



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

自愈合陶瓷基复合材料制备 与应用基础

张立同 成来飞 等编著



化学工业出版社



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

自愈合陶瓷基复合材料制备 与应用基础

张立同 成来飞 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《自愈合陶瓷基复合材料制备与应用基础》是张立同院士团队编著的连续纤维增韧陶瓷基复合材料系列专著之一。全书围绕自愈合陶瓷基复合材料的问题缘起、发展历史和应用背景，阐述了自愈合陶瓷基复合材料的实现途径与制备方法；结合理论计算，详细讨论了其制备过程的机理和控制；并对其性能与表征进行了详细阐述。

本书适合材料专业科研开发人员、材料专业研究生及高年级的本科生阅读参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

自愈合陶瓷基复合材料制备与应用基础/张立同等编著.
北京: 化学工业出版社, 2015. 1
ISBN 978-7-122-22381-4

I. ①自… II. ①张… III. ①陶瓷基复合材料-材料制备 IV. ①TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 273355 号

责任编辑: 段志兵
责任校对: 王素芹

文字编辑: 孙凤英
装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市瞰发装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 18 $\frac{3}{4}$ 字数 342 千字 2015 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前言

作为一种耐高温、强韧、轻质的新型战略性材料，连续纤维增韧补强碳化硅陶瓷基复合材料（Continuous Fibre-reinforced Silicon Carbide Ceramic Matrix Composite, CFCC-SiC）出现于 20 世纪 70 年代，至今已有大量研究和广泛应用，在国防和民用高技术领域显示出强大的生命力。

20 世纪 90 年代初，西北工业大学超高温结构复合材料重点实验室自主发展了以化学气相渗透（Chemical Vapor Infiltration, CVI）为主的 CFCC-SiC 及其构件制备技术，实现了工程化制造，目前已开始步入产业化研究阶段。同期，国内相关单位的研究也取得很大进展，使我国 CFCC-SiC 的研究与应用跃居国际前列，并进入快速发展阶段。航空和航天动力及其高速飞行器、刹车系统、对地观察、能源和电子信息等诸多领域对 CFCC-SiC 的市场需求快速增长，从事系统设计、材料研究、技术研究和生产的各类人员，迫切需要有更多的 CFCC-SiC 科技专著出版。

西北工业大学超高温结构复合材料研究团队 1999 年获得了首批国家重大基础研究计划项目“特种材料的模拟表征与优化设计”的支持，并集合相关项目的基础研究成果撰写出了我国 CFCC-SiC 领域的第一本学术专著——《纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料——模拟、表征与优化设计》。该书作为一本基础性著作，主要介绍团队在 CFCC-SiC 模拟、表征与优化设计方面的共性研究成果。针对不同应用领域的特殊要求，团队将出版系列专著，介绍 CFCC-SiC 制备与应用基础方面的研究成果。

2005 年，研究团队获得了国家重大基础研究计划的继续支持，面向航空发动机对长寿命 CFCC-SiC 的迫切需求，开展自愈陶瓷基复合材料（Self-Healing Ceramic Matrix Composites, SHCMC）的研究。自愈陶瓷基复合材料通过组元在服役过程中与环境介质发生原位反应生成的高温玻璃相封填裂纹、孔隙及其他缺陷，阻止环境介质对 CFCC-SiC 内部的进一步侵

蚀与损伤，有效地延长 CFCC-SiC 的服役寿命，为 CFCC-SiC 在航空发动机热端部件的应用奠定基础。本书依循《纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料——模拟、表征与优化设计》一书的整体构思和框架，集合相关项目的基础研究成果撰写而成。随着 CFCC-SiC 研究与应用的不断深入，面向其他应用领域的 CFCC-SiC 专著将会陆续出版，以求形成系列。

