

先驱体转化法制备低成本碳纤维增强陶瓷基复合材料研究

简科¹ 林红吉² 陈朝辉¹ 马青松¹

(1 国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室,长沙 410073)

(2 中国人民解放军海军装备技术研究所涂料室,北京 100092)

文 摘 综述了影响碳纤维增强陶瓷基复合材料成本的主要因素,比较了采用不同先驱体原料和制备工艺制备的陶瓷基复合材料的制备周期、成本及性能,为先驱体转化制备低成本陶瓷基复合材料提供一些参考。

关键词 低成本,先驱体,聚硅氧烷,制备工艺

Study of Low Cost Carbon-fiber-reinforced Ceramic-matrix Composites by Pre ceramic Infiltration Pyrolysis

Jian Ke¹ Lin Hongji² Chen Zhaohui¹ Ma Qingsong¹

(1 Key Laboratory of Novel Ceramic Fibers & Composite Materials, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

(2 Institute of Naval Equipment of Navy, Beijing 100092)

Abstract Main factors affecting the cost of carbon fiber reinforced ceramic matrix composites (CFRCMCs) are introduced. In order to provide references for fabricating low cost CFRCMCs, the manufacture cycle, cost and properties of the composites fabricated by different precursors and fabricating technologies are presented.

Key words Low cost, Precursor, Polysiloxane, Fabrication process

1 前言

现代战争、空间技术等领域对新材料尤其是高温结构材料提出了较高的要求,希望具有低密度、高强度、高模量、高韧性、耐高温、耐腐蚀的先进材料出现。美国、欧洲及日本在该领域已做了大量的研究工作,并取得了一定的进展。目前,以 C_f/SiC 、 C_f/Si_3N_4 、 $C_f/SiC-Si_3N_4$ 等复合材料为代表的碳纤维增强陶瓷基复合材料(CFRCMCs)因其高温下具有强度高、韧性好、耐腐蚀性好和密度低等特点,在战略武器和空间技术等方面具有广泛的应用前景,被认为是目前最有发展前途的高温结构材料^[1]。

先驱体转化法(PIP)是近年来发展起来的制备

CFRCMCs的新工艺,由于成型工艺简单、制备温度较低等特点而受到关注^[2]。但是目前采用 PIP 工艺制备的复合材料成本都很高,虽然军事领域可以接受,但势必影响其发展和广泛应用。本文综述了几种低成本 CFRCMCs 的制备方法,并比较各种方法的优缺点。

2 影响 CFRCMCs 成本的因素

PIP 工艺是以纤维预制件为骨架,真空浸渍先驱体溶液,交联固化(或晾干)后在惰性气氛中进行高温裂解,重复浸渍(交联)裂解过程,使材料致密化。PIP 工艺包括多个致密化周期,每个周期包括三个主要步骤:浸渍过程、交联(或晾干)过程、裂解

收稿日期:2003-09-15;修回日期:2003-12-03

简科,1979年出生,博士研究生,主要从事陶瓷基复合材料方面的研究工作

过程。目前 PIP 工艺制备的 CFRCMCs 成本很高,主要有两个方面的原因:(1)先驱体价格昂贵;(2)制备周期过长。

2.1 先驱体

自从 Yajima 用聚碳硅烷 (PCS) 制备出 SiC 纤维以来,先驱体转化法制备陶瓷基复合材料方面的研究十分活跃,发展也比较迅速。其中,研究的重点和目前发展的主要方向是提高材料的力学与耐高温性能,目的是要在高温结构领域应用。因此,先驱体转化法制备陶瓷材料一直以来使用的先驱体主要是 PCS、PSZ 及其添加 Al、Zr、Ti、B 等元素后得到的先驱体,因为它们裂解后可得到耐高温的陶瓷。但这些先驱体的成本很高,限制了先驱体转化法制备陶瓷材料的广泛应用。

相比于 PCS、PSZ 等先驱体,聚硅氧烷 (PSO) 的成本非常低,而且容易得到。它在惰性气氛中裂解得到的 Si - O - C 陶瓷具有较好的力学性能和化学稳定性,并可在 1 200 °C 下长期使用,在 NH₃ 中裂解则可得性能优良的 Si - N - O 陶瓷^[3],因而性能/价格比较高,是低成本制造高性能 CFRCMCs 的理想先驱体,可望在民用领域和一些对温度要求不高的军事领域获得广泛应用。由于 PSO 在成本上的巨大优势,引起广大研究人员的注意。美国国防先进研究计划局已将有关 PSO 的研究列为低成本陶瓷基复合材料的研究内容。关于 PSO 转化制备陶瓷的研究从 1995 年左右开始,研究热度至今有增无减。

