



SiC 纳米纤维增强碳化硅陶瓷的性能

孔文龙¹, 傅肃嘉², 刘东旭¹, 陈建军¹

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018;
2. 浙江立泰复合材料有限公司, 浙江湖州 313000)

摘要: 以 SiC 纳米纤维作为增强体, 采用凝胶注模成型工艺制备碳化硅陶瓷坯体, 通过反应烧结制备 SiC 纳米纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料; 采用两种不同粒径的碳化硅粉体为原料, 加入不同质量分数的 SiC 纳米纤维, 通过丙烯酰胺聚合体系制备素坯, 坯体经干燥、脱胶后渗硅烧结得到复合陶瓷。利用万能试验机和扫描电镜分析碳化硅陶瓷力学性能及显微结构。结果表明: SiC 纳米纤维的加入有助于复合陶瓷力学性能的提高; SiC 纳米纤维含量为 12 wt%, 复合陶瓷抗弯强度为 267 MPa, 与未加 SiC 纳米纤维相比提高 28%。

关键词: SiC 纳米纤维; 凝胶注模; 反应烧结; 碳化硅复合陶瓷

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0421-06

Properties of silicon carbide ceramics reinforced by SiC nanofibers

KONG Wenlong¹, FU Sujia², LIU Dongxu¹, CHEN Jianjun¹

(1. Silk Institute, College of Materials and Textiles,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Zhejiang Light-Tough Composite Materials Co., Ltd., Huzhou 313000, China)

Abstract: Silicon carbide ceramics body was prepared by gel-casting technology. Then, silicon carbide ceramic matrix composites reinforced by SiC nanofibers were prepared through reactive sintering. Silicon carbide biscuit was prepared with polymerization of acrylamide system by using SiC powder with two different sizes as raw material and adding different mass fraction of SiC nanofibers. The composite ceramics was obtained by drying, degumming and reactive sintering. mechanical properties and microstructure of silicon carbide ceramics were analyzed by universal tester and scanning electron microscope. The results showed that the addition of SiC nanofibers could improve the mechanical properties of composite ceramics. When the content of SiC nanofibers was 12 wt%, the bending strength of composite ceramics was 267 MPa, 28% higher than that without SiC nanofibers.

Key words: SiC nanofibers; gel-casting; reaction sintering; SiC composite ceramics

0 引言

碳化硅陶瓷具有高强度、高硬度、高抗热震性、低热膨胀、耐磨损和耐腐蚀等优良性能, 在航空航

天、机械能源和国防军工等领域中具有重要的应用价值^[1]。碳化硅陶瓷的高强度、高硬度和脆性特性, 导致陶瓷材料后续加工困难(尤其是大型复杂陶瓷部件的制备), 因而制约了碳化硅陶瓷的应用。凝胶

收稿日期: 2018-09-28 网络出版日期: 2018-12-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51572243)

作者简介: 孔文龙(1991-)男, 山东滕州人, 硕士研究生, 主要从事结构陶瓷的制备与应用方面的研究。

通信作者: 陈建军, E-mail: chen@zstu.edu.cn

注模成型是一种近尺寸成型方法,该方法将含有单体、交联剂的低粘度、高固相体积分数的陶瓷浆料浇注到一定形状的模具中,在引发剂和催化剂的作用下单体原位聚合交联形成三维网状结构,将浆料中的陶瓷颗粒固定在其中,从而得到具有一定强度的陶瓷素坯^[2-4]。Yang等^[5]采用具有自凝固特性的异丁烯、顺丁烯二酸酐体系材料,得到抗压强度达75 MPa的氧化铝陶瓷素坯,高强度的坯体可以进行精细后加工,降低陶瓷后加工的难度及成本。

