

# 先驱体转化-热压烧结碳纤维增韧 碳化硅复合材料的显微结构

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, 长沙 410073; 2. 国防科技大学应用化学与材料工程系, 长沙 410083)

**摘要:** 采用 XRD, HRTEM 和 SEM 等分析测试手段, 研究了以聚碳硅烷(PCS)为先驱体和粘结剂,  $Y_2O_3$  和 AlN 为烧结助剂, 采用先驱体转化-热压烧结法制备的  $C_f/SiC$  复合材料的显微结构。结果表明,  $Y_2O_3$  主要与 PCS 的裂解产物以及 AlN 和 SiC 表面的氧化物发生反应, 形成有助于复合材料致密化的液相, 而 AlN 则与烧结液相和 PCS 之间通过反应-溶解-沉积过程, 形成主要分布于界面相中的微小 SiC-AlN 固溶体。正是由于含有一定量 SiC-AlN 固溶体的富碳界面相使纤维与基体之间的结合适中, 纤维易发挥脱粘和拔出作用, 复合材料具有很好的力学性能。

**关键词:** 先驱体转化-热压烧结;  $C_f/SiC$  复合材料; 显微结构

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(1999)03-0043-08

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<sup>[1~4]</sup>。其中, 连续纤维增韧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, 被认为是很有发展前途的复合材料之一<sup>[5,6]</sup>。连续碳纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料, 是一种很有希望满足 1650 工作温度需要的航空发动机热端部件的结构材料。同时, 由于轻质、力学性能好和耐高温等优点, 在航空航天领域有着巨大的应用潜力, 因此被许多国家列为重点开发的关键技术和复合材料<sup>[7]</sup>。

复合材料的性能不仅与基体和增强相的性能有关, 而且与它们两者之间的界面结合有关。为了能制备出性能更好的复合材料, 有必要了解复合材料中基体、增强相和两者之间界面的结构及其形成机理。本工作采用 XRD, TEM 和 SEM 等分析测试手段, 研究了以聚碳硅烷(PCS)为先驱体和粘结剂,  $Y_2O_3$  和 AlN 为烧结助剂, 采用先驱体转化-热压烧结法制备的  $C_f/SiC$  复合材料的显微结构。

收稿日期: 1999-04-14; 修订日期: 1999-06-03

基金项目: 国防预研重点资助项目(121Q0439)

作者简介: 何新波(1971-), 男, 博士研究生

# 1 实验过程

## 1.1 复合材料制备

采用的原料是: SiC 微粉(纯度为 99%, 平均粒径约为  $0.8\mu\text{m}$ ), 烧结助剂( $\text{Y}_2\text{O}_3$  纯度为 99%, 平均粒径约为  $0.5\mu\text{m}$ ); AlN 纯度大于 99%, 平均粒径约为  $0.5\mu\text{m}$ ), 聚碳硅烷(软化点为  $203\sim 213$  )。上述粉料按一定的比例配制成复合粉体, 以二甲苯为熔剂, 采用湿法球磨混合均匀而制得浆料。然后, 通过缠绕将碳纤维(型号为 M40JB, 日本产)和浆料制成无纬布, 晾干后裁剪成  $30\text{mm}\times 35\text{mm}$  的小块, 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。热压压力为  $25\text{MPa}$ , 烧结温度为  $1800$  , 保温  $1\text{h}$ 。

## 1.2 复合材料表征

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; 烧结试样用 X-射线衍射仪进行物相分析, 并用 Link ISIS 型 X-射线能谱仪(EDS)进行微区成分分析。利用 JEM-2010 型透射电镜(HRTEM)和扫描电镜(SEM)观察试样的显微结构、界面特征和断口形貌。

# 2 结果与讨论

## 2.1 显微结构

图 1 为复合材料 TEM 形貌。图中白色相为界面相, 纤维较均匀地分布在细小的 SiC 基体中, 并且保持较为完整的形态。基体组织主要由平均粒径约为  $1.0\mu\text{m}$  的颗粒组成, 颗粒之间以及纤维/基体间分布着大量的界面相。同时, 在显微组织中存在着大量的平均粒径约为  $100\sim 300\text{nm}$  的小粒径颗粒(图 1b 和图 2a)。这种小粒径颗粒主要分布在界面相中, 起到填充大粒径颗粒间和纤维/基体间间隙的作用。由于我们所加的初始 SiC 颗粒粒径约为  $0.8\mu\text{m}$ , 因此, 复合材料在烧结时, 基体晶粒的长大得到了很好的控制。鉴于复合材料中存在着大量的界面相, 说明复合材料烧结时, 形成了大量的液相, 这些界面液相在冷却后, 主要以非晶相形式存在于 SiC 晶界和纤维/基体之间, 而纤维主要是通过这种界面相与基体连接的, 很少直接与基体颗粒相结合(图 1)。

