

超高温陶瓷改性C/SiC复合材料的制备及其性能

房金铭¹ 梅敏¹ 李军平¹ 叶明新² 潘勇³

(1 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

(2 复旦大学, 上海 200433)

(3 中国运载火箭研究院空间物理重点实验室, 北京100076)

文 摘 以碳纤维为增强体,聚碳硅烷和聚烷基铪为前驱体,采用前驱体浸渍裂解(PIP)工艺制备C/SiC-HfC复合材料,将其与同种工艺所得C/SiC复合材料进行对比评价分析。发现C/SiC-HfC复合材料具有较低密度和较好的高温力学性能,且在1 650 °C静态氧化实验中,含有HfC的基体对纤维具有更佳保护效果。C/SiC-HfC密度约为1.92 g/cm³,常温弯曲强度为345 MPa,1 800 °C高温无氧环境弯曲强度可达424 MPa。C/SiC-HfC复合材料表现出更加优异高温力学性能是由于HfC组分的添加抑制了SiC晶粒的生长,降低了基体内部较大裂纹产生的概率。在1 650 °C空气环境下,含有HfC的基体对纤维具有更佳保护作用,主要是由于HfC组分的添加使材料表面的SiC及时氧化成SiO₂,SiO₂在纤维和基体表面形成包覆层,防止了材料内部的进一步氧化。

关键词 PIP,C/SiC-HfC,C/SiC,高温弯曲,静态氧化

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2021.04.014

Preparation and Properties of Ultra High Temperature Ceramic Modified C/SiC Composites

FANG Jinming¹ MEI Min¹ LI Junping¹ YE Mingxin² PAN Yong³

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Fudan University, Shanghai 200433)

(3 Science and Technology on Space Physics Laboratory, China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing 100076)

Abstract C/SiC-HfC composites were prepared by PIP process with carbon fiber as reinforcement and polycarbosilane and polyalkyl hafnium as precursors. It was found that the C/SiC-HfC composites had lower density, and much better mechanical properties at high temperatures compared with C/SiC composites, and matrix with HfC had a better protection to the carbon fiber in the static oxidation test under 1 650 °C. The density of C/SiC-HfC composites is about 1.92 g/cm³, the bending strength at room temperature is 245 MPa, and the high temperature bending strength is 424 MPa at 1 800 °C. The better mechanical properties of C/SiC-HfC composites at high temperatures are due to the fact that the addition of HfC can inhibit the growth of silicon carbide and reduce the probability of large cracks in the matrix. The addition of HfC on the surface made the SiC oxidized to SiO₂ in time under 1 650 °C in air, SiO₂ coating was formed on the surface of the fiber and the matrix, which prevented the further oxidation inside the material.

Key words PIP,C/SiC-HfC,C/SiC,High temperature bending,Static oxidation

0 引言

C/SiC复合材料具有低密度、高强度、抗烧蚀和抗冲刷等优异的物理化学性能,在高超声速冲压发动机、航空航天往返防热系统、液体发动机和固体火箭发动机等武器装备领域具有广阔的应用前景^[1]。但是纯SiC基复合材料一般被认为长时间应用温度应低于1 650 °C下,长时间1 650 °C以上复合材料将

面临基体晶化、与氧气发生活性氧化等问题^[2-7]。为了能够在更高温度下使用,对于SiC复合材料改性成为了国内外的研究热点^[8-13]。现阶段对于SiC复合材料的改性一种方法是在表面添加耐高温涂层,使材料与氧气隔绝,从而保护内部纤维与基体,但该方法的问题为涂层与基体材料易产生热不匹配,在高速冲刷或较大的热振下易剥落^[8]。另一方法是对基体

