

C_f/Al 复合材料主承力构件成型关键工艺参数的控制

王新坤¹ 汪定江² 陈名华²

(1 北京航空工程技术研究中心,北京 100076)

(2 空军第一航空学院,信阳 464000)

文 摘 采用真空反压液相浸渗工艺,研究了 M40J/AMg5 复合材料制备工艺中温度对纤维强度保留率、预制件压缩性能和复合材料力学性能的影响。结果表明,随去胶温度的降低,纤维强度保留率提高;预制件处理温度升高,使黏结剂的分子结构发生改变,从而提高预制件的压缩性能;降低成型温度,纤维与基体的界面反应程度减小,复合材料的性能提高。成型温度从 680 降到 620,复合材料的弯曲强度提高了 148 MPa,达到 646 MPa。

关键词 真空液相浸渗,工艺参数,C_f/Al 复合材料,压缩强度

Control to Key Parameter of C_f/Al Composites Technology

Wang Xinkun¹ Wang Dingjiang² Chen Minghua²

(1 Beijing Aeronautical Technology Research Center, Beijing 100076)

(2 The First Aviation College of Airforce, Xinyang 464000)

Abstract The key parameter of C_f/Al composites technology in the vacuum pressure infiltration is studied. The results illustrate that, besides the remaining ratio of fiber tensile strength, the compression strength of fiber preform are remarkably influenced by the temperature as well as the composites mechanical capability. When the molding temperature is decreased from 680 ~ 620, the compression strength of the composites is increased by 148 MPa, getting to 646 MPa.

Key words Vacuum gas pressure infiltration, Technology parameter, C_f/Al composites, Compression strength

1 前言

连续碳纤维增强金属基复合材料的研究已取得了很大的进展,在许多领域都有很好的应用前景^[1~2],但由于成本(特别是工艺成本)高,限制了其应用范围。受航空航天部门需求的牵引,连续碳纤维增强金属基复合材料在该领域的应用研究仍在进行,其中连续碳纤维增强铝基复合材料管材、加强筋等构件的研制生产最为重要。

碳纤维密度低,具有非常优异的力学性能,是目前可用作金属基复合材料高性能增强体中价格最便宜的一种,因此引起科技界的广泛注意。用它们与很多金属基体复合,其中铝及其合金是用得最多的基体。由于碳纤维与液态铝的润湿性差,高温下易发生化学反应,生成严重影响复合材料性能的化合物,因此研究者采取了多种纤维表面处理方法及不同制造工艺,使用了不同种类的纤维与铝合金复合,

收稿日期:2004-11-12;修回日期:2005-03-25

基金项目:863新材料领域项目(863-702)

作者简介:王新坤,1972年出生,硕士,主要从事复合材料的研究工作

所得到的 $C_f/A1$ 复合材料的性能数据,特别是强度数据的差异很大,且与理论值有较大差距^[3]。本文以 M40J 增强 AMg5 为研究对象,采用真空反压液相浸渗工艺,以影响复合材料性能的关键工艺参数“温度”为对象,系统地探讨了温度对纤维强度保留率和预制件压缩性能以及复合材料的断口形貌、X 射线图谱、温度对复合材料力学性能的影响,从而控制 $C_f/A1$ 复合材料真空液相浸渗过程的关键环节,获得性能较高的 $C_f/A1$ 复合材料构件。

2 实验

2.1 材料

用高强高模碳纤维 M40J 作增强体,基体采用 AMg5。采用淀粉与粒度为 $1\ \mu\text{m}$ 的 SiC 颗粒混合浆料作分散剂^[4],利用一定量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和磷酸制得不同 P/A1 比的偏磷酸盐溶液作为预制件的高温

黏结剂^[5]。

2.2 纤维强度保留率测定

为测定纤维束丝经热去胶后的强度保留率,参照 GB3362—82“碳纤维束丝拉伸性能检测方法”^[6]。试样用长为 500 mm 的纤维复丝在浸胶槽内匀速往返一次浸渍环氧树脂胶液制成,并在 WDW - 100 电子万能试验机上测试,有效拉伸长度为 50 mm。每组样品为 8 个。每组实验有效数据不少于 6 个。

