C/C-SiC 复合材料的反应熔渗法制备与微观组织

赵彦伟 孙文婷 李军平 刘宏瑞 张国兵

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 采用无压反应熔渗法在1550℃下将熔融Si或Si_{0.9}Zr_{0.1}浸渗入多孔C/C预制体中制备了高致密的C/C-SiC复合材料。系统研究了多孔C/C预制体中酚醛树脂热解碳(PIP-C)和化学气相渗透碳(CVI-C)对反应熔渗Si或Si_{0.9}Zr_{0.1}的浸渗行为、反应程度、物相成分和微观组织的影响。结果表明:熔融Si或Si_{0.9}Zr_{0.1} 完全渗入到相邻碳纤维束间的大孔和碳纤维形成的小孔中,多孔PIP-C/C预制体较易浸渗,且反应较充分,熔 渗Si_{0.9}Zr_{0.1}后复合材料中除了生成大量SiC外,还有少量ZrC和ZrSi₂生成,未发现游离Si。多孔PIP-C/C预制 体中部分碳纤维与熔体反应,损伤纤维,而多孔CVI-C/C预制体中的沉积碳仅与熔体反应生成了一薄层,很好 地保护了碳纤维,保持了碳纤维的高性能。提出反应熔渗制备C/C-SiC复合材料的形成机制:由初期的溶解-沉淀控制和后期的C向SiC层扩散控制为主。

关键词 多孔 C/C 预制体, C/C-SiC 复合材料, 反应熔渗法, 微观组织, 化学气相渗透

Preparation and Microstructure of C/C-SiC Composites by Reactive Melt Infiltration

Zhao Yanwei Sun Wenting Li Junping Liu Hongrui Zhang Guobing (Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract A high relative desity C/C-SiC composites were prepared by pressureless reactive infiltration of molten Si or Si_{0.9}Zr_{0.1} alloy into the porous C/C preform at 1 550°C. Effects of different carbon matrixes of porous C/C preform including pyrolytic carbon and chemical vapor deposited carbon on the behaviors of melt Si or Si_{0.9}Zr_{0.1} alloy infiltration into the porous perform, the degree of reaction, the reaction phases contents and microstructures were investigated. The results showed that the molten Si or Si_{0.9}Zr_{0.1} alloy was infiltrated into the large pores among adjacent carbon fiber bundles and some small pores among carbon fibers. The melts were infiltrated more easily into the porous C/C preform with pyrolytic carbon and reacted completely between pyrolytic carbon and melts. The composite was composed of SiC, ZrC, ZrSi₂ phases and without free Si. Some carbon fibers reacted partially with melt in the porous C/C preform with pyrolytic carbon, which leaded to potential damage of the carbon fibers. However, the chemical vapor deposited carbon of outer surface of the carbon fiber only reacts with infiltrating melts to form a thin SiC layer, which protected carbon fibers and maintained the improved performances. The microstructural formation mechanism of the C/C-SiC composites prepared by reactive melt infiltration was proposed: the formation of the early stage was controlled by solution-precipitation, and the subsequent growth was controlled by diffusion of C through the SiC layer.

Key words Porous C/C preform, C/C-SiC composites, Reactive melt infiltration, Microstructures, Chemical vapor infiltration

0 引言

C/C-SiC 复合材料综合了碳纤维优异的力学性能和陶瓷基体良好的热、化学稳定性,是一种将热防护、结构承载和抗氧化相结合的新型功能一体化复合材料^[1-3]。目前,制备 C/C-SiC 复合材料的常用方法 有粉末/泥浆热压法(HP)^[4]、CVI^[5-7]、PIP^[8]和 RMI^[9]等。其中, HP 工艺简单易行, 但高温高压的 制备环境对纤维损伤很大, 且只能制备简单形状部 件, 所以此方法很少被采用; CVI 法具有制备材料组 织均匀, 对纤维的损伤小, 可制备净尺寸的复杂异形 部件等优点, 但此方法对设备要求高、周期长、成本高 和致密度低等缺点; PIP 法制备材料结构可设计性

