

活性添加剂 B、Cr 对 C/C—SiC 复合材料性能的影响

余惠琴 陈长乐 邹武

(陕西非金属材料工艺研究所 西安 710025)

文 摘 在采用“化学气相沉积和液相浸渍有机物先驱体”混合工艺制备 C/C—SiC 复合材料的基础上,在陶瓷先驱体中分别添加 B、Cr 填料,制备多组元材料,并分析添加剂 B、Cr 对 C/C—SiC 复合材料性能的影响。研究表明,添加剂 Cr 能提高复合材料的弯曲强度约 40%,但抗氧化性能和抗烧蚀性能却有所下降;添加剂 B 不仅能提高复合材料的弯曲强度,且在 500 ~ 1000 范围内改善了复合材料的抗氧化性能,其抗烧蚀性能也明显提高。

关键词 C/C—SiC 复合材料,添加剂,弯曲强度,抗氧化性

The Effects of Boron or Chromium Additive on the Properties of C/C-SiC Composites

Yu Huiqin Chen Changle Zou Wu

(Shaanxi Research Institute of Nonmetal Material Technology Xi'an 710025)

Abstract On the basis of the fabrication of carbon fiber reinforced carbon-ceramic matrix composites by chemical vapor deposition (CVD) and liquid impregnation of organic precursors, micro-particle additives of Boron or Chromium were added to SiC precursor polymer to produce C/C-SiC composites. The mechanical, ablation protection and oxidation resistance properties of the composites were studied. The research results show the additive of chromium increased the flexure strength of the C/C-SiC composites up to 124 MPa by 40%, but the oxidation resistance and the ablative resistance of composites is reduced. The additive of boron not only increased the flexure strength of the C/C-SiC composites but also improved the oxidation resistance of C/C-SiC composites from 500 to 1000, compared with C/C materials, the linear ablative rate of the composites fell by 20%, the mass ablative rate fell by 40%.

Key words C/C-SiC composites, Additives, Flexure strength, Oxidation resistance

1 前言

采用化学气相沉积(CVD)工艺和液相浸渍有机物先驱体(PIP)工艺制备的 C/C—SiC 复合材料在基本保持 C/C 复合材料力学性能的基础上,结合涂层和基体改性,使复合材料的抗氧化和抗烧蚀性能得以大幅度提高,提出了制备兼具 C/C 材料与陶瓷材料优良性能的复合材料的技术途径^[1]。但 CVD SiC 涂层在制备冷却过程中,由于热膨胀系数不匹配而

在涂层表面产生许多微裂纹,在温度小于 1000 时,CVD SiC 涂层及基体 SiC 组分不能及时氧化成 SiO₂ 起充填作用,因此在低温下材料的抗氧化性能需进一步提高^[1]。添加剂 B、Cr 具有很高的活性^[2~5],可捕获先驱体裂解产物,达到脱碳和提高陶瓷产率的目的,进而提高材料的力学性能和高温性能。Cr 与 C 的亲合力较大,属中强碳化物形成元素,高温下氧化形成 Cr₂O₃ 包覆在 Cr 颗粒表面,阻

收稿日期:2001-03-04

余惠琴,1970 年出生,硕士,主要从事陶瓷基复合材料应用的研究工作

止 Cr 颗粒的进一步氧化;B 在较低温度下易于氧化生成 B_2O_3 ,在 600 ~ 1 000 范围粘度为 10^{-3} Pa·s ~ 10 Pa·s,且对基体材料有良好的润湿性,可以在表面流动铺展,弥合裂纹,生成具有弥合功能的表面膜,提高复合材料的抗氧化性能。本文在制备 C/C—SiC 复合材料基础上,在陶瓷先驱体中分别添加 B 粉和 Cr 粉制备多组元材料,并分析它们对 C/C—SiC 复合材料性能的影响。

