

气相渗硅制备 C/SiC 复合材料*

Preparation of C/SiC Composites by Gaseous Si Infiltration

国防科学技术大学航天科学与工程学院新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室 严春雷 刘荣军 张长瑞 曹英斌
林 栋 王 静 于 坤 周 浩

[摘要] C/SiC 复合材料具有轻质、高比强度、高比模量、高热导率、低热膨胀系数、耐磨损、热稳定性好等诸多优点,是新一代高温热结构材料,在空间光学系统、飞行器热防护系统、车辆和飞机的制动系统等领域得到了广泛的应用。本文首先对 C/SiC 复合材料的优良性能和制备工艺作简要介绍,随后重点介绍气相渗硅制备 C/SiC 复合材料的工艺设计及工艺优化研究,最后,对气相渗硅制备 C/SiC 复合材料需要进一步解决的问题作了小结。

关键词: C/SiC 复合材料 制备工艺 气相渗硅

[ABSTRACT] C/SiC composites, regarded as a new generation of thermal structural materials, have many excellent properties, such as low density, high specific strength and elastic modulus, high thermal conductivity, low coefficient of thermal expansion, good abrasive resistance, and high thermal stability. C/SiC composites have been applied in many fields, including space optical system, thermal protection system of space vehicle, and brake materials. In this paper, firstly, the excellent properties and fabrication methods of C/SiC composites are introduced, and the key point is paid into the design and optimization of preparation of C/SiC composites by gaseous Si infiltration. Finally, the challenges for C/SiC composites that will be met in the future are put forward.

Keywords: C/SiC composite Fabrication method Gaseous Si infiltration

C/SiC 复合材料作为新一代高温热结构材料,在许多方面都具有十分优异的性能。具体表现为:(1)低密度且可调节,例如通过调节 C/SiC 中碳纤维的体积分数使复合材料密度在 $1.7\sim 2.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 范围内可调^[1];(2)高比强度、高比模量,尽管和热压的 SiC 块体材料相比,C/SiC 复合材料的强度和模量有所降低,但复合材料体系依然保持了 SiC 基体的特性,加之复合材料本身密度低,因此获得了较高的比强度和比模量;(3)断裂韧性

高,可靠性好,与热压的块体陶瓷相比,C/SiC 复合材料由于碳纤维增强体的加入而使得材料的断裂韧性大大提高,其断裂韧性甚至可以和金属材料相媲美;(4)低热膨胀系数,且可根据组分和结构来调节。根据增强体 C 纤维本身的晶体结构(石墨)特点,其在轴向的室温热膨胀系数为 $-0.3\times 10^{-6}/\text{C}$,而在径向的热膨胀系数为 $3.1\times 10^{-6}/\text{C}$ (T300 纤维),可以通过对 C 纤维的空间编织结构的设计使构件在某一方向的线膨胀系数为 0;(5)热导率高,材料的导热性能好可以抵抗温度梯度带来的变形和应力,提高材料的抗热震性能;(6)优良的耐蚀性能,C/SiC 复合材料的耐蚀性能,包括抗热震性能,耐腐蚀、耐辐射、抗氧化、耐烧蚀、耐磨损等性能都十分优异。例如,在氧化性环境下,C/SiC 复合材料被认为在低于 1973 K 具有长寿命,在 2273~2473 K 具有有限寿命,在 3073~3273 K 具有瞬时寿命^[2],又如,C/SiC 复合材料密度低,耐磨性好,摩擦系数适中且稳定,抗热冲击、抗氧化性能优良,是继 C/C 之后最有前途的新一代刹车制动材料之一^[3];(7)C/SiC 复合材料性能可设计、可调节,制备工艺相对简单,成本可控,因此它能够满足许多领域的应用需求。

目前制备 C/SiC 复合材料的工艺主要有 4 种:先驱体浸渍-裂解工艺(PIP)、化学气相渗透工艺(CVI)、液相渗硅反应烧结工艺(LSI)和气相渗硅反应烧结工艺(GSI),各种工艺方法及特点简要介绍如下:(1)先驱体浸渍-裂解工艺:先驱体浸渍裂解工艺是以高分子有机物如聚碳硅烷(PCS)等作为 SiC 的先驱体,以纤维预制件或纤维毡体为骨架,在真空或外加压力的辅助下,用熔融或溶液态的先驱体浸渍预制件,固化后在惰性气体中进行高温裂解,重复浸渍裂解过程,使复合材料致密化。先驱体浸渍-裂解工艺的优点是可制备形状复杂的异型构件;裂解时温度较低,材料制备过程中对纤维造成的热损伤和机械损伤比较小。不足之处是材料的孔隙率高,有机先驱体转化时体积收缩大,收缩产生的内应力不利于提高材料的性能。另外,为了提高致密度,必须经过多次浸渍裂解过程,制备周期较长^[4-6]。(2)化学气相渗透工艺:其工艺过程是将预制件置于 CVI 炉中,源气(即气态先驱体与载气混物)

