复合材料学报 第19卷 第6期 12月 2002年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 19 No. 6 December 2002

文章编号: 1000-3851(2002)06-0037-06

活性填料在先驱体转化法纤维增强陶瓷基复合材料中的应用 .复合材料的致密化模型

谢征芳, 陈朝辉, 肖加余
(国防科技大学 航天与材料工程学院, 长沙 410073)

摘 要: 在先驱体转化陶瓷基复合材料的制备中,坯体在裂解前后的体积发生变化。引入体系体积收缩率参数,对单一先驱体转化纤维增强陶瓷基复合材料致密化模型进行了修正。同时,分别对含惰性填料和/或活性填料的先驱体浆料浸渍-裂解纤维增强陶瓷基复合材料致密化进行了模型分析。从理论上揭示了复合材料的浸渍-裂解周期与材料的理论密度和理论孔隙率之间的关系。当先驱体浆料中含有活性填料时,复合材料的理论密度和理论孔隙率与活性填料的反应陶瓷产率、反应密度比、体积收缩率有密切的数学关系。在先驱体中引入活性填料比引入惰性填料能更为有效地提高材料的密度,降低材料的孔隙率。

关键词: 纤维增强陶瓷基复合材料; 先驱体转化法; 活性填料; 惰性填料; 致密化模型
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

APPLICATION OF ACTIVE FILLER IN PREPARATION OF FIBER REINFORCED CERAMIC MATRIX COMPOSITES BY POLYMER-INFILTRATION-PYROLYSIS . DENSIFICATION MODELS

XIE Zhengfang, CHEN Zhaohui, XIAO Jiayu
(College of Aerospace & Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: In the preparation of fiber reinforced ceramic matrix composites (FRCMCs) by polymer-infiltration-pyrolysis (PIP), the volume of the composites would change during the conversion of the preceramic polymer into a ceramic matrix in the first pyrolysis process. The repetition cycle-density densification model is revised by introducing the volume shrinkage percentage of the composites. The densification models for the FRCMCs preparation by active filler and/or inert filler-containing preceramic polymer-infiltration-pyrolysis are also developed. The relationships between the theoretical density and porosity of the composites and the repetition cycle are discovered. For the active filler-containing system, the theoretical density not only relates with the ceramic yield of the polymer and the density ratio between the pyrolysis product and polymer, but also relates with the reaction yield and density ratio of the active filler after reaction, and the volume shrinkage of the composite. It is proved that the addition of the active filler is more effective than that of the inert filler for the composite densification.

Key words: fiber reinforced ceramic matrix composites (FRCMCs); polymer-infiltration-pyrolysis (PIP); active filler; inert filler; densification model

有机先驱体转化法由于其分子可设计性好、成型方便、低温裂解转化为陶瓷的特点,在陶瓷材料特别是陶瓷纤维和纤维增韧陶瓷基复合材料的制备中表现出极大的优势,具有传统陶瓷工艺无法比拟的优点,对传统陶瓷工艺作出革命性的创新[1,2]。

同时,先驱体转化法也存在不足,主要表现在两个方面:(1) 先驱体裂解过程中有大量的气体逸出,这些气体通过扩散作用从基体中逸出,从而在烧成

收稿日期: 2001-06-29; 收修改稿日期: 2001-11-18
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59682009)
作者介绍: 谢征芳(1972-),男,博士,讲师,从事先驱体转化陶瓷纤维及其复合材料研究。
通讯作者: 陈朝辉, E-mail: chenchenxie@163.com

产物中形成气孔;(2)先驱体在裂解过程中由于伴有失重和密度增大(有机聚合物密度～1.0 g/cm^3,而裂解产物中的碳密度 1.8～2.1 g/cm^3,SiO_2 密度 2.2～2.6 g/cm^3,Si_3N_4、SiC 密度 3.2～3.3 g/cm^3,BN 密度～2.2 g/cm^3)两个变化,导致较大的体积收缩,引起烧成产物的变形和开裂,难以制备尺寸精度较高的陶瓷构件[3～8]。

