



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111170754 A

(43)申请公布日 2020.05.19

(21)申请号 202010083252.0

(22)申请日 2020.02.08

(71)申请人 西北工业大学

地址 710072 陕西省西安市友谊西路127号

(72)发明人 刘永胜 高雨晴 董宁 王晶
贺芳

(74)专利代理机构 西北工业大学专利中心
61204

代理人 王鲜凯

(51) Int. Cl.

C04B 35/80(2006.01)

C04B 35/58(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

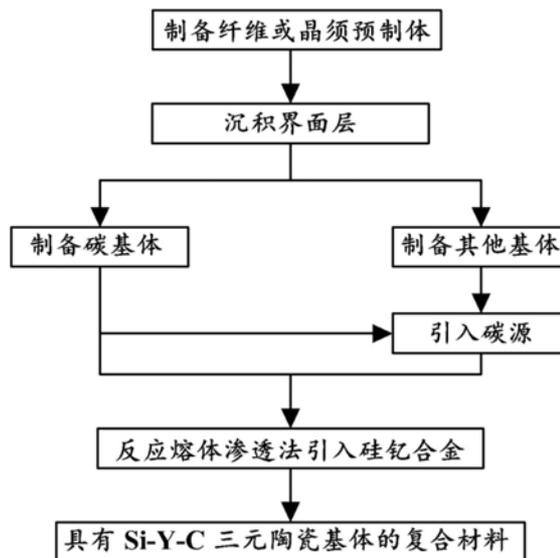
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种具有Si-Y-C三元陶瓷基体复合材料及制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种具有Si-Y-C三元陶瓷基体复合材料及制备方法,利用反应熔体渗透法,将硅-钇合金引入陶瓷基复合材料,制得一种含Si-Y-C三元陶瓷基体的复合材料。该方法提高了引入稀土化合物的质量分数,实现了连续渗透和均匀分布;制备温度较低,有利于原有纤维或晶须等增强体性能的充分发挥。在保证复合材料力学性能的前提下,其抗水氧腐蚀性能提升100~200%,抗热震性能提升100~150%。不仅如此,该方法工艺简单可控,对设备要求低,有利于规模生产。



1. 一种具有Si-Y-C三元陶瓷基体复合材料,其特征在于各相体积占比为:60-65%的硅化钇YSi₂、15-25%的碳化硅SiC和10-20%的碳。

2. 一种制备权利要求1所述具有Si-Y-C三元陶瓷基体复合材料的方法,其特征在于采用反应熔体渗透法,步骤如下:

步骤1、制备预制体:采用预制体成型工艺,将连续纤维、短切纤维或晶须增强体成型,得到复合材料预制体;

步骤2、制备界面和基体:采用化学气相渗透法在预制体上制备陶瓷基复合材料的热解碳的界面层,并以碳、碳化硅或氮化硅为基体,形成多孔材料,多孔复合材料的开气孔率是15~30%;

所述界面层为热解碳或氮化硼;

步骤3、引入碳源:采用化学气相渗透法引入热解碳、聚合物浸渍裂解法引入裂解碳、浆料浸渍法引入石墨碳等中的一种或多种,在步骤2得到的多孔材料中引入碳源,使其在下一步中能与硅-钇合金发生反应;

当以氮化硅或碳化硅为基体时,必须采用步骤3,多孔复合材料的开气孔率为20~35%;

当以碳为基体时,不采用步骤3时,多孔复合材料的开气孔率为15~30%;如果采用步骤3时,多孔复合材料的开气孔率为20~35%;

步骤4、反应熔体渗透法引入硅-钇合金:采用包埋法和单向法,将的复合材料与硅-钇合金粉体置于石墨坩埚中,送入真空熔渗炉;反应熔体渗透过程的保温温度和保温时间分别为1250~1450℃和15~120分钟,反应后生成具有Si-Y-C三元陶瓷基体的致密复合材料。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:所述步骤3的聚合物浸渍裂解法中,首先以酚醛树脂、环氧树脂等为溶质,以无水乙醇为溶剂配制溶液,树脂和无水乙醇的质量比为1:5~1:2,磁力搅拌时间为12~24h;利用真空浸渍法把复合材料浸渍在树脂溶液中15~40分钟,每结束一次浸渍,在120~180℃固化2h。反复循环1~5次后,在900~1000℃裂解2h,裂解升温速率为5℃/分钟。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:所述步骤4中,1000℃以下的升温速率为15℃/分钟,1000℃以上的升温速率为5℃/分钟。

