

短碳纤维增韧石英复合材料性能研究*

曹俊¹ 李建保¹ 杨晓战¹ 胡晓清¹ 张大海² 黎义^{1,2}

(1 清华大学材料系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室,北京 100084)

(2 先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

摘 要 以短碳纤维为初始原料,采用溶胶—凝胶技术引入 SiO₂ 组分,在一定的热压烧结制度下得到致密 C_f/SiO₂ 复合材料;研究了其烧结条件、力学性能、线膨胀及烧蚀性能。实验表明,基体保持非晶态,可达到 99% 的致密度;随碳纤维含量的增加,弯曲强度(σ_f)无显著变化,断裂韧性(K_{Ic})先升后降;线膨胀系数随碳纤维含量增加而增加,该材料具有良好的抗热震及耐烧蚀性能。

关键词 石英,碳纤维,复合材料,力学性能,耐烧蚀

A Study on Properties of Short Carbon Fiber Reinforced Silica Glass Matrix Composite

Cao Jun¹ Li Jianbao¹ Yang Xiaozhan¹ Hu Xiaoping¹ Zhang Dahai² Li Yi^{1,2}

(1 The State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084)

(2 Key Lab of Advanced Functional Composite Materials, Beijing 100076)

Abstract Short carbon fiber reinforced silica glass matrix composites are manufactured under certain particular hot pressed conditions with sol-gel silica and short carbon fibers as raw materials. The sintering conditions, mechanical properties, linear expansion and ablation properties are studied. The matrix remains amorphous and full dense. With increment of carbon fiber content, flexural strength (σ_f) is hardly changed, while fracture toughness (K_{Ic}) is up and then dropped down. It is demonstrated that the composite has excellent thermal shock and ablation resistance, and coefficient of linear expansion is increased with the adding of carbon fiber.

Key words Silica, Carbon fiber, Composite, Mechanical, Ablation resistance

1 引言

石英玻璃(SiO₂)材料具有良好的耐烧蚀性能,通过与纤维、晶须等复合改善其韧性,可以在航天器抗烧蚀端头、翼前缘等部件获得应用^[1]。

碳纤维与石英具有较好的化学相容性和物理匹配性,碳纤维增韧石英基复合材料,有效改善了基体脆性,是一类成功的耐烧蚀材料。如连续碳纤维单向补强石英复合材料的拉伸强度达到 600 MPa,断

裂韧性是石英玻璃的 12 倍,断裂功则较石英玻璃高 2~3 个数量级^[2]。但是由于连续纤维工艺复杂,限制其广泛的应用,继而有人使用短碳纤维^[3~5]或 SiC 晶须^[6]作为增强体,取得了较好的效果。本文采用溶胶—凝胶技术,配合热压工艺,得到短碳纤维增韧石英复合材料,并对其烧结条件、力学性能、线膨胀及烧蚀性能进行了研究。

2 实验

收稿日期:2003-06-20

*国家自然科学基金资助:59 972 014,59 425 007

曹俊,1976 年出生,硕士研究生,主要从事陶瓷基复合材料、纤维增韧复合材料的研究工作
宇航材料工艺 2003 年 第 6 期

实验采用溶胶—凝胶技术引入 SiO₂。碳纤维直径 7 μm,初始长度约 5 mm,球磨切短后长度 10 μm~40 μm。碳纤维均匀分散在硅溶胶后,烘干研细,在石墨发热体的热压炉中烧结,于 1 400 保温 30 min,热压压强 20 MPa。

X 衍射测定石英基体的晶体含量,光学显微镜 (Olympus BX-50) 测定碳纤维分布,FE-SEM (JSM-6301F) 显示断口形貌。

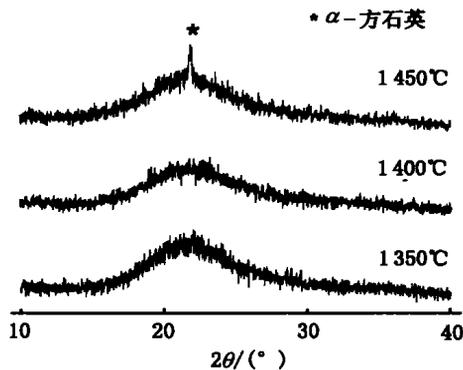
用阿基米德排水法测定密度;采用三点弯曲法,在综合力学测试仪 SHIMADZU (AG-200A) 上测量弯曲强度 (3 mm ×4 mm ×30 mm)、断裂韧性 (4 mm ×6 mm ×24 mm,切口深度 2.5 mm)。

