

文章编号: 1004-0609(2005)08-1208-06

C/C 坯体对 RMI C/C-SiC 复合材料组织的影响^①

冉丽萍¹, 易茂中¹, 陈 斌²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 中南大学 机电工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以 PAN 基碳纤维(C_f) 针刺整体毡为预制体, 用化学气相渗透(CVI)、浸渍炭化(IC)方法制备了不同碳纤维增强炭基体的多孔 C/C 坯体, 采用反应熔渗(RMI)法制备 C/C-SiC 复合材料, 研究了渗 Si 前后坯体的密度和组织结构。结果表明: 不同 C/C 坯体反应溶渗硅后复合材料的物相组成为 SiC 相、C 相及单质 Si 相; 密度低的坯体熔融渗硅后密度增加较多; 密度的增加与开口孔隙度并不是单调增加的关系, IC 处理的坯体开口孔隙度低, 但渗硅后复合材料的密度增加较多; IC 坯体中分布分散的树脂 C 易与熔渗 Si 反应, CVI 坯体中的热解 C 仅表层与熔渗 Si 反应, 在 C_f 和 SiC 之间有热解 C 存在; 坯体密度相同时, IC 处理的坯体中 SiC 量较多, 单质 Si 相含量少且分散较好, 而 CVI 坯体中 SiC 量较少, 单质 Si 相的量较多; 制备方法相同时, 高密度的 C/C 坯体, 渗硅后 C 相较多。

关键词: C/C-SiC 复合材料; C/C 坯体; 反应熔渗 Si; 显微组织

中图分类号: TB 323

文献标识码: A

Influence of different C/C preforms on microstructure of C/C-SiC composites fabricated by RMI

RAN Lirping¹, YI Mao-zhong¹, CHEN Bin²

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: C/C-SiC composites were fabricated by reactive melt infiltrating(RMI) Si to different C/C preforms prepared by chemical vapor infiltration(CVI) or resin impregnation and carbonization(IC). The changes of the density and microstructure of the preforms before or after infiltrating Si were studied. The results show that RMI C/C-SiC composites fabricated by infiltrating Si into different preforms consist of SiC, C and residual Si phases. The lower the density of preform, the higher the densification of C/C-SiC composites after infiltrating Si is. But the increment of the density after infiltrating Si does not monotonely increase with the open porosity of preform. The density after infiltrating Si only increases more in preform fabricated by IC although its open porosity is lower. The resin carbon in preforms is easier to react with infiltrating Si, but pyrolytic carbon of on outer surface of the carbon fiber(C_f) reacts with infiltrating Si, leading to some pyrolytic carbon between C_f and SiC which protects C_f . The amount of each phase in the composites is related to the type of carbon and the density of C/C preforms. At same density of preforms, the amount of SiC is more, and the amount of residual Si is litter and distribution of Si is more dispersive in the composites prepared by IC than that by CVI after infiltrating Si.

Key words: C/C-SiC composites; C/C preform; reactive melt infiltrating Si; microstructure

① 基金项目: 高等学校博士点基金资助项目(20040533006)

收稿日期: 2005-01-19; 修订日期: 2005-05-29

作者简介: 冉丽萍(1963-), 女, 副教授。

通讯作者: 易茂中, 教授, 博士; 电话: 0731-8830894; E-mail: yimaozhong@126.com

碳化硅陶瓷具有密度低、抗氧化、耐腐蚀及优良的力学性能和热物理性能而成为高温结构材料体系中最有潜力的材料之一^[1~4], 但碳化硅陶瓷固有的脆性又制约了其应用, 采用纤维增强是提高碳化硅陶瓷材料强度和韧性最有效的方法, 常用的增强纤维有碳纤维和碳化硅纤维两种。

碳纤维及其复合材料具有高比强度、高比模量、耐高温、抗蠕变、热膨胀系数小等优点, 既可作为结构材料, 又可作为功能材料。碳纤维增强碳化硅结合了碳纤维优异的高温稳定性能、高强度、高模量及碳化硅基体的抗氧化性能, 在高温热结构等方面具有广阔的应用前景^[2~8]。