收稿日期:2012-08-28

作者简介:赵彦伟, 1979年出生,博士,主要从事陶瓷与合金润湿性及超高温复合材料的低温制备研究。E-mail:zhaoyanweiofiac@gmail.com

好,能制备形状复杂、加工量少的零部件,并可获得成 分均匀、纯度高的陶瓷基体,但 PIP 法受先驱体转化 率的影响较大,热解过程中陶瓷产率低、基体产生很 大的收缩,易出现裂纹,一般要进行多次浸渍-裂解 循环工艺,故制备周期长、成本高,且在1300℃以上 长期使用时热解产生的无定形 SiC 将会重结晶导致 材料强度下降;而 RMI 工艺具有周期短、成本低、残 余孔隙率低以及可净尺寸成形的特点,是一种极具市 场竞争力的工业化生产技术[10];其核心是利用熔融 的 Si 浸渗到多孔 C/C 预制体中, 使 Si 和 C 发生化学 反应生成 SiC^[11]。RMI 法制备的 C/C-SiC 复合材料 的组织和性能由 C/C 多孔体的制备工艺、坯体的孔 隙率、孔隙大小及分布、坯体中基体碳的类型和反应 熔渗的工艺参数等因素决定^[12]。但因 RMI 工艺容 易存在少量残余 Si,加之 Si 与 C 反应过程较为剧烈, 容易损伤碳纤维,因此所制备的 C/C-SiC 复合材料 的力学性能偏低。

迄今为止,去除 C/C-SiC 复合材料中的残余 Si, 主要有两种方法:

(1)采用泥浆渗透法将 TiC 粉末引入 C/C 多孔体,在熔融 Si 浸渗过程中,Si 与 TiC 和部分基体 C 反应生成 C/C-SiC-Ti₃SiC₂复合材料,复合材料的弯曲强度和断裂韧性均有所提高^[13];

(2)利用 Si 合金替代 Si 熔渗入 C/C 多孔体中, 例如 Si-Mo、Si-Nb 和 Si-Mo-Ti 等,合金熔渗过程中 除了生成 SiC 外,还会有少量硅化物或碳化物生成, 复合 材料 中不存在游离 Si,提高了其高温性 能^[14-16]。

国防科技大学的 Tong 等人^[17]和西北工业大学 的 Wang 等人^[18-19]向多孔 C/C 预制体中熔渗 Si-Zr 制备了不含游离 Si 的 C/C-SiC 复合材料,合金中的 Zr 与 C/C 多孔体中的 C 和 Si 反应形成 ZrC 和 ZrSi₂, 所获得复合材料具有较高的强度、较好的抗氧化性和 抗烧蚀性。但 Si-Zr 向多孔 C/C 预制体的熔渗行为 及其反应机制与多孔 C/C 预制体的孔隙率和孔径、 熔渗温度及时间有关,需进一步深入研究。

本文用 Si_{0.9}Zr_{0.1}代替 Si 熔渗到不同多孔 C/C 预制体中反应合成 C/C-SiC 复合材料,主要研究了不同多孔 C/C 预制体熔渗 Si_{0.9}Zr_{0.1}后复合材料的物相和微观组织,同时研究了 C/C 多孔体熔渗 Si 后复合材料的物相和微观组织,并探讨了复合材料的反应机制。

1 试验

1.1 试样的制备

1.1.1 多孔 C/C 预制体制备

多孔 C/C 预制体分为两种:(1)采用平纹编织的 碳布叠层制备二维碳纤维预制体,首先碳布经酚醛树 宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2013 年 第2 期

脂、酒精和丙酮的混合溶液浸渍,在热压机上用模压 成型的方法制得碳纤维/酚醛复合材料,然后放在碳 化炉中900℃下氩气保护进行裂解得到多孔 C/C 预 制体(PIP-C/C,密度约1.4 g/cm³);(2)采用 CVI 在 碳纤维预制体上沉积热解 C,经高温石墨化处理制成 多孔 C/C 预制体(CVI-C/C,密度约1.4 g/cm³)。

