

T300、M40J 碳纤维制备 C/C-SiC 复合材料工艺及性能研究

Study on Preparation Process and Performance of T300 and M40J Carbon Fiber Reinforced C/C-SiC Composites

黎明公司技术中心 杨 坚 张海峰
中航复合材料有限责任公司 王 宇 焦 健 邱海鹏

[摘要] 本文结合化学气相渗透(CVI)工艺和聚合物先驱体浸渍裂解(PIP)工艺分别采用 T300 和 M40J 碳纤维制备了碳纤维增强碳-碳化硅基(C/C-SiC)复合材料,对其微观形貌、物相结构、力学性能进行了测试和表征。结果表明:采用 M40J 碳纤维制备的 C/C-SiC 复合材料弯曲模量大于同种工艺下采用 T300 碳纤维制备的 C/C-SiC 复合材料;M40J 碳纤维通过短时热解碳沉积工艺制备得到低密度 C/C 复合材料坯体,再通过 PIP 工艺引入 SiC 基体致密化得到的 C/C-SiC 复合材料弯曲强度达到 318.6MPa,弯曲模量 51.2GPa,在制备的 4 组材料体系中综合力学性能最好。

关键词: C/C-SiC 复合材料 弯曲强度 弯曲模量

[ABSTRACT] In this paper, chemical vapor infiltration (CVI) process and polymer precursor infiltration pyrolysis (PIP) process are used for preparing C/C-SiC composites reinforced by T300 and M40J carbon fiber respectively. Its micro-morphology, phase structure, mechanical properties are tested and characterized. The results show that flexural modulus of C/C-SiC composites prepared by M40J carbon fiber is greater than that using T300 carbon fiber under the same kinds of processes; low-density M40J carbon fiber reinforced carbon-carbon composites body is obtained by short time of deposition process, then SiC matrix is introduced through PIP densification process. The resulting C/C-SiC composites is of flexural strength 318.6MPa, flexural modulus 51.2GPa, which is the best mechanical properties in the 4 material groups.

Keywords: C/C-SiC composites Flexural strength Flexural modulus

C/C-SiC 复合材料是一种以碳纤维为增强体,以碳、碳化硅为基体的复合材料,作为热结构材料广泛应用于航空航天领域^[1]。C/C-SiC 复合材料不仅具备 C/C 复合材料低密度、优异的高温机械性能、高热导率及低热膨

胀系数等一系列优良性能,也集成了 C/SiC 复合材料高比强、抗氧化、抗烧蚀等优点,多应用于制造耐热结构、发动机长寿命抗氧化部件、刹车片等^[2-4]。

制备 C/C-SiC 复合材料常用的方法有化学气相渗透法(CVI),先驱体转化法(PIP),“化学气相渗透法+先驱体转化法”混合工艺(CVI+PIP)、反应熔体浸渍法(RMI)^[5]。先驱体转化法(PIP)又称聚合物浸渍裂解法,是利用有机高分子良好的成型性、流动性、可加工性以及结构可设计性等特点,使先驱体在高温下裂解而转化为无机陶瓷基体的一种工艺方法^[6]。采用 PIP 法制备 C/C-SiC 复合材料,目前常用聚碳硅烷(PCS)作为陶瓷先驱体。

通过 SiC 改性低密度 C/C 复合材料,可以在一定的范围内调节复合材料的力学强度、模量、导热性等一系列材料性能指标。本文采用 CVI 工艺制备的低密度 C/C 复合材料坯体,再通过 PIP 工艺致密化得到 C/C-SiC 复合材料。通过比较不同牌号碳纤维及不同制备工艺得到的 C/C-SiC 复合材料力学性能,并结合微观结构进行分析,优化出制备高强度、高模量的 C/C-SiC 复合材料工艺。

1 试验部分

1.1 原料

日本东丽产 T300-3K 级、M40J-6K 级碳纤维。

聚碳硅烷(PCS)由苏州赛力菲公司提供,软化点为 180~200℃,分子量为 1000~2000。

1.2 制备工艺

结合 CVI 工艺和 PIP 工艺,制备 C/C-SiC 复合材料。主要包括 2 个步骤:

