

文章编号: 1000-324X(2007)06-1142-05

界面涂层对气相渗硅 C_f/SiC 复合材料力学性能的影响

周 清^{1,2}, 董绍明¹, 丁玉生^{1,2}, 张翔宇¹, 王 震^{1,2}, 黄政仁¹, 江东亮¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 在 1650°C 气相渗硅 (Vapor Silicon Infiltration-VSI) 制备了 3D 碳纤维增强 SiC 基复合材料 (C_f/SiC), 其密度约为 1.85g/cm³. 当 C/SiC 界面涂层存在时, 气相渗硅 C_f/SiC 强度为 239.5MPa; 而无界面涂层存在时, C_f/SiC 弯曲强度大幅下降, 约为 67.4MPa. 无界面涂层保护时, 气相渗硅过程中纤维与硅蒸气发生反应, 使得纤维硅化, 造成材料性能下降. 纤维表面沉积的 C/SiC 涂层, 不仅保护纤维, 避免被硅侵蚀, 而且具有弱化界面、偏转裂纹等作用, 复合材料的断裂功得到显著提高. 将气相渗硅温度提高到 1700°C 后, 有界面涂层存在情况下 C_f/SiC 复合材料密度显著提高, 达到 2.25g/cm³, 强度基本与 1650°C 时相当.

关 键 词: C_f/SiC ; 气相渗硅; 界面

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Effect of Interphase on Mechanical Properties of C_f/SiC Composites Fabricated by Vapor Silicon Infiltration

ZHOU Qing^{1,2}, DONG Shao-Ming¹, DING Yu-Sheng^{1,2}, ZHANG Xiang-Yu¹,
WANG Zhen^{1,2}, HUANG Zheng-Ren¹, JIANG Dong-Liang¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: 3D carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composites (C_f/SiC) were fabricated by vapor silicon infiltration (VSI) at 1650°C. Densities of the composites with or without C/SiC interphase are about 1.85g/cm³. The characterization of the C_f/SiC composites was investigated. When C/SiC interphases exist, the carbon fibers are protected from the reaction with silicon gas and the fibers remain intact. The fiber-matrix bonding is weakened and the distinct fiber pull-outs occur in C_f/SiC composites with interphases. The composite shows non-brittle fracture behaviour and its flexure strength reaches around 239.5MPa. However, the C_f/SiC composite without interphase has very poor mechanical performance. Its flexure strength is only 67.4MPa. Results indicate that the carbon fibers are siliconized during vapor silicon infiltration without interphase. When the vapor infiltration temperature increases to 1700°C, density of C_f/SiC composites with interphase increases to 2.25g/cm³. Strength of this composite is nearly the same as that fabricated at 1650°C.

Key words: C_f/SiC ; vapor silicon infiltration; interphase

1 引言

纤维增强 SiC 基复合材料具有优良的力学性能和高温性能, 被认为是在航空航天、新能源等领域最具应用前景的热结构材料之一^[1].

目前, 纤维增强 SiC 基复合材料的制备方法主要有化学气相渗透法 (CVI)^[2-4]、有机前驱体浸渍与裂解法 (PIP)^[5,6]、热压烧结法 (HP)^[7-9] 和反应烧结法 (RS)^[10,11]. 反应烧结法具有周期短, 设备

收稿日期: 2006-12-04, 收到修改稿日期: 2007-01-08

基金项目: 国家自然科学基金 (50472015); 上海市重大基础研究项目 (04DZ14002)

作者简介: 周 清 (1981-), 男, 博士研究生. E-mail: zhouqing@mail.sic.ac.cn

通讯联系人: 董绍明, 研究员. E-mail: smdong@mail.sic.ac.cn

要求相对较低, 成本低廉等优点, 它主要是通过先形成具有一定孔隙的碳架结构, 然后通过高温下与硅反应, 将碳转化为 SiC , 达到生成或结合 SiC 的目的. 现有的反应烧结工艺几乎都是采用液相硅渗透 (Liquid Silicon Infiltration, LSI) 的方式, 因此也被称为熔融硅渗透 (Melt silicon Infiltration, MI). 由于熔融硅在毛细作用下进入孔隙时易发生堵塞及造成缺陷, 使得材料性能表现不佳. 为避免在渗硅反应过程中造成孔隙堵塞, 通常会采用具有特定结构的多孔碳^[12], 形成硅扩散的通道、改善成分的均匀性、降低残余硅的含量.

