第8卷 第2期 复合材料学报 Vol.8 No.2
1991年 4 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA April 1991

C/SiC复合材料的制备及性能研究

王晓君 刘凤荣 张长瑞

(南京航空学院，210016) (国防科技大学)

摘要：本文对聚碳硅烷化学转化法制备碳纤维增强碳化硅复合材料的生产工艺进行了研究，探讨了工艺参数对材料性能的影响。研究结果表明，聚碳硅烷分子量是影响材料性能的重要参数，纤维和基体间热膨胀系数的不匹配可通过向基体内加少量二氧化锆进行改善。材料的力学和热学性能测试结果表明，C/SiC复合材料具有较好的综合性能，其断裂韧性比未增强的单一陶瓷提高较多。利用电镜分析了弯曲试样的断口形貌。

关键词：聚碳硅烷，C/SiC复合材料，三点弯曲实验，断裂韧性

一 引 言

近年来，纤维增强陶瓷基复合材料以其高强度、高韧性、耐高温等优异特性越来越引起人们的兴趣[1—4]，国外的材料工作者在这方面作了许多研究，据西德E.Fitjer和R.Gadow报道，以化学气相浸渍法制备的SiC/SiC复合材料[6]，拉伸强度为35MPa，热膨胀系数为3.5—4.5×10^{-6}。K.M.Prewo用热压法制备的SiC/LAS复合材料[5]，弯曲强度达830 MPa，断裂韧性K_{IC}为18.9MPa.$m^{1/2}$。目前陶瓷基复合材料正在某些尖端技术中发挥着重要作用，如法国“海尔梅斯”号航天飞机的鼻锥帽和机翼前缘均采用新型复合材料C/SiC和SiC/SiC[7]。

制备陶瓷基复合材料常用的方法有：泥浆浸渍法、气相反应渗透法、熔融态浸渍法、溶胶—凝胶和聚合物裂解法[8—11]，上述工艺方法各有其优缺点。对于SiC这种难烧结的材料，采用上述方法，设备工艺复杂，生产成本高。本研究采用一种简单、有效的工艺方法—聚碳硅烷化学转化法制备SiC基复合材料。

已经知道，在惰性气氛中，碳纤维在高温下强度稳定性优于碳化硅纤维[15]，另外，目前在国内，性能优异的高强、高模陶瓷纤维（如碳化硅纤维）还处于实验室研究阶段[12]。本文立足国内现有的原材料，采用聚碳硅烷化学转化法成功地制备了C/SiC复合材料，探讨了影响材料性能的工艺参数，并对材料的基本力学和热学性能进行了测试和分析。

本文1990年1月15日收到

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

二 实验方法

1.实验材料

本实验所用碳纤维为上海碳素厂生产的PAN基纤维，其平均抗拉强度为2000MPa，弹性模量为180GPa。

α-SiC微粉由郑州第二砂轮厂提供，化学分析法测得其组成如表1所示。

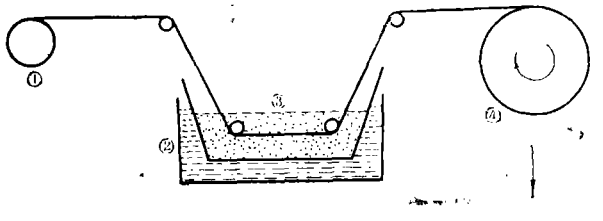
表1 α-SiC粉的化学组成

颗粒尺寸（μm）	α-SiC	SiO_2	Fe_2O_3	游离碳	颜色
1—3.5	91.9%	≤4.35%	≤0.7%	≤0.05%	灰绿色

聚碳硅烷采用常压、高温裂解法制备，其分子量采用GPC法测定。

2.实验过程

采用传统的泥浆浸渍法制备预浸布，浆料由SiC微粉、有机粘结剂聚碳硅烷和载体二甲苯组成，采用超声波振荡分散SiC微粉使浆料均匀。所有试样均采用同一升温速率在1380℃下烧成，用高纯氮作保护气体，试样制备的整个工艺过程如图1所示。



①纱辊，②超声波发生器，③浸浆槽，④收卷轮，

层压 多次浸渍

④→切片、铺排→坯体→烧结———→烧结→试样

图1 化学转化法工艺过程示意图

三 性能测试及结果

1.三点弯曲试验及结果

用金刚刀切割试样，经磨光加工成3×4×50（mm）试件，进行三点弯曲试验，跨距40mm，加载速度为1 mm/min。

表2所示为七种不同分子量的聚碳硅烷作粘结剂制备的复合材料弯曲试验结果，显然，并非分子量越高，材料的弯曲强度也越高。

纤维体积分数和弯曲强度的关系如表3所示。表中可见，随纤维体积分数增加，复合材料的弯曲强度增高。

2.纵向拉伸试验与结果

单向纤维增强的SiC基复合材料的室温纵向拉伸试验在DL—1000 B型电子拉力机上进行，试件寸尺为3×10×100（mm），加载速度为2mm/min。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表2　聚碳硅烷分子量与弯曲强度的关系

