

# C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合材料的制备及抗热冲击性能

孙新 李军平 胡继东 张国兵 冯志海

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 采用前驱体转化法制备 C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合材料,对材料的热物理和热震性能进行了研究。采用扫描电镜和 X 射线衍射分析材料的微观结构及物相变化。结果表明:复合材料在 1 700℃ 热震循环 10 次材料保持完整,表现出了良好的抗热震性能。通过微观结构分析,高温氧化后生成的多孔 SiO<sub>2</sub> 氧化层能够吸收热应力,缓解因热震带来的巨大温度差,ZrB<sub>2</sub> 组元的加入有效地提高了材料抗热震性。

**关键词** C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合材料,微结构,抗热震性能

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.04.010

## Fabrication and Thermal Shock Properties of C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC Composites

SUN Xin LI Junping HU Jidong ZHANG Guobing FENG Zhihai

(Science and Technology of Advanced Functional Composite Materials Laboratory, Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Cf/ZrB<sub>2</sub>-SiC composites were prepared using precursor in filtration and pyrolysis (PIP) technology. The thermal conductivity, coefficient of thermal expansion (CTE) and thermal shock resistance were investigated. SEM and XRD were used to analysis microstructure and phase. The result show that the composites exhibits excellent thermal shock resistance from 1 700℃ to RT. The change of thermal shock resistance is discussed.

**Key words** C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC composites, Microstructure, Thermal shock resistance

### 0 引言

碳纤维增强陶瓷基复合材料(C<sub>f</sub>/CMCs)具有高比强度、高比模量、耐腐蚀、耐高温、低密度等优良特性,特别是拥有良好的高温力学和热性能,而成为航空航天领域非常理想的热结构材料<sup>[1-5]</sup>。

陶瓷基复合材料可用于航空发动机热端部件、高超声速飞行器隔热系统、可重复使用空天飞行器隔热系统等。热震是导致陶瓷材料损伤破坏的主要原因之一,因此陶瓷基复合材料的抗热震性能也成为人们关注的焦点<sup>[6-10]</sup>。

连续纤维增强超高温陶瓷基复合材料在高超声速飞行器热防护系统中具有潜在的应用前景,采用纤维增强超高温陶瓷基复合材料能够提高材料的韧性,改善材料的抗热震性能,本文采用 PIP 方法制备 C<sub>f</sub>/SiC-ZrB<sub>2</sub> 复合材料,研究其微结构及抗热震性能。

### 1 实验

#### 1.1 原料

采用高强碳纤维制备的增强体碳毡织物,在织物编织过程中将超高温陶瓷粉体加入到织物中,通过前驱体浸渍裂解法(PIP)制备 C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合材料。碳纤维为日本东丽公司产 T300 型 3k PAN 基,ZrB<sub>2</sub> 采用市售高纯粉体,纯度大于 99%,平均粒径为 1~2 μm,前驱体采用聚碳硅烷(PCS)。

#### 1.2 仪器设备

采用英国 CamScan 公司产 Apollo 300 型场发射扫描电子显微镜观察,加速电压 20 kV,日本 EIKO 公司产 IB-3 型离子溅射仪喷金制样。采用日本理学 RigakuD/mas2000 衍射仪(CuK, =15.406 nm)测定试样的物相,获得的数据采用 MDIJADE 软件进行分析,并与 JCPDF 标准卡片进行对比以确定物相。

#### 1.3 方法

按照一定比例将 ZrB<sub>2</sub> 粉体采用涂刷法加入到碳纤维织物中。将 PCS 与 DVB(二乙烯基苯)按 1:0.4 进行混合配置成液相浸渍液,随后将预制件真空浸渍

收稿日期:2013-08-06;修回日期:2014-05-23

作者简介:孙新,1984 年出生,博士,工程师,主要从事高性能陶瓷及陶瓷基复合材料研究。E-mail:sunxinhit@126.com

SiC 前驱体, 150℃保温 2 h, 1 600℃保温 1h 裂解。重复该浸渍-交联-裂解过程直至得到  $C_f/ZrB_2-SiC$  复合材料。

## 1.4 分析与测试

采用阿基米德方法测试复合材料的密度和孔隙率。

纤维增强超高温陶瓷基复合材料  $xy$  向平均线胀系数测试参照 GJB332—1987; 平均比热容测试参照 GJB330—1987; 材料热导率测试参照 GJB1091. 1—1991, 测试方向为  $z$  向、 $xy$  向。以上测试均为每 100℃ 一点, 最高温度测到 900℃。

