

文章编号: 1001-2486 (2000) 04-0034-04

## 烧结温度对 $C_f/SiC$ 复合材料界面的影响\*

何新波<sup>1</sup>, 张长瑞<sup>2</sup>, 周新贵<sup>2</sup>, 张新明<sup>1</sup>, 周安娜<sup>2</sup>

(1. 中南工业大学材料科学与工程系, 湖南长沙 410083;

2. 国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

**摘要:** 系统地研究了烧结温度对  $C_f/SiC$  复合材料界面和力学性能的影响。结果表明, 烧结温度较低 (1700℃) 时, 由于复合材料的烧结性差, 纤维与基体间仅仅为一种机械结合, 因此纤维与基体间结合很弱, 从而导致复合材料力学性能低。烧结温度提高至 1800℃ 后, 由于适量的富碳界面相可避免纤维与基体间的直接结合, 而且使纤维与基体间的结合强度适中, 因而复合材料具有很好的力学性能。进一步提高烧结温度至 1850℃ 或更高温度时, 由于界面相与纤维间的反应加重, 纤维本身性能大大降低。同时, 纤维与基体间结合强度提高, 因此复合材料的力学性能大大降低。

**关键词:**  $C_f/SiC$  复合材料; 烧结温度; 界面; 力学性能

中图分类号: TB323 文献标识码: A

## Effect of Sintering Temperatures on Interfaces of $C_f/SiC$ Composites

HE Xin-bo<sup>1</sup>, ZHANG Chang-rui<sup>2</sup>, ZHOU Xin-gui<sup>2</sup>, ZHANG Xin-ming<sup>1</sup>, ZHOU Anna<sup>2</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, CSUT, Changsha 410083, China;

2. College of Aerospace and Materials Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** The effect of sintering temperatures on the interfaces and mechanical properties of the  $C_f/SiC$  composites was investigated. Owing to the poor sinterability as a result of low sintering temperature (1700℃), a very weakly bonded fiber/matrix interface was formed, which gave the composite poor mechanical property. On increasing sintering temperature to 1800℃, a carbon-rich interface not only avoided the direct contact of the fibers with the matrix, but also made the fiber/matrix bonding desirable, so the composite achieved excellent mechanical properties. However, the composite sintered at 1850℃ or higher temperature showed substantially degraded mechanical properties, which was mainly attributed to the improvement in the fiber/matrix interfacial bonding and deterioration in the properties of the fibers caused by the serious reaction between the fibers and the interphase.

**Key words:**  $C_f/SiC$  composites; sintering temperature; interfaces; mechanical properties

近 20 多年来, 陶瓷材料的增韧成为新型结构陶瓷的研究重点, 陶瓷基复合材料正是此研究的重要成果之一。它是利用复合材料中各相优点的复合, 使复合材料力学性能特别是断裂韧性大幅度提高, 从而扩大了陶瓷材料的应用范围。根据增强相种类的不同, 陶瓷基复合材料可分为颗粒、晶须和纤维等增强型复合材料<sup>[1-3]</sup>。其中纤维增强陶瓷基复合材料 (FRMCs) 因其在高温下具有高强度、高韧性、抗腐蚀性好和低密度等优点, 被认为是目前最有发展前景的高温结构材料之一, 在国防、航空和航天等领域有着广泛的应用前景<sup>[4,5]</sup>。相比于其它复合材料基体, 如  $Al_2O_3$ 、 $Si_3N_4$  基等, 碳化硅基因强度高、抗氧化性好, 已在重复使用的热防护领域方面显示出巨大的应用潜力。

虽然纤维增强陶瓷基复合材料的力学性能主要受纤维和基体本身性能控制, 但纤维与基体间的界面特性对复合材料的性能产生很大的影响。一般来说, 纤维与基体间界面结合强度适中的复合材料具有较好的力学性能, 复合材料呈现韧性断裂, 而界面结合过强的复合材料表现为脆性断裂。本文以聚碳硅烷 (PCS) 为先驱体和粘结剂,  $AlN$  和  $Y_2O_3$  为烧结助剂, 采用先驱体转化—热压烧制法制得  $C_f/SiC$  复合材料, 研究了烧结温度对纤维与基体间界面以及复合材料力学性能的影响。

\* 收稿日期: 1999-09-17

基金项目: 国防预研重点项目资助 (12.1.4.3)