* 国家自然科学基金资助项目(51102282)资助。

通过扩散或由压力差产生的定向流动输送至预成型体周围后向其内部扩散,此时气态先驱体在孔隙内发生化学反应,所生成的固体产物沉积在孔隙壁上,使孔隙壁的表面逐渐变厚。CVI 制备 C/SiC 复合材料的优点有:材料的强度和韧性较高;制备温度较低(900℃~1100℃),对纤维的机械损伤小;可以制作形状尺寸复杂的构件;可实现近尺寸成型。主要的缺点有:气体利用率低、增密速度慢、沉积周期长、制造成本高;其所制备的复合材料存在 10%~15% 的残留孔隙,制作厚壁(>4mm)的构件较困难^[7-12]。(3)液相渗硅反应烧结工艺:液相渗硅主要过程是在高温真空环境中用熔融的 Si 对多孔 C/C 复合材料进行浸渗处理,使液态 Si 在毛细作用下渗入 C/C 多孔体中,并与 C 组分发生反应生成 SiC 基体。其优点有:制备周期短,成本低,残余孔隙率低(2%~5%),可以制备大尺寸复杂的薄壁结构组件、材料来源广泛、可以近净成型等。缺点是在制备 C/SiC 复合材料时,熔融 Si 与基体 C 发生反应的过程中,不可避免地会与 C 纤维发生反应,C 纤维被 Si 化导致性能下降;同时,复合材料中还残留有一定量的 Si,导致复合材料变脆、抗蠕变性能降低^[13-15]。(4)气相渗硅反应烧结工艺:气相渗硅与液相硅浸渍工艺相似,只是以气相硅代替液相硅作为渗透物质和反应物。气相反应工艺制备的 C/SiC 复合材料具有组成可调节、性能可设计、后加工容易实现等优点,同时也能通过转化连接技术制备性能较好的轻量化夹芯结构(蜂窝结构)。相比于液相浸渍工艺,气相反应工艺制备 C/SiC 复合材料的过程中,反应速度降低,渗透速度较高,因而将提高 Si 的渗透深度,所以在工艺条件适中时,可以解决液相浸渍工艺中的坯体开裂等问题^[16-18]。

目前通常采用的 CVI 或 PIP 工艺制备的 C/SiC 复合材料对纤维损伤小,但是存在着周期长、成本高和致密度低等缺点^[19-20]。采用 LSI 工艺或 GSI 工艺制备 C/SiC 复合材料弥补了以上制备工艺的不足,具有工艺简单、成本低、复合材料致密度高等一系列优点。GSI 作为一种在 LSI 基础上发展起来的新工艺,可以有效解决 LSI 存在的样品开裂和后去硅加工问题,同时还具有渗透速率高,渗透深度大等优点。国防科技大学就 GSI 工艺制备 C/SiC 材料体系开展了一系列研究工作,在 C/SiC 应用于空间相机反射镜及其支撑结构,刹车片的制备等方面取得了一系列进展^[21-23]。本文对气相渗硅制备 C/SiC 复合材料的工艺设计及工艺优化研究进行了介绍,最后,对气相渗硅制备 C/SiC 复合材料需要进一步解决的问题作了小结。

1 气相渗硅制备 C/SiC 复合材料工艺设计

1.1 C/C 素坯的组成和密度设计

待烧结的 C/C 素坯必须具有合适的孔隙率。孔隙率太大,烧结后的产品残余 Si 含量会偏高;孔隙率太小,烧结过程中会发生基体开裂现象^[24]。由 C 与 Si 生成 SiC 的反应可知,1mol 的 C 与 1mol 的 Si 反应生成 1mol 的 SiC,由表 1 所列出的 C 和 SiC 的基本物理性质可以看到,C 的摩尔体积要小于 SiC 的摩尔体积,因此 C 转化为 SiC 时要产生体积膨胀。据此,定义 C/C 素坯的临界孔隙率:当 C/C 素坯的孔隙完全被气相反应生成的 SiC 填充时,C/SiC 复合材料中的 Si 含量为 0,此时对应的 C/SiC 复合材料仅含有 C 和 SiC 两相,将此时的 C/C 素坯对应的孔隙率定义为临界孔隙率。

表1 C和SiC的密度、摩尔质量和摩尔体积

| 参数 | C _r 和 CVIC | PrC | SiC |
|--|-----------------------|--------|-------|
| 密度/(g·cm ⁻³) | 1.95* | 1.52** | 3.21 |
| 摩尔质量/(g·mol ⁻¹) | 12.01 | 12.01 | 40.10 |
| 摩尔体积/(cm ³ ·mol ⁻¹) | 6.16 | 7.90 | 12.49 |

注:1. 碳纤维(C_r)和化学气相渗透碳(CVIC)的密度是通过含 C_r 和 CVIC 的 C/C 素坯的实测密度和孔隙率经换算得到。

2. 裂解碳(PyC)的密度是通过比重瓶法得到的密度。

由表 1 数据可知,当裂解碳与 Si 反应生成 SiC 时,对应的体积膨胀率 r_{e1} 为:

$$r_{e1} = \frac{V_m^{\text{SiC}}}{V_m^{\text{PrC}}} - 1 = \frac{12.49}{7.90} - 1 = 58.10\% \quad (1)$$

当 CVIC 与 Si 反应生成 SiC 时,对应的体积膨胀率 r_{e2} 为:

$$r_{e2} = \frac{V_m^{\text{SiC}}}{V_m^{\text{CVIC}}} - 1 = \frac{12.49}{6.16} - 1 = 102.75\% \quad (2)$$

