

分类号: TB332
密 级: 公开

学校代码: 10363
学 号: 2210220111

SiOC / SiC_{nw} 改性碳纤维复合材料的性能研究

Properties of Carbon Fiber Composites
Modified by SiOC / SiC_{nw}

学生姓名: 罗祥洁
指导教师: 桂凯旋 副教授
专 业: 材料与化工
研究方向: 陶瓷基复合材料

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：罗祥结

日期：2024 年 6 月 7 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：罗祥浩

指导教师签名：桂凯施

日期：2024 年 6 月 7 日

日期：2024 年 6 月 7 日

SiOC/SiC_{nw} 改性碳纤维复合材料性能研究

摘 要

随着超声速航天器的快速发展,航天器防隔热一体化技术研究迫在眉睫,传统的防隔热材料已无法满足航天器防隔热要求。新一代防隔热一体化复合材料能够满足航天器在高温、高压、辐射等极端环境服役的需求。碳纤维复合材料由于其重量轻、比强度高、比模量高等优异性能一直备受科研人员青睐,并广泛应用于航空航天、汽车制造、海洋轮船等领域。但其本身的抗氧化性能较差,需要通过基体改性的方法提高其抗氧化性能,本课题开展 SiOC/SiC_{nw} 改性碳纤维复合材料的性能研究。通过化学气相法原位生长 SiC_{nw},通过制备 SiC_{nw}/C_f,系统研究温度、保温时间、催化剂等因素对 SiC_{nw} 生长的影响,阐明 SiC_{nw} 生长机理。为进一步提高材料的抗氧化性能,通过将 SiC_{nw}/C_f 材料浸渍 SiOC 陶瓷前驱体溶液来提高复合材料的抗氧化及烧蚀性能, SiC_{nw}/C_f 复合材料的压缩性能进一步提升,因此将 SiOC 陶瓷与 SiC_{nw} 与碳纤维材料复合,使碳纤维复合材料适用于现在和未来的各种极端环境下,具有重要的探索意义。

本文采用绿色经济的 Si 粉、SiO₂ 粉为硅源,酚醛树脂浸渍的碳纤维经热解后产生的热解碳(PyC)为碳源,通过化学气相法,在简易的条件下能够在碳纤维上原位生长 SiC_{nw},通过研究催化剂、温度、保温时间等因素对 SiC_{nw} 在碳纤维基体分布的影响,优化 SiC_{nw} 的制备工艺。通过对 SiC_{nw} 微结构的调控,阐述 SiC_{nw} 生长机理, SiC_{nw} 的

生长涉及多种化学反应，如 $\text{SiO}_{(\text{g})} + 3\text{CO}_{(\text{g})} \rightarrow \text{SiC}_{(\text{s})} + 2\text{CO}_{2(\text{g})}$ 、 $3\text{SiO}_{(\text{g})} + \text{CO}_{(\text{g})} \rightarrow \text{SiC}_{(\text{s})} + 2\text{SiO}_{2(\text{g})}$ 等。通过调节 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料中 SiOC 陶瓷的浸渍裂解次数，并对比不同次数下复合材料的密度和热稳定性。采用不同的实验仪器对材料的微结构进行表征，利用 Raman spectra(Raman)和 X-Ray powder Diffractometer(XRD)分析其物相组成，运用热重分析仪和电子万能试验机对其进行热稳定性及力学性能进行测试，采用网络矢量分析仪对材料电磁波性能测试。以下是研究内容及结论：

(1) 随着制备温度的升高，SiC_{nw} 的长度和直径都有很大的提升，在 1550℃下制备的 SiC_{nw} 表面比较光滑；随着保温时间的增加，细小的纳米线继续生长，纳米线的产量有所增加；加入催化剂可以提高 SiC_{nw} 的产量，在相对较低温度下可以大量制备 SiC_{nw}。

(2) SiOC/SiC_{nw}/C_f 材料的密度随着浸渍次数的增加而升高，在 x/y 方向上的压缩强度从 12.5 MPa 提升至 69.8 MPa，而在 z 方向的压缩强度则从 1.32 MPa 增加至 77 MPa；SiOC/SiC_{nw}/C_f 材料的热稳定发生明显变化，浸渍裂解 8 次后的复合材料的失重率仅为 5.8%，高温稳定性显著增强。

(3) SiC_{nw}/C_f 复合材料的反射损耗由初始 RL_{min} 为-15.8dB,提升到-38.02dB，并且随着 SiC_{nw} 含量的增加，SiC_{nw}/C_f 复合材料的吸波性能提升；SiOC 陶瓷的引入使 SiOC/SiC_{nw}/C/C 复合材料的 RL_{min} 达到 -50.30dB，说明 SiOC 陶瓷能进一步提升复合材料的电磁波吸收性能。

关键词：碳纤维，SiC_{nw}，SiOC，复合材料，化学气相法，吸波性能

PROPERTIES OF CARBON FIBER COMPOSITES

MODIFIED BY SiOC / SiC_{nw}

ABSTRACT

With the rapid development of supersonic spacecraft, research on integrated technology for spacecraft thermal insulation is urgent. Traditional thermal insulation materials can no longer meet the requirements of spacecraft thermal insulation. The new generation of integrated composite materials for thermal insulation can meet the needs of spacecraft in extreme environments such as high temperature, high pressure, and radiation. Carbon fiber composite materials have always been favored by researchers due to their excellent properties such as light weight, high specific strength, and high specific modulus, and are widely used in fields such as aerospace, automotive manufacturing, and ocean ships. However, its inherent antioxidant performance is poor, and it needs to be improved through matrix modification. This study focuses on the performance of SiOC/SiC_{nw} modified carbon fiber composite materials. SiC_{nw} was grown in situ by chemical vapor method, and SiC_{nw}/C_f was prepared. The effects of temperature, holding time, catalyst and other factors on the growth of SiC_{nw} were systematically studied to elucidate the growth mechanism of SiC_{nw}. In order to further improve the

antioxidant performance of the material, SiC_{nw}/C_f material is immersed in SiOC ceramic precursor solution to improve the antioxidant and ablation properties of the composite material. The compressive performance of SiC_{nw}/C_f composite material is further improved. Therefore, it is of great exploration significance to composite SiOC ceramic with SiC_{nw} and carbon fiber material, making the carbon fiber composite material suitable for various extreme environments now and in the future.

This article uses green and economical Si powder and SiO₂ powder as silicon sources, and the pyrolytic carbon (PyC) produced by the pyrolysis of carbon fibers impregnated with phenolic resin as the carbon source. SiC_{nw} can be grown in situ on carbon fibers under simple conditions through chemical vapor phase method. By studying the effects of catalyst, temperature, insulation time and other factors on the distribution of SiC_{nw} on the carbon fiber matrix, the preparation process of SiC_{nw} is optimized. By regulating the microstructure of SiC_{nw}, the growth mechanism of SiC_{nw} is elucidated. The growth of SiC_{nw} involves various chemical reactions, such as. $SiO_{(g)} + 3CO_{(g)} \rightarrow SiC_{(s)} + 2CO_{2(g)}$ 、 $3SiO_{(g)} + CO_{(g)} \rightarrow SiC_{(s)} + 2SiO_{2(g)}$.By adjusting the number of impregnation cracking cycles of SiOC ceramics in SiOC/SiC_{nw}/C_f composite materials, and comparing the density and thermal stability of the composite materials under different cycles. Different experimental instruments were used to characterize the microstructure of the material. Raman

spectroscopy (Raman) and X-ray powder diffraction (XRD) were used to analyze its phase composition. Thermal stability and mechanical properties were tested using a thermogravimetric analyzer and an electronic universal testing machine. The electromagnetic wave performance of the material was tested using a network vector analyzer. The following are the research contents and conclusions:

(1) With the increase of preparation temperature, the length and diameter of SiC_{nw} have greatly increased, and the surface of SiC_{nw} prepared at 1550 °C is relatively smooth; As the insulation time increases, small nanowires continue to grow and the yield of nanowires increases; Adding catalysts can increase the yield of SiC_{nw} , and a large amount of SiC_{nw} can be prepared at relatively low temperatures.

(2) The density of $\text{SiOC/SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ material increases with the increase of immersion times. The compressive strength in the x/y direction increases from 12.5 MPa to 69.8 MPa, while the compressive strength in the z direction increases from 1.32 MPa to 77 MPa; The thermal stability of $\text{SiOC/SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ material has undergone significant changes, and the weight loss rate of the composite material after 8 cycles of impregnation and cracking is only 5.8%, significantly enhancing its high-temperature stability.

(3) The reflection loss of $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ composite material increased from the initial RLmin of -15.8dB to -38.02dB, and the absorption

performance of $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ composite material improved with the increase of SiC_{nw} content; The introduction of SiOC ceramics enables the RL_{min} of $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}/\text{C}$ composite materials to reach -50.30dB , indicating that SiOC ceramics can further enhance the electromagnetic wave absorption performance of the composite materials.

Luo Xiangjie (Materials & Chemical Engineering)

Supervised by Gui Kaixuan

KEY WORDS: carbon fiber, SiC_{nw} , SiOC, composite material, chemical vapor method, absorption performance

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论	1
1.1 课题的研究背景与意义	1
1.2 碳纤维表面修饰研究现状	2
1.2.1 碳纤维表面改性研究进展	2
1.3 SiC _{nw} 制备及其应用	3
1.3.1 SiC _{nw} 制备方法	3
1.4 超高温陶瓷复合材料研究现状	5
1.5 主要研究内容	7
第 2 章 实验与表征	8
2.1 实验原料	8
2.1.1 碳纤维 (C _f)	8
2.1.2 其他材料	8
2.2 实验设备	9
2.3 样品的制备	9
2.3.1 SiC _{nw} /C _f 的制备	9
2.3.2 SiOC/SiC _{nw} /C _f 的制备	10
2.4 材料表征分析	10
2.4.1 TEM 分析	10
2.4.2 SEM 分析	10
2.4.3 XRD 分析	11
2.4.4 力学性能分析	11
2.4.5 Raman 分析	12
2.4.6 TG 分析	12
2.4.7 电磁波性能分析	13
第 3 章 SiC _{nw} /C _f 复合材料的制备及微结构研究	14

3.1 引言	14
3.2 SiC _{nw} 生长热力学	14
3.3 反应温度对制备 SiC _{nw} 物相及微观形貌分析	17
3.3.1 温度对制备 SiC _{nw} 物相的影响	17
3.3.2 温度对制备 SiC _{nw} 微观形貌的影响	19
3.3.3 温度对制备 SiC _{nw} 的 Raman 分析	21
3.4 保温时间对制备 SiC _{nw} 物相及微观形貌分析	22
3.4.1 保温时间对制备 SiC _{nw} 物相的影响	22
3.4.2 保温时间对制备 SiC _{nw} 微观形貌的影响	23
3.4.3 保温时间对制备 SiC _{nw} 的 Raman 分析	25
3.5 催化剂对制备 SiC _{nw} 物相及微观形貌分析	26
3.5.1 催化剂对制备 SiC _{nw} 物相的影响	27
3.5.2 催化剂对制备 SiC _{nw} 微观形貌的影响	28
3.5.3 催化剂对制备 SiC _{nw} 的 Raman 分析	30
3.6 本章小结	33
第 4 章 SiOC/SiC _{nw} /C _f 复合材料的性能研究	35
4.1 前言	35
4.2 SiOC/SiC _{nw} /C _f 复合材料的工艺	35
4.3 浸渍裂解次数对复合材料密度和微观形貌的影响	36
4.4 SiOC/SiC _{nw} /C _f 复合材料成分分析	38
4.4.1 温度对 SiOC 组成成分影响	38
4.4.2 SiOC/SiC _{nw} /C _f 复合材料的 XRD 分析	39
4.5 SiOC/SiC _{nw} /C _f 复合材料热物理性能分析	40
4.5.1 SiOC/SiC _{nw} /C _f 复合材料的热重分析	40
4.5.2 SiOC/SiC _{nw} /C _f 复合材料的微结构分析	41
4.6 SiOC/SiC _{nw} /C _f 复合材料的力学性能分析	42
4.6.1 静态压缩分析	42
4.6.2 压缩强度	42
4.7 静态氧化分析	43

4.7.1 氧化后 $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料的 XRD 分析	44
4.7.2 氧化后 $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料的微结构分析	45
4.8 本章小结	47
第 5 章 $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 和 $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料的吸波性能研究	48
5.1 前言	48
5.2 $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 吸波性能分析	49
5.3 $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 吸波性能分析	53
5.4 本章小结	55
结论	56
参考文献	58
攻读学位期间主要研究成果	67
致谢	68

第 1 章 绪论

1.1 课题的研究背景与意义

自古以来,材料科学的进步对人类的历史进程和社会文明的发展产生了深刻的影响,从石器时代经铜器时代再到铁器时代,材料的发展推动着时代的进步,也提高了人类生产力水平,从而带动社会文明不断向前发展。随着时代的进步,碳纤维材料被国内外专家深入研究。碳纤维材料作为一种高强度新型材料,C元素的质量分数高达 90%以上,其中 C 分子具有特殊的结构,介于金刚石和石墨之间。碳纤维因其独特的低密度、高比强度、化学稳定性好等优点,被广泛应用于人类生活的很多领域。如航空航天、体育器材、汽车、军事^[1-5]等。碳纤维复合材料因其轻、高比强度等特点,在体育器材领域得到广泛应用,如网球拍、山地自行车等都对材料有轻质要求,能大大提高运动员的水平。近年来,由于特种超音速飞行器的研究和发展对于国家的科技实力、经济发展和国家安全具有重要意义。从而受到国外航空航天强国广泛关注并深入研究。超音速飞行器的特点就是需要有效的热防护系统。例如,飞行器在 7 马赫高速飞行时,它的顶部温度高达 2500℃;航天飞机在穿越大气层时也会受到高温烧蚀作用^[6,7]。

热防护技术一直是飞行器设计中难以攻克巨大难题,近年来,随着轻质防隔热一体化^[8]概念的提出,对热防护材料的要求更加苛刻。通常飞行器中热防护系统的质量占比约为 20%,且厚度较大^[9,10],很大程度上限制了飞行器的有效载荷。目前超高温材料包括石墨材料、合金、C/C 复合材料、超高温陶瓷基复合材料等。研究广泛的耐高温材料其性能如表 1-1 所示,超高温陶瓷材料有耐高温、烧蚀、磨损及抗氧化等优异性能,但是由于陶瓷材料本身的化学键特征,其内部的结构很难发生位错运动,导致其脆性较大^[11-13]。碳纤维增韧超高温陶瓷基复合材料主要利用了碳纤维低密度、高强度、抗疲劳等优点。因此在增韧陶瓷基复合材料方面发挥了重要作用^[14]。碳纤维增韧陶瓷基复合材料是一个国家航空航天用高温结构材料高精尖技术之一,是一个国家先进武器及飞行器制造能力的体现^[15]。世界上许多军事发达国家在研究碳纤维增韧陶瓷基复合材料方面都投入了大量精力,目的在于提升自己的国防实力^[16]。美国国防部在 1993-1995 年实施了 1000 万美

金低成本的陶瓷基复合材料的计划,目标是研发高温结构陶瓷复合材料的制备新技术^[17]。在无氧条件下,碳纤维复合材料具有良好的热力学性能。可以在经受2000℃的高温,而保持原有的强度、模量等力学性能。目前发达国家应用在武器装备耐高温部位上的材料有C/C复合材料,大大提升了战斗机的隐身性,存活力及战斗力,但是由于碳纤维材料的具有较大的介电常数,因此其对电磁波容易进行反射。缺乏磁损耗,对其造成了电磁波吸收小,有效吸收带宽窄等问题。

目前在战场上用的最多的还是雷达探测技术,通过雷达向目标发射电磁波,再捕捉反射回来的电磁波,以此来判断飞机所在位置。而飞机的雷达隐身技术则是在不改变自身结构的前提下,通过吸波材料来把电磁波吸收掉,进而发挥作用^[18-20],因此提升碳纤维的吸波性能已然成为研究的热点。碳化硅作为一种典型的共价化合物,共价键极强,在高温吸波领域,碳化硅陶瓷研究较广泛。碳化硅对电磁波有介电损耗性能,并且SiC_{nw}比碳化硅陶瓷颗粒和块体具有更强大的电磁波损耗能力^[21]。

基于上述,本课题在碳纤维表面及内部原位生长SiC_{nw},系统的研究了温度、保温时间、催化剂等对SiC_{nw}/C_f复合材料微观结构的影响。通过制备SiC_{nw}来提升碳纤维的吸波性能,再通过浸渍-裂解法将SiOC陶瓷引入SiC_{nw}/C_f复合材料提升其抗氧化性能。

表 1-1 常见耐高温材料的性能参数

种类	成分	最高温度	密度	导热系数 W/(m.K)
陶瓷纤维	硅酸铝	1260 °C	0.08-0.16 g/cm ³	0.033-0.167
陶瓷纤维	氧化铝	1533 °C	0.096 g/cm ³	0.065
纤维	碳纤维	2000 °C以上	0.25-0.55 g/cm ³	平行:0.72 垂直:30
漂珠	Al ₂ O ₃ SiO ₂	900-1200 °C	0.250-0.458 g/cm ³	0.080-0.110
陶瓷纤维	氧化锆	1650-2000 °C	0.096 g/cm ³	0.064-0.250

1.2 碳纤维表面修饰研究现状

1.2.1 碳纤维表面改性研究进展

碳纤维(C_f)具有优异的力学性能(高比强度、高刚度、低热膨胀、高模量等)及优异的抗热震性能和化学性能,使其成为现代国防、科技、军事工程材料方面重要的增强材料之一^[22,23]。采用C_f作为增强体制备高性能的树脂基、陶瓷

基复合材料被广泛应用于航空航天、军事、国防等领域，其性能不仅取决于纤维本身和陶瓷、树脂等基体的性能。与纤维增强体和陶瓷或树脂基体之间的界面特性有很大的关系^[24-27]。对于复合材料来说，不同组分之间的结合对复合材料的性能有着很大的影响，对于纤维增强复合材料来说，纤维和基体之间的界面决定了复合材料的最终性能。纤维增强树脂基复合材料，界面是处于 C_f 与树脂基体之间的微观结构，界面结合越充分，就可以使得载荷能在两种材料之间得到有效的传递。使其单一的树脂基复合材料的力学性能得到提升^[28]。

1.3 SiC_{nw} 制备及其应用

1.3.1 SiC_{nw} 制备方法

目前制备 SiC_{nw} 的方法有很多种，根据原料和制备方法的不同，主要分为以下几种方法，如表 1-2 所示：

表 1-2 制备 SiC_{nw} 的方法

原料的状态	碳源的状态	加热方式
固相法	固相碳源法	传统加热方法
气相法	液相碳源法	微波加热法
	气相碳源法	电弧放电加热法

而常见的制备 SiC_{nw} 方法有前驱体裂解法、碳热还原法、模板法、化学气相沉积法（CVD）等^[29]。

(1) 前驱体裂解法

在早期科研中， SiC_{nw} 的制备通常是通过独立提供碳源和硅源的方式来完成。为了进一步提升实验效果，人们采用前驱体裂解法制备纳米线，首先将 SiC 前驱体与少量的催化剂前驱体混合制成溶液，经干燥、固化、高温热处理。在高温条件下，催化剂会热解成单质， SiC 前驱体裂解产生 SiO 和 CO 气体，在催化剂的作用下生成 SiC_{nw} 。目前 SiC 前驱体包括聚碳硅烷（Polycarbosilane、PCS）聚硅氮烷等^[30-32]，催化剂一般为硝酸铁、硝酸镍、二茂铁等。Feng 等人^[30]采用采用聚硅氮烷为原料，发现 SiC_{nw} 的生长发生在冷却的过程，且在不同冷却速率下， SiC_{nw} 形成不同的形貌，如针状、锥状和球状尖端。

(2) 碳热还原法

碳热还原法对于我们来说并不陌生，在初中化学里就学过，在高温条件下，

碳作为还原剂,制备金属单质。当材料为固态时,碳热还原法有自己独特的优势,成本低、产量大等。在制备纳米线方面主要利用碳在高温下与 SiO_2 反应,产生 SiO 和 CO 气体,这两种气体混合反应产生 SiC_{nw} ^[33,34]。Li 等人^[35,36]采用含碳的 SiO_2 凝胶,通过碳热还原反应原位生长 SiC_{nw} 。

(3) 模板法

模板法是一种制备 SiC_{nw} 的常用方法之一,该技术通过模板与含碳或硅的气相前驱体进行化学反应。模板可以是碳纳米管^[37-39]、纳米碳纤维、Si 纳米线等。Dai 等人^[37]采用碳纳米管为模板,通入 $\text{Si}+\text{I}_2$ 或 SiO 气体,合成出与碳纳米管直径相近的 SiC 纳米棒。

1997 年,范等人^[40-42]采用这种方法,制得了直径在 3~40nm 的 SiC_{nw} 。范等人还进一步指出,碳纳米管模板法制备的纳米线的生长机理最可能是:模板碳纳米管为反应提供了一个特殊环境,为气相的成核和生长提供了空间等条件。然而, SiC_{nw} 的生长方向受到了其自身形态的制约。

另外,2000 年,Z.W.Pan 等人^[39]利用碳纳米管和 SiO 反应在氩气保护条件下制备出了超长 SiC_{nw} ,最长长度可达 2mm,制得了直径在 10~40nm,反应温度为 1400°C,如图 1-1 所示。

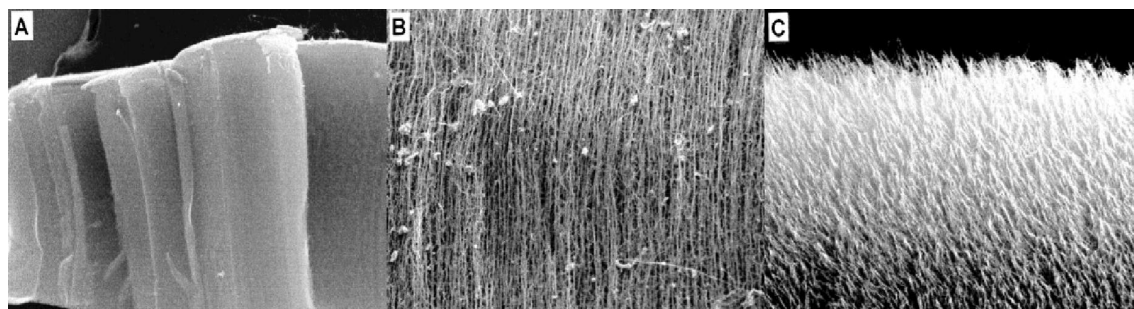


图 1-1 碳纳米管模板法制备 SiC 纳米线^[39]

2001 年 J.W.Liu 等人^[43]在 1200°C 条件下保温 15min,采用表面沉积含硅的碳纳米管为原料,获得了直径为 100~110nm,长度几微米的 SiC_{nw} 。目前,仅有碳纳米管模板生长法能够制备出形态容易控制的纳米线,但这种方法对原材料的要求非常严格,制备较复杂,由于其复杂性,继续探索和开发其他相对简单的纳米线技术变得尤为重要。

(4) 化学气相沉积法 (CVD)

化学气相沉积法是一种常见制备方法,具体制备过程是,在高温和特定压力

下, 含 C 和含 Si 的气相前驱体物质在特定状态下发生化学反应, 并向相对较低温度的基材表面扩散, 从而生成 SiC_{nw} 。一般含 C 的气相前驱体包括甲烷 (CH_4)^[44,45], 三氯甲基硅烷 ($\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{Si}$ 、MTS)^[46]等。由于三氯甲基硅烷中的 C 和 Si 原子比为 1, 故其是制备 SiC 纳米线的理想前驱体材料。Oh 等人^[47]通过调节 MTS 与稀释气体的比例, 获得了一维 SiC_{nw} , 实现了 SiC_{nw} 微结构的可控制备。

GA 等人^[48]以硅烷和丙烷为原料, 以氢气为载体利用化学气相沉积法在 Si 基片上制备出了 SiC_{nw} , 如图 1-2 所示, 经过分析表明, 制备的纳米线直径约 30~100nm, 长度 30 μm 左右, 在空间分布较乱, 大多数呈直线型。