本研究通过改变渗硅方式, 以气相渗硅反应烧结制备了碳纤维增强 SiC 基复合材料 (C_f/SiC), 并通过对有界面涂层、无界面涂层时材料力学性能与显微结构分析与表征, 研究了界面涂层对气相渗硅 C_f/SiC 性能的影响.

2 实验过程

2.1 材料制备

C_f/SiC 复合材料制备工艺如图 1 所示, 先将 M40JB 碳纤维编织成 3D 编织体, 其纤维体积含量约为 40%. 采用强制脉冲化学气相渗透 (FP-CVI) 的方法^[13], 以甲烷和三氯甲基硅烷 / 氢气为前驱物, 在纤维表面依次沉积 C 和 SiC 涂层, 厚度分别为 150 和 250nm. 沉积有界面涂层和未沉积界面涂层的编织体在纳米 SiC 或酚醛树脂浆料中浸渍, 并于 $1100^\circ C$ 裂解, 得到含碳的多孔体. 将该多孔体放置于涂有 BN 的石墨坩埚内, 硅粉置于坩埚底部, 如图 2 所示. 将坩埚放置于石墨碳管炉内, 高温、真空 ($<1Pa$) 条件下保温 3h.

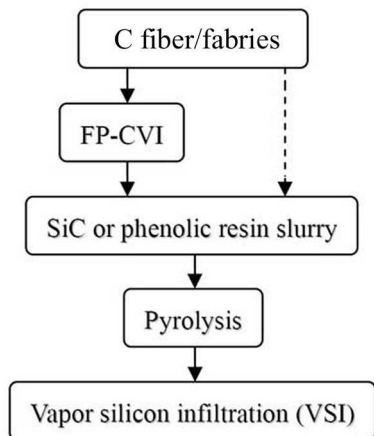


图 1 C_f/SiC 的制备工艺路线图

Fig. 1 Process of C_f/SiC fabrication

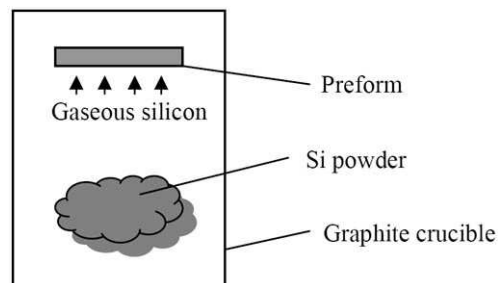


图 2 气相渗硅装置示意图

Fig. 2 Set-up of vapor silicon infiltration

2.2 性能表征与结构观察

采用阿基米德排水法测定材料的密度. 将样品加工成 $2.5mm \times 4mm \times 35mm$ 的试条, 采用三点弯曲法, 在 INSTRON-5566 (Canton, MA, USA) 万能材料试验机上测试材料抗弯强度, 跨距为 24mm, 加载速率为 $0.5mm/min$. 在载荷 - 位移曲线图中, 将起始点至 40% 最大应力之间曲线下方的面积定义为有效面积^[14], 并根据该面积计算得到材料的断裂功.

利用电子探针仪 (JXA-8100, Tokyo, Japan) 观察材料的显微结构, 并利用能谱 (EDS) 对其成分进行分析.

3 结果和讨论

$1650^\circ C$ 真空条件下气相渗硅得到的 C_f/SiC 复合材料的性能如表 1 所示. 有界面涂层和无界面涂层存在时, 通过相同的工艺并气相渗硅后, 材料密度基本相当, 约为 $1.85g/cm^3$. 但其强度却相差很大, 无界面保护时为 $67.4MPa$, 而有 C/SiC 双层界面时, 强度显著提高, 为 $239.5MPa$. 从其应力 - 位移曲线 (图 3) 可以看出, 具有 C/SiC 双层界面时, 不仅强度有了很大提高, 而且在应力作用下具有更大的位移量, 具有大的断裂功, $12.13kJ \cdot m^{-2}$ (表 1). 应该说这种现象的存在是由于界面涂层的存在保

