

# 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

简 科, 陈朝辉, 马青松, 郑文伟

(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) 为先驱体制备了 3D-B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料, 研究了不同浸渍工艺对材料力学性能的影响。结果表明: 采用加热加压浸渍可以大大提高先驱体的浸渍效率, 提高所制备材料的密度, 从而明显提高 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料的力学性能。选用加热加压浸渍条件所制备的材料密度达到 1.944 g/cm<sup>3</sup>, 室温弯曲强度达到 662MPa 在 1650 (真空) 和 1800 (真空) 下测试, 材料的弯曲强度分别为 647MPa 和 609MPa。

**关键词:** C<sub>f</sub>/SiC 复合材料; 密度; 聚碳硅烷; 弯曲强度; 高温性能

**中图分类号:** TB323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-5053(2005)05-0038-04

C<sub>f</sub>/SiC 复合材料结合了碳纤维优异的力学性能、高温稳定性和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, 是目前研究最多的航空航天发动机陶瓷材料<sup>[1]</sup>。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) 由于先驱体分子可设计、成型工艺简单、制备温度较低等特点而受到关注。

致密度是影响 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料性能的一个关键性因素<sup>[2]</sup>, 只有密度达到一定程度的 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料才能在工程上得到实际应用。采用 PIP 工艺制备 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料时, 浸渍工艺是影响材料致密度的重要因素。目前最常用的浸渍工艺是真空浸渍, 经过反复多次浸渍-交联-裂解周期制备的 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料密度也只能达到 1.7~1.8 g/cm<sup>3</sup>, 材料内部存在大量的孔隙且分布不均匀, 严重影响材料的力学性能。前期研究表明, 在先驱体浸渍过程中采用压力辅助可以减少材料孔隙, 缩短制备周期<sup>[3]</sup>。本研究通过对采用不同浸渍工艺制备的 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料力学性能进行比较, 阐明了优化浸渍工艺对提高材料力学性能的作用。为了考察 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料的高温性能, 分别在 1650 (真空) 和 1800 (真空) 下对材料的弯曲强度进行了测试。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

碳纤维三维编织物 (3D-B C<sub>f</sub>): 使用吉林碳素厂生产的 2 号表面胶 3K 碳纤维, 密度为 1.76g/cm<sup>3</sup>, 强度约 3000~3300MPa, 模量约 210GPa。由南京玻璃纤维研究设计院采用二步法编织成 3D-B 碳纤维编织物, 织构为 8/1/1, 纤维体积分数为 41.3% (实测)。

先驱体聚碳硅烷 (PCS) 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 (实测)。

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 的溶剂和交联剂。

### 1.2 实验过程

按 1:0.4 质量比称取 PCS 和 DVB, 将 PCS 分批加入 DVB 中, 并于 80 ℃ 下超声振荡以加速溶解, 待 PCS 充分溶解后取出备用。前期工作表明<sup>[4]</sup>, PCS/DVB 溶液可在 150 ℃ 交联固化, 高温裂解可得 SiC 陶瓷。1200 ℃ N<sub>2</sub> 中裂解陶瓷产率为 67%, 1600 ℃ Ar 中裂解陶瓷产率为 59%。

制备了 A、B 两组 3D-B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料, 制备过程为: 将碳纤维三维编织物置于密闭容器中, 抽真空后吸入 PCS/DVB 溶液浸没编织物。浸泡一段时间后取出, A 组样品直接置于 150 ℃ 烘箱中交联 6h, B 组样品转移至高压釜中, 升温至 80 ℃, 抽真空维持 0.5h 然后加 6MPa 气压, 保持 1h 后再升温至 150 ℃ 交联 6h。然后将 A、B 两组样品置于并式炉中 1200 ℃, N<sub>2</sub> 中裂解。再反复交替进行 7 个浸渍-交联固化-裂解过程得到 3D-B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料。为了提高浸渍效率, 在第 3 个周期结束后将试样切割

