铝硅酸盐无机聚合物转化法制备先进陶瓷材料研究进展

何培刚^{①②}, 杨治华^{①②}, 段小明^{①②}, 贾德昌^{①②*}, 王胜金^{①②}, 周玉^{①②}

① 哈尔滨工业大学特种陶瓷研究所, 哈尔滨 150080;

② 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001

* 联系人, E-mail: dcjia@hit.edu.cn

2014-07-22 收稿, 2014-10-29 接受, 2015-01-07 网络版发表

国家自然科学基金(51372048, 51321061 和 51225203)资助

摘要 铝硅酸盐无机聚合物及其转化制备的陶瓷材料具有节能环保、制备温度低、耐热性能良好、热学性能可调控的优点, 因此在航空航天、原子能、生物以及化工等领域具有广阔的应用前景。此外, 随温度升高, 铝硅酸盐无机聚合物会转变为辉石或榴石陶瓷, 具有可调控的力学和热学性能; 铝硅酸盐无机聚合物的低温成型特性也使得增强的种类选择非常广泛, 并且可以很方便地引入。因此铝硅酸盐无机聚合物技术为低成本成型制备高性能陶瓷和陶瓷基复合材料提供了一种新工艺。本文综述了铝硅酸盐无机聚合物热演变、结晶动力学、显微组织结构演变、性能演化等方面的主要研究进展, 并阐述了碳纤维强韧铝硅酸盐无机聚合物复合材料的陶瓷化过程和性能演化研究, 指出了今后的发展方向。

关键词

铝硅酸盐无机聚合物
白榴石
复合材料
热膨胀系数
高温力学性能

铝硅酸盐聚合物是20世纪70年代由法国科学家Davidovits发明的一种特殊的具有非晶结构的无机聚合物材料, 它由含Si、Al和O元素的物质在硅酸盐水溶液中聚合而成^[1-3]。铝硅酸盐聚合物自身密度低(1.4~2.7 g/cm³), 不仅具有类似于树脂材料的低温可成型复杂形状构件的特点, 而且还表现出树脂材料不可比拟的耐高温(1000~1600℃)、阻燃且不释放毒气等优点, 因此在发动机防热系统、海上钻井平台等高温应用环境以及以阻燃、隔热为设计目的的航天器、船舶以及汽车内部隔板与衬板材料领域显示出良好的应用前景^[1,3-5]。更为重要的是, 类似于有机先驱体交联-裂解工艺制备陶瓷, 铝硅酸盐聚合物经过适当的高温处理后能直接转变为性能优越的榴石陶瓷材料, 这为低成本制备复杂形状兼具高性能的陶瓷复合材料开辟了新途径^[6-10]。

铝硅酸盐聚合物陶瓷化产物主要为榴石, 具有非常优异的力学和热学特性。如铯榴石(Cs₂O·Al₂O₃·

4SiO₂)是熔点较高的玻璃陶瓷(>1900℃)^[11], 其热膨胀系数低且可通过离子掺杂在0.55~4.5×10⁻⁶℃⁻¹范围内调节, 同时具有和钇铝石榴石(YAG)类似的抗蠕变能力, 使其非常适合用于航天航空的热结构部件^[12-14]。白榴石(K₂O·Al₂O₃·4SiO₂)熔点为1698℃, 具有较强的抗蠕变性能; 而且白榴石热膨胀系数可以在较大的范围内调节, 既可通过掺杂离子半径大于钾离子的金属离子来调低, 也可通过掺杂离子半径小于钾离子的金属离子来进一步提高, 这种热膨胀系数宽温域可调的特性使其能够和很多材料相匹配使用^[13,15-17]。上述特点表明, 采用铝硅酸盐聚合物制备的先进陶瓷材料, 在航空航天、原子能、生物以及化工等领域具有广阔的应用前景, 尤其在中高温领域(700~1200℃), 非常有望弥补高温合金和传统高温烧结法制备结构陶瓷的不足, 且其密度低、节能环保、价格优势较大, 应用潜力巨大。

成本昂贵一直是制约先进树脂基与先进陶瓷基

引用格式: 何培刚, 杨治华, 段小明, 等. 铝硅酸盐无机聚合物转化法制备先进陶瓷材料研究进展. 科学通报, 2015, 60: 226-235

He P G, Yang Z H, Duan X M, et al. Progress on the formation of ceramics and ceramic-based composites through geopolymer precursors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 226-235, doi: 10.1360/N972014-00495

复合材料推广应用的障碍之一。陈祥宝等人^[18]在谈到国内航空树脂基复合材料存在的主要问题和重点发展方向时,就特别强调了低成本技术。杜善义在“十一五”国家高技术研究发展计划(863计划)新材料领域先进陶瓷材料(结构)发展战略研究中,也强调了低成本工艺、低成本技术的重要性。这种外部环境的悄然改变,为铝硅酸盐无机聚合物与复合材料及其转化陶瓷基复合材料的研究开发和应用提供了一个良好的发展契机,也使其成为相关领域的研究热点之一。因此开展铝硅酸盐无机聚合物的陶瓷化机理以及陶瓷化产物的性能研究,对优化工艺、开发新型先进结构陶瓷及高性价比复合材料等具有重要的学术价值和潜在工程应用价值。

