

SiC 基体结构及其对 C/SiC 复合材料性能的影响研究

房金铭¹ 李钰梅¹ 龚晓冬¹ 张家华² 李军平¹

(1 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

(2 北京临近空间飞行器系统工程研究所, 北京 100076)

文 摘 采用聚碳硅烷作为前驱体,在 800、1 000、1 200 °C 下烧结得到 SiC 基体,研究了温度对 SiC 基体密度、结晶程度的影响。结果表明基体随着温度的提高,基体密度提高,结晶程度逐渐提高,Si 含量比例升高。在 800 °C 时,基体密度为 2.30 g/cm³,所得基体结构接近无定形态,在 1 000 和 1 200 °C 下的密度分别为 2.50 和 2.56 g/cm³,晶粒尺寸分别为 2.6 和 4.1 nm。再以聚碳硅烷为前驱体,以碳纤维织物为增强体,采用 PIP 工艺制备 C/SiC 复合材料,热解最高温度同样为 800、1 000、1 200 °C,得到三组 C/SiC 复合材料,对复合材料进行了力学性能测试和断口微观结构观察,分析了基体结构对复合材料力学性能的影响。研究表明,在一定范围内提高热解温度,有利于改善基体特性和提高复合材料的致密化效率,从而使复合材料的力学性能有所提升,特别是弯曲、层间剪切和压缩性能提高作用明显。

关键词 SiC 基体,C/SiC 复合材料,PIP 工艺,热解温度,力学性能

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2022.04.008

Study on the Structure of SiC Matrix and Its Effect on the Properties of C/SiC Composites

FANG Jinming¹ LI Yumei¹ GONG Xiaodong¹ ZHANG Jiahua² LI Junping¹

(1 Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Beijing Institute of Near Space Vehicle's Systems Engineering, Beijing 100076)

Abstract SiC matrix was obtained by sintering polycarbosilane at 800, 1 000, 1 200 °C, and the effect of temperature on the density and crystallization degree of SiC was studied. With the increase of temperature, the crystallization degree, the density of the matrix and the proportion of Si increases. At 800 °C, the density of the matrix is 2.30 g/cm³, and the matrix structure is close to the amorphous state. At 1 000 °C and 1 200 °C, the densities of the matrix are 2.50 and 2.56 g/cm³, and the grain sizes are 2.6 and 4.1 nm, respectively. C/SiC composites are prepared by PIP process with polycarbosilane as precursor and carbon fiber fabric as reinforcement, the maximum pyrolysis temperatures in the whole pyrolysis process are also 800, 1 000 and 1 200 °C. The effect of matrix structure on the mechanical behavior of the composites is studied by mechanical properties test and microstructures observation. The results show that increasing the pyrolysis temperature in a certain range is beneficial to improve the properties of the matrix and the matrix's densification efficiency, which make the mechanical performance of the material improved, and especially has obvious effect on improving the bending strength, interlaminar shear strength and compression strength of C/SiC composites.

Key words SiC matrix, C/SiC composites, PIP process, Pyrolysis temperature, Mechanical strength

0 引言

C/SiC 复合材料兼具陶瓷的高比强度、高比模量、耐化学腐蚀性能和碳纤维的高强高韧性,可满足在 1

650 °C 以下长寿命、2 000 °C 以下有限寿命使用、3 000 °C 以下瞬时寿命的使用要求,因而成为航空航天领域等极端苛刻服役条件下适用的材料之一^[1-2]。近年来国

