复 合 材 料 学 报　　第22 卷　第5 期　10 月　2005 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 22　No. 5　October　2005

文章编号: 1000-3851(2005) 05-0120-05

低分子量聚碳硅烷制备3D-C_f/SiC 复合材料

邹世钦*, 张长瑞, 周新贵, 曹英斌
(长沙国防科技大学 航天与材料工程学院, CFC 重点实验室, 长沙410073)

摘　要: 研究了低分子量聚碳硅烷(PCS) 通过先驱体浸渍裂解(PIP) 工艺制备C_f/SiC 复合材料。分析表明: PCS 的数均分子量为400, 活性较强, 陶瓷化产率为70 %左右, 在1200 ℃基本转化为微晶态的β-SiC。分别通过3 种不同升温速率制备了3D-C_f/SiC 复合材料试样, 其弯曲强度分别为745.2 MPa、686.7 MPa 和762.5 MPa, 明显高于文献报道3D-C_f/SiC 复合材料弯曲强度300 ~500 MPa 的水平。试样断口的SEM 照片均显示长的纤维拔出, 有良好的增韧效果, 低分子量PCS 裂解得到的基体比较致密。实验结果说明, 低分子量PCS 适合于制备3D-C_f/SiC 复合材料, 并且提高升温裂解速率对材料性能影响很小。

关键词: 低分子量聚碳硅烷; 先驱体浸渍 裂解工艺; C_f/SiC 复合材料
中图分类号: TB 323; TB 332　　**文献标识码**: A

PREPARATION OF 3D-C_f/SiC COMPOSITE WITH LOW-MOLECULAR POLYCARBOSILANE

ZOU Shiqin*, ZHANG Changrui, ZHOU Xingui, CAO Yingbin
(Key Laboratory of National Defence Technology, College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defence Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: 3D-C_f/SiC composites were prepared with low-molecular polycarbosilane (PCS) using a precursor infiltration pyrolysis (PIP) process. The average molecular weight of active PCS is 400 (M_n). The ceramic yield is approximately 70 %, and PCS was translated into β-SiC crystal at 1200 ℃. The samples of 3D-C_f/SiC composites were prepared at three different heating rates. Bending strengthes were respectively 745.2 MPa, 686.7 MPa, and 762.5 MPa. SEM photographs of sample fracture surfaces indicate that in the micro-structures there are long fibers pulled out, and the fracture toughness is high. The matrix is close-grained. The research indicates that 3D-C_f/SiC composites with low-molecular polycarbosilane have good mechanical performance, and the low-molecular PCS fits the preparation of 3D-C_f/SiC composites by PIP process.

Keywords: low-molecular polycarbosilane (PCS); precursor infiltration pyrolysis (PIP); C_f/SiC composites

聚合物先驱体浸渍 裂解工艺(PIP) 是制备SiC 陶瓷基复合材料最常用的工艺之一。将主链含有Si 的有机聚合物溶液或熔融体浸渍碳纤维或者碳纤维的编织体, 干燥固化后在惰性气体的保护下高温裂解烧结, 得到C_f/SiC 材料。制备SiC 陶瓷常用的聚合物先驱体有: 聚碳硅烷(PCS)、聚甲基硅烷(PMS)、聚烯丙羟基碳硅烷(AHPCS)、聚乙烯基硅烷(PVS)、氢化聚碳硅烷(HPCS)、聚硅烷(PS) 等[1~5]。PIP 工艺能制备复杂形状的构件, 国内外对PIP 工艺的研究较多。如日本试验空间飞机HOPE-X 的第二代热结构材料中PIP 工艺生产的C_f/SiC 材料做热防护部件[6]; 美国的航天试验验证机X-33 的热保护系统也是使用PIP-C_f/SiC 构件, 如鼻锥、面板等[7,8]。

PIP 工艺制备SiC 陶瓷最常用的有机先驱体是PCS。文献报道的PIP 工艺制备C_f/SiC 复合材料的PCS 通常数均分子量在1200 以上, 软化点较高。如日本的Tanaka 以PIP 工艺制备C_f/SiC 材料

