

文章编号: 1001- 2486(2007) 04- 0032- 05

裂解温度对 PIP 制备 2D C_{PS}SiC 复合材料结构与性能的影响^X刘静宇^{1,2}, 陈朝辉², 简科², 马青松², 王松²

(1. 长沙大学生物工程与环境科学系, 湖南长沙 410003;

2. 国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要:以二维碳纤维布、硅树脂先驱体、SiC 微粉和乙醇溶剂为原料, 采用先驱体转化工艺制备了 2D C_{PS}SiC 复合材料, 考察了裂解温度对材料结构和性能的影响。结果表明, 首周期裂解温度对制备材料的力学性能有重要影响, 纤维- 基体间的界面弱化是复合材料力学性能提高的主要原因; 第 6 周期采用合适的温度裂解可提高复合材料的力学性能, 其弯曲强度和断裂韧性分别达到了 263.9MPa 和 12.8MPa#m^{1/2}。

关键词:硅树脂; 先驱体转化法; 裂解温度; 2D C_{PS}SiC 复合材料; 力学性能; 界面

中图分类号: TB323 文献标识码: A

Effect of Pyrolysis Temperature on the Structure and Properties of 2D C_{PS}SiC Composites Fabricated by Precursor PyrolysisLIU Jingyu^{1,2}, CHEN Zhaohui², JIAN Ke², MA Qingsong², WANG Song²

(1. Department of bioengineering and Environmental Science, Changsha University, Changsha 410003, China;

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

Abstract: Two-dimensional carbon fiber cloth reinforced silicon carbide (2D C_{PS}SiC) composites were fabricated with Silicone Resin (SR) as precursors, ethanol as solvent and SiC powder as inert fillers by precursor infiltration and pyrolysis. The effects of the pyrolysis temperature on the microstructure and mechanical properties of 2D C_{PS}SiC composites were investigated. The results show that the temperature of first cycle has great effect on the mechanical properties of 2D C_{PS}SiC. The better mechanical properties are attributed to weakening of the fiber/matrix interfacial bonding. When the sixth pyrolysis is carried out at appropriate temperature, the mechanical properties of 2D C_{PS}SiC composites are enhanced greatly. The flexural strength and fracture toughness of the composites are 263.9MPa and 12.8 MPa#m^{1/2}, respectively.

Key words: silicone resin; precursor infiltration and pyrolysis; pyrolysis temperature; 2D C_{PS}SiC composites; mechanical properties; interface

连续纤维增强陶瓷基复合材料(CFRCMCs)结合了纤维优异的力学性能、高温稳定性和陶瓷基体的抗氧化性能, 在航空航天领域具有广阔的应用前景^[1]。在 CFRCMCs 的众多制备方法中, 先驱体转化法(Precursor Infiltration and Pyrolysis, PIP)由于成型工艺简单、制备温度较低等特点而受到关注^[2]。

PIP 工艺的基本过程是利用先驱体浸渍纤维预制件, 交联固化(或晾干)后经高温裂解转化为陶瓷基体, 然后重复数个周期的浸渍- 固化- 裂解过程使材料致密化。在 PIP 法使用的先驱体中, 聚硅氧烷(Polysiloxane, PSO)由于成本低廉、来源广泛, 近年来引起广泛关注。在各类 PSO 中, 硅树脂由于具备很高的陶瓷产率(~ 80%), 同时在惰性气氛中裂解可得到性能优秀的 SiC 陶瓷, 是制备低成本高性能 CFRCMCs 的理想先驱体。目前, 硅树脂先驱体转化制备 CFRCMCs 的研究国内还未见报道。

从 PIP 工艺过程分析, 先驱体的陶瓷化是在裂解步骤中完成的, 裂解工艺在很大程度上决定了材料的基体形貌以及界面结合状态, 从而对材料力学性能有着重要影响。简科等人研究了加压浸渍^[3]、裂解升温速度^[4]、首周期裂解温度^[5]等工艺条件对聚碳硅烷制备二维碳纤维增强碳化硅(2D C_{PSiC})复合材

