

文章编号: 1000- 6524 (2002) 01- 0285- 06

LSP 法制备硅化石墨的主要影响因素

葛学贵¹, 曹 宏¹, 黄少云², 陈亦凡¹, 靳化才¹, 杨密纯¹

(1. 中国地质大学 材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉化工学院 制药系, 湖北 武汉 430073)

摘 要: 详细探讨了用 LSP 法制备硅化石墨的影响因素, 结果表明, 基料的热膨胀系数, 石墨化与否, 孔隙特征等物性以及温度、时间、真空度等硅化条件是决定基料硅化效果的关键因素。

关键词: LSP 法; 制备; 硅化石墨; 影响因素

中图分类号: P578. 1⁺ 6; P579 **文献标识码:** A

Major factors affecting silicated graphite preparation by LSP method

GE Xue_gui¹, CAO Hong¹, HUANG Shao_yun², CHEN Yi_fan¹,
JIN Hua_cai¹ and YANG Mi_chun¹

(1. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Silicated graphite is a new type carbon-graphite base compound material characterized by excellent performance and extensive application. Physical property and silication condition of carbon-graphite base material are two key factors affecting silicated graphite preparation by LSP method. According to plenty of tests, the physical property of the base material must have expansion coefficients between $3.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ and $5.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ and approximately match the SiC expansion coefficient; the base material must be isotropic and experience graphitization; the porosity is about 50% and the open holes possess no less than half of total holes; the smaller the open holes and the bigger the inside and outside surface areas, the better the condition will be. The optimum silication conditions seem to be 1 900 °C~ 2 000 °C in temperature, 1 h in time, more than two times of silication and vacuum degree $\geq 10^{-3}$ Pa.

Key words: LSP; preparation; silicated graphite; affecting factors.

硅化石墨是近年来在工业发达国家迅速发展起来的一种由 SiC-Si-石墨多相组成的新型复合材料, 它的强耐高温、高压、高腐、高磨、强抗氧化、抗热震及为电和热的良导体等性质使其在机械、化工、冶金、航空航天、电子、生物工程等领域有着重要的作用。美、日、俄、法等

收稿日期: 2001- 03- 23; 修订日期: 2001- 10- 26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49872021); 湖北省高校重点科学研究项目(95175006)

作者简介: 葛学贵(1946-), 女, 副研究员, 现主要从事非金属材料研究。

国均投入巨大的人、财、物力开发这种新材料(余克勋, 1984)。在前人工作基础上, 我们对用“液硅渗透法”(liquid silicon penetration, 简称 LSP 法) 在国产代用烧结炉上制备硅化石墨过程中各种影响因素做了较详细的研究。本文扼要介绍了碳、石墨基体原料(以下简称基料)的物性参数及硅化条件对硅化石墨制备的影响。

1 制备硅化石墨影响因素的简单评价方法

LSP 法制备硅化石墨是让基料在熔融硅中浸渍, 液硅渗入基料孔隙中, 在基料表层及一定深度范围内生成或转化 SiC 涂层的方法(葛学贵等, 1997)。基料经硅化后, 微观上结构致密、均匀, 宏观上无龟裂、崩角、形变等现象发生可视为硅化成功。为了便于直观、定量描述, 参照传统浸渍石墨材料生产工艺中的“浸渍率”概念, 我们引入“增重率”来表征硅化程度并分析硅化石墨制备过程中的各种影响因素。

2 基料物性参数的影响

基料物性主要指热膨胀性、石墨化程度、孔隙特征、比表面积等。我们选择了 5 种物性有差异的基料样品, 编为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#] 进行实验。其中 5[#] 样品未经石墨化处理, 1[#] ~ 4[#] 样品经过石墨化处理, XRD 精确测定出的 1[#] ~ 4[#] 样品中石墨的晶胞参数和计算密度值见表 1。从 002 衍射峰半高宽可见, 各样品中石墨化程度由高到低为: 2[#] > 4[#] > 3[#] > 1[#]。上述样品均为人造石墨, 由无定形结构相、乱层结构相和石墨相组成。