收稿日期:2021-05-06

第一作者简介:房金铭,1988 年出生,硕士,工程师,主要从事陶瓷基复合材料研究工作。E-mail:fangjium@163.com

通信作者:李军平,1979 年生,研究员,主要从事陶瓷基复合材料研究工作。E-mail:jpli@iccas.ac.cn

内外关于SiC的研究较为深入,并成功应用于多个领域,如卫星远地点姿态控制和轨道控制发动机推力室、航空发动机热段部件、超高声速热结构部件等^[3-5]。现阶段C/SiC复合材料常用的制备方法有化学气相沉积法(CVD/CVI)、反应熔渗法(RMI)、先驱体浸渍热解法(PIP)等^[6-8]。PIP工艺由于所得产品具有良好的均匀性、对纤维损伤小、对产品成型形状没有限制等优点,是较为常用的制备复合材料的方法。热解温度是影响PIP工艺最为重要的工艺参数之一,设置合适的温度有利于增加材料内部的开孔率,提高材料致密化效率;不同热解温度下,基体结构可能会发生改变,对材料的物理特性有着较大的影响。实验研究表明SiC先驱体绝大部分热解失重都发生在750℃以下^[6],而更高温度则为非晶态向晶态转化。本文研究不同热解温度下得到的纯SiC基体相和C/SiC复合材料的结构特点,以及C/SiC复合材料的致密化规律,并分析基体结构和材料致密化特点对最终材料性能的影响,拟为材料设计与工艺的匹配性提供支撑。

1 实验

1.1 SiC基体及C/SiC复合材料的制备

(1)将聚碳硅烷先驱体溶液(溶剂为DVB)固化后,分别放入工艺制度最高为800、1 000、1 200℃的热解炉中,得到不同热解温度下的纯基体相;

(2)以碳布缝合方式制成平板类碳纤维预制体,预制体纤维体积分数约为40%,所用纤维为山西钢科生产的T300-1K碳纤维。采用PIP工艺对预制体进行多轮次致密化。材料工艺主要参数如表1所示,除最高热解温度不同,其他工艺参数设置均一致。

1.2 基体结构分析及复合材料性能测试

对热解后基体进行研磨并过筛,得到粉末状基

表1 试样基本工艺参数

Tab. 1 Basic process parameters of samples

试样编号	纤维种类	先驱体	最高裂解温度/℃
1 [#]	T300-1K	PCS	800
2 [#]	T300-1K	PCS	1 000
3 [#]	T300-1K	PCS	1 200

体。采用全自动气体置换法真密度仪(设备型号为:ACCUPYC II 1345)得到基体密度;采用扫描电镜(设备型号为:HITACHIS-3000N)、X射线衍射仪(简称XRD,设备型号为:D8 Advanced)、透射电镜(简称TEM,设备型号为:PHILIPS CM-12)对得到的基体进行评价分析。对复材平板进行取样,采用万能试验机测试拉伸、压缩、弯曲、层间剪切性能。其中拉伸性能测试方法为DqES 484—2016,压缩性能测试方法为GJB 6476—2008,弯曲性能测试方法为DqES 483—2016,层间剪切测试方法为DqES 81—98;采用显微镜对试样微观结构观察。

2 结果与讨论

2.1 SiC基体形貌与结构分析

基体在三个温度下的陶瓷化产率分别为78.27%、78.05%、77.92%,随温度升高,陶瓷产率有降低趋势。热解后基体外观如图1所示。其中图1(a)~(c)为相机拍摄,通过肉眼观察可知在三个温度条件下所得SiC基体都为多孔结构,随着温度升高,基体光泽度升高,基体收缩率逐渐提高,形成了较大裂纹,1 200℃下,基体内部出现较为明显的裂纹;在微观下如图1(d)~(e)所示,三个温度点下基体结构较为平整、致密,但800℃下的微观结构与1 000和1 200℃具有明显差异,800℃时基体表面较为粗糙,有一定的颗粒质感,而在1 000和1 200℃时,基体结构更加光滑致密。

