第 11 卷 第 3 期 复 合 材 料 学 报 Vol. 11 No. 3
1994 年 9 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Sept. 1994

# 先驱体转化法制备碳纤维增强碳化硅复合材料的研究

张长瑞 陈朝辉 张 凌 李永清 周安郴 周新贵
(国防科技大学材料科学与应用化学系,长沙 410073)

**摘 要** 本文采用有机硅先驱体聚碳硅烷转化成碳化硅制备连续碳纤维增强的碳化硅基复合材料。对其制备工艺,如碳纤维体积分数的控制、液相浸渍聚碳硅烷热解转化成碳化硅基体的致密化等进行了研究。结果表明,该工艺对制备连续纤维增强的陶瓷基复合材料是一种有效的方法,易于实现纤维和基体的成型、复合。致密化过程不损伤纤维。

对其 C/SiC 复合材料的性能进行了表征,C 纤维具有明显增韧碳化硅的效果,其断裂机制表现为韧性特征。

**关键词** 聚碳硅烷,碳化硅,碳纤维,C/SiC 复合材料,断裂韧性

## 1 前 言

单一陶瓷由于脆性限制了其广泛地应用,克服陶瓷材料脆性是材料工作者多年来致力于研究的重要任务。纤维增强陶瓷基复合材料(FRCMC)由于具有良好的韧性在国内外引起材料工作者的极大兴趣[1]。它的主要特点是:当 FRCMC 受载裂纹扩展时,具有高强度、高模量的纤维通过各种消耗材料内能的途径,如裂纹偏转、纤维拔出等效应,防止材料发生灾难性的脆性断裂[2-4]。

制备 FRCMC 有许多方法,如烧结法、CVI 法[5]等。烧结法中纤维和陶瓷粉末不易复合成型,烧结时基体产生收缩,或者是热压烧结损伤纤维,制备工艺有困难。CVI 方法将纤维编成预制件,然后气相渗入预制件转化成基体,成本高,周期长。

本文采用有机硅聚合物先驱体转化成陶瓷基体制备 FRCMC,这是一种液相浸渍有机硅聚合物然后转化成基体的新方法[6]。它克服了 CVI 和烧结法的缺点,具有在工艺上容易实现的优点。所用聚合物为聚碳硅烷,增强材料为连续碳纤维。对其制备工艺和所制备的 C/SiC 材料的性能进行了研究。

## 2 实验过程

### 2.1 原材料

(1) 碳纤维 上海碳素厂生产的 PAN 基碳纤维,用 YG—001 单丝纤维电子强力仪测试

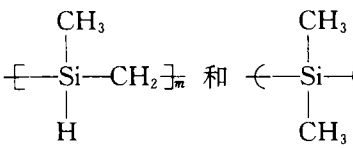
① 本文 1992 年 5 月 25 日收到,1993 年 7 月 15 日收到第二次修改稿

纤维强度、模量和直径,其基本性能见表 1。

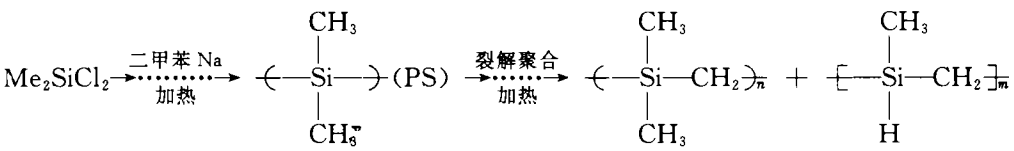
**表 1　连续碳纤维的基本性能**

| 直径 (μm) | 密度 (g/cm³) | 拉伸强度 (MPa) | 弹性模量 (GPa) | 热膨胀系数×10⁻⁶ ℃⁻¹ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 平行 | 垂直 |
| 1～10 | 1.6 | ≥2000 | ≥180 | 0.67 | 22 |

(2) **聚碳硅烷**(PCS)　PCS 在本实验室合成,其主要结构有一甲基和二甲基两种,



由 $Me_2SiCl_2$ 在二甲苯溶剂中与金属钠反应得到聚硅烷(PS),再由 PS 进行裂解重排而成,其反应过程如下:




控制裂解重排温度,可得到不同分子量分布的 PCS,对其 PCS 进行分子量分级,得到不同分子量的 PCS。

(3) β－SiC **微粉**　β－SiC 微粉由本实验室制备,将 PCS 在氮气中 700℃裂解交联,这时 PCS 转化成具有 Si－C 结构的很疏松的物质,加工磨细成微粉,在高温下结晶、脱碳脱氧,得到总碳量为 29.5%、粒径为 1～2μm 的 β－SiC 微粉[7]。