碳化硅陶瓷不具备金属材料具有的塑性变形能力,断裂过程中一般只能通过产生新的断裂表面吸收能量,因此容易发生脆性断裂,因而严重限制其应用范围^[6]。因此陶瓷的补强增韧一直是结构陶瓷的重点研究方向^[7]。纤维增韧陶瓷基复合材料是有效的补强增韧方式,复合陶瓷的性能主要取决于各组分性能、比例以及纤维结构^[8]。SiC纳米纤维具有高强度、高模量、低膨胀系数、耐高温、抗腐蚀和抗氧化等优异性能,在陶瓷基复合材料中的增强效果引起众多学者的广泛关注^[9]。He等^[10]通过化学气相渗透法在碳纤维预制件表面生长SiC纳米线,获得包含SiC纳米线界面的C_f/SiC_{nw}/PyC/SiC和C_f/SiC_{nw}/SiC复合材料,由于SiC纳米线优异的拔出和桥接特性,复合材料体现出更高的强度和韧性。Pei等^[11]研究表明,与无SiC纳米线的C/SiC复合材料比较,碳纤维表面原位生长SiC纳米线增强型C/SiC复合材料体现更高的体密度和弯曲强度。

基于上述凝胶注模成型工艺的的优点及SiC纳米纤维的增强特点。本文提出SiC纳米纤维增强凝胶注模成型碳化硅陶瓷基复合材料的制备方法,该方法采用凝胶注模成型工艺制备陶瓷素坯,以SiC纳米纤维用作增强体,通过反应烧结渗硅工艺制备碳化硅陶瓷基复合材料,并分析SiC纳米纤维对陶瓷材料抗弯强度及显微结构的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

SiC纳米纤维(浙江金刚云纳米纤维科技有限公司)、碳化硅(W10、W14,山东青州微粉有限公司)、硅粉(浙江开化元通硅业有限公司)、四甲基氢氧化铵(TMAH,化学纯,上海国药集团化学试剂有限公司)、丙烯酸胺(AM,化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、绵白糖(市售)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM,化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、过硫酸铵(APS,化学纯,无锡展望

化工试剂有限公司)和N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED,化学纯,上海一研生物科技有限公司)。

1.2 实验方法

将单体AM和交联剂MBAM溶解于去离子水中,配制质量分数为15.0%~20.0%的预混液,单体和交联剂的质量比为10:1。待单体和交联剂完全溶解后,加入碳化硅粉体、绵白糖、分散剂TMAH制备得到碳化硅陶瓷浆料;其中,碳化硅粉体W10与W14质量比为2:1,碳化硅粉体与绵白糖(残炭率为20.0%)质量比为9:5,分散剂TMAH为碳化硅粉体质量的0.5%~1.0%。球磨24 h后出料,加入不同质量分数(3.0%、6.0%、9.0%、12.0%、15.0%)的SiC纳米纤维,机械搅拌均匀后加入引发剂APS、催化剂TEMED,其中引发剂加入量为单体质量的0.5%~1.0%,引发剂与催化剂质量比为2:1。真空除泡后将浆料浇入模具中,于25℃下固化成型。固化后的湿坯脱模后置于恒温恒湿试验箱内干燥,温度及湿度参数见表1。素坯干燥完成后在800℃下进行脱胶去除有机物,并于1500℃下进行反应烧结并保温1 h,最后得到碳化硅复合陶瓷材料。

通过阿基米德排水法测定复合陶瓷试样的密度;利用X射线衍射仪测定复合陶瓷材料的物相组成;利用CMT 4024型万能试验机,采用三点弯曲法测定试样抗弯强度,采用场发射扫描电子显微镜观察复合陶瓷试样断口形貌。

表1 坯体干燥温度及湿度参数

温度/℃	湿度/%	保温时间/h
20	90	4
40	80	4
60	60	8
80	40	8

2 结果与分析

2.1 凝胶注模成型坯体的干燥收缩

合理的坯体干燥制度可以防止素坯表面及内部产生微裂纹,因此一般不采用高温干燥,而是通过延长时间进行坯体干燥过程;凝胶注模成型过程中,为了避免坯体的变形开裂,要尽可能降低坯体在干燥过程中的收缩率^[12]。本文分析陶瓷浆料不同单体含量、不同固相体积分数的坯体干燥收缩率的影响,图1为单体含量为陶瓷粉体质量的10%时,成型坯体的干燥收缩率随固相体积分数的变化曲线。由图1可知当浆料固相体积分数由48 vol%增加至

