

碳纤维编织物中真空浸渍引入 SiC 微粉的工艺研究

郑文伟¹, 陈朝辉¹, 姚俊涛²

(1. 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; 2. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要: 采用真空浸渍法在碳纤维编织物中预先引入 SiC 微粉, 以缩短先驱体浸渍裂解制备碳纤维三维编织物 (3D-B_C) 增强 SiC 陶瓷基复合材料的制备周期, 考察了微粉粒度、浆料 SiC/无水乙醇 (EtOH) 质量比等参数对引入 SiC 微粉体积分数的影响。结果表明, 当 SiC 微粉粒度为 0.4 μm, 浆料 SiC/EtOH 质量比为 1:1 和 1:2 时真空浸渍效果较佳, 在碳纤维编织物中引入 SiC 微粉的体积分数可达 10% 左右, 缩短了先驱体浸渍裂解制备 C_f/SiC 复合材料的致密化周期, 在相同浸渍裂解周期下, 可提高材料的力学性能。

关键词: 碳纤维编织物; 真空浸渍法; SiC 微粉; 陶瓷基复合材料; 先驱体浸渍裂解

中图分类号: TB323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-5053(2005)02-0055-04

先驱体浸渍裂解工艺是制造陶瓷基复合材料及构件较为先进和有效的一种方法, 与其他陶瓷基复合材料制造工艺相比, 具有明显优势。但以先驱体聚碳硅烷 (PCS) 经高温裂解转化成碳化硅为基体制备 C_f/SiC 复合材料的工艺过程中仍然存在一些问题^[1~3], 主要是: (1) 材料孔隙率大。有机先驱体 PCS 在向无机热解转化过程中, 由于大量小分子放出, 造成其陶瓷产率不高 (50% ~ 60%), 裂解产物疏松多孔, 强度低。另外, 由于基体裂解前后密度变化较大 (先驱体 PCS 密度为 1.0 ~ 1.2 g/cm³, 基体 SiC 密度为 2.55 g/cm³), 导致先驱体热解过程体积收缩较大, 也产生较多的气孔; (2) 先驱体溶液浸渍效率低, 材料致密化周期长。目前较好的真空浸渍常压裂解致密化结果是经 7 个周期, 材料密度在 1.7 g/cm³ 左右。

因此, 如何缩短致密化周期, 减少材料内部的孔隙和裂纹是提高陶瓷基复合材料性能的关键。目前, 采用热模压辅助先驱体浸渍裂解制备 C_f/SiC 复合材料可以显著提高材料的致密度, 缩短材料的制备工艺周期, 降低制备成本^[4,5]。另外, 合成高陶瓷产率的前驱体^[1~3]可降低体积收缩和气孔率, 或者在碳纤维编织物中加入活性填料如 Al₂CrMgW 和 Ta^[6~10] 等, 通过活性填料与 PCS 裂解产物或 N₂ 发

生化学反应, 可以有效减少甚至消除先驱体热解过程体积收缩和孔隙生成。在碳纤维编织物中预先增加惰性填料如 SiC, Si₃N₄, BN, AlN 和 Al₂O₃ 等, 提高编织物预成型体的初始密度, 也可缩短材料致密化周期, 同时惰性微粉在先驱体裂解过程中不发生质量和体积变化, 在一定程度上可抑制烧成产物的收缩, 降低材料的孔隙率。本工作主要研究惰性填料 SiC 微粉在先驱体浸渍裂解制备陶瓷基复合材料的应用。

1 实验

1.1 原材料及其性能

碳纤维编织物 作为材料的骨架, 由天津纺织工学院采用二步法编织, 三维方向 X, Y 和 Z 的纤维体积含量为 8:1:1。其中 X 方向为 M40JB 碳纤维, Y 和 Z 方向为吉林碳素厂生产的碳纤维 (吉碳), 其基本性能列于表 1。

碳化硅微粉 作为惰性填料, 由郑州东方机械厂生产, α-SiC 93%~94% (w%), 下同, SO₂ ≤ 4%, Fe₂O₃ ≤ 0.7%, 游离 C ≤ 0.5%。

聚碳硅烷 (PCS) 先驱体 PCS 是由本重点实验室合成提供, 数均分子量为 1300 左右, 软化点为 166~176℃。

二乙烯基苯 (DVB) PCS 的交联剂和溶剂, 上海高桥化工厂生产, 工业纯。

表 1 碳纤维的基本性能
Table 1 Properties of carbon fibers

Fiber type	Diameter / μm	Number of filaments	Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Tensile strength /MPa	Tensile modulus /GPa	Elongation /%
Jilin	6	3K	1.76	> 3500	> 200	—
M40JB	5	6K	1.77	4410	377	1.2