5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:所述浆料浸渍法中,采用石墨粉和去离子水配置石墨浆料,湿法球磨24h。

6. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:所述步骤1中的增强体成型,将纤维通过不同方法制成短切纤维毡、二维纤维布或三维预制体。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:所述二维纤维布编制方法为包括但不限于平纹、斜纹或缎纹。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:所述三维纤维预制体编织方法为包括但不限于三维针刺或三维四向。

9. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:所述步骤1中的连续纤维或短切纤维包括但不限于碳纤维、碳化硅纤维或氮化硅纤维。

一种具有Si-Y-C三元陶瓷基体复合材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合材料领域,涉及一种具有Si-Y-C三元陶瓷基体复合材料及制备方法,其主要应用于提升陶瓷基复合材料抗水氧腐蚀和抗烧蚀性能领域。

背景技术

[0002] 随着工业生产技术以及航空航天技术的发展,对复合材料种类的需求更加多样,对材料性能的要求也越来越高。新一代高性能航空发动机的工作条件严苛,对材料的抗水氧腐蚀性能提出了较高的要求;对于火箭发动机的热防护系统,则要求其抗烧蚀性能优异。因此,陶瓷基复合材料的主要发展方向之一就是提高材料在极端环境下的使用寿命。稀土硅酸盐($Y_2Si_2O_7/Yb_2Si_2O_7$ 等)和其他含稀土化合物,因具有低高温挥发率、低氧气渗透率等优异性能,可用于提高复合材料的使用寿命。

[0003] 目前使用含稀土化合物改性复合材料的方法主要有涂层改性法、界面改性法、基体改性法等。但涂层改性法存在密度低、易剥落、制备温度高等问题;界面改性法存在界面相分布不均匀,和复合材料组元的界面结合力弱等缺点,且工艺过程复杂,制备时间较长以及难以进行规模化生产。相对而言,基体改性法具有制备温度低、引入相质量分数高且分布均匀,容易进行规模化生产等优势。

[0004] 文献1“Comparative study on high-temperature performance and thermal shock behavior of plasma-sprayed Yb_2SiO_5 , and $Yb_2Si_2O_7$ coatings. Surface and Coatings Technology 349 (2018) 636-646.”先通过固相反应法制备稀土硅酸盐粉体,再使用空气等离子喷涂法在碳化硅基底表面制备 Yb_2SiO_5 和 $Yb_2Si_2O_7$ 涂层,以提高抗热震性能。但该方法存在涂层不致密,易开裂、分层、剥落等问题。

[0005] 文献2“In situ $Y_2Si_2O_7$ coatings on SiC fibers: Thermodynamic analysis and processing Journal of the American Ceramic Society 102 (2019) 167-177”首先通过预氧化SiC纤维在表面形成 SiO_2 ,之后在纤维上涂覆6-12次 YPO_4 溶液,最后在 $1200^\circ C$ 下热处理20h原位生成 $Y_2Si_2O_7$ 作为复合材料的界面。该方法在纤维表面制备了连续的 $Y_2Si_2O_7$ 界面,但存在工艺过程复杂、对纤维损伤较大,且很难达到规模化生产等劣势。

[0006] 文献3“Yttrium Bearing Silicon Carbide Matrices for Robust Ceramic Composites”介绍了将 YB_2 , Y_2O_3 , 和 Y_5Si_3 等含钇化合物加入到SiC中提高其氧化腐蚀行为的方法,表明通过加入含钇化合物有望构建强健的基体,但还没有真正用到复合材料基体中。

[0007] 专利号CN201811202000.4公开了一种硅酸钇改性碳化硅纤维增强碳化硅复合材料的制备方法。分别利用溶胶-凝胶法和CVD法制备硅酸钇界面层和碳化硅界面层,之后用PIP结合RMI工艺制备碳化硅基体。该方法制得的硅酸钇改性SiC/SiC复合材料具有良好的抗氧化性能,但制备温度高(RMI温度 $1450-1700^\circ C$),制备周期长,制备工艺繁琐。

