

单向 Hi-Nicalon/ SiC 复合材料的工艺与性能

周新贵 张长瑞 马 江 何新波 曹英斌

(国防科技大学航天与材料工程学院新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室 长沙 410073)

文 摘 对比了采用先驱体转化法及热压法制备的单向 Hi-Nicalon 纤维增强 SiC 基复合材料的性能差异,结果表明:制备工艺对复合材料的微观结构和性能有极大的影响。采用先驱体转化法制备的 Hi-Nicalon/SiC 复合材料具有较好的性能,弯曲强度为 703.6 MPa,断裂韧性为 23.1 MPa·m^{1/2};两种工艺制备的碳化硅基复合材料性能产生差别的主要原因是高温下 Hi-Nicalon 纤维的性能下降。

关键词 Hi-Nicalon 纤维, SiC 复合材料, 制备工艺, 性能

Preparation and Mechanical Properties of Unidirectional Hi-Nicalon/ SiC Composites

Zhou Xingui Zhang Changrui Ma Jiang He Xinbo Cao Yingbin

(Key Lab of Advanced Ceramic Fiber and Composites School of Aerospace and Materials Engineering,
National University of Defense Technology Changsha 410073)

Abstract Unidirectional Hi-Nicalon/ SiC composites are prepared by a few methods, and experimental results show that the fabrication techniques have significant effect on microstructure and mechanical properties of the composites. Composite, fabricated by precursor infiltration-pyrolysis, show better mechanical properties than composites fabricated by hot pressing, with a bending strength of 703.6 MPa, and fracture toughness of 23.1 MPa·m^{1/2}. The difference is attributed to degradation of the Hi-Nicalon fibers under high temperature.

Key words Hi-Nicalon, SiC matrix composite, Fabrication, Mechanical property

1 前言

具有高强度、高模量的纤维通过各种消耗材料内能的途径,如纤维拔出、裂纹偏转等,防止材料发生灾难性的破坏是纤维增强陶瓷基复合材料(FR-CMC)的主要特点,它能克服单一陶瓷材料脆性断裂这一致命弱点,引起了人们的广泛重视。^[1,2]常用陶瓷基复合材料的制备方法主要有泥浆浸渍热压法、CVI和CVD法、反应烧结法、先驱体液相浸渍法等,

其中先驱体液相浸渍法的前途比较看好。

目前,用于制备纤维增强陶瓷基复合材料的增强纤维主要有碳纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维等^[3,4]。Hi-Nicalon纤维是一种新型的碳化硅纤维,较Nicalon纤维而言,Hi-Nicalon纤维的含氧量更低一些,因而高温性能更好,Nicalon纤维在温度超过了1200℃后性能就会有极大的下降,而Hi-Nicalon纤维在温度超过1600℃后,性能才会明显下降。

收稿日期:2001-02-19

周新贵,1968年出生,副教授,主要从事先驱体陶瓷及陶瓷基复合材料的研究工作

本文的目的在于选择一种合适的工艺来制备 Hi-Nicalon 纤维增强碳化硅基复合材料,为陶瓷基复合材料在高温热结构材料方面的应用提供技术储备。

2 试验部分

2.1 原料

增强体主要为 Hi-Nicalon 纤维,其主要性能为:拉伸强度 2 800 MPa,模量 300 GPa,密度 2.5 g/cm^3 ,直径 $14 \mu\text{m}$;先驱体聚碳硅烷 (PCS) 由本校纤维研究室提供,色泽淡黄,软化点为 $170 \sim 180$,陶瓷产率约 65 %;SiC 微粉由牡丹江市超细微粉厂生产,粒度 $< 1 \mu\text{m}$ 。

2.2 试验过程

首先,将 SiC 微粉、PCS 和二甲苯以一定比例混合,在玛瑙罐中球磨 24 h;取出浆料倒入浸渍槽中,再将 Hi-Nicalon 纤维穿过浸渍槽,以固定的速率缠绕成无纬布,待浆料干燥后取下载成 $35 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 大小,叠层后以 $175 \text{ } ^\circ\text{C}$ 、15 MPa 的条件在金属模具中热模压成型制得复合材料坯体。