(1) 首先将采用三维四向编织工艺的 2 种牌号碳纤维的预制体(维体积含量 52%) 在石墨化炉中处理至 1550℃,保温 30min,并以丙烷为碳源,氮气为载气,沉积温度为 1000℃,通过 CVI 工艺进行预制体致密化。T-1#、M-1# 经过短时间热解碳沉积后同时取出, T-2#、

M-2# 经过长时间热解碳沉积后同时取出,共制得 4 种不同密度的 C/C 复合材料坯体,对其分别编号如表 1 所示。

表 1 C/C复合材料的制备工艺条件

材料	材料编号	纤维类型	C/C 复材坯体密度 / (g·cm ⁻³)	C/C-SiC 复合材料密度 / (g·cm ⁻³)
C/C-SiC	T-1#	T300-3K	1.09	1.73
	T-2#	T300-3K	1.66	1.87
	M-1#	M40J-6K	1.20	1.73
	M-2#	M40J-6K	1.56	1.77

(2) 以上述低密度 C/C 复合材料为基体, PCS 先驱体溶液为浸渍液,采用 PIP 工艺(裂解温度为 1200℃,保温时间 0.5h,),经过多次浸渍-裂解循环,获得 C/C-SiC 复合材料。

1.3 测试与表征

采用 D/max-rb 型 X 射线衍射仪对试样的物相组成及晶体结构等进行分析,测试条件为: 铜靶, K α 射线, 加速电压 40kV, 电流 50mA, 2 θ =10°~90°。采用日立 S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样的微观形貌。弯曲强度参照国标“GB/T 6569-2006”采用三点弯曲加载法在 WDW-5S 型电子万能试验机上进行^[7]。弯曲模量参照国标“GB/T 10700-2006”进行测试。

2 结果与讨论

2.1 不同牌号纤维及工艺制备的 C/C-SiC 复合材料结构分析

对制备的 4 种 C/C-SiC 复合材料进行 XRD 分析, 图 1 (a) 和图 1 (b) 分别是复合材料样品平行于纤维束编织方向和垂直于纤维束编织方向的 XRD 谱图。如

图 1 所示,上述 4 种复合材料样品在平行于纤维束编织方向的物相相近。2 θ =26.15° 处出现明显的(002) 晶面衍射峰。由于 SiC 基体组分在 1200℃ 时由 PCS 裂解制备, C/C-SiC 材料试样中 PCS 尚未完全转化为 β -SiC 晶体,因此 β -SiC 的衍射峰强度较弱^[8]。T-1# 和 M-1# 样品在 2 θ =35.7° (111) 处衍射峰相对强度较 T-2# 和 M-2# 样品较强,反映出 SiC 基体部分的相对含量较多。4 种复合材料样品在垂直于纤维束编织方向的物相同样较为接近,出现了热解碳基体组分和 SiC 基体组分的衍射峰,但与平行纤维束编织方向的 XRD 谱图相差较大。XRD 分析法获得的材料结构反映的是测试范围内的平均结构,由于 XRD 测试范围较大(平面方向为厘米级别、深度方向为几十微米级别),获得的微结构信息可以反映宏观材料的整体结构。在利用 XRD 法分析 C/C-SiC 复合材料时,通常获得的是包含碳纤维、基体碳与基体碳化硅的复合衍射峰^[9]。由于碳纤维预制体采用三维四向编织工艺,制备得到的是各向异性的复合材料,两个截面方向上纤维与基体的分布是不同的^[10]。平行纤维束编织方向的试样表面主要以纤维束为主,更多反映了沉积热解碳后纤维束的物相结构。垂直纤维束编织方向的试样横截面上基体所占部分更大,其间分布着沉积热解碳后的纤维束横截面,且热解碳是在纤维表面同心沉积的结构(如图 2 所示),故 XRD 谱图反映了制备的 C/C-SiC 材料各向异性的性质。值得注意的是,由于 PCS 裂解工艺过程中引入了氧元素,产物中存在未完全反应的 Si-O-C 网络结构,在 2 θ =78.4° 出现了较弱的 SiO₂ 的衍射峰。

