

# 碳纤维编织物中引入 SiC 微粉的超声工艺研究

## Study of SiC Fillers into Three-dimensional Braided Carbon Fiber Preform by Ultrasonic Infiltration

郑文伟<sup>1</sup>, 陈朝辉<sup>1</sup>, 姚俊涛<sup>2</sup>

(1 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;

(2 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

ZHENG Wen-wei<sup>1</sup>, CHEN Zhao-hui<sup>1</sup>, YAO Jun-tao<sup>2</sup>

(1 Key Laboratory of Novel Ceramic Fibers & Composite Materials,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

**摘要:** 为缩短先驱体浸渍裂解制备碳纤维三维编织物 (3D-BC<sub>f</sub>) 增强 SiC 陶瓷基复合材料的工艺周期, 在 3D-BC<sub>f</sub> 中采用超声浸渍法预先引入 SiC 微粉。考察了微粉粒度、浆料 SiC/ 无水乙醇 (EtOH) 质量比等参数对引入 SiC 微粉体积分数的影响。结果表明, 当 SiC 微粉粒度为 0.4 μm、浆料 SiC/ EtOH 质量比为 1 : 1 时超声浸渍效果最佳, 在 3D-BC<sub>f</sub> 中引入 SiC 微粉的体积分数可达到 16.4%, 预先引入 SiC 微粉可以缩短材料的致密化周期。

**关键词:** 超声浸渍法; 碳纤维三维编织物; SiC 微粉; 陶瓷基复合材料; 先驱体浸渍裂解

**中图分类号:** TB323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 03-0031-04

**Abstract:** SiC fillers were introduced into three-dimensional braided carbon fiber preform (3D-BC<sub>f</sub>) by ultrasonic infiltration in order to shorten the fabrication cycles of C<sub>f</sub>/SiC composites through precursor-infiltration-pyrolysis (PIP). Effects of diameter of SiC fillers and mass ratio of SiC/EtOH on volume fraction of introduced SiC fillers in 3D-BC<sub>f</sub> were investigated. The results show that the highest volume fraction (16.4%) of SiC fillers can be achieved by ultrasonic infiltration when the diameter of SiC fillers is 0.4 μm and the mass ratio of SiC/EtOH is 1 : 1, which can shorten the densification cycles of C<sub>f</sub>/SiC composites.

**Key words:** ultrasonic infiltration; three-dimensional braided carbon fiber preform; SiC fillers; ceramic matrix composites; precursor-infiltration-pyrolysis

目前发展起来的制备连续纤维陶瓷基复合材料 (CFCMC) 工艺主要有热压烧结法 (HP)、反应烧结法 (RB)、化学气相浸渗法 (CVI)、溶胶-凝胶法 (sol-gel) 和先驱体浸渍裂解法 (PIP) 等。先驱体浸渍裂解工艺被广泛认为是一种制造大尺寸、结构复杂构件的有效方法, 与其它陶瓷基复合材料制造工艺相比, 具有显著优势。但以先驱体聚碳硅烷 (PCS) 经高温裂解转化成碳化硅为基体制备 3D-BC<sub>f</sub>/SiC 复合材料的工艺过程中仍然存在着一些问题<sup>[1-4]</sup>, 主要是: (1) 材料孔隙率大。有机先驱体 PCS 在向无机热解转化过程中, 由于大量小分子放出, 造成其陶瓷产率不高 (只有 50% ~ 60%), 裂解产物疏松多孔, 强度低。另外由于裂解前后基体密度变化较大 (先驱体 PCS 的密度为 1.0 ~ 1.2 g/cm<sup>3</sup>, 基体 SiC 的密度为 2.55 g/cm<sup>3</sup>), 导致先驱体热解过程体积收缩较大, 也产生较大的气孔。 (2) 先驱体溶液浸渍效率低, 材料致密化

周期长。目前较好的真空浸渍常压裂解致密化结果是经 6—7 个周期, 材料密度在 1.7 g/cm<sup>3</sup> 左右, 离理论计算值还有一段距离。

因此, 如何缩短致密化周期, 减少材料内部的孔隙和裂纹, 是能否大幅度提高材料性能的关键, 同时降低碳纤维的热损伤, 有利于发挥碳纤维的增强作用。目前, 采用热模压辅助先驱体浸渍裂解制备 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料可以显著提高材料的致密化程度, 缩短材料的制备工艺周期, 降低制备成本<sup>[5,6]</sup>。另外, 在碳纤维编织物中预先填加惰性填料如 SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等, 以提高材料预成型体的密度, 也是降低材料孔隙率的有效办法, 原因是惰性填料在编织物中预先占据一定体积, 这样可缩短材料致密化周期, 同时惰性微粉在先驱体裂解过程中不发生体积变化, 在一定程度上抑制烧成产物的收缩, 降低材料的孔隙率。

