复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 27 卷 第 4 期 8 月 2010 年
Vol. 27 No. 4 August 2010

文章编号：1000-3851(2010)04-0015-06

三维针刺碳毡增强碳/氮化硼复合材料的力学和介电性能

张鹏飞，张立同，殷小玮*，程 瑜，贺加贝
（西北工业大学 超高温复合材料国防科技重点实验室，西安 710072）

摘 要： 三维针刺碳毡中碳纤维的排布方式有利于电磁波的吸收。采用碳基体和氮化硼(BN)基体与三维针刺碳毡复合，可望获得耐高温吸波复合材料。本文中采用先驱体浸渗裂解法(PIP)制备多孔三维针刺碳/碳(C/C)复合材料，再利用化学气相渗透法(CVI)将 BN 引入 C/C 复合材料中，最终获得了 C/C-BN 复合材料。研究了 CVI 时间对三维针刺 C/C-BN 复合材料微结构、力学性能及介电性能的影响规律。随着 CVI 时间的增加，C/C-BN 的密度增加，孔隙率降低，抗弯强度提高，介电常数增加，介电损耗降低。在 CVI 时间达 160 h 后，C/C-BN 密度为 1.43 g/cm^3，总气孔率为 25%，抗弯强度达到 82 MPa。

关键词： 碳/碳复合材料；氮化硼；吸波材料；化学气相渗透
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Mechanical and dielectric properties of 3D needling carbon felt reinforced carbon/boron nitride composites

ZHANG Pengfei, ZHANG Litong, YIN Xiaowei*, CHENG Yu, HE Jiabei
(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The microstructure of 3D needling felts is beneficial for the wave absorption. Wave absorbing composites with high temperature resistance could be formed by using carbon and boron nitride matrix with 3D needling carbon felts as reinforcement. In this paper, porous 3D needling carbon/carbon composites (C/C) were fabricated by precursor infiltration pyrolysis (PIP), then C/C-BN composites were fabricated by introducing BN into the porous C/C by using chemical vapor infiltration (CVI). The effects of CVI time on the microstructures, mechanical properties and dielectric properties of 3D needling C/C-BN were studied. With the increase of CVI time, the density and flexural strength of C/C-BN increase, while the porosity decreases. When CVI time reaches 160 h, C/C-BN attains a density of 1.43 g/cm^3, a total porosity of 25%, and a flexural strength of 82 MPa. Because of the decrease of porosity with the increase of CVI time, the dielectric constant of the C/C-BN composite increases and the dielectric loss decreases.

Keywords: carbon/carbon composites; BN; wave-absorbing materials; chemical vapor infiltration

三维针刺碳纤维增强树脂基复合材料具有良好的吸波性能，但树脂基体在高温下会软化分解，不能在航空、航天飞行器的高温部件上使用。采用耐高温无机非金属基体与三维针刺碳纤维复合，可望获得耐高温结构吸波一体化材料。

一般电介质损耗型结构吸波材料包括透波介质、损耗介质和反射介质。透波介质需要有低介电常数和低介电损耗来达到表面阻抗和空气匹配的目的；损耗介质要求材料具有电磁波吸收损耗能力；而反射介质要求材料具有良好的导体性质(如石墨化程度高的碳纤维)，将电磁波反射到损耗介质中进一步衰减损耗[1]。三维针刺碳毡既包括损耗介质

收稿日期： 2009-07-16；**收修改稿日期：** 2009-10-27
基金项目： 国家高技术发展与研究计划(863 计划)(2007AA03Z542)；教育部新世纪优秀人才支持计划
通讯作者： 殷小玮，博士，教授，研究方向：陶瓷基复合材料 E-mail: yinxw@nwpu.edu.cn

