

碳化硅纤维毡增强陶瓷基复合材料的制备与性能

Preparation and Property of Silicon Carbide Fiber Felt Reinforced Ceramic Matrix Composite

南 通 大 学 许 然 季 涛
苏州赛力菲陶纤有限公司 张 博 马小民 田秀梅

[摘要] 陶瓷基复合材料具有高强高模、高温抗氧化和耐化学稳定性等特点,是新一代先进复合材料的研究热点之一。介绍了以聚碳硅烷不熔化纤维为原料制备碳化硅纤维毡的方法和陶瓷基复合材料的制备工艺;阐述了陶瓷基复合材料的性能测试方法,并分析了气孔率对陶瓷基复合材料力学性能的影响。

关键词: 聚碳硅烷不熔化纤维 碳化硅纤维毡
陶瓷基复合材料 气孔率

[ABSTRACT] Ceramic matrix composite with high strength, high modulus, high temperature oxidation resistance and chemical stability is one of the research hotspots in the new generation of advanced composites. The article introduces the preparation methods of silicon carbide fiber felt and ceramic matrix composites, expounds the performance test methods of ceramic matrix composites, and analyzes the effect of porosity on the mechanical behavior of ceramic matrix composites.

Keywords: Polycarbosilane cured fiber Silicon carbide fiber felt Ceramic matrix composite Porosity

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2015.S2.057

碳化硅(SiC)纤维具有高强高模、低密度、高温抗氧化、耐腐蚀、耐辐照等优点,且与树脂、金属、陶瓷的适应性良好,是纤维增强树脂(FRP)、纤维增强金属(FRM)、纤维增强陶瓷(FRC)复合材料的优异增强材料,由它增强的金属基、陶瓷基复合材料已用于制造航天飞机部件、高性能发动机等高温结构材料^[1]。SiC纤维及其复合材料的研究与开发在20世纪80年代初正式开始^[2],30多年来碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料(SiC_f/SiC)已经引起国际广泛关注,法国、美国和日本等国家已经对此进行过系统的研究。由于SiC纤维原材料的限制、成本高、技术难度大等原因,我国SiC_f/SiC复合材料的研究始于20世纪90年代中期,经过10余年的努力已经达到国际领先水平^[3]。特别是近年来,随着SiC纤维性能不断提高、新技术不断涌现,SiC_f/SiC复合材料的研究也更受关注^[4]。目前, SiC_f/SiC复合材料都是以连续碳化硅纤维编织件作为增强相来制备,碳化硅纤维

的成本较高、编织技术要求高,不利于SiC_f/SiC复合材料的推广应用,而碳化硅纤维毡增强陶瓷基复合材料制备工艺简单、生产成本低廉、加工周期短。本文主要研究SiC_f/SiC复合材料的制备工艺,分析SiC_f/SiC复合材料的性能特点。

1 材料与方法

1.1 试验原料

- 聚碳硅烷不熔化纤维(通用级,苏州赛力菲陶纤有限公司);
- 聚碳硅烷(复合级,苏州赛力菲陶纤有限公司);
- 二甲苯(AR级,无锡市晶科化工有限公司);
- 丙烷(纯度≥99.99%,苏州成功气体有限公司);
- 氮气(纯度≥99.999%,苏州金宏气体有限公司)。

1.2 试验设备与测试仪器

- 制毡设备(自制);
- 高温箱式炉(1300℃,南京大学仪器制造厂);
- 浸渍炉(自制);电子分析天平(ES-E210B,天津市德安特传感技术有限公司);
- 超声波清洗机(SB-100D,宁波新芝生物科技股份有限公司);
- 真空烘箱(DZF6050,昆山朗泰特种钢有限公司);
- 红外光谱仪(FT-IR200,美国Thermo Nicolet);
- 万能材料试验机(AGS-X,日本岛津公司)。

