

文章编号: 1001- 2486(2003)02- 0030- 04

# 聚碳硅烷/ 二乙烯基苯快速升温裂解制备 $C_f/SiC$ 复合材料<sup>X</sup>

简 科, 陈朝辉, 马青松, 郑文伟

(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)/二乙烯基苯(DVB)为先驱体, 采用快速升温裂解制备了 3D- B  $C_f/SiC$  复合材料。结果证明: 裂解升温速率的提高可以大大缩短制备周期, 同时可以提高材料密度和形成较好的界面结合, 从而提高材料的力学性能。制备得到的  $C_f/SiC$  材料室温弯曲强度达到 5561.7MPa。

关键词: 陶瓷基复合材料; 升温速率; 聚碳硅烷; 弯曲强度; 界面

中图分类号: TQ343 文献标识码: A

## Fabrication of $C_f/SiC$ Composites by Pyrolysis Precursor PCS/ DVB at High Heating Rates

JIAN Ke, CHEN Zhaozhui, MA Qingsong, Zheng Wenwei

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

Abstract: Three-dimensional braided carbon fiber (3D- B CF) reinforced SiC composites were fabricated via infiltration and pyrolysis of polycarbosilane(PCS)/divinylbenzene (DVB). The results show that increasing pyrolysis heating rates can reduce cycle time of manufacturing. At the same time, it can increase the density of  $C_f/SiC$  materials and improve the interface between carbon fiber and SiC matrix. The flexural strength of  $C_f/SiC$  materials reaches 556.7MPa.

Key words: ceramic matrix composites; pyrolysis heating rates; polycarbosilane; flexural strength; interface

$C_f/SiC$  复合材料结合了碳纤维优异的力学性能、高温稳定性能以及碳化硅基体的抗氧化性能, 在高温热结构方面具有广阔的应用前景。在  $C_f/SiC$  复合材料的众多制备方法中, 先驱体转化法(PIP)由于成型工艺简单、制备温度较低等特点而受到关注。

长期以来, 采用 PCS 为先驱体制备 SiC 陶瓷基复合材料时, 为了防止先驱体高温裂解时发泡, 裂解升温速率控制得很低, 一般在 0.15 e/min 左右。为了提高先驱体的陶瓷产率, 可引入 DVB 作为交联剂, 先驱体交联后裂解升温速率可以稍快, 但发泡问题仍然存在, 裂解速率控制在 2 e/min 以下<sup>[1]</sup>。

方辉等人以聚硅氮烷为先驱体, 研究了先驱体转化过程中不同裂解升温速率对制备 3D2B  $C_f/Si_3N_4$  复合材料性能的影响<sup>[2]</sup>。结果表明随着裂解升温速率的提高, 陶瓷基复合材料的力学性能明显提高, 所以本文采用 PCS/DVB 为原料, 以快速升温裂解制备 3D2B  $C_f/SiC$  陶瓷基复合材料。

## 1 实验

### 1.1 原料

碳纤维三维编织物: 使用吉林碳素厂生产的表面胶 3K 碳纤维, 密度为 1176g/cm<sup>3</sup>, 强度约 3000~3300 MPa, 模量约 210GPa。由南京玻璃纤维研究设计院采用二步法编织成 3D2B 碳纤维编织物, 织构为 8B1B1, 纤维体积分数约为 50%。

先驱体聚碳硅烷由国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室合成, 淡黄色固体, 软化点为 217~227 e。

X 收稿日期: 2002- 11- 28

基金项目: 国家 863 基金资助项目

作者简介: 简科(1979), 男, 博士生。

二乙烯基苯(DVB):株洲化工厂生产,工业纯,淡黄色透明液体,作为 PCS 的交联剂。

### 1.2 试样制备

采用先驱体 PCS/DVB 浸渍) 交联) 裂解工艺制备 3D2B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料的实验工艺路线如图 1 所示。

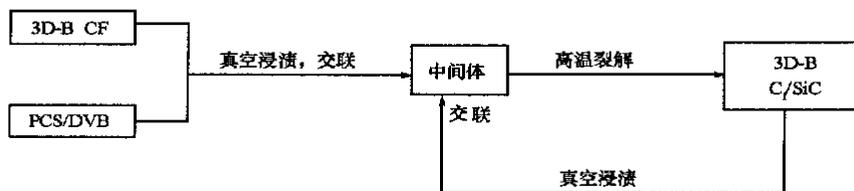


图 1 PCS/DVB 浸渍) 交联) 裂解制备 3D2B C<sub>f</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的工艺路线

Fig. 1 Processing of 3D2B C<sub>f</sub>/SiC composites via infiltration, curing and pyrolysis of PCS/DVB

