

偏磷酸铝在 C_f/AL 复合材料中的应用*

万红 郭翔 斯永敏 卓钰 杨德明 费肖卿

(国防科技大学材料科学与应用化学系 长沙 410073)

摘要 以高模高强石墨纤维 M 40J 增强铝基复合材料为研究对象, 研究了真空液相压渗工艺中, 偏磷酸铝粘接剂对纤维预制件抗压性能及复合材料力学性能的影响。结果表明: 偏磷酸铝的含量、Al/P 原子比及处理温度对预制件的抗压性能均有显著影响, 加入 5% 偏磷酸铝粘接剂溶液的预制件, 经 500 ℃ 处理后的抗压性能满足压渗要求, 纤维保持了较好的平直度及分布均匀性, 所制备的复合材料抗拉强度大于 500 MPa, 抗弯强度大于 800 MPa。

关键词 偏磷酸铝, 粘接剂, 预制件, C_f/Al

分类号 TB312

The Application of an Acid Phosphate Binder in C_f/Al Composite

Wan Hong Guo Xiang Zhuo Yue Yang Deming Fei Xiaoping

(Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, NUDT, Changsha, 410073)

Abstract M40J graphite fiber reinforced aluminum composite is fabricated by a vacuum liquid infiltration process and the effects of an acid phosphate binder on the properties of the fiber preform and its composite are studied in this paper. It is found that the atom ratio of Al/P in the acid phosphate, the content of the binder and the preheated temperature of the preform affect the compress property of the preform obviously. After adding 5% binder and heating it at 500 ℃, the preform has enough compress strength for liquid infiltration and the fiber distribute evenly in the composite. The tensile strength and the bend strength are greater than 500 MPa and 800 MPa respectively.

Key words acid phosphate, binder, preform, C_f/Al composite

碳纤维增强铝基复合材料由于具有良好的性能价格比, 一直是金属基复合材料的研究重点。液相浸渗法是制备金属基复合材料较经济的方法, 其基本原理是采用机械或惰性气体压力将液体金属压入由增强物制成的预制件中, 预制件的性能将对复合材料的性能产生很大的影响。对于晶须或颗粒增强物而言, 必须使用粘接剂以保证预制件有足够的强度, 使其在浸渗过程中不至变形, 而粘接剂又不影响基体的浸渗及复合材料的性能, 如何选用粘接剂种类、数量及其处理方法是十分重要的。常用的粘接剂有 SiO₂、Al₂O₃、偏磷酸盐等^[1-3]。对于纤维增强物而言, 相关的研究工作却很少。

采用液相浸渗法制备碳/铝复合材料时, 由于碳纤维与铝的润湿性、相容性差, 且纤维的直径较小, 束丝根数较多, 因而往往需要在较大的压力下进行铝液浸渗。为了防止纤维的氧化降级, 减少毛细阻力, 往往还要在真空下浸渗, 因而工艺设备较为复杂。如最常用的真空反压工艺, 浸渗过程须在高压釜中进行, 试样的形状和尺寸受到限制; 常用的真空挤压铸造工艺难以实现试件的净成型。另外, 浸渗方向对实现铝液与碳纤维的完全浸渗也很重要。当铝液沿垂直于纤维轴向浸渗即外加压力垂直于纤维轴向时, 预制件首先被压实, 纤维的间距减小甚至为零, 因而浸渗阻力增加, 造成浸渗不完全的现象, 并且复合材料的厚度及体积分数难以控制。而沿纤维轴向进行液铝浸渗时, 铝液与纤维的复合难度减少, 并容易实现复合材料的净成型。我们在总结其它工艺的基础上, 提出一套真空液相压渗工艺, 采用较为简单的设备, 以类似于挤压铸造的方法实现碳纤维与铝液的浸渗, 浸渗方向与纤维轴向平行^[4]。为了增加纤维间距, 减少复合阻力, 采用 SiC_p 混杂。通过实验发现, 预制件的刚度对碳/铝复合材料中纤维直列度及分布均匀性有很大的影响, 预制件的刚度过低, 在压渗过程中往往出现纤维移位的现象,

* 1998 年 9 月 17 日收稿

第一作者: 万红, 女, 1966 年生, 讲师

造成复合材料的性能很低。通过使用偏磷酸铝粘接剂, 可以提高预制件抗压强度及复合材料性能, 本文报导了这方面的研究内容。

1 实验内容

1.1 实验材料

采用日本东丽公司生产的 M40J 高强高模型石墨纤维及锻铝合金作为增强体和基体。采用偏磷酸铝溶液作为预制件高温粘接剂, 它是根据不同的 Al/P 原子比的要求, 将一定量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解到磷酸溶液中, 然后用蒸馏水稀释到一定浓度而得到的。

