碳相含量对C-SiC-TiC-TiB_2复合材料结构和力学性能的影响

Effects of the Content of Carbon on the Structure and Properties of C-SiC-TiC-TiB_2 Composite

颜冲　肖汉宁　杨巧勤　李绍禄　彭文琴（湖南大学材料科学与应用化学研究所）
Yan Chong　Xiao Hanning　Yang Qiaoqin　Li Shaolu　Peng Wenqin
(Material Science & Applied Chemistry Institute, Hunan University)

[摘要]　研究了碳相含量对原位合成的碳/陶复合材料（C-SiC-TiC-TiB_2）的结构和性能的影响。结果表明：随着碳含量的增加，材料的抗弯强度下降。材料的烧结温度应随着碳含量增加相应提高，才能获得致密的碳/陶复合材料。

关键词　原位合成　碳相含量　结构　力学性能

[**Abstract**]　Effects of the content of carbon on the structure and properties of carbon/ceramic composite prepared by in-situ synthesis were studied. It is found that the bending strength of the composite decreases with the increase of carbon content. The sintering temperature of the composite should be higher to obtain a dense carbon/ceramic composites when the carbon content increases.

Keywords　in-situ synthesis　carbon content　structure　mechanical properties

1　前言

碳素材料具有优良的耐热性、导电性、润滑性和耐腐蚀性，广泛地应用在诸多领域[1]。但它的机械强度较低，在400℃以上的高温空气中容易发生氧化损失。而陶瓷材料的机械强度高、硬度大、耐磨损性好、高温下抗氧化能力强，但存在抗热冲击性、可机加工性和自润滑性较差的缺点。碳/陶复合材料则可将两种单一材料性能互补，显示出广泛的发展前景[2]。

碳/陶复合材料的制备技术，前人做过大量研究工作，而原位合成是近年发展起来的制备方法[3,4]。它具有工艺简单、原材料成本低及可实现特殊显微结构设计和获得特殊性能等优点。用此方法已经制备出很多性能优越的碳/陶复合材料。本文以炭纤维、炭黑、B_4C、TiO_2、SiO_2为原料，使之在高温下原位反应合成SiC、TiC和TiB_2，随后热压烧结以获得致密的块体材料，重点探讨了碳含量对碳/陶复合材料结构和力学的影响。

2　实验

2.1　原料

炭黑：上海吴泾炭黑厂生产，工业槽法炭黑，灰份<0.1wt%，平均粒度为15～20nm。

炭纤维：吉林炭素总厂生产，聚丙烯腈炭纤维，拉伸模量3450MPa，纤维直径6～8μm，密度1.76g/cm³，使用前切成3～5mm的短纤维。

B_4C：中南工业大学粉冶所生产，纯度大于98wt%，游离硼为0.17wt%，密度2.52g/cm³，平均粒度1.27μm。

TiO_2：工业特级钛白粉，纯度大于99wt%，密度4.0g/cm³，平均粒度0.1μm。

SiO_2：以长沙水玻璃厂生产的硅溶胶为原料。硅溶胶指标：SiO_2含量为25.8wt%，Na_2O含量小于0.3wt%，密度为1.14g/cm³。以SiO_2与尿素的摩尔比为4∶1的量加入尿素进行氨解。氨解前先把尿素加少量去离子水溶解后与硅溶胶混合，在水浴中加热，恒定温度在80℃左右。同时通入NH_3并不断搅拌，把得到的SiO_2放在干燥箱中干燥，磨碎备用。

2.2　配方及制备工艺

各配方的质量组成如表1所示。碳相含量逐渐升高，陶瓷相含量相应降低。为了便于比较，根据理论计算，设定原位反应后，复合材料物相组成中 SiC、TiC 和 TiB_2 的体积百分比保持为2∶2∶1不变。每个配方分别配料100g，以乙醇为分散介质用JH 型多用切碎机的高速搅拌功能使炭纤维及各种粉末分散均匀，然后在100℃烘箱中快速干燥脱去乙醇，过20目筛（造粒）后备用。将混合好的原料预成型后直接装入石墨模具内，在Φ100-2型多功能热压炉中于1800～1900℃下加压烧结，恒定压力25MPa，保温30min，升温速率20～30℃/min。炉内抽真空后充氮气保护。

表1　多组份碳/陶复合材料的原料配比（wt%）

Table 1　Compositions of starting material in the composite

试样	炭纤维	炭黑	SiO_2	B_4C	TiO_2
1	1.1	32.5	21.5	4.1	40.8
2	1.1	33.4	21.2	4.0	40.3
3	1.2	34.4	20.8	4.0	39.6
4	1.2	35.5	20.4	3.9	39.0
5	1.3	36.7	20.0	3.8	38.2
6	1.4	38.0	19.5	3.8	37.3
7	1.4	39.4	18.9	3.7	36.6

