

陶瓷基复合材料界面和界面控制

课程内容

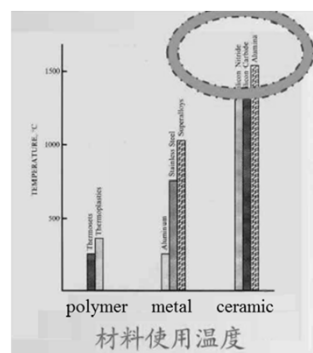
- 陶瓷基复合材料的性能和应用
- 纤维增强陶瓷基复合材料的断裂模式
- 纤维增韧机理
- 纤维/基体界面相的功能、控制途径、要求与种类
- 纤维排布方式

1. 陶瓷基复合材料的性能

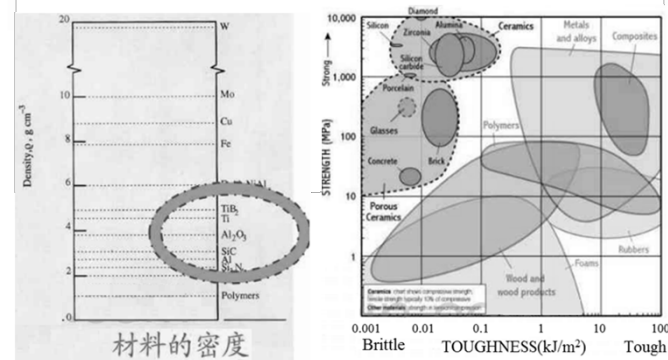
定义：以陶瓷为基体与各种增强体复合的一类复合材料。

性能特点：

- 耐高温



- 密度较小
- 高强度和刚度
- 化学稳定性好，抗腐蚀。



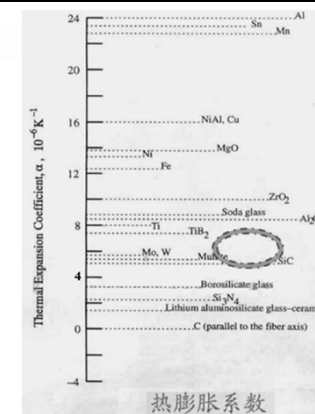
- 具有脆性，处于应力状态时，易产生裂纹甚至断裂
- 采用高强度、高弹性增强体与基体复合，是提高陶瓷韧性的有效方法。

表 2-1 一些材料典型断裂韧性(K_{IC})值

材 料	K_{IC} , $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$
聚合物	
聚乙烯	1 - 2
尼龙	3
环氧树脂, 聚酯	0.5
金属	
纯金属 (铜、镍、铝)	100 - 300
铝合金	20 - 50
钛合金	50 - 100
低碳钢	4 - 10
陶瓷	
玻璃	0.5 - 1
氧化镁	3
氧化铝	1-3
碳化硅	2-4
氮化硅	3 - 5

1. 陶瓷基复合材料的性能

- 热膨胀系数较小，抗热震性能差。



陶瓷基复合材料分类

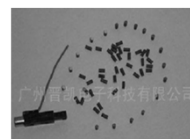
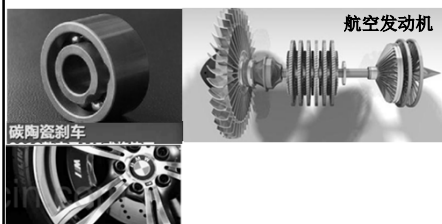
■ 按材料作用分类

结构陶瓷基复合材料

- 用于制造各种受力构件，如碳化硅陶瓷。

功能陶瓷基复合材料

- 具有各种特殊性能，如压电陶瓷。



陶瓷基复合材料分类

按基体材料分类

- 氧化物陶瓷：
 - 氧化铝、氧化锆、氧化铍、莫来石陶瓷
- 非氧化物陶瓷：
 - 氮化硅、氮化硼、氮化钛陶瓷
 - 碳化硅、碳化硼、碳化钛、二氧化钼陶瓷
- 微晶玻璃基复合材料：
 - 向玻璃中引入成核剂，通过热处理、光照射或化学处理等手段，使玻璃内均匀地析出大量微小晶体，形成致密的微晶相和玻璃相的多相复合材料。
- 碳/碳复合材料
 - 以碳或石墨为增强体，碳或石墨为基体的复合材料