发明内容

[0008] 要解决的技术问题

[0009] 为了避免现有技术的不足之处,本发明提出一种具有Si-Y-C三元陶瓷基体复合材料及制备方法,提高复合材料在极端环境下的使用寿命,解决制备稀土元素改性的复合材料的工艺缺陷,克服制备温度高、制备周期长、引入质量分数低、不能规模生产等缺点。

[0010] 本发明的思想在于采用反应熔体渗透法,利用硅-钇(Si-Y)共晶合金与碳之间的反应,生成Si-Y-C三元致密基体,以期提高复合材料的抗水氧腐蚀和抗烧蚀性能。

[0011] 技术方案

[0012] 一种具有Si-Y-C三元陶瓷基体复合材料,其特征在于各相体积占比为:60-65%的硅化钇 YSi_2 、15-25%的碳化硅SiC和10-20%的碳。

[0013] 一种制备所述具有Si-Y-C三元陶瓷基体复合材料的方法,其特征在于采用反应熔体渗透法,步骤如下:

[0014] 步骤1、制备预制体:采用预制体成型工艺,将连续纤维、短切纤维或晶须增强体成型,得到复合材料预制体;

[0015] 步骤2、制备界面和基体:采用化学气相渗透法在预制体上制备陶瓷基复合材料的热解碳的界面层,并以碳、碳化硅或氮化硅为基体,形成多孔材料,多孔复合材料的开气孔率是15~30%;

[0016] 所述界面层为热解碳或氮化硼;

[0017] 步骤3、引入碳源:采用化学气相渗透法引入热解碳、聚合物浸渍裂解法引入裂解碳、浆料浸渍法引入石墨碳等中的一种或多种,在步骤2得到的多孔材料中引入碳源,使其在下一步中能与硅-钇合金发生反应;

[0018] 当以氮化硅或碳化硅为基体时,必须采用步骤3,多孔复合材料的开气孔率为20~35%;

[0019] 当以碳为基体时,不采用步骤3时,多孔复合材料的开气孔率为15~30%;如果采用步骤3时,多孔复合材料的开气孔率为20~35%;

[0020] 步骤4、反应熔体渗透法引入硅-钇合金:采用包埋法和单向法,将的复合材料与硅-钇合金粉体置于石墨坩锅中,送入真空熔渗炉;反应熔体渗透过程的保温温度和保温时间分别为1250~1450℃和15~120分钟,反应后生成具有Si-Y-C三元陶瓷基体的致密复合材料。

[0021] 所述所述步骤3的聚合物浸渍裂解法中,首先以酚醛树脂、环氧树脂等为溶质,以无水乙醇为溶剂配制溶液,树脂和无水乙醇的质量比为1:5~1:2,磁力搅拌时间为12~24h;利用真空浸渍法把复合材料浸渍在树脂溶液中15~40分钟,每结束一次浸渍,在120~180℃固化2h。反复循环1~5次后,在900~1000℃裂解2h,裂解升温速率为5℃/分钟。

[0022] 所述步骤4中,1000℃以下的升温速率为15℃/分钟,1000℃以上的升温速率为5℃/分钟。

[0023] 所述浆料浸渍法中,采用石墨粉和去离子水配置石墨浆料,湿法球磨24h。

[0024] 所述步骤1中的增强体成型,将纤维通过不同方法制成短切纤维毡、二维纤维布或三维预制体。

[0025] 所述二维纤维布编制方法为包括但不限于平纹、斜纹或缎纹。

[0026] 所述三维纤维预制体编织方法为包括但不限于三维针刺或三维四向。

[0027] 所述步骤1中的连续纤维或短切纤维包括但不限于碳纤维、碳化硅纤维或氮化硅

纤维。

[0028] 有益效果

[0029] 本发明提出的一种具有Si-Y-C三元陶瓷基体复合材料及制备方法,利用反应熔体渗透法,将硅-钇合金引入陶瓷基复合材料,制得一种含Si-Y-C三元陶瓷基体的复合材料。该方法提高了引入稀土化合物的质量分数,实现了连续渗透和均匀分布;制备温度较低,有利于原有纤维或晶须等增强体性能的充分发挥。在保证复合材料力学性能的前提下,其抗水氧腐蚀性能提升100~200%,抗热震性能提升100~150%。不仅如此,该方法工艺简单可控,对设备要求低,有利于规模生产。