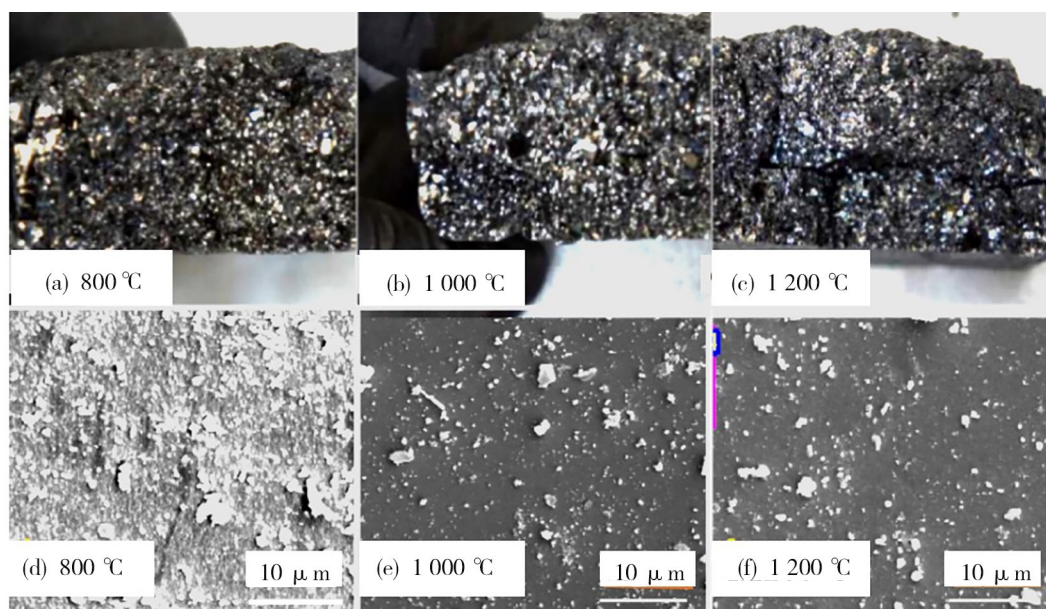


图1 不同热解温度下所得SiC基体图片

Fig. 1 SiC matrix from different pyrolysis temperature

采用全自动气体置换法真密度仪测量三种工艺条件下基体密度,该方法测试前需将基体由多孔结构研磨成粉状,去除基体内外绝大多数孔隙,得到纯基体相密度,最终所得密度分别为2.30、2.50、2.56 g/cm³,可见随着温度的升高,基体密度有较为明显的提高。

通过扫描电镜自带EDS检测结果(表2)可知,随着热解温度的提高,Si元素的质量分数由58.20%提高至66.15%,原子分数比由37.32%提升至45.52%,可见随着温度的升高,基体发生从富碳SiC向纯SiC基体逐渐转变。

表2 元素含量比例

Tab. 2 The ratios of element content

温度/°C	元素种类	质量分数/%	原子分数/%
850	C	41.80	62.68
	Si	58.20	37.32
1 000	C	37.90	58.80
	Si	62.10	41.20
1 200	C	33.85	54.48
	Si	66.15	45.52

对基体进行XRD扫描和TEM观察,衍射峰形结果如图2所示:在800 °C时,未形成明显峰形,基体结构几乎为无定型态,在1 000 °C时,出现(111)、(220)、(311)三个特征峰,晶体结构以(111)取向为主,可判断形成产物为β-SiC。研究结果表明(111)

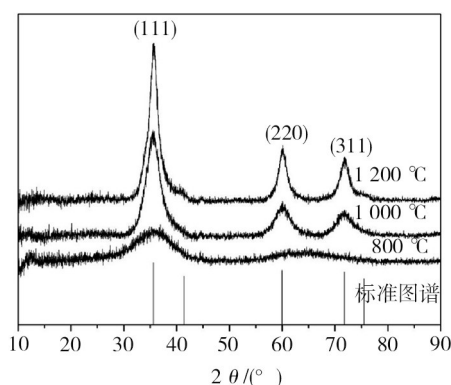


图2 不同热解温度下所得SiC基体XRD结果对比
Fig. 2 The comparison of XRD peaks of SiC matrix from different pyrolysis temperature