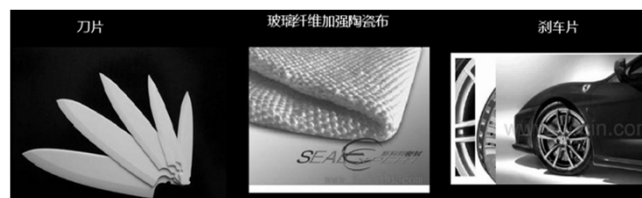
陶瓷基复合材料分类

根据增强体材料形态分类

- 颗粒弥散增强陶瓷基复合材料
 - 包括硬质颗粒和延性颗粒
 - 常用的有SiC、TiB₂、TiC等。
- 纤维（晶须）增强增韧陶瓷基复合材料
 - 包括短纤维、长纤维
 - 常用的有玻璃、碳、碳化硅、氮化硅纤维等
- 片材增强增韧陶瓷基复合材料
 - 包括人工晶片和天然片状材料

陶瓷基复合材料的应用

颗粒增强体	纤维增强体	片状增强体
• 如氧化锆增韧陶瓷复合材料	• 如玻璃纤维增强陶瓷	• 如碳陶瓷基片状复合材料



陶瓷基复合材料的增韧

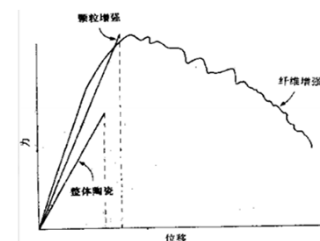
陶瓷的断裂

陶瓷不具备像金属那样的塑性变形能力，在断裂过程中除了产生新的断裂表面所增加的表面能之外，几乎没有其他吸收能量的机制，这就是陶瓷脆性的本质原因。

一般来说，陶瓷基复合材料中纤维与基体的弹性模量值非常接近，因此两者承担载荷的比例相当，纤维的加入，主要是为了增韧。

不同增强体的增韧效果

- 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-位移曲线形状；
- 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。



北京航空航天大学
 BEIHANG UNIVERSITY

不同增强体的增韧效果

材 料	整体陶瓷		颗粒增韧	
	Al ₂ O ₃	SiC	Al ₂ O ₃ /TiC	Si ₃ N ₄ /TiC
断裂韧性 MPa·m ^{1/2}	2.7~4.2	4.5~6.0	4.2~4.5	4.5
裂纹尺寸 大小, μm	1.3~36	41~74	36~41	41

材 料	晶须增韧	纤维增韧	
	SiC/Al ₂ O ₃	SiC/硼硅玻璃	SiC/碳纤维玻璃
断裂韧性 MPa·m ^{1/2}	8~10	15~25	15~25
裂纹尺寸 大小, μm	131~204		

