

C_f/SiC 复合材料先驱体转化法浸渍工艺条件优化

所俊 郑文伟 肖加余 陈朝辉

(国防科技大学航天与材料工程学院国防科技重点实验室 长沙 410073)

摘 要 主要研究了先驱体转化法制备碳纤维三维编织物增强陶瓷基复合材料的浸渍工艺条件,探讨了不同温度、压力对 PCS/DVB 溶液法和 PCS 熔融法浸渍效率的影响,优化出最佳浸渍工艺参数。结果表明,温度对 PCS/DVB 溶液粘度影响较大,升高温度可急剧降低 PCS/DVB 溶液的粘度,有利于浸渍。PCS/DVB 溶液法浸渍的最佳工艺参数为:50 ~ 60 ,2 MPa。PCS 熔融法浸渍的最佳工艺参数为:300 ,2 MPa。采用 PCS/DVB 溶液法浸渍时的浸渍效率优于 PCS 熔融法。经四个浸渍裂解周期后溶液法制备的材料密度(1.53 g/cm³ ~ 1.61 g/cm³)明显优于先驱体熔融法(1.43 g/cm³ ~ 1.52 g/cm³)。

关键词 陶瓷基复合材料,碳纤维编织物,先驱体转化法,浸渍工艺

Optimized Condition for Precursor Infiltration Method

Suo Jun Zheng Wenwei Xiao Jiayu Chen Zhaohui

(Key Laboratory of National Defense Technology College of Aerospace and Material Engineering
National University of Defense Technology Changsha 410073)

Abstract The precursor infiltration processing condition for preparation of 3D braided C_f/SiC composite is studied. Different temperature and pressure s influence on infiltration by PCS/DVB solution and melted PCS methods is discussed. The optimized processing parameters are given. Test results indicate that viscosity of PCS/DVB solution is influenced greatly by temperature. Higher temperature makes lower viscosity. The optimized parameters are 50 ~ 60 ,2 MPa for solution method ,and 300 ,2 MPa for melted precursor method. The infiltration efficiency of solution method is higher than that of melted precursor method. After four infiltration-pyrolysis cycles , the densities of materials prepared by solution method are between 1.53 g/cm³ to 1.61 g/cm³ , higher than those of materials prepared by melted precursor method (from 1.43 g/cm³ to 1.52 g/cm³) .

Key words Ceramic matrix composite , Carbon fiber braided preform , Precursor pyrolysis , Infiltration

1 前言

纤维增强陶瓷基复合材料(FRCMC)因在高温下具有高强度、高韧性、耐高温、抗腐蚀性好和低密度等优良性能,在战略武器和空间技术等领域具有广泛的应用前景,近年来越来越受到材料工作者的重视^[1~3]。目前,制备 FRCMC 的工艺方法很多^[4],主要有热压法(HP)、反应烧结法(RB)、直接熔融氧化

法(DMO)、化学气相渗透法(CVI)、溶胶—凝胶法(Sol-gel)、先驱体转化法(PIP)等。其中,先驱体转化法是较为先进和有效的一种方法,具有工艺简单、成本较低的优点,可沿用纤维增强聚合物基复合材料(FRPMC)和碳/碳复合材料的成型工艺和设备制备 FRCMC 的预成型体。先驱体转化法制备 FRCMC 预成型体过程中一个重要的工艺问题就是浸渍工艺。

收稿日期:1999-05-27;修回日期:1999-11-01

所俊,1976年出生,硕士研究生,主要从事陶瓷基复合材料的研究工作

浸渍工艺的好坏直接影响着材料的致密化,从而影响材料性能。

先驱体转化法的浸渍工艺主要有溶液法、熔融法、树脂传递模塑法(RTM)三种方法^[5],它们各有优缺点:溶液法浸渍,先驱体溶液流动性好,可设计性强(通过选用不同的溶剂来达到特定目的);熔融法浸渍,先驱体含量高;RTM法方法简单,便于成型大型复杂形状的复合材料构件。前期工作中,一直困扰着材料制备和性能提高的一个重要问题是:先驱体浸渍效率不高,材料制备周期长,造成碳纤维受损严重,强度保留率低(15%~30%)。所以,改善浸渍工艺条件,提高浸渍效率对提高材料性能是非常有意义的。本文是在此基础上研究不同浸渍条件(温度、压力)下先驱体溶液法、熔融法的浸渍效率。

