复合材料学报 第23卷 第6期 12月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 6 December 2006

文章编号: 1000-3851(2006)06-0138-06

利用酚醛树脂制备复杂形状碳化硅复合材料零件

崔志中[1,2], 李涤尘[*1], 乔冠军[3], 雷贤卿[2], 侯红玲[1,4]

(1. 西安交通大学 机械制造系统工程国家重点实验室 西安 710049; 2. 河南科技大学机电学院, 洛阳 471003;
3. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049; 4. 陕西理工学院 机电工程系, 汉中 723003)

摘 要: 为了解决复杂形状陶瓷构件成型难的问题, 利用光固化快速成型技术, 以酚醛树脂为原料, 制作了陶瓷复合材料构件。用 XRD 分析了炭支架和陶瓷构件的物相组成; 应用 TGA 和 SEM 研究了生成炭支架的热解特性、孔道系统和陶瓷构件的微观组织结构; 建立了渗硅的反应机理模型。结果表明: 炭支架主要为酚醛树脂热解后生成的无定形碳, 其残碳率为 65 %; 渗硅温度为 1500 ℃时生成的陶瓷构件是由 Si、SiC 和 C 组成的致密复相陶瓷; 渗硅后如果温度升高至 1650 ℃进行排 Si, 则生成多孔复相陶瓷; 光固化树脂网格结构和淀粉结合生成的孔道系统, 能够有效避免制件的破裂并有利于渗硅反应; 在 1500 ℃温度渗硅 30 min 得到的 SiC 层厚为 20 μm。

关键词: 陶瓷; 碳化硅; 模具; 快速成型; 热解

中图分类号: TB332; TH16 **文献标识码**: A

Preparation of complex-shape SiC ceramic composites parts derived from phenolic resin template

CUI Zhizhong[1,2], LI Dichen[*1], QIAO Guanjun[3], LEI Xianqing[2], HOU Hongling[1,4]

(1. The State Key Lab for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. School of Mechatronics Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;
3. The State Key Lab for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
4. Department of Machine & Electronics Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723003, China)

Abstract: Using phenolic resin as the raw material, complex-shaped components, which were composed of SiC, C and Si, were formed by stereolithography technology. X-ray diffraction was employed to analyze the phase of carbon templates and ceramic components. The pyrolysis behaviors and the forming mechanism of the porous system were studied with thermo-gravimetric analysis. The microstructures of the ceramic components were observed with scanning electron microscope. A model of the mechanism of reactive infiltration of Si into the carbon template was built. The carbon templates obtained by the pyrolysis of phenolic resin precursor possess amorphous state structures, and the residual carbon is 65 wt %. The ceramic components obtained at 1500 ℃ by reactive infiltration of Si are dense ceramics containing SiC, C and Si. At 1650 ℃ the ceramics are porous ceramics. The porous system formed by photocurable resin structures and starch powders could effectively prevent the carbon templates from breaking and cracking and facilitate penetrating Si to the carbon templates to form SiC. The thickness of SiC obtained at 1500 ℃ for 30 min is 20 μm.

Keywords: ceramic; SiC; mould; rapid prototype; pyrolysis

碳化硅陶瓷具有在高温下保持高强度、良好的导热性及高硬度的特性, 是重要的工程结构陶瓷, 在航空航天、机械电子等方面有着广泛的应用。尤其作为在高温环境中工作的结构件制造材料, 有着非常高的应用价值[1,2]。但是, 复杂形状的陶瓷结构件的成型一直是个难题, 传统工艺存在模具制造困难的问题[3]。近年出现的木材制造碳化硅的工艺中也需依靠传统的去料加工成型, 没有根本解决复杂形状结构件的制造难题[4,5]。

快速成型技术在制造复杂形状零件方面有着无

收稿日期: 2006-01-20; **收修改稿日期**: 2006-04-10
基金项目: 国家自然科学基金(50475082); 陕西省科技攻关计划项目(2005K05-G3)
通讯作者: 李涤尘, 教授, 博导, 从事先进制造技术和先进材料的研究 E-mail: dcli@mail.xjtu.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

