

2D - C_f / SiC 复合材料及构件的无压成型工艺

张峰 胡海峰 陈朝辉 简科

(国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室,长沙 410073)

文摘 采用无压成型工艺制备了 2D - C_f / SiC 及复杂构件。结果表明:复合材料弯曲强度达到 328 MPa,断裂韧度达到 14.9 MPa · m^{1/2},层间剪切强度达到 35.9 MPa,同时材料也具有很好的高温抗氧化性能。利用本工艺制备了某型号发动机的尾喷管,并成功通过了应用部门的试车考核。

关键词 2D - C_f / SiC 复合材料,无压成型工艺,构件

Pressureless Forming Technics of 2D-C_f / SiC Composites and Structural Components

Zhang Feng Hu Haifeng Cheng Zhaohui Jian Ke

(Key Laboratory of Novel Ceramic Fibers & Composite Materials, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract Carbon fiber cloth reinforced silicon carbide (2D-C_f / SiC) composites and complex-shaped structural components are prepared with pressureless forming technics. The results show that the composites have flexural strength of 328 MPa, fracture toughness of 14.9 MPa · m^{1/2} and ply-to-ply shear strength of 35.9 MPa. The composites also have rather good resistance to oxidation at high temperature. Pressureless forming technics is a simple, low cost, pressure-independent method, breaking through the key technique for preparation of complex-shaped structural components. At last, an engine nozzle by using this technics is successfully prepared.

Key words 2D-C_f / SiC composite, Pressureless forming technics, Structural components

1 前言

C_f / SiC 复合材料具有高温强度高、韧性好、抗氧化性好和密度低等特点,在空间技术、能源、化工、交通工业等领域具有广阔的应用前景^[1~2]。

2D - C_f / SiC 具有面内性能较好、制备工艺简单、制备构件尺寸精度较高、铺排方式灵活等优点,且成本较低,其主要缺点是层间性能差、易分层^[3]。目前,在制备 2D - C_f / SiC 构件时,通常采用压机模压的方式提高层间剪切强度。然而,由于加压方式的限制,难以成型复杂形状构件。

本文针对 2D - C_f / SiC 复杂形状构件制备的具体需求,借鉴树脂基复合材料成熟的手糊成型工艺,通过特制浆料来解决 2D - C_f / SiC 的层间问题,首次通过无压成型工艺制备得到了 2D - C_f / SiC,材料具有良好的力学性能和抗氧化性能。在此基础上成功制备了某型号发动机尾喷管,并通过了应用部门的试车考核。

2 实验

2.1 主要原料

碳布:吉林炭素厂生产,纤维束丝数 3 000,厚度 0.29 mm,密度 1.76 g/cm³,单根纤维强度 3.57 GPa。

聚碳硅烷 (PCS):由国防科技大学合成,数均分子量为 1 400 ~ 2 000,软化点为 180 ~ 240 °C,氧质量分数约为 1.2%。

SiC 微粉:灰色粉末,平均粒径约为 0.4 μm,比表面积为 15.8 m² / g。

2.2 实验方法

以 PCS、SiC 微粉、黏接剂、溶剂等为原料配制浆料,采用边刷浆料边成型碳布的方式制备坯体,将坯体放入烘箱内 50 °C 处理 1 h 制得预成型体,然后通过反复浸渍—裂解过程来使制品致密化。利用上述方法制备出用于测试的平板试样,并在此基础上制得形状复杂的构件。

2.3 测试方法

用于测试的平板试样厚度为 4 mm。

采用 CSS—1101 系列电子万能试验机测试试样的常温力学性能。采用三点弯曲法测试材料的弯曲

收稿日期:2006 - 09 - 04;修回日期:2006 - 10 - 31

基金项目:国防预研基金资助项目

作者简介:张峰,1982年出生,硕士研究生,主要从事碳纤维增强 SiC 复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2007年 第3期

— 41 —

强度,跨高比为 15,加载速率 0.5 mm/min。采用单边缺口梁法测试材料的断裂韧性,跨高比为 10,加载速率 0.05 mm/min。采用短梁法测试材料的剪切强度,跨高比为 5,加载速率 0.5 mm/min。

用马弗炉进行高温抗氧化实验,其氧化温度取 1 100和 1 300 两种。采用 JSM-5600LV 扫描电镜 (SEM)观察试样的断口形貌。

3 结果与讨论

3.1 材料的力学性能

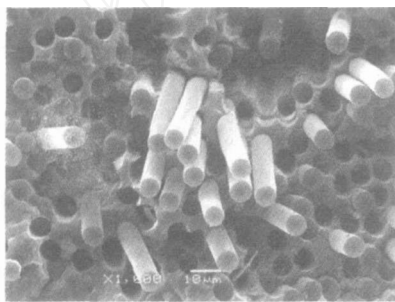
无压成型制备的平板试样,其弯曲强度为 328 MPa,断裂韧度为 14.9 MPa·m^{1/2}、剪切强度为 35.9 MPa