北京航空航天大学
 BEIHANG UNIVERSITY

课程主要内容

纤维增强陶瓷基复合材料的断裂模式

北京航空航天大学
 BEIHANG UNIVERSITY

1. 纤维增强陶瓷基复合材料的断裂

沿纤维方向受拉伸时，纤维增强陶瓷基复合材料的断裂模式主要分为三类：

- 脆性断裂
- 韧性断裂
- 混合断裂

取决于纤维/基体界面结合强度的不同

图1 纤维增强陶瓷基复合材料的三种断裂模式示意图
(a) 脆性断裂；(b) 韧性断裂；(c) 混合断裂

北京航空航天大学
 BEIHANG UNIVERSITY

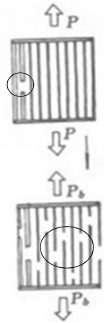
1. 纤维增强陶瓷基复合材料的断裂

(1) 脆性断裂（界面结合较强）

➢ 当外加载荷增加时，基体裂纹扩展到界面处后，由于界面结合强，裂纹无法在界面处发生偏转而直接横穿过纤维，从而使复合材料断裂。

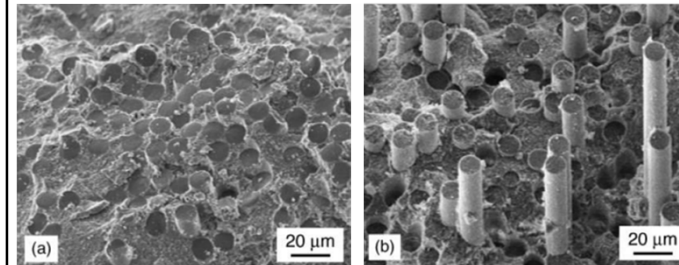
1. 纤维增强陶瓷基复合材料的断裂

(2) 韧性断裂（界面结合较弱或适中）



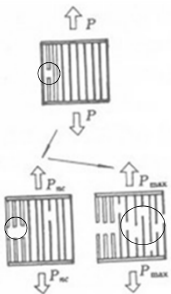
- 当基体裂纹扩展到界面处后，由于界面结合不是很强，因此裂纹可以在界面处发生偏转，

1. 纤维增强陶瓷基复合材料的断裂



纤维增强陶瓷基复合材料的断裂

(3) 混合断裂（界面结合有强有弱）



- 混合断裂是以上两种理想情况断裂模式的混合
- 在界面结合强处发生脆性断裂
- 在界面结合弱处发生韧性断裂

纤维/基体界面结合力对力学性能的影响

- 弱界面结合
 - 易造成界面在较低应力下脱粘，难以有效传递载荷，使纤维不能充分发挥增强作用，因而复合材料的力学性能不高；
- 强界面结合：
 - 界面不能起调节应力分布的作用，局部的应力集中造成复合材料的低应力断裂，并且端口平坦；
- 界面结合适中：
 - 界面能同时起到传递载荷和调节应力的作用。这种复合材料具有较好的力学性能。

课程主要内容

纤维增韧机理

2. 纤维增韧机理

- 陶瓷材料的断裂韧性为：

$$K_{IC} = \sqrt{2 E \gamma_i}$$

- 要想获得高韧性的陶瓷，必须

- | | | |
|---|--------------------|--|
| { | 提高弹性模量 (E) | 采用高弹性模量的纤维，但 E 的提高是很有限的，且 E 是纤维结构不敏感参数 |
| | 断裂能 (γ_i) | 实现高韧化的主要途径 |

2. 纤维增韧机理

- 断裂能 (γ_i) 可表示为：

$$\gamma_i = (\gamma_s + \gamma_p + \gamma_{AE} + \gamma_D + \gamma_{etc}) \mu$$

式中，

γ_s —增加新的平坦表面的表面能，

γ_p —裂纹尖端塑性变形消耗的能量，

γ_{AE} —断裂时声响消耗的能量，

γ_D —裂纹扩展或振动、光、热等消耗的动能，

γ_{etc} —其它消耗的能量， μ —不平坦断面的修正系数。

- 增韧的本质是：在材料中引进吸收断裂能量的机制，降低裂纹扩展的动力，增加裂纹扩展的阻力。

2. 纤维增韧机理

- 几种纤维增韧机理

基体预压缩应力

裂纹扩展受阻

裂纹偏转

纤维桥联

纤维拔出

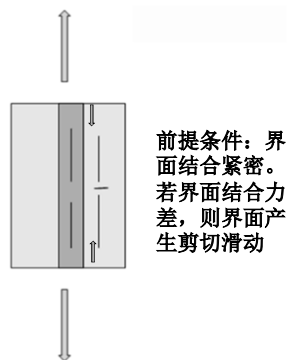
2.纤维增韧机理

(1) 基体预压缩应力

当纤维的轴向热膨胀系数高于基体的热膨胀系数($\alpha_f > \alpha_m$)时, 复合材料由高温冷却后, 基体会产生与纤维轴向平行的压缩内应力。此残余应力可以延迟基体开裂。

