文章编号: 1000-3851(2003)05-0044-05

热模压辅助先驱体浸渍裂解制备 C_f/SiC 复合材料研究

郑文伟, 陈朝辉, 方 晖, 马青松
(国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

摘 要: 以聚碳硅烷为先驱体,采用热模压辅助先驱体浸渍裂解工艺制备 3D-B C_f/SiC 复合材料,研究了热模压辅助对 3D-B C_f/SiC 复合材料致密度和力学性能的影响。结果表明:先驱体浸渍裂解制备陶瓷基复合材料第一次浸渍后引入高温热模压工艺可以改善材料微观结构,显著提高材料的致密度和力学性能。其中 1600 ℃, 10 MPa, 1 h 下热模压辅助先驱体浸渍裂解 6 次制备的 3D-B C_f/SiC 复合材料的密度为 1.79 g/cm^3,弯曲强度高达 672 MPa,断裂韧性达 18.9 MPa·m$^{1/2}$,剪切强度接近 50 MPa,且具有较好的抗热震性和高温抗氧化性。

关键词: 陶瓷基复合材料; 聚碳硅烷; 热模压; 先驱体浸渍裂解; 三维编织碳纤维; C_f/SiC
中图分类号: TB323; TQ343 **文献标识码:** A

FABRICATION OF C_f/SiC COMPOSITES VIA PRECURSOR INFILTRATION AND PYROLYSIS ASSISTED BY HOT-PRESSING

ZHENG Wenwei, CHEN Zhaohui, FANG Hui, MA Qingsong
(Key Laboratory of Novel Ceramic Fibers & Composite Materials,
National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Three-dimensional braided carbon fiber reinforced silicon carbide(3D-B C_f/SiC) composites were fabricated via polycarbosilane (PCS) precursor infiltration and pyrolysis processing assisted by hot-pressing. The influences of hot-pressing processing on the densities and mechanical properties of 3D-B C_f/SiC composites were studied. The results showed that the densities and mechanical properties of the composites were enhanced greatly by using hot-pressing processing after the first precursor infiltration during the fabricating of Ceramic Matrix Composites. The density, flexural strength, fracture toughness and shear strength of the composites, which were hot-pressed at 1600℃ for 1 hour with a pressure of 10 MPa in the first pyrolysis cycle and treated subsequently with six times of PCS precursor infiltration and pyrolysis under atmospheric pressure, were 1.79 g/cm^3, 672 MPa, 18.9 MPa·m$^{1/2}$ and about 50 MPa, respectively. The composites had good heat shock resistance and high temperature oxidation resistance.

Key words: ceramic matrix composites; polycarbosilane; hot-pressing; precursor infiltration and pyrolysis; three-dimensional braided carbon fiber; C_f/SiC

先驱体浸渍裂解制备连续纤维增强陶瓷基复合材料(CFRCMCs)是近年来发展起来的一种新工艺。此工艺方法简单,制备温度低,可通过分子设计手段达到对陶瓷基体材料的组成与结构设计,同时可借鉴和采用树脂基复合材料及 C/C 复合材料的成型技术和设备,简化陶瓷基复合材料(CMC)应用部件的制备工艺,制造出精度要求较高的异形复杂构件[1]。

收稿日期: 2002-06-25; 收修改稿日期: 2002-10-22
基金项目: 国防预研项目资助
作者介绍: 郑文伟(1970-),男,硕士,讲师,主要从事先驱体转化法制备陶瓷基复合材料工艺及应用研究。
通讯作者: 郑文伟, E-mail: zww2247@tom.com

但因有机先驱体在高温裂解过程中产生大量的小分子气体,产物内部留下许多气孔,同时在无机化过程伴随体积收缩,使制备的 CMC 内部存在大量的孔隙和裂纹。为了提高材料的致密化,必须经过多次先驱体浸渍裂解工艺周期,这样会导致制备周期长,易造成碳纤维强度损伤,且纤维与基体的界面结合较强,严重影响 CMC 的力学性能[2]。

