

文章编号: 1000-324X(2005)03-0677-08

## SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料的制备与力学性能

何新波, 曲选辉, 叶 斌

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘 要:** 分别采用先驱体裂解-热压和先驱体浸渍-裂解方法制备出了 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料. 重点探讨了不同制备工艺对复合材料纤维/基体间界面和断裂行为的影响. 研究表明, 采用先驱体裂解-热压工艺制备复合材料时, 虽然烧结液相可以促进复合材料的致密化, 但其同时导致纤维与基体间的界面结合强以及纤维本身性能的退化, 因此复合材料表现为脆性断裂, 具有较低的力学性能. 而采用先驱体浸渍-裂解法制备复合材料时, 由于致密化温度较低, 复合材料中纤维与基体的界面结合较弱, 而且纤维的性能保留率较高, 因此, 纤维能够较好地发挥补强增韧作用, 复合材料具有较好的力学性能, 其抗弯强度和断裂韧性分别为 703.6 MPa 和 23.1 Pa·m<sup>1/2</sup>.

**关 键 词:** SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料, 显微结构, 力学性能

**中图分类号:** TB 323 **文献标识码:** A

### 1 引言

陶瓷基复合材料因其在性能方面, 特别是韧性和高温稳定性方面, 存在着巨大的潜力而备受世人关注. 在过去的二三十年中, 为了提高陶瓷基复合材料的力学性能和可靠性, 人们已经对陶瓷基复合材料进行了大量的研究, 并开发出了多种陶瓷基复合材料, 如颗粒、晶须和纤维增强陶瓷基复合材料等<sup>[1~3]</sup>. 其中, 连续纤维增强陶瓷基复合材料因其具有高强、轻质和高韧特性, 最为引人注目, 被认为是最有发展前途的复合材料之一. 目前, 能使用的增强纤维主要有碳纤维、碳化硅纤维、玻璃纤维和一些氧化物纤维等. SiC 纤维除了具有高强、高模量和低密度等优点外, 还具有很好的抗氧化性, 而且它与陶瓷基体的相容性好. 正是这些优异的性能, 特别是其优异的抗氧化性和与陶瓷基体的良好相容性, 使 SiC 纤维成为重点研究和开发的陶瓷纤维之一, 并且取得了很大的进展. 随着 SiC 纤维性能的不不断提高, 特别是其高温稳定性的提高<sup>[4,5]</sup>, SiC 纤维增强陶瓷基复合材料已成为纤维增强陶瓷基复合材料研究中的一大热点.

复合材料的性能不仅与基体和纤维的性能密切相关, 而且与复合材料的制备工艺有关. 制备工艺不仅影响复合材料中基体和纤维的结构与性能, 更重要的是影响纤维与基体间的界面特性, 而纤维与基体间的界面特性是影响复合材料性能的关键因素之一. 本文以聚碳硅烷 (PCS) 为先驱体, 分别采用先驱体裂解-热压 (Precursor Pyrolysis-Hot Pressing, PP-HP)

收稿日期: 2004-04-01, 收到修改稿日期: 2004-06-11

基金项目: 国防预研重点项目

作者简介: 何新波 (1971-), 男, 博士, 副研究员. E-mail: xb-he@163.com

和先驱体浸渍-裂解 (Precursor Infiltration Pyrolysis, PIP) 工艺制备  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  复合材料, 探讨了这两种制备工艺对复合材料纤维/基体间界面特性和力学性能的影响。