制样时首先将浸胶固化后的纤维束丝剪成约 14 cm 的束丝段,放到一张中间开有 $1\ \text{cm} \times 5\ \text{cm}$ 孔的 $3\ \text{cm} \times 14\ \text{cm}$ 的坐标纸上,涂上环氧树脂黏结剂,盖上一张同样尺寸的坐标纸^[7],如图 1 所示。70 下固化 2 h 制成测试样。测试时把坐标纸的两边剪开即可。

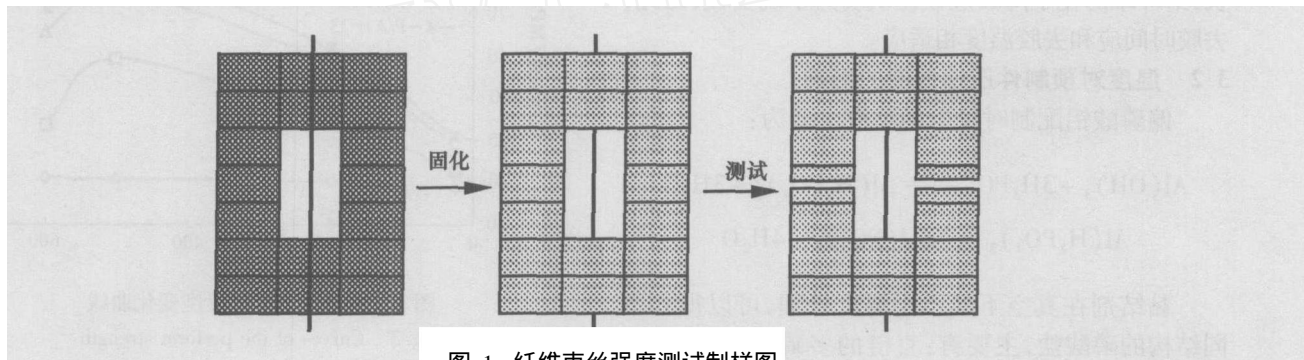


图 1 纤维束丝强度测试制样图

Fig 1 Tensile strength sample of carbon bundle

2.3 真空反压浸渗成型

浸渗成型是在川西机器厂生产的 ZYQ250/400 - 12 1000 真空压力浸渗炉中进行,其装置如图 2 所示。

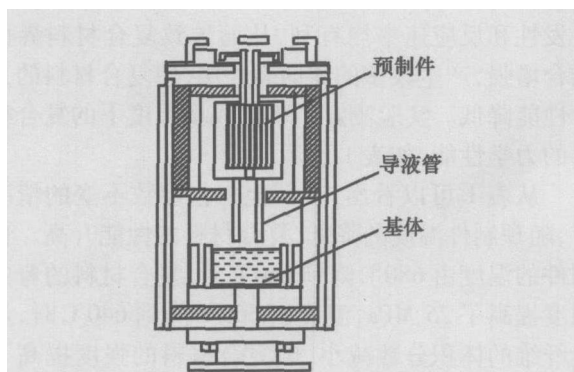


图 2 真空压力浸渗炉结构

Fig 2 Equipment of vacuum infiltration

把一定量的基体放在熔化室的坩埚内,在真空度为 25 Pa 环境下加热熔融,保温一定时间,提升坩埚,通过加压系统加压进行复合成型,所制备复合材料的形状为管状。

2.4 性能测试及组织观察

在 WDW - 100 电子万能试验机上,用自制的模具模拟浸渗充填过程中预制件的受压情况,预制件进行压缩试验。试样尺寸为 $50\ \text{mm} \times 4\ \text{mm} \times 4\ \text{mm}$,加载速率 $1\ \text{mm}/\text{min}$ 。