收稿日期:2021-05-17

第一作者简介:房金铭,1988年出生,硕士,主要从事热结构材料的研制工作。E-mail:fangjism@163.com

进行掺杂改性,从而提高材料的耐高温和抗氧化能力^[11-13],目前较为常用的改性组分为超高温陶瓷体系,如ZrC、HfC、ZrB₂、HfB₂、TaC等^[11,14]。其中HfC的熔点为3 890 ℃,是已知单一化合物中熔点最高者,此外还具有高硬度、高化学稳定性、耐蚀和耐热冲击,是制备超高温体系材料的热点研究内容之一^[14-17]。上述改性方法所用的改性组分均以超高温陶瓷粉体为主,粉体在掺杂过程中易出现分散不均的现象,另外两种材料体系机械混合,无法充分发挥每种组分优势特性。目前关于SiC复合材料的制备工艺已较为成熟,常用的有化学气相渗透法(CVI)、前驱体浸渍裂解法(PIP),熔渗法(RMI)等^[14,18],其中PIP由于对构件形状无限制,对纤维损伤小等优势,是工程应用中较为常见的工艺方法之一。而采用PIP工艺,可将超高温陶瓷前驱体均匀引入到材料内部,制备出在宏观上具有更好各向同性,微观上基体呈梯度分布的材料体系,降低因热不匹配而造成基体剥离脱落,材料过早失效的现象发生,实现更好的防护机制。

本文以聚碳硅烷和聚烷基矽为前驱体,采用PIP工艺制备C/SiC-HfC复合材料,并进行常温性能测试、高温性能测试、静态氧化试验和微观结构观察,将其与C/SiC复合材料作为对比,评价HfC组分的添加对C/SiC复合材料的常温性能、高温性能及抗氧化能力的影响。

1 实验

1.1 材料制备

以T300-1K缎纹布叠层缝合结构织物为预制体,以丙烷为气源在预制体纤维表面沉积热解炭制备界面层,界面层厚度约为100 nm;以聚碳硅烷为前驱体,在一定温度下通过多轮次PIP工艺对预制体进行致密化,制备C/SiC复合材料,当到达一定密度后,截取一半继续增密SiC基体,增重率小于1%时,得到C/SiC复合材料,记为1[#];另一半采用聚烷基矽前驱体继续以PIP工艺进行增密,当增重率小于1%时,得到C/SiC-HfC材料,记为2[#];复合工艺浸渍压力为2.5 MPa,裂解最高处理温度为1 100 ℃;所用碳纤维预制体的生产厂家为南京中材科技股份有限公司,所用聚碳硅烷前驱体的生产厂家为苏州赛力菲陶纤有限公司,所用聚烷基矽前驱体为复旦大学研制。

1.2 分析与表征

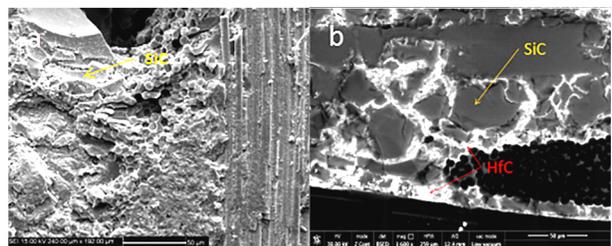
采用WD4050万能力学试验机进行常温弯曲性能测试和高温弯曲测试,测试标准分别为DqES483—2016和GB/T14390—2008,试样尺寸分别为80 mm×10 mm×3.5 mm和60 mm×10 mm×5 mm,高温弯曲性能测试条件为惰气气氛,升温至1 800 ℃保温20

min后进行加载;采用扫描电镜(SEM)对材料断口进行观察,设备型号为:Hitachi S-4800,采用SEM附带能谱仪对材料进行成分定性分析;采用德国布鲁克公司的S8 TIGER型X射线荧光光谱仪(XRF)对材料成分进行定量分析;采用德国布鲁克D8型X射线衍射仪(XRD)得到材料的衍射峰;采用马弗炉在1 650 ℃温度下空气环境进行静态氧化试验,采用2 ℃/min程序升温,最高温度1 650 ℃,保温0.5 h后自由降温至室温后取出,整个试验时长约为24 h。

2 结果与讨论

2.1 材料物相组成及微观形貌

两种复合材料的最终密度分别1.95 g/cm³和1.92 g/cm³。通过增重率计算和XRF成分分析最终得到2[#]材料中HfC基体约占材料总重的3.84%。图1为2[#]SiC-HfC基复合材料的微观形貌,可见HfC主要存在于纤维束间和裂纹缝隙之中。



