

C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料的氧化行为

李娜, 肖鹏, 李专, 刘逸众

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 以全网胎炭毡为预制体, 采用化学气相渗透法(CVI)制备 C/C 坯体, 然后采用反应熔体浸渗法(RMI)将 Cu 和 Si 同时渗入坯体制得 C/C-SiC-Cu₃Si 摩擦材料, 研究复合材料的组织结构和氧化行为。结果表明: C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料的物相组成为 C、Si、 β -SiC 和 Cu₃Si。在不同温度相同时间氧化过程中, 在 700~1 000 °C 范围内, Cu₃Si、Si 和 SiC 氧化生成微量的 SiO₂; 在 1 000~1 300 °C 范围内, Cu₃Si、Si 和 SiC 同时氧化生成 SiO₂。但在不同时间相同温度氧化过程中, Cu₃Si 氧化生成 SiO₂ 和 CuO, 部分 Si 和 SiC 氧化生成 SiO₂。这些 SiO₂ 和 CuO 覆在基体表面对内部纤维和基体起到一定的保护作用。

关键词: C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料; 化学气相渗透法; 反应熔体浸渗; 氧化行为

中图分类号: TB332

文献标志码: A

Oxidation behavior of C/C-SiC-Cu₃Si composites

LI Na, XIAO Peng, LI Zhuan, LIU Yi-zhong

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: C/C-SiC-Cu₃Si composites were fabricated by react melt infiltration for infiltrating Cu and Si into C/C performs that were prepared by chemical vapor infiltration (CVI). The structures and oxidation behavior of the composites were investigated. The results show that the prepared composites contain C, Si, SiC and Cu₃Si. In the non-isothermal oxidation process, Cu₃Si, Si and SiC are oxidized into a little SiO₂ in the temperature range from 700 °C to 1 000 °C. Cu₃Si, Si and SiC are oxidized into SiO₂ between 1 000 and 1 300 °C at the same time. But for the isothermal oxidation process, Cu₃Si are reacted with O₂ into SiO₂ and CuO, and parts of Si and SiC are oxidized into SiO₂. The generated SiO₂ and CuO covering the surface of substrate can protect the matrix and fiber to a certain extent.

Key words: C/C-SiC-Cu₃Si composites; chemical vapor infiltration; react melt infiltration; oxidation behavior

C/C-SiC 复合材料是以碳纤维为增强相的陶瓷基复合材料, 综合了纤维增强体优越的力学性能和陶瓷基体良好的化学性能和热稳定性, 具有低密度、抗氧化性能好、耐腐蚀、耐磨损, 以及优异的高温力学性能和稳定的摩擦系数等优点, 已被广泛应用于航空航天、车辆工程、机械工程等领域^[1-2]。

由于 C/C-SiC 复合材料的工作环境大部分是氧化气氛, 其中的碳纤维在 400 °C 以上的空气中会出现明显的烧蚀和强度降低现象, 导致材料性能下降甚至完

全失效^[3]。因此, 研究 C/C-SiC 复合材料的氧化行为具有重要意义。材料的氧化与材料的孔隙率、比表面积、纤维增强体的结构、材料的制备工艺等因素有关^[4-6]。目前, 采用 Si 和金属元素复合渗入是一种改善 C/C-SiC 复合材料氧化性能的有效手段, 相关的研究报道少, 如 MESSNER 和 CHIANG^[7]及 SINGH 和 BEHRENDT^[8]等采用 Si-Mo 合金、SINGH 和 BEHRENDT^[9]采用 Si-Nb 合金、TONG 等^[10]采用 Si-Zr 合金, MESSIVER 和 CHIAVG^[11]以及 ESFEHANIAN

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51072231); 汽车轻量化技术国际合作研究项目(2010DFB70180); 湖南省科技重大专项(2009FJ1011)

收稿日期: 2011-10-08; 修订日期: 2012-04-19

通信作者: 肖鹏, 教授, 博士; 电话: 0731-88830131; E-mail: xiaopeng@mail.csu.edu.cn

等^[12-13]采用 Si-Mo-Ti 合金代替纯 Si 熔体。由于 Cu 与 C 不润湿,高温下熔融 Cu 不会侵蚀碳纤维和基体炭,同时 Cu 具有较高的导热性能,可以用来提高制动材料的散热能力,降低摩擦面的温度,从而提高抗氧化和摩擦磨损性能^[14],因此,本课题组^[15]前期以针刺整体炭毡为预制体,采用 CVI 和 RMI 制得 C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料,并对其力学及摩擦磨损性能进行了研究,但未涉及其氧化性能。