1 铝硅酸盐聚合物及其复合材料热演变机制

通过研究连续加热过程中铝硅酸无机聚合物及其复合材料的质量、差热、物相、尺寸等变化规律,分析此过程中一系列的物理和化学变化,进而归纳出其热演变过程,为研究其陶瓷化机制奠定基础。

1.1 热演变和物相演变

随温度升高,由于各种结合水,如物理吸附水、化学结合水以及羟基等的失去,会导致铝硅酸盐无机聚合物及其复合材料的失重,同时伴随着相应的热效应。

(i) 铝硅酸盐无机聚合物。通过热重/差热分析(图1(a))^[9]发现钾激发铝硅酸盐无机聚合物(KGP)在室温~220℃表现出最大失重量,这主要是表面和孔隙的吸附水脱除所致。该失水过程为吸热过程,在差热分析(DTA)曲线上出现显著的吸热峰。220~600℃进一步失重则主要是羟基缩聚生成水分子挥发所致,反应如下:

其中,T为Al或Si,且缩聚能排列顺序为Si-O-Al>Si-O-Si>Al-O-Al。羟基缩聚为放热过程,而水分子挥发为吸热过程,二者同时发生的总热效应为放热,对应该温度区间内DTA曲线上的宽化放热峰。DTA曲线在980℃附近出现1个尖锐放热峰,是晶化出石榴石相所致。X射线衍射(XRD)分析结果证明了高温下石榴石的形成(图1(b))。KGP从室温(RT)~900℃均为非晶态;经950℃高温处理后,析晶出四方石榴石相的衍射峰;1000℃高温处理后衍射峰强度增加,KGP

图1 (a) KGP的热重(TG/DTA)分析曲线; (b) 升至不同温度未保温处理后 XRD 图^[9]

Figure 1 TG/DTA (a) and XRD (b) results of KGP upon heating^[9]

晶化加剧;再经1025℃处理后,生成大量石榴石。Kriven研究组^[6]也发现处理温度越高、保温时间越长,析晶程度越高。

Rasmussen等人^[19]和Denry等人^[20]在石榴石中引入Cs⁺(以铯榴石或碳酸铯形式)后,高温立方石榴石相能够稳定至RT,且能够显著降低材料的热膨胀系数,改善了榴石陶瓷的尺寸稳定性。根据铝硅酸盐聚合物的合成特性,只需改变初始碱溶液的化学组成,就可将Cs⁺十分方便地引入到材料体系中。本课题组^[21]采用铯离子等量替代部分钾离子,对铝硅酸盐无机聚合物(Cs_xK_{1-x}GP)的热演变规律进行研究,结果表明在连续加热情况下,各聚合物表现出类似的失重趋势;但是Cs⁺含量增加,结晶峰温度降低,表明离子半径较大的Cs⁺对铝硅酸盐聚合物的稳定作用高于较小离子半径的K⁺,从而有利于室温下铝硅酸盐聚合物的有序排布,继而促进其高温下的晶化,这种现象在只以Cs⁺为激发离子时更为明显^[11]。而XRD结果显示(图2),Cs_xK_{1-x}GP(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)经

1200℃处理2 h后,所有聚合物材料均结晶生成石榴石相,并且从各特征衍射峰的强度变化可以观察到四方相和立方相的相对含量此消彼长的变化趋势. Cs^+ 含量增加,四方石榴石相逐渐减少,立方石榴石相逐渐增多;当 Cs^+ 含量达到20%(原子数百分含量,下同)时($x=0.2$),结晶相完全转变为立方石榴石相,表明高温立方相完全被稳定至室温; Cs^+ 含量继续增加时,物相组成不再改变.

(ii) 铝硅酸盐无机聚合物基复合材料. 铝硅酸盐无机聚合物基复合材料的热失重规律相对复杂,但是有关研究对扩大铝硅酸盐无机聚合物的实际应用十分必要. 本课题组^[22]研究了碳纤维/铝硅酸盐无机聚合物复合材料的热失重曲线(图3(a)),并与KGP进行对比. 在中低温($T < 800^\circ\text{C}$)区域,二者的失重规律类似,是由于失去各种结合水所导致;显著不同的是,在高温区域($T > 1100^\circ\text{C}$)复合材料表现出进一步的失重,这主要是基体和碳纤维之间的界面化学反应生成碳化硅和一氧化碳气体所引起.

铝硅酸盐无机聚合物基复合材料经1100~1300℃高温处理后,完全转变为碳纤维/石榴陶瓷基复合材料(图3(b));但是经1400℃高温处理后,复合材料中除石榴石晶相外还出现了SiC衍射峰,表明此时纤维和铝硅酸盐聚合物发生了剧烈的界面反应. 通过热力学计算推导出理论反应温度为1782 K (1509℃),这明显高于实际反应温度,与传统的碳纤维强韧氧化硅(C_f/SiO_2)体系持平^[23]. He等人^[22]将其归因于不同的基体化学组成. 由于K-O键的键能比

图2 $\text{Cs}_x\text{K}_{1-x}\text{GP}$ 经1200℃陶瓷化处理后产物的XRD图谱^[11]

Figure 2 XRD results of $\text{Cs}_x\text{K}_{1-x}\text{GP}$ after being treated at 1200℃^[11]

图3 碳纤维强韧铝硅酸盐无机聚合物的TG分析(a)和经不同温度陶瓷化处理后的XRD图谱(b)^[22]

Figure 3 TG (a) and XRD (b) results of $\text{C}_f/\text{geopolymer}$ composite upon heating^[22]

Si-O 的键能弱得多, Si^{4+} 能把K-O上的氧离子拉在自己的周围,使桥氧(与2个 Si^{4+} 相连的氧)断裂,导致 SiO_4 由架状结构变为层状、链状、环状甚至岛状结构,其熔点和高温下的黏度均下降^[24]. 在复合材料体系中,低黏度基体会使基体中离子扩散速度更为迅速,致使界面在较低温度下即可发生,且随温度升高反应越来越剧烈.

