

硅含量对 C/G-SiC 复合材料性能的影响

Effects of Si Content on Mechanical Properties of
C/G-SiC Composites

王秀飞¹, 黄启忠¹, 苏哲安¹, 杨鑫¹, 吴才成², 宁克焱²
(1 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2 中国北方车辆研究所 车辆传动国家重点实验室, 北京 100072

WANG Xiu-fei¹, HUANG Qi-zhong¹,

SU Zhe-an¹, YANG Xin¹, WU Cai-cheng², NING Ke-yan²

(1 State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South
University, Changsha 410083, China; 2 National Key Laboratory of Vehicle
Transmission, China North Vehicle Research Institute, Beijing 100072, China

摘要：以炭布、环氧树脂和硅粉为原料,采用温压-原位反应法制备了碳纤维增强的碳化硅复合材料(2D C/G-SiC),考察了硅粉含量对材料结构和性能的影响。实验结果表明:随着硅粉含量的增加,材料的密度和石墨化度呈明显增加的趋势,材料的相对密度却逐渐减小,材料的弯曲强度呈现下降的趋势,但对剪切强度影响不大。在2100℃硅化处理后,材料的石墨化度由未添加硅时的21.7%增大为添加35%(质量分数,下同)时的45.2%,添加的硅与碳纤维和树脂炭反应后形成了SiC,沿碳纤维分布,材料中均不再含有自由的硅单质;当硅含量达到30%以上时,在纤维周围还有一些富碳的SiC颗粒存在。

关键词: C/G-SiC 复合材料; 硅化; 弯曲强度; 石墨化度

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007-09-0047-04

Abstract: Carbon fiber reinforced silicon carbide composites were fabricated by warm compaction-*in situ* reaction process. The effects of Si content on the structure and properties of C/G-SiC were investigated. The results showed that with the increase of silicon, the density and the graphitization degree of the C/G-SiC composites gradually increased while the relative density was getting decreased and the flexural strength was lowered. But the shear strength had no obvious changes. After siliconizing at 2100 °C, the graphitization degree of the C/G-SiC materials increased from 21.7% to 45.2% when silicon added up from zero to 35% (mass fraction). Silicon carbide was formed and distributed along the carbon fiber when Si reacted with carbon fiber and resin carbon. All Si was changed into SiC in the composite. When Si was over 30% (mass fraction), there were some carbon riched SiC particles around carbon fiber.

Key words: C/G-SiC composite; siliconizing; flexural strength; graphitization degree

C/G-SiC 复合材料结合了碳纤维优异的力学性能、高温稳定性能以及碳化硅基体的抗氧化性能,在高温热结构方面具有广阔的应用前景^[1-4]。在连续碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料中,碳纤维单向铺层增强碳化硅陶瓷基复合材料(UD C/G-SiC)单向性能好,但其余两向的性能很差,而且难以成型复杂形状的构件^[5,6];三维碳纤维编织物增强陶瓷基复合材料(3D C/G-SiC)成型方便,整体性能好,但成本过高^[7]。碳纤维布增强碳化硅复合材料成型工艺简单,可以制备复杂形状构件^[8],而且成本比3D C/G-SiC

低得多。因此,在高温结构部件方面具有广阔的应用前景。

本工作以工业硅粉、树脂和炭布为原材料,制备了2D C/G-SiC 复合材料,并研究了工业硅粉的添加量对所制备的碳纤维布增强碳化硅材料结构与性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

炭布: 吉林炭素厂生产的粗纱平纹布, 丝束 3K,

厚度 0.24mm , 碳纤维单丝强度 3 57GPa。采用环氧树脂作为黏结剂, 硅粉采用- 300 目的工业硅粉, Si ≥ 99.8%(质量分数)。

1.2 试样制备

采用浆料涂刷-模压法制备炭布预成型体。把工业硅粉称量后放入一定量的树脂中, 树脂用酒精稀释, 搅拌均匀。将炭布裁切成一定的形状, 把混合好的浆料均匀地涂刷在炭布表面, 干燥后叠层, 用 XOLB-D 硫化机热压成型, 经炭化、2100℃硅化处理, 进行酚醛树脂的浸渍增密使其致密化, 得到碳纤维增强碳化硅复合材料。

