

微量 Al 掺杂对 2D C/SiC 性能的影响

孙 静 王一光 罗 磊 成来飞 张立同

(西北工业大学超高温结构复合材料重点实验室,西安 710072)

文 摘 以二维编织碳纤维碳布为预制体,采用聚铝碳硅烷(PACS)为聚合物先驱体,应用化学气相渗透(CVI)结合聚合物浸渗-裂解(PIP)工艺制备微量 Al 掺杂 2D C/SiC 复合材料。研究微量 Al 掺杂对 C/SiC 微观结构、力学、热膨胀和氧-乙炔焰烧蚀性能的影响。结果表明:掺杂微量 Al 未改变 C/SiC 的微观结构和热膨胀性能,也未降低其韧性和强度;但微量 Al 掺杂提高了 C/SiC 的抗烧蚀性能,含微量 Al 的 SiC 氧化形成微量 Al 溶于 SiO₂ 的固熔体,微量 Al 提高了 SiO₂ 的黏度和致密度,减小 SiO₂ 挥发,较未掺杂 Al 的 C/SiC 相比,线烧蚀率降低了 26%。

关键词 C/SiC 复合材料,聚合物浸渗-裂解,聚铝碳硅烷,微量 Al,烧蚀性能

Effects of Adding a Small Amount of Al on Properties of 2D C/SiC

Sun Jing Wang Yiguang Luo Lei Cheng Laifei Zhang Litong

(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract Two-dimensional(2D) C/SiC composites were fabricated by chemical vapor infiltration(CVI) combined with polymer impregnation and pyrolysis(PIP) using polyaluminocarbosilane(PACS) as precursor. Properties including microstructure, mechanical properties and thermal expansion of the composites were investigated. The ablation properties of C/SiC composites were investigated by the oxyacetylene torch flame. The results show that adding a small amount of Al has little effect on microstructure, coefficient of thermal expansion(CTE), flexural strength and toughness of composites. However, the addition of a small amount of Al into C/SiC composite effectively enhances its ablation resistance. SiC reacts with oxygen to form a silica film, which causes Al melt into silica. Al doping can not only increase the viscosity of silica, but also reduce the activity of silica. Compare with the no addition of Al into C/SiC composites, the linear ablation rate decreased by 26%.

Key words C/SiC composites, Polymer impregnation and pyrolysis, Polyaluminocarbosilane, A small amount of Al, Ablation properties

0 引言

C/SiC 复合材料具有低密度、耐高温、抗热震、低热胀系数、耐磨损以及优异的高温力学性能等优点,广泛应用于空间推进系统和航空航天热防护等领域^[1-2]。C/SiC 复合材料在<1 700℃氧化环境中能够在材料表面生成致密的 SiO₂,呈现出良好的抗氧化和耐烧蚀性能^[3]。但>1 700℃时,C/SiC 由于活性氧化和 SiO₂黏度降低,很难承受住高速热流和高压气体的烧蚀^[4]。然而,目前各国致力发展的高超声速飞行器防热材料需要承受 1 800℃以上的氧化烧

蚀^[5],因此需要提高 C/SiC 在超高温下的耐烧蚀性能。

目前 C/SiC 高温改性主要是在基体或涂层中加入难熔金属化合物,如西北工业大学超高温实验室通过加入 ZrB₂、TaC 制备了 C/SiC-ZrB₂-TaC^[6-7],国防科技大学制备了 ZrB₂-SiC 复合材料超高温涂层^[8],上海硅酸盐研究所通过热压成型制备了 ZrB₂-SiC-ZrC 陶瓷^[9-10]。难熔金属化合物的加入虽明显改善了复合材料的抗氧化烧蚀性能,但材料的其他性能如导热^[11]和力学性能^[12]等有所降低,严重影响复合材

收稿日期:2011-10-26

基金项目:国家自然科学基金(51032006)

作者简介:孙静,1985 年出生,硕士研究生,主要从事 SiC 材料耐高温改性研究。E-mail:jing09291004@126.com

料在高温结构中的应用。

本文通过 PIP 方法,将微量 Al 引入 C/SiC 基体中,探索微量 Al 掺杂对 C/SiC 抗烧蚀性能的影响,同时研究复合材料的力学和热膨胀性能,希望获得综合性性能优异的改性 C/SiC,并结合复合材料宏观烧蚀形貌和微观组织结构,对微量 Al 提高 C/SiC 抗烧蚀性能的机理进行讨论。