2 实验部分

2.1 原材料

碳纤维编织物:本实验采用吉林碳素厂生产的3K PAN 基碳纤维,委托天津纺织工学院采用二步法编织的8 1 1的三维碳纤维编织物,纤维体积分数为41.3%(实测)。

聚碳硅烷(PCS):作为陶瓷基复合材料基体的先驱体,由国防科技大学提供,数均分子量约1 500,软化点为217~227(实测)。

二乙烯基苯(DVB):株州化工厂生产,工业纯,作为溶液法PCS的溶剂和交联剂。

2.2 工艺过程

将编织物置于丙酮中浸泡30 min左右,除去碳纤维表面处理剂——环氧树脂,低温烘干,除去丙酮溶剂。然后采用真空—加压法浸渍碳纤维编织物。溶液法浸渍时,先将编织物置于密封容器中,抽真空0.5 h,再缓慢加入PCS/DVB(质量分数比为1 0.4,下同)浸渍液,当完全浸渍编织物后,停止加料,继续抽真空10 min,将挥发出的气泡抽干净。最后取出编织物放在热压釜中进行加压、加热浸渍。熔融法浸渍时,先把编织物放入容器中,用PCS粉末将其填满,再放入热压釜中,抽真空0.5 h,在真空状态下加热升温至超过PCS软化点时加压进行浸渍。

2.3 工艺参数选择

由于PCS/DVB溶液在120℃时会发生交联固化反应,生成三维网状结构的固体,所以PCS/DVB溶液法浸渍时工艺参数选择为:室温、50~60℃、100~2 MPa、10 MPa。而PCS只有超过其软化点时才具有流动性,但温度超过300℃时开始发生裂解反应,所以PCS熔融法浸渍时工艺参数选择为:250~300℃、2 MPa、5 MPa、10 MPa。

2.4 3D—B C_f/SiC 复合材料制备

采用先驱体转化法,经过多次真空加压浸渍、交联固化(熔融法不交联固化),在1 100℃、N₂保护下高温裂解,制备3D—B C_f/SiC复合材料,其工艺路线如图1所示。

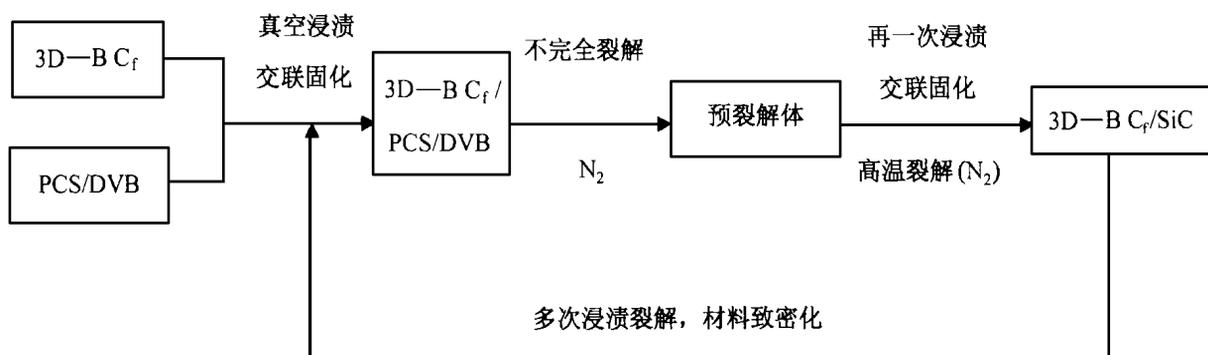


图1 先驱体转化法制备3D—B C_f/SiC复合材料的工艺路线

Fig.1 Processing of preparing 3D braided C_f/SiC composites by PIP

实验采用先驱体溶液浸渍、熔融浸渍两种工艺。先驱体溶液浸渍时,先将编织物置于密封容器中,抽真空,再浸渍预先配制好的PCS/DVB先驱体液,当

完全浸渍后,继续抽真空,将挥发出的气泡抽干净,最后取出编织物放在热压釜中进行加压、加热浸渍。先驱体熔融浸渍时,将编织物放入容器中,用PCS

粉末填实,再放入热压釜中,抽真空,在真空状态下加热升温至超过 PCS 软化点时加压进行浸渍。

2.5 复合材料力学性能测试

采用三点弯曲试验法和单边切口梁法在 CSS—1101 型电子万能试验机(长春试验机研究所生产)上,以 0.2 mm/min 的加载速度分别测试了复合材料的弯曲强度(试样尺寸:3 mm ×4 mm ×60 mm)和断裂韧性(试样尺寸:3 mm ×6 mm ×30 mm)。

