

碳/陶复合材料的制法与应用研究

唐绍裘 肖茜虹
(湖南大学化学化工系)

摘 要

本文概述了碳/陶复合材料研究与开发的历史和现状以及该类材料的技术特性及其应用领域,并简介了混合磨碎法、(热)压烧结法及浸渍法等制备碳/陶复合材料的基本原理。

关键词 碳/陶复合材料 技术特性 制备工艺

Research on Preparation and Application of Carbon Ceramic Composite

Tang Shaoqiu, Xiao Qianhong
(Department of Chemical Engineering, Hunan University)

In the paper, the history of research and development of carbon ceramic composite and its present situation are summarized also summarized here are its technical properties and its application realms. And the basic principles for preparing carbon ceramic composite are briefly introduced such as mixing size reduction process, hot processing sintering process and pickling process.

Key words carbon ceramic composite, technical properties, preparation technology

1 引 言

复合材料是由两种或两种以上性质不同的材料组合而成的新材料,性能上兼备了各组成材料的优点,克服或减弱了单一材料的弱点。复合材料的含义广泛,如混凝土及用焊接方法连接不同金属或塑料的宏观复合材料,以及以某种材料为基体,以另一种细小的材料(如粉末、纤维、晶须等)为增强剂,通过一定的工艺方法(缠绕、压制、喷涂及浇注等)制成的微观复合材料。

碳/陶复合材料属微观复合材料的一种。碳素材料由于比重小,导电,导热及优良的耐热、耐热冲击、耐腐蚀性与润滑性,从而广泛用于电器、机械、化学及冶金等工业部门。但是,由于它的密度及机械强度低,耐

氧化能力弱等缺点,使之应用受到了一定的限制。然而,氧化物、碳化物、硼化物及氮化物等陶瓷材料的机械强度和硬度高,抗氧化能力强,而耐热冲击性、可机械加工性及润滑性差,这与碳素材料形成了鲜明的对比。材料科学,特别是复合材料技术使得这两种材料巧妙地结合起来,以碳/陶复合材料的崭新面貌出现在新材料之中。它集碳和陶瓷材料的优良性能于一身,克服了各自的弱点,显示出了极其广泛的发展前景。

碳/陶复合材料是复合材料大家庭中年轻的一员。六十年代末至七十年代初,美、日、英、德等工业发达国家相继开展了对碳/陶复合材料的研究,尤以美国起步早,研究与开发的业绩显著。近年来,日本在这方面的研究也颇活跃。我国的研究起步较晚,但在1975年已

收稿时间:1995-10-21

通讯联系人:唐绍裘,湖南大学化学化工系,长沙:410082

研制出了一种碳纤维增强石英的复合材料。

用于制造碳/陶复合材料的原材料有:生焦、煅烧焦、碳纤维、热解碳及人造石墨等碳素材料及氧化物、碳化物、硼化物及氮化物等陶瓷材料。本文将着重介绍以碳纤维和 SiC 陶瓷进行复合的碳/陶复合材料。

2 碳/陶复合材料的原材料

制造碳/陶复合材料的原材料主要为碳纤维及 SiC, 其制备及性质简介如下。

2.1 碳纤维的性质及制备工艺

碳纤维系一种可绕性的纤维状碳素材料, 它既具有比重小、导热、导电、耐高温、耐腐蚀、耐烧蚀及耐磨损等碳素材料的一切特性, 又具有自润滑性、抗振动衰减、热膨胀系数小、传中小减速和防原子辐射等特性。此外, 由于是纤维, 故能进行编织加工、缠绕成形, 且能制成复杂曲面的部件和构件(因纤维细), 然而, 碳纤维

能够得到迅速发展和广泛应用的主要原因还是由于在所有材料中它的比模量最高, 比强度也较高。以弹性模量而言, 由于其密度低, 它的抗拉强度与玻璃纤维相近, 但弹性模量却为后者的 4~5 倍。不仅如此, 在惰性气氛中, 随着温度的升高, 其抗拉强度不但下降, 反而有所提高, 在 2500℃ 时达到最大值。因此, 可以认为碳纤维是复合材料的一种理想的增强纤维。

