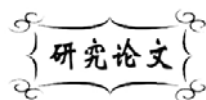


中图分类号: TB323
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 03-0189-08
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.02.007



针刺碳纤维增强莫来石基复合材料的制备及性能

郝立苗¹, 周长灵², 王艳艳², 徐鸿照², 刘福田¹

¹ 济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022

² 山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东淄博 255000

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备了针刺碳纤维增强莫来石基复合材料。借助于 TG-DTA 和 XRD 对合成凝胶的莫来石化过程进行研究, 结果表明, 在热处理过程中, 凝胶在 920°C 左右形成铝硅尖晶石, 1198°C 左右形成莫来石。研究了烧结温度对复合材料性能的影响, 结果表明, 烧结温度为 1500°C 制备的复合材料弯曲强度最高, 达到 142.2 MPa, 断裂韧性为 8.77 MPa·m^{1/2}。借助于对复合材料微观结构的观察对复合材料力学性能的变化进行了解释。

关键词: 针刺碳纤维; 溶胶-凝胶法; 莫来石; 复合材料

莫来石是一种重要的高温结构材料, 在高温有氧环境下具有优异的力学性能、化学稳定性、电绝缘性、抗蠕变性、抗热震稳定性、低的热传导率和热膨胀系数等, 因此在航空航天等高温工程领域具有广阔的应用前景^[1-3]。但是, 莫来石陶瓷常温断裂韧性只有 2 MPa·m^{1/2} ~ 3 MPa·m^{1/2}, 严重影响了其应用。国内外众多研究人员针对莫来石增韧问题进行了多方面研究。

陶瓷增韧的主要方式之一是添加第二相作为增强体。根据在陶瓷基体中的分布状况, 可以将增强体分为连续相和非连续相两类^[4-6]。Park 等人^[7]在莫来石基体中添加 Zr(Y)O₂, 所制备的复合材料抗弯强度达到 207 MPa, 断裂韧性为 4.6 MPa·m^{1/2}。黄政仁等人^[8]通过放电等离子烧结工艺制备的 SiC 晶须增韧莫来石基复合材料致密度达到 99%, 抗弯强度达到 566 MPa, 断裂韧性为 4.5 MPa·m^{1/2}。诸多研究表明, 颗粒、晶须以及短切纤维等非连续相作为增强体制备的莫来石基复合材料, 具有较高的强度, 但是其韧性仍然较低, 而且增强体在莫来石基体中很难实现均匀分布, 限制了其性能进一步提高及应用^[9]。连续纤维增强体对莫来石基复合材料的增韧补强效果较为显著^[10], 为莫来石基复合材料的发展打开了新的局面, 成为莫来石基复合材料研究的重要方向。

对于连续纤维增强莫来石基复合材料, 连续纤维主要有氧化物纤维和非氧化物纤维两类。由于

收稿日期: 2017-02-28

收到修改稿日期: 2017-03-14

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2015EL005)。

第一作者: 郝立苗 (1991 -), 女, 山东招远人, 硕士研究生。E-mail: 1391460188@qq.com。

通讯作者: 刘福田 (1964 -), 男, 山东青州人, 教授。E-mail: 424425997@qq.com。

氧化物纤维与莫来石的化学相容性较好, 在复合材料制备过程中极易形成较强的界面结合^[11,12], 制备的复合材料容易发生脆性断裂, 其纤维增韧效果并不明显; 另一方面, 氧化物纤维在高温下发生晶粒长大, 会导致纤维强度效果下降, 限制了其使用温度。再者, 目前国内还很难生产出性能较好的氧化物纤维, 文献中使用的氧化物纤维主要是美国 3M 公司生产的 NextelTM 系列^[13], 价格一般比较昂贵。非氧化物纤维主要有 SiC 纤维和碳纤维可供选择。SiC 纤维成本较高, 质量稳定性能优异的 SiC 纤维的生产技术尚不成熟。而碳纤维的制备技术较为成熟, 已经实现商业化生产, 且碳纤维耐高温、易于编织, 可以根据不同需求调整编织方式^[14]。综合考虑, 采用碳纤维作为增强相制备莫来石基复合材料更具优势。