3 结果与讨论

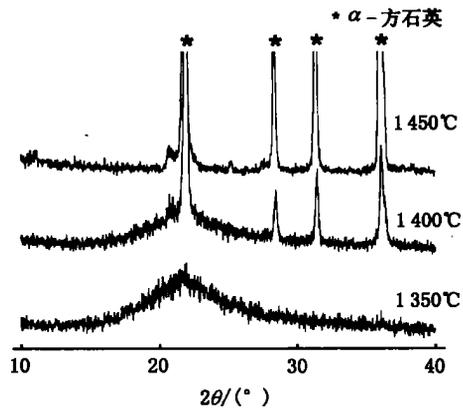
3.1 烧结制度

据文献[2]报道,C_f/SiO₂ 在 1 280 热压烧结 30 min,石英玻璃开始局部析晶,主晶相为 α-方石英,热压烧结温度提高,开始大量析晶石英。韩欢庆等^[3]添加 5% (质量分数) 析晶抑制剂,1 400 烧结 30 min 仍未析晶,1 450 时,析晶明显。

实验发现,气氛对石英析晶有着显著的影响。分别在 CO/N₂ 气氛与空气气氛中,1 350、1 400、1 450 保温 30 min,采用溶胶—凝胶法制备 SiO₂ 凝胶,XRD (X 射线衍射分析) 观察产物,如图 1 所示。由图 1 可以看出,在空气气氛中,1 350 左右已有析晶倾向,而在 CO/N₂ 气氛中,1 450 才开始析晶,说明还原惰性气氛可以有效地抑制硅凝胶的析晶。同时,由于本实验采用溶胶—凝胶技术,显著地提高了石英的析晶温度。实验表明,石英基体在 CO/N₂ 气氛中,1 400 保温 30 min 可以保持非晶态。



(a) CO/N₂



(b) 空气

图 1 不同气氛下石英析晶程度比较

Fig. 1 Crystallization comparison of silica heating at different atmospheres

当烧结温度低于 1 400 时,样品难以致密化。1 350 烧结的样品,致密度仅为 80%,力学性能极差。本实验的样品均在 CO/N₂ 气氛中,1 400 保温 30 min、20 MPa 热压下烧结致密。

3.2 力学性能

实验表明,加入碳纤维有效地提高了石英基体的韧性,但是对其弯曲强度没有显著影响。

制备碳纤维体积分数分别为 10%、20%、25%、30%、35%、40% 的 C_f/SiO₂ 复合材料,使所有样品在相似的烧结制度下达到致密化。由于致密度对力学性能有较大的影响,实验中尽量保证高的样品致密度。各样品密度测量结果见表 1。

表 1 样品理论密度与实际密度比较

Tab. 1 Comparison of theoretical and measured densities for the samples

样品	理论/g cm ⁻³	实测/g cm ⁻³ (±0.005)	致密度/%
C _f	1.76	-	-
纯 SiO ₂	2.20	2.210	>99
10% C _f	2.156	2.141	99.3
20% C _f	2.120	2.100	99.1
25% C _f	2.098	2.059	98.1
30% C _f	2.075	2.062	99.4
35% C _f	2.046	2.032	99.3
40% C _f	2.024	1.997	98.7

图 2 所示为纯 SiO₂ 和不同碳纤维体积分数的 C_f/SiO₂ 复合材料试样的弯曲强度与断裂韧性。由实验可知,C_f/SiO₂ 复合材料的弯曲强度 (90 MPa 左右),相比纯石英玻璃的弯曲强度 (88 MPa),并没有

显著的变化。而复合材料的断裂韧性,随着碳纤维的增加,先升后降,在碳纤维体积分数为 30 % 时达到极大值,其断裂韧性为 $1.70 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,比纯石英玻璃提高 4 倍。与韩欢庆^[3]等人的结论相比,极大值对应的碳纤维含量增加 1 倍,相应的力学性能也有提高。