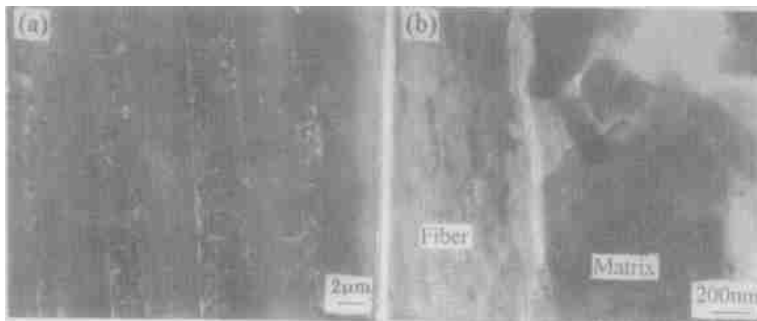


图 1 复合材料 TEM 形貌

Fig.1 TEM images of the composite

## 2.2 显微结构的形成

从 XRD(图 3) 结果来看, 复合材料中没有单独的 AlN 相存在, 这与 EDS 结果相一致(图 2)。由图 2 可知, 大粒径颗粒内几乎不含 AlN(图 2b), 但在其表面有一层石墨层(图 2c), 而小粒径颗粒内 AlN 含量较高(图 2d), 说明小粒径颗粒是 AlN-SiC 的固溶体。界面相中除含有大量的碳外, 还含有 Al, Si, Y, O 和其他杂质元素等, 但几乎不含 N, 也没有发现 AlN 颗粒, 说明 AlN 主要与 PCS 反应形成 SiC-AlN 固溶体。AlN 和 SiC 在 1800~2100 温度范围内能形成固溶体<sup>[8,9]</sup>。但是在本实验条件下, 除了与小粒径颗粒发生固溶外, 并未与任何大颗粒发生固溶。这是由于 AlN 和大粒径 SiC 之间的固溶反应主要是通过固相扩散来完成的, 而它们的互扩散系数很小, 因此, 一般要求烧结温度较高(高于 2100 )。在本实验中, 虽然复合材料的烧结机制是液相烧结, 但由于烧结温度较低(1800 ), 原子的扩散速度很小, 因此 AlN 与大粒径 SiC 颗粒之间无法形成固溶体。但在石墨层下面的 SiC 表层中含有少量的 Al, 证明了 Al 在大粒径 SiC 颗粒中的扩散。至于小粒径固溶体颗粒的形成机理将另文讨论。