本文作者在传统的真空浸渍常压裂解工艺中引入热模压工艺辅助制备 3D-B C_f/SiC 复合材料,以提高陶瓷基复合材料的致密化程度,缩短制备周期及提高材料的力学性能[3]。

1 实 验

1.1 原材料

本文作者使用的纤维是吉林碳素厂生产的 2# 表面胶 3 K 碳纤维。碳纤维密度为 1.76 g·cm^{-3},强度为 3000 MPa～3300 MPa,模量约 200 GPa。3D-B 碳纤维编织物的织构为 8∶1∶1,由南京玻璃纤维研究设计院采用二步法编织,纤维体积分数约 50 %。聚碳硅烷(PCS)作为陶瓷基体材料的先驱体,由国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室提供,数均分子量为 1300 左右,软化点为 166℃～176℃。

1.2 工艺路线

热模压辅助先驱体浸渍裂解制备 3D-B C_f/SiC 复合材料的实验工艺路线如图 1 所示。

先将先驱体 PCS,溶剂二甲苯和 SiC 微粉按一定比例配成浆料,经强搅拌,充分混合均匀;然后采用真空结合超声浸渍工艺浸渍碳纤维三维编织体,凉干,切割成热模压所需尺寸的试样,放在热压炉中于一定工艺条件 Ar 保护下热模压;再将热模压后的试样常温下真空浸渍先驱体 PCS/Xylene 溶液,烘干;接着在 1000℃～1100℃ N_2 保护下常压裂解可制得 3D-B C_f/SiC 复合材料;最后经多次先驱体浸渍裂解工艺,使材料致密化。

1.3 性能测试

(1) 室温弯曲强度 $e_{3b,RT}$:采用工程陶瓷的三点弯曲强度测试标准(试样跨距 40 mm,跨高比大于 15)。本校采用 CSS-1100 系列电子万能试验机,加载速率 0.1 mm/min;上海硅酸盐研究所采用 Instron-1195 万能材料试验机测试,加载速率 0.5 mm/min。

(2) 断裂韧性 K_{IC}:采用单边切口梁法,由上海硅酸盐研究所测试,跨距 20 mm,加载速率 0.05 mm/min。

(3) 剪切强度 f_{RT}:采用短梁法,由中南大学测试分析中心采用 Instron-1342 电液伺服控制材料力学试验机测试,跨高比 4.2 左右,加载速率 4 mm/500 s。

(4) 抗热震性 1300℃→100℃后强度保留率:由中南大学测试分析中心测试热震后弯曲强度,跨距 40 mm。

(5) 高温弯曲强度 $e_{3b,1300℃}$:由清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室采用高温动态强度仪测试,跨距 30 mm,加载速率 0.22 kg/s,测试条件:样品在 1300℃空气气氛中保温 3 min～5 min 后测试。

