

用溶胶-凝胶法在碳纤维表面涂覆 Al_2O_3

王玉庆 郑久红 周龙江* 王作明 周本濂

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

(* 中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 沈阳 110015)

摘 要 本文研究用溶胶-凝胶方法在碳纤维表面涂覆 Al_2O_3 的工艺对涂层性能、结构及对纤维强度、抗氧化性能等的影响。结果表明:所配溶胶质量好,涂覆工艺合适,可在纤维表面得到均匀、连续的 Al_2O_3 涂层;该涂层不仅改善了纤维的抗氧化性能,而且还能保持纤维原有的强度;改善与熔铝的润湿性,为复合材料的制备提供方便。

关键词 溶胶-凝胶法、 Al_2O_3 涂层,碳纤维,强度,抗氧化性能,润湿性

1 前 言

为了制取优良性能的复合材料,在很多场合下,纤维要经过表面处理,以改善与金属的润湿性或防止化学反应。在六十年代人们就调查了很多涂层的作用^[1],其中较为成功的涂层是 Ti-B,它已被广泛地应用到碳纤维增强铝基(CF/Al)复合材料中。但该涂层有很多缺点,如 CVD 技术价格高,涂层本身在空气中不稳定等,因此人们在继续寻找那些既能改善界面状况,又能在空气中稳定的涂层及涂覆方法。

人们在研究 Ti-B 法制备的复合材料界面时,发现总存在氧化物^[2],在以纯铝为基体时,有 Al_2O_3 ;在以 Al-Mg 合金为基体时,有 $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 形成。研究证明氧来源于纤维表面上的胶;如果把纤维表面的胶除得很干净,熔铝又不能浸入到纤维束中;如果把胶层过度氧化,熔铝也不能润湿纤维。这些说明适量的氧(化物)能够改善纤维与熔铝的润湿性。因此在纤维表面涂覆空气中稳定的氧化物涂层,将有助于解决界面存在的问题。

涂覆氧化物涂层的方法很多,如物理气相沉积、化学气相沉积,溶胶-凝胶法等,其中以溶胶-凝胶(Sol-Gel)方法最为简单。所谓 Sol-Gel 方法就是将金属醇盐在室温或略高于室温下水解,得到溶胶,涂覆后进一步水解,使其转变成凝胶,经热处理后变成氧化物涂层^[3]。该工艺最初用来合成核燃料用锕系元素氧化物,经过二十多年的研究,发现它不仅能够做高性能的陶瓷超细粉,还能做氧化物陶瓷纤维和表面功能涂层^[4]。

本文考察溶胶-凝胶方法在碳纤维表面涂覆 Al_2O_3 的工艺及其性能,研究它和熔铝的润湿。

本文于 1994 年 2 月 25 日收到修改稿,1993 年 10 月 18 日收到初稿

国家自然科学基金和中国科学院腐蚀科学开放实验室资助项目

2 实 验

2.1 Al₂O₃ 溶胶的配制

异丙醇铝(Al(OC₃H₇)₃)与水在一定条件下发生水解反应:

$$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{AlOH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \quad (1)$$

其产物进一步发生脱水或脱醇的缩聚反应,生成以 Al-O 键为主的 Al₂O₃ 溶胶。其步骤为:将醇盐加入适量的热水中,加热搅拌 20min 后,加入适量的水解催化剂——酸;温度在 85℃ 以上搅拌 3 个小时;在 95℃ 以上保持 24 小时后得到清晰透明的 Al₂O₃ 溶胶。

2.2 涂覆工艺及条件设计

涂覆过程及设备如图 1 所示。整个实验采用正交设计,选择水解度(水/Al(OC₃H₇)₃ 摩尔比),收丝速度和最后热解温度为影响因素,分别取三个不同的水平,如表 1 所示。

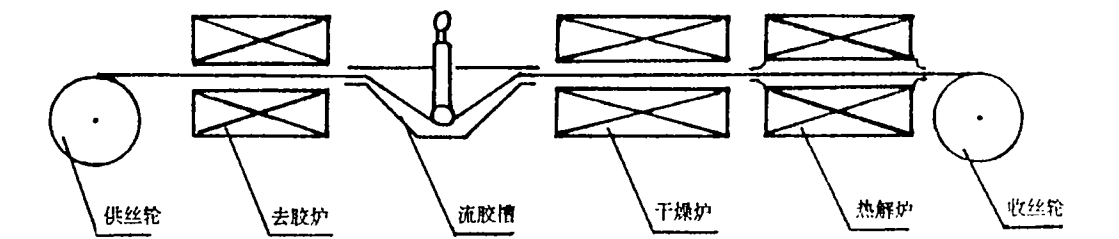


图 1 涂覆设备及过程示意图

表 1 正交设计的因素及水平			
因 素	水解度(A)	收丝速度(B)	热解温度(C)
水 平		cm/min	K
I	100 : 1	20	873
II	170 : 1	40	923
III	227 : 1	60	973

根据初步实验发现纤维除胶温度和干燥温度对涂层性能影响不大,没有作为调查的因素,分别固定为 723K 和 323K。最后热解温度 873~973K 是根据 Yoldas 的结果制定的^[5]。根据三因素三水平的条件,选择 L₉(3)⁴ 的正交表设计实验。

2.3 性能测试

涂层纤维的强度用电子拉伸仪(YG-003)进行单丝测定,纸框的跨距为 20mm,每组测试 50 根以上,多于 30 根成功者为有效。其平均值为纤维的强度,并用 Weibull 统计给予评价。

