

文章编号: 1004- 0609(2000)02- 0209- 04

树脂对碳毡硅化处理后的显微组织与性能影响^①

黄清伟, 金志浩, 高积强

(西安交通大学 金属材料及强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 研究了树脂对碳毡硅化处理后的显微组织与性能影响。结果表明: 未浸渍树脂的碳毡硅化处理后的显微组织特点是反应生成的碳化硅颗粒细小且均匀分布在游离硅中; 而浸渍树脂的碳毡硅化处理后的显微组织特点是反应生成的碳化硅颗粒粒径及分布均不均匀。大颗粒碳化硅的出现造成了试样断裂强度的降低。XRD 结果表明 Si-SiC 复相陶瓷的主晶相为 α -SiC, β -SiC 和游离 Si, 不同晶型 SiC 的出现与试样烧结过程中 Si/C 反应的放热过程有关。

关键词: 树脂; 碳毡; Si-SiC 复相陶瓷; 显微组织

中图分类号: TQ174.5

文献标识码: A

Si-SiC 复相陶瓷是应用熔融硅浸渗含碳生坯制备得到的致密陶瓷烧结体^[1]。该陶瓷不仅具有烧结温度低、烧结时间短、易制备大尺寸复杂形状构件等优异的工艺特点, 同时还具有优异的高温强度、耐腐蚀、耐磨损、抗热冲击等性能。目前, Si-SiC 复相陶瓷已被用于制备轴承、热交换器、密封环等工业制品^[2]。

Si-SiC 复相陶瓷的显微组织及性能取决于所用碳材料的显微结构与烧结工艺^[3,4]。用于制备 Si-SiC 复相陶瓷的碳材料很多, 其中碳毡因其价格低廉、来源广而成为制备 Si-SiC 复相陶瓷的理想材料, 尤其当碳毡浸渍树脂后, 室温下可对其进行机械加工, 从而进一步提高了 Si-SiC 复相陶瓷制备复杂形状制品的能力。然而, 迄今为止有关碳毡制备 Si-SiC 复相陶瓷的报道很少^[5], 因此有必要开展这方面的研究。

本文对比了浸渍与未浸渍树脂的碳毡硅化处理后的显微组织与性能, 并探讨了烧结时间对其显微组织的影响。

1 实验方法

实验选用粒径为 5 mm 的硅粒为硅源, 选用碳毡与浸渍酚醛树脂的碳毡作为制备 Si-SiC 复相陶瓷的碳材料。浸渍树脂碳毡的制备过程如下: 首先将碳毡在酚醛树脂溶液中浸渍 24 h 后, 然后取出并放入到温度为 135 °C 烘箱固化 10 h, 再将固化后试样

放入到 N₂ 气氛保护下的厢式炉中进行碳化处理, 碳化温度为 1 200 °C, 保温 4 h。

碳化后, 将碳毡及浸渍树脂的碳毡放入装有硅粒的石墨坩锅中, 在氩气保护下的石墨电阻炉中进行硅化处理, 硅化处理温度为 1 550 °C, 处理时间分别为 1, 30 和 180 min。硅化后, 将试样切成 40 mm × 5 mm × 4 mm 的条状并抛光。

采用排水法测定试样的密度和气孔率; 采用三点弯曲法测定试样的断裂强度, 跨距 20 mm, 加载速率 0.5 mm/min; 利用金相显微镜对试样的显微组织进行观察, 利用扫描电镜对所用碳材料的断口形貌进行观察, 利用 X 射线衍射技术测定 Si-SiC 复相陶瓷的相组成。