也包括反射介质：三维针刺碳毡存在 z 向纤维，当电磁波沿着 z 向纤维传播时会形成传导电流，其特性接近金属，这种平行于电磁波传播方向的碳纤维可以作为反射介质；当电磁波垂直于 x、y 方向的碳纤维传播时，会在其内部形成涡流损耗，因此，垂直于电磁波传播方向的碳纤维是电磁波吸收介质[2]。经过处理的碳基体是较为理想的电磁波损耗介质：碳材料对电磁波敏感，电磁波可导致其内部空间电荷的极化以及振动散射等，使得电磁波被吸收转化成热能[3]；而且，电磁波在多孔碳基体内部会被多次反射，从而增加了电磁波损耗。氮化硼(BN)陶瓷具有低介电常数(5.16)和低介电损耗(0.0002)，适合作为透波介质[4]。另一方面，在含氧环境中，碳纤维和碳基体在 400 ℃以上会氧化失效，因此，需要提高其抗氧化能力。BN 在空气中的起始氧化温度高于 800 ℃，且与碳/碳(C/C)复合材料具有良好的热物理和热化学相容性，作为基体材料可望提高 C/C 复合材料的抗氧化能力。BN 在高温下的氧化产物为液态氧化硼(B_2O_3)，B_2O_3 可以封填材料中的孔隙，达到阻止氧扩散的目的[5]。

本文中以三维针刺碳毡作为预制体并以酚醛树脂为先驱体，采用先驱体浸渗裂解(PIP)制备多孔 C/C 复合材料，并结合化学气相渗透(CVI)法将 BN 引入 C/C 中，制成三维针刺 C/C－BN 复合材料，研究了 CVI 时间对三维针刺 C/C－BN 复合材料抗弯强度和介电性能的影响规律。

1　实　验

1.1　C/C－BN 的制备

三维针刺碳毡采用了日本东丽公司的 PAN 型 T300(12 K)碳纤维和吉林炭素厂的 12 K 无纬 C 布。首先，将碳纤维制成胎网，将单层 0°无纬布、胎网、90°无纬布、胎网依次循环叠加，然后采用接力式针刺方法在垂直于铺层方向引入碳纤维束制成三维针刺碳毡预制体。将酚醛树脂(PF2A2－131 型，中国安阳塑料厂)、酒精(分析纯)和丙酮(分析纯)按一定质量比配成含有 50 wt%酚醛树脂的溶液。在树脂溶液中加入一定量的固化剂，搅拌均匀。将三维针刺碳毡预制体在酚醛树脂溶液中浸渍一定时间，然后采用石墨板固定并放入烘箱中固化，得到三维针刺聚合物基复合材料(PMC)。将 PMC 放入裂解炉中，在 900 ℃ Ar 气氛中热处理 2 h，获得多孔 C/C 复合材料。最后，将多孔 C/C 复合材料放入 CVI 炉中采用低压化学气相渗透工艺(LPCVI)沉积 BN 基体。CVI BN 所采用的先驱气体为 BCl_3－NH_3－H_2－Ar 混合气体，CVI 温度为 650 ℃。多孔 C/C 分别 CVI BN 40、80、120 和 160 h，制得不同密度的三维针刺 C/C－BN 复合材料，分别命名为 BN40、BN80、BN120 和 BN160。

1.2　性能测试

在万能试验机(CMT430，新三思材料检测有限公司，深圳)上进行 C/C－BN 复合材料的抗弯强度测试，测试采用三点弯曲法。试样尺寸为 3 mm×5 mm×35 mm，跨距为 30 mm，加载速度为 0.5 mm/min。采用阿基米德排水法测得 C/C－BN 复合材料的开气孔率 p_o 和体密度 ρ_b 为

$$p_o=\frac{M_1-M_2}{M_1-M_3} \tag{1}$$

$$\rho_b=\frac{M_2}{M_1-M_3}\cdot\rho_l \tag{2}$$

其中：M_1 为内部开气孔被水填满后复合材料的质量；M_2 为干燥状态下复合材料的质量；M_3 为浸渍在水中复合材料的质量。ρ_l 为水密度，定为 1 g/cm³。C/C－BN 复合材料的总气孔率 p_t 可由下式得到：

