

DOI: 10.7652/xjtuxb201704010

碳纤维改性反应烧结碳化硅陶瓷组织及力学性能

宋索成, 鲍崇高, 陈子晗, 马娅娜

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 针对传统反应烧结碳化硅陶瓷中由于残硅量过多而引起力学性能下降的问题,提出了一种有效降低组织中残硅量的方法。该方法使用不同体积分数的短碳纤维作为碳源,添加碳化硼促进液硅渗入,有效降低了组织中的残硅量,制备出一种力学性能优异的复合陶瓷。对碳纤维的反应机理、烧结体组织演变和力学性能变化进行了分析,实验结果表明:碳纤维作为碳源主要是以溶解-沉淀的形式与硅反应,最终组织中形成了纤维状残硅;当生成的次生碳化硅堵塞渗硅通道后,硅与碳纤维以扩散形式反应;在碳纤维自搭建的贯穿网状结构和碳化硼的双重作用下,当添加体积分数为30%的碳纤维时,抗弯强度最高为 (482 ± 12) MPa;当添加体积分数为40%的碳纤维时,残硅体积分数为1.6%,残硅相尺寸仅为纳米级,断裂韧性最高为 (5.82 ± 0.37) MPa $\cdot$ m^{1/2}。

关键词: 反应烧结;碳纤维;力学性能;纳米级

中图分类号: TB321 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2017)04-0067-05

Microstructure and Mechanical Properties of the Reaction-Sintered Silicon Carbide Ceramics Modified by Carbon Fiber

SONG Suocheng, BAO Chonggao, CHEN Zihan, MA Yana

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: An effective method to reduce residual silicon content in reaction-sintered silicon carbide (RSSC) ceramics is presented to solve the problem that traditional RSSC ceramics have low mechanical properties for its high residual silicon content. The method helps to reduce the residual silicon content and to get composite ceramics with excellent mechanical properties by using short carbon fiber as carbon source and boron carbide to promote liquid silicon infiltration. The reaction mechanism of the carbon fiber, the microstructure evolution of the sintered body and the change of the mechanical properties are analyzed. Experimental results show that the carbon fiber reacts with silicon using dissolution-precipitation method to form fiber-like silicon in the sintering body, then the resulting SiC blocks the capillary and the carbon fiber reacts with the silicon by diffusion. Under the dual fuction of the self-supporting interpenetrating network structure of the carbon fiber and the boron carbide, the flexural strength reaches a peak value of (482 ± 12) MPa when 30% volume fraction of carbon fiber is added; while the residual silicon content decreases to 1.6% volume fraction, the silicon size is nanoscale and the fracture toughness reaches a peak value of (5.82 ± 0.37) MPa $\cdot$ m^{1/2} when 40% of carbon fiber is added.

Keywords: reaction sintering; carbon fiber; mechanical property; nanoscale

收稿日期: 2016-11-30。 作者简介: 宋索成(1989—),男,博士生;鲍崇高(通信作者),男,教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51372194)。

网络出版时间: 2017-02-20

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20170220.0044.004.html>

反应烧结碳化硅(reaction-sintered silicon carbide, RSSC)陶瓷具有烧结温度低、近尺寸成型、低成本以及可以制备复杂形状零件等优点,因此在航空航天、防弹装甲、发动机叶片、核反应堆容器等多领域应用潜力巨大^[1-6]。反应烧结碳化硅是将碳源、 α -SiC 和有机粘结剂均匀混合后制成的多孔素坯置于硅(熔点为 1 410 ℃)上,在温度 1 500~1 600 ℃时,液硅在毛细管力的作用下渗入素坯与碳源发生反应生成次生碳化硅,连接原有碳化硅形成连续陶瓷骨架,液态硅填充余下孔隙形成烧结致密体。然而,RSSC 陶瓷本身具有的高脆性限制了其工业应用,这主要由于碳化硅分子结构的键和特点导致的,更关键的是烧结后期液态硅填充孔隙形成的残硅力学性能较低^[7](强度大于 100 MPa,韧性大于 1 MPa $\cdot$ m^{1/2}),成为限制 RSSC 陶瓷发展的重要因素。