1 实验

1.1 主要原料

二维编织纤维布,日本 Toray 公司生产的 T-300™,纤维体积分数 40%;乙酰丙酮铝[Al(AcAc)₃],北京百灵威科技有限公司;液态聚碳硅烷(PCS),厦门大学特种先进材料实验室;聚铝碳硅烷(PACS),由 PCS 和乙酰丙酮铝(质量比 9:1)自行合成。

1.2 试样制备

采用二维编织法将 T300 碳纤维布制成二维纤维预制体,在纤维表面沉积一层热解碳(PyC)界面层。先用 CVI 工艺增密至 1.62 g/cm³,表观气孔率为 35.67%,再经 6 周期 PACS 溶液浸渍-高温裂解(PIP)得到密度为 2.0 g/cm³,表观气孔率为 12.23% 的含微量 Al 的 C/SiC,最后经 CVI 工艺在材料表面沉积一层 SiC。

CVI 过程采用 H₂ 为载气,通过鼓泡的方式将反应物 CH₃SiCl₃ 引入到反应室内,反应室的有效尺寸为 Φ200 mm×500 mm。SiC 的沉积条件:H₂ 和 CH₃SiCl₃ 混合的摩尔比为 10:1,沉积温度为 1 100℃^[13-14]。

PIP 过程在氩气条件下进行,先在 400℃ 保温 4 h,再在 900℃ 保温 4 h。

为了进行比较,PCS 中不加入乙酰丙酮铝按上述条件制备 2D C/SiC 复合材料。将不含 Al 的 C/SiC 编号为 1#,将含 Al 的 C/SiC 编号为 2#。

1.3 性能测试

用阿基米德排水法测试材料的密度及开气孔率;用 SANS CMT4304 型电子万能实验机以三点弯曲法测试材料的弯曲强度(GB/T 6569—2006);用 DIL 402C 热膨胀仪测试材料的线膨胀系数(GB/T 16535—2008);用带能谱(EDS)的 JSM6700F 型扫描电镜观察断面形貌及烧蚀后试样的微观形貌;用氧-乙炔焰烧蚀装置进行烧蚀测试(GB323A—96),结合 FLUENT 软件计算实验过程中氧-乙炔焰温度场的分布情况。

2 结果及分析

2.1 改性 C/SiC 微观结构

图 1 给出了改性前、后的 C/SiC 的微观结构截面图。由图 1 可知,添加微量 Al 不会改变 C/SiC 复合材料的微观结构,PACS 在热解过程中也不会与 CVI-宇航材料工艺 <http://www.yhelgy.com> 2012 年 第 3 期

SiC 和热解碳发生反应,对碳纤维没有损伤。同时,还可看出,CVI-SiC 沿着纤维周围生长,填充纤维之间的小孔隙,PIP-SiC 填充材料内部纤维束之间残留的大孔隙。

研究表明 PCS 在温度 < 1 200℃ 时的裂解产物主要为无定形 Si-C-O 相;当温度 > 1 200℃ 时,无定形 Si-C-O 相开始结晶化为 β-SiC,且随着温度升高 SiC 晶粒长大;到 1 600℃ 左右时形成大量的 β-SiC^[15]。添加 Al 之后,PACS 热解产物在温度低于 1 500℃ 时为 Si-Al-C-O 相,在 1 800℃ 转变为 Si-Al-C 相^[16]。

