

# Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—SiC 复相陶瓷及其碳纤维复合材料研究进展

王建芳 郑文伟 肖加余 陈朝辉

( 国防科技大学航天与材料工程学院先进陶瓷纤维及其复合材料重点实验室 长沙 410073 )

**文 摘** 介绍了不同工艺制备的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC 的性能,研究了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—SiC 复相陶瓷及其碳纤维复合材料研究发展现状,认为 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—SiC 复相陶瓷能够克服单一 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC 陶瓷断裂韧性低、烧结过程中晶粒长大造成强度下降等缺点,同时也弥补了 SiC 陶瓷强度较低的遗憾;而碳纤维的加入可以大大改善材料的韧性。认为结合 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—SiC 复相陶瓷的高强度和碳纤维复合材料的高韧性,可以制备出性能优良的 C<sub>f</sub>/SiC—Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷基复合材料,并就此方面的研究进展进行了综述。

**关键词** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—SiC,复相陶瓷,碳纤维复合材料

## Development of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - SiC and its Carbon Fiber Reinforced Composites

Wang Jianfang Zheng Wenwei Xiao Jiayu Chen Zhaohui

( Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers and Composites College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology Changsha 410073 )

**Abstract** In this paper, the properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC prepared by different processes were introduced, and the development of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - SiC and its carbon fiber-reinforced composite materials were reviewed. It is concluded that the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - SiC can overcome disadvantages of single Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> or SiC, which has low toughness and strength with grain growth during sintering. However the addition of carbon fiber can improve the toughness of the materials. Combined the high strength of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - SiC with the high toughness of its carbon fiber-reinforced composite materials, a kind of composite material with better properties can be prepared. Some studies in this field are summarized.

**Key words** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - SiC, Composite ceramic, Carbon fiber reinforced composites

### 1 前言

新型结构陶瓷是近年来在传统陶瓷基础上发展起来的又不同于传统陶瓷的新型材料。由于它具有传统陶瓷耐高温、耐磨损、耐腐蚀、质量轻等一系列特点,又具有相对于传统陶瓷高强高韧的优良特性,因而在航天、航空等国防尖端技术领域和机械、冶金、化工等一般工业领域均有着广阔的应用前景,而 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 及其复合材料正是这种新型结构材料的典型代表。目前世界各工业发达国家都投入大量的人力和资金进行新型结构陶瓷的研究<sup>[1]</sup>。

陶瓷材料的强化与增韧是近年来先进结构陶瓷材料研究一直关注的命题。从陶瓷的发展来看,原来多组分、多相的陶瓷发展到现在,趋向于单组分或单相陶瓷,而近年来又向新的复相(多相)陶瓷,即陶瓷基复合材料(CMC)方向发展<sup>[2]</sup>。由于它可以通过对其组成和显微结构设计来定性的预测和改善它的性能,因而在性能上表现出明显的优越性。

### 2 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC 及其复相陶瓷

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 SiC 均属高性能的共价键陶瓷,但二者具有多种不同的物理和力学性能(见表 1、表 2)。

收稿日期:1999-04-28;修回日期:1999-09-22

王建芳,1975 年出生,博士研究生,主要从事陶瓷基复合材料方面的研究工作

宇航材料工艺 2000 年 第 2 期

— 7 —

不同工艺制备的 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷,其性能具有很大的差别,从总体来看, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 比 SiC 的强度要高些;在各种制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的方法中,热压烧结法所制备的材

料性能较好,其强度可达 1 000 MPa。但二者都具有陶瓷材料的致命缺点,即脆性,它们的断裂韧性只有 3.5 MPa·m<sup>1/2</sup> ~ 6 MPa·m<sup>1/2</sup>。

表 1 不同工艺制备的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料的性能<sup>[31]</sup>\*

Tab. 1 Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prepared by different processes

制备工艺	b /MPa	K <sub>IC</sub> /MPa·m <sup>1/2</sup>	E /GPa	$\rho$ /g·cm <sup>-3</sup>	$\alpha$ /10 <sup>-6</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\lambda$ /W·(mK) <sup>-1</sup>	硬度 H /GPa
纯 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-	5~6 <sup>[21]</sup>	220~320 <sup>[21]</sup>	3.44	2.5	1.67~2.09	9
反应烧结法	340 300(1 200 )	-	250	2.70	3.2(RT~1 200 )	-	-
常压烧结法	850 800(1 000 )	-	280	3.0	3.4(RT~1 000 )	14.65	-
热压烧结法	1 000 900(1 200 )	-	320	3.12	2.6(RT~1 000 )	29.31	18

