

# 活性填料在先驱体转化陶瓷喷管中的应用

## Application of Active Filler in Preparation of Ceramic Nozzles by Preceramic Polymer Pyrolysis

谢征芳, 陈朝辉, 肖加余 (国防科技大学航天与材料工程学院, 长沙 410073)

XIE Zheng-Fang, CHEN Zhao-Hui, XIAO Jia-Yu

(College of Aerospace & Material Engineering,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**摘要:** 以聚碳硅烷为先驱体, Al 为活性填料, 研究了活性填料 Al 对 SiC 陶瓷喷管的成型工艺、力学性能、抗氧炔焰烧蚀率、抗氧化和抗热震性能的影响。研究表明, 喷管在裂解前后的体积基本不变。当喷管素坯中含有活性填料 Al 时, 材料的室温三点弯曲强度比不含活性填料材料的强度约提高 50%; 抗氧炔焰烧蚀性能明显改善, 抗氧炔焰烧蚀率为 0.02%, 比不含活性填料的喷管的抗氧炔焰烧蚀率降低了 3.07%; 抗氧化性能也有所提高。

**关键词:** 陶瓷先驱体; 活性填料; 陶瓷喷管

**中图分类号:** TB 323    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381 (2002) 10-0029-04

**Abstract:** The metallic aluminium (Al) powder as an active filler was applied in polycarbosilane (PCS) preceramic polymer derived SiC-base nozzles for the first time. The processing, flexural strength, ablation and oxidation-resistance properties of the resulting nozzles were investigated. The results show that, the volume of the nozzle will not change during pyrolysis, the flexural strength at room temperature of the slice in which Al filler is contained increases by 50% than that of the slice where active filler is not added. The ablation-resistance property of the resulting nozzle is greatly improved. After keeping in 2000 °C oxygen-acetylene flame for a minute, the weight loss of the nozzle with Al filler is only 0.02% which is 3.07% less than that without active fillers. Oxidation-resistance experiments show that the nozzle with Al filler have higher mass reservation than that without active fillers.

**Key words:** preceramic polymer; active filler; ceramic nozzles

有机先驱体转化法是从有机单体出发, 合成具有所需陶瓷结构的高分子聚合物, 通过高温裂解制备无机陶瓷的方法<sup>[1,2]</sup>。由于先驱体裂解时有大量的气体逸出, 将在裂解产物中留下气孔, 同时, 先驱体在裂解过程中伴有质量损失和密度增大两个变化, 导致体积收缩。为此, 人们提出在先驱体中加入活性填料 (active filler) 来弥补先驱体转化法的不足。由于活性填料可能与先驱体裂解产生的挥发组分或保护气氛 (如 N<sub>2</sub>) 反应, 提高体系在裂解后的产率。此外, 活性填料反应前后产生的体积膨胀, 不仅可以填充材料的孔隙, 增加材料的致密度; 而且可以抵消或抑制先驱体裂解的收缩, 使材料在裂解前后不发生体积变化, 实现材料的净尺寸成型<sup>[3-9]</sup>。

以陶瓷材料制备导弹喷管有以下优点: (1) 质量轻: 陶瓷材料的密度仅为金属喷管如钼的 1/3 ~ 1/4, 减轻了导弹的自重。一方面可有效提高导弹的突防能力和威力, 另一方面也可以提高导弹的射程。(2) 耐

热气流冲刷和腐蚀性好: 陶瓷材料具有很高的熔点和良好的抗氧化、抗腐蚀性能。(3) 减少对 Cr, Mo, Nb 等战略物资的需求, 降低生产成本<sup>[10]</sup>。

对于聚碳硅烷 (polycarbosilane, PCS) 先驱体, Al 是较好的活性填料<sup>[11,12]</sup>。本研究将活性填料 Al 应用到 SiC 陶瓷喷管的制备中, 以提高先驱体的陶瓷产率、降低致密化周期、提高材料的性能。研究了喷管的制备工艺、活性填料 Al 对材料力学性能、抗热震性能、抗蚀性能等的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 陶瓷喷管的制备