54 vol%时,坯体的干燥收缩率迅速降低,继续提高浆料固相体积分数,坯体的干燥收缩率无明显变化。

图2为素坯密度随固相体积分数的变化曲线,图2表明:素坯密度随固相体积分数的增加而逐渐增加,其原因可能是由于坯体中陶瓷颗粒所占的比

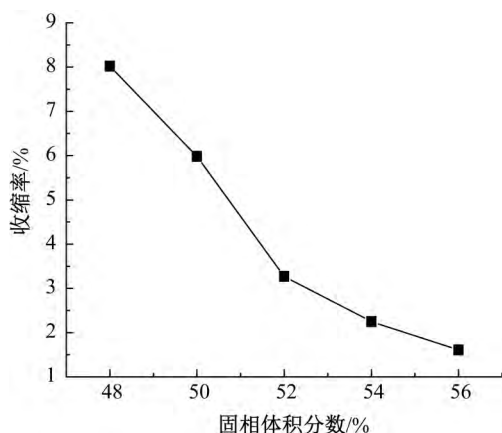


图1 坯体收缩率随固相体积分数的变化曲线

图3为固相体积分数为50 vol%时,成型坯体的干燥收缩随单体含量的变化曲线。图3表明:随着单体含量的增加,坯体的干燥收缩率呈降低趋势;其原因可能是由于随着单体含量的增加,单体聚合后形成的坯体强度更高,高分子网络致密度更高,足以抵制后期坯体干燥时水分挥发所形成的毛细管力作用,因而降低坯体的干燥收缩率^[13]。

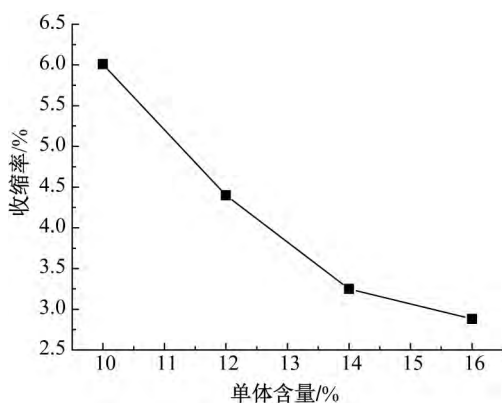


图3 坯体收缩率随单体含量的变化曲线

2.2 复合陶瓷材料的物相组成

图5为不同SiC纳米纤维含量对复合陶瓷材料物相组成的影响。由图5可知,复合陶瓷材料主要由 α -SiC、二次生成的 β -SiC和游离硅三相组成;硅相对应的衍射峰的强度随着SiC纳米纤维含量的增加而增强,这表明过量的SiC纳米纤维会增加复合陶瓷中游离硅的含量。因此,过量的SiC纳米纤维

重随浆料固相体积分数的增加而增加,浆料原位凝固之后,坯体内颗粒的堆积更加紧密,从而增加了坯体密度,降低坯体干燥过程中的收缩率。因此,采用凝胶注模成型工艺在保证浆料流动性的前提下应尽可能提高浆料固相体积分数,以最大限度减小样品的干燥收缩。

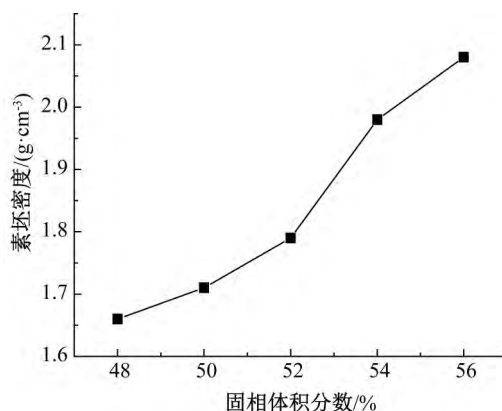


图2 素坯密度随固相体积分数的变化曲线

图4为素坯密度随单体含量的变化曲线。由图4可知,单体含量的增加对坯体密度并无显著影响,其原因可能是坯体收缩率降低使素坯密度下降和单体含量的增加提高了素坯密度,使素坯密度没有明显变化。本实验中单体含量为碳化硅粉体质量的16%,陶瓷浆料固相体积分数为56 vol%。