注:(a) 1[#]; (b) 2[#]。

图1 材料内部微观形貌

Fig. 1 Internal micro-morphologies of the composites

图2为1[#]纯SiC基复合材料和2[#]SiC-HfC基复合材料衍射峰形。

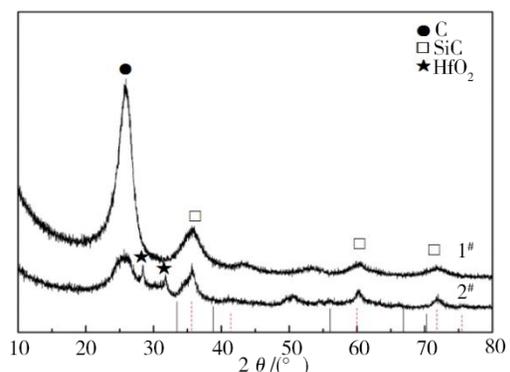


图2 两种复合材料XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of the two kinds of composites

此时两类材料体系的峰形不明显且宽度较宽,说明基体结晶程度较低,以无定形态为主。通过与标准PDF图谱对比可知,2[#]材料出现的特征峰分别对应C(002, 2θ=26.381), SiC(111, 2θ=35.597, 220, 2θ=59.977, 311, 2θ=71.777)和HfO₂(-111, 2θ=28.336)(111, 2θ=31.669),无明显HfC峰,这是由于材料处理温度较低,HfC在此条件下的结晶程度较低所导致

的。而1#材料主要成分为C和SiC,两类成分结构特征峰形同1#材料相同。另外,从两材料C衍射峰的对比可知,2#材料中C的结晶度更低。

2.2 材料性能分析

表1为两种复合材料的常温弯曲性能对比。可见材料的常温弯曲强度相当,1#模量略微偏高,应变略微偏小。图3为两材料的弯曲载荷-位移曲线,断口微观形貌如图4所示,两种材料基体在纤维束内和纤维束间致密填充,纤维拔出明显。可见在常温条件下,添加HfC组分与不添加HfC组分的材料弯曲性能未发生明显变化。

表1 常温弯曲性能对比

Tab. 1 Comparison of bending properties at room temperature

样品编号	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	弯曲应变/%
1#	340±20	67.8±1.6	0.65±0.05
2#	345±23	64.7±1.9	0.69±0.04

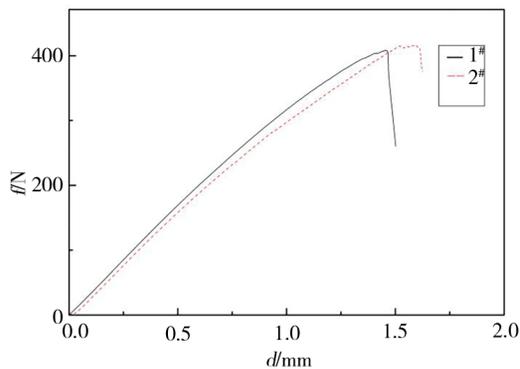
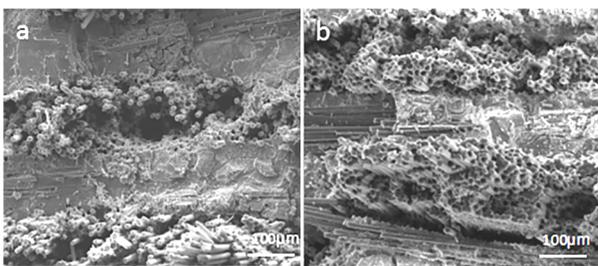


图3 材料典型常温弯曲载荷位移曲线

Fig. 3 Typical Load-displacement curves during three-point bending test of the obtained composites.



