

浆料浸渍结合反应熔渗法制备 2D C/SiC-ZrB₂ 复合材料

童长青^{1,2}, 成来飞¹, 殷小玮¹, 刘永胜¹, 张立同¹

(1. 西北工业大学 超高温结构复合材料国家重点实验室, 西安 710072; 2. 龙岩学院 化学与材料学院, 福建 龙岩 364000)

摘要: 利用 XRD, SEM, EDS 研究浆料浸渍结合反应熔渗法制备 2D C/SiC-ZrB₂ 复合材料的组成与结构, 并测定了复合材料的弯曲强度。结果表明: 采用单向加压依次渗入 ZrB₂ 微粉和酚醛树脂, 能很好地将 ZrB₂ 微粉和树脂渗入到纤维束间, 但熔融 Si 难以渗入到试样内部, 复合材料的开气孔率和室温弯曲强度分别为 18.3% 和 110 MPa。采用 ZrB₂ 浆料真空浸渍, 沉积碳基体后进行熔融渗 Si; 复合材料的开气孔率和室温弯曲强度分别为 5.5% 和 230 MPa。

关键词: C/SiC-ZrB₂ 复合材料; 浆料浸渍; 反应熔渗

中图分类号: V257; TB333

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2009)04-0077-04

制备 C/SiC 复合材料的各种工艺中, 反应熔渗 (RMI) 法具有周期短、成本低、残余孔隙率低、净尺寸成型等优点, 成为一种非常具有市场竞争力的工业化生产技术^[1]。德国宇航院已利用 RMI 工艺制备出 C/SiC 并用于航空航天领域, 如刹车盘、航天飞机头锥和燃气舵等^[2]。然而, 新型航空航天器对更长寿命、更耐高温和结构功能一体化的 C/SiC 复合材料提出了需求。为了满足这些需求, 须对 C/SiC 基体进行改性^[3]。采用难熔金属碳化物和硼化物改性是提高 C/SiC 使用温度的有效途径^[4]。美国 NASA 在碳纤维预制体中浸渍含 ZrB₂ 和 SiC 微粉的树脂浆料后采用 RMI 法制备了 C/SiC-ZrB₂ 复合材料, 以期在机翼前缘获得应用^[5]。

目前, 国内外对 RMI 法制备 C/SiC 工艺的研究主要集中在以下几方面^[1, 6-10]: (1) 建立孔隙物理和数学模型研究熔融 Si 在多孔 C/C 中的渗透动力学; (2) 从热力学和动力学两个角度研究 Si-C 体系的反应机理; (3) 在纤维外层设计有效的抗硅化保护层, 如在纤维外层沉积热解碳 (PyC), BN 或 SiC 层。但对纤维预制体中渗入微粉和碳源后进行渗 Si 的工

艺研究极少。

在碳纤维外沉积 PyC 及 SiC 保护层后, 采用浆料浸渍结合 RMI 工艺制备 2D C/SiC-ZrB₂ 复合材料, 研究不同工艺路线对复合材料的微结构及力学性能影响。

1 实验

1.1 原料

用碳布叠层制备二维纤维预制体, 采用化学气相渗透 (CVD) 法分别在 870 °C 沉积 PyC, 在 1000 °C 沉积 SiC 基体, 将得到的多孔 2D C/SiC 复合材料加工成圆片形 (100mm × 3mm) 和长方形 (40mm × 20mm × 3mm) 两种规格, 用阿基米德排水法测得其密度为 (1.5~1.6) g/cm³, 开气孔率 23%~26%。

浆料微粉为 ZrB₂ (纯度为 99.9%, D₅₀ 为 0.7 μm); 分散剂为聚乙烯亚胺 (PEI MW 10000); 碳源为热塑性酚醛树脂 (PF2A2-131 型); 固化剂为六次甲基四胺 ((CH₂)₆N₄); 有机溶剂选用质量比为 1:1 的乙醇与丙酮混合液。

1.2 C/SiC-ZrB₂ 复合材料的制备

将 ZrB₂ 微粉与含 1.5% PEI 水溶液 (质量分数, 下同) 按不同体积比混合后, 放入球磨罐中球磨 12h, 制得 ZrB₂ 浆料。将有机溶剂、酚醛树脂、六次甲基四胺按质量比为 1:0.9:0.1 进行混合制得树脂溶液。然后, 分别按下述二种工艺路线制备 C/SiC-ZrB₂ 复合材料:

