

# T300 和 JC2 # 纤维增强 C/SiC 复合材料力学性能对比\*

王 松 陈朝辉 李 钊 马青松

(国防科技大学 航天与材料工程学院 湖南 长沙 410073)

**摘 要** :以聚碳硅烷(PCS)为先驱体,采用聚合物浸渍裂解法(PIP)分别制备得到 T300 碳纤维和 JC2 # 碳纤维增强 C/SiC 复合材料。JC2 # C/SiC 复合材料具有优异的力学性能,抗弯强度和断裂韧性分别达到 662MPa 和  $19.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,T300 C/SiC 复合材料表现出低强度、高脆性,其抗弯强度和断裂韧性不足前者的四分之一。T300 C/SiC 复合材料低性能的根本原因在于 T300 纤维在 PCS 裂解过程中性能严重下降,复合材料中纤维与基体间存在强界面结合是另一个影响因素。

**关键词** :C/SiC 复合材料;力学性能;聚合物浸渍裂解

中图分类号 :TB332 文献标识码 :A

## Comparison of Mechanical Properties of C/SiC Composites Reinforced by T300 and JC2 # Carbon Fibers

WANG Song, CHEN Zhao-hui, LI Fan, MA Qing-song

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

**Abstract** :Two C/SiC composites reinforced respectively by T300 and JC2 # carbon fibers were fabricated by means of polymer infiltration and pyrolysis (PIP) with polycarbosilane (PCS) as precursor. The composite reinforced by JC2 # fiber had perfect mechanical properties, displaying flexural strength of 662MPa and fracture toughness of  $19.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , whereas T300 C/SiC composite had low strength and high brittleness, with its flexural strength and fracture toughness were less than one fourth of those of JC2 # C/SiC composite. It was found that the fundamental factor to the poor mechanical properties of T300 C/SiC composite was the severe degradation of the fiber during PCS pyrolysis; the other important one was attributed to the strong interfacial bonding between the fiber and agent in the composite.

**Key words** :C/SiC composites; mechanical properties; PIP

C/SiC 复合材料表现出优异的高温力学性能,优良的抗腐蚀、抗氧化性能和低的密度,现已成为航空航天领域最具前景的材料之一。目前 C/SiC 复合材料已在航空航天器件热防护系统,火箭发动机推力室,以及卫星反射镜等诸多领域显现出广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。C/SiC 复合材料常见的制备方法有<sup>[3-4]</sup>:化学气相浸渍法(CVI)、浆料热压烧结法(SHP)、聚合物浸渍裂解法(PIP)等。其中 PIP 工艺以其工艺简便、设备简单、制备成本低、能净近成型制备复杂构件等特点赢得了许多材料工作者的青睐,在 C/SiC 复合材料的制备上获得广泛的应用。

PIP 工艺制备的 C/SiC 复合材料力学性能受纤维种类的影响较大。G. B. ZHENG<sup>[5]</sup>研究了不同石墨化程度的沥青基碳纤维增强 SiC 复合材料的性能,得出高模型沥青基碳纤维采用 PIP 工艺制备的 C/SiC 复合材料性能更为优异。何新波<sup>[6]</sup>采用热压辅助先驱体浸渍裂解法研究 PAN 基高强型和高模型碳纤维增强 SiC 复合材料性能,得出高模型 PAN 基碳纤维更适合采用 PIP 工艺制备 C/SiC 复合材料。T300 碳纤维(日本东丽)和 JC2 # 碳纤维(吉林炭素厂)是两种常见的 PAN 基高强型碳纤维,二者间不存在明显的强度和模量差异。本文将对比 T300 纤维和 JC2 # 纤维增强 C/SiC 复合材料力学性能,深入研究纤维特征与材料力学性能间的关系。

\* 收稿日期:2005-05-26

基金项目:国家部委基金资助项目(51488030105ZS9504)

作者简介:王松(1976—),男,博士生。

## 1 实验部分

T300 碳纤维和 JC2 # 碳纤维拉伸强度为 3000 ~ 3500MPa, 拉伸模量为 210 ~ 230GPa。碳纤维编织物由南京玻璃纤维研究设计院以三维四向方式编织而成, 纤维体积分数 45% ~ 50%。PCS 由国防科技大学自制, 数均分子量为 1300 左右, 软化温度为 195 ~ 210℃。二乙烯基苯(DVB):工业纯, 淡黄色透明液体, 作 PCS 交联剂和溶剂。

