

耐高温复合材料与力学行为讲义

课程简介（中/英文）：复合材料尤其是超高温陶瓷基复合材料在航空航天领域有广阔的应用前景。本课程主要介绍超高温陶瓷基复合材料基本知识和分析方法，包括复合材料原理，发展趋势，本征性能，表征方法，环境失效机制、环境损伤演变和寿命模型等。课程要求学生学习和掌握超高温陶瓷基复合材料的基本概念、理论和分析方法的入门知识。学生不仅对复合材料原理有全面了解、认清超高温陶瓷基复合材料新的发展方向，而且学会用力学的观点和方法去观察、思考和分析超高温陶瓷基复合材料的环境失效机制及性能演变，用力学方法有效地解决工程实际问题，为超高温陶瓷基复合材料设计、表征和模拟奠定基础。

第一章 总论

1.陶瓷材料

陶瓷材料是除金属和高聚物以外的无机非金属材料通称。传统上，陶瓷的概念是指以粘土及其天然矿物为原料，经过粉碎混合、成型、焙烧等工艺过程所制的各种制品。亦称为“普通陶瓷”或传统陶瓷。先进陶瓷是采用高度精选或合成的原料，具有精确控制的化学组成，按照便于控制的制造技术加工、便于进行结构设计，并且有优异特性的陶瓷。

陶瓷材料通常由三种不同的相组成：晶相、玻璃相和气相。

晶相是陶瓷材料中主要的组成相，决定陶瓷材料物理化学性质的主要是晶相。玻璃相的作用是充填晶粒间隙、粘结晶粒、提高材料致密度、降低烧结温度和控制晶粒的生长。气相是在工艺过程中形成并保留下来的。先进陶瓷材料中的残留气孔难以避免。

陶瓷材料的结合键特点

陶瓷材料的主要成分是氧化物(ZrO_2 等)、碳化物(HfC 等)、氮化物(BN 等)、硅化物(MoSi_2)等，因而其结合键以离子键(如 Al_2O_3)、共价键(如 Si_3N_4)及两者的混合键为主。

陶瓷材料的性能特点

- ☉ 高硬度→优异的耐磨性
- ☉ 高熔点→杰出的耐热性
- ☉ 高的化学稳定性→良好的耐蚀性

☺ 高的强度

☺ 良好的物理性能(电、磁、声、光、热等)

☹ 脆性大、塑韧性低

(1) 按化学成分分类

<1> 氧化物陶瓷

氧化物陶瓷种类繁多，是最常见的一种陶瓷材料。最常见的氧化物陶瓷有 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 及莫来石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)、尖晶石 (MgAl_2O_4) 等。其中， Al_2O_3 和 SiO_2 因制备工艺成熟，已被广泛应用于民用领域。

<2> 氮化物陶瓷

氮化物陶瓷中 Si_3N_4 应用最为广泛。它具有优良的综合力学性能和耐高温性能。此外， TiN 、 AlN 、 BN 等氮化物陶瓷的应用也趋于广泛。 TiN 、 AlN 常用物理沉积方法涂覆于硬质合金刀具表面，大大提高了刀具的耐磨性和使用寿命。六方 BN 具有与石墨相似的层状晶体结构，还具有较好的抗氧化性能，成为复合材料较好的界面相候选材料，显著提高复合材料的力学性能。立方 BN 因具有类似金刚石结构，是一种优良的超硬材料，在材料加工领域具有广阔的应用前景。

<3> 硼化物陶瓷

硼化物陶瓷具有高熔点，化学稳定性好和优异的力学性能，因制备工艺限制应用并不广泛，常作为第二相制备超高温陶瓷。

<4> 碳化物陶瓷

碳化物陶瓷如 ZrC 、 HfC 、 TaC 、 SiC 等具较高的熔点，其中 HfC 熔点为 3890°C ，是已知单一化合物中熔点最高的， ZrC 熔点为 3540°C 。还有碳化物陶瓷具有高硬度、高的化学稳定性、耐蚀、耐热冲击和优异的抗烧蚀性能，使得它们在极端高温条件下具有很大的应用潜力。其中， SiC 具有高熔点、高模量、高强度、耐磨损和优良的高温力学性能等优点，是目前最常见的陶瓷基复合材料的基体材料。

<5> 硅化物陶瓷

硅化物陶瓷， MoSi_2 、 WSi_2 等在高温下较低的陶瓷氧化速率，尤其是高温氧化后生成薄的无定形 SiO_2 具有很低的氧扩散系数，并且能够填充材料中的裂纹等缺陷，是一类具有良好的抗氧化性能的陶瓷材料，常用作发热体材料。

(2) 按性能用途分类

<1> 结构陶瓷

结构陶瓷主要是使用陶瓷的力学性能，如强度、硬度、耐磨性、耐高温性能（抗氧化、抗烧蚀）等，主要用作制造结构零部件。上面提到的按化学成分分类的五类陶瓷均可作为结构陶瓷。

<2> 功能陶瓷

功能陶瓷主要使用陶瓷的物理性能，如热性能、电性能、光性能、磁性能、生物性能等。铁电陶瓷主要利用其电磁性能，用来制造电磁元器件；热敏陶瓷利用电阻随温度变化特性，用来制造温度传感器、温度测量等元件；生物陶瓷利用生物相容性，用来制造人工关节和人工牙齿等。

2. 陶瓷基复合材料

复合材料

复合材料的定义：

国际标准化组织：

由两种以上在物理和化学上不同的物质组合起来而得到的一种多相固体材料。

复合材料各个组分相之间不是简单的加和，而是在总体性能和结构上有着重要的改进。

《材料大词典》：

复合材料是根据应用进行设计，把两种以上的有机聚合物材料或无机非金属材料或金属材料组合在一起，使其性能互补，从而制成的一类新型材料。

《材料科学技术百科全书》：

复合材料是由有机高分子、无机非金属材料或金属等几类不同材料通过复合工艺组合而成的新型材料。它既保留原组成材料的重要特色，又通过复合效应获得原组分所不具备的性能。可以通过材料设计使各组分的性能互相补充并彼此关联，从而获得更优秀的性能，与一般材料的简单混合有本质区别。

复合材料的特点：

- 1) 复合材料是由两种或两种以上不同性能的材料组元通过宏观或微观复合形成的一种新型材料，组元之间存在着明显的界面；
- 2) 复合材料中各组元不但保持各自的固有特性，而且可最大限度发挥各种材料

组元的特性，并赋予单一材料组元所不具备的优良特殊性能；

3) 复合材料具有可设计性是其最大的特点。可以根据使用条件要求进行设计和制造，以满足各种特殊用途，从而极大地提高工程结构的效能。

复合材料组成：

基体——连续相

增强体——分散相

也称为增强材料、增强剂、增强相等

显著增强体的性能：

多数情况下，分散相较基体硬，刚度和强度较基体大。

可以是纤维及其编织物，也可以是颗粒状或弥散的增强体。

在基体和增强体之间存在着**界面**。

复合材料要素：

- 基体 \Rightarrow 成形和防护
- 增强体 \Rightarrow 承载
- 界面 \Rightarrow 传力

复合材料的命名：

1) 强调基体时以基体材料的名称为主。如树脂基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料等。

2) 强调增强体时以增强体材料的名称为主。如玻璃纤维增强复合材料、碳纤维增强复合材料、陶瓷颗粒增强复合材料等。

3) 基体材料名称与增强体材料并用。这种命名方法常用来表示某一种具体的复合材料，习惯上把增强体材料的名称放在前面，基体材料的名称放在后面。

例如，碳纤维和碳构成的复合材料叫“碳 / 碳复合材料”。碳化硅纤维和碳化钎构成的复合材料叫“碳化硅纤维/碳化钎复合材料”。如果用英文命名，碳 / 碳复合材料可以为“Carbon/carbon composites”，“碳化硅纤维/碳化钎复合材料”为“SiC/HfC composites”。

复合材料分类：

复合材料常见的分类方法有以下几种：

按增强材料形态分为以下三类

纤维增强复合材料：

a. 连续纤维复合材料：作为分散相的长纤维的两个端点都位于复合材料的边界处；

b. 非连续纤维复合材料：短纤维、晶须无规则地分散在基体材料中；

颗粒增强复合材料：微小颗粒状增强材料分散在基体中；

c. 板状增强体、编织复合材料：以平面二维或立体三维物为增强材料与基体复合而成。

其他增强体：层叠、骨架、片状、天然增强体。

按材料作用分两类：

① 结构复合材料；

② 功能复合材料。

复合材料是一种新型的材料，目前复合材料最主要的应用领域是宇宙航空材料。能源和空天推进系统的热端部件和高温热防护系统要求材料具有高熔点、高比强度、高比模量、抗氧化、抗热震、抗烧蚀和耐化学腐蚀等性能。陶瓷材料特有的共价键和离子键结构使其具有耐高温、低密度、高比强、高比模、高硬度、抗氧化、耐腐蚀、耐磨损等优异性能。然而，陶瓷材料存在致命弱点，即脆性大和可靠性差。高键能使得陶瓷材料具有很强的缺陷敏感性，而缺陷敏感性又与缺陷的体积大小有显著关系，也就是陶瓷材料的强度取决于缺陷最大尺寸而不是缺陷数量。高模量使得陶瓷材料具有很强的裂纹敏感性，而裂纹敏感性与能量累计有显著关系，及陶瓷材料的裂纹扩展取决于能量大小而不是最大应力。因此，陶瓷材料脆性主要表现为缺陷极易导致裂纹的萌生和扩展。

为克服陶瓷材料存在的脆性大和可靠性差致命弱点，要求陶瓷材料兼具自身优异性能和类似金属的断裂行为、对裂纹不敏感、没有灾难性损毁等特点，发展出了陶瓷基复合材料。与非氧化物陶瓷基复合材料（Non-oxide CMC）相比，虽然氧化物陶瓷基复合材料（Oxide-CMC）在氧化性环境下性能更为稳定，但是它的力学性能，特别是抗高温蠕变能力差，最高使用温度低，密度较高。因此，非氧化物陶瓷使其复合材料更具潜力，如表 1-1 所示。

表 1-1 高温陶瓷的热性能和力学性能

陶瓷材料	熔点 (°C)	焓 (KJ/mol)	热膨胀系数 (10 ⁻⁶ /K)	导热率 (W/cm·K)	密度 (g/cm ³)	比热容 (J/mol·K)	模量 (GPa)
ZrB ₂	3000	323.62	5.9	0.579	6.09	48.66	495
HfB ₂	3100	334.6	6.3	0.510	11.28	49.97	479
TiC	3140	184.86	7.95	0.068	4.93	33.04	494
WC	2870	46.15	3.84	0.293	15.77	35.51	737
SiC	2700	502.6	4.50	0.698	3.2	67	460
ZrC	3540	197.86	7.01	0.117	6.73	37.99	410
TaC	3880	144.73	7.09	0.219	14.1	36.91	550
HfC	3890	230.06	6.80	0.163	12.67	40.53	514

陶瓷材料增韧途径

<1> 颗粒弥散强韧化

在基体中添加具有一定颗粒尺寸的微细粉料，达到增韧的效果，这称为颗粒增韧又称弥散增韧。这种细粉料可以是金属粉末，也可能是非金属颗粒，一般都能提高韧性以及断裂强度。研究表明颗粒增韧机制可以归结为非相变颗粒的应力诱导微开裂增韧、残余应力场增韧、裂纹偏转和裂纹桥联增韧、延性颗粒增韧以及纳米颗粒的微细化增韧。

<2> 相变强韧化

相变增韧是利用相变材料发生相变时伴随着体积和形状的变化，吸收能量减缓裂纹尖端应力集中，阻止裂纹扩展，提高陶瓷韧性达到增韧效果。由于氧化锆具有特有相转变，可通过向陶瓷基体中加入一定量的四方氧化锆，可以达到相变增韧的效果。

<3> 层状强韧化

层状增韧是近年来研究的非常热门的增韧方式，主要是利用仿生学方法通过对贝壳等天然层状材料的模拟。层状复合材料的增韧原理与消除缺陷提高力学性能的方法有本质不同，主要包括弱夹层裂纹偏转增韧、延性夹层裂纹桥联增韧和界面残余应力增韧等三种增韧机制。

弱夹层裂纹偏转增韧是指在高强、高硬的基体层间引入较薄的弱界面层，当材料受力时，裂纹在材料中扩展，当扩展到弱界面层时，将沿弱界面长距离扩展，并发生偏转。裂纹的频繁扩展、偏转，延长了裂纹扩展路径，提高了断裂功，同时裂纹从一个应力状态有利的方向转向另一个应力状态不利的方向扩展时，将导致扩展阻力的明显增大，材料因此得到韧化。

夹层裂纹桥联增韧主要是利用延性层在破坏以前，可以发生较大程度的塑性变形来消耗和吸收能量，从而提高断裂韧性；同时在塑性变形区导致裂纹尖端屏蔽，使裂纹钝化，并在裂纹尾部被拉伸和形成桥联，减缓裂纹扩展速度，阻止裂纹进一步张开，提高材料的断裂韧性。

界面残余应力增韧就是利用层状复合陶瓷材料的基体层与引入的夹层之间的物性失配以及某层的相变而使层间产生应变差，引入残余应力增韧增强陶瓷材料。

<4> 纤维强韧化

纤维增韧主要是指向脆性材料中加入高弹性模量的晶须、短纤维、长纤维形成均匀复合材料。当材料受力时，高强高模量的纤维可以承受大部分的力，减少了陶瓷等脆性材料的受力；同时纤维还可以阻止裂纹扩展，吸收能量，提高抗破坏能力，此外无机材料在断裂时会有纤维拔出的过程，吸收大量能量，提高韧性。在纤维增韧时一定要合理的处理好纤维增强体与陶瓷基体的表面结合性，如果界面结合过弱，受力时纤维会被拔出不会起到增强体的作用，相反还会因为结合力弱形成缺陷降低韧性与强度；若界面结合力过强，裂纹扩展到界面时不会发生偏转，则断裂情况与单相陶瓷相近，未起到增韧的效果。只有界面结合适中时才能达到增韧的效果。

3. 陶瓷基复合材料增韧原理

陶瓷具有优秀的力学性能、耐磨性好、硬度高及耐腐蚀性好等特点，但其脆性大，耐热震性能差，而且陶瓷材料对裂纹、气孔和夹杂等细微的缺陷很敏感。陶瓷基复合材料使材料的韧性大大改善，同时其强度、模量有了提高。颗粒增韧陶瓷基复合材料的弹性模量和强度均较整体陶瓷材料提高，但力 - 位移曲线形状不发生变化；而纤维陶瓷基复合材料不仅使其弹性模量和强度大大提高，而且还改变了力-位移曲线的形状（图 1-1）。纤维陶瓷基复合材料在断裂前吸收了大

量的断裂能量，使韧性得以大幅度提高。

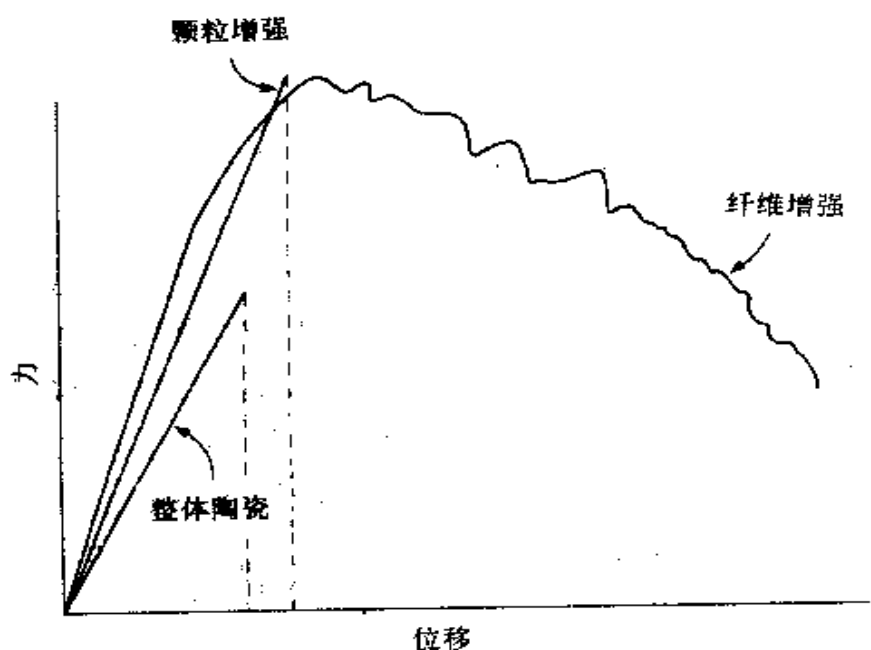


图 1-1 陶瓷基复合材料的力-位移曲线

(1) 颗粒增韧

<1> 非相变第二相颗粒增韧

1) 微裂纹增韧

影响第二相颗粒增韧效果的主要因素是基体与第二相颗粒的弹性模量、热膨胀系数以及两相的化学相容性。其中化学相容性是复合的前提。两相间不能有过度的化学反应，同时保证具有合适的界面结合强度。弹性模量只在材料受外力作用时产生微观应力再分布效应；热膨胀系数失配在第二相颗粒及周围基体内部产生残余应力场是陶瓷得到增韧的主要根源。

假设第二相颗粒与基体不存在化学反应，但存在着热膨胀系数的失配，由于冷却收缩的不同，颗粒将受到一个应力。当颗粒处于拉应力状态，而基体径向处于拉伸状态、切向处于压缩状态时，可能产生具有收敛性的环向微裂（图 1-2a）；当颗粒处于压应力状态，而基体径向受压应力，切向处于拉应力状态，可能产生具有发散性的径向微裂（图 1-2b）。若径向微裂纹向周围分散，则更容易相互连通而形成主裂纹。但在同等条件下容易产生环向微裂纹。

当陶瓷材料受到张应力的作用时，在主裂纹的尖端形成塑性区，在塑性区内，原先存在大量的微裂纹发生延伸，增加许多新的裂纹表面，吸收大量的弹性应变能，从而引起陶瓷断裂韧性的增加。在张应力作用下，延伸后形成的较大微裂纹

将与主裂纹汇合，导致主裂纹的扩展路径发生扭曲和分叉，增加裂纹的扩展路径，吸收更多的弹性应变能，从而导致材料断裂韧性的进一步提高。

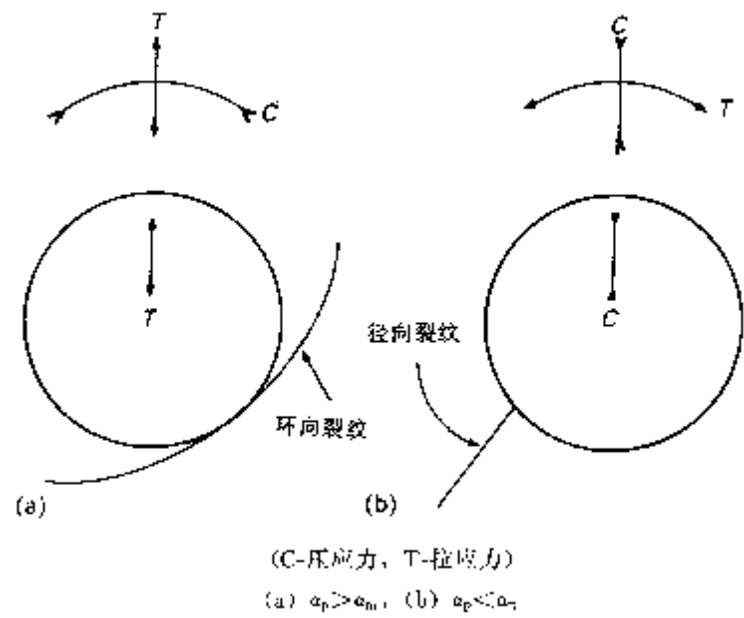


图 1-2 应力分布及在球状颗粒周围形成的裂纹

2) 裂纹偏转和裂纹桥联增韧

裂纹偏转是一种裂纹尖端效应，是指裂纹扩展过程中当裂纹遇上偏转元（如增强相、界面等）时所发生的倾斜和偏转。 裂纹桥联是一种裂纹尾部效应。它发生在裂纹尖端，靠桥联元（剂）连接裂纹的两个表面并提供一个使裂纹面相互靠近的应力，即闭合应力，这样导致强度因子随裂纹扩展而增加。裂纹桥联可能穿晶破坏，也有可能出现互锁现象，即裂纹绕过桥联元沿晶发展（裂纹偏转）并形成摩擦桥（图 1-3）。裂纹桥联增韧值与桥联元（剂）粒径的平方根成正比。

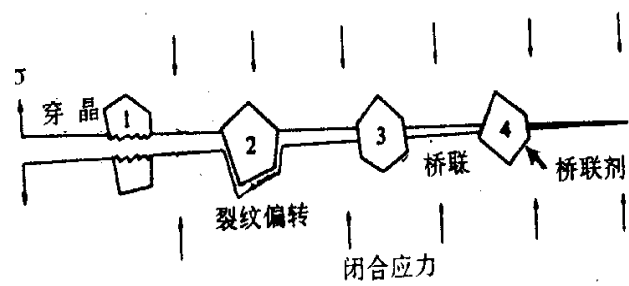


图 1-3 裂纹偏转及桥联机理

3) 延性颗粒增韧

在脆性陶瓷基体中加入第二相延性颗粒能明显提高材料的断裂韧性。其增韧机理包括由于裂纹尖端形成的塑性变形区导致裂纹尖端屏蔽以及由延性颗粒形成的延性裂纹桥。当基体与延性颗粒的 α 和 E 值相等时，利用延性裂纹桥可达最佳增韧效果。但当 α 和 E 值相差足够大时，裂纹发生偏转绕过金属颗粒，增韧效果较差。

4) 纳米颗粒增强增韧

纳米颗粒的尺寸效应和晶界效应具有显著的强韧性效果。由于纳米陶瓷颗粒巨大的表面积和表面活性是使晶粒在烧结过程中容易长大，解决单相纳米陶瓷脆性和可加工性的努力并未取得实质性进展。因此，多相多晶陶瓷中只要有一相的尺度在纳米级，即称为纳米复相陶瓷。然而，纳米复相陶瓷增强效果非常显著，而增韧效果并不显著。这主要是因为，纳米颗粒大幅度减少去缺陷尺寸，但不能有效增加裂纹扩展路径。

<2> 相变增韧

当将氧化锆颗粒加入其它陶瓷基体中时，氧化锆的相变使陶瓷的韧性增加。

单斜相(m) ZrO_2 , $1170^\circ\text{C} \rightarrow$ 四方相(t) ZrO_2 ; $2370^\circ\text{C} \rightarrow$ 立方相 ZrO_2 。
t-m 转变具有马氏体的特征，伴随有 3-5% 的体积膨胀。这一相变温度正处在室温与烧结温度之间，对材料的韧性和强度有很大影响。 ZrO_2 发生 t-m 相变时体积膨胀，使基体产生微裂纹，增加了材料的韧性，但使强度有所下降（图 1-4）。

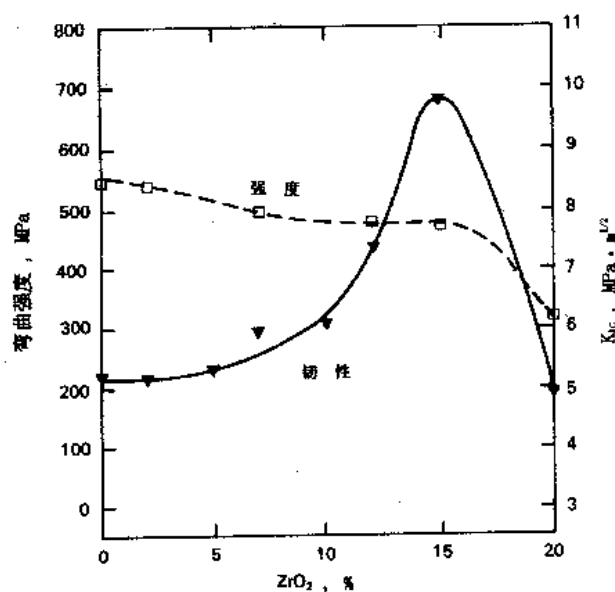


图 1-4 ZTA 性能随 ZrO_2 体积分数的变化

如在 ZTA ($\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 中加入某些稳定氧化物 (如 Y_2O_3 等), 则会抑制 ZrO_2 的 t-m 相变。当从制备温度冷却下来时, 通过控制晶粒尺寸, 可以制备出全部为四方相(t) ZrO_2 组成的氧化锆多晶陶瓷 (Y-TZP)。此时四方 ZrO_2 处于亚稳态, 当材料受外力作用时, 在应力的诱导下, 发生 t-m 相变。相变吸收能量而阻碍裂纹的继续扩展, 因而不但提高了材料的强度而且提高了韧性 (图 1-5, 图 1-6)。

由应力诱导相变增韧的韧性增量为:

$$\Delta K = 0.3\Delta\varepsilon v_z E_m r_0^{1/2};$$

其中 r_0 为相变区的宽度; v_z 为复合材料中亚稳态 ZrO_2 颗粒的体积分数; $\Delta\varepsilon$ 为伴随相变产生的体积应变, E_m 为基体的弹性模量。

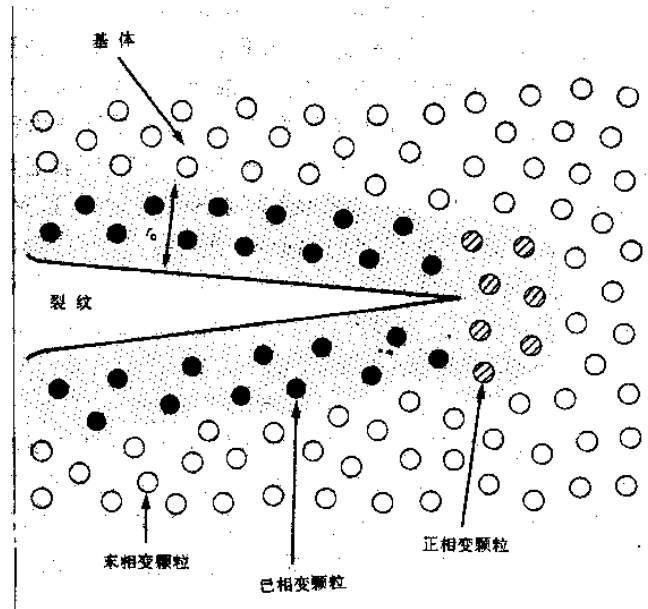


图 1-5 相变增韧示意图

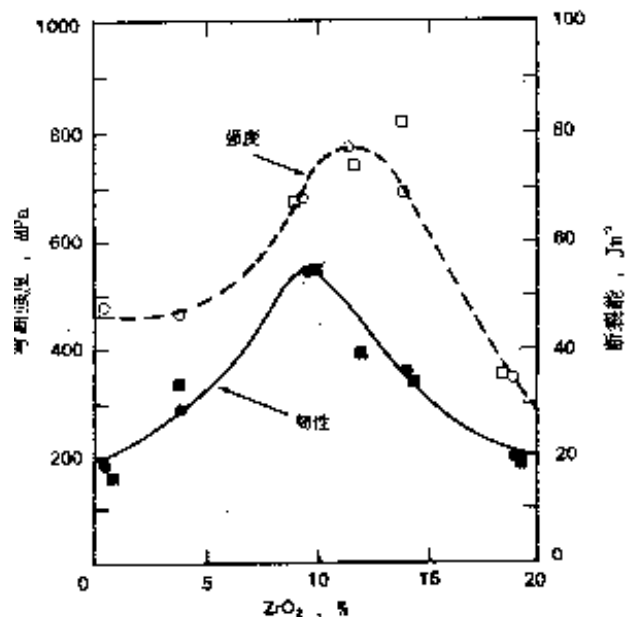


图 1-6 ZTA 中应力诱变韧化导致性能随 ZrO_2 体积含量的变化

(2) 纤维增韧

<1> 裂纹弯曲 (Crackbowing) 和偏转

在扩展裂纹尖端应力场中的增强体会导致裂纹发生弯曲 (图 1-7), 从而干扰应力场, 导致基体的应力强度降低, 起到阻碍裂纹扩展的作用。随着增强体长径比和体积比增加, 裂纹弯曲增韧效果增加。