当复合材料承受纵向拉伸载荷时, 其强度、韧性将增加。

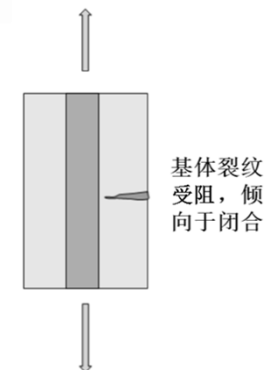
二者的热膨胀系数应尽可能接近或纤维稍大于基体。



2.纤维增韧机理

(2) 裂纹扩展受阻

当纤维的断裂韧性比基体本身的断裂韧性大时, 基体裂纹垂直界面扩展至纤维时可被阻止, 甚至闭合。



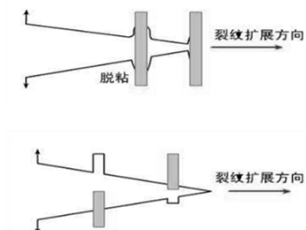
2.纤维增韧机理

- (3) 裂纹偏转
 - (4) 纤维桥连
 - (5) 纤维拔出
- } 界面解离

2.纤维增韧机理

界面解离

具有较高断裂韧性的纤维, 当基体裂纹扩展至纤维时, 应力集中导致结合较弱的纤维/基体界面解离, 在进一步应变时, 将导致纤维的断头从基体中拔出。

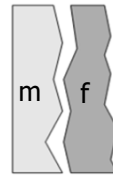


2.纤维增韧机理

根据基体/纤维界面处裂纹发生偏转的位置，可将界面解离分为三种形式：

(1) 界面解离的形貌基本上与纤维的粗糙表面相吻合。

➢ 这种形式是属于纤维/基体之间界面结合较弱的情况。

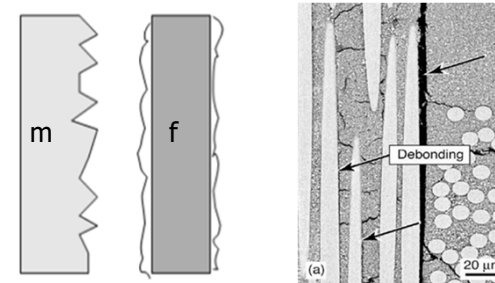


2.纤维增韧机理

(2) 界面解离后，有部分基体粘接在纤维表面上。

➢ 这种形式是属于纤维/基体之间界面结合较强的情况。

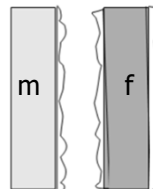
➢ 扩展至界面处的基体裂纹沿着纤维表面、穿过部分基体偏转。



2.纤维增韧机理

(3) 在具有纤维涂层的情况下，界面解离发生在纤维涂层（即界面相）之中。

➢ 当界面相强度较低或疏松多孔时，基体裂纹扩展至界面相沿界面发生弯折或偏转。



➢ 实际上，常见的形式是(2)和(3)两种，特别是以(3)为主，而(1)形式比较少见。因此，(3)种界面相将在下面重点介绍。

2.纤维增韧机理

➢ 在大多数纤维增强陶瓷基复合材料中，所存在的界面相主要分为以下几类，不同类型的界面相将产生不同的裂纹偏转方式。

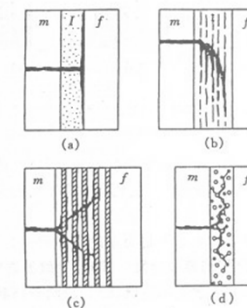
(a) 纤维/界面弱结构；

(b) 界面相为层状晶体；

(c) 纳米或微米级(X-Y)_n

界面相；

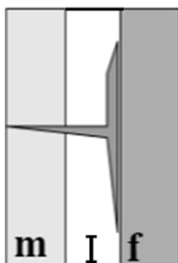
(d) 界面相是多孔材料



2.纤维增韧机理

第一类界面相与纤维之间是简单的弱界面结合

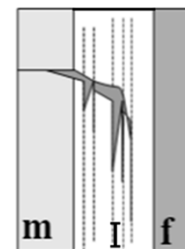
➢ 基体裂纹扩展至纤维/界面相之间的界面处发生偏转，导致界面解离。



- 含氮化硼涂层的碳化硅纤维(Nicalon/BN)增强碳化硅复合材料，界面相为BN，属于此类界面。
- $\text{LaPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之间的界面也属于弱界面结合。