Lin等人^[25]发现 Al_2O_3 颗粒对热失重的影响较小,但是明显提高了铝硅酸盐无机聚合物的析晶温度(提高~30℃),这主要是由于 Al_2O_3 在铝硅酸盐无机聚合物中以惰性颗粒形式存在,在高温下其提高了铝硅酸盐聚合物的黏度,导致颗粒间及颗粒内原子扩散速度减慢,形核困难,故析晶温度提高.

1.2 热收缩演变

加热过程中,随着各种结合水失去以及高温下

颗粒的黏性流动, 铝硅酸盐无机聚合物及其复合材料收缩, 即: (1) 结构弹性; (2) 脱水收缩; (3) 脱羟基收缩; (4) 烧结致密化。

(i) 铝硅酸盐无机聚合物. He等人^[9]通过研究连续加热过程中KGP的尺寸变化(图4(a))解释了各阶段热致收缩机制: 第I阶段(RT~100℃)只有表面吸附水挥发, KGP收缩微小; 第II阶段(100~220℃)KGP出现较大收缩, 约占总收缩量的10%, 主要来自于毛细管收缩, 即KGP主要失去毛细管吸附水, 形成毛细管压力, 导致KGP出现明显收缩; 第III阶段(220~700℃)KGP脱羟基并以水分子形式失去, 收缩较小; 第IV阶段(700℃以上)KGP收缩最为明显, 约占总收缩量的70%, 主要由黏性烧结引起. Bell等人^[6]也发现了该尺寸变化规律, 但是烧结阶段起始温度较高(850℃), 这主要是由铝硅酸盐无机聚合物的硅铝比不同所致. Bell等人^[6]采用的硅铝比为2, 而He等人^[9]采用的硅铝比为2.5, 硅铝比越高, 其偏离石榴石的

理论化学组成(Si:Al=2)越远, 高温下液相含量越多, 越有利于材料实现黏性烧结致密化。

铯离子等量替代钾离子的铝硅酸盐无机聚合物 $Cs_xK_{1-x}GP(x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4)$ 表现出类似于KGP的尺寸变化规律, 但 Cs^+ 含量增加, 第IV阶段的起始温度逐渐升高, 由700℃提高至900℃, 说明 Cs^+ 含量高的铝硅酸盐聚合物更加难熔. Bell等人^[11]发现CsGP直到1200℃黏性烧结阶段仍未出现, 而此时已经出现了大量的石榴石晶相. 另外在 $Cs_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 的四元相图^[16]上, 在 $K_{(1-0.7)}Cs_{(0-0.4)}AlSi_2O_6$ 成分范围内并没有发现低共熔点相存在, 因此 Cs^+ 含量增加致密化阶段延后。

(ii) 铝硅酸盐无机聚合物复合材料. 随温度升高, 碳纤维/铝硅酸盐无机聚合物复合材料也表现出尺寸收缩规律(图4(b))^[22]. 与基体类似, 在沿纤维径向和轴向均表现出相似的热收缩规律, 但是沿纤维径向的收缩远大于轴向. 在高温下, 基体由于黏性流动将实现致密化, 而纤维保持尺寸稳定. 因此, 沿纤维轴向上, 基体收缩受碳纤维限制, 复合材料收缩较小; 而垂直纤维方向上基体的收缩基本不受限制, 故收缩较大。

Lin等人^[25]研究了氧化铝颗粒对铝硅酸盐无机聚合物复合材料热收缩行为的影响. 他们发现, 氧化铝的加入能够显著降低复合材料高温下的热收缩, 并提高尺寸稳定性, 尤其在处理温度为800~1400℃时更明显。

2 晶化动力学

铝硅酸盐聚合物处于较高的自由能状态, 具有向能量较低的非晶态或晶态转变的趋势. 在固化过程中, 由于与碱金属离子和铝硅原子相连的羟基和水分子的存在, 材料中的原子难以重新排列和分布, 从而形成混乱的非晶态结构. 然而这种非晶态结构是热力学上的亚稳态, 在较高温度下失去水分子和羟基后有向排列更紧密、更稳定的状态转变的趋势, 以降低其化学位. 这个由亚稳的非晶态向稳定的晶态转变的过程即晶化过程, 它是原子逐步获得能量, 增加活动能力, 达到激活状态(越过能量势垒)发生扩散并重新形核和长大的过程. 本课题组^[9]采用非等温固相转变动力学模型, 利用DTA系统导出KGP的晶化动力学参数. 结果表明, KGP的结晶活化能 E_c 为455.9 kJ/mol.