PSO 种类繁多,化工领域常用的硅油和硅树脂可以用作陶瓷先驱体,也可以通过单体水解聚合合成所需的 PSO。目前,国外根据先驱体转化制备陶

瓷材料对先驱体的要求,开发出商品名为 BlackglasTM 的 PSO 系列产品,专门用于制备陶瓷材料^[4]。

在 PSO 的交联与裂解方面,S. Rangarajan 等人^[4]和 R. Y. Leung 等人^[5]研究了催化剂含量、温度、时间和压力对交联程度的影响。文献[4~10]采用热分析、NMR、XRD、TEM、XPS 等手段对 PSO 裂解过程、裂解动力学以及裂解产物的成分、结构和物相进行了详细研究,考察了裂解方式和气氛对裂解产物的影响。

国防科技大学马青松、简科等人选用国内市场上已经商品化的廉价 PSO 为原料,在国内率先开展先驱体转化陶瓷基复合材料的低成本制备技术研究。简科等人对 PSO 的交联剂、交联催化剂的种类、含量进行了研究,并以 PSO/DVB 为先驱体制备了 3D - B C_f/Si - O - C 复合材料^[11]。马青松等人对 PSO 先驱体转化制备陶瓷基复合材料进行了系统的研究,优化了工艺条件,制备出了性能较好的 3D - B C_f/Si - O - C 复合材料,并完成了 C_f/Si - O - C 陶瓷基复合材料复杂形状构件的制备^[12,13]。

表 1 比较了 PSO、PCS 和 PSZ 的价格、来源以及采用不同先驱体制备的 CFRCMCs 性能^[14]。从表 1 可以看出,PSO 价格便宜,合成简单,而且制备得到的 3D - B C_f/Si - O - C 具有较好的弯曲强度和断裂韧性。马青松等人对其高温强度进行了测试^[15],发现真空下 1 300 °C 材料的弯曲强度保留率达到 120%;1 400 °C 为 100%;1 500 °C 为 70%。因此,PSO 可以认为是 PIP 法低成本制造可在 1 400 °C 下使用的 CFRCMCs 的最佳先驱体。

表 1 不同先驱体的价格和制备的材料性能

Tab.1 Price of different precursors and mechanical properties of materials fabricated by them

材 料	先驱体	先驱体价格 /元 kg ⁻¹	先驱体来源	制备工艺	弯曲强度 /MPa	断裂韧性 /MPa m ^{1/2}
3D - B C _f /SiOC	PSO	约 50	商品化,	PIP	321	9.38
3D - B C _f /SiOC	PSO		可购买	HP - PIP	502	23.7
3D - B C _f /SiC	PCS	约 5 000	自行合成,工	PIP	557	18.9
3D - B C _f /SiC	PCS		艺路线复杂	HP - PIP	570	18.3
3D - B C _f /Si ₃ N ₄	PSZ	>5 000	自行合成,工	PIP	302	16.7
3D - B C _f /Si ₃ N ₄	PSZ		艺路线复杂	HP - PIP	604	-

2.2 制备工艺

PIP 法制备 CFRCMCs 有两个显著特点,即先驱体在裂解过程中有大量气体逸出,并伴有失重和密度增大(有机聚合物的密度约为 1.0 g/cm^3 ,而裂解产物中 C 的密度约为 $1.8 \text{ g/cm}^3 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$, SiO_2 的密度约为 $2.0 \text{ g/cm}^3 \sim 2.6 \text{ g/cm}^3$, SiC 和 Si_3N_4 的密度约为 $2.5 \text{ g/cm}^3 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$,BN 的密度约为 2.2 g/cm^3) 两个变化,从而导致较大的体积收缩。这两个特点导致先驱体裂解后会留下许多气孔。目前,减少 PIP 法制备 CFRCMCs 中气孔的常用方法是增加浸渍—裂解周期,需要经过反复多个浸渍—交联—裂解周期(一般大于 7 个周期)才能使材料致密化,周期数多,耗费先驱体量多而且工艺周期长,成本较高;而且,一个浸渍—裂解周期时间也很长,往往需要一个星期左右。因此,如何缩短 PIP 工艺的制备周期是降低成本的另一个关键因素。