将一部分坯体放入管式炉中裂解,裂解条件为 $1200 \text{ } ^\circ\text{C}$ 下保温 1 h;将裂解后试样的表面擦干净,用 PCS 二甲苯 = 1 : 1 (质量比) 的溶液真空浸渍,取出晾干后再裂解,重复浸渍—裂解 4 次;将另一部分坯体放入到石墨模具中采用热压法制备,热压温度为 $1800 \text{ } ^\circ\text{C}$ 、热压压力为 25 MPa、时间为 1 h、氩气保护。详细工艺路线见图 1。

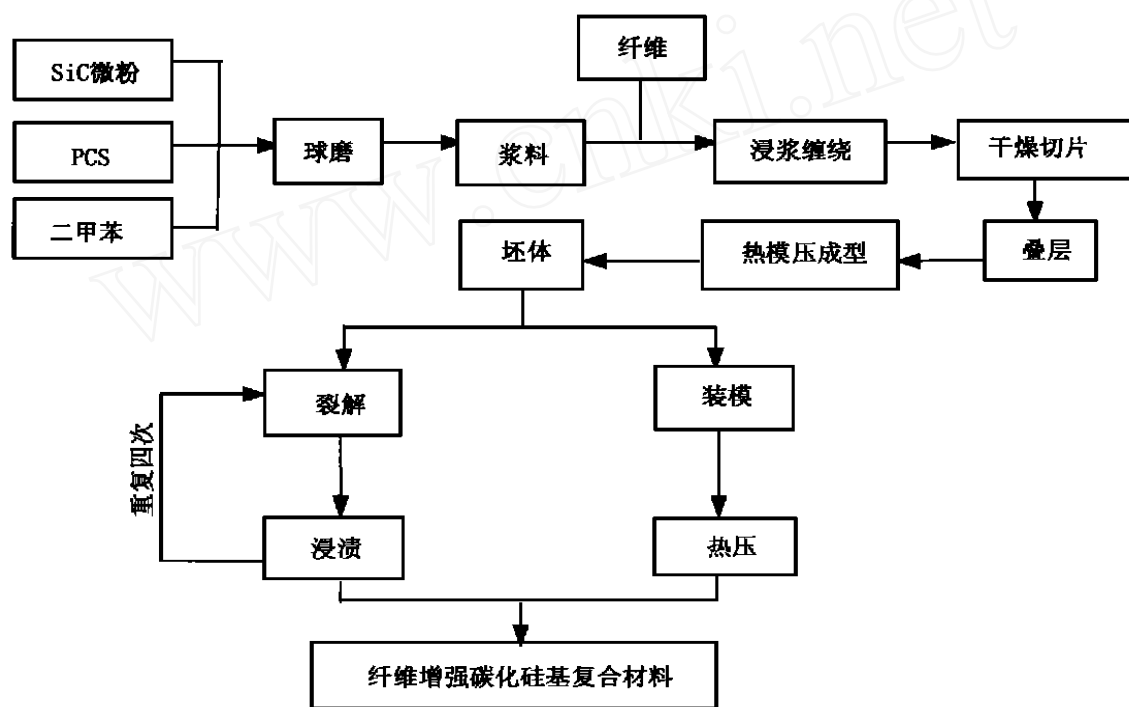


图 1 纤维增强碳化硅基复合材料的制备工艺示意图

Fig. 1 Process flow chart of fiber reinforced silicon carbide matrix composites

2.3 性能测试及显微结构分析

将两种工艺制得的复合材料制成标准的试样,采用三点弯测量弯曲强度,试样大小为 $35 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,跨距为 30 mm;断裂韧性的测量采用 SENB 法,试样大小为 $35 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$,跨距为 20 mm,切口宽度约 0.3 mm。采用扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 观察材料的断口形貌及微

观结构。透射电镜试样是采用常规方法制备的,TEM 样品的制备非常困难,我们先将复合材料切成约 0.5 mm 厚的薄片,用树脂胶粘在玻璃片上,以金刚石膏研磨到 $40 \mu\text{m} \sim 60 \mu\text{m}$ 。然后用酒精溶去树脂胶,在 Gatan —650 型精密磨坑机上将样品中心减薄至 $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$,最后将样品粘在铜环上进行氩离子减薄至可供观察的样品。制备好的 TEM 样品在

