

助熔剂对原位转化碳纤维/氧化铝 复合材料组织结构与性能的影响

Effect of Sintering Additives on Microstructures and
Properties of *In-situ* Transformed Carbon
Fiber/Alumina Composites

曹晶晶, 陈华辉, 杜 飞, 陈功哲

(中国矿业大学(北京) 机电与信息工程学院 材料科学与工程系, 北京 100083)

CAO Jing-jing, CHEN Hua-hui, DU Fei, CHEN Gong-zhe

(Department of Materials Science and Engineering, School of Mechanical

Electronic & Information Engineering, China University of Mining &

Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

摘要: 以聚丙烯腈预氧化纤维为先驱体, 氧化铝为主要原料, 添加 $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}$ 三系助熔剂, 采用真空热压烧结法制备原位转化碳纤维增韧氧化铝陶瓷基复合材料。研究助熔剂对复合材料相结构、显微组织以及密度、硬度和断裂韧性的影响。结果表明: 助熔剂的添加使复合材料在较低的烧结温度下便实现烧结, 且提高复合材料的密度和力学性能。助熔剂在烧结过程中与氧化铝形成镁铝尖晶石等第二相, 在晶界起钉扎效应, 抑制氧化铝晶粒的长大, 消除气孔, 促进复合材料的致密化, 改善碳纤维与基体间的界面结合强度, 提高复合材料的韧性。

关键词: 原位转化碳纤维; 助熔剂; 界面; 断裂韧性

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.12.010

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)12-0054-05

Abstract: *In-situ* transformed carbon fibers toughened alumina composites were prepared by hot-pressing sintering in vacuum, using pre-oxidized polyacrylonitrile fibers as the precursor and alumina as the main raw material, and by adding $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}$ sintering additives. Effect of sintering additives on phase structure, microstructures, density, hardness and fracture toughness of the composites was studied. The results show that the composites can be densified at a relatively low temperature of 1650°C via the liquid phases sintering mechanism and the density and mechanical properties of the composites increase with adding sintering additives. The sintering additives react with alumina to generate spinel phase as pinning in the grain boundary and inhibit alumina grain growth. Furthermore, the sintering additives eliminate porosity and promote the densification of the composite. The spinel phase in the composites improves the interfacial bonding strength between the carbon fiber and the matrix, increases the fracture toughness.

Key words: *in-situ* transformed carbon fiber; sintering additive; interface; fracture toughness

氧化铝陶瓷具有硬度高、绝缘电阻大、耐磨、耐腐蚀及耐高温等一系列优良性能, 广泛应用于冶金、纺织、石油、机械、化工、建筑及电子等各个行业^[1,2]。但陶瓷材料的脆性本质使其在高温、高应力, 特别是动态条件下的应用受到了限制^[3]。碳纤维以其优异的高模量、高强度、密度小^[4]等特点而作为增强体引入到陶瓷材料中。目前, 研究较多的是碳纤维增强碳化硅基复合材料, 碳纤维的加入使复合材料的断裂韧性显著提

高, 但在碳纤维与基体界面处形成的石墨转化层会使复合材料的抗弯强度下降^[5-9]。目前对于碳纤维增韧氧化铝基复合材料的研究较少, 主要是由于碳纤维与氧化铝的润湿角很大, 且在高温时不会发生化学反应生成石墨转化层, 使复合材料中碳纤维与氧化铝基体的界面结合较差而影响整个复合材料的性能。M. Santi 等^[10]研究了碳纳米纤维增强氧化铝复合材料, 结果表明, 加入 2.5% 碳纳米纤维增韧氧化铝的断裂

韧性比纯氧化铝提高了大约 13%，但纳米复合材料的硬度和抗弯强度随碳纳米纤维体积分数的增加而降低，主要是由于纤维分散不均和纤维与基体间结合不牢固导致。此外，碳纤维的价格较高。因此，本工作以聚丙烯腈 PAN 预氧化纤维为先驱体，在热压烧结过程原位转化生成碳纤维增韧氧化铝，将碳纤维的制备和氧化铝陶瓷的制备合二为一。主要研究助熔剂对原位转化碳纤维/氧化铝复合材料的组织结构、性能以及碳纤维与基体界面的影响。

