

晶须在复合材料中的应用及其作用机理

金培鹏^{1,2}, 周文胜³, 雨田¹, 许广济¹, 李武⁴, 全宏毅⁵

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 青海大学建工系, 青海 西宁 810016;
3. 西北工业大学理学院, 陕西 西安 710072; 4. 中科院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;
5. 青海省化工设计院, 青海 西宁 810008)

摘要: 阐述了晶须增强复合材料的主要机理, 介绍了晶须对复合材料尤其是对聚合物基的复合材料性能的影响, 并展望今后的研究方向。

关键词: 晶须; 复合材料; 增强机理; 界面; 性能

中图分类号: O784 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2005) 02—0001—06

晶须作为新兴的增强材料, 主要应用于金属、聚合物、陶瓷等复合材料的改性。晶须在复合材料中的应用, 一直是人们关注的重点。目前研究得比较多的是晶须在聚合物基和金属基中的应用, 相应地, 人们对晶须与上述两大类材料的作用机理研究也比较多。而对于晶须在其它材料中的应用和作用机理, 从已有文献看, 并不是太深入。由于本领域的发展非常迅速, 因此很多地方存在不同的观点, 本文除了对现有的一些成熟具有共性的内容作一些介绍, 主要阐述了晶须在聚合物基复合材料中的应用及其相互作用的机理。

1 晶须增强复合材料的增强机理

晶须最早是应用在陶瓷基和金属基复合材料中。陶瓷材料具有很高的强度、耐磨、耐高温、抗腐蚀等优点, 但陶瓷有一个致命的弱点就是非常脆, 而在各种增韧方法, 如弥散增韧、相变增韧、纤维或晶须增韧中, 晶须增韧是效果最好的一种。晶须对陶瓷基体的增韧补强作用机

理也相应的研究得较深入。通常, 陶瓷质晶须对复合材料性能的影响用复合法则来解释, 然而该法则即使经过修正, 其理论值还是和实际结果存在着很大差异, 因为复合材料的补强增韧是一个复杂过程, 在不同条件下其补强增韧机理不同, 并且在很大程度上是取决于晶须—基体之间的界面结合情况及晶须的特性。

晶须的主要用途是作为复合材料的增强骨架, 得到晶须增强的复合材料。晶须在聚合物基复合材料和金属基复合材料中主要起强化作用。通常认为, 这类复合材料的强度 σ_f 是基体的强度 σ_{fm} 和晶须的强度 σ_{fw} 按体积的平均值, 即 $\sigma_f = \sigma_{fm}f_m + \sigma_{fw}f_w$, 式中 f_m 和 f_w 分别是基体和晶须的体积分数。对于弹性模量, 也有类似的关系式。这种强化理论显然是比较粗糙的, 完全未考虑材料的内部结构。因此, 对于晶须增强的金属基复合材料, 除了经典的载荷传递强化机制外, 还提出了其它许多强化机制, 例如弥散强化、残余应力强化、织构差别引起的强化、热膨胀系数的差别而使位错密度增大引起的强化、高位错密度而形成的细小亚晶粒引起的强

收稿日期: 2005—03—21; 修回日期: 2005—04—01
基金项目: 教育部重点科研项目——低成本高性能挤压铸造硼酸铝晶须增强复合材料的研究(03004)
作者简介: 金培鹏(1961—), 甘肃榆中人, 男, 博士生, 副教授, 从事新型合金及复合材料的研究。

通讯作者: 金培鹏, E-mail: peipeng_jin@yahoo.com

化等等。

晶须增韧补强聚合物的研究相对开始的较晚,对于晶须增强聚合物的补强增韧作用机理研究的也相当少,这当中也主要是借鉴、引用晶须增韧补强陶瓷基体的机理。概括起来,晶须对复合材料的增韧机理一般有 3 种方式:裂纹桥联、裂纹偏转、拔出效应。

1.1 裂纹桥联^[1]

由于晶须的存在,紧靠裂纹尖端处存在晶须与基体界面开裂区域,如图 1 所示,在此区域内,晶须把裂纹桥联起来,并在裂纹的表面加上闭合应力,阻止裂纹扩展起到增韧作用。晶须桥联对增韧的贡献为:

$$dK^{wr}=\sigma_{fw}[V_f r/3E^c/E^w G^m/G^i]^{1/2}$$

σ_{fw} , E^w , V_f , r 分别为晶须的断裂强度、弹性模量、体积分数和半径; E^c 为复合材料的弹性模量; G^m , G^i 分别为基体和界面的应变能释放率。由以上方程式可知增韧效果随晶须的强度、体积分数,半径的增加而增加,而且应使 E^c/E^w 和 G^m/G^i 的比值大一些。