作者简介: 何新波 (1971-), 男, 博士生。

## 1 实验过程

采用的原料是: SiC 微粉 (纯度为 99%, 平均粒径约为 0.8 $\mu$ m); 烧结助剂 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纯度为 99%, 平均粒径约为 0.5 $\mu$ m; AlN 纯度大于 99%, 平均粒径约为 0.5 $\mu$ m); 聚碳硅烷 (软化点为 237–247 $^{\circ}$ C)。上述粉料按一定的比例配制成复合粉体, 以二甲苯为溶剂, 采用湿法球磨分散 24h 后制得浆料。然后, 通过缠绕将碳纤维 (型号为 M40JB) 和浆料制成无纬布, 晾干后裁剪成 30mm $\times$ 35mm 的小试块。最后通过叠层、热模压和热压烧结, 制得纤维体积分数约为 50% 的复合材料。烧结温度为 1700 $^{\circ}$ C、1750 $^{\circ}$ C、1800 $^{\circ}$ C、1850 $^{\circ}$ C 和 1900 $^{\circ}$ C, 热压压力为 25MPa, 保温 1h。

采用三点弯曲法测试复合材料的抗弯强度和层间剪切强度。试样尺寸为 4mm $\times$ 3mm $\times$ 35mm, 跨距分别为 30mm 和 15mm, 加载速度为 0.5mm/min; 断裂韧性采用单边切口梁法。试样尺寸为 2.5mm $\times$ 5mm $\times$ 30mm, 切口深度约为 2.5mm, 跨距为 20mm, 加载速度 0.05mm/min; 试样密度采用阿基米德排水法测量。复合材料用 X-射线衍射仪进行物相分析; 利用 JEM-2010 型透射电镜 (HRTEM) 和扫描电镜 (SEM) 观察复合材料的显微结构和断口形貌; 用 Link ISIS 型 X-射线能谱仪 (EDX) 进行微区成分分析。

## 2 结果与讨论

图 1 是烧结温度分别为 1700 $^{\circ}$ C、1800 $^{\circ}$ C 和 1850 $^{\circ}$ C 时复合材料的显微结构。从图可知, 图 1 (b) 和 (c) 中基体组织较为致密, 而在图 1 (a) 中则较为疏松, 说明如想获得致密度较高的复合材料, 烧结温度一定要高于 1700 $^{\circ}$ C。实验证明, 只有当烧结温度高于 1750 $^{\circ}$ C 时, 才能获得致密度较高的复合材料。同时, 从图 1 (b) 和 (c) 可看出, 基体组织的晶粒较小, 其平均粒径约为 1.0 $\mu$ m, 但是其中含有不少粒径为 100nm~

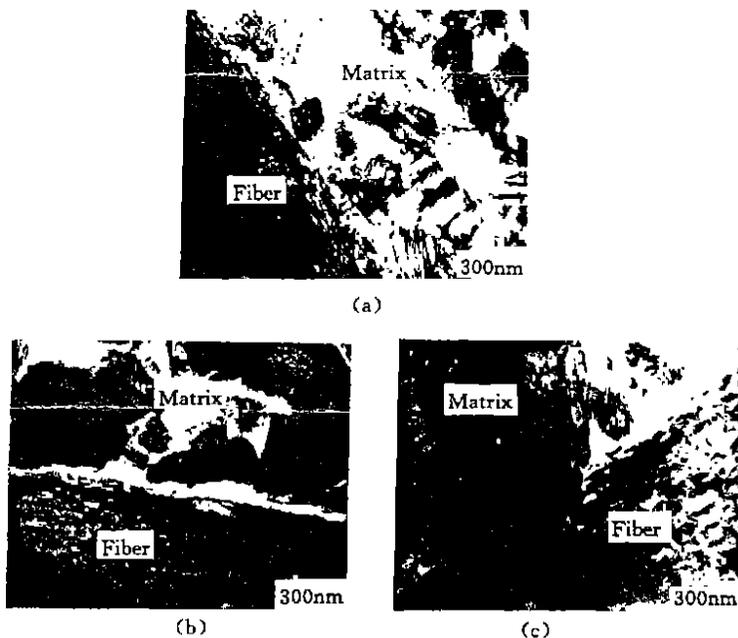


图 1 烧结温度为 1700 $^{\circ}$ C (a)、1800 $^{\circ}$ C (b) 和 1850 $^{\circ}$ C (c) 时复合材料的 TEM 形貌

