

不同裂解升温速率制备的 C_f/Si_3N_4 复合材料性能研究

Fabrication of C_f/Si_3N_4 Composites by Different Pyrolysis Heating Rates

郑文伟, 陈朝辉, 方 晖, 马青松

(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)

ZHENG Wen-wei, CHEN Zhao-hui, FANG Hui, MA Qing-song

(Key Laboratory of Novel Ceramic Fibers & Composite Materials,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要:以聚硅氮烷为先驱体,研究先驱体转化过程中不同裂解升温速率对制备 3D-B C_f/Si_3N_4 复合材料性能的影响。结果表明:随着裂解升温速率的提高,陶瓷基复合材料的力学性能明显提高,以 $10^\circ C/min$ 裂解升温速率制得的陶瓷基复合材料的弯曲强度达 604MPa。

关键词:陶瓷基复合材料;裂解升温速率;聚硅氮烷;力学性能

中图分类号: TB323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 11-0022-03

Abstract: Three-dimensional braided carbon fiber (3D-B C_f) reinforced Si_3N_4 composites were fabricated *via* infiltration and pyrolysis of polysilazanes (PSZ) by different heating rates. The results show that the mechanical properties of ceramic matrix composites can be enhanced markedly if the pyrolysis heating rates is increased. The flexural strength of ceramic matrix composites which were fabricated by $10^\circ C/min$ pyrolysis heating rate is 604MPa.

Key words: ceramic matrix composites; pyrolysis heating rates; polysilazanes; mechanical properties

连续纤维增强陶瓷基复合材料(FRCMC)因其高温下具有高强度、高韧性、抗腐蚀性好和低密度等特点,在战略武器和空间技术等领域具有广泛的应用前景,被认为是目前最有发展前途的一种高温结构材料,因而倍受材料界的青睐。

先驱体转化法制备陶瓷基复合材料是近年来发展迅速的一种 FRCMC 制备工艺,具有其它工艺所无法比拟的优点^[1]:①适用于颗粒、晶须、纤维及纤维编织物等不同增强相制备 CMC 工艺;②可通过有机先驱体分子设计和工艺来控制陶瓷基体的组成和结构;③工艺简便,成本低,可借鉴和采用 FRPMC 及 C/C 复合材料的成型技术和设备制备 FRCMC 的坯体或预成型体,简化陶瓷结构应用部件的制备工艺;④可在无压(或常压)和较低的温度下烧成,并可引入填料或添加剂制备多相组分 CMC,可制得精度要求较高的大型复杂异形构件。

但有机先驱体在高温裂解转化过程中会产生大量的小分子气体,材料内部留下许多的孔隙,影响材料的力学性能。为了提高先驱体的陶瓷产率,一般在常压裂解过程采用较低的裂解升温速率(通常小于

$1^\circ C/min$),这样会使碳纤维在高温所经受的处理时间较长,严重损伤纤维强度,并且造成纤维与基体的界面结合较强,导致材料性能较差^[2-4]。为了减少碳纤维在高温经历的时间,拟采用快速裂解升温速率来制备陶瓷基复合材料。

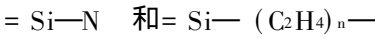
1 实验部分

1.1 原材料

本研究使用的碳纤维是吉林碳素厂生产的 2[#] 表面胶 3K 碳纤维,是专门为制备 C/C 复合材料设计的,由 703 所提供,碳纤维密度为 $1.76g \cdot cm^{-3}$,强度约 3000~3300MPa,模量大于 200GPa。3D-B 碳纤维编织物的织构为 8 1 1,由南京玻璃纤维研究设计院采用二步法编织,纤维体积分数约为 50%。

本研究使用的聚硅氮烷(PSZ)是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专门针对先驱体转化法的特点而自行研制的一种低粘度、易交联固化、陶瓷产率较高的新型陶瓷先驱体。PSZ 主要特点是室温下是液体,流动性好,可交联固化,且