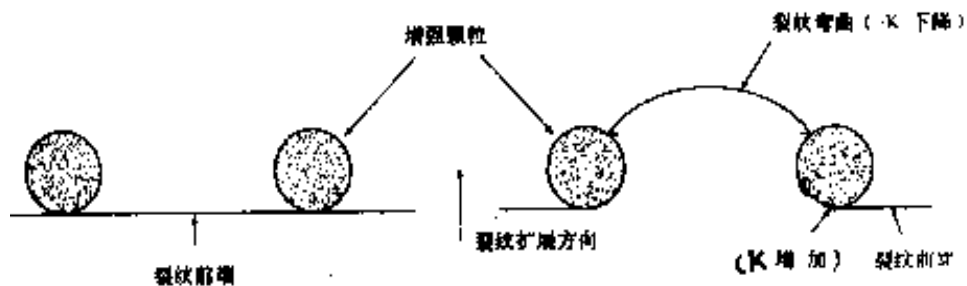


图 1-7 裂纹弯曲韧化机理

另外, 由于纤维周围的应力场, 基体中的裂纹一般难以穿过纤维, 而仍按原来的扩展方向继续扩展。相对来讲, 它更易绕过纤维并尽量贴近纤维表面扩展, 即裂纹偏转。裂纹偏转可绕着增强体倾斜发生偏转或扭转偏转 (图 1-8 (a, b))。偏转后裂纹受的拉应力往往低于偏转前的裂纹, 而且裂纹的扩展路径增长, 裂纹扩展中需消耗更多的能量因而起到增韧作用。一般认为, 裂纹偏转增韧主要是由于裂纹扭转偏转机制起作用。裂纹偏转主要是由于增强体与裂纹之间的相互作用

而产生。如在颗粒增强中由于增强体和基体之间的弹性模量或热膨胀系数的不同产生残余应力场，则会引起裂纹偏转。增强体的长径比越大，裂纹偏转增韧效果就越好（图 1-8(c)）。

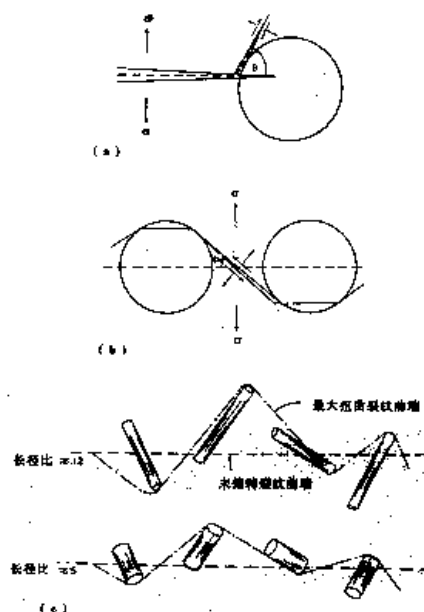


图 1-8 裂纹偏转增韧原理: (a) 裂纹倾斜偏转; (b) 裂纹扭转偏转; (c) 增强剂长径比对裂纹扭转偏转的影响

<2> 脱粘 (Debonding)

复合材料在纤维脱粘后产生了新的表面，因此需要能量。尽管单位面积的表面能很小，但所有脱粘纤维总的表面能则很大。假设纤维脱粘能等于由于应力释放引起的纤维上的应变释放能，则每根纤维的脱粘能量 ΔQ_p 为：

$$\Delta Q_p = (\pi d^2 \sigma_{fu}^2 l_c) / 48 E_f$$

其中 d ：纤维直径； l_c ：纤维临界长度； σ_{fu} ：纤维拉伸强度； E_f ：纤维弹性模量。

考虑纤维体积 $V_f = (\pi d^2 / 4) l$ ，

$$\text{最大脱粘能 } Q_p = (\sigma_{fu}^2 l_c V_f) / 12 E_f;$$

因此，纤维体积比大、 l_c 大（即界面强度弱，因 l_c 与界面应力成反比），通过纤维脱粘达到的增韧效果最大。

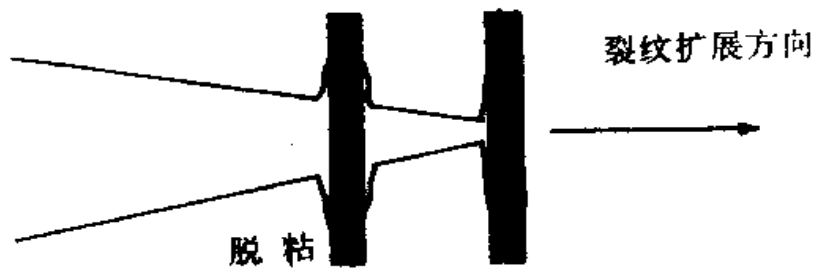


图 1-9 纤维脱粘

<3> 纤维拔出 (Pull-out)

纤维拔出是指靠近裂纹尖端的纤维在外应力作用下沿着它和基体的界面滑出的现象。纤维首先脱粘才能拔出。纤维拔出会使裂纹尖端应力松弛，从而减缓了裂纹的扩展。纤维拔出需外力做功，因此起到增韧作用（图 1-10）。纤维拔出需做的功 Q_p 等于拔出纤维时克服的阻力乘以纤维拔出的距离：

$$Q_p = \text{平均力} \times \text{距离} = \pi d l^2 \tau / 2。$$

当纤维发生断裂，此时纤维的最大长度为 $l_c/2$ ，拔出每根纤维所做的最大功为：

$$Q_p = \pi d l_c^2 \tau / 8 = \pi d^2 \sigma_{fu} l_c / 16，$$

$$\Delta Q_p / Q_p = 3 E_f / f_u。$$

因 $E_f > \sigma_{fu}$ ，所以纤维拔出能总大于纤维脱粘能，纤维拔出的增韧效果要比纤维脱粘更强。因此，纤维拔出是更重要的增韧机理。

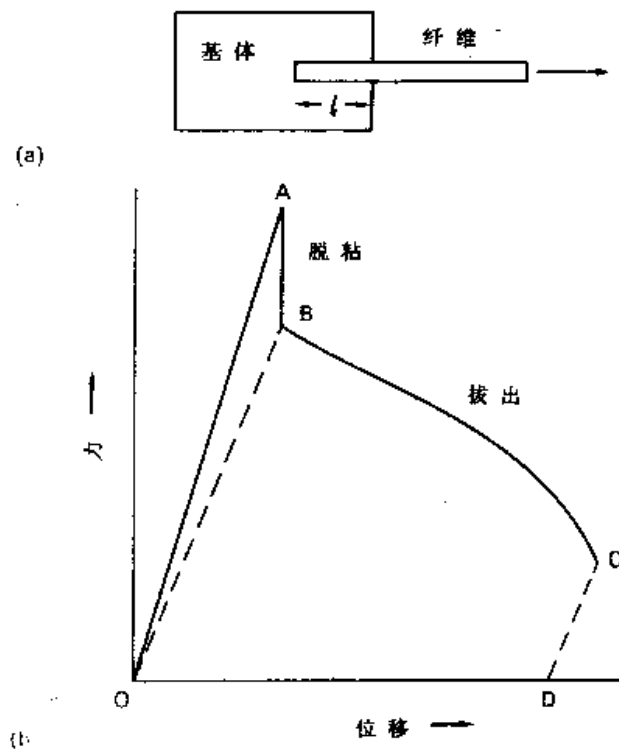


图 1-10 纤维拔出示意图

<4> 纤维桥接 (Fiber Bridge)

对于特定位向和分布的纤维，裂纹很难偏转，只能沿着原来的扩展方向继续扩展。这时紧靠裂纹尖端处的纤维并未断裂，而是在裂纹两岸搭起小桥（图 1-11），使两岸连在一起。这会在裂纹表面产生一个压应力，以抵消外加应力的作用，从而使裂纹难以进一步扩展，起到增韧作用。随着裂纹的扩展，裂纹生长的阻力增加，直到在裂纹尖端形成一定数量的纤维搭桥区。这时达到稳态韧化（图 1-12）。

桥接机制适用于可阻止裂纹尖端、裂纹表面相对运动的任何显微结构特征（颗粒、晶须等）。

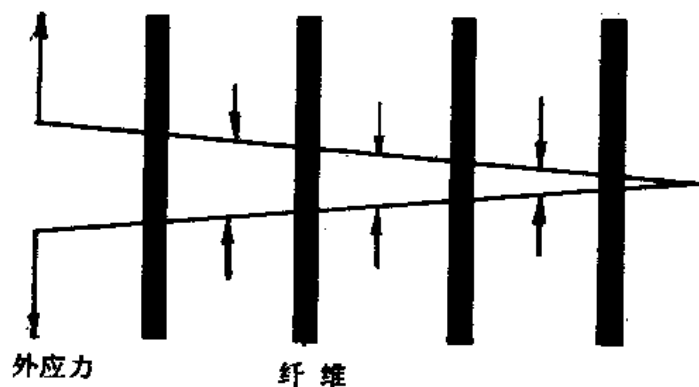


图 11 纤维搭桥

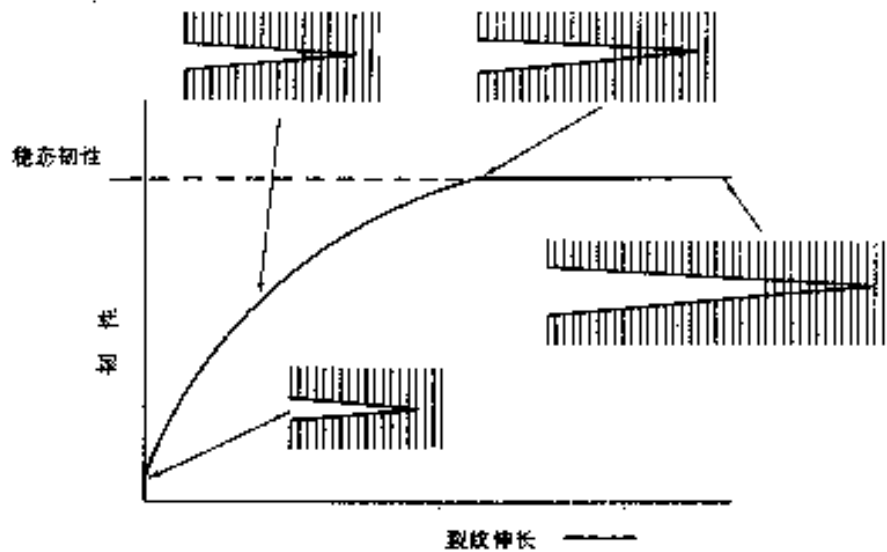


图 1-12 韧性随裂纹扩展的关系

4. 连续纤维增韧超高温陶瓷基复合材料

超高温陶瓷 (Ultra-high temperature ceramics, UHTCs) 是指在高温环境下 ($>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$), 以及在反应气氛中, 能够保持物理化学性能稳定的一类特种陶瓷材料。与普通碳化物陶瓷, 如碳化硅和氮化硅比较, 其不仅使用温度高, 而且对高温化学稳定性和耐烧蚀性等有特殊的要求。UHTCs 具有高的硬度、强度和热稳定性等优异性能, 在高超声速飞行器等热防护领域具有广阔的应用前景。根据材料的组成, UHTCs 可细分为硼化物、碳化物和氮化物, 已公开的研究报道中主要涉及 ZrC 、 HfC 、 TaC 、 ZrB_2 和 HfB_2 等。一直以来, UHTCs 的研究主要关注 3 个基本问题: 如何促进致密化烧结, 如何提升抗氧化性能, 以及如何改善断裂韧性。实现 UHTCs 烧结致密化非常困难, 通常需要在高温 ($>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和高压 ($>30\text{ MPa}$) 的条件下才能完成, 这主要是由 UHTCs 的共价键结合能高和自扩散系数低等自身因素决定的。UHTCs 的一个显著特征是高温 ($>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) 耐烧蚀性能优异, 但是中低温 ($800\sim 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$) 抗氧化性能不足, 尤其是碳化物型 UHTCs (如 ZrC 、 HfC 等) 在温度高于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时就会氧化生成 CO 或 CO_2 。目前改善其抗氧化性能的主要途径是添加第二相, 如 SiC 、 MoSi_2 和 LaB_6 等。UHTCs 的另一个亟需解决的关键问题是如何改善其断裂韧性 (通常低于 $5\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), 断裂韧性低就意味着可靠性差, 因此改善其断裂韧性至关重要。目前, 改善断裂韧性

的方法主要有原位棒状 ZrB_2 增韧, 添加碳纳米管 (CNTs)、SiC 晶须、短切纤维或连续碳纤维等。从增韧效果和应用价值来说, 连续碳纤维是比较理想的选择, 也是目前 UHTCs 增韧研究的主流, 极大推动了 UHTCs 的应用进程。20 世纪 80 年代, 碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料 (Cf/SiC) 因在航空航天热防护领域获得成功应用而备受瞩目。然而, SiC 在高于 $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时会发生主动氧化, 限制了 Cf/SiC 在更高温度热防护领域的应用 (如火箭燃烧室、喷嘴等)。借助 UHTCs 优异的高温耐烧蚀特性, 将 UHTCs 相引入碳纤维预制体制成 Cf/UHTCs 有望填补这一应用空白。从高温氧化的角度看, 碳纤维似乎不适合用作 UHTCs 增强体, 然而碳纤维具有 3 个非常显著的优势: 首先, 高温力学性能突出, 几乎是目前在高于 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温下仍保持优异力学性能的唯一纤维; 其次, 质地柔软, 可编织成任意形状, 一定程度上缓解了 UHTCs 广受诟病的成型难题; 最后, 就技术条件来说, 碳纤维是商业化最早也是技术最成熟的高性能纤维, 且相比于其它纤维, 其价格更便宜。因此, 无论从技术条件还是经济层面上来讲, 碳纤维无疑是最合适的 UHTCs 的增强材料。

5. 超高温陶瓷基复合材料的表征与优化设计

复合材料的优势在于可以通过构筑获得满足不同使用需求的样件。空间飞行器不同部位在飞行过程中的外部环境不同, 对材料的性能要求也不尽相同。作为 TPS 中非烧蚀防护常用的碳纤维增强 UHTC 复合材料, 其在服役过程中除了通过调整基体的组元和含量等以获得较好的抗氧化和抗烧蚀性能之外, 也需要根据具体部件的使用环境 and 应用需求对碳纤维、UHTC 和孔隙等的分布进行单独的构筑, 从而实现多功能化, 以达到特定的材料性能要求。

可重复使用飞行器, 需要飞行器表面的热防护材料一方面能承受多次烧蚀考核, 且累计烧蚀时间更长。另一方面, 由于飞行器在高超声速飞行时需承受较大的气动力, 这需要材料在经受烧蚀考核后仍然具有较高的强度保持率, 并且材料整体的密度要尽可能地低。以往制备的碳纤维增强 UHTC 复合材料, UHTC 往往均匀分布在整体材料中, 而 UHTC 中 ZrC 的密度相对较低 (6.73 g/cm^3), 但也显著高于 C 纤维 (1.75 g/cm^3)、PyC (2.2 g/cm^3) 和 SiC (3.21 g/cm^3) 等物质的密度, 这无疑会增加材料的整体密度, 并且材料在烧蚀过程中要求零烧蚀, 烧蚀主

要发生在样品表面，其内部的UHTC 作用较小。因此，需要针对该需求，通过对UHTC 和孔隙的分布进行构筑，以满足不同的使用要求。

目前大部分研究工作都集中在均质碳纤维增强UHTC 复合材料的制备和烧蚀性能研究，而对于非均质材料的构筑研究还较少。复合材料的特点就在于其可设计性，一方面可以调节材料的组元、含量及结构；另一方面可以调控不同组元以及它们的分布，再针对不同的应用需求，对材料从宏观到微观进行合理的构筑，以实现满足多功能需求的一体化复合材料的制备。

随着飞行器飞行速度的增加，部件所承受的外部环境更加复杂，对材料的综合性能要求也更加苛刻，设计开发低成本、短周期新工艺以及与现有工艺的有机结合以制备出更高综合性能要求的复合材料，是未来的主攻方向。在材料结构设计上，从不同部件实际应用环境对材料提出的具体性能要求出发，通过对材料微结构设计和宏观构筑以获得特定性能，并采用多工艺相结合的手段制备出符合性能要求的部件，是未来努力的重要方向。在材料性能上，重点关注重复使用环境下，材料烧蚀、力学、热辐射、表面催化等性能的变化规律及相应的抑制机制，从而进一步优化制备工艺和组成设计，以实现超高温陶瓷改性碳基、陶瓷基复合材料的重复使用。

纤维预制体具有2D、2.5D和3D等多种结构，在不同的预制体结构中纤维所处的状态(弯曲度和角度)不同，因而纤维和界面上的应力分布也不同，但目前纤维复合材料的强韧化机理分析基本上建立在单向预制体结构上，因此研究不同预制体结构对强韧化机理的影响对陶瓷基复合材料强韧化机理的发展和完善具有重要意义。陶瓷基复合材料的基体中不可避免地存在各种尺度的缺陷和裂纹。研究缺陷和裂纹对强韧化的影响不仅是强韧化机理研究的需要，也是应用研究的需要。

陶瓷基复合材料的微结构具有显著的多尺度特征。对微结构进行协同设计，发挥各种微结构单元的强韧化作用是提高陶瓷基复合材料强韧化效果的新途径。微结构单元的多元化，增加了不同尺度微结构单元之间的界面。从理论上讲，跨越的尺度越多，裂纹扩展的阻力越大。控制复合材料的团簇结构可以增加微结构单元的多尺度效应，但微结构单元越复杂，微结构协同设计的难度越大。

第二章 超高温陶瓷基复合材料基体

基体的作用：固结增强相，均衡载荷和传递应力，保持基本性质。

氧化物陶瓷的强度随环境温度升高而降低，但在1000 °C以下降低较小。因此，氧化物陶瓷基复合材料应避免在高应力和高温环境下使用。

非氧化物陶瓷是指不含氧的氮化物、碳化物、硼化物和硅化物。

超高温陶瓷基体主要是非氧化物陶瓷。

1. 硅化物

按功能和用途分

结构硅化物：许多过渡金属硅化物和难熔金属硅化物具有熔点高、弹性模量 and 高温强度高、抗氧化性能好的优点，作为高温结构材料，具有很大的发展潜力。

1200-1600 °C范围内高温结构材料， MoSi_2 、 Mo_5Si_3 和 TiSi_2 等。

功能硅化物：金属硅化物具有独特的晶体结构和物理性能，表现出优异的高温抗氧化性和导电、传热性，作为高温抗氧化涂层、磁性材料、集成电路电极薄膜等功能材料已被广泛地研究并获得应用。

1) MoSi_2

MoSi_2 材料直至1600 °C高温下仍具有优异的抗氧化性能，表面形成 SiO_2 膜。在500-800 °C会发生“**Pesting**”现象。“**Pesting**”现象：在400-800°C， MoSi_2 表现出加速氧化的趋势，常常由于剧烈的氧化作用而成粉末状。

MoSi_2 材料的用途：

块体材料

主要用做电炉发热元件、电子电力等耐热、抗烧蚀高温结构部件和器件。广泛用于陶瓷、冶金、玻璃、汽车、化工、电子、电力、军工国防、航空航天等领域。

涂层

- 1、高温合金和其他难熔金属的耐热抗氧化保护涂层材料；
- 2、集成电路基片导电膜、触头以及栅极材料等；
- 3、功能器件用（电阻、红外探测、太阳能电池等）薄膜材料。

2. 氮化物

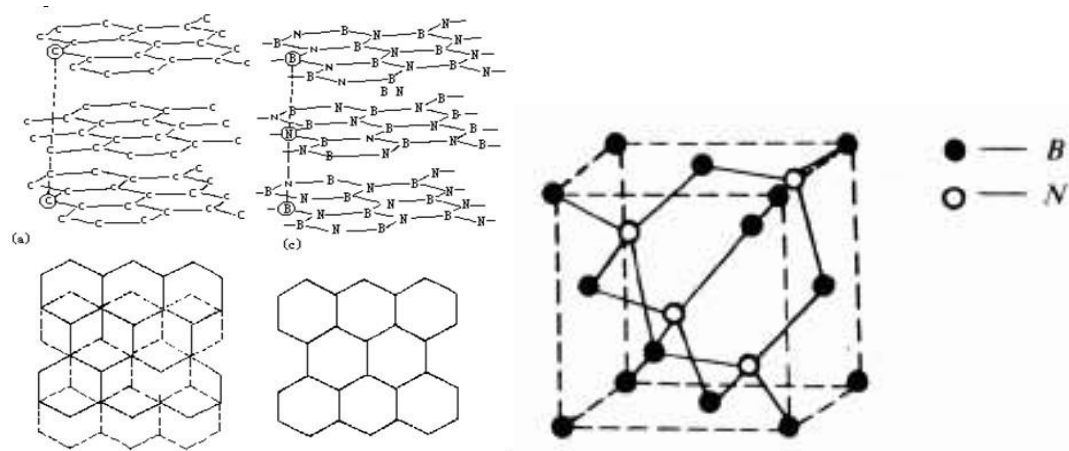
1) 氮化硅

以氮化硅(Si_3N_4)为主要成分的陶瓷称氮化硅陶瓷。氮化硅陶瓷有两种形态,即 α 和 β 两种六方晶型, 由于氮化硅中Si-N键结合强度高, 属难烧结物质。

氮化硅陶瓷质地坚硬, 莫氏硬度约为9, 在非金属材料中属于高硬度材料, 仅次于金刚石、立方氮化硼(BN)、碳化硼(B_4C)等少数几种超硬的材料。氮化硅陶瓷摩擦因数较小, 在高温高速条件下, 摩擦因数提高幅度也较小, 能保证机构的正常运转, 这是一个突出的优点。氮化硅陶瓷开始对磨时摩擦因数达到1.0-1.5; 经精密磨合后, 摩擦因数就大大下降, 保持在 0.5 以下, 所以氮化硅陶瓷被认为是具有自润滑性的材料。氮化硅还具有热膨胀系数低, 优异的抗冷热聚变能力, 能耐除氢氟酸外的各种无机酸和碱溶液。此外, 还可耐熔融的铅、锡、镍、黄铜、铝等有色金属及合金的侵蚀且不黏留这些金属液。

2) 氮化硼

以氮化硼(BN)为主要成分的陶瓷称为氮化硼陶瓷。氮化硼是共价键化合物, 有立方和六方两种晶型结构。



由于六方晶型BN具有类似于石墨的结构, 具有润滑性好和硬度低等特点, 故称“白石墨”。BN与石墨不同, 是绝缘体, 莫氏硬度为2, 理论密度 2.27g/cm^3 。六方氮化硼是陶瓷材料中导热最大的材料之一; 低的热膨胀系数, 相当于石英, 是陶瓷中最小的, 抗热震性能很好。

无明显熔点, 在0.1MPa氮气中 3000°C 升华, 在惰性气体中 3000°C , 在中性还原气氛中, 耐热到 2000°C , 在氮气和氩中使用温度可达 2800°C , 在氧气气氛中稳定性较差, 使用温度 900°C 以下。摩擦系数低, 高温下不增大, 常温下润滑性能较差。

立方氮化硼是20世纪50年代首先由美国通用电气(GE)公司利用人工方法在高温高压条件下合成的,其硬度仅次于金刚石而远远高于其它材料,因此它与金刚石统称为超硬材料。它的硬度仅次于金刚石,但热稳定性远高于金刚石,对铁系金属元素有较大的化学稳定性。

氮化物超高温陶瓷氧化后形成的氧化物膜存在大量孔隙和裂纹,氧化防护作用较差,且电弧烧蚀测试显示其烧蚀测试后氧化物层下形成的气泡导致外层氧化物爆裂,加上该类材料长时间使用时晶格中 N 的溢出问题一直以来难于克服,限制了该类超高温陶瓷材料的应用。

3. 碳化物

1) 碳化硅

以碳化硅(SiC)为主要成分的陶瓷称为碳化硅陶瓷。碳化硅陶瓷材料具有高温强度大,高温抗氧化性强、耐磨损性能好,热稳定性佳,热膨胀系数小,热导率大,硬度高,抗热震和耐化学腐蚀等优良特性。在汽车、机械化工、环境保护、空间技术、信息电子、能源等领域有着日益广泛的应用。碳化硅被誉为下一代半导体材料,因为其具有众多优异的物理化学特性,被广泛应用于光电器件、高频大功率、高温电子器件。SiC有高的硬度与热稳定性,稳定的结构,大的禁带宽度,高的热导率,优异的电学性能。碳化硅还是一种介电损耗型屏蔽材料。

碳化硅是一种共价性极强的共价键化合物,所以SiC很难烧结,必须借助烧结助剂或外部压力才可能在2000 °C以下实现致密化。SiC的基本结构单元是Si-C四面体,属于密堆积结构。由单向堆积方式的不同产生各种不同的晶型碳化硅存在着,已经发现的同质多型体就有250多种。 α -碳化硅(α -SiC)是这些多型体中最为常见的,它是在大于1700° C的温度下形成的,具有类似纤锌矿的六方晶体结构。具有类似钻石的闪锌矿晶体结构的 β -碳化硅(β -SiC)则是在低于1700° C的条件下形成的。

结构型:

碳化硅陶瓷具有高温强度大,高温抗氧化性强、耐磨损性能好,热稳定性佳,热膨胀系数小,热导率大,硬度高,抗热震和耐化学腐蚀等优良特性。在汽车、机械化工、环境保护、空间技术、信息电子、能源等领域有着日益广泛的应用。

功能型:

碳化硅被誉为下一代半导体材料，因为其具有众多优异的物理化学特性，被广泛应用于光电器件、高频大功率、高温电子器件。SiC有高的硬度与热稳定性，稳定的结构，大的禁带宽度，高的热导率，优异的电学性能。

碳化硅是一种介电损耗型屏蔽材料。

纤维增强增强的SiC基复合材料是迄今为止研究最为深入、开发应用最为广泛的一类陶瓷基复合材料，具有低密度、高比强度、低热膨胀系数、耐高温等特点，是一种可在1650℃长时间、2200℃有限时间和2800℃瞬时使用的新型超高温结构材料。可通过化学气相渗透、先驱体浸渍裂解和反应熔渗等多种方法进行制备，在航空航天热防护系统、固液体火箭发动机、高推重比航空发动机和高超声速冲压发动机等领域具有广阔的应用前景。

美国橡树岭国家实验室、德国Karlsruhe 大学、法国 Bordeaux 大学以及欧洲动力装备公司率先对SiC 基复合材料展开研究。国内SiC基复合材料的研发起步相对较晚，于上世纪80年代末国防科技大学、西北工业大学、中科院金属研究所、航天703、航天43等高校和研究所相继开始相关工作，制备的相关构件已成功应用于多种航天、航空飞行器的热端部位。SiC陶瓷在2000℃以上开始软化，其氧化产物SiO₂ 在2230℃达到沸点。为克服SiC 基复合材料在超高温环境使用耐温性不足的缺陷，对该复合材料的研究以超高温陶瓷改性和涂层为主。另外，SiC与H₂O作用生成SiO₂，而生成的SiO₂会进一步与H₂O作用生成挥发性的Si(OH)₄；H₂O会增大SiC的氧化速率；H₂O的作用会使SiO₂的网络结构破坏，导致SiO₂疏松多孔；H₂O促进SiO₂由无定型向方石英转变等。

2) 难熔金属碳化物

难熔金属碳化物主要是以ZrC、HfC和TaC为主，它们的熔点高于相应的硼化物，高温强度良好，但断裂韧性低和抗氧化能力差是限制其应用主要弱点。

难熔金属碳化物主要是以ZrC、HfC和TaC为主，它们的熔点高于相应的硼化物，高温强度良好，但断裂韧性低和抗氧化能力差是限制其应用主要弱点。

ZrC具有碳化物陶瓷优异的性能，如高熔点（3420℃）、高硬度（显微硬度为26 GPa）和优良的导电（常温下电导率为 $78 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ）、导热（热导率为 $20 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ）等性能。

HfC的密度 $12.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，熔点3890℃，是已知单一化合物中熔点最高者。体

积电阻率 $1.95 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (2900℃), 热膨胀系数 $6.73 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 具有高熔点和高弹性系数, 良好的电热传导性, 小的热膨胀和好的冲击性能。

碳化物类陶瓷氧化过程为内部金属离子向外部扩散、氧向内部扩散和气态或低温液相等副产物向外部扩散一个同步综合过程。决定该类材料抗氧化性的关键之一是氧化过程中CO和CO₂等气相副产物形成与逸出。氧化过程始于氧扩散并吸附进入晶格, 氧经过一段时间扩散后, 最终晶格内吸附大量氧, 内部被氧化形成氧化层。该氧化层至少包含内外两层结构, 其内部结构致密, 孔隙较少, 外层结构则疏松的多, 孔隙较多, 不能阻止内部材料的进一步氧化。该类超高温复合材料主要用于短时间超高温服役部件。

4. 硼化物

难熔金属硼化物也具有高硬度、高熔点、高热导率、高电导率和低挥发率等突出优点, 并且由于硼化物的热导率高、弹性模量高, 因此它的抗热震性能较其它陶瓷好。硼化物超高温陶瓷主要有 MeB, MeB₂, MeB₁₂ (Me=Zr、Hf 等过渡金属), 其中其二硼化物最稳定。

ZrB₂具有较高的熔点(约3245 ℃)和硬度, 且导电导热性能良好

HfB₂具有高熔点(3250 ℃)、高硬度(29 GPa)、高导电性($15 \Omega \cdot \text{cm}$)、低线膨胀系数($6.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)和高化学稳定性等特性。

在空气环境中, 当温度低于1100 ℃时, 其氧化产物B₂O₃能够在材料表面形成一层连续的液态薄膜, 材料的氧化主要受氧的扩散控制, 材料的抗氧化能力较好, 当温度在1100-1400 ℃时, 由于B₂O₃挥发, 材料的抗氧化能力下降, 当温度高于1400 ℃时, B₂O₃的快速挥发导致陶瓷材料表面形成多孔状结构的氧化物, 材料抗氧化能力大幅下降。目前主要通过引入SiC来提高其高温抗氧化能力, ZrB₂-SiC的发射率等热物理性能常数受到重视并展开了研究。

5. 其它陶瓷基体

MAX相陶瓷作为一种复合材料增韧相日益受到关注。MAX是M_{n+1}AX_n的缩写, M代表过渡金属元素, 如Ti、Zr、Ta、Hf、Cr、V、Nb和Mo。A代表第三和第四主族元素, 如Al、Si、S、P、As、Sn、Ge、Ga、In、Tl和Pb等, 以及Cd也可出现在A的位置。X是C或N, 值1~3。MAX相陶瓷是具有六方晶格结构的纳米层状三元化合物, 是一种高增韧陶瓷材料。M_{n+1}AX_n具有陶瓷材料的性能, 有高的

屈服强度、高熔点、高热稳定性和良好的抗氧化性能。更有意义的是其具有甚至优于石墨和 MoS_2 的自润滑性能。

$\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 结合了金属和陶瓷材料的许多优良性能，有金属良好的电和热导性、易加工性、抗热震性及高温塑性；有陶瓷优异的高温抗氧化性能，更重要的是，在目前最好的合金都不能使用的高温环境下，它仍能保证强度。其应用前景如下：

(1) $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 化合物具有与石墨类似的层状结构和自润滑性，且导电性和硬度都优于石墨，抗氧化性也更好。所以，在高温下或其它需要润滑的氧化环境(如用作轴承材料)，它的潜力将远大于石墨；

(2) $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 化合物的抗热震性、高温下高屈服点和塑性、抗氧化性，使得它在高温结构方面的应用更具有优势，如涡轮机叶片和定子，以及陶瓷发动机等；

(3) $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 化合物良好的可加工性和高温下高的强度，使它成为可加工陶瓷；

(4) $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 化合物良好的导电性和抗热震性使它在熔融金属电极材料的应用方面也有很大的潜力。

(5) $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 化合物超低的摩擦系数使它很可能生产出基平面光滑性很重要的低摩擦系数材料。

6. 致密化

(1) 先驱体浸渍裂解法 (precursor infiltration and pyrolysis, PIP)

先驱转化法是以有机聚合物先驱体(如聚碳硅烷)溶解或熔化后，在真空一气压的作用下浸渍到纤维预制体内部，然后经过干燥或交联固化，再经过高温处理使有机聚合物热解转化制备陶瓷(碳化硅)。即就是将有机高分子聚合物作为先驱体通过热处理转化为无机陶瓷的过程，因此又称聚合物浸渍-裂解工艺或先驱体转化法。其工艺流程是：首先以连续纤维编织的预制件为骨架，通过真空或真空-加压浸渍工艺使先驱体渗入到预制件，随后交联固化（或烘干）；然后，通过高温热处理使先驱体裂解转化为无机陶瓷基体；最后，重复浸渍-交联（烘干）-裂解工艺，直至得到致密化程度符合要求的陶瓷基复合材料。

基本要求：

可操作性：在常温下应为液态，或在常温下虽为固态，但可溶、可熔，在将其作为先驱体使用的工艺过程中（如浸渍、纺丝、作陶瓷胶粘剂、作涂层等）具有适当的流动性；

室温下性质稳定：长期放置不发生交联变性，最好能在潮湿和氧化环境下保存；

陶瓷转化率高：陶瓷转化率指的是从参加裂解的有机聚合物中获得陶瓷的比例，以大于80%为好，应不低于50%。

容易获得且价格低廉，聚合物的合成工艺简单，产率高；

裂解产物和副产物均无毒，也不致有其他危险性。

PIP优点：

先驱有机聚合物具有可设计性：能够对先驱有机聚合物的组成、结构进行设计与优化，从而实现对陶瓷及陶瓷基复合材料的可设计性。

可对复合材料的增强体与基体实现理想的复合：在先驱有机聚合物转化成陶瓷的过程中，其结构经历了从有机线型结构到三维有机网络结构，从三维有机网络结构到三维无机网络结构，进而到陶瓷纳米微晶结构的转变，因而通过改变工艺条件对不同的转化阶段实施检测与控制，有可能获得陶瓷基体与增强体间的理想复合。

良好的工艺性：先驱有机聚合物具有树脂材料的一般共性，如可溶、可熔、可交联、固化等。利用这些特性，可以在陶瓷及陶瓷基复合材料制备的初始工序中借鉴与引用某些塑料和树脂基复合材料的成型工艺技术，再通过烧结制成陶瓷和陶瓷基复合材料的各种构件。它便于制备增强体单向、二维或三维配置与分布的纤维增强复合材料。浸渍先驱有机聚合物的增强体预制件，在未烧结之前具有可加工性，通过车、削、磨、钻孔等机械加工技术能够方便地修整其形状和尺寸。

烧结温度低：先驱有机聚合物转化为陶瓷的烧结温度远远低于相同成分的陶瓷粉末烧结的温度。

PIP缺点

先驱体在干燥(或交联固化)和热解过程中，由于溶剂和低分子组分的挥发，导致基体的收缩率很大，微结构不致密，并有伴生裂纹出现；受先驱体转化率的限制，为了获得密度较高的陶瓷基复合材料，必须经过反复浸渍热解；很难获得高纯度和化学计量的陶瓷基体。

PIP 工艺制备连续纤维增强陶瓷基复合材料具有温度低、设备要求简单的特点，可用于制备大型复杂形状的超高温陶瓷组件。但是，该工艺制备复合材料时，

需要重复浸渍裂解过程，生产周期长，但是所生成的陶瓷颗粒之间相对独立，所形成的复合材料基体成碎渣状，且制备出的复合材料往往含有 10.0%左右甚至更高的孔隙。另外，在高温处理过程中，纤维与先驱体可能发生化学反应从而严重损伤纤维，同时由于发生化学反应或者纤维与基体相互扩散，在纤维与基体间可能形成强的界面结合。

（2）化学气相渗透法（chemical vapor infiltration, CVI）

在CVI过程中，反应物是以气体的形式存在，能渗入到纤维预制体的内部发生化学反应，并原位进行气相沉积在纤维表面形成基体（SiC、C、HfC、ZrC等）。

化学气相渗透法是一种通过控制气流、气压、温度等因素进行化学反应的过程。在该过程中，气体可在纤维预成型件的孔隙中转化为陶瓷成分并沉积反应物。CVI 工艺制备复合材料的优点主要有温度较低（900-1100℃），纤维不受损伤；近净成型，成型的复合材料可以保持预制体和纤维排列的形状和尺寸几乎不变化；先驱体是气体，便于操作控制。但也存在加工效率低（几十小时到数百小时不等）、成本高（先驱体气体昂贵）且容易造成环境污染、仅适合于制造化学成分简单的陶瓷基复合材料且制品的孔隙率高等缺点。目前仍需进一步进行工艺改进。

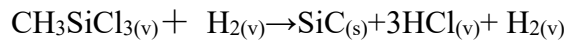
CVI致密化周期长难于提高相对密度的原因

1. 根据气体分子运动的平均自由程与孔直径的差别大小，由浓度梯度引起的气体分子在多孔体内的扩散，可分为分子扩散（Fick diffusion）和努森扩散（Knudsen diffusion）两种。分子扩散通过气体分子之间的碰撞进行，努森扩散通过气体分子与孔壁的碰撞进行。
2. 通过CVI 在多孔预制体内部沉积的开始阶段，孔的直径一般都在数百微米，此时分子扩散是气体运输的主要方式；到了CVI的后期，孔的平均直径下降，此时努森扩散成为主要的气体运输方式。
3. 由于努森扩散系数远远小于分子扩散系数，在CVI的后期，在坯体内部的沉积变得异常缓慢，这是CVI技术致密化周期长、相对密度很难快速提高的重要原因。

CVI优点

能在较低温度进行高温材料的制备，SiC陶瓷材料的烧结温度通常高达2000℃以上，而采用CVI法则能在900—1100℃的温度下制备出高纯度和高致密度的SiC陶

瓷：



能制备出硅化物、碳化物、硼化物、氮化物和氧化物等多种陶瓷材料，并能实现微观尺度上化学成份的设计与制造；

能制备出形状复杂、近净尺寸(near-net-shape)和纤维体积分数高 ($V_f=60\%$) 的复合材料部件；

制备过程中由于没有机械载荷的作用，纤维的性能损伤程度小。

CVI缺点

生产周期长；

复合材料的致密度不高（通常都存在10—15%的孔隙率）。

（3）反应熔渗法（reactive melt infiltration, RMI）

反应熔渗法就是在较高的温度下，受毛细管力的作用，熔融的金属或合金会渗入到复合材料预制体的孔隙中，随后与预制体内已有的材料组分发生化学反应，生成所需的陶瓷相，分为熔体的渗入和渗入的熔体与预制体中的基体发生化学反应两个过程。制备周期短，可用于制备形状复杂的净尺寸构件。金属达到熔融状态的温度较高，尤其熔融难熔金属所需温度更高，高温对纤维的性能提出严峻的挑战。高温环境下，金属熔体必然会同纤维反应，造成纤维腐蚀，降低纤维性能。该工艺制备出的复合材料性能重复性较差，往往含有一定量的残余金属或合金，对复合材料的高温服役性能不利。

优点：

制备周期很短，是一种典型的低成本制造技术；

能够制备出几乎完全致密的复合材料；

在制备过程中不存在体积变化。

缺点：

如制备SiC基复合材料，其复合材料中因游离Si的存在，会降低材料的高温力学性能。

7. 陶瓷材料的力学性能

金属材料—低的弹性模量

高韧性、可塑性、可加工性、抗热震性

陶瓷材料—高弹性模量

高强度、高硬度、耐磨性、耐蚀性

(1) 弹性以及弹性形变

金属材料在室温静拉伸载荷下，断裂前一般都要经过弹性变形和塑性变形两个阶段。而陶瓷材料一般都不出现塑性变形阶段，极微小应变的弹性变形后立即出现脆性断裂、延伸率和断面收缩都几乎为零。

陶瓷材料的弹性变形服从虎克定律：

$$\sigma = E\varepsilon$$

E 为弹性模量，是材料原子间结合力的反映。由上可知，陶瓷材料的弹性模量比金属的大很多。

陶瓷材料形变的另一特点是：**压缩时的弹性模量大大高于拉伸时的弹性模量，即 $E_{\text{压}} \gg E_{\text{拉}}$ 。**

陶瓷材料压缩时还可以产生少量的压缩塑性变形。金属材料，即使是很脆的铸铁，其抗拉强度也有抗压强度的1/3~1/4。但陶瓷材料的抗拉强度通常不到抗压强度的1/10。

其弹性变形具有如下特征：

弹性模量大

这是由共价键和键合结构所决定的。共价键具有方向性，使晶体具有较高的抗晶格畸变、阻碍位错运动的阻力。离子键晶体结构的键方向性虽不明显，但滑移系受原子密排面与原子密排方向的限制，还受静电作用力的限制，其实际可动滑移系较少。此外，陶瓷材料都是多元化合物，晶体结构较复杂，点阵常数较金属晶体大，因而陶瓷材料中位错运动很困难。

陶瓷材料的弹性模量大小不仅与结合键有关，还与其**组成相的种类、分布比例及气孔率有关**。温度上升陶瓷材料的弹性模量降低，熔点增加陶瓷材料的弹性模量增加，而当气孔率较小时。弹性模量又随气孔率增加呈线性降低。

通常陶瓷材料的压缩弹性模量高于拉伸弹性模量，陶瓷在压缩时，其曲线斜率比拉伸时的大。这与陶瓷材料复杂的显微结构和不均匀性有关。

影响弹性模量的因素：温度、材料的熔点和致密度等。

温度 由于原子间距以及结合力随温度的变化而变化，所以弹性模量对温度变

化很敏感。温度升高，原子间距离增大，弹性模量降低。一般来说，热膨胀系数小的物质往往具有较高的弹性模量。

熔点 物质熔点的高低反映其原子间结合力的大小，熔点与弹性模量成正比关系。弹性模量 E 与熔点 T_m 之间满足如下关系：

$$E = 1000K T_m / V_a$$

式中 V_a 为原子体积或分子体积， K 为体积弹性模量。

致密度 弹性模量随材料致密度的增加而迅速增加，满足如下关系式：

$$E = E_0 (1 - f_1 P + f_2 P^2)$$

式中 E_0 为气孔率为0时的弹性模量； f_1 和 f_2 为由气孔形状决定的常数， P 为气孔率。

陶瓷材料的塑性变形

塑性变形是指外应力去除后尚保持着的部分变形。材料在断裂之前所能容忍的形变量越大，则塑性变形越大，许多陶瓷到了高温都表现出不同程度的塑性。但在室温下，绝大多数陶瓷材料均不发生塑性变形。

陶瓷超塑性

具有细晶粒组织的金属或合金，在适当的温度和应变速率（慢速）下，呈现出异常高的塑性变形率——超塑性

在适当的组织及变形条件下，陶瓷材料也可以获得超塑性。

超塑性描述一流变应力

在恒定的应变速率下所需的应力一流变应力

超塑性陶瓷

相变超塑性：

靠陶瓷在承载时温度循环产生的相变使材料获得超塑性

组织超塑性：

靠特定的组织在恒定应变速率下获得超塑性
典型的组织超塑性 —— 晶粒细化超塑性

（陶瓷细晶超塑性）

陶瓷细晶超塑性机制：

晶界滑移（变形时晶粒的形状几乎不变）

第三章 超高温陶瓷基复合材料的增强材料

增强材料的作用：

在复合材料中，能提高基体材料机械强度、弹性模量等力学性能的材料。增强材料降低收缩率，提高热变形温度，并在热、电、磁等方面赋予复合材料新的性能。

物理形态：纤维状、片状、颗粒状增强材料等。

颗粒类增强材料

作用：以很细的粉状（ $<50\text{ }\mu\text{m}$ ）加到基体中起到提高强度、模量、增韧、耐磨、耐热等作用。

主要是无机非金属颗粒和金属颗粒。

增韧形式：以裂纹偏转或阻碍为主

晶须类增强材料

晶须：是人工制造出的细小单晶，一般呈棒状，其直径为 $0.2\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ，长度为几十微米。

性质：由于细小组织结构、缺陷少，具有很高的强度和模量。

随着断面的减小，微裂纹存在几率减少，尺寸和数量较小，减少了应力集中。

纤维类增强材料

连续纤维增强体：

分单丝、束丝（数百至几万根单丝组成）

长度 $>100\text{m}$ ，一般直径在 $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ ，直径越小强度越高。

短纤维增强体：

长度几十毫米，分单丝、和束丝短纤维增强体。

短纤维增强复合材料的强度、刚度低于连续纤维复合材料。

增韧形式：以界面脱粘、裂纹桥联和纤维拔出为主

1. 碳纤维

碳纤维是由90%以上的碳元素组成的一种高性能增强纤维。是有机纤维经固相反应转变而成的纤维状聚合物碳，是一种非金属材料。

碳纤维的开发历史可追溯到19世纪末期，美国科学家爱迪生发明的白炽灯灯丝，而真正作为有使用价值并规模生产的碳纤维，则出现在二十世纪50年代末期。

两次技术飞跃：

第一次：1964年以后，英美开发出热牵伸法，使聚丙烯腈碳纤维性能突破性提高。

第二次：日本东丽公司发明聚合催化环化原纤维，改变传统工艺，周期短、产量高。

碳是一种高熔点材料，并且是极少数几种力学性能随温度升高而增加的材料之一。根据碳纤维制造原料的不同可分为：人造丝类、聚丙烯腈类（PAN 类）、沥青类和气相沉积纤维类。目前各种型号的碳纤维大多已商业化生产，而且价格低廉。技术最成熟并且在先进复合材料中使用最多的是 PAN 类碳纤维（如 T300）。目前公认碳纤维由二维乱层石墨微晶组成，微晶沿纤维轴向择优取向，碳纤维具有两相结构，存在宏观和微观上的不均匀性。大量实验观察证明碳纤维具有皮芯结构，由于在预氧化阶段氧在原丝中的扩散很慢，纤维内部只部分地稳定化，稳定化的外皮在碳化过程中微晶尺寸较大，择优取向程度高。因此纤维的强度主要来源于外皮。碳纤维的最大缺点是在400℃以上的空气中容易发生氧化。一般认为，当碳纤维的氧化程度较轻时，氧化首先在纤维表面的一些活性点开始，如碳纤维表面棱脊的边缘处。随着氧化过程的进行，纤维表面变光滑，接着在纤维的表面形成尺寸较小的坑洞。当氧化较严重时，表面的活性点很快被氧化掉，继而在纤维的表面形成尺寸较大的坑洞。随着氧化过程的继续进行，坑洞相连在纤维表面形成条形裂纹。氧化更严重时会使纤维强度损失殆尽。

（1）碳纤维的分类

碳纤维的分类方法有以下几种：

按原丝的类型；按碳纤维性能；按碳纤维的功能；按制造条件和方法

按碳纤维性能分类：

通用级碳纤维：拉伸强度<1.4GPa，拉伸模量<140GPa

高性能碳纤维：

高强度CF（HS）

高模量CF（HM）

超高强CF（UHS）

超高模CF（UHM）

高强—高模CF

中强—中模CF

(2) 碳纤维的性能

耐热性:

在不接触空气或氧化性气氛时，碳纤维具有突出的耐热性，在高于1500 °C下强度才开始下降。

热膨胀系数:

碳纤维的热膨胀系数具有各向异性的特点。

平行于纤维方向为负值

垂直于纤维方向为正值

热导率:

热导率具有方向性

平行于纤维方向: 16.74 W/(m·K)

垂直于纤维方向: 0.837 W/(m·K)

温度升高，热导率下降。

密度:

在1.5~2.0g/cm³之间

密度与原丝结构、碳化温度有关。

化学性能:

碳纤维的化学性能与碳很相似。它除能被强氧化剂氧化外，对一般酸碱是惰性的。在空气中，当温度高于400 °C时，则会出现明显的氧化，生成CO和CO₂。在不接触空气或氧化气氛时，碳纤维具有突出的耐热性。当碳纤维在高于1500 °C时，强度才开始下降。另外，碳纤维还有良好的耐低温性能，如在液氮温度下也不脆化。它还有耐油、抗放射、抗辐射、吸收有毒气体和减速中子等特性。

力学性能:

影响碳纤维弹性模量的直接因素是晶粒的取向度，而热处理条件的张力是影响这种取向的主要因素。碳纤维的强度(σ)、弹性模量(E)与材料的固有弹性模量(E_0)、纤维的轴向取向度(α)、结晶厚度(d)、碳化处理的反应速度常数(K)之间的关系:

$$E = E_0(1 - \alpha)^{-1}$$

$$\sigma = K[(1 - \alpha)\sqrt{d}]^{-1}$$

反应速率常数主要取决于反应温度，提高温度可以提高反应速率。**在提高温度的同时提高牵伸率，则可提高纤维的强度。**取向度越高，纤维的弹性模量越大。碳纤维的应力—应变曲线是一条直线，纤维在断裂前是弹性体，断裂是瞬间开始和完成的。碳纤维的力学性能除取决于纤维的结构外，与纤维的直径等有关。一般作为结构材料用的碳纤维直径为6~11 μm。

(3) 碳纤维种类

1K、3K、6K、12K、24K的碳纤维则称为1000根、3000根、6000根、12000根以及24000根即小丝束碳纤维。

大丝束碳纤维是指每束碳纤维的根数等于或大于46000—48000根，即每束≥46K-48K的碳纤维。

大丝束的生产对前驱体要求较低，产品成本低，非常适合一般民用工业领域。而小丝束的生产追求高性能化，代表世界碳纤维发展的先进水平。

碳绳

碳纤维编绕而成，具有强度高重量轻，耐热性好，热膨胀系数小等特点，是高温炉隔热材料的必备配料。还可用做导电电极等。

炭布

分编织炭布和无纬炭布。编织布由原纤维织布再预氧化和炭化；无纬布生产是在专用的织机上对一排平铺的原纤维每隔一段距离加入一根纬线(如涤纶丝)，然后进行连续预氧化和炭化。无纬炭布炭化后一般马上浸以树脂，制成预浸胶无纬布使用。

炭毡：

由粘胶丝织成的毡，在惰性气体中经过受控制的炭化而制得。

(3) 碳纤维的制备：

碳纤维不能用熔融法或溶液法直接纺丝，只能以有机纤维为原料，采用间接方法来制造。制造碳纤维主要原料有：

①人造丝（粘胶纤维）；

②沥青，它或者通过熔融拉丝成各向同性的纤维，或者是从液晶中间相拉丝而成

的，这种纤维是具有高模量的各项异性纤维。

③聚丙烯腈（PAN）纤维

用这些原料制备的碳纤维各有特点，**制造高强度高模量碳纤维多选聚丙烯腈为原料。**

<1> 原丝的制备

聚合：自由基聚合主要有溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合和本体聚合。

纺丝：干湿法纺丝

为了保证碳纤维性能的优良，原丝应具备高纯度、高强度和高取向度、细旦化等性能。

高纯度：

原丝中所含各类杂质和缺陷将“遗传”给碳纤维。

可从以下几方面采取措施：

原料的精密过滤、充分洗涤、无尘纺丝

高强度和高取向度：

采用干湿法纺丝

细旦化：

原丝细旦化已成为提高原丝强度和生產高强度碳纤维的主要技术途径之一。

细旦至单丝的旦数，1旦指9000米长纤维重量克数。

<2> 预氧化

在200~300℃下氧化气氛中（空气）受张力的情况下进行。

施加张力的作用：

限制纤维收缩，使环状结构在较高温度下择优取向（相对纤维轴），可显著提高碳纤维的模量。

预氧化的目的：

使线型分子链转化成耐热梯形六元环结构，以使PAN纤维在高温碳化时不熔不燃，保持纤维形态，热力学处于稳定状态，最好转化为具有乱层石墨的碳纤维，从而得到高质量的CF。

