会显著氧化^[13]。可见,在 1100 °C 以下 SiC 难以通过自身氧化的形式保护 C/SiC 复合材料中的碳纤维及碳界面。(2) 从结构上看, C/SiC 是具有孔隙的多相复合材料^[14],孔隙结构提供了氧气进入材料内部的通道,使氧化反应易于发生。因此,不论采用何种工艺,制备的 C/SiC 在中低温段的抗氧化性能均较差,易发生纤维、界面氧化导致材料失效。

引入中低温抗氧化组元改性 C/SiC 是一种改善其中低温下的抗氧化性能的有效手段^[15]。氮化硼(BN)^[16-17]是一种六角晶系结构的陶瓷材料,具有熔点高、硬度大、稳定性好等优点^[15,18-19],在 700~800 °C 即可发生显著氧化形成 B₂O₃。低黏度的 B₂O₃ 在 1100 °C

下可稳定维持液态,流动至复合材料缺陷处愈合孔隙或裂纹,还可以与 SiC 氧化形成的 SiO₂ 反应生成硼硅酸盐来提升 B₂O₃ 的高温稳定性并降低其氧渗透率^[20-21]。目前,在 C/SiC 中直接引入 BN 相的方法包括:以硅烷偶联剂为桥梁在多孔 C/C 上连接 BN;制备预制体过程中逐层均匀加入 BN;以及将 BN 颗粒加入纤维、树脂后加压成型等^[9,17,22-26]。Liu 等^[23]利用预制体改性后浸渍 BN 并结合树脂浸渍和碳化,成功制备了 C/C-BN-SiC 复合材料,实验结果表明引入适量 BN 时,材料中具有连续分布的自愈合相基体,且基体无层间裂纹,复合材料的黏聚力得到增强。Ning 等^[24]采用硅烷偶联剂对多孔 C/C 进行改性,然后通过 BN 水基浆料重浸渍和 CVI 致密化,得到 C/C-BN 复合材料,并研究了引入 BN 对热解炭沉积机理、形貌和孔结构的影响。Xiao 等^[17,25]在制备预制体过程中逐层加入 BN 粉末,然后采用 CVI 方法制备了 C/C-BN 复合材料。结果显示,在空气气氛下, BN 发生氧化生成熔融硼氧化物(B₂O₃), B₂O₃ 通过填充孔隙、裂纹等缺陷阻止了氧气扩散,使其抗氧化性能明显优于 C/C 复合材料。Niu 等^[9,26]采用 BN 颗粒、树脂和短碳纤维混合物,在压板机中加压固化,再经热处理后采用 RMI 法,最终制备了 C/C-BN-SiC 复合材料。研究发现,引入 BN 可以堵塞和延长熔融硅的流道,保护碳纤维免受腐蚀。引入 BN 还能促进摩擦膜的形成,减小复合材料的氧化磨损。在高制动速度条件下,复合材料的摩擦过程更加稳定,不会出现滞止现象。然而,上述方法存在预制体改性工艺过程相对复杂,逐层引入颗粒后编织体成型困难,制备时间长等不足。如何更有效地引入 BN 相并高效制备 BN 改性的 C/SiC 复合材料成为关键问题。

本研究在传统料浆法的基础上提出一种改进的

料浆抽滤法,该方法利用外加压力循环回路使陶瓷料浆循环流动并多次通过碳纤维预制体,预制体充当滤布的作用,将料浆中的部分陶瓷粉体保留在其中,从而高效快速引入陶瓷相。料浆抽滤法具有时间短、成本低和操作简单等优点。此外,BN在水中具有良好的分散性,易形成均匀的浆料,并能够保持较好的分散状态,使得制备的水基料浆更加稳定。采用该方法在预制体中引入BN后,再利用RMI法^[27]制备得到改性C/SiC-BN复合材料,系统研究了BN含量以及氧化温度对材料氧化行为的影响,并讨论了复合材料的抗氧化机理。

1 实验方法

1.1 材料制备

实验采用日本东丽公司生产的T700-12K聚丙烯腈(PAN)基碳纤维2D针刺预制体,通过CVI制备密度为0.50~0.70 g/cm³的低密度C/C预制体。

C/SiC复合材料采用料浆抽滤结合RMI方法制备。首先,使用粒径~1 μm的BN陶瓷粉体(上海肖晃纳米科技有限公司)与去离子水混合制备BN陶瓷料浆,并通过改变水基BN料浆的固含量调整抽滤的引入量,然后对低密度C/C预制体进行抽滤浸渍并烘干。引入的BN分别为预制体质量的1%、3%和5%。随后,以酚醛树脂为原料引入多孔碳基体。最后,将样品埋于硅粉中,在1500~1650℃熔渗处理1~3 h,制得C/SiC-BN复合材料。制备示意图如图1所示。根据引入BN的含量从低到高,将得到的C/SiC-BN样品分别命名为B1、B3和B5。同时,将不添加BN的对照组命名为B0。