注:(a) 1#;(b) 2#。

图4 复合材料断口微观形貌

Fig. 4 Fracture surface of the composites

在无氧环境下测试两种复合材料的高温弯曲性能,所得结果如表2所示。从表2中看出同常温性能相比,1#SiC基复合材料1800℃弯曲强度降低23.8%,弯曲模量降低4.9%,断裂应变降低38.4%,而2#SiC-HfC基复合材料较常温相比,强度提高约20%,模量降低35.7%,应变提高115.9%。载荷-位移曲线如图5所示,可以看出1#材料当载荷达到最大

值后迅速直线下降,接近于脆性断裂,2#材料在达到最大载荷后,出现一段圆滑过渡区后载荷下降,失效特征同假塑性断裂,从而可以得出在添加HfC组分前后,材料高温性能出现了较大的变化,添加HfC组分有利于提高材料的高温弯曲强度,且材料韧性增加。造成这种结果的原因可能为SiC基体晶粒尺寸会随温度升高而长大,甚至出现由β相向α相的转变,晶形转变造成材料脆性增加,性能出现明显下降。而添加HfC后,异相组分的引入使SiC晶化受到抑制,晶粒尺寸未出现明显变大,且温度升高后,材料内部基体膨胀使部分裂纹弥合,力学性能增加。

表2 1800℃性能对比

Tab. 2 Comparison of mechanical properties at 1800℃

样品编号	弯曲强度/MPa	模量/GPa	应变/%
1#	259±61	64.5±5.3	0.40±0.07
2#	414±42	41.6±1.2	1.49±0.11

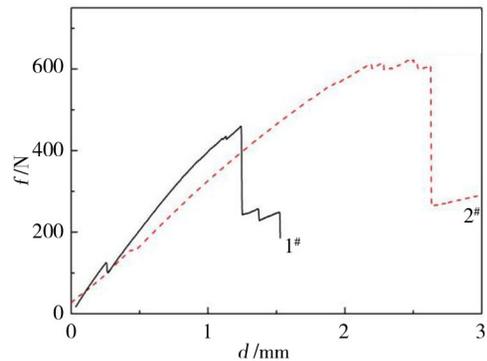
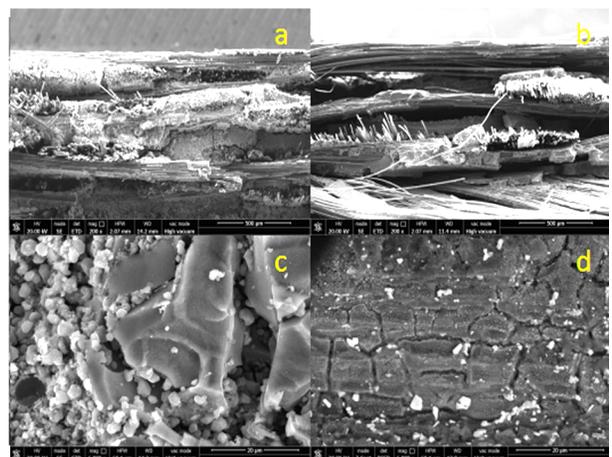


图5 高温弯曲载荷-位移曲线

Fig. 5 High temperature bending load-displacement curves of the two kind of composites

图6为材料高温弯曲测试后的微观形貌。从图中可以看出两材料的微观形貌出现明显差异,1#材料



注:(a、c) 1#;(b、d) 2#。

图6 高温后材料微观形貌对比

Fig. 6 Comparison of microstructure of the 2 kinds of composites after heat treatment

纤维拔出较少,2#材料纤维拔出明显;基体结构同常温相比,1#基体出现明显的晶化颗粒结构,且基体间出现了较大较深的裂纹,2#未见明显结晶颗粒,且基体结构较为完整。

图7为两种复合材料高温弯曲性能测试前后的XRD衍射峰形对比。从图中可以看出,1#材料中SiC的衍射峰在高温后出现明显增强,说明此时基体具有较高的结晶度,晶粒尺寸明显提升。2#材料基体的结晶程度也出现了一定程度的提高,并出现明显的HfC特征峰。对比两种材料高温后的XRD衍射峰可以看出,2#材料中,SiC的峰强出现明显减弱且宽度增加,结合材料的微观形貌可知,此时SiC基体晶粒的生长受到了一定程度的抑制,使材料内部未出现明显晶化现象。将材料微观结构结合常温和高温性能分析可知,材料性能的降低与基体的晶化现象相关,在常温时,由于基体结晶度低,添加碳化钨组分和未添加碳化钨组分的材料性能相当;在高温时未添加碳化钨组分基体结晶程度大幅提升,基体内部裂纹增多并扩展,使材料性能明显降低;而添加碳化钨组分的材料基体晶粒生长受到一定程度的抑制,同时温度升高,材料内部基体膨胀使部分裂纹弥合,材料力学性能反而提高。