对于特定位向和分布的晶须,裂纹很难偏转,只能按原来的扩展方向继续扩展,此时紧靠裂纹尖端处的晶须并未断裂,因而会在裂纹表面产生一个压应力,以抵消外加拉应力的作用,从而使裂纹难以进一步扩展,换言之,晶须在裂纹两岸搭起小桥,使两岸连在一起。

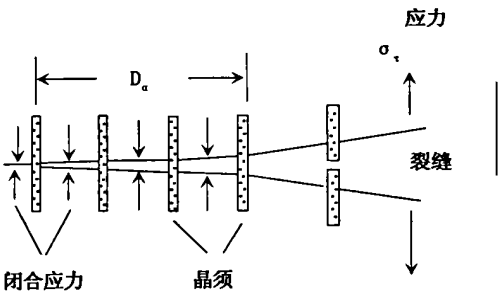


图 1 裂纹桥联机理示意图

Fig 1 Mechanism of crack bridge link

1.2 裂纹偏转^[2]

当裂纹扩展到晶须时,因晶须模量极高,由

于晶须周围的应力场,基体中的裂纹一般难以穿过晶须,按原来的扩展方向继续扩展。相反,裂纹只得而且它更易绕过晶须(尽量贴近晶须表面)而扩展,即裂纹发生偏转(见图 2)。特殊的,当裂纹沿着晶体和基体界面进行扩展时,使晶须与基体界面发生解离,称之为界面解离^[3]。

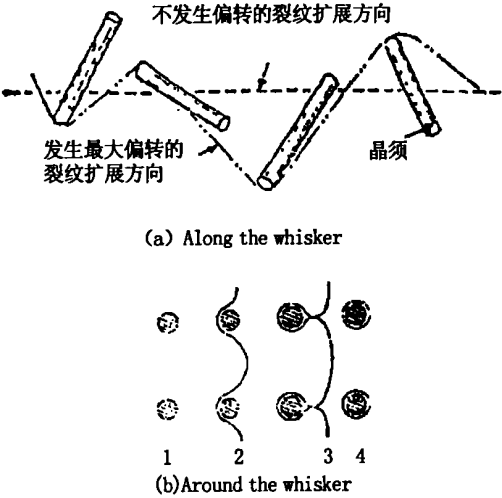


图 2 裂纹偏转机理示意图

Fig 2 Mechanism for crack deflexion

偏转后的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了,故裂纹扩展过程中需消耗更多的能量,这些都导致裂纹难以继续扩展;图 2(a) 和(b) 分别表示裂纹沿晶须轴向和径向的扩展。图 2(b) 中从 1~4 分别表示裂纹和晶须相遇,裂纹弯曲向前,在晶须前面相接,形成新的裂纹前沿并留下裂纹环^[4]。裂纹偏转改变裂纹扩展的路径,从而吸收断裂能量,因为当裂纹平面不再垂直于所受应力的轴线方向时,该应力必须进一步增大才能使裂纹继续扩展。对于晶须长径比恒定时,研究表明增韧效果随晶须所占的体积分数 V_f 增大而增加,直至 V_f 等于 0.3;当 V_f 是常数的情况下,增韧效果则随晶须长径比增大而增加^[1]。

1.3 拔出效应^[5]

在界面开裂区域后面,还存在晶须拔出区,拔出效应是指仅靠裂纹尖端的晶须在外应力作用下沿着它和基体的界面滑出现象。显然这种效应会使裂纹尖端的应力松弛,从而减缓了

裂纹的扩展。不过由于晶须很短, 其拔出效应远不如连续纤维那样显著。

如图 3 所示, 材料断裂时由基体传向晶须的力在二者界面上产生剪应力, 达到了基体的剪切屈服强度, 晶须的抗拉强度较高而不致断裂, 此时晶须就从基体中拔出。拔出效应是由于裂纹扩展过程中晶须拔出而产生能量的耗散。拔出效应对增韧的贡献:

$$dK_{IC}^{PO} = \sigma_{fw} [V_f \cdot r \cdot \pi \cdot E^c / \tau_i]^{1/2}$$

σ_{fw} 、 V_f 、 r 、 E^c 分别为晶须的强度、体积分数、半径、弹性模量; τ_i 为界面剪切应力, 拔出效应与裂纹桥联的方程是相似的, 重要的区别在于界面剪切应力。当晶须与基质的界面剪切应力很低, 而晶须的长度较大($> 100\mu\text{m}$), 强度较高时, 拔出效应显著; 界面剪切应力增大时, 拔出效应降低, 当界面剪切应力足够强时, 作用在晶须上的抗拉强度可能引起晶须断裂而无拔出效应。

