

多孔体制备工艺对 C/C-SiC 复合材料弯曲性能的影响^①

王林山, 熊翔, 肖鹏, 闫志巧, 李江鸿

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以针刺整体炭毡为坯体, 采用 CVD 和树脂浸渍/炭化混合法增密制备了 4 种 C/C 多孔体, 然后熔硅浸渗 C/C 多孔体制备了 C/C-SiC 复合材料; 研究了不同炭涂层、高温热处理对 C/C-SiC 复合材料弯曲强度和断裂方式的影响。结果表明: 热解炭涂层可减少制备过程中碳纤维的损伤, 具有适中的界面结合强度, 使复合材料的弯曲强度达到 161.5 MPa, 表现出良好的“假塑性”; 适当选择高温热处理工艺可制备弯曲性能较高, 具有一定“假塑性”的 C/C-SiC 复合材料。

关键词: 高温热处理; 熔硅浸渗; C/C-SiC 复合材料; 弯曲强度; 断裂方式

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

C/C-SiC 基复合材料具有密度低、抗氧化性能强、耐腐蚀以及优良的力学性能和热物理性能等特点^[1-4], 是一种能满足在 1 650 °C 使用的新型高温结构材料 and 功能材料, 已应用于航空航天、车辆工程、机械工程等领域^[5-6]。C/C-SiC 复合材料的制备工艺主要有 3 种: 化学气相渗入法(chemical vapor infiltration, CVI)、液态聚合物浸渗法(liquid polymer infiltration, LPI) 和熔硅浸渗法(molten silicon infiltration, MSI)^[6, 8, 9]。与前 2 种工艺相比, MSI 工艺具有制备周期短、成本低、残余孔隙率低(2%~5%)等优点^[7, 8], 是一种非常具有市场竞争力的工业化生产技术。

目前常用的 MSI 工艺是先制备碳纤维增强树脂(或塑料), 再将聚合物裂解制得 C/C 多孔体, 然后熔硅浸渗制备 C/C-SiC 复合材料。在其制备过程中易造成碳纤维强度降低, 从而导致复合材料发生灾难性断裂。为了避免或减少制备过程中碳纤维的强度降低, 使 C/C-SiC 复合材料具有一定的“假塑性”, 本文作者研究了不同炭涂层和树脂炭涂层的高温热处理(high temperature treatment, HTT) 及多孔体最终高温热处理对 C/C-SiC 复合材料弯曲强度和断裂方式的影响。

1 实验

1.1 复合材料的制备

以针刺整体炭毡为坯体, 其表观密度约为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。采用树脂浸渍/炭化(IC) 和等温 CVD 混合致密化工艺制成两类 C/C 多孔体: CVD 增密 + 2 次 IC; CC + CVD + IC(CC 为制备树脂炭涂层的 IC 工艺)。2 000~2 400 °C 高温热处理(HTT) 和炭化 2 种状态的树脂炭涂层和多孔体, 在 1 650 °C 熔硅浸渗 C/C 多孔体制备 4 种 C/C-SiC 复合材料。

浸渍/炭化工艺以呋喃树脂为浸渍剂, 在常温下粘度为 40~150 MPa·s, 采用加压浸渍、于 150~200 °C 固化、800~1 000 °C 炭化; CVD 工艺以 C_3H_6 为热解炭气源, N_2 为稀释气体, 在 1 000 °C 沉积, 纯度 99.3% 的硅粉(粒度 50 μm) 为硅源。试样的制备工艺过程见表 1。

表 1 C/C-SiC 复合材料的制备工艺及弯曲强度

Table 1 Manufacturing processes and flexural strengths of C/C-SiC composites

Specimen	Manufacturing process	ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	ε /%	σ_b /MPa
B24-2	CC $\xrightarrow{\text{CVD}}$ HTT $\xrightarrow{\text{IC}}$ MSI	1.98	3.4	112.4
B27-2	CVD $\xrightarrow{\text{IC}}$ HTT $\xrightarrow{\text{MSI}}$	1.97	7.2	161.5
B23-2	CC $\xrightarrow{\text{HTT}}$ HTT $\xrightarrow{\text{IC}}$ CVD $\xrightarrow{\text{MSI}}$	2.06	1.5	94.7
B23-4	CC $\xrightarrow{\text{HTT}}$ HTT $\xrightarrow{\text{IC}}$ HTT $\xrightarrow{\text{CVD}}$ MSI	2.16	2.9	81.3