## 2 实验

实验所用纤维为连续的 Hi-Nicalon 纤维 (Nippon Carbon Co., Japan). 分别采用 PIP 和 PP-HP 工艺制备 Hi-Nicalon/SiC 复合材料. 为方便起见, 将采用 PP-HP 工艺和 PIP 工艺所制得的复合材料分别称为复合材料 C1 和 C2. 首先, 将 SiC 微粉 (平均粒径约为  $0.8\mu\text{m}$ )、烧结助剂 ( $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ ) 和聚碳硅烷 (软化点约为  $237\sim 247^\circ\text{C}$ ) 按一定比例配制成复合粉体, 然后以二甲苯为溶剂, 采用球磨方法将复合粉体制成均匀的浆料. 通过缠绕法将碳纤维和浆料制成无纬布, 晾干后裁剪成  $30\text{mm}\times 35\text{mm}$  的小块, 经叠层和模压后制得复合材料素坯. 最后通过热压烧结工艺 (压力为  $25\text{MPa}$ , 烧结温度为  $1800^\circ\text{C}$ , 保温时间为  $1\text{h}$ ) 将素坯制成复合材料 C1. 采用 PIP 工艺制备复合材料 C2 时, 首先, 将聚碳硅烷溶解在二甲苯中配置成溶度约为  $50\text{wt}\%$  的聚碳硅烷溶液, 通过缠绕、晾干、裁剪、叠层和模压等制得复合材料素坯. 然后将素坯在真空炉中缓慢裂解 (裂解温度为  $1200^\circ\text{C}$ , 时间为  $1\text{h}$ ) 而获得低密度复合材料, 再将此复合材料用聚碳硅烷溶液浸渍, 干燥后又在真空炉中缓慢裂解 (裂解工艺相同). 如此反复 8 次后获得本文最终所需的复合材料 C2.

采用三点弯曲法测抗弯强度和层间剪切强度, 试样尺寸为  $4\text{mm}\times 3\text{mm}\times 35\text{mm}$ , 跨距分别为  $30\text{mm}$  和  $15\text{mm}$ , 加载速度为  $0.5\text{mm}/\text{min}$ ; 断裂韧性采用单边切口梁法, 试样尺寸为  $2.5\text{mm}\times 5\text{mm}\times 30\text{mm}$ , 切口深度约为  $2.5\text{mm}$ , 跨距为  $20\text{mm}$ , 加载速度  $0.05\text{mm}/\text{min}$ ; 试样密度采用阿基米德排水法测量; 利用 JEM-2010 型透射电镜和扫描电镜 (SEM) 等观察试样的显微结构、界面特征和断口形貌. 用 Link ISIS 型 X 射线能谱仪 (EDX) 进行微区成分分析.

## 3 结果和讨论

### 3.1 复合材料的力学性能

表 1 列出了复合材料的密度与力学性能. 由表可知, 采用 PIP 工艺制备的复合材料 (C2) 具有较好的力学性能, 其弯曲强度和断裂韧性分别高达  $703.6\text{MPa}$  和  $23.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 而对于

表 1 复合材料的密度与力学性能

Table 1 Density and mechanical properties of Hi-Nicalon/SiC composites

Composites	Processing	Fiber volume fraction/%	Density $/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Shear strength $/\text{MPa}$	Flexural strength $/\text{MPa}$	Fracture toughness $/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
C1	PP-HP	~56	2.78	43.1	465.1	8.7
C2	PIP	~50	2.51	32.7	703.6	23.1

采用 PP-HP 工艺制备的复合材料 (C1), 其抗弯强度和断裂韧性分别仅为  $465.1\text{MPa}$  和  $8.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 说明制备方法对复合材料力学性能的影响极为显著.

图 1 为复合材料的应力-应变曲线. 图中可看到: (1) 两条曲线应力上升阶段的斜率不同, 即复合材料的弹性模量不同. 虽然复合材料 C2 中的纤维体积分数小于复合材料 C1 的

纤维体积分数, 但复合材料 C2 的弹性模量大于复合材料 C1 的弹性模量, 表明 PP-HP 工艺对纤维的损伤较 PIP 工艺对纤维的损伤大; (2) 两种复合材料的断裂过程明显不同. 复合材料 C2 表现为明显的分层断裂, 而复合材料 C1 则表现为典型的脆性断裂. 究其原因, 应该与复合材料中纤维与基体间界面结合强度以及纤维的强度保留率有关. 复合材料 C2 中, 当基体中裂纹扩展到纤维/基体间界面处时,

由于界面结合强度适中, 裂纹通过纤维的脱粘而发生偏转, 从而缓解了应力集中, 外加载荷主要由纤维承担. 随着外加载荷的进一步增大, 纤维发生断裂 (图中 A 点), 导致外加载荷迅速降低, 同时裂纹迅速扩展. 当裂纹扩展到下一层纤维/基体间界面处时, 由于纤维的承载作用, 外加载荷又开始增大, 一直增大到纤维发生脱粘和断裂 (图中 B 点). 如此循环下去, 从而形成明显的分层断裂, 复合材料具有较高的断裂能. 而在复合材料 C1 中, 当基体中裂纹扩展到纤维/基体间界面处时, 由于界面结合强且纤维强度保留率较低, 裂纹前端的应力集中无法通过纤维脱粘来缓解而导致纤维发生断裂, 因此, 纤维几乎没有发挥脱粘和拔出效果, 导致复合材料呈现脆性断裂, 具有较低的断裂能.

