

裂解升温速率对聚碳硅烷先驱体转化制备 C_f/SiC 材料弯曲性能的影响

Effect of Heating Rates on Flexural Strength of C_f/SiC Composites Fabricated by PCS/ DVB Pyrolysis

简 科¹, 陈朝辉¹, 陈国民², 马青松¹, 郑文伟¹

(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 湖南城市学院科技处, 益阳 413000)

JIAN Ke¹, CHEN Zhao-hui¹, CHEN Guo-min²,

MA Qing-song¹, ZHENG Wen-wei¹

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

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2 Hunan City College, Yiyang 413000, China)

摘要: 以聚碳硅烷 (PCS) / 二乙烯基苯 (DVB) 为先驱体制备了 3D-B C_f/SiC 复合材料, 研究先驱体转化过程中不同裂解升温速率对材料力学性能的影响。结果表明: 随着裂解升温速率的提高, 材料致密度增加, 界面结合变弱, 从而陶瓷基复合材料的力学性能明显提高。以 15 /min 裂解升温速率制得的陶瓷基复合材料的室温弯曲强度达到 556.7MPa, 1300 真空下测试, 材料的弯曲强度达到 680.3MPa。

关键词: C_f/SiC 复合材料; 聚碳硅烷; 弯曲强度; 界面

中图分类号: TB323 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2003) 11-0011-03

Abstract: Three-dimensional braided carbon fiber (3D-B C_f) reinforced SiC composites were fabricated via infiltration and pyrolysis of polycarbosilane (PCS) / divinylbenzene (DVB). The effects of pyrolysis heating rates on mechanical properties of C_f/SiC were investigated. The results show that increasing heating rates can improve the mechanical properties remarkably because of increased density and weakened interfacial bonding of materials. The composites which were pyrolysed by 15 /min exhibited highest flexural strength, reached 556.7MPa at room temperature and 680.3MPa tested at 1300 in vacuum.

Key words: C_f/SiC composites; polycarbosilane; flexural strength; interface

C_f/SiC 复合材料结合了碳纤维优异的力学性能、高温稳定性和碳化硅基体的抗氧化性能, 在高温热结构方面具有广阔的应用前景, 是目前研究的最多的航空航天发动机陶瓷材料。

在 C_f/SiC 复合材料的众多制备方法中, 先驱体转化法 (PIP) 由于成型工艺简单、制备温度较低等特点而受到关注。长期以来, 为了减少先驱体高温裂解时发泡及提高陶瓷产率, 在先驱体浸渍交联裂解工艺制备陶瓷基复合材料过程中, 一般升温速率控制在 1 /min 左右^[1]。而较低的升温速率导致材料在高温下时间过长, 致使碳纤维强度严重受损和纤维与基体界面结合过强, 导致材料性能较差。

郑文伟等人以聚硅氮烷为先驱体, 研究了先驱体转化过程中不同裂解升温速率对制备 3D-B C_f/Si₃N₄

复合材料性能的影响^[2]。结果表明随着裂解升温速率的提高, 复合材料的力学性能明显提高, 本工作以 PCS/DVB 为原料, 采用不同裂解升温速率制备 3D-B C_f/SiC 复合材料。

1 实验

1.1 原料

碳纤维三维编织物: 使用吉林碳素厂生产的 2[#] 表面胶 3K 碳纤维, 密度为 1.76g/cm³, 强度约 3000~3300 MPa, 模量约 210GPa。由南京玻璃纤维研究设计院采用二步法编织成 3D-B 碳纤维编织物, 织构为 8 1 1, 纤维体积分数约为 44%。

先驱体聚碳硅烷由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合成，淡黄色固体，软化点为 217 ~ 227 。

二乙烯基苯 (DVB): 株洲化工厂生产，工业纯，淡黄色透明液体，作为 PCS 的交联剂。

1.2 试样制备

采用先驱体 PCS/DVB 浸渍-交联-裂解工艺制备 3D-B C_f/SiC 复合材料。将先驱体 PCS 和 DVB 按一定质量比 (1 : 0.4) 配制成溶液，真空浸渍碳纤维三维编织物，120 下交联固化 6h，经过一段时间后取出。然后在氩气保护下升温至高温裂解，制得 3D-B C_f/SiC 复合材料。然后再经过 7 个真空浸渍-交联固化-高温裂解周期，使材料致密化。为了提高浸渍效率，在第 3 个周期结束后将试样切割成测试所需尺寸的小块样品 (3mm × 4mm × 60mm)。

选择三种不同的裂解升温速率，0.5 /min，5 /min，15 /min 制备了 A，B，C 三组 3D-B C_f/SiC 复合材料。

1.3 性能测试

采用阿基米德排水法测试试样密度。

采用 CSS-1101 系列电子万能试验机测试试样的室温弯曲强度，跨距 55mm，跨高比为 15，加载速率 0.5mm/min。采用 YKM-2200 超高温复合材料弯曲拉伸试验机 (西北工业大学) 测试试样的高温弯曲强度，跨距 60mm，跨高比为 20，加载速率 0.5mm/min。

