

# C<sub>f</sub>/Al 复合材料管件的真空液相成型工艺研究

王新坤<sup>1,2</sup> 万红<sup>1</sup> 熊德赣<sup>1</sup> 汪定江<sup>2</sup> 陈名华<sup>2</sup>

(1 国防科技大学航天与材料工程学院,长沙 410073)

(2 空军第一航空学院二系,信阳 464000)

**文 摘** 以高模高强碳纤维 M40J (6K) 增强铝基复合管为研究对象,研究了真空反压液相浸渗工艺中,纤维束丝分散技术、预制件压缩强度提高技术及碳纤维涂层对管件成型及性能的影响。结果表明:SiC<sub>p</sub> 可以起分散作用,有利于浸渍;加入 10% 的偏磷酸盐的预制件经 680 °C 真空去胶后的压缩性能满足浸渗要求,纤维保持了较好的平直度且分布均匀。C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层对复合材料的性能有较大影响,经涂层处理后的预制件所制备出的复合材料的强度比未经涂层处理的提高了 13% 左右。所制备的复合材料的比强度、比模量较高,密度小于 2.5 g/cm<sup>3</sup>。

**关键词** 真空反压液相浸渗, C<sub>f</sub>/Al 复合材料, 管材, 预制件, 力学性能

## Preparation of Continuous C<sub>f</sub>/Al Composite Tube by Vacuum Pressure Infiltration Method

Wang Xinkun<sup>1,2</sup> Wan Hong<sup>1</sup> Xiong Degan<sup>1</sup> Wang Dingjiang<sup>2</sup> Chen Minghua<sup>2</sup>

(1 College of Aerospace and Materials Engineering of National University of Defence Technology, Changsha 410073)

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

**Abstract** For a high modulus and strength M40J (6K) carbon fiber reinforced aluminum composite, the effects of fiber dispersion, preform compression-strength improvement and carbon fiber in vacuum pressure infiltration technology on the tube formation and its performance are investigated. The research results show that SiC<sub>p</sub> hybridization is benefit to the infiltration of molten Al into fiber preform; adding of 10% acid phosphate heated at 680 °C, the compression property can satisfy the infiltration requirement; the fiber has good straightness and uniform distribution. The effect of the C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on composite property is great and the preform by coating treatment can improve the strength of the C<sub>f</sub>/Al composites as much as 13%. The composites prepared has high specific strength, modulus and low density less than 2.5 g/cm<sup>3</sup>.

**Key words** Vacuum pressure infiltration, C<sub>f</sub>/Al composite, Tube, Preform, Mechanical property

### 1 前言

金属基复合材料(MMCs)由于具有高硬度、高强度、低的线膨胀系数、高热导率和优良高温性能而成为新型的结构材料<sup>[1,2]</sup>。20世纪80年代后期美国等一些西方国家开始重视 MMCs 的这些潜在性能并把 MMCs 器件应用在航天器上。随着我国航空航天事业的发展,高比强度、高比模量和独特性能的复合材料结构件的研制与生产显得尤为重要。航天材料及工艺研究所采用热压扩散法研制的 B/Al 复合

管虽然有很高的性能并已达到了应用阶段<sup>[3]</sup>,但 B/Al 复合管制造工艺复杂、生产成本昂贵,能否采用价格较低的碳纤维和较简单制造工艺获得相应高性能的复合材料取代它,显示出很高的实际应用价值。

液相浸渗工艺虽然是一种较为简单、经济的制备方法,可是由于碳纤维呈束丝状态,浸渍需要较大压力,且增强体易与基体发生反应,界面反应控制困难,易形成界面反应脆性层以及浸渍不均匀<sup>[4-6]</sup>,形成浸渗盲区,给材料的使用性能带来不稳定因素。

