

碳纤维增强 TiC 复合材料的抗热震性能

Thermal Shock Resistance of Carbon Fiber-Reinforced TiC Composites

宋桂明¹, 武 英² (1 哈尔滨工业大学材料学院, 哈尔滨 150001;
2 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

SONG Gui-ming¹, WU Ying² (1 School of Materials Science and Engineering,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2 Beijing General Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China)

摘要: 通过测量力学性能和热物理性能, 研究了热压烧结碳纤维增强 TiC 复合材料 (C_f/TiC, 20vol% 碳纤维) 的抗热震性能。结果表明: 碳纤维加入到 TiC 基体中, 提高了复合材料的抗弯强度和断裂韧性, 降低了复合材料的弹性模量和热膨胀系数, 进而使得复合材料的抗热震断裂参数 R , 抗热震损伤参数 R^{TV} 和裂纹稳定性参数 R_{ST} 都得以提高。复合材料热震残留强度在热震温差超过 900 °C 后迅速下降。复合材料热扩散率的提高有利于抗热震性能的提高。复合材料增强机理是纤维承载, 韧化机理是纤维桥联和纤维拔出。

关键词: 陶瓷基复合材料; 碳化钛; 碳纤维; 抗热震性能

中图分类号: TB323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 12-0016-04

Abstract: The thermal shock resistance of hot-pressed TiC composites reinforced by chopped carbon fiber (20vol%) were investigated by evaluating the mechanical and thermophysical properties. The results show that with an addition of chopped carbon fibers, the strength and fracture toughness are increased remarkably, and the elastic modulus and thermal expansion coefficient are decreased, therefore, the thermal stress fracture resistance parameter, R , thermal stress damage resistance parameter, R^{TV} , and thermal stress crack stability parameter, R_{ST} , are all increased. The residual strength is decreased significantly when the thermal shock temperature difference, ΔT , is higher than 900 °C. The increase of thermal diffusivity of the composites is beneficial to the thermal shock resistance. The strengthening mechanism of C_f/TiC composites is loading transferring, and the toughening mechanisms are crack bridging and fiber pull-out.

Key words: ceramic matrix composite; titanium carbide; carbon fiber; thermal shock resistance

碳化钛有好的高温强度、高的硬度、耐烧蚀性能和耐磨性能^[1], 已广泛用作硬质合金材料。但其低的抗热震性能却限制了它的高温应用。根据抗热震性能三个主要评价参数: 抗热震断裂参数 R 、抗热震损伤参数 R^{TV} 和裂纹稳定性参数 R_{ST} , 其中 $R = (1-\nu)/E$, $R^{TV} = (K_{IC}/\sigma)^2/(1-\nu)$, $R_{ST} = \sigma^2/E$, 因此影响材料抗热震性能的因素有强度 σ , 弹性模量 E , 断裂韧性 K_{IC} , 热膨胀系数 α , 断裂能 G_c 等^[2]。从上述三个参数表达式来看, 提高材料的强度、断裂韧性、断裂能、降低弹性模量、降低热膨胀系数, 而且断裂韧性提高的幅度要大于强度提高的幅度, 材料的抗热震性能就能有明显的提高。另外材料本身的热导率越大, 在材料内部的温度越易趋于均匀, 热应力也就越小, 因而也可以改善抗热震性能。但是一些因素相互制约, 比如在陶瓷中加入增强颗粒, 在提高断裂韧性的同时, 往

往也提高了强度^[3]; 强度提高时, 弹性模量往往也提高^[4]。因此在改善 TiC 抗热震性能时, 需要综合考虑这些因素。目前用金属 Ni, Mo 对 TiC 进行强韧化已有不少研究^[5,6], 在 TiC 中添加陶瓷增强体如 SiC 颗粒或 SiC 晶须进行增强和增韧也有所报道^[7,8]。但就如何提高 TiC 的抗热震性能则很少有文献报道。

复合材料的性能可以通过改变组元和含量进行设计, 因此可以选择合适的组元加入到 TiC 中, 通过提高 TiC 的强度、韧性、热导率, 降低弹性模量和热膨胀系数等来改善其抗热震性能。在 TiC 中加入金属 Ni 等, 可以同时提高强度和断裂韧性 2~3 倍, 并提高了热导率^[9], 但由于金属熔点较低和高温软化, 限制了这类 TiC 材料的高温应用。而在 TiC 中加入陶瓷相如 SiC、TiB₂ 等颗粒或 SiC 晶须, 虽然强度和断裂韧性提高一般难以在 1 倍以上^[7,8], 但却可以在高温下