收稿日期: 2004-10-08; 收修改稿日期: 2004-12-27
基金项目: "863" 基金资助(2002AA305102); 国防预研基金资助(41312011002)
通讯作者: 邹世钦, 博士生, 主要从事陶瓷基复合材料的研究　E-mail: zoushiqin@sohu.com

采用的PCS 其数均分子量为1335，重均分子量为2793，软化温度为239 ℃，所采用的升温速率较慢，在PCS 主要失重温度范围以1 ℃/10 min 升温，循环裂解10 次，得到的材料弯曲强度为420 MPa，断裂韧性为11.5 MPa · $m^{1/2}$[9,10]。本文作者研究了采用低分子量的PCS，以不同升温裂解速率制备C_f/SiC 材料，并且比较了材料的力学性能和微观结构。

1 实 验

1.1 原料与测试方法

实验所用的碳纤维为日本东丽公司的12KM40JB，采用三维四向编织。聚碳硅烷(PCS)由国防科技大学CFC 重点实验室制备。

材料强度采用三点弯曲法测试，跨高比取12，加载速率为0.5 mm/min。断裂韧性采用单边切口梁法测试，跨距20 mm，加载速率为0.05 mm/min。测试均在CSG-1101 型电子万能试样机上进行。试样断口的微观形貌在JSM-5600LV(JEOL)型扫描电子显微镜下观察。红外(IR)采用Nicolet-360 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)红外光谱仪进行测定，波谱范围为400～4000 cm^{-1}，样品采用KBr 压片法。热失重和差热分析采用Hi-rES TGA2950 型热重分析仪，在氮气条件下测定，氮气流速为60 mL/min，升温速率为10 ℃/min。XRD 在Siemens D-500 型X 射线衍射仪上进行，测试条件：Cu K_α射线，管电压35 kV，管电流35 mA，2θ= 15°～90°。GPC 在Waters-1515 型高效凝胶溶胶液相色谱仪上进行，溶剂为THF(四氢呋)，流速1 mL/min，以聚苯乙烯作标样。

1.2 制备工艺

实验采用真空浸渍-裂解工艺。将碳纤维体积分数为42%～44%的三维四向编织件(120 mm×60 mm×3.3 mm)置于密闭容器中，抽真空后加入PCS 的二甲苯溶液(50%(质量分数))，浸渍后取出干燥，于N_2保护下裂解，循环浸渍-裂解10 次，得到C_f/SiC 材料。将C_f/SiC 材料切割为50 mm×4 mm×3.3 mm 的试样条，进行力学性能测试。具体工艺流程如图1 所示。

实验按不同升温裂解速率制备了3 种3D-C_f/SiC 复合材料试样。如表1 所示。

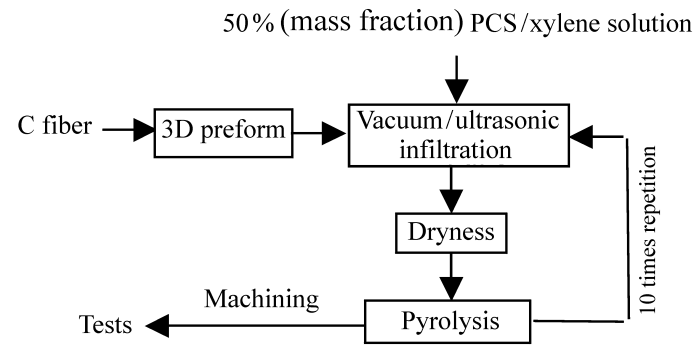

图1 制备工艺路线

Fig.1 The process of materials fabrication

表1 3 种试样的升温裂解时间及温度

Table 1 Heating time and pyrolysis temperature

Samples	Heating time/min	Pyrolysis temperature/℃
S1	3900	1200
S2	1500	1200
S3	1000	1200

