

中国科学院上海硅酸盐研究所

博士学位论文

年 月 日

编号:

分类号_____密级_____

UDC^{注1}_____

学 位 论 文

纤维补强复合材料的界面及其力学性能的研究

(题 名)

(副 题 名)

张 玉 峰

(作者姓名)

指导教师姓名 郭景坤 职务 所长 职称 研究员 学位 _____

上海硅酸盐研究所 长宁路865号

申请学位级别 工学博士 专业名称 无机非金属材料 _____

论文提交日期 1993.6.10. 论文答辩日期 _____

学位授予单位和日期 上海硅酸盐研究所学位委员会 _____ 年 月 日

答辩委员会主席 林栋樑 _____

评阅人 施天兰 _____

李 强 _____

19 年 月 日

摘 要

纤维、基体的界面结合是影响纤维补强复合材料力学性能的一个重要因素，也是纤维补强复合材料性能设计的基础。本工作选择以连续纤维补强微晶玻璃为对象，用DTA、XRD、SEM、TEM和HREM等分析手段，着重研究了纤维、基体界面的物理和化学结合情况以及它们对纤维补强复合材料力学性能的影响。

在微晶玻璃基体材料的研究方面，制备出一系列具有不同热膨胀系数的微晶玻璃材料，所用方法工艺过程简单，制备周期短，并适合于大规模的生产。在研究中还发现， MgO 加入前微晶化处理和加入后微晶化处理所析出的晶相有明显的不同。制备出的LCMAS系微晶玻璃的热膨胀系数随 MgO 加入量的增加而逐渐增大。

纤维补强复合材料的制备工艺对其力学性能有着严重的影响，烧结温度过高或过低都不利于纤维补强复合材料力学性能的提高，在烧结温度较低时，纤维、基体之间反而有较强的界面结合，纤维补强复合材料显示出较差的力学性能。当纤维补强复合材料分别采用绕丝法和铺设法成型时，发现在纤维补强复合材料的力学性能方面绕丝法优于纤维铺设法。在SiC纤维补强LCMAS微晶玻璃基复合材料中，发现纤维的拔出、界面的解离以及裂纹的弯曲和分支是纤维补强复合材料的主要增韧机理。

纤维补强复合材料的热膨胀系数匹配对其力学性能也有严重的影响，基体的热膨胀系数比纤维的过高或过低都不利于纤维补强复合材料力学性能的提高，当纤维的热膨胀系数和基体材料的热膨胀系数相接近时，纤维补强复合材料的抗折强度和断裂韧性均出现最大值。本工作还用单根纤维压出法来测定了纤维、基体间的界面剪切应力，发现当纤维、基体间的界面剪切应力较低时，纤维补强复合材料具有高的力学性能。

通过对纤维补强复合材料断裂时单根纤维受力情况进行分析得到了纤维补强复合材料的界面解离长度与界面剪切应力的关系式。纤维与基体的模量比过高不利于纤维补强复合材料的

界面解离，当纤维与基体的界面结合强度提高到一定值后，纤维补强复合材料的界面不再发生解离而使纤维补强复合材料出现脆性断裂，这与实验结果相当吻合。

纤维补强复合材料的界面结合情况借助于TEM和HREM等手段进行了观察和分析，对于LCMAS系微晶玻璃基复合材料，纤维、基体间有良好的界面结合，两者之间无明显的化学反应发生，裂纹可以沿着界面扩展，并且还发现当纤维补强复合材料进行热处理后，界面上有晶粒析出，裂纹可沿晶粒发生偏转。对于MAS微晶玻璃基复合材料，纤维与基体间有明显的化学反应，并使纤维与基体间有较强的界面结合，这种化学反应主要来自于基体中的晶核剂 TiO_2 ，它与SiC纤维反应生成TiC，使纤维、基体紧密地结合在一起，这也是SiC纤维/MAS微晶玻璃基复合材料出现脆性断裂的主要原因。

为了改善SiC纤维/MAS微晶玻璃基复合材料的界面结合，对SiC纤维的表面进行了涂层，发现当在SiC纤维表面涂覆C和 Nb_2O_5 时，纤维、基体间的结合并没得到大的改善，复合材料的力学性能也没有明显提高，而当在纤维的表面涂覆LCMAS I微晶玻璃后，它阻止了纤维与基体的接触，纤维补强复合材料断裂时，纤维的拔出明显，力学性能也得到大幅度的提高。

Abstract

The interfacial bonding between fibre and matrix is a main factor to affect the mechanical properties of fibre-reinforced composite, and is a base for designing fibre-reinforced composite. In this paper, effects of the physical and chemical interfacial bonding between fibre and matrix on the mechanical properties of composite were studied.

A series of glass-ceramics with different thermal expansion coefficient were obtained. The method of preparation glass-ceramic is different from traditional method and can be used for mass production. It was also found that the crystal phases in glass-ceramics were different, when MgO was added before and after crystallization. The thermal expansion coefficient of glass-ceramic became high gradually with MgO content increased.

The preparation technologies of fibre-reinforced composite can seriously influence its mechanical properties. When the hot-pressing temperature was lower, there was a strong interfacial bonding between SiC fibre and matrix and the composite showed the lower flexural strength and fracture toughness. When fibre-reinforced composites were formed using rolling fibre and immersing fibre, it was found that the mechanical properties of using rolling fibre was better than that of using immersing fibre. It was also found that the fibre pulling-out, debonding between fibre and matrix and crack deflecting were the main toughening mechanisms in this fibre-reinforced composite.

The difference of thermal expansion coefficient between fibre and matrix had a strong influence on the strength and toughness of composite. When thermal expansion coefficient of matrix was near to that of fibre, the composite showed excellent mechanical properties. In this paper, the shear stress between fibre and matrix was tested by pushing-out one fibre from matrix. The lower the interfacial shear stress between fibre and matrix in the composite, the better the mechanical properties of composite.

The relationship between interfacial bonding strength and interfacial debonding length was obtained by analyzing the stress applied on one fibre. High modulus ratio of fibre and matrix was

not beneficial to the interfacial debonding between fibre and matrix. When interfacial bonding was too high, there was a brittle fracture instead of interfacial debonding between fibre and matrix. It is coincident with the experimental results.

The interfaces between fibre and matrix were observed by TEM and HREM. There was no chemical bonding between SiC fibre and LCMAS glass-ceramic matrix, and crack can propagate along the interface. When SiC fibre/LCMASI glass-ceramic composite was heat-treated at 930°C for one hour, there were some small crystal particles in the interface layer and the crack deflected around these particles. There was a obviously chemical reaction between SiC fibre and MAS matrix in SiC fibre/MAS glass-ceramic composite. SiC can react with TiO_2 to produce TiC resulting to the SiC fibre/MAS glass-ceramic brittle fracture.

In order to improve the interfacial bonding between SiC fibre and MAS glass-ceramic composite, the surface of SiC fibre was coated with C, Nb_2O_5 and LCMASI glass-ceramic respectively. The mechanical properties of composite were improved little SiC fibre was coated with C and Nb_2O_5 . By coating of LCMASI glass-ceramic, which separated the SiC fibre and MAS glass-ceramic matrix, the reaction between SiC and TiO_2 was prevented. When composite fractured, fibre pulled-out from matrix obversely, and composite showed excellent mechanical properties.

目 录

摘要	
第一章 引言	. 1.
第二章 文献综述	. 2.
2.1 脆性基复合材料的发展状况	. 2.
2.2 复合材料的增强与增韧	. 13.
2.3 纤维补强复合材料的界面剪切应力	. 19.
第三章 材料的制备及测试方法	. 32.
3.1 材料及其制备	. 32.
3.2 材料性能及结构的测试	. 39.
第四章 微晶玻璃基体材料的研制	. 42.
4.1 纤维补强复合材料的设计原则	. 42.
4.2 微晶玻璃系统的选择	. 43.
4.3 微晶玻璃的研制	. 44.
4.4 Y-TZP的加入对微晶玻璃晶相和性能的影响	. 58.
第五章 纤维补强复合材料的制备	. 63.
5.1 纤维补强复合材料的烧结	. 63.
5.2 纤维含量与纤维补强复合材料力学性能的关系	. 66.
5.3 复合材料的制备工艺对其力学性能的影响	. 71.
第六章 纤维补强复合材料的解离与断裂分析	. 73.
6.1 纤维补强复合材料的界面结合与解离	. 73.
6.2 纤维补强复合材料的界面结合与断裂	. 78.
第七章 纤维补强复合材料的力学性能	. 81.
7.1 纤维补强复合材料的热膨胀系数匹配与其力学性能的关系	. 81.
7.2 纤维补强复合材料的界面结合对其力学性能的影响	. 85.
7.3 热处理对纤维补强复合材料力学性能的影响	. 92.
7.4 纤维补强复合材料的高温力学性能	. 97.
第八章 纤维补强复合材料的界面结合与显微结构	. 99.
8.1 LCMAS 微晶玻璃基复合材料的界面结合与显微结构	. 99.
8.2 MAS 微晶玻璃基复合材料的界面结合与显微结构	. 106.
8.3 纤维补强复合材料界面的化学分析	. 111.
结 论	. 119.
参考文献	. 121.

第一章 引言

众所周知, 陶瓷是一种脆性材料, 经过几代陶瓷科学工作者的努力, 已使得陶瓷材料的强度和断裂韧性大幅度的提高, 如增韧氧化锆^[1-5]、氮化硅^[6-8]等陶瓷材料, 其强度和断裂韧性都比传统陶瓷的高得多。但是这种陶瓷材料在断裂时仍旧出现灾难性的破坏。为了解决这一问题, 在近二、三十年间, 陶瓷工作者借鉴纤维补强树脂、橡胶等有机材料增加其强度和断裂韧性的方法^[9], 发展了以陶瓷和玻璃等脆性材料为基体的纤维(晶须)补强复合材料^[10-12]。经过纤维对陶瓷(玻璃)基体的补强, 其结果正象所预料的那样, 强度可提高几倍甚至十几倍, 断裂功增加三到四个数量级^[13]。

在复合材料的制备过程中发现, 纤维(晶须)补强的陶瓷和玻璃基复合材料并不都具有良好的力学性能, 它要受到许多因素的制约。除了复合材料中纤维与基体的模量比, 强度比^[14]以及复合材料的制备工艺外, 复合材料的力学性能在很大程度上取决于纤维(晶须)与基体间的界面结合, 因此, 纤维补强复合材料的界面结合成为一个热门课题, 近些年, 从纤维/基体界面性能的估计到界面的观察都已进行了大量的研究^[15, 16]。

尽管如此, 由于纤维补强复合材料的界面是一个集化学、物理、力学和材料制备于一体的前沿学科, 对其影响因素较多, 情况复杂, 在这方面目前还没有取得令人满意的结果。如何进一步探讨纤维补强复合材料的界面结合对其力学性能的影响, 并建立起纤维补强复合材料的制备工艺、微观结构和界面结合情况与力学性能的关系, 对实现纤维补强复合材料的性能设计具有十分重大的意义。在这种情况下, 本工作选用 Nicalon SiC 纤维和碳纤维与热膨胀系数和化学组成可变化的微晶玻璃复合, 进一步探讨了纤维补强复合材料的内应力和化学结合对其力学性能的影响。

第二章 文献综述

2.1 脆性基复合材料的发展状况

2.1.1 脆性基复合材料概述

一般说来,陶瓷和玻璃材料具有较低的原子数,强的和直接的离子和共价键结合以及高度密集的电子使得这类材料具有较低的密度、高的弹性模量、高的熔点、良好的化学稳定性以及低的热膨胀系数等优良特性;另一方面,也正是其结构的特点,在材料受到外力作用时,由于它不可能发生塑性变形和塑性流动而往往导致其出现灾难性的破坏。为了克服可缓解陶瓷和玻璃材料的脆性,陶瓷材料科学工作者通过在陶瓷和玻璃基体材料中加入第二相来增加能量吸收途径以便达到提高材料断裂韧性防止材料出现灾难性破坏的效果。

在陶瓷和玻璃基复合材料中,用纤维补强来达到提高其强度和断裂韧性是使用较早的方法之一^[17, 18],纤维补强开始时用于树脂等有机材料的补强^[9],纤维的加入大大地提高了有机材料的强度和韧性。陶瓷材料科学工作者认识到这一优越性后,在六十年代末、七十年代初,开始借用这种方法对脆性材料陶瓷和玻璃进行补强。通过纤维对这类材料的补强,材料的强度和断裂韧性同样得到大幅度的提高,复合材料的断裂功可比没有补强的材料提高二到三个数量级^[13, 19],从而使这类脆性材料的断裂方式发生了变化并有效地防止了材料灾难性的破坏。

后来,以晶须为补强剂的陶瓷和玻璃基复合材料又逐渐成为一个较为热门的研究课题^[20-24],与纤维补强陶瓷(玻璃)基复合材料相比,晶须补强的制备工艺较简单,从补强效果上来看,尽管也能够使材料的强度和断裂韧性有较大幅度的改善,但其改善程度要比纤维补强逊色得多。对于纤维和晶须补强的陶瓷和玻璃基复合材料,由于纤维和晶须都有一定的长径比,一般要通过热压烧结才能够达到致密化,另外,就目前情况下,纤维和晶须的价格也非常昂贵,使得纤维、晶须补强陶瓷和玻

璃基复合材料的成本较高。近些年,陶瓷材料科学工作者对在单一相的脆性材料中加入第二相粒子的工作进行了大量的研究[25-30],结果发现,第二相陶瓷粒子的加入起到了与晶须补强相类似的作用,脆性材料的力学性能同样可以得到较大幅度的改善。

除此之外,另一种十分有效的对脆性材料增强增韧的方法是氧化锆应力诱导相变增韧,在七十年代末和八十年代这种方法被进行了广泛的研究,并有大量的报导[1-5,31],在其它的陶瓷材料中加入氧化锆后同样可以起到增强增韧的目的[32,33]。例如,氧化锆增强的氧化铝材料强度和断裂韧性就可成倍的提高,但是,它并不能改变材料的断裂方式,这种增强增韧与以上方法的一个显著不同是在高温下,其增强增韧机理失效[34]。

在以上几种增强增韧途径中,不同的增韧途径具有不同的增韧机理,因此,材料断裂韧性的增加程度也有明显的差异。颗粒弥散强化和晶须补强是通过在材料破坏时形成粗糙的断面增加新的表面面积吸收外加能量来提高材料断裂韧性的,这种方法吸收能量有限,材料的断裂韧性提高一般在50~100%之间,靠产生不可逆相变来提高断裂韧性的复合材料要比第一种途径明显得多,增韧后的韧性一般为未补强时的2~10倍,韧性值在 $5 \sim 20 \text{ MPa m}^{1/2}$ 之间。纤维补强是脆性材料强度和断裂韧性提高幅度最大的途径之一,纤维从基体中拔出和与基体的解离是材料断裂韧性增加的主要机理,纤维补强的脆性基复合材料断裂韧性值可高达 $30 \sim 50 \text{ MPa m}^{1/2}$,材料的应力—应变曲线也由线性变为非线性,基本上克服了陶瓷和玻璃的脆性,使之成为用途更加广泛的无机非金属材料。

2.1.2 复合材料的发展状况

2.1.2.1 复合材料补强剂

在陶瓷(玻璃)等脆性基复合材料出现初期,由于脆性纤维种类较少,通常用金属丝作为这类材料的补强剂,金属丝用具

有较高熔点的金属材料(象Ta, Mo, W, Nb 和Ni)制成^[35], 其直径一般在 $10\sim 600\mu\text{m}$ 。它们都具有很好的延展性, 用金属丝补强脆性材料后, 材料的强度和断裂韧性都具有明显的改善, 但是也存在一些不足之处, 一是在高温下金属丝会被空气氧化生成相应的氧化物, 使得金属丝变脆并失去其原有的强度和延展性, 再就是与陶瓷和玻璃等脆性材料相比, 金属丝具有较高的热膨胀系数, 在复合材料从烧结温度冷却到常温时, 会由于两者热膨胀系数不匹配而导致在复合材料内部产生较大的内应力, 或者金属丝与基体发生脱离, 这些都严重地妨碍了复合材料的力学性能。除此之外, 金属纤维还易与基体发生化学反应和具有较高的密度等缺点, 这些都会影响到复合材料的力学性能和广泛应用。

C纤维是脆性纤维中发展较为成熟和较早商品化的种类之一, 大部分C纤维是由腈纶纤维碳化和石墨化而制得。根据其性能的差异, C纤维可分为高强度型和高模量型两种。纤维的直径一般都在 $10\mu\text{m}$ 以下, 并且密度较低, 是现在用途较为广泛的一种脆性纤维。但是, 与陶瓷材料相比, C纤维具有较低的热膨胀系数, 在复合材料的物理相容性方面还不太理想; 对于热膨胀系数较低的玻璃和微晶玻璃材料, C纤维与它们能较好的配合, 加之于纤维与基体材料之间具有较高的弹性模量比和强度比, 一般补强效果会十分明显^[36]。然而C纤维一个明显的不足就是它不抗氧化, 在中高温下就会由于纤维的氧化而使复合材料的补强效果失效^[37], 因此, 以C纤维补强的复合材料只能够用于低温和常温。

为了克服C纤维不氧化的缺点, 以后出现了在C纤维上涂SiC的C芯SiC纤维^[38], 这种纤维通过用气相沉积的方法在C纤维周围沉积SiC而得到, 这种纤维具有较大的直径, 一般在 $140\mu\text{m}$ 左右, 并且具有较高的力学性能。

在抗氧化的SiC纤维中, Nicalon SiC纤维是现在应用较广的一种^[39-41], 这种SiC纤维由聚碳硅烷高温裂解而得, 由于在纤维的制备过程中有氧的混入, 实际上是一种C-Si-O为主要成分的非化学计量化合物^[42], 在常温下具有较高的强度和弹

性模量，纤维直径在 $15\mu\text{m}$ 左右，但是由于它是一种非晶态化合物，在较高的温度下它会由于析晶而出现严重的力学性能降低现象^[48]。一般在温度高于 1200°C 时，Nicalon SiC 纤维便开始析出 β -SiC微晶^[44, 45]、游离碳和氧化硅等，同时并有少量的CO气体放出，在纤维表面造成气孔^[46]（如图2-1所示）而导致纤维的力学性能严重下降，图2-2是Nicalon SiC纤维的力学性能随温度变化的关系^[45]。

除了以上介绍的几种经常用来补强陶瓷和（微晶）玻璃的无机纤维之外，在实验室里也用BN纤维^[47]、Y-TZP/ Al_2O_3 纤维^[48]、莫来石纤维和B纤维，这些纤维的种类及其一般特性列于表2-1。从表中也可以看到，一些其它的脆性纤维（象SiC纤维和B纤维等）的性能要好于Nicalon SiC纤维，也有一些材料科学工作者用它们制备出相当优良的纤维补强复合材料^[49]，但是，它们由于价格昂贵和不能工业化生产而妨碍这些纤维的广泛使用。

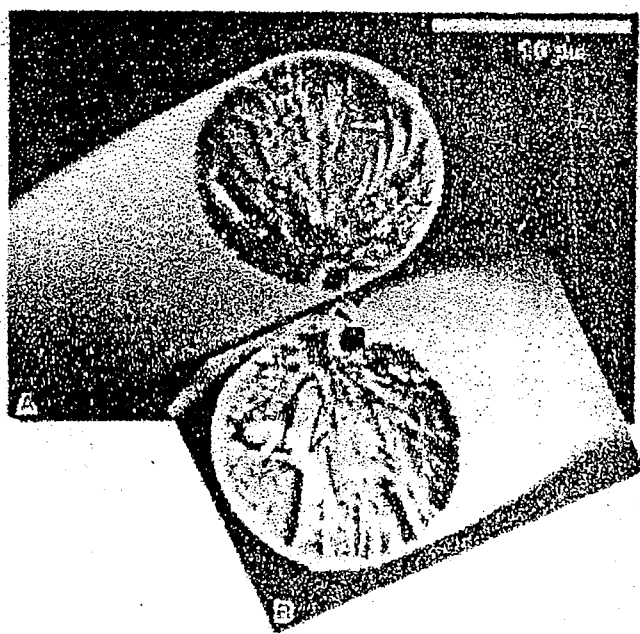


Fig 2.1 Surface of Nicalon SiC fibre treated at 1350°C in N_2

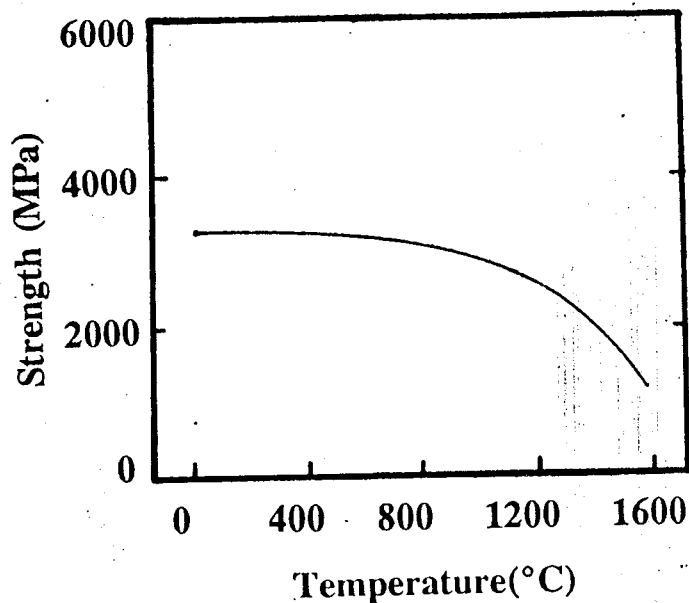


Fig 2.2 Relationship between the strength of Nicalon SiC fibre and temperature

Table 2-1. Properties of Fibres Used for Ceramic-(or glass-)Matrix Composites

纤维种类	直径 μm	密度 g/cm^3	模量 GPa	抗拉强度 GPa	热膨胀系数 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
高强C纤维	6-8	1.75	230	3.0	$\parallel -0.7, \perp 10.6$
高模C纤维	6-8	1.80	390	2.2	$\parallel -1.2, \perp 13.0$
FP Al_2O_3	20	3.90	380	1.4	5.7
SiC纤维	140	3.3	425	3.45	4.4
SiC丝	10-15	2.55	190	2.4	3.1
NicalonSiC	15	2.55	200	3.0	3.0
BN 纤维	7.6	2.0	82.7	1.4	$\parallel -0.1, \perp 9.5$
B 纤维	~ 150	2.5	400	2.75	4.7
Si_3N_4 纤维	1.0	2.5	300	2.5	—

2.1.2.2 复合材料的制备

在陶瓷材料的制备工艺中，最常采用的烧结方法是常压烧结^[50, 51]，这种烧结方法既简单方便，其成本又低，而且可以制备出结构复杂的陶瓷制品，对于长纤维和短纤维补强的复合材料，在烧结过程中，由于纤维的加入限制了材料的收缩和致密化，采用常压烧结很难使纤维补强复合材料达到较高的密度^[52, 53]，这种烧结方法一般仅用于颗粒弥散强化和氧化锆相变增韧陶瓷材料的制备^[33, 54-56]。

热压烧结是制备纤维补强陶瓷和玻璃基复合材料最常使用的方法，应用这种工艺，首先把基体材料制成泥浆，再让纤维通过泥浆并缠绕成型，烘干后放入热压炉中进行热压烧结，其工艺过程见图2-3^[37]。在烧结过程中，外部加压帮助了复合材

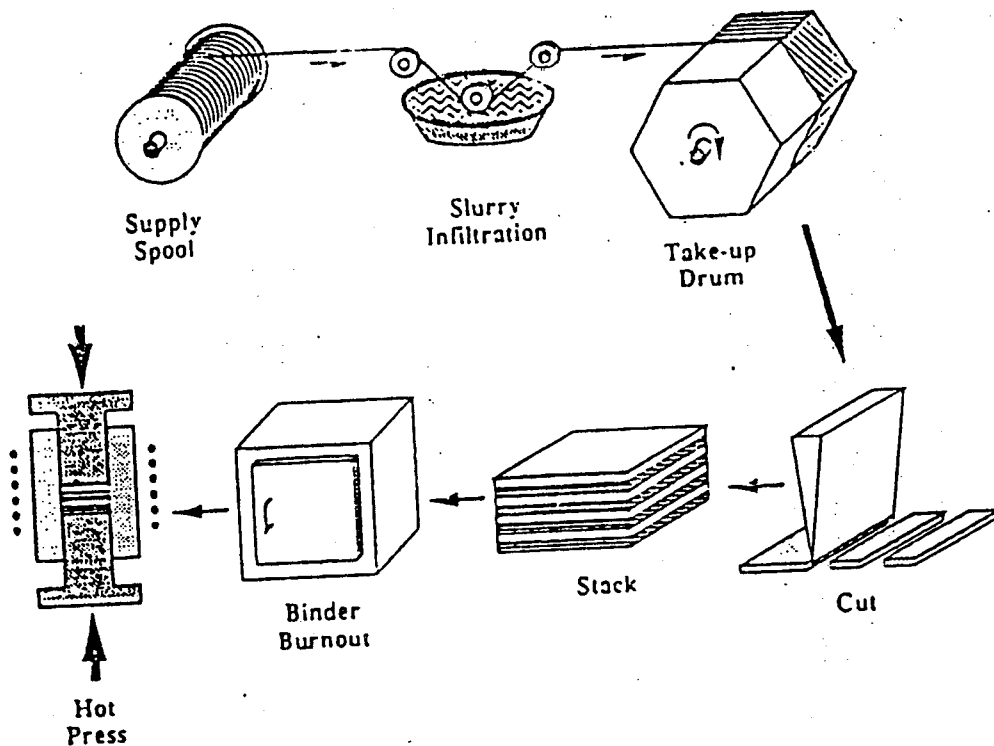


Fig 2.3 Sketch map of the preperation of fibre-reinforced composite materials

料基体的扩散和致密化过程，特别是玻璃和微晶玻璃基复合材料，在较高的温度下会发生软化或粘性流动，在一定的压力作用下较容易完成材料的致密化过程。其它陶瓷基复合材料，如C纤维补强氮化硅基复合材料采用热压烧结工艺同样可以达到较高的密度，并且使材料的力学性能得到大幅度的提高^[57]，利用这种方法制备的复合材料只能是单向和正交排列等在一个方向和在一个平面上各向同性的复合材料且复合材料制品形状简单。

对于碳化物基和氮化物基陶瓷复合材料，它们都具有很高的烧结温度^[58, 59]，就目前情况来看，一般的脆性纤维特别是Nicalon SiC纤维在这样的温度下烧结会引起其力学性能严重的下降，这时的纤维很难起到增强增韧的作用。为了克服这一缺点，对于这类基体的复合材料多采用反应烧结^[60, 61]和化学气相沉积(CVD)^[62, 63]以及化学气相浸渍(CVI)^[64-68]的方法来制备，这种方法使得复合材料的烧结温度明显降低。例如，对于氮化硅陶瓷基复合材料，无论是无压烧结还是热压烧结，其烧结温度都在1800℃以上，而采用反应烧结工艺只要在1400℃左右就可完成复合材料的烧结，并且用这种烧结方法制备的复合材料制品可具有较复杂的形状。再如在制备SiC纤维/SiC和C纤维/SiC复合材料时，可以先把纤维编织成一定的形状，让SiC基体的前驱体以气相或液相的方式进入纤维内部，然后通过裂解得到所需要的复合材料制品。对于目前还不具备耐超高温脆性纤维的情况下，这种工艺是制备高性能纤维补强陶瓷基复合材料的一种重要方法。由于这种方法是靠气相或液相进入纤维来实现复合和致密化过程的，在制备的复合材料中往往伴有大量的气孔而使复合材料具有较低的密度，在比较理想的情况下，气相沉积方法制备的复合材料相对密度可达80%以上^[69]，一般约为60~70%，尽管如此，复合材料仍具有十分优良的力学性能。

2.1.3 脆性基复合材料

经过二十几年的研究，现在已有越来越多的脆性材料(陶

瓷和玻璃)被用作纤维补强复合材料的基体材料, 在复合材料的研究初期, 玻璃基复合材料成为材料科学工作者研究的主要课题之一。由于玻璃材料(象7740玻璃和石英玻璃)具有较低的软化温度和烧结温度, 同时它们又有较低的热膨胀系数并与发展较为成熟的C纤维相接近, 从复合材料的匹配关系上考虑, 玻璃材料的低弹性模量又使得复合系统具有高的模量比, 这时制备的复合材料具有较优良的力学性能^[70]。如上海硅酸盐研究所在七十年代末期研制的C纤维补强石英基复合材料, 抗折强度提高12倍, 断裂功增加3个数量级^[13]。作为纤维补强复合材料的陶瓷种类也越来越多, 它们包括氧化物、碳化物和氮化物陶瓷材料, 由于这些陶瓷材料的特性不同, 纤维与其复合后的补强效果也有明显的差异。因为目前所使用的大部分是C纤维和碳化硅纤维, 这些纤维的热膨胀系数与碳化物、氮化物的热膨胀系数比较接近, 具有良好的物理相容性, 但是, 氮化硅和碳化硅陶瓷材料具有较高的弹性模量, 一般在300~400GPa左右, 根据复合材料的补强原则, 这类复合材料一般都会有较高的断裂韧性和断裂功, 而复合材料的强度提高不会太大甚至会有下降。例如, C纤维补强的Si₃N₄基复合材料, 补强后材料的断裂韧性可以达到15MPa^m^{1/2}, 而强度却略有下降, 因此, 这类复合材料主要用于陶瓷材料的增韧^[57]。

图2-4所示为一些纤维(晶须)补强陶瓷、(微晶)玻璃基复合材料的力学性能^[71], 图中横座标为强度, 纵座标为断裂韧性。从图中可以发现当用纤维和晶须对这些材料进行补强时, 补强后材料的力学性能可得到不同程度的改善, 并且, 如果把基体材料的强度和断裂韧性比值(σ/K_{1c})做比较, 对于高模量基体和低模量基体, 其比值的变化不一致。当用弹性模量较高的陶瓷材料(如Al₂O₃、Si₃N₄和SiC等)作为基体材料时, 纤维(晶须)补强复合材料的强度增加不太明显, 即纤维补强复合材料的 σ/K_{1c} 值比基体材料低, 而对于低弹性模量的基体材料, 如玻璃和微晶玻璃等, 它们的纤维(晶须)补强复合材料的增强比增韧效果更为明显, 复合材料的 σ/K_{1c} 值比基体材料的大。因此, 对于高模量的陶瓷材料增加韧性是一个主要目的,

而低模量的材料强度会比韧性有更大幅度的提高。

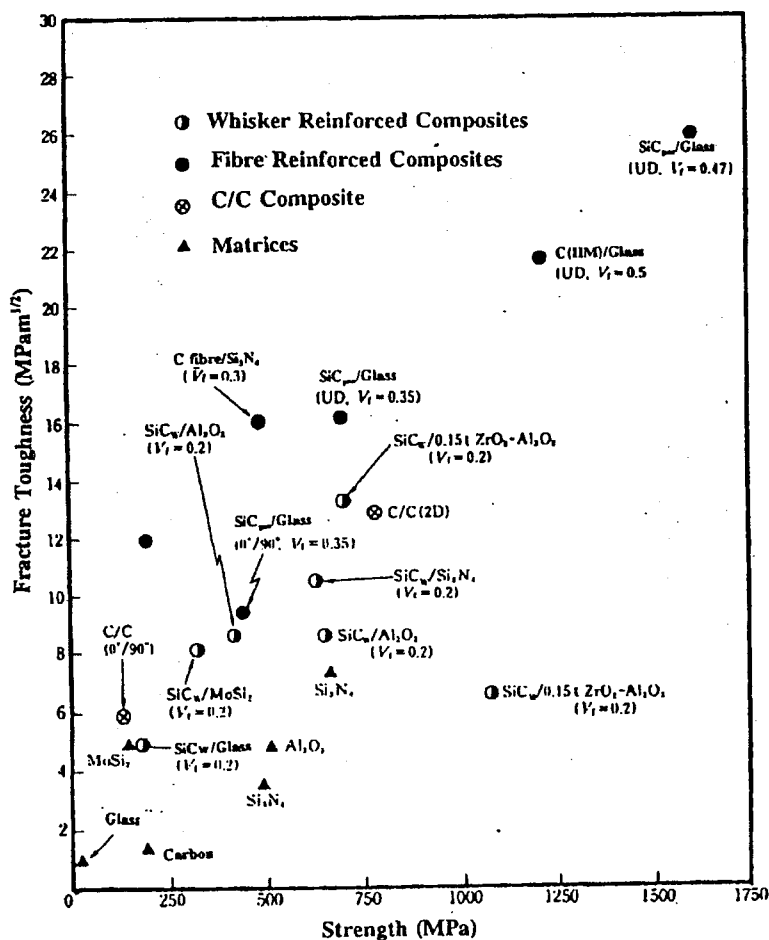


Fig 2.4 Mechanical properties of some fibre (whisker) -reinforced composite materials

氧化物陶瓷材料一般都具有较高的热膨胀系数 (如 Al_2O_3 $8.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, Y-TZP $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 在复合材料的制备中往往由于纤维与基体热膨胀系数不匹配而导致复合材料从烧结温度冷却下来时产生裂纹或开裂。如用 Nicalon SiC 纤维补强 Y-TZP 复合材料时, 纤维含量超过 20Vol% 时就会使基体产生明显的裂纹 [72], 复合材料力学性能提高的可能性也不大。在氧化物基复合材料中, 有一些材料也具有较低的热膨胀系数 (如莫

来石和堇青石等), 它们与现在所常用的SiC 纤维具有相近的热膨胀系数, 纤维与基体之间有较理想的结合, 这时复合材料仍可具有较高的力学性能^[73]。

在纤维补强玻璃和微晶玻璃基复合材料中, 常用的玻璃以SiO₂、Al₂O₃和B₂O₃为主要成份, 而微晶玻璃以SiO₂、Al₂O₃、MgO和Li₂O为主要成份^[74-79], 这些常用玻璃和微晶玻璃的种类、组份和最高使用温度分别列于表2-2和表2-3^[80]。

Table 2-2. Some Glass Used for Fibre- Reinforced Composite Matrices

Materials	Composition	Additives	MUT (°C)
Borosilicate	B ₂ O ₃ , SiO ₂	Na ₂ O, Al ₂ O ₃	600
Aluminosilicate	Al ₂ O ₃ , MgO, CaO, SiO ₂	B ₂ O ₃ , BaO	700
High Silica	SiO ₂	B ₂ O ₃	1130

Table 2-3. Some Glass Used for Fibre- Reinforced Composite Matrices

Mater.	Compositions	Additive	Crystal Phase	MUT (°C)
LAS I	Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂	ZnO, BaO ZrO ₂	β-Spodumene	1030
LAS II	Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , MgO SiO ₂ , Nb ₂ O ₅	ZnO, BaO ZrO ₂	β-Spodumene	1130
LAS III	Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , MgO SiO ₂ , Nb ₂ O ₅	ZrO ₂	β-Spodumene	1230
MAS	MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	BaO	Cordierite	1230
BMAS	BaO, MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂		Barium Osumilite	1280
Mullite	BaO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂		Mullite	1530

Note: MUT — Maximum Use Temperature

从表中可以看到，这类基体材料都具有较低的软化温度，使得这类基体复合材料的烧结温度比陶瓷基复合材料低得多。另一方面，玻璃和微晶玻璃复合材料都具有低的弹性模量，这种特性有利于复合材料的力学性能的提高，一般这类复合材料都有良好的补强结果。另外，玻璃和微晶玻璃都具有低的热膨胀系数，特别是微晶玻璃通过对其组份和析出晶相的变化可使材料的热膨胀系数在一个相当宽的范围内可调，纤维补强这类材料可显示出明显的增强增韧效果。一些纤维补强陶瓷和玻璃基复合材料的力学性能列于表2-4。

Table 2-4. Mechanical Properties of Some Fibre-Reinforced Composites

Composites	Conditions	Strength MPa	Toughness MPam ^{1/2}	Refer.
SiC _f /Si ₃ N ₃	RB	811	—	[61]
SiC _f /Si ₃ N ₄	RB	755	—	[38]
C _f /Si ₃ N ₄	HP	484	15	[57]
SiC _f /SiC	CVI	—	25	[62]
SiC _f /SiC	CVI	500	—	[67]
C _f /SiC	CVD	300	9	[63]
SiC _f /SiC	CVI	330	—	[68]
SiC _f /SiC	CVD	324	10.3	[69]
SiC _f /MAS	HP	295	8.7	[41]
SiC _f /LAS	HP	700	17	[81]
C _f /7740	HP	830	18.9	[78]
C _f /SiO ₂	HP	687	14	[70]
C _f /glass	HP	1287	30	[70]

除了纤维补强陶瓷和玻璃基复合材料外，晶须补强陶瓷和玻璃基复合材料也得到了长足的进展。就目前情况来讲，晶须种类还不多，大多数晶须补强陶瓷(玻璃)基复合材料，补强剂都使用SiC晶须^[82, 83]，也有一些Si₃N₄晶须和Al₂O₃晶须作为补强剂的报导^[84, 85]。如以SiC晶须补强的Al₂O₃基复合材料，强度和断裂韧性都有大幅度的提高，抗折强度和断裂韧性分别为800MPa和9.0MPam^{1/2}^[86]。通过SiC晶须对铝硼硅酸盐玻璃的补强，材料的抗折强度可从100MPa提高到340MPa，断裂韧性从1.0 MPam^{1/2}提高到5.0 MPam^{1/2}^[87]。

2.2 复合材料的增强与增韧

2.2.1 纤维补强复合材料的增强

提高材料的强度是纤维补强陶瓷和玻璃材料的一个重要目的，使材料增强的关键就是让具有高强度和高弹性模量的纤维部分有效地分担复合材料所承受的载荷。有关纤维补强陶瓷和玻璃基复合材料的增强理论，早在六、七十年代就借用了树脂等有机物基纤维补强复合材料的强度估计式，对于单向连续纤维补强复合材料，复合材料的强度由纤维和基体两部分共同决定，并符合混合定则：^[88, 89]