表 1 基料中石墨的晶胞参数和计算密度

Table 1 Lattice parameters and calculated densities of graphite in base material

样品编号	晶胞参数		002 衍射峰 半高宽(A)	计算密度(D) (g/cm ³)	与理论密度值之 差(D- Dyh)
	a ₀ (A)	c ₀ (A)			
1 [#]	2.467	6.821	2.994	2.218	- 0.047
2 [#]	2.449	6.907	1.054	2.222	- 0.043
3 [#]	2.467	6.883	2.958	2.210	- 0.055
4 [#]	2.456	6.980	2.804	2.186	- 0.079

注: 石墨的理论晶胞参数为 a₀= 2.46A, c₀= 6.71A, 理论密度 D= 2.265 g/cm³。

2.1 基料热膨胀系数的影响

在静态空气气氛中用 PC- II 型热膨胀仪对 1[#] ~ 5[#] 样品在 400 °C 以下的热膨胀系数进行测试, 结果见表 2。400 °C 以上碳、石墨制品的热膨胀系数变化梯度减小(宋正芳, 1987), 因此表 2 中 300~ 400 °C 的数值基本上能表征基料的热膨胀特性。纯 SiC 的热膨胀系数介于 4.1~ 5.4 (10⁻⁶/°C) 之间(梁川裕等, 1981), 300 °C 时纯 SiC 与 1[#] ~ 4[#] 样品热膨胀系数差值为 - 0.89~ - 0.75 (10⁻⁶/°C), 可以认为二者热膨胀系数基本上是匹配的。

将 1[#] ~ 4[#] 样品进行硅化处理后, 试样没有崩角、开裂、粉化现象出现, 说明当基料与 SiC 热膨胀系数相近时, 可以保证硅化处理成功。

将山东平度含碳量 99.9% 的天然鳞片石墨在 8.5 MPa 压力下制成圆柱状试样, 于

1900℃下硅化,结果所有试样全部粉化。结晶完好的石墨热膨胀系数平行于 a 轴方向为 $1.2 \times 10^{-6}/\text{℃}$,平行于 c 轴方向为 $2.83 \times 10^{-5}/\text{℃}$ (宋正芳,1987),呈各向异性,无论哪个方向与 SiC 热膨胀系数均有较大差异,其硅化处理后出现粉化现象从反面进一步证明了基料与 SiC 热膨胀系数匹配是硅化成功的重要因素之一。因此在基料制备时,应尽量实现其热膨胀系数与 SiC 匹配。

表 2 基料热膨胀系数测试结果

Table 2 Test result of heat expansion coefficients of base material

样品号	热膨胀系数($10^{-6}/\text{℃}$)			
	100℃	200℃	300℃	400℃
1#	3.20	3.70	3.95	开始氧化
2#	2.77	4.07	4.29	4.46
3#	3.03	3.59	3.87	开始氧化
4#	3.14	3.68	3.81	4.13
5#	3.16	3.70	3.92	4.56

2.2 基料石墨化与否的影响

4#、5# 样品是配方完全相同的纯碳素材料,不同的是 4# 样品经过石墨化处理,5# 样品未经石墨化处理。在 1700℃、1800℃、1900℃下分别对 5# 样品进行硅化处理后,样品均出现程度不同的形变甚至破碎。5# 试样与 SiC 的热膨胀系数在 300℃时的差值比 4# 试样还小(表 2),说明变形、破碎的原因不仅仅是热膨胀系数的不匹配。中山千明等(1979)研究表明,未经石墨化处理的碳素制品在 1600℃以上的高温环境中外形和尺寸都会发生较大变化,而硅化处理温度均在 1700℃以上,可见变形是必然的,因此基料须经石墨化处理是硅化成功的又一重要前提。

