

硅溶胶强化辅助制备 C 纤维增韧氧化铝 结合莫来石陶瓷基复合材料

陈照峰, 张立同, 成来飞, 徐永东, 肖 鹏

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 通过氧化铝先驱体溶液循环浸渍热解结合硅溶胶浸渗强化的方法制备了三维 C 纤维预制体增韧的氧化铝结合莫来石陶瓷基复合材料, 研究了氧化铝浸渗工艺对试样增重率、气孔率以及热处理温度对试样内气孔尺寸和分布的影响, 分析了复合材料物相、微结构以及复合材料的力学性能。结果表明, 硝酸铝饱和溶液浸渗纤维预制体并热解后试样的增重率和开气孔率呈类似抛物线曲线; 由于硝酸铝分解生成氧化铝的煅烧温度不同, 氧化铝晶态及物理特性不同, 试样内气孔尺寸和分布差别较大; 选择经过 1150 °C 预处理的试样进行硅溶胶浸渗, 然后 1400 °C 处理 2h, 氧化铝与氧化铝完全反应生成莫来石, 获得了较为致密的复合材料, 室温三点弯曲强度和断裂应变分别为 180MPa 和 2.2%。

关键词: 硝酸铝; 硅溶胶; C 纤维; 氧化铝结合莫来石; 复合材料

中图分类号: TQ174.1 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2001)04-0028-06

连续 C 纤维以及 SiC 纤维增韧的陶瓷基复合材料密度小, 使用温度高, 有望接替密度为 $8.03 \sim 8.86 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的镍基或单晶镍合金作为航空发动机的燃烧室浮壁、火焰稳定器、内锥体、尾喷管、涡轮外环以及高压涡轮、低压涡轮等部件^[1,2]。实践表明, 陶瓷基复合材料可以显著降低航空发动机结构重量、提高涡轮进口温度、减少冷却气量, 是第四代和第五代军用发动机不可缺少的高温结构材料, 发达国家一直把陶瓷基复合材料列为发动机材料的发展重点。我国推重比 10 发动机对陶瓷基复合材料也提出了明确的应用要求, 并列国防预研重点。

由于普通 SiC 纤维中含有 O, 因此 SiC 纤维在 1000 °C 以上分解氧化严重, 力学性能显著降低。高性能的 Hi-Nicalon 纤维 O 含量很低, 但是价格昂贵 ($\$ 5,000 \cdot \text{kg}^{-1}$), 成本高, 适用于某些要求高的部件^[3,4]。C 纤维与 SiC 纤维和各种氧化物纤维相比具有优良的高温力学性能和低廉的价格, 尽管存在高温氧化问题, 但是随着抗氧化涂层等防氧化措施的研究, 这些问题可以得到解决, 在导弹弹头等部分还必须使用 C 纤维增韧的氧化铝等烧蚀性复合材料, 因此连续 C 纤维增韧的各种陶瓷基复合材料得到了广泛的研究^[5]。氧

化铝结合莫来石陶瓷具有氧化铝的优良高温力学性能以及莫来石的优良高温抗蠕变性, 已成为纤维增韧陶瓷基复合材料的重要基体材料^[6,7]。本文的研究目的是在分析目前制备连续 C 纤维增韧的陶瓷基复合材料工艺基础上, 提出一种三维 C 纤维编织体增韧氧化铝结合莫来石陶瓷基复合材料的低成本制备工艺。

目前, 制备连续 C 纤维增韧的陶瓷基复合材料的主要方法有 HP(热压法) (C/SiO₂, C/BAS, C/LAS, C/Mullite)、CVI(化学气相渗透法) (C/C, C/SiC) 和 PIP(聚合物或先驱体浸渍热解) (C/C, C/SiC, C/A, C/M)。HP 是利用玻璃陶瓷在一定高温区的玻璃态粘性流动实现高致密度, 较适合于制备叠层简单构件, 不适于制备三维以及复杂形状的复合材料; CVI 能够制备三维纤维编织体增韧的复杂构件, 但是 CVI 制备周期长、成本高, 而且氧化铝陶瓷基复合材料由于缺乏好的先驱体尚无法采用 CVI 方法来制备; PIP 是目前制备氧化物陶瓷基复合材料的主流方法, 一般先通过抽滤的方式将莫来石或其他陶瓷粉料压入纤维编织体中, 然后再通过铝醇盐浸渍、水解、热解。但是由于三维纤维编织体中没有连续通道, 因此抽滤方法将陶瓷粉体渗入到三维纤维编织体中难度很大, 不适于较厚的编织体, 而且铝醇盐分解形成的氧化铝尽管活性高, 但是在预压入的陶瓷颗粒间的桥接并没有高温烧结形成的连接强度高,

