

晶须增强体复合材料的性能与应用

靳治良, 李胜利, 李武

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要 晶须增强体复合材料是高新技术新型复合材料, 是当今材料科学的研究热点。作者评述了几种典型晶须增强体的性质、晶须增强复合材料的机理、晶须增强体复合材料的性能以及应用, 我们相信, 晶须增强体复合材料必将得到越来越广泛的应用。

关键词: 晶须增强体; 复合材料; 增强机理

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2003)04-0057-10

0 引言

高新技术新型复合材料是比传统材料有更高性能的复合材料, 这主要是指用各种高性能增强剂(纤维、晶须等)增强基体所构成的高性能树脂基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料、玻璃基复合材料、碳基复合材料和功能复合材料等^[1]。当前人类已经从合成材料的时代进入复合材料的时代。许多科学家认为, 未来的金属基复合材料将在很大程度上集中于非连续(包括晶须、颗粒及片状增强体)增强材料方面的研究与应用^[2]。因此, 晶须的合成和应用研究必将成为材料科学研究的热点之一。

晶须是在人工控制条件下以单晶形式生长成的一种纤维, 是高新技术新型复合材料中的一种特殊成员, 其直径非常小, 以致难容纳在大晶体中常出现的缺陷, 其原子高度有序, 因而强度接近于完整晶体的理论值, 它不仅具有优良的耐高温、高热、耐腐蚀性能, 良好的机械强度、电绝缘性、轻量、高强度、高弹性模量、高硬度等特性, 而且在电学、光学、磁学、铁磁性、介电性、传导性甚至超导性等方面皆发生显著变化。作为塑料、金

属、陶瓷的改性增强材料时显示出极佳的物理、化学性能和优异的机械性能。以碳化硅晶须为代表的无机晶须材料增强增韧的金属基、陶瓷基复合材料已应用到机械、电子、化工、国防、能源、环保等领域^[2]。可以预计, 此种材料的研究与应用将对国防工业、汽车工业、航空航天材料工业、塑料工业等多种产品的升级换代和提高经济效益, 具有现实或潜在的重大意义。

1 晶须增强体的分类和物理性质

1.1 晶须增强体的分类

总体上讲, 晶须增强体分为金属晶须增强体和非金属晶须增强体两类。金属晶须增强体一般是由金属的固体、熔体或气体为原料, 采用熔融盐电解法或气相沉积法制得。金属晶须的主要用途是作为复合材料的增强体用于火箭、导弹、喷气发动机等部件上, 特别是用作导电复合材料和电磁波屏蔽材料。

非金属晶须增强体亦称陶瓷晶须增强体, 它具有高强度、高模量、耐高温等突出优点, 被广泛用于复合材料的增强。其大致又可分为非

氧化物类和氧化物类两类,前者如 SiC 和 Si₃N₄ 等,具有高达 1 900℃以上的熔点,故耐高温性好,多被用于增强陶瓷基和金属基复合材料,但成本较高。氧化物陶瓷晶须如 K₂Ti₆O₁₃、CaSO₄·2MgO·B₂O₃·nAl₂O₃·mB₂O₃(n=9~2,m=2~1)等,具有相对较高的熔点(1 000~1 600℃)和耐热性,可用作树脂基和铝基复合材料增强体。

晶须作为增强体时,其用量体积分数多在 35%以下。如用 20%~30%Al₂O₃ 晶须增强金

属,得到的复合材料强度在室温下比原金属增加近 30 倍。

2.2 晶须增强体的物理性质

晶须是在受控条件下增殖生长的高纯度纤维单晶体,其晶体结构近乎完整,不含有晶粒界、位错、空洞等晶体结构缺陷,具有异乎寻常的力学等物理性能,本文中将要述及的几种晶须增强体的物理性能如下表 1 所列^[3,4]:

一般晶须的延伸率与玻璃纤维相当,而拉

表 1 几种晶须增强体的物性参数
Table 1 Physical parameters of some whisker reinforcers

名 称	碳化硅		硼酸铝	钛酸钾	硼酸镁	氮化硅		氧化铝	莫来石
化学式	α-SiC	β-SiC	Al ₁₈ B ₄ O ₃₃	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	Mg ₂ B ₂ O ₅	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂
色 泽	淡绿色		白色	白色或淡绿色	白色	灰白色			
形 状	针状		针状	针状	针状	针状		纤维状	
密 度 (g/cm ³)	3.18		2.93	3.3	2.91	3.18		3.95	
直 径 (μm)	0.1~1.0	0.05~0.2 0.2~1.0	0.5~2	2~0.5 3~1.0 0.5~2.0	0.2~2	0.1~1.6	0.1~0.5	3~80	0.5~1.0
长 度 (μm)	50~200	10~40 30~200	10~30	10~20 10~20 10~30	10~50	5~200	10~50	50~20000	7.5~20
拉伸强度(GPa)	12.9~13.7	20.8	7.84	6.68	3.92	13.72		13.8~27.6	
弹性模量(GPa)	482.3	551.2~827.9	392	274.4	264.6	382.2		550	
莫氏硬度	9.2~9.5	9.5	7	4	5.5	9			
熔 点 (℃)	2316	2316	1440	1370	1360	1900		2082	> 2000
耐热性 (℃)	1600		1200	1200					1500~1700
主要制备方法	碳还原法,气相反应法,氮化硅转化法		熔融法 气相法 内部助溶 剂法 外部助溶 剂法	烧成法 熔融法 助溶剂法 水热法	熔 融 法 助 溶 剂 法	硅氮化法, SiO ₂ 碳热还原法, 卤化硅气相氨分解法		气相合成	有机铝烧结 Al ₂ O ₃ 和 SiO ₂ 粉料烧结