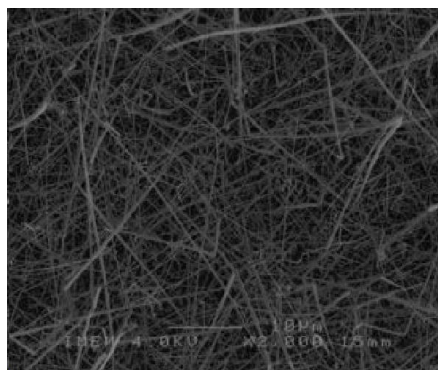


图 1-2 以铁为催化剂, 通入硅烷和丙烷合成的 SiC 纳米线^[48]

为了节约试验成本, 目前发展了更简单, 成本更低的 CVD 工艺, 利用 Si 和 SiO_2 的混合粉末为硅源, 甲烷为碳源, Si 和 SiO_2 在高温条件下生成的 SiO 气体和 CH_4 反应生成 SiC_{nw} , 还有以 Si 粉为硅源, C 粉 (活性炭或裂解碳) 为碳源, 与炉内的残余氧气反应生成 SiO 和 CO 气体, 两者反应也可用于制备 SiC_{nw} ^[49-51]。

1.4 超高温陶瓷复合材料研究现状

超高温陶瓷材料 (Ultra high temperature ceramic materials、UHTCs) 凭借其优异的抗氧化烧蚀性能、极高的熔点、高热导率、低热膨胀系数等优点, 使其成为热防护材料之一。被广泛应用于超声速飞行器的鼻尖, 机身及冲压发动机燃烧室等关键抗热零部件。然而, 超高温陶瓷材料中各组分之间的热膨胀系数存在差异, 严重影响其断裂韧性和抗热冲击性能。目前为了减小这种影响主要采取在超高温陶瓷基材料中加入增韧相 (SiC 、石墨等) 的方法。其中碳纤维的引入可以将陶瓷材料由原先的脆性断裂转变为非脆性断裂^[52]。

碳纤维增韧超高温陶瓷基复合材料的性能与复合材料的组分以及含量相关, 并且与陶瓷本身的结构有较大关系。同时超高温陶瓷基复合材料的制备工艺直接

决定了其结构及最终性能。目前，碳纤维增韧超高温陶瓷基复合材料的制备方法较多，主要包括化学气相渗透法、热压烧结法、溶胶-凝胶法和前驱体浸渍裂解法等。

化学气相渗透法（Chemical vapor infiltration、CVI）是一种将陶瓷材料工程化的工艺过程，主要用于制备碳纤维增韧陶瓷基复合材料，CVI 基本原理是将碳纤维编织体置于密闭的反应室中，通入活性气体，在高温下使其渗透到碳纤维编织体内部并参与化学反应，最终形成碳纤维增韧陶瓷基复合材料的过程。在此过程中，反应气源缓慢的渗透到碳纤维的内部，易形成高纯度的陶瓷组分，且复合材料的微结构易控制。因此，采用 CVI 制备的陶瓷基复合材料通常具有优异的力学性能和抗烧蚀性能。目前，化学气相渗透法已经被广泛用于制备不同种类的陶瓷基复合材料。例如，碳纤维增韧硅化物、碳化物、硼化物等。化学气相渗透法的主要缺点是反应慢，周期长，制备成本高等。因此，化学气相渗透法多数被用于制备超高温陶瓷涂层，如 TaC，HfC/TaC 以及 HfC/ZrC 涂层等^[53,54]。

热压烧结法被认为是制备超高温陶瓷基复合材料的传统技术手段之一。它是一种高温高压烧结技术，通过将陶瓷粉末和增韧相（如碳纤维）混合后再进行加热和压制，实现材料的致密化和成型。采用热压烧结法制备碳纤维强增韧超高温陶瓷基复合材料通常分为以下三步：（1）在热压烧结之前，需要在碳纤维表面制备一层碳或者陶瓷界面层，避免碳纤维在制备过程中结构遭到破坏；（2）将碳纤维与超高温陶瓷颗粒、烧结助剂、粘结剂等混合均匀，再进行连续冷压以形成压块；（3）在高温高压下将压块烧结形成碳纤维增韧超高温陶瓷基复合材料^[55-58]。热压烧结法可以使陶瓷颗粒在高温下发生重排，经烧结或玻璃相流动填充在碳纤维的孔隙之间。Xiao 等人^[59]采用含有热解碳的短切碳纤维，ZrB₂ 粉末及 SiC 粉末为原料，使用连续冷压和热压烧结技术制备了 C/ZrB₂-SiC 超高温陶瓷基复合材料。

前驱体浸渍裂解法是一种常用的制备超高温陶瓷基复合材料的方法，该方法通过将超高温陶瓷前驱体引入碳纤维编织体中，然后经过一系列的处理步骤（干燥、固化）后，在真空或惰性气氛保护条件下高温热处理得到超高温陶瓷基复合材料。通常情况下，浸渍裂解一次后得到的超高温陶瓷基复合材料的致密度较低，为了获得致密度更高的碳纤维增韧超高温陶瓷基复合材料，需要多次循环浸渍裂

解。前驱体浸渍裂解法最早应用于 C/C 复合材料的制备,近年来,在制备 SiOC, SiBOC, ZrC, ZrB₂ 等陶瓷基复合材料中也得到了广泛应用^[60]。前驱体浸渍裂解法可以同时向碳纤维编织体内引入多种陶瓷组分。该方法可以制备形状复杂,近净尺寸的超高温陶瓷复合材料^[61]。

1.5 主要研究内容

本课题研究采用以 3D 碳纤维编织体为骨架,并通过化学气相反应法在碳纤维编织体上进行碳化硅纳米线 (SiC_{nw}) 的原位生长,制备 SiC_{nw}/C_f 复合材料。采用浸渍裂解法,以 SiOC 陶瓷前驱体为基体,制备 SiOC/SiC_{nw}/C_f 陶瓷基复合材料,分析复合材料的机械性能及热物理性能,重点研究复合材料的结构性能。主要的研究内容如下:

(1) SiC_{nw} 改性碳纤维制备方法及微结构研究。本课题采用热固性酚醛树脂浸渍碳纤维编织体,在经过高温热处理在碳纤维编织体内部产生热解碳 (PyC),分别以 Si 和 SiO₂ 混合粉末及热解产生的 PyC 为硅源和碳源。采用化学气相反应法,在碳纤维表面原位生长 SiC_{nw},制备 SiC_{nw}/C_f 复合材料,讨论温度、保温时间、催化剂对 SiC_{nw} 微观形貌及结构的影响,分析在 SiC_{nw} 引入前后对碳纤维复合材料的吸波性能的影响。

(2) 对 SiOC 陶瓷前驱体裂解行为进行详细分析。对 SiOC 陶瓷前驱体的聚合和固化过程进行了深入研究,并探讨了不同的温度对 SiOC 陶瓷前驱体的裂解行为以及裂解产物的影响和规律。

(3) SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料制备方法及微结构研究。采用浸渍裂解法将 SiOC 陶瓷前驱体溶液浸渍到 SiC_{nw}/C_f 复合增强体骨架中经干燥、固化后再高温热处理制备 SiOC/SiC_{nw}/C_f 陶瓷基复合材料。研究不同浸渍次数对复合材料密度及孔隙率的影响,对比不同次数下 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的力学性能及热物理性能的变化规律;详细分析 SiOC 陶瓷的引入对 SiC_{nw}/C_f 复合材料微观结构及性能的影响。

(4) 系统研究 SiC_{nw}/C_f 复合材料及 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料吸波性能。

第 2 章 实验与表征

2.1 实验原料

2.1.1 碳纤维 (C_f)

本文所用的碳纤维为东丽新材料(广东)有限公司生产的 3D 针刺型碳纤维,基本性能如表 2-1 所示:

表 2-1 碳纤维的基本性能

名称	直径	拉伸强度	拉伸模量	断裂应变	密度
T700 碳纤维	0.7 μm	4900 MPa	230 GPa	2.1%	1.8 g/cm ³

2.1.2 其他材料

本实验制备 $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料及 $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料所需要的原料为 Si 粉、 SiO_2 粉、酚醛树脂、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、酒精、浓硝酸、二茂铁。其具体信息如表 2-2 所示:

表 2-2 其他材料信息

原料名称	规格	生产商
无水乙醇	分析纯	国药集团化学试剂
浓硝酸	分析纯	国药集团化学试剂
Si 粉	99.95%	北京华威锐科化工
SiO_2 粉	99.95%	北京华威锐科化工
甲基三甲氧基硅烷	97%	上海阿拉丁科技
二甲基二甲氧基硅烷	96%	上海阿拉丁科技
二茂铁	99%	北京华威锐科化工
酚醛树脂	99%	上海阿拉丁科技
氩气	99.9%	永泰气体

2.2 实验设备

本文所使用的主要实验设备信息如表 2-3 所示：

表 2-3 实验主要设备信息

设备名称	型号	生产商
磁力搅拌器	MPLR-702	梅颖浦仪器仪表制造
电子天平	KD10002	北京朗科兴业称重设备
真空/气氛管式电炉	SK-G08163	洛阳恒立窑炉
旋转蒸发仪	RE-5003	郑州长征仪器
矢量网络分析仪	Agilent N5222A	安捷伦科技
行星球磨机	PM-8A	创未来机电设备制造
循环水式多用真空泵	SHZ-D (III)	郑州科达机械仪器设备
金刚石线切割机	STX-202A	上海皆准仪器设备
烘箱	DHG-9053A	上海和呈仪器制造

2.3 样品的制备

2.3.1 SiC_{nw}/C_f的制备

- ①将碳纤维浸渍酚醛树脂溶液并干燥、固化。
- ②将固化后的试样切割成 10*10*10 的正方体小块并高温热解。
- ③配置摩尔比 3:2 的 Si 和 SiO₂ 混合粉末。
- ④将含有热解碳的碳纤维材料平铺在装有 Si 和 SiO₂ 粉末坩埚内。
- ⑤将坩埚放入管式炉中高温热处理，并通入氩气保护。
- ⑥SiC_{nw}/C_f 复合材料。

2.3.2 SiOC/SiC_{nw}/C_f 的制备

- ①先按一定比例配置 SiOC 陶瓷溶液。
- ②将制备的 SiC_{nw}/C_f 复合材料放入陶瓷溶液中。
- ③进行真空浸渍处理（1h）
- ④将浸渍后的样品进行固化处理（75℃，24h）；
- ⑤将固化后的样品置于管式炉中进行高温热处理（1500℃保温 2h）
- ⑥SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料。

2.4 材料表征分析

2.4.1 TEM 分析

本研究使用美国 FEI Talos F20 透射电子显微镜（如图 2-1）对 SiC_{nw} 进行透射分析。主要的测试流程是：先将表面的 SiC_{nw} 放入盛有酒精的烧杯中，先进行超声清理处理，再将含 SiC_{nw} 的酒精溶液滴加到铜网上，将铜网放在滤纸上自然干燥后进行分析。



图 2-1 FEI Talos F20 透射电子显微镜

2.4.2 SEM 分析

本研究使用型号为日本 S-4800 扫描电子显微镜（如图 2-2）对复合材料微结构进行表征，测试流程是：样品先进行喷金（180s）处理，将喷金后的样品放入电镜仓，随后再对样品的微结构进行拍摄，拍摄时加速电压为 5kV。



图 2-2 S-4800 扫描电子显微镜

2.4.3 XRD 分析

本研究使用德国布鲁克 D8 系列的 X 射线粉末衍射仪(如图 2-3)来分析 SiC_{nw} 的组成, 主要的测试流程是: 首先将适量的 SiC_{nw} 放置在载玻片上, 然后进行 XRD 的检测。对 $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 的组分进行分析, 其步骤是: 先将少量的复合材料研磨成粉末, 然后放置在载玻片上, 接着进行 XRD 的检测。其中衍射角范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。



图 2-3 X 射线粉末衍射仪

2.4.4 力学性能分析

本研究使用中国上海松顿型号为 CMT6103 电子万能试验机(如图 2-4)对 $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料进行压缩力学性能的测试。主要的测试流程是: 分别设置为 x/y 和 z 方向, 采用位移控制加载, 加载速率为 $0.5\text{mm}/\text{min}$, 在每一种工艺条件下, 我们选取了 5 个样品进行测试, 并计算其平均值。



图 2-4 CMT6103 电子万能试验机

2.4.5 Raman 分析

本研究使用的是由法国的 Horiba Jobin Yvon 公司制造的共聚焦显微拉曼光谱仪（如图 2-5）。对试样进行拉曼分析，其中测试波长为 633nm，波数区间为 500~2500 cm^{-1} 。



图 2-5 拉曼光谱仪

2.4.6 TG 分析

本研究使用日本 Rigaku 热重分析仪（如图 2-6）对 $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料进行热稳定性分析（1000 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 30min 的静态氧化），观察 $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料在氧化过程中的失重行为。



图 2-6 Rigaku 热重分析仪

2.4.7 电磁波性能分析

本研究使用中国 Agilent N5222A 矢量网络分析仪（如图 2-7）对复合材料进行电磁吸波性能分析，具体测试方法：首先将复合材料与石蜡按质量比 1:1 均匀混和，制成外径 7mm 内径 3mm 的圆环，采用同轴法，测量频率范围 2-18GHz 内复合材料的电磁波吸收情况。

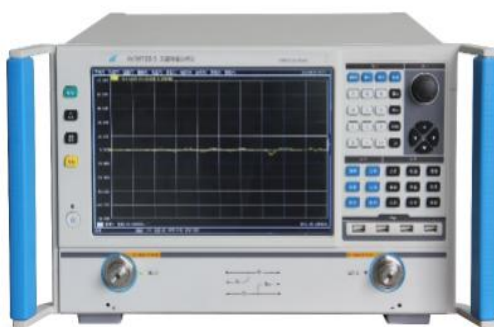


图 2-7 矢量网络分析仪

第 3 章 SiC_{nw}/C_f 复合材料的制备及微结构研究

3.1 引言

目前，航空器的设计已经进入超高声速阶段，这就对航空器的材料提出了更高的要求，特别是在耐热性和热稳定性上。因此，对于轻质、耐热以及可重复使用的新一代热防护材料的需求非常紧迫^[62,63]。因此研究防隔热一体化功能的热防护材料^[64]，已然成为热防护材料领域未来研究的热点。针对新型飞行器对高温热防护材料低密度、长时间、高温、非烧蚀的强烈需求，碳纤维复合材料已经不能满足现有热防护的需求，因为其本身的热稳定性较差，需要通过基体改性来增强复合材料的性能。

鉴于 SiC 材料具有优异的物理化学性能，如：力学性能，高热导率等^[65]。SiC_{nw} 的弹性、硬度、韧性等都要远高于 SiC 块体^[66]。SiC_{nw} 同时具备了 SiC 材料的优异性能和纳米材料的优点，因此与其他纳米材料一样，SiC_{nw} 的微结构对复合材料性能的影响也越来越明显。目前 SiC_{nw} 的制备方法有模板法、碳热还原法、化学气相沉积法等。制备方法不同，SiC_{nw} 的微结构也不同，例如 SiC_{nw} 有直线型、连珠状以及竹节状等^[67-69]。

上述几种制备方法，对设备要求高，制备复杂，材料利用率低，且在试验中 SiC_{nw} 的微结构难控制，这直接影响 SiC_{nw} 的实际应用前景。本文采用原位生长 SiC_{nw} 来改性碳纤维复合材料。在化学气相沉积法的基础上，通过工艺优化，采用化学气相法制备 SiC_{nw}。通过 Si 和 SiO₂ 混合粉末和酚醛树脂浸渍裂解后含有热解碳的碳纤维编织体，运用碳热还原反应，在氩气保护下，制备 SiC_{nw}。实验操作简单，材料利用率高，通过制备工艺优化，可以大量制备 SiC_{nw}，并通过微结构表征，探究 SiC_{nw} 微结构对复合材料性能的影响，推动了 SiC_{nw} 在实际应用中的发展。

3.2 SiC_{nw} 生长热力学

以热力学第二定律为基础，吉布斯自由能的基本公式： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，根据摩尔定压热容（ C_p ）与标准摩尔焓（ ΔH ）、标准摩尔熵（ ΔS ）之间的关系：

$$dH = C_p * dT \quad (3-1)$$

$$dS=C_p/T*dT \quad (3-2)$$

将上式带入定压热容后得到不同温度下的物质的焓（H）及熵（S）：

$$H = \int_{T_0}^T C_p dT + H(T_0) \quad (3-3)$$

$$S = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT + S(T_0) \quad (3-4)$$

由于反应过程中会有相变发生，若相变焓为 ΔH_m ，上式则就分别变为：

$$H = \int_{T_0}^{T_m} C_{p1} dT + \int_{T_m}^T C_{p2} dT + \Delta H_m + H(T_0) \quad (3-5)$$

$$S = \int_{T_0}^{T_m} \frac{C_{p1}}{T} dT + \int_{T_m}^T \frac{C_{p2}}{T} dT + \frac{\Delta H_m}{T_m} + S(T_0) \quad (3-6)$$

式中 T_m （相变温度）， T_0 （参考温度），一般 $T_0=298K$ ， C_{p1} 、 C_{p2} 为反应前后的等压热容。而等压热容 C_p 与温度 T 的关系。具体公式如下：

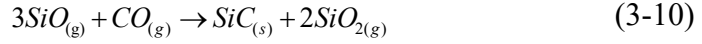
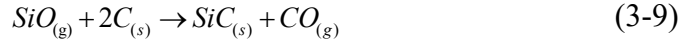
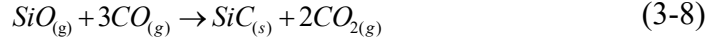
$$C_p = a + b * 10^{-3} T + c * 10^5 * T^{-2} + d * 10^{-6} * T^2 \quad (3-7)$$

因此，不同的反应，已知反应物热力学数据的情况下，利用上述公式，就可以得到该反应的吉布斯自由能和焓变，进一步判断该反应能否自发地进行。涉及反应物的热力学参数如表 3-1 所示：

表 3-1 反应物质的热力学参数^[70]

物质	ΔH	ΔS		a	b	c	d
C	0	5.74	(1100-4073K)	22.824	38.940	-1.481	-17.385
CO	-110.54	197.66	(298-2500K)	22.824	4.100	-0.460	-
CO ₂	-393.51	213.77	(298-2500K)	22.824	9.037	-8.535	-
Si	0	18.82	(298-1685K)	22.824	3.858	-3.540	-
SiO	-100.42	211.46	(298-2000K)	22.824	8.238	-2.063	-2.280
SiO ₂	-910.86	41.463	(298-1300K)	22.824	54.559	-5.941	-22.928
SiC	-73.22	16.61	(298-3259K)	22.824	1.950	-49.204	8.205

对于反应原料有碳纤维编织体与 Si 和 SiO₂ 混合粉体，在高温条件下，各反应物之间发生反应生成 SiC_{nw} 的反应式如下：



为了更加清晰地分析 SiC_{nw} 生长机理，对上述反应式进行热力学计算，以其吉布斯自由能的正负来判断能否自发。再结合等压热容与温度的函数关系，将热力学数据代入 C_p 与 T 的函数式，经计算就可以得到不同温度下反应式的焓变及吉布斯自由能。如图 3-1 及图 3-2 所示：

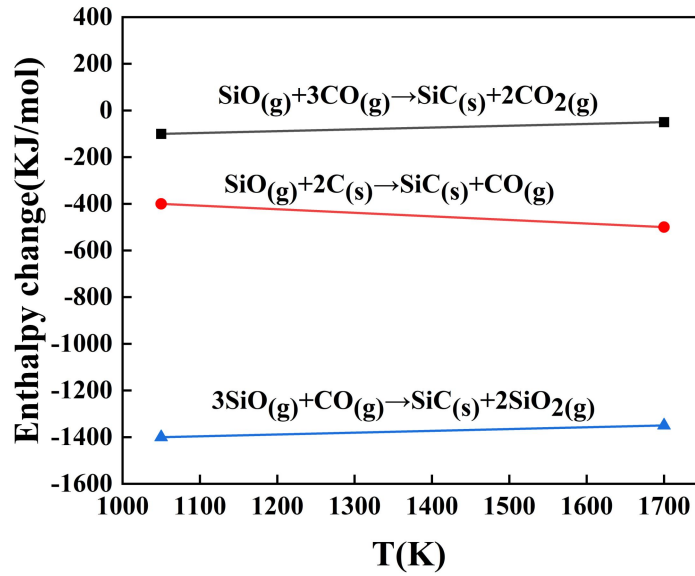


图 3-1 反应焓变随温度的变化

如图 3-1 所示，反应的焓变都小于零，说明反应都是放热反应，因此从热力学理论上来说，这些反应都较容易发生。

对于碳热还原法制备 SiC_{nw} ，该制备过程受温度、环境氛围、压力和保温时间的影响，各反应式的开始反应温度与压力和气氛组成有关^[71,72]。

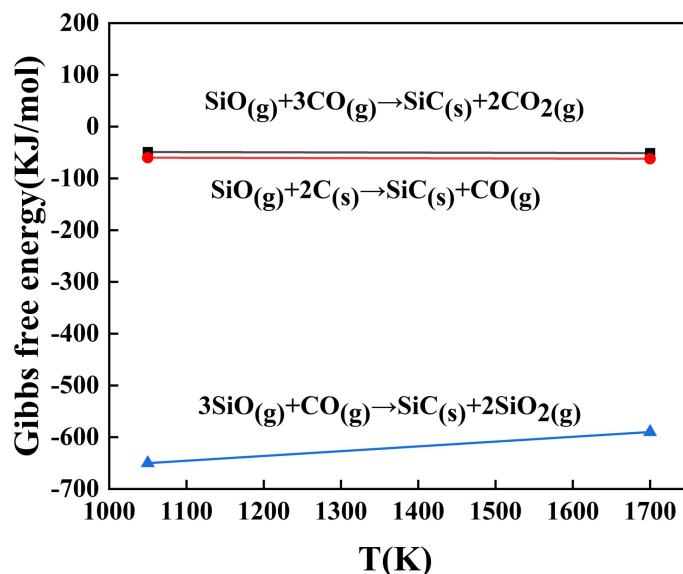


图 3-2 各反应式的吉布斯自由能随温度的变化

如图 3-2 所示，反应在 1000 至 1750K 的温度区间，反应前，反应后的 ΔG 值都是负的，从热力学角度，该反应可自发地进行。因此上述反应从理论上都能自发进行。三个反应式中，除了式(3-10)的吉布斯自由能随着温度升高而增大之外，其他两个反应式都是减小的，而反应式(3-8)是气-气之间的反应，并且其能够减小气体体积，因此相对较容易发生。同时当温度降低时，式(3-10)更易发生。这一点也恰好解释了在拍摄 SiC_{nw} 透射电镜时发现在纳米线的表面包裹着一层 SiO_2 非晶层。

3.3 反应温度对制备 SiC_{nw} 物相及微观形貌分析

3.3.1 温度对制备 SiC_{nw} 物相的影响

经过前一节对纳米线生长热力学分析可以得到，温度变化对 SiC_{nw} 的生长起着至关重要的作用。 SiC_{nw} 的生长过程包括(3-8)至(3-10)和以下反应过程，具体过程如下：



SiC_{nw} 生成的反应原理是 Si 和 SiO₂ 混合粉末在高温条件下反应生成 SiO 气体，再与经过酚醛树脂浸渍裂解后的碳纤维编织体中的热解碳进行反应生成 SiC_{nw}，随着温度的变化，SiC_{nw} 的生长热力学条件也在变化，因此温度是影响 SiC_{nw} 生长的重要因素。本节在生长 SiC_{nw} 实验过程中未使用任何催化剂，保温时间 2h，选取的 SiC_{nw} 制备温度分别为 1350℃、1500℃、1550℃。运用高温管式炉研究了制备温度对 SiC_{nw} 过程中物相的影响，经过对不同温度下 XRD 分析，结果如图 3-3 所示。

