

# 裂解温度对先驱体转化制备 2D-C<sub>f</sub>/SiC 材料结构与性能的影响

简科, 陈朝辉, 马青松, 郑文伟, 胡海峰

(国防科技大学 新型陶瓷纤维及复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

**摘要:** 以聚碳硅烷 (PCS)、二乙烯基苯 (DVB) 和 SiC 微粉为原料制备了 2D-C<sub>f</sub>/SiC 材料, 考察了首次裂解温度对材料结构与性能的影响。结果表明, 首次裂解温度的提高有助于弱化界面结合, 形成良好的界面结构, 从而提高材料的力学性能。当裂解温度从 1000℃ 提高到 1600℃ 时, 材料的弯曲强度由 200.7 MPa 提高到 319.2 MPa, 剪切强度由 16.8 MPa 提高到 29.8 MPa, 断裂韧度由 7.4 MPa·m<sup>1/2</sup> 提高到 15.0 MPa·m<sup>1/2</sup>。

**关键词:** 裂解温度; 界面; 先驱体转化法; C<sub>f</sub>/SiC 材料

中图分类号: TB323

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2006)05-61-04

C<sub>f</sub>/SiC 复合材料结合了碳纤维优异的力学性能、高温稳定性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<sub>f</sub>/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<sup>[1]</sup>。

先驱体转化法是以预成型体为骨架, 真空浸渍聚合物熔体或其溶液进入预成型体中, 然后在惰性气体保护下高温裂解, 反复浸渍、裂解过程, 制备致密的复合材料。在前期工作中, 对加压浸渍<sup>[2]</sup>、裂解升温速度<sup>[3]</sup>等工艺进行了较为深入的研究, 而关于裂解温度对材料结构与性能的影响研究较少。同时, 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<sup>[4]</sup>, 因此, 本工作采用先驱体转化法制备了 2D-C<sub>f</sub>/SiC 材料, 考察了首次裂解温度对材料结构与性能的影响。

## 1 实验部分

### 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 2.8~3.5 GPa。

先驱体聚碳硅烷 (PCS): 国防科技大学合成, 数均分子量为 1300 左右, 软化温度为 195~210℃。

二乙烯基苯 (DVB): 株洲化工厂生产, 工业纯, 淡黄色透明液体, 用作 PCS 的溶剂和交联剂。

α-SiC (标称粒度 1.0 μm): 郑州第二砂轮厂生产, 密度 3.2 g/cm<sup>3</sup>, 作为惰性填料。

高纯氮气: 纯度为 99.999%, 用于 1200℃ 以下温度裂解时的保护气体。高纯氩气: 纯度为 99.999%, 用于 1200℃ 以上温度裂解时的保护气体。

### 1.2 实验过程

采用浆料涂刷-模压法制备碳布预成型体。浆料由 SiC 微粉、先驱体聚碳硅烷和二乙烯基苯溶剂组成, 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, 然后模压成坯体, 交联后采用不同温度裂解, 脱模得到碳布层压板预成型体。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 (PCS/DVB) 浸渍-交联-裂解过程来使预成型体致密化, 制得致密的碳纤维布增强碳化硅复合材料。本文考察了 6 种不同裂解温度对 2D-C<sub>f</sub>/SiC 材料密度与力学性能的影响, 其中各周期裂解温度如表 1 所示。

表 1 制备 2D-C<sub>f</sub>/SiC 材料各周期的裂解温度

Table 1 Pyrolysis temperature of each cycle of 2D-C<sub>f</sub>/SiC composites

Samples	Pyrolysis	Pyrolysis
	temperature of the 1 <sup>st</sup> cycle/°C	temperature of the 2 <sup>nd</sup> ~ 9 <sup>th</sup> cycle/°C
A-1000	1000	1200
A-1200	1200	1200
A-1300	1300	1200
A-1400	1400	1200
A-1500	1500	1200
A-1600	1600	1200

收稿日期: 2004-12-06; 修订日期: 2005-01-05

作者简介: 简科 (1979-), 男, 汉族, 博士生, (E-mail) jian-kenud@sina.com。

### 1.3 性能测试

采用阿基米德排水法测试试样密度。采用 CSS-1101 系列电子万能试验机测试试样的力学性能。采用三点弯曲法测试试样的三点弯曲强度, 跨高比为 15, 加载速率  $0.5\text{ mm/min}$ 。采用短梁法测试试样的剪切强度, 跨高比为 5, 加载速率  $0.5\text{ mm/min}$ 。采用单边切口梁法测试试样的剪切强度, 跨高比为 8, 切口深度为试样宽度的 50%, 加载速率  $0.05\text{ mm/min}$ 。测试结果均取三个试样的平均值。