连续纤维增强莫来石基复合材料的制备主要有溶胶-凝胶、无机盐浸渍-固化、电泳沉积、反应熔体浸渗、化学气相沉积、先驱体浸渗热解等工艺^[15]。其中, 溶胶-凝胶工艺具有以下优点: (1) 可以实现净尺寸成型; (2) 溶胶易润湿增强纤维, 所制得的复合材料较完整, 且基体化学均匀性高; (3) 烧成温度低, 对纤维损伤小; (4) 在裂解前, 经过溶胶和凝胶两种状态, 容易对纤维及其编织物进行浸渗和赋形, 可以制备大型复杂构件。近年来, 采用溶胶-凝胶工艺制备连续纤维增强莫来石基复合材料成为国内外研究的热点。刘海韬等人^[16]采用溶胶-凝胶法制备了 3D-C_f 增强莫来石基复合材料, 研究了其力学性能及抗氧化性能, 1300℃ 制备的莫来石基复合材料的抗弯强度达到 277.6 MPa, 断裂韧性为 12.3 MPa·m^{1/2}, 其断裂韧性几乎是纯莫来石陶瓷的 6 倍。1500℃ 氧化 30 min 后, 其强度保留率仍可达到 84.8%。

目前, 连续碳纤维增强莫来石基复合材料的制备主要采用 1D、2D、3D 碳纤维增强体, 但是 1D、2D 纤维复合材料的层间结合较弱, 而 3D 纤维编织工艺复杂、成本较高。针刺碳纤维编织物则可以克服这些缺点^[17]。目前, 利用 1D、2D、3D 纤维增强莫来石的报道较多, 而利用针刺纤维增强莫来石的研究很少^[6]。本文以针刺碳纤维编织物作为增强体, 采用溶胶-凝胶工艺制备了针刺碳纤维增强莫来石基复合材料, 并对其性能进行了研究。

1 实 验

1.1 实验原料

本研究所用的针刺碳纤维由江苏天鸟高新技术股份有限公司制备, 采用 T700 6K 无纬布和 T700 12K 的网胎交替叠加铺层连续针刺形成整体织物, 相邻的无纬布互呈 90°, 体积密度在 0.55 g·cm⁻³ ~ 0.65 g·cm⁻³ 之间。

本研究所用的其他原料包括: 六水合氯化铝 (AlCl₃·6H₂O, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂)、高纯硅溶胶 (固含量约为 28 wt%, 中航工业北京航空材料研究院)、盐酸 (HCl, 分析纯, 北京化学试剂公司)、1,2-环氧丙烷 (PO, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、无水乙醇 (EtOH, 分析纯, 莱阳康德化工有限公司)。

本研究所用的莫来石溶胶为实验室自制, 制备过程为: 将 H₂O、EtOH、AlCl₃·6H₂O 按照摩尔比 12:3:1 配制混合溶液, 使用盐酸调节 pH 至 2 ~ 3, 在 65℃ 水浴条件下搅拌 2 h 制备得到铝溶胶。将所制备的铝溶胶和购买的硅溶胶按照摩尔比 Al₂O₃: SiO₂ = 3: 2 配制莫来石溶胶, 搅拌 1 h。

1.2 莫来石复合材料的制备

针刺碳纤维预制体在浸渍之前首先要在 1400℃、Ar 气氛中热处理 1 h 除去表面聚合物。将针刺碳纤维预制体置于真空罐中, 抽真空后吸入莫来石溶胶浸渍预制体 0.5 h; 然后将碳纤维预制体放入

65℃烘箱中,持续4 h完成凝胶固化过程;清理表面多余凝胶后,将碳纤维预制体置于120℃烘箱中烘干6 h;最后在Ar气氛烧结。重复多个“真空浸渍-凝胶固化-干燥-烧结”工艺过程循环,直至单次增重率小于2%,最终制备出针刺碳纤维增强莫来石基复合材料。

1.3 性能测试

采用德国Bruker公司的D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD)进行材料的物相分析。采用德国Netzsch公司的STA 449C型同步热分析仪(TG-DTA)对莫来石干凝胶在热处理过程中的变化进行分析。采用Archimedes排水法测试样品密度。利用美国FEI公司的Sirion 200型场发射扫描电镜(SEM)观察针刺碳纤维增强莫来石基复合材料的微观形貌。