伸模量与硼纤维相当,兼具这两种纤维的最佳性能,参见图 1 所示^[1]。

另外,晶须的强度与直径也有密切关系,晶须直径小于 10μm 时,其强度急剧增加。该关系仅是晶须强度与直径的理论表达,一般认

为,随着晶须直径的增大,晶须晶格缺陷相应增多,从而使其强度下降,所以,在晶须制备过程中,采用何种方式、何种工艺控制晶须以单晶形式生长,是制取高强度、高有序性、完整晶须的关键,参见图 2 所示^[1]。

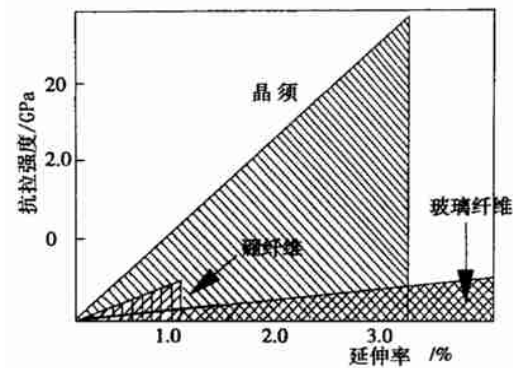


图 1 纤维强度比较

Fig. 1 Comparison of the intensity of some fibres

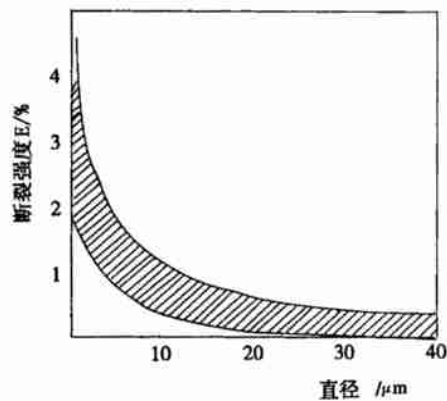


图 2 晶须强度与直径关系

Fig. 2 Correlation of the intensity of the whisker with its diameter

2 晶须增强复合材料的机理

2.1 晶须分散技术

晶须增强复合材料之前, 必先有效解决其团聚问题, 由于晶须增强体有较大的长径比, 通常在 7~30 范围内, 故分散比较困难。常用的晶须分散技术主要有球磨分散、超声分散、sol-gel 法分散以及分散介质选择、pH 值的调整等^[2]。对于某些长径比较大、分枝较多的晶须, 首先还需通过球磨或高速捣碎的方式减少分枝和降低长径比。晶须分散的主要关键在于消除晶须的团聚或者说集聚。形成集聚的原因主要有晶须之间的相互纠结以及由于晶须之间的

化学吸附所导致的集聚。球磨和超声分散主要是借助外加机械力将纠缠在一起的团聚体“撕开”, 但还需借助合适的分散介质和分散剂以及 pH 值的调整等来改变晶须的表面状态, 以消除晶须之间的化学吸附, 达到均匀分散的目的; sol-gel 法则主要是通过将各个复合体系先制成胶体, 借助胶体这一特殊介质的电化学作用, 使晶须均匀分散, 最终制得分散均匀的成型体。

2.2 晶须增强、增韧复合材料机理

20 世纪 80 年代中期, 晶须增强、增韧复合材料机理的研究取得了深入发展。由晶须增强的新型复合材料, 既保留了基体材料的主要特色, 又通过晶须的增强、增韧作用改善了基体材料的性能。因基体材料的不同, 其增强机理亦有不同。关于晶须增强、增韧复合材料, 国内外的研究普遍认可的机理如下。

(1) 晶须增强陶瓷基复合材料^[5-9]

以陶瓷为基体, 以晶须为增强体, 通过复合工艺制得的新型陶瓷材料, 既保留了陶瓷基体的主要特色, 又通过晶须的增强、增韧作用改善了陶瓷材料的性能。晶须包括: 碳、Al₂O₃、Si₃N₄、B₄C、SiC、BeO、莫来石、SiO₂、TiN 等, 基体有: Si₃N₄、SiC、Al₂O₃、ZrO₂、B₄C 等陶瓷材料。按复合工艺分有两种, 即外加晶须补强陶瓷基复合材料和原位生长晶须补强陶瓷基复合材料。外加晶须补强陶瓷基复合材料通过晶须分散、晶须与基体原料混合、成型、烧结而成; 原位生长晶须补强陶瓷基复合材料的制备工艺过程是将晶须生长剂与基体原料直接混合成型, 在一定的温度下热处理, 使坯体内部生长出晶须, 然后烧结而成。前一种工艺, 容易控制晶须的含量, 但是难以消除晶须的团聚现象; 后一种工艺, 能够实现晶须的均匀分布, 但晶须的含量难以精确控制。晶须补强陶瓷基复合材料中的界面是关键环节。合理的界面结合状态, 有利于发挥晶须的作用, 获得优越的性能。在晶须补强陶瓷基复合材料发生断裂时, 能够阻止裂纹扩展, 提高材料断裂韧性的微观方式和途径, 其机理主要有以下三种: ①桥接机理。当裂纹扩展到晶须时, 在裂纹尖端形成一个桥接区, 形成一个闭合应力, 阻止裂纹的进一步扩展从而增

