

# 碳纤维含量对 $C_f/SiO_2$ 复合材料组织与性能的影响

贾德昌 周玉 雷廷权 吴圣敏

( 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150001 )

**文 摘** 采用真空热压烧结工艺制备了碳纤维体积分数分别为 20 %、40 % 和 60 % 的高致密  $C_f/SiO_2$  复合材料,研究了碳纤维含量对其组织结构、力学性能、热膨胀特性和抗氧化性能的影响规律。结果表明: $SiO_2$  基体及 20 %  $C_f/SiO_2$  复合材料中, $SiO_2$  仍保持非晶态,碳纤维含量为 40 % 和 60 % 时, $SiO_2$  发生部分析晶; $C_f/SiO_2$  复合材料的抗弯强度、断裂韧性和断裂应变,随碳纤维含量增加均呈现先降低后又增加的趋势,而弹性模量则先增后降;60 %  $C_f/SiO_2$  表现出明显伪塑性;碳纤维含量增大,使复合材料的热膨胀系数成倍增加,抗氧化性变差。

**关键词** 短碳纤维,  $SiO_2$  复合材料,组织,性能

## Effect of Carbon Fiber Content on Microstructure and Properties of $C_f/SiO_2$ Ceramic Matrix Composite

Jia Dechang Zhou Yu Lei Tingquan Wu Shengmin

( School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology Harbin 150001 )

**Abstract** Highly condensed  $SiO_2$  matrix composites with various volume contents of short carbon fibers ( $C_f$ ), 20 %, 40 % and 60 %, are prepared by vacuum hot-pressing. Influence of carbon fiber content on microstructure, mechanical properties, thermal expansion coefficient and thermal oxidation resistance is investigated for the composites. Experimental results indicate that unreinforced  $SiO_2$  matrix and the  $SiO_2$  in its composite with 20 % of carbon fibers keep uncrystallized, but the  $SiO_2$  in composites with 40 % and 60 % of carbon fibers appears to crystallize partially. With increase of carbon fiber content, the bending strength, fracture toughness and strain would decrease at first and then increase, but the bending modulus is in the reverse. The composite with 60 % of carbon fiber behaves like a pseudoplastic. Thermal expansion coefficient would increase by a few times, and thermal oxidation resistance would degrade with the increase of carbon fiber of composites.

**Key words** Short carbon fiber,  $SiO_2$  composite, Microstructure, Property

### 1 引言

$SiO_2$  玻璃陶瓷抗热震、耐烧蚀和抗氧化,但因质脆对应力集中和微裂纹非常敏感,断裂应变非常低<sup>[1]</sup>,所以实际应用的主要形式为石英玻璃纤维、氮化硼纤维和碳纤维等<sup>[1~4]</sup>补强的复合材料。以往采用连续纤维补强增韧的成本昂贵、生产周期长和工

艺稳定性差,为此对晶须<sup>[5,6]</sup>和短纤维<sup>[6]</sup>增强的石英陶瓷复合材料很重视,且强韧化效果不错。但切短碳纤维仍然存在团聚问题,强韧化作用并未得到充分发挥,且纤维体积含量也受很大限制。本文以机械磨短碳纤维代替手工切短碳纤维,研究了碳纤维含量对该系复合材料的组织、性能的影响规律。

收稿日期:2000-10-08

贾德昌,1969 年出生,副教授,主要从事陶瓷基复合材料和机械合金化 Al 基复合材料的研究工作

## 2 材料制备及试验方法

将磨短  $C_f$  (平均长度约 20  $\mu\text{m}$ ) 按体积分数 20%、40% 和 60% 的配比同  $\text{SiO}_2$  玻璃粉末直接进行球磨湿混 12 h 后,热压烧结制备出致密的复合材料。为抑制  $\text{SiO}_2$  基体晶化,加入少量的添加剂。采用排水法测定材料的密度。在日本理学电机 D/max  $\rightarrow$ B 型 X 射线衍射仪上进行物相分析,在 40 kV 加速电压和 50 mA 电流下,采用 Cu-K 射线以  $10^\circ/\text{min}$  的速度扫描进行物相分析。采用 JEOL  $\rightarrow$ 733 型电子探针进行组织观察,用扫描电子显微镜 (SEM) 观察压痕裂纹扩展路径和弯曲断口形貌。