PIP 法制备 CFRCMCs 中的气孔来源于两方面:一是先驱体浸渍纤维预制件时没能完全排出的空气,残留空气大部分以闭气孔的形式留在材料中;二是先驱体裂解时放出许多小分子而在材料中留下的气孔。因此,减少 PIP 法制备 CFRCMCs 中气孔的方法除了增加浸渍—裂解周期外,还可在浸渍和裂解过程中采取措施。PIP 法制备 CFRCMCs 首先要用先驱体浸渍纤维预制件,置换出空隙中的空气。浸渍效率的高低会影响先驱体填充空隙的程度,从而影响材料致密度。为了提高先驱体浸渍纤维的效率,可对原先的常温常压浸渍工艺进行改进,采取真空浸渍、加热加压浸渍等方法^[16,17]。真空可以排除掉纤维预制件中的空气,有利于先驱体填充到纤维预制件的空隙中去,完成浸渍的时间相对较短^[16],浸渍效率较高。加热加压浸渍则是通过加热使先驱体流动性增强,加压促使先驱体进入常压下无法进入的微孔,甚至可以使一定量的闭孔形成开孔,从而显著提高浸渍效率。所俊等人^[17]系统研究了温度、压力对 PCS/DVB 溶液、熔融 PCS 浸渍三维碳纤维编织物效率的影响。结果表明,浸渍效率提高,复合材料密度和性能都随之明显提高。

在裂解过程中,采用热压(包括热等静压)辅助可以明显降低气孔率,提高基体致密度^[18],但热压不适合制备形状复杂的构件,所以应用前景不大。气压裂解不仅可以抑制小分子气体产生,提高陶瓷

产率,减少气孔率,而且适合制备复杂形状构件,是一种比较有前景的裂解工艺。王涛等人^[19]的研究表明,采用气压裂解技术可以明显提高材料的致密度和力学性能。长期以来,为了减少先驱体高温裂解时发泡及提高陶瓷产率,在先驱体浸渍交联裂解工艺制备陶瓷基复合材料过程中,一般裂解升温速率控制在 1 /min 左右。而较低的升温速率导致材料在高温下时间过长,致使碳纤维强度严重受损和纤维与基体界面结合过强,导致材料性能较差。郑文伟、简科、马青松等人分别以 PSZ、PCS 和 PSO 为先驱体,研究了先驱体转化过程中不同裂解升温速率对复合材料性能的影响,结果如表 2 所示^[20~22]。从表 2 可以看出,随着裂解升温速率的增加,材料的力学性能明显提高,同时,由于裂解升温速率的提高,制备周期明显缩短,制备一组样品(以 7 个浸渍—裂解周期为例)的时间由 2 个月缩短到 2 个星期,从而节约了大量的水、电、保护气等资源;大大减少设备耗损和人工费用,因此大大降低了 CFRCMCs 的成本。

表 2 不同裂解升温速率制备的材料性能

Tab.2 Mechanical properties of materials fabricated by different pyrolysis heating rates

材 料	升温速率 / min^{-1}	弯曲强度 / MPa	单个周期 裂解时间 / min
3D - B C_f/SiOC	0.5	321	2 700
3D - B C_f/SiOC	15	389	380
3D - B C_f/SiC	0.5	145	2 700
3D - B C_f/SiC	15	570	380
3D - B $\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$	1	170	1 800
3D - B $\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$	5	361	720
3D - B $\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$	10	604	420

3 结束语

低成本是陶瓷基复合材料的一个发展趋势,目前,关于这方面的研究还处于起步阶段,研究工作取得了较大的进展,但还存在许多问题。如采用 PSO 为先驱体制备 C_f/SiOC 材料,虽然降低了成本,但使用温度较 $\text{C}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ 和 C_f/SiC 材料有所降低,应用受到限制。裂解工艺对降低成本和提高性能均有利,

宇航材料工艺 2004 年 第 5 期

但对设备提出了更苛刻的要求。性能与成本是 PIP 工艺制备 CFRCMCs 材料的两个矛盾,研究者可以根据自己的实际情况选择合适的先驱体和制备工艺来制备陶瓷基复合材料。