\*表中未标注温度的数据是室温数据。

表 2 不同工艺制备的 SiC 材料性能<sup>[11]</sup>\*

Tab. 2 Properties of SiC prepared by different processes

制备工艺	b /MPa	b(1 000 ) /MPa	K <sub>IC</sub> /MPa·m <sup>1/2</sup>	E /GPa	$\rho$ /g·cm <sup>-3</sup>	$\alpha$ /10 <sup>-6</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\lambda$ /W·(mK) <sup>-1</sup>	硬度 H /GPa
纯 SiC	590	-	3.5~6 <sup>[21]</sup>	350~700	3.2	4~5(RT~1 200 )	335~502.4	25
反应烧结法	420	270	-	420	-	4.3	125.6	-
反应烧结多孔 SiC	100	70	-	210	-	4.3	-	-

\*表中未标注温度的数据是室温数据。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—SiC 复相陶瓷克服了单一 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC 陶瓷的断裂韧性低、烧结过程中晶粒长大造成强度下降等缺点,同时也弥补了 SiC 陶瓷强度较低的遗憾,是当今高温结构陶瓷的研究热点之一。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—SiC 复相陶瓷的制备方法包括对 Si—C—N 粉末或 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC 微粉进行常压烧结、热压烧结等,其中, Si—C—N 粉末常采用聚合物裂解法制备。Tiliang He 等人采用 CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub> 与胍为原料,合成甲基硅氮烷聚合物制备 Si—C—N 微粉,但此方法合成的先驱体为固体,仅适用于原位裂解,不利于气相裂解时进样,且 Si—C—N 微粉的尺寸较大<sup>[4]</sup>。为了克服这些缺点,雍成刚等人采用 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> 与胍为原料合成了液态的低分子先驱体,气相裂解反应可制备出纯度高、粒径小的 Si—C—N 微粉<sup>[5]</sup>。R. Riedel 等人采用聚甲基硅氮烷先驱体裂解法也制得了无定型 Si—C—N 粉末<sup>[6]</sup>。另外,顾培芷等人以不同交联度的含 Si、C、N 元素的有机先驱体——聚八

甲基环四硅氮烷于 900 ~ 1 200 、0.1 MPa、N<sub>2</sub> (或 Ar) 中分解,也得到无定型的 Si—C—N 复合粉末<sup>[7]</sup>。

利用 Si—C—N 粉末可以制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—SiC 复相陶瓷。Niihara 等人通过热压 Si—C—N 粉 (其中含 SiC 体积分数为 53%) 制得了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—SiC 复相陶瓷,其强度和韧性高于传统材料 2~3 倍,高温性能也大大提高,其强度可达到 1 500 MPa (RT) 和 970 MPa (1 400 )<sup>[8]</sup>。顾培芷等人将所制得的 Si—C—N 复合粉末再与适量的烧结助剂均匀混合并热压烧结成试片, SiC 含量通过热解温度的调节来控制,可在 5%~80% (体积分数) 之间变化<sup>[7]</sup>。制备的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—SiC 复相陶瓷室温强度为 930 MPa,断裂韧性为 8.0 MPa·m<sup>1/2</sup>。同时,采用 SiC 有机先驱体与亚微米 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末混合制备了复合材料,当 SiC 含量为 5% (体积分数) 时强度最高,可达 1 300 MPa,其平均值为 970 MPa,而 SiC 含量对 K<sub>IC</sub> 影响不大。

另外,张伟儒等人采用纳米 SiC 粉体制备了宇航材料工艺 2000 年 第 2 期

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC<sub>p</sub> 复相陶瓷,发现其各项力学性能均优于同种原料制备的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[9]</sup>。并且从显微研究结果表明,纳米 SiC<sub>p</sub> 粒子对 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶界的钉扎作用,使材料形成细晶粒显微结构,提高了材料的机械强度。位于晶粒内的 SiC 粒子使得 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒内存在亚晶界及位错群,有利于材料断裂韧性的提高。

由以上研究可以看出,利用 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 制备复相陶瓷可有效地提高材料的力学性能,是制备高性能结构陶瓷的一条重要途径。

### 3 碳纤维增强的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC 基复合材料

纤维的引入是一种陶瓷材料的有效增韧方式。在陶瓷基体中加入第二相高强度、高模量纤维后,当材料受载、微裂纹扩展时,纤维能够通过各种耗能途径,如使微裂纹桥接、转向或分支以阻止裂纹的进一步扩展,当纤维断裂拔出又吸收部分应变能,从而使陶瓷材料的韧性显著提高;同时高强度、高模量纤维承担了一部分外加载荷,使得材料的强度、模量等性能也得到大幅度改善。