三点抗弯强度、断裂韧性、弹性模量和断裂应变等在 Instron  $\rightarrow$ 1186 型万能电子拉伸试验机上测定。抗弯强度试样尺寸为 3 mm  $\times$  4 mm  $\times$  40 mm,跨距为 30 mm,压头移动速率为 0.5 mm/min。断裂韧性采用单边缺口梁法 (SENB) 测定,试样尺寸为 2 mm  $\times$  4 mm  $\times$  20 mm,跨距为 16 mm,切口宽度为 0.25 mm,切口深度为 2 mm,压头移动速率为 0.05 mm/min。

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相分析

图 1 为  $C_f/\text{SiO}_2$  XRD 图谱。可见,在本文热压烧结条件下,未加碳纤维的  $\text{SiO}_2$  基体及 20%  $C_f/\text{SiO}_2$  中的  $\text{SiO}_2$  玻璃基体,仍完全保持非晶态,这是保证复合材料具有低热膨胀系数从而获得良好抗热震性能的关键。碳纤维含量继续增加, $\text{SiO}_2$  玻璃基体有少量晶化,且碳纤维含量越多,晶化量越大,即从含碳纤维 40% 时的约 17% 增至含碳纤维 60% 时的约 30%,这与郭景坤等<sup>[4]</sup>的研究结果相符。关于  $C_f/\text{SiO}_2$  中石英玻璃基体析晶的问题,郭景坤等<sup>[4]</sup>认为,石英玻璃与碳纤维存在的大量界面,为方石英的成核长大提供有利条件。而韩欢庆<sup>[6]</sup>根据对  $C_f/\text{SiO}_2$  TEM 观察到的碳纤维主要被非晶  $\text{SiO}_2$  所包裹和方石英主要分布于玻璃态基体中的结果提出了不同意见,认为  $C_f/\text{SiO}_2$  界面的存在并未给方石英的成核长大提供有利条件。除了烧结温度是公认的影响石英玻璃是否发生晶化的决定因素外,笔者认为,高温下的保温时间亦不容忽视。含碳纤维多的材料,在所谓的相同保温时间条件下,由于碳纤维导热快,造成复合材料实际高温保持时间要长,从而可能引发晶化,尤其是纤维含量多时该问题会更加突出。

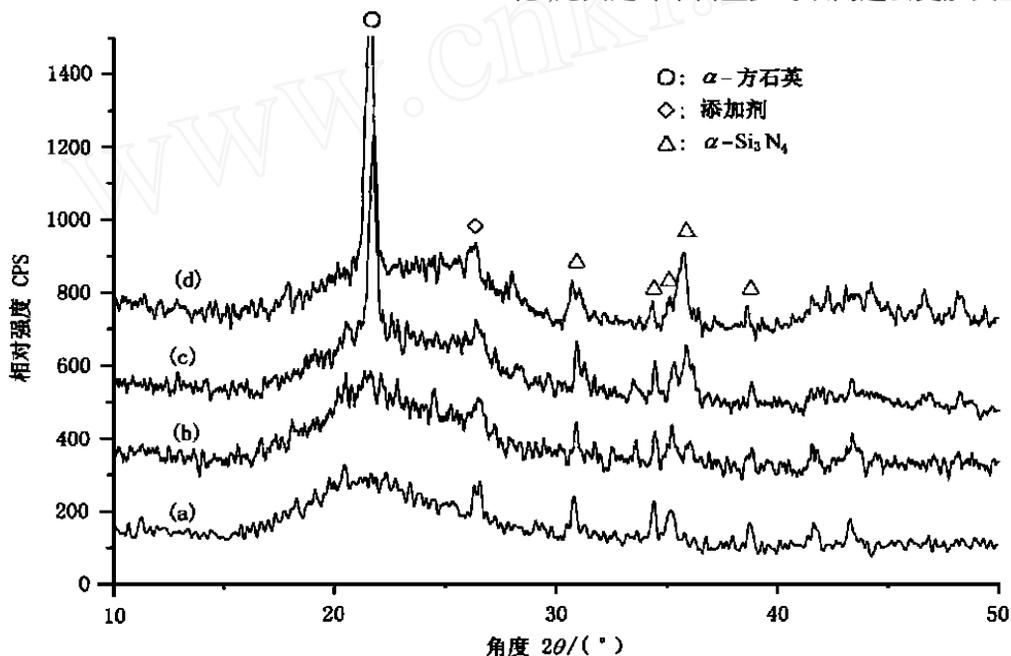


图 1  $C_f/\text{SiO}_2$  复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $C_f/\text{SiO}_2$  composites

无  $C_f$ ; 20%  $C_f/\text{SiO}_2$ ; 40%  $C_f/\text{SiO}_2$ ; 60%  $C_f/\text{SiO}_2$ 。

