

文章编号: 1000-324X(2007)04-0685-05

C/SiC 复合材料的常压制备与性能研究

朱云洲^{1,2}, 黄政仁¹, 董绍明¹, 袁 明^{1,2}, 江天亮¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘 要: 采用聚碳硅烷作为碳化硅先驱体, 以二维 0°/90° 正交编织碳布叠层后作为增强体, 采用真空压力浸渍的方法制备了 C/SiC 复合材料, 研究了裂解温度和浆料浓度对复合材料性能的影响. 结果表明: 复合材料的弯曲强度随着裂解温度的升高以及浆料浓度的增加都呈增加趋势; 基体在纤维束内部分布均匀, 但依然有一些小气孔存在; 在 1100°C 时, 基体中开始生成一定量的 β -SiC 相, 复合材料的三点弯曲强度达到 232MPa, 断裂韧性达到 10.50MPa·m^{1/2}. 在断裂过程中表现出明显的韧性断裂, 断口有较长的纤维拔出.

关 键 词: 碳 / 碳化硅复合材料; 先驱体浸渍裂解; 力学性能

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

Pressureless Preparation and Properties of C/SiC Composites

ZHU Yun-Zhou^{1,2}, HUANG Zheng-Ren¹, DONG Shao-Ming¹, YUAN Ming^{1,2}, JIANG Dong-Liang¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Polycarbosilane was used as the preceramic for matrix formation and 2D layered 0°/90° C fabrics as the reinforcement to fabricate C/SiC composites. The effect of pyrolysis temperature and slurry concentration on the properties of the composites was systematically studied. The results show that the flexural stress increase with the increase of both pyrolysis temperature and slurry concentration. The matrix distribution in fiber bundle is quite homogeneous, but some small pores still exist after eight pyrolysis cycles. When the composite is pyrolyzed at 1100°C, β -SiC begins to form in the matrix. The flexural stress and toughness reach 232MPa and 10.50MPa·m^{1/2}, respectively. Observation of long pull-out fibers in the fracture surface demonstrates a toughened fracture behavior of the composite.

Key words C/SiC composite; polymer infiltration and pyrolysis; mechanical properties

1 引言

碳化硅陶瓷材料具有高比强度、高比模量、高硬度、耐化学腐蚀以及抗辐射性能好等诸多优点, 是一种比较有前途的空间结构材料^[1-3]. 但是, 由于单体碳化硅陶瓷材料本身所固有的脆性, 断裂韧性比较低, 在使用过程中容易产生没有先兆的灾难性破坏. 从上个世纪六十年代以来, 随着高性能陶瓷纤维, 诸如碳纤维以及碳化硅纤维的陆续研发成功, 通过把它们作为增强相引入到陶瓷基体中, 以提高断裂韧性, 使材料表现出非脆性断裂行为, 取

得了比较理想的效果, 因而进一步拓宽了其应用领域. 由于这类复合材料的稳定性得到了很好的改善, 克服了单体碳化硅陶瓷的脆性, 因而在火箭喷管、核反应堆壁以及轻量化支撑结构等方面有着更为广阔的应用前景. 目前用来制备 C/SiC 复合材料的常用方法包括热压法^[4]、反应烧结法^[5]、化学气相渗透法^[6,7]以及先驱体浸渍裂解法. 热压法烧结温度较高, 适合于制备简单形状的部件. 后三种为低温制备方法, 比较成熟的化学气相渗透法由于受反应室尺寸的限制, 对大尺寸结构部件的制备比

收稿日期: 2006-07-26, 收到修改稿日期: 2006-10-16

基金项目: 国家 973 计划项目

作者简介: 朱云洲 (1980-), 男, 博士研究生. E-mail: yunzhouzhu@mail.sic.ac.cn

较困难;反应烧结法中残留的游离硅在高温下对碳纤维造成化学损伤. 自从 1975 年日本东北大学的矢岛圣使通过先驱体裂解法成功制备碳化硅纤维以来,这一方法开始作为复合材料制备领域一种比较新颖的方法而受到了广泛关注^[8]. 先驱体浸渍裂解法具有很多优点,可以在低温下实现大尺寸复杂形状部件的制备,而且可以实现规模化生产^[9]. 本工作主要通过先驱体裂解的方法来制备 C/SiC 复合材料,探讨其制备过程,系统研究先驱体裂解温度以及浆料浓度对复合材料性能的影响,以确定基本的工艺参数.