收稿日期: 2008-09-14; 修订日期: 2008-12-05

基金项目: 国家自然科学基金 (90405015); 国家杰出青年科学基金 (50425208)

作者简介: 童长青 (1970), 男, 博士, 副教授, (E-mail) chqiong@126.com

通讯作者: 成来飞, 教授, (E-mail) chengl@nwpu.edu.cn

(1) 将圆片形 C/SiC 放入单向气压装置中, 渗入 5 vol% 的 ZrB_2 浆料, 取出低温烘干后, 再次放入单向气压装置渗入树脂溶液, 取出晾干, 在 230 烤箱中固化后, 放入碳化炉中逐渐升温到 900 进行碳化, 在 1600 热处理。

(2) 将长方形 C/SiC 放入塑料杯后置于抽真空装置, 抽真空 10min 后向塑料杯中缓慢加入 20% 的 ZrB_2 浆料, 直至试样完全淹没, 再保持真空 30min 后停止抽气, 取出烘干, 去除表层多余的 ZrB_2 微粉后, 放入沉积炉中, 用丙烯 (C_3H_6) 作为前驱体气源, 在 870 /5kPa 下沉积碳基体, 沉积时间为 30h。

最后, 采用涂覆法在上述二种试样表层涂覆一层硅粉, 烘干后放入真空炉中熔融渗硅, 渗 Si 温度为 1600, 时间为 30min, 取出后加工成长条形 (40mm 5mm 3mm) 试样。第一种工艺制备的 C/SiC- ZrB_2 称为复合材料 A, 第二种工艺制备的 C/SiC- ZrB_2 称为复合材料 B。

1.3 测试与表征

采用 Rigaku D/max-2400 X 射线衍射仪进行物相分析。测试采用 $CuK\alpha$ 辐射, 管电压为 40kV, 管电流为 100mA, 扫描速率为 4 /min, 步长为 0.02, 扫描角度范围为 20 ~ 80。采用 S2700 扫描电镜观察材料的显微结构。采用 SANS CMT 4304 万能试验机测试试样的三点弯曲强度, 跨距为 30mm, 加载速率为 0.5mm /min。

2 结果与讨论

2.1 组成

图 1 为 C/SiC- ZrB_2 复合材料的 XRD 结果。从图中可知, 复合材料 A, B 主要由 ZrB_2 , Si, SiC 和 C 组成。Lee 等^[11]在制备 ZrB_2 浆料时发现 ZrB_2 存在少量氧化现象。为了解 ZrB_2 在制备过程的变化, 将 ZrB_2 浆料烘干, 按质量比为 1:1 均匀混入酚醛树脂并放入刚玉坩锅, 树脂固化后, 在 900 进行碳化, 然后升温到 1600 热处理。 ZrB_2 微粉在不同处理阶段的 XRD 结果如图 2 所示。从图中可见, ZrB_2 浆料含少量的 $t-ZrO_2$ (约 5.7mol%), 表明制备浆料时 ZrB_2 已少量氧化。 ZrB_2 与酚醛树脂混合物从碳化后的 ZrO_2 含量增加 (约 10.0mol%), 且部分 $t-ZrO_2$ 转变为 $m-ZrO_2$, 但 1600 热处理后 ZrO_2 含量减少 (约 5.0mol%)。酚醛树脂在碳化过程中发生分解反应, 生成的物质使 ZrB_2 微粉进一步氧化。由于四方 ZrO_2 在 1170~2370 之间稳定存在, 从高温冷却时单斜相较稳定^[12], 导致 $m-ZrO_2$ 含量较多。

1600 时, ZrB_2 与 C 并不发生反应^[13], 由此可以推断固态 ZrO_2 与固态 C 部分产生了反应:

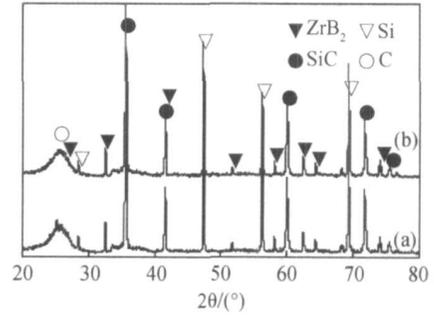


图 1 C/SiC- ZrB_2 复合材料的 XRD 图

(a) 复合材料 A; (b) 复合材料 B

Fig. 1 XRD pattern of the composite C/SiC - ZrB_2

(a) composite A; (b) composite B

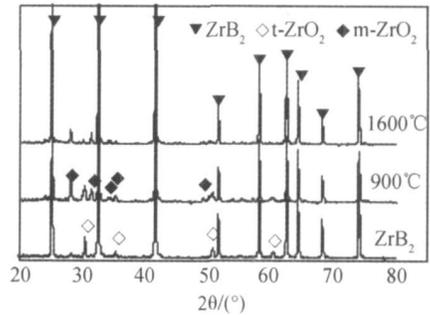


图 2 ZrB_2 与酚醛树脂混合物在不同处理阶段的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of ZrB_2 and phenolic

resin at different processes

林炜^[14]等研究 ZrC 形成机理时也发现, ZrO_2 与 C 接触反应时有 ZrC 生成。1600 处理后 XRD 中没有 ZrC 可能是含量较少。因而, 渗 Si 后试样中的主要组成为 ZrB_2 , Si, SiC 和 C。

2.2 显微结构

复合材料 A 在树脂固化后和渗 Si 后的形貌如图 3 所示。从图可见, 依次单向加压能很好地将 ZrB_2 微粉和树脂渗入到纤维束间, 固化后 ZrB_2 分布均匀但树脂分布不均, 靠近纤维束表层处存在较多的树脂 (图 3a), 渗 Si 后, 仅在试样近表层处较为致密, 而内部较为疏松 (图 3b)。渗入的树脂在干燥过程中, 在传热传质驱动下^[15], 有机溶剂向外迁移, 导致树脂向 ZrB_2 粉团表面迁移。用 ZrB_2 微粉直接与树脂溶液配成浆料进行浸渍时, 树脂迁移更为明显, 从碳化后的层间剖面形貌可发现, 一层致密物质覆盖在 ZrB_2 粉团表面 (图 4)。Si 较难渗入试样内部的主要原因有三个方面: 一是单向加压渗入的 ZrB_2 较为密实, 使得纤维束间孔隙较小, 而且 Si 与 C 反

应后, V_C ($5.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$) V_{SiC} ($12.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$), 体积增加了 2.3 倍, 导致 Si 渗入的通道容易被堵死; 二是在 Si 的熔点温度, Si 与 ZrB₂ 之间润湿角为 44° [16], Si 渗入过程中存在一定的阻力; 三是 ZrB₂ 的热膨胀系数 [17] ($_{298-1773\text{K}} = 7.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 大于 C 纤维和 SiC 的热膨胀系数, 且 Si 与树脂 C 的反应为放热反应 (1430 时, $G = -47 \text{ kJ/mol}$), 可以引起反应区域温度升高 [18], 导致渗 Si 时纤维束间基体膨胀, 使液 Si 渗入通道进一步减小。因此, 依次单向加压渗入 ZrB₂ 微粉和树脂不利于 Si 的渗入。

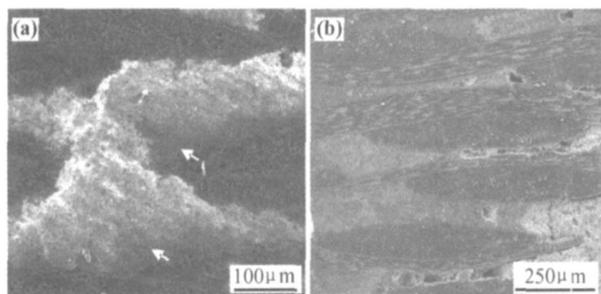


图 3 复合材料 A 不同制备阶段形貌

(a) 固化后; (b) 渗 Si 后

Fig. 3 SEM photographs of the composite A

(a) after curing; (b) after RMI process

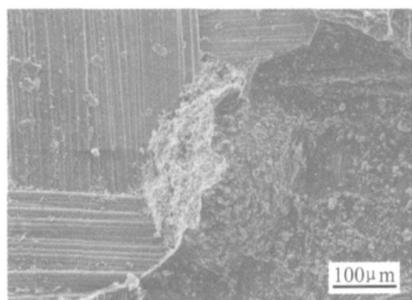


图 4 碳化后层间剖面形貌

Fig. 4 SEM photograph of the section parallel to carbon cloth laminating after carbonization