本研究以聚碳硅烷 (PCS) 为先驱体, Al 为活性填料, SiC 微粉为惰性填料, 研究了活性填料在先驱体转化陶瓷喷管制备中的应用, 所用原料的规格如表 1 所示。

将 PCS 溶解于适量的二甲苯中, 再加入一定的

表 1 各原料的规格

Table 1 Specifications of the raw materials

原材料	分子式/ 表达式	密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	规格
聚碳硅烷	$[-\text{CH}_3\text{SiHCCH}_2-]_n$	1. 15	褐色固体, 软化点: $\sim 210$
铝粉	Al	2. 70	灰色粉末, 粒径: $\sim 5\mu\text{m}$
碳化硅微粉	SiC	3. 20	灰绿色粉末, 粒径 $< 0. 41\mu\text{m}$
二甲苯	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	0. 86	无色液体, 沸点: $\sim 140$

SiC 微粉和 Al 粉, 超声分散后, 球磨 24h。将浆料在真空干燥箱中真空加热除去溶剂。再将干燥好的粉料研磨、过筛, 备用。

将粉料填充到一橡皮模具中, 在 1000MPa 的压力下冷等静压成型喷管与薄片素坯, 以薄片反馈喷管的密度、孔隙率和力学性能。在管式炉流动  $\text{N}_2$  气氛中以一定的升温制度裂解喷管与薄片素坯, 制备陶瓷喷管与薄片<sup>[11, 12]</sup>。按阿基米德 (Archimede s) 方法测定素坯及其裂解陶瓷的密度和孔隙率<sup>[13]</sup>。素坯的理论密度则按混合率计算, 即各组分密度与该组分所占体积分数的乘积之和, 如式 1 所示。

$$\rho_{\text{th}} = \rho_i \cdot v_i \tag{1}$$

材料的计算孔隙率  $P$  为理论密度  $\rho_{\text{th}}$  与实际密度  $\rho_r$  之差与理论密度  $\rho_{\text{th}}$  之比, 如式 2 所示。

$$P = (1 - \rho_r / \rho_{\text{th}}) \times 100\% \tag{2}$$

1. 2 陶瓷喷管的性能表征

将裂解陶瓷片切割并打磨成  $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 35\text{mm}$  大小, 按 GB6569-86 在 DL-1000B 拉伸试验机上测试三点弯曲强度。

本研究以喷管抗氧火焰中烧蚀来模拟其导弹飞行时喷管的实际情况。将制备好的喷管置于温度约为 2000 的氧火焰中烧蚀 1min, 定义喷管的氧火焰烧蚀率  $\eta$  为烧蚀前后质量差  $m_1-m_2$  占烧蚀前质量  $m_1$  的百分数:

$$\eta = (1-m_2/m_1) \times 100\% \tag{3}$$

将喷管薄片置于 1100 的马福炉中处理 5min, 迅速抛入 100 沸水中, 以其氧化前后的质量保留率来表征喷管的抗氧化和热震性能。材料在氧化试验前的质量为  $m_{c1}$ , 氧化后质量为  $m_{c2}$ , 材料的质量保留率  $R$ 。

$$R = (m_{c2}/m_{c1}) \times 100\% \tag{4}$$

2 结果与讨论

2. 1 陶瓷喷管的制备

压制好的喷管和薄片素坯的编号、密度和孔隙率如表 2 所示。

表 2 压制好的喷管和薄片素坯的编号、密度和孔隙率

Table 2 Density and porosity of the as-fabricated preforms

编号	素坯	活性填料	质量/ g	实际密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	理论密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	孔隙率/ %
NA	喷管	Al	92. 6446	1. 9498	2. 4159	19. 29
SA	薄片	Al	22. 7755	1. 9498	2. 4159	19. 29
NI	喷管	None	86. 0072	1. 9490	2. 4876	21. 65
SI	薄片	None	17. 9565	1. 9490	2. 4876	21. 65

含活性填料 Al 的喷管和薄片的密度和孔隙率分别为  $1. 9498\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  和 19. 29%, 而不含活性填料 Al 的素坯的密度和孔隙率分别为  $1. 9490\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  和 21. 65%。两者密度不大且基本相当, 说明等静压方法的成型压力还是较低的, 以致素坯中的孔隙率较大<sup>[11]</sup>。此外, 当喷管素坯中含有 Al 时, 坯体的孔隙率要比不含活性填料的素坯的孔隙率低 2. 3% 左右。