采用三点弯曲法测试复合材料弯曲强度和弯曲模量,所用设备为美国MTS公司的Landmark型动静态疲劳测试系统,试样尺寸为10 mm×10 mm×80 mm,跨距为60 mm,加载速率为0.5 mm/min。采用单边切口梁法测试复合材料的断裂韧性,所用设备为日本岛津公司的AG-IC100KN型电子万能试验机,试样尺寸为3 mm×4 mm×40 mm,跨距为30 mm,单边开槽宽度为0.2 mm,槽深1.5 mm,加载速率为0.05 mm/min。

2 实验结果及分析

2.1 凝胶莫来石化过程研究

本研究合成的莫来石溶胶为半透明液体,粘度为19 mPa·s,在室温下存放120天后仍然保持半透明,粘度基本不变,具有较好的稳定性。经测试,120℃烘干后其固含量约为19 wt%,1500℃Ar气氛中热处理1 h后陶瓷产率约为9 wt%。合成的莫来石溶胶具有较低的粘度,有利于复合材料的浸渍;但是其陶瓷产率较低,不利于复合材料致密化,需要经过多个“溶胶浸渍-凝胶固化-干燥-热处理”工艺过程循环,导致复合材料制备周期较长。

为了探究凝胶的莫来石化过程,向莫来石溶胶中加入适量1,2-环氧丙烷,机械混匀后在65℃下形成莫来石凝胶。莫来石凝胶经120℃烘干后,在Ar气氛中进行TG-DTA分析,结果如图1所示。

由TG曲线可知,失重主要发生在400℃之前,失重率约为42%;400℃~600℃之间失重较少,约为4%,这可能是因为温度进一步升高之后,样品中Al-O和Si-O骨架结构上的羟基脱除, Si-O-Al-O三维网络结构重整、有序排列,导致样品产生轻微失重。在600℃~1250℃之间,凝胶质量基本不变,趋于稳定。DTA曲线上,98.4℃的吸热峰是因为凝胶中水分、残余乙醇及1,2-环氧

丙烷等有机物的吸热挥发所致,235.44℃的吸热峰则对应于凝胶中残余有机物的吸热分解。在600℃~1250℃区间内,DTA曲线在920.2℃和1198.9℃出现放热峰,结合下文提到的XRD图谱分析,920℃放热峰可能是由于样品形成铝硅尖晶石放出热量所致,1189.9℃处尖锐的放热峰则对应于莫来石的形成,即亚稳态的铝硅尖晶石与体系中SiO₂反应形成稳定态的莫来石,同时放出热量。