1.1.2 C/C-SiC 复合材料制备

将不同多孔 C/C 预制体切割成一定尺寸的试 样,放入无水乙醇中超声波振荡清洗 3 次,在鼓风干 燥箱中 80℃烘 4 h,直至质量不变,分别放入石墨坩 埚,把熔炼好的 Si_{0.9}Zr_{0.1}(Si:90.2at%,Zr:9.8at%)放 在多孔 C/C 预制体的上表面或用 Si 粉包埋,然后将 石墨坩埚一起放入管式炉中加热,管式炉升温速率为 8℃/min,加热到 1 550℃保温 60 min 后随炉冷却,熔 体靠毛细管力浸渗到多孔体中反应获得 C/C-SiC 复 合材料,炉内真空度约为 10 Pa。

1.2 试验方法

采用阿基米德法测量计算复合材料的密度;采用 德国布鲁克 D8 Avanced X 射线衍射仪进行物相分 析,辐射源为 Cu 靶 Kα线,电压为 40 kV,管电流为 40 mA,利用 Lynxeye 探测器,数据采集范围 20°~ 80°,扫描速率为 4°/min,步长为 0.02°;采用英国 Cam Scan 公司 Apollo 300 型场发射扫描电子显微镜 观察 C/C-SiC 复合材料的显微结构。

2 结果与讨论

2.1 C/C-SiC 复合材料的物相分析

图 1 为不同多孔 C/C 预制体反应渗 Si 后制备复 合材料的 XRD 图谱。



图 1 多孔 C/C 预制体熔融渗 Si 后 C/C-SiC 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of C/C-SiC composites produced by reactive infiltration of molten Si into porous preform

由图 1 可知,两种复合材料的物相组成相同,主要为 SiC 相、单质 Si 及 C 相,这说明熔渗 Si 过程中 Si

— 65 —

与 C 发生了化学反应,生成了大量的 SiC 相。由 X 射线衍射半定量分析结果可知,不同 C/C 预制体渗 Si 后复合材料各相的相对量有所不同。PIP- C/C 预制体渗 Si 后 SiC 相较多,C 相和残留的游离 Si 相较少,而 CVI-C/C 预制体渗 Si 后物相相对量的组成则相反。这说明熔融浸渗到 PIP-C/C 预制体中的 Si 利于与分布较分散的树脂 C 反应而生成的 SiC 相较多,反应渗 Si 后材料的密度增加较多(由 C/C 的 1.4 g/ cm³增加到 C/C-SiC 复合材料的 2.1 g/cm³)。

为了降低复合材料中游离 Si 的含量,相同的反 应熔渗条件下进行了熔融浸渗 Si_{0.9}Zr_{0.1},所得复合材 料的物相分析如图 2 所示。由图 2 可见,PIP-C/C 预 制体熔渗 Si-Zr 后所制备的复合材料中除了反应生 成的 SiC 外,还有少量 ZrC 和 ZrSi₂相,单质 Si 相消失 了。这说明熔渗的 Si_{0.9}Zr_{0.1}与 C 反应生成了 SiC 和 ZrC 基体;而 CVI-C/C 预制体所制备的复合材料除 了以上几相外,还有部分残留的游离 Si_{0.}这是由于熔 渗到 CVI-C/C 预制体中的 Si_{0.9}Zr_{0.1}与其沉积的 C 反 应不够充分,与图 1 的结果相一致。



C/C-SiC 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of C/C–SiC composites produced by reactive infiltration of molten $Si_{0.9}Zr_{0.1}$ alloy into porous preform

2.2 C/C-SiC 复合材料的微观组织

图 3 是 PIP-C/C 预制体熔融渗 Si 和 Si_{0.9}Zr_{0.1}后的 C/C-SiC 的微观组织,可看出 C/C-SiC 较致密,熔体完 全铺满了 C/C 多孔预制体的孔隙,主要是渗入到相邻碳 纤维束间的大孔及形成的小孔中,这表明此预制体与熔 融 Si 或 Si_{0.9}Zr_{0.1}在 1 550℃下具有良好的润湿性。





图 3 PIP-C/C 预制体反应熔渗制备 C/C-SiC 复合材料的微观组织 Fig. 3 Microstructures of the C/C-SiC composites produced by reactive infiltration of molten Si and Si_{0.9}Zr_{0.1}alloy into the porous PIP- C/C preform