2 结果与讨论

2.1 PCS 性能分析

PCS 的基本结构单元为[—Si(R$_2$)—CH$_2$—]$_n$，R 为—CH$_3$或—H，通过在高温裂解过程中一系列的化学反应后转化为富碳的SiC 陶瓷。本实验采用低分子量和低软化温度的PCS。实验测试了PCS 的性能。实验测得其软化温度为110～120 ℃。图2 是高效凝胶溶胶渗透法(GPC)对PCS 分子量及其分布的测试结果，测得其平均分子量为400，分布系数为2.92。

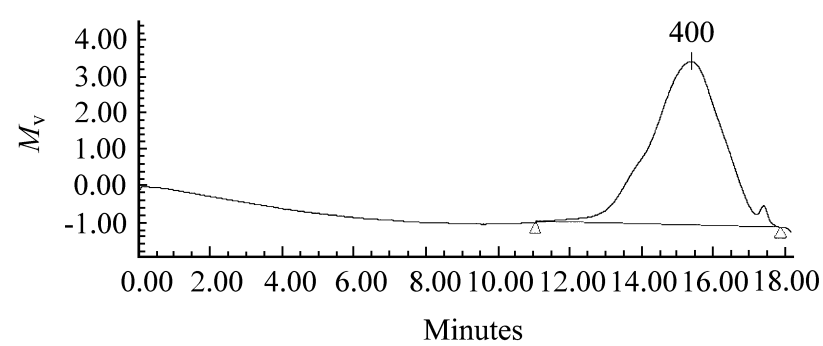

图2 PCS 的高效凝胶溶胶渗透法分析结果

Fig.2 GPC result of low-molecular polycarbosilane

PCS 从有机聚合物裂解成为无机SiC 过程中，主要经历了3 个阶段：(1) 小分子PCS 挥发，未挥发的PCS 分子间脱H$_2$、CH$_4$产生缩合交联。(2) PCS 分子的侧基热分解，脱H$_2$、CH$_4$及部分含硅分子，少量端基分解，其结构从有机物转变为无定形态无机物。分子间环化、交联成三维无机网络，有自由碳出现。(3) 无定形结构开始规整化，出现β-SiC 微晶并缓慢生长。

在PCS 的结构中，Si —H 是其活性单元。从PCS 的红外图谱(图3) 可以看出，在2100 cm^{-1} 附近有一个强峰，该峰为Si —H 的振动峰，说明所用的PCS 在裂解过程中，缩合交联、环化的活性较强。从PCS 的TGA-DTA 曲线(图4) 可以看出，PCS 从140 ℃开始失重，主要的失重区域为140 ～700 ℃，开始失重温度和主要失重温度范围都比分子量在1500 ～2000 的PCS 低150 ℃左右。最终陶瓷产率为70 %左右。DTA 曲线说明，在整个失重过程中的吸热和放热比较复杂，既有分解过程的吸热，也有交联缩合过程的放热。图5 为分别在1000 ℃、1100 ℃和1200 ℃下PCS 裂解产物的红外光谱，主要还剩两个强吸收峰，Si —C 峰和Si —O 峰，表明裂解温度在1000 ℃以上时，Si —H 键及C —H 键均已消失，产物的键组成主要为Si —C 键和少量的Si —O 键，因为Si —O 键对红外的吸收非常敏感，虽然量少也呈现了相对较强的吸收峰。从PCS 在不同温度下的裂解产物的X 射线衍射分析图谱(图6) 可以看出，所用PCS 在1000 ℃时的裂解产物仍为无定形态结构，没有强衍射峰出现，1100 ℃时的衍射峰也非常弱，但在1200 ℃时的裂解产物则有强的βSiC 衍射峰出现，表明所用的低分子量PCS 在1200 ℃时的裂解已经转变为βSiC 晶态产物。