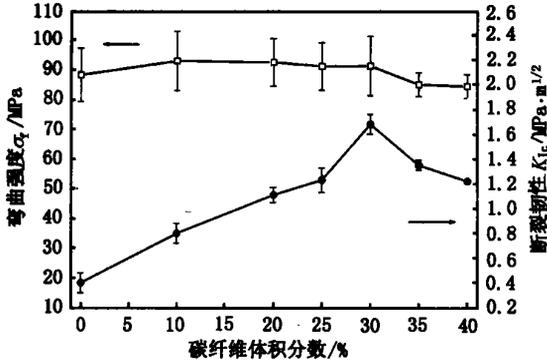


图 2 纯 SiO₂ 与不同碳纤维含量的 C_f/SiO₂ 复合材料力学性能

Fig. 2 Mechanical properties of pure silica and C_f/SiO₂ composite with different C_f contents

采用溶胶—凝胶技术,对提高复合材料力学性能有积极的影响。碳纤维在 SiO₂ 基体均匀分散,并且烧结粉体中 SiO₂ 颗粒包覆碳纤维,改善了 C_f/SiO₂ 界面结合。图 3 为复合材料断口的 SEM 形貌。由于 C_f/SiO₂ 有很好的化学相容性和物理匹配性,界面结合力适当,断裂时有明显的纤维拔出,这种纤维拔出以及裂纹偏转机制,是 C_f/SiO₂ 复合材料的主要增韧机理。这与贾德昌^[4]等人的研究有类似的结论。

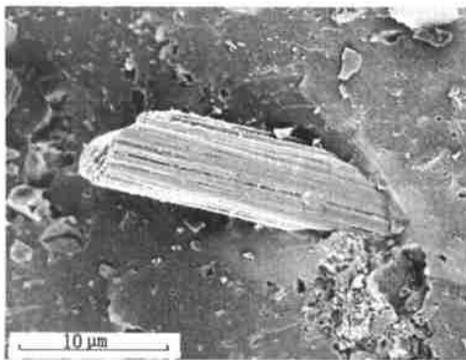


图 3 复合材料断口的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM photo of cross section

3.3 线膨胀及耐烧蚀性能

实验所用的石英基体为高纯石英,没有明显析

晶,由此得到的 C_f/SiO₂ 复合材料,不仅有相对低的线膨胀系数和抗热震性,更具有极好的耐烧蚀性能。

图 4 所示为实验制备的纯 SiO₂ 及碳纤维含量为 20 %、25 %、30 % 的 C_f/SiO₂ 复合材料的线膨胀系数与温度的关系。

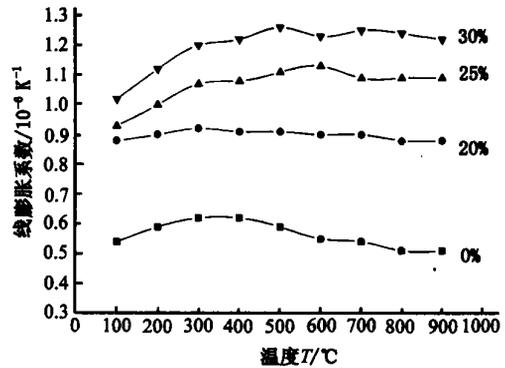


图 4 纯石英及 C_f/SiO₂ 复合材料线膨胀系数与温度关系

Fig. 4 Relation between coefficient of linear expansion and temperature for pure silica and C_f/SiO₂ composite

从图 4 可以看出,随碳纤维含量增加,C_f/SiO₂ 的平均线膨胀系数上升。纯石英的线膨胀系数在 $0.56 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,而在碳纤维含量为 30 % 时,已达到 $1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。为保证复合材料的抗热震性,有必要尽可能降低材料的线膨胀系数。耐烧蚀实验表明,该体系复合材料具有良好的抗热震性,其中碳纤维含量为 25 % 的 C_f/SiO₂ 耐烧蚀实验数据如下。

试验时间为 12 s;小发动机的平均线烧蚀速率为 0.098 mm/s ;耐烧蚀所用样品尺寸为 $60 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 。

4 结论

(1) 石英基体在 CO/N₂ 气氛中,1 400 保温 30 min 仍能保持非晶态,同时热压 20 MPa,可使 C_f/SiO₂ 致密度达到 99 % 以上。

(2) C_f/SiO₂ 复合材料的弯曲强度,相比纯石英玻璃,没有显著的变化,在 90 MPa 左右。而其断裂韧性,随着碳纤维含量的增加,先升后降,在碳纤维体积分数为 30 % 时达到极大值,其断裂韧性数值为 $1.70 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,比纯石英玻璃提高 4 倍。增韧机理为纤维拔出及裂纹偏转。