1.3 性能测试

采用排水法测试 C/ G-SiC 复合材料的密度。本工作采用精度为 0.1mg 的 TG328A 光学分析天平称量试样, 由于试样表面有孔隙, 测量试样的水中质量前需要进行防渗水处理, 在试样表面涂覆一薄层均匀完整的凡士林, 依次测量干燥试样在空气中的质量、涂层后试样在空气中的质量、涂层后试样在水中的质量, 依据公式(1) 计算试样的密度 d 。

$$d = \frac{m_1 \rho}{m_2 - m_3} \tag{1}$$

式中: ρ 为实验温度下液体介质的密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; m_1 为干燥试样在空气中的质量(g ; m_2 为涂层后试样在空气中的质量(g ; m_3 为涂层后试样在水中的质量(g 。

采用 CSS21101 系列电子万能试验机测试试样的力学性能。复合材料的弯曲强度采用三点弯曲法测定, 短梁剪切实验见 ASTM D-2344 标准, 弯曲强度和剪切强度均取 5 根试样的平均值。

用 JEOL 公司的 JSM-6360LV 扫描电子显微镜(SEM)观察试样的形貌。用能谱仪(EDS)测定材料的元素组成; 用 Rigaku / 2550Dmax VB + 18kW 转靶 X 射线衍射仪分析硅化处理前后样品的物相组成和材料的石墨化度。

2 结果与讨论

2.1 硅含量对复合材料密度的影响

本工作考察了 5 种不同硅粉含量制备的炭布增强 C/ G-SiC 复合材料的密度。不同硅含量 C/ G-SiC 复合材料的密度如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 在相同的工艺条件下, 随着硅粉含量的增加, 材料的密度呈明显的增加趋势; 当硅粉含量达到 30% (质量分数, 下同) 时, 密度达到最大值; 继续增加硅粉含量, 密度又有所减小。分析原因如

表 1 不同硅含量 C/ G-SiC 复合材料的密度

Table 1 Density of C/ G-SiC composites with different Si contents

Sample	Mass fraction of silicon / %	Mass fraction of SiC / %	Density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
1#	0	0	1.69
2#	10	14.3	1.75
3#	20	28.6	1.77
4#	30	42.9	1.81
5#	35	50.0	1.79

下: 由于在高温热处理和硅化处理后, 硅粉与炭基体和碳纤维生成 SiC, 而 SiC 的密度(约 3.2 g/cm^3) 远高于碳纤维和树脂炭的密度, 因此随着硅粉含量的增加, 生成的 SiC 含量随之增大, 从而导致了 C/ G-SiC 复合材料的密度提高。但是, 随着硅的加入, 生成 SiC 所需的碳增多, 硅粉对碳纤维的侵蚀作用加大, 材料内的孔隙增多, 使材料的整体密度反而减小。

2.2 硅含量对复合材料力学性能的影响

表 2 是不同硅含量 C/ G-SiC 复合材料的三点弯曲强度和剪切强度。从表 2 可以看出, 当不加入硅粉时, 材料的抗弯强度最大, 其弯曲强度为 84.2MPa; 而在加入硅粉的试样中, 随着硅粉加入量的增大, 材料的弯曲强度出现逐渐降低的趋势, 硅粉含量为 10% 时, 材料的弯曲强度为 75.6MPa; 当硅粉含量达到 35% 时, 其弯曲强度仅为 53.4MPa。

表 2 硅含量对复合材料力学性能的影响

Table 2 Effects of Si content on the mechanical properties of the composites

Sample	Flexural strength / MPa	Flexural modulus / GPa	Shear strength / MPa
1#	84.2	17.6	10.07
2#	75.6	18.2	12.46
3#	71.8	20.6	9.97
4#	59.8	19.5	10.90
5#	53.4	16.4	11.85

