

硅酸铝纤维陶瓷基复合材料的性能研究^{*}Investigation on the Properties of Aluminium
Silicate Fiber Ceramic Matrix Composites陈 蓓^①
Chen Bei魏锡文^② ✓
Wei Xiwen胡学健^②
Hu XuejianTQ174.758
TB332

① 重庆大学资源综合利用工程研究中心, 重庆, 630044; ② 重庆大学化工学院, 第一作者 30 岁, 女, 硕士, 硕士

摘 要 研究了硅酸铝纤维加入量对陶瓷基复合材料强度和抗热震稳定性的影响。利用 x-rays、电镜等实验手段对纤维的补强增韧机理和断裂机理作了理论探讨。

关键词 陶瓷基复合材料; 强度 / 硅酸铝纤维; 抗热震性

中国图书资料分类法分类号 TQ174.22

ABSTRACT In this paper, via the study of effect of aluminium silicate fiber additives on the strength and the resistance to thermal shock of the ceramic matrix composites, using x-rays, SEA methods, the fiber's toughening and reinforcement mechanism, fracture mechanism are discussed.

KEYWORDS ceramic matrix composite; strength / aluminium silicate fibers; resistance to thermal shock

0 引 言

为了改善陶瓷材料的脆性性质, 提高其强度和韧性, 用高性能纤维增强陶瓷以获得高强度和高韧性的复合材料是陶瓷领域的发展方向。纤维增强陶瓷基复合材料是一种具有高强度、高抗氧化性能、耐高温、耐磨损以及热震稳定性较好的新材料。为了达到纤维增强的目的, 纤维与基体材料间必须满足两个条件^[1]: 首先是起增强作用的纤维弹性系数必须高于陶瓷基体的弹性系数; 其次是纤维与基体之间必须是相容的。由于这些条件的限制, 从改进强度性能方面发展金属纤维——陶瓷基复合材料, 希望不大, 只有陶瓷纤维——陶瓷基复合材料对强度的增强和其他性能的改善起到显著的作用^[2]。鉴于此, 我们进行了硅酸铝纤维陶瓷基复合材料的研究。

笔者从实际应用的需要出发, 为获得能在中温下(1 000℃)长期使用, 具有高强度、高抗热震稳定性的材料, 选择 $Al_2O_3-SiO_2$ 系统氧化物为基质相的基本组分, 与基质相的化学组成相匹配的硅酸铝纤维作为增强改性剂, 通过纤维加入对陶瓷基复合材料强度、热震稳定性等性能影响的研究, 对纤维的增强增韧机理及断裂机理作了理论探讨, 为改善陶瓷基复合材料的性能提供了理论依据。

1 硅酸铝纤维的性能

硅酸铝纤维是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的玻璃熔融物在骤冷条件下形成的玻璃体。其化学组成和物理性质见表 1 所示。

从热力学观点看,硅酸铝纤维这种玻璃体处于一种亚稳状态。当温度条件具备时,玻璃会部分转向结晶态,并伴随着放热和体积收缩。图 1 为选用硅酸铝纤维的差热分析曲线。

从曲线上可以看出,980℃时有一放热峰,这是由放出结晶热引起的,该峰值温度是莫来石生成温度。

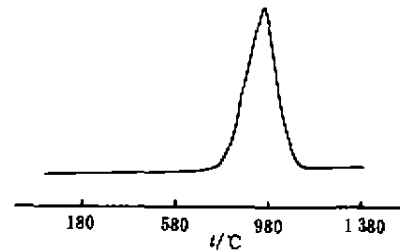


图 1 硅酸铝纤维的差热分析曲线

表 1 硅酸铝纤维的化学组成及物理性质

Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ (%)	纤维直径 (μm)	纤维长度 (mm)	高温收缩率(%) (1150℃×6h)	导热系数 ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) (700℃)	长期使用 温度(℃)
48.93	47.9	0.98	<0.5	2~4	50	3.6	0.15~0.17 (700℃)	1000

