

硅化处理对碳纤维石墨化度的影响

Effects of Siliconizing on Graphitization Degree of Carbon Fiber

王秀飞¹, 黄启忠¹, 宁可焱², 尹彩流¹, 苏哲安¹, 朱建军¹

(1 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2 车辆传动国家重点实验室, 北京 100072)

WANG Xi-fei¹, HUANG Qi-zhong¹,

NING Ke-yan², YIN Cai-liu¹, SU Zhe-an¹, ZHU Jian-jun¹

(1 State Key Laboratory of Powder Metallurgy,

Central South University, Changsha 410083, China;

2 National Key Laboratory of Vehicle Transmission, Beijing 100072, China)

摘要: 对碳纤维在真空炉中进行 2100 ℃ 硅化处理。用 SEM 分析了碳纤维在硅化处理前后表面形貌的变化, 利用能谱测定了其硅化处理后的成分变化并加以分析, 用 X 射线衍射分析了热处理和硅化处理后的碳纤维石墨化度的变化。结果表明: 处理后的碳纤维出现富 C 的 SiC 表层, 内部为含有 SiC 的 C 芯, 并伴随有类球状 SiC 颗粒的形成。沿碳纤维径向分布的 SiC 含量呈现梯度分布, 其芯部的 SiC 含量为 2.46% (质量分数, 下同), 靠近表层的 SiC 含量增加到 7.53%, 表面的 SiC 含量达到 13.25%; 纤维表面的类球状颗粒为含 C 的 SiC 颗粒, 其中 SiC 的含量为 30.55%。在 2100 ℃ 热处理的碳纤维石墨化度几乎为 0, 而在 2100 ℃ 硅化处理的碳纤维石墨化度高达 48.5%。

关键词: 硅化处理; 石墨化; 碳纤维; 碳化硅

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)01-0052-04

Abstract: The carbon fiber was siliconized in vacuum oven at 2100 ℃. The surface morphology of carbon fiber was investigated by scanning electron microscopy (SEM). The composition of carbon fiber was analyzed by energy dispersive spectrum (EDS) technique. Graphitization of carbon fiber after heat-treatment and siliconizing was studied by X-ray diffraction (XRD). The results indicate that the surface and the interior of carbon fiber are composed of SiC surface with rich C element and carbon core with SiC, respectively. The spheroid SiC particles formed on the surface of carbon fiber. The SiC content in the carbon fiber is radial and grades distributing with its central content is 2.46% (mass fraction) in the fiber, gradually added to 7.53% near the fiber surface and 13.25% on the surface. The spherical particles on the fiber surface are SiC particles with rich C element, and its content is 30.55%. The graphitization degree of carbon fiber is nearly zero after heat-treatment at 2100 ℃, however it is about 48.5% after siliconizing at 2100 ℃.

Key words: siliconizing; graphitization; carbon fiber; silicon carbide

C/SiC 复合材料结合了碳纤维优异的力学性能、高温稳定性以及碳化硅基体的抗氧化能力, 在高温热结构材料方面极具优势^[1-3]。在高工作温度、强气流冲刷腐蚀和高应力的振动载荷等恶劣环境下, C/SiC 复合材料在战略导弹、多用途导弹喷管和航天飞机热防护系统等领域具有广阔的应用前景^[4,5]。

碳纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料的制备方法有很多, 如热压-烧结法 (HP Sinter), CVI 法、先驱体转化法 (PIP) 和熔 Si 浸渗法 (RMI) 等^[6-9]。由于 SiC 在复合材料中的形成方式不同, 硅化处理对碳纤维的性能不可避免产生一定的影响, 从而影响到复合材料整体

的性能。目前关于 Si 对碳纤维的影响的文献报道还较少, 基于此, 本工作研究了硅化处理对碳纤维表面的形貌、成分和碳纤维石墨化度的影响, 为 C/SiC 复合材料的应用研究提供一定的理论基础。

1 实验

1.1 材料的硅化处理

采用东丽公司的 T700 12K 碳纤维针刺整体毡, 把适量的硅粉 (-300 目) 和 SiO₂ 粉 (-100 目) (配比为 3:1) 置于石墨罐中, 碳纤维样品悬空放在粉末上

