

逾渗理论在先驱体浸渍裂解法 制备 CMC 工艺中的应用

王建方 陈朝辉 刘希丛 肖加余 郑文伟

(国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室 长沙 410073)

文 摘 应用物理学的逾渗理论对 PIP 法制备 C_f/SiC 复合材料浸渍和裂解过程进行了模拟解释和分析,并在此基础上对工艺进行了优化,使 C_f/SiC 复合材料的密度由原来的 1.75 g/cm^3 提高到 2.03 g/cm^3 ,强度由原来的 300 MPa 提高到 500 MPa。

关键词 逾渗理论,先驱体浸渍裂解法,CMC

Application of Percolation Theory to Preparation of CMC via PIP

Wang Jianfang Chen Zhaohui Liu Xicong Xiao Jiayu Zheng Wenwei

(Key Lab of Advanced Ceramic Fibers & Composites National University of Defense Technology Changsha 410073)

Abstract Percolation theory of physics is applied to simulate, explain and analyze infiltration and pyrolysis process of C_f/SiC composites by PIP. According to the models, the fabricating process of C_f/SiC composites is optimized, density of the C_f/SiC is condensed to 2.03 g/cm^3 from 1.75 g/cm^3 , the strength reached 500 MPa from 300 MPa as a result, and mechanical properties could be obtained repeatedly.

Key words Percolation theory, Precursor infiltration pyrolysis, CMC

1 前言

碳纤维增强碳化硅复合材料结合了碳纤维优异的高温稳定性能、高强度、高模量以及碳化硅基体的抗氧化性,在高温热结构方面具有广阔的应用前景^[1]。研究开发低成本、高重复性的制备技术将是今后很长一段时期的努力方向^[2]。

在制备 CMC 的众多方法中,先驱体浸渍裂解法(PIP)是一种很有前途的制备技术,它以成型工艺简便、先驱体分子可设计、制备成本低等特点赢得了许多材料工作者的青睐,但目前虽然在提高材料性能方面取得一些令人鼓舞的结果,同时也遇到了一些问题,如碳纤维在浸渍裂解后变脆、先驱体浸渍效率不高、材料致密化困难、力学性能不稳定等,距离实

际应用还有很长的路要走。这除了要求对整个工艺过程进行严格的控制,改进分析测试手段外,还需要对其影响因素进行更深层次的探索,从理论角度解释实验现象与结果,探讨材料制备的机理并指导实验,尽力提高材料制备的可重复性和材料性能的可靠性。

2 逾渗理论的基本概况

逾渗理论处理的是无序系统中由于相互联结的变化所引起的效应,它最突出的一个特点就是随着联结程度,或某种密度、占据数、浓度的增加,存在尖锐的相变,并于此突然出现长程联结性。也正是这种逾渗转变,使得逾渗成为描述多种不同现象的一个自然模型。

收稿日期:2000-08-29;修回日期:2001-02-26

王建方,1975 年出生,博士研究生,主要从事陶瓷基复合材料方面的研究工作

它的基本类型包括键逾渗和座逾渗两种。图 1 是一个逾渗过程的示意图^[3,4] (用一相互联结的通道网络来模拟,其中随机的有一些是不联结的),图的上半部分是一个理想化的二维蜂房形的通路网络,下半部分显示了相应的网络图,粗线表示联键,并标出了几个集团,其中有一个集团已标明是一个可能的逾渗通路,因此,逾渗可以看成是某种广义的“流体”流过一种“介质”,后者由许多相互连接的“水管”组成,其中有些“水管”的阀门被无规的关上了。阀门放在接头处称为座逾渗,放在管子中间称为键逾渗。