2.纤维增韧机理

第二类是在纤维增强陶瓷基复合材料中最常见的一种，界面相由层状晶体材料组成，每层之间结合较弱，且层片的方向与纤维表面平行。



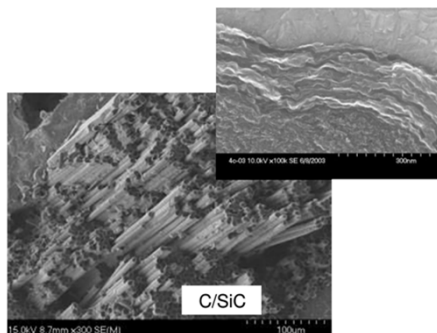
- 此时，纤维/界面相的结合较强，它不再是基体裂纹发生偏转的位置。
- 当基体裂纹扩散至界面相时，裂纹分叉或以分散的方式在界面相中发生偏转。



这是一种理想界面，碳纤维表面石墨结构的裂解碳涂层属于此类界面相。

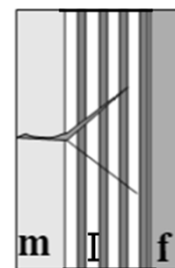
2.纤维增韧机理

■ 热解碳(PyC)/SiC纤维增韧SiC陶瓷



2.纤维增韧机理

第三类界面相由纳米或微米尺度的、结构和性能不同的层状材料构成，即 $(X-Y)_n$ ，其中X和Y代表两种不同材料；每层中材料自身的强度较小。



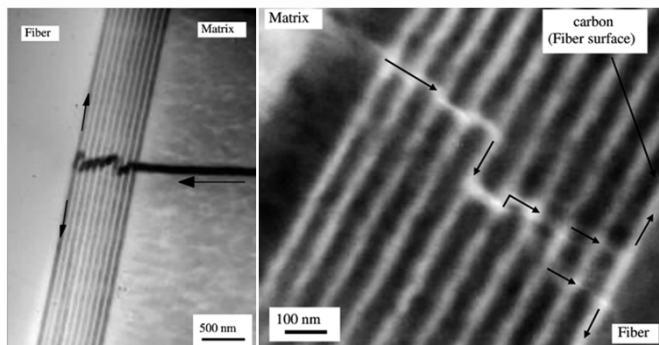
- 这种类型是第二类界面相的拓展。
- 它的优点是可以通过调整X、Y的结构、层数n以及X和Y的厚度来改变界面相的显微结构。