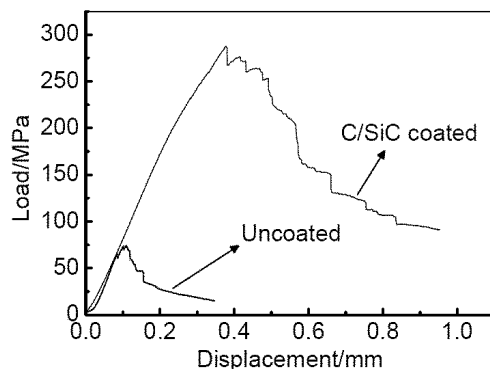


图 3 $1650^\circ C$ 气相渗硅 C_f/SiC 的载荷 - 位移曲线

Fig. 3 Load/displacement curves of the C_f/SiC composites fabricated by vapor silicon infiltration at $1650^\circ C$

表 1 气相渗硅 C_f/SiC 复合材料的性能Table 1 Properties of C_f/SiC composites fabricated by vapor silicon infiltration

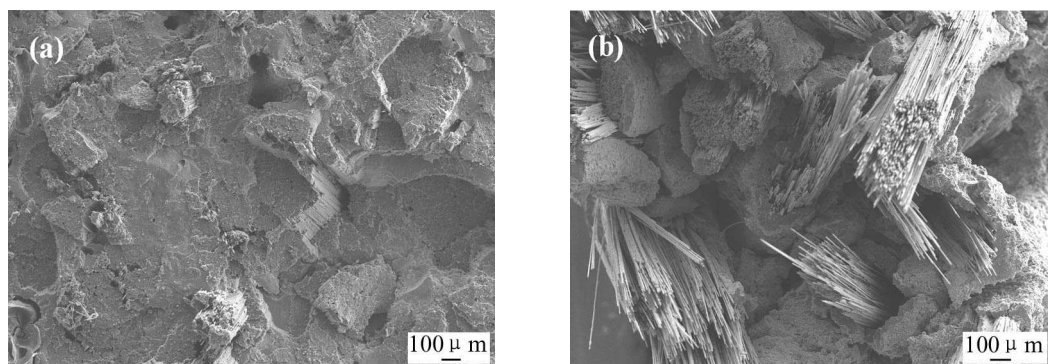
Fiber/matrix interphase	Infiltration temperature/ $^{\circ}C$	Nominal thickness of interphase/nm	Density / $g \cdot cm^{-3}$	Flexure strength /MPa	Work of fracture / $kJ \cdot m^{-2}$
None	1650	—	1.84	67.4 ± 6.6	0.72
C/SiC	1650	150/250	1.85	239.5 ± 32.3	12.13
C/SiC	1700	150/250	2.25	238.9 ± 41.2	9.54

护了碳纤维在气相渗硅过程中免受硅的侵蚀,从而表现出较高的力学性能和强的韧性.

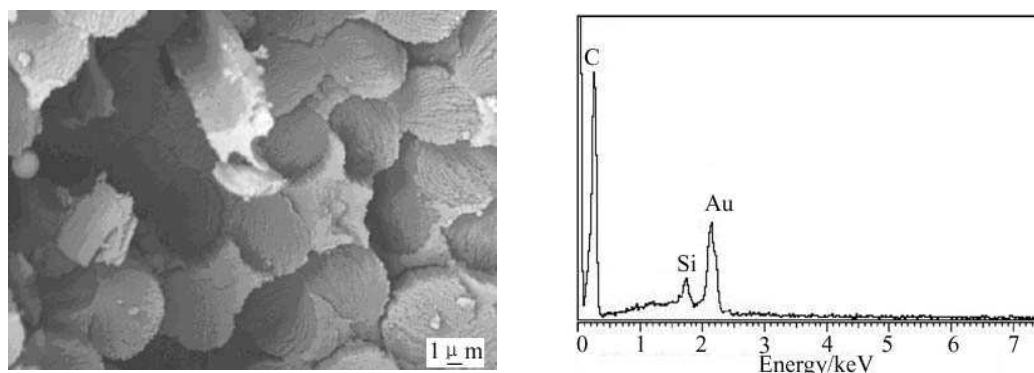
从 C_f/SiC 复合材料的断面 (图 4) 可以发现, 无界面涂层时, C_f/SiC 断面齐整, 纤维与基体基本在同一高度, 没有明显的纤维拔出. 而有 C/SiC 界面涂层时, C_f/SiC 表现出明显的纤维拔出. 说明界面涂层的存在改变了反应烧结 C_f/SiC 复合材料中纤维与基体的结合状态. 无界面涂层存在时, 碳纤维与 SiC 基体结合过强, 不能有效实现纤维与基体脱粘以实现裂纹偏转达到增韧效果. 而沉积 C/SiC 界面涂层后, 结合强度减弱, 在材料开裂过程中, 在弱结合处裂纹发生了偏转, 从而最终纤维拔出长度显著增大.