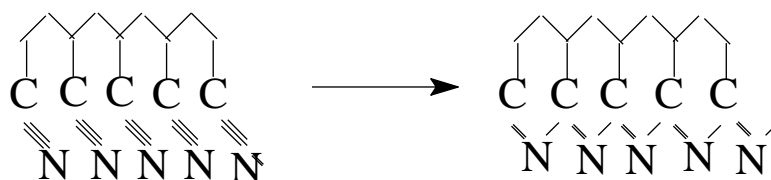


图2-1 环化反应

预氧化过程的重要现象：

纤维颜色变化（白→黄→棕褐色→黑色）

预氧化过程中的技术关键：

预氧化过程中反应热的瞬间排除。

采取措施：通入预氧化炉中流动空气。

预氧化程度主要由处理温度和处理时间两个参数决定的。

预氧化时间：

最佳预氧化时间要由条件实验评选，也可根据有关经验式进行计算。

对于常用的PAN原丝：

预氧化温度愈高，所需时间愈短；

纤度愈细，时间愈短；

改变预氧化气氛(如空气中加入SO₂等)可促进预氧化反应的进行，缩短预氧化时间。

此外，传热方法对预氧化时间也有影响。

<3> 碳化

在300~1800℃的惰性气氛（高纯氮气）中进行。

不仅使纤维的取向度得到提高，而且使纤维致密化并避免大量孔隙的产生，可制得结构较均匀的高性能碳纤维。

炭化过程中的反应：

在炭化过程中，纤维中非C原子（如N、H、O）被大量除去，预氧化时形成的梯形大分子发生脱N交联，转变为稠环状，形成了碳纤维。

炭化过程的技术关键：

非碳元素的各种气体(如CO₂、CO、H₂O、NH₃、H₂、HCN、N₂)的瞬间排除。

如不及时排除，将造成纤维表面缺陷，甚至断裂。

解决措施：一般采用减压方式进行炭化。

<4> 石墨化

石墨化温度为2500~3000℃；施加张力；保护气体（多使用高纯氩气Ar，也可采用高纯氦气He）；密封装置（水密封，水银密封，保护气体正压密封等）。

石墨化目的：

主要是引起纤维石墨化晶体取向，使之与纤维轴方向的夹角进一步减小，以提高碳纤维的弹性模量。

2. 碳化硅纤维

SiC纤维的强度、模量与C纤维相近，耐高温达1000℃，耐腐蚀、耐辐射、吸波。SiC 纤维目前商品化的牌号和生产厂家主要有：Nicalon（Nippon carbon）、Tyranno（Ube Heavy Industries及Sylramic（Dow Chemical），其中以Nicalon最为典型。Nicalon纤维是由聚碳硅烷制备的Si-C-O纤维，它主要由SiC 微晶和包含于无定形SiC_xO_y中的无定形C组成。由于有较高的氧含量，Nicalon纤维热稳定性较差，在1200℃以上会发生分解及气态组分SiO与CO的挥发，导致纤维性能急剧降低。为了改善Nicalon纤维热稳定性，发展了低氧含量的Hi-Nicalon纤维，它通常采用电子束处理、热解聚碳硅烷制备，在低于1300℃以下具有高的稳定性。Hi-Nicalon纤维主要由SiC微晶和无定形C组成，微晶在高温下的长大会导致高温蠕变性能恶化，而无定形碳的存在会使其高温抗氧化性降低。目前在Hi-Nicalon纤维的基础上已经发展了Si/C=1.05 的低氧含量（0.2wt%）的改进型Hi-Nicalon S纤维，它比Hi-Nicalon纤维具有更高的 SiC 结晶度、更好的抗氧化性和抗蠕变性，是目前最有发展潜力应用于高温陶瓷基复合材料的增韧纤维之一。

如表3-1可知，I代如CG-Nicalon NL-202 SiC纤维为高氧富碳型，II代如Hi-Nicalon为低氧富碳型，III代如为Hi-Nicalon S、TyrannoSA3以及Sylramic iBN为低氧近化学计量型。虽然Sylramic为无氧、近化学计量比SiC纤维具有优良高温性能。但是Sylramic中含有2 wt.%硼和0.4 wt.%氮，而硼对热中子有极强吸收能力，且在中子环境中硼会发生嬗变产生氦，氦为长寿命放射性同素，故Sylramic iBN不能用于核反应堆中。

表3-1 几种SiC纤维的基本信息和性能

纤维牌号	CG-Nicalon	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon S	TyrannoSA3	Sylramic
------	------------	------------	--------------	------------	----------

制造商	日本碳素	日本碳素	日本碳素	日本宇部兴产	美国COI Ceramics
纤维代次	I代	II代	III代	III代	III代
C/Si	1.31	1.39	1.05	1.07	1.00
O wt. %	11.7	0.5	0.2	<1	0.8
其他添加剂	-	-	-	Al	B, N, Ti
SiC晶粒尺寸/nm	~2	~10	~50	~200	~100
杨氏模量/GPa	220	270	420	380	380
拉伸强度/GPa	3.0	2.8	2.6	2.8	3.2
密度/g·cm ⁻³	2.55	2.74	3.10	3.10	3.0~3.1
CTE/ppm·K ⁻¹	3.2	3.5	5.1	4.5	5.4
热导率/W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	3.0	7.8	18.4	65	46

SiC纤维的制备

主要包括四个阶段：制备聚碳硅烷、熔融纺丝、不熔化处理和高温烧成。

(a)制备聚碳硅烷(PCS)

合成PCS的原料：二甲基二氯硅烷

Yajima 提出 Mark I、Mark II等工艺路线。

Mark I

- (1) 加金属钠，在N₂气氛中约130℃脱氯，得到聚二甲基硅烷，
- (2) 直接在氧气氛高压釜中加热到450~470℃聚合转化为聚碳硅烷(PCS)。先驱丝强度低且工艺性不好。

MarkII

在聚二甲基硅烷中加入1~5%(摩尔)mol的二苯基二氧硅烷，仍用高压釜聚合成PCS。由于在PCS中引入了苯环，使PCS先驱丝的强度提高近3倍。

MarkIII

- (1) 在聚二甲基硅烷中加入3~4%(质量)的催化剂-----聚硼二苯基硅氧烷；
- (2) 直接在常压、N₂气保护下、350℃加热6h转化成PCS。

特点：PCS收率高(50%左右)，先驱丝拉伸强度高(约48MPa)，具有良好的工艺性，工艺中吸氧严重，纤维性能不稳定。

(b)制备聚碳硅烷(PCS)先驱丝

采用熔融纺丝技术，溶液纺丝可在室温下进行，纺丝后所获得的PCS先驱丝呈乳白色，均匀而纤细。

(c) 不熔化处理 (预氧化处理、稳定化处理)

利用加热或高能粒子辐照PCS先驱丝，使其表面生成不熔不溶的网状交联含氧聚碳硅烷。

除此之外，还有其他处理方法有多种：氧化气氛或非氧化气氛、常温或190℃、化学气相不熔化法、高分子量PCS干纺法、粉末法和烧结助剂法等。

(d) 高温烧成

将不熔化处理后的PCS先驱丝在惰性气氛或真空中高温烧成，使有机聚碳硅烷转化为无机碳化硅。

综上所述，制备碳化硅纤维可分为聚碳硅烷合成、熔融纺丝、不熔化处理、高温烧成四大工序，即首先由二甲基二氯硅烷脱氯聚合为聚二甲基硅烷(PDMS)，再经过高温(450~500℃)热分解、重排、缩聚转化为聚碳硅烷(PCS)；PCS在多孔纺丝机上熔纺成500根一束的连续PCS纤维，再经过空气中约200℃的氧化或电子束照射得到不熔化PCS纤维；最后在高纯氮气保护下1000℃以上高温处理便得到SiC纤维。该方法与化学气相沉积法(CVD法)制备的连续SiC纤维相比，具有适合工业化、生产效率高、成本较低的优点，且所制得的SiC纤维直径细。可编织性好、可成型复杂构件、可改变制备条件获得不同用途的纤维。纤维性能及成本均有进一步改善的前景。但其很难满足航空发动机、航天飞行器等对材料提出的更高性能要求。因此，高性能SiC纤维向低氧含量、近化学计量比方向发展，以适应耐高温性能不断提高的要求。

未来CMC的耐温性对SiC纤维的使用温度提出了更高的要求，提高SiC纤维的使用温度的关键在于抑制高温下SiC晶粒长大和晶相转变，降低SiC纤维中O的含量。抑制高温下SiC晶粒长大的有效方法是调整聚碳硅烷先驱体的Si/C比例，控制SiC纤维中Si、C元素含量，据报道SiC纤维的最佳化学计量式为

Si_{1.1}C_{1.1}纤维中存在少量的剩余C，由于处于晶界的C能阻碍晶界的移动，从而有利于抑制晶粒长大，提高纤维的耐温性。另外，要提高纤维的高温热化学稳定性，必须设法降低纤维中O的含量，减少高温下小分子物质的产生，解决这一问题的方法有3种：一是避开空气不熔化处理过程，在制备全过程中尽量减少O的引入；二是加入烧结助剂，高温烧结除去Si-C-O纤维中的O并使纤维致密化；三是不经不熔化处理过程而直接制得SiC纤维。

国内国防科技大学和厦门大学开展了先驱体转化法制备SiC纤维的研究。在国内国防科技大学最新的研究中通过在前驱体合成中引入Al，制得了Si-Al-C-(O)连续纤维；通过化学气相交联、两步烧成工艺制得了低氧含量连续SiC纤维，大大提高了纤维的高温性能，有望在耐高温陶瓷基复合材料上得到应用。厦门大学以聚碳硅烷为先驱体，经熔融纺丝，电子束辐射交联方式制得低氧含量的交联纤维，再经过高温烧成制得低氧含量、高耐温连续SiC纤维。

3. 氧化铝纤维

以氧化铝为纤维主要成分的陶瓷纤维统称为氧化铝纤维。一般含氧化铝大于70%的纤维成为氧化铝纤维，而将氧化铝含量小于70%，其余为二氧化硅和少量杂质的纤维称为硅酸铝纤维。制备方法包括杜邦法、住友化学法等。不足之处是密度较大，约为3.20g/cm³，是所介绍纤维最大的一种。

氧化铝纤维的特点与应用：

<1> 耐热性好，在空气中加热到1250℃还保持室温强度的90%。

<2> 氧化铝纤维可以作为聚合物、金属和陶瓷的增强体。

<3> 氧化铝纤维增强聚合物复合材料，具有透波性、无色性等，在电路板、电子器械、雷达罩等领域使用；

<4> 氧化铝增强金属时，由于它与金属相容性好，使用成本较低的熔浸技术，可制造飞机、汽车部件及化学反应器。

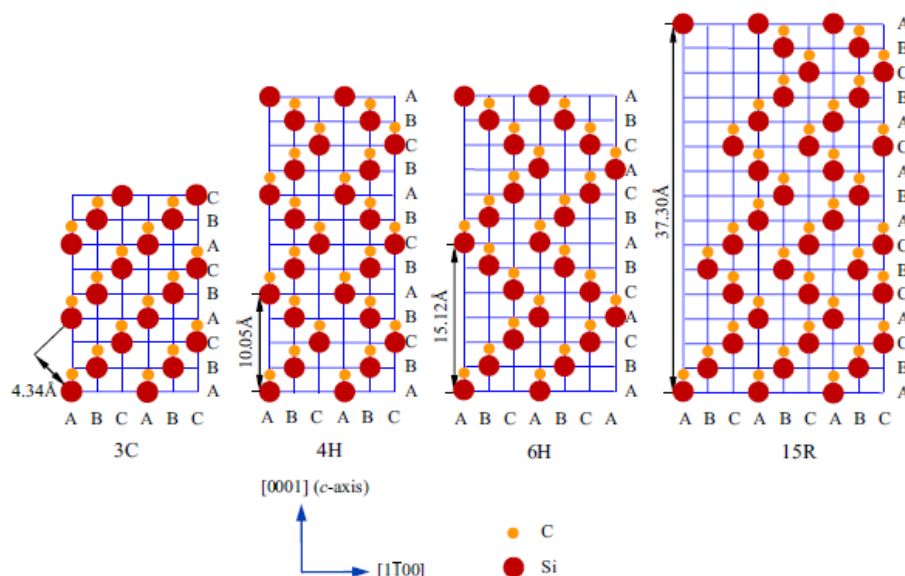
<5> 具有优异的耐化学腐蚀和抗氧化性，尤其是在高温条件这些性能更为突出。

4. 纳米线

纳米材料的定义：结构单元的尺寸在1纳米至100纳米范围之间的材料，其中1nm=10⁻⁹m目前可作为增强相的一维纳米增强材料有碳化物纳米线（SiC、HfC、TiC、ZrC等）和氮化物纳米线，代表为SiC纳米线和Si₃N₄纳米线。

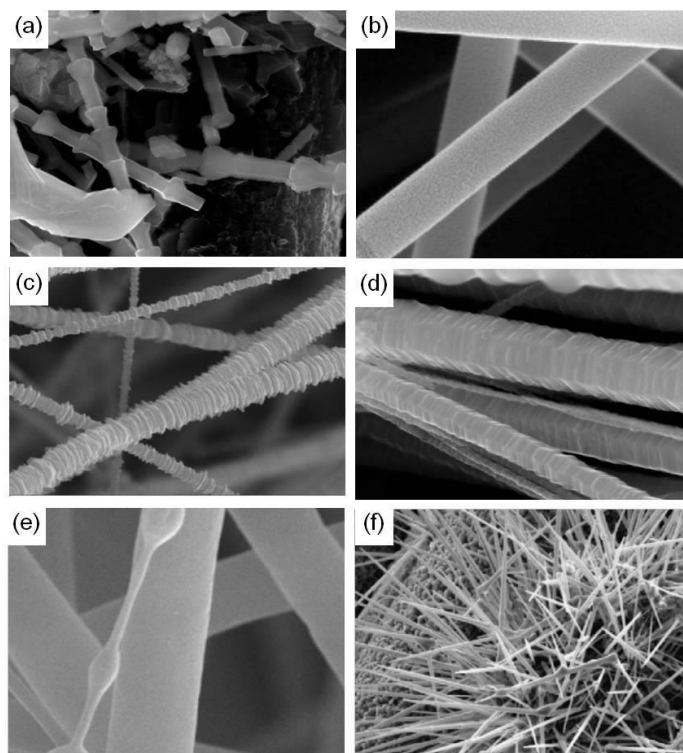
(1) SiC纳米线

碳化硅是由IV-IV (C-Si) 主族元素形成共价键而得到的二元化合物。碳化硅晶体结构最显著的特征是存在同质多型体现象，目前已经发现的碳化硅就有 250 种之多。



3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 及 15R-SiC 的 Si 与 C 双原子层堆垛示意图

碳化硅晶体结构基本单元都是 Si-C 四面体,即每一个硅原子都位于顶点处,被四个碳原子包围,同时这个硅原子也同样被四个碳原子包围,所以 SiC 晶体结构中, C 与 Si 原子的比值为 1:1, 构成其化学式 SiC。SiC 晶体结构类型因 Si-C 双原子层的堆垛次序不同而不同,其典型的结构可分为两类:一类为立方晶系的闪锌矿结构,常称为 β -SiC,典型的有 3C-SiC;一类为六角晶系或三角晶系结构,常称为 α -SiC,典型的有 2H-SiC、4H-SiC、6H-SiC、15R-SiC。其中, C 代表立方晶系, H 代表六角晶系, R 代表三角晶系,前面的数字代表每一原子平面堆垛周期中 Si-C 双原子层的数目。例如常见的 3C-SiC 就代表由 3 层 Si-C 原子周期排列成的立方晶系结构。图为 3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 及 15R-SiC 的 Si 与 C 原子层堆垛示意图。



几种典型的 SiC 纳米线形状：

(a) 竹节状；(b) 柱状；(c) 片层状；(d) 棱柱状；(e) 串珠状；(f) 针状

与SiC陶瓷块状晶体相比，SiC纳米线不但具备块体材料的热膨胀系数低、热传导率高、化学稳定性好及力学性能高等优点，同时还具有一维材料的高强度、高弹性和较大的长径比等独特的优良特性，使其在复合材料增强相、纳米光学电子器件及光催化传感器等领域具有广阔的应用前景。目前研究合成的SiC纳米线由于不同的前驱体、不同的合成制备方法以及不同的生长机理，所得的形貌也各不相同。目前报导中常见的SiC纳米线形貌种类有竹节状、柱状、片层状、棱柱状、串珠状、针状等。

目前为止SiC纳米线的生长方法主要包含化学气相沉积法、模板法、水热法、激光烧蚀法和溶胶-凝胶与碳热还原法。

1) 化学气相沉积

化学气相沉积法（CVD）作为一种有效制备低维纳米材料的方法，在SiC纳米一维材料的制备方面，同样有着具有举足轻重的作用。化学气相沉积法制备SiC纳米材料主要有以下两种方式：一种是利用有机硅化物，如三氯甲基硅烷，四氯化硅等在1000-1500℃温度范围内加热分解或与氢气发生还原反应得到SiC低维纳米材料；另一种是利用加热设备，以含Si和含C的材料作为反应前驱体，

通过高温气相传输并发生反应后沉积到基底材料上，并且会沿着一个方向不断长大得到SiC纳米材料。

2) 模板法

模板法制备SiC纳米材料主要分为两类：一类是以现有的碳纳米结构材料为模板，在较低温度下，与含Si的物质发生化学反应得到SiC纳米线，这为低温制备SiC纳米材料提供了一条新的途径；另一类是采用纳米多孔材料（如氧化铝）为模板，控制生长方向，制备出一定阵列结构的SiC纳米线。

3) 激光烧蚀法

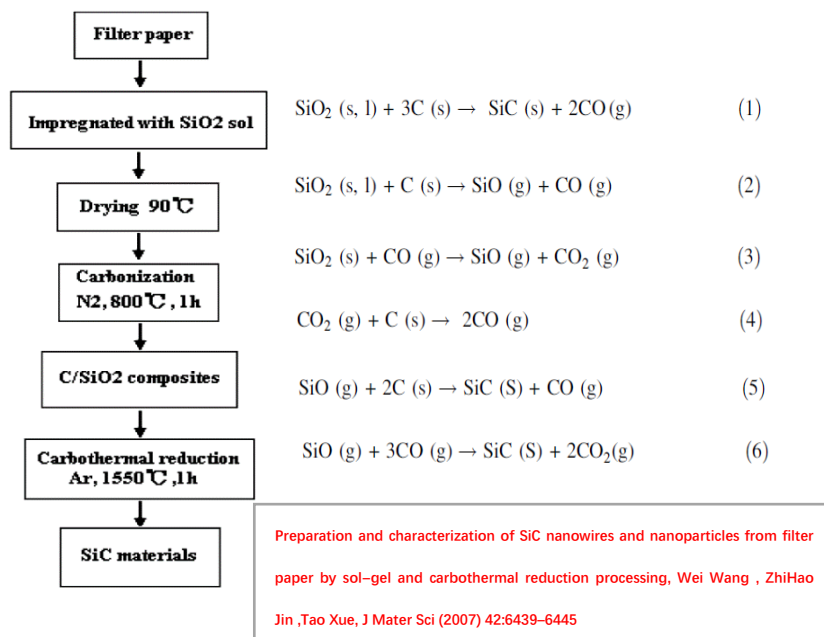
激光烧蚀法是利用高能脉冲激光辐射靶材表面，使其表面受热迅速蒸发，随后冷却结晶制备低维纳米材料的方法。但是这种方法会使用激光作为加热源，成本较高，且制备出的产物缺陷也较多，所以报道并不多。

4) 水热法

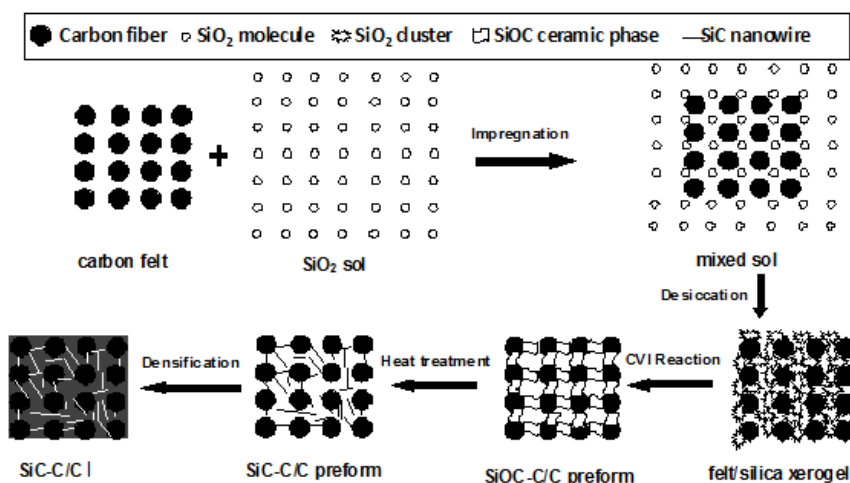
水热法是指在特制的密闭反应器中，采用水溶液作为反应介质，通过对反应介质加热，在反应体系中产生一个高温高压的环境而进行SiC纳米材料合成与制备的方法。

5) 溶胶-凝胶碳热还原

溶胶-凝胶（Sol-gel）法就是采用特定的含Si和C的前驱体在一定条件下水解，形成溶胶（sol），然后经溶剂挥发或加热等处理，使溶胶转变成网状结构的凝胶（gel），再经过适当的后处理工艺发生碳热还原反应最后形成SiC纳米材料的方法。



溶胶凝胶法制备SiC纳米线的基本流程



溶胶凝胶原位合成SiC纳米线增强C/C复合材料

SiC 纳米线的生长机制包含气-液-固（VLS）、气-固（VS）、溶液-液相-固相（SLS）。其中 VLS 方法是目前被广泛研究的通过气相反应制备 SiC 纳米线的方法，此生长机制主要表现为以金属液滴作为催化剂与生长的固体物质形成固-液界面，金属液滴存在于纳米线的顶端或者底端对晶体各向异性的生长产生促进作用，它可以诱导 SiC 纳米线沿着某一方向择优生长，其他方向的生长受到抑制，从而得到纳米线。这种方法的优点是生长温度低，由于催化剂的诱导作用纳米线很容易生长。但是存在最大的问题是纳米线得到后，处于顶端或者底端的金属催

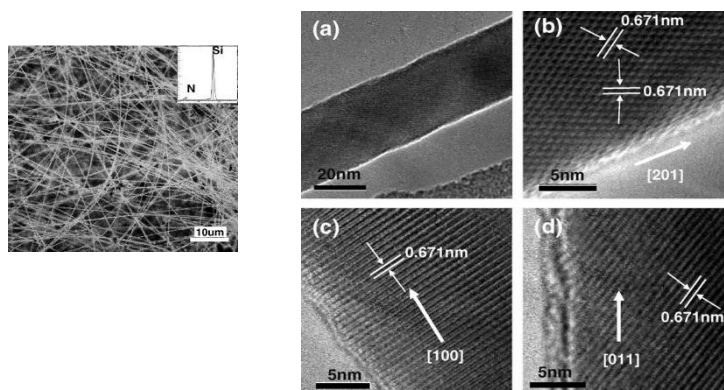
化剂颗粒很难去除，所得的 SiC 纳米线不纯。SLS 生长方式可以认为是 VLS 方法的推广，经常可以在较低温度下合成单晶的 III-V 族半导体纳米线。

VS机制是目前被广泛采用的一种的一维纳米材料生长机制，其最大的优点是无需引入催化剂。经常被应用于准一维纳米材料的制备中。在VS过程中，生成纳米线的反应蒸气源首先经由先驱体热蒸发、化学分解或气相反应而产生，达到饱和状态后在一定条件下在衬底材料上凝聚成一维纳米材料。VS过程并不需要使用催化剂，产物很干净，观察不到催化剂颗粒。特别适用于制备作为改性相使用的纳米一维材料，能够避免因带入催化剂而使得材料在受到载荷或者热应力时产生副作用。

(2) Si₃N₄纳米线

氮化硅是一种重要的结构陶瓷材料，具有较低的高温介电常数及介电损耗、耐高温、耐化学腐蚀、高强高模、低密度等优异的性能。氮化硅纳米线兼具有Si₃N₄陶瓷本体和一维纳米材料的性能，具有较高的弹性模量和强度，是一种优异的增强体，随着Si₃N₄纳米线制备方法日趋成熟，科研工作者已经开始将目光转向其增强复合材料应用领域。

Si₃N₄纳米线的制备方法和手段非常多，常见的有碳热还原法、先驱体热解法、热蒸发法、溶剂热法、直接氮化法、燃烧合成法等；根据纳米线的生长方式，目前已知的Si₃N₄纳米线生长机理主要有气-液-固（VLS）、气-固（VS）、氧化物辅助生长（OAG）、溶液-液相-固相（SLS）、溶液-液相-气相-固相（SLGS）、模板法等。



采用酚醛树脂、硝酸铁、聚碳硅烷、草酸形成Si-C干凝胶系统，再在高温下反应得到Si₃N₄

纳米线（Sol-gel synthesis of Si₃N₄ nanowires and nanotubes , Feng Wang Guo-Qiang Jin,

Xiang-Yun Guo, Materials Letters ,60 (2006) 330 – 333)

5. 其它增强相材料

纳米线碳管（CNTs）是一种新型的自组装单分子材料，它具有极小的尺度、良好的稳定性以及优异的性能。在力学性能方面，CNTs 的平均杨氏模量达到 1.8TPa，约为钢的 100 倍，弯曲强度可达 14.2GPa，可能是目前比强度和比刚度最高的材料，是一种非常理想的陶瓷基复合材料的强韧化体。近年来 CNTs 代替短纤维增韧的陶瓷基复合材料发展很快，并取得了很好的韧化效果。CNTs 增韧陶瓷基复合材料的强韧化机理大体同纤维增韧陶瓷基复合材料相同，即主要靠 CNTs 的拔出桥联与裂纹转向机制对陶瓷强度和韧性的提高做出贡献。

晶须的直径相对较小，强度很高，最常用的 SiC 晶须的强度达到 7 GPa 以上。晶须的主要作用是增韧，但也有一定的补偿作用。晶须强化机制主要是载荷由基体转移到增强体晶须上和热膨胀不匹配引起的基体压应力（晶须热膨胀系数大于基体热膨胀系数）。晶须韧化机制包括载荷转移、预应力、微裂纹、裂纹偏转、晶须桥联和晶须拔出等。

第四章 超高温陶瓷基复合材料的界面

表面 (Surface): 一相为气体的界面。

固体表面: 固-气界面

液体表面: 液-气界面

界面 (Interface): 密切接触的两相之间的过渡薄层区域, 厚度约几个分子大小, 称为界面。

按照聚集态不同分为5种类型: 液—气 (*l-g*) 界面、液—液界面 (*l-l*)、固—液 (*s-l*) 界面、固—气 (*s-g*) 界面、固—固 (*s-s*) 界面。

