

不同裂解温度对制备 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 复合材料性能研究*

范真祥 程海峰 张长瑞 唐耿平

(国防科技大学航天与材料工程学院,湖南长沙 410073)

摘要 :以聚硅氧烷为先驱体,研究先驱体转化过程中在不同的裂解温度下对制备 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 复合材料性能影响。结果表明,当裂解温度在 700°C 、 800°C 时,陶瓷基复合材料的弯曲强度分别为 255.2 MPa 、 309.0 MPa ;当裂解温度在 1000°C 时,陶瓷基复合材料的弯曲强度为 45.3 MPa 。对 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 复合材料的微观结构及载荷—位移曲线进行分析,发现界面结构是影响 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 复合材料性能的主要因素。

关键词 Si-O-C ;聚硅氧烷 ;先驱体转化 ;陶瓷基复合材料 ;裂解温度 ;弯曲强度

中图分类号 :TQ343 文献标识码 :A

Fabrication of Silicon Carbide Fiber Reinforced Si-O-C Composites by Different Pyrolyzing Temperature

FAN Zhen-xiang, CHENG Hai-feng, ZHANG Chang-rui, TANG Geng-ping

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract Silicon carbide fiber reinforced silicon oxycarbide (Si-O-C) composites are fabricated via precursor infiltration and pyrolysis using polysiloxane. The results show that bending strength of ceramic matrix composite are 255.2 MPa , 309.0 MPa at pyrolyzing temperature 700°C , 800°C , and 45.3 MPa at pyrolyzing temperature 1000°C . Microstructure, properties and load/displacement curves of $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ composites are studied and discussed. The high properties are mainly attributed to the ideal interfacial structure.

Key words : silicon oxycarbide ; polysiloxane ; precursor infiltration and pyrolysis ; ceramic matrix composite ; pyrolyzing temperature ; bending strength

连续纤维增强陶瓷基复合材料(FRCMC)因其具有高强度、高韧性、抗腐蚀性好和低密度等优点,在战略武器和空间技术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,倍受材料界的关注。

先驱体转化法(precursor infiltration and pyrolysis, PIP)是近年发展起来的制备连续纤维增强陶瓷基复合材料(CFRCMCs)的新工艺^[1],该工艺制备温度低,可对先驱体进行分子设计,从而制备出所需组成和结构的陶瓷基体,可借鉴聚合物复合材料的成型工艺制备复杂形状构件。聚硅氧烷(PSO-polysiloxane)价格低,裂解得到的 Si-O-C 陶瓷具有良好的力学性能、化学和高温稳定性能^[2],被认为是 PIP 法低成本制造的可在 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 下使用的 CFRCMCs 的最佳先驱体。美国国防先进研究计划局把 PSO 转化制备复合材料列为低成本陶瓷复合材料的主要研究内容,并展开全面研究^[3~5]。

目前,国内外许多研究人员已研究了 Nicalon/ SiC 复合材料^[6~8]。本文选用国防科技大学自制的连续 SiC 纤维,用聚硅氧烷(PSO)作为先驱体,采用先驱体转化法制备出性能良好的 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 陶瓷基复合材料,并研究工艺参数中不同的裂解温度对复合材料力学性能影响。

* 收稿日期 2004-06-30

作者简介 范真祥(1967—),男,讲师,在职博士生。

1 实验

1.1 原料

碳化硅纤维(国防科技大学航天材料工程学院 CFC 实验室自制),束丝,密度 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$,单丝强度为 2.0GPa ,模量约 180GPa 。聚碳硅烷(PCS)(国防科技大学航天材料工程学院 CFC 实验室合成)呈淡黄色固体,铺排时用作粘合剂及先驱体。聚硅氧烷呈无色透明液体,含氢 1.4% wt。二乙烯基苯(DVB):工业纯,淡黄色透明液体,PSO 的交联固化剂。氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):分析纯,配制浓度 $0.01\text{g}/\text{ml}$ 无水乙醇,催化剂。二甲苯为溶剂。

1.2 实验过程

按一定比例将 PSO、DVB 混合,搅拌均匀后滴加一定量氯铂酸,再搅拌均匀即得先驱体溶液。

将碳化硅纤维进行缠绕,将一定量的 PCS、惰性填料分散于二甲苯中,涂刷缠绕好的碳化硅纤维,经凉干、裁剪、铺排,热模压成单向板,置于密闭容器中,抽真空后吸入先驱体溶液浸渍单向板,一段时间后取出,在 120°C 下固化 6h ,得到样品,然后进行裂解。第一次 PCS 常压裂解采用的工艺参数为:在高纯氮气保护下以较慢速度升温至 800°C ,保温 60min ;第二次 PSO 与 DVB 裂解采用工艺参数为:在高纯氮气保护下,以较快的速度升温至 300°C ,然后以较慢速度升温至 700°C 、 800°C 、 1000°C ,常压裂解周期性浸泡先驱体溶液的单向板六次,保温 60min ,根据不同的裂解温度分别得到 A、B、C 三个复合材料样品后再进行相关性能测试。

