第 12 卷 第 4 期 复 合 材 料 学 报 Vol. 12 No. 4
1995 年 12 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Dec. 1995

碳纤维布增强酚醛/碳化硅烧结合金的研究

宋国君* 金日光 吴云鹏
(北京化工学院，北京 100029) (中国建材院高技术陶瓷所)

摘 要 为改善碳/碳复合材料的高温抗氧化性能，在碳布/液体酚醛中引入超细碳化硅(α-SiC)粉进行复合，并在高纯氩气保护下高温烧结，初步制成了碳布增强 SiC/C 共烧结合金材料。热分析表明，该新型材料在 900℃高温下的热失重率比常规的碳/碳复合材料降低数十倍，经浸渍处理并高温烧结，烧结合金的密度、力学性能及高温抗氧化性能均有显著提高。本文较系统地考察了原料配比，成型工艺及浸渍处理对烧结合金亚微形态及宏观性能的影响规律。

关键词 碳纤维布，酚醛树脂，碳化硅，烧结合金，抗氧化性能

1 前 言

众所周知，碳/碳复合材料是近年来应航空航天等高科技的需要而发展起来的，尤其作为飞机等刹车材料，应用日趋广泛[1,2]。但是，绝大多数碳/碳复合材料是在高温和空气中使用的，在此环境下很容易与氧发生氧化反应，从而大大降低使用性能和寿命，这是碳/碳复合材料的一个致命弱点。因此，如何提高碳/碳复合材料的抗氧化性能就成为一个关键性的问题。近些年来，许多发达国家投入大量人力物力进行这方面的研究，并取得了可喜的结果。所采用的方法主要是用浸渍法将抗氧化物质渗入到碳/碳复合材料中，起到高温抗氧化保护作用[3,4]。然而，浸渍法处理浸入的抗氧化物质有限，且渗入的深度及均匀性不够。对于作为摩擦材料尤其是飞机刹车片，表面层磨损后，其抗氧化性能显著降低。若在碳/碳复合材料成型前将抗氧化物质直接引入其坯体中，使其均匀地分布，可以推想会获得更优异的抗氧化性能，而且，若引入的物质既抗氧化又耐磨，将得到最为理想的高温摩擦材料。据查，日本已有这方面的探索研究[5]，但多属保密内容，而国内尚未见有人开展此项工作。本文依据增强型有机-无机烧结合金的基本原理，将兼有抗高温氧化性和极高耐磨性能的 SiC 引入到碳布/酚醛复合体中，在无氧化条件下经高温烧结，初步制成了具有极高抗高温氧化性能的碳布增强 SiC/C 共烧结合金材料，并用液体酚醛对烧结合金浸渍处理，提高了烧结合金的强度和抗氧化性能。

2 实验部分

素坯的成型：先将液体酚醛(含固化剂)/超细 SiC 粉(α-SiC，平均粒径约 0.61μm)按一定的体积比混匀涂于预先剪好的 60×80mm 的长方形碳布(中强型 3k，上海碳素厂产)上；在烘箱中于 160℃预固化 5min；然后层叠于钢制模具中，在国产 100T 压机上压制成型。成型时恒

本文于 1994 年 3 月 28 日收到，国家自然科学基金资助项目

* 现工作单位：青岛大学应用化学系，青岛 266033

定温度 170℃，预热 5min 后，加压至 500kg/cm² 左右，待模具中不再有明显的汽泡逸出后(约 3min)，再逐渐加压到 2000kg/cm²，此过程中不断升降压，以赶出汽泡。约 3min 后，恒定压力 5min，然后将模具移至冷压机上带压冷却 5min，取出待用。

烧结：将成型好的试样平放于石墨加热炉中，在高纯氩气保护下进行常压烧结。烧结条件为：从室温经 3h 升温至 2100℃然后恒温 2h，自然冷却至 100℃以下，取出待测。