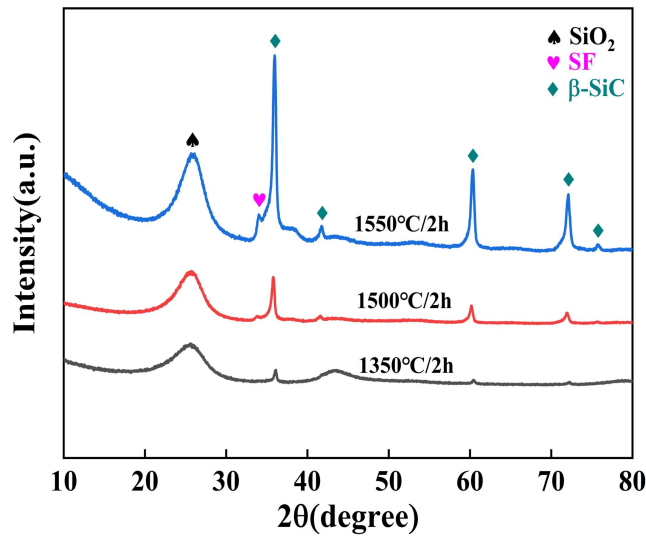


图 3-3 不同温度制备的 SiC_{nw} XRD 图谱

由图 3-3 所示的 XRD 图中可以看出在 1350℃至 1550℃不同温度下制备 SiC_{nw} 过程中物相变化，可以明显的看出主要的晶相都是β-SiC(PDF#77-1316)，其晶型为 3C 型，通过对比 PDF 卡片可以得到在衍射角 2θ等于 35.7°为β-SiC 的（111）晶面、41.4°为β-SiC 的（200）晶面、60°为β-SiC 的（220）晶面、71.8°为β-SiC 的（311）晶面、75.4°为β-SiC 的（222）晶面。并且通过图 3-3 可以发现β-SiC 的结晶性良好，出现的峰强而尖锐表明有很好的结晶性。随着温度的升高可以发现在衍射角为 35.6°的β-SiC 结晶性越来越好，出现的峰强而尖锐。说明得到的 SiC_{nw} 的主要成分是β-SiC，此外，依据其他文献报道对 SiC 晶须层错缺陷进行了研究，认为在 2θ为 33.8°处存在 SiC 的 SF 峰,是堆垛层错的特征峰^[73]。这是由于 SiC 内部与其在（111）方向相互垂直的堆垛层错的存在。并认为是 XRD

中 $2\theta=33.8^\circ$ 衍射峰与 $2\theta=41.4^\circ$ 衍射峰的强度比 ($I_{33.8^\circ}/I_{41.4^\circ}$)，来评价 SiC_{nw} 堆垛层错的含量。综上所述,在 1550°C 下制备的 SiC_{nw} 的纯度最好。

3.3.2 温度对制备 SiC_{nw} 微观形貌的影响

在实验开始前将制备 SiC_{nw} 的碳纤维编织体放入烘箱干燥 24h，再用高精度天平记录编织体的初始质量，在原位生长 SiC_{nw} 后，将含有 SiC_{nw} 的碳纤维编织体称重，利用试样质量的变化率来更加直观的反映在不同温度下 SiC_{nw} 生成量的多少。图 3-4 是不同温度下在碳纤维上原位生长 SiC_{nw} 的宏观图片。

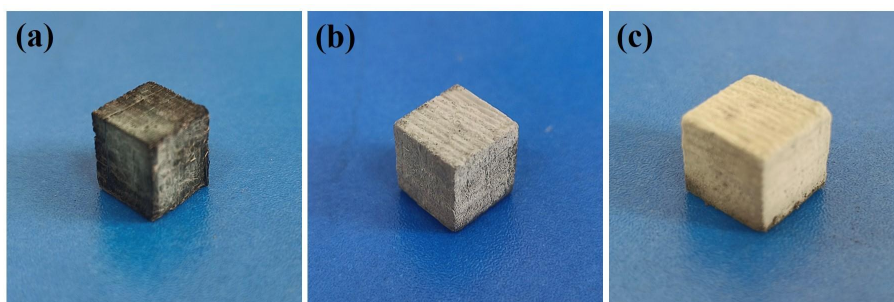


图 3-4 不同温度制备的 SiC_{nw} 宏观形貌图 (a) 1350°C ，(b) 1500°C ，(c) 1550°C

通过对图 3-4 (a) 的观察， 1350°C 时可以明显观察到碳纤维编织体上只有很薄的 SiC_{nw} ，可以清晰的观察到碳纤维的形貌，与图 3-4 (b)、(c) 相比，可以明显发现随着制备温度的升高，碳纤维编织体上面的 SiC_{nw} 越来越多，并逐渐将整个编织体包裹起来，在 1550°C 下制备 SiC_{nw} ，已基本观察不到碳纤维的形貌。运用碳纤维编织体实验前后的质量变化率能更加直观地表现出来，具体编织体在制备过程中的质量变化率如图 3-5 所示：

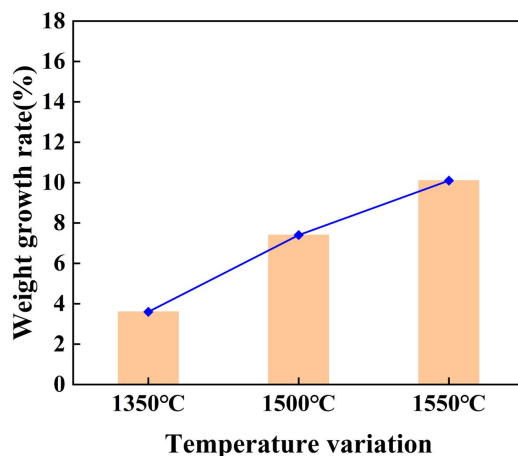


图 3-5 不同制备温度碳纤维编织体质量变化率

通过图 3-5 中的不同温度下制备 SiC_{nw} 的编织体在实验前后的质量变化率可以清楚地发现随着温度的升高，编织体的质量变化率在增加，说明随着温度的升

高 SiC_{nw} 的产量在不断增加。在图 3-4 中也有所体现。因此在 1550°C 下制备的 SiC_{nw} 的产量最高。

为进一步研究温度变化对 SiC_{nw} 微观形貌的影响，本节分别研究了 1350°C 、 1500°C 、 1550°C ，保温时间 2h，无催化剂的多个碳纤维编织体的表面进行 SEM 表征，如图 3-6 所示。

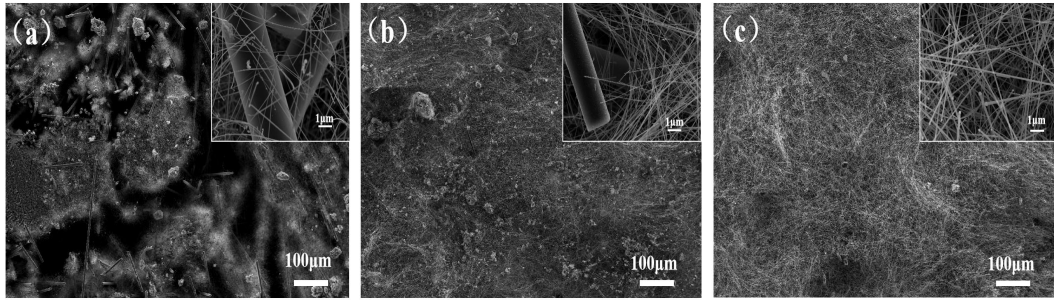


图 3-6 不同温度制备的 SiC_{nw} SEM 图（插图为 SiC_{nw} 高倍放大图）

(a) 1350°C , (b) 1500°C , (c) 1550°C

从图 3-6(a)可以看出当反应温度为 1350°C 制备 SiC_{nw} 时，产生少量的 SiC_{nw} ，有明显的碳纤维大面积裸露现象， SiC_{nw} 的分布不均匀，此时的纳米线形状弯折，长度较短。与图 3-6 (b、c) 对比，在 1550°C 下生长出来的 SiC_{nw} 的长度明显更长，在碳纤维表面分布的更加均匀，没有明显的碳纤维裸露现象。说明通过改变反应温度能够改变 SiC_{nw} 的长度和直径。温度变化对 SiC_{nw} 微结构直径的影响如图 3-7 所示：

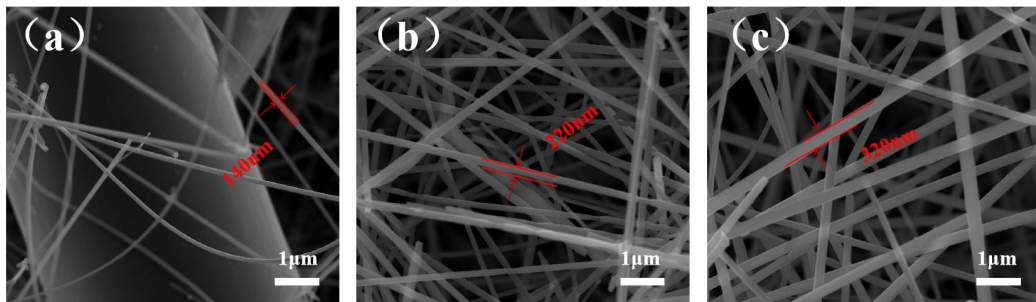


图 3-7 不同温度制备的 SiC_{nw} SEM 图 (a) 1350°C , (b) 1500°C , (c) 1550°C

从图 3-7(a)可以看出在制备温度为 1350°C 时 SiC_{nw} 比较细，直径约为 140nm 且呈现弯曲状，与图 3-7 (b)、(c) 相比，在 1500°C 制备 SiC_{nw} 的直径有明显的变化，约为 220nm ，呈直线型。在 1550°C 制备的 SiC_{nw} 直径约为 320nm ，呈直线型，且表面光滑。综上所述，随着温度的升高 SiC_{nw} 的长度和直径都发生较大转变，且 SiC_{nw} 形状由弯曲状变为直线型。在 1350°C 下制备的 SiC_{nw} 长度较短直径

较小，对于碳纤维基体的增韧效果不明显，因此采用在 1550°C 下制备的 SiC_{nw} 直径较大，长度较长，表面光滑，对基体的增韧效果明显。

3.3.3 温度对制备 SiC_{nw} 的 Raman 分析

拉曼光谱用于评价碳材料内部的有序度或随机性，因为可以通过拉曼光谱中两峰强比 (I_D/I_G) 来进行定量分析^[74]，因此我们对在不同温度，反应时间为 2h 下制备的 SiC_{nw}/C_f 复合材料进行 Raman 分析，如图 3-8 所示。789cm⁻¹ 的峰被表示为 SiC_{nw} 横向光模块 (TO)，927cm⁻¹ 的峰表示纵向光模块 (LO)。1340 cm⁻¹ 的峰属于 D 峰，1600 cm⁻¹ 的峰属于 G 峰。D 带归因于碳的无序结构，包括非晶态碳结构、空位、悬空键和晶格中的缺陷，而 G 带则归因于 sp² 杂化碳键。一般常用 D 峰和 G 峰面积比 R (I_D/I_G) 来表征有序化程度，用 $I_D/(I_D+I_G)$ 来计算微晶缺陷比例^[75]。

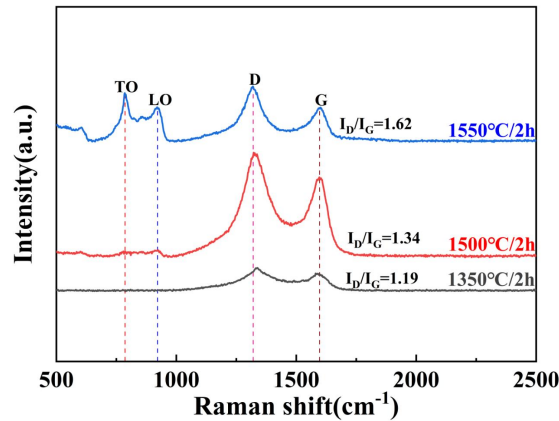
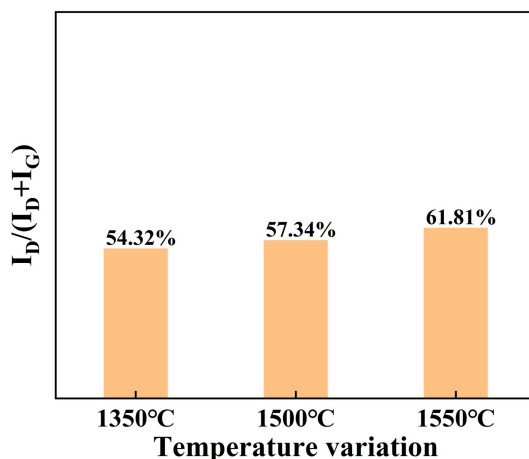


图 3-8 不同温度制备的 SiC_{nw} Raman 图谱

一般用 D 峰和 G 峰的强度之比来表示复合材料中碳质结构的缺陷， I_D/I_G 的值越大说明材料中的缺陷越多，图 3-8 可以观察到，随温度的增加， I_D/I_G 的值由 1350°C 的 1.19 升到 1550°C 的 1.62，说明随着温度的升高 SiC_{nw}/C_f 复合材料中的缺陷含量增加。因此 SiC 是一种无序结构，因为在 1550°C 生成 SiC_{nw} 的量最大。进一步使用 origin 对 Raman 中的 D 峰与 G 峰的面积进行处理，并计算微晶缺陷比例 $I_D/(I_D+I_G)$ 。具体结果如图 3-9 所示：

图 3-9 不同温度制备的 SiC_{nw} 微晶缺陷比例变化

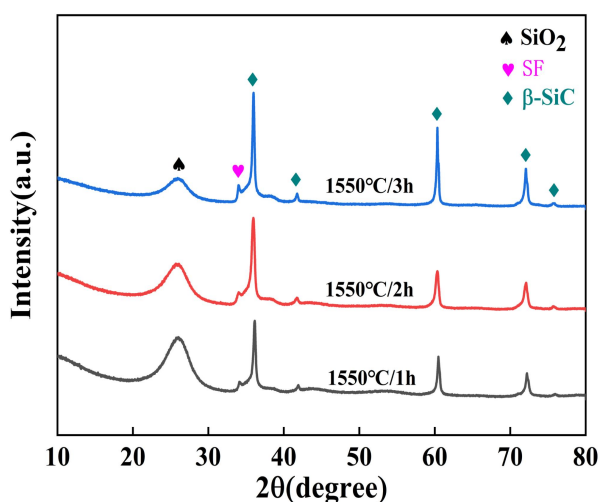
从图 3-9 中可以看出，在不同的温度下制备的 SiC_{nw} 的微晶缺陷比例变化。1350°C 为 54.32%，1500°C 为 57.34%，1550°C 为 61.81%，说明随着温度的升高， $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料中的微晶缺陷含量呈现递增的趋势，在 1550°C 达到最大。

3.4 保温时间对制备 SiC_{nw} 物相及微观形貌分析

保温时间对 SiC_{nw} 的生长也有影响，前面一节我们研究了温度变化对 SiC_{nw} 生长的影响，结果表明在 1550°C 下制备的 SiC_{nw} 的产量最高，因此探究在 1550°C 下，不同保温时间对 SiC_{nw} 微观形貌以及物相的影响。本节实验不使用任何催化剂，反应温度为 1550°C，保温时间设置为 1h、2h、3h 研究保温时间对 SiC_{nw} 物相的影响。

3.4.1 保温时间对制备 SiC_{nw} 物相的影响

对反应温度 1550°C，无催化剂的不同保温时间制备的 SiC_{nw} 进行 XRD 物相分析，XRD 如图 3-10 所示：

图 3-10 不同保温时间制备的 SiC_{nw} XRD 图谱

从图 3-10 中可以发现, 保温 1h, 非晶的 SiO_2 (PDF#38-0360)峰比较明显, β -SiC(PDF#77-1316)峰尖锐但是不突出, 随着保温时间的增加 SiO_2 峰明显变小, 逐渐趋于扁平状, β -SiC 峰逐渐变得尖锐且突出。在保温 3h 时, 可以非常清晰的看到 β -SiC 峰, 以及堆垛层错峰 (SF) 的存在, 而此时的 SiO_2 峰不是很突出。说明随着保温时间的增加, 可以发现在衍射角为 35.6° 的 β -SiC 结晶性越来越好, 出现的峰强而尖锐。以及热解碳与 SiO 气体反应生成了 SiC_{nw} 。由此可以得出, 随着保温时间的增加 SiC_{nw} 的质量和数量在不断地提升。

3.4.2 保温时间对制备 SiC_{nw} 微观形貌的影响

为防止碳纤维编织体内部残留的水分对实验产生影响, 同时为了减小实验误差, 在实验前将用于制备 SiC_{nw} 的编织体放入烘箱中干燥 24h, 本节对反应温度 1550°C , 无催化剂, 保温时间分别为 1h、2h、3h 的样品进行形貌分析。图 3-11 是不同保温时间下在碳纤维上原位生长 SiC_{nw} 的宏观图片。

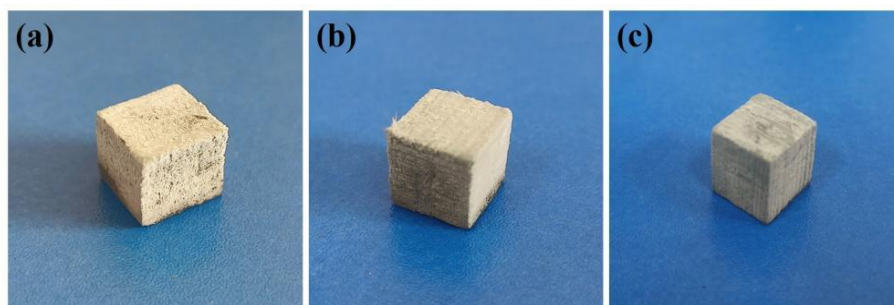


图 3-11 不同保温时间制备的 SiC_{nw} 宏观形貌图 (a) 1h, (b) 2h, (c) 3h

从图 3-11 可以看出, 在 1550°C 条件下可以制备大量 SiC_{nw} , 3-11 (a) 表面基本观察不到碳纤维的形貌, 与 (b)、(c) 相比, 随着保温时间的改变, 可以清楚地观察到 SiC_{nw} 的产量变多。这一结论可以清楚地从实验前后编织体的质量变化率得到证明, 具体的质量变化率如图 3-12 所示:

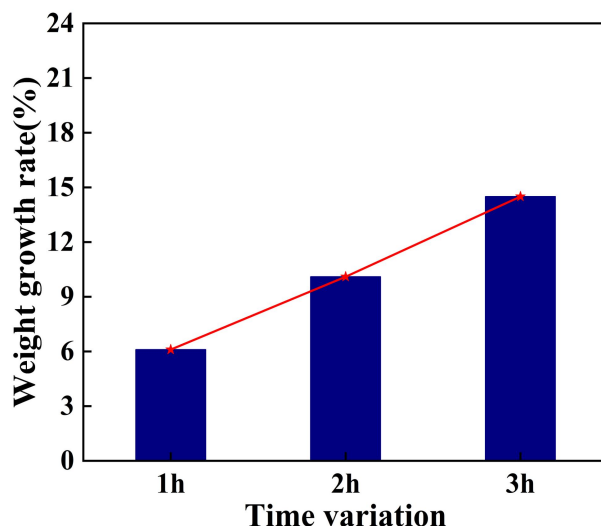
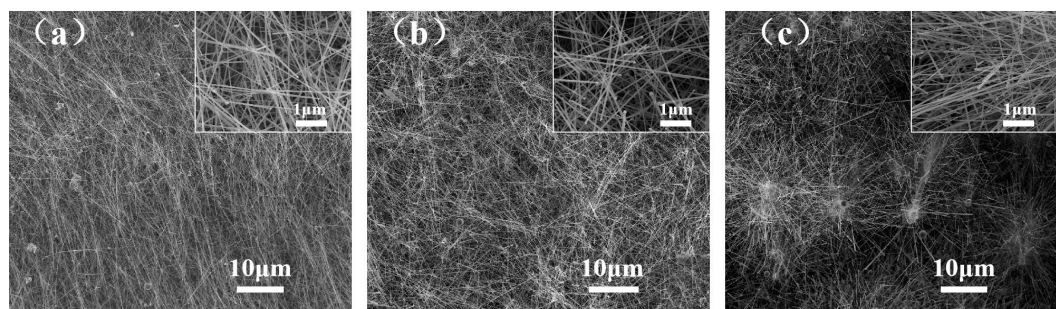


图 3-12 不同保温时间碳纤维编织体质量变化率

从图 3-12 可以看出, 在硅源充足的条件下, 在 1550°C 下制备 SiC_{nw} , 随着保温时间的增加, 试验前后编织体的质量变化率增加, 说明 SiC_{nw} 纳米线的产量增加, 如图 3-10 不同保温时间下 SiC_{nw} 的 XRD 图谱, 随着保温时间的增加, SiO_2 衍射峰降低, $\beta\text{-SiC}$ 峰明显增加, 说明在 1550°C , 保温 3h, 有大部分 SiO_2 参与生成 SiC_{nw} , 这与图 3-11 所示的结果相一致。

为进一步探究保温时间的改变对 SiC_{nw} 微结构的影响, 本节分别研究了在 1550°C 下, 保温时间 1h、2h、3h, 无催化剂的多个样品的表面进行了 SEM 表征。如图 3-13 所示。

图 3-13 不同保温时间制备的 SiC_{nw} SEM 图 (插图为 SiC_{nw} 高倍放大图)

(a) 1h, (b) 2h, (c) 3h

从图 3-13 所示的 SEM 图可以看出在 1550°C 制备 SiC_{nw} 长度较长, 对基体有很好的增韧效果, 图 3-13 (a), 在 1550°C 下保温 1h, 有部分纳米颗粒, 且粘接在一起, 出现大量很细且长的 SiC_{nw} , 长度在 $50\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ 左右, 在高倍镜下观察到的 SiC_{nw} , 有的呈弯曲状且直径大小不一, 错综复杂的堆积在一起, 覆盖在

基体的表面。图 3-13 (b)，保温 2h，纳米颗粒明显减少， SiC_{nw} 的长度和直径有所增加，且在直线型纳米线的一端出现球状的 SiC 颗粒。随着保温时间增加， SiC_{nw} 的产量越来越多，在碳纤维周围长出呈针刺状直线型 SiC_{nw} ，将碳纤维包裹起来。图 3-13 (c)，在高倍镜下可以清晰地观察到 SiC_{nw} 越来越密集，且在大部分直线型 SiC_{nw} 中还夹杂了许多细小呈弯曲状 SiC_{nw} 。说明随着保温时间的增加，细小的纳米线继续生长，纳米线的产量有所增加，对基体的增韧效果有明显的提升。

为了更加清晰的了解 SiC_{nw} 的主要元素组成，我们还对其做了 EDS 能谱分析，如图 3-14 所示。

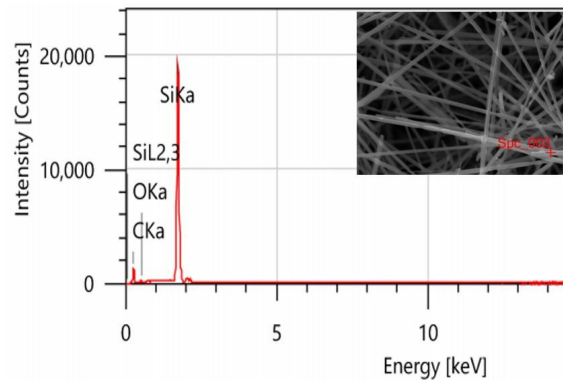
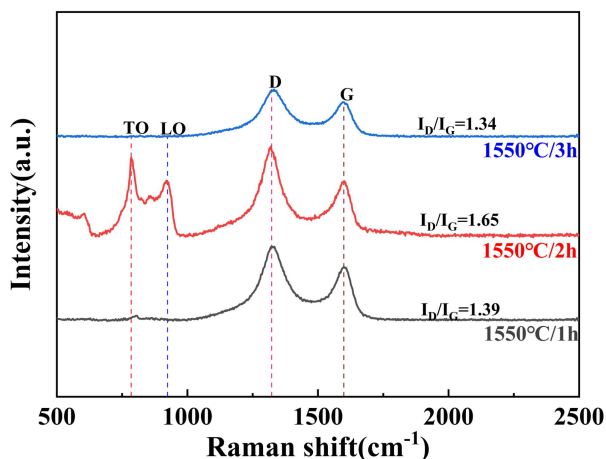