### 3.2 显微组织

对复合材料热压平面上组织进行的观察 (图 2) 表明,由于碳纤维原始尺寸较短,采用普通的球磨混宇航材料工艺 2001 年 第 4 期

合的混料工艺,碳纤维即能实现较为理想的均匀分布,不存在明显的纤维团聚区域。但是,磨制的碳纤维损伤比较严重,除了少部分纤维长度仍达到 50

$\mu\text{m}$ 外,多数纤维长度已不足  $20\ \mu\text{m}$ ,有的甚至成为颗粒状,这必定会影响到其强韧化效果。随着碳纤维含量的增加,复合材料的密度分别为  $2.16\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、

$2.06\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.97\ \text{g}/\text{cm}^3$  和  $1.91\ \text{g}/\text{cm}^3$ ,致密度则达到  $96.2\% \sim 97.9\%$ ,说明复合材料的致密化程度比较理想。



(a) 无  $C_f$



(b) 20%  $C_f/\text{SiO}_2$



(c) 40%  $C_f/\text{SiO}_2$



(d) 60%  $C_f/\text{SiO}_2$

图2  $C_f/\text{SiO}_2$  复合材料的光学显微组织

Fig. 2 Optical microstructure of  $C_f/\text{SiO}_2$  composites

### 3.3 力学性能

表1为  $C_f/\text{SiO}_2$  常规力学性能参数的测定结果。抗弯强度、断裂韧性和断裂应变,随碳纤维含量的增加均呈现先降后增的趋势,而弹性模量则出现相反的变化规律,即先增后降。总体来看,机械磨短碳纤维未表现出预期的强韧化作用,尤其是纤维含量为

20%和40%时,强度、韧性和断裂应变全部降低,这主要与纤维损伤较为严重,长径比太小有关。只有纤维含量为60%时,复合材料才具有较好的力学性能,韧性较基体有所增加,断裂应变增加幅度更大,较基体的约0.03%的水平<sup>[1]</sup>提高10倍多,甚至可与连续纤维增强熔石英的相媲美。

表1  $C_f/\text{SiO}_2$  复合材料的力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of  $C_f/\text{SiO}_2$  composites

$C_f$ 含量/ % (体积分数)	抗弯强度 $\sigma_f$ / MPa	弹性模量 $E_f$ / GPa	断裂韧性 $K_{IC}$ / MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$	弯曲断裂应变 $\epsilon_f$ / %
0	104.2	57.3	1.22	0.18
20	68.2	108.5	1.14	0.06
40	48.3	63.8	1.02	0.08
60	53.0	35.5	1.38	0.36

对复合材料的承载特性研究发现,碳纤维含量增至40%以上时,复合材料出现了伪塑性变形行为,尤其是60%  $C_f/\text{SiO}_2$  复合材料的非常突出,应力

—应变曲线出现明显的平台阶段(见图3),因此,导致复合材料的断裂应变和断裂功显著增大,这意味着,该配比复合材料具有较好的容忍微裂纹存在和

抵抗裂纹扩展的能力。

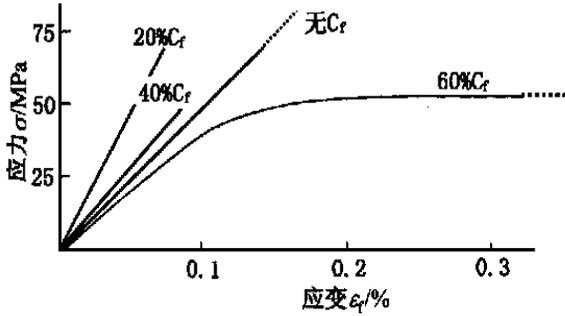
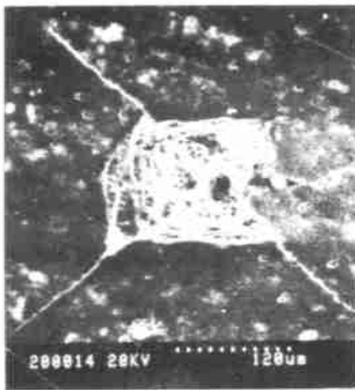


图3 C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub>复合材料的应力—应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub> composites

### 3.4 压痕裂纹扩展行为和断口形貌观察

本文所制系列复合材料,均难于得到形状非常好的压痕,压痕边缘容易崩溃剥落,而一旦获得完好压痕,其压痕裂纹扩展路径也非常光滑平直[图4(a)所示]。而添加碳纤维之后,碳纤维阻碍裂纹扩展的作用效果并不是特别理想。当纤维含量为20%和40%时,碳纤维主要以裂纹偏转方式增大裂纹扩展路径[如图4(b)所示]。当纤维含量增至60%时,裂纹与碳纤维的交互作用主要以裂纹偏转和基体与碳纤维界面脱粘解离为主[如图4(c)所示],所以,压痕边缘产生很多微小的次生裂纹。