2.3 基料孔隙特征的影响

基料孔隙特征包括孔隙率、开口孔隙率、闭孔孔隙率、比孔容、孔径的大小和状况等。表 3 列出的是意大利产 care Erba2000 型压汞测孔仪所测定的 1#~4# 样品数据及通过基料密度、比重、真空吸水率计算出的比孔容。在 1700℃~2000℃之间任意同一温度下,4 种样品的增重率均出现规律性的排序即 3# > 2# > 1# > 4#(表 4)。对照表 4 不难发现,3# 样品的孔隙率、开孔率、比表面积等均高于其他样品,可见基料的孔隙率特征是影响硅化程度的又一重要因素。基料的孔隙率在 50%左右时,开口孔隙率越高,孔径越小越利于硅化处理。

表 3 基料孔隙特征测试及计算结果

Table 3 Characteristic test and calculated result of base material holes

试样编号	孔隙率/%	开孔率/%	闭孔率/%	比孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	压汞法测试结果			大孔孔隙率/%	小孔孔隙率/%
					平均孔径/ μm	比表面积/ $10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	比孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$		
1#	32.10	16.26	15.84	0.213	1.134	2.96	0.112	15.22	16.88
2#	31.32	15.04	16.28	0.205	0.865	6.31	0.182	3.51	27.81
3#	63.94	26.30	37.64	0.802	0.360	7.58	0.188	49.43	14.15
4#	35.36	1.22	34.14	0.250	0.975	4.79	0.156	13.33	22.03

测试单位: 武汉工业大学测试分析中心。

表 4 基料在不同硅化温度下的平均增重率

Table 4 Weight increase rates of base material at different temperatures

温度/℃	增重率/%			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
1 600	—	15.21	—	—
1 700	14.24	21.31	81.26	6.24
1 800	24.56	33.83	92.22	10.20
1 900	27.23	40.89	103.10	13.92
2 000	34.07	48.90	112.04	—

2.4 基料外表面比表面积的影响

为了观察外表面比表面积对基料增重率的影响,将 1[#] ~ 4[#] 样品分别加工成 4 种不同形状和规格的试样: A. 50.0 mm × 20.0 mm × 30.0 mm (薄板状); B. 50.0 mm × 10.0 mm × 10.0 mm (长条状); C. ϕ 10.5 mm × 50.0 mm (圆柱状); D. 30.0 mm × 3.0 mm × 3.0 mm (小条状)。它们的外表面以体积为权的比表面积分别为: A 8.07 cm²/cm³, B 4.40 cm²/cm³, C 4.20 cm²/cm³, D 14.0 cm²/cm³。将 4 种规格的 1[#] 试样在 1 900 ℃ 温度下硅化处理 1 h 后,各种规格试样增重率与其外表面比表面积之间的关系曲线见图 1。由图 1 可见,增重率随试样外表面比表面积的增加而增大,但并非线性关系,开始增长较快,然后渐渐趋于稳定。因此,在满足实际使用的前提下,基料最好加工成外表面比表面积最大的形状,使单位体积的试样与液硅以最大面积接触,增加 SiC 生成的机会。

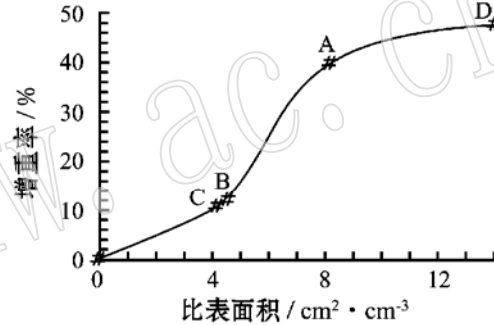


图 1 1[#] 基料外表面比表面积与增重率间的关系曲线

Fig. 1 Relationship between outside surface areas and weight increase rate of 1[#] base material