测试：(1)亚微形态测试：将试样磨平并抛光，进行电镜扫描；(2)密度测试：烧前实际密度采用测量坯体的长、宽、高和称重法计算；烧后实际密度采用排水法测定；理论密度按试样中各组分的理论比重和所占百分比进行计算；(3)抗弯强度测试：将试样裁成 3×4×36mm 的试样，磨平各面，在 Instron 万能材料试验机上进行抗弯测试，压头速度 1mm/min；(4)抗压性能测试：将 3×3×4mm 的试样各面磨平，沿试样高度方向进行测试，压头速度为 5mm/min；(5)抗氧化性能测试在日本理学公司产 Thermoflex 微量热重分析仪上进行，升温速率 20℃/min，空气流速 40ml/s，白金钳锅。

浸渍处理：采用真空液相浸渍法用液体酚醛(加固化剂)将烧后试样处理约 30min，然后在高温烧结炉中于 2100℃炭化 2h(氩气保护)。

3 结果与讨论

按表 1 所示的配方进行混合、涂布、成型和烧结。1#～5#是碳布体积分数变量，4#与 8#对比探讨酚醛变量的影响。

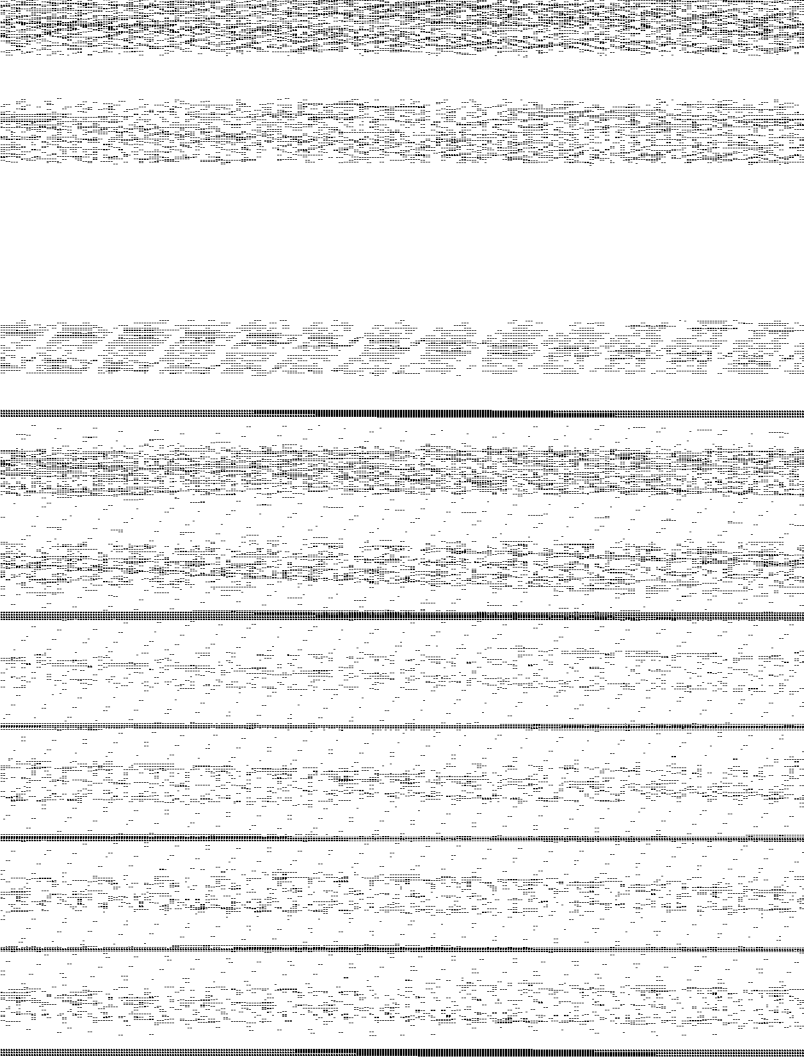
表 1 碳布增强酚醛/SiC 复合体的原料配比

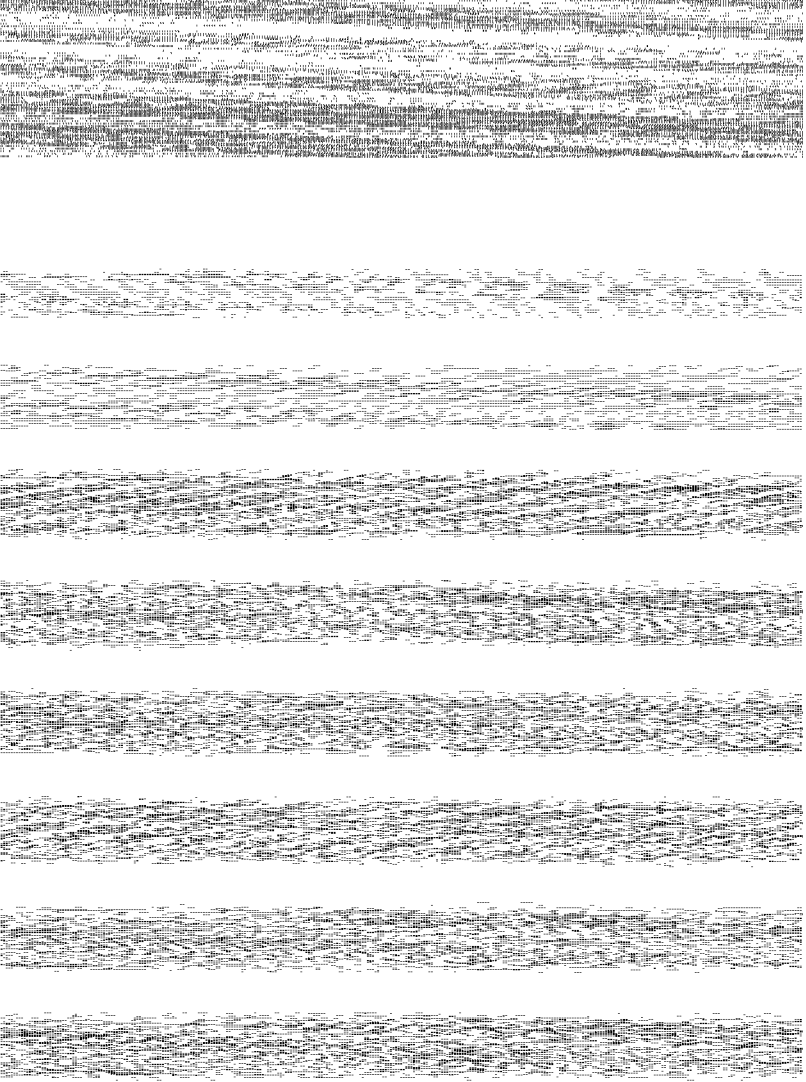
试样编号	总体积 (cm³)	碳纤维布			α-SiC 酚醛混料			
		层 数	总体积 (cm³)	总重量 (g)	体积比	总重量 (g)	总体积 (cm³)	每层重 (g)
碳布 1#	24	3	2.1	1.5	25/45	41.0	22.0	17.0
碳布 2#	24	5	3.5	7.5	25/45	38.0	20.5	3.8
碳布 3#	24	7	1.9	10.5	25/45	35.3	19.0	2.5
碳布 4#	24	9	6.3	13.5	25/45	32.9	17.7	1.8
碳布 5#	24	11	7.7	16.5	25/45	30.2	16.3	1.4
碳布 8#	24	9	6.3	13.5	15/55	27.4	17.7	1.5

