

全碳素坯密度对反应烧结 SiC 的影响

周 浩, 张长瑞, 魏 巍, 王 瑶

(国防科学技术大学 航天与材料工程学院 新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

摘要: 以石墨粉体为原料, 酚醛树脂为粘接剂, 采用模压成型工艺制备了全碳质素坯, 反应烧结后得到 SiC 材料。研究了成型压力和酚醛树脂含量与素坯密度的关系, 探讨了素坯密度对 SiC 材料的组成、结构和性能的影响。

关键词: 碳化硅; 反应烧结; 模压; 强度

中图分类号: TB323

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2005)06-0057-04

反应烧结碳化硅 (RBSC) 具有高强度、高模量、高导热系数和低膨胀系数等优点, 被广泛应用于先进发动机系统、能量转换装置和卫星反射镜等领域^[1-4]。传统 RBSC 是以 α -SiC 粉为主要原料, 加少量碳粉渗硅而制得的, 由于 α -SiC 粉本身就是一种人工合成的原料, 制备成本较高。因此, 寻求一种以廉价的原材料和经济的生产工艺制备出低成本的 RBSC 来代替传统 RBSC 就显得十分必要。正是基于这种考虑, 本工作以石墨粉体为原料, 酚醛树脂为粘接剂, 采用模压成型工艺制备了全碳质素坯, 研究了全碳素坯密度对反应烧结 SiC 性能的影响。

1 实验方法

试验采用工业级石墨粉和酚醛树脂为原料, 加入适量溶剂, 球磨 24h 取出浆料, 烘干, 过 200 目筛, 得到酚醛碳粉粉料。将粉料放入模具, 在不同压力下成型, 保压时间为 1min, 得到不同密度的成型体。成型体在管式裂解炉中裂解后得到 C/C 素坯。图 1 给出了裂解升温制度。将 C/C 素坯放入带 BN 涂层的石墨坩埚中, 加入硅粉, 在高温真空炉中渗硅反应, 反应温度 1600℃, 反应时间 1h, C/C 素坯渗硅后得到 SiC 材料。

利用排水法测定素坯的密度。采用三点弯曲法测定 RBSC 的强度和模量。将测试后的试样放入氢氟酸和硝酸 (摩尔浓度比为 3:1) 的混合溶液中, 室温浸泡 48h, 腐蚀去除断口中的残余硅。利用金相显微镜和扫描电镜对 RBSC 的显微组织进行了观

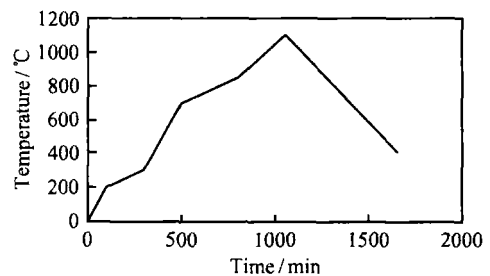


图 1 裂解升温曲线

Fig 1 Heating p b t for pyrolysis of perform

察。利用 XRD 对 RBSC 的物相组成进行了鉴定。

2 结果与讨论

2.1 最佳素坯密度的理论计算

烧结过程实际上就是熔融硅渗入素坯并与素坯中的碳反应生成 SiC 的过程。

硅与碳的反应方程式为:



等摩尔的碳与硅反应后生成等摩尔的 SiC, 由于 SiC 的摩尔体积比碳的摩尔体积大, 因此反应过程中将产生体积膨胀。由于烧结过程中试样的外形和尺寸几乎不发生变化, 因此, 要使素坯中的碳刚好完全转化为 SiC, 理论上全碳素坯的密度应该为 0.963 g/cm^3 。若全碳素坯中碳的密度小于 0.963 g/cm^3 , SiC 烧结体中将有自由硅存在。若全碳素坯中的碳密度大于 0.963 g/cm^3 , 将会有两种不同的情况出现: 其一, 烧结体中将出现残余碳; 其二, 在烧结过程中, 烧结体因硅与碳反应时发生的体积膨胀而产生裂纹。