C/SiC 复合材料制备: PCS 和 DVB 按一定比例溶解, 得到先驱体溶液。在真空辅助下对纤维编织物进行先驱体溶液浸渍, 然后在 150℃ 下固化 6h, 最后在 1200℃ 下进行高温裂解。材料的制备需要重复 9 个相同的浸渍 - 交联 - 裂解周期。

复合材料密度采用体积法测量。力学性能在 CSC - 1101 型电子万能试样机上测量, 三点弯曲强度  $\sigma_{3b}$  跨距 50mm, 跨高比 15, 加载速率 0.3mm/min, 断裂韧性  $K_{IC}$  采用单边切口梁法, 切口深度比 0.45 ~ 0.5, 跨距 30mm, 加载速率 0.05mm/min。材料的力学性能是三个有效试样测试结果的平均值。复合材料断口形貌及纤维形貌利用 Sirion200 场发射扫描电镜 (SEM) 观测。纤维表面化学特征利用 X 光电子能谱 (XPS) 分析, 纤维微晶结构利用 XRD (D8ADVANCE, 德国 Bruker) 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 C/SiC 复合材料性能

由 T300 纤维和 JC2 # 纤维分别制备得到 C/SiC 复合材料 C1 和 C2, 两组材料密度与力学性能见表 1。从表中可看出经过相同的浸渍裂解周期, 两组材料密度基本相当, 但力学性能表现出巨大的差异。C2 具有十分优异的强度和韧性, 抗弯强度达到 662MPa, 断裂韧性达到 19.5MPa·m<sup>1/2</sup>。而 C1 表现出低强度、高脆性, 弯曲强度和断裂韧性不足 C2 的四分之一。

表 1 C/SiC 复合材料性能

Tab.1 Properties of C/SiC composites

Sample	Fiber type	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	$\sigma_{3b}/MPa$	$K_{IC}/MPa \cdot m^{1/2}$
C1	T300	1.81	154	4.8
C2	JC2 #	1.79	662	19.5

图 1 和图 2 分别是两组复合材料断口形貌光学照片和 SEM 照片。从照片看出 C1 样品的断口平整, 几乎没有纤维拔出, 而 C2 样品的断口在宏观上参差不齐, 在微观上有大量的纤维拔出。

