

聚碳硅烷先驱体制备 SiC 基复合材料的性能研究*

陈朝辉 张长瑞 冯春祥 张 凌 刘成民

(材料科学与应用化学系)

摘 要 本文以聚碳硅烷 (PCS) 为先驱体, SiC 晶须, SiC 微粉或 C 纤维为增强剂, 热解转化制得 SiC/SiC 或 C/SiC 复合材料, 研究其制备工艺过程对材料的力学和热物理性能的影响。结果表明: PCS 在 1300℃ 下转化为 β -SiC 微晶并将未烧结的增强剂网络在一起形成 SiC/SiC 或 C/SiC 复合材料。该 SiC 基复合材料具有较好的常温和高温机械强度, 优异的耐热疲劳和抗热震性能, 在 1300℃ 空气中具有良好的抗氧化性。

关键词 SiC 陶瓷基复合材料, 聚碳硅烷先驱体, 力学与热物理性能

分类号 TQ174. 12

SiC 陶瓷具有高强度、耐高温、耐腐蚀、耐磨损、抗氧化、抗热震等优异性能, 近几年内已被广泛地作为一种新型的高温结构陶瓷^[1], 在宇航、航空、兵器、冶金、化工等行业有广阔的应用前景。

传统的热压 SiC 工艺可以制得孔隙少、强度高的材料, 但热压工艺需要高温、高压, 只适宜生产小型、形状简单的部件, 且单一的 SiC 材料韧性差, 难以得到广泛应用。近几年来, 人们采用纤维或晶须增韧的方法以改善 SiC 陶瓷的性能, 用化学气相渗透法 (CVI)^[2,3] 仅在 1200℃ 可制得性能较好的 SiC 基复合材料。但 CVI 工艺对设备要求苛刻, 生产周期长, 成本高, 因此目前应用不多。

本工作以聚碳硅烷 (PCS) 为 SiC 陶瓷的先驱体, 通过化学转化低温烧成 SiC 晶须、微粉或 C 纤维增强的 SiC 陶瓷基复合材料, 开辟了一条低温无压制备陶瓷材料的新工艺, 制得 SiC 基复合材料的力学和热物理性能良好。

1 实验方法

1.1 原材料

本工作所用 SiC 晶须 (SiC_w) 为日本东海碳素公司生产的 TWS-100SiC_w; SiC 微粉 (SiC_p) 为市售 α -SiC, 经球磨加工, 细度 3-5 μ m, 纯度 98.5%; 连续碳纤维为上海碳素厂生产的 PAN 基碳纤维; 聚碳硅烷由聚二甲基硅烷经常压高温裂解重排而成, 平均分子量为 1000~1300。

* 1992 年 4 月 28 日收稿

1.2 成型

将一定比例的 PCS 溶于二甲苯溶剂中, 按比例加入 SiC_w 或 SiC_p , 使其在 PCS 的二甲苯溶液中充分分散后, 在空气中加热使二甲苯挥发, 制得 PCS 和 SiC_w 或 SiC_p 的混料, 经压制成型为 SiC/PCS 坯体。

连续碳纤维经浸渍由 PCS、 SiC_p 和二甲苯组成的浆料后机械缠绕成无纬布, 经铺排层压为 C/PCS 层压板坯体。

将坯体放入管式炉中, 在高纯氮气和 1380°C 下 2 小时烧成, 自然冷却, 得到一次烧成试样。为了提高材料的密度和强度, 可将试样放在一定浓度的 PCS 二甲苯溶液中抽真空浸渍, 取出挥发二甲苯后, 在 1380°C 下热处理 2 小时, 反复多次可制备不同密度的 SiC/SiC 和 C/SiC 材料。

1.3 性能测试

(1) 弯曲强度的测试

将所制得试样用金刚刀片切成 $3\times 4\times 35\text{mm}$ 的试样, 磨片, 抛光后测定三点弯曲强度。高温弯曲强度由航天部 703 所测定。