参考文献

- 1 Kostorz G. High Tech Ceramics View points and Perspectives. CA: Academic Press, USA, 1989
- 2 马青松,陈朝辉,郑文伟等. 先驱体转化法制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的研究. 材料科学与工程, 2001; 19(4):110
- 3 Mucalo M R. MR and X-ray diffraction studies of amorphous and crystallized pyrolysis residues from pre-ceramic polymers. J. Mater. Sci., 1997;32(9):2 433 ~ 2 444
- 4 Rangarajan S. Processing, physical and thermal properties of blackglassTM matrix composites reinforced with Nextel fabric. J. Mater. Sci., 1999;34(9):515 ~ 533
- 5 Leung R Y, Porter W D. Curing and pyrolysis of BlackglasTM resins and composites. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1996;17(4):386 ~ 393
- 6 Danko GA, Silbergliit R, Colombo P et al. Comparison of microwave hybrid and conventional heating of preceramic polymers to form silicon carbide and silicon oxycarbide ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 2000;83(7):1 617 ~ 1 625
- 7 Pivin J C, Colombo P. Ceramic coatings by ion irradiation of polycarbosilanes and polysiloxanes Part , conversion mechanism. J. Mater. Sci., 1997;32(23):6 163 ~ 6 173
- 8 Hurwitz F I, Heimann P J, Kacic T A. Redistribution reactions in blackglasTM during pyrolysis and their effect on oxidative stability. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1995;16(4):217 ~ 223
- 9 Mutin P H. Role of redistribution reactions in the polymer route to silicon-carbon-oxygen ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 2002;85(5):1 185 ~ 1 189
- 10 Sorar ù G D, Pederiva L, Latournerie J et al. Pyrolysis kinetics for the conversion of a polymer into an amorphous silicon oxycarbide ceramic. J. Am. Ceram. Soc., 2002;85(9):2 181 ~ 2 187
- 11 简科,胡海峰,陈朝辉等. 聚硅氧烷先驱体转化制

- 备低成本陶瓷基复合材料. 材料科学与工程学报, 2003;21(1):13 ~ 16
- 12 马青松,陈朝辉,郑文伟,胡海峰. 聚硅氧烷先驱体转化制备三维 C_f/Si-O-C 复合材料的研究. 复合材料学报, 2003;20(2):53 ~ 57
 - 13 马青松,陈朝辉,郑文伟,胡海峰. C_f/Si-O-C 复杂形状应用构件的制备. 材料工程, 2001;(12):43 ~ 45
 - 14 简科. 聚硅氧烷先驱体转化制备低成本 Si-O-C 陶瓷基复合材料的研究. 长沙:国防科技大学学士学位论文, 2000
 - 15 Ma Qingsong, Chen Zhaohui, Zheng Wenwei, Hu Haifeng. Thermal stability of three-dimensional carbon fiber reinforced Si-O-C composites fabricated by polysiloxane pyrolysis. Journal of Material Science Letters, 2004;39(15):4 901 ~ 4 902
 - 16 Shin D W, Tanaka H. Low-temperature processing of ceramic woven fabric/ceramic matrix composites. J. Am. Ceram. Soc., 1994;77(1):97 ~ 104
 - 17 所俊,郑文伟,肖加余等. C_f/SiC 复合材料先驱体转化法浸渍工艺条件优化. 宇航材料工艺, 2000;30(2):29 ~ 32
 - 18 Nakano K, Kamiya A, Nishino Y et al. Fabrication and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced silicon carbide and silicon nitride composites. J. Am. Ceram. Soc., 1995;78(10):2 811 ~ 2 814
 - 19 王涛,邹武,闫联生等. 压力对先驱体转化法制备 C_f/SiC 性能影响. 见:党嘉立主编. 世纪之交复合材料的现状与发展——全国第十届复合材料学术会议论文集,长沙:湖南科学技术出版社,1998:372 ~ 375
 - 20 郑文伟,陈朝辉,胡海峰等. 不同裂解升温速率制备 C_f/Si₃N₄ 复合材料性能研究. 材料工程, 2002;11(2):22 ~ 24
 - 21 简科,陈朝辉,马青松等. 热处理工艺对先驱体转化制备 C_f/SiC 复合材料结构与性能的影响. 国防科技大学学报, 2003;25(2):34 ~ 37
 - 22 Ma Qingsong, Chen Zhaohui, Zheng Wenwei, Hu Haifeng. Processing and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced Si-O-C composites via precursor pyrolysis. Materials Science and Engineering (part A), 2003;352(1~2):212 ~ 216

(编辑 吴坚)