目前制备碳纤维增强碳化硅复合材料的常用方法有化学气相渗透法、热压法、先驱体裂解法和反应熔渗法(也称为熔融渗硅法 MSI)等^[8~12]。其中反应熔渗法具有成本低、生产周期短、性能较好等特点, 是一种极具竞争力的生产工艺。但反应熔渗法制备的 C/SiC 复合材料的组织难以控制从而影响了其性能, 主要原因是 C/C 预制坯体的制备工艺、坯体的密度、孔隙大小及分布、坯体中基体炭的类型、反应熔渗的工艺参数等多种因素对熔融渗硅过程及与碳的反应有很大的影响^[13]。

本研究以 PAN 基碳纤维(C_f)针刺整体毡为预制体, 用化学气相渗透(CVI)和浸渍炭化(IC)方法制备不同的碳纤维增强炭基体的多孔坯体, 采用反应熔渗(RMI)法制备 C/C-SiC 复合材料。通过分析复合材料的组织结构等, 探讨了不同 C/C 坯体及基体炭的类型对 C/C-SiC 复合材料组织、结构的影响。

1 实验

1.1 材料的制备

以密度为 0.5~ 0.6 g/cm³ 的 PAN 基碳纤维针刺整体毡为预制体, 用化学气相渗透(CVI)、浸渍炭化(IC)的方法制备不同密度、不同基体炭及不同孔隙的 C/C 多孔坯体。CVI 在均热式化学气相渗透炉进行, 以丙稀为碳气源, 温度 800~ 1 000 ℃, 沉积时间 80~ 100 h。IC 采用低压浸渍, 浸渍介质为呋喃树脂、浸渍压力为 2 MPa、固化温度约为 180~ 200 ℃, 炭化温度为 800~ 1 000 ℃; 石墨化温度为 2 100 ℃。其坯体的制备工艺列于表 1。

将粒度小于 0.043 mm、纯度为 99.3% Si 粉与不同的 C/C 坯体一同置于真空感应炉中, 加热到 1 600 ℃保温 2 h, 将 Si 渗入多孔坯体中并与 C 反应制得 C/C-SiC 复合材料。

表 1 坯体的制备工艺
Table 1 Fabrication process of C/ C-SiC composite

Preform	Fabrication process of C/ C-SiC composite
CVI 1	Felt → graphiting → CVI(density 1.0~ 1.1 g/cm ³)
CVI 2	Felt → graphiting → CVI+ graphiting → CVI+ graphiting ... (density 1.4 g/cm ³)
IC 1	Felt → graphiting → IC(density 1.0~ 1.1 g/cm ³)
CVIIC	Felt → graphiting → CVI → Graphiting → IC(density 1.4 g/cm ³)

1.2 组织、结构分析

采用阿基米德排水法测 C/C-SiC 复合材料的密度和开口孔隙度; 用 RIGAKU-3014 X 射线衍射仪分析材料的物相; 用 REICHERT MeF₃ A 金相显微镜和 JSM 6360LV 型扫描电镜观察 C/C 坯体和 C/C-SiC 材料的组织形貌, 并用能谱仪进行成分分析。

2 结果及讨论

2.1 不同 C/C 坯体的组织、孔隙度及渗硅前后的密度变化

图 1 所示分别为不同工艺制得的坯体在偏振光下的金相组织。从图中可看出, CVI 1 坯体中的热解 C 环绕着一根根的碳纤维(C_f), 其余区域为较集中的孔隙; 而 IC 1 坯体中树脂 C 的分布较分散, 在 C_f 密集区外有块状的树脂 C。因而同样密度、经 IC 工艺制备的坯体孔隙分布较分散, 开口孔隙度较小, 这从表 2 中不同坯体孔隙度的数据得到证实。

表 2 不同坯体渗硅前的密度、孔隙度及渗硅后的密度

Table 2 Density and open porosity of different preforms before / after infiltrating Si

Preform	Density before infiltrating Si/ (g • cm ⁻³)	Open porosity before infiltrating Si/ %	Density preform after infiltrating Si/ (g • cm ⁻³)
CVI 1	1.0~ 1.1	38.7	2.31
CVI 2	1.4	20.6	2.10
IC 1	1.0~ 1.1	35.1	2.42
CVIIC	1.4	16.8	2.13

表 2 列出了不同 C/C 多孔坯体的开口孔隙度及渗硅前后的密度变化。从表 2 可看出, 渗硅前坯体密度低, 渗硅后密度增加较多。但密度增加与开口孔隙度的关系并不是单调增加的关系, 因此密度

