

# 热解碳界面层与国产 T300 增韧 SiC 复合材料 拉伸性能关联性初探

刘相庭<sup>1,2</sup> 李军平<sup>2</sup> 张国兵<sup>2</sup> 徐樾华<sup>1</sup> 冯志海<sup>2</sup>

(1 北京化工大学,国家碳纤维工程技术研究中心,北京 100029)

(2 航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 在国产 T300 碳纤维上沉积不同厚度的热解碳形成界面层,通过先驱体浸渍裂解工艺制备“迷你”C<sub>r</sub>/SiC 复合材料,考察了 T300 碳纤维在相同工艺过程中其界面层厚度的最优工艺参数,并研究了热解碳界面层与“迷你”复合材料拉伸性能的关联性。采用 SEM 与 Raman 手段对 C<sub>r</sub>/SiC 复合材料进行结构表征。结果表明:该复合材料有明显的裂纹偏转,经高温热处理后界面层状结构更加明显,其复合材料的拉伸强度随热解碳厚度的增加其值有先增加后减小的趋势(PyC 的厚度在 0~150 nm),当界面层厚度约为 60 nm 时达到最大值(1 385.7 MPa)。

**关键词** 热解碳,T300,碳化硅,微观结构,拉伸性能

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.05.013

## Association About the Pyrolytic Carbon and Tensile Properties of T300 Carbon Fiber Reinforced Silicon Carbide Minicomposites

LIU Xiangting<sup>1,2</sup> LI Junping<sup>2</sup> ZHANG Guobing<sup>2</sup> XU Lianghua<sup>1</sup> FENG Zhihai<sup>2</sup>

(1 National Carbon Fiber Engineering Research Center, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 10029)

(2 Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** T300 carbon fiber reinforced silicon carbide matrix (C<sub>r</sub>/SiC) minicomposites were prepared by precursor infiltration and pyrolysis, using the different thickness of the pyrolysis carbon on the carbon fiber. The properties of C<sub>r</sub>/SiC composites were tested and compared. The microscopy structure was characterized by SEM and Raman sheet. The results show that the composites have crack deflection, and the layer phenomenon on the composites' interface is more obvious after the high temperature treatment. Mechanical test results show that the tensile strength of the composites increases as the PyC thickness increases initially and decreases afterwards (the thickness of with the pyrolysis carbon is between 0 to 150 nm). The maximum tensile strength is 1 385.7 MPa when the pyrolysed carbon thickness is 60 nm.

**Key words** Pyrolysis carbon, T300, Silicon carbide, Microstructure, Tensile properties

### 0 引言

先进陶瓷材料因其高强度、耐高温、耐化学腐蚀、密度低等优点越来越被人们所重视,但是其脆性问题限制了这类材料在诸多高端领域的应用<sup>[1-6]</sup>。针对陶瓷材料脆性大的弱点,采用碳纤维作为增强体制备陶瓷基复合材料可以很好地结合碳纤维和碳化硅各自的优势,使得这类材料在航天航空等领域具有了广阔的应用前景<sup>[7-8]</sup>。

先驱体浸渍裂解法(PIP)目前是制备 C<sub>r</sub>/SiC 复合材料的主流工艺之一,但对碳纤维造成物理和化学的损伤,使得碳纤维在复合材料中很难发挥出其高强度特点。因此,界面问题成为了该类复合材料制备过程中的核心问题之一。国防科技大学的王松<sup>[9]</sup>使用未处理的 T300 碳纤维通过 PIP 工艺制备的复合材料,拉伸强度仅有 154 MPa,而后将纤维分别进行 1 000 与 1 400℃热处理形成界面层后制备的复合材料强度