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (2-1)$$

式中 σ_c 、 σ_f 和 σ_m 分别为复合材料、纤维和基体材料的强度， V_f 是复合材料中的纤维体积含量。这个复合材料强度估计式表示的是复合材料在一种理想的情况下，即纤维与基体之间有着良好的界面结合，并且两者同时发生断裂下的强度。这样理想的情况实际上是难以实现的，一般纤维与基体材料具有不同的最大应变变量，因此两者并不会同时发生断裂。在较早研究的纤维补强有机物基和金属基复合材料中，基体材料的最大应变变量远远高于无机纤维材料，在外力作用下，基体材料还未达到最大应变变量时，纤维就已经发生断裂并致使整个复合材料发生破坏，这时基体材料对复合材料只贡献出部分强度，复合材料的强度可表示为：

$$\sigma_c = [E_f V_f + E_m (1 - V_f)] \varepsilon_f \quad (2-2)$$

式中 E_f 和 E_m 分别为纤维和基体材料的弹性模量， ε_f 是纤维的最大应变变量。

而对于陶瓷、玻璃等脆性基复合材料，基体材料的最大应变变量比较小，当复合材料受到外力作用时，基体材料首先达到最大应变变量发生断裂破坏，最后靠纤维与基体间的界面结合力使纤维独自承受施加在复合材料上的外力，根据复合材料中纤维和基体材料的相对强弱，复合材料的强度有两种可能：^[90]

$$\sigma_{c1} = [E_f V_f + E_m (1 - V_f)] \varepsilon_m \quad (2-3)$$

$$\sigma_{c2} = \sigma_f V_f \quad (2-4)$$

式中的 ε_m 为基体材料的最大应变变量。式 (2-3) 为复合材料的应变变量达到基体材料的最大应变变量时复合材料所承受的外力；式 (2-4) 表达的则是基体材料破坏后，纤维达到最大应变变量时独自所承受的外力。因此，在 σ_{σ_1} 和 σ_{σ_2} 中大的一个即为这种情况下的复合材料强度。

在纤维补强复合材料受到外力作用时，外力通过纤维与基体的界面结合从基体传递到纤维，使两者共同承担外力，纤维与基体所承担的外力之比与其弹性模量和所占体积含量有关，在纤维与基体应变变量相同的情况下，纤维和基体承受的外力与其弹性模量和体积分数的关系为：

$$\sigma_f' / \sigma_m' = (E_f / E_m) [V_f / (1 - V_f)] \quad (2-5)$$

式中 σ_f' 、 σ_m' 分别是纤维和基体材料在复合材料中所承担的外力分量，从式 (2-5) 中不难看出，使用具有较高弹性模量的纤维可使复合材料的补强效果更加明显。

在复合材料系统选定后，增加高强度的纤维含量同样也可以提高复合材料的补强效果，但是，复合材料中的纤维含量并不可无限地增加，纤维补强之所以能够起到增强增韧作用是由于基体能把纤维很好地结合在一起，实现力的传递，当纤维含量增加到一定程度时，基体也就不再起到结合纤维的作用，纤维补强复合材料的力学性能就会降低。理论上，对于单向连续纤维补强复合材料，纤维的最高含量可以高达 90.6 Vol%，当纤维在基体中的排列为正交和三维时，复合材料中的最高纤维含量分别为 78.3 Vol% 和 67.9 Vol%^[91, 92]。在复合材料中所容纳的纤维含量看起来相当高，其实这只是在纤维在基体中分散得非常均匀时的理论计算值，在实际的纤维补强复合材料中，由于制备工艺和原料限制等原因，纤维并不能十分均匀地分布在基体材料中，复合材料中实际的最高纤维含量要比这个值低得多。

2.2.2 纤维补强复合材料的增韧

对于陶瓷、玻璃等脆性基材料，提高材料的断裂功、防

止其在使用过程中出现灾难性的破坏是纤维补强的一个主要目的。在陶瓷、玻璃等脆性材料中加入纤维之所以会提高其断裂韧性和断裂功是由于它使得在材料断裂过程中吸收能量的途径增多。通过多年的研究,发现在纤维补强复合材料发生断裂时所具有的吸收能量的主要机理有以下几种:纤维与基体的界面解离,纤维从基体中的拔出以及纤维对基体裂纹的桥接作用。

早在六十年代末,针对玻璃纤维补强的复合材料, Outwater 和 Murphy 提出了纤维基体界面解离的能量吸收机理,认为复合材料断裂过程中纤维与基体之间的解离是吸收能量的主要机理,能量的吸收来源于纤维的应变能,并给出了复合材料解离能的数学表达式:^[93]

$$W_d = \sigma_f^2 V_f L / 2 E_f \quad (2-6)$$

L 是复合材料断裂时的界面解离长度。在纤维与基体之间有一定的化学结合时,界面解离还会形成新的纤维、基体表面,复合材料破坏时,形成新的表面也会吸收能量,因此,吸收的总能量应为纤维应变能和界面结合能之和:

$$W_d = \sigma_f^2 V_f L / 2 E_f + \pi d_f L \gamma_i \quad (2-7)$$

γ_i 是复合材料中纤维与基体的界面结合能。可见较长的界面解离长度有利于复合材料在断裂时吸收更多的能量,使得复合材料的界面解离对断裂功有较大的贡献。

纤维从基体中拔出时的摩擦力做功也是复合材料在断裂破坏过程中吸收能量的一个重要途径。当在外力作用下,纤维与基体发生解离后,纤维如果继续受力会发生断裂并从基体中拔出,纤维拔出时克服界面摩擦力做功就要吸收能量,纤维补强复合材料断裂时的纤维拔出功应与纤维的抗拉强度及界面剪切强度有关。Cottrell 和 Kelly 对纤维拔出时作以下假设:^[93]

- 1) 在外力作用下纤维断裂随机进行
- 2) 纤维、基体间的界面剪切应力恒定不变
- 3) 不考虑纤维拔出时发生的弹性变形

在此假设的基础上得出了纤维拔出功的数学表达式:

$$W_p = \sigma_f^2 d_f V_f / 24 \tau_i \quad (2-8)$$

高纤维强度和低纤维、基体界面结合强度有利于纤维的拔出。

M.R. Piggott 提出^[18], 当纤维在外力作用下纤维出现拉伸时, 纤维出现弹性变形并部分从基体中拔出, 使纤维把基体裂纹的两个表面连接在一起, 一直到纤维发生断裂并从基体中拔出。这一过程吸收的能量仍与纤维的强度和界面剪切应力有关, 可以表示为:

$$W_p = \pi \sigma_f^2 d_f^3 / 96 \tau_i E_{r,f} \quad (2-9)$$

$$\text{式中 } E_{r,f} = (1 - \gamma_f) E_f / [(1 + \gamma_f)(1 - 2\gamma_f)] \quad (2-10)$$

γ_f 是纤维的泊松比。

除此之外, Avesto, Cooper 和 Kelly 对纤维补强复合材料发生断裂中的能量吸收和给予机理进行了较全面的考虑, 提出了 ACK 理论^[94]。在纤维补强复合材料发生断裂时, 基体裂纹扩展到纤维首先引起纤维与基体的解离, 界面解离后纤维在外力作用下被拉伸变形并引起纤维周围的基体发生变形, 外力继续增加, 当增加到一定程度时使纤维断裂并从基体中拔出, 其整个断裂过程如图 2-5 所示。

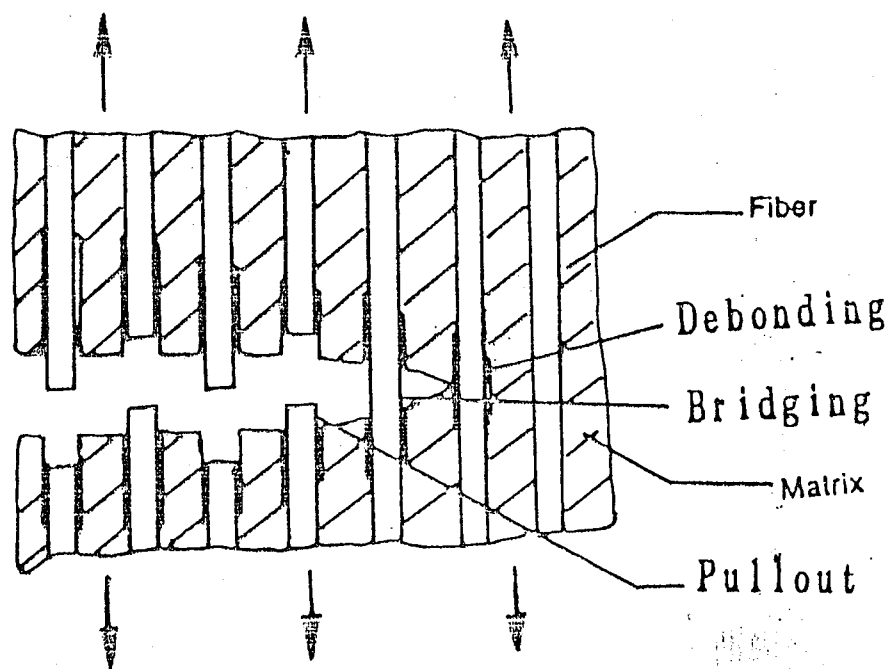


Fig 2.5 Toughening mechanism of fibre-reinforced composite

在纤维补强复合材料的整个断裂过程中, ACK 理论认为吸收能量的主要途径有以下三种:

1) 纤维与基体的界面解离能, 表达式为:

$$W_d = 2V_m \sigma_m v_i \tau_i \quad (2-11)$$

2) 在裂纹处, 由于裂纹而导致的纤维应变能的增加

$$W_f = E_f E_m V_m \varepsilon_m r_f \eta (1 + \eta / 3) / 2 \tau_i \quad (2-12)$$

其中 $\eta = E_m (1 - V_f) / E_f V_f$, V_m 是复合材料中基体材料的体积分数, r_f 是纤维的半径。

3) 纤维断裂后, 纤维从基体中拔出时摩擦力做功吸收的能量

$$W_p = E_f E_m V_m \varepsilon_m^3 r_f \eta (1 + \eta) / 6 \tau_i \quad (2-13)$$

除了以上三种能量吸收机理外, 还有两种能量给予的途径, 它们是:

1) 外部对复合材料施加的、引起复合材料裂纹扩展的能量, 它可以表示为:

$$W = E_f E_m V_m \varepsilon_m^3 r_f \eta (1 + \eta) / 2 \tau_i \quad (2-14)$$

2) 由于基体裂纹的产生而导致的基体应变能的减少

$$W_m = E_f E_m V_m \varepsilon_m^3 r_f \eta / 3 \tau_i \quad (2-15)$$

根据能量平衡, 在外力作用下, 如果给予复合材料的能量高于各种机理所能够吸收的能量之和, 复合材料的裂纹就会继续扩展, 反之, 复合材料的裂纹扩展终止, 由此不难得出纤维补强复合材料裂纹扩展的必要条件, 即:

$$W + W_m \geq v_m V_m + W_b + W_p + W_f \quad (2-16)$$

其中 v_m 为基体材料形成单位新的表面时所吸收的能量。在不考虑纤维与基体的界面解离能 W_b 时, 把式 (2-12), 式 (2-13), 式 (2-14) 和式 (2-15) 代入式 (2-16), 经过整理可以得到纤维补强复合材料由于裂纹产生而呈现的最大应变变量:

$$\varepsilon = \left(\frac{12 \tau_i \gamma_m E_f V_f^2}{E_c E_m^2 r_f V_m} \right)^{1/3} \quad (2-17)$$

E_c 是纤维补强复合材料的弹性模量。

在ACK理论中, 从各个能量吸收机理的数学表达式上看, 能量吸收量随着基体含量的升高, 即纤维含量的减少而增加, 这与上述的纤维拔出能量吸收机理的表达有明显的不同。

以上纤维补强复合材料的增强增韧机理多出于六十年代末和七十年代初, 在以后的二十几年中, 有关纤维补强复合材料增强增韧理论并没有得到太大的发展。

近几年, William A. Curtin 提出了新的纤维补强复合材料断裂模型, 这个模型与以前有所不同, 它只是应用一些纤维力学性能的有关参数和纤维含量以及纤维与基体间的界面剪切应力就可以估计纤维补强复合材料的强度和纤维拔出功。

William A. Curtin 给出的纤维补强复合材料的强度为^[95]:

$$\sigma = \sigma' V_f \left(\frac{m+1}{m+2} \right) \left(\frac{2}{m+2} \right)^{1/(m+1)} \quad (2-18)$$

式中 σ' 为复合材料的特征应力, 可以表示为:

$$\sigma' = (\sigma_0 \tau_i L_0 / r_f)^{1/(m+1)} \quad (2-19)$$

式中的 σ_0 为长度为 L_0 的纤维的平均强度, m 是纤维的 Willbell 模数。对于上述复合材料强度的数学表达式, William A. Curtin 还用实验对它进行了验证, 发现 Nicalon SiC 纤维补强 LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) 微晶玻璃基复合材料的强度与计算结果相当符合。

应用上面有关的纤维性能参数, William A. Curtin 还给出了纤维从基体中拔出时吸收能量的数学表达式:

$$W_p = \frac{1}{12} \left[\frac{\lambda_s(m)}{\lambda_i(m)} \right] V_f \sigma' \delta \quad (2-20)$$

式中的 $\lambda_s(m)$ 和 $\lambda_i(m)$ 是两个只与纤维的 Willbell 模数有关的参数, 而 δ 是纤维的特征长度, 它可以表示如下:

$$\delta = \sigma' r_f / \tau_i \quad (2-21)$$

2.3 纤维补强复合材料的界面剪切应力

2.3.1 界面结合对复合材料力学性能的影响

纤维补强复合材料的界面是把外力从基体传递到纤维的桥梁，因此，纤维与基体的界面结合情况会直接影响到复合材料的力学性能，界面结合情况对复合材料力学性能的影响也可从上面的强度和断裂功的估计式中看出，所以要制备出具有高性能的纤维补强复合材料得到结合强度适当的纤维、基体界面是个关键。

有些文献对纤维、基体间的界面剪切应力与复合材料强度的关系进行了总结，结果示于图2-6^[96]。从图中可以看出，纤维补强复合材料的强度随着纤维、基体界面剪切应力的升高而增加，说明高的界面剪切应力有利于纤维补强复合材料强度的提高。但是一些实验结果表明具有强的纤维、基体界面结合的复合材料强度并不理想，反而会出现脆性断裂，使材料的力学性能降低。

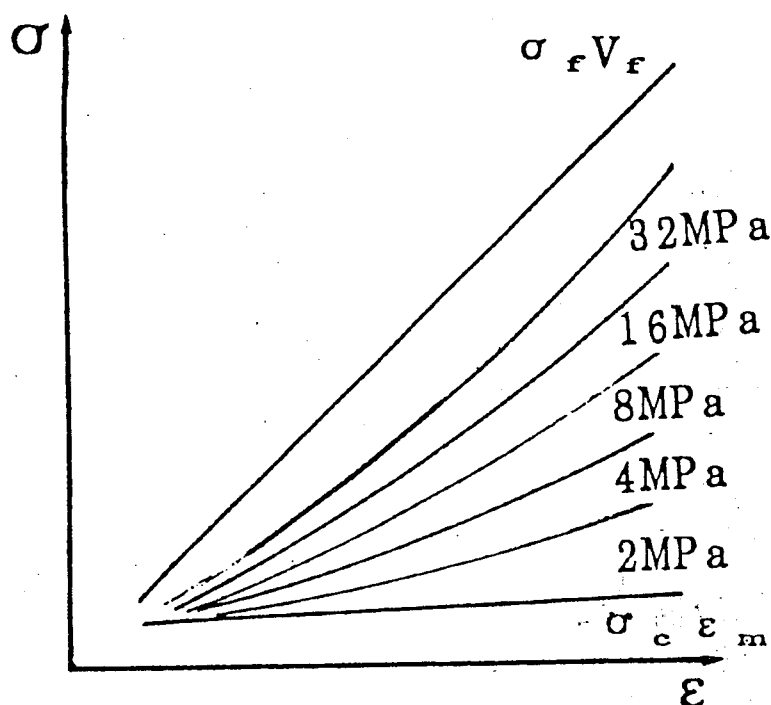


Fig 2.6 Effect of shear stress between fibre and matrix on the strength of composite

K. T. Faber在研究晶须补强陶瓷基复合材料时曾提出^[97], 随着晶须与基体界面剪切应力的增加, 复合材料的断裂韧性会呈直线的上升趋势。但从前面的能量吸收机理与复合材料的界面结合的关系式如式(2-8), 式(2-14)和式(2-15)等上看, 纤维、基体界面结合强度的提高并不利于复合材料断裂时能量的吸收。因此, 在对纤维补强复合材料大量研究的基础上得出以下结论, 要使复合材料具有优良的力学性能, 它必须满足三个基本条件^[98]:

- 1) $\Gamma_i / \Gamma_f < 1/4$
- 2) $2 < \tau < 40 \text{ MPa}$
- 3) $\varepsilon < 3 \times 10^{-3}$

第一个条件是纤维与基体的界面结合能小于纤维断裂能的1/4, 它保证了纤维与基体间的界面解离优先于纤维断裂发生, 以防止复合材料出现灾难性的破坏。第二个条件是要求纤维与基体间有一个大小适中的界面结合, 使得纤维补强复合材料发生断裂时, 纤维有一定的界面解离和拔出长度。条件3) 可保证纤维补强复合材料在由烧结温度冷却到室温时不致于产生热裂纹。

纤维补强复合材料的界面剪切应力由两部分构成, 即在烧结过程中的化学反应引起的界面剪切应力(化学结合应力)和纤维、基体热膨胀系数差异而引起的界面剪切应力(物理结合应力), 这两种因素引起的界面剪切应力在纤维拔出时具有不同的作用^[99]。图2-7示出了在化学结合应力和物理结合应力比例不同的情况下纤维拔出的载荷——位移曲线, 图中的 τ_{if} 是纤维拔出时的摩擦剪切应力, 这种剪切应力来源于纤维与基体热膨胀系数的差异。其中(a)为复合材料的界面剪切应力完全由物理因素产生的情况, 随着纤维从基体中的拔出, 纤维与基体的接触面积减少, 纤维拔出时的摩擦变小, 这时所需外力也逐渐变小。(b)所示的是纤维补强复合材料的界面剪切应力既包括化学结合部分又有物理内应力部分的情况, 当纤维与基体发生脱离后, 化学结合力部分消失, 剩下的只有物理因素引起的界面结合力, 因此, 反映在曲线上是在一个应力突降后才

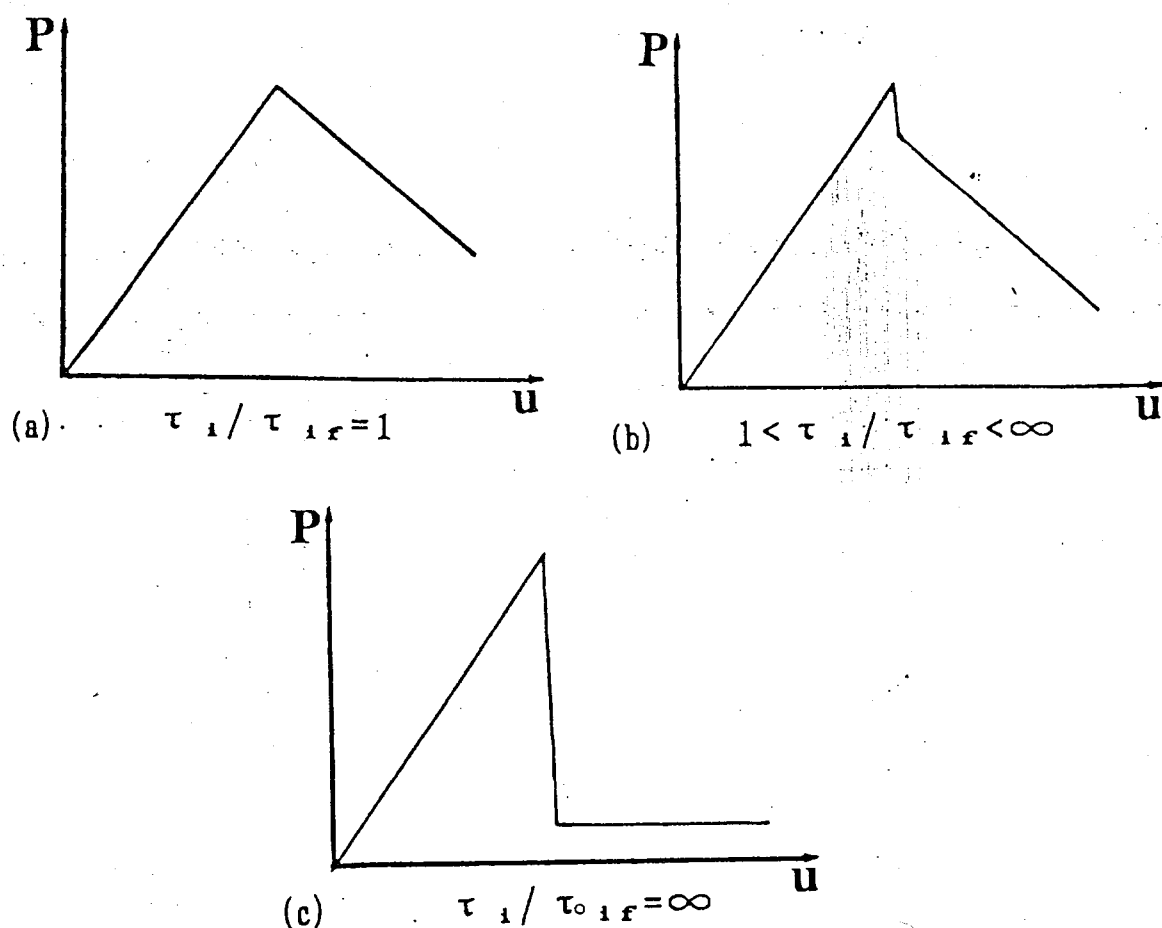


Fig 2.7 Load — displacement curves of fibre pushing-out

逐渐降低。(c) 所示为纤维与基体的界面剪切应力全部为化学结合力的情况，在外力作用下纤维与基体发生解离后，界面的化学结合应力消失，这时的界面摩擦应力为0，因此在曲线上出现应力突降到0。所以，为了防止纤维补强复合材料在使用过程中出现灾难性的断裂，增加界面剪切应力中的物理摩擦力部分和减少化学结合力成分是一条比较有效的途径。

2.3.2 纤维补强复合材料界面剪切应力的估算

纤维与基体间的界面结合对纤维补强复合材料的断裂方式有着决定性的影响，要想了解纤维补强复合材料的力学性能与界面结合之间的关系就必须用合理的方法对复合材料的界面剪

切应力进行测量，现在已经在这方面进行了大量的工作，并得到了一些测量和估计纤维补强复合材料界面剪切应力的方法 [40, 100]。

对于纤维补强陶瓷和玻璃等脆性基复合材料，较早期常使用纤维压出法来测试纤维、基体的界面剪切应力，应用这种测试方法相对比较简单。它是首先把纤维补强复合材料沿垂直于纤维方向切成薄片，然后用显微棱锥把纤维从基体中压出，这时纤维与基体间的界面剪切应力可由下式进行估计 [101]：

$$\tau_i = P / 2 \pi r_f l \quad (2-22)$$

式中的 P 为外部施加在单根纤维上的力， l 是测试材料试样的厚度。这个界面应力估计式过于简单，它不考虑界面剪切应力的变化和纤维在受力后的变形，这种情况只有在施加的外力很小时才使用。在施加的外力较大时，纤维就会产生横向变形，这时纤维所受到的径向应力已不再是原有的残余应力 σ_o ，而应加上由于纤维横向变形所引起的附加应力 σ_z [102]，并且 $\sigma_z = \Delta r_f E_f / r_f \gamma_f$

这时纤维补强复合材料沿纤维径向的应力为：

$$\sigma_r = \sigma_o + k \sigma_z \quad (2-23)$$

$$\text{其中 } k = E_m \gamma_f / E_f (1 + \gamma_m) \quad (2-24)$$

式中 γ_m 是基体材料的泊松比。

从此出发可得到沿纤维径向的应力以及界面摩擦系数 μ 与施加于单根纤维上的外力之间的关系式：

$$P = \frac{\pi r_f^2 \sigma_o}{k} \left[\exp \left(\frac{2 \mu k l}{r_f} \right) - 1 \right] \quad (2-25)$$

通过此估计式可求得纤维补强复合材料沿纤维径向的应力 σ_o 和界面的滑动摩擦系数 μ ，因此，得到纤维补强复合材料的界面剪切应力为： $\tau_i = \mu \sigma_o$ 。

Marshall 也用单根纤维压出法对纤维补强复合材料的界面剪切应力进行了估计 [102, 103]，假定纤维与基体之间无化

学结合,并不考虑由于纤维受压而引起的泊松变形,在这种情况下,纤维补强复合材料的界面剪切应力为:

$$\tau_i = P^2 / 4 \pi^2 U r_f^3 E_f \quad (2-26)$$

式中的 U 为单根纤维被压出的距离。

对于实际的纤维补强复合材料,界面剪切应力应该包括化学结合力和物理内应力两部分,以后,Marshall和Oliver在考虑化学结合力的情况下对上式进行了修正^[104],修正后施加外力、纤维压出距离和界面剪切应力的关系为:

$$U = \frac{P^2}{4 \pi^2 \tau_i r_f^3 E_f} - \frac{2 \Gamma}{\tau_i} \quad (2-27)$$

2Γ 是界面单位面积的断裂表面能。后项代表化学结合对复合材料界面剪切应力的影响。

J. D. Bright 等人也用单根纤维的压出法对纤维补强复合材料的界面剪切应力进行了研究^[105],发现纤维从基体中被压出时,施加的外力首先达到最大值,之后出现一个突降再有一个回升并出现第二个最大值(如图2-8所示)。他们认为线性阶段结束后的第一个外力最大值对应于纤维与基体的界面解离,之后的外力——位移曲线反应了纤维与基体界面的摩擦应力情况。他们并给出了施加外力与化学结合引起的界面剪切应力的关系:

$$P_a = \frac{\pi d_f \tau_a}{\alpha} \tanh(\alpha l) \quad (2-28)$$

式中的 α 是与纤维、基体本身特性有关的参数, τ_a 是由化学结合引起的界面剪切应力, l 是纤维、基体的结合长度。

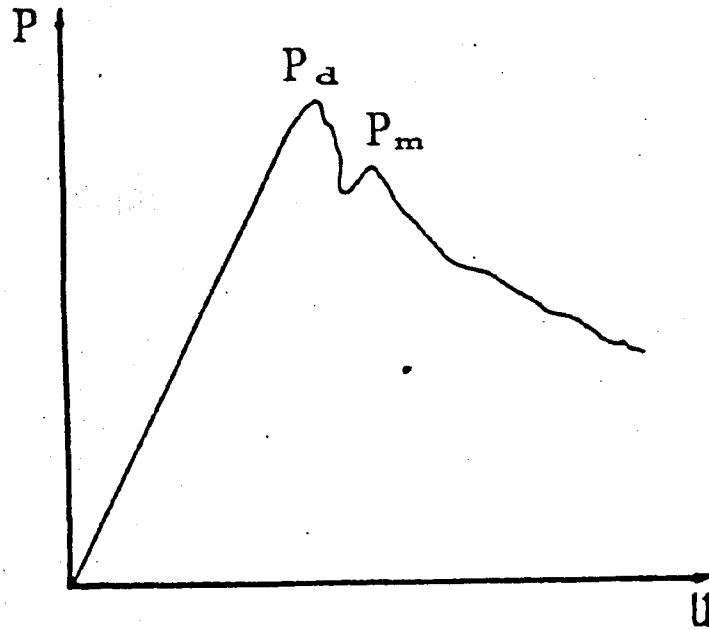


Fig 2.8 Raising of load after a decreasing in load —
displace curve of fibre pulling-out from matrix

除了用单根纤维压出法测试和估计纤维补强复合材料的界面剪切应力外，J.K. Well等还用单根纤维拉出法来估计纤维、基体间的界面剪切应力^[105]，并得出了考虑纤维泊松变形的线性模型和不考虑纤维泊松变形的非线性模型。

对于线性模型，假设纤维无限柔软并且纤维与基体间的摩擦力均匀不变，当纤维埋入基体中的深度为 X 时，得出拉应力与复合材料界面剪切应力间的关系为：

$$\sigma = 2 \tau_i X / r_f \quad (2-29)$$

而对于非线性的单根纤维拉出测试模型，纤维在距离复合材料表面 X 处所受到的应力为：

$$\sigma(X) = \sigma_p [1 - \exp(-\beta X)] \quad (2-30)$$

其中 $\sigma_p = \varepsilon_f E_f / \gamma_f$

$$\beta = 2 \mu \gamma_f E_m / E_f r_f (1 + r_m)$$

由此得出了当纤维发生断裂时，纤维、基体间的最大解离长度：

$$l_a = \frac{2}{\beta} \ln \left| \frac{\sigma_p - \sigma_a}{\sigma_p - \sigma_f} \right| \quad (2-31)$$

式中的 σ_p 是外部施加的应力， σ_a 为纤维、基体界面发生解离时所需施加应力。从上式中可以看出，当复合材料发生解离所需的外部应力 σ_a 高于纤维的抗拉强度 σ_f 时，纤维与基体就不再发生解离，反之，如果 $\sigma_f > \sigma_p$ 和 $\sigma_f > \sigma_a$ 时，那么复合材料的界面解离会在整个的结合界面上发生。

上式给出了纤维强度和界面结合应力对纤维、基体界面解离的影响，也有一些文献利用单根纤维拉出法对纤维补强复合材料的界面剪切应力进行了估计，其估计式与用单根纤维压出法的情况有点相近，该测试方法的估计式为 [100, 108]：

$$P = \frac{\pi r_f^2 \sigma_0}{k} \left[1 - \exp\left(-\frac{4 \mu k l}{d_f}\right) \right] \quad (2-32)$$

这时纤维补强复合材料的界面剪切应力为： $\tau_i = \mu \sigma_0$ 。

以上两种测试纤维、基体界面剪切应力的方法，无论是把纤维从基体中压出还是把纤维从基体中拉出，这些方法测试界面剪切应力都比较直观。除了以上方法之外，H. C. Cao 等还根据纤维补强复合材料在受到外力作用时，复合材料的裂纹达到饱和的跨距 d 来估计纤维与基体的界面剪切应力，所谓复合材料的饱和裂纹跨距就是在复合材料即将断裂时基体裂纹两表面间的最大距离。纤维补强复合材料的界面剪切应力与饱和裂纹尺寸之间的关系为 [98]：

$$\tau_i = \lambda \left[\frac{(1-V_f)^2 \Gamma_m E_m E_f r_f^2}{V_f E_c d^3} \right]^{1/2} \quad (2-33)$$

式中的 λ 为一常数，其值是 1.34， Γ_m 是纤维补强复合材料基体的断裂表面能。

2.3.3 纤维补强复合材料界面剪切应力的产生

前面已经提到纤维补强复合材料的界面剪切应力有两个主要来源，一个是复合材料在烧结过程中由于化学反应和纤维、基体的相互扩散产生的化学结合，另一个是纤维、基体两者的热膨胀系数不同，当纤维补强复合材料从高温冷却到室温时，它们的收缩不一致而出现的内应力。

从热力学角度考虑，当两相接触时，它们之间的界面能可以表示如下^[107]：

$$\gamma_i = e - TS + PV \quad (2-34)$$

式中的 S 为过剩的界面熵， e 是两相间界面的内能， T 和 P 分别是体系的温度和压力， V 是过剩界面的体积。可以看出界面能会随着温度的降低而升高。因为一切自发的过程都向着能量将低的方向进行，在纤维补强复合材料中，当纤维与基体的界面结合能 γ_i 高于纤维、基体两表面的表面能 $2\gamma_s$ 时，纤维与基体间的解离可在整个界面界面上进行。两种材料的结合强度与它们的结合能以及表面能有着密切的联系，它们之间的关系可用下式表示^[108]：

$$\sigma_i = [E(2\gamma_s - \gamma_i) / \pi a]^{1/2} \quad (2-35)$$

式中的 a 为起始裂纹的半长。

在纤维补强陶瓷和玻璃基复合材料的烧结过程中往往伴随有液相的产生，所产生的液相对纤维的润湿情况也对纤维补强复合材料的界面结合有着严重的影响，在高温下出现的润湿角与两相的表面能和界面能有着密切的关系^[109]，即：

$$\gamma_i / \gamma_s = 2 \cos(\varphi / 2) \quad (2-36)$$

φ 是润湿角。当润湿角 $\varphi = 0$ 时，两相的界面结合能等于两相的表面能，即 $\gamma_i = \gamma_s$ ，复合材料的界面解离可沿整个界面进行。

在纤维补强陶瓷和玻璃基复合材料中，由于所用原料和制备工艺等因素的差异，纤维、基体的界面结合可有以下情况^[110]，如图2-9所示。(a)所示的是纤维和基体材料都为玻璃相而界面为晶相的情况，这种情况出现在非晶态纤维补强玻璃等材料时，一般不太常见。(b)种情况在纤维补强陶瓷和微晶

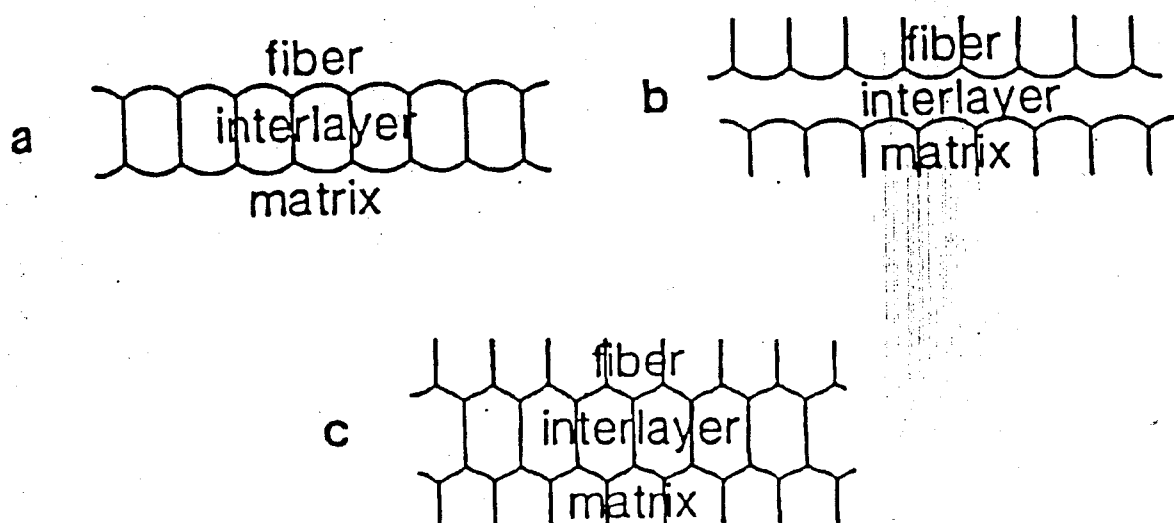


Fig 2.9 Interface between fibre and matrix composite

玻璃基复合材料中较常出现，纤维和基体都是晶相，在两者的界面处形成一玻璃态的中间过渡层。当纤维与基体发生严重的化学反应时，除了纤维和基体为晶相外，两者的界面也是晶相，并且它把纤维和基体紧密地结合在一起，这种情况如图2-9(c)所示。

当在复合材料的界面处出现玻璃相时，一般纤维、基体之间有较弱的结合，在复合材料受到外力作用时，复合材料界面很容易发生解离并使纤维从基体中拔出。当纤维与基体间有严重的化学反应时，两者就会紧密地结合在一起，不利于纤维的拔出和与基体的解离，为了防止这种情况的发生，在选择新的复合系统之前就应当对纤维和基体发生化学反应情况进行初步估计，这种估计常借助于热力学计算，现在已有一些文献对这方面的工作进行了报导^[111]。

纤维与基体间的内应力由两者间的热膨胀系数差异而引起，这种内应力相对化学结合力比较容易估计，早在六、七十年代，就有人在这方面进行了工作并分别给出了沿纤维轴向和径向产生的内应力^[114]；

$$\sigma_{\alpha}' = (\alpha_m - \alpha_{f\alpha}) \Delta T E_m \quad (2-37)$$

$$\sigma_r' = (\alpha_m - \alpha_{fr}) \Delta T E_m \quad (2-38)$$

式中 σ_{α}' 和 σ_r' 分别是复合材料中沿纤维轴向和径向的内应力, α_m 是基体材料的热膨胀系数, $\alpha_{f\alpha}$ 和 α_{fr} 分别是纤维轴向和径向的热膨胀系数, ΔT 是产生内应力的温差。但是, 这个复合材料内应力的估计式过于简单, 因为纤维补强复合材料的内应力除了与上面的几种因素有关外, 纤维弹性模量的高低以及纤维含量的多少都会影响到复合材料的内应力, 所以在此基础上, 后来有人对纤维补强复合材料的内应力估计式进行了修正 [22, 88]:

$$\sigma' = \frac{(\alpha_m - \alpha_f) \Delta T E_f V_f}{V_f (E_f/E_m - 1) + 1} \quad (2-39)$$

α_f 为纤维的热膨胀系数。上式考虑了纤维的含量和纤维、基体的弹性模量对复合材料内应力的影响, 此估计式比上式更加合理精确; 但是, 如果进一步考虑, 内应力会导致纤维、基体的拉伸和压缩, 材料的泊松变形也会对复合材料的内应力产生影响, 对此 D. H. Grande 等给出了纤维补强复合材料沿纤维径向内应力的估计式 [112]:

$$\sigma_r = \frac{(\alpha_m - \alpha_{fr}) \Delta T E_m}{(1 + \gamma_m) + (1 - \gamma_{fr}) E_m/E_{fr}} \quad (2-40)$$