(a) 无C<sub>f</sub>



(b) 20%C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub>



(c) 60%C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub>

图4 C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub>复合材料维氏压痕裂纹扩展路径的SEM观察

Fig. 4 SEM images of indented crack propagation path of C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub> composites

断口形貌观察发现,基体材料断口表面非常平滑[图5(a)所示],而复合材料中,仍然存在着较多

碳纤维拔出[图5(b)~(d)所示],说明碳纤维仍然起到一定的桥联和拔出作用。



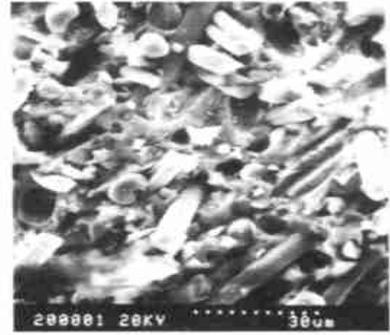
(a) 无C<sub>f</sub>



(b) 20%C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub>



(c) 40% C<sub>f</sub>/ SiO<sub>2</sub>



(d) 60% C<sub>f</sub>/ SiO<sub>2</sub>

图5 C<sub>f</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料的 SEM 断口形貌

Fig.5 SEM fractographs of C<sub>f</sub>/ SiO<sub>2</sub> composites

### 3.5 热膨胀特性

石英玻璃的平均热膨胀系数为  $0.5 \times 10^{-6}/K$ , 而碳纤维的约为  $1.0 \times 10^{-6}/K$ , 方石英则为  $12.0 \times 10^{-6}/K$ , 所以, 随复合材料中碳纤维含量的增加和 SiO<sub>2</sub> 玻璃基体中析出方石英量的增大, 热膨胀系数必随之增大。这测的复合材料从室温至 1 000 的平均热膨胀系数随碳纤维分数增加明显增大, 即从基体  $0.5 \times 10^{-6}/K$  增大到碳纤维分别为 20%、40% 和 60% 时的  $0.7 \times 10^{-6}/K$ 、 $1.1 \times 10^{-6}/K$  和  $3.4 \times 10^{-6}/K$ , 变化规律与碳纤维含量增加和 SiO<sub>2</sub> 玻璃基体中析出方石英量增大的情况相符。

### 3.6 抗氧化性能

该系复合材料在 1 000 下的抗氧化性实验表明, 基体抗氧化性优良, 在保温 150 min 后, 几乎仍未失重。而含有碳纤维的复合材料, 失重曲线基本符合抛物线规律。在起始阶段, 纤维含量越大, 氧化

失重速率越大, 但当保温时间超过 90 min 之后, 材料质量基本保持恒定(如图 6 所示)。对复合材料氧化 150 min 后的表面形貌进行了观察(如图 7 所示)。

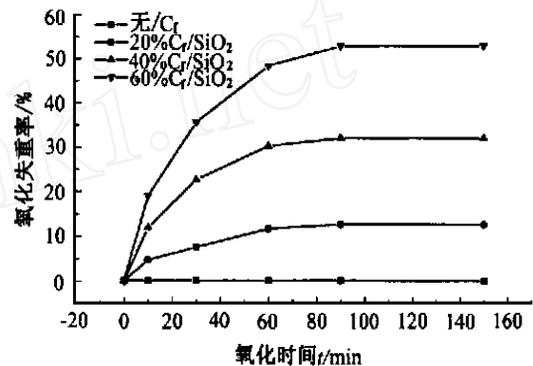
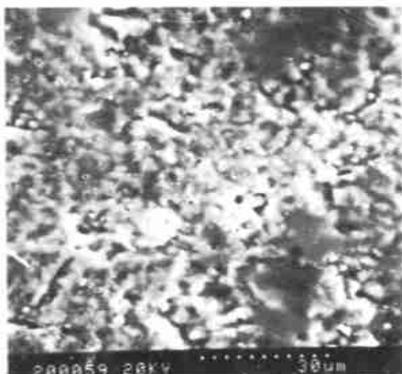
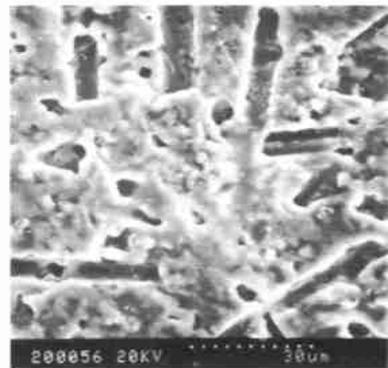