2 实验

2.1 材料与方法

选用上海新卡碳素科技有限公司的 0°/90° 正交编织二维碳布经叠层后作为增强体,纤维性能参数见表 1. 聚碳硅烷(国防科技大学,分子量为 1500 左右,软化点为 200°C 左右)作为基体先驱体. 碳化硅微粉(0.5 μm, 德国)作为惰性填料. 首先,将聚碳硅烷、碳化硅微粉以及有机溶剂按一定比例混合、球磨 3h 形成均匀浆料. 叠层碳纤维预制件在浆料中真空压力浸渍,纤维体积分数约为 30% 左右,干燥后分别在 800、1000 以及 1100°C 下进行裂解. 然后再以 50wt% 聚碳硅烷溶液进行七个周期的浸渍裂解循环过程,以提高复合材料的体积密度.

表 1 增强纤维性能参数

Table 1 Properties of the C fiber

Fiber type	Density /g·cm ⁻³	Strength /MPa	Modulus /GPa	Filament	Diameter /μm
Xinka	1.74~1.77	2000~3000	175~215	1k	5

2.2 材料表征

聚碳硅烷裂解过程的 TG-DSC 曲线通过 Shimadzu TGA-50H 型热分析仪在氮气气氛中测定,以确定其分解温度以及陶瓷产率;裂解产物通过日本 Rikagu 公司 RAX-10A 型旋转靶 X 射线衍射仪进行物相分析;材料的体积密度和气孔率通过 Archimedes 法测定;弯曲强度在 Instron-5566 型万能试验机上采用三点弯曲法测量,试样尺寸为 2.5mm×5mm×35mm,跨距 24mm,加载速率为 0.5mm/min,每组取五根试条进行平行测试;断裂韧性通过单边切口梁法进行测试,试样尺寸为 2.5mm×5mm×35mm,跨距 20mm,平均槽深 2.45mm,加载速率为 0.05mm/min. 样品断口形貌、样品内部基

体及气孔分布情况通过日本岛津公司的 Shimadzu EPMA-8705QH II 型电子探针仪观察.

3 结果和讨论

3.1 先驱体的裂解过程

聚碳硅烷裂解过程的差热-热重曲线见图 1. 从图中可以看出,在 200°C 以前 TG 曲线为一水平段,在这一温度范围内,聚碳硅烷还没有发生分解;在 200~300°C 之间开始缓慢下降,对应于一些小分子的有机物的挥发;从 300°C 开始 TG 曲线出现快速下降,聚碳硅烷中的 Si-H 键和 Si-CH₃ 之间发生脱 H₂ 和 CH₄ 的交联反应,放出大量的小分子物质,使得聚碳硅烷的粘度快速下降,转变为固体,随着温度的继续升高,开始无机化,至 700°C 分解结束^[10]. 700°C 以后 TG 曲线为一条水平直线,说明有机基团已经分解完毕,裂解产物质量不再随温度升高而发生变化,最终的陶瓷产率为 60wt%. DSC 曲线在 683°C 出现一个明显的吸热峰,对应于聚碳硅烷侧链的分解,是一个由有机向无机的转变过程.