通常提高 RSSC 陶瓷力学性能的方式归纳起来有 3 个方面:①降低残硅含量;②颗粒增强;③纤维晶须增韧。西北工业大学高晓菊等探究了碳含量对反应烧结 SiC/B₄C 陶瓷的影响,指出碳含量的改变会影响烧结体的断裂形式^[8],但其力学性能提高有限,强度和韧性最高值分别为 358 MPa 和 3.96 MPa $\cdot$ m^{1/2}。Aroati 等利用碳化硼作为碳源制备反应烧结碳化硅^[9],避免了传统碳源裂解污染环境,然而由于碳源不充分导致组织残硅过多、未形成连续陶瓷骨架,强度仅为 270 MPa。由前期工作^[10]可知,碳化硼与硅反应生成的三元相具有高脆性,碳化硼提供的碳源含量有限,不利于力学性能提高。值得注意的是,碳化硼与硅的晶格错配导致了其有利于液硅的渗入。

通常提高碳含量可以有效降低组织中残硅量,但是随着碳含量的升高,次生碳化硅连接原有碳化硅堵塞渗硅毛细通道,组织中出现残余碳,力学性能急剧下降。碳纤维具有高含碳量(碳的质量分数大于 95%)、高强度、高模量和低密度等优点,往往被应用于各种材料之中以达到提高力学性能的目的;在反应烧结中,其高含碳量与液硅反应生成大量次生碳化硅有助于降低基体残硅量,未反应纤维可以有效提高烧结体韧性,避免了传统碳源烧结不完全产生的残余碳。

本文将短碳纤维引入 SiC/B₄C 浆料中,并添加纳米炭黑作为辅助碳源,于 1 600 ℃下保温 0.5 h,利用反应烧结法制备出超低残硅含量的 SiC/B₄C 复合陶瓷,并在此基础上研究了不同体积分数碳纤维对烧结体组织和性能的影响,分析了碳纤维的形

态演变以及硅化反应机理,为高性能航空航天材料的制备与研究提供了参考。

1 方 法

1.1 样品制备

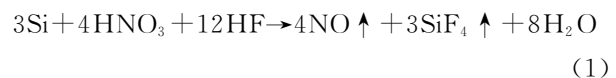
实验采用碳化硼(平均粒度为 14 μ m, $w(\text{B}_4\text{C})=97.5\%$,中国牡丹江有限公司生产),碳化硅(α -SiC,平均粒度为 14 μ m, $w(\text{SiC})=98.10\%$, $w(\text{SiO}_2)=0.36\%$, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)=0.07\%$,中国铸成有限公司生产),酚醛树脂(固含量为 45%,blue star 公司生产),纳米炭黑(N330),短碳纤维(T700,日本东丽公司生产)长度为 3 mm、直径为 6 μ m。实验中,酚醛树脂用无水乙醇溶解,质量浓度为 0.025 g $\cdot$ L⁻¹,充分溶解后与粉体混合,球料质量比为 2:1;用行星式球磨机(QM-3SP4)以 200 r $\cdot$ min⁻¹的速度球磨 4 h,加入短碳纤维再以 100 r $\cdot$ min⁻¹的速度球磨 2 h后手动搅干;在 180 MPa 下模压成型。5 种素坯成分如表 1 所示(为了表述直观,在下文中将碳纤维添加量由质量分数换算为体积分数分别为 10%、20%、30%、40%、50%)。

表 1 5 种素坯成分的质量分数

$w/\%$				
SiC	B ₄ C	碳纤维	炭黑	酚醛树脂
60.3	15.0	9.7	5.0	10.0
55.2	15.0	14.8	5.0	10.0
46.5	15.0	23.5	5.0	10.0
37.0	15.0	33.0	5.0	10.0
10.2	15.0	59.8	5.0	10.0

