

# 惰性填料对 $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ 陶瓷材料的性能影响\*

范真祥 程海峰 张长瑞 唐耿平 楚增勇 王 军

(国防科技大学 航天与材料工程学院 湖南 长沙 410073)

**摘要** :以聚硅氧烷为先驱体,采用先驱体转化法制备了  $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$  陶瓷复合材料。研究了惰性填料 ( $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$  及  $\text{SiO}_2$  空心微珠)对材料的力学性能及热性能的影响。微观结构的分析表明,填料引起的界面结构与密度的变化是影响  $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$  复合材料性能的主要原因。

**关键词** : $\text{Si-O-C}$  聚硅氧烷 先驱体转化 陶瓷基复合材料 惰性填料

中图分类号 :TB323 文献标识码 :A

## Influence of the Inert Fillers on the Properties of $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ Ceramic Composite

FAN Zhen-xiang, CHENG Hai-feng, ZHANG Chang-ru, TANG Geng-ping, CHU Zeng-yong, WANG Jun

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract** : Silicon carbide fiber reinforced siliconoxycarbide ( $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$ ) ceramic composites were fabricated via precursor infiltration and pyrolysis using polysiloxane. The effects of the inert fillers (IF)  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  cenosphere on flexural strength, density, coefficient of heat conductivity of  $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$  composites were studied. Microstructure analysis shows that the properties are mainly influenced by the inner fillers due to the interface structure and the relative density.

**Key words** : siliconoxycarbide ; polysiloxane ; precursor infiltration and pyrolysis ; ceramic matrix composite ; inert filler

PIP 法制备陶瓷基复合材料的最大缺点在于先驱体裂解会放出许多小分子,产生较大体积收缩,在基体中产生孔隙和裂纹,导致基体致密度低。如聚碳硅烷(PCS)、聚硅氧烷(PSO)等先驱体经高温裂解转化成  $\text{SiC}$  或  $\text{Si-C-O}$  为基体制备的陶瓷复合材料,工艺过程中仍然存在着一些问题<sup>[1~3]</sup>。(1)材料的孔隙率大。这是由于有机物先驱体向无机物热解过程中,有大量的小分子放出,造成陶瓷产率不高(只有 50%~60%),裂解产物基体疏松多孔,强度低;另外由于裂解前后基体密度变化较大(先驱体 PCS、PSO 的密度为 1.0~1.2g/cm<sup>3</sup>,基体  $\text{SiC}$ 、 $\text{Si-C-O}$  的密度为 2.55g/cm<sup>3</sup>左右),导致先驱体热解过程体积收缩较大,也产生较多的气孔。(2)先驱体溶液浸渍效率低,材料致密化周期长。目前较好的真空浸渍常压裂解致密化结果是经过 6、7 个周期,材料密度在 2.0g/cm<sup>3</sup>左右,离理论计算值还有一段距离。因此,如何缩短致密化周期,减少材料内部的孔隙和裂纹是大幅度提高材料性能的关键。如在浆料配方中预先添加惰性填料(如  $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等)可以提高材料预成型体的密度,它们在先驱体裂解过程中质量和体积都不发生变化,在一定程度上抑制裂解产物收缩,也是降低材料孔隙率的有效办法<sup>[4~6]</sup>。基于以上分析,选用国防科技大学自制的  $\text{SiC}$  纤维,用国内市场上廉价易得的聚硅氧烷(PSO)作为先驱体,加入适量惰性填料( $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、空心  $\text{SiO}_2$  微珠),采用先驱体转化法制备出性能良好的  $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$  防热/结构一体化的陶瓷基复合材料<sup>[7]</sup>,重点研究不同含量的惰性填料对材料力学性能、热性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 原料

$\text{SiC}$  纤维 :1k 束丝,密度 2.4g/cm<sup>3</sup>,单丝强度 2.0GPa,模量约 180GPa。聚碳硅烷(PCS)淡黄色固体,