当 C/C 素坯中只有 PrC 与 Si 反应时,对应的 C/C 素坯的临界孔隙率 P^c 满足下式:

$$P^c = \frac{r_{e1}}{1 + r_{e1}}(1 - V_{\text{CVIC}}) \quad (3)$$

式中, V_{CVIC} 为 C/C 素坯中 CVIC 的总体积分数,若 V_{CVIC} 固定为 20%,因此结合式(1)和式(3)可算出只有 PrC 反应时的临界孔隙率为 29.40%。

在制备 C/SiC 复合材料的实际工艺过程中,C/C 素坯基体碳通常由 CVIC 和裂解碳组成。CVIC 通常是界面相,而基体碳主要由裂解碳(PrC)组成,在复合材料制备过程中,CVIC 的反应是不可避免的。在理想状态下,外围疏松的裂解碳先反应,界面层 CVIC 反应一定程度后将不再继续反应,因而 C_r 受到保护不参与反应。由此得到在由 CVIC 和裂解碳组成的 C/C 素坯的临界孔

隙率的计算公式如下：

$$p^c = \frac{r_{e1}}{1+r_{e1}}(1-V_{CVICNR}) + (1+r_{e2}) \left(\frac{r_{e2}}{1+r_{e2}} - \frac{r_{e1}}{1+r_{e1}} \right) \times V_{CVICR}, \quad (4)$$

式中, V_{CVICR} 为 C/C 素坯中发生反应的 CVIC 的体积分数, V_{CVICNR} 为 C/C 素坯中未发生反应的 CVIC 的体积分数, 体积膨胀率、的意义同式(1)至式(2)。

相对应的临界密度计算公式为：

$$\rho^c = \rho_{Cf+CVIC}(V_{Cf} + V_{CVIC}) + \rho_{PnC}(1 - V_{Cf} - V_{CVIC} - p^c) \quad (5)$$

式(5)中 V_{CVIC} 为素坯中 CVIC 的体积分数。

1.2 气相反应工艺设计

气相反应首先必须保证有充足的 Si 蒸汽与素坯反应, Si 的蒸发速度对气相反应来说至关重要。Si 的蒸发速度不仅与反应温度有关,还与炉体的压力有关。因此,气相反应工艺设计的重点是分析温度与压力对 Si 的蒸发速度的影响,通过分析,确定反应温度和压力的选择范围。

1.2.1 温度与硅的饱和蒸汽压的关系

平面状态下, Si 的蒸汽压主要受温度的影响, Clausius-Clapeyron 方程给出了蒸汽压、温度和气化热的关系：

$$\frac{d \ln(P_s)}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}, \quad (6)$$

式中 p_s 、 ∇H_v 分别为 Si 在温度为 T 时的饱和蒸汽压和 气化热, R 为通用气体常数。在较窄的温度范围内可假设 ∇H_v 为常量,则式(6)可写为积分形式：

$$\ln(P_s) = \frac{-\Delta H_v}{RT} + Const, \quad (7)$$

式(7)表明,饱和蒸汽压的对数与温度的倒数呈线性关系,即 $\ln(P_s)$ 与 $1/T$ 呈线性关系,考虑到气相反应设备的限制,重点讨论在 1450~1700℃范围内温度与 Si 的饱和蒸汽压的关系。根据文献^[25],查得不同温度下 Si 的蒸汽压数据(表 2),选取温度为 1485℃和 1888℃及其对应的饱和蒸汽压数据,压力单位换算成 Pa 后,根据式(7),得到 1450~1700℃时,温度与 Si 的饱和蒸汽压得关系：

$$\ln(P_s) = \frac{-43418}{T} + 27.285, \quad (8)$$

式中, p_s 的单位为 Pa, 温度 T 的单位为 K。

根据式(8)可求取已知温度 T 对应的饱和蒸汽压 P_s , 可以看出,温度对 Si 的饱和蒸汽压有很大影响,温度升高, Si 的饱和蒸汽压增大。温度为 1700℃时, Si 的饱

表2 不同温度下Si的蒸汽压

| | | | | | | | | |
|------------------------------|------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|
| 压强 /mmHg (1mmHg=133.32Pa) | 10 ⁻² | 10 ⁻¹ | 1 | 10 | 40 | 100 | 400 | 760 |
| 温度 /℃ | 1343 | 1485 | 1670 | 1888 | 2000 | 2083 | 2220 | 2287 |

和蒸汽压约为 197Pa。

1.2.2 硅蒸发速度与温度和压力的关系

Si 的蒸发可分为平面蒸发和沸腾蒸发。按照分子运动论的观点^[26],平面蒸发状态下, Si 的蒸发速度 U_{Si} 为：

$$U_{Si} = aP_s \left(\frac{M_{Si}}{2\pi RT} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

M_{Si} 为 Si 蒸汽的克分子量, a 为常数,且 $0 \leq a \leq 1$, 因此平面蒸发状态下 Si 蒸气的最大生成速度为 U_{Si}^{max} ：

$$U_{Si}^{max} = P_s \left(\frac{M_{Si}}{2\pi RT} \right)^{1/2}. \quad (10)$$

平面状态下, Si 的蒸发速度很低。由计算可知,致密一块 40 mm 厚的 600×480 mm 椭圆 C/C 素坯(密度和孔隙率分别为 1.02 g·cm⁻³ 和 38.50%)时,需要的 Si 量为 19.08 kg,根据 1650℃下的 Si 的蒸发速率(1.77 g·m⁻²·s⁻¹)可知,需要保温 13 h 以上才能获得足够的 Si 量,而 1500℃下需要的时间则长达 82h 以上。由此可见,当熔融 Si 处于平面蒸发状态时,需要大大延长反应时间才能使样品反应完全,这将大大影响 C/SiC 复合材料的性能。因此,必须采取措施增大 Si 的蒸发速度。

