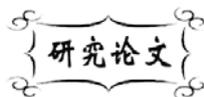


中图分类号: TB35
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 06-0403-09
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.09.001



有机前驱体中添加 ZrB_2 和 SiC 微粉 制备 $C_f/SiC-ZrB_2$ 复合材料

姜 凯¹, 王艳艳¹, 周长灵¹, 綦育仕², 杨芳红¹

¹ 山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东淄博 255000

² 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150006

摘 要: 通过在有机前驱体溶液中加入惰性填料 ZrB_2 和 SiC 微粉, 制备了 $C_f/SiC-ZrB_2$ 复合材料。分别研究了三组不同含量的料浆对复合材料浸渍裂解效果的影响, 并借助扫描电镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS) 对制备的 $C_f/SiC-ZrB_2$ 复合材料的微观结构和元素组成进行了分析。研究表明: 在有机前驱体溶液中添加无机粉体浸渍复合材料能够起到缩短制备周期、提高材料强度的目的。当加入惰性填料的质量分数为 15% 时, 能够在 8 个制备周期内将复合材料的密度快速提升到 $2.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 而且制备的材料内部结构致密, 力学性能优异。

关键词: 加粉浸渍; $C_f/SiC-ZrB_2$ 复合材料; 前驱体浸渍裂解

C_f/SiC 复合材料是一种纤维增强陶瓷基复合材料, 其结合了碳纤维和 SiC 基体的优势, 具有低密度、高强度、耐高温、耐烧蚀、抗冲刷、高硬度、高韧性和高耐磨性等特点, 在大气层再入、跨大气层飞行和火箭推进系统等领域有着广泛的应用^[1]。 C_f/SiC 复合材料长时间使用的最高温度为 1650°C , 短时间使用温度不超过 1800°C ^[2], 想要进一步提高其使用温度, 则需要在 C_f/SiC 复合材料内部引入超高温陶瓷相^[3]。

超高温陶瓷是指熔点超过 3000°C 的碳化物、硼化物以及氮化物, 其中以 ZrB_2 为代表的硼化物陶瓷具有高热导率、低热膨胀系数、良好的抗热震性能和抗氧化性能, 应用最为广泛^[4]。引入超高温陶瓷 ZrB_2 相后, 获得的 $C_f/SiC-ZrB_2$ 复合材料的使用温度可以超过 2000°C ^[5]。因此, 高效快速制备 $C_f/SiC-ZrB_2$ 复合材料的工艺成为一个关键问题。

目前, 制备碳纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺主要有热压烧结 (Hot Pressing, HP)、反应烧结 (Reaction Bonding, RB)、化学气相渗透 (Chemical Vapor Infiltration, CVI)、泥浆法 (Slurry

收稿日期: 2016-09-18

收到修改稿日期: 2016-09-26

通讯作者: 姜 凯 (1989-), 男, 山东肥城人, 助理工程师。E-mail: jiangkai08@163.com。

Infiltration, SI) 和前驱体浸渍裂解工艺 (Polymer Impregnation and Pyrolysis, PIP) 等^[1]。单一的制备工艺已不能满足人们对材料性能和制作成本的要求, 通过多种工艺的联合使用, 发挥各自工艺的特点, 互相弥补不足, 可以达到降低成本, 快速制备高性能材料的目的。目前, 应用最为广泛的工艺是将 CVI 和 PIP 结合起来^[6], 利用 CVI 工艺在碳纤维内部沉积 SiC , 再经过 PIP 工艺浸渍有机前驱体溶液, 裂解后生成超高温陶瓷相。这种工艺可以制备出性能优异的 $C_f/SiC-ZrB_2$ 复合材料。但是, 在 PIP 工艺中, 有机前驱体分子在向无机陶瓷热解转化时, 由于裂解前后基体密度变化大, 体积收缩大, 同时还有大量小分子气体放出, 从而导致材料的致密化周期延长^[7]。另外, 多个周期的高温裂解容易对碳纤维造成热损伤, 不利于发挥碳纤维的增强作用^[8]。因此, 缩短致密化周期、减少材料内部孔隙是降低制备成本、大幅度提高材料性能的关键。