X 收稿日期: 2006- 11- 30

基金项目: 国家部委基金项目(51488030105ZS9504)

作者简介: 刘静宇(1965), 女, 讲师, 硕士。

料性能的影响。由于第一次浸渍-裂解周期对材料的界面结构和力学性能具有至关重要的影响^[9], 因此, 本文采用硅树脂先驱体转化制备了 2D C_f/PS₂O₂C 复合材料, 考察了首周期和第六周期裂解温度对材料结构与性能的影响。

1 实验

1.1 原料

碳布: 吉林碳素厂生产的粗纱平纹布, 丝束 3K, 经向强力 1392N, 纬向强力 1188N, 厚度 0.24mm, 碳纤维单丝强度 3.57GPa。

硅树脂(SR): 美国杜邦公司生产, 作为 S₂O₂C 陶瓷的先驱体。

乙醇(ethanol): 化学纯, 用作硅树脂的溶剂。

AlSiC(标称粒度 0.41μm): 郑州第二砂轮厂生产, 密度 3.2g/cm³, 作为惰性填料。

1.2 试样制备

采用浆料涂刷-模压法制备碳布预成型体。浆料由 SiC 微粉、先驱体 SR 和 ethanol 溶剂及添加剂等组成, 超声搅拌使其充分混合均匀。将碳布裁剪成一定形状, 铺入模具中, 均匀、适量地涂刷浆料, 然后模压成素坯, 交联后裂解, 脱模得到碳布层压板粗坯。由于浆料中含有先驱体, 常压裂解后材料的孔隙率很高, 因此必须经过反复先驱体(SRPethanol)浸渍-交联-裂解过程来使粗坯致密化, 制得致密的 2D C_f/PS₂O₂C 复合材料。具体制备工艺过程见文献[7]。

1.3 性能测试

采用 CSS21101 系列电子万能试验机测试试样的力学性能。复合材料的弯曲强度采用三点弯曲法测定。跨距 50mm, 跨高比为 15, 加载速率 0.5mm/min, 试样尺寸约为 4mm @5mm @60mm。采用单边切口梁法测试材料的断裂韧性, 试样尺寸约为 4mm @8mm @40mm, 切口深度为 4mm, 跨距 30mm, 加载速率 0.05mm/min。

采用 JSM25600LV 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 首周期裂解温度对材料性能和结构的影响

对于先驱体转化法制备 CFRCMCs 而言, 首裂解周期对材料结构及性能的影响最为关键。在 1000 e ~ 1800 e, 采用 A、B、C(A < B < C) 三种不同首周期裂解温度制备的 2D C_f/PS₂O₂C 复合材料的力学性能如表 1 所示, 从中可以看出, 随着首周期裂解温度的提高, 材料的弯曲强度下降, 首周期 A 温度下裂解制备材料的弯曲强度较高, 为 249.1MPa。

分析原因, 主要是由于 SR 在不同温度下裂解得到的产物结构不同。所俊等人^[8]的研究结果表明, 在 B 温度以上 SR 裂解产物中 S₂O₂C 陶瓷部分分解生成 SiO 和 CO 气体逸出, Si₂O₂C 陶瓷中的晶粒长大, 基体性能下降。马青松^[9]通过对二乙烯基苯含氢聚硅氧烷(DVBHPSO)体系制备连续纤维增强 Si₂O₂C 陶瓷基复合材料的研究发现, 首周期采用 C 温度裂解后, 处于界面处的基体发生剧烈分解而留下大量狭长的气孔, 这些狭长的气孔在材料承载时形成应力集中源, 从而对材料力学性能十分不利。

表 1 首周期裂解温度对复合材料力学性能的影响

Tab. 1 Influence of precursor pyrolysis temperature during the first cycle of pyrolysis on the mechanical properties of the composites

Samples	Pyrolyzed temperature during the first cycle of pyrolysis/°C	Flexural Strength/MPa	Fracture toughness
			PMPa#m ^{1/2}
2D- A	A	249.1? 17.2	12.7? 3.5
2D- B	B	242.5? 10.4	11.7? 1.2
2D- C	C	225.3? 21.5	6.8? 1.7