图4 热收缩曲线. (a) KGP^[9]; (b) C_f/KGP 复合材料^[22]. dL/dL_0 是指特定温度的尺寸变化率

Figure 4 Thermal shrinkage curves of geopolymer^[9](a) and C_f /geopolymer composite^[22](b)

采用不同方法制备石榴石的结晶活化能不同. Zhang等人^[26]采用水热法合成了石榴石前驱体, 计算出其结晶活化能为125 kJ/mol, 远低于KGP的结晶活化能, 这可能是材料微观尺度上成分的均匀性不同所致. 水热法合成石榴石前驱体成分在分子尺度上非常均匀; 而KGP为固相反应产物, 成分在分子尺度上不均匀, 使其在由非晶结构向晶体结构转化的过程中原子需要跨过更高的势垒来完成结构重构. Takei等人^[27]在莫来石结晶动力学研究中发现了类似规律.

KGP的晶化指数为3.89, 接近4, 因此其晶化机制为三维均匀晶化. 采用类似的方法, He等人^[21]进一步计算了 $\text{Cs}_{0.2}\text{K}_{0.8}\text{GP}$ 的结晶动力学参数(表1), 20%铯离子等量替代钾离子后, E_c 降低为278.4 kJ/mol, 晶化指数提高为4.1, 表明铯离子能够促进铝硅酸盐无机聚合物的结晶过程.

3 显微组织结构演变

3.1 铝硅酸盐无机聚合物显微组织结构演变

Bell等人^[6]研究发现KGP由纳米粒子组成, 随温度升高粒子逐渐粗化, 同时水分蒸发所留下的纳米凝胶孔逐渐被排出, 最终材料实现致密化. 随温度升高, KGP的表观密度呈上升趋势, 而比表面积呈下降趋势, 这与显微形貌变化规律相一致. Duxson等人^[7,28]也报道了硅铝比介于1~2的KGP同样的变化趋势.

KGP高温处理后出现弥散分布的石榴石晶粒、玻

璃相基体以及腐蚀过程中部分石榴石晶粒被腐蚀掉而残留的凹坑(图5)^[10]. 处理温度升高, 石榴石含量逐渐升高, 晶粒尺寸变化不大. 在铝硅酸盐聚合物中偏高岭土未完全溶解, 即偏高岭土中的 AlO_4 没有完全连接到聚合物结构上, 从而使聚合物中起平衡 AlO_4 负电荷作用的 K^+ 会部分以自由 K^+ 形式存在. 在加热时, 这些自由 K^+ 能与 Si-O 和 Al-O 基团反应生成碱金属硅酸盐和铝酸盐, 而这些反应产物难结晶, 故多数会以玻璃相的形式遗留下来. 另外, 随氧化硅含量增加或者碱金属离子半径减小, 这种非晶相的形成趋势会增大.

KGP是具有纳米孔和纳米颗粒相间分布网状结构的铝硅酸盐聚合物非晶相. 这些纳米孔是固化过程中水分子挥发所留下的凝胶孔, 同样的纳米孔结构在 Na^+ 激发铝硅酸盐聚合物中也存在^[29]. KGP试样在800℃保温处理30 min后结构变得更为致密, 同时, 从非晶的无机聚合物基体中开始析出纳米级石榴石纳米晶^[10]. 经1000℃保温2 h处理后, 亚结构组织也发育得非常清晰, 为典型的四方相石榴石所具有的明暗相间的板条状及针状特征. 这些板条状和针状的孪晶组织是其在降温过程中发生的立方相→四方相的位移型相变形成的.

温度升高, $\text{Cs}_x\text{K}_{1-x}\text{GP}$ 也表现出类似于KGP的显微组织结构演变趋势, 如颗粒粗化、致密度增加、凝胶孔排出、最终致密化等. 此外, 随 Cs^+ 含量增加, 孪晶特征逐渐减弱(图6), 且当采用20%(原子数百分含

表 1 KGP无机聚合物陶瓷化前后的力学性能对比^[10]
Table 1 Mechanical properties of Leucite and KGP^[10]

材料	致密度(%)	抗弯强度(MPa)	弹性模量(GPa)	断裂韧性($\text{MPa m}^{1/2}$)	维氏硬度(GPa)
KGP	—	12.3±1.2	10.3±1.2	0.2±0.04	0.68±0.04
石榴石陶瓷 ^[10]	93	70.0±6.8	65.0±6.3	1.3±0.16	7.39±0.24
石榴石陶瓷 ^[34]	98	114.2±7.5	—	2.21	8.49

图 5 不同温度处理后 KGP 的断面经腐蚀后形貌^[10]. (a) 800℃; (b) 900℃; (c) 950℃; (d) 1000℃

Figure 5 SEM results of KGP after heat treatment in different temperature and HF corrosion^[10]. (a) 800℃; (b) 900℃; (c) 950℃; (d) 1000℃

图6 $\text{Cs}_x\text{K}_{1-x}\text{GP}$ 陶瓷化产物的 TEM 形貌^[10]. (a) $x=0$; (b) $x=0.1$; (c) $x=0.2$
Figure 6 TEM images of $\text{Cs}_x\text{K}_{1-x}\text{GP}$ ^[10]. (a) $x=0$; (b) $x=0.1$; (c) $x=0.2$

量) Cs^+ 等量替代 K^+ 后, 观察不到孪晶存在, 表明白榴石完全转变为稳定立方相结构^[21].

