

# 利用束丝复合材料对 PIP 工艺制备 2D-SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料力学性能进行表征

刘海韬, 程海峰, 王 军, 唐耿平, 周 旺, 郑文伟

(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, 湖南 长沙 410073)

**摘 要:** 为了找到一种能有效对陶瓷基复合材料先驱体浸渍裂解 (PIP) 工艺参数进行优化的方法, 提出利用束丝复合材料对二维复合材料力学性能进行表征的方案。对 5 种 PIP 工艺条件制备的束丝以及二维 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料在不同 PIP 工艺条件下力学性能变化规律进行了研究, 并对采用束丝复合材料对二维复合材料力学性能表征的有效性进行了分析。研究表明, 束丝复合材料和二维复合材料力学性能随 PIP 工艺的变化规律完全相同, 这是因为两种复合材料界面、纤维损伤等特性基本相同。采用强度比对两种复合材料力学性能一致程度进行了表征, 结果表明两者一致性较好, 但随 PIP 工艺复杂程度的提高, 两者一致性降低。利用束丝复合材料可以对二维复合材料力学性能进行较好的表征, 可对二维等实体复合材料制备工艺进行初步优化, 从而使材料工艺设计效率大为提高。

**关键词:** PIP 工艺; 束丝复合材料; SiC<sub>f</sub>/SiC; 力学性能

**中图分类号:** TB332

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)10-1860-04

连续 SiC 纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料具有高温抗氧化、高比强度以及高比模量等优异性能, 在航空、航天以及军事领域具有非常广阔的应用前景。目前 CVI 以及 PIP 是制备陶瓷基复合材料最为重要的工艺, 其中 PIP 工艺具有可设计性强、易于成形大型构件以及设备简单等优点, 应用日趋广泛<sup>[1,2]</sup>。但是, 由于 PIP 工艺在制备复合材料过程中要经过反复的浸渍裂解致密化过程, 制备周期较长, 其工艺参数的优劣只能待复合材料致密化结束后才能表征, 这对工作效率的提高以及成本的降低都是非常不利的。因此, 亟需一种方便快捷的方法对复合材料工艺参数的优劣进行评价。由于 PIP 工艺制备的束丝复合材料界面特征、纤维损伤等情况与实体复合材料基本相同, 并且束丝复合材料具有制备周期短、成本低等优点, 因此采用束丝复合材料有可能对二维等实体复合材料力学性能进行表征。

本实验分别采用 PIP 工艺和热模压成型-先驱体浸渍裂解工艺制备了束丝以及二维 SiC 纤维增强 SiC 复合材料, 对不同 PIP 工艺条件制备的 SiC<sub>f</sub>/SiC 束丝复合材料断裂强力与 2D-SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料弯曲强度进行研究, 并对采用束丝复合材料对二维复合材料力学性能进行表征的有效性进行分析。

## 1 实 验

**增强纤维:** KD-I 型 SiC 纤维, 国防科技大学生产, 单丝强度约 2 GPa, 每束 1200 根。SiC 纤维平纹布: 委托宜兴天鸟高新技术有限公司编织, 厚度 0.45 mm, 编织密度 5 束/cm。聚碳硅烷(PCS): 国防科技大学合成, 黄褐色脆性固体, 数均分子量 1300 左右, 软化温度为 195~210 °C。二乙烯基苯(DVB): 株洲化工厂生产, 工业纯, 淡黄色透明液体, 用作 PCS 的交联剂和溶剂。 $\alpha$ -SiC(标称粒径 1.0  $\mu\text{m}$ ): 郑州第二砂轮厂生产, 密度 3.2 g/cm<sup>3</sup>, 作为惰性填料。二甲苯: 湖南师范大学化学试剂厂生产, 用于 PCS 溶剂。

首先将束丝置于如图 1 所示模具中, 根据 PIP 工

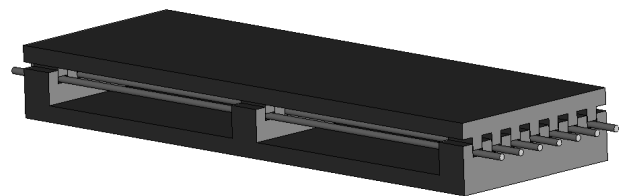


图 1 制备束丝复合材料模具

Fig.1 Schematic of mould for fabricating multifilament composites

收稿日期: 2008-09-05

基金项目: 总装预研项目 (51310060204); 海军预研项目 (40108010103)

作者简介: 刘海韬, 男, 1981 年生, 博士生, 国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073, 电话: 0731-84576440, E-mail: xzddlht@163.com

艺参数将模具置于不同的 PCS/Xylene 先驱体溶液中真空浸渍, 自然晾干, 然后在惰性气体保护下 800 °C 裂解, 可根据需要重复此过程以制备束丝复合材料。