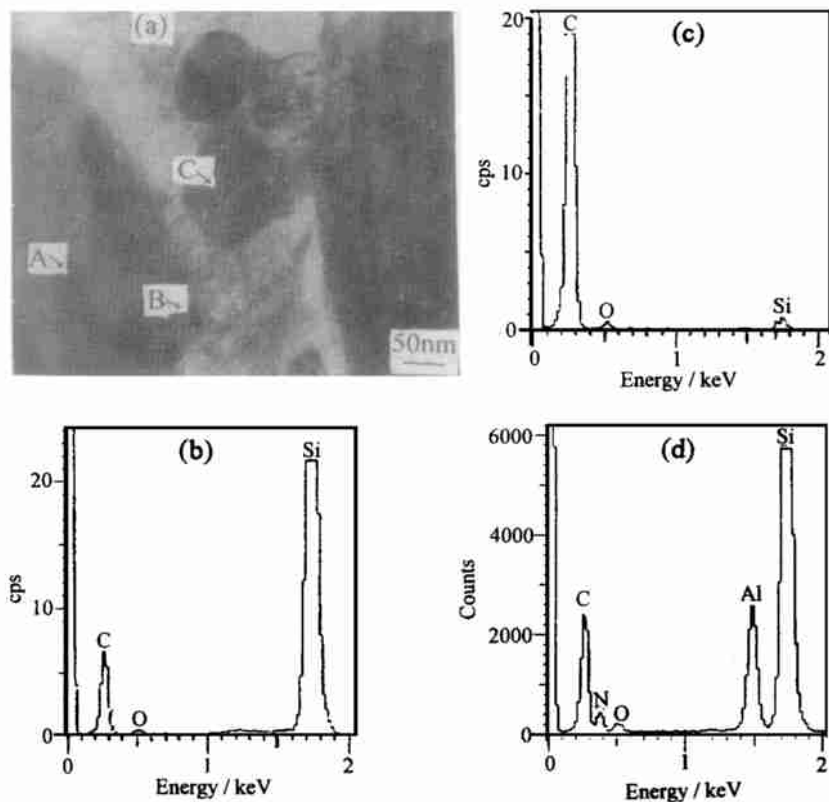


图 2 复合材料的 TEM 显微结构及其不同组织的 EDS 谱

(b), (c) 和 (d) 分别为 (a) 中 A, B 和 C 处的 EDS 谱

Fig. 2 TEM image of the microstructures (a) and EDS patterns of the region A, B and C in (a) are shown in (b), (c) and (d), respectively

本实验所用 PCS 在高温下的裂解产物是以多孔体形式存在的物质, 主要为 SiC, Si-O-C, SiO<sub>2</sub> 和 10~20% 的游离碳, 其中 SiC 以  $\beta$  微晶形式存在。图 4 为复合材料密度与烧结温度关系。当烧结温度高于 1750 后, 复合材料具有较高的密度。实验中发现, 当烧结温度达到 1660 时, 材料的体积收缩急剧增大, 这意味着界面液相的生成。由于 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的共晶点温度高于 1760<sup>[10]</sup>, 因此液相不可能仅由 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成。由于界面相中含有一定量的硅和大量的碳, 说明液相来源于多种物质之间的反应。可能是来源于 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 PCS 裂解产物(如 SiO<sub>2</sub>, SiC<sub>3</sub>O 和自由碳等)以及 AlN 和 SiC 表面的氧化物之间的反应, 从而使液相形成温度降低, 生成大量的富碳液相以利于材料的烧结。高温下, AlN 由于分解、蒸发<sup>[11,12]</sup>和反应也开始慢慢溶进界面相中, 然后扩散或沉积在正在长大的由 PCS 转化而来的  $\beta$ -SiC 上, 从而在界面相中形成微小的 AlN-SiC 固溶体。这种固溶体颗粒主要分布在界面相中, 包括纤维/基体界面相(图 2), 或与 SiC 颗粒结合在一起, 或单独存在于界面相中, 因此能够起到强化界面相、提高材料密度和纤维与基体间的界面结合以及抑制原始 SiC 颗粒的长大作用, 从而导致复合材料性能的提高。至于大粒径 SiC 颗粒表面的石墨层, 是由 PCS 转化而来的非晶碳在高温下结晶而成<sup>[13]</sup>。

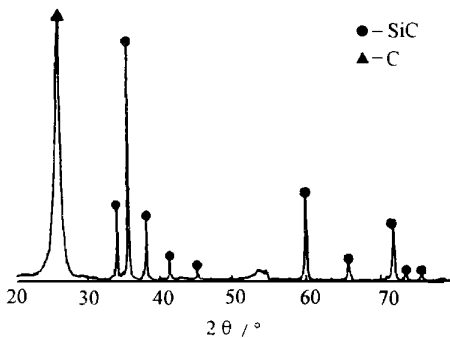


图 3 复合材料的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern for the composite

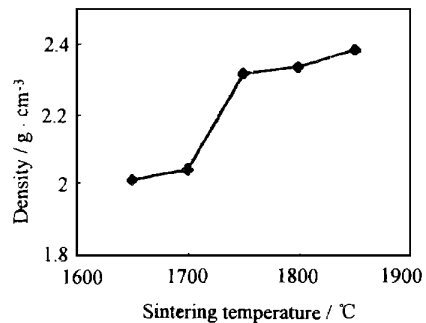


图 4 复合材料密度与烧结温度的关系

Fig. 4 Relationship between the densities and sintering temperatures

复合材料中的界面相主要有两种, 一种是 SiC 颗粒间的晶界相, 除了非晶碳外, 它还含有大量的 Al, Y, Si 等元素, 并且具有一定的结晶度; 另一种是纤维/基体间界面相, 其主要成分为非晶碳, 而其他元素, 如 Si, Y 和 Al 等则很少。这可能与自由碳易沉积在纤维表面有关。它们的选区电子衍射(SAD)和 EDS 谱示于图 5。由于这层富碳的界面相含有一定量的 Si-AlN 固溶体, 因此它不仅使纤维/基体的界面结合完整, 而且能够调整界面结合力, 使纤维/基体间的结合强度适中, 从而导致纤维易发挥脱粘和拔出(图 6), 复合材料具有好的力学性能(表 1)。另外, 在界面相中几乎没有 N, 其原因可能与 AlN 的高温分解以及 AlN 与其他物质的反应有关, 有待进一步研究。