图 3-14 SiC_{nw} EDS 图谱

从图 3-14 中可以发现， SiC_{nw} 中主要含有 C、O、Si 三种元素，C 元素主要来自于酚醛树脂浸渍裂解后的碳源以及碳纤维，O 元素来自于 SiO_2 粉末，Si 元素来自于 Si 和 SiO_2 混合粉体。在 SiC_{nw} 的生长过程中主要涉及到 Si 粉和 SiO_2 粉发生氧化还原反应生成 SiO 气体，在根据 SiC_{nw} 的反应机制为气-固反应，生成的 SiO 气体，与碳纤维所含有的热解碳反应生成 SiC_{nw} 。其中还包括其他一系列分反应如 C 和 Si 反应生成 SiC_{nw} ， SiO_2 和 C 反应生成 SiC_{nw} ，综上所述在上述反应过程中都有 SiC_{nw} 的生成，因此 Si 的含量最高。

3.4.3 保温时间对制备 SiC_{nw} 的 Raman 分析

为了揭示保温时间变化对 $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料中碳结构的影响，采用拉曼光谱对 1550°C 不同保温时间制备的 $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料进行分析，如图 3-15，在拉曼光谱中，D 峰属于无序类结构峰，G 峰属于有序类结构峰， I_D/I_G 的比值可以反映碳材料的无序度， I_D/I_G 值也与碳的石墨化程度有关，该值越高，说明碳的石墨化程度越低，碳的无序程度越高^[76]。

图 3-15 不同保温时间制备的 SiC_{nw} Raman 图谱

从图 3-15 可以看出随着保温时间的变化, SiC_{nw}/C_f 复合材料的 I_D/I_G 先增强后减弱, 在保温 2h 达到最大, 因此在保温 2h 中复合材料中的无序化程度最大, 碳缺陷最大, 在保温 3h 时, SiC_{nw} 产量增多, 在生成 SiC_{nw} 时消耗了部分 C_f, 因此碳缺陷比例降低。进一步使用 origin 对 Raman 中的 D 峰与 G 峰的面积进行处理, 并计算微晶缺陷比例 $I_D/(I_D+I_G)$ 。具体如图 3-16 所示:

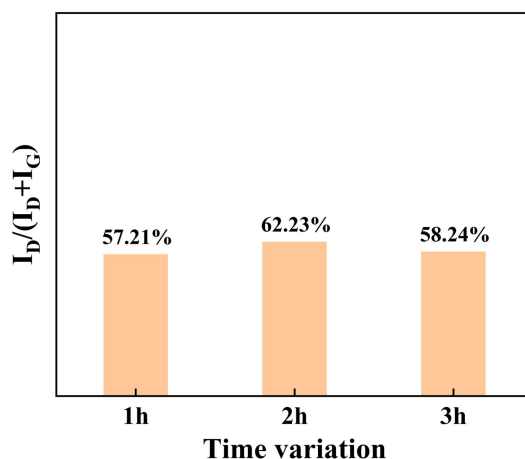
图 3-16 不同保温时间制备的 SiC_{nw} 微晶缺陷比例变化

图 3-16 显示的是不同保温时间制备 SiC_{nw} 的微晶缺陷比例变化, 图中可以看出缺陷比例变化呈现先增加后降低的趋势, 在保温 2h, 缺陷比例最大, 说明保温时间 3h 时消耗了热解碳, 促使 SiC_{nw} 持续增多。

3.5 催化剂对制备 SiC_{nw} 物相及微观形貌分析

通过查阅文献可知目前关于 SiC_{nw} 的生长机制有: (1) VLS: 气相-液相-固相、(2) SLS: 固相-液相-固相、(3) OAG: 氧化物辅助生长机制、(4) Solution LS: 溶液-液相-固相、(5) VS: 气相-固相^[77,78]。因此在反应过程中催化剂对 SiC_{nw}

有着很大的影响。催化剂的主要作用机理是在高温下反应生成纳米级的金属液滴作为下一步反应的成核中心而该液滴可以在气相气氛条件下吸收环境中纳米线生长的气源原材料。当其达到过饱和后，原材料将从液滴中逐渐析出，从而形成了固液界面，而该界面由于各向异性从而具有不同的能量。由能量最低最稳定的原理，因此原材料一般从能量最低的方向析出，随着这个过程的持续进行，将会促进纳米线沿着一维方向持续生长^[29]。常见的催化剂有二茂铁、硝酸镍、硝酸铁等。不同催化剂作用效果不同，如硝酸铁和硝酸镍是将铁离子和镍离子在高温条件下先转化为铁和镍的氧化物后再通过还原性气体将其还原成纳米级的铁和镍单质从而起到催化作用，在碳热还原过程中会消耗一部分的能量，而二茂铁则是在高温条件下挥发产生纳米级的铁单质，附着在碳纤维的表面，作为纳米线的形核中心，来促进 SiC_{nw} 的生长。因此我们选二茂铁作为催化剂，为了使催化剂在粉体中混合均匀，在混合 Si 粉和 SiO_2 粉时每 10g 混合粉末加入 0.05g 的二茂铁。为防止二茂铁挥发，故确定干燥温度为 50°C 。

3.5.1 催化剂对制备 SiC_{nw} 物相的影响

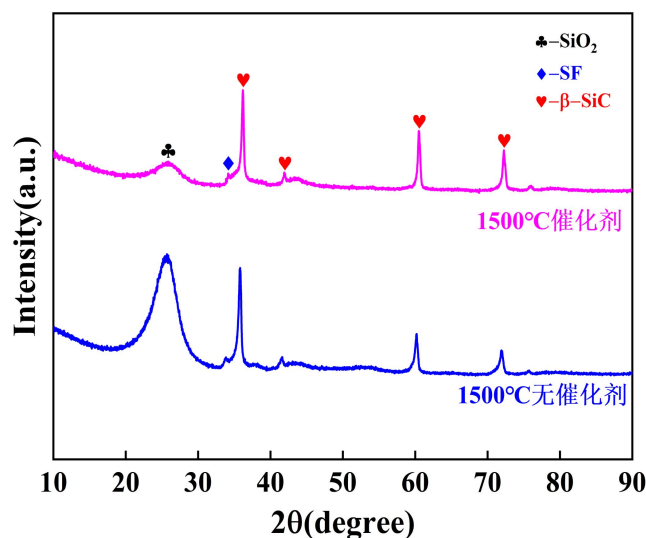


图 3-17 SiC_{nw} 的 XRD 图谱（催化剂）

从图 3-17 可以看出，在 1500°C 下，催化剂对 SiC_{nw} 制备过程中物相的影响，未加催化剂时，非晶的 SiO_2 (PDF#38-0360) 峰比较明显，加入催化剂后，非晶的 SiO_2 峰明显降低，与此同时在 $2\theta=33.8^\circ$ 处存在 SiC 的 SF 峰在加入催化剂前后变化比较明显，加入催化剂后 SF 峰变低。与未加催化剂的相比，加入催化剂后在 $2\theta=60^\circ$ 和 71.8° 的 $\beta\text{-SiC}$ 峰明显变得尖锐。说明催化剂二茂铁，在高温下热解产生纳米级的铁颗粒，附着在基体的表面，作为 SiC_{nw} 的形核中心，促进其生长。因此二茂

铁的加入对 SiC_{nw} 的制备起着促进作用，在加入催化剂后能够提高 SiC_{nw} 的产量，对基体的增韧效果更加明显。

3.5.2 催化剂对制备 SiC_{nw} 微观形貌的影响

为防止碳纤维编织体内部残留的水分对实验产生影响，同时为了减小实验误差，在实验前将用于制备 SiC_{nw} 的编织体放入烘箱中干燥 24h，本节采用二茂铁作为催化剂，探究在温度为 1500°C ，保温时间为 2h，催化剂对 SiC_{nw} 微观形貌的影响。图 3-18 是有无催化剂在碳纤维上原位生长 SiC_{nw} 的宏观图片。

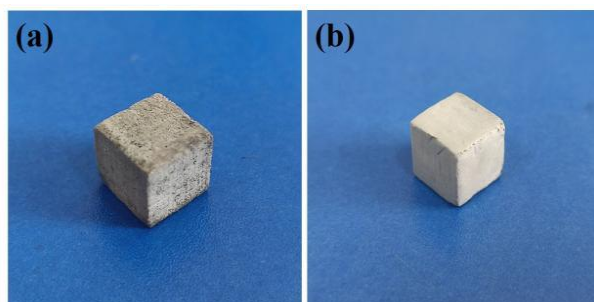


图 3-18 温度 1500°C (a) 未加催化剂 (b) 加催化剂

由图 3-18 所示，从图 3-18(a)可以看出在 1500°C 下不加催化剂制备的 SiC_{nw} 的产量较少，恰好将编织体包裹起来，观察图 3-18(b) 再加入二茂铁作为催化剂的情况下。 SiC_{nw} 产量明显提升，在碳纤维表面形成一层 SiC_{nw} 层，完全观察不到碳纤维的形貌。说明加入催化剂可以提升 SiC_{nw} 产量。这一结论可以清楚地从实验前后编织体的质量变化率得到证明，具体的质量变化率如图 3-19 所示：

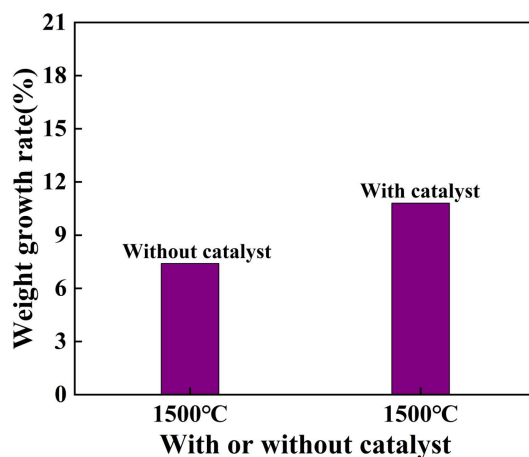


图 3-19 1500°C 有无催化剂碳纤维编织体质量变化率

从图 3-19 可以看出，在 1500°C 下制备 SiC_{nw} ，通过观察实验前后碳纤维编织体的质量变化，由此发现加入催化剂可以显著提升 SiC_{nw} 的产量，因此可以说明在 1500°C 下二茂铁通过高温挥发在碳纤维的表面形成纳米级的铁颗粒，作为形

核中心来促进 SiC_{nw} 的生成，这与前面介绍的二茂铁的作用机理相吻合，同时通过图 3-17 的 XRD 物相分析可以得出，加入催化剂可以显著提高 SiC_{nw} 的产量，这与图 3-18 所示的结果相吻合。

为进一步研究催化剂对 SiC_{nw} 微观形貌的影响，本节分别研究了在 1500°C 下，保温时间为 2h，有无催化剂的多个碳纤维编织体的表面及内部进行了 SEM 表征。如 3-20 图所示。

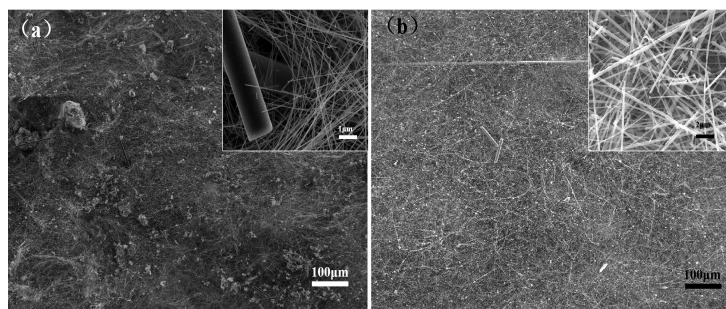


图 3-20 1500°C 下有无催化剂制备的 SiC_{nw} SEM 图（插图 SiC_{nw} 高倍放大图）

（a）无催化剂，（b）有催化剂

从图 3-20 可以看出在 1500°C 下加入催化剂可以显著提高 SiC_{nw} 的产量，图 3-20（a）可以看到 SiC_{nw} 的形貌为直线型和弯曲状，将碳纤维包裹起来，起到一定的增韧作用，加入催化剂后如图 3-20（b），高倍镜下已基本观察不到碳纤维，大量的 SiC_{nw} ，有直线型，弯曲状，还有我们可以清晰地看见在 SiC_{nw} 的顶端出现了类似于球状的颗粒，为了探究此球状颗粒的主要成分，后续将对其进行 EDS 元素分析。通过对图 3-20（a）、（b）分析说明加入催化剂可以提高 SiC_{nw} 的产量，这一结论分别可以从图 3-17 的 XRD 图。以及图 3-19 实验前后质量变化率可以论证。研究过程发现在使用催化剂制备 SiC_{nw} 过程中，碳纤维编织体的内部也产生了大量的纳米线，对此我们对编织体的内部也做了 SEM 表征，如图 3-21 所示：

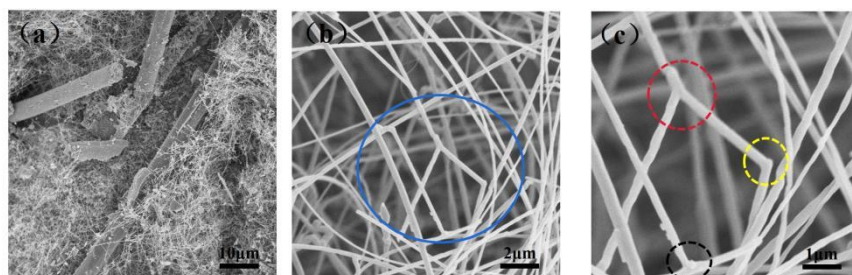


图 3-21 碳纤维编织体内部的 SiC_{nw} SEM 图（a）截面图，（b） SiC_{nw} ，（c）局部放大图

通过观察图 3-21 所示的内部 SEM 图，可以看出在碳纤维的内部也长满了 SiC_{nw} ，图 3-21 (a) 单根碳纤维周围分布大量的 SiC_{nw} 。图 3-21 (b) 可以观察到在碳纤维的内部纳米线的形态，与表面纳米线直线型和弯曲状等形状不同的是纳米线出现了弯折、分叉、十字交叉等特殊形态，具体形状如图 3-21 (c) 所示的放大图可以看出。为了证明催化剂对 SiC_{nw} 制备过程中起到了积极地促进作用，我们对在 1500°C 下催化剂制备的试样进行了 EDS 元素分析，如图 3-22 所示：

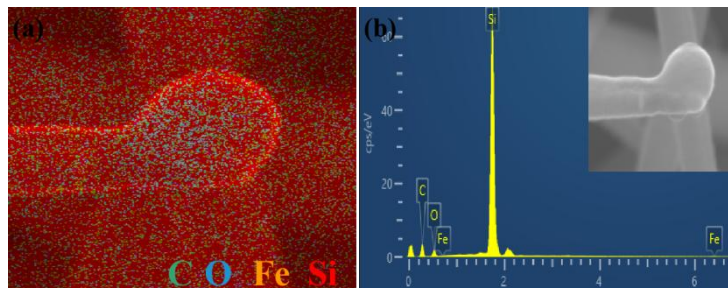


图 3-22 SiC_{nw} EDS 图谱(催化剂)

通过对比图 3-14，关于 SiC_{nw} EDS 图谱（未加催化剂），图 3-22 显示的 SiC_{nw} EDS 图谱（加催化剂）可以得出以下结论：在 1500°C 下有催化剂制备的 SiC_{nw} 所含的元素不仅有 Si、O、C 三种元素，还含有 Fe 元素，说明二茂铁在制备 SiC_{nw} 中起到了催化作用。未使用催化剂的如图 3-14，制备的 SiC_{nw} 中只含有 Si、O、C 三种元素。图 3-22 (a) 关于 SiC_{nw} 的面扫结果分析，其中红色部分为 Si 元素，绿色部分为 C 元素，蓝色部分为 O 元素，浅色部分为 Fe 元素，可以看出各部分元素在纳米线上分布均匀。

3.5.3 催化剂对制备 SiC_{nw} 的 Raman 分析

本节使用了二茂铁作为制备 SiC_{nw} 改性碳纤维复合材料的催化剂，选用实验温度为 1500°C ，因为二茂铁在 1500°C 高温下发生热分解反应，在碳纤维表面生成纳米级的铁颗粒，对 SiC_{nw} 的生成起着极大的促进作用。为了揭示催化剂对 $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料中碳结构的变化趋势，采用 Raman 进行表征，对制备温度 1500°C 有无催化剂下制备的 $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料进行拉曼分析，如图 3-23 所示。

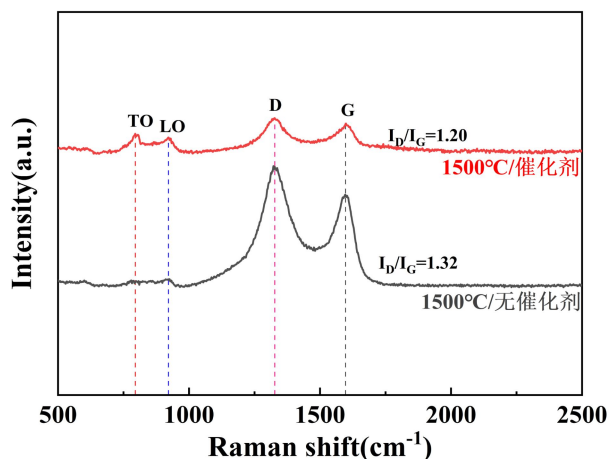
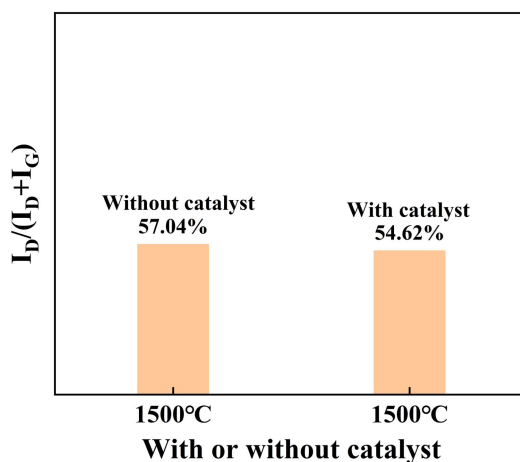
图 3-23 1500°C 有无催化剂制备的 SiC_{nw} Raman 图谱

图 3-23 所示的拉曼光谱进一步证实了碳和 SiC_{nw} 的特征。据我们所知，位于 1350 cm⁻¹ 和 1570 cm⁻¹ 左右的峰分别被确认为 D 峰和 G 峰。D 峰归因于碳的无序结构，包括非晶态碳结构、空位、悬空键和晶格中的缺陷；而 G 峰则归因于 sp² 杂化碳键。一般来说，我们用 R 值 (I_D/I_G) 来反映已制备的复合材料中的碳质结构的缺陷。从图中可以看出，加入催化剂制备的 SiC_{nw} 中的缺陷含量比未加催化剂的缺陷含量低，说明加入催化剂可以降低 SiC_{nw}/C_f 中的缺陷。在 788cm⁻¹ 和 969cm⁻¹ 处的峰属于碳化硅的横向光学模块 (TO) 和纵向光学模块 (LO)，这说明成功的制备了 SiC_{nw}。进一步对拉曼光谱中的数据进行处理，使用 origin 计算了 D 峰与 G 峰的面积，并计算了微晶缺陷比例 $I_D/(I_D+I_G)$ 。具体如图 3-24 所示：

图 3-24 1500°C 有无催化剂对制备的 SiC_{nw} 微晶缺陷比例变化

从图 3-24 可以看出，在 1500°C 下制备 SiC_{nw} 未加催化剂制备的 SiC_{nw} 的缺陷比例为 57.04%，加入催化剂制备的 SiC_{nw} 的缺陷比例为 54.62%，说明加入催化剂可以降低制备的 SiC_{nw} 中的缺陷比例，图 3-23 的拉曼光谱分析也显示了加入催

化剂可以降低材料中的缺陷含量。

为进一步观察催化剂对 SiC_{nw} 微观形貌的影响，我们对催化剂制备的 SiC_{nw} 利用透射电镜对其微观形貌进行表征，具体结果如图 3-25 所示。

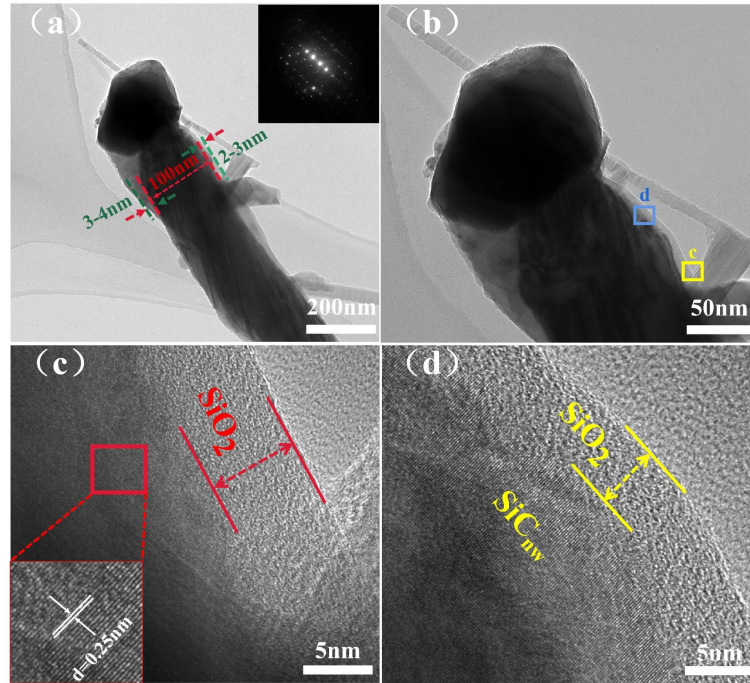


图 3-25 SiC_{nw} TEM 图 (a) TEM 图(SAED 模式), (b) HRTEM 图
(c)(d) HRTEM 局部放大图

SiC_{nw} 在催化剂作用下的透射电镜如图 3-25 所示，图 3-25 (a) 所示的 SiC_{nw} 的微观形貌显示制备的 SiC_{nw} 是一种壳芯式结构^[79]，在纳米线的外部包裹一层非 SiC_{nw} 的物质，在第一节的热力学计算中我们了解到在原位生长制备 SiC_{nw} 时涉及到多种化学反应同时发生，其中就有 SiO_x 的生成，由此可以断定在纳米线的表面包裹一层 SiO_x 。形成了纳米线的 SiO_x/SiC 壳芯式结构，平均直径约为 100nm。还有选择区域电子衍射图，从图中可以纳米线沿着 (111) 晶面生长。

图 3-25 (b) 基于高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 图像，从图中可以明显的观察到纳米线的 SiO_x/SiC 壳芯式结构，对于高分辨图像的局部区域进行放大处理，如图 (c) 和 (d) 所示，在图中可以明显的看出在 SiC_{nw} 平行晶格间距为 $d=0.25\text{nm}$ ^[80]，并且在纳米线的表面包裹一层厚度大约为 2-4nm 的 SiO_x 非晶层，并且从图中可以看出在纳米线包裹的厚度还不一样，这说明在制备过程中一氧化硅与游离碳以及碳纤维反应，生成碳化硅与一氧化碳气体。与此同时，一氧化硅与一氧化碳反应生成碳化硅和二氧化碳。二氧化硅沉积在碳化硅纳米线的表面。

由于二氧化硅的流动性非常良好，最后形成核壳结构碳化硅纳米线。为了进一步探究催化剂的作用，我们对透射电镜下的纳米线进行了 EDS 元素表征，来反映 SiC_{nw} 表面的元素分布，具体如图 3-26 所示：

