

LPVCS 改性制备 C_f/SiC 复合材料及其耐高温性能

史云良, 简 科

(国防科学技术大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 以液态聚碳硅烷 (LPVCS)、聚碳硅烷 (PCS) 为先驱体, 采用 PIP 工艺制备了连续碳纤维增强碳化硅 (C_f/SiC) 复合材料。LPVCS 是一种新型先驱体, 具有室温下为液态、浸渍效率高的优点, 同时由 LPVCS 裂解得到的 SiC 基体具有能够与 T300 碳纤维形成合适界面力的优点。相比于全周期采用 PCS 浸渍制备的 C_f/SiC 复合材料, 第一周期使用 LPVCS 浸渍, 第二至八周期使用 PCS 浸渍, 第八周期之后使用 LPVCS 浸渍制备的 C_f/SiC 复合材料具有更优异的力学性能, 其三点弯曲强度由 301 MPa 提高到 442 MPa, 断裂韧性由 11.2 MPa m^{1/2} 提高到 26.1 MPa m^{1/2}。力学性能提高的原因为两个方面, 第一周期使用 LPVCS 浸渍得到了合适的界面结合强度, 第八周期之后使用 LPVCS 浸渍提高了 SiC 基体的致密化程度。

关键词: C_f/SiC 复合材料; LPVCS; 耐高温性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-258-04

C_f/SiC 复合材料具有优异的高温力学性能, 优良的抗腐蚀、抗氧化性, 密度小等显著优点^[1-3], 在航空航天热构件领域、核防护领域、卫星反射镜等诸多领域有着广泛的应用。使用 C_f/SiC 复合材料制备的构件已成功应用于发动机燃烧室、喉衬, 机翼控制面、鼻锥, 核反应堆包层, 卫星反射镜等^[3-6]。

C_f/SiC 复合材料的制备方法有: 液相硅浸渍法 (LSI)、化学气相浸渍法 (CVI), 先驱体浸渍裂解法 (PIP) 等^[6-9]。LSI 法具有制备周期较短 (20~30 h)、孔隙率较低的优点, 但其制备温度较高对纤维的损伤较大^[10-12]。CVI 法制备周期较长, 且制备的材料孔隙率较高 (10%~15%)^[13]。PIP 法因其具有工艺相对简单、设备要求较低、能制备复杂形状的构件等优良的特点, 被广泛的应用于 C_f/SiC 复合材料的制备^[14]。

合适的界面结合力对 C_f/SiC 复合材料的力学性能有着至关重要的影响。制备涂层是一种有效地改善界面力的方法, P_yC、EBC、碳纳米管等涂层已经被应用于 C_f/SiC 复合材料的制备^[15-18]。涂层的制备一般采用化学气相沉积的方法制备, 此方法不利于节省成本和缩短制备周期。LPVCS 是一种常温下为液态的新型先驱体, 在前期的研究中发现其裂解产物与 T300 碳纤维形成了较为合适的界面力, 然而先驱体中的氧含量 (质量分数约 7.3%) 对基体的耐高温性能产生了不利的影响。

本实验采用 LPVCS、PCS 两种先驱体结合使用的方法, 通过第一周期使用 LPVCS 浸渍裂解得到合适的界面, 第二至八周期采用 PCS 浸渍裂解得到氧含量较低的基体, 第八至十二周期采用 LPVCS 浸渍裂解进一步致密化的方法, 制备 C_f/SiC 复合材料, 以期达到综合使用两种先驱体优点的效果。同时还研究 C_f/SiC 复合材料在常温力学性能和耐高温性能, 并对微观形貌和高温力学性能损伤原因进行分析。

1 实 验

1.1 实验原料

作为增强体使用的连续纤维选用 T300 纤维, 其基本性质如表 1 所示。碳纤维采用三维四步编织法编织成三维四向编织件, 纤维的体积分数和编织角分别为 36.3% 和 24.8°。用于制备基体的先驱体选用国防科大生产的 LPVCS 和 PCS。