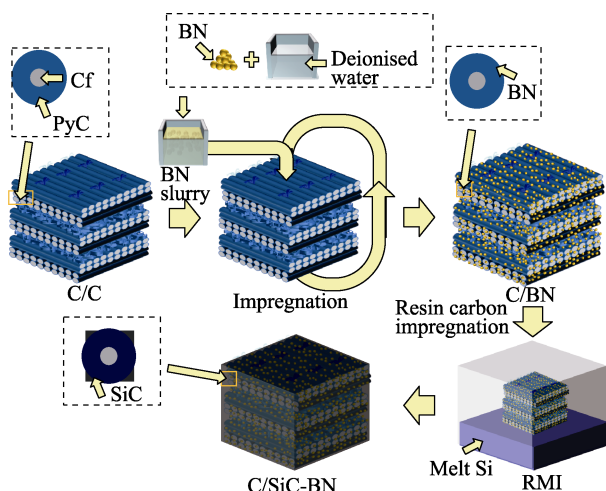


图1 C/SiC-BN复合材料的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic preparation process of C/SiC-BN composites

1.2 性能表征

采用阿基米德排水法测量复合材料的密度和开口孔隙率。采用静态等温空气氧化法进行氧化实验,通过化学气相沉积(CVD)工艺,于1100~1200℃在试样表面沉积SiC涂层,试样尺寸为10 mm×40 mm×5 mm。具体实验步骤如下:首先,将样品放置于炉内,抽真空后通入Ar使炉内恢复至常压,并在Ar气氛保护下加热至设定温度保持10 min,然后通入200 mL/min空气流量,氧化10 min后通入Ar冷却至室温。最后使用电子天平(精度0.1 mg)对样品进行称重。通过多次重复氧化实验,记录试样的质量变化,并绘制复合材料不同温度下的失重与氧化时间的关系曲线。

使用Verios G4 UC超高分辨率场发射扫描电子显微镜(SEM)表征和观察复合材料的微观结构以及氧化形貌。复合材料中的元素种类、含量以及分布用SEM配置的能量色散X射线光谱仪(EDS)进行定性和半定量分析。采用日本Rigaku公司的SmartLab X射线衍射仪(XRD)表征复合材料的物相组成,设备使用Cu Kα辐射,管电压为45 kV,管电流为200 mA,步长为0.02°,扫描范围为10°~90°,扫描速率为20 (°)/min。使用德国Netzsch公司的STA 449C Jupiter型同步热分析仪测试样品的热重-示差扫描量热(TG-DSC)曲线,分析样品的起始氧化温度,选用气氛为空气。采用MTS CMT4503型电子万能试验机测试样品的弯曲强度,跨距为70 mm,试样尺寸为80 mm×10 mm×6 mm。每类测试样品不少于3个平行试样,最终结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 C/SiC-BN复合材料的微观结构

为了观察BN颗粒在低密度C/C预制体中的分布情况,分别在料浆浸渍后对B1、B3和B5的预制体进行了微观分析。从图2可以看出,碳纤维表面均匀包裹着一层热解炭界面层,界面层厚度约为800 nm。白色BN颗粒散布在包覆有热解炭界面层的碳纤维束上,并随着BN含量增加,纤维束上的BN越来越明显。

在本研究的RMI工艺中,熔融状态下的Si与预制体中的树脂碳形成SiC基体,但部分熔融Si会进一步与热解炭界面层和碳纤维反应,产生刻蚀现象。图3为所制C/SiC(B0)和C/SiC-BN(B5)截面微观结构对比。从图中可以观察到,B0的热解炭界面层和碳纤维均遭受了严重刻蚀。相比之下,B5复合

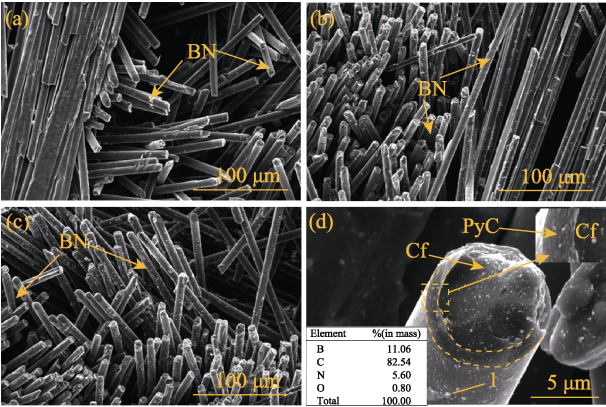


图2 料浆浸渍BN后低密度C/C预制体的SEM照片
Fig. 2 SEM images of low-density C/C preforms after slurry impregnation with BN
(a) Sample B1; (b) Sample B3; (c) Sample B5; (d) Enlarged image of sample B5

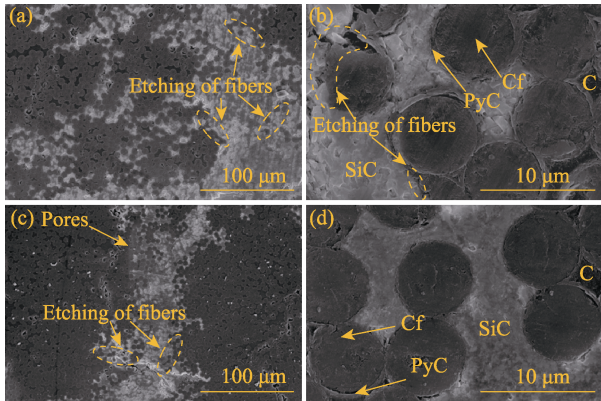


图3 C/SiC和C/SiC-BN截面形貌和纤维间区域放大图
Fig. 3 Cross-sectional morphologies of C/SiC and C/SiC-BN composites and their magnification images
(a, b) Sample B0; (c, d) Sample B5