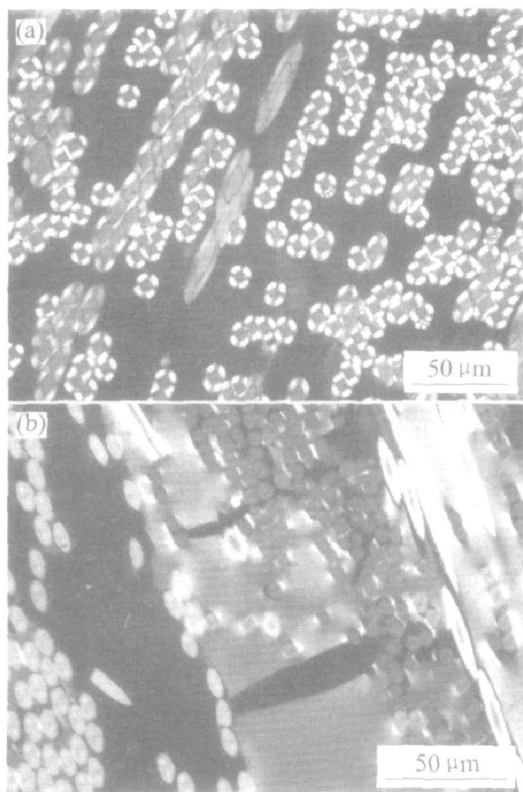


图 1 不同工艺制得 C/C 坯体的偏振光组织

Fig. 1 Polarized optical morphologies of different C/C preforms

(a) —CVI 1; (b) —IC 1

的增加还与基体 C 与熔融渗入 Si 的反应有关。当密度相同时, 如 IC 1 与 CVI 1, CVIIC 与 CVI 2, 虽然经 IC 处理后的坯体开口孔隙度较低, 但由于树脂 C 的分散分布, 更易与熔融渗入 Si 结合并反应生成更多的 SiC 相, 从而使反应渗硅后材料的密度增加较多。

3.2 RMI C/C-SiC 复合材料的相结构

图 2 所示为不同 C/C 坯体反应渗硅后材料的 X 射线衍射分析结果。由图可看出, 所有 C/C 坯体渗硅后的物相组成相同, 主要为 SiC 相、C 相及单质 Si 相, 说明熔渗硅过程中 Si 与 C 发生了反应, 生成了大量的碳化硅。由 X 射线衍射半定量分析结果可知, 不同 C/C 坯体渗硅后复合材料各相的相对量有所不同。制备方法相同但密度不同的 CVI 1 与 CVI 2 坯体(图 2 中(a)和(b)), 密度高的坯体中 C 相的量高, 渗硅后 C 相较多而 SiC 相较少。同样密度的 CVI 1 与 IC 1 坯体中(图 2 中(a)和(c)), IC 1 坯体渗硅后 SiC 相较高, 单质 Si 相和 C 相较少; 而 CVI 1 坯体渗硅后物相相对量的组成则相反。比较同样密度的 CVI 2 与 CVIIC 坯体也有相同的结

果。进一步说明坯体中分布较分散的树脂 C 利于与 Si 反应而生成的 SiC 相较多, 因而反应渗硅后材料的密度增加较多。

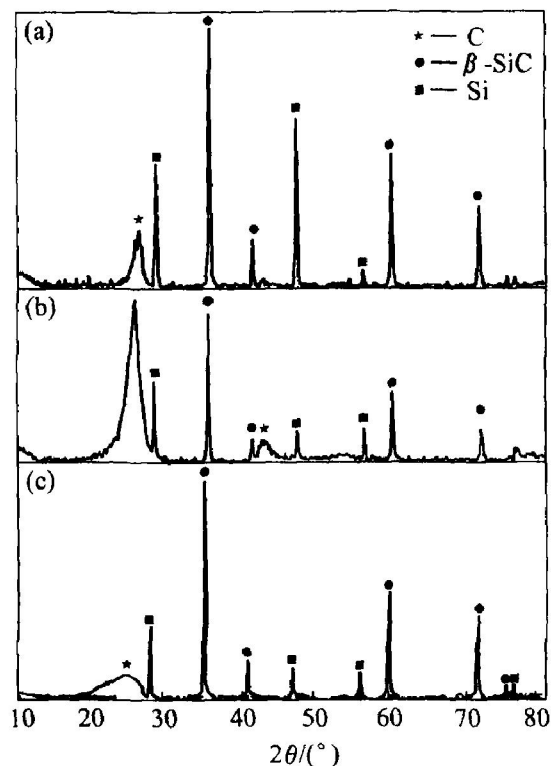


图 2 不同坯体渗硅后试样的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of C/C-SiC composite fabricated by infiltrating Si