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

2.1 裂解升温速度对 C_f/SiC 材料性能的影响

采用先驱体转化 (PIP) 法制备陶瓷基复合材料时，裂解过程对基体组成和结构、基体与纤维的界面结合、材料的后续浸渍都有很重要的影响。因此，裂解升温速度对材料性能至关重要。本研究考察了 A，B，C 三种裂解升温方式对材料性能的影响，结果如表 1 所示。从表 1 可以看出，随着裂解升温速率的提高，

表 1 不同裂解升温速率制备的 C _f /SiC 材料性能			
Table 1 Properties of 3D-B C _f /SiC composites fabricated by different pyrolysis heating rates			
Sample	Heating rate / (° · min ⁻¹)	Density / (g · cm ⁻³)	Flexural strength / MPa
A	0.5	1.772	144.8
B	5	1.886	329.7
C	15	2.001	556.7

陶瓷基复合材料的弯曲强度明显提高，密度也有所提高。对于先驱体转化法制备得到的陶瓷基复合材料而

言，致密度^[3]与界面^[4]是影响材料性能的两个关键因素。不同升温速率条件下的密度增长曲线如图 1 所示。升温速率提高，先驱体的陶瓷产率降低，以 15 /min 升温，陶瓷产率为 56.1%，而 0.5 /min 升温时先驱体陶瓷产率提高到 62.2%，虽然陶瓷产率有所下降，但是由于快速升温能使先驱体裂解后形成较大的孔隙，有利于后续浸渍，从而导致 C 组试样的密度高于 A 组试样。密度大，基体致密度增加，孔隙率减小，有利于提高材料的力学性能。

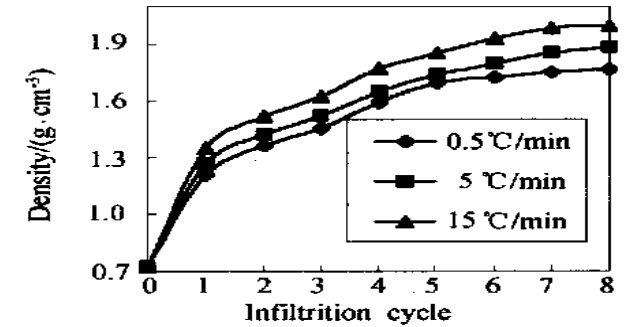


图 1 3D-B C_f/SiC 材料的密度增长曲线

Fig. 1 Density-infiltration times curves of 3D-B C_f/SiC

图 2 是不同裂解升温速率下制备所得样品的断口形貌。从图中可以看到，C 组试样中纤维拔出较多且拔出较长，达到数十微米，拔出纤维表面也较光滑，纤维表面无残留的基体，表明纤维与基体结合不是很

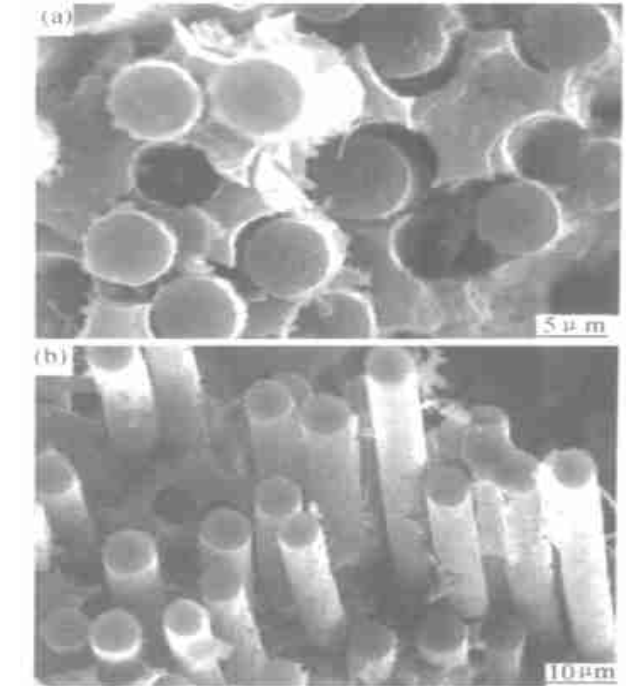


图 2 3D-B C_f/SiC 复合材料 (常温测试) 的断口形貌

Fig. 2 SEM micrograph of 3D-B C_f/SiC composites (tested at room temperature) fracture face

(a) sample A; (b) sample C

强, 界面结合较好。分析其原因, 慢速裂解升温, 材料从室温升至所需温度 (1200 °C) 需数十个小时, 导致材料在高温下处理的时间大大延长, 纤维和基体之间的扩散、反应, 易于形成强结合界面^[4]。而快速升温 (15 °C/min) 升至同样温度仅需 2h, 减少了碳纤维在高温所经受的时间, 抑制了纤维与基体的反应, 降低了纤维和基体的界面结合强度。因此, 快速升温裂解制备得到的材料既具有较高的密度, 又具有较好的界面结合, 从而具有较高的力学性能。