热震性能测试: 将  $MoSi_2$  箱式炉加热到 1 700℃, 而后将试样放入炉中, 保温 10 min 使温度均匀后, 快速将试样取出空冷, 后观察其宏观形貌, 并称重复照, 再重新放入 1 700℃ 的箱式炉中, 如此反复 10 次。

## 2 结果与分析

### 2.1 复合材料物相

图 1 为  $C_f/ZrB_2-SiC$  复合材料成型后对表面 XRD 分析结果, 图中  $ZrB_2$  及 SiC 衍射峰均较为明显且尖锐, 表明复合材料中主要由  $ZrB_2$ 、SiC 及  $C_f$  组成, PCS 在高温裂解过程中没有与  $ZrB_2$  反应, 没有新的物相生成。同时图谱显示并没有非晶相存在, 在高温裂解过程中 PCS 已经完全转化成 SiC 晶体。

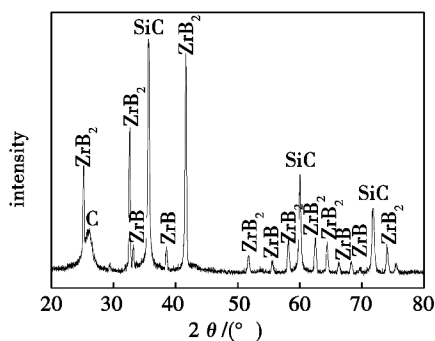


图 1 材料表面 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the composite surface

图 2 为复合材料表面形貌, 对图中选定区域的能谱分析表明, 材料主要以 Zr、Si 化合物为主。

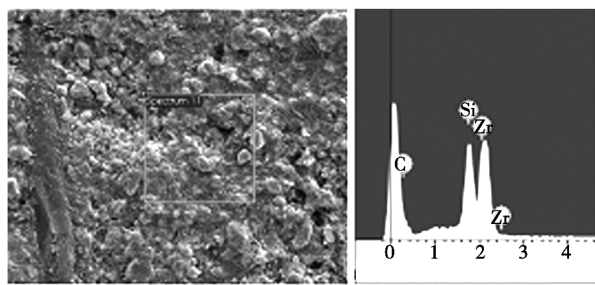


图 2 复合材料表面微观形貌及能谱分析

Fig. 2 SEM and EDS analysis of the composite surface

可以看出, 复合材料面内没有发现明显的孔隙, 材料致密度较好, 加入的陶瓷粉体在材料面内分布均匀, 没有团聚现象发生, 颗粒间结合较为紧密, 在较高温度的热处理过程中, 陶瓷粉体烧结在一起, 形成较为致密的基体。

### 2.2 复合材料热物理性能

由图 3 可知, 材料比热容随着温度升高而上升, 且满足抛物线规律, 900℃ 时材料的比热容为 1.36 J/(g·K), 室温到 900℃ 的平均比热容为 1.11 J/(g·K)。纯  $ZrB_2$  材料的热导率约为 60 W/(m·K), 但由于在复合材料中  $ZrB_2$  较为分散, 并没有形成连续相, 对材料整体的热导率影响不大。

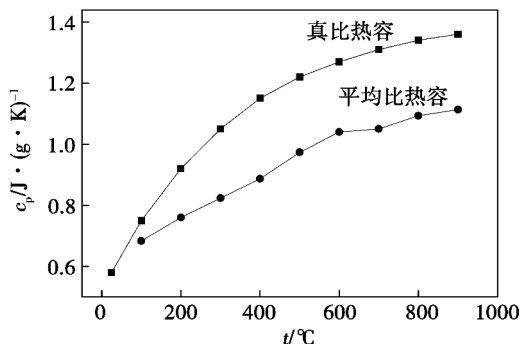


图 3 复合材料高温比热容

Fig. 3 Heat capacity of the  $C_f/ZrB_2-SiC$  composite

根据热导率计算公式,

$$\lambda = \alpha \times c_p \times \rho \quad (1)$$

式中,  $\alpha$  为热扩散系数,  $\rho$  为密度。

图 4 为复合材料的高温热扩散系数, 材料的热扩散系数随着温度的升高而降低, 同样满足抛物线规律, 测试了复合材料  $xy$  向与  $z$  向两个方向的热扩散系数, 通过对比发现, 相同温度下, 材料热扩散系数  $z$  向要低于  $xy$  向, 这主要归因于  $z$  向纤维体积分数较少, 不能有效的传导热量。

