

ZrB₂ 改性 C/C-SiC 复合材料性能研究

王 琴¹ 张 强² 柳发成¹ 琚印超¹ 崔 红²

(1 北京动力机械研究所 高超声速冲压发动机技术重点实验室,北京 100074)

(2 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 采用碳纤维复合网胎针刺预制体,通过溶液浸渍工艺制备了碳纤维增强 C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrB₂ 陶瓷基复合材料,并对材料的力学、热物理和烧蚀性能进行了分析对比。结果表明:针刺 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料的面内弯曲强度、厚度方向的压缩强度、层间剪切强度分别为 199、274 和 19.3 MPa,各性能均低于对应的针刺 C/C-SiC 复合材料。针刺 C/C-SiC-ZrB₂ 材料与针刺 C/C-SiC 材料相比,热导率得到大幅度提高,而线胀系数略微有所降低。2 500 K、600 s 风洞试验后,针刺 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料表现出良好的抗氧化烧蚀性能,质量烧蚀率约 0.4×10^{-4} g/s。

关键词 二硼化锆,溶液浸渍,复合材料,性能

Effect of ZrB₂ on Properties of C/C-SiC Composites

Wang Qin¹ Zhang Qiang² Liu Facheng¹ Ju Yinchao¹ Cui Hong²

(1 Science and Technology on Scramjet Laboratory, Beijing Power Machinery Institute, Beijing 100074)

(2 Xi'an Aerospace Composite Material Institute, Xi'an 710025)

Abstract Carbon fiber needling preform reinforced C/C-SiC composites and C/C-SiC-ZrB₂ composites were prepared by liquor dipping process. The mechanical, thermal and ablation properties of the composites were investigated and compared. The results show that the flexural strength, compress strength and shear strength of the C/C-SiC-ZrB₂ composite are 199 MPa, 274 MPa and 19.3 MPa respectively. These mechanical properties of the C/C-SiC-ZrB₂ composite are all lower than the counterpart properties of C/C-SiC composite. Compared with C/C-SiC composite, thermal conductivity of the C/C-SiC-ZrB₂ is greatly higher and the linear expansion coefficient of the C/C-SiC-ZrB₂ composite is slightly lower. The ablation behavior of them is studied by arc wind tunnel test at a temperature of 2 500 K for 600 s. The C/C-SiC-ZrB₂ composite has an average mass ablation rate of 0.4×10^{-4} g/s and has excellent properties of oxidation resistance and ablation resistance.

Key words ZrB₂, Liquor dipping, Composites, Property

0 引言

ZrB₂-SiC 陶瓷材料因其所具有的低密度、热化学稳定性、高的导热、导电性、2 200℃ 以上良好的抗氧化特性成为能够应用于包括高超声速长时飞行、大气层再入、跨大气层飞行和火箭推进系统等极端环境的理想候选材料^[1-5]。但对于热压 ZrB₂-SiC 陶瓷材料:一方面由于材料的韧性差,另一方面受到热压工艺限制可工程化应用的大尺寸构件制备难度很高,这两方面的原因制约该材料的工程应用。因此近年来,采用颗粒、晶须和短纤维增韧方法制备热压 ZrB₂-

SiC 陶瓷基复合材料成为国内外的研究热点^[6-9],而通过 CVI 和 PIP 制备连续纤维增强 ZrB₂-SiC 陶瓷基复合材料处于探索阶段,且工艺复杂、周期长和成本高。

本文在连续碳纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料(C/C-SiC)的制备过程中,采用溶液浸渍的方法引入 ZrB₂ 超高温陶瓷基体,制备了 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料,并分析了 ZrB₂ 陶瓷粉末的加入对材料的力学、热学和烧蚀性能的影响。