谢翀博等人^[9]利用料浆加压过滤法在 3D 碳纤维预制体中引入 SiC 微粉, 郑文伟等人^[10]利用超声工艺在碳纤维编织物中引入 SiC 微粉, Wang 等人^[11]同样利用泥浆法在 C/SiC 复合材料中引入 ZrC 颗粒, 童长青等人^[12]利用 CVI 结合料浆浸渍制备了 2D C/SiC 复合材料。这些工艺都是利用泥浆法引入惰性填料以达到提高复合材料致密度的目的。但是, 这种料浆中微粉含量较大, 由于超高温陶瓷粉体的密度较大, 因此不可避免地会有粉体沉降, 导致复合材料中的通道容易被微粉堵塞, 降低后续的浸渍效率, 从而使复合材料的孔隙率增加^[12]。

研究表明, 在有机聚合物材料中添加无机粉体具有很高的应用性能和应用价值, 不仅能够降低生产成本, 缩短制备周期, 同时也提高了复合材料的力学性能和综合性能^[13-15]。无机粉体一般为微米或纳米级颗粒, 其粒径小, 比表面积大, 表面能高, 很容易发生团聚, 在有机聚合物溶液中很难分散均匀, 对浸渍效果有不利影响^[16]。因此, 无机粉体加入到有机聚合物溶液中时, 首先要对无机粉体进行表面改性, 使粒子表面吸附有机分散剂, 提高无机粉体与有机聚合物溶液的相容性, 从而发挥无机粉体的作用^[17]。

本文将利用 912 型润湿分散剂作为改性剂, 在有机聚合物前驱体中添加惰性填料 ZrB_2 和 SiC 微粉, 从而提高预制体的初始密度, 发挥超高温陶瓷高熔点、高强度、高硬度的特点, 缩短复合材料的致密化周期, 提高复合材料的强度, 同时惰性微粉在前驱体裂解过程中不会发生体积变化, 一定程度上抑制了烧成后的基体体积收缩, 降低材料的孔隙率。

表 1 C_f/SiC 平板的密度与尺寸
Table 1 Density and size of C_f/SiC flat plate

Sample No.	Density / $g \cdot cm^{-3}$	Size / $mm \times mm \times mm$
1	1.20	$127.82 \times 124.99 \times 6.50$
2	1.05	$128.81 \times 125.14 \times 5.27$
3	1.18	$125.70 \times 125.57 \times 5.78$

1 实 验

1.1 原材料及其性能

本研究使用的 C_f/SiC 平板由碳纤维预制体经过 CVI 渗透 SiC 而得到。研究分别采用了三块 C_f/SiC 平板, 其密度和尺寸分别列于表 1。

本研究使用的有机硼化锆前驱体溶液由中国科学院过程工程研究所生产, 质量分数为 66.7%, 陶瓷产率为 40%, 溶液粘度 120 mPa·s; 聚碳硅烷 (PCS) 由国防科学技术大学生产, 外观呈固体块状, 将其溶于二甲苯溶剂 (纯度大于 99.0%, 天津博迪化工股份有限公司) 中配制成质量分数为 66.7%

的 PCS 溶液, 溶液粘度为 100 mPa·s。将有机硼化锆前驱体溶液和 PCS 溶液按一定比例混合制成浸渍溶液。

本研究使用的 ZrB_2 微粉由丹东化工研究所提供, 粒度为 1.5 μm ; SiC 微粉由潍坊凯华碳化硅微粉有限公司生产, 粒度为 1.5 μm 。

本研究使用的分散剂为 912 型润湿分散剂, 其特性列于表 2。

表 2 分散剂特性
Table 2 Characteristics of the dispersion

Composition	Appearance	Solvent	Specific gravity	Acid value / $\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$
Electrically neutral polyamide and polyester mixture	Yellow brown clear liquid	Xylene / isobutanol	About 0.91	24 ~ 34

表 3 混合料浆的组成
Table 3 Compositions of the mixed slurry

Sample No.	Mass fraction of ZrB_2 and SiC powders / wt%	Content of dispersion / %	Viscosity of mixed solution / mPa·s
SZ-10	10	0.25	50.4
SZ-15	15	0.35	90.1
SZ-20	20	0.30	82.3

1.2 制备工艺

(1) 无机粉体的引入: 将无机粉体、前驱体溶液和分散剂按比例加入到球磨罐中, 经快速研磨搅拌 5 min, 使微粉能充分分散在有机溶液中。

采用上述方法分别配制了三组不同加粉含量的混合料浆, 各组料浆的组成列于表 3。根据微粉所占料浆的质量分数, 三组料浆分别记为 SZ-10、SZ-15、SZ-20。将制备好的混合料浆倒入浸渍模具中, 以备下一步使用。

