

以一种新型先驱体制备 SiC/SiC 复合材料 高温弯曲性能研究*

High-Temperature Flexural Properties of SiC/SiC Composites With a New Precursor Polymer

国防科学技术大学 CFC 国防科技重点实验室 罗征 周新贵 余金山
陆军航空兵学院飞行理论系 曹鹤

[摘要] 以新型先驱体 LPVCS(含乙烯基液态聚碳硅烷)为原料,以经 CVD 裂解碳(PyC)界面改性的 KD-1 型 SiC 纤维作为增强相,采用先驱体浸渍裂解工艺(PIP)制备三维编织 SiC/SiC 复合材料,并对其室温及 1300℃ 弯曲性能测试表征。试验结果表明,采用 LPVCS 为先驱体制备 SiC/SiC 复合材料,降低了材料制备周期,且 9 个周期后材料密度达到 2.14g/cm³,开孔率为 10.8%。在 1300℃ 空气环境中, SiC/SiC 复合材料弯曲强度达到 470.2MPa,断裂韧性达到 20.7MPa·m^{1/2}。采用扫描电镜对 SiC/SiC 复合材料 1300℃ 下断口形貌进行观察, SiC 纤维存在一定拔出;断口表面存在较为严重的氧化现象,这是导致材料弯曲强度降低的主要原因。

关键词: SiC/SiC 复合材料 先驱体浸渍裂解 高温弯曲性能 氧化

[ABSTRACT] Three dimensional braided silicon carbide (SiC) matrix composites reinforced with KD-1 SiC fibers (SiC/SiC) are fabricated by precursor impregnation and pyrolysis (PIP) process with a new precursor, LPVCS. The high-temperature flexural properties of the SiC/SiC composites are studied. The results show that the preparation cycles of the composite with LPVCS as precursor are reduced and the density and the porosity are 2.14g/cm³ and 10.8% after 9 cycles precursor impregnation and pyrolysis processes. At 1300℃ in the air the composite exhibits excellent mechanical properties with the flexural strength of 470.2MPa and fracture toughness of 20.7 MPa·m^{1/2}. Scanning electron micrographs show that SiC fibers has significant pullout. The fracture surface of the composites show greatly oxidized, and this is the main factor for the decrease of the flexural strength.

Keywords: SiC/SiC composite PIP High-temperature flexural property Oxidation

连续 SiC 纤维增强 SiC 基复合材料(SiC/SiC)凭借其高比强度、高比模量、耐高温、抗氧化、抗蠕变等诸多优异性能,成为一种具有广泛应用前景的高温热结构材料,在航空发动机领域有着广泛的应用前景^[1-4]。

先驱体浸渍裂解工艺(PIP)成本较低,纤维损伤小,可以制备形状复杂、尺寸精度高的陶瓷材料。然而该工艺需要多次的浸渍裂解过程,制备周期较长,且先驱体裂解过程中有大量气体逸出,在产物内部留下大量气孔,导致材料孔隙率较高,影响材料性能^[5-8]。目前,针对 PIP 工艺的研究主要集中在新型先驱体的开发上,通过改善先驱体提高浸渍效率和陶瓷产率、降低孔隙率,进而提高材料的性能。M. Kotani 等^[9-10]采用了 PVS(聚乙烯基硅烷)作为先驱体,引入 SiC 微粉并通过 PIP 工艺制备了 SiC/SiC 复合材料, PVS 显示了好的润湿性和低的黏度,复合材料的致密度和制备效率得到提高。A. Kohyama 等^[11]将 PMS(聚甲基硅烷)与 PCS 按质量比 7:3 混合作为先驱体得到近化学计量比的 SiC 基体,在引入了 ZrSiO₄ 等填料后复合材料呈现较好的高温力学性能,1673 K 下拉伸强度为 380MPa。AHPCS(全氢聚碳硅烷)在室温下为低黏度液体,且 Si 与 C 原子配比为 1:1,是极有前景的新型先驱体^[12], C. A. Nannetti 等^[13]和 S.M. Dong 等^[14]分别采用 AHPCS 制备了 SiC/SiC 复合材料,复合材料经 1700℃ 热处理后显示良好的结晶性和热导率(30W/m·K)。