$$p_t=1-\frac{\rho_b}{\rho_{theory}} \tag{3}$$

其中，ρ_{theory} 为材料理论密度，可由下式得到：

$$\rho_{theory}=\rho_{cf}v_{cf}+\rho_{cm}v_{cm}+\rho_{BN}v_{BN} \tag{4}$$

其中：ρ_{cf} 为碳纤维密度(1.75 g/cm³)；ρ_{cm} 为碳基体密度(1.75 g/cm³)；ρ_{BN} 为 BN 密度(2.27 g/cm³)；v_{cf}、v_{cm}、v_{BN} 分别为碳纤维、碳基体和 BN 基体的体积分数。称得碳纤维质量为 m_f，经过 PIP 工艺后得到 C/C 的质量为 m_1，采用 CVI 工艺得到的 C/C－BN 的质量为 m_2。所以，碳基体的质量为 $m_{cm}=m_1-m_f$，BN 基体的质量 $m_{BN}=m_2-m_1$。则它们的体积分别为 $V_{cf}=m_f/\rho_{cf}$，$V_{cm}=m_{cm}/\rho_{cm}$，$V_{BN}=m_{BN}/\rho_{BN}$。因此，各组分体积分数分别为 $v_{cf}=V_{cf}/(V_{cf}+V_{cm}+V_{BN})$，$v_{cm}=V_{cm}/(V_{cf}+V_{cm}+V_{BN})$，$v_{BN}=V_{BN}/(V_{cf}+V_{cm}+V_{BN})$。采用扫描电子显微镜(S－2700，Hitachi，日本)观察材料的断口形貌及微结构。采用波导法测试材料的介电性能(介电常数和介电损耗)，测试仪器为矢量网络分析仪(Agilent E8362B，美国)，试样尺寸为 22.86 mm×10.16 mm×4 mm，测试频率为 X 波段(8.2～12.4 GHz)。

2 结果与讨论

2.1 CVI 时间对 C/C－BN 抗弯强度的影响

三维针刺 C/C－BN 的开气孔率和体密度随 CVI 时间的变化规律见图 1。随着 CVI 时间的增加，BN 逐渐填充 C/C 内部的孔隙，导致开气孔率的降低。BN 量的增加又导致材料密度的升高。当 CVI 160 h 后，C/C－BN 的密度由 1.16 g/cm^3 提高到 1.43 g/cm^3，而开气孔率由 32.4% 降低到 18.3%。如图 2 所示，当 C/C－BN 的总气孔率由 37%降低到 25%，其抗弯强度由 18 MPa 提高到 82 MPa，弯曲弹性模量达到 12 GPa。由此可见，致密化过程提高了 C/C－BN 的抗弯强度。在 CVI 120 h前，C/C－BN 的抗弯强度提高比较缓慢，但 CVI 160 h 后强度快速增加(图 2)。图 3 中，BN40