将放大倍数提高时 (图 5), 发现无界面涂层保护时纤维已失去原有形态, 表面变得粗糙. 经能谱分析发现, 纤维中含有 Si 元素 (其中的 Au 元素为 EDS 样品制备时蒸金引入), 说明 C 纤维在气相渗硅的过程中, 硅渗透到了纤维内部并发生反应, 纤维被硅化, 从而使材料的强度降低. 同时由于纤维被硅化后, 与基体中 SiC 形成强结合, 导致裂纹扩展过程中界面脱粘、裂纹偏转作用显著减弱, 最终导致强度和断裂功也显著降低.

在沉积有 C/SiC 界面涂层时, 纤维基本保持完整 (如图 6 所示), 没有发现明显的硅化现象. 图 7 所示为裂纹在材料中的中扩展路径, 如箭头所示. 在裂纹扩展过程中, 裂纹方向最初为沿垂直纤维方

图 4 气相渗硅 C_f/SiC 的断面 SEM 形貌照片Fig. 4 Fracture surfaces of C_f/SiC composites fabricated by vapor silicon infiltration

(a) Without interphase; (b) With C-SiC interphase

图 5 无界面涂层 C_f/SiC 中的纤维形态扫描电镜照片和能谱分析结果Fig. 5 SEM image and EDS analysis of the pulled out fiber of C_f/SiC composite without interphase

向,但在扩展过程中发生偏转,变为沿平行纤维的方向,最后又因载荷加大,纤维出现断裂,变为垂直纤维方向。

上述分析说明 C/SiC 界面涂层在气相渗硅 C_f/SiC 复合材料中保护了纤维,避免了纤维受硅蒸气而侵蚀;同时还起到了弱化界面的作用,裂纹在扩展过程中发生了偏转,能量被消耗,有效地增大了材料的断裂功,使得材料表现为非脆性断裂。

在同样界面条件下,提高气相渗硅温度至 $1700^{\circ}C$ 时,复合材料致密度提高(如表 1 所示),达到 $2.25g/cm^3$ 。从图 8 可以发现, $1650^{\circ}C$ 气相渗硅 3h 后,纤维束间残留了大量碳,并且可以观察到除了纤维束内残留微孔外,纤维束间也存在较多孔洞,酚醛树脂裂解过程中产生的裂纹也存在于复合材料中。而在 $1700^{\circ}C$ 渗硅后,基体明显致密,纤维束间并未发现明显孔隙和裂纹,但纤维束内还同样存在微孔。此种微孔隙的存在应为界面沉积后浆料浸渍过程中纤维束内孔被堵塞所致。虽再经过气相渗硅,此类闭孔部分保留在最终的 C_f/SiC 复合材料中。复合材料致密化的过程中随

着温度的升高,硅的蒸汽压也升高。 $1700^{\circ}C$ 下渗透到材料中的硅比 $1650^{\circ}C$ 下所渗透的硅多,从而使材料中的裂解碳基本能够反应完全生成 SiC ,同时由于反应过程中伴随的体积变化以及硅蒸汽的凝结,使得材料较致密。

从复合材料断面(图 9)可发现,纤维表面有完整的 PyC 层和 SiC 层,厚度分别为 150 和 250nm。 $1700^{\circ}C$ 气相渗硅 3h 后纤维基本保持完整,无明显的硅化侵蚀现象发生,并观察到具有明显的纤维拔出,在部分拔出纤维上保留有界面层,且纤维与界面断裂处于不同位置。说明该界面层在气相渗硅过程中有效的保护了纤维。同时在复合材料断裂过程中,起到了偏转裂纹的作用,从而使材料具有较大的断裂功 ($9.54kJ\cdot m^{-2}$),表现为非脆性行为。图 10 为 $1700^{\circ}C$ 气相渗硅得到 C_f/SiC 的应力-位移曲线,同样也表现为非脆性断裂,且材料具有较高强度,为 $(238.9\pm 41.2)MPa$ 。但与 $1650^{\circ}C$ 时相比强度变化不大(如表 1 所列),这应归因于材料中硅含量的提高。同时,也由于硅含量显著上升,使得材料断裂功降低。