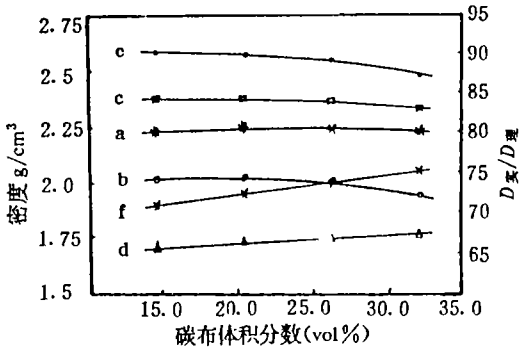
3.1 烧结合金的亚微形态分析

不同酚醛配比的(碳布 4#和 8#)烧结合金磨片的 SEM 照片如图 1 所示。由图可见，酚醛比例大的 8#样内部出现较大的裂缝和孔洞，基体部分也较为松散，而碳布 4#则非常紧密，几乎看不出明显的孔洞。这主要是由于 8#的酚醛比例过大导致烧结时基体收缩过大，使部分基体与碳布脱层；同时，因酚醛的高温裂解，部分汽态小分子来不及逸出而造成孔洞。

图 2 为不同碳布体积分数烧结合金的磨片 SEM 照片。首先考察较为宏观的情况。比较各试样中的照片(a)可知：(1)随碳布体积分数的增加，碳布的弯曲程度降低。这主要有两个原因造成：一是试样混料的体积分数越大，成型时流动性越强，碳布越易变形；二是由于烧结过程中酚醛固化、裂解和碳化，导致体积收缩，而碳布体积分数越大，这种收缩越小，碳布弯曲程度越小。(2)随碳布体积分数的增加，试样中亚微观孔洞及裂缝减少，这也是混料的体积收缩所致。图 2 中各试样的照片(b)是基体部分的情况。可以清楚地看出，碳布体积分数少的 2#基体中有







a：烧前理论密度 b：烧前实际密度 c：烧后理论密度
d：烧后实际密度 e：烧前 $D_{变}/D_{理}$ f：烧后 $D_{变}/D_{理}$

图 3　碳布体积分数与烧法合金密度的关系

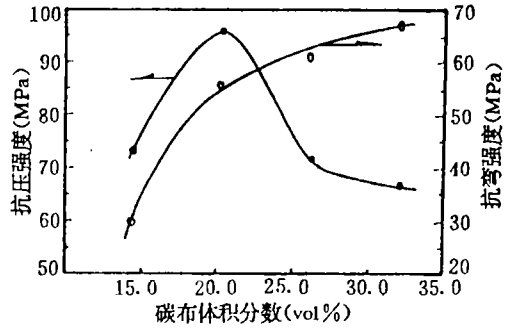
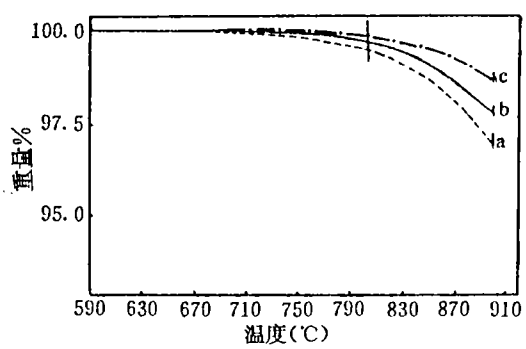


图 4　碳布体积分数与烧结合金强度的关系

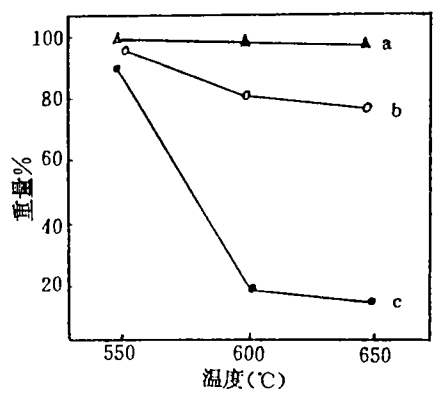
分(可能是部分聚碳硅氧烷生成 SiO_2 所致)，实际在 800 C时失重约 14.5%，900 C失重约 35%。而本研究试样在 900 C时失重仅为 2.0%左右。