收稿日期:2003-11-14

王新坤,1972年出生,硕士,主要从事金属基复合材料的研究工作  
宇航材料工艺 2004年 第4期

且碳/铝复合管的成型又受到浸渗长度长、壁薄等尺寸的限制。本文从界面反应的控制、颗粒分散效果、预制件的压缩性能的测试分析,探讨了碳/铝复合管的真空液相浸渗过程控制途径,为获得高性能的碳/铝复合管提供依据。

## 2 试验

### 2.1 实验材料

实验所用碳纤维是日本东丽公司生产的高强高模碳纤维 M40J (6K)。基体采用 Al - Mg5。采用淀粉或淀粉与粒度为  $1 \mu\text{m}$  的  $\text{SiC}_p$  的混合浆料作

分散剂,利用一定量的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和磷酸制得不同 P/Al 比的偏磷酸盐溶液作为管状预制件的高温粘接剂。

### 2.2 预制件的制备

预制件的制备包括无纬布的制备和无纬布的铺排<sup>[7]</sup>。无纬布的制备工艺流程如图 1 所示。

根据设计的复合材料的纤维体积分数  $V_f$  (本实验为 50% 左右) 及管件的尺寸对无纬布进行裁剪、铺排、装模制得管状预制件。

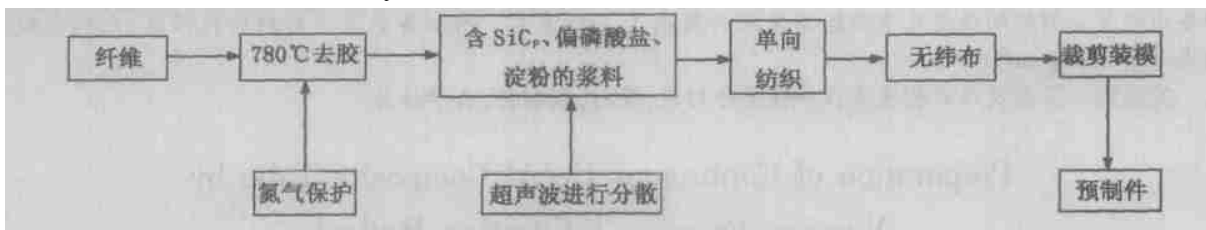


图 1 无纬布工艺流程简图

Fig. 1 Flow chart of preform technology

### 2.3 真空反压浸渍成型

浸渍成型是在川西机器厂生产的 ZYQ250/400

- 12.1000 真空压力浸渍装置中进行的,其工艺流程如图 2 所示。

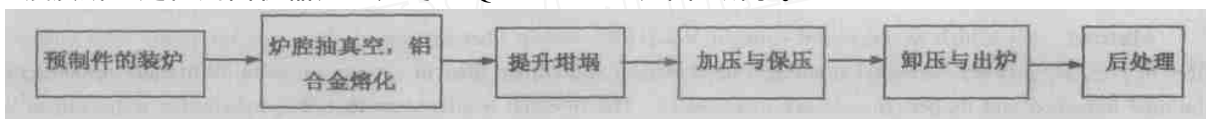


图 2 真空反压浸渍成型工艺流程

Fig. 2 Flow chart of vacuum pressure infiltration technology

### 2.4 性能测试

在 ZZK - 16 - 20 型真空加热炉中对预制件进行热处理,冷却后在 WD - 100 电子万能材料试验机上,用自制的模具模拟液相浸渗过程中预制件的受压情况,对预制件进行压缩试验。当预制件所承受的载荷达到一定值时,预制件中的纤维发生移位,计算机记录的载荷—位移曲线出现折点。根据折点所对应的载荷值,计算出预制件中发生纤维移位时的强度值,依此作为评定预制件压缩性能好坏的指标。试样尺寸为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ ,压头下移速度为  $0.5 \text{ mm/min}$ 。利用光学显微镜对纤维的分散效果进行观察。采用英国产的型号为 XL30ESEM 的扫描电镜,观察拉伸断口的形貌。在电子万能材料试验机进行单向复合材料的拉伸及三点弯曲强度测试,试样尺寸为  $120 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ,拉伸试样的