1 实验部分

1.1 原材料及其性能

(1) 碳纤维编织物 (3D-BCr) 由天津纺织工学院

采用二步法编织, 三维方向  $X, Y, Z$  的纤维体积含量为 8 1 1。其中  $X$  方向为日本东丽公司生产的 M40JB 碳纤维,  $Y, Z$  方向为吉林碳素厂生产的碳纤维 (吉碳), 其基本性能见表 1。

表 1 碳纤维的基本性能  
Table 1 Properties of carbon fibers

Fiber type	Diameter/ m	Number of filaments	Density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	Elongation/ %
Jilin	6	3K	1.76	> 3500	> 200	—
M 40JB	5	6K	1.77	4410	377	1.2

碳纤维三维编织物在陶瓷基复合材料中作为增强材料, 同时作为材料的骨架, 起着重要的作用。

(2) 碳化硅微粉  
由郑州东方机械厂生产,  $-\text{SiC}$  93% ~ 94% (质量分数, 下同),  $\text{SiO}_2$  4%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.7%, 游离 C 0.5%。

$\text{SiC}$  微粉作为惰性填料浸渍到碳纤维编织物中, 提高碳纤维编织物预制体的初始密度, 降低气孔率, 同时在 PIP 裂解工艺过程减少基体收缩, 降低致密化周期, 减轻碳纤维的高温劣化, 性能损伤。

1.2 编织物中引入 SiC 微粉的工艺

(1) 超声浸渍法: 首先将由  $\text{SiC}$  微粉和乙醇配成的浆料进行强搅拌, 使其充分混合, 再将浆料置于超声槽中, 采用超声波振荡使浆料分散均匀,  $\text{SiC}$  微粉不下沉, 超声时间约 30min, 接着将编织物放入, 继续超声浸渍 6h, 然后取出, 烘干。

(2) 真空超声法: 先将编织物放置密闭容器, 抽真空, 浸渍浆料, 再用超声法浸渍 6h, 然后抽真空 30min, 最后取出, 烘干。

(3) 超声探头法: 装置如图 1。编织物先用真空法浸渍浆料, 再用超声槽和超声探头双重超声浸渍 6h, 然后取出, 烘干。

采用日本产 OLYMPUS 万能金相显微镜表征  $\text{SiC}$  微粉分布情况。

1.4 3D-BCr/SiC 制备工艺

采用质量比为 1 0.5 的 PCS/DVB 溶液真空浸渍, 120 , 6h 交联固化, 接着在  $\text{N}_2$  保护下 1000 常压高温裂解制备 3D-BCr/ $\text{SiC}$  复合材料, 最后多次浸渍裂解以提高材料致密化程度。

2 结果与讨论

2.1 超声浸渍法

实验将碳纤维编织物采用超声浸渍法浸渍不同粒度 (0.4, 1.0 m)、不同浓度配制成的  $\text{SiC}$  微粉/乙醇浆料, 考察在编织物中引入  $\text{SiC}$  微粉的体积分数, 并试验了不同分散剂及加入粘接剂 PCS 对浸渍效果的影响, 同时试验了多次浸渍的效果。试样编号规则为: C 代表超声法, 01 代表粒度 0.4 m  $\text{SiC}$  微粉浆料浓度 1 1 浸渍的样品; 11 代表粒度 1.0 m  $\text{SiC}$  微粉浆料浓度 1 1 浸渍的样品。CYP 代表乙醇作分散剂加了 10% PCS 配制的浆料超声法浸渍的样品。CEP 代表二甲苯作分散剂加了 10%PCS 配制的浆料超声法浸渍的样品。 $v_1, v_2, v_3$  分别代表第 1, 2, 3 次浸渍后编织物中引入的  $\text{SiC}$  微粉的体积分数。具体实验结果见表 2。由表 2 可知:

表 2 超声浸渍法引入 SiC 微粉的实验结果  
Table 2 Volume fractions of introduced  
SiC fillers by ultrasonic infiltration