当环境压力达到 Si 的饱和蒸汽压时, Si 处于沸腾状态,其蒸发速度将大大提高,可以有效缩短反应时间。因此气相反应工艺的关键是根据反应温度调整控制炉体压力,使 Si 达到沸腾状态。

1.2.3 反应温度和压力的选取

反应烧结温度对气相反应速率和 Si 的蒸发都有重要影响,因而气相反应工艺设计的核心便是设定反应烧结温度。当反应烧结温度升高时,碳-硅反应速率以及 Si 的蒸发和渗透速率都会加快,因此在条件允许的情况下应尽可能的提高反应烧结温度。但反应烧结温度的升高会使 SiC 晶粒粗化,同时也会使纤维受损加剧,这对材料力学性能不利,同时对烧结设备提出更高要求。因此,从这个角度来说需要适当的降低反应烧结温度。在气相反应过程中,应该使炉体压力达到反应温度下 Si 的饱和蒸汽压,以使 Si 处于沸腾状态,提高 Si 的蒸发速率和蒸发量,从而缩短材料制备时间。反应温度分别为 1450℃、1500℃、1550℃、1600℃、1650℃、1700℃时,对应的 Si 的饱和蒸汽压分别为:8Pa、16Pa、31Pa、59Pa、111Pa、197 Pa。可见气相反应工艺制备 C/SiC 复合材料对烧结设备的真空度也提出了较高要求。

通过以上分析可以知道,应该综合气相烧结工艺对工艺参数的要求,并考虑烧结设备自身条件来确定合适的工艺参数。通常需要烧结设备的极限真空度达到 20 Pa,在此条件下,烧结温度范围选取为 1550℃~1700℃。

2 气相渗硅制备 C/SiC 复合材料反应工艺研究

为制备出烧结效果好、综合性能优异的 C/SiC 复合材料,需要探索气相反应烧结工艺,并对制备工艺进行优化。本文旨在通过研究反应烧结温度, C/C 素坯高温热处理,纤维体积分数对复合材料性能的影响来对制备工艺进行初步的设计和探索。

2.1 气相反应烧结温度对 C/SiC 复合材料组成及性能的影响

通过选取 1550℃、1600℃、1650℃和 1700℃ 4 个温度点来研究反应烧结温度对 C/SiC 复合材料各项性能的影响,并从中选出较优反应烧结温度。

2.1.1 反应烧结温度对 C/SiC 复合材料密度和孔隙率的影响

以表 3 所列组成的 C/C 素坯分别在 1550℃、1600℃、1650℃和 1700℃ 4 个反应烧结温度制备 C/SiC 复合材料,其密度和孔隙率如图 1 所示。

从图 1 可以看出,随着反应烧结温度的升高,最终 C/SiC 复合材料的密度先增加、后减小,显气孔率则随反应烧结温度的增加而变大。对相同组成结构的 C/C 素坯制备的复合材料而言,其密度反映着素坯中碳-硅反

应的反应程度。在反应烧结温度较低(1550℃)时碳-硅反应速率也较低,且硅的蒸发量少导致素坯反应程度低,得到的复合材料密度也低;随着温度升高碳-硅反应程度增大,生成的 SiC 含量增加,复合材料的密度也增加;但当温度升高到一定程度后继续增加反应烧结温度会使复合材料的密度反而降低,其原因可能是:反应烧结温度太高时碳-硅反应变得十分剧烈,从而在素坯孔隙的外壁上快速的生成一层 SiC,生成的 SiC 层达到一定厚度时就能阻碍 Si 蒸气向内部扩散,从而导致渗透深度变浅、密度反而下降。当烧结程序降温后,进入开孔中的气相硅冷凝成残余单质硅填充孔隙,使得复合材料致密化,所以复合材料的开孔率较低(<2.6%),大大低于其他工艺制备的 C/SiC 复合材料的开孔率。

2.1.2 反应烧结温度对 C/SiC 复合材料组成的影响

不同反应烧结温度下制备的 C/SiC 复合材料的 XRD 谱图 2 所示。

从图 2 可以知道,在不同气相反应烧结温度下所制备的 C/SiC 复合材料都由 SiC、C、残余 Si 3 种物相组成,所不同的是不同温度制备的复合材料的各组分相对含量不同。从 XRD 谱图可大致看出:在较低反应烧结温度(1550℃)下制备的复合材料中 SiC 含量较低、残余 C 较多,这说明在较低温度下碳硅反应程度不高;在较高反应烧结温度(1700℃)时,反应生成的 SiC 含量也较低、残余 Si 含量则明显较高,说明温度过高对碳硅反应也不利;在 1650℃时制备的复合材料 SiC 含量相对较高,残余 C、Si 含量相对较低,说明在适中的反应烧结温度下碳硅反应能达到较好的反应程度。