复合材料的界面定义: 基体与增强相之间化学成分有显著变化的、构成彼此结合的、能起载荷传递作用的微小区域。

复合材料的界面是一个多层结构的过渡区域, 约几个纳米到几个微米。这一界面区可由五个亚层组成, 每一亚层的性能都与基体和增强相的性质、复合材料成型方法有关。该区域的结构与性质都不同于两相中的任何一相。五个亚层为: 基体; 基体表面区; 相互渗透区; 增强体表面区; 增强体。

界面的产生: 由于增强体和基体接触时在一定条件下可能发生化学反应, 或两相元素扩散、溶解而产生新相。即使不发生上述相互作用, 也可能由于基体固化而产生内应力, 使接近增强体的基体部分结构发生不同于基体本体结构而形成的界面相。

复合材料界面的特点

具有一定的厚度

性能和结构上不同于基体和增强材料

连接基体与增强体材料

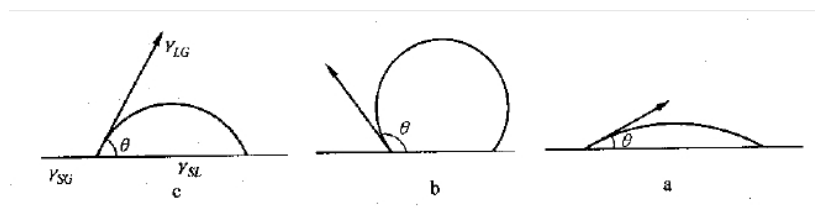
能够传递载荷

浸润理论

1964年Zisman提出, 填充剂被液体树脂良好浸润是重要的。若浸润不好会在界面上产生孔隙, 导致界面缺陷和应力集中, 使界面强度下降, 复合材料开裂。**浸润性是表示液体在固体表面上铺展的程度。**

当 $\theta > 90^\circ$, 液体不润湿固体; $\theta = 180^\circ$, 固体表面完全不能被液体润湿; 当 $\theta < 90^\circ$, 液体润湿固体; $\theta = 0^\circ$, 液体完全平铺在固体表面。接触角随温度、保持时

间、吸附气体等而变化。



产生良好结合的条件如下：

1) 液体粘度尽量低；

2) γ_S 略大于 γ_L

由于陶瓷基复合材料通常使用温度较高，界面设计需要考虑：

界面结合强度

界面热物理相容性

界面热化学相容性

根据强韧化原理，陶瓷基复合材料的强韧化需要合适的界面滑移与脱粘强度，而界面滑移和脱粘强度与界面结合强度有关。界面结合强度越高，界面滑移与脱粘强度也越高。界面结合强度由机械结合、物理结合和化学结合三部分组成(下图)，其中界面热化学反应产生的化学结合无疑是最强的。即使不发生界面反应，陶瓷基复合材料也有强烈的强界面结合倾向。这是由于制备温度高，热失配程度大，基体和增强体分子体积和晶格间距相近等使得一方面可能发生界面烧结而使物理结合很强，另一方面可能产生高径向压力而使机械结合很强。

界面热物理相容性

对于陶瓷基复合材料，理想的状况是承载之前增强体受一定的张应力，而使基体受一定的压应力，以提高基体的开裂应力。因此，从界面热物理相容的角度讲增强体的热膨胀系数应该比基体稍大。但一般来说，陶瓷基复合材料的热膨胀失配程度通常比较严重：一方面，高模量高强度增强体的热膨胀系数可能比基体小或与基体接近；另一方面，可能在某一温度区间内匹配而在其它温度区间内失配。在低温下热膨胀失配使增强体受压应力，基体受拉应力，而在高温下正好相反。

因此，增强体轴向的热膨胀失配严重时不仅使基体产生裂纹，而且损伤增强体。低温下基体裂纹的存在使陶瓷基复合材料的抗环境性能下降而且对温度梯度很敏感。

界面热化学相容性

由于在高温成形和服役的过程中很容易发生界面反应，陶瓷基复合材料的界面热化学相容性很差。

界面反应可以分为两种：

化学反应和固相烧结。

界面反应有三方面的后果：

一是产生强界面结合，降低断裂韧性；

二是损伤增强体，降低强度性能；

三是产生脆性界面相，即损伤纤维又加速界面裂纹扩展，降低强度和韧性。

因此，陶瓷基复合材料应该避免发生界面反应。

界面化学反应可以分为固相反应和气相反应。发生固相反应后，增强体和基体界面转变为界面区，包括一个界面相、两个界面和两个过渡层。如果在增强体和基体之间预制与界面反应产物相同的界面层，不仅可以防止界面反应，而且可以有效抑制界面扩散。由于界面层含有纤维和基体组元，纤维和基体在界面层中的互扩散属于自扩散，而自扩散速度很低。

界面层的作用

依靠材料体系的选择使增强体和基体的界面满足界面热物理、界面热化学和适当界面结合强度的条件很困难，使用界面层是解决陶瓷基复合材料界面热膨胀失配、界面反应和界面强结合问题的最佳途径。

因此，陶瓷基复合材料的界面设计主要是界面层的设计。要同时解决这三方面的问题，界面层必须满足下述基本条件：

- 1) 低模量—缓解热膨胀失配；
- 2) 低剪切强度—控制界面结合强度；
- 3) 与纤维和基体共有化学组元—防止界面化学反应。

由于界面层使陶瓷基复合材料的界面由增强体/基体界面转变为界面层/增强体和界面层/基体两种界面，裂纹在陶瓷基复合材料的界面扩展存在三种路径：界面层-（增强体）纤维界面、界面层-基体界面和界面层内部。裂纹在界面上的扩展是界面滑移的结果，而在界面层内的扩展是界面层屈服的结果。显然，裂纹在界面层内的扩展阻力更大。如果界面的脱粘强度 τ_d 大于界面层的屈服强度 τ_y

$$\tau_d > \tau_y$$

则裂纹在界面层内扩展。

因此，界面屈服破坏比滑移破坏对陶瓷基复合材料的强韧化更有利。在没有界面层的情况下，陶瓷基复合材料只能依靠界面滑移。在有界面层的情况下，陶瓷基复合材料可以发生界面滑移，也可以发生界面屈服，并且可以通过界面层厚度进行调整。

影响界面强度的因素

(1) 界面层厚度

在界面层材料一定的情况下，界面结合强度与界面层厚度有关：界面层太薄，界面结合强度过高，复合材料呈脆性破坏；界面层太厚，界面结合强度过低，复合材料呈剪切破坏；随着界面层厚度增加，复合材料的韧性提高，但强度降低；因此界面层厚度存在最佳取值范围。

无界面层的纤维增强陶瓷基复合材料不仅呈脆性破坏，而且热膨胀失配对纤维的损伤大幅降低强度。界面层厚度合适时，纤维增强陶瓷基复合材料不仅强度高，而且呈韧性断裂，具有类似金属的断裂行为。界面太厚时，由于剪切破坏，虽然纤维增强陶瓷基复合材料仍呈韧性断裂，但强度和韧性都有明显下降。

(2) 界面结构

层状结构剪切强度低，裂纹更容易在层间扩展，是界面层理想的结构。用化学气相渗透法(CVI)制备的界面层一般都具有一定取向的层状结构。

(3) 界面层与增强体关系

增强体长径比

陶瓷基复合材料在避免界面反应这一点上的要求是一致的，但由于增强体不同，在热膨胀失配和界面结合强度方面的要求也不完全相同。

对于纳米颗粒复合材料，强界面结合对强度和韧性都有利。

对于微米颗粒复合材料，适当强的界面结合对增强体的损伤不大，但可以提高强度。

对于纤维复合材料，适当弱的界面结合可以减小损伤，也可以提高韧性。

对于晶须复合材料，长径比高界面结合弱，长径比低时界面结合适当强。

增强体强度

界面结合强度除了与增强体的长径比有关外，还与增强体的强度有关。在界面结合强度不变的情况下，随着增强体强度的提高，复合材料的断裂应变越大而强度得不到明显提高。增强体的强度越高，要求界面结合强度也越高。否则，复合材料容易发生剪切破坏，不能实现强度和韧性的合理匹配。在界面层材料一定的条件下，界面层越薄，界面结合强度越高。因此，增强体的强度越高，界面层的厚度应该越薄。

界面材料体系

a. 非氧化物界面层

适用于碳纤维、碳化硅纤维等非氧化物纤维界面材料体系如图4-2。

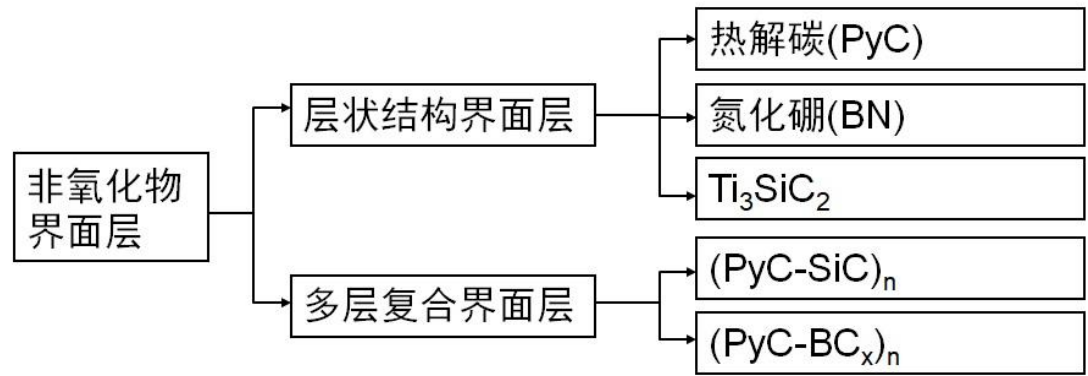


图4-2非氧化物界面体系

<1> 热解碳（PyC）和氮化硼（h-BN）

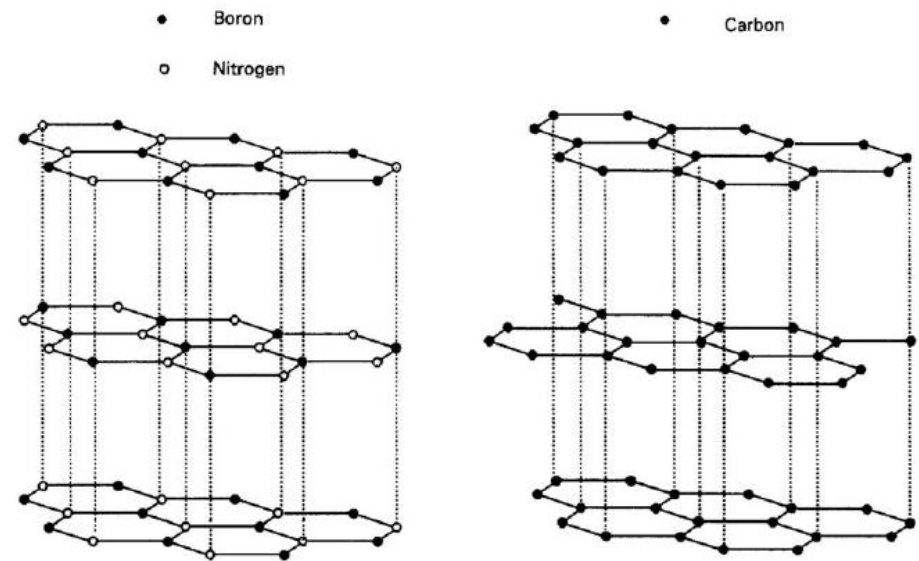


图4-3 六方氮化硼和热解碳（PyC）晶型结构

热解碳（PyC）界面层优缺点：

制备来源广泛

与纤维和基体相容性好

力学性能良好

抗氧化性能较差

六方氮化硼（H-BN）界面层优缺点：

良好的抗氧化性

透波性

良好的介电性能

需高温处理

相比于PyC 400 °C以上时就发生氧化，h-BN 具有更好的特质，如良好的抗氧化性能，高的热稳定性和透波性能。目前，采用CVD法制备BN界面层的先驱体气源中氮源主要是NH₃，硼源主要是BCl₃。因为氮化硼高温下沉积过程不易控制，但低温下沉积制备的BN结晶性能不好，晶面间距大，为乱层结构或非晶态，易分解，易被氧化，对H₂O和O₂比较敏感，可以与其反应。低温所得BN对H₂O和O₂的敏感度随着结晶度的提高而降低，在高温下可以转变为h-BN。因此，通过热处理工艺(1 000~1700°C)，可以使得未反应完全的一些中间产物分解，提高BN的结晶度。但采用BCl₃- NH₃-H₂体系沉积结晶度低，所制备的BN极易吸潮。温度越高，BN晶化程度也越高。高温热处理容易造成SiC纤维损伤。

<2> Ti₃SiC₂界面层

Ti₃SiC₂为MAX相陶瓷，具有与石墨类似的层状结构和自润滑性，且抗氧化性也更好。

Ti₃SiC₂界面层的优缺点：

低摩擦系数

良好的导电性

良好的抗氧化性

制备困难，损伤容限低等

<3>交替多层界面相

复合界面层不仅能提高抗氧化性，也能提高裂纹扩展阻力。主要有 BN/C/BN、

BN/C/Si₃N₄、SiC/C/SiC 、BN/SiC等。

b. 氧化物界面层

主要适用于Al₂O₃纤维等氧化物纤维界面材料体系如图4-4。

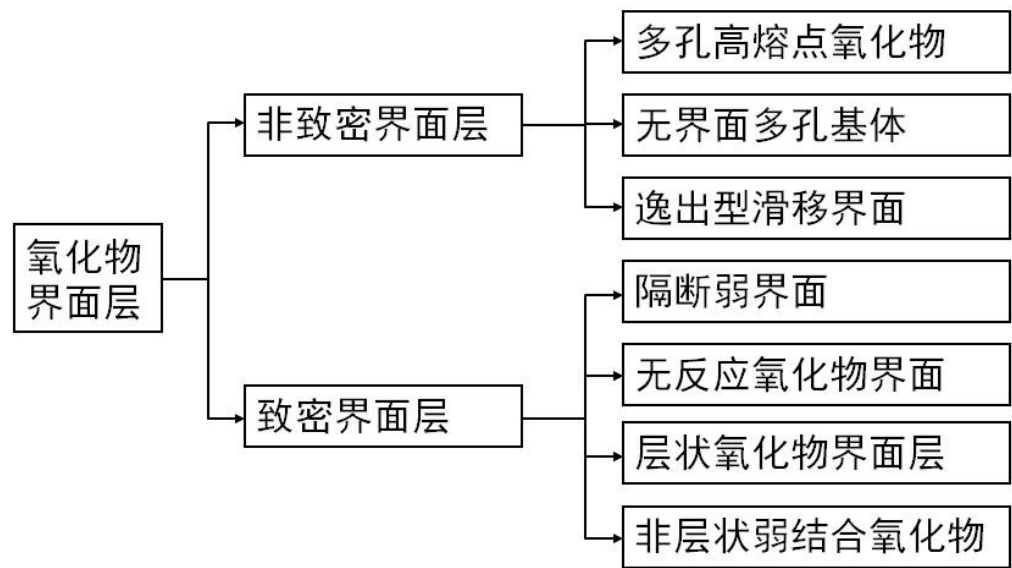


图4-4 氧化物界面层体系

<1> 无界面多孔基体

典型的有氧化铝-莫来石多孔基体。

主要问题是抗压和层间性能较差，反应或烧结损伤增强体。

<2> 多孔高熔点氧化物

典型涂层材料：Al₂O₃和ZrO₂。

问题：颗粒直径越小，高温烧结趋势越大。

<3> 隔断弱界面

基体活性掺杂组元可以在界面处富集，形成隔断弱界面。典型的阻断弱界面：掺杂氧化锶或者氧化钙的氧化铝基体。

<4> 无反应氧化物界面

不与氧化物纤维和氧化物基体发生热化学反应，氧化锡、氧化锆、氧化钛、钛酸锆、钛锡酸锆等。

主要问题是界面层容易分解和界面的脱粘强度过高。

<5> 层状氧化物界面层

主要有云母、尖晶石和钙钛矿三类。云母类层状氧化物包括硅酸钾云母

($\text{KMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$)和氟石金云母($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$)等,存在的主要问题是与当前可用的纤维和基体是化学不相容的。尖晶石类层状氧化物与氧化铝是相容的,包括 β -氧化铝($\text{Me}_1+\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$)和磁铁铅矿($\text{Me}_2+\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$)。其中 β -氧化铝的主要问题是热处理过程中碱离子的损失,而磁铁铅矿的主要问题是层状结构形成温度高于工业用多晶氧化物纤维强度降低的温度,而且钙有从界面扩散到基体的倾向。钙钛矿类层状氧化物作为界面层的研究起步较晚,主要包括铌酸钙钾($\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$)和钛酸钕钡($\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$)。

<6> 非层状弱结合氧化物界面层

典型的氧化物是镧系稀土磷酸盐($\text{Me}+\text{PO}_4$)和难熔金属盐(ABO_4),前者包括独居石和铈、钇和少量的镧系磷钇矿家族,后者包括钨酸盐(Me_2+WO_4)、钼酸盐、钽酸盐和铌酸盐,存在的主要问题是获得化学计量比。

界面层裂纹偏转方式

增强纤维与基体间并不是截然而分,而是在两相之间存在的一个能量、结构及组成呈梯度变化的过渡区域,是一个有一定厚度的准三维区域,因此,界面相这一概念能很好的描述复合材料界面的状态。增强体在复合材料力学承载中起到重要作用,基体材料的作用是将增强体粘结在一起,并赋予材料一定的刚性和特定的几何形状。而界面的作用则是将载荷均匀而有效的由基体传导至增强体,并可有效地阻挡裂纹的进一步扩展。界面对复合材料的增强主要是通过裂纹偏转实现的,其主要的裂纹偏转方式如图4-5所示。

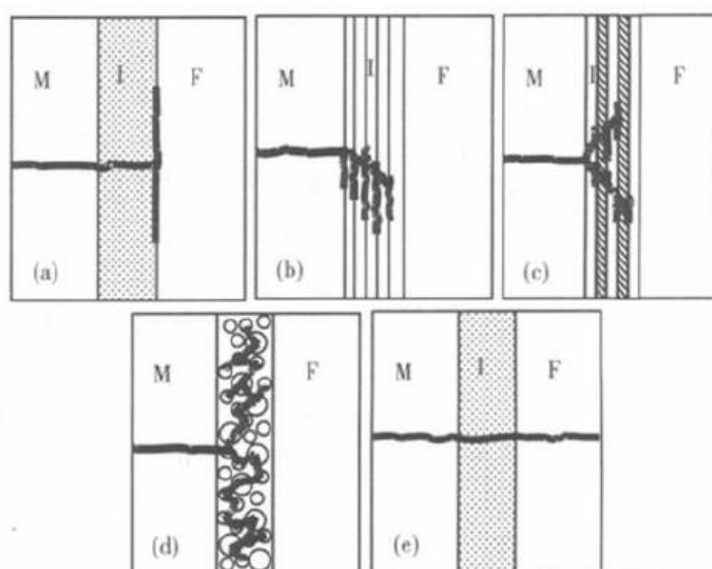


图4-5 界面对裂纹的偏转方式: (a) 弱界面; (b) 层状晶型结构界面; (c) 交替多层界面; (d) 多孔结构界面; (e) 强界面

界面可以在纤维增强陶瓷基复合材料制备过程中原位生成,即在纤维表面首先制备出界面相,再将带有界面相的纤维作为增强体应用到复合材料中。界面相主要功能有以下四个方面:(1)将基体承受的应力通过界面相的剪切应力有效地传递给纤维,充分发挥纤维的承载能力和增强作用;(2)界面相的引入可以缓解纤维与基体之间因热膨胀系数不匹配形成的热应力;(3)界面相可以保护纤维在制备过程中不受或少受损伤,同时避免形成过强的界面结合;(4)裂纹扩展时发生界面解离,使裂纹偏转分支,耗散裂纹能量,起到增韧作用。合适的界面相可以使裂纹偏转、界面脱粘和纤维拔出等增韧机制得以充分发挥,进而提高纤维增韧陶瓷基复合材料的力学性能。层状晶体结构材料,如热解碳(PyC)和六方氮化硼(h-BN)是最常见的改善陶瓷基复合材料力学性能的层状晶体结构界面相材料。该类型界面相与纤维结合强度适中,并且界面相具有与纤维方向平行的、易解理的层状结构。裂纹扩展至此类界面相时将会在界面相层间发生偏转,继而在各层间传播,以消耗大量断裂能达到增韧目的。理想情况下,这类界面相与纤维表面完全平行,但实际上它们并不能达到完美结晶和高取向。因此,该类型界面的应用受到了一定的限制。目前,层状界面相已发展到微结构等级,即交替多层界面相。这类界面相由多层不同物质组成 $((X-Y)_n)$,与纤维表面结合适中。其优点在于X、Y、n以及X和Y层的厚度均可调可控,界面的作用可分别由X和Y层承担。 $(PyC-SiC)_n$ 界面相和 $(BN-SiC)_n$ 界面相是最常用的交替多层界面相体系^[34]。当裂纹扩散到各亚层界面时,其尖端发生偏转,并使裂纹开叉,进而大幅提高复合材料的韧性。研究表明,与单层的PyC、h-BN界面相相比, $(PyC-SiC)_n$ 、 $(BN-SiC)_n$ 多层界面相不仅显著地提高了纤维增强复合材料的韧性,而且因引入SiC可进一步提高复合材料的抗氧化性能。

界面层对力学性能影响

使用同一种界面层考察纤维种类对性能的影响

热解碳界面层在SiC/SiC复合材料中相比于在C/SiC复合材料中,具有更好的热相容性。

使用相同的纤维考察不同界面层对力学性能的影响

因BN需要高温处理，BN界面结合更强，强度更高，但位移更小；C界面结合较弱，强度较低，但位移更大。

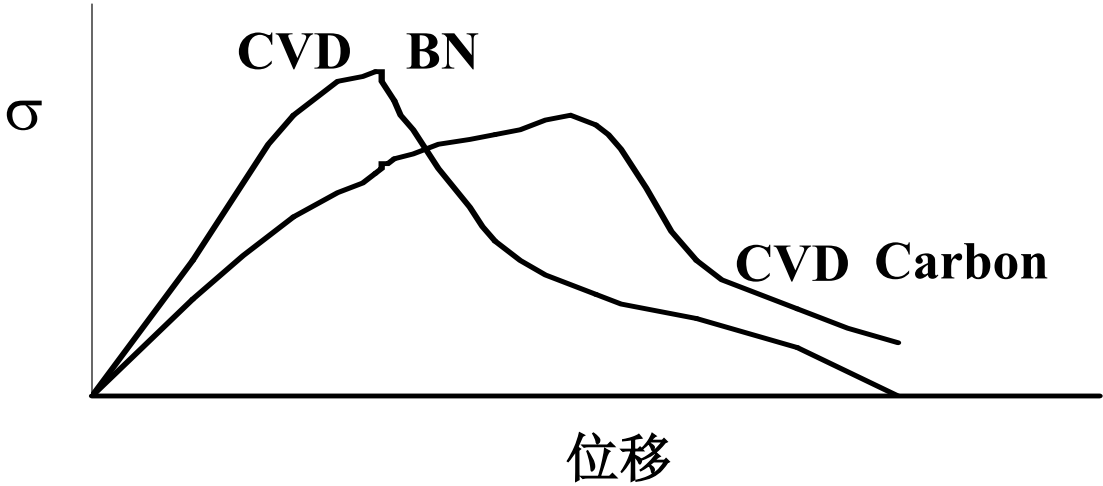


图4-6 不同界面层对复合材料力学性能的影响

使用相同的纤维考察C和BN复合界面层的影响

C+BN界面层能发生反应，复合界面层的效果并不好。但C或BN和SiC的多层复合界面层是未来发展的方向。

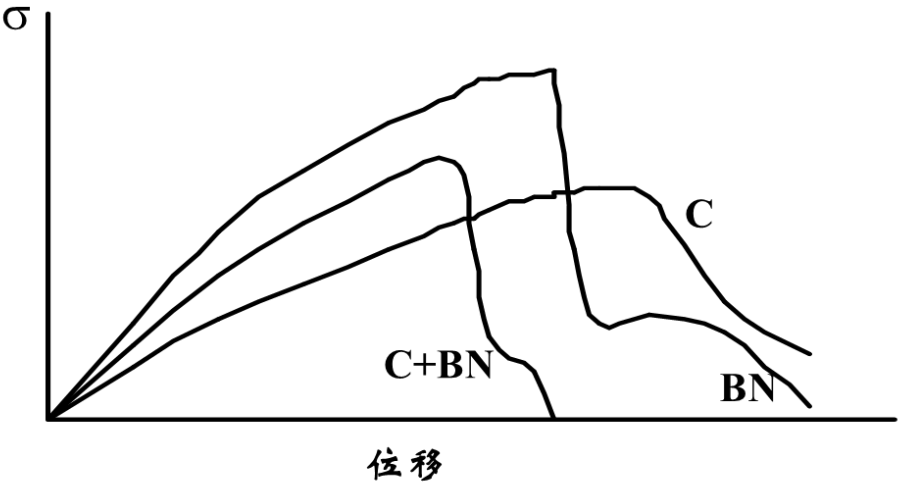


图4-7 同种类纤维不同界面层对复合材料力学性能的影响

第五章 超高温陶瓷基复合材料的本征性能

1. 复合材料的内应力及其分布

陶瓷基复合材料在从制备温度冷却到室温的过程中，由于结构单元(纤维，基体，界面层)存在热膨胀系数不匹配，而产生的热残余应力不仅影响纤维的拔出和界面的脱粘，而且造成基体生成许多的微裂纹，导致材料各项性能的下降。由于热残余应力是陶瓷基复合材料在加载前的初始状态，所以在对陶瓷基复合材料设计和分析的过程中，必须考虑热残余应力的影响。深入了解界面层参数与材料热残余应力的关系，可为复合材料微结构的优化提供理论指导。

复合材料残余应力的分析和计算通常采用圆柱型模型，如图5-1所示。该模型假设：在复合材料制备温度没有热应力，不考虑纤维与纤维之间应力场的作用，由制备温度冷却至室温不产生界面滑移（F/I, I/M）。

