

文章编号: 1001- 2486(2008) 02- 0041- 05

准陶瓷 C_f/SiC 复合材料的制备*周长城, 张长瑞, 胡海峰, 张玉娣, 王志毅
(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 采用热重- 差热(TG- DTA)、红外(IR)等分析测试手段, 研究了聚碳硅烷(PCS)的裂解及化学转化过程, 从理论上验证了先驱体聚碳硅烷(PCS) 600℃裂解产物的准陶瓷特性。先驱体聚碳硅烷在 600℃呈现一种半有机、半无机状态, 其产物具有准陶瓷的特征, 在大约 750℃出现无机化转变高峰, 固称其为准陶瓷。以碳布、准三维编织体、三维编织体为增强体, 采用先驱体浸渍裂解(PIP)工艺在 600℃制备了碳纤维增强碳化硅(C_f/SiC)准陶瓷基复合材料。结果表明, 以三维编织体增强的准陶瓷 C_f/SiC 复合材料获得了较理想的结构、性能, 所制备 3D- C_f/SiC 复合材料密度仅有 $1.27 g/cm^3$, 弯曲强度达到 193.69MPa, 室温拉伸强度为 197.69MPa, 600℃拉伸强度为 167.33MPa。复合材料断面形貌分析表明, 在低温 600℃制备的准陶瓷 C_f/SiC 复合材料呈现明显的韧性断裂特征。

关键词: PCS; C_f/SiC ; 复合材料; 先驱体浸渍裂解; 准陶瓷

中图分类号: TQ343 文献标识码: A

Preparation of Quasi Ceramic C_f/SiC Composites

ZHOU Chang-cheng, ZHANG Chang-rui, HU Hai-feng, ZHANG Yu-di, WANG Zhi-yi

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

Abstract: The conversion process of the polycarbosilane (PCS) into silicon carbide (SiC) was investigated by TG-DTA, infra-red spectrum analysis (IR) and X-ray diffraction (XRD) etc, which indicated the quasi ceramic characteristics of pyrolyzates treated at 600℃. The carbon fiber reinforced silicon carbide (C_f/SiC) composites were hereby prepared at 600℃ through precursor infiltration and pyrolysis (PIP), and polycarbosilane (PCS) acted as precursor, carbon fiber as enhanced fiber. The results show that bending strength of 3D- C_f/SiC composites are 193.69MPa, room tensile strength 197.69MPa, high temperature(600℃) tensile strength 167.33MPa. Noticeably, the density of 3D- C_f/SiC composites is just only $1.27 g/cm^3$. Furthermore, the fracture surface and microstructure were analyzed and discussed too.

Key words: polycarbosilane; C_f/SiC ; composites; precursor infiltration and pyrolysis; quasi ceramic

随着飞行器飞行马赫数的提高, 现有铝合金材料已不能满足高速飞行器对材料轻质、高强、长时间使用的要求。采用树脂基复合材料, 如聚酰亚胺, 可以在一定程度上缓解对复合材料的要求, 但要实现高温(500~ 800℃)长时间使用, 却是树脂基复合材料以及钛合金所不能满足的。

C_f/SiC 复合材料以其低密度、高强度、抗氧化性好等一系列优异性能, 在航空、航天等领域已得到广泛应用^[1-2], 有关 C_f/SiC 复合材料的制备工艺优化也成为国内外研究的热点^[3-4]。先驱体转化法(PIP)以其可低温陶瓷化的显著优势已逐步发展成为 C_f/SiC 复合材料制备的主流工艺之一^[5-6]。先驱体转化法(PIP)是一种有机聚合物先驱体高温裂解转化制备陶瓷基复合材料的通称, 其特点是有机聚合物在高温条件下发生一系列物理、化学变化, 最终散失其有机特征, 转化为无机物陶瓷。PCS 是以硅碳键为主链的聚合物, 在惰性气体保护下, 在大约 550℃发生熔融、挥发、分解、缩聚、交联等一系列反应, 转化为带有一定有机基团的三维网络结构; 进一步升高温度, 聚碳硅烷完全脱去其有机特征基团, 最终转化为无机物碳化硅(SiC)^[7]。

* 收稿日期: 2007- 10- 25

基金项目: 国家部委基金资助项目

作者简介: 周长城(1980-), 男, 博士生。

本文采用热重-差热(TG-DTA)、红外(IR)等分析手段,研究了PCS的裂解及化学转化过程,并以碳布、准三维编织体、三维编织体为增强体,在600℃裂解温度下制备了C_f/SiC复合材料,对所制备复合材料的力学性能和微观断口形貌进行了分析。