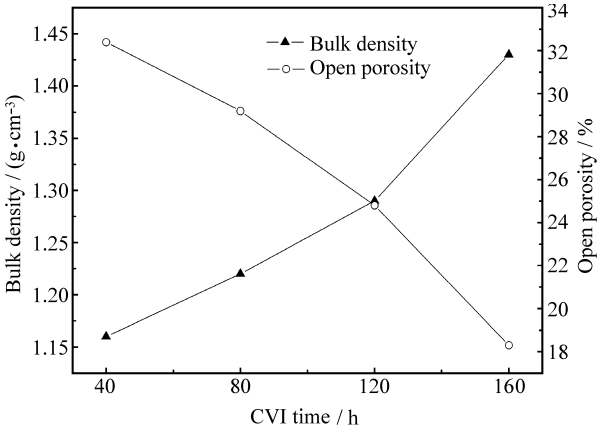


图 1 C/C－BN 的体密度、开气孔率随 CVI 时间的变化规律

Fig. 1 Bulk density and open porosity of C/C－BN as a function of CVI time

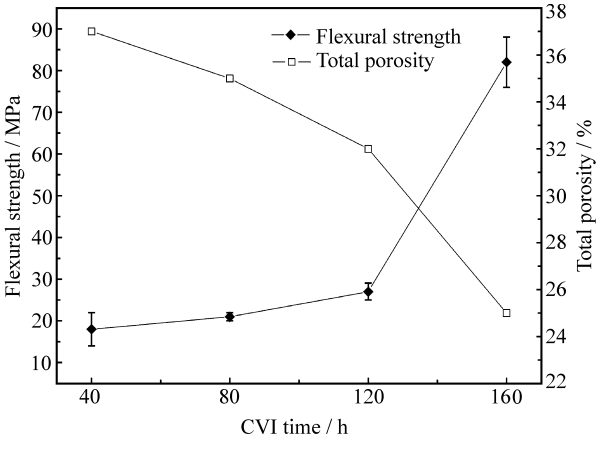


图 2 C/C－BN 的抗弯强度以及总气孔率随 CVI 时间的变化规律

Fig. 2 Flexural strength and total porosity of C/C－BN as a function of CVI time

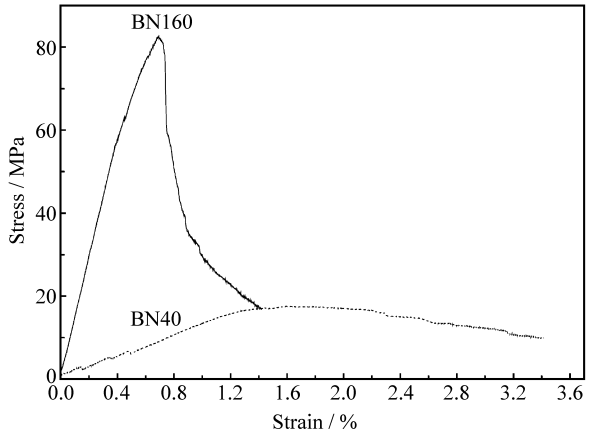


图 3 BN40 和 BN160 的弯曲应力-应变曲线

Fig. 3 Flexural stress－strain curves of BN40 and BN160

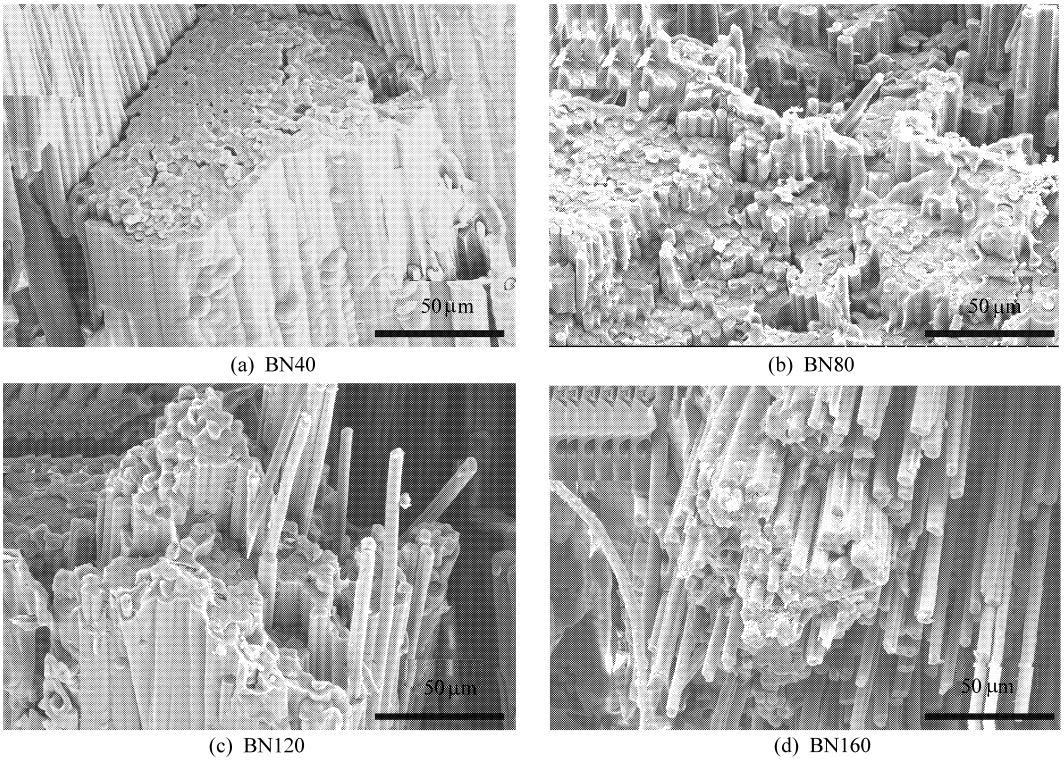
复合材料的 BN 基体较少且孔隙率较大，基体不能有效地传递载荷，因此，在较小应力下产生了较大的变形，且纤维没有发挥承载作用。BN160 复合材料在应变小于 0.5%时表现出弹性变形，在应变超过 0.6%时开始失效。通过比较可知，BN160 的弯曲模量比 BN40 的高，且其基体断裂应力也高于后者。由此可见，足够量的 BN 可以有效地将载荷传递给纤维，从而提高材料的力学性能。

