



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101830703 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201010139880. 2

(22) 申请日 2010. 04. 06

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路  
932 号

(72) 发明人 曾凡浩 熊翔

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所  
43114

代理人 颜勇

(51) Int. Cl.

*C23C 16/32* (2006. 01)

*C04B 35/563* (2006. 01)

*C04B 35/80* (2006. 01)

*C04B 35/622* (2006. 01)

审查员 杨传钰

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种碳纤维增强碳化硼复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种碳纤维增强碳化硼复合材料及其制备方法。其采用针刺、穿刺或三维编织工艺制取碳纤维预制体；采用均温化学气相渗透工艺，在多孔碳纤维预制体中渗透沉积碳化硼基体，制备成致密的碳纤维增强碳化硼复合材料。针对某些特定应用环境，可以再采用相同的化学气相渗透工艺在样品表面沉积碳化硼涂层。该方法制造的碳纤维增强碳化硼基复合材料，力学性能好，韧性优于传统烧结碳化硼，结构细密，具有轻质耐磨高硬的特点，适合应用于高温轻质结构部件。

1. 一种碳纤维增强碳化硼复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 采用针刺、穿刺和三维编织方法制取碳纤维增强预制体;

(2) 将步骤(1)中的预制体切割成预设形状,称量后放在化学气相沉积炉中,抽真空至50Pa以下,以10°C/min速度升温至渗透温度800-1300°C,在300°C保温30分钟烘烤预制体;

(3) 同时向沉积炉中通入丙烯或者甲烷中的一种,再加上三氯化硼气体、氢气和氩气,氢气、三氯化硼和丙烯或甲烷的体积比例为20:3-10:1-2,Ar气保持在200sccm;反应压力控制在600-2000Pa,反应渗透时间每次20-50小时;

(4) 关闭反应气体,降温停炉,取出制品,去除致密表皮,清洗干燥;

(5) 重复步骤(2)(3)(4),直到制品整体密度达到2.0-2.3g/cm<sup>3</sup>为止。

2. 根据权利要求1所述的碳纤维增强碳化硼复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的针刺制取的碳纤维预制体,是指x-y向采用炭布或无纬布与碳纤维网胎交替铺层,z向用针刺工艺引入碳纤维的碳纤维预制体;步骤(1)所述的穿刺制取的碳纤维预制体,是指x-y向采用炭布或无纬布铺层,z向用碳纤维束穿刺编织的碳纤维预制体;步骤(1)所述的三维编织制取的碳纤维预制体,是指按22°编织角三维四向编织工艺制备的碳纤维预制体。

3. 根据权利要求1或2所述的碳纤维增强碳化硼复合材料的制备方法,其特征在于,所述的制取碳纤维增强预制体所用的碳纤维包括T300或T700。

4. 根据权利要求1所述的碳纤维增强碳化硼复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述的预设形状包括板状、圆筒状、圆柱状、曲面状、圆锥状。

5. 一种碳纤维增强碳化硼复合材料,其特征在于,所述的复合材料是由权利要求1所述的方法制备得到的。

## 一种碳纤维增强碳化硼复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化工和材料领域,具体涉及一种碳纤维增强碳化硼复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 碳化硼是一种性能优良的特种陶瓷,其密度为 2.4-2.5g/cm<sup>3</sup>,熔点大于 2400℃,维氏硬度大于 3000,仅次于金刚石和立方氮化硼,而高温硬度比金刚石和立方氮化硼好,因此特别适合于轻质高温喷嘴、轻质防弹装甲等结构材料部件。同时,碳化硼因为具有高的中子吸收截面而广泛应用于核屏蔽部件。