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,厚度0.24mm,碳纤维单丝强度3.57GPa。

碳纤维:吉林碳素厂生产的3K碳纤维,纤维单丝强度4.24GPa,直径7μm,密度1.76g/cm³,线密度179.1mg/m。

三维编织体:建德鑫鼎纤维材料有限公司编织,织构三维五向,母向花节长度4.5mm/个花节,周向花节长度1.2mm/个花节,纤维体积分数53%。

聚碳硅烷:国防科技大学航天与材料工程学院重点实验室生产,分子量约1500,软化点约180℃。

1.2 复合材料制备

碳布预制体制备:采用浆料涂刷-模压工艺制备碳布预制体。浆料由SiC微粉、先驱体聚碳硅烷和二乙烯基苯组成,机械搅拌均匀。将碳布裁剪成一定形状,铺入模具中,分层、均匀适量地涂刷浆料,然后冷模压成坯体,150℃交联固化后裂解,脱模得到碳布预制体。叠层碳布的纤维体积分数为37%。

准三维编织体制备:将碳布裁剪为一定形状的方块,叠层,然后采用穿刺针用碳纤维将叠层碳布穿刺为一个整体,穿刺密度3mm×3mm,纤维体积分数42%。

复合材料制备:将准三维编织体和三维编织体置于密闭容器中,真空浸渍先驱体溶液(PCS和二甲苯以重量比1:1混合均匀),浸泡2h以上;将浸渍有PCS的碳纤维编织体自然晾干得编织预制体。然后将上述碳布预制体及编织预制体置于电阻炉中600℃裂解,升温速率10℃/min,保温1h,自然降温,惰气保护。为了获得致密的复合材料,对上述裂解后的复合材料预制体重复真空浸渍-裂解过程,直到复合材料增重率低于1%,即得准陶瓷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及孔隙率。

在WDW-100型电子万能试验机上测试试样的力学性能:弯曲强度采用三点弯曲法测试,跨高比为10,加载速率0.5mm/min;剪切强度的测试采用短梁法,跨高比为5,加载速率0.5mm/min;拉伸强度的测试,参照GB/T 1447-2005进行^[8],加载速率0.5mm/min,高温拉伸在空气介质中进行,待测温度保温10min;实验数据均采用五根试样的平均值。

差热分析(TG-DTA)采用NETZSCH STA409PC型TG热分析仪,气体流速30ml/min,升温速率10℃/min。

红外光谱(IR)分析采用日立Hitachi 270-30型红外分光光度计,扫描范围400~4000cm⁻¹,扫描速率3cm⁻¹/s,样品采用KBr压片法。

采用JSM-5600LV扫描电子显微镜(SEM)观察试样的断口形貌。

2 结果与讨论

研究了先驱体PCS在600℃温度下裂解产物的形貌特征,并对不同结构增强体制备的复合材料进行了结构及性能的研究,从而为准陶瓷C_f/SiC复合材料替代铝合金材料的可行性提供基本的物理性能参数。

2.1 先驱体PCS的600℃裂解产物结构形貌分析

已有的研究表明^[9-10],先驱体PCS的裂解转化过程是一个非常复杂的物理、化学变化过程。作为复合材料陶瓷先驱体,只要考察几个关键裂解温度点,即可对陶瓷基复合材料的制备提供可行性依据。

作为 600 °C 制备准陶瓷 C_f/SiC 复合材料, 主要考察先驱体 PCS 在 600 °C 裂解产物的结构及形貌特征即可。

图 1 所示为先驱体 PCS 的热重-差热(TG-DTA) 谱图。从图中 DTA 曲线可以看出, 先驱体 PCS 在大约 550 °C 出现第一个放热峰, 这是 PCS 分解、缩聚、交联等一系列吸放热效应的综合, 整体表现为放热, 产物结构呈三维网络结构; 在 720 °C 出现一个很强的吸热峰, 这是先驱体 PCS 发生有机-无机转化的吸热过程; 880 °C 的放热峰对应先驱体 PCS 裂解产物的结晶化过程。从图中 TG 曲线可看出, 先驱体 PCS 在 600 °C 之后失重已经很少, 陶瓷产率为 61% 左右。