通过 XRD 谱图只能定性看出复合材料各相含

表3 工艺优化所选用C/C素坯的组成

| 参数 | $\rho_{C/C}/g \cdot cm^{-3}$ | $V_C/vol\%$ | $V_{CVC}/vol\%$ | $V_{SiC}/vol\%$ | $P_{C/C}/vol\%$ |
|--------|------------------------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| C/C 素坯 | 1.12 | 30 | 15 | 22.12 | 32.88 |

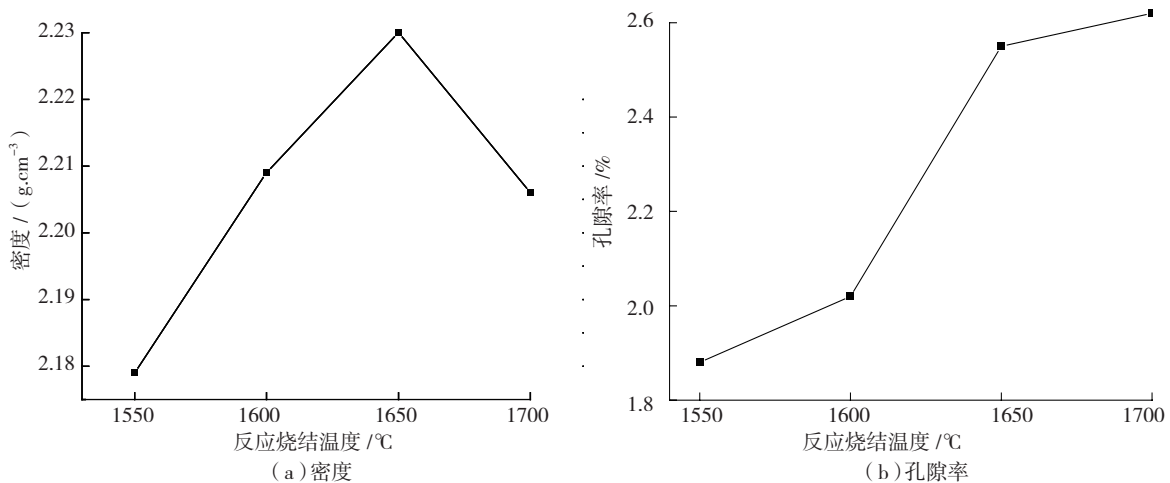


图1 反应烧结温度对C/SiC复合材料密度和孔隙率的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperatures on the densities and porosity of C/SiC composites

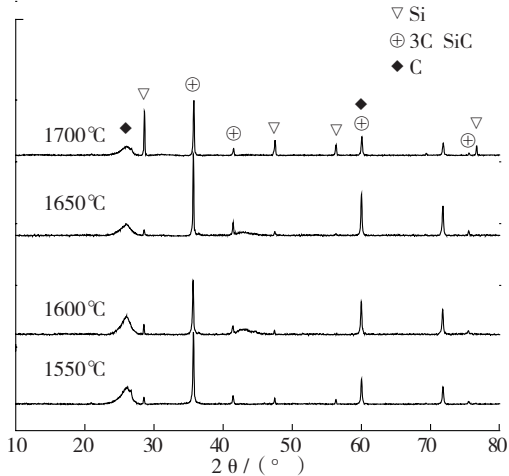


图2 不同反应烧结温度制备的C/SiC复合材料的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of C/SiC composites prepared by different reaction temperatures

