

文章编号: 1000-324X(2006)03-0644-07

“CVI+ 压力 PIP”混合工艺制备低成本 C/SiC 复合材料

闫联生¹, 李贺军¹, 崔红², 王涛²

(1. 西北工业大学材料学院, 西安 710072; 2. 西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

摘 要: 以低成本填料改性有机硅浸渍剂作为先驱体, 采用“化学气相渗透法 + 压力先驱体浸渍裂解法”(CVI+ P-PIP)混合工艺制备了低成本 C/SiC 陶瓷复合材料. 研究了浸渍剂裂解机理, 探讨了界面涂层对复合材料性能的影响. 结果表明, 填料改性有机硅浸渍剂裂解产物结构致密、陶瓷产率高; 压力可提高填料改性有机硅浸渍剂的致密效率. 混合工艺充分利用沉积 SiC 基体和裂解 SiC 基体的致密化特点, 有效缩短了制备周期. C/SiC/C 三层界面不仅可降低纤维/基体之间结合强度界面, 提高了复合材料韧性; 而且减缓了氧化性气体扩散到碳纤维表面的速度, 改善了复合材料的抗氧化性能. 复合材料的抗弯强度达到 455MPa, 断裂韧性达到 $15.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$. 在 1300°C 空气中氧化 3h, 复合材料失重仅 8.5%.

关 键 词: C/SiC 复合材料; 低成本; “CVI+ 压力 PIP”混合工艺

中图分类号: TB 323 **文献标识码:** A

1 引言

“化学气相渗透法 + 先驱体浸渍裂解法”混合工艺 (CVI+ PIP) 充分利用了 CVI 工艺和 PIP 工艺反应前期致密化速率快的优点, 工艺的制备周期比单一 PIP 工艺或 CVI 工艺缩短约 50%^[1]; 同时继承了 CVI 工艺和 PIP 工艺可制备任意复杂形状制品、易于工业化生产的优点, 是一种极具工程化应用前景的连续纤维增强陶瓷基复合材料的成型方法^[2~4]. 在“CVI+ PIP”混合工艺中, PIP 致密化工艺普遍采用聚碳硅烷 (PCS) 作为浸渍剂, 但 PCS 价格高达每公斤数千元, 而且国内目前还不能大批量供应^[5]. 有机硅树脂 (即聚硅氧烷, PSO) 价格低, 裂解可得到的 Si-O-C 陶瓷具有优秀的力学性能、化学和高温稳定性^[6], 可替代 PCS 作为浸渍剂, 通过 PIP 工艺制备高性能陶瓷复合材料. 该计划已被美国国防先进研究计划局列为低成本陶瓷复合材料的主要研究内容, 并已展开深入研究^[7].

国内马青松等^[5,8]也对此进行了研究, 研究的特点是采用不含填料的聚硅氧烷浸渍剂和常压 PIP 工艺制备连续纤维增强三维陶瓷复合材料; 采用含 Al 和 SiC 填料的聚硅氧烷浸渍剂, 浇注 - 模压得到坯体, 然后采用不含填料的聚硅氧烷浸渍剂, 多次常压浸渍 - 裂解, 制得块状陶瓷材料^[9]. 但采用含填料的聚硅氧烷浸渍剂制备连续纤维增强三维陶瓷复合材料的研究还未见报道, 本文以 Ti 填料改性有机硅低成本浸渍剂, 采用“CVI+ 压力 PIP”

收稿日期: 2005-05-13, 收到修改稿日期: 2005-07-11

基金项目: 国家自然科学基金 (50372050); 国家杰出青年科学基金 (50225210)

作者简介: 闫联生 (1968-), 男, 博士研究生, 高级工程师. E-mail: yunls68@ahoo.com.cn

混合工艺, 制备低成本连续纤维增强三维 C/SiC 陶瓷复合材料. 研究了低成本浸渍剂裂解机理和压力对 PIP 工艺效率的影响, 分析了复合材料的性能和微观结构.