标距为  $50 \text{ mm}$ ,弯曲试验的跨距为  $40 \text{ mm}$ 。

## 3 结果与讨论

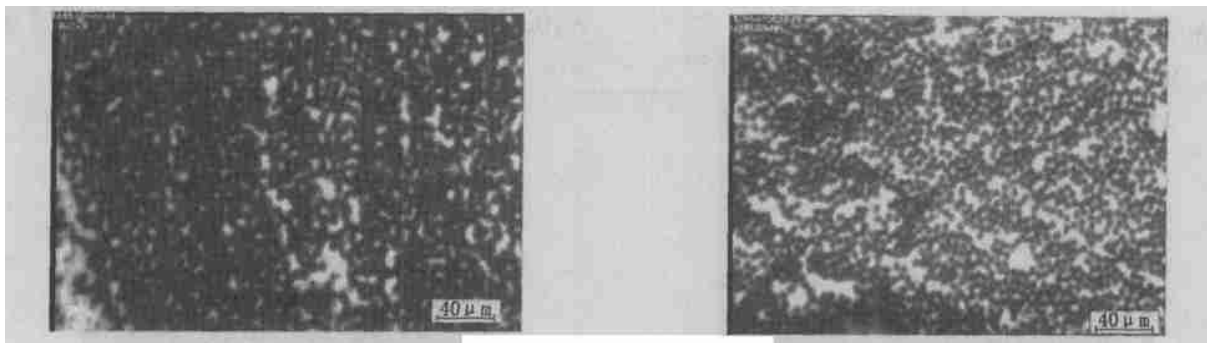
### 3.1 颗粒混杂对管件成型性能的影响

管状预制件在真空反压浸渍过程中,浸渍长度越大,浸渍阻力越大。特别是由于束丝碳纤维内纤维间的间隙很小,在浸渍过程中常常出现复合不完全的现象,难以制备出尺寸较大的  $\text{C}_f/\text{Al}$  管件。为此在预制件制备过程中分别采用淀粉与  $\text{SiC}$  颗粒的混杂工艺<sup>[7,8]</sup>,以增大束内纤维间距。图 3 为混杂后所制备的  $\text{C}_f/\text{Al}$  管的金相照片。

从图 3(a) 中可以看出,束内纤维有明显搭接现象,造成局部浸渗盲区,纤维不能充分发挥增强作用,造成复合材料力学性能偏低,这主要是由于在高温下较大的淀粉胶体颗粒炭化,颗粒变小,浸渗时纤维受压而相互接触。从图 3(b) 中可以看出,虽然定

粉的浓度减少,但由于  $\text{SiC}_p$  的加入,纤维的相互搭接现象明显减少,在同样工艺条件下复合材料的力学性能有所提高(表 1)。这是由于与淀粉相比, $\text{SiC}_p$

稳定性较好,纤维在浸渗受压时仍能被  $\text{SiC}_p$  有效地分散,使浸渗盲区减少,纤维能有效地发挥增强作用。



(a) 经 5 % 淀粉分散

(b) 经 3 % 淀粉、2 %  $\text{SiC}_p$  分散

图 3 颗粒分散效果的金相照片 160 ×

Fig. 3 Photos of metallography of  $\text{C}_f/\text{Al}$

表 1 复合材料成型工艺参数和性能

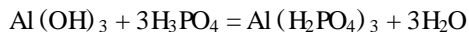
Tab. 1 Technology parameters and properties of the composites

