

石英玻璃基复合材料的研究进展

Progress in Research on Fused Silica Matrix Composites

温广武, 雷廷权, 周 玉 (哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

WEN Guang-wu, LEI Ting-quan, ZHOU Yu (School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 石英玻璃基复合材料属于重要国防材料, 在导弹通讯、制导和防热上具有不可取代的地位。本工作介绍了几种形式的石英玻璃基复合材料的组织结构、性能和制备工艺的研究与应用情况。同时提出了石英玻璃基复合材料研究中存在的问题。

关键词: 石英玻璃; 复合材料; 制备工艺; 应用

中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 01-0040-04

Abstract: Quartz glass matrix composites are important military materials, playing an irreplaceable role in communication, control and heat-proof of missiles. Microstructure, properties, preparation processes and applications are summarized in this review article. Some problems of research in these materials are also pointed out.

Key words: quartz glass; composites; preparation processes; applications.

石英玻璃由于结构网络的高度紧密性和完整性以及原子间很高的键强, 因此具有非常低的密度、热膨胀系数、电导率和较高的机械强度、耐热温度、抗热冲击性、抗腐蚀性和介电性。这种优异的综合性能是其在高技术领域应用的基础, 广泛应用于光学和光电子学器件、微波介电材料以及耐火材料。

20世纪50年代末60年代初, 应航天器防热和通讯发展的要求, 美国乔治亚理工学院研制出了熔石英陶瓷材料 (Slip Cast Fused Silica)。它是以石英玻璃碎块为原料, 经磨细、制浆、浇注成型后烧结制备而成。由于它具有和石英玻璃相似的性能, 并且容易制备出不同形状和尺寸的构件, 因此在导弹介电-防热多功能天线窗上得到很好应用。另外, 它还在冶金和化工领域被用作高档耐火材料和抗腐蚀材料。然而石英玻璃及熔石英陶瓷都是典型的脆性材料, 与其它材料相比, 它的强度、韧性和断裂应变都很小, 这是影响其应用和可靠性的主要因素, 引入补强增韧的纤维、晶须或第二相硬质颗粒构成石英玻璃基复合材料是改善其力学性能的主要方向。本工作主要对石英玻璃基复合材料的研究与应用情况进行总结, 以便为我国发展这种具有战略意义的材料提供一定的参考。

1 纤维增强石英玻璃复合材料

1.1 碳纤维/熔石英复合材料

郭景坤等研究开发了碳纤维增强熔石英复合材

料 (简称碳/石英)^[1], 研究表明碳/石英是很好的复合体系, 因为碳纤维与石英玻璃在合适的制备温度下不会发生化学反应, C_f的轴向热膨胀系数与石英玻璃相当。碳/石英无论在强度和韧性方面均较之石英玻璃本身都有大幅度的提高, 强度增加了11倍, 断裂功增加了二个数量级。由于热膨胀系数小, 因此抗热震性优异。该材料还具有密度小、表面幅射系数大、热导率低、比热大等特点, 因此综合了耐高温、抗热震、隔热性强、比强度大、韧性较高等高性能, 是比较理想的防热材料。郭景坤等以此制备了远程导弹端头帽, 性能基本满足要求。另外, 我国以飞船和回收卫星的典型飞行环境为依据, 针对材料的防热性和脆性进行了大尺寸结构件的常温振动和冲击、低温振动和冲击, 以及再入加热试验。在此基础上, 将碳/石英材料用于卫星再入防热, 获得成功^[1,2]。

连续碳纤维增强熔石英的制备通常是碳纤维束以一定速度穿过石英玻璃泥浆并吸附适量石英粉 (石英粉对碳纤维的润湿性较好), 然后在专用设备上以周向缠绕 (直绕和斜缠相结合) 与轴向铺设相互交替的形式缠绕成型, 干燥后在 (1300~1350) × (10~20) MPa × 30min 条件下烧结而成^[1]。该材料和工艺不足之处在于, 制得的平板材料和维型材料 (如端头帽) 的性能相差非常悬殊, 因此在制备异型构件时工艺性能和使用性能都会变差。这主要表现在, 第一, 由于形状限制, 缠绕后形状尺寸和最终尺寸之间差别较大, 使热压烧结时纤维变形分布错位, 对增强效果发

挥不利;第二,单束纤维内难以充填料浆及加压时纤维束间聚集使纤维和基体分布极不均匀,致密度低,界面结合弱,材料性能变差;第三,纤维以周向或轴向增强,材料性能方向性强,层间抗剪切能力差。为了克服上述缺点,哈尔滨工业大学制备了短碳纤维增强熔石英基复合材料(还包含其他两种颗粒组分),在致密化、成型精度和性能上具有明显优势,已经被我国某新型号导弹选用制作防热部件^[3]。

