

溶胶-凝胶法 Al_2O_3 涂层碳纤维增强 铝基复合材料的研制

曾庆冰

(第一军医大学化学教研室, 广州 510515)

摘 要 以异丙醇铝为原料, 经乙酰丙酮改性, 通过水解缩合制得 Al_2O_3 溶胶, 研究溶胶-凝胶法在碳纤维上涂覆氧化铝陶瓷和制备 (涂层) 碳纤维增强铝基复合材料预制丝连续工艺。采用了 IR、TG-DTA、XRD、SEM 等手段对溶胶-凝胶产物、涂层纤维、碳纤维增强铝预制丝进行了分析表征。结果表明: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层有效的阻止了氧分子渗入, 与原纤维相比, 涂层纤维的耐高温性能明显提高。涂层后纤维与熔融铝的润湿性和相容性明显改善, 涂层有效的阻止了碳/铝界面反应, 使预制丝强度明显提高。

关键词 溶胶, 凝胶, 碳纤维, 三氧化二铝, 碳/铝预制丝

中图分类号 TB331

碳纤维因具有比重小, 强度高, 模量高, 导热, 导电, 耐磨, 耐化学腐蚀等一系列优异性能, 而被迅速应用于生物材料, 航空, 航天等高技术领域。但由于碳纤维与金属基体间存在一系列界面问题: 如界面润湿性差, 化学、物理相容性差, 且碳纤维在制备复合材料的工艺过程中易受热氧化而导致力学性能的降低, 因而使碳纤维/金属基复合材料仍处于探索研制中, 离大规模实用化尚有一段距离。本文以溶胶-凝胶法在碳纤维上涂覆 Al_2O_3 陶瓷涂层, 以提高碳纤维的耐高温抗氧化性能, 改善碳纤维与金属基体间的热膨胀系数的匹配, 增进它们间的界面结合性与相容性, 利用氧化物的化学稳定性来阻止纤维与金属基体界面有害的反应, 从而降低铝基复合材料的成本, 普及碳纤维在金属基复合材料工业中的应用。

1 实验部分

1.1 Al_2O_3 溶胶的制备

将异丙醇铝和乙酰丙酮分别溶于异丙醇中, 往异丙醇铝溶液中逐滴滴入计量的乙酰丙酮溶液, 并不断搅拌, 使之化学改性。然后往改性的异丙醇铝溶液中逐滴滴入用异丙醇稀释的二次蒸馏去离子水, 使异丙醇铝逐步水解, 再加入 HNO_3 胶溶水解反应中所产生的共沉积物, 使 PH 值在 4.5 以下老化一段时间生成澄清透明的 Al_2O_3 溶胶。

1.2 碳纤维表面处理连续工艺

研究中采用日本产 3000 根/束 T300 碳纤维, 密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$, 拉伸强度 $3520 \pm 260\text{MPa}$ 。在步进电机调速系统驱动下, 纤维束以恒速运动。首先经过去胶炉于 650°C 下除去商品碳纤维表面

收修改稿、初稿日期: 1996-11-18, 1996-09-25

的浸润剂, 然后在超声振荡下浸入 25% 的 Al_2O_3 溶胶中, 随后依次经 100℃ 干燥和 900℃ 焙烧, 使溶剂挥发, 发生缩聚反应, 纤维表面的涂膜转化为具有 Al-O 键的 Al_2O_3 涂层。

1.3 碳纤维/铝基复合材料预制丝的制备

一束连续的碳纤维在铝液中运行, 经过变幅杆下端时, 具有一定频率的超声能在铝液中产生“空化”效应形成局部高压, 迫使纤维在铝液中散开, 并与铝润湿, 结合, 经过模孔后, 凝固成预制丝。碳/铝预制丝作为半成品通过随后的迭片热压可制造多种成品和零件。

1.4 分析测试

用上海产乌式粘度计, 采用稀释法测定溶胶液粘度; 在日本产 Hitachi 270-30 型红外光谱仪上进行红外分析; 用日本产 Rigaku-Thermo flex 系列热分析仪进行 DTA-TG 测试; 在德国产 SIEMENS D500 型 X-粉末衍射仪上进行 XRD 实验确定氧化物晶型; 用上海产 YG-001 型单丝拉伸仪测碳纤维单丝强度 (标距 20mm, 夹头下降速度为 2mm/min), 在 CSS-1101 电子万能试验机上测定碳/铝预制丝强度 (标距 50mm, 夹头下降速度 1mm/min); 在国产 X-165 扫描电镜上观察溶胶涂层前后碳纤维的形貌特征。