2.2 不同牌号纤维及工艺制备的 C/C-SiC 复合材料微观结构及性能差异分析

图 2 分别是制备的 4 种 C/C-SiC 复合材料断口形貌。可见不同工艺制备的 C/C-SiC 复合材料基体中的热解

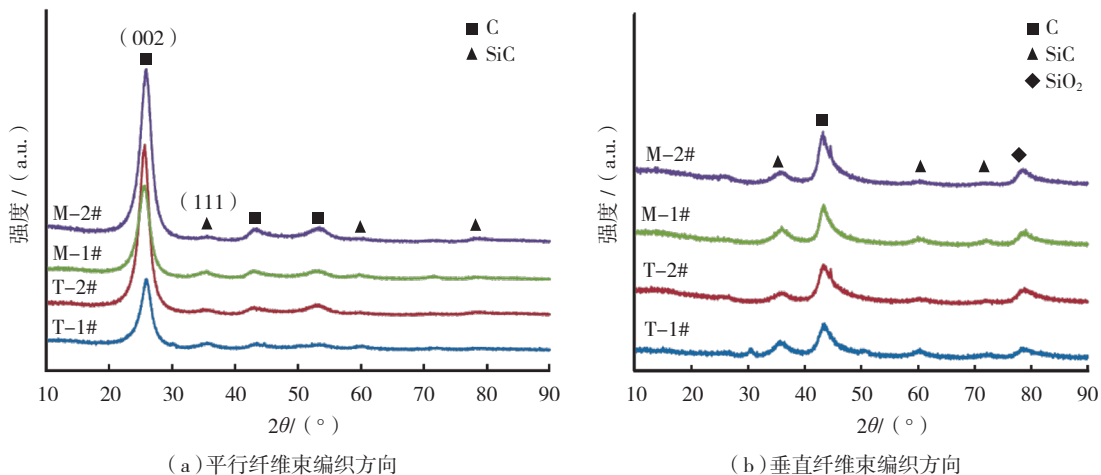


图 1 不同 C/C-SiC 复合材料样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD spectra of C/C-SiC composites with different specimens