图1是不同首周期裂解温度制备的2D₂CPS₂O₂C的载荷-位移曲线,从图中可以看出,当裂解温度为A时,材料的断裂位移和最大载荷最高,载荷达到最大值后复合材料仍然具有一定的承载能力;当裂解温度为B时,材料的断裂位移和最大载荷有所降低,但载荷达到最大值后材料仍然具有一定的承载能力;而当裂解温度升高到C后,载荷达到最大值后迅速下降,材料的断裂位移明显减少。载荷-位移曲线的结果表明,A温度裂解制备的2D₂CPS₂O₂C复合材料中纤维的增强增韧作用得到了更有效地发挥。

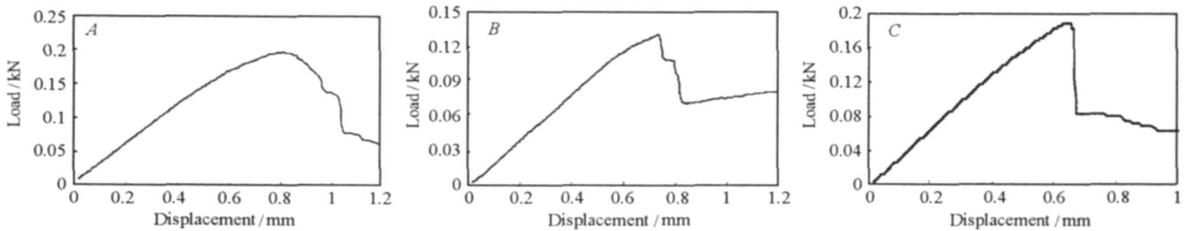


图1 不同首周期裂解温度制备的2D CPS₂O₂C复合材料的载荷-位移曲线

Fig. 1 Load/displacement curves of 2D CPS₂O₂C composites with different pyrolysis temperatures during the first cycle of pyrolysis

不同首周期裂解温度制备材料的断口形貌如图2所示。可以看到,当裂解温度为B时,材料断裂时断口较为平整,纤维拔出数量很少,拔出长度也较短;而当首周期裂解温度降低到A时,材料断裂时纤维拔出数量和拔出长度均有明显增加,表明纤维与基体间形成了较为合适的界面结合,从而在材料承载时可以产生纤维脱粘、拔出等现象,因此,材料在达到最大载荷后仍然能保持一定的承载能力,不会产生灾难性破坏,这与材料载荷-位移曲线的结果也能很好地符合。

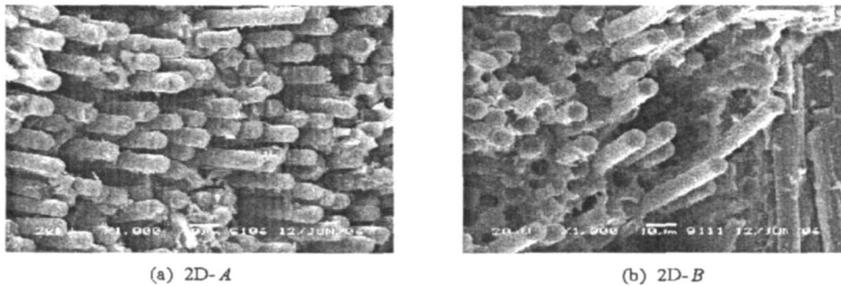


图2 不同首周期裂解温度制备复合材料断口形貌的SEM照片

Fig. 2 SEM photos of the fracture surfaces of the composites at different temperatures during the first cycle of pyrolysis