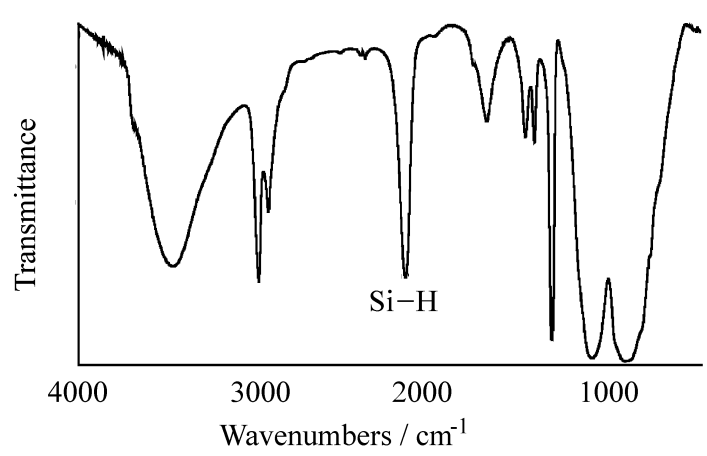

图3　低分子量聚碳硅烷的红外光谱

Fig. 3　IR spectrum of low-molecular polycarbosilane

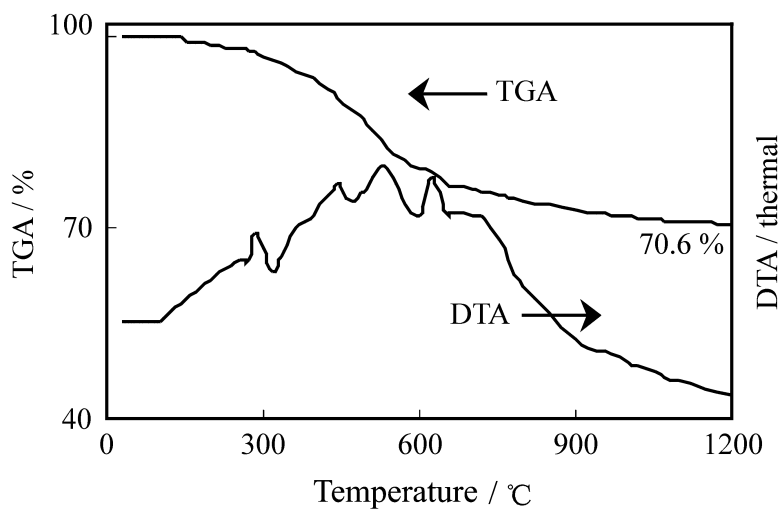

图4　PCS 的热失重和差热分析结果

Fig. 4　TGA and DTA results of low-molecular polycarbosilane

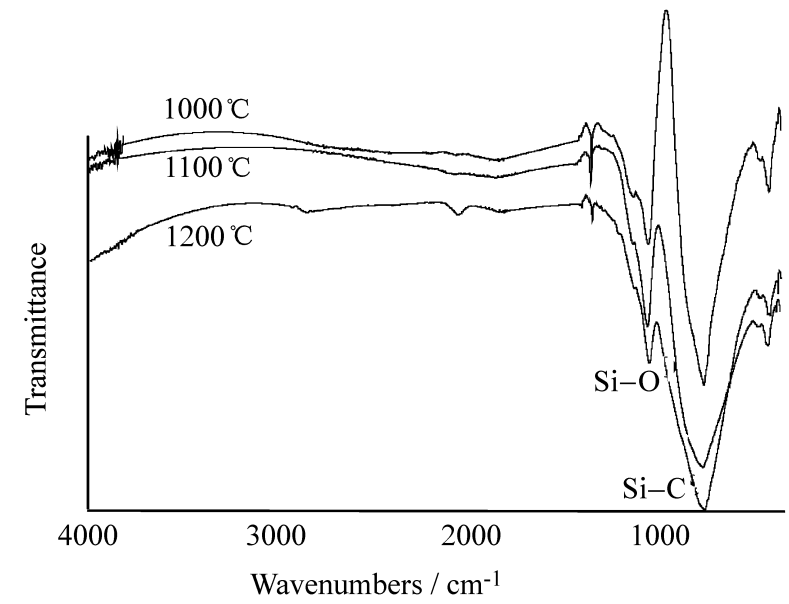

图5　不同温度下PCS 裂解产物的红外光谱

Fig. 5　IR spectrum of the products from low-molecular polycarbosilane at different temperatures

