

# PIP 工艺对 2D C/SiC-ZrB<sub>2</sub> 复合材料结构和力学性能的影响

童长青<sup>1,2</sup> 成来飞<sup>2</sup> 刘永胜<sup>2</sup> 殷小玮<sup>2</sup> 张立同<sup>2</sup>

(1 龙岩学院化学与材料学院, 龙岩 364000)

(2 西北工业大学, 超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

**文 摘** 采用 CVI 结合 SI 及 PIP 工艺制备 2D C/SiC-ZrB<sub>2</sub> 复合材料。研究了 PIP 工艺中循环浸渍次数及热处理对复合材料结构和力学性能的影响。比较了多孔 C/SiC 浸渍浆料后用 PIP 结合 CVI 致密化和仅用 CVI 致密化的效果。结果表明:浸渍裂解后,热处理温度相同,热处理次数对复合材料的开孔率和弯曲强度影响不大。2D C/SiC-ZrB<sub>2</sub> 复合材料的弯曲强度不随 PIP 次数的增多而增加,PIP 处理二次后,复合材料的强度逐渐增加,PIP 处理五次,强度达到最大值,制备的复合材料开孔率为 8.0%、弯曲强度为 423 MPa。SI 后用 PIP 结合 CVI 致密化比仅用 CVI 致密化效果好。

**关键词** C/SiC-ZrB<sub>2</sub> 复合材料, 化学气相渗透, 浆料浸渍, 先驱体浸渍裂解

## Effect of PIP Process on Microstructure and Mechanical Properties of 2D C/SiC-ZrB<sub>2</sub> Composites

Tong Changqing<sup>1,2</sup> Cheng Laifei<sup>2</sup> Liu Yongsheng<sup>2</sup> Yin Xiaowei<sup>2</sup> Zhang Litong<sup>2</sup>

(1 College of Chemistry & Materials Science, Longyan University, Longyan 364000)

(2 National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

**Abstract** 2D C/SiC-ZrB<sub>2</sub> composites were fabricated by combining chemical vapor infiltration, slurry infiltration and polymer infiltration and pyrolysis (PIP) process. Effects of PIP cycle number and heat-treatment on the microstructure and mechanical properties of the C/SiC-ZrB<sub>2</sub> were investigated. Two densification processes were compared: PIP combining with CVI and by using CVI alone on porous C/SiC infiltrated slurry. The results indicated that, at the same heat treatment temperature, the times of heat treatment had little effect on the open porosity and flexural strength. The flexural strength increased nonlinearly with increasing PIP cycles. After twice PIP processes, the flexural strength of the composite increased, and reached its maximum value at the fifth PIP cycle. The open porosity and flexural strength of the composite fabricated by 5 times PIP are 8.0% and 423 MPa, respectively. After slurry infiltration, this hybrid process of PIP and CVI is more suitable to densification of the composite than single CVI process.

**Key words** C/SiC-ZrB<sub>2</sub> composites, Chemical vapor infiltration, Slurry infiltration, Polymer infiltration and pyrolysis

### 0 引言

连续纤维增强超高温陶瓷基复合材料(如 C/SiC-ZrB<sub>2</sub>) 在超高声速飞行器热防护系统中具有潜在的应用前景<sup>[1-3]</sup>。SiC-ZrB<sub>2</sub> 基体通常采用组合工艺进行制备。一种简便的方法是在纤维预制体中浸渍 ZrB<sub>2</sub> 浆料,然后采用 CVI 或 PIP 进行致密化<sup>[4-5]</sup>。前期的研究表明,采用 CVI 进行致密化,由于 CVI 过程的“瓶颈效应”,试样内部存在较为松散的基体<sup>[6]</sup>。

采用 SI 结合 PIP 进行致密化,如果碳纤维未沉积保护层时,热处理对碳纤维有一定的损伤<sup>[7]</sup>,因而热处理通常只用一次。当碳纤维外层沉积热解碳及 SiC 保护层多次热处理对复合材料的微结构和力学性能影响的研究很少。

本文采用 CVI/SI/PIP 组合工艺,即纤维预制体沉积热解碳和 SiC 基体后渗入 ZrB<sub>2</sub> 浆料,用液态聚碳硅烷进行多次 PIP 后,用 CVI SiC 进一步致密化,制

收稿日期:2010-09-20;修回日期:2010-11-03

基金项目:国家自然科学基金(90405015);国家杰出青年科学基金(50425208)