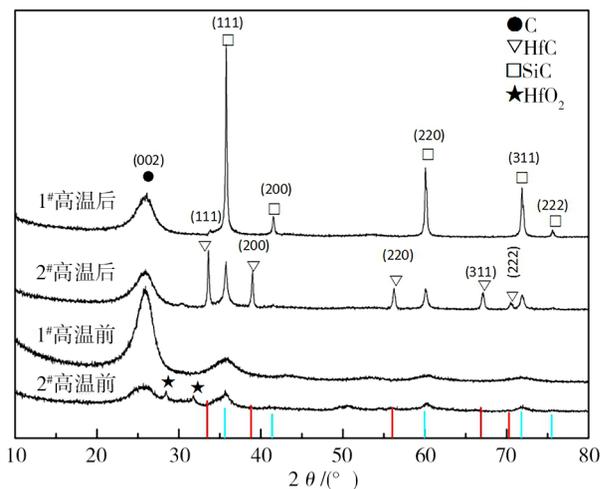


图7 材料高温前后XRD对比

Fig. 7 Comparison of XRD patterns of the composites before and after heat treatment

2.3 材料抗氧化能力

两材料氧化后的失重率分别为23.2%和22.1%,1#材料略高。图8为烧蚀前后的形貌对比,可以看出烧蚀后材料表面出现不同程度泛白。图9为两种材料的微观形貌对比,可见两种材料的表面具有较大差异,1#材料表面及在一定深度范围的纤维均出现氧化烧蚀,而基体结构较为完整,而2#材料基体形貌发生改变,表面形成一定的基体堆积,且纤维被基体包裹,类似于流

淌凝固后的形貌,经EDS分析和以往研究资料可知在该氧化条件下材料表面生成了一定量的SiO₂。对材料内部相同深度的位置进行EDS成分检测,检测结果如图10~图12所示,通过面扫结果可知1#材料的内部主要成分为Si和O,2#材料内部主要成分为Si、O、C、Hf,且O含量明显减少,结合微观形貌可知C主要来自碳纤维。

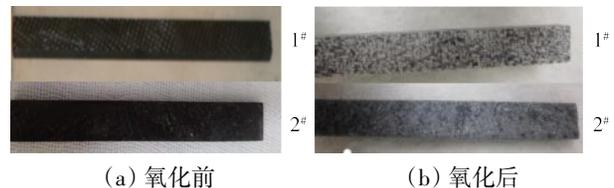
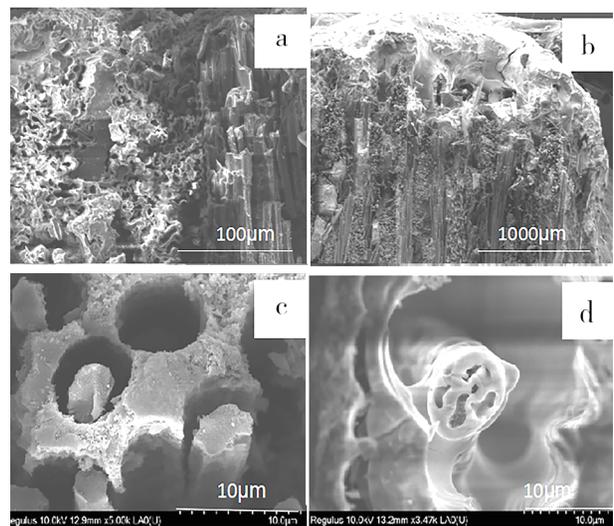