目前, 工业上所用的碳纤维都是从有机纤维的碳化来制取的。一般而言, 用于碳化的有机纤维应满足以下要求: 碳化过程中不会熔融; 碳化后对原丝来说碳化收率较高; 成品纤维的力学性能较好或具有某些特殊性能; 产品为长丝时, 原丝也应是稳定的连续长丝。由于聚丙烯腈纤维能制得高性能的碳纤维, 其生产工艺又较简单, 产品的力学性能良好, 因而得到了大力发展。图 1 是聚丙烯腈基碳纤维的制备工艺框图。

2.2 SiC 的特性及制法

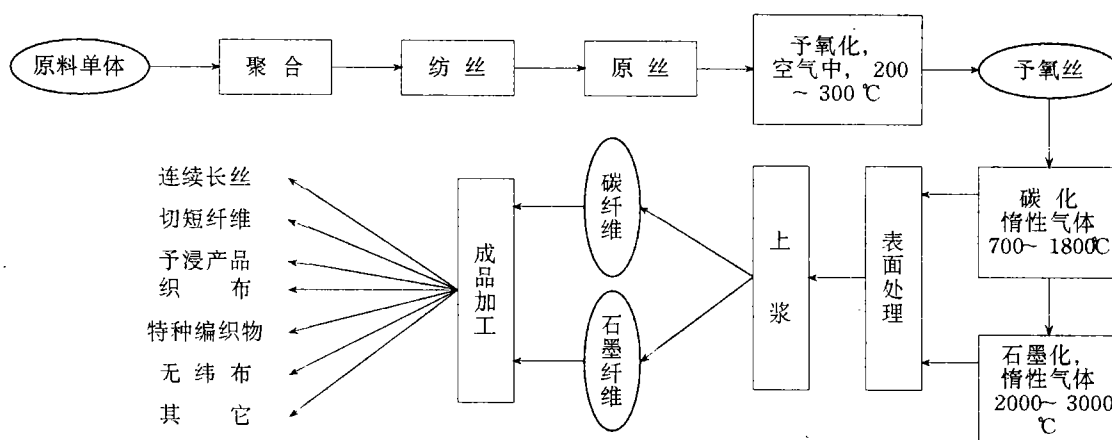


图 1 聚丙烯腈基碳纤维生产工艺流程

Fig. 1 Process of Carbon Fabric on Polyacrylonitrile (PAN)

SiC 有 α -SiC 及 β -SiC 两种变体。 α -SiC 为高温型变体, 晶格为六方型多层链状结构, 其中的碳原子和硅原子四面体的数目沿 C 轴方向是可变的; β -SiC 属六方结构, 2100℃ 时开始转变成 α -SiC。SiC 无熔点, 约在 2700℃ 时发生分解和升华, 密度为 3.21g/cm³, 莫氏硬度 9.2, 具有很高的耐磨性; 由于 SiC 的导热性好, 热膨胀系数不高, 其制品有特别高的热稳定性; 除磷酸、硝酸和氢氟酸的混合酸外, 所有的酸均不和 SiC 反应。

就其抗氧化性而言, SiC 是所有碳化物中最好的。但是在 1000~1140℃ 之间, SiC 在空气中的氧化速度较高。此外, SiC 可以被熔融的碱分解, 高温下和金属

氧化物发生反应。

SiC 制品具有足够高的强度和化学稳定性, 优良的抗热冲击性。制品(致密的)的主要技术性能如下:

真密度: 3.21g/cm³;

体密度: 2.7~3.15g/cm³;

莫氏硬度: 9.2~9.5

显微硬度: 300~400MPa;

抗压强度: 2250MPa;

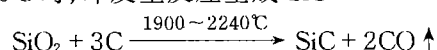
抗弯强度: 155MPa;

导热系数(20~1400℃): 16~20W/m·K;

线膨胀系数(20~100℃): $5.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

工业生产 SiC 的方法是将石英、炭素(煤焦)、锯木

屑和食盐混合在一起置于电炉中加热至 2200 ~ 2500℃ 时,即发生反应生成 SiC:



SiC 的生成机理如下:当温度达到 1500℃ 以上时, SiO₂ 从石英颗粒表面开始蒸发和分解, SiO₂ 及 SiO 蒸汽通过配料的气孔扩散,并吸附在碳粒上。在固体炭与碳表面吸附的 SiO₂ 之间发生还原反应,析出 CO 和生成 SiC。

石英是制造 SiC 的主要原料,要求其中 SiO₂ 含量高于 98%。此外,石英颗粒愈细,愈有利于反应的进行,故最好采用粒径为 0.15~0.5 毫米的颗粒状石英;对炭素原料而言,要求其中有大量的固定碳,其量应高于 87%。炭素原料中的灰分对反应不利,希望尽量低些。此外,对它的粒度也有一定要求,其颗粒尺寸为 0.5~1 毫米,我国多采用石油焦碳进行生产;木屑的作用是调整配料中的气孔率,以使反应过程中气体(CO)易于逸出。生产中常采用硬木屑,粒度控制在 0.5~3 毫米之间;食盐的作用在于:冶炼时,食盐包围住石英颗粒,以降低 SiO₂ 的蒸发速度,保证它能充分被碳粒所吸收。这样,反应进行得完全,减少游离碳素,使绿色 SiC 易于获得。

配料的比例一般为 56% 的石英砂、35% 的石油焦碳、7% 的木屑及 2% 的食盐。

3 碳/陶复合材料的制备方法

3.1 混合磨碎法

众所周知,焦炭的烧结性极差。在制造碳素材料和碳/陶复合材料时,通常要使用沥青等粘结剂。但是使用含 10% 左右挥发分的生焦时,通过磨碎可以提高其烧结性,无需使用粘结剂便能以常压烧结的方法制成结构致密的碳/陶复合材料。这种现象被称为机械-化学效应,以混合磨碎法制备碳/陶复合材料就是利用了这种焦炭的自烧结,其基本工艺过程如图 2 所示。

制备时,先将在 460℃ 下制得的生延迟焦(挥发分约 10%)用振动磨予粉碎 1 小时,并以盐酸进行处理,除去粉磨时混入焦炭中的铁。随后,加入体积为 40%、平粒度为 0.5~1 微米的 α-SiC 粉料,并用球磨机进行混合、研磨 22 小时,使之成为以生焦为连续相、α-SiC 粉末为分散相的球状复合粉末。再以 200MPa 的压力压制成型,1000℃ 进行煅烧,2000℃ 下烧结,由此便获得了结构致密的 C/SiC 复合材料。

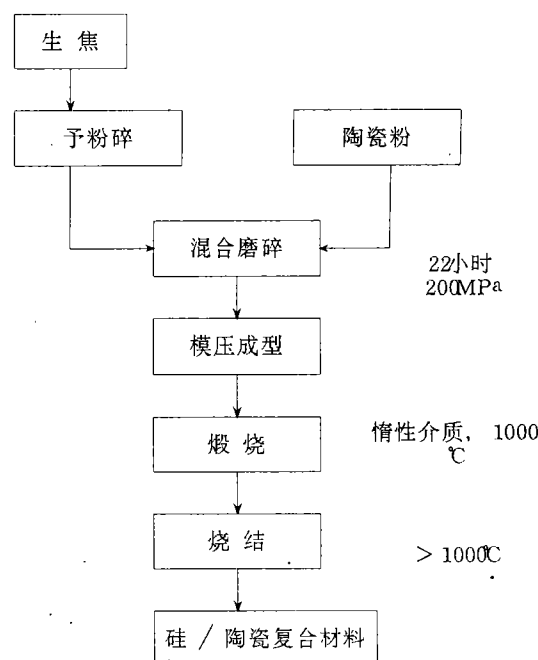


图 2 混合磨碎法制碳/陶瓷复合材料的工艺流程框图

Fig. 2 Process Frame Diagram of Carbon Ceramic Composites Produced by Mixed Grinding

混合磨碎法几乎可使所有的陶瓷材料与碳素材料进行复合,既可以制造 C/SiC、C/B₄C 等二组分碳/陶复合材料,又可以制造 C/SiC/B₄C、C/B₄C/TiC 等三组