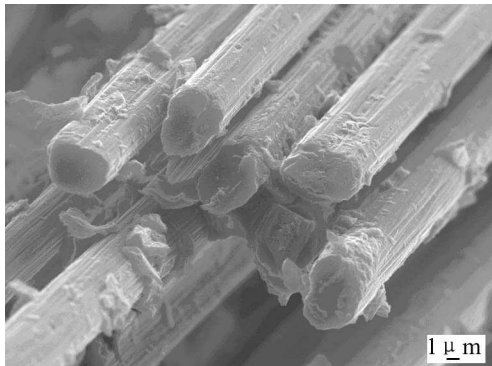


图 6 具有 C/SiC 界面涂层的 C_f/SiC 中的拔出纤维形貌照片

Fig. 6 Pulled out fiber of C_f/SiC composites with C/SiC interphase

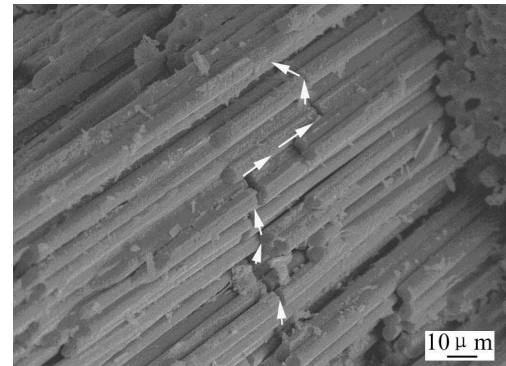


图 7 具有 C/SiC 界面涂层的 C_f/SiC 中裂纹的扩展形貌照片

Fig. 7 Crack propagation in C_f/SiC composites with C/SiC interphase

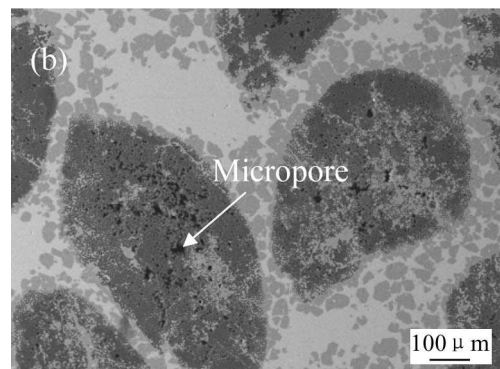
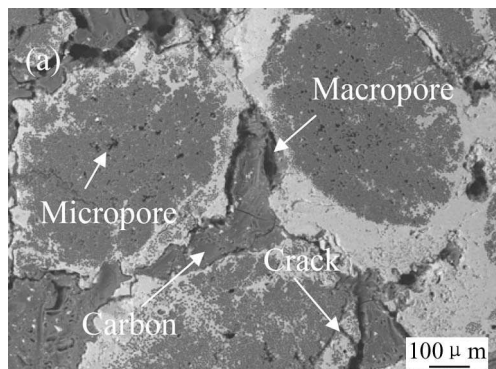


图 8 不同温度下气相渗硅制备的 C_f/SiC 断面形貌照片

Fig. 8 Cross sections of C_f/SiC fabricated by VSI at different temperature

(a) $1650^{\circ}C$; (b) $1700^{\circ}C$

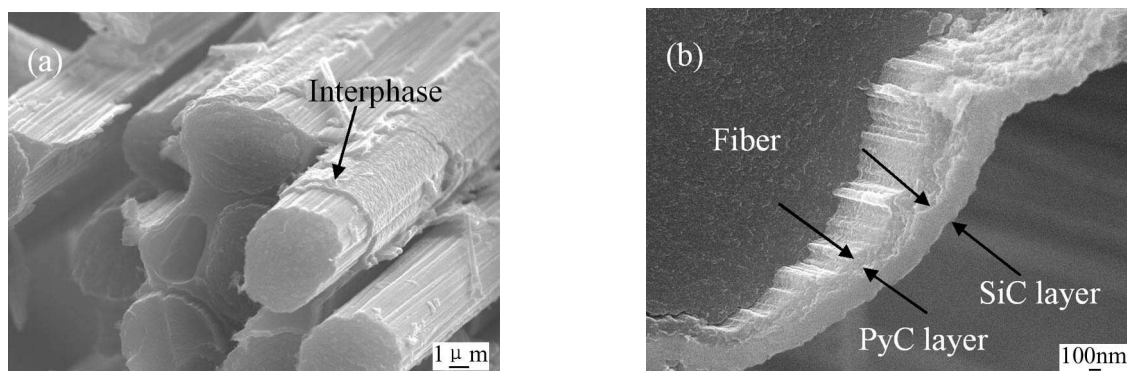


图 9 气相渗硅 C_f/SiC 中的 C 纤维 (a) 及其界面涂层 (b) 的形貌照片

Fig. 9 C fiber (a) and interphase (b) C_f/SiC composites fabricated by vapor silicon infiltration at $1700^{\circ}C$

