

先驱体转化 C_f/SiC 复合材料微观结构与渗透性能研究

Microstructure and Permeability of C_f/SiC

Composites Fabricated *via* Precursor

Infiltration and Pyrolysis

李 伟, 陈朝辉

(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)

LI Wei, CHEN Zhao-hui

(National Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites,
National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 采用气泡法和扫描电镜 (SEM) 研究了先驱体浸渍-裂解 (PIP) 工艺制备三维编织和 2.5D-C_f/SiC 复合材料的内部结构及渗透性能。结果表明, 材料内部孔隙率为 10%~20%, 孔尺寸从几百微米到不足 1 μm 不等, 平均贯通孔径小于 10 μm; 碳纤维编织方式是影响复合材料孔结构、贯通孔尺寸分布及渗透性的重要因素, 材料渗透系数与平均贯通孔径呈正比, 与孔隙率无直接联系。

关键词: C_f/SiC 复合材料; 多孔; 气泡法; 渗透性; 编织方式

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)05-0024-04

Abstract: Bubble point method and SEM were applied to evaluate the inner structure and permeability of 3D braided and 2.5D C_f/SiC composites, fabricated by precursor infiltration-pyrolysis (PIP) process. The results show that the porosity of the composites is 10%~20%, the pore sizes range from hundreds micrometers to less than one, and the average sizes of the open paths through the samples are not larger than 10 μm. The braiding/weaving architectures have great effects on the pore structure, pore size distribution and permeability, and the permeabilities increase with the open paths sizes, while have no direct relations with porosity.

Key words: C_f/SiC composite; porous; bubble point method; permeability; braiding/weaving architecture

碳纤维增强碳化硅 (C_f/SiC) 复合材料是一种理想的高温结构材料, 一直受到广泛关注与研究。近年来, 随着制备工艺的日趋成熟, C_f/SiC 复合材料在航空航天、交通、能源、国防等重要领域得到越来越多的应用^[1-3], 显示出良好的发展前景。

先驱体浸渍-裂解 (Precursor Infiltration-Pyrolysis, 简称 PIP) 工艺是制备 C_f/SiC 复合材料的重要方法之一, 具有制备温度低, 设备简单, 基体组成可设计, 易于成型复杂构件等优点。制备过程中, 由于先驱体溶液难以完全浸透增强体且裂解时释放大气态小分子, 材料内部往往存在众多孔洞与裂纹, 因此, 为提高复合材料基体致密度, 降低内部孔隙含量, 制备时需要反复多次浸渍-裂解操作。PIP-C_f/SiC 复合材料的这一结构特点对自身力、热、电、磁等性能均产生重要影

响, 对其深入研究不仅有助于加深对 PIP 工艺的理解, 也将为扩展此类材料的应用奠定基础。

在以往的工作中, 陶瓷基复合材料内部结构表征主要通过扫描电镜 (SEM) 图像分析^[4], 其不足在于仅能评价试样二维平面形貌, 而且视场局限, 无法定量反映整体特征。气泡法/泡点法 (Bubble point method) 是表征多孔材料孔隙结构的一种常见方法, 能够测定材料的最大孔径、孔径分布及渗透性参数^[5], 而且, 气泡法的表征对象是材料中的贯通孔, 测试过程与实际情况相似, 因此特别适用于过滤、换热、催化等领域用多孔材料表征。

本工作借鉴多孔材料研究经验, 采用气泡法对先驱体浸渍-裂解工艺制备的三维四向、三维五向和二维半 (2.5D) C_f/SiC 复合材料进行表征, 结合 SEM 图像

分析,取得了其孔结构及渗透特性的相关信息。

1 实验

1.1 原料及制备

将三维四向、三维五向和2.5D 的碳纤维(T 300, 3K 2, Toray Inc., Japan) 编织物, 真空浸渍聚碳硅烷(Polycarbosilane, 简称 PCS) 溶液, 随后在高温下裂解, 反复进行十几周期后得到三维(3D braided-) 和 2.5D-C_f/SiC 复合材料。