γ_m 和 γ_{fr} 分别是基体材料和纤维径向的泊松比, E_{fr} 是纤维径向的弹性模量。除此之外, H. C. Cao 等也给出了沿纤维轴向和径向的复合材料内应力估计式 [98]:

$$\sigma_{\alpha}' = (\lambda_2/\lambda_1) (E_f/E_c) [V_f/(1 - \gamma_m)] (\alpha_m - \alpha_{f\alpha}) \Delta T E_m \quad (2-41)$$

$$\sigma_r' = (1/2 \lambda_1) [(1-V_f)/(1-\gamma_m)(\alpha_m - \alpha_{f_m}) \Delta T E_m] \quad (2-42)$$

并且式中的 $\lambda_1 = \{1 - (1-E_c/E_f)(1-\gamma_f)/2 + (1-V_f)(\gamma_m - \gamma_f)/2 - (E_c/E_f)[\gamma_f + (\gamma_m - \gamma_f)V_f E_f/E_c]^2\} / \{(1-\gamma_m)[1 + \gamma_f(\gamma_m - \gamma_f)V_f E_f/E_c]\}$

$$\lambda_2 = [1 - (1-E_c/E_f)/2(1+\gamma_f) + (1+\gamma_f)(\gamma_m - \gamma_f)/2] / [1 + \gamma_f + (\gamma_m - \gamma_f)V_f E_f/E_c]$$

上式既考虑到了纤维、基体弹性模量差异和纤维含量对纤维补强复合材料内应力的影响，又考虑了材料泊松变形的因素，因此，式(2-41)和式(2-42)对纤维补强复合材料的残余内应力有一个较为全面的估计。

通过对纤维补强复合材料残余内应力的估计，由纤维、基体热膨胀系数不匹配而在纤维补强复合材料中引起的界面剪切应力就不难得到，它是沿纤维径向的残余内应力与摩擦系数之乘积，即： $\tau_1 = \mu \sigma_r$ 。

式中的摩擦系数 μ 除了与纤维、基体本身的特性有关外，它在很大程度上取决于纤维表面的粗糙度。

除了纤维、基体间的化学结合和热膨胀系数差异对纤维补强复合材料的界面剪切应力有着严重的影响外，复合材料的陶瓷和微晶玻璃基体在烧结和热处理过程中有时会发生相变，这时也会引起基体体积的变化^[67]，这些变化也会导致纤维补强复合材料界面剪切应力不同程度的改变。

2.3.4 纤维补强复合材料界面剪切应力的调节及改善

由于纤维补强复合材料的界面剪切应力是决定其断裂方式和力学性能的一个重要因素，如何使纤维与基体间有良好的界面结合是制备出具有优良力学性能复合材料的关键。

为了防止纤维与基体间有严重的化学反应发生，选择在纤维补强复合材料烧结温度下不反应的纤维和基体材料作为复合系统固然是一个较为理想的方法，但是，就目前来说能够用于制备陶瓷和玻璃基纤维补强复合材料的纤维种类并不太多，能

够商品化的纤维品种更是有限。对于这种情况，现已找到了一些行之有效的改善方法。

纤维涂层是一种常用的改善纤维与基体界面结合和界面剪切应力的途径^[113-115]，通过在纤维的表面涂覆一保护层，一方面把纤维和基体隔离开来，使纤维与基体不再直接接触，阻止了两者可能产生的化学反应，另一方面当纤维涂层材料的热膨胀系数介于纤维和基体之间时，纤维涂层还起到对纤维补强复合材料内应力的缓冲作用，从而使纤维补强复合材料的力学性能改善。在纤维补强复合材料的研究方面已做了大量的工作，大部分都采用BN和C作为纤维的涂层，例如，C. A. Doughan等^[116]分别把涂C的 Al_2O_3 纤维和没有涂C的 Al_2O_3 纤维与玻璃混合，发现涂C的纤维补强复合材料在纤维含量相同的情况下具有较高的断裂功，这是因为在 Al_2O_3 纤维表面涂C后改善了纤维与基体的界面结合，有利于复合材料的界面解离和纤维从基体中的拔出。

不同的纤维涂层厚度对复合材料的界面剪切应力也有着一定的影响，R. A. Lowden等为了考察纤维涂层厚度对纤维补强复合材料界面剪切强度的影响^[140]，在Nicalon SiC/SiC纤维补强复合材料的纤维表面涂有不同的C涂层厚度，发现其力学性能也有明显的差别，其力学性能结果列于下表。从表中可以看出，随着纤维表面涂层厚度的增加，复合材料的界面剪切应力降低，纤维的拔出现象变得越来越明显，复合材料的强度逐渐提高。

Coating	Thickness (μm)	Strength (MPa)	Shear Stress (MPa)	Fracture Features
No		82 ± 10	49 ± 15	Brittleness
C	0.03	108 ± 13	25 ± 14	Brittleness
C	0.07	262 ± 11	11 ± 5	Pullout
C	0.12	390 ± 13	0.6 ± 0.4	pullout

为了降低纤维(晶须)补强复合材料的内应力，C. H. Hsueh等在SiC晶须/ Al_2O_3 基复合材料的晶须表面引入薄膜^[117]，

这个薄膜有着与纤维涂层相同的作用，由于薄膜具有较低的弹性模量，当复合材料从烧结温度冷却下来时会由于薄膜的变形而使晶须径向的残余应力减小，使得在复合材料发生断裂时纤维和晶须更容易从基体材料中拔出。

复合材料的热处理也是一种改善纤维、基体界面结合的有效途径，特别是对于Nicalon SiC纤维/氧化物陶瓷和微晶玻璃(玻璃)基复合材料，通过在一一定的温度下进行热处理，会在纤维和基体之间形成一富碳层，这个富碳层的出现改善了纤维、基体的界面结合，使复合材料的力学性能大幅度的提高，有关这方面的研究已有一些文献报导^[112]。认为这种现象与纤维中存在的氧有关，在一定温度下，Nicalon SiC纤维中的游离碳首先与其内部的过量氧发生化学反应生成CO^[118]，即：

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO \quad (1)$$

之后生成的CO通过扩散到达纤维、基体界面，在界面上CO又与纤维中的SiC发生如下反应：



这时生成的C沉积在纤维、基体的表面，因此在复合材料的界面处形成了一个富碳层。

也有一些文献报导，通过在微晶玻璃基体中加入一些氧化物来改善纤维补强微晶玻璃基体的界面结合^[118]。例如，在用Nicalon SiC纤维补强LAS(锂铝硅系)微晶玻璃时，通过在LAS基体中加入一定量的Nb₂O₅和Ta₂O₅等氧化物，在复合材料烧结和热处理时，纤维、基体界面就会形成一NbC中间层，这种碳化物中间层同样会起到降低纤维、基体界面剪切应力和改善纤维补强复合材料力学性能的作用。

在调节纤维补强复合材料的内应力方面，以微晶玻璃为基体的复合材料具有独到的优点，通过改变其组成可得到一系列具有不同热膨胀系数的微晶玻璃，就是对于同一种微晶玻璃配方，由于热处理的条件不同也会析出不同的晶相并使其热膨胀系数呈现明显的差异，由于析出晶相的热膨胀系数可从负到正有较大的差别，因此，可通过控制形成晶相的种类和含量来得到所需要热膨胀系数的微晶玻璃与相应的纤维匹配^[119, 120]。

第三章 材料的制备及测试方法

3.1 材料及其制备

3.1.1 原料

1) 母体玻璃：工业玻璃废料，其主要成份为：

Composition	Li ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Content (%)	3.0	2.5	23.5	71.0

2) 碳酸锂 (Li₂CO₃)：化学纯试剂

3) 碳酸镁 (MgCO₃)：化学纯试剂

4) 氧化铝 (Al₂O₃)：γ-Al₂O₃，化学纯

5) 石英砂 (SiO₂)：化学纯

6) 氧化钛 (TiO₂)：化学纯

7) 五氧化二铌 (Nb₂O₅)：化学纯

8) 碱式碳酸镁 (Mg(HCO₃)₂)：化学纯

9) 氢氧化铝 (Al(OH)₃)：化学纯

10) SiC纤维：日本碳素公司(Nippon Carbon Company)生产的 Nicalon SiC纤维，由有机硅前驱体聚合、裂解而得到。其主

要化学成份为:

Composition	C	Si	O	Other
Content (%)	30.02	54.21	15.21	0.56

Nicalon SiC纤维的形貌见图3-1, 有关的性能数据列于下表:

Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Diameter (μm)	Density (g/cm^3)
3000	200	15	2.55



Fig 3.1 SEM photogram of SiC fibre

11) 碳纤维: 上海碳素厂生产, 由腈纶纤维碳化和石墨化而得到。碳纤维的形貌见图3-2, 有关性能数据为:

Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Diameter (μm)	Density (g/cm^3)
2200	300	7	1.78

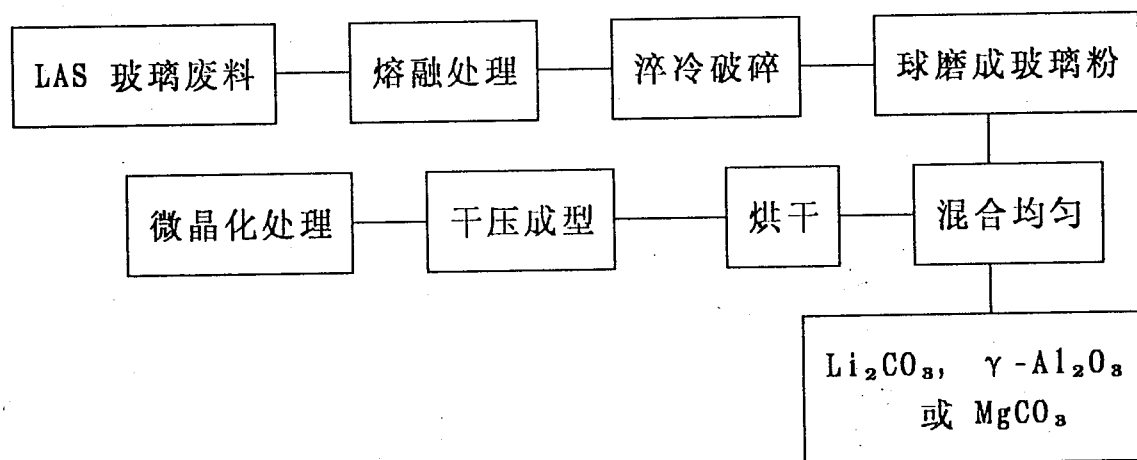


Fig 3.2 SEM photograph of C fibre

3.1.2 微晶玻璃的制备工艺

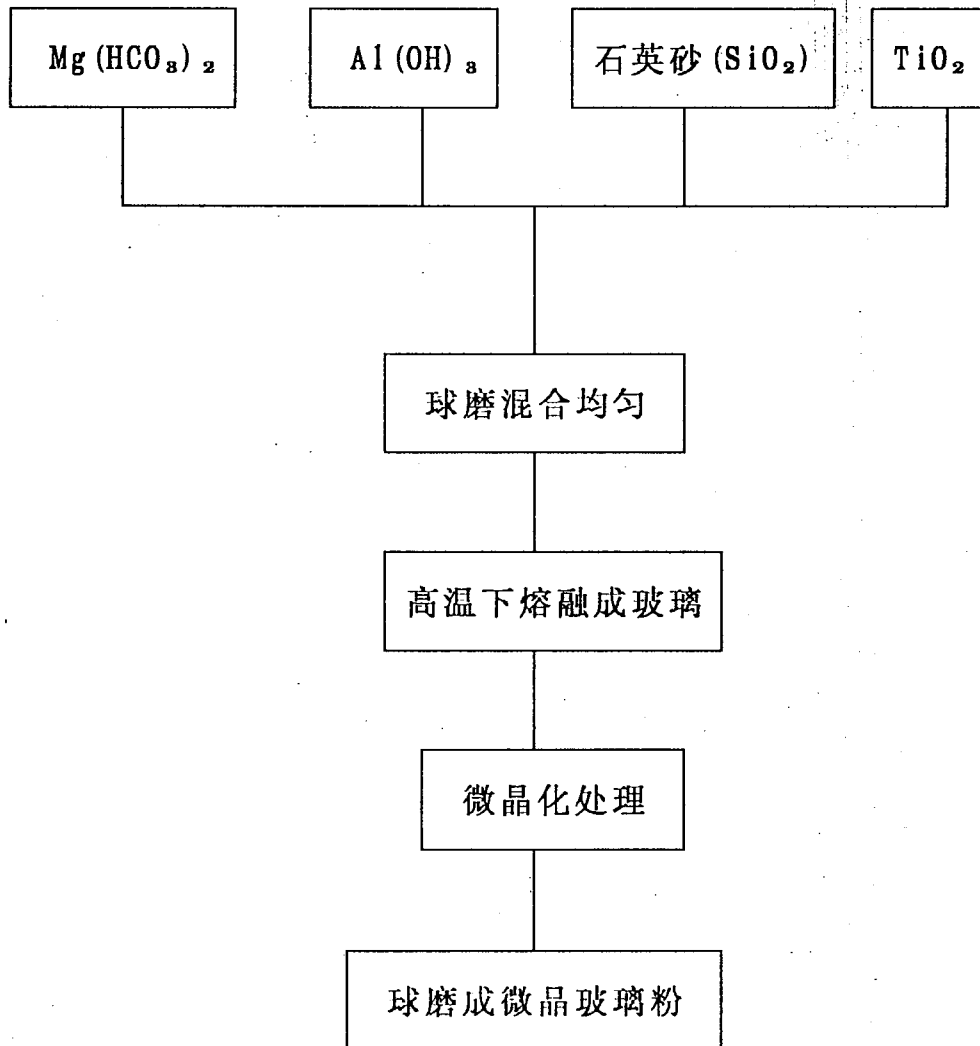
1) LCAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) 系和 LCMAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) 系微晶玻璃的制备

传统的制备微晶玻璃的工艺方法，需要对每一料方要经过配料、熔制、成型、退火和热处理等步骤才能完成，工艺比较繁琐并且制备周期长，大量制备微晶玻璃较困难。为了克服这些缺点，本工作采用在母体玻璃中加入添加剂，然后进行微晶化处理的方法，这种方法既简单易行又能大批量生产。对于 LCAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) 系和 LCMAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) 系微晶玻璃采用基本相同的制备工艺，前者添加 Li_2CO_3 和 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ ，后者添加 MgCO_3 ，所采用的具体工艺流程示意图为：



2) MAS ($\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)系微晶玻璃的制备

本系统微晶玻璃的制备工艺与前者有所不同，它采用传统的微晶玻璃制备工艺，由化学试剂在 $1550^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ 直接熔制成玻璃，然后把它进行微晶化处理，该微晶玻璃系统的制备工艺为：



通过上述制备工艺得到的LCAS、LCMAS和MAS微晶玻璃经过破碎和球磨制成粒度为 $3\mu\text{m}$ 左右的微晶玻璃粉。LCMAS和MAS微晶玻璃的粒度分布见图4-3和图4-4。

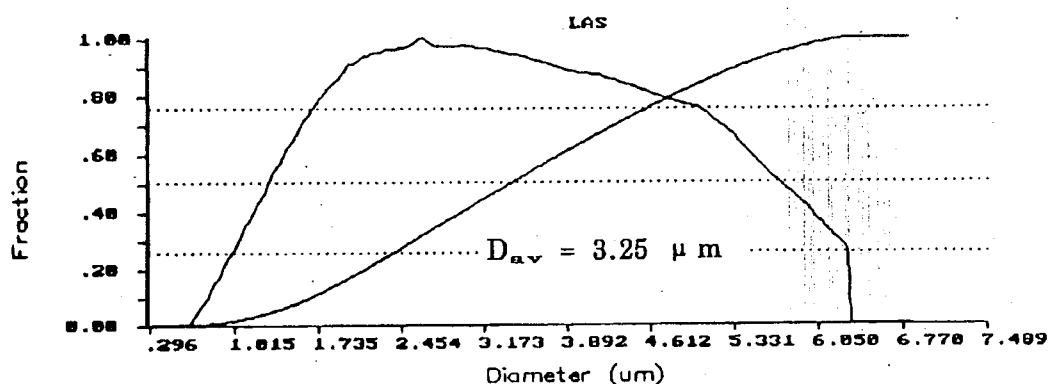


Fig 3.3 Particle size distribution of LCMAS I glass-ceramic powder

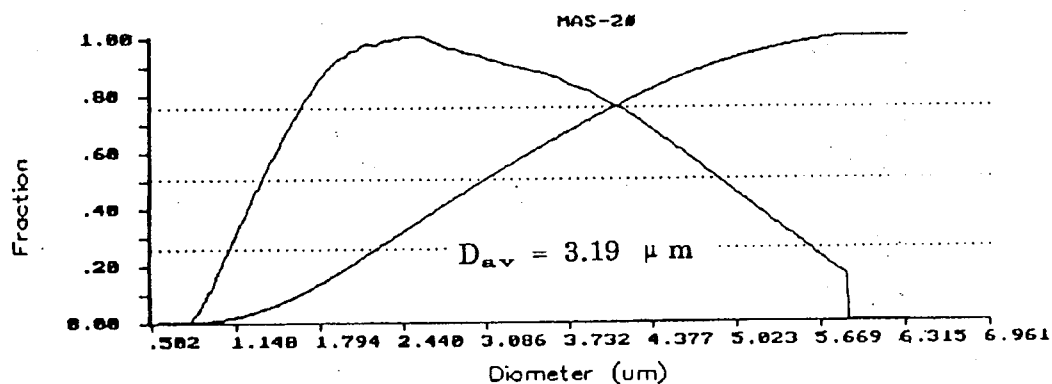
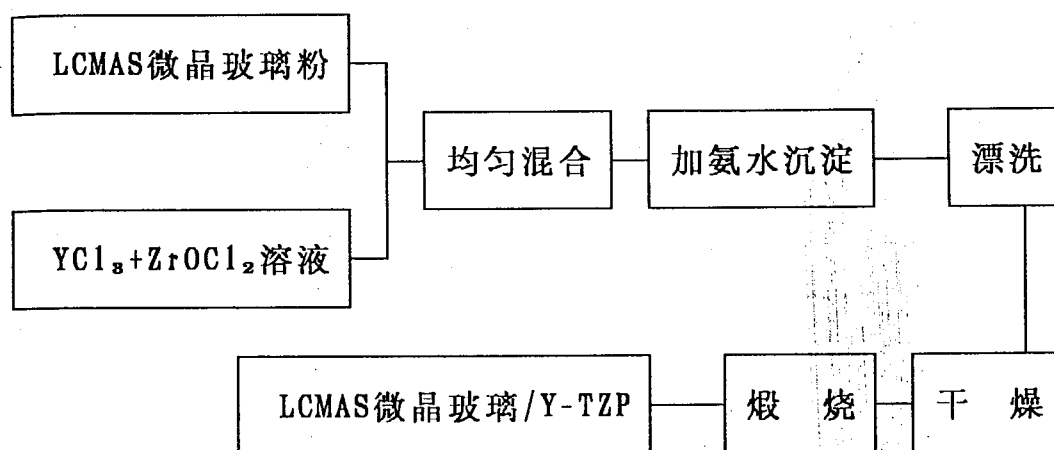


Fig 3.4 Particle size distribution of MAS glass-ceramic powder

3.1.3 LCMAS微晶玻璃/Y-TZP复相材料的制备工艺

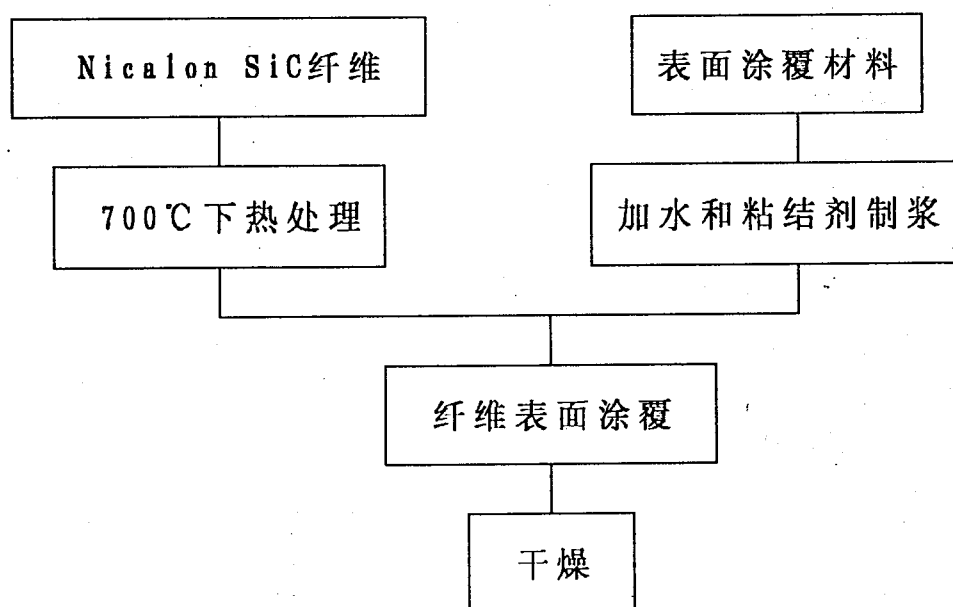
为了改善LCMAS微晶玻璃的力学性能，在LCMAS微晶玻璃中加入一些Y-TZP，本工艺采用湿化学方法，其制备工艺流程如下：



3.1.4 Nicalon SiC纤维的表面处理

在 Nicalon SiC纤维的表面有一层有机胶状物，当这种纤维与基体泥浆复合时，泥浆就很难附着在纤维的表面，因此，为了改善纤维与基体泥浆的润湿性能，首先把纤维在700℃左右进行热处理除去SiC纤维表面的有机胶层。

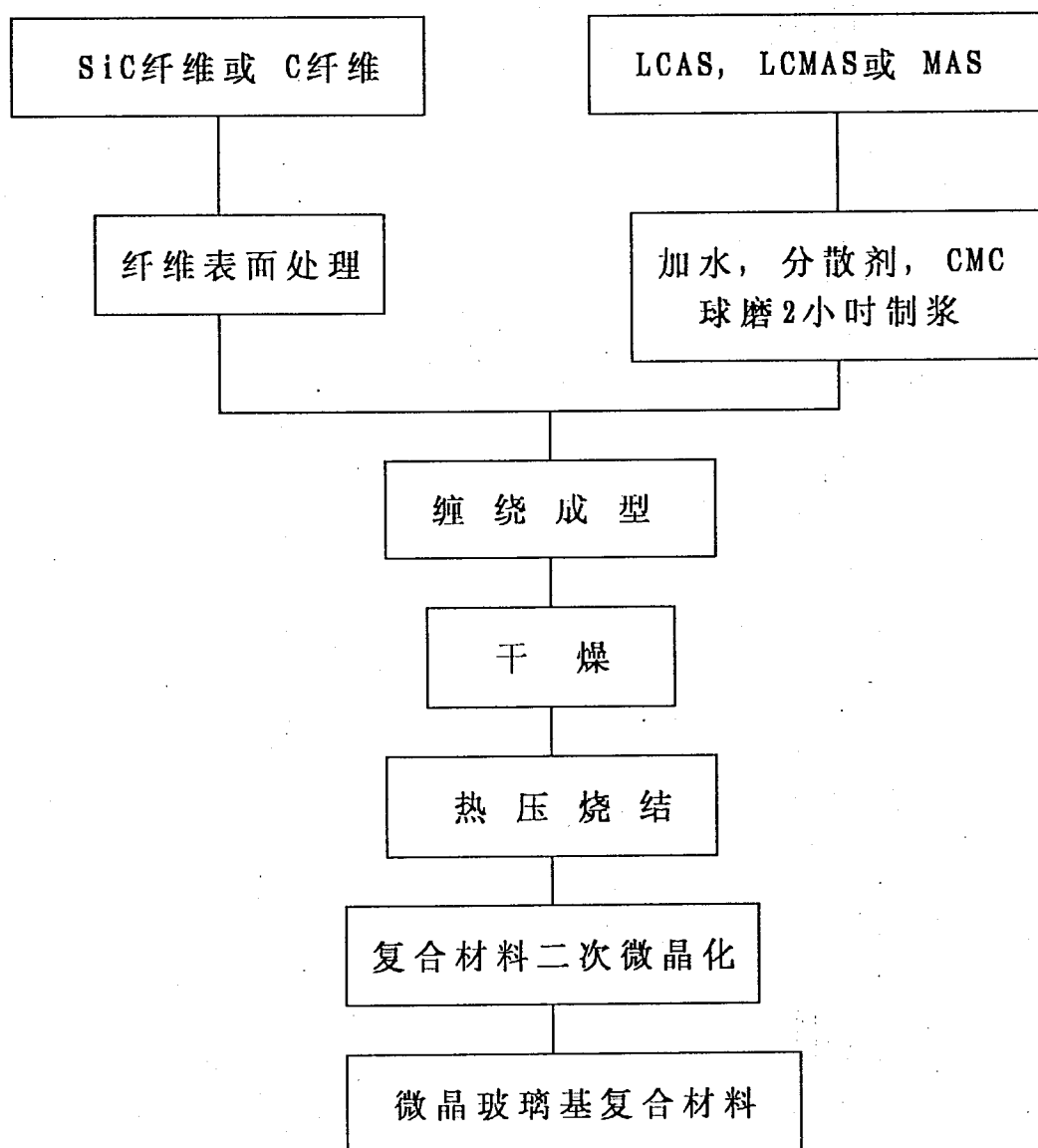
为了阻止纤维、基体间的化学反应和控制纤维、基体的界面结合强度，在制备Nicalon SiC纤维/MAS微晶玻璃基复合材料时，在纤维的表面涂有不同材料的表面涂层，涂覆材料分别为C、Nb₂O₅和LCMAS I 微晶玻璃，纤维表面的涂覆工艺如下：



SiC 纤维表面涂层的厚度由涂覆料泥浆的粘度和含固量来控制。

3.1.5 纤维补强复合材料的制备

本工作制备的 SiC 纤维和 C 纤维补强微晶玻璃复合材料均为单向连续纤维补强复合材料，采用纤维缠绕法和纤维铺设法成型。纤维缠绕法成型的具体工艺过程为：



纤维铺设法为，首先把基体粉料制成泥浆，按所要求的纤维含量称取纤维，然后把纤维与基体泥浆进行混合，待混合均匀后烘干并进行热压烧结。

3.2 材料性能及结构的测试

3.2.1 抗折强度的测试

复合材料的抗折强度采用三点抗弯法测试。首先把热压烧结的单向连续纤维补强的微晶玻璃基复合材料试块沿纤维方向用外圆切割机切成条状，再用 SiC 细粉磨制成尺寸约为 $2.5 \times 5.0 \times 35$ mm 的试条。材料的抗折强度在英国制造的 Instron-1950 试验机上测试，试验机的十字冲头速度为 0.5 mm/min，试条跨距是 20 mm。材料的抗折强度可由下式计算：

$$\sigma = 1.5 \times P \cdot L / (b \cdot h^2)$$

式中：P — 试条所承受的载荷 (N)
L — 测试时试条的跨距 (mm)
b — 试条宽度 (mm)
h — 试条高度 (mm)

3.2.2 断裂韧性的测试

复合材料的断裂韧性采用单边开槽法测试。把热压制备的单向连续纤维补强的微晶玻璃基复合材料试块沿纤维排列方向用外圆切割机切成条状，经 SiC 细粉磨制成大小约为 $5.0 \times 2.5 \times 35$ mm 的测试试条，在试条的一边中部用内圆切割机开槽，槽深 2.5 mm，槽宽 0.25 mm。断裂韧性的测试在英国制造的 Instron-1950 试验机上测试，试验机的十字冲头速度为 0.05 mm/min，跨距为 20 mm。

3.2.3 材料密度的测定

材料的密度根据阿基米德方法测定，测定时以水为介质。
材料密度的计算公式为：

$$D = W_1 \cdot D_0 / (W_2 - W_3)$$

式中： W_1 — 试样在空气中的重量 (g)
 W_2 — 试样吸足水份后的湿重 (g)
 W_3 — 试样在介质水中的重量 (g)
 D_0 — 水的密度 (g/cm^3)

3.2.4 纤维含量的测定

取一定量的纤维补强复合材料的素坯，干燥后称出素坯总重量 W_1 ，然后再用水将复合材料素坯中的基体粉料冲去剩下纤维，把纤维烘至恒重称出重量 W_2 ，由此可得出纤维补强复合材料的纤维含量：

$$V_f = (W_2 / d_f) / [W_2 / d_f + (W_1 - W_2) / d_m]$$

式中： d_f 是纤维的密度
 d_m 为基体材料的密度

3.2.5 复合材料中纤维、基体界面剪切应力测试

复合材料中纤维、基体的界面剪切应力采用单根纤维压出法测试。把复合材料沿垂直于纤维的方向切成薄片，然后用显微硬度计把纤维从基体中压出，根据压出力计算出纤维、基体的界面结合强度。

3.2.6 TG-DTA-MS(热重—差热—质谱)分析

取一定质量的纤维补强复合材料试样于氧化铝坩埚中，在德国制造的 Netzsch- STA429 热综合分析仪与瑞士制造的

Balzers, QMG-511四极质谱仪上进行测试, TG 量程为 25mg, DTA 量程是0.2 mv, 升温速率是10℃/min, 系统真空度: 2×10^{-5} 托。

3.2.7 热膨胀分析

把微晶玻璃或微晶玻璃基复合材料烧结后磨制成尺寸为 $5 \times 5 \times 50$ mm的试条, 在H.T.V. 型自动热膨胀仪上测试材料的热膨胀系数, 升温速率为10℃/min。

3.2.8 DTA(差热)分析

取一定质量的玻璃混合料的样品, 以 α - Al_2O_3 粉末为参照物, 然后在STA-293型号的DTA分析仪上进行差热分析, 分析时的升温速率为10℃/min。

3.2.9 X-ray 分析

X-ray衍射分析在日本理学电机公司生产的D/max-ra型X-ray衍射分析仪上进行, 衍射仪采用Cu靶, 电压为40Kv。首先把要分析的样品粉碎并磨成细粉, 或者把要分析的样品表面抛光, 然后放在X-ray衍射仪上进行分析。

3.2.10 结构分析

1) 扫描电镜(SEM)

采用日本生产的JCXA-733电子探针扫描电镜观察原料以及纤维补强微晶玻璃基复合材料的断口形貌、纤维在基体中的分布情况。

2) 透射电镜(TEM)

采用日本JOEL公司生产的JEM-200CX 分析电镜对基体材料晶粒、纤维补强微晶玻璃基复合材料的界面进行了观察并对界面不同位置进行微区分析。用 ISI-DS-130 高分辨电镜对 Nicalon SiC纤维/MAS微晶玻璃基复合材料界面的细微结构进行观察。

第四章 微晶玻璃基体材料的研制

4.1 纤维补强复合材料的设计原则

在前面对一些文献总结的基础上可以发现，在制备纤维补强复合材料前，应注意以下几个问题：

1. 纤维与基体材料的化学共存

对所选复合系统，在纤维补强复合材料的烧结条件下，纤维、基体应是独立的两相，两者之间没有明显的化学反应的迹象。在纤维与基体之间有化学反应时，纤维与基体间的界面产生较强的结合，甚至使纤维的强度产生严重的降低。为了达到纤维、基体共存的目的，一般对所选复合系统能够发生化学反应的情况进行热力学计算，如果化学反应的自由焓小于零，说明纤维和基体之间有发生化学反应的可能，是否两者真正反应还取决于化学反应的动力学。当纤维和基体的化学组分较复杂时，一些杂质间的化学作用也对纤维、基体间的界面结合产生严重的影响。

2. 纤维、基体间热膨胀系数的匹配

纤维、基体间的热膨胀系数差异是纤维补强复合材料内应力的主要来源，它影响到纤维、基体间的界面应力和负荷的有效传递。材料的热膨胀系数取决于它的化学成分和晶体结构，由于目前可供选择的纤维种类不多，一般通过选择适当的基体材料来使纤维、基体的热膨胀系数相匹配。所谓纤维、基体的热膨胀系数相匹配就是要求纤维与基体两者具有相近的热膨胀系数，并且纤维的热膨胀系数略高于基体材料，这样当纤维补强复合材料从高温冷却下来时，基体受到一定的预压应力，有利于纤维力学性能的发挥。

3. 纤维、基体间具有适当的剪切应力

纤维与基体的界面是负荷传递的桥梁又是复合材料吸收外部能量的主要场所，界面结合的质量直接影响到纤维补强复合材料的力学性能。纤维与基体之间应具有良好的接触，结合强度不易过强也不易过弱，强的界面结合使纤维难以拔出和与基体解离，弱的界面结合又不能有效地实现力的传递和吸收外部

能量，如何得到结合强度适中的界面是制备高性能纤维补强复合材料的關鍵。为得到合适的结合界面，除了选择适当的复合系统外，对纤维表面涂层和在基体中加入可调节界面结合的添加剂是目前常用的方法。

4.2 微晶玻璃系统的选择

微晶玻璃是一个具有多种晶相的混合系统，在微晶玻璃中不同的晶相具有明显不同的热膨胀系数，而整个微晶玻璃的热膨胀系数则是各种晶相热膨胀系数的综合表现。一般微晶玻璃材料的热膨胀系数可由各晶相热膨胀系数算出，即^[121]：

$$\alpha = \frac{\alpha_1 K_1 W_1 / \rho_1 + \alpha_2 K_2 W_2 / \rho_2 + \dots}{K_1 W_1 / \rho_1 + K_2 W_2 / \rho_2 + \dots} \quad (4-1)$$

$$\text{其中： } K_i = E_i / 3(1 - \gamma_i) \quad (4-2)$$

式中： α_i —— 微晶玻璃中第*i*种晶相的热膨胀系数

W_i —— 微晶玻璃中第*i*种晶相的重量分数

ρ_i —— 微晶玻璃中第*i*种晶相的密度

E_i —— 微晶玻璃中第*i*种晶相的弹性模量

γ_i —— 微晶玻璃中第*i*种晶相的泊松比

根据在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系微晶玻璃材料中常出现的一些晶相的热膨胀系数（见表4-1），如果得到具有低热膨胀系数甚至负热膨胀系数的微晶玻璃就应使得微晶玻璃以 β -锂霞石（ $\beta-\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）为主晶相，具有中等热膨胀系数的微晶玻璃以 β -锂辉石（ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ）和堇青石为主晶相，以顽火辉石和镁橄榄石为主晶相的微晶玻璃具有较高的热膨胀系数。

Table 4-1. Thermal Expansion Coefficient of Some Crystal in LMAS Glass-Ceramics^[122]

Type of Crystal	Thermal Expansion Coefficient (/°C)
β -Li ₂ O Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	-8.6 × 10 ⁻⁶ (20 — 700°C) -6.4 × 10 ⁻⁶ (20 — 1000°C)
β -Li ₂ O Al ₂ O ₃ 4SiO ₂	0.9 × 10 ⁻⁶ (20 — 1000°C)
2MgO 2Al ₂ O ₃ 5SiO ₂	0.6 × 10 ⁻⁶ (100 — 200°C) 2.6 × 10 ⁻⁶ (25 — 700°C)
MgO SiO ₂	7.8 × 10 ⁻⁶ (100 — 200°C)
2MgO SiO ₂	9.4 × 10 ⁻⁶ (100 — 200°C)

从Li₂O-Al₂O₃-SiO₂三元相图中可知(见图4-1)^[122], 通过调整三种组分的含量可得到具有锂霞石和 β -锂辉石晶相的微晶玻璃, 这一微晶玻璃系统的热膨胀系数较低。另外, 从图4-2中可以看到在以MgO-Al₂O₃-SiO₂为组成的三元系统中^[123], 可以形成堇青石、顽火辉石和镁橄榄石等具有较高热膨胀系数的晶相, 如果在微晶玻璃中形成各种比例的锂霞石、 β -锂辉石、堇青石、顽火辉石和镁橄榄石, 就可得到一系列具有不同热膨胀系数的微晶玻璃。因此, 选用的Li₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂微晶玻璃系统热膨胀系数可以在一个很宽的范围內调节。