用英国产型号为 XL30ESEM 的扫描电镜观察拉伸断口的形貌。用电子万能材料试验机对复合材料试样进行三点弯曲测试,试样尺寸为 $100\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$,跨距为 40 mm,加载速率 $0.5\ \text{mm}/\text{min}$ 。采用德国产型号为 D8 的 X 射线衍射仪,分析复合材料的相结构,扫描范围为 $20^\circ \sim 70^\circ$ 。

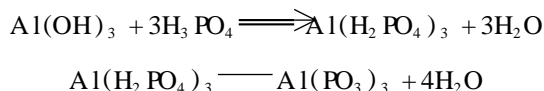
3 结果与讨论

3.1 温度对纤维强度保留率的影响

实验测定了纤维原丝、去胶温度分别为 400、600、800 时纤维强度的保留率。结果表明,虽然纤维束丝在 450 开始氧化,但在流量为 10 L/min 的氮气保护下,即使在 600 进行热去胶,纤维强度损失也只有 5%左右,但表面去胶效果不明显;经 800 热去胶后,纤维表面去胶效果较好,但强度损失 13%。去胶不完全,不利于颗粒分散,去胶温度过高又会使纤维氧化而造成强度下降。温度越高,去胶越完全,但是同时也会造成对纤维的严重损伤,特别是当保护气体流量不足时,使纤维强度严重下降,鉴于以上试验,本试验采用 720 下进行去胶,以防止纤维强度的严重下降。另外,如果纤维在管式炉中停留时间过长,给纤维的化学降级过程提供动力学现实性,因此,去胶时间应和去胶温度相适应。

3.2 温度对预制件压缩性能的影响

偏磷酸铝配制时发生的反应主要为:



黏结剂在真空下经不同温度处理,可以得到不同结构的磷酸盐,主要有:直链的多磷酸盐、支链的超磷酸盐和环状结构的偏磷酸盐。构成复杂磷酸盐的基本结构单元为磷氧四面体。

P/A1原子比为 1/1和 3/1是其他磷酸盐生成的基础。P/A1原子比为 1/1时,产物为 AlPO_4 ,即正磷酸盐;当 P/A1原子比大于 3/1时,低温下产物为 $\text{Al(H}_2\text{PO}_4)_3$ 。当温度升至 200 以上时,磷酸二氢盐变为 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$;当温度升至 500 左右时,产物变成链状结构的三磷酸盐 $\text{Al(PO}_3)_3$,即偏磷酸盐;当温度升至 600 左右时,链状结构的三磷酸盐变成环状结构。无论是链状结构还是环状结构,其基本结构单元仍然为磷氧四面体,但是环状结构的三磷酸盐是磷酸盐高温缩合的产物,为不具有晶状结构的玻璃体。在低于 500 温度下无论处理多长时间,盐的结构只是简单磷氧四面体结构,粘接效果相对较差,而链状结构能有效承受和传递载荷,故粘接效果最好^[8]。

图 3为不同温度、不同 P/A1原子比的预制件(偏磷酸盐的浓度均为 10%)的强度。由图 3可以看出,没有偏磷酸盐时,预制件的弯曲强度随温度基

本不发生变化,对同一 P/A1原子比的预制件,预制件的强度随温度变化先上升后下降,在 500 下保温 2 h达到 80.2 MPa。试验结果表明,温度对预制件的压缩强度有较大影响:在温度为 500 时预制件强度达到最大值,在 600 时强度又有所下降,这是因为在 500 下,磷氧四面体缩合成链状结构,而在 600 下为环状结构的玻璃态,环状结构的粘接效果与简单磷氧四面体结构的粘接效果差不多。由此可以推断出,P/A1原子比越大,处理温度越高,预制件的压缩性能越好,当 P/A原子比为 23 1、处理温度为 500 时,预制件压缩强度达到 80.2 MPa。