本书围绕自愈合陶瓷基复合材料制备与应用基础问题展开，全书共六章。第 1 章绪论主要介绍 CFCC 的本征结构与性能问题，SHCMC 的发展、途径和应用，由成来飞教授和张立同教授执笔。第 2 章主要介绍 SHCMC 的制备方法，由张立同教授和刘永胜副教授执笔。第 3 章主要介绍 SHCMC 的制备过程机理，由成来飞教授和赵春年博士执笔。第 4 章主要介绍 SHCMC 的制备过程控制，由刘永胜副教授、张立同教授执笔。第 5 章主要介绍 SHCMC 制备过程的理论计算，由苏克和曾庆丰副教授和张立同教授执笔。第 6 章主要介绍 SHCMC 的本征性能和环境性能表征，由栾新刚副教授和成来飞教授执笔。

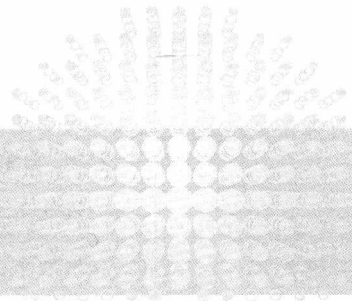
本书内容引用了刘永胜、卢翠英、杨文彬、赵春年等博士学位论文里的观点，同时也包括了矫桂琼教授和乔生儒教授在材料本征力学性能方面的研究结果。此外，李建章博士负责本书的校对与整理，团队的技术人员为制备大量性能测试试件付出辛勤劳动；本书的出版得到国家科学技术学术著作出版基金的支持。在此一并表示感谢。

本书作为新型复合材料专著，可供相关领域的高校师生、科技人员与生产人员参考。

西北工业大学教授

张立同

成来飞



目 录

CONTENTS

Chapter 1

第 1 章 绪论	1
1.1 CFCC 的本征结构与性能问题	1
1.1.1 强韧性与弱界面	1
1.1.2 非线性与基体开裂	2
1.1.3 基体开裂与环境损伤	11
1.2 提高基体开裂应力	16
1.2.1 模量匹配	16
1.2.2 热膨胀系数匹配	17
1.2.3 微结构控制	19
1.3 提高环境自适应性	21
1.3.1 多层涂层自愈合	22
1.3.2 多层基体自愈合	23
1.3.3 纤维表面自愈合	25
1.3.4 基体弥散自愈合	27
1.4 自愈合陶瓷基复合材料的应用	28
1.5 小结	31
参考文献	32

Chapter 2

第 2 章 自愈合陶瓷基复合材料的制备方法	35
2.1 引言	35
2.2 陶瓷基复合材料的制备方法	36
2.2.1 料浆浸渗-热压烧结法	36
2.2.2 直接氧化沉积法	37

2.2.3	化学气相浸渗法	39
2.2.4	先驱转化法	49
2.2.5	反应性熔体浸渗法	52
2.2.6	定向凝固法	55
2.3	自愈合陶瓷基复合材料的制备方法	56
2.3.1	多元多层基体/涂层自愈合材料的制备方法	57
2.3.2	纤维表面自愈合复合材料的制备方法	58
2.3.3	多元弥散基体自愈合复合材料的制备方法	63
2.4	小结	65
	参考文献	66

Chapter 3

第3章	自愈合陶瓷基复合材料的制备过程机理	68
3.1	引言	68
3.2	反应过程机理在线分析技术	70
3.2.1	表面非均相沉积动力学在线检测技术	71
3.2.2	气相均相成分在线检测技术	73
3.3	CVD PyC 的制备过程机理	76
3.3.1	CVD PyC 过程气相成分的检测	76
3.3.2	CVD PyC 过程沉积动力学的测定	84
3.3.3	CVD PyC 过程机理及反应模型	86
3.4	CVD SiC 的制备过程机理	93
3.4.1	气相产物定性分析	93
3.4.2	气相产物定量分析	98
3.4.3	气相均相化学反应模型	100
3.4.4	MTS 在 H_2 中的热解反应路径	102
3.4.5	CVD SiC 表面非均相反应模型	106
3.5	CVD (Si)-B-C 的制备过程机理	112
3.5.1	CVD (Si)-B-C 体系气相成分检测	113
3.5.2	CVD (Si)-B-C 体系反应模型	119
3.6	小结	121
	参考文献	122