材料的界面层遭受一定的侵蚀,但纤维相对完整,说明BN对刻蚀有一定的抑制作用。这是因为RMI过程中液态Si与纳米多孔碳发生反应生成SiC,而BN与液态Si不浸润,保护热解炭界面层和纤维,从而提升C/SiC的综合性能。表1列出了四种材料的密度及孔隙率。可以看出,随着BN颗粒引入量增大,C/SiC-BN的孔隙率逐渐上升。其中,B1的孔隙率仅为5.6%,B3的孔隙率为6.3%。然而,B1、B3和B5的孔隙率仍然低于C/SiC(B0)的孔隙率(8.5%),这说明引入BN对后续RMI制备C/SiC的过程具有提升材料致密性的效果。相对较少的BN料浆浸渍到碳纤维预制体中,能够均匀填充大孔,从而有效减少RMI过程中大孔的形成。但随着引入BN含量增大,颗粒的部分堆积和聚集可能堵塞硅的熔渗通道,使C/SiC-BN的孔隙率随着BN含量增大而上升,但仍低于对照组。

表1 C/SiC和C/SiC-BN复合材料的密度及孔隙率
Table 1 Densities and porosities of C/SiC and C/SiC-BN composites

Sample	Density/(g·cm ⁻³)	Porosity/%
B0	2.29	8.5
B1	2.37	5.6
B3	2.34	6.3
B5	2.37	6.7

2.2 C/SiC-BN复合材料的氧化行为

图4为C/SiC和C/SiC-BN复合材料在不同氧化温度下(900、1200和1500℃)质量随温度变化的曲线。结果表明,引入BN显著提高了C/SiC复合材料的抗氧化性能。从图4(a)可以看出,900℃下随着氧化时间延长,没有添加BN的C/SiC失重率随氧化时间延长而迅速上升,明显高于其他添加BN的复合材料。其中,氧化1h后,B0、B1、B3和B5的失重率依次为0.580%、0.117%、0.009%和0.220%,B3的失重率最低,仅为0.009%,相比B0(0.580%)显著下降。随着氧化过程的进行,复合材料中C相氧化会使复合材料失重,而BN氧化形成B₂O₃会使材料增重,二者共同作用改变了材料的表观失重率。引入BN一方面降低了复合材料的孔隙率,减少了氧气向内扩散通道的数量;另一方面其氧化形成的B₂O₃能够填充孔隙,减缓C相氧化。与B3相比,B1的BN含量较低以及B5的孔隙率较高是其二者氧化失重率显著高于B3的主要原因。另外,900℃下形成的B₂O₃可能会部分挥发,B5除了孔隙率最高外,B₂O₃的含量也最高,因此其挥发失重也最多。图4(b)给出了复合材料在1200℃氧化时的质量变化曲线。与900℃不同,B0、B1、B3和B5在氧化后均表现为增重,图中对应的质量变化率分别为-0.019%、-0.228%、-0.301%和-0.023%,这是因为1200℃下SiC的氧化速率增大使SiO₂的生成量增多,从而使复合材料增重。样品B1和B3的增重量逐渐增加后趋于稳定,在整个氧化过程中,B3的增重量最多,B0则趋于失重(质量变化率为-0.019%)。B5在氧化前40min逐渐增重,之后呈现失重趋势,这主要是由碳的氧化及B₂O₃的挥发所致。与900℃氧化相比,1200℃下B₂O₃的挥发性削弱了其自愈作用^[28]。从图4(c)可以看出,1500℃下氧化过程与1200℃的氧化失重趋势相似,B0、B1、B3和B5的质量变化率分别为-0.002%、-0.553%、-0.596%和-0.112%,增重率比1200℃氧化均有明显提高。B1和B3的增重率随着氧化时间延长逐渐下降,然后趋于稳定,其中B3增重量最多;而B5和

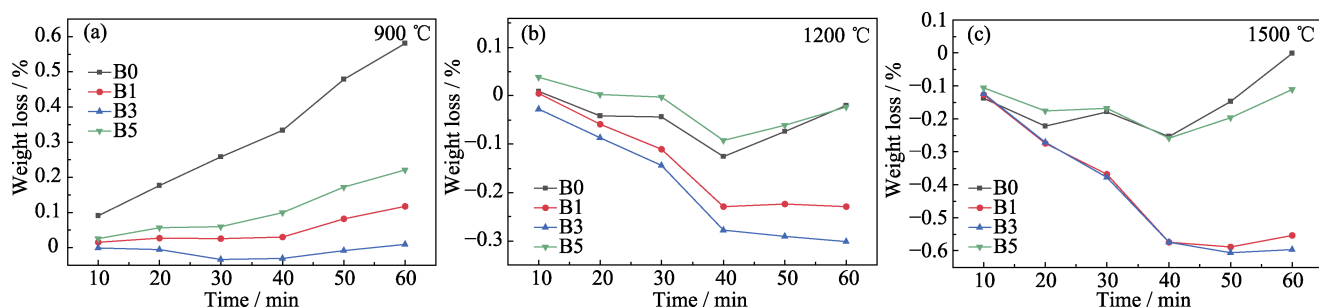


图 4 C/SiC 和 C/SiC-BN 在不同温度氧化后质量的变化曲线

Fig. 4 Oxidation weight loss curves of C/SiC and C/SiC-BN oxidated at different temperatures