2.3　性能测试及结构分析

将热压烧结后的试片首先切割成35mm×5mm×4(±0.5) mm 的试条经研磨后用排水法测定体积密度；采用 SKZ-500A 型数显抗折试验机测定抗弯强度(三点弯曲法，跨距28mm)；用 Siemens 公司 D5000型 X 射线衍射仪(XRD)分析物相组成；用日本电子 JMS-35C 扫描电镜（SEM）观察试样表面和断口的显微结构。

3　结果与讨论

图1为材料烧结后的 XRD 的分析结果。结果表明，在烧结后的试样中都没有发现 B_4C、TiO_2和 SiO_2晶相，而出现了 TiB_2、TiC 和 SiC 的衍射峰。说明在烧结过程中发生了原位合成反应，其反应式可归纳如下：

$$2TiO_2 + B_4C + 3C \rightarrow 2TiB_2 + 4CO \quad (1)$$

$$TiO_2 + 3C \rightarrow TiC + 2CO \quad (2)$$

$$2TiC + B_4C \rightarrow 2TiB_2 + 3C \quad (3)$$

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO \quad (4)$$

根据事先计算的原料配比，当 B_4C、TiO_2和 SiO_2被完全反应后，各配方烧结后的物相组成如表2。

图2是材料中碳相含量与材料抗弯强度关系。随着材料中碳含量的增加，抗弯强度降低。图3是不同烧结温度下材料抗弯强度的比较。可以看出，在1900℃下烧结比在1800℃下烧结材料抗弯强度要高。且随着碳含量的增加，差异更加明显。说明随着碳含量的增加，应相应提高材料的烧结温度。

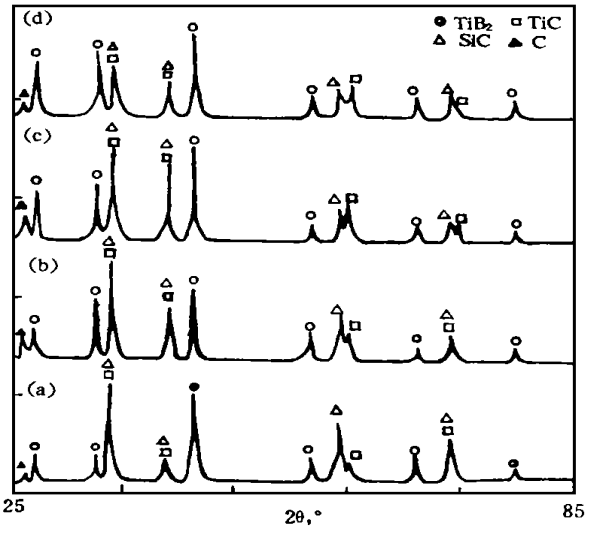

图1　材料烧结后的 XRD 分析结果

Fig. 1　XRD patterns of the composites sintered at various temperatures

(a) 1# 1800℃; (b) 3# 1800℃

(c) 5# 1900℃; (d) 7# 1900℃

表2　原位合成复合材料的组成和性能

Table 2　Compositions and properties of composites after in-situ synthesis

试样	成分，vol%				烧结温度 ℃	体积密度 g/cm³	相对密度 %	抗弯强度 MPa
	C	SiC	TiC	TiB_2				
1	10	36	36	18	1800	3.85	97.4	458
2	15	34	34	17	1800	3.71	96.4	443
3	20	32	32	16	1800	3.70	98.4	421
4	25	30	30	15	1900	3.35	98.1	390
5	30	28	28	14	1900	3.49	98.0	348
6	35	26	26	13	1900	3.39	97.7	313
7	40	24	24	12	1900	3.21	95.4	253

图4为1#、4# 样品1800℃下热压烧结后试样断口的 SEM 形貌照片。1# 配方由于碳含量较低，观测到的主要是 SiC、TiC 和 TiB_2陶瓷晶相，晶粒组织在试样中分布较均匀，残留气孔小，因而表现出较高的强度。随着碳含量的增加，原位反应后生成的陶瓷相在试样中分布不均，出现局部聚集，材料抗弯强度下降。图5是4# 样品在1800℃和1900℃下的烧结试样断口照片。1800℃下烧结时陶瓷相的局部分布和残留气孔的存在可能是其强度不如1900℃下烧结体的重要原因。材料中碳含量增加时应相应提高烧结温度，才能得到致密高强材料。