1.2 性能测试及断口形貌观察

复合材料的密度、孔隙率采用排水法测试; 弯

① 基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(02148)

收稿日期: 2002-11-06; 修订日期: 2003-03-07

作者简介: 王林山(1977-), 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 熊翔, 教授; 电话: 0731-8836079; E-mail: csu_mountain@etang.com

曲强度根据国家标准 GB8489—87 采用三点弯曲法测试, 试样尺寸为 $40\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$, 跨距 L 为 30 mm , 加载速度为 0.5 mm/min , $L:h=10:1$ 。采用 KYKY-2800 型号扫描电子显微镜(SEM)对复合材料断口形貌进行观察; 激光喇曼光谱微区分析采用 JOBIN YVON-Lab HR800 型激光喇曼光谱仪, He-Ne 激光, 波长为 632.8 nm , 单晶硅片校准, 微区分析范围 $3\text{ }\mu\text{m}$, 激光束与样品平面垂直。

2 结果与分析

2.1 不同炭涂层对复合材料弯曲性能的影响

表 1 所示为 C/C-SiC 复合材料的制备工艺及弯曲强度。从表 1 可看出: 进行了相同高温热处理的 C/C-SiC 复合材料 B24-2(树脂炭涂层)与 B27-2(热解炭涂层)相比, 后者的弯曲强度比前者高, 达到 161.5 MPa 。

图 1 所示为具有不同炭涂层的复合材料的弯曲应力—位移曲线。从图 1 和表 1 可看出: 炭化态树脂炭涂层的复合材料 B24-2 加载至最大载荷为线弹性, 随后载荷突然降低, 表现出典型的脆性断裂, 且弯曲强度为 112.4 MPa , 仅为复合材料 B27-2 的 70%; 而具有热解炭涂层的复合材料 B27-2 表现出好的“假塑性”, 弯曲强度高, 其应力—位移曲线为典型的韧化复合材料曲线。曲线可分为 3 部分: 第 1 部分由加载开始至基体开裂应力 σ_m , 为线弹性阶段; 第 2 部分由 σ_m 至最大载荷 σ_u , 为非线性阶段; 第 3 部分为纤维拔出阶段。

图 2 所示为 2 种复合材料的断口形貌。从材料 B24-2 的断口形貌可看出(见图 2(a)), 其大部分断口为平整的断口, 有少量的纤维和纤维束拔出。为了进一步观察其纤维拔出的作用, 对其放大观察, 发现其纤维为台阶式断裂(见图 2(b)), 主要是纤维或纤维束间的孔隙使其有少量被拔出, 未观察到纤维表面的脱粘, 不影响材料的脆性断裂, 与其弯曲应力—位移曲线的结果一致。从材料 B27-2 的断口形貌可看出(图 2(c)), 有大量的纤维被拔出和脱粘。将其放大观察, 由图 2(d)可看出, 部分热解炭从碳纤维上剥落, 但仍有一部分留在碳纤维上, 这样使得其纤维或纤维束在拔出过程中具有较大阻力, 从而在弯曲断裂时既有较高的弯曲强度, 又有较大的位移, 表现出较好的“假塑性”。

不同炭涂层对复合材料弯曲性能的影响可从界面结合强度, 脱粘面上滑移阻力, 在界面层制备过

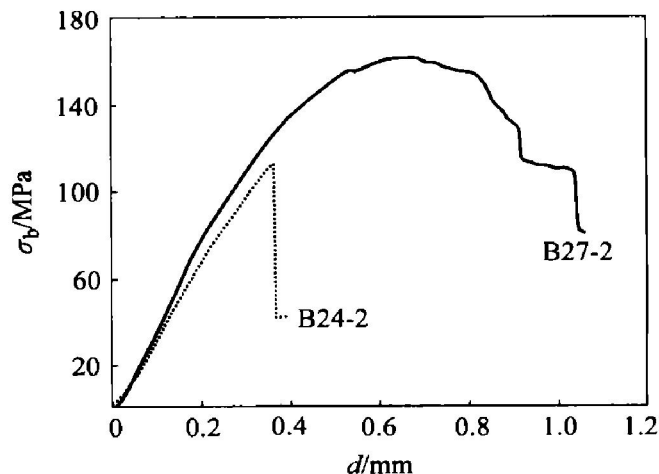


图 1 不同工艺制备的 C/C-SiC 复合材料的弯曲应力—位移曲线

Fig. 1 Flexural stress—displacement curves of C/C-SiC composites by different manufacturing techniques

