

# 纳米 SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 陶瓷基复合材料的制备和性能研究

刘岩 贾德昌 孟庆昌

( 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150001 )

**文 摘** 成功制备出了以非晶态 SiO<sub>2</sub> 为基体,以纳米 SiC 颗粒(n - SiC<sub>p</sub>)为增强体的 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 陶瓷基复合材料。n - SiC<sub>p</sub> 的引入并未引起基体 SiO<sub>2</sub> 的晶化,而且对复合材料的力学性能的改善起到了重要的作用;同时,并未损害复合材料的抗热震性能。所制备的 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料的临界抗热震温差可以达到 1 200 。

**关键词** 陶瓷基复合材料,力学性能,抗热震性能

## Study on Preparation and Properties of n-SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> Ceramic Matrix Composites

Liu Yan Jia Dechang Meng Qingchang

( School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology Harbin 150001 )

**Abstract** Fused SiO<sub>2</sub> matrix composites incorporated with nanometer-sized SiC<sub>p</sub> are prepared. The incorporation of n-SiC<sub>p</sub> does not cause crystallization of the fused SiO<sub>2</sub> matrix, and it improves mechanical properties of the composites greatly. Furthermore thermal shock resistance of the composites is not deteriorated by the incorporation of n-SiC<sub>p</sub>, and critical thermal shock temperature difference of the n-SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> composites can reach 1 200 .

**Key words** Ceramic matrix composite, Mechanical property, Thermal shock resistance

### 1 前言

近年来,随着航空、航天技术的迅猛发展,对导弹与其他航天器上防热材料的要求也变得更加苛刻,除必须具备耐高温、抗烧蚀和抗热震等传统要求外,在某些情况下还要求具备介电透波等特殊功能,如导弹的天线窗、端头帽等。熔石英陶瓷以良好的抗烧蚀性能、优异的抗热震性能和介电透波性能而受到各国科学家的重视,但这种材料强度较低,限制了它的进一步应用,因此通过加入纤维<sup>[1]</sup>、晶须<sup>[2]</sup>和颗粒<sup>[3]</sup>等第二相制成复相陶瓷成为解决此问题的有效手段。SiC 陶瓷是目前常用的高温结构陶瓷,具备优异的高温性能,将 n - SiC<sub>p</sub> 引入到非晶态的 SiO<sub>2</sub> 基体中制成复相陶瓷,能否不导致基体 SiO<sub>2</sub> 晶化,从而不破坏基体材料原有抗热震性能,同时改善基

体的力学性能,甚至提高其抗烧蚀性能,是非常有意义的问题。因此本文研究了 n - SiC<sub>p</sub> 的引入对复合材料中基体 SiO<sub>2</sub> 晶化以及抗热震性能的影响;探讨了 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料力学性能与 n - SiC<sub>p</sub> 的体积分数之间的关系。

### 2 试验方法

#### 2.1 复合材料的制备

将称量好的 100 %非晶态的 SiO<sub>2</sub> 粉体和一定量的 n - SiC<sub>p</sub> 放入塑料瓶中,加入适量的无水乙醇作为分散剂,在混料机上持续混料 24 h,然后将混在料中的乙醇迅速加热蒸发掉,余料稍作干燥后,通过 100 目的过滤筛过滤后装入石墨模具中,干燥 12 h 后,在真空热压烧结炉中进行热压烧结,复合材料的成分设计及烧结工艺见表 1。

收稿日期:2001 - 07 - 13;修回日期:2002 - 06 - 28

刘岩,1975 年出生,硕士研究生,主要从事熔石英陶瓷基复合材料的研究工作

表 1 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料的成分及烧结工艺

Tab.1 Composition of n-SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> composites and its sintering techniques

成分	烧结工艺
2 %SiC + 5 %XY + SiO <sub>2</sub>	T ×20 MPa ×0.5 h
4 %SiC + 5 %XY + SiO <sub>2</sub>	
6 %SiC + 5 %XY + SiO <sub>2</sub>	

\*XY 为防止基体 SiO<sub>2</sub> 析晶而加入的添加剂;数字为体积分数。

## 2.2 测试方法

力学性能测试(包括弯曲强度和断裂韧性)在 Instron-1186 电子万能试验机上进行,弯曲强度采用三点弯曲法,试样规格为 3 mm ×4 mm ×25 mm,跨距为 20 mm。断裂韧性采用单边缺口梁法进行测试,试样规格为 2 mm ×4 mm ×20 mm,跨距为 16 mm。物相分析在日本理光电机 D/max-rB 型 X 射线分析仪上进行,扫描观察在日立 S-570 型扫描电镜上进行;线膨胀分析测试在 TMA7 型热分析仪上进行,试样规格为 3 mm ×4 mm ×(10 mm ~ 20 mm),加热速率为 10 /min。