## 2.2　C/SiC 材料的制备

将一定比例的 β－SiC 微粉,PCS 和二甲苯溶剂制备成浆料,用浆料浸渍纤维缠绕工艺制备成浸有浆料的碳纤维的无纬布,碳纤维在制成无纬布前经表面脱胶处理。控制浆料各组份的比例可改变浆料的浓度,浆料浓度越大,无纬布中碳纤维的体积分数越小,基体比例越大。将无纬布切片,单向铺排,150℃模压成型,然后在氮气中,1380℃ 2 小时烧成,得到 C/SiC 基复合材料。在烧成过程中,PCS 热解转化成 SiC 基体,并伴随有气体生成挥发后而留下许多气孔,由于在烧成过程中并没有出现 SiC 的烧结,因而气孔不能排除。为了降低 C/SiC 材料中的气孔,提高材料的强度,我们将这种有气孔的 C/SiC 材料在 PCS—二甲苯溶液中浸渍,使 PCS 填充气孔,然后在 1380℃处理,使填充气孔的 PCS 转化成 SiC,反复浸渍热处理多次,材料的密度和强度依浸渍次数的提高而依次增加,气孔依次缩小。

## 2.3　性能测试及性能表征

室温弯曲强度采用三点弯曲法测定,跨距 30mm,截面高 3mm,宽 4mm。

室温断裂韧性 $K_{IC}$采用直通切口梁三点弯曲法测定,跨距 16mm,高 4mm,宽 2mm,切口宽度 80μm。

拉伸强度的试样为 3×6×100mm,上下夹头间试样长度为 60mm,并测其载荷—位移关系。

扫描电镜观察试样断口的形态。

## 3 结果与讨论

### 3.1 PCS 分子量与试样弯曲强度的关系

PCS 在 C/SiC 材料的烧成过程中会热解转化成 SiC，并伴随着各种有机基团的消失和气体挥发而失重，形成气孔。由于 1380 C 的烧成温度远没有达到 SiC 烧结温度，因而气孔不能排除。气孔的多少与 PCS 的分子量有关，分子量越低，挥发份越多，气孔就会越多，因而影响到材料的性能。在浆料配比、烧成制度相同的条件下，仅改变 PCS 的分子量，制备的 C/SiC 复合材料（不经后续的液相浸渍致密化处理）在烧成过程中的失重和密度的变化如表 2。

表 2 C/SiC 材料在烧成过程中密度和重量的变化

| PCS 分子量 | 760 | 1000 | 1200 | 1300 | 1600 | 1730 | 2000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 生坯密度 ($g/cm^3$) | 1.78 | 1.82 | 1.88 | 1.89 | 1.84 | 1.84 | 1.85 |
| 烧成体密度 ($g/cm^3$) | 1.54 | 1.63 | 1.69 | 1.72 | 1.73 | 1.73 | 1.74 |
| 烧成失重 (%) | 13.4 | 10.2 | 9.7 | 8.5 | 5.8 | 5.5 | 5 |

在烧成过程中，C/SiC 材料无收缩，体积无变化，随着分子量的增加，失重率下降，因而转化成 SiC 的转化率增加。烧成体密度也有所提高。

为确定 PCS 分子量对材料性能的影响，对以上不同分子量制备的 C/SiC 材料测其三点弯曲强度并计算比强度，其不同分子量的 PCS 与 C/SiC 材料的弯曲强度和比强度的关系如图 1 所示，在 PCS 分子量为 1300 时，弯曲强度和比强度都达到最高，说明选用分子量为 1300 的 PCS 为好。从表 2 中知，分子量为 1300 的 PCS 制备的 C/SiC 复合材料在烧成时失重为 8.5%，比分子量为 1300 以上制备的 C/SiC 材料的烧成失重都要高，故而转化率就低；这说明并非转化率越高，材料的弯曲强度就越高，转化率与弯曲率强度并无正比关系。其原因可能与 PCS 的转化机制和形成的材料的显微结构有关。其机制尚待进一步研究。