1.2 实验过程

采用 PIP 工艺, 第一个浸渍周期采用 LPVCS, 第

表 1 碳纤维的基本性质

Table 1 General characteristics of the carbon fiber

Fiber	Density /g cm ⁻³	Tensile strength /MPa	Young modulus /GPa	Diameter/ μm
T300	1.76	3530	230	7

收稿日期: 2017-07-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51403233)

作者简介: 史云良, 男, 1993 年生, 硕士生, 国防科学技术大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073, E-mail: shiyunliang_nudt@163.com

二至八浸渍周期采用 PCS, 第八周期之后采用 LPVCS 浸渍。基体的裂解温度为 1200 °C, LPVCS 在裂解前需在 300 °C 下交联。当增重率小于 1% 时停止浸渍裂解。

1.3 测试方法

密度和开孔率采用阿基米德法测量。三点弯曲强度采用 CSC-1101 万能试验机测试, 试样尺寸为 60 mm × 4 mm × 4 mm, 跨距为 50 mm, 载荷加载速度为 0.5 mm/min。断裂韧性采用单边切口梁法使用 CSC-1101 万能试验机测试, 试样尺寸为 40 mm × 7 mm × 3.5 mm, 跨距为 30 mm, 载荷加载速度为 0.1 mm/min。微晶结构采用 XRD (D8 ADVANCE, 德国, Bruker) 分析。断口形貌采用扫描电镜 (S-4800Hitachi, Japan) 观察。

2 结果与讨论

2.1 先驱体的结构与性质

PCS 与 LPVCS 的结构图如图 1 所示。PCS 是以 Si-C 键为主链, 结构单元以 SiC₄ 和 SiC₃H 为主的聚碳硅烷。LPVCS 为 LPCS 与 V₄ 初步反应的产物, LPCS 为低分子量聚碳硅烷, 具有与 PCS 相类似的结构, 但是相比于 PCS 其 Si-H 键含量较低。V₄ 为 2,4,6,8-四乙烯基-2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷。当加热到 300 °C 时, LPCS 与 V₄ 发生硅氢加成反应形成网状结构。LPVCS 在室温下为液体, 25 °C 下粘度为 20 mPa s, 具有更好的浸渍效率, 其 1200 °C 陶瓷产率为 50% 以上。

PCS 与 LPVCS 在 1200 °C 下的热解产物的 XRD 谱图如图 2 所示。可知, PCS 与 LPVCS 在 1200 °C 下

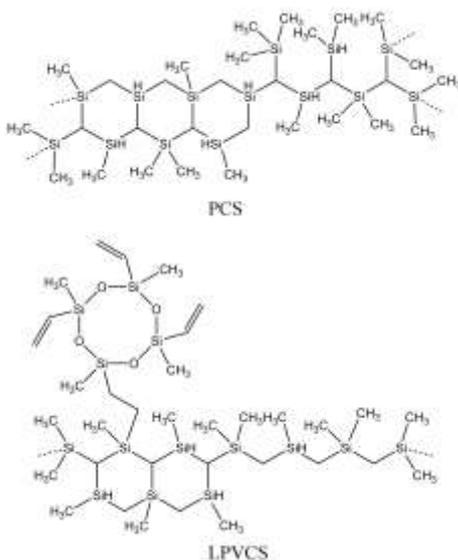


图 1 PCS 与 LPVCS 的结构图

Fig.1 Molecular structures of PCS and LPVCS

的热解产物出现在 36.5°, 60.1° 和 71.9° 的峰对应于 β-SiC 晶体的 (111), (220) 和 (311) 面。另外在 26.5° 出现的峰说明了热解产物中存在少量的自由碳。