2 实验

2.1 材料制备

实验采用 3K 聚丙烯腈基 T300 碳纤维, 采用四步法编织成三维整体编织预制体, 纤维体积分数约为 45%. 首先对预制体进行界面涂层, 设计了三种界面 - 未涂层、CVD 碳涂层和 CVD-C/SiC/C 多涂层. 然后采用 “CVI+ 压力 PIP” 混合工艺进行基体致密化. 与上述三种界面对应, 基体致密化得到的复合材料标记为材料 A、B 和 C. 基体致密化首先采用 MTS(Methyltrichlorosilane)-H₂ 气体体系、1100°C 减压沉积 120h, 然后经过三次加压浸渍 - 裂解过程. 压力 PIP 工艺采用填料改性低成本浸渍剂, 是以国产有机硅树脂作为主体树脂 (其特点是常温下是液体, 粘度低, 浸渍工艺性能好; 价格低, 50 元 /kg), 以二乙烯基苯 (DVB) 作为交联剂, 加入 15% 的金属 Ti 粉.

2.2 性能表征

将浸渍剂固化物放在马弗炉中, 氮气气氛中升温至 1100°C 常压裂解 30min, 降温后测量裂解后的重量, 计算陶瓷产率. 采用 X 射线衍射分析了裂解产物成分. 采用三点弯曲法测试 C/SiC 复合材料的弯曲强度, 试样长 60mm, 宽 6mm, 高 3mm, 实验跨距 50mm, 加载速率 0.5mm/min. 断裂韧性 (K_{IC}) 采用单边切口梁法测试, 试样长 60mm、宽 4mm、高 6mm, 切口宽度为 0.2mm, 切口深度 3.0mm, 跨距 40mm, 加载速率 0.2mm/min. 采用非稳态法测试了复合材料从室温到 800°C 的热导率. 采用排水法测试复合材料的密度, 测试规范 GB1994.15-88. 采用扫描电子显微镜 (SEM) 和金相分析 (metallographic) 对裂解产物和复合材料的断口形貌和显微结构进行了观察. 通过空气氧化实验表征复合材料的抗氧化性能, 将复合材料空气气氛下加热到 1300°C 保温 3h, 用分析天平测定氧化前后试样的质量, 计算氧化失重率.

3 实验结果及讨论

3.1 浸渍剂裂解机理和浸渍效率研究

不同 Ti 粉含量的有机硅浸渍剂 1100°C 常压裂解的陶瓷产率如表 1. 不加填料的有机硅

表 1 有机硅浸渍剂在 1100°C 的陶瓷产率
Table 1 Ceramic yield of silicone impregnate at 1100°C

Ti-filler content	0	5%	10%	15%	20%
Ceramic yield/%	49.0	52.2	54.8	56.5	59.2

浸渍剂的陶瓷产率仅为 49%, 随着 Ti 粉含量的增加, 浸渍剂的陶瓷产率不断增加, 15%Ti 粉 - 有机硅浸渍剂的陶瓷产率达到 56.5%, 超过目前所使用的 PCS-DVB 浸渍剂在 1100°C 的裂解产率 (52.4%). 浸渍剂的裂解特征如图 1 所示, 15%Ti 粉 - 有机硅浸渍剂的裂解体积收缩小, 裂解产物结构较为致密. 不加填料的有机硅浸渍剂的裂解产物结构致密程度低.

图 1 表明 Ti 粉可与浸渍剂裂解产生碳氢气体 (如 CH₄), 生成金属碳化物, 减少了裂解产物的挥发, 从而提高产率并减少气孔率. 理论上讲, 在高温成型过程活性填料 Ti 粉可与

有机硅裂解产生的碳氢气体 (如 CH_4 等) 或其他碳组分反应, 生成碳化钛. 此外, 活性填料也可与外界保护气氛 N_2 反应, 生成金属氮化钛. 由于活性填料 Ti 粉不仅可减少浸渍剂自