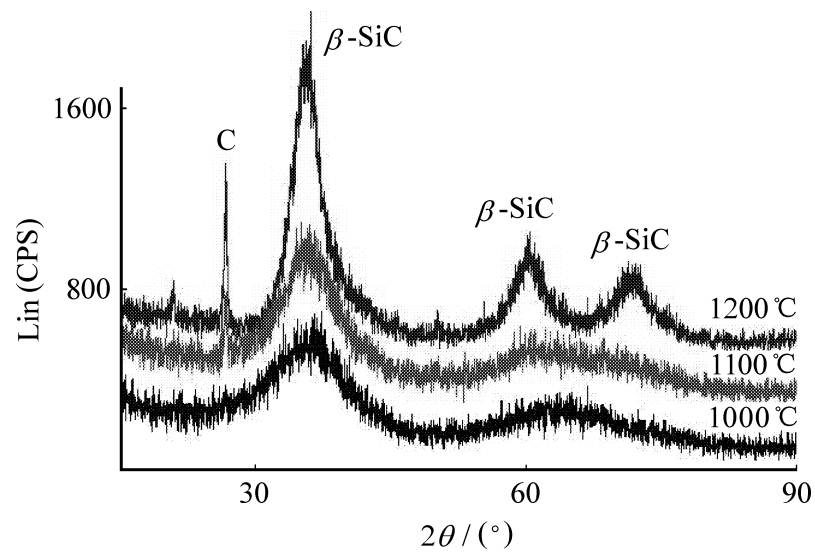

图6　不同温度下PCS 裂解产物的XRD 图谱

Fig. 6　XRD patterns of the products from low-molecular polycarbosilane at different temperatures

2.2　材料性能

对纤维增强陶瓷基复合材料的制备来说，增强纤维的损伤程度、纤维/基体的界面结合强度与性能、纤维的体积分数和材料的孔隙率等均会直接影响复合材料的性能。以PCS 为先驱体的PIP 工艺制备3D-C_f/SiC 材料，PCS 在裂解过程中，有H_2、CH_4、C_2H_6、CO、C_2H_4 及$(CH_3)_2SiH_2$、$(CH_3)_3SiH$、$(CH_3)_4Si$ 等小分子的逸出。同时PCS 还含有能与C 反应的杂质原子。杂质原子及逸出的小分子在高温下可能损伤碳纤维，并且随升温速率的不同而有可能损伤程度不同。同时，PCS 从有机聚合物转化成为无机SiC 的过程中，会发生体积收缩。其体积收缩过程会对编织碳纤维产生拉伸作用，导致碳

纤维的机械损伤。

从对所用的低分子量PCS 的热失重分析结果来看，其在1200 ℃裂解的陶瓷产率与分子量较高的PCS 基本相当，但是因为其分子量低，活性基团Si—H 的含量更高，裂解副产物可能会有所不同，最终会对材料性能产生影响。

实验以不同的升温裂解速率制备了低分子量PCS-PIP 工艺的3D-C_f/SiC 复合材料。从表2 中3 种试样的性能来看，3 种升温速率下制备的材料性能都非常好。3 种升温速率下试样的弯曲强度分别为762.5 MPa、686.7 MPa、745.2 MPa，并且都表现出良好的断裂韧性。通常以分子量为1200～2000 的PCS 所制备的相对应材料的弯曲强度在300～500 MPa。因此实验所用低分子量PCS 制备材料性能明显更高。并且从实验采用的3 种升温制度所制备的材料性能的比较来看，本实验以低分子量的PCS 为先驱体的通过浸渍裂解工艺制备3D-C_f/SiC 复合材料时，升温裂解时间明显更短的升温制度下制备的材料的性能并没有降低。这为制定更快速的材料制备工艺方案提供了依据。可以更有效地提高生产效率，缩短材料的制备周期。