加材料的断裂韧性。②裂纹偏转机理。当裂纹扩展到晶须时,裂纹的扩展方向发生变化,由于晶须与基体间的结合而使裂纹沿晶须方向扩展,这样既增加了形成新表面的面积又不致于使裂纹超过其临界尺寸(裂纹在没有外部应力作用下可自发扩展的最小尺寸),从而使材料的断裂韧性提高。③晶须拔出机理。当晶须从陶瓷基体中拔出时,克服摩擦力做功而吸收能量,提高材料的断裂韧性,这会使材料的韧性有一定程度的增加。

晶须、基体材料的特性(强度、弹性模量、热膨胀系数等)以及它们之间的界面结合强度对这些增韧机理有重要的影响。晶须补强陶瓷基复合材料的性能比单一陶瓷材料更好,但价格相对较高,主要用于国防工业、航空航天以及精密机械零件等方面。随着材料设计和复合工艺的不断发 展,晶须补强陶瓷基复合材料的性能将得到进一步的提高,应用的范围也将越来越广泛。

(2) 晶须增强金属基复合材料^[5,7]

以金属或合金为基体,用各种晶须增强的复合材料,按金属或合金基体的不同可分为铝基、镁基、铜基、钛基、镍基、高温合金基、金属间化合物及难熔金属基等,使用的晶须有 Si_3N_4 、 SiC 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ 、 TiB_2 、 TiC 、 ZnO 等。对于不同的金属或合金基体种类,所适用的晶须类型是不同的。应保证获得良好的润湿性又不产生严重的界面反应损伤晶须,如对铝基复合材料,使用最多的为 SiC 、 Si_3N_4 晶须;对钛基复合材料,最佳选择是 TiB_2 、 TiC 晶须。这类复合材料的制备方法大体上可分为固态法(如粉末冶金法)和液相法(如压铸法)。按晶须来源不同,又可分为外加晶须增强和原位生长晶须增强两种。如对钛基复合材料,通过加入的单质相之间的放热反应,可以原位生长 TiB_2 和 TiC 晶须增强钛基复合材料。这类复合材料具有高的强度和模量;横向力学性能高,综合力学性能较好,具有良好的高温性能;还具有导热、导电、耐磨损、热膨胀系数小、尺寸稳定性好、阻尼性好等特点。晶须增强铝基复合材料的制备工艺较成熟,已走向实用化;而钛基和金属间化

合物基等高温合金基复合材料由于加工温度高,界面控制困难,工艺复杂,还不够成熟。晶须增强的金属基复合材料,目前主要应用对象是航天航空等领域。

2.3 晶须的毒性^[8]

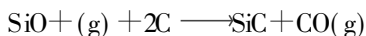
晶须作为增强材料时,尽管兼具有玻璃纤维的延伸率($3\% \sim 4\%$)和碳纤维的弹性模量($4.2 \times 10^5 \sim 7.0 \times 10^5 \text{ MPa}$),性能十分优越。但同时还应该看到,许多晶须本身又具有一定的毒性,事实上这也成为晶须应用研究中的一个难题,以致于使其在复合材料中的应用受到很大限制。如硼酸铝晶须在增强金属基(铝基)复合材料时,存在着严重的界面反应现象,这对复合材料的微观结构和力学性能有着十分重要的影响,过量的界面反应会改变基体合金成分,引起界面微观结构的变化,损伤晶须增强相,从而削弱复合材料的性能。因此,晶须毒性的作用机理的研究,对复合材料性能优化、界面设计、应用开拓等方面具有重要意义。又如钛酸钾晶须增强塑料时,表面改性问题迄今未能圆满解决,在实际应用研究中,许多科研工作者综合考虑晶须表面的物理附着、缩水反应和配位反应,尝试采用各种相应的耦联剂进行复配处理,使增强材料的性能有了一定的改善,但尚需进一步研究解决。钛酸钾晶须在增强金属基(铝基)复合材料时和硼酸铝晶须类似,也存在着严重的界面反应问题。再如碳化硅晶须增强金属基(铝基)复合材料时,由于增强相与基体热膨胀系数差异较大,制备后的复合材料两相中存在着高的热错配应力,该应力在冷却过程中得以松弛使得晶须周围的基体中存在极高密度的位错,其余部分则以残余应力的形式存在下来,位错和残余应力均对复合材料性能产生重要影响。

3 几种典型晶须增强体复合材料的性能与应用

3.1 碳化硅晶须增强体复合材料^[4]

碳化硅晶须为黄绿或灰绿色的短纤维,直径为 $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$,粗晶须的直径可达 $3 \sim 5 \mu\text{m}$,长度为几十到数百微米。高纯 SiC 晶须由 CVD