1.3 性能测试

采用三点弯曲法在 CSS-1101 电子万能实验机上测试材料的三点弯曲强度,跨高比 15,加载速度 $0.2\text{mm}/\text{s}$,强度值取试样的平均值。采用扫描电镜(日本电子公司 JSM-5600LV 型)对材料断口形貌进行观测。实验电压为 20kV 。

2 结果与讨论

在常温常压下进行先驱体浸渍裂解工艺制备陶瓷基复合材料过程中,为了减少聚硅氧烷先驱体在高温裂解时发泡及提高陶瓷产率,常压裂解时先以较快的升温速度升至 300°C (一般采用的升温速率在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 左右),然后以较慢的升温速度从 300°C 升高到所需裂解温度。本文主要研究聚硅氧烷先驱体在三个不同的裂解温度(分别为 700°C 、 800°C 、 1000°C)对制备 $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 陶瓷基复合材料弯曲强度的影响。三个不同的裂解温度制备 $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 陶瓷基复合材料性能如表 1。

表 1 裂解温度对材料弯曲强度的影响

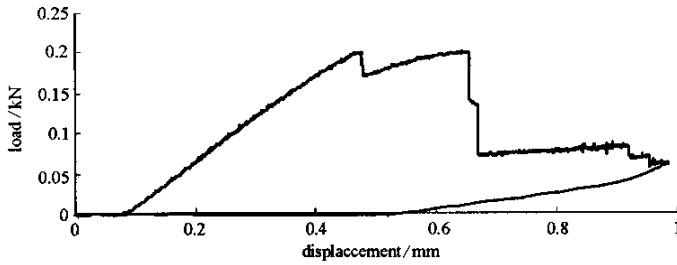
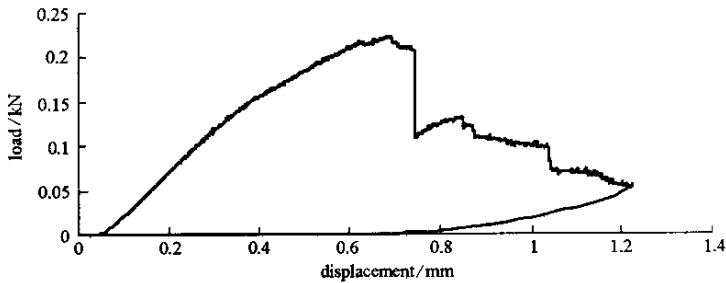
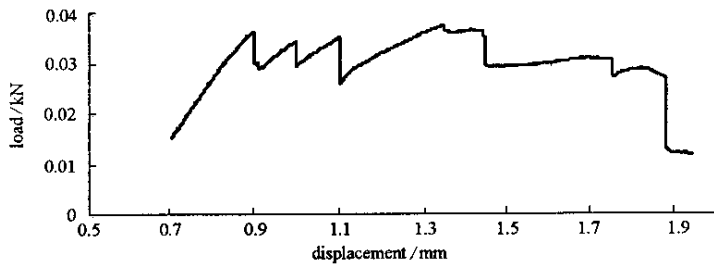
Tab.1 Influence of pyrolyzing temperature on strength of composite

Sample No.	Heating rate($^\circ\text{C}/\text{min}$) ($300 \sim 800^\circ\text{C}$)	Pyrolyzing Temperature($^\circ\text{C}$)	Holding time(min)	Bending Strength (MPa)
A	5	700	60	255.2
B	5	800	60	309.0
C	5	1000	60	45.3

从表 1 看到,裂解温度在 700°C 、 800°C 时,先驱体在该升温速度下有利于转化为陶瓷基体,有利于 SiC 纤维与基体的界面结合,同时 SiC 纤维在高温所经历的处理时间相对要短,基本上不损伤 SiC 纤维力学性能,充分表现了纤维的增强作用,材料的弯曲强度较好。当裂解温度在 1000°C 时,一方面,纤维在高温条件下所处时间较长,致使纤维的热损伤加重;另一方面,加速了纤维与基体的扩散、反应,易于形成较强的结合界面而脆化。这两个因素都直接导致材料的弯曲强度急剧下降。