(6) 断口形貌分析:由长沙矿冶研究院采用 JSM-5600LV 扫描电子显微镜(SEM)观察材料断口形貌。

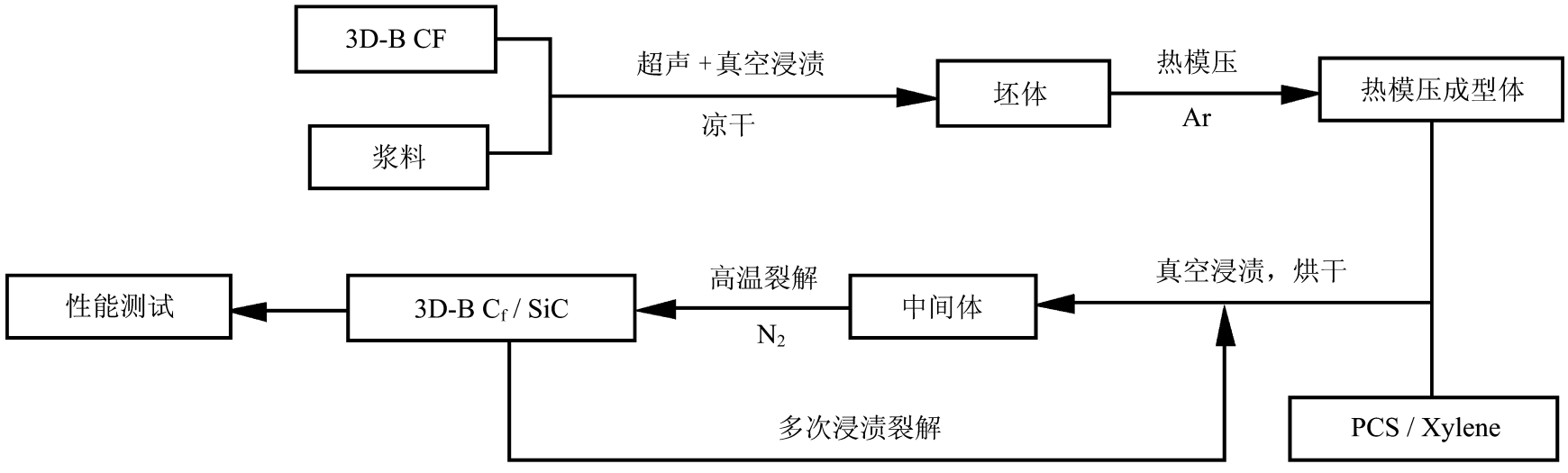

图 1 热模压辅助先驱体浸渍裂解制备 3D-B C_f/SiC 复合材料的工艺路线

Fig. 1 Processing of 3D-B C_f/SiC composites via precursor infiltration and pyrolysis assisted by hot-pressing

2　结果与讨论

2.1　材料致密化

文献[4, 5]采用先驱体真空浸渍常压裂解工艺经过 6 个～7 个周期制备的 3D-B C_f/SiC 复合材料密度为 1.65 g/cm^3～1.68 g/cm^3，孔隙率在 20% 左右，浸渍后期由于材料表面形成硬壳，先驱体溶液很难进一步浸入材料内部孔隙，使得材料致密化困难。Nakano K 等人[6]对经过七个周期真空浸渍-常压裂解处理的三维 C_f/SiC 进行热压致密化处理，使得材料的开口气孔率小于 3 %，可知热模压是提高材料致密化程度的一种有效方法。与 Nakano K 等人的方法相反，本实验将先驱体浸渍好的三维编织碳纤维坯体第一次裂解时采用热模压辅助工艺，在先驱体高温转化同时加压以提高材料致密化程度，后续再采用先驱体真空浸渍常压裂解工艺制备 3D-B C_f/SiC 复合材料。复合材料的密度增长情况见表 1。

可以发现：采用热模压辅助先驱体浸渍裂解工艺经过三个周期制备的 3D-B C_f/SiC 复合材料的密度达到 1.62 g/cm^3～1.72 g/cm^3，相比于真空浸渍-常压裂解工艺经过 6 个～7 个周期材料密度才达到 1.65 g/cm^3～1.68g/cm^3，大大缩短材料制备周期，降低制备成本。经过 6 个浸渍裂解周期，材料的密度达到 1.8 g/cm^3 左右，孔隙率降到 14 % 左右，可知采用热模压辅助先驱体浸渍裂解工艺可提高材料致密化程度，原因在于热模压在提高预制件初始密度的同时使材料内部的孔隙细小均匀，并部分消除可能产生的闭孔，有利于后续的浸渍。

2.2　材料的力学性能

热模压辅助先驱体浸渍裂解工艺制备 3D-B C_f/SiC 复合材料的力学性能见表 2、表 3。

从表 2 可知，采用热模压辅助先驱体浸渍裂解工艺可获得性能较好的 3D-B C_f/SiC 复合材料。原

表 1　3D-B C_f/SiC 复合材料的密度增长情况(g/cm^3)