收稿日期: 2001-09-03; 修订日期: 2001-10-17

基金项目: 航空基金(99G53081)

作者简介: 陈照峰(1969-), 男, 博士。

因此这类复合材料的三点弯曲强度大都在 100MPa 左右^[8]。作者曾采用氧化铝先驱体溶液多次循环浸渍热解制备了三维 C 纤维编织体增韧多孔氧化铝基复合材料,由于基体的多孔特性,断裂应变高达 3%,而三点弯曲强度仅为 141MPa^[9]。本文在前文基础上,在采用铝的无机盐硝酸铝多次浸渍热解后再通过硅溶胶浸渗对基体进行强化,获得了更高力学性能的复合材料。

1 实验过程

试验中使用的纤维编织体(3mm × 4mm)由日本 Toray 公司生产的 T-300C 纤维三维四向编织而成,纤维体积分数控制在 40% ~ 45% 之间。为了降低制备过程对 C 纤维的氧化损伤并在纤维与基体之间有一个弱结合界面,纤维编织体预先通过 CVI 制备 ~ 0.2μm 厚的热解 C 界面层。带有热解 C 界面层的编织体固定在多孔不锈钢模具中,与模具一起放入 60℃ 的硝酸铝饱和溶液中浸泡,超声波辅助渗透。浸泡 2h 后取出,红外线烘箱中低温烘干,300℃ 惰性气氛下热处理 2h,950℃ 保温 2h 使硝酸铝完全分解。10 个循环后,试样打磨切边再进行 4 个循环的硝酸铝溶液浸渍热解,然后,升高温度到 1150℃ 和 1300℃ 分别处理 2h,随炉冷却。将经过 1150℃ 处理的试样在硅溶胶中真空浸泡 24h,超声波辅助渗透。试样烘干后在 1400℃ 处理 2h 即获得复合材料。本文所有试样高温处理均在惰性气氛(Ar)保护下进行。

阿基米德排水法进行开气孔率的测试,水银渗透法测试试样中的气孔尺寸和分布,三点弯曲法进行室温抗弯强度测试,比表面分析仪(BET, ASAP-2000)进行氧化铝粉比表面测定,扫描电镜(SEM, JEOL JXA-840)进行试样显微结构观察,X 射线衍射仪(Rigaku D/MAX-3C)进行物相分析。

2 结果与讨论

2.1 硝酸铝浸渗热解对试样影响以及对硅溶胶强化前试样状态的选择

图 1 是纤维编织体经过硝酸铝饱和溶液浸渗热解后增重率和开气孔率的变化曲线。从图 1 发现,增重率曲线呈抛物线方式,开始的几次浸渗热解试样增重很快,5 次以后增重逐渐趋缓;而气孔率在前六次基本呈直线下降,在六次循环以后试样的开气孔率不再发生变化,而增重率缓慢上升。

分析认为,这可能是由于“瓶颈效应”引起的。因为在烘干以及热解过程中,硝酸铝沸腾或分解产生的气泡将试样内部的部分硝酸铝推到试样表面,高温热处理后生成的氧化铝原位堆积。多次循环后试样表面生成的大量氧化铝封填了溶液进入试样内部的孔隙,形成瓶颈效应。而六次循环后,增重率的不断提高可能是试样表面粘附了大量氧化铝的结果。将十次循环后的试样表面打磨,并将条形试样两端各切掉 5mm,可以看见试样中心部分有较大的孔洞,再次进行气孔率测试,开气孔率达到 35%,继续进行硝酸铝浸渍热解 4 次,试样开气孔率降低为 20%。