为此,人们提出了三种解决办法:(1) 对先驱体改性或者直接合成高陶瓷产率的先驱体。提高先驱体裂解后的质量保留率,减低烧成产物的气孔率和收缩率;(2) 在先驱体中加入惰性填料(Inert Filler, IF)。惰性填料在先驱体裂解过程中质量和体积都不发生变化,在一定程度上可以抑制烧成产物的体积收缩;(3) 在先驱体中加入活性填料(Active Filler, AF)。在先驱体中引入活性填料后,由于活性填料可能与先驱体裂解产生的挥发份反应形成碳化物,或者与保护气氛如 N_2 反应形成氮化物,从而提高了体系在裂解后的质量保留率。此外,活性填料反应前后产生的体积膨胀,一方面可以填充材料的孔隙,增加材料的致密度;另一方面可以抵消或抑制先驱体裂解后的收缩,使材料在裂解前后不发生体积变化,实现材料的净尺寸成型。在先驱体中引入适当的活性填料被认为是解决先驱体转化法不足的有效方法[3～10]。

先驱体转化法制备的复合材料经一次裂解后,其孔隙率较大,密度很低,尚不具备良好的力学性能,必须经过多次浸渍-裂解过程,达到一定的致密度后,才有较好的力学性能。胡海峰提出了先驱体转化陶瓷基复合材料的致密化数学模型,先驱体转化复合材料经 n 次浸渍-裂解后,材料的理论密度 d_n 和理论孔隙率 P_n 分别表示为[11]

$$d_n = d_f v_f + (1 - v_f) d_P T \sum_{i=0}^{n-1} (1 - TU)^i \quad (1)$$

$$P_n = P_0 (1 - TU)^n \quad (2)$$

其中:d_f 和 v_f 分别为纤维的密度和体积分数,d_P 为先驱体的密度,T 为先驱体的陶瓷产率,U 为先驱体在裂解后的质量 m_C 与裂解前的质量 m_P 之比。由于该模型没有考虑坯体在裂解转化过程中的体积变化,造成模型计算密度与实际密度存在较大的误差。而在实际过程中,复合材料在裂解后要发生一定的体积收缩,引起较大的误差[12]。

本文中提出在先驱体中引入惰性填料和/或活性填料,以提高先驱体的陶瓷产率,抑制坯体在裂解前后的收缩,减少坯体的孔隙率。因此,若在第一次浸渍的先驱体浆料中引入惰性和/或活性填料时,其致密化模型已经不再适用。本文中对含惰性填料和/或活性填料的先驱体转化法纤维增强陶瓷基复合材料的致密化进行了模型分析;以聚碳硅烷(PCS)为先驱体,Al 为活性填料,SiC 为惰性填料,模拟了两种碳纤维增强复合材料的密度增长情况,并与实际情况进行对比。

1 定　义

先驱体 P 的陶瓷产率 T:先驱体 P 在裂解后的质量 m_C 与裂解前的质量 m_P 之比;先驱体的密度比 U:先驱体 P 在裂解前的密度 d_P 与裂解陶瓷的密度 d_C 之比。纤维的密度和体积分数分别为 d_f 和 v_f。惰性填料 IF 的密度和体积分数分别为 d_{IF} 和 v_{IF}。活性填料 AF 在素坯中的体积分数为 v_{AF};反应陶瓷产率 T_K:活性填料反应产物 K 的质量 m_K 与裂解前的质量 m_{AF} 之比;反应密度比 U_K:活性填料的密度 d_{AF} 与反应产物的密度 d_K 之比。

定义体积收缩 S_V 为裂解后的总体积 V_{PY} 与先驱体体积之差与初始体积 V_0 之比

$$S_V = (V_{PY} - V_0) \times 100\% / V_0 \quad (3)$$

2 先驱体转化复合材料的致密化模型

当未浸渍先驱体浆料时,若坯体(纤维骨架)中纤维的初始体积分数为 v_f,那么,其初始密度 d_0 及孔隙率 P_0 分别为

$$P_0 = 1 - v_f \quad (4)$$

$$d_0 = d_f v_f \quad (5)$$

坯体经先驱体浸渍-裂解后,孔隙率较大,密度很低,必须经过多次浸渍-裂解过程,才能达到一定的致密度。同时,为提高先驱体的陶瓷产率、降低致密化周期、抑制坯体在裂解前后的体积收缩,改善复合材料的界面性能,本文中提出在先驱体浆料中引入惰性填料和/或活性填料。结合实际情况,逐一分析了其致密化数学模型。