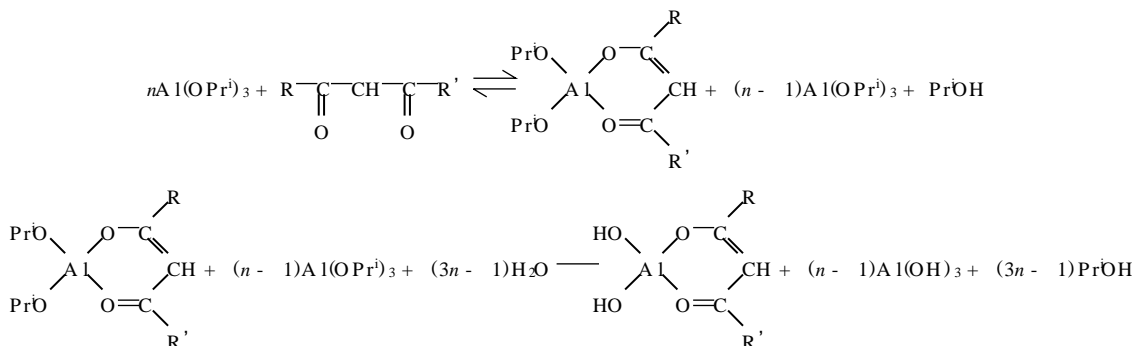
2 结果与讨论

2.1 Al_2O_3 溶胶生成的技术原理

制备溶胶有两种方法: 聚合法和颗粒法。聚合溶胶是在控制水解的条件下, 使水解产物及部分未水解的醇盐分子之间继续聚合而成的。此时加水量很少, 例如对铝醇盐 $\text{Al}(\text{OR})_3$, 其 r 值仅为 0.5~2 之间。而粒子溶胶则是在加入大量水, 使醇盐充分水解的条件下形成的, 对于 $\text{Al}(\text{OR})_3$, 其 r 值常在 100 以上。聚合溶胶属于大分子溶液, 是热力学稳定系统, 粒子溶胶在热力学上是不稳定的, 必须加胶溶剂才能稳定存在。

研究中采用聚合法, 按实验部分所述制得 Al_2O_3 溶胶的红外光谱如图 1。1100, 800, 550 和 940cm^{-1} 处的吸收峰都归因于羟基配位 $[\text{Al}(\text{OH})_n]^{3-n}$ 离子, 其中 1100, 800, 550cm^{-1} 处的是 Al-OH 弯曲伸缩振动吸收, 940cm^{-1} 处是桥 OH 基弯曲振动吸收, 在 3400cm^{-1} 处的吸收分别归于结构间和分子内的水的伸缩和弯曲振动。 1670cm^{-1} 处是 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰。

在醇溶液中, 乙酰丙酮螯合剂的存在, 使异丙醇铝四聚物解体, 两种物质反应形成螯合物, 往体系中加入水, 醇铝单体和螯合物 (I) 逐步水解。反应过程按下式进行, 其中 $n = 1 \sim 4$ 。



乙酰丙酮的作用有两方面: 一方面, 通过螯合金属醇盐的水解缩合基团而对先驱体进行化学改性, 从而在分子水平上改变了所得齐聚物的结构, 并使所得齐聚物的溶解度比没有被螯合的无机氢氧化物要大得多。另一方面, 乙酰丙酮作为表面活性剂, 防止聚集反应的发生。

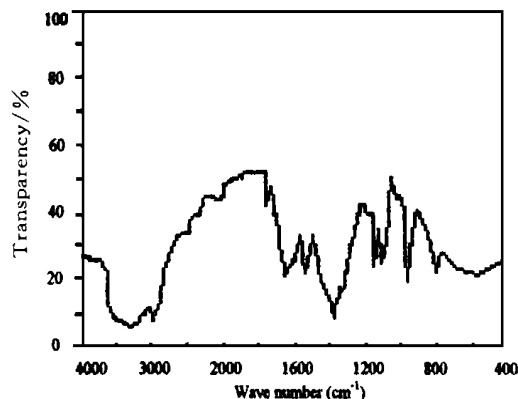
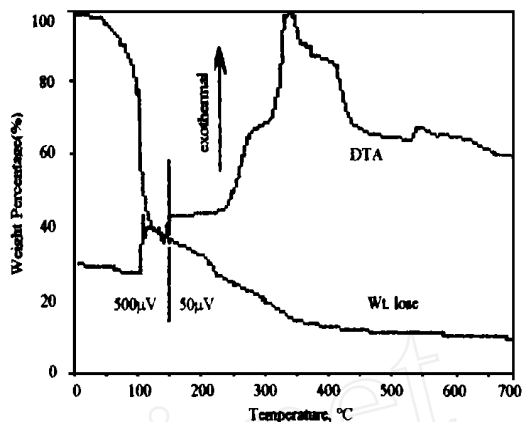
图1 Al_2O_3 溶胶红外光谱图Fig 1 IR spectrum of Al_2O_3 sol图2 Al_2O_3 溶胶 TG-DTA 曲线