C/C－BN 的抗弯强度随 CVI 时间的变化规律与其微结构的演变相关。由表 1 可见，随着 CVI 时间的增加，碳纤维和碳基体的体积分数没有明显变化，但复合材料中 BN 的含量提高，气孔率降低，理论密度增加。碳毡由无纬布和胎网层构成，通过针刺方法将胎网纤维刺入各层无纬布之间，在碳毡中就引入了 z 向纤维。由于 z 向碳纤维数量较少，基体的致密度对力学性能存在重要的影响。当 CVI BN 40 h 后材料断面较平坦(图 4(a))，无纤维拔出，而且在纤维束内部存在纤维间的缝隙。CVI 80 h后材料断面参差不齐(图 4(b))，但裂纹和孔隙较少出现。CVI 120 h 后得到的 C/C－BN 复合材料断面开始出现少量的纤维拔出(图 4(c))。当 CVI 时间达到 160 h 后，材料的断面可以看见大量的纤维拔出(图 4(d))，说明有足够量的 BN 基体可将载荷传递给纤维，使纤维承载。所以随着 CVI 时间的增加，复合材料的致密度逐渐提高，基体能将载荷传递给更多的纤维达到同时承载，从而提高了材料的抗弯强度，而且纤维的拔出有利于提高复合材料的断裂韧性。

表 1　BN40、BN80、BN120 和 BN160 中各相的体积分数

Table 1　Volume fractions of each phase of BN40, BN80, BN120 and BN160

Phase Volume fraction/%	BN40	BN80	BN120	BN160
C fiber	36	36	36	36
C matrix	15	15	15	15
BN matrix	12	14	17	24
Total porosity	37	35	32	25
Theoretical density/(g · cm^{-3})	1.84	1.86	1.88	1.91



(a) BN40　(b) BN80

(c) BN120　(d) BN160

图 4　C/C－BN 的断面 SEM 照片

Fig. 4　SEM photos of fracture surfaces of C/C－BN

国内外研究表明，基体与碳纤维的界面结合程度对复合材料的力学性能具有重要的影响。例如，采用 CVI 法制备的三维针刺 C/C 复合材料密度达到 1.76 g/cm^3，但若基体和纤维之间为强结合，其抗弯强度仅为 49 MPa，失效方式为脆性断裂[6]。本文中，由于酚醛树脂在纤维表面裂解后形成了多孔树脂碳(图 5)，这种多孔碳降低了纤维与 BN 基体的结合强度。由图 3 所示的弯曲应力-应变曲线可见，C/C－BN 复合材料表现出非灾难性的失效行为。当基体承载后，裂纹扩展穿过基体并没有直接破坏纤维而是在弱多孔碳界面上发生偏折，因此在基体发生断裂时，纤维仍然能提供承载。随着载荷提高，界面被破坏，纤维从基体中拔出消耗了断裂能，提高了复合材料的韧性。

2.2　CVI 时间对介电性能的影响

吸波介质可分为磁损耗型和电损耗型。对于电损耗型的碳而言，主要通过介电常数以及介电损耗来评判材料对电磁波吸收能力。其中，介电常数表示材料在电磁场中的极化能力，而介电损耗表示材料将电磁波转化成热能的能力[7]。介电损耗机制包括离子迁移、扩散振动和极化损耗[8]。C/C－BN 随着 CVI 时间增加，其微结构组分发生变化引起材料介电性能的改变。图 6 展示了在不同频率下材料的介电常数随 CVI 时间变化的规律曲线。当 CVI 时

