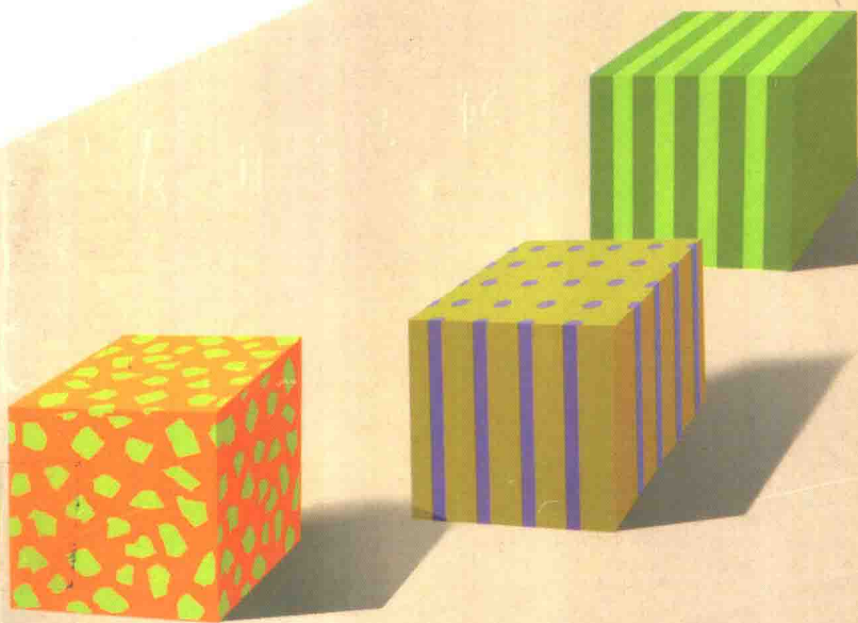


陶瓷基复合材料

导论

贾成厂 李汶霞 郭志猛 赵军 编著



冶金工业出版社

An Introduction to Ceramics Matrix Composites

Jia Chengchang Li Wenxia
Guo Zhimeng Zhao Jun

Beijing
Metallurgical Industry Press
1998

序

复合材料是把两种或两种以上的有机高聚物材料或无机非金属材料或金属材料组合在一起，使之性能互补从而制成的一类新型材料，一般由基体组元与增强体或功能体组元组成，因此亦属于多相材料范畴。复合材料不仅能保持原组分的优点而且可能产生原组分所不具备的特性。复合材料的另一个突出的特点是具有可设计性，通过组成与结构的优化设计使各原组分材料的优点得到相互补充，同时利用复合效应使之出现新的性能，最大限度发挥复合的优势。

古代人类用草茎和泥土复合制成建筑材料是一种原始型的复合材料。中国早在商、周时期就开始用麻布等与漆复合制成漆器，并沿袭至今，就是一种性能优异的复合材料。混凝土是用砂石和水泥基体复合而成的，也是早已广泛使用的复合材料。20世纪40年代由于战争的需要，美国大力发展玻璃纤维增强高聚物（树脂）来制造飞机构件，同时也开展了相应的基础研究并向民用工业发展，从而奠定了复合材料列入重要材料领域的基础。60年代由于高技术的发展对材料性能的要求日益提高，而单质材料很难满足性能的综合要求和高性能指标。研究证明复合材料具有优异性能，可以满足高技术的需要，从而得到各发达国家的重视而迅速发展。在这种情况下出现了先进复合材料，相应的基础研究也得到推动和发展，使复合材料与金属、陶瓷、高聚物等材料正式并列为重要材料。

复合材料按其性能高低分为常用复合材料（如玻璃纤维、合成或陶瓷纤维增强树脂基复合材料）和先进复合材料（如碳、芳纶、陶瓷等纤维、晶须高性能增强体与耐高温聚合物、金属、陶瓷和碳（石墨）等构成的复合材料）。复合材料若按使用目的可分为结构复合材料和功能复合材料。结构复合材料主要用作承力和次承力结构，主要特性是轻质、高强、高刚度、高比模、耐高温、