采用 Siemens D-500 全自动 X 射线衍射仪表征不同温度裂解的先驱体裂解产物, 扫描范围  $10\sim 90^\circ$ , Cu 靶, 步宽  $0.02^\circ$ , 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ 。

纤维-基体界面结合力在哈尔滨工业大学研制的 HI-100 型微脱粘测试仪上测得, 样品表面经过金相砂纸打磨和抛光机抛光。测试方法详见文献 [5]。

采用 JSM-5600LV 扫描电镜 (SEM) 观察试样的断口形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 首次裂解温度对 2D-C<sub>f</sub>/SiC 复合材料力学性能的影响

采用不同裂解温度制备的 2D-C<sub>f</sub>/SiC 材料的密度与力学性能如表 2 所示, 从表 2 中可以看出, 随着首次裂解温度的提高, 材料的密度变化较小, 而力学性能呈明显梯度上升趋势。当首次裂解温度从  $1000^\circ\text{C}$  提高到  $1200^\circ\text{C}$  时, 材料的弯曲强度由  $200.7\text{ MPa}$  提高到  $240.2\text{ MPa}$ , 剪切强度由  $16.8\text{ MPa}$  提高到  $19.6\text{ MPa}$ , 断裂韧度由  $7.4\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  提高到  $11.4\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。当温度从  $1200^\circ\text{C}$  提高到  $1400^\circ\text{C}$  时, 材料的力学性能提高幅度较小。当裂解温度提高到  $1600^\circ\text{C}$  时, 材料力学性能得到进一步提高, 材料的弯曲强度、剪切强度和断裂韧度分别达到  $319.7\text{ MPa}$ ,  $29.8\text{ MPa}$  和  $15.0\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

表 2 首次裂解温度对材料密度及力学性能的影响

Table 2 Influence of pyrolysis temperature of the first cycle on the density and mechanical properties of 2D-C<sub>f</sub>/SiC composites

Samples	Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Flexural strength / MPa	Shear Strength / MPa	Fracture toughness / $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
A-1000	1.922	200.7	16.8	7.4
A-1200	1.914	240.2	19.6	11.4
A-1300	1.901	242.6	19.4	10.7
A-1400	1.878	250.6	22.1	13.5
A-1500	1.898	288.7	26.3	14.7
A-1600	1.887	319.7	29.8	15.0

图 1 是不同裂解温度制备的 2D-C<sub>f</sub>/SiC 的载荷-位移曲线, 从图中可以看出, 随着首次裂解温度的提高, 材料的断裂载荷有较大幅度的提高。当首次裂解温度为  $1000^\circ\text{C}$  时, 材料断裂位移和最大载荷均较小, 载荷达到最大值后迅速下降; 而当首次裂解温度升高到  $1600^\circ\text{C}$  后, 材料的断裂位移和最大载荷明显增加, 载荷达到最大值后呈梯度下降, 结果表明: 当首次裂解温度升高后, 纤维的增强和增韧作用均得到了更有效的发挥。

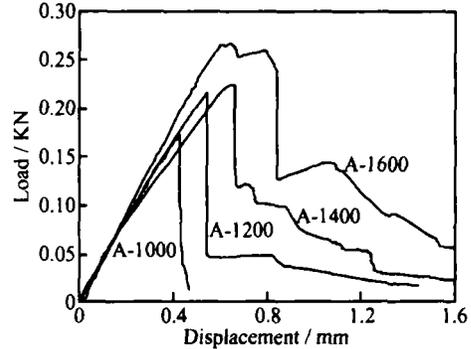


图 1 不同裂解温度制备的材料的载荷-位移曲线

Fig 1 Load/displacement curves of 2D-C<sub>f</sub>/SiC composites with different pyrolysis temperature