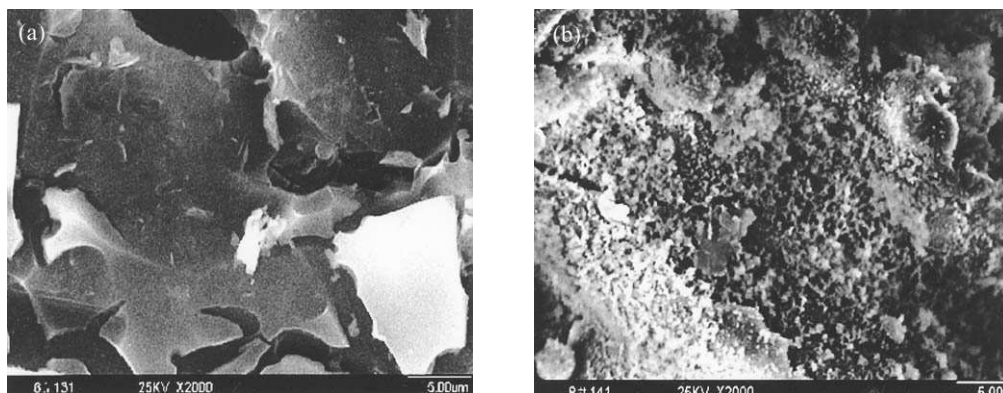


图 1 浸渍剂裂解产物形貌照片

Fig. 1 Microstructure of pyrolysis product

(a) Silicone impregnated with 15% Ti-filler; (b) Silicone impregnant

身裂解产物的挥发, 而且可引入裂解气氛中的氮, 因此可提高裂解产率, 减少裂解收缩, 提高裂解产物的致密度^[8]. 高温裂解过程中, 活性填料 Ti 粉发生的化学反应如下:



1100°C 裂解产物的 XRD 分析结果如图 2 所示, 出现了 TiC 的衍射峰. 表明 Ti 粉与有机硅裂解产生的碳氢气体 (如 CH_4) 或碳组分发生了化学反应, 生成了 TiC. 图谱中还出现了 TiO_2 的衍射峰, 表明 Ti 粉与有机硅裂解产生的氧组分反应生成了 TiO_2 . 但图谱中没有发现 Ti 粉与保护气氛 N_2 反应生成 TiN 的衍射峰.

虽然提高填料的含量可进一步提高浸渍剂的陶瓷产率, 降低裂解收缩率, 但过高的填料含量使浸渍剂粘度增大, 从而影响了浸渍的效率. 对于相同工艺条件制备的 CVI 密度为 1.65g/cm^3 的复合材料, 采用不同填料含量使有机硅浸渍剂的致密化效率研究结果如表 2 所示. 当 Ti 粉含量在 10% 以内, 相比与常压 (0.1MPa) 浸渍 - 裂解, 加压浸渍 - 裂解可明显提高 PIP 工艺的致密化效率; 但当 Ti 粉含量超过 10% 时, 由于浸渍剂的粘度过大, 即使采用加压浸渍, 浸渍剂也难以进入复合材料的孔隙内, 复合材料的密度不再增加. 因此, 在现有设备加压条件 (3MPa) 下, 有机硅浸渍剂中 Ti 粉含量确定为 10%.

表 2 压力对浸渍 - 裂解工艺效率的影响

Table 2 Influence of pressure on the efficiency of PIP process

PIP pressure	Composite density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$				
	PSO/DVB	5%Ti PSO/DVB	10% PSO/DVB	15% PSO/DVB	20% PSO/DVB
0.1MPa	1.68	1.68	1.66	1.65	1.65
1.5MPa	1.69	1.73	1.72	1.66	1.65
3.0MPa	1.72	1.79	1.84	1.70	1.65