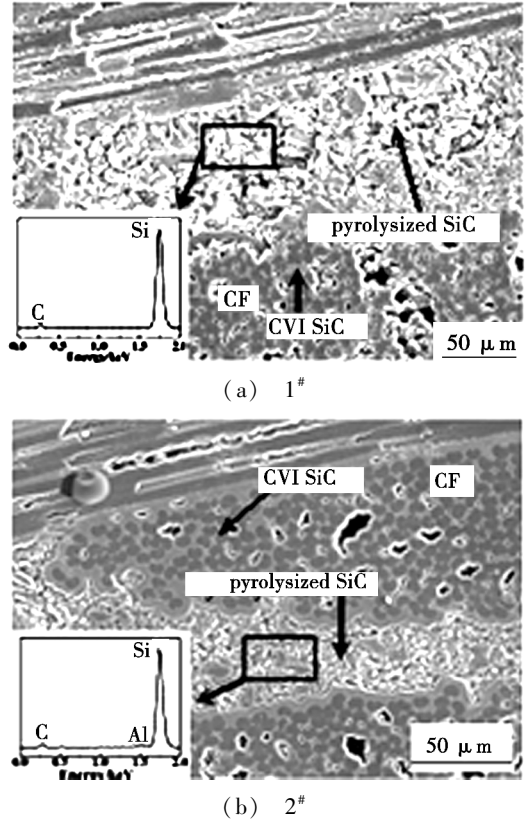


图 1 C/SiC 复合材料的截面形貌

Fig. 1 Cross section morphology of C/SiC composites

2.2 改性 C/SiC 的热胀性能

测得 1#、2# 试样的线胀系数分别为 3.13×10^{-6} 和 $2.94 \times 10^{-6}/K$,与 CVI 工艺制备的 2D C/SiC 的线胀系数相近 ($3.0 \times 10^{-6}/K$)^[17]。说明添加微量 Al 在 C/SiC 基体中不会对其热膨胀性能产生明显影响。

2.3 改性 C/SiC 的力学性能

实验测得力-位移曲线如图 2 所示,C/SiC 复合材料 1#、2# 试样承受的载荷分别为 (540.30 ± 21) 和 (552.09 ± 25) N,弯曲强度分别为 (346.5 ± 15) 和 (351.7 ± 18) MPa。由于基体和界面同时影响着复合材料的力学性能,对于 1#、2# 试样来说,前期纤维预制体沉积热解碳和 CVI 过程相同;添加 Al 含量很少,没有改变 C/SiC 的微观结构,所以 1# 和 2# 试样的力-

位移曲线相似,且微量 Al 没有降低材料的强度和韧性。由图 2 可以看出,在达到最大载荷前为弹性变形,之后载荷缓慢降低,没有发生灾难性断裂。图 3 为 1# 和 2# 试样的断口形貌,可以看出有明显的纤维拔出和界面脱粘现象,纤维上没有明显附着物,且拔出坑周围的基体也没有被破坏,说明碳纤维和基体之间的界面结合强度适中。纤维拔出长度约为 20~60 μm ,复合材料的断裂为韧性断裂。

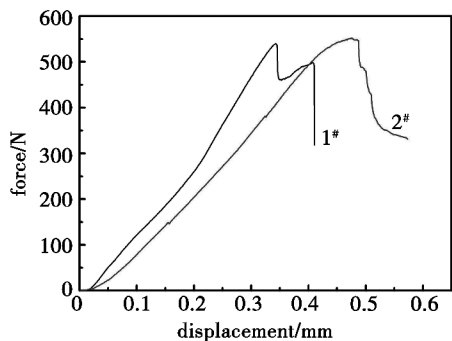
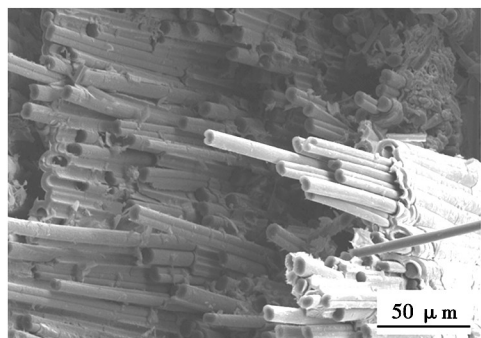
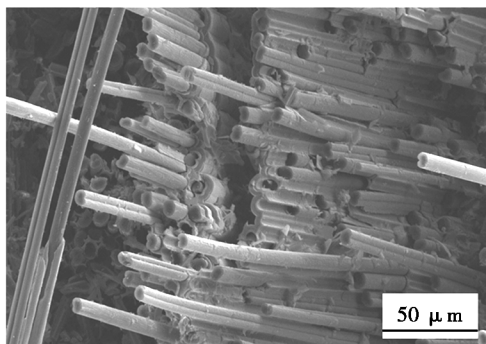