3.2 复合材料的显微组织结构演变

He等人^[22]研究结果显示(图7(a)~(d)), 高温处理使复合材料表面产生大量垂直于纤维方向的裂纹, 并且在较低的处理温度下(1000°C)裂纹相互连通将复合材料分割成若干大小约 $200\ \mu\text{m}$ 的区间. 一方面, KGP内部吸附水和结晶水的逐渐失去导致了其体积具有收缩的趋势, 然而纤维的存在对聚合物的收缩形成障碍由此导致应力的集中. 另一方面由于KGP基体的强度相对较低, 因此应力的集中导致材料基体发生开裂, 形成裂纹. 然而, 随着处理温度的升高, 在 1100°C 时复合材料表面的裂纹密度增加, 而裂纹则呈现了较大程度的闭合, 这是由于复合材料中基体的进一步烧结致密化造成的. 同时裂纹的长宽分别约为 100 和 $50\ \mu\text{m}$, 并且在裂纹之间有大量的保持完好的桥连纤维, 说明纤维对裂纹产生后复合材料的整体性有一定的保障作用. 进一步研究发现采用 $30\%\text{SiO}_2$ (重量分数)溶胶能够有效地弥合此缺陷, 将致密度由弥合前的 $\sim 78\%$ 提高至弥合后的 $\sim 94\%$. 处理温度进一步提高至 1300 和 1400°C , 基体材料高温收缩导致了复合材料内部应力的进一步增大, 由此材料表面的裂纹逐步扩展, 并且桥连纤维变细, 纤维受损严重. 这可能有2个原因: (1) 界面反应, 即温度高于 1170°C 时界面反应开始发生, 生成 CO 气体, 严重损害碳纤维完整性; (2) 碳纤维的引入使铝硅酸盐聚合

物成分偏析, 从而使高温下低熔点物质如 $\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ 挥发, 与桥连纤维反应, 使纤维弱化.

4 铝硅酸盐聚合物转化陶瓷及其复合材料的性能

4.1 铝硅酸盐无机聚合物陶瓷化产物性能

(i) 力学性能. Xie等人^[30]与He等人^[10]研究发现KGP转化成榴石陶瓷后(表1)的各项力学性能指标均显著升高, 与文献报道的白榴石玻璃陶瓷力学性能基本一致. 例如, Cesar等人^[31]报道白榴石基牙科陶瓷的断裂韧性和硬度分别为 $0.82\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 $5.69\ \text{GPa}$; Sheu等人^[32]采用溶胶-凝胶法制备了白榴石先驱体粉体, 1100°C 高温烧结后的抗弯强度为 $80\ \text{MPa}$; Hashimoto等人^[33]采用热压法制备了白榴石陶瓷, 其抗弯强度、断裂韧性和硬度达到了 $173\ \text{MPa}$, $2.3\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 $5.3\ \text{GPa}$. 另外, 白榴石($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)还具有较强的抗蠕变能力; 铯榴石($\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)则表现出和钇铝石榴石相近的抗高温蠕变性能, 因此使它成为先进陶瓷复合材料的理想基体材料, 可望用于航空航天隔热、隔热和耐热结构材料.

Xie等人^[8]首先制备KGP, 将固化后的KGP粉磨, 将粉体冷等静压成型, 随后高温陶瓷化处理, 获得了更高的致密度, 从而得到更高的各项力学性能. 而He等人^[10]首先制备KGP, 然后将固化后的KGP采用适当的高温处理工艺进行陶瓷化处理获得榴石陶瓷, 虽然致密度和力学性能稍差, 但保持了KGP低温

图7 C_f/KGP 复合材料经不同温度处理后的表面显微形貌^[22]. (a) 1000°C ; (b), (c) 1100°C ; (d) 1400°C

Figure 7 SEM of C_f/KGP after being treated at different temperature^[22]. (a) 1000°C ; (b), (c) 1100°C ; (d) 1400°C

固化成型复杂形状构件的特点(图S1),成功由KGP转化制备了多种形状的构件,因此该工艺更低能环保,有利于扩大其应用范围。

(ii) 热学性能. He等人^[21]发现由KGP转化而成的石榴石在400℃附近表现出快速体积膨胀(图S2),原因是其由低温四方相转变成了高温立方相^[34]. 其在25~1200℃间的平均热膨胀系数为 $15.4 \times 10^{-6} \text{℃}^{-1}$.

在石榴石中引入Cs⁺(以铯榴石或碳酸铯形式)后,高温立方石榴石相能够稳定至室温,并且材料的热膨胀系数能够显著降低. 本课题组研究了Cs_xK_{1-x}GP陶瓷化产物的热膨胀行为(图S2(a)). 当Cs⁺替代量为10%时,400℃附近的体积膨胀显著降低,且在Cs⁺替代量为20%时完全消失,也进一步说明Cs⁺替代量为20%时石榴石完全变为高温立方石榴石晶相. 同时随Cs⁺含量增加,陶瓷化产物的热膨胀系数基本呈指数形式降低(图S2(b)),说明Cs⁺替代K⁺起到了良好的降低石榴石热膨胀系数的效果,可在较大范围内($(14 \sim 7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)对基体进行热膨胀系数的调控.

然而,由铝硅酸盐无机聚合物所获得的榴石陶瓷仍具有较高的热膨胀系数,这不仅会造成材料服役过程中的尺寸失稳,而且在复合材料中也会造成界面失配(尤其在以碳纤维作为增强相的复合材料中更为明显). 如何由铝硅酸盐无机聚合物获得低膨胀陶瓷同时兼具优良的力学和热物理性能,将是该领域亟待解决的问题.

