

用溶胶-凝胶法制备碳纤维三维编织物 增强氧化铝基复合材料的研究*

谢征芳 肖加余 陈朝辉 王兴业 郑文伟 江大志

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

摘要 本文研究了溶胶-凝胶 (Sol-gel) 法制备碳纤维三维编织物增强氧化铝 (Al_2O_3) 基复合材料的成型工艺及其力学性能, 研究了两种主要起始物 $Al(NO_3)_3$ 、 $AlCl_3$ 配制的氧化铝溶胶对复合材料成型工艺和力学性能的影响。分别以 $Al(NO_3)_3$ 和 $AlCl_3$ 为起始物, 制备得到 I#、II# 复合材料。研究表明, 以 $Al(NO_3)_3$ 为起始物配制的溶胶粘度较小, 利于材料的致密化。经过溶胶浸渍、凝胶、裂解 13 个周期后, I# 材料的密度和室温三点弯曲强度分别为 $1.86g/cm^3$ 和 $145.2MPa$, 而 II# 材料的密度和室温三点弯曲强度分别为 $1.63g/cm^3$ 和 $104.1MPa$, 材料均呈典型的韧性断裂模式。用扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样的断口形貌, 发现断口表面有大量的纤维拔出, 纤维表现了较好的增韧效果。

关键词 陶瓷基复合材料, 碳纤维三维编织物, Al_2O_3 基体, sol-gel 法

分类号 TB333

Processing and Mechanical Properties of 3-Dimensional Braided Carbon Fiber Preform Reinforced Alumina Matrix Composites Prepared by Sol-gel Method

Xie Zhengfang Xiao Jiayu Chen Zhaohui Wang Xingye Zheng Wenwei Jiang Dazhi
(Department of Material Engineering & Applied Chemistry, NUDT, Changsha, 410073)

Abstract The processing and mechanical properties of 3-dimensional braided carbon fiber preform reinforced alumina (Al_2O_3) matrix composites prepared by sol-gel method were investigated. The influences of different sols prepared from $Al(NO_3)_3$ and $AlCl_3$ hydrolysis, respectively, on the processing and mechanical properties of composites were also studied. Composites I# and II# were prepared from the sols with $Al(NO_3)_3$ and $AlCl_3$ as starting material, respectively. The viscosity of the sol prepared from $Al(NO_3)_3$ hydrolysis was lower than that from $AlCl_3$ hydrolysis, so the densification rate of composite I# was faster than that of composite II#. After 13 times of sol infiltration-gelation-pyrolysis, the density and the flexural strength of as-fabricated composite I# reached $1.86g/cm^3$ and $145.2MPa$, respectively, while those of composite II# reached $1.63g/cm^3$ and $104.1MPa$, respectively. SEM observation of all the specimen fracture surfaces showed a large amount of fiber pull-out. It illustrated that the carbon fiber played a role of toughening Al_2O_3 .

Key words ceramic matrix composites (CMCs), 3-dimensional braided carbon fiber preform, Al_2O_3 matrix, sol-gel method

氧化铝 (Al_2O_3) 陶瓷具有熔点高、高温化学稳定性好、模量和强度较高等优点, 是理想的高温结构材料^[1]。然而, 本体陶瓷的脆性很大, 限制了它在工程结构上的应用。多年来, 陶瓷工作者一直致力于陶瓷断裂机理及增韧方法的研究^[2]。以往对氧化铝的增韧主要是通过加入颗粒或晶须的方法来实现^[3, 4]。颗粒增韧效果有限, 晶须增韧也有如晶须价格昂贵、难于分散, 而且难于满足复合材料力学设计的要求等诸多不足。目前, 用高模量、高强度的纤维及其编织物来增韧陶瓷被认为是较有前途的改