本文作者以全网胎炭毡为预制体,采用 CVI 工艺制备了低密度 C/C 坯体,然后采用 RMI 工艺将 Cu 和 Si 同时渗入 C/C 坯体制备 C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料,研究其在静态空气中等时变温和等温变时氧化行为。

1 实验

1.1 试样制备

以全网胎炭毡(密度为 0.18 g/cm³)为预制体,采用化学气相渗透法(CVI)增密制备 C/C 多孔体,然后采用反应熔体浸渗法(RMI)制备 C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料。热解炭界面相制备以 C₃H₆ 为 CVI 炭气源, N₂ 作为载气和稀释气体,熔渗剂为纯度 99% 以上、粒度为 50~75 μm 的 Cu 粉和 Si 粉。熔渗时,将 Si 粉和 Cu 粉按质量比为 50:50 混合后,与 C/C 坯体置于石墨坩埚中,在高温真空炉中进行熔渗,熔渗温度在 Si 的理论熔点以上。

1.2 性能测试

采用 Archimedes 排水法测量材料的开孔率和体积密度,采用带能谱(EDS)的 JSM-6360LV 型扫描电镜(SEM)观察复合材料的组织结构。用 RIGAKU-3014 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析。

在管式炉(型号 SK-1600)中进行氧化性能的实验,试样尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm。等时变温氧化试验:温度测试范围为 600~1 300 °C,每隔 100 °C 保温 10 min;在静态空气中,将试样放入已恒温的管式炉中保温 10 min 取出,空气中冷却至室温称量,记录试样氧化前后的质量。等温变时氧化试验:测试温度为 800 °C;在静态空气中,将试样放入已恒温的管式炉中保温,每隔 20 min 取出一组试样在空气中冷却至室温称量,记录试样氧化前后的质量。测试时间为 20~500 min。分别通过记录材料质量损失随温度和时间变化来研究其氧化行为和机理。质量的测定采用精度为 0.1 mg 的电子天平。每次实验采用 3 个样品(非循环使用),实验结果取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 材料的微观分析(复合材料的显微结构)

图 1 所示为 C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料的 XRD 谱。由图 1 可以看出, C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料的物相组成为 C、SiC、Cu₃Si 和 Si;其中 Cu₃Si 和 SiC 相具有较高的结晶度, C 峰的宽化说明基体 C 主要以类石墨结构形式存在。C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料的表观密度为 2.21 g/cm³,开孔率为 7.53%。

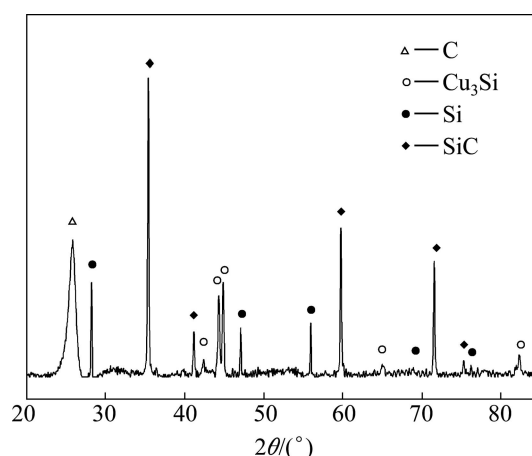


图 1 C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of C/C-SiC-Cu₃Si composites

用 SEM-BS 观察熔渗后复合材料的微观组织结构,如图 2 所示。由图 2 可以看出,材料主要由碳纤维、热解碳、浅灰色物质、深灰色物质以及灰白相间的物质组成。EDS 分析结果表明,浅灰色物质和深灰色物质分别为 Si 和 SiC,而灰白相间的物质则由白色