2 实验结果

2.1 树脂对碳毡硅化处理后的显微组织与性能的影响

图 1(a) 为碳毡硅化处理 1 min 后的显微组织。图中白色区域为游离硅, 灰色区域为碳化硅。可以看出, 反应生成的碳化硅颗粒细小并均匀分布在游离硅中; 但当碳毡浸渍树脂后, 反应生成的碳化硅的颗粒粒径及分布均不均匀, 如图 1(b) 所示。表 1 对比了浸渍与未浸渍过树脂的碳毡硅化处理 1 min 后的基本性能。可以看出, 碳毡浸渍树脂虽然可以有效提高碳毡及其硅化处理后的密度, 减少试样中的游离硅含量, 但其断裂强度却较低。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59772013

收稿日期: 1999- 09- 04; 修订日期: 1999- 11- 05

作者简介: 黄清伟(1970-), 男, 博士研究生

2.2 烧结时间对所制备的 Si-SiC 复相陶瓷显微组织及性能的影响

图 2(a) 为浸渍树脂的碳毡硅化处理 30 min 的显微组织。可以看出, 与硅化处理 1 min 后的显微组织相比, 材料中大颗粒碳化硅周围的细小碳化硅的粒径变小且数量减少; 当烧结时间延长至 180 min 时, 大颗粒碳化硅周围的细小碳化硅颗粒基本消融, 如图 2(b) 所示。对于未浸渍树脂的碳毡而言, 烧结时间对其硅化处理后的显微组织影响较小, 即使烧结时间延长至 180 min, 材料中的碳化硅

颗粒也未明显出现聚集长大现象, 如图 3 所示。强度测量表明, 烧结时间对试样强度的影响非常小。

2.3 Si-SiC 复相陶瓷的相组成

X 射线衍射结果表明, 浸渍与未浸渍树脂的碳毡硅化处理后的主晶相均为 α -SiC, β -Si 和游离 Si。

3 讨论

Si-SiC 复相陶瓷显微组织与所用碳材料中的碳分布及含量有关。对于未浸渍树脂的碳毡而言, 碳

表 1 浸渍与未浸渍树脂的碳毡硅化处理 1 min 后的基本性能

Table 1 Principal properties of Si-SiC composites prepared from carbon felt with and without phenol resin impregnation after sintering 1 min

Carbon material	Before silicification		After silicification		
	Density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Porosity / %	Content of Si / %	Fracture strength / MPa
Carbon felt	0.3	2.78	0.1	73.2	161
Impregnated carbon felt	0.6	2.92	0.3	54.3	110

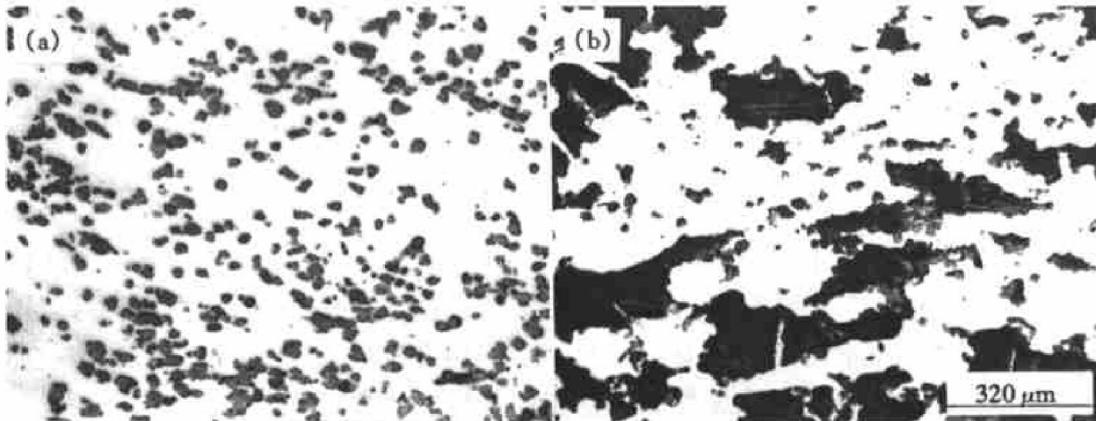


图 1 两种碳材料硅化处理 1 min 后的显微组织

Fig. 1 Optical micrographs of Si-SiC composites prepared from two carbon materials after sintering for 1 min (a) —Carbon felt; (b) —Impregnated carbon felt