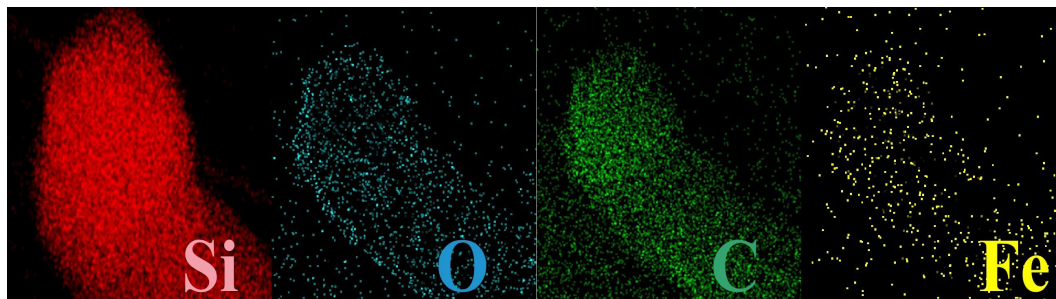


图 3-26 透射电镜下的 EDS 元素分析图

从图 3-26 中可以看出，在透射电镜下纳米线的元素分布， SiC_{nw} 中含有 Fe、C、O、Si 四种元素，一般 SiC 纳米线中只含有 Si、O、C，说明此时用二茂铁作为催化剂成功的制备了 SiC_{nw} ，二茂铁在高温下发生热分解产生纳米级的 Fe 颗粒，作为纳米线的形核中心，对纳米线的生长起着促进作用。从透射电镜的 EDS 元素分析可以更加清晰的看出在纳米线的表面含有 Fe 元素。从图中可以看出纳米线中含有的 Si 元素最多，因为在制备过程中纳米线的表面包裹了一层非晶 SiO_2 ，使得这种 SiO_2/SiC 壳芯式结构纳米线中所含的 Si 元素占比最多。

3.6 本章小结

(1) 通过 SiC_{nw} 的生长热力学计算可以得出，制备 SiC_{nw} ，该过程受到温度、环境气氛、压力和时间的影 响；通过 XRD 分析， SiC_{nw} 的主要物相是 $\beta\text{-SiC}$ ，结晶性很好；随着制备温度的升高， SiC_{nw} 的长度和直径都有很大的提升，在 1550°C 下制备的 SiC_{nw} 表面比较光滑；随着保温时间的增加，细小的纳米线继续生长，纳米线的产量有所增加；加入催化剂可以提高 SiC_{nw} 的产量，在相对较低温度下可以大量制备 SiC_{nw} 。

(2) 通过不同温度下制备 SiC_{nw} 的拉曼光谱分析，随着温度的变化， SiC_{nw} 的微晶缺陷比例随着温度的升高而增大，在 1550°C 达到最大；随着保温时间的增加。 SiC 的微晶缺陷比例随保温时间增加而呈现先增加后降低的趋势，在 2h 达到最大；加入催化剂可以降低材料的缺陷比例。

(3) 通过对催化剂制备的纳米线微观形貌透射电镜以及在透射电镜下的 EDS 元素分析, 可以得出: 制备的 SiC_{nw} 是一种壳芯式结构, 由 SiO_2 及 SiC 纳米线组成。通过元素分析可以得出, 催化剂二茂铁对纳米线的制备起着促进作用。

第 4 章 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的性能研究

4.1 前言

上一章所述的 SiC_{nw}/C_f 复合材料系统研究了温度、保温时间、催化剂等条件对制备 SiC_{nw} 的影响。但 SiC_{nw}/C_f 复合材料的抗氧化性能较差，极大的限制了其实际应用前景。SiOC 陶瓷在有氧环境中能够承受比碳基材料更高的温度，因此用 SiOC 陶瓷溶液浸渍 SiC_{nw}/C_f 复合材料，再经干燥、固化及高温热处理后就得到了抗氧化性能优异的 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料。

在本章中，我们使用浸渍-裂解法成功制备了 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料，系统探究了热处理温度对 SiOC 陶瓷裂解行为的影响，并且通过调整 SiOC 陶瓷浸渍次数来对 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的微观结构进行精确调控。通过对比未浸渍 SiOC 的试样和浸渍 SiOC 的试样，分析 SiOC 陶瓷对复合材料密度及压缩性能的影响。使用 XRD 与 Raman 及 SEM 分别分析复合材料的成分和微观形貌，以及对复合材料进行热重和抗氧化性能测试。

4.2 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的工艺

目前，研究最多的是采用浸渍-裂解法，将 CBCF 浸入到 SiOC 陶瓷先驱体中，然后通过干燥、固化和高温裂解获得 SiOC/CBCF 复合材料^[81]。该方法的优点如下：

- (1) 低温热解可以降低对碳纤维的损伤；
- (2) 无压制备工艺也可降低碳纤维的损伤；
- (3) 通过先驱体微结构设计可灵活组装；
- (4) 可以制造各种复杂形状的部件。

在本文中，我们采用 3D 针刺型碳纤维来替代传统的复合材料，并成功的通过浸渍-裂解法制备了 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料，进而通过调整工艺参数来实现对该复合材料微观形貌的精准调控。具体工艺流程如图 4-1 所示。

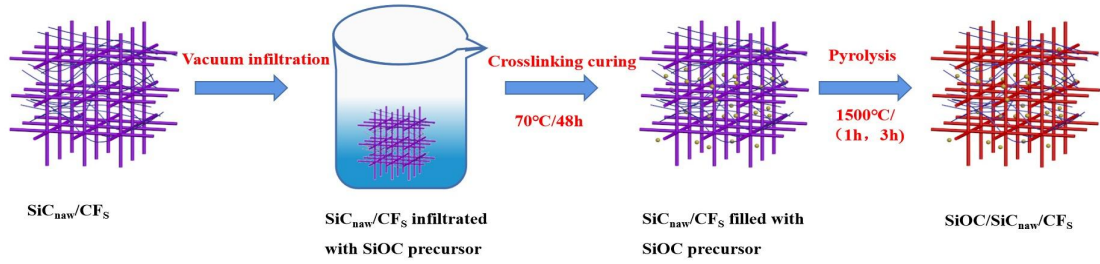


图 4-1 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的制备流程图

4.3 浸渍裂解次数对复合材料密度和微观形貌的影响

通过浸渍-裂解法制备 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料，在浸渍过程中发现在浸渍 1h 可以完全浸渍试样，随着浸渍次数的增加，完全浸渍时间缩短，浸渍前驱体陶瓷的量也在减少。SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的密度受浸渍裂解次数的影响。浸渍裂解次数与密度变化曲线如图 4-2 所示：

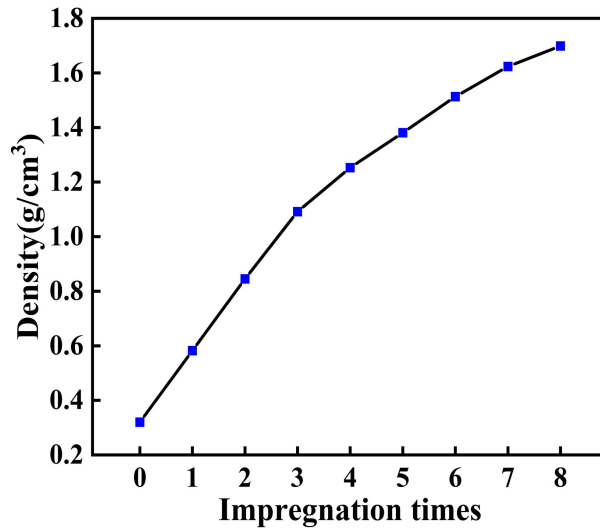


图 4-2 浸渍裂解次数与密度变化

先采用酚醛树脂对碳纤维编织体进行浸渍处理，后经固化和高温热处理后获得含有热解碳（PyC）的碳纤维复合材料，再将含有 PyC 的碳纤维复合材料与 Si 和 SiO₂ 经化学气相反应法制备的 SiC_{nw}/C_f 复合材料，其密度为 0.34g/cm³，是一种表面被 SiC_{nw} 覆盖且内部布满间隙的多孔材料，孔隙率高达 80%；随着浸渍次数从 1 次增加至 8 次，SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的密度由 1 次 0.58g/cm³ 升至 8 次 1.70g/cm³；从图 4-2 可以看出前几次复合材料密度增幅较大，这种现象是因为 SiC_{nw}/C_f 复合材料的内部存在较大空隙，经多次浸渍处理后，SiOC 陶瓷填充了复合材料的大部分空隙。从图 4-2 可以看出当浸渍次数增加至 8 次时，复合材料密度增幅趋于平缓。这种现象是因为经过前几次浸渍裂解后，复合材料内部的

间隙已经基本被 SiOC 陶瓷填满以及表面孔隙被 SiOC 陶瓷封闭，在表面形成了闭孔结构^[81]，导致后面浸渍的前驱体的量减少。浸渍 1 次、4 次、6 次、8 次的 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料宏观形貌如图 4-3 所示。复合材料表面颜色逐渐加深，因为 SiOC 陶瓷前驱体在经过高温裂解后会变成黑色，复合材料表面均匀且无缺陷。

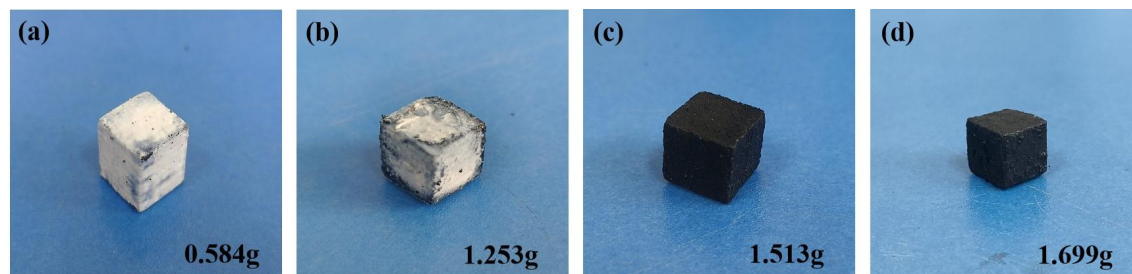


图 4-3 不同浸渍次数的 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料

(a) 1 次，(b) 4 次，(c) 6 次，(d) 8 次

通过对 SiC_{nw}/C_f 复合材料及 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料进行 SEM 表征。如图 4-4 所示，SiC_{nw}/C_f 复合材料无陶瓷相的加入，其内部和表面的间隙较大，在其表面只有一层 SiC_{nw}，从图 4-4(b) 可以看出 SiC_{nw} 将碳纤维包裹起来；继续对 SiOC/SiC_{nw}/C_f 进行 SEM 观察，随着浸渍次数增加，浸渍 1 次后的微观形貌如图 4-4 (c, d)，可以看出浸渍 1 次后，在碳纤维表面包覆 SiOC 陶瓷相，陶瓷相主要存在于碳纤维束间，同时还有少量的 SiC_{nw}，在纤维束间未发现陶瓷颗粒，但试样的表面存在间隙，这是因为 SiOC 陶瓷凝胶在高温下热解过程中产生气体，导致孔隙形成，体积收缩产生裂纹；浸渍 2 次后的微观形貌如图 4-4 (e, f)，陶瓷相明显增多，且分布在纤维束间。这也可以说明图 4-2 复合材料密度前几次增加速率较快，其主要原因是复合材料的内部间隙较大。

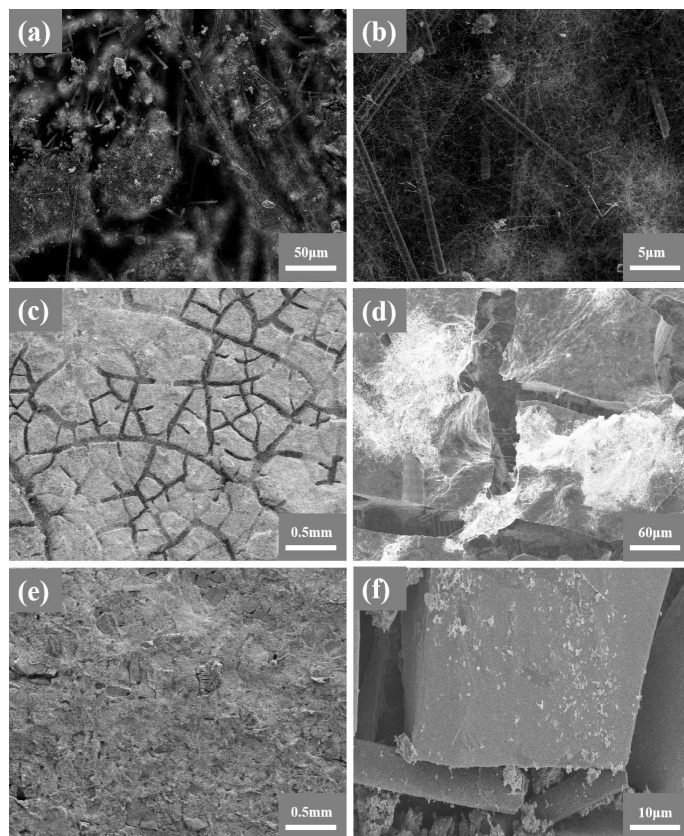


图 4-4 不同浸渍裂解次数的 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料微观形貌:

(a)(b) SiC_{nw}/C_f, (c)(d) 1 次, (e)(f) 2 次

4.4 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料成分分析

4.4.1 温度对 SiOC 组成成分影响

为探究温度对 SiOC 裂解行为的影响, 系统研究热处理温度对 SiOC 陶瓷成分的影响, 本次实验分别研究了 SiOC 陶瓷在 1000°C、1300°C、1500°C 下, 氩气保护, 保温 2h, 进行裂解。并对其产物进行 XRD 分析, 如图 4-5 所示。

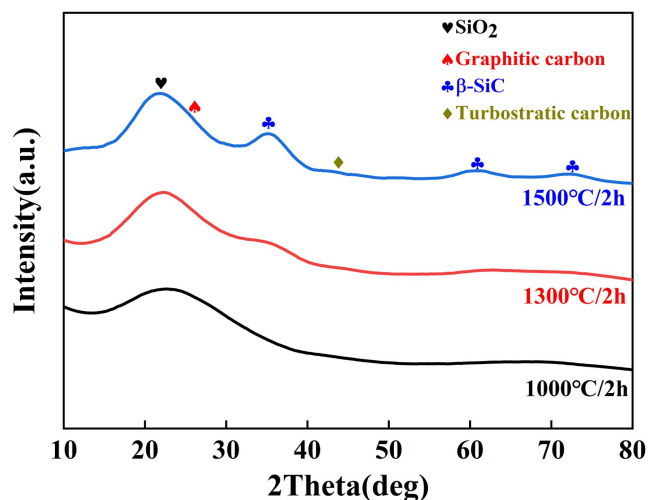


图 4-5 不同温度制备 SiOC 陶瓷的 XRD 图

图 4-5 可以看出, SiOC陶瓷在 1000°C/2h裂解后, 所得的产物的衍射峰趋于平缓, 说明在 1000°C下SiOC陶瓷主要表现为无定形态。在 1300°C时, 没有出现明显的衍射峰, 但在 $2\theta=21.8^\circ$ 出现了较大的SiO₂(PDF#38-0360)峰。在 1500°C时, 衍射峰的衍射强度增强, 分别出现了SiC(PDF#77-1316)和SiO₂特征衍射峰。这是因为在 1500°C下SiOC陶瓷中的Si-O键和Si-C键发生了重排及在高温条件下SiO₂和C发生反应^[82]。因此确定了SiOC陶瓷的裂解工艺 (1500°C/2h)。

4.4.2 SiOC/SiC_{nw}/C_f复合材料的 XRD 分析

为了进一步探究不同浸渍裂解次数下SiOC/SiC_{nw}/C_f复合材料的组成成分, 现将分别浸渍 2 次、5 次、8 次的试样进行X射线衍射分析, 具体XRD如图 4-6 所示。

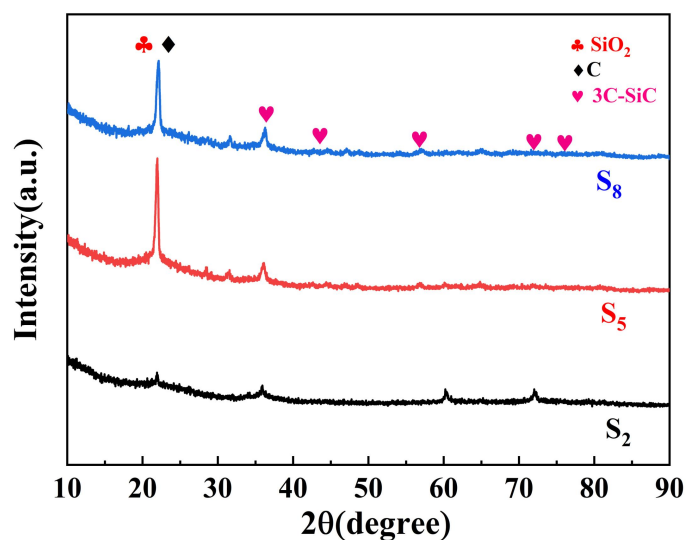


图 4-6 不同浸渍裂解次数 SiOC/SiC_{nw}/C_f的 XRD 图谱

图 4-6 可以看出, $2\theta=22^\circ$ 是SiO₂(PDF#38-0360)的衍射特征峰, 在 $2\theta=35^\circ$ 、 41° 、 60° 、 72° 左右处的是SiC(PDF#77-1316)的衍射特征峰, 因为在 1500°C下SiOC陶瓷组分的Si-O键和Si-C键会发生重排, 生成SiO₂和SiC^[82]。浸渍 2 次的样品SiC衍射特征峰要突出一点, 这是由于SiOC/SiC_{nw}/C_f复合材料中含有部分SiC_{nw}, 而SiC_{nw}的主要成分是 β -SiC。在浸渍 8 次后的样品中SiOC含量多一点, 但是SiC的衍射峰很微弱, 这是由于在高温条件下, 分布于SiOC前驱体陶瓷内部的无定形碳, 抑制了SiC和SiO₂的短程扩散, 从而抑制了SiOC前驱体陶瓷的析晶^[82]。综上所述, 浸渍裂解 8 次后的复合材料高温稳定性更好。

4.5 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料热物理性能分析

4.5.1 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的热重分析

为了分析SiOC/SiC_{nw}/C_f复合材料的热稳定性，分别对浸渍 0 次、1 次、8 次的SiOC/SiC_{nw}/C_f复合材料进行（空气中 1000℃静态氧化 30min）热重（TG）分析。TG曲线如图 4-7 所示。

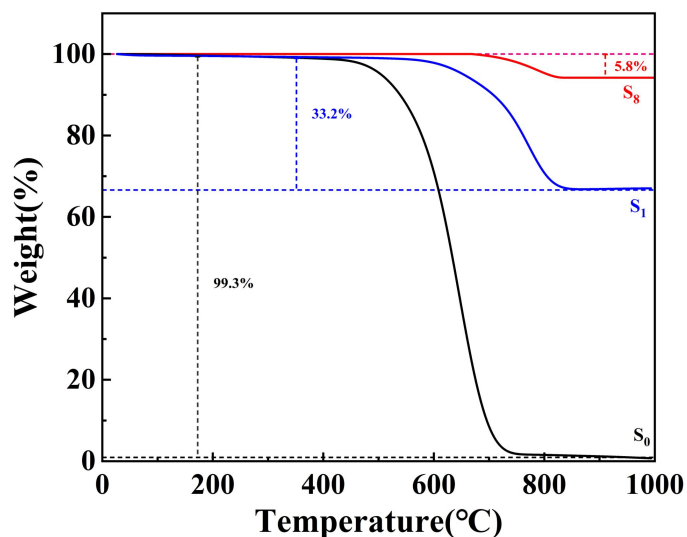


图 4-7 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的 TG 曲线

随着温度逐渐上升，复合材料都呈现出持续氧化失重状况。浸渍 0 次的复合材料氧化后质量损失 99.3%，这是由于SiC_{nw}/C_f复合材料中的SiC_{nw}只起到碳纤维表面修饰的作用。浸渍 1 次的SiOC/SiC_{nw}/C_f复合材料氧化后质量损失 33.2%，浸渍 8 次的SiOC/SiC_{nw}/C_f复合材料氧化后质量损失 5.8%，在SiC_{nw}/C_f复合材料基体中引入抗氧化性能更好的SiOC陶瓷相，其抗氧化性能发生明显变化，高温稳定性显著增强。

4.5.2 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的微结构分析

为了观察不同浸渍裂解次数下SiOC/SiC_{nw}/C_f复合材料的微结构,现分别将浸渍2次、5次、8次的样品进行SEM分析,具体SEM如图4-8所示。

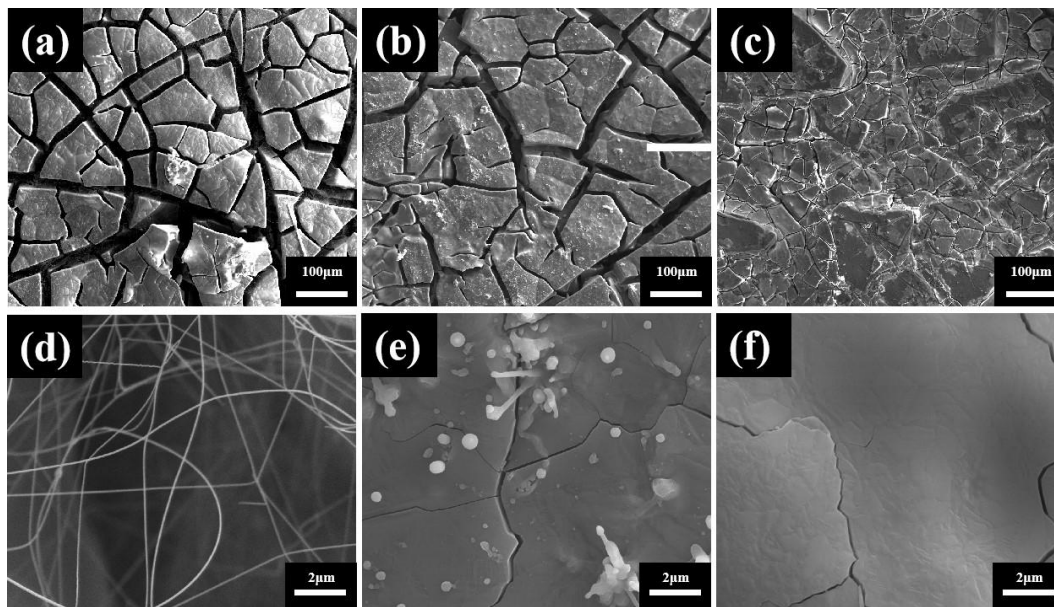


图 4-8 不同浸渍次数 SiOC/SiC_{nw}/C_f 的微观形貌及高倍图:

(a, d) 2 次, (b, e) 5 次 (c, f) 8 次

图 4-8 为不同浸渍次数SiOC/SiC_{nw}/C_f的微观形貌及高倍图,再结合图 4-2,我们可以观察到,随着浸渍次数的增加, SiOC/SiC_{nw}/C_f复合材料的密度也随之上升。图 4-8 (a) 为浸渍 2 次后的SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料,其密度为 0.84g/cm^3 ,孔隙较大,因此可以观察到碳纤维内部存在大量的孔隙。还有大部分的SiC_{nw}/C_f没有被SiOC陶瓷包覆,增加了SiC_{nw}/C_f复合材料与氧气接触的面积,因此SiOC陶瓷相对SiC_{nw}/C_f的抗氧化性能提升不明显。从图 4-8 (d) 显示孔隙的高倍图还可以观察到SiC_{nw}的存在;图 4-8 (b) 为浸渍 5 次后的SiOC/SiC_{nw}/C_f复合材料,其密度为 1.38g/cm^3 ,孔隙相对浸渍 2 次的有所减小,复合材料内部间隙被进一步填充。从图 4-8 (e) 可以看出在SiOC陶瓷的表面生长了较粗且短的纳米线,表面比较粗糙;图 4-8 (c) 为浸渍 8 次后制备的SiOC/SiC_{nw}/C_f复合材料,其密度为 1.70g/cm^3 ,复合材料的表面缝隙基本被填满,相应的被SiOC陶瓷包裹住SiC_{nw}/C_f,其内部结构相对完整。降低了SiC_{nw}/C_f与氧气直接接触,提升了SiC_{nw}/C_f复合材料的抗氧化性能。从图 4-8 (f) 中可以看出, SiOC陶瓷相的表面比较致密且光滑。