如硅基玻璃陶瓷复合材料中的BN-SiC双层($n=1$)界面相；SiC/SiC复合材料中的热解碳PyC-SiC多层($n>1$)界面相。

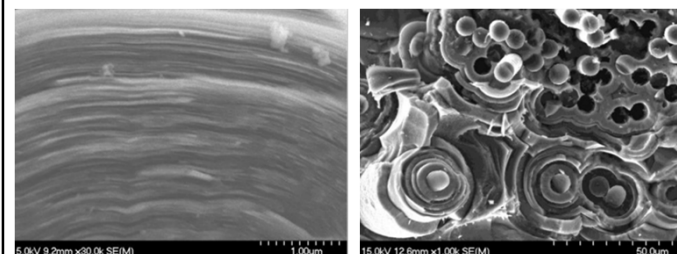
2.纤维增韧机理

(PyC-SiC)_n界面层



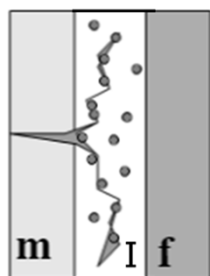
2.纤维增韧机理

(PyC-BC_x)_n界面层



2.纤维增韧机理

第四类界面相由多孔材料组成，当基体裂纹扩展至界面相时，裂纹到界面相中沿微孔发生多次偏转，缓解了裂纹尖端的应力集中。



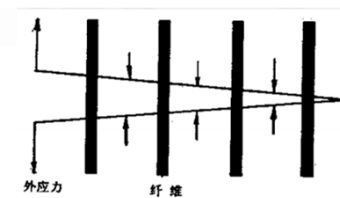
如Al₂O₃基复合材料中的多孔氧化铝（或氧化锆）涂层。

此种涂层制备方法

首先在Al₂O₃纤维表面沉积一层由碳和氧化物组成的混合物，然后将此带有涂层的纤维置入Al₂O₃基体中烧结，最后碳被烧掉而形成多孔氧化物界面相。

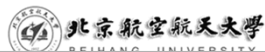
2.纤维增韧机理

■ 纤维桥连

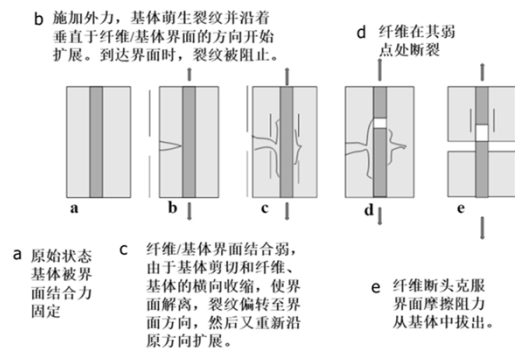


在基体开裂后，纤维承受外加载荷，并在基体的裂纹面之间架桥。桥连的纤维对基体产生使裂纹闭合的力，消耗外加载荷做功，从而增大材料的韧性。

纤维拔出



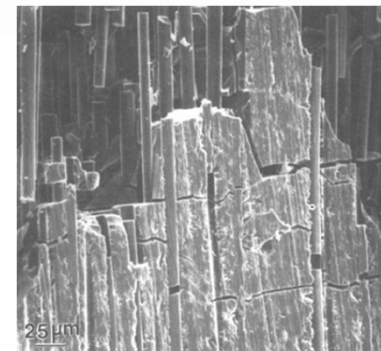
- 在发生界面解离后，进一步应变时，将导致纤维的断头从基体中拔出。
- 纤维拔出会使裂纹尖端应力松弛，从而减缓了裂纹的扩展。纤维拔出需要外力做功，因此起到增韧作用。