1 实验

1.1 原材料

采用 α - Al_2O_3 粉末作为基体材料，平均粒度为 $3.5\mu\text{m}$ ，纯度 $\geq 97\%$ ，密度为 $3.96\text{g}/\text{cm}^3$ 。添加剂为 MgO 、 CaO 和 SiO_2 粉末，均为化学分析纯，纯度均大于 99% 。实验采用 PAN 预氧化纤维作为先驱纤维，密度为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ，纤维平均直径 $14\mu\text{m}$ 左右。

1.2 试样制备

将 PAN 预氧化纤维剪成长度介于 $3\sim 5\text{mm}$ 的短纤维，与含有助熔剂或不含助熔剂的氧化铝粉末分别混合球磨一定时间后，放入石墨模具在 ZT-52-20Y 系列真空热压炉中进行烧结，烧结温度为 1650°C 或 1700°C ，升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 左右，压力为 40MPa ，保温保压 120min 并随炉冷却至室温。在相同的工艺条件下，制备纯氧化铝试样作为对比材料。基于前期的研究结果^[11]，实验配方及工艺参数如表 1 所示。试样尺寸为 $55\text{mm}\times 10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 。

表 1 实验配方及工艺参数

Table 1 Experimental formulation and process parameters				
Sample number	Volume fraction/%			Sintering temperature/ °C
	Al_2O_3	Pre-oxidized	$\text{SiO}_2 : \text{MgO} :$	
		PAN fiber	CaO	
T1A	100	0	0 : 0 : 0	1700
T1AF20	80	20	0 : 0 : 0	1700
T1Z3AF20	77	20	1.5 : 0.8 : 0.7	1700
T2Z3AF20	77	20	1.5 : 0.8 : 0.7	1650

1.3 性能测试

采用 HITACHIS-3400N 型扫描电子显微镜观察复合材料的显微组织和断口形貌，在观察前对待测样品进行喷金处理；采用 D/max-2500 转靶衍射仪，Ni 滤波的 CuK_α 辐射源 ($\lambda = 0.1541\text{nm}$)，加速电压和电流强度分别为 40kV 和 150mA 。设定扫描间隔为 0.02° ，以 $4(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ 的扫描速率，在 $5\sim 75^\circ$ 范围内扫

描试样。

采用阿基米德原理测定陶瓷复合材料的密度。在 HV-1000 显微硬度测试仪上测定复合材料的显微硬度，加载 9.8N ，保压时间 15s 。采用压痕法测试复合材料的断裂韧性^[12]，计算公式

$$\frac{K_{\text{IC}}}{H\alpha^{1/2}} = 0.203 \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \tag{1}$$

式中： K_{IC} 为断裂韧性； H 为维氏硬度； a 为压痕对角线半长； c 为表面裂纹半长。压痕对角线长度及裂纹长度采用显微硬度测试仪附带的光学显微镜进行测量。

2 结果与分析

2.1 相结构

图 1 为原位转化碳纤维增韧氧化铝陶瓷复合材料 (T1AF20, T2Z3AF20 试样) 的 XRD 图谱。可知，T1AF20 试样图谱中的衍射峰为典型的 α - Al_2O_3 相。T2Z3AF20 图谱中，除了 α - Al_2O_3 相，还有新相 MgAl_2O_4 镁铝尖晶石相，以及少量的 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 钙长石相生成。这是由于助熔剂中的 MgO 与 Al_2O_3 在烧结过程中发生反应，形成了镁铝尖晶石相； CaO 、 SiO_2 与 Al_2O_3 在烧结过程中发生反应形成钙长石相等。这些新相在晶界处聚集，起钉扎效应^[13]，可有效抑制氧化铝晶粒的长大，形成细小的氧化铝基体颗粒，从而促进复合材料的致密化。聚集在碳纤维与基体界面处的新相亦可改善界面的结合强度，使复合材料的力学性能得到提高。T1AF20 中未发现明显的碳纤维特征衍射峰，原因可能是，相比高含量的氧化铝晶体，原位碳纤维含量较少，对应碳纤维的衍射线密度较小，因此，碳纤维的衍射峰被掩盖。