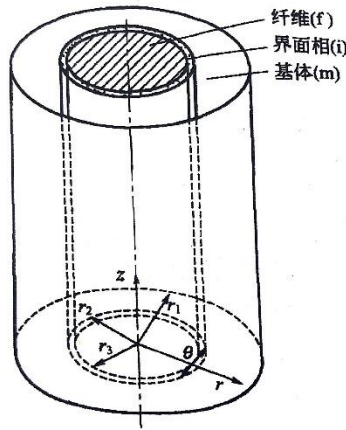


图5-1 纤维增强复合材料圆柱模型

径向、切向和轴向的残余应力可分别由以下各式给出：

$$\sigma_r = C_{11}^{(n)} \left(A_n - B_n / r^2 \right) + C_{12}^{(n)} \left(A_n + B_n / r^2 \right) + C_{13}^{(n)} F - \beta_1^{(n)} \Delta T$$

$$\sigma_\theta = C_{11}^{(n)} \left(A_n + B_n / r^2 \right) + C_{12}^{(n)} \left(A_n - B_n / r^2 \right) + C_{13}^{(n)} F - \beta_1^{(n)} \Delta T$$

$$\sigma_z = 2C_{13}^{(n)} A + C_{33}^{(n)} F - \beta_3^{(n)} \Delta T$$

$$\text{其中：} \quad \beta_1^{(n)} = \left[C_{11}^{(n)} + C_{12}^{(n)} \right] \alpha_T^{(n)} + C_{13}^{(n)} \alpha_L^{(n)}$$

$$\beta_3^{(n)} = 2C_{12}^{(n)} \alpha_T^{(n)} + C_{33}^{(n)} \alpha_L^{(n)}$$

式中， σ_r 、 σ_θ 、 σ_z 分别为径向、切向和轴向残余应力； $C_{11}^{(n)}$ 、 $C_{12}^{(n)}$ 、 $C_{13}^{(n)}$ 和 $C_{33}^{(n)}$ 为各组分的刚性常数分量；n为三圆柱模型级数（1代表基体，2代表界面相，3代表

纤维)； ΔT 为温度变化； A_n 、 B_n 和 F 则随着材料物性和径向位置变化确定。 $\alpha_T^{(n)}$ 和 $\alpha_L^{(n)}$ 分别为横向和轴向热膨胀系数。

其边界条件为：

- (1) 在基体的外表径向热应力为0

$$\sigma_{rm} = 0 \quad (r=r_1)$$

- (2) 在界面上位移连续，即

$$\varepsilon_{rm} = \varepsilon_{ri}, \varepsilon_{zm} = \varepsilon_{zi} \quad (r=r_2)$$

$$\varepsilon_{ri} = \varepsilon_{rf}, \varepsilon_{zi} = \varepsilon_{zf} \quad (r=r_3)$$

- (3) 在界面上径向应力连续

$$\sigma_{rm} = \sigma_{ri} \quad (r=r_2)$$

$$\sigma_{ri} = \sigma_{rf} \quad (r=r_3)$$

- (4) 在轴向满足静力平衡条件

$$\int_0^a \sigma_{zf} r dr + \int_a^b \sigma_{zi} r dr + \int_b^c \sigma_{zm} r dr = 0$$

法国Domaine大学热结构复合材料实验室采用圆柱模型及有限元分析，可计算得到一维SiC/C/SiC和C/PyC/SiC复合材料的残余应力，如图5-2和图5-3所示。

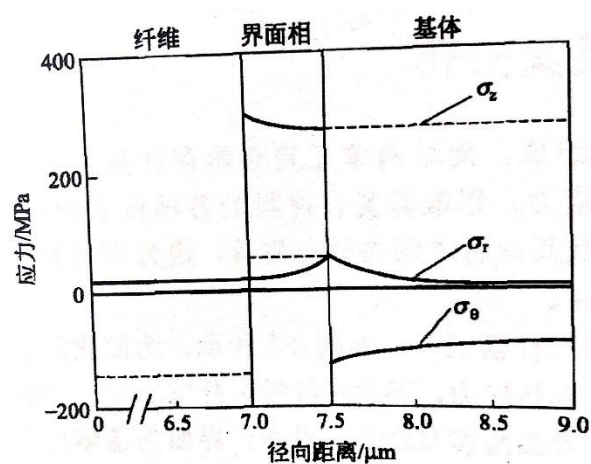


图5-2 圆柱模型计算得到的单丝SiC/C/SiC复合材料的残余应力

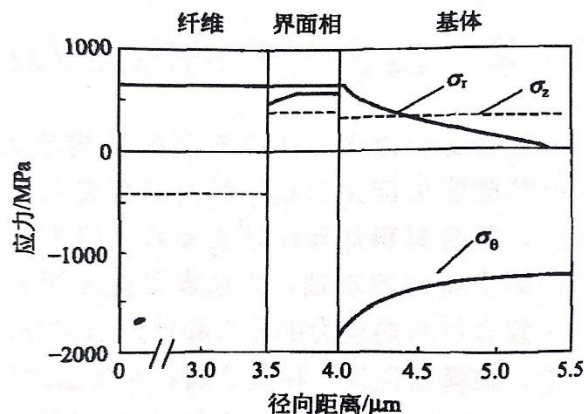


图5-3 圆柱模型计算得到的单丝C/PyC/SiC复合材料的残余应力

2. 孔隙特征

由于预制体不同类型的和制备工艺的原因，材料中的大尺寸孔隙（存在于纤维束间）和小尺寸孔隙（存在于纤维束内部）不仅影响着材料的密度，而且也影响着强度、刚度等性能。纤维束间的无规律形状的孔隙会导致纤维束周围基体富集区的应力集中，加快基体的开裂和破坏过程；纤维束中的孔隙的存在也会引起应力集中，降低纤维束的局部力学性能，加快纤维束的损伤破坏过程。在分析陶瓷基复合材料损伤演化过程时，材料中的孔隙也是必须要考虑的因素之一。

密度：

表观密度为多孔材料的干燥重量与其表观体积之比：

$$\rho_a = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_1$$

式中， ρ_a 为试样表观密度， m_1 为干燥样品空重， m_2 为饱和样品水重， ρ_1 为媒介液密度，本试验为水的密度。

体积密度为多孔材料的干燥重量与其结构体积之比：

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \rho_1$$

其中， ρ_b 为体积密度， m_3 为饱和样品空重。

开放孔隙率为在多孔材料中，所有能够被液体渗透进去的气孔体积与其结构体积之比：

$$\pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100$$

式中为 π_a 开放孔隙率。

总体积为多孔材料的结构体积，包括材料固体物质的体积、开放孔隙的体积、封闭孔隙的体积。

$$V = \frac{m_3 - m_2}{\rho_1}$$

2. 热物理性能

(1) 热膨胀系数

热膨胀系数（Coefficient of thermal expansion, CTE）是反映材料热稳定性的关键参数，是材料重要的热物理性能之一。影响复合材料热膨胀行为的因素包括气孔、物质组成、物相膨胀各向异性、原子排列及界面结合强弱等。

(2) 比热容

比热容（Specific heat capacity, Cp）是衡量物质储热能力的物理量，简称比热，其定义为：单位质量的物质改变单位温度时，吸收或释放的内能。

(3) 热扩散系数

热扩散系数（Thermal diffusivity, α ）是衡量热量在材料内传递速度的一个物理量。材料的热扩散系数越高，在相同的外部加热或冷却条件下，内部温度的传播速度越大。

(4) 热导率

热导率（Thermal conductivity, λ ）是表征材料导热能力的物理量，一般由材料的表观密度、比热容和热扩散系数共同决定。热扩散性能主要与材料组成、气孔含量、组分结构转变、界面结合强度、基体裂纹密度等为微观组织与结构及其变化有关。

3. 力学性能

(1) 轴向静态拉伸

拉伸试验是测定材料在拉伸载荷作用下的一系列特性试验，又称抗拉试验。它是材料力学性能试验的基本方法之一，主要用于检验材料是否符合规定的标准和研究材料的性能。拉伸试验可测定材料的一系列强度指标和塑性指标。强度通常是指材料在外力作用下抵抗产生塑性变形、塑性变形和断裂的能力。材料在承受拉伸载荷时，当载荷不增加而仍继续发生明显塑性变形的现象叫做屈服。产生

屈服是的应力,称为屈服点或物理屈服强度。材料在断裂之前达到的最大应力值,称为抗拉强度或极限拉伸强度。

纤维增强陶瓷基复合材料在拉伸载荷作用下的一个典型力学行为特征既是应力应变的非线性力学响应,分为四个阶段:Ⅰ 无损伤阶段,基体开裂;Ⅱ 基体裂纹扩展阶段,裂纹饱和;Ⅲ 纤维桥连;Ⅳ 纤维断裂、纤维拔出。图5-4为典型理想纤维增强陶瓷基复合材料的拉伸应力-应变曲线,部分陶瓷基复合材料可能只出现其中的一段或者几个阶段,便发生断裂。

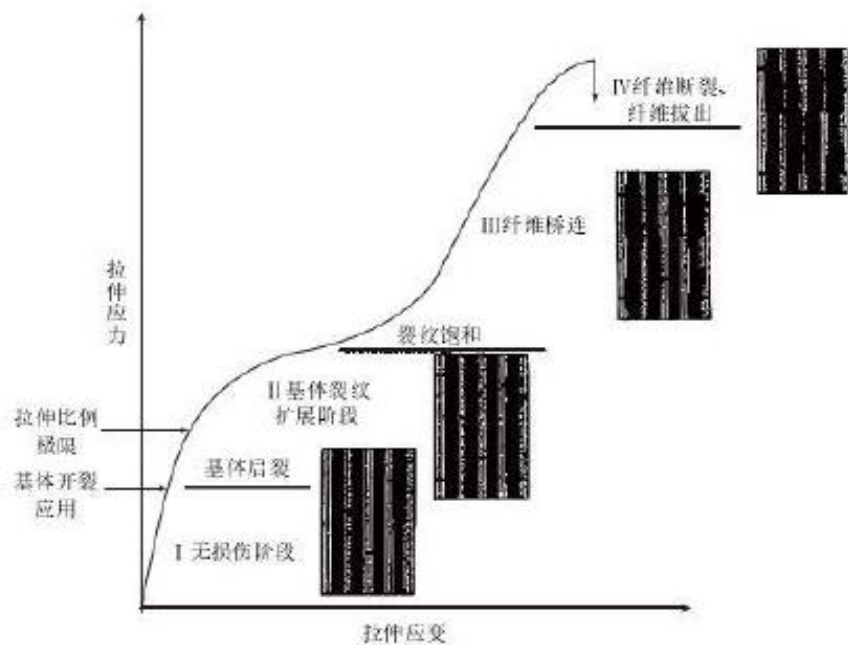


图5-4 典型理想纤维增强陶瓷基材料拉伸应力应变曲线

(2) 压缩

压缩试验是测定材料在轴向静压力作用下的力学性能试验。试样破坏时的最大压缩载荷除以试样的截面积,称为压缩强度极限或抗压强度。压缩试验主要适用于脆性材料,如陶瓷、铸铁和建筑材料等。

(3) 弯曲

弯曲试验主要用于测定脆性和低塑性材料的抗弯强度和挠度。弯曲试验一般可在万能试验机上进行,有三点弯曲和四点弯曲两种加载荷方式。

(4) 断裂韧性

纤维增强陶瓷基复合材料的非脆性断裂特性使得断裂机理成为纤维增强陶瓷基复合材料的重要研究课题。但是,纤维增强陶瓷基复合材料具有明显的尺寸

效应，不如传统材料那样具有特定的断裂标志，造成其断裂性能的表征与测试在很大程度上不同于传统材料。目前，对于纤维增强陶瓷基复合材料的断裂韧性和裂纹扩展参数还缺乏统一的测试标准和技术，其断裂韧性的表征方法和理论有待于探索和研究。所以还需要大量实验来研究其破坏规律，才能为合理描述其断裂韧性奠定基础。

(5) 疲劳

疲劳是一种循环加载条件，材料在循环加载条件下会产生局部永久性损伤，在一定循环次数后材料会开裂，裂纹扩展直到完全断裂。脆性陶瓷材料抗疲劳性能很差，但由于纤维对其基体裂纹扩展的阻碍作用，CMC表现出良好的抗疲劳性能。国内外对于SiC陶瓷基复合材料做了大量的研究工作。

表5-4 室温下一维和二维纤维增强陶瓷基复合材料损伤模式及影响因素

应力	编织结构	主要损伤模式	影响因素
拉伸	一维	基体开裂、界面脱粘和滑移以及纤维断裂	界面结合强度和纤维强度
	二维	基体开裂、横向纤维束开裂、界面脱粘或滑移、纤维断裂、层裂以及纤维束劈裂	
压缩	一维	纤维束纵向劈裂、纽结缠结以及剪切破坏	加载条件、界面结合强度、层间结合强度和层叠方式
	二维	同层中横向和纵向纤维束的分离、层裂以及横向纤维束的剪切开裂	
疲劳	一维	基体开裂、界面脱粘和滑移、纤维断裂、基体磨损	层间结合强度、层叠方式、应力水平、频率
	二维	基体开裂、横向纤维束开裂、界面脱粘和滑移、纤维断裂、层裂、纤维束劈裂、基体磨损	

第六章 超高温陶瓷基复合材料表征

6.1. 力学性能测试与表征

6.1.1 传统力学性能

指复合材料在外力作用下表现出来的性能，主要有强度、塑性、硬度、冲击韧度和疲劳强度等。因力学系有专门相关课程介绍，所以不多累赘介绍，主要包含的仪器有：

拉伸强度测试：万能拉伸机

冲击强度测试：摆锤冲击

硬度测试：硬度计、压痕仪

疲劳强度：疲劳测试机

摩擦磨损：摩擦试验机

6.1.2 原位微观力学

可集成在多种成像设备下（SEM、TEM等），对试样施加载荷作用，在纳米尺度下全程动态监测材料的微观变形、损伤过程。为深入研究各类材料及其制品的微观力学行为和损伤机理提供理论依据。

目前没有完善的理论系统，常借助于FIB（聚焦式离子束显微镜，Focused Ion beam）。

6.2. 成分及分布表征

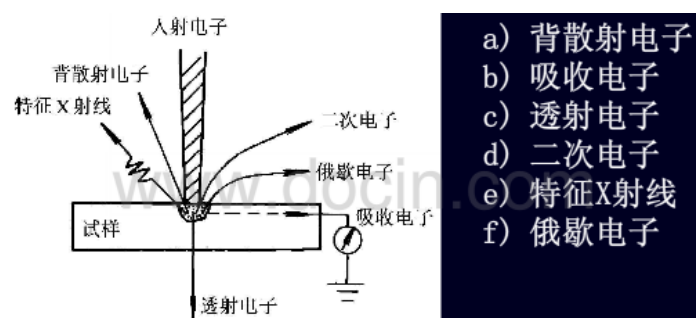


图6-1 高能电子束能够激发的样品信息示意图

二次电子：在入射电子束的作用下被轰击出来并离开样品表面的样品原子的核外电子。

背散射电子：被固体样品中的原子核反弹回来的一部分入射电子。

特征X射线：当样品原子内层电子被入射电子激发或电离时，原子处于激发态，外层电子向内层跃迁以填补内层电子的空缺，并释放出特征X射线。

吸收电子：入射电子进入样品后，经多次非弹性散射能量损失殆尽最后被样品吸收。

透射电子：如果样品足够薄，那么就会有一部分电子穿过样品形成透射电子。

6.2.1 EDS（Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy）

当一束极细的高能电子束轰击样品表面时，样品表面的原子或分子会吸收能量变为激发态，被激发的区域会产生二次电子、背散射电子、特征X射线和透射电子等信号。这些信号被相应的探测器检测到经过计算机处理就会得到相应的样品信息。二次电子对试样表面状态非常敏感，能够显示试样表面的微观形貌，并且对样品的平整度要求不高；背散射电子产额与所测元素的原子序数有关，所以其作为成像信号不仅能分析形貌特征，也可以显示原子序数衬度，进而可以定性分析样品表面的元素分布图；特征X射线因元素种类不同而具有自己特征的波长，特征波长的大小则取决于电子跃迁到激发态过程中释放出的能量，EDS能谱仪就是利用不同元素之间X射线光子特征能量不同这一特点来对样品进行成分分析的。

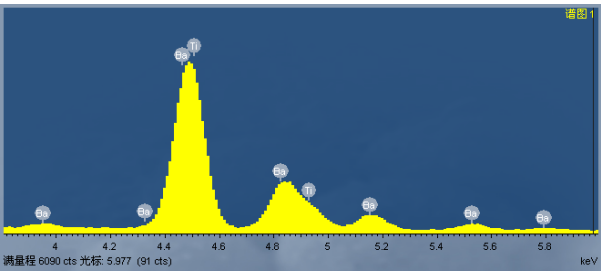


图6-2 典型的EDS能谱点分析图

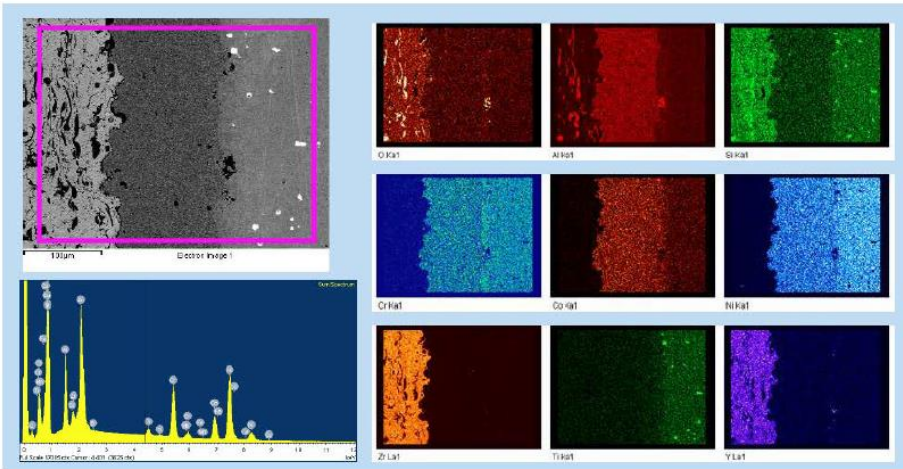


图6-3 结合扫描电镜使用的EDS面扫描图

6.2.2 XRF， X射线荧光光谱仪（X-Ray Fluorescence）

原子中的内层（如K层）电子被X射线辐射电离后在K层产生一个正孔穴。外层（L层）电子填充K层孔穴时，会释放出一定的能量，当该能量以X射线辐射释放出来时就可以发射特征X射线荧光。

分析原理：

荧光产率： 俄歇效应与X射线荧光发射是两种相互竞争的过程。对于原子序数小于11的元素，俄歇电子的几率高。但随着原子序数的增加，发射X射线荧光的几率逐渐增加。重元素主要以发射X射线荧光为主。

XRF定性分析的基础：Moseley 定律，X射线荧光频率的平方根与元素的原子序数成正比，只要获得了X射线荧光光谱线的波长就可以获得元素的种类信息。

XRF定量分析基础：荧光X射线的强度与分析元素的质量百分浓度成正比。

特点：

- 1) 分析的元素范围广，从4Be到92U均可测定；
- 2) 荧光X射线谱线简单，相互干扰少，样品不必分离，分析方法比较简便；
- 3) 分析浓度范围较宽,从常量到微量都可分析。重元素的检测限可达ppm量级，轻元素稍差；
- 4) 分析样品不被破坏，分析快速，准确，便于自动化

6.2.3 XPS，X射线光电子能谱（X-ray Photoelectron Spectroscopy）

X射线光电子谱是重要的表面分析技术之一。它不仅能探测表面的化学组成，而且可以确定各元素的化学状态，因此，在化学、材料科学及表面科学中得以广泛地应用。

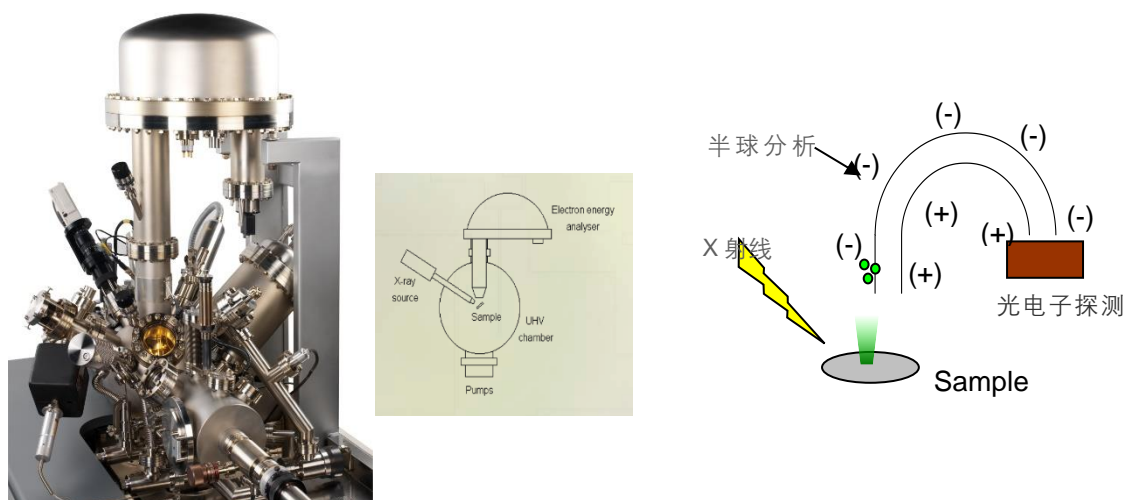


图6-4 X光电子谱仪的基本组成：激发源、能量分析器和电子探测器

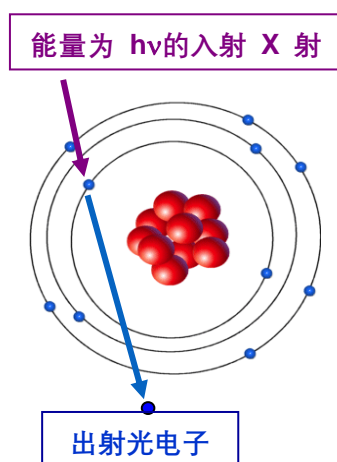


图6-5 光电效应简单原理图

原理：根据Einstein的能量关系式有： $h\nu = E_B + E_K$

其中 ν 为光子的频率， E_B 是内层电子的轨道结合能， E_K 是被入射光子所激发出的光电子的动能。实际的X射线光电子能谱仪中的能量关系为：

$$E_B^V = h\nu - E_K - (\phi_{SP} - \phi_S)$$

其中为真空能级算起的结合能 ϕ_{SP} 和 ϕ_S 分别是谱仪和样品的功函数。

X射线光电子能谱的理论依据就是Einstein的光电子发射公式，在实际的X射线光电子谱分析中，不仅用XPS测定轨道电子结合能，还经常用量子化学方法进行计算，并将二者进行比较。

分析方法：

1) 定性分析，定性分析表面所含元素的种类，利用不同元素的入射光子所激发出的光电子的动能不同得到测试谱图，在利用数据库的元素分析得到。

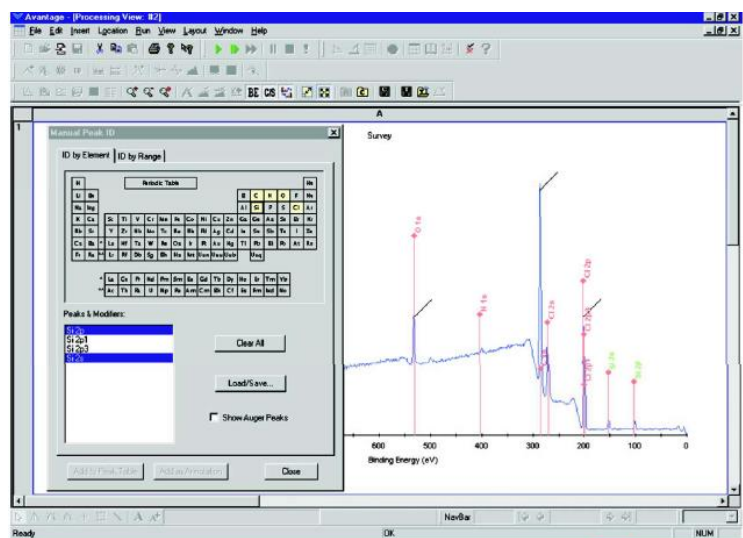


图6-6 XPS定性分析检索

2) 化合态分析，元素的化合价及键合情况分析

在XPS的应用中，化合态的识别是最主要的用途之一。识别化合态的主要方法就是测量X射线光电子谱的峰位位移。首先由于元素所处的化学环境不同，它们的内层电子的轨道结合能也不同，即存在所谓的化学位移。其次，化学环境的变化将使一些元素的光电子谱双峰间的距离发生变化，这也是判定化学状态的重要依据之一。再次，元素化学状态的变化有时还将引起谱峰半峰高宽的变化。

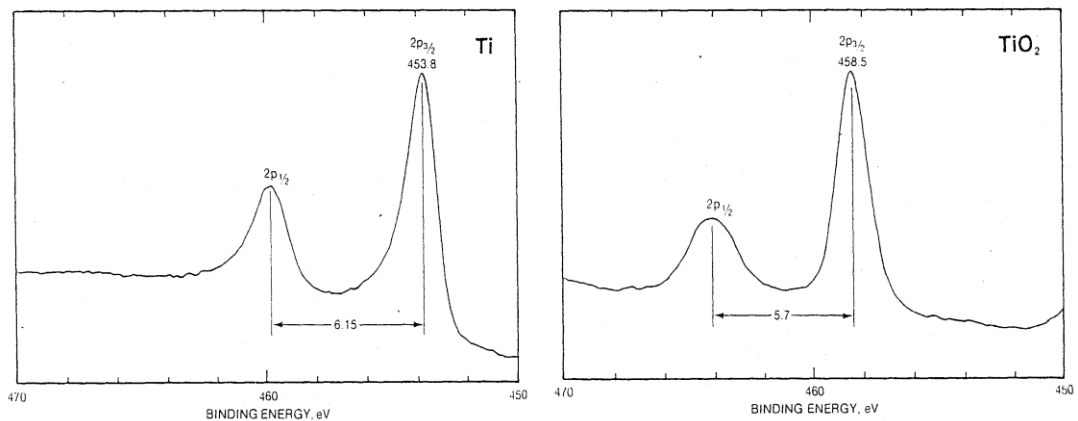


图6-7 Ti及TiO₂中2p_{3/2}峰的峰位及2p_{1/2}和2p_{3/2}之间的距离

3) 半定量分析，利用同一元素不同峰的积分面积再消除仪器干扰因素得到。

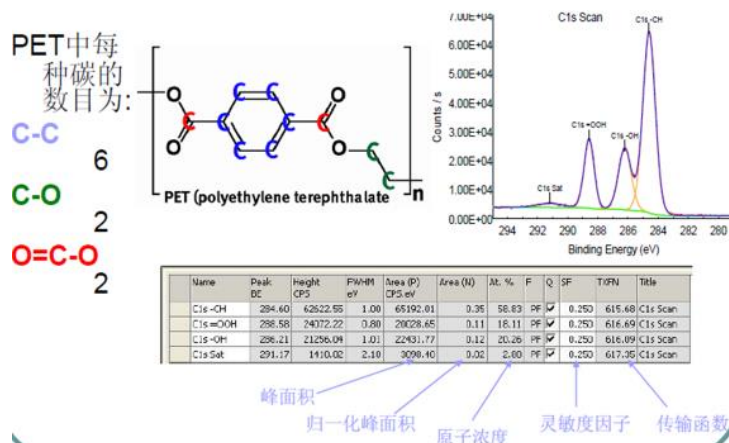


图6-8 PET中C元素的半定量分析

6.3. 微观结构及形貌表征

6.3.1 光学显微镜 (OM)