本文选用一种含活性 Si-H 和 -CH=CH₂ 基团的新型先驱体 LPVCS 作为原料、以经过 CVD 工艺制备 PyC 界面层的 SiC 纤维为增强相、采用 PIP 工艺制备了 SiC/SiC 复合材料。对 SiC/SiC 复合材料高温弯曲性能进行了测试表征,并对其微观结构及损伤机理进行了研究。

1 SiC/SiC 复合材料的制备

先驱体 LPVCS 由国防科学技术大学生产,该先驱体常温下即为液态,无需加溶剂溶解,陶瓷产率可达 60% 以上。SiC 纤维为国防科学技术大学 CFC 重点实验室采用先驱体裂解工艺生产的 KD-1 型 SiC 纤维;

* 国家自然科学基金项目(51372274)资助。

SiC 纤维三维编织件委托常州伯龙宇航科技有限公司进行编制,纤维体积分数约 46.5%,织物结构为三维四向。

SiC/SiC 复合材料的制备主要包括 4 个过程:(1)经 PyC 涂层的 SiC 纤维编织件在 LPVCS 中真空浸渍 24h ;(2)首次浸渍后进行热模压定型并交联;(3)交联产物采用 20℃ /min 的升温速度在氮气中至 1100℃ 进行高温裂解;(4)反复进行浸渍-交联-裂解过程,至增重率低于 1%,得到致密的 SiC/SiC 复合材料,材料的微观结构如图 1 所示。

采用阿基米德排煤油法测 SiC/SiC 复合材料的密度和开孔率。复合材料的室温弯曲强度和断裂韧性采用三点弯曲法在 GTM91100 型电子万能试验机上测定,高温性能测试在北京航空航天大学 WDW-100 型材料力学测试系统中进行。弯曲强度试样的尺寸为 65mm × 4mm × 3mm (长 × 宽 × 高),跨距为 30mm,加载速度为 0.5mm/min。断裂韧性采用单边切口梁法 (SENB),试样尺寸为 35mm × 4mm × 8mm (长 × 宽 × 高),切口深度约 4mm,跨距 30mm,加载速率 0.2mm/min。测试试样如图 2 所示,试验数据均为 5 根试样的平均值。

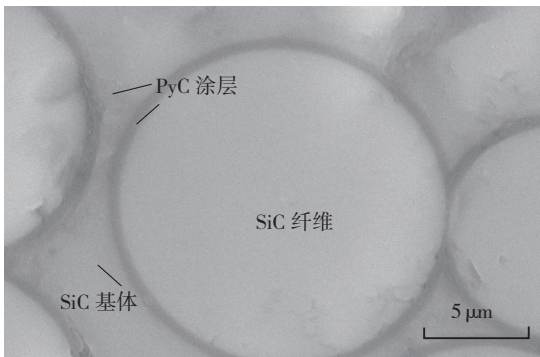


图1 SiC/SiC复合材料微观结构

Fig.1 Microstructure of the SiC/SiC composites



图2 SiC/SiC复合材料试样

Fig.2 Specimen of SiC/SiC composites

2 结果与讨论

2.1 LPVCS 本征特征

表 1 给出了 LPVCS 与传统先驱体 PCS (聚碳硅烷) 本征性能对比。LPVCS 在室温下呈液态,具有较低的粘

表1 LPVCS与PCS本征特性

室温下状态	LPVCS 液态	PCS 固态
分子量	357	1742
密度 / (g · cm ⁻³)		
初始状态	1.04	1.15
裂解后	2.42	2.34
浸渍	无需溶剂	需二甲苯为溶剂
粘度 / (mPa · s)	20	25
陶瓷产率 / %	59.5	31.5

度(20mPa·s),在 300℃ 发生交联固化反应降低小分子溢出并使材料定型,1100℃ 发生裂解反应生成 SiC 陶瓷,体积收缩且陶瓷产率达到近 60%^[15]。PCS 室温下需要溶剂溶解才能用于浸渍,没有固化点,且在 1100℃ 裂解发生体积膨胀,导致材料内部产生孔隙^[16]。