2.2 第6周期裂解温度对复合材料性能和结构的影响

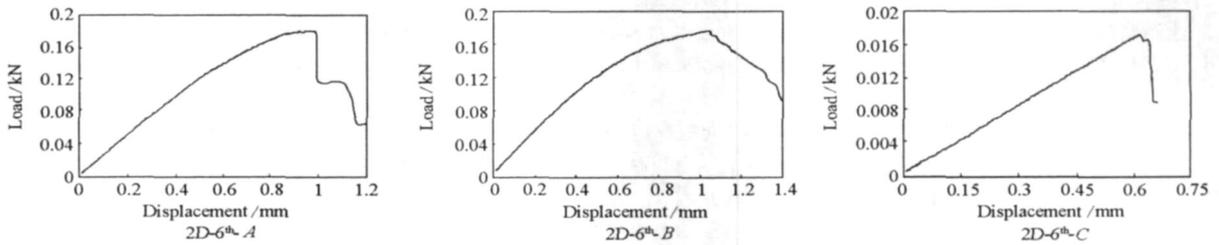
马青松^[10]等人对HPSOPDVB先驱体转化制备CPS₂O₂C复合材料进行了系统研究,结果表明,不仅首周期裂解温度对材料性能存在较大影响,适当提高中间周期裂解温度,可以弱化界面结合,提高材料的力学性能。本文在确定首周期裂解温度的基础上,考察了第6周期裂解温度对2D₂CPS₂O₂C复合材料结构与性能的影响。

6周期裂解温度不同(其它周期的裂解温度均为A温度)制备得到的2D₂CPS₂O₂C材料的力学性能如表2所示。从表2中可以看出,第6周期裂解温度从A提高到B后,材料力学性能有所提高,而随着裂解温度的进一步增加,达到C后,材料的力学性能大幅度降低。第6周期裂解温度采用B温度制备的材料力学性能最好,弯曲强度和断裂韧性分别达到263.9MPa和12.8MPa#m^{1/2}。

表 2 第 6 周期裂解温度对 2D CPS₂O₂C 复合材料力学性能的影响Tab. 2 Influence of precursor pyrolysis temperature during the sixth cycle of pyrolysis on the mechanical properties of 2D CPS₂O₂C composites

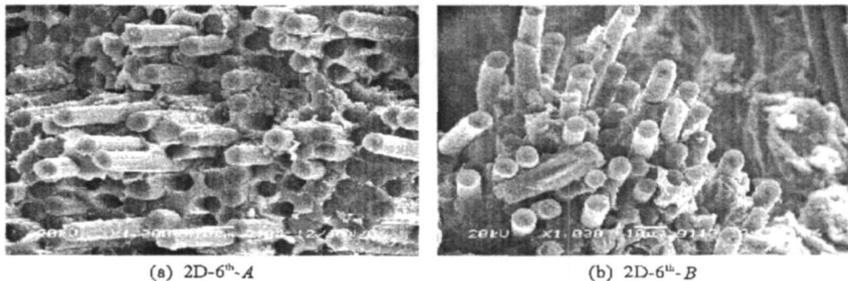
Samples	Pyrolyzed temperature at 6 th cycle/°C	Flexural Strength/MPa	Fracture toughness/MPa·m ^{1/2}
2D- 6 th - A	A	249.1 ± 17.2	12.7 ± 3.5
2D- 6 th - B	B	263.9 ± 25.0	12.8 ± 2.7
2D- 6 th - C	C	91.9 ± 5.9	2.9 ± 0.2

图 3 是不同第 6 周期裂解温度制备的 2D CPS₂O₂C 复合材料的载荷- 位移曲线。从图中可以看出, 随着第 6 周期裂解温度从 A 提高到 B, 材料的最大载荷改变不大, 断裂位移有所增加, 载荷达到最大值后材料仍然具有一定的承载能力; 而当裂解温度升高到 C 后, 载荷达到最大值后迅速下降, 表现出脆性断裂的模式, 材料的断裂位移明显减少, 最大载荷大大降低。载荷- 位移曲线表明, 第 6 周期裂解温度为 B 时, 所制备的 2D CPS₂O₂C 复合材料中纤维的增强增韧效果最好。

图 3 不同第 6 周期裂解温度制备的 2D CPS₂O₂C 复合材料的载荷- 位移曲线Fig. 3 Load-displacement curves of 2D CPS₂O₂C composites with different pyrolysis temperatures during the sixth cycle of pyrolysis