1.2 预制件的制备与处理

预制件的制备包括无纬布的制备与无纬布的铺排。无纬布的制备工艺如图 1 所示。纤维缠绕后, 沿绕丝筒母线切开, 即得无纬布。 SiC_p 颗粒的粒度小于 $2.5\mu\text{m}$, 浓度为 7.5%。为防止晾干后颗粒脱落, 在泥浆中加入 0.1% 的聚乙烯醇。聚乙烯醇在 200-300 分解挥发, 失去粘接效能。

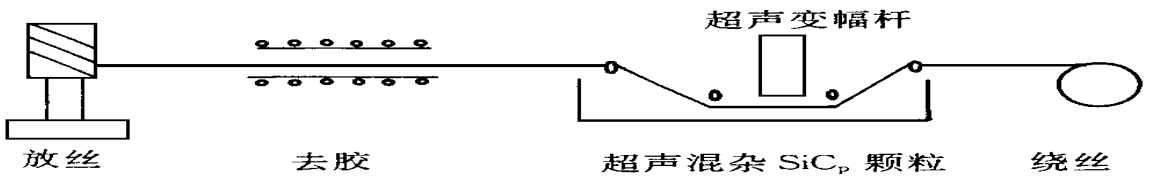


图 1 无纬布工艺流程图

Fig.1 The technological process of C_f cloth

根据设计的复合材料体积分数(本试验中为 50%)及预制件的厚度计算出所需的无纬布的层数, 根据预制件的平面尺寸将无纬布裁剪并叠合在一起。叠合中加入一定浓度、一定 Al/P 原子比的偏磷酸铝溶液, 在常温下晾干, 得到碳纤维单向铺排的预制件。

分别在 200、500、800 $^{\circ}\text{C}$ 下对预制件进行真空加热处理。采用正交设计考察加热温度、加热时间、Al/P 原子比及浓度对预制件抗压性能的影响。

1.3 预制件的抗压性能测试

在 WD-100 全数字化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, 对预制件进行抗压试验。当预制件所承受的压下载荷达到一定值时, 预制件中的纤维发生移位, 计算机所记录的压下载荷-位移曲线上出现折点。根据折点所对应的压下载荷值, 计算出预制件中发生纤维移位时的强度值, 以此作为衡量预制件抗压性能好坏的指标(即抗压强度)。试样尺寸为 $10 \times 10 \times 100\text{mm}^3$, 压头下移速度为 $0.5\text{mm}/\text{min}$ 。

1.4 复合材料的制备及性能分析

将预制件装入自制的液相压渗模具中, 在真空条件下将模具及预制件预热到 560°C , 保温约 1h 后, 与 800°C 的铝液实现液相浸渗, 得到单向复合材料。采用电火花切割出材料测试样品。

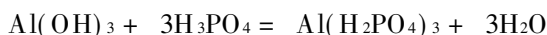
采用 YG-001 纤维电子强度仪进行萃取纤维的强度测试, KYKY 扫描电镜观察纤维的表面形貌。在电子万能材料试验机上进行单向复合材料的拉伸及三点弯曲强度测试, 试样尺寸为 $60 \times 10 \times 2\text{mm}^3$, 拉伸试样的标距为 50 mm, 弯曲实验的跨距为 40 mm。

2 实验结果与讨论

2.1 粘接剂对 C_f 预制件抗压强度的影响

2.1.1 正交试验确定工艺参数

氢氧化铝与磷酸混合, 在一定温度下发生如下反应:



在 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系统中, 不同的 Al/P 原子配比和反应温度使得 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 具有不同的分子结构,

一种是链状结构, 另一种是环状结构。Al/P 原子配比为 1/1 和 1/3 是其它磷酸铝盐合成的基础。Al/P 的配比为 1/1 时, 产物是 $\text{AlPO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, 即正磷酸; Al/P 的配比为 1/3 时, 低温产物是 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 。当温度升至 230 ℃ 以上时, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 变成 $\text{Al}(\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10})$, 当温度升至 500 ℃ 左右时, 产物变成链状分子结构的 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, 当温度进一步升高到达 800 ℃ 左右时, 变成环状结构的 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, 当温度升至 1200 ℃ 左右时, 整个环状结构的 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 变成胶体, 并释放出 P_2O_5 气体。Al/P 的原子比越大, 越容易形成环状的 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 粘接剂。考虑到偏磷酸铝 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 中的原子比为 1/3, 本实验采用三因素四水平进行 $L_9(3^4)$ 的正交试验。选择 Al/P 原子配比分别为 1/3、1/6、1/12, 试验温度确定为 200、500、800 ℃。根据实际工艺条件及预制件大小, 选定烧结时间为 1h, 2h, 3h, 偏磷酸铝溶液的浓度分别为 1%、5% 和 10%。