第4章 自愈合陶瓷基复合材料的制备

过程控制	127
4.1 引言	127
4.2 沉积温度影响	127
4.2.1 沉积温度对速度的影响	128
4.2.2 沉积温度对产物质量的影响	134
4.3 气体分压影响	143
4.3.1 气体分压对沉积速率的影响	145
4.3.2 反应气体分压对沉积产物质量的影响	148
4.4 总压的影响	150
4.4.1 总压对沉积速率的影响	150
4.4.2 总压对沉积产物质量的影响	152
4.5 其他影响因素	156
4.6 多元多层沉积过程的协同控制	161
4.6.1 气相沉积的时空效应	161
4.6.2 多元多层沉积的界面干涉效应	162
4.6.3 多元多层 CVI 的协同控制方法	164
4.7 小结	165
参考文献	166

第5章 自愈合陶瓷基体材料制备过程的

理论计算	169
5.1 热力学数据的理论计算	169
5.2 热力学相图与工艺优化	170
5.2.1 C_3H_6 热解制备 PyC 体系物种的 浓度分布	170
5.2.2 MTS- H_2 制备 SiC 体系物种的浓度分布	173
5.2.3 $BCl_3-CH_4-H_2$ 制备 B_4C 体系物种的浓度分布	180
5.2.4 $BCl_3-C_3H_6-H_2$ 制备 B_4C 体系物种的 浓度分布	183
5.3 微观反应动力学与反应路径	187

5.3.1	过渡态理论	187
5.3.2	丙烯热解体系反应势能面分析	188
5.3.3	$C_3H_6-BCl_3-H_2$ 热解体系反应势能面分析	200
5.4	制备工艺与微结构控制	211
5.5	小结	212
	参考文献	212

Chapter 6

第 6 章 自愈合陶瓷基复合材料的性能表征 ...		215
6.1	本征力学行为	215
6.1.1	2D C/SiC-B _x C 的拉伸行为	215
6.1.2	2D C/SiC-B _x C 的弯曲行为	222
6.1.3	2D C/SiC-B _x C 的室温拉伸加卸载行为	227
6.1.4	2D C/SiC-B _x C 的面内剪切行为	229
6.1.5	2D C/SiC-B _x C 的层间剪切行为	233
6.1.6	2D C/SiC-B _x C 的单轴压缩性能	238
6.2	热物理性能	240
6.2.1	2D C/SiC-B _x C 热膨胀性能	240
6.2.2	2D C/SiC-B _x C 的热扩散性能	240
6.3	环境性能	241
6.3.1	环境性能表征	241
6.3.2	蠕变应力对自愈合复合材料环境性能 演变的影响	243
6.3.3	温度对自愈合复合材料氧化及性能 演变的影响	253
6.3.4	B _x C 层厚度对性能演变的影响	255
6.3.5	动态风洞环境中自愈合复合材料的 氧化损伤演变	256
6.3.6	水分压对自愈合复合材料氧化行为的影响	260
6.4	自愈合陶瓷基复合材料的失效	261
6.4.1	自愈合陶瓷基复合材料的失效模式	261

6.4.2 自愈合陶瓷基复合材料失效模式的 影响因素	262
6.5 自愈合机理	271
6.5.1 复合材料的自愈合机理	271
6.5.2 B _x C 氧化机理	273
6.6 小结	279
参考文献	280

索引	282
----------	-----

第 1 章

绪 论

连续纤维增韧陶瓷基复合材料 (Continuous Fiber-reinforced Ceramic Composites, CFCC) 可以从根本上克服陶瓷脆性大和可靠性差的弱点, 具有类似金属的断裂行为、对裂纹不敏感、不发生灾难性损毁等特征。从 20 世纪 70 年代问世以来, CFCC 以其优异的强韧性逐渐成为新型耐高温低密度热结构材料发展的主流, 并且不断在航空、航天、能源和化工等领域取得新的应用进展。