程中对碳纤维的损伤程度以及 MSI 过程中炭涂层对碳纤维的保护作用 4 个方面来解释。若树脂炭与碳纤维界面结合强度大, 则不能满足脱粘条件, 后续的高温热处理也不能改变其断裂行为, 表现为脆性断裂, 易发生灾难性事故; 若界面结合强度太低, 则不能有效地将载荷传递给纤维, 使纤维起不到增韧作用。因此, 界面结合强度要适中, 才能充分体现纤维增韧复合材料的优势。树脂炭涂层在炭化、石墨化过程中, 产生较大的收缩、裂纹, 碳纤维在 MSI 过程中易受到 Si 的侵蚀, 因而具有树脂炭涂层的复合材料弯曲强度低, 呈脆性断裂; 而热解炭涂层在制备过程中碳纤维损伤小, 具有适中的界面结合强度且其断裂能低($< 1\text{ J/m}^2$)^[10], 满足界面脱粘条件, 使纤维起到增韧作用, 且热解炭杂质少、致密, 高温热处理过程中不形成裂纹, 可减少或避免在 MSI 过程中液 Si 对碳纤维的侵蚀, 使得复合材料表现为“假塑性”断裂, 弯曲强度较高。

2.2 树脂炭涂层的高温热处理对复合材料弯曲性能的影响

图 3 所示为 2 种不同状态树脂炭涂层复合材料的弯曲应力—位移曲线。从图 3 和表 1 可看出, 炭化态涂层的复合材料 B24-2 弯曲强度为 112.4 MPa , 为典型的脆性断裂; 而高温热处理态涂层的材料 B23-2 弯曲强度为 94.7 MPa , 与材料 B24-2 相比, 大约降低了 16%, 但其弯曲应力—位移曲线却表现出一定的“假塑性”。