(2) 常温下 K_{Ic} 的测定

采用单边缺口试样的三点弯曲强度测定材料的室温断裂韧性。

(3) 抗氧化性试验

将一组不同密度的试样置于 1300°C 马福炉中分别灼烧 2—10h, 待其降至室温后, 测定其氧化增重和弯曲强度。

(4) 抗热震性能试验

取同一块制品中切下的一组试样在 1000°C 至 100°C 沸水之间做热循环实验, 取出不同热震次数的样品测其三点弯曲强度。

(5) 热导率与热膨胀系数的测定

用激光脉冲法测定材料的热导率。用热机械分析仪测定材料热膨胀系数。

2 结果与讨论

2.1 SiC 基复合材料的力学性能

(1) 材料常温下弯曲强度

由 PCS 热解制备 SiC/SiC 和 C/SiC 材料, 其一次烧成试样一般仅能达到 SiC 理论密度的 65%, 因而强度低。通过多次浸渍 PCS, 反复热解的方法可以提高材料密度, 改善其强度。

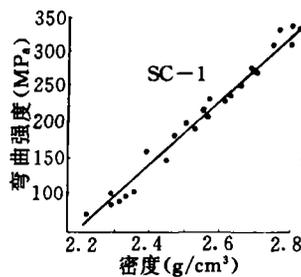


图1 SiC_p/SiC 试样密度与强度的关系

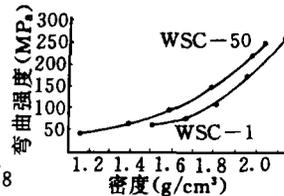


图2 SiC_w/SiC 试样密度与强度的关系

图1是经过浸渍处理后的不同密度的 SiC_p/SiC 试样的三点弯曲强度。从图中可知, 随着密度的增加, 弯曲强度近似线性增加, 密度每增加 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$, 强度约提高 55MPa , 当密度为 2.8 时强度达 350MPa , 比未经浸渍试样的强度大致提高 6 倍。

图2表明不同密度的 SiC_w/SiC 试样的三点弯曲强度, 从图可见, 随着浸渍次数的增

加, 试样的强度也相应增加, 且增加速率逐渐加大。密度为 2.2g/cm^3 的 SiC_w/SiC 弯曲强度可达 $270\sim 300\text{MPa}$ 。因此用 SiC_w 增强由 PCS 热解制得的 SiC_w/SiC 是很有发展前途的材料, 其特点是质轻, 比强度大, 耐磨性好。

图 3 是纤维体积分数约 39% 的 C_f/SiC 材料的强度与致密化程度的关系。经四次浸渍 PCS 材料密度从 1.70 提高到 2.0, 弯曲强度自 300MPa 提高到 480MPa 。

(2) 材料的高温弯曲强度

表 1 列出了几种不同密度的 SiC/SiC 材料在 1000°C 和 1300°C 时的高温弯曲强度。可以看出, 在 1300°C 高温下, 其弯曲强度均略有提高。这表明由 PCS 先驱体法制备的 SiC/SiC 与 CVI^[2] 法制得的材料一样, 具有较好的高温强度。纯的 SiC 材料在高温下很少蠕变, 当有 SiO_2 杂质存在时, 在高温下由于 SiO_2 的蠕变而使材料强度下降。本工作在制备材料过程中严格控制氧的引入, 减少了材料 SiO_2 的含量, 故本工艺制得 SiC/SiC 材料具有较高的高温强度。

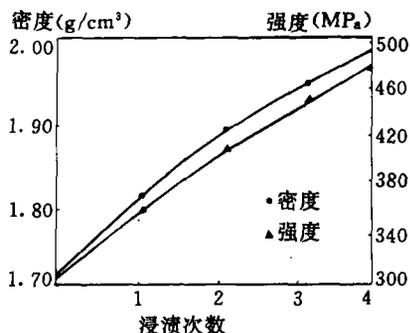


图 3 C_f/SiC 的强度与致密化程度的关系

表 1 SiC/SiC 材料的高温弯曲强度

材料编号	密度 (g/cm^3)	常温下的弯曲强度 (MPa)	1000°C 下的弯曲强度 (MPa)	1300°C 下的弯曲强度 (MPa)
50×5	2.51	153	151	210
50×10	2.65	333	295	354
SC-13	2.49	152	118*	177

* 为 1200°C 的弯曲强度

(3) 材料的断裂韧性 (K_{IC})