(2) 真空加压浸渍: 将三块 C_f/SiC 平板分别放入浸渍模具中 (三组料浆 SZ-10、SZ-15、SZ-20 分别对应平板 1、2、3 号), 经过真空倒吸、高压釜加压浸渍后, 在真空干燥箱中进行固化交联。

(3) 高温裂解: 固化完成后, 将复合材料在真空烧结炉中高温裂解, 以氩气为保护气氛, 1500°C 保温 1 h。

1.3 性能测试

材料致密度由排水法测得, 材料的微观组织形貌由扫描电镜分析, 材料的弯曲性能和拉伸性能由万能试样机测得。

2 结果与讨论

2.1 材料致密化

对三块 C_f/SiC 平板分别反复进行真空加压浸渍处理, 其中前两个周期是加粉浸渍 (即在混合料浆中浸渍), 此后几个周期则为不加粉浸渍 (即直接在不含无机微粉的浸渍溶液中浸渍)。图 1 (a)、(b)、

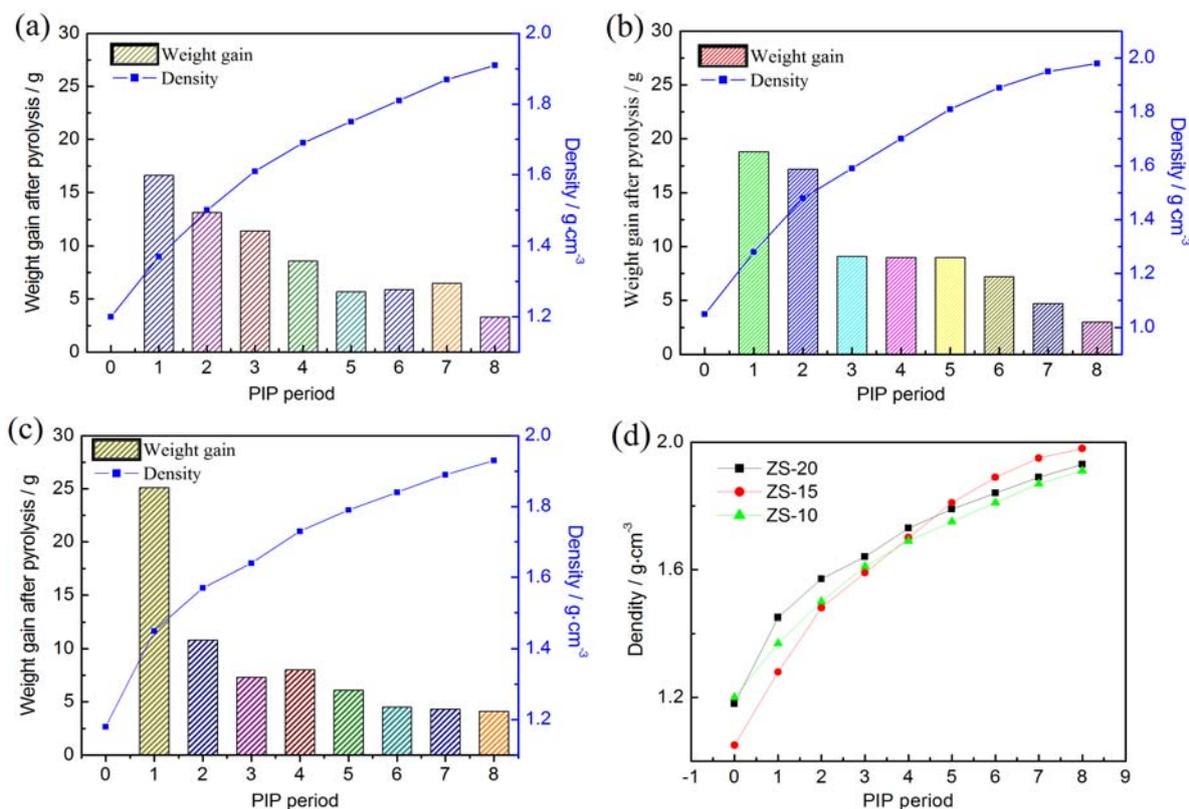


图 1 利用 (a) SZ-10、(b) SZ-15 及 (c) SZ-20 浸渍后的平板的密度和增重情况；
(d) 三组平板密度增长情况对比

Figure 1 Density and weight gain of flat plates immersed by (a) SZ-10, (b) SZ-15 and (c) SZ-20;
(d) Comparison of the densities between the three groups