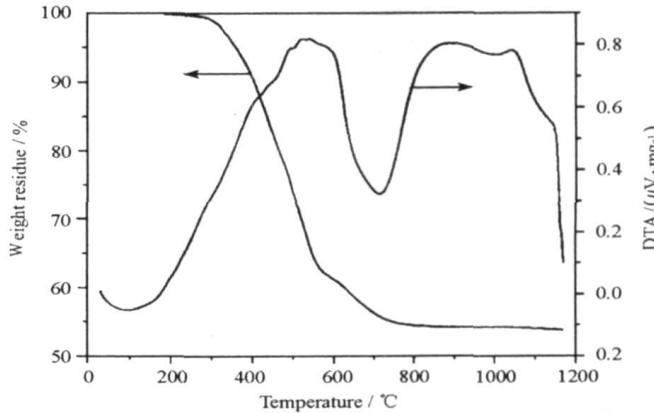


图 1 先驱体 PCS 的 TG-DTA 谱图

Fig. 1 TG-DTA curves of polycarbosilanes

上面的分析表明, 先驱体 PCS 在 600 °C 的裂解产物在更高温度下基本恒重, 可以保证复合材料构件在局部高温工况下不会因基体弱化而失效, 可以实现长时间使用工况条件下的使用。

图 2 所示为先驱体聚碳硅烷及其裂解产物的红外 (IR) 谱图。图中分别为 PCS, 600 °C, 以及 1200 °C 裂解产物的红外谱图, 分别标注为 PCS、T600、T1200。从图中可以看出, 600 °C 裂解产物具有和先驱体 PCS 相同的红外衍射峰, 存在代表有机基团的 2950cm^{-1} 和 2900cm^{-1} 处的 G-H 衍射峰, 2100cm^{-1} 处的 Si-H 衍射峰, 位于 1250cm^{-1} 的 Si-CH₃ 衍射峰, 以及位于 $600\sim 800\text{cm}^{-1}$ 处的 Si-C 宽峰。当然, 由于该产物已经发生了缩聚、交联等结构变化, 相比于 PCS 衍射峰, 其衍射峰强度明显减弱。相比于 1200 °C 裂解产物的衍射峰, 600 °C 裂解产物带有明显的有机特征, 呈半无机化状态, 即呈准陶瓷状态, 但尚未完全陶瓷化。

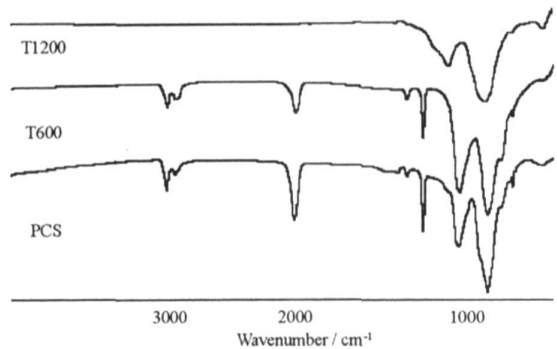


图 2 先驱体 PCS 裂解产物的红外 (IR) 谱图

Fig. 2 IR spectra of pyrolyzates of polycarbosilanes

图 3 所示为先驱体 PCS 不同温度裂解产物的 XRD 谱图。图中标记和图 2 中标记含义一致。从图中可以看出, 600 °C 裂解产物其 X-ray 衍射图谱与先驱体 PCS 基本一致, 其衍射峰和先驱体 PCS 一样, 是其结构中 Si-C 链段骨架的统计结果, 并没有明显的无机化结晶特征。T1200 所代表的是典型的 SiC 的 (111)、(200)、(220) 衍射峰。

综上所述表明, 先驱体聚碳硅烷 (PCS) 的裂解过程是一系列物理、化学变化的综合过程, 先驱体 PCS 在大约 550 °C 发生分解、缩聚、交联等反应, 其产物呈三维网络状结构; 在 750 °C 裂解温度发生有机向无机的转化, 在 880 °C 开始结晶。600 °C 裂解产物在后续升温裂解过程中, 失重较小, 可以适应复合材料长时间使用过程对复合材料结构的要求。

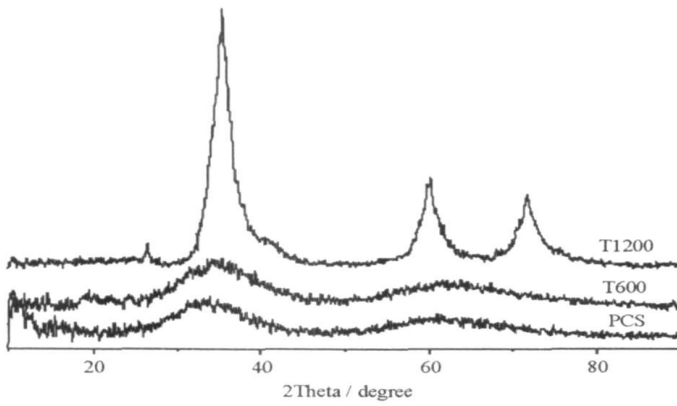


图3 先驱体 PCS 裂解产物 XRD 谱图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of pyrolyzates of polycarbosilanes