1.2 表征

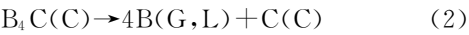
利用阿基米德 Archimedes 原理测试试样密度,XRD(X'Pert PROPW 3040160)分析材料物相组成,光镜(Leica DMI 5000M)和扫描电镜(HITA-CHI SU-8010)搭配能谱分析(OXFORD 7718)来分析其表面组织、断口形貌和元素组成,残余硅体积分数采用 DT2000 图像分析软件得出,每组统计数量为 10。试样尺寸为 3 mm $\times$ 4 mm $\times$ 25 mm,抗弯强度测试跨距为 16 mm,加载速度为 0.5 mm $\cdot$ min⁻¹,断裂韧性测试切口为 1 mm,跨距为 16 mm,载荷速度为 0.05 mm $\cdot$ min⁻¹。为了研究断口形貌,利用 HF 与 HNO₃ 体积比 1:7 的混合酸腐蚀 10 min 去除残余硅。反应方程式如下



2 结果及分析

2.1 相组成及密度

图 1 为试样的 X 射线衍射(XRD)图谱,组织由原 α -SiC、次生 β -SiC、 B_4C 和硅组成,未检测到硼、碳、硅三元相。根据硼、碳、硅三元相图^[11-13],在温度达到 2 200 ℃ 以上时,下式反应可以进行



式中:(C)代表结晶相;(G)为玻璃态;(L)为液态。当碳化硼分解为硼和碳后,碳会很快和硅发生反应生成次生碳化硅,反应式如下



式中:(S)代表固态。虽然烧结温度为 1 600 ℃,但酚醛树脂裂解后产生的碳和炭黑溶解在液硅中以及碳硅反应均为放热过程,导致局部温度升高,促使了碳化硼与硅的反应。由上述分析可知,相比较于碳化硼,液态硅渗入后会优先和碳进行反应。3 种碳源的加入有效地保护了碳化硼,促使碳化硼与硅反应程度降低,这与 XRD 的结果是一致的。图 1 中碳化硼的衍射峰向左偏移,这主要是由于硅元素扩散进入碳化硼晶粒中导致的。

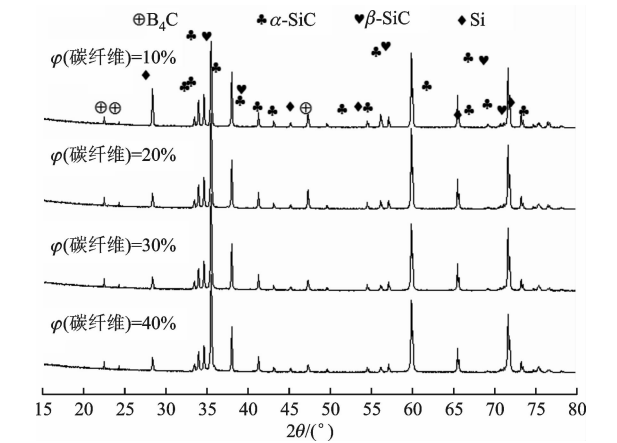


图 1 不同烧结体的 X 射线衍射图谱

B_4C 和 Si 的增多会降低烧结体的密度,烧结体密度会随着次生碳化硅的增多而升高。表 2 为 5 种烧结体密度和残硅量体积分数。由表 2 可见:随着碳纤维体积分数的增多,烧结体体积密度先升后降;当碳纤维体积分数为 40% 时达到最大为 $3.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;当碳纤维体积分数为 50% 时,纤维与硅反应生成的次生碳化硅在原碳化硅上长大并堵塞渗硅通道,导致渗硅不充分,体积密度下降。

残硅含量随着碳纤维体积的增多而降低,当添加体积分数为 40% 的碳纤维时,残硅体积分数降为 1.6%。

表 2 5 种烧结体密度与残硅量体积分数

碳纤维体积分数/%	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	残余硅体积分数/%
10	2.98	11.5 ± 1.2
20	3.00	9.3 ± 0.8
30	3.02	4.9 ± 0.5
40	3.04	1.6 ± 0.2
50	2.64	