4.3 微晶玻璃的研制

4.3.1 LCMAS系微晶玻璃晶化条件的确定

LCMAS系微晶玻璃以工业废料LCAS玻璃为母体, 母体玻璃的主要成份为Li₂O, CaO, Al₂O₃和SiO₂。首先把这种母体玻璃

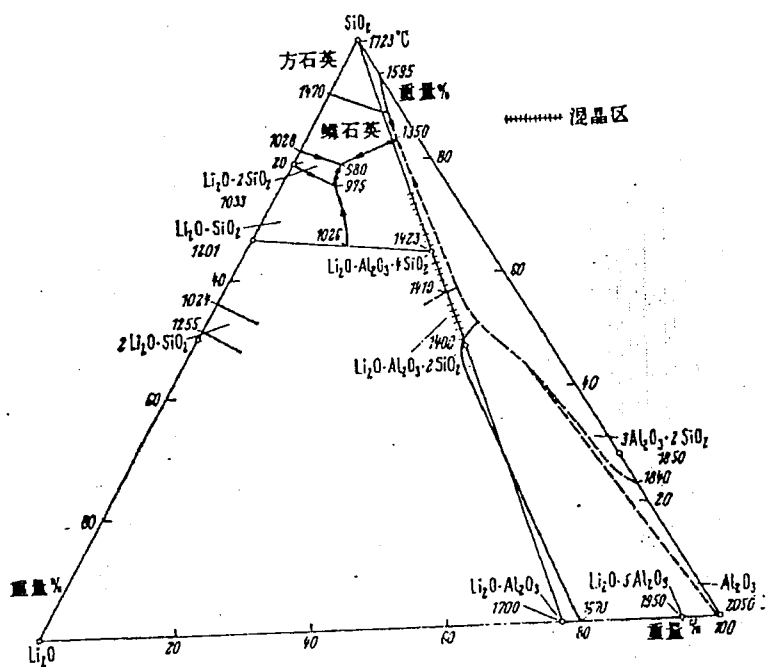


Fig 4.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ phase diagram

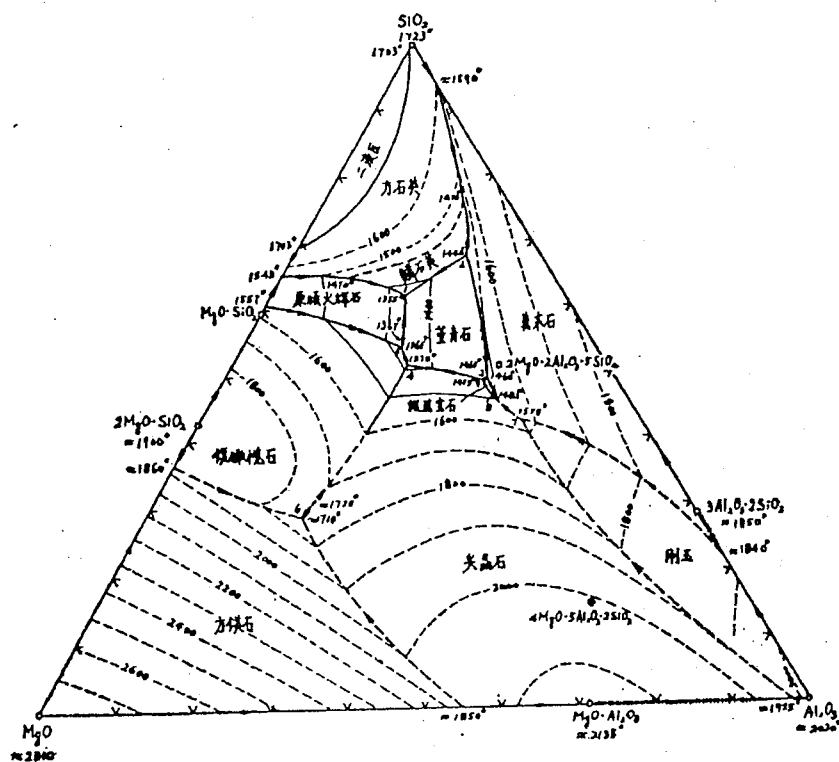


Fig 4.2 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ phase diagram

在 $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 下淬火，使之成为玻璃碎片，然后用玛瑙球磨24个小时制成玻璃粉。

对于具有较高热膨胀系数的LCMAS($\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)微晶玻璃系统，在母体微晶玻璃粉中加入一定量的 MgCO_3 后经球磨混合均匀。为了确定系统中各晶相的形成温度，混合均匀并烘干后在 760°C 下进行热处理4个小时，把处理过的粉料做差热分析(DTA)，差热分析曲线见图4-3。发现该系统在 $860^{\circ}\text{C} \sim 880^{\circ}\text{C}$ 之间有一放热峰，而在 $1175^{\circ}\text{C} \sim 1190^{\circ}\text{C}$ 间存在一吸热峰，为了确定吸热峰和放热峰所对应的反应和相变，对在 870°C 下处理4个小时的该系统粉料进行X-ray衍射分析，X-ray衍射分析图谱列于图4-4。从图谱中可以看出，在这个处理温度下已有明显的 β -锂辉石晶相形成，说明差热分析曲线中 $860^{\circ}\text{C} \sim 880^{\circ}\text{C}$ 间的放热峰对应于 β -锂辉石晶相的形成，并且随着加入的 MgO 含量的增加，形成的 β -锂辉石的含量越来越少，放热效应也越来越弱，放热峰也逐渐变小。而在 1190°C 下晶相开始

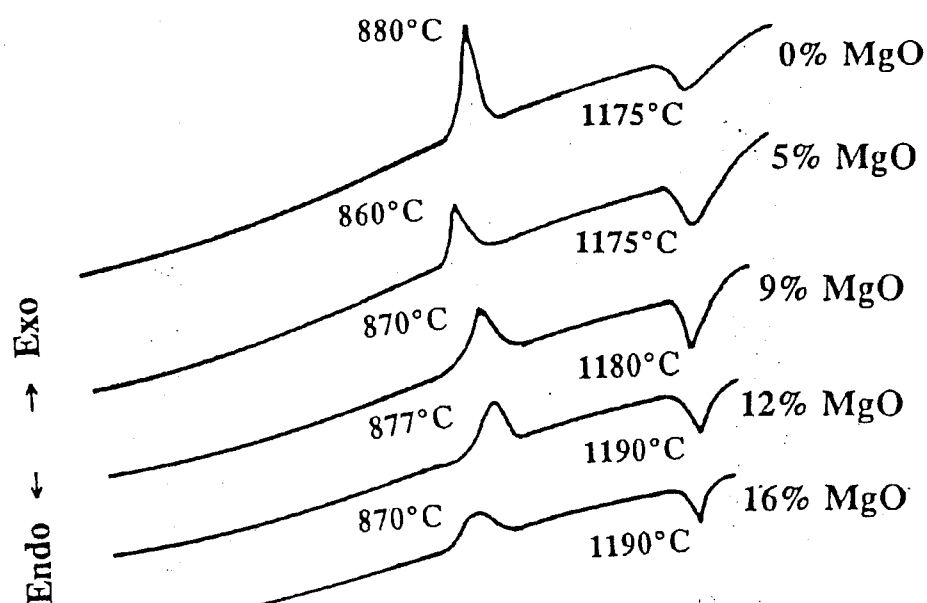


Fig 4.3 DTA curves of LCMAS glass-ceramics

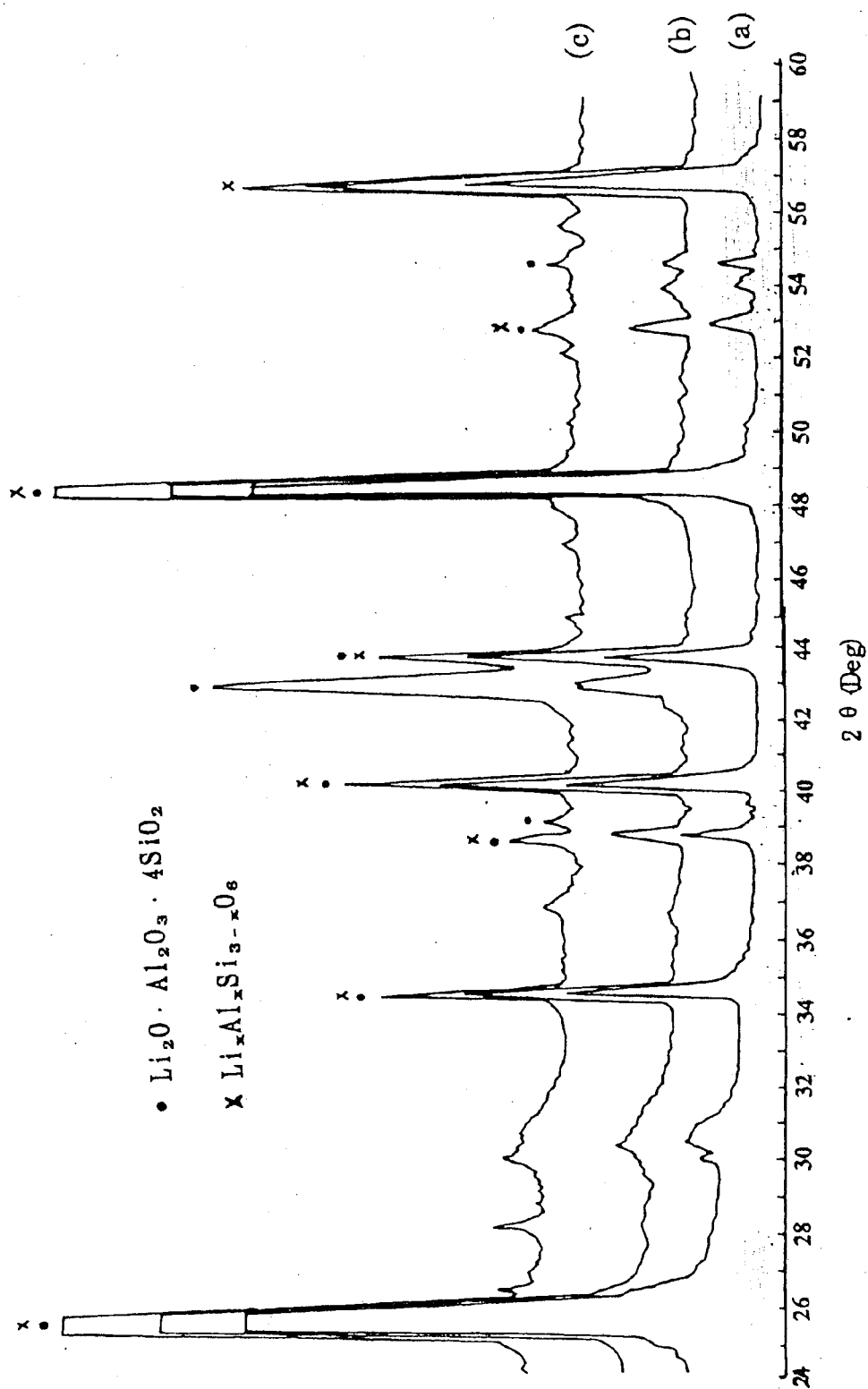


Fig 4.4 X-ray patterns of LCMAS system glass- ceramics heat- treated at 870°C for 4h
 (a) No MgO (b) 5 wt% MgO (c) 16 wt% MgO

熔化，这时在该系统的差热分析曲线上出现一吸热峰。由此可以得出要使该微晶玻璃系统在烧结后仍有较好的微晶化程度，材料最好在1190℃以下进行烧结。

把经过760℃处理的混合粉料分别在870℃，960℃，1100℃下进行烧结4个小时，并通过X-ray衍射对这些试样进行分析，在不同温度下烧结和具有不同MgO含量下所出现的晶相列于表4-2。从表中可以看到，在760℃下处理4个小时，开始加入MgCO₃的玻璃这时已有β-锂辉石晶相出现，没加入MgCO₃的试样在这个温度下仍为非晶态，说明MgCO₃的加入促进了玻璃的微晶化；另一方面，加入MgCO₃的混合料尽管在870℃下有β-锂辉石晶相形成，但添加物并没有与母体玻璃中的成份发生化学反应形成新的晶相，当温度升高到960℃时，添加物才于母体玻璃中的主要成份SiO₂发生固相反应生成顽火辉石(MgO·SiO₂)，继续升高温度到1100℃还会形成新的晶相堇青石(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)和镁橄榄石(MgO·2SiO₂)，这些晶相的产生还与添加的MgO含量有关。

Table 4-2. Crystal Types of LCAS Glass Added MgO Under Different Sintering Conditions

No.	MgO Added (wt%)	760℃/4h	760℃/4h		
			870℃/4h	960℃/4h	1100℃/4h
1	0	Amorphous	Li ₂ O Al ₂ O ₃ 4SiO ₂ Li _x Al _x Si _{3-x} O ₆	β-Li ₂ O Al ₂ O ₃ 4SiO ₂	β-Li ₂ O Al ₂ O ₃ 4SiO ₂ SiO ₂
2	5	Li ₂ O Al ₂ O ₃ 4SiO ₂	Li ₂ O Al ₂ O ₃ 4SiO ₂ Li _x Al _x Si _{3-x} O ₆	β-Li ₂ O Al ₂ O ₃ 4SiO ₂ MgO SiO ₂	β-Li ₂ O Al ₂ O ₃ 4SiO ₂ α-2MgO 3Al ₂ O ₃ 5SiO ₂
3	9	MgO			MgO SiO ₂
4	12	Li ₂ O Al ₂ O ₃ 4SiO ₂	Li ₂ O Al ₂ O ₃ 4SiO ₂	β-Li ₂ O Al ₂ O ₃ 4SiO ₂	β-Li ₂ O Al ₂ O ₃ 4SiO ₂ α-2MgO 2Al ₂ O ₃ 5SiO ₂
5	16	MgO	Li _x Al _x Si _{3-x} O ₆	MgO SiO ₂	MgO SiO ₂ 2MgO SiO ₂

另外，在对LCMAS微晶玻璃的研究中发现，当添加物 MgCO_3 的加入次序不同时，微晶化后得到的晶相也有明显的区别。表4-2所列结果为先在母体玻璃中加入 MgCO_3 后再进行微晶化时出现的晶相，但是，如果把母体玻璃首先在 760°C 和 1100°C 下分别处理4个小时，然后在微晶化的母体玻璃中添加 MgCO_3 ，添加后再进行微晶化处理，发现这时 MgO 很难进入已形成的晶相再形成新的晶相，因此，在所形成的晶相中没有堇青石晶相出现，添加的 MgO 只能与没有发生化学反应的 SiO_2 反应生成顽火辉石 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ，随着 MgO 含量的继续增加，顽火辉石会进一步与 SiO_2 反应生成镁橄榄石($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)，在这种情况下析出的晶相见表4-3。

Table 4-3. Crystal Types of LCAS Glass- Ceramic Added MgO After Crystalization

Samples	MgO (wt%)	Heat treatment	Type of Crystal
6	5	Room Temperature	$\beta\text{-Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, SiO_2 MgCO_3
		$760^\circ\text{C}/4\text{hr}$	$\beta\text{-Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, SiO_2 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
		$760, 870^\circ\text{C}/4\text{hr}$	$\beta\text{-Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, SiO_2
7	9	$760, 960^\circ\text{C}/4\text{hr}$	$\alpha\text{-MgO} \cdot \text{SiO}_2$
		$760, 1100^\circ\text{C}/4\text{hr}$	$\beta\text{-Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, SiO_2
		$760, 1400^\circ\text{C}/4\text{hr}$	$\alpha\text{-MgO} \cdot \text{SiO}_2$
8	12	Room Temperature	$\beta\text{-Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, SiO_2 MgCO_3
		$760^\circ\text{C}/4\text{hr}$	$\beta\text{-Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, SiO_2 $\alpha\text{-MgO} \cdot \text{SiO}_2$
		$760, 870^\circ\text{C}/4\text{hr}$	$\beta\text{-Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, SiO_2
9	16	$760, 960^\circ\text{C}/4\text{hr}$	$\alpha\text{-MgO} \cdot \text{SiO}_2$
		$760, 1100^\circ\text{C}/4\text{hr}$	$\beta\text{-Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
		$760, 1400^\circ\text{C}/4\text{hr}$	$\alpha\text{-MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$

4.3.2 LCMAS系微晶玻璃的热膨胀系数

对于添加了不同含量MgO的混合料晶化后测定了热膨胀系数，热膨胀系数随添加的MgO含量的变化关系示于图4-5，当添加的MgO含量增加时，得到的微晶玻璃也具有较高的热膨胀系数，在MgO含量为16wt%时，微晶玻璃的热膨胀系数可高达 $3.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。微晶玻璃的热膨胀系数的大小与其内部的晶相及其种类有关，从上面的表4-1中也可看到， β -锂辉石具有较低的热膨胀系数，只有 $0.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，而顽火辉石和镁橄榄石都具有较高的热膨胀系数，它们分别为 $7.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，由于微晶玻璃中的顽火辉石和镁橄榄石的含量随MgO添加量的增加而相应增加，因此，在MgO的添加量增加后，由于在微晶玻璃中形成较多的具有高热膨胀系数的顽火辉石和镁橄榄石晶相而使微晶玻璃的热膨胀系数会有较大幅度的提高，这与前面的设想也完全吻合。

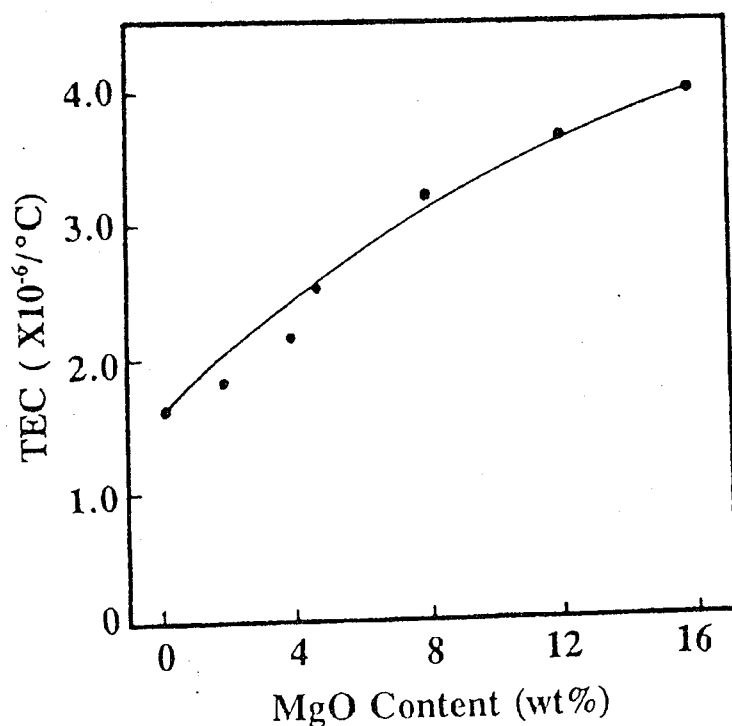
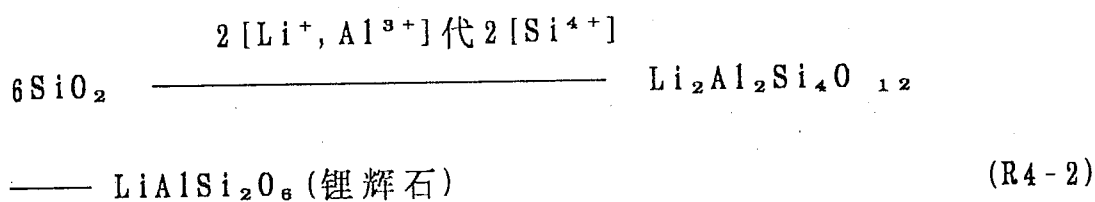
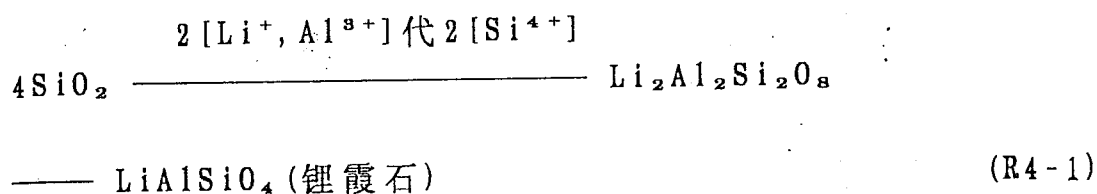


Fig 4.5 Relationship between MgO content and thermal expansion coefficient of LCMAS glass-ceramic

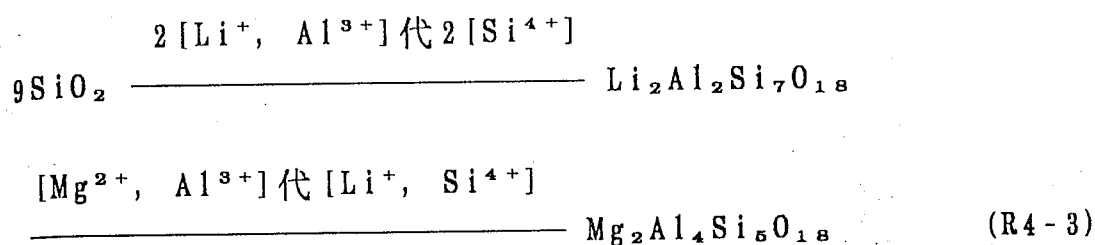
4.3.3 LCMAS微晶玻璃的晶化过程

微晶玻璃晶相的形成可从玻璃的结构上得到解释, 对于铝硅系玻璃, 它的骨架由硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 和铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 形成, 而原子半径较小的碱金属 Li^+ 则处在这些四面体形成的网络之中^[124], 随着烧结温度的升高, Li^+ 扩散的可能性增加, 在一定的温度下形成 β -锂辉石和 β -石英固溶体, 当 Li^+ , Al^{3+} 对 Si^{4+} 的替换程度不同时, 可以形成一系列的 β -石英固溶体, β -石英固溶体可用通式 $\text{Li}_x\text{Al}_x[\text{Si}_{4-x}\text{O}_y]$ 表示, 该固溶体的形成过程为:



当温度升高时, 三维网络的硅氧四面体可能调整其键长和键角, 因此, 在温度高于 1100°C 时, 除了有 β -锂辉石相形成外还会有 SiO_2 晶相析出。由于混合料中的 Ca^{2+} 含量较少, 在形成的微晶玻璃中没有发现以钙离子为主要成份的晶相, 估计 Ca^{2+} 一直处于玻璃相内。

温度较低时, 添加的 MgCO_3 只是分解成氧化镁, 它并没有与玻璃中的成份反应, 随着温度的升高, Mg^{2+} 的扩散速度增加, 这时 MgO 开始与母体玻璃中的 SiO_2 发生固相反应生成 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 晶相, 继续升高温度, 这时 Mg^{2+} 的扩散速度也大大提高, MgO 可以与母体玻璃中的 Al_2O_3 和 SiO_2 发生反应生成 $\alpha - 2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (堇青石) 晶相。堇青石也可看作是 β -石英固溶体的衍生物, 其转化过程为:



如果在LCAS母体玻璃中加入较多的MgO, 例如, 在加入量为12 wt%和16 wt%时, 高温下不但与SiO₂生成了MgO·SiO₂, 这种晶相还可进一步与多余的MgO作用生成更富MgO的晶相MgO·2SiO₂(镁橄榄石)。

4.3.4 LCMAS系微晶玻璃的力学性能

通过对添加MgO的LCAS微晶玻璃进行力学性能的测定, 其测试结果列于表4-4, 从表中可以看到, 随着添加的MgO含量的增加, 一开始微晶玻璃的力学性能有所提高, 但继续增加MgO的含量, 微晶玻璃的力学性能又有所下降。这是因为在没有加入MgO时, 由母体玻璃形成的晶相β-锂辉石等为球状颗粒(图4-6a), 而在加入少量的MgO后, 又形成了长柱状的顽火辉石晶相(图4-6b. c), 它的形成有利于材料强度和断裂韧性的提高, 进一步增加MgO的含量, 可发现这时形成的晶粒有异常长大现象, 晶粒尺寸达5~6 μm, 比未添加MgO时增加1~2倍(见图4-6d)。由于显微结构上的不均匀而导致微晶玻璃力学性能的降低。

Table 4-4. Mechanical Properties of LCMAS Glass-Ceramics With different MgO Content

MgO Content (wt%)	0	5	9	16
Strength (MPa)	95	104	110	65
Toughness (MPam ^{1/2})	2.3	2.3	2.6	2.3

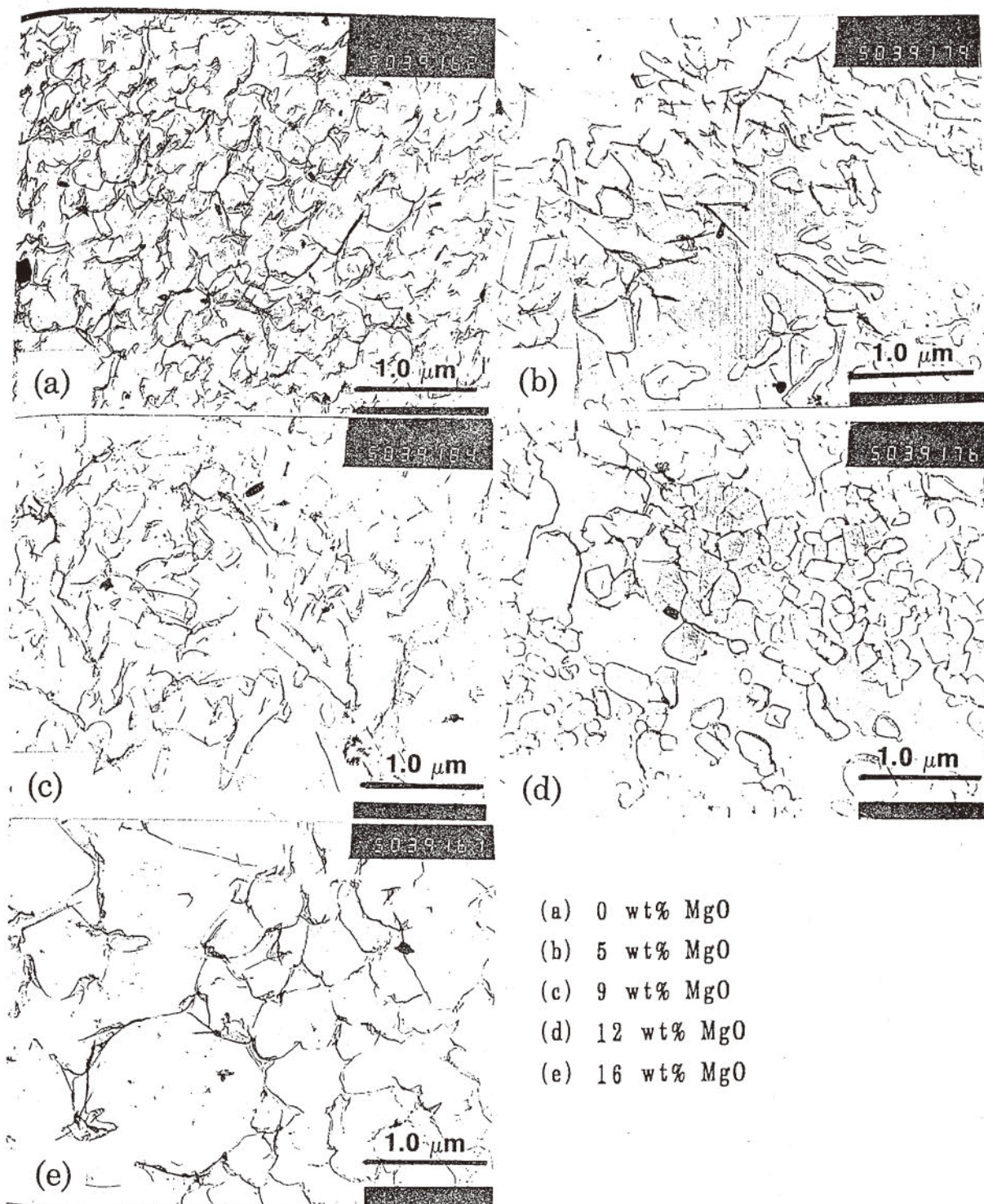


Fig 4.6 TEM photogram of LCMAS glass- ceramic with different MgO content

4.3.5 LCAS微晶玻璃的研制

对于LCAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) 系微晶玻璃采用与LCMAS微晶玻璃同样的工艺方法制备, 在母体中加入不同含量的 Li_2O 和 Al_2O_3 后(其配方见表4-5), 然后也照同样的方法在760℃下热处理4个小时, 然后在1100℃下烧结4个小时, 把烧结后的混合料进行X-ray衍射分析, 分析结果列于表4-6。从表4-6中可以看到, 在以上的条件下进行热处理和烧结后, 分别析出了 β -锂辉石($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)和 β -锂霞石($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 除此之外还有少量的 SiO_2 生成, 这些相的生成与添加的 Li_2O 和 Al_2O_3 的含量有着密切的关系, 在 SiO_2 含量较高时, 形成的晶相以 β -锂辉石为主, 随着添加的 Li_2O 和 Al_2O_3 含量的增加, 微晶玻璃中形成的主晶相也逐渐由含 SiO_2 较多的 β -锂辉石过度到富含 Li_2O 和 Al_2O_3 的 β -锂霞石。由于 β -锂霞石的热膨胀系数为负值明显低于 β -锂辉石, 因此, 随着微晶玻璃中 β -锂霞石的形成和含量的逐渐增加, 微晶玻璃的热膨胀系数也变得越来越小甚至变为负值, 这也可以从表4-6中看到, 最大值为 $1.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 最小值为 $-0.95 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。因此, 通

Table 4-5. Composition of LCAS Glass-Ceramics

No.	Composition (wt%)			Raw Materials (wt%)		
	Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	LCAS glass	Al_2O_3	Li_2O
1	3.0	23.0	71.0	100	0	0
2	7.5	34.0	58.0	75	18	7
3	9.5	39.0	50.0	69.4	26.3	8.3
4	11.0	42.0	46.0	63.9	26.7	9.4

过在母体玻璃中加入不同含量的 Li_2O 和 Al_2O_3 ，对LCAS 微晶玻璃系统同样可得到一系列具有不同热膨胀系数的微晶玻璃。在该微晶玻璃系统中也没有发现以 Ca^{2+} 为主要成份的晶相形成，这说明 Ca^{2+} 仍处在玻璃相中。

Table 4-6. Crystal Type and Thermal Expansion Coefficient of LCAS Glass-Ceramics After heat-treated

No.	Treating Condition	Type of Crystal	Thermal Expansion Coefficient ($^{\circ}\text{C}$)
1	760 $^{\circ}\text{C}$ /4h	$\beta\text{-Li}_2\text{O Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$	1.6×10^{-6}
2	and 1100 $^{\circ}\text{C}$ /4h	$\beta\text{-Li}_2\text{O Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$	0.51×10^{-6}
3		$\beta\text{-Li}_2\text{O Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ $\beta\text{-Li}_2\text{O Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	0.017×10^{-6}
4		$\beta\text{-Li}_2\text{O Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	-0.95×10^{-6}

4.3.6 MAS系微晶玻璃的研制

MAS ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 微晶玻璃系统，选用石英砂(SiO_2)、碱式碳酸镁($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$)和氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)为原料，并添加少量的 TiO_2 为晶核剂，该系统的配方为：

Composition	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2
Content (wt%)	52.5	26.5	12.0	9.0

为了确定MAS 微晶玻璃系统的析晶温度对它进行了差热分析，差热分析曲线见图4-7，可从图中发现，在温度为940 $^{\circ}\text{C}$ 和

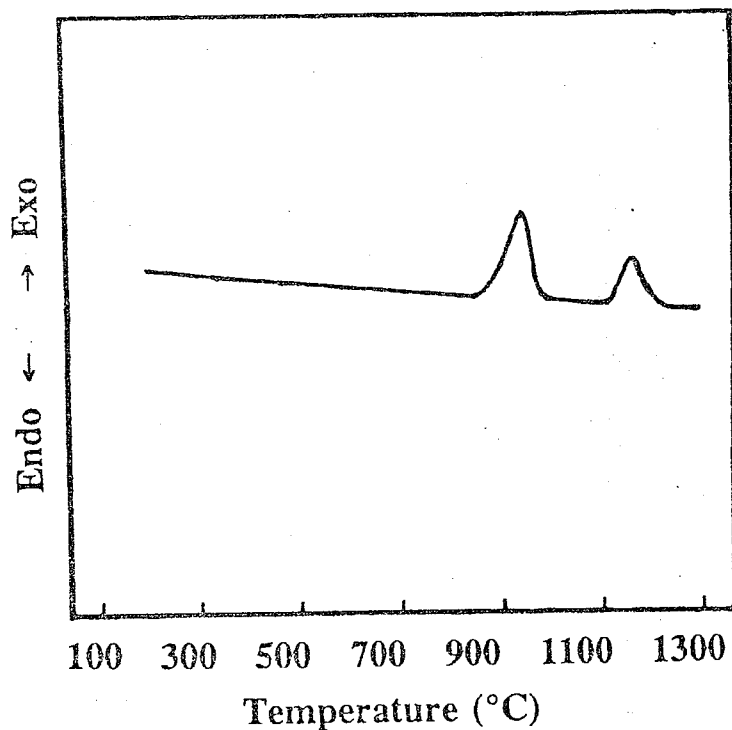


Fig 4.7 DTA curve of MAS glass-ceramic

1164℃时各有一吸热峰存在，说明在这两个温度下有析晶和晶相转变发生，因此，对经过这两个温度下处理的样品进行了X-ray衍射分析，分析结果示于图4-8。

从图 4-8中可以看出，当MAS玻璃在 940℃下保温4个小时后，有顽火辉石 ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 从玻璃中析出，除此之外，还有相当强的石英 (SiO_2) 衍射峰，当玻璃的处理条件为940℃保温4个小时然后再在1164℃下保温4个小时时，这时有大量的堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 相形成，并且在形成堇青石的同时， SiO_2 的含量相对减少。这两种晶相的形成分别对应于差热分析曲线中940℃和1164℃出现的两个放热峰。尽管在MAS微晶玻璃系统中加入了9 wt%的 TiO_2 ，但从X-ray衍射分析图谱上并没有发现较强的 TiO_2 和钛酸盐衍射峰。

这种现象说明在940℃时，玻璃中的 SiO_2 首先与 MgO 发生化学反应生成顽火辉石 ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)，即：

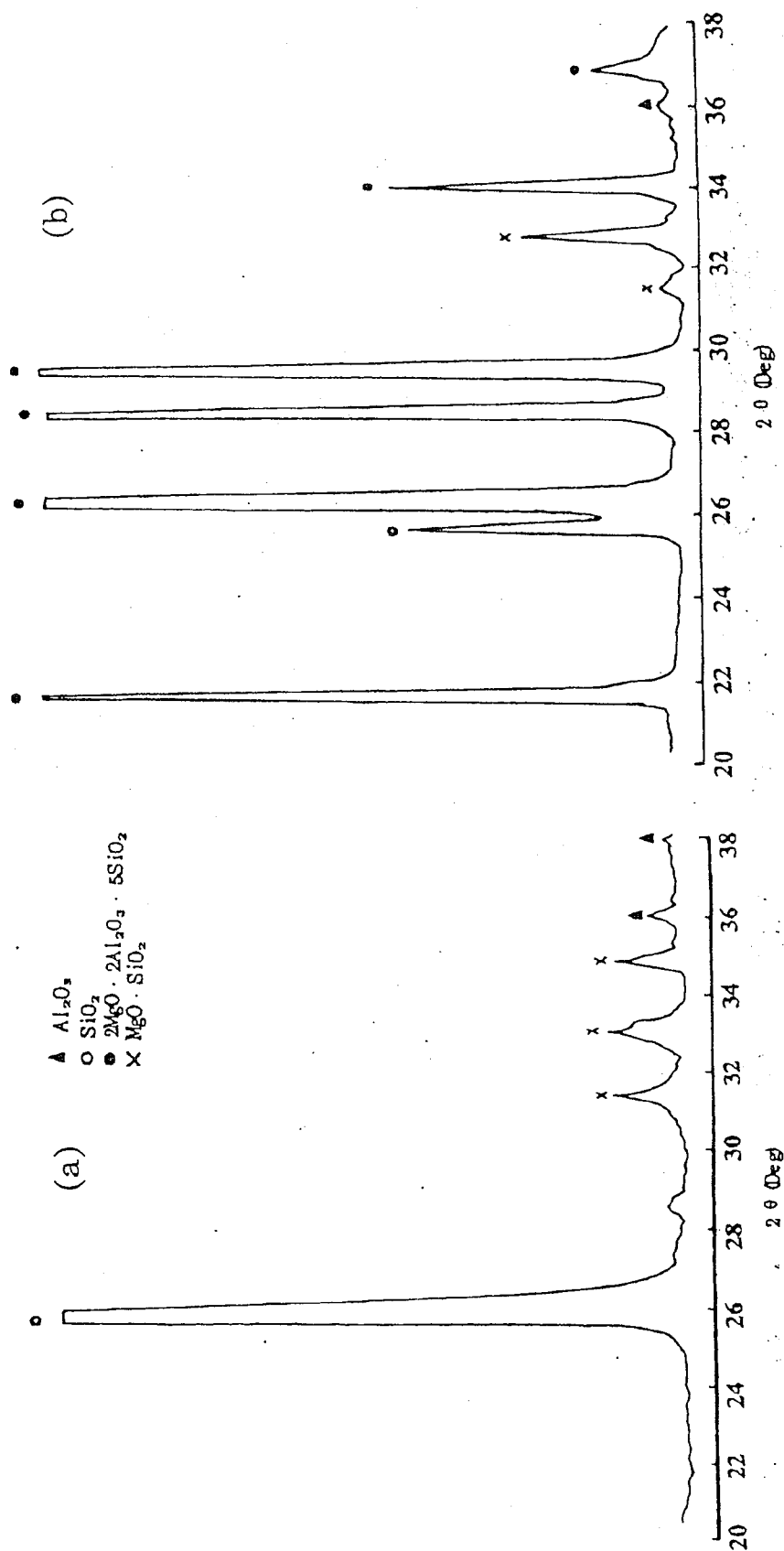
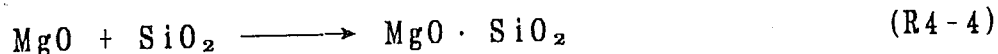
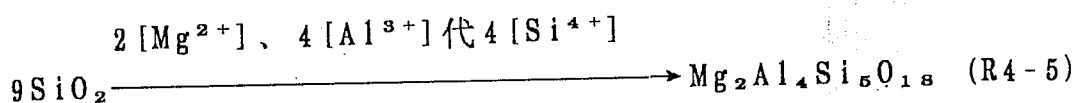


Fig 4.8 X-ray diffraction pattern of MAS glass-ceramic composite heat-treated under different temperature
(a) 940°C for 4h
(b) 1164°C for 4h



然后，随着温度的进一步升高，玻璃中各组分的扩散能力加强， Al_2O_3 和 MgO 对 SiO_2 的替换反应发生，形成了新的堇青石相，即：



4.4 Y-TZP的加入对微晶玻璃晶相和性能的影响

4.4.1 Y-TZP对微晶玻璃相组成的影响

为了考察Y-TZP的加入对微晶玻璃力学性能的影响，选择LCMAS微晶玻璃系统中 MgO 加入量为5 wt%的配方，即LCMAS II。该配方的混合料首先在 760°C 下处理4个小时，再在 1100°C 下烧结4小时，然后把它球磨成微晶玻璃粉。微晶玻璃与Y-TZP的混合采用湿化学方法，微晶玻璃中Y-TZP的加入量分别为0，15 wt%，30 wt%，50 wt%，75 wt%和95 wt%，烘干煅烧后进行热压烧结，烧结温度分别为 1050°C ， 1100°C ，和 1200°C 。