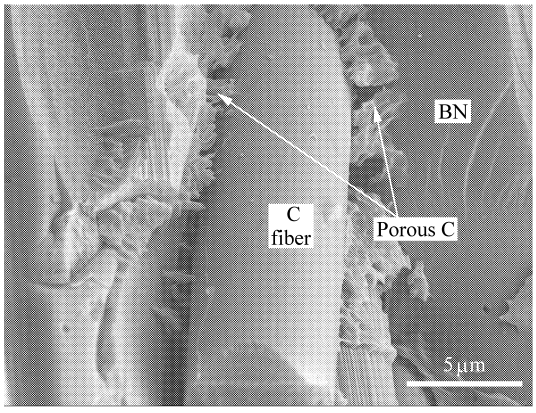


图 5 C/C－BN 断口的高倍 SEM 照片

Fig. 5 High magnified SEM photo of fracturesurface of C/C－BN

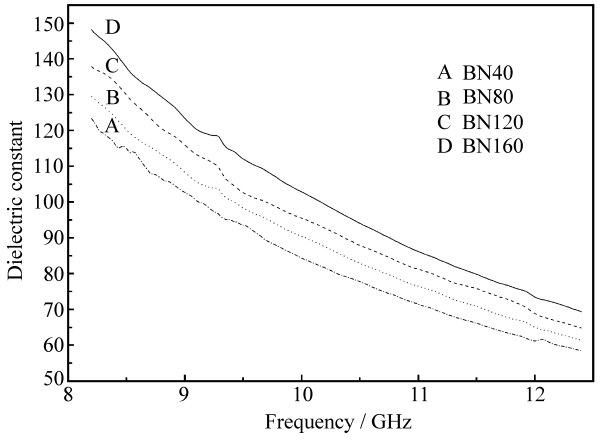


图 6 C/C－BN 的介电常数随频率的变化曲线

Fig. 6 Dielectric constants of C/C－BN as a function of frequency

间由 40 h 增加到 160 h 后，其介电常数由 58～123 增加到 69～148。多孔材料的介电常数 ε' 可由下式[9-10]得到：

$$\varepsilon' = \varepsilon\left(1-\frac{3p(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1}\right) \tag{5}$$

其中，p、ε 分别代表材料的总孔隙率和致密材料的介电常数。C/C－BN 中碳纤维以及碳基体属于高介电常数材料，但是材料中大量的孔隙和低介电常数的 BN 降低了整个材料的介电常数。随着 BN 量的增加，C/C－BN 内部的孔隙被 BN 填充，从而提高了材料整体的介电常数。

C/C－BN 对电磁波的介电损耗（图 7）随着 CVI 时间的延长而降低。CVI 40 h 得到的 C/C－BN 在高于 10 GHz 频率下介电损耗高于 0.5，表明该材料在高频率下对电磁波具有较高的吸收损耗。碳毡中存在平行于电场的 z 向纤维，电磁波对特定间距排布的 z 向纤维较敏感，不同间距的纤维将导

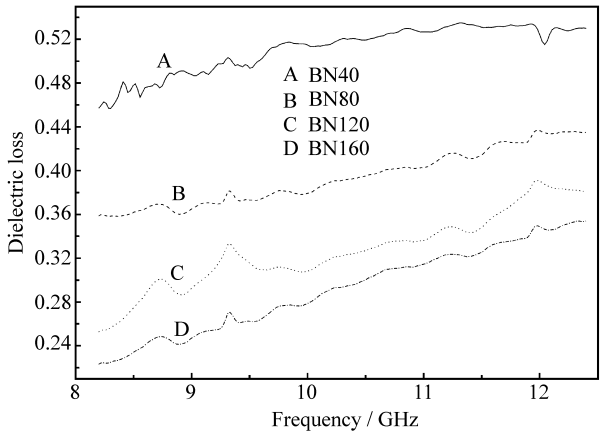


图 7 C/C－BN 的介电损耗随频率的变化曲线

Fig. 7 Dielectric loss of C/C－BN as a function of frequency

致场强的相互增加或降低，形成干涉损耗，提高对电磁波的吸收能力[11]。同样当 C/C－BN 内部纤维束之间存在均匀分布的孔隙时，电磁波在纤维束之间形成多次反射，每次反射后电磁波都会穿过纤维束表面的多孔树脂碳基体，这会造成：一方面，树脂碳被极化产生对电磁波的极化损失；另一方面，电磁波在纤维表面的多孔碳内部会发生漫反射加强了损耗[12]。随着 BN 基体逐渐填充了纤维束之间的孔隙，减少了电磁波的反射，降低了反射损耗。当电磁波垂直于纤维轴向传播时，会在其表面形成涡流，由于趋肤效应，电流将集中分布在纤维表面[13]。趋肤效应可衰减电磁波向导体内部的传播，随着频率的提高趋肤效应越明显，这就增加了电流在纤维表面的密度，提高了对电磁波的消耗。这表明在电磁场中材料产生趋肤效应有利于对电磁波的吸收，而且介电损耗随频率增加而升高。

3 结 论

本文中以三维针刺碳毡为预制体，选用酚醛树脂为先驱体，通过 PIP 法制备出了多孔三维针刺 C/C 复合材料。采用 CVI 法将 BN 基体引入到 C/C 复合材料中制得三维针刺 C/C－BN 复合材料。对不同 CVI 时间制得的 C/C－BN 复合材料进行了力学和介电性能测试，得到以下结论。