1.2 分析测试

采用阿基米德法分别测定材料的密度与孔隙率;

采用 PBR 气泡孔径渗透性测定仪参照 GB/T 5249-1985, GB/T 5250-1993 标准分别测定其孔径、孔分布及渗透性(渗透率、渗透系数), 试样内部形貌由 JSM-5600LV 型扫描电镜(Jeol, Japan) 表征。

2 结果与讨论

2.1 G/SiC 复合材料内部形貌

图 1 为三种编织方式的 C_f/SiC 复合材料垂直编织方向断面的 SEM 图像。

从图 1 可以清楚地看到, 三种复合材料内部均存在一定的孔隙, 根据形成原因, 大致可将其分为三类:

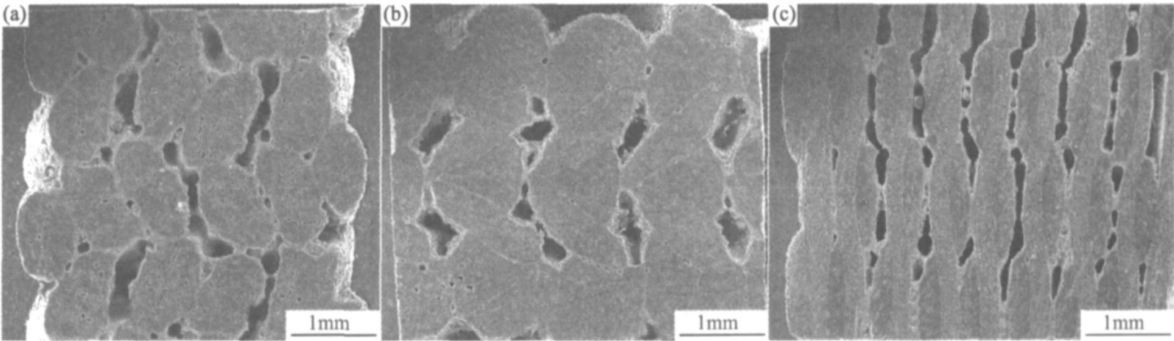


图 1 三种编织方式 C_f/SiC 复合材料断面 SEM 图像 (a) 三维四向; (b) 三维五向; (c) 2.5D

Fig. 1 SEM images of the sections of 3D-4 directional-(a), 3D-5 directional-(b) and 2.5D-C_f/SiC composites (c)

第一类是编织物丝束间的空隙形成的, 这部分孔隙尺寸很大, 达到几百微米, 在 SEM 图上均相当醒目, 由于编织方式不同, 此类孔隙在三种复合材料内的含量与形态各不相同, 相比而言, 它们在三维四向和 2.5D 复合材料中的含量高于三维五向, 而在 2.5D 和三维五向复合材料中分布的规整性要好于三维四向; 第二类孔隙也位于丝束之间, 区别在于它们是由丝束与丝束搭接处的残留空隙形成的, 经过 PIP 工艺的反复处理, 这些空隙内基本都填充有基体, 但致密度有所差别, 从尺寸上看, 这类孔隙明显小于第一类, 为几十微米或更小, 但它们广泛分布于丝束之间, 连接着第一类大孔, 拓扑结构更为复杂; 第三类孔位于丝束内部, 由未被基体包裹的若干根单丝间空隙所形成, 分布随机性很大, 尺寸从十几微米到不足 1 μm, 如图 2 所示。除此之外, 从图 1, 2 还不难看出, 三种材料都呈现典型的皮芯结构, 即相对内部而言, 与材料表面相通的大部分通道都被基体填充, 导致复合材料从表面到浅层的结构孔隙更少, 更为致密, 这种现象是由 PIP 工艺特点决定的。