陶瓷产率高达 79.6%，其主要结构单元为：



本研究使用的过氧化二异丙苯 (DCP) 由上海永华特种化学试剂厂生产，化学纯，作为 PSZ 的交联引发剂。

1.2 工艺路线

采用先驱体 PSZ 溶液浸渍裂解工艺制备 3D-B C_f/Si_3N_4 复合材料的实验工艺路线如图 1 所示。

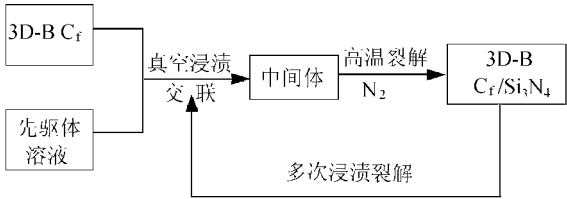


图 1 PSZ 浸渍裂解制备 3D-B C_f/Si_3N_4 复合材料的工艺路线

Fig. 1 Processing of 3D-B C_f/Si_3N_4 composites via infiltration and pyrolysis of PSZ

将先驱体 PSZ 和引发剂 DCP 按一定比例配制成溶液，真空浸渍碳纤维三维编织物，120 °C 下保温 6h，交联固化，然后在 N₂ 保护下高温裂解，可制得 3D-B C_f/Si_3N_4 复合材料，最后经多次浸渍、交联固化、高温裂解工艺，使材料致密化。

1.3 性能测试

(1) 弯曲强度 $\sigma_{3b, RT}$ ：采用工程陶瓷的三点弯曲加载法测试标准测试，跨距 60mm，跨高比为 15，采用 CSS-1100 系列电子万能试验机测试，加载速率 0.1mm/min。

(2) 断口形貌分析：采用 JSM-5600LV 扫描电镜 (SEM) 观察试样断口及纤维拔出情况。

2 结果与讨论

在常温常压先驱体浸渍裂解工艺制备陶瓷基复合材料过程中，为了减少先驱体高温裂解时发泡及提高陶瓷产率，常压裂解一般升温速率控制在 1 °C/min 左右 (若不经交联固化，裂解升温速率控制得更低，0.5 °C/min 左右)，而热压辅助先驱体浸渍裂解制备陶瓷基复合材料时，由于热压炉升温速率很快，从室温升至所需温度一般只需 1~2h 左右，但材料的力学性能明显提高^[5]。本研究拟考察不同裂解升温速率对陶瓷基复合材料性能的影响，实验以先驱体 PSZ 溶液浸渍碳纤维编织物，选择三种不同的裂解升温速率 (1 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min) 来制备 3D-B C_f/Si_3N_4

复合材料^[6]。

三种不同裂解升温速率制备 3D-B C_f/Si_3N_4 复合材料的升温制度见图 2。

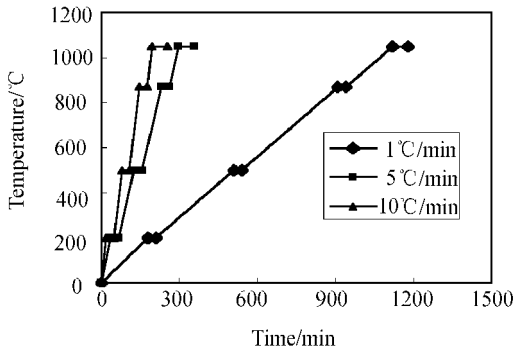


图 2 PSZ 浸渍裂解制备 3D-B C_f/Si_3N_4 复合材料的升温制度

Fig. 2 Heating rates of 3D-B C_f/Si_3N_4 composites via infiltration and pyrolysis of PSZ

不同裂解升温速率制备的 3D-B C_f/Si_3N_4 复合材料的性能见表 1。

表 1 不同裂解升温速率制备的 3D-B C_f/Si_3N_4 复合材料性能

Table 1 Properties of 3D-B C_f/Si_3N_4 composites fabricated by different heating rates

试样	升温速率/ (°C · min ⁻¹)	密度/ (g · cm ⁻³)	弯曲强度/ MPa
1#	1	1.74	170
2#	5	1.73	361
3#	10	1.83	604