(a) 900 °C; (b) 1200 °C; (c) 1500 °C

B0 的质量随着氧化时间延长先增加后减少。这是因为 B5 和 B0 的孔隙率较高, 相较于 B1 和 B3, 它们的氧化速率更快。需要注意的是, B5 的 BN 含量最高, 1500 °C 下 BN 氧化形成的 B_2O_3 的蒸气压较高, 其快速挥发将产生新的孔洞等缺陷, 这为氧气向内扩散提供了通道, 进一步加速了复合材料的氧化。从图 4 可以看出, 在不同的氧化温度下, B3 的性能最优, 其质量变化率在 900, 1200 和 1500 °C 下依次为 0.009%、-0.301%、-0.596%, 显著优于 C/SiC(0.580%、-0.019%、-0.002%)。

图 5 为 C/SiC 和 C/SiC-BN 复合材料在空气环境下的 TG-DSC 曲线。TG 曲线主要可分为三个阶段: (1) 第一个阶段, 在 600 °C 以下, 样品质量损失较少, 这是由复合材料吸附空气中水分的挥发造成。(2) 第二个阶段, 样品质量损失逐渐增加, 说明 C 相逐渐开始氧化。从曲线观察, B0 的质量损失最剧烈, 而 B1、B3 和 B5 质量损失明显小于 B0, 且 B1、B3 和 B5 的起始氧化温度明显高于 B0。这是因为 B1、B3 和 B5 中的 BN 发生氧化, 形成 B_2O_3 为增重过程, 抵消了部分 C 的氧化失重, 使得材料失重的温度更高。(3) 第三个阶段, 几组样品均出现了质量增加, 这是因为 SiC 发生氧化形成 SiO_2 。而 B0 的质量在 1000 °C 左右就开始增加, 明显快于

引入 BN 的复合材料。需要指出的是, 在第二阶段中, B5 的质量损失小于 B3, 这是因为测试的样品为粉末状, 而实际氧化测试为块体, 材料的抗氧化性能还受到复合材料孔隙率的影响, B5 的孔隙率明显高于 B3, 所以块体材料氧化时 B5 失重率将大于 B3。图 5 中的 DSC 曲线从左至右的放热峰分别对应 C 相和 SiC 相的氧化, 从图中可以看出 B0 的两个放热反应明显比引入 BN 的复合材料剧烈, 这进一步说明引入 BN 提高了 C/SiC 的起始氧化温度。

为了进一步分析复合材料的氧化行为, 对氧化后的四组复合材料的表面以及截面进行了微观形貌分析。图 6 显示了 C/SiC-BN(B3)在不同温度氧化后的表面形貌。从图 6(a, b)可以观察到, 复合材料经过 900 和 1200 °C 氧化后, 其表面存在较多堆积的 CVD-SiC 以及一些微裂纹和孔隙, 说明在 1200 °C 以下 CVD-SiC 的氧化速率较低, 形成的 SiO_2 较少且不具备自愈能力。图 6(c)显示了 B3 经 1500 °C 氧化后的表面形貌, 可以看到, 复合材料表面出现较多的孔隙和裂纹, 隆起的 CVD-SiC 层已经大部分被氧化, 表面出现了光滑的 SiO_2 氧化膜以及部分氧化物挥发留下的孔洞。

表 2 对比了 1500 °C 氧化前后 C/SiC-BN 的弯曲强度、模量以及强度保持率。如表 2 所示, 氧化前, C/SiC-BN 具有较好的力学性能, 材料弯曲强度在 172~198 MPa 之间, 模量在 17.3~19.3 GPa 之间; 氧化后, B3 的强度保持率在 50% 以上, B1 和 B5 保持率在 40% 左右。这说明 B3 较好的抗氧化性能显著提升了材料氧化后的强度保持率。

图 7 显示了 C/SiC-BN(B3)在不同温度氧化后的 XRD 谱图, 可以看出, B3 有明显的 SiC 衍射峰。随着氧化温度升高, SiC 衍射峰的强度逐渐降低。900 °C 氧化后可以观察到较弱的 BN 衍射峰, 表明 900 °C 氧化后仍存在未被氧化的 BN。此外, SiC 基体中 BN 氧化生成的 B_2O_3 覆盖在未被氧化的 BN 颗粒表面, 阻止其进一步的氧化。900 °C 氧化样品的谱图中,