2.2 低温制备 C_f/SiC 复合材料的结构及性能研究

以上分析表明, 先驱体 PCS 在 600℃ 的裂解产物具有准陶瓷化的特性, 裂解产物在后续高温过程中基本恒重, 可以满足复合材料在现有铝合金工况条件下长时间使用的结构性能稳定性要求。

表1 低温制备 C_f/SiC 复合材料的力学性能Tab. 1 Mechanical properties of C_f/SiC composites prepared at low temperatures

类别	密度/(g·cm ⁻³)	孔隙率/%	弯曲强度/MPa	室温拉伸强度/MPa	600℃拉伸强度/MPa
2D	1.30	8.89	45.48	66.84	54.76
准3D	1.27	7.46	167.06	157.49	93.50
3D	1.27	7.22	193.69	197.69	167.33

表1所示为在裂解温度 600℃ 制备 C_f/SiC 复合材料的力学性能。从表中可以看出, 所制备复合材料除二维碳布(2D) 增强的复合材料其性能偏低外, 其他两种织构纤维增强的复合材料都获得较理想的性能。在制备成本相对较低的情况下, 准三维(准3D) 复合材料其密度只有 1.27g/cm³, 其弯曲强度达到了 167.06MPa, 室温拉伸强度也达到了 157.49MPa, 600℃ 的拉伸强度也同样获得了 93.50MPa。而对于三维编织体(3D) 增强的复合材料, 其性能明显优于准三维复合材料。

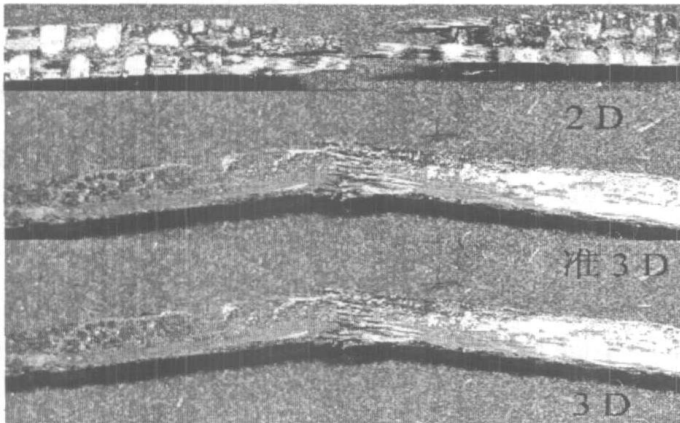


图4 600℃制备复合材料断面形貌

Fig. 4 Photos of fracture surface for C/SiC composites prepared at 600℃

图4所示为在 600℃ 制备的不同织构复合材料在三点弯曲模式下复合材料的断裂形貌。从图中可以看出, 相比于 2D C_f/SiC 复合材料断面, 准3D C_f/SiC 和 3D C_f/SiC 复合材料在应力松弛的情况下, 表现出很好的韧性特征。王建方研究认为^[11], 用先驱体浸渍裂解工艺制备 C_f/SiC 复合材料, 先驱体 PCS 在

裂解过程中的基体收缩是导致纤维损伤的主要原因。本文采用 600 °C 裂解工艺, 先驱体 PCS 尚处于基体膨胀的阶段, 经过多个周期的浸渍裂解, 基体对纤维的损伤较小, 纤维的强度保留率较高, 因此纤维在复合材料中能更好地发挥增韧的作用, 使 C/SiC 复合材料呈现树脂基复合材料特有的塑韧性断裂特征。由于复合材料制备温度低, 只有 600 °C, 因此在基体复合材料的过程中基体对纤维的化学损伤也较小, 这两方面的原因共同导致了复合材料中纤维具有较好的增韧作用。对于 2D-C/SiC 复合材料, 由于在碳布成型的过程中先驱体中添加了 SiC 微粉, 并经过加压成型, SiC 微粉对碳纤维形成了一定的损伤, 因此其复合材料断裂表面呈脆性断裂特征, 其性能也相对较差。