法制取, 包括: (1) 在 $1\ 000 \sim 1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 下用氢还原有机硅化合物 CH_3SiCl , 在碳基上生长, 或以 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 、 CO 和 CH_4 相互作用; (2) 在 $1\ 200 \sim 1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 下用氢还原 SiCl_4 和 CCl_4 气体混合物。工业生产 SiC 晶须多采用固体原料, 按 VLS 机理生长。目前制备 SiC 晶须有用稻壳为原料和用炭黑与 SiO_2 为原料两种, 化学反应方程式为:



SiC 晶须作为陶瓷基和铝合金基复合材料的增强体已非常成熟, 如增强 Al_2O_3 或 SiN_4 制成陶瓷切削工具用于加工含镍的不锈钢, 其寿命为普通硬合金钢刀具的十倍。

(1) 碳化硅晶须增强铝基复合材料^[9]

对几乎所有的商用铝合金, 包括 Al-Li 合金、 Al-Pe 系耐热铝合金都可用碳化硅晶须通过压铸法和粉末冶金法进行成功的复合, 这种复合材料可以采用挤压、轧制、锻造、旋压等传统热加工工艺进行二次加工, 并可进行车、铣、刨、磨、钻、线切割等机械加工。该复合材料的主要特点是: 高比强、高比模, 以 $20\% \text{SiCw}/2124\text{Al}$ 复合材料为例, 其室温拉伸强度可达 $800\ \text{MPa}$, 弹性模量为 $120\ \text{GPa}$, 超过了钛合金; 具有较好的中高温强度 (使用温度可达 $300\ ^\circ\text{C}$); 耐磨损、抗疲劳; 热膨胀系数低, 尺寸稳定性好; 具有良好的导电、导热性能; 耐特殊环境, 如放射性、高真空等; 具有近似各向同性的性能, 横向性能较高。主要缺点是塑性、断裂韧性较低, 价格昂贵, 其用途主要局限在航天、航空、军事等领域。

(2) 碳化硅晶须增强陶瓷基复合材料^[2, 7, 8]

陶瓷种类繁多, 基体材料组成复杂, 用碳化硅晶须作为增强体时, 复合材料的性能会因基体的不同而不同, 相应的也就有了不同的用途, 见表。

3.2 硼酸铝晶须增强体复合材料

硼酸铝晶须具有很高的性能价格比, 它具有高的弹性模量、良好的机械强度、耐热性、耐化学药品性、耐酸性、电绝缘性、中子吸收性能、

与金属共价性, 为热和电的非导体, 它不仅应用于绝热、耐热和耐腐材料, 也可用于热塑性树脂、热固性树脂、水泥、陶瓷、玻璃和金属的补强剂。硼酸铝的一般式是 $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{B}_2\text{O}_3$, 作为晶须工业化的一般是指 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, 其合成方法有熔融法、气相法、内部助溶剂法、外部助溶剂法、水热法等, 其中外部助溶剂法反应温度低, 能耗低, 收率高, 适合工业化生产。具体的讲, 各种 Al/B 比的硼酸铝晶须可通过以下方法制得^[2, 9]: (1) 在 $1\ 000 \sim 1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 温度下, 使水蒸气通过气态的氟化铝和氧化硼混合物, 生成 $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 晶须; (2) 将氢氧化铝和氧化硼的混合物加热熔融生成硼酸铝晶须, 化学式为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 和 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; (3) 将氧化铝、四硼酸钠和氯化硼的混合物加热至 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$, 可制得 $2.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 晶须; (4) 将氧化铝、四硼酸钠和氧化硼的混合物加热至 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$, 可制得 $4.8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 晶须; (5) 将一种铝的氧化物、含铝的硫酸盐和硼的氧化物混合, 并以碱金属硫酸盐为助溶剂, 加热至 $900 \sim 1\ 200\ ^\circ\text{C}$, 可制得化学组成为 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 晶须。

硼酸铝晶须就其组成看, Al_2O_3 成分占 86% , 故其共价性高, 同铝及其合金有较好的相容性, 是铝基复合材料良好的增强相。在增强金属基 (铝基、镁基)、陶瓷基、塑料、玻璃、纤维、涂料等方面, 得到非常广泛的应用。其在船体涂层防腐、战车装甲、飞机雷达、导弹和火箭排气管、宇宙飞船、飞机机翼、切削工具、压缩机叶片、高焊接强度有机聚合物、电子部件、轴承、热阻材料、铁电陶瓷、高频线路板、轻质陶瓷、催化剂载体、抗氧化电导粉末等实用性领域取得很大突破和广泛应用。目前尚需进一步研究解决的问题有^[10]: ①界面反应的机理及控制; ②提高增强相硼酸铝晶须的增强效果; ③复合材料基体合金的选择。硼酸铝晶须补强氧化物陶瓷材料, 可望增加陶瓷材料的韧性和耐磨性能, 由于这种晶须的熔点比较低 (约 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$), 只适合于烧结温度较低的氧化物陶瓷以及硅酸盐陶瓷材料, 又鉴于其电阻率较大 (约 $10^3\ \Omega \cdot \text{cm}$), 故可用于功能材料的增强组元。