\* 收稿日期 2004-11-25  
作者简介 范真祥(1967—),男,博士生。

铺排时用作粘合剂及先驱体。聚硅氧烷:无色透明液体,含氢 1.4wt%。二乙烯基苯(DVB):工业纯,淡黄色透明液体,PSO 的交联固化剂。SiC 微粉(含  $\alpha$ -SiC 93%~94%,直径 1.0 $\mu$ m) SiO<sub>2</sub> 微粉(分析纯,球磨后直径约 1.0 $\mu$ m)空心 SiO<sub>2</sub> 微粉(颗粒大小 300 目、1250 目)作为惰性填料浸渍到 SiC 纤维中;氯铂酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O):分析纯,配制浓度 1g/100ml 无水乙醇,催化剂。二甲苯:溶剂。

## 1.2 实验过程

按一定比例将 PSO、DVB 混合,滴加一定量氯铂酸,搅拌均匀即得先驱体溶液。

将一定量的 PCS、SiC、SiO<sub>2</sub> 微粉、空心 SiO<sub>2</sub> 微粉和二甲苯配成的浆料先经强烈搅拌,使其充分混合,再将浆料置于超声槽中,采用超声波振荡使浆料分散均匀,使 SiC、SiO<sub>2</sub> 微粉、空心 SiO<sub>2</sub> 微粉不发生沉降,超声时间约 30min 后得到浆料。

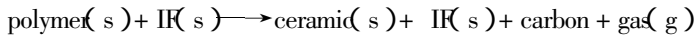
将 SiC 纤维进行缠绕,用配好的浆料涂刷缠绕好的 SiC 纤维,晾干、裁剪、铺排、热模压成单向板,置于密闭容器中,抽真空后吸入配好的先驱体溶液浸渍单向板,过一段时间后取出,在 120℃ 下固化 6h,得到坯体样品。然后重复浸泡先驱体溶液—交联—裂解工艺共六次,得到 SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 陶瓷基复合材料样品后,再进行相关性能测试。

## 1.3 性能测试

采用三点弯曲法在 CSS-1101 电子万能实验机上测试 SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 材料的三点弯曲强度,跨高比 15,加载速度 0.2mm/s,强度值取试样的平均值。采用排水法测试材料,密度取平均值。采用扫描电镜(日本电子公司 JSM-5600LV 型)对 SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 材料断口形貌进行观测,电压 20kV。采用热脉冲法测试材料的导热系数,所用仪器为 JR-3 激光导热仪,按照公式  $\lambda = a \times c_p \times \rho$  计算结果。

# 2 结果与讨论

先驱体添加惰性填料的反应式可表示如下<sup>[7]</sup>:



由于惰性填料在裂解过程中的质量和体积不发生变化,在先驱体中加入惰性填料,能在一定程度上减小先驱体裂解时的体积收缩率,所以通过调节惰性填料的体积分数,可以适当降低坯体在裂解前后的体积收缩率。SiO<sub>2</sub>、SiC<sub>p</sub> 微粉作为惰性填料浸渍到 SiC 纤维中,提高了 SiC 纤维预制体的初始密度,同时在 PIP 裂解工艺过程中减少基体收缩,降低致密化周期及气孔率。实验研究在浆料中引入 SiC、SiO<sub>2</sub>、空心 SiO<sub>2</sub> 微粉的不同体积分数对材料性能产生的影响。

## 2.1 引入 SiC、SiO<sub>2</sub> 微粉对材料性能的影响

在浆料中引入惰性填料 SiC、SiO<sub>2</sub> 微粉,并采用超声分散的主要目的是提高材料预成型体的初始密度,降低孔隙率;同时先驱体在裂解过程中在一定程度上抑制烧成产物的收缩,改善 SiC<sub>f</sub>/Si-C 复合材料的性能。实验采用先驱体 PSO/DVB 真空浸渍常压裂解工艺,经 6 个周期制备的 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料性能见表 1 和表 2。