为了考察莫来石干凝胶在加热过程中的相变化,将莫来石干凝胶在1000℃、1200℃、1400℃和1500℃分别煅烧1 h后进行XRD分

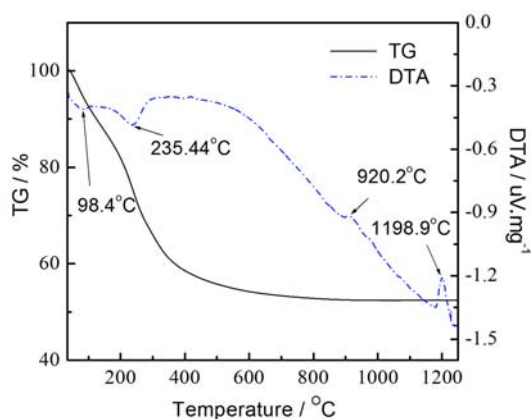


图1 莫来石干凝胶的TG-DTA曲线
Figure 2 TG-DTA curves of the mullite xerogel

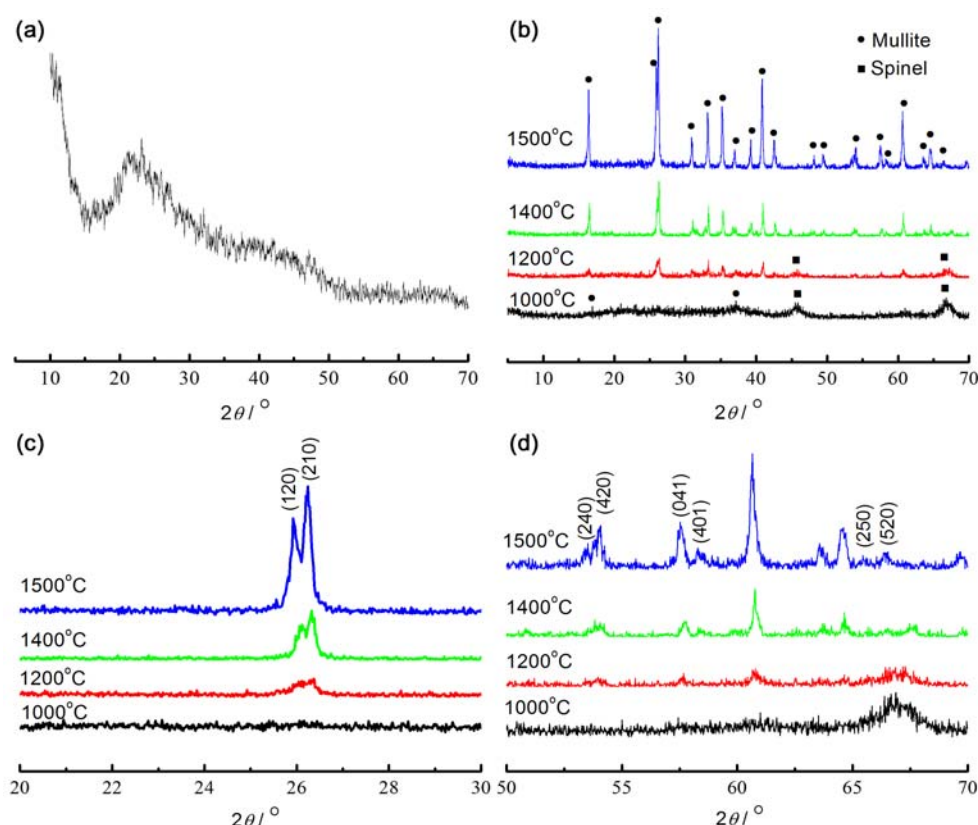


图 2 莫来石干凝胶在不同温度分别热处理 1 h 后的 XRD 图谱

Figure 2 XRD patterns of the mullite xerogel calcined at different temperatures for 1 h
(a) original state; (b) after being calcined at different temperatures; (c, d) are partial magnifications of (b)

析, 结果见图 2。

图 2 (a) 是莫来石干凝胶的 XRD 图谱, 可看出, 莫来石干凝胶为无定型结构, 在 $2\theta \approx 23^\circ$ 处出现的馒头峰为无定型二氧化硅。图 2 (b) 是莫来石干凝胶经过不同温度分别煅烧 1 h 后的 XRD 图谱, 可以看出, 干凝胶经过 1000°C 煅烧 1 h 后, 其 XRD 图谱主要呈现为铝硅尖晶石的衍射峰, 同时还有微弱的莫来石衍射峰存在; 继续升温至 1200°C 后, 其 XRD 图谱中出现明显的莫来石衍射峰, 但是仍有微弱的铝硅尖晶石衍射峰存在; 当煅烧温度达到 1400°C 及 1500°C 时, XRD 图谱中铝硅尖晶石的衍射峰消失, 全部呈现为莫来石衍射峰, 峰形变尖锐, 且随煅烧温度升高, 莫来石衍射特征峰增强。

图 2 (c) 和 (d) 是 (b) 所示 XRD 图谱的局部放大图。可以看出, 经过 1200°C 煅烧后, 莫来石 (120) 与 (210)、(240) 与 (420)、(041) 与 (401)、(250) 与 (520) 等晶面衍射峰重叠在一起。继续升高温度后, 这些晶面的衍射峰开始分裂, 煅烧温度越高, 分裂现象越明显, 衍射峰强度越高, 莫来石晶型趋于完善^[18]。