### 2.2 首次裂解温度对 2D-C<sub>f</sub>/SiC 复合材料界面结构的影响

材料的制备工艺决定材料的结构, 从而影响材料的性能。对于先驱体转化法制备 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料而言, 纤维-基体间的界面结构是影响材料性能的关键因素<sup>[6]</sup>。碳纤维和基体 SiC 的结合强度控制着能量的吸收机制, 对于提高纤维强度保留率、材料强度和韧性有着直接作用。采用不同裂解温度制备的 2D-C<sub>f</sub>/SiC 材料的界面结合力如图 2 所示。从图中可以看出, 随着首次裂解温度的提高, 界面结合力呈下降趋势。界面强度的弱化有助于材料在断裂时产生界面脱粘、裂纹偏转、纤维拔出等能量吸收机制, 从而提高材料的力学性能。

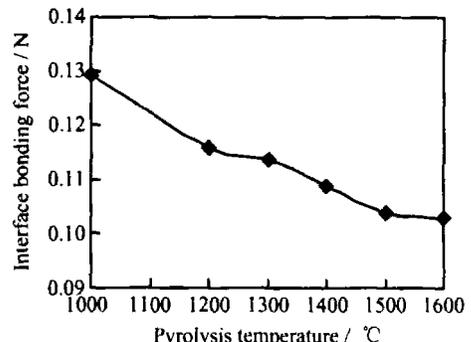


图 2 不同温度裂解材料的界面脱粘力

Fig 2 Interface bonding force of the 2D-C<sub>f</sub>/SiC composites with different pyrolysis temperature

首次裂解温度不同制备的 2D-C<sub>f</sub>/SiC 材料的断口形貌如图 3 所示。图 3a 是 A-1000 材料的断口形貌, 可以看到, 当首次裂解温度为 1000℃ 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; 而当首次裂解温度提高到 1600℃ 后, A-1600

材料断裂时有较多纤维拔出, 纤维拔出的长度也大大增加, 达到数十微米, 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, 使材料在达到最大载荷后不会产生灾难性破坏, 仍然能保持一定的承载能力。

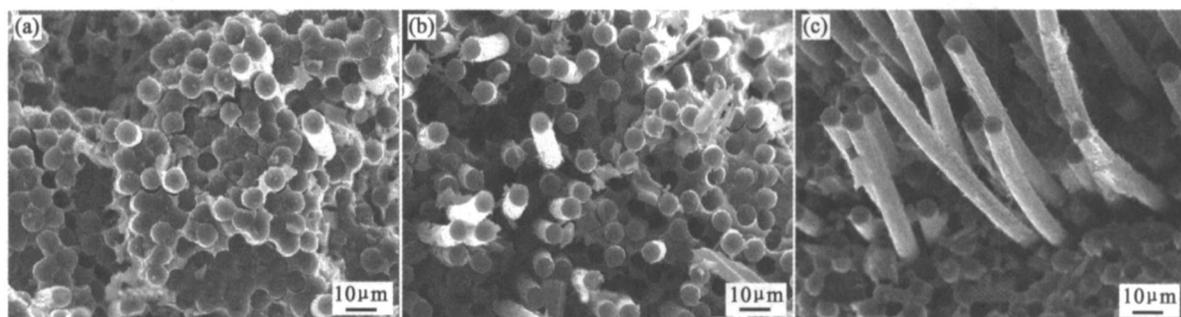


图 3 2D-C<sub>f</sub>/SiC 材料的断口 SEM 照片

Fig 3 SEM photos of the fracture surfaces of the C<sub>f</sub>/SiC composites

(a) A-1000 (b) A-1200 (c) A-1600

先驱体转化法制备 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料可以分为三个阶段: 第一阶段是先驱体溶液与纤维的接触与浸润过程; 第二阶段是先驱体溶液的交联或干燥过程; 第三阶段是先驱体溶液的裂解无机化过程。其中, 第三个阶段对界面的形成具有极为重要的影响, 它将决定着形成的界面结构。采用不同温度裂解的聚碳硅烷/二乙烯基苯先驱体的 XRD 谱图如图 4 所示。从图中可以看出, 1000℃ 裂解产物中 SiC 峰的峰高很低, 峰形很宽, 说明 SiC 结晶程度不高, 此时裂解产物中存在大量的无定形 SiC 相<sup>[7]</sup>, 而这些无定形 SiC 相的存在将导致较强的界面结合, 材料断裂时能量不能以纤维脱粘、拔出、桥联增韧等机制得到缓解, 造成材料力学性能较低。而当裂解温度上升时, 这些 SiC 相将发生如下反应: SiC = SiC + C 从而降低基体中的无定形 SiC 相含量, SiC 晶粒结晶程度增加。当裂解温度上升至 1600℃ 时, 出现了较为明显的碳峰, SiC 峰高而窄, 此时, SiC 相基本分解完全, 基体以 SiC 微晶为主, 材料的界面得以改善从而提高材料的力学性能。