2.2 G/SiC 复合材料内部多孔结构特征

以无水乙醇为浸润液体, 用气泡法测定三维四向、

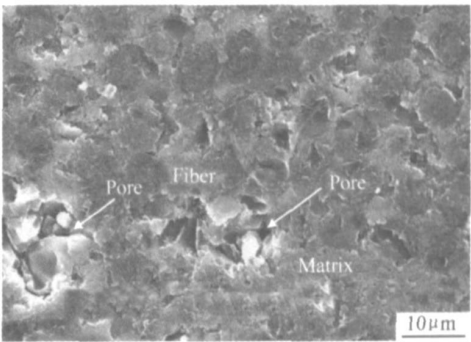


图 2 三维四向 C_f/SiC 复合材料丝束内部 SEM 图像

Fig. 2 SEM image of the 3D-4 directional-C_f/SiC intra-bundles

三维五向及 2.5D C_f/SiC 复合材料的孔结构, 测得孔尺寸列于表 1 中。由表 1 可见, 即使经过十几 PIP 周期处理, 三种 C_f/SiC 复合材料内部孔隙率仍达到 10% ~ 20%; 相同工艺条件下, 三维四向与三维五向碳纤维增强复合材料密度接近, 均高于 2.5D-C_f/SiC 复合材料, 而孔隙率方面, 2.5D 复合材料最高, 三维四向次之, 三维五向最低, 与图 1 中第一类孔隙含量大小规律吻合, 可以认为, 第一类孔隙是材料内部孔隙的主体。从孔尺寸来看, 三种材料的贯通孔径均为微米级,

其中三维四向复合材料的最大孔径、平均孔径和最小孔径均位于三者首位, 远高于三维五向和 2. 5D 复合

材料, 三维五向的最大孔径约为 2. 5D 的 6 倍, 而两者的平均孔径和最小孔径却十分相近。

表 1 气泡法测定三种编织方式 C_f/SiC 复合材料的贯通孔尺寸

Table 1 Open paths sizes of the three C_f/SiC composites characterized by bubble point method

Sample	Open paths size/ μm			Density/ (g cm^{-3})	Porosity/ %
	R_{max}	R_{ave}	R_{min}		
3D-4 directional- C_f/SiC	42. 90	8. 37	3. 38	1. 82	12. 85
3D-5 directional- C_f/SiC	2. 67	0. 38	0. 34	1. 81	9. 57
2. 5D- C_f/SiC	0. 45	0. 36	0. 34	1. 61	16. 09

图 3 为三种编织方式 C_f/SiC 复合材料的贯通孔径分布情况。可见, 三种复合材料的孔尺寸均呈单峰分布, 其中三维四向的孔径分布最宽, 处于 42. 9~3. 38 μm 的范围, 峰值出现在 6~ 7. 5 μm 之间, 表明处于该尺寸区间内的孔较多, 约占全部孔体积的 25%, 而 10 μm 以上的孔体积累积达 20%; 相比之下, 2. 5D 的孔分布就显得非常集中, 全部孔均处于 0. 34~0. 45 μm 的极小范围内, 孔径单一; 三维五向的情况比较特殊, 从分布曲线上看, 98% 的孔处于 0. 33~0. 43 μm 的区间内, 孔分布集中性不亚于 2. 5D, 然而 2. 7 μm 处存在的最大孔也不能忽略。与气体渗透法原理类似, 气泡法测得的孔径也是孔道最窄处的尺寸, 即控制流体通过的瓶颈大小, 因此结合图 1 所示的 SEM 图像, 从贯通孔隙尺寸可以推测: 三维四向复合材料中贯通孔主要由部分第一类孔隙及第二类孔隙组成, 其中 40 μm 的最大孔径反映第一类孔隙通道的喉部尺寸, 由于两类孔隙尺寸相差很大, 导致测得孔径分布范围较宽; 三维五向复合材料的孔径分布比较窄, 贯通孔主要应为第二类孔隙; 对 2. 5D 复合材料而言, 气体沿垂直铺层方向穿过材料, 故虽然其层间孔隙较大, 但对气体通过无贡献, 贯通孔同样以第二类孔隙为主。虽然丝束内还存在第三类孔隙, 但大部分单丝均由基体紧密结合, 形成致密整体, 因此认为在三种复合材料中, 第三类孔隙不是贯通的, 对流体传输过程不起作用。