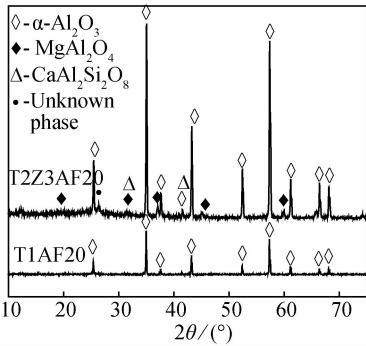


图 1 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of composites

2.2 显微组织

图 2 为复合材料的显微组织。PAN 预氧化纤维在与原料粉末混合时，取向是无序随机的。但在热压

烧结时,由于在基体压实与致密化过程中纤维沿压力方向转动,最终原位转化生成的碳纤维在复合材料中沿加压面择优取向。由图 2(a)可发现,氧化铝基体组织疏松,颗粒间孔隙较多,且原位碳纤维与基体间的界面间存在较大的空隙,界面结合较弱。这是由于原位碳纤维的加入阻碍了陶瓷烧结过程中氧化铝颗粒间原子的传输与扩散,从而导致基体组织疏松,产生气孔等缺陷;此外,在烧结过程中,PAN 预氧化纤维由非塑性耐热的梯形结构转化形成具有乱层石墨结构的碳纤维,并在此过程中发生一系列的环化、交联和裂解等化学反应而释放出大量小分子气体(CO, H₂O, NH₃, N₂等),使纤维的直径由原来的 14μm 左右收缩到 7μm

左右,纤维的收缩使碳纤维与基体间形成较大的空隙(图 2(a)),从而导致复合材料的组织疏松,缺陷增加,致密度下降,碳纤维与基体间的界面结合较弱,弱的界面结合将会影响碳纤维增韧效果的发挥。图 2(b), (c)分别为 T1Z3AF20 和 T2Z3AF20 复合材料的显微组织,可以看到两种复合材料的组织致密,缺陷较少,且碳纤维与基体间的界面结合较好。这是由于助熔剂在晶界处形成低熔点液相 MgAl₂O₄ 镁铝尖晶石等,形成的液相贯通于氧化铝晶粒之间和碳纤维与基体的界面处,减少了烧结所需要的能量,形成较多的黏结面,消除了氧化铝晶粒间的气孔和碳纤维与基体的界面空隙,促进复合材料整体的致密化。

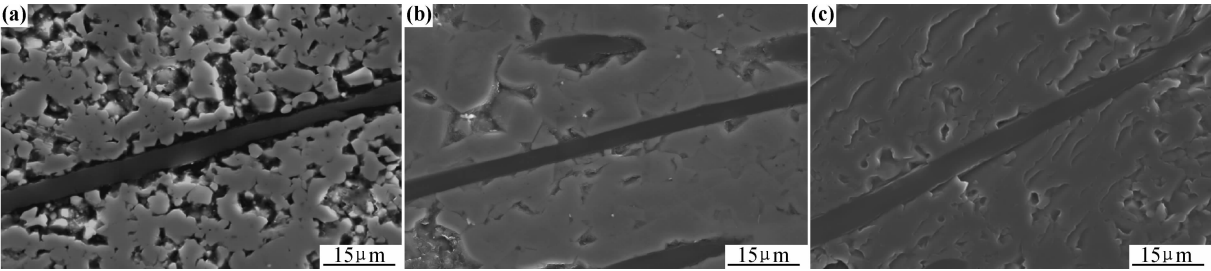


图 2 复合材料的显微组织 (a)T1AF20;(b)T1Z3AF20;(c)T2Z3AF20
Fig. 2 Microstructures of composites (a) T1AF20;(b) T1Z3AF20;(c) T2Z3AF20