不同的裂解温度制备 $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 陶瓷基复合材料式样的载荷—位移曲线见图 1~3。

由图 1~3 给出的 $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 陶瓷基复合材料式样的载荷—位移曲线可知,当裂解温度为 700°C 、 800°C 时,制得的 $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 陶瓷基复合材料在宏观上呈现出典型的非线性断裂,韧性较好,

图 1 700℃时 $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 陶瓷基复合材料试样 A 的载荷—位移曲线图Fig.1 Load/displacement curve of $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ composite sample A at 700℃图 2 800℃时 $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 陶瓷基复合材料试样 B 的载荷—位移曲线图Fig.2 Load/displacement curve of $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ composite sample B at 800℃图 3 1000℃时 $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 陶瓷基复合材料试样 C 的载荷—位移曲线图Fig.3 Load/displacement curve of $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ composite sample C at 1000℃

同时它们的弯曲强度也分别达到 255.2MPa、309.0MPa ;当裂解温度为 1000℃时,虽然 $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 陶瓷基复合材料在宏观上呈现非线性断裂,但是其弯曲强度仅为 45.3MPa,纤维的增强作用基本丧失。同时可知,三种材料的断裂功不同。裂解温度为 800℃时,制得的材料断裂功最大;而裂解温度为 1000℃制得材料的断裂功最小。

图 4~6 为不同的裂解温度制备 $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 陶瓷基复合材料式样的断口形貌,由材料断口形貌分析也可以得出上述同样结论。

由图 4~6 材料断口形貌分析可以发现,当裂解温度在 700℃和 800℃时,制得 $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 陶瓷基复合材料发生断裂时有大量的纤维拔出,纤维拔出的长度约为数个到几十个微米,且拔出纤维表面附着有少量基体残片,纤维和基体结合强度较弱,两者的界面比较模糊,当材料受载时,界面既能保证传递载荷,又充分发挥了纤维的增强作用,材料表现出良好的力学性能。同时,当材料加载到一定程度时,材料的内部出现裂纹,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、纤维从基体中拔出等耗能机制,使材料并非突然完全断裂,表现出良好的强度和断裂韧性。当裂解温度在 1000℃制得的 $\text{SiC}_f/\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 陶瓷基复合材料发生断裂时,基体与增强纤维复合的效果较差,纤维与基体结合松散,拔出纤维断面平滑,增强纤维基本上与