4.2 铝硅酸盐无机聚合物转化陶瓷基复合材料的性能

(i) 力学性能. 陶瓷化温度对C_f/KGP力学性能的影响非常显著^[22]. 在宽阔的处理温区内,尤其是1100~1200℃进行陶瓷化处理后,复合材料的力学性能均可实现明显改善. 经1100℃处理后,抗弯强度和断裂功达到最大值,较未陶瓷化处理复合材料分别提高了102.3%和84.7%.

进一步采用30%SiO₂(质量分数)溶胶对1100℃陶瓷化处理后的复合材料进行再浸渍处理^[35]. 发现浸渍后,复合材料的室温强度进一步提高了35.6%,同时浸渍后复合材料表现出优异的高温力学性能.

这种高温下强度增加的反常现象在其他含有硅氧元素的材料中也存在. 例如,熔石英陶瓷的抗弯强度由室温下的49.8 MPa升高到1000℃时的76.9 MPa,

强度提高了54.4%^[36]; SiO₂+5%Si₃N₄(体积分数)和SiO₂+5%Si₃N₄(体积分数)+10%C_f(体积分数)2种复合材料在1000℃强度均获得大幅度增长,比其各自的室温强度分别提高了77.0%和77.4%^[37]; 52%C_f(体积分数)+SiC+20%Y₂O₃(重量分数)-Al₂O₃-CaO复合材料的强度在1000℃增加了62.5%^[38]. 这种强度的增加皆归因于高温下非晶相软化所引起的裂纹钝化. 对C_f/榴石复合材料体系而言,主要有以下4个方面的原因促进了复合材料在高温下强度的提高: (1) 由于在纤维轴向,基体的热膨胀系数远高于碳纤维,高温下基体的膨胀会使复合材料内的部分裂纹弥合,从而使碳纤维免于氧化损伤; (2) 基体中除了含有石榴石晶体外,还含有一定量硅酸盐玻璃相,高温下发生软化有利于提高复合材料的裂纹容忍度并且促进纤维的拔出; (3) 复合材料从高温冷却至室温过程中产生的残余应力使基体受拉、纤维受压,高温测试时,基体的膨胀使复合材料内的残余应力释放,也有益于复合材料力学性能的提高.

(ii) 抗氧化性能. He^[39]的研究结果发现浸渍SiO₂溶胶后C_f/榴石陶瓷基复合材料具有更为优异的抗氧化性能. 与浸渍前复合材料相比,碳纤维氧化初始温度和耗尽温度分别提高了107和204℃,同时,在高温段可以观测到浸渍后复合材料具有更缓慢的碳纤维氧化速率. 抗氧化性能提高主要是由于溶胶-SiO₂浸渍后复合材料致密度显著提高,能够有效阻止碳纤维与氧原子的接触,并降低氧原子在复合材料内的扩散速度.

对该系复合材料的中温等温抗氧化性能(图S3)研究发现,其经500℃氧化60 min后,与原始抗弯强度(即未氧化复合材料的抗弯强度)相比,复合材料的抗弯强度仅有小幅降低,下降大约9.4%; 在700和900℃氧化后复合材料的抗弯强度下降幅度较大,分别下降34.9%和53.4%,表明该系复合材料具有较为优异的中温($T \leq 900 \text{℃}$)抗氧化性能. 1100℃氧化60 min后,复合材料的抗弯强度陡然下降,仅为原始值的11.2%,说明此时多数碳纤维已经严重损伤.

虽然铝硅酸盐无机聚合物获得的碳纤维/榴石陶瓷基复合材料表现出较高的力学性能和较为优异的中温抗氧化性能,然而碳纤维和榴石之间的界面失配包括物理失配(由热膨胀系数差异引起)和化学失配(高温下的碳纤维和基体的界面反应)仍较严重,因

此榴石基体的热膨胀系数调控使其与碳纤维相匹配, 碳纤维的表面改性将是未来的工作重点。

5 展望

铝硅酸盐聚合物技术为低成本制备高性能白榴石及其复合材料提供了一种新途径, 所制备的白榴石具有可调节的热学性能, 并且其复合材料不仅表现出较高的室温和高温力学性能, 而且具有优良的中温抗氧化性能, 因此在耐热结构材料领域具有一定的应用前景。铝硅酸盐无机聚合物陶瓷化的发展趋势主要集中在以下几个方面:

(1) 进一步在微细观层次, 揭示铝硅酸盐聚合物的陶瓷化机制, 阐明碱金属离子种类和含量以及多种增强相对复合材料热演变过程和晶化动力学的影响规律, 为铝硅酸盐聚合物途径制备高性能陶瓷材

料及复合材料提供理论依据与实验指导。

(2) 利用铝硅酸盐无机聚合物优良的流变性能及能够直接转化制备陶瓷材料的特性, 开发复杂形状构件的一体化关键成型技术以及结构-功能于一体的复合材料, 系统研究制备工艺、增强相铺排方式和表面修饰等参数对复合材料的界面结构、力学、热学、电学和吸波等性能的影响规律, 实现复合材料的设计、结构、性能、制造一体化。