[0030] 本发明的有益效果有以下几点:

[0031] (1) 此工艺过程整体制备温度较低,可在尽量少损伤原有纤维的基础上完成基体改性。

[0032] (2) 此工艺方法引入含稀土元素的化合物质量分数高,且分布较为均匀,整个工艺过程稳定可控。

[0033] (3) 此工艺方法制备时间较短,步骤简单,对设备要求不高,适用于复合材料的规模生产,极大提升了复合材料的制备效率。

附图说明

[0034] 图1为本发明采用反应熔体渗透法制备具有Si-Y-C三元陶瓷基体复合材料的流程图。

[0035] 图2为反应熔体渗透法制备的三维针刺C/Si-Y-C复合材料的截面SEM照片。

具体实施方式

[0036] 现结合实施例、附图对本发明作进一步描述:

[0037] 本发明的思想在于采用反应熔体渗透法,利用硅-钇(Si-Y)共晶合金与碳之间的反应,生成Si-Y-C三元致密基体,以期提高复合材料的抗水氧腐蚀和抗烧蚀性能。为实现上述目的,本发明采用如下技术方案。

[0038] 步骤1. 制备预制体:

[0039] 使用各种预制体成型工艺,将连续纤维、短切纤维、晶须等增强体成型,得到复合材料预制体。

[0040] 所述步骤1中增强体的种类可以为连续纤维和短切纤维(碳纤维、碳化硅纤维、氮化硅纤维等),将纤维通过不同方法制成短切纤维毡、二维纤维布或三维预制体。二维纤维布编制方法可以为平纹、斜纹、缎纹等;三维纤维预制体编织方法可以为三维针刺、三维四向等。增强体的种类也可以为晶须(碳化硅晶须、氮化硅晶须、氧化铝晶须等),晶须成型方法可采用热压法、凝胶注模法、光固化法等。

[0041] 步骤2. 制备界面和基体:

[0042] 采用化学气相渗透法在步骤1的预制体上制备陶瓷基复合材料的热解碳或氮化硼等界面层。根据实际需要,采用化学气相渗透法、聚合物浸渍裂解法等制备复合材料基体。

[0043] 所述步骤2中采用化学气相渗透法制备陶瓷基复合材料的界面层,界面层为热解碳或氮化硼等。化学气相渗透法或聚合物浸渍裂解法制备的基体为碳、碳化硅、氮化硅等。

步骤2中如果已经引入热解碳或裂解碳等含碳基体,则可以选择性省略步骤3;反之则不能省略步骤3。如果省略步骤3,则步骤2结束后多孔复合材料的开气孔率是15~30%。如果不省略步骤3,则步骤2结束后多孔复合材料的开气孔率是20~35%。

[0044] 步骤3. 引入碳源:

[0045] 采用化学气相渗透法引入热解碳、聚合物浸渍裂解法引入裂解碳、浆料浸渍法引入石墨碳等中的一种或多种,在步骤2得到的多孔材料中引入一定量的碳源,使其在下一步中能与硅-钇合金发生反应。

[0046] 所述步骤3的聚合物浸渍裂解法中,首先以酚醛树脂、环氧树脂等为溶质,以无水乙醇为溶剂配制溶液,树脂和无水乙醇的质量比为1:5~1:2,磁力搅拌时间为12~24h。利用真空浸渍法把复合材料浸渍在树脂溶液中15~40分钟,每结束一次浸渍,在120~180℃固化2h。反复循环1~5次后,在900~1000℃裂解2h,裂解升温速率为5℃/分钟。浆料浸渍法中,采用石墨粉和去离子水配置石墨浆料,湿法球磨24h。

[0047] 步骤4. 反应熔体渗透法引入硅-钇合金:

[0048] 将步骤3制得的复合材料与硅-钇合金粉体置于石墨坩埚中,送入真空熔渗炉。反应熔体渗透过程的保温温度和保温时间分别为1250~1450℃和15~120分钟,反应后生成具有Si-Y-C三元陶瓷基体的致密复合材料。

[0049] 所述步骤4的反应熔体渗透过程中,复合材料与合金的接触方式有包埋法和单向法。1000℃以下的升温速率为15℃/分钟,1000℃以上的升温速率为5℃/分钟。

[0050] 实施例1.