应用。相比 TiC 而言, 碳纤维拥有十分优异的高温强度、低的轴向热膨胀系数、良好的热导率。碳纤维在增强和增韧陶瓷方面也得到广泛研究和应用^[10, 11]。本工作尝试在 TiC 中加入碳纤维, 形成 C_f/TiC 复合材料, 研究了碳纤维对其抗热震性能的影响。

1 实验方法

将直径 6~8 μm 的碳纤维切成长度约为 2000 μm 的短纤维, 与平均粒径为 2.5 μm 的纯度 98% 的 TiC 颗粒 (碳纤维和 TiC 的体积比为 20/80) 进行球磨混合 24h, 而后在 2100/30MPa 真空热压烧结 1h, 其工艺见文献 [12]。采用同样工艺制备纯 TiC 材料。

将烧结材料加工成尺寸为 2.5mm×4mm×30mm 试样, 磨削抛光后, 用阿基米德排水法测试材料的密度。将试样放入不同温度的高温炉中保温 5~8min, 而后淬入 20℃ 水中。在进行试样加热和保温时, 高温炉中通入高纯氩气做保护气体, 以防止试样氧化。采用三点弯曲法测量材料在热震前后的抗弯强度, 跨距为 20mm, 压头移动速率为 0.5mm/min。用单边切口梁测试断裂韧性, 试样尺寸为 2mm×4mm×25mm, 缺口宽为 0.2mm, 深为 2mm, 跨距为 16mm, 压头移动速率为 0.05mm/min。测试设备为万能电子材料试验机。在测量室温抗弯强度时, 用应变片测量弹性模量。采用热分析仪测量热膨胀系数, 试样尺寸为 4mm×2.5mm×(10~15)mm。用激光法测量热扩散率, 试样尺寸为 10mm×1mm。用扫描电镜对材料进行组织观察。

2 实验结果

表 1 纯 TiC 材料与 C_f/TiC 复合材料性能

Table 1 Properties of monolithic TiC materials and C_f/TiC composites

材料	相对密度/%	弹性模量 E/GPa	抗弯强度 σ/MPa	断裂韧性 K _{IC} /MPa·m ^{1/2}	热膨胀系数 α/10 ⁻⁶ K ⁻¹	热扩散率 a/cm ² ·s ⁻¹
TiC	98.2	467±31	471±57	4.06±0.53	7.73	0.011
C _f /TiC	97.6	416±38	593±49	6.87±0.72	6.22	0.017

模量则均有所下降, 这对提高抗热震性能有利。

2.2 抗热震性能参数

根据表 1 中 C_f/TiC 复合材料的力学性能和热物理性能计算出如表 2 所示的抗热震性能参数。可见, 复合材料的抗热震断裂参数 R, 抗热震损伤参数 R^{TV} 和裂纹稳定性参数 R_{ST} 较纯 TiC 材料的有明显提高, 分别提高 76%, 81% 和 138%。

2.3 热震残留强度和残留强度率随热震温差的变化

图 2 示出了材料断裂强度与热震温差 T 的关系, 可见, 强度曲线大致分为两个阶段。在临界温差

2.1 复合材料的力学性能和热物理性能

图 1 为 C_f/TiC 复合材料的抛光表面形貌, 可见碳纤维比较均匀地分布在 TiC 基体中, 没有碳纤维团聚现象。表 1 给出了纯 TiC 材料和 C_f/TiC 复合材料的性能。可以看出, 相对密度由纯 TiC 材料的 98.2% 下降到 C_f/TiC 复合材料的 97.6%, 这是由于碳纤维的架桥使复合材料致密化相对困难, 导致相对密度下降。复合材料的抗弯强度为 593MPa, 较纯 TiC 材料的 471MPa 提高了 26%; 复合材料的断裂韧性为 6.87MPa·m^{1/2}, 较纯 TiC 材料的 4.06MPa·m^{1/2} 提高了 69%, 表明在 TiC 基体中加入碳纤维后, 强度和韧性显著提高。同时复合材料的热物理性能有所变化, 热扩散率由纯 TiC 材料的 0.011cm²/s 提高到复合材料的 0.017cm²/s, 而复合材料热膨胀系数和弹性