表 1 加入 SiC 粉的 SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 陶瓷复合材料的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of SiC<sub>f</sub>/Si-O-C composites with SiC addition

Samples	V <sub>SiC</sub> /%	Density/g/cm <sup>3</sup>	Flexural strength/MPa
A00	/	1.68	192.6
A01	6.4	1.91	236.9
A02	12.3	1.97	264.6
A03	18.5	1.99	191.3
A04	26.2	2.02	157.6

表2 加入 SiO<sub>2</sub> 粉的 SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 陶瓷复合材料的力学性能  
Tab.2 Mechanical properties of SiC<sub>f</sub>/Si-O-C composites with SiO<sub>2</sub> addition

Samples	V <sub>SiO<sub>2</sub></sub> /%	Density/g/cm <sup>3</sup>	Flexural strength/MPa
B0	/	1.65	199.7
B01	6.2	1.92	231.6
B02	12.5	1.96	267.3
B03	18.4	2.02	195.6
B04	25.5	2.03	155.3

从表1和表2可以看出,预先加入的惰性填料浸渍了SiC、SiO<sub>2</sub>微粉的试样,经6个浸渍裂解周期后SiC<sub>f</sub>/Si-O-C陶瓷复合材料的密度可达1.9g/cm<sup>3</sup>以上,大大高于未浸渍SiC、SiO<sub>2</sub>微粉试样的密度,可知采用超声工艺预先在浆料中引入SiC、SiO<sub>2</sub>微粉,可以缩短先驱体PSO浸渍裂解制备的SiC<sub>f</sub>/Si-O-C陶瓷复合材料的制备工艺周期。从表1中可发现,当SiC微粉的体积百分含量增加到12.3%时, SiC<sub>f</sub>/Si-O-C陶瓷复合材料的弯曲强度达到264.6MPa,密度达1.97g/cm<sup>3</sup>;但当SiC微粉的体积百分含量增加到26.2%时, SiC<sub>f</sub>/Si-O-C陶瓷复合材料的弯曲强度反而下降为157.6MPa。从表2中可看出,当SiO<sub>2</sub>微粉的体积百分含量增加到12.5%时, SiC<sub>f</sub>/Si-O-C陶瓷复合材料的弯曲强度达到267.3MPa,密度达1.96g/cm<sup>3</sup>;当SiC、SiO<sub>2</sub>微粉的含量继续增加到25%左右时,虽然材料的密度增加到2.0左右,但材料的弯曲强度值降低很大,只有155.0MPa左右,其主要原因是:虽然适量的惰性填料可以提高坯体的初始密度,但过量的惰性填料反而影响基体与纤维的有效结合,在一定程度上降低了SiC<sub>f</sub>/Si-O-C复合材料的承载能力,导致SiC<sub>f</sub>/Si-O-C材料性能大幅下降。所以加入惰性填料的最佳体积含量为12%左右。图1、图2分别是加入SiC微粉12.3%、26.2%的扫描电镜图,当加入SiC微粉12.3%制得的SiC<sub>f</sub>/Si-O-C陶瓷基复合材料发生断裂时有大量的纤维拔出,纤维拔出的长度约为数个到几十个微米,且拔出纤维表面附着有少量基体残片,纤维和基体结合强度适中,两者的界面比较模糊,当材料受载时界面既能保证传递载荷,又能充分发挥纤维的增强作用,使得SiC<sub>f</sub>/Si-O-C陶瓷复合材料具有良好的力学性能。但当加入SiC微粉26.2%时,增强纤维的体积分数减少,纤维与基体结合松散,断面也平滑,拔出纤维较少且长度也很短,纤维与基体在断裂时有明显的界面粘脱和松散现象,界面既不能传递载荷,又不能发挥纤维增强效果,致使SiC<sub>f</sub>/Si-O-C陶瓷复合材料的弯曲强度反而减小。