PCS 与 LPVCS 的红外谱图如图 3 所示。相比于 PCS, LPVCS 多出了 3055 cm⁻¹、3016 cm⁻¹ 处得与双键连接的 =CH₂、=CH 的伸缩振动峰, 1597 cm⁻¹ 处得 C=C 的伸缩振动峰, 1080 cm⁻¹ 处得 Si-O 键的伸缩振动峰, 这是由于 V₄ 的加入导致的, V₄ 含有双键和 Si-O 键。另外, PCS 与 LPVCS 都表现出的特征峰有 2100 cm⁻¹ 附近的 Si-H 的伸缩振动峰, 1260 cm⁻¹ 附近的 Si-CH₃ 弯曲振动峰, 798 cm⁻¹ 处得 Si(CH₃)₂ 平面外弯曲振动峰。

2.2 C_f/SiC 复合材料性能

使用 LPVCS 作为第一周期浸渍, 第二至八周期采用 PCS 浸渍, 第八周期以后采用 LPVCS 致密化制备 C_f/SiC 复合材料记为 A, 由 PCS 制备的 C_f/SiC 复合材料记为 B。试样 A、B 在常温下的力学性能见表 2。从表中可以看出, 经过 LPVCS 作为第一周期浸渍改

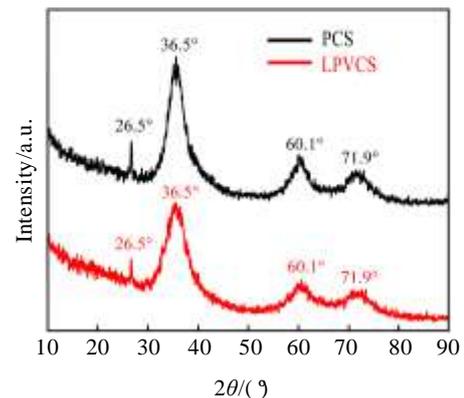


图 2 PCS 与 LPVCS 在 1200 °C 下热解产物的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the pyrolysis products of PCS and LPVCS at 1200 °C

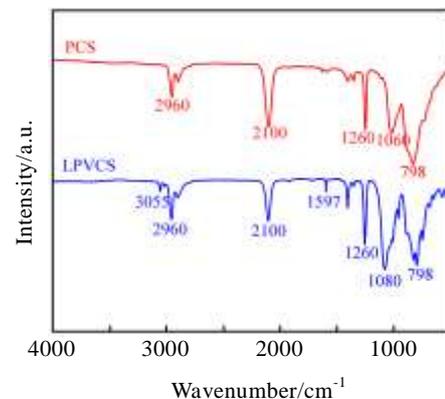


图 3 PCS 与 LPVCS 的红外谱图

Fig.3 FT-IR spectra of PCS and LPVCS

善界面和第八周期后使用 LPVCS 致密化的处理后, 试样 A 具有比 B 更加优异的力学性能。相比于 B, A 的弯曲强度提高了 46.8%, 断裂韧性提高了 133.0%, 可知 LPVCS 的引入可以大幅度提高材料的力学性能。此外, 由试样 A、B 的密度可知, A 的密度比 B 的密度高 8%, 说明了第八周期之后使用 LPVCS 浸渍裂解起到了致密化基体的效果。

试样 A 在 Ar 环境高温下保温 1 h 之后的力学性能见表 3。由表 3 可知, 随着温度的升高, 试样 A 的力学性能逐渐降低。在 1400 °C 时, 其弯曲强度保留率为 90.9%, 断裂韧性保留率为 90.4%, 可知在 1400 °C 材料保有较高的力学性能, 材料并未发生灾难性破坏。而在 1600 °C 时, 其弯曲强度保留率为 59.5%, 断裂韧性保留率为 62.8%, 材料的力学性能下降较为明显。

2.3 微观机理分析

通过对常温力学性能测试样品的断裂面微观形貌观察可知其断裂机制, 试样 A、试样 B 的断裂面 SEM 形貌如图 4 所示。从图 4 可以知, 在试样 A 中纤维与基体之间的结合力较适中, 断面可以观察到大量的纤维脱粘、拔出, 表现出韧性断裂; 而试样 B 的断裂面为平坦的断裂面, 纤维被基体紧密的包裹, 没有纤维拔出现象, 表现出脆性断裂, 纤维无法充分发挥传递载荷的作用。