收稿日期:2014-03-15

作者简介:刘相庭,1987 年出生,硕士研究生,主要从事陶瓷基复合材料的研究。E-mail:freecloudxx@163.com

达到 355 与 437 MPa。常用的界面层有热解碳 (PyC)、氮化硼与氧化铝等。西北工业大学的王红琴<sup>[10]</sup>在 T300 碳纤维上沉积 PyC 并且经历 1 900℃ 热处理后,制备的 SiC 复合材料拉伸性能由 139 提升到 199 MPa。因此,在碳纤维表面设计界面层是一种提高复合材料拉伸性能的有效手段。国产 T300 碳纤维是被广泛使用的增强纤维,但没有专门针对 PyC 与国产 T300 碳纤维增韧 SiC 复合材料拉伸性能关联性进行系统研究的报道。本文立足于工程应用,采用国产 T300 碳纤维作为增韧纤维,以“迷你”C<sub>r</sub>/SiC 复合材料(较短制备周期)的形式研究 PyC 与复合材料拉伸性能的关联性。

## 1 实验

### 1.1 原料

国产 T300 碳纤维为中国科学院山西煤碳化学所生产,线密度为 0.2 g/m,体密度为 1.78 g/cm<sup>3</sup>,拉伸强度为 3 812.7 MPa。聚碳硅烷前驱体 (PCS) 与二乙烯基苯 (DVB) 均为商用标准产品。

### 1.2 制备工艺

(1)PyC 界面层的制备:将碳纤维进行除胶处理后,以丙烷为碳源进行纤维表面碳沉积,通过控制工艺条件在碳纤维上沉积出不同厚度的 PyC 界面层,样品情况见表 1。

表 1 样品的 PyC 厚度值  
Tab.1 Samples'PyC thickness

样品编号	PyC 厚度/nm	样品编号	PyC 厚度/nm
T <sub>0</sub>	0	T <sub>3</sub>	105
T <sub>1</sub>	60	T <sub>4</sub>	120
T <sub>2</sub>	80	T <sub>5</sub>	150

(2)PyC 界面层热处理:将部分 T<sub>1</sub> ~ T<sub>5</sub> 进行 2 300℃ 热处理。

(3)“迷你”复合材料的制备:将 T300 缠绕在石墨模具上,把石墨模具放入 PCS 浸渍胶中进行 PIP 工艺浸渍,然后通过 160℃ 的固化和 1 100℃ 的裂解,最终制成实验所需的“迷你”复合材料样品。

### 1.3 性能表征

复合材料拉伸性能的测试采用岛津公司的 Ag-Xplus 型号万用拉伸仪,SEM 采用 CAMSCAI 公司的 APOLLO-300 型号的仪器,拉曼光谱仪使用的是 RNISHAW 公司的 RNSHAW-2000 型号的仪器。

参照 GB/T1447—2005 测试所制备复合材料的拉伸性能,根据实验条件调整拉伸样件的标距为 30 mm,调整设计加强片的尺寸为长 35 mm、宽 20 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PyC 界面层对复合材料拉伸强度的影响

T300 碳纤维制备复合材料的拉伸强度见表 2。可看出,不经过任何处理的 T300 直接利用 PIP 制备

的复合材料拉伸强度比较低,说明在 PIP 工艺制备复合材料过程中对纤维有物理和化学损伤,使其复合材料的致密性较差;此外,纤维表面的上浆剂对其也有不利的影响,所以纤维在沉积 PyC 之前要进行除胶。而 T300 碳纤维不做处理直接浸渍 PIP 工艺的 PCS 胶,纤维的强度保留率为 62.3%,证明了后续的固化裂解过程中对 T300 也有严重的损伤。

表 2 T300 碳纤维制备复合材料的拉伸强度  
Tab.2 Mechanical properties of T300 composite

样品	拉伸强度/MPa	强度保留率/%
T300 纤维	3812.7	100
PIP 工艺复合材料	517.7	13.60
浸渍固化复合材料	2381.6	62.3

制备复合材料之前应设计工艺对碳纤维进行保护,进而提高复合材料整体性能。在碳纤维表面沉积 PyC 形成界面层是常用手段。PyC 界面层在复合材料中起到三方面作用:首先传递来自基体的载荷,其次对其内部碳纤维提供保护,最后界面层会吸收一部分复合材料制备过程中产生的残余热应力。如图 1 所示,PyC 界面层会弱化纤维和基体的结合强度,使裂纹从基体传递到纤维表面时发生偏转,保护 PyC 内部的碳纤维,产生纤维拔出效应,吸收一部分的能量,从而提高复合材料的拉伸性能。利用 CVD 工艺在 T300 碳纤维表面沉积的 PyC 界面层如图 2 所示。