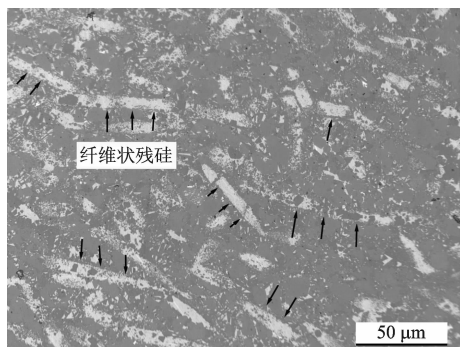
2.2 微观组织形貌

图 2a 为添加体积分数为 30% 的碳纤维时烧结体表面光镜形貌,图中白色相为硅,硅相呈纤维状分布,部分硅相中分布着灰黑色颗粒。图 2b 为表面扫描形貌,其中灰色相为碳化硅,白色为硅,黑色为碳化硼,对纤维状残硅中灰色相进行 EDS 元素分析,如表 3 中测试点 a 所示,其为碳化硅相。可见碳纤维与硅是以溶解沉淀方式进行的,碳纤维与液硅接触后表层碳元素逐渐溶解在液硅中,碳元素被运送至远端与硅反应,在原碳化硅上长大,最终碳纤维被硅逐渐替代,形成纤维状残硅,这有利于烧结体残硅的分散,降低硅岛尺寸。当碳源充足时,次生碳化硅最终占据原碳纤维位置,图 2a 和 2b 残硅相中碳化硅颗粒正好验证了这一点。图 2c 组织中出现了原碳化硅-次生碳化硅和碳化硼-硼、碳、硅三元相两种核壳结构,其中白色轮廓清晰的为原碳化硅,边缘包裹的浅灰色相为次生碳化硅,暗灰色为残余硅;黑色相为碳化硼,边缘亮灰色为硼、碳、硅三元相,三元相生成量低,XRD 中未能检测出;部分碳化硼颗粒在抛光过程中三元相剥落,这说明三元相具有高脆性。表 3 中 c 点的 EDS 表明碳化硼颗粒中间有少量硼元素,说明硅元素扩散进入碳化硼颗粒中,这和 XRD 结果一致。图 2d 为腐蚀后断口形貌,图中孔洞为残余硅位置,纤维状残余硅均匀分散在组织中,残硅边缘区域有大量纳米级次生碳化硅生成。

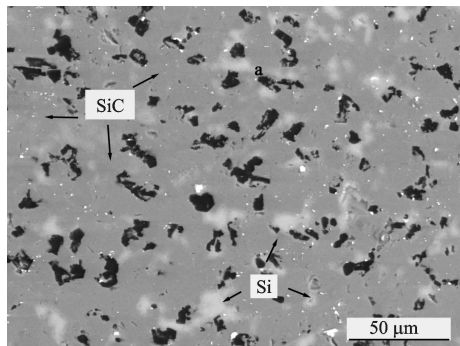
表 3 不同测试点的 EDS 元素组成

测试点	摩尔分数/%		
	B	C	Si
a		49.52	50.48
b	61.31	25.67	13.02
c	71.61	19.18	9.21
d		91.84	8.16

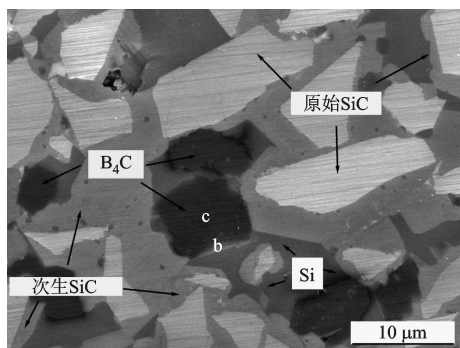
图 3 为添加体积分数为 40% 的碳纤维烧结体表面形貌。图中:灰色相为碳化硅,黑色相为碳化硼,黑条状为残余纤维,亮白色为硅,硅相的尺寸在