2.3 断口形貌

图 3 为纯氧化铝陶瓷材料和复合材料的断口形貌。由图 3(a)可知,在 1700℃下烧结的氧化铝陶瓷材

料中,氧化铝颗粒较粗大,晶粒间没有明显的界面,断口呈穿晶脆性断裂。图 3(b)显示,原位碳纤维的加入使复合材料中氧化铝颗粒尺寸变小,说明原位碳纤维

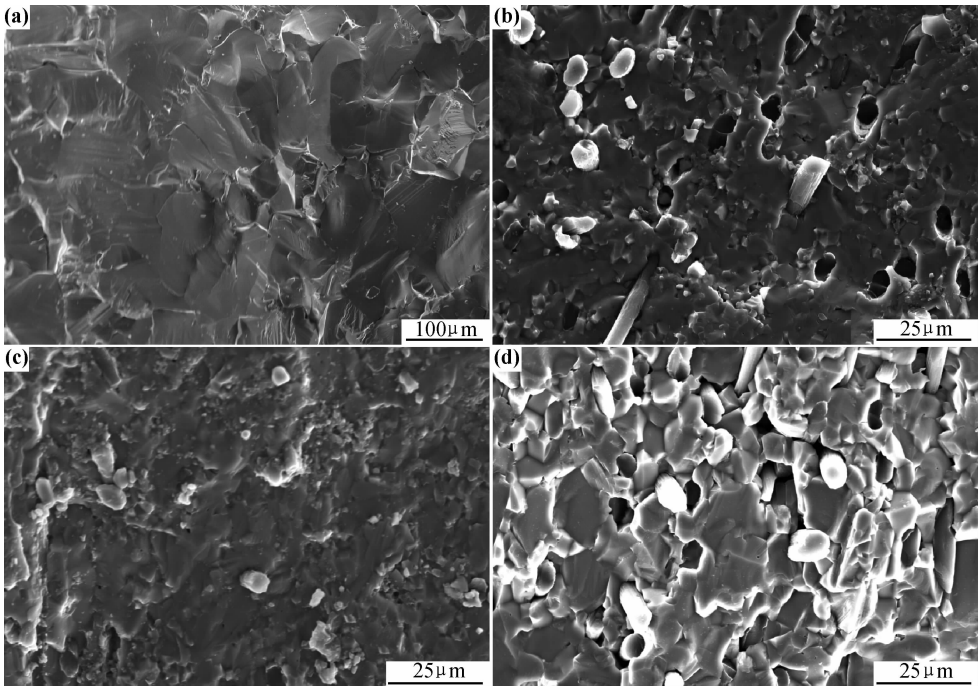


图 3 纯氧化铝陶瓷材料及复合材料的断面形貌 (a)T1A;(b)T1AF20;(c)T1Z3AF20;(d)T2Z3AF20
Fig. 3 Fracture morphologies of monolithic alumina ceramic and composites (a) T1A;(b) T1AF20;(c) T1Z3AF20;(d) T2Z3AF20

弥散分布于基体中,在烧结过程中阻碍了原子的扩散,抑制了氧化铝颗粒的长大,从而形成了颗粒尺寸较小的基体组织。但较弱的纤维与基体结合界面使裂纹沿界面扩展,导致断面存在大量纤维脱粘-拔出现象,可见较多纤维被拔出后留下的孔洞。

图 3(c),(d)分别为 1700℃和 1650℃烧结的复合材料断面口形貌,复合材料的致密度较好,但 1700℃烧结的复合材料断面上的纤维脱粘和拔出现象较少,纤维拔出长度短且部分纤维被直接拔断。说明在加入助熔剂后仍在较高的烧结温度下进行烧结时,助熔剂的加入可以在较低的温度下便实现氧化铝的烧结,当继续增加烧结温度后,温度的升高会导致氧化铝晶粒和低熔点第二相($MgAl_2O_4$ 相和 $CaAl_2Si_2O_8$ 相)的长大,促进低熔点物质向碳纤维与基体的界面处填充,使碳纤维与基体间的界面结合过强,过强的结合界面不利于轴向载荷的传递,还会导致裂纹在基体中生长,当发生断裂时纤维被直接拔断,导致复合材料韧性的下降。当降低烧结温度到 1650℃时(图 3(d)),氧化铝晶粒尺寸细小,颗粒间界面清晰可见,断面呈沿晶断裂,断面处没有纤维拔断现象,纤维脱粘-拔出现象明显,未见大量纤维拔出后留下的孔洞,说明碳纤维与基体的界面结合较好。由此可知,助熔剂的加入不仅起到了降低烧结温度、促进复合材料烧结致密化的作用,而且改善了原位碳纤维与氧化铝基体间的界面结合。晶粒的细化和适合的界面结合强度有益于复合材料综合性能的提高。