图 3 为不同先驱体下的周期增重曲线。由图 3 可见由于 LPVCS 的良好浸渍特性和高陶瓷产率,材料的制备周期缩短。采用 LPVCS 为先驱体浸渍裂解 9 个周期后,材料的密度为 2.14g/cm³,开孔率为 10.8%;以 PCS 为先驱体制备的 SiC/SiC 复合材料浸渍裂解 14 个周期后,密度为 2.01g/cm³,开孔率为 13.1%。

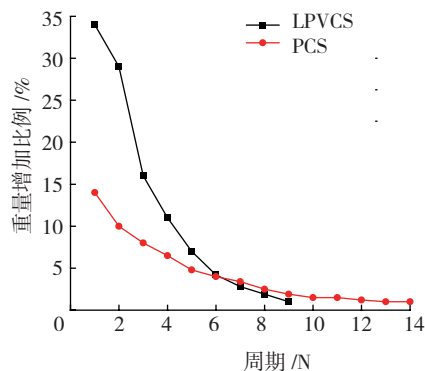


图3 不同先驱体制备SiC/SiC复合材料增重-周期曲线

Fig.3 Weight increase-curve curves of SiC/SiC composites by different precursors

2.2 弯曲性能测试

试验中,定义 S⁰_{RT} 为无 PyC 界面层的 SiC/SiC 复合材料室温性能参数, S⁰₁₃₀₀ 为无 PyC 界面层的 SiC/SiC 复合材料 1300℃ 下的性能参数; S¹_{RT} 为有 PyC 界面层的

表2 PIP工艺制备得到SiC/SiC复合材料性能

试样	密度 / g · cm ⁻³	开孔率 / %	弯曲强度 / MPa	弹性模量 / GPa	断裂韧性 / MPa · m ^{1/2}
S ⁰ _{RT}	2.16	10.4	350.4	59.1	10.9
S ⁰ ₁₃₀₀	2.16	10.4	304.2	27.5	18.7
S ¹ _{RT}	2.14	10.8	607.4	95.3	29.8
S ¹ ₁₃₀₀	2.14	10.8	470.2	34.1	20.7

SiC/SiC 复合材料室温性能参数, S^1_{1300} 为有 PyC 界面层的 SiC/SiC 复合材料 1300℃ 下的性能参数。表 2 给出了以 LPVCS 为先驱体制备 SiC/SiC 复合材料的性能参数。从表 2 中可见, 有无 PyC 界面层对复合材料致密度影响不大, 二者的密度与开孔率基本相当; 有 PyC 界面层的 SiC/SiC 复合材料室温及高温均表现出优异的弯曲性能。

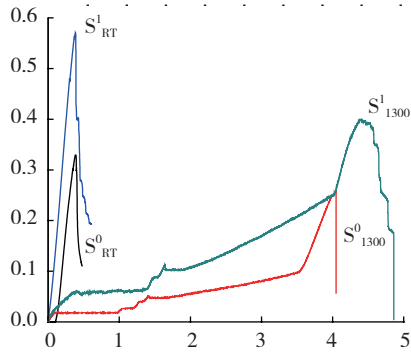


图4 SiC/SiC复合材料载荷-位移曲线

图 4 所示为 SiC/SiC 复合材料室温及 1300℃ 三点弯曲法测试的载荷 - 位移曲线。 S^0_{RT} 的弯曲强度为 350.4MPa, 断裂韧性为 10.9MPa·m^{1/2}, 弹性模量为 59.1GPa。 S^0_{1300} 的弯曲强度为 304.2MPa, 断裂韧性为 18.7MPa·m^{1/2}, 弹性模量为 27.5GPa, 断裂韧性较室温环境下有所提高。由图 4 可见 S^0_{1300} 断裂过程失效位移明显增长, 存在一定的“假塑性”。原因可能是在 1300℃ 下, SiC/SiC 复合材料内部残余应力由压应力转化为拉应力, 纤维与基体的界面结合强度降低, 使纤维发挥了脱粘、桥连、拔出等作用; 另外, 高温环境下纤维的蠕变也使得复合材料的失效位移增加, 表现了“假塑性”的特征。 S^1_{RT} 的弯曲强度达到 607.4MPa, 断裂韧性达到 29.8 MPa·m^{1/2}, 较 S^0_{RT} 性能有了大幅提升, 这主要是 PyC 界面层提供了合适的界面结合强度, 使得纤维能够充分发挥其增强增韧的作用。 S^1_{1300} 性能较 S^0_{1300} 弯曲强度提升了近 50%, 达到 470.2MPa, 断裂韧性达到 20.7 MPa·m^{1/2}。这是由于: PyC 涂层有效地减少了高温裂解对纤维造成的损伤, 保护了纤维; 在材料断