into different preforms

(a) —CVI 1; (b) —CVI 2; (c) —IC 1

3.3 RMI C/C-SiC 复合材料的组织

图 3, 4, 5 和 6 所示分别为不同坯体渗硅后 C/C-SiC 复合材料的金相组织。从图中可看出渗硅后的组织为深色的 C_r 相、较暗色相和远离 C_r 密集区的浅色相组成。根据图 7 扫描电镜的能谱成分分析可知, 在远离 C_r 密集区的 a 点有 Si 存在, C 的谱线强度几乎为零, 此处主要为单质 Si 相; 而 C_r 附近的 b 点有 Si 和 C 存在, 且质量分数分别为 72% 和 28%, 此处主要形成了 SiC 相。

比较图 3, 4, 5 和 6 中偏振光下的组织发现, 密度不同的 CVI 坯体渗硅后的组织中(图 3 和图 4)在黑色 C_r 和暗色的 SiC 之间均有亮色的热解 C, 且坯体密度越低, C_r 周围亮色热解 C 越少, 而单质 Si 相越多, 呈大块状分布。密度相同但处理方式不同的 CVI 1 和 IC 1 坯体渗 Si 后各相的形貌及分布有较大的差异。IC 1 坯体渗 Si 的组织中仅能看到很少亮色的树脂 C, 这进一步说明了树脂 C 与熔融渗入的 Si 反应较为充分。密度 1.4 g/cm³ 的 CVI 2

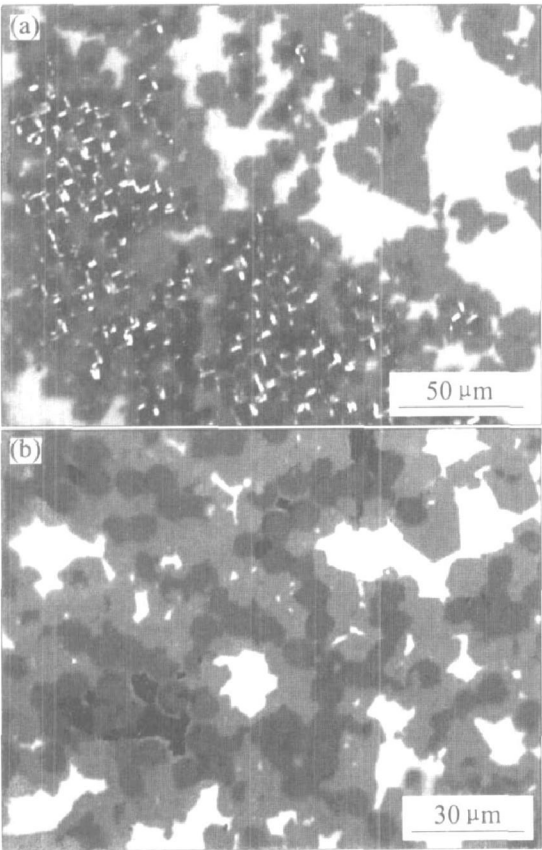


图 3 CVI 1 坯体渗硅后的金相组织

Fig. 3 Morphologies of C/ C-SiC composite fabricated by infiltrating into CVI 1 preform

(a) —Polarized optical morphology;
(b) —Bright field morphology

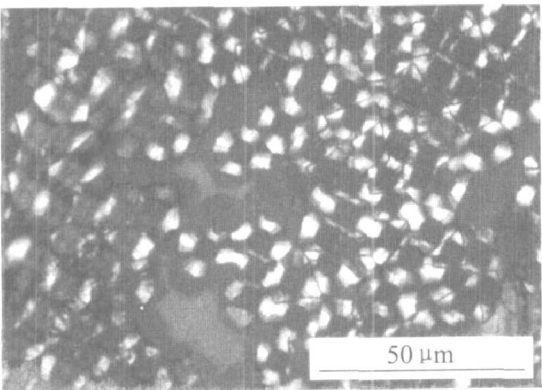


图 4 CVI 2 坯体渗硅后偏振光金相组织

Fig. 4 Polarized optical morphology of C/ C-SiC composite fabricated by infiltrating Si into CVI 2 preform