[0003] 碳化硼陶瓷常用的制备方法是传统的粉末烧结成形方法,即先制备碳化硼粉末,再与其它添加粉末混和压制成型,然后高温热压或者无压烧结,对烧结工艺和设备要求极高,据报道,常压下于 2300℃ 烧结只能获得 80% 的相对密度,且易于出现异常晶粒长大和表面熔化现象,难以获得大尺寸制品以及曲面等复杂形状制品,而且力学性能不好。同时,碳化硼是共价键很强的陶瓷材料,韧性仅为 2.2MPam<sup>1/2</sup>,这大大限制了其应用。

[0004] 目前国内外对碳化硼陶瓷的研究主要集中在三个方面,一是降低烧结温度。如通过加入助烧组分如 SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiB<sub>2</sub> 等来降低碳化硼烧结温度,增加致密度。二是增加韧性,主要采用复合手段,如加入 TiB<sub>2</sub> 颗粒,加入短纤维等共烧结。三是烧结工艺的优化。包括掺杂无压烧结、热等静压烧结、微波烧结、爆炸成型和反应烧结等烧结工艺。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是针对碳化硼陶瓷传统烧结成形工艺的不足,提供一种碳化硼复合材料及其制备方法。采用该方法制备的碳化硼复合材料,由于采用碳纤维增强预制体和化学气相低温渗透工艺,材料的成形性好、力学性能好,克服了传统烧结碳化硼的脆性,适于用作轻质高硬结构部件。

[0006] 本发明使用的技术方案包括以下步骤:

[0007] (1) 采用针刺、穿刺和三维编织方法制取碳纤维增强预制体;

[0008] (2) 将步骤 (1) 中的预制体切割成预设形状,称量后放在化学气相沉积炉中,抽真空至 50Pa 以下,以 10℃ /min 速度升温至渗透温度 800-1300℃,在 300℃ 左右保温 30 分钟烘烤预制体。

[0009] (3) 同时向沉积炉中通入丙烯或者甲烷中的一种,再加上三氯化硼气体、氢气和氩气,氢气、三氯化硼和丙烯或甲烷的体积比例为 20 : 3-10 : 1-2,Ar 气保持在 200sccm。反应压力控制在 600-2000Pa,反应渗透时间根据预制体厚度变化而变化,一般每次 20-50 小时。

[0010] (4) 关闭反应气体,降温停炉,取出制品,去除致密表皮,清洗干燥。

[0011] (5) 重复步骤 (2) (3) (4),直到制品整体密度达到 2.0-2.3g/cm<sup>3</sup> 为止。

[0012] (6) 针对某些特定应用环境,可将步骤 (5) 中的样品利用步骤 (3) (4) 相同的工艺

条件沉积一层碳化硼表面涂层。

[0013] 上述步骤 (1) 所述的针刺制取的碳纤维预制体,是指 x-y 向采用炭布或无纬布与碳纤维网胎交替铺层,z 向用针刺工艺引入碳纤维的碳纤维预制体;步骤 (1) 所述的穿刺制取的碳纤维预制体,是指 x-y 向采用炭布或无纬布铺层,z 向用碳纤维束穿刺编织的碳纤维预制体;步骤 (1) 所述的三维编织制取的碳纤维预制体,是指按  $22^\circ$  编织角三维四向编织工艺制备的碳纤维预制体。碳纤维包括 T300、T700 或者类似的碳纤维。

[0014] 上述步骤 (2) 所述的预设形状包括板状、圆筒状、圆柱状、曲面状、圆锥状。

[0015] 本发明与传统烧结制备技术相比具有以下优点:

[0016] (1) 本发明首次在碳化硼陶瓷复合材料制备上采用了高强碳纤维预制体外加化学气相渗透的方式相结合的全新工艺,也是首次制备出了具有很好的力学性能和稳定性的全新结构的碳化硼陶瓷复合材料。采用高强碳纤维 ( $C_f$ ) 预制体作为增韧骨架,制备温度低于  $1300^\circ\text{C}$ ,不会损害碳纤维的力学性质;采用连续碳纤维增韧补强碳化硼基复合材料,能够最大限度抑制陶瓷缺陷的体积效应,通过裂纹偏转和扩展、纤维拔出消耗断裂能,从而增强增韧,克服其脆性大和可靠性差的弱点。高强碳纤维可编织或加工成曲面、筒状、锥状等任意复杂形状,相比烧结工艺,可制得复杂形状的制品;化学气相渗透得到的碳化硼晶粒细小,比其他方法制备的  $B_4C$  陶瓷具有更高的纯度和硬度。