收稿日期: 2004-02-29; 修订日期: 2004-12-04

作者简介: 简 科 (1979-), 男, 博士研究生, (E-mail) jianke\_nud@sina.com。

成测试所需尺寸的小块样品 (3mm 4mm 60mm)。

### 1.3 性能测试

采用体积法测试试样密度。

采用 Instron 1342 型电液伺服材料控制机 (中南大学) 测试试样的室温弯曲强度, 跨高比为 15, 加载速率 0.5mm/min。采用 YKM-2200 超高温复合材料弯曲拉伸试验机 (西北工业大学) 测试试样的高温弯曲强度, 跨高比为 20, 加载速率 0.5mm/min。采用 JSM-5600LV 扫描电镜 (SEM) 观察试样的微观形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对 PCS/DVB 粘度的影响

前期工作表明<sup>[5]</sup>, 质量比为 1:0.4 的 PCS/DVB 先驱体溶液是制备 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料的合适先驱体, 然而, 室温下 PCS/DVB 溶液粘度较大, 给浸渍编织物带来很大不便。随着温度的升高, PCS/DVB 溶液粘度呈下降趋势, 实验结果如图 1 所示。

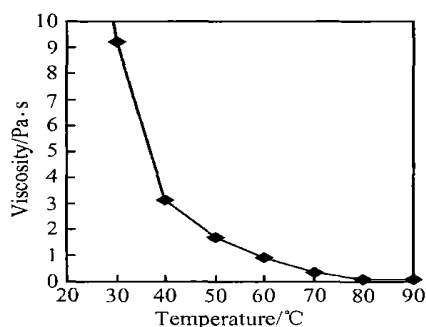


图 1 PCS/DVB 溶液粘度-温度曲线

Fig. 1 Viscosity-temperature curve of PCS/DVB solution

由图 1 可以看出, 温度对 PCS/DVB 溶液粘度的影响非常显著。常温下, PCS/DVB 粘度较高, 而随着温度的升高, 溶液的粘度迅速下降。当温度升高到 80 时, 溶液的粘度较低, 流动性变得很好, 这时浸渍样品效率较高。

### 2.2 浸渍工艺对 C<sub>f</sub>/SiC 材料结构与性能的影响

根据 PCS/DVB 溶液粘度-温度曲线以及压力辅助提高浸渍效率的文献 [3], 本工作确定采用加热加压浸渍工艺制备 B 组材料, 同时采用常用的真空浸渍工艺制备了 A 组试样, 进行对比。两组材料的性能如表 1 所示。从表 1 可以看出, 采用传统的真空浸渍工艺所制备的材料密度仅为 1.794 g/cm<sup>3</sup>, 而采用加热加压浸渍工艺所制备的材料密度达到 1.944 g/cm<sup>3</sup>。材料的弯曲强度也由 557MPa 提高到 662MPa 增长了近 20%。

表 1 不同浸渍工艺制备的 3D-B C<sub>f</sub>/SiC 材料性能

Table 1 Properties of 3D-B C<sub>f</sub>/SiC composites fabricated by different infiltration processes

Sample	Density /g cm <sup>-3</sup>	Porosity /%	Flexural strength /MPa
A	1.794	16.48	556.7
B	1.944	10.60	661.9

材料的制备工艺决定了材料的结构, 而材料的结构决定了材料的性能。对于陶瓷基复合材料而言, 界面结构<sup>[6]</sup>和致密度<sup>[2]</sup>是影响材料性能的两个关键因素。

如果界面结合强度过高, 材料易发生脆性断裂, 达不到纤维增韧的效果; 反之, 结合强度太低时, 界面不能有效地在基体与纤维间传递载荷, 达不到纤维增强的目的。所以, 应该恰当控制碳纤维和 SiC 基体的界面结合状态, 使得材料在断裂过程中产生界面脱粘、纤维拔出、裂纹转向和分支等能量吸收机制, 从而提高材料的力学性能。

图 2 图 3 分别是 A, B 两组材料的断口形貌照片。从两图中可以看出, 两组试样断裂时均存在纤维拔出、纤维与基体脱粘等现象, 表明纤维与基体结合比较适中, 界面结合状态较好, 因此, 两组试样的弯曲强度都达到较高的水平。同时, 比较图 2 和图 3 可以看出, 两组试样的纤维拔出长度与数量比较接近, 说明浸渍工艺对材料界面结构的影响较小。