Sample	SiC / m	Mass ratio of SiC/ EtOH	$v_1$ / %	$v_2$ / %	$v_3$ / %
C01	0.4	1 1	8.2	14.4	16.4
C02	0.4	1 2	8.2	9.8	—
C11	1.0	1 1	6.5	10.3	10.4
CYP01	0.4	1 1	5.3	7.9	10.0
CEP01	0.4	1 1	8.1	9.7	14.4

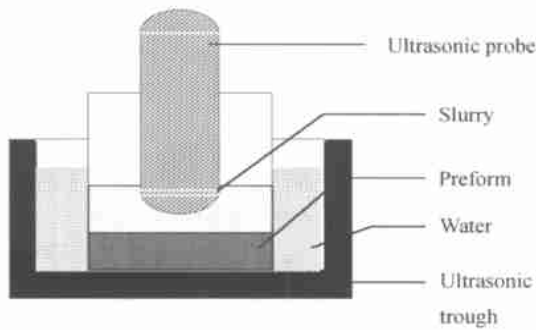


图 1 超声探头浸渍装置示意图  
Fig. 1 Device of ultrasonic infiltration

1.3 SiC 微粉分布表征

(1) 微粉粒径: 采用超声法浸渍在编织物中引入 SiC 微粉, 浆料浓度为 1 : 1 的情况下, 粒径为 0.4 μm 的 SiC 微粉引入到编织物中的体积分数为 16.4%, 而粒径为 1.0 μm 的 SiC 微粉引入的体积分数仅为 10.4%。由此可见, 采用超声浸渍法在编织物中引入微粉最好选用粒度为 0.4 μm 的 SiC 微粉。

(2) 浆料浓度: 浆料配比为 1 : 1 时, 浸渍效果较好, 二次后引入的微粉体积分数可达 14.4%, 而 1 : 2 浆料引入的只有 9.8%, 效果较差。

(3) PCS 的影响: 在浆料中加 10% PCS 作粘接剂, 不管是乙醇还是二甲苯作分散剂, 在编织物中引入的 SiC 微粉的体积分数 (三次浸渍后分别为 10.0% 和 14.4%) 都不如相同配比不加粘接剂 PCS 的浆料的浸渍效果 (16.4%)。

(4) 多次浸渍效果: 图 2 为多次超声浸渍后编织物中引入 SiC 微粉的体积分数变化曲线。从图 2 可以看出, 试样在进行第二次重复超声浸渍时, 引入微粉的体积分数增长幅度较大, 第三次重复浸渍时, 还有一定的增长。因此, 采用超声浸渍法向编织物内引入 SiC 微粉时, 浸渍微粉的次数选为三次较好。

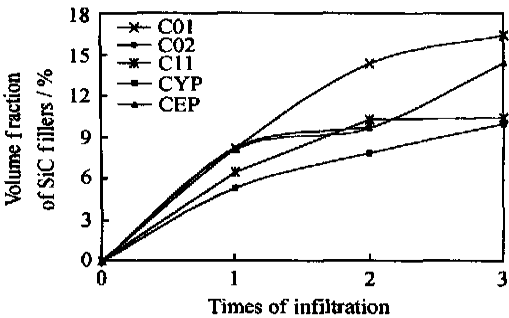


图 2 超声法多次浸渍引入微粉的效果  
Fig.2 Results of introduced fillers  
by ultrasonic infiltration

2.2 超声复合浸渍法

本实验还探讨了真空和超声、超声和探头的复合浸渍工艺对微粉引入编织物中的效果。试样编号规则为: D 为真空超声法; E 为超声探头法, 01 代表粒度 0.4 μm SiC 微粉浆料浓度 1 : 1 浸渍的样品。实验结果见表 3。由表 3 可知: 超声复合浸渍法在编织物中引入

表 3 超声复合浸渍法引入 SiC 微粉的实验结果  
Table 3 Volume fractions of introduced SiC  
fillers by ultrasonic complex infiltration

Sample	SiC / μm	Mass ratio of SiC/ EtOH	$v_1$ / %	$v_2$ / %	$v_3$ / %
D01	0.4	1 : 1	15.8	19.0	22.5
E01	0.4	1 : 1	27.0	—	—

SiC 微粉的体积分数明显高于单一工艺的浸渍效果, 一次浸渍可以达到单一工艺三次浸渍的结果, 三次浸渍后在编织物中引入 SiC 微粉的体积分数可超过 20%。但在超声和探头浸渍实验过程中编织物体积出现严重膨胀现象, 特别是探头正下方纤维损伤明显。

