

# 碳纤维增强 SiBCN 陶瓷基复合材料的制备及性能

王秀军<sup>1,2</sup> 张宗波<sup>1,2</sup> 曾凡<sup>1</sup> 李永明<sup>1</sup> 徐彩虹<sup>1</sup>

(1 中国科学院化学研究所,北京 100190)

(2 中国科学院研究生院,北京 100049)

**文 摘** 以自制的聚硼硅氮烷(P-SiBCN)为基体聚合物利用前驱体浸渍裂解技术(PIP)制备了二维碳纤维增强 SiBCN 陶瓷基复合材料,并对其力学性能进行了初步研究。经 8 次浸渍-裂解,所得复合材料室温弯曲强度为 334 MPa,800℃/氩气条件下弯曲强度 367 MPa。该复合材料未经抗氧化防护处理情况下,800℃静态空气中氧化 3 h 后,强度保留率约为 60%。

**关键词** 聚硼硅氮烷,前驱体浸渍裂解技术,陶瓷基复合材料

## Fabrication and Properties of Carbon Fiber Reinforced SiBCN Matrix Composites

Wang Xiujun<sup>1,2</sup> Zhang Zongbo<sup>1,2</sup> Zeng Fan<sup>1</sup> Li Yongming<sup>1</sup> Xu Caihong<sup>1</sup>

(1 Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**Abstract** Carbon fiber reinforced SiBCN-matrix composites were fabricated by polymer infiltration and pyrolysis route (PIP) with a lab-produced SiBCN precursor (P-SiBCN) as a matrix source. Their mechanical properties were investigated. The composite obtained from 8 PIP-cycles showed its flexure strengths of 334 MPa at room temperature, and in-situ flexure strength of 367 MPa at 800℃ in inert gas atmosphere. The composite retained its 60% strengths upon bending even at 800℃ in air.

**Key words** Polyborosilazane, Polymer infiltration and pyrolysis, Ceramic matrix composites

### 0 引言

连续纤维增强陶瓷基复合材料高温力学性能优异,是高温热结构的理想材料,已经广泛应用于航空航天等军工领域。近些年,在民用领域,连续纤维增强陶瓷基复合材料也找到新的增长点<sup>[1]</sup>。与 CVI 和 LSI 技术相比,聚合物浸渍裂解技术(PIP)制备复合材料具有工艺简单的优点,该制备技术的发展也进一步推动了聚合物前驱体,尤其是含硅聚合物,如聚碳硅烷<sup>[2-3]</sup>、聚硅氧烷<sup>[4]</sup>、聚硅氮烷<sup>[5]</sup>以及聚硼硅氮烷等含杂原子聚合物的发展<sup>[6-9]</sup>。在这些前驱体中,聚硅氧烷商业可得或容易制备,化学性质稳定,结构调控方便,成本低廉。但由其热解制备的 SiCO 陶瓷由于高温下碳热还原反应的发生,使用温度上限为 1 350℃。聚碳硅烷衍生的 SiC 陶瓷虽然热稳定性较高,但温度超过 1 500℃时,由于 SiC 结晶及晶粒粗化,SiC 基复合材料的力学性能将显著下降。而几种

聚硼硅氮烷转化的 SiBCN 陶瓷,高温下由于纳米晶 BNC<sub>x</sub>相的存在,阻止了 SiC 及 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的晶粒增长,使用温度可以高达 1 650℃甚至更高<sup>[10]</sup>,因此是较理想的高温陶瓷基复合材料前驱体。

Lee 等曾报道使用 B(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SiMeH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>改性的聚硅氮烷作为前驱体<sup>[11-13]</sup>,制备碳纤维增强 SiBCN 复合材料,所得材料具有优异的力学性能,但该前驱体制备较为复杂。本文以自制的一种新型聚硼硅氮烷为前驱体制备了碳纤维增强 SiBCN 陶瓷基复合材料,并对其力学性能进行初步表征。

### 1 实验

#### 1.1 原料

聚硼硅氮烷,自制<sup>[10]</sup>,为黄色、黏稠的液相聚合物,与四氢呋喃、己烷等有机溶剂具有很好的相容性。在一定条件下其所含活性官能团可以发生交联反应生成硬质、透明的完整块体。固化后的块体,在氩气