裂过程中, 界面可以环节基体裂纹端部的应力集中, 在纤维断裂前发生脱粘、裂纹偏转, 达到了调节界面应力、阻止裂纹向纤维内部扩展的作用; PyC 涂层减弱了纤维与基体的界面结合强度, 使纤维可以充分的增韧的作用。

2.3 微观形貌及损伤机理

图 5 为 SiC/SiC 复合材料断口微观形貌。从图 5(a) 中可见 S^0_{RT} 断口较为平整, 纤维拔出较少, 这主要是由于纤维与基体的界面结合强度较强, 纤维不能有效发挥增韧作用。在图 5(b) 中, S^0_{1300} 断口纤维拔出较图 5(a) 明显, 但断口存在较多的平整区域, 表明纤维没有很好的起到增韧作用。图 5(c) 由于 PyC 界面层的作用, 使得材料界面结合强度适中, S^1_{RT} 纤维拔出明显。图 5(d) 中纤维拔出较为明显, 单主要呈现束状拔出。

SiC/SiC 复合材料的主要承载单元是 SiC 纤维, 在 1300℃ 空气环境下, SiC 与氧气发生反应生成了 SiO₂ 等产物(反应式如(1)、(2)所示), 不仅对纤维造成了损伤, 降低了纤维性能, 而且改变了纤维与基体的结合状态, 对纤维拔出及增韧作用造成影响; 同时, 氧化物的生成在复合材料表面形成一层保护膜, 阻止材料的进一步氧化。

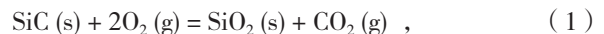


图 6 为 S^0_{1300} 断口氧化的宏观及微观形貌。图 6(a) 中材料断口处存在严重的氧化现象, 这是氧气随着裂纹

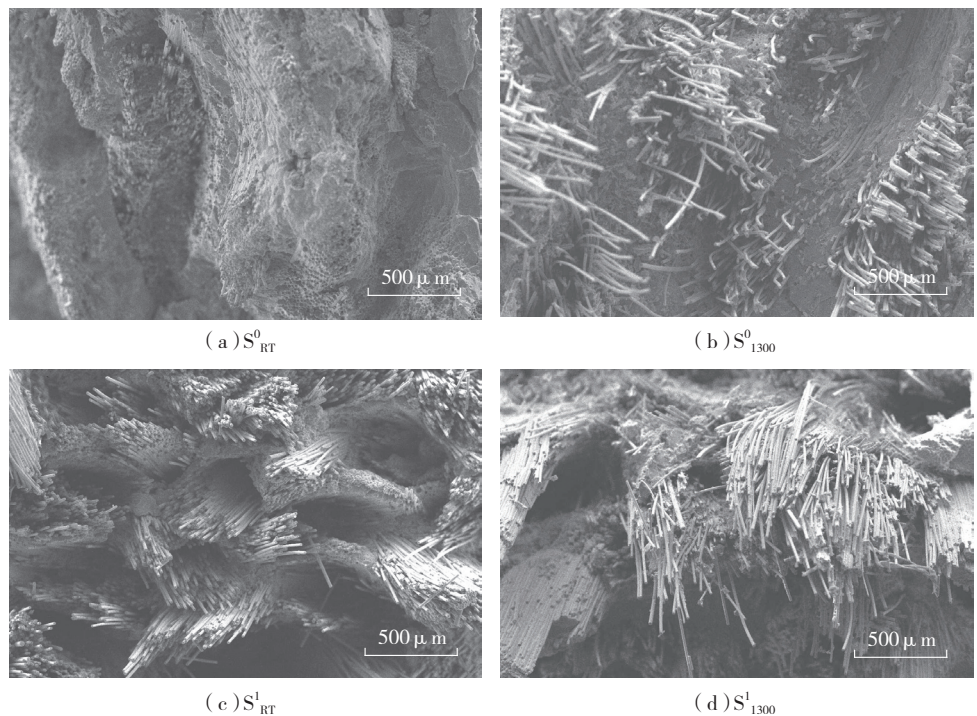
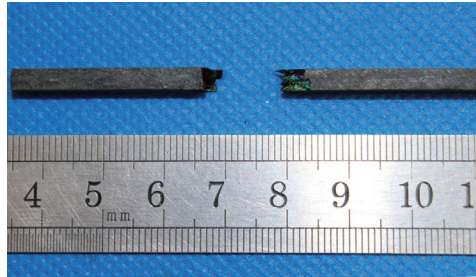