将先驱体 PCS 和 DVB 按一定比例(1B0.4 wt%) 配制成溶液,真空浸渍碳纤维三维编织物,120 e 下交联固化 6h,经过一段时间后取出。然后在氩气保护下快速升至高温裂解,制得 3D2B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料。然后再经过 7 个真空浸渍) 交联固化) 高温裂解周期,使材料致密化。在第 3 个周期结束后将试样切割成测试所需尺寸的小块样品。

制备了 A, B 两组样品, B 组样品每次裂解温度都是 1200 e, 保温 30min, 而 A 组样品则把第 5 个周期的裂解温度设为 1600 e, 保温 15min, 其它周期与 A 组相同。

### 1.3 性能测试

采用阿基米德排水法测试试样密度。采用 CSS21101 系列电子万能试验机测试试样的室温弯曲强度,跨距 50mm,跨高比为 15,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

以先驱体 PCS/DVB 溶液浸渍碳纤维编织物,选择 15 e/min 的升温速率,制备 3D2B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料,并与前期工作进行了对比,结果如表 1 所示。由表 1 可知,裂解升温速率对制得的 3D2B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料性能影响很大。随着升温速率的提高,材料密度和弯曲强度都有较明显的提高。

表 1 不同条件制备的 3D2B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料性能

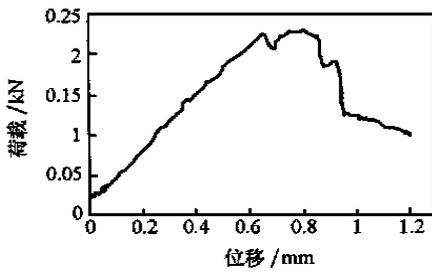
Tab. 1 Properties of 3D2B C<sub>f</sub>/SiC composites fabricated by different conditions

试样	升温速率/ e #min <sup>-1</sup>	密度/ g#cm <sup>-3</sup>	室温弯曲强度/MPa
A	15	2.001	556.7
B	15	1.967	479.5
C*	0.5	1.882	144.8

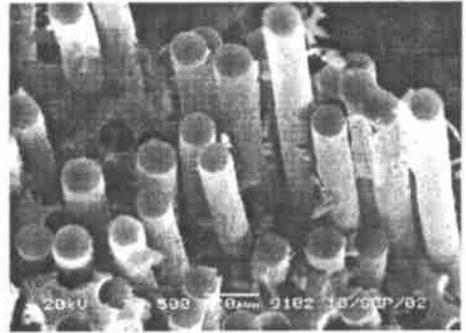
注: C 样品的制备、性能测试见参考文献[1]; 每组测试 3 根试样,取平均值作为结果。

对于先驱体转化法制备得到的陶瓷基复合材料而言,致密度<sup>[3]</sup>与界面<sup>[4]</sup>是影响材料性能的两个关键因素。升温速率提高,先驱体的陶瓷产率降低,以 15 e/min 升温,陶瓷产率为 5611%;而 015 e/min 升温时,先驱体陶瓷产率提高到 6212%。虽然陶瓷产率有所下降,但是由于快速升温会使先驱体裂解后形成较大的孔隙,有利于后续浸渍,从而导致 A, B 组试样的密度高于 C 组试样。密度大,基体致密度增加,孔隙率减小,有利于提高材料性能。同时,慢速裂解升温,材料从室温升至所需温度(1200 e)需数十小时,材料在高温下所处时间很长,导致纤维和基体之间的扩散、反应,易于形成强结合界面<sup>[4]</sup>。而快速升温(15 e/min)仅需不到两小时,减少了碳纤维在高温所经受的时间,降低了碳纤维的热损伤,同时可以抑制纤维与基体的反应,降低纤维和基体的界面结合强度。因此,快速升温裂解制备得到的材

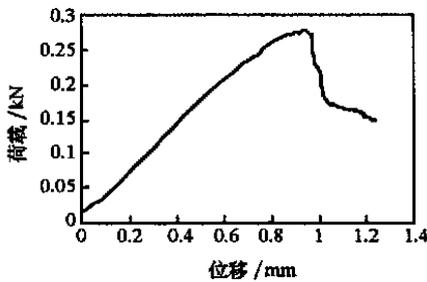
料具有较高的力学性能。



A 组试样



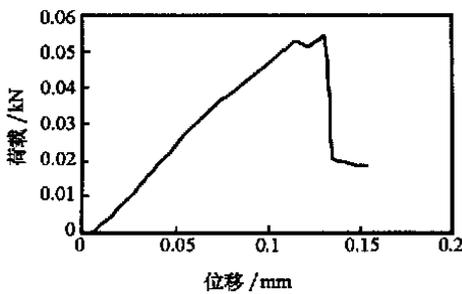
A 组试样



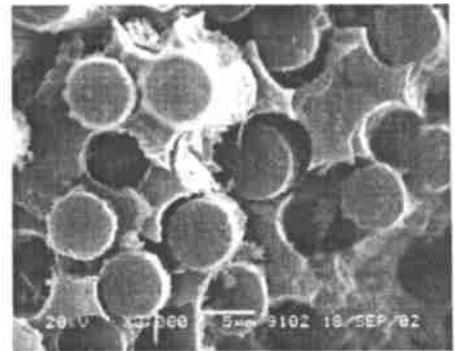
B 组试样



B 组试样



C 组试样<sup>[1]</sup>



C 组试样<sup>[1]</sup>

图2 3D2B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料典型试样的载荷)位移曲线

Fig. 2 Load/displacement curves of 3D2B C<sub>f</sub>/SiC composites typical samples