低膨胀、绝热和耐腐蚀等。结构复合材料包括树脂基复合材料，金属基复合材料，陶瓷基复合材料，玻璃基复合材料，碳基复合材料和水泥基复合材料等。广义的话，玻璃基、碳基及水泥基复合材料均可归属陶瓷基复合材料。如按增强体的形状来分类，可分为零维（颗粒）、一维（纤维状）、二维（片状和平面织物）、三维（三向编织体）等复合材料。功能复合材料是指除力学性能以外具有某些物理性能（如导电、半导、磁性、压电、阻尼、吸声、吸波、屏蔽、阻燃、防热等）的复合材料。功能复合材料主要由功能体和基体组成，基体不仅起到粘接和赋形的作用，同时也会对复合材料整体物理性能有影响。多功能体的复合材料可以使之具有多种功能，同时还有可能由于产生复合效应而出现新的功能。

复合材料目前世界年总产量约300万t，年增长率3%左右，其中绝大部分为常用复合材料，先进复合材料仅占2%~3%。中国复合材料年产量约8万t，先进复合材料产量很少。复合材料的应用十分广泛，常用复合材料主要用于建筑、交通运输、船舶、化工、电力与电信、机械、航空航天和民用、医疗及体育用品等方面；先进复合材料主要用于高技术方面，如航空航天技术所需要的高级军用飞机和先进客机的一些承力结构件以及卫星、导弹、航天飞机的结构和防热部件；目前也向民用工业发展，如制造汽车零件、精密机械零件、机器人运动件、X光透视用床、高级假肢、高档滑雪板与球拍、赛艇及桨、高档鱼杆和脚蹼等。

陶瓷基复合材料是80年代逐渐发展起来的新材料，由于它具有耐高温、耐磨、抗高温蠕变、导热系数低、热膨胀系数低、耐化学侵蚀性好等特点，在树脂基和金属基复合材料不能满足性能要求的工况条件下可以得到广泛的应用，因此是结构复合材料中最活跃的研究领域。主要用作机械加工材料、耐磨材料、高温发动机燃烧室及连接杆、航天器保护材料、高温热交换器材料、高温耐蚀材料、轻型装甲材料、分离或过滤器材料等。但是陶瓷基复合材料的研究与应用的历史较短，加之其所涉及的学科领域和专业知识面很广，有很多理论问题和工艺问题尚需深入研究，到

目前为止还没有理想的有关陶瓷基复合材料方面的参考书或教科书。北京科技大学贾成厂教授等在十多年教学实践的基础上,结合国内外文献资料编写出这本《陶瓷基复合材料导论》,希望给读者对陶瓷基复合材料有一个全面的了解,这是一件非常有意义的工作。尽管陶瓷基复合材料仍处在发展阶段,相关的理论尚不成熟或不完善,文献资料也不够丰富或比较分散,要让读者对陶瓷基复合材料的制备、性能及应用有一个正确的全面了解并不是一件容易的事。但本书作者已构想出一个基本框架,并收集了相当数量的文献,相信随着研究的深入和不断地教学实践,将会进一步充实和丰富这本书的内容。这本书是否成功最终当然要由广大读者来评价,但我个人对作者的工作和努力深为赞许,衷心希望这本书的出版,能让更多的读者增加对这个领域的熟悉和了解,推动陶瓷基复合材料的研究和应用。

清华大学材料系

黄 勇 教授

于清华园

1998年3月26日

前 言

复合材料由于其具有优异的性能,近年来得到了迅速的发展。现在复合材料已经成为材料领域的四大支柱(金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料)之一。陶瓷基复合材料与其他材料相比,具有良好的高温特性和高的比强度等,已成为材料领域的一个研究热点。