[0051] 步骤1. 制备纤维预制体:将0°无纬布、胎网、90°无纬布、胎网依次循环叠加到碳纤维预制体的厚度,并通过接力针刺制备出碳纤维预制体。

[0052] 步骤2. 沉积界面层:采用化学气相渗透法在碳纤维预制体上沉积热解碳界面层。

[0053] 步骤3. 制备基体:以丙烯(C₃H₆)为气源,Ar气为稀释气体,CVI工艺的沉积温度为900℃,沉积时间为500h,系统压力为5kPa,得到开气孔率为18.5%的试样。

[0054] 步骤4. 反应熔体渗透法引入硅-钇合金:将复合材料与硅-钇合金置于石墨盒子里,接触方法采用单向法。将石墨盒放入内径150毫米,壁厚10毫米的石墨坩埚内,送入真空炉。1000℃以下的升温速率为15℃/分钟,1000℃以上的升温速率为5℃/分钟。保温温度为1310℃,保温时间为60分钟。试样密度为2.19g/cm³。

[0055] 实施例2.

[0056] 步骤1. 制备纤维预制体:将0°无纬布、胎网、90°无纬布、胎网依次循环叠加到碳纤维预制体的厚度,并通过接力针刺制备出碳纤维预制体。

[0057] 步骤2. 沉积界面层:采用化学气相渗透法在碳纤维预制体上沉积热解碳界面层。

[0058] 步骤3. 制备基体:以丙烯(C₃H₆)为气源,Ar气为稀释气体,CVI工艺的沉积温度为900℃,沉积时间为500h,系统压力为5kPa,得到开气孔率为19.9%的试样。

[0059] 步骤4. 反应熔体渗透法引入硅-钇合金:将复合材料与硅-钇合金置于石墨盒子里,接触方法采用包埋法。将石墨盒放入内径150毫米,壁厚10毫米的石墨坩埚内,送入真空炉。1000℃以下的升温速率为15℃/分钟,1000℃以上的升温速率为5℃/分钟。保温温度为1340℃,保温时间为60分钟。试样密度为2.28g/cm³。

[0060] 实施例3.

[0061] 步骤1. 制备纤维预制体:将碳化硅平纹纤维布剪裁成适宜尺寸后,叠层,用石墨模具定型制备碳化硅纤维预制体。

[0062] 步骤2. 沉积界面层:采用化学气相渗透法在碳纤维预制体上沉积氮化硼界面层。

[0063] 步骤3. 制备基体:以三氯甲基硅烷 (CH_3SiCl_3 , MTS) 为气源, Ar 为稀释气体, 以鼓泡方式用 H_2 作为载气将 MTS 带入反应炉内, 沉积温度为 1050°C , 系统总压为 5kPa , H_2 与 MTS 的摩尔比为 $10:1$, 制备 SiC 的化学反应为: $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiC} + \text{HCl}$ 。沉积若干炉次得到开气孔率为 24.6% 的试样。

[0064] 步骤4. 引入碳源:将酚醛树脂与无水乙醇以质量比 $3:10$ 的比例混合, 磁力搅拌 20h 至溶解均匀。将多孔碳化硅基复合材料在酚醛树脂溶液中真空浸渍 20 分钟, 压力为 -0.1MPa , 浸渍后在 150°C 交联固化 2h , 循环真空浸渍-固化步骤 4 次。最后在 950°C 下裂解树脂 2h , 裂解后试样密度为 $2.09\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0065] 步骤5. 反应熔体渗透法引入硅-钼合金:将复合材料与硅-钼合金置于石墨盒子里, 接触方法采用包埋法。将石墨盒放入内径 150 毫米, 壁厚 10 毫米的石墨坩埚内, 送入真空炉。 1000°C 以下的升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{分钟}$, 1000°C 以上的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。保温温度为 1340°C , 保温时间为 60 分钟。试样密度为 $2.34\text{g}/\text{cm}^3$ 。