根据实验设计的 PIP 工艺参数对 SiC 纤维布进行预处理, 然后采用浆料涂刷-热模压工艺制备 2D-SiC<sub>f</sub>/SiC 预成型体。浆料由 PCS、DVB、SiCp 以及二甲苯按一定比例配制而成, 球磨使浆料各组分混合均匀。将处理后的 SiC 纤维布裁剪成 90 mm×60 mm, 层铺入石墨模具中, 均匀、适量地涂刷浆料, 通过模压-交联固化-裂解-脱模得到 2D-SiC<sub>f</sub>/SiC 预成型体。然后经过反复先驱体溶液(PCS/Xylene PCS 50%)浸渍裂解过程使其致密化, 制得致密的 2D-SiC<sub>f</sub>/SiC 陶瓷基复合材料。

参考王建方博士采用的碳纤维束丝拉伸性能检测方法<sup>[1]</sup>, 利用 CSS-1101 系列电子万能试验机测量束丝的拉伸断裂强力。采用 CSS-1101 系列电子万能试验机测试二维复合材料的三点弯曲强度。跨距 50 mm, 跨高比为 12, 加载速率 0.5 mm/min, 测量结果取 3 根试样的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PIP 工艺设计

PIP 工艺由于先驱体在裂解过程中会发生复杂的化学反应, 同时伴随着严重的体积收缩, 会对纤维造成物理以及化学损伤。因此本实验考虑首先采用低浓度的先驱体溶液对纤维进行浸渍裂解预处理, 这主要基于两点考虑: (1) 经低浓度 PCS 溶液浸渍裂解处理可以降低对纤维的化学损伤, 同时, 采用低浓度先驱体溶液浸渍裂解工艺在纤维表面形成的基体较薄, 应力较低, 基体开裂现象可以减弱, 对纤维的物理损伤可以减小; (2) 经过多次低浓度先驱体溶液浸渍裂解处理可以在纤维表面形成涂层<sup>[4]</sup>, 能起到改善复合材料界面的作用, 使复合材料力学性能提高。由于 PIP 工艺致密化过程基本采用 50% 的 PCS 先驱体溶液进行浸渍裂解处理, 因此本实验将 50% PCS 先驱体溶液浸渍裂解过程称为致密化工艺, 将 10% 低浓度 PCS 溶液浸渍裂解工艺称为纤维预处理。

基于以上考虑, 对 PIP 工艺进行了设计, 具体工艺如下: 对 SiC 束丝分别经 10% 的 PCS 溶液浸渍裂解 0、1、2、3、4 次预处理后, 采用 50% 的 PCS 溶液浸渍裂解 1 次制成束丝复合材料。对 SiC 纤维布同样先用 10% 的 PCS 先驱体溶液浸渍裂解 0~4 次, 完成对 SiC 布的预处理后, 采用浆料涂刷-热模压浸渍裂解工艺制成复合材料素坯, 然后利用 50% PCS 先驱体溶液进行 14 个周期浸渍裂解过程使之致密化, 制成

2D-SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料。制备束丝复合材料与二维复合材料 PIP 工艺不同在于, 束丝复合材料只进行了 1 次 50% 先驱体溶液的浸渍裂解, 后期致密化过程没有进行, 因为束丝复合材料易于致密化, 经 1 次 50% 先驱体溶液浸渍裂解过程后, 束丝复合材料已经形成, 更为重要的是, 由于束丝复合材料的界面经过 1 次浸渍裂解后已基本形成, 并且 PIP 工艺对纤维的物理以及化学损伤在第 1 次浸渍裂解过程中最为严重, 后期损伤已不明显, 即纤维的就位强度在经 1 次浸渍裂解过程后基本确定<sup>[3]</sup>, 因此束丝复合材料经 1 次 50% 先驱体溶液浸渍裂解后基本可以反映出束丝复合材料的力学性能, 不用像制备二维等实体复合材料需经过反复的致密化过程。

制备出束丝以及二维复合材料后, 分别对其力学性能进行测试, 并对两种复合材料在不同 PIP 工艺条件下力学性能变化规律进行对比, 分析利用束丝复合材料对二维复合材料力学性能表征的有效性。

### 2.2 不同 PIP 工艺制备的束丝以及二维 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料力学性能对比研究

不同 PIP 工艺制备的束丝复合材料拉伸断裂强力如图 2 所示。由图可见, 经过低浓度 PCS 溶液预处理后束丝复合材料断裂强力明显高于未处理的, 并且随低浓度 PCS 溶液浸渍裂解次数的增加, 束丝复合材料断裂强力增加, 经 3 次低浓度先驱体溶液浸渍裂解处理后, 束丝复合材料断裂强力达到最大值, 继续进行预处理, 断裂强力反而降低。束丝复合材料断裂强力的大小主要体现了纤维的就位强度以及纤维与基体的界面结合情况。纤维就位强度取决于纤维在形成复合材料过程中由于先驱体裂解对纤维的化学损伤以及由于基体收缩所造成的物理损伤, 同时断裂强力的大小也体现了复合材料的界面结合状态, 因为束丝复合材料在受载过程中同样也存在着纤维拔出、裂纹偏转等