由表 1 可知，裂解升温速率对制得的 3D-B C_f/Si_3N_4 复合材料性能影响很大，随着升温速率的提高，材料性能不断提高，采用 10 °C/min 裂解升温速率制得陶瓷基复合材料的弯曲强度明显优于 1 °C/min 制得的材料，而 5 °C/min 制得材料的性能介于二者之间。不同裂解升温速率制备的 3D-B C_f/Si_3N_4 复合材料典型试样的载荷-位移曲线见图 3。

由图 3 可知 1 °C/min 裂解升温速率制得的 3D-B C_f/Si_3N_4 复合材料呈典型的脆性断裂，10 °C/min 制得的材料载荷-位移曲线宏观上呈非线性，韧性较好。同时可知三种材料的断裂功不同，10 °C/min 制得的材料断裂功最大，材料韧性最大；而 1 °C/min 制得的材料断裂功最小，其脆性最大。

图 4 为 1 °C/min 和 10 °C/min 裂解升温速率制得的 3D-B C_f/Si_3N_4 复合材料断口形貌。

发现，1 °C/min 裂解升温速率制得的 3D-B C_f/Si_3N_4 复合材料中纤维和基体结合很强，界面模糊不

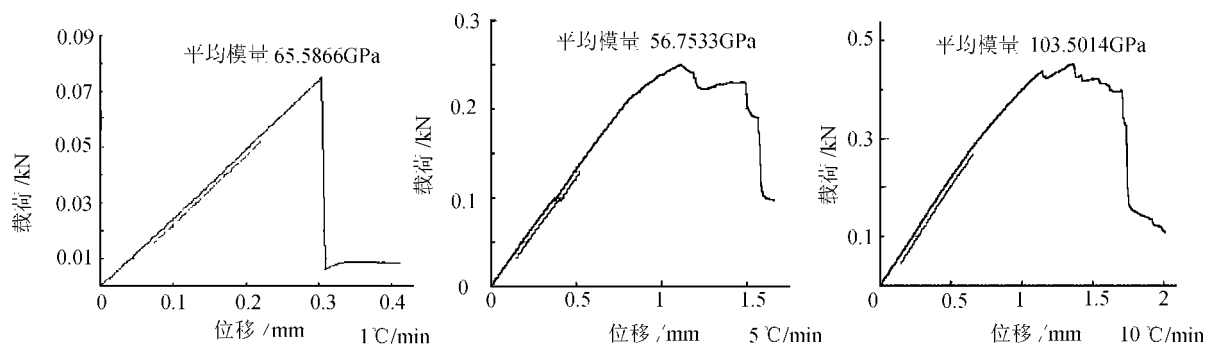


图3 3D-B Cf/Si₃N₄ 复合材料典型试样的载荷-位移曲线

Fig. 3 Load/displacement curves of 3D-B Cf/Si₃N₄ composites typical samples

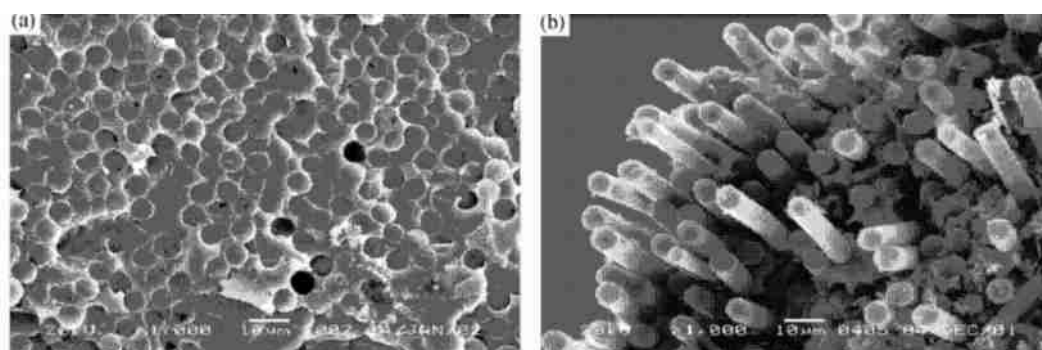


图4 3D-B Cf/Si₃N₄ 复合材料的断口形貌 (a) 1 °C/min; (b) 10 °C/min

Fig. 4 SEM micrograph of 3D-B Cf/Si₃N₄ composites fracture face (a) 1 °C/min; (b) 10 °C/min