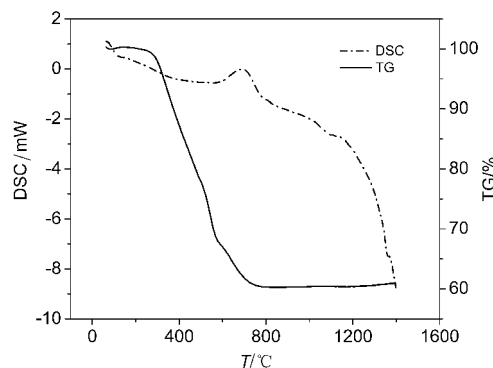


图 1 先驱体分解的差热-热重曲线

Fig. 1 TG-DSC curve of preceramic pyrolysis process

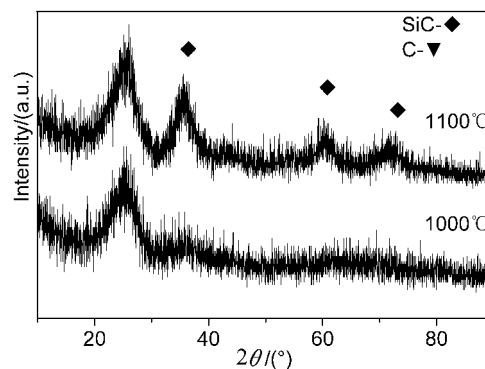


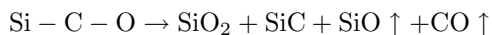
图 2 1000°C 和 1100°C 下制备的复合材料的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the composites fabricated at 1000°C and 1100°C

图 2 为在 1000°C 和 1100°C 下制备的复合材料的 XRD 谱图. 在 1000°C 制备的复合材料的谱图中未出现对应于 β -SiC 相的衍射峰, 说明聚碳硅烷在此温度下裂解产物为无定型态. 随着裂解温度的升高, 在 1100°C 时, 谱图上出现了三个衍射峰, 分别对应于 β -SiC 在 (111)、(220) 以及 (311) 晶面的三个主衍射峰, 因此在此温度下裂解产物中已经有 β -SiC 晶相出现, 但是衍射峰强度并不高而且峰较宽, 说明此时基体中生成的 β -SiC 相的含量还比较少.

3.2 先驱体裂解温度对复合材料性能的影响

裂解温度对纤维与基体之间的结合状况影响非常重要, 直接决定复合材料性能的好坏. 复合材料的体积密度、气孔率、弯曲强度以及断裂韧性随裂解温度的关系见图 3. 从图 3 中可以看出随着裂解温度的升高, 材料的弯曲强度、体积密度和断裂韧性都有了明显的提高, 气孔率有所下降. 在 1100°C 下制备的复合材料, 体积密度为 1.72 g/cm³, 弯曲强度为 232 MPa, 断裂韧性达到 10.50 MPa·m^{1/2}. 材料体积密度的增加主要是由于随着裂解温度的升高, 裂解产物的密度也有所增加. 气孔率的下降是由于随着温度的升高, 裂解产物继续发生分解, 分解反应如下所示:



开口气孔率的增加使得在接下来的浸渍过程中

聚碳硅烷溶液容易渗入到材料内部, 从而提高了开口气孔的填充效率. 当裂解温度升高时, 聚碳硅烷裂解产物与增强纤维之间的结合强度增加, 在基体承载过程中, 载荷可以通过较强结合的界面传递到纤维, 使纤维承受较高的载荷, 这样纤维的增韧作用可以得到更好的发挥^[11]. 因此, 随着裂解温度的升高, 材料的强度和韧性都得到了明显的提高.

图 4 为在不同温度制备的复合材料的应力-位移曲线. 从图中可以看出, 材料均表现出明显的非脆性断裂, 在断裂之前, 表现出的弹性和非弹性变形阶段. 在达到最高载荷以后, 对应于纤维的逐渐拔出和断裂过程, 是典型的“下山”曲线^[12], 材料断裂时位移比较大, 说明复合材料的韧性有了很大的提高. 其中在 1100°C 裂解制备复合材料的抗弯曲线在达到最高应力后, 有一个较快的下降过程, 这可能是由于随着裂解温度的升高裂解产物与纤维之间的界面结合变强, 这样在材料破坏过程中当内部的裂纹扩展到纤维与基体界面时不能发生有效的偏转或分叉来减弱裂纹尖端较强的应力场, 裂纹直接垂直于纤维方向扩展, 导致纤维被直接剪断, 发生突然断裂, 因此强度突然有了较快的下降. 线性变形阶段斜率的相对大小反映了复合材料弹性模量的相对大小, 1000°C 制备样品的弹性模量出现反常现象, 可能与基体中的裂纹分布有关系.