面,密封后置于真空热处理炉中,热处理温度为2100 。

1.2 试样的测试分析方法

用 JEOL 公司的 JSM-6360LV 扫描电子显微镜 (SEM) 分析热处理前后以及硅化处理前后碳纤维的表面形貌;用能谱仪 (EDS) 测定碳纤维的元素组成;用 Rigaku / 2550Dmax VB+ 18kW 转靶 X 射线衍射仪分析硅化处理前后碳纤维的物相组成和石墨化度的变化。

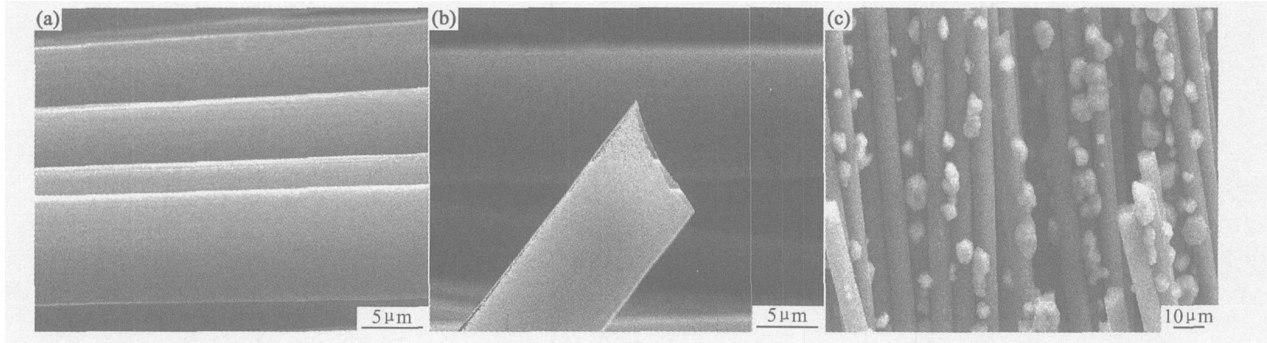


图1 碳纤维 SEM 表面形貌 (a) 未经热处理;(b) 2100 热处理;(c) 2100 硅化处理
Fig. 1 Morphologies of carbon fiber by SEM (a) without heat-treatment;
(b) after heat-treatment at 2100 ;(c) after silicification treatment at 2100

球状颗粒较均匀地附着在碳纤维的表面,大部分颗粒的尺寸为1~5 μm。

2.2 硅化处理后的能谱分析

对硅化处理后的碳纤维及其表面颗粒进行能谱分析,分析的位置分别见图2的A,B,C,D四处,分析结果见图3。

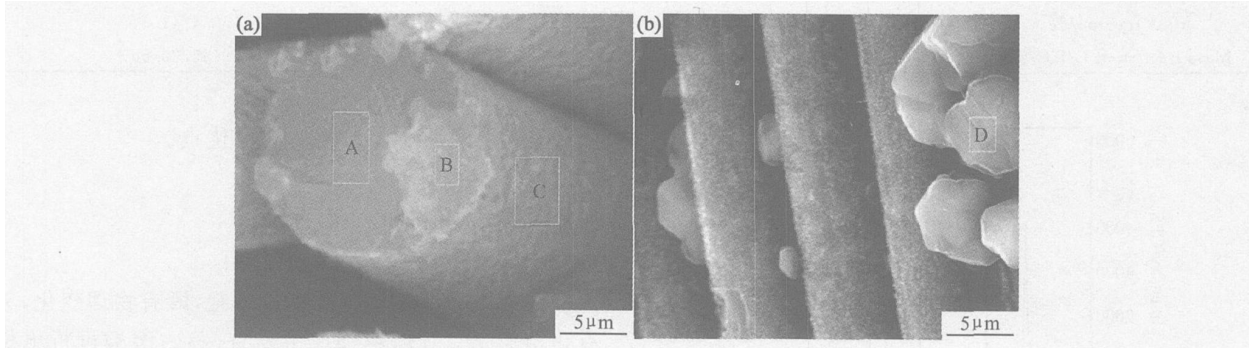


图2 能谱分析位置图 (a) 碳纤维端面;(b) 附着颗粒
Fig. 2 Position of EDS (a) section of carbon fiber; (b) adhered particle