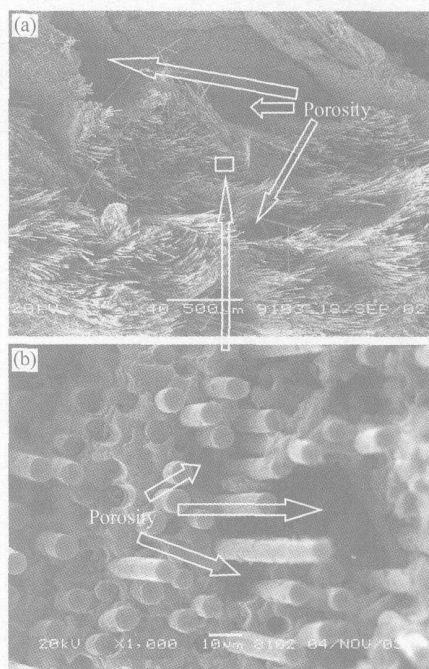


图 2 样品 A 的断口 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of fracture surface of Sample A

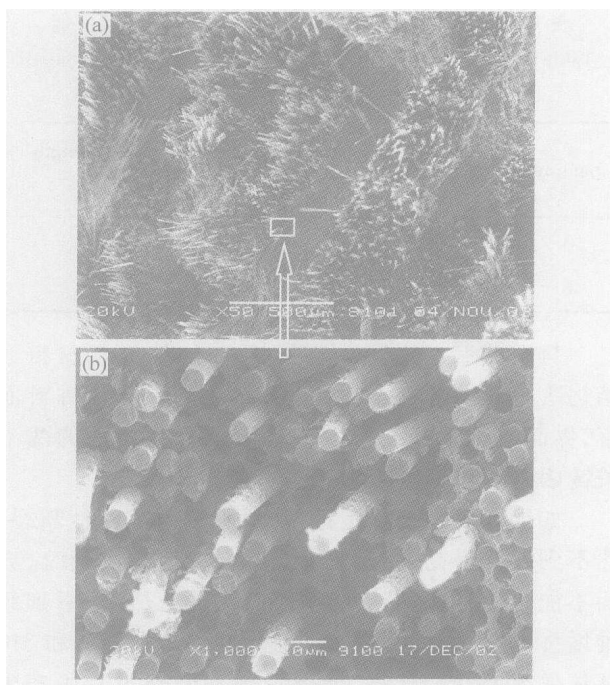
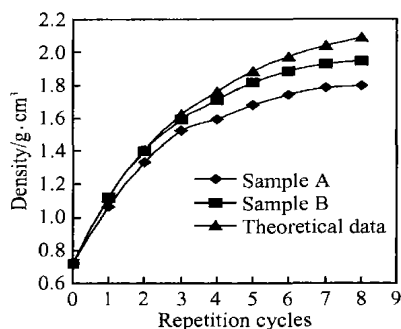


图 3 样品 B 的断口 SEM 照片

Fig 3 SEM photos of fracture surface of Sample B

对于材料而言,孔隙和缺陷是材料力学性能下降的主要因素。采用先驱体转化法制备陶瓷基复合材料时,由于先驱体在裂解过程中存在小分子气体逸出和较大的体积收缩,因此需要反复多个浸渍-裂解周期来使材料致密化,如何有效地降低材料的孔隙率是提高材料性能的一个关键。

A、B 两组材料的密度增长曲线和理论密度增长曲线(理论密度计算公式见文献 [7]) 如图 4 所示。从图 4 中可以看出, B 组材料的密度增长速度较快,与理论密度增长比较接近,表明加热加压浸渍工艺可以有效地提高材料的致密度。

图 4 3D-B  $C_f/SC$  材料的密度增长曲线Fig 4 Density-infiltration times curves of 3D-B  $C_f/SC$ 