纤维的抗氧化性能采用分析天平(Cahn 2000),在空气对流条件下,升温速度为 10℃/min,分别在 773K 和 823K 保温半小时。

涂覆纤维与熔铝润湿性考察,采用压铸法,利用 Al-10 Si 合金,压铸条件为熔铝温度 760℃,模具温度 470℃,压力 50MPa。

3 实验结果与讨论

3.1 涂覆纤维的形貌及结构

经过工艺的最优化选择,可以在碳纤维表面涂上一层均匀,近似透明的涂层,用扫描电镜观察,还可看到微小颗粒的存在。图 2 是涂覆前后的照片比较。X-光能谱(EDAX)检查发现在纤维表面均匀地涂有铝的化合物(如图 3)。为了确定溶胶的变化过程和最后产物结构,把少量溶胶,经过相同条件处理后,其 X-射线谱如图 4。在 393K 干燥后,溶胶转变成了凝胶,其谱

制另外樣品的測定結果是符合的。在另樣品測得結果均在0.29~0.15 μm 左右。

纤维强度的影响因素对涂层
漆膜性能的影响纤维强度
和模量是影响涂层性能
的重要因素。纤维强度越高，
涂层的抗拉强度越高。纤维
的模量越高，涂层的抗拉
强度越高。纤维的伸长率
越高，涂层的抗拉强度越
低。纤维的直径越大，涂
层的抗拉强度越高。纤维
的密度越大，涂层的抗拉
强度越高。纤维的取向度
越高，涂层的抗拉强度越
高。纤维的分布越均匀，
涂层的抗拉强度越高。纤
维和树脂的相容性越好，
涂层的抗拉强度越高。

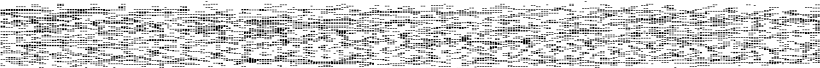
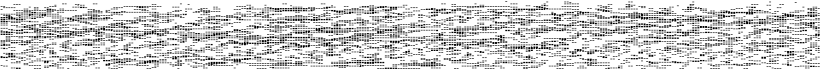
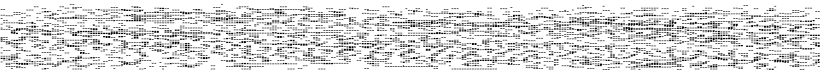
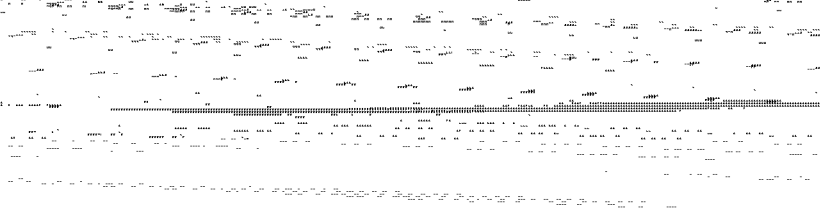


图 6 是在同样压铸条件下二者的截面金相。可看出,由于碳纤维与铝的润湿性差,纤维被挤压到一起,留下很多熔铝无法进入的三角空洞。涂覆 Al_2O_3 后,铝在压力下,不仅能够克服润湿阻力,而且纤维分布均匀,这些对复合材料的强度都有益处。另外, Al_2O_3 在熔铝中也要比碳纤维稳定,对强度也是有利的。

4 结束语

- ① 利用本文给出的工艺可在碳纤维表面用溶胶-凝胶法涂覆均匀的 Al_2O_3 涂层;
- ② 涂覆后纤维的强度基本上可保持在原纤维的水平或略高,其抗氧化性能也有所改善;
- ③ 涂覆后改善了纤维与熔铝的润湿性,给制备工艺带来了很大方便,对提高复合材料的强度将有一定作用。

参 考 文 献

- 1 Amateau M F. J of Composite Material, 1976; 10: 279
- 2 Marcus H L, Dull D L, Amateau M F. in Failure Mode in Composites -6, Edited by Cornie J A and Crossman F W, AIME, 1977; 308
- 3 神谷宽一, 横尾俊信. 表面, 1986; 24 (3): 131
- 4 Sakka S, Kamiya K. J of Non-Cryst Solid, 1986; 82: 1
- 5 Yoldas B E. Am Ceram Bull, 1985; 64: 1463
- 6 Wang Y Q, Wang Z M, Zhou B L, Shi C X. J Mater Sci Letter, 1993; 12: 817

COATING Al_2O_3 ON CARBON FIBERS BY SOL-GEL PROCESS

Wang Yuqing Zheng JiuHong Wang Zuoming Zhou Benlian

(Institute of Metal Research, Academia Sinica, Shenyang 110015)

Zhou Longjiang

(Institute of Corrosion and Protection of Metals, Academia Sinica)

Abstract Coating process of Al_2O_3 on carbon fibers and effect of the coating on wettability of carbon fibers by molten aluminum were investigated. Uniform coating on carbon fibers was obtained by the optimized parameters. The coating improved the oxidation-resistance, the strength & the wettability of carbon fibers, and also made the fabricating process of metal matrix composites easier.

Key words sol-gel, Al_2O_3 coating, carbon fibers, strength, oxidation-resistance, wettability