1 500℃下裂解,可以得到无定型的陶瓷,陶瓷产率约62%。

所用 SiC 粉购自山东潍坊凯华碳化硅微粉有限公司,纯度 99%, 平均粒径 0.5 μm。

碳纤维布购自吉林炭素厂,使用前在高温下处理,提高碳纤维的石墨化度,降低纤维和基体的相互作用,提高复合材料的力学性能。

正己烷购自国药集团化学试剂有限公司,经分子筛脱水处理后使用。

## 1.2 原料的表征

聚硼硅氮烷纯树脂及其浆料的流变行为采用 TA AR 2000 平板流变仪测量,平板直径为 25 mm,升温速率为 5℃/min,空气气氛;TGA 采用 TG/DTA 6300 测试,氮气气氛,升温速率为 10℃/min。

## 1.3 复合材料制备

将聚硼硅氮烷前驱体、正己烷、SiC 填料按质量比 1:1:1 混合,机械搅拌,制得浆料。

用刮涂的方式将浆料浸在碳纤维布上,然后将浸有浆料的碳纤维布叠层、组装、加热层压固化,固化温度为 180℃,最大压力 0.3 MPa。待层压板冷却后,卸压。固化之后的层压板在流动氮气的保护下,加热至 1 000℃,使前驱体转化成陶瓷。随后,多孔的层压板再次真空浸渍聚硼硅氮烷的正己烷溶液,升温达到 1 000℃进行第二次裂解。再经过 6 个浸渍-裂解周期完成材料的致密化,其中前 4 个周期热解至 750℃,后两个周期热解至 1 000℃。

## 1.4 复合材料的力学性能测试

复合材料裁成 2.5 mm×4 mm×40 mm 样条,进行室温三点弯曲测试,采用 INSTRON 3365 型万能实验机,试验速率为 0.5 mm/min,跨距为 32 mm。高温力学性能测试所用样品尺寸与室温测试相同,样品在氩气保护下随仪器加热装置升至设定温度,保持 10 min 后原位测试。未经抗氧化防护处理的样条,放置在水平石英管式炉中,分别在 600、800、1 000℃静态及流动空气中氧化 5 h、3 h、20 min,流动空气流速为 150 mL/min。待冷却至室温后进行三点弯曲测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 聚硅硼碳氮及其浆料的流变行为及层压工艺

如图 1 所示,纯树脂和浆料表现出了不同的流变行为。纯树脂黏度随温度的变化可以分为三个阶段:室温至 86℃,树脂黏度降低,从 24.3 Pa·s 降低为 0.2 Pa·s 左右;86~158℃,黏度保持不变;超过 158℃后,黏度急剧上升。根据凝胶理论,G' 和 G'' 曲线的交点是凝胶点,可知纯树脂的凝胶温度是 158℃。虽然在此温度之前,交联反应已经发生,但由于热效应的抵消,因此在 80~158℃黏度保持不变。

由于纯树脂室温黏度较大,为了加入 SiC 填料,并制备黏度合适的浆料,需要加入一定量的溶剂。本

文选择正己烷为溶剂,与树脂质量比 1:1。浆料的流变黏度测试,采用两种方式进行:一是在带有溶剂的情况下,进行流变测试,流变曲线见图 1 曲线②;二是浆料混匀后,在磁力搅拌下抽干溶剂后测试,流变曲线见图 1 曲线③。从图 1 曲线②可知,当加入溶剂后,浆料的初始黏度仅有 0.3 Pa·s,在 <90℃时,随着温度的升高,黏度逐渐增加,这是溶剂挥发的结果,同时由于大量填料的存在,黏度在 130℃时,就达到纯树脂凝胶时的黏度,由于虽然 SiC 填料不参与树脂的固化反应,但参与三维物理网络的搭建,因此导致黏度迅速增大。从图 1 曲线③可知,当溶剂除去后,浆料的初始黏度为 3 Pa·s,<70℃时,随着温度的升高,黏度逐渐增加,这是残余溶剂挥发的结果,70~90℃,黏度有个降低反转的过程,这时树脂黏度受热下降的效应起了主导作用。