作者简介:童长青,1970 年出生,博士,副教授,主要从事 C/SiC 复合材料制备技术研究。E-mail:chqtong@126.com

备 C/SiC-ZrB<sub>2</sub> 超高温陶瓷基复合材料, 研究不同 PIP 工艺对复合材料的微结构和力学性能的影响, 并比较浆料浸渍后用 PIP 结合 CVI 致密化和仅用 CVI 致密化效果。

## 1 实验

### 1.1 原料

多孔 2D-C/SiC 原料采用碳布叠层后经 CVI 法制备的二维材料(自制), 加工成 3.0 mm×5.0 mm×40.0 mm 条状试样, 测得其气孔率 1.8 g/cm<sup>3</sup>, 开孔率 18%~23%。

液态聚碳硅烷(LPCS)由厦门大学合成, 浅黄色液体, 黏度为 110 mPa·s,  $M_w$  为 760 左右, 无需加交联剂, 可自交联, 陶瓷产率为 52%。ZrB<sub>2</sub> 微粉由北京蒙泰有研技术开发中心生产,  $D_{50}$  为 0.7 μm, 纯度为 99.9%。聚乙烯亚胺(PEI)作分散剂, 广州恒达表面技术有限公司生产,  $M_w$  = 10 000。高纯氩气用于裂解时的保护气体, 纯度为 99.999%。

### 1.2 C/SiC-ZrB<sub>2</sub> 的制备

将 ZrB<sub>2</sub> 微粉与含 1.5wt% 的 PEI 水溶液按体积比 1:4 混合后, 放入球磨罐中球磨 12 h, 制得 ZrB<sub>2</sub> 浆料<sup>[8]</sup>。通过不同的工艺路线制备两种 C/SiC-ZrB<sub>2</sub> 复合材料, 具体步骤为: 常温下将多孔 C/SiC 试样放入容器内, 置于真空室中, 抽真空至剩余压力小于 2.6 kPa, 保压 10 min 后向容器内缓慢注入 ZrB<sub>2</sub> 浆料, 直至试样完全浸没, 抽真空 30 min 后停止抽气, 将容器取出放入压力釜中加压至 1.01 MPa, 保压 30 min, 缓慢卸压后静置 30 min, 取出试样, 低温烘干, 去除表层

浆料后, 采用与浸渍浆料相同工艺浸渍 LPCS, 取出试样直接放入裂解炉中, 在氩气保护下, 以 2℃/min 的速率逐渐升温至 900℃ 进行交联、裂解, 然后按下面两种不同的工艺进行致密化:

(1) 重复 LPCS 浸渍-裂解 1~5 次后, 在 1 400℃ 热处理;

(2) 在 1 400℃ 进行热处理后, 重复 LPCS 浸渍-裂解-热处理 4 次。

最后均采用 CVI 工艺进一步致密化, 制备的复合材料分别称为复合材料 A 和复合材料 B。

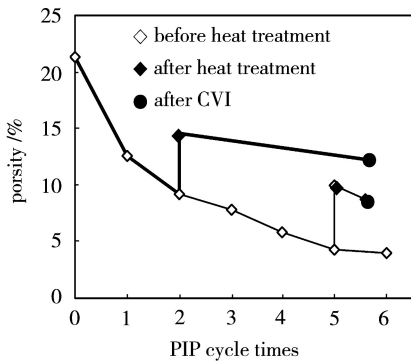
### 1.3 测试与表征

采用阿基米德排水法测量复合材料的开孔率。采用日本理学 Rigaku D/max-2400 多晶 X 射线衍射仪进行物相分析, 测试采用 Cu Kα 辐射, 扫描速率为 4°/min, 步长为 0.02°, 扫描角度 20°~80°。采用日立公司 S4700 型扫描电子显微镜分析材料的显微结构。采用三思 CMT 4304 万能实验机测试三点弯曲强度, 试样跨距为 30 mm, 加载速率为 0.5 mm/min, 每个试验点用三个试样。