图 6 为碳纤维在空气中的热失重情况[9]，可以清楚地看到，未经抗氧化处理的碳纤维在空气中的重量损失非常严重，在 600 C就失重 75%左右；用聚碳硅氧烷(PCS)溶液处理后的碳纤维也有较大的失重，在 650 C就失重约 20%；经沉积法处理的碳纤维在 650 C时几乎无失重发生。本研究所用碳布，虽未经抗氧化处理，但从整体材料的氧化失重情况看，碳纤维本身失重甚微。这表明，在成型和烧结过程中，烧结合金中的碳纤维表面形成了具有高抗氧化作用的 SiC 保护层，起到有效保护作用。用电子能谱分析烧结合金中碳纤维表面证实了上述结论。



a：未浸渍试样；b：浸一次样；c：浸三次样

图 5　烧结合金浸渍前后在空气中的热失重曲线



a：CVD-SiC 处理；b：PCS-SiC 处理；c：未处理

图 6　碳纤维在空气中氧化十分钟的重量变化

4　结　　论

(1) 在碳/碳复合材料成型前引入具有高抗氧化性能的 α-SiC 粉制成烧结合金，可以大大提高材料的高温抗氧化性能。该材料在 900 C高温下比常规的碳/碳复合材料的抗氧化性能提高数十倍。

(2) 碳布体积分数在 26%以上，酚醛/SiC 比例在 25/45 时，可得到具有较好综合性能的烧结合金。

(3) 采用真空液相浸渍处理，可大幅度地提高烧结合金的各项性能。

参 考 文 献

1 Fitzer E. The future of carbon-carbon composites. Carbon, 1987; 25: 163－190

2 安田荣一,木村修七. 炭素纤维强化炭素复合材料. 碳素(日), 1983; 115: 196－208

3 Ehrburger P, etc. Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composite by boron oxide. Carbon, 1986; 24: 495－499

4 Mckee D W. Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites. Carbon, 1987; 25: 551－557

5 日本专利, 平 1－188468

6 王曼霞. 碳/碳复合材料与多功能材料的现况与进展. 宇航材料工艺, 1988; (5)(总 99): 1－8

7 稻垣道夫等. 用加压碳化法试制碳纤维/碳复合材料(当以沥清－热固性树脂混合物为基体时). 碳素(日), 1990; 141: 17－22

8 川村和郎等. 碳素沥清碳化反应过程中的结构变化特征. 碳素(日), 1990; 143: 121－127

9 方新元. 碳/碳复合材料的制备及制品性能的研究. 北京化工学院硕士论文, 1992; 90－98

STUDIES ON A SINTERED ALLOY OF CARBON FIBER FABRIC REINFORCED PHENOLIC ALDEHYDE /SILICON CARBIDE

Song Guojun Jin Riguang Wu Yunpeng

(Beijing Institute of Chemical Technology, 100029) (China Academy of Building Materials)

Abstract In order to improve the high temperature oxidation resistance of carbon/carbon composites, superfine silicon carbide was added to carbon fiber fabric/phenolic aldehyde composites, and then sintered at high temperature in the atmosphere of pure argon. A new composite—— carbon fiber fabric reinforced SiC/C co-sintered alloy was developed. Thermogravimetric analysis indicated that the oxidation resistance of the sintered alloy at high temperature was several ten times higher than that of the carbon/carbon composites in use of the airplane brake-shoe. The maceration of the alloy with liquid phenolic aldehyde could highly enhance the density, mechanical properties and high temperature oxidation resistance of the alloy. In this paper, the effects of the materials ratio, the formation technology and the maceration on the microstructure and properties of the alloy were studied in detail.

Key words carbon fiber fabric, phenolic aldehyde, silicon carbide, sintered alloy, oxidation resistance