高温循环下 SiC-C/SiBCN 复合材料的力学性能研究

张宝鹏¹, 吴朝军², 于新民¹, 刘 伟¹, 李晓东¹

(1. 航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

(2. 火箭军驻北京地区第六代表室,北京 100074)

摘 要:采用化学气相沉积(CVD)结合前驱体浸渍裂解(PIP)技术制备了 SiC 涂层的 C/SiC 和 C/SiBCN 复合材料,研究了高温循环氧化对 2 种复合材料弯曲性能的影响。结果表明,与 SiC-C/SiC 相比, SiC-C/SiBCN 复合材料的平均室温抗弯曲强度约为 605 MPa,增幅达到 126.6%。在 1000 和 1200 ℃循环 3 次后,SiC-C/SiBCN 的剩余抗弯曲强度分别为 417 和 342 MPa,强度保留率分别为 68.9%和 56.5%,显著优于 SiC-C/SiC 复合材料。与 PIP SiC 陶瓷基体相比,SiBCN 基体的孔隙率更低,高温下 SiBCN 氧化后形成 SiO₂ 和 B₂O₃,可以更好地降低 O₂ 的透过率,提高材料的抗氧化性能和强度保留率。

关键词: SiC-C/SiBCN; 复合材料; 高温循环; 抗弯曲强度; 聚合物浸渍-裂解
中图法分类号: TB332
文献标识码: A
文章编号: 1002-185X(2021)05-1673-06

连续碳纤维增强陶瓷基复合材料具有耐高温、低 密度、高强度、高韧性、低热膨胀系数等优异的性能, 是航空航天飞行器用高温热结构部件的重要候选材料 之一[1-4]。目前,碳纤维增强陶瓷基复合材料的制备方 法主要包括化学气相渗(chemical vapor infiltration, CVI)、液相渗硅(liquid silicon infiltration, LSI) 及聚 合物浸渍裂解(precursor infiltration pyrolysis, PIP) 等技术。与 CVI 和 LSI 方法相比, PIP 的工艺过程简 单,可用于制备形状复杂的结构材料。同时,采用 PIP 制备的复合材料具有较高的综合力学性能。聚合物前 驱体是 PIP 过程中使用的一类重要原材料,常用的含 硅聚合物包括聚碳硅烷^[5]、聚硅氧烷^[6]、聚硅氮烷^[7] 等。在这些前驱体中, 聚碳硅烷 (PCS) 广泛用于制 备 C_f/SiC 复合材料, PCS 浸入碳纤维预制体后依次经 过固化和高温裂解可以形成 SiC 陶瓷基体,在高温下 具有一定的热稳定性。然而, SiC 在 1500 ℃以上容易 结晶并晶粒粗化,降低 SiC 基复合材料的力学性能^[8]。 此外, PCS 浸渍液的粘度较高, 难以浸入预制体内部 的微孔,导致复合材料的致密化难度增大,还有可能 造成 SiC 基体分布不均匀。

近年来,研究者们报道了一种新型的聚硼硅氮烷 (PSNB)前驱体,该前驱体在室温下具有良好的流动 性,经过固化和裂解后形成的 SiBCN 陶瓷能够在 1500 ℃下保持无定形态,分解温度高达 2000 ℃^[9-11]。 与 SiC、Si₃N₄等其他 Si 基陶瓷相比, SiBCN 的耐高温 和抗氧化性能更加优异,在陶瓷基复合材料方面具有 广阔的应用前景,受到了国内外学者的广泛关注。 Lee^[12-14]等使用 B(C₂H₄SiMeH₂)₃ 改性的聚硅氮烷作为 前驱体,制备了 C_f/SiBCN 复合材料,具有优异的力学 性能。Weinmann^[15]等对 SiBCN 陶瓷进行热重(TG) 测试后发现,SiBCN 在 1700 ℃有氧环境下几乎没有 发生质量变化,而 SiC、Si₃N₄陶瓷增重明显,因而认 为 SiBCN 的抗氧化性能更加优异。王秀军^[8]等采用 PIP 法制备了 C/SiBCN 复合材料,其室温抗弯曲强度达到 334 MPa,在 800 ℃静态空气中氧化 3 h 后,强度保 留率约为 60%。