假设先驱体浆料按照组分比浸渍充满坯体(即纤维骨架)内的全部孔隙,按裂解陶瓷产率存留于坯体内,而且裂解后不形成闭孔。

2.1 单一先驱体转化复合材料的致密化模型

若浸渍浆料为单一先驱体溶液,第一次浸渍后,先驱体占素坯的体积分数

$$v_P = P_0 \quad (6)$$

第一次裂解后, 由于纤维在裂解前后的质量及体积不发生变化, 可以把纤维看作是一种特殊的 "惰性填料"。若坯体的体积收缩率为 S_V[10]

$$S_V = (v_P TU + v_f)/(1 - P) - 1 \quad (7)$$

此时坯体中的纤维体积分数 v_f' 变为

$$v_f' = v_f/(1 + S_V) \quad (8)$$

坯体的理论孔隙率 P_1 和理论密度 d_1 分别为

$$P_1 = 1 - (v_P TU + v_f)/(1 + S_V) \quad (9)$$

$$d_1 = [v_f d_f + (1 - v_f) Td_P]/(1 + S_V) \quad (10)$$

此时可以认为骨架基本保持不变, 即在以后的浸渍-裂解过程中, 体积不发生变化。第二次浸渍后, 先驱体所占的体积分数为 P_1, 裂解后的理论孔隙率 P_2 和理论密度 d_2 分别为

$$P_2 = P_1(1 - TU) \quad (11)$$

$$d_2 = d_1 + P_1 Td_P \quad (12)$$

第三次浸渍-裂解后, 理论孔隙率 P_3 和理论密度 d_3 分别为

$$P_3 = P_2(1 - TU) = P_1(1 - TU)^2 \quad (13)$$

$$d_3 = d_2 + P_1(1 - TU) Td_P$$
$$= d_1 + P_1 Td_P + P_1(1 - TU) Td_P \quad (14)$$

由此类推, 第 i(i≥2) 次浸渍-裂解后, 试样的理论孔隙率 P_i 和理论密度 d_i 分别为

$$P_i = P_1(1 - TU)^{i-1} \quad (15)$$

$$d_i = d_{i-1} + P_{i-1} Td_P \quad (16)$$

式(16)可变换为

$$d_i = d_1 + P_1 Td_P \sum_{j=2}^{i} (1 - TU)^{j-2} \quad (17)$$

2.2 在第一次的浸渍浆料中引入惰性填料 IF

当纤维骨架浸渍含惰性填料的先驱体浆料后, 若坯体中的孔隙全部为惰性填料和先驱体 P 所填充, 惰性填料和先驱体占素坯的体积分数分别为 v_{IF} 和 v_P

$$P_0 = v_{IF} + v_P \quad (18)$$

若坯体的体积收缩率为[10]