2 纤维加入对复合材料性能的影响

2.1 对强度影响

纤维作为增强材料早已用于金属材料、塑料、混凝土和耐火材料上,并且取得了明显效果。硅酸铝纤维作为增强组成部分,其加入量不能超过 20%(指与基料的重量百分比),否则就成为骨料。设计一组试验,结合粘土加入量不变,纤维按 0~20%加入,经成型、烧结后分别测定其强度值,结果见表 2 所示。

表 2 纤维加入量对材料强度影响

纤维加入量 (%)	0	3	6	9	12	16	20
抗折强度 (MPa)	9.5	9.8	10.5	11.5	8.5	6.8	5.4

从表中可以看出,随着纤维的加入,材料的强度得以提高,但当纤维加入量达到一定时(10%左右),材料的强度则随纤维进一步加入而降低。为了更进一步研究纤维的增强作用,在调节纤维加入量的同时,改变结合粘土的加入量,寻找结合粘土和纤维的最佳配合比例,最大限度地发挥纤维的增强作用。设计一组试验,结合粘土加入量选择 20%,15%,10%,5%,纤维对应为 5%,12%,15%,20%,其结果如图 2 所示。

从图中可以看出,结合粘土含量增加时,制品的强度增加,且随着纤维加入量的增加,材料强度相应增加,强度达到最大值的点向纤维增加的方向移动。当达到最大值时,强度降低也较平缓。因此,可以得出这样的结论,只有在结合粘土有足够数量时,才能显现出纤维的有

效增强作用。

2.2 对热震性影响

由于纤维具有分散裂纹和拉伸效果,有助于防止基体中裂纹的扩展,提高材料的抗热震性。为了定量说明材料抗热震性大小,用材料经受5次冷热震循环破坏后,强度残余率(即原始抗折强度和5次热震后强度残余值的比值)大小来判断。强度残余率越大,材料的抗热震性越好;反之,则越差。对第一组试验,在测定原始抗折强度的基础上,分别再测定5次热震后强度残余值,测定结果见图3所示。

从图中可以看出,虽然材料的强度和5次热震后的残余强度值在达到最高点后,都不同程度地呈下降趋势,但材料的抗热震性(从强度残余率体现)则随纤维的加入始终呈上升趋势。这说明,纤维的加入能有效地提高材料的抗热震性。

2.3 对导热系数和体积密度的影响

硅酸铝纤维作为一种良好的隔热保温材料(在700℃时)的导热系数仅为0.15~0.19 W/(m·K)。将纤维均匀分散在陶瓷基体中,从而降低材料的导热系数和体积密度是提高材料隔热性、保温性的较为有效的方法。纤维加入量越多,材料的隔热性越好。表3列出了纤维的加入对材料体积密度和导热系数的影响。

表3 纤维加入对材料体积密度和导热系数的影响

纤维加入量 (%)	0	3	6	9	12	16	20
体积密度 (g/cm ³)	2.11	2.08	2.06	2.03	1.95	1.88	1.78
导热系数 (W/(m·K))(800℃)	0.8163	/	0.5008	/	0.3120	/	/

从表中可以看出,随纤维的加入,制品的体积密度降低,导热系数降低更为明显。当纤维加入量为12%时,体积密度降低8%,导热系数却减少了61.7%。说明通过加入纤维来提高材料的隔热性,降低导热系数是一种行之有效的方法。