目前,关于 C/SiBCN 复合材料的研究主要集中在 SiBCN 陶瓷前驱体的制备、SiBCN 陶瓷的抗氧化性能 等方面,但在 C/SiBCN 复合材料的高温抗循环氧化性 能及热循环后材料的力学性能等方面报道较少。因此, 本实验采用 CVD 结合 PIP 方法制备了 SiC 涂层的 C/SiC 和 C/SiBCN 复合材料,对比测试 2 种复合材料 的室温抗弯曲强度及在 1000、1200 ℃下循环氧化不 同次数后的剩余抗弯曲强度,通过对试样微观形貌及 成分的研究,分析 SiC 涂层 C/SiBCN 材料的高温抗氧 化机理,以期为新型陶瓷基复合材料的研发奠定基础。

1 实 验

2D 缝合碳纤维预制体材料(密度约 0.7 g/cm³)从 江苏天鸟有限公司购买,聚碳硅烷(PCS)和聚硼硅氮

收稿日期: 2020-04-26

作者简介:张宝鹏,男,1991年生,博士,航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074,电话:010-68743595, E-mail: bhzbp1129@buaa.edu.cn

烷(PSNB)分别由苏州赛力菲有限公司和中国科学院 化学研究所提供,PCS 前驱体的粘度约为 200 mPa s, PSNB 前驱体的粘度约为 10 mPa s。丙烷、氢气和三 氯甲基硅烷(CH₃SiCl₃, MTS)的规格采用分析纯。

SiC-C/SiC 和 SiC-C/SiBCN 陶瓷基复合材料的制备 过程包括如下步骤:

(1) 以丙烷为原料,采用 CVD 法在碳纤维表面沉积 碳界面层,沉积后预制体的密度约为 1.0 g/cm³。

(2) 将同一批次的 2 块预制体分别浸入 PCS 和 PSNB 前驱体溶液中,取出并固化后,在流动氩气的保护 下加热至 800~1000 ℃进行高温裂解,使前驱体转化为陶 瓷基体。

(3) 进行多轮次浸渍-固化-裂解过程,当裂解后复合 材料的质量增长率小于 1%时,认为复合材料的致密化 过程完成。

(4) 将 C/SiC 和 C/SiBCN 复合材料加工成 60 mm×
 9 mm×4 mm 的弯曲强度测试样条,如图 1 所示。以 MTS
 和 H₂ 为原料,采用 CVD 技术在复合材料表面沉积 SiC 涂层。

采用三点弯曲法在 CSS44050 型高/低温电子弯曲试 验机上测试复合材料的抗弯曲强度。试验依据 Q/SB 513-2013 标准,加载速率为 0.5 mm/min,跨距为 40 mm。 将 2 种复合材料样条放置在管式炉中,分别在 1000、 1200 ℃静态空气中氧化 1 h,冷却至室温后进行下一循 环,共进行 3 次循环。每次热循环前后记录样品质量, 并测试材料高温循环后的剩余抗弯曲强度,所用样品尺 寸及测试方法与室温测试时一致。每个抗弯曲强度测试 点的样条数量为 3 根,测试后计算平均抗弯曲强度。采 用场发射-扫描电子显微镜(SUPRA 55, ZEISS)观察试 样制备态和循环氧化后截面的微观形貌,并同时进行元 素能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 制备态形貌及成分

图 2 为制备态 SiC-C/SiC 和 SiC-C/SiBCN 陶瓷基 复合材料的截面微观形貌。从图 2a 中可以观察到,使 用 PCS 前驱体时在材料内部形成了大量尺寸较大 (0.1~1 mm)且形状不均匀的孔洞,而在局部区域形



图 1 试样形状和尺寸示意图

Fig.1 Shape and size of the specimen (mm)





Fig.2 Cross-section morphologies of as-prepared SiC-C/SiC (a,b) and SiC-C/SiBCN (c,d)