为促进材料科学的发展,加强材料科学工作者间的交流,为高等学校相关专业提供教材或参考书,编者在教学和科研工作的基础上编写了这本《陶瓷基复合材料导论》。

复合材料是一种新兴材料,有日趋完善与成熟的理论体系,并不断开发出新的品种。本书着重介绍陶瓷基复合材料的强化、界面、韧化等基础理论,以及该类材料的原材料性能、制造方法、加工、检测与评价等,并结合实例介绍陶瓷基复合材料的发展现状与应用。

本书由北京科技大学贾成厂、李汶霞、郭志猛和赵军编著。第三章、第五章第1.2节以及第九章的 ZrO_2 部分由李汶霞编写,第六章第3、4节与第七章由赵军编写,其余部分由贾成厂、郭志猛编写。全书由贾成厂主编并统改定稿。

在本书编写过程中,清华大学黄勇教授给予了热情指导和帮助,在此表示衷心感谢。编写中作者参考了国内外一些专著与文献,特向作者致谢,并向在本书编写、出版过程中给予帮助和支持的单位和同志表示谢意。

由于编者水平有限,书中难免有疏漏之处,敬请批评指正。

目 录

1 绪 论	1
1.1 复合材料概述	1
1.1.1 复合材料的定义和分类	1
1.1.2 复合材料的历史	4
1.2 复合材料的特性	5
1.2.1 力学性能	5
1.2.2 物理性能	8
参考文献	9
2 复合材料的基本理论	10
2.1 力学性能的复合准则	10
2.1.1 增强原理	10
2.1.2 以弹性论为基础的复合法则	14
2.1.3 应力解析	26
2.2 物理性能的复合准则	29
2.2.1 加和特性	30
2.2.2 传递特性	38
2.2.3 结构敏感特性	41
参考文献	43
3 原材料及其特性	45
3.1 基体材料	45
3.1.1 氧化物陶瓷	45
3.1.2 非氧化物陶瓷	53
3.2 增强体材料	62
3.2.1 颗粒增强体	62
3.2.2 纤维增强体	63
参考文献	66

6.2	界面的控制	121
6.2.1	改变强化体表面的性质	122
6.2.2	向基体添加特定的元素	123
6.2.3	强化体的表面涂层	124
6.3	界面的脱粘与剥离	126
6.3.1	最大剪切应力理论	127
6.3.2	断裂力学的应用	127
6.3.3	界面的滑动	128
6.4	界面特性与裂纹扩展	129
6.5	表面强化	131
6.5.1	CVD	132
6.5.2	离子镀	135
6.5.3	熔射	135
6.5.4	离子注入	136
6.5.5	其他	136
	参考文献	137
7	检测与评价	139
7.1	力学性能	139
7.1.1	断裂韧性	139
7.1.2	磨损	144
7.1.3	疲劳	148
7.2	耐腐蚀性	153
7.2.1	高温腐蚀	153
7.2.2	水溶液腐蚀	155
7.2.3	腐蚀对力学性能的影响	157
7.3	无损检测简介	158
7.3.1	强度与断裂位置结合的几率分布函数 及3点弯曲试验的解析结果	159
7.3.2	无损检测理论	163
	参考文献	167

8 加工与封接	169
8.1 加工与加工裂纹	169
8.1.1 加工裂纹的生成方法	169
8.1.2 单刃金刚石划痕的裂纹生成	170
8.1.3 多刃金刚石划痕的裂纹生成	173
8.1.4 金刚石砂轮研磨加工时的裂纹生成	175
8.2 封接(陶瓷与金属的接合)	177
8.2.1 概述	177
8.2.2 近年来研究现状	182
参考文献	191
9 陶瓷基复合材料的应用	193
9.1 力学性能的应用	193
9.1.1 玻璃陶瓷基复合材料	193
9.1.2 氧化物基复合材料	193
9.1.3 非氧化物基复合材料	198
9.1.4 碳/碳复合材料	213
9.2 物理性能的应用	213
9.2.1 颗粒强化复合材料	214
9.2.2 纤维强化复合材料	214
9.2.3 原位生成复合材料	218
参考文献	218
索 引	222