3 硅化处理条件的影响

3.1 硅化温度的影响

分别以 5 ℃/min、10 ℃/min、15 ℃/min 及先快升温、1 400 ℃ 后缓慢升温等多种方式进行硅化实验,未发现升温方式对硅化效果有什么明显影响,所有样品的增重率都随温度升高而增大,而且变化一致(图 2)。硅化处理的温度以 1 900 ℃ ~ 2 000 ℃ 为佳,因 SiC 在 2 200 ℃ 时开始分解,硅与碳反应形成 SiC 的过程又是放热反应,故温度不能大于 2 000 ℃,否则会使 SiC 重新分解,影响硅化效果。

3.2 硅化处理时间的影响

硅化处理时间指的是试样在最佳温度下保温的时间。图 3 是 2[#] 样品在 2 000 ℃ 下硅化处理时间与增重率的关系曲线,1 h 前增重率随时间延长迅速增大,1 h 后增长速率变缓乃至停滞,因此最佳处理时间为 1 h 左右。

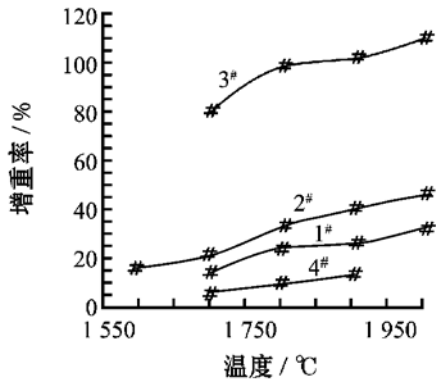


图 2 基料硅化处理温度与增重率之间的关系曲线

Fig. 2 Relationship between silication disposal temperature and weight increase rate of base material

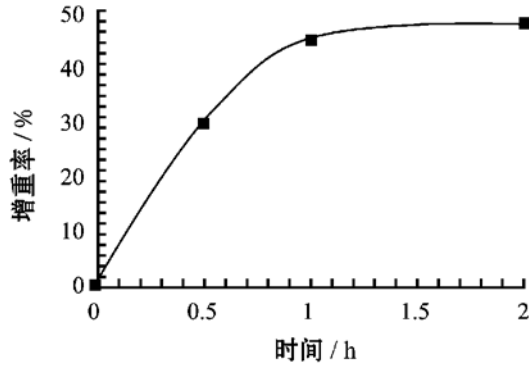


图 3 2# 基料硅化处理时间与增重率的关系曲线

Fig. 3 Relationship between silication disposal time and weight increase rate of 2# base material

对硅化时间可能有影响的试样大小、液硅粘度、基料中碳石墨颗粒粒径等因素亦做了大量实验研究和理论探讨。利用 2# 基料实测平均孔径数据, 根据泊松方程推导计算出的不同温度条件下基料的润湿深度曲线, 及石墨颗粒粒径与扩散平衡时间之间的关系曲线, 显示出上述各因素对硅化时间的影响很小, 可以忽略不计。

3.3 硅化处理次数的影响

硅化石墨的机械强度与密度之间有良好的线性关系, 强度随密度的增大而线性增大。经验数据是当密度 $\geq 2.36 \text{ g/cm}^3$ 时, 材料性能符合要求(葛学贵等, 1997)。以 2# 样品为例, 若要使它的密度达到 2.36 g/cm^3 , 硅化处理后其增重率必须大于 55%, 但图 3 显示硅化 2 h 后增重率只有 52%, 这就需要对基料进行多次硅化。表 5 是 2# 样品在 $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下、1 h 内作 4 次硅化后的增重率和密度对应表。数据表明, 2# 试样经 3 次硅化处理后, 密度能达到预期指标, 而在 $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下连续硅化 3 h 试样达到预期指标的可能性很小。可见多次硅化处理对提高硅化效果是有益的, 但硅化次数要视具体基料的密度增大情况而定, 并不是次数越多越好。

表 5 2# 基料多次硅化后的增重率和密度对应表

Table 5 Weight increase rates of 2# base material and corresponding densities after repeated silication

硅化次数	初始值	第一次	第二次	第三次	第四次
增重率/%	/	42.71	49.05	56.05	58.27
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^3$	1.529	2.182	2.279	2.386	2.420