表 1 混合磨碎法制得碳/陶复合材料的主要性能

Table 1 Chief Properties of Carbon Ceramic Composites Produced by Mixed Grinding

材料类型及配比	C/SiC/B ₄ C(C:70~80%)	C/B ₄ C(70/30)
体积密度, g/cm ³	1.95~2.05	2.23~2.25
抗折强度, MPa	150~200	150~180
热膨胀系数(室温~1000℃) × 10 ⁻⁶ /℃	4.5~5.5	5.48, 4.26(11)
体积电阻率, × 10Ω·cm ²	1~10	1.1~1.4
耐热冲击性, Δr ℃	600~800	>1000
大气中的耐热温度℃	1000	800

分碳/陶复合材料。用这一方法制得的碳/陶复合材料的性能如表 1 所示(图 3)。

以混合磨碎法制造碳/陶复合材料时,陶瓷粉末的体积加入量不得超过 40%。否则,材料的体积密度和强度将迅速降低。此外,磨碎方法、时间等研磨条件也对碳/陶复合材料的物性有很大的影响。此法的优点在于工艺简单、成本低,适于工业化生产,制得材料的强度、耐腐蚀性、抗氧化性、高温特性及抗热震性均佳,并具有重量轻、润滑及导电等特性。

3.2 热压烧结法

此法是将碳粉与陶瓷粉末充分混合之后在低于原材料的熔点或共熔点的温度下进行烧结的,所用的碳素原料有煅烧沥青焦、烟煤及树脂碳等。与上法不同,复合材料的组成中陶瓷粉末的混合比可在 1~99% (体积)间任选,因而可以制造出以陶瓷为连续相的碳/陶复合材料。

热压烧结法制造碳/陶复合材料的工艺流程如下图所示:

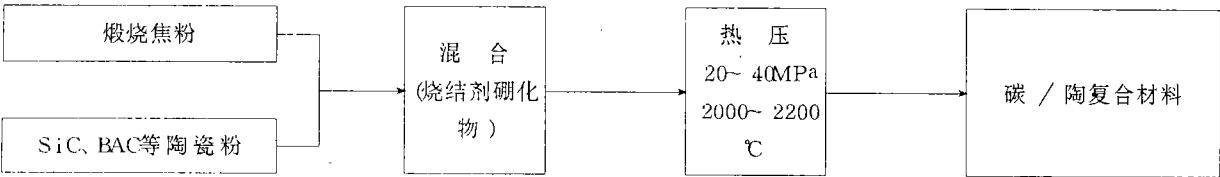


图 3 热压烧结法制碳/陶复合材料的工艺流程

Fig.3 Process of Carbon Ceramic Composites Produced by Hot Pressing Sintering

用热压烧结法制造 C/B₄C 复合材料时,烧结温度和 B₄C 的加入量对复合材料的性能影响较大,需进行认真研究。与混合磨碎法相比,此法需要采用热压设备,因而成本也高。此外,制得的复合材料各向异性较

强。材料的特点是:对熔融金属有很强的耐磨蚀性和优良的滑动摩擦性能。用此法制得的 C/B₄C 陶瓷复合材料的性能如表 2 所示。

3.3 浸渍法

表 2 热压烧结碳/陶复合材料的性能

Table 2 Properties of Carbon Ceramic Composites Produced by Hot Pressing Sintering

碳/陶复合材料组成 %			体密度 g/cm ³	相对密度 %	抗折强度 MPa	体积电阻率, × 10 ⁻⁴ Ωcm	耐热冲击性, ΔT = 600℃ 时, MPa
煅烧沥青焦	碳化硼	碳化物					
70	30	-	2.24	96	162	12	168
50	50	-	2.23	97	199	30	109
70	20	10(Tic)	2.50	96	185	3.2	180
60	30	10(Tic)	2.54	97	193	4.4	208
70	20	10(Nbc)	2.82	96	159	3.5	158
60	30	10(Nbc)	2.84	97	172	4.3	192
70	20	10(Tac)	3.50	95	155	4.0	175
60	30	10(Tac)	3.53	96	194	4.9	201