(3) 进一步深入研究制备的榴石陶瓷及其复合材料在高温、气流、粒子流及加载等复杂环境下的损伤机理, 研究该系陶瓷材料性能的宏观、微观演变规律, 控制材料的失效与破坏, 建立该系复合材料在不同服役条件下的性能数据库, 为其在发动机防热罩、高超飞行器大面积防热、机舱隔板等不同部位上的应用提供理论指导及数据支持。

参考文献

- Davidovits J. Geopolymers-inorganic polymeric new materials. *J Therm Anal*, 1991, 37: 1633–1656
- Davidovits J, Davidovics M. Geopolymer-ultra-high temperature tooling material for the manufacture of advanced composites. In: *International Sample Technical Conference Series*, 1991, 36: 1939–1949
- Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis J L, et al. Geopolymer technology: The current state of the art. *J Mater Sci*, 2007, 42: 2917–2933
- Nair B G, Zhao Q, Cooper R F. Geopolymer matrices with improved hydrothermal corrosion resistance for high-temperature applications. *J Mater Sci*, 2007, 42: 3083–3091
- Papakonstantinou C G, Balaguru P, Lyon R E. Comparative study of high temperature composites. *Compos B Eng*, 2001, 32: 637–649
- Bell J L, Driemeyer P E, Kriven W M. Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers. Part II: K-based geopolymer. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92: 607–615
- Duxson P, Lukey G C, van Deventer J S J. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part I—Physical evolution. *J Non-Cryst Solids*, 2006, 352: 5541–5555
- Xie N, Bell J L, Kriven W M. Fabrication of structural leucite glass-ceramics from potassium-based geopolymer precursors. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93: 2644–2649
- He P G, Jia D C, Wang M R, et al. Thermal evolution and crystallization kinetics of potassium-based geopolymer. *Ceram Int*, 2011, 37: 59–63
- He P, Jia D, Wang S. Microstructure and integrity of leucite ceramic derived from potassium-based geopolymer precursor. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33: 689–698
- Bell J L, Driemeyer P E, Kriven W M. Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers. Part I: Cs-based geopolymer. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92: 1–8
- Yanase I, Tamai S, Kobayashi H. Low-thermal-expansion properties of sodium- and lithium-substituted cubic cesium leucite compounds. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86: 1360–1364
- Yanase I, Ichiyoshi K, Kobayashi H. Structural phase transition of Na-substituted Cs-leucite compounds in the range 123–1173 K. *Solid State Commun*, 2006, 139: 1–4
- Yanase I, Tamai S, Matsuura S, et al. Fabrication of low thermal expansion porous body of cubic cesium-deficient type pollucite. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25: 3173–3179
- Dove M T, Cool T, Palmer D C, et al. On the role of Al-Si ordering in the cubic-tetragonal phase transition of leucite. *Am Miner*, 1993, 78: 486–492
- Bedard R L, Broach R W, Flanigen E M. Leucite-pollucite glass ceramics: A new family of refractory materials with adjustable thermal-expansion. *MRS Online Proc Lib*, 1992, 271: 119–123