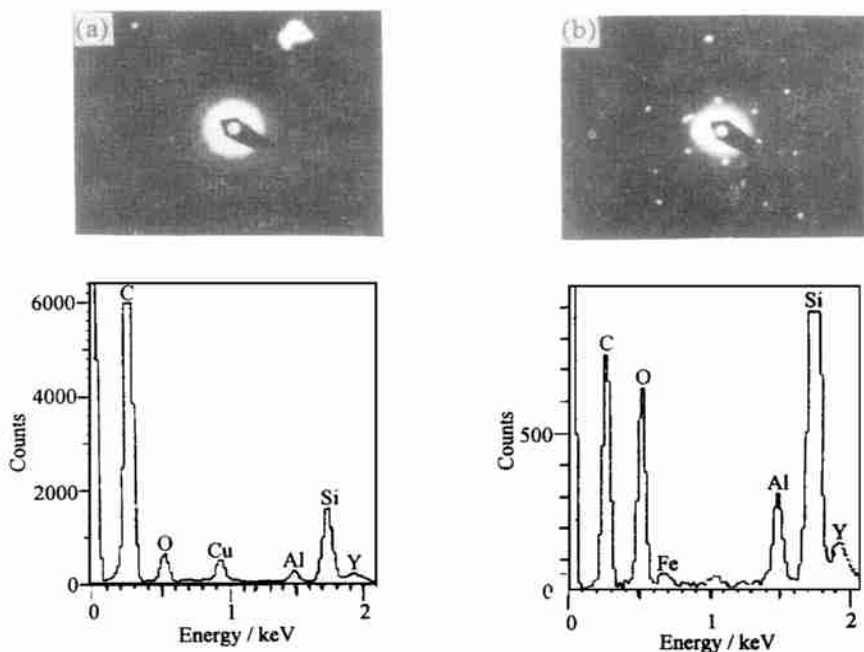


图 5 复合材料中界面相的 SAD 与 EDS 谱

(a) 纤维/基体间界面相; (b) SiC 颗粒间晶界相

Fig. 5 EDS and SAD patterns of the boundary-phase between fiber and matrix (a) and SiC grains(b)

表 1 复合材料的力学性能

Table 1 Densities and mechanical properties of the composites

Flexural strength / MPa	Fracture toughness/MPa · m <sup>1/2</sup>	Interlaminar shear strength/ MPa	Relative density / %
691.6	20.7	39.8	93.6

### 2.3 复合材料界面

图 7 为两个大粒径 SiC 颗粒间界面的 HRTEM 图。图 7a 中 SiC 晶粒间界面十分干净, 无任何晶界相或石墨。而在图 7b 中, SiC 颗粒表面均有一厚度约为 20nm 的石墨层, 它们之间是通过少量的非晶碳连接的。同时, 图 8a 给出了 SiC 颗粒/晶界相之间的界面关系, 在图中同样可见到一石墨层, 而且其厚度与图 7b 中的基本相等。在整个基体中, 以图 7b 和 8a 为多, 说明材料的致密化主要是通过晶界相的帮助来完成的。SiC-AlN 固溶体颗粒/晶界相的界面如图 8b 所示。从图可知, 固溶体颗粒表面没有石墨层, 而且, 在某些地方固溶体晶粒与晶界相融合在一起, 说明其形成与长大是在晶界液相中完成的。与图 8a 中的晶格相比, 图 8b 中的晶格显得紊乱, 这也可证明此晶粒为固溶体晶粒。纤维/基体之间的界面是影响复合