(c) 分别示出了三块平板在经历了不同浸渍周期后密度和增重的变化情况。可以看出, 在前两个加粉浸渍的周期内, 复合材料的密度可以达到 $1.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上, 相当于复合材料最终密度的 80%, 而且前两个周期的增重幅度也占整个周期增重的 55% 以上, 这说明加粉浸渍能够快速有效地提升材料的初始密度, 有助于缩短制备的周期。经过 8 个周期的 PIP 循环, 三组 C_f/SiC 平板的密度都能达到 $1.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上, 其中 SZ-15 的浸渍效果最好, 复合材料密度达到 $1.98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

图 1 (d) 是三组 C_f/SiC 平板每个浸渍周期之后的密度变化对比情况。可以看出, SZ-10 料浆的浸渍效果最差, 因为其固含量少, 而且溶液粘度太低, 浸渍固化时料浆不易附着在纤维周围, 在重力作用下会损失部分料浆, 浸渍效果变差; SZ-20 料浆浸渍效果明显好于 SZ-10, 尤其在前四个浸渍周期, 密度增长变化在三组溶液中处于最佳, 后期由于内部封孔的原因, 导致密度增长变慢。SZ-15 料浆浸渍效果最好, 密度增长最快。这一方面是由于溶液的流动性好, 而且料浆粘度在三组料浆中稍大, 能够在浸渍固化时很好地附着在纤维周围, 利于浸渍渗透; 另一方面, C_f/SiC 平板的初始密度相对另外两组较低, 有利于陶瓷粉的浸渍, 形成的闭气孔较少, 因此密度能够在后期持续增长, 最终接近 $2.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

2.2 复合材料表面形貌分析

图 2 所示为 C_f/SiC 平板浸渍裂解前后的表面形貌。可以看出, 经过 8 个 PIP 周期后, 复合材料表面已经非常致密光滑, 表面几乎看不出纤维编织过程中留下的孔洞和缝隙。虽然如前面所述, PIP 工艺完成后复合材料的密度能够达到 $2.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 左右, 但是在表面局部区域会产生结块的陶瓷粉颗

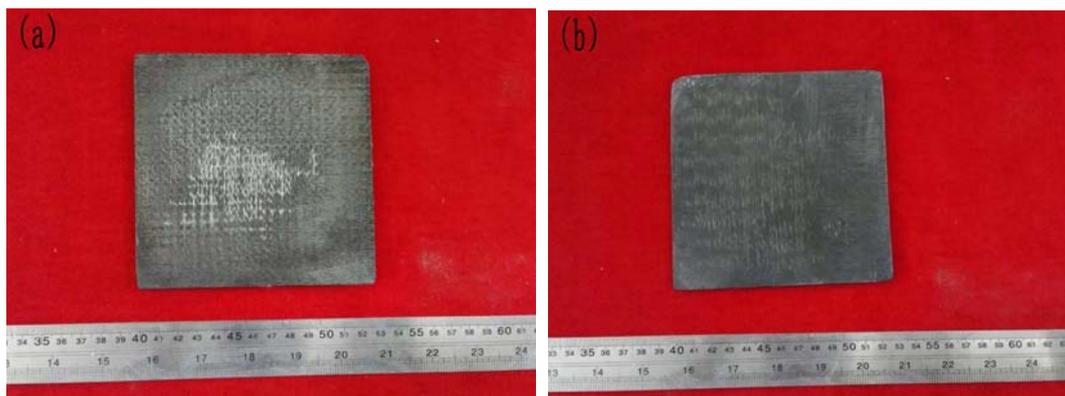


图 2 C_7/SiC 平板浸渍裂解前后外观对比: (a) 浸渍前; (b) 浸渍后
Figure 2 The appearance of the C_7/SiC tablet (a) before PIP and (b) after PIP