不同密度的 SiC_p/SiC 、 SiC_w/SiC 及 C_f/SiC 材料的断裂韧性如表 2 所示。 SiC_p/SiC 的 K_{IC} 不高, 与单一的 SiC 陶瓷相差不大; SiC_w 对材料有一定的增韧作用, 但随着浸渍 PCS 和热处理次数的增加, SiC_w 体积分数减少, 晶须和 SiC 基体界面结合力增加, K_{IC} 也随之下降。连续碳纤维可有效地提高材料的韧性, 其 K_{IC} 达 $10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上。图 4 为 C_f/SiC 材料断面的显微照片, 可以看出明显的拔出效应。

表 2 SiC 材料的断裂韧性 K_{IC}

试样	编号	密度 (g/cm^3)	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$)
SiC_p/SiC	SC×1	2.28	1.14
	SC×2	2.35	1.54
	SC×3	2.40	1.92
	SC×5	2.50	2.45
	SC×10	2.60	2.81
SiC_w/SiC	WSC×5	1.56	4.22
	WSC×7	1.67	2.17
	WSC×10	1.79	2.05
C_f/SiC	CSC-1	1.90	10.33
	CSC-2	1.95	10.80

2.2 SiC 基复合材料的热物理性能

(1) 热导率

SiC/SiC 材料从常温到 900°C 之间的热导率, 其数值在 $20\sim 24\text{W/m}\cdot\text{k}$ 之间。与 CVI

工艺制备 SiC_f/SiC 相近。

(2) 热膨胀系数

表 3 和表 4 分别是 SiC/SiC 和 C_f/SiC 在不同温度区间的热膨胀系数, 其数值 SiC/SiC 约为 $2.8 \sim 4.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 随温度提高而增加, C/SiC 材料热膨胀系数较小, 且平行于纤维方向较垂直于纤维方向的热膨胀系数要小。

(3) 抗热震性能

法国 P. Lamicq 曾报道用 CVI^[2] 工艺制备的 SiC/SiC 材料在 700~100℃ 之间热循环 100 次后其弯曲强度保持不下降。本工作的 PCS 先驱法制备的 SiC/SiC 材料在 1000~100℃ 之间做热冲击试验, 图 5 是热冲击次数与其强度变化的关系。经 50 次热冲击后, 其强度基本不下降。此外, 由本工艺制备的 100×100mm SiC/SiC 板在 1300℃~室温之间进行 30 次热交变试验, 试样保持完好, 由此可见本工艺制备的 SiC/SiC 材料具有优异的抗热震, 耐热疲劳性能。

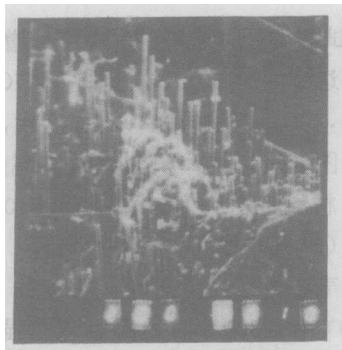


图 4 C_f/SiC 材料断面纤维拔出的电镜照片

表 3 SiC/SiC 材料的热膨胀系数

温度范围 (°C)	29~200	29~300	29~400	29~500	29~600	29~700	29~800	29~900
热膨胀系数 $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	2.8	3.2	3.4	3.6	3.7	3.8	4.0	4.0

表 4 C_f/SiC 材料的热膨胀系数与温度关系

温度范围 (°C)	25~100	100~200	200~400	400~600	600~800	800~900
热膨胀系数 $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 平行于纤维方向	0	0.63	1.12	1.26	1.37	1.50
热膨胀系数 $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 垂直于纤维方向	0.54	1.03	1.97	2.20	2.50	2.90

2.3 SiC/SiC 材料抗高温氧化性能

将几种不同密度的 SiC_p/SiC 材料分别在 1300℃ 空气中氧化处理。实验结果表明: (1) SiC/SiC 材料的高温氧化一般表现为氧化增重, 其氧化增率随材料密度增加而降低, 密度为 2.68g/cm³ 试样基本上没有氧化增重。(2) 氧化反应一般发生在热处理的前 1~2h 内, 随后氧化反应趋缓因而其重量变化不大。SiC 材料在空气中高温氧化反应方程式是: $\text{SiC} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$ 由此