2.纤维增韧机理



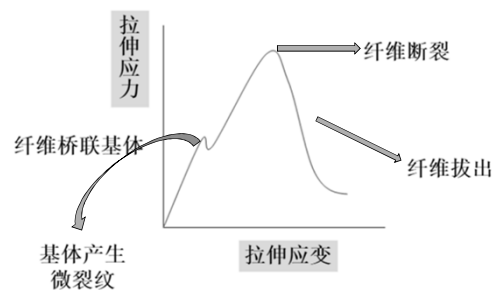
纤维拔出



2.纤维增韧机理



纤维增强陶瓷基复合材料的应力—应变曲线



纤维增强陶瓷基复合材料的应力—应变曲线

课程主要内容



纤维/基体界面相的功能、控制途径、要求与种类



3. 纤维/基体界面相的功能

一般来说，纤维/基体之间界面相的主要功能有以下几点：

- (1) “松粘层”作用
- (2) 传递载荷
- (3) “缓解层”作用
- (4) “阻挡层”作用
- (5) 高温下抗氧化作用



3. 纤维/基体界面相的功能

(1) “松粘层”作用

➢ 界面结合强度适中时，扩展到界面的基体裂纹沿解离的界面层发生偏转，从而调节界面应力，阻止裂纹直接越过纤维扩展。

(2) 传递载荷

➢ 界面相需要足够的强度来向纤维传递载荷。

(3) “缓解层”作用

➢ 陶瓷基复合材料是在高温下制备的，由于纤维与基体的热膨胀系数存在差异，当冷却至室温时会产生内应力，因此，界面区应具备缓解热残余应力的作用；



3. 纤维/基体界面相的功能

(4) “阻挡层”作用

➢ 当复合材料制备所经历的高温下，纤维和基体的元素会相互扩散、溶解，甚至发生化学反应，导致纤维/基体的界面结合过强，这是我们所不希望的。

➢ 因此，要求界面区应具有阻止元素扩散和阻止发生有害化学反应的作用；

(5) 高温下抗氧化作用

➢ 界面在纤维周围构成阻碍氧气接触纤维的屏障。



4. 控制界面相的主要技术途径

➢ 调节界面结合强度及改善界面区微观结构的途径有许多种：

(1) 原位反应法：使纤维表面富含碳

(2) 加添加剂：在基体中加入添加剂，使添加剂中所含的某些成分富集在纤维表面上以控制界面相的成分与结构

(3) 纤维涂层：保护纤维免受化学腐蚀

方法	优点	缺点
原位反应法	工艺简便曾广泛应用	如果界面相尺寸不均匀、成份不合适反而会降低复合材料的性能
添加剂法	比较成功	界面相形成依赖扩散过程，故十分缓慢；由于其它物质竞争，妨碍界面相的均匀化
纤维涂层法	最为有效	工艺较前两种复杂



4. 控制界面相的主要技术途径

➢最为有效和简便的改善界面相的方法，是在基体复合之前对纤维进行涂层，使之预先形成一种合适的界面相。



·涂层物质主要有：

- (a)裂解碳 (PVC)
- (b)六方晶型的 BN
- (c)复杂氧化物 (如云母、 Al_2O_3 和稀土磷酸盐)



4. 控制界面相的主要技术途径

(1) CVD法

- 将几种气体输送至纤维表面，并在该处发生化学反应，产物沉积于纤维表面形成涂层。
- 可涂覆物质：碳、碳化物、硼化物、氮化物和氧化物。
- 涂层厚度：数纳米至数微米。
- 适用类型：连续纤维、晶须、纤维编织体。



4. 控制界面相的主要技术途径

(1) CVD法

- 将几种气体输送至纤维表面，并在该处发生化学反应，产物沉积于纤维表面形成涂层。
- 可涂覆物质：碳、碳化物、硼化物、氮化物和氧化物。
- 涂层厚度：数纳米至数微米。
- 适用类型：连续纤维、晶须、纤维编织体。
- 优点：
 - ✓ 能在较低温度和压力下涂层，对纤维损伤小
 - ✓ 可根据不同要求控制涂层成份、厚度和结构采用循环变化气源成份方法，可制得纳米级厚度、不同材料叠层结构的复合涂层。



4. 控制界面相的主要技术途径

(2) Sol-gel法

- 将醇盐或其混合物溶于溶剂，浸渍纤维，溶液形成溶胶，经一定时间后水解转变为凝胶。
- 凝胶在加热过程中通过蒸发脱去所含液相，并在一定温度下烧结成为纤维涂层。
- 可涂覆物质：氮化物和氧化物。



4. 控制界面相的主要技术途径

优点

- ✓ 设备和工艺过程简单，生产成本低；
- ✓ 通过调整原料纯度和控制反应过程，可获得成份准确、纯度高的图层，甚至可以获得非晶态涂层；
- ✓ 涂层厚度均匀；
- ✓ 可制备多层结构涂层；
- ✓ 烧成温度低，对纤维损伤小。

缺点

- ✓ 凝胶中含有较多液相，蒸发后产生的收缩会在涂层中形成微裂纹或孔隙。
- ✓ 但如果加以控制，可利用这一特点获得多孔界面相。



4. 控制界面相的主要技术途径

(3) 聚合物裂解法

- 以液态前驱体浸渍纤维，在一定温度和气氛下，前驱体聚合物裂解，生成包覆于纤维表面的陶瓷涂层。
- 例如：用沥青为前驱体制备裂解碳涂层；用聚碳硅烷为前驱体制备SiC涂层。
- 聚合物前驱体的陶瓷转化率不高（<70%）；
- 裂解时产生大量气体，逸出时易使涂层开裂或在内部形成气孔，因此一般应采用多次涂覆和多次裂解，增加了工艺复杂性。



4. 界面相的要求与种类

对界面相（纤维涂层）的要求：

- (1) 界面相与纤维和基体之间具有化学和物理相容性
- (2) 高温稳定性
- (3) 界面相与纤维和基体润湿
- (4) 界面相必须具有低的剪切强度
- (5) 界面相必须有一定的厚度