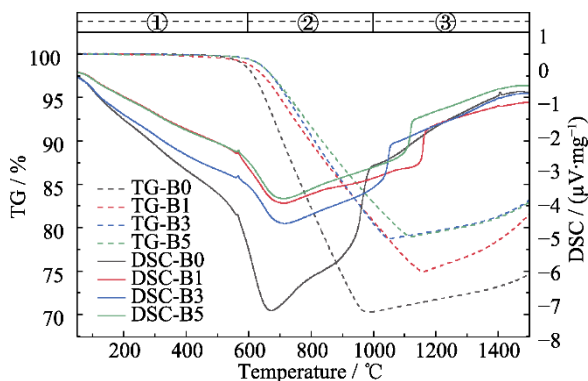


图 5 不同 BN 含量复合材料的 TG-DSC 曲线

Fig. 5 TG-DSC curves of composites with different BN contents
Colorful figure is available on website

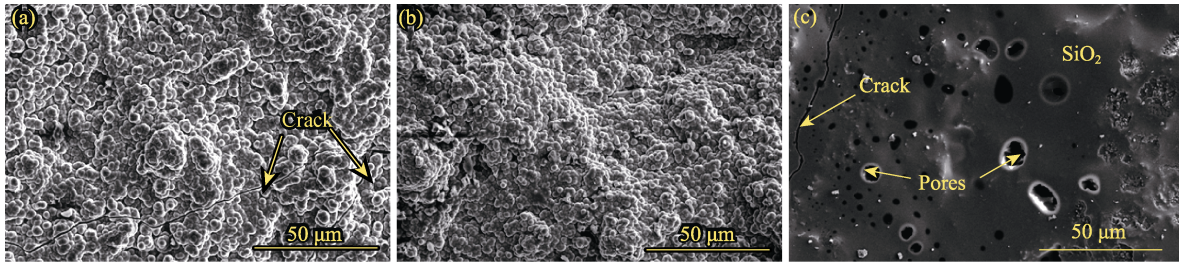


图 6 C/SiC-BN(B3)在不同温度氧化 1 h 后的表面形貌

Fig. 6 Surface morphologies of C/SiC-BN(B3) after oxidation at different temperatures for 1 h
(a) 900 °C; (b) 1200 °C; (c) 1500 °C

表 2 C/SiC-BN 复合材料氧化前后的弯曲强度和模量
Table 2 Flexural strength and modulus of C/SiC-BN composites before and after oxidation

Sample	Flexural strength/MPa	Strength after oxidation/MPa	Strength retention rate/%	Modulus/GPa
B1	172	70	41	18.2
B3	198	103	52	19.3
B5	181	78	43	17.3

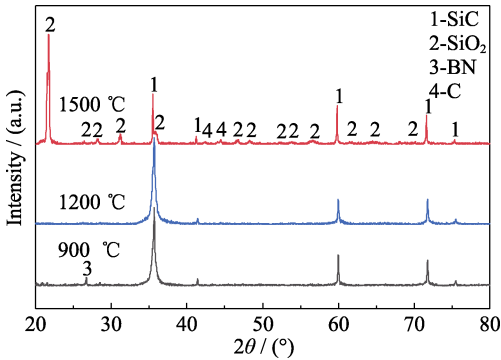


图 7 C/SiC-BN(B3)在不同温度氧化后的表面 XRD 谱图
Fig. 7 XRD patterns of the surface of C/SiC-BN(B3) after oxidation at different temperatures

没有发现明显的 SiO_2 衍射峰, 这也表明在 900 °C SiC 难以氧化形成具有自愈合功能的 SiO_2 。而在 1200 °C 氧化样品谱图中也没有发现 SiO_2 的衍射峰, 这是因为 SiC 氧化量较少。1500 °C 氧化样品中 SiO_2 衍射峰才较为明显, 这表明 1500 °C 下 SiC 已经大

部分氧化, 这与图 6 中复合材料氧化后的表面形貌相吻合。

图 8 显示了 B3 氧化后的截面形貌。900 °C 下, 碳纤维与界面出现了部分氧化, SiC 基体没有明显的氧化痕迹(图 8(a))。纤维与界面层之间形成了几百纳米的环向孔隙, 这些孔隙的形成与界面处存在的孔隙以及碳纤维外侧的皮层结构的氧化活性更高有关, 氧化优先发生在界面处, 并优先向纤维皮层扩展而产生环向孔隙^[12]。1200 °C 下, 纤维的氧化受损更严重, 纤维之间的孔隙也逐渐加大(图 8(b))。1500 °C 下, 这些孔隙进一步增大, 并伴随部分界面的脱落(图 8(c))。此外, 纤维的界面出现了被氧化成球状的 SiO_2 , 表明氧化进一步加剧。这些现象与在该温度下复合材料的质量变化曲线相吻合。

2.3 C/SiC-BN 复合材料的氧化机理

复合材料在氧化过程中, 其组分会发生一系列化学反应, 进而使材料的质量和形貌发生改变。不同的氧化温度也会引发不同的化学反应, 进而影响复合材料在氧化过程中质量变化。对于本研究制备的 C/SiC-BN 复合材料, 在氧化温度内可能发生以下反应:

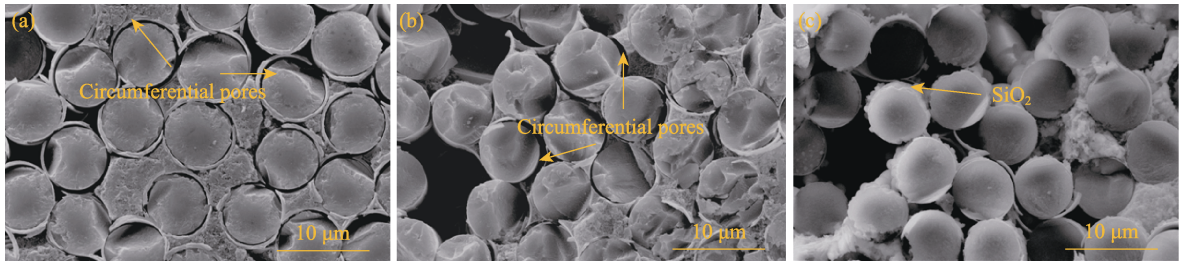
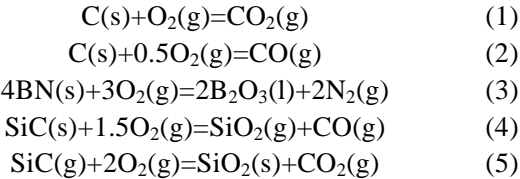
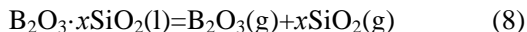
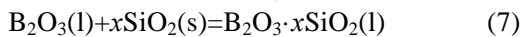
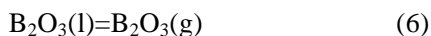


图 8 C/SiC-BN(B3)在不同温度氧化 1 h 后的截面形貌

Fig. 8 Cross-sectional morphologies of C/SiC-BN(B3) after oxidation at different temperatures for 1 h
(a) 900 °C; (b) 1200 °C; (c) 1500 °C



反应(1~5)为材料不同组元的氧化反应。其中, 反应(1, 2)对应碳纤维和热解炭界面氧化过程, 是失重反应; 反应(3~5)对应 BN 和 SiC 组元的氧化过程, 是增重反应。可见, 对于该材料而言, 氧化程度越高并不意味着表观失重率越大, 这与发生氧化的占优组元密切相关。此外, 反应(6~8)同样是失重过程, 与氧化无关, 但与氧化产物的蒸气压相关。

当氧化温度为 900 °C 时, 反应主要以(1~3)为主, 生成的产物为 B_2O_3 。SiC 在 900 °C 有较强的抗氧化性能, 与氧气反应的速率极低, 其氧化对复合材料质量影响甚微。因此, 复合材料的失重主要来自碳组分的氧化挥发, 增重主要是由 BN 氧化生成的 B_2O_3 所致。 B_2O_3 在 900 °C 具有良好的流动性及较小的蒸气压(1.36×10^{-4} Pa, 图 9), 可填充孔隙和裂缝, 进而阻止氧气向复合材料内部扩散。但由于裂纹及微孔的存在, 氧化产物生成量较少且不能完全隔绝氧气, 复合材料在 900 °C 的氧化以 O_2 扩散反应控制的缓慢失重为主(图 4(a))。

当氧化温度达到 1200 °C 时, O_2 在复合材料内部的扩散速率增大, C 与 O_2 反应生成了大量气态产物, BN 和 SiC 氧化生成了更多的 B_2O_3 和 SiO_2 , 使得氧化初期复合材料的质量快速增加(图 4(b))。随着氧化时间延长, SiO_2 仍以固相形式存在, 而 B_2O_3 的蒸气压在 1200 °C 相对较大(1.01 Pa), 其挥发会随着氧化时间延长持续增加。但是 B_2O_3 可以与 SiC 氧化形成的 SiO_2 反应生成硼硅酸盐($\text{B}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2$), 在一定程度上抑制 B_2O_3 的蒸发(反应式(6)), 从而减少复合材料的内部缺陷。氧化后期(>40 min), 复合材料的质量增加速率减缓, 这主要是因为氧化产物 B_2O_3 、 $\text{B}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2$ 和 SiO_2 在复合材料中形成了一定量的氧化物连续相。 O_2 在氧化物中的扩散速率远小