2D C/ G-SiC 复合材料的断裂过程由以下过程组成: 首先基体开裂, 裂纹扩展, 纤维桥接, 裂纹遇到纤维/ 基体界面使界面破坏, 发生脱粘; 随着桥接纤维被拉断裂纹向前扩展, 断裂纤维拔出; 最后导致整体断裂。

图 1 为不同硅含量复合材料的应力-应变曲线。可以看出, 在未添加硅粉的情况下, 1# 材料中的纤维和基体逐渐断裂, 材料的断裂是明显的“假塑性”断裂, 在硅含量较少的 2# 和 3# 材料也表现出较明显的“假塑性”断裂特征。随着硅含量的增大, 材料中脆性断裂

的趋势增大。5[#] 材料的断裂曲线就显示出该材料具有较小的韧性, 而材料的脆性断裂趋势变大。

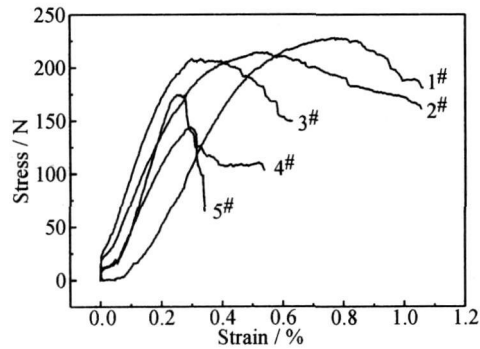


图 1 不同硅含量复合材料的应力-应变曲线
Fig 1 Stress-strain curve of C/G-SiC composites with different Si contents

在 2D C/G-SiC 复合材料中加入硅粉, 经过高温热处理和硅化处理, 在硅化处理过程中, 碳纤维会因为硅对纤维的侵蚀作用使纤维受到严重损伤, 从而使得纤维起不到良好的增强效果, 导致复合材料的“假塑性”特征变差。另一方面, 2D C/G-SiC 材料中随硅粉含量的增大, Si 与 C 反应后, 材料中留下的孔隙增多, 从而也导致材料的强度随着材料中硅含量的增大而降低。

不同硅含量 C/G-SiC 复合材料的层间剪切强度变化不大, 保持了较高的剪切强度水平。由表 2 的结果表明: 在硅含量为 0%~35% 的变化范围内, 硅含量的变化对材料的剪切强度影响不大。

2 3 硅含量对复合材料石墨化度的影响

对制备的 1[#] - 5[#] 试样在 2100℃ 进行高温石墨化及硅化处理, 通过 X 射线衍射分析表明: 2D C/G-SiC 复合材料组成相中只有 C 和 SiC 相, 硅与碳已经完全反应, 基体中没有残留的硅单质相。通过对材料进行 X 射线衍射分析, 测得复合材料的碳(002 层间距 d_{002} , 在 Frankin 模型的基础上, 由 Mering 和 Maire 公式计算石墨化度 $g^{[9]}$, 其简化形式为: $g = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} \times 100\%$ 。测定的复合材料石墨化度

如表 3 所示。

表 3 硅含量对 C/G-SiC 复合材料石墨化度的影响

Table 3 Effects of Si content on graphitization degree of the C/G-SiC composites

Sample	Graphitization degree / %
1 [#]	21.7
2 [#]	39.3
3 [#]	42.3
4 [#]	39.3
5 [#]	45.2

文献[10] 采用了 XRD 波峰分离法, 其原理如下: 用计算机分峰软件, 将波形混叠、不对称的衍射峰分解为数个波形对称的子峰, 使每一个子峰对应于材料中的一个组元, 并且对各个子峰的石墨化度分别进行计算, 均采取 3 种不同的峰位值取值法(峰顶值、重心值和半高宽中心值) 计算石墨化度, 然后求平均值作为该子峰的石墨化度。本工作采用峰顶法计算了 C/G-SiC 复合材料的石墨化度。