## 3 结果和讨论

### 3.1 相结构和致密化

在 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料的制备过程中,为了防止基体 SiO<sub>2</sub> 的晶化而加入了一种抑制其析晶的添加剂 XY。图 1 为 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料的 XRD 分析图谱。

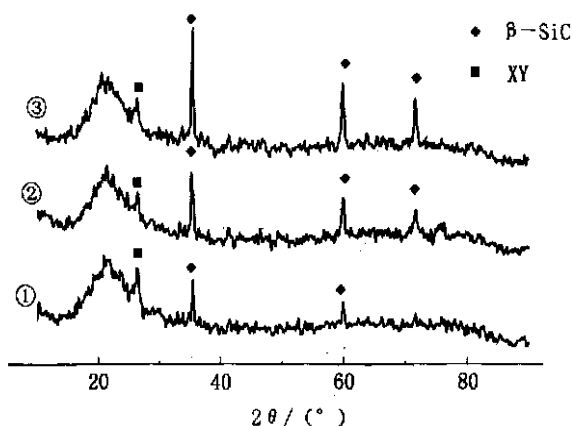


图 1 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料的 XRD 分析图谱

Fig.1 XRD patterns of n-SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> composite  
2 %SiC + SiO<sub>2</sub>; 4 %SiC + SiO<sub>2</sub>;  
6 %SiC + SiO<sub>2</sub>.

从图中可以看出基体 SiO<sub>2</sub> 在烧结过程中并没有发生晶化,此外,基体 SiO<sub>2</sub>、增强体 SiC 和添加剂 XY 在烧结温度下也没有发生任何化学反应,无新相生成。由此可见,n - SiC<sub>p</sub> 的加入并未引起复合材料中基体 SiO<sub>2</sub> 的晶化。

图 2 为 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料的相对密度随 n - SiC<sub>p</sub> 体积分数变化关系图。

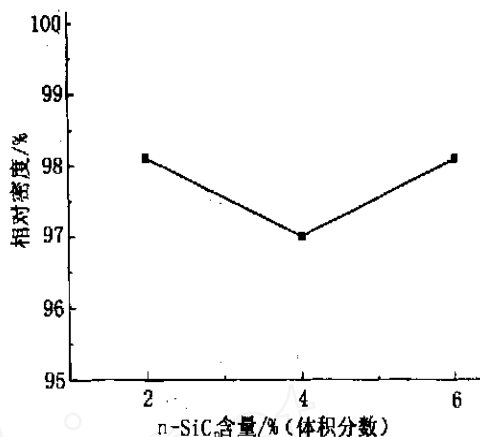


图 2 n - SiC<sub>p</sub> 含量与复合材料相对密度关系

Fig.2 n-SiC<sub>p</sub> content vs relative density of composites

由图可见,三种不同 n - SiC<sub>p</sub> 体积分数的复合材料相对密度均在 97 % 以上,增强体体积分数对复合材料的致密化过程影响不大,这主要是因为非晶态的 SiO<sub>2</sub> 存在着软化点,烧结过程中,基体已经处于软化状态,属于 TVS (Transient Viscous Sintering) 烧结机制<sup>[4]</sup>。

### 3.2 力学性能

图 3 给出了 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料的弯曲强度和断裂韧性随 n - SiC<sub>p</sub> 体积分数变化的关系。从图中可以发现,体积分数最低的 2 %SiC + SiO<sub>2</sub> 复合材料的弯曲强度最高,达到了 88.5 MPa,这与增强体 n - SiC<sub>p</sub> 的团聚程度有关,高增强体含量的复合材料中,n - SiC<sub>p</sub> 团聚程度增大,因此影响复合材料的弯曲强度;然而断裂韧性随 n - SiC<sub>p</sub> 体积分数的增加则呈现递增趋势,这是因为在高含量的 n - SiC<sub>p</sub> 复合材料中,增强体与裂纹的交互几率将增加,这对于复合材料韧性的提高是有益的,此外,微裂纹的存在也会促进复合材料韧性的提高。本研究中基体 SiO<sub>2</sub> 与增强体 SiC 的线膨胀系数和弹性模量均相差较大,烧结过程中的热应力会在两者的边界处造成微