聚碳硅烷分子量	生坯密度 (g/cm³)	失重 (%)	烧后密度 (g/cm³)	弯曲强度 (MPa)	相对误差 (%)	均方差 (MPa)	离散系数 (Cv)
757	1.78	13.4	1.54	197	7.2	16	0.082
1000	1.82	10.2	1.63	237	5.6	16	0.069
1200	1.88	9.7	1.69	300	6.3	22	0.074
1300	1.89	8.5	1.72	311	5.4	21	0.067
1600	1.84	5.8	1.73	269	8.3	26	0.097
1732	1.84	5.5	1.73	246	9.0	25	0.102
2000	1.85	5.0	1.74	224	6.9	18	0.078

注：1. 复合材料的纤维体积数$V_f=31.2\%$；2. 浸渍次数均为1次

表3 纤维体积分数和弯曲强度关系

V_f (%)	弯曲强度 (MPa)		提高百分数 (%)
	未加ZrO2	加入5wt%ZrO2	
28.7	356.7	398.8	11.8
33.1	423.9	466.3	10.0
39.0	472.3	510.8	8.2
41.2	489.7	522.3	6.7
43.3	501.2	540.5	7.8

图2 (a) 和 (b) 分别为 C/SiC 复合材料 ($V_f=39\%$) 的载荷一位移和应力一应变曲线。

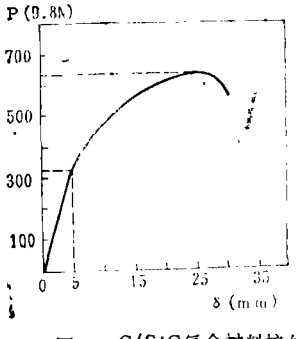


图2a　C/SiC复合材料拉伸实验的载荷一位移曲线

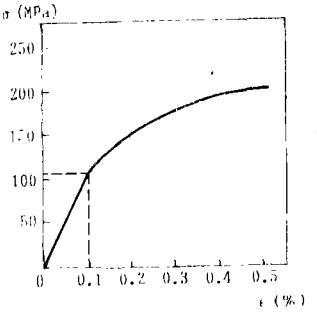


图2b　与a相应的应力一应变曲线

从图2a可知，开始一段为直线，表明材料发生的是弹性变形，当载荷达到3096.8N（应力为103MPa）时，呈非直线，这可从图2b中看到，随变形增加，载荷非线性增大，至最大载荷6321N（应力为210MPa）时，试样断裂。

3.纵向冲击及断裂韧性试验与结果

Charpy 型冲击实验的试样尺寸为3×10×100 (mm)冲击速度为3.83m/s。采用单边缺口试样的三点弯曲法测材料的断裂韧性，试件尺寸为10×10×50 (mm)，上述实验中有效试件均大于或等于5根，实验结果如表4所示。可见纤维的加入，C/SiC复合材料的断裂韧性与单一陶瓷相比提高了许多，其冲击能也提高了几倍。且单向铺排C/SiC复合材料的断裂韧性和冲击能均高于交替铺排的复合材料。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表4 C/SiC（V_f=39%）的断裂韧性和冲击能

断裂韧性K_{Ic}(MN·m$^{-3/2}$)			冲击能（J/m^2）		
〔0〕	〔0/90〕	SiC	〔0〕	〔0/90〕	SiC
10.8	7.6	2.5	2450	1250	467

4.热学性能实验及结果

在日本Rigaku热机仪上测试复合材料的热膨胀系数，试件尺寸为3×4×16（mm）。表5所示为C/SiC（V_f=39%）的热膨胀系数和温度关系，显然，材料的热膨胀系数较小，且径向热膨胀系数（$\alpha_\perp$）大于轴向热膨胀系数（$\alpha\parallel$）。

采用ϕ60×6（mm）圆样在IPMI—500型平板热导仪上测导热系数，C/SiC（V_f=39%）复合材料的导热系数为2.2531W/m.k，较低。这与材料内部气孔有关，内部气孔能起到热屏蔽作用，从而降低热的传递，使材料的导热系数降低。