1 绪 论

1.1 复合材料概述^[1~11]

1.1.1 复合材料的定义和分类

关于复合材料，有着不同的定义方式。

“由两种以上不同的原材料组成，使原材料的性能得到充分发挥，并通过复合化而得到单一材料所不具备的性能的材料。”^[8]

“把一些个体典型或基本的特性组合，而得到的物质。”^[1]

“经过一定的操作，将复数个原材料合体，或者是由复数个相生成，且具有比原材料优异的性能的材料。”^[6]

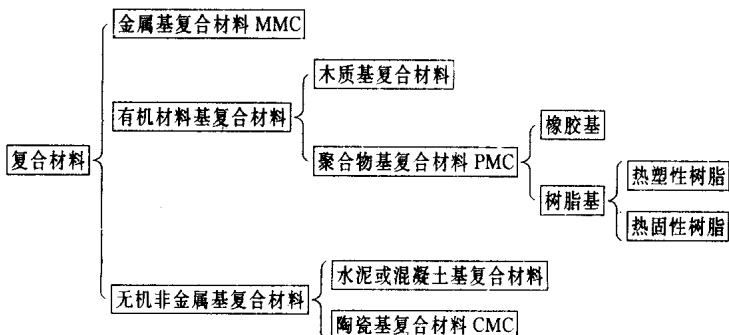
可以看出，尽管定义的细节有所不同，但其要点是共同的：

- (1) 含两种以上不同的化学相；
- (2) 具有每个组分所不具备的优良性能。

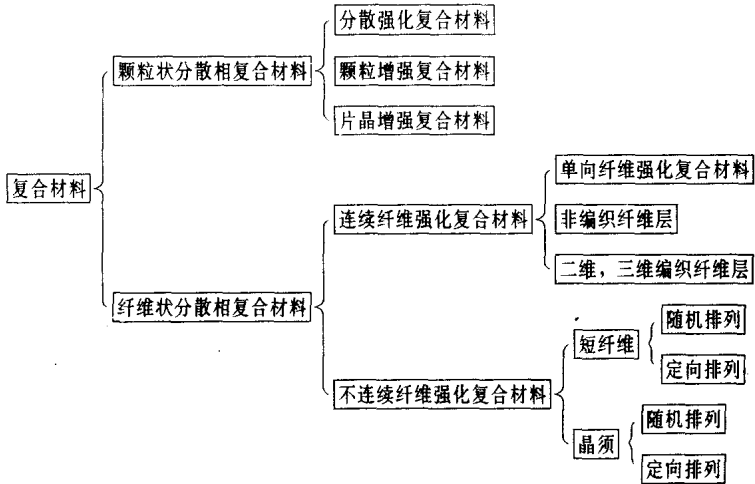
至于天然材料的骨骼、竹子、木材等是否应属于复合材料的范畴，尚有不同的看法。但一般认为它们应属于具有复合材料形态的天然材料。这样，复合材料的含义就还应该包括：人工制造；成分由人们有意识的选择；具有重复的几何形状等。

复合材料分类，有按基体或按第二相等多种方法。

复合材料按基体材质分类如下：



根据第二相（增强体）形态分：



如果将基体的材质、第二相的材质的形态综合考虑，则复合材料的分类如表 1-1 所示。当然，有时零维和三维之间难以画出严格的界限，主要是尺寸的差别。三维一般指结构体或三维编织物。