和 CVIIC 坯体渗 Si 组织均有未反应的树脂 C 或热解 C。

RMI C/ C-SiC 复合材料的相组成及分布与坯体中开口孔隙度及分布、熔融渗入的 Si 和 C 的相对量、基体 C 的类型以及 Si 和 C 的反应有关。根据坯

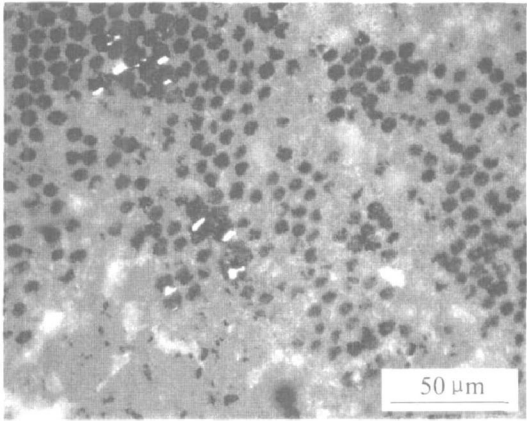


图 5 IC 1 坯体渗硅后偏振光金相组织

Fig. 5 Polarized optical morphology of C/ C-SiC composite fabricated by infiltrating Si into IC 1 preform

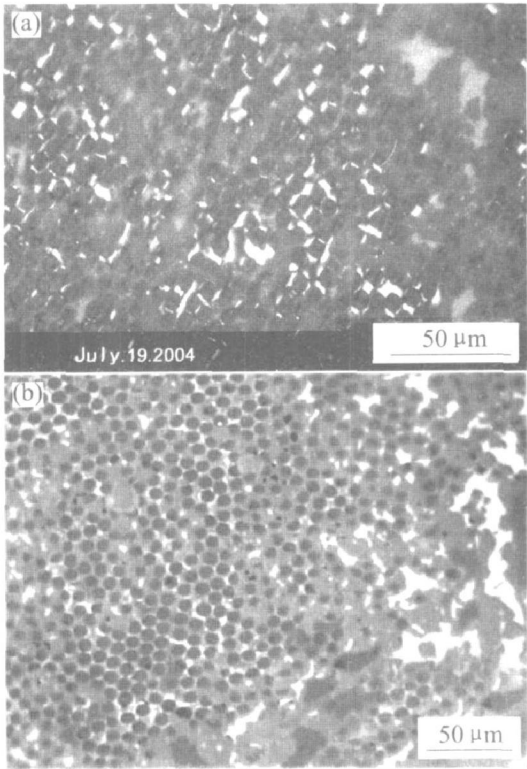


图 6 CVIIC 坯体渗硅后金相组织

Fig. 6 Morphologies of C/ C-SiC composite fabricated by infiltrating Si into CVIIC preform

(a) —Polarized optical morphology;
(b) —Bright field morphology

体的开口孔隙度及密度变化, 密度为 $1.0\sim 1.1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的坯体中 C_f 约占 25% ~ 30% (体积分数, 下同), 热解 C 或树脂 C 约占 25%, 可渗入的 Si 与开口孔隙度有关(约 35.1% ~ 38.7%), 当 Si 与热解 C 或与树脂 C 反应后则有多余的 Si。从组织变化可知, 熔融渗入的 Si 与树脂 C 反应较充分, 生成碳化硅的量相对较多, 因而密度增加更多; 而 Si 仅与

CVI 坯体中的热解 C 表层反应, SiC 相少、单质 Si 相较多。密度为 1.4 g/cm^3 的 CVI 2 或 CVIIC 坯体中 C_f 约占 25%~30%, CVI 2 坯体中热解 C 约占 40%, CVIIC 坯体中热解 C 和树脂 C 分别约占 25% 和 15%, 可渗入的 Si 约为 16%~20%, 但 Si 主要与树脂 C 反应, 因此 Si 与 C 反应后则有多余的 C 存在。但由于坯体中孔隙分布不均匀, 在远离 C_f 的密集区域为集中的大孔隙, 在 RMI 过程中, 熔融渗入的 Si 难以扩散通过已反应生成的 SiC 层与内部的 C 继续反应, 因而坯体中或多或少存在未反应的 C 相和单质 Si 相。