### 3.2 复合材料的显微结构与断裂行为

图 2 为复合材料 C1 和 C2 的显微组织. 从图可知, 复合材料 C1 的基体中含有一定量的晶界相, 纤维/基体间发生了较明显的界面反应. 在复合材料 C2 中, 基体主要由非晶的 SiC 组成, 而原始 SiC 颗粒则嵌在非晶 SiC 中, 其纤维/基体间界面十分清楚, 没有明显的界面反应, 界面相由厚度约为 50nm 的均匀非晶相组成. 图 3 为复合材料 C2 中碳和氧元素的线扫描图, 证明 Hi-Nicalon 纤维表面富碳高氧<sup>[6]</sup>, 因此可推测, 复合材料 C2 中晶界相的主要成分应是非晶碳.

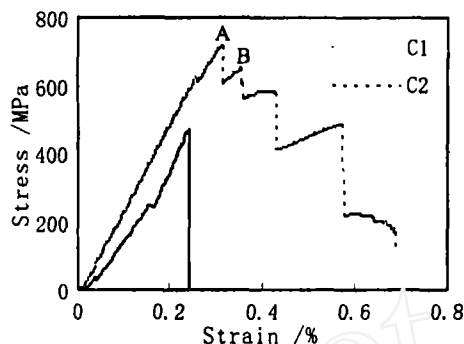


图 1 复合材料的应力-应变曲线

Fig. 1 Stress-strain curves for the composites

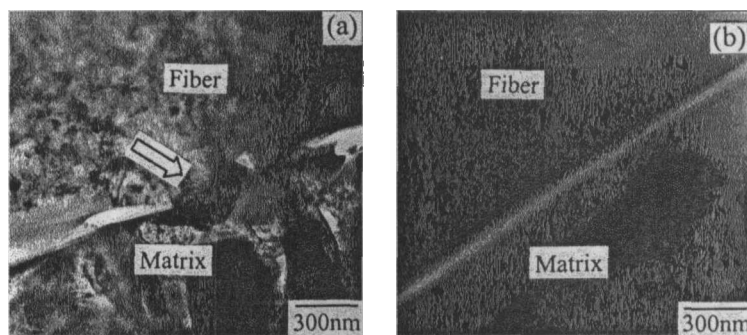


图 2 复合材料 C1 (a) 和 C2 (b) 的显微结构

Fig. 2 TEM images of composite C1 (a) and C2 (b)

图 4 为复合材料的断口形貌. 比较两者的断口可知, 复合材料 C1 的断口平整, 表现为明显的脆性断裂, 而对于复合材料 C2, 其断口上存在着大量的纤维拔出, 表现为韧性断裂. 显然这与纤维与基体间界面结合强度有关. 结合表 1 中复合材料的力学性能可推测, 复合

材料 C1 中纤维 / 基体间界面结合强度过强, 同时纤维的性能保留率较低, 而对于复合材料 C2, 其纤维 / 基体间界面结合强度适中, 纤维的性能保留率较高. 导致这种差别的原因主要有:

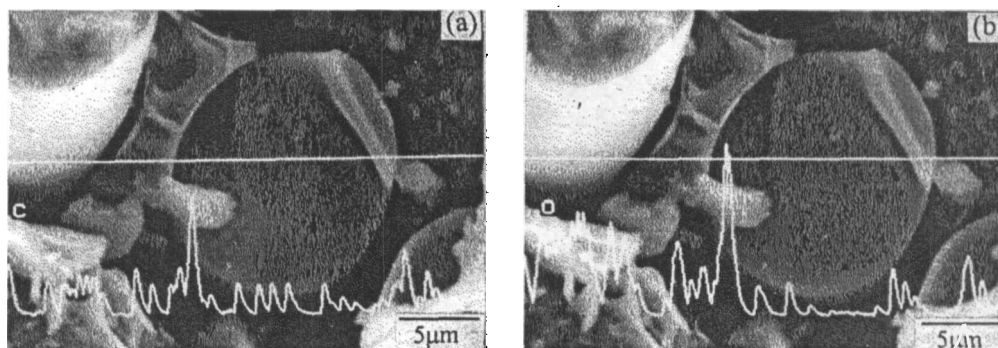


图 3 复合材料 C2 中碳 (a) 和氧 (b) 元素的线扫描图

Fig. 3 C (a) and O (b) atomic distribution profiles in composite C2

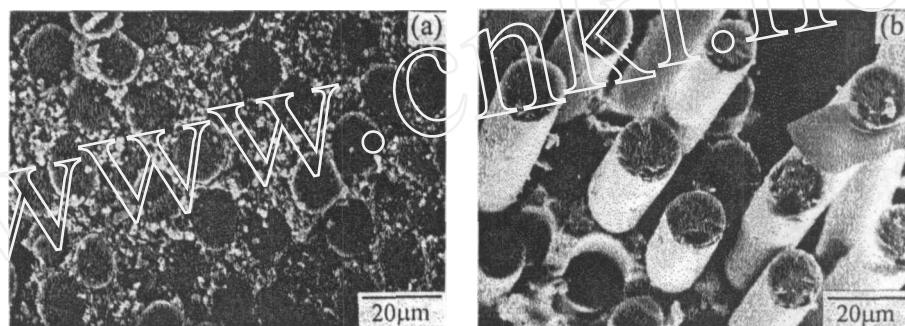


图 4 复合材料 C1(a) 和 C2(b) 的断口形貌

Fig. 4 Fractographs of composite C1 (a) and C2 (b)

(1) 纤维与基体间的界面反应. 表 2 为 Hi-Nicalon 纤维的化学成分. 文献表明<sup>[6]</sup>, 纤维表面约 50nm 表面层中, C 含量很高 (达 90at% 以上) 且含有较多的 O (高达 5at%) (如图 3). J.L.Powitz 和 T.Barnard<sup>[7]</sup> 等认为这是由于先驱体在裂解过程中, Si 从纤维表面挥发的结果. 在复合材料 C1 中, 由于高温作用, 晶界相中的  $\text{SiO}_2$  与纤维表面的 C 发生如下反应:



这可在图 2(a) 中得到证实, (图中箭头处组织经能谱分析证明主要为 C 和 Si 元素), 从而导致复合材料中纤维与基体间界面结合强, 纤维性能下降. 但在复合材料 C2 中, 由于制备温度较低 ( $1200^\circ\text{C}$ ), 且基体主要由絮状的非晶固相组成, 而无晶界液相 (见图 2(b)), 因此不会发生上述反应, 致使纤维与基体间界面结合较弱. 图 5 为复合材料中纤维的表面形貌. 图中显示, 复合材料 C1 中纤维表面十分粗糙, 附着物多. 而在复合材料 C2 中, 拔出纤维的表面光滑完整, 基本上无反应痕迹.

(2) 高温对纤维结构和性能的影响. 图 6 为纤维在惰性气体保护下, 经不同温度热处理

表 2 Hi-Nicalon 纤维的化学成分

Table 2 Chemical composition of Hi-Nicalon fiber

Element	Si	C	O	C/Si (at.)
Content/wt%	61.9	37.6	0.5	1.42

后, 纤维的拉伸强度. 从图可知, 经 1800°C 热处理后, 纤维强度仅为 1.35 GPa, 仅为原丝强度的 45%, 表明温度本身对纤维结构和性能的影响很大. 研究发现, 经 1200°C 热处理后纤维的表面基本无变化, 而经 1800°C 处理后, 纤维表面出现了许多较大的颗粒, 说明在 1800°C 温度下纤维内部发生了较严重的化学反应. 文献 [8,9] 表明, 在 1600°C 左右温度时, 纤维首先发生如下反应:

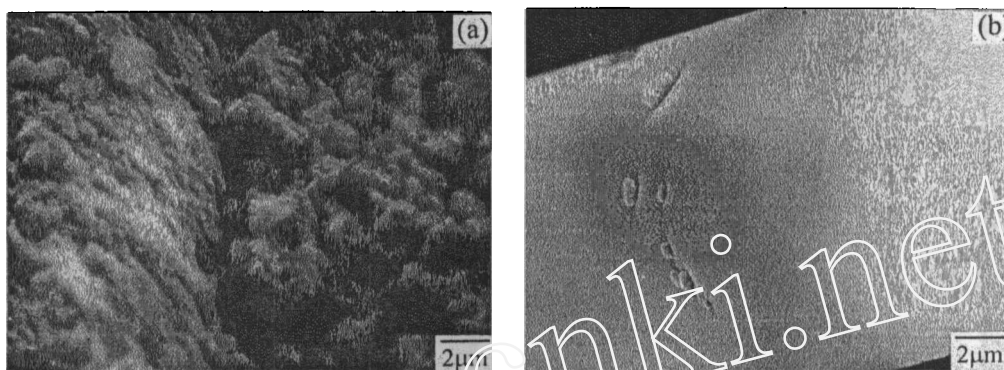
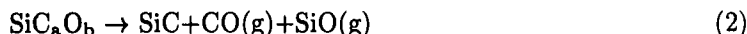
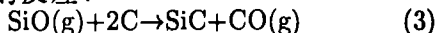


图 5 复合材料 C1(a) 和 C2(b) 中纤维的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of the fibers in composite C1 (a) and C2 (b)

从而导致 SiC 晶粒的粗化和颗粒间气孔的产生, 同时, 反应产物 SiO 气体还将通过与过剩 C 之间的反应:



在纤维中, 特别是纤维表面, 形成 SiC 颗粒. 正是这些化学反应使纤维的结构发生重大变化, 最终表现为纤维性能大幅度降低. 图 7 为复合材料中纤维的 SEM 形貌. 从图可看到, 在复合材料 C2 中, 纤维结构变化不大, 纤维仍然主要由非晶 SiC 组成. 而在复合材料 C1 中, 非晶 SiC 的晶化与长大已很充分, 这种结构上的变化必将导致纤维性能的大大降低. 总之, 纤维内部的化学反应以及 SiC 的晶化和迅速长大, 是导致高温下纤维性能急剧下降的主要原因.

(3) 界面相在纤维中的扩散. 由于复合材料 C1 中含有大量的界面相 (见图 2(a)), 因此, 界面相在纤维中的原子扩散也是造成纤维与基体间界面结合强和纤维性能降低的原因之一. 图 8 为复合材料中 O、Si、Al 和 Y 元素的分布曲线. 在复合材料 C1 中, 由于烧结温度高和晶界液相的形成, 界面相向纤维的扩散程度高, 从而导致纤维中其他元素的含量高, 如图 8(a) 所示. 而复合材料 C2 的纤维所表现的低 O、Al 和 Y 含量表明基体向纤维的原子扩散程度低, 纤维与基体间界面处的贫硅正是界面处富碳的证明. 由于复合材料 C1 的制备温度较低, 因此, 添加的 AlN 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 仍以原始颗粒存在, 在图 8(b) 中表现为 Al 和 Y 尖峰.

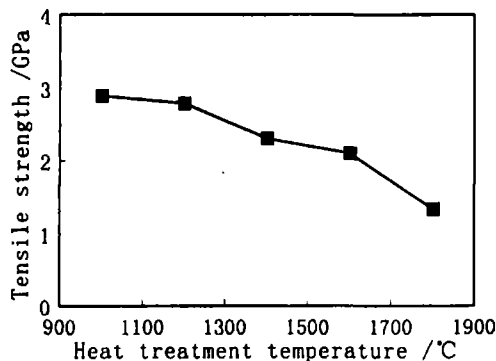


图 6 热处理对 Hi-Nicalon 纤维性能的影响

Fig. 6 Tensile strength of Hi-Nicalon fiber as a function of heat treatment temperatures

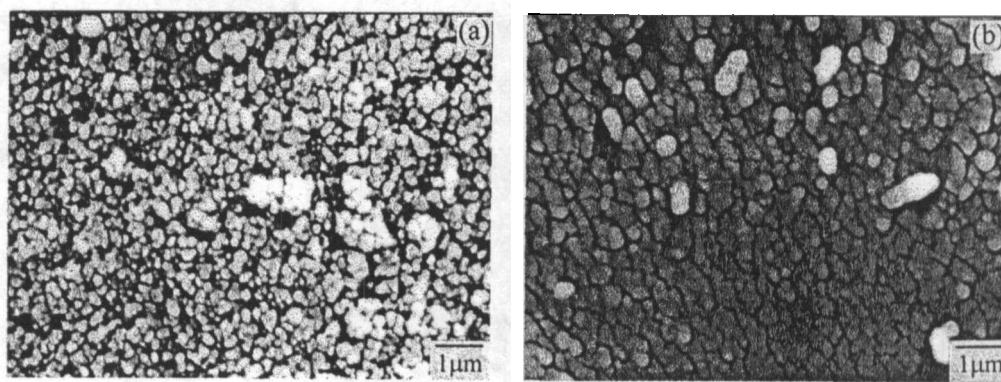


图 7 复合材料中纤维内部的 SEM 形貌

Fig. 7 SEM micrographs of the fibers in composite C1 (a) and C2 (b)