2 实验

2.1 主要原材料

增强体:兰州生产的整体碳毡,碳化后的密度为 0.27 g/cm³。

聚碳硅烷(PCS):国防科技大学五系提供,原材料为块状固体,经球磨机球磨后过筛,取筛下物待用。

二乙烯基苯(DVB):分析纯,上海化学试剂一厂

出品。

B 粉:德国生产,纯度 > 96%,粒度 < 10 μ m。

Cr 粉:北京市东环联合化工厂,纯度 99.9%,粒度 200 目。

2.2 浸渍液的配制及添加剂的分散

按配比分别称量 PCS 和添加剂,放入研钵中研磨,使添加剂均匀分散在 PCS 中,研磨后的粉料倒入容器,加入定量的 DVB,充分搅拌使其全部溶解,然后放入超声波振荡器充分振荡后,使添加剂在浸渍液中分散均匀。

添加剂含量以浸渍液混合均匀、不沉淀为宜,经过反复实验,比较理想的浸渍液配制比(质量分数)为 PCS/DVB = 10/5,B、Cr 的质量分数分别为 10% 和 8%。

2.3 制备工艺

工艺流程如下:



2.4 性能表征

复合材料密度及开孔率按 GB1994.15—88 真空排水法进行测定;氧化实验在箱式马弗炉中进行,样品尺寸为 10 mm × 10 mm × 15 mm,气氛为静态空气;烧蚀试验在等离子烧蚀加热器上按 GB 323A—96 进行,弯曲强度在 DSS—S—10 型万能试验机上按三点弯曲法测试,试样尺寸 10 mm × 4 mm × 55 mm,试样表面打磨处理,每组试样不少于 7 个,加载速率为 1 mm/min;采用金相分析和 XRD 物相分析复合材料内部微观结构及组成。

3 结果与讨论

3.1 微观结构

图 1 是含添加剂 B 的 C/C—SiC 复合材料内部结构图,与不含添加剂的 C/C—SiC 复合材料内部结构相比较没有多大区别,碳纤维杂乱分布,沉积碳以碳纤维为中心呈环状分布,SiC 陶瓷组分通过空间充填到复合材料内部孔隙。由于 SiC 陶瓷先驱体裂解,体积收缩,而基体与碳基体界面间结合较弱,复合材料内部体积收缩产生的热应力主要通过基体与基体间的解离释放出来,因此孔隙网络由碳基体与陶瓷基体间不规整的裂纹连接而成。

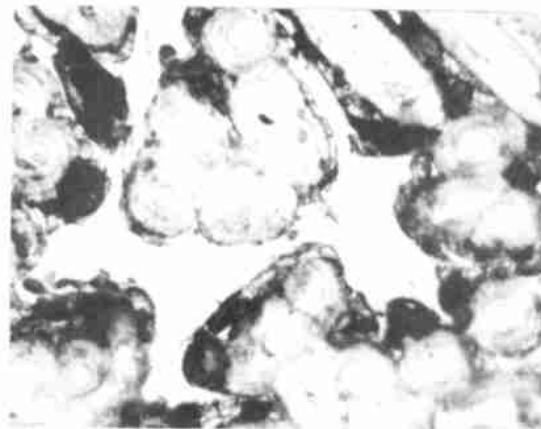


图 1 含添加剂 B 的 C/C—SiC 复合材料断面金相照片 500 ×

Fig. 1 Metallographic structure of carbon/ceramic matrix composites with boron additive

在复合材料断面金相照片中,基体内看不到聚集的添加剂颗粒,可以初步判定经超声波振荡分散于陶瓷先驱体中的添加剂,在液相浸渍、高温裂解、形成碳化物等过程中没有发生凝聚,能较均匀地分

散在 SiC 基体中。

CVD 沉积 SiC 涂层,涂层结构致密,表面呈裂纹倾向最小的菜花状,根据材料断面金相可测量出涂层的厚度,沉积时间为 20 h 的材料试样表面涂层厚度约为 10 μm。