(3) 随碳纤维含量增加,C_f/SiO₂ 的平均线膨胀系数上升。耐烧蚀实验表明研制出的材料具有良好的抗热震性能及耐烧蚀性能。

参考文献

- 1 张大海,黎义,高文等.高温天线罩材料研究进展.宇航材料工艺,2001;31(6):1
- 2 郭景坤,马利泰,茅志琼等.碳纤维/石英复合材料中石英玻璃的析晶.材料科学进展,1990;4(2):188
- 3 韩欢庆,雷廷权,温广武等.碳纤维补强增韧熔石英性能研究.机械工程材料,1996;20(3):28
- 4 贾德昌,周玉,雷廷权等.碳纤维含量对 C_f/SiO_2 复合材料组织与性能的影响.宇航材料工艺,2001;31(4):30
- 5 韩欢庆,葛启录,雷廷权等.熔石英基复合材料性能的研究.粉末冶金技术,1999;17(3):201
- 6 韩欢庆,葛启录,陈玉萍等.晶须补强增韧熔石英材料的热学性能.材料科学与工艺,1999;7(1):30

(编辑 马晓艳)

(上接第 15 页)

- 9 易沛,甘永学.镀金属碳纤维吸波涂层添加剂的初探.航空学报,1991;12(12):B655~B657
- 10 曾祥云.新型微波吸收复合材料的制备工艺和性能研究.天津大学硕士论文,1997
- 11 王晓红,刘俊能,何山.碳纤维复合材料的雷达透射性研究.材料工程,1998;(1):15~18
- 12 王晓红,刘俊能.碳纤维复合材料的微波反射特性研究.功能材料,1999;30(4):387~388
- 13 甘永学.含谐振子的电磁波功能材料的研究.北京航空航天大学博士论文,1992
- 14 邢丽英,刘俊能.短碳纤维电磁特性及其在吸波材料中应用研究.材料工程,1998;(1):19~21
- 15 吴晓光,车晔秋编译.国外微波吸收材料.国防科技大学出版社,1992:16
- 16 程海峰,陈朝辉.短切碳化硅纤维微波电磁参数改性研究.宇航材料工艺,1999;29(4):41~44
- 17 Mouchon E, Colomban L. macrowave absorbent preparation, mechanic properties and microwave conductivity of SiC fiber reinforced nasicon matrix composite. J. Mater. Sci., 1996;31(2):323~332
- 18 杨孚标,李永清,程海峰. SiC 纤维的 B_4C 涂层研究.功能材料,2002;33(3):286~287
- 19 王军,王应德.以碳化硅纤维为吸收剂的结构吸波材料设计.功能材料增刊,1998;(1):628~629
- 20 王军,陈革.以异型碳化硅纤维为吸收剂的结构吸波材料设计.材料工程,2000;(7):27~29
- 21 王军,姚闽.异型截面聚碳硅烷纤维的制备.材料工程,2000;(9):38~41
- 22 王军,宋永才.含钛碳化硅纤维的制备及其微波吸收特性.材料研究学报,1998;12(8):419~422
- 23 王军,许云书.含镍碳化硅纤维的制备及其电磁性能.功能材料,2001;32(1):37~39
- 24 Yamamura et al. Electromagnetic wave absorbing material. USP 5 094 907 1992-02-15:2
- 25 王秀春.国外隐身材料的研究与发展.隐身技术,1993;(4):70~74
- 26 王亦菲,冯春祥.电阻率可调的 $Si-Ti-C-O$ 纤维的研制.高技术通讯,1999;9(5):45~48
- 27 谭松庭,章明秋.金属纤维填充聚合物复合材料的导电性能和电磁屏蔽性能.材料工程,1999;(12):15~17
- 28 赵振声.多晶铁纤维吸波材料的微波磁性研究.磁性材料与器件,2000;31(1):13~16
- 29 张秀成,何华辉.多晶铁纤维铺层的雷达波反射特性研究.功能材料,2001;32(5):461~463
- 30 余洪斌,赵振声.一种多晶铁纤维的表面改性方法.表面技术,2002;31(1):45~47
- 31 王曙中,王庆瑞,刘兆锋编著.高科技纤维高论.中国纺织大学出版社,1999:11
- 32 Edie D D, Hayes G J, Rast H E et al. Processing of non-circular pitch based carbon fibers. Hightemp Highpressures, 1990;22(2):289~198
- 33 Stoner E G, Edie D D, Kennedy J M. Mechanical properties of noncircular pitch based carbon fiber. Hightemp Highpressures, 1990;22(2):299~308

(编辑 马晓艳)