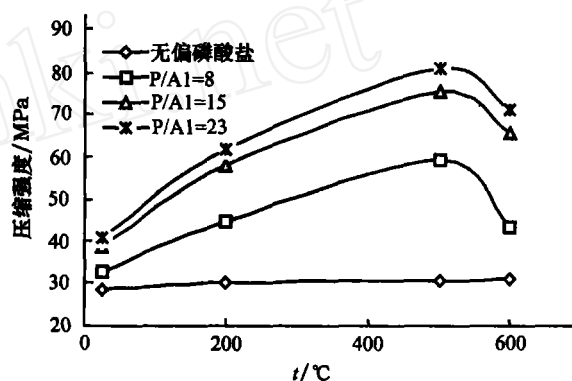


图 3 预制件强度随温度变化曲线

Fig 3 Curves of the preform strength changing with temperature

3.3 成型温度对复合材料性能的影响

成型温度是影响复合材料性能的重要因素,包括预制件的温度和基体温度。复合过程中基体温度越高,基体动力学黏度越小,阻力越小,浸渗复合越快,因此构件的成型性越好。而高温对界面反应的自发性和反应速率均有利,从而导致复合材料界面结合增强,产生较多的界面脆性层,使复合材料的力学性能降低。实验测定了不同成型温度下的复合材料的力学性能,如表 1 所示。

从表 1 可以看出,在其他工艺参数不变的情况下,随预制件温度的降低,复合材料的性能升高。预制件的温度由 680 降到 660 时,复合材料的弯曲强度提高了 25 MPa,温度由 660 降到 640 时,虽然纤维的体积分数减小,但复合材料的强度提高了 44 MPa,温度由 640 降到 620,强度又提高了 79 MPa,达到 646 MPa。

表 1 复合材料成型工艺参数和性能

基体加热 温度 / °C	预制件加热 温度 / °C	浸渗压力 /MPa	弯曲强度 /MPa	弹性模量 /GPa	V_f /%
700	680	10	498	156	53.4
700	660	10	523	158	53.3
700	640	10	567	149	51.6
700	620	10	646	152	51.6

从表 1 还可以看出,复合材料的强度不但随温度的降低而升高,而且预制件预热温度每降低 20,复合材料的性能提高的幅度增大,这主要是由于生成脆性层的量降低程度增大。而脆性层的生成是一个扩散反应过程,有经验公式^[9]:

$$X^2 = D t$$

$$D = A \cdot \exp[-Q / (RT)]$$

$$\frac{d \ln D}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$$

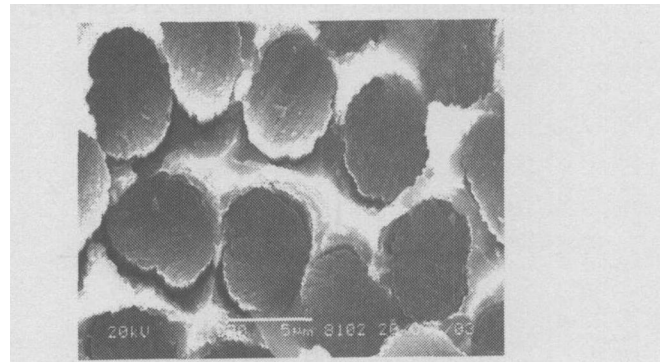
式中, X 为界面反应层厚度, D 为扩散系数, t 为时间, Q 为活化能, R 为摩尔气体常数, T 为绝对温度, A 为指前因子(常数)。

由公式可以看出:温度降低,扩散系数减小,并且温度越低, $\frac{Q}{RT}$ 的值越大,即扩散系数在低温下随温度的变化较为明显,导致随温度的降低, D 降低的程度增大,从而使脆性层厚度减少的程度增大,复合材料的性能升高的程度增大。因此,为提高复合材料的性能,应尽可能降低成型温度。