同时,比较图 2 图 3 也可以发现,图 2 中 A 组材料纤维束之间存在大尺寸的孔隙,在纤维单丝之间

存在数量很多的小尺寸孔隙。造成这些孔隙的原因主要有三方面:一是先驱体在交联和裂解过程中的体积收缩及大量挥发成分的逸出,二是碳纤维与 SC 基体热膨胀系数的差异,三是常温下粘度较高的先驱体溶液对碳纤维的浸润性较差。而在图 3 中, B 组材料的孔隙明显减少,这是由于进行加热加压浸渍时,先驱体溶液流动性良好,在高压下可进入常压下无法进入的微孔,甚至可以进入一些薄壁的闭孔,而且加热后先驱体溶液粘度较小,与纤维的浸润性得到改善。因此,加热加压浸渍工艺较真空浸渍工艺可以大大提高浸渍效率,提高材料的致密度,从而改善材料的性能。

#### 2.4 加热加压浸渍工艺制备的 $C_f/SC$ 材料的高温性能

为了考察材料的高温性能,分别在 1650 (真空)和 1800 (真空)下测试了 B 组材料的三点弯曲强度。实验结果如表 2 所示。

表 2 3D-B  $C_f/SC$  材料的高温力学性能Tab 2 Mechanical properties of 3D-B  $C_f/SC$  at high temperature

Tested temperature /	Flexural strength /MPa	Flexural modulus /GPa
20	662	131
1650	647	63.7
1800	609	32.8

从表 2 中可以看出,  $C_f/SC$  材料在高温下弯曲强度有所下降, 1650 (真空)和 1800 (真空)时材料的强度保留率分别有 97.7% 和 92.0%, 材料仍然具有较好的承载能力,而材料的弯曲模量大幅度降低, 1650 (真空)和 1800 (真空)时材料的模量保留率仅有 48.6% 和 25.0%。

### 3 结论

(1) 以 PCS/DVB 为先驱体,采用不同浸渍工艺制备了 3D-B  $C_f/SC$ 。采用加热加压浸渍工艺较真空浸渍大幅度提高浸渍效率,所制备的材料密度有所提高,弯曲强度有较大幅度的提高,在常温下测试,弯曲强度达到 662MPa。

(2) 分别在 1650 (真空)和 1800 (真空)下测试, B 组材料的弯曲强度分别为 647MPa 和 602MPa。

#### 参考文献:

- [1] 简科,陈朝辉,马青松. 裂解升温速率对聚碳硅烷先驱

- 体转化制备  $C_f/SiC$  材料弯曲性能的影响 [J]. 材料工程. 2003 (11): 11-13.
- [2] Suzuki Kazutaka, Kume Shoichi, Nakano Kikuq *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.
- [3] 孙乐民, 李贺军, 宋克兴, 等. 高压浸渍-碳化制备沥青基碳-碳复合材料的组织与性能 [J]. 热加工工艺, 2000 (3): 10-12.
- [4] 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]. 长沙: 国防科技大学, 1998.
- [5] 刘俊志. 先驱体转化制备碳纤维增强陶瓷基复合材料-先驱体浸渍液浸润性及浸渍工艺研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 1999.
- [6] HWANG L R, FERGUS JW, CHEN H P, *et al*. Interface compatibility in ceramic matrix composites [J]. Composites Science and Technology. 1996, 56(12): 1341-1350.
- [7] 谢征芳, 陈朝辉, 肖加余. 活性填料在先驱体转化法纤维增强陶瓷基复合材料中的应用 I 复合材料的致密化模型 [J]. 复合材料学报. 2002, 19(6): 39-42.

## Effect of Infiltration Processes on the Microstructure and Mechanical Properties of $C_f/SiC$ Composites Fabricated by Precursor Pyrolysis

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

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

**Abstract** Three-dimensional carbon fibres reinforced  $SiC$  composites (3D-B  $C_f/SiC$ ) were fabricated via infiltration and pyrolysis of polycarbosilane (PCS) /divinylbenzene (DVB). The effects of infiltration processes on the microstructure and mechanical properties of the  $C_f/SiC$  composites were investigated. The results showed that comparison with the vacuum infiltration, heating and pressure infiltration could improve the infiltration efficiency and density so that the  $C_f/SiC$  composites exhibited higher flexural strength, reached 66MPa at room temperature. Furthermore, when tested at 1650 and 1800 in vacuum, the flexural strengths of the samples were 64MPa and 609MPa respectively.

**Key words**  $C_f/SiC$  composites infiltration processes flexural strength density