为了解释树脂炭涂层高温热处理的影响, 采用

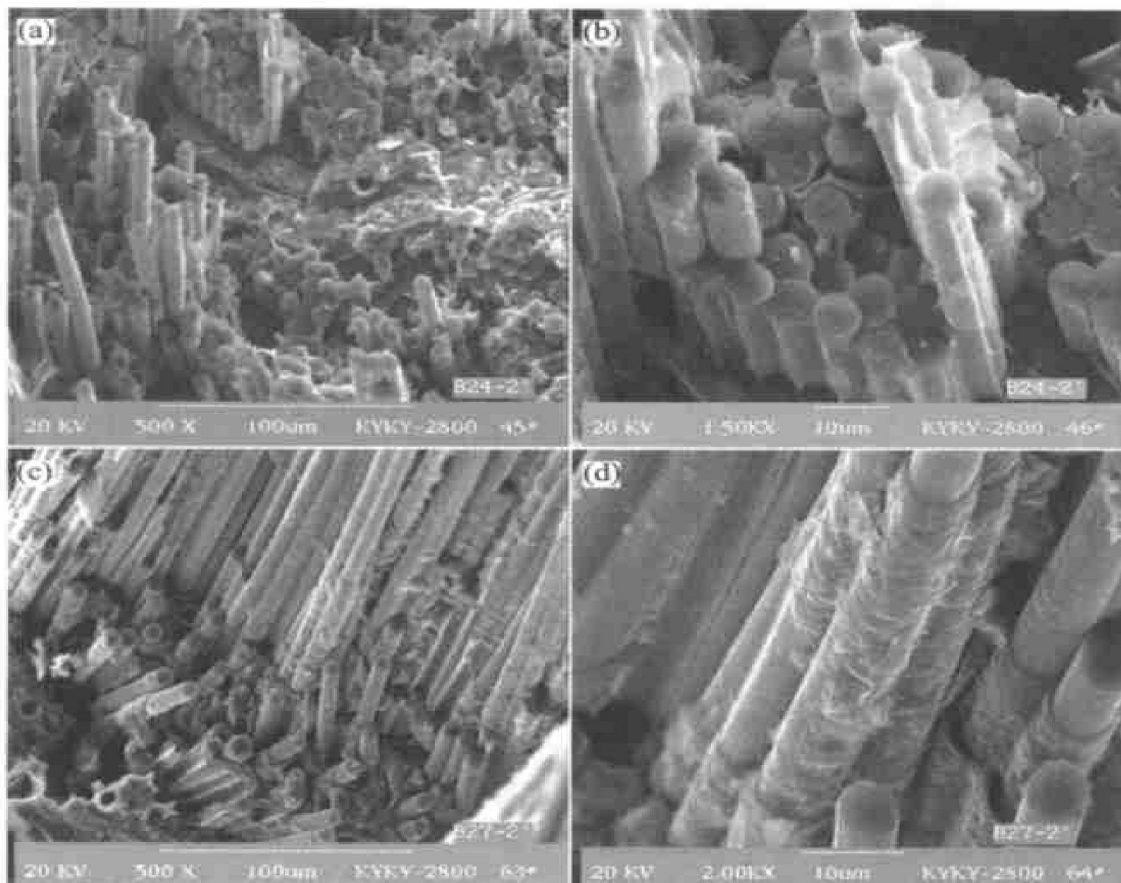


图 2 不同炭涂层的 S/C-SiC 复合材料的弯曲断口形貌

Fig. 2 Flexural fracture morphologies of C/C-SiC composites with different carbon coatings
(a), (b) —Sample B24-2; (c), (d) —Sample B27-2

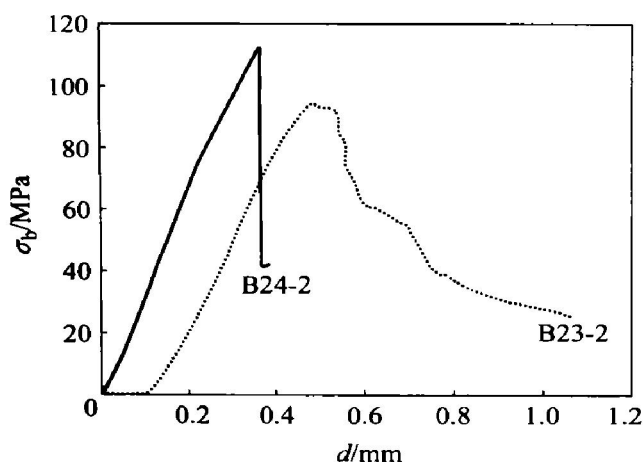


图 3 不同状态树脂炭涂层的弯曲应力—位移曲线

Fig. 3 Flexural stress—displacement curves of C/C-SiC

喇曼光谱仪对 C/C 多孔体的石墨化程度进行分析。图 4(a) 和图 4(b) 所示是 C/C 多孔体 B23-2 不同部位的示意图和喇曼光谱图；图 4(c) 和图 4(d) 所示是 C/C 多孔体 B24-2 不同部位的示意图和喇曼光谱图。图 4(a) 中的 1, 2, 3, 4 分别是碳纤维的中心部位、碳纤维的边缘部位、树脂炭/碳纤维界面处

树脂炭的边缘部位和树脂炭的内部部位，在图 4(b) 中分别记为 a1, a2, a3; a4; 图 4(c) 中的 1, 2, 3 分别是碳纤维的中心部位、树脂炭/碳纤维界面处树脂炭的边缘部位和树脂炭的内部部位，在图 4(d) 中分别记为 c1, c2, c3。由图 4 可见，在各部位的喇曼光谱图谱上都有 2 个散射强度峰，峰位分别位于 1336 cm^{-1} (D 峰，无定形炭的峰) 和 1581 cm^{-1} (G 峰，石墨的峰)。图 5 示出了 2 种 C/C 多孔体不同部位的强度比值 $1/R$ 。 R 为 D 峰积分强度与 G 峰积分强度的比值，即 $R = I_D/I_G$ 。 $1/R$ 表示石墨化程度，其值越大，表示石墨化程度越高^[11, 12]。树脂炭化过程中碳纤维的收缩程度不同，碳纤维与树脂炭之间发生石墨化。本实验所用的喇曼光谱分析范围较大(约 $3\text{ }\mu\text{m}$)，不能精确地表示石墨化程度，但可相对表示石墨化程度变化。从图 5 可看出：靠近碳纤维的树脂炭的(a3, c2)石墨化程度比远离碳纤维的树脂炭(a4, c3)的高；高温热处理态树脂炭涂层(a2)的石墨化程度比炭化态涂层(c3)的高。高温热处理使树脂炭进一步收缩，产生较大的应力，使碳纤维/树脂炭的界面能增加，有