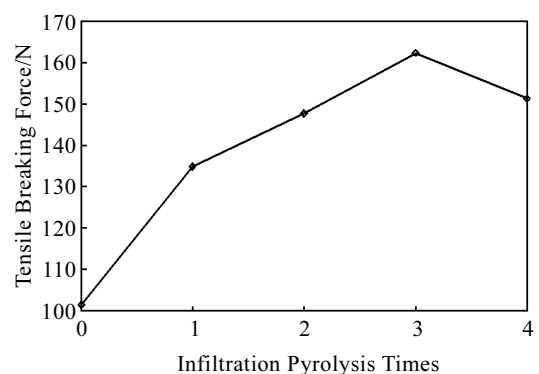


图 2 不同 PIP 预处理工艺束丝复合材料力学性能  
Fig.2 Mechanical properties of multifilament composites prepared by different PIP pre-treatment processes

增韧机制，而对这些增韧机制起决定性作用的是复合材料的界面情况，故断裂强力的高低也体现了界面结合的优劣。因此，从上面的分析可以看出，束丝复合材料尽管与二维复合材料相比具有一定的差异，但是从界面结合状态以及纤维就位强度等角度来看，本质上是相同的，因此可以通过束丝复合材料对不同 PIP 工艺制备的二维等实体复合材料力学性能进行表征，从而找到一种对复合材料制备工艺参数较为简便的优化方法。

不同 PIP 工艺制备的二维复合材料弯曲强度如图 3 所示。由图可见，二维复合材料弯曲强度随不同 PIP 预处理工艺变化规律与束丝复合材料完全一致，均是利用 10%PCS 溶液浸渍裂解预处理 3 次后复合材料力学性能最优，并且经过低浓度先驱体溶液预处理后，复合材料强度均优于未处理的复合材料。

经低浓度 PCS 溶液预处理后 SiC 纤维表面形貌、二维复合材料断口形貌以及二维复合材料界面特征、力学性能以及纤维损伤等情况随预处理工艺变化规律作者在文献[5]中做过系统分析，不再赘述。

### 2.3 利用束丝复合材料对 2D-SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料力学性能表征有效性分析

本研究用束丝复合材料断裂强力而没有用断裂强度对二维复合材料弯曲强度进行表征主要原因如下：

(1) 束丝复合材料截面形状不规则，其截面面积难以准确测量；(2) 本实验采用的 PIP 工艺参数相差不大，束丝复合材料截面积基本相同，利用断裂强力可以对束丝复合材料断裂强度进行很好的表征。因此，直接用束丝复合材料断裂强力对二维复合材料弯曲强度进行表征。

从 2.2 节的分析可以看出，束丝复合材料与二维复合材料力学性能随 PIP 工艺参数变化规律一致，本节将对两者的一致程度进行分析。首先定义经不同次

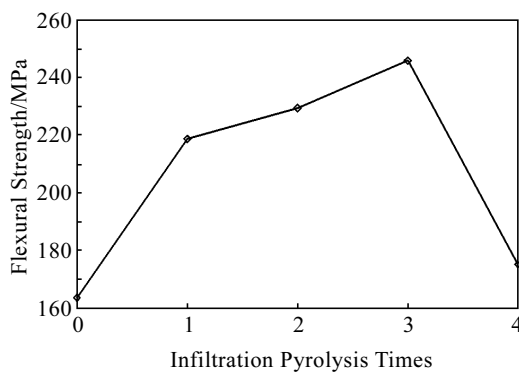


图 3 不同 PIP 预处理工艺二维复合材料力学性能

Fig.3 Mechanical properties of 2D composites prepared by different PIP pre-treatment processes

数低浓度先驱体溶液预处理后与未经预处理的复合材料力学性能之比为强度比，用束丝复合材料和二维复合材料在相同 PIP 工艺条件下的强度比对它们的一致程度进行评价，强度比的比值越接近 1，表示两者的一致程度越好，即用束丝复合材料对二维复合材料力学性能表征的有效性越好。