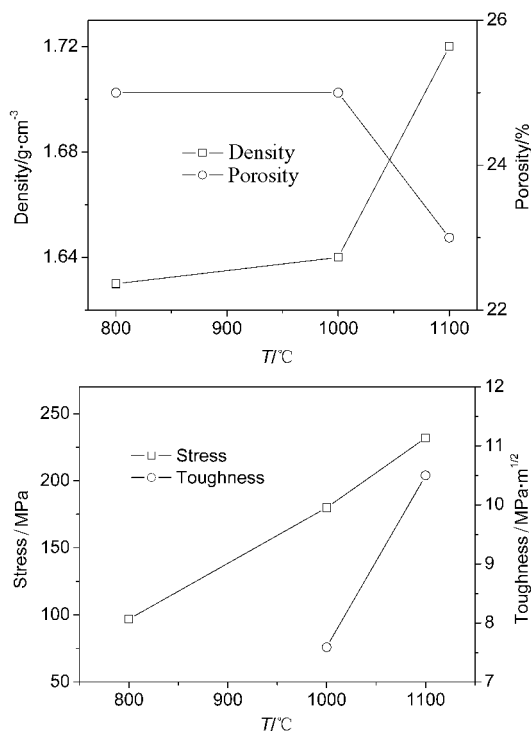


图 3 复合材料的性能与裂解温度的关系

Fig. 3 Effect of pyrolysis temperatures on the properties of the composite

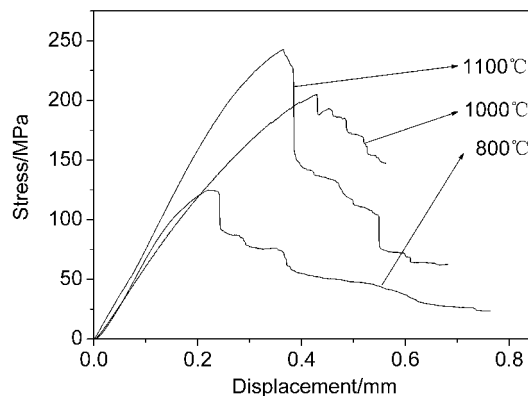


图 4 三点弯曲的应力-位移曲线

Fig. 4 Stress-displacement curves of the composites

3.3 浆料浓度对材料性能的影响

浆料浓度对复合材料性能的影响如图 5 所示. 当浓度从 0% 提高到 40% 时, 材料的体积密度从 1.57 g/cm³ 提高到 1.72 g/cm³, 弯曲强度从 120 MPa 提高到 232 MPa. 由于碳化硅颗粒的密度为 3.1 g/cm³, 而裂解产物的密度只有 2.55 g/cm³^[13]. 因此, 碳化硅颗粒浸入多孔预制件当中提高了复合材料的体