表 2 表明压力是提高含 Ti 粉有机硅浸渍剂 PIP 工艺效率的关键; 压力越高, PIP 工艺的效率也越高. 对含 Ti 粉的有机硅浸渍剂来说, 常压 PIP 工艺的致密化效率很低. 压力 PIP 工艺效率高的原因有两个: (1) 加压可提高浸渍效率, 即加压可增加进入复合材料孔隙内的浸渍剂数量, 从而提高了致密化效率; (2) 加压可减少浸渍剂裂解气体的挥发, 并促进与活性填料的反应, 从而可提高浸渍剂的高温陶瓷产率. 不同裂解压力下的陶瓷产率如图 3 所示, 加压裂解有效提高了裂解产率, 含 Ti 粉浸渍剂在常压、1.5 和 3.0MPa 三种不同压力下 1100°C 裂解的陶瓷产率分别为 50.3%、52.4% 和 56.8%. 纯有机硅浸渍剂在这三种压力下的裂解产率分别为 45.1%、48.4% 和 49.5%.

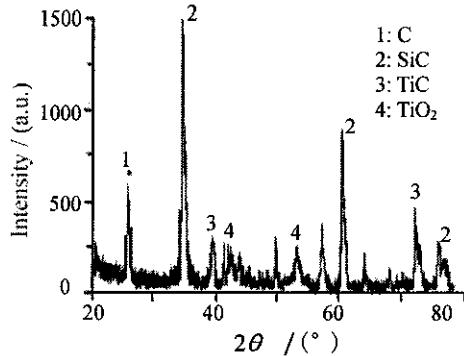


图 2 裂解产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of pyrolysis product

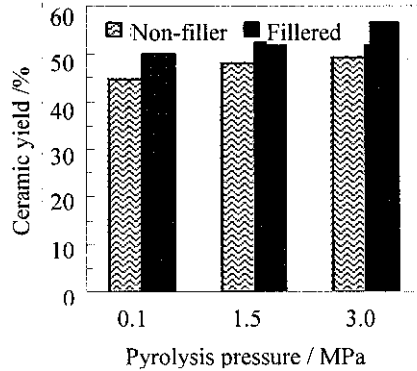


图 3 裂解压力对浸渍剂陶瓷产率的影响

Fig. 3 Influence of the pyrolysis pressure on the ceramic yield of the impregnant

3.2 混合基体的微观结构

扫描电子显微镜和金相对材料 C 的微观分析结果如图 4 所示. 纤维 / 纤维、纤维束 / 纤维束之间的孔隙存在中间大、两头小的瓶颈效应, 特别是纤维束编织花结中间的孔隙较

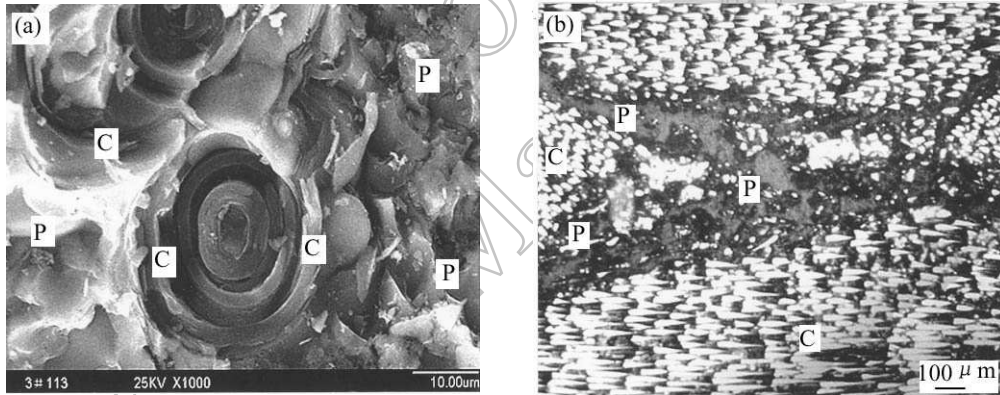


图 4 C/SiC 复合材料的微观结构照片

Fig. 4 Microstructure of C/SiC composites

(a) SEM photo; (b) Metallographic photo

C is CVI-SiC substrate; P is PIP-SiC substrate

大. CVI 基体沿着纤维周围生长, 特别适合填充其中的小孔隙. 但 CVI 工艺难以填充这些大孔隙, 要完全填充这些大孔隙常常需要很长的时间. “CVI+ 压力 PIP” 工艺的优势在于, 首先采用 CVI 工艺将预制体小孔隙填充, 沉积 120h 复合材料密度可达到 1.65g/cm³. 然