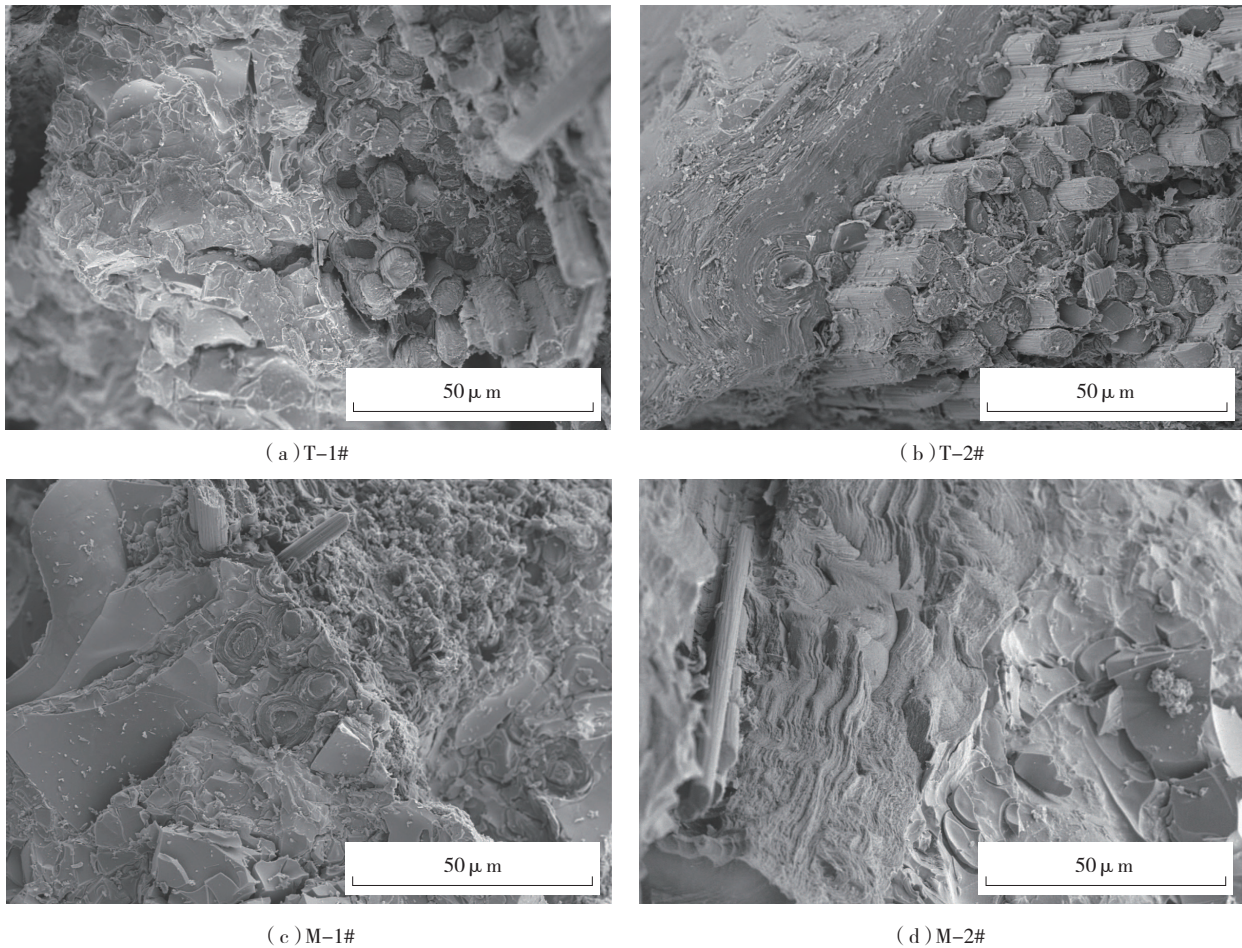


图2 弯曲试样断口形貌

Fig.2 Fracture morphologies of flexural specimens

碳组分以及 SiC 陶瓷组分。T-1# 材料样品与 M-1# 材料样品基体的热解碳组分与 SiC 陶瓷组分界线清晰可见，T-2# 材料样品与 M-2# 材料样品基体部分主要被热解碳组分占据，SiC 陶瓷基体组分只少量残留在热解碳的外层。

图 3 分别是热解碳基体包裹着的碳纤维断面形貌。可以看出，纤维表面同心沉积一层热解碳。T-2# 材料样品与 M-2# 材料样品工艺沉积时间较长，裂解碳层的厚度大于较短沉积时间的 T-1# 材料样品与 M-1# 材料样品。同时可以看出，由于沉积时间短，T-1# 材料样品与 M-1# 材料样品浸渍裂解前的低密度 C/C 复合材料坯体孔隙较大，进而填充了更多的 SiC 基体组分，断面中明显可见裂解碳外层残留的 SiC 陶瓷基体。而 T-2# 材料样品与 M-2# 材料样品 CVI 工艺阶段沉积时间长，C/C 复合材料坯体孔隙小，断面中裂解碳外层残留的 SiC 陶瓷基体大多脱落，只在碳纤维周围保留下较为完整的热解碳基体。

通过断面的微观形貌发现，T-2# 材料样品与 M-2# 材料样品由于纤维外沉积生长的热解碳厚度大，整个

3D 纤维预制体孔隙大部分为热解碳所占据，形成一个连续网状的热解碳骨架结构。相邻的碳纤维许多已被生长的碳基体连在一起，留给 SiC 基体组分的剩余空间可能分成了许多孤岛结构，甚至没能达到 SiC 基体连续的渗阈转变点。整个材料宏观上体现出热解碳基体的性质，模量较高，但是没有显著的纤维界面行为，纤维拔出和脱粘效应不明显，造成材料力学强度下降。T-1# 材料样品与 M-1# 材料样品基体中，包裹热解碳的纤维更多的是镶嵌在 SiC 组分中，SiC 基体已完成渗阈转变在空间上连成一个整体，整个材料宏观上更接近于具有热解碳界面层的 C/SiC 复合材料。热解碳与 SiC 基体接触的界面表面积大于 T-2# 材料样品与 M-2# 材料样品，断裂时的纤维拔出和纤维脱粘等能量吸收机制更为明显，力学强度相对 T-2# 材料样品与 M-2# 材料样品有了大幅提高。