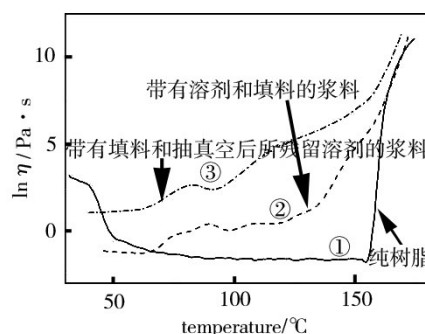


图 1 P-SiBCN 的黏度曲线

Fig. 1 Dependence of viscosity on temperature of P-SiBCN

在将浸有浆料的碳纤维布加热层压固化前,抽真空除掉浆料中的溶剂,因此层压固化过程中基体黏度的变化可参考图 1 曲线③,层压工艺参照其选择。除掉溶剂后,在浆料的黏度达到 3 Pa·s 时,施加初始压力 10 kPa,达到 75℃时,黏度开始升高,此时施加压力 0.1 MPa,加热到 150℃时,施加最终压力 0.3 MPa。最终固化温度为 180℃,保温 2 h。

### 2.2 聚硅硼碳氮及其浆料的裂解行为及裂解工艺

P-SiBCN 的陶瓷产率较低,在 1 000℃时陶瓷产率为 67%,如图 2 所示。

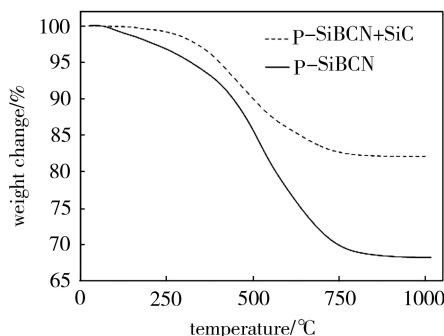


图 2 添加和未添加 SiC 填料的 P-SiBCN 的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of cured P-SiBCN with and without SiC filler

P-SiBCN 陶瓷转化温度较低,在 750℃时,失重宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 2 期

过程基本完成,这意味着重复浸渍-裂解过程可以以较低的温度进行,从而减少了碳纤维与基体在较高温度下的作用时间,并且在一定程度上弥补了P-SiBCN陶瓷产率偏低的不足。同时从TG曲线可知,加入SiC惰性填料,在不改变裂解机理及陶瓷化温度区间的前提下,可以显著提高陶瓷产率,从而减少重复的浸渍周期。

坯体裂解工艺的确定,需要从各个周期处理温及升温速率的选择考虑。在试验中,前二次裂解和最后二次裂解最终处理温度为1000℃,其他周期裂解温度为750℃。前两个周期处理温度采取1000℃的目的是通过高处理温度,形成高开孔率的结构,有利于其后几个周期料浆的渗入,从而提高最终复合材料的致密度。最后两个周期采取1000℃处理则是使得最终材料在较高的温度范围内性质稳定。除第一个周期外,其他周期的升温速率均为10℃/min。高的升温速率有利于减少界面作用的时间。图3为各个周期的浸渍效率,浸渍效率以每个周期的质量增重为度量标准。

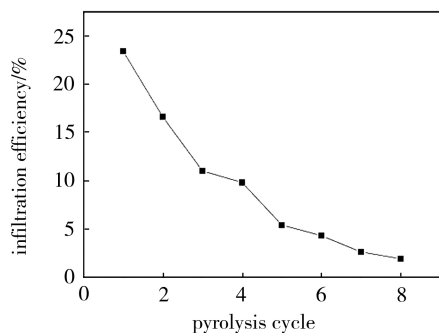


图3 各裂解周期的浸渍效率

Fig. 3 Infiltration efficiency of each pyrolysis cycle

从图3中得知,第6个浸渍周期后,浸渍效率降为4.3%,第8个周期后,材料增重仅1.9%,此时可结束浸渍。从复合材料横截面的电镜图中(图4)可以看出,8个周期后,材料没有明显缺陷。