2.3 G/SiC 复合材料的渗透性能

多孔材料的渗透性能是指多孔介质对流体的传输能力, 其大小与流体的特性、多孔体的孔隙率、孔径及其分布、孔隙形状、孔表面粗糙度及孔隙空间拓扑结构等众多因素有关^[5]。衡量渗透性的直接参数是渗透系数, 它由 Darcy 定律所定义, 与多孔介质的物性和结构有关, 是多孔介质的重要特性参数之一。本工作通过 PBR 气泡孔径渗透性测定仪研究三种 C_f/SiC 复合材料的渗透性, 测定室温下 N₂ 通过每种材料的平均渗透率及层流状态下的渗透系数, 测试结果如表 2 所示, 在

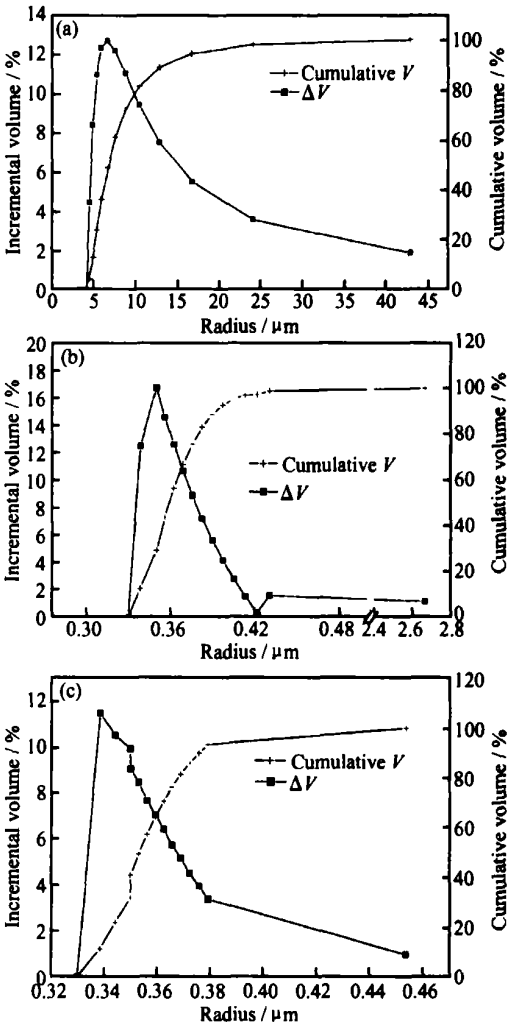


图 3 三种 C_f/SiC 复合材料的孔径分布曲线

(a) 三维四向; (b) 三维五向; (c) 2. 5D

Fig. 3 Pore size distribution of 3D-4 directional+

(a), 3D-5 directional- (b) and 2. 5D- C_f/SiC composites (c)

三种材料中, 三维四向复合材料的渗透率最大, 分别达到三维五向和 2. 5D 值的 100 倍和 1000 倍, 三维四向的渗透系数也比后两者高两个数量级, 而三维五向略高于 2. 5D, 但基本处于同一水平, 可见, 三维四向 C_f/SiC 复合材料的气体透过性最好, 三维五向次之, 2. 5D 最差。从表 2 还可看出, 三种材料的渗透系数与贯通

孔平均孔径大小直接相关,平均孔径越大,材料的渗透系数越高,通气能力越强。由哈根-泊萧叶(Hagen-Poiseuille)定律可知^[6],压力作用下,层流状态气体通过毛细管的流量 Q 与其孔半径 r 的关系为:

$$Q = \frac{r_i^4 n_i}{8L} p$$

(1)

式中:半径 r_i 的毛细管数量为 n_i ; p 为多孔材料两端压力差; L 为材料厚度; η 为弯曲因子; η 为气体粘度。同时,在层流条件下,流体通过多孔体时还普遍遵守达西(Darcy)定律:

$$Q = K \frac{A}{L} p$$

(2)