后, 采用 PIP 工艺来填充材料内部残留的大孔隙, 为了提高致密化效率, 采用加压浸渍裂解方法. 采用填料改性低成本浸渍剂, 经过 3 次加压浸渍 - 裂解过程, 复合材料的密度可从 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 提高到 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$. 如果采用单纯工艺致密使复合材料密度达到 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$, 则需要很长的时间. 对 CVI 工艺来说, 这个时间在 900h 以上; 对常压 PIP 工艺, 需 16 次浸渍 - 裂解过程. 这表明 “CVI+ 压力 PIP” 混合工艺充分利用了 CVI-SiC 基体和裂解 SiC 基体的致密化特点, 有效地缩短了制备周期. 由于制备周期的缩短以及低成本浸渍剂的应用, 有效地降低了复合材料的制备成本.

3.3 涂层对复合材料性能的影响

经过 120h CVI 和 3 次加压浸渍 - 裂解致密化处理, 三种不同的 3D C/SiC 复合材料 (材料 A、B 和 C) 的密度相当, 均为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$. 三种材料的弯曲载荷 - 位移关系曲线如图 5 所示. 材料 B 和 C 的断裂行为基本相同, 断裂过程可明显划分为线性和非线性两个阶段, 当应力达到最大值后缓慢降低, 表现出类似金属材料非灾难性的断裂特征. 材料 B 和 C 的弯曲强度分别为 463 和 455MPa. 材料 C 的最大断裂位移达到 1.2mm, 断裂韧性高达 $15.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$. 材料 A 的断裂行为与材料 B 和 C 明显不同, 基本表现为脆性断裂模式. 复合材料的弯曲强度达到 345MPa, 但最大断裂位移仅 0.3mm, 断裂韧性 $8.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$.

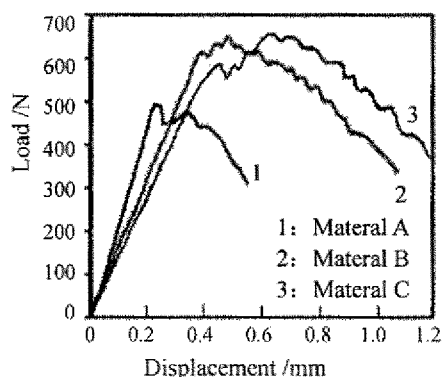


图 5 3D C/SiC 材料的载荷 - 位移曲线

Fig. 5 Load-displacement curves of 3D C/SiC composites

三种复合材料宏观力学性能的差异是不同界面作用的结果. 材料 A 未作界面涂层处理; 材料 B 采用 CVD-C 单涂层界面, 涂层厚度约为 $0.3\mu\text{m}$; 材料 C 采用 CVD-C 和 CVD-SiC 多层界面, 即 C/SiC/C 三层界面涂层, 界面涂层总厚度约为 $0.3\mu\text{m}$. 根据陶瓷复合材料界面理论^[9], 界面涂层可减弱陶瓷复合材料中纤维 / 基体界面结合强度, 有效传递载荷和缓解纤维和基体之间的应力集中, 并利于纤维 / 基体脱粘、纤维拔出和滑移, 由于纤维拔出、脱粘、滑移后摩擦以及表面扩展都要消耗能量, 从而提高了复合材料的断裂韧性.