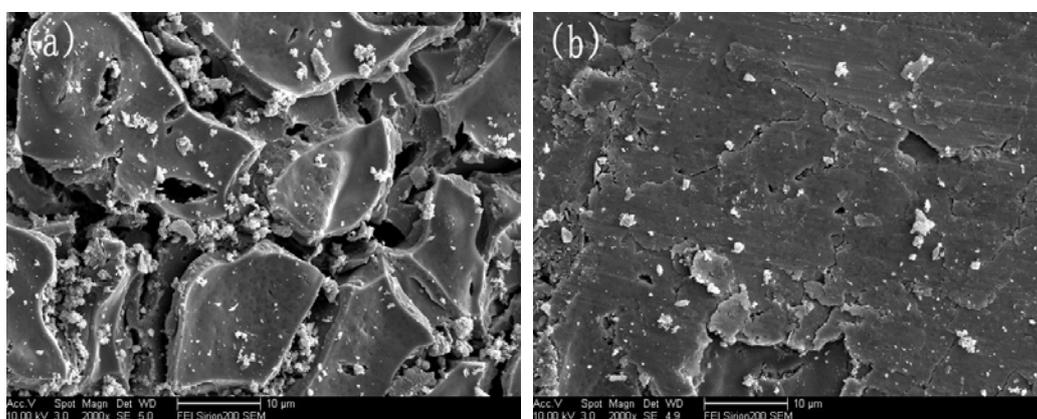


图 3 复合材料表面结块区域形貌
Figure 3 SEM images of agglomeration region on the surface of the composite

粒。这是由于在浸渍过程中,真空浸渍和压力浸渍的时间较长,部分微粉会沉积在复合材料的表面,多次高温裂解后,容易在表面形成致密结块。

由图 3 可以看出,材料表面形成的陶瓷颗粒层大致有两种形态。一种如图 3 (a) 所示,表面有较多孔洞,致密程度较低,这种形态对浸渍产生不利影响,但仍会有部分浸渍料浆能通过这些孔洞进入材料内部。另一种如图 3 (b) 所示,陶瓷颗粒形成一层致密层,严重阻碍了浸渍料浆的渗透,使得材料内部密度不均,从而影响材料的性能。

2.3 复合材料内部形貌分析

图 4 为 SZ-10 料浆浸渍的 C/SiC 复合材料在 8 个 PIP 周期后的内部显微结构图。图 4 (a) 为靠近碳纤维的区域,图 4 (b) 为远离碳纤维的区域。可以看出:在靠近碳纤维的区域存在有大量微小的孔洞,这些孔洞的形成一方面是由于前驱体裂解产生的小分子气体逸出,一方面是由于在远离碳纤维的区域致密化程度高,造成很多闭气孔,后期浸渍无法有效打开。从图 4 (c) 可以看出,陶瓷颗粒在纤维表面的分布较为稀少,扫描电镜下很难发现。进一步放大至如图 4 (d) 所示,可以观察到一些陶瓷颗粒相。对其中一点进行能谱分析,所得结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出,复合材料中的主要元素为 B、C、O、Si、Zr。其中,C 元素存在于 C 纤维和 SiC 中;O 元素是由于前驱体溶液中氧含量较多的缘故;Zr 元素的含量较多,一方面是由前驱体溶液高温裂解产生,一方面是由惰性填料 ZrB_2 引入。