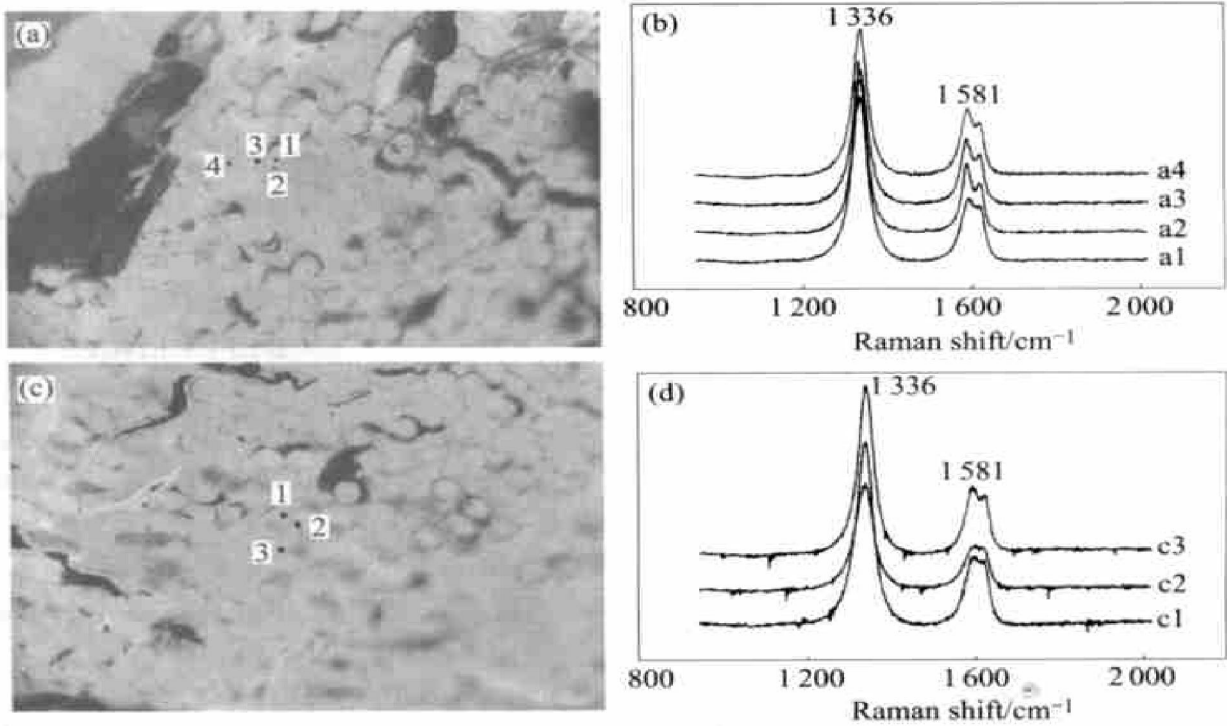


图 4 C/C 多孔体不同部位的喇曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of different locations in porous C/C performs
(a), (b) —B23-2; (c), (d) —B24-2

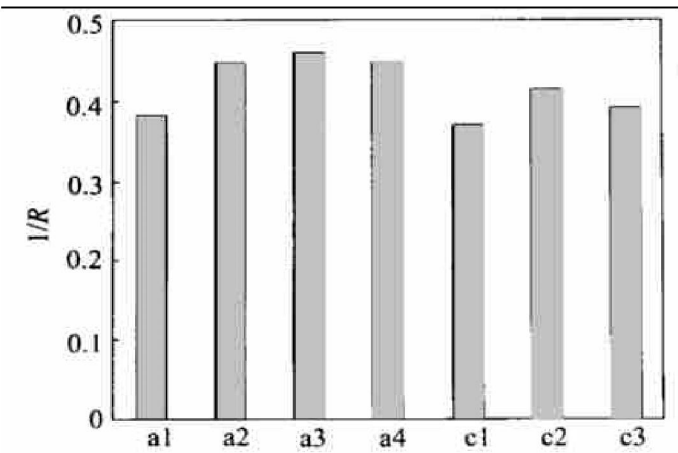


图 5 B23-2, B24-2 两种 C/C 多孔体
不同部位的参数 $1/R$

Fig. 5 Parameter $1/R$ of different locations in
porous C/C performs B23-2 and B24-2