面取向晶体比其他晶面取向的晶体的弹性模量高2~4 GPa,以(111)面取向为主的SiC基体复合材料的力学性能和抗氧化性能最好^[9],由此可以推断在此温度范围内提高热解温度,增加材料的(111)面取向,有利于提高材料的力学性能和抗氧化性能。图3为三种基体的TEM图像,由图可知,在800 °C下基体结构为无定型态,随着温度的提高,结晶程度逐渐提高,1 000 °C时已出现晶格条纹,在1 200 °C时,能够明显看出晶格条纹,并能清晰看到晶粒,通过测量可知晶粒尺寸约为5 nm。根据XRD衍射结果,按照Scherrer公式,可计算得出1 000 °C下晶粒尺寸约为2.6 nm,在1 200 °C时,晶粒尺寸约为4.1 nm,结晶度进一步提高,与TEM微观观察结果一致。

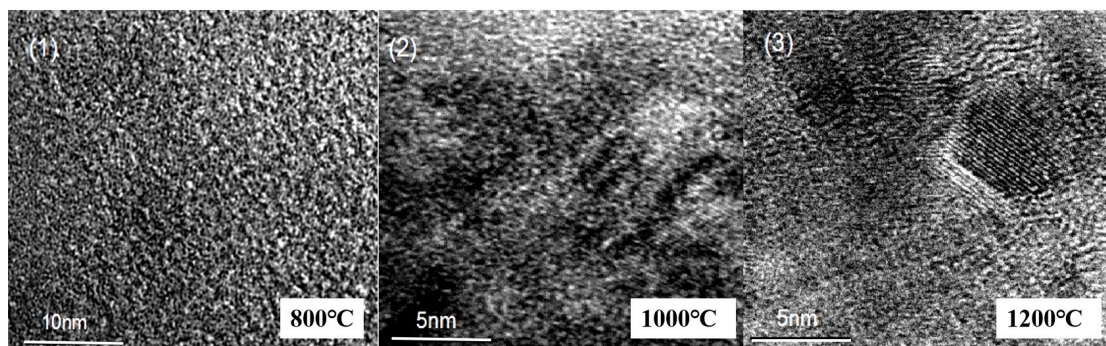


图3 不同温度条件所得基体透射电镜(TEM)图像

Fig. 3 Transmission electron microscope images of matrix from different temperature condition

综上所述可知随着裂解温度的升高SiC基体呈现出一定的变化规律:低温下,基体密度较低,碳含量较高,且晶粒尺寸较小,更接近无定形态,随着温度的升高,基体的收缩加剧,基体密度逐渐升高,硅含量占比升高,逐渐从富碳SiC向纯SiC基体转变,且结晶度逐渐提高,晶粒尺寸提高。

2.2 材料性能评价及断口微观结构观察

对所得复合材料平板进行取样测试,表3为密度和性能对比数据,通过对比可以发现,随着热解最高温度的提高,材料的密度逐渐提高,从1.90 g/cm³提

升至1.95 g/cm³;孔隙率逐渐降低,从11.53%降低至10.32%,结合上文分析可知材料密度的提高一方面由于材料的孔隙率降低,另一方面是由于基体随裂解温度的升高本身密度的提高;材料的弯曲强度、层间剪切强度和压缩强度随着温度的提高有了较大的改善,材料的弯曲强度由279提高至371 MPa,提高了33.0%;层间剪切强度由19.1提高至26.3 MPa,提高了37.7%;压缩强度由211提高至305 MPa,提高了44.5%。可见裂解温度的提高,对提升材料力学性能明显。而材料的拉伸强度未出现规律性变化,

三个温度点所得数据较为接近。图4分别为1#、2#、3#试样拉伸断口形貌,从图中可看出,三个断口都有较为明显的纤维拔出,属于韧性断裂,但基体间的断口较为平齐,可见在拉伸试验下,基体失效较早,纤维起主要承载作用,三组试样所用预制体结构一致而拉伸性能接近刚好验证上述观点。同时拉伸性能变化不大也从侧面证明在此温度范围内,温度对碳纤维的性能影响较小。由于复合材料主要是由纤维预制体和基体组成,若温度对碳纤维的影响不大,则温度对复合材料性能的影响主要反映在对基体结构的影响。对断口更加细致的观察发现:1#试样中,基体间含有大量的裂纹,3#试样中,基体结构连续,裂纹被有效填充,且纤维拔出从较为严重的脱粘松散结构变为较轻的纤维脱粘,可见随着温度的提高,材料的