从金相组织中还可以看出, 经 CVI 处理的坯体反应渗硅后 C_f 保存比较完整, 这一方面与 C_f 预制体石墨化处理有关, 石墨化程度越高, C 越难与 Si 的反应^[12, 13]; 另一方面 CVI 的热解 C 环绕 C_f 一层一层生长, 且密度较高^[14, 15], 热解 C 层表面生成的 SiC 阻止 Si 与内部的 C 反应, 对 C_f 具有更好的保护作用。而仅有树脂 C 的坯体中 C_f 受到损伤(图 5)。比较图 7(a) 和图 8 的 SEM 形貌也可清楚看到, 经 CVI 处理的坯体渗硅后的组织为 C_f 外包覆一层热解 C, 热解 C 外则为 Si 与 C 反应生成的 SiC, 而 IC 坯体渗硅后的组织只观察到 C_f 周围为反应生成的 SiC。因此 C_f 预制体先进行 CVI 和石墨化处理有利于保护 C_f ; 然后依靠 IC 引入分布较为分散的树脂 C, 有利于与熔融渗入 Si 反应生成 SiC, 分散并减少脆性单质 Si 相, 从而提高了 RMI C_f /C-SiC 复合材料的性能。

3 结论

1) 密度低的 C/C 坯体熔融渗硅后密度增加较多。密度增加与开口孔隙度的关系并不是单调增加的关系, 同样密度时, IC 处理的坯体开口孔隙度低, 但渗硅后复合材料的密度增加较多。

2) 不同 C/C 坯体反应溶渗硅后复合材料的物相组成为 SiC 相、C 相及单质 Si 相, 坯体制备方法相同时, 高密度的 C/C 坯体, 渗硅后 C 相较多; 同样密度, IC 处理坯体中的 SiC 相较多而 C 相较少。

3) CVI 处理坯体中的热解 C 仅表层与熔渗 Si 反应, 在 C_f 和 SiC 之间有热解 C 存在; IC 坯体中的树脂 C 易与熔渗 Si 反应, C_f 周围主要为反应生成的 SiC, CVI 处理的坯体反应渗硅后 C_f 保存较完整。

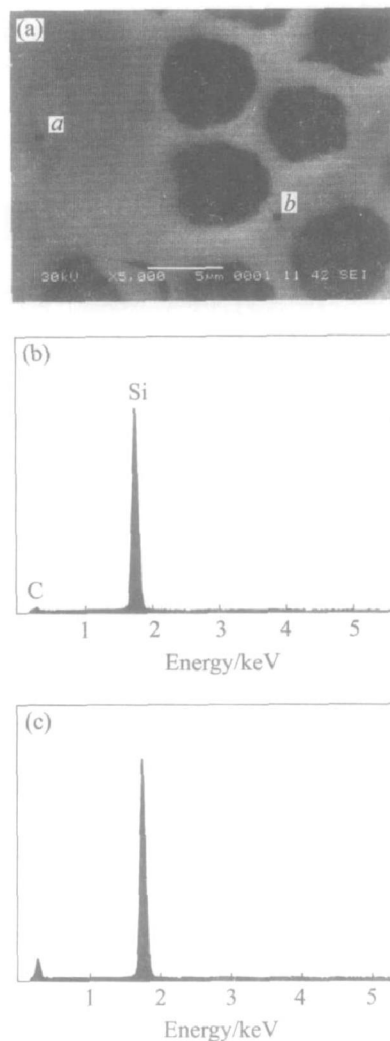


图 7 IC 1 坯体渗硅后的 SEM 形貌及成分分析
Fig. 7 SEM image of C/C-SiC composite fabricated by infiltrating Si into IC 1 preform and corresponding EDS patterns
 (a) —SEM image of IC 1 preform;
 (b) —EDS patterns in region a;
 (c) —EDS patterns in region b

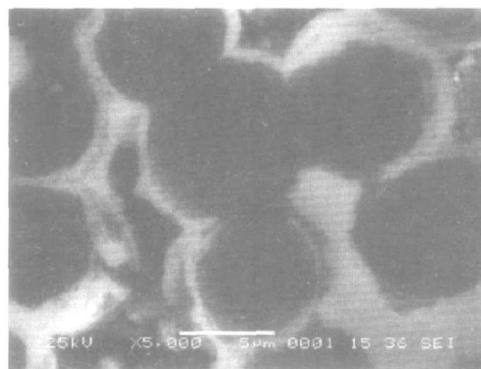


图 8 CVI 1 坯体渗硅后 SEM 形貌
Fig. 8 SEM image of C/C-SiC composite fabricated by infiltrating Si into CVI 1 preform