#### 3.1 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料

C<sub>f</sub>/SiC 复合材料是近年来研究较多的一种新型材料,不同制备方法和工艺对其性能有很大的影响。Yoshida H.<sup>[10,11]</sup>考察了工艺过程对 C<sub>f</sub> 损伤及对材料性能的影响,同时研究了纤维性能对材料力学性能的影响,认为:(1) 纤维的弹性模量对复合材料的强度和断裂韧性影响很大,较好的模量区域应在 440 GPa ~ 640 GPa 之间。(2) 纤维体积分数在 37% ~ 53% 变化时,复合材料的强度和韧性随着纤维体积分数的增加而提高。

在国内,国防科技大学多年来一直从事先驱体

转化法制备 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料的研究,并取得了丰硕的成果<sup>[12]</sup>,如表 3 所示。目前制备的 3D-B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料抗弯强度突破 500 MPa。国外 NaKano Kikuo<sup>[13]</sup>采用聚合物裂解法制得了强度为 260 MPa 的 3D-B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料。日本也已有入<sup>[14]</sup>采用先驱体裂解法(压力 0.1 MPa,裂解温度 1 200 °C),经过 10 个周期试验,制成了性能良好的 3D-B C<sub>f</sub>/SiC 复合材料。

表 3 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料的力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of C<sub>f</sub>/SiC composites

材 料	b	K <sub>IC</sub>	V <sub>f</sub>
	/MPa	/MPa·m <sup>1/2</sup>	
单 向	768	14.4	39
正 交	337	10.1	30
4 1 1	326	12.68	45
三维* 6 1 1	386	8.44	54
8 1 1	445	17.3	49

\* 三维碳纤维编织物中 x、y、z 三个方向上纤维体积分数之比。

特别值得一提的是, Yoshida H. 等采用热压法制备了密度 < 1.85 g/cm<sup>3</sup> 的单向 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料,其强度可达 950 MPa,韧性值高达 30 MPa·m<sup>1/2</sup>,具有优良的力学性能<sup>[15]</sup>。

#### 3.2 C<sub>f</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料

早在 1982 年, JingKun Guo 等人就研究制备了 C<sub>f</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料,并通过加入 ZrO<sub>2</sub> 来调节 C<sub>f</sub> 与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之间的物理化学性能不匹配,制得的材料韧性可达 15.6 MPa·m<sup>1/2</sup>,强度可与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 本体保持一个水平,且热膨胀系数只有 2.51 × 10<sup>-6</sup>/K (RT ~ 1 000 °C),其具体性能如表 4 所示<sup>[16]</sup>。

表 4 C<sub>f</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of C<sub>f</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites

制备工艺*	b	K <sub>IC</sub>	E	/g·cm <sup>-3</sup>	/10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (20 ~ 1 000 °C)	V <sub>f</sub> / %	断裂功 /J·m <sup>-2</sup>
	/MPa	/MPa·m <sup>1/2</sup>	/GPa				
SMZ-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	473 ± 30	3.7 ± 0.7	247 ± 16	3.44	4.62	0	19.3 ± 0.2
C <sub>f</sub> /SMZ-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	454 ± 30	15.6 ± 1.2	188 ± 16	2.7	2.51	30	4 770 ± 770

\* SMZ 指以 LiF-MgO-SiO<sub>2</sub> 为烧结助剂,并掺加少量 ZrO<sub>2</sub> 的热压烧结 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

近几年, Kinya Ogawa 等人<sup>[17]</sup>采用三点弯曲强度法测试了单体 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 C<sub>f</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的断裂强度,发现碳纤维增强 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料具有很好的载荷

一位移曲线,并且断裂强度与加载速率无关。Suzuki 等人采用泥浆浸渗法和有机硅(聚硅氮烷)的先驱体转化法制备了三维碳纤维增强 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料<sup>[18]</sup>。

其中,气孔率分别为 26%和 9%,且在实验中还发现,在 1400 裂解时材料的弯曲强度达最高,再在 1600 热压后,材料的开孔率可减少至 2%,弯曲强度可达 360 MPa,断裂韧性值可达  $9.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