1.2 编织物中引入 SiC 微粉的工艺

真空浸渍法 首先将由 SiC 微粉和乙醇配制成的浆料经强搅拌, 充分混合, 再将浆料置于超声槽中, 采用超声波振荡 30min 分散均匀, SiC 微粉不下沉, 接着将编织物置于密闭容器, 抽真空 20min 浸渍浆料, 当完全浸渍后, 继续抽真空 20min, 最后静置 6h 取出烘干。

真空抽滤法 采用自制的真空抽滤浸渍装置(图 1), 首先将编织物置于抽滤装置中间, 周围用石蜡密封, 然后密闭容器, 抽真空 20min 抽滤浆料, 之后再抽真空 20min 静置 6h, 取出烘干。

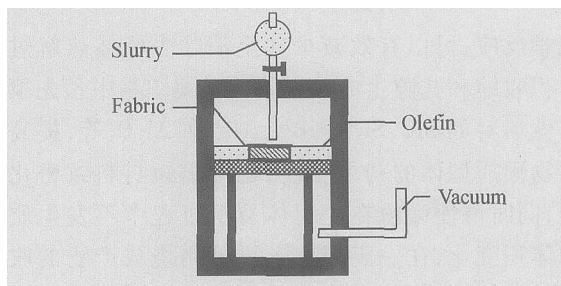


图 1 真空抽滤浸渍装置示意图

Fig 1 Device of vacuum complex infiltration

1.3 SiC 微粉分布表征

采用日本产 OLYMPUS 万能金相显微镜观察 SiC 微粉分布情况。

1.4 3D-B C_f/SiC 复合材料的制备

采用真空浸渍质量比为 1:0.5 的 PCS/DVB 先驱体溶液, 120°C, 6h 交联固化, 接着在 N₂ 保护下 1000°C 常压高温裂解制备 3D-B C_f/SiC 复合材料, 最后多次浸渍裂解以提高材料致密化程度。

1.5 材料性能测试

弯曲强度采用三点弯曲加载法, 断裂韧性采用单边切口梁法, 在 CSS-1101 电子万能试验机上测试, 加载速度: 0.2mm/min。

2 结果与讨论

2.1 真空浸渍法

实验将碳纤维编织物采用真空法浸渍不同粒度(0.4-1.0 μm)、不同浓度配制成的 SiC 微粉/乙醇浆

料, 考察在编织物中引入 SiC 微粉的体积分数, 试样编号规则为: 01 代表粒度 0.4 μm SiC 微粉浆料浓度 1:1 浸渍的样品; 11 代表粒度 1.0 μm SiC 微粉浆料浓度 1:1 浸渍的样品; v_1 , v_2 , v_3 分别代表第 1, 2, 3 次浸渍后编织物中引入的 SiC 微粉的体积分数。具体实验结果示于表 2。

表 2 真空浸渍法引入 SiC 微粉的实验结果

Table 2 Volume fractions of introduced SiC fillers by vacuum infiltration

Sample	SiC / μm	Ratio of SiC / EtOH /w %	v_1 /%	v_2 /%	v_3 /%
A01	0.4	1:1	6.9	9.1	9.3
A02	0.4	1:2	6.0	10.2	10.2
A03	0.4	1:4	3.8		
A04	0.4	1:8	3.3		
A11	1.0	1:1	4.8		
A12	1.0	1:2	3.8		
A13	1.0	1:4	3.0		

采用真空浸渍法在编织物中引入 SiC 微粉时, 不同粒径的 SiC 微粉对浸渍效果影响较大, 在相同工艺条件下粒径为 0.4 μm 的 SiC 微粉引入到碳纤维编织物的体积分数高于粒径 1.0 μm 的 SiC 微粉(A0 组试样的微粉体积分数明显高于 A1 组试样)。原因可能是微粉粒径小, 浆料较均匀, 较少聚沉, 浸渍过程中受到的阻力较小, 容易填充编织物内的孔隙; 而微粉粒径较大时, 则不可避免地在编织物表面产生团聚现象, 阻塞其进入编织物内部孔隙, 使后续浸渍难以进行。因此, 微粉粒径小有利于浸渍。