两个方面的原因导致了材料在高温环境下力学性能的下降: 第一个方面, 基体中 SiC_xO_y 相的分解导致了基体强度的下降从而导致了 C_f/SiC 复合材料力学性能的下降 (如图 5 基体致密度的下降); 第二个方面, 随着温度的升高, 基体中 SiC 晶粒的长大 (如图 6 吸收峰的增强) 也导致了基体强度变低, 从而导致了 C_f/SiC 复合材料力学性能的下降。

表 2 试样的常温力学性能

Table 2 Mechanical properties of samples at room temperature

Sample	Density/ g cm^{-3}	Flexural strength/MPa	Fracture toughness/ $\text{MPa m}^{1/2}$
A	1.92	442	26.1
B	1.78	301	11.2

表 3 试样 A 的高温力学性能

Table 3 Mechanical properties of sample A at elevated temperature

$T/^\circ\text{C}$	Flexural strength/MPa	Fracture toughness/ $\text{MPa m}^{1/2}$
1400	402	23.6
1600	263	16.4

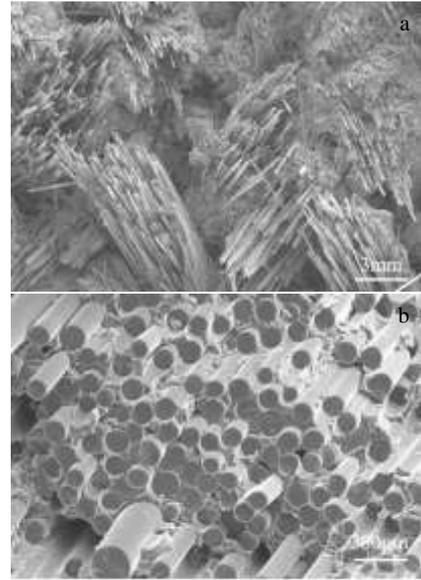


图 4 样品断裂面的 SEM 形貌图

Fig.4 SEM typical fractured surface morphologies of sample A (a) and sample B (b)