当LCMAS II 微晶玻璃/15wt%Y-TZP分别在以上烧结温度下进行烧结时，发现同一组份在不同的温度下烧结所得晶相也不一样，其X-ray衍射分析结果见图 4-9。当LCMAS II 微晶玻璃/15wt% Y-TZP在 1050°C 的温度下进行烧结时，复相材料中出现的晶相仍为LCMAS II 微晶玻璃的主晶相，即 β -锂辉石($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)和堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)，除此之外，还有Y-TZP中的主要成分 $t\text{-ZrO}_2$ 和 $m\text{-ZrO}_2$ 。说明在这个烧结温度下，LCMAS微晶玻璃和Y-TZP是两个相互独立的部分，它们之间并没有较严重的化学反应发生。当烧结温度继续提高时，Y-TZP中的 ZrO_2 开始与LCMAS微晶玻璃中的 SiO_2 发生化学反应生成锆英石($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)，并且使得Y-TZP中的四方相 ZrO_2 变得不稳定，LCMAS II 微晶玻璃/15wt%Y-TZP 材料中的四方相 ZrO_2

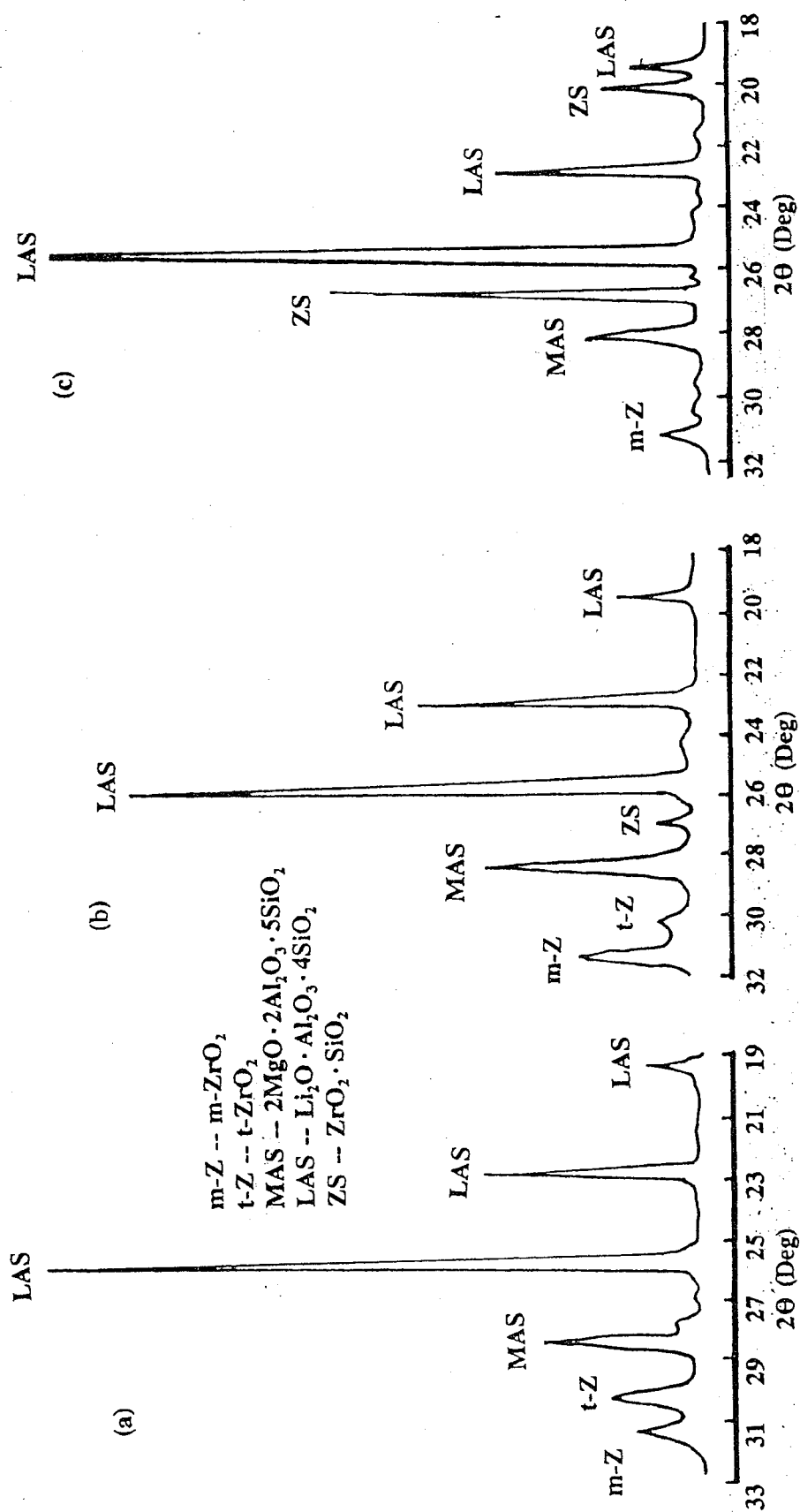


Fig 4.9 X-ray diffraction patterns of LCMAS II glass-ceramic/ 15 wt% Y-TZP sintering at different temperature
(a) 1100°C (b) 1150°C (c) 1200°C

含量减少而单斜相的 ZrO_2 含量升高，这一结果与有关文献的报导相符合^[125]。继续提高材料的烧结温度，在 $1200^{\circ}C$ 时， ZrO_2 与 SiO_2 间的化学反应程度进一步提高，随着生成的锆英石含量的逐渐增加， ZrO_2 的相对含量大幅度的降低，这时只发现少量的单斜相 ZrO_2 出现。

4.4.2 Y-TZP的加入对材料力学性能的影响

图4-10是LCMAS II 微晶玻璃/Y-TZP复合材料的力学性能与Y-TZP含量的关系，随着Y-TZP含量的升高，在加入的Y-TZP含量为15 wt%时，材料的抗折强度和断裂韧性可分别从原来的 61 MPa和 $1.9 MPa^{1/2}$ 提高到264MPa和 $3.1 MPa^{1/2}$ 。当在 LCMAS 微晶玻璃中加入的Y-TZP含量高于15 wt%时，材料的力学性能就不再升高，断裂韧性维持在 $3.1 MPa^{1/2}$ 左右，而抗折强度却出现明显的降低，直到Y-TZP的含量达到75 wt%时，LCMAS II 微晶玻璃/Y-TZP复合材料的力学性能才开始大幅度的上升，在

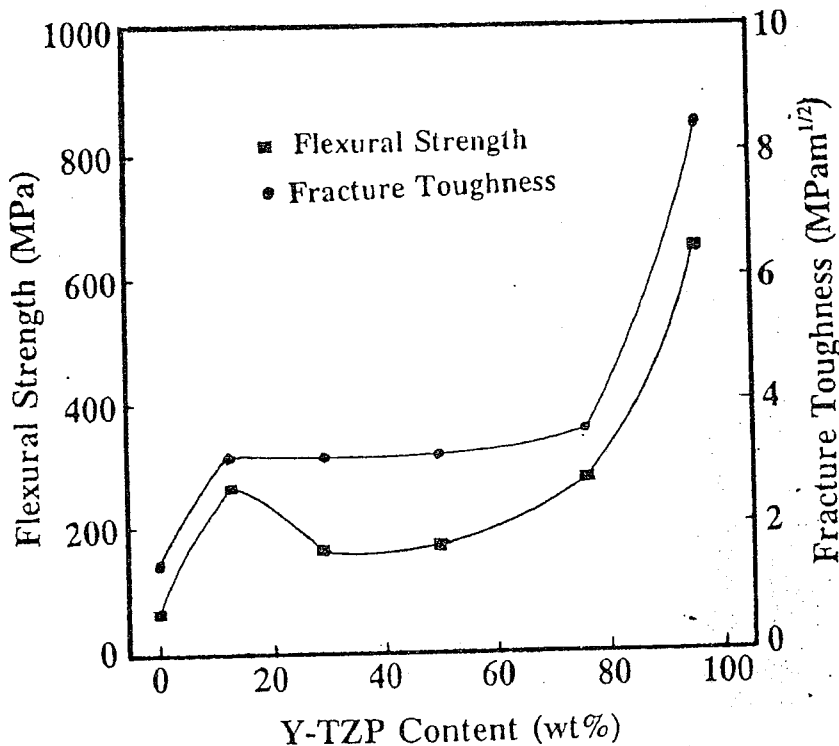


Fig 4.10 Effect of Y-TZP content on mechanical properties of LCMAS II glass-ceramic/Y-TZP material

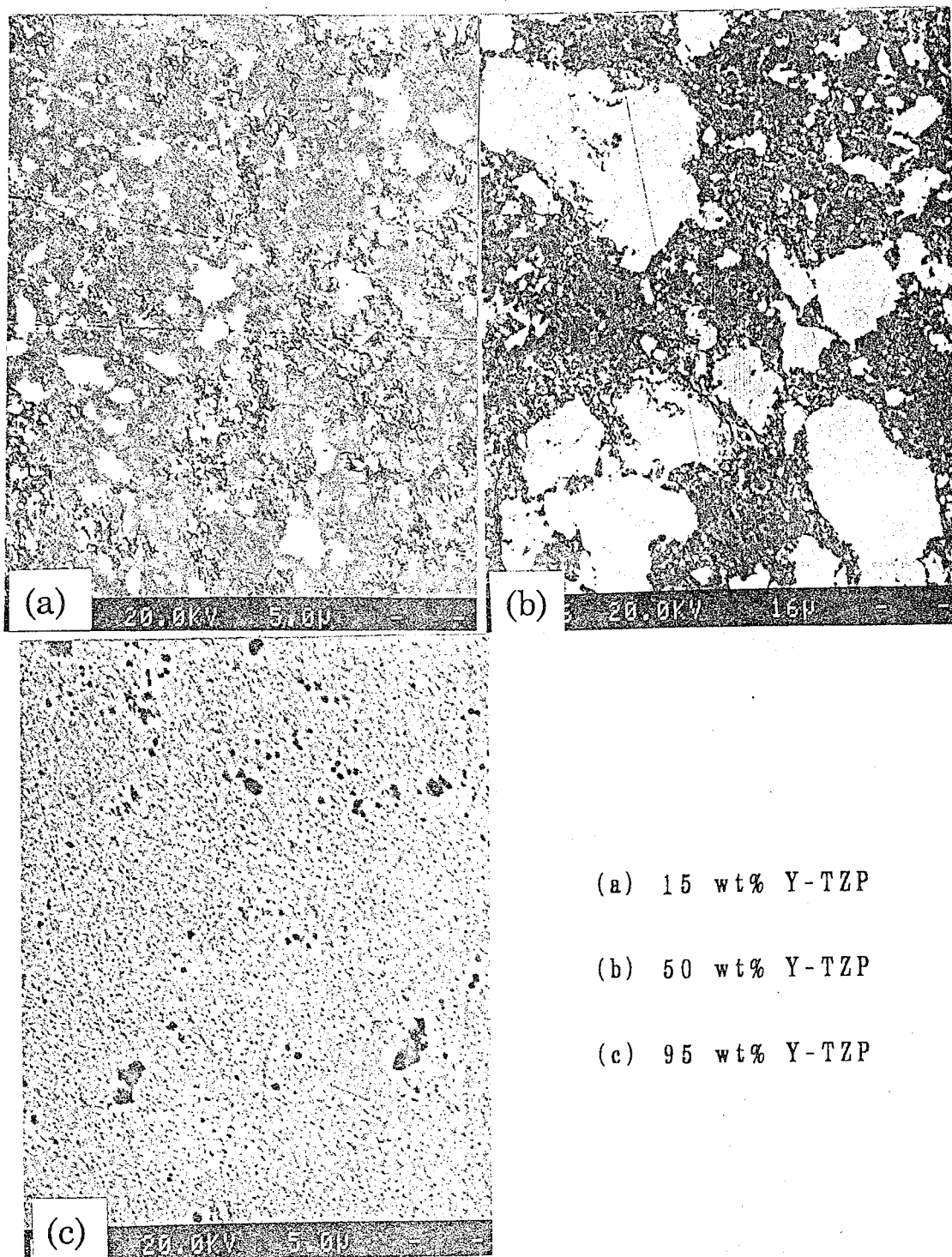
Y-TZP的含量为95wt%时, LCMAS II 微晶玻璃/Y-TZP 的抗折强度和断裂韧性分别为631 MPa和8.4 MPam^{1/2}, Y-TZP开始出现明显的增强增韧效果。

从前面的X-ray衍射图谱(见图4-9)中可以看到, LCMAS II 微晶玻璃/Y-TZP在1050℃的温度下进行烧结时, 尽管加入的Y-TZP不与微晶玻璃发生化学反应, 但这时材料的密度较低, 已有相当一部分ZrO₂转变成为单斜相, ZrO₂的相变增韧作用并不能发挥。该复合材料要达到致密化, 烧结温度要在1200℃以上, 但是, 在这个烧结温度下Y-TZP的主要成份ZrO₂要与微晶玻璃中的SiO₂发生化学反应生成ZrO₂·SiO₂, 另有一部分t-ZrO₂转变成m-ZrO₂, 在Y-TZP的加入量为15 wt%的情况下很难实现ZrO₂的相变增韧作用。但是Y-TZP的加入对微晶玻璃的晶化具有促进作用, 在1200℃的烧结温度下, 减少了微晶玻璃的熔融, 从而提高了微晶玻璃的微晶化程度, 致使材料的抗折强度和断裂韧性都有较大幅度的增加。

由于Y-TZP的热膨胀系数($10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)远高于LCMAS II 微晶玻璃材料的热膨胀系数($2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), 当Y-TZP的含量高到一定程度时, 由于工艺的原因, Y-TZP与微晶玻璃很难均匀地混合在一起, 较细的Y-TZP颗粒会聚集在一起形成较大的团聚体(见图4-11), 当复合材料从烧结温度冷却下来时, 会由于Y-TZP的收缩远大于LCMAS微晶玻璃材料而在Y-TZP和微晶玻璃界面处出现较大的裂纹, 这些裂纹一方面消除了对可相变四方相的约束力而妨碍了材料的相变增韧作用, 另一方面尽管材料的断裂韧性对裂纹不太敏感, 但对材料的强度有较严重的影响,

这就是导致LCMAS II 微晶玻璃/Y-TZP的强度随Y-TZP含量增加而降低的主要原因。

当Y-TZP的含量增加到75 wt%时, Y-TZP已成为LCMAS II 微晶玻璃/Y-TZP中的主相, Y-TZP由孤立相变为连续相, 复合材料也开始呈现出Y-TZP的特性。尽管这时仍有一部分ZrO₂与LCMAS II 微晶玻璃中的SiO₂发生化学反应生成锆英石, 但大部分ZrO₂仍旧以四方相形式存在, 其中含有一部分可相变的四方相ZrO₂, 这时ZrO₂的相变增韧作用变得也较明显, 材料的抗折强度和断裂韧性都有较大幅度的提高。



(a) 15 wt% Y-TZP

(b) 50 wt% Y-TZP

(c) 95 wt% Y-TZP

Fig 4.11 Microstructure of LCMAS II glass-ceramic/Y- TZP materials with different Y-TZP

第五章 纤维补强微晶玻璃基复合材料的制备

5.1 纤维补强复合材料的烧结

对于纤维补强陶瓷(玻璃)基复合材料靠常规的无压烧结很难达到致密化, 现在除了一些碳化硅和氮化硅基纤维补强陶瓷复合材料采用CVI和CVD方法制备外, 一般的纤维补强陶瓷和玻璃基复合材料大多采用热压烧结法。在热压过程中常采用控制烧结温度、热压压力和保温保压时间来保证复合材料的烧结。

在本研究工作中, 所有的纤维补强微晶玻璃基复合材料均采用热压烧结工艺。图5-1是Nicalon SiC纤维补强1# LCMAS I微晶玻璃(LCMAS I)基复合材料的力学性能与热压烧结温度的关系, 复合材料中的SiC纤维含量为30Vol%, 热压压力为15MPa, 保温保压时间20min。从图中可以看出, 当纤维补强复合材料的烧结温度较低时, 纤维补强复合材料的强度和断裂韧性都较低, 随着纤维补强复合材料热压烧结温度的提高, 其抗折强度和断裂韧性都会有一定程度的提高, 在烧结温度为1200℃时, Nicalon SiC纤维/LCMAS I微晶玻璃基复合材料的抗折强度和断裂韧性均达到最大值, 它们分别为502MPa和10.2MPam^{1/2}, 但是, 如果继续提高纤维补强复合材料的热压烧结温度, 其力学性能又会出现下降的趋势。

在对LCMAS I微晶玻璃的研究中发现, 这种微晶玻璃的热压烧结条件为: 温度950℃, 压力15MPa和保温保压20min。这时微晶玻璃出现最佳力学性能, 抗折强度和断裂韧性分别为102MPa和2.7MPam^{1/2}。可见在同样的条件下, 复合材料出现最佳力学性能的温度要比微晶玻璃基体材料高出250℃。对于均匀的陶瓷(微晶玻璃)材料, 材料的致密化和晶粒尺寸是影响其力学性能的主要原因, 只要陶瓷材料达到较高的密度并且晶粒没有过分的生长, 就可以基本保证材料具有较好的力学性能。但是, 对于纤维补强陶瓷(玻璃)基复合材料情况就不大一样, 固然提高复合材料的密度是改善其力学性能的一种重要途径, 但最主要的是如何发挥补强纤维的作用。像前面提到的用CVI

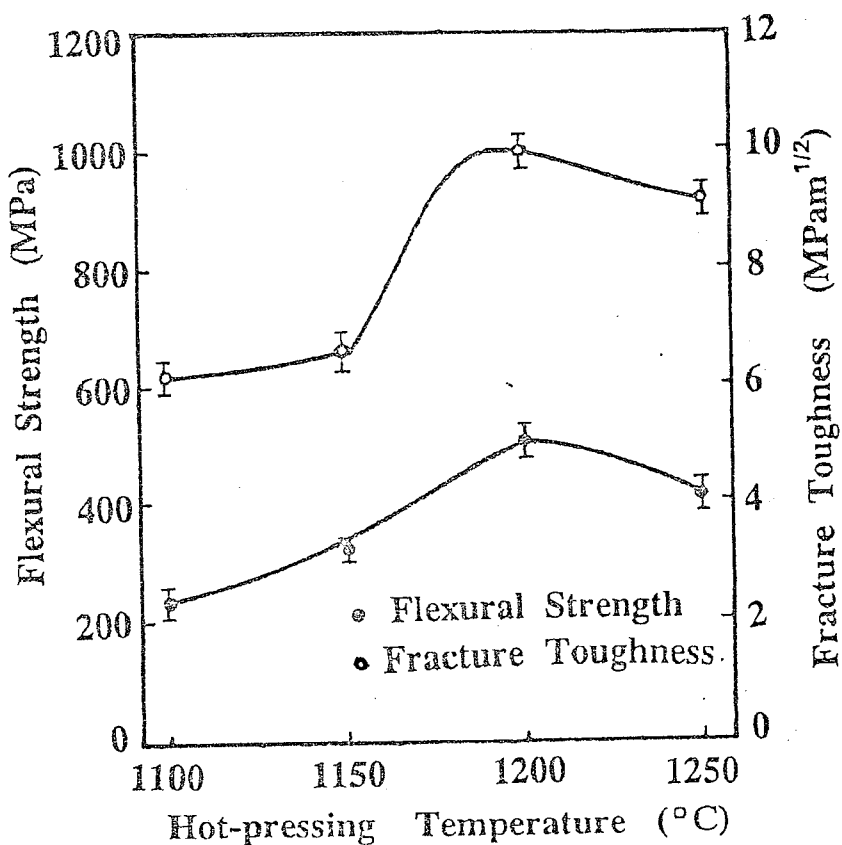


Fig 5.1 Relationship between hot-pressing temperature and mechanical properties of 30 Vol% SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic composite

和CVD方法制备的纤维补强SiC基复合材料，尽管其密度只有理论密度的 70~80%，但是这种纤维补强复合材料仍具有相当优良的力学性能^[126]。

复合材料的烧结温度与基体材料有着密切的关系，尽管纤维的加入对烧结时基体材料的扩散和致密化起到一定的阻碍，但采用热压烧结工艺可强制其收缩达到致密化，这时纤维补强复合材料的致密化温度与微晶玻璃基体相差并不太大。通过对Nicalon SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料体积密度的测

试, 发现复合材料在 $1100 \sim 1250^{\circ}\text{C}$ 一系列的溫度下燒結后, 其密度的变化并不大, 基本上在95%左右, 说明在不同燒結溫度下复合材料力学性能的变化与其密度并没有太大的关系。

通过用扫描电镜 (SEM) 对在各种燒結溫度下得到的Nicalon SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料的断口形貌进行观察发现在較低的燒結溫度下得到的纤维補强复合材料断口光滑, 没有明显的纤维拔出现象, 而当燒結溫度为 1200°C 时, 纤维从基体中拔出现象变得十分明显, 如图5-2所示, 说明低温燒結的Nicalon SiC纤维/LCMAS I 基复合材料具有较强的界面結合, 而提高纤维補强复合材料的燒結溫度反而使纤维、基体间的界面結合减弱, 这似乎与常规的理解不太相符。在一般情况下, 当复合材料的燒結溫度較低时, 纤维与基体间的相互作用較小, 两者发生化学反应的可能性也就小, 这时纤维与基体之间的結合应比較弱, 随着燒結溫度的升高, 微晶玻璃开始熔融、粘度降低, 与SiC纤维的潤湿性增强, 并且由于溫度的升高而导致基体和纤维间互扩散和化学反应的程度提高, 纤维補强复合材料的界面結合增强, 纤维的拔出效果降低。其实不然, 由于Nicalon SiC纤维的特殊性, 在較高的溫度下纤维与基体发生作用在纤维的表面处形成一富碳层, 这一富碳层的存在减弱了纤维、基体间的界面結合, 使得纤维与基体容易发生解离和拔出, 而在較低的燒結溫度下, 由于复合材料已经达到較高的密度, 纤维与基体有充分的接触, 但結合界面处又没有强度較低的富碳层形成, 致使这时的界面有較强的結合强度。所以在Nicalon SiC纤维/LCMAS 微晶玻璃基复合材料中会出现低温燒結时界面結合力强力学性能差, 而高温燒結的纤维補强复合材料界面結合弱、力学性能高的现象。

过高的热压燒結溫度又会导致复合材料的力学性能的降低, 其原因一方面是纤维、基体形成富碳层的溫度在 1200°C 左右就基本完成, 在继续提高复合材料的燒結溫度会使得基体材料的粘度进一步降低, 与纤维的結合增强, 并且微晶玻璃基体的晶化程度开始减弱, 从前面的LCMAS 微晶玻璃的差热曲线中可知, 在溫度为 1175°C 时微晶玻璃就开始熔融, 为了进一步证实

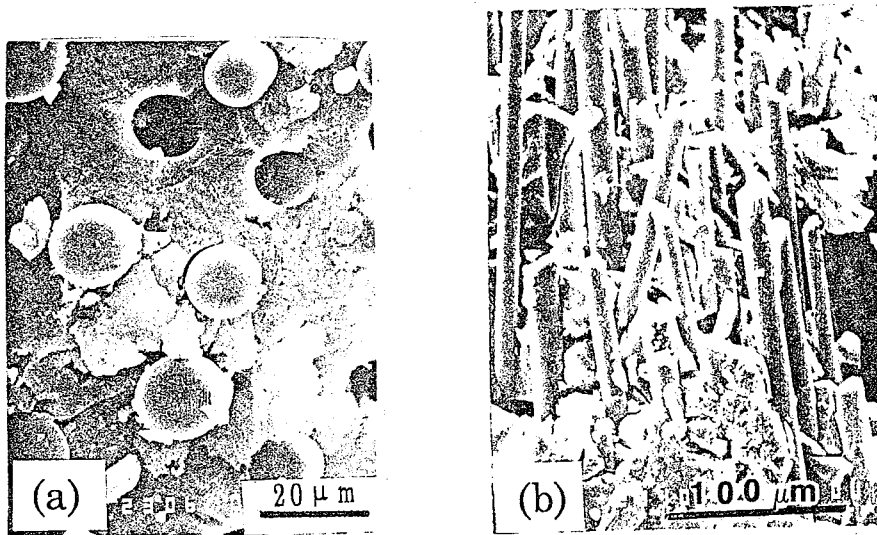


Fig 5.2 Fracture surface of SiC fibre/LCMAS-I glass - ceramic composite hot- pressing at different temperature

(a) at 1150°C

(b) at 1200°C

这一点,对不同烧结温度下制备的复合材料进行X-ray分析,结果列于图5-3,从中可以看到,当烧结温度为 1250°C时,微晶玻璃中的晶相衍射峰有变弱的趋势;另一方面,过高的烧结温度会导致SiC纤维的力学性能降低,所有这些都会引起纤维补强复合材料的抗折强度和断裂韧性随着烧结温度的进一步升高而降低。

5.2 纤维含量与纤维补强复合材料力学性能的关系

为了探讨纤维的含量对纤维补强复合材料力学性能的影响,分别选择 1#(LCMAS I)和2#(LCMAS II)两种微晶玻璃作为基体材料与Nicalin SiC纤维复合,结果分别列于图5-4和图5-5。从图中可以看出,两种复合材料的强度和断裂韧性一开始都会随着纤维含量的增加而升高,但是当纤维含量升高到一定的程度后,纤维含量的进一步增加又会导致纤维补强复合材料力学性能的降低。

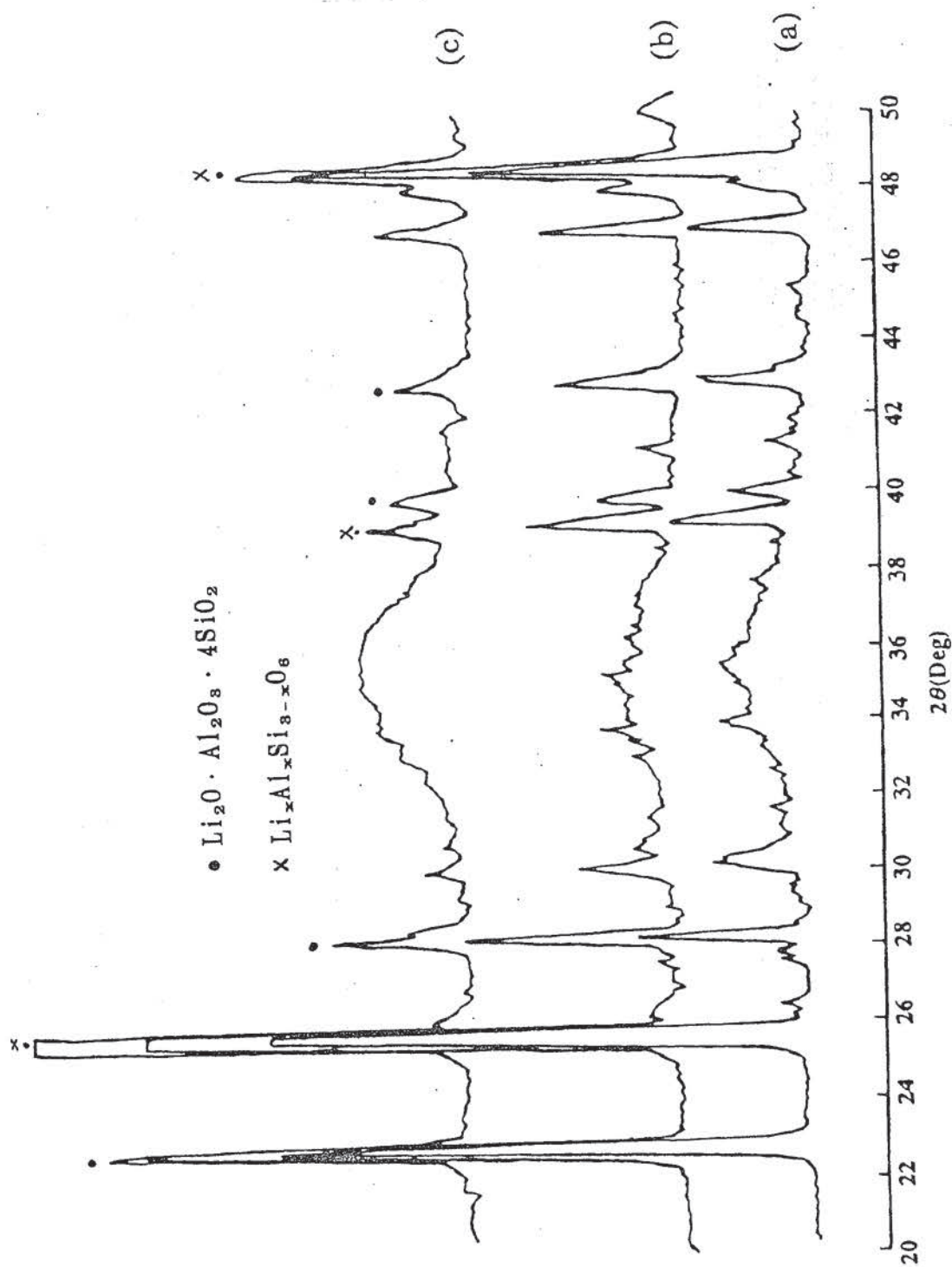


Fig 5.5 X-ray diffraction patterns of SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic composite hot-pressed at different temperature
 (a) 1150°C (b) 1200°C (c) 1250°C

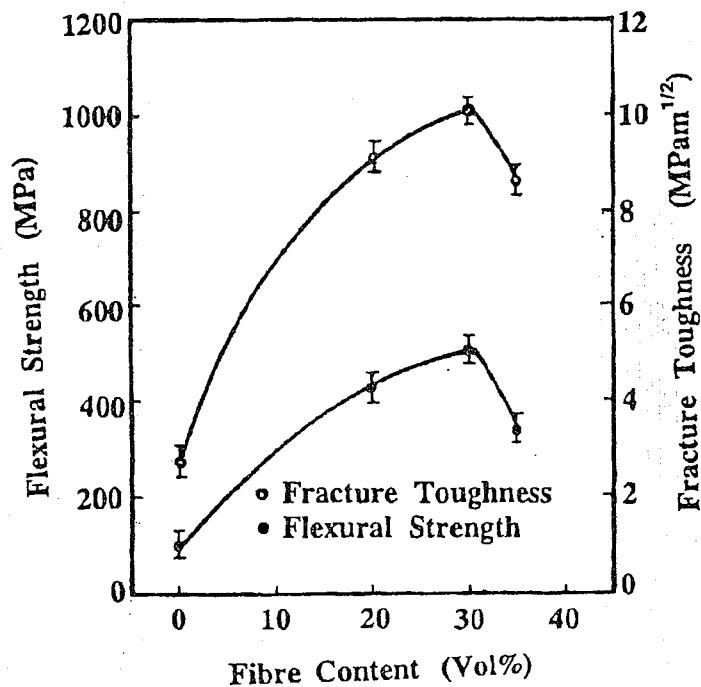


Fig 5.4 Relationship between mechanical properties of SiC fibre/LCMAS I glass- ceramic composite and SiC fibre content

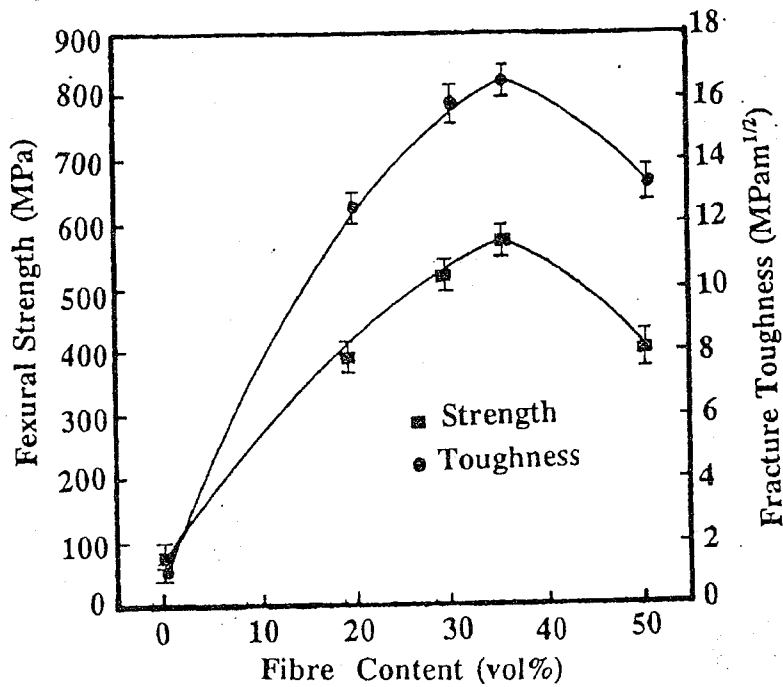


Fig 5.5 Relationship between mechanical properties of SiC fibre/LCMAS II glass- ceramic composite and SiC fibre content

在纤维补强复合材料中，强度的提高在于能使高强度的纤维更多地承担施加在复合材料上的外力。由于Nicalon SiC 纤维的强度(3000MPa)明显地高于微晶玻璃基体(100MPa左右)，根据纤维补强复合材料强度的估计式：

$$\sigma = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \quad (5-1)$$

高强度的SiC 纤维含量越高纤维补强微晶玻璃基复合材料的强度也就越高，因此，增加高强度的SiC 纤维含量有利于纤维补强复合材料强度的提高，但是对于LCMAS I 和LCMAS II 微晶玻璃基复合材料，当SiC纤维的含量分别为30和35Vol% 时抗折强度出现最大值。对于SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料，抗折强度和断裂韧性分别比微晶玻璃基体材料提高4倍和近 3倍；对于SiC纤维/LCMAS II 微晶玻璃基复合材料，抗折强度和断裂韧性分别提高8.5倍和8倍，继续增加纤维的含量会使复合材料的抗折强度和断裂韧性降低。

因为用纤维补强复合材料的混合定则对复合材料强度的估计是在一种理想情况下才能适用的，实际制备的纤维补强复合材料的强度要比用上式估计出来的强度低得多，影响纤维补强复合材料抗折强度的因素除了增强纤维的含量外还有许多，复合材料的制备工艺就是其中之一。要使纤维对基体材料有良好的增强作用，就应当使纤维与基体之间有充分的接触，随着纤维含量的增加，纤维与基体间充分接触的可能性就越来小，从理论上讲，对于单向连续纤维补强复合材料，纤维含量在低于 96.7Vol% 的情况下都可以得到纤维与基体充分接触的复合材料，但是在实际制备的纤维补强复合材料中，当纤维含量远低于这个理论值时就不能使纤维和基体充分接触，由此而引起纤维、基体界面结合变差，并使纤维补强复合材料强度下降。本工作采用纤维铺设成型法制备纤维补强复合材料，对于 SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料，纤维含量20Vol%时，纤维能够在基体之间较均匀地分布，纤维、基体界面有较好的结合，但当SiC纤维的含量增加到40Vol%时，纤维与基体间的

接触就开始变得不太理想，在一些SiC纤维之间出现空隙，不同纤维含量时复合材料的界面结合情况如图5-6所示。在较高的纤维含量时，纤维之间出现的空隙，使得纤维补强复合材料对外加负荷的传递能力减弱，复合材料的强度也就随之而降低。

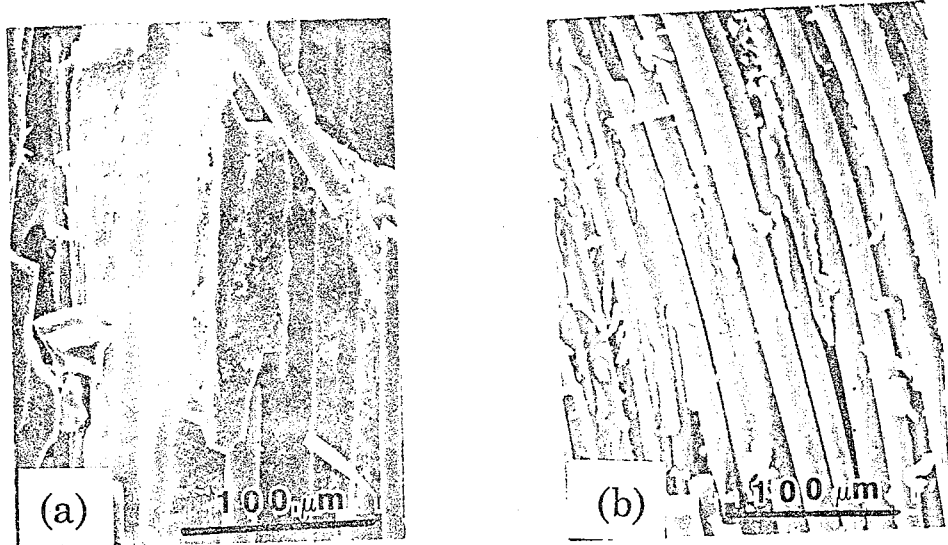


Fig 5.6 Interface bonding between fibre and matrix in the composites with different SiC content

(a) 20 Vol% SiC fibre (b) 40 Vol% SiC fibre

在纤维补强复合材料中，纤维与基体的解离和纤维从基体中拔出是主要的增韧机理，通过对已发生断裂的SiC纤维/LCMAS I微晶玻璃基复合材料进行扫描电镜(SEM)观察(见图5-7)，发现除了有纤维与基体解离和明显的纤维拔出现象外，还可看到裂纹沿纤维发生弯曲偏转的现象。