表5 C/SiC复合材料热膨胀系数和温度关系

温度范围	$\alpha\parallel$（×10^{-6}°C^{-1}）	$\alpha_\perp$（×10^{-6}°C^{-1}）	$\alpha_\perp/\alpha\parallel$
室温→100°C	0	0.54	
100—200	0.63	1.03	1.63
200—400	1.12	1.97	1.75
400—600	1.26	2.20	1.75
600—800	1.37	2.50	1.82
800—900	1.50	2.90	1.93

四 分析和讨论

1.聚碳硅烷分子量对材料性能影响

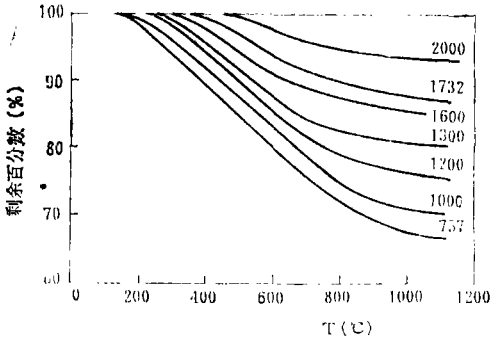


图3 聚碳硅烷热失重曲线

研究表明[13]，聚碳硅烷在高温无机化转变过程中，要挥发掉许多小分子。图3所示为不同分子量的聚碳硅烷热失重曲线，显然，分子量越高，挥发量越少，转化率就越高。

表2所示的实验结果表明，聚碳硅烷分子量和弯曲强度不成线性关系，当分子量为1300时，材料弯曲强度最高。我们知道，SiC的烧结温度通常为2000℃左右，大大高

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

于本实验材料的烧成温度，这表明聚碳硅烷作粘结剂制备C/SiS复合材料的高温烧成过程与一般陶瓷材料的烧结过程不同。一般陶瓷材料的烧结是将固体粉末材料在低于其熔点温度下加热，使其自发填充颗粒间隙而致密的过程，但在C/SiC复合材料低温烧成过程中，聚碳硅烷经高温裂解成SiC无定形体将碳纤维和SiC微粉粘结在一起，具有一定强度。因而聚碳硅烷分子量对强度影响，与其在高温裂解时的一系列物理、化学变化有关。

2.纤维、基体热物理性能对复合材料性能影响

陶瓷基复合材料在制备和使用过程中，不可避免地要经历高温阶段。纤维和基体热膨胀系数的匹配程度决定着复合材料中残余热应力的大小，最终影响复合材料的强度。Sambell〔14〕等人对连续纤维增强的复合材料其内部残余热应力进行了研究，给出了下列轴向热应力计算公式：

$$\sigma_a = (\alpha_m - \alpha_f)\Delta T \frac{E_f V_f}{V_f\left(\frac{E_f}{E_m} - 1\right) + 1}$$

其中：α_m，α_f—纤维、基体在计算范围内轴向热膨胀系数

ΔT— 温度差值

E_m，E_f— 基体、纤维的弹性模量

V_f—纤维的体积分数

在本实验中，基体和纤维的轴向热膨胀系数分别为 $\alpha_m = 4.8\times10^{-6}℃^{-1}$，$\alpha_f = -0.23\times10^{-6}℃^{-1}$，根据上述公式，粗略地计算表明，在复合材料制备过程中，基体内热拉伸应力可达 300MPa，因而在局部区域残余应力超过基体强度，从而引起基体开裂，导致复合材料性能下降。因此为尽量减小该热应力影响，在制备工艺上采取缓慢冷却的方法。

表 3 所示的实验结果表明，5wt%ZrO2的加入，材料的弯曲强度提高了，这与基体内裂纹减少有关。ZrO2 的四方⟶单斜的马氏体互变具有非热性。正逆反应有热滞后并产生体积和形状变化等特点。基于ZrO2的这一特性，在本实验中，将Y2O3部分稳定的ZrO2 加到SiC基体内。在制备过程中，由于热失配在基体内产生热拉伸应力，该拉伸应力导致ZrO2颗粒发生相变，吸收能量，从而减小了热应力，减缓基体开裂。ZRD 分析表明，几乎所有的ZrO2颗粒是单斜相。