2.3 SiC 微粉分布的表征

超声法浸渍 SiC 微粉后的编织物中微粉分布的金相图片见图 3。

由图 3a 可看出, 编织物中引入的 SiC 微粉分布较为均匀, 能有效地填充纤维束间的孔隙, 但是有些纤维被振散, 有些纤维断裂, 有一定受损。另外在编织物表面还发现局部有 SiC 微粉的团聚现象 (见图 3b)。

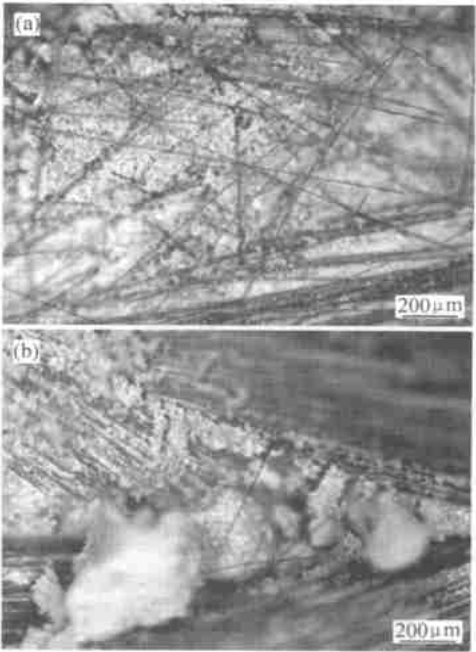


图 3 SiC 微粉分布的金相图片 (a) 均匀分布; (b) 团聚  
Fig.3 Photograph of SiC fillers  
(a) distribution uniformly; (b) agglomeration

2.4 引入 SiC 微粉对材料性能的影响

在碳纤维三维编织物中预先引入惰性填料 SiC 微粉主要目的是提高材料预成型体的初始密度, 降低孔隙率, 同时在前驱体裂解过程中在一定程度上抑制烧成产物的收缩, 改善 3D-BCt/SiC 复合材料的性能。本实验采用先驱体 PCS/DVB 真空浸渍常压裂解工艺<sup>[7]</sup>经五个周期制备的 3D-B C<sub>t</sub>/SiC 复合材料性能见表 4。从表 4 可以看出, 预先浸渍了 SiC 微粉的试样, 经 5 个浸渍裂解周期后 C<sub>t</sub>/SiC 复合材料的密度可达 1.7g/cm<sup>3</sup> 以上, 大大高于未浸渍 SiC 微粉 5 个周期后试样的密度, 可知采用超声工艺预先在碳纤维编织物中引入 SiC 微粉, 可以缩短先驱体 PCS 浸渍裂解制备的 3D-BCt/SiC 复合材料的致密化周期, 在相同的浸

渍裂解周期下 3D-BC<sub>f</sub>/SiC 复合材料的弯曲强度和断裂韧性有所提高,但不是非常明显,约 10% 左右,原因是超声对纤维有一定程度的损伤。而采用超声探头法虽然能引入 27% (体积分数) 的 SiC 微粉,3D-BC<sub>f</sub>/SiC 复合材料的密度也达到 1.9 g/cm<sup>3</sup> 以上,但其弯曲强度只有 77.6 MPa,断裂韧性只有 6.4 MPa·m<sup>1/2</sup>,主要原因是超声探头对碳纤维强度损伤严重,同时编织物体积发生膨胀,纤维编织松散,纤维的体积分数变小,在一定程度上降低了复合材料中纤维的承载能力,导致材料性能大幅下降。

表 4 3D-BC<sub>f</sub>/SiC 复合材料的力学性能  
Table 4 Mechanical properties of  
3D-B C<sub>f</sub>/SiC composites

Sample	Volume fraction of SiC <sub>p</sub> / %	Density / g·cm <sup>-3</sup>	Flexural strength / MPa	Fracture toughness / MPa·m <sup>1/2</sup>
K	—	1.58	245.5	12.1
C01	16.4	1.69	266.9	13.8
C11	10.4	1.73	264.6	15.1
D01	22.5	1.94	161.3	10.1
E01	27.0	1.98	77.6	6.4