致密度有所提高,这与表3中所得孔隙率数据结果一致。这是因为较高的温度使裂解过程中形成较大的温差,加剧了基体的膨胀与收缩,使基体内部由于热应力而形成微裂纹,增加了下一轮浸渍时的通道,提高了下一轮次的致密化效率,多轮迭代后,最终使所得材料具有较高的致密化度。

表3 不同最高热解温度材料性能对比
Tab. 3 Performance comparison of materials from different maximum pyrolysis temperature

编号	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	孔隙率/%	弯曲强度 /MPa	拉伸强度 /MPa	层剪强度 /MPa	压缩强度 /MPa
1#	1.90	11.53	279±24	225±11	19.1±1.7	211±21
2#	1.91	10.45	304±24	210±15	23.6±0.5	254±12
3#	1.95	10.32	371±24	229±24	26.3±0.7	305±26

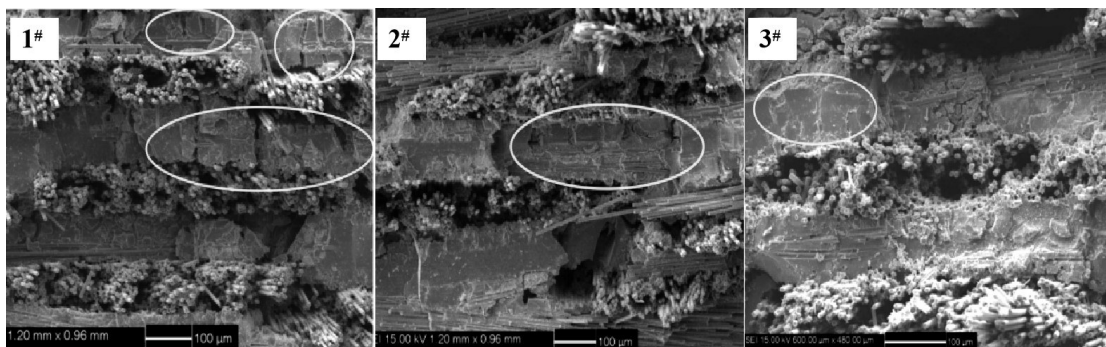


图4 拉伸断口形貌对比

Fig. 4 Comparison of tensile fracture morphology

图5为三组弯曲试样的载荷-位移曲线,三组材料的失效特征较为相似:材料在初始阶段,呈线性变化趋势,表现为明显的弹性形变,达到最大载荷后,载荷呈波浪式下降,呈韧性断裂的变化特征,但随着温度的提高,可承载的最大载荷增加,但波浪线下降段逐渐缩短,断裂后的曲线变化趋势逐渐倾向于脆性断裂。结合前文中对于基体结构的分析可知随着温度的提高,Si含量、结晶程度越来越高,较高的Si含量和结晶度可能是导致材料脆性上升的主因。

通过上述分析可知,在C/SiC复合材料中,材料

的拉伸性能对基体结构的变化最不敏感,而材料的弯曲强度、压缩强度和层间剪切强度与基体具有较高的关联度,基体成分、结构和致密度可能是影响材料性能的重要因素。在一定范围内基体结晶度和晶粒尺寸的长大有利于提高该类性能,但材料脆性也逐渐上升。由此可知C/SiC复合材料在材料致密化工艺设计时,若想提高材料的弯曲、层剪、压缩性能,可通过在一定范围内提高热解工艺最高温度和复合轮次,提高材料中基体的结晶度和致密度;若想提高材料的拉伸强度,则更换预制体的结构参数是最为直接有效的手段。