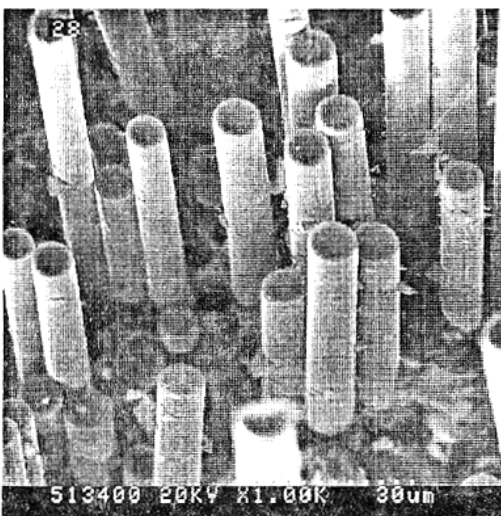


图1 加入SiC粉12.3%的试样断口扫描电镜照片  
Fig.1 SEM photograph of fracture surface of the sample with 12.3vol% SiC powder

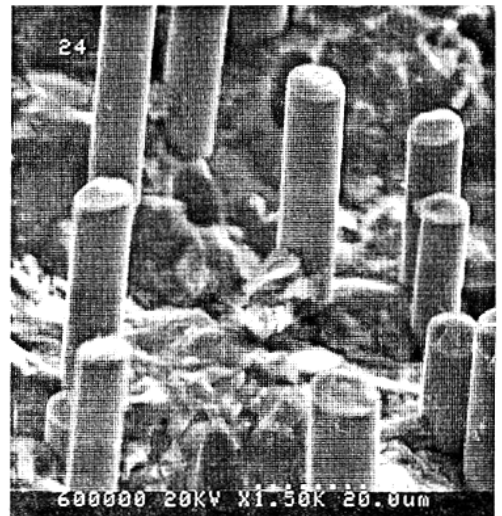


图2 加入SiC粉26.2%的材料断口扫描电镜照片  
Fig.2 SEM photograph of fracture surface of the sample with 26.2vol% SiC powder

## 2.2 引入 SiO<sub>2</sub> 空心微珠对材料性能的影响

材料的导热系数直接影响复合材料的性能。作为承载/隔热一体化功能的航天材料,除应具有低密度外,还要求 SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 陶瓷复合材料具有较低的导热系数,防止材料在高温条件下热传导快,引起材料的破坏。对于陶瓷基复合材料来说,材料的导热系数一般满足以下公式:  $\lambda = \alpha \times c_p \times \rho$ , 其中,  $\alpha$  为热扩散率、 $c_p$  为比热、 $\rho$  为密度。导热系数与材料的热扩散率、比热、密度有关,是一个综合参数<sup>[8,9]</sup>,它表征材料在加热或冷却过程中各部分温度趋向一致的能力。材料的导热系数越高,材料内部温度的传热速度越大,各点的温度差就越小,因此,材料的热导率、比热、密度的值的大小会影响材料的物理和化学性能,即材料的结构和显微结构等因素会影响材料的导热系数。所以在研究惰性填料时,除了需要研究材料的力学性能外,还需要考虑材料的导热系数问题。