式中: A 为流体通过截面积, K 为渗透系数。
故将式(1)代入式(2)可得:

$$K = \frac{r_i^4 n_i}{8A}$$

(3)

若将三种复合材料的贯通孔道设想为等效毛细

管,则由式(3)易知,渗透系数 K 与材料所含毛细管的尺寸、数量呈正比,文中已经提到,三维四向复合材料的贯通孔尺寸均大于 3 μm ,且 10 μm 以上的孔含量达 20%,平均孔径远远高于三维五向和 2.5D 复合材料,故三维四向复合材料的气体渗透能力最强就不难理解了。此外,从表 2 还可看出,孔隙率对渗透系数的影响规律不明显,如 2.5D 复合材料的孔隙率最高,但渗透系数反而最低,三维五向与 2.5D 复合材料的孔隙率相差很大,但两者的渗透系数却处于同一量级。造成这一现象的主要原因是,阿基米德法无法辨别孔隙是全贯通孔还是流体无法通过的半通孔,测得的孔隙率实为两者之和,故不能直接反映贯通孔含量,即孔隙率大的材料,贯通孔含量不一定高,2.5D 复合材料可能就是这种情况;此外,相同孔隙率下,由于编织方式的差异导致材料内部孔通道结构的不同,也会引起渗透性的反常,对三种复合材料而言,这种影响也是不可忽略的。

表 2 气泡法测定三种 C_f/SiC 复合材料的渗透特性
Table 2 The permeabilities of the three C_f/SiC composites

Sample	$R_{ave}/\mu\text{m}$	Permeating rate/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	Permeability/ m^2	Porosity/%
3D-4 directional-C _f /SiC	8.37	3.56E-5	4.39E-13	12.85
3D-5 directional-C _f /SiC	0.38	3.63E-7	4.73E-15	9.57
2.5D-C _f /SiC	0.36	6.13E-8	1.08E-15	16.09

3 结论

- (1) 经过十几个 PIP 周期制备的 C_f/SiC 复合材料,内部含有 10%~20% 的孔隙,其中以几百微米的大孔隙为主,同时也含有几十微米到不足 1 μm 的小孔隙,成因各不相同。
- (2) 碳纤维增强体编织方式对 C_f/SiC 复合材料的孔结构有显著影响:三维四向复合材料的平均贯通孔径最大,达 8.37 μm ,孔分布最宽;2.5D 复合材料的孔径最小,仅为 0.36 μm ,且分布最窄;三维五向复合材料介于两者之间。
- (3) C_f/SiC 复合材料的渗透系数与贯通孔径呈正比,三维四向复合材料的渗透系数最大,达 4.39E-13,比三维五向和 2.5D 复合材料高两个数量级;渗透系数大小与孔隙率无直接关系。

参考文献

[1] PAPENBRUG U, BEYER S, LAUBE H, et al. Advanced ceramic matrix composites (CMC-S) for space propulsion system

[A]. AIAA/ASME/SAE/ASEE 33rd Joint Propulsion Conference and Exhibit[C]. Seattle: AIAA Inc, 1997.

[2] SANOKAWA Y, IDO Y, SOHDA Y, et al. Application of continuous fiber reinforced silicon carbide matrix composites to a ceramic gas turbine model for automobiles[J]. Ceramic Engineering & Science Proceeding, 1997, 18: 221-228.

[3] IMUTA M, GOTOH J. Development of high temperature materials including CMCs for space applications[J]. Key Engineering Material, 1999, 164-165: 439-444.

[4] WALTER K. Microstructure tailoring of C/G-SiC composites [J]. Ceramic Engineering & Science Proceeding, 2003, 24: 471-476.

[5] 刘培生, 马晓明. 多孔材料检测方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.

[6] 宝鸡有色金属研究所. 粉末冶金多孔材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.

收稿日期: 2006-09-18; 修订日期: 2007-03-05
作者简介: 李伟(1979-), 男, 博士研究生, 从事陶瓷基复合材料方面研究工作, 联系地址: 湖南长沙国防科技大学航天与材料工程学院国防科技重点实验室(410073)。