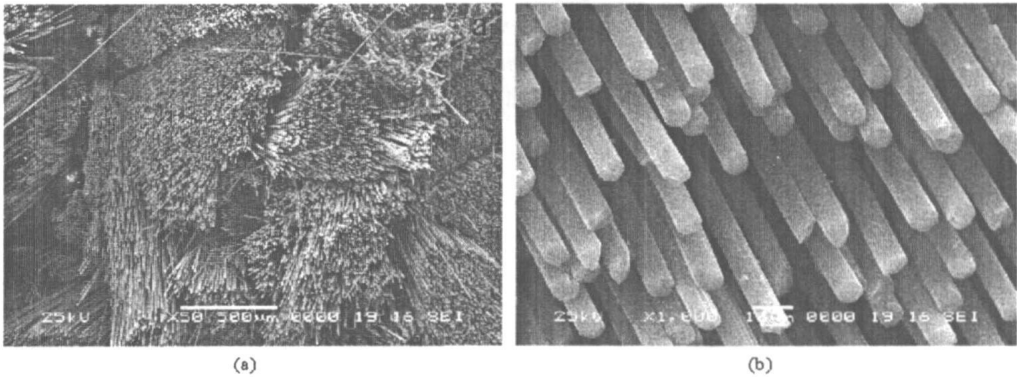


图 5 600 °C 制备 3D-C/SiC 复合材料的断口微观形貌

Fig. 5 SEM photos of fracture surface for 3D-C/SiC composites prepared at 600 °C

图 5 所示为在 600 °C 制备 3D-C/SiC 复合材料断口微观形貌。图 5(a) 所示为低倍放大条件下的断口形貌, 从图中可以看出, 断口纤维拔出很多, 且拔出纤维很长, 基本掩盖了基体 SiC 的存在。图 5(b) 所示为高倍放大条件下复合材料断口纤维拔出形貌, 从图中可以看出, 断口拔出纤维表面光滑, 依稀可见纤维表面的原始沟槽形貌。这多方面的特征反映出在低温 600 °C 制备复合材料界面结合较弱, 纤维和基体间几乎不存在元素扩散引起的界面结合过强的情况。

3 结论

采用热重-差热(TG-DTA)、红外(IR)、X射线衍射(XRD)等分析手段从理论上说明了先驱体聚碳硅烷(PCS)低温 600 °C 裂解产物的准陶瓷特性, 为在 600 °C 制备准陶瓷 C/SiC 复合材料奠定了理论基础。采用先驱体浸渍裂解(PIP)工艺在 600 °C 制备出 C/SiC 复合材料, 所制备 3D-C/SiC 复合材料密度只有 1.27g/cm³, 而弯曲强度达到了 193.69MPa, 室温拉伸强度为 197.69MPa, 600 °C 拉伸强度为 167.33MPa。复合材料断口纤维拔出很多, 纤维表面光滑, 不存在基体粘连及纤维损伤现象, 复合材料呈现典型的韧性断裂特征。

参考文献:

- [1] Beyer S, Strobel F. Development and Testing of C/SiC Composites for Liquid Rocket Propulsion Applications[R]. AIAA99-2896, 1999: 1-15.
- [2] 宋桂明, 周玉, 王玉金, 等. 固体火箭发动机喉衬材料[J]. 固体火箭技术, 1998, 21(2): 51-55.
- [3] Odeshi A G, Mucha H, Wielage B. Manufacture and Characterization of a Low Cost Carbon Fibre Reinforced C/SiC Dual Matrix Composite[J]. Carbon, 2006, 44: 1994-2001.
- [4] Mentz J, Muller M, Kuntz M, et al. New Porous Silicon Carbide Composite Reinforced by Intact High-strength Carbon Fibres[J]. J. Europ. Ceram. Soc., 2006, 26: 1715-1722.
- [5] 范真祥, 程海峰, 张长瑞. 不同温度裂解对制备 SiC/Si-O-C 复合材料性能研究[J]. 国防科技大学学报, 2004, 26(5): 13-17.
- [6] Yajima S. Special Heat-resisting Materials from Organometallic Polymers[J]. Am. Ceram. Soc. Bull., 1983, 62(8): 893-898.
- [7] 冯春祥, 宋永才, 谭自烈. 元素有机化合物及其聚合物[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1999: 248-250.
- [8] 李艳华, 邹友英, 胡中永, 等. 纤维增强塑料拉伸性能试验方法[S]. GB/T 1447-2005, 2005.
- [9] Jou S, Hsu C K. Preparation of Carbon Nanotubes from Vacuum Pyrolysis of Polycarbosilane[J]. Materials Science and Engineering B, 2004, 106: 275-281.
- [10] Zheng G B, Sano H, Suzuki K, et al. A TEM Study of Microstructure of Carbon Fiber/Polycarbosilane-derived SiC Composites[J]. Carbon, 1999, 37: 2057-2062.
- [11] 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]. 长沙: 国防科技大学, 2003.