随着应用领域的不断拓展和环境要求的不断提高, CFCC 面临着一些亟待解决的问题。本章主要介绍这些问题的缘起和解决途径。

1.1 CFCC 的本征结构与性能问题

1.1.1 强韧性与弱界面

如果复合材料在拉伸过程中, 纤维与基体界面不发生滑移, 复合材料与基体和纤维的应变相等:

$$\epsilon_c = \epsilon_m = \epsilon_f = \sigma_m / E_m = \sigma_f / E_f \quad (1-1)$$

式中, σ 为拉伸应力; E 为弹性模量; ϵ 为拉伸应变; 下标 c、m 和 f 分别代表复合材料 (composite)、基体 (matrix) 和纤维 (fiber)。根据复合材料的混合法则^[1~4]有:

$$\sigma_c = \sigma_{mu} [1 + V_f (E_f / E_m - 1)] \quad (1-2)$$

式中, σ_{mu} 为基体的断裂强度; V_f 为纤维体积分数。可以看出, 复合材料实现增强要求纤维与基体满足模量匹配条件, 即 $E_f / E_m > 1$ 。一般来说, 连续纤维聚合物复合材料 (Continuous Fiber-reinforced Polymer Composites, CFPC) 和连续纤维金属基复合材料 (Continuous Fiber-reinforced Metal Composites, CFMC) 完全可以满足模量匹配条件, 纤维主要发挥增强作用。但是, 对于绝大部分陶瓷基复合材料体系来说, 基体与纤维的模量接近, 甚至高于纤维的模量, 即 E_f / E_m 小于或

等于 1，纤维不能提高甚至会降低陶瓷基复合材料的强度。因此，CFCC 实现强韧化的前提条件是纤维与基体间具有弱界面结合。

图 1-1 是实现 CFCC 界面适当弱结合的三种途径：①界面层；②多孔基体；③界面间隙。采用界面层时，界面脱粘的条件是：

$$W_d/W_{ff} < 1/4 \quad (1-3)$$

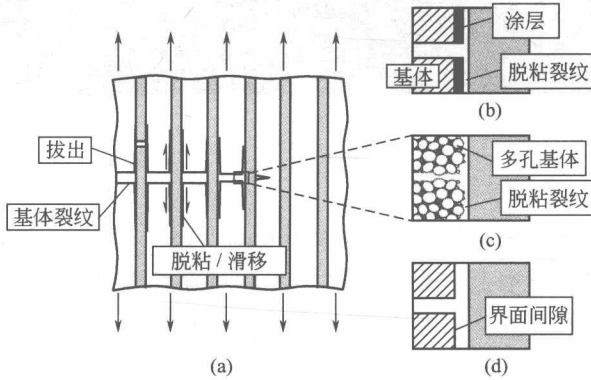


图 1-1 CFCC 的界面弱结合途径^[5~10]

式中， W_{ff} 为纤维的断裂能。低模量、低剪切强度、高界面能的界面层能满足界面脱粘条件，使裂纹在界面内扩展。采用多孔基体时，纤维脱粘的条件是：

$$W_m/W_{fb} < 1/5 \quad (1-4)$$

式中， W_{fb} 为纤维束的断裂能； W_m 为基体的断裂能。基体的孔隙率 $>30\%$ 时基体的断裂能满足界面脱粘条件，使裂纹在界面基体一侧扩展。

目前，CFCC 主要采用界面层实现界面弱结合。根据强韧化对界面层功能的要求，界面层材料应该满足如下条件。

- (1) 低模量：缓解纤维与基体的热膨胀失配和模量失配，减小纤维的物理损伤；
- (2) 低剪切强度：控制界面结合强度，协调载荷传递和力学熔断功能；
- (3) 高化学稳定性：防止界面、纤维、基体之间反应及其与制造环境反应，减小纤维的化学损伤。

满足上述条件的界面层材料并不多，其中最常用的是热解炭 (PyC) 和氮化硼 (BN)。图 1-2 是 C/SiC 和 SiC/SiC 两种 CFCC 中 PyC 界面层微结构。可以看出，界面层的厚度一般在 200nm 左右。