于在复合材料的孔洞、裂纹等缺陷中的扩散速率, 因此氧化物连续相可以起到阻隔、减缓复合材料氧化的作用, 从而提高材料的抗氧化性能。

当氧化温度为 1500 °C 时, SiC、BN 氧化速率增大可以加快 SiO_2 和 B_2O_3 的生成速率, 复合材料的增重率呈现先增加后减少的趋势(图 4(c))。在氧化初始阶段(<40 min), 复合材料内部的 BN 被氧化成 B_2O_3 , 其表面及内部的 SiC 逐渐转变成 SiO_2 , 当 SiO_2 的生成量足够多时会在表层形成一层氧化膜, 且随着时间延长氧化膜的厚度逐渐增加。在氧化过程中, 部分 B_2O_3 也会与 SiO_2 生成硼硅酸盐玻璃(反应(7))。 SiO_2 在 1500 °C 空气中的蒸气压相对较小, 为 2.7×10^{-4} Pa(图 9), 而且具有一定的流动性和黏度, 可以愈合一些裂纹和孔洞等缺陷。 SiO_2 氧化膜的生成可以有效减缓空气中的 O_2 向复合材料内部扩散, 降低氧化速率(>40 min)。但是, B_2O_3 在 1500 °C 的蒸气压高达 187.96 Pa(图 9), 气态 B_2O_3 会由内部向外部扩散至 SiO_2 氧化层并逐渐聚集在一起, 与内部产生的 CO、 CO_2 等气体形成气泡。当气体产物的量较少时, 可以被压制在氧化层内, 但持续氧化会使气泡内部的压力逐渐增加, 直到超过 1 atm 时, 气体产物溢出 SiO_2 氧化膜并形成孔洞(图 6(c))。另外, 多次循环氧化会使表面的氧化膜与内部产生微裂纹, 这主要是由热膨胀系数不匹配引起的热应力变化所致。裂纹和孔洞等缺陷会成为 O_2 向内部扩散的通道, 进一步消耗复合材料近表层和内部的成分, 生成气体及 SiO_2 等氧化产物。尽管如此, C/SiC-BN(B3)复合材料在 1500 °C 循环氧化 6 次(1 h)后仍然是增重的趋势(质量损失率-0.596%), 表明复合材料经 BN 改性后的抗氧化性能明显提升, 这主要归因于 SiC、BN 等组元在氧化过程中的协同作用。

综上所述, 氧化温度为 900 °C 时, BN 氧化生成 B_2O_3 , 使复合材料增重, 而 B5 较高的孔隙率促进了 O_2 向内部扩散, 提高了失重率。氧化温度为 1200 °C 时, C 与 O_2 反应速率加快, BN 和 SiC 分别氧化生成 B_2O_3 和 SiO_2 , 但二者形成的硼硅酸盐抑制了 B_2O_3 的挥发。氧化温度为 1500 °C 时, BN 和 SiC 氧化生成 B_2O_3 和 SiO_2 的速率进一步加快, 气态 B_2O_3 以及其他气体会溢出 SiO_2 氧化膜, 使得原本孔隙率较高并且 BN 含量最高的 B5 氧化失重率明显高于 B1 和 B3。

3 结论

本研究采用料浆抽滤工艺结合 RMI 的方法制

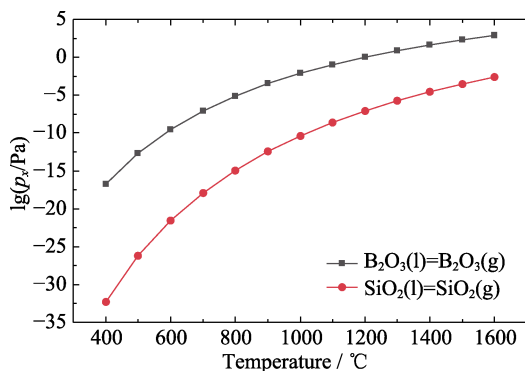


图9 B_2O_3 和 SiO_2 蒸气压随温度的变化曲线

Fig. 9 Vapor pressure-temperature curves of B_2O_3 and SiO_2

备了 C/SiC-BN 复合材料, 通过调整料浆的固含量实现对 BN 含量的调控, 并对几组复合材料进行了结构和抗氧化行为研究, 结果表明:

1) 相比于 C/SiC, C/SiC-BN 具有较高的密度和较低的孔隙率。

2) 引入 BN 提高了 C/SiC 复合材料的起始氧化温度。BN 质量分数为 3% 时, 复合材料的中低温和高温抗氧化性能均得到一定程度的提升, 经 900、1200 和 1500 °C 氧化 1 h 后, 复合材料的质量变化率分别为 0.009%、-0.301%、-0.596%。

3) 当氧化温度为 900 °C 时, C/SiC-BN 复合材料的氧化以 O₂ 扩散反应控制的缓慢失重为主; 当氧化温度为 1200 °C 时, B₂O₃、硼硅酸盐(B₂O₃·xSiO₂) 和 SiO₂ 等氧化产物的生成减缓了复合材料的氧化速率; 当氧化温度为 1500 °C 时, SiC 形成的连续氧化膜抑制了氧气的向内扩散。SiC 和 BN 组元在氧化过程中的协同作用是提升 C/SiC-BN 复合材料抗氧化性能的关键。

参考文献:

- [1] WANG T Y, LUO R Y. Dynamic oxidation and protection of the PAN pre-oxidized fiber C/C composites. *Ceramics International*, 2018, **44**(6): 6313.
- [2] TRIANTOU K I, MERGIA K, PEREZ B, *et al.* Thermal shock performance of carbon-bonded carbon fiber composite and ceramic matrix composite joints for thermal protection re-entry applications. *Composites Part B*, 2017, **111**(15): 273.
- [3] 王佩瑶, 汤素芳, 庞生洋, 等. 2D-C/C-SiC 复合材料强粒子冲蚀下的失效分析. *现代技术陶瓷*, 2016, **37**(5): 326.
- [4] LIU X Y, ZHANG J, ZHANG L T, *et al.* Failure mechanism of C/SiC Composites under stress in oxidizing environments. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(5): 1191.
- [5] PATEL M, SAURABH K, PRASAD V V B, *et al.* High temperature C/C-SiC composite by liquid silicon infiltration: a literature review. *Bulletin of Materials Science*, 2012, **35**(1): 63.
- [6] 陈玉峰, 洪长青, 胡成龙, 等. 空天飞行器用热防护陶瓷材料. *现代技术陶瓷*, 2017, **38**(5): 344.
- [7] WANG W, ZHOU C J, LIU G W, *et al.* Molten salt synthesis of mullite whiskers on the surface of SiC ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **582**(5): 97.
- [8] CHI W G, JIANG D L, HUANG Z R, *et al.* Sintering behavior of porous SiC ceramics. *Ceramics International*, 2004, **30**(6): 869.
- [9] NIU Z B, LI Z, XIAO P, *et al.* Influence of h-BN as additive on microstructure and oxidation mechanism of C/C-SiC composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(15): 4635.
- [10] LUAN X G, ZOU Y, HAI X H, *et al.* Degradation mechanisms of a self-healing SiC₆/BN₆/[SiC-B₄C]_m composite at high temperature under different oxidizing atmospheres. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(11): 3807.
- [11] HU C L, TANG S F, PANG S Y, *et al.* Long-term oxidation behaviors of C/SiC composites with a SiC/UHTC/SiC three-layer coating in a wide temperature range. *Corrosion Science*, 2018, **147**(1): 2.
- [12] 姚金金. C/C-SiC-ZrC 复合材料的多尺度结构调控及性能研究. 沈阳: 中国科学技术大学博士学位论文, 2022.
- [13] ZHOU Q, DONG S M, DING Y S, *et al.* Three-dimensional carbon fiber-reinforced silicon carbide matrix composites by vapor silicon infiltration. *Ceramics International*, 2008, **35**(6): 2162.
- [14] TANG Z X, YI M Z, ZHOU Y M, *et al.* Effect of high-temperature heat treatment on the microstructure and mechanical behavior of PIP-based C/C-SiC composites with SiC filler. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(15): 7613.
- [15] KAVITI R V P, JEYASIMMAN D, PARANDE G, *et al.* Investigation on dry sliding wear behavior of Mg/BN nanocomposites. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2018, **6**(3): 266.
- [16] LI J W, Li Y, Li Z, *et al.* Flexibly tailored microstructure and tribological properties of carbon/carbon composites via combination of h-BN powdered addition and heat-treatment. *Ceramics International*, 2019, **45**(16): 20530.
- [17] XIAO P, LIU Z Y, LI Z C, *et al.* Oxidation behavior of carbon/carbon-boron nitride composites fabricated by additives and chemical vapor infiltration. *Ceramics International*, 2018, **45**(4): 4337.
- [18] XU Y H, JI Z X, YANG Z Y, *et al.* Densification and comprehensive properties of h-BN-based refractories with *in-situ* formation of Y₃Al₅O₁₂. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **875**(15): 160018.
- [19] FAN X M, YIN X W, CHENG Y, *et al.* Microstructure and tribological behaviors of C/C-BN composites fabricated by chemical vapor infiltration. *Ceramics International*, 2012, **38**(8): 6138.
- [20] TONG C Q, CHENG L F, YIN X W, *et al.* Oxidation behavior of 2D C/SiC composite modified by SiB₄ particles in inter-bundle pores. *Composites Science and Technology*, 2007, **68**(3): 603.
- [21] DUAN X M, YANG Z H, CHEN L, *et al.* Review on the properties of hexagonal boron nitride matrix composite ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(15): 3727.
- [22] LIU F H, YI M Z, RAN L Q, *et al.* Effects of h-BN/SiC ratios on oxidation mechanism and kinetics of C/C-BN-SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(1): 54.
- [23] LIU F H, YI M Z, RAN L Q, *et al.* Effect of silane grafted h-BN fillers on microstructure and mechanical properties of CVI-based C/C-BN composites. *Materials Characterization*, 2021, **171**(1): 110765.
- [24] NING Y, LIU F H, RAN L P, *et al.* Effect of preparation method on the mechanism for oxidation of C/C-BN composites. *Ceramics International*, 2022, **48**(1): 526.
- [25] NIU Z B, XIAO P, LI Z, *et al.* Effects of h-BN particles on the structure, oxidation behaviour, and kinetics of C/C composites fabricated via CVI. *Corrosion Science*, 2020, **178**(1): 109059.
- [26] NIU Z B, CHEN F, XIAO P, *et al.* Effect of h-BN addition on friction and wear properties of C/C-SiC composites fabricated by LSI. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2021, **19**(1): 110.
- [27] ZHAO R D, PANG S Y, HU C L, *et al.* Fabrication of C/SiC composites by siliconizing carbon fiber reinforced nanoporous carbon matrix preforms and their properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(2): 274.
- [28] 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 & Engineering A*, 2008, **498**(1): 432.