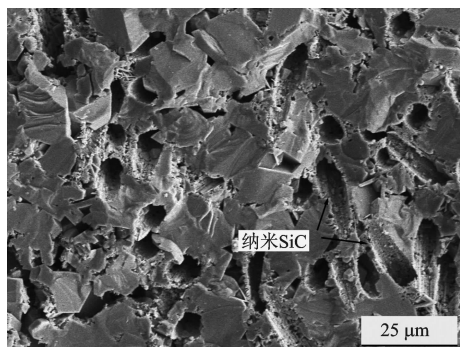
(a) 光镜表面形貌



(b) 背散射形貌



(c) 二次电子表面形貌



(d) 断口腐蚀后形貌

图 2 添加体积分数为 30% 的碳纤维烧结体组织形貌

纳米级;大部分纤维与硅通过溶解沉淀机制发生反应;随着反应的进行,当渗硅通道堵塞后,硅元素与余下的碳纤维通过扩散方式进行反应,纤维边缘与

硅反应生成次生碳化硅,硅元素扩散进入纤维内部,其 EDS 能谱分析如表 3 中测试点 d 所示。

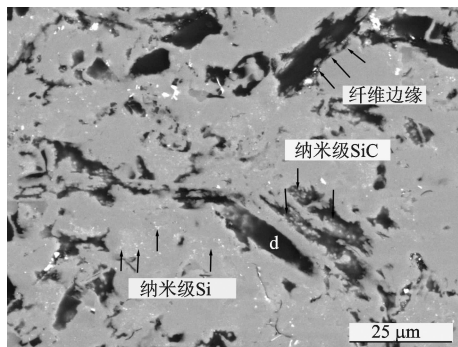
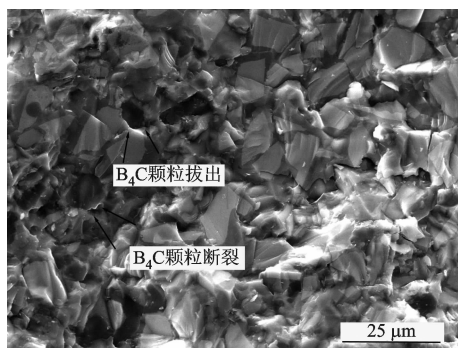
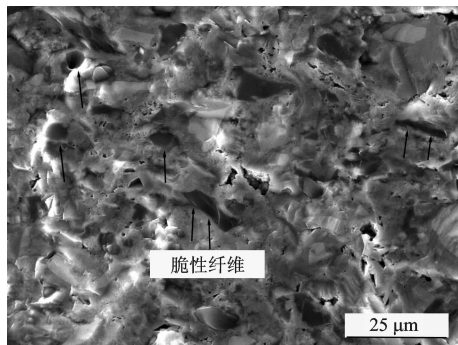


图 3 添加体积分数为 40% 的碳纤维烧结体表面形貌

通常 RBSC 陶瓷断裂时裂纹萌发开始于硅岛、孔洞、SiC/Si 界面,降低薄弱区域的体积分数有助于提高材料的性能。当裂纹萌生后, RBSC 陶瓷材料往往表现出脆性断裂(穿晶断裂)模式。图 4a 为添加体积分数为 20% 的碳纤维的断口形貌。图中,断口未发现纤维状残留物,碳纤维作为碳源与硅反应充分生成次生碳化硅;碳化硅的断裂形式是穿晶断裂,而碳化硼颗粒以穿晶/沿晶混合断裂形式发生断裂。图 4b 为添加体积分数为 40% 的碳纤维的断口形貌,组织中出现了碳纤维横向和纵向断裂,说明



(a) 添加体积分数为 20% 的碳纤维烧结体断口形貌



(b) 添加体积分数为 40% 的碳纤维烧结体断口形貌

图 4 不同碳纤维含量的烧结体断口形貌

液硅通过扩散方式与碳纤维反应,促使纤维丧失部分性能,出现了脆性断裂。

2.3 力学性能

由于碳纤维具有高强度、高模量等优点,因此被应用于反应烧结中。实验结果表明:在反应烧结过程中,一部分碳纤维作为碳源,通过溶解-沉淀的方式与硅反应转化为次生碳化硅,余下的碳纤维通过扩散方式与硅发生反应;边缘硅化后的碳纤维丧失部分性能,表现出脆性特性;碳化硼的加入保证了渗硅充分,改善了烧结体力学性能。