综上所述,通过控制浸渍次数可以实现对复合材料的微结构和密度的调控,

并归纳了浸渍次数随密度变化的规律,发现前几次密度增幅较大,后面增幅趋于平缓,表明SiOC/SiC_{nw}/C_f复合材料内部间隙已经被SiOC陶瓷所填充;对比图 4-8 (a) - (c),可以清晰地观察到复合材料表面孔隙降低;对比图 4-8 (d) - (f) 可以看出SiOC陶瓷表面越来越致密且光滑,对SiC_{nw}/C_f复合材料抗氧化性能的提升有促进作用。

4.6 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的力学性能分析

4.6.1 静态压缩分析

将制备尺寸为 10*10*10 (mm³) 的 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料进行压缩测试。分别设置压缩方向为 x/y 和 z 方向,通过机械试验机 (SUST) 记录抗压强度,十字头速度为 0.5mm/min。至少使用 5 个样品来测量抗压强度。抗压强度 (δ) 根据公式(4-1)计算:

$$\delta = \frac{F}{S} \quad (4-1)$$

其中 F 代表最大载荷 (N), S 代表横截面积 (m²)。

4.6.2 压缩强度

分别对浸渍 1 次、4 次、8 次的 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料进行压缩测试,具体压缩性能参数如表 4-1 所示。

表 4-1 SiOC/SiC_{nw}/C_f 压缩性能参数

浸渍次数	材料密度	X/Y 方向 (压缩强度)	Z 方向
1 次	0.584 g/cm ³	12.5 MPa	1.32 MPa
4 次	1.253 g/cm ³	22.6 MPa	36 MPa
8 次	1.699 g/cm ³	69.8 MPa	77 MPa

如图 4-9, SiOC/SiC_{nw}/C_f 的应力-位移及抗压强度曲线。图 4-9 (a) 在 x/y 方向,压缩应力随着浸渍次数的增加表现为先上升后下降。此时最大应力为复合材料在 x/y 方向上的压缩强度。其原因是复合材料受压时结构被破坏所致,且试样压缩位移随次数增多而减小。如图 4-9 (b),复合材料密度随 SiOC 陶瓷相的加入而增大, x/y 方向压缩强度从 12.5MPa 上升到 69.8MPa。图 4-9 (c) 在 z 方向,复合材料经过一段“弹性变形”阶段后即进入“塑性变形”阶段,弹性变形阶段应力的最大值被定义为材料的压缩强度^[81]。在 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料中,基体是弹

性变形阶段的主要承载部分，当应力达到最大时材料结构发生破坏。随着浸渍次数的增加，z 方向的压缩强度从 1.32 MPa 上升到 77MPa。随着 SiOC 的引入导致 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料在 x/y 和 z 方向压缩强度都增加。

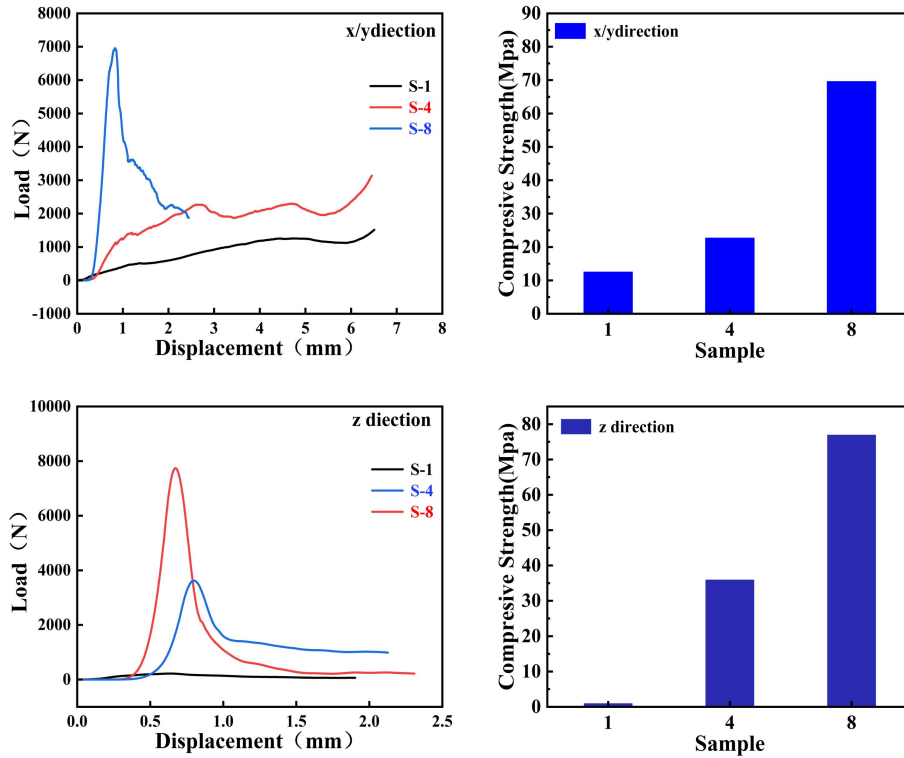
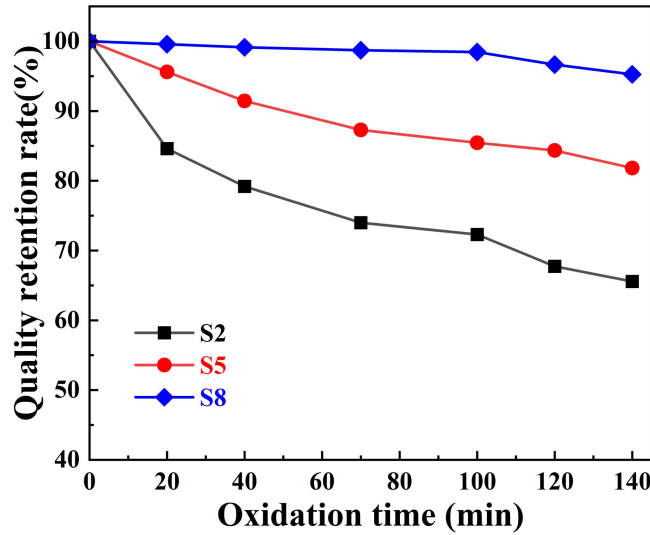


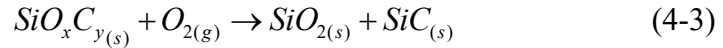
图 4-9 SiOC/SiC_{nw}/C_f 在 x/y(a)和 z(c)方向上的荷载-位移曲线; x/y(b)和 z(d)方向上的抗压强度。

4.7 静态氧化分析

以 SiOC 陶瓷溶液浸渍 SiC_{nw}/C_f 复合材料在 1500°C 热处理后的试样为例，分别探究不同浸渍裂解次数（2 次、5 次、8 次）下试样的抗氧化性能。具体实验步骤：采用马弗炉对不同浸渍次数的试样进行 1000°C 空气气氛氧化实验，每次间隔 20min 取出试样称重，计算不同浸渍次数下试样质量损失率。具体质量氧化损失率随时间变化如图 4-10 所示。


 图 4-10 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的静态氧化失重曲线

如图 4-10 所示，所有 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料都出现了质量下降现象，说明在 1000°C 下，SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料都经历了不同程度的氧化过程，涉及的氧化反应如下：



反应（4-1）、（4-2）对应碳纤维的氧化，有氧环境下，发生反应（4-1）。碳纤维被氧化成 CO₂。氧气不足时，发生反应（4-2），碳纤维被氧化成 CO。如反应（4-3）在高温条件下，SiOC 相分离加剧，生成 SiO₂ 和 SiC，在氧气作用下 SiC 被氧化成 SiO₂。浸渍 8 次在氧化 2h 后质量损失为 3% 左右，浸渍 5 次在氧化 2h 后质量损失为 15% 左右，浸渍 2 次的氧化 2h 后质量损失为 33% 左右，由此得出随着浸渍次数的增加，复合材料的密度增大，完全将 SiC_{nw}/C_f 复合材料包裹起来，减小了氧化概率。浸渍 2 次的质量损失较大，是因为在 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的表面有不少缝隙，如图 4-4，使氧气与碳纤维直接接触发生氧化。通过对图 4-10 进行分析总结，随着浸渍次数的增加，复合材料的密度及抗氧化性能显著提高。

4.7.1 氧化后 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的 XRD 分析

为了进一步探究不同浸渍裂解次数下 SiOC 改性 SiC_{nw}/C_f 复合材料静态氧化 2h 后的组成成分，现将分别浸渍 2 次、5 次、8 次的氧化后试样进行 X 射线衍射分析，具体 XRD 如图 4-11 所示。

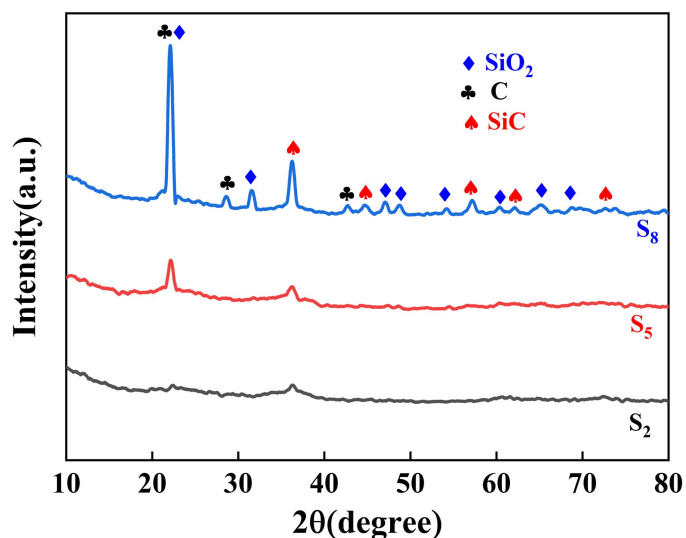


图 4-11 不同浸渍裂解次数氧化 2h 后的 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的 XRD 图谱

通过对比图 4-6，不同浸渍裂解次数 SiOC/SiC_{nw}/C_f 的 XRD 图谱（未氧化），图 4-11 显示的 XRD 图谱（氧化）可以得出以下结论：SiOC 陶瓷前驱体在高温条件下氧化产生的 SiC，经过 1000℃ 高温氧化后生成 SiO₂。导致浸渍 8 次的氧化失重仅为 3%，浸渍 2 次氧化失重为 33%，因为在 1000℃ 时，基体的陶瓷含量少，导致碳纤维与氧气直接接触发生氧化。随着浸渍次数的增加，基体被完全包覆，SiOC 发生主要氧化行为，产生 SiO₂。因此，在浸渍 8 次后出现了较多的 SiO₂ 衍射峰。

4.7.2 氧化后 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的微结构分析

经过前面对复合材料静态氧化 2h 后的成分分析，发现 1000℃ 静态氧化，浸渍次数低时，导致碳纤维与氧气直接接触，主要发生碳纤维氧化，变为 CO₂ 扩散到空气中。浸渍次数增加到 8 次，SiC_{nw}/C_f 复合材料基体被陶瓷完全包覆，减少了氧气与之接触，降低了基体被氧化的概率。大大提升了复合材料的抗氧化性能，为进一步观察复合材料被氧化后的状态，采用 SEM 及 EDS 表征，具体如图 4-12 所示。

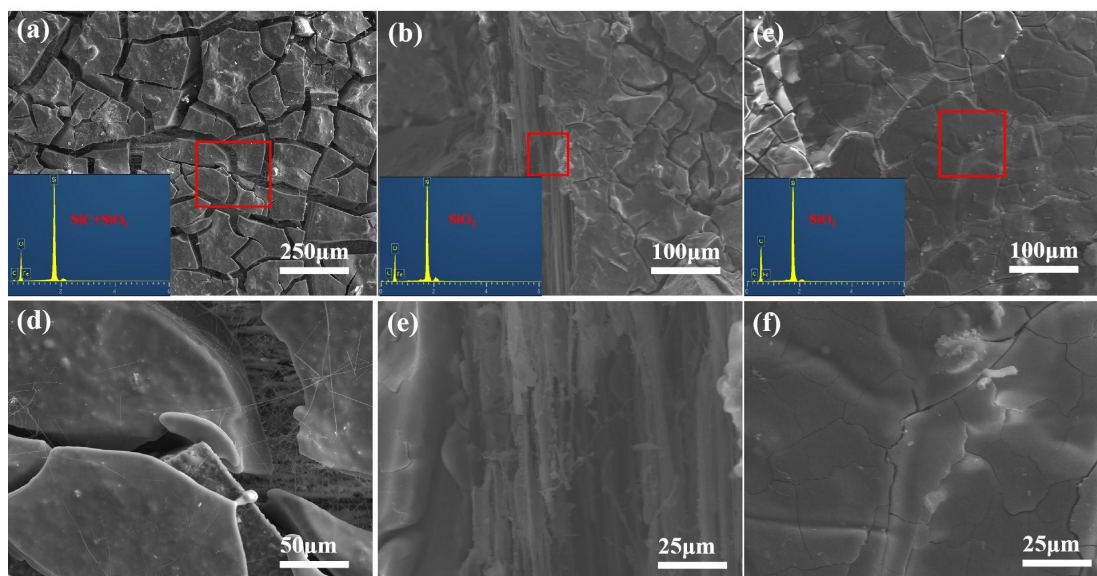


图 4-12 不同浸渍次数氧化后 SiOC/SiC_{nw}/C_f 的 SEM 图及局部放大图和 EDS 元素分布图

(a, d)2 次、(b, e)5 次、(c, f)8 次

图 4-12(a、d)浸渍 2 次氧化后的形貌图，可以发现，复合材料发生了严重的氧化行为，在其表面缝隙处可以清晰的观察到碳纤维发生了严重氧化，因此浸渍 2 次的复合材料的抗氧化性能较差，通过EDS元素分析可以看到，此时表面的主要物质为SiC和SiO₂，SiC主要是SiC_{nw}；图 4-12(b、e)浸渍 5 次，可以发现，复合材料的表面缝隙减小，导致碳纤维与氧气接触面积减小，但也有部分碳纤维发生了氧化，复合材料的抗氧化性能有所提升，在复合材料的表面已经观察不到SiC_{nw}的形貌，通过EDS元素分析其主要成分为SiO₂；图(c、f)浸渍 8 次,其表面比较致密且光滑，对SiC_{nw}/C_f复合材料起到很好的保护作用，抗氧化性能提升明显,通过EDS元素分析可以发现在其表面的主要物质时SiOC氧化产生的SiO₂。为进一步观察复合材料内部碳纤维的氧化情况，分别对复合材料的内部剖面进行了SEM表征，具体结果如图 4-13 所示。

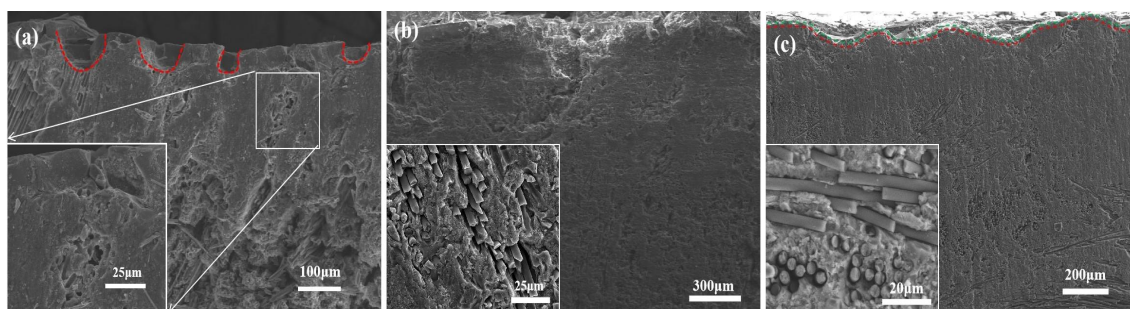


图 4-13 不同浸渍次数氧化后 SiOC/SiC_{nw}/C_f 的断口 SEM 图及局部放大图

(a)2 次、(b)5 次、(c)8 次

图 4-13 所示的是不同浸渍裂解次数氧化后的 $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料的断口 SEM 图。图 4-13 (a) 是复合材料浸渍 2 次后的断口形貌，从局部放大图中可以看出复合材料内部出现了很多的空洞，这说明复合材料内部碳纤维发生了严重的氧化行为，在截面可以清晰的看出复合材料表面的裂缝（图中红色虚线标注），缝隙中的碳纤维与氧气直接接触，在高温条件下发生氧化，与图 4-12 所示的结论相一致，再一次说明浸渍 2 次的复合材料抗氧化性能有待提高；图 4-13 (b) 是复合材料浸渍 5 次后的断口形貌，从图中可以看出，材料表面的缝隙相对于浸渍 2 次的有所减小，从局部放大图中可以看出材料内部的碳纤维被陶瓷相包裹，未发生明显氧化，但在表面缝隙处的碳纤维发生了部分氧化；图 4-13 (c) 是复合材料浸渍 8 次后的断口形貌，可以看出复合材料内部结构较完整，碳纤维未发生氧化，并且在其表面可以发现有一层轻薄的氧化层，这是由于 SiOC 在高温下发生氧化产生 SiC 和 SiO_2 。从图中可以看出浸渍 8 次后的复合材料的表面比较平整，复合材料表面进一步被陶瓷相填满，隔离了氧气与碳纤维相接触，在氧化过程中产生的 SiC 和 SiO_2 进一步隔离了氧气。从局部放大图可以看出复合材料的内部碳纤维束之间的间隙被陶瓷相填满，显著提升了复合材料的抗氧化性能。

4.8 本章小结

本章采用浸渍裂解法制备 $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料，并且通过控制 SiOC 陶瓷的浸渍次数，可以对 $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料的微观结构进行调节。此外，还研究了 $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料的整体性能（物理性能、抗氧化性能等）进行测试。得出结论如下：

(1) $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料的密度随着浸渍陶瓷次数的增多，发生显著变化；浸渍 8 次时，复合材料密度的变化率减小。因为经前几次浸渍裂解后，复合材料内部的间隙已经基本被 SiOC 陶瓷充满以及表面孔隙被 SiOC 陶瓷封闭，在表面形成了闭孔结构。

(2) $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料的 TG 分析，复合材料浸渍 8 次的质量损失仅为 5.8%，其抗氧化性能发生明显变化，高温稳定性显著增强； $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料在 x/y 方向和 z 方向压缩强度均有所提升，原因是 SiOC 陶瓷本身具有更高的压缩强度和更大的脆性。

第 5 章 $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 和 $\text{SiOC}/\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料的吸波性能研究

5.1 前言

微波是指 0.3~300GHz(波长 1 m~1 mm)频率范围的电磁波,其具有电磁波的属性以及规律^[83]。材料对电磁波的作用主要包括反射、吸收以及透射等作用。良好的微波吸收材料对电磁波有着很强的吸收作用并使其消耗衰减而减弱透射和反射回波。吸波材料不同,其优势和局限性也不同。碳纤维复合材料低热导率、高孔隙率、低密度、轻质等优势,在高温、辐射等极端环境中得到广泛的应用^[84-87]。

C/C 复合材料在航天航空领域的应用,主要得益于其轻便、耐高温和高强度的特性,尤其在飞行器表面防/隔热材料方面具有很大的应用前景。碳是一种易氧化组元,因此未经改性的 C/C 复合材料在高温环境中具有易氧化的弱点。在 C/C 复合材料引入陶瓷相形成的碳/陶复合材料,可有效提升该类材料的抗氧化性能,并将热导率控制在较低数值,是一种优异的防/隔热材料^[88,89]。在碳/陶复合材料的制备过程中,如何增强陶瓷相与碳纤维之间的界面结合强度是一项研究重点。通过在 C/C 复合材料中引入 SiC 纳米线(SiC_{nw})能够增强陶瓷相与碳纤维之间的界面结合强度,提升碳/陶复合材料的强度和韧性。另外,飞行器的表面材料不仅需要有良好的防隔热特性,而且通常还需要有一定的电磁波吸收能力,以满足飞行器在不同工作环境下的需求。

通常将电磁波吸收材料分为磁损耗材料和介质损耗材料,在介质损耗材料中碳材料因具有良好的介电性能,在电磁波吸收材料研究领域一直备受关注^[90-93]。Zhao 等^[94]采用先驱体浸渍裂解工艺成功制备了 SiOC 陶瓷改性的碳纤维复合材料(SiOC/C_f),并通过改善浸渍裂解工艺调控 SiOC/C_f 复合材料的电磁波吸收性能,最终获得了兼具优异抗氧化性能和良好电磁波吸收性能的 SiOC/C_f 复合材料。另外,材料电磁波吸收性能是由阻抗匹配和损耗强度共同决定的,碳纤维作为一种介电性能优异的轻质电磁波吸收材料^[95],介电常数较大,在单独作为吸波剂使用时,容易对电磁波进行反射。由于缺乏对电磁波的磁损耗,碳纤维存在吸收强度小,频带范围窄等缺点,其电磁波吸收性能提升也受到限制。 SiC_{nw} 是一种很好的电磁波吸收剂,具有优良的电磁波吸收性能^[96]。因此,通过基体改性的

方法在 C/C 复合材料中原位生长 SiC_{nw} 有望大幅提升材料的电磁波吸收性能。

5.2 $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 吸波性能分析

本节对 $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料的吸波性能进行了研究，系统的对比了碳纤维材料的介电性能以及 $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料的介电性能，首先将碳纤维复合材料和 $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料分别与石蜡以一定比例混合，采用网络分析仪测试样品的电磁参数，具体结果如图 5-1 所示。

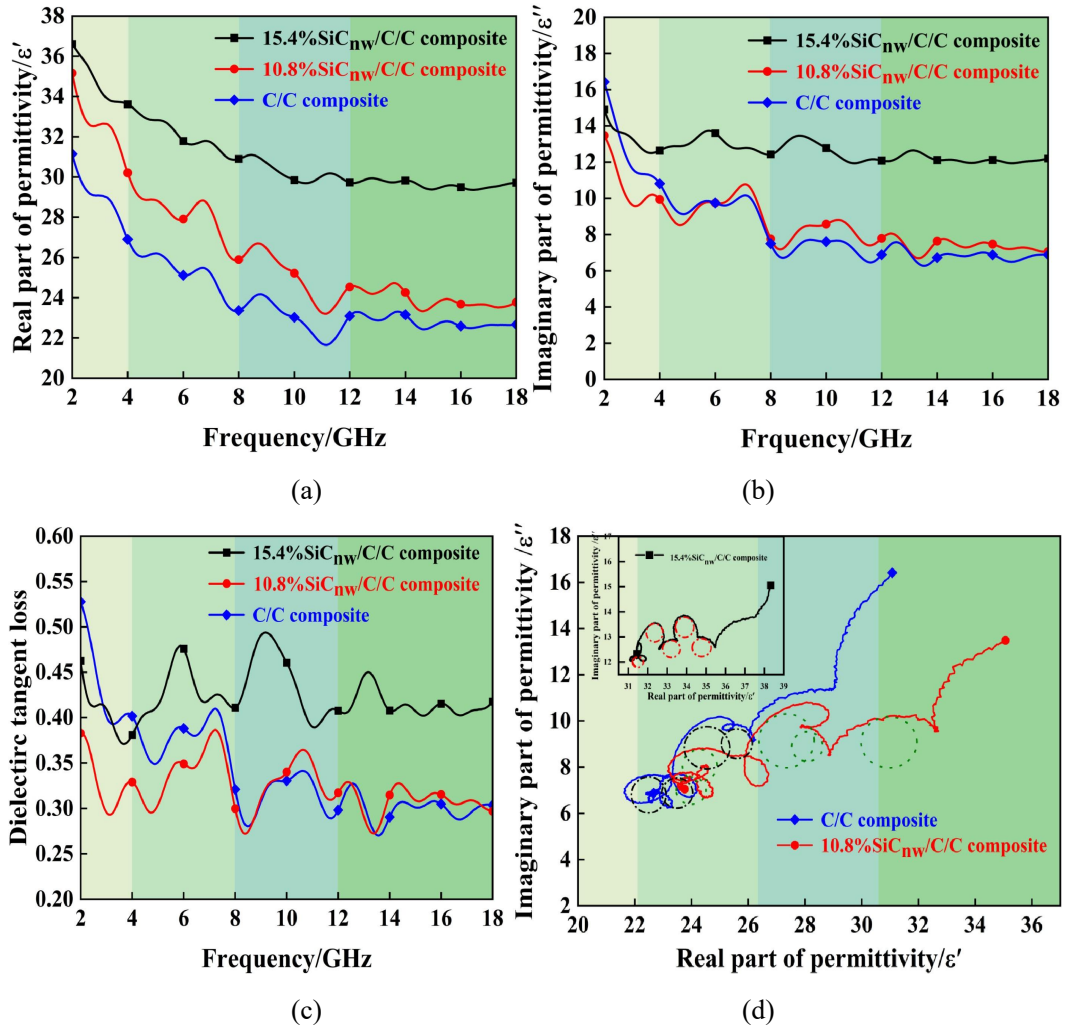


图 5-1 C_f 、 $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料 (a) 介电实部 (b) 介电虚部