Fig 2 TG-DTA curve of alumina sol

2.2 烧结过程中 Al_2O_3 凝胶变化及晶型转变

从三氧化铝溶胶(经浓缩)TG/DTA 曲线(图2)可知: 在100 °C以下的吸收和失重, 是由于凝胶中聚合物分子之间的残余溶剂挥发和游离水逐渐被释放引起的。在120 °C处溶胶失重率突然增至60%。失重的同时有两个比较明显的放热尖峰表明这时凝胶已经开始脱除化学吸附水和残余有机基团(燃烧放热)。在150 °C以上, 剩余有机基团缓缓释放, 凝胶中聚合物分子继续交联, 伴有放热反应。

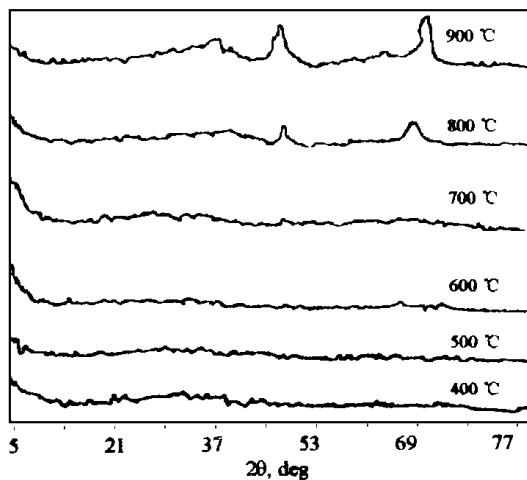
图3 由聚合溶胶所得 Al_2O_3 粉末在不同温度下煅烧20 min 后的XRD 谱图

Fig 3 XRD analysis of alumina gel (sintering at various temperatures for 20 min)

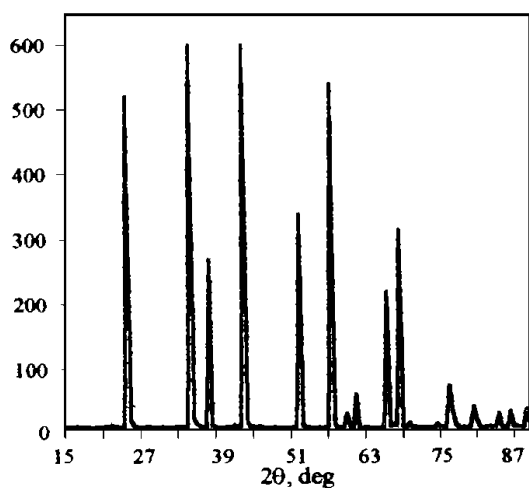
图4 由聚合溶胶所得 Al_2O_3 粉末在1000 °C煅烧20 min 后的XRD 谱图

Fig 4 XRD analysis of alumina gel (sintering at 1000 °C for 20 min)

XRD 实验分析结果表明: 在600 °C以下煅烧所得的 Al_2O_3 凝胶多为短程有序, 长程无序的非晶型结构, 在700 °C形成了亚稳态的 δ 、 θ - Al_2O_3 。在800 °C, Al_2O_3 凝胶开始转变为 γ - Al_2O_3 (如图3), 在1000 °C完全转化为 α - Al_2O_3 (如图4)。与其它合成 α - Al_2O_3 路线相比, 螯合铝醇盐路线的晶型转变温度低, 而勃姆石凝胶路线转化为 α - Al_2O_3 需在1150 °C煅烧2h。推测这是由于从

微观上考虑, 螯合铝醇盐路线所得的先驱体具有比其它先驱体路线更接近于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构, 从而使反应活化能降低。