喷管素坯裂解后, 喷管的体积几乎没有发生变化。经过磨削加工的喷管如图 1 所示。

测定薄片及喷管的密度, 喷管 NA 的密度约为  $2. 0228\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 喷管 NI 的密度约为  $2. 0003\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。与压机模压成型相比, 冷等静压方法制备的含 Al 陶瓷素坯经裂解后, 其密度较低<sup>[11]</sup>。经过 3 个周期的先驱体浸渍-裂解致密化过程后, 密度均达到  $2. 25\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  左右。

2. 2 陶瓷喷管的性能评价

2. 2. 1 室温三点弯曲强度

薄片材料的三点弯曲强度如表 3 所示。

表 3 陶瓷薄片的三点弯曲强度

Table 3 Three-point bending strength of the slice specimen

编号	活性填料	致密化周期	密度/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	弯曲强度/MPa
SA-0	Al	0	2. 0228	$53. 8 \pm 6. 37$
SI-0	None	0	2. 0003	$53. 2 \pm 4. 22$
SA-3	Al	3	2. 2874	$123. 0 \pm 9. 88$
SI-3	None	3	2. 2761	$83. 3 \pm 7. 39$

从上表可以看到, 不管素坯中是否含有活性填料 Al, 当喷管薄片素坯裂解后, 材料的三点弯曲强度基本相当。其原因主要是由于采用冷等静压的方法成型的素坯的致密度较低, 素坯裂解后, 材料中的孔隙率仍然较大, 起着决定性的作用。因此, 不管素坯中是否含有 Al, 坯体在裂解后的强度都基本相当。当进行

了三次先驱体浸渍-裂解的致密化过程后，材料的三点弯曲强度也表现出了一定差距，SA-3 的强度约为 SI-3 强度的 1.5 倍。此时，材料内部的致密度增大，孔隙率降低，材料强度上升。当素坯中含有活性填料 Al 时，可以形成有利于提高材料强度的微观结构，因而 SA-3 的强度比 SI-3 的强度提高 50%<sup>[11, 12]</sup>。

2. 2. 2 抗氧炔焰烧蚀率

两个喷管在烧蚀处理前后的质量及氧炔焰烧蚀率  $\eta$  如表 4 所示。

表 4 喷管在烧蚀处理前后的质量及抗氧炔焰烧蚀率

Table 4 Mass reservation of the nozzles after holding in the 2000 flame for 1 minute

编号	$m_{c1}/g$	$m_{c2}/g$	$R/\%$	烧蚀率 / %
NI	44.1712	42.8070	96.91	3.09
NA	62.2825	62.2715	99.98	0.02

从表 4 可见，NA 喷管在经氧炔焰烧蚀处理后，其质量保留率为 99.98%，氧炔焰烧蚀率仅为 0.02%，比 NI 喷管降低约 3%，说明在先驱体中引入活性填料 Al，能有效提高材料的抗烧蚀能力。由于在先驱体裂解过程中，Al 使颗粒之间的结合致密，有类似烧结的现象，使表面颗粒不易被火焰气流冲刷带走，也使内部的游离碳等不易被烧蚀，从而提高了材料的抗烧蚀性能；此外，氧化形成 SiO<sub>2</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在表面形成阻挡层，阻止材料的进一步氧化。两个喷管在烧蚀处理前后，基本没有发生任何损伤，如图 2 所示。

2. 2. 3 抗氧化与热震

陶瓷薄片在马福炉中氧化试验结果如表 5 所示。

抗热震实验后，所有试样完好，没有发现裂纹，两者的抗热震性能较好。此外，SI 试样表面颜色变浅，SA 试样表面变白。从表中可以看到，SI 在氧化前后的质量保留率为 99.25%，质量损失率为 0.75%，主要