* 1997年12月23日收稿

第一作者: 谢征芳, 男, 1972年生, 博士生

善陶瓷韧性的途径^[5]。其中, 三维整体编织复合材料, 由于具有许多性能特点而受到广泛关注^[6,7]。但是, 采用制备本体陶瓷材料常用的热压法制备连续纤维整体编织物增强氧化铝陶瓷复合材料, 很难解决纤维编织物增强体与基体相均匀分散等技术难题。

本文采用溶胶-凝胶法(Sol-gel)^[8]液相浸渍碳纤维三维编织物, 经凝胶后再高温裂解将凝胶转化为氧化铝陶瓷, 制备碳纤维三维编织物增强氧化铝基复合材料。本文比较了不同起始原料和不同条件配制的溶胶对所制得复合材料性能的影响, 研究了制备工艺对其力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料及其规格

本文所用的原材料及其规格见表 1。

表 1 所用原材料及其规格

原材料	分子式/表示式	规格	性状	产地
硝酸铝	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	分析纯	无色结晶	上海金山化工厂
氯化铝	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	分析纯	无色结晶	广州台山化工厂
去离子水	H_2O	—	无色液体	湖南丽臣公司
铝粉	Al	化学纯	灰色粉末	株洲化工厂
碳纤维	C_f	单丝强度 2.6GPa	黑色纤维	吉林碳素厂
碳纤维编织物	3D-B C_f	X Y Z= 6 1 1*	黑色带状	天津纺织工学院编织

* 编织物三个主方向纤维体积分数比。

1.2 溶胶的配制

取一定量的去离子水, 加热至 80℃, 分批加入一定量的 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (或 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 并不停地搅拌, 然后分批加入适量的铝粉, 保持一定的反应时间, 即可获得清晰、透明、稳定的氧化铝溶胶^[9,10]。所配制两种体系的溶胶的主要性能和凝胶、裂解条件及裂解产物结构如表 2 所示^[10]。其中 R 为溶胶的浓度, 定义 R 为溶胶中水的物质的量与 Al^{3+} 物质的量之比, 即 $R = \text{Mol}(H_2O) / \text{Mol}(Al^{3+})$; η 为溶胶的相对粘度(用乌氏粘度计分别测定溶胶的流过时间 t_1 和相同温度下去离子水的流过时间 t_2 , 定义 $\eta = t_1 / t_2$)。

表 2 所配制溶胶的性能、凝胶条件及裂解产物结构分析

配制溶胶的起始物	制得复合材料的编号	溶胶浓度 R	溶胶相对粘度 η	溶胶颜色与状态	凝胶温度 (°C)	凝胶时间 (小时)	最高烧成温度 (°C)	烧成产物晶体结构
$Al(NO_3)_3$	I#	9	1.36	淡黄液体	40	> 4	1260	$\alpha-Al_2O_3$
$AlCl_3$	II#	11	1.79	淡黄液体	80	> 8	1260	$\alpha-Al_2O_3$

1.3 3D-BCf/ Al_2O_3 复合材料成型工艺

碳纤维经过编织、固型、表面处理、溶胶浸渍、凝胶、固化、裂解以及反复致密化等过程制备复合材料, 工艺路线如图 1 所示。

1.4 力学性能测试

参照 JISR 1601-1981 《工程陶瓷弯曲强度试验方法》表征复合材料的抗弯强度。将制备好的复合材料切割、打磨成尺寸为 $4 \times 5 \times 80\text{mm}$ 的试样, 跨高比为 15, 加载速率为 $0.2\text{mm}/\text{min}$, 在 CSS-1101 型电子万能实验机上测定其破坏载荷, 同时用微机记录实验过程中载荷和位移的变化情况, 用扫描电子显微镜(SEM)观察复合材料弯曲破坏的断口形貌。