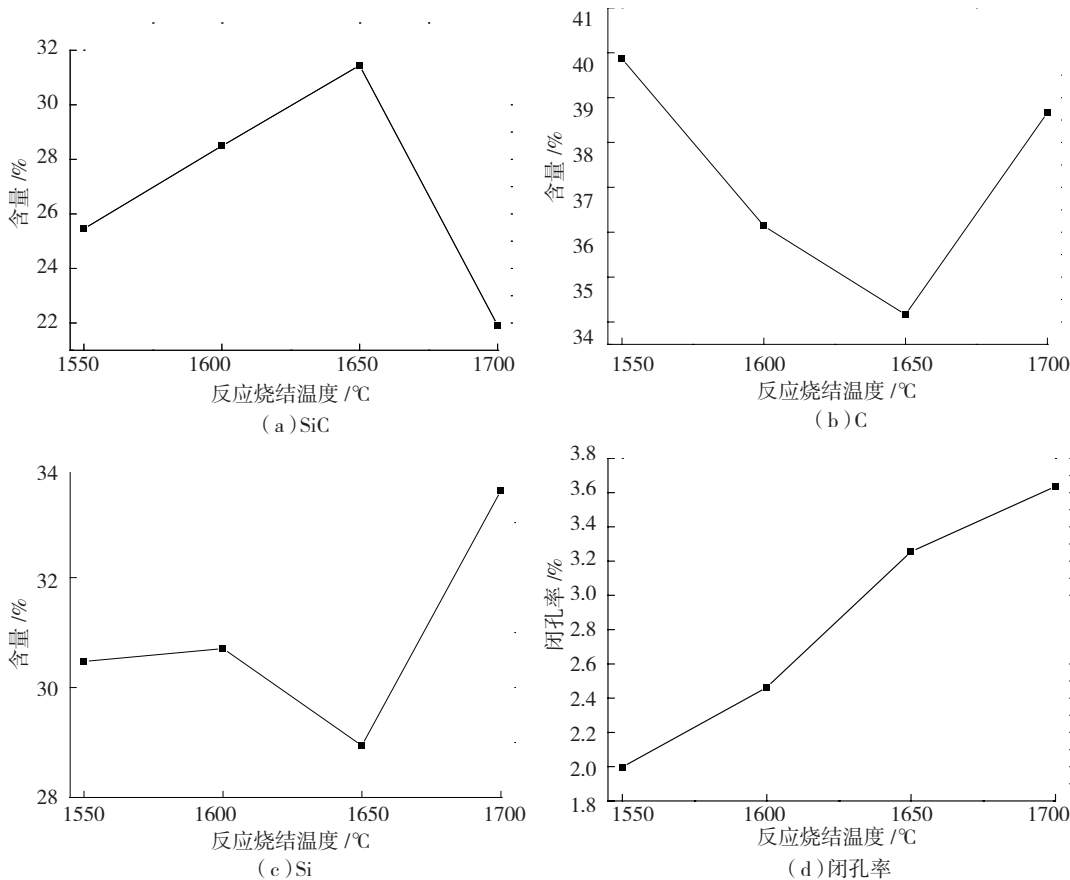


图3 不同反应烧结温度所制备C/SiC复合材料的组成

Fig. 3 Phase contents of C/SiC composites prepared by different reaction temperatures

量的多少,复合材料具体的组成成分可以通过混酸(HF/HNO₃)刻蚀-热氧化法定量测定,结果如图3所示。从图3可以更加明确的看出反应烧结温度对最终复合材料的组成的影响,证实了在1650°C时制备的复合材料SiC含量相对较高,残余C、Si含量相对较低,而C/SiC复合材料的各相组分的含量差异必将对对其性能带来重

要影响。

2.1.3 反应烧结温度对C/SiC复合材料力学性能的影响

不同反应烧结温度制备的C/SiC复合材料的弯曲强度和断裂韧性如图4所示。

由图4可知,反应烧结温度为1650°C时制备的复合材料的弯曲强度达到最高值,温度低于或高于该温度所制备的复合材料的弯曲强度均有所下降。材料的强度与它的组成和结构有很大关系。从组成成分上看,由复合材料的力学性能与其物相组成可以看出,当反应烧结温度低于1650°C时碳硅反应程度低导致最终复合材料的SiC含量低,残余C含量高达39.87%,所以复合材料的力学性能不佳;当反应烧结温度为1700°C时,碳硅剧烈反应使得先期生成的SiC阻碍了后续反应的继续进行,此时复合材料的SiC含量也低且大量富Si(残余

Si高达33.59%),因此1700°C所制备的复合材料力学性能也不理想。烧结温度对断裂韧性也有类似的影响,也是随着烧结温度的升高先升高后降低,并在1600°C达到最大值。

2.2 纤维体积分数对C/SiC复合材料密度及力学性能影响

将表4中3种规格的C毡经过CVI C界面改性(3 μm)和PIP(3周期)增密后气相反应烧结制备一系列C/SiC复合材料,为叙述方便依次命名为S20-C/SiC、S25-C/SiC、S30-C/SiC,将它们的基本参数列于表4。从表4可知,随着碳纤维体积分数的增加其制备的C/SiC复

合材料的密度逐渐降低,这主要是由于碳纤维的密度比SiC小造成的。

碳纤维体积含量对复合材料力学性能的影响规律如图5所示:随着碳纤维体积分数的增加,复合材料的弯曲强度和断裂韧性均有不同程度的增加,当纤维体积分数为30%时弯曲强度和断裂韧性均达到最大值,分

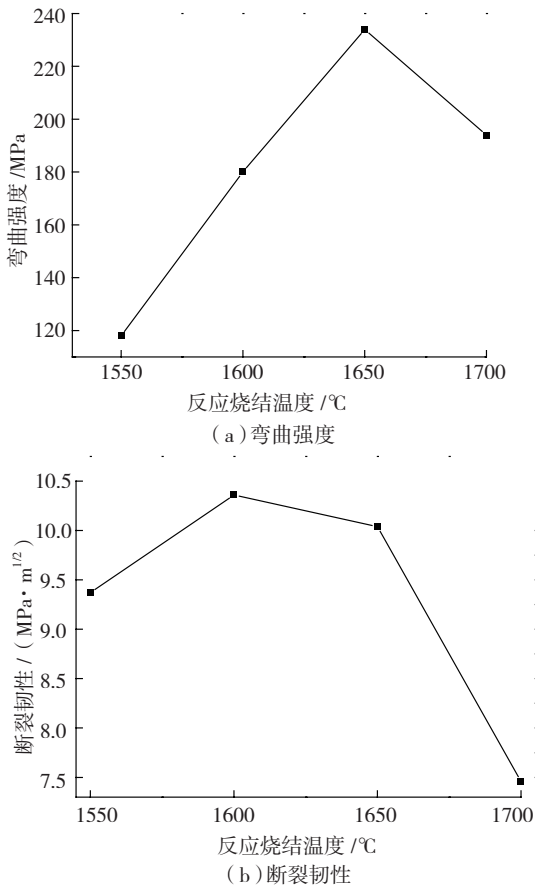


图4 反应烧结温度对C/SiC复合材料力学性能的影响
Fig. 4 Effect of reaction temperatures on mechanical properties of C/SiC composites