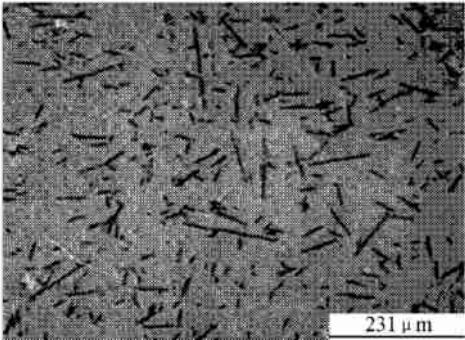


图 1 C_f/TiC 复合材料抛光表面的二次电子像
Fig. 1 The micrograph of the polished surface of C_f/TiC composite showing a uniform distribution of chopped carbon fibers

T_c 以前, 基本保持不变; 当热震温差超过 T_c 后, 迅速下降。从本测试结果来看, 纯 TiC 材料在 T>600 后, 下降明显, 而 C_f/TiC 复合材料在 T>900 后, 下降明显。这基本上与抗热震断裂参数 R 计算结果所反映的规律相一致。图 3 给出了残留强度率 (热震后的强度与热震前的强度值比) 与热震温差 T 的关系。可以看出, 纯 TiC 材料在 T>600 后, 残留强度率下降的幅度大, 而 C_f/TiC 材料在 T>900 后, 虽然残留强度率下降明显, 但下降的趋势较纯 TiC 的稍缓慢。

表 2 TiC 材料与 C_f/TiC 复合材料的抗热震参数
Table 2 Thermal shock resistance parameters of monolithic TiC materials and C_f/TiC composites

	抗热震断裂参数 R/K	抗热震损伤参数 R^{TV}/m	裂纹稳定性参数 $R_{ST}/m^{1/2} \cdot K$
TiC	130 (1-ν)	74. 3/ (1-ν)	789
C _f /TiC	229 (1-ν)	134. 2/ (1-ν)	1878

注: 断裂能 = $2K_{IC}^2/2E$

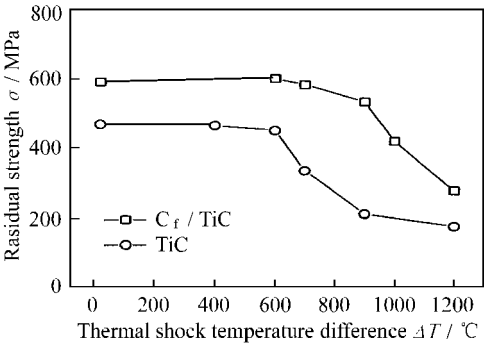


图 2 热震残留强度随热震温差的变化

Fig. 2 Residual strength after thermal shock versus thermal shock temperature difference

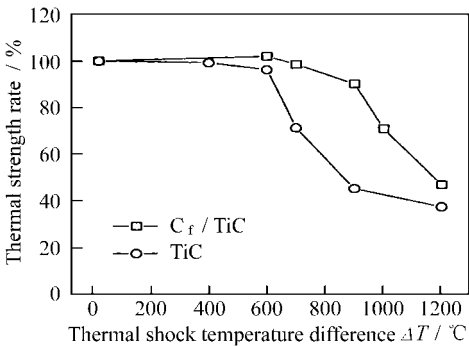


图 3 热震残留强度率随热震温差的变化

Fig. 3 Residual strength rate versus thermal shock temperature difference

3 讨论

碳纤维的弹性模量为 $E_f = 230\text{GPa}$, 拉伸强度为 $\sigma_f = 2700\text{MPa}$, 延伸率 $\epsilon_f = 1.4\%$, 轴向热膨胀系数为 $(-1.0 \sim -0.5) \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, 径向为 $(7 \sim 12) \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 。在 C_f/TiC 复合材料中, 当受到外加拉应力作用时, 假设复合材料发生应变 ϵ_1 。由图 4 可知, 由于弹性模量 $E_f < E_m$ (E_f 和 E_m 分别为纤维和 TiC 基体的弹性模量), 则在复合材料材料还没有发生破坏时, 纤维受到的作用力 σ_1 小于 TiC 基体受到的作用力 σ_2 , 即 $\sigma_1 < \sigma_2$ 。而基体本身的强度比碳纤维的强度低