2.4 物理和力学性能

对各复合材料进行物理和力学性能测定(选择加压面为测定表面),测定结果如表 2 所示。可知,原位形成的碳纤维降低了整体陶瓷材料的密度和硬度,但使其韧性显著增加。氧化铝陶瓷中加入纤维后,纤维阻碍了原子的扩散,致使氧化铝的烧结性能有所下降而不能有效填充基体中的气孔,同时纤维的添加也会引入孔隙、结合面空隙等缺陷,此外,碳纤维的密度较氧化铝较小,从而导致复合材料的密度显著下降。当有外加载荷作用于纯氧化铝陶瓷上时,应力易集中于陶瓷中的微裂纹处,使裂纹扩展,应力产生突变的同时呈现脆性断裂。加入纤维后,纤维在复合材料中承载由陶瓷基体传递到纤维的应力,避免由于应力集中而导致微裂纹的出现;其次由于纤维的拔出和脱粘(图 3(b)),消耗了应变能,裂纹不会急剧扩展,并且纤维从基体中拔出消耗了断裂能,从而使复合材料的断裂韧性大幅提高。

当 1700℃烧结时,助熔剂的添加改善了复合材料的烧结性能,助熔剂在烧结过程中形成熔融相填充了

表 2 复合材料的物理和力学性能

Table 2 Physical and mechanical properties of composites

Sample number	Density/ ($g \cdot cm^{-3}$)	Microhardness	Fracture toughness/ ($MPa \cdot m^{1/2}$)
T1A	3.87	2133.0	4.86
T1AF20	3.53	1507.8	9.39
T1Z3AF20	3.67	1560.8	8.85
T2Z3AF20	3.72	1624.4	10.64

基体内以及碳纤维与基体界面处的气孔等缺陷,促进了材料的致密化,使复合材料的密度得到改善,硬度有所提高,但硬度提高趋势并不明显,这可能是由于加入助熔剂后,氧化铝晶界处析出的镁铝尖晶石、钙长石等相在较高的烧结温度下发生长大且硬度较低,从而导致复合材料的硬度上升趋势缓慢。由于较高烧结温度时尖晶石等第二相的长大使晶界减少,且碳纤维与基体的界面结合较强(图 3(c)),当裂纹发生扩展时,没有足够的晶界吸收断裂能,并且纤维不能有效通过拔出来吸收断裂能,从而导致其断裂韧性较低。当降低烧结温度至 1650℃,形成的镁铝尖晶石相在晶界起钉扎效应,抑制氧化铝晶粒的长大,形成细小的基体颗粒,使复合材料的致密度得到显著提高,硬度也随之提高。结合其显微组织及断面形貌分析(图 2(c)和图 3(d)),纤维与基体间界面结合较好,当裂纹发生扩展时,有足够的纤维发生解离、脱粘和拔出来消耗断裂能,使裂纹沿界面发生扩展或偏转,复合材料的断裂韧性显著提高。

综上所述,助熔剂的引入不仅促进了材料的致密化程度,提高了复合材料的密度、硬度和断裂韧性,而且还降低了烧结温度,改善了原位碳纤维与基体间的界面结合强度。

3 结论

(1)在本实验条件下,原位碳纤维均匀弥散分布于基体中,在烧结过程中阻碍了原子的扩散,使复合材料的组织疏松,碳纤维与基体间的界面结合较弱。

(2)通过向复合材料中添加助熔剂,便可在较低的烧结温度下实现复合材料的烧结,且添加的助熔剂在烧结过程中与氧化铝形成镁铝尖晶石等第二相在晶界起钉扎效应,抑制氧化铝晶粒的长大,消除气孔,促进复合材料的致密化,改善碳纤维与基体间的界面结合强度。