2.1.2 正交试验的结果及方差分析

以预制件抗压时纤维发生移位所对应的强度为试验指标, 用方差分析法对试验结果进行分析 (结果见表 1 和表 2)。

表 1 正交试验设计的试验结果

Table 1 The results of orthogonal experimental design

试验号	烧结温度	粘接剂的量	烧结时间	P/Al 配比	预制件的抗压强度 (MPa)		平均强度 (MPa)
	A (℃)	B (%)	C (h)	D			
1	200	1	1	3	0.13	0.19	0.16
2	200	5	2	6	0.13	0.11	0.12
3	200	10	3	12	0.20	0.20	0.20
4	500	1	2	12	0.19	0.38	0.29
5	500	5	3	3	1.30	1.16	1.23
6	500	10	1	6	0.75	0.37	0.56
7	800	1	3	6	0.17	0.18	0.17
8	800	5	1	12	0.49	0.69	0.56
9	800	10	2	3	1.40	1.02	1.16

表 2 方差分析结果 ($\alpha=0.05$ $F_{0.05}(2, 9) = 4.26$)

Table 2 The square deviation analysis of the experimental

方差来源	偏差平方和 S	自由度 f	均方值 S/f	F 值	显著性
A	1.06	2	0.53	26.5	**
B	0.79	2	0.40	20	**
C	0.04	2	0.02	1	
D	1.20	2	0.60	30	**
* 试验的置信度为 95%	0.21	9	0.02		

2.1.3 预制件质量的影响因素

正交试验结果表明: Al/P 原子配比、烧结温度和粘接剂的量对预制件的抗压性能均有显著性的影响, 试验所确定的最佳工艺为: $D_1A_2B_{2,3}$ 即 Al/P 的配比为 1/3, 烧结温度为 500 ℃, 粘接剂的量为 5% (所测得粘接剂为 5% 的预制件的抗压强度和 10% 的预制件的强度相差不多, 考虑到粘接剂的量过多会影响浸渗, 故选择 5%)。烧结时间对指标的影响不大, 因此, 烧结时间的选择可根据预制件的大小以及预制件中聚乙烯醇挥发时间的长短确定。

由表中数据可知, 偏磷酸铝溶液的原子配比和预热温度对预制件的抗压强度影响较大。前面已提到原子配比及加热温度直接决定生成物的分子结构, 200 ℃ 处理后, 所形成的产物为磷酸二氢铝, 粘接

性能不佳,而配比为1/3的偏磷酸铝溶液在500℃以上加热的产物多为链状结构,配比为1/6、1/12的偏磷酸铝溶液在500℃以上加热的产物多为环状结构,随温度增高,环状结构增加。该结果表明,具有链状结构的 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 对预制件的抗压性能有利。取含原子配比为1/3、浓度为5%的 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 溶液的预制件分别在500和800℃处理后,作X-射线衍射分析,均可发现有 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 的特征峰存在,

粘接剂的量对预制件抗压强度也有显著的影响,从表可知:粘接剂为1%时预制件抗压强度平均值为0.21MPa、5%时为0.65MPa、10%时为0.66,5%和10%的强度值相差不大,这说明随粘接剂量的增加,预制件的抗压强度增加,达到一定值后,变化不大。

图2为预制件500℃预热后,纤维表面形貌的扫描电镜照片。从图中可以看出,碳纤维制成预制件以后,其表面上附着 SiC_p 颗粒和粘接剂, SiC_p 颗粒尺寸小于 $2.5\mu\text{m}$ 。(a)中,纤维表面 SiC_p 颗粒及粘接剂的分布较为均匀,而(b)中,纤维表面部分区域附着大块的粘接剂,即随粘接剂含量增加,其分布均匀性降低。

(a) 含1% 偏磷酸铝

(b) 含5% 偏磷酸铝

图2 500℃预热后纤维表面扫描电镜照片

Fig 2 SEM observation on the fiber surface after heating the fiber at 500℃

2.2 粘接剂对复合材料性能的影响

2.2.1 对纤维平直度及分布均匀性的改善

作为复合材料中的主要承载相,纤维的平直度和分布的均匀性直接影响复合材料的性能。预制件在液相浸渗过程中,除受到铝液的冲击外,纤维表面还与铝液发生磨擦。随着浸渗长度和外部压力的增大,磨擦阻力增大。当所受的作用力大于预制件的抗压强度时,预制件中的纤维产生移位变形,造成纤维的弯曲甚至折断。由于移位部分的纤维体积分数较高,纤维间相互接触及浸渗不完全的现象较为严重,因而大大降低了纤维的增强效用。要提高复合材料的性能,就必须改进纤维的平直度及均匀性,即提高预制件的抗压强度和刚度。从前面粘接剂对预制件的抗压性能影响的正交试验结果可以看出,加入偏磷酸铝粘接剂并在500℃以上温度真空加热后,预制件的抗压性能得到大幅度提高,为此将不同浓度的、Al/P原子比为1/3的偏磷酸铝粘接剂溶液加入碳纤维预制件中,并经真空液相压渗后制成复合材料。所得到的试样沿纤维轴向切开,粗磨后,直接观察纤维在复合材料中的分布情况,如图3所示。