图5 SiC/SiC复合材料断口微观形貌

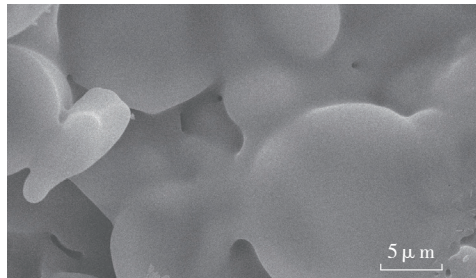
Fig.5 Fracture micro-morphology of the SiC/SiC composites

的扩展持续进入到材料内部所造成的;图6(b)纤维和基体之间生成的致密“玻璃相”氧化物层是氧化的有力证据。“玻璃相”可以阻挡氧气向纤维与基体间的孔洞及裂纹扩散,形成了自密封的抗氧化层,对纤维及基体具有一定的保护作用,这也是 S^0_{1300} 在1300℃的强度保留率仍然可以达到86.9%的原因。

S^1_{1300} 高温弯曲强度高于 S^0_{1300} ,达到470.2MPa。主



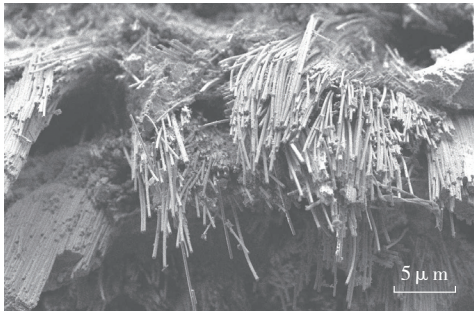
(a)宏观



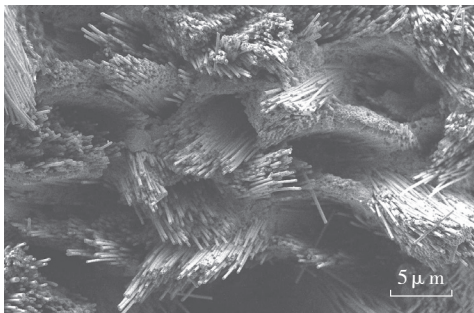
(b)微观

图6 S^0_{1300} 断口氧化的宏观与微观形貌

Fig. 6 Macro-and Micra Morphology of fracture oxidation of the S^0_{1300}



(a) S^1_{RT}



(b) S^1_{1300}

图7 S^1_{RT} 与 S^1_{1300} 断口形貌对比

Fig.7 Comparisons between S^1_{RT} and S^1_{1300} fracture surface

要原因在于:1300℃空气中,虽然PyC与氧气发生反应而变薄,但是残余的PyC涂层仍能起到调节界面强度的作用;PyC涂层对纤维具有一定的保护作用,不仅在制备复合材料的过程中降低了SiC纤维的损伤,在高温空气环境中,对SiC纤维起到了隔离氧气的作用,使得纤维性能得以保证。图7为 S^1_{RT} 及 S^1_{1300} 断口形貌对比,由图7(b)可见 S^1_{1300} 的SiC纤维与SiC基体周围也产生了致密的“玻璃相”氧化物层,该氧化物层对SiC纤维及PyC涂层起到了一定保护作用,防止了复合材料的进一步氧化。