图3 3D2B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料的断口形貌

Fig. 3 SEM micrograph of 3D2B C<sub>f</sub>/SiC composites typical samples

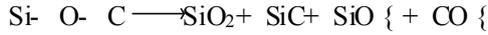
不同条件制备得到的 3D2B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料的载荷)位移曲线见图 2。由图 2 可知 0.5 e/min 裂解升温速率制得的 3D2B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料呈典型的脆性断裂, 15 e/min 制得的材料载荷)位移曲线宏观上呈非线性, 韧性较好。同时可知三种材料的断裂功不同, A 组材料断裂功最大, 材料韧性最好, 而 0.5 e/min 制得的材料断裂功最小, 韧性最差。

图 3 为不同条件制备得到的 3D2B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料断口形貌。从图中发现, C 组试样中纤维与基体结合很强, 纤维拔出很短。材料断裂时, 断面平整, 材料呈典型的脆性断裂。而 15 e/min 制得材料发生断裂时有大量的纤维拔出, 纤维拔出长度约为数个到几十个微米, 纤维和基体结合强度较弱, 当材料受载时, 界面能保证传递载荷, 充分发挥纤维的增强作用, 使材料具有较好的力学性能, 同时当材料加载到一定程度时, 材料内部出现裂纹, 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、纤维从基体中的拔出等耗能机制, 使

材料并非一下子完全断裂,表现出较好的强度和断裂韧性。

探讨了在材料接近密实(复合材料经过前 4 个浸渍)交联)裂解周期后,密度达到 11627g/cm<sup>3</sup>)时,采用 1600e 裂解处理一次对材料性能的影响。从表 1 中可以看出, A 组材料的性能较 B 组材料有明显提高。从图 2,图 3 中也可以看出, A 组材料的断裂功高于 B 组样品,而且在材料断裂时,纤维拔出较长,界面结合强度适中,材料的整体力学性能较好。

A 组材料性能较好主要有以下几个原因:高温处理使先驱体裂解更加完全,在裂解温度升高的过程中,可能发生以下反应:



从而降低基体中的氧含量[5],同时弱化纤维与基体之间的界面。从图 3 中可以看出, A 组试样纤维表面比 B 组试样光滑得多;其次 1600e 下 SiC 晶粒开始长大,发育程度更加完全,提高基体的性能;再次采用 1600e 处理一次还能够增加浸渍通路,减少闭孔数量,有利于材料的进一步致密,因此 A 组样品的密度高于 B 组样品,密度增加,证明材料内部的孔隙较少,也有利于材料性能的提高。

### 3 结论

- (1) 裂解升温速率提高可以较大幅度提高复合材料的力学性能, 15 e/min 裂解升温速率制得的 3DB C<sub>f</sub>/SiC 复合材料的弯曲强度达 556.7MPa。
- (2) 采用 PCS/DVB 制备 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料时,提高裂解升温速率可缩短制备周期;同时提高材料的密度,改善纤维和基体的界面结合,从而提高材料的力学性能。
- (3) C<sub>f</sub>/SiC 复合材料经过几次浸渍)交联)裂解周期,较为致密后,采用较高温(1600e)处理一次可以改善基体组成,提高浸渍效果,从而提高材料的力学性能。

### 参考文献:

- [1] 所俊. 先驱体 PCS、PSZ 制备碳纤维三维编织物增强陶瓷基复合材料的工艺及性能研究[D]. 国防科技大学硕士学位论文, 1998.
- [2] 方晖. 热压辅助先驱体裂解制备 C<sub>f</sub>/SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的研究[D]. 国防科技大学硕士学位论文, 2002.
- [3] Kikuo Nakano, et al. Fabrication and Characterization of Three-Dimensional Carbon Fiber Reinforced Silicon Carbide and Silicon Nitride Composites [J]. J. Am. Ceram. Soc. 1998, 106(3): 364 - 368.
- [4] Hwang L R, et al. Interface Compatibility in Cerami@Matrix Composites [J]. Composites Science and Technology, 1996, 56(12): 1341-1350.
- [5] 马青松. 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): 23- 27.