3 结果与讨论

3.1 温度对 PCS/DVB 溶液粘度的影响

不同温度下的 PCS/DVB(质量分数比为 1:0.4)溶液粘度的实验结果见图 2。

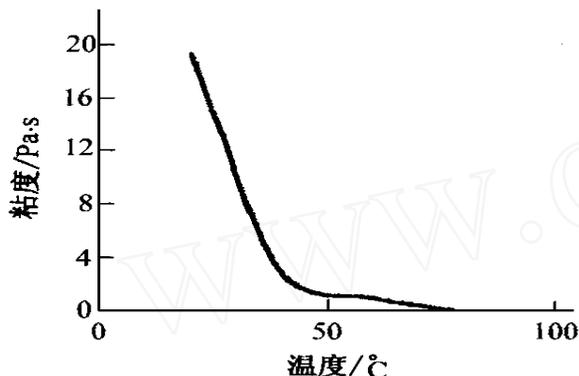


图 2 PCS/DVB 溶液粘度—温度曲线

Fig. 2 Viscosity-temperature curve of PCS/DVB solution

由图 2 可见,温度对 PCS/DVB 溶液粘度的影响是不容忽视的,随着温度的升高,PCS/DVB 溶液的粘度呈下降趋势。在低温区域,温度稍有变化就能引起相当大的粘度变化,其中从室温到 40 左右粘度变化最大。在 60 以上其粘度受温度的影响则比较小。

3.2 不同温度、压力下溶液法的浸渍效果

不同温度、压力下的 PCS/DVB 溶液浸渍效率实验结果见表 1。

表 1 溶液法浸渍的浸渍效率

Tab. 1 Infiltration efficiency of PCS/DVB solution method

压力/MPa	温度/	浸渍效率/%
2	RT	44.7
2	50~60	51.9
2	100	40.3
10	RT	46.5
10	50~60	44.2
10	100	40.8

由表 1 可知,在 2 MPa 压力条件下,PCS/DVB 溶液的浸渍效率随温度的升高有一个先升后降的过程,在 50~60 时其浸渍效率达到最高值。分析原因:PCS/DVB 溶液在 2 MPa、RT 下浓度大,粘度相当高,流动性比较差,所以浸渍效率较低。当温度升高到 50~60 时,PCS/DVB 溶液的粘度迅速降低,流动性好,易浸渍编织物,浸渍效率比较高。当温度继续升高到 100 时,PCS/DVB 溶液变得很稀,浸渍效率反而低,甚至不如 RT 下的浸渍效率。在 10 MPa 下,PCS/DVB 溶液的浸渍效率随温度的升高而降低。原因是在 10 MPa 高压条件下,PCS/DVB 溶液流动好,易浸渍编织物。温度升高后,溶液变得比较稀,粘度小,溶液易浸进编织物,但也易从中流出,使得浸渍效率反而低。

另外,在 RT 下,增大压力,PCS/DVB 溶液的流动性增大,有利于提高浸渍效率。在 50~60 下,增大压力,浸渍效率反而下降。而在 100 下,压力对浸渍效率几乎没什么影响。综合以上考虑,PCS/DVB 溶液法浸渍的较佳温度、压力参数为:RT 下压力选择 10 MPa,50~60 下压力选择 2 MPa,其中以后者更好。

3.3 不同温度、压力下熔融法的浸渍效果

不同温度、压力下的熔融 PCS 的浸渍效率实验结果见图 3。

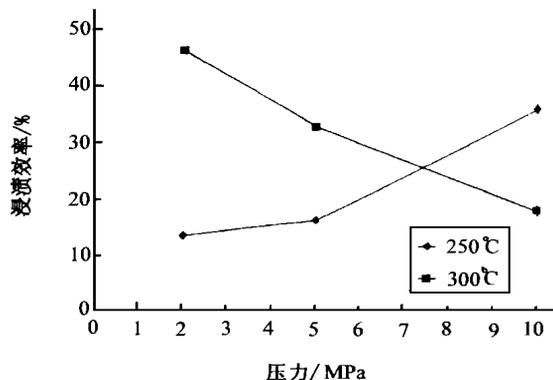


图 3 采用熔融法在不同温度下浸渍效率与压力关系曲线

Fig. 3 Infiltration efficiency of melted precursor method vs pressure at different temperatures