$$S_V = (v_P TU + v_f + v_{IF})/(1 - P) - 1 \quad (19)$$

因为 V_f、V_{IF} 体积不变, 当裂解后发生体积变化时, 各组分的体积分数变为

$$v_f' = v_f/(1 + S_V);\ v_{IF}' = v_{IF}/(1 + S_V) \quad (20)$$

式中, v_f' 和 v_{IF}' 分别为经裂解反应后纤维、惰性填料在陶瓷体中的体积分数。此时坯体的理论孔隙率 P_1 和理论密度 d_1 应为

$$P_1 = 1 - (v_P TU + v_f + v_{IF})/(1 + S_V) \quad (21)$$

$$d_1 = (d_f v_f + d_{IF} v_{IF} + Td_P v_P)/(1 + S_V) \quad (22)$$

由于陶瓷骨架已经形成, 在后续的浸渍-裂解过程中, 可认为其体积不发生变化。当第二次浸渍先驱体 PCS 时, 若先驱体可充满坯体中的孔隙, 则此时的坯体中

$$v_P = P_1 \quad (23)$$

坯体裂解后, 孔隙率 P_2 和密度 d_2 应为

$$P_2 = P_1(1 - TU) \quad (24)$$

$$d_2 = d_1 + P_1 Td_P \quad (25)$$

由此类推, 第 i(i≥2) 次浸渍-裂解后, 试样的理论气孔率为 P_i 和理论密度 d_i 为

$$P_i = P_1(1 - TU)^{i-1} \quad (26)$$

$$d_i = d_{i-1} + TUP_{i-1} d_C \quad (27)$$

式(27)可变换为

$$d_i = d_1 + P_1 Td_P \sum_{j=2}^{i} (1 - TU)^{j-2} \quad (28)$$

2.3 在第一次的浸渍浆料中引入活性填料 AF

由于活性填料在裂解过程中会发生反应, 情况较为复杂。本文中仅讨论活性填料与保护气氛 N_2 反应的特例。当纤维骨架浸渍含活性填料的先驱体浆料后, 素坯中活性填料 AF 和先驱体 P 的体积分数分别为 v_{AF} 和 v_P

$$P_0 = v_{AF} + v_P \quad (29)$$

同样地, 由于碳纤维在裂解前后的质量及体积不发生变化, 同样可以把碳纤维看作是一种特殊的 "惰性填料", 那么素坯裂解后, 其体积收缩率[10]

$$S_V = [v_P TU + v_f + v_{AF} T_K U_K]/(1 - P) - 1 \quad (30)$$

裂解-反应后, 体系中各组分的体积分数变化为

$$v_f' = v_f/(1 + S_V);\quad v_K' = v_{AF} T_K U_K/(1 + S_V) \quad (31)$$

式中: v_f' 和 v_K' 分别为经裂解反应后纤维、活性填料的反应产物在陶瓷体中的体积分数, v_f 和 v_{AF} 分别为碳纤维和活性填料 AF 在原素坯中的体积分数。此时的孔隙率 P_1 和密度 d_1 应为

$$P_1 = 1 - (v_P TU + v_{AF} T_K U_K)/(1 + S_V) \quad (32)$$

$$d_1 = (d_f v_f + d_{AF} v_{AF} T_K + Td_P v_P)/(1 + S_V) \quad (33)$$

同样地, 在后续的浸渍-裂解过程中, 可认为其体积不发生变化。当第二次浸渍先驱体 P 时

$$v_P = P_1 \quad (34)$$

坯体裂解后的理论孔隙率 P_2 和理论密度 d_2 分别表

示为

$$P_2 = P_1(1 - TU) \quad (35)$$

$$d_2 = d_1 + P_1 T d_P \quad (36)$$

由此类推, 第 i($i \geq 2$) 次浸渍-裂解后, 试样剩余的气孔率为 P_i 和密度 d_i

$$P_i = P_1(1 - TU)^{i-1} \quad (37)$$

$$d_i = d_{i-1} + TP_{i-1}d_P \quad (38)$$

式(38) 可变换为

$$d_i = d_1 + TP_1 d_P \sum_{j=2}^{i} (1 - TU)^{j-2} \quad (39)$$

分别对比式(26) 和式(37)、式(27) 和式(38), 若 d_{IF}、d_{AF}相当, v_{AF}与 v_{IF}相等时, 引入活性填料比引入惰性填料能更为有效地提高材料的密度, 降低材料的孔隙率。

2.4　在第一次的浸渍浆料中同时引入惰性填料 IF 和活性填料 AF

当浸渍浆料含活性填料 AF、惰性填料 IF 以及先驱体 P 时, 若浸渍后气孔中均可充满 IF、AF、P 的均匀混合物, 那么

$$P_0 = 1 - v_f = v_P + v_{IF} + v_{AF} \quad (40)$$

由于惰性填料 IF 及增强纤维在裂解前后的质量及体积不发生变化, 那么素坯经裂解后, 其体积收缩率 S_V 为[10]

$$S_V = (v_P TU + v_{IF} + v_f + v_{AF} T_K U_K)/(1 - P) - 1 \quad (41)$$

那么, v_f、v_{IF}、v_K 分别为裂解反应后纤维、惰性填料 IF、活性填料 AF 反应生成的化合物 K 在陶瓷体中的体积分数, 分别可表示为

$$v_f' = v_f/(1 + S_V);\ v_{IF}' = v_{IF}/(1 + S_V);$$

$$v_K' = v_{AF} T_K U_K/(1 + S_V) \quad (42)$$

此时试样的理论孔隙率 P_1 和理论密度 d_1 分别为

$$P_1 = 1 - (v_f + v_{IF} + v_{AF} T_K U_K + TUv_P)/(1 + S_V) \quad (43)$$

$$d_1 = (d_f v_f + d_{IF} v_{IF} + T_K d_{AF} v_{AF} + T d_P v_P)/(1 + S_V) \quad (44)$$