3.2 力学性能

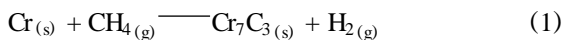
含不同添加剂的 C/C—SiC 复合材料性能见表 1。从表 1 可以看出,含添加剂 Cr 的 C/C—SiC 复合材料弯曲强度最高,与 C/C 复合材料的弯曲强度相当^[1],比不含添加剂的 C/C—SiC 复合材料弯曲强度提高 40%。含 B 的复合材料弯曲强度也有较大提高,但没有 Cr 增强效果明显。

表 1 含不同添加剂的 C/C—SiC 复合材料性能

Tab.1 The properties of the C/C—SiC composites

材料	密度 / g cm ⁻³	开孔率 / %	弯曲强度 / MPa	线烧蚀率 x̄ / mm s ⁻¹	质量烧蚀率 x̄ / g s ⁻¹
C/C—SiC	1.87	3.11	88	0.021	0.027
C/C—SiC+B	1.84	3.64	102	0.005	0.012
C/C—SiC+Cr	1.82	3.72	124	0.055	0.039

从含添加剂的 PCS 裂解物 XRD 物相谱图(图 2)可以看出,在先驱体裂解过程中,活性添加剂的加入发生了一系列的化学变化,消耗了 PCS 先驱体转化过程中生成的游离碳(900 °C 下 PCS 裂解物主要是无定形 SiC,因此 XRD 物相谱图上没有 SiC 的晶相峰)。以添加 Cr 为例,Cr 可与先驱体裂解气体及裂解产物中的游离碳发生反应,减少挥发份,提高先驱体陶瓷转化率。反应过程简单表示如下:



Greil P^[3]等认为活性填料除与游离碳及先驱体裂解气体发生反应外,还可与保护气氛反应,但在本文 XRD 物相谱图中未探测出来。

同样 B 也可与游离碳及先驱体裂解气体发生反应。原位生成的 Cr₇C₃ 颗粒和 B₄C 颗粒等晶相有望改善界面结合,它们与 SiC 基体组分构成复相

陶瓷,利用裂纹钉扎和颗粒化作用,提高了基体强度,不同程度地提高了 C/C—SiC 复合材料的弯曲强度。

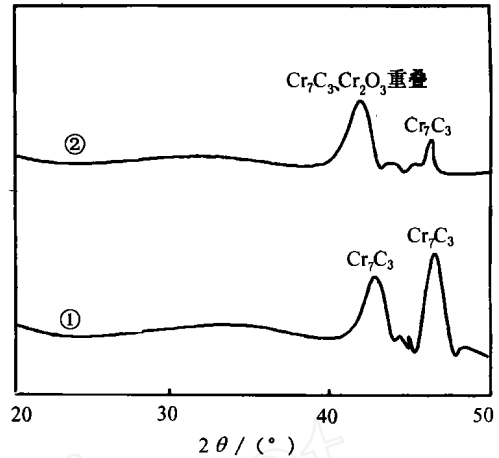


图 2 含 Cr 裂解物的 XRD 物相谱图

Fig.2 XRD analysis of the pyrolysis product of PCS with Cr additive
氧化前; 900 °C、1 h 氧化后。

3.3 抗氧化性能

含不同添加剂的 C/C—SiC 复合材料在 500 ~ 1 000 °C 范围内,其抗氧化效果有较大差异,含非金属 B 粒子的复合材料抗氧化效果比 C/C—SiC 复合材料好,而含 Cr 的 C/C—SiC 复合材料抗氧化效果却较差,且这三种复合材料抗氧化性能的差异随氧化温度升高和氧化时间的延长差异增大(见图 3、图 4),说明添加剂 B 在 500 ~ 1 000 °C 能改善 C/C—SiC 复合材料的抗氧化性能。