裂纹,这也是造成强度随 n - SiC<sub>p</sub> 含量增加而下降的一个重要原因。

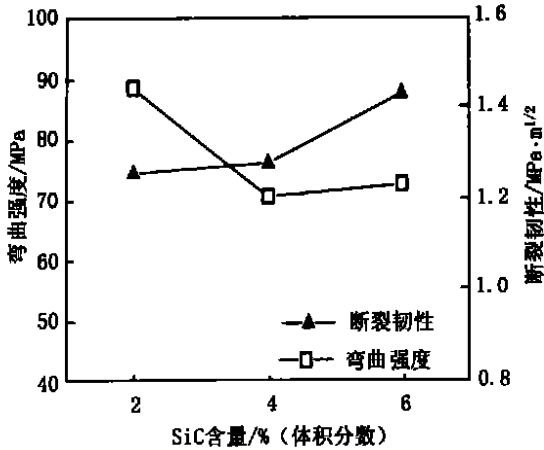


图3 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料力学性能与 n - SiC<sub>p</sub> 含量关系

Fig. 3 Mechanical properties vs n-SiC<sub>p</sub> content of n-SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> composites

从图4中 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料的裂纹扩展路径观察,可以发现裂纹比较平直,无明显的转向,这是因为 n - SiC<sub>p</sub> 粒径较小,裂纹与颗粒交互后对裂纹扩展方向的影响并不明显。



图4 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料裂纹扩展 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of crack propagation in n-SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> composites

### 3.3 线膨胀系数和抗热震性能

由于 n - SiC<sub>p</sub> 的加入,将使 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料的线膨胀系数有所增加,图5为不同体积分数的

复合材料线膨胀系数对比图,因为整个材料体系中的基体保持非晶态,而石英玻璃的线膨胀系数只有  $0.5 \times 10^{-6} / K$ ,因此 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料的线膨胀系数保持很低的水平,最高的只有  $1.19 \times 10^{-6} / K$ 。随 n - SiC<sub>p</sub> 体积分数的增加,n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料的线膨胀系数随之升高,这一结果与复合规则是一致的。而三种复合材料的线膨胀系数均随温度的升高而增加,表现出了相同的变化规律,如图6所示。

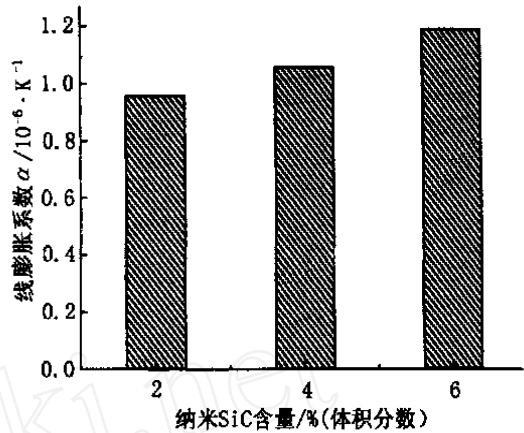


图5 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料线膨胀系数与 n - SiC<sub>p</sub> 含量关系

Fig. 5 Thermal expanding coefficient vs n-SiC<sub>p</sub> content of n-SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> composites

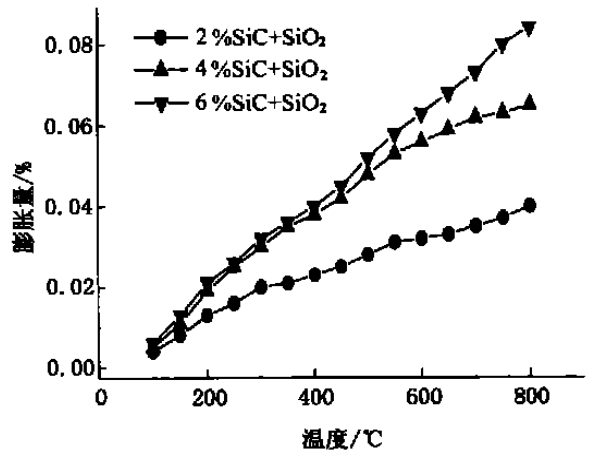


图6 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料线膨胀曲线

Fig. 6 Thermal expanding graphs of n-SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> composites

采用加热淬水后测定剩余强度的方法对 n - SiC<sub>p</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料的抗热震性能进行评定,三种复合材料的剩余强度随热震温差增大表现出相同的变