JEM—2010 型方向电镜上进行材料的微观结构观察与电子衍射结构分析。分析电镜的主要技术指标为:加速电压 200 kV,最高点分辨率 0.23 nm、最小束斑 1 nm。

3 结果与讨论

3.1 不同制备工艺对复合材料性能的影响

不同制备工艺对材料性能的影响极大。采用先驱体液相浸渍工艺制备的复合材料的弯曲强度达到 703.6 MPa,断裂韧性达到 $23.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$;而采用热压工艺制备的复合材料的性能分别只有 465.1 MPa 和 $8.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。这说明复合材料的制备工艺对材料性能的影响是极为明显的。

这两种复合材料的应力—应变曲线也有明显的差异。从图 2 中可以看到:

(1) 两条曲线上升段的斜率比较接近,这与两种复合材料的纤维与基体相同,模量相近是相符的;

(2) 两种复合材料的断裂有明显的区别。

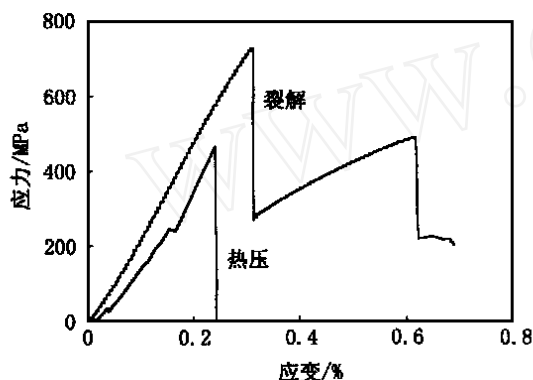


图 2 复合材料应力—应变曲线

Fig. 2 Stress-strain curves of the composites

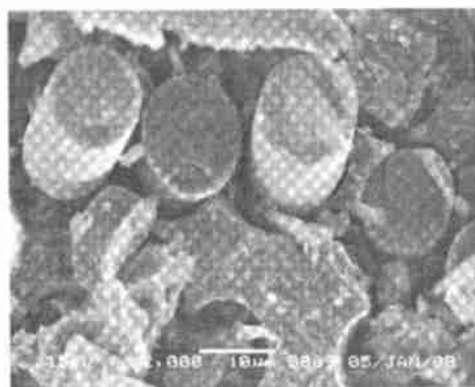
采用先驱体液相浸渍工艺制备的复合材料的断裂是典型的分层断裂;而采用热压工艺制备的复合材料则是明显的脆断,说明采用热压工艺的复合材料的层间结合比采用先驱体液相浸渍工艺的复合材料的层间结合强,这种强结合导致复合材料基体断裂时纤维也随之断裂,材料性能明显受制于基体的强度。

3.2 复合材料的微观结构

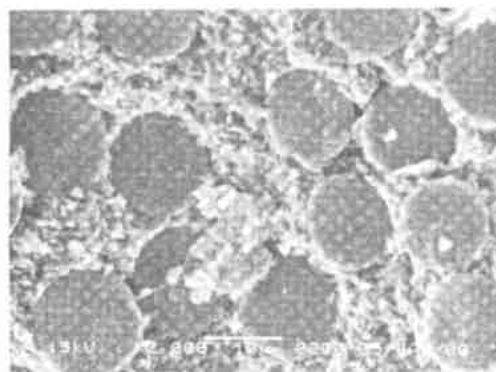
复合材料的微观结构可以更清楚的解释材料出现宏观性能差异的原因。图 3 是两种复合材料断口的 SEM 照片。

从图中可以看到,采用先驱体液相浸渍工艺制备的复合材料的纤维拔出比较明显,拔出纤维上看

不到有任何基体附着,同时纤维与基体的界面非常清晰,说明两者的结合比较弱;而在采用热压工艺制备的复合材料中,基本上没有纤维拔出现象。同时纤维与基体之间有明显的反应痕迹,可能是由于基体中界面相向纤维内部扩散而引起的。正是这种界面反应导致纤维性能下降,使纤维失去补强增韧作用,从而导致复合材料的断裂主要受基体的断裂行为控制,纤维断面与基体断面基本平齐。