基体加热 温度/ °C	预制件加热 温度/ °C	保温时间 / min	浸渍压力 / MPa	复合材料的 密度/ $\text{g cm}^{-3}$	颗粒分散 及涂层	b / MPa	bb / MPa	$E_{bb}$ / GPa	$V_f$ / %
700	680	240	10	2.10	5 % 淀粉、无涂层	342	489	156	53.4
700	680	240	10	2.13	5 % 淀粉、有涂层	393	562	158	53.3
700	680	240	10	2.15	3 % 淀粉、2 % $\text{SiC}_p$ 、无涂层	381	545	149	51.6
700	660	240	10	2.15	3 % 淀粉、2 % $\text{SiC}_p$ 、有涂层	438	626	152	51.6

### 3.2 偏磷酸盐粘接剂对预制件压缩强度的影响

采用颗粒混杂的办法可以有效地提高铝液对  $\text{C}_f$  预制件的浸渍长度,但试验中发现,由于铝液与纤维束的摩擦阻力的影响<sup>[9]</sup>,浸渍过程中纤维难以保持平直的状态而呈折弯的现象,严重影响复合材料的性能。为此在预制件中加入一定量的偏磷酸盐,以提高预制件的强度。

氢氧化铝与磷酸混合,在一定温度下发生如下反应:



在  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  体系中,不同 P/Al 原子比和反应温度使得  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  具有不同的分子结构。当 P/Al 大于 3 时,低温下产物是  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ;当温度升至 230 以上时变成  $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ;当温度升至 500 左右时,产物变成链状分子结构的  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ;当温度达到 600 左右时,变成环状结构。浓度均

为 10 %、不同 P/Al 原子比的偏磷酸盐和处理温度对预制件强度的影响如图 4 所示。

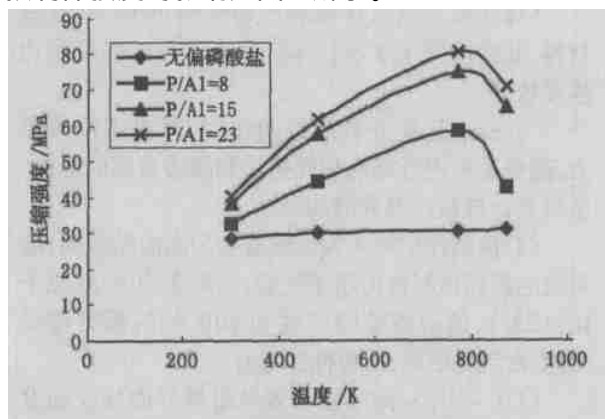


图 4 预制件的强度随处理温度的变化

Fig. 4 Strength of preform with temperature

结果表明:P/Al 原子比、烧结温度和偏磷酸盐(粘接剂)的浓度对预制件的压缩性能均有显著的影响,实验所确定的最佳工艺为:P/Al 原子比为 23/1、热处理温度为 500、偏磷酸盐的浓度为 10%。

### 3.3 C<sub>f</sub> 涂层对复合材料性能的影响

C<sub>f</sub>/Al 复合材料的界面属反应结合界面<sup>[10]</sup>,一

定范围内界面结合强度随反应程度的增加,复合材料的力学性能增加<sup>[11]</sup>,若反应程度太大,会生成较厚的界面脆性相,严重降低复合材料的力学性能。为减少界面产物的生成,在纤维表面涂覆 C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层,其复合材料的拉伸断口形貌如图 5 所示。