4. 界面相的要求与种类

(1) 界面相与纤维和基体之间具有化学和物理相容性

- 界面相既不能与纤维或基体发生化学反应，也不能产生较大的内应力；
- 界面相与纤维和基体之间的化学稳定性要好；
- 界面相与纤维和基体之间的热膨胀系数匹配。

(2) 高温稳定性

- 陶瓷基复合材料大多数使用温度较高，界面相的高温稳定性十分重要。
- 要求界面相在高温下不会出现组织和结构变化而引起界面相的作用失效，进而影响整个复合材料的性能。

4.界面相的要求与种类

(3) 界面相与纤维和基体润湿

➢ 如果界面相与纤维和基体之间的界面能合适，则它在生成时将润湿纤维和基体，获得适当的界面结合，反之，如果界面相与纤维和基体不润湿，则将不利于界面结合。

(4) 界面相具有低的剪切强度

➢ 界面区是预定使基体裂纹发生偏转的地方，因此界面相的剪切强度一定要适当低，否则界面处不易发生解离，裂纹无法在界面处发生偏转，复合材料仍会呈脆性断裂。

4.界面相的要求与种类

(5) 界面相必须有一定的厚度

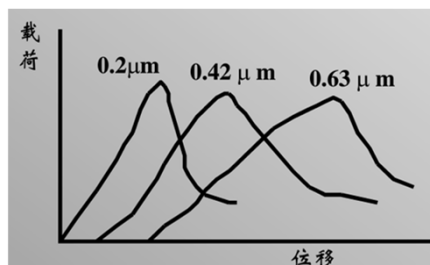
➢ 若厚度过小，在制备复合材料时界面相容易消失或缩小，导致纤维与基体结合过强。

例如：具有 $3\mu\text{m}$ 厚富碳涂层的SCS-6纤维增强反应烧结氮化硅复合材料比具有 $1\mu\text{m}$ 厚涂层的SCS-2纤维增强的复合材料的力学性能高。

研究发现：后者在制备过程中，由于Si原子向SCS-2的富碳层中扩散而导致界面相（富碳层）消失或缩小，界面相无法起到应有的作用。

4.界面相的要求与种类

(5) 界面相必须有一定的厚度



4.界面相的要求与种类

★控制界面的新思路

➢ 单一涂层材料很难满足上述要求，
➢ 开发复合涂层（即多层涂层）及多项复合涂层技术，为界面相控制提供了新思路。

5.纤维的排布方式

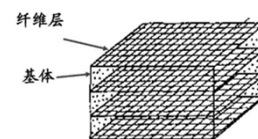
多向排布纤维增韧陶瓷基复合材料

- 单向排布纤维增韧陶瓷基复合材料的显著特点是具有各向异性，即沿纤维长度方向上的纵向性能大大高于其横向性能。
- 在实际构建中，主要使用其纵向性能，只适用于单轴应力场合。

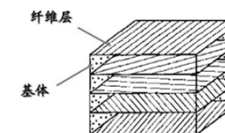
5.纤维的排布方式

多向排布纤维增韧陶瓷基复合材料

- 一种是将纤维编织成纤维布，浸渍浆料后根据需要的厚度将单层或若干层进行热压烧结成型。
- 另一种是纤维分层单向排布，层间纤维成一定角度。
- 在纤维排布平面的二维方向上性能优越，而在垂直方向性能较差。
- 应用于在对二维方向上有较高性能要求的构件上。



纤维布层压复合材料示意图

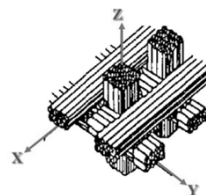


多层纤维按不同角度方向层压示意图

5.纤维的排布方式

三维多向编织纤维增韧陶瓷基复合材料

- 每束纤维呈直线伸展，不存在相互纠缠和绕曲，因而使纤维可以充分发挥最大结构强度。
- 可通过调节纤维束根数和股数、相邻束间的间距、织物体积密度以及纤维的总体积分数等参数进行设计。



三向C/C编织结构示意图