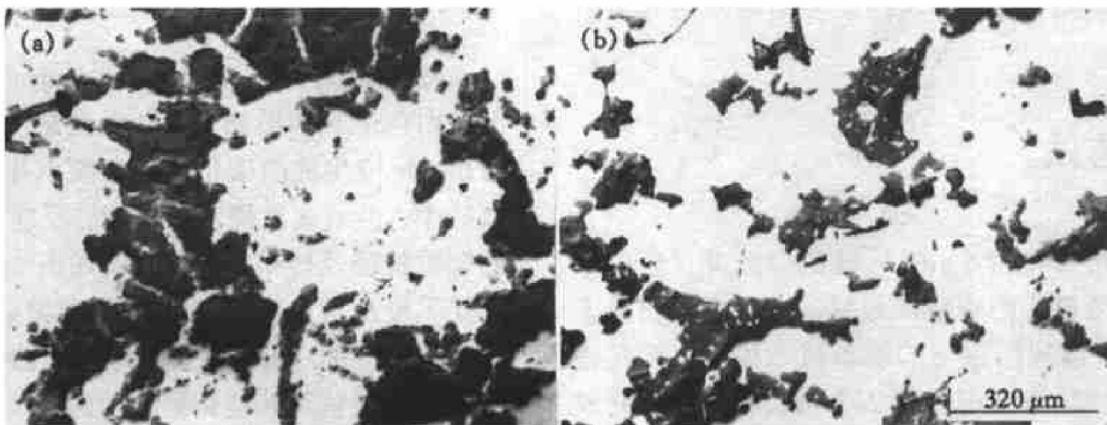


图 2 浸渍树脂的碳毡硅化处理不同时间后的显微组织

Fig. 2 Optical micrographs of Si-SiC composites prepared from impregnated carbon felt after sintering for 30 min (a) and 180 min (b), respectively

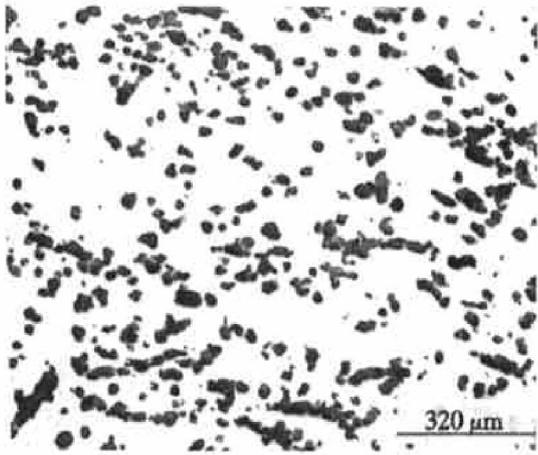


图 3 未浸渍树脂的碳毡硅化处理 180 min 后的显微组织

Fig. 3 Optical micrograph of Si-SiC composite prepared from carbon felt after sintering 180 min

毡中的碳纤维呈均匀分布(如图 4(a)所示)。当加热温度高于 1410 °C 时,硅熔化并在毛细管力的作用下渗入碳毡。在浸渗的同时熔融硅与碳反应生成碳化硅,该反应在碳纤维表面发生^[6~8]。因碳化硅与基体碳之间存在体积错配,碳化硅将不断地从碳基体表面剥落开来。表面剥落一方面有助于 Si/C 反应的快速进行,另一方面也使得反应生成的碳化硅颗粒呈不连续状分布在游离 Si 中,但碳化硅颗粒仍保持着碳毡中纤维束的线状特征。对于浸渍树脂的碳毡而言,存在于部分碳纤维之间的裂解碳改变了碳毡中碳的均匀分布特性(如图 4(b)所示),不均匀的碳分布又造成各处反应生成碳化硅颗粒粒径的不同,也就是说,在富碳区形成的碳化硅颗粒粒径较大,而在贫碳区形成的碳化硅颗粒粒径则较小。此外,碳毡中存在的裂解碳有助于提高 Si-SiC 复相陶瓷中的碳化硅数量,造成陶瓷密度增加,但大颗