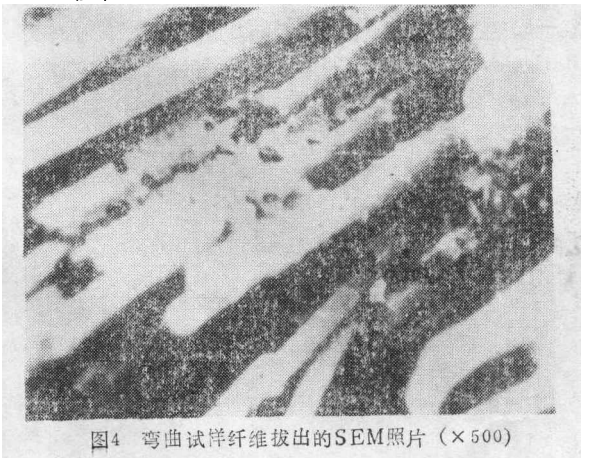


图4　弯曲试样纤维拔出的SEM照片（×500）

3.力学性能分析

已经知道，纤维和基体界面粘结情况对复合材料性能有很大影响，研究表明〔6〕，对于纤维增强的象 SiC这样的脆性陶瓷基复合材料，界面结合过强或者过弱都会导致低应力破坏。界面粘结很好，材料将发生脆性断裂。因而，对于C/SiC复合材料，要获得良好的综合力学性能，必须保证一个合适的界面强度。

图 4 所示为C/SiC复合材料弯曲试样的断口—拔出型断口，即纤维与基体间有效大

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

面积的脱粘，有明显的纤维拔出现象，断口呈锯齿形，大部分纤维是光滑的，有少量纤维上附着基体。

因而，在这种脆性基体复合材料中，复合材料通过纤维断裂、界面的脱粘（分层）和纤维拔出——这些"纤维的阻断效应"来达到提高纤维扩展功、改善材料韧性的目的。一般来说，纤维增强陶瓷基复合材料界面结合偏弱，界面往往成为裂纹扩展的通道，导致复合材料综合性能降低。因此，C/SiC复合材料中，提高其界面结合情况，对改善材料的强度和韧性是十分重要的。

五 结论

1.聚碳硅烷化学转化制备C/SiC复合材料是一种简单、可行的工艺方法。

2.聚碳硅烷分子量是影响材料性能的重要参数。研究表明，分子量为1300时，材料的弯曲强度最高。分子量对弯曲强度影响与组分间的结合机理有关。

3.基体内加入少量ZrO2可改善碳纤维和SiC基体间热膨胀系数失配情况。

4.力学和热能性能研究结果表明，C/SiC复合材料具有较好的综合性能，纤维的加入，材料的韧性得以提高。

参 考 文 献

〔1〕五三组，新型无机材料，4，4（1），1972
〔2〕史可顺，材料科学与工程，1988年，第一期
〔3〕张清纯，《陶瓷材料的力学性能》，科学出版社，1987
〔4〕郭景坤，硅酸盐学报，15，5（385），1987
〔5〕K.M.Prewo，J.Mat.Sci.，15（463），1980
〔6〕E.Fitjer & R.Gadow，Am. Ceram.Soc.Bull.，65，2（326），1986
〔7〕韩鸿硕等，《天地往返运输统的防热结构和材料》，航天部707所内部资料
〔8〕R.W.Rice，Ceram.Eng.Sci.Proc.，2〔g—h〕1981，661
〔9〕J.A. Cornie etal.，Am. Ceram.Soc.Bull.，65，1（1986），293
〔10〕R.P.H. Hazzelman，J.Am.Ceram.Soc.，49，2（1966），68
〔11〕R.W.Rice，Ceram.Eng.Sci.Proc.，2〔7—8〕（1981），493
〔12〕国防科技大学505教研室，无机材料学报，1，1（1986），329
〔13〕王晓君，刘凤荣，玻璃钢/复合材料，2（1990），1
〔14〕R.A.J.Sambell etal.，J.Mat.Sci.，7，7（1972），676
〔15〕Tai—Il Mark etal.，Am.Ceram.Soc.Bull.，66，2（1987），304

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

STUDY ON THE FABRICATION AND PROPERTIES OF C/SiC COMPOSITE

Xiao jun Wang

Dept.of Materials Sci.& Engin., Nanjing Aeronautical Institute, China

Fongrong Liu and Changrui Zhang

Dept.of Materials Sci.& Engin., National University of Defence Technology, China

ABSTRACT

The processing of silicon carbide reinforced with carbon fibre by means of polycarbosilane (PC) chemical transformation was studied in this work.The mismatch of thermal expansion coefficient between carbon fibre and silicon carbide matrix was alleviated by the addition of a small amount of zirconia to the matrix.The composite material possesses much improved toughness due to the fibre incorporation.The results of mechanical and thermal experiments show that the composite has good comprehensive properties.

Key words: polycarbosilane,C/SiC composite, three-point bending test,fracture toughness

---

（上接76页）

重要事项：请作者将论文全文（不超过8000字）于1991年7月31日前寄到：100871北京大学数学系秦其明博士。请注明姓名、性别、年龄、工作单位及职务（职称）、详细通信地址、邮政编码和电话。是否录用的通知将于1991年8月31日前寄出。录用的论文将汇集成论文集，未录用的论文恕不退稿。

中国现代设计法研究会青年分会

1990年12月

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net