的质量分数为13.25%,硅化处理后的碳纤维变成了外部为富C的SiC表层,内部为含有少量SiC的碳纤维芯部, SiC 均匀地沉积在C单丝周围。图4的X射线衍射分析表明材料内无Si和其他Si的化合物存在,因此类球状颗粒为含有C的SiC颗粒,在碳纤维周围的类球状颗粒D点的分析结果显示SiC的质量

2 实验结果与分析

2.1 硅化处理对碳纤维表面形貌的影响

图1a,b分别是未经热处理和经2100 热处理后的碳纤维SEM相片,可以看出,碳纤维表面光滑、无痕,2100 高温热处理对其表面形貌影响不大,碳纤维的直径由处理前的6~8 μm变化到处理后的5~6 μm,略有减小。图1c是碳纤维经硅化处理后的SEM相片,碳纤维表面呈现明显的鱼鳞状波纹,并有大量类

图3和表1的能谱分析结果表明:原始的碳纤维在硅化处理后,碳纤维的芯部即A点和B点有一定含量的Si元素存在,其SiC的质量分数分别达到了24.6%和7.53%,即在硅化处理过程中,硅原子扩散到了碳纤维的内部并形成SiC;纤维表层即C点的能谱分析结果表明,含Si量明显大于碳纤维的芯部, SiC

分数达到了30.55%。

2.3 硅化处理对碳纤维石墨化度的影响

图5为2100 处理后的碳纤维粉末X射线衍射图。从图5可以看出,进行硅化处理后的碳纤维成分只有C和SiC两种组分,没有SiO和Si的存在。图5a表明,碳纤维在2100 热处理的情况下,基本上没有

石墨化转变, X 射线衍射分析表明此时材料的石墨化度为 0; 图 5b 则表明碳纤维在 2100 ℃ 硅化处理后, 其石墨化度显著提高, X 射线衍射分析表明此时的石墨

化度高达 48. 5%。碳纤维的硅化处理能显著促进碳纤维的石墨化。
在这种情况下, 碳纤维的高强度几乎消失, 变成了

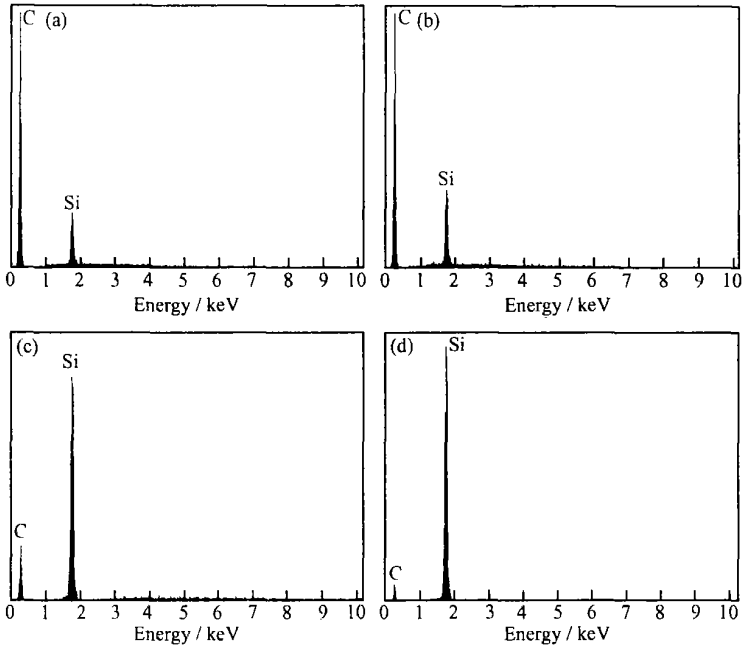


图 3 能谱分析结果 (a), (b), (c), (d) 分别是图 2 的 A, B, C, D 点对应能谱结果
Fig. 3 Analysis result by EDS (a), (b), (c), (d) corresponding analysis results of A, B, C, D points in the figure 2