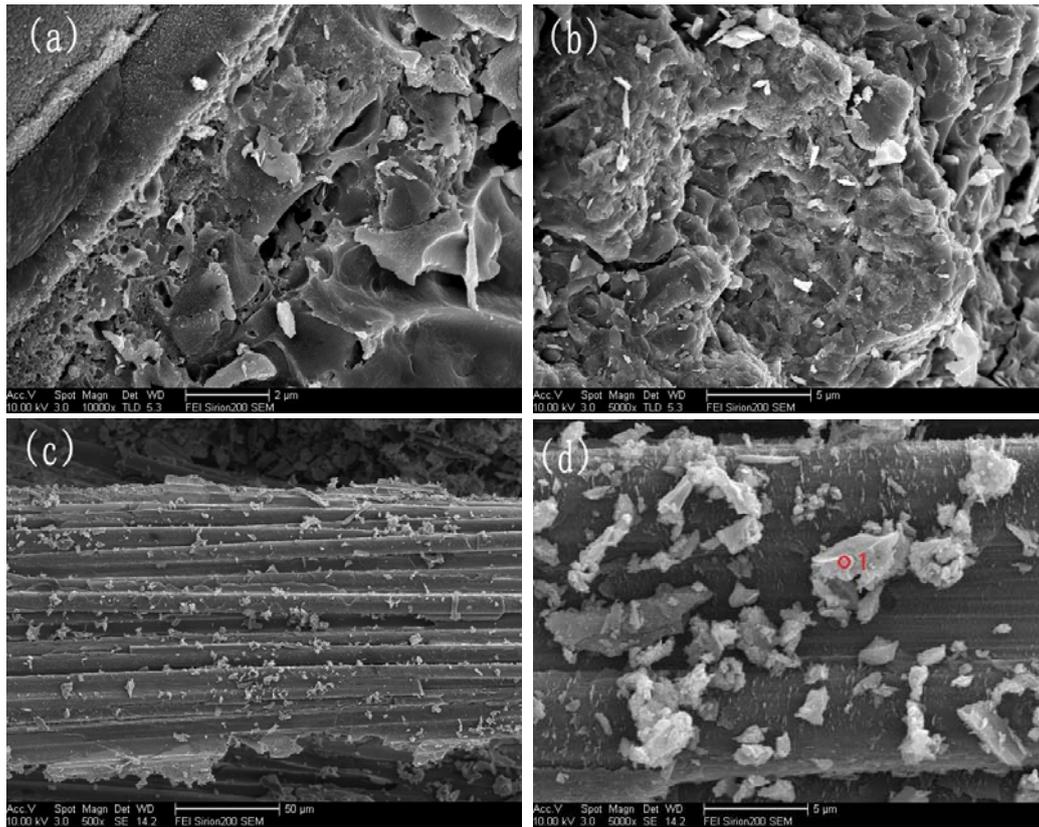


图 4 SZ-10 料浆浸渍复合材料的微观形貌
Figure 4 SEM images of the group of SZ-10

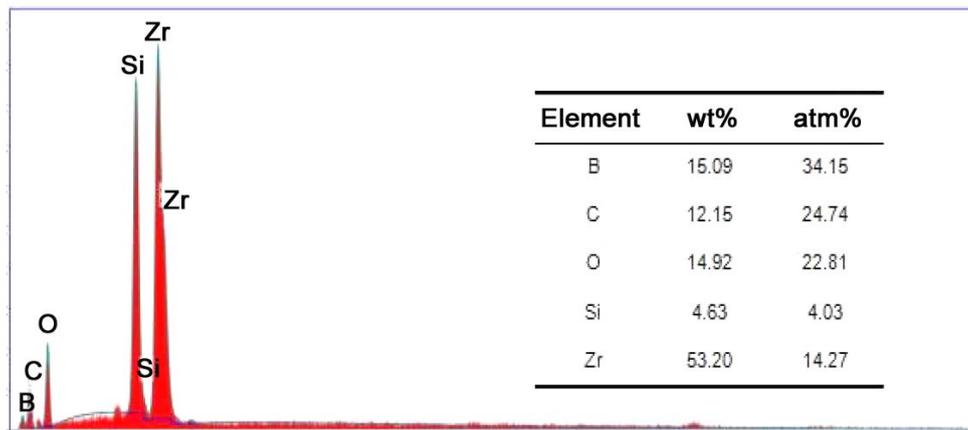


图 5 SZ-10 料浆浸渍复合材料的 X 射线能谱分析
Figure 5 EDX patterns of the group of SZ-10

图 6 为 SZ-15 料浆浸渍的 C/SiC 复合材料在 8 个 PIP 周期后的内部显微结构图。图 6 (a) 为复合材料内部陶瓷基体的显微结构。此组实验中, 料浆流动性好, 粘度合适, 有利于溶液的浸渍渗透, 从显微结构图中可以看出, 基体填充十分致密, 内部孔洞稀少, 说明浸渍效果优异。图 6 (b) 为纤维表面附着的陶瓷颗粒显微结构图, 可以看出有些颗粒在多次高温裂解时逐渐团聚长大, 有些颗粒则均匀分散在纤维表面。相对于 SZ-10 组 (图 4), 这一组比较容易在纤维表面发现陶瓷颗粒, 说明随着颗粒含量的增多, 在前两个周期的 PIP 过程中, 陶瓷颗粒能有效地进入复合材料内部, 填充较大的孔隙, 有利于后期的浸渍。对图 6 (b) 所示颗粒进行 EDS 能谱分析所得到的结果如图 7 所示。