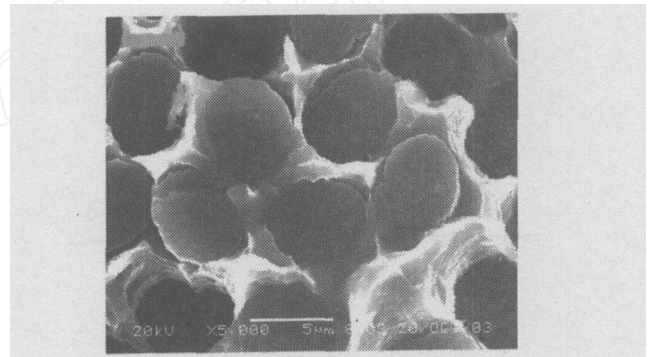
C/A_1 复合材料界面属反应结合界面。根据 A_1C_3 的热力学数据可知^[9],温度升高,生成 A_1C_3 的自由能增量的绝对值减少,不利于反应的进行,但由于界面反应是碳原子通过界面层扩散的过程,温度升高又成为促进反应的有利条件。一定温度范围内,随反应程度的增加,界面结合增强,界面传递载荷的能力增强,复合材料的力学性能提高,但反应过度时,由于界面生成的脆性相比较多,受力时易在界面处产生微裂纹,同时裂纹尖端的应力集中不能使界面发生脱粘,因而在达到一定应力水平后,裂纹不断穿过界面横向扩展,使材料很快发生整体破坏,即发生低应力脆断,复合材料表现出较低的力学性能,断口呈平齐型。

图 4 为预制件不同预热温度下复合材料的断口形貌。图 4(a) 所示的断口平齐,没有纤维的拔出,

基体也没有产生明显的塑性变形,该类断口吸收能量较小,复合材料的力学性能也较低。



(a) 680



(b) 620

图 4 不同预热温度下复合材料断口的形貌

Fig 4 Fracture shape of composites

当成型温度为 620 时,纤维周围的基体有明显的塑性变形,基体环绕纤维形成韧窝状,纤维在基体内有较深的脱粘,断口不平齐,如图 4(b) 所示。这类断口形态表明复合材料在断裂时消耗了较多的能量而使材料性能有很大提高。

图 5 为预制件不同预热温度的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出,当预制件的预热温度为 680 时,复合材料中 A_1C_3 在最强峰位置的衍射峰的强度比 620 时的强度高出很多,说明预制件温度越高,生成的界面反应产物的相对含量越多,此结果与温度对复合材料力学性能的影响一致。

X 射线衍射试验结果表明,温度对界面反应产物有强烈的影响,在满足完全浸渗条件下,应尽可能地降低预制件温度和基体温度,但预制件温度过低,凝固阻力越大,不利于构件成型;基体温度过低,铝液的黏度过大,造成浸渗速度较慢,同时由于表面张

力随温度的降低而增大,毛细阻力增大,这些都会增加复合材料中的缺陷,降低构件的成型性,并使复合材料的性能降低,并且不利于制备大尺寸构件。

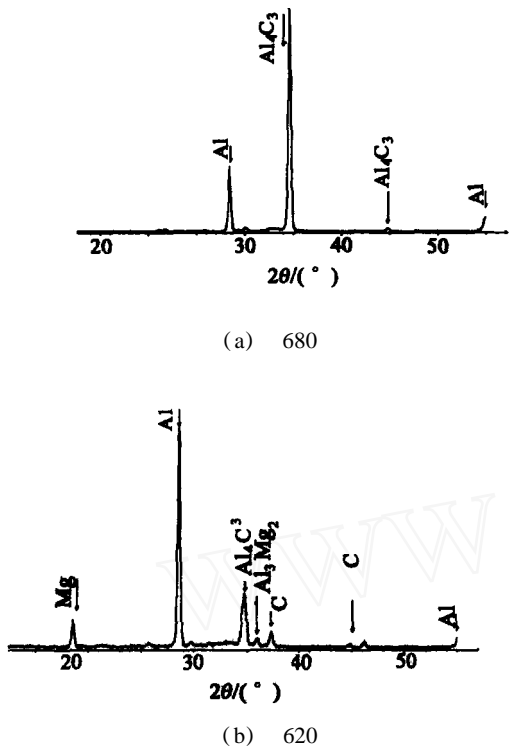


图 5 预制件不同预热温度下的 X 射线图谱

Fig 5 XRD pattern of composite when preform treated under different temperature

4 结论

(1)去胶温度对纤维强度保留率有较大影响。去胶温度降低,纤维强度保留率提高,但去胶温度过低,去胶不明显,在流量为 10 L/min 的氮气保护下,去胶温度采用 720。