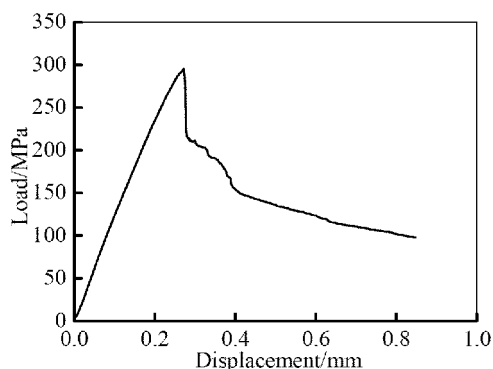


图 10 $1700^{\circ}C$ 下气相渗硅 C_f/SiC 的载荷 - 位移曲线

Fig. 10 Load/displacement curve of the C_f/SiC composites fabricated by vapor silicon infiltration at $1700^{\circ}C$

4 结论

在 $1650^{\circ}C$ 真空条件下, 通过气相渗硅方式制备了 3D C_f/SiC 复合材料, 其密度约为 $1.85g/cm^3$. 在 C/SiC 双层界面存在时, 气相渗硅 C_f/SiC 强度为 $(239.5 \pm 32.3)MPa$, 表现为非脆性断裂, 具有明显的纤维拔出; 无界面涂层存在时, C_f/SiC 复合材料强度大幅下降, 为 $(67.4 \pm 6.6)MPa$, 断面平整, 无明显的纤维拔出现象. EDS 分析与 SEM 观察发现无界面涂层时气相渗硅后纤维与硅蒸气发生反应, 使得纤维硅化, 纤维强度大大降低, 造成材料力学性能显著下降. 纤维表面的 C/SiC 界面涂层, 不仅保护纤维避免被硅侵蚀, 而且起到了弱化界面偏转裂纹等作用, 使得强度得到显著改善. 将气相渗硅温度提高到 $1700^{\circ}C$ 后, 复合材料密度显著

提高, 为 $2.25g/cm^3$, 但强度基本与 $1650^{\circ}C$ 时保持相当. 通过 SEM 观察发现, 只在纤维束内存在微孔, 纤维束间为气相渗硅形成的致密基体.

参考文献

- [1] Naslain R. *Compos. Sci. Technol.*, 2004, **64**: 155-170.
- [2] Naslain R, Pailler R, Bourrat X, *et al. Solid State Ionics*, 2001, **141-142**: 541-548.
- [3] Araki H, Yang W, Suzuki H, *et al. J. Nucl. Mater.*, 2004, **329-333**: 567-571.
- [4] Ma J, Xu Y, Zhang L, *et al. Scripta Mater.*, 2006, **11 (6)**: 1967-1971.
- [5] Dong S, Katoh Y, Kohyama A, *et al. Ceram. Int.*, 2002, **28**: 899-905.
- [6] Kotani M, Inoue T, Kohyama A, *et al. Compos. Sci. Technol.*, 2002, **62 (16)**: 2179-2188.
- [7] Dong S, Katoh Y, Kohyama A. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**: 1223-1231.
- [8] Dong S, Katoh Y, Kohyama A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86 (1)**: 26-32.
- [9] Ding Y, Dong S, Zhou Q, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89 (4)**: 1447-1449.
- [10] Lee S, Katoh Y, Hinoki T, *et al. Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2000, **21 (3)**: 339-346.
- [11] Krenkel W. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2004, **1 (2)**: 188-200.
- [12] Wang Y, Tan S, Jiang D. *Carbon*, 2004, **42 (8-9)**: 1833-1839.
- [13] 周 清, 董绍明, 丁玉生, 等 (ZHOU Qing, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21 (6)**: 1378-1384.
- [14] Xu Y, Cheng L, Zhang L, *et al. Mater. Sci. Eng. A*, 2001, **318 (1-2)**: 183-188.