同样地, 第一次裂解后, 陶瓷骨架已经形成, 可以认为在以后的浸渍-裂解周期中, 其体积不发生变化。因此, 在第二次浸渍之后, 先驱体 P 可完全填充其中的气孔, 裂解后, 试样的理论气孔率 P_2 和理论密度 d_2 分别为

$$P_2 = P_1(1 - TU) \quad (45)$$

$$d_2 = d_1 + TP_1 d_P \quad (46)$$

由此类推, 第 i($i \geq 2$) 次浸渍-裂解后, 试样的理论气孔率 P_i 和理论密度 d_i 分别为

$$P_i = P_1(1 - TU)^{i-1} \quad (47)$$

$$d_i = d_{i-1} + TP_{i-1}d_P \quad (48)$$

式(48) 可变换为

$$d_i = d_1 + TP_1 d_P \sum_{j=2}^{i} (1 - TU)^{j-2} \quad (49)$$

很显然, 在第一次浸渍浆料中引入活性填料 AF 和/或惰性填料 IF 时, 其理论密度及孔隙率的最终表达式的差别仅仅在于第一次裂解后的密度 d_1、孔隙率 P_1 不同。各情况下体系第一次裂解后的

表 1　不同填料下复合材料第一次裂解-反应后的密度 爙和孔隙率 =1

Table 1　Theoretical density and porosity of the composite after first reaction pyrolysis with different additions

Polymer	Fiber	IF	AF	d_1	P_1
v_P	v_f	/	/	$[v_f d_f + (1 - v_f) T d_P]/(1 + S_V)$	$1 - (v_P TU + v_f)/(1 + S_V)$
v_P	v_f	v_{IF}	/	$(d_f v_f + d_{IF} v_{IF} + T d_P v_P)/(1 + S_V)$	$1 - (v_P TU + v_f + v_{IF})/(1 + S_V)$
v_P	v_f	/	v_{AF}	$(d_f v_f + d_{AF} v_{AF} T_K + T d_P v_P)/(1 + S_V)$	$1 - (v_P TU + v_{AF} T_K U_K)/(1 + S_V)$
v_P	v_f	v_{IF}	v_{AF}	$(d_f v_f + d_{IF} v_{IF} + T d_P v_P + T_K d_{AF} v_{AF})/(1 + S_V)$	$1 - (v_f + v_{IF} + TUv_P + v_{AF} T_K U_K)/(1 + S_V)$

表 2　单向板素坯的基本参数及裂解-反应后的体积收缩率

Table 2　Basic parameters of the laminate preforms and the volume shrinkage of the composite after reaction pyrolysis

Specimen	Carbon fiber	Active filler	$d \times 10^3/(kg \cdot m^{-3})$	v_f/ %	P_0/ %	S_V/ %
M21	M40JB	Al	1.6340	20.89	7.41	+ 7.79
M22	M40JB	Al	1.6203	23.71	8.20	+ 6.53
M31	M40JB	None	1.6612	35.77	9.20	- 14.90
M32	M40JB	None	1.6751	34.68	8.51	- 14.49
J21	JC	Al	1.6288	21.71	7.59	- 7.93
J22	JC	Al	1.6322	21.89	7.39	- 10.72
J31	JC	None	1.7182	28.17	6.39	- 19.29
J32	JC	None	1.7247	27.48	6.08	- 18.53

d: densities of the laminate preforms; v_f: volume fraction of carbon fiber; P_0: porosity of the laminate preforms; S_V: volume shrinkage, + and - meant volume expansion and shrinkage, respectively.