在这些纤维补强复合材料的增韧机理中，纤维含量的增加也有利于纤维补强复合材料断裂韧性的增加。纤维含量越高，纤维与基体接触的面积也就越大，这时纤维与基体发生解离和纤维从基体中拔出时也就会吸收更多的能量，从这方面来考虑，纤维的含量越高、纤维的直径越小，纤维补强复合材料发生断裂时吸收的能量越多，其断裂韧性也就越高。但是纤维补强复合材料断裂时吸收的能量并不完全取决于纤维与基体接触表面的多少，它还与两者之间的结合质量有着密切的关系，当

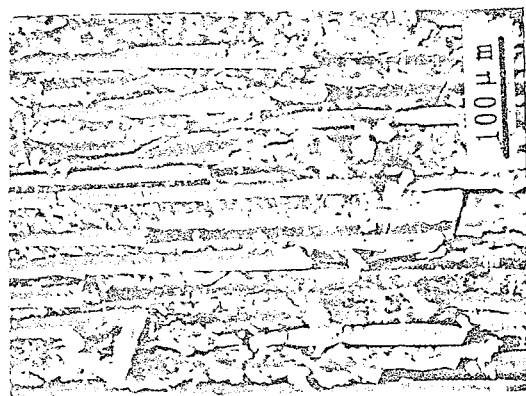


Fig 5.7 Crack deflection in SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic composite

纤维与基体之间结合较疏松甚至产生空隙不能有效地接触时，尽管纤维含量很高并且纤维的拔出现象很明显，但这时所消耗的能量并不多，纤维补强复合材料的断裂韧性也不会有大幅度的提高，所以，当复合材料中纤维的含量过高引起纤维与基体不能充分接触时，增加纤维的含量反而会使纤维补强复合材料的断裂韧性降低。

5.3 复合材料的制备工艺对其力学性能的影响

对于同一系统的纤维补强复合材料，由于采用的制备工艺不同得到的纤维补强复合材料的力学性能也有明显的差异。在 Nicalon SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料制备时，分别采用纤维铺设法和纤维缠绕法进行成型，发现用两种方法得到的结果不完全一样，用纤维铺设法成型时，纤维补强微晶玻璃复合材料的抗折强度和断裂韧性在纤维含量为30Vol%时达到最大值，分别为502MPa和 $10.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，当改用纤维缠绕法成型时，复合材料的抗折强度和断裂韧性在纤维含量为42Vol%时得到最佳值，分别为655MPa和 $18.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

采用纤维铺设法制备纤维补强复合材料，加入的纤维含量比较容易控制，可以根据纤维补强复合材料的总量计算所需纤维量，然后把称好的纤维与基体泥浆混合，并且这种方法简单易行，不需特殊的成型设备，但其缺点是纤维与基体混合的均

匀程度较差。用纤维缠绕法制备纤维补强复合材料时，纤维在基体中分布的均匀性较好，但它首先需要一台纤维缠绕设备，并且纤维含量也不大容易控制，只能通过泥浆的粘度、含固量和纤维缠绕速度来控制复合材料中纤维的含量，这样不太精确，需要在复合材料成型后再重新测定。

但是用纤维铺设法制得的纤维补强复合材料很难使纤维拉直，纤维弯曲现象比较严重，而用纤维缠绕法制备的纤维补强复合材料纤维排列比较整齐。在纤维补强复合材料中，纤维排列方向与受力方向的夹角对复合材料的力学性能有着严重的影响，一些文献也对纤维补强复合材料的受力方向与纤维排列方向的夹角对其强度的影响进行了研究^[127]，结果列于图5-8，可见纤维补强复合材料中纤维的排列方向对起力学性能有着十分严重的影响。因此，采用纤维缠绕法成型使纤维的排列以及纤维与基体混合的均匀程度改善后，纤维补强复合材料的抗折强度和断裂韧性都比纤维铺设成型法时有较大幅度的提高。

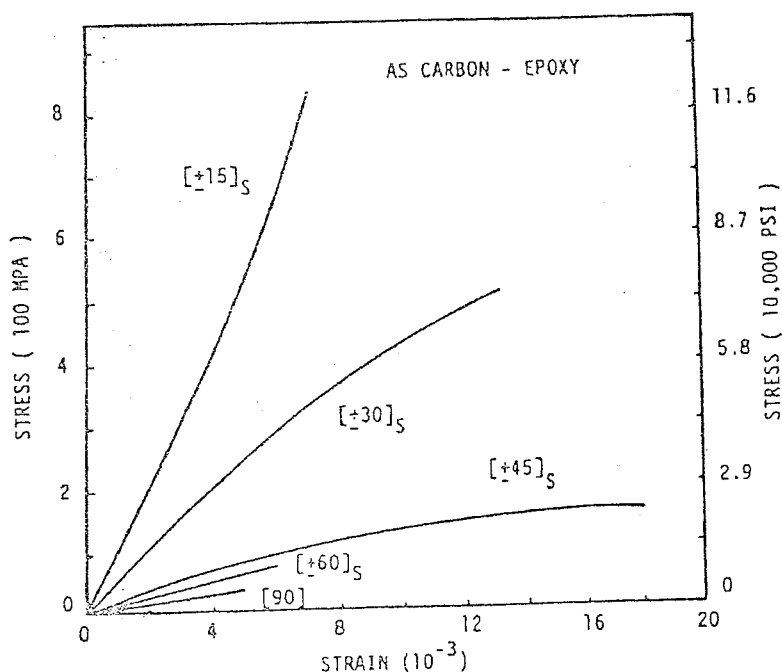


Fig 5.8 Relationship between mechanical properties of composite and fibre direction

第六章 纤维补强复合材料的解离与断裂分析

6.1 纤维补强复合材料的界面结合与解离

在纤维补强复合材料中, 纤维与基体的界面结合是影响其力学性能的一个重要因素, 为此, 许多材料科学工作者对此做了大量的工作, 得出了当纤维与基体之间有适当的结合强度时, 复合材料具有最佳力学性能。并且在有些文献中认为, 纤维与基体较弱的结合有利于复合材料断裂韧性的提高, 而高强度的纤维补强复合材料需要纤维与基体之间有较强的结合。通过一些实验结果发现, 情况并不是完全相符, 具有较强界面结合的复合材料无论是强度还是断裂韧性都不是很高, 甚至在受到外力作用时发生灾难性的脆性破坏, 而起不到纤维增强增韧的效果。有些文献虽然给出了纤维补强复合材料具有的最佳力学性能的条件, 但并没有表明界面结合强度与力学性能间的具体关系。

D. B. Marshall等研究了在纤维补强复合材料的基体裂纹扩展到纤维时出现的纤维桥接作用, 根据应力平衡得出了纤维补强复合材料的界面解离长度 l_d 与界面剪切应力的关系[128]:

$$l_d = \sigma_f r_f / [\tau_i (1 + E_f V_f / E_m V_m)] \quad (6-1)$$

式中 σ_f 和 E_f 分别为补强纤维的强度和弹性模量, r_f 是纤维的半径, τ_i 是纤维、基体的界面剪切应力, E_m 是基体材料的弹性模量, V_f 和 V_m 分别为纤维和基体材料的体积分数。

这个方程式只估计了复合材料的界面解离长度与界面剪切应力的关系, 实际上, 纤维补强复合材料的界面剪切应力和界面剪切强度并不完全一样, 一个是沿纤维轴向的应力, 而另一个则是沿纤维径向的应力, 在纤维与基体解离时, 沿纤维径向的界面结合力仍是阻碍界面解离的一个重要因素。

对于纤维补强复合材料，当基体裂纹扩展到纤维时，纤维受到拉应力作用，纤维与基体首先发生界面解离，解离后外力继续增加致使纤维发生断裂并从基体中拔出。图6-1 是纤维补强复合材料基体裂纹扩展到纤维时纤维受力情况示意图，假设当纤维受到外力作用时：

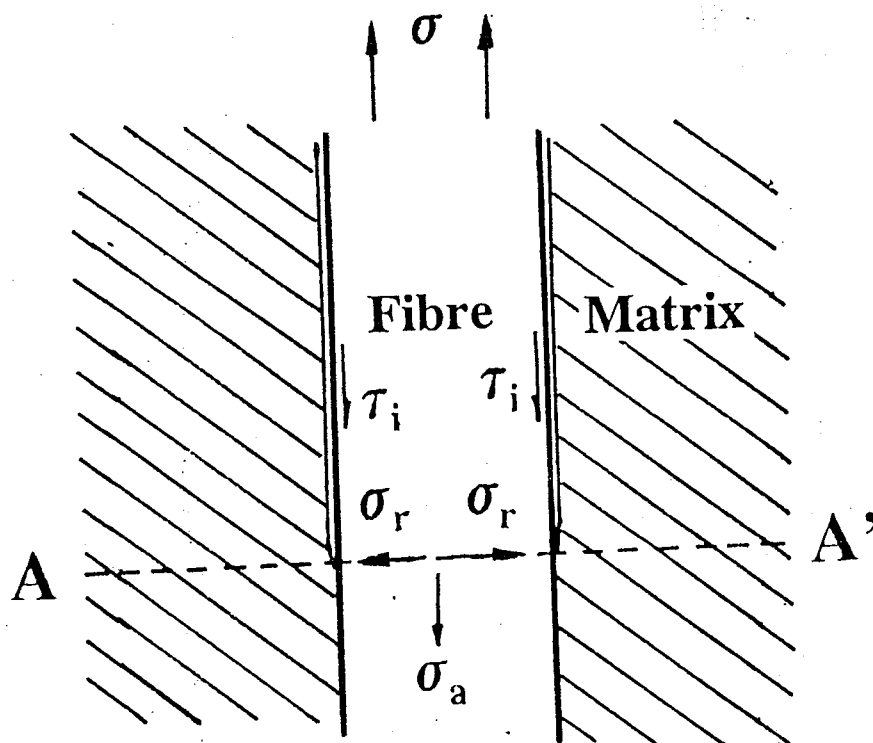


Fig 6.1 Interface debonding sketch of fibre-reinforced composite

1. 纤维与基体间的界面解离由因纤维轴向受拉而在其径向上产生的收缩所引起。
2. 在纤维与基体发生解离的部分，纤维与基体的界面剪切应力均匀不变，并且剪切应力较小。

在以上假设的基础上，取A—A'面为纤维与基体发生解离和未发生解离部分的交接面，当已发生解离的界面长度为1时，根据应力平衡分析可得出纤维在外力作用下所产生的径向应变可以表示为^[129]：

$$\varepsilon_r = (\sigma_{r1} - \gamma_f \sigma_{r2} - \gamma_f \sigma_a) / E_f \quad (6-2)$$

式中 γ_f 是纤维的泊松比， σ_{r1} 和 σ_{r2} 是纤维径向所受到的应力， σ_a 是纤维在轴向所受到的应力。

对于纤维在径向受到的应力，由于纤维为圆柱形，径向各个方向受力一样，因此 σ_{r1} 和 σ_{r2} 相等

$$\text{即 } \sigma_{r1} = \sigma_{r2} = \sigma_r \quad (6-3)$$

因此，在这种情况下，式(6-2)可以转变为：

$$\varepsilon_r = [\sigma_r (1 - \gamma_f) - \gamma_f \sigma_a] / E_f \quad (6-4)$$

而对于基体材料，在纤维因受轴向拉力而发生径向收缩时，基体也会受拉发生形变，基体在纤维径向上所受到的最大应力应当为纤维、基体间的界面结合力 σ_a ，这时基体所出现的最大应变为：

$$\varepsilon_m = \sigma_a / E_m \quad (6-5)$$

当纤维与基体即将发生解离时，纤维径向所受到的应力为纤维、基体界面的结合应力和为抵消基体产生的应变而使纤维产生相应应变而需要的应力，即：

$$\sigma_r = \sigma_a + \sigma_a E_f / E_m \quad (6-6)$$

如果纤维与基体发生解离，那么其临界条件就是要使纤维、基

体在纤维的径向上具有一样的应变量，即：

$$\varepsilon_r = \varepsilon_m \quad (6-7)$$

因此，把式(6-4)、式(6-5)和式(6-6)合并可得到沿纤维轴向的应力与复合材料界面结合的关系：

$$\sigma_a = \left[\frac{(1+E_f/E_m)(1-\gamma_f) - E_f/E_m}{\gamma_f} \right] \sigma_s \quad (6-8)$$

从整个纤维的受力情况上看，施加在纤维上的应力一部分用于克服已发生解离界面的纤维与基体间的摩擦力，另一部分使纤维与基体发生界面解离，因此，在纤维的轴向上：

$$(\sigma - \sigma_a) \pi r_f^2 = 2 \pi r_f l_a \tau_i \quad (6-9)$$

式中 σ 为施加在纤维轴向的外力。

当施加的外部应力 σ 等于纤维的强度 σ_f 时，纤维发生断裂，这时纤维发生解离的长度达到最大值，纤维补强复合材料的界面解离长度可表示为：

$$l_a = (\sigma_f - \sigma_a) r_f / 2 \tau_i \quad (6-10)$$

把式(6-8)代入式(6-10)：

$$l_a = \left[\sigma_f - \frac{(1+E_f/E_m)(1-\gamma_f) - E_f/E_m}{\gamma_f} \sigma_s \right] r_f / 2 \tau_i \quad (6-11)$$

由此得到了纤维补强复合材料的界面解离长度与纤维、基

体界面结合强度以及界面剪切应力的关系式。

从上面纤维补强复合材料的界面解离长度与界面结合的关系式中可以看到, 无论是由化学结合力还是由纤维、基体热膨胀系数不匹配而产生的内应力都会影响到纤维补强复合材料的界面解离, 纤维与基体间的界面结合和界面剪切强度越高, 纤维与基体发生解离的长度也就越短。这也很好理解, 当纤维与基体发生解离时, 首先要抵消由于热膨胀系数不匹配而产生的内应力, 然后再克服纤维、基体间界面的化学结合使两者发生解离。纤维补强复合材料的内应力既可以是基体对纤维的压应力也可以是拉应力, 当基体对纤维的应力为压应力时, 纤维与基体的界面解离就比较困难, 这个应力同时还影响到复合材料的界面剪切应力, 如果基体对纤维的应力为拉应力, 它的存在可削弱纤维、基体界面的化学结合, 易于纤维、基体间的解离, 当由纤维、基体热膨胀系数差异而产生的界面拉应力高于纤维、基体间的化学结合力时, 纤维补强复合材料从高温冷却下来后就可发生界面解离。

纤维、基体的弹性模量也对纤维补强复合材料的解离有影响, 可以看出, 纤维弹性模量越高, 基体材料的弹性模量越低, 在纤维受到外部拉应力作用时纤维产生的径向应变量大, 而基体产生的应变量大, 这时不利于纤维、基体的界面解离; 相反, 如果纤维的弹性模量小易发生变形, 而基体材料的弹性模量高不易发生变形, 那么纤维受拉时就容易在造成纤维、基体间的界面解离。因此, 在以界面解离为主要增韧机理的纤维补强复合材料中, 用高弹性模量的纤维对低弹性模量的基体材料进行补强时尽管纤维补强复合材料具有较高的强度, 但并不利于它的断裂韧性的增加, 这与前面文献综述中所列的一些实验结果比较吻合, 当用高弹性模量的SiC纤维对低弹性模量的微晶玻璃和玻璃基体材料进行补强时, 纤维补强复合材料的强度/断裂韧性比(σ/K_{Ic})增加, 当对具有高弹性模量的氮化硅和碳化硅等陶瓷材料进行补强时, 纤维补强复合材料的 σ/K_{Ic} 值比基体材料低。

在上面对纤维补强复合材料界面解离长度的估计式中, 如

果分子上的一项为零，复合材料的界面就不再发生解离，即纤维补强复合材料界面不再发生解离的条件为：

$$\sigma_f - \frac{(1+E_f/E_m)(1-\gamma_f) - E_f/E_m}{\gamma_f} \sigma_m = 0 \quad (6-12)$$

取纤维与基体的弹性模量相同， $E_f = E_m$ ，纤维材料的泊松比 γ_f 为 0.2，那么当纤维与基体间的结合强度高于纤维强度的 1/3 倍时，纤维与基体就不再发生解离，而是基体裂纹直接通过纤维使纤维补强复合材料发生脆性断裂。

6.2 纤维补强复合材料的界面结合与断裂

纤维补强复合材料的断裂方式与纤维、基体界面的界面结合有着密切的关系，图 6-2 为纤维补强复合材料在基体裂纹扩展到纤维时，裂纹尖端的应力情况。当裂纹平面与纤维的方向垂直时，沿纤维径向和沿纤维轴向的应力可分别表示如下^[130]：

$$\sigma_{xx} = Y\sigma \left(\frac{C}{2\pi r} \right)^{1/2} \cos \theta \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \cdot \sin \frac{3\theta}{2} \right) \quad (6-13)$$

$$\sigma_{yy} = Y\sigma \left(\frac{C}{2\pi r} \right)^{1/2} \cos \theta \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \cdot \sin \frac{3\theta}{2} \right) \quad (6-14)$$

式中的 Y 是与材料几何形状有关的系数， σ 为外加应力， C 是裂纹尺寸， r 是基体裂纹尖端的曲率半径， θ 是纤维两表面的夹角。

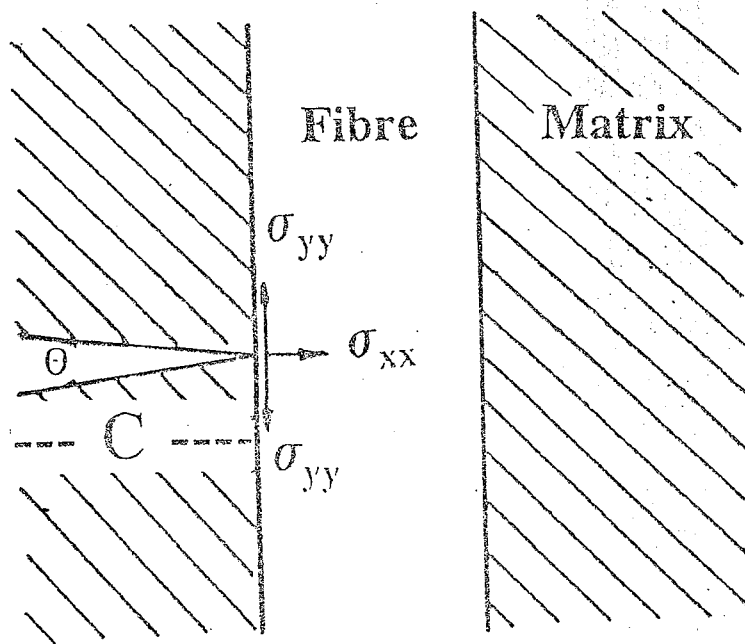


Fig 6.2 Stress concentration of crack tip in fibre-reinforced composite

这个表达式用于估计脆性材料由于出现微裂纹而在其尖端引起的应力集中，对于这类脆性材料，它所产生的裂纹长度远大于裂纹尖端的曲率半径，即 $C \gg r$ ，裂纹两平面的夹角 θ 很小，这时式 (6-12) 和式 (6-13) 可以简化为：

$$\sigma_{yy} = \sigma_{xx} = Y\sigma \left(\frac{C}{2\pi r} \right)^{1/2} \quad (6-15)$$

由于 $C \gg r$ ，这时在基体裂纹尖端的应力 σ_{xx} 和 σ_{yy} 远高于施加在复合材料上的外加应力 σ 。当基体裂纹扩展到纤维

时，如果纤维与基体的界面结合较弱，那么纤维就会与基体发生解离，使裂纹的扩展改变原来的方向，在基体裂纹改变原来方向使纤维、基体发生解离的同时，裂纹尖端的曲率半径 r 增大，因此，由于裂纹尖端的钝化而使它所产生的应力集中减弱或者消失。基体裂纹并没有损伤纤维，而是绕过纤维继续扩展，纤维则通过纤维、基体的界面结合力继续承担外部施加在纤维补强复合材料^上应力，这时的高强度的纤维能够充分发挥其作用，直到纤维断裂从基体中拔出，这种情况下，复合材料出现的断裂不再是灾难性的脆性断裂，使纤维补强复合材料具有高的强度。

在另一种情况下，如果纤维与基体间的界面结合较强，从前面纤维补强复合材料的界面解离与纤维、基体间的结合强度估计中可知，当复合材料基体中的裂纹扩展到纤维时，裂纹尖端的应力并不能首先使纤维、基体发生界面解离，而是让裂纹直接穿过纤维。在这种情况下，由于基体裂纹尖端的应力远高于施加在纤维补强复合材料上的外力，因此，当施加在复合材料上的外力很小时，所加在裂纹尖端产生的应力集中就足以使纤维发生断裂，尽管复合材料的界面结合强度能够很好地起到传递外部应力的作用，但纤维却不再起到增强的作用。这时由于基体裂纹直接通过纤维而使纤维补强复合材料出现灾难性的脆性断裂。

第七章 纤维补强复合材料的力学性能

7.1 纤维补强复合材料的热膨胀系数匹配与其力学性能的关系

根据纤维补强复合材料的设计原则, 要想纤维补强复合材料具有优良的力学性能必须使纤维与基体之间有适当的界面结合。纤维补强复合材料中纤维与基体之间热膨胀系数的差异是纤维、基体界面结合应力的一个重要来源, 由于纤维补强陶瓷和玻璃基复合材料都是在较高的温度下完成致密化, 当纤维与基体的热膨胀系数不同时, 纤维与基体在纤维补强复合材料冷却时由于收缩不一致, 在纤维补强复合材料中就会产生一定的内应力。

本工作采用碳纤维和碳化硅纤维两种补强剂分别对具有不同热膨胀系数的一系列的LCAS和LCMAS微晶玻璃进行补强, 观察纤维与基体的热膨胀系数差异对其力学性能的影响。C 纤维/LCAS系微晶玻璃基复合材料和Nicalon SiC纤维/LCMAS系微晶玻璃的力学性能与热膨胀系数差异的关系分别示于图 7-2 和图 7-1, 图中的两个复合系统中 C 纤维和 SiC 纤维的含量都在 35Vol%左右, 热压烧结温度为1200℃。从图中可以看到当基体材料的热膨胀系数与纤维的热膨胀相差较大时, 无论微晶玻璃基体的热膨胀系数比纤维的热膨胀系数高还是低, 纤维补强复合材料的抗折强度和断裂韧性都不太理想。当纤维与微晶玻璃基体的热膨胀系数相近, 并且纤维的热膨胀系数略高于微晶玻璃基体时, 纤维补强复合材料出现最高抗折强度和断裂韧性。

在纤维补强复合材料中, 纤维与基体间的界面剪切应力部分来自于复合材料的内应力, 而纤维补强复合材料的内应力就是由纤维、基体间的热膨胀系数不匹配所引起。当纤维的热膨胀系数 α_f 高于微晶玻璃基体材料的热膨胀系数 α_m 时, 在复合材料冷却过程中, 基体材料的收缩量低于纤维, 那么, 纤维在轴向和径向上都受到拉应力的作用, 如果纤维与基体间的化学结合力较弱, 并且纤维和基体间的热膨胀系数相差较大时, 就会使纤维与基体两者发生脱离, 纤维补强复合材料的界面剪切

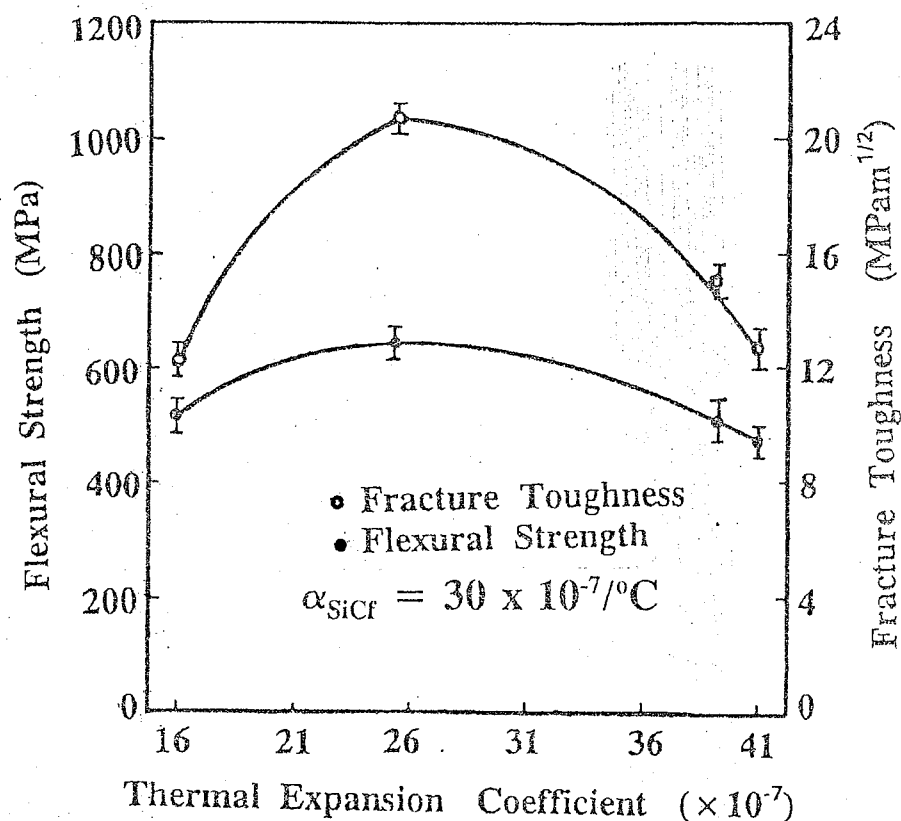


Fig 7.1 Relationship between mechanical properties of SiC fibre/LCMAS glass-ceramic composite and thermal expansion coefficient difference of fibre and matrix

应力 $\tau = 0$ ，在这种情况下复合材料的界面就很难实现从基体到纤维力的传递，并且当纤维从基体中拔出时也就不在受到摩擦阻力，纤维只起到气孔的作用，形成纤维补强复合材料的断裂源，这时基体材料与纤维复合后强度和断裂韧性不但不增加反而会出现降低现象。

如果纤维与基体间的热膨胀系数相差不太大，并且纤维与基体间有一定的化学结合，纤维在径向上受到的拉应力有利于纤维、基体界面结合的解离，而纤维在轴向上受拉应力作用基体受压应力作用，这个施加在纤维上的预拉应力有利于高强度

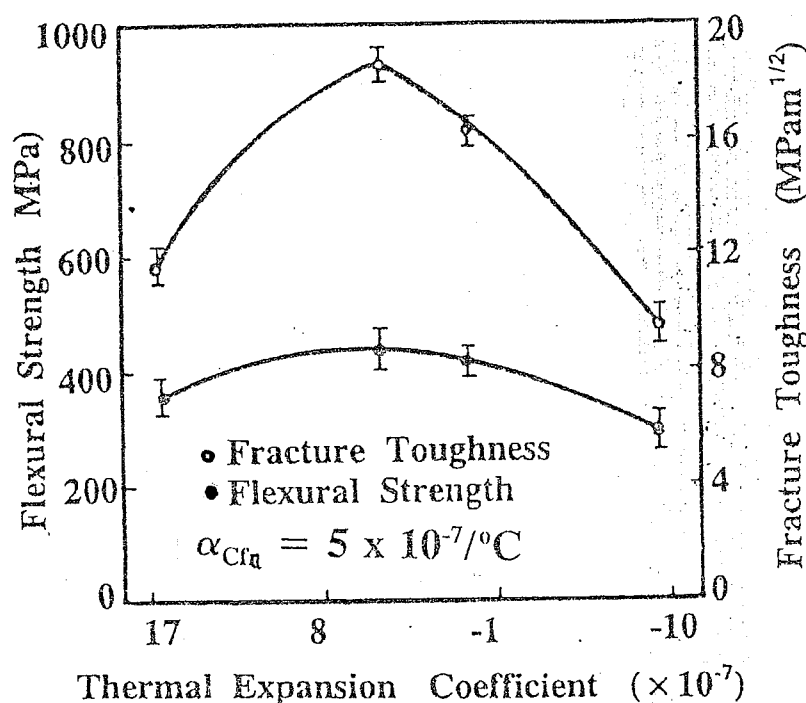


Fig 7.2 Relationship between mechanical properties of C fibre/LCMAS glass-ceramic composite and thermal expansion coefficient difference of fibre and matrix

纤维力学性能的发挥，这种情况有利于纤维补强复合材料强度和断裂韧性的增加。

另一种情况是纤维补强复合材料中基体材料的热膨胀系数 α_m 高于纤维的热膨胀系数 α_f ，这时在纤维补强复合材料的冷却过程中，由于基体材料的收缩量高于纤维而使纤维在轴向和径向上都受到压应力的作用，尽管这时由于基体在纤维的径向施加压应力而使复合材料的界面对外力的传递能力增强，但是，过强的界面结合应力不利于纤维与基体的解离，前面已提到当纤维与基体发生解离后，纤维从基体中拔出的摩擦阻力主要取决于复合材料中的残余内应力和界面的粗糙度，因此，过强

的界面压应力也是不利于纤维从基体中的拔出。另一方面，对于陶瓷和玻璃等脆性材料，它们的抗压强度要比抗拉强度高得多，在沿纤维径向基体材料受拉应力作用时，很容易在基体中造成裂纹甚至开裂，尽管纤维补强复合材料的力学性能对裂纹不太敏感，但基体材料的开裂会使复合材料的强度受到削弱。因此，这种情况一般不利于纤维补强陶瓷和玻璃基复合材料力学性能的增加。

以上的实验结果与理论预计完全相符。对于Nicalon SiC纤维补强的LCMAS系微晶玻璃基复合材料，Nicalon SiC纤维的热膨胀系数为 $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，当微晶玻璃基体材料的热膨胀系数为 $25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，接近纤维的热膨胀系数时，纤维补强复合材料的抗折强度和断裂韧性都达到最大值，对于C纤维补强LCAS系微晶玻璃的的复合材料也同样可以发现这一规律。但也有些文献报导^[131]，当纤维的热膨胀系数略低于基体材料的热膨胀系数时，复合材料的力学性能出现最佳值，如图 7-3

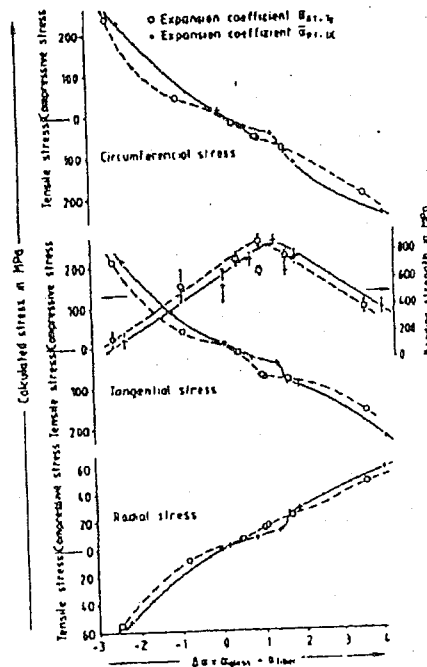


Fig 7.3 Effect of TEC difference between fibre and matrix on the inner stress and mechanical properties of fibre-reinforced composite

所示。因为影响复合材料纤维、基体界面结合的因素并不仅仅是纤维、基体材料的热膨胀系数失配，除此之外还有纤维与基体的化学结合。另一方面，各种材料的热膨胀系数是一个与温度范围有关的参数，并且随温度的变化趋势也不一样，取不同的温度范围，对同一种材料来讲其平均热膨胀系数也会有明显的不同，因此，要了解的纤维补强复合材料的力学性能受纤维、基体热膨胀系数差异的影响只能反映一种趋势。

为了进一步观察纤维、基体的热膨胀系数对纤维补强复合材料力学性能的影响，用Nicalon SiC纤维对LCMAS II微晶玻璃/15wt%Y-TZP材料进行补强，发现这时尽管这种基体材料本身有较高的抗折强度(256MPa)和断裂韧性($3.4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)，比LCMAS II微晶玻璃的强度和断裂韧性分别高出两倍和近一倍，但是补强后的纤维补强复合材料抗折强度和断裂韧性都不太高，分别只有364MPa和 $16.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，低于Nicalon SiC纤维/LCMAS II微晶玻璃基复合材料的力学性能。这是因为Y-TZP材料有较高的热膨胀系数($\sim 100 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)，在LCMAS II微晶玻璃中加入Y-TZP后引起材料的热膨胀系数升高，使纤维与基体间的热膨胀系数不匹配。

总之，对于纤维补强陶瓷(玻璃)基复合材料，要使其具有理想的力学性能就要使纤维、基体的界面结合满足既能实现外力的有效传递又能够使纤维与基体易于解离并使纤维从基体中有效的拔出，这是制备高性能纤维补强复合材料的关键，单就热膨胀系数匹配上考虑，纤维、基体的热膨胀系数接近是比较理想的，它保证在纤维与基体解离后纤维既有一定的拔出长度又有足够的摩擦应力。

7.2 纤维补强复合材料的界面结合对其力学性能的影响

前面考虑的是纤维、基体的热膨胀系数差异对纤维补强复合材料力学性能的影响，除此之外还有一个影响复合材料纤维、基体界面结合的重要因素——纤维与基体间的化学结合力。对纤维补强陶瓷和(微晶)玻璃基复合材料，由于它在高温甚至

在基体材料开始发生软化和熔融的条件下才能够完成致密化达到烧结，在这样的情况下纤维与基体之间难免会相互作用甚至发生化学反应或者纤维被基体侵蚀，形成较强的纤维、基体界面结合。

为了得到纤维与基体间的界面结合对纤维补强复合材料力学性能的影响，本工作选用了Nicalon SiC纤维对MAS ($\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)系微晶玻璃进行补强，从热膨胀系数上考虑，本微晶玻璃系统析出的以堇青石为主晶相还伴有一些 SiO_2 和顽火辉石 ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)晶相，得到的微晶玻璃热膨胀系数为 $28 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 左右，与Nicalon SiC纤维的热膨胀系数 $30 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 比较接近，由此而引起的内应力对纤维、基体界面结合的影响并不十分严重。通过在纤维的表面涂覆不同涂层来控制纤维与基体的相互作用从而得到具有不同界面结合强度的纤维补强复合材料，涂覆在纤维表面涂层的化学组成分别为 Nb_2O_5 ，C和LCMAS I微晶玻璃，用这些涂层的Nicalon SiC纤维与MAS微晶玻璃用纤维缠绕法复合后进行热压烧结，烧结条件为：1300 $^\circ\text{C}$ /15min，1300 $^\circ\text{C}$ /60min，热压压力15MPa。得到的纤维补强复合材料的抗折强度和断裂韧性列于表7-1。从表中可以看出，当纤维与基体之间没有涂层时，纤维补强复合材料的抗折强度

Table 7-1. Mechanical Properties of SiC Fibre/MAS Glass -ceramic Composites with Different Coating

Fibre Coating	Streerngth (MPa)	Toughness ($\text{MPam}^{1/2}$)
No Coating	173 ± 33	4.1 ± 0.4
C	196 ± 31	7.6 ± 0.5
Nb_2O_5	172 ± 6	3.4 ± 0.2
LCMAS I	327 ± 26	13.9 ± 0.6

和断裂韧性都很低，在Nicalon SiC纤维表面涂覆 C和 Nb_2O_5 后，尽管纤维补强复合材料的强度和断裂韧性都有所改善，但改善的幅度并不大，纤维补强复合材料仍旧属于脆性断裂，但是在Nicalon SiC纤维的表面涂覆 LCMAS I 微晶玻璃后，发现纤维补强复合材料的抗折强度和断裂韧性都会有很大幅度的提高，抗折强度提高近一倍，断裂韧性增加二倍。

纤维补强复合材料的力学性能对纤维、基体之间的界面结合有很大的依赖关系，当用没有涂覆涂层的Nicalon SiC 纤维与MAS微晶玻璃材料复合时，这时纤维与基体之间有着很强的界面结合，在纤维补强复合材料受到外力作用发生断裂时，过强的纤维与基体的界面结合使得裂纹在两者能发生解离之前就已穿过纤维造成整个复合材料发生破坏，也就更没有纤维的拔出。从这种纤维补强复合材料的断口形貌中也可清楚地看到（如图7-4所示），复合材料断口表面光滑，纤维与基体之间有非常强的界面结合，并且还可看出纤维的轮廓不太完整有明显的被基体侵蚀的迹象。在 Nicalon SiC的纤维表面涂上 Nb_2O_5 涂层后，纤维与基体间的界面结合并没有得到显著的改善，这时



Fig 7.4 Fracture surface of SiC fibre/MAS glass-ceramic composite

纤维补强复合材料的断口上仍没有发现明显的纤维拔出现象，

从纤维的表面上看，尽管纤维不再受到基体的严重侵蚀，但是仍有一些微晶玻璃基体相附着在SiC纤维表面(如图7-5所示)，并且纤维这时变得很脆，纤维补强复合材料的强度和断裂韧性也没有提高，这可能是 Nb_2O_5 与纤维相互作用使纤维的力学性能发生降解所致。涂有C涂层的Nicalon SiC纤维/MAS微晶玻璃基复合材料，纤维与基体的界面结合较之于上一种情况又有一定的改善，从其断口的表面上可以看到一定程度的纤维拔出(图7-6所示)，但断口仍旧比较光滑，纤维补强复合材料的应力——应变曲线基本上为线性，其应力——应变曲线见图7-7，复合材料的断裂仍属于脆性断裂。

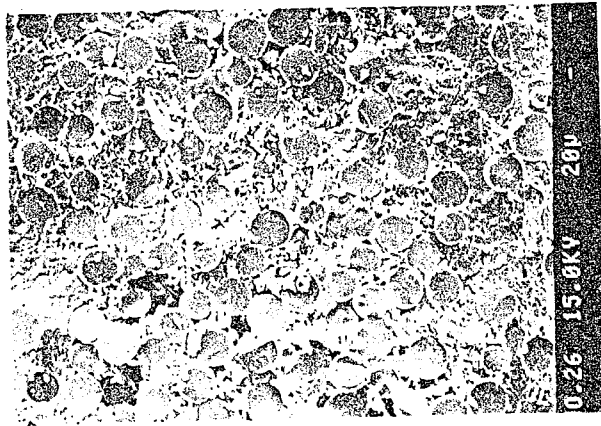


Fig 7.5 Fracture surface of SiC fibre/ Nb_2O_5 coating/MAS glass-ceramic composite

从对Nicalon SiC纤维补强LCMAS系微晶玻璃的研究中发现，这一复合系统有着较为理想的界面结合，因此选用它涂在Nicalon SiC纤维的表面来达到降低纤维与基体界面结合的作用，用涂有LCMAS I 微晶玻璃的Nicalon SiC纤维与MAS 微晶玻璃复合后果然起到了降低纤维、基体界面结合力的效果。尽管本工作涂覆的LCMAS I 微晶玻璃涂层比较疏松，但它仍对隔开纤维、基体，阻止两者的化学结合起到一定的作用。这时纤维、

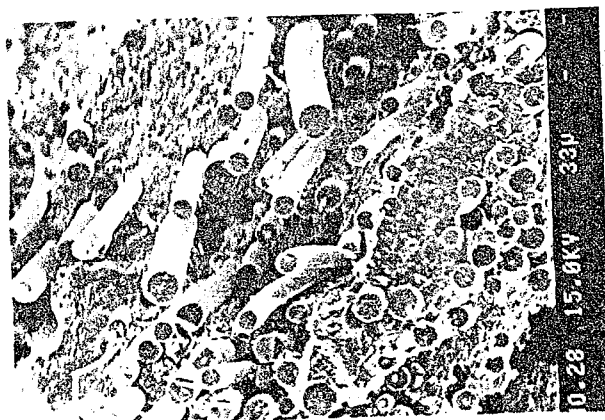


Fig 7.6 Fracture surface of SiC fibre/C coating/MAS glass-ceramic composite

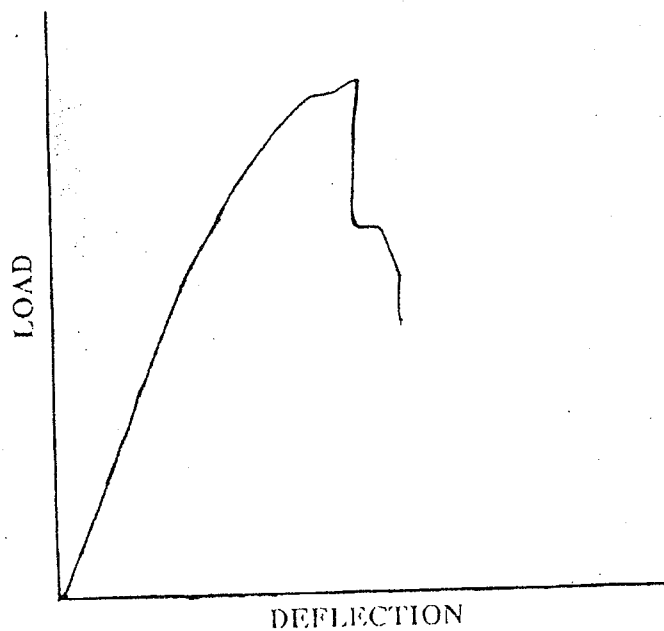


Fig 7.7 Load — deflection curve of SiC fibre/C coating/MAS glass-ceramic composite.