可见, SiC_p/SiC 材料在高温下首先是表面被氧化生成 SiO₂, 所生成 SiO₂ 层可有效地阻止氧化向材料内部扩散而起到保护作用, 因而, SiC_p/SiC 材料表现出很好的抗氧化性能。

图 6 是 SiC_p/SiC 材料在 1300℃ 氧化处理不同时间后在常温下测出的弯曲强度, 很显然, 各种密度的 SiC_p/SiC 材料在高温氧化后强度均有所提高, 这可能是在 1300℃ 氧化后

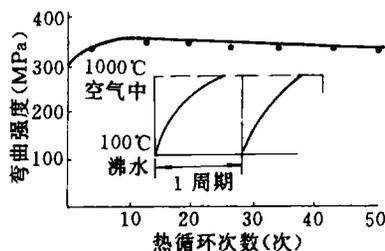


图 5 SiC/SiC 材料热循环次数与弯曲强度的关系

试样内部的微裂纹被纯化而使其强度提高。可见氧化处理可能也是提高 SiC_p/SiC 材料力学性能的有效方法之一。

3 结 论

(1) 以聚碳硅烷先驱体热解法制备 SiC 基复合材料工艺是当前制备陶瓷基复合材料一条崭新的工艺路线。

(2) 反复液相浸渍并热处理 PCS 是提高材料力学性能的有效途径。SiC/SiC 材料弯曲强度可达 400MPa, C_f/SiC 材料可达 500MPa。

(3) 连续碳纤维可明显改善 SiC 陶瓷的韧性, C_f/SiC 材料的断裂韧性 K_{IC}达 10MPam^{1/2}以上。

(4) 由于在工艺过程中有效地避免了氧的引入,所制备的 SiC 基复合材料具有优异的高温强度,耐热疲劳和抗热震性能,在 1300℃下材料的强度反而略有提高,能经受 1000~100℃之间反复快速热冲击试验。

(5) SiC/SiC 的抗高温氧化性能与原材料性能、氧化产物 SiO₂ 的形态有关。SiC_p/SiC 材料具有优异的抗氧化性。

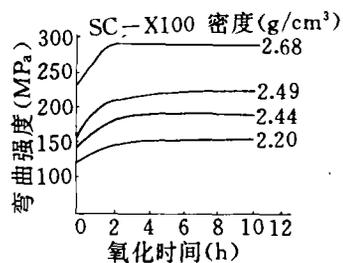


图 6 SiC_p/SiC 的弯曲强度与在 1300℃下的氧化时间的变化关系

参 考 文 献

- 1 J Brennan and K Prewo. Silicon Carbide Fiber--Reinforced Glass--Ceramic Matrix Composites Exhibiting High strength and Toughness. *Journal of Materials Science*, 1982, 17: 2371
- 2 P Lamicq, G Bernhart, et al. SiC/SiC Composite Ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1986, 65 (2); 336
- 3 D Stinton, A Caputo, et al. Synthesis of Fiber--Reinforced SiC Composite by chemical Vapor Infiltration. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1986, 65 (2); 347
- 4 M Macda, K Nakamura, et al. Oxidation of Silicon Carbide in a wet Atmosphere. *Journal of Materials Science*, 1988, 23; 3933

Study on the Properties of Polycarbosilane Precursor SiC Matrix Composite

Chen Zhaohui Zhang Changrui

Feng Chunxiang Zhang Ling Liu Chenming

(Department of Materials Science and Applied Chemistry)

Abstract

By using polycarbosilane as precursor and SiC whisker, SiC powder or carbon fiber as reinforcer, the SiC/SiC or C/SiC composite was fabricated. The influences of the properties of mechanics and thermal physics were investigated. The results showed that at 1300℃ polycarbosilane was transformed into β-SiC mic-crystal which linked the reinforcer to form the SiC/SiC or C/SiC composite. The composite has good mechanical properties at both room temperature and high temperature, excellent thermal shock resistance and thermal fatiguer resistance, and good oxidation resistance at 1300℃ in air.

Key words SiC matrix composite, polycarbosilane precursor, property of mechanics and thermal physics