Fig. 1 TEM photographs of the composites sintered at 1700 $^{\circ}$ C (a), 1800 $^{\circ}$ C (b) and 1850 $^{\circ}$ C (c)

300nm 的微细颗粒。通过对这两种颗粒的 EDS 分析发现, 大粒径颗粒中仅含有 Si 和 C 元素, 而在小粒径颗粒中, 除含 Si 和 C 外还含有一定量的 Al 和 N 元素。通过 X-衍射分析发现, 复合材料中没有单独的 AlN 相, 说明大粒径颗粒为添加的 SiC 颗粒, 而小粒径则主要为 SiC-AlN 固溶体。图中颗粒间白色相为晶界相, 可见复合材料在烧结过程中形成了有助于烧结的液相, 此液相主要来源于 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、SiC 和 PCS 间的反应。冷却时, 除了析出少量的结晶相外, 大部分晶界相以非晶形式存在于基体与基体以及纤维与基体之间。然而, 在烧结温度为 1700 $^{\circ}$ C 的复合材料中, 几乎没有 SiC-AlN 固溶体小颗粒, 而且晶界液相也很少, 表明复合材料中界面液相的开始形成温度约为 1700 $^{\circ}$ C, 同时也证明液相烧结是复合材料的主要致密化机制。这些

界面相对纤维与基体间的界面特性和复合材料的力学性能产生很大的影响。

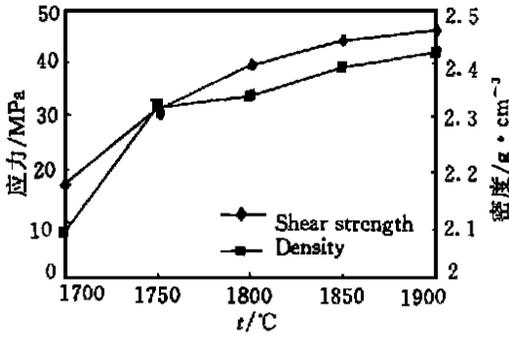


图2 烧结温度对密度和层间剪切强度的影响  
 Fig 2 Density and interlaminar shear strength as a function of sintering temperature

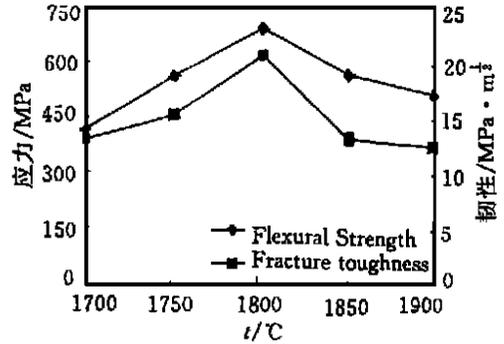


图3 烧结温度对抗弯强度和断裂韧性的影响  
 Fig 3 Flexural strength and fracture toughness as a function of sintering temperature

图2和3为烧结温度对复合材料密度和力学性能的影响。从图可知,随着烧结温度的提高,复合材料的密度增大,层间剪切强度提高。这是因为随着烧结温度的提高,有利于复合材料烧结的界面液相增多,从而导致复合材料密度增大,纤维与基体间的界面结合增强。但复合材料的力学性能在烧结温度为1800℃时最佳,提高或降低烧结温度都将导致复合材料力学性能下降。复合材料的性能不仅与纤维和基体的性能以及制备工艺有关,还与纤维与基体间的界面特性有关:当界面结合过强时,基体裂纹易横穿纤维扩展,纤维不能发挥桥结与拔出作用,复合材料呈现脆性断裂;当界面结合过弱时,虽然复合材料具有纤维拔出特征,但由于界面结合过弱,界面不能有效地传递载荷,复合材料在低应力下发生断裂,纤维不能很好地发挥补强增韧作用,因此复合材料仍具有较低的力学性能。从图1可知,烧结温度不同时,复合材料中纤维与基体间界面明显不同。当烧结温度为1700℃时,由于烧结性差,复合材料密度很低,纤维与基体间的结合是机械结合,几乎没有界面相的存在,因此界面结合强度很低,导致复合材料性能低。烧结温度提高到1800℃后,纤维没有与基体直接结合,而是通过富碳的界面相与基体结合(碳主要来源于PCS的裂解)。由于富碳的界面相使纤维与基体的界面结合强度适中(通过层间剪切强度来体现),因此复合材料表现为韧性断裂(图4(a)),其力学性能较好。进一步提高烧结温度(1850℃和1900℃)后,发现纤维与基体间界面相很少,纤维基本上与基体直接结合。这是由于在较高烧结温度下界面液相对纤维的固溶渗透加重,从而使复合材料中界面相量减少,同时使纤维与基体间界面结合增强。另外,严重的固溶渗透还导致纤维本身性能的大幅度降低,因此复合材料呈现脆性断裂(图4(b)),其力学性能降低。通过对碳纤维的EDS分析发现,纤维中含有不少Al、N、Y、O和Si等元素(图5),从而证明纤维与晶界相和基体之间发生了较严重的固溶渗透。图6为复合材料中Y元素的原子分布图,从图中可知,降低烧结温度可明显减轻晶界相对纤维的固溶渗透。由此可推测,经1850℃或更高温度烧结时,复合材料内纤维本身性能的下降低温烧结时纤维性能的下降低幅度大。晶界相以及其它影响因素对碳纤维性能的影响正在进一步研究之中。