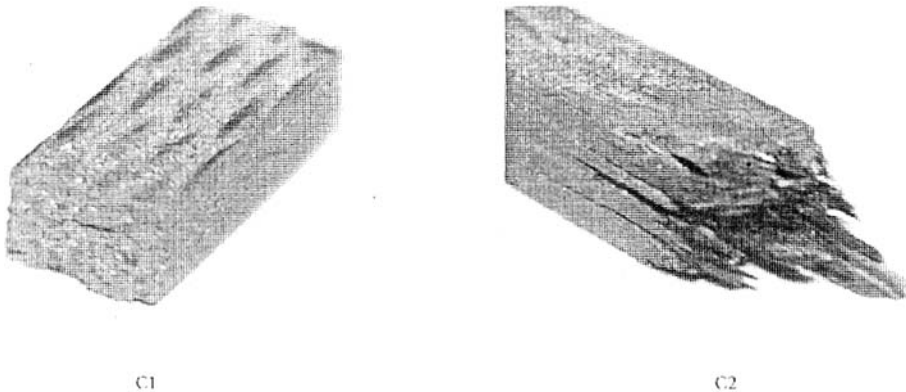


图 1 C/SiC 复合材料断口光学照片

Fig.1 Optical photos of cross-section of C/SiC composites

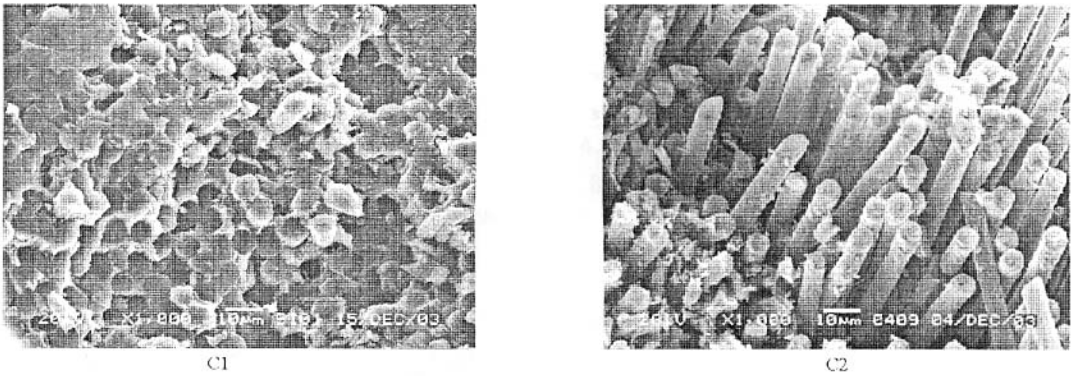


图2 C/SiC 复合材料断口 SEM 照片

Fig.2 SEM photos of cross-section of C/SiC composites

## 2.2 纤维结构与表面特征

利用 XRD、SEM 和 XPS 等分析手段对比了两组纤维在结构与表面特征上的差异。图 3 是 T300 和 JC2# 纤维的 XRD 衍射谱图。从图中可看出碳纤维的衍射峰主要出现在  $25^\circ$  附近, 该峰对应于石墨晶体的 002 面衍射。另外在  $2\theta$  为  $43^\circ$  附近还存在一个较弱的石墨晶体 101 面衍射峰。从 XRD 谱图看出两组纤维在微晶结构上无明显差异。

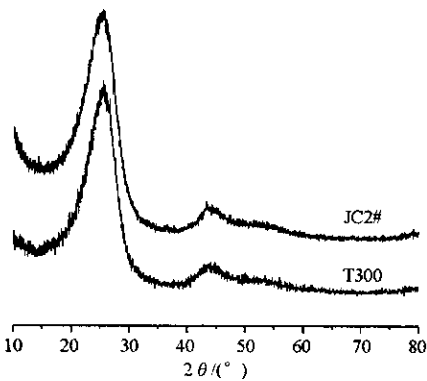


图3 不同碳纤维的 XRD 谱图

Fig.3 XRD of different fiber samples

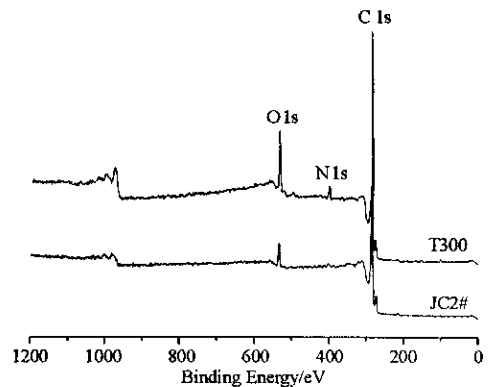


图4 不同碳纤维的 XPS 谱图

Fig.4 XPS of the two fiber samples

图 4 利用 XPS 分析了 T300 和 JC2# 两组碳纤维表面化学特征。从图中可看出碳纤维表面的 XPS 谱峰主要表现为 C1s 峰 (284.5eV) 和 O1s 峰 (532eV)。T300 纤维表面还存在较弱的 N1s 特征峰 (400eV)。表 2 中定量统计了两组碳纤维的表面化学组成, 从结果中看出碳纤维表面还存在微量的 Si 原子。与 JC2# 纤维相比, T300 纤维表面具有更为丰富的 O、N 杂质原子, T300 纤维的 O/C 比和 N/C 比分别达到 0.114 和 0.038, 而 JC2# 样的对应比值仅为 0.055 和 0.013。碳纤维表面化学组成特征决定纤维表面活性<sup>[7]</sup>。根据 XPS 分析结果可得出 T300 纤维具有更高的表面活性。