1.2 石英纤维/石英玻璃复合材料

为了制备高性能的天线窗材料,20世纪70年代美国等先进国家发展了用石英玻璃纤维三向织物增强石英玻璃制成复合材料(称三向石英增强石英,3DQ/SiO₂),后来受到各国的重视,我国也已制备出这种材料^[4]。在3DQ/SiO₂的生产中,要用三向石英织物反复进行浸渍高纯硅溶胶、干燥和烧结等过程,以达到必要的致密度,因此周期长,并且很难获得较高致密度。3DQ/SiO₂的弯曲强度和断裂应变比石英玻璃高得多,是一种先进的介电防热材料。但由于其致密度低、基体的软化温度和熔融粘度也比石英玻璃低,因此其烧蚀率比石英玻璃大。

除以上两种以织物形式增强外,美国军事材料研究中心的Meyer等^[5]以超音速雷达天线罩为应用背景进行了高纯石英玻璃纤维增强熔石英陶瓷的研究。采用切短石英玻璃纤维与石英玻璃颗粒复合,结构分析指出,断口处纤维拔出十分明显,说明纤维与基体结合力不够,这是由于为避免石英玻璃析晶而采用较低的烧结温度使得致密度不够高所致。力学性能测试表明,纤维的加入对断裂韧性指数 K_{Ic} 几乎没有影响(保持为 $\sim 1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$),但却使断裂功显著增加。雨蚀台架试验结果表明,复合材料雨蚀得更为严重,但表面雨蚀较未增强者更为均匀,而且不象未加纤维时那样在实验过程中产生灾难性裂纹。该文献未报道任何工艺细节。

1.3 其他纤维增强熔石英复合材料

氮化硼纤维增强熔石英复合材料(BN_f/SiO₂)在合适的工艺制备温度下也是一个较好的匹配系统^[6,7],并且具有良好的介电性能,是制备天线窗的候选材料。但这种材料还处于研究阶段,力学性能还有待于提高,并且BN_f的制备工艺和复合材料异型件的制备工艺也不成熟。

美国洛克希德实验室还研制了Al₂O₃纤维增强熔石英复合材料及SiC纤维增强熔石英复合材料,用于导弹和卫星等航天器的防热和抗激光加固。但详细的材料研究未见报道。

以性能优异的SiC纤维作增强剂的石英玻璃复合材料的研究报道还不多见。1993年Vasilos等^[8]研

究了SCS-6SiC纤维增强熔石英复合材料。该研究中,采用低于5vol%的SiC纤维含量,先将纤维单向排列于容器内,再将熔石英粉料泥浆注入容器,干燥后于1200×1.5h条件下烧结。所制得的复合材料,致密度在85%左右。性能测试表明,尽管纤维含量只有不到5vol%,但已显示出明显的增强效果,当纤维含量为4.6vol%时,使材料强度从未增强的11.4~14.2MPa提高到58~66MPa,断裂应变从原来0.03%~0.04%提高到0.19%~0.22%,抗静载荷蠕变能力也有明显提高。但是由于SiC纤维的植入,也明显地增大了介电损失。另外,用该方法制备复合材料时,当纤维含量高于5vol%时,排丝困难,坯体开裂,因此很难制得纤维含量高的复合材料。

2 晶须增强石英玻璃复合材料

虽然连续纤维对提高复合材料性能的作用远大于晶须,但晶须却比绝大多数长纤维具有优异的高温稳定性。另外,由于晶须和陶瓷粉末尺寸相近,因此二者容易达到均匀复合,可以采用大多数成功的陶瓷成型工艺制备,并且材料性能各向同性,这给生产与应用带来极大方便。SiC晶须增强的ZrO₂, Al₂O₃, Al₃S₂, SiC, Si₃N₄陶瓷, LAS, CAS, BAS玻璃陶瓷以及1723, 7052, 7740玻璃(Corning公司版号)等复合材料已进行了相当多的研究。结果表明,晶须能够明显提高基体的断裂韧性,并且对基体的高温强度和韧性、抗蠕变、抗抗震、抗慢速裂纹生长等性能均有显著作用。