用电动压样机将莫来石干凝胶粉末压成直

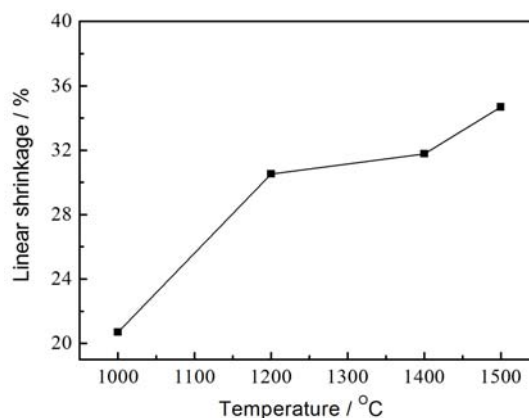


图 3 干凝胶粉压制成的坯体圆片的线收缩率
Figure 3 Linear shrinkage of wafers derived from mullite xerogel powders

径 13 mm 的圆片, 然后分别在 1000°C、1200°C、1400°C 和 1500°C 煅烧 1 h, 测量其径向线收缩率, 结果如图 3 所示。可以看出, 烧结温度越高, 陶瓷片的径向线收缩率越大, 其径向收缩率从 1000°C 的 20.7% 增加至 1500°C 的 34.69%。1000°C ~ 1500°C 之间, 陶瓷片的质量基本不发生改变, 但其收缩率增大, 说明烧结温度升高, 陶瓷片致密化程度增强。

复合材料中莫来石基体的烧结行为类似于陶瓷的烧结行为, 温度升高有利于实现复合材料致密化, 提高材料的性能。

2.2 复合材料的性能

对不同烧结温度下制备的针刺碳纤维增强莫来石基复合材料的密度及力学性能分别进行测试, 其结果列于表 1。

表 1 烧结温度对复合材料性能的影响
Table1 Effect of sintering temperature on the properties of the composites

Temperature / °C	Density / g·cm ⁻³	Flexural strength / MPa	Young's modulus / GPa	Fracture toughness / MPa·m ^{1/2}
1200	1.78	109.0	37.3	6.90
1400	1.93	135.7	45.3	9.23
1500	1.97	142.2	49.4	8.77

由表 1 可知, 随着烧结温度从 1200°C 升至 1500°C, 复合材料的密度由 1.78 g·cm⁻³ 逐渐增大至 1.97 g·cm⁻³。烧结温度越高, 复合材料的弯曲强度越大。1200°C 制备的复合材料弯曲强度为 109 MPa, 远远低于 1400°C (135.7MPa) 和 1500°C (142.2MPa) 制备的复合材料弯曲强度。烧结温度越高, 复合材料中莫来石基体越致密。当复合材料的致密度较高时, 体系中的基体可以及时将载荷传递给更多的纤维共同承载, 其力学性能将大大提高。

从表 1 中还可以看出, 三个不同温度下制备的复合材料断裂韧性在 6.9 MPa·m^{1/2} ~ 9.23 MPa·m^{1/2} 之间, 连续碳纤维增韧陶瓷基复合材料优势明显, 断裂韧性高于文献报道的连续莫来石纤维增强莫来石基复合材料的断裂韧性 (3.27 MPa·m^{1/2})^[19]。纤维与基体之间脱粘、纤维桥连、断裂、拔出都会消耗大量能量, 有效阻止裂纹的扩展, 使复合材料具有较高的韧性^[20]。

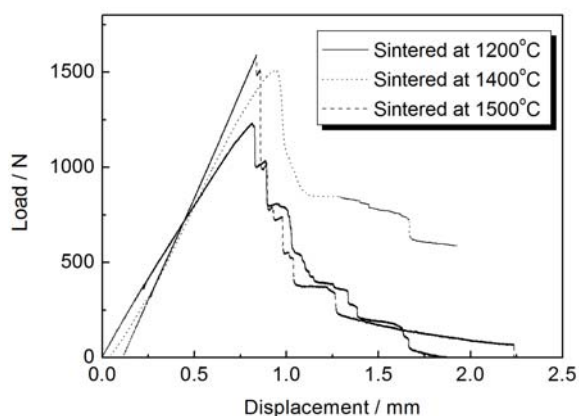


图 4 复合材料三点弯曲载荷-位移曲线
Figure 4 Flexural load-displacement curves of composites

图 4 是不同烧结温度下制备的碳纤维增强莫来石基复合材料的三点弯曲载荷-位移曲线, 可以看出, 在加载过程中, 复合材料经过 0.8 mm ~ 0.9 mm 左右的变形后载荷达到最大值; 此后, 随着位移的增加载荷并没有迅速降低, 而是缓慢下降, 且在下降过程中出现明显的跌落平台, 说明复合材料具有明显的韧性断裂特征, 抗破坏能力较强。