1.3 碳化硅纤维毡的制备与表征

1.3.1 碳化硅纤维毡的制备

(1) 湿法沉积制备聚碳硅烷不熔化纤维毡(PCS)。

将聚碳硅烷不熔化纤维均匀切成长5~8cm的短纤维,充分分散,采用造纸技术使纤维湿法成型,再经烘干固化,即可制得不同体积密度的聚碳硅烷不熔化纤维毡。

(2) 针刺法制备聚碳硅烷不熔化纤维毡。

将聚碳硅烷不熔化纤维均匀切成长40~60cm的短纤维,经过分散、铺网成胎、针刺,即可得聚碳硅烷不熔化纤维毡。

(3) 碳化硅纤维毡的烧结。

将制得的不熔化纤维毡放入气氛保护箱式电炉

中,并在惰性气体保护气氛或真空中进行烧结,预热到 550℃后保温 1~5h,再按一定升温程序升温至 900~1300℃并保温 0.5~1h,然后自然降温,即可得到碳化硅毡。具体工艺如图 1 所示。

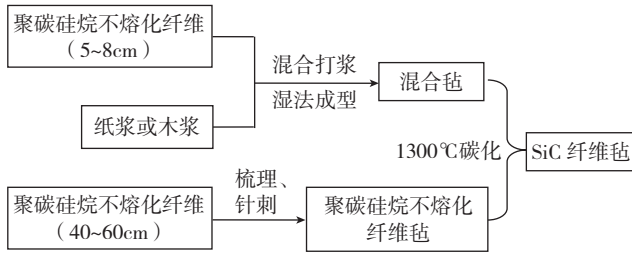


图1 SiC纤维毡的制备流程

Fig.1 Process of SiC fiber felt preparation

1.3.2 碳化硅纤维毡的表征

采用 FT-IR200 红外光谱仪对聚碳硅烷不熔化纤维毡和碳化硅纤维毡进行定性分析,将碳化硅纤维毡剪成 100mm × 10mm × 4mm 的样条,用电子万能试验机以 1mm/min 的速度拉伸,测试断裂前后纤维毡的强度。

1.4 SiC_p/SiC 复合材料的制备与表征

1.4.1 SiC_p/SiC 复合材料的制备

(1) SiC 纤维界面增韧。

界面是复合材料极为重要的微观结构,它作为增强体与基体连接的“桥梁”,对复合材料的物理机械性能有至关重要的影响。

采用化学气相沉积法(CVD),以丙烷为原料,在加热的纤维表面发生化学反应,产生裂解碳沉积在纤维表面形成过渡层。

(2) 复合材料的制备。

将聚碳硅烷与二甲苯按一定比例配制成低粘度溶液,加压浸渍到碳化硅毡内部,经过干燥、交联、固化,然后在惰性气体保护下高温裂解热解,无机转化成 SiC 基体。由于裂解小分子逸出形成气孔和基体裂解后的收缩,制备过程中需反复进行浸渍-裂解以实现材料的致密化。

1.4.2 SiC_p/SiC 复合材料的表征

(1) 复合材料密度与气孔率测试。

密度是衡量材料致密度的参数,而致密度会对材料力学性能等多方面性能产生影响。按照《GB/T 2997-2000 致密定形耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法》标准,采用阿基米德排水法,在电子天平上测量复合材料的体积密度及孔隙率。

体积密度计算公式为:

$$\rho = \frac{m_1 \rho_1}{m_2 - m_3} \quad (1)$$

气孔率计算公式为:

$$p = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \quad (2)$$

式中,ρ 为复合材料的体积密度,ρ₁ 为浸渍液体的密度,p 为复合材料的气孔率,m₁ 为干燥试样质量,m₂ 为饱和试样质量,m₃ 为试样悬浮在液体中质量。

(2) 复合材料弯曲强度的测试。

按照《GB/T 6569-2006 精细陶瓷弯曲强度试验方法》标准,进行三点弯曲法测试。试样尺寸为 45mm × 4mm × 3mm,测试跨距为 40mm,加载速度为 0.5mm/min。弯曲强度在 AGS-X 万能材料试验机上测试,试验结果取 5 个试样的平均值。弯曲强度计算公式:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3)$$