2.3 涂层特征

2.3.1 涂层形貌

选择配比为 $\text{Al}(\text{OPr})_3 : \text{PrOH} : \text{乙酰丙酮} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 2 : 0.8$, $[\eta] = 6.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的 Al_2O_3 溶胶在碳纤维表面进行涂覆, 这时溶胶有较好的成膜性, 形成的涂层不易脱落, 纤维之间也不发生粘连。图5是碳纤维原丝650 $^\circ\text{C}$ 气保护下脱胶后的电镜照片, 碳纤维表面粗糙, 有较深的沟纹, 明显暴露出碳纤维裂纹和缺陷。图6是用上述 Al_2O_3 溶胶涂层, 并经900 $^\circ\text{C}$ 烧结后碳纤维的电镜照片, sol-gel 法获得的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种具有极细孔洞的多孔体, 孔洞在1000 $^\circ\text{C}$ 以上才会消失。在800 $^\circ\text{C}$ 以下, 氧分子却不能透过这种微孔, 因此这种涂层对氧是一种钝化膜。温度更高时较小半径的碳原子在碳浓度梯度很大的涂层中扩散能力增强, 这种碳纤维的扩散使纤维的强度和失重率急剧增大^[1]。据文献报导^[2], 溶胶-凝胶法获得的 SiO_2 涂层也是多孔的, 但在惰性气氛中经700 $^\circ\text{C}$ 以上高温热处理, 孔径会很快减小。往 Al_2O_3 溶胶中加入3~50% (重量比) 的 SiO_2 溶胶, 可获得致密的涂层, 增强 Al_2O_3 涂层的抗氧化作用。

图5 原碳纤维(650 $^\circ\text{C}$ 去胶后)的SEM 照片

Fig. 5 The SEM photograph of raw CF
(Desizing at 650 $^\circ\text{C}$)

图6 Al_2O_3 涂层碳纤维(900 $^\circ\text{C}$ 煅烧后)的SEM 照片

Fig. 6 The SEM photograph of Al_2O_3 coated CF
(sintering at 900 $^\circ\text{C}$)

2.3.2 涂层前后碳纤维的耐高温抗氧化性能

Al_2O_3 涂层后碳纤维的耐高温抗氧化性能有明显提高。图7是三氧化铝涂层前后碳纤维的耐高温性能曲线。未经处理的原碳纤维在300 $^\circ\text{C}$ 空气中强度明显下降。三氧化二铝涂层的保护作用明显从200 $^\circ\text{C}$ 开始体现, 有效阻止了氧的入侵, 提高了碳纤维的耐高温性能, 这种趋势一直持续到600 $^\circ\text{C}$ 以上。

2.4 三氧化二铝涂层碳纤维/铝基复合材料预制丝的研究

从热力学角度看, 在高于500 $^\circ\text{C}$ 的温度下, 纤维表面的自由碳与铝就会发生反应, 并由于氧的介入, 生成 Al_4C_3 、 Al_2O_3 和 $\text{Al}_4\text{C}_3\text{O}$ 等一系列结构和成分十分复杂的化合物。反应物 Al_4C_3 是一种脆性相, 它以楔型物的形状自纤维透过界面向基体内部生长, 使纤维表面产生了缺陷, 从而形成应力集中现象, 这对脆性纤维来说是致命的。由此可知, 碳/铝预制丝是由三个组元构成的, 除碳纤维和铝基体外, 还有一个界面层, 受载时, 裂纹在纤维内部或界面发源。根据界面结

合强度的高低, 裂纹的扩展有三种可能: 一是界面反应严重, 结合较强, 裂纹穿过界面横向扩展, 这种情况下材料性能较低, 易发生脆性断裂; 二是界面反应适中, 发生脱粘, 裂纹沿界面纵向扩展一段距离后停止, 这种裂纹扩展方式能够充分发挥纤维的增强作用, 界面以脱粘等方式吸收部分能量, 同时铝基体产生一定的塑性变形以松弛裂纹尖端的应力集中, 从而使裂纹得到钝化, 材料强度较高; 三是界面结合太弱, 受拉伸时, 界面将分层而使载荷不能有效的在基体和纤维之间传递, 材料强度也不理想。

SEM 分析表明, 未涂层碳纤维/铝预制丝断口有一些地方碳纤维从基体中被拔出, 在基体中留下大块孔洞, 这是由于原碳纤维与熔融铝基体的润湿性较差, 铝液不能渗入每一根单丝碳纤维周围的空隙而引起的(如图8), 纤维体积分数46.8%, 预制丝断口平均截面积 0.2060mm^2 。此外, 断口平整, 较多的碳纤维在断口处无脱粘和拔出, 呈脆性断裂特征。由此可见铝基体和纤维之间界面结合较牢, 反应较严重, 从而造成预制丝的抗拉强度较低(808 MPa)。