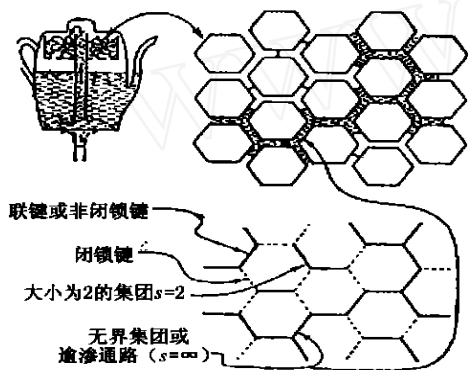


图 1 液体通过多孔介质的逾渗过程
Fig. 1 Percolation of fluid through a porous medium

逾渗理论的主要特征函数为:集团的平均大小、

跨越长度平均值、逾渗概率和系统的宏观特性等。其中,逾渗概率 $P(p)$ 是指当联结概率为 p 时,任一座或键属于无穷大集团的概率。联结概率 $p < p_c$ 时, $P(p) = 0$; 联结概率 $p > p_c$ 时, $P(p) = 1$; 联结概率 $p = p_c$ 时, $P(p)$ 取有限值。

逾渗理论是为数不多的几种处理无序和具有随机几何结构系统的理论方法中最好的一种,它为描述空间随机过程提供了一个明确、清晰、直观的模型,可以广泛的应用于各种物理现象,如表 1 所示。先驱体聚合物的浸渍裂解过程属于多孔介质中流体流动的类型。

表 1 逾渗理论的应用

Tab. 1 Application of percolation theory	
现象或体系	转变
多孔介质中流体的流动	局部/ 扩展的变湿
导体和绝缘体的复合材料	绝缘体/ 金属
超导体和金属复合材料	正常的/ 超导的
不连续的金属膜	绝缘体/ 金属
弥散在绝缘体中的金属原子	绝缘体/ 金属
聚合物凝胶化、流化	液体/ 凝胶
玻璃化转变	液体/ 玻璃
非晶态半导体中的变程跳跃	类似于电阻网络

3 逾渗理论在先驱体浸渍裂解法制备 CMC 工艺中的应用

先驱体浸渍裂解法制备三维编织 CMC 的工艺路线如图 2 所示^[5]。

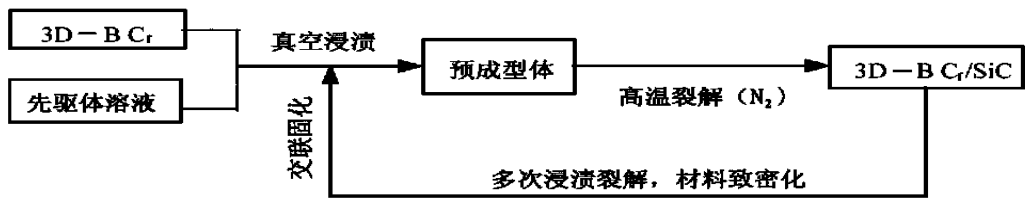


图 2 3D-B C_f/ SiC 复合材料的制备工艺路线
Fig. 2 Fabrication procedure for 3D-B C_f/ SiC composites

先驱体浸渍裂解法浸渍—裂解工艺制备三维编织 CMC 中的先驱体对碳纤维编织物的浸渍过程,以及高温裂解阶段小分子气体的逸出过程,可以看成是流体在多孔介质中的传输和运动。

3.1 编织物浸渍过程

宇航材料工艺 2001 年 第 4 期

先驱体浸渍过程可以归于键逾渗一类。碳纤维编织物可以看作是通路网络,并可抽象成规则、周期的点阵(如图 3 所示),每个结点分别对应着每一个座或键,先驱体溶液以统计特性向内扩展,使每一个键或座无规地指定反映统计特性的非几何性的两态

性质,从而把规则几何结构转变成随机几何结构。图4是由分形作出的模拟液体向内部浸渍的示意图^[6,7],从中可以看出,液体前端向前推进的方向是随机、无规的,正如逾渗现象定义指出的咖啡壶逾渗过程一样。先驱体溶液在编织物中的浸渗也是先在三维编织体六个表面附近的网络通路里随机形成联结或不联结的键,然后以不同的通路逐步向内扩展,当联结键的浓度达到逾渗的阈值时,就会出现无界的、跨越点阵的集团,这个无限扩张的或无界的集团就是逾渗集团或逾渗通路。值得注意的是,虽然逾渗集团是无限大的,但它并非占据全部点阵(除非当 $p = 1$ 的高密度极限时),相反,它与一些有限大小的