另一方面，复合材料按制造工艺的分类列在表 1-2 中。

表 1-1 复合材料的种类

基体 \ 第二相	有机材料	金属	无机材料
有机材料	聚合物		
金属	防静电塑料	合金粉末 (Fe、Cu 等)	金属陶瓷
无机材料	导电陶瓷	分散强化合金、自润滑材料	陶瓷混凝土
有机材料	环氧树脂	建筑灰泥、木质水泥	
金属	防静电地毯	不锈钢/铝、超导 线、磁性材料、触点、 W/硬质合金	铁丝强化水泥、钢筋混凝土
无机材料	玻璃纤维增强塑料 (GFRP)、碳纤维增强塑料 (CFRP)	SiC/Al、C/Al、 Al ₂ O ₃ /硬质合金	玻璃纤维/水泥、 C/灰泥、石棉水泥、 C/C

续表 1-1

第二相		基体	有机材料	金属	无机材料
		有机材料	化装板	装饰钢板、防震钢板	石膏板、强化玻璃
二维	金属	Al-PE 薄板、电路板	双金属、包层材料		
	无机材料		绝热涂层、表面处理	刹车衬里	
三维	有机材料	三维编织物			
	金属	三明治型材料、三维电路板	三明治型材料	半导体、IC	
	无机材料	三明治型材料、泡沫材料	三明治型材料、海绵金属	C/C、泡沫陶瓷、发泡水泥	

表 1-2 复合材料按制造方法的分类

大分类	构成	有机材料	金属材料	无机材料
混合系	积层	FW,冷压、热压	扩散接合	热压
	混合	含浸	粉末冶金	混凝土
	含浸	涂层	溶浸	高分子混凝土
	被覆	发泡剂	电镀	化学气相沉积(CVD)
生成系	发泡	注射成形	发泡剂、烧成	搅拌
	机械加工		拔丝、挤压	压延
生成系	生成系	自增强	定向凝固、反应扩散	定向凝固、反应扩散

可能作为实用材料的陶瓷基复合材料按其基体和强化体材料的组合,并结合使用温度进行分类,如图 1-1 所示。陶瓷基复合材料与金属材料 and 金属间化合物相比,可以在更高的温度下使用。如果从使用性能上进行分类,陶瓷基复合材料可以分为利用其力学性能的结构材料和利用其热、光、电、磁等物理性能的功能材料。

当然，许多功能材料也是以力学性能的提高为前提的。

强化体材料形态 (材料名)	基体材料形态 (材料名)	最高使用温度 (K)
● 颗粒、 (陶瓷、金属)	● 玻璃 (◎ SiO ₂ , # 7913) ◎ + # 7740	≈ 860
● 晶须 (陶瓷)	● 玻璃陶瓷 (◎ + LAS, ◎ MAS, ◎ CAS)	≈ 1100
● 纤维: 连续纤维 短纤维 (陶瓷, 高熔点金属)	● 氧化物基陶瓷 (◎ + Al ₂ O ₃ , ◎ MgO, Sialon)	≈ 1300
	● 非氧化物基陶瓷 碳化物 (B ₄ C, ◎ SiC, TC, ZrC, Mo ₂ C, WC) 氮化物 (◎ + BN, AlN, ◎ + Si ₃ N ₄ , TiN, ZrB) 硼化物 (AlB ₂ , TiB ₂ , ZrB ₂)	≈ 1650

图 1-1 陶瓷基复合材料按基体与强化体材料的组合的分类

注: ◎ 一研究较多的材料; + 一具有实用化例子的材料

1.1.2 复合材料的历史

从广义上讲，复合材料已有很久的历史。远古时代人们用稻草掺入黏土做土坯。古代人们用钢铁层压法制成刀剑等。近代的复合材料是以 1942 年制出的玻璃纤维强化塑料为起点。随后为了提高纤维的弹性率，开发了硼纤维、碳纤维、耐热氧化铝纤维等。另一方面，为了改善树脂的耐热性，对金属基复合材料也开展了研究。纤维强化金属 (FRM) 的耐热温度已达 450℃，强度在 1500MPa 以上。同时，对陶瓷等无机材料作为复合材料的基体也有了重新认识，在研究开发的基础上有了广泛的应用。