清,材料断裂时,基体和纤维同时断裂,试样表面平整,几乎没有纤维拔出,材料呈典型的脆性断裂。而10 °C/min 制得材料发生断裂时有大量的纤维拔出,纤维拔出长度约为数个到几十个微米,纤维和基体结合强度较弱,当材料受载时,界面既能保证传递载荷,充分发挥纤维的增强作用,使材料具有较好的力学性能,同时当材料加载到一定程度时,材料内部出现裂纹,裂纹随外加载荷的增加而扩展,至纤维/基体界面处发生偏转和分叉;当材料断裂时,由于纤维与基体的界面发生脱粘、纤维的断裂、纤维从基体中的拔出等耗能机制,使材料并非一下子完全断裂,表现出较好的强度和断裂韧性。

分析原因,在陶瓷基复合材料制备过程,增大裂解升温速率意味着缩短裂解时间。1 °C/min 裂解升温速率,材料从室温升至所需温度(1050 °C)至降温,需25h;而10 °C/min 仅需4~5h。升温速率低(1 °C/min),裂解时间就长,材料在高温下所处时间较长,一方面会使纤维的热损伤加重,另一方面有利于纤维和基体之间的扩散、反应,易于形成强结合界面。这两个因素都直接导致材料力学性能的急剧下降。而快速升温(10 °C/min)可以减少碳纤维在高温所经受的时

间,降低碳纤维的热损伤,同时抑制纤维与基体的反应,降低纤维和基体的界面结合强度,并提高纤维的强度保留率。图5是10 °C/min 裂解升温速率制得的

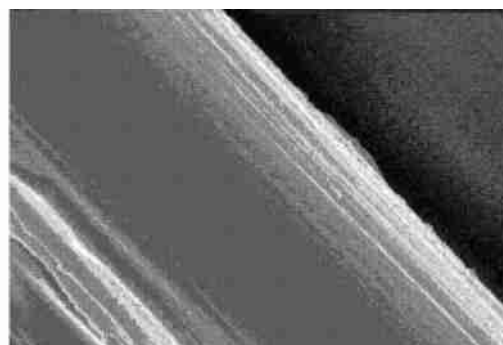


图5 10 °C/min 裂解升温速率制得材料断口拔出的一根纤维的表面(×10000)

Fig. 5 Pull-out fiber surface of composites fabricated by 10 °C/min pyrolysis heating rate

3D-B Cf/Si₃N₄ 复合材料断口拔出的某一根纤维的SEM照片。可以看出,该纤维表面非常光滑,无热损伤迹象,纤维表面无残留的基体,表明纤维与基体结合不是很强。
(下转第28页)

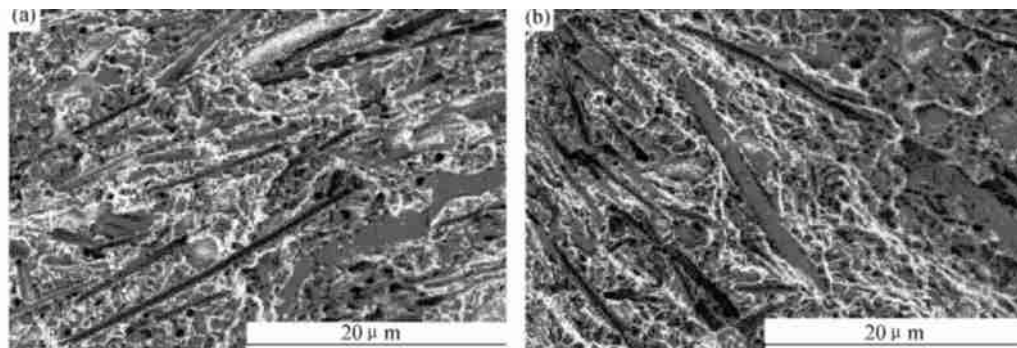


图4 复合材料断口的SEM照片 (a) 固溶4h+时效4h; (b) 固溶8h+时效12h

Fig. 4 SEM images of fractography of hybrid composites (a) solution 4h + aging 4h; (b) solution 8h + aging 12h