图 5 所示为复合材料截面和断面的 SEM 照片。可以看出, 1200°C 制备的复合材料中孔洞尺寸较大, 数量较多, 复合材料致密性较差。这些孔洞的存在阻碍了载荷在基体中的传播, 使基体不能有效地将载荷传递下去, 导致复合材料力

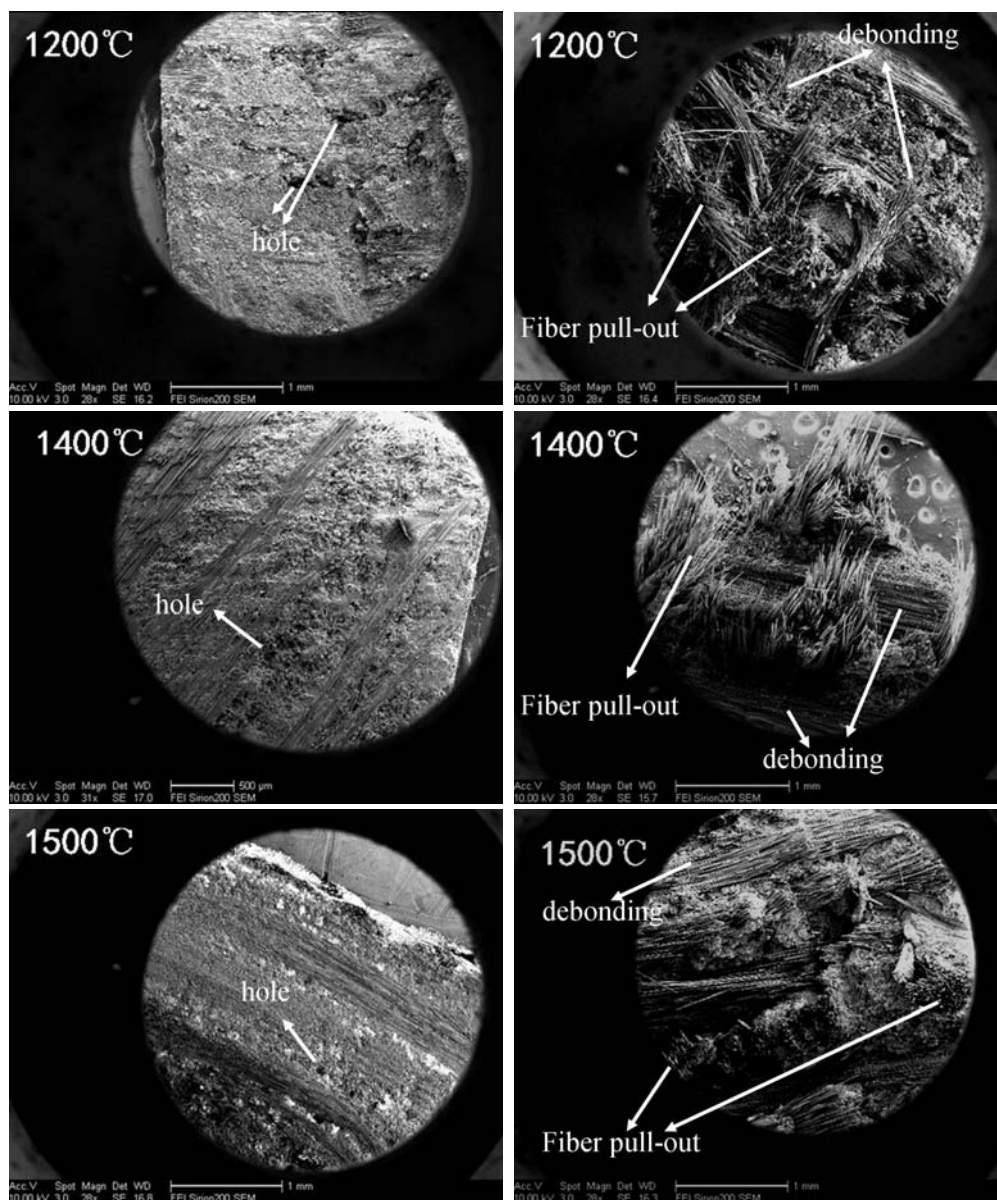


图 5 不同温度下制备的复合材料截面 (左图) 及断面 (右图) 的 SEM 照片

Figure 5 Fracture surfaces (left) and cross-section (right) of composites fabricated at different temperatures

学性能较差。而 1400°C 和 1500°C 制备的复合材料明显更加致密, 孔洞数量较少, 孔洞尺寸也较小, 复合材料的力学性能更加优异。

从图 5 中还可以发现, 三个样品中都存在有明显的纤维拔出现象。1200°C 制备的复合材料中, 莫来石基体较为松散, 纤维簇状拔出, 拔出纤维较长, 断口整齐, 这主要是因为烧结温度较低, 基体中存在大量孔洞、基体与纤维结合较弱, 复合材料承载时, 基体不能将载荷有效传递给纤维, 导致基体与纤维之间界面剥离以及纤维拔出时消耗的能量较少, 弱化了纤维增韧机制。1400°C 和 1500°C 制备的复合材料断口不平整, 可以观察到拔出的纤维束, 且拔出的纤维束中心部分较长, 靠近基体的部分较短, 说明基体与纤维之间界面结合力适中, 结合面积较大。