除此之外,材料中仍有少量小孔洞或气孔存在, 如图 3(b)和(d)所示,主要是因为:(1)酚醛树脂炭 化后的多孔预制体不可避免存在闭孔,熔融 Si 或 Si_{0.9}Zr_{0.1}很难渗入,最后形成小孔洞或气孔;(2)多孔 预制体中存在不同形状和孔径的孔隙,不同的孔中熔 体渗入速率和填满孔所需时间不同,孔径最大的地方

— 66 —

需要渗入熔体的体积最大,但其毛细管力却最小,因 此渗入速率也最低,需要渗入的时间最多。对于半径 较小的孔,它被迅速地填满,并成为大的孔腔之间熔 体渗入的通道,同时由于 SiC 的生成,小孔容易被堵 塞(C转变为 SiC 后,体积膨胀 2 倍多^[11],毛细管径 随着反应的进行会缩小),成为继续渗入和反应的 "瓶颈",如果毛细管入口被生成物堵死,熔体的渗入 被中止,就会在毛细管内形成封闭的孔。

渗 Si 后复合材料的组织主要分为灰色和白色两部 分[图 3(a)和(b)],结合 XRD 图谱和背散射照片分析 可知,灰色相为 C 纤维,白色相为 SiC 和 Si 相。由于复 合材料中 Si 含量较少, 且与 SiC 的原子序数相差不大, 在背散射照片中很难分辨; 而渗 Si_{0.9}Zr_{0.1}后复合材料的 组织主要有四部分组成: 黑色相 A、灰色相 B、白色相 C 和 D[图4(a)和4(b)],结合 XRD 图谱和背散射照片的 能谱结果]图4(c)~(f)]分析可知, 黑色区域 A 富含 C 元素, 为碳纤维或残留的热解碳, 灰色相 B 含有 Si 和 C, 为反应生成的 SiC 相, 被灰色相包围的白色区域 C 含有 Zr、Si 和 C, 为反应生成的 ZrC 和 SiC 相, 白色区域 D 富 含 Zr 和 Si, 为 ZrSi₂相, 材料中未发现游离 Si。微观组织 表明反应生成的 SiC 相为连续相, ZrC 和 ZrSi₂离散分布 在 SiC 基体内, 这与复合材料的形成机制有关。



图 4 PIP-C/C 预制体反应熔渗 Si_{0.9}Zr_{0.1}后制备 C/C-SiC 复合材料的组织形貌及能谱图 Fig. 4 Microstructures and EDS analysis of the C/C-SiC composites produced by reactive infiltration of molten Si_{0.9}Zr_{0.1} alloy into the porous PIP-C/C perform

多孔 PIP-C/C 预制体反应熔渗 Si 或 Si-Zr 后, 除了热解 C 与其反应外,还有少量碳纤维参与反应, 如图 5 所示,碳纤维发生反应生成 SiC,这是由于此 处的碳纤维热解 C 层较薄或未被热解 C 包覆,反应 熔渗时热解 C 层可能消耗殆尽而发生纤维与熔体反 应,从而损伤纤维,导致生成的 C/C-SiC 强度较低。

为防止碳纤维与熔体反应,采用多孔 CVI-C/C 预制体反应熔渗 Si_{0.9}Zr_{0.1}制备 C/C-SiC 复合材料,其 微观组织见图 6。

可见,碳纤维表面的沉积 C 层厚约 1 μm,熔体与 沉积 C 反应仅生成一薄层 SiC,而未与纤维反应,因 此纤维得以保持完整,减少碳纤维的强度衰退,生成 的 C/C-SiC 强度较高。

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2013 年 第2期



图 5 PIP-C/C 预制体反应熔渗制备 C/C-SiC 复合材料的组织形貌 Fig.5 Microstructure of C/C-SiC composites produced by reactive infiltration of the porous PIP-C/C preform

多孔 CVI-C/C 预制体熔渗 Si 后,除了在沉积 C 层表面反应生成 SiC 层外,有少量游离 Si 残留在 SiC 基体内;而熔渗 Si_{0.9}Zr_{0.1}后,除了反应生成的 SiC 外,