Table 1　The increasing densities of 3D-B C_f/SiC composites

编号	温度	压力	时间	浸渍裂解次数					
				1	2	3	4	5	6
1#	1350℃	10 MPa	1 h	1.32	1.53	1.68	1.71	1.81	/
2#	1600℃	10 MPa	1 h	1.37	1.53	1.72	1.71	1.78	1.79
3#	1850℃	10 MPa	1 h	1.15	1.52	1.64	1.76	1.77	1.76

表 2　热模压辅助先驱体浸渍裂解制备 3D-B C_f/SiC 复合材料的室温力学性能

Table 2　Room temperature mechanical properties of 3D-B C_f/SiC composites fabricated via precursor infiltration and pyrolysis assisted by hot-pressing

	弯曲强度/MPa			断裂韧性/MPa·m$^{1/2}$		剪切强度/MPa	
测试单位	国防科技大学			上海硅酸盐研究所		中南大学	
浸渍裂解次数	5 次	5 次	6 次	5 次	6 次	5 次	6 次
1#	403	/	/	/	/	/	/
2#	564	568	672	16.0	18.9	39.9	49.1
3#	484	521	493	15.7	16.2	38.5	36.9

表 3　热模压辅助先驱体浸渍裂解制备 3D-B C_f/SiC 复合材料的高温力学性能

Table 3　High temperature mechanical properties of 3D-B C_f/SiC composites fabricated via precursor infiltration and pyrolysis assisted by hot-pressing

	抗热震性 1300℃→100℃后弯曲强度/MPa		高温弯曲强度/MPa	
测试单位	中南大学		清华大学	
浸渍裂解次数	5 次	强度保留率/%	5 次	强度保留率/%
2#	340	83.3	503	94.6
3#	408	78.3	493	88.6