是以可见光源为照射源，通过透镜具组、棱镜具组、反射镜具组的综合使用而形成的显微镜

按照其成像原理可分为：

① 几何光学显微镜：包括生物显微镜、落射光显微镜、倒置显微镜、金相显微镜、暗视野显微镜等。

② 物理光学显微镜：包括相差显微镜、偏光显微镜、干涉显微镜、相差偏振光显微镜、相差干涉显微镜、相差荧光显微镜等。

③ 信息转换显微镜：包括荧光显微镜、显微分光光度计、图像分析显微镜、声学显微镜、照相显微镜、电视显微镜等。

偏光显微镜：将普通光改变为偏振光进行镜检的方法，以鉴别某一物质是单折射性（各向同性）或双折射性（各向异性）。

当载物台上为单折射的物质时，无论如何旋转载物台，由于两个偏振片是垂直的，显微镜里看不到光线，而放入双折射性物质时，由于光线通过这类物质时发生偏转，因此旋转载物台便能检测到这种物体



图6-9 徕卡公司的偏光显微镜

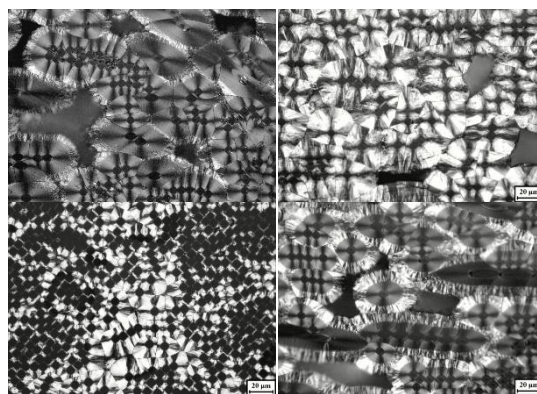


图6-10 碳-碳复合材料的偏光显微镜图片

视场最明亮：起偏镜与检偏镜的振动方向互相平行，即处于“平行检偏立”的情况；视场全黑暗：若两者互相垂直，即处于“正交校偏位”的情况；消光角：视场由最明到最暗所转过的角度；

偏光显微镜和普通显微镜区别：

- 1) 光源前有偏振片（起偏器）：使进入显微镜的光线为偏振光
- 2) 镜筒中有检偏器：一个偏振方向与起偏器垂直的的起偏器
- 3) 载物台是可以旋转的：旋转载物台便能检测到双折射性物体

6.3.1 SEM，扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope)

利用高能电子束扫描样品表面，再通过探测采集样品表面激发出二次电子、背散射电子信息得到样品表面形貌图。



图6-11 蔡司扫描电子显微镜照片

特点：（1）直接观察样品表面的微观结构，样品制备简单，对样品的形状没有限制，粗糙表面也可直接观察；（2）样品在样品室中可动的自由度大，可作空间的平移和旋转，利于观察不规则形状样品的各个区域细节；（3）图象富有立体感。扫描电镜的景深是光学显微镜的数百倍，是透射电镜的数十倍；（4）放大倍数范围大，从几倍到几十万倍连续可调。分辨率较高，介于光学显微镜和透射电镜之间；（5）电子束对样品的损伤与污染程度小；（6）可以利用从样品发出的其它物理信号作相应的分析，如微区成分分析；（7）如果在样品室内安装加热、冷却、弯曲、拉伸等附件，则可以观察相变、断裂等动态的变化过程。

工作原理：

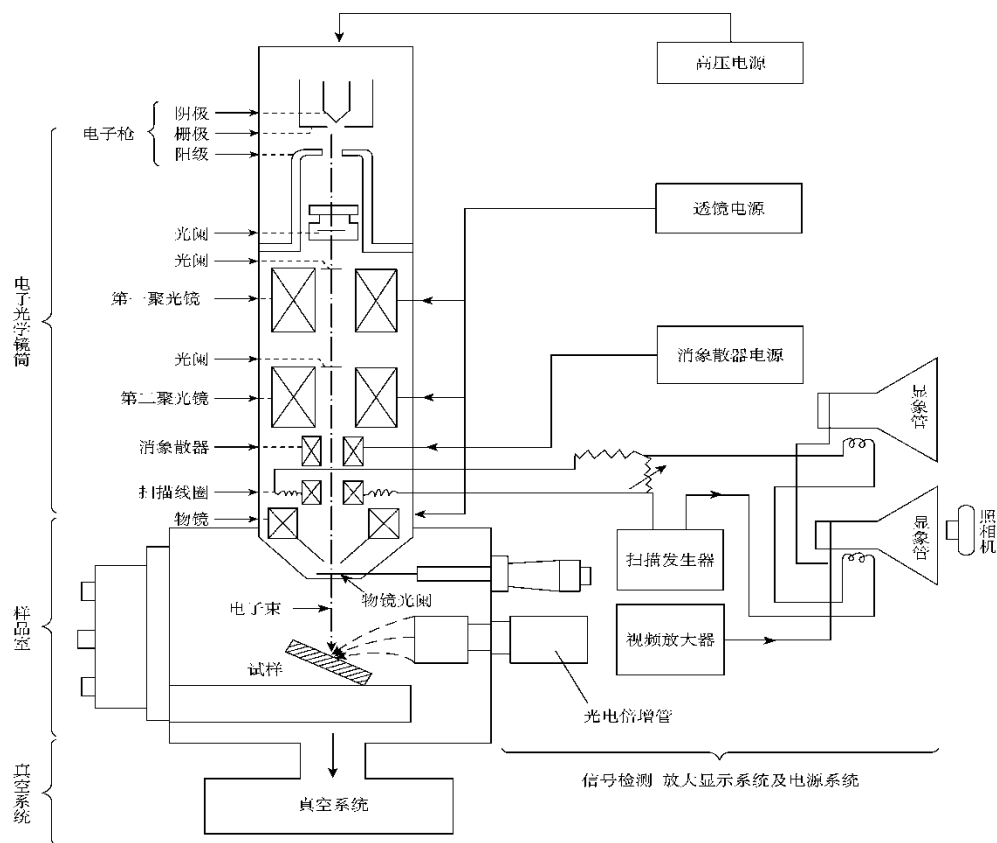


图6-12 扫描电镜工作原理示意图

二次电子像衬度特点：（1）分辨率高（2）景深大，立体感强（3）主要反应形貌衬度。

背散射电子像衬度特点：（1）分辨率低（2）背散射电子检测效率低，衬度小（3）主要反应原子序数衬度。

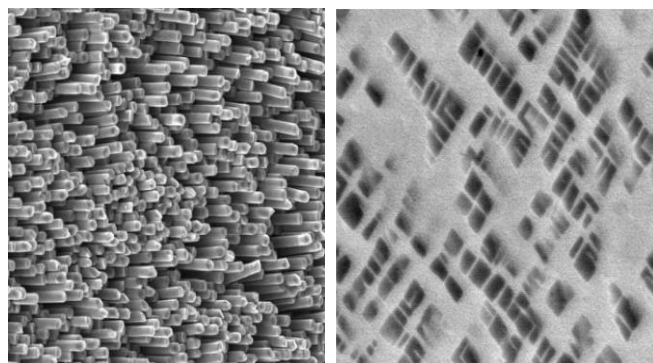


图6-13 典型的二次电子成像和背散射电子成像图

6.3.2 TEM，透射电子显微镜（Transmission Electron Microscope）

透射电子显微镜是以波长很短的电子束做照明源，用电磁透镜聚焦成像的一种具有高分辨本领，高放大倍数的电子光学仪器。

金相显微镜及扫描电镜均只能观察物质表面的微观形貌，它无法获得物质内部的信息。而透射电镜由于入射电子透射试样后，将与试样内部原子发生相互作用，从而改变其能量及运动方向。显然，不同结构有不同的相互作用。这样，就可以根据透射电子图象所获得的信息来了解试样内部的结构。由于试样结构和相互作用的复杂性，因此所获得的图象也很复杂。它不象表面形貌那样直观、易懂。透射电子显微镜中，物镜、中间镜，透镜是以积木方式成像，即上一透镜的像就是下一透镜成像时的物，也就是说，上一透镜的像平面就是下一透镜的物平面，这样才能保证经过连续放大的最终像是一个清晰的像。在这种成像方式中，如果电子显微镜是三级成像，那么总的放大倍数就是各个透镜倍率的乘积

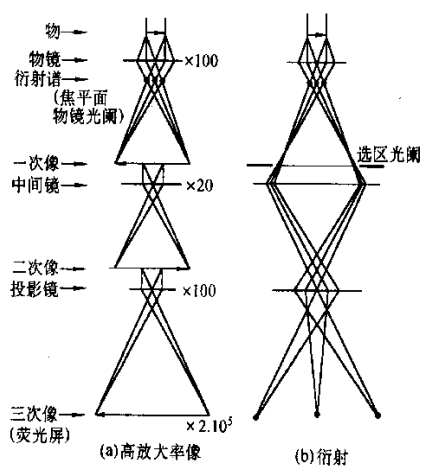


图6-14 三次放大成像原理

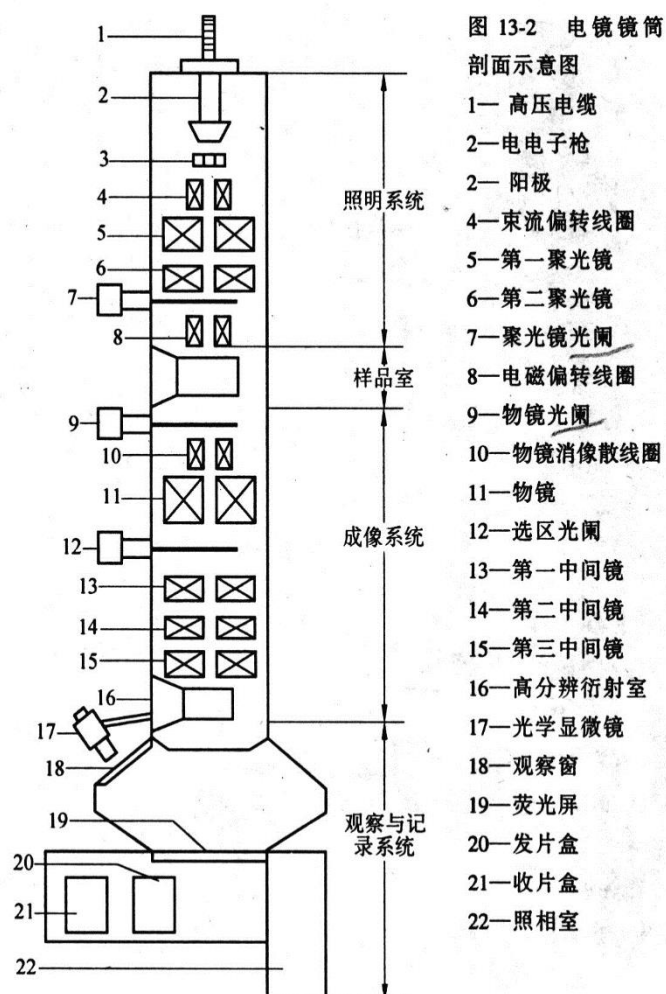


图 13-2 电镜镜筒剖面示意图

- 1—高压电缆
- 2—电电子枪
- 2—阳极
- 4—束流偏转线圈
- 5—第一聚光镜
- 6—第二聚光镜
- 7—聚光镜光阑
- 8—电磁偏转线圈
- 9—物镜光阑
- 10—物镜消像散线圈
- 11—物镜
- 12—选区光阑
- 13—第一中间镜
- 14—第二中间镜
- 15—第三中间镜
- 16—高分辨衍射室
- 17—光学显微镜
- 18—观察窗
- 19—荧光屏
- 20—发片盒
- 21—收片盒
- 22—照相室

除像散,防止污染以获得最佳的分辨本领。中间镜和投影镜的作用是将来自物镜的图像进一步放大。

图6-15 透射电镜的基本结构

1) 常见单晶体的衍射花样: 典型的晶体结构规则排列周期

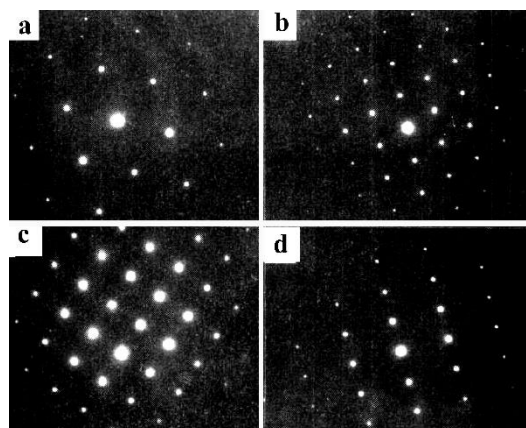


图6-16 典型的单晶衍射图

2) 多晶材料的电子衍射

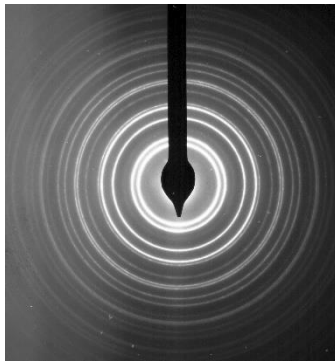


图6-17 典型的多晶衍射图

3) 非晶态物质衍射

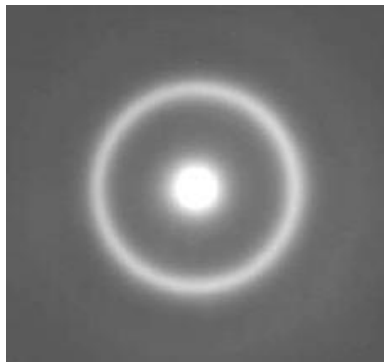


图6-18 典型的非晶衍射图

6.4. 物相结构表征

XRD，X射线衍射仪（X-Ray Diffraction）

X射线的产生：

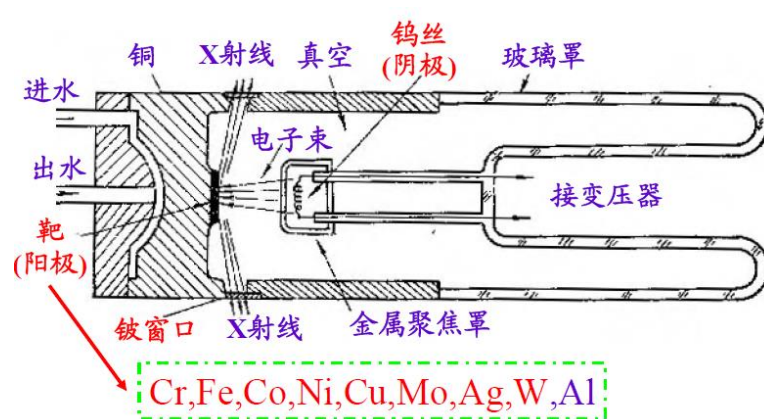


图6-19 X-射线的产生

X射线管由阳极靶和阴极灯丝组成，两者之间作用有高电压，并置于玻璃金属管壳内。阴极是电子发射装置，受热后激发出热电子；阳极是产生X射线的部

位，当高速运动的热电子碰撞到阳极靶上突然动能消失时，电子动能将转化成X射线。

阳极靶的材料一般为：Gr, Fe, Co, Ni, Cu; Mo, Zr等

阴极电压U几十千伏；管电流i:几十毫安；功率一般为4KW，利用转靶技术可以达到12KW。

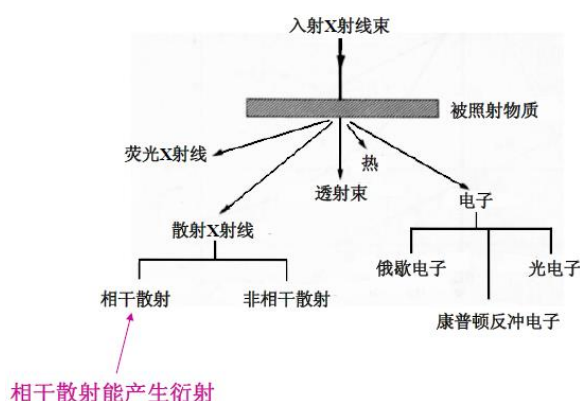


图6-20 X射线与样品相互作用

物质对X射线散射的实质是物质中的电子与X光子的相互作用。当入射光子碰撞电子后，若电子能牢固地保持在原来位置上（原子对电子的束缚力很强），则光子将产生刚性碰撞，其作用效果是辐射出电磁波-----散射波。这种散射波的波长和频率与入射波完全相同，新的散射波之间将可以发生相互干涉-----相干散射。X射线的衍射现象正是基于相干散射之上的。

当物质中的电子与原子之间的束缚力较小（如原子的外层电子）时，电子可能被X光子撞离原子成为反冲电子。因反冲电子将带走一部分能量，使得光子能量减少，从而使随后的散射波波长发生改变。这样一来，入射波与散射波将不再具有相干能力，成为非相干散射

晶体结构：

晶体是指物质点（原子、离子、分子）在空间周期排列构成固体物质。

结构基元是指在晶体中重复出现的基本单元且在三维空间周期排列；为简便可抽象几何点

空间点阵：上述几何点在空间的分布，每个点称为点阵点。如将空间点阵中各点阵点换上具体内容--结构基元(原子、离子、分子、基团等)，即得到具体的晶体结构。换言之：晶体结构=空间点阵+结构基元，空间点阵仅是晶体结构的几何抽

象，只表示结构基元在空间的分布，无物质内容。

根据布拉维规则，首先所选择的平行六面体的特性应符合整个空间点阵的特征，并应具有尽可能多的相等棱和相等角；其次平行六面体中各棱之间应有尽可能多的直角关系；同时在满足1,2时,平行六面体的体积应最小。所以根据上述原则，证明仅存在14种不同的晶格（或点阵），称做布拉维点阵，按对称性可分为7个晶系。

7种晶系，14种点阵，晶胞参数(边长 a, b, c 夹角 α, β, γ)

晶体：原子的三维空间长程有序排列。重复排列的最小单元称晶胞。按排列规律可分为7种晶系，14种点阵，230种空间群。

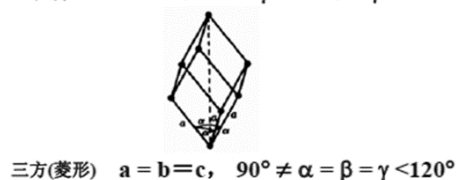
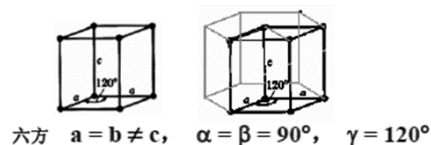
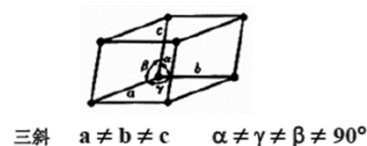
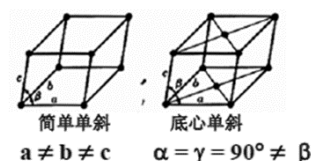
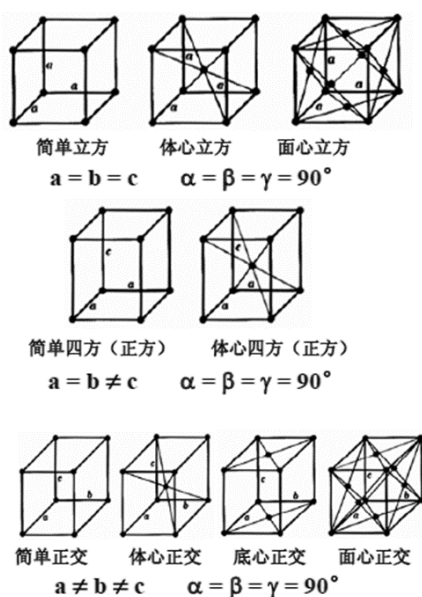


图6-21 晶体结构

X射线与晶体作用原理：

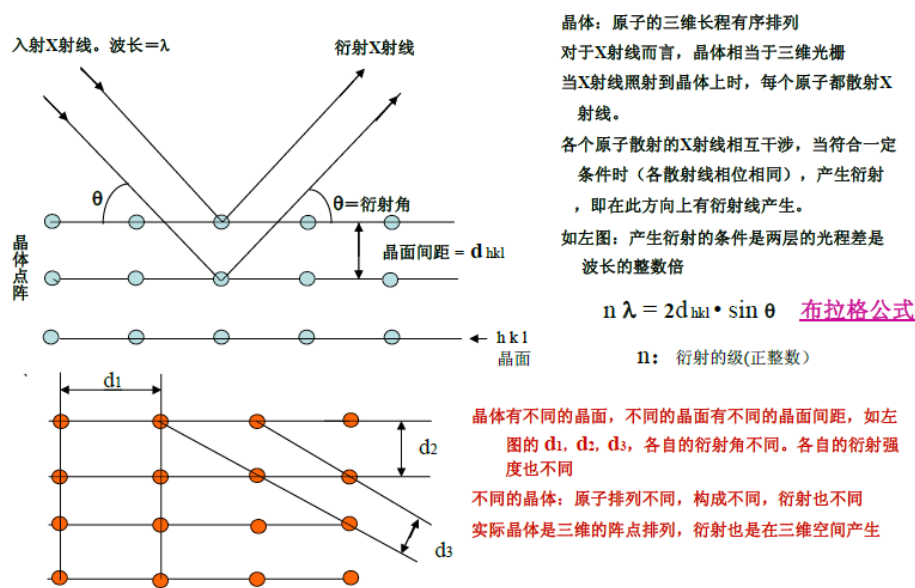


图6-22 X射线晶体结构分析原理

基于布拉格衍射定律和晶体的长程有序排列

主要应用：

- (1) 确定物质含有那些化合物（物相）
- (2) 确定各化合物原子的是怎么排列的，进而研究物质的特殊性质与这种排列的关系
- (3) 确定各物相的相对含量
- (4) 材料中的应力、织构、取向度、结晶度等

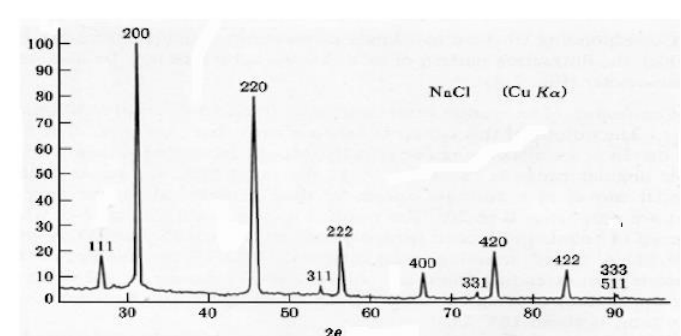


图6-23 典型的X射线衍射图谱

衍射线的位置：代表原子空间分布规律，以及角度的细微变化，进而确定晶体的结构类型，样品的组成，结构和成分的变化，以及晶体取向

衍射强度：代表晶体的结构完整性，结晶度，晶粒取向及其分布，包括强度的大小，强度的变化，强度分布的方向

衍射线的形状：包括线性和线宽，代表晶粒的大小，材料内部的形变，缺陷


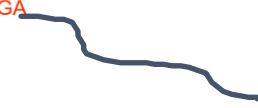

等。

6.6. 其他特殊性能测试

6.6.1 热学性能

（1）热分析：是在程序温度下，测量物质的物理性能随温度变化的技术。
主要包含差示扫描量热仪 (DSC)，热重分析仪 (TGA)，差热分析法 (DTA)

表6-1 三者之间对比表

DSC		Heat flow vs. Temp - Tm, Tc, Tg - ΔH, 固化时间, 固化度 - 反应速度, 活化能
TGA		Weight Loss vs. Temp - 分解温度 - 重量百分比 - 氧化时间
DTA		Heat flow vs. Temp - Tm, Tc, Tg - 氧化温度, 裂解温度 - 结晶转变, 二次转变

（2）热膨胀测试仪：在程序控温下，测量物质在可忽略负荷时的尺寸与温度关系的技术。 可得到的数据：在仅有自身重力条件下体积或长度变化；各种类型相变（固1→固2）；线胀系数、玻璃化转变温度、软化温度、热变形温度—150~2500℃。



图6-24 耐驰公司的热膨胀仪

（3）激光热导仪：在激光闪射法中，未聚焦的激光束被待测物的表面薄层吸收。在待测物内的温度分布仅取决于材料的热扩散系数。

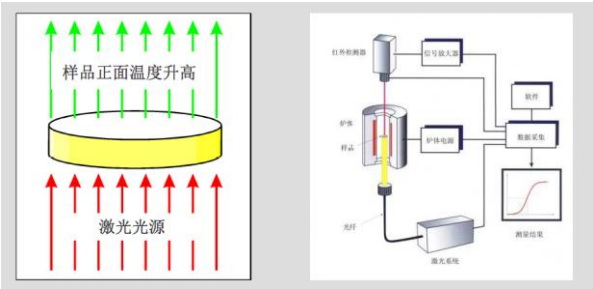


图6-25 激光闪射法的原理

热扩散系数 (α): 反映物质的热扩散能力或热交换速度。单位: mm^2/s

比热 (C_p): 又称比热容, 为单位质量样品每升高一度 (1K) 所需要吸收的能量。单位: $\text{J/g}\cdot\text{K}$ 。

导热系数 (λ): 又称热导率, 反映物质的热传导能力, 定义为单位温度梯度 (在1米的长度内温度降低1K) 在单位时间内经单位导热面所传递的能量。单位: $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

相互关系: $\lambda(T) = \alpha(T) \cdot C_p(T) \cdot \rho(T)$



图6-26 耐驰公司的激光热导仪

6.6.2 电学性能

特殊的陶瓷复合材料在特定的领域具有一定的电学性能, 常用的测试仪器包含霍尔效应测试仪, 介电常数测试仪, 电化学工作站, 单通道电化学工作站, 电合成电沉积性能分析仪等。