式中,σ_f 为弯曲强度,MPa;P 为最大载荷,N;L 为跨距,mm;b 和 h 分别为试样的宽度和厚度,mm。

2 结果与讨论

2.1 聚碳硅烷不熔化纤维毡和碳化硅毡的红外谱图

图 2 和图 3 是聚碳硅烷不熔化纤维毡和碳化硅毡的红外谱图。图 2 中,3450cm⁻¹ 为 Si—OH 伸缩振动峰,2958cm⁻¹ 与 2900cm⁻¹ 处分别为—CH₃ 与—CH₂ 的伸缩振动吸收峰,2100cm⁻¹ 为 PCS 的 Si—H 伸缩振动峰,1410cm⁻¹ 与 1350cm⁻¹ 处分别为 Si—CH₃ 与 Si—CH₂ 的

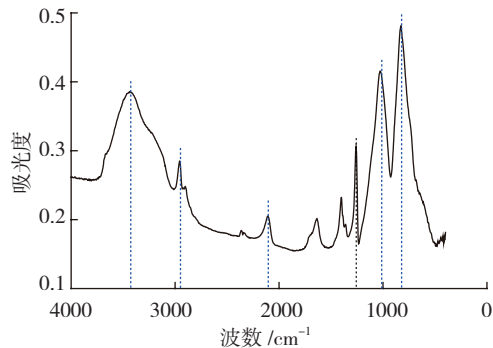


图2 PCS的红外谱图

Fig.2 Infrared spectrum of PCS

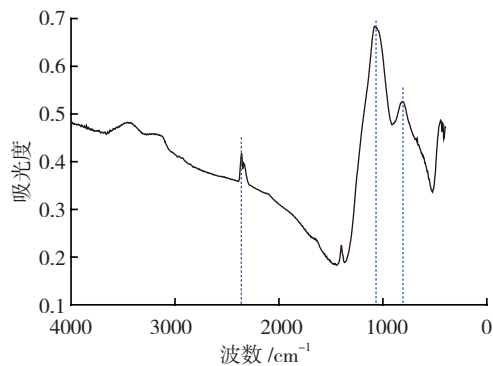


图3 碳化硅纤维毡的红外谱图

Fig.3 Infrared spectrum of silicon carbide fiber felt

变形振动吸收峰, 1250cm^{-1} 附近为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的对称变形振动吸收峰, 1030cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{CH}_2$ 的骨架振动吸收峰, $760\sim 860\text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的骨架振动吸收峰。图 3 中, 2450cm^{-1} 附近为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰, 1050cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}/\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动峰, 850cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{C}$ 的弯曲振动峰。对比图 2 和图 3 可知, 经过高温无机化, 聚碳硅烷不熔化纤维中侧链 $-\text{OH}$ 峰、 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 峰、 $\text{Si}-\text{H}$ 峰、 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 峰、 $\text{C}-\text{H}$ 峰分解消失, 但 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的特征峰仍然存在, 说明制得的 SiC 毡中含有一定百分比的 O 元素。

2.2 碳化硅纤维毡的强度

根据《GJB 1867-94 整体碳毡试验方法》标准, 将碳化硅纤维毡剪成 $100\text{mm} \times 10\text{mm} \times 4\text{mm}$ 的样条, 用 AGS-X 万能材料试验机以 $1\text{mm}/\text{min}$ 的速度拉伸, 测得碳化硅纤维毡承受的最大力, 即为碳化硅纤维毡的拉伸断裂强力。从图 4 可以看出, 由聚碳硅烷不熔化纤维制备的碳化硅纤维毡的拉伸强度在 $14\sim 15\text{kPa}$ 之间, 这表明作为功能材料, 这种纤维毡具有一定的抗拉特性。