1 实验

收稿日期:2012-06-07

作者简介:王琴,1970 出生,高级工程师,主要从事发动机复合材料结构设计。E-mail:wangqin1996@sohu.com

1.1 材料制备

采用密度 0.4 g/cm^3 的碳纤维复合网胎针刺预制体;硼化锆粉由丹东化工研究所有限责任公司生产,纯度 $>90\%$,粒径 $\leq 5 \mu\text{m}$ 。

针刺 C/C-SiC 复合材料制备:以丙稀为碳源气体采用 CVI 工艺进行热解碳界面层沉积,采用 PIP 工艺以聚碳硅烷(PCS)为浸渍剂进行 SiC 基体浸渍致密,最终获得针刺 C/C-SiC 复合材料。

针刺 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料制备:通过硅树脂调节黏度,使 ZrB₂ 粉较为均匀地分散于无水乙醇中,得到含 ZrB₂ 粉的浸渍液,再采用“真空-浸渍”方法,向预制体中引入 ZrB₂ 粉末。然后以丙稀为碳源气体,采用 CVI 工艺进行热解碳界面层沉积。最后以 PCS 浸渍剂,采用 PIP 工艺进行 SiC 基体浸渍致密,得到 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料。

1.2 性能测试

对针刺复合材料的碳布网胎叠层的面内方向(xy 向)的弯曲强度、叠层的层间剪切强度、针刺厚度方向(z 向)的压缩强度进行了测试,上述弯曲、剪切、压缩的力学性能均参照 Q/GB233—2008 进行测试。

复合材料弯曲强度(σ_{3b}),采用三点弯曲法测试,试样长度为 60 mm ,试样宽度 $B=6 \text{ mm}$,试样高度 $H=4 \text{ mm}$ 。跨距 $L=50 \text{ mm}$,加载速率 0.5 mm/min 。弯曲强度按下式计算(p 为最大载荷):

$$\sigma_{3b} = 3pL/(2BH^2) \quad (1)$$

剪切强度(τ)采用短梁剪切法测试,试样长度为 18 mm ,试样宽度 $B=6 \text{ mm}$,试样高度 $H=4 \text{ mm}$ 。剪切强度按下式计算:

$$\tau = 3p/(4BH) \quad (2)$$

复合材料的压缩强度采用压缩性能试验方法,试样尺寸 $\Phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,试样加载速率为 1 mm/min 。压缩强度按下式计算(D 为试样直径):

$$\sigma = 4p/(\pi D^2) \quad (3)$$

采用非稳态法测试复合材料的热性能,热导率试样尺寸为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,线胀系数试样尺寸为 $\Phi 5 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 。采用电弧风洞考核材料的烧蚀性能,试样尺寸 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$,温度 2500 K 、压力 0.65 MPa 、工作时间 600 s 。采用 D8 advance 型 X 射线衍射仪(XRD)和 JEOL JSM-64690LV (JEOL)型扫描电子显微镜(SEM)分析了复合材料烧蚀后表面物相组成及微观形貌。

2 结果及讨论

2.1 复合材料的力学性能

采用碳纤维复合网胎针刺预制体,制备的最终复合材料的力学性能见表 1。从表 1 中可以看出,在预制体密度与结构相同、最终材料密度相当的情况下,

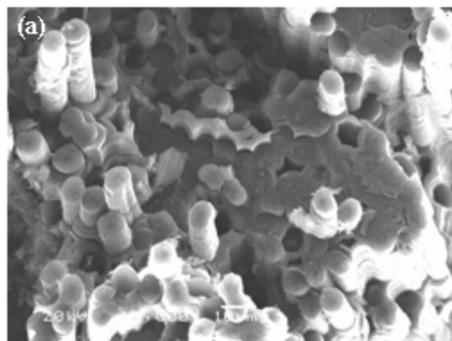
采用“真空-加压浸渍溶液引入法”向预制体中引入 ZrB₂ 基体后,造成了材料力学性能的大幅下降,C/C-SiC-ZrB₂ 材料相比于 C/C-SiC 材料,其弯曲强度下降约 9.1% ,压缩强度下降约 14.9% ,材料的剪切强度下降最显著,约 35.8% 。

