

三维编织碳纤维增强莫来石复合材料的制备与性能*

马青松, 陈朝辉, 郑文伟

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要:结合 Al_2O_3 溶胶—凝胶技术和聚硅氧烷浸渍裂解技术制备出三维编织碳纤维增强莫来石复合材料(3D-B C_f /mullite)。研究表明,以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 为原料的溶胶—凝胶工艺能制备出纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉,它与聚硅氧烷在 1400°C N_2 中共裂解可反应生成莫来石。所得 3D-B C_f /mullite 的密度为 $1.784\text{g}/\text{cm}^3$, 弯曲强度和断裂韧性分别为 282.5MPa 和 $17.7\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。材料中较多的孔隙是材料密度和弯曲强度不高的原因所在。

关键词:莫来石复合材料, 连续纤维增强, 先驱体浸渍裂解, 溶胶—凝胶

中图分类号:TB323 文献标识码:A

Fabrication of Three-dimensional Carbon Fiber Reinforced Mullite Matrix Composites via Al_2O_3 Sol-gel and Polysiloxane Pyrolysis

MA Qing-song, CHEN Zhao-hui, ZHENG Wen-wei

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Three-dimensional carbon fiber reinforced mullite composites (3D-B C_f /mullite) are fabricated via Al_2O_3 Sol-gel and polysiloxane infiltration-pyrolysis technology. The results show that nanometer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders can be prepared through sol-gel using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ as starting materials. Mullite can be synthesized by co-pyrolysis reaction between polysiloxane and sol-gel derived $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 1400°C under N_2 . The density, flexural strength, and fracture toughness of 3D-B C_f /mullite composites are $1.784\text{g}/\text{cm}^3$, 282.5MPa and $17.7\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, respectively. It is the large quantities of pores in composites that result in low density and flexural strength of 3D-B C_f /mullite composites.

Key words: mullite matrix composites; continuous fibre reinforcement; precursor infiltration and pyrolysis; Sol-gel

莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)陶瓷是一种很有前景的高温工程材料。它最显著的优势是强度和韧性随着温度升高,不仅不会下降反而会提高^[1,2]。同时,莫来石陶瓷的抗蠕变能力高,热膨胀系数和导热系数低,抗腐蚀性和抗热震性优秀。然而,莫来石的室温力学性能较差,限制了它在室温下的应用。利用连续纤维增强不仅可以明显提高莫来石的强度,而且还能大幅度地提高其韧性^[3~5]。目前,利用单向纤维增强莫来石的报道较多,而利用三维纤维编织物增强莫来石的报道很少^[6]。

连续纤维增强莫来石复合材料,一是以纤维缠绕 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浆料经热压制备,二是利用 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单相或双相 sol-gel 工艺制备。本文以碳纤维三维编织物(3D-B C_f)为增强相,用 Sol-gel 技术在 3D-B C_f 中引入 Al_2O_3 ,用聚硅氧烷浸渍裂解技术在 3D-B C_f 中引入 SiO_2 ,然后在一定温度下反应制备出 3D-B C_f /mullite 复合材料。

1 实验部分

1.1 原料

含氢聚硅氧烷(HPSO):无色透明液体,含氢 1.4wt%。二乙烯基苯(DVB):淡黄色透明液体,用作 HPSO 的交联剂。氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):分析纯,溶于无水乙醇,用作催化剂。

分析纯结晶氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、分析纯六次甲基四胺($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$)和蒸馏水,用于 Al_2O_3 Sol-gel 工

* 收稿日期:2003-07-02

基金项目:国家部委预研项目

作者简介:马青松(1975—),男,讲师,博士。

艺。

所用纤维为吉林碳素厂生产的碳纤维,表面涂覆2号胶。碳纤维每束3000根,密度为 $1.76\text{g}/\text{cm}^3$,单丝强度为 3000MPa ,模量约 200GPa 。碳纤维三维编织物在X、Y、Z方向上的纤维体积分数为8:1:1。

1.2 实验过程

用蒸馏水作溶剂,分别将 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 配成 $2\text{mol}/\text{L}$ 的水溶液。量取 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液倒于烧杯中,在搅拌的同时缓慢滴加适量 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 溶液。然后继续搅拌 20min ,得到透明 Al_2O_3 溶胶。

按1:2质量比称取DVB和HPSO于烧杯中,磁力搅拌,同时滴入氯铂酸催化剂。搅拌均匀后备用。前期工作表明^[7,8],DVB/HPSO溶液可在 120°C 下交联固化,在 1000°C N_2 中裂解可得Si-O-C陶瓷,陶瓷产率为76%。