与伦比的优越性，因此将快速成型技术应用到碳化硅陶瓷结构件的制造工艺中，能很好地解决复杂形状构件的成型问题[6-8]。

本文中开发了一种新的碳化硅陶瓷制作工艺。应用光固化快速成型技术制造制件的负模；以流延性好、热解残碳率高的酚醛树脂为原料填充负模，固化后热解形成炭支架；然后在高温真空炉中渗硅制成碳化硅陶瓷复合材料构件。解决了复杂形状陶瓷件的成型问题，实现了构件的材料制备和成型的一体化。

着重研究解决了工艺过程中制件的破裂问题和渗硅通道问题。对制件的显微结构进行了分析，提出了孔道系统的设计制作方法，探讨了渗硅的反应机理。为复杂形状碳化硅陶瓷复合材料构件的制造提供了一种新的工艺方法，并用此方法制作了在高温条件下工作的叶轮样件。

1 实 验

1.1 试样的制备

以光固化树脂为成型材料，2130# 酚醛树脂作为有机模板原料，淀粉为致孔剂。设计 A、B 两种试件负模，用西安交大研制的 SPS600 光固化成型机制作负模，在负模 A 中设计能够成为微小孔道的网格结构。淀粉含量不同的酚醛树脂混合均匀，注入负模中制作试样。在负模 B 中不设计网格结构，将不添加淀粉的酚醛树脂直接注入负模中制作试样。将这些试样在常温下固化 24 h，然后放入烘箱中，起始温度为 60 ℃，每隔 10 h 升温 20 ℃，直到 200 ℃为止进行深度固化，然后冷却至常温。

将 A、B 两种试样放入热解炉中，以流动氮气作为保护气体，在不同的温度下进行碳化。碳化温度分别为 400、500、600、800、1000、1100 和 1200 ℃，升温速度为 120 ℃/h，保温时间为 1 h。

用试样 A 做渗硅反应。试样放入石墨坩锅中，同时放入 3 倍于试样质量的硅粉，置入真空炉中。升温速度为 300 ℃/h，至 1500 ℃时保温 30 min，随炉冷却至常温。部分试样在 1500 ℃保温 30 min 后，继续加热至 1650 ℃排硅 5 min，随炉冷却至常温。

1.2 测 试

用 D/max-2400 型 X 射线衍射仪测定试样热解残留物的物相组成；用美国 TA 公司的 TGA2950 型热重分析仪分析所用树脂和淀粉的热解行为；以 S-3000N 扫描电子显微镜研究炭支架和碳化硅陶瓷件的微观结构；用 Archimedes 法测定热解碳的显气孔率和密度。

1.3 叶轮和叶片样件的制作

根据实际用途，利用以上工艺方法设计制作了碳化硅叶轮和叶片样件。

2 结果与讨论

2.1 酚醛树脂炭支架及渗硅后的 XRD 分析

图 1 为不同热解温度下，试样热解产物的 XRD 图谱。在温度 400 ℃时，曲线在 $2\theta = 23.5°$ 有一个比较对称的衍射峰，它是聚合物呈现某种序态结构的反映。当碳化温度升高，衍射峰向高角度方向偏移，这意味着酚醛树脂原有序态结构逐渐被破坏，形成了一种新的序态结构。其中(002)衍射峰随温度升高从 500 ℃的 25.1°偏移至 1200 ℃的 29.9°，如将现有的 Co 靶衍射角转化为 Cu 靶衍射角后，则 800 ℃以上曲线(002)峰对应衍射角刚好接近 26.6°，这是石墨单晶的(002)衍射峰位。由图可知，伴随碳化温度升高碳化程度也在加深，新的峰开始形成。800 ℃后出现比较明显的(100)峰，峰宽变窄，强度增加；1000 ℃时，(110)衍射峰也开始出现。碳的(100)特征衍射峰上升得越陡越窄，则表示生成的石墨微晶直径越大，环缩合程度也越高；而(002)特征衍射峰上升得越高越窄，则表示微晶层片在空间的排列越规则，相互定向的程度越大。