2 结果与讨论

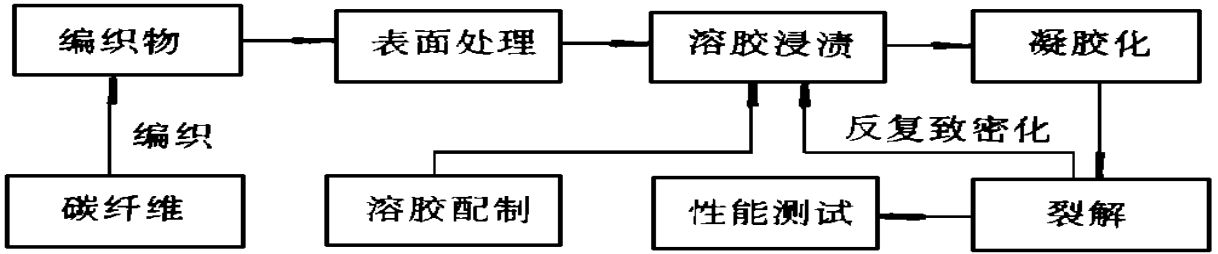


图1 3D-B C_f/Al₂O₃复合材料的工艺路线

2.1 复合材料的致密化

氧化铝溶胶在凝胶化和高温裂解转化为Al₂O₃陶瓷的过程中, 大量的水逸出, 从而在材料中留下很多气孔。为了使材料致密, 提高材料的性能, 必须对试样进行多次溶胶浸渍-凝胶-裂解处理。随着这种溶胶浸渍-凝胶-裂解次数的增加, 两种材料体系的密度不断增长, 其孔隙率则相应地降低, 两种材料体系的致密化和孔隙率变化曲线分别如图2和图3所示。作为对比, 在图中也分别给出了两种体系的理论密度和理论孔隙率的变化曲线, 图2中Th. D (AlCl₃) 和Th. D (Al(NO₃)₃) 分别指以AlCl₃、Al(NO₃)₃为起始原料制备复合材料的理论密度增长情况; 图3中Th. P (AlCl₃) 和Th. P (Al(NO₃)₃) 则分别指对应体系制备复合材料时理论孔隙率下降情况^[10]。