成了比较致密的陶瓷基体,说明 PIP-PCS 过程产生的 SiC 基体在材料中分布不均匀。从孔洞处的高倍形貌 (如图 2b 所示)观察到, PCS 裂解后形成的 SiC 陶瓷 是形状不规则的块体。从图 2c、2d 中 SiC-C/SiBCN 试样的截面形貌可以看到, PSNB 前驱体热解后形成 的陶瓷基体非常致密,尺寸比 SiC 块状陶瓷更小。在 基体内局部区域存在孔隙(如图 2c 中箭头所指),孔 隙的尺寸比较均匀,宽度低于 10 μm。对 SiBCN 陶瓷 基体(S₁区域)进行能谱分析,如表 3 所示,基体主 要由 Si、B、C、N、O 元素组成。

2.2 室温抗弯曲强度

试验对比测试了 SiC-C/SiC 和 SiC-C/SiBCN 复合材 料 的 室 温 抗 弯 曲 强 度 。结 果 表 明, SiC-C/SiC 和 SiC-C/SiBCN 复合材料的平均抗弯曲强度分别约为 267 MPa 和 605 MPa。与 SiC-C/SiC 复合材料相比, SiC-C/SiBCN 复合材料的室温抗弯曲强度提升了 126.6%。从图 2a、2b 可知, SiC-C/SiC 复合材料内部存 在较大尺寸的孔隙和裂缝,基体间的结合较差,因而在 加载过程中基体无法有效传递载荷^[16],造成试样的抗弯 强度较低。而在 SiC-C/SiBCN 复合材料的致密化过程中, PSNB 前驱体浸渍液可以浸入基体内的微小孔洞,使复 合材料的致密化程度更高,同时提高了陶瓷基体组织和 结构的均匀性,降低了缺陷含量,如图 2c、2d 所示。在 加载过程中,SiBCN 基体可以起到传递载荷的作用,材 料内部裂纹萌生困难,因而显著提升了复合材料的抗弯 强度。

2.3 热循环后的抗弯曲强度

SiC 涂层 C/SiC 和 C/SiBCN 复合材料,在高温循环 氧化过程中的氧化包括 SiC 涂层、SiC 和 SiBCN 基体的



- 图 3 1000 ℃循环不同次数后 SiC-C/SiC 和 SiC-C/SiBCN 试样抗 弯曲强度及失重曲线
- Fig.3 Bending strength and mass loss of SiC-C/SiC and SiC-C/SiBCN after different thermal cycles at 1000 $\,^\circ\!C$



Table 1Mass change and bending strength of samples after
thermal cycles at 1000 °C

Number of thermal cycles	SiC-C/SiC		SiC-C/SiBCN		
	Mass loss/%	Bending strength/ MPa	Mass loss/%	Bending strength/ MPa	
0	-	267	-	605	
1	3.39	217	3.88	551	
2	9.68	191	7.76	457	
3	20.58	119	11.64	417	

氧化增重及C纤维的氧化失重,单一的质量失重率不足 以全面反映复合材料的抗氧化性能。因此,本研究借助 热循环后复合材料的质量变化结合其剩余抗弯曲强度来 评估材料的抗循环氧化性能。

SiC-C/SiC和SiC-C/SiBCN复合材料分别在1000 ℃ 经历1至3次热循环后试样的质量变化及抗弯曲强度测 试结果如图3和表1所示。经历热循环后的SiC-C/SiC 测试试样发生了明显的氧化失重。随着循环次数的增加, 试样的失重率显著增大,其剩余抗弯曲强度呈下降趋势。 在1000 ℃循环3次后,SiC-C/SiC 材料的失重率达到 20.58%,剩余抗弯曲强度急剧下降至119 MPa,强度保 留率为44.6%。与SiC-C/SiC 材料相比,在高温循环下 SiC-C/SiBCN 材料也发生了一定程度的氧化失重。随着 热循环次数的增加,失重呈近似线性增长,剩余抗弯曲 强度有所下降。在1000 ℃循环3次后,SiC-C/SiBCN 的失重率约为11.64%,显著低于SiC-C/SiC 材料;其剩 余抗弯曲强度下降至417 MPa,强度保留率为68.9%,



- 图 4 1200 ℃循环不同次数后 SiC-C/SiC 和 SiC-C/SiBCN 试样弯 曲强度及失重曲线
- Fig.4 Bending strength and mass loss of SiC-C/SiC and SiC-C/ SiBCN after different thermal cycles at 1200 ℃