SiO<sub>2</sub> 空心微粉是一种中空惰性填料,从结构和物理特性上看,它的热导率、比热、密度应值较低,但同时使基体与 SiC 纤维的结合发生变化。

从表 3、表 4 可以看出,加入空心 SiO<sub>2</sub> 微珠后, SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 陶瓷复合材料的弯曲强度和密度下降,而且随着空心 SiO<sub>2</sub> 微珠的体积百分含量或者颗粒粒径的增加, SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 陶瓷复合材料的弯曲强度和密度下降的趋势更大,这是由于加入了不同粒径大小(1250 目、300 目)的空心 SiO<sub>2</sub> 微珠后,虽然填充了先驱体裂解后的孔隙,但也减弱了基体 Si-O-C 与 SiC 纤维有效结合,而且微珠粒子的直径越大,减弱基体 Si-O-C 与 SiC 纤维有效结合越明显,从而使 SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 陶瓷复合材料的弯曲强度有较大的下降。而且当颗粒粒径由 1250 目增大为 300 目时, SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 陶瓷复合材料的弯曲强度降低更大,同时继续增大空心 SiO<sub>2</sub> 微珠的体积百分含量达 20% 左右时, SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 陶瓷复合材料的弯曲强度仅分别为 122.3 MPa、89.2 MPa。

表 3 加入空心 SiO<sub>2</sub> 微珠(1250 目)后 SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 复合材料的强度和导热系数

Tab.3 Strength and heat conduct coefficient of SiC<sub>f</sub>/Si-O-C composites with SiO<sub>2</sub> cenosphere (1250mesh) addition

Samples	V <sub>SiO<sub>2</sub></sub> /%	Density(g/cm <sup>3</sup> )	Flexural strength/MPa	heat conduct coefficient/W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
C00	/	2.01	241.9	1.65
C01	8.2	1.96	201.6	1.46
C02	15.3	1.92	170.3	1.33
C03	20.3	1.86	122.3	1.17

表 4 加入空心 SiO<sub>2</sub> 微珠(300 目)后 SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 复合材料的强度和导热系数

Tab.4 Strength and heat conduct coefficient of SiC<sub>f</sub>/Si-O-C composites with SiO<sub>2</sub> powder addition

Samples	V <sub>SiO<sub>2</sub></sub> /%	Density(g/cm <sup>3</sup> )	Flexural strength/MPa	Heat conduct coefficient/W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
D00	/	2.00	230.6	1.54
D01	8.4	1.98	143.5	1.30
D02	15.3	1.96	110.7	1.32
D03	20.8	1.78	89.2	1.15

图 3、图 4 分别是加入 8% 左右的 1250 目、300 目空心微珠的材料断口扫描电镜照片,加入 1250 目的空心 SiO<sub>2</sub> 微珠后,制得 SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 陶瓷基复合材料发生断裂时有较多的纤维拔出,纤维拔出的长度约为几个微米,且拔出纤维表面附着有少量基体残片,纤维和基体结合强度较适中;当材料受载时,界面既能保证传递载荷,又能充分发挥纤维的增强作用,使得 SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 陶瓷复合材料具有良好的力学性能,其弯曲强度达 201.6 MPa。但加入 300 目的空心 SiO<sub>2</sub> 微珠后,制得 SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 陶瓷陶瓷基复合材料发生断裂时仅有少量的纤维拔出,纤维的周围含有空心 SiO<sub>2</sub> 微珠的基体,纤维与基体在断裂时有明显的界面粘脱和松散现象,界面既不能传递载荷,又不能发挥纤维增强效果,使得 SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 陶瓷复合材料的弯曲强度大幅度下降,其弯曲强度仅为 143.5 MPa。