从图中可以看出,当复合材料中无粘接剂或粘接剂量较少时,出现严重的纤维移位现象,而加入5%的偏磷酸盐粘接剂后,纤维的平直度较好,纤维分布较为均匀,因此可以看出偏磷酸盐粘接剂的加入可以显著地改善纤维在复合材料中平直度及均匀性,且不影响铝液对预制件的浸渗。

2.2.2 对复合材料性能的影响

为了观察偏磷酸铝对复合材料性能的影响,采用单丝测强法分析了加入不同含量偏磷酸铝粘接剂(Al/P原子比为1/3)的复合材料中,纤维强度的降级情况(见表3)。

(a) 无粘接剂

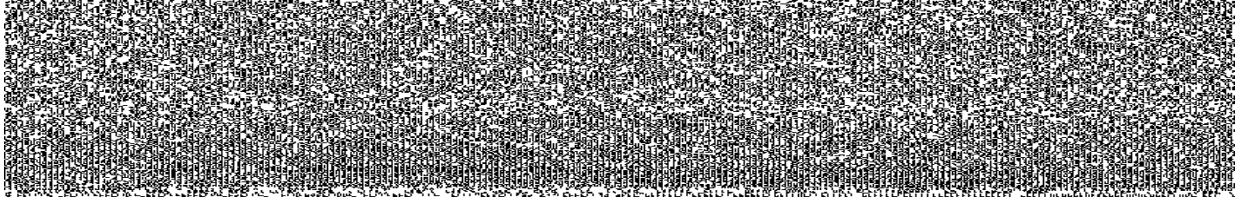
(b) 含 1% Al (PO₃)₃ 粘接剂(c) 含 5% Al (PO₃)₃ 粘接剂图 3 C_f/AL 复合材料中纤维的分布情况Fig. 3 The fiber distribution in C_f/Al composite

表 3 M40J/Al 萃取纤维的强度及强度损失率

Table 3 The strength and strength degradation of extracted fiber

粘接剂含量	强度 (MPa)	强度损失率 (%)	纤维状态
0	4472	0	原丝 N ₂ 保护下去胶
0	3023	32.5%	萃取纤维
1%	3985	10.9%	萃取纤维
5%	3308	26.0%	萃取纤维

由上表发现,在未加入偏磷酸铝粘接剂时,碳纤维萃取强度损伤率 32%,强度降低的主要原因是预热过程中碳纤维的氧化及与液铝浸渗过程中发生界面反应。加入 1% 偏磷酸铝粘接剂后,由于粘接剂的存在减少了纤维表面的缺陷,使纤维强度损伤率明显降低,但粘接剂含量增大后,粘接剂分布的不均匀性增加,使纤维的强度损伤情况没有明显改变。

拉伸及弯曲试验结果表明,当未加入粘接剂时,复合材料的弯曲强度约 200MPa,拉伸强度约 100MPa,而加入 5% 的偏磷酸铝粘接剂消除纤维的弯曲现象后,复合材料的弯曲强度大于 800MPa,拉伸强度大于 500MPa。

3 结论

(1) 预制件中加入偏磷酸铝作为高温粘接剂,能有效地提高预制件的抗压性能。正交试验表明,粘接剂的 Al/P 原子配比为 1/3、浓度为 5% 时预制件在 500℃ 真空热处理后,抗压性能最好。

(2) 加入 5% Al (PO₃)₃ 的预制件经真空液相压渗后,纤维无弯曲、下移现象,所得的复合材料中纤维分布较为均匀,弯曲强度大于 800MPa,拉伸强度大于 500MPa。

参考文献

- Lai S W, Chung D L. Fabrication of particulate aluminum matrix composites by liquid metal infiltration. *Journal of Materials Science*, 1994, 29: 3128 ~ 3150
- Chiou J M, Chung D L. Improvement of the temperature resistance of aluminum matrix composites using an acid phosphate binder. *Journal of Materials Science*, 1993, 28: 1471 ~ 1487
- Suganuma K, Nagatomo K. Fabrication of Al₂O₃ fiber preform with Y- Al₂O₃ powder binder for 6061 alloy matrix composites. *Materials Science and Engineering*, 1994, A000
- 杨德明, 万红, 卓钺等. 制备 FRM 的净成形真空液相压渗法. 第十届全国复合材料学术会议文集, 上海, 1998, 10: 278 ~ 281