粒碳化硅的出现又使得材料的断裂强度降低。

在熔融硅中,碳化硅颗粒表面具有一定的平衡碳浓度,其与粒径的关系为^[9]:

$$X_C(r) = X_C^0 \exp\left[\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right] \approx X_C^0 \left[1 + \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right] \quad (4)$$

式中 X_C^0 为粒径无穷大碳化硅表面的平衡碳浓度; γ 为碳与液相硅之间的界面能; V_m 为碳化硅的摩尔体积, r 为颗粒半径; R 为气体常数; T 为绝对温度。

由式(4)可知,小颗粒碳化硅表面的平衡碳浓度要高于大颗粒碳化硅表面的平衡碳浓度,这样便在不同粒径碳化硅颗粒之间形成碳的浓度梯度,并且碳的浓度梯度随碳化硅粒径差的增大而增大。在浓度梯度的作用下,碳将从小颗粒碳化硅表面向大颗粒碳化硅表面扩散,扩散到大颗粒碳化硅表面的碳达到过饱和并以碳化硅的形式重新析出。因此,随烧结时间的延长,小颗粒碳化硅逐渐消融,而大颗粒碳化硅将逐渐变大。对于粒径基本相同的碳化硅而言,由于碳化硅颗粒周围的平衡碳浓度基本相同,在相邻碳化硅颗粒之间难以形成碳的浓度梯度,因此不会出现碳化硅颗粒聚集长大现象。

Si-SiC 复相陶瓷的相组成与试样烧结过程中 Si/C 反应的放热过程相关^[3,9,10]。反应初期, Si/C 反应剧烈,由反应热引起的局部区域温升可以达到并超过 1800 °C,使 β -SiC 转变为 α -SiC; 随着烧结时间的延长, Si/C 反应的剧烈程度将大大减弱,由反应所引起的局部温升难以使后来形成的 β -SiC 转变为 α -SiC,这使得在该材料中除含有 β -SiC 外,还有一定量的 α -SiC 存在。