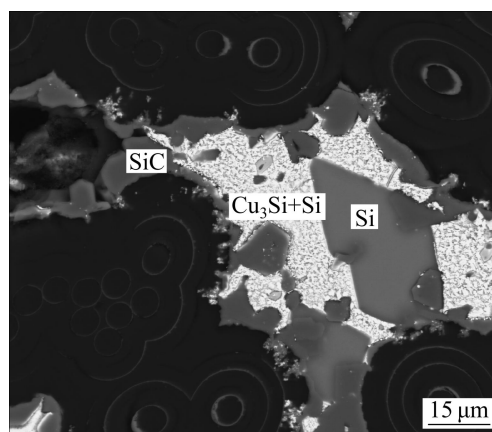


图 2 C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料的背散射照片

Fig. 2 SEM-BS image of C/C-SiC-Cu₃Si composites

的 Cu_3Si 以及灰色的残留 Si 组成, 灰色的 Si 相弥散的分布在白色的 Cu_3Si 相中, 这是典型的共晶组织。碳纤维和热解炭的存在形式表现为典型 C/C 复合材料结构特征; 熔渗反应生成的 SiC、 Cu_3Si 以及残余 Si 主要位于多孔 C/C 材料的孔隙内。此外, 在碳纤维/热解炭以及热解炭层间界面处也发现了沿界面分布的新相存在, EDS 结果显示其为 SiC 相。这是因为界面处的 C 具有较高的活性, 易与 Si 反应生成 SiC。

在 RMI 工艺过程中, Cu 粉和 Si 粉熔化后在毛细管力的作用下浸入 C/C 材料并填充在空隙内。液 Si 和基体炭的润湿角较小, 而 Cu 与 C 则不润湿。因此, 一旦熔渗物质接触到基体炭, 液 Si 便在炭的表面迅速铺展开来, 并与基体炭反应生成 SiC, 最终形成致密的细晶 SiC 层^[16]。因此, 复合材料中 SiC 相是在热解炭的表面不断生成的。在反应熔渗过程中, Cu 则与 Si 反应生成 Cu_3Si 。SiC、 Cu_3Si 的生成反应可由式(1)和(2)表示:



2.2 材料的等时变温氧化性能特征

图 3 所示为材料的等时变温氧化质量损失曲线。由图 3 可见, 在低于 700 °C 范围内, 材料只有非常小的质量损失率, 经 700 °C 氧化 10 min 的氧化质量损失率仅为 0.049 %, 主要为 C 的氧化质量损失。在 700~1 000 °C 范围内, 随温度升高, 材料氧化质量损失迅速增大。由于氧化时间为 10 min, Cu_3Si 、Si 和 SiC 的氧化非常缓慢, 生成微量的 SiO_2 , 该温度区间主要是 C 的氧化质量损失。在 1000~1 300 °C, 随温度升高, 氧

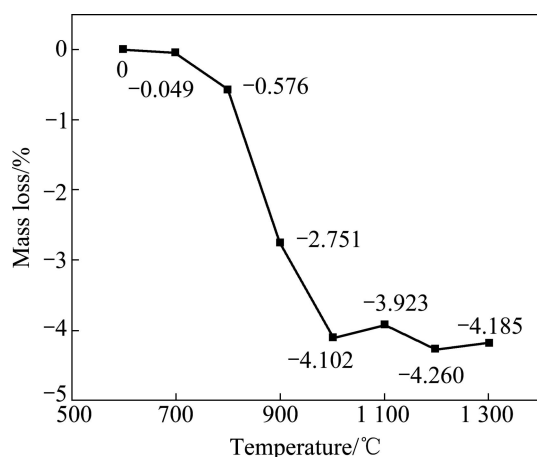


图 3 C/C-SiC- Cu_3Si 复合材料等时变温氧化质量损失曲线
Fig. 3 Mass loss curve of C/C-SiC- Cu_3Si composites in non-isothermal oxidation

化质量损失趋于稳定, 最大质量损失率为 4.260 %。此阶段 Si 和 SiC 氧化生成一定量的 SiO_2 , 且随着温度的升高 Cu_3Si 的氧化也开始加剧, Si、SiC 和 Cu_3Si 的氧化增质与炭的氧化质量损失达到平衡。高温下氧化生成的玻璃态 SiO_2 覆盖在材料表面, 这既可以阻断氧的继续侵入, 又可以减少反应活性点, 从而阻止内部基体的进一步氧化, 对材料起到一定的保护作用。