利于提高树脂炭的石墨化程度。树脂炭化过程中的收缩,使碳纤维受到损伤,强度下降,导致复合材料的弯曲强度较低。高温热处理过程中树脂炭进一步收缩,纤维受到更大的损伤,复合材料弯曲强度进一步下降;但另一方面高温热处理使得碳纤维/树脂炭界面石墨化程度提高(图 5),从而使得树脂炭和碳纤维之间的界面结合变弱,其断裂表现出一定的“假塑性”。

图 6 所示为材料 B23-2 的断口形貌。从图 6 可观察到材料 B23-2 的弯曲断口中有较多的纤维或纤

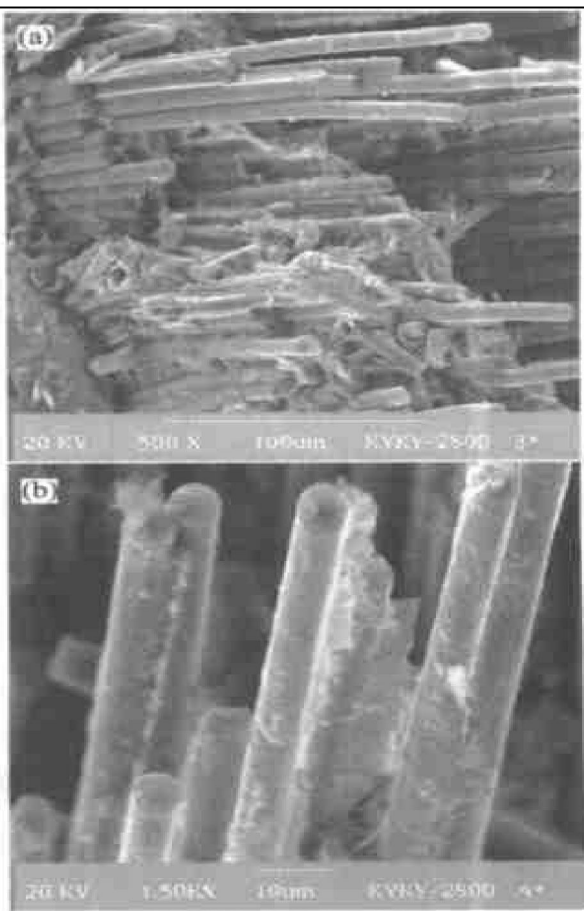


图 6 高温热处理态炭涂层的
C/C-SiC 复合材料弯曲断口形貌

Fig. 6 Fracture morphologies of flexural
specimens of C/C-SiC composites
with carbon coatings of HTT state

维束拔出。综上所述,树脂炭涂层的高温热处理可使复合材料改变其脆性断裂,虽然弯曲强度下降 16%,却表现出一定的“假塑性”。

2.3 多孔体最终高温热处理对复合材料弯曲性能的影响

图 7 所示为具有不同最终高温热处理的复合材料弯曲应力-位移曲线。从图 7 和表 1 可看出,最终高温热处理的复合材料 B23-4 的弯曲强度为 81.3 MPa,比未进行最终高温热处理的 B23-2 低约 14%,但两者都表现出较好的“假塑性”。主要原因是高温热处理使得树脂炭软化,有序性提高,碳纤维的强度降低,从而导致复合材料的弯曲强度下降,但对弯曲应力-位移曲线的影响不大。

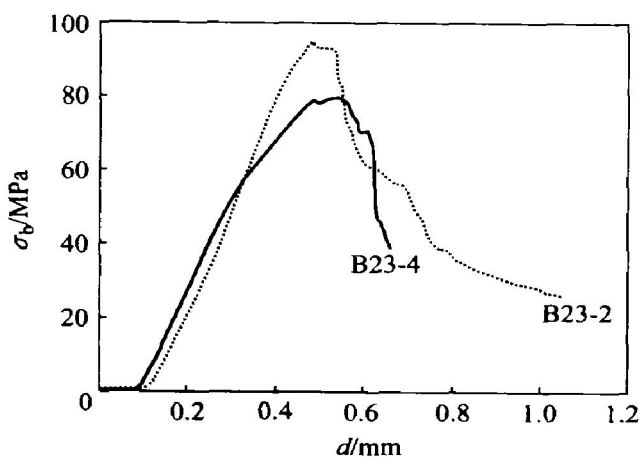


图 7 不同最终高温热处理的
复合材料弯曲应力-位移曲线

Fig. 7 Flexural stress-displacement
curves of C/C-SiC composites with
different final HTT