从表 3 可以看出, 随着硅含量的增加, 材料的石墨化度呈增高趋势。经过最终高温石墨化处理, 2D C/G-SiC 复合材料的石墨化度有明显提高。由于基体炭是难石墨化的玻璃态树脂炭, 碳纤维较难石墨化, 因此 1[#] 试样的石墨化度很低。随着硅的加入, 材料的石墨化度有了不同程度的提高。根据 Pampuch 和 Ness 等认为^[11, 12] 的硅对炭材料催化石墨化的溶解再析出机理, 硅在炭/炭复合材料中有催化石墨化作用, 导致材料的石墨化度提高。

2 4 复合材料的结构特征

图 2 为添加不同含量硅粉的复合材料经 2100℃ 高温石墨化处理后的显微组织。在 SEM 观察前首先对试样进行了超声波清洗、烘干。由图 2 可以看出: 添加的硅与碳纤维和树脂炭基体反应后形成了 SiC, 沿碳纤维分布; 而硅含量相对较高的 4[#] 和 5[#] 试样, 除了沿纤维分布的 SiC 外, 还有一些颗粒状的富碳的 SiC

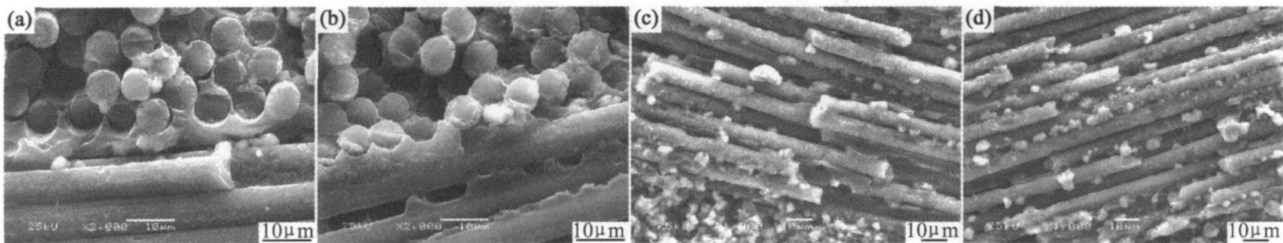


图 2 不同硅含量的 C/G-SiC 复合材料 SEM 微观结构
(a 2[#] 样品; (b 3[#] 样品; (c 4[#] 样品; (d 5[#] 样品

Fig 2 SEM images of C/G-SiC composites with different Si content
(a sample 2[#] ; (b sample 3[#] ; (c sample 4[#] ; (d sample 5[#]

颗粒存在。高温处理后的 X 射线衍射结果表明, 在 4 种添加硅的复合材料中, 试样内均不再含有硅单质。

高温处理后的材料内部 SiC 显微组织的形成与试样高温处理过程中的 C—Si 反应有关。当加热温度高于硅熔点时, 硅粉熔化后渗入到树脂炭与碳纤维的孔隙中。在浸渗过程中, 同时发生了熔融硅与固态树脂炭以及碳纤维之间的化学反应, 该反应按照溶解与析出的方式进行^[13, 14], 并以 β -SiC 的形式沉淀析出。

对于熔融渗硅法制备 C/G-SiC 复合材料时, 硅碳反应可分成以下三个阶段^[15]: (1 熔融硅最先进入缝隙并与其中的碳纤维或树脂炭表面接触后剧烈反应生成最初的 SiG-I 细晶薄层; (2 液态硅进入缝隙, 硅原子通过 SiG-I 层扩散至 G-SiC 界面与碳原子反应, SiC 在碳的纳米级晶粒上选择性成核长大, 最终形成致密的细晶 SiG-I 层, 界面向碳方向移动; (3 SiG-Si 界面的部分细晶 SiC 溶解于液硅中, 并重新析出较大的 SiC 晶粒, 从而形成粗晶 SiG-II 层。