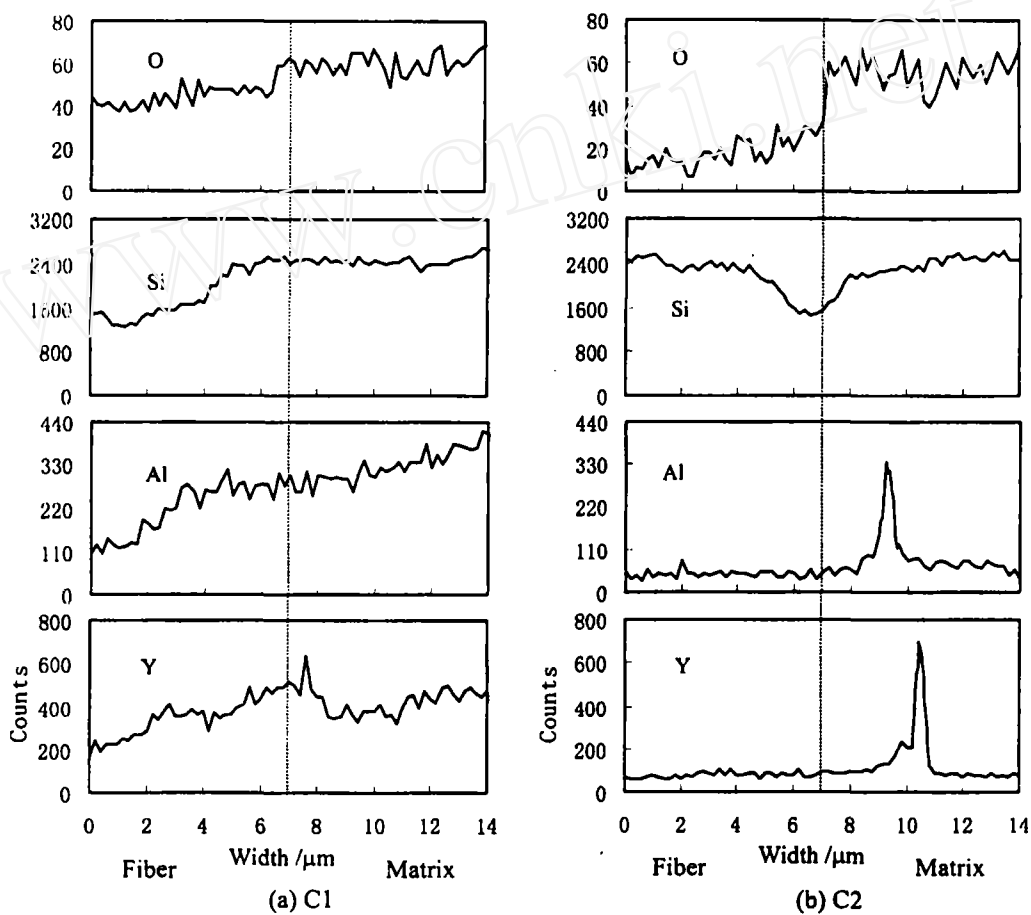


图 8 复合材料 C1(a) 和 C2(b) 中元素分布图

Fig. 8 Distribution profiles of some elements in composite C1 (a) and C2 (b)