($\sigma_m = 471\text{MPa}$, $\epsilon_f = 2700\text{MPa}$), 且由于纤维的延伸率约 1.4%, 而一般陶瓷的延伸率都在 1% 以下, 因此基体先开裂, 纤维桥联裂纹, 而后才是纤维断裂。纤维的这种承载作用使得复合材料强度得到提高。由混合定律 $E_c = V_f E_f + (1-V_f) E_m$ (式中 V_f 为纤维体积分数, E_c 为复合材料弹性模量) 可知, 由于碳纤维相对较低的弹性模量, 使得复合材料的弹性模量较纯 TiC 材料有所下降。而碳纤维加入到 TiC 中后, 由于碳纤维轴向非常低的热膨胀系数, 使得复合材料的热膨胀系数下降。因此, 强度的提高、弹性模量和热膨胀系数的下降使得复合材料的抗热震断裂参数 R 明显提高。

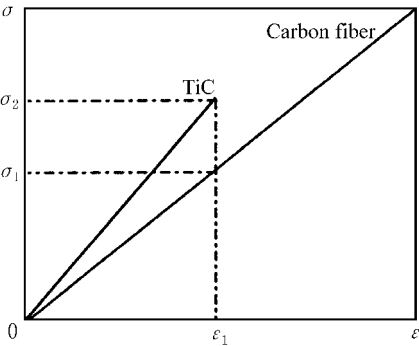


图 4 TiC 和碳纤维的应力/应变曲线

Fig. 4 Stress/strain curves of TiC and carbon fiber

图 5 为 1000℃ 热震前后复合材料的断口。从断口上可以发现大量的纤维拔出, 而且拔出长度约在 10~15 μm 之间, 说明在复合材料材料断裂过程中存在纤维的桥联和拔出。当扩展裂纹遇到纤维时, 基体与纤维界面发生脱粘, 从而使裂纹尖端集中应力因耗散而下降, 阻碍了裂纹扩展, 当外力进一步增大时, 裂纹继续扩展, 形成纤维桥联裂纹, 因而提高了裂纹扩展阻力。图 6 示出了上述过程。

图 7 给出了复合材料在热震前和 1000℃ 热震后的应力/应变 (σ/ϵ) 曲线, 可以看出, σ/ϵ 曲线在热震前后都表现出一定的非线性行为, 只是热震后的非线性行为更明显。这种非线性行为实质是一种伪塑性, 即并非是材料内部发生位错运动所导致的, 而是由于基体产生微裂纹和纤维桥联裂纹所引起, 而且纤维断裂后从基体中拔出还要消耗能量, 使得复合材料的伪塑性更加明显。材料热震后, 部分区域的碳纤维和基体之间的脱粘和基体中热震微裂纹的产生, 使裂纹尖端的集中应力在较大范围得以分散进而实现尖端应力的松弛, 从而为伪塑性行为的产生奠定了基础。复合材料的断裂过程是 TiC 基体开裂—纤维桥联裂纹

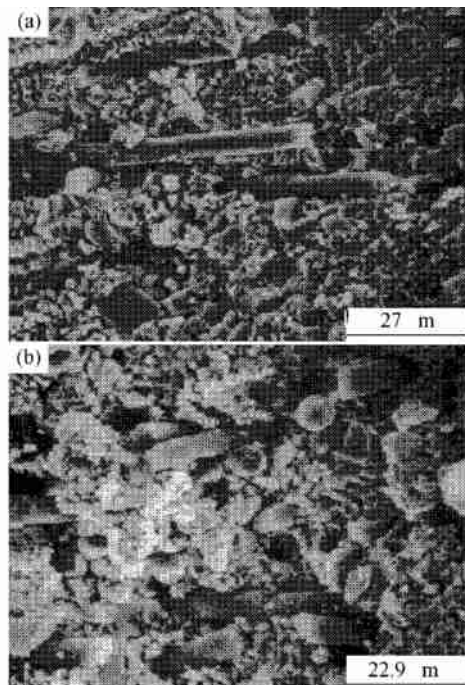


图 5 C_f/TiC 复合材料的断口 (热震温差 1200),
(a) 热震前; (b) 热震后

Fig. 5 Fractographs of C_f/TiC composites before thermal shock (a) and after thermal shock (b) ($T = 1200$)