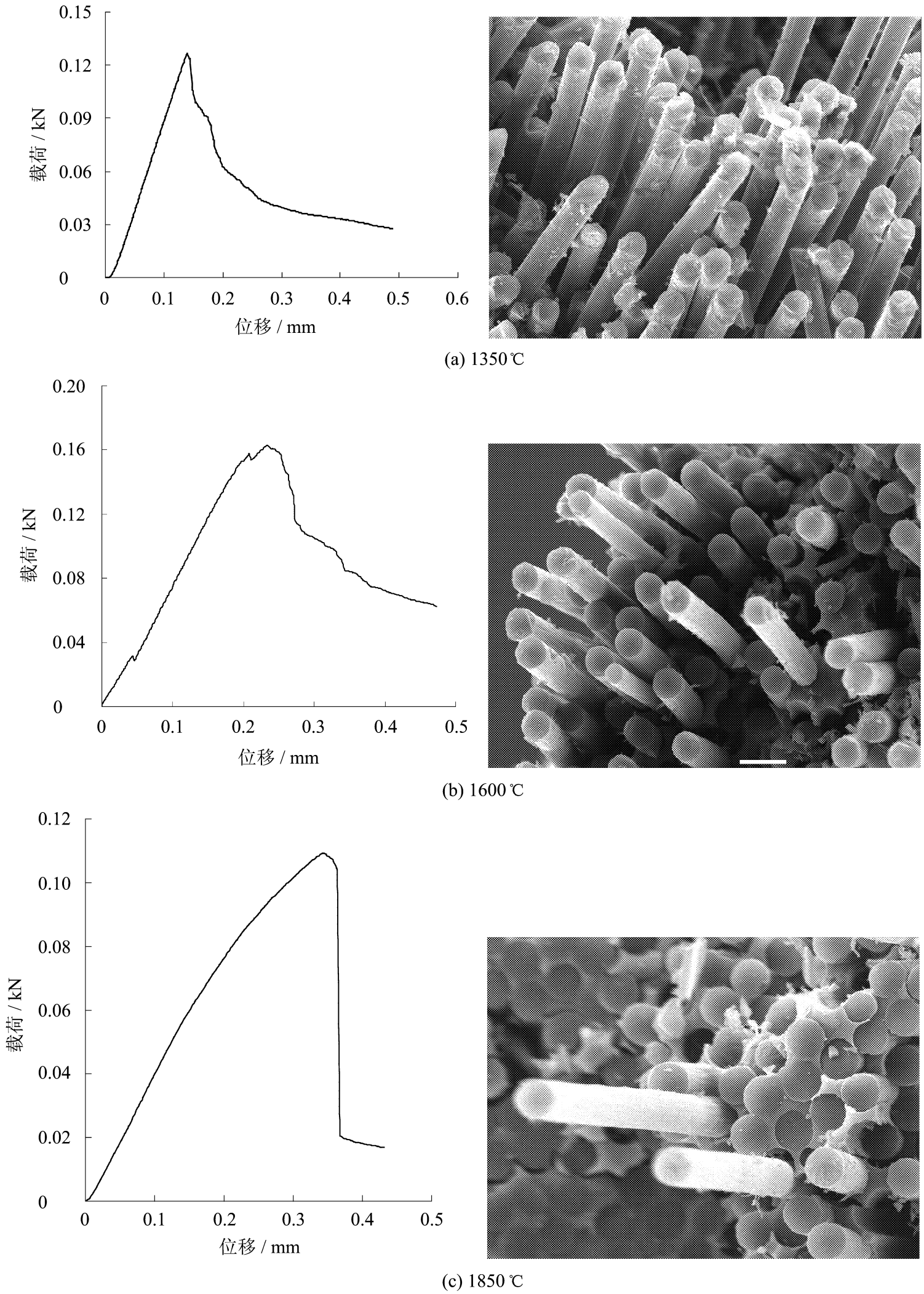

图 2　3D-B C_f/SiC 复合材料典型的载荷-位移曲线及断口 SEM 形貌

Fig. 2　Typical load/displacement curves of 3D-B C_f/SiC composites' samples and SEM micrograph of fracture surfaces

因是热模压提高坯体的初始密度，有助于材料的致密化，同时使材料内部的孔隙细小均匀，改善材料的微观结构。而在常温常压浸渍裂解过程中，材料内部一些大尺寸的裂纹，只通过后续的浸渍工艺是无法完全消除的。另外在第一次浸渍后裂解时，纤维骨架比较疏松柔软，此时热模压可以降低加压对纤维造成的强度损伤。本文作者制备的 3D-B C_f/SiC 复合材料的弯曲强度大多数在 500 MPa 左右，最高可达

672 MPa,断裂韧性在 16 MPa · $m^{1/2}$左右,最高达到 18.9 MPa · $m^{1/2}$,可知热模压辅助先驱体浸渍裂解工艺可有效地提高材料力学性能。Nakano K 等人[6]对经过七个周期真空浸渍-常压裂解处理的三维 C_f/SiC 进行热压致密化处理,造成纤维骨架损伤,材料的强度和韧性较低,分别为 185 MPa 和 6 MPa · $m^{1/2}$。

3D-B C_f/SiC 复合材料典型的载荷-位移曲线及断口 SEM 照片见图 2。

同时从表 2 发现:不同温度热模压制备的 3D-B C_f/SiC 复合材料的性能相差较大,1600 ℃热模压的材料性能最好,1350 ℃热模压的材料性能最差。材料的性能与热模压温度呈现出先升后降的趋势。原因在于快速升温到 1350℃时 PCS 裂解反应不完全,不能完全转化为 SiC,未转化完全的 PCS 在后期的裂解过程中再度裂解,放出小分子气体,导致纤维表面存在大量的空隙,纤维和基体之间界面结合较弱;同时 1350℃正处在 SiO_2 含量缓慢降低的阶段,加压过程 SiO 的持续放出也会造成界面孔隙的产生,致使界面不连续,结合比较弱,材料断裂后断面的纤维拔出过长(如图 2(a)所示)。