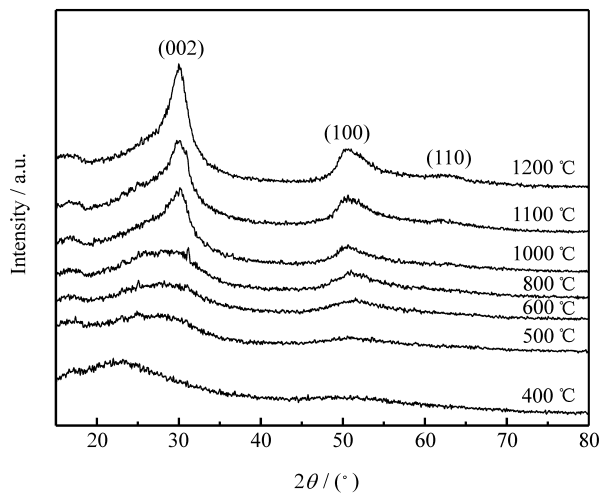


图 1 不同热解温度制备的炭支架的 XRD 曲线

Fig. 1 XRD patterns of C-templates carbonized at different temperatures

图 1 中未出现尖锐的强散射峰，说明其中不存在晶体结构，微区有序度很低。酚醛树脂热解碳化

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

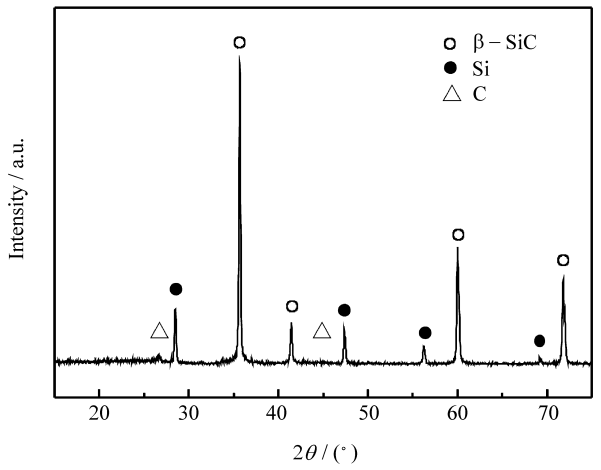


图 2　炭支架渗硅反应后的 XRD

Fig. 2　XRD patterns of C-template after infiltrating reaction of Si

得不彻底，留下的残余结构导致(002)峰不对称。三个弥散的衍射峰先后出现说明碳化酚醛树脂在微区内有一定结构，有序度也不断增大；但峰的弥散性说明有序度有限，只是一种短程有序。所以可知试件热解后得到的为炭支架，碳的形态为无定形碳[9]。

图 2 为炭支架渗硅反应后的 XRD 图谱。由图可知，渗硅后试样为β-SiC、Si 和 C 三种成分组成的复合材料构件。

2.2　孔道成形机理分析

有孔道的试样 A 和无孔道的试样 B 在 800 ℃温度下碳化后形成的炭支架如图 3 所示。发现试样 B 在碳化时多发生破裂或裂纹，而试样 A 能保持完整的形状。这是因为酚醛树脂热解时会产生气体，试样 B 中产生的气体不能及时排出，在试样内部积聚形成压力，导致试样破裂。而 A 种试样产生的气体则由孔道及时排出，从而可以保证形状的完整。