由图 3 可知,在 250 时,PCS 熔融法的浸渍效率随着压力的升高而增大。分析原因认为:本实验采用的 PCS 软化点为 217~227,250 时 PCS 的流动性较差,增大压力有利于 PCS 的浸渍。而

300 时,PCS 熔融法的浸渍效率却随着压力的升高而降低,在 2 MPa 时浸渍效率最高,接近 50%。在低压条件下,浸渍效率随温度的升高而增大。因为温度越高,PCS 的流动性越好,浸渍效果越佳,但是,温度不能过高。当升温到 350 以上,PCS 中的 Si—H 和 Si—CH₃ 之间发生脱 H₂ 和 CH₄ 的交联反应,放出大量的低分子物质,使得 PCS 的粘度急剧下降,转变成固体,更高温度时开始无机化,这时 PCS 根本无法浸入编织物。当压力增到一定值(从图中估算为 7 MPa~8 MPa)时,出现相反的情况,温度高浸渍效率反而低。由此可知,对于 PCS 熔融浸渍法,低温须伴随较高的压力,低压须伴随较高的温度,才能保证良好的浸渍效果。

综合考虑选择 PCS 熔融法浸渍的工艺条件为:

300、2 MPa;250、10 MPa。其中以前者更好。

3.4 不同浸渍工艺制备的 3D—B C_f/SiC 材料的力学性能

采用优化后的先驱体浸渍工艺经四个浸渍裂解周期后制备的 3D—B C_f/SiC 复合材料的力学性能实验结果见表 2。

表 2 3D—B C_f/SiC 复合材料的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of 3D braided C_f/SiC composites

编号	浸渍方法	密度 /g cm ⁻³	孔隙率 / %	弯曲强度 /MPa	断裂韧性 /MPa m ^{1/2}
1 [#]	溶液法	1.61	24.0	250.4	6.62
2 [#]	溶液法	1.53	27.3	198.1	11.25
3 [#]	熔融法	1.52	27.5	143.8	6.24
4 [#]	熔融法	1.43	34.5	128.9	5.57

采用先驱体转化法制备陶瓷基复合材料,由于先驱体的浸渍效率不可能达到 100%,同时先驱体在高温裂解过程中会有大量的小分子逸出,材料内部就存在大量的空隙(裂纹),严重影响着材料的力学性能,所以材料力学性能的提高与材料的致密化

程度有关,一般来说材料的致密化程度越高,力学性能越好。

从表 2 可以看出,经四个浸渍裂解周期后溶液法制备的 3D—B C_f/SiC 复合材料密度(1.53 g/cm³~1.61 g/cm³)明显优于先驱体熔融法制备的材料密度(1.43 g/cm³~1.52 g/cm³)。分析原因主要是由于先驱体溶液法浸渍效率高,材料的致密化程度较高,造成先驱体溶液法比熔融法浸渍制备的复合材料的力学性能好,但是,2[#] 样的断裂韧性反常得高,对这一现象,还有待于进一步研究。

4 结论

(1) 温度对 PCS/DVB 溶液粘度影响较大,升高温度可急剧降低 PCS/DVB 溶液的粘度,有利于浸渍。

(2) 先驱体转化法制备 FRCMC 采用 PCS/DVB 溶液法浸渍时的浸渍效率优于 PCS 熔融法。

(3) PCS/DVB 溶液法浸渍的最佳工艺参数为:50~60、2 MPa。PCS 熔融法浸渍的最佳工艺参数为:300、2 MPa。

(4) 经四个浸渍裂解周期后溶液法制备的材料密度(1.53 g/cm³~1.61 g/cm³)明显优于先驱体熔融法制备的材料密度(1.43 g/cm³~1.52 g/cm³)。

参考文献

- 1 Salvatore Riccitiello et al. 3—D ceramic matrix composite development. Journal of Advanced Materials, 1994; (1): 22
- 2 王兴业,肖加余等. 碳纤维三维编制陶瓷基复合材料的材料设计与成型工艺研究. 见:第九届全国复合材料文集,1996: 400
- 3 郭景坤. 中国先进陶瓷研究及展望. 见: '96 中国材料研讨会论文集 II—2. 北京:化学工业出版社,1997:269~273
- 4 肖翠蓉,唐羽章. 复合材料工艺学. 长沙:国防科技大学出版社,1991: 173
- 5 郑文伟. 连续碳纤维增强碳化硅的制备工艺—结构—性能研究. 硕士学位论文,长沙:国防科技大学,1995:18