1.1.2 非线性与基体开裂

图 1-3 是独石陶瓷和 CFCC 的典型拉伸应力应变曲线。可以看出，独石陶瓷具

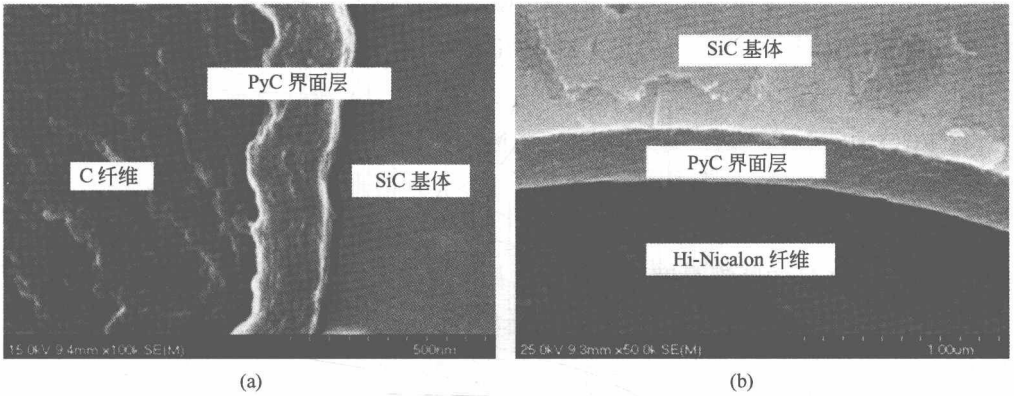


图 1-2 C/SiC 和 SiC/SiC 中 PyC 界面层

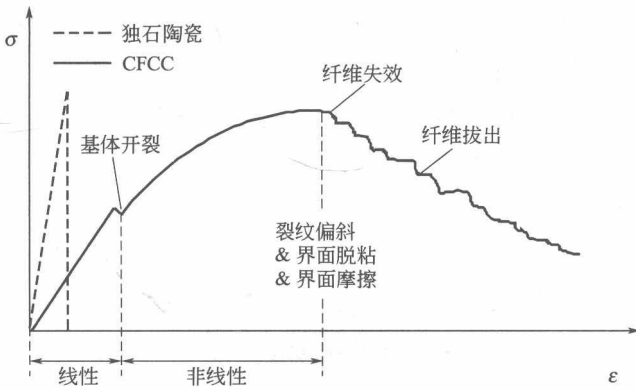


图 1-3 独石陶瓷和 CFCC 的典型拉伸应力应变曲线^[11]

有显著的脆性应力应变特征，而 CFCC 具有显著的韧性应力应变特征，主要表现为非线性应变而不是线性应变。因此，CFCC 的强韧性是以低的基体开裂应力和强的非线性应变为代价。换句话说，基体裂纹提高了 CFCC 的断裂韧性。从本质上讲，低开裂应力和强非线性应变都源于纤维与基体间的弱界面结合。一方面，弱界面增加了 CFCC 的应变，基体的低应变又导致基体在低应力下开裂。另一方面，弱界面使 CFCC 在低应变开始出现损伤，损伤累积产生强非线性应变。

在弹性阶段，纤维和基体都不会产生新的损伤；在损伤阶段，伴随着纤维断裂、基体裂纤维增殖和界面脱粘；在失效阶段，纤维从基体中拔出。CFCC 发生失效时最大应力反映断裂强度：

$$\sigma_u = \sigma_{fu}^* V_f \left[1 - \frac{l_c}{l} + \frac{2}{\sqrt{r_f \ln(\phi_{\max}/V_f)}} \times \frac{\sqrt{l_c}}{l} \right] \quad (1-5)$$

式中, σ_u 为断裂强度; σ_{fu}^* 为纤维的原位断裂强度; r_f 为纤维半径; l_c 为临界纤维长度; l 为纤维长度; ϕ_{\max} 为纤维几何排布参数, 取值范围在 3.14~3.63 之间。

CFCC 的断裂功可在一定程度上反映断裂韧性:

$$W_c = V_f l_c \sigma_{fu}^* \left\{ \frac{\sigma_{fu}^*}{2E_f} \left[1 + \frac{r_f}{l_c} \ln(\phi_{\max}/V_f) \right] + \frac{1}{8} \right\} \quad (1-6)$$