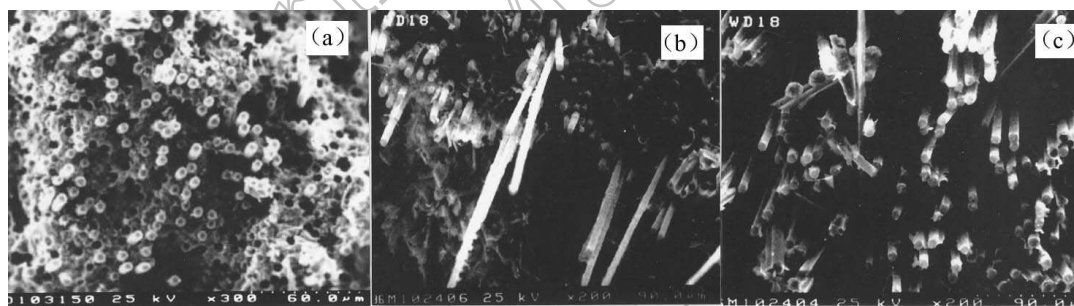


图 6 C/SiC 复合材料的断口形貌

Fig. 6 Fracture surfaces of C/SiC composites

(a) Material A; (b) Material B; (c) Material C

由于材料 B 和 C 中存在界面涂层, 有利于纤维 / 基体脱粘、纤维拔出和滑移, 因而复

合材料具有较高的断裂韧性, 复合材料的弯曲载荷 - 位移曲线表现出类似金属材料非灾难性的断裂特征. 复合材料断裂面的微观结构如图 6(b) 和 (c) 所示, 在复合材料的断裂面存在大量的拔出纤维. 材料 B 中纤维拔出的长度差异很大, 有些拔出纤维长达 $200\mu\text{m}$ 以上. 材料 C 中纤维拔出的长度大致相同, 约为 $100\mu\text{m}$. 由于材料 A 中没有界面涂层, 纤维 / 基体界面结合强度高, 限制了纤维 / 基体脱粘、纤维拔出, 因而复合材料断裂韧性较低, 复合材料的弯曲载荷 - 位移曲线表现出脆性破坏模式. 复合材料的断裂面拔出纤维很少, 纤维拔出的长度很短 (在 $30\mu\text{m}$ 以下), 如图 6(a) 所示.

材料 B 和 C 中两种不同界面对复合材料性能的影响主要表现在抗氧化性能上. 与热解碳单涂层相比, C/SiC/C 多涂层界面的优势主要是可延长涂层中的裂纹长度, 正如 Greil 等人报道的那样, 多涂层延长了裂纹长度 (如图 7 所示)^[10]. 众所周知, 界面是复合材料抗氧化的薄弱环节, 由于陶瓷复合材料采用弱界面, 纤维 / 基体之间的结合强度低, 因此在高温氧化条件下界面的氧化更为突出, 成为高温抗氧化最为薄弱环节. 与单层界面相比, 多层界面涂层可延长裂纹长度, 从而减缓了氧化气氛扩散到碳纤维表面的速度, 提高了抗氧化性能^[10]. 考虑到工艺的可操作性, 本工作采用 “C/SiC/C” 三涂层界面. 碳纤维预制体经过 CVD 涂层后得到的 C/SiC/C 三层界面如图 8 所示.

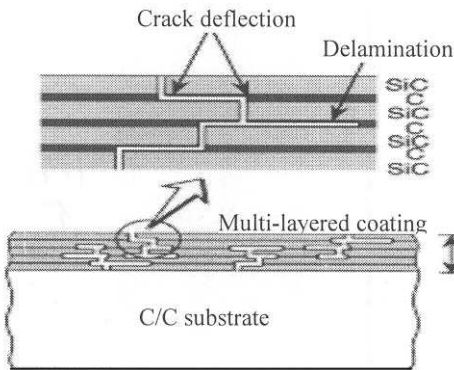


图 7 SiC/C 多涂层裂纹示意图

Fig. 7 Schematic of the expected cracking behavior in the SiC/C multi-layered coating