表 1 复合材料的力学性能

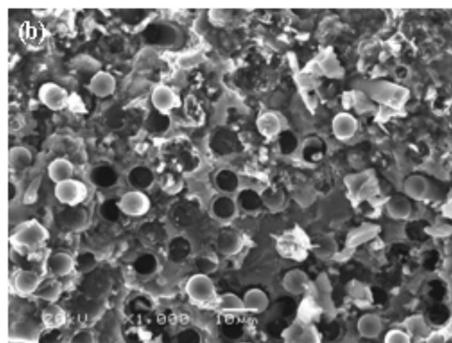
Tab. 1 Mechanical properties of composites

复合材料	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	σ_{3b}/MPa	σ/MPa	τ/MPa
C/C-SiC	2.0	219	322	30.1
C/C-SiC-ZrB ₂	2.1	199	274	19.3

图 1 为两种复合材料的弯曲断口扫描电镜照片,可以看出,材料断口的纤维拔出、脱粘等现象不明显,断口都比较齐整。但是图 1(a)中针刺 C/C-SiC 复合材料断口碳纤维周围的碳基体和 SiC 基体的断面平整、基体致密度高与纤维结合牢固,而图 1(b)中含有 ZrB₂ 组元的针刺 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料的基体断面比较杂乱、致密度较低,存在颗粒状(非烧结态)的陶瓷基体,碳纤维断口呈圆形,纤维表面光滑,没有出现 ZrB₂ 陶瓷粉与碳纤维反应造成纤维损伤的现象。



(a) C/C-SiC



(b) C/C-SiC-ZrB₂

图 1 复合材料断口微观形貌

Fig. 1 Fracture morphology of composites

分析认为导致材料力学性能下降的原因可能是通过浸渍溶液引入法在预制体中引入 ZrB₂ 陶瓷粉后,部分 ZrB₂ 陶瓷粉与碳纤维直接接触,降低了后续 CVI 工艺制备的沉积碳与碳纤维的结合面积,导致基

体与纤维结合强度降低。

2.2 复合材料的热学性能

图2是两种复合材料z向的热导率与温度关系曲线,可以看出两种复合材料热导率随着温度升高均增大,其中针刺C/C-SiC-ZrB₂的室温热导率为12.28 W/(m·K),600℃时为17.04 W/(m·K)达到最高,随后下降,800℃时为16.81 W/(m·K)。而且针刺C/C-SiC-ZrB₂材料的热导率明显高于针刺C/C-SiC复合材料,可见基体中引入ZrB₂组元,使材料的热导率得到大幅度提高。

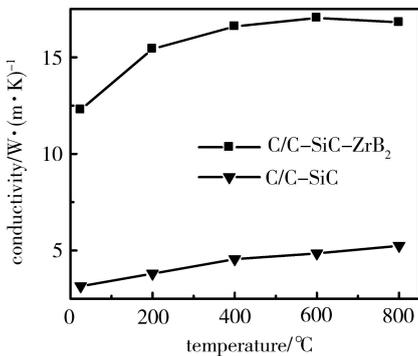


图2 复合材料的热导率

Fig.2 Thermal conductivity of composites

图3是复合材料z向的线胀系数与温度关系曲线。针刺C/C-SiC-ZrB₂复合材料室温线胀系数为1.263×10⁻⁶/K,800℃时为2.497×10⁻⁶/K,从图中可以看出针刺C/C-SiC-ZrB₂复合材料的线胀系数整体低于针刺C/C-SiC材料,可见基体中引入ZrB₂组元,使材料的线胀系数有一定程度的降低。

从图2和图3材料的热物理性能对比可以看出,基体中引入ZrB₂组元,使复合材料的热导率提高的同时线胀系数有一定程度的降低,这种变化更能满足飞行器鼻锥、机翼前缘等热防护部件对材料高导热、低线胀的要求。