化趋势,即在热震温差  $T$  小于 1 200 时,剩余强度无明显下降,最低强度保持率达到了原始强度的 85 % 以上,而最高强度甚至超过了原始强度。这主要得益于基体  $\text{SiO}_2$  在高温下所产生的弥合作用以及  $n\text{-SiC}_p$  氧化后生成的  $\text{SiO}_2$  对复合材料所产生的弥合作用,这种弥合作用使试样表面的微裂纹和气孔等缺陷消失,从而使强度升高;而当热震温差达到 1 400 时,由于  $n\text{-SiC}_p$  的氧化程度加剧,所生成的  $\text{CO}_2$  气体在复合材料的表面留下了非常宏观的气孔,直径约  $3\ \mu\text{m}$ ,因此,复合材料的剩余弯曲强度迅速下降,强度只有原始强度的 30 % 左右,如图 7 所示。图 8 为  $n\text{-SiC}_p/\text{SiO}_2$  复合材料在不同热震温差下的表面 SEM 照片。

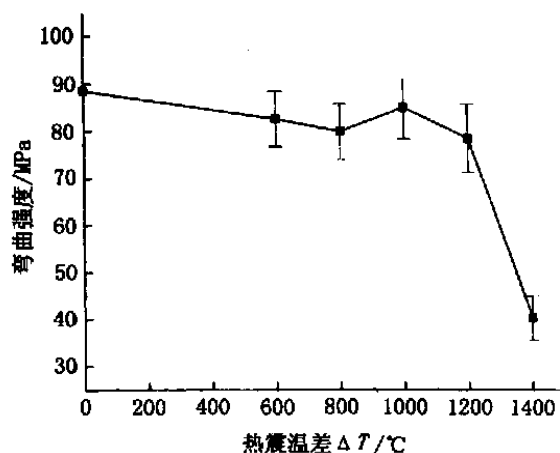
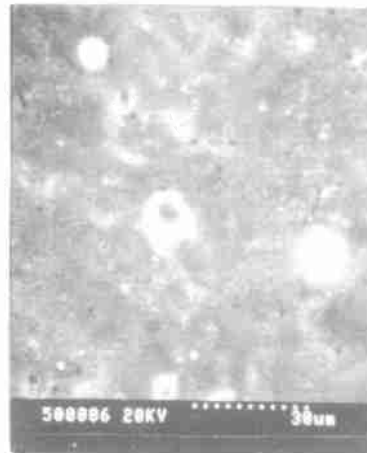


图 7 2%  $\text{SiC} + \text{SiO}_2$  复合材料剩余强度与热震温差关系  
Fig. 7 Residual strength vs thermal shock temperature difference of 2%  $n\text{-SiC}_p/\text{SiO}_2$  composites



(a)  $T = 1\ 000$



(b)  $T = 1\ 400$

图 8  $n\text{-SiC}_p/\text{SiO}_2$  复合材料在不同热震温差下的表面 SEM 图

Fig. 8 SEM morphology of  $n\text{-SiC}_p/\text{SiO}_2$  composites subjected to thermal shock at different temperatures

#### 4 结论

(1) 合理的烧结工艺和加入抑制析晶的添加剂 XY, 可以制备出基体完全处于非晶态的  $n\text{-SiC}_p/\text{SiO}_2$  复合材料, 而且  $n\text{-SiC}_p$  的加入量对所制备的复合材料致密化影响不大。

(2)  $n\text{-SiC}_p$  的引入极大地改善了复合材料的力学性能, 最高弯曲强度可达 88.5 MPa, 断裂韧性可达  $1.43\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 并且断裂韧性与增强体  $n\text{-SiC}_p$  的体积分数之间在本研究范围内存在单调关系。

(3) 在本研究实验条件下,  $n\text{-SiC}_p/\text{SiO}_2$  复合材料线膨胀系数较低, 最高只有  $1.19 \times 10^{-6}/\text{K}$ , 而且随温度升高线膨胀系数随之增加; 此外, 其抗热震性能优异, 临界抗热震温差可达 1 200 。

能优异, 临界抗热震温差可达 1 200 。

#### 参考文献

- 1 Meyer F P et al. Reinforcing fused silica with high purity fibers. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1985; 6(7,8):646
- 2 韩欢庆. 几种  $\text{SiO}_2$  基复合材料的组织结构与性能. 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 1995: 5 ~ 65
- 3 姚俊杰等.  $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$  复合材料的力学性能及其增韧机理. *无机材料学报*, 1997; 12(1): 47 ~ 53
- 4 Sacks M D et al. Fabrication of mullite and by transient viscous sintering of composites powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991; 74(10): 2 428 ~ 2 437

(编辑 任涛)