Fig. 8 Morphologies of the composites before and after static oxidation



注:(a,c) 1#;(b,d) 2#。

图9 两种材料静态氧化后微观形貌对比

Fig. 9 Micro-morphologies of the composites before and after static oxidation

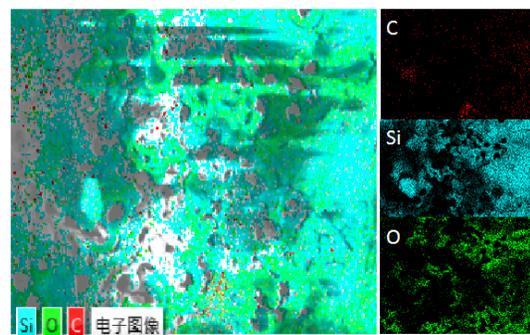


图10 1#材料EDS面扫结果

Fig. 10 EDS element mapping of 1# composite

根据成分分布可以观察到,1#材料中Si和O的位置存在大部分重合,由此可以推断1#材料的内部氧化物主要为SiO₂,2#材料内部的O与Si无明显对应关系,但存在一定重合度,而O与Hf存在更高的重合度,由此可以推断2#材料内部的氧化物主要为HfO₂和SiO₂。可见

HfC的引入,一方面可以促进表面SiO₂的形成,使表面形成保护膜;另一方面,其自身氧化生成的HfO₂可有效阻断O的向内扩散,降低了内部SiC基体氧化的概率,由此可见,HfC的添加,有利于改善材料的抗烧蚀性能。

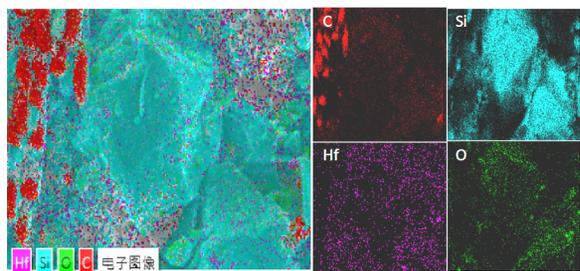
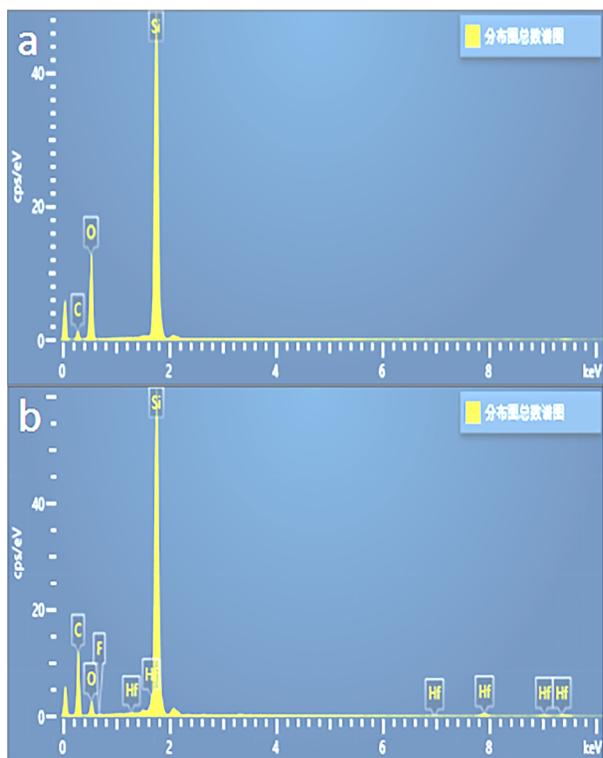


图 11 2#材料面扫结果

Fig. 11 EDS element mapping of 2# composite



注:(a) 1#;(b) 2#。

图 12 材料能谱面扫结果

Fig. 12 EDS element mapping analysis

3 结论

采用PIP工艺以聚烷基矽为前驱体将HfC组元均匀引入到C/SiC复合材料中,材料的常温弯曲性能未发生明显变化,但高温弯曲强度出现明显提升;引入的HfC组元主要分布在纤维束间残留的孔隙位置,HfC在SiC基体表面非均匀分布;HfC组元的引入抑制了SiC基体的晶粒尺寸的生长;在静态氧化试验中,添加HfC基体后,材料内部纤维的完整性更好。

参考文献

[1] 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(2):1-6.

ZHANG L T, CHENG L F. Discussion on strategies of

sustainable development of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007(2): 1-6.

[2] 高栋,张跃,许春来,等. ZrB₂-SiC超高温陶瓷氧化过程中ZrSiO₄相形成机制研究[J]. 无机材料学报,2011,26(4):433-437.