图5为5种体积分数的碳纤维烧结体的力学性能。由图5可见,随着碳纤维含量的升高,烧结体的力学性能先升后降,当添加体积分数为30%的碳纤维时,抗弯强度最高为 (482 ± 12) MPa;当添加体积分数为40%的碳纤维时,断裂韧性最大为 (5.82 ± 0.37) MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ 。复合陶瓷的力学性能是由组织中的组成相决定的,随着碳纤维体积分数的升高,残硅含量降低。虽然添加体积分数为40%的碳纤维时烧结体残硅最少,尺寸仅为纳米级,但是从图3可以发现碳纤维与组织结合不紧密,相比较于SiC/Si界面具有低的结合力,导致烧结体强度下降。当添加体积分数为40%的碳纤维时,有部分碳纤维保留了下来,硅化后的纤维具有一定的脆性,所以增韧效果一般。

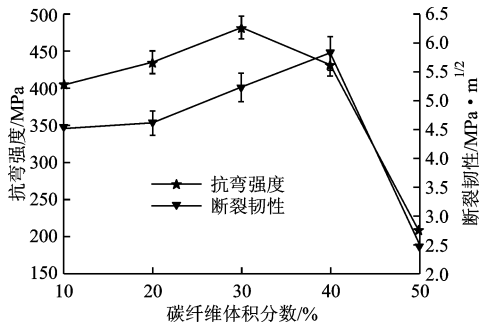


图5 添加不同含量碳纤维烧结体的力学性能

3 结论

本文以短碳纤维和炭黑作为碳源,添加碳化硼促进液硅渗入,利用反应烧结法制备了超低残硅含量的SiC/B₄C复合陶瓷。实验结果表明:组织中出现了原碳化硅-次生碳化硅和碳化硼-硼、碳、硅三元相两种核壳结构;碳纤维主要是以溶解-沉淀的形式与硅反应,形成纤维状残硅;当渗硅通道堵塞后,硅与碳纤维以扩散形式反应;碳纤维硅化后高的体积膨胀率有利于填充素坯中孔洞降低残硅量;当添加

体积分数为30%的碳纤维时,强度最高为 (482 ± 12) MPa;当添加体积分数为40%的碳纤维时,残硅体积分数最低为1.6%,尺寸为纳米级,韧性最高为 (5.82 ± 0.37) MPa $\cdot$ m $^{1/2}$ 。

参考文献:

- [1] 吕振林,高积强,王红洁,等. 添加元素对反应烧结碳化硅导电特性的影响[J]. 西安交通大学学报, 2000, 34(2): 92-94.
LÜ Zhenlin, GAO Jiqiang, WANG Hongjie, et al. Effect of additives on resistivity of reaction-bonded silicon carbide [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2000, 34(2): 92-94.
- [2] 黄清伟,金志浩,高积强,等. 反应烧结碳化硅的显微组织[J]. 西安交通大学学报, 2000, 34(2): 89-91.
HUANG Qingwei, JIN Zhihao, GAO Jiqiang, et al. Microstructure of reaction-bonded silicon carbide [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2000, 34(2): 89-91.
- [3] 赵黎明,鲍崇高,宋索成. 短碳纤维增强反应烧结碳化硅复合陶瓷机理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(S1): 183-186.
ZHAO Liming, BAO Chonggao, SONG Suocheng. Toughening mechanism of short carbon fiber reinforced reaction bonded silicon carbide composite ceramic [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(S1): 183-186.
- [4] LI Shuang, ZHANG Yumin, HAN Jiecai, et al. Effect of carbon particle and carbon fiber on the microstructure and mechanical properties of short fiber reinforced reaction bonded silicon carbide composite [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(4): 887-896.
- [5] LI Shuang, ZHANG Yumin, HAN Jiecai, et al. Random chopped fibers in reaction bonded SiC composite: morphology, etching and reinforcing properties [J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 551: 104-109.
- [6] ZHANG Zhao, ZHANG Yujun, GONG Hongyu, et al. Influence of carbon content on ceramic injection molding of reaction-bonded silicon carbide [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2016, 13(5): 838-843.
- [7] PAIK U, PARK H C, CHOI S C, et al. Effect of particle dispersion on microstructure and strength of reaction-bonded silicon carbide [J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 334: 267-274.

(下转第108页)