图 4 所示为材料分别在 700、800 和 1 200 °C 氧化

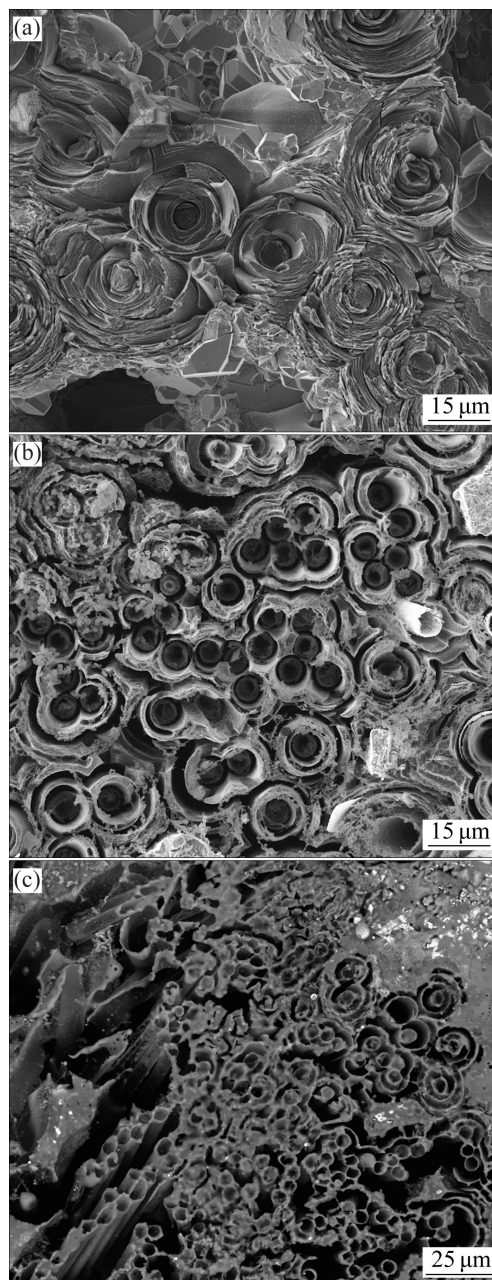


图 4 C/C-SiC- Cu_3Si 复合材料在 700、800 和 1 200 °C 氧化 10 min 后的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of C/C-SiC- Cu_3Si composites oxidized at different temperatures for 10 min: (a) 700 °C; (b) 800 °C; (c) 1200 °C

10 min 的 SEM 像。从图 4 可以看出, 在 700 °C 氧化 10 min 后, 纤维端口棱角明显, 大部分纤维和热解炭以及热解炭基体之间保持致密, 无明显的氧化发生, 只有少部分热解炭界面层发生了微量氧化(见图 4(a))。结合图 3 可知, 材料的起始氧化温度在 700 °C 左右。在 800 °C 氧化 10 min 后, 材料中的纤维边缘因氧化而直径明显减小, 与外部壳层分离, 基体间隙显著。这些间隙为 O₂ 迅速扩散至材料内部提供了通道, 加速材料的氧化, 对应材料的氧化质量损失率为 0.58%。图 4(c)所示为材料在 1 200 °C 氧化 10 min 的 SEM 像, 与图 4(b)所示相比, 材料表面氧化严重, 纤维和残留炭基体差不多消耗殆尽, 最终残留 SiC 空壳表面有一层熔融态物质, 对其进行 EDS 分析, 结果表明其成分为 C、Si 和 O, 应是氧化生成的 SiO₂。

2.3 材料的等温变时氧化性能

图 5 所示为材料在 800 °C 下等温变时氧化时间—质量损失曲线。由图 5 可见, 在氧化初始阶段, 材料的质量损失率趋于直线上升; 随氧化时间的延长, 材料的氧化质量损失逐渐增大; 经过 4 h 后, 最终试样质量损失率为 40 % 左右, 达到稳定。