图 2 C/SiC 的力—位移曲线

Fig. 2 Force-displacement curves of C/SiC



(a) 1#



(b) 2#

图 3 C/SiC 的断口形貌

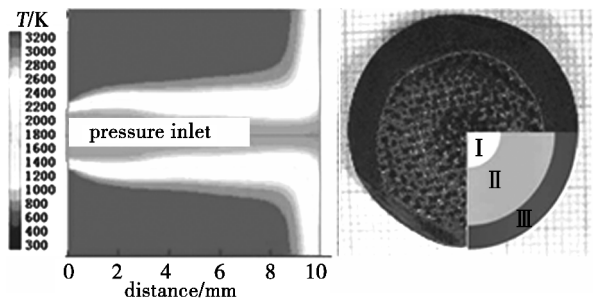
Fig. 3 Flexure fracture profile of C/SiC

2.4 改性 C/SiC 的烧蚀性能

经过氧-乙炔焰烧蚀后,在两种复合材料中心均发现明显烧蚀凹坑,表面大部分区域为一层淡绿色物质覆盖。不含 Al 复合材料烧蚀凹坑范围较大,表面覆盖物质较少;而含 Al 复合材料,中心区域淡绿色物质覆盖范围大,该物质致密且坚固地附着在烧蚀材料表面。图 4 为 2# C/SiC 复合材料在氧-乙炔焰烧蚀

20 s 的宏观形貌图。表 1 中列出两种复合材料在相同的氧-乙炔焰烧蚀条件下,烧蚀中心区的线烧蚀率。含 Al 复合材料线烧蚀率明显低于无 Al 的。微量 Al 的引入,使线烧蚀率降低了 26%。

烧蚀后的材料分为三个区域: I 区,烧蚀中心区; II 区,烧蚀中心与边缘过渡区; III 区,烧蚀边缘区。每个区域内材料的烧蚀状况存在很大差异。结合 FLUENT 软件计算实验过程中氧-乙炔焰温度场的分布情况,对复合材料烧蚀后的显微结构进行分区讨论。



(a) Temperature distribution calculation (b) Macrograph of ablated C/SiC sample

图 4 C/SiC 烧蚀后试样表面温度分布

Fig. 4 Morphology and temperature distribution calculation of ablated surface of C/SiC

表 1 不同前驱体复合材料烧蚀性能

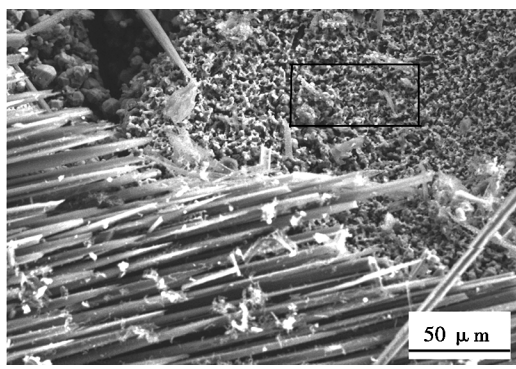
Tab. 1 Ablation performances of C/SiC composites with different precursors

| sample | ablating time/s | linear ablation rate/ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ | mass ablation rate/ $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$ |
|--------|-----------------|--|--|
| 1# | 20 | 27 ± 3 | 7.6 ± 0.2 |
| 2# | 20 | 20 ± 2 | 7.0 ± 0.1 |

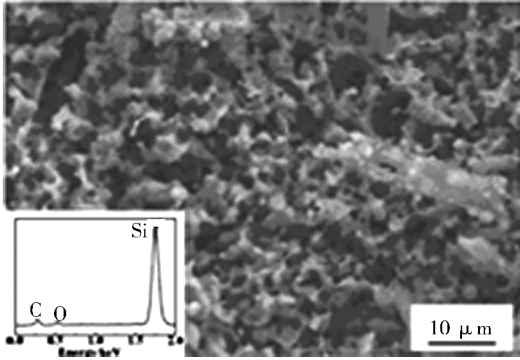
2.4.1 烧蚀中心区域

由图 4(a)可知,中心区域氧-乙炔焰温度最高,达到 3 000 $^{\circ}\text{C}$,且此区域的气流速率最快,中心部分承受最为苛刻的烧蚀环境。在烧蚀中心区,复合材料的烧蚀机制以升华和冲刷为主,同时伴有氧化发生,此时 SiC 基体的烧蚀率远大于 C 纤维的烧蚀率。因此,两种材料的烧蚀中心区[图 5(a)、(c)],均有大量前端呈针状的纤维裸露在材料表面,而纤维间无基体填充。