晶须增强石英玻璃的研究较少。1988年吉村昌弘等^[9]在SiO₂中加入体积分数为20%~30%的Si₃N₄晶须,于1200及35MPa下进行热压烧结,制得了致密的复合材料,基体没有析晶,断裂韧性 K_{Ic} 达到2.0~2.9MPa·m^{1/2}。1990年岛沼英郎等^[10]用sol-gel法使SiC_w与石英玻璃复合,然后通过热等静压烧结得到SiC_w增强石英玻璃基复合材料。结果表明, SiC_w的加入使材料烧结性能下降,但明显地提高了断裂韧性,其中当含量为15vol%时 K_{Ic} 为2.3MPa·m^{1/2}。温广武等^[3]也开展了SiC_w和Si₃N_{4w}增强熔石英基复合材料的研究,其中SiC_w增强熔石英基复合材料的抗弯强度和断裂韧性 K_{Ic} 分别达到271MPa和3.1MPa·m^{1/2}。而Si₃N_{4w}增强熔石英基复合材料的抗弯强度和断裂韧性 K_{Ic} 分别达到271MPa和3.1MPa·m^{1/2}。但晶须增强的熔石英基复合材料的抗剧烈热震能力不如相应的纤维增强材料。

3 颗粒增强石英玻璃基复合材料

颗粒增强陶瓷工艺上最为方便。上海硅酸盐研究所^[11,12]研究了 Si_3N_4 颗粒增强熔石英陶瓷复合材料,通过控制烧结温度避免了基体与增强体之间的反应,制得了致密的复合体。这种复合材料的抗弯强度和断裂韧性高达143MPa和 $1.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。哈尔滨工业大学^[13]研究了BN颗粒增强熔石英陶瓷复合材料。结果表明,在该系列复合材料中,致密化、基体析晶和制品成型问题都容易解决,并且成分可以任意调节。当BN含量为65%时,其抗弯强度和断裂韧性都达到最大值,分别为245.9MPa和 $2.29\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。 SiO_2/BN 复合材料还具有很好的抗烧蚀性能和介电性能,能够满足导弹天线窗(罩)透波性能的要求。颗粒增强熔石英陶瓷复合材料虽然强度和韧性上有较好效果,但与纤维增强者相比断裂应变较低,是其应用于大型构件的不利方面。

此外,人们还利用石英玻璃透光性好,硬度和软化点高的性能,以其作为基体材料,加入细化后的 Pb-TiO_3 微粉,采用Sol-Gel工艺制备了 $\text{PbTiO}_3/\text{SiO}_2$ 复合材料。这种材料表现出较高的非线性光学特性,为光电子学方面的研究和应用提供了新的途径^[14]。

4 石英玻璃复合材料研究与应用存在的问题

尽管石英玻璃基复合材料的研究和应用已取得很大进展,各种强韧化技术已使材料的强度、韧度及抗热震和抗烧蚀性能有了很大的提高,并且使其在国防高科技领域发挥了非常重要的作用,但由于该系列材料只有四十年左右的历史,以及存在上述研究特点,使其研究和应用上还有很多急需解决的问题。

(1) 石英玻璃的析晶行为。石英玻璃的析晶仍是困扰石英玻璃基复合材料制备和应用的难题,因此研究作为增强剂的石英玻璃纤维、作为基体原料的石英玻璃粉末及由硅溶胶或sol-gel法得到的非晶态 SiO_2 基体的析晶行为以及烧结温度、增强剂、添加剂对它们析晶的影响意义非常重大。

(2) 复合材料致密化行为。现有熔石英陶瓷及石英玻璃基复合材料制备中都很难得到高的致密度,因为由石英玻璃颗粒烧结时存在着致密化和析晶的矛盾,即要得到高致密度的材料,基体往往析晶。而在由硅溶胶或sol-gel浸渍转化工艺中,后期浸渍非常慢,也很难达到高致密度。因此应探索更有效的烧结和浸渍工艺。

(3) 材料组织结构的深入研究。目前的材料研究上侧重于工艺和性能的研究,而性能又侧重于表征,对材料组织结构演变、界面性质、基体析晶机理、强韧化机制、组织与性能之间关系等还未做深入研究。

而这些基础研究对材料性能的改进是十分必要的。

(4) 增强剂表面处理。若对现有增强剂进行必要的涂层、酸处理、热处理,可改善复合材料的界面结合,从而可以缓解某些制备工艺上的苛刻要求,并可以提高材料的性能。

(5) 新品种增强剂的开发与应用以及新的复合体系的研究。目前用于增强石英玻璃的纤维和晶须品种还很少,因此所形成的复合体系也十分有限。由于石英玻璃的热膨胀系数极小($\sim 0.5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$),因此与之相匹配的增强剂的热膨胀系数也要求相对较小。为此应加强 Si_3N_4 和BN等纤维开发和完善工作。