采用本工艺制备的平板试样与采用 7 MPa 加压条件下成型的 2D-C_f/SiC 进行了对比测试。表 1 列出了不同条件下制备出的 2D-C_f/SiC 的性能。

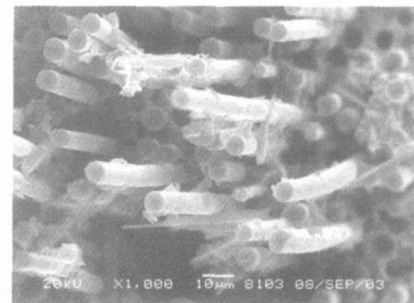
表 1 不同条件下制备出的 2D-C_f/SiC 的性能

Tab 1 Properties of 2D-C_f/SiC composites fabricated under different conditions

模压压力 /MPa	纤维体积分数 /%	孔隙率 /%	弯曲强度 /MPa
0	36.1	15.2	328
7	47.7	15.0	320



(a) 无压



(b) 加压 7 MPa

图 1 无压和 7 MPa 成型制备的材料的断口 SEM 照片

Fig 1 SEM micrograph of fracture surface of composite with pressureless and 7 MPa forming technics

3.2 材料的高温抗氧化性

表 2 列出了 1 100 和 1 300 两种条件下无压成型制备的平板试样的抗氧化性能。

表 2 无压成型制备试样的抗氧化性

Tab 2 Antioxidation properties of 2D-C_f/SiC composites with pressureless forming technics

氧化时间 /min	1 100		1 300	
	弯曲强度保留率 /%	断裂韧度保留率 /%	弯曲强度保留率 /%	断裂韧度保留率 /%
10	90.1	93.9	104	101
20	73.6	75.8	75.4	80.9
30	48.6	68.4	55.9	70.8

从表 3 可以看出,材料具有相当好的高温抗氧化性,特别是短时间 (10 min) 氧化后其力学性能保留率很高,达到 90% 以上,1 300 条件下较常温时的力学性能甚至有所提高。这可能是因为材料表面生成了致密的 SiO₂ 膜填充了表面部分孔隙造成的。另外,

从表 1 中可以看出,不同条件下所制备的材料虽体积分数存在较大差异,但孔隙率却较为接近。这主要是因为先驱体浸渍裂解工艺中材料的致密是通过反复的浸渍—裂解来完成的^[4]。另外,在纤维强度保留率一样的假设下,理论上可以计算出随着材料中纤维体积分数增加,弯曲强度是随之增加的,但可以看到结果并不是这样,不同条件下制备出的材料弯曲强度差别不大。这说明纤维强度保留率的假设在这里是不成立的,在加压成型过程中纤维受到了损伤。

图 1 是无压和 7 MPa 加压成型制备出的材料的断口形貌。从图 1 中可以看出,各组材料在断裂时,均存在大量的纤维拔出,表明纤维基体间结合较好,因此各组材料的弯曲强度均达到较好水平,超过了 300 MPa;而比较图 1 (a)、(b),采用无压成型制备材料时,纤维表面非常光滑;当以 7 MPa 的压力加压成型时,纤维表面出现了明显的机械刻蚀,表明随着模压压力的增加,纤维损伤加剧,强度保留率下降。虽然宏观上 SiC 微粉颗粒的尺寸很小,但它的形状是不规则的,在压力作用下, SiC 微粉的棱角将对纤维表面产生机械刻蚀,随着压力的增加,这种机械刻蚀也将加剧。因此,加压成型并不是一个优化的工艺。

实验数据显示,1 300 下的力学性能保留率比 1 100 下的要高,这是因为对 C_f/SiC 而言,碳纤维本身与 SiC 基体线胀系数不一致,在制备阶段材料内部出现微裂纹,在氧化气氛中这些裂纹会加速氧扩散^[5]。在 800~1 000 内,因基体中存在微裂纹,氧化气体沿裂纹方向扩散,碳纤维氧化严重,而温度达到 1 250 时 SiO₂ 膜生成速率较高,裂纹愈合,纤维不易氧化。试样良好的抗氧化性表明,采用这种工艺制备的碳布增强 SiC 陶瓷基复合材料可以有效地应用于如超燃冲压发动机喷管等短时高温热结构部件。

3.3 2D-C_f/SiC 复杂形状构件的制备过程

在制备平板试样的基础上,根据某型号发动机尾喷管的应用需要,采用无压成型的方式制备了复杂方形件。构件的内型面是长方形,且四角有弧度,同时,在上端还有法兰边,厚度和直段厚度不一致。

(下转第 54 页)

生在与 BTR 区相对应的位置上,锤击压力有效抵消焊缝的横向拉应变,并且锤击过程与焊接熔池的凝固过程相匹配时,才具有最佳的止裂效果。试验中,随焊锤击碾压过程的锤击压力和锤头高度配合调试,即锤击高度在 0.8 mm 左右,锤击压力为 0.22 MPa 可以得到成形美观、质量稳定的焊缝。