或大角度的纤维,可见,复合材料的失效机制应属于界面或基体控制机理,即断裂主要是由于界面脱粘造成的,可以认为该材料的断裂主要是由于增强纤维与基体之间的界面破坏所致。

3 结论

(1) 挤压铸造制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{ZL109}$ 短纤维混杂增强复合材料中两种短纤维混杂分布均匀。经固溶+时效处理后,复合材料基体中 Si 相细化,并产生大量的弥散析出相。

(2) 该混杂复合材料的最佳热处理参数为: 510 固溶 4h, 170 时效 4~8h。

(3) 复合材料的失效机制主要为与拉伸轴向呈大角度的增强纤维界面脱粘所致。

参考文献

[1] Jiang J Q, Tan R S, Ma A B, et al. J Mater Sci, 1996, 31:

5239—5245.

[2] 卢德宏, 顾明元, 施忠良, 等. 材料工程, 2000 (3): 26—28.

[3] Bar J, Gudladt H J, Illy J, et al. Mater Sci Eng, 1998, 248: 181—186.

[4] Salvo L, Surey M, Towle D, et al. Composites, 1996, 27A: 1201—1210.

[5] 刘耀辉, 杜军, 于思荣, 等. 碳纤维含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{ZL109}$ 混杂复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 待发表.

[6] 刘耀辉, 杜军, 于思荣, 等. 氧化铝含量对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{ZL109}$ 混杂复合材料耐磨性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 待发表.

[7] Fishkis M. J Mater Sci, 1991, 26: 2651—2661.

[8] 杨盛良, 卓钺, 尹新方, 等. 材料工程, 2001 (7): 19—21.

基金项目: 吉林省科技厅资助项目 (963543)

收稿日期: 2002-04-01; 修订日期: 2002-09-06

作者简介: 杜军 (1975-), 男, 博士研究生, 从事金属基复合材料制备及性能研究工作, 联系地址: 吉林大学南岭校区材料学院 (130025)。

* * * * *

(上接第24页)

3 结论

(1) 裂解升温速率对制备 $3\text{D-B C}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料性能影响很大, 随着升温速率的提高, 材料性能能不断提高, 10 /min 裂解升温速率制得的陶瓷基复合材料的弯曲强度达 604MPa。

(2) 陶瓷基复合材料制备过程, 提高裂解升温速率可减少碳纤维在高温所经受的时间, 降低碳纤维的热损伤, 同时抑制纤维与基体的反应, 减弱纤维和基体的界面结合, 提高材料的强度和韧性, 另外提高裂解升温速率, 可缩短制备周期, 降低生产成本。

参考文献

[1] 郑文伟, 等. 先驱体转化法制备多向碳纤维编织物增强陶瓷基复合材料技术 [A]. 98 西安陶瓷基复合材料研讨会 [C]. 1998. 7.

[2] Kikuo Nakano, et al. J Am Ceram Soc, 1995, 78 (10): 2811—2814.

[3] 郑文伟, 等. 复合材料学报, 1997, 14 (1): 48—53.

[4] 王建方, 等. 复合材料学报, 2001, 18 (4): 68—71.

[5] 所俊, 等. 材料科学与工程, 2002, 待发表.

[6] 方晖. 热压辅助先驱体裂解制备 C/SiC , Si_3N_4 复合材料的研究 [D], 长沙: 国防科技大学, 2002.

收稿日期: 2002-05-08; 修订日期: 2002-09-01

作者简介: 郑文伟 (1970-), 男, 硕士, 讲师, 现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航天与材料工程学院国防科技重点实验室 (410073)。