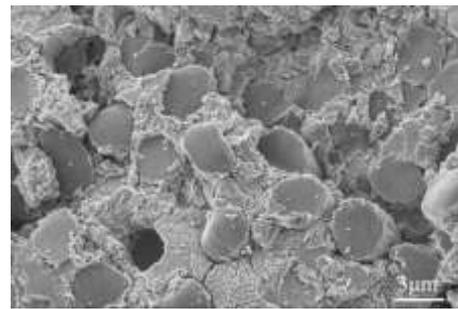


图 5 1600 °C 下试样 A 断裂面的 SEM 形貌图

Fig.5 SEM typical fractured surface morphology of sample A at 1600 °C

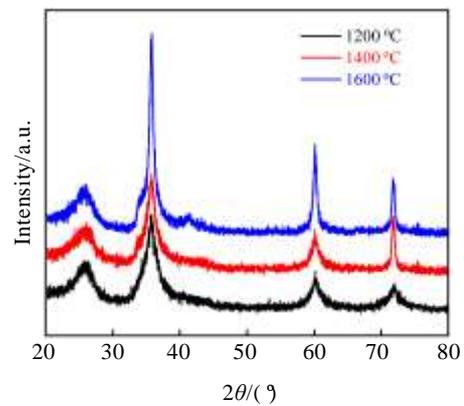


图 6 基体高温处理后的 XRD 谱图

Fig.6 XRD patterns of matrix after elevated temperature heat-treatment

3 结 论

1) 采用引入 LPVCS 作为先驱体的方法, 对 C_f/SiC 复合材料的界面结合和基体致密度进行改进, 能够制备出性能较好的 C_f/SiC 复合材料。

2) 第一周期使用 LPVCS 浸渍得到了合适的界面结合强度, 第八周期之后使用 LPVCS 浸渍提高了 SiC 基体的致密化程度, 相比于全周期采用 PCS 浸渍制备的 C_f/SiC 复合材料, 第一周期使用 LPVCS 浸渍, 第二至八周期使用 PCS 浸渍, 第八周期之后使用 LPVCS 浸渍制备的 C_f/SiC 复合材料力学性能得到提高, 其三点弯曲强度由 301 MPa 提高到 442 MPa, 提高了 46.8%, 断裂韧性由 11.2 MPa m^{1/2} 提高到 26.1 MPa m^{1/2}, 提高了 133.0%。

3) 导致 C_f/SiC 复合材料高温力学性能下降的原因主要是基体中 SiC_xO_y 相的分解, 以及基体晶粒的长大。

参考文献 References

- [1] Katoh Y, Snead L L, Henager C H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367-370: 659
- [2] Odeshi A G, Mucha H, Wielage B. *Carbon*[J], 2006, 44: 1994
- [3] Nozawa T, Hinoki T, Hasegawa A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 386-388: 622
- [4] Xiang Y, Li W, Wang S *et al.* *Surface Coating Technology*[J], 2012, 209: 197
- [5] Lange F F, Tu W C, Evans A G. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 195: 145
- [6] Zhao D, Zhang C, Hu H. *Ceramics International*[J], 2011, 37(7): 2089
- [7] Yu H, Zhou X, Zhang W. *Materials & Design*[J], 2011, 32(6): 3516
- [8] Zhang W G, Hu Z J, Hüttinger K J. *Carbon*[J], 2002, 40(14): 2529
- [9] Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J. *Journal of Materials Science*[J], 1978, 13(12): 2569
- [10] Kochendörfer R. *Key Engineering Materials*[J], 1999, 164-165: 451
- [11] Fan X, Yin X, Wang L. *Corrosion Science*[J], 2013, 74(3): 98
- [12] Burkus J K, Traynelis V C, Jr H R. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2014, 12(3): 481
- [13] Koyanagi T, Ozawa K, Hinoki T. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 478
- [14] Hsueh C H. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 71(6): 490
- [15] Luo Z, Zhou X, Yu J. *Surface Coating Technology*[J], 2014, 258: 146
- [16] Yang B, Zhou X G, Yu J S *et al.* *Materials Science Forum*[J], 2015: 816: 186
- [17] Yang B, Zhou X, Yu J. *Ceramics International*[J], 2015, 41: 4207
- [18] Zhao S, Yang Z, Zhou X. *Journal America Ceramics*[J], 2015, 98: 1332

High Temperature Performance of Modified C_f/SiC Composites with LPVCS

Shi Yunliang, Jian Ke

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Three dimensional and four directional carbon fiber reinforced SiC matrix (C_f/SiC) composites were fabricated by precursor infiltration and pyrolysis process employing a new precursor, liquid polyvinylcarbosilane (LPVCS). LPVCS is a novel precursor with active Si-H and -CH=CH₂ groups with relatively high oxygen content (~7.3 wt%). The mechanical properties improvement caused by ameliorated interface and low porosity was researched. Samples with ameliorated interface employing LPVCS show better mechanical properties than those employing polycarbosilane (PCS). The flexural strength and fracture toughness of the C_f/SiC composites fabricated with PCS are 301 MPa and 11.2 MPa m^{1/2}, respectively, whereas those of the samples fabricated with ameliorated interface are 442 MPa and 26.1 MPa m^{1/2}, respectively. Employing LPVCS for the first infiltration and pyrolysis cycle forms suitable interface, employing PCS as precursor for the left several cycles forms relatively low oxygen content matrix, and then employing LPVCS for the last several cycles forms low porosity, which is the main reason of mechanical properties improvement.

Key words: C_f/SiC composites; LPVCS; high temperature performance

Corresponding author: Jian Ke, Associate Researcher, Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, E-mail: jianke_nudt@163.com