2.3 不同牌号纤维及工艺制备的 C/C-SiC 复合材料力学性能分析

对制备的 4 种 C/C-SiC 复合材料分别测试其弯曲强度和弯曲模量，测试结果如图 4 所示。可以看出，对

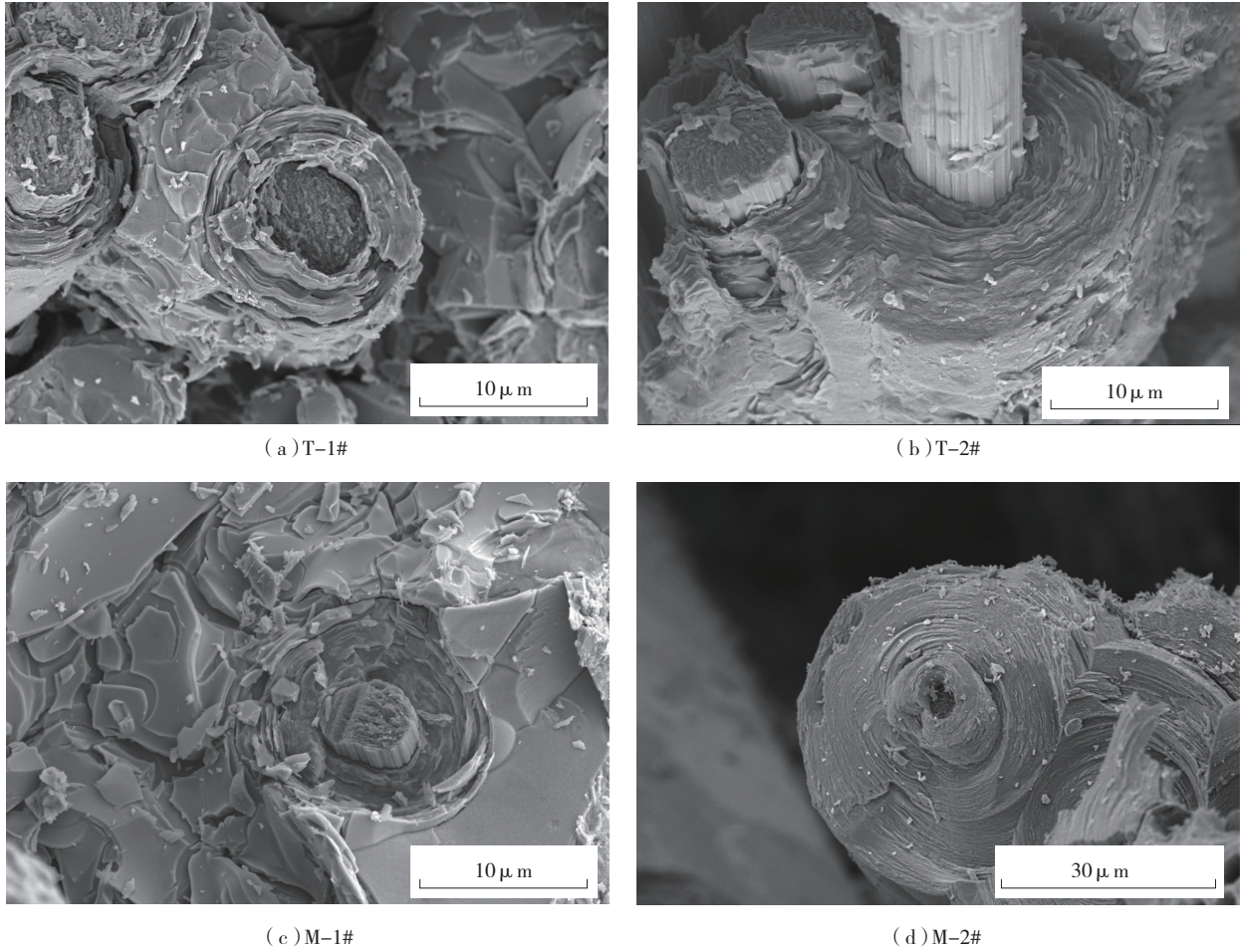


图3 单根碳纤维横截面形貌

Fig.3 Cross-sectional morphologies of a carbon fibre

于不同的制备工艺,热解碳沉积时间较短的 T-1# 材料与 M-1# 材料弯曲强度分别大于热解碳沉积时间较长的 T-2# 材料与 M-2# 材料,而在弯曲模量指标上则是

体现出相反的趋势。对于不同牌号纤维制备的 C/C-SiC 复合材料, M-1# 材料与 M-2# 材料在弯曲模量指标上均分别大于同种工艺制备的 T-1# 材料与 T-2# 材料,但