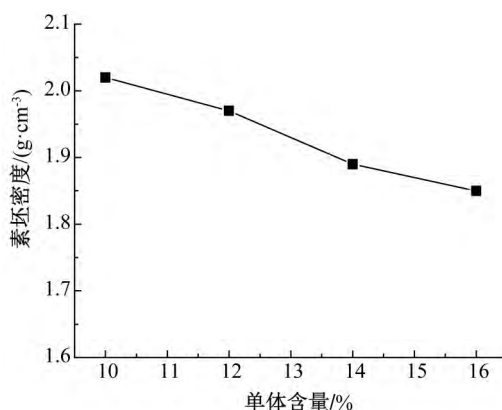


图4 素坯密度随单体含量的变化曲线

可能导致纤维之间的“架桥”现象过多,纤维架桥现象会增加素坯孔隙率,反应渗硅过程中液硅会填充多余的孔隙,因此增加复合陶瓷中硅相的含量。

2.3 复合陶瓷力学性能及密度分析

图6为复合陶瓷抗弯强度随SiC纳米纤维含量的变化曲线。由图6可知,随着SiC纳米纤维用量的增加,陶瓷抗弯强度呈现先增加后降低的趋势。

SiC 纳米纤维添加量为 12 wt%, 陶瓷抗弯强度达到最高值为 267 MPa, 相比没有添加 SiC 纳米纤维时提高 28%。随着 SiC 纳米纤维含量的进一步增加, 陶瓷抗弯强度并没有继续提高而是略有降低。添加一定量的 SiC 纳米纤维有助于提高复合陶瓷的力学性能, 继续增加 SiC 纳米纤维用量, 无法进一步提高

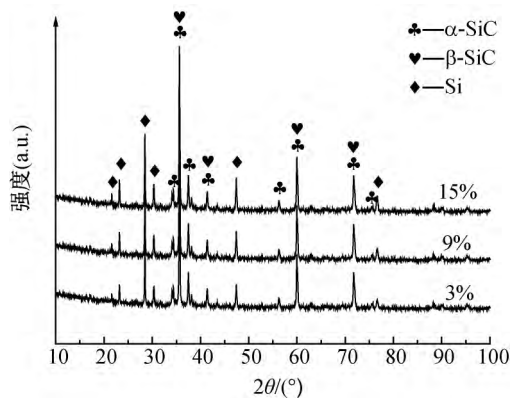


图5 不同 SiC 纳米纤维含量复合陶瓷材料的物相组成

图 7 为复合陶瓷烧结密度随 SiC 纳米纤维含量的变化曲线。由图 7 可知, 烧结密度随 SiC 纳米纤维用量的增加而略有降低, 其原因可能是素坯中增加的孔隙反应烧结时被液硅所填充, 增加了陶瓷中硅相的含量, 因硅的密度远低于碳化硅的密度, 故过量 SiC 纳米纤维的加入会降低陶瓷烧结密度, 同时影响复合陶瓷抗弯强度的提高。