### 3 结论

- (1) 采用超声浸渍法在碳纤维编织物中引入 SiC 微粉时,粒度为 0.4 μm 的 SiC 微粉引入效果优于粒度为 1.0 μm 的 SiC 微粉。
- (2) 超声浸渍法引入 SiC 微粉时,浆料 SiC/EtOH 配比为 1:1 的浸渍效果较好,三次浸渍引入 SiC 微粉的体积分数可达 16.4%。
- (3) 采用超声浸渍法预先引入 SiC 微粉可以缩短先驱体浸渍裂解制备 3D-BC<sub>f</sub>/SiC 复合材料的致密化周期,在相同的浸渍裂解周期下 3D-BC<sub>f</sub>/SiC 复合材料的力学性能有所提高。
- (4) 利用真空超声或超声探头复合工艺引入 SiC 微粉的体积分数(超过 20%)明显高于单一工艺的结果,但对纤维的损伤较大,特别是采用超声探头,编织物体积出现严重膨胀,纤维松散,损伤严重,材料性能大幅下降。

参考文献

[1] Seyferth D. Preceramic polymers: past, present, and future [R]. AD-A 258 327, 1992.

[2] Funayama O, Oaki T, Kato T, et al. Synthesis of thermosetting copolymer of polycarbosilane and perhydropolysilazane [J]. J Mater Sci, 1996, 31 (23): 6369—6375.

[3] Seyferth D, Nathan B, David P, et al. Preceramic polymer as

“reagents” in the preparation of ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74 (10): 2687—89.

[4] Greil P, Seibold M. Modeling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication [J]. J Mater Sci, 1992, 27: 1053—60.

[5] 郑文伟,等.热模压辅助先驱体浸渍裂解制备 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料研究[J].复合材料学报,2003,20(5):44—48.

[6] 马青松,等.热压辅助先驱体裂解制备三维编织碳纤维增强 Si-O-C 复合材料的研究[J].材料工程,2002,(5):37—39.

[7] 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[J].复合材料学报,1997,14(1):48—53.

收稿日期: 2003-09-02; 修订日期: 2003-12-24  
作者简介: 郑文伟 (1970-), 男, 硕士, 讲师, 现主要从事陶瓷基复合材料专业, 联系地址: 湖南省长沙市国防科技大学 (410073)。

\* \* \* \* \*

(上接第 30 页)

- 相和 转变组织组成的双态组织, 转变组织的体积分数减少,且次生 相的球化会显著降低合金抗裂纹扩展的能力,从而降低了疲劳极限。
- (2) 转变组织中大量的片状次生 相会对疲劳裂纹的扩展形成阻碍,使疲劳裂纹分枝,降低了疲劳裂纹的扩展速度,提高疲劳极限。
- (3) 疲劳断口分析表明,低应力下疲劳裂纹起源于试样内部,高应力下疲劳裂纹起源于试样表面,疲劳源区为滑移台阶和解理特征。疲劳断口的扩展区有典型的疲劳条纹。

参考文献

[1] 李兴无,刘瑞民,沙爱学,储俊鹏,等.显微组织对 TA 15 合金疲劳性能的影响[J].金属学报,2002,38(增刊):280—281.

[2] J A Hines, G L tjering. Propagation of microcracks at stress amplitudes below the conventional fatigue limit in Ti-6Al-4V [J]. Fatigue Fract Eng Mater Struct, 1999, 22 (8): 657—666.

[3] A L Dowson, C J Beevers and L Grabowski. The Microstructural Features Associated with the Growth of Short Fatigue Cracks in a Near -Alpha Ti Alloy [A]. F H Froes and I Caplan. Titanium 92 Science and Technology [C]. TMS, 1993, 1741—1748.

[4] G L tjering. Influence of Processing on Microstructure and Mechanical Properties of ( + ) Titanium Alloys [J]. Mat Sci Eng, 1998, A243: 32—45.

[5] W J Evans. Optimising Mechanical Properties in Alpha + Beta Titanium Alloys [J]. Mat Sci Eng, 1998, A243: 89—96.

[6] M Ya Brun, G V Shakhnova. Titanium Alloy Structure and Parameters Defining Its Diversity [J]. Titanium Scientific Technical Journal, 1993, 1 (3): 24—29.

收稿日期: 2003-05-13; 修订日期: 2003-12-15  
作者简介: 曹京霞 (1968-), 女, 高级工程师, 从事钛铝金属间化合物和钛合金材料的研究, 联系地址: 北京 81 信箱 15 分箱 (100095)。