经过排水法测试, 材料的密度为 2.13 g/cm<sup>3</sup>。利用(1)式计算得出材料沿  $xy$  向和  $z$  向 0~900℃ 的热导率, 如图 5 所示。结果表明, 材料热导率呈现明显的方向性, 热导率  $xy$  向明显高于  $z$  向,  $xy$  向常温热导率达到 13.78 W/(m·K),  $z$  向常温热导率为 9.13 W/(m·K); 随温度增加而降低, 趋势为非线性, 逐渐平坦, 到 900℃, 材料热导率  $xy$  向仍有 15.86 W/(m·K),  $z$  向常温热导率为 13.40 W/(m·K)。

热量平行纤维( $xy$  向)传递时的热导率明显高于沿垂直纤维( $z$  向)的热导率, 可能是因为当热量沿  $z$  向传递时, 基体是主相而纤维是次相, 这时纤维与基体的界面在测试方向上对热平衡及热传递的阻碍作用较大, 导致其热导率偏低。

从图 6 可以看出, 纤维增强超高温陶瓷基复合材料  $xy$  向线胀系数呈明显的非线性, 常温为  $1.51 \times$

$10^{-6}/K$ ,随着温度的升高而升高,在  $600^{\circ}C$  线胀系数增加到  $3.03 \times 10^{-6}/K$ ;当温度高于  $600^{\circ}C$  基本趋于平滑, $900^{\circ}C$  时数值为  $3.31 \times 10^{-6}/K$ 。结果表明,温度的增加促进材料线胀系数的增加。

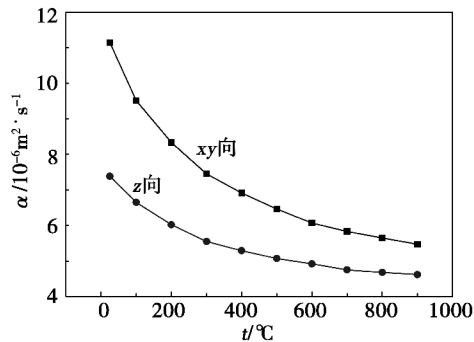


图4 复合材料高温热扩散系数

Fig. 4 Thermal diffusivity of the C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC composite

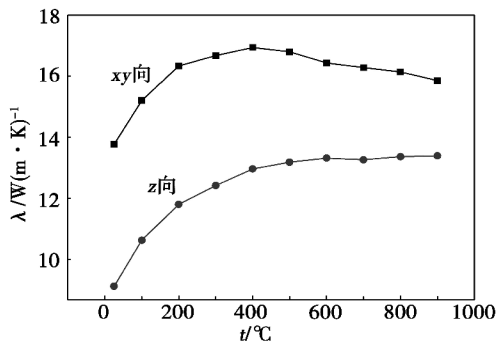


图5 复合材料高温热导率

Fig. 5 Thermal conductivity of the C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC composite