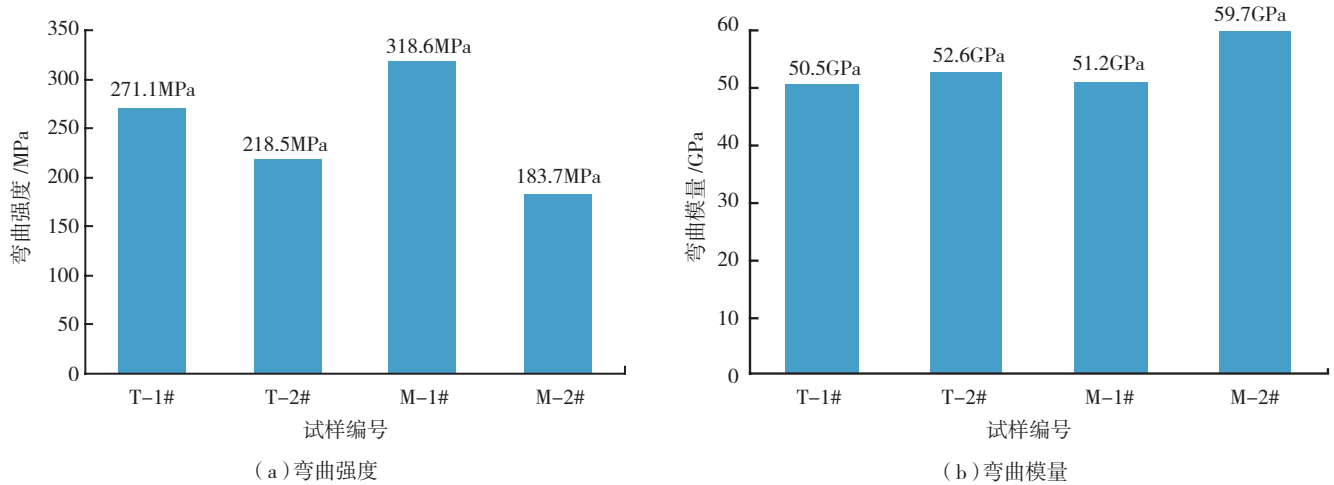


图4 不同C/C-SiC复合材料样品的力学性能

Fig.4 Mechanical properties of C/C-SiC composites with different specimens

(下转第 103 页)

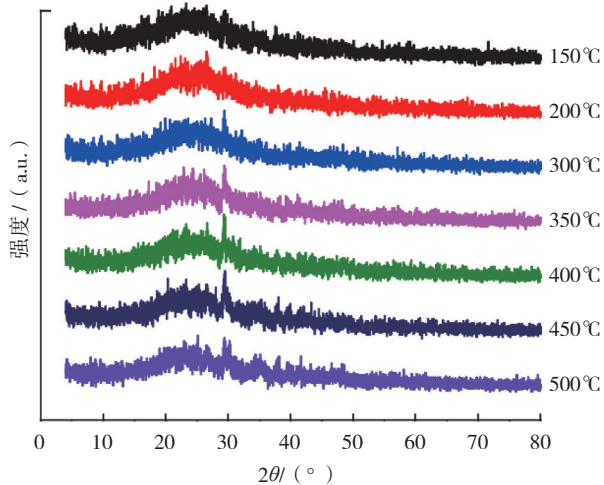


图3 10% Na₂SiO₃固体碱催化剂的XRD图谱
Fig.3 XRD diagram of solid base catalyst of 10% Na₂SiO₃