显然, CFCC 的断裂强度与临界纤维长度成反比, 而断裂韧性与临界纤维长度成正比, 合适的临界纤维长度才能保证强韧性匹配。临界纤维长度就是纤维的拔出长度:

$$\frac{l_c}{r_f} = \frac{\sigma_{fu}^*}{\tau_i}, \tau_i = \min(\tau_d, \tau_m) \quad (1-7)$$

式中, τ_i 为界面剪切强度, 也称为界面结合强度, 取界面滑移强度 τ_d 和基体屈服强度 τ_m 中的最小值。显然, CFCC 的结合强度越低, 临界纤维长度越长。

通过上述分析, 不难得出如下结论。

(1) 为了保证 CFCC 具有合适的强韧性匹配, 临界纤维长度既不能太长也不能太短, 这要求界面结合强度既不能太高也不能太低。因此, CFCC 应该具有适当的界面结合强度。

(2) CFCC 的非线性就是发生积聚型损伤过程, 线性就是发生非积聚型损伤过程, 且界面结合强度越低越容易发生积聚型损伤。因此, 提高 CFCC 基体开裂应力需要提高界面结合强度。

(3) 当纤维原位强度提高和纤维直径增大时, 需要提高界面结合强度才能控制临界纤维长度。因此, 除了界面结合强度, CFCC 体系及其制备工艺对强韧性和基体开裂应力影响很大。

当采用声发射技术表征 CFCC 的损伤过程时, 只要合理控制背景噪声和声发射计数, 即可方便准确地表征 CFCC 的损伤过程。图 1-4 是 2D C/SiC 试样拉伸应力和声发射计数与时间的关系曲线。可以看出, 应力为 50MPa 时, 计数信号由寂静态进入爆发态, 表明 2D C/SiC 出现基体开裂损伤; 应力达到 150MPa 时, 计数信号值开始降低, 表明基体裂纹逐渐饱和并伴随界面脱粘; 应力达到 225MPa 左右时, 计数信号值再次升高, 表明 2D C/SiC 内部开始出现纤维的大量断裂, 直到最后失效。

CFCC 的非线性使其在应力作用下产生残余应变, 而且应力越大损伤越大, 残余应变也越大。图 1-5 是 2D C/SiC 拉伸加卸载应力应变曲线。可以看出, 加载应力越高, 卸载后的残余应变越大, 而且每个循环中的加载曲线直到前一循环应力水