[0017] (2) 对设备要求低,技术过程简单,控制方便。

[0018] (3) 预制体形状可任意编织,因此可制备任意复杂形状的制品。

[0019] (4) 制备温度低,制品裂纹少,内应力小。

[0020] (5) 可根据要求选用预制体纤维含量和编织方式,复合材料的可设计性好。

## 附图说明

[0021] 图 1 为本发明碳纤维增强碳化硼复合材料的制造流程示意图。

## 具体实施方式

[0022] 实施例 1

[0023] (1) x-y 面采用无纬布和碳纤维网胎交替铺层,相邻层间呈  $0^\circ$ 、 $90^\circ$ , z 向引入针刺纤维,形成准三维结构针刺碳纤维预制体,预制体密度  $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0024] (2) 参见图 1,将步骤 (1) 中的预制体切割成长 (60-200mm) × 宽 (60-200mm) × 厚 (10-60mm) 的板状试样,称量后放入到沉积炉中,炉子真空抽到 50Pa 以下,以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升温至  $1100^\circ\text{C}$ ,其中  $300^\circ\text{C}$  下烘炉 30 分钟。以 10 : 5 : 1 的比例通入氢气、三氯化硼和丙烯气体,Ar 气保持在 200sccm。渗透时炉压调整在 1000Pa,渗透时间 30 小时。停气降温关炉后取出样品称重检测,去除样品致密的外表皮,清洗干燥后再放入炉中继续渗透增密,反复进行 3-5 次,直到样品整体密度达到  $2-2.3\text{g}/\text{cm}^3$  为止。

[0025] (3) 样品切割后,环氧树脂冷镶,金刚石沙盘磨平抛光。在光学显微镜下观察的复合材料形貌如图 2 所示。在此条件下制备的  $C_f/B_4C$ ,三点弯曲强度 300-400MPa,维氏硬度大于 2000,断裂韧性大于  $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,拉伸强度大于 150MPa,表现为非脆性断裂,有一定的假塑性。

[0026] 实施例 2

[0027] (1) x-y 面采用 T300 碳纤维编织的无纬布, z 向采用 T700 碳纤维穿刺编织, 组成三维细编穿刺预制体, 预制体密度  $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0028] (2) 将步骤 (1) 中的预制体切割成  $\Phi(60-150\text{mm}) \times 30\text{mm}$  的圆片试样, 称量后放入沉积炉中, 炉子真空抽到  $50\text{Pa}$  以下, 以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升温至  $1000^\circ\text{C}$ , 其中  $300^\circ\text{C}$  下烘炉 30 分钟。以  $10 : 4 : 1$  的比例通入氢气、三氯化硼和甲烷气体, Ar 气保持在  $200\text{sccm}$ 。渗透时炉压调整在  $600\text{Pa}$ , 渗透时间 30 小时。停气降温关炉后取出样品称重检测, 去除样品致密的外表皮, 清洗干燥后再放入炉中继续渗透增密, 反复进行 2-3 次, 直到样品整体密度达到  $2-2.3\text{g}/\text{cm}^3$  为止。在此条件下制备的  $\text{C}_f/\text{B}_4\text{C}$ , 三点弯曲强度  $300-350\text{MPa}$ , 维氏硬度大于 2000, 断裂韧性大于  $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 拉伸强度大于  $150\text{MPa}$ , 表现为非脆性断裂, 有一定的假塑性。