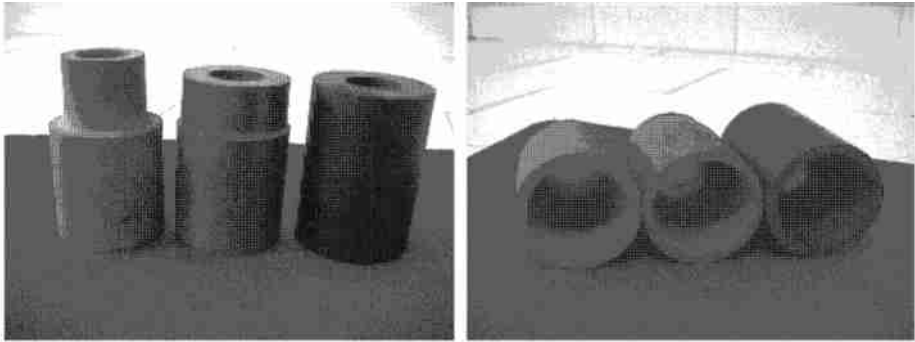


图 1 加工后的喷管（左：不含活性填料、中：不含活性填料、右：含活性填料 Al）

Fig.1 Machined ceramic nozzles (left: nozzle without active filler; center: nozzle without active filler; right: nozzle with Al filler)

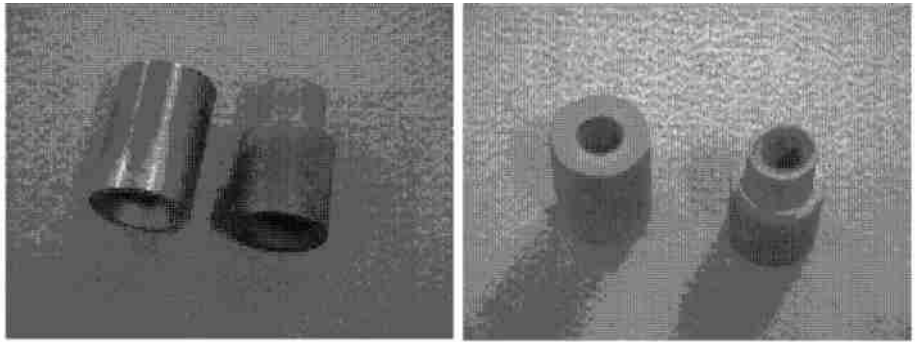
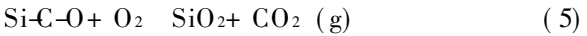


图 2 经氧炔焰烧蚀处理后的喷管（左：含 Al 喷管；右：不含活性填料的喷管）

Fig.2 Ablated nozzles (left: nozzle with Al filler; right: nozzle without active fillers)

是材料中不稳定的 Si-C-O 中的碳和/或游离碳被氧化烧失，导致质量减小，这也是该试样在氧化实验后颜色变浅的原因：



SA 在氧化前后的质量保留率为 100.24%，质量反而增加了 0.24%。说明在坯体中引入活性填料 Al，可提高材料在氧化环境中的质量保留率。其原因是多方面的。在 1100℃ 下，坯体同样也要发生上述 (5)、

表 5 材料在 1100 °C 中氧化后的质量保留率

Table 5 Mass reservation of the specimen after holding in the air at 1100 °C

编号	$m_{C1}/g$	$m_{C2}/g$	$R/\%$
SI	7.7687	7.7104	99.25
SA	7.4780	7.4964	100.24

(6) 式的反应, 使坯体发生质量损失。同时, 既有上述抗氧化烧蚀时指出的几个原因, 也有坯体中 [Al] 被氧化的原因:



将氧化实验后的试样切开, 发现 SI, SA 内部的颜色基本没有发生变化, 仅表面层约 0.2mm 的颜色由浅变深呈梯度变化, 说明以上三式的反应基本都发生在试样的表层, 氧化后形成的  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$ , 特别是  $SiO_2$  形成自密封阻挡层, 阻止氧气向材料内部扩散。因此, 不管是 SI 还是 SA, 氧化前后的质量变化都不大, 材料具有优良的抗氧化性能。