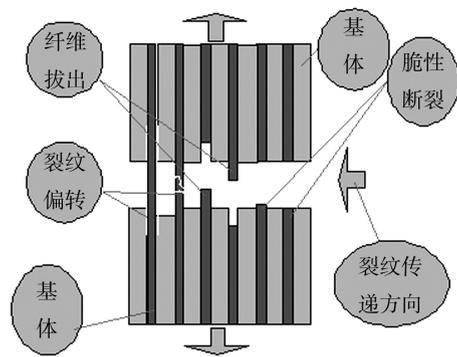


图 1 复合材料断裂示意图

Fig.1 Tensile model of the C<sub>r</sub>/SiC

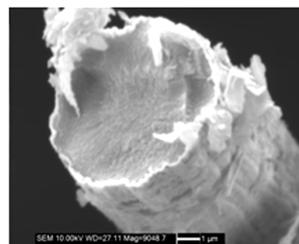


图 2 T300 样品 PyC 厚度的表征

Fig.2 Token of pyrocarbon thickness

5 种有 PyC 界面层的纤维及其复合材料的拉伸强度如表 3 所示。可看出 5 种纤维的拉伸强度相比于未做任何处理的纤维有所提高,说明沉积过程对

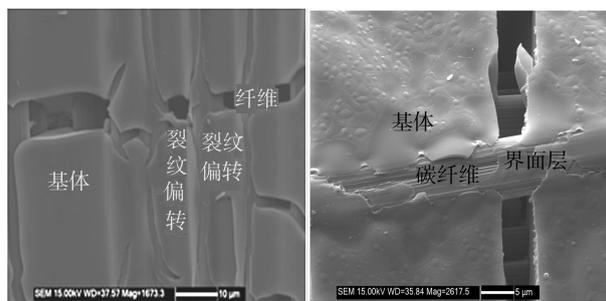
T300 造成的损伤是可以接受的,PyC 界面层能提高复合材料的拉伸性能,在 0 ~ 150 nm 内,T300 表面沉积 60 nm 的 PyC 所得复合材料拉伸强度最高。

表 3 5 种有 PyC 界面层的纤维及其复合材料的拉伸强度

样品	有 PyC 界面层纤维	PIP 一轮复合材料	PIP 二轮复合材料
T <sub>1</sub>	2204.7	1420.0	1385.7
T <sub>2</sub>	2234.6	1137.1	1212.6
T <sub>3</sub>	2311.8	1246.2	1122.9
T <sub>4</sub>	1985.2	748.0	778.4
T <sub>5</sub>	2276.6	1096.4	1284.4

## 2.2 经过热处理的 PyC 界面层对复合材料拉伸强度的影响

在碳纤维表面沉积的 PyC 是无定形的碳,经过热处理后会石墨化 PyC,生成的片层石墨结构能提高复合材料拉伸强度<sup>[11]</sup>。从图 3(a)中可以看出,裂纹传递到界面层时,仅发生偏转;图 3(b)裂纹传递到界面层时不仅发生偏转,还发生界面层层间剥落。当断裂传递到界面层时,界面层发生滑移、剥落,同时裂纹偏转,再发生纤维拔出,这个过程比不经历热处理的界面吸收更多能量,所以使用沉积 PyC 且经过热处理后的碳纤维制备的复合材料,其性能要更为优异。



(a) T3 PyC 未处理 (b) T5 PyC 经 2 300°C 处理

图 3 有 PyC 界面层复合材料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the composites with PyC

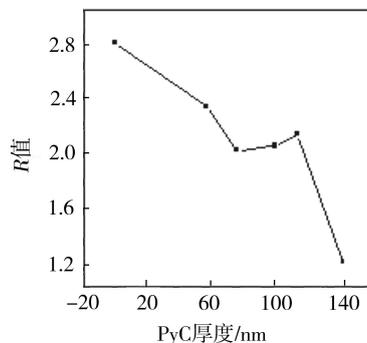
2 300°C 热处理对纤维的损伤和其制备复合材料的拉伸强度如表 4 所示,可看出,热处理过程对纤维造成的损伤有所减弱,拉伸强度有所提高,但其复合材料的拉伸强度的提高不明显。