### 3.3 C<sub>f</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC 复合材料

由前面的叙述可知,采用 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC 复相陶瓷可以大幅度的提高材料的强度,但对于韧性的改善作用不明显;利用碳纤维增强可以提高 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 或 SiC 材料的断裂韧性,但强度提高不大,甚至会比其本体还低。综合这两方面的优点,我们预期可以制得性能优良的 C<sub>f</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC 复合材料,目前国内已有人进行了初步的探索。胡海峰合成了不同的先驱体,并且利用先驱体聚硅氮烷 PHVASZ,采用先驱体转化法制得了 3D-B C<sub>f</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC 复合材料,其弯曲强度为 425.3 MPa,韧性值超过  $11.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [19]。

### 4 展望

现代科学技术的发展对材料的性能提出了越来越高的要求,尤其是在战略武器和空间技术的重要性愈加突出的今天,更是迫切需要开发新材料。高性能、低成本、短周期已成为复合材料今后发展的趋势。以 C<sub>f</sub>/SiC、C<sub>f</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 C<sub>f</sub>/SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等复合材料为代表的新型纤维增强陶瓷基复合材料(FRCMC)被认为是目前最有发展前途的高温结构材料,具有广阔的应用前景。可以预计,随着材料及其制品成型工艺的不断改进与完善,制备周期逐步缩短和成本的降低,应用范围进一步扩大,将给工业带来一场新的革命。

#### 参考文献

- 1 周玉著. 陶瓷材料学. 哈尔滨工业大学出版社, 1995: 1
- 2 郭景坤等. 复相陶瓷材料的设计原则. 硅酸盐学报, 1996;24(1):7~12
- 3 李世普主编. 特种陶瓷工艺学. 武汉工业大学出版社, 1990:112,121
- 4 Tiliang He et al. Silicon nitride and silicon carbonitride by the pyrolysis of poly(methylsilyladiazine). J. Am. Ceram. Soc., 1995;78(11):3009~3017
- 5 雍成刚等. 肼合成 Si-C-N 纳米微粉先驱体研究. 见:党嘉立. 世纪之交复合材料的现状与发展, 全国第十届复

合材料学术会议,上海,1998:1001~1004

- 6 Riedel R et al. Sintering of amorphous polymer-derived Si, N and C containing composite powders. J. Eur. Ceram. Soc., 1989; 5:113~122
- 7 顾培芷等. 采用有机先驱体制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC 纳米复相陶瓷. 硅酸盐学报, 1995;23(3):266~271
- 8 Mathias Herrmann, Christian Schuber. Silicon nitride / silicon carbide nanocomposite materials: 1 fabrication and mechanical properties at room temperature. J. Am. Ceram. Soc., 1998; 81(5):1095~1108
- 9 张伟儒等. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ 纳米 SiC 复相陶瓷的研究. 硅酸盐学报, 1998;1:4~9
- 10 曹英斌. C<sub>f</sub>/SiC 陶瓷基复合材料发展状况. 宇航材料工艺, 1999;(5):10~14
- 11 Yoshida H. The mechanical properties of carbon fiber reinforcement silicon carbide composites. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1993;14(9~10):1133~1140
- 12 郑文伟等. 三维整体编织物增强陶瓷基复合材料的制备工艺及性能表征. 复合材料学报, 1997;14(1):48~53
- 13 NaKano Kikuo. Fabrication and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced silicon carbide and silicon nitride composites. J. Am. Ceram. Soc., 1995; 78(10):2811~2814
- 14 Takahiro Tanaka et al. Fabrication and evaluation of 3-dimension tyranno fiber reinforced SiC composites by repeated infiltration of polycarb-silane. J. Ceram. Soc. Jpn., 1995; 103(1):1~5
- 15 Yoshida H. Influence of the orientation angle of fiber on mechanical properties in unidirectional and two directional C<sub>f</sub>/SiC. J. Ceram. Soc. Jpn., 1994; 102(11):1016~1021
- 16 Jing-Kun Guo et al. Carbon fiber-reinforced silicon nitride composite. J. Mater. Sci., 1982;17:3611~3616
- 17 Kinya Ogawa et al. Impact strength of continuous-carbon fiber-reinforced silicon nitride measured by using the split hopkinson pressure bar. J. Am. Ceram. Soc., 1998; 81(7):166~172
- 18 Suzuki Kazutaka, Kume Shoichi, Nakano Kikuo. Fabrication of three-dimensional carbon fiber-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites by infiltration of slurry and organosilicon polymer. J. Ceram. Soc. Jpn. 1998; 106(1231):348~351
- 19 胡海峰. 陶瓷先驱体的分子设计与合成及其在陶瓷基复合材料中的应用. 国防科技大学材料工程与应用化学系博士学位论文, 1998:95~109