(c) 介电损耗 (d) cole-cole 曲线

图 5-1 是 C/C 和 $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{C}_f$ 复合材料在 2~18 GHz 频率范围内的复介电常数包括实部 (ϵ') 和虚部 (ϵ'') 以及介电损耗角的正切值 ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$) 和 Cole-Cole 曲线 ($\epsilon''-\epsilon'$)。从图 a 可以看出， SiC_{nw} 的引入增强了 C/C 复合材料储存电场能量的能力，而且随着 SiC_{nw} 含量的增加效果更显著。从图 b 可以看出， SiC_{nw}

的引入增强了 C/C 复合材料消耗电场能量的能力,而且随着 SiC_{nw} 含量的增加效果更显著。但是,在 2~6 GHz 之间 C/C 复合材料的 ε'' 高于 10.8%SiC_{nw}/C/C 复合材料。根据自由电子理论 $\varepsilon''=1/2\pi\varepsilon_0\rho f$,其中 ε_0 为真空介电常数, ρ 为电阻率, f 为频率。电荷极化主要发生在低频状态下,偶极极化在较高频率下占主导地位。一般来说,高电阻率有利于提高电磁波的吸收特性^[97],因为 SiC_{nw} 具有较高的电阻率,因此在 2~6 GHz 10.8%SiC_{nw}/C/C 复合材料的 ε'' 低于 C/C 复合材料。图 c 所示表示三种复合材料的介电损耗能力,当频率超过 8 GHz 后,10.8%SiC_{nw}/C/C 复合材料介电损耗能力较强,说明在高频状态下 SiC_{nw}/C/C 复合材料可以有效地将电磁能转化为热能,表现出更好的电磁波吸收性能。同时,15.4%SiC_{nw}/C/C 复合材料表现出更加优异的介电损耗能力,再次说明 SiC_{nw} 含量的增加有利于复合材料电磁波吸收性能的提升。

为了进一步解释材料介电损耗的机理,根据德拜弛豫理论,导电损耗和极化是造成介电损耗的原因,公式如 (5-1) ~ (5-3) 所示:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5-1)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5-2)$$

$$(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{2})^2 + (\varepsilon'')^2 = (\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{2})^2 \quad (5-3)$$

其中 ε_s 是静态介电常数, ε_{∞} 为无限频率下的相对介电常数, ω 为入射电磁波的角频率, τ 为一次德拜弛豫时间,通常一个半圆被认为是一个德拜弛豫的过程^[98]。德拜弛豫理论是研究介电弛豫行为的基础,介电实部和虚部随 ω 的变化有一定的规律性,10.8%SiC_{nw}/C/C 复合材料 ε' 在 8-12 GHz 范围内突然下降(图 a), ε'' 在 10 GHz 出现峰值(图 b)。15.4%SiC_{nw}/C/C 复合材料 ε' 同样在 8-10 GHz 范围内突然下降, ε'' 在 9 GHz 出现峰值,这一现象符合德拜弛豫现象。以 ε' - ε'' 为坐标轴绘制复介电常数平面图,从理论角度可以确定一个圆心在横坐标上的半圆形状。但是由于偶极子之间的相互作用,并且偶极子具有单一的弛豫时间, Cole

等研究发现, $\varepsilon'(\omega)$ 和 $\varepsilon''(\omega)$ 的关系为一段圆弧, 并提出了 Cole-Cole 方程, 如公式 5-4 所示:

$$\varepsilon_{cc} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (5-4)$$

其中 ε_{cc} 表示复介电常数, α 表示弛豫时间分布, $0 \leq \alpha < 1$ 。当 $\alpha = 0$ 时表示单弛豫情况, 即德拜弛豫^[99]。如图 5-1(d)所示, SiC_{nw}/C/C 复合材料有 5 个半圆, C/C 复合材料有 4 个半圆。说明 SiC_{nw} 的引入在 SiC_{nw}/C/C 复合材料中形成了大量的界面, 这些界面会产生界面极化继续消耗入射电磁波的能量。

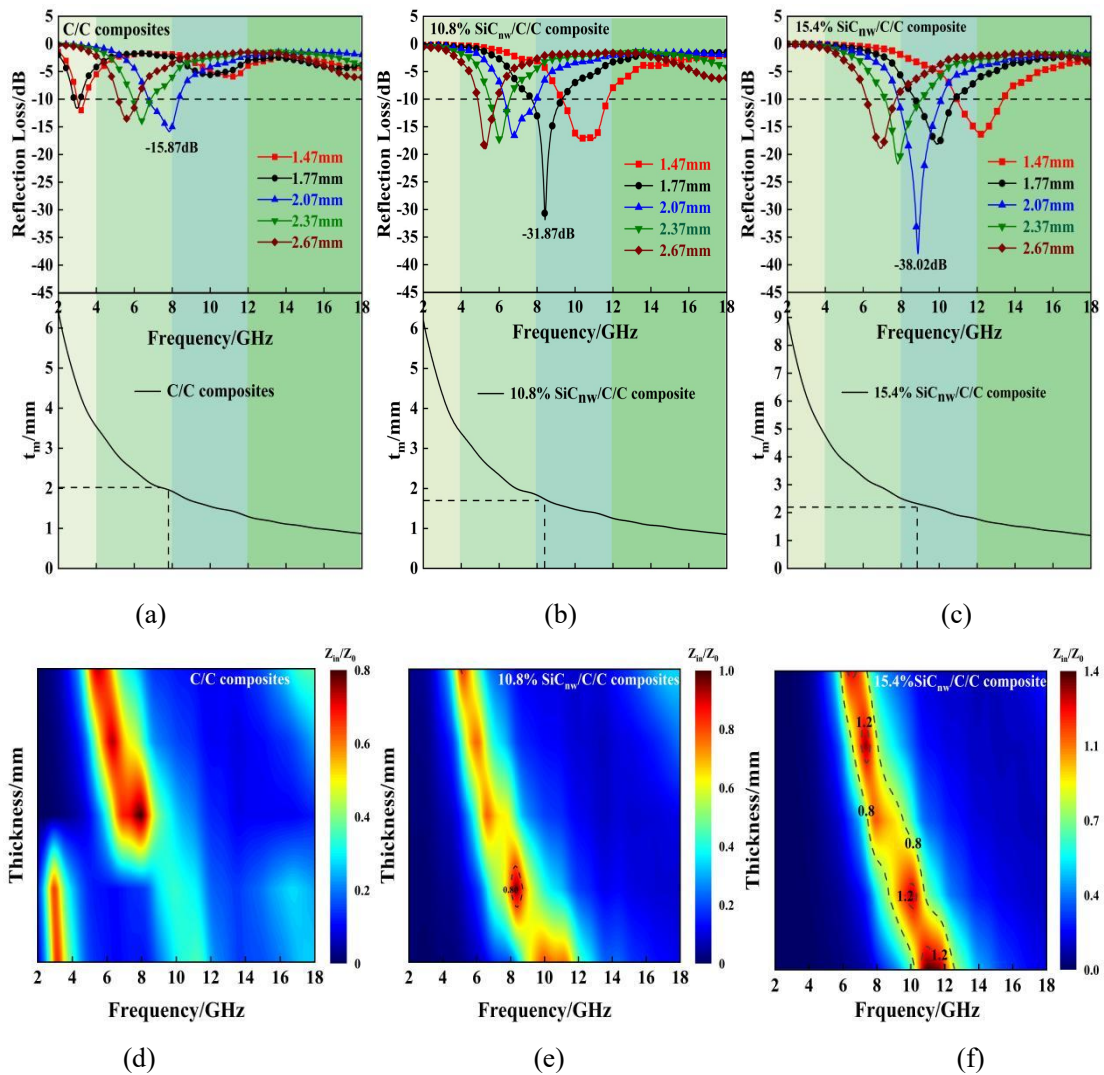


图 5-2 C/C 和 SiC_{nw}/C/C 复合材料的反射损耗及等厚度匹配曲线

(a 和 b, c) 和阻抗匹配图 (d 和 e, f)

图 5-2 是 C/C 和 SiC_{nw}/C/C 复合材料的反射损耗及等厚度匹配曲线和阻抗匹配图。从图中可以看出三种材料的最小反射损耗值 (RLmin) 和最大吸收带宽 (EAB)。

通常，将SiC_{nw}/C/C复合材料与石蜡(质量比为 1:1)均匀混合，制作内径 3 mm，外径 7 mm的环状样品。测试方法为同轴法，测试频率范围为 2-18 GHz。根据传输线理论，可以根据公式 (5-5) - (5-7) 对复合材料的反射损耗 (RL) 进行计算^[100]。

$$RL \text{ (dB)} = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (5-5)$$

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \quad (5-6)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tanh \left[j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \right] \quad (5-7)$$

式中， Z_{in} 为吸收体的阻抗， Z_0 为自由空间阻抗， d 为材料的厚度， μ_0 表示真空中的渗透率。 μ_r 和 ε_r 是复合材料的渗透率和介电常数， j 、 h 为虚数单位， c 为真空中的光速。

如图 5-2(a)所示，C/C复合材料在频率为 7.8 GHz，厚度为 2.07 mm时RL_{min}达到-15.87 dB，相同厚度下的E_{AB}为 1.58 GHz。同时，其RL_{min}随着厚度的增加向着高频方向移动，当在厚度为 2.07 mm时，达到最大反射损耗，接着随厚度增加，RL_{min}向低频方向移动；如图 5-2(b)所示，10.8%SiC_{nw}/C/C复合材料在频率为 8.4 GHz，厚度为 1.77 mm时RL_{min}达到-31.87 dB，在厚度为 1.47 mm时E_{AB}为 2.4 GHz。从中还可以清晰地看出，随着厚度的增加 10.8%SiC_{nw}/C/C复合材料RL_{min}向着低频方向移动；如图 5-2(c)所示，15.4%SiC_{nw}/C/C复合材料在频率为 8.8 GHz，厚度为 2.07 mm时RL_{min}达到-38.02 dB，在厚度为 1.47 mm时E_{AB}为 2.8 GHz。同时随着厚度的增加 15.4%SiC_{nw}/C/C复合材料RL_{min}向着低频方向移动。这种现象是基于 1/4 波长理论模型的相消干涉引起的^[101,102]。该模型中相应的匹配频率 (f_m) 和匹配厚度 (t_m) 之间的关系可以用公式 (5-8) 表示：

$$t_m = n \frac{\lambda}{4} = \frac{c}{4 f_m \sqrt{\mu_r \varepsilon_r}} \quad (n=1,3,5,\dots) \quad (5-8)$$

其中 λ 为微波的波长。

在相同复合材料厚度范围和不同介电常数下，匹配频率和匹配厚度是不同的，在反射损耗峰值所对应的位置，匹配厚度和匹配频率之间的关系可以用其来解释，

当匹配厚度和匹配频率满足此等式时,会发生破坏性干涉,电磁波抵消,导致空气吸收器界面上的电磁能量消耗^[103]。碳纤维具有独特的电磁性能, SiC_{nw}是良好的吸波剂,吸波剂和复合材料的有效组合决定了吸波体的阻抗匹配^[104]。图 5-2(d~f)分别显示了三种复合材料的阻抗匹配特性, C/C复合材料的 $|Z_{in} / Z_0|$ 最大值仅为 0.8, 10.8%SiC_{nw}/C/C复合材料的 $|Z_{in} / Z_0|$ 最大值达到了 1, 15.4%SiC_{nw}/C/C复合材料的 $|Z_{in} / Z_0|$ 最大值达到了 1.4, 表明SiC_{nw}的引入提升了C/C复合材料的阻抗匹配性能,有助于电磁波进入材料的内部,提升材料的电磁波吸收性能。

5.3 SiOC/SiC_{nw}/C_f 吸波性能分析

本节对 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的吸波性能进行了研究,系统的对比了 SiC_{nw}/C_f 复合材料的介电性能以及 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的介电性能,首先将 SiC_{nw}/C_f 复合材料和 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料分别与石蜡以一定比例混合,采用网络分析仪测试样品的电磁参数,具体结果如图 5-3 所示。

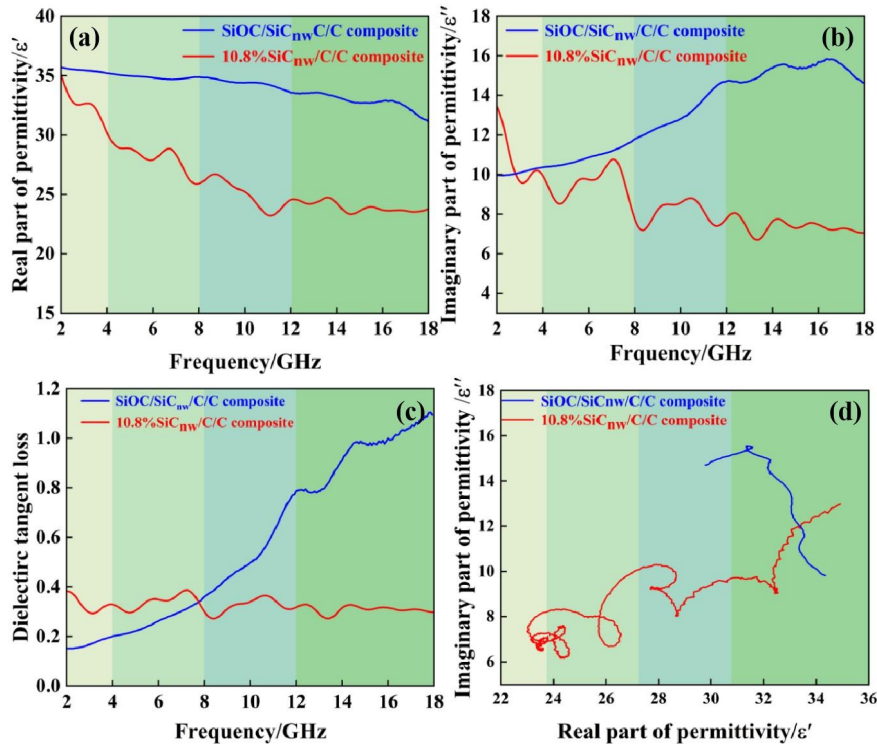


图 5-3 SiOC/SiC_{nw}/C_f、SiC_{nw}/C_f 复合材料 (a) 实部 (b) 虚部 (c) 损耗 (d) cole-cole 曲线

图 5-3 显示了 SiOC/SiC_{nw}/C_f、SiC_{nw}/C_f 两种复合材料在 2-18GHz 内相对介电常数的实部、虚部、介电损耗切线、Cole-Cole 曲线。从图中可以明显看出, SiOC 陶瓷的引入提升了复合材料的电能储存能力,图 5-3(a)表明 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材

料的介电实部较高，说明 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料具有优异的电磁波吸收能力。此外图 5-3(c)显示了复合材料的介电损耗切线，表明 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料可以有效地将电能转化为热能。如图 5-3(d)所示，SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料有 6 个半圆，SiC_{nw}/C_f 复合材料有 5 个半圆。说明 SiOC 的引入在 SiC_{nw}/C_f 复合材料中形成了大量的界面，这些界面会产生界面极化继续消耗入射电磁波的能量。为进一步显示复合材料的吸波性能，图 5-4 显示了两种复合材料的反射损耗及等厚度匹配曲线和阻抗匹配图。

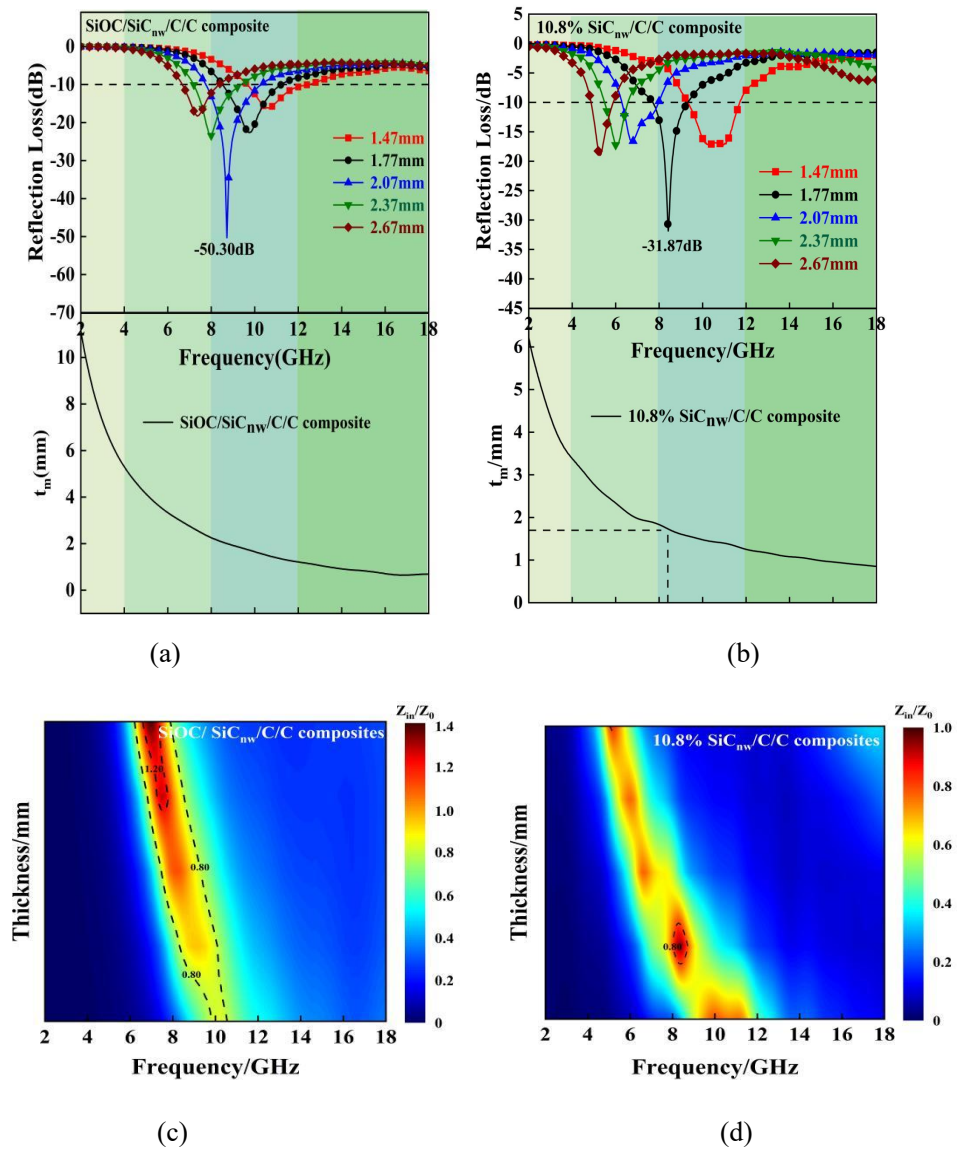


图 5-4 SiOC/SiC_{nw}/C/C和SiC_{nw}/C/C复合材料的反射损耗及等厚度匹配曲线

(a, b) 和阻抗匹配图 (c, d)

图 5-4 是 SiOC/SiC_{nw}/C/C 和 SiC_{nw}/C/C 复合材料的反射损耗及等厚度匹配曲线和阻抗匹配图。从图中可以看出两种材料的最小反射损耗值 (RL_{min}) 和最大

吸收带宽 (E_{AB})。如图 5-4(a)所示, SiOC/SiC_{nw}/C/C 复合材料在频率为 8.7 GHz, 厚度为 2.07 mm 时 RL_{min} 达到 -50.30 dB, 相同厚度下的 E_{AB} 为 1.2 GHz。同时, 其 RL_{min} 随着厚度的增加向着低频方向移动; 如图 5-4(b)所示, 10.8%SiC_{nw}/C/C 复合材料在频率为 8.4 GHz, 厚度为 1.77 mm 时 RL_{min} 达到 -31.87 dB, 在厚度为 1.47 mm 时 E_{AB} 为 2.4 GHz。从中还可以清晰地看出, 随着厚度的增加 10.8%SiC_{nw}/C/C 复合材料 RL_{min} 向着低频方向移动。

图 5-4(c、f)分别显示了两种复合材料的阻抗匹配特性, SiOC/SiC_{nw}/C/C 复合材料的 $|Z_{in} / Z_0|$ 最大值为 1.4, 10.8%SiC_{nw}/C/C 复合材料的 $|Z_{in} / Z_0|$ 最大值为 1, 表明 SiOC 陶瓷的引入提升了 SiC_{nw}/C/C 复合材料的阻抗匹配性能, 有助于电磁波进入材料的内部, 提升材料的电磁波吸收性能。

5.4 本章小结

(1) C/C 复合材料在频率为 7.8 GHz, 厚度为 2.07 mm 时 RL_{min} 达到 -15.87 dB, 相同厚度下的 E_{AB} 为 1.58 GHz; 10.8%SiC_{nw}/C/C 复合材料在频率为 8.4 GHz, 厚度为 1.77 mm 时 RL_{min} 达到 -31.87 dB, 在厚度为 1.47 mm 时 E_{AB} 为 2.4 GHz; 15.4%SiC_{nw}/C/C 复合材料在频率为 8.8 GHz, 厚度为 2.07 mm 时 RL_{min} 达到 -38.02 dB, 在厚度为 1.47 mm 时 E_{AB} 为 2.8 GHz。说明随着 SiC_{nw} 含量的增加, SiC_{nw}/C/C 复合材料的 RL_{min} 得到显著提升。

(2) C/C 复合材料的 $|Z_{in} / Z_0|$ 最大值仅为 0.8, 10.8%SiC_{nw}/C/C 复合材料的 $|Z_{in} / Z_0|$ 最大值达到了 1, 15.4%SiC_{nw}/C/C 复合材料的 $|Z_{in} / Z_0|$ 最大值达到了 1.4, 表明 SiC_{nw} 的引入提升了 C/C 复合材料的阻抗匹配性能, 有助于电磁波进入材料的内部, 提升材料的电磁波吸收性能。

(3) SiOC/SiC_{nw}/C/C 复合材料在频率为 8.7 GHz, 厚度为 2.07 mm 时 RL_{min} 达到 -50.30 dB, 相同厚度下的 E_{AB} 为 1.2 GHz。并且 SiOC/SiC_{nw}/C/C 复合材料的 $|Z_{in} / Z_0|$ 最大值为 1.4, 10.8%SiC_{nw}/C/C 复合材料的 $|Z_{in} / Z_0|$ 最大值为 1。说明 SiOC 陶瓷的引入能进一步提升复合材料的电磁波吸收性能。