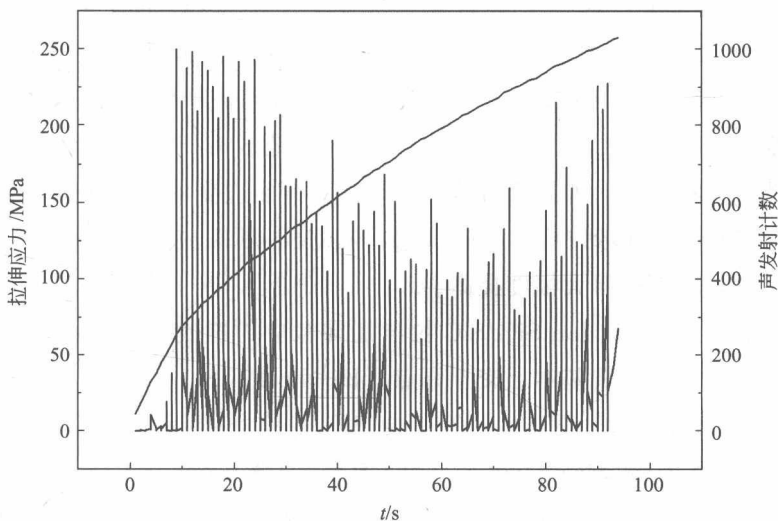


图 1-4 2D C/SiC 试样拉伸应力和声发射计数与时间的关系曲线

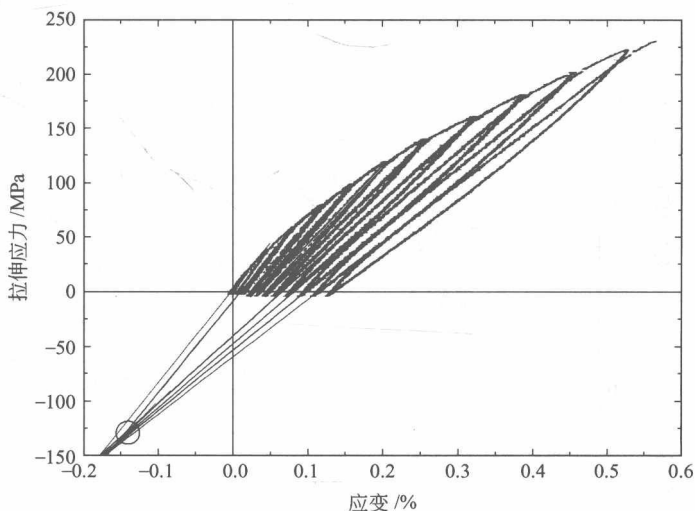


图 1-5 2D C/SiC 拉伸加卸载应力应变曲线

平时才由线性变成非线性，但线性段的斜率在不断减小。这表明只有载荷超过前面一次循环的最大应力时才会形成新的损伤。低于这一水平时，2D C/SiC 中的裂纹只是宽度变大，不会有较大的扩展，2D C/SiC 表现为线弹性行为，但线弹性模量不断降低。

由于纤维与基体总是存在热膨胀系数 (CTE) 的差异，CFCC 在高于或低于制备温度时不可避免地产生热应力，从而使基体产生热裂纹。值得指出的是，2D C/SiC 的基体开裂与基体的热裂纹无关。在图 1-5 中，将每个加载卸载迟滞回环的

割线反向延长后交于一点 O' ，称为无残余热应力原点， O' 位于第三象限表明 C/SiC 基体承受拉应力。通过计算，基体的平均残余拉伸热应力和应变分别为 134.85MPa 和 0.16%。在 25~1000℃ 内，SiC 基体与碳纤维轴向的平均 CTE 差别很大，分别为 $4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $-0.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，造成 C/SiC 在室温下存在很高的基体残余热应力和应变。如果没有残余热应力和开裂应变的存在，拉伸应力应变曲线的原点自然从 O 平移到 O' ，C/SiC 的拉伸强度、断裂应变和基体开裂应力均应作相应的平移，因而获得大幅度提高。

图 1-6 是 2D Hi-Nicalon SiC/SiC 拉伸加卸载应力应变曲线。可以看出，每个加载卸载迟滞回环的割线基本上交于原点。Hi-Nicalon SiC 纤维在 25~1000℃ 内的平均 CTE 为 $(3.1 \sim 3.5) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，与 SiC 基体很接近，因而 2D Hi-Nicalon SiC/SiC 在室温下的残余热应力很小。图 1-7 是 2D Sylramic SiC/SiC 拉伸加卸载应力应变曲线。可以看出，每个加载卸载迟滞回环的割线交于第一象限，2D Sylramic SiC/SiC 在室温下基体承受一定的压应力，而纤维承受一定的拉应力。

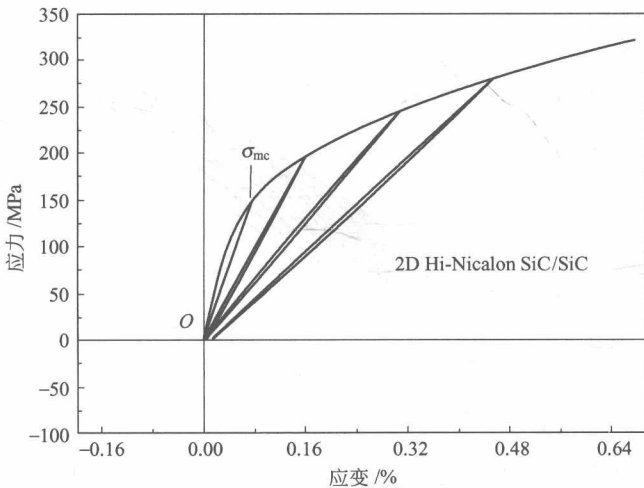


图 1-6 2D Hi-Nicalon SiC/SiC 拉伸加卸载应力应变曲线^[12]