第七章. 超高温陶瓷基复合材料环境损伤与失效机制

当材料处于一种多因素耦合复杂环境中时,材料对环境的响应存在耦合效应,而不是单一环境作用结果的机械叠加。为此,各国对相应的重大材料研究计划中,都将材料的环境性能模拟作为重要的研究内容。比如,美国早在1988年就制定了飞机用复合材料计划;1990年NASA、DOE和DOD联合制定的先进热机陶瓷技术计划。日本1993年制定了燃气发电先进材料计划。这些计划都要求建立材料环境性能表征和数据库,并发展了环境模拟方法。其中包括实验模拟和数值模拟。1987年美国NASA Lewis研究中心制定了具有代表性的高温发动机材料计划,旨在发展用于高性能航空发动机的各种基体复合材料。在设置的八个研究分布中,有两个部分涉及到环境问题。发动机材料分布研究发动机工作环境、材料的模拟环境试验方法和环境分析模型,环境耐久性研究分布研究高温环境的侵袭特性和高温化学等。

目前对服役环境与材料耦合的模拟途径有两种。第一种是采用全环境因素试验,直接获取材料的试验结果。八十年代,NASA Lewis研究中心利用模拟试验器、高温风洞和发动机等环境试验设备,研究了航空发动机先进材料在不同超常服役条件下的氧化、烧蚀和腐蚀行为,建立了丰富的数据库。尽管全环境模拟方法和设备越来越逼近真实环境,但缺点也显而易见,即模拟设备的投资和环境考核试验的成本成倍上升。因此,这些方法往往更多地与试车、试飞等手段结合,作为材料和构件的最终验证试验手段。第二种是从环境与材料相互作用的物理和化学本质出发,发展新型模拟理论与实验方法。这些方法的特点是以材料损伤和破坏的环境控制因素和材料性能控制因素为依据,将全环境因素模拟简化为控制因素实验模拟。比如NASA Lewis研究中心研制了台架燃气模拟器替代高温风洞研究材料在燃气环境中氧化腐蚀的重量变化,节省了大量实验费用。1992年NASA建立了高温空气环境的拉伸和压缩性能测试设备。2000年建立了高温、水氧耦合环境的蠕变性能实验设备,但最高温度只能达到1200 °C。德国Hambury-Harburg技术大学利用摄像装置研究了CMC的高温稳定性,实时监测了裂纹扩展,并采集和处理数据。1997年美国西南州立大学建立了高温、湿空气环境的蠕变性能测试设备。2003年美国Pacific Northwest National Laboratory 建立了温度高达

1600 °C的蠕变/疲劳性能测试设备，但只能模拟空气和惰性气氛环境。

过去二十多年中，研究人员研究连续纤维增强陶瓷基复合材料力学行为和损伤机理，主要是置于单一环境中，针对在特定环境中的力学行为和损伤机理。这些研究包括了室温拉伸、压缩、弯曲、剪切和疲劳性能，真空或惰性气氛保护下的高温拉伸、弯曲、疲劳和蠕变性能，单纯空气、氧气、水蒸气或几种氧化性气体混合气氛中的氧化行为。这些研究虽然不能完全替代复合材料真实环境性能，但对于揭示复合材料的基本性能特征、进一步研究复杂服役环境性能提供了坚实的基础。

1. 超高温陶瓷基复合材料的环境性能表征方法

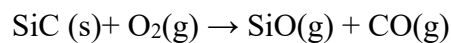
(1) 氧化

<1> C

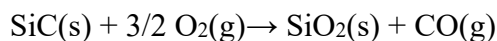
碳材料在400 °C就开始氧化。氧通过碳材料本身存在的晶格缺陷向材料内部扩散，以材料缺陷为活性中心，并在杂质微粒的催化作用下发生氧化反应，生成的一氧化碳或二氧化碳气体最终从材料表面脱附。Shemet等人根据不同温度下控制环节的不同，将炭材料氧化过程分为三类：当温度较低时，氧化过程的控制环节是氧与材料表面碳活性源发生的反应；随着温度的升高，氧化过程逐渐由氧元素在材料中的迁移速度所控制；在高温条件下，氧化速度的快慢由氧在材料表面附近边界层中的浓度以及扩散速度所控制。

<2> SiC

根据环境氧压力和温度的不同，SiC的氧化表现出主动氧化（active oxidation）和被动氧化（passive oxidation）两种不同模式。主动氧化指在低压/高温下，SiC氧化均全部生成气态产物，伴随SiC的侵蚀和失重：



被动氧化指在高压/低温条件下，SiC氧化生成具有保护性的SiO₂，伴随增重：



两者的转变温度在PO₂ >5 kPa时约为1985 K，在PO₂ <5 kPa时，转变温度随氧分压的降低而降低，

在空气中，SiC被动氧化的起始温度约为800°C。根据氧分压和温度的不同，SiC被动氧化表现为线性—抛物线或抛物线规律，其抛物线反应速率常数与氧分

压存在如下关系： $K_p \propto (P_{O_2})^n$ 在氧化模式转变临界值时会产生气泡，而气泡的产生会增加抛物线氧化速率常数。在发动机燃气环境中，根据氧分压和燃气组分不同，SiC的主动氧化和被动氧化均可能存在。

大量研究指出，水蒸汽对SiC材料氧化行为的影响，主要有以下几点：

I SiC与H₂O作用生成SiO₂，而生成的SiO₂会进一步与H₂O作用生成挥发性的Si(OH)₄，氧化行为服从由上述两个方面共同决定的抛物线—线性规律；

II H₂O会增大SiC的氧化速率；

III H₂O的作用会使SiO₂的网络结构破坏，导致SiO₂疏松多孔；

IV H₂O促进SiO₂由无定型向方石英转变；

V H₂O对SiC氧化程度的影响不仅与温度有关，而且与水分压，总压和气流速度有关：

$$K_1 \propto \frac{v^{1/2} P_{H_2O}^2}{P_{total}^{1/2}}$$

$$K_p \propto P_{H_2O}^n$$

式中： K_p 指SiO₂的生成速度， K_l 指SiO₂的挥发速度， v 为气流速度， P_{H_2O} 指H₂O的分压， P_{total} 为总压。

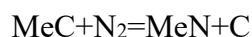
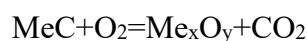
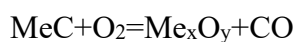
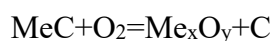
需要注意的是，Al₂O₃、Al、B和C等烧结助剂和Na，K，Ca等杂质对SiC的氧化有重要的影响。如SiC中加入的Al₂O₃会在高温下与SiO₂反应生成液态硅酸盐，导致氧的扩散能力增强。而加入的B会在氧化过程中向外扩散，并与SiO₂形成低熔点硅硼玻璃。虽然硅硼玻璃的低粘度有利于在中低温下封填SiC材料的表面缺陷，但是它同样会增加氧的扩散。而且在更高温度下，B₂O₃还会发生剧烈挥发，导致SiO₂膜防护能力的进一步恶化。当SiC材料中存在Na，K，Ca和Fe等杂质元素时，还会进一步降低晶界玻璃相的液相形成温度，以及材料的抗氧化能力。而在水蒸汽存在的条件下，上述烧结助剂和杂质对SiC材料氧化加剧的影响将进一步加强。

<3>碳化物

常见的超高温陶瓷碳化物有HfC、ZrC、TaC、NbC等，都具有高熔点，高硬度的特点，其中HfC的熔点为最高，达到3890 °C，TaC熔点达到3880 °C，ZrC熔

点也达到3400 °C。除了要关注陶瓷熔点和硬度，陶瓷的挥发性及其相稳定性都是至关重要的方面。陶瓷材料在高温环境下的挥发速率快慢与其固有的表面蒸气压有直接关系。陶瓷材料的表面蒸气压随着温度的升高而升高。氧化物 ZrO_2 、 HfO_2 和 ThO_2 ，碳化物 ZrC 、 HfC 在高于2000°C时仍具有较好的热稳定性， SiC 的高温蒸汽压稍大，而 Al_2O_3 、 SiO_2 的蒸汽压过大，在1800 °C以上将快速挥发。综合来看， HfC 和 ZrC 的表面蒸气压为图中所显示的最低的两种陶瓷。结合两种陶瓷的熔点，发现 HfC 氧化产物 HfO_2 也具有高熔点（>2910°C），高温下挥发少。

Voitovich研究团队对 ZrC 和 HfC 在500-1200°C 空气状态下进行了5个小时的氧化实验，其反应如下：



他们发现（a）的反应首先发生，随着表面裂纹的产生，氧与碳生成 CO 、 CO_2 ，既氧气充足条件下进行（b）、（c）的反应，在高温时反应（d）也将发生。这其中 ZrC 表面形成的氧化膜在 900°C 时烧结程度较高且与底层粘附紧密；但 HfC 表面的氧化膜在整个实验温度范围不论烧结性还是粘附性都不如 ZrC 。而且中间层 HfC_xO_y 中的空位浓度要高于 ZrC_xO_y 。因此在1200 °C以下， HfC 的抗氧化性较 ZrC 弱。根据 HfC 在不同温度段的氧化情况，一般可将其氧化情况分为高、低温两个范围。首先是1400 °C以下， HfC 氧化层可分为外部有孔层和内部无孔层；无孔层区碳含量高于有孔层，有孔层厚度随氧化时间线性增加。在1400-2100 °C 的氧化，Bargeron等人发现表面有三层：外层为多孔 HfO_2 ，中间是较致密的含碳氧化物层（ HfC_xO_y ），最里面是残余碳层。其中含碳氧化物层（ HfC_xO_y ）比其他两层能更好的阻碍氧的扩散。并且发现，在1500 °C以下，形成的氧化物达不到烧结状态易发生脱落，而在1800°C以上时候，氧化物有一定程度的烧结，抗氧化性相对较好。

总结来看，碳化物的抗氧化行为主要依靠于表层与底层之间的金属碳氧化物来阻止氧的扩散以达到抗氧化的目的。这层碳氧化物的烧结性、相对密度等对氧的扩散有很大影响。 HfC 和 ZrC 等碳化物陶瓷具有较好的超高温抗烧蚀性能的

原因是在超高温状态下，碳化物陶瓷氧化可生成粘度高、致密的氧化物层，氧化物层中含有少量的玻璃相，密封和填补了氧化层中存在的裂纹和缺陷，大大降低了氧进入材料内部的通道和扩散速率。

<4>硼化物

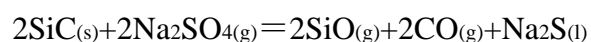
硼化物的抗氧化性能与使用温度有很大关系。1100℃以下氧化生成液态B₂O₃玻璃，抗氧化性能优异；1100℃以上，B₂O₃蒸发较快，大大降低了氧阻挡效率，抗氧化性能有所下降；1400℃以上，B₂O₃蒸发速率更快，B₂O₃的蒸发速率与氧化生成B₂O₃的速率相当；当温度接近B₂O₃的熔点（1860℃）时，氧化物膜中存在许多大孔隙，膜中内压较大。大孔洞以及缺陷等成为氧进入的通道，抗氧化性能急剧下降，容易发生氧化现象。氧化产生气体副产物的排出，又会加剧氧化物膜中的孔隙和缺陷。

（2）腐蚀

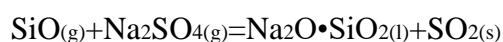
硫酸钠熔盐是航空发动机中最常见的腐蚀性产物，研究表明高温下硫酸钠熔盐对SiC、Si₃N₄等硅基陶瓷具有严重的腐蚀性。Na₂SO₄对SiC陶瓷腐蚀的温度范围界定在 Na₂SO₄ 的熔点（884℃）和 Na₂SO₄ 的沉积卤化点（1200℃）之间，相应的研究温度主要是针对1000℃和1200℃。

Jacobson和Smialek深入研究了在1000℃不同气氛下（流动O₂，SO₃-O₂混合气流、SO₂-O₂混合气流等）Na₂SO₄对SiC的腐蚀发现：(I) Na₂SO₄ 在1000℃分解产生 Na₂O；(II) Na₂O与SiO₂反应在气固界面形成水溶性硅酸钠；(III) O₂可以透过液态硅酸钠层和多孔SiO₂层并使SiC氧化，因而SiO₂层较厚；(IV) 气体的生成导致SiO₂是多孔的；(V) 一定分压的SO₃可以阻止反应进行；(VI) SiC中多余的C能够穿透SiC表面的SiO₂薄膜，加速反应。

橡树岭国家实验室的 Federer研究了1200℃时气态Na₂SO₄对SiC陶瓷的腐蚀。提出了在1200℃时，Na₂SO₄蒸气腐蚀SiC的机理。在较低的氧分压下，SiC会发生主动氧化。



生成气态的SiO与CO，这一方面会导致在SiC/SiO₂界面出形成高的气压，产生气泡。另一方面SiO会与Na₂SO₄ 继续反应。



导致SiC的进一步氧化消耗，促进SiC的腐蚀。只要O₂能扩散到SiC界面，以上反应就可以不停地进行下去。反应引进到SiO₂层中的Na₂O和通过升华离开SiO₂层的Na₂O之间可能存在着动态平衡。如果Na₂O的沉积停止，随着 Na₂O的升华，SiO₂ 层会逐渐地恢复氧化保护性能（Na₂O 的升华温度为 1275 °C）。

（3）烧蚀

烧蚀的是指材料在高温高压气流冲刷下，通过材料发生的热解、气化、融化、升华、辐射、氧化等物理和化学过程。通过材料表面的质量迁移带走大量的热量，达到耐高温的目的。

热物理烧蚀主要是指由于物理变化而引起质量的损耗。热物理烧蚀伴随烧蚀的整个过程，但烧蚀初期由于试样表面温度较低，而且并未有氧化物生成，热物理烧蚀作用较弱；而随着烧蚀进行，表面氧化物增多，随着试样表面温度的上升，热物理烧蚀将逐渐增强。

热化学烧蚀是贯穿整个烧蚀过程的各种化学反应，造成材料的质量变化。化学反应主要是指在高温燃气条件下涂层材料与燃气中的含氧组分发生的化学反应。热化学烧蚀主要在烧蚀开始阶段较强，而随着烧蚀的进行，热化学烧蚀逐渐减弱。

机械剥蚀是指高温高速气流中粒子对涂层表面的冲刷、以及气流压力和剪切力引起的剥蚀。

目前大多采用地面设备来对烧蚀后的试样进行性能测试，主要体现有以下几种：

<1> 氧乙炔烧蚀试验

该试验是利用氧—乙炔火焰垂直或多角度对试样进行灼烧，通过调节烧蚀距离、烧蚀角度、氧气与乙炔流量、烧蚀时间等条件来测试试样各项烧蚀参数。该实验方法设备简单，但燃流速度低，很难与实际状况吻合，但可以作为基本测评使用。

<2> 等离子烧蚀试验

以等离子射流为热源，对材料进行烧蚀的试验方法。实验要求等离子加热器喷嘴直径为 8 mm，试样的背面温度用镍铬—康铜热电偶测量，电极直径为 0.5 mm，热电偶座采用弹簧压紧的二孔胶木支撑杆，用以保持试样背面与热电偶之

间有良好的接触。

<3> 小型固体火箭发动机试验

以小型固体火箭发动机于台架上点火试验，待测材料样品置于喷嘴后方一定距离处，进行烧蚀。数种烧蚀材料制成扇形或正方形试样后，可组合成一个大圆形或大正方形，中心点为喷嘴轴线通过点。如此数种烧蚀材料样品可1次测试，美国海军水面武器中心所做的烧蚀材料评估即为此类。

<4> 小型液体发动机烧蚀实验

实验室级的小型液体发动机，可控制燃烧时间、热通量等变量，可进行大量材料的测评工作。若能配合热传模拟，可获得诸多抗烧蚀材料的基本性能。此类测评的优点为测试变量和可控制量较多，多次使用成本较低；缺点为液体发动机维护较不易，不易模拟喷焰中的高速粒子撞击。

<5> 电弧驻点烧蚀试验

驻点烧蚀试验主要利用高压或大电流的电能将空气电离击穿，在2个电极（通常称为阴极和阳极）之间形成一个温度非常高（可高达上万度）的空气电离通道（通常称为电弧柱），冷空气流经这个通道时被对流加热。通过改变流过电弧柱的电流参数，就可以改变试验气体的温度。

<6> 风洞试验

以风洞吹风进行测评成本最大，需空气动力、热传、风洞实验等专业人员配合执行，还需要风洞设备、测试夹具的建立，因此风洞测试一般用于完成材料设计的组件烧蚀模拟测评。至于电浆风洞更需要惊人的电源，目前只有少数几个国家如中国、美国新墨西哥州国家实验室及美国宇航局(NASA)有能力操作此项测试装备。

（4）热震

在高温环境下使用的陶瓷材料，需要经受力及应力循环的作用，环境介质的侵蚀和冲刷以及温度骤变的热冲击等。从设计角度不但要考虑材料的温度水平，还要考虑材料承受热冲击的能力。在应用于恶劣的高温条件下，虽然超高温陶瓷材料在高温下能保持较高的强度，但其在有温度变化引起的热冲击条件下会产生裂纹，并迅速扩展，从而导致材料破坏，进一步导致结构部件破坏失效。由于陶瓷材料本身的脆性，陶瓷材料不仅几乎没有塑性,而且陶瓷材料一般导热差，温度

变化引起的应力梯度大，陶瓷材料在热冲击条件下，由于各向异性热膨胀系数造成的热应力会高达80 MPa~100 MPa。因此,热冲击断裂与损伤是工程陶瓷材料失效的主要方式之一，也是评价工程陶瓷材料使用性能的一种重要性能指标。

陶瓷材料的热震破坏分为瞬时断裂和热震循环作用下的开裂、剥落，终至整体损坏的热冲击损伤两大类。据此脆性陶瓷材料抗热冲击性的评价理论也相应分为两种观点。一种是基于热弹性理论的临界应力断裂理论。另一种是基于断裂力学概念的热震损伤理论与断裂开始和裂纹扩展的统一理论。

（5）表征参数

<1> 失重率

试样在实验中将进行多次加热—冷却的循环，按下面的公式评价抗氧化能力的优劣。

$$\Delta W \% = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$

$\Delta W\%$ 为试样的氧化失重（%）；

m_0 为氧化前试样的质量；

m_1 为试样氧化后的质量。

<2> 烧蚀率

试样的线烧蚀率和质量烧蚀率的计算公式：

$$R_m = \Delta m / t$$

$$R_l = \Delta d / t$$

其中， R_m 表示质量烧蚀率， R_l 表示线烧蚀率， Δm 表示烧蚀前后质量变化， Δd 表示烧蚀前后试样厚度变化， t 表示烧蚀时间。

<3> 剩余强度

在热物理化学环境中，纤维增强陶瓷基复合材料的纤维、界面和基体都会因为氧化收到不同程度损伤，从而改变纤维、界面和基体的力学性能，改变纤维体积分数，最终影响复合材料的拉伸强度和弯曲强度。因此，可利用剩余拉伸强度和剩余弯曲强度作为复合材料环境性能的表征指标。

2. 超高温陶瓷基复合材料环境损伤演变和寿命模型

（1）强度统一关系

2D预制体为二维平纹碳布正交叠层结构，忽略纱线倾斜角的影响，将碳布叠层结构理想离散化为双向正交叠层结构。经纱和纬纱 0° 和 90° 层，然后在计算强

度再考虑纱线倾斜角、孔洞等影响。

由于平纹布在径向和纬向上具有相同的纱线密度,即径向和纬向纤维含量约为总体纤维含量的1/2。忽略纬向或径向纤维束的横向承载能力和纤维束编织弯曲的影响,其拉伸断裂载荷就约为相同截面积时单向C/SiC断裂载荷的一半,即2D 拉伸强度约为相应纤维束复合材料的一半,当考虑纤维束编织倾斜角和纤维束孔洞的影响,可表示为: θ

$$\sigma_{2D} = \frac{1}{2} (1 - A_{IB_{pores}}) \cos \theta \sigma_{mini}$$

式中, σ_{2D} 为2D拉伸强度; σ_{mini} 为纤维束复合材料拉伸强度; θ 为纤维束倾斜角, $A_{IB_{pores}}$ 为纤维束间孔洞面积占试样纵横截面积百分比; $1 - A_{IB_{pores}}$ 即为纤维束复合材料面积百分比。

对于3D,纤维束在试样内部为直线状态。所有纱线均位于两个正交平面内,每个平面内,每个平面内纱线又分为互相交叉的两组。在编织物内,所有纱线在四个方向上倾斜,所有四个方向与编织轴z夹角都相等,内部纱线方向角 γ 可通过下式计算:

$$\gamma = \arctan(2\sqrt{2} \tan \theta)$$

则3D轴向拉伸强度可采用纤维束复合材料强度在编织轴向投影分量而近似表示为:

$$\sigma_{3D} = (1 - A_{IB_{pores}}) \cos \gamma \sigma_{mini}$$

式中, σ_{3D} 为2D拉伸强度; σ_{mini} 为纤维束复合材料拉伸强度; γ 为3D中纤维束与编织轴向夹角, $A_{IB_{pores}}$ 为纤维束间孔洞面积占试样纵横截面积百分比; $1 - A_{IB_{pores}}$ 即为纤维束复合材料面积百分比。

结合2D和3D,进而可以得出统一强度关系式:

$$\sigma_{composites} = \lambda k (1 - A_{IB_{pores}}) \cos \alpha \sigma_{mini}$$

式中, k 为考虑纤维束间空隙效应,具体CVI工艺条件等实际时的因子, $A_{IB_{pores}}$ 为纤维束间孔洞面积占材料总横截面积百分比; α 为2D纤维束倾斜角或3D内部编织角; λ 为纤维束方向结构系数。 λ 仅与预制体结构有关,3D整体编织结构时, $\lambda=1$;

2D结构时， $\lambda = \cos \frac{\theta}{2}$ ， θ 为纱线与加载方向夹角。显然二维正交叠层 $\lambda=1/2$ 。

(2) 应力和温度对微裂纹的控制模型

设界面结合良好，复合材料在收到拉应力以及由于热膨胀失配导致的热应力时，纤维、基体和复合材料的纵向应变相等。当服役温度与制备温度存在一定差值时，基体受到残余应力可简单表示为：

$$\sigma_m^{\text{Res}} = E_f E_m V_m \frac{\alpha_m - \alpha_f}{E_f V_f + E_m V_m} \Delta T$$

式中，E为弹性模量；V为体积分数； α 热膨胀系数；下标f为纤维，m为基体。复合材料中微裂纹的宽度随温度的升高减小。微裂纹宽度随温度变化的经验公式由Lamoureux F等人得出：

$$e = e_0 \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) = \frac{e_0}{T_0} \Delta T$$

式中， e_0 为室温下的裂纹初始宽度，m； ΔT 为裂纹愈合温度与服役温度差，K；e为微裂纹在某一温度下的宽度，m。

在界面不发生脱粘的情况下，基体中残余应力 σ_m 和 ΔT 呈线性关系。在实际情况中，当基体中热应力大于基体开裂应力后，基体会开裂，界面会发生脱粘，e和 ΔT 也成线性关系，将以上两个式子联立，消去 ΔT 得：

$$\frac{e}{e_0} = a \sigma_m$$

式中，a为常数：

$$a = \frac{1}{T_0} \times \frac{E_f V_f + E_m V_m}{E_f E_m V_m (\alpha_m - \alpha_f)}$$

可知， e/e_0 与 σ_m 成正比。理论上，当基体承受 σ_m 的拉应力时，一定会产生宽度为e的微裂纹。当复合材料施加 σ_A 的拉应力时，可以根据混合法则计算出基体承受的拉应力：

$$\sigma_m^A = \frac{E_m}{E_f V_f + E_m V_m} \cos \alpha \sigma_A$$

式中， α 为复合材料的编织角。

与第一个式子联立可以得到理论上基体所承受的总应力 σ_M 为

$$\sigma_M = \sigma_m^{\text{Res}} + \sigma_m^A = \frac{E_m}{E_m V_m + E_f V_f} \cos \alpha \sigma_A + E_f E_m V_m \frac{\alpha_m - \alpha_f}{E_f V_f + E_m V_m} \Delta T$$

可视为施加外应力后，当界面结合良好时，基体应力是随温度和外应力变化的函数。

式中的 σ_m 用基体上所承受的总的应力 σ_M 代替，有

$$\frac{e}{e_0} = a \sigma_M = a (\sigma_m^{\text{Res}} + b \sigma_A)$$

式中， b 为常数：

$$b = \frac{E_m}{E_m V_m + E_f V_f} \cos \alpha$$

式中可以认为是复合材料中的基体微裂纹宽度随温度和外加载荷变化的关系式。

当 $\sigma_M < 0$ 时，基体受压应力，微裂纹发生愈合，因为适用于 > 0 情况，及基体受拉应力情况。当 $\sigma_A = 0$ 时，及外加载荷为0时，第七个式子就是第二个式子；当 T 不变时，随外加载荷应力的增大，微裂纹的宽度将变大。

在复合材料制备温度以下，基体承担的残余应力是拉应力，拉伸载荷将加大基体承受的拉应力，裂纹宽度增加；当温度高于制备温度时，基体的残余热应力为压应力。当拉伸载荷大于基体的残余压应力，基体在拉应力作用下，裂纹会重新张开。

混合法则：

复合材料在拉伸过程中，纤维与基体界面不发生滑移，复合材料与基体和纤维的应变相等。

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f = \frac{\sigma_m}{E_M} = \frac{\sigma_f}{E_f}$$

式中， σ 为拉伸应力； E 为弹性模量； ε 为拉伸应变；下标 c 、 f 、 m 分别代表复合材料，纤维和基体。根据复合材料混合法则有：

$$\sigma_c = \sigma_{mu} \left[1 + V_f \left(\frac{E_f}{E_m} - 1 \right) \right]$$

式中， σ_{mu} 为基体的断裂强度； V_f 为纤维体积分数。可以看出，纤维与基体要满足

模量匹配条件，即 $E_f/E_m > 1$ ，才能发挥纤维增强作用。

(3) 一维纤维束单胞元微结构模型

(4) 能量法计算原理

能量法主要利用微结构和均质等效的体系，通过推导复合材料等效性能与材料微结构变形能量的关系，得出复合材料等效性能的能量表达式。对于周期性特征的复合材料，其微观尺度上不均匀的微结构，在宏观上可以等效为均质等效体。

均质等效体的应力 σ 、应变 ε 分别等于不均匀微结构的平均 $\bar{\sigma}$ 、平均应变 $\bar{\varepsilon}$ ，即：

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \sigma d\Omega$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \varepsilon d\Omega$$

如不考虑温度变化，则平均应力与平均应变之间亦满足本构关系：

$$\bar{\sigma} = C^H \bar{\varepsilon}$$

式中 V 为微结构体积； C^H 为复合材料的等效弹性矩阵。