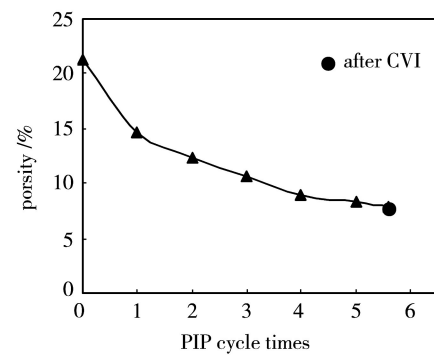
## 2 结果与讨论

### 2.1 开孔率

C/SiC-ZrB<sub>2</sub> 复合材料在不同制备阶段的开孔率如图 1 所示。可以看出, 两种工艺制得复合材料孔隙率变化具有相似的规律。多孔 C/SiC 原料渗入浆料后, PIP 处理一次, 复合材料的气孔率下降较快, 增加 PIP 次数, 开孔率逐渐减小, PIP 处理 5 次后开孔率基本不变。



(a) Composite A



(b) Composite B

图 1 C/SiC-ZrB<sub>2</sub> 复合材料在各制备阶段开孔率的变化

Fig. 1 Variation of open porosity of C/SiC-ZrB<sub>2</sub> composites at various stages

对于复合材料 A, 热处理前, PIP 处理五次后开孔率达 4.0%。热处理能使 PIP 处理二次的复合材料开孔率从 9.0% 增加到 14.5%、PIP 处理五次复合材料的开孔率从 4.0% 增加到 10.0%, CVI 致密化后复合材料的开孔率分别为 12.0%、8.5%。表明试样未经热处理, 闭气孔量增加较快, 而热处理能将部分闭气孔变成开气孔。从复合材料 B 经 PIP 三次热处理前后试样的表面形貌可以明显看出(图 2), 热处理

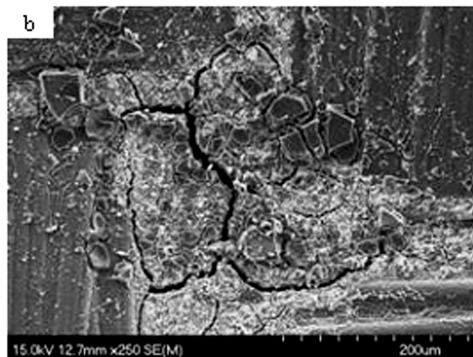
能使纤维束间基体的裂纹增大。这是由于热处理能使 PIP 得到的 SiC(PIP-SiC) 进一步分解、收缩, 部分闭气孔打开, 从而增加浸渍通道, 有利于复合材料的致密化。

对于复合材料 B, 每次 PIP 后均进行热处理, 开孔率下降较为缓慢, PIP 处理五次后开孔率为 8.5%, CVI 处理 SiC 后, 开孔率为 8.0%。综合以上结果可知, 最后致密化工艺对复合材料的开气孔具有一定的

调节作用。即 CVI 处理 SiC 前,试样的开孔率越大, CVI 渗入的 SiC 越多,使得 PIP 处理五次时,两种工艺制备复合材料的开孔率相近。这是由于 LPCS 裂解得到的是无规则形状的基体,开孔率越小, CVI 过程中越容易形成“瓶颈效应”。对于复合材料 B, CVI 对 SiC 进一步的致密化时,复合材料开孔率变化

小,表明 SiC 主要填充表层的孔隙中。

在纤维预制体中浸渍浆料后,若仅用 CVI 对 SiC 进行致密化制得复合材料的开孔率为 12%<sup>[9]</sup>,表明纤维预制体中浸渍浆料后采用 PIP 及 CVI 进行致密化比仅用 CVI 进行致密效果好。