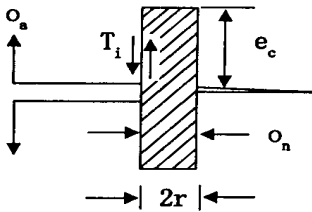


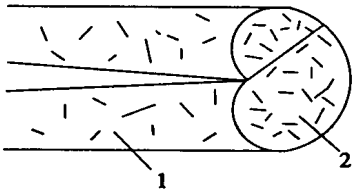
图 3 晶须拔出机理示意图

Fig 3 Scheme of whisker pullout mechanism

研究分析表明晶须的拔出常伴随着裂纹桥联。当裂纹尺寸微小时, 晶须桥联起主要作用, 而随着裂纹位移增加, 裂纹尖端处的晶须进一步被破坏, 晶须拔出则起到主要的增韧机制。

除了以上的 3 种主要的增韧机理之外, 还有一些其它的机理。如微裂纹增韧: 残余应变场与裂纹在晶须周围发生反应, 从而使主裂纹尖端产生微裂纹分支, 在裂纹尖端的应力场和残余应力作用下, 晶须成为微裂纹源, 而在裂纹前方形成散布的(不连通的)微裂纹区(见图 4), 此区的弹性模量较低, 并能吸收应变释放的能量, 因而使材料增韧。吸收效应也可以理解是由于微裂纹在残余应力作用下膨胀而造成主裂纹闭合的结果, 他使裂纹尖端钝化, 以致终止裂纹扩展, 起到钉扎作用^[1]; 当裂纹尖端遇到晶

须时, 必须施加更大能量或使晶须破坏才使裂纹越过晶须, 而裂纹尖端的应力还不足以将晶须折断, 阻止了裂纹的进一步扩展。在这一点上, 桥联和钉扎作用是难以区分的。此外还有负荷传递效应即外力通过基体的变形传递到晶须上; 基体预应力效应, 晶须与基体的热膨胀失配, 使复合材料引入内应力, 这种预应力对抗拉强度低的基体是有利的。



1— 在扩展中的裂纹尖端后方的微裂纹区,

2— 在裂纹开始扩展时的微裂纹区

图 4 微裂机理

Fig 4 Mechanism of microcrack propagation

可以理解, 晶须通过以上几种机制对基体进行补强增韧, 则晶须和基体的结合界面对复合材料的性能起着至关重要的作用。界面粘接如果良好的话, 外力通过基体变形将负荷传递给晶须的效率增大, 使晶须能有效地承担外力, 同时晶须在外力作用下沿着它和基体的界面滑出时, 要吸收更多的能量, 并且基体中的裂纹遇到晶须时, 尽量贴近晶须表面扩展的过程中, 不仅使裂纹扩展的路径增长了, 还增加了破坏晶须和基体良好粘接界面的能量, 这些都使裂纹难以继续扩展, 达到改善材料性能的目的。

2 晶须对复合材料性能的影响

由于晶须本身结构纤细, 且具高强度、高模量, 晶须经表面处理后加入到树脂之中, 能够均匀分散, 起着骨架作用, 形成聚合物——晶须复合材料。能克服连续长纤维在复杂模具中难以分布均匀、易出现贫胶区, 使材料表面光洁度差, 加工时对模具磨损严重等缺点。同时具有提高强度和增加韧性的作用^[6]。晶须的存在能够发展定向结构, 但又不产生各向异性, 可减少缺陷形成, 有效地传递应力, 阻止裂纹扩展。加入晶须除有一般无机填料降低收缩率的作用

外, 还因纤维状填充剂受力时能产生一定的形变, 使应力容易松弛, 消除界面应力集中和残余应力, 减小制品的内应力。晶须总的作用效果是使聚合物内聚强度增大, 薄弱环节减少, 能显著地提高机械强度。