图4 烧结温度为1800℃(a)和1850℃(b)时复合材料的断口形貌  
 Fig. 4 Fracture surfaces of the composites sintered at 1800℃(a) and 1850℃(b)

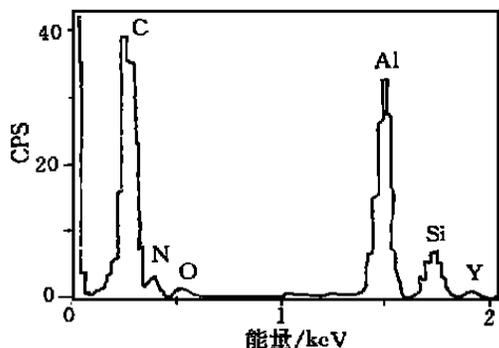
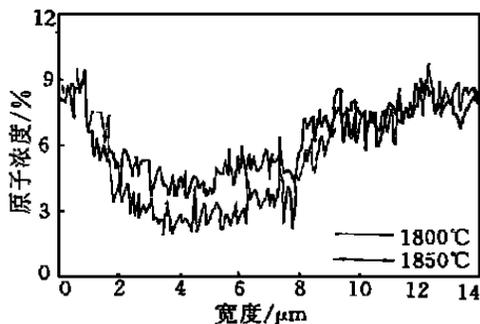


图5 烧结温度为 1850℃时复合材料中纤维的 EDS 谱

Fig. 5 EDS pattern of the fiber in the composite Sintered at 1850°C



图中 2.0~8.0μm 区为纤维

图6 复合材料中 Y 元素的分布

Fig. 6 Y atomic concentration profile in the composites

### 3 结论

通过对先驱体转化—热压烧结 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料界面与力学性能的研究表明:

(1) 烧结温度低于 1700℃时, 由于烧结温度过低, 复合材料的烧结性差, 纤维与基体间仅仅是机械结合, 因此纤维与基体间界面结合强度低; 提高烧结温度至 1800℃时, 适量的富碳界面相不仅避免了纤维与基体的直接结合, 而且使纤维与基体间结合强度适中; 进一步提高烧结温度至 1850℃或更高时, 由于界面对纤维的固溶渗透加重, 纤维与基体直接结合(强结合)。

(2) 复合材料中, 纤维与基体间的界面特性对复合材料的力学性能产生很大的影响。适中的界面结合使复合材料具有较好的力学性能, 而过强或过弱的界面结合都将导致复合材料性能下降。

(3) 经 1800℃和 25MPa 热压烧结后, 复合材料具有较佳的综合力学性能, 其抗弯强度和断裂韧性分别达到 691.6MPa 和 20.7 MPa·m<sup>1/2</sup>。

### 参考文献:

- [1] Stinton D P, Caputo A J, Lowden R A. Synthesis of Fiber-Reinforced SiC Composites by Chemical Vapor Infiltration[J]. Am. Ceram. Soc. Bull., 1986, 65(2): 347-350.
- [2] Shetty D K. SiC Monofilament-Reinforced Silicon Nitride Matrix Composites[J]. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1985, 6: 632.
- [3] Pan Y B, et al. The Mechanical Properties and Microstructure of SiC-AlN Particulate Composites[J]. J. Mater. Sci., 1998, 33: 1233-1237.
- [4] Evans A G.. Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics[J]. J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73(2): 187.
- [5] 刘文川. 热结构复合材料的制备及应用[J]. 材料导报, 1994, (2): 62-66