[0029] 实施例 3

[0030] (1) 采用 T300 碳纤维三维四向编织, 编织角  $22^\circ$ , 组成三维编织预制体, 形状为圆环状, 预制体密度  $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0031] (2) 将步骤 (1) 中的预制体加工成外径  $\Phi 90$  壁厚  $30\text{mm}$  的圆环试样, 称量后放入沉积炉中, 炉子真空抽到  $50\text{Pa}$  以下, 以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升温至  $900^\circ\text{C}$ , 其中  $300^\circ\text{C}$  下烘炉 30 分钟。以  $10 : 5 : 1$  的比例通入氢气、三氯化硼和丙烯气体, Ar 气保持在  $200\text{sccm}$ 。渗透时炉压调整在  $1000\text{Pa}$ , 渗透时间 30 小时。停气降温关炉后取出样品称重检测, 去除样品致密的外表皮, 清洗干燥后再放入炉中继续渗透增密, 反复进行 2-3 次, 直到样品整体密度达到  $2-2.3\text{g}/\text{cm}^3$  为止。

[0032] (3) 将步骤 (2) 中的样品清洗干燥后, 再放入沉积炉中, 按步骤 (2) 的条件制备一层厚约  $20\mu\text{m}$ 、致密的碳化硼涂层, 样品的三点弯曲强度  $300-350\text{MPa}$ , 表面维氏硬度大于 2200, 断裂韧性大于  $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 拉伸强度大于  $200\text{MPa}$ 。样品耐烧蚀抗氧化, 可用作高温喷嘴。

[0033] 应该注意的是, 本发明公开的上述具体实施例子只是为了清楚地理解本发明的原则而列出的实施例子, 在未实际背离本发明的精神和原则的情况下, 可以对上述实施方式作许多的改进和改变, 所有这些改进和改变都包括在本公开的范围并受到权利要求的保护。

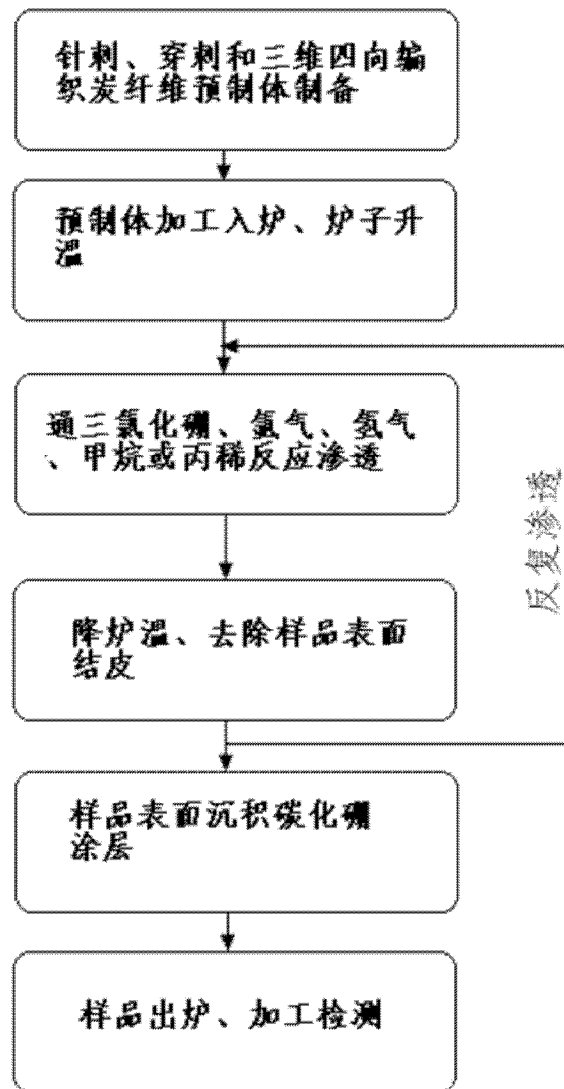


图 1