结论

本论文主要研究了 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的制备，系统研究了温度、保温时间以及催化剂对 SiC_{nw} 制备与微结构的影响；SiOC 陶瓷溶液浸渍裂解工艺对 SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的微结构、抗氧化性能以及压缩性能的影响；原位生长 SiC_{nw} 对碳纤维复合材料电磁波吸收性能的影响，得到的主要结论如下：

(1) 研究表明，随着制备温度的升高，SiC_{nw} 的长度和直径都有很大的提升，在 1550℃ 下制备的 SiC_{nw} 表面比较光滑；随着保温时间的增加，细小的纳米线继续生长，实验前后复合材料的质量增长率变大，纳米线的产量有所增加；加入催化剂可以提高 SiC_{nw} 的产量，这是由于在高温条件下纳米级的铁颗粒作为 SiC_{nw} 的形核中心，从而促进 SiC_{nw} 的生长，在相对较低温度下可以大量制备 SiC_{nw}。

(2) SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料的密度随着浸渍 SiOC 溶液次数的增加而增大。浸渍到 8 次时，复合材料密度的增幅趋于平缓。这是由于经过前几次浸渍裂解后，复合材料内部的间隙已经基本被 SiOC 陶瓷填满以及表面孔隙被 SiOC 陶瓷封闭，在表面形成了闭孔结构；热稳定性分析，复合材料浸渍 8 次的质量损失仅为 5.8%，其抗氧化性能发生明显变化，高温稳定性显著增强；SiOC/SiC_{nw}/C_f 复合材料在 x/y 方向和 z 方向压缩强度均有所提升，原因是与碳纤维相比，SiOC 陶瓷本身具有更高的压缩强度和更大的脆性。

(4) C/C 复合材料在频率为 7.8 GHz，厚度为 2.07 mm 时 RL_{min} 达到 -15.87 dB，相同厚度下的 E_{AB} 为 1.58 GHz；10.8%SiC_{nw}/C/C 复合材料在频率为 8.4 GHz，厚度为 1.77 mm 时 RL_{min} 达到 -31.87 dB，在厚度为 1.47 mm 时 E_{AB} 为 2.4 GHz；15.4%SiC_{nw}/C/C 复合材料在频率为 8.8 GHz，厚度为 2.07 mm 时 RL_{min} 达到 -38.02 dB，在厚度为 1.47 mm 时 E_{AB} 为 2.8 GHz。说明随着 SiC_{nw} 含量的增加，SiC_{nw}/C/C 复合材料的 RL_{min} 得到显著提升；SiOC/SiC_{nw}/C/C 复合材料在频率为 8.7 GHz，厚度为 2.07 mm 时 RL_{min} 达到 -50.30 dB，相同厚度下的 E_{AB} 为 1.2 GHz。说明 SiOC 陶瓷的引入能进一步提升复合材料的电磁波吸收性能。

综上所述，SiOC/SiC_{nw} 改性碳纤维复合材料以其出色的耐高温、抗氧化、高强度及优异的电磁波吸收等性能，在超高温、航空航天、军事等领域具有广阔的应用前景。未来，随着材料科学的不断发展和制备工艺的优化，SiOC/SiC_{nw} 改性

碳纤维复合材料的性能将得到进一步提升，应用领域也将更加广泛。同时，对其在高温环境下的长期稳定性和可靠性进行深入研究，也是未来研究的重要方向。

参考文献

- [1] 陈小平, 王喜占. T800 碳纤维在复合材料压力容器上的应用研究[J]. 高科技纤维与应用, 2017, 42(03): 45-49.
- [2] 李莹新, 莫纪安, 王秀云, 等. 固体火箭发动机壳体复合材料研究进展[J]. 航天制造技术, 2020(04): 65-69.
- [3] 谭媛, 韩香, 齐肖阳. 碳纤维材料的应用研究进展[J]. 山东化工, 2021, 50(13): 46-47.
- [4] 杨磊, 韩玲. 碳纤维复合材料体育器材装备工艺优化与性能[J]. 粘接, 2022, 49(03): 40-43.
- [5] 张新元, 何碧霞, 李建利, 等. 高性能碳纤维的性能及其应用[J]. 棉纺织技术, 2011, 39(04): 65-68.
- [6] 鲁芹, 胡龙飞, 罗晓光, 等. 高超声速飞行器陶瓷复合材料与热结构技术研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(02): 251-260.
- [7] 张绍芳, 叶蕾. 国外高超声速飞行器及技术发展综述[J]. 中国航天, 2016(12): 16-20.
- [8] 敬林江, 冯军宗, 姜勇刚, 等. 基于气凝胶的防隔热一体化材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2022, 52(04): 1-11.
- [9] 曹舒蒙. 蜂窝夹芯热防护系统的热分析及结构优化设计[D]. 大连理工大学, 2016.
- [10] 胡良全, 薛忠民. 超长时热防护材料研究现状与发展[C]. 中国空间科学学会空间材料专业委员会 2009 学术交流会, 2009: 8.
- [11] 陈玉峰, 洪长青, 胡成龙, 等. 空天飞行器用热防护陶瓷材料[J]. 现代技术陶瓷, 2017, 38(05): 311-390.
- [12] 李俊宁, 胡子君, 孙陈诚, 等. 高超声速飞行器隔热材料技术研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(06): 10-13.
- [13] 邹军锋, 李文静, 刘斌, 等. 飞行器用热防护材料发展趋势[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(04): 10-15.
- [14] Jakub S, Piotr O, Jakub J, etc. The Use of Carbon Fibers Recovered by Pyrolysis

- from End-of-Life Wind Turbine Blades in Epoxy-Based Composite Panels[J]. *Polymers*, 2022, 14(14): 2925-2925.
- [15] Niihara K. New design concept of structural ceramics ceramic nanocomposites[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1991, 99(1154): 974-982.
- [16] 邹世钦, 张长瑞, 周新贵, 等. 碳纤维增强陶瓷基复合材料抗氧化涂层研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2003(06): 16-20.
- [17] Walker Jr P, Taylor R, Ranish J. An update on the carbon-oxygen reaction[J]. *Carbon*, 1991, 29(3): 411-421.
- [18] Jun Z, Peng T, Sen W, etc. Preparation and study on radar-absorbing materials of cupric oxide-nanowire-covered carbon fibers[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(9): 4916-4920.
- [19] 夏新仁. 隐身技术发展现状与趋势[J]. *中国航天*, 2002, (01): 40-44.
- [20] 张月芳, 郝万军. 吸波材料研究进展及其对军事隐身技术的影响[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(01): 13-15.
- [21] Liu X, Zhang L, Yin X, etc. The microstructure and electromagnetic wave absorption properties of near-stoichiometric SiC fibre[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(3): 3267-3273.
- [22] Haibo O, Hejun L, Lehua Q, etc. Synthesis of a silicon carbide coating on carbon fibers by deposition of a layer of pyrolytic carbon and reacting it with silicon monoxide[J]. *Carbon*, 2008, 46(10): 1339-1344.
- [23] Li M, Gu Y, Liu Y, etc. Interfacial improvement of carbon fiber/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibers[J]. *Carbon*, 2013, 52: 109-121.
- [24] Mei H, Bai Q, Ji T, etc. Effect of carbon nanotubes electrophoretically-deposited on reinforcing carbon fibers on the strength and toughness of C/SiC composites[J]. *Composites science and technology*, 2014, 103: 94-99.
- [25] Zhang S, Liu W B, Hao L F, etc. Preparation of carbon nanotube/carbon fiber hybrid fiber by combining electrophoretic deposition and sizing process for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 88: 120-125.

- [26] Zhao N, Zou T, Shi C, etc. Microwave absorbing properties of activated carbon-fiber felt screens (vertical-arranged carbon fibers)/epoxy resin composites[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2005, 127(2): 207-211.
- [27] 陈平, 陈辉. 先进聚合物基复合材料界面及纤维表面改性[M]. 科学出版社, 2010.
- [28] 李东升, 赵新辉, 姬飞飏, 等. 表面改性碳纤维增强树脂基复合材料研究进展[J]. *火箭推进*, 2016, 42(02): 91-96.
- [29] 董顺. SiC 纳米线的制备和微结构控制及机理研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2014.
- [30] Feng W, Ma J, Yang W. Precise control on the growth of SiC nanowires[J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(4): 1210-1212.
- [31] Lu X-F, Xiao P. Preparation of in situ grown silicon carbide nanofibers radially onto carbon fibers and their effects on the microstructure and flexural properties of carbon/carbon composites[J]. *Carbon*, 2013, 59: 176-183.
- [32] Wang W, Fu Q, Tan B. Effect of in-situ grown SiC nanowires on the mechanical properties of HfC-ZrB₂-SiC modified C/C composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 726: 866-874.
- [33] Lee J-S, Lee S-H, Choi S-C. Improvement of porous silicon carbide filters by growth of silicon carbide nanowires using a modified carbothermal reduction process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 467(1): 543-549.
- [34] Seo W S, Koumoto K, Aria S. Morphology and Stacking Faults of β -Silicon Carbide Whisker Synthesized by Carbothermal Reduction[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(10): 2584-2592.
- [35] Li X K, Liu L, Zhang Y X, etc. Synthesis of nanometre silicon carbide whiskers from binary carbonaceous silica aerogels[J]. *Carbon*, 2001, 39(2): 159-165.
- [36] Prakash J, Dasgupta K, Tripathi B M, etc. A new approach to fabricate SiC nanowire-embedded dense SiC matrix/carbon fiber composite[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(19): 6784-6792.
- [37] Dai H, Wong E W, Lu Y Z, etc. Synthesis and characterization of carbide nanorods[J]. *Nature*, 1995, 375(6534): 769-772.

- [38] Muñoz E, Dalton A B, Collins S, etc. Synthesis of SiC nanorods from sheets of single-walled carbon nanotubes[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 359(5): 397-402.
- [39] Pan Z, Lai H L, Au F C, etc. Oriented silicon carbide nanowires: synthesis and field emission properties[J]. Advanced Materials, 2000, 12(16): 1186-1190.
- [40] Han W, Fan S, Li Q, etc. Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction[J]. Science, 1997, 277(5330): 1287-1289.
- [41] Han W, Fan S, Li Q, etc. Continuous synthesis and characterization of silicon carbide nanorods[J]. Chemical Physics Letters, 1997, 265(3-5): 374-378.
- [42] 韩伟强 范守善, 李群庆, 等. 碳化硅纳米晶须生长和显微结构[J]. 材料研究学报, 1998, (03): 335-336.
- [43] Liu J W, Zhong D Y, Xie F Q, etc. Synthesis of SiC nanofibers by annealing carbon nanotubes covered with Si[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 348(5): 357-360.
- [44] Liangwu L. Synthesis and optical property of large-scale centimetres-long silicon carbide nanowires by catalyst-free CVD route under superatmospheric pressure conditions[J]. Nanoscale, 2011, 3(4): 1582-1591.
- [45] Zhang H-F, And C-M W, Wang L-S. Helical Crystalline SiC/SiO₂ Core-Shell Nanowires[J]. Nano Letters, 2002, 2(9): 941-944.
- [46] Qiang X, Li H, Zhang Y, etc. Synthesis and toughening effect of SiC nanowires wrapped by carbon nanosheet on C/C composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 676: 245-250.
- [47] Oh B J, Lee Y J, Choi D J, etc. Fabrication of Carbon/Silicon Carbide Composites by Isothermal Chemical Vapor Infiltration, Using the In Situ Whisker-Growing and Matrix-Filling Process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(1): 245-247.
- [48] Li J C, Lee C S, Lee S T. Direct growth of β -SiC nanowires from SiO_x thin films deposited on Si(100) substrate[J]. Chemical Physics Letters, 2002, 355(1): 147-150.
- [49] Li Z, Gao W, Geng Z, etc. Large-Scale Synthesis and Raman and Photoluminescence Properties of Single Crystalline β -SiC Nanowires Periodically Wrapped by Amorphous SiO₂ Nanospheres 2[J]. J. Phys. Chem. C, 2008(1): 91-96.

- [50] Li Z, Li H, Chen X, etc. Large-scale synthesis of crystalline β -SiC nanowires[J]. Applied Physics A, 2003, 76: 637-640.
- [51] Yang G Z, Cui H, Sun Y. Simple Catalyst-Free Method to the Synthesis of β -SiC Nanowires and Their Field Emission Properties[J]. The journal of physical chemistry, C. Nanomaterials and interfaces, 2009, 113(36): 15969-15973.
- [52] 刘亚科, 张雪婷, 刘斌, 等. 超高温碳化物和硼化物陶瓷及碳纤维增强超高温陶瓷的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(S2): 155-161.
- [53] Chen Z-K, Xiong X. Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of carbon fiber reinforced PyC/C-TaC/PyC layered-structure ceramic matrix composites prepared by chemical vapor infiltration[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 141(2-3): 613-619.
- [54] Xiong X, Wang Y-L, Chen Z-K, etc. Mechanical properties and fracture behaviors of C/C composites with PyC/TaC/PyC, PyC/SiC/TaC/PyC multi-interlayers[J]. Solid State Sciences, 2009, 11(8): 1386-1392.
- [55] He R, Tong Z, Zhang K, etc. Mechanical and electrical properties of MoSi₂-based ceramics with various ZrB₂-20vol% SiC as additives for ultra high temperature heating element[J]. Ceramics International, 2018, 44(1): 1041-1045.
- [56] Mallik M, Ray K K, Mitra R. Effect of Si₃N₄ Addition on Oxidation Resistance of ZrB₂-SiC Composites[J]. Coatings, 2017, 7(7): 92-92.
- [57] Ma K, Cao X, Jiang T, etc. In situ synthesis, mechanical properties, and microstructure of reactively hot pressed WB₄ ceramic with Ni as a sintering additive[J]. Ceramics International, 2018, 44(16): 19442-19450.
- [58] Zhou P, Jin X, Chen J, etc. Residual stress estimation in laminated ZrB₂-SiC ultra-high temperature ceramics with strong interfaces using X-ray diffraction and indentation techniques[J]. Ceramics International, 2017, 43(15): 12459-12465.
- [59] Ma X, Chen S A, Mei M, etc. Influence of total pressure on the microstructures and growth mechanism of ZrC coatings prepared by chemical vapor deposition from the Zr-Br₂-C₃H₆-H₂-Ar system[J]. Ceramics International, 2017, 43(4): 3501-3509.
- [60] Zhao D, Zhang C, Hu H, etc. Preparation and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced zirconium carbide composite by precursor

- infiltration and pyrolysis process[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(7): 2089-2093.
- [61] 闫利文. 碳纤维表面修饰及 CF/ZrC 多孔陶瓷复合材料制备与性能研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2019.
- [62] Junjie Q, Bin D, Chao H, etc. Preparation and mechanical behaviors of multiscale SiC nanowires/carbon fiber reinforced silicon oxycarbide ceramic composites[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(23): 33632-33640.
- [63] Zhaowen R, Wancheng Z, Yuchang Q, etc. Microwave absorption and mechanical properties of SiC_f/SiOC composites with SiO₂ fillers[J]. *Ceramics International*, 2020, 47(6): 8478-8485.
- [64] Junjie Q, Anze S, Chao H, etc. Multifunction properties of SiOC reinforced with carbon fiber and in-situ SiC nanowires[J]. *Ceramics International*, 2020, 47(6): 8004-8013.
- [65] Zekentes K, Rogdakis K. SiC nanowires: material and devices[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(13): 133001 (17pp).
- [66] 辛利鹏. 碳化硅一维纳米结构的制备与性能研究[D]. 浙江理工大学, 2012.
- [67] Attolini G, Rossi F, Negri M, etc. Growth of SiC NWs by vapor phase technique using Fe as catalyst[J]. *Materials Letters*, 2014, 124: 169-172.
- [68] Chen J, Zhang J, Wang M, etc. SiC nanowire film grown on the surface of graphite paper and its electrochemical performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 605: 168-172.
- [69] 郝雅娟, 靳国强, 郭向云. 碳热还原制备不同形貌的碳化硅纳米线[J]. *无机化学学报*, 2006, (10): 1833-1837.
- [70] 伊赫桑, 巴伦, 程乃良. 纯物质热化学数据手册[J]. 科学出版社, 北京, 2003.
- [71] Wang F, Qin X, Zhu D, etc. FeCl₂-assisted synthesis and photoluminescence of β -SiC nanowires[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 29: 155-160.
- [72] 罗晓刚. 碳热还原制备碳化硅纳米线及其性能研究[D]. 昆明理工大学, 2010.
- [73] 唐嘉琦. SiC_(nw)三维网络增强磷酸铝复合材料的制备及其吸波性能研究[D].

哈尔滨工业大学, 2021.

[74] Ji-Sen L, Shun-Li L, Yu-Jia T, etc. Nitrogen-doped Fe/Fe₃C@graphitic layer/carbon nanotube hybrids derived from MOFs: efficient bifunctional electrocatalysts for ORR and OER[J]. Chemical communications (Cambridge, England), 2015, 51(13): 2710-2713.

[75] Sitarz M, Czosnek C, Jeleń P, etc. SiOC glasses produced from silsesquioxanes by the aerosol-assisted vapor synthesis method[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013, 112: 440-445.

[76] Liang C, Wang Z. Controllable fabricating dielectric–dielectric SiC@C core–shell nanowires for high-performance electromagnetic wave attenuation[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(46): 40690-40696.

[77] 范炳玉. SiC 一维纳米材料的生产工艺及生长机理研究[D].青岛科技大学, 2012.

[78] 周伟民. 一维碳化硅纳米材料的制备与性能的基础研究[D].上海交通大学, 2007.

[79] Bing L, Jia S, Lei Z, etc. Microstructure evolution and growth mechanism of core-shell silicon-based nanowires by thermal evaporation of SiO₂ %J Journal of Advanced Ceramics[J], 2022, 11(9): 1417-1430.

[80] Guo C, Cheng L, Ye F, etc. Synthesis and characterization of carbon-poor SiC nanowires via vapor-liquid-solid growth mechanism[J]. Ceramics International, 2018, 45(5): 6440-6446.

[81] 孙宇. SiOC 改性低密度 C/C 复合材料的制备与性能研究[D].哈尔滨工业大学, 2020.

[82] 高家兴. C_f/Si(Zr)OC 陶瓷基复合材料微结构调控及性能研究[D].哈尔滨工业大学, 2019.

[83] 牛芳旭. 碳化硅及其复合材料的制备与电磁波吸收性能研究[D].山东大学, 2019.

[84] Davies I, Rawlings R. Mechanical properties in compression of low density carbon/carbon composites[J]. Composites, 1994, 25(3): 229-236.

[85] Shen Z, Chen J, Li B, etc. Recent progress in SiC nanowires as electromagnetic

microwaves absorbing materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152388-152388.

[86] Zhang Y, Lu Z, Yang Z, etc. Compression behaviors of carbon-bonded carbon fiber composites: Experimental and numerical investigations[J]. Carbon, 2017, 116: 398-408.

[87] 胡传炘. 隐身涂层技术: 北京: 化学工业出版社, 2004.

[88] Bertin J J, Cummings R M. Fifty years of hypersonics: where we've been, where we're going[J]. Progress in Aerospace Sciences, 2003, 39(6-7): 511-536.

[89] Martinez-Val R, Perez E. Aeronautics and astronautics: Recent progress and future trends[J]. Mechanical Engineering Science, 2009, 223(12): 2767-2820.

[90] Ge J, Cui Y, Liu L, etc. Enhanced electromagnetic wave absorption of hybrid-architectures $\text{Co@SiO}_x\text{C}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 831: 154442-154442.

[91] Jiyong F, Yingshuang S, Zheng C, etc. Rice husk-based hierarchically porous carbon and magnetic particles composites for highly efficient electromagnetic wave attenuation[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(19): 4695-4705.

[92] Song Z, Liu X, Sun X, etc. Alginate-templated synthesis of CoFe/carbon fiber composite and the effect of hierarchically porous structure on electromagnetic wave absorption performance[J]. Carbon, 2019, 151: 36-45.

[93] Wang J, Huyan Y, Yang Z, etc. Tubular carbon nanofibers: Synthesis, characterization and applications in microwave absorption[J]. Carbon, 2019, 152: 255-266.

[94] Zhao X, Dong S, Hong C, etc. Precursor infiltration and pyrolysis cycle-dependent microwave absorption and mechanical properties of lightweight and antioxidant carbon fiber felts reinforced silicon oxycarbide composites[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2020, 568: 106-116.

[95] Xu Y, Yuan L, Zhang D. Enhancement mechanism of the additional absorbent on the absorption of the absorbing composite using a type-based mixing rule[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, 49(15): 155001-155001.

[96] Kuang J, Jiang P, Hou X, etc. Dielectric permittivity and microwave absorption

properties of SiC nanowires with different lengths[J]. Solid State Sciences, 2019, 91: 73-76.

[97] Xie Z, Geng D, Liu X, etc. Magnetic and Microwave-absorption Properties of Graphite-coated (Fe, Ni) Nanocapsules[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27(7): 607-614.

[98] Sun Y, Sun Y. Strong and Thermostable Boron-Containing Phenolic Resin-Derived Carbon Modified Three-Dimensional Needled Carbon Fiber Reinforced Silicon Oxycarbide Composites with Tunable High-Performance Microwave Absorption Properties[J]. Applied Sciences, 2020, 10(6).

[99] 程蕾. ZIF-8 及其纳米碳复合材料的晶体结构、介电弛豫机制及电化学传感性能研究[D].广西师范大学, 2021.

[100] Yurun F, Xue G, Kai H, etc. Enhanced electromagnetic microwave absorption of SiOC ceramics targeting the integration of structure and function[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(13): 6393-6405.

[101] Wu N, Xu D, Wang Z, etc. Achieving superior electromagnetic wave absorbers through the novel metal-organic frameworks derived magnetic porous carbon nanorods[J]. Carbon, 2019, 145: 433-444.

[102] Yazhen Z, Wei W, Junnan W, etc. Constructing multiple heterogeneous interfaces in the composite of bimetallic MOF-derivatives and rGO for excellent microwave absorption performance[J]. Carbon, 2021, 173: 1059-1072.

[103] Chen C, Zeng S, Han X, etc. 3D carbon network supported porous SiOC ceramics with enhanced microwave absorption properties[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 54: 223-229.

[104] 夏少旭, 李利伟, 史燕妮, 等. GF/ACF 电路屏复合材料吸波性能研究[J]. 高科技纤维与应用, 2015, 40(1): 53-57.

攻读学位期间主要研究成果

- [1] 桂凯旋,罗祥洁,刘方瑜,等. SiC 纳米线改性 C/C 复合材料的制备及其电磁波吸收性能研究 [J/OL]. 人工晶体学报.DOI:10.16553/j.cnki.issn1000-985x.20240320.001
- [2] 桂凯旋;赵晓玉;徐露艳;罗祥洁;李圣银.授权发明专利:一种连续碳纤维增韧 ZrB₂/SiOC 陶瓷基复合材料的制备方法[P].安徽省:CN202210707707.0,2022-10-14.
(授权)

致谢

时光匆匆，硕士研究生的学习生涯即将画上句号，此刻的我心怀感激，想要向所有在研究过程中给予我帮助和支持的人表达衷心的感谢。

首先，我要感谢我的导师桂凯旋副教授。他严谨的学术态度、深厚的学术造诣以及无私的奉献精神一直是我学习的榜样。从选题、研究到论文的撰写，每一个阶段都得到了桂老师的悉心指导。每当我遇到难题时，桂老师总是耐心解答，为我指明方向。在此，我向桂老师表示最崇高的敬意和最深的感谢。除此之外，我还要感谢材料学院的刘琪教授、王刚教授、赵禹副教授、刘大钊副教授、李建生副教授以及李圣银师兄、张雨晴师妹和实验室的伙伴们在科研和学习上曾经给我的帮助，在研究过程中，我们相互学习，一起度过了许多难忘的时光，在材料学院的三年，收获良多，亲眼见证了材料学院的快速发展，实验设备更新换代，科研氛围浓厚。这三年，能在这所学习氛围浓烈的材料学院里学习，我深感荣幸！

最后，我要感谢我的家人和朋友们，在我读研期间给予了我无尽的关爱和支持，他们的鼓励和支持是我前进的动力，衷心的感谢我的家人。