表 2 1200 ℃循环后试样的质量变化及弯曲强度

Table 2 Mass change and bending strength of samples after thermal cycles at 1200 °C

Number of thermal cycles	Si	C-C/SiC	SiC-C/SiBCN		
	Mass loss/%	Bending strength/MPa	Mass loss/%	Bending strength/ MPa	
0	_	267	_	605	
1	3.72	186	3.68	525	
2	9.81	150	8.27	447	
3	21.42	103	11.97	342	

热循环后弯曲性能与 SiC-C/SiC 相比有较大提升。

SiC-C/SiC和 SiC-C/SiBCN 复合材料在1200 ℃循环 氧化1至3次后的氧化失重及剩余抗弯曲强度测试结果 如图4和表2所示。与1000 ℃条件下的热循环结果相 比,SiC-C/SiC 试样在1200 ℃下的氧化失重有所增加, 剩余抗弯曲强度有一定程度的下降。在1200 ℃经过3 次循环氧化后,SiC-C/SiC 材料的失重率达到21.42%, 抗弯曲强度仅残余103 MPa。对于SiC-C/SiBCN 复合材 料,在1200 ℃循环3次后,SiC-C/SiBCN 的失重率约 为11.97%,比1000 ℃热循环后的氧化失重稍有增大; 其剩余抗弯曲强度为342 MPa,强度保持率为56.5%, 比1000 ℃下的剩余抗弯曲强度有所降低。

2种复合材料在室温状态及在 1000、1200 ℃循环 3 次后的应力-应变曲线如图 5 所示。从图 5a 中可以观察 到,在初期加载过程中,SiC-C/SiC 和 SiC-C/SiBCN 复合材料的可承受载荷随位移的增加而快速增大。载荷达 到最大值后并没有迅速、持续地下降,在应力-应变曲线



图 5 SiC-C/SiC和 SiC-C/SiBCN 复合材料的三点弯曲应力-应变曲线

Fig.5 Three-point-bending stress-strain curves of SiC-C/SiC and SiC-C/SiBCN composites: (a) at room temperature, (b) after three cycles at 1000 °C, and (c) after three cycles at 1200 °C

中出现了应变持续的平台,说明 2 种复合材料在室温弯曲破坏时表现为假塑性断裂特征,主要原因是在加载过程中发生了纤维拔出和裂纹偏转。在 1000 和 1200 ℃下循环氧化 3 次后,2 种复合材料的应力-应变曲线(图 5b、5c)中依然出现了应变平台,表明热循环后材料的断裂特征依然为假塑性断裂,其断裂模式没有发生改变。根据文献报道^[17],SiC 涂层主要沉积在复合材料表面,基本不会改变复合材料本身的断裂方式。

2.4 热循环后材料形貌及成分

为了进一步分析材料的抗氧化性能,对 SiC-C/SiC 和 SiC-C/SiBCN 复合材料循环氧化后的微观形貌和成分 进行了研究。2 种材料在 1000 ℃循环 3 次后的截面微观 形貌如图 6 所示。由图 6a、6b 可以看出,SiC-C/SiC 试



- 图 6 1000 ℃循环 3 次后 SiC-C/SiC 和 SiC-C/SiBCN 试样截面微观 形貌
- Fig.6 Cross-section morphologies of SiC-C/SiC (a, b) and SiC-C/SiBCN (c, d) after three thermal cycles at 1000 $\,^\circ\!C$

表 3 选区 EDS 元素分析结果

 Table 3
 EDS elemental composition of the marked regions (mol%)

	Region	В	С	Ν	0	Si
Fig.2d	\mathbf{S}_1	11.53	25.79	17.49	10.87	34.31
Fig.6b	S_2	-	26.22	-	29.15	44.63
Fig.6d	S_3	-	35.58	18.80	10.03	35.59



- 图 7 SiC-C/SiC 和 SiC-C/SiBCN 复合材料氧化前及在 1000 ℃ 循环 3 次后的 XRD 图谱
- Fig.7 XRD patterns of SiC-C/SiC and SiC-C/SiBCN before and after oxidation at 1000 °C for 3 cycles