密度 d_1、孔隙率 P_1 综合如表 1 所示。

4 应用举例

依文献[10]的方法, 以聚碳硅烷(PCS)为先驱体, Al为活性填料, SiC 为惰性填料, 日本 M40JB 纤维和吉林碳纤维 JC 为增强纤维, 在适当的压力和温度下压制成型各单向板素坯。各单向板素坯的基本参数及反应-裂解后各复合材料的体积收缩率如表 2所示。

表中 M21、M22 均为 M2 体系的两个试样, 余同。对于不同的增强纤维, 在第一次浸渍过程中是否引入活性填料 Al, 对裂解坯体的体积收缩率有较大的影响。对于 M40JB 体系来说, 添加了 Al 的 M21、M22 坯体裂解后发生体积膨胀, 而未添加 Al 的 M31、M32 坯体裂解后则发生体积收缩。对于 JC 体系来说, 添加了 Al 的坯体 J21、J22 的体积收缩率比未含 Al的坯体 J31、J32 的体积收缩率小。说明在第一次浸渍过程中引入 Al, 能有效抑制坯体在裂解过程中的收缩, 为纤维增强复合材料的近净成型提供了可能。

由于各裂解烧成体裂解后的密度较低, 有必要进一步的致密化处理。该过程主要目的是将 PCS 填充到原陶瓷烧成体的孔隙中, 原位裂解形成 SiC 陶瓷, 降低材料的孔隙率, 提高材料的密度, 因此又称为致密化工艺。重复这一过程, 直至材料达到较高的致密度。经过 7 个浸渍-裂解反应周期后, 各复合材料的理论密度、实际密度与致密化周期的关系如图 1所示。

图 1 中 M21、M21r 分别为 M21 复合材料的理论密度和实际密度, 余同。从图 1 可以看到, 各坯体的理论密度和实际密度均随裂解次数的增加而逐渐增长, 复合材料的实际密度与理论密度比较接近, 误差小于 5%。

理论密度与实际密度存在一定的差距, 主要是由以下两方面原因引起的。第一, 在实际过程中, 先驱体裂解后形成闭孔, 形成瓶塞效应, 先驱体不可能完全填充所有的孔隙。另外, 先驱体对坯体的浸渍是以溶液方式进行的, 即使先驱体溶液能完全填充坯体的孔隙, 当溶剂挥发后, 先驱体也不可能完全填充坯体中的孔隙; 第二, 在实际过程中, 随着裂解温度的上升, 先驱体逐渐软化流失, 小分子先驱体挥发, 减少了先驱体的含量。