如果将玻璃强化树脂看作是第一代复合材料，则碳纤维强化塑料 (CFRP)、硼纤维强化塑料 (BFRP) 可以称为第二代复合材料。进一步，以金属或陶瓷为基体的先端复合材料则可以称为第三代复合材料。

晶须是可以达到接近理论强度的完整晶体，如果能对其充分利用制成复合材料，则可以使其强度得到大幅度提高。

复合材料发展的模式如图 1-2 所示。

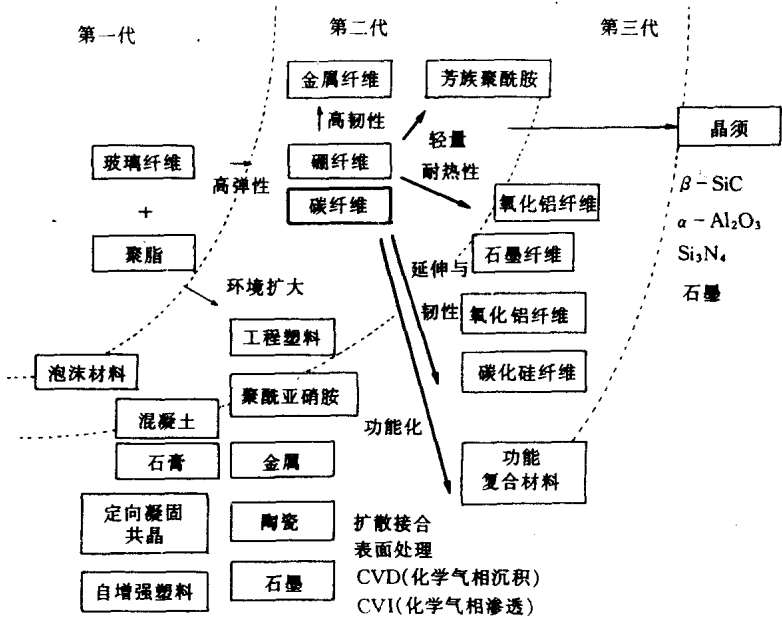


图 1-2 复合材料的发展简图

1.2 复合材料的特性

1.2.1 力学性能

复合材料一直向着轻量、高强度、高刚性的方向发展。图 1-3 是各类材料比强度和比刚性的比较。材料的比强度和比刚性分别是强度 (σ) 和刚性 (E) 与密度 (ρ) 的比值 ($\sigma/\rho, E/\rho$)。它表示了单位质量的材料特性, 常用来作为比较不同材料间性能的指标。从图中可以看出, 与单一材料金属或陶瓷相比, 复合材料的比强度和比刚性较高, 而且可以在较宽的范围内进行设计。图 1-4 是材料的比强度随年代的变代。作为传统材料代表的金属材料, 其比强度的提高已经趋于饱和。而复合材料的出现则使材料的发展到达了一个比强度飞跃提高的新时代。这也可以使我们理解复合材料出现的必然性。