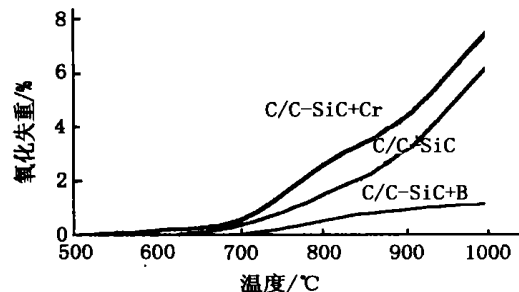


图 3 不同温度下氧化 0.5 h 后复合材料氧化失重与温度的关系

Fig.3 The dependence of the relative mass loss on temperature

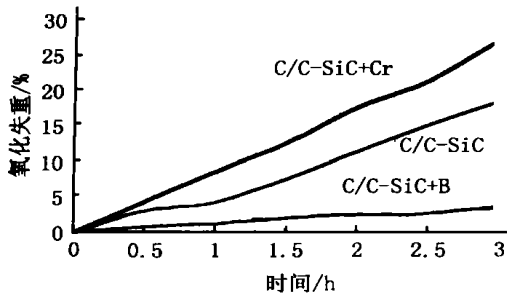


图4 900 氧化失重与时间关系图

Fig. 4 The dependence of the relative mass loss on time at 900

对于含涂层的 C/C-SiC 复合材料,由于 SiC 涂层是由无数个气相生长的晶粒组成,氧在晶界上的扩散速率较大,另外 SiC 涂层在制备冷却过程中形成较多的裂纹、孔洞及缺陷,同时还可能存在机械损伤,它们为氧的扩散提供了途径,因此 C/C-SiC 复合材料在 700 ~ 1 000 表现为有较大的氧化失重。

活性添加剂碳化物新相的形成,能消耗先驱体转化过程中所形成的游离碳,同时碳化物能抑制先驱体转化所形成的 SiC 微晶晶粒的增长,提高材料的高温抗氧化性能。在 C/C-SiC+B 复合材料的陶

瓷基体中弥散着非金属粒子 B 或 B₄C,它们易与氧气反应生成 B₂O₃,B₂O₃ 是玻璃态物质可填补缝隙,减少氧化气氛通道,抑制复合材料的氧化。而 C/C-SiC+Cr 复合材料抗氧化性能较差,Cr 在裂解时与 C 或 CH₄ 反应生成 Cr₇C₃;在氧化过程中,Cr₇C₃ 容易氧化生成 Cr₂O₃,Cr₂O₃ 在该氧化条件下是晶态物质(见图 2 中曲线),不能有效地填补缝隙。Cr 降低 C/C-SiC 复合材料抗氧化性能的其他原因有待于作进一步探索。

3.4 抗烧蚀性能

图 5 给出 C/C-SiC、C/C-SiC+B、C/C-SiC+Cr 三种复合材料试样烧蚀后表面状态。三种复合材料表面 SiC 涂层已被烧蚀,C/C-SiC 复合材料烧蚀后表面孔隙较多,可看见少许纤维骨架;C/C-SiC+B 烧蚀最少,表面平整,较致密;而 C/C-SiC+Cr 材料烧蚀较深,表面可看见许多烧蚀后留下的孔隙。

同样从表 1 数据可以看出含添加剂 B 的材料抗烧蚀性能较好,其线烧蚀率、质量烧蚀率最低,分别只有 C/C 复合材料的 20%和 40%^[1],同未加添加剂的 C/C-SiC 复合材料相比,其抗烧蚀性能提高幅度较大,这与 B₄C 熔点高,耐烧蚀密切相关。而含 Cr 的材料线烧蚀率、质量烧蚀率为最高,抗烧蚀性能较差,这与多组元材料抗氧化效果结论一致。