晶须具有纤维状结构, 当受到外力作用时较易产生形变, 能够吸收冲击振动能量。同时, 裂纹在扩展中遇到晶须便会受阻, 裂纹得以抑制, 从而起到增韧作用。一般来说, 热固性树脂固化后交联密度较大, 受到弯曲应力作用时, 通常不出现屈服就发生破坏, 断裂表面能很低, 如环氧树脂固化物不超过 250 J/m^2 , 而加入硫酸钙晶须之后断裂表面能可提高到 460 J/m^2 , 使脆性降低, 韧性增大, 晶须增韧树脂非但不降低耐热性, 反而会有所提高。因此, 利用晶须增韧是热固性树脂增韧的一个良好途径^[7]。

例如玻璃纤维/聚合物复合材料虽然具有优良的拉伸、弯曲、冲击等力学性能, 但其层间剪切性能薄弱。玻璃纤维(织物)增强聚合物复合材料的(轴向)拉伸强度、弯曲强度等力学性能主要由纤维承担大部分载荷, 而复合材料的层间剪切强度则主要由纤维与基体间的界面粘接强度和基体的本体强度所决定。若用晶须与纤维共同增强聚合物则不仅能改进复合材料的诸如强度、刚性等性能, 而且晶须的细长型结构将会对纤维增强聚合物复合材料的层间剪切性能的改善产生一定的作用。晶须对复合材料的弯曲强度也有不同程度的提高作用。晶须的高模特性使得复合材料的模量得到明显的提高。而且由于晶须的加入使复合材料的耐湿性能得到明显的改善, 材料的力学性能水煮后的强度保持率也可有明显的提高。晶须添加到材料中后能明显降低复合材料的吸水率。

纤维增强复合材料的主要破坏形式之一是脱粘, 包括微观的纤维与基体间的界面脱粘和宏观上的层间分层。基体即使出现较多微裂纹, 层板仍能承载, 纤维断裂较多是发生在最后阶段, 而自损伤起始阶段到层板失效的全过程, 脱粘分层的扩展则是主要的破坏形式。分层破坏的内因是纤维复合材料的层间的强度太低^[8]。

通过提高聚合物基体的本体强度和改善纤

维与基体间的界面粘接可以有效地提高复合材料的层间剪切性能。晶须是具有一定长径比(一般大于 10)和截面积小于 $52 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ 的单晶纤维材料, 其直径微细, 几乎不存在通常材料含有的位错、空穴、杂质、颗粒界面等缺陷, 结构完整, 排列有序, 因此其强度接近于原子结合力的理论极限, 所以晶须的强度远远超过一般的纤维材料, 是一种力学性能十分优异的新型复合材料增强材料。晶须与玻璃纤维能产生良好的增强效应。如果采用胡须状的晶须对玻璃纤维/聚合物复合材料进行改性, 细长型的晶须若能像钉铆一般扎在复合材料的层间, 也应能对复合材料的层间性能的改善起到一定的作用。并且这一方法不增加复合材料成型加工的难度, 很容易实现, 同时晶须的高强、高模的特性对复合材料的强度和模量也应该具有积极的改善作用。

细长型的晶须在玻璃布/BMI 复合材料中虽然呈无序排列, 但有部分晶须能像钉子一样扎在复合材料的层间, 如图 5 所示。这种钉扎效应可以使玻璃纤维和基体之间的联系由原来的简单的界面粘接(二维)变为具有空间效应的三维连接, 这种类似于三维编织的结构使得复合材料在受到剪切作用时, 外力一方面要克服基体的本体强度和纤维与基体之间的粘接而做功, 一方面还要通过破坏晶须与基体之间的粘接而做功。同时, 材料中微裂纹在扩展过程中, 遇到高强度的晶须, 微裂纹若使晶须发生断裂, 或者微裂纹绕过晶须扩展而使裂纹的扩展路径增长, 这些都使裂纹在扩展中需消耗更多的能量。从而使得材料的层间剪切强度得以提高。