对于温压-硅化法制备 2D C/G-SiC 复合材料, SiC 在 C/G-SiC 复合材料中的分布比较均匀, 基本可以认为 SiC 是由硅原位反应生成, 由于基体中与硅粉连通的毛细管缝隙较多, 液态硅在毛细管力作用下沿纤维方向流动, 硅碳进行反应。另外, 添加的硅含量不高时, 原位反应生成的 SiC 仍然属于孤立的“岛状”分散分布, SiC 未能形成完整的网络分布。在添加硅较多的 4[#] 和 5[#] 材料中, 有沿纤维方向分布的 SiC, 在纤维周围也有一些富碳的 SiC 颗粒存在。

3 结论

(1 在相同的工艺条件下, 随硅粉含量的增加, C/G-SiC 材料的密度由 $1.69\text{g}/\text{cm}^3$ 增大到 $1.81\text{g}/\text{cm}^3$ 。当硅含量达到 30% 时, 密度达到最大值; 硅粉含量达到 35% 时, 材料密度又有所减小, 减小到 $1.79\text{g}/\text{cm}^3$ 。

(2 在 C/G-SiC 的形成过程中, 由于硅对碳纤维的侵蚀作用使纤维受到严重损伤, 材料的弯曲强度随硅含量的增大而呈现下降的趋势。

(3 C/G-SiC 复合材料的石墨化度随着硅含量的增大而提高, 由未添加硅时的 21.7% 增大为添加 35% 时的 45.2%。

(4 经过 2100°C 硅化处理后, 硅与碳纤维和树脂炭反应后形成了 SiC, 沿碳纤维分布, 材料中均不再含有自由的硅单质; 当硅含量达到 30% 以上时, 在纤维

周围会有一些富碳的 SiC 颗粒存在。

参考文献

- [1] 王建方, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 热压工艺在 C_f/SiC 复合材料制备中的应用[J]. 航空材料学报, 2002, 22(3): 22-25.
- [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] KRENKEL W, HEIDENREICH B, RENZ R. C/G-SiC composites for advanced friction systems[J]. Advanced Engineering Materials, 2002, 4(7): 427-436.
- [4] 曹英斌, 张长瑞, 陈朝辉, 等. C_f/SiC 陶瓷基复合材料发展现状[J]. 宇航材料工艺, 1999, (5): 24-32.
- [5] LIU Wen-chuan, WEI Yong-liang, DENG Jing-yi. Carbon fiber reinforced G-SiC binary matrix composites[J]. Carbon, 1995, 33(4): 441-447.
- [6] 简科, 胡海峰, 陈朝辉, 等. 聚碳氧烷先驱体转化制备低成本陶瓷基复合材料[J]. 材料科学与工程, 2003, 21(1): 13-16.
- [7] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. $\text{C}_f/\text{Si-O-C}$ 复杂形状应用构件的制备[J]. 材料工程, 2001, (12): 43-45.
- [8] 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.
- [9] 张福勤, 黄启忠, 黄伯云, 等. 炭/炭复合材料石墨化度与导电性能的关系[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 45-48.
- [10] 钱崇梁, 周桂芝, 黄启忠. XRD 测定炭素材料的石墨化度[J]. 中南工业大学学报, 2001, 32(3): 285-288.
- [11] PAMPUCH R, WALASEK E, BIALOSKORSKI J. Reaction mechanism in carbon-liquid silicon systems at elevated temperatures[J]. Ceramics International, 1986, 12(2): 99-106.
- [12] NESS J N, PAPE T F. Micro structural evolution in reaction-bonded silicon carbide[J]. J Mater Sci, 1986, 21: 1377-1397.
- [13] FAVRE A, FUZELLIER H, SUPTIL J. An original way to investigate the siliconizing of carbon materials[J]. Ceramics International, 2003, 29(3): 235-243.
- [14] 刘兴坊, 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.
- [15] SCHULTE F J, ZERN A, MAYER J, et al. The morphology of silicon carbide in C/G-SiC composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 332(1-2): 146-152.

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

收稿日期: 2007-02-07; 修订日期: 2007-06-06

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研究院(410083)。