图 5 为 T300 纤维和 JC2# 纤维表面形貌 SEM 照片。从照片中看出碳纤维表面均存在明显的沟槽, 但 T300 纤维的表面沟槽显得粗壮有力, 走向杂乱。JC2# 纤维的表面沟槽均匀光滑, 走向与纤维轴向平行。SEM 观测结果表明 T300 碳纤维物理表面更粗糙。

表2 纤维样品的表面化学组成

Tab.2 XPS surface composition of two fiber samples

		photopeaks				O/C	N/C
		Cl <sub>1s</sub>	O <sub>1s</sub>	N <sub>1s</sub>	Si <sub>2p</sub>		
T300	B. E. ( eV )	284.4	532.6	400.2	103.0	0.114	0.038
	A. C.( % )	86.0	9.8	3.3	0.8		
JC2 #	B. E. ( eV )	284.4	532.3	400.9	102.8	0.055	0.013
	A. C.( % )	93.0	5.1	1.2	0.6		

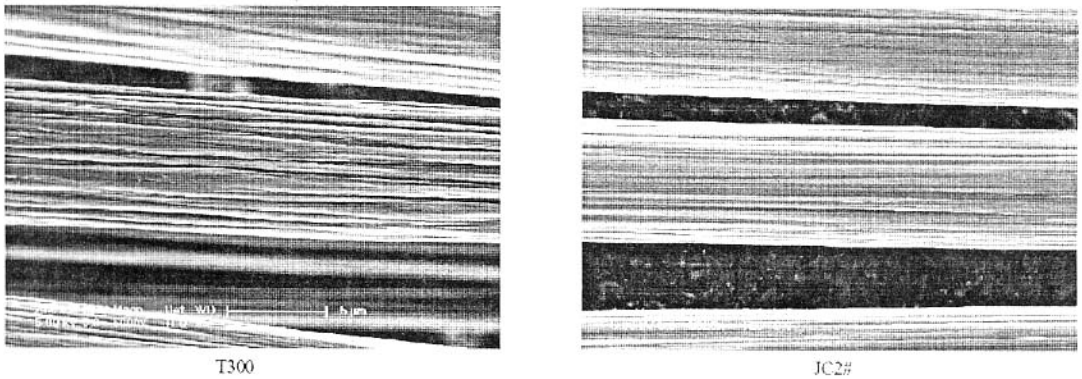


图5 两组碳纤维表面 SEM 照片

Fig.5 SEM photos of two carbon fibers surfaces

### 2.3 C/SiC 复合材料力学性能差异分析

由 T300 碳纤维增强的 C/SiC 复合材料表现出低强度、高脆性,从复合材料断口看出几乎没有纤维拔出。结合 T300 纤维表面特征——粗糙的物理表面和高活性化学表面,不难理解 T300 C/SiC 复合材料力学性能与纤维-基体强界面结合有关。碳纤维表面粗糙,纤维容易与基体以机械互锁的形式形成强的物理结合,纤维表面活性高,纤维与基体间的化学结合强。当纤维与基体间的界面结合过强,基体裂纹将直接扩展到纤维表面,造成纤维破坏,复合材料表现出低强度、高脆性<sup>[8,9]</sup>。因而 T300 C/SiC 复合材料低性能与纤维表面特征引起的强界面结合有关。

C/SiC 复合材料力学性能的决定性因素在于碳纤维就位强度。当纤维就位强度低,C/SiC 复合材料必然表现出低性能。由于碳纤维在 C/SiC 复合材料的 PIP 制备过程中存在较为严重的性能下降<sup>[10,11]</sup>,碳纤维在 C/SiC 复合材料中的就位强度远低于纤维原始强度。下面研究了 T300 和 JC2 # 纤维经一个 PCS 浸渍裂解周期后的纤维强度保留情况,实验结果见图 6。从图中看出 T300 和 JC2 # 纤维的原始强度基本相当。当碳纤维经历一个周期的 PCS 浸渍裂解后,纤维强度均出现下降。但两组纤维的强度下降程度差异巨大,T300 纤维的强度保留率约为 10%,JC2 # 纤维的强度保留率达到 58.0%。在实验过程中同时发现 T300 纤维完成 PCS 的一个周期浸渍裂解后,纤维表现出极大的脆性,几乎可以捻成粉末;而 JC2 # 纤维保持了原有的韧性。由此说明 T300 纤维在 PCS 裂解过程中的性能下降更为严重,T300 纤维在 C/SiC 复合材料中的就位强度必然低于 JC2 # C/SiC 复合材料中的纤维就位强度。T300 纤维在 C/SiC 复合材料中的低就位强度造成了 T300 C/SiC 复合材料的低强度、高脆性。T300 纤维在 PCS 裂解过程中更为严重的性能下降可能与纤维自身结构、组成以及表面活性有关,这有待深入研究。