（1）由于三维针刺碳毡中 z 向纤维较少，因此基体致密度对材料强度存在较大影响。BN 可有效地结合碳毡中的碳纤维，使纤维发挥承载作用。随着 CVI 时间增加，C/C－BN 的密度增加，气孔率减小。CVI 160 h 后，获得了密度为 1.43 g/cm^3、总气孔率为 25%、抗弯强度为 82 MPa、弯曲弹性

模量为 12 GPa 的三维针刺 C/C－BN 复合材料。

（2）C/C－BN 复合材料中的孔隙会影响材料的介电性能。CVI 40 h 材料中存在较多孔隙，其介电常数相对较小，但 BN 基体的致密化提高了材料的介电常数。当材料内部存在孔隙时，电磁波会在纤维束之间经历多次反射衰减，其损耗电磁波的能力要高于相对致密的材料。随着测试频率的提高，涡电流的趋肤效应越显著，对电磁波的损耗能力越大。

参考文献：

[1] 王海风. 结构吸波的隐身性能研究 [D]. 南京：南京航空航天大学，2008.
Wang Haifeng. Research on stealth property of structural radar absorbing materials [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2008.

[2] 赵东林，沈曾民，迟伟东. 炭纤维及其复合材料的吸波性能和吸波机理 [J]. 新型炭材料，2001，16(2)：66-72.
Zhao Donglin, Shen Zengmin, Chi Weidong. Radar absorption property and mechanism of carbon fiber and carbon fiber composites [J]. New Carbon Materials, 2001, 16(2): 66-72.

[3] Atwater J E, Wheeler R R, Jr. Complex permittivities and dielectric relaxation of granular activated carbons at microwave frequencies between 0.2 and 26 GHz [J]. Carbon, 2003, 41(9): 1801-1807.

[4] Tong Qingfeng, Wang Jingyang, Li Zhongping, et al. Low-temperature synthesis/densification and properties of Si_2N_2O prepared with Li_2O additive [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(16): 4767-4772.

[5] Gallet S L, Chollon G, Rebilla F, et al. Microstructural and microtextural investigations of boron nitride deposited from $BCl_3 - NH_3 - H_2$ gas mixtures [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(1): 33-44.

[6] 黄荔海，李贺军，刘　皓，等. 碳毡及编织结构碳/碳复合材料常温力学性能研究 [J]. 材料导报，2006，20(9)：147-149.
Huang Lihai, Li Hejun, Liu Hao, et al. Study on the mechanical properties of the carbon felt and C/C composites with weaved structure at room temperature [J]. Materials Review, 2006, 20(9): 147-149.

[7] Yu Xinmin, Zhou Wancheng, Luo Fa, et al. Effect of fabrication atmosphere on dielectric properties of SiC/SiC composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 479(1/2): L1-L3.

[8] Zhang Bo, Li Jianbao, Sun Jingjing, et al. Nanometer silicon carbide powder synthesis and its dielectric behavior in the GHz range [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(1): 93-99.

[9] Penn S J, Alford N M, Templeton A, et al. Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintered alumina [J]. Journal of American Ceramic Society, 1997, 80(7): 1885-1888.

[10] Li Xiangming, Yin Xiaowei, Zhang Litong, et al. Mechanical and dielectric properties of porous $Si_3N_4 - SiO_2$ composite ceramics [J]. Material Science and Engineering A, 2009, 500(1/2): 63-69.

[11] 郭伟凯. 碳纤维排布方式对结构吸波材料吸波性能的影响及其机理分析 [D]. 天津：天津大学，2004.
Guo Weikai. Effects of carbon fiber arrangements on microwave absorbing properties of structural composites and mechanics discussions [D]. Tianjin: Tianjin University, 2004.

[12] 邹田春，师春生，赵乃勤. 活性碳毡对称振子阵列/树脂复合吸波材料 [J]. 航空材料学报，2006，26(5)：46-50.
Zou Tianchun, Shi Chunsheng, Zhao Naiqin. Microwave absorbing properties of activated carbon-fiber felt dipole array/epoxy resin composites [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(5): 46-50.

[13] 赵凯华，陈熙谋. 电磁学 [M]. 北京：高等教育出版社，1985：810-827.
Zhao Kaihua, Chen Ximou. Electromagnetics [M]. Beijing: Higher Education Press, 1985: 810-827.