表 4 热处理后的纤维和复合材料的拉伸强度

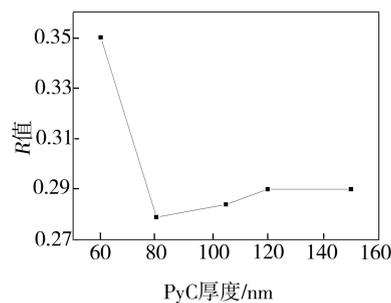
Tab.4 Preparation of fibers and composite properties after heat treatment

样品	纤维强度/MPa	复合材料强度/MPa
T <sub>1</sub>	2161.8	271.2
T <sub>2</sub>	2316.7	546.5
T <sub>3</sub>	1888.0	920.0
T <sub>4</sub>	2016.5	667.8
T <sub>5</sub>	1936.9	404.6

未做热处理与经历热处理样品的拉曼谱图如图 4 所示,可看出在经历 2 300°C 处理后,每个样品的 R 值都在 0.3 左右,说明样品的石墨化程度较高,且后 4 个样品 R 值相差不多,说明 2 300°C 热处理不仅石墨化了 PyC 界面层,还提高了纤维的石墨化程度。2 300°C 的热处理使得碳纤维结构发生改变,非碳元素的脱出会使得碳纤维内部结构形成缺陷,在热处理过程中碳纤维没有张力引导,纤维内部石墨微晶发生无序重排,碳纤维强度下降,造成了复合材料整体拉伸强度下降<sup>[12]</sup>。



(a) 未做热处理样品



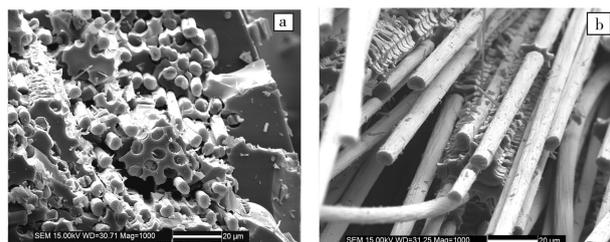
(b) 经历热处理样品

图 4 T300 碳纤维的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectroscopy of T300 carbon fibers

## 2.3 复合材料断口形貌分析

为了验证 PyC 对 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料的增韧效果,选取拉伸断裂的复合材料断口,通过 SEM 观察纤维拔出效应如图 5 所示,可以看出,图 5(a)样品呈现脆性断裂,图 5(b)样品有较为明显的纤维拔出效应,呈现韧性断裂特征,说明 PyC 有助于改善 T300 与 SiC 的界面结合,从而提高其复合材料性能。



(a) 无沉积 PyC 的样品 (b) T<sub>1</sub> 样品

图 5 拉伸断裂后复合材料断口形貌

Fig. 5 SEM images of composite after mechanical test

### 3 结论

(1)在碳纤维表面沉积的 PyC 可以保护其内部的碳纤维,并且能使从基体传递向碳纤维的裂纹在界面层处发生偏转,产生纤维拔出现象,从而提高复合材料的拉伸性能。将碳纤维表面的热解碳进行高温处理,其无定形结构变成片层石墨结构,这个过程有助于复合材料拉伸性能的提高。