素坯的密度与成型压力有很大关系, 为了获得最佳的素坯密度, 必须先了解成型压力对素坯密度的影响。

收稿日期: 2004-09-21; 修订日期: 2005-07-11

基金项目: 国防预研基金资助项目 (41312011002)

作者简介: 周浩 (1976-), 男, 博士研究生, 主要从事 SiC 陶瓷基复合材料研究。

2.2 成型压力和酚醛树脂含量对素坯密度的影响

配制了三种不同配方(石墨 w% : 酚醛 w% = 75: 25, 80: 20, 85: 15)的粉料, 在不同压力(3~45MPa)下成型, 裂解后得到不同密度的 C/C 素坯。研究了成型压力和酚醛含量对素坯密度的影响。

如图 2 所示, 酚醛含量为 25wt% 时, 随着压力的增加, 素坯密度不断增加。在初始阶段, 压力对素坯密度有显著影响, 压力进一步增加, 对素坯密度的影响逐渐减少。成型压力与素坯密度成对数关系, 这是因为, 素坯的成型是一个物理过程, 当分子间距离缩短时, 分子间的范德华力阻碍了分子的进一步接近, 并且随着分子间距离的缩短, 这种斥力显著增大。因此, 随着素坯密度的增大, 成型压力对素坯密度的影响逐渐减弱。

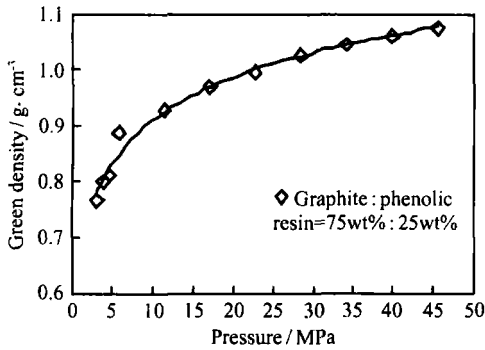


图 2 成型压力对素坯密度的影响

Fig. 2 Effects of pressure on green density

酚醛含量对素坯密度也有一定的影响, 酚醛含量越高, 相同成型压力下得到的素坯密度越高(图 3)。虽然酚醛含量越高, 裂解过程中成型体的失重越多, 但是, 由于酚醛在压力作用下产生塑性变形, 在成型过程中, 酚醛主要填充于碳粉颗粒之间, 因此, 酚醛含量越高, 碳颗粒之间填充的酚醛量就越多, 裂解后得到的素坯密度就越高。

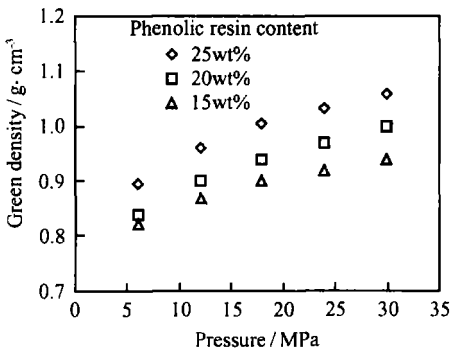


图 3 酚醛含量对素坯密度的影响

Fig. 3 Effects of phenolic content on green density

成型压力对素坯密度有显著影响, 酚醛含量对素坯密度也有一定影响。通过调整成型压力和改变酚醛含量, 可以得到不同密度的 C/C 素坯, 在所研究的范围内, 素坯密度在 0.75~1.06g/cm³ 之间可调, 这就为制备具有最佳密度的素坯提供了保证。

2.3 素坯密度对 RBSC 物相组成的影响

C/C 素坯渗硅后得到 SC 复合材料。反应温度 1600°C, 反应时间 1h, 粉料配方为: 石墨 w% : 酚醛 w% = 75: 25 根据成型压力对试样编号, 编号如表 1 所示。

表 1 试样编号
Table 1 Density of green and RBSC

No	Pressure / MPa	Green density / g·cm ⁻³	RBSC density / g·cm ⁻³
P1	6	0.91	3.01
P2	12	0.96	3.10
P3	18	1.00	2.96