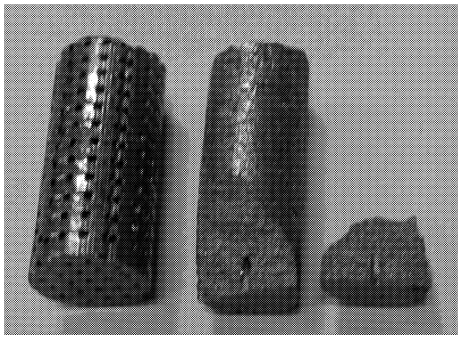


图 3　试件 A、B 碳化后照片

Fig. 3　Sample A and sample B after carbonization

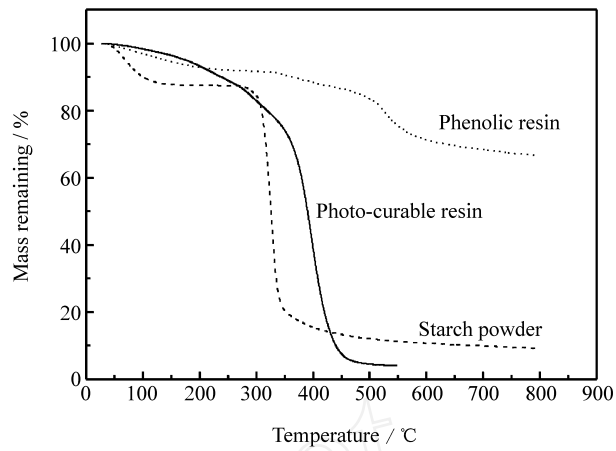


图 4　树脂和淀粉的 TGA 曲线

Fig. 4　TGA curves of resins and starch powder

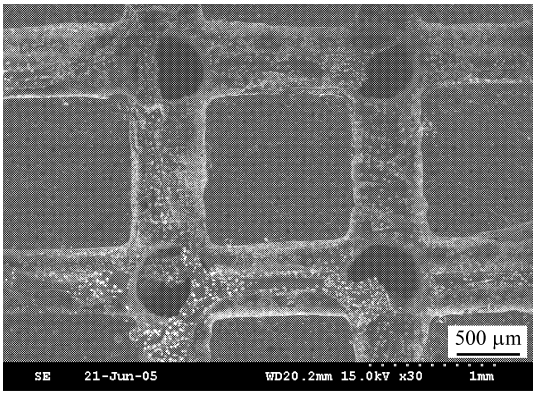
设计的孔道系统也是渗硅反应时硅的必要的渗入通道。图 4 和图 5 分别为树脂和淀粉的热重分析曲线和试样 A 的断面扫描电镜图，很好地说明了孔道系统的形成机理。

由图 4 可知，光固化树脂和淀粉的热解温度低，所以它们首先开始分解，因残碳率很小，仅为 4 %，大部分生成了小分子挥发物逸出，所以光固化树脂热解消失而形成了孔道，如图 5(a)所示。淀粉热解形成的微孔如图 5(b)、5(c)所示。图 5(b)是淀粉添加比例为 5 wt % 时形成的微孔，其中的颗粒状物为淀粉热解后的残碳，由于淀粉热解时大部分生成挥发分逸出，其残碳的收缩率比酚醛树脂大得多，故在其所处位置形成微孔，且微孔形状尺寸与淀粉颗粒一致。由于淀粉添加比例小，所以形成的孔多为孤立的闭孔。图 5(c)是淀粉添加比例为 20 wt % 时形成的微孔，这时，大部分微孔相互连通成为开孔。当酚醛树脂热解时，其挥发分从微孔和孔道顺利逸出，没有积聚形成的压力，避免了试件的破裂。孔道系统也有利于渗硅反应时液态硅的渗入，并且可以根据需要对孔道系统进行设计，以此实现对构件力学性能的主动控制。

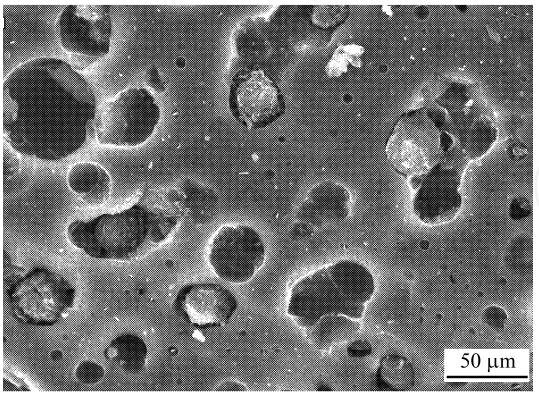
2.3　渗硅反应机理分析

图 6 为试样 A 渗硅后 SEM 显微照片。如图 6(a)所示，渗硅过程中，硅粉在 1420 ℃时熔融成液态，从孔道进入炭支架内，通过微孔向内部渗入，边渗入边与碳发生反应，生成碳化硅层。1500 ℃时，硅的流动性增加，游离硅穿过已生成的 SiC 层继续向富碳区推进并与碳反应，使 SiC 层厚度逐渐增加。剩余的游离硅则留在孔道和微孔中将其充