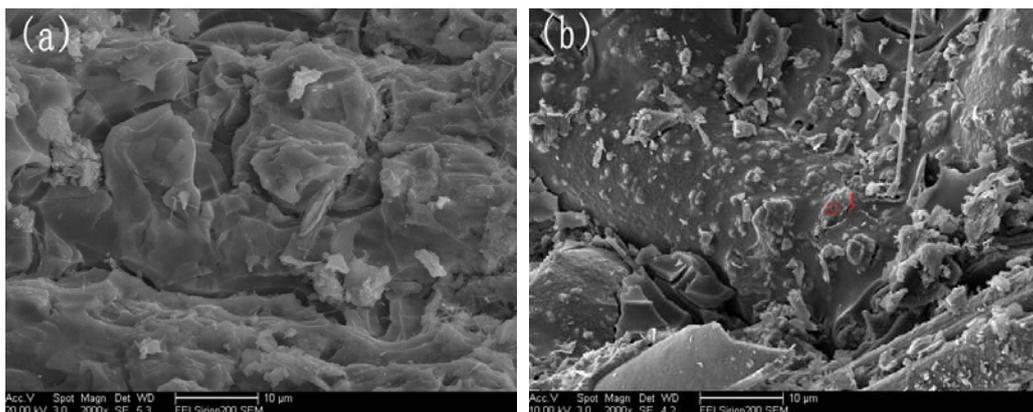


图 6 SZ-15 料浆浸渍复合材料的微观形貌
Figure 6 SEM images of the group of SZ-15

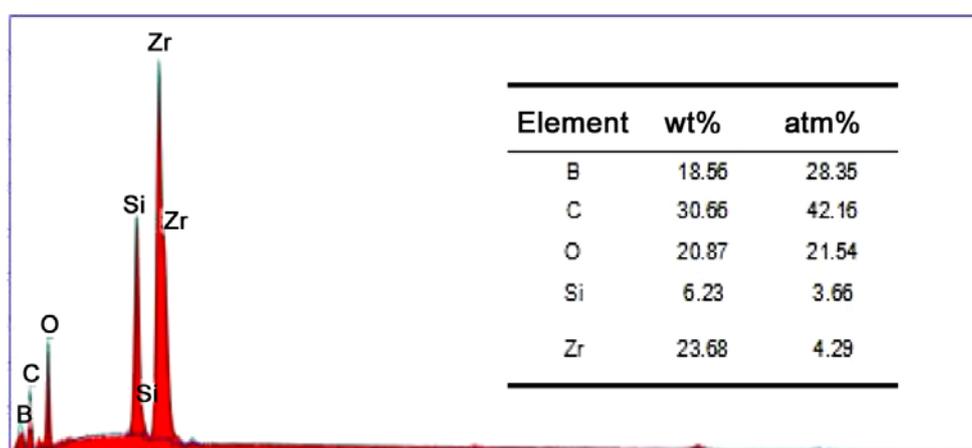


图 7 SZ-15 料浆浸渍复合材料的 X 射线能谱分析
Figure 7 EDX patterns of the group of SZ-15

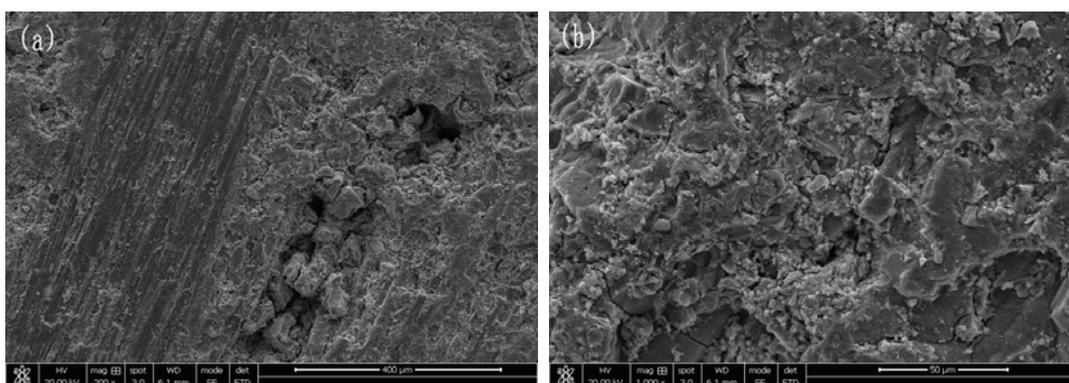


图 8 SZ-20 料浆浸渍复合材料 2 个 PIP 周期后的表面形貌
Figure 8 SEM images of the group of SZ-20 after 2 PIP cycles