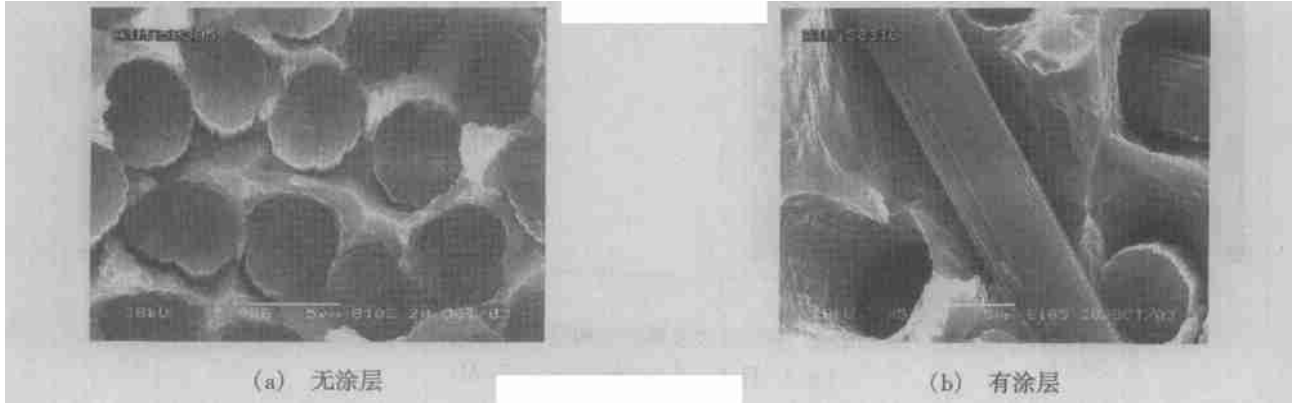


图 5 复合材料断口形貌

Fig. 5 Fracture shapes of composites

从图 5(a)中可以看出,复合材料的断口为平断口,属低应力脆断,其原因在浸渍复合过程中,基体与增强体发生强烈反应,在界面处生成较厚界面脆性相 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>,导致结合过强,造成材料的低应力脆断。经涂层处理后的预制件所制得的复合材料的断口中,纤维有一定的拔出,这是由于 C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻挡层降低了基体与纤维的反应,界面结合强度降低,能有效地传递载荷。从表 1 可以看出,复合材料性能较高,同样工艺条件下复合材料的力学性能提高 13%左右。

## 4 结论

(1) 利用真空反压液相浸渗制备的 C<sub>f</sub>/Al 复合材料,其密度低于 2.5 g/cm<sup>3</sup>,复合材料比强度和比模量较高。

(2) SiC<sub>p</sub> 起到分散纤维的作用,减少了浸渗阻力,避免了束内纤维的相互搭接和浸渗盲区的形成,所得复合材料纤维分散均匀。

(3) 预制件中加入偏磷酸盐作为高温粘接剂,能有效地提高预制件的压缩性能,结果表明 P/Al 原子比为 23/1、偏磷酸盐的浓度为 10%时的预制件经 500 真空烧结后,压缩性能最好。

(4) C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层能有效地阻挡界面反应的发生,减少了界面脆性相的生成,同样工艺条件下复合材料的力学性能提高 13%左右。

## 参考文献

- 1 Long S, Beffort O, Flower H M, 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;127~131:99~110
- 3 李成功. 金属基复合材料的研究与进展. *宇航材料工艺*, 1995;25(4):1~5
- 4 曹莹, 吴林志等. 碳纤维复合材料界面性能研究. *复合材料学报*, 2000;17(3):89~93
- 5 王文龙等. 碳-铝复合材料浸渍成型工艺探讨. *复合材料学报*, 1985;2(2):32~34
- 6 毛志英. 金属基复合材料浸渗凝固过程的研究. *特种铸造及有色合金*, 1992;(5):1~3
- 7 万红等. 净成型真空液相浸渗制备碳铝复合材料的技术研究. *稀有金属材料与工程*, 2000;29(1):411~414
- 8 周世晓, 王公耀等. SiC<sub>p</sub> 混杂对 C/Al 浸渍成型复合材料性能的影响. *复合材料学报*, 1996;13(4):65~71
- 9 王浩伟. 纤维增强金属基复合材料液相浸渗充填过程. *复合材料学报*, 1995;12(3):38~41
- 10 陈叶生等. 碳/铝复合材料界面反应对抗拉强度的影响. *复合材料学报*, 1987;4(4):68~73
- 11 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. *国防科技大学学报*, 1998;(5):12~15