### 3 结论

(1) 在先驱体中引入活性填料 Al, 提高了裂解陶瓷的力学性能。SA-3 比 SI-3 的强度约提高了 50%。

(2) 在喷管中引入活性填料 Al, 能明显提高材料的抗烧蚀能力。NA 的氧炔焰烧蚀率比 NI 降低了 3% 左右。

(3) 不管坯体是否含有活性填料 Al, 材料都具有良好的抗氧化和抗热震性能。

#### 参考文献

- [1] Seyferth D. Preceramic polymers: past, present, and future [M]. AD-A 258, 327, 1992.
- [2] 谢征芳, 陈朝辉, 肖加余等. 先驱体陶瓷 [J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (6): 7-12.
- [3] Seyferth D. Applications of transition metal Compounds in the Preparation of useful Silicon-Containing Ceramics. In: Auner N ed: Organosilicon Chemistry: from molecular to materials [M]. Weinheim: VCH Verlages Gesellschaft, 1994. 269-274.
- [4] Seyferth D, Nathan B, David P P, et al. Preceramic polymer as "reagents" in the preparation of ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74 (10): 2687-2689.
- [5] Greil P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78 (4): 835-848.
- [6] Seyferth D, Heinrich L, Christine A S, et al. Chemical modification of preceramic polymers: their reactions with transition metal complexes and transition metal powders [J]. J Inorganic and Organometallic Polymers, 1992, 2 (1): 59-77.
- [7] Greil P. Near net shape forming of ceramic components by

pyrolysis of polymer-filler mixtures [J]. Ceram Ber DKG, 1994, 71 (6): 304-309.

- [8] Greil P, Seibold M. Modeling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication [J]. J Mater Sci, 1992, 27: 1053-1060.
- [9] 谢征芳, 陈朝辉, 李永清等. 活性填料在先驱体裂解制备陶瓷中的应用 [J]. 无机材料学报, 2000, 15 (2): 200-208.
- [10] 张建业. 宇航材料工艺, 2000, 4: 14-16
- [11] 谢征芳, 陈朝辉, 李永清等. 硅酸盐学报, 2000, 28 (3): 240-244.
- [12] 谢征芳. 活性填料在先驱体转化陶瓷基复合材料及构件中的应用 [D]. 长沙: 国防科技大学博士论文, 2001, 3.
- [13] Erik C M, Zroffgang G. J Am Ceram Soc, 1989, 72 (2): 1269-1270.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59682009)

收稿日期: 2001-07-16

作者简介: 谢征芳 (1972-), 男, 博士, 从事先驱体转化陶瓷纤维及其复合材料研究, 联系地址: 长沙国防科技大学一院 CFC 室 (410073)。

\* \* \* \* \*

(上接第 28 页)

### 3 结论

在纤维增强复合材料中添加微米级吸波剂, 可以明显提高复合材料的吸波性能。平板试样的静态拉、压、弯性能能满足次承载战斗机部件应用需要; 动态力学性能指标较高, 表明该试样具有良好的抗冲击性, 其物理本质还有待继续研究。

#### 参考文献

- [1] Stonier R A, Stealth aircraft & technology from world war to the Gulf Part I [J]. Sampe Journal, 1991, 27 (4): 9-17.
- [2] Stonier R A, Stealth aircraft & technology from world war to the Gulf Part II, Sampe Journal, 1991, 27 (5): 9-18.
- [3] M Cao, B Wang, J Yuan, et al. Towards an intelligent CAD system for multi-layer electromagnetic absorber design [J]. Materials and Design, 1998, 19 (3): 113-120.
- [4] F D Paul. Microwave Absorber: Theory, Design and Test [J]. Microwave Journal, 1993 (11): 88-94.
- [5] Ulf. Ivarsson. Multistatic Radar promise Stealth Detection [J]. International Defense Review, 1993: 584.
- [6] M S Cao, J Zhu, T J Yuan, et al. Computational design and performance Prediction towards multi-layer microwave absorber [J]. Materials & Design, 2002, 23 (5).

基金项目: 中国博士后基金资助; 黑龙江省自然科学基金; 黑龙江省博士后科研启动基金资助

收稿日期: 2002-05-15

作者简介: 曹茂盛 (1961-), 男, 江苏南通人, 清华大学博士后, 哈尔滨工程大学材料系教授、博士生导师, 主要从事隐身材料研究, 联系地址: 清华大学材料科学与工程系 (100084)。