不同工艺条件制备的束丝和二维复合材料断裂强力、弯曲强度和强度比如表 1 所示。通过计算，经 1~4 次 10%PCS 先驱体溶液预处理后束丝复合材料强度比与二维复合材料强度比的比值分别为 0.99, 1.04, 1.07 和 1.50，可见，经 1~3 次 10%PCS 溶液浸渍裂解处理的束丝复合材料强度与二维复合材料的非常接近，利用束丝复合材料可对二维复合材料力学性能进行很好的表征，而经 4 次预处理后，两者差别较大。随预处理次数的增加，即工艺变复杂，两者的强度比值逐渐偏离 1，即一致程度变差。这是因为工艺变复杂后，在复合材料中引入的不确定性因素增多，而且复合材料的力学性能又受诸多因素影响，工艺复杂化后，两者的一致程度降低应属较为正常的情况，但从不同工艺制备的复合材料力学性能变化规律来看，两者的一致程度还是比较好的。

因此，从不同 PIP 工艺制备的束丝复合材料以及二维复合材料力学性能角度看，利用束丝复合材料可以较好的对二维复合材料力学性能进行表征，一致程度较高，更为重要的是，束丝复合材料制备工艺简单，成本低，周期短，可以作为复合材料制备工艺的初步优化手段，使陶瓷基复合材料工艺设计效率大大提高。

表 1 不同 PIP 工艺束丝和二维复合材料力学性能及强度比  
Table 1 Mechanical properties and their ratio of multifilament and 2D composites fabricated by different PIP processes

Sample	Raw materials	Infiltration and pyrolysis times using 10% PCS solution	Tensile breaking force/ N or flexural strength/ MPa	Ratio of mechanical properties
F-0-10%	SiC fiber filament	0	101.5	-
F-1-10%		1	135.0	1.33
F-2-10%		2	147.9	1.46
F-3-10%		3	162.2	1.60
F-4-10%		4	151.3	1.49
C-0-10%	SiC fiber plain-woven cloth	0	163.5	-
C-1-10%		1	218.5	1.34
C-2-10%		2	229.2	1.40
C-3-10%		3	245.9	1.50
C-4-10%		4	175.1	1.07

### 3 结 论

1) 不同 PIP 工艺条件制备的束丝复合材料与二维复合材料力学性能变化规律完全一致, 从两者的强度比比值来看, 两者的一致程度较好, 但是随工艺复杂性提高, 一致程度降低。

2) 利用束丝复合材料可对不同工艺条件制备的二维复合材料力学性能进行较好的表征, 通过束丝复合材料力学性能研究可对二维等实体陶瓷基复合材料制备工艺进行初步优化, 大大提高了工作效率, 并且可以明显降低设计成本。

- [1] Yamada R, Taguchi T, Igawa N. *J Nucl Mater*[J], 2000, 283~287: 574
- [2] Zou Shiqin(邹世钦), Zhang Changrui(张长瑞), Zhou Xingui(周新贵). *High Tech Lett*(高技术通讯)[J], 2003, 8: 95
- [3] Wang Jiangfang(王建方). *Doctoral Thesis*(博士论文)[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2003
- [4] Fou Zhiqiang(付志强), Tang Chunhe(唐春和), Liang Tongxiang(梁彤祥). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2003(3): 28
- [5] Liu Haitao(刘海韬), Cheng Haifeng(程海峰), Wang Jun(王军) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2009(3): 78

#### 参考文献      References

## Characterization of Mechanical Properties of 2D-SiC<sub>f</sub>/SiC Composites Fabricated by PIP Process Using Multifilament Composites

Liu Haitao, Cheng Haifeng, Wang Jun, Tang Gengping, Zhou Wang, Zheng Wenwei

(Key Lab of Advanced Ceramic Fiber and Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** In order to find a simple and effective method to optimize the process parameter of precursor infiltration and pyrolysis (PIP) process for ceramic matrix composites, the viewpoint of characterization of the mechanical properties of 2D composites using multifilament composites was put forward. Multifilament and 2D SiC<sub>f</sub>/SiC composites were fabricated by five kinds of PIP processes, and the change rules of mechanical properties of the two kinds of composites with different PIP processes were investigated. Meanwhile, the validity of using multifilament composites to characterize the mechanical properties of 2D composites was analyzed. The results show that the change rules of mechanical properties of multifilament composites with PIP process parameters are in good agreement with that of 2D composites, because their interfaces, fiber damage and other characteristics are basically the same. The ratio of mechanical properties was employed to characterize the consistency between multifilament and 2D composites. The results indicate that the mechanical properties of those two kinds of composites have higher consistency, but it will decrease with the complexity of PIP process increasing. The mechanical properties of 2D composites can be well characterized by multifilament composites, and the process parameters of 2D composites fabricated by PIP process can be optimized primarily, which can enhance the process design efficiency obviously.

**Key words:** precursor infiltration pyrolysis (PIP); multifilament composites; 2D-SiC<sub>f</sub>/SiC composites; mechanical properties

---

Biography: Liu Haitao, Candidate for Ph. D., College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-731-84576440, E-mail: xzddlht@163.com