上述三种 CFCC 的残余热应力与开裂应力及断裂强度的关系见表 1-1。可以看出，残余热应力与开裂应力和断裂强度之间存在加和关系。显然，纤维承受拉伸应力对于提高 CFCC 的开裂应力和断裂强度是非常重要的。但是残余热应力与温度密切相关，温度变化使纤维的受力状态发生改变。如果纤维在制备温度以下承受拉伸应力，在制备温度以上将承受压缩应力，CFCC 的开裂应力和断裂强度将随温度的升高而下降，此时提高制备温度是有利的，但可能受到制备工艺和纤维使用温度的限制。如果纤维在制备温度以下承受压缩应力，在制备温度以上将承受拉伸应

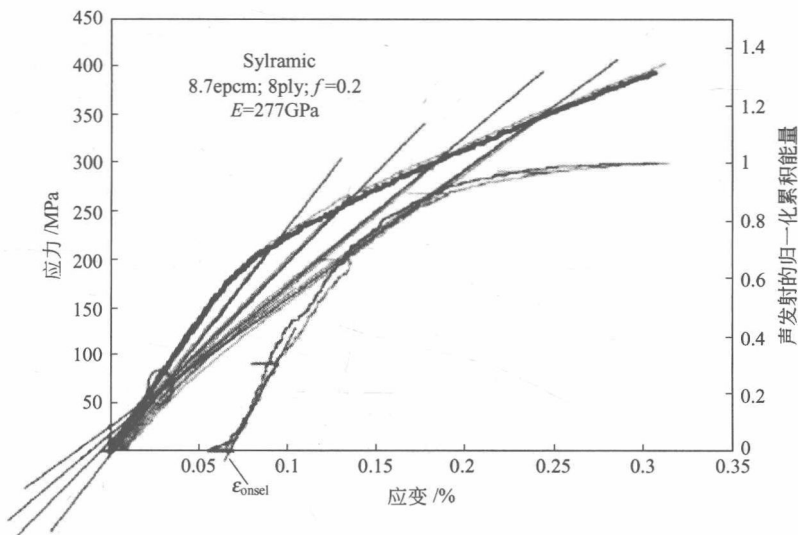


图 1-7 2D Sylramic SiC/SiC 拉伸加卸载应力应变曲线^[13]

力, CFCC 的开裂应力和断裂强度将随温度的升高而升高, 此时降低制备温度是有利的, 但可能受制备工艺的限制。

表 1-1 三种 CFCC 的残余热应力与开裂应力及断裂强度的关系

项目	C/SiC	Hi-Nicalon SiC/SiC	Sylramic SiC/SiC
残余热应力/MPa	-135	约 0	60
开裂应力/MPa	50	120	180
断裂强度/MPa	234	320	380

图 1-8 是 2D C/SiC 在拉伸载荷下残余应变和卸载模量与应力水平的关系。可以看出, 2D C/SiC 的卸载模量随着载荷升高呈线性下降, 而残余应变呈指数升高。图 1-9 是 2D C/SiC 热处理温度与试样伸长量的关系。可以看出, 2D C/SiC 的长度随热处理温度升高呈线性增加。尽管非线性提高了 CFCC 的断裂应变, 残余热应力提高了基体开裂应力和断裂强度, 但两者不仅给结构设计带来很大困难, 而且大幅度降低了其作为结构材料的承载和耐温潜力。因此, 非线性和残余热应力是 CFCC 应用面临的主要问题之一。

图 1-10 是 2D C/SiC 在 (120 ± 40) MPa 条件下预疲劳 86400 次循环后的拉伸应力应变曲线。可以看出, 拉伸载荷低于最大疲劳载荷时没有声发射信号, 与之对应的是应力应变曲线呈线性变化; 拉伸载荷高于最大疲劳应力时才有大量的声发射信号出现, 与之对应的应力应变曲线呈非线性变化, 基体开裂应力由疲劳之前的