在复合材料的发展中, 另一个重要的目标是耐热性的提高。从

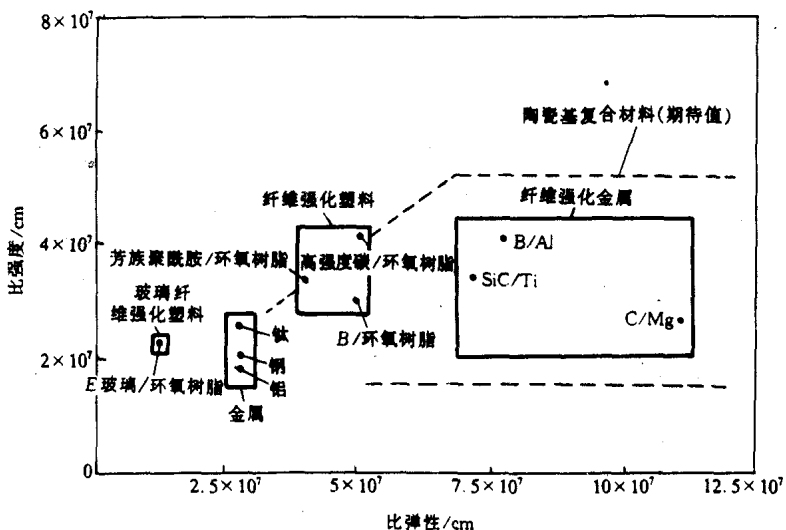


图 1-3 各类材料比强度和比刚度

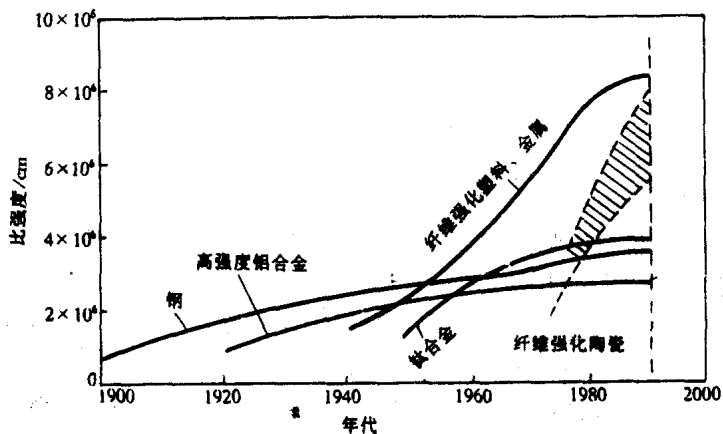


图 1-4 材料的比强度随年代的变化

高分子基复合材料向金属基复合材料的转移就是为了适应这一需求。即使是在高分子基复合材料领域，也由原来的环氧树脂向着高耐热性树脂或 PEEK (Poly-ether-ether-keton)、PES (Poly-

ether-sulphon)等耐热热塑性树脂发展。图 1-5 是各类材料的耐热温度。PMC (树脂基) 为 450K, MMC (铝基) 为 600K, CMC (碳基) 为 2300K。在复合材料领域, 陶瓷基复合材料的极限耐热温度是很高的, 这主要是由于陶瓷本身就具有高的耐热性。在进行复合化时, 除保持其高耐热性、高刚性和一定程度的高强度之外, 还应力争获得其他方面的优异性能。

表 1-3 陶瓷与金属的晶体结构的比较

性能	金属	陶瓷
原子结合状态	金属结合	离子或共价, 或二者混合
晶体结构	对称性高	对称性一般较低
线膨胀	高	低
热传导	高	低
密度	高	一般较低
断裂行为	延性	脆性
断裂韧性/ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	210 (碳钢) 93 (马氏体时效钢) 34 (铝合金)	5.3 (Si_3N_4) 4.5 (SiC) 5.0 (Al_2O_3)
断裂时的应变/%	5 以上	0.2
维博系数	20 以上	5~20
疲劳机理	塑性变形	裂纹扩展
断裂能量/ $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	10	10^{-6}
耐热冲击性	○ (优)	× (差)

陶瓷材料的最大弱点是其脆性。抗冲击载荷的能力较弱, 而且大多数机械加工困难, 使其实用范围受到限制。另外, 由于其耐热性好, 多在高温气氛下使用, 当温度急剧变化时会在材料内部产生应力并形成裂纹, 从而导致材料的断裂。表 1-3 和图 1-6 是陶瓷与金属的晶体结构和热力学特性的比较, 给出了几种金属和陶瓷的断裂性能的指标——断裂韧性的值。这里将具有代表性的金属结构材料铁与具有代表性的结构陶瓷材料 Si_3N_4 进行比较,