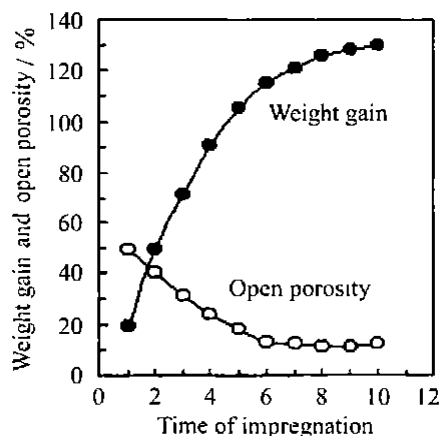


图 1 浸渗次数对试样增重率和开气孔率的影响

Fig. 1 Weight gains and open porosity of the specimen versus impregnation time

表 1 和图 2 分别为经 950℃、1150℃ 和 1300℃ 处理的氧化铝粉料比表面、堆积密度和显微结构。950℃ 处理后氧化铝粉末为无定型,直径约 1μm 的团聚体由大量的亚微米或纳米氧化铝组成。1150℃ 处理后,无定型氧化铝不仅转化为 γ -Al₂O₃,而且 60% 的 γ -Al₂O₃ 已经转化成 α -Al₂O₃ 晶粒,颗粒之间颈部的连接形成团聚体,1300℃ 处理后形成颈部连接的、发育完全的 α -Al₂O₃。随着无定型向晶型的转变,氧化铝比表面显著减小。从亚微米的 γ -Al₂O₃ 转化为微米级的 α -Al₂O₃,晶粒长大,比表面进一步减小,因此高温处理后发生较大的体积收缩并导致了堆积密度的提高。由于纤维预制体预先通过 CVI 制备了 C 界面层从而使预制体有一定的抗烧结收缩能力,因此在高温处理时氧化铝晶粒长大,体积收缩,但试样的收缩率小于 5%。

图 3 为试样经 14 次硝酸铝溶液浸渗热解后

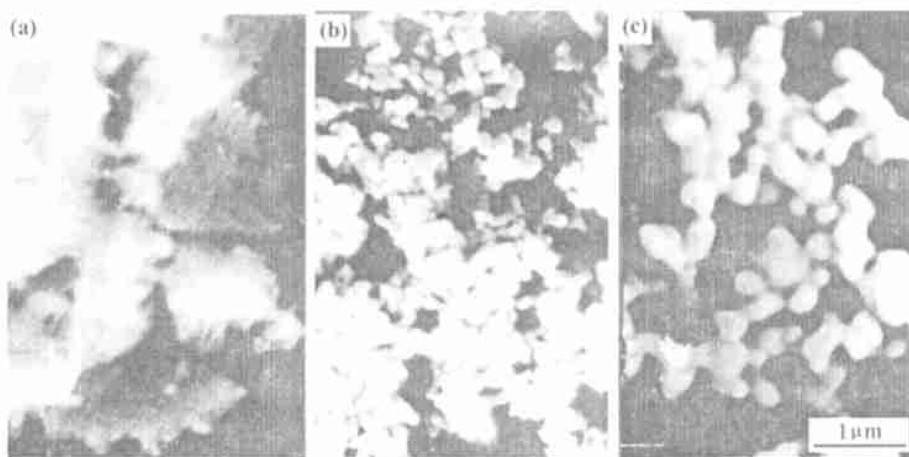


图 2 不同温度处理后的 Al_2O_3 粉体的显微结构

Fig. 2 SEM photographs of Al_2O_3 powders heat-treated at different temperatures

(a) $950^\circ\text{C} \times 2\text{h}$; (b) $1150^\circ\text{C} \times 2\text{h}$; (c) $1300^\circ\text{C} \times 2\text{h}$

表 1 不同温度处理后的氧化铝粉料的相、比表面和堆积密度

Table 1 Phase, specific surface and packing density of the Al_2O_3 powder after heat-treatment

Treatment conditions	$950^\circ\text{C} \times 2\text{h}$	$1150^\circ\text{C} \times 2\text{h}$	$1300^\circ\text{C} \times 2\text{h}$
Specific surface/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	140.8	60.5	3.2
Al_2O_3 phase (content)	Amorphous	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (40wt%) + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (60wt%)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Packing density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.0841	0.1208	0.3100

高温处理温度对开气孔尺寸及分布的影响。结果表明,由于纤维编织体中氧化铝已得到均匀填充,所以尽管经不同高温处理,气孔尺寸分布有较大变化,但开气孔率变化不大。 950°C 处理后试样60%气孔尺寸小于 $\sim 0.1\mu\text{m}$,而经 1300°C 处理后的试样中超过50%的气孔尺寸大于 $10\mu\text{m}$ 。这也表明未经过高温处理的试样在硝酸铝溶液浸渗中很容易产生瓶颈效应。高温处理后气孔尺寸的提高为硅溶胶进入试样内部提供了通道。