2.4 对制品组织的影响

为了进一步研究纤维加入对制品组织的影响,将纤维加入量为0,12%的试样分别在美

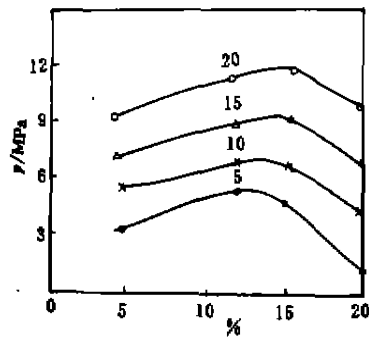


图2 结合粘土加入量对强度影响
注:1. 横坐标中的标值为纤维加入量的%
2. 图中数字为结合粘土加入量的%

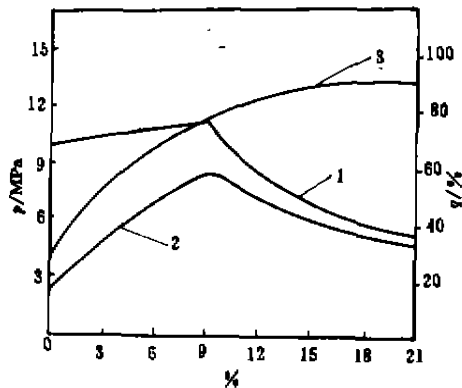


图3 纤维加入对材料强度和热震性影响
1—原始强度; 2—5次热震后残余抗折强度; 3—强度残余率(用q表示)
注:横坐标中的标值为纤维加入量的%

国 AMRAY 电镜和日本 D/Max-1200 全自动 x 射线衍射仪上进行分析,结果如图 4、图 5 和图 6 所示。

从图中可以看出,纤维在复合材料基体中呈无规则分散状分布,不加纤维制品的组织是由骨料颗粒和孔洞组成,加 12% 纤维制品的组织是由骨料颗粒、孔洞和无规则交叉分布的网络状纤维组成。纤维较均匀地分布在基体中,且与基体颗粒有较好的接触。交叉分布的纤维网络对裂纹扩展起到抑制作用。因此这种结构对材料韧性的增加是有利的。但当纤维加入量过多(>12%)时,由于作为基体骨料量减少致使材料强度降低,所以纤维加入对材料强度增加只在一定范围内起作用。

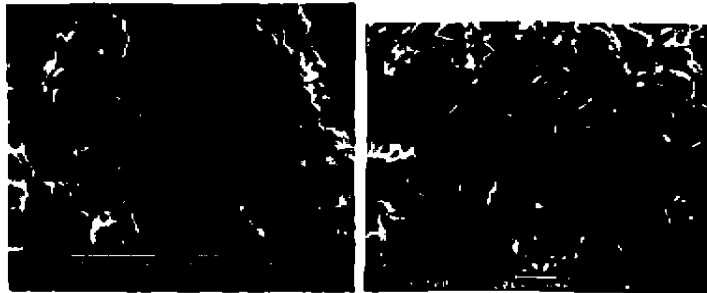


图 4 纤维加入量对制品显微组织的影响

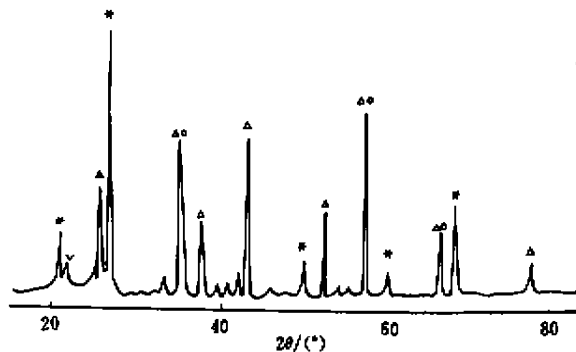


图 5 不加纤维试样的 x-rays 图

* —— 石英相 SiO_2 ; Δ —— 刚玉相 Al_2O_3 ; \circ —— 莫来石相 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

从图中可以看出,不加纤维的制品,组织中只出现石英相和少量刚玉相,石英相的相对含量较多。加入 12% 纤维的制品中,除石英相外,刚玉相出现量增多,同时还有少量莫来石晶相出现。这说明纤维的加入,引入少量莫来石相和刚玉相。莫来石晶体热膨胀系数较小 ($\alpha=5.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$),高温体积稳定性较好,它的形成对整个制品的热震稳定性和体积稳定性起良好的作用。刚玉相的膨胀系数 $\alpha=6.19 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,与莫来石较接近,只有石英膨胀系

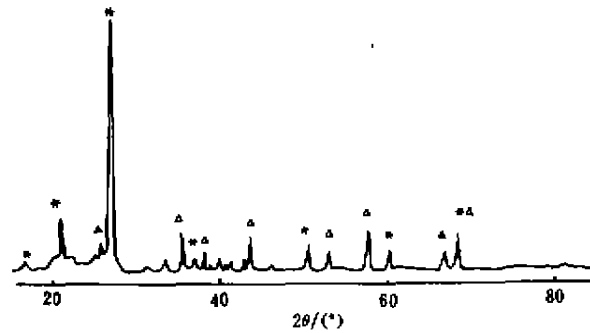


图6 12%纤维试样的 x-rays 图

*——石英相 SiO_2 ; \triangle ——刚玉相 Al_2O_3 ; \circ ——莫来石相 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