复合材料 B 剖面的背散射形貌如图 5 所示。从能谱 (未显示) 分析可知图 5b 中白色物质由 Zr、B 元素组成, 灰色物质由 Si 元素组成, 暗灰色物质由 SiC 元素组成, 结合 XRD (图 1b) 可知它们分别为 ZrB₂, Si, SiC。从图 5 中可见, Si 能较好地渗入到试样内部, 且纤维束间的 ZrB₂ 微粉存在团聚现象, 而不是均匀地分散在纤维束间。采用真空浸渍渗入的 ZrB₂ 较为松散, 沉积碳基体含量小, 它能较为均匀覆盖在微粉表面, 而且 Si 与 C 之间润湿角小, 因而 Si 能较好地渗入纤维束间。由于 ZrB₂ 微粉间的结合力差, 当 ZrB₂ 表层沉积的 C 与 Si 反应生成 SiC

后, ZrB₂ 微粉在液态 Si 表面张力作用下产生团聚。

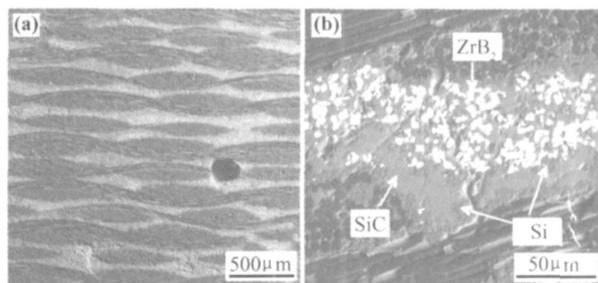


图 5 复合材料 B 背散射形貌 (a) 剖面形貌; (b) 纤维束间

Fig. 5 Backscattered electron images of composite B (a) polished cross section; (b) among fiber bundles

实验测得复合材料 A 的开气孔率和密度分别为 18.3% 和 2.08 g/cm^3 , 而复合材料 B 的开气孔率和密度分别为 5.5% 和 2.59 g/cm^3 , 显然复合材料 B 较为致密。

2.3 力学性能

复合材料 A、B 的室温弯曲强度分别为 110 MPa 和 230 MPa, 典型的载荷-位移曲线如图 6 所示。从图可见, 复合材料 A 在较小的载荷时即产生断裂, 其破坏方式主要为层间开裂, 而复合材料 B 呈现明显的非线性特征。这是由于复合材料 A 纤维束间不致密, 存在较大的孔隙, 容易形成应力集中, 在较小的载荷下, 即产生层间开裂, 而复合材料 B 中纤维束间孔隙较小, 不易形成应力集中。另外, 复合材料 B 的弯曲强度与相同工艺不渗微粉时制备 2D C/SiC 复合材料的弯曲强度相当 (226 MPa)。这也表明, 用真空浸渍法在多孔 2D C/SiC 渗入较为疏松的 ZrB₂ 微粉再沉积 C 后, Si 能较好地渗入纤维束间。

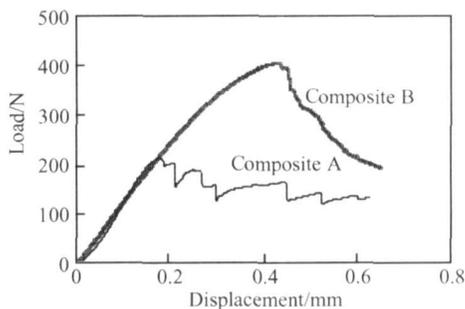


图 6 C/SiC-ZrB₂ 复合材料弯曲载荷-位移曲线

Fig. 6 Flexural load-displacement curves of C/SiC-ZrB₂ composites

3 结 论

采用浆料浸渍结合反应熔渗法能将 ZrB₂ 与 C /

SiC 复合, 制备 2D C/SiC-ZrB₂ 复合材料。纤维预制体沉积 P_yC 和 SiC 基体后, 采用单向加压依次渗入微粉和树脂能很好地将 ZrB₂ 微粉和树脂渗入到纤维束间, 干燥过程中树脂的迁移使裂解后树脂碳分布不均, 高温熔渗时, Si 难以渗入到试样内部。采用真空浸渍及 CVI 法分别渗入 ZrB₂ 和 C 基体, 渗 Si 后, 制得复合材料的开气孔率为 5.5%, 室温弯曲强度为 230MPa。

参考文献:

- [1] 王继平, 金志浩, 钱军民, 等. 反应熔渗法制备 C/CSiC 复合材料及其反应机理和动力学研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(9): 1120-1126
- [2] HE DENREICH B, RENZ R, KRENKEL W. Short fiber reinforced CMC materials for high performance brakes [C] // 4th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC4), Munich, Germany German Aerospace Center Stuttgart 2001.
- [3] 张立同, 成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨 [J]. 复合材料学报, 2007, 12(4): 1-6
- [4] TANG S F, DENG J Y, WANG S J, *et al*. Fabrication and characterization of an ultra-high temperature carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC matrix composite [J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(10): 3320-3322
- [5] OHLHORST C, MISRA A, JOHNSON S. NASA perspective on structural ceramics [C/OL]. [2006-6] // www.advanced-ceramics.org/AjaymisraGASeminarSpring2004.pdf
- [6] GERN H F, KOCHEND RFER R. Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation [J]. Composites Part (A), 1997, 28(4): 355-364
- [7] HILLIG W B. Melt infiltration approach to ceramic matrix composites [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 71(2): 96-99
- [8] HILLIG W B. Making ceramic composites by melt infiltration [J]. Am Ceram Soc Bull, 1994, 73(4): 56-62
- [9] 王林山, 熊翔, 肖鹏, 等. 反应熔渗法制备 C/C-SiC 复合材料及其影响因素的研究进展 [J]. 粉末冶金技术, 2003, 21(1): 37-41.
- [10] XU Y D, CHENG L F, ZHANG L T. Carbon/silicon carbide composites prepared by chemical vapor infiltration combined with silicon melt infiltration [J]. Carbon, 1999, 37(8): 1179-1187
- [11] LEE S H, SAKKA Y. Dispersion behavior of ZrB₂ powder in aqueous solution [J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(11): 3455-3459
- [12] BASU B, VLEUGELS J, VAN DER BIEST O. Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution [J]. Mater Sci Eng (A), 2004, 366(2): 338-347.
- [13] 李秀涛, 史景利, 郭全贵, 等. ZrB₂/C 复合材料的性能及微观结构研究 [J]. 无机材料学报, 2006, 21(4): 946-952
- [14] LN W, UCHIDA S, WATAZU A, *et al*. Formation of ZrC in ZrO₂-C material and its effect on molten steel penetration [J]. Shingwa Technical Report 2006, 49: 17-24
- [15] 王馨. 多孔介质超常传热传质特性及机理的研究 [D]. 南京: 东南大学, 2001.
- [16] YASNSKAYA G A. The wetting of refractory carbides, borides, and nitriles by molten metals [J]. Poroshk Metall 1966, 43(7): 58-56
- [17] CUTLER R A. Engineering properties of borides [M]. ASM International Engineering Materials Handbook, Ceramics and Glasses Vol 4 USA: The Materials Information Society, 1991: 787-803
- [18] SANGSUWAN P, TEWARI S N, GATICA J E, *et al*. Reactive infiltration of silicon melt through microporous amorphous carbon preforms [J]. Metall Mater Trans (B), 1999, 30(5): 933-934

Process of 2D C/SiC-ZrB₂ Composites by Slurry Infiltration and Reactive Melt Infiltration

TONG Chang-qing^{1,2}, CHENG Lai-fei¹, YIN Xiao-wei¹, LIU Yong-sheng¹, ZHANG Li-tong¹

(¹ National Key Laboratory of The most structure Composite Materials, Northw eastern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; ² College of Chemistry & Materials Science, Longyan University, Longyan 364000, Fujian China)

Abstract 2D C/SiC-ZrB₂ composites were prepared by combining slurry infiltration technology with reactive melt infiltration method. The phase identification and microstructure of the composites were analyzed by XRD, SEM and EDS. Mechanical properties were evaluated by three-point flexural test. The results show that when ZrB₂ powder and phenolic resin is infiltrated in turn under single-oriented pressure, they can be satisfactorily infiltrated into inter-bundles. But during the reactive melt infiltration process, Si can not infiltrate into the samples efficiently. The open porosity and flexural strength of the as-fabricated specimens are 18.3% and 110MPa respectively. When ZrB₂ slurry is infiltrated under vacuum and the carbon matrix is infiltrated by chemical vapor infiltration method, the open porosity and flexural strength of as-fabricated composite are 5.5% and 230MPa respectively.

Key words C/SiC-ZrB₂ composite; slurry infiltration; reactive melt infiltration