理论组分的无定型 Al_2O_3 与硅溶胶完全反应生成莫来石的温度小于 1300°C , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与硅溶胶完全反应生成莫来石的温度约 $\sim 1400^\circ\text{C}$,但是这两种反应烧结都伴随有较大的体积收缩,理论组分的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与硅溶胶反应烧结生成莫来石体积收缩较小,但是完全反应生成莫来石的温度高达 1550°C 以上^[10]。为了避免大的体积收缩和反应温度过高对 C 纤维的损伤,并保证有较理想的气孔通道便于硅溶胶浸渗,实验中选择经过 1150°C 处理的试样进行硅溶胶浸渗,完成复合材料的强化过程。因为 1150°C 处理后的试样既有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 也有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,能够降低反应烧结温度,同

时避免较大的体积收缩。

2.2 复合材料的相以及显微结构

1400°C 惰性气氛下高温处理后,氧化硅与氧化铝反应生成莫来石,由于氧化铝含量高,所以基体主晶相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (X射线衍射图谱如图4),而莫来石所占比例很小,通过 XRD 半定量确定,基体中莫来石含量约为 $10\% \sim 15\%$ 。

图5为未抛光的复合材料的横截面显微结构照片。从图5看出,单丝纤维之间氧化铝基体比较致密,而且有棒状莫来石存在,棒状莫来石对于复合材料的强度和高温抗蠕变性都有好的影响。从图5看出,基体中裂纹前端遇到纤维后并没有向纤维中扩展引起纤维断裂,而是沿纤维外侧面发生了偏转,绕过纤维后继续扩展。这表明基体和纤维之间的热解 C 界面层为弱结合界面,可以提供较高的损伤容限。

2.3 复合材料的力学性能

图6是三点弯曲法测得的本文制备的复合材料应力-应变曲线与其他两种复合材料的比较。未经过硅溶胶强化的硝酸铝多次浸渍热解获得的 $\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料因为基体没有得到很好的烧结

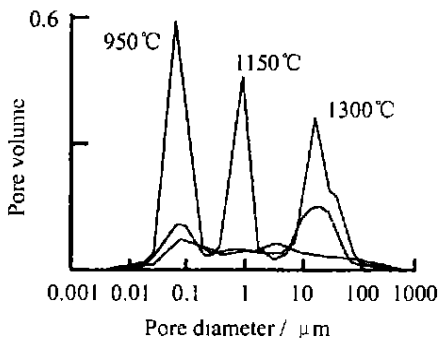


图 3 处理温度对试样气孔尺寸和分布的影响

Fig. 3 Effect of heat-treatment temperature on pore size and distribution

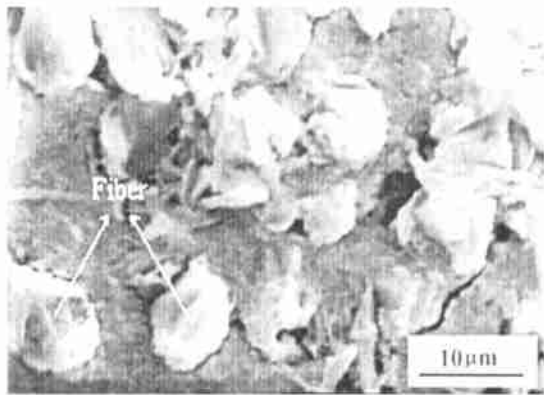


图 5 复合材料横截面未抛光表面的显微结构

Fig. 5 SEM photographs of the cross-section of the composite unpolished

呈多孔性, 因此最大抗弯强度仅 141 MPa, 而断裂应变达到 3%。本文由于在硝酸铝多次浸渍热解后采用硅溶胶浸渍强化, 高温烧结中氧化硅的粘性流动促进了复合材料的致密化, 并提高了氧化铝颗粒间的结合强度, 新生成的莫来石本身就有提高基体强度的作用, 因此复合材料的三点弯曲强度达到 180 MPa, 比未强化的 C_f/Al_2O_3 复合材料提高了 28%。由于基体结合强度的提高, 在断裂过程中, 纤维从其中拔出的阻力增大, 因此对复合材料的断裂应变有消弱的作用。尽管如此, 复合材料的断裂应变达到 2.2%。图 6 清楚表明了硅溶胶强化过的复合材料具有非脆性断裂的失效机制和高的损伤容限。通过计算, 该复合材料的断裂功为 $75.2 kJ \cdot m^{-2}$, 比未经硅溶胶强化的复合材料提高 10%。从图 6 看出, 通过氧化铝浆料浸渍单晶氧化铝纤维束 (Saphikon, USA), 然后在 $1400^\circ C$, 10 MPa 压力下热压 70 min 获得的 $Al_2O_3/$