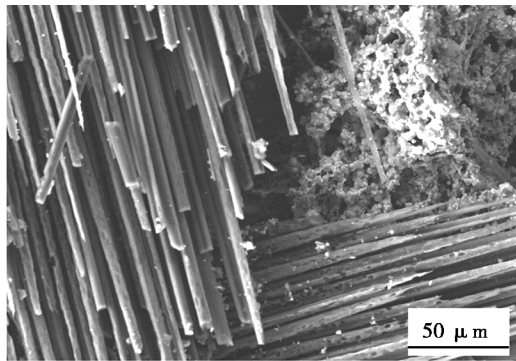
在 $>1\ 700^{\circ}\text{C}$ 氧-乙炔焰条件下,纤维束间不含 Al 的 PIP-SiC 表现为主动氧化,在氧乙炔气流剧烈冲击材料表面时,气态氧化产物 SiO 和大部分液态 SiO₂ 丢失,留下如图 5(b)所示的疏松多孔状 SiC。而对于纤维束间含 Al 的 PIP-SiC,EDS[图 5(d)]能谱表明其氧化产物为含微量 Al 的 SiO₂ 固熔体。SiO₂ 的黏度和致密度增加,挥发减少,从而在高温和氧-乙炔气流下, SiO₂ 保护层仍然存在。



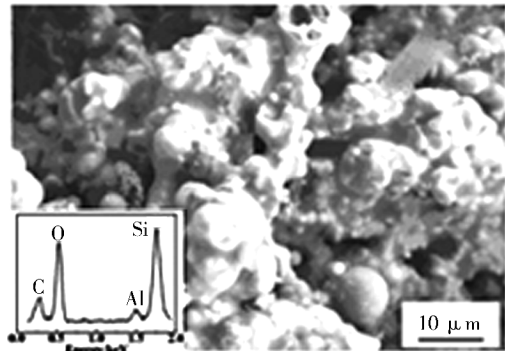
(a) specimen-1#



(b) amplifying morphology in Fig. 6(a)



(c) specimen-2#



(d) amplifying morphology in Fig. 6(c)

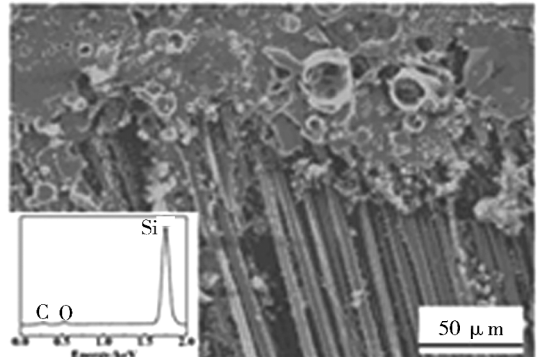
图5 烧蚀中心显微形貌

Fig. 5 Microstructure at ablation center of C/SiC composites

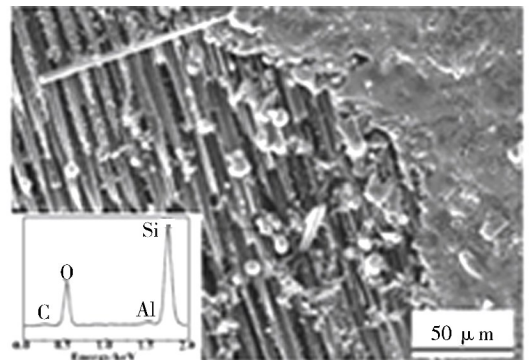
2.4.2 烧蚀中心与边缘过渡区

烧蚀中心与边缘过渡区是指在 2 200 ~ 2 600℃ 的烧蚀区域(Ⅲ区)。与烧蚀中心区相比,到达材料表面的温度和压强都有所降低,材料的烧蚀程度减轻。材料的烧蚀机制由烧蚀中心区的升华烧蚀转变为以热氧化宇航材料工艺 <http://www.yhelgy.com> 2012 年 第3期