表 1 能谱分析实验数据

Table 1 Analysis data by energy dispersed spectra

Position	A	B	C	D
Element	C/ Si	C/ Si	C/ Si	C/ Si
Atom fraction/ %	97. 6/ 2. 4	93. 0/ 7. 0	88. 3/ 11. 7	76. 6/ 23. 4
Mass fraction/ %	94. 5/ 5. 5	85. 0/ 15. 0	76. 4/ 23. 6	58. 4/ 41. 6
Mass fraction of C/ SiC/ %	97. 54/ 2. 46	92. 47/ 7. 53	86. 75/ 13. 25	69. 45/ 30. 55

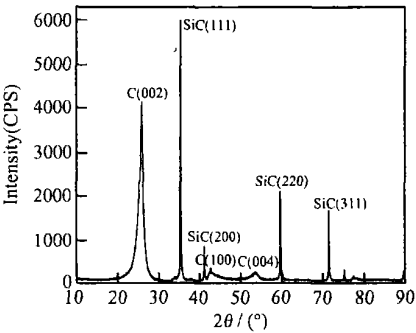


图 4 2100 ℃ 硅化处理后的碳纤维 X 射线衍射图
Fig. 4 X-ray diffraction pattern of carbon fiber after silicification treatment at 2100

的复合材料更能充分发挥二者的优点。

3 反应沉积机理分析

催化石墨化是一个复杂的过程, 既有物理变化, 又有化学变化。其作用机理主要有两种: 溶解再析出机理^[10]和碳化物转化机理^[11]。

对于本实验来说, 石墨化温度只有 2100 ℃, 碳化物转化机理不能解释 Si 的催化石墨化作用, 因此只能结合溶解再析出机理来解释在 2100 ℃ 硅化处理时促进石墨化和在纤维表面上形成 SiC 颗粒的原因^[12]。Si 与 SiO₂ 反应, 产生 SiO 气体, 在满足一定的温度和气相分压条件下, SiO 气体扩散到 C 纤维的表面形成 SiC 层, 即 SiC 在碳纤维的表面形成。不考虑表面过程时, 反应物质的传递依靠扩散方式穿透反应生成物

脆性的 SiC 纤维, 因此制备 C/ SiC 复合材料最佳方法是首先在纤维表面覆盖一层热解炭, 然后进行沉积硅, 以保护碳纤维免遭 Si 腐蚀, 这样碳纤维和 SiC 结合后

SiC 层而进入到碳纤维的内部。

以上反应过程分为异质基材外延生长和同质基材外延生长两个阶段。异质基材发生在沉积初期, 遵循传统的气相沉积理论^[13, 14], 仅存在于衬底表面上很小的范围内, 所得到的沉积物晶粒极为细小且呈各向同

性。随着沉积的进行, 在边界层内反应体系过饱和, 大量晶粒成核并竞争生长, 开始出现同质外延生长, 形成各向异性的细小鳞片状或者层状的晶粒聚集体。当晶粒成核不足时, 开始出现凝聚现象, 凝聚的小液滴具有一定的粘滞性并易于变形, 在向衬底表面的迁移、沉积

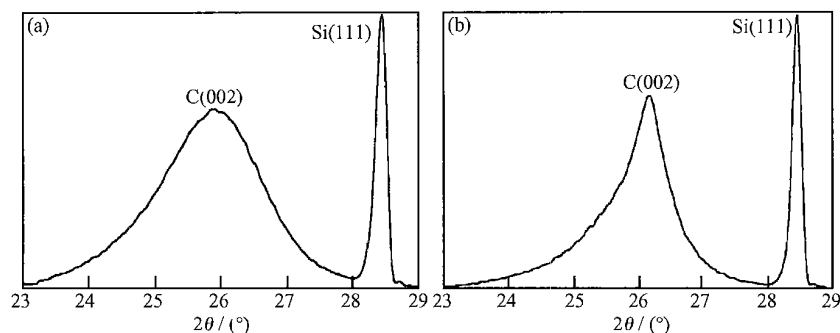


图5 2100 处理后的碳纤维粉末 X 射线衍射图 (a) 热处理; (b) 硅化处理
Fig. 5 X-ray diffraction patterns of carbon fiber powder after treatment at 2100
(a) heat-treatment; (b) silicification treatment