GAO D, ZHANG Y, XU CH L, et al. Formation mechanism of zircon phase in ZrB₂-SiC ceramic composites during oxidation [J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(4): 433-437.

[3] DAI Y, DENG X G, LUO S Y, et al. The active-to-passive oxidation transition mechanism and engineering prediction method of C/SiC composites [J]. Science China Technological Sciences, 2013, 56(6), 1403-1408.

[4] BRISEBOURG M Q, REBILLAT F, Teyssandier F. Oxidation of β-SiC at high temperature in Ar/O₂, Ar/CO₂, Ar/H₂O gas mixtures: Kinetic study of the silica growth in the passive regime [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(13):4320-4328.

[5] HAN J, HU P, ZHANG X, et al. Oxidation-resistant ZrB₂-SiC composites at 2 200 °C [J]. Composites Science & Technology, 2008, 68(3/4): 799-806.

[6] KANG P H, YANG H S. Preparation of SiC/C composite sheet from polycarbosilane/carbon-based resin mixture [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 1998, 15(6): 580-584.

[7] KURTENBACH D, MITCHELL B S, ZHANG H, et al. Crystallization kinetics of amorphous silicon carbide derived from polymeric precursors [J]. Thermochimica Acta, 1999, 337(1/2): 155-161.

[8] 赵建民. SiC高温陶瓷涂层的制备及性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.

ZHAO J M. Preparation and properties of SiC high temperature ceramics coating [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.

[9] JIN E Z, SUN W T, LIU H R, et al. Effect of interface coating on high temperature mechanical properties of SiC-SiC composite using domestic Hi-nicalon type SiC fibers [J]. Coatings, 2020, 10(5):477.

[10] MA D H, JIN E Z, LI J P, et al. Mechanical properties and failure behavior of 3D-SiC/SiC composites with different interfaces [J]. Scanning, 2020, 2020: 1-7.

[11] 叶长收,孟凡涛. ZrB₂基超高温陶瓷烧蚀性研究进展[J]. 中国陶瓷, 2016, 52(3):6-10.

YE C S, MENG F T. Research progress of the ablation performance of ZrB₂-based ultra-high temperature ceramic [J].

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2021年 第4期

China Ceramics, 2016, 52(3): 6-10.

[12] HU P, WANG G L, WANG Z. Oxidation mechanism and resistance of ZrB₂-SiC composites [J]. Corrosion Science, 2009, 51(11): 2724-2732.

[13] 杨路平. C_f/SiC-ZrC 超高温复合材料及其 ZrB₂-SiC 抗氧化陶瓷涂层的研究[D]. 济南: 济南大学, 2018.

YANG L P. C_f/SiC-ZrC ultrahigh temperature composite and its ZrB₂-SiC anti-oxidation ceramic coating [D]. Jinan: University of Jinan, 2018.

[14] 汤素芳, 胡成龙, 熊艳丽, 等. 超高温陶瓷改性碳基/陶瓷基复合材料的尺度构筑与性能研究进展[J]. 装备环境工程, 2019, 10: 40-48.

TANG S F, HU CH L, XIONG Y L, et al. Research progress on multi-scale structure construction and properties of ultra-high temperature ceramic modified carbon-ceramic matrix composites [J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 10: 40-48.

[15] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G,

et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(5): 1347-1364.

[16] REN J, ZHANG Y, ZHANG P, et al. Ablation resistance of HfC coating reinforced by HfC nanowires in cyclic ablation environment [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(8): 2759-2768.

[17] YAN CH L, LIU R J, ZHANG CH R R, et al. Effects of SiC/HfC ratios on the ablation and mechanical properties of 3D Cf/HfC-SiC composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(6): 2343-2351.

[18] 陈小武. C_f/SiC-ZrC-ZrB₂ 超高温陶瓷基复合材料的制备及性能研究[D]. 上海: 中国科学院大学上海硅酸盐研究所, 2018.

CHEN X W. Fabrication and properties of C_f/SiC-ZrC-ZrB₂ ultra-high temperature ceramic matrix composite [D]. Shanghai: Shanghai institute of ceramics, University of Chinese Academy of Sciences, 2018.