## 3 结论

(1) JC2 # 纤维增强 C/SiC 复合材料具有优异的力学性能,抗弯强度和断裂韧性分别达到 662MPa 和 19.5MPa·m<sup>1/2</sup>。T300 纤维增强的 C/SiC 复合材料表现为低强度、高脆性,强度和韧性仅为前者的四分之一。

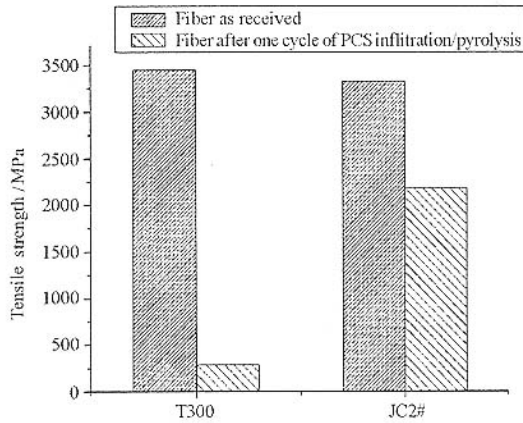


图 6 不同状态碳纤维拉伸强度对比

Fig.6 Comparison of tensile strength for carbon fibers at different condition

(2) T300 纤维和 JC2# 纤维微晶结构特征相当, T300 纤维具有更为粗糙的物理表面和更高活性的化学表面。

(3) T300 C/SiC 复合材料低性能的根本原因在于 T300 纤维在 PCS 裂解过程中性能严重下降, T300 纤维与基体的强界面结合是另一个影响因素。

## 参 考 文 献 :

- [1] Schmidt S, Beyer S, Knabe H, et al. Advanced Ceramic Matrix Composites Materials for Current and Future Propulsion Technology Applications [C]. Germany: IAC-03-S. 3. 03 sep., 2003.
- [2] Shivakumar K. Center for Composites Materials Research [R]. Final Report: Grant # NAG3-2650, march 28, 2003.
- [3] DiCarlo J A, Bansal N P. Fabrication Routes for Continuous Fiber Reinforced Ceramic Composites [R]. NASA/TM-1998-208819, 1998.
- [4] 张长瑞, 郝元恺. 陶瓷基复合材料—原理、工艺、性能与设计 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2000.
- [5] Zheng G B, Sano H, Uchiyama Y, et al. The Properties of Carbon Fibre/SiC Composites Fabricated Through Impregnation and Pyrolysis of Polycarbosilan [J]. J. Mater. Sci., 1999, 34: 827-834.
- [6] 何新波, 杨辉, 张长瑞, 等. 纤维类型对 C/SiC 复合材料力学性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(4): 365-369.
- [7] 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料 [M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [8] Kerans R J, Hay R S, Pagano N J, et al. The Role of the Fiber/Matrix Interface in Ceramic Composites [J]. Am. Ceram. Soc. Bull., 1989, 68(2): 429-442.
- [9] Drzal L T, Madhukar M, Fiber-matrix Adhesion and its Relationship to Composites Mechanical Properties [J]. J. Mater. Sci., 1993, 28: 569-610.
- [10] 王建方. 碳纤维在 PIP 工艺制备陶瓷基复合材料过程中的损伤机理研究 [D]. 国防科技大学, 2003.
- [11] 汪大志, 汪洋, 夏源明. C/SiC 复合材料中碳纤维的就位强度及其统计分析 [A]. 全国第十届复合材料学术会议文集, 长沙: 湖南科学技术出版社, 2000, 785-789.