在其内部离散分布着 ZrC 相和 ZrSi₂相,未发现游离Si,这与多孔 PIP-C/C 预制体熔渗 Si_{0.9}Zr_{0.1}所获得复合材料的微观组织相似。





2.3 C/C-SiC 复合材料的形成机制

关于反应熔渗法制备复合材料的组织演变机制研究较多,目前还没有一个统一的结论,有代表性的主要有三种:(1)溶解-沉淀机制^[20-23];(2)扩散控制机制^[24-25];(3)混合机制^[26-27]。反应熔渗过程是以溶解-沉淀机制为主还是以扩散控制机制为主将取决于预制体的状态(如孔隙率和孔径大小)、合金中的杂质元素以及熔渗温度和时间等。

根据 C/C-SiC 复合材料的微观组织结构分析可 推测,多孔 C/C 预制体的反应熔渗过程可分为三个 阶段:(1)在浸渗初期,熔体在毛细管力作用下自发 渗入并铺满多孔 C/C 预制体的孔隙;(2) PIP-C 或 CVI-C 快速溶解于熔体中,当熔体达到过饱和时就 会形成离散的 SiC(或 ZrC)或者在 C/C 表层沉淀析 出 SiC;(3)一旦反应物 SiC 形成连续层附着在 C/C 表层,就会将熔体和 C 分开,随后 SiC 的生长只能通 过 PIP-C 或 CVI-C 经过连续的 SiC 层扩散与熔体反 应,其反应速率受温度和时间的影响,最后夹在 SiC 基体内的熔体以游离 Si(或 ZrSi₂相)形式存在。综上 可知,复合材料的形成机制由初期的溶解-沉淀控制

和后期的 C 扩散控制为主。

3 结论

(1)采用无压反应熔渗法制备了 C/C-SiC 复合 材料,熔渗 Si 后复合材料中主要为反应生成的 SiC 相,还有少量游离 Si 残留;熔渗 Si_{0.9}Zr_{0.1}后复,合材料 中主要生成了 SiC、ZrSi₂和 ZrC 相,未发现游离 Si 存 在。

(2) 多孔 PIP-C/C 预制体较易浸渗 Si 和 Si_{0.9} Zr_{0.1},反应生成了大量 SiC 相,但少量碳纤维参与反 应,损伤碳纤维;而多孔 CVI-C/C 预制体熔渗 Si 和 Si_{0.9}Zr_{0.1}后,熔体与沉积 C 反应仅生成一层 SiC,未与 纤维反应,纤维保持完整。多孔 CVI-C/C 预制体无 压反应熔渗 Si-Zr 快速制备近成形 C/C-SiC 复合材 料是未来的发展方向。

(3) C/C 多孔预制体反应熔渗制备复合材料的 形成机制是初期的溶解--沉淀控制和后期的 C 扩散 控制为主。

参考文献

[1]张智,郝志彪,闫联生. C/C-SiC 复合材料制备方 法及研究现状[J].炭素,2008(2):29-35

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2013 年 第2期

[2] Besmann T M, Sheldon B W, Lowden R A, et al. Vapor phase fabrication and properties of continuous filament ceramic composites[J]. Science, 1991(253): 1104–1109

[3] Krenkel W, Berndt F. C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems[J]. Mater. Sci. Eng. A., 2005, 412: 177-181

[4] 秦明升,肖鹏,熊翔,等.以不同酚醛树脂制备的 C/C-SiC 复合材料的力学性能[J].粉末冶金材料科学与工 程,2008,13(6):346-351

[5] Warren J W. Fiber and grain-reinforced chemical vapor infiltration (CVI) silicon carbide matrix composites [J]. Ceram.Eng. Sci. Proc. ,1985, 7–8: 684–693

[6] 徐永东, 张立同, 成来飞. CVI 法制备三维纤维增强 碳化硅复合材料[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(5): 485-489

[7] 邓景屹, 刘文川, 魏永良, 等. 用化学气相渗法制备 碳纤维增强碳-碳化硅梯度基复合材料[J]. 炭素, 1995(2): 4-8

[8] Sato K, Tezuka A, Funayama O, et al. Fabrication and pressure testing of a gas-turbine component manufactured by a preceramic-polymer-impregnation method [J]. Compos. Sci. Technol. ,1999, 59: 853-859