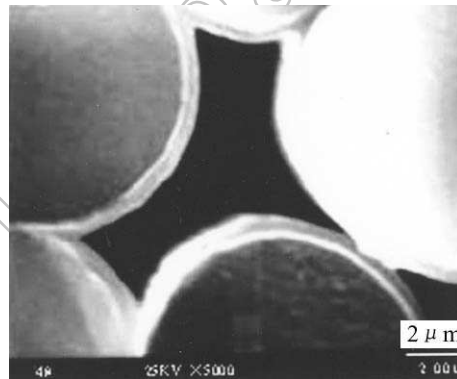


图 8 C/SiC/C 三涂层界面

Fig. 8 Interlayer of C/SiC/C multilayered coating

材料 C 在 1300°C 空气中氧化条件下, 保温 3h 的氧化失重率仅 8.5%, 而相同氧化条件下具有热解碳涂层界面的材料 B 的氧化失重率达到 10.9%. 空气抗氧化实验表明, C/SiC/C 三层界面提高了复合材料的抗氧化性能.

4 结论

1. 研制出 Ti 粉改性低成本有机硅浸渍剂, 其裂解产物结构致密、陶瓷产率达到 56.5%, 压力可提高该浸渍剂的 PIP 工艺效率.
2. 选用该浸渍剂, 采用 “CVI+ 压力 PIP” 混合工艺制备了高性能低成本 3D C/SiC 陶瓷复合材料. 复合材料的弯曲强度达到 455MPa , 断裂韧性达到 $15.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$. 在 1300°C 空气中氧化 3h 复合材料失重 8.5%.
3. C/SiC/C 三层界面不仅调节了纤维 / 基体之间的结合强度, 提高了复合材料的韧性;

而且减缓了氧化性气体扩散到碳纤维表面的速度,改善了复合材料的抗氧化性能.

参考文献

- [1] 闫联生, 王 涛, 邹 武, 等. 宇航材料工艺, 1999, **29** (3): 38–41.
- [2] Yoshida K, Imai M, Yano T. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2000, **108** (12): 224–229.
- [3] Ortona A, Donato A, Filacchioni G, et al. *J. Fusion Engineering and Design*, 2000, **51-52**: 159–163.
- [4] Nannetti C A, Riccardi B, Ortona A. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, **307-311** (2): 1196–1199.
- [5] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 复合材料学报, 2003, **20** (2): 53–57.
- [6] Renlund G M, Prochazka S, Doremus R H. *J Mater Res*, 1991, **6** (12): 2723–2734.
- [7] Rangarajan S, Belardinelli R, A swath P B. *J Mater Sci*, 1999, **34** (3): 515–533.
- [8] 简 科, 胡海峰, 马青松, 等. 科学与工程学报, 2003, **21** (1): 13–16.
- [9] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 中国有色金属学报, 2004, **14** (7): 1133–1138.
- [10] Takuya A, Hiroshi H, Taku H. *Carbon*, 2001, **39**: 1477–1483.

Low-cost C/SiC Composites Prepared by CVI+Pressure-PIP Hybrid Process

YAN Lian-Sheng¹, LI He-Jun¹, CUI Hong², WANG Tao²

(1. Material Department, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Xi'an Aerospace Composite Material Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: Low-cost C/SiC composites were prepared by “CVI+PIP” combined process. A silicone impregnant with fillers was used in the PIP process. The pyrolysis mechanism of the impregnant and the properties of the composites were investigated. The results show that silicone impregnant with fillers has high pyrolysis yield and its pyrolysis product is dense, pressure can enhance the PIP efficiency of the filled impregnant. “CVI+P-PIP” hybrid process makes use of the densification advantages of CVI process and PIP process, which can shorten the process cycle. C/SiC/C multilayered coating can decrease the bonding strength of the fiber/matrix interface, and it reduces the diffusing velocity of oxygen to the surface of carbon fibers. Hence the mechanical properties and anti-oxidation properties are improved. The flexural strength and fracture toughness (K_{IC}) of the C/SiC composites are 455MPa and 15.7MPa·m^{-1/2} respectively. The weight loss of the C/SiC composites is merely 8.5% after heated at 1300°C in air 3h.

Key words C/SiC composites; low cost; “CVI+PIP” combined process