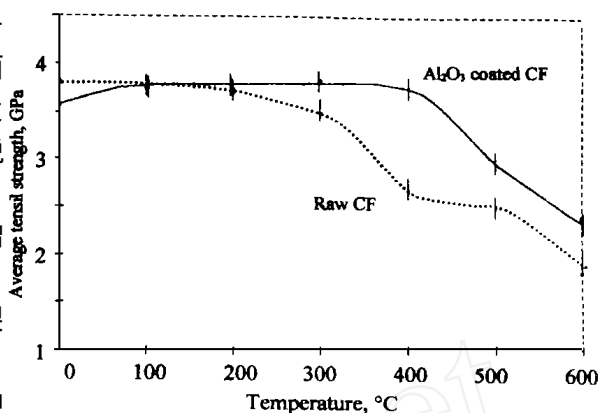


图7 碳纤维耐高温抗氧化性能曲线

Fig. 7 Heat and oxidation resistance of CF

图8 未涂层碳/铝预制丝横截面 SEM 照片

Fig. 8 SEM photograph of cross-section of uncoated CF/Al prefabrication

图9 Al₂O₃涂层碳/铝预制丝横截面 SEM 照片

Fig. 9 SEM photograph of cross-section of Al₂O₃ coated CF/Al prefabrication

氧化铝的平均线膨胀系数介于碳纤维与铝之间, 作为碳纤维与铝基体间的过渡层, 氧化铝涂层能减轻碳纤维与铝基体复合时由于热膨胀系数的差异大而产生的界面热残余应力, 增进碳纤维与铝的物理相容性。同时, 由于Al₂O₃的表面能要比碳的表面能高得多, 因此Al₂O₃与Al的润湿性比碳纤维与铝的要好, 当液态铝与涂层纤维复合时, 铝液更容易进入纤维之间的空隙, 使纤维均匀分散而不发生聚结现象(如图9)。在各工艺参数相同的条件下制得的涂层后碳纤维/铝预制丝中纤维体积分数为53.2%, 预制丝断口平均截面积 0.1813mm^2 , 断口上拔出纤维数量多, 但长度比较适中, 在纤维拔出的地方, 铝基体有轻微变形, 表明氧化铝涂层可以阻止元素在基体与纤维之间的扩散, 从而减少界面深层进一步的反应和碳纤维本身在高温下受空气中微量氧作用而受到损伤的可能, 预制丝的抗拉强度明显提高(900 MPa)。预计通过进

一步改进涂层工艺, 采用多次涂覆和复合涂层的方法, 预制丝的强度可进一步提高。

3 结 论

采用聚合法, 由乙酰丙酮改性的异丙醇铝制得的 Al_2O_3 溶胶凝胶经 800 °C 煅烧开始转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在 1000 °C 完全转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 用溶胶-凝胶法在碳纤维表面制得的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层对氧是一种钝化膜, 能提高碳纤维的耐高温抗氧化性, 并能改善碳纤维与熔融铝基体间的润湿性和相容性, 阻止碳/铝界面反应; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层碳纤维/铝预制丝的强度、纤维体积分数较原碳纤维/铝预制丝都有较明显的提高。

参 考 文 献

- 1 Helmer T, Herwig P, Karl K. J Am Ceram Soc, 1995, 1: 133
- 2 Wang Y Q. Carbon, 1995, 33(4): 427
- 3 Mehrotra R C. Mat Res Soc Symp Proc, 1988, 121: 81
- 4 Atkinson A, Guppy R M. J Mater Sci, 1991, 26: 3869
- 5 Yogo T, Kodame S, Lwahara H. J Mater Sci, 1993, 28: 105
- 6 Mehrotra R C. J Non-Cryst Solids, 1988, 100: 1
- 7 Wilson S J. Proc Br Ceram Soc, 1979, 28: 281
- 8 Sato T. J Appl Chem Biotechnol, 1974, 24: 187

STUDY ON FABRICATION OF Al_2O_3 COATED CF/Al BY USING SOL-GEL TECHNIQUE

Zeng Qingbing

(Department of Chemistry, the First Medical University of PLA, Guangzhou 510515)

Abstract Al_2O_3 sol-gel was obtained by hydrolysis and polycondensation of chemically modified isopropoxyaluminum $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ with acetylacetone (AcAcH), performed in the propanol solution with stoichiometric solution of isopropoxyaluminum, and then chemically converted by drying and pyrolysis to form $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ coating on carbon fibers. Further study focused on making the (coated) fiber reinforced aluminum composite prefabrication. The aluminum gel, the coated carbon fiber and the prefabrication were characterized by IR, TGA-DTA, XRD, SEM, etc. The results show that $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ coating prevents the harmful reaction between C/Al and penetration of oxygen molecule effectively. After the coating treatment, oxidation resistance of carbon fibers is enhanced, the moistability between the fibers and melting aluminum is greatly improved, and the tensile strength of C/Al prefabrication is heightened.

Key words sol, gel, carbon fibers, alumina oxide, C/Al prefabrication