(a) 原始形貌



(b) 5次循环



(c) 10次循环

图7 试样经过  $1700^{\circ}C$  热震后材料宏观形貌

Fig. 7 Macrostructure after thermal shock at  $1700^{\circ}C$

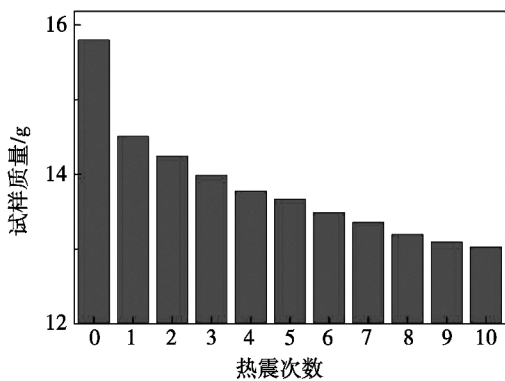


图8 材料热震后质量变化

Fig. 8 Mass change of the composite after thermal shock testing

对10次热震后材料表面进行微观分析,见图9。由于温度较高,材料表面发生了高温氧化,有部分氧

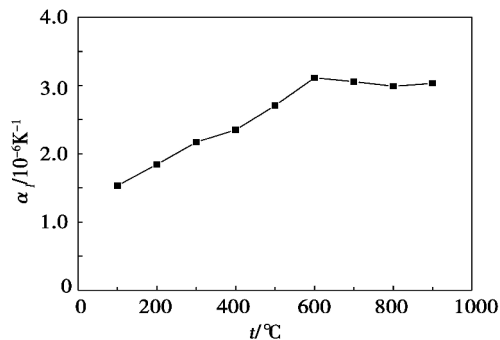


图6 复合材料高温线胀系数

Fig. 6 CTE of the C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC composite

### 2.3 复合材料抗热震性

从图7可以看出,复合材料经1~10次高温热震后仍然保持完整,表面没有产生宏观裂纹。由于热震温度较高,在材料保温的过程中会发生轻微的氧化,试样表面有白色物质析出,随着热震次数的增加,氧化现象愈加明显。图8给出了复合材料热震后材料质量变化规律。首次热震后材料失重较大,随着热震次数的增加,试样的质量逐渐降低,但失重逐渐趋于平缓。首次热震后由于SiC的氧化,在材料的表面形成了致密的SiO<sub>2</sub>氧化膜,阻挡了氧进一步向基体内部扩散,从而降低了失重率。试样失重主要是由于碳纤维及基体中游离C的氧化引起的。

化物析出,形成氧化膜覆盖在材料表面,通过能谱分析,材料表面氧化膜主要为SiO<sub>2</sub>,当温度超过其熔点时,SiO<sub>2</sub>流动性较好,能够将试样表面空隙填充,对基体进行保护。但不断的循环热震使得表面氧化膜产生了微裂纹,氧气进入基体内部,使基底不断氧化产生大量气体,使得气体冲破氧化膜在材料表面形成了“鼓泡”现象。

对热震后的材料截面进行观察,如图10所示。由图10(a)可以看出,材料氧化膜约1.5mm,但并不致密,呈多孔疏松状,并没有在材料表面形成保护层,使得环境中的氧不断的进入到基体内部,材料的氧化加剧,这也是材料质量不断降低的主要原因。试验后材料基体较为致密,图10(b)为材料截面的背散射电

子照片,经过能谱分析图中白色区域为  $\text{SiO}_2$ ,亮白色区域为  $\text{ZrO}_2$ ,由图可以看出,材料的基体内部致密,并没有出现宏观裂纹及较大孔洞。主要是表面形成的疏松的多孔氧化层在热震过程中,材料直接暴露在空气中,材料表面与内部容易产生较大的温度梯度,

产生较大的热应力,而氧化层表面的孔洞又恰好能够吸收部分热应力,缓解因热震带来的巨大温度差。上述结果表明在经受高温热震的过程中,外界氧环境只对材料表面产生影响,材料基体保持良好,表现出了较好的抗高温热震性能。