(a) before heat treatment

(b) after heat treatment

图 2 复合材料 B 经 PIP 三次热处理前后表面形貌

Fig. 2 Microscopic surface morphology of composite B after three times of PIP

## 2.2 组成及结构

复合材料 B 的 XRD 分析结果如图 3 所示。

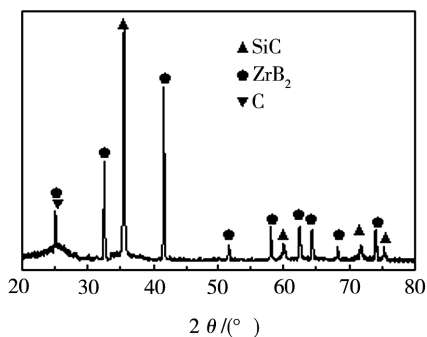


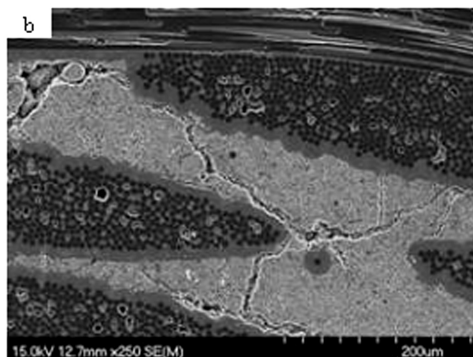
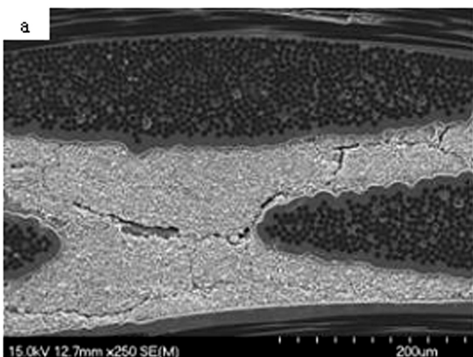
图 3 复合材料 B 的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of composite B

从图 3 中可以看出,复合材料主要由  $ZrB_2$ , SiC 和 C 组成。表明: LPCS 在裂解及热处理过程中与  $ZrB_2$  基本不发生反应,  $ZrB_2$  起惰性填料的作用。不同工艺制备 C/SiC- $ZrB_2$  复合材料的断面形貌如图 4 所示。可以看出,  $ZrB_2$  微粉主要渗入到纤维束间。纤维预制体沉积一定时间的热解碳和 SiC 后,纤维束外层

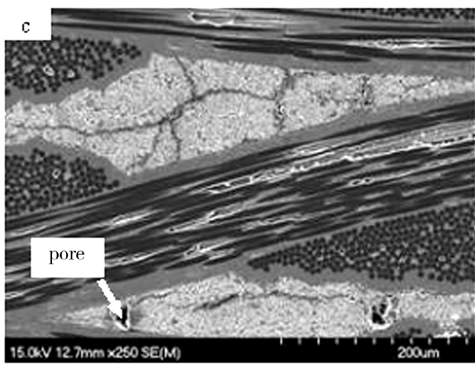
已包覆了一层约 20  $\mu m$  SiC 基体,浸渍时,  $ZrB_2$  微粉及 LPCS 均无法渗入到纤维间,而仅能渗入到纤维束间。

不同工艺路线纤维束间  $ZrB_2$  微粉与 PIP-SiC 的结合情况不同。对于复合材料 A, PIP 处理二次时,  $ZrB_2$  微粉与 PIP-SiC 不能很好地结合,微粉间较为疏松[图 4(a)]。随 PIP 次数的增加,纤维束间的基体进一步致密[图 4(b)]。对于复合材料 B,同样 PIP 处理五次,由于热处理能提高 PCS 的浸渍效率,使纤维束间的基体更致密,且纤维束间基体裂纹填充了更多 PIP-SiC[图 4(c)、(d)],但纤维束间仍存在较大的闭气孔。闭气孔的形成主要与 PIP 工艺特点有关,其原因有两个方面:一是 LPCS 浸渍时没有被置换出来的空气大部分以闭气孔的形式留在基体中,提高浸渍效率可降低这类气孔的含量;二是 PIP 过程放出许多小分子,在基体中留下气孔,这类气孔的尺寸较小,后续浸渍时, LPCS 难以继续渗入到这类气孔中,最终以微小闭气孔的形式存在于基体中<sup>[10]</sup>。