集团以及空座所形成的岛屿同时共存,达不到我们所希望的理想状态——完全浸渍(即联结概率为 $p = 1$)。而只有完全浸渗,才能制备出均匀的材料,并同时缩短制备周期。

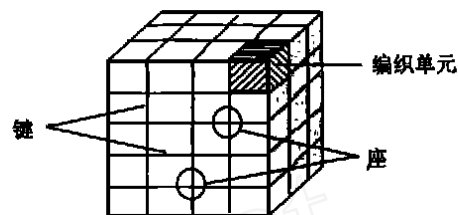


图3 碳纤维三维编织物示意图

Fig. 3 Schematic illustration of 3D-B carbon fiber

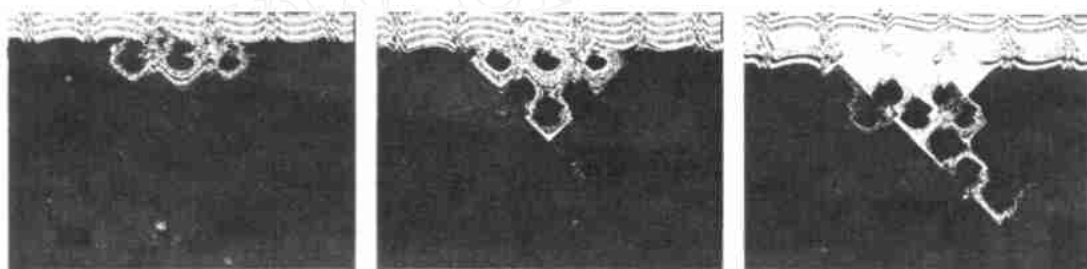


图4 先驱体溶液浸渗模拟图

Fig. 4 Model for precursor infiltration procedure

在制备 C_f/SiC 的工艺中,浸渍效率一直是制约先驱体法制备三维编织CMC的一个重要的因素,从以上分析可以看出,如果自由浸渍将很难实现完全浸渍或浸渍过程很慢,因而为了提高浸渍效率,在工艺中还要采用一些辅助方法,如利用超声波振荡使溶液向临近通道扩展,或采用抽真空的方法(见图5),使编织物内部先形成负压,从而使溶液顺利进入内部,通过逾渗通道逐步扩展到整个网络,实现完全浸渍。

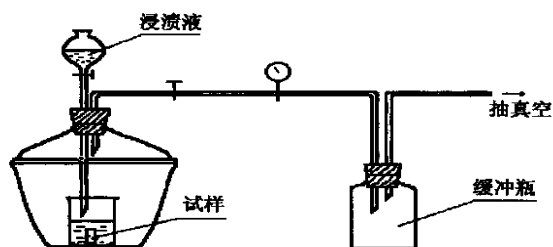


图5 真空装置图

Fig. 5 Device of infiltration in vacuum

3.2 常压烧成过程

高温裂解是先驱体聚碳硅烷转化为碳化硅的阶段。在这个阶段,聚碳硅烷发生交联反应并逐渐脱去 H 、 CH_3 等有机基团,变成 $-SiC$ (图6)。

聚碳硅烷在无机化转变过程中大量气体的放出过程可以看成是键逾渗情形。开始交联的先驱体组成的逾渗网络是没有通路的,裂解产生的气体放不出来,在材料内部形成很大的应力并对纤维造成伤害;同时表面附近的先驱体裂解,产生的气体放出并无规的形成短通路,逐渐向材料内部扩展,直至形成贯穿整个材料的逾渗通路后,内部的气体才会被放出。因而在裂解过程中加快升温速度,使材料外表面的温度稍高于材料内部的温度,这样在内部产生气体时,通路已经基本生成,就不会对纤维造成损伤。