3.4 真空度的影响

基料被浸渍过程可以看成是液态硅在基料的毛细管中运动的过程。取液硅的密度为 $2.33 \times 10^3 \text{ g/cm}^3$, 硅的熔点 1683 K , 实际硅化温度 2273 K , 毛细管长度用 μm 表示, 根据有

关公式计算出在不同的初始气压下,长度为 7.5 μm 时毛细管被封闭气体所占据的体积百分比,结果列于表 6。从表 6 中可见,如果不抽真空保持 1 大气压的初始压力,在 2 000 $^{\circ}\text{C}$ 时液硅根本无法渗入基料中,但一旦具有一定的真空度,浸渍便很容易实现。为了验证硅化处理过程中真空度的作用,在不抽真空的氩气气氛中于 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 下,对 1[#] ~ 4[#] 试样进行硅化后的增重率分别为 14.07%、17.20%、10.63% 和 8.93%。与表 4 比较,各种样品的增重率都大大低于相同温度下同种样品的增重率。

表 6 不同初始气压下被封闭气体所占有的体积分数
Table 6 Volume percentages of occlude gas at different initial pressures

初始气压/Pa	10^5	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
气体占据体积分数	100	0.75	0.075	0.0075	7.6×10^{-4}	6.4×10^{-5}

为了确定最佳真空度,在 10^{-2} ~ 10^{-5} Pa 不同真空条件下进行硅化实验,未发现样品增重率有明显的变化。但在 10^{-2} Pa 真空度下制备的样品其机械强度偏低。因此硅化处理过程中,在硅粉熔融前抽真空是必要的,而且真空度 $\geq 10^{-3}$ Pa 方能满足要求。

4 结 论

(1) LSP 法制备硅化石墨的影响因素主要有两方面:基料的物理性能及硅化处理工艺条件。

(2) LSP 法制备硅化石墨对基料的要求是:热膨胀系数为 3.7~ 5.3 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$),尽量与 SiC 的热膨胀系数匹配;必须经石墨化处理;孔隙率在 50% 左右,开口孔隙率不低于总孔隙率的一半,开口孔隙孔径越小越好;孔隙比表面积和外表面比表面积越大越好。

(3) LSP 法制备硅化石墨的最佳硅化条件是:硅化温度在 1 900 $^{\circ}\text{C}$ ~ 2 000 $^{\circ}\text{C}$ 之间,硅化时间 1 h,硅化次数一般 2 次以上,真空度 $\geq 10^{-3}$ Pa。

References

- Ge Xuegui, Cao Hong, Tang Guogen, *et al.* 1997. Preliminary study on technology of preparation and performance about silicated graphite in liquid silicon penetration[J]. *Geology and Mineral Resource of South China* (2): 13~ 18 (in Chinese).
- Liang Chuanyu, Liu Jinglin. 1981. *Carborundum Fire-resistant Material*[M]. Beijing: China Metallurgy Press, 130 (in Chinese).
- Song Zhengfang. 1987. *Performance and Appliance of Carbon graphite Ware*[M]. Beijing: China Machine Press (in Chinese).
- Yu Kexun. 1984. Abroad new type seals material: silicated graphite[J]. *Seals & antiseptis*, (1): 9~ 12 (in Chinese).
- 中山千明, 大川雅行. 1979. Graphite, a hard and high strength new carbon material[J]. *Toshiba Review*, 34(5): 412.

附中文参考文献

- 葛学贵, 曹 宏, 汤国根, 等. 1997. 硅化石墨制备工艺及性能初探[J]. *华南地质与矿产*, (2): 13~ 18.
- 梁川裕, 刘景林. 1981. *碳化硅耐火材料*[M]. 北京: 冶金工业出版社, 130.
- 宋正芳. 1987. *碳石墨制品的性能及应用*[M]. 北京: 机械工业出版社.
- 余克勋. 1984. 国外新型密封材料——硅化石墨[J]. *密封与防腐*, (1): 9~ 12.