(a) 先驱体液相浸渍工艺



(b) 先驱体转化——热压工艺

图 3 Hi-Nicalon/ SiC 复合材料断口形貌 (SEM)

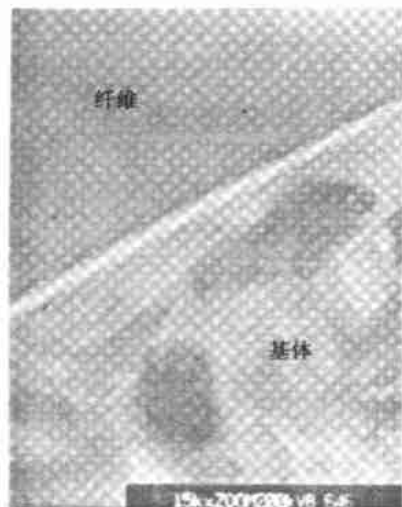
Fig. 3 Fracture morphology of the composites (SEM)

另外,还可以注意到基体的形态与采用液相浸渍工艺制备的复合材料中基体的形态有明显的区别。采用先驱体液相浸渍工艺制备的复合材料的基体主要是先驱体碳化形成的非晶或微晶 SiC,它们将原始 SiC 颗粒连接成一个整体;而采用热压工艺制备的复合材料的基体则明显可看出由许多细小的颗粒组成,这是 SiC 非晶结晶化和微晶长大的结果。由于基体晶粒的长大,有理由认为 SiC 纤维也会出现结晶化和微晶长大。据文献报导, SiC 晶粒的长大是不利于材料性能提高的,所以可以认定高温高压是不利于提高复合材料性能。

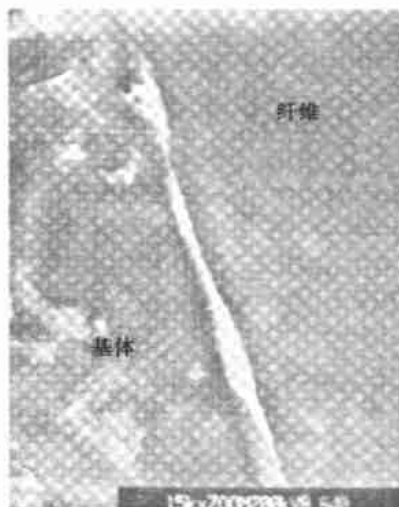
宇航材料工艺 2001 年 第 4 期

图 4 是两种复合材料的透射电镜照片。从图 4 (a) 中可以注意到,纤维内部[图 4(a) 左上部]比较均匀,内部看不到微晶生成的迹象;而从图 4(b) 中可以看到,纤维内部[图 4(b) 右部]出现了细小的微晶颗粒,说明在高温过程中,复合材料内部的 SiC 微

晶会逐渐长大,这与 SEM 照片中观察到纤维周围出现许多细小的颗粒是相符的。另外,还可以注意到图 4(b) 中基体中也出现了明显的细小颗粒状物质,也从一个侧面说明了高温带来的负面影响。



(a) 先驱体液相浸渍工艺



(b) 热压工艺

图 4 Hi-Nicalon/ SiC 复合材料微观结构 (TEM)

Fig. 4 Microstructure of the Hi-Nicalon/ SiC composites (TEM)

4 结论

采用不同制备工艺制备的复合材料性能上有明显的差异。采用先驱体液相浸渍工艺制备的复合材料性能较好,弯曲强度达到 703.6 MPa,断裂韧性达到 $23.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。而采用热压工艺制备的复合材料性能较差,弯曲强度和断裂韧性分别仅为 465.1 MPa 和 $8.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。导致两者性能差别的主要原因是高温造成纤维和基体中的晶粒长大。

参考文献

- 1 张长瑞,陈朝辉,冯春详. 纤维增强陶瓷基复合材料. 宇航材料工艺,1989;19(1):8~13
- 2 Prewo K M. Fiber reinforced ceramics: new opportunities for composite materials. Am. Ceram. Soc. Bull., 1989;68(2):395~400
- 3 郑文伟,王兴业,刘凤荣. 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
- 4 曹英斌,张长瑞,周新贵等. 热压烧结法制备 C/SiC 陶瓷基复合材料研究. 宇航材料工艺,1998;28(6):35~37