实验考察了不同的浆料浓度对 SiC 微粉浸渍效果的影响。实验结果表明, SiC/EtOH 质量比为 1:1 和 1:2 时, 浸渍效果较好。原因可能是浓度低时, 浆料中含有的微粉量少, 编织物中浸入微粉的体积分数相对小些。同时实验发现, 当 SiC/EtOH 质量比达 1.5:1 时, 微粉几乎不能进入编织物内部, 原因是此时浆料浓度较大, 分散性差, 易在编织物表面产生团聚。

多次真空浸渍对编织物中引入的 SIC 微粉体积分数影响也较大, 编织物中引入的 SIC 微粉体积分数与浸渍次数的关系曲线如图 2。发现试样再次采用真空法浸渍 SIC 微粉, 引入的体积分数增加幅度较大, 但第三次重复浸渍时, 引入的 SIC 微粉体积分数增幅很小。因此, 采用真空浸渍法在编织物中引入 SIC 微粉时, 浸渍次数最好为 2 次。

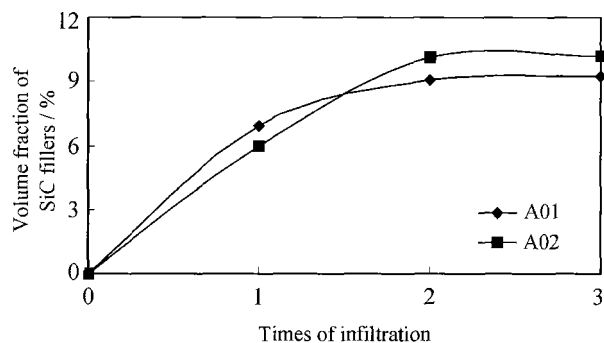


图 2 真空法多次浸渍引入微粉的效果

Fig. 2 Results of introduced fillers by vacuum infiltration

2.2 真空抽滤法

采用真空抽滤法在碳纤维编织物中引入 SIC 微粉的实验结果示于表 3。

实验过程发现溶解石蜡会浸渗到编织物孔隙中, 影响编织物质量, 并且浸渍时发现浆料中的溶剂被抽取的速度太快, 大量的 SIC 微粉沉积在编织物的表面, 产生阻塞现象, 使微粉进一步浸渍困难, 且引入的微粉在编织物内分布不均匀。同时真空抽滤法编织物中引入 SIC 微粉的体积分数只有 5.4%, 不如相同浓度下的真空法 A01 试样的引入效果 (6.9%)。故此工艺方法只做了一个样品, 没有做进一步研究。

表 3 真空抽滤法引入 SIC 微粉的实验结果

Table 3 Volume fractions of introduced SIC fillers by vacuum complex infiltration

Sample	SIC / μm	Ratio of SIC /E:OH /w %	v_1 /%
B01	0.4	1:1	5.4

2.3 SIC 微粉分布的表征

真空浸渍 SIC 微粉后的编织物中微粉分布的金相图如图 3。由图可知, 编织物中引入的 SIC 微粉分布较为均匀, 并能有效地填充纤维束间的孔隙。

2.4 引入 SIC 微粉对材料性能的影响

实验预先在编织物中引入 SIC 微粉并以先驱体 PCS/DVB 真空浸渍常压裂解工艺^[11]经 5 个周期制

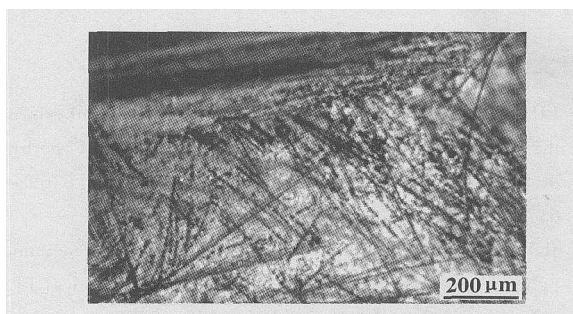


图 3 真空浸渍 SIC 微粉分布金相图

Fig. 3 Photograph of SIC fillers by vacuum infiltration

备 3D-B C_f/SIC 复合材料, 材料力学性能示于表 4。发现预先浸渍了 SIC 微粉的碳纤维编织物经 5 次浸渍裂解周期后制备的 3D-B C_f/SIC 复合材料密度达 1.7 g/cm³ 左右, 高于空白样密度, 明显缩短了材料的致密化周期, 且复合材料的弯曲强度达 300 ~ 310 MPa 断裂韧性达 16 ~ 17 MPa m^{1/2}, 强度提高了 20% ~ 25%, 韧性提高了 30% ~ 40%, 表明在相同的浸渍裂解周期下, 可提高 3D-B C_f/SIC 复合材料密度的力学性能。