在所研究的范围内, RBSC 的密度在 2.96~3.10g/cm³ 之间。图 4 为 RBSC 的 XRD 结果。可以看出, RBSC 的主要物相组成为 β-SiC。素坯密度对 RBSC 的物相组成有很大影响: 当素坯密度较低时(如 P1), RBSC 的物相组成为 β-SiC 和硅; 随着素坯密度的增加, 当素坯密度为 0.96g/cm³ 时, 反应产物中只含 β-SiC 相; 进一步增加素坯密度, 反应产物中开始出现残余碳。

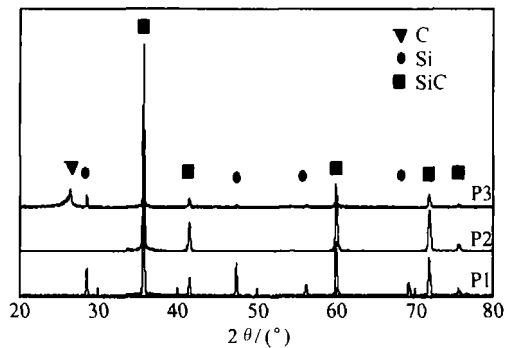


图 4 不同素坯密度下 RBSC 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of RBSC as a function of green density

2.4 素坯密度对 RBSC 显微组织的影响

对 RBSC 材料进行了金相分析, 结果如图 5 所示。图 5a~c 分别为 P1, P2 和 P3 渗硅后的金相照片, 图中白色区域为自由 Si, 灰色区域为 SiC, 黑色区域为残余 C。C/C 素坯密度较低时, 得到的 SC 材料中含有较多的自由 Si; 随着 C/C 素坯密度的增

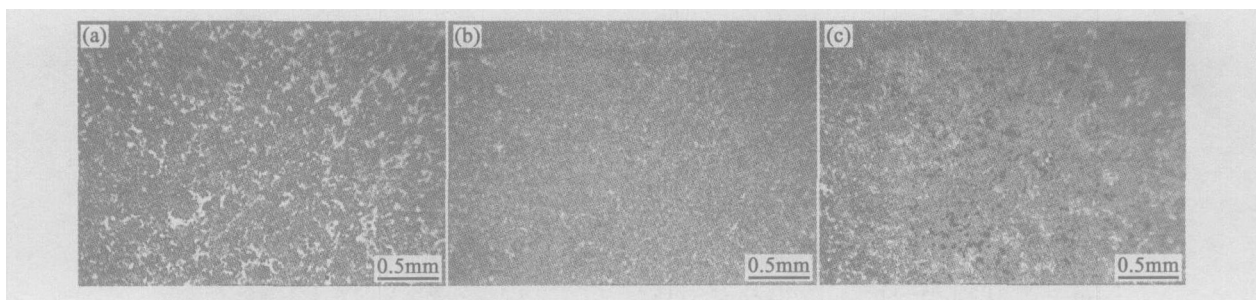


图 5 RBSC金相照片

Fig 5 Optical micrograph of RBSC as a function of green density

(a) P1 (b) P2 (c) P3

加,自由 Si 含量减少, SiC 含量增加,素坯密度进一步增加时,材料中开始出现残余 C,这与 XRD 分析结果一致。

如图 5a 所示,当素坯密度较低的时候,素坯中含有足够多的孔隙,这些孔隙为硅的熔融渗入提供了通道,碳转化为 SiC 后,大部分孔隙由于体积膨胀而被填满,剩余的孔隙由硅填充。同时可以看出, RBSC 主要为连续 SiC 相,一部分自由硅均匀分布在 SiC 基体中。