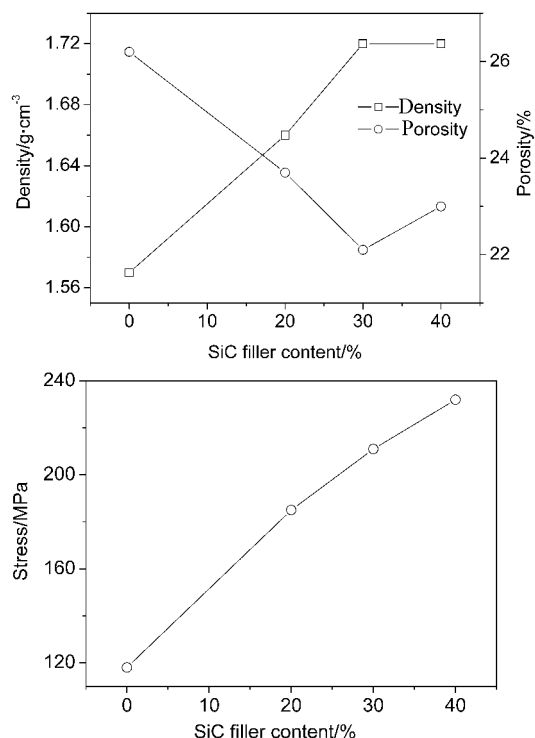


图 5 浆料中碳化硅颗粒含量对材料性能的影响

Fig. 5 Effect of SiC content on the properties of the composites

积密度. 其强度的明显提高可以从以下几个方面来解释: 首先, 碳化硅颗粒作为惰性填料减少了聚碳硅烷在热解过程中的体积收缩, 因此减少了在基体中产生微裂纹的机会; 其次, 气孔率的下降使得材料的有效负荷面积得到了一定程度的增加; 另外, 碳化硅颗粒也可以被广泛用作弥散增强相, 均匀分布的亚微米级碳化硅粒子作为第二增强相对基体起到一定增强作用, 因而材料的弯曲强度随浆料浓度的增加呈现明显增加的趋势.

3.4 复合材料的显微结构

图 6 为在 1000°C 下制备的复合材料横截面的 SEM 照片. 从图 6(a) 中可以看出, 在纤维束之间依然存在一些大孔隙, 这些较大的气孔是复合材料致密化过程的主要障碍. 在图 6(b) 中, 纤维束内部比较致密, 残余气孔的尺寸非常小, 这是由于在聚碳硅烷裂解过程当中, 产生较大的体积收缩并放出气体, 随着裂解循环的不断进行, 这些气孔的孔径变得越来越小, 但是由于聚碳硅烷在裂解过程中的体积收缩以及一些闭气孔在内部的形成, 这些气孔难以被继续填充, 这是由这种方法的特点决定的.

图 7 给出了在 800 和 1100°C 制备复合材料的断口形貌. 可以看出, 在两种温度下制备的复合材料断口都有明显的纤维拔出现象. 从纤维外形看表面比较光滑、完整, 没有明显的反应痕迹, 这说