### 3 结 论

(1) 首次裂解温度对 2D-C<sub>f</sub>/SiC 材料力学性能有较大影响。当裂解温度从 1000℃ 提高到 1600℃ 时, 材料的弯曲强度由 200.7 MPa 提高到 319.2 MPa, 剪切强度由 16.8 MPa 提高到 29.8 MPa, 断裂韧度由 7.4 MPa·m<sup>1/2</sup> 提高到 15.0 MPa·m<sup>1/2</sup>。

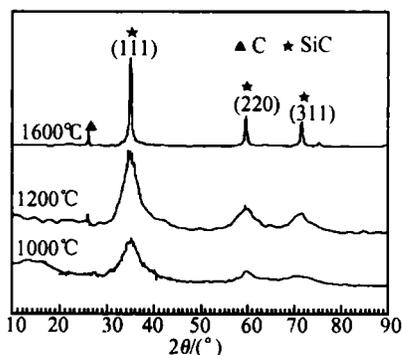


图 4 PCS/DVB 不同温度裂解产物的 XRD 谱图

Fig 4 XRD patterns of pyrolysis products of PCS/DVB at different temperatures

(2) 界面的改善是材料力学性能提高的主要原因。首次裂解温度提高, 材料的界面结合弱化, 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。

#### 参考文献:

- [1] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 先驱体转化法制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的研究 [J]. 材料科学与工程, 2001, 19(4): 110-116.
- [2] 简科, 陈朝辉, 马青松, 等. 浸渍工艺对先驱体转化制备 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料结构与性能的影响 [J]. 航空材料学报, 2005, 25(5): 38-41.
- [3] 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 C<sub>f</sub>/SiC 材料弯曲性能的影响 [J]. 材料工程, 2003, 24(11): 11-13.

- [4] 王建方, 陈朝辉, 郑文纬, 等. 热压工艺在  $C_f/SiC$  复合材料制备中的应用 [J]. 航空材料学报, 2002, 22(3): 22-25.
- [5] 黄玉东, 魏月贞, 张志谦, 等. 复合材料界面强度微脱粘测定技术的研究 [J]. 宇航学报, 1997, (3): 31-34.
- [6] Hwang L R et al. Interface Compatibility in Ceramic-Matrix Composites [J]. Composites Science and Technology, 1996, 56(12): 1341-1350.
- [7] 苏波, 叶强, 刘军, 等. 聚碳硅烷/乙炔基苯的高温裂解 [J]. 高分子材料科学与工程, 1994, 11(6): 65-69.

## Effect of Pyrolysis Temperature on Structure and Properties of 2D- $C_f/SiC$ Composites Fabricated by Precursor Pyrolysis

JIAN Ke CHEN Zhao-hui MA Qing-song ZHENG Wen-wei HU Hai-feng

(Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract** Two-dimensional carbon fiber cloth reinforced silicon carbide (2D- $C_f/SiC$ ) composites were fabricated with polycarbosilane (PCS) and divinylbenzene (DVB) as precursors and SiC as inert fillers. The effects of the pyrolysis temperature in the first cycle on the microstructure and mechanical properties of  $C_f/SiC$  composites were investigated. The results showed that increasing the first pyrolysis temperature could decrease the interfacial bonding force between carbon fiber and SiC matrix. As a result, the composites fabricated with higher pyrolysis temperature exhibit better mechanical properties. When the pyrolysis temperature of the first cycle raised from 1000°C to 1600°C, the flexural strength, shear strength and fracture toughness enhanced from 200.7 MPa, 16.8 MPa and 7.4 MPa·m<sup>1/2</sup> to 200.7 MPa, 16.8 MPa and 7.4 MPa·m<sup>1/2</sup>, respectively.

**Key words** Pyrolysis temperature; interface; precursor infiltration pyrolysis;  $C_f/SiC$  composites