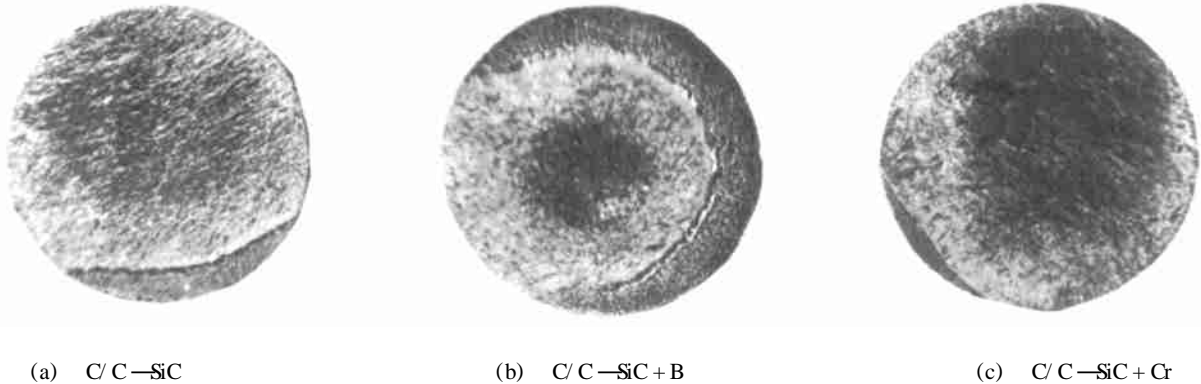


图5 试样烧蚀表面观图

Fig. 5 Surface morphologies of C/C-SiC composites after plasma jet ablation

4 结论

(1) 在陶瓷先驱体中添加 Cr 可明显提高 C/C-SiC 复合材料的弯曲强度约 40%;但 Cr 的加入却降低了复合材料的抗氧化性能和抗烧蚀性能,其原因有待于作进一步探索。

(2) 在陶瓷先驱体中添加 B 不仅可提高 C/C-SiC 复合材料的弯曲强度,且在 500 ~ 1 000 范围内改善了复合材料的抗氧化性能,其抗烧蚀性能也明显提高。

参考文献

1 余惠琴. C/C—SiC 复合材料的制备与性能. 宇航材料工艺, 2001; 31(2): 28 ~ 32

2 谢征芳. 活性填料铬在聚碳硅烷裂解陶瓷中的应用. 材料科学与工程, 2000; 18(2): 38 ~ 42

3 Greil P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. J. Am. Ceram. Soc., 1995; 78(4): 835 ~ 848

4 Erny T. Microstructure development of oxycarbide composites during active-filler-controlled polymer pyrolysis. J. Am. Ceram. Soc., 1993; 76(1): 207 ~ 213

5 Seyferth D. Preceramic polymers as reagents in the preparation of ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 1991; 74(10): 2 687 ~ 2 689

(编辑 马晓艳)

高性能纤维及其辅料

品质优良 种类齐全 信誉致上

北京市飞航通达(特种)纤维经营部成立于 2000 年,是根据复合材料生产企业实际情况建立的,以经营碳纤维、芳纶纤维及其辅助原料为主的企业单位,我部以经营为主,同时可以为广大客户提供有关碳纤维复合材料的信息和相关技术咨询,希望能与科研和产业界的朋友合作。

主要产品如下:

1 碳纤维及高性能纤维系列

- (1) 碳纤维原丝(3K、6K、12K、24K)
- (2) K—49、K—129 系列芳纶纤维
- (3) 建筑补强用单向布

2 碳纤维制品

- (1) 碳纤维 CT 床板、屏蔽板
- (2) 碳纤维拉挤、缠绕、压制、管、罐、板制品
- (3) 碳纤维电热系列产品

3 碳纤维专用辅料

- (1) 碳纤维用专用环氧树脂
- (2) 碳纤维成型用脱模剂、抛光剂、气干胶衣等

4 玻璃钢制品及原料

- (1) 可生产制作玻璃钢模型等制品
- (2) 经营进口玻璃钢原料

联系单位 北京市飞航通达(特种)纤维经营部

联系电话 (010) 67916356, 67914111

联系人 江涛