(4)选择适合的焊接线能量,以减小熔池的过热,有利于改善抗裂性。焊接线能量的选择可以尝试通过调整焊接速度和焊接电流来实现。

参考文献

- 1 李晓梅. 铝合金薄板焊接热裂敏感性研究. 航天工艺, 1994; (6): 14~16
- 2 彭云. 铝合金焊接结晶裂纹的防止. 焊接, 1995; (1): 2~5
- 3 刘伟平. 一种防止高强铝合金焊接热裂纹产生的新方法. 焊接学报, 1995; 16(2): 106~110
- 4 郭绍庆. 温差拉伸控制铝合金薄板的焊接变形. 焊接

学报, 1999; 20(1): 34~41

- 5 关桥. 航宇薄壳结构的低应力无变形焊接新技术. 航空工艺技术, 1996; (4): 4~15
- 6 周振丰, 张文钺主编. 焊接冶金和物理焊接性. 北京:机械工业出版社, 1988
- 7 田锡堂. 随焊激冷对 LY12CZ 铝合金焊接热裂纹倾向影响的研究. 宇航材料工艺, 1998; 28(5): 48~52
- 8 郭绍庆. 温差拉伸和随焊激冷配合使用控制焊接变形. 焊接学报, 2004; 25(6): 82~86
- 9 徐文立. 动态低应力小变形无热裂随焊锤击焊接技术研究. 材料科学与工艺, 2001; 9(1): 6~10
- 10 范成磊. 随焊冲击碾压对 LY12CZ 铝合金接头组织和性能的影响. 材料工程, 2004; (10): 24~28
- 11 American Society of Metals Brazing, Soldering, American Society of Metals Handbook 9th Edition Vol 6 Welding, 1983: 525~529

(编辑 李洪泉)

(上接第 42 页)

采用本工艺制备 2D - C_f/SiC 复杂形状构件的过程包括以下两步。

(1)预制件的制作与成型

设计了带翻边的石墨芯模,外型面和方形件的内型面一致(稍稍有余量),通过边涂浆料边叠层碳布的方式,一次成型出坯体。将带模具的坯体放入烘箱中 50 处理 1 h,然后 1200 下高温裂解,冷却后脱模即得构件的预成型体。

(2)后续致密化与加工

由于先驱体在裂解时会放出小分子而在制品中留下气孔,所以在后续过程中,重复单组分真空浸渍—裂解过程来提高制品致密度。

另外,研究发现致密化周期对构件的加工性能有非常重要的影响,致密化周期太短,构件强度太差,加工时易受到损伤,而构件完全致密化后,构件硬度很高,加工十分困难。通过反复摸索发现在致密化一定周期后通过铣床进行精加工以保证构件法兰面的平整度和尺寸精度。加工完成后再浸渍—交联—裂解几个周期使构件致密化。同时为了满足 CMC 结构件所要求表面粗糙度,粗坯及每次浸渍裂解后构件表面都需用细砂纸打磨。当达到所需致密度后,再将表面打磨光滑即最终制得符合要求的 C_f/SiC 构件。

所制备的 2D - C_f/SiC 尾喷管,经试车考核具有良好的耐高温和抗冲刷能力,试车后尾喷管结构仍然完整,内型面保持光滑。

4 结论

(1)选用合适的浆料组分,采用无压成型工艺制备的 2D - C_f/SiC 具有良好的综合性能,弯曲强度达到 327.73 MPa,断裂韧度达到 14.92 MPa·m^{1/2},层间剪切强度达到 35.90 MPa,和加压成型制备的材料性能相近。

(2)无压成型的 2D - C_f/SiC 具有很好的高温抗氧化性能,完全可以满足短时高温热结构部件的要求。

(3)应用本工艺制备的某型号发动机尾喷管成功通过了试车考核表明无压成型工艺具有良好的应用前景。

参考文献

- 1 Sanokawa Y, Ido Y, Sohda Y et al Application of continuous fiber reinforced silicon carbide matrix composites to a ceramic gas turbine model for automobiles Ceram. Eng & Sc. Proc, 1997; 18(4): 221~228
- 2 Wulz H G, Trabant U. Large integral hot CMC structures designed for future reusable launchers AIAA - 97 - 2485
- 3 Morscher G N. Stress-dependent matrix cracking in 2D woven SiC-fiber reinforced melt-infiltrated SiC matrix composites Composites Science and Technology, 2004; 64: 1311~1319
- 4 Babul D H. The role of chemistry in the synthesis of ceramic materials Key Eng Mater, 2002; 206~213: 15~20
- 5 Lamouroux F, Camus G, Thebaut J. Oxidation behavior of 3D-C/SiC composites in two oxidizing environments Comp. Sci Techn, 2001; 61: 977

(编辑 李洪泉)