值得注意的是,如果升温速度过快,气体急剧的放出会使材料的孔隙率增大,气体通道变宽,虽然这对后面周期的浸渍有利,但会影响材料的致密化过程,因此要综合考虑,选择一个合适的升温制度。

宇航材料工艺 2001年 第4期

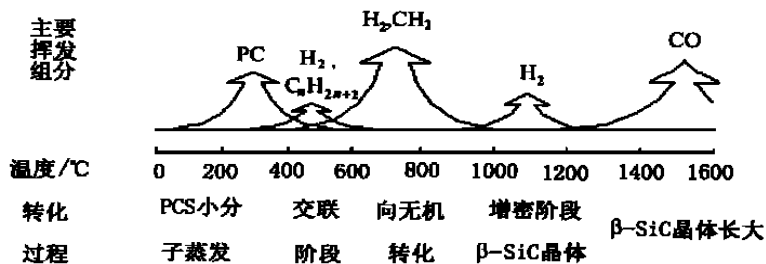


图6 PCS裂解过程示意图

Fig.6 Schematic illustration of PCS pyrolysis procedure

3.3 后期的浸渍—裂解过程

随着浸渍—裂解周期的增加,浸渍的逾渗通道(即前几次裂解后形成的气体通道)越来越窄,有些联结的键变成了不联结的键,形成不连通的网络,甚至在材料内部形成闭孔,浸渍变得愈加困难;裂解时内部的部分气体被封闭在内,只有表面附近的先驱体裂解产生的气体可以放出,这样就形成了浸渍和裂解的恶性循环,并逐渐在材料表面生成一层硬壳,严重阻碍了材料的致密化进程,因此材料性能就不会很高。

在材料致密化后期,材料内部的缺陷将是性能好坏的控制因素,孔隙率的减少将大幅度提高材料的力学性能。如果在了解此浸渍—裂解逾渗过程的基础上,工艺中适时对材料实施一些辅助工艺,如热模压、热等静压等,就会减小甚至消除闭孔,使材料内部的逾渗通道重新排列组合,形成均匀的通路网络,制备出均匀、致密、力学性能好的材料。另外,致密化程度的增长将使材料越来越符合复合材料定则,从而在提高材料性能的同时也提高了材料制备工艺的可重复性和可靠性。

实验证明,同样经历过6个周期以后,传统工艺(见图2)制备的材料密度只能达到 1.75 g/cm^3 ;而在其工艺过程中采取了热模压工艺所制备的材料则可达 2.03 g/cm^3 ,其致密化程度的差异明显可见,而其

三点弯曲强度也由原来的300 MPa提高到500 MPa。这说明运用逾渗理论来分析并指导材料的浸渍—裂解制备过程是可取的。

4 结论

(1) 先驱体法制备CMC的浸渍过程和裂解阶段小分子逸出过程可以看成流体在多孔介质中的传输和运动,并用逾渗理论进行模拟和解释。

(2) 在逾渗理论的指导下对浸渍和裂解工艺进行了优化,所制得的 C_f/SiC 复合材料的性能有大幅度提高:密度由原来的 1.75 g/cm^3 提高到 2.03 g/cm^3 ,强度由300 MPa提高到500 MPa。

参考文献

- 甘永学. 纤维增强陶瓷基复合材料的研究及其在航天领域的应用. 宇航材料工艺, 1994; (5): 1~5
- 国家技术新材料领域专家委员会. 新材料研究发展预测及对策. 材料导报, 1999; 13(1): 1~5
- Richard Zallen. The physics of amorphous solids. A Wiley-Interscience Publication, 1993: 135~205
- R. 泽仑著, 黄钧等译. 非晶态固体物理学. 北京大学出版社, 1988: 153
- 郑文伟等. 三维整体编织物增强陶瓷基复合材料的制备工艺及性能表征. 复合材料学报, 1997; 14(1): 48~53
- 倪晋仁等著. 固液两相流基本理论及其最新应用. 科学出版社, 1991: 1
- 刘华杰著. 分形艺术. 湖南科学技术出版社, 1998:

47