3D-B $\text{C}_f/\text{mullite}$ 复合材料的制备过程为:将碳纤维三维编织物置于密闭容器中,抽真空后吸入 Al_2O_3 溶胶浸没编织物。浸泡一段时间后于 50°C 水浴中加热 30min ,得到凝胶。凝胶在 120°C 下鼓风干燥 12h 后,在 N_2 保护下于 700°C 处理 3h 。由于 Al_2O_3 凝胶裂解后的产率低,所以先进行数次 Al_2O_3 Sol-gel过程,然后再浸渍DVB/HPSO先驱体溶液,经交联—裂解后在3D-B C_f 中引入Si-O-C。如此反复交替进行致密化,最后在莫来石生成的最低温度下处理即可得到3D-B $\text{C}_f/\text{mullite}$ 复合材料。

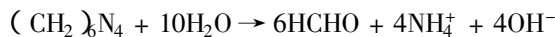
1.3 表征手段

利用Monosorb吸附仪测量Sol-gel法制备的 Al_2O_3 粉体的比表面积。利用Nicolet Avatar-360傅立叶红外光谱仪测定 Al_2O_3 粉的红外光谱。采用Siemens D-500全自动X射线衍射仪表征材料的物相,Cu靶,步宽 0.02° ,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用Rigaku Thermoflex热分析仪测定 Al_2O_3 凝胶在 N_2 中的热重曲线。采用排水法测量3D-B $\text{C}_f/\text{mullite}$ 复合材料的密度,采用三点弯曲法测量复合材料的强度,跨高比为15,加载速率为 $0.5\text{mm}/\text{min}$ 。采用单边切口梁法测量复合材料的断裂韧性^[9],加载速率为 $0.05\text{mm}/\text{min}$,切口深度为试样高度的50%。采用日本电子公司JSM-5600LV型扫描电镜观测复合材料的断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 Sol-gel工艺制备 Al_2O_3 粉

以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 为原料制备 Al_2O_3 的Sol-gel工艺原理为 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 在室温下的分解程度很小,pH值约在7~8之间。当温度升高,发生如下分解反应:



这是一个吸热反应,其反应速度随温度升高迅速增加。所以,可在室温下将适量 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 水溶液与 AlCl_3 水溶液均匀混合得到溶胶而不发生沉淀。随着温度升高 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 分解加剧,释放出大量 OH^- ,原位使 AlCl_3 水解。水解形成的胶粒均匀长大到一定尺寸时即形成凝胶。凝胶经热处理后即得 Al_2O_3 粉。

由于 $\text{C}_f/\text{mullite}$ 的制备要在惰性气氛中进行,所以考察了 Al_2O_3 凝胶在 N_2 中的热行为。图1是 Al_2O_3 凝胶在 N_2 中的热重曲线。可以看出 300°C 以前凝胶失重很明显,之后失重比较缓慢, 700°C 以后基本没有失重。

凝胶在 700°C N_2 中裂解 3h 得到的粉体的红外光谱如图2所示。 3400cm^{-1} 处的吸收峰为 H_2O 的特征峰, 1630cm^{-1} 处和 600cm^{-1} 左右的吸收峰属于Al-O-Al的特征峰^[10]。除此之外没有其他明显的吸收峰,这表明凝胶已分解完全,所得产物为 Al_2O_3 粉。由于 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 在 N_2 中分解后有少许残余碳,所以粉体呈黑色。

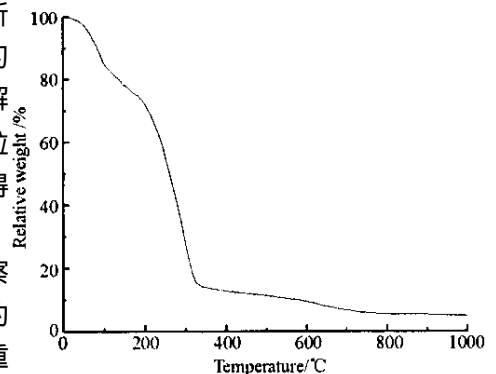


图1 Al_2O_3 凝胶在 N_2 中的热重曲线
Fig. 1 TG curve of Al_2O_3 gels under N_2

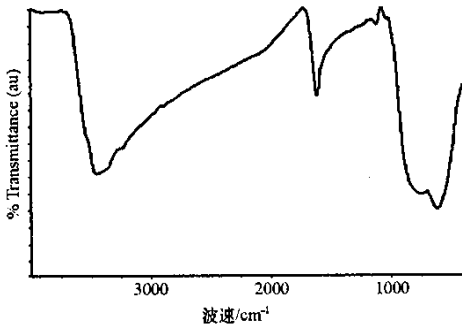


图2 Al₂O₃凝胶在N₂中700℃下处理3h后的产物的红外光谱
Fig.2 IR spectrum of Al₂O₃ gel after calcination at 700°C for 3hrs under N₂