(2)对于国产 T300 纤维,PyC 界面层厚度在 0 ~ 150 nm 内,60 nm 厚的 PyC 界面层制备的“迷你”复合材料拉伸性能最优。

#### 参考文献

[1] 张立同,成来飞,徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2003(1):24-32

[2] 孙新,李军平,胡继东,等. ZrB<sub>2</sub>-SiC 的制备方法和性能研究[J]. 宇航材料工艺,2012,42(2):19-23

[3] 王建房. 碳纤维在 PIP 工艺制备陶瓷基复合材料过程中的损伤机理研究[D]. 国防科技大学. 2003

[4] 张长瑞. 陶瓷基复合材料——原理、工艺、性能与设计[M]. 长沙:国防科技大学出版社,2011:3-12

[5] 贾成广,李汶霞,郭志猛,等. 陶瓷基复合材料导论[M]. 冶金工业出版社,2002:2-10

[6] Ortona A, Filacchioni G, et al. C-SiC<sub>f</sub> CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques — process optimization[J]. Fusion Engineering and Design,2000(51):159-163

[7] 冯志海. 关于我国高性能碳纤维需求和发展的几点想法[J]. 新材料产业, 2010(9):19

[8] 尹洪峰,徐永东,成来飞,等. 界面相对碳纤维增韧碳化硅复合材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报,2000,28(1):1-5

[9] 王松,陈朝辉,索相波,等. T300 碳纤维热处理对 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料性能的影响[J]. 材料工程,2004,12:40-42

[10] 王红琴,成来飞,梅辉,等. 热处理对 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料拉伸性能的影响[J]. 宇航材料工艺,2010,40(3):58-61

[11] 刘福杰,王浩静,范立,等. 高强度碳纤维微观结构分析及力学性能的比较[J]. 功能材料, 2007,38(10):17-23

[12] 冯志海,杨云华,徐樑华,等. 国产碳纤维在高温下的结构、性能演变研究[M]. 航天材料发展论坛——功能复合材料,2012:1

(编辑 李洪泉)

(上接第 54 页)

#### 参考文献

[1] Lavernia E J, Srivatsan T S, Mohamed F A, et al. Review Strength, deformation, fracture behaviour and ductility of aluminium-lithium alloys[J]. Journal of Materials Science, 1990, 25:1137-1158

[2] Brandon Bodily, Markus Heinimann, Gary Bray, et al. Advanced Aluminum solutions for next-gen aerospace structures [J]. Aerospace Engineering, 2013(2):34-37

[3] 袁志山,陆政,谢优华,等. 高强 Al-Cu-Li-X 铝锂合金 2A97 三级时效工艺及性能研究[J]. 航空材料学报,2006, 26(2):79-82

[4] Lumley R N, Polmear I J, Morton A J. Interrupted aging and secondary precipitation in aluminium alloys[J]. Materials Science and Technology,2003,19:1483-1490

[5] 孙刚,王少华,马志峰,等. 新型 Al-Zn-Mg-Cu 合金型材二次时效处理后的组织与性能[J]. 金属热处理,2012, 37(9):51-54

[6] 于利军,郑子樵,李世晨,等. 热处理工艺 T616 对 2195 合金组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报,2006,27(5):79-83

[7] Romios M, Tiraschi R, Parrish C, et al. Design of multistep aging treatments of 2099(C458) Al-Li alloy[J]. Jour-

nal of Materials Engineering and Performance,2005,14(5):641-646

[8] Kumar K S, Heubaum F H. The effect of Li content on the natural aging response of Al-Cu-Li-Mg-Ag-Zr alloys[J]. Acta Materialia,1997,45: 2317-2327

[9] Nie J F, Muddle B C. Effect of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in high strength Aluminum alloys[J]. Materials Science Forum,1996,217-222:1257-1262

[10] Decreus B, Deschamps A, De Geuser F, et al. The influence of Cu/Li ratio on precipitation in Al-Cu-Li-x alloys[J]. Acta Materialia, 2013,61:2207-2218

[11] 张坤,戴圣龙,黄敏,等. 高纯 Al-Cu-Mg-Ag 合金的多级断续时效工艺研究[J]. 航空材料学报,2007,27(4):1-5

[12] 李海,郑子樵,王芝秀. 7055 铝合金二次时效特征研究——(I)力学性能[J]. 稀有金属材料与工程,2005,34(7): 1029-1032

[13] Lumley R N, Polmear I J, Morton A J. Development of mechanical properties during secondary aging in aluminium alloys [J]. Materials Science and Technology,2005,21(9):1025-1032

(编辑 吴坚)