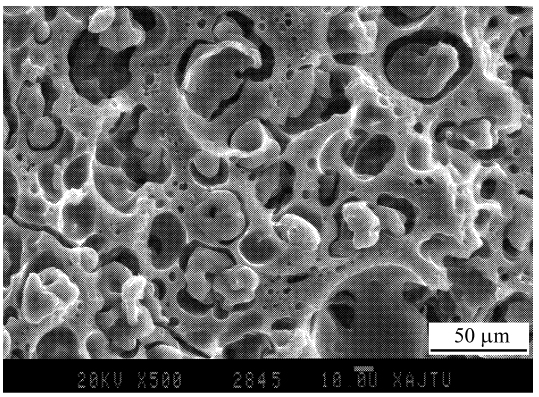
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) 5 wt% starch



(b) 5 wt% starch

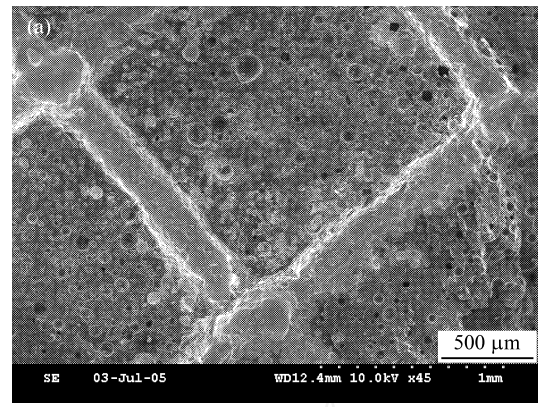


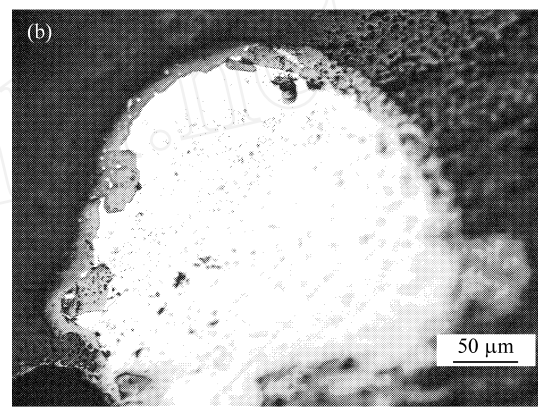
(c) 20 wt% starch

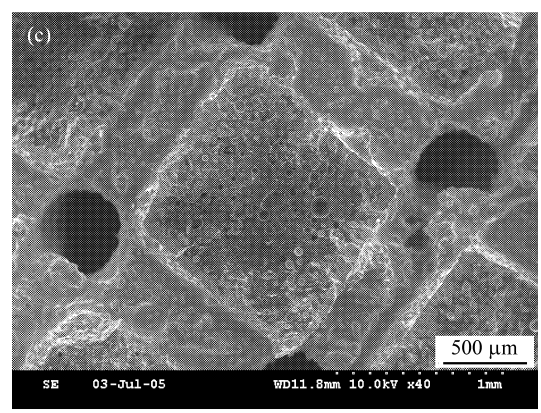
图 5 不同淀粉含量的 A 种试样热解炭支架断口的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of C-templates of samples A with different contents of starch

满。图 6(b)为孔道充满游离硅的高倍显微照片，可以看出在孔道周边形成了 SiC 层，这是在 1500 ℃保温 30 min 生成的，厚度约为 20 μm。这种情况下生成的是由 Si、SiC 和 C 组成的致密复相陶瓷。图 6(c)、6(d)为试样在 1500 ℃保温 30 min 后，继续加热到 1650 ℃，使硅气化并通过抽真空排出后的照片，所以孔道中没有了硅的填充，生成了多孔的 SiC 复相陶瓷。由于生成的 SiC 层厚度与反应时间







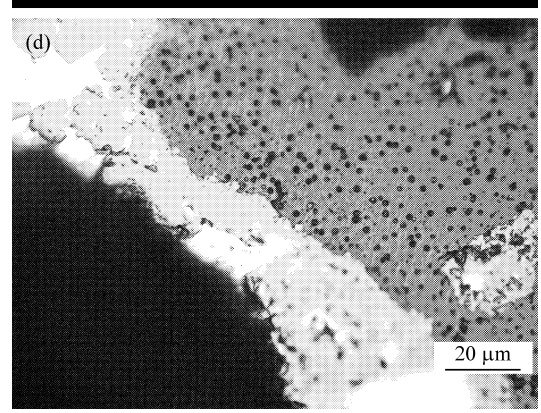


图 6 A 种试样渗硅后的微观结构照片

Fig. 6 Microstructures of samples A infiltrated with Si ((a),(b) 1500 ℃, 30 min; (c),(d) 1500 ℃, 30 min, heat to 1650 ℃)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