3 结论

通过对基体的微观形貌观察、XRD分析和密度测试,得到基体在一定温度范围内随温度变化特性:在800℃时,基体的结晶度差,具有无定型结构特征;随着温度提高,基体结晶度提高,晶粒尺寸长大,基体密度也随之提高,Si含量的比例增加;在C/SiC复合材料中,SiC基体对材料的拉伸强度影响较小,对弯曲、压缩和层间剪切强度的影响较大,随着最高复合温度提升,弯曲、压缩和层间剪切强度均有较大提升,但同时材料的脆性增加;此外最高复合温度提

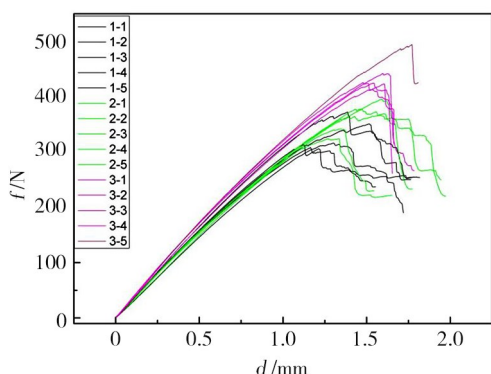


图5 弯曲试样载荷-位移曲线

Fig. 5 Load-displacement curve of bending specimen

高,更有利于提高浸渍效率,使材料的致密度更好,材料整体性能提升。

参考文献

[1] EVAN A G, ZOK F W. The physics and mechanics of fibre-reinforced brittle matrix composites [J]. *Solid State Physics*, 1994, 47:177-286.

[2] 张立同,成来飞,徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. *航空制造技术*, 2003,1(1):24-32.

ZHANG Litong, CHENG Laifei, XU Yongdong. Progress in research work of new CMC-SiC[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2003,1(1):24-32.

[3] PREWO K M. Fiber-reinforced ceramics: new opportunities for composite materials [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1989,68(2):395-400.

[4] 张立同,成来飞,徐永东,等. 自愈合碳化硅陶瓷基复合材料研究及应用进展[J]. *航空材料学报*, 2006, 26(3): 226-232.

ZHANG Litong, CHENG Laifei, XU Yongdong, et al. Research and application progress of self-healing silicon carbide ceramic matrix composites [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2006,26(3):226-232.

[5] 田凌寒,张强,李逢舟. 碳化硅陶瓷基复合材料在固冲发动机上的应用[J]. *弹箭与制导学报*, 2020, 40(5): 72-75.

TIAN Linghan, ZHANG Qiang, LI Fengzhou. Application of silicon carbide based composite in solid propellant ramjet [J]. *Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance*, 2020, 40(5):72-75.

[6] 王建方. 碳纤维在PIP工艺制备陶瓷基复合材料过程中的损伤机理研究[D]. 长沙: 中国人民解放军国防科学技术大学, 2003.

WANG Jianfang. Damage mechanism of carbon fibers during preparation of ceramic matrix composites by precursor infiltration pyrolysis [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2003.

[7] 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[J]. *硅酸盐通报*, 1999, 2(1): 32-36.

HOU Xianghui, LI Hejun, LIU Yinglou, et al. The advanced process for fabrication of ceramic matrix composites: chemical vapor infiltration [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1999,2(1):32-36.

[8] 周彪,王兆申,才影,等. 碳纤维增韧碳化硅基复合材料制备技术的研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2015,51(2):7-11.

ZHOU Biao, WANG Zhaoshen, CAI Ying, et al. The present research progress of carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composites preparative technique [J]. *China Ceramics*, 2015,51(2):7-11.

[9] 宋麦丽,邹武,王涛,等. CVI工艺对CVI-SiC基体及C/SiC复合材料性能的影响[J]. *宇航材料工艺*, 2001,31(1): 24-27.

SONG Maili, ZOU Wu, WANG Tao, et al. Influence of process technology on the properties of CVI-SiC matrix and its composites[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2001,31(1): 24-27.