当复合材料承受载荷时, 莫来石基体可以及时将载荷传递给碳纤维, 当载荷继续增大时纤维束外围的碳纤维与莫来石基体界面处先发生脱粘, 滑行一段距离后断裂并拔出, 与此同时, 载荷继续向纤维束内部传递, 重复这个过程, 最终形成纤维束外围纤维拔出短、中心纤维拔出长的现象。在这个过程中, 纤维强度利用率

较高, 因此, 复合材料具有较高的强度和断裂韧性。此外, 三个样品中都能观察到层间脱粘现象, 这是由于复合材料采用针刺碳纤预制体为增强体, 材料在 Z 向的纤维少, 层间界面结合相对较弱, 在抗弯试验过程中出现了层间脱粘现象, 层间脱粘有效松弛了裂纹尖端应力集中, 使裂纹扩展曲折, 同时吸收大量能量, 复合材料的韧性得到提高。

3 结 论

(1) 合成了用于制备复合材料的莫来石溶胶, 该溶胶粘度较低、稳定性较好, 但陶瓷产率较低。溶胶转变成凝胶后, 在热处理过程中, 在 920℃ 左右形成铝硅尖晶石, 1198℃ 左右发生剧烈的莫来石化反应, 生成莫来石。烧结温度越高, 莫来石化越完全, 凝胶粉末制得坯体圆片的线收缩率越大, 材料的致密度越高。

(2) 经过多个“溶胶浸渍–凝胶固化–干燥–热处理”工艺过程循环, 采用不同烧结温度制备了针刺碳纤维增强莫来石基复合材料。烧结温度为 1500℃ 制备的复合材料弯曲强度最高, 达到 142.2 MPa, 密度和断裂韧性分别为 1.97 g/cm³ 和 8.77 MPa·m^{1/2}, 针刺碳纤维起到了较好的增韧效果。