由图 7 可知, 由于在 C 纤维表面选点, 所以 C 元素的含量相对较高, 复合材料的元素同样是包括 B、C、O、Si、Zr。O 元素含量较多, 一方面是前驱体溶液中本身含氧量较多, 另一方面在保存和操作过程中料浆存在水解氧化的现象, 因此要尽量减少与空气接触的时间, 避免前驱体溶液的氧化。

图 8 所示为 SZ-20 料浆浸渍的 C/SiC 复合材料在 2 个 PIP 周期后的内部显微结构图。如前所述,

前两个 PIP 之前均为加粉浸渍。可以看出, 经过了两个加粉浸渍周期后, 复合材料表面已经被陶瓷颗粒致密化, 这是因为料浆中陶瓷粉含量高, 溶液沉降较快, 从而导致在复合材料表面沉积了陶瓷颗粒, 局部区域致密化程度较高。这种现象严重阻碍了后期的料浆浸渍, 造成复合材料表面封孔, 降低了材料的致密度, 这也就解释了复合材料在 SZ-20 料浆浸渍的后期密度提升缓慢的问题。

2.4 复合材料力学性能

表 4 列出了最终制备的复合材料的室温力学性能测试结果。由表 4 可知, SZ-10、SZ-15、SZ-20 复合材料试样的弯曲强度分别为 202 MPa、268 MPa 和 186 MPa, 随着粉体含量的增长, 试样弯曲强度呈现先升高后降低的趋势。这可能是由于 SZ-20 复合材料表面被料浆封孔, 使得复合材料内部孔隙增多, 而且由于粉体含量高, 其沉降速度也高于其他两组, 导致复合材料内部存在更多的缺陷。三组复合材料试样的拉伸强度也是如此。因此可以看出, 在复合材料浸渍过程中选择合适比例的料浆非常重要, 单纯提高粉体含量无助于复合材料性能的提高。

表 4 复合材料的常温力学性能
Table 4 Mechanical properties of composites at room temperature

Group	Bending strength / MPa	Tensile strength / MPa
SZ-10	202	120
SZ-15	268	132
SZ-20	186	91

3 结 论

采用在有机先驱体溶液中添加 ZrB_2 和 SiC 微粉的方法制备了 $C_f/SiC-ZrB_2$ 复合材料, 所制备的复合材料内部结构致密。这一方法达到了提高复合材料致密度、缩短制备周期的目的。通过对复合材料内部 SEM 图和密度曲线的对比观察发现, 当添加惰性微粉的质量分数在 15% 时, 浸渍 8 个周期后, 复合材料的密度提升最快, 内部致密程度最高, 力学性能优异。在今后的研究中, 将对微粉的浸渍深度和复合材料的高温性能进行更深入的探究。

参考文献

- [1] 何柏林, 孙佳. 碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展及应用[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28 (6): 1197-1202.
- [2] YAN B, CHEN Z, ZHU J, et al. Effects of ablation at different regions in three-dimensional orthogonal C/SiC composites ablated by oxyacetylene torch at 1800°C [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209 (7): 3438-3443.
- [3] 韩杰才, 胡平, 张幸红, 等. 超高温材料的研究进展[J]. 固体火箭技术, 2005, 28 (4): 289-294.
- [4] FAHRENHOLTZ WG, HILMAS GE, TALMY IG, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90 (5): 1347-1364.
- [5] 付前刚, 李贺军, 沈学涛, 等. 国内 C/C 复合材料基体改性研究进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30 (11): 6-12.
- [6] 闫联生, 崔红, 李克智, 等. 碳纤维针刺预制体增强 C/SiC 复合材料的制备与性能研究[J]. 无机材料学报, 2008 (2): 223-228.
- [7] TANAKA T, TAMARI N, KONDO I, et al. Fabrication of three-dimensional tyranno fibre reinforced sic