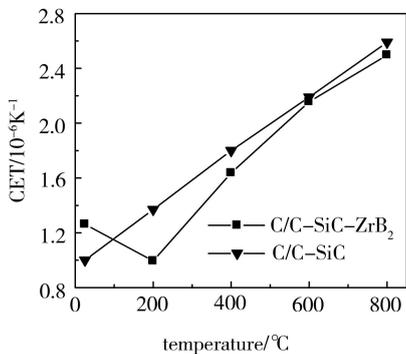
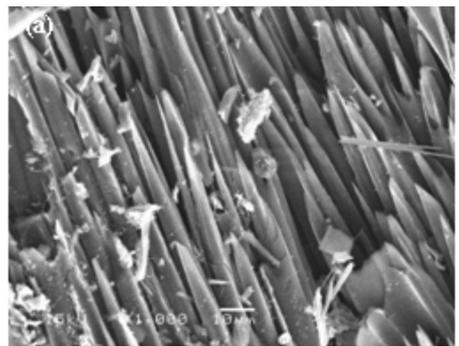


图3 复合材料的线胀系数

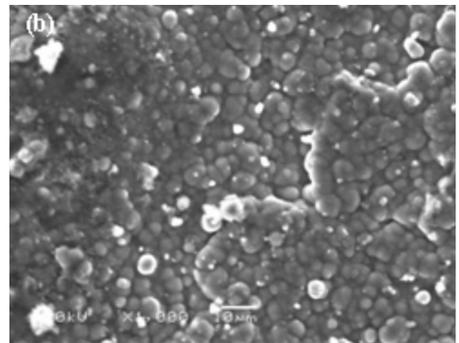
Fig.3 Linear expansion coefficient of composites

2.3 复合材料的烧蚀性能

2 500 K、600 s 风洞试验后,针刺C/C-SiC-ZrB₂复合材料试片的表面仅出现烧蚀痕迹,烧蚀厚度仅0.4 mm,平均质量烧蚀率约0.4×10⁻⁴ g/s;针刺C/C-SiC试片已经烧穿,平均质量烧蚀率约0.02 g/s。试片的烧蚀表面微观形貌照片见图4。



(a) C/C-SiC



(b) C/C-SiC-ZrB₂

图4 复合材料烧蚀后表面微观形貌

Fig.4 SEM photographs of the surface of sample of composites after ablation

针刺C/C-SiC-ZrB₂复合材料在风洞试验过程中,热力学上可能发生如下化学过程:

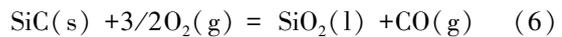
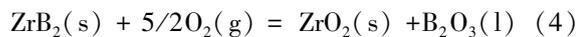
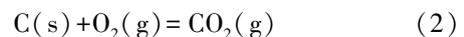
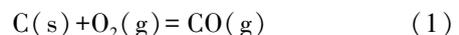


图4(a)是针刺C/C-SiC烧蚀断口附近的形貌,可以看出碳纤维呈现尖刀状,基体几乎不存在。这是因为基体中的SiC氧化形成SiO₂后,由于SiO₂熔点只有1996 K,沸点只有2503 K,黏度低且与基体的粘附力弱,伴随SiO₂蒸发以及部分直接被高温高压的气流吹掉,无法形成有效的致密保护膜,导致材料烧蚀严重。