(6) 大型构件的制备工艺问题。大型制品及形状复杂部件的精密成型、快速致密化以及后加工破坏等是目前熔石英陶瓷复合材料工程应用急需解决的问题。

(7) 烧蚀机理研究与抗烧蚀性能的提高。熔石英陶瓷及石英玻璃基复合材料主要用于航天防热、隔热及介电-防热。材料要经受高温高速气流的剧烈冲刷、热震和烧蚀作用,因此研究材料在服役条件下的结构变化、热震和烧蚀行为,对改进部件结构设计及提高材料性能是十分有益的,但这方面的工作很有限。

(8) 材料服役期间的空间环境适应性。如对高能射线的反应,对粒子云侵蚀、雨蚀和激波作用的抵抗能力以及作为武器使用时抗核及抗激光的突防能力。这些工作有的只是刚刚开始,有的尚未起步。

5 结束语

虽然上述材料的制备技术日益提高,新的复合材料不断出现,并且不断得到应用。但总的来说,石英玻璃基复合材料的研究还处于初级阶段,要达到更好的增强效果以满足航天器发展的需要,还应该在设计理论、材料组织行为和复合技术方面做很多工作,尤其要开发出与石英玻璃基体匹配的增强纤维新品种。

参考文献

- [1] J K Guo, T S Yen. Microstructure and Properties of Ceramic Materials [M]. Beijing: Science Press, 1984: 281—298.
- [2] 吴国庭. 宇航材料工艺, 1991, 4: 72.
- [3] 温广武. 不连续体增强熔石英陶瓷复合材料的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1996.
- [4] 于翹主编. 材料工艺(导弹与航天丛书-液体弹道导弹运载火箭系列)[M]. 北京: 北京宇航出版社, 1993: 56—69.
- [5] F P Meyer, et al. Ceram Eng Sci Proc, 1985, 6 (7-8): 646—656.
- [6] J K Guo, X X Huang. Dielectric Ceramic Composites. Second China-US Bilateral Seminar on Inorganic Materials Research [C]. Gnithersberg USA, 1987, 110.

[7] 谢瑞宝, 陈孟达. BN 纤维/ 石英玻璃复合材料 [K] . 中国科学院上海硅酸盐研究所内部报告: 1985.

[8] T Vasilos, et al. Ceram Eng Sci Proc, 1993, 14 (9-10): 955—962.

[9] 吉村昌弘. 日本セラシクス 协会 1998 年秋季ツニ ポジウム 讲演 予稿集 [C] . 1988, 3-22C: 20.

[10] H Unuma, et al. 日本复合材料学会志, 1990, 16 (5): 211—214.

[11] 姚俊杰等. 航空材料学报, 1996, 16 (3): 57—62

[12] 姚俊杰等. 无机材料学报, 1997, 12 (1): 47—53.

[13] G Wen, et al. J Euro Ceram Soc, 2000, 20: 1923—1928.

[14] 周岐发, 等. 材料研究学报, 1995, 9 (1): 71—75.

基金项目: 国防重点实验室基金资助项目 (97JS61.4.1.2S6105)
收稿日期: 2000-09-26
作者简介: 温广武 (1963-), 男, 黑龙江省明水县人, 教授, 博士, 联系地址: 哈尔滨工业大学材料科学工程学院 (150001)。

* * * * *

(上接第 39 页)

稀土元素由于原子半径大, 溶解在晶内造成的畸变能远大于溶解在晶界的畸变能, 因而大部分稀土元素聚集在晶界和相界处, 起强化晶界和相界的作用, 从而还能抑制杂质元素在晶界的有害行为, 提高晶界强度。比如 Ce 不仅改善了 Fe₃Al 基合金室温时的强度和塑性, 而且大幅度地提高了蠕变强度, 原因是 Ce 偏聚在晶界, 提高了晶界强度^[10]。

2.4 改善抗氧化和腐蚀性能

稀土元素促进了铝的选择性氧化, 使得氧化膜中较易脱落氧化物 NiO 的比例下降, 促进致密氧化膜的形成。例如, Ni₃Al-0.1at% B 的氧化膜是由外层的 NiO 中层的 NiAl₂O₄ 和内层的 Al₂O₃ 组成^[25], Ni₃Al-0.1at% B 加入 Y, 基体中的 Y 原子渗透到氧化膜中, 使得 Al₂O₃ 晶粒细化, 于是氧易于沿着晶界而扩散, 促进了氧化膜的形成。在 1050 /100h 做恒温氧化时, 不含 Y 和 0.05wt% Y 含量的 Ni₃Al-0.1at% B 合金相比, 氧化膜中的 Al₂O₃ 含量从 5% 增加到 33%, 同时膜厚度也增大。稀土元素还能抑制硫偏析到基体和氧化膜的界面上, 改善氧化膜在基体上的附着性^[20—22]。此外, 稀土元素迁移到氧化膜的晶界上, 改善氧化膜的强度。