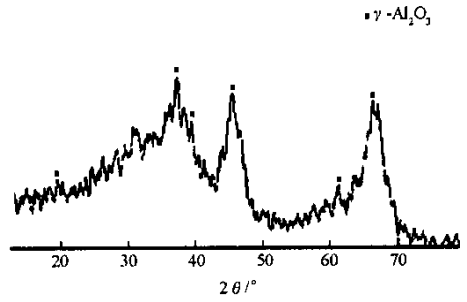


图3 Sol-gel法制得的Al₂O₃粉的XRD图谱
Fig.3 XRD pattern of Al₂O₃ powders prepared by Sol-gel

图3是所得粉体的XRD图谱。结果表明,所得粉体为 γ -Al₂O₃粉,但其衍射峰并不尖锐,表明其结晶程度很低。比表面积测试表明,所得 γ -Al₂O₃粉的比表面积为189.6m²/g,估算可知粉体的平均粒径为10nm左右。粒径小且结晶程度低的 γ -Al₂O₃粉具有较高的反应活性,有利于降低莫来石化温度。

2.2 Al₂O₃与DVB/HPSO裂解产物反应合成莫来石

图4是Sol-gel所得Al₂O₃粉与DVB/HPSO在N₂中不同温度下共裂解反应产物的XRD图谱。可以看到,1200℃时全部是 γ -Al₂O₃的衍射峰,1300℃时出现了莫来石的衍射峰,但比较微弱,温度继续升高到1400℃时, γ -Al₂O₃的衍射峰消失,全部为很尖锐的莫来石衍射峰,表明此时已完全转化为莫来石。前期研究表明^[7,8],DVB/HPSO在N₂中1200℃下的裂解产物为[S(O,C)₄]+C结构。由于没有SiO₂存在,此温度下不能发生莫来石化反应。1300℃时[S(O,C)₄]开始分解生成SiO₂和SiC,但程度很低,莫来石化的程度也就很低,因此只有微弱的莫来石衍射峰出现。1400℃时[S(O,C)₄]结构发生明显的分解和重排反应,全部转化为SiO₂和SiC。此时SiO₂为无定形态,反应活性较高,它可与Sol-gel制得的活性也较高的 γ -Al₂O₃反应生成莫来石。由于莫来石的衍射峰很强,而DVB/HPSO 1400℃裂解产物中SiC和C的含量较少,结晶程度都很低,因此在XRD图谱中没有表现出来。

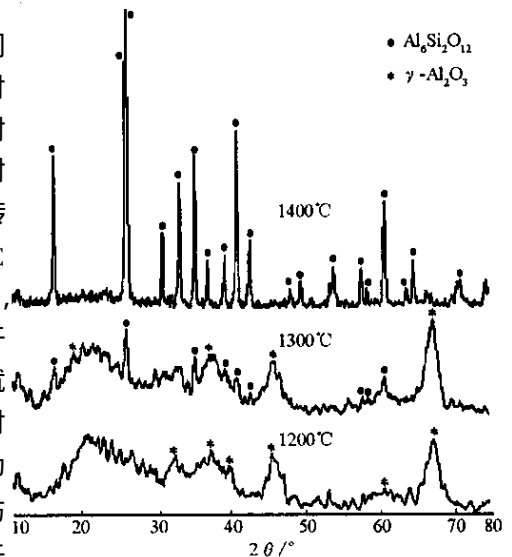
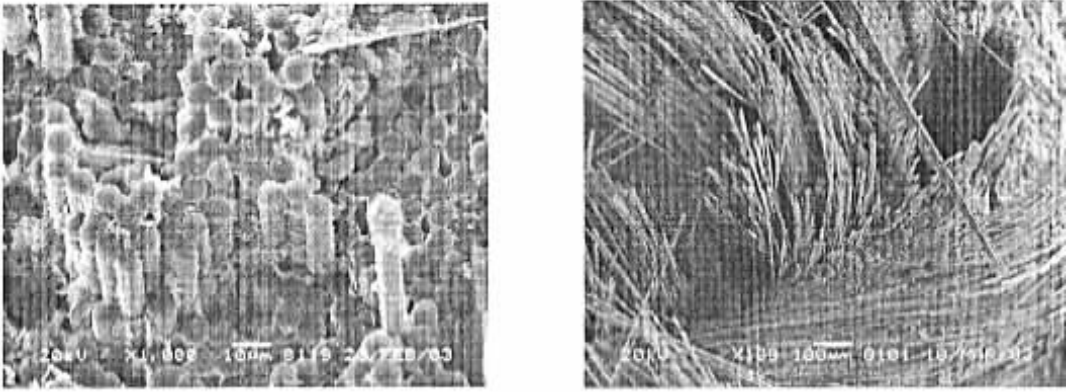