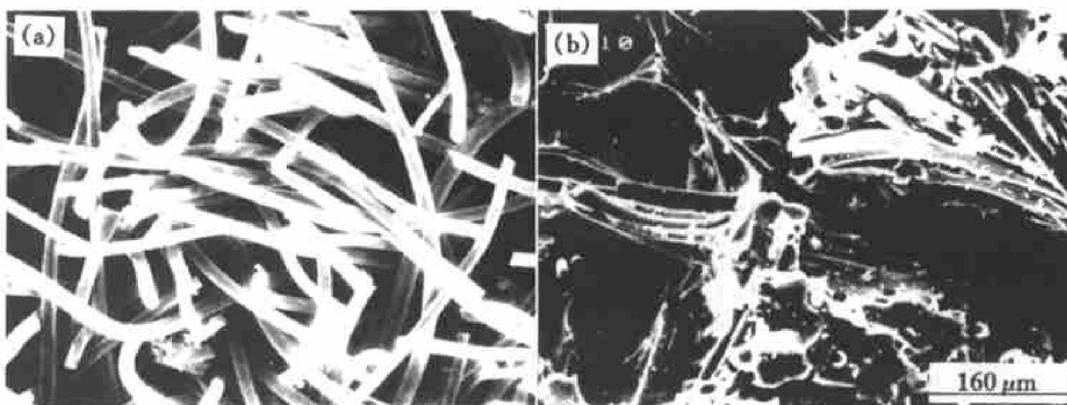


图 4 两种碳材料的断面扫描照片

Fig. 4 SEM micrographs of fractured surfaces of two carbon materials

(a) —Carbon felt; (b) —Carbon felt with polyzed carbon

4 结论

碳毡硅化处理后的显微组织与碳毡是否浸渍树脂有关,未浸渍树脂的碳毡硅化处理后的显微组织特点为反应生成的碳化硅颗粒细小并均匀分布在游离硅中;而浸渍树脂的碳毡硅化处理后的显微组织特点是反应形成的碳化硅颗粒粒径及分布均不均匀,随烧结时间延长,小颗粒碳化硅逐渐消融并在大颗粒表面重新析出。材料中大颗粒碳化硅的出现造成试样断裂强度的降低。 Si-SiC 复相陶瓷的主晶相为 $\alpha\text{-SiC}$ 、 $\beta\text{-SiC}$ 和游离 Si,不同晶型 SiC 的出现与试样烧结过程中 Si/C 反应热有关。

REFERENCES

- [1] Forrest C W, Kennedy P and Shennan J V. The fabrication and properties of self-bonded silicon carbide bodies [A]. Popper P ed. Special Ceramics 5. Stock-on-Trent [M]. U K: British Ceramic Research Association, 1972, 99~ 124.
- [2] HUANG Qing-wei(黄清伟), GAO Ji-qiang(高积强) and JIN Zhi-hao(金志浩). 反应烧结碳化硅材料研究进展 [J]. Ordnance Mater Sci and Eng(兵器材料科学与工程). 1999, 1(22): 49~ 54.
- [3] Ness J N and Page T F. Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide [J]. J Mater Sci, 1986, 4(21): 1377~ 1397.
- [4] Messner R P and Chiang Y M. Liquid-phase reaction-bonding of silicon carbide using alloyed silicon-molybdenum melts [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 4(73): 1193~ 1199.
- [5] Luthra K L, Singh R N and Brun M K. Toughened silicon composites process and preliminary properties [J]. Amer Ceram Soc Bull, 1993, 7(72): 79~ 85.
- [6] Chiang Y M, Messner R P, et al. Reaction-formed silicon carbide [J]. Mater Sci and Eng, 1991, A144(1): 63~ 74.
- [7] Sawyer G R and Page T F. Microstructural characterization of "REFEL" (reaction-bonded) silicon carbide [J]. J Mater Sci, 1978, 4(13): 885~ 904.
- [8] Li J G and Hausner H. Reactive wetting in liquid-silicon/solid-carbon system [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 4(79): 873~ 880.
- [9] Zhou H and Singh R N. Kinetics model for the growth of silicon carbide by the reaction of liquid silicon with carbon [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 9(78): 2456~ 2464.
- [10] Munir Z A. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods [J]. J Am Ceram Soc, 1988, 2(67): 342~ 349.

Effects of resin on microstructure and properties of Si-SiC composites prepared from carbon felt

HUANG Qing-wei, JIN Zhi-hao, GAO Ji-qiang

State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University,
Xi'an 710049, P. R. China

Abstract: The microstructure and properties of Si-SiC composites prepared by reaction sintering of liquid silicon and carbon felt with or without phenol resin impregnation were investigated. Experimental results showed that when carbon felt was used as reactant, the reaction-formed SiC particles were small and uniform in size and distribution. As for the impregnated carbon felt, the reaction-formed SiC particles were nonuniform in size and distribution, and the smaller SiC particles would dissolve with the increase of sintering time. The appearance of the large SiC particles resulted in the decrease of fracture strength. XRD results showed that the fabricated Si-SiC composites were composed of $\alpha\text{-SiC}$, $\beta\text{-SiC}$ and Si. The polytype of SiC was related to the reaction-heat during the sintering.

Key words: resin; Si-SiC composite; carbon felt; microstructure

(编辑 何学锋)