数 $\alpha=13.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的一半,两相之间热膨胀系数不匹配,受到热应力时在石英相周围易形成裂纹,反复的热震,使得裂纹扩展而导致最后材料断裂。而刚玉相和莫来石相之间膨胀系数相匹配,且相互交织成较致密的网络状结构,能起到较强的增韧作用。因此,从材料组织来说,加入纤维后,材料的石英相下降,莫来石和刚玉相增加,从而增强制品的热震稳定性。

3 纤维陶瓷基复合材料增韧增强断裂机理探讨

从上面的实验结果及分析可以看出,适量陶瓷纤维的加入能提高材料的强度和热震稳定性。关于纤维增强陶瓷基复合材料补强增韧机理已有不少解释,归纳起来有负荷传递、基质预应力化、裂纹偏转、拔出效应和架桥效应等^[1]。纤维的补强增韧是一个非常复杂的过程,在不同条件下其补强增韧机理不同。我们认为,纤维的增强是通过界面效应取得的。纤维的特性和纤维—基体界面结合状况对材料的性质起决定性作用。材料的断裂主要是应力在各种界面——包括缺陷、晶界和畴界所形成的界面,是上应力积聚的结果。纤维表面的析晶和界面两边陶瓷相的“弥合”作用,阻止了基体裂纹的进一步扩展,同时又不影响热冲击通过界面进行能量的分散或吸收,从而使材料具有高的抗热震稳定性。

纤维陶瓷基复合材料较大改善了原来陶瓷材料的脆性性质,提高了它的韧性和热稳定性,陶瓷纤维作为分散在陶瓷基体中的主要成分,它的断裂和粉化将直接影响着复合材料的使用性能。对纤维陶瓷基复合材料断裂机理的研究,是为了更好发挥纤维在陶瓷基体中的增韧增强作用。

图7为制品经5次 $850^\circ\text{C} \times 0.5 \text{h}$ 冷热震循环后制品组织结构。从图中可以看出,制品经过5次 $850^\circ\text{C} \times 0.5 \text{h}$ 冷热震循环破坏后,原来光滑的纤维表面变得粗糙和有裂缝出现,说明纤维表面有晶体析出,随着晶体长大,纤维的强度下降,当晶体大到一定程度,即接近纤维直径时,纤维强度下降到不能承受分布在它上面的内应力,从而使纤维断裂甚至粉化。复合材料基体中大量纤维的断裂和粉化,致使整个制品强度下降,最后断裂。这就是纤维在材料中的断裂机理。



图7 经5次850℃×0.5h冷热震循环后制品结构

从以上分析看出,为充分发挥纤维在复合材料中的优越性,必须尽可能提高纤维的纯度和加强纤维与基体界面的结合性。对纤维增韧增强机理和断裂机理的研究,将更好促进复合材料开发与应用。

4 结 论

1) 纤维加入能有效地改善陶瓷材料的脆性性质,提高其强度和抗热震性。研究表明,加入10%~12%的陶瓷纤维对材料性能改善最显著。

2) 对纤维增强增韧机理研究分析表明:纤维加入,明显增加了对材料强度和热稳定性有利的莫来石晶相和刚玉晶相,同时还对界面裂纹起“弥合”作用,从而达到增强增韧目的。提高纤维的纯度和加强纤维——基体界面的结合,将进一步改善复合材料的性能。

参 考 文 献

- 1 Krull V A. Keramischer Faserverbund Statt Metallischer Superlegierung. VDI-N, Paris, 1989, (7): 7
- 2 Becher P F, Hsueh C H. Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites. J Am Ceram Soc, 1988, 71(12), 1050~1061
- 3 黄勇. 晶须(纤维)补强陶瓷基复合材料的评述. 硅酸盐通报, 1991, (2): 22