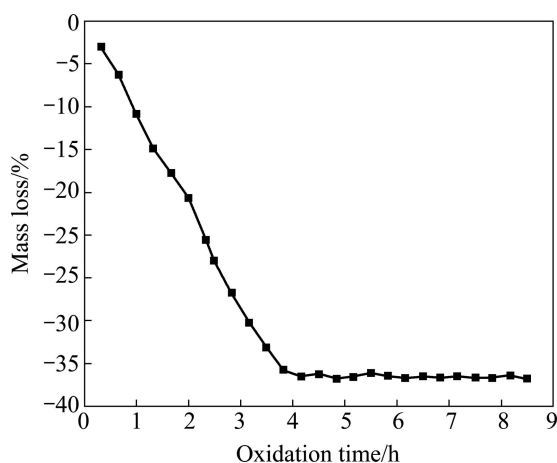


图 5 C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料 800 °C 的氧化时间—质量损失曲线

Fig. 5 Oxidation time—mass loss curve of C/C-SiC-Cu₃Si composites at 800 °C

图 6 所示为 C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料在 800 °C 氧化 150 min 后的 SEM 背散射像。由图 6 可知, 裸露的碳纤维几乎氧化殆尽, 只留下包裹纤维的 SiC 空壳, 其表面有珠状物的生成, 其 EDX 分析结果表明为氧化形成的 SiO₂。基体表面附着有两种物质: 一种呈白色熔融态, 一种呈小颗粒团簇状。其 EDX 分析结果表明, 熔融态物质为 SiO₂, 团簇状物质为 CuO。

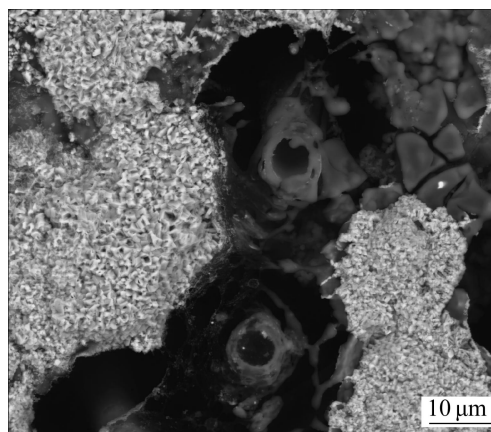


图 6 C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料在 800 °C 下氧化 150 min 后的 SEM 背散射像

Fig. 6 SEM-BS image of C/C-SiC-Cu₃Si composites oxidized at 800 °C for 150 min

C/C-SiC-Cu₃Si 复合材料在 800 °C 的氧化过程中, 首先炭发生氧化, 随氧化时间的延长, 氧化质量损失率趋于直线上升。随氧化时间的继续延长, Si 和 SiC 开始氧化, 生成的 SiO₂ 覆盖在纤维和基体上。Cu₃Si 在氧化过程中发生反应 $\text{Cu}_3\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 3\text{Cu}$, 生成 SiO₂ 和 Cu, 生成的 Cu 扩散通过 SiO₂ 薄层与 Si 在 SiO₂/Si 界面生成新的 Cu₃Si。随着氧化的进行, 新的 Cu₃Si 再与 O₂ 发生反应生成 SiO₂ 和 Cu, 周而复始^[17]。此过程中 Cu₃Si 起到催化氧化的作用, 最终将残留相 Si 耗尽, 此时组织为 Cu₃Si 和 SiO₂。此后为 Cu₃Si 自身的氧化, 形成 SiO₂ 和单质 Cu, 其周围已不存在残留 Si。最终, Cu 也被氧化成 CuO。氧化生成的 SiO₂ 和 CuO 覆在基体表面, 对内部纤维和基体起到了一定的保护作用。当氧化时间延长至 4 h 时, 试样中的 C 几乎氧化殆尽, 质量损失率最终达到稳定。

3 结论

1) 在等时变温氧化过程中, 温度为 700~1 000 °C 时, Cu₃Si、Si 和 SiC 氧化生成微量的 SiO₂; 温度为 1 000~1 300 °C 时, Cu₃Si、Si 和 SiC 同时氧化生成大量的 SiO₂。这些 SiO₂ 覆盖在炭基材表面和材料的空隙处, 阻断了材料的进一步氧化。

2) 在 800 °C 的等温变时氧化过程中, Cu₃Si 氧化生成 SiO₂ 和 CuO, 部分 Si 和 SiC 氧化生成 SiO₂; 这些氧化物覆盖在基体表面, 对内部纤维和基体起到一定的保护作用。