分析原因, 当第 6 周期裂解温度从 A 提高到 B 时, 由于 S₂O₂C 相的分解可以弱化界面结合, 从而有利于提高材料的力学性能。但当第 6 周期裂解温度提高到 C 以上时, 基体会发生过于剧烈的分解反应而生成气孔, 碳纤维也会与基体分解生成的 SiO₂ 玻璃相发生明显反应而导致碳纤维强度下降^[1], 因此第 6 周期 C 温度裂解后 2D CPS₂O₂C 材料的力学性能明显下降, 并表现出与 A、B 温度裂解后不同的脆性断裂模式。

第 6 周期不同温度裂解制备的 2D CPS₂O₂C 材料的断口形貌如图 4 所示。从图中可以看出, 2D₆th2A 和 2D₆th2B 材料中纤维与基体间均形成了较为合适的界面结合, 在材料承载时可以产生纤维脱粘、拔出等现象, 因此, 材料在达到最大载荷后仍然能保持一定的承载能力, 不会产生灾难性破坏。这与

图 4 不同中间周期裂解制备 2D CPS₂O₂C 复合材料断口形貌的 SEM 照片Fig. 4 SEM photos of the fracture surfaces of the 2D CPS₂O₂C composites at different temperatures during the sixth cycle of pyrolysis

载荷-位移曲线的结果能很好地符合。而比较图 4(a)和 4(b)可以看出, 6 周期 B 温度裂解后, 2D C₄PSi₂O₂C 材料中的碳纤维与基体的结合较 A 温度裂解后的结合要好。当裂解温度为 A 时, 材料断裂时纤维拔出数量较少, 拔出长度也较短; 而随着裂解温度上升到 B 时, 材料断裂时有较多的纤维拔出, 纤维拔出的长度也有所增加。

3 结论

(1) 首周期裂解温度从 C 降低到 A, 材料的弯曲强度由 225.3 MPa 提高到 249.1 MPa, 断裂韧性由 6.8 MPa#m^{1/2} 提高到 12.7 MPa#m^{1/2}, 界面弱化是材料力学性能提高的主要原因。

(2) 第 6 周期采用 B 温度裂解可以弱化 2D C₄PSi₂O₂C 复合材料的界面结合, 当材料断裂时可以产生纤维脱粘、拔出等耗能机制, 从而提高材料的力学性能。而第 6 周期裂解温度达到 C 时, 纤维损伤较为严重, 材料的力学性能明显降低, 其断裂模式也从明显的韧性断裂改变为脆性断裂。

参考文献:

- [1] Kostorz G. High-Tech Ceramics View Points and Perspectives[M]. CA: Academic Press, USA, 1989.
- [2] Seyferth D. Pre-ceramic Polymers: Past, Present and Future[R]. AD A258327, 2001.
- [3] 简科, 陈朝辉, 马青松, 等. 浸渍工艺对先驱体转化制备 CPSiC 复合材料结构与性能的影响[J]. 航空材料学报, 2005, 25(5): 38- 41.
- [4] 简科, 陈朝辉, 马青松, 等. 裂解升温速率对聚碳硅烷先驱体转化制备 CPSiC 材料弯曲性能的影响[J]. 材料工程, 2003, 246(11): 11 - 13.
- [5] 简科, 陈朝辉, 马青松, 等. 裂解工艺对先驱体转化制备 CPSiC 材料结构与性能的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 21(5): 57- 61.
- [6] 王建方, 陈朝辉, 郑文纬, 等. 热压工艺在 CPSiC 复合材料制备中的应用[J]. 航空材料学报, 2002, 22(3): 22- 25.
- [7] 刘静宇. 硅树脂先驱体转化制备陶瓷基复合材料研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2006.
- [8] 所俊. SiC 陶瓷及其复合材料的先驱体高温连接及陶瓷金属梯度材料的制备与连接研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2005.
- [9] 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): 2269- 2272.
- [10] Ma Q S, Chen Z H, Zheng W W. Microstructures and Mechanical Properties of Three-dimensional C₄PSi₂O₂C Composites Fabricated by Polysiloxane Pyrolysis[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(11): 3809- 3812.
- [11] 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1998: 218.