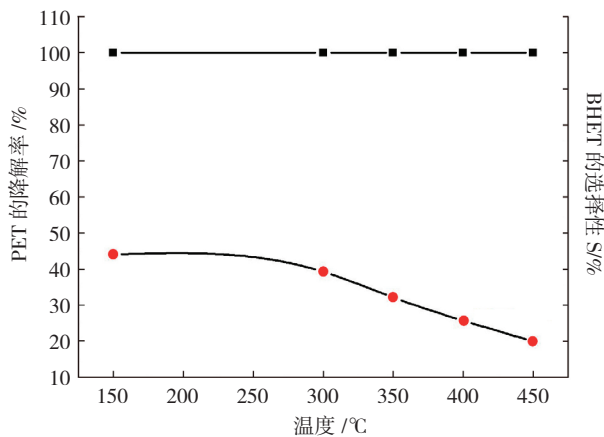


图4 15% Na₂SiO₃负载型催化剂降解PET降解曲线
Fig.4 Degradation PET curve of 15% Na₂SiO₃

度的升高, BHET 的生成率反而下降。

3 结论

利用苧麻麻骨初步碳化后,采用适量的 KF、Na₂SiO₃ 进行负载,制备出了碱性负载型苧麻麻骨碳基催化剂,并用 IR、XRD 对催化剂进行了表征。苧麻麻骨碳基催化剂对 PET 的降解有显著效果, BHET 有一定的回收率。如何提高 BHET 的选择性,有待于进一步研究。采用废弃苧麻麻骨制备负载型碳基催化剂,既实现了将苧麻麻骨变废为宝的想法,又能得到 PET 降解催化剂,符合可持续发展的目标。

参考文献

[1] 周文聪,杨锋,陈飞飞,等. 废弃 PET 聚酯醇解技术进展. 武汉科技学院学报,2008,21(12):16-17.
[2] 刘桂洋. 废聚对苯二甲酸乙二醇酯的资源化回收利用技术研究 [D]. 上海:上海大学环境与化学工程学院,2010.

[3] 王蒙,王明召. PET 塑料的化学降解. 中国教育技术装备,2011(9):32-34.
[4] 王奎,蒋剑春,孙康,等. 活性炭负载固体碱催化剂催化制备蔗糖酯. 化学反应工程与工艺,2011,27(2):139-142.
[5] 张建飞. 对苯二甲酸二乙酯(DTP)及聚酯(PET)纤维生物降解性研究 [D]. 天津:天津工业大学,2003. (责编 亦非)

(上接第 100 页)

在弯曲强度指标上,采用 M40J 纤维制备的 C/C-SiC 材料对工艺条件改变更为敏感,变化幅度较大。

3 结论

C/C-SiC 复合材料通过调节基体中的碳基体与 SiC 基体两个组分的相对比例,可在一定范围内调节材料的强度与刚度。通过更为细致的摸索,可根据实际使用要求对材料制备工艺进行定制优化,制备出所需的合适材料。

(1) 采用 M40J 碳纤维制备的 C/C-SiC 复合材料弯曲模量上大于同种工艺下采用 T300 碳纤维制备的 C/C-SiC 复合材料。

(2) M40J 碳纤维通过 160h 的热解碳沉积工艺制备得到低密度 C/C 复合材料坯体,再通过 PIP 工艺引入 SiC 基体致密化得到的 C/C-SiC 复合材料弯曲强度达到 318.6MPa,弯曲模量 51.2GPa,在制备的 4 组材料体系中综合力学性能最好。

参考文献

[1] 周瑞发,韩雅芳,李树索. 高温结构材料. 北京:国防工业出版社,2006:44-47.
[2] Campbell T, Josephing, Min J, et al. Dynamic properties of 3-D reinforced C/SiC for the RS-2200 liner aerospace engine. Ceramic Engineering and Society Proceedings, 2000, 21(3): 1-9.
[3] 肖鹏,熊翔,张红波,等. C/C-SiC 陶瓷制动材料的研究现状与应用. 中国有色金属学报,2005,15(5): 667-673.
[4] 任芸芸,熊翔,肖鹏,等. 碳纤维增强碳化硅复合材料氧化行为的研究. 矿冶工程,2004,24(2):78-80.
[5] 张智,郝志彪,闫联生. C/ C-SiC 复合材料制备方法及应用现状. 炭素,2008,134(2):29-35.
[6] 马青松,陈朝辉,郑文伟,等. 先驱体转化法制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的研究. 材料科学与工程,2001(4):110-115.
[7] Chen M W, Qiu H P, Jiao J, et al. Preparation of high performance SiC/SiC composites through PIP process. Key Engineering Materials, 2013, 544: 43-47.
[8] 朱耘玘,邱海鹏,孙明,等. C/C-SiC 复合材料两种制备工艺及材料性能. 航空制造技术,2009(S1):118-121.
[9] 李同起,胡子君,许正辉,等. 单向 C/C 复合材料中碳纤维和热解碳微结构的 XRD 法分析. 宇航材料工艺,2009(5):74-77.
[10] 罗征,周新贵,于海蛟,等. 三维四向复合材料微观模型的研究现状及展望. 材料导报,2010,24(2):117-120.

(责编 深蓝)