从表 3、表 4 还可以看出,随着空心 SiO<sub>2</sub> 微珠的体积百分含量的增加, SiC<sub>f</sub>/Si-O-C 复合材料的导热



图3 加入  $\text{SiO}_2$  空心微珠(1250目)的材料断口扫描电镜照片

Fig.3 SEM photograph of fracture surface of  $\text{SiO}_2$  cenosphere 1250mesh

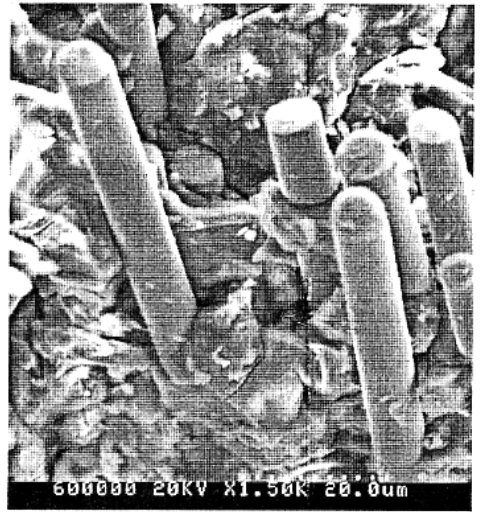


图4 加入  $\text{SiO}_2$  空心微珠(300目)的材料断口扫描电镜照片

Fig.4 SEM photograph of fracture surface of  $\text{SiO}_2$  cenosphere 300mesh

系数降低,但随着空心  $\text{SiO}_2$  微珠的颗粒粒径(1250目到300目)的增加,  $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$  复合材料的导热系数降低的幅度几乎相当。所以从材料的综合性能来考虑,既要使材料具有良好的力学性能又要具有较低的导热系数,实验中应加入空心  $\text{SiO}_2$  微珠的体积百分含量为8.2%左右,才能使  $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$  复合材料的弯曲强度达201.6MPa,导热系数为  $1.30\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

### 3 结论

(1) 添加惰性填料  $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$  微粉,可缩短  $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$  复合材料致密化周期,同时惰性微粉在先驱体裂解过程中一定程度上抑制烧成产物的收缩。

(2) 随着惰性填料  $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$  微粉体积百分含量的增加,  $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$  陶瓷复合材料的弯曲强度有所增加,但过多地加入材料的弯曲强度反而下降。经验证加入惰性填料的最佳体积含量为12%左右。

(3) 随着空心  $\text{SiO}_2$  微珠的体积百分含量或者颗粒粒径的增加,  $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$  陶瓷复合材料的弯曲强度、密度、导热系数反而降低,从综合性能考虑,加入空心  $\text{SiO}_2$  微珠的体积百分含量为8.2%左右时,  $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$  复合材料综合性能最佳。

(4) 扫描电镜分析发现,理想的界面层结构与较高的致密度是材料具有高力学性能的主要原因。

### 参考文献:

- [1] Yasmin A, Bowen P. Fatigue Behavior of Cross-by Nicalon/CAS - III Glass-ceramic Matrix Composites at Room and Elevated Temperature[J]. Composite Part A, 2004, 35(3): 83 - 94.
- [2] Funayama O, Oaki T, Kato T, et al. Synthesis of Thermosetting Copolymer of Polycarbosilane and Perdroppolysilazane [J]. Journal Materials Science, 1996, 31(23): 6369 - 6375.
- [3] Greil P, Seibold M. Modeling of Dimensional Changes during Polymer-ceramic Conversion for Bulk Component Fabrication [J]. Journal Materials Science, 1992, 27: 1053 - 60.
- [4] 马青松,陈朝辉. 聚硅氧烷/二乙烯基苯的交联与裂解[J]. 国防科技大学学报, 2001, 23(5): 40 - 44.
- [5] 郑文伟,陈朝辉,姚俊涛,等. 碳纤维编织物中引入  $\text{SiC}$  微粉的超声工艺研究[J]. 材料工程, 2004(3): 31 - 34.
- [6] 范真祥,程海峰,张长瑞,等. 不同裂解温度对制备  $\text{SiC}_f/\text{Si-O-C}$  复合材料性能研究[J]. 国防科技大学学报, 2004, 26(5): 13 - 17.
- [7] 陈朝辉,张长瑞,周新贵,等. 先驱体结构陶瓷[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2003.
- [8] 奚同庚. 无机材料热物理性学[M]. 上海: 上海科技出版社, 1981.
- [9] Rangarajan S, Belardinelli R, Aswath P B. Processing, Physical and Thermal Properties of Blackglas<sup>TM</sup> Matrix Composites Reinforced with Nextel<sup>TM</sup> Fabric[J]. Journal Materials Science, 1999, 34(3): 515 - 533.