表 2 碳化硅晶须增强陶瓷基复合材料

Table 2 Ceramic base materials reinforced by the SiC whisker

基 体	复合成型方法	性 能	用 途
玻璃陶瓷	先将晶须在异丙醇溶液中分散,然后再倒入玻璃粉末充分混合、过滤、干燥、成型和热处理等工序制得。	极大的提高材料的强度和断裂韧性,又保留了玻璃易于成型的优点,例如 SiC 晶须补强堇青石玻璃陶瓷时,当加入晶须量为 25%(Vol)时,该复合材料的抗弯强度从 103MPa 上升到 410MPa, K_{IC} 也从 $1.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 升高到 $5.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,其强度在 1 200℃时仍可达 276MPa	广泛应用于汽车部件、金属成型、切割工具等方面。
氮化硅陶瓷	因加入晶须后,其烧结致密化难度增加,故一般采用热压或热静压烧结法。	采用常压烧结时,需要较多烧结助剂,导致高温性能下降;在氮化硅晶须中加入 10%~30%(Vol)的 SiC 晶须后,断裂韧性可提高 30%~100%;采用热压烧结时,晶须的定向排列结构明显,从而导致材料性能的各向异性;晶须的加入,还可使陶瓷的性能数值离散小,性能稳定。	晶须增韧后的氮化硅陶瓷,由于韧性好,使用可靠性好,在热机用陶瓷部件、各种需要耐高温的高强度部件等工程材料领域具有广泛用途。晶须增韧氮化硅复合材料的刀具和刃具也很有潜力。
石英玻璃	将晶须和石英玻璃粉末先后放入异丙醇溶液中混合,将混合物过滤、干燥、热压处理而制得。	具有较好的力学性能,石英玻璃不易与晶须反应而削弱晶须的强度,软化点温度高,不发生大的塑性变形,有较高的抗弯强度和韧性,但由于二者的热膨胀系数差别较大,因此热匹配问题将变得突出,这在一定程度上限制其开发应用。	应用于汽车部件、金属成型、切割工具等方面。
碳化硅陶瓷	(1) 将 SiC 晶须与碳化硅颗粒及烧结助剂混合、成型、烧结而成;(2) 将 C、SiO ₂ 、少量催化剂与碳化硅颗粒混合、成型、加热生成 SiC 晶须,然后烧结而成;(3) 采用制备普通碳化硅陶瓷的方法,通过控制工艺,促进碳化硅颗粒生长成碳化硅晶须。	通过 SiC 晶须的荷载转移、拔出、桥联及裂纹偏转作用,获得比普通碳化硅陶瓷更高的强度和韧性。SiC 晶须补强碳化硅陶瓷复合材料具有优越的高温性能及耐磨性,使用温度可达 1 400℃	可用于燃气轮机叶片等高温部件及耐磨件等方面,是一种重要的高温结构陶瓷。
氧化锆陶瓷	一般采用热压烧结、等静压烧结和气氛压力烧结。晶须的引入方法有(1)原位生长晶须法。优点是晶须在基体中的分布均匀,工艺简单,但晶须的大小、形状不太规整,其含量也较难控制;(2)外加晶须法。优点是晶须的大小、形状含量可以控制,但晶须团聚严重,影响材料的均匀性。	氧化锆陶瓷因具有高化学稳定性、高熔点、良好的高温电导而被广泛用作耐火材料、快离子导体、高温发热体等;四方多晶氧化锆(TZP)和部分稳定二氧化锆(PSZ)具有优良的室温强度和断裂韧性,但由于在高温下相变增韧机制失效,使得 TZP 和 PSZ 的高温力学性能严重恶化,以 SiC 晶须补强 TZP 和 PSZ,可以提高其弹性模量、硬度及高温强度和断裂韧性,可以拓展氧化锆陶瓷的应用范围。但它们之间的热膨胀系数差别较大,复合材料容易产生裂纹,使得室温性能下降。	可以应用于 1 350℃以上使用的燃气涡轮转子、涡轮定叶片、耐磨部件、各种陶瓷发动机部件、陶瓷工具、拔丝模具、轴承等。
氧化铝陶瓷	热压烧结	氧化铝具有熔点高、硬度大(莫氏 9)、化学稳定性好等优点,是迄今用途最广泛的陶瓷材料,但其强度和断裂韧性较低,以 SiC 晶须补强氧化铝陶瓷复合材料的抗弯强度可达 600~900MPa,断裂韧性可达 $7\sim9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,强度和断裂韧性都比基体提高了 1 倍。缺点是,当温度高于 1 000℃后,暴露在空气中的 SiCw/Al ₂ O ₃ 界面发生化学反应,复合材料性能下降。	在刀具、陶瓷发动机和航空航天领域有着良好的应用前景。

续表 2

基 体	复合成型方法	性 能	用 途
生物活性 玻璃陶瓷		碳化硅晶须增强体生物活性玻璃陶瓷复合材料, 赋予其生物活性。高强度、高弹性模量、无毒的碳化硅晶须在陶瓷基材中弥散分布, 使材料中的裂纹尺寸相对均匀, 裂纹扩展发生转向和分支, 加上拔出效应, 使其抗弯强度达 460MPa, 断裂韧性达 $4.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 特别是维伯尔系数高达 24.7, 标志着这种复合陶瓷是最可靠的可承力的生物陶瓷复合材料。	医学领域, 动态疲劳试验研究表明, 在生理环境中, 这种复合陶瓷在人体密质骨抗弯强度相当的应力作用下, 寿命可超过 50 年, 是预测寿命最长的生物陶瓷材料。