REFERENCES

- [1] LIU Wen-chuan, WEI Yong-liang, DENG Jing-yi. Carbon-fiber-reinforced C-SiC binary matrix composites[J]. Carbon, 1995, 33(4): 441–447.
- [2] CAMPBELL T, TING J, AVITABILE P, MIN J. Dynamic properties of 3-D reinforced C/SiC for the RS-2200 liner aerospace engine[J]. Ceramic Engineering And Society Proceedings, 2000, 21(3): 1–9.
- [3] 闫志巧, 熊翔, 肖鹏, 黄伯云. MSI工艺制备C/SiC复合材料的氧化动力学和机理[J]. 无机材料学报, 2007, 22(6): 1151–1158.
- YAN Zhi-qiao, XIONG Xiang, XIAO Peng, HUANG Bai-yun. Oxidation kinetics and mechanism of C/SiC composites fabricated by MSI process[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(6): 1151–1158.
- [4] 袁晓文, 成来飞, 张立同. 孔隙率对碳碳复合材料抗氧化性能与吸湿性能的影响[J]. 西北工业大学学报, 1998, 16(4): 632–636.
- YUAN Xiao-wen, CHENG Lai-fei, ZHANG Li-tong. Effect of porosity on oxidation resistance and moisture absorption property of carbon-carbon composites[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 1998, 16(4): 632–636.
- [5] 廖寄乔, 黄伯云, 石刚, 陈腾飞, 熊翔. C/C复合材料开孔孔隙度和比表面积对其氧化性能的影响[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2002, 33(5): 500–504.
- LIAO Ji-qiao, HUANG Bai-yun, SHI Gang, CHEN Teng-fei, XIONG Xiang. Influence of porosity and specific surface area on the oxidation resistance of C/C composites[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science Edition, 2002, 33(5): 500–504.
- [6] IWASHITA N, SAWADA Y, SHIMIZU K, SHINKE S, SHIOYAMA H. Effect of matrix texture on tensile strength and oxidation behavior of carbon reinforced carbon composites[J]. Carbon, 1995, 33(4): 405–413.
- [7] MESSNER R P, CHIANG Y M. Liquid-phase reaction-bonding of silicon carbide using alloyed silicon molybdenum melts[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73: 1193–1200.
- [8] SINGH M, BEHRENDT D R. Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms[J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 194: 193–200.
- [9] SINGH M, BEHRENDT D R. Reactive melt infiltration of silicon-niobium alloys in microporous carbons[J]. Journal of Materials Research, 1994, 7: 1701–1709.
- [10] TONG Y G, BAI S X, ZHANG H, CHEN K. C/C-SiC composite prepared by Si-10Zr alloyed melt infiltration[J]. Ceramics International, 2012, 38(4): 301–307.
- [11] MESSNER R P, CHIANG Y M. Liquid-phase reaction-bonding of silicon carbide using alloyed silicon-molybdenum melts[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(5): 1193–2000.
- [12] ESFEHANIAN M, GUENSTER J, HEINRICH J G, HORVATH J, KOCH D, GRATHWOHL G. High-temperature mechanical behavior of carbon-silicide-carbide composites developed by alloyed melt infiltration[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 28: 1267–1274.
- [13] ESFEHANIAN M, GUENSTER J, MOZTARZADEH F, HEINRICH J G. Development of a high temperature C_x/XSi₂-SiC (X=Mo, Ti) composite via reactive melt infiltration [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 1229–1235.
- [14] 姜广鹏, 徐永东, 张军战. 反应熔体浸渗法制备C/SiC复合材料的显微结构与摩擦性能[J]. 玻璃钢/复合材料, 2005(1): 25–28.
- JIANG Guang-peng, XU Yong-dong, ZHANG Jun-zhan. Microstructure and friction property of C/SiC composites made by reactive melt infiltration[J]. Fiber Reinforced Plastics Composites, 2005(1): 25–28.
- [15] 肖鹏, 周伟, 李专, 熊翔. Cu₃Si改性C/C-SiC复合材料的制备及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2344–2350.
- XIAO Peng, ZHOU Wei, LI Zhuan, XIONG Xiang. Fabrication and properties of Cu₃Si modified C/C-SiC composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12): 2344–2350.
- [16] 李专. C/C-SiC复合材料的制备、结构和性能[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- LI Zhuan. Preparation, microstructure and properties of C/C-SiC braking composite[D]. Changsha: Center south university, 2010.
- [17] LIU C S, CHEN L J. Room-temperature oxidation of silicon in the presence of Cu₃Si[J]. Thin Solid Films, 1995, 262: 187–198.

(编辑 何学锋)