3 结论

1) 与树脂炭涂层相比,热解炭涂层可很好地保护碳纤维,且在制备过程中碳纤维受到的损伤小,从而制备出弯曲强度高、“假塑性”较好的 C/C-SiC 复合材料。

2) 高温热处理对改变树脂炭涂层与碳纤维的结合强度有着至关重要的作用,可导致复合材料弯曲强度略有下降,但表现出一定的“假塑性”。

3) 对于高温热处理态炭涂层的复合材料,多孔体最终高温热处理使其弯曲强度略有下降,而弯曲应力-位移曲线的形状基本一致,均表现出一定的“假塑性”。

致谢

显微激光喇曼光谱分析得到了中科院金属研究所成会明教授、李峰博士及其课题组其他成员无私的支持和帮助,在此表示衷心的感谢!

REFERENCES

- [1] Naslain R R. Processing of ceramic matrix composites [J]. Key Engineering Materials, 1999, 164-165(1): 3-8.
- [2] Krenkel W, Henke T, Wason N. In-situ joined CMC composites [J]. Key Engineering Materials, 1997, 127-131(1): 313-320.
- [3] Krenkel W, Henke T. Design of high performance CMC brake discs [J]. Key Engineering Materials, 1999, 164-165(2): 421-424.
- [4] LIU Wen-chuan, WEI Yong-liang, DENG Jing-yi. Carbon fiber-reinforced C-SiC binary matrix composites [J]. Carbon, 1995, 33(4): 441-447.
- [5] William B H. Making ceramic composites by melt infiltration [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1994, 73(4): 56-62.
- [6] Muhlatzer A, Karlsfeld. Production, properties and applications of ceramic matrix composites [J]. Cf/Ber DKG, 1999, 76(4): 30-35.
- [7] Campbell T, Joseph T, James M, et al. Dynamic properties of 3-D reinforced C/SiC for the RS-2200 liner aerospike engine [J]. Ceramic Engineering and Society Proceedings, 2000, 21(3): 517-524.
- [8] Krenkel W. Cost effective processing of CMC composites by melt infiltration (LSF-process) [J]. Ceramic Engineering and Science Proceeding, 2001, 22(3): 443-454.
- [9] XU Yong-dong, CHENG Lai-fei, ZHANG Li-tong. Carbon/silicon carbide composites prepared by chemical vapor infiltration combined with silicon melt infiltration [J]. Carbon, 1999, 37(8): 1179-1187.
- [10] Cao H C. Effect of interfaces on the properties of fiber-reinforced ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(6): 1691-1699.
- [11] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite [J]. The Journal of Chemical Physics, 1970, 53(3): 1126-1130.
- [12] Leszek N, Paul W J. Raman spectroscopic characterization of graphites: a re-evaluation of spectra/structure correlation [J]. Carbon, 1993, 31(8): 1313-1317.

Effect of manufacturing techniques of preforms on properties and fracture modes of C/C-SiC composites

WANG Lin-shan, XIONG Xiang, XIAO Peng, YAN Zhi-qiao, LI Jiang-hong

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Through molten silicon infiltration the C/C-SiC composites were made of the different porous C/C preforms which were prepared by the mixing of CVD and resin impregnation / carbonization with the integrity felt as preforms. The effects of different carbon coatings and high temperature treatment on the flexural strength and fracture modes of C/C-SiC composites were studied. The results show that C/C-SiC composites with pyrolytic carbon coating have higher flexural strengths (the maximum strength is 161.5 MPa), and the flexural stress—displacement curve shows better “pseudo-plastic”, compared with the composites with resin carbon coating. The higher flexural strengths and better “pseudo-plastic” of the composites with resin carbon coatings can be achieved by appropriate high temperature treatment.

Key words: high temperature treatment; molten silicon infiltration; C/C-SiC composites; flexural strengths; fracture modes

(编辑 李艳红)