- 17 Palmer D C, Dove M T, Ibberson R M, et al. Structural behavior, crystal chemistry, and phase transitions in substituted leucite: High-resolution neutron powder diffraction studies. *Am Miner*, 1997, 82: 16–29
- 18 Chen X B, Zhang B Y, Xing L Y. Application and development of advanced polymer matrix composites (in Chinese). *Mater China*, 2009, 28: 2–12 [陈祥宝, 张宝艳, 邢丽英. 先进树脂基复合材料技术发展及应用现状. *中国材料进展*, 2009, 28: 2–12]
- 19 Rasmussen S T, Groh C L, O'Brien W J. Stress induced phase transformation of a cesium stabilized leucite porcelain and associated properties. *Dent Mater*, 1998, 14: 202–211
- 20 Denry I L, Mackert J R, Holloway J A, et al. Effect of cubic leucite stabilization on the flexural strength of feldspathic dental porcelain. *J Dent Res*, 1996, 75: 1928–1935
- 21 He P, Jia D, Wang M, et al. Effect of cesium substitution on the thermal evolution and ceramics formation of potassium-based geopolymer. *Ceram Int*, 2010, 36: 2395–2400
- 22 He P, Jia D, Lin T, et al. Effects of high-temperature heat treatment on the mechanical properties of unidirectional carbon fiber reinforced geopolymer composites. *Ceram Int*, 2010, 36: 1447–1453
- 23 Wen G W. Investigation of the discontinuous phases reinforced fused silica composites (in Chinese). Doctor Dissertation. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1996. 38–45 [温广武. 不连续体增强熔石英陶瓷复合材料的研究. 博士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1996. 38–45]
- 24 Zhou Y D. Physical and Chemical Properties of Inorganic Materials (in Chinese). Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1992. 220–222 [周亚栋. 无机材料物理化学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1992. 220–222]
- 25 Lin T S, Jia D C, He P G, et al. Thermo-mechanical and microstructural characterization of geopolymers with α - Al_2O_3 particle filler. *Int J Thermophys*, 2009, 30: 1568–1577
- 26 Zhang Y, Wu J, Rao P, et al. Low temperature synthesis of high purity leucite. *Mater Lett*, 2006, 60: 2819–2823
- 27 Takei T, Kameshima Y, Yasumori A, et al. Crystallization kinetics of mullite from Al_2O_3 - SiO_2 glasses under non-isothermal conditions. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21: 2487–2493
- 28 Duxson P, Lukey G C, van Deventer J S J. The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2—Phase stability and structural development. *J Non-Crystal Solids*, 2007, 353: 2186–2200
- 29 Blackford M G, Hanna J V, Pike K J, et al. Transmission electron microscopy and nuclear magnetic resonance studies of geopolymers for radioactive waste immobilization. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90: 1193–1199
- 30 Xie N, Bell J L, Kriven W M. Fabrication of structural leucite glass-ceramics from potassium-based geopolymer precursors. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93: 2644–2649
- 31 Cesar P F, Gonzaga C C, Okada C Y, et al. Variables that affect the indentation fracture testing (IF) of a dental porcelain. *Mater Sci Forum*, 2003, 415–418: 663–668
- 32 Sheu T S, O'Brien W J, Rasmussen S T, et al. Mechanical properties and thermal expansion behaviour in leucite containing materials. *J Mater Sci*, 1994, 29: 125–128
- 33 Hashimoto S, Sato F, Honda S, et al. Fabrication and mechanical properties of sintered leucite body. *J Ceram Soc Jpn*, 2005, 113: 488–490
- 34 Hatch D M, Ghose S, Stokes H T. Phase transitions in leucite, KAlSi_2O_6 —I. Symmetry analysis with order parameter treatment and the resulting microscopic distortions. *Phys Chem Miner*, 1990, 17: 220–227
- 35 He P, Jia D, Wang M, et al. Improvement of high-temperature mechanical properties of heat treated C_f /geopolymer composites by sol- SiO_2 impregnation. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30: 3053–3061
- 36 Jia D, Zhou Y, Lei T. Ambient and elevated temperature mechanical properties of hot-pressed fused silica matrix composite. *J Eur Ceram Soc*, 2003, 23: 801–808
- 37 Lyons J S, Starr T L. Strength and toughness of slip-cast fused-silica composites. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77: 1673–1675
- 38 Yoshida K, Yano T. Room and high-temperature mechanical and thermal properties of SiC fiber-reinforced SiC composite sintered under pressure. *J Nucl Mater*, 2000, 283–287: 560–564
- 39 He P G. Processing and characterization of the C_f /geopolymer derived ceramic matrix composites (in Chinese). Doctor Dissertation. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011 [何培刚. C_f /铝硅酸盐聚合物及其转化陶瓷基复合材料的研究. 博士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011]

Progress on the formation of ceramics and ceramic-based composites through geopolymer precursors

HE PeiGang^{1,2}, YANG ZhiHua^{1,2}, DUAN XiaoMing^{1,2}, JIA DeChang^{1,2}, WANG ShengJin^{1,2} & ZHOU Yu^{1,2}

¹Institute for Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China;

²School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

Geopolymers have the advantages of being low cost, environmentally friendly, fabricated at low temperature, and possessing sound heat resistant and tunable thermal properties. They have extensive potential applications in the aerospace, nuclear, and chemical industries. As geopolymers are prepared at room temperature, diverse kinds of reinforcement, such as ceramic fillers, carbon nanotubes, and short or continuous fibers, can be easily applied. Therefore, together with proper high-temperature heat treatment, the geopolymer technique provides a novel route for the preparation of high-performance ceramics and their composites. This would be coupled with the advantages of being environmentally friendly and low cost. Upon heating, the geopolymer underwent evaporation of water, dehydroxylation, particle rearrangement, viscous sintering, nucleation and crystallization, and a new kind of glass ceramic, leucite, with high-strength, high melting point, and adjustable coefficient of thermal expansion, was obtained. On increasing the cesium substitution in place of the potassium, the amount of stabilized leucite increased and with 20 at% cesium substitution, leucite was fully stabilized in the cubic phase and the thermal expansion coefficient decreased sharply. After proper heat treatment, the C_f/geopolymer composite could be directly converted into the carbon fiber-reinforced leucite ceramic matrix composites, and the mechanical properties were greatly enhanced. For the carbon-fiber-reinforced K-based geopolymer composite heat treated at 1100°C, flexural strength, work of fracture and Young's modulus reach their highest values, increasing by 102.3%, 29.1%, and 84.7%, respectively, relative to their original state before heat treatment. The increased strength was attributed to the cracks blunting and release of residual strength based on the integrity of the carbon fiber. The impregnated composites also showed considerable isothermal oxidation resistance, and after being oxidized at 900°C for 60 min, the composites still retained approximately 50% of the original value. Therefore, geopolymer technology together with high-temperature heat treatment provides a new method to fabricate composites with low cost and high specific strength, which might be attractive for applications at elevated temperature. We report the progress on the thermal evolution, crystallization kinetics, and evolution of the microstructure and properties of geopolymers and carbon-fiber-reinforced geopolymer composites. Future research directions are also presented.

geopolymer, leucite, composite, coefficient of thermal expansion, high-temperature mechanical properties

doi: 10.1360/N972014-00495

补充材料

图 S1 圆片(a)和子弹头(b)状 KGP 试样陶瓷化前后的形状与尺寸变化

图 S2 Cs_xK_{1-x}GP 陶瓷化产物的热膨胀曲线(a)和热膨胀系数(b)

图 S3 不同温度氧化 1 h 后 C_f/榴石陶瓷基复合材料的力学性能

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.