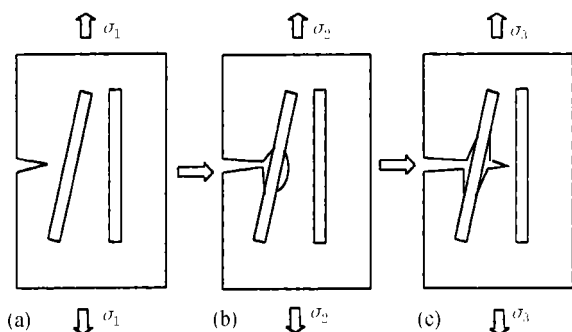


图 6 C_f/TiC 复合材料中裂纹扩展示意图

Fig. 6 Crack propagating in C_f/TiC composites, showing (a) a propagating crack; (b) a crack meets with a fiber and matrix/fiber interface debond; (c) fiber bridging the crack. ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$)

纤维断裂、纤维拔出、裂纹扩展 裂纹失稳扩展。纤维桥联裂纹和断裂纤维从基体中拔出,使得复合材料断裂韧性得以大幅度提高,并且提高幅度较强度提高的幅度大(见表 1),因而也就提高了复合材料的抗热震损伤参数 R^{TV} 。同样,由裂纹稳定性参数 R_{ST} 和断裂能 计算公式可知,由于复合材料的断裂韧性提高、弹性模量和热膨胀系数下降,使得 R_{ST} 提高。

材料热扩散率高,则内部温度场易于均匀,因温度场引起的热应力也较低。高热导率的碳纤维加入到 TiC 中,提高了复合材料的热扩散率,因此从导热的

角度来说,加入碳纤维有利于提高抗热震性能。

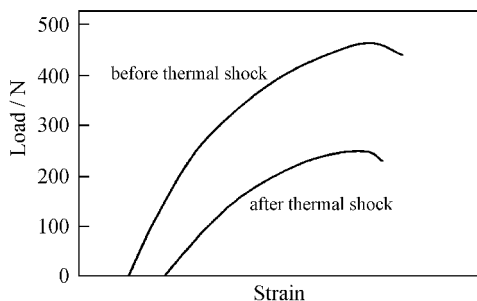


图 7 C_f/TiC 复合材料热震前后的应力/应变曲线,热震温差为 1200

Fig. 7 Stress/strain curves of C_f/TiC composites before and after thermal shock ($T = 1200$)

4 结论

采用真空热压烧结法制备了 C_f/TiC 复合材料(碳纤维为 20vol%),高强度、低模量、低热膨胀系数和高热导率的碳纤维加入 TiC 基体中,其复合材料的强度和断裂韧性得到明显提高,而弹性模量和热膨胀系数下降,使得抗热震断裂参数 R 、抗热震损伤参数 R^{TV} 和裂纹稳定性参数 R^s 都得到提高。同时复合材料的热扩散率也得到提高,而热震残留强度在热震温差超过 900 后迅速下降。复合材料的强化机理是纤维承载作用,韧化机理是纤维桥联裂纹和纤维拔出。

参考文献

- [1] T Y Kosolapova. Handbook of high temperature compounds: properties, production, and application [M]. New York: Hemisphere Publication Corporation, 1990.
- [2] 张清纯. 陶瓷材料的力学性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [3] K N Xia, et al. J Mater Sci, 1994, 29 (20): 5219-5231.
- [4] K S Ravichandran. Acta Metall Mater, 1994, 42 (1): 143.
- [5] M Komac, et al. J of Hard Mater, 1992, 3 (2): 83-91.
- [6] 潘裕伯, 谭寿洪, 林庆玲, 等. 见: 郭景坤 ed. 高性能陶瓷论文集 [C]. 北京: 人民交通出版社, 1985, 228-230.
- [7] H Endo, et al. J Mater Sci, 1990, 25 (5): 2503-2506.
- [8] A Kamiya, et al. J Mater Sci Lett, 1989, 8 (5): 566-568.
- [9] 王零森. 特种陶瓷 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994.
- [10] 周新贵, 张长瑞等. 材料工程, 2000, (3): 39-41.
- [11] J K Guo, T S Yen, In: T S Yen, J A Pask ed. Microstructure and Properties of Ceramic Materials [M]. Beijing: Science Press, 1984, 281-290.
- [12] 宋桂明, 武英. 材料工程, 2000, (9): 28-31.

收稿日期: 2000-11-17

作者简介: 宋桂明, (1967-), 男, 博士, 联系地址: 哈尔滨工业大学材料学院 433 信箱 (邮编 150001)。