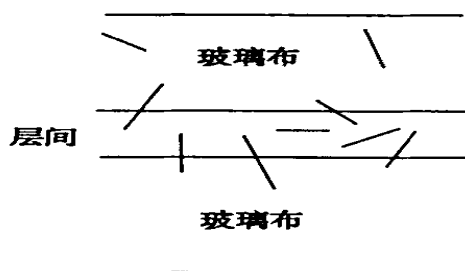


图 5 晶须在覆铜板层间作用示意图

Fig 5 Role of whisker between Cu coated glass fabric layers

由于界面能传递外载荷引起的应力, 复合材料中的晶须才得以发挥其增强作用。晶须和基体之间的应力传递主要依赖于界面的剪切应力, 界面传递应力能力的大小取决于界面粘接情况。复合材料界面损伤破坏和能量耗散有 3 种形式, 一是界面层的内聚破坏, 当增强相与基体相的粘接强度大于界面层的内层强度时发生这种破坏, 即破坏发生在界面层内, 或发生在靠近界面处的晶须(纤维)或基体的内聚破坏(一般在高温、低速或界面层较厚的情况下发生); 二是界面粘接破坏, 一般在界面层较薄或处于低温、高速情况下, 当增强相与基体相的粘接强度低于界面层的内聚强度时发生这种破坏。在界面或界面附近, 微损伤扩展, 能量耗散引起界面处脱粘, 这个过程是界面逐渐破坏, 有晶须(纤维)拔出后留下的孔洞; 三是混合破坏形式, 也即内聚破坏和粘接破坏同时发生, 当界面阻挡裂纹的扩展时, 能量耗散在界面上, 引起较大范围的脱粘, 形成分层, 也可能有晶须(纤维)断裂的不规则的复式破坏。脱粘和复式破坏的破坏功是来自界面两侧晶须(纤维)与基体间的应变差异而产生界面塑性剪切所消耗的功, 以及晶须(纤维)拔出而产生摩擦所消耗的功。

填充复合材料力学破坏经常发生在边界层内, 而不是在真正的界面上。复合材料中树脂基体和晶须与树脂形成的界面间都存在着微裂纹, 当复合材料在受到外载荷作用时, 树脂基体中及界面间的微裂纹会扩展, 同时在外载荷作用下还会引发裂纹。微裂纹在前进过程中遇到晶须时, 有的会绕过晶须继续前进, 有的则沿着晶须与树脂的界面扩展。当晶须和树脂形成的界面粘接较牢时, 界面会消耗掉微裂纹的很大一部分能量, 使微裂纹对晶须的作用(冲击、断裂)减轻, 此时晶须不易在微裂纹作用下发生断裂, 继而代之的是裂纹破坏界面后, 晶须从树脂基体中拔出, 拔出过程也因摩擦而做功, 从而进一步消耗裂纹能量。绕过晶须继续前进的微裂纹也因为路径增长而消耗一部分能量, 使微裂纹的扩展势头减缓。

当晶须和树脂间形成的界面粘接较差时, 则微裂纹在前进过程中因破坏界面而消耗的能量少, 基体中垂直于晶须表面的微裂纹如具有

集中能量, 就能冲击晶须, 如能量再大些就能冲击晶须, 并引起附近晶须的连锁断裂, 这使复合材料呈脆性破坏。

SEM 研究也表明, 晶须能钉扎在复合材料层间, 起到改善复合材料层间剪切性能的目的。

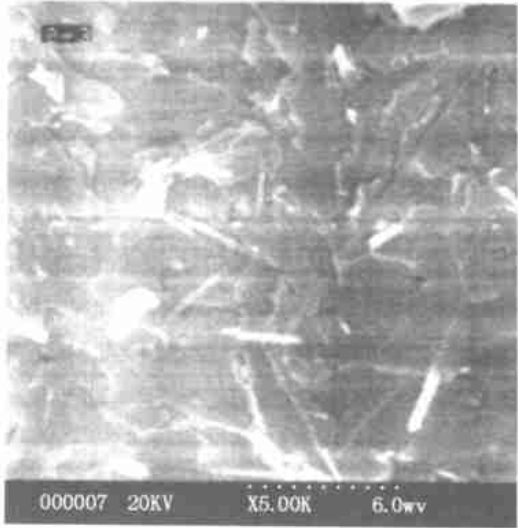


图 6 AlB_w/ 玻璃布/ 改性 BMI
Fig 6 SEM photograph of the AlB_w/ glass fabric/ reinforced BMI

图 6 中晶须伸出树脂部分显出的一截白头, 则是晶须从基体中拔出的一部分。硼酸铝晶须经偶联剂处理后, 晶须的表面改善得很好, 与树脂间的粘接得到明显的提高, 从而也就使复合材料的宏观性能得到提高。

在湿热环境下, 纤维复合材料微观结构可诱发变形、内应力、损伤、开裂等而使性能下降。水分自纤维—树脂的界面与层间向内扩散, 引起树脂的溶胀, 而纤维部分则约束了溶胀。分布在复合材料中的晶须对树脂的溶胀同样也能起到抑制作用。不同的吸湿导致内应力的产生, 而且水分对聚合物而言相当于增塑剂, 会增加聚合物的塑性, 对纵向抗压强度和层间剪切影响较大。