基体间的结合强度减弱，并且从复合材料的断口形貌中可以看出(如图7-8)纤维从基体中的拔出现象已相当明显，纤维补强复合材料的应力——应变曲线呈现出明显的非线性特征(如图7-9所示)，纤维补强复合材料已不再出现灾难性的断裂。



Fig 7.8 Fracture surface of SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic coating/MAS glass-ceramic composite

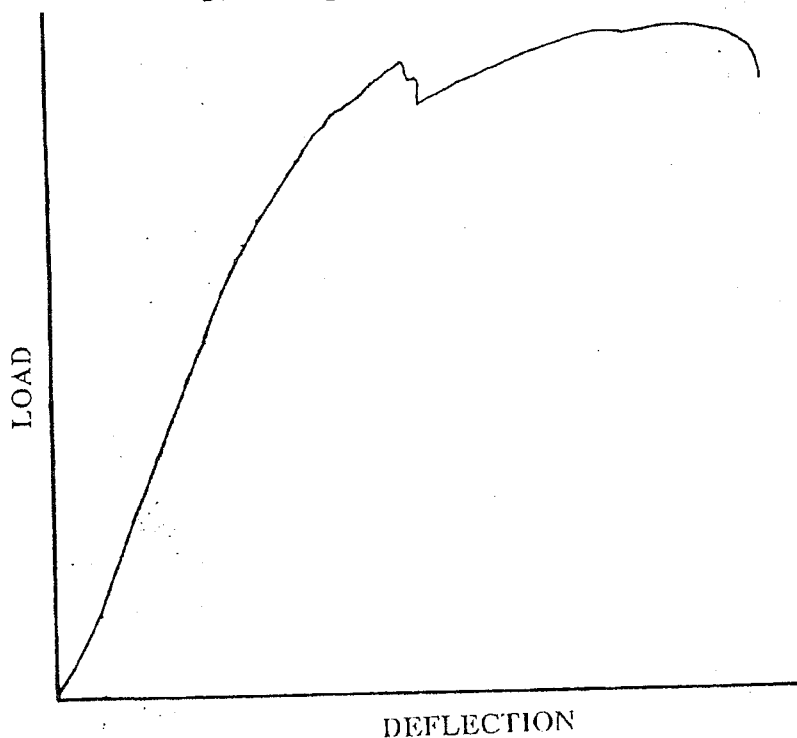


Fig 7.9 Load — deflection curve of SiC fibre /LCMAS I glass-ceramic coating/MAS glass-ceramic composite

由此可见，纤维补强复合材料的界面结合对复合材料的力学性能有着严重的影响，如何在制备纤维补强复合材料时通过改变基体材料的组成和控制纤维补强复合材料的制备工艺来得到化学结合程度弱、在纤维补强复合材料断裂时易于解离的纤维、基体结合界面是制备高性能复合材料的关键。

为了更进一步地了解纤维补强复合材料的界面剪切应力对其力学性能的影响，本工作对几种纤维补强复合材料的界面剪切应力进行了测试。纤维补强复合材料的界面剪切应力采用单根纤维压出法测试，测试原理示意图见图7-10，测得的各种纤维补强复合材料的界面解离剪切应力和该纤维补强复合材料的力学性能列于表7-2。

Table 7-2. Shear Strenght and Mechanical Properties of Some Fibre-Reinforced Composites

Materials	Shear Strength (MPa)	Strength (MPa)	Toughness (MPam ^{1/2})
SiC _f /LCMAS I	168	730	22.4
SiC _f /LCMAS II	187	702	21.2
SiC _f /LCMAS III	193	462	16.4
SiC _f /Nb ₂ O ₅ /MAS	262	172	3.4
SiC _f /LCMAS I /MAS	243	324	13.9

从上面的表中可以看出，对于具有较高力学性能的SiC 纤维/ LCMAS系微晶玻璃基复合材料，当纤维与基体发生界面解离时，具有较小的界面剪切应力，而对于力学性能较差的MAS系微晶玻璃，纤维、基体间的界面解离剪切应力较大，表现在

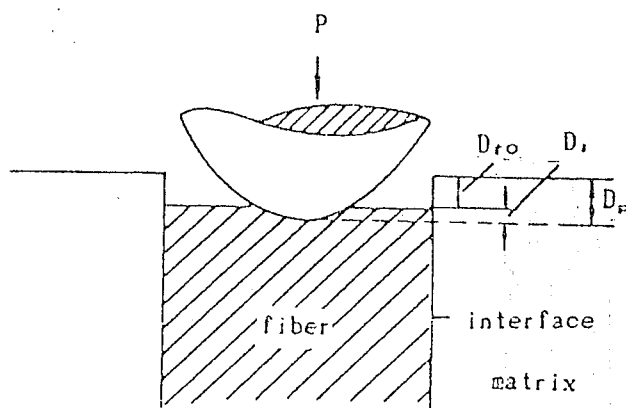


Fig 7.10 Sketch for measurement of fibre pushing-out from matrix

断裂方式上出现脆性断裂，这一实验结果与前一章的理论估计相吻合。

7.3 热处理对纤维补强复合材料力学性能的影响

热处理是调节纤维补强复合材料特别是Nicalon SiC纤维/微晶玻璃基复合材料纤维、基体界面结合和力学性能的一个重要手段。为了了解热处理对SiC纤维/LCMAS系微晶玻璃基复合材料力学性能的影响，分别对Nicalon SiC纤维/LCMAS I微晶玻璃和Nicalon SiC纤维/LCMAS II微晶玻璃基复合材料在不同的温度下进行热处理。对于Nicalon SiC纤维/LCMAS II微晶玻璃基复合材料通过在1000℃的还原气氛下进行热处理，在不同的热处理时间下复合材料的断裂韧性列于表 7-3，随着热处理时间的增长，SiC纤维补强微晶玻璃基复合材料的断裂韧性会有一定程度的增加。对于Nicalon SiC纤维/LCMAS I微晶玻璃基复合材料，在930℃的N₂气氛下进行热处理，发现纤维补强复合材料的抗折强度也会有较大幅度的提高，其抗折强度从原来的 $489 \pm 24 \text{ MPa}$ 提高到热处理后的 $735 \pm 68 \text{ MPa}$ ，可见对于两种Nicalon SiC纤维/LCMAS系微晶玻璃基复合材料热处理都有利于力学性能的提高。

Table 7-3. Fracture Toughness of Nicalon SiC Fibre /LCMAS II Glass-ceramic Composites at Different Heat-treated Time

Treating Time (h)	0	5	10
Toughness ($\text{MPa m}^{1/2}$)	16.4	17.1	18.2

在制备C纤维补强LCAS系微晶玻璃基复合材料时，热压烧结过程中采用了不同的保温时间，其烧结条件分别为 $1200^\circ\text{C}/20\text{min}$ ， 15MPa 和 $1200^\circ\text{C}/20\text{min}$ ， $930^\circ\text{C}/60\text{min}$ ， 15MPa ，得到的纤维补强复合材料前者的抗折强度为 $290 \pm 4\text{MPa}$ ，后者的抗折强度为 $380 \pm 42\text{MPa}$ 。说明该纤维补强复合材料在 930°C 下保温较长的时间也有利于其力学性能的改善。

在对Nicalon SiC纤维/MAS微晶玻璃基复合材料进行热处理后，发现热处理对该复合材料力学性能的影响与上述一些复合材料的情况并不完全一样，当纤维补强复合材料在 $1300^\circ\text{C}/15\text{min}$ ， 15MPa 的条件下烧结并继续保温 60min 后，其抗折强度和断裂韧性不但没有升高反而有明显的降低，分别从没热处理时的 $173 \pm 33\text{MPa}$ 和 $4.1 \pm 0.4\text{MPa m}^{1/2}$ 降低到 $112 \pm 7\text{MPa}$ 和 $2.2 \pm 0.1\text{MPa m}^{1/2}$ 。

当在Nicalon SiC纤维的表面分别涂上 Nb_2O_5 ，C和LCMAS I微晶玻璃涂层后，高温热处理对纤维补强复合材料力学性能的影响又是另外一种情况，几种具有涂层的Nicalon SiC纤维补强MAS微晶玻璃基复合材料在热处理前后的力学性能数据列于表7-4。纤维表面涂 Nb_2O_5 的复合材料热处理前后其抗折强度和断裂韧性并没有大的变化甚至略有降低，纤维表面涂C的复合材料，在热处理后抗折强度和断裂韧性都有升高，但升高的幅度并不大。纤维界面涂有LCMAS I微晶玻璃时，热处理对提高其力学性能有着明显的效果，抗折强度和断裂韧性都有成倍的提高。

Table 7-4. Mechanical Properties of SiC Fibre/MAS
Glass - ceramic Composites Before and After Heat
-treated

Coating	Before Heat Treated		After Heat Treated	
	σ (MPa)	K_{1c} (MPa $m^{1/2}$)	σ (MPa)	K_{1c} (MPa $m^{1/2}$)
Nb ₂ O ₅	175 ± 12	2.8 ± 0.1	172 ± 6	3.4 ± 0.2
C	163 ± 12	5.2 ± 0.1	196 ± 31	7.6 ± 0.5
LCMAS I	199 ± 11	5.5 ± 0.3	327 ± 36	13.9 ± 0.6

热处理后，纤维补强复合材料力学性能的提高与其对纤维、基体界面结合强度的改善有着密切的关系。Nicalon SiC 纤维/MAS微晶玻璃基复合材料，由于本身基体和纤维之间就有一定的化学反应，表面结合较强，当它在高温下处理时，由于复合材料处在高温下的时间延长，纤维与基体之间的化学反应程度进一步加剧，纤维、基体间的结合强度也变得更高，纤维与基体解离或从基体中拔出也就更加困难，因此造成复合材料脆性断裂，强度和断裂韧性进一步恶化。

在Nicalon SiC纤维表面涂加Nb₂O₅后，热处理对复合材料的力学性能的影响不大，热处理前后纤维补强复合材料的力学性能基本保持在原来的水平上，这时的纤维补强复合材料断口仍然很光滑，基本上没有纤维的拔出。一些文献上曾经提到[118]，在基体中加入一定量的Nb₂O₅后，它就会和纤维相互作用在纤维、基体的界面处形成NbC，使得纤维与基体间的结合强度降低，纤维拔出现象明显、纤维补强复合材料的力学性能升高，可是在本工作中并没有发现加入甚至在纤维表面涂有

Nb_2O_5 后使复合材料力学性能改善的情况。

一些文献曾报导^[118]，当纤维补强复合材料的界面处形成一富C层时，它可以降低纤维、基体的界面结合强度，改善纤维补强复合材料的力学性能。为了达到这个目的，先在Nicalon SiC纤维的表面涂一C层然后再与MAS微晶玻璃基体复合，结果发现外加的C与在纤维补强复合材料烧结过程中形成的富C层作用并不完全相同，加入C涂层后纤维补强复合材料的力学性能并没有明显的提高。通过对该纤维补强复合材料在高温下进行热处理，发现纤维、基体的界面结合强度有所减弱，开始出现一定的纤维拔出，复合材料的力学性能也有较大幅度的改善。

用LCMAS I微晶玻璃涂覆Nicalon SiC纤维的表面后与MAS微晶玻璃复合，尽管复合材料烧结后的强度和断裂韧性比没有涂层时并没有大的增加，但是，当复合材料在高温下进行热处理后，它的强度和断裂韧性都有大幅度的提高，分别达到 $327 \pm 26 \text{ MPa}$ 和 $13.9 \pm 0.6 \text{ MPam}^{1/2}$ 。因为当在纤维的表面涂上LCMAS I微晶玻璃后，与纤维直接接触的为LCMAS I微晶玻璃，与Nicalon SiC纤维/LCMAS I微晶玻璃基复合材料一样，在热处理下，纤维与LCMAS I微晶玻璃作用形成一富C层，改善了纤维、基体的界面结合，从而使纤维补强复合材料的强度和断裂韧性提高。

另外，在纤维补强复合材料的烧结过程中，由于烧结温度高于微晶玻璃的晶相熔融温度，因此，尽管纤维补强复合材料的热压烧结时间比较短，但是，仍然有一部分晶相熔融变成玻璃态，在纤维补强复合材料的热处理的过程中，这部分熔融的玻璃相又会重新析晶形成晶相。为此对Nicalon SiC纤维/LCMAS I微晶玻璃基复合材料在热处理前后进行X-ray衍射分析，衍射分析图谱见图7-10。当Nicalon SiC纤维补强LCMAS I微晶玻璃基复合材料在 930°C 下处理一个小时后，基体材料的晶化程度明显地高于没处理的材料。

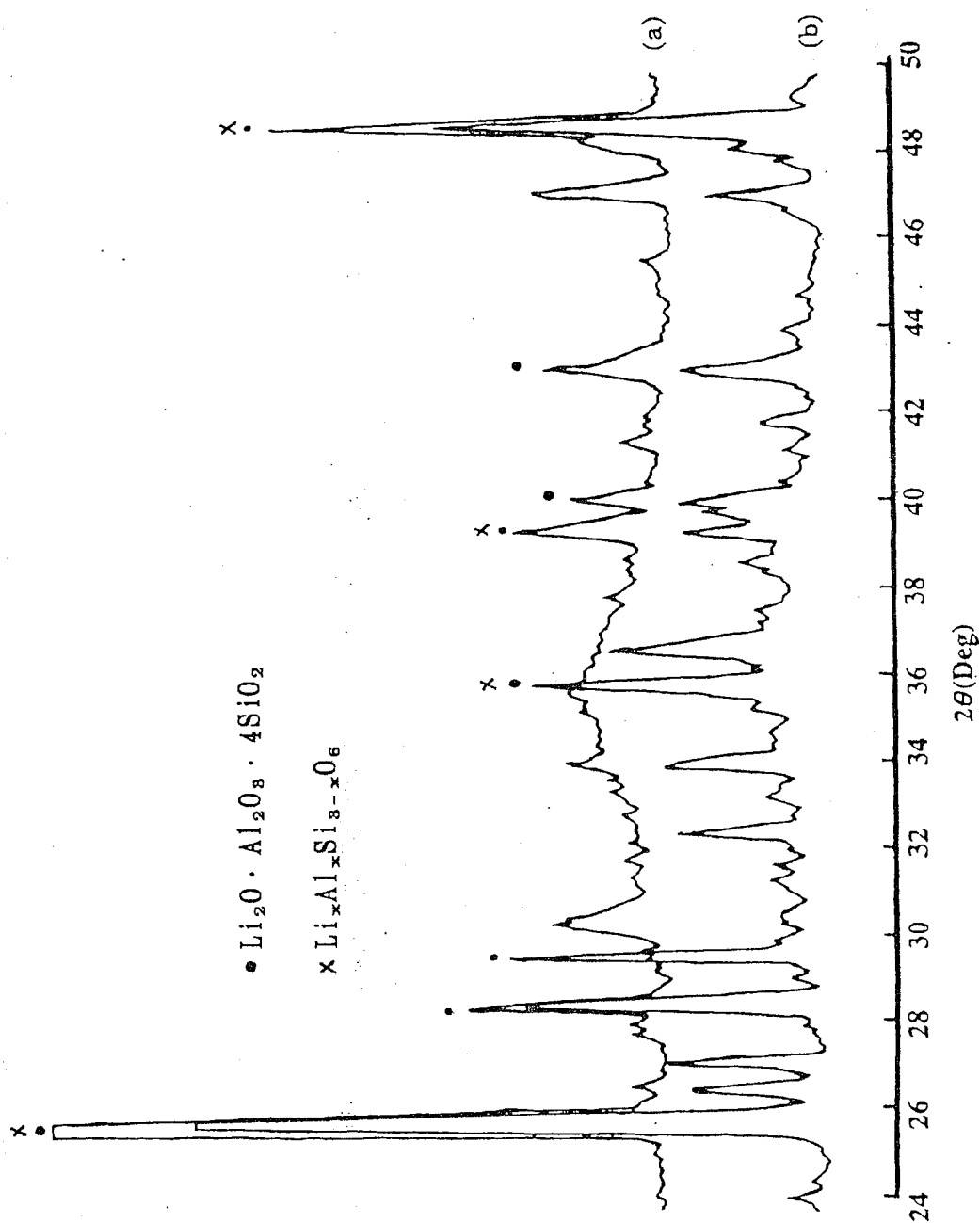


Fig 7.10 X-ray diffraction pattern of Nicalon SiC fibre/LCMAS I glass
-ceramic composite before and after crystallization
(a) before crystallization (b) after crystallization

7.4 纤维补强复合材料的高温力学性能

图7-12所示为Nicalon SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料的强度和断裂韧性随温度的变化, 随着温度的升高, 纤维补强复合材料的强度和断裂韧性都没有大的变化, 可以一直维持到900℃, 在这个温度范围内抗折强度和断裂韧性分别保持在700MPa和15MPam^{1/2}不变, 当温度从900℃到1000℃时, 复合材料的抗折强度和断裂韧性开始下降, 抗折强度下降到480MPa, 断裂韧性下降到12.5MPam^{1/2}。

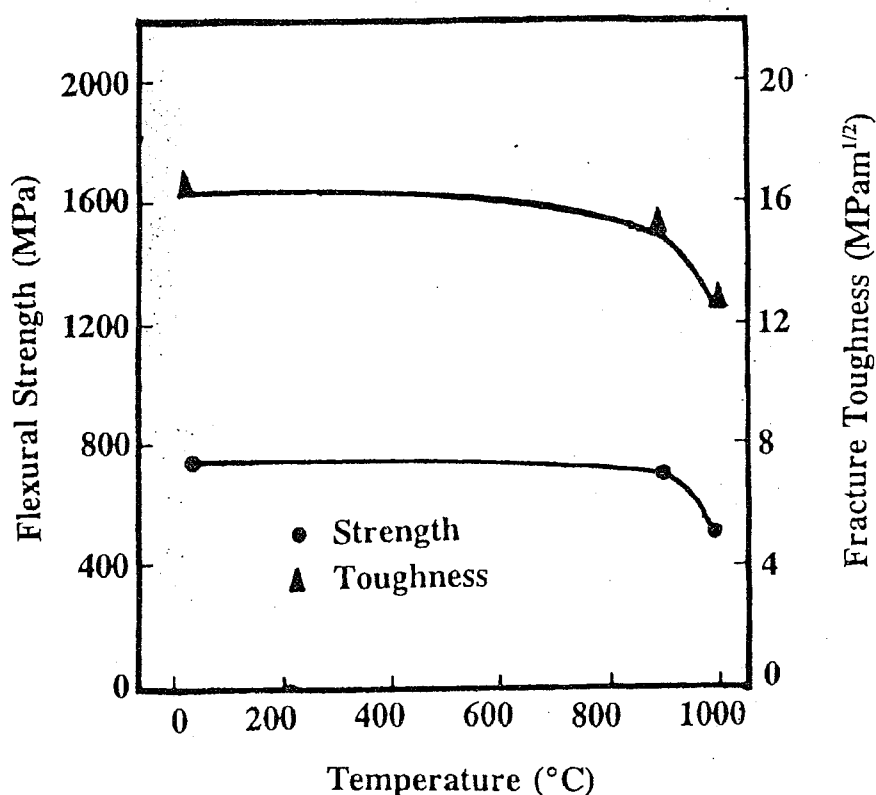


Fig 7.11 High temperature mechanical properties of SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic composite

在纤维补强复合材料中, 复合材料的抗折强度主要取决于纤维和纤维与基体间的界面结合, 随着温度的升高, 在1000℃

之前纤维的强度并没有大的变化，因此，在这个温度范围内复合材料的强度不会由纤维力学性能的降解而引起。但是微晶玻璃基体本身的熔点较低，尽管微晶玻璃的晶相在 1175°C 下才发生熔融，由于微晶玻璃中的玻璃相在较低的温度下就开始软化，软化程度低时还可以起到闭合基体裂纹，减少复合材料断裂源的作用，这时并不会引起复合材料强度的降低，随着微晶玻璃基体软化程度的增加，复合材料界面的剪切强度逐渐降低，能够传递外力的能力减弱，当界面剪切应力小到一定的程度后，纤维补强复合材料的强度就会急剧降低。

对于纤维补强复合材料的断裂韧性也一样，它受纤维、基体的界面结合影响很大，在微晶玻璃基体开始软化时，由于复合材料可发生少量的塑性变形，这时其断裂韧性不但不降低有时还会升高，一些文献对此也有报导^[81]，当由于微晶玻璃基体软化导致复合材料纤维、基体界面的剪切强度过低时，尽管纤维能大量从基体中拔出，但也会由于纤维从基体中拔出时的阻力过小而使纤维补强复合材料的断裂韧性降低。

第八章 纤维补强复合材料的界面结合与显微结构

8.1 LCMAS微晶玻璃基复合材料的界面结合及显微结构

从前面的实验结果看, SiC纤维/LCMAS 微晶玻璃基复合材料具有较高的抗折强度和断裂韧性, 纤维与基体发生解离时的剪切应力也较低, 纤维从基体中的拔出现象明显, 为了进一步了解该复合系统复合材料的界面结合情况和形成, 对SiC 纤维/LCMAS微晶玻璃基复合材料的界面结合用透射电镜(TEM) 和高分辨电镜(HREM)进行了观察和分析。

图8-1是SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料纤维、基体界面结合的 TEM照片, 从纤维补强复合材料的显微结构照片中可以看到, 在SiC纤维和LCMAS I 微晶玻璃之间有一中间过渡层, 其厚度约为80nm。这一中间过渡层与Nicalon SiC 纤维之间保持着较为整齐的结合界面, 而与 LCMAS I 微晶玻璃之间的界面则显得不那么整齐、规则, 这说明该复合系统的纤维补强复合材料在形成纤维、基体中间层的过程中, 纤维的表面没有

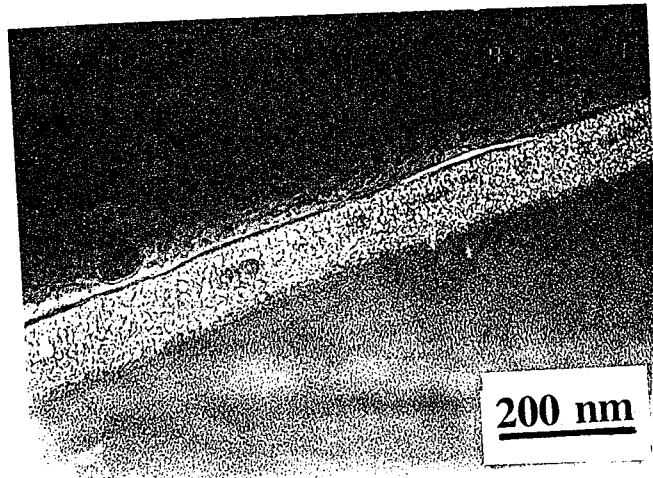


Fig 8.1 Interface of SiC fibre/LCMAS I glass
-ceramic composite

受到损坏，微晶玻璃基和形成的中间层对SiC纤维也没有明显的侵蚀作用，纤维与基体之间具有良好的化学相容性。从复合材料的显微结构照片中还可以发现，纤维、基体的中间层似乎有较高的强度，当纤维和基体之间出现裂纹时，裂纹不是穿过中间层而是沿纤维和中间层的界面扩展，这也证明了中间层与纤维的结合强度较弱，纤维与基体和中间界面层之间没有严重的化学反应发生，这样较弱的界面结合有利于纤维补强复合材料断裂时的界面解离和其力学性能的提高。

通过对SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料纤维、基体间的中间层进行电子衍射分析，发现其电子衍射图谱为一些同心圆组成并且有些模糊（如图8-2所示），说明纤维、基体中间层由一些玻璃态和析出的微晶或隐晶组成，在纤维补强复合材料的烧结条件下（1200℃，15MPa，15min），尽管形成的中间层已开始析晶，但由于时间短而没有充分发育和长大。这种情况可从对纤维、基体中间层的高分辨电镜（HREM）照片中进一步得到证明，图8-3是Nicalon SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料中间界面层的HREM照片，从照片中可以看出，中间界面层上原子的排列基本上处于一种无序的状态，在其中也可以发现一

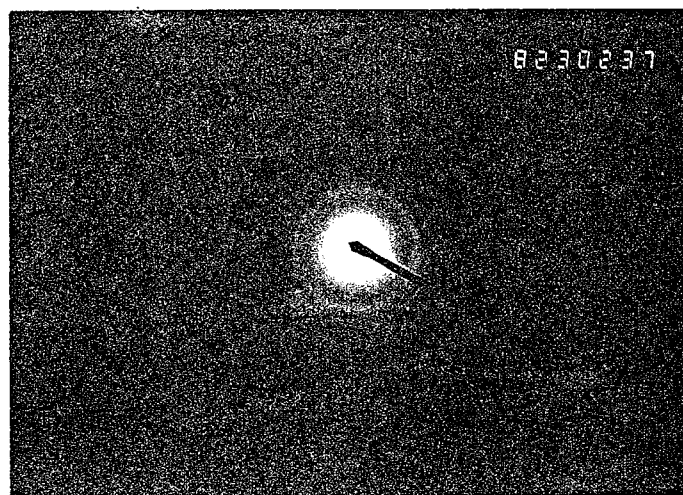


Fig 8.2 Electron diffraction pattern in the interface of SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic composite

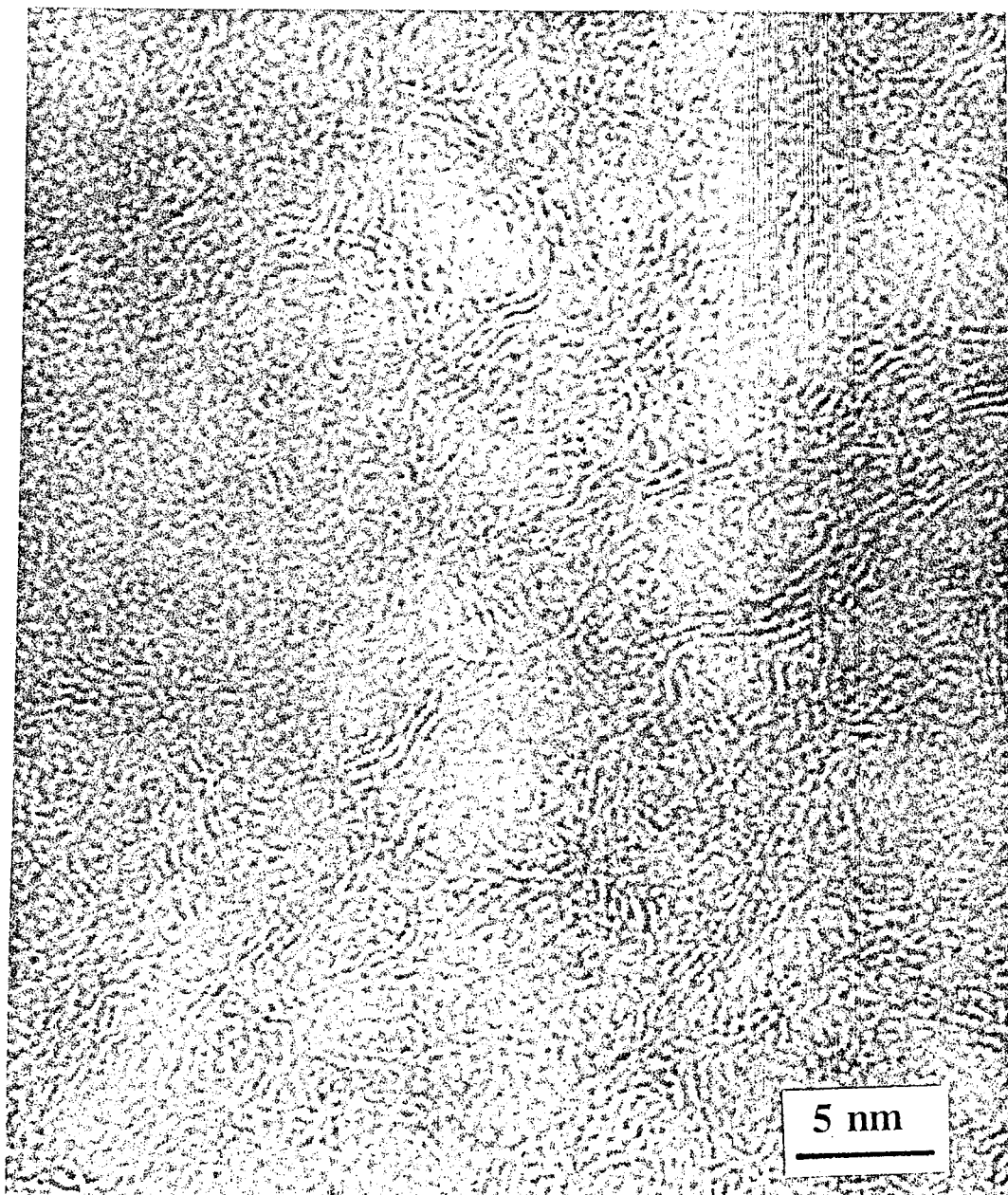


Fig 8.3 HREM analysis of interface of SiC fibre /LCMAS I glass-ceramic composite

些很小的原子排列有序区域，这也说明在纤维补强复合材料的烧结条件下非晶态的中间界面层已开始有晶相析出，并形成一些微小的晶核。

在前面的实验中发现，通过对热压烧结后的Nicalon SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料在960 °C 的温度下处理一个小时，材料的力学性能可得到大幅度的提高。热处理后纤维补强复合材料的纤维、基体界面示于图8-4，从图8-4中可以看出，当纤维补强复合材料在960 °C 下进行热处理后，纤维、基体间的界面层变宽，这时约为400nm，说明在纤维补强复合材料的热处理过程中，纤维和基体通过进一步的扩散和作用使中间界面层的厚度增加。尽管这样，纤维与中间层的结合面仍然比较清晰和整齐，纤维的轮廓完整，没有发生严重化学反应的迹象，热处理并没有使纤维补强复合材料的纤维、基体结合增强。图8-5是热处理后的SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料的界面裂纹扩展情况，可以看出热处理后与热处理前裂纹的扩展有所不同，热处理后的纤维补强复合材料，界面裂纹不是一直沿中间层和纤维的结合面进行，它可以穿过纤维、基体间的中间层，说明纤维补强复合材料在热处理后界面中间层的强度不是在增

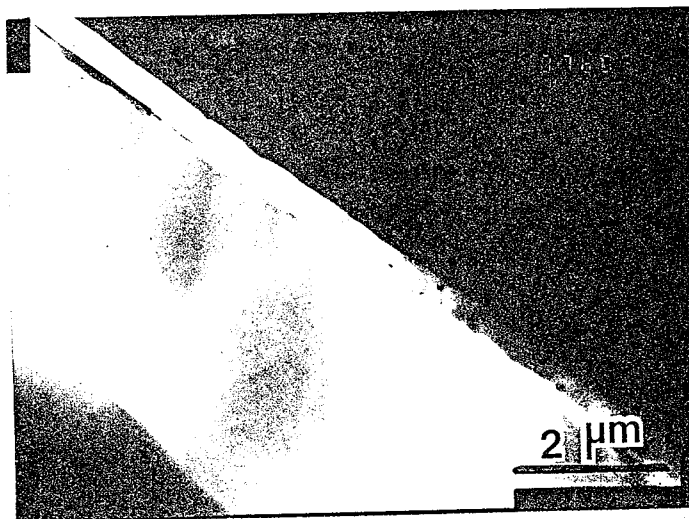


Fig 8.4 Interface of SiC fibre/LCMAS I glass- ceramic composite after heat-treated

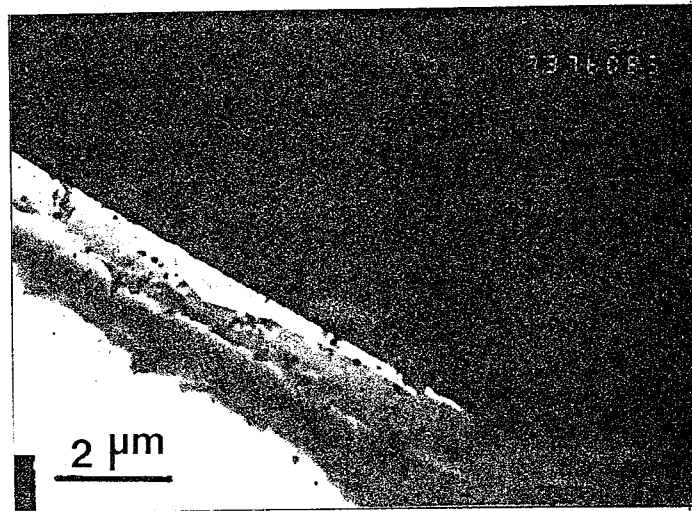


Fig 8.5 Crack propagation in the interface of SiC fibre /LCMAS I glass- ceramic composite after heat -treated

加，而是更有利于裂纹通过，裂纹扩展的路线变得更加曲折。在纤维补强复合材料的增韧机理中，纤维与基体的解离和纤维从基体中拔出对其断裂功和断裂韧性贡献最大，并且纤维从基体中拔出又以纤维与基体的解离为前提，因此，热处理的结果使纤维补强复合材料的力学性能提高。另一方面，在纤维补强复合材料的热处理过程中，一些晶核开始发育长大形成较大的晶粒，这些晶粒存在于纤维、基体的中间层，当裂纹沿纤维、基体界面开始扩展遇到这些晶粒时，裂纹就会绕晶粒扩展并产生弯曲和偏转（如图8-6所示），这也有利于纤维补强复合材料强度和断裂韧性的提高。

通过对SiC纤维/LCMAS I微晶玻璃基复合材料进行热处理发现纤维、基体中间层的晶化程度得到了提高，在中间界面层上有一些晶粒和微晶出现，中间界面层的电子衍射图谱（见图8-7）也可看到，除了一些衍射环外还有衍射斑点出现，这些实验结果与前面的X-ray衍射分析结果相符合。从纤维基体界面中间层的高分辨电镜照片上可以看出（如图8-8所示），当SiC纤维/LCMAS I微晶玻璃基复合材料在 960℃下处理一个小时后，