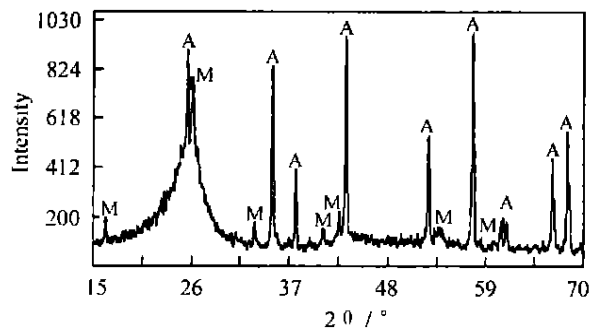


图 4 复合材料 XRD 图谱(A 为 α -氧化铝, M 为莫来石)

Fig. 4 XRD patterns for the composite as-fabricated (A is α -alumina, M is mullite)

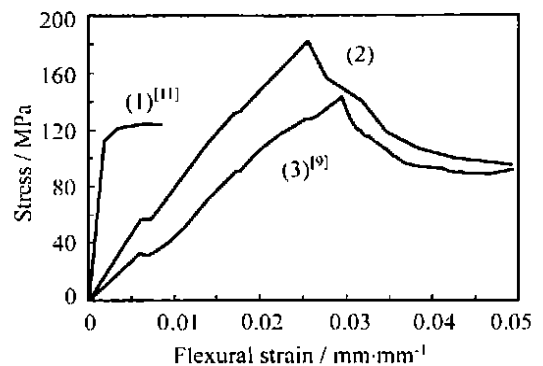


图 6 三种复合材料的应力-应变曲线比较

(1) Al_2O_3/Al_2O_3 复合材料的拉伸应力-应变曲线; (2) 本文制备的复合材料的三点弯曲应力-应变曲线; (3) C_f/Al_2O_3 复合材料的三点弯曲应力-应变曲线

Fig. 6 The compression of the room temperature stress-strain curves of three kinds of composites

(1) tensile stress-strain curve of Al_2O_3/Al_2O_3 ; (2) three-point flexural stress-strain curve of the composite as-fabricated; (3) three-point flexural stress-strain curve of C_f/Al_2O_3

Al_2O_3 复合材料的拉伸强度仅 120 MPa, 断裂应变仅 0.1%~0.2%^[11]。对于连续纤维增韧的陶瓷基复合材料, 抗拉强度一般高于抗弯强度, 拉伸应变一般高于弯曲应变, 而通过热压获得的有高致密度的 Al_2O_3/Al_2O_3 复合材料的抗拉强度和拉伸断裂应变均比本文制备复合材料的抗弯强度和断裂应变低。分析认为, 其主要原因在于氧化铝纤维性能比较低, 特别是经过 $1300^\circ C$ 以上的高温处理后, 氧化铝纤维晶粒粗化, 导致了纤维力学性能显著下降, 这也表明 C 纤维经过高温处理后力学

性能保持率仍然很高, 本文选择 C 纤维作为增韧相是合理的。

3 结 论

(1) 硝酸铝溶液循环浸渗热解结合硅溶胶浸渗强化能够成功制备 C 纤维增韧的氧化铝结合莫来石陶瓷基复合材料。硅溶胶浸渗后经过高温处理, 氧化硅与氧化铝反应生成了约 10% ~ 15% 的棒状莫来石, 显著提高了氧化铝基复合材料力学性能, 其三点抗弯强度与未进行硅溶胶强化的 C_f/Al_2O_3 复合材料比较提高了 28%。

(2) 试样增重率和开气孔率与硝酸铝饱和溶液浸渗热解的次数类似抛物线关系。由于 950 °C 处理后的氧化铝为无定型, 有高的比表面和低的堆积密度, 因此容易产生瓶颈效应。

(3) 经过硅溶胶浸渗前试样的高温处理比较重要。处理温度越高, 试样中大尺寸的气孔比例越高。1150 °C 处理后氧化铝基体中含有 40wt% $\gamma-Al_2O_3$ 和 60% $\alpha-Al_2O_3$, 不仅能降低与氧化硅的反应温度, 而且可以避免与硅溶胶反应烧结中大的收缩, 是较为合适的热处理温度。

参考文献

[1] PREWO K M. Fiber reinforced ceramics: new opportunities for composite materials [J]. Ceramic bulletin, 1989, 68(2): 395–400.