图4 Al₂O₃+DVB/HPSO体系在N₂中不同温度下反应产物的XRD图谱
Fig.4 XRD patterns of reaction products of Al₂O₃+DVB/HPSO at different temperatures under N₂

2.3 3D-B C_f/mullite 复合材料的结构与性能

根据XRD测试结果,经交替反复进行Al₂O₃溶胶—凝胶和DVB/HPSO浸渍裂解致密化的材料在最后经1400℃处理得到3D-B C_f/mullite复合材料。材料的密度为1.784g/cm³,弯曲强度为282.5MPa,断裂韧性为17.7 MPa·m^{1/2}。复合材料的断口形貌如图5所示。可以看到,在纤维束之间存在大尺寸的孔隙,在纤维单丝之间存在数量很多的小尺寸孔隙。这些孔隙一方面弱化了界面结合强度,有利于提高材料的韧性;另一方面导致材料致密度不高,不利于载荷向纤维的传递,因而材料强度不高。造成孔隙的原因有三方面:一是凝胶或先驱体在干燥和裂解过程中的体积收缩和大量挥发份的逸出^[6],二是碳纤维与莫来石热膨胀系数的差异^[4,5],三是Al₂O₃与SiO₂在莫来石化时的体积膨胀效应(+13vol%)^[11]。因此,提高致密度是制备高性能3D-B C_f/mullite复合材料的重要前提。在浸渍过程中采用压力辅助是一种减少孔隙的好方法^[6],这将在后续工作中深入研究。

图5 3D-B C_f/mullite 的断面 SEM 照片Fig.5 SEM photos of fracture surface of 3D-B C_f/mullite

3 结论

(1)以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 为原料的溶胶—凝胶工艺能制备出纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉。它与 DVB/HPSO 在 N_2 中可于 1400°C 时反应生成莫来石。

(2)结合 Al_2O_3 溶胶—凝胶技术和 DVB/HPSO 浸渍裂解技术制备出 3D-B C_f/mullite 复合材料。材料的密度为 $1.784\text{g}/\text{cm}^3$, 弯曲强度和断裂韧性分别达到 282.5MPa 和 $17.7\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。材料中较多的孔隙是材料密度和弯曲强度不高的原因所在。

参考文献:

- [1] Tai-I I M. Mechanical Properties of Mullite[J]. J. Am. Ceram. Soc., 1983, 66(10): 699 - 704.
- [2] Aksay I A, Dabbs D M, Sarikaya M. Mullite for Structural, Electronic, and Optical Application[J]. J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74(10): 2343 - 2358.
- [3] 何忠. 莫来石基陶瓷的增韧机制[J]. 硅酸盐通报, 1998(4): 35 - 38.
- [4] Wu J, Jones F R, James P F. Continuous Fibre Reinforced Mullite Matrix Composites by Sol-gel Processing, Part I: Fabrication and Microstructures[J]. J. Mater. Sci., 1997, 32(13): 3361 - 3368.
- [5] Wu J, Jones F R, James P F. Continuous Fibre Reinforced Mullite Matrix Composites by Sol-gel Processing, Part II: Properties and Fracture Behaviour[J]. J. Mater. Sci., 1997, 32(14): 3629 - 3635.
- [6] 张福平, 陈照峰, 张立同, 等. PIP 法制备 3D NextelTM720/Mullite 复合材料[J]. 航空材料学报, 2002, 22(2): 33 - 36.
- [7] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 聚硅氧烷/二乙烯基苯的交联与裂解[J]. 国防科技大学学报, 2001, 23(5): 40 - 44.
- [8] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 不同交联剂对聚硅氧烷裂解产物的影响[J]. 航空材料学报, 2002, 22(4): 36 - 39.
- [9] 关振铎, 张中太, 焦金生, 编. 无机材料物理性能[M]. 北京: 清华大学出版社, 1992: 58 - 59.
- [10] Colombari Ph. Structure of Oxide Gels and Glasses by Infrared and Raman Scattering[J]. J. Mater. Sci., 1989, 24(8): 3002 - 3010.
- [11] Suttor D, Kleebe H J, Ziegler G. Formation of Mullite from Filled Siloxanes[J]. J. Am. Ceram. Soc., 1997, 80(10): 2541 - 2548.