图 5b 说明,当素坯具有合适的密度时,如素坯密度为 $0.96\text{g}/\text{cm}^3$ 时,素坯中的孔隙刚好满足碳完全转化时的体积膨胀, RBSC 中几乎全部为碳化硅。通过计算,此时 RBSC 的密度应为 $3.207\text{g}/\text{cm}^3$,而实际测量的结果是 $3.10\text{g}/\text{cm}^3$,这主要是因为素坯在压制过程中很难保证密度非常均匀,从而导致局部地方少量富硅或富碳,从理论上可以计算出 RBSC 中碳和硅的含量分别为 $3\text{w}\%$ 和 $4\text{w}\%$ 。文献 [5] 指出,在 RBSC 中,当残余碳或残余硅含量低于 $5\text{w}\%$ 时, XRD 很难检测出来,从金相图中可以看到极少量的 S 和 C,但由于含量极少,以至于在 XRD 图谱中只能看到 β -SiC 相。

当素坯密度进一步增加时(图 5c),由于素坯中的孔隙无法满足碳完全转化时的体积膨胀,因此,当部分碳转化为 SiC 时即形成了致密的 SiC 层,阻挡了熔融硅的进一步渗入,硅和碳必须通过扩散穿过致密 SiC 才能继续反应,而在反应温度 1600°C 时,硅和碳在 SiC 中的扩散系数很低^[6],进一步反应非常困难。因此, RBSC 中含有少量的残余硅和残余碳。通过计算, RBSC 中碳和硅的含量分别为 $9\text{w}\%$ 和 $10\text{w}\%$,体积分数分别为 13% 和 12% ,与金相图结果一致。

2.5 素坯密度对 RBSC 力学性能的影响

图 6 为素坯密度与 RBSC 陶瓷材料的弯曲强度和模量的关系曲线。可以看出,当素坯密度为 $0.96\text{g}/\text{cm}^3$ 时, RBSC 的强度和模量都达到最大值,

分别为 330MPa 和 361GPa 。当素坯密度由 $0.91\text{g}/\text{cm}^3$ 增加到 $0.96\text{g}/\text{cm}^3$ 时, RBSC 中自由硅含量降低, SiC 含量增加,由于 SiC 的力学性能优于硅的力学性能,因此, RBSC 的强度和模量都有所增加。素坯密度进一步增加时, RBSC 中开始出现未转化完全的残余碳,力学性能随之下降。残余碳的出现大大降低了 RBSC 的强度,与残余硅相比,残余碳对 RBSC 强度的影响要大,对 RBSC 模量的影响要小。

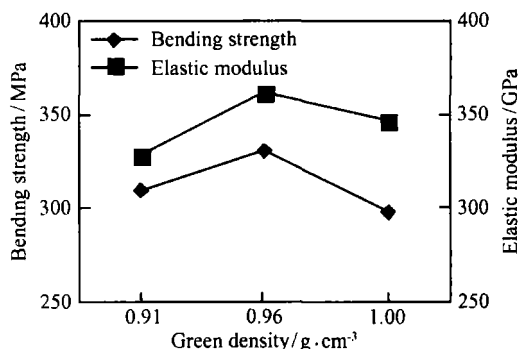


图 6 素坯密度对 RBSC 力学性能的影响

Fig 6 Effects of green density on mechanical properties of RBSC

RBSC 的断裂模式为典型的脆性断裂,断口形貌如图 7 所示。SEM 结果表明, RBSC 的断裂机理为穿晶断裂和沿晶断裂的混合模式。未腐蚀断口形貌(图 7a)表明, RBSC 主要是由大尺寸 SiC 晶粒组成,通过 SiC 小晶粒和少量残余硅连接形成致密烧结体。从断口腐蚀照片(图 7b)清楚看到的 β -SiC 晶粒形态主要为大尺寸层状 β -SiC 晶粒,晶粒大小约为 $10\mu\text{m}$ 。晶粒取向随机分布,大尺寸晶粒之间由粒径约为 $3\sim 4\mu\text{m}$ 的小晶粒连接,从而形成连续的 β -SiC 网络结构。大尺寸层状 β -SiC 晶粒的形成可能有以下两个原因:(1)由小晶粒长大。球磨分散后,石墨粒径分布很广,主要分布在 $1\mu\text{m}$ 到 $10\mu\text{m}$ 左右,液相硅和碳颗粒接触反应,放出大量的热,促