[2] PETERS P W M, DANIELS B, CLEMENS F, et al. Mechanical characterization of mullite based ceramic matrix composites at test temperature up to 1200 °C [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20: 531–535.

[3] SIMON G, BUNSELL A R. Creep behaviour and structural characterization at high temperatures of Nicalon SiC fibers [J]. Journal of Material Science, 1984, 19: 3658–3670.

[4] TRESSLER R E. Recent developments in fibers and interphases for high temperature ceramic matrix composites [J]. Composites: Part A, 1999, 30: 429–437.

[5] APARICIO M, DURÁN A. Infiltration of C/SiC composites with silica sol-gel solutions: part I infiltration by dipping [J]. Journal of Material Research, 1999, 14(11): 4230–4238.

[6] RADSICK T, SARUHAN B, SCHNEIDER H. Damage tolerant oxide/oxide fiber laminate composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20: 545–550.

[7] EVANS G, MARSHALL D B, ZOK F, et al. Recent advances in oxide-oxide composite technology [J]. Adv Composite Materials, 1999, 8(1): 17–23.

[8] COLOMBAN Ph, WEY M. Sol-gel control of matrix net-shape sintering in 3D fiber reinforced ceramic matrix composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17: 1475–83.

[9] CHEN Z, ZHANG L, CHENG L, et al. C_f/Al_2O_3 composite by impregnation of aluminium [A]. Nitride. 13th International Conference on Composite Materials [C]. Beijing, 2001.

[10] 陈照峰, 张立同, 成来飞. 莫来石陶瓷粘性烧结机理 [J]. 西北工业大学学报, 2000, 18(增刊): 148–151.

[11] HOLMQUIST M, LUNDBERG R, SUDRE O, et al. Alumina/alumina composite with a porous zirconia interphase processing properties and component testing [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20: 599–606.

Preparation of C fiber reinforced alumina-mullite composite assisted by silica sol infiltration

CHEN Zhao-feng, ZHANG Li-tong, CHENG Lai-fei, XU Yong-dong, XIAO Peng

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: 3D C fiber preform reinforced alumina-mullite composite was manufactured. The materials was produced by precursor infiltration and pyrolysis and subsequently strengthened by silica sol infiltration route after coating the fiber preform with a 0.2 μ m thick carbon layer by chemical vapor infiltration. The composite was manufactured by infiltrating the preform with aluminium nitrate saturation sol, drying in an autoclave and subsequently heat treating at 950 °C and pyrolysis of the aluminium nitrate. After ten cycles, the specimen was polished to remove the alumina matrix on the surface of the specimen, which generate “bottle effect”

Fabrication of SiC matrix composites reinforced by carbon cloth using CSCVI method and microstructure

XIAO Peng¹, XU Yong-dong², HUANG Bai-yun¹

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: In order to increase the densification rate of C/SiC composites fabricated by CVI process, a continuous synchronous chemical vapor infiltration (CSCVI) technologic route for fabrication of C/SiC composites reinforced by carbon cloth was brought forward. C/SiC composites were fabricated, and their microstructure were observed and analyzed. The results indicate that, in CSCVI process, deposition rate of SiC matrix is faster, therefore the densification degree is greater and SiC solid is more uniform. At the same time, that deposition rate of SiC is controlled only by the deposition temperature and the MTS (CH_3SiCl_3) flux enhances the maneuverability of CSCVI process, and enlarges the variety range of processing parameters.

Key words: CSCVI; CVI; C/SiC; microstructure; densification

* * * * *

(上接第 32 页)

and prevent aluminium nitrate saturation sol from entering into the specimen. After another four cycles like above, the specimen was heated to 1150°C and 1300°C in Ar to transfer the amorphous alumina to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The pore size and distribution in the specimens heat-treated in different temperature was determined. The specimen, which was heat-treated at 1150°C, was dipped in silica sol in vacuum condition, then drying in 100°C. Then the specimen containing silica was heated to 1400°C for 2h in Ar to impel the reaction between $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and silica to create mullite. The stick-like mullite was observed which make for the strength of the composite. At the same time, the micro-cracks were observed on the unpolished cross-section matrix of composite, which was defected around the C fiber and doesn't damage the C fiber. It indicated the C interface was a weak interphase between the C fiber and alumina matrix. The three-point flexural strength and the strain of the as-fabricated composite were 180MPa and 2.2%.

Key words: aluminium nitrate; silica sol; C fiber; alumina-mullite; composite