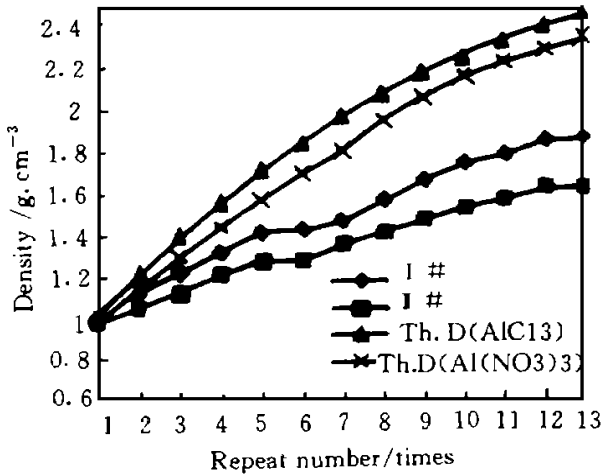


图2 复合材料的致密化曲线

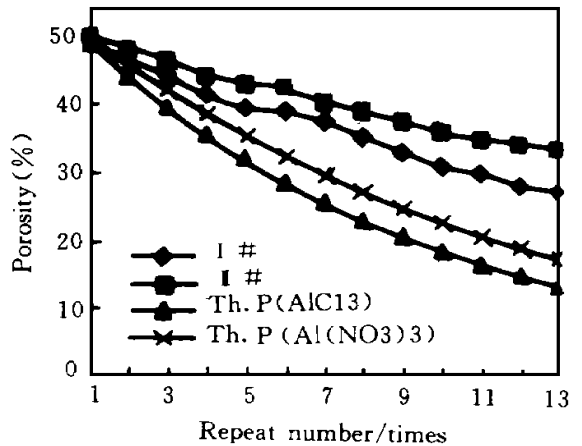


图3 复合材料的孔隙率下降曲线

从图2和图3可以看出, 在同样的浸渍-凝胶-裂解次数和处理环境下, 以Al(NO₃)₃为起始原料制备的复合材料I#比以AlCl₃为起始原料制备的复合材料II#具有稍快的密度增长速率和孔隙率下降速率。但总的来说, 它们的密度增长都较缓慢, 每个周期密度增长大约为0.05g/cm³。经过13个周期后, 复合材料I#和II#的密度分别为1.86和1.63g/cm³, 孔隙率分别为27.9%和34.0%, 远低于相同周期下的理论密度值和理论孔隙率。可见, 继续优化复合材料的致密化工艺条件, 是一件很有意义的工作。

2.2 3D-BC_f/Al₂O₃复合材料的力学性能

按图1所示的工艺路线制得两种体系复合材料, 其性能如表3所示。

表3 两种体系复合材料的三点弯曲强度

材料编号	溶胶体系	致密化周期	密度(g/cm ³)	孔隙率(%)	三点弯曲强度(MPa)
I#	Al(NO ₃) ₃	13	1.86	27.9	145.2
II#	AlCl ₃	13	1.63	34.0	104.1

从表 3 可以看出, 两种复合材料的弯曲强度都不高。这主要是由于复合材料的致密化程度不够, 孔隙率较高, 加上材料经历裂解周期过长(达 13 次), 纤维经热老化, 强度累积衰减厉害等因素造成的^[10]。

复合材料致密化程度不高的主要原因是溶胶的浸渍效率和陶瓷产率都比较低。如文献[9][10]所指出的那样, 所配制的溶胶的 R 和 η 值对其浸渍效率和裂解产率都有直接影响。希望所配制的溶胶 R 值小(即 Al^{3+} 摩尔浓度高, 裂解陶瓷产率高), η 值亦小(即粘度小, 利于浸渍)。与 $AlCl_3$ 体系相比, $Al(NO_3)_3$ 体系具有较低的粘度(η 值较小)同时具有较高的 Al^{3+} 浓度(R 值较小), 因而具有比较高的浸渍效率和比较高的陶瓷产率, 所以制得的材料有较高的密度和较低的孔隙率(分别见图 2 和图 3), 这是材料 I# 具有较高强度的主要原因。

材料的载荷-位移曲线如图 4 所示。从图 4 可以看出, 两种材料体系的三点弯曲破坏模式均为典型的韧性破坏模式。两种材料的断口形貌 SEM 照片如图 5 所示。从图中可以看到, 复合材料的断口表面十分不规则, 有大量的纤维拔出, 表明纤维起到了较好的增韧效果。

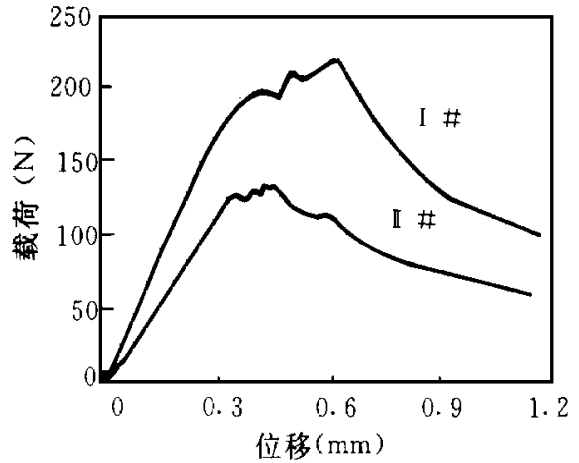
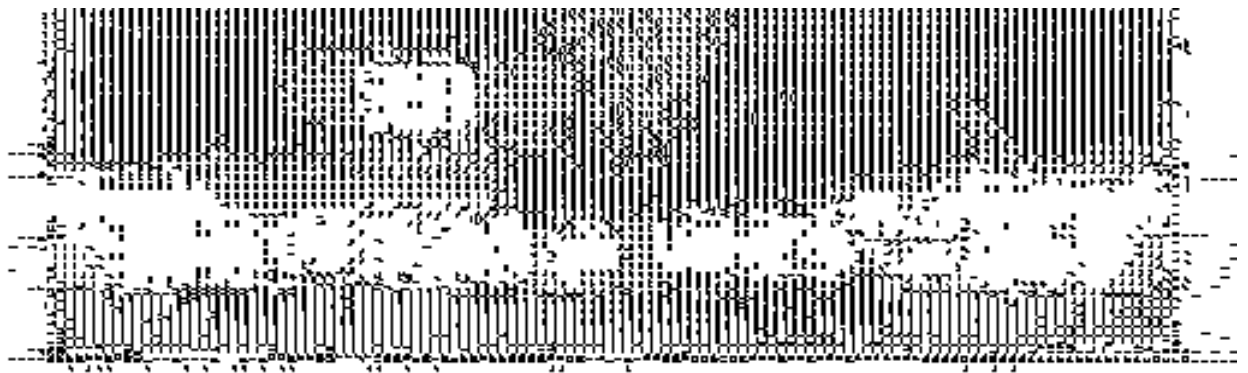