[9] Jiang S Z, Xiong X, Chen Z K, et al. Influence factors of C/C-SiC dual matrix composites prepared by reactive melt infiltration[J]. Mater. Des., 2009, 30: 3738-3742

[10] 付前刚, 李贺军, 沈学涛, 等. 国内 C/C 复合材料 基体改性研究进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30(11): 6-12

[11] Hillig W B. Making ceramic composites by melt infiltration[J]. Am. Cer. Soc. Bull., 1994,73(4): 56-62

[12] 王林山, 熊翔, 肖鹏, 等. 反应熔渗法制备 C/C-SiC 复合材料及其影响因素的研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2003, 21(1): 37-41

[13] Yin X, He S, Zhang L, et al. Fabrication and characterization of a carbon fibre reinforced carbon-silicon carbide-titanium silicon carbide hybrid matrix composite [J]. Mater. Sci. Eng. A., 2010, 527:835-841

[14] Singh M, Behrendt D R. Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms[J]. Mater. Sci. Eng. A., 1995, 194: 193-200

[15] Singh M, Behrendt D R. Reactive melt infiltration of silicon-niobium alloys in microporous carbons [J]. J. Mater. Res., 1994(7): 1701-1709 $[\,16\,]$ Esfehanian M, Gunster J, Moztarzadeh F, et al. Development of a high temperature $C_f/x Si_2-SiC$ (x=Mo, Ti) composite via reactive melt infiltration [J]. J. Eur. Ceram. Soc. , 2007, 27: 1229–1235

 $[\,17\,]$ Tong Y, Bai S, Zhang H, et al. C/C–SiC composite prepared by Si–10Zr alloyed melt infiltration[J]. Ceram. Int. , 2012, 38: 3301–3307

 $[\,18\,]$ Wang Y, Zhu X, Zhang L, et al. C/C–SiC–ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with $\rm Si_{0.87}Zr_{0.13}$ alloy $[\,J\,].$ Ceram. Int. , 2012 , 38: 4337–4343

 $[\,19\,]$ Pi H, Fan S, Wang Y. C/SiC – ZrB_2 – ZrC composties fabricated by reactive melt infiltration with $ZrSi_2$ alloy [J]. Ceram. Int. ,2012,38:6541–6548

[20] Pampuch R, Walasek E, Bialoskórski J. Reaction mechanism in carbon-liquid silicon systems at elevated temperatures[J]. Ceram. Int., 1986, 12(2): 99-106

 $[\,21\,]$ Pampuch R, Białoskórski J, Walasek E. Mechanism of reactions in the Sil + C_f system and the self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide $[\,J\,]$. Ceramics International, 1987, 13(1): 63-68

[22] Zhou H, Singh R N. Kinetics model for the growth of silicon carbide by the reaction of liquid silicon with carbon[J].J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78(9):2456-2462

[23] Singh M, Behrendt D R. Studies on the reactive melt infiltration of silicon and silicon-molybdenum alloys in porous carbon[R]. NASA Technical Memorandum 105860, Prepared for the 94th Annual Meeting of the American Ceramic Society, 1992

[24] Ilegbusi O J, Yang J J, Mat M D. Mesoscopic scale analysis of the reaction-bonded SiC process [J]. Composites Part A: Appl. Sci. Manufac., 1999, 30(3): 339–348

[25] Fitzer E, Gadow R. Fiber-reinforced silicon carbide[J]. Am. Cer. Soc. Bull., 1986, 65:326–335

[26]Zollfrank C, Sieber H. Microstructure evolution and reaction mechanism of biomorphous SiC ceramics[J]. J. Am. Ceram. Soc. , 2005, 81(1): 51–58

[27] Varela-Feria F M, Ramírez-Rico J, Arellano-López A R. Reaction-formation mechanisms and microstructure evolution of biomorphic SiC[J]. J. Mater. Sci. , 2008, 43(3): 933–941

(编辑 李洪泉)