复合材料中添加晶须后, 晶须可以填充材料中的部分孔隙等缺陷, 有效地阻止水分的进入和其在材料中的滞留, 从而明显地提高了这种复合材料的耐湿热性能。

从硼酸铝晶须、钛酸钾晶须、硫酸钙晶须对复合材料的增强效果来看, 性能优良且长度较

长的钛酸钾晶须的这种钉扎效应较好,使钛酸钾晶须/玻璃布/BMI 的层间剪切性能的改善作用较明显。而长度较短的硼酸铝晶须对复合材料的这种钉扎效应则较小。硫酸钙晶须的长度虽然最长,但其性能相对较差,对复合材料性能的改善作用则相对钛酸钾晶须小些。

晶须虽然是胡须状的单晶体,但其实质上也是一种尺寸细小的短纤维,它与玻璃纤维(织物)共同改性聚合物,可以看作是一种特殊的混合纤维增强复合材料。玻璃纤维(织物)增强聚合物基复合材料的(轴向)拉伸强度、弯曲强度等力学性能主要由纤维承担大部分载荷,而复合材料的层间剪切强度则主要由纤维与基体间的界面粘接强度和基体的本体强度所决定。由于纤维与基体间的界面粘接强度和基体的本体强度相对于纤维的强度小的多,从而使玻璃纤维增强聚合物基复合材料的层间剪切强度相对拉伸强度来说也小的多。

界面是影响复合材料性能的关键所在,晶须填充改性体系也不例外。偶联剂常被用来改善填料的表面性能,提高填料的表面活性,促进填料和树脂基体的牢固结合。如何正确选择和应用合适的偶联剂对体系的性能影响很大,晶须的表面处理工艺也同样会对复合材料的性能产生很大的影响。

3 结语及展望

(1) 晶须增强补韧的效果是受多个因素影

响的,如界面结合强度、晶须性能、界面反应、基体材料的性能和结构等,需要深入探讨各种复合体系,研究增强行为如何被这些因素影响,从而提出具有共性普适的结论。

(2) 由于晶须增强往往是多种机制同时起作用,因而,应建立多种机制的增强模型,根据具体的复合体系和制备方法选择具体的增强机理。

(3) 深入研究界面反应,开发控制界面反应的技术,达到晶须和基体的结合状态可控的目的。

参考文献:

- [1] Becher P F, Hsueh C H, Angelini P, et al Toughening behavior in whisker— reinforced ceramic matrix composites [J] . J Am Ceram Soc, 1988, 71(12): 1050— 1061.
- [2] Faber K T, Evans A G. Crack Deflection Processes 1. Theory [J] . Acta Metall, 1983, 31(4): 565— 576.
- [3] 郭景坤. 纤维补强陶瓷复合材料的进展[J] . 材料科学与工程, 1989, 7(2): 7— 1.
- [4] 葛启录, 雷廷权, 周玉. $Al_2O_3-ZrO_2-SiC_w$ 陶瓷复合材料的显微结构和力学性能[J] . 航空学报, 1992, 13(7): 381— 387.
- [5] 刘玲, 殷宁, 亢茂青, 等. 晶须补强复合材料的机理研究 [J] . 材料导报, 2000, 14(6): 46— 48.
- [6] 李广宇. 晶须的性能及其应用进展[J] . 热固性树脂, 2000, (4): 48— 51.
- [7] 孙勤良. 环氧树脂胶粘剂及其应用概论[J] . 热固性树脂, 1998, 13(1): 53— 57.
- [8] 冼杏娟, 李端义. 复合材料破坏分析及微观图谱[M] . 北京: 科学出版社, 1993.

Application of Whiskers in Composites and Their Reinforcement Mechanism

JIN Pei-peng^{1, 2}, ZHOU Wen-sheng³, DING Yu-tian¹, XU Guang-j¹, LI Wu⁴, QUAN Hong-yi

- (1. School of Material Sciences and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. Civil Engineering Department of Qinghai University, Xining 810016, China;
3. School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi' an 710072, China;
4. Qinghai Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
5. Qinghai Designing Institute of Chemical Engineering, Xining 810008, China)

Abstract: The whisker reinforcement mechanism is described. Furthermore, the effect of whisker on the whisker reinforced composites, especially on whisker reinforced PMC, is introduced. Finally, the research orientations are prospected.

Key words: Whisker; Composites; Reinforcement mechanism; Interface; Properties