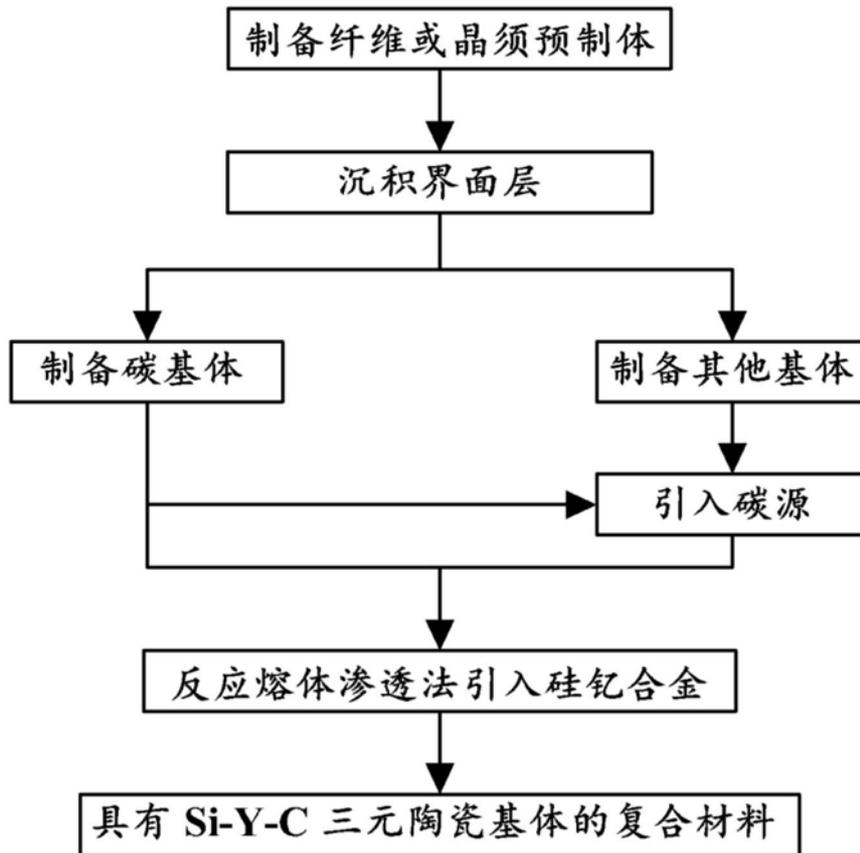


图1

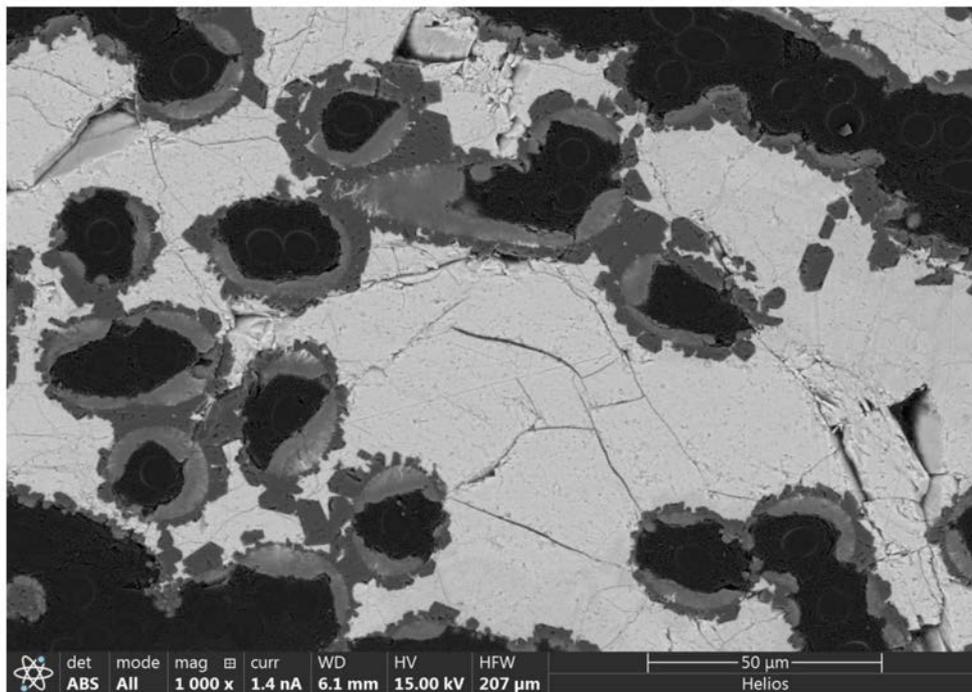


图2