3 结论

本文以LPVCS作为先驱体,经CVD工艺PyC涂层的SiC纤维作为增强相,采用PIP工艺制备了三维编织SiC/SiC复合材料,并对其高温弯曲性能及微观形貌进行了测试表征。试验结果表明:以LPVCS为先驱体制备SiC/SiC复合材料可以降低制备周期,且材料具有较高的致密度。在1300℃空气环境中,SiC/SiC复合材料表现出优异的弯曲性能:弯曲强度达到470.2MPa,断裂韧性达到 $20.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。高温氧化对纤维的损伤及对界面结合的影响是造成SiC/SiC复合材料弯曲性能下降的主要原因。

参考文献

- [1] Yu H J, Zhou X G, Wang H L, et al. Mechanical properties of 3D KD-1 SiCf/SiC composites with engineered fibre-matrix interfaces. *Composites Science and Technlgy*, 2011, 71(5): 699-704.
- [2] Wang H L, Zhou X G, Jin S Y, et al. Microstructure, mechanical properties and reaction mechanism of KD-1 SiCf/SiC composites fabricated by chemical vapor infiltration and vapor silicon infiltration. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2011, 528(6): 2441-2445.
- [3] Zhao S, Zhou X G, Yu J S, et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of PIP-SiC/SiC composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2013(599): 808-811.
- [4] Yu H J., Zhou X G, Zhang W, et al. Mechanical behavior of SiCf/SiC composites with alternating PyC/SiC multilayer interphases. *Mater. Des.* 2013(44): 320-324.
- [5] Haug T, Knale H. Processing, properties and structure development of polymer-derived fiber-reinforced SiC. *J Am Ceram Soc*, 1989 72(2): 104-110.
- [6] Tanaka T, Tamari N, Kondo I, et al. Fabrication of three-dimensional tyranno fibre reinforced sic composite by the polymer precursor method. *Ceramic International*, 1998, 24(5): 365-370.
- [7] Shin D W, Tanaka H. Low-temperature processing of ceramic woven fabric/ceramic matrix composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(1): 97-104.
- [8] Peuchert M, Vaaha T, Kohyama A, et al. Ceramics from

(下转第85页)

究 2.5D 机织碳化硅纤维的设计和织造具有重要意义^[5]。

2 碳化硅纤维长丝机织物应用的研究

整体织造出来的碳化硅纤维预制件,有效地避免了后续加工过程中对纤维的损伤,提高了构件的损伤容限,加工纤维身具备优异的性能,因此,在武器装备、建筑、汽车、电子产品等领域有广泛的应用:

(1)耐热材料:如汽车尾气处理中的脱尘、脱硫装置、高温输送带、航天飞机柔性放热材料、过滤器、催热机载体等;

(2)高强度耐磨材料:如汽车或飞机用刹车盘;

(3)复合材料增强相:机织碳化硅纤维用于树脂、金属基、陶瓷基复合材料,可用于制造防弹衣插板,雷达天线罩和飞行器的结构材料;

(4)抗盐雾材料:机织各种结构的碳化硅纤维布主要用于轮船构件等耐盐雾、海水腐蚀;

(5)隐身材料:机织 2.5D 碳化硅纤维因增加了织物厚度,使材料吸波性能提高,用于各种结构吸波材料。

3 结束语

通过对碳化硅纤维长丝性能及织造过程的研究,分析了碳化硅纤维织造过程中的难点及改进关键技术。通过对连续碳化硅纤维长丝织造技术的研究,解决了碳化硅纤维的编织问题,为连续 SiC 纤维在高性能复合材料方面应用打下基础,同时也能及时指导上游纤维制造工序共同改进 SiC 纤维的可编织性。未来,企业将不断改进碳化硅纤维长丝的织造技术,开发更多更好的碳化硅纤维预制件产品,为我国新材料界特别是高性能纤维复合材料在航空航天上应用作出应有的贡献。

参考文献

- [1] 崔俊芳. 三维机织物织造方法的研究[D]. 天津:天津工业大学,2002.
- [2] 李英富. 碳纤维布的织造及其应用. 新材料产业,2010(4): 32-34.
- [3] 卢士艳,聂建斌. 角度连锁三维机织物的设计与生产. 棉纺织技术,2005,33(2): 72-75.
- [4] 杨彩云,李嘉禄. 复合材料用 3D 角连锁结构预制件的结构设计. 天津复合材料研究所.2005.
- [5] 曹海建,钱坤,李鸿顺. 2.5D 机织复合材料的设计与织造. 上海纺织科技,2009,37(1): 12-18.