和反应温度成一定的关系，所以，可以通过控制反应时间来控制构件中 3 种成分的比例，从而达到控制构件力学性能的目的。

根据以上研究分析，渗硅的反应过程可以用图 7 来表示，图 7(a)为炭支架模型，黑色部分为酚醛树脂热解炭，其余为光固化树脂网格结构热解后形成的孔道，在炭体中有淀粉热解形成的微孔。当温度达到 1420 ℃(硅的熔点)时，如图 7(b)所示，液态 Si 进入孔道很快扩展到整个炭支架，与碳反应生成 SiC 层，后续的 Si 穿过 SiC 层继续与碳反应，使 SiC 层增长，最后形成了含有 Si、SiC 和 C 的陶瓷复合材料[10]。

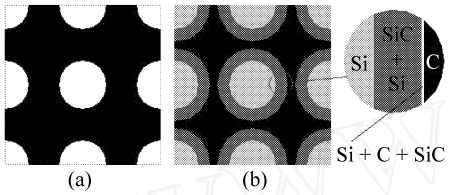


图 7　渗硅反应机理示意图

Fig. 7　Illustration of silicon-carbon reaction

2.4　孔隙率的测定

图 8 显示炭支架体积密度、有效密度与淀粉添加量的关系。从有效密度随淀粉添加量的变化来看，当淀粉添加量为 5 wt %时，有效密度比未添加时减小；当淀粉添加量为 20 wt %时，有效密度比未添加时增大。由此说明，淀粉添加量较少时其所致的闭口气孔较多；而添加比例较大时，其所致的孔多为开口气孔，提高了微孔的表面连通性，使开气孔率增加(如图 9 所示)，所以其有效密度增大。

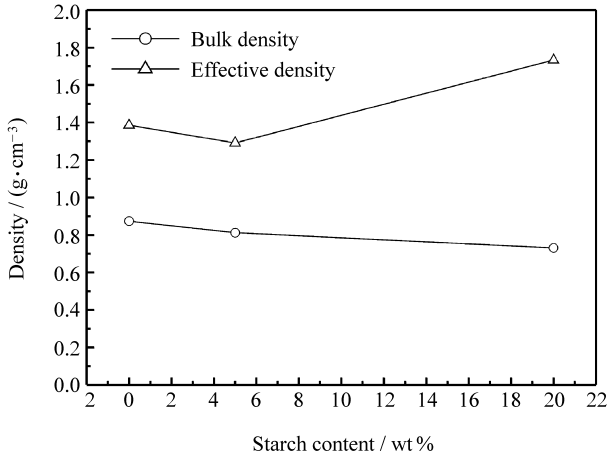


图 8　体积密度、有效密度与淀粉添加比例的关系图

Fig. 8　Effect of content of starch on bulk density and effective density of C-template