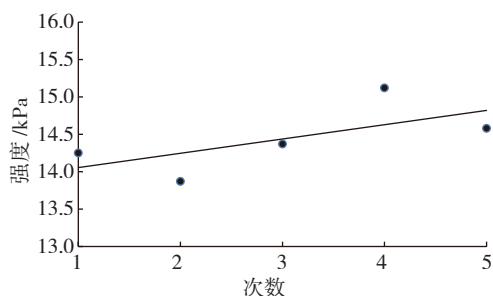


图4 碳化硅纤维毡的强度

Fig.4 Strength of silicon carbide fiber felt

2.3 复合材料的密度与气孔率

测试试样密度及气孔率所用浸渍液体为水, 故 $\rho_1=1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。试样分为 5 组, 每组有 3 根试样, 取平均值, 具体见图 5。可知, 浸渍次数越多, 材料的致密性越好, 气孔率越低; 当浸渍 - 裂解次数达到 10 次时, 复合材料的气孔率为 35.41%, 但继续浸渍, 材料的密度与孔隙

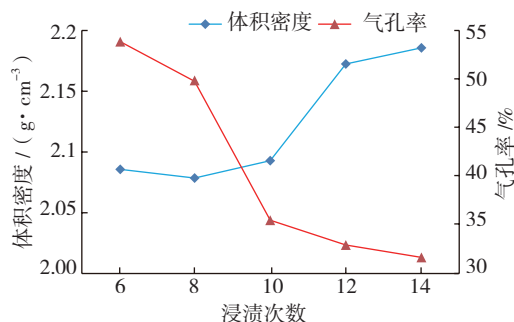


图5 复合材料的体积密度及气孔率

Fig.5 Bulk density and porosity of the composite material

率变化幅度降低并趋于稳定。

2.4 气孔率对复合材料弯曲性能的影响

SiC_f/SiC 复合材料气孔率对复合材料的性能影响见表 1。可以看出, 气孔率越小, 复合材料的弯曲强度越高, 当气孔率为 26.54% 时, 弯曲强度可达 284MPa。

表1 不同气孔率的 SiC_f/SiC 复合材料的弯曲强度

气孔率 / %	弯曲强度 /MPa
26.54	284
32.58	263
37.92	222
42.54	168
48.71	105

对于 PIP 工艺制备复合材料, 随着浸渍 - 裂解次数的增多, $\beta-\text{SiC}$ 微晶的生成可以弥补基体中裂纹及微孔的缺陷, 使材料在受外力作用时可减少和阻止裂纹的发展, 从而使复合材料保持其高温力学性能。

3 结论

本文对碳化硅纤维毡及其陶瓷基复合材料的制备及性能进行了初步的分析和研究, 主要结论如下:

(1) 聚碳硅烷不熔化纤维毡经过高温无机化后, 其侧链上的特征峰消失, 但 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的特征峰仍然存在, 说明制得的碳化硅纤维毡仍含有一定量的氧元素。

(2) 由聚碳硅烷不熔化纤维制得的碳化硅毡拉伸强度在 $14\sim 15\text{kPa}$ 之间, 具有一定的抗拉特性。

(3) 随着浸渍 - 裂解次数的增多, 试样的气孔率越低, 致密性越好; 但是, 当浸渍 - 裂解达到一定次数后, 试样的气孔率变化不明显, 致密性最好。

(4) 随着气孔率的降低, 试样的致密性增加, 孔洞数量及孔洞尺寸均大大减小, 纤维的增强作用逐步体现, 复合材料的力学性能大大提高。气孔率降低到 26.54% 时, 材料的弯曲强度可达 284MPa, 继续浸渍 - 裂解, 材料强度提高很少, 逐渐趋于稳定。

参考文献

- [1] 罗洪峰, 任耘, 罗发. 复合材料及其应用. 西安: 陕西科学技术出版社, 2003.
- [2] 福田博, 边吾一, 末益博志. 新版复合材料技术总览. 小谷政规. SiC 纤维复合材料. 东京: 产业技术中心, 2011.
- [3] 张立同, 成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨. 复合材料学报, 2007(2):1-6.
- [4] 丁冬海, 周万城, 张标, 等. 连续 SiC 纤维增韧 SiC 基体复合材料研究进展. 硅酸盐通报, 2011, 30(2):356-361. (责编 谷雨)