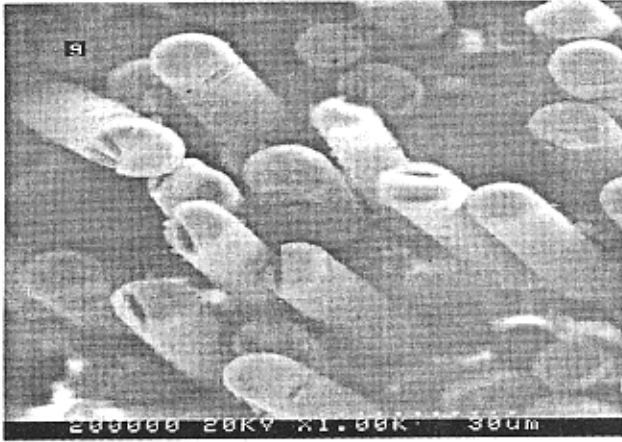


图4 裂解温度为 700℃时的材料断口扫描电镜照片

Fig.4 SEM photograph of fracture surface of pyrolyzing temperature 700℃

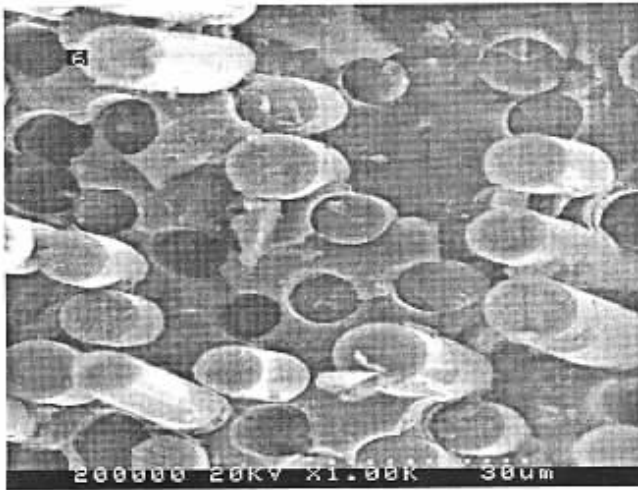


图5 裂解温度为 800℃时的材料断口扫描电镜照片

Fig.5 SEM photograph of fracture surface of pyrolyzing temperature 800℃

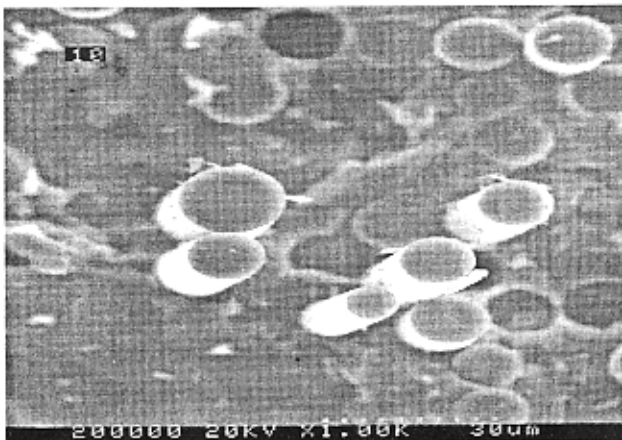


图6 裂解温度为 1000℃时的材料断口扫描电镜照片

Fig.6 SEM photograph of fracture surface of pyrolyzing temperature 1000℃

基体材料同时断裂,拔出纤维较少且长度也很短,纤维与基体在断裂时有明显的界面粘脱和松散现象,界面既不能传递载荷,又不能发挥纤维增强效果,这说明纤维已几乎失出了增强作用。由此可见,裂解温度在 1000℃时,对 SiC_f 增强纤维热损伤严重,从而大大降低了 SiC_f/Si-O-C 复合材料的强度。

分析可知,在陶瓷基复合材料的制备过程中,当先驱体裂解时的升温速度、裂解时间一定时,裂解的温度越高, SiC_f/Si-O-C 陶瓷基复合材料在高温(1000℃)环境下,纤维在高温条件下,一方面使纤维的热损伤相当加重,另一方面更利于纤维与基体的扩散、反应,易于形成较强的结合界面。这两个因素都直接导致材料的弯曲强度急剧下降。

3 结论

(1) 不同裂解温度对制备 SiC_f/Si-O-C 陶瓷基复合材料的性能影响很大。当裂解温度在 800℃时, SiC_f/Si-O-C 陶瓷基复合材料的弯曲强度达 309.0 MPa,随着裂解温度的提高到 1000℃时,制得的 SiC_f/Si-O-C 陶瓷基复合材料的力学性能下降很大。

(2) 制备 SiC_f/Si-O-C 陶瓷基复合材料时,当裂解温度提高到 1000℃时, SiC_f 纤维的热损伤严重;只有当裂解温度为 800℃左右时,制得的材料才能既保证承受一定载荷,又充分发挥纤维的增强作用,具有良好的力学性能。

参考文献:

- [1] 马青松,陈朝辉. 聚硅氧烷/二乙烯基苯的交联与裂解[J]. 国防科技大学学报, 2001, 23(5): 40-44.
- [2] Renlund G M, Prochazka S, Doremus R H. Silicon Oxycarbide Glasses: Part II Structure and Properties[J]. J Mater Res, 1991, 6(12): 2723-2734.
- [3] Rangarajan S, Belardinelli R, Aswath P B. Processing, Physical and Thermal Properties of BlackglasTM Matrix Composites Reinforced with NextelTM fabric[J]. J Mater Sci, 1999, 34(3): 515-533.
- [4] Rice R W. Effects of Amount, Location, and Character of Porosity on Stiffness and Strength of Ceramic Fiber Composites via Different Processing[J]. J Mater Sci, 1999, 34(12): 2769-2772.
- [5] Nakano K, Kamiya A, Nishino Y, et al. Fabrication and Characterization of Three-dimensional Carbon Fiber Reinforced Silicon Carbide and Silicon Nitride Composites[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(10): 2811-2814.
- [6] Katsumi Yoshida, Budiyo, Masamitsu Imai. Processing and Microstructure of Silicon Carbide Fiberreinforced Silicon Carbide Composite by Hot-pressing[J]. Journal of Nuclear Energy, 1960-1965, 258-263(1998): 1960-1965.
- [7] Miriyala N, Liaw P K, et al. The Mechanical Behavior of a Nicalon/SiC Composite at Room Temperature and 1000℃[J]. Journal of Nuclear Energy, 1998, 253: 1-9.
- [8] 徐永东,成来飞,张立同. 三维碳化硅/碳化硅陶瓷基编织体复合材料[J]. 无机材料学报, 2001, 21(6): 344-348.