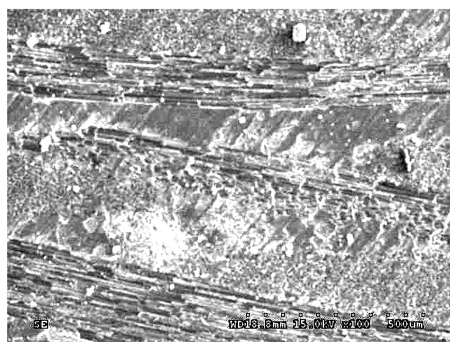


图4 浸渍8个周期后复合材料的截面图

Fig. 4 Morphology of CMC after eight infiltration cycle

### 2.3 弯曲强度

复合材料的弯曲强度采用三种方式进行了表征。其一是采取万能拉力机对复合材料试样进行实时原位测试,如高温测试则采取惰性气氛保护,原位测试数据可以反映复合材料在非氧化气氛中,在选定的温度下可能达到的弯曲强度值;其二是将复合材料试样在静态空气和流动空气(空气流速150 mL/min)气氛下,在设定的温度氧化处理一定时间后,自然冷却至室温后测试其弯曲强度,数据见表1。实时原位测试结果为:复合材料样条在室温、600、800℃下,弯曲强度分别为334、340、367 MPa。可以发现,所制备的复合材料具有较高的弯曲强度,且高温的弯曲强度比室温略高,800℃时达367 MPa。图5是800℃测试样条的断面电镜图,从图中可以看到碳纤维的大量拔出。

表1  $C_f/SiBCN/SiC_p$  静态和流动空气(150 mL/min)氧化处理后的室温弯曲强度

Tab. 1 Flexural strength of  $C_f/SiBCN/SiC_p$  after oxidation in static air and flowing air (150 mL/min) at specific temperature and time

气氛	氧化处理	弯曲强度/MPa
静态 空气	600℃/5h	242
	800℃/3h	198
	1000℃/20min	173
流动 空气	600℃/5h	210
	800℃/3h	88
	1000℃/20min	162

表1数据反映了复合材料的本体抗氧化性能。表1说明,经静态空气氧化处理后,复合材料仍然具有较高的弯曲强度,600℃/5 h后的样品弯曲强度为242 MPa,800℃/3 h后为198 MPa,强度保持率为60%。然而在流动空气中,800℃/3 h后仅为88 MPa,但600℃/5 h和1000℃/20 min的样品弯曲性能变化不大。对比静态及流动空气中800℃/3 h所得样条的断面形貌(图6),发现流动空气中氧化的样条,纤维与基体间存在着剥离和裂纹现象,这可能导致了力学性能的剧烈下降。

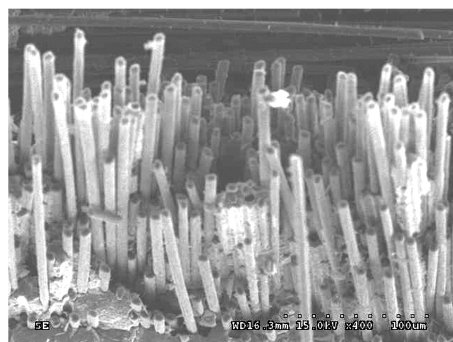
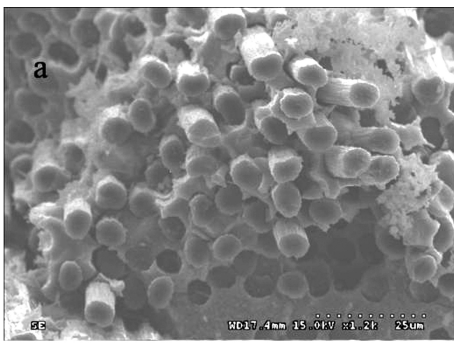
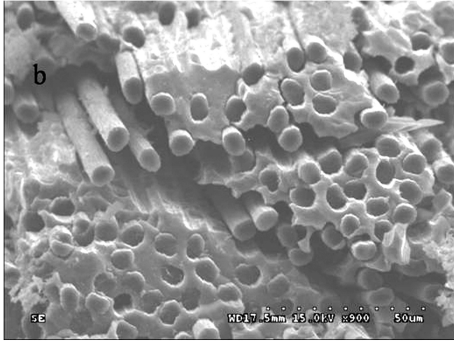