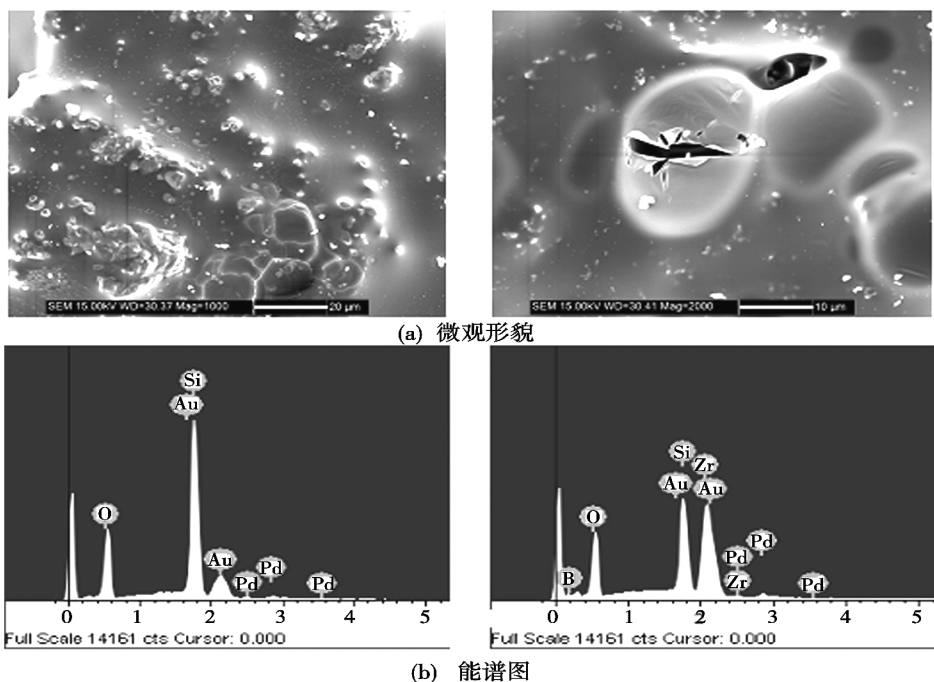
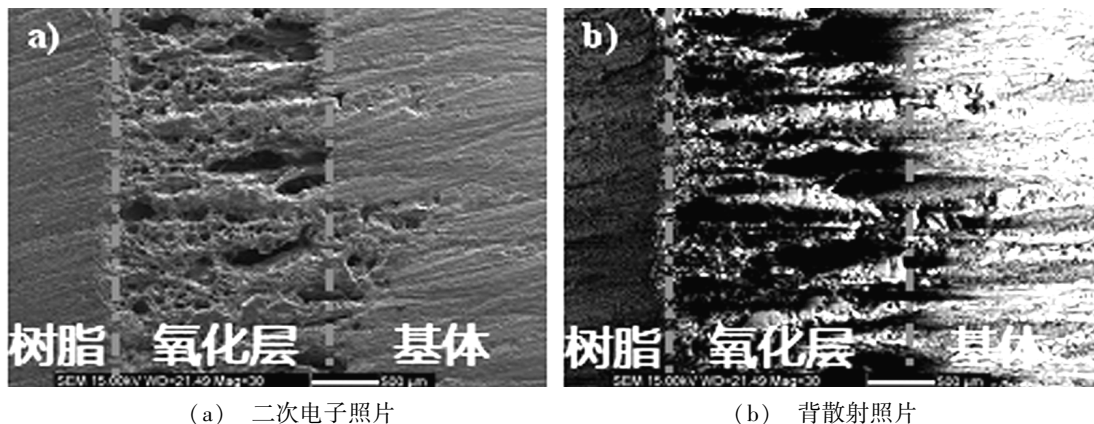


图9 复合材料热震后表面微观形貌及能谱分析

Fig.9 Microstructure and EDS of the composite after thermal shock testing

通过图[10(b)]分析,图中白色明亮的部分为含Zr元素较多的区域,暗灰色区域为含Si元素较多的区域。通过对比表明材料基体中含Si、Zr元素较多,氧化层呈现出多孔结构,Zr元素含量较多,Si元素含

量较少,1700℃已经超过了 $\text{SiO}_2$ 的熔点,部分 $\text{SiO}_2$ 开始挥发,只留下 $\text{ZrO}_2$ 骨架,这是导致氧化层结构中Zr元素多Si元素少的主要原因。



(a) 二次电子照片

(b) 背散射照片

图10 热震后材料氧化截面

Fig.10 Oxidation cross-section of the composite after thermal shock testing

### 3 结论

利用先驱体浸渍裂解法制备  $\text{C}_f/\text{ZrB}_2-\text{SiC}$  复合材料;同时对其微观结构及热物理性能进行研究;采用急冷法考核材料的抗热震性能, $\text{C}_f/\text{ZrB}_2-\text{SiC}$  复合

材料在1700℃热震循环10次保持完整,表现出良好的抗热震性能。由微观结构分析可知,高温氧化后生成的多孔 $\text{ZrO}_2$ 氧化层能够吸收热应力,缓解因热震带来的巨大温度差, $\text{ZrB}_2$ 的加入有效提高了材料的

抗热震性。

### 参考文献

[1] Nie Jingjiang, Xu Yongdong, Ma Junqiang, et al. Effect of thermal cycling on modulus and tensile strength of 3D needled C/SiC composite in controlled environments[J]. Material Science and Engineering A, 2008, 497(1/2): 235-238

[2] 王毅, 徐永东, 谢翀博, 等. 三维针刺 C/SiC TaC 复合材料的烧蚀性能及烧蚀机理[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(10): 122-127