(责编 亿霖)

(上接第 78 页)

- organometallic polymers. Adv Mater, 1990, 2(9): 398-404.
- [9] Kotani M, Inoue T, Kohyama A, et al. Effect of SiC particle dispersion on microstructure and mechanical properties of polymer-derived SiC/SiC composite. Materials Science and Engineering: A, 2003, 357(1-2): 376-385.
 - [10] Kotani M, Inoue T, Kohyama A, et al. Consolidation of

polymer-derived SiC matrix composites: processing and microstructure. Composites Science and Technology, 2002, 62(16): 2179-2188.

[11] Kohyama A, Kotani M, Katky Y, et al. High-performance SiC/SiC composites by improved PIP processing with new precursor polymers. Journal of Nuclear Materials, 2000, 283-287: 565-569.

[12] Kotani M, Katoh Y, Kohyama A, et al. Fabrication and oxidation-resistance property of allylhydridopolycarbosi-lane-derived SiC/SiC composites. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2003, 111: 300-307.

[13] Nannetti C A, Ortona A, Dario A, et al. Manufacturing SiC-fiber-reinforced SiC matrix composites by improved CVI/slurry infiltration/polymer impregnation and pyrolysis. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(7):1205-1209.

[14] Dong S M, Katoh Y, Kohyama A, et al. Microstructural evolution and mechanical performances of SiC/SiC composites by polymer impregnationmicrowave pyrolysis (PIMP) process. Ceramics International, 2002, 28:899-905.

[15] Wang Y Q, Cai S Y. Synthesis and Properties of a Liquid Polycarbosi-lane Containing Allyl Groups. Silicon Mater, 2010, 24(2): 85-88.

[16] Wang Y Q. Study on liquid SiC Ceramic Precursor with Si-H and -CH=CH2 active group[D]. Changsha:National University of Defense Technology, 2010.

(责编 小斌)

(上接第 82 页)

011301.

[8] 袁起立,尹建平,姜勇刚. 连续纤维增强陶瓷基复合材料界面研究进展. 高科技纤维与应用,2007,32(1): 23-27.

[9] 蔡利辉,马青松,刘海韬,等. 连续纤维增强碳化硅复合材料界面区研究进展. 硅酸盐通报,2013, 32(5): 5878-5883.

[10] Carrere N, Martin E, Lamon J. The influence of the interphase and associated interfaces on the deflection of matrix cracks in ceramic matrix composites. Composites Part A, 2000, 31(11):1179-1190.

[11] Baroumes L, Bouillon E, Christin F. An improved long life duration CMC for jet aircraft engine application//ASME Turbo Expo 2002: Power for Land, Sea and Air. American Society of Mechanical Engineers, 2002:119-125

[12] 杨大祥,宋有才. 先驱体法制备连续 SiC 纤维的特性及其应用. 兵器材料科学与工程, 2007, 30(6): 64-69.

[13] 焦健,史一宁,邱海鹏,等. 高性能连续碳纤维增强碳化硅复合材料的制备及其高温力学性能的研究. 功能材料, 2011, 42(S3): 401-403.

[14] 于新民,周万城,郑文景,等. 碳界面层制备工艺对 SiC_x/SiC 材料力学性能的影响. 稀有金属材料与工程,2009, 38(S2): 462-465.

[15] 王得印,宋有才,简科. 组成和结构对连续 SiC 纤维电阻率的影响. 无机材料学报,2012, 27(2): 162-168.

[16] Dong S M, Katoh Y T, Kohyama A. Processing optimization and mechanical evaluation of hot pressed 2D Tyranno-SA/SiC composites. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23: 1223.

[17] Rebillat F, Lamon J, Guette A. The concept of a strong interface applied to SiC/SiC composites with a BN interphase. Acta Materialia, 2000, 48(18-19): 4609-4618.

[18] 楚增勇,冯春祥,宋有才,等. 第十二届全国复合材料学术会议论文集: 复合材料-生命、环境与高科技, 中国天津, 2002: 517-520.

(责编 良辰)