和机械冲刷为主。在烧蚀过渡区,本研究的复合材料主要表现出两种烧蚀形貌:一种是 C/SiC 所特有的烧蚀形貌,纤维表面附有 SiO₂ 球状颗粒;另一种形貌是材料表面呈现冲刷状,有烧蚀台阶,一部分被 SiC 基体所覆盖,一部分纤维裸露在表面,二者的交界处有明显燃气流的冲刷痕迹。由图 6 知,1# 和 2# 试样被 SiC 基体所覆盖的地方存在明显差异。不含 Al 的 C/SiC 复合材料[图 6(a)],表层被 SiC 和少量的 SiO₂ 所覆盖,表层物质疏松且留有气泡破裂后留下的气孔和孔洞。其形成有两个原因,一是由于试样内部温度的急剧升高,致使基体中的闭气孔气体膨胀,闭气孔破裂,气体容易穿透较薄的表面 CVI 涂层,形成微孔;二是微量的氧气透过表面的孔隙与基体反应,生成气态 SiO 和 CO 逸出,在材料表面形成微孔。而含微量 Al 的 C/SiC[图 6(b)],其边缘不仅被 SiC 覆盖,还有一层液态的 SiO₂ 玻璃薄膜,这层膜能起到愈合裂纹、抑制氧化的作用,从而削弱了燃气流对材料表面的氧化和冲刷,减少微孔和气孔的形成。



(a) specimen-1#



(b) specimen-2#

图6 烧蚀中心与边缘过渡区微观形貌

Fig. 6 Microstructure of the transitional field ablation centre and sample rim

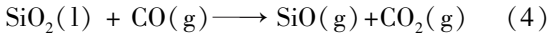
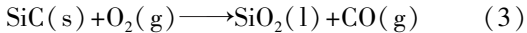
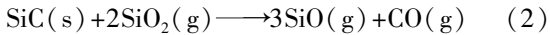
2.4.3 烧蚀边缘区域

在材料的烧蚀边缘区,由于离烧蚀中心区最远,温度在 1 700℃ 以下, SiC 表现为被动氧化,基体因此得到很好的保护。复合材料的烧蚀主要以 SiC 的氧化烧蚀为主。但由于边缘区域也存在温度梯度,导致该区域的形貌也有所不同。复合材料烧蚀后边缘高

温区域的微观形貌类似于过渡区烧蚀台阶覆盖 SiC 处。低温区微观形貌含 Al 和无 Al 的复合材料类似,无基体裸露,表面平整,且无大量氧化物出现。表层 CVI-SiC 层无明显烧蚀,仅有部分 SiC 有氧化迹象,部分 SiC 颗粒还保持完好。

2.5 微量 Al 提高 C/SiC 烧蚀性能的机理

在氧-乙炔焰烧蚀环境下,2D C/SiC 复合材料中基体同氧化性火焰可能发生的反应如下:



由上式知, SiC 在 >1 700 °C 时,发生主动氧化,从而造成 C/SiC 的烧蚀,而微量 Al 的加入,明显提高 SiO₂ 黏度,降低 SiC 的活性氧化。刘金铃^[18]发现少量 Al 掺杂,能够使 SiO₂ 结构中 Si—O 键变强。当微量 Al 掺杂 SiO₂ 结构中的 Al/Si 原子比达到 5% 时, Si—O 键的键强达到最大值。当微量 Al 掺杂 SiO₂ 结构中的 Al/Si 原子比超过 12.5% 时,整个 SiO₂ 骨架结构开始坍塌,大量的硅氧环被破坏,除了铝氧四面体外,五配位和六配位的铝离子开始形成。当 Al 含量较高时, Si—O 键被严重破坏,整体结构开始向莫来石转变。本实验中, Al 含量非常少, Al/Si 的原子比大约为 4%,能够增加 Si—O 键强,而不会破坏 Si—O 键。同时, Si—O 键强度也决定了 SiO₂ 熔体的黏度, Si—O 键越强, SiO₂ 的黏度越大^[19]。由于微量 Al 的加入提高了 Si—O 键强,因此也增加了 SiO₂ 黏度,减少 SiO₂ 挥发,最终提高 SiO₂ 对 C/SiC 复合材料的保护。