表 4 3D-B C_f/SIC 复合材料的力学性能

Table 4 Mechanical properties of 3D-B C_f/SIC composites

Sample	Volume fraction of SIC _p /%	Density /g·cm ⁻³	Flexural strength /MPa	Fracture toughness /MPa·m ^{1/2}
K		1.58	245.5	12.1
A01	9.3	1.70	301.7	17.1
A02	10.2	1.70	310.2	15.8
B01	5.4	1.71	297.9	15.8

3 结 论

(1) 采用真空法碳纤维编织物中引入粒度为 0.4 μm 的 SIC 微粉效果优于粒度为 1.0 μm 的 SIC 微粉。

(2) 真空法引入 SIC 微粉时, 质量比为 1:1 和 1:2 的 SIC/E:OH 浆料浸渍效果较好, 2 次真空浸渍可在编织物中引入体积分数约为 10% 的 SIC 微粉。

(3) 真空浸渍法碳纤维编织物中引入 SIC 微粉的效果明显优于真空抽滤法。

(4) 预先浸渍了 SIC 微粉的碳纤维编织物经 5 次浸渍裂解制备的 3D-B C_f/SIC 复合材料密度达 1.7 g/cm³ 左右, 缩短了材料的致密化周期, 材料的弯曲强度达 300 ~ 310 MPa 断裂韧性达 16 ~ 17 MPa m^{1/2}。

参考文献:

- [1] FUNAYAMA O, OAK IT, KATO T, *et al*. Synthesis of thermosetting copolymer of polycarbosilane and polydiopolysilazane [J]. *J Mater Sci* 1996, 31(23): 6369-6375
- [2] SEYFERTH D, NATHAN B, DAVID P, *et al*. Preceramic polymer as "reagents" in the preparation of ceramics [J]. *J Am Ceram Soc* 1991, 74(10): 2687-2689.
- [3] GREIL P, SEIBOLD M. Modeling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication [J]. *J Mater Sci* 1992, 27: 1053-1060.
- [4] 郑文伟, 陈朝辉, 方晖, 等. 热模压辅助先驱体浸渍裂解制备 C_f/SiC 复合材料研究 [J]. *复合材料学报*, 2003, 20(5): 44-48.
- [5] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 热压辅助先驱体裂解制备三维编织碳纤维增强 SiO-C 复合材料的研究 [J]. *材料工程*, 2002(5): 37-39.
- [6] GREIL P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymer [J]. *J Am Ceram Soc* 1995, 78(4): 835-848.
- [7] 谢征芳, 陈朝辉, 李永清, 等. 活性填料 Al 在聚碳硅烷裂解陶瓷中的应用 [J]. *硅酸盐学报*, 2000, 28(3): 240-244.
- [8] 谢征芳, 陈朝辉, 李永清, 等. 活性填料铬在聚碳硅烷裂解陶瓷中的应用 [J]. *材料科学与工程*, 2000, 18(2): 38-42.
- [9] 谢征芳, 陈朝辉, 李永清, 等. 活性填料钼在聚碳硅烷转化陶瓷中的应用 [J]. *材料工程*, 2000(9): 7-10.
- [10] 谢征芳, 陈朝辉, 李永清, 等. 活性填料钼在聚碳硅烷转化陶瓷中的应用 [J]. *高技术通讯*, 2000, 10(12): 67-70.
- [11] 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.

Introduction Process of SiC Fillers into Carbon Fiber Preform by Vacuum Infiltration

ZHENG Wen-wei¹, CHEN Zhao-hui¹, YAO Jun-tao²

(1 Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composite Materials, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 410073, China)

Abstract SiC fillers were introduced into carbon fiber preform by vacuum infiltration in order to shorten the fabrication cycles of three-dimensional braided carbon fiber preform (3D-B C_f) reinforced SiC ceramic matrix composites by precursor-infiltration-pyrolysis (PIP). Effects of diameter of SiC fillers and ratio of SiC/EtOH on volume fraction of introduced SiC fillers in carbon fiber preform were investigated. The results showed that the volume fraction (about 10%) of SiC fillers could be achieved by vacuum infiltration when the diameter of SiC fillers was 0.4 μm and the ratio of SiC/EtOH was 1:1 and 1:2, which could shorten the fabrication cycles of C_f/SiC composites *via* PIP, and enhance the mechanical properties of the composites within same times of infiltration and pyrolysis.

Key words carbon fiber preform; vacuum infiltration; SiC fillers; ceramic matrix composites; precursor-infiltration-pyrolysis