另外, 纤维与基体之间热膨胀系数的差异也对纤维 / 基体间的界面结合产生一定的影响. 根据文献 [10], 由于热膨胀系数不同而在基体与纤维中产生的残余热应力可表示为:

$$|\sigma_m| \propto |E_m \Delta \alpha \Delta T| \quad (4)$$

$$|\sigma_f| \propto |E_f \Delta \alpha \Delta T| \quad (5)$$

式中:  $\sigma_m$  和  $\sigma_f$  分别为基体和纤维中的残余热应力,  $\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_f$ ,  $E_m$  和  $E_f$  分别为基体和纤维的弹性模量. 对于复合材料 C1 中, 由于基体与纤维之间热膨胀系数的差别较大 (基体为  $4.8 \times 10^{-6}/K$ , 纤维为  $3.1 \times 10^{-6}/K$ ), 因此, 所产生的较大残余压应力使纤维 / 基体间界面结合更强. 而在复合材料 C2 中, 由于基体主要由连续的非晶 SiC (PCS 的裂解产物) 组成, 所添加的少量 SiC 和烧结助剂颗粒独立地分布在非晶 SiC 中 (图 3(b)), 因此, 基体与纤维的结构和晶型相近 (主要由非晶 SiC 组成), 它们之间的热膨胀系数之差很小, 同时, 复合材料 C1 的制备温度也较低. 根据式 (4) 和 (5) 可知, 复合材料 C2 中的残余热应力很小.

## 4 结论

采用先驱体裂解 - 热压和先驱体浸渍 - 裂解两种工艺制备了 Hi-Nicalon/SiC 复合材料. 结果表明, 以先驱体浸渍 - 裂解法所制得的 Hi-Nicalon/SiC 复合材料具有优异的力学性能, 其抗弯强度和断裂韧性分别为 703.6 MPa 和  $23.1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 远优于以先驱体转化 - 热压烧结法制备的复合材料的力学性能. 研究表明, 导致采用先驱体转化 - 热压烧结工艺制备的复合材料力学性能低的原因主要为:

(1) 高温下 SiC 纤维本身性能的显著降低. 高温下纤维中非晶 SiC 的晶化与迅速长大是导致 SiC 纤维性能下降的主要原因;

(2) 高温下 SiC 纤维与界面相间的界面反应, 不仅导致纤维性能降低, 而且使纤维 / 基体间的界面结合过强;

(3) 复合材料高温烧结过程中界面相在纤维中的扩散使纤维的性能进一步降低. 另外, 纤维与基体之间由于热膨胀系数差异而产生的界面热应力导致纤维 / 基体间的界面结合进一步增强. 基于上述原因, 采用先驱体裂解 - 热压烧结工艺制备的复合材料中, 不仅纤维 / 基体间的界面结合强, 而且纤维的强度保留率低, 从而导致复合材料呈现脆性断裂, 具有较低的力学性能.

## 参考文献

- [1] Xu Y, Zangvil A, Landon M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (2): 325-333.
- [2] Tanaka T, Tamari N, Kondo I, et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1997, **105** (12): 1146-1150.
- [3] Masaki K, Akira K, Kiyohito O, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1999, **20** (4): 309-316.
- [4] Takeda M, Imai Y, Ichikawa H, et al. *Comp. Sci. Tech.*, 1999, **59** (7): 793-799.
- [5] Kister G, Harris B. *Composites: Part A*, 2002, **33** (3): 435-438.
- [6] Jonathan L, James A R, Gregg A Z. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1991, **12** (9-10): 1819-1831.
- [7] Lipowitz J, Barnard T, Bujalski D, et al. *Comp. Sci. Tech.*, 1994, **51** (1): 167-171.
- [8] Clark T J, Arons R M, Stamatoff J B, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1985, **6** (7-8): 576-588.
- [9] Rao Y K, Lee H G. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 1983, (82): 123-128.
- [10] Shaw L L. *Composites: Part B*, 1998, **29** (3): 199-210.

## Preparation and Mechanical Properties of $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ Composites

HE Xin-Bo, QU Xuan-Hui, YE Bin

(School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Silicon carbon fiber-reinforced SiC composites were prepared by precursor pyrolysis-hot pressing (PP-HP) and precursor impregnation-pyrolysis (PIP), respectively. The effect of fabrication methods on the microstructure and mechanical properties of the composites was investigated. It was found that the composites prepared by PP-HP exhibited brittle fracture behaviors though they were well densified, which was mainly ascribed to a strongly bonded fiber/matrix interface and the degradation of the fibers caused by higher processing temperature. On the contrary, the composite prepared by PIP showed tough fracture behaviors, which could be rationalized on the basis of a weakly bonded fiber/matrix interface as well as higher strength retention of the fibers. As a result, in comparison with the composites prepared by PP-HP, the composites prepared by PIP achieve better mechanical properties with a flexural strength of 703.6MPa and fracture toughness of  $23.1\text{Pa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

**Key words**  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  composites; microstructure; mechanical properties