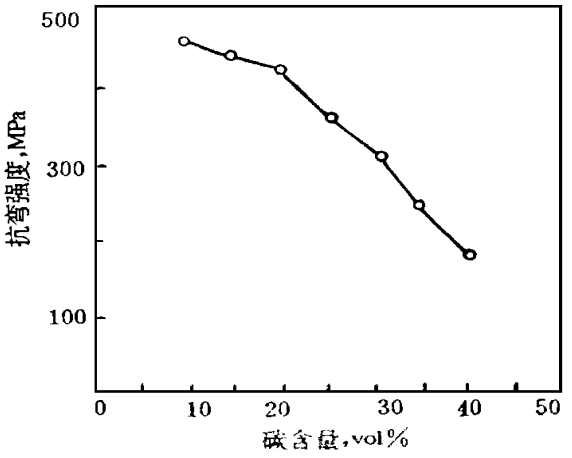

图2 碳含量与材料抗弯强度的关系

Fig. 2 Effect of carbon content on bending strength

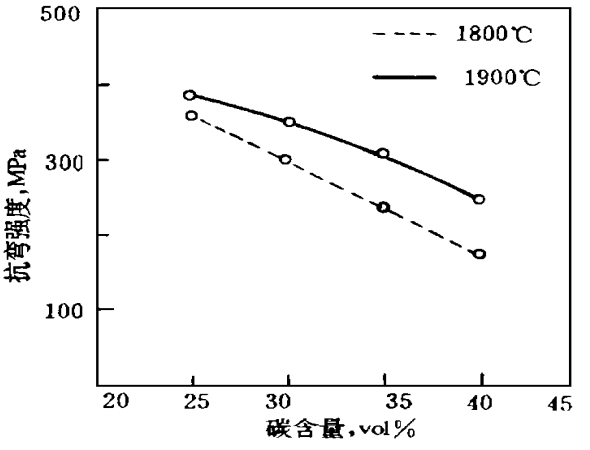

图3 不同烧结温度下抗弯强度

Fig. 3 The bending strength of the composites sintered at 1800℃ and 1900℃

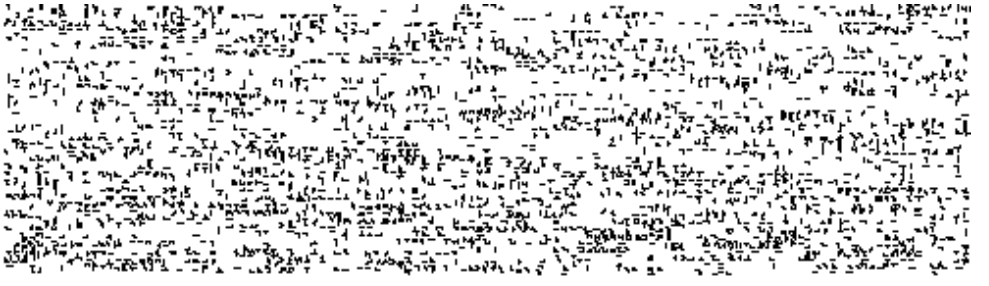

图4 烧结试样断口的SEM 形貌图 (a) 试样1; (b) 试样4

Fig. 4 SEM micrographs of fracture of the composite (a) sample 1; (b) sample 4

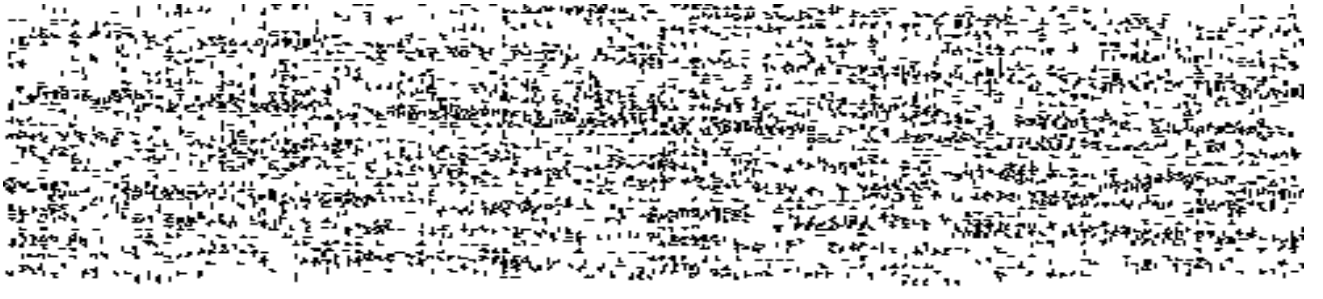

图5 4# 样品断口的SEM 形貌图 (a) 烧结温度1800℃; (b) 烧结温度1900℃

Fig. 5 SEM micrographs of fracture of the sample 4 (a) sintered at 1800℃; (b) sintered at 1900℃

4 结论

采用原位合成的方法, 以炭黑、炭纤维、B_4C、TiO_2、SiO_2为原料, 可制得 C-SiC-TiC-TiB_2复合材料。碳相含量对材料强度和烧结温度有显著影响。随着碳含量的增加, 材料强度降低。而材料的烧结温度则应随碳含量增加相应提高, 才能获得致密的碳/陶瓷复合材料。

参考文献

1 Fitzer E. Carbon, 1987, 25 (1): 163

2 李杰. 碳/陶复合材料浅析. 碳素, 1993, 64 (4): 12

3 张国军等. 材料导报, 1997, 11 (1): 1

4 严红革等. 材料科学与工程, 1997, 57 (1): 6

国家自然科学基金资助项目 (59772007)

稿件收到日期: 1998. 5. 28

颜冲, 男, 29岁, 硕士研究生。联系地址: 长沙市湖南大学研究生楼415室 (410082)