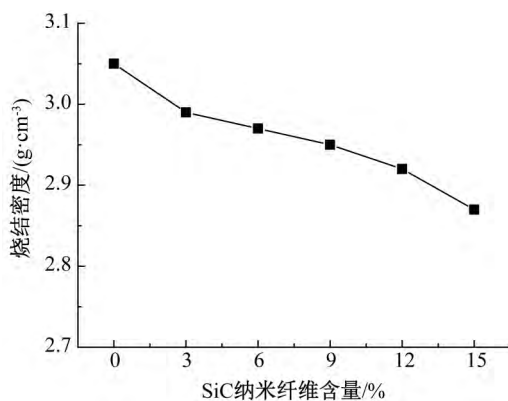


图7 复合陶瓷烧结密度随 SiC 纳米纤维含量的变化曲线

固体材料在载荷作用下, 吸收能量的方式一般有两种: 材料变形和形成新的表面^[16]。对于脆性的陶瓷材料, 断裂时发生的形变很小, 消耗其断裂能只能通过增加断裂表面, 增加裂纹的扩展路径实现^[17]。对于纤维增强陶瓷基复合材料, 纤维的高强度和高模量既能为基体分担大部分外加应力, 又可阻碍裂纹的扩展, 并能在局部纤维发生断裂时以拔出功的形式消耗部分能量, 起到提高断裂能并克服

复合陶瓷的力学性能, 其原因可能是当复合陶瓷中 SiC 纳米纤维含量过高时, 纤维之间过多的“架桥”和团聚现象导致陶瓷素坯孔隙率增加; 反应烧结过程中液硅会填充素坯中残留的孔隙, 从而增加复合陶瓷中硅相的含量。硅脆性大且硬度低于碳化硅, 因此降低复合陶瓷的抗弯强度^[14]。

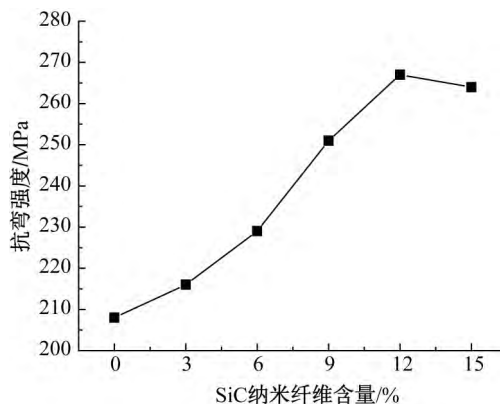


图6 复合陶瓷抗弯强度随 SiC 纳米纤维含量的变化曲线

2.4 素坯及复合陶瓷显微结构分析

SiC 纳米纤维由于纤维之间的范德华力作用, 使纤维之间极易发生缠绕和团聚的现象, 陶瓷浆料具有的高粘度同样会影响纤维在基体中的分散^[15]。因此选择合适的分散剂对 SiC 纳米纤维在陶瓷基体中的分散具有重要作用。图 8 为添加 SiC 纳米纤维陶瓷素坯显微结构。由图 8 可知, SiC 纳米纤维可以较均匀的分散在陶瓷基体中, 同时发现机械搅拌会破坏纤维的形貌和结构, 降低纤维的长径比。



图8 SiC 纳米纤维陶瓷素坯显微结构

脆性的效果^[18]。纤维增强陶瓷基复合材料的补强增韧机理主要包括微裂纹增韧、裂纹偏转、纤维拔出和纤维桥连等^[19]。图 9 为不同 SiC 纳米纤维含量复合陶瓷试样金相显微结构。由图 9 可知, SiC 纳米纤维添加量为 12 wt%, 复合陶瓷显微结构中碳化硅和游离硅两相分布较均匀, 无明显硅相聚集现象; 当 SiC 纳米纤维含量增加至 15 wt% 时, 由显微结构可观察到游离硅含量明显增加, 并出现较大尺