材料性能的关键<sup>[14]</sup>。在本实验所制复合材料中,纤维主要是通过富碳的界面相与基体相连的,因此,避免了纤维与基体颗粒的直接结合,从而使纤维与基体的结合适中,复合材料具有良好的力学性能。但是,从图1可看出,复合材料的致密度不是很高,其相对密度仅为93.6%(表1),这可能与PCS在裂解时产生了大量小分子气体(PCS的陶瓷产率仅为56%)、烧结助剂用量和热压温度等因素有关。提高烧结温度或/和烧结助剂含量,虽可



图6 复合材料的SEM断口形貌

Fig.6 Fracture surface of the composite

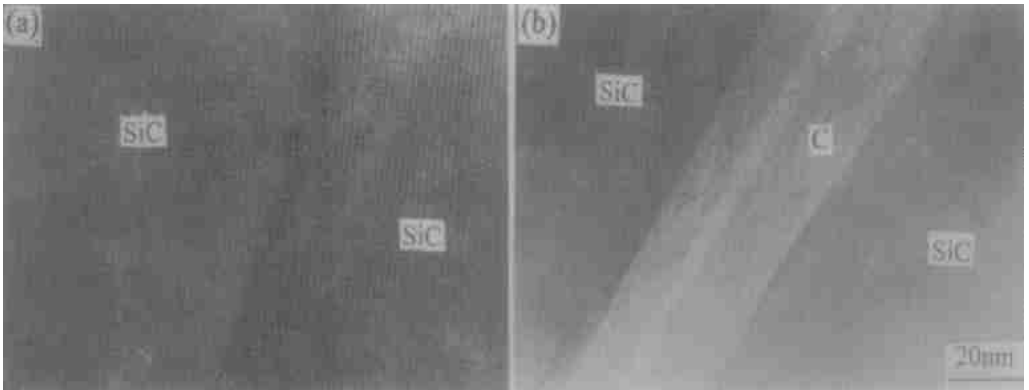


图7 SiC颗粒间界面(HRTEM)

Fig.7 HRTEM images of the grain boundaries between two SiC grains

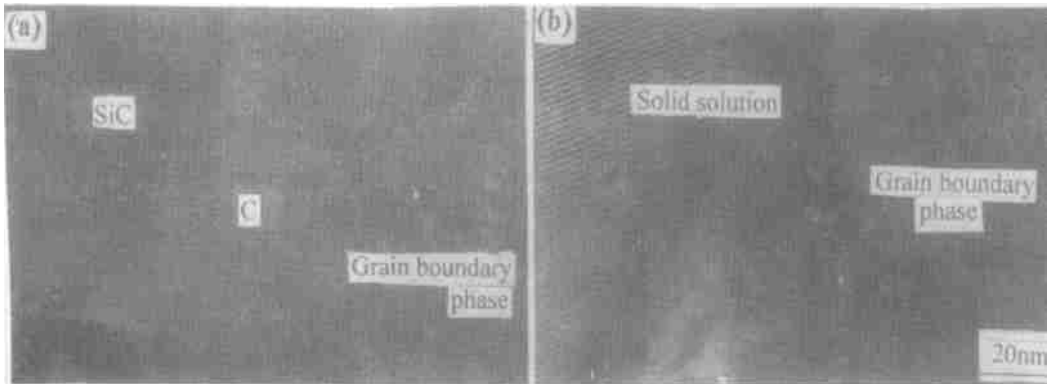


图8 SiC颗粒与晶界相之间界面(HRTEM)(a)和固溶体颗粒与晶界相之间界面(HRTEM)(b)

Fig.8 Interface between SiC grain and the grain-boundary-phase(a) and interface between the solid solution and grain-boundary-phase(b)

提高复合材料的密度,但由于纤维与基本界面结合的增强和纤维本身性能的下降等原因,反而使复合材料的性能下降。从显微结构的形成过程来看,提高先驱体PCS的陶瓷产率或/和改变PCS的用量是进一步提高复合材料性能的有效途径,这部分工作有待进一步研究。

### 3 结 论

通过对以聚碳硅烷(PCS)为粘结剂,  $Y_2O_3$  和 AlN 为烧结助剂, 采用先驱体转化-热压烧结法制备的 C/SiC 复合材料显微结构的研究, 得出如下结论:

(1) 复合材料在热压烧结时,  $Y_2O_3$  主要与 PCS 的裂解产物、AlN 和 SiC 表面的氧化物反应, 形成有利于复合材料致密化的液相。

(2) AlN 与晶界液相和 PCS 发生反应-溶解-沉积是形成复合材料内 SiC-AlN 固溶体的主要原因。这种微细固溶体主要分布在晶界相中, 能够起到强化晶界相, 提高材料密度和纤维与基本间的界面结合以及抑制原始 SiC 颗粒长大的作用。