表2　3 种试样的性能比较

Table 2　Main properties of three samples

Samples	Bending strength / MPa	Fracture toughness /(MPa·$m^{1/2}$)	Density /(g·cm^{-3})
S1	745.2	24.5	1.95
S2	686.7	23.1	1.92
S3	762.5	25.3	1.91

2.3　微观结构分析

纤维增强复合材料主要是通过基体裂纹偏转、纤维/基体界面脱粘、纤维断裂、纤维拔出等增强增韧机理来提高材料性能。

图7 为低分子量PCS-PIP 工艺制备的3 种不同升温速率下3D-C_f/SiC 复合材料试样断口的SEM 照片。从试样断口的微观结构可以看出，3 种试样均有非常长的纤维拔出；纤维表面保持平整，较少的损伤缺陷，说明低分子量PCS 在裂解收缩的陶瓷化过程中，对纤维的化学损伤和机械操作都比较少；从纤维间基体的微观形貌来看，基体比较致密，在纤维间的分布比较匀称；基体中纤维拔出后留下的孔洞排列整齐且保持完整；纤维的取向基本保持原来碳纤维的编织方向。

由试样的断口形貌分析，不同的升温速率下所制备的材料均具有连续纤维增强复合材料所需要的良好的微观结构。因此从材料的微观结构可以说明，低分子量的PCS 适合于PIP 工艺制备3D-C_f/SiC 复合材料。

3　结　论

实验采用低分子量的PCS 制备了3D-C_f/SiC 复合材料，分别采用单次升温裂解总时间为3900 min、1500 min、1000 min，循环浸渍/裂解10 次的3 种升温制度制备了3D-C_f/SiC 复合材料试样。并进行了PCS 的性能分析及所制备的3D-C_f/SiC 复合材料试样的性能与微观结构分析。

(1) 实验所用低分子量PCS 的软化温度为120～130 ℃，平均分子量为400。红外分析表明：其在波数为2100 cm^{-1} 附近有Si—H 的强吸收峰，说明其活性较强。TGA 曲线则说明其开始失重温度仅为140 ℃左右，主要失重温度范围为140～700 ℃，比通常用的PCS 大约低150 ℃。XRD 分析说明，其在1200 ℃时基本转变为β-SiC 晶态产物。