2.2 1300 °C 真空条件下 C 组材料的弯曲强度

为了考察材料的高温性能, 在 1300 °C 真空条件下测试了 C 组材料的弯曲强度, 材料的弯曲强度比常温时测试有了明显的提高, 达到 680.3 MPa。1300 °C 真空条件下测试的材料断口形貌如图 3 所示。与图 2 比较可知, 在高温下测试, 材料发生断裂时同样有大量的纤维拔出, 但纤维拔出长度要长得多, 达到上百微米。

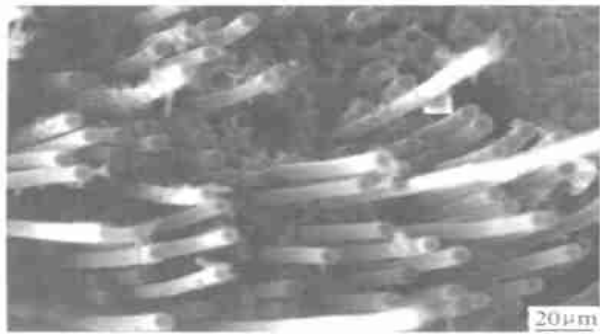


图 3 3D-B C_f/SiC 复合材料
(1300 °C, 真空) 的断口形貌

Fig. 3 SEM micrograph of 3D-B C_f/SiC composites
(tested at 1300 °C, vacuum) fracture face

当 3D-B C_f/SiC 材料加载到一定程度时, 首先是在基体内部出现裂纹, 裂纹随外加载荷的增加而扩展, 延伸至纤维/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。纤维拔出长度越长, 材料断裂时吸收的能量就越多, 材料的力学性能越好。因此, 高温下测试得到的弯曲强度较常温下有明显的提高。

图 4 是室温、1300 °C 组材料的载荷-位移曲线, 从图中可知, 高温下材料的断裂功增大, 同时从图中计算得到室温、1300 °C 下材料的弯曲模量分别为 135.1 GPa 和 109.6 GPa。分析原因, 高温下基体相发生软化, 一方面造成材料模量的下降; 另一方面, 造成基体与纤维结合强度降低, 界面强度弱化, 有利于纤维拔出、脱粘, 因此高温下测试, 材料纤维拔出长度

增加, 断裂功增加, 弯曲强度提高。

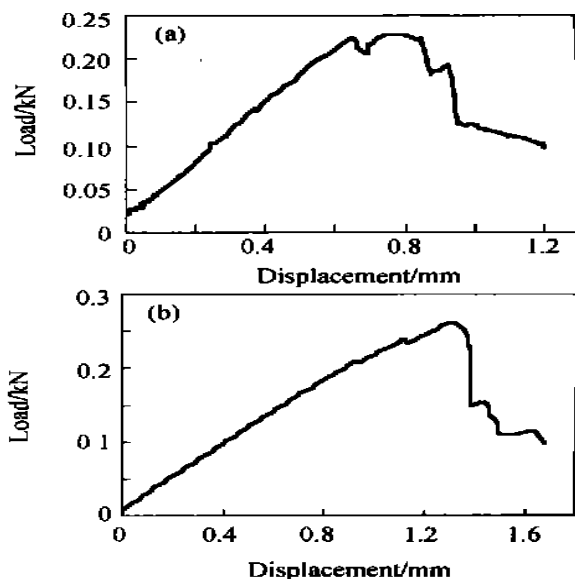


图 4 C 组试样的载荷-位移曲线

Fig. 4 Load/displacement curves of 3D-B
C_f/SiC composites fracture face
(a) tested at room temperature;
(b) tested at 1300 °C in vacuum

3 结论

(1) 以聚碳硅烷 (PCS) / 二乙烯基苯 (DVB) 为先驱体, 采用不同升温裂解速率制备了 3D-B C_f/SiC 复合材料。随着升温速率的提高, 材料性能随之提高, 15 °C/min 裂解升温速率制得的陶瓷基复合材料的弯曲强度达 556.7 MPa。材料致密度的提高和较好的界面结合是性能提高的主要原因。

(2) 材料在 1300 °C 真空条件下测试, 弯曲强度达到 680.3 MPa, 较常温下有明显提高。

参考文献

- [1] 所俊. 先驱体 PCS、PSZ 制备碳纤维三维编织物增强陶瓷基复合材料的工艺及性能研究 [D]. 国防科技大学硕士学位论文, 1998.
- [2] 郑文伟, 等. 不同裂解升温速率制备 C_f/Si₃N₄ 复合材料性能研究 [J]. 材料工程, 2002, (11): 22—24.
- [3] Kikuo Nakano, et al. Fabrication and Characterization of Three-Dimensional Carbon Fiber Reinforced Silicon Carbide and Silicon Nitride Composites [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 106(3): 364—368.
- [4] Hwang L R, et al. Interface Compatibility in Ceramic-Matrix Composites [J]. Composites Science and Technology, 1996, 56(12): 1341—1350.

收稿日期: 2003-03-08; 修订日期: 2003-09-20

作者简介: 简科 (1979—), 男, 湖南益阳, 博士研究生, 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)。