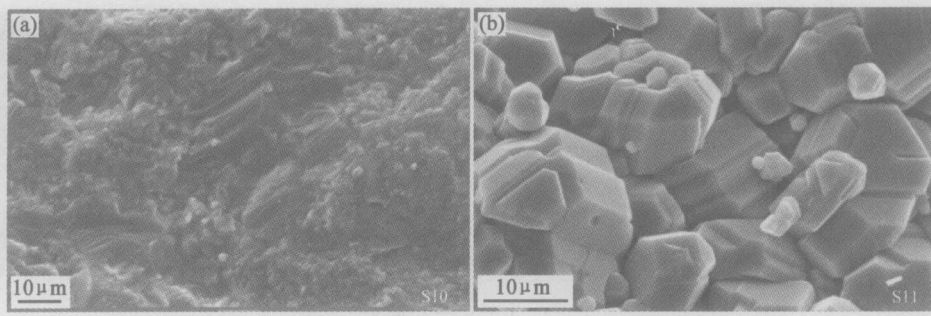


图 7 P2 渗硅后断口形貌

(a) 未腐蚀断口形貌; (b) 腐蚀后断口形貌

Fig 7 SEM photograph of RBC

(a) micrograph of unetched cross-section (b) micrograph of etched cross-section

使碳化硅颗粒的溶解并以更大的晶粒再沉淀; (2) 直接由石墨颗粒转化而来。Zhou Hong^[5]认为碳化硅的生长速度可表达为

$$\delta = \kappa t^{1/4}$$

δ 表示碳化硅生长层厚度; κ 为反应速率常数, 与温度有关, 为 $3 \mu\text{m}/\text{m} \cdot \text{in}^{1/4}$ 左右, t 为反应时间。因此, 反应时间为 1h, 碳化硅生长层可达到 $23 \mu\text{m}$, 说明, 粒径为 $10 \mu\text{m}$ 左右的石墨颗粒可完全转化为 SC 晶粒。

3 结 论

(1) 通过调整成型压力和改变酚醛含量, 可以得到不同密度的 C/C 素坯。

(2) 素坯密度较低时, RBSC 的物相组成为 β -SiC 和硅; 当素坯密度为 $0.96 \text{g}/\text{cm}^3$ 时, 反应产物中只含 β -SiC 相; 进一步增加素坯密度, 反应产物中开始出现残余碳。

(3) 素坯密度为 $0.96 \text{g}/\text{cm}^3$ 时, RBSC 的强度和模量达到最大值, 分别为 330MPa 和 361GPa 。

(4) 与残余硅相比, 残余碳对 RBSC 强度的影响

要大, 对 RBSC 模量的影响要小。

参考文献:

- [1] SINGH M, BEHRENDT D R. Reactive melt infiltration of silicon-niobium alloys in microporous carbons [J]. J Mater Res, 1994, 9(7): 1701-1708
- [2] DONG-WOO SHIN, SAM SHIK PARK. Silicon/silicon carbide composites fabricated by infiltration of a silicon melt into charcoal [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(11): 3251-3253
- [3] 魏明坤, 张丽鹏, 武七德. 渗硅碳化硅材料的高温氧化 [J]. 硅酸盐通报, 2001(4): 52-55
- [4] 郝寅雷, 赵文兴, 翁志成. 新型反射镜材料——碳化硅 [J]. 宇航材料工艺, 2001(4): 11-14
- [5] ZHOU Hong. Kinetics processing and properties of silicon/silicon carbide composites fabricated by reactive melt infiltration [D]. Ohio, USA: University of Cincinnati, 2000
- [6] FRANK H GERN. Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation [J]. Composite Part A, 1997, 28A: 355-364

Effects of Pure Carbon Green Density on Reaction-bonded Silicon Carbide

ZHOU Hao, ZHANG Chang-ru, WEI Wei, WANG Yao

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

Abstract A near-net-shape SiC was prepared by reaction-bonded from a pure carbon preform which was fabricated by mould from graphite powder as raw and phenolic resin as binder. The effects of green density on the constitution, structure and properties of SiC composites were studied.

Key words silicon carbide; reaction-bonded; mould; strength