寸的硅相。因此添加过量的 SiC 纳米纤维会增加复合陶瓷中游离硅的含量,使陶瓷抗弯强度有所降低。

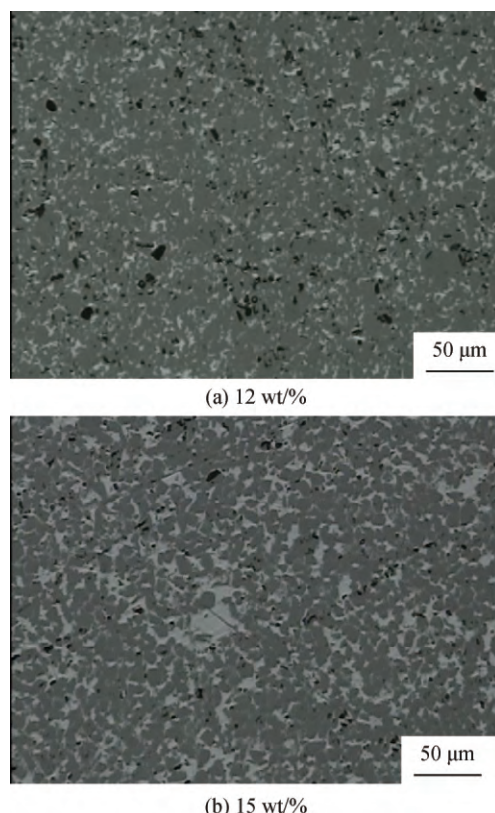


图9 不同 SiC 纳米纤维含量复合陶瓷试样金相显微结构

图 10 为不同 SiC 纳米纤维含量复合陶瓷材料断口形貌图。图 10(a)显示反应烧结后 SiC 纳米纤维仍然保持原有的形貌特征,表明 SiC 纳米纤维具有良好的热稳定性,高温烧结后仍可以保持原有的力学性能。从图 10(a)中可以明显观察到 SiC 纳米纤维的拔出现象,纤维的拔出需要克服纤维与基体的界面结合力,适中的界面结合强度有利于 SiC 纳米纤维的拔出,消耗断裂时产生的能量,同时纤维拔出会使裂纹扩展尖端应力松弛而缓解裂纹的传播,起到裂纹偏转的作用^[14]。由图 10(b)可以看出:添加过量的 SiC 纳米纤维导致的团聚现象,以及纤维之间桥连产生的孔隙现象。复合陶瓷基体开裂后,纤维并不会立即断裂,而是在基体的裂纹之间“架桥”,此时桥联的纤维依靠自身的轴向收缩促使裂纹闭合,诱导裂纹偏离固有的扩展方向,裂纹扩展路径的增加有利于应力释放,提高陶瓷基复合材料的强度^[20]。当 SiC 纳米纤维含量过高时,纤维之间桥连现象会影响陶瓷烧结密度,从而限制复合陶瓷力学性能的进一步提高。因此适量 SiC 纳米纤维的加入丰富了碳化硅复合陶瓷断裂时裂纹扩展机制,有助于提高复合陶瓷材料的力学性能。