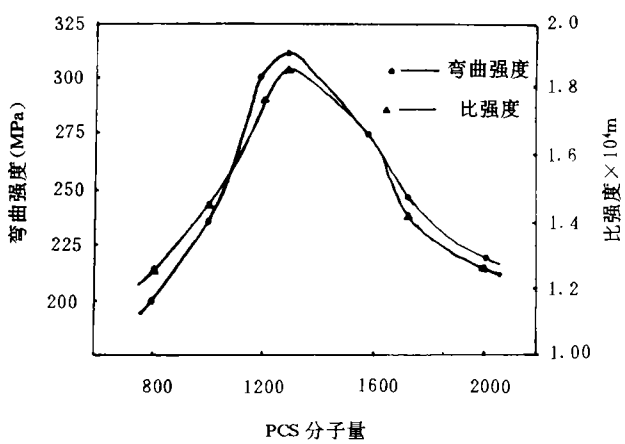



图 1 不同分子量的 PCS 与材料的弯曲强度和比强度的关系

### 3.2 液相浸渍 PCS 并热解转化成 SiC 的次数对材料性能的影响

当 C/SiC 材料未经液相浸渍 PCS 并热解时，C/SiC 材料的最高强度也只有选用分子量为

1300 的 PCS 时的 310MPa;这是由于 PCS 在热解转化成 SiC 基体时气体挥发,形成气孔,1380℃的烧成温度远未达到 SiC 的烧结温度,因而气孔不能排除,材料密度低,导致强度也低。为了提高 C/SiC 材料的强度,我们采用浸渍 PCS—二甲苯溶液,填充 C/SiC 材料中的气孔,然后热解转化成 SiC 基体,反复多次,达到提高材料密度和强度的目的。其浸渍并热处理的次数与 C/SiC 材料的密度和弯曲强度的关系如图 2 所示,随着浸渍次数的提高,C/SiC 材料的密度和弯曲强度都相应提高,经四次浸渍并热解后,材料密度由未浸渍时的 1.72g/cm³,提高到 1.98g/cm³,三点弯曲强度由 310MPa 提高到 475MPa。有研究表明[8-9],PCS 在热解转化过程中,形成具有玻璃结构的 SiC 连续相,该连续相将碳纤维和添加的 β—SiC 微粉网络在一起,随着浸渍 PCS 并热解的次数增加网络连续相含量增加,气孔减少,密度增加,因而强度提高。

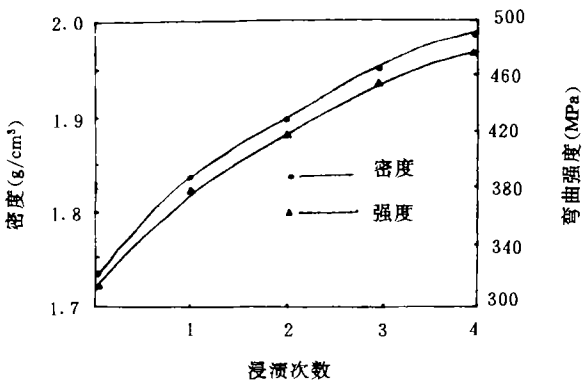



图 2 浸渍 PCS 并热处理次数与 C/SiC 材料的密度和强度的关系

### 3.3　纤维体积分数和弯曲强度的关系

C/SiC 材料中碳纤维的体积分数 $V_f$ 是由浸渍浆料的配比或浓度控制的,改变浆料中的配比,可制得不同纤维体积分数的 C/SiC 材料。纤维体积分数的测定方法是将体积为 $V$,重量为 $W_0$ 的 C/SiC 试样在氧化气氛中将碳纤维完全氧化后挥发,并考虑试样没有其它重量变化,氧化后试样重量为 $W$,则纤维体积分数 $V_f$ 为

$$V_f=\frac{W_0-W}{\rho_f \cdot V}$$

上式中 $\rho_f$ 为纤维的密度。

图 3 为用分子量为 1300 的 PCS,改变浆料的配比,制得的不同 $V_f$ 的 C/SiC 经四次浸渍 PCS 并热解后材料的弯曲强度。从图中可知,随着 $V_f$ 的提高,弯曲强度也相应线性增加。对于连续纤维单向复合材料的强度 $\sigma_c$ 可由混合律求得:

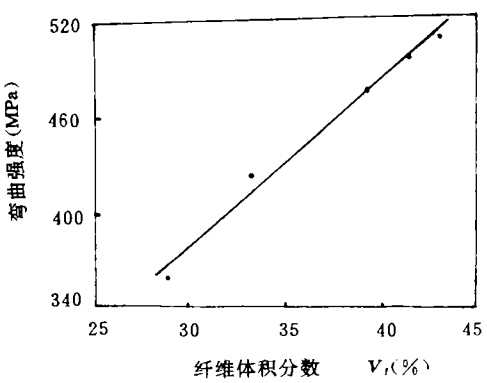


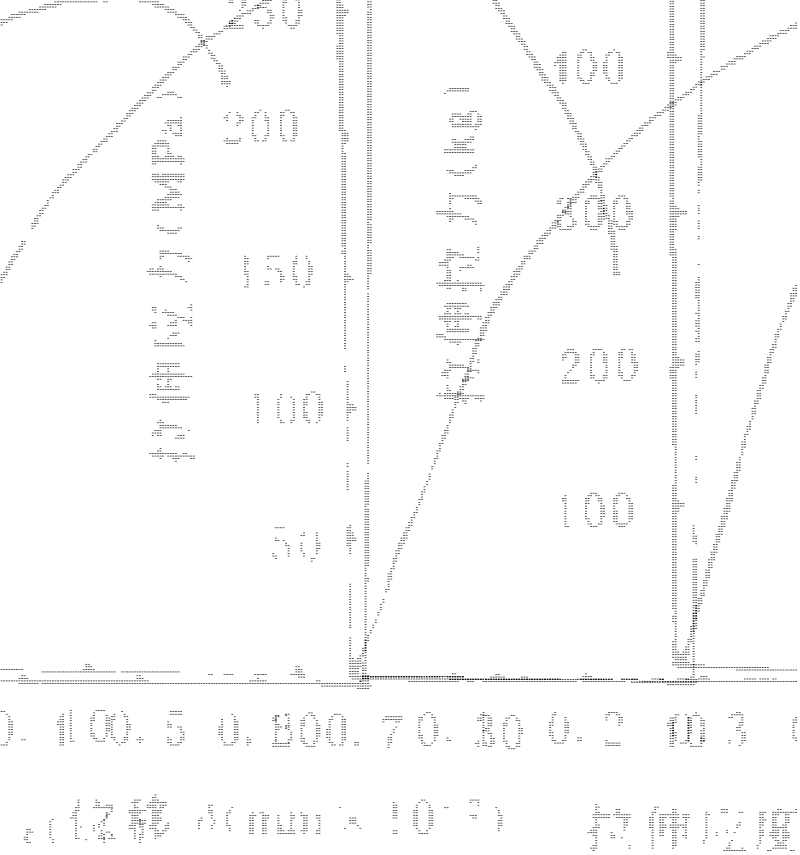

图 3　C/SiC 材料中纤维体积分数 $V_f$ 与弯曲强度的关系

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \tag{1}$$

(1)式中,$\sigma_f$ 和 $\sigma_m$ 分别代表纤维和基体的强度,$V_f$ 和 $V_m$ 分别代表纤维和基体的体积分数,假定 $V_f$ 和 $V_m$ 之和为 1,则(1)式可改写为:

$$\sigma_c = V_f(\sigma_f - \sigma_m) + \sigma_m \tag{2}$$

(2)式中 $\sigma_c$ 与 $V_f$ 的关系为线性关系。从图 3 中可知 C/SiC 材料的弯曲强度与 $V_f$ 近似为线性关系,这说明其弯曲强度和 $V_f$ 的关系符合(2)式。将图 3 的实验结果进行线性回归,可求出 $\sigma_m$


250
200
150
100
50
100
200
100
0.1 0.5 0.8 0.7 0.6 0.2 0.3
伸長 (mm × 10⁻³)
引張強度

# STUDY ON FABRICATION OF C/SiC BY USING POLYCARBOSILANE AS PRECUSOR

Zhang Changrui Chen Zhaohui Zhang Ling
Li Yongqing Zhou Anchun Zhou Xinggui
(Dept. of Materials Science and Applied Chemistry, National University of Defense Technology, 410073)

**Abstract** SiC matrix composite was fabricated by using polycarbosilane as precursor and continous carbon fibers as reinforcer. The process of the fabrication such as polycarbosilane molecular weight, control of fiber volume fraction, liquid impregnation and pyrolysis of polycarbosilane was investigated. The results show that the process is suitable to fabrication ceramic matrix composite reinfoced with continuous fibers.

Properties of the C/SiC composites were studied and the mechanism of fracture is tough fracture.

**Kye words** polycarbosilane, silicon carbrid, carbon fiber, SiC matrix composite, fracture toughness