(3)助熔剂的引入不仅促进了材料的致密化程度,还提高了复合材料的密度、硬度和断裂韧性。

参考文献

- [1] 周玉. 陶瓷材料学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [2] DAVIDGE R W. Mechanical Behavior of Ceramics[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1980.
- [3] 郭景坤. 关于陶瓷材料的脆性问题[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2003, 42(6): 822—827.
- GUO J K. The brittleness problem of ceramic material[J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2003, 42(6): 822—827.
- [4] 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [5] YANG F Y, ZHANG X H, HAN J C, et al. Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ultra-high temperature ceramic composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1—2): 395—399.
- [6] 张玉娣, 周新贵, 张长瑞. C_f/SiC 陶瓷基复合材料的发展与应用现状[J]. 材料工程, 2005, (4): 60—63.
- ZHANG Y D, ZHOU X G, ZHANG C R. Development and application of C_f/SiC ceramic matrix composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2005, (4): 60—63.
- [7] CAO H C, BISCHOFF E, SBAIZERO O, et al. Effect of interface on the properties of fiber-reinforced ceramics[J]. Journal of the American Ceramics Society, 1990, 73(9): 1691—1699.
- [8] MEI H, CHENG L F, ZHANG L T, et al. Thermal shock behavior of two-dimensional C/SiC composites in controlled atmospheres[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40: 4261—4265.
- [9] YANG F Y, ZHANG X H, HAN J C, et al. Mechanical properties of short carbon fiber reinforces ZrB₂-SiC ceramic matrix composites[J]. Material Letter, 2008, 62: 2925—2927.
- [10] SANTI M, PAVEENA L, JUTHARATANA K, et al. Carbon nanofiber-reinforced alumina nanocomposites: fabrication and mechanical properties[J]. Material Science and Engineering: A, 2007, 447(1—2): 44—50.
- [11] 高占峰. 原位生成碳纤维增韧氧化铝陶瓷的制备及其性能研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2010.
- [12] 龚江宏. 陶瓷材料断裂力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001. 109—121.
- [13] 顾皓, 吕珺, 黄丽芳, 等. MgO-MnO₂-TiO₂-SiO₂ 烧结助剂中 SiO₂ 的量对低温烧结氧化铝陶瓷材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(3): 479—484.
- GU H, LV J, HUANG L F, et al. The effect of SiO₂ amount in MgO-MnO₂-TiO₂-SiO₂ on properties of alumina ceramic sintered by low-temperature[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(3): 479—484.
- 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51275516)
- 收稿日期: 2012-10-30; 修订日期: 2013-08-11
- 作者简介: 曹晶晶(1982—), 女, 博士研究生, 从事专业: 复合材料及其增韧技术研究, 联系地址: 北京市海淀区学院路丁 11 号中国矿业大学(北京)机电与信息工程学院材料系(100083), E-mail: caojingjing1105@163.com
- *****
- (上接第 53 页)
- [10] LODGAARD L, RYUM N. Precipitation of chromium containing dispersoids in Al-Mg-Si alloys[J]. Materials Science and Technology, 2000, 16(6): 599—604.
- [11] LIU H, ZHAO G, LIU C M, et al. Effects of magnesium content on phase constituents of Al-Mg-Si-Cu alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(2): 376—381.
- [12] 刘宏, 刘艳华, 赵刚, 等. Mn 对 Al-Mg-Si-Cu 铝合金结晶相的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(11): 1906—1911.
- LIU H, LIU Y H, ZHAO G, et al. Effects of manganese content on phase constituents of Al-Mg-Si-Cu alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(11): 1906—1911.
- [13] PARK D S, NAM S W. Effects of manganese dispersoid on the mechanical properties in Al-Zn-Mg alloys[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30(5): 1313—1320.
- [14] LODGAARD L, RYUM N. Precipitation of dispersoids containing Mn and Cr in Al-Mg-Si alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 283(1—2): 144—152.
- [15] JENISKI R A. Effects of Cr addition on the microstructure and mechanical behavior of 6061-T6 continuously cast and rolled re-draw rod[J]. Materials Science and Engineering: A, 1997, 237(1—2): 52—64.
- [16] 杜鹏, 闫晓东, 李彦利, 等. 6061 铝合金中富铁相在均匀化过程中的相变机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 981—987.
- DU P, YAN X D, LI Y L, et al. Transformation mechanism of iron-rich phase in 6061 aluminum alloy during homogenization[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 981—987.
- [17] LEE D H, NAM S W. Role of Mn-dispersoid in the fracture toughness enhancement of Al-Zn-Mg-(Mn) alloys[J]. Metals and Materials International, 1995, 1(1): 71—76.
- 基金项目: 国家重大基础研究项目资助(2012CB615900); 广东省产学研项目资助(2010A090200078)
- 收稿日期: 2013-02-24; 修订日期: 2013-08-03
- 作者简介: 张新明(1945—), 男, 教授, 博士, 从事铝及铝合金的组织、织构理论与塑性加工技术方面研究, 联系地址: 长沙市中南大学本部特治楼 416 室(410083), E-mail: xmzhang_cn@yahoo. cn