4) 密度相同时, CVI 处理的坯体渗 Si 后单质 Si 相较于且呈大块状分布, 而 IC 坯体渗 Si 后单质 Si 相少其分散。坯体制备方法相同时, 高密度的 C/C 坯体渗硅后单质 Si 相相对较少。

REFERENCES

- [1] 傅恒志. 未来航空发动机材料面临的挑战与发展趋势[J]. 航空材料学报, 1998, 18(4): 52-61.
FU Heng-zhi. Challenge and development trends to future aero-engine materials[J]. Journal of Aeronautical Materials, 1998, 18(4): 52-61.
- [2] 曹英斌, 张长瑞, 陈朝辉, 等. C_t/SiC 陶瓷基复合材料发展状况[J]. 宇航材料工艺, 1999, 29(3): 10-14.
CAO Ying-bin, ZANG Chang-rui, CHEN Zhao-hui, et al. Progress of carbon fiber-reinforced SiC composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 1999, 29(3): 10-14.
- [3] Yoshida K, Budiyan P. Processing and microstructure of silicon carbide composite by hot pressing[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 258-263: 1960-1965.
- [4] Lee J S, Imai M, Yano T. Fabrication and mechanical properties of oriented SiC short-fiber-reinforced SiC composite by tape casting[J]. Mat Sci Eng A, 2003, A339: 90-95.
- [5] Hald H. Operational limits for reusable space transportation systems due to physical boundaries of C/SiC materials[J]. Aerospace Science & Technology, 2003(7): 551-559.
- [6] Appiah F A, Wang Z L, Lackey W J. Characterization of interface in C-fiber-reinforced laminated C-SiC matrix composites[J]. Carbon, 2000, 38: 831-838.
- [7] Srivastava V K, Maile K, Udoh A. Effect of damage on flexural modulus of C/C-SiC composites[J]. Mat Sci Eng A, 2003, A354: 292-297.
- [8] Lamourous K, Bourrat X, Naslain R, et al. Silicon carbide infiltration of porous C-C composites for improving oxidation resistance[J]. Carbon, 1995, 33: 525-535.
- [9] Rice R W. Materials design and processing of high temperature ceramic matrix composites[J]. Ceram Eng Sci Proc, 1981, 2(7-8): 493-499.
- [10] 宋麦丽, 王涛, 阎联生, 等. 高性能 C/SiC 复合材料的快速制备[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 57-60.
SONG Mai-li, WANG Tao, YAN Lian-sheng, et al. Rapid fabrication of C/SiC composite with high performances[J]. New Carbon Materials, 2001, 16(2): 57-60.
- [11] 马江, 周新贵, 张长瑞, 等. 单向纤维增强 SiC 基复合材料界面结构的研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(5): 487-490.
MA Jiang, ZHOU Xin-gui, ZHANG Chang-rui, et al. Study on the microstructure of interface of one dimension reinforced SiC matrix composites[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2000, 28(5): 487-490.
- [12] Krenkel W. Cost effective processing of CMC composites by melt infiltration (LSI-process)[J]. Ceram Eng Sci Proc, 2001, 22(3): 443-454.
- [13] Schult-Fischedick J, Zern A, Mayer J, et al. The morphology of silicon carbide in C/C-SiC composites[J]. Mat Sci Eng A, 2002, A332: 146-152.
- [14] Kim B G, Choi Y, Lee J W, et al. Characterization of a silicon carbide thin layer prepared by a self-propagation high temperature synthesis reaction[J]. Thin solid films, 2000, 375: 82-86.
- [15] 孙万昌, 李贺军, 陈三平, 等. CLVI 制备 C/C 复合材料的微观结构和力学性能[J]. 无机材料学报, 2003, 18(1): 121-127.
SUN Wan-chang, LI He-jun, CHEN San-ping, et al. Microstructure and mechanical properties of C/C composite fabricated by CLV[J]. J Inorganic Materials, 2003, 18(1): 121-127.

(编辑 龙怀中)