参考文献

- [1] SCHNEIDER H, FISHER RX, SCHREUER J. Mullite: crystal structure and related properties [J]. Journal of American Ceramic Society, 2015, 98 (10): 2948–2967.
- [2] SCHNEIDER H, SCHREUER J, HILDMANN B. Structure and properties of mullite: a review [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 329–344.
- [3] 张桂敏, 王玉成, 傅正义, 等. 莫来石的低温合成及结构组成变化[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36 (11): 1542–1547.
- [4] 韩桂芳, 陈照峰, 张立同, 等. 氧化物陶瓷基复合材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2003, 5: 8–11.
- [5] 何柏林, 孙佳. 陶瓷基复合材料增韧技术的研究进展[J]. 粉末冶金工业, 2009, 19 (4): 48–53.
- [6] 陈树刚, 马青松, 刘卫东, 等. 莫来石基复合材料研究进展[J]. 陶瓷学报, 2011, 32 (4): 615–620.
- [7] PARK HC, YANG TY, YOON SY, et al. Preparation of zirconia–mullite composites by an infiltration route [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 405: 233–238.
- [8] 黄政仁, 沈志坚, 凌律巍, 等. 碳化硅晶须补强莫来石复合材料的 SPS 烧结致密化研究[J]. 陶瓷学报, 2001, 22 (3): 115–120.
- [9] 沈志坚, 丁子上. 莫来石基复合材料的显微结构与增韧特性: I, SiCW/莫来石体系[J]. 武汉工业大学学报, 1993, 15 (2): 7–12.
- [10] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟. 三维编织碳纤维增强莫来石复合材料的制备与性能[J]. 国防科技大学学报, 2003, 25 (6): 26–29.
- [11] SCHMUCKER M, SCHNEIDER H, CHAWLA KK, et al. Thermal degradation of fiber coatings in mullite-fiber-reinforced mullite composites [J]. Journal of American Ceramic Society, 1997, 80 (8): 2136–2140.
- [12] CHAWLA KK, XU ZR, HA JS. Processing structure and properties of mullite fiber/mullite matrix composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1996, 16: 293–299.
- [13] 王军刚, 张玉军, 张兰, 等. 氧化物纤维/氧化物陶瓷基复合材料研究概述[J]. 陶瓷, 2006, 4: 6–10.
- [14] 戴科伟. 三维编织碳纤维增强莫来石基复合材料的制备及其性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学硕士学位论文, 2013.
- [15] 张福平. PIP 法制备三维纤维增韧莫来石基复合材料的探索[D]. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2002.
- [16] LIU HT, MA QS, LIU WD. Mechanical and oxidation resistance properties of 3D carbon fiber-reinforced mullite matrix composites prepared by sol–gel process [J]. Ceramics International, 2014, 40: 7203–7212.

- [17] 嵇阿琳, 李贺军, 崔红. 针刺碳纤维预制体的发展与应用[J]. 炭素技术, 2010, 29 (3): 23–27.
- [18] WANG Y, CHENG HF, WANG J. Effects of the single layer CVD SiC interphases on mechanical properties of mullite fiber-reinforced mullite matrix composites fabricated via a sol-gel process [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 4707–4715.
- [19] BOCCACCINI AR, ATIQ S, BOCCACCINI DN, et al. Fracture behaviour of mullite fibre reinforced-mullite matrix composites under quasi-static and ballistic impact loading [J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65: 325–333.
- [20] 杨高峰, 张小红, 王坤, 等. 连续纤维增强陶瓷基复合材料合成技术及发展趋势[J]. 上海建材, 2016, (4): 19–22.

※ ※

Preparation and Properties of Needled Carbon Fiber Reinforced Mullite Matrix Composites

HAO Li-Miao¹, ZHOU Chang-Ling², WANG Yan-Yan², XU Hong-Zhao², LIU Fu-Tian¹

¹ *School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Ji'nan 250022, China*

² *Shandong Industrial Ceramics Research and Design institute Co., Ltd, Zi'bo 255000, China*

Abstract: The needled carbon fiber reinforced mullite matrix composites were fabricated via sol-gel route. The phase transformation of mullite xerogels during the thermal process were investigated by TG-DTA and XRD. The results indicated that the Al₂Si-spinel is formed at 920°C and mullite is formed at 1198°C. The effect of heat treatment temperature on the properties of the composites was also studied. The flexural strength and fracture toughness of the needled carbon fiber reinforced mullite matrix composites are measured to be 142.2 MPa and 8.77 MPa·m^{1/2}, respectively. The strength improvement was interpreted with the microstructural analysis of the composites prepared at different temperatures. The needled carbon fiber reinforced mullite matrix composites exhibited a significant tough fracture behavior.

Keywords: Needled carbon fiber; Sol-gel route; Mullite; Composites.