用浸渍法制造的碳/陶复合材料可分为以碳为基体浸渍陶瓷和以陶瓷为基体浸渍碳的两类,工艺上有常压浸渍和加压浸渍之分。以碳为基体的碳/陶复合材料有浸渍液态硅的,浸渍磷酸盐或磷酸盐和氧化铝

的混合物的,浸渍硼硅酸盐玻璃的,以及浸渍耐熔金属碳化物的等等。以陶瓷为基体的碳/陶复合材料一般是浸渍沥青后进行碳化来制造。

浸渍法制造碳/陶复合材料的工艺流程见图 4。

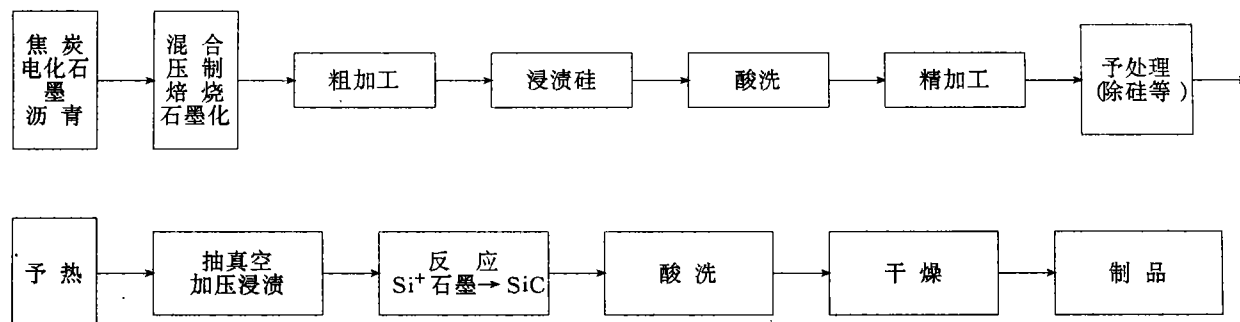


图 4 浸渍法制碳/陶复合材料的工艺流程

Fig. 4 Process of Carbon Ceramic Composites Produced by Picking

制造时, 先将电化石墨、焦炭和沥青粘结剂按比例配料、混合、成型、焙烧石墨化制成有一定气孔率、化学反应性及一定膨胀性的碳材料, 然后按成品尺寸加工成某种形状(粗加工件), 加工时要考虑浸渍引起的尺寸增大和精加工的需要。然后将加工件置于熔融硅中以氩气进行加压浸渍, 最高浸渍温度为 2000℃。浸渍后用氢氟酸与硝酸的混合液进行酸洗, 清除工件表面上附着的硅, 最后进行精加工即可。

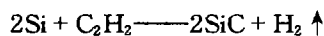
3.4 涂层法

涂层法是利用化学气相沉积法和物理气相沉积法在碳素材料表面上涂覆一层碳化物、硼化物等陶瓷材料。

方法之一是先在石墨表面上使硅析出, 然后升高温度使硅与石墨反应。这样, 便可在石墨表面上生成 SiC 薄膜。其中, 硅的析出是将含硅的化合物(如硅烷)在予先加热到反应温度的石墨基体表面上进行热解或通入金属硅蒸气, 使之附着在石墨基本的表面上。

另一方法是使含硅的化合物(如 SiCl_4 和 H_2 的混合物)与含碳的化合物(如甲苯)的蒸气在予先加热到反应温度的石墨表面上进行反应, 从而在石墨表面上形成碳化硅层。

还有一种方法是把硅蒸气电离, 使之与碳氢化合物进行反应, 同时对负电性碳素材料进行高能量冲击, 从而在其表面上形成 SiC 层。其反应式为:



深层法是一种实用价值很高的碳/陶复合材料制造方法。由于碳化硅的硬度高, 形成涂层后难加工, 故涂层前必须将碳素材料加工成所需形状与尺寸。

3.5 纤维增强法

用纤维增强法制造的碳/陶复合材料有碳纤维增强陶瓷和陶瓷纤维增强碳两种。

低温、低压下将三氯甲基硅烷(CH_3SiCl_3)用氩气导入炉中, 采用热梯度法使气体不断地在被加热的聚丙烯晴(PAV)碳毡基体表面热解沉积, 由此可以制成碳纤维增强陶瓷(C/SiC)复合材料。