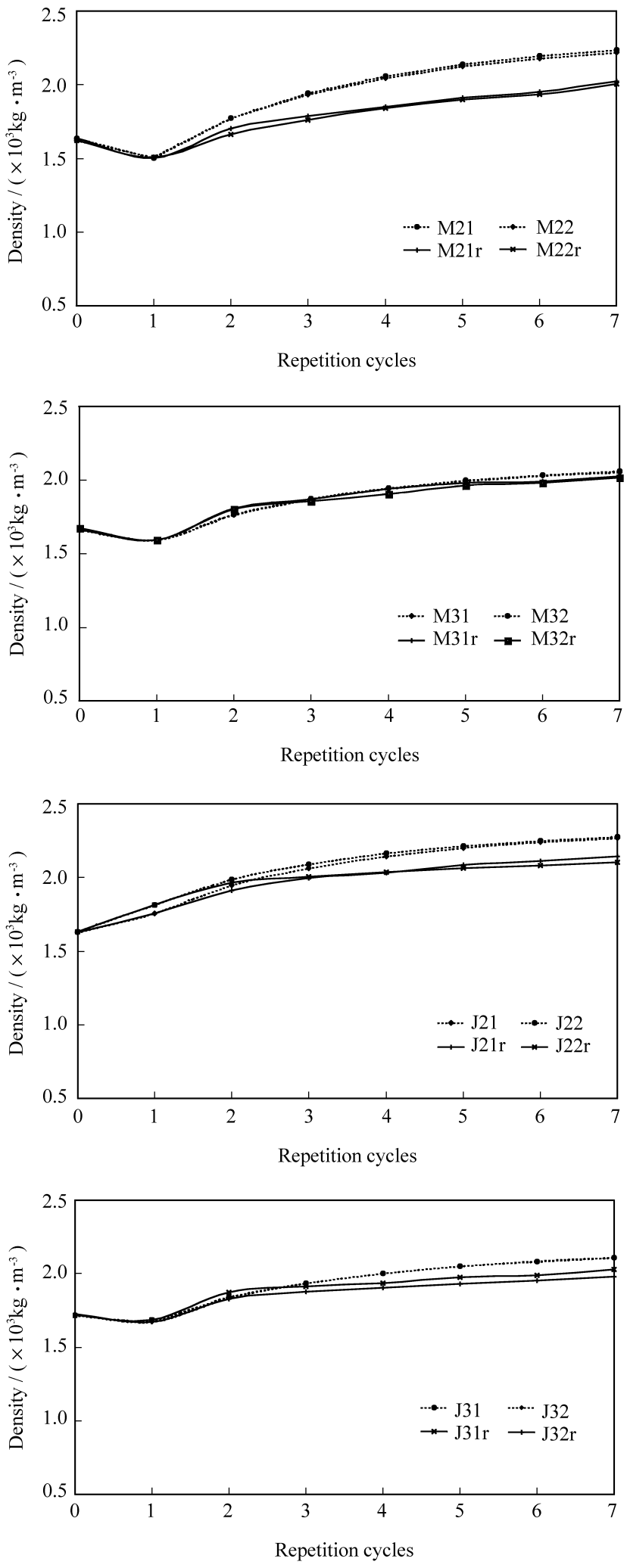

图 1 各材料的理论密度和实际密度-周期曲线

Fig. 1 Curves of theoretical density and real density vs. repetition cycles of the composites

5 结　论

本文中对含活性填料和/或惰性填料的先驱体转化纤维增强陶瓷复合材料的致密化进行了模型分析。在第一次浸渍浆料中引入活性填料时，其理论密度及孔隙率除了与先驱体的固有性质如陶瓷产率、先驱体与裂解陶瓷的密度比有关外，还与活性填料的反应陶瓷产率、反应密度比、体积收缩率有密切的关系。在先驱体 P 中引入活性填料 AF 比引入惰性填料 IF 能更有效地提高材料的密度，降低材料的孔隙率。

本文以聚碳硅烷(PCS)为先驱体，Al 为活性填料，SiC 为惰性填料，M40JB 纤维和 JC 为增强纤维复合材料的理论密度与实际密度较为吻合。

参考文献:

[1] Seyferth D. Preceramic polymers: past, present, and future [R], AD-A 258, 327, 1992.

[2] 谢征芳，陈朝辉，肖加余，等. 先驱体陶瓷[J]. 高分子材料科学与工程，2000, 16(6): 7- 12.

[3] Seyferth D. Applications of Transition Metal Compounds in the Preparation of useful Silicon-Containing Ceramics [A]. In: Auner N, ed. Organosilicon Chemistry: From molecular to materials[M]. Weinheim: Verlagsgesellschaft mbH, 1994. 269-274.

[4] Seyferth D, Nathan B, David P P, et al. Preceramic polymer as "reagents" in the preparation of ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(10): 2687- 2689.

[5] Greil P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(4): 835- 848.

[6] Seyferth D, Heinrich L, Christine A S, et al. Chemical modification of preceramic polymers: Their reactions with transition metal complexes and transition metal powders [J]. J Inorganic and Organometallic Polymers, 1992, 2(1): 59- 77.

[7] Greil P. Near net shape forming of ceramic components by pyrolysis of polymer-filler mixtures [J]. cfi/Ber DKG, 1994, 71(6): 304- 09.

[8] Greil P, Seibold M. Modeling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication [J]. J Mater Sci, 1992, 27: 1053- 1060.

[9] 谢征芳，陈朝辉，李永清，等. 活性填料在先驱体裂解制备陶瓷中的应用 [J]. 无机材料学报，2000, 15(2): 200- 208.

[10] 谢征芳. 活性填料在先驱体转化陶瓷基复合材料及构件中的应用 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2001. 3.

[11] 胡海峰. 陶瓷先驱体的分子设计与合成及其在 CMCs 制备中的应用[D]. 长沙: 国防科技大学, 1998. 4.