3 结论

(1) CVI 结合 PIP 工艺制备改性 2D C/SiC, 纤维间为 CVI-SiC, 纤维束间为 PIP-SiC。C/SiC 中引入微量 Al, 不会改变其微观结构和线胀系数, 也未降低其强度和韧性。

(2) 在氧-乙炔焰流中, 2D C/SiC 的烧蚀机制是热化学烧蚀、热物理烧蚀和机械冲刷的综合作用。微量 Al 的引入, 使复合材料的烧蚀性能明显提高, 材料的线烧蚀率降低了 26%。

(3) PACS 高温热解转变为 Si—Al—C 陶瓷, 在以主动氧化为主的烧蚀区域, SiC 氧化形成微量 Al 溶于 SiO₂ 的固熔体, 提高了 SiO₂ 的黏度和致密度, 减小 SiO₂ 挥发, 最终提高了材料的烧蚀性能。

参考文献

[1] Krenkel W, Berndt F. C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems[J]. *Materials Science and Engineering*, 2005, 412(1/2): 177-181

[2] Christin F. Design, fabrication, and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC composites[J]. *Advanced Engineering Materials Adv, Eng., Ma-*

ter., 2002, 4(12): 903-912

[3] Raj R, An L, Shah S, et al. Oxidation kinetics of an amorphous silicon carbonitride ceramic[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(8): 1803-1810

[4] Balat M J H. Determination of the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide in standard and microwave-excited air[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1996, 16(1): 55-62

[5] Yang Y, Yang J, Fang D. Research progress on thermal protection materials and structures of hypersonic vehicles[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2008, 29(1): 51-60

[6] Yi W, Yongdong X, Yiguang W, et al. Effects of TaC addition on the ablation resistance of C/SiC[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(19): 2068-2071

[7] Li L, Wang Y, Cheng L, et al. Preparation and properties of 2D C/SiC-ZrB₂-TaC composites[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(3): 891-896

[8] 向阳. C_f/SiC 复合材料超高温陶瓷涂层的制备及性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2008

[9] Wu W, Zhang G, Kan Y, et al. Reactive hot pressing of ZrB₂-SiC-ZrC ultra high-temperature ceramics at 1 800 °C[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(9): 2967-2969

[10] Yan Y, Huang Z, Dong S, et al. Pressureless sintering of high-density ZrB₂-SiC ceramic composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(11): 3589-3592

[11] 陈杰, 王一光, 王毅, 等. 3D 针刺 C/SiC-TaC 复合材料的热膨胀性能[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(2): 149-154

[12] Wang Y, Liu W, Cheng L, et al. Preparation and properties of 2D C/ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramic composites[J]. *Materials Science and Engineering*, 2009, 524(1/2): 129-133

[13] Xu Y, Zhang L. Three-dimensional carbon-silicon carbide composites prepared by chemical vapor infiltration[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(7): 1897-1900

[14] Xu Y, Zhang L, Cheng L, et al. Microstructure and mechanical properties of three-dimensional carbon/silicon carbide composites fabricated by chemical vapor infiltration[J]. *Carbon*, 1998, 36(7/8): 1051-1056

[15] 李厚补. 液态超支化聚碳硅烷的应用基础研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2009

[16] Z Chunman, Li Xiaodong, Yu Xi Y U, et al. Conversion of polyaluminumcarbosilane(PACS) to Si-Al-C-(O) fibers: evolutions and effect of oxygen[J]. *Trans. Nonferrous Met., Soc., China*, 2006, 16(2): 254-258

[17] Zhang Q, Cheng L, Zhang L, et al. Thermal expansion behavior of carbon fiber reinforced chemical-vapor-infiltrated silicon carbide composites from room temperature to 1400 °C[J]. *Materials Letters.*, 2006, 60(27): 3245-3247

[18] 刘金铃. 抗高温水氧腐蚀硅酸盐的第一性原理研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2009

[19] Doremu R H. Viscosity of silica[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(12): 7619-7629

(编辑 吴坚)