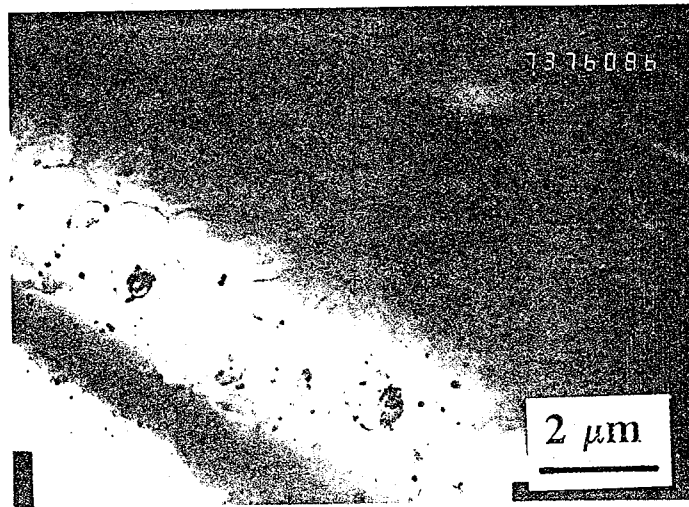


Fig 8.6 Crack deflection around particle in the interface of SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic composite

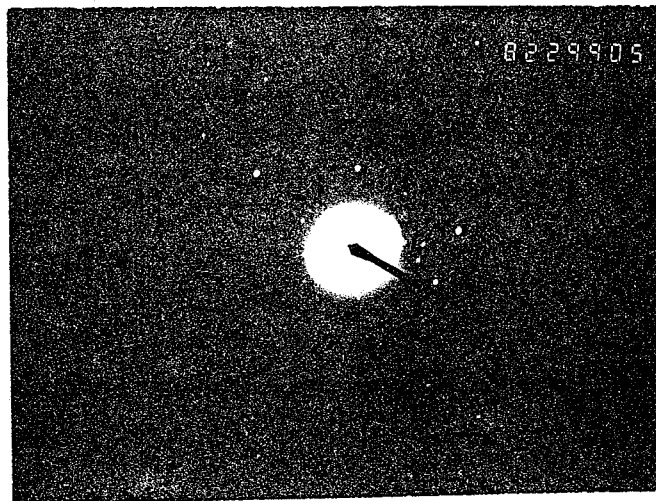


Fig 8.7 Electron diffraction pattern in the interface of interface of SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic composite after heat-treated

界面中间层的原子排列比未热处理时更加有序，并且形成的有序区域也较大，但是这些在热处理过程中析出的晶相发育得还不太完善，在晶粒的内部有大量的位错和反向畴等缺陷存在。

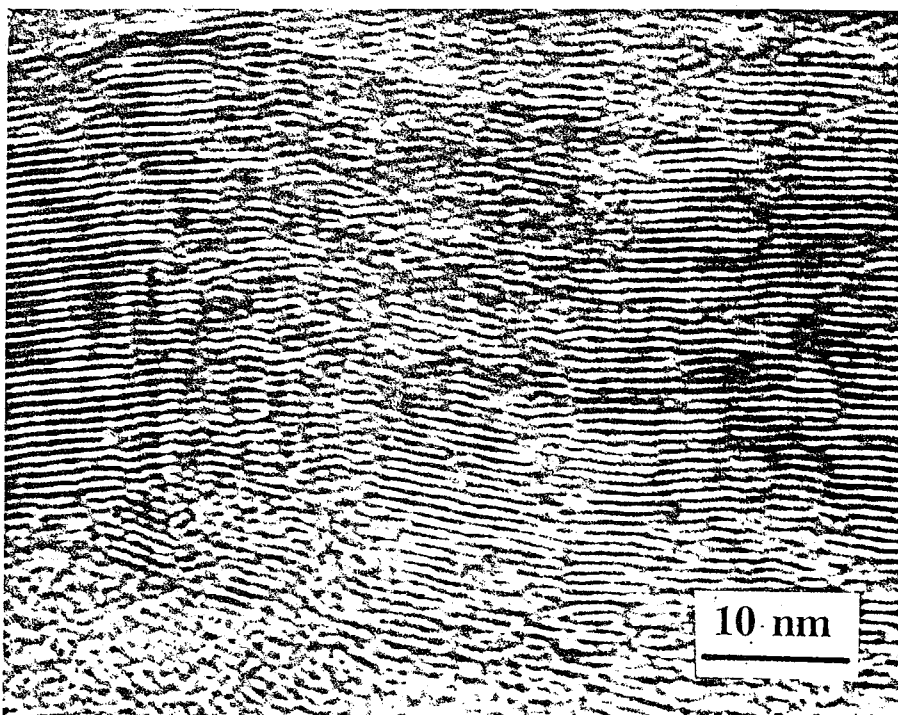


Fig 8.8 HREM analysis of the interface of SiC fibre /LCMAS I glass-ceramic composite after heat-treated

在对 SiC 纤维 /LCMAS II 微晶玻璃基复合材料的界面进行 TEM 观察时发现，在纤维和微晶玻璃基体之间也有一中间界面层存在，其厚度在 100~200nm 之间 (如图 8-9 所示)，并且纤维

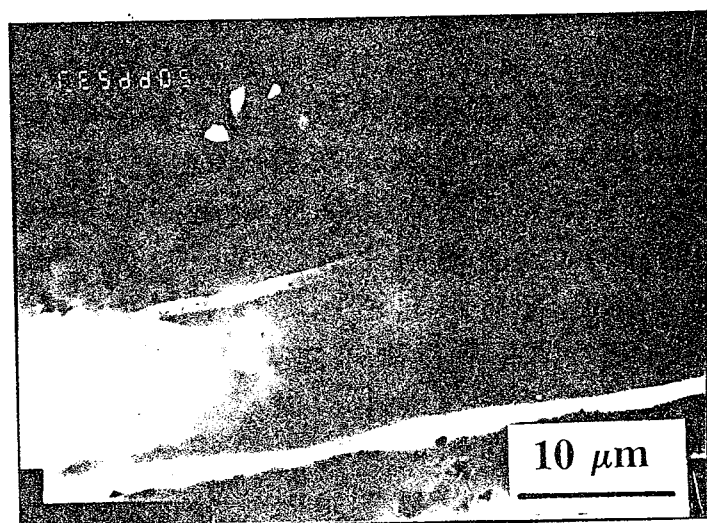


Fig 8.9 Interface bonding of SiC fibre/LCMAS II glass -ceramic composite

和基体与其中间界面层具有较清晰的结合面, SiC 纤维表面轮廓完整, 没有被基体和中间界面层侵蚀的迹象。LCMAS II 微晶玻璃和LCMAS I 微晶玻璃的主要区别在于LCMAS II 微晶玻璃外加了5wt%的MgO, 在微晶玻璃基体外加5wt%的MgO后, 它并没有对复合材料纤维、基体间的界面结合产生太大的影响, 该复合系统仍具有良好的化学相容性和较高的力学性能, 在 Nicalon SiC纤维含量为35Vol%时, 纤维补强复合材料的抗折强度和断裂韧性分别为584MPa和 $17.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

8.2 MAS微晶玻璃基复合材料的界面结合与显微结构

从一些文献上看, 以堇青石为主晶相的SiC 纤维补强微晶玻璃基复合材料, 在受到外力作用时多发生脆性断裂, 复合材料的力学性能也较差, 只是认为纤维与基体之间有较强的界面结合, 并未给出产生这种结合的原因。本工作在对 SiC 纤维/MAS微晶玻璃复合材料的研究中, 也发现纤维与基体之间有较强的界面结合, 基体较牢固地粘附在 SiC纤维表面, 甚至使纤维受到侵蚀。图8-10是SiC纤维/MAS微晶玻璃基复合材料纤维、基体界面结合的概貌, 从显微照片中可以看出, 尽管在复合材料超薄片试样加工过程中已有部分基体破碎和脱落, 但一些基体却仍能较牢固地粘附在SiC纤维的表面, 说明在SiC 纤维/MAS微晶玻璃基复合材料中, 纤维和基体确实有较牢固的结合。

通过对SiC纤维/MAS 微晶玻璃基复合材料的结合界面放大可以看出, 在纤维和基体之间有一厚度为 $0.8\sim 1\mu\text{m}$ 的中间界面层存在(如图8-11所示), 这个厚度要比SiC纤维/LCMAS 微晶玻璃基复合材料中间界面层的厚度厚得多, 并且这中间界面层与SiC纤维的结合界面之间也不那么清晰, 其中间也有一过渡层, 厚度在 $100\sim 150\text{nm}$ 之间, 由于纤维补强复合材料具有这样的界面, 使得纤维与基体之间的结合强度增强, 当基体裂纹扩展到复合材料的界面时, 纤维与基体难以发生解离致使纤维补强复合材料发生脆性断裂。

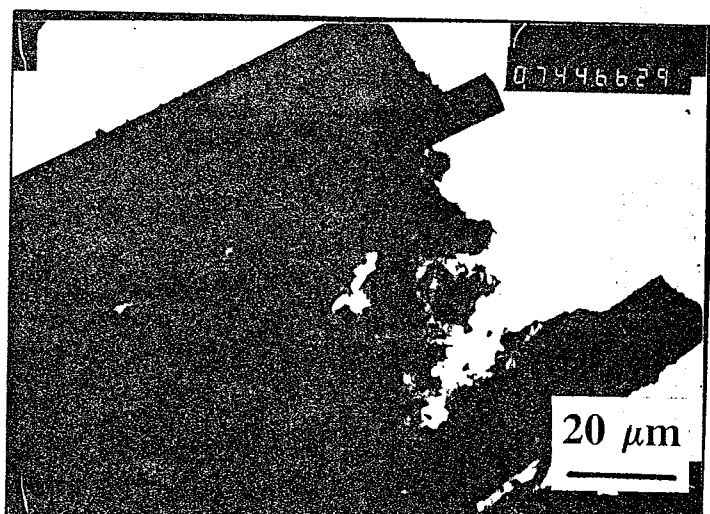


Fig 8.10 TEM photograph of SiC fibre/MAS glass- ceramic composite

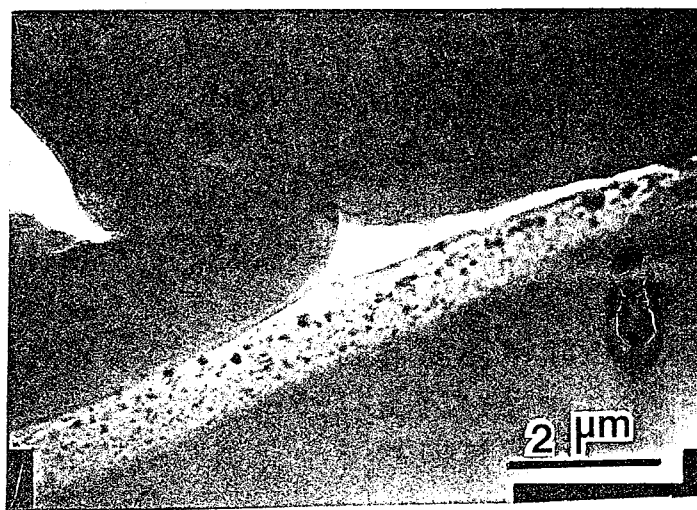


Fig 8.11 Interface of SiC fibre/MAS glass- ceramic composite

在SiC纤维/ MAS微晶玻璃基复合材料的制备过程中，为了降低纤维补强复合材料的烧结温度，微晶玻璃基体以玻璃的形式加入，在复合材料烧结时，基体在完成致密化的同时达到晶化，因此，在纤维补强复合材料的烧结过程中有一基体析晶过程，这一析晶过程也对复合材料的纤维、基体界面结合有严重的影响。从图8-12中可看到纤维补强复合材料的基体已以晶相

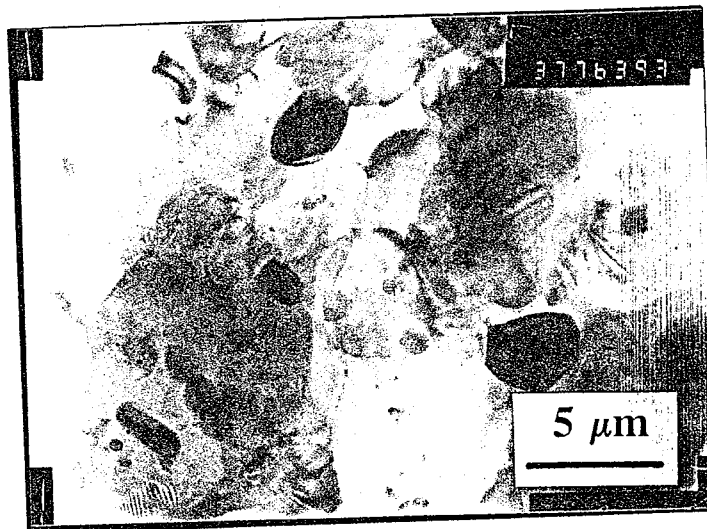


Fig 8.12 Microstructure of matrix in SiC fibre/MAS glass-ceramic composite

的形式存在，在SiC纤维/MAS微晶玻璃的烧结温度（1350℃，15 MPa，15 min）下，MAS 基体材料已形成以堇青石（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）为主晶相的微晶玻璃。

在前面的研究结果中可以发现，SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料具有良好的界面结合并显示出较高的力学性能，因此，为了改善纤维补强复合材料的界面结合和力学性能，本工作采用了表面涂覆LCMAS I 微晶玻璃的Nicalon SiC 纤维与MAS微晶玻璃基体复合，图8-13是Nicalon SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃/MAS 微晶玻璃基复合材料的TEM显微照片，从中可以看到，在SiC纤维表面涂覆LCMAS I 微晶玻璃后，这一涂层把SiC纤维和MAS微晶玻璃基体隔离开来，从LCMAS I 微晶玻璃基体剥落的SiC纤维表面上看，纤维的表面并没有受到MAS微晶玻璃基体严重的化学侵蚀。

图8-14是放大的SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃/MAS 微晶玻璃基复合材料的界面结合照片，在SiC纤维和MAS微晶玻璃之间有一较厚的中间层，这就是纤维补强复合材料制备前在 SiC纤维表面涂覆的LCMAS I 微晶玻璃，这一层与Nicalon SiC纤维有较弱的结合，以至于在纤维补强复合材料的超薄片加工时就出现剥落，在纤维和涂层的结合处也没有发现有明显的化学反应



Fig 8.13 TEM photomicrograph of SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic/MAS glass-ceramic composite

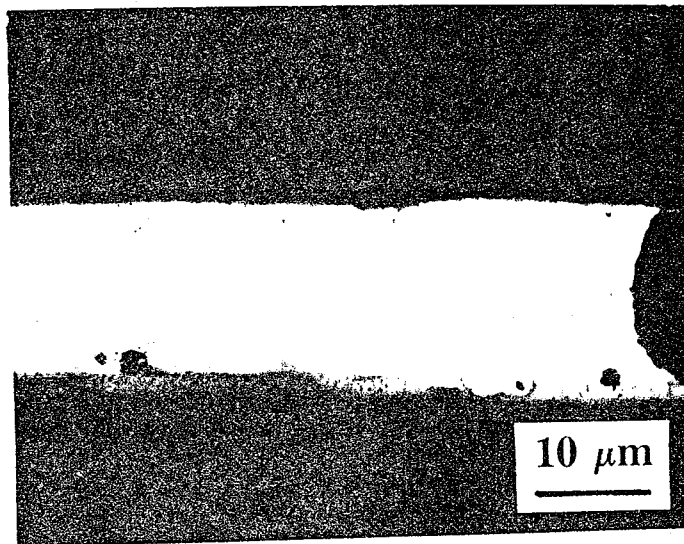


Fig 8.14 Interface bonding of SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic/MAS glass-ceramic composite

现象。从图8-15中也可以看出，在Nicalon SiC 纤维表面涂有LCMAS I 微晶玻璃后，裂纹可以通过LCMAS I 微晶玻璃涂层进行扩展，使纤维、基体间的界面结合强度减弱，纤维和基体更容易发生解离。由于在SiC纤维表面的LCMAS I 微晶玻璃涂得并不

是太均匀，在局部也会出现纤维与基体直接接触的现象，这时纤维就会受到 MAS微晶玻璃基体较严重的侵蚀，从而导致纤维和基体之间产生较强结合，如图8-16所示。

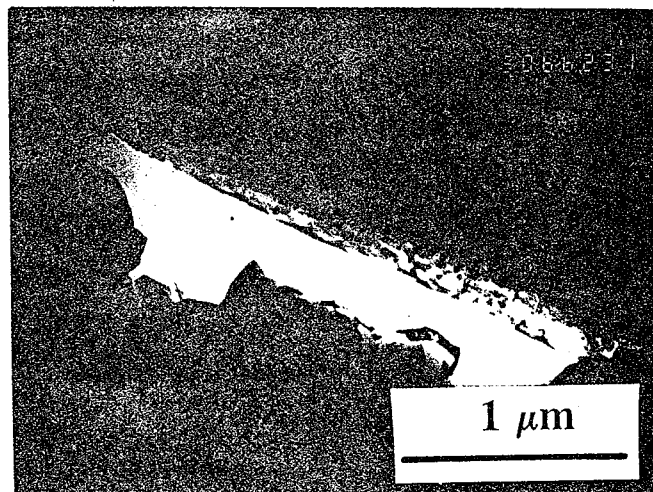


Fig 8.15 Crack propagation in the interface of SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic/MAS glass-ceramic composite

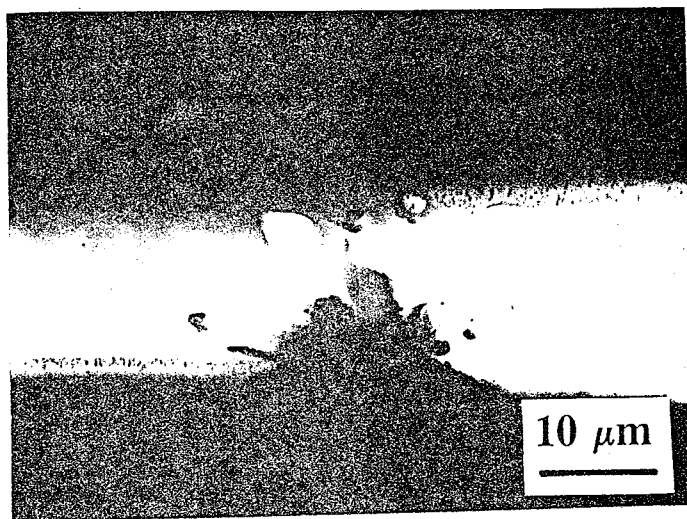


Fig 8.16 Reaction between SiC fibre and MAS matrix in SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic/MAS glass-ceramic composite

8.3 纤维补强复合材料界面的化学分析

在对纤维补强复合材料的界面进行观察中发现, SiC 纤维/LCMAS微晶玻璃基复合材料具有较弱的界面结合, 裂纹可以穿过纤维、基体的界面扩展, 而SiC纤维/ MAS微晶玻璃基复合材料, 在其烧结过程中, 形成较厚的界面中间层并且纤维和基体之间具有较高的结合强度, 本工作通过对纤维补强复合材料界面的微区分析, 对不同复合系统的纤维、基体界面形成过程进行了探讨。

为了了解SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料的界面形成过程, 对该纤维补强复合材料纤维、基体界面进行微区元素分析, 分析结果列于表8-1, 在SiC纤维、LCMAS I 微晶玻璃界面中所选区域见图8-17。

Table 8-1. STEM Analyses of SiC Fibre/LCMAS I Glass-Ceramic Composite Interfaces Areas

Point	1	2	3	4	5
	(mol%)				
Al	0.500	4.291	23.580	6.450	25.299
Si	99.500	95.071	74.760	26.861	74.701
Ca	—	0.202	0.255	6.824	—
Ti	—	0.436	1.405	59.865	—

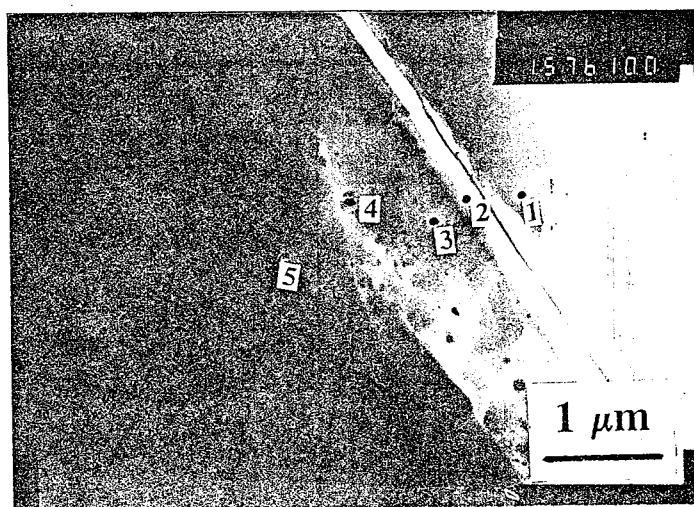


Fig 8.17 Analysis areas in the interface of SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic composite

从上述对SiC纤维、LCMAS I 微晶玻璃基体界面不同区域进行选点分析可以看出，在纤维、基体界面处形成的晶相中（区域4）富集了大量的Ti元素，说明 TiO_2 的加入有利于微晶玻璃的析晶， TiO_2 起到了晶核剂的作用；而在距离SiC 纤维较近的界面处（区域2），有大量的Si元素存在，其它元素所占比例都远低于微晶玻璃基体中的含量，有文献报导^[132]，在该纤维补强复合系统中基体会和纤维相互作用形成 SiO_2 和富C层，由于C元素较轻，仪器无法检测到，只是发现有大量的Si元素存在。

为了考察在纤维补强复合材料的烧结温度下Nicalon SiC 纤维与LCMAS I 微晶玻璃基体相互作用形成富C层的情况，对该纤维补强复合材料作了TG-DTA-MS(热重—差热—质谱)分析，分析结果列于图8-18。可以从上面看出，当温度为 $380 \sim 580^\circ C$ 之间时，纤维补强复合材料出现失重，与之相对应的 DTA曲线在 $473^\circ C$ 时有一明显的放热峰，在MS图谱中出现 CO_2^+ ($m/e = 44$) 和 C^+ ($m/e = 12$) 的正离子质谱峰，说明在这个温度下复合材料中有一定的C被氧化成 CO_2 气体从复合材料中逸出， C^+ 是 CO_2 碎片的离子质谱峰，这部分C是纤维补强复合材料中含有的游离 C，它的来源主要有两个方面，一是在纤维补强复合材料的烧结过

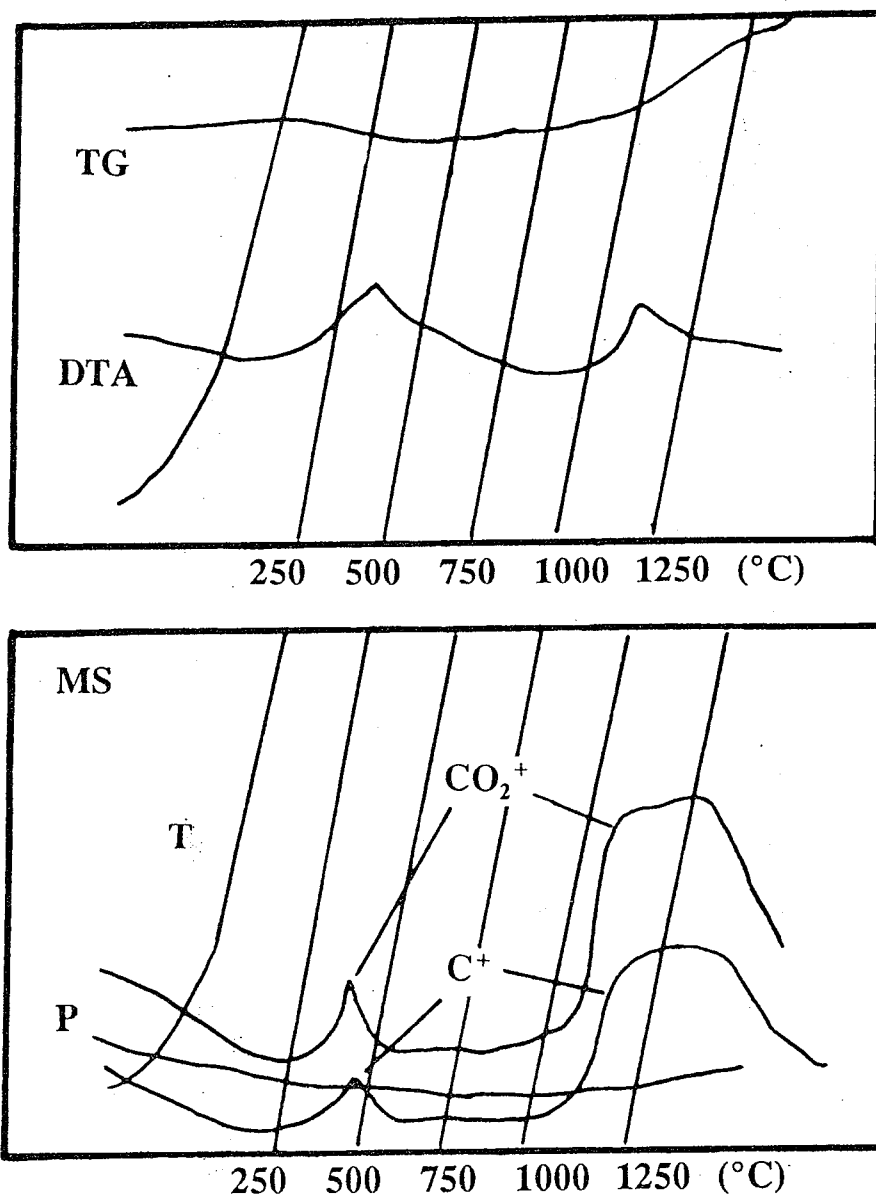
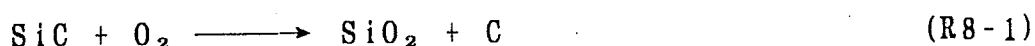


Fig 8.18 TG-DTA-MS pattern of SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic composite

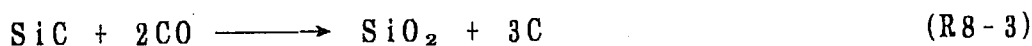
程中通过扩散使热压模具中的C渗入纤维补强复合材料， 其二是纤维补强复合材料在热压烧结温度下形成的C， 放热峰对应的是这部分游离C在空气中的氧化。

随着温度的继续升高, DTA 曲线在 1195 °C 左右出现放热峰, MS在1200°C时也出现了 CO_2^+ ($m/e=44$) 和 C^+ ($m/e=12$) 的不规则峰, 说明在温度为1200°C左右时又有一部分C被氧化或被离子轰击出来, 这部分C不再是纤维补强复合材料中固有的游离C, 它是在这一温度下新形成的C。在这个温度下, SiC 纤维与微晶玻璃基体相互作用, 在其界面上形成富C层, 这一在界面上形成的富C层在高温下氧化生成 CO_2 气体逸出, 并产生放热效应, 这一结果与前面Nicalon SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料的力学性能在烧结温度为1200°C时具有最大值相符合。

Nicalon SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料在较高的温度下烧结时, 在其表面形成富C层有两种途径, 一是SiC纤维中的O和微晶玻璃基体中的O通过扩散到达纤维表面与SiC 纤维直接发生化学反应, 生成C和 SiO_2 , 即化学反应为:



另一种途径是Nicalon SiC纤维中的游离 C和纤维、基体中的O首先发生化学反应形成CO, 然后, CO与SiC 再发生化学反应生成C和 SiO_2 , 即化学反应:



从图8-19中可以看出, 以上三个化学反应在纤维补强复合材料的烧结温度下都可以进行, 由此可见以上这两个途径都是有可能的, 但是, 以上的化学反应都有气相参加, 气相的分压对化学反应也有着严重的影响, 只有当 O_2 和CO 的分压达到一定的值时, 反应才能进行, 图7-20所示为纤维补强复合材料界面形成富C层的示意图, 通过纤维和基体中过量的O扩散到界面并与纤维发生上述化学反应在纤维、基体界面形成一富C层。

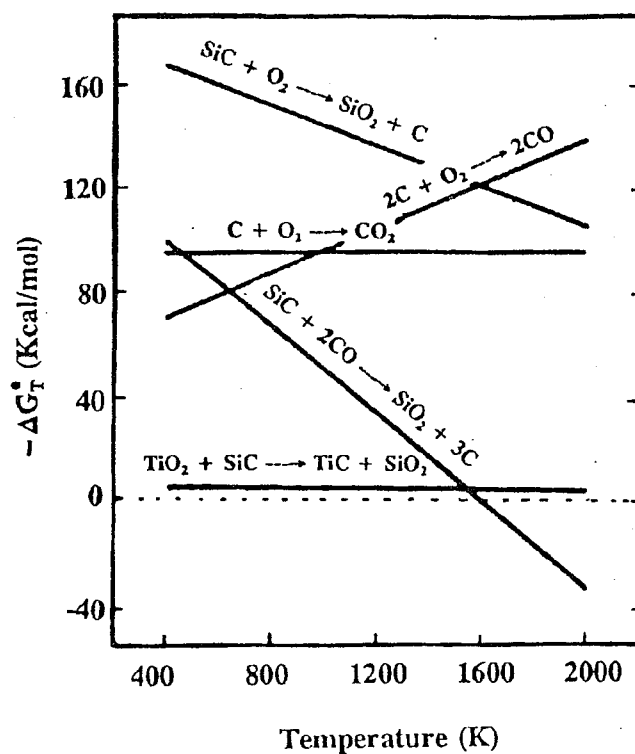


Fig 8.19 Free energy against temperature diagram for the reaction in SiC fibre/ glass-ceramic composite

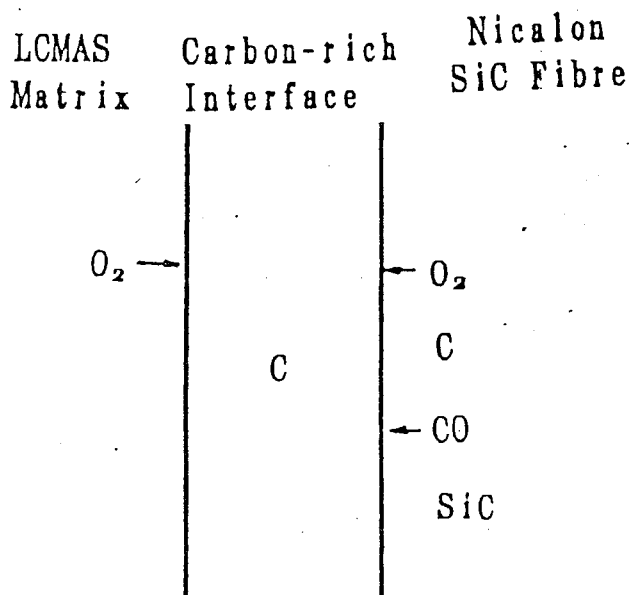


Fig 8. 20 Formation of carbon- rich layer in SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic composite

在对Nicalon SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃/MAS 微晶玻璃基复合材料的界面进行观察时, 发现当纤维表面的LCMAS I 微晶玻璃涂层完好时, 纤维和基体间没有严重化学反应的迹象, 在有破损的地方显现出较强的结合。为了弄清原因, 对该纤维补强复合材料的界面取点进行微区分析, 分析结果列于表 8- 2, 界面取点部位见图8-21。

Table 8-2. STEM Analyses of Nicalon SiC Fibre/LCMAS I Glass-ceramic/MAS Glass-ceramic Composite Interface Area

Point	1	2	3	6	5	4
	(mol%)					
Mg	0.112	0.302	9.184	3.150	—	—
Al	0.499	3.787	26.394	17.516	—	—
Si	99.389	95.911	64.422	77.653	53.363	100
Ti	—	—	—	1.681	46.637	—

从上面的分析数据中可以看出, 在SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃/MAS微晶玻璃基复合材料中, 离SiC纤维较远的 MAS 微晶玻璃基体中含有较低的Ti, 在SiC纤维表面的LCMAS I 微晶玻璃涂层和在涂层较完整的SiC纤维中, 没有Ti被检测出, 但是, 在Nicalon SiC纤维与MAS微晶玻璃基体相接触的地方, Ti的含量特别高, 在可测的元素中只有Si和Ti两种, 并且Ti元素的含量可高达46mol%以上, 在这些地方有大量的Ti富集, SiC 纤维和MAS微晶玻璃基体之间有较强的界面结合, 这说明MAS微晶玻璃与SiC纤维较强的界面结合与这富集的Ti有关。

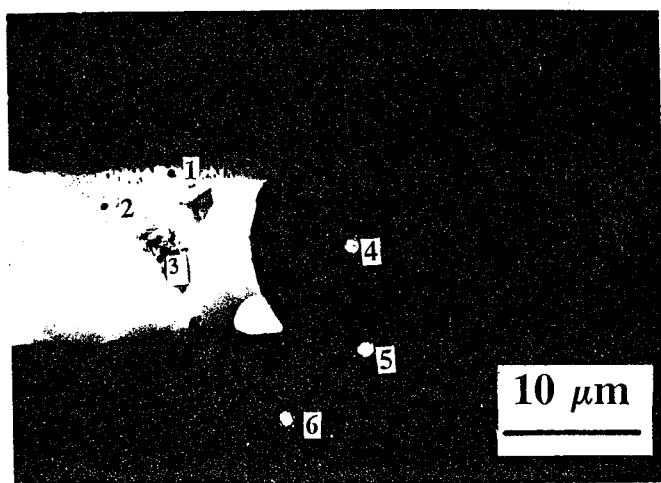
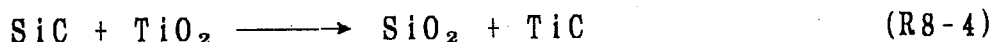


Fig 8. 21 Analysis areas in the interface of SiC fibre/LCMAS I glass-ceramic /MAS glass-ceramic composite

在SiC纤维与 TiO_2 之间能够发生的化学反应为:



通过对该化学反应进行热力学计算, 发现在该纤维补强复合材料的烧结温度下, 化学反应自由焓 $\Delta G_T^0 < 0$ (如图 8-19 所示), 说明此化学反应在纤维补强复合材料烧结时可以进行。其过程为, 在MAS微晶玻璃中加入的晶核剂, 在纤维补强复合材料的烧结温度下通过扩散到达SiC纤维的表面, 然后 TiO_2 与SiC发生化学反应生成 SiO_2 和TiC, 但由于O和C较轻, 在STEM分析中没有检测到。

结 论

1. 通过在工业废料LCAS玻璃中添加MgO可得到一系列具有不同热膨胀系数的微晶玻璃,这种工艺克服了传统工艺周期长,工艺过程复杂等缺点,适合于大批量地制备和生产微晶玻璃。并且发现在母体玻璃微晶化前和微晶化后添加MgO所得到的微晶玻璃晶相也有着明显的不同。随着MgO含量的升高,微晶玻璃的热膨胀系数也逐渐升高。

2. 在LCMAS II 微晶玻璃中加入Y-TZP之后,发现少量的Y-TZP加入可使材料的力学性能有较大幅度的提高,在Y-TZP含量为15wt%时,材料的强度和断裂韧性均达到最大值,继续增加Y-TZP的含量会由于它与LCMAS II 微晶玻璃间的热膨胀系数有较大差别而产生裂纹,材料力学性能降低。在Y-TZP含量超过75wt%时,材料力学性能随Y-TZP含量的增加而迅速提高。在Y-TZP/LCMAS II 材料的烧结温度下, ZrO_2 会与 SiO_2 发生反应生成 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 。

3. 通过Nicalon SiC纤维和C纤维与具有不同热膨胀系数的微晶玻璃复合得到了一系列具有优良力学性能的纤维补强复合材料,发现当纤维与基体之间的热膨胀系数相差较大时,纤维补强复合材料的强度和断裂韧性均不佳,在微晶玻璃基体的热膨胀系数与纤维的热膨胀系数接近并略低时,纤维补强复合材料可显示出最佳力学性能。

4. 通过力的平衡原理,对纤维补强复合材料进行受力分析,得到了纤维补强复合材料界面解离长度与纤维、基体界面结合强度之间的关系,纤维与基体之间的界面结合越弱、基体的弹性模量越高,纤维与基体越易解离。并根据应力集中解释了纤维、基体的界面结合强度对纤维补强复合材料强度的影响。

5. 通过对Nicalon SiC纤维补强微晶玻璃基复合材料进行微晶化处理,一方面可使微晶玻璃基体的晶化程度提高,另一方面使纤维补强复合材料的界面结合得到改善,纤维补强复合材料的抗折强度和断裂韧性在热处理后具有明显的提高,对于

SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料在热处理后抗折强度和断裂韧性可分别达到730MPa和 $22.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

6. 在研究纤维补强复合材料的界面结合强度对其力学性能的影响时,对SiC纤维/MAS微晶玻璃基复合材料进行涂层处理,发现当在SiC纤维的表面涂有C和 Nb_2O_5 时,界面结合改善不大,纤维补强复合材料的力学性能提高不大甚至出现降低,在纤维表面涂覆LCMAS I 微晶玻璃后,界面结合变弱纤维拔出增多,复合材料的力学性能得到明显的提高。在对纤维补强复合材料的界面结合强度进行测试时也发现, SiC纤维/LCMAS 系微晶玻璃基复合材料界面剪切应力较低,力学性能高, SiC纤维/MAS微晶玻璃基复合材料由于界面剪切应力太高而使复合材料具有较低的抗折强度和断裂韧性。

7. Nicalon SiC纤维/LCMAS I 微晶玻璃基复合材料具有良好的高温力学性能,在900℃以内抗折强度和断裂韧性变化不大,以后会由于微晶玻璃的软化使的复合材料的抗折强度和断裂韧性出现较大幅度的降低。

8. Nicalon SiC纤维/LCMAS系微晶玻璃复合材料,在适当的热压烧结条件下由于纤维和微晶玻璃基体中过量氧的存在,在其界面会通过发生化学反应形成一富C层,它的出现有利于纤维补强复合材料力学性能的提高。而Nicalon SiC纤维/MAS微晶玻璃基复合材料较低的力学性能是由于纤维基体之间有较强的界面结合,这种强的界面结合来源于MAS微晶玻璃中 TiO_2 与SiC纤维之间发生强烈的化学反应。