图6 C<sub>f</sub>/ SiO<sub>2</sub> 复合材料在 1 000 空气气氛下的氧化失重曲线

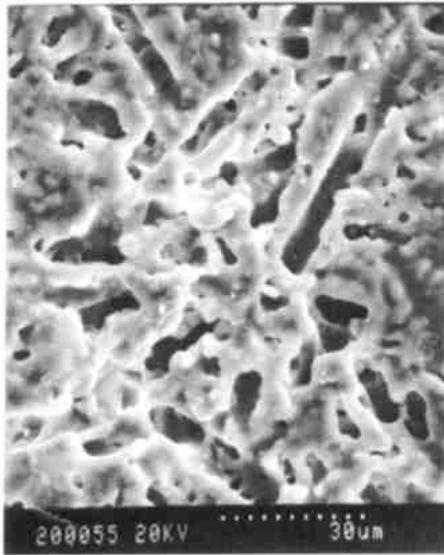
Fig.6 Oxidation mass loss curves of C<sub>f</sub>/ SiO<sub>2</sub> composites under 1 000 in air atmosphere



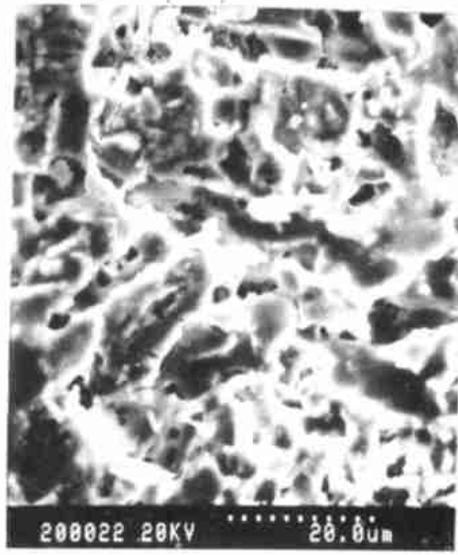
(a) 无 C<sub>f</sub>



(b) 20% C<sub>f</sub>/ SiO<sub>2</sub>



(c) 40 %C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub>



(d) 60 %C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub>

图 7 C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料在 1 000 °C 下空气中氧化处理 150 min 后的表面形貌

Fig. 7 Morphology of C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub> composites oxidized under 1 000 °C in air atmosphere for 150 min

图 7 表明,不含纤维的基体表面仍然较光滑平整,证实了其抗氧化性确实良好。而复合材料氧化处理后,表面出现许多碳纤维被氧化掉之后遗留下凹槽和孔洞,纤维含量越高,凹槽和孔洞相互连通倾向越大。

#### 4 结论

(1) 采用磨短纤维,利用普通球磨混合、再热压烧结的工艺,制得纤维体积分数达 60%,且纤维分布均匀、高致密的 C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料。

(2) SiO<sub>2</sub> 基体及 20% C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料中, SiO<sub>2</sub> 仍保持非晶态,碳纤维含量为 40% 和 60% 时, SiO<sub>2</sub> 发生部分析晶。

(3) C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料的抗弯强度、断裂韧性和断裂应变,随碳纤维含量增加均呈现先降低后又增加的趋势,而弹性模量则先增后降。

(4) 由于碳纤维与基体的界面脱粘、纤维的拔出与桥接作用,复合材料 60% C<sub>f</sub>/SiO<sub>2</sub> 表现出明显伪

塑性。

(5) 碳纤维含量增大,使复合材料的热膨胀系数成倍增加,抗氧化性变差。

#### 参考文献

- 1 于翹. 导弹与航天丛书—材料及工艺(下). 北京: 宇航出版社, 1993: 1~21
- 2 Meyer F P, Quing G D, Walck J C. Reinforcing fused silica with high purity fibers. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1985; 6(7,8): 646
- 3 Guo J K, Huang X X. Dielectric ceramic composites. In: *Second China-US Bilateral Seminar on Inorganic Materials Research Held in Gñithersberg, USA*, 1987: 110
- 4 郭景坤, 马利泰. 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
- 5 岛沼英郎, 铃木良和. 复合材料的制造. *日本复合材料学会志*, 1990; 16(5): 211
- 6 韩欢庆. 几种 SiO<sub>2</sub> 基复合材料的组织结构与性能. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院硕士论文, 1995