(2)预制件处理温度升高,使黏结剂的分子结构发生改变,从而提高预制件的压缩性能。黏结剂

的参数为:浓度 10%、P/Al 原子比为 23:1 时,预制件经 500 处理 2 h 的压缩强度最高,达 80.2 MPa。

(3)成型温度对复合材料的力学性能有明显影响。降低成型温度,纤维与基体的界面反应程度减小,复合材料的力学性能提高。成型温度从 680 降到 620,复合材料的弯曲强度提高了 153 MPa,达到 646 MPa,断口呈现一定的韧窝状。但性能还可通过纤维涂层、改换基体、提高冷却速度等措施,有待进一步提高。

参考文献

- 1 Long S, Befför O, Flower HM, You L. Mechanical behavior of metal matrix composites. *Materials Science and technology*, 2000; 16: 806 ~ 810
- 2 Degischer H P, Schulz P, Lacom W. Properties of continuous fiber reinforced Al- and Mg- matrix composites produced by gas pressure Infiltration. *Key Engineering Materials*, 1997; 121: 99 ~ 110
- 3 吴人洁. 下世纪我国复合材料的发展机遇与挑战. *复合材料学报*, 2000; 15(1): 4 ~ 7
- 4 王新坤,汪定江. 颗粒分散技术在真空液相浸渗制备 C_f/Al 复合材料中的应用. *材料开发与应用*, 2004; (3): 26 ~ 30
- 5 王新坤,汪定江,陈名华等. 偏磷酸铝粘结剂在真空液相浸渗制备 C_f/Al 复合材料中的应用研究. *材料科学与工程*, 2004; 17(5): 36 ~ 41
- 6 碳纤维复丝拉伸性能检测方法. UDC678 077, GB336—82
- 7 王建方. 先驱体浸渍裂解法制备 C_f/SiC 复合材料过程中碳纤维的损伤机理研究. 国防科技大学博士论文, 2003: 56 ~ 62
- 8 Yoshinobu Kimura. Compatibility between carbon fibre and binary aluminium alloys. *Journal of Materials Science*, 1996; 19: 3 107 ~ 3 114
- 9 彭平,李效东等. 碳纤维/铝复合材料界面化学反应产物的定量研究. 国防科技大学博士论文, 1998: 12 ~ 15

(编辑 任涛)

高温合金超塑切削

本成果是研究在一定的温度条件下,使切削区材料出现塑性急剧上升、变形抗力急剧下降的相变超塑性,在此状态下实现超塑切削。金属的塑性,是决定材料加工难易和表面加工质量的重要因素之一。利用材料组织的变形温度和变形速度,可使材料呈现伸长率特大和变形抗力特低,且有整体均匀变形的特性,这就是材料的“超塑性”。本工艺技术属国内首创,国际先进水平,曾获部级科技进步一等奖。超塑切削技术与普通切削技术相比,在切削镍合金时,切削效率可提高 30% ~ 50%,刀具磨损可降低 30%,表面质量有较大改善。所用设备简单,结构新颖,便于改装维修,无光、电、气的危害和对环境的污染,投资少,社会和经济效益显著。本成果适用于航空、航天、冶金、化工、机械等领域,已成功应用于火箭发动机关键部件的加工,在多种难加工材料加工中有良好应用前景。

(首都航天机械公司,北京 34 信箱 79 分箱 100076)

·李连清·