表 3 氮化硅晶须增强陶瓷基复合材料^{12,13}
Table 3 Ceramic base complex materials reinforced by silicon nitrides

基 体	复合成型方法	性 能	用 途
玻璃陶瓷		与碳化硅晶须相比, 氮化硅晶须具有较高的强度, 通常其拉伸强度可达 13.8GPa, 是碳化硅晶须的 5 倍, 作为基体材料的玻璃陶瓷可以在较高温度下保持弹性, 有利于氮化硅晶须与基体之间有效的负荷传递, 因此, 力学性能优良。缺点是氮化硅晶须在高温下稳定性较差。	
氮化硅陶瓷	主要采用粉末冶金复合法, 将氮化硅晶须分散, 然后与氮化硅原料混合、成型、烧结而成; 也可采用普通的氮化硅陶瓷的制备方法, 通过控制烧结工艺, 促进氮化硅晶粒的生长, 使部分晶粒长大成晶须状(柱状晶)而获得。	具有高强度、高硬度、耐高温、抗蠕变、抗氧化、抗化学腐蚀、抗热冲击、耐磨等优良性能, 是一种重要的高温结构陶瓷。使用温度可达 1300℃。但这一复合材料的界面难以控制, 一般氮化硅晶须要通过涂层, 才能保持在烧结过程中的稳定性。	可用在陶瓷刀具、拔丝模、轴承、涡轮转子、耐热坩埚等方面。
石英玻璃		与碳化硅晶须相比, 氮化硅晶须具有较高的弹性模量和拉伸强度(分别达 390GPa 和 13.8GPa)、低膨胀系数和较好的化学稳定性, 同时, 石英玻璃亦具有上述优点, 且二者有良好的物理相容性, 故复合材料具有优异的力学性能。但由于它们在高温下(>1000℃)易发生反应而使基体严重破坏, 妨碍了该材料在高温下的使用。	
碳化硅陶瓷	主要采用粉末烧成法, 将氮化硅晶须均匀分散, 然后与碳化硅原料混合、成型、烧结而成。	它既保留了碳化硅陶瓷优良的耐高温、抗蠕变、抗氧化、抗化学腐蚀、耐磨等性能, 又具有比碳化硅陶瓷更高的强度和韧性, 最高使用温度可达 1400℃以上。且二者有良好的物理相容性, 化学性质相近, 界面的结合力较强, 调节界面特性, 是该复合材料设计的关键。该复合材料界面控制困难, 成本高。	主要用于航空、航天领域的高温部件。
氧化铝陶瓷	通常采用将晶须加入的方法即将预先分散好的晶须与氧化铝粉体均匀混合、成型和烧结制得, 热压烧结效果最好。还可采用原位生长氮化硅晶须制备法, 即将一定比例的硅粉和炭黑加入氧化铝中混合、成型, 在氮气中热处理生长出氮化硅晶须, 再进一步烧结为产品。	是一种性能优异的耐高温结构陶瓷, 加入氮化硅晶须, 可使氧化铝陶瓷的强度、韧性、抗热震性等得到明显改善。在氧化铝基体中, 加入 20%(质量分数)氮化硅晶须制得的复合材料, 其强度提高了约 50%, 断裂韧性 K_{Ic} 达到氧化铝基体的 1.5 倍。	可用于机械受力及耐磨部件以及作为耐热、耐腐蚀部件。

3.3 氮化硅晶须增强体复合材料

氮化硅晶须有两种形貌, 螺旋弹簧形和直晶。前者是以 CVD 法在 1200℃温度下, 将

Si₂Cl₆、NH₃ 和 H₂ 三种气体混合, 经化学反应后, 其气态产生在以铁为表面涂层剂的石墨基质上沉积形成。直晶须是用上述相同原料和温度, 以镍为表面涂层的石墨基质上按 VLS 机理

生长而成。

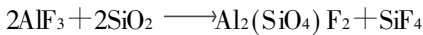
与碳化硅晶须增强陶瓷基复合材料相类似,用氮化硅晶须作为增强体时,复合材料的性能会因基体的不同而不同,相应的也就有了不同的用途^[2],见表 3。

3.4 莫来石晶须增强体复合材料

莫来石是一种链状硅酸盐矿物($Al_xSi_{2-x}O_{5.5-0.5x}$),斜方晶系,自然界少见,产生于高温变质岩、火成岩的高铝捕虏体中,多见于陶瓷砖及各种高温砖中,是优质耐火材料^[16]。

莫来石晶须是将无水 AlF_3 和 SiO_2 粉按 12:13 质量摩尔比混合后,在无水 SiF_4 气氛中加热,反应过程分两部完成:

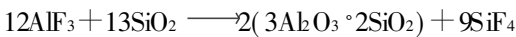
700~950℃生成棒状晶体黄玉



1 150~1 400℃生成针状莫来石晶须



总反应方程为



铝硅氟化物气相、 $Al_2O_3-SiO_2$ 粉料细度、烧成温度及保留时间是制备莫来石晶须的重要工艺条件。

莫来石晶须具有优良的耐高温、高热特性,熔点 2 000℃以上,最高使用温度 1 500~1 700℃,有强的耐腐蚀性,用作金属增强材料时,其最大优点是不会产生与金属的化学作用;它也可增强陶瓷基复合材料,诸如锆英石、莫来石、刚玉和石英等。

莫来石晶须补强氧化锆陶瓷基复合材料,根据基体的结构类型不同,可以分为补强 TZP 陶瓷材料和补强 PSZ 陶瓷材料^[3]。氧化锆基体中加入莫来石晶须后,在烧结过程中,晶须和基体的界面形成玻璃相,有利于致密化。莫来石晶须的加入可以大幅度提高氧化锆陶瓷的高温强度,而对室温强度影响不大。这类材料主要采用热压的方法制备。可以用于绝热、耐磨等部件上。

莫来石晶须补强氧化铝陶瓷基复合材料,其常温下的断裂韧性以及高温下的抗弯强度、

断裂韧性、抗蠕变性能较好。由于莫来石和氧化铝都是难于烧结的材料,因此主要采用热压和热等静压的方法制备,烧结温度一般在 1 600℃以上。由于这种材料的制备工艺较为复杂,而且只能做形状简单的制品,还没有很广泛的应用。

鉴于诸上特点,莫来石晶须可用作超高温绝热材料而被用于锻造加热炉均热炉等工业用高温炉,电子元件烧成炉等,此外,它还可用作密封填充材料以及纤维强化金属的增强材料。

3.5 钛酸钾晶须增强体复合材料

钛酸钾晶须具有优良的绝热性、耐化学药品性、耐磨耗性、低热导率和高红外线反射率,可用作绝热材料、电绝缘材料、催化剂载体、过滤材料;作为摩擦材料,适宜于作制动、离合器等摩擦材料;在钛酸钾表面用 Sb/SnO_2 进行导电性处理后,可用作导电材料,亦可用作离子交换材料和吸附剂。

钛酸钾晶须的制备方法^[14]主要有烧结法、熔融法、助溶剂法、水热法等,一般常用的 $n=6$ 的钛酸钾晶须大部分是采用助溶剂法得到的,也可采用由 $n=4$ 的层状结构钛酸钾合成而得到二钛酸钾晶须,慢冷烧结法更适合于工业化生产。

钛酸钾晶须增强铝基复合材料的制备多采用压铸法,也可采用晶须和铝的混合粉包覆后直接挤压制备复合材料^[15]。使用的基体材料有 $Al-Mg-Si$ 系列合金和 $Al-Si$ 共晶合金。这种复合材料的强度和模量均明显低于 Si/Al 复合材料,以 20% 体积钛酸钾晶须增强 6061Al 复合材料为例, T6 处理后的室温拉伸强度和弹性模量只有 400MPa 和 86GPa。钛酸钾晶须的莫氏硬度仅为 4,故其增强的复合材料抗磨损性能较差,但机械加工容易。钛酸钾晶须的低成本制造、高性能化表面处理、低损伤加工工艺是其得以广泛应用的研究重点。

钛酸钾晶须的应用主要表现在作为增强材料、摩擦材料、隔热耐热材料以及其它用途如耐碱材料、滤膜、催化剂载体等。

3.6 氧化铝晶须增强体复合材料

氧化铝晶须有两种单晶体: $\alpha-Al_2O_3$ 刚玉单

晶体和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶体变体, 前者由熔融的液态金属铝或其盐类用氧化法和气相合成法制得, 后者由 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_7\text{O})_3$ 水解、聚合后产生铝胶溶液, 在铜催化下制得^[3]。如果温度和反应成分的过饱和度和控制不佳, 也会有弯曲枝晶和横向生长等

缺陷。 Al_2O_3 晶须具有高模量、高强度和高温性能稳定的力学特性。由于增强金属和非金属材料, 所得到的复合材料强度高、重量轻、耐高温, 因而日益受到重视^[16]。表 4 所列为氧化铝晶须增强陶瓷基复合材料的性能与应用。

表 4 氧化铝晶须增强陶瓷基复合材料

Table 4 Ceramic base complex materials reinforced by Al_2O_3 whiskers

基 体	性 能	用 途
玻璃陶瓷	氧化铝晶须具有高强度、高热膨胀系数等特点, 玻璃陶瓷可以通过选择成分、控制析晶获得较高的强度, 调整热膨胀系数, 解决氧化铝晶须与其热失配的问题, 是一种较理想的复合材料。	只能在较低温度下使用。
石英玻璃	该复合材料具有较高的强度, 但由于氧化铝晶须较碳化硅、氮化硅晶须有较高的热膨胀系数, 热失配问题十分突出, 影响了复合材料的性能和使用。	
氧化铝陶瓷	氧化铝晶须具有铝强度、高弹性模量、高温抗氧化能力等优越的综合性能。氧化锆陶瓷由于相变增韧而具有优越的常温力学性能, 但高温性能急剧恶化, 氧化铝晶须与氧化锆材料具有良好的化学相容性, 可以在氧化气氛下烧成, 同时二者热膨胀系数相近, ($\alpha_w = 8.5 \times 10^{-6}/\text{K}$, $\alpha_m = 9 \sim 10 \times 10^{-6}/\text{K}$) 能够很好的匹配。氧化铝晶须加入氧化锆, 不仅能够保证室温性能, 同时还能提高材料的高温性能。 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{w})/\text{Y-TZP}$ 材料 1 200 $^\circ\text{C}$ 时, δ 达到 300MPa, K_{IC} 也高达 $5.4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 为不加晶须的 TZP 材料的 1.4 倍。也有氧化铝晶须与氮化钛晶须协同增强 Y-TZP 材料, 高温性能也得到明显的改善。	