图5 样条800℃弯曲破坏后断面的形貌图

Fig. 5 Morphology of CMC after bending test at 800℃ protected by inner gas



(a) 静态空气



(b) 流动空气

图6 样条经静态空气和流动空气 800°C/3 h 后, 弯曲破坏后断面的形貌图

Fig. 6 Morphologies of bending test specimens after oxidation at 800°C/3 h in static flowing air and respectively

### 3 结论

采用 PIP 工艺,以自制的聚硼硅氮烷为前驱体,碳纤维为增强体, SiC 颗粒为填料,制备了  $C_f/SiBCN/SiC_p$  复合材料,并初步研究了复合材料的高温力学性能及抗氧化性,得到以下结论:

(1) 聚硼硅氮烷前驱体、正己烷、SiC 填料按质量比 1:1:1 的比例所配制的浆料,具有很好的层压固化工艺性,重复浸渍-裂解 8 个周期后,可以得到致密的复合材料。

(2) 所制备的复合材料具有良好的室温及高温弯曲强度,800°C 惰性气氛下,复合材料的弯曲强度达 367 MPa。

(3) 未经任何抗氧化防护处理的复合材料经高温静态及流动空气氧化后的室温弯曲强度较高,即经 1 000°C 氧化 20 min 后,弯曲强度分别为 173 和 162 MPa。

### 参考文献

- [1] Bongio E V, Lewis S L, Welson D R, et al. Polymer derived ceramic matrix composites for friction application [J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2009, 108(5): 483-487
- [2] Whitmarsh C K, Interrante L V. Synthesis and structure of a highly branched polycarbosilane derived from (chloromethyl) trichlorosilane [J]. *Organometallics*, 1991, 10(5): 1336-1344
- [3] Interrante L V, Jacobs J M, Sherwood W, et al. Fabrication and properties of fiber and particulate-reinforced SiC matrix composites obtained with (A) HPCS as the matrix source [J]. *Key Eng. Mater.*, 1997; 127-131, 271-278
- [4] Liu Q, Shi W, Babonneau F et al. Synthesis of polycarbosilane/siloxane hybrid polymers and their pyrolytic conversion to silicon oxycarbide ceramics [J]. *Chem. Mater.*, 1997, 9(11): 2434-2441
- [5] Kroke E, Li Y L, Konetschny C, et al. Silazane derived ceramics and related materials [J]. *Mater. Sci. Eng. R*, 2000, 26: 97-199
- [6] Weinmann M, Kamphowe T W, Schuhmacher J et al. Design of polymeric Si-B-C-N ceramic precursors for application in fiber-reinforced composite materials [J]. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 2112-2122
- [7] Bill J, Kamphowe T W, Muller A, et al. precursor-derived Si-(B)C-N ceramics: thermolysis, amorphous state and crystallization [J]. *Appl Organometal Chem.*, 2001, 15(10): 777-793
- [8] Riedel R, Kienzle A, Dressler W. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2,000°C [J]. *Nature*, 1996, 382(6594): 796-798
- [9] Zhang Z, Zeng F, Han J et al. Synthesis and characterization of a new liquid polymer precursor for Si-B-C-N ceramics [J]. *J. Mater. Sci.*, 2011, 46: 5940-5947
- [10] Peng J. Thermochemistry and constitution of precursor-derived Si-(B)-C-N ceramics [D]. Ph. D Thesis, University of Stuttgart, 2002
- [11] Lee S H, Weinmann M, Gerstel P, et al. Extraordinary thermal stability of SiC particulate-reinforced polymer-derived Si-B-C-N composites [J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59: 607-610
- [12] Lee S H, Weinmann M, Aldinger F. Processing and properties of C/Si-B-C-N fiber-reinforced ceramic matrix composites prepared by precursor impregnation and pyrolysis [J]. *Acta. Materialia*, 2008, 56(7): 1529-1538
- [13] Lee S H, Weinmann M.  $C_{fiber}/SiC_{filler}/Si-B-C-N_{matrix}$  composites with extremely high thermal stability [J]. *Acta. Materialia*, 2009, 57: 4374-4381

(编辑 李洪泉)