表4 不同C纤维体积分数的复合材料的参数

| 试样 | S20-C/SiC | S25-C/SiC | S30-C/SiC |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 碳纤维体积分量 / % | 20 | 25 | 30 |
| 密度 / (g·cm ⁻³) | 2.41 | 2.37 | 2.30 |
| 开孔率 / % | 0.92 | 0.99 | 1.12 |

别为 268MPa、11.33MPa·m^{1/2}，这主要是因为碳纤维作为增强相，随着其体积分数的增加，其增强增韧作用得到充分发挥，因此，在一定范围内随着纤维体积分数的增加复合材料的力学性能逐渐增加。

3 结束语

尽管对 GSI C/SiC 复合材料的基础研究和应用研究已经取得了许多进展，但 GSI C/SiC 复合材料要走向成熟还面临诸多挑战，还需要进一步加强相关研究工作，今后一个时期，GSI C/SiC 复合材料的研究重点是：

- (1) 纤维预制件与基体组分设计及控制；
- (2) 增强体和基体界面结构的设计及控制，材料制备过程中的纤维损伤机理及控制方法；
- (3) GSI 工艺优化研究，包括工艺参数的研究，反应

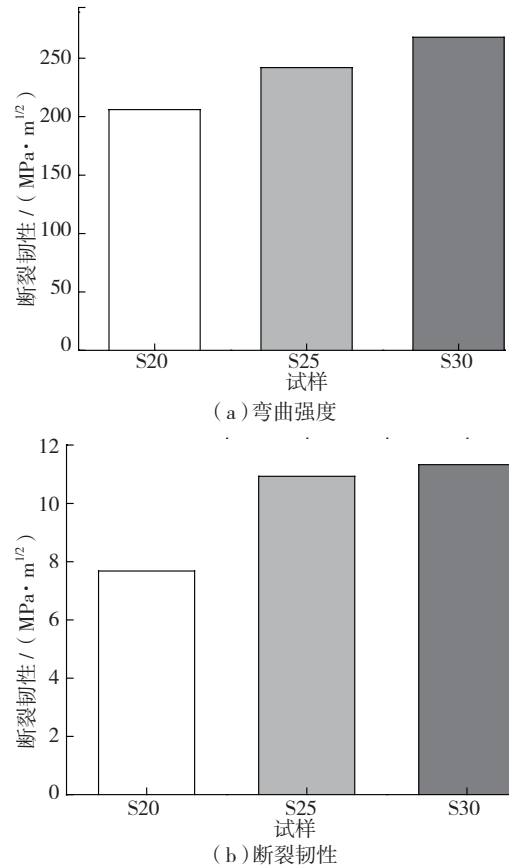


图5 不同碳纤维含量的C/SiC复合材料的力学性能
Fig. 5 Mechanical properties of C/SiC composites with different C₁ content

动力学的研究，气相渗 Si 机理研究；

(4) 材料工艺—结构—性能间的演变关系；

(5) 材料在不同应用环境考核研究，例如制动摩擦，热防护，空间服役性能等领域。

总的来说，GSI C/SiC 复合材料具有诸多优异性能，在航空航天等诸多领域都有着很好的应用前景，因此，必须加紧开展这一方面的基础研究及应用研究工作，以使该材料能尽早在武器装备系统上得到应用。

参考文献

- [1] 于坤. 气相反应 C/SiC 复合材料工艺、应力控制及其反射镜结构设计和制备研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2010.
- [2] 马青松, 刘海韬, 潘余, 等. C/SiC 复合材料在超燃冲压发动机中的应用研究进展. 无机材料学报, 2013, 28(3): 247-255.
- [3] 王静, 曹英斌, 刘荣军, 等. C/C-SiC 复合材料的反应烧结法制备及应用进展. 材料导报, 2013, 27(3): 29-33.
- [4] 何柏林, 孙佳. 碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展及应用. 硅酸盐通报, 2009, 28(6): 1198-1201.
- [5] Zhou C C, Zhang C R, Hu H F, et al. Preparation of 3D-Cf/SiC composites at low temperatures. Materials Science and Engineering A, 2008, 488: 569-572.

(下转第 74 页)

区域内位于裂解场右上方的裂解度最大值与位于左下方的裂解度最小值相差 1.9%。

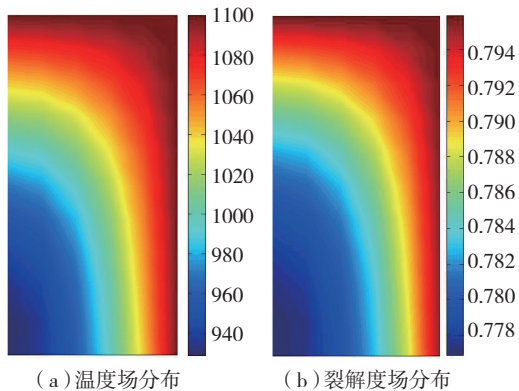


图2 炉内摆放模具区域的温度场和裂解度场分布情况

Fig.2 Distribution of temperature field and pyrolysis degree field in mold area of furnace

根据分析区域内裂解度场的分布情况,可以将区域中摆放在左下方的模具与位于右上方的模具在下次裂解前互换位置,这样在整个浸渍-裂解循环过程中不同位置的模具总的裂解效果较为均衡,避免出现同一批次个体间离散性较大的情况。另外,通过延长升到最高工艺温度后的保温段时间以及调整升温速率,也可以起到调整裂解度场,提高产品质量一致性的作用。