4 晶须增强体复合材料的应用前景^[1, 17, 18]

晶须主要用作复合材料的增强剂, 以增强金属、陶瓷、树脂及玻璃等。

在航空航天领域, 金属基和树脂基的晶须复合材料由于重量轻、比强度高, 可用作直升飞机的旋翼、机翼、尾翼、空间壳体、飞机起落架及其他宇宙航空部件。

在建筑工业上, 用晶须增强塑料, 可以获得截面极薄、抗张强度和破坏耐力很高的构件。

在机械工业中, 陶瓷基晶须复合材料 $\text{SiCw}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 已用作切削工具, 在 Ni 基耐热合金加工中发挥作用; 塑料基晶须复合材料可用作零部件的粘接接头, 并局部增强零部件应力集中、承载力大的关键部位, 间隙增强和硬化表面等。

在汽车工业上, 玻璃基晶须复合材料 SiCw/SiO_2 已用作汽车热交换器的支管内衬。发动机活塞的耐磨部位已采用 SiCw/Al 材料, 大大提高了其使用寿命。正在研究开发晶须塑

料复合材料的汽车车身和基本部件。

在化学工业上, 已开发出晶须纸、晶须布和各种过滤器, 晶须增强橡胶也在研究中。

作为生物医学材料, 晶须复合材料已试用于牙齿、骨骼等。

在日常工业中, 塑料基晶须增强材料已制造出高尔夫球杆、钓鱼杆等。

作为特殊功能材料, 由于特种晶须的制备成功也将使其迈入电学、磁学和光学及超导材料领域。

以上所述的各种应用尽管大多数尚处在探索阶段, 然而诸方面的试验结果已经表明晶须及其复合材料的应用有着强大的生命力。

参考文献:

[1] 高技术新材料要览[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 529—531.
[2] 师昌绪. 材料大词典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
[3] 司徒杰生. 无机化工产品手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
[4] A. R. Bunse[M]. Composite Materials Series, Vol2. Elsevier. 1988. 463—468.
[5] Donald J. Bray[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1993, 72 (6): 116.

[6] 王启宝, 等. SiC 晶须的特性及其合成与应用发展现状 [J] . 化工新型材料, 1997, 5: 116.

[7] Wagner R. S., Ellis W. C [J] . Appl. Phys. Letters, 1964, 4: 39.

[8] Hu J, Fei W D, Li C, Yao C K ICCEI. [C] . New Orleans, 1994.

[9] Siba PR. Preparation and characterization of Aluminum Borate [J] . J. Am. Ceram Soc, 1992, 75(9) : 2605.

[10] C. Y. Ho, S. K. El-Rahaily. Ceramic Engineering Science Proceeding [A] . 16th Annual Conference on Composite and Advanced Ceramic Society[C] . 1992, 7.

[11] Ihara M, Imai K Crystal Structure of Borakuminate, $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ [J] . Yogyo kyokaishi, 1980, 33(2) : 77.

[12] 北村孝雄 [J] . 特许公报 平 5— 15679, 1993.

[13] (日) 植村益次, 等. 贾丽霞, 译. 高性能复合材料最新技术 [M] . 北京: 中国建筑出版社, 1989.

[14] H. C Gullledge. Fibrous Potassium Titanate [J] . I&EC, 1960, 52 (2) : 117— 118.

[15] Ima T, Nishida Y, Tozawa Y, Mechanical Properties of Si_3N_4 and $K_2O \cdot 6TiO$ Whisker Reinforced Aluminum P/ M Composites [A] . Proceeding of the Forth Japan— U. S. Conference on Composite Materials [C] . 109— 117.

[16] Yasu [J] . Gypsum Lime, 1994, (249) : 95— 104.

[17] 袁建君, 等. 晶须的研究进展 [J] . 材料科学与工艺, 1996, 14(4) :

[18] 潘金生, 等. 晶须及其应用 [J] . 复合材料学报, 1995, 12 (4) :

Performance and Application of the Complex Material Reinforced by Whiskers

JIN Zhi-liang, Li Sheng-li, LI Wu
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: Being a high-tech new material, the complex material reinforced by whisker is a hot spot which has widely been researching. The performance of several typical whiskers the mechanism of reinforcing material with whisker, and the performance and application of complex material reinforced by whisker have been commented. As a result, the complex material reinforced by whiskers will be broadly used in the near future.

Key Words: Whisker reinforce body; Complex material; Reinforcing mechanism