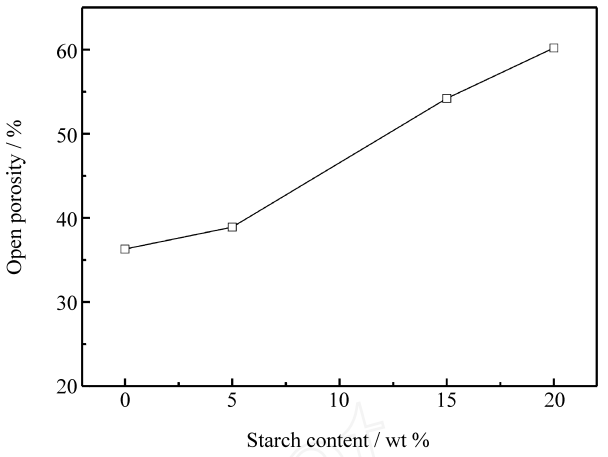


图 9　淀粉添加比例对炭支架开气孔率的影响

Fig. 9　Effect of the starch content on open porosity of C-template

图 10 为应用该工艺制作的叶轮样件，其结构形状完整，表面质量高，叶片上微小的冷却孔一次成型，精度较好，解决了复杂形状陶瓷结构件加工难的问题。

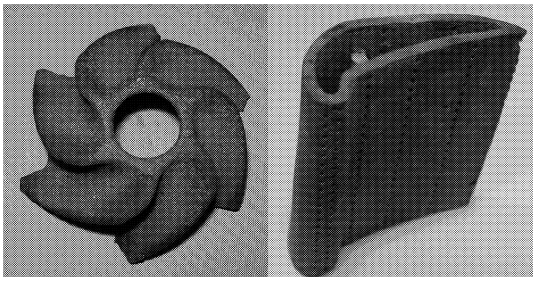


图 10　制作的碳化硅叶轮和叶片照片

Fig. 10　Photo of impeller and vane fabricated by the process.

3　结　论

(1) 应用光固化成型技术设计制作带有微小网格结构的负模，以粒径经过筛选的淀粉为致孔剂，以酚醛树脂为原料，经过热解可以设计制作带有孔道系统的复杂形状结构件的炭支架。

(2) 孔道系统能够有效地避免制件的破裂，有利于后续的渗硅反应。

(3) 炭支架经过渗硅反应，生成了由 Si、SiC 和 C 组成的陶瓷复合材料构件，可以通过控制反应时间实现 Si、SiC 和 C 在制件中比例的控制。

参考文献：

[1]　Singh M, Salem J A. Mechanical properties and microstruc-

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

ture of biomorphic silicon carbide ceramics fabricated from wood precursors [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 2709 - 2717.

[2] 郑顺兴, 李 澄, 范振鲁, 韩祚祥, 吕兆萍. 透明 SiO_2/酚醛树脂纳米复合材料的制备及其吸收光谱 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(1): 22 - 26.
Zheng Shunxing, Li Cheng, Fan Zhenlu, Han Zaxiang, Lü Zhaoping. Preparation and transmittances of transparent silica/phenolic resin hybrid materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(1): 22 - 26.

[3] Kniter R, Bauer W, Gohring D. Microfabrication of ceramics by rapid prototyping process chains [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 2003, 217(1): 41 - 51.

[4] Qian J M, Jin Z H, Wang X W. Porous SiC ceramics fabricated by reactive infiltration of gaseous silicon into charcoal [J]. Ceramics International, 2004, 30: 947 - 951.

[5] Shin D W, Park S S, Choa Y H, Niihara K. Silicon/silicon carbide composites fabricated by infiltration of a silicon melt into charcoal [J]. Journal of American Ceramic Society, 1999, 82(11): 3251 - 3253.

[6] Friedel T, Travitzky N, Niebling F, Scheffler M, Greil P. Fabrication of polymer derived ceramic parts by selective laser curing [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25: 193 - 197.

[7] Guo D, Li L T, Cai K, Gui Z L, Nan C W. Rapid prototyping of piezoelectric ceramics via selective laser sintering and gelcasting [J]. Journal of American Ceramic Society, 2004, 87(1): 17 - 22.

[8] Bertsch A, Bernhard P, Vogt C, Renaud P. Rapid prototyping of small size objects [J]. Rapid Prototyping Journal, 2000, 6(4): 259 - 266.

[9] 钱军民, 金志浩, 王继平. 酚醛树脂/木粉复合材料制备木材陶瓷结构变化过程研究 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(4): 18 - 23.
Qian Junmin, Jin Zhihao, Wang Jiping. Study on structural changes during preparing woodceramics from phenolic resin/basswood powder composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4): 18 - 23.

[10] 蔡 宁, 马 荣, 乔冠军, 金志浩. 木材陶瓷化反应机理的研究 [J]. 无机材料学报, 2001, 16(4): 763 - 768.
Cai Ning, Ma Rong, Qiao Guanjun, Jin Zhihao. Reaction mechanism of silicon carbide ceramics derived from woods [J]. Journal of Inorganic Materials, 2001, 16(4): 763 - 768.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net