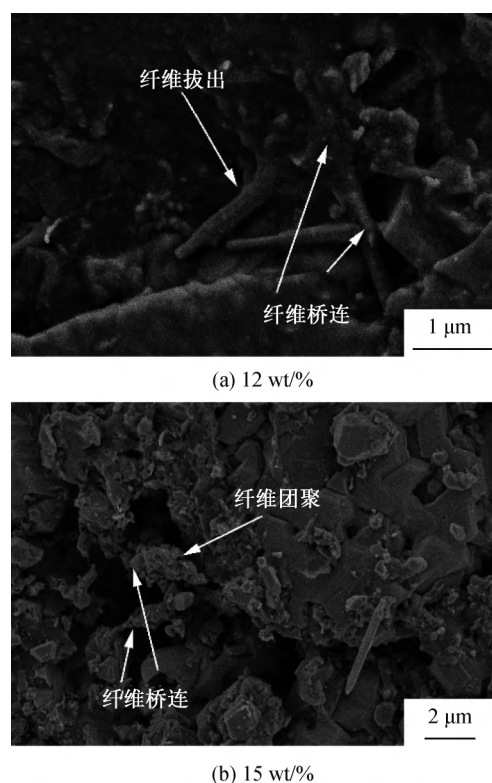


图10 SiC 纳米纤维增强碳化硅复合陶瓷断口形貌

3 结 论

本文采用凝胶注模成型工艺,在单体含量为碳化硅粉体质量的 16%,陶瓷浆料固相体积分数为 56 vol%条件下,制备得到密度大于 2.0 g/cm³、收缩率低于 2%的陶瓷素坯。SiC 纳米纤维的加入可以提高反应烧结碳化硅复合陶瓷的抗弯强度,当 SiC 纳米纤维添加量为 12 wt%时,复合陶瓷的抗弯强度由 208 MPa 提高到 267 MPa,提高 28%。SiC 纳米纤维的加入量超过 12 wt%时,复合材料中游离硅的含量明显增多,导致烧结密度降低并限制了抗弯强度的提高。后续的工作中,将对粉料颗粒级配、浆料固相体积分数、SiC 纳米纤维的分散以及对复合陶瓷断裂韧性的影响等问题做进一步深入研究。以实现更优的原料配比、具有良好流动性的高固相体积分数的优化 SiC 纳米纤维在陶瓷基体中的分散均匀性和纤维增韧机理的分析。

参考文献:

- [1] 余继红, 江东亮. 碳化硅陶瓷的发展与应用[J]. 陶瓷科学与艺术, 1998, 32(3):3-11.
- [2] Young A C, Omatete O O, Janney M A, et al. Gelcasting of alumina [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 74(3):612-618.

- [3] Omatete O O. Gelcasting: A new ceramic forming[J]. Ceramic Bulletin, 1991, 70(10):1641-1649.
- [4] Prabhakaran K, Pavithran C. Gelcasting of alumina using urea — formaldehyde II. Gelation and ceramic forming[J]. Ceramics International, 2000, 26(1): 67-71.
- [5] Yang Y, Shimai S, Sun Y, et al. Fabrication of porous Al_2O_3 ceramics by rapid gelation and mechanical foaming[J]. Journal of Materials Research, 2013, 28(15):2012-2016.
- [6] 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.
- [7] 谢志鹏. 结构陶瓷[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011: 469-486.
- [8] 何柏林, 孙佳. 碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展及应用[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(6): 1197-1202.
- [9] Chen J, Shi Q, Xin L, et al. A simple catalyst-free route for large-scale synthesis of SiC nanowires[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509(24): 6844-6847.
- [10] He F, Liu Y, Tian Z, et al. Improvement of the strength and toughness of carbon fiber/SiC composites via chemical vapor infiltration-grown SiC nanowire interphases[J]. Ceramics International, 2017, 44(2): 2311-2319.
- [11] Pei B, Zhu Y, Yuan M, et al. Effect of in situ grown SiC nanowires on microstructure and mechanical properties of C/SiC composites [J]. Ceramics International, 2014, 40(4):5191-5195.
- [12] 郎莹, 魏红康, 赵林, 等. 凝胶-注模法制备多孔陶瓷材料中的坯体干燥过程分析[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(5):1255-1260.
- [13] Briscoe B J, Lo Biundo G. Drying of aqueous ceramic suspensions[J]. Key Engineering Materials, 1997, 132-136:354-357.
- [14] 曾凡, 陈建军, 姜敏, 等. SiC 纳米线增强反应烧结碳化硅陶瓷的性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(2): 586-590.
- [15] 张国莲, 陈廷. 纳米纤维的研究现状及其应用[J]. 纺织导报, 2005(01):14-16.
- [16] 王零森, 黄培云, 黄伯云, 等. 特种陶瓷[M]. 2版. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 274-304.
- [17] 史国普. 纤维增强陶瓷基复合材料概述[J]. 陶瓷, 2009(1):16-20.
- [18] 萧虹, 艾兴. SiC 晶须增韧 Al_2O_3 陶瓷刀具材料的增韧特性及其对刀具破损的影响[J]. 硅酸盐学报, 1992, 20(1):1-7.
- [19] 闫联生, 李贺军, 崔红, 等. 连续纤维补强增韧碳化硅基陶瓷复合材料研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(1):60-63.
- [20] 陈明伟, 谢巍杰, 邱海鹏. 连续碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37(6):393-402.

(责任编辑:廖乾生)