样的外形发生了明显改变,材料表面和靠近内部的 C 纤 维经过氧化后形成了大量孔洞。根据能谱和 XRD 结果, 如表 3 和图 7 所示, 基体主要由 Si、C、O 元素组成, 说明材料边缘区域的 SiC 基体在高温循环过程中部分氧 化形成了 SiO₂。由于 SiC 涂层和基体在 1000~1200 ℃范 围内氧化速率缓慢,部分氧化后形成的 SiO₂ 粘度高,流 动性差,因而难以阻止 O₂ 扩散进入复合材料内部^[17]。 此外, SiC-C/SiC 基体内大量的孔洞和裂纹也是 O-扩散 的通道。由图 6c、6d 可以看出, SiC-C/SiBCN 试样的外 部轮廓没有明显变化,材料表面的 SiC 涂层基本完好, 厚度约为10 µm,而在材料靠近边缘区域的部分C纤维 发生了氧化行为。根据文献报道^[18],材料内部 SiBCN 陶 瓷基体氧化后会形成 SiO₂和 B₂O₃,可以更好地降低 O₂ 的透过率,提高材料抗氧化性能。从 SiC-C/SiBCN 氧化 后的 XRD 图谱观察到, 2θ 在 5 ~15 °范围内出现了较大 的宽峰,说明 SiBCN 陶瓷氧化后基本以无定型的形式存 在,无定型态氧化物可以对复合材料起到较好的抗氧化 作用。如果氧化物具有较高的结晶度,氧分子可以通过 晶体间的界面进入材料内部,导致材料进一步氧化[18-20]。 此外, XRD 图谱中 SiC-C/SiBCN 试样的 SiC 特征峰可能 来源于表面的 SiC 涂层。

在 1200 ℃循环 3 次后 SiC-C/SiC 和 SiC-C/SiBCN 复合材料的截面微观形貌如图 8 所示。对比图 8a 与图



- 图 8 1200 ℃ 循环 3 次后 SiC-C/SiC and SiC-C/SiBCN 试样 截面微观形貌
- Fig.8 Cross-section morphologies of SiC-C/SiC (a) and SiC-C/SiBCN (b) after three thermal cycles at 1200 $\,{}^\circ\!C$

6a, SiC-C/SiC 复合材料在 1200 ℃下循环后的截面微观 形貌与在 1000 ℃试验时基本类似。随着氧化温度从 1000 ℃提升到 1200 ℃,材料内部 C 纤维的氧化速率加 快,氧化程度更加严重,由此造成涂层复合材料的氧化 失重率增大,剩余抗弯曲强度降低。而 SiC-C/SiBCN 复 合材料经过热循环后只在材料边缘区域发生了 C 纤维的 氧化,材料内部的微观形貌基本没有改变。与 1000 ℃ 时相比,热循环后 SiC-C/SiBCN 的抗弯曲强度发生了一 定程度的下降。综上所述,与 SiC-C/SiC 复合材料相比, SiC-C/SiBCN 在 1000 和 1200 ℃循环条件下具有更加优 异的抗氧化性能和强度保留率。

3 结 论

1) 所制备的 SiC-C/SiBCN 复合材料具有良好的室 温抗弯曲强度,平均值约为 605 MPa,与 C/SiC 复合材 料相比增长了 126.6%。

2) 在 1000 和 1200 ℃循环 3 次后, SiC-C/SiBCN 复 合材料的失重率均显著低于 SiC-C/SiC: SiC-C/SiBCN 的 剩余抗弯曲强度和强度保留率均优于 SiC-C/SiC。

3) PIP SiBCN 陶瓷基体具有较好的致密度和组织均 匀性; 高温下 SiBCN 氧化后形成 SiO₂和 B₂O₃,可以降 低 O₂的透过率,提高材料的抗氧化性能和强度保留率。