(3) 烧结后的复合材料中, 由于含有一定量 SiC-AlN 固溶体的富碳晶界相使纤维与基体之间的结合适中。因此, 纤维易发挥脱粘和拔出作用, 复合材料具有很好的力学性能。其抗弯强度与断裂韧性分别达到 691.6MPa 和 20.7MPa·m<sup>1/2</sup>。

### 参考文献:

- [1] 史可顺. 高温陶瓷复合材料的进展. 硅酸盐学报, 1993, 25(2): 77~86
- [2] PAN X Q, MAYER J, RUHLE M. Silicon nitride based ceramic nanocomposites. J Am Ceram Soc, 1996, 79(3): 585~590
- [3] KODAMA H, SAKAMOTO H, MIYOSHI T. Silicon carbide monofilament reinforced silicon nitride of silicon carbide matrix composites. J Am Ceram Soc, 1989, 72(4): 551~558
- [4] OLAGNON C, BULLOCK E, FANTOZZI G. Properties of sintered SiC whisker-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites. J Euro Ceram Soc, 1991(7): 265~273
- [5] EVANS A G. Prospective on the development of high toughness ceramics. J Am Ceram Soc, 1990, 73(2): 187
- [6] YANG J M, CHEN T J, JERGEN S M, et al. Processing and mechanical behavior of SiC fiber-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites. J Mater Res, 1991, 6(9): 1926~1936
- [7] 美国空军技术学院. 国防关键技术. 中国航空信息中心研究部译. 北京: 中国航空信息中心, 1994, 5
- [8] ZANGVIL A, ROBERT. Phase relationships in the SiC-AlN system. J Am Ceram Soc., 1988, 71(10): 884
- [9] INTRRANTE I V. Preparation of SiC-AlN solid solution using organometallic precursors. US, Ad-A, 206998. 1989. 2. 15
- [10] HASHIMOTO N, YODEN H. Sintering behavior of fine AlN powder synthesized from aluminum polynuclear complexes. J Am Ceram Soc, 1992, 75(8): 2098~2106
- [11] SOETA A, MAEDA K. Study on sintering process of SiC ceramics with BeO or AlN addition by analytical electron microscopy. Yogyo Kyokaiishi, 1985, 93(10): 636~648
- [12] PAN Yu-bai, QIU Jian-hui, MORITA M, et al. The mechanical properties and microstructure of SiC-AlN particulate composites. J Mater Sci, 1998(33): 1233~1237
- [13] BOUILLON E, LANGLAIS F, PAILLER R, et al. Conversion mechanical of polycarbosilane precursor into an SiC-based ceramic material. J Mater Sci, 1991(26): 1333~1345

- [14] KERANS R J, HAY R S, PARTHASARATHY N J. The role of the fiber-matrix interface in ceramic composite. *Am Ceram Soc Bull*, 1989, 68(2): 429 ~ 442

## Microstructure of the C<sub>f</sub>/SiC composites by precursor conversion-hot pressing sintering

HE Xin-bo<sup>1</sup>      ZHANG Chang-ru<sup>2</sup>      ZHOU Xin-gui<sup>2</sup>  
ZHANG Xin-ming<sup>1</sup>      ZHOU An-chen<sup>2</sup>

(1. Central South University of Technology, Changsha 410073, China; 2. National University of Defense Technology, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The microstructure of the C<sub>f</sub>/SiC composites, prepared by precursor conversion-hot pressing sintering with polycarbosilane (PCS) as precursor and binder and AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as additives, was investigated using XRD, HRTEM and SEM. The results showed that Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reacted with the pyrolytic products of the PCS and the oxides on the surface of the AlN and SiC grains, forming the liquid-phase assisting in the densification of the composites, and the fine SiC-AlN solid solution was formed between AlN and the PCS through reaction-dissolution-precipitation at the grain boundaries and the fiber/matrix interface. Due to the presence of the carbon-rich fiber/matrix interphase with a certain of SiC-AlN solid solution, a desirable fiber/matrix interfacial bonding was obtained, which facilitated the debonding and pullout of the fibers. As a result, the composite exhibited excellent mechanical properties.

**Key words:** precursor conversion-hot pressing sintering; C<sub>f</sub>/SiC composites; microstructure