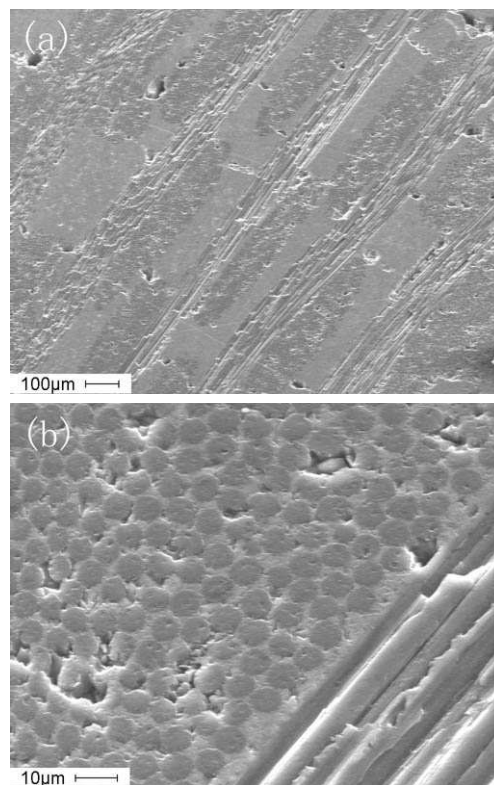


图 6 1000°C 制备复合材料横截面的 SEM 照片

Fig. 6 Cross-section SEM micrographs of the composite fabricated at 1000°C

(a) Between the plies; (b) In the fiber bundle

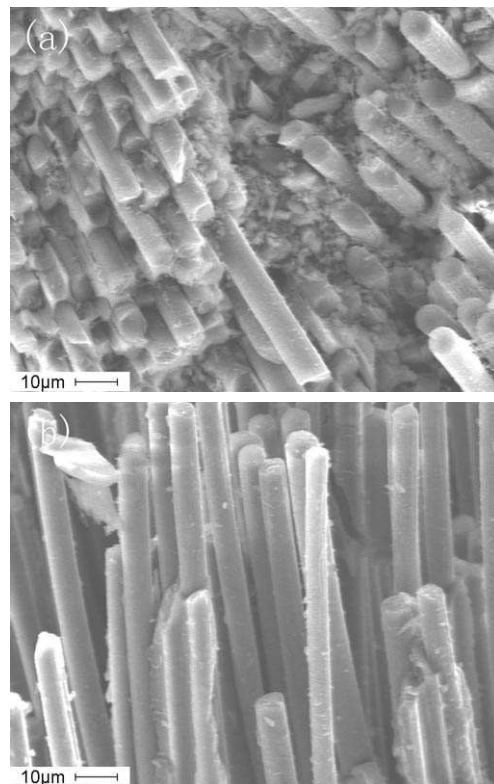


图 7 (a) 800°C 和 (b) 1100°C 制备的复合材料微观断口形貌

Fig. 7 Fracture morphologies of the composites fabricated at (a) 800°C and (b) 1100°C

明纤维与基体之间的结合强度适当, 而且有机物裂解并发生硅碳反应生成 SiC 过程中活性有机基团对碳纤维的化学损伤比较小, 使得纤维强度有着较高的保留率, 这对纤维起到增韧效果非常有利. 较长的纤维拔出有利于提高材料的断裂韧性, 使得材料的可靠性得到提高.

4 结论

1. 先驱体裂解温度和浆料浓度这两个因素对 C/SiC 复合材料的性能影响显著: 体积密度和三点弯曲强度随裂解温度的升高而增加, 也随着浆料浓度的增加而呈现较快的增长.

2. 在 1100°C 裂解时, 基体中开始生成一定量的 β -SiC 相.

3. 经八个周期的浸渍裂解后, 复合材料的体积密度可以达到 $1.72\text{g}/\text{cm}^3$, 三点弯曲强度达到 232MPa, 断裂韧性达到 $10.50\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 材料表现出明显的非脆性断裂行为.

4. SEM 照片可以看出, 基体在纤维束内部分布比较均匀, 而在纤维束之间依然有一些较大的孔隙存在, 这是复合材料进一步致密化的主要障碍. 断口有较长的纤维拔出, 拔出纤维表面光滑、完整, 裂解过程中活性有机基团对纤维造成的化学损伤小, 有利于纤维强度的保留.

参考文献

- [1] 董绍明, 陈忠明, 谭寿洪, 等 (DONG Shao-Ming, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (6): 791-796.
- [2] 徐永东, 张立同, 成来飞, 等 (XU Yong-Dong, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1996, **24** (5): 485-489.
- [3] 尹洪峰, 徐永东, 成来飞, 等 (YIN Hong-Feng, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2000, **28** (5): 437-440.
- [4] 张新明, 何新波, 张长瑞, 等 (ZHANG Xin-Ming, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1999, **27** (5): 611-617.
- [5] Tani E, Shobu K, Kishi K, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82** (5): 1355-1357.
- [6] Xu Y D, Cheng L F, Zhang L T. *Ceram. Int.*, 2001, **27**: 565-570.
- [7] 吴守军, 成来飞, 张立同, 等 (WU Shou-Jun, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (1): 251-256.
- [8] 方晖, 郑文伟, 陈朝辉. 陶瓷学报, 2002, **23** (3): 174-177.
- [9] Kotani M, Kohyama A, Katoh Y. *J. Nucl. Mater.*, 2001, **289**: 37-41.
- [10] 所俊, 郑文伟, 肖加余, 等. 宇航材料工艺, 2000, (2): 29-32.
- [11] Dong S M, Katoh Y, Kohyama A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86** (1): 27-32.
- [12] Yang W, Araki H, Kohyama A, *et al.* *Ceram. Int.*, 2005, **31**: 47-52.
- [13] Suo J, Chen Z H, Xiao J Y, *et al.* *Ceram. Int.*, 2005, **31**: 447-452.