4) PIP 法制备的 SiC-C/SiBCN 复合材料具有更高的 室温抗弯曲强度和较好的高温抗氧化性能,因而具有较 大的应用潜力。

参考文献 References

- [1] Delhaes P. Carbon[J], 2002, 40(5): 641
- [2] Naslain R. Composites Science Technology[J], 2004, 64(2): 155
- [3] Yang Feiyu(杨飞宇), Zhang Xinghong(张幸红), Han Jiecai(韩杰 才) et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)[J], 2008, 23(4): 734
- [4] Wang Qikun(王其坤), Hu Haifeng(胡海峰), Chen Chaohui(陈朝辉) et al. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)[J], 2009, 26(1): 108
- [5] Nterrante L V, Jacobs J M, Sherwood W et al. Key Engineering Materials[J], 1997: 127, 271
- [6] Liu Q, Shi W, Babonneau F et al. Chemistry of Materials[J], 1997, 9(11): 2434
- [7] Kroke E, Li Y L, Konetschny C et al. Materials Science and Engineering R[J], 2000, 26: 97
- [8] Wang Xiujun(王秀军), Zhang Zongbo(张宗波), Zeng Fan(曾凡) et al. Aerospace Materials & Technology(宇航材料工艺)[J], 2013, 2:47
- [9] Riedel R, Kienzle A, Dressler W. Nature[J], 1996, 382(6594): 796

- [10] Bill J, Kamphowe T W, Muller A et al. Applied Organometallic Chemistry[J], 2001, 15(10): 777
- [11] Zhang Z, Zeng F, Han J et al. Journal of Materials Science[J], 2011, 46: 5940
- [12] Lee S H, Weinmann M, Gerstel P et al. Scripta Materialia[J], 2008, 59: 607
- [13] Lee S H, Weinmann M, Aldinger F. Acta Materialia[J], 2008, 56(7): 1529
- [14] Lee S H, Weinmann M. Acta Materialia[J], 2009, 57: 4374
- [15] Weinmann M, Kamphowe T W, Schuhmacher J et al. Chemistry of Materials[J], 2000, 12: 2112
- [16] Tong Changqing(童长青), Cheng Laifei(成来飞), Liu
 Yongsheng(刘永胜) et al. Aerospace Materials &

Technology(宇航材料工艺)[J], 2011, 3: 42

- [17] Yan Zhiqiao(闫志巧), Xiong Xiang(熊翔), Xiao Peng(肖鹏) et al. Journal of Central South University(中南大学学报)[J], 2008, 12: 1207
- [18] Zhang Zongbo(张宗波), Zeng Fan(曾凡), Liu Wei(刘伟) et al. Aerospace Materials & Technology(宇航材料工艺)[J], 2002, 2: 91
- [19] Butchereit E, Nickel K G, Muller A. Journal of the American Ceramic Society[J], 2001, 84(10): 2184
- [20] Xu Yifen(许艺芬), Hu Jidong(胡继东), Chen Zhiyu(陈治宇) et al. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)[J], 2019, 36(4): 905

Mechanical Properties of SiC-C/SiBCN Composites Under Thermal Cycling

Zhang Baopeng¹, Wu Chaojun², Yu Xinmin¹, Liu Wei¹, Li Xiaodong¹

(1. Aerospace Institute of Advanced Materials & Processing Technology, Beijing 100074, China)

(2. The Sixth Representative Office of Rocket Army in Beijing, Beijing 100074, China)

Abstract: SiC coated C/SiC and C/SiBCN composites were prepared by chemical vapor deposition (CVD) combined with polymer infiltration and pyrolysis (PIP) techniques. The effects of thermal cycling on bending properties of the composites were studied. The results show that compared with SiC-C/SiC, the average bending strength of SiC-C/SiBCN is measured as around 605 MPa at room temperature, which increases by 126.6%. After the oxidation at 1000 °C and 1200 °C for 3 cycles, the residual bending strength of SiC-C/SiBCN is separately measured as 417 and 342 MPa. The corresponding strength retention rates at 1000 °C and 1200 °C are 68.9% and 56.5%, respectively. Compared with to the SiC ceramic matrix by PIP, the porosity of SiBCN ceramic matrix is lower. Meanwhile, SiO₂ and B₂O₃ are formed during the oxidation of SiBCN, which could decrease the permeation ration of the oxygen. Thus, the oxidation resistance and strength retention rate of SiC-C/SiBCN are significantly better than those of SiC-C/SiC composite.

Key words: SiC-C/SiBCN; composite; thermal cycling; bending strength; PIP

Corresponding author: Zhang Baopeng, Ph. D., Aerospace Institute of Advanced Materials & Processing Technology, Beijing 100074, P. R. China, Tel: 0086-10-68743595, E-mail: bhzbp1129@buaa.edu.cn