[3] Wang Yiguang, Liu Wen, Cheng Laifei, et al. Preparation and properties of 2D C/ZrB<sub>2</sub> SiC ultra high temperature ceramic composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 524(1/2): 129-133

[4] 张青, 成来飞, 张立同, 等. 界面相对 3D-C<sub>f</sub>/SiC 复合材料热膨胀性能的影响[J]. 航空学报, 2004, 25(5): 508-512

[5] Xu Yongdong, Zhang Litong, Cheng Laifei, et al. Three dimensional carbon fiber reinforced silicon carbide composites prepared by chemical vapor infiltration[J]. Journal of the Chinese

Ceramic Society, 1996, 24(5): 485-490

[6] Raether F, Meinhardt J, Kienzle A. Oxidation behaviour of carbon short fibre reinforced C/SiC composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2/3): 1217-1221

[7] Wu S J, Cheng L F, Zhang L T, et al. Oxidation behavior of 2D C/SiC with a multi-layer CVD SiC coating [J]. Surface Coating Technology, 2006, 200(14/15): 4489-4492

[8] Tong C Q, Cheng L F, Yin X W, et al. Oxidation behavior of 2D C/SiC composite modified by SiB<sub>4</sub> particles in inter-bundle pores [J]. Composite Science Technology, 2008, 68(3/4): 602-607

[9] Ohnabe H, Masaki S, Onozuka M, et al. Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components [J]. Composite Part A, 1999, 30(4): 489-496

[10] Bacos M P, Dorvaux J M, Lavigne O, et al. C/C composite oxidation model I. Morphological experimental investigations [J]. Carbon, 2000, 38(1): 77-92

(编辑 吴坚)

## 《宇航材料工艺》征稿简则

### · 来稿要求 ·

1 来稿不宜过长, 著作稿一般不超过 5 000 字, 综述稿一般不超过 7 000 字(包括图表在内)。

2 来稿应有 100~300 字的中英文文摘, 3~8 个关键词、中图分类号, 并附英文文题、作者姓名的汉语拼音、对外英文单位名称, 英文图题、图注; 英文表题、表项等。

3 来稿一律用 Word 文档, 外文字母、数学符号大小写、正斜体、上下角标要清晰可辨。

4 严格采用国家最新颁布的法定计量单位, 数字后面单位均用符号表示(如 100 kg); 参考文献按 GB/T 7714-2005 标注。

5 插图半栏一般为 80 mm×50 mm; 通栏最大尺寸不超过 170 mm×100 mm, 墨线及金相照片均为黑白图, 且均放在首次提到该图的正文后面, 用 \* .JPG 格式插入文中, 在插图正下方写出图号、图题和图注。物理量坐标目以“物理量符号/单位符号”的形式表示, 例如速度的表示方法应为  $V/m \cdot s^{-1}$ , 表格中的量和单位也用同样的方法表示。

6 表格一律用三线表, 表中数据的有效数字应保持一致, 表格应放在首次提到该表的正文后面。

7 来稿务必在文稿的首页底注明第一作者的作者简介(姓名、出生年、学历职称、主要从事的研究工作)、E-mail 地址、联系电话(手机号码)等信息。

8 来稿应附作者本人签署的《论文著作权转让书》, 默认所投稿为《宇航材料工艺》享有专有出版权, 可在 CA、IAA、METADEX 等国内外文摘刊物上及文摘型数据库中无偿摘录, 同时附本单位保密部门审批的保密审查证明。编辑部在收到《论文著作权转让书》和保密审查证明后方进行稿件审查。

9 请勿一稿两投, 本编辑部收到稿件后即电邮回复作者, 三个月内决定取舍再告作者, 一经刊出即付一次性稿酬, 并赠当期刊物 3 本。

10 文稿的著作权, 除《著作权法》另有规定外, 属于作者, 文责自负。对刊用稿, 编辑部有权删改, 作者若不允, 请来稿时声明; 未刊用者恕不退稿, 请自留底稿, 顺致歉意。

本刊一律实行在线投稿, 投稿时请登录期刊网站: <http://www.yhclgy.com> 先注册再按要求填写相关信息后上传稿件。

E-mail: 703@china.com 电话 010-68383269

编辑部地址: 北京 9200 信箱 73 分箱 18 号, 邮编 100076