1600℃热模压后,材料的断口有相当多的纤维拔出,拔出纤维的长度相对适中(如图 2(b)所示),说明 1600℃热模压后纤维和基体之间形成比较理想的结合界面,界面能有效的传递载荷,纤维起到承载的作用。随着外加载荷的增加,材料的载荷-位移曲线呈非线性,可通过裂纹转向和分叉、纤维和基体的界面脱粘、纤维的断裂、纤维从基体拔出等耗能增韧机制,阻止材料发生脆性断裂,呈典型的韧性破坏,有利于发挥碳纤维在 CMC 中的增韧、补强作用。同时从断口形貌也可看出:1600℃热模压对纤维的热损伤不是很大,强度保留率较高。这些因素使得 1600℃热模压辅助先驱体浸渍裂解制备的 CMC 强度、韧性都有较大幅度的提高。

1850℃热模压后,纤维和基体结合过强,基体和纤维之间的界面已经模糊不清,材料断裂时几乎无纤维拔出,属典型的脆性断裂(如图 2(c)所示)。另外,1850℃下可能形成比较成熟的晶体,"细晶强化"的作用也会使材料的力学性能大幅度下降。

上述各材料仅仅是第一次热模压温度不同,后期的浸渍裂解工艺条件完全相同,但所表现出来的性能差异却如此之大。可见,第一次热处理对 CMC 的性能影响至关重要,原因主要是纤维和基体之间的界面在第一次浸渍裂解过程就已基本形成。

从表 3 可知,采用高温热模压辅助先驱体浸渍裂解工艺制备的 3D-B C_f/SiC 复合材料具有较好的抗热震性和高温抗氧化性,1300℃→100℃热震和 1300℃的强度保留率分别达到 80 % 和 90 % 以上。

3 结　论

采用热模压辅助先驱体浸渍裂解工艺制备 3D-B C_f/SiC 复合材料,可以显著提高材料的致密化程度,缩短材料的制备工艺周期,降低制备成本。同时使材料内部的孔隙细小均匀,改善材料的微观结构,提高材料力学性能。其中 1600℃, 10 MPa, 1 h 下热模压辅助 PCS 浸渍裂解 6 次制备的 3D-B C_f/SiC 复合材料的密度为 1.79 g/cm^3,弯曲强度高达 672 MPa,断裂韧性达 18.9 Pa · $m^{1/2}$,剪切强度接近 50 MPa,且具有较好的抗热震性和高温抗氧化性,1300℃→100℃热震和 1300℃的强度保留率分别达到 80 % 和 90 % 以上。可知,采用热模压辅助先驱体浸渍裂解工艺是制备高性能陶瓷基复合材料一种行之有效的方法。

参考文献:

[1] 郑文伟,陈朝辉,肖加余. 先驱体转化法制备多向碳纤维编织物增强陶瓷基复合材料技术 [A]. 98 西安陶瓷基热结构复合材料应用与发展研讨会 [C]. 1998.7.51- 64.

[2] 王建方, 陈朝辉, 郑文伟,等. C_f/SiC 制备过程中纤维热应力损伤研究 [J]. 复合材料学报, 2001, 18(4):68- 71.

[3] 方　晖. 热压辅助先驱体裂解制备 C_f/SiC, Si_3N_4 复合材料的研究 [D]. 长沙:国防科技大学, 2002.17- 18.

[4] 刘　军,郑文伟,王兴业,等. 碳纤维三维编织体增强陶瓷基复合材料工艺研究 [A]. 96 中国材料研讨会,材料设计与加工, Ⅱ- 2 [C]. 北京: 化学工业出版社, 1997.405- 408.

[5] 郑文伟,王兴业,刘凤荣,等. 三维整体编织物增强陶瓷基复合材料的制备工艺及性能表征 [J]. 复合材料学报, 1997, 14(1): 48- 53.

[6] Nakano K, Kamiya A, Nishino Y, et al. Fabrication and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced silicon carbide and silicon nitride composites [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(10): 2811- 2814.