2.5 稀土化合物和中间相

过量稀土元素由于晶界和相界处形成稀土元素化合物和中间相, 对性能产生有害影响。如含量大于 0.3wt% Y 的 Ni₃Al-0.1at% B 合金析出 YNi₅ 相^[25], 氧化时迅速形成 YAlO₃ 和 YAl₃(BO₃)₄ 两种氧化物, 一方面使基体发生内氧化, 另一方面在膜和过渡区的 YNi₅ 相氧化形成孔洞, 导致氧化膜疏松容易脱落。

3 结束语

金属间化合物高温结构材料代表着一种高技术新材料, 正走向实用化。稀土元素与高技术新材料的研究和发展有着密切的关系, 近年来对其在金属间化合物中的作用研究日趋增多, 适量的加入, 可明显细化晶粒, 提高强度, 并改善塑性。然而对稀土元素的作用机理研究的还不够, 为使其在金属间化合物中的应用建立在扎实的科学基础上, 必须对其作用机理进行更系统深入的研究, 以便更好地利用它来改善金属间化合物的使用性能。

参考文献

[1] 王淑荷, 等. 材料工程, 1997 (7): 43—46.

[2] C Y Chung, et al. Scripta Meter, 1997, 37 (1): 99—102.

[3] C Y Xie, T Y Hsu. Scripta Mater, 1998, 38 (6): 969—974.

[4] E P George, et al. Materials Characteration, 1994, 32: 139—160.

[5] 李辉, 等. 中国稀土学报, 1991, 9 (3): 243—247.

[6] 陈仕奇, 等. 金属学报, 1994, 30 (1): 20—24.

[7] 陈仕奇, 等. 钢铁研究学报, 1997, 9 (增刊): 144—146.

[8] H C Hung, S S Lian. Chinese Journal of Materials Science, 1993, 25 (3): 181—183.

[9] 苏建清, 等. 钢铁研究学报, 1997, 9 (增刊): 253—254.

[10] Sun Yangshan, et al. Script Metall Mater, 1995, 33 (5): 811—817.

[11] 《稀土》编写组. 稀土 (下). 北京: 冶金工业出版社, 1978.

[12] Kawabata T, et al. Scripta Metall, 1988, 22: 1725.

[13] Yun Zhang, et al. Mater Sci Eng, 1992, A (153): 364—369.

[14] 李凤梅, 钱鑫源, 李金桂等. 材料工程, 1998, (6): 10—13.

[15] 刘光华. 稀土固体材料学 [M] . 北京: 机械工业出版社, 1997.

[16] Yafang Han, et al. Intermetallics, 2000, (8): 687—691.

[17] Xiao CB, et al. Acta Metallurgia Sinica, 1998, 11 (4): 296—300.

[18] Xiao CB, et al. Scripta Materialia, 1999, 41 (5): 475—480.

[19] Pint BA, et al. Oxid Met, 1993, 39: 167—195.

[20] Francies JM, Jaston JA. Corros Sci, 1968, 8: 445—449.

[21] Tawancy HM, Sridhar N. Oxid Met, 1982, 17: 429—449.

[22] 李辉, 等. 北京科技大学学报, 1991, 13 (增): 81—85.

[23] 李辉, 等. 材料科学进展, 1992, 6: 285—289.

[24] 张永刚, 韩雅芳, 郭建亭等. 金属间化合物结构材料 [M] . 北京: 国防工业出版社, 2001.

[25] Guo Jianting, et al. Inter Symp High Temp Corr Prot: 45—49.

[26] 刘震云, 黄伯云, 林栋梁. 材料工程, 1999 (3): 11—14.

[27] 刘震云, 等. 金属热处理学报, 1996, 17 (3): 7—10.

[28] Baode Sun, et al. Scrip Metal Mater, 1995, 33 (7): 1145—1149.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59895152); 国家 “八六三 ”高技术计划资助项目 (97.321016)
收稿日期: 2001-06-25
作者简介: 郭建亭 (1938-), 男, 研究员, 主要从事高温合金和金属间化合物的研究, 联系地址: 中国科学院金属研究所六室 (110016)。