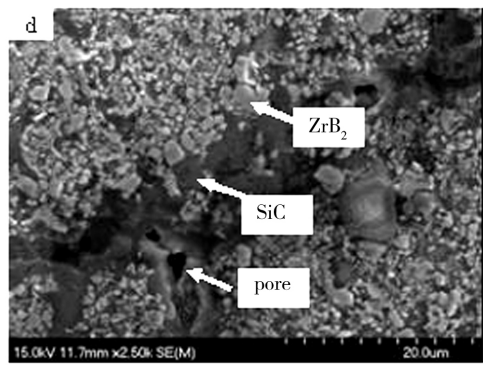


(a) Composite A fabricated with two times of PIP

(b) Composite A fabricated with five times of PIP



(c) Composite B



(d) Composite B

图4 不同工艺制备 C/SiC-ZrB<sub>2</sub>复合材料的形貌

Fig. 4 SEM of C/SiC-ZrB<sub>2</sub> composites

### 2.3 力学性能

不同工艺制备 C/SiC-ZrB<sub>2</sub>复合材料的三点弯曲强度如图5所示。可以看出,采用工艺路线(1)制备复合材料A的弯曲强度随浸渍次数的增加呈非线性增加:PIP处理二次后,弯曲强度开始增大;PIP处理五次时,弯曲强度达到最大值423 MPa;继续增加PIP次数,弯曲强度不再增加。从图4(a)可知,PIP处理两次后纤维束间基体结合较差,在加载过程中不能有效地传递载荷,导致试样的弯曲强度与多孔C/SiC原料相近。增加PIP次数,ZrB<sub>2</sub>微粉与纤维束以及微粉间的结合力逐渐增大,在加载过程中逐渐起着载荷传递作用,导致复合材料A的弯曲强度增加。PIP处理五次后,复合材料A纤维束间难以进一步致密化,再次PIP时,弯曲强度不再进一步提高。

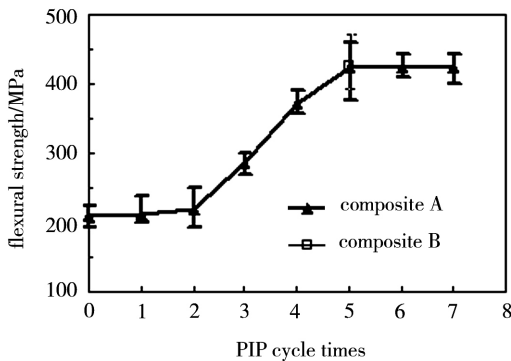


图5 C/SiC-ZrB<sub>2</sub>复合材料的三点弯曲强度

Fig. 5 Three-point flexural strength of C/SiC-ZrB<sub>2</sub> composites

对于复合材料B,弯曲强度的变化规律与复合材料A相似。当PIP同样处理五次时,尽管复合材料B的开孔率更低,且纤维束间基体更致密,但两种复合材料的弯曲强度相近,表明热处理次数对弯曲强度的影响不大。这是由于LPCS裂解过程中纤维受到沉积的碳界面层及SiC基体的保护,使碳纤维基本不产生化学损伤。而仅用PIP法制备C/SiC复合材料时,纤维和基体之间不可避免地要发生扩散或反应,易形成较强的界面结合而使性能下降。在热处理过程中,对纤维的损伤主要来源于热应力产生的物理损伤

伤<sup>[11]</sup>,热处理温度相同时,基体越致密产生损伤越大。为了进一步证实热处理对复合材料的损伤,将热处理温度提高到1600℃,按工艺路线(2)制备复合材料的弯曲强度为322 MPa。表明热处理对复合材料的损伤会引起弯曲强度下降,热处理温度过高,制备复合材料的弯曲强度反而下降。

在纤维预制体中浸渍浆料后,若仅用CVI SiC进行致密化制得复合材料的三点弯曲强度为342 MPa<sup>[9]</sup>,这是由于仅用CVI SiC进行致密化制备的复合材料开孔率较大,更容易形成应力集中,在较小的载荷下,即产生断裂。这一结果进一步表明纤维预制体浸渍浆料后采用PIP结合CVI进行致密化比仅用CVI进行致密效果好。

### 3 结论

(1)对CVI/SI/PIP工艺,在1400℃热处理时,热处理次数对C/SiC-ZrB<sub>2</sub>复合材料的开孔率和弯曲强度影响不大。PIP处理五次,制备C/SiC-ZrB<sub>2</sub>复合材料的开孔率为8.0%、弯曲强度为423 MPa。

(2)复合材料的弯曲强度随PIP次数的增加呈非线性增加,只有当纤维束间基体能有效地传递载荷时,复合材料的弯曲强度才逐渐增大,当基体达到一定致密度时,复合材料的弯曲强度不再增加。

(3)多孔C/SiC渗入浆料后,用PIP结合CVI进行致密化比仅用CVI致密化效果好。

### 参考文献

- [1] Opekam M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation-based materials election for 2 000℃ + hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience [J]. J. Mater. Sci., 2004, 39: 5887-904
- [2] 杨飞宇,张幸红,韩杰才,等. ZrB<sub>2</sub>-SiC和C<sub>60</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC超高温陶瓷基复合材料烧蚀机理的研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(4): 734-738
- [3] 王其坤,胡海峰,陈朝辉,等. 先驱体转化法制备2D C/SiC-ZrB<sub>2</sub>复合材料及其性能[J]. 复合材料学报, 2009, 26(1): 108-112

(下转第64页)