陶瓷纤维增强碳复合材料一般是以 SiC 晶须或长丝作增强纤维的, 图 5 系这一方法制造碳化硅纤维增强碳复合材料的主要工艺过程。

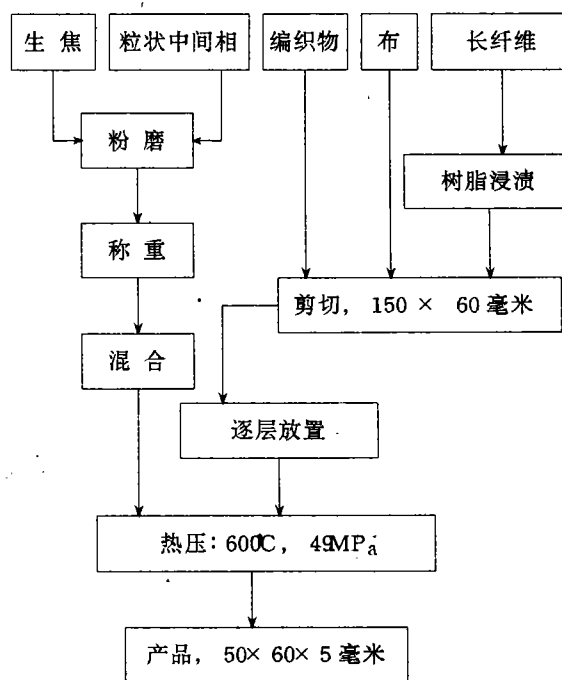


图 5 SiC 纤维增强碳复合材料制造的工艺流程

Fig. 5 Process of Toughening Carbon Composites With SiC Fabric

4 应用

碳/陶复合材料具有耐高温、强度高、耐热冲击、耐腐蚀、抗氧化、导电及滑动特性好等优良的综合技术性能,因而可作为轴承、机械密封件、热压模具、阀门、热交换器、坩埚、发热元件、电极及生物体用材料等,在机械、电子、化工、冶金及航空等领域有广阔的应用前景,已经实际应用和商品化的有许多,现仅举如下几例。

(1)在机械密封方面的应用

以C/SiC陶瓷复合材料取代硬质合金机械密封抗磨材料,不但可以节省贵金属、降低生产成本、提高其使用寿命,而且还不会发生因硬质合金的电化学腐蚀及热变形和热应力裂纹引起的泄漏现象。

(2)在半导体工业中的应用

C/SiC陶瓷复合材料在电子工业中主要用于制作电子元器件的烧结模具,它特别适用于各种晶体管、大规模集成电路等的管心、引线及绝缘子的封固烧结。

(3)在航空工业中的应用

飞机的机头和翼缘部份采用以涂层法制造的碳/陶复合材料取得了满意的使用效果。此外,用碳纤维增强的碳化硅和氮化硅复合材料已用于喷气飞机的涡

轮叶片等部位。

(4)在建材工业中的应用

碳纤维增强水泥复合材料可作为建筑物的外部装饰贴面瓦。

(5)在冶金工业中的应用

为了降低冶金工业中电极的消耗,从六十年代起就开始研制并使用表面喷涂了一层抗氧化的铝基金层陶瓷涂层的石墨电极。

5 结 语

碳/陶复合材料虽然已有不少应用实例,但目前尚处于开发阶段,对它的制造工艺中的许多问题及结构与特性的研究尚待继续开展。

参考文献

- 1 谢有赞.炭石墨材料工艺.长沙:湖南大学出版社,1988,8
- 2 李世普.特种陶瓷工艺学.武汉:武汉工业大学出版社,1990,12
- 3 沈鸿才等.结构陶瓷及应用.北京:国防工业出版社,1988,4
- 4 王茂章.碳纤维的制造性质及其应用.北京:冶金工业出版社,1984,7
- 5 《硅酸盐通报》,1991,9.No.2