(2) 3 种不同的升温制度所制备的3D-C_f/SiC 复合材料试样的弯曲强度分别为745.2 MPa、

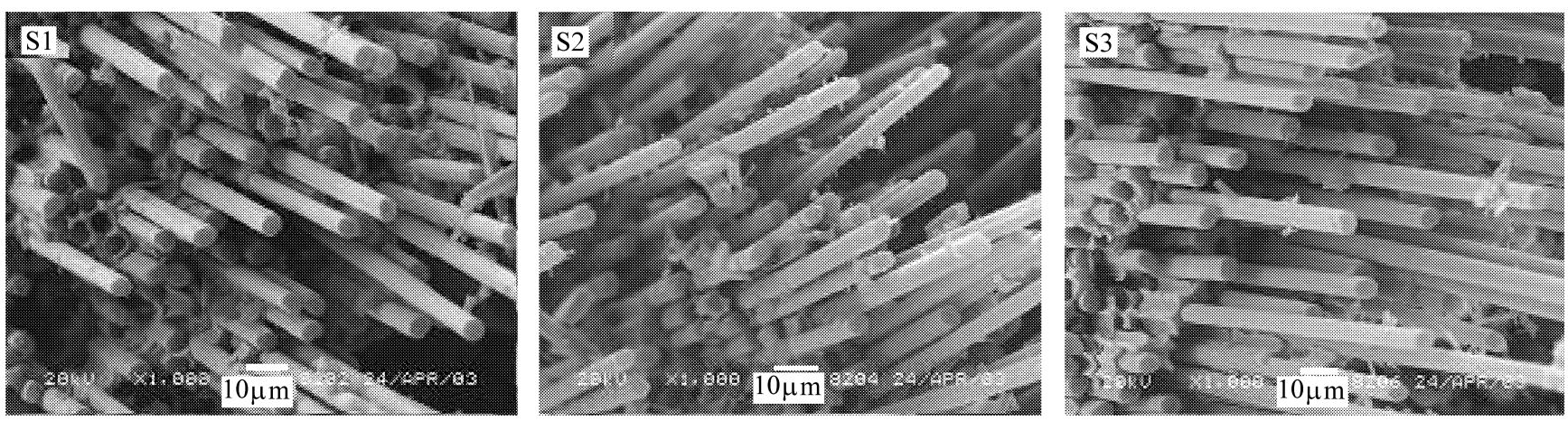

图7　试样断口纤维拔出的微观结构

Fig. 7　Micrographs of the fracture surface of samples

686.7 MPa、762.5 MPa，断裂韧性分别为24.5 MPa·$m^{1/2}$、23.1 MPa·$m^{1/2}$、25.3 MPa·$m^{1/2}$。以低分子量PCS所制备的材料力学性能比分子量在1200以上的PCS所制备的3D-C_f/SiC材料力学性能要高。并且适当提高升温裂解速率没有影响材料性能。

(3) 通过SEM的扫描照片可以看出，试样断口有较长的碳纤维拔出，纤维表面平整和基体致密。说明低分子量在低温裂解过程中对增强碳纤维的化学损伤和物理损伤都比较小，并且其裂解产物βSiC的致密化状态较好。

实验结果表明：低分子量PCS制备的3D-C_f/SiC复合材料有良好的力学性能和微观结构，适合于PIP工艺制备3D-C_f/SiC复合材料。尤其可用于快速升温裂解工艺制备3D-C_f/SiC复合材料，可以缩短制备周期，对于提高C_f/SiC复合材料构件的生产速率和降低生产成本具有非常重要的意义。

参考文献：

[1] Kolaya L E, Lewis N. The influence of carbon on the structure of preceramic polymer derived SiC [J]. Ceram Eng and Sci Proc, 1997, 18(4B): 473-480.

[2] Hocheng H, Tai N H, Liu C S. Assessment of ultrasonic drilling of C/SiC composite material [J]. Composites Part A, 2000, 31(2): 133-142.

[3] Bahloul D H. The role of chemistry in the synthesis of ceramic materials [J]. Key Engineering Materials, 2002, 206-213: 15-20.

[4] 曹英斌，张长瑞，周新贵，等. UD-C_f/SiC陶瓷基复合材料的高温拉伸性能[J]. 复合材料学报，2001，18(3)：81-84.
Cao Yingbin, Zhang Changrui, Zhou Xingui, et al. Tensile properties of UD-C_f/SiC ceramic matrix composites at elevated temperature [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(3): 81-84.

[5] 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——Ⅱ：复合材料的制备及表征[J]. 复合材料学报，2003，20(1)：27-32.
Xie Zhengfang, Chen Zhaohui, Xiao Jiayu. Application of active filler in preparation of fiber reinforced ceramic matrix composites by polymer-infiltration-pyrolysis——Ⅱ: Preparation and performance test of composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(1): 27-32.

[6] Imuta M, Gotoh J. Development of high temperature materials including CMCs for space application [J]. Key Engineering Materials, 1999, 164-165: 439-444.

[7] Trabandt U, Wulz H G, Schmid T. CMC for hot structures and control surfaces of future launchers [J]. Key Engineering Materials, 1999, 164-165: 445-450.

[8] Fischedick J S, Zern A, Mayer J, et al. The morphology of silicon carbide in C/C-SiC composites [J]. Mater Sci and Eng, 2002, A332(1-2): 146-152.

[9] Tanaka T, Tamari N, Kondo I, et al. Fabrication of three dimensional tyranno fibre reinforced SiC composites by the polymer precursor method [J]. Ceram International, 1998, 24(5): 365-370.

[10] 王　波，矫桂琼，潘文革，等. 三维编织C/SiC复合材料的拉压实验研究[J]. 复合材料学报，2004，21(3)：110-114.
Wang Bo, Jiao Guiqiong, Pan Wenge, et al. Tensile and compress experimental investigation of three-dimensionally braided C/SiC composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(3): 110-114.