过程中相互碰撞发生进一步聚集或融合, 逐步形成颗粒状的晶粒聚集体。

4 结论

(1) 碳纤维在 2100 硅化处理后, 表面出现 鱼鳞状的富 C 的 SiC 层波纹, 并伴随有含 C 的类球状 SiC 颗粒的生成, 碳纤维内部为含有 SiC 的 C 芯。

(2) 沿碳纤维的径向分布的 SiC 含量呈现梯度分布, 在碳纤维的芯部, SiC 的质量分数为 2.46%, 直到纤维表面的 13.25%; 纤维表面的类球状颗粒为含 C 的 SiC 颗粒, 其 SiC 的质量分数为 30.55%。

(3) 硅化处理的碳纤维石墨化度显著提高, 在 2100 热处理的碳纤维其石墨化度几乎为 0, 而硅化处理的碳纤维石墨化度高达 48.5%。

参考文献

- [1] NASLAIN R. High-temperature Ceramic Matrix Composites [M]. London: Woodhead Publications, 1993. 735.
- [2] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展 [J]. 航空制造技术, 2003, (1): 24-32.
- [3] 刘文川. 热结构复合材料的制备及应用 [J]. 材料导报, 1994, 8(2): 62-66.
- [4] KRENKEL W, HEIDENREICH B, RENZ R. C/G-SiC composites for advanced friction systems [J]. Advanced Engineering Materials, 2002, 4(7): 427-436.
- [5] 肖鹏, 熊翔, 王林山, 等. C/G-SiC 陶瓷刹车制动材料的制备及其性能 [J]. 中南工业大学学报, 2002, 33(2): 118-121.

- [6] XU Yong-dong, CHENG Lai-fei, ZHANG Li-tong. Carbon/silicon carbide composites prepared by chemical vapor infiltration combined with silicon melt infiltration [J]. Carbon, 1999, 37: 1179-1187.
- [7] 宋麦丽, 王涛, 闫联生, 等. 高性能 C/SiC 复合材料的快速制备 [J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 57-60.
- [8] KRENKEL W, HENKE T. Design of high performance CMC brake discs [J]. Key Engineering Materials, 1999, 164-165(2): 421-424.
- [9] 余惠琴, 陈长乐, 邹武, 等. C/G-SiC 复合材料的制备与性能 [J]. 宇航材料工艺, 2001, (2): 28-32.
- [10] 李玉敏. 催化石墨化 [J]. 炭素, 1982, (2): 18-20.
- [11] OYA A, OTIANI S. Catalytic graphitization of carbon by various metals [J]. Carbon, 1979, 17(2): 131-137.
- [12] 刘兴, 黄启忠, 苏哲安, 等. 化学气相反应法制备 SiC 涂层 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(7): 906-909.
- [13] BARRY G. Kinetics of graphitization of carbon-felt/carbon-matrix composites [J]. Carbon, 1974, 12: 405-416.
- [14] FISHMAN G S, PETUSKEY W T. Thermodynamic analysis and kinetic implications of chemical deposition of SiC from Si-G-Cl-H gas systems [J]. J Am Ceram Soc, 1985, 68(4): 185-190.

基金项目: 车辆传动国家重点实验室基金项目 (51457030105QT7106); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 资助项目 (2006CB600901)

收稿日期: 2006-05-08; 修订日期: 2006-11-01

作者简介: 王秀飞 (1970-), 男, 高级工程师, 博士研究生, 主要从事 C/G-SiC 复合材料和粉末冶金摩擦材料的研究, 联系地址: 湖南长沙中南大学粉末冶金国家重点实验室 (410083)。