4 结论

以聚碳硅烷为先驱体采用 PIP 工艺制造陶瓷基复合材料构件时,温度场的空间差异以及实际温度场与控温程序之间的滞后导致了裂解度场的分布不均匀,可以通过聚碳硅烷在工艺温度曲线下的裂解动力学方程,由温度场计算得到某一时刻的裂解度场,从而控制炉内同一批次构件之间的裂解差异程度,从而提高产品的质量一致性。

参考文献

[1] 闫联生,王涛. 碳/碳化硅基复合材料快速成型工艺研究. 宇航材料工艺, 1999(3): 38-41.
 [2] 宋麦丽,傅利坤. SiC 先驱体-聚碳硅烷的应用研究进展. 中国材料进展, 2013,32(4):243-248.
 [3] 郑春满,李效东,余煜玺,等. 预氧化聚碳硅烷纤维热分解动力学及其机理. 新型碳材料, 2007, 22(2): 171-175.
 [4] 李厚补,张立同,成来飞. 先驱体转化法制备碳化硅陶瓷产率研究评述. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(4): 20-23
 [5] 何宏舟,骆仲决,岑可法,不同热分析方法求解无烟煤燃烧反应动力学参数的研究. 动力工程, 2005, 25(4): 494-499.
 [6] 刘建忠,冯展管,张保生,煤燃烧反应活化能的两种研究方法的比较. 动力工程, 2006, 26(1):121-124.
 [7] 陈文怡,丁治珣,聚碳硅烷的热裂解动力学行为研究. 硅酸盐学报, 2012,40(9):1278-1283.

(责编 亿霖)

(上转第 71 页)

[6] Maurice F C, Stuart H. Comparison of two processes for manufacturing ceramic matrix composites from organometallic precursors. Journal of European Ceramic Society, 1999, 19: 285-291.

[7] 李崇俊. 化学气相沉积/渗透技术综述. 固体火箭技术, 1999,1: 54-58.

[8] Byung J O, Young J L, Doo J C. Fabrication of carbon/silicon carbide composites by isothermal chemical vapor infiltration using the in situ whisker-growing and matrix-filling process. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(1): 245-247.

[9] 侯向辉,李贺军,刘应楼,等. 先进陶瓷基复合材料制备技术—CVI 法现状及进展. 硅酸盐通报, 1999, 2: 32-36.

[10] 肖鹏,徐永东,黄伯云. CSCVI 法制备 C 布增韧 SiC 基复合材料及其微观结构. 航空材料学报, 2001, 21(4):33-37.

[11] 肖鹏,徐永东,张立同,等. 旋转 CVI 制备 C/SiC 复合材料. 无机材料学报, 2000,15(5):903-906.

[12] 乔生儒,杜双明,纪岗昌. 3D - C/SiC 复合材料的损伤机理. 机械强度, 2004,6(3):307-312.

[13] 万玉慧,徐永东,潘文革. 反应熔体浸渍法制备 C/SiC 复合材料的结构与力学性能. 玻璃钢/复合材料, 2005,5:20-24.

[14] Devilliers C. Cescic: a new technology for lightweight and cost effective space instrument structures and mirror. SPIE, 2005, 5868: 1-11.

[15] Krodel M, Kutter G S, Deyerler M. Short carbon-fiber reinforced ceramic Cescic for optomechanical applications. SPIE, 2003, 4837: 576-588.

[16] 周浩. 气相反应制备 SiC 基复合材料及其反射镜坯体的研究[D]. 长沙:国防科学技术大学, 2006.

[17] Wang Y X, Tan S H, Jiang D L. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC. Carbon, 2004, 42: 1833-1839.

[18] Zhou Q, Dong S M, Ding Y S, et al. Three-dimensional carbon fiber-reinforced silicon carbide matrix composites by vapor silicon infiltration. Ceramics International, 2009, 35: 2161-2169.

[19] Zhu Y Z, Huang Z G, Dong S M, et al. Manufacturing 2D carbon-fiber-reinforced SiC matrix composites by slurry infiltration and PIP process. Ceramics International, 2008, 34: 1201-1205.

[20] Ortona A, Donato A, Filacchioni G, et al. SiC-SiCf CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques: process optimization. Fusion Engineering and Design, 2000, 51-52:159-163.

[21] 于坤,张长瑞,曹英斌,等. 蜂窝型 C/SiC 椭圆反射镜坯体的优化设计. 光子学报, 2008, 37(10): 1978-1981.

[22] 于坤,张长瑞,曹英斌,等. Cf/SiC 复合材料磨削表面的残余应力分析. 中国有色金属学报, 2009, 19(10): 1809-1814.

[23] Yang H Y, Liu R J, Cao Y B, et al. Effect of PyC content in C/C greenbody on structure and properties of 3D-C/SiC composite fabricated by gas silicon infiltration. Applied Mechanics and Materials, 2011, 71-78: 4994-4998.

[24] Magnant J, Maillé L, Pailler R, et al. Carbon fiber/reaction-bonded carbide matrix for composite materials—manufacture and characterization. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32: 4497-4505.

[25] Weast R C. Handbook of chemistry and physics. 55th edition. 1974.

[26] 林瑞泰. 多孔介质传热传质引论. 北京: 科学出版社, 1995.

(责编 小城)