图 4 复合材料弯曲破坏载荷-位移曲线



(1) I# 材料的 SEM 照片 (450×)

(2) II# 材料的 SEM 照片 (250×)

图 5 3D-B C_f/Al₂O₃ 复合材料弯曲破坏的断口形貌

4 结论

(1) 分别以 $Al(NO_3)_3$ 和 $AlCl_3$ 为主要起始物配制的氧化铝溶胶对碳纤维三维编织物浸渍、控制凝胶和高温裂解 13 个周期后, 制得碳纤维三维编织物增强 Al_2O_3 基复合材料的密度分别为 $1.86g/cm^3$ 和 $1.63g/cm^3$, 室温弯曲强度分别为 $145.2MPa$ 和 $104.1MPa$, 碳纤维表现了较好的增韧效果;

(2) 与 $AlCl_3$ 相比, 以 $Al(NO_3)_3$ 为主要起始物配制的溶胶具有较大的 Al^{3+} 浓度和较低的粘度, 利于浸渍且有较高的陶瓷产率, 制得的复合材料有较高的密度和较低的孔隙率, 因而有较高的三点弯曲强度;

(3) 用 Sol-gel 法制备碳纤维增强氧化铝基复合材料, 下一步需要解决的问题是提高溶胶的浸渍效率和陶瓷产率, 缩短材料致密化周期, 进而提高复合材料的性能。

参考文献

- 1 王零森. 特种陶瓷. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994
- 2 Meczura G. Alumina. *Am. Ceram. Bull.*, 1992, 71 (5): 780
- 3 郭景坤. 陶瓷的脆性与增韧. *硅酸盐学报*, 1987, 15 (5): 385 ~ 393
- 4 Gauckler L J. Processing and mechanical properties of advanced ceramics. In: *High-tech. ceramics: viewpoints and perspectives*. Edited by G. Kostorz. Academic Press, 1988: 58-106
- 5 Steinbrech R W. Toughening mechanisms for Ceramic Materials, *J. of the Europ. Ceram. Soc.*, 1992, 10: 131 ~ 142
- 6 肖丽华等. 三维编织多功能复合材料的发展. *复合材料学报*, 1994, 11 (2): 23 ~ 27
- 7 Salvore R. 3-D Matrix Composite Development. *J. of Advanced Mater.*, 1994. 1: 22 ~ 28
- 8 David W J. Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass. *Cera. Bull.*, 1985, 64 (12): 1597 ~ 1601
- 9 Chou Y H, etc. The Preparation of Alumina Fibre by sol-gel Processing. *J. of Mater. Sci.*, 1994, 29: 3408 ~ 3414
- 10 谢征芳. 连续碳纤维编织物增强多层陶瓷基体复合材料研究: [硕士论文]. 长沙: 国防科技大学, 1997