图4(b)是针刺C/C-SiC-ZrB₂烧蚀后的表面形貌,试样表面形成了比较理想的玻璃态物质,在高温

烧蚀环境下,该玻璃态物质形成粘稠的熔融层,熔融层在试样表面铺展形成鳞片状结构。

从图5针刺 C/C-SiC-ZrB₂ 试样烧蚀后的 XRD 图可知此熔融层是由 ZrO₂ 和 SiO₂ 两相共同组成的。在 1 500 K 以下 ZrB₂ 氧化生成的液态 B₂O₃ 玻璃相起到了良好的氧化保护作用。在 1500K 以上时, B₂O₃ 快速蒸发,从而降低了它作为一种扩散障碍的效用, ZrB₂ 将会发生快速氧化,与 SiC 共同作用,在高温时形成 ZrO₂ 和 SiO₂ 两相组成的高黏度玻璃态的熔融层。熔融层的 ZrO₂ 和 SiO₂ 两者有一个低共熔点介于 SiO₂ 的熔点 1 996 K 和 ZrO₂ 的熔点 2 950 K,所以形成的 ZrO₂-SiO₂ 玻璃态熔融层起到高温氧扩散阻挡层的作用,可以有效地保护材料内部不发生氧化烧蚀^[10]。

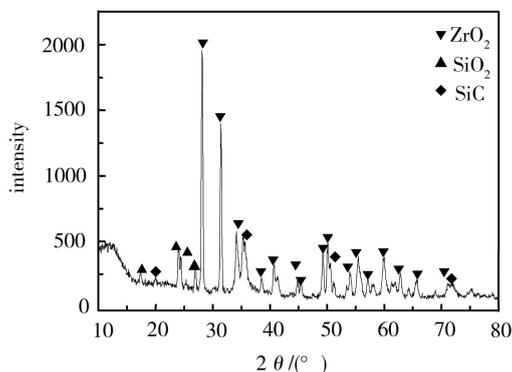


图5 C/C-SiC-ZrB₂ 试样烧蚀后 XRD 图

Fig.5 XRD spectra of C/C-SiC-ZrB₂ composites for post-ablation

3 结论

(1)在连续碳纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料(C/C-SiC)的制备过程中,通过溶液浸渍的方法引入 ZrB₂ 超高温陶瓷基体,制备出 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料。

(2)针刺 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料的面内弯曲强

度、厚度方向的压缩强度、层间剪切强度分别为 199、274 和 19.3 MPa, ZrB₂ 的引入使材料的力学性能有一定程度的降低。

(3)基体中引入 ZrB₂ 组元,使复合材料的热导率提高,同时线胀系数降低。针刺 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料的室温热导率为 12.28 W/(m·K),室温线胀系数为 1.263×10⁻⁶/K。

(4)通过 2 500 K,600 s 风洞试验考核,表明针刺 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料的抗氧化烧蚀性能明显优于针刺 C/C-SiC 复合材料。

参考文献

- [1] 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):289-295
- [2] 张勇,何新波,曲选辉.超高温材料的研究进展及应用[J].材料导报,2007,21(12):60-65
- [3] 吕春燕,顾华志,汪厚植,等. ZrB₂ 系陶瓷材料的研究进展[J].材料导报,2003,17:246-250
- [4] 刘军,熊翔,王建营,等.耐超高温材料研究[J].宇航材料工艺,2005,35(1):6-10
- [5] Schmidt S, Beyer S, Knabe H, et al. Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications[J]. Acta Astronautica, 2004, 55:409-420
- [6] 王海龙,汪长安,张锐,等.二硼化锆基超高温陶瓷制备及性能[J].硅酸盐学报,2007,35(12):1690-1594
- [7] 杨飞宇,杜善义,孟松鹤.碳短纤维 ZrB₂ 陶瓷基复合材料的制备与性能研究[J].稀有金属材料与工程,2007,36(增1):700-703
- [8] 吴世平,杨飞宇,张幸红,等.碳短纤维对 ZrB₂ 基超高温陶瓷力学性能的影响[J].材料工程,2007(5):15-19
- [9] 李金平,韩杰才,李庆芬,等. ZrB₂-SiCw 超高温陶瓷材料的研究[J].兵器材料科学与工程,2006,29(1):53-57
- [10] Wang C R, Yang J M, Hoffman W. Thermal stability of refractory carbide/boride composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002(74):272-281

(编辑 李洪泉)