

# 碳纤维对 Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料力学性能的影响

刘美佳, 王志, 史国普, 李庆刚, 吴超

(济南大学, 山东 济南 250022)

**摘要:** 采用真空热压烧结技术制备了 Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料, 在烧结温度 1420 °C, 保温时间 60 min, 升温速率 10 °C/min (0~1200 °C) 和 5 °C/min (1200~1420 °C) 的烧结工艺下, 研究了掺加碳纤维对 Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料力学性能的影响。实验结果表明: 碳纤维的掺入优化了复合材料的断裂模式, 对 Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的力学性能有较为明显的影响。当掺入碳纤维体积分数为 1% 时, Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的力学性能达到最佳, 相对密度为 97.62%, 显微硬度为 (16.6±2.32) GPa, 弯曲强度为 (381±11.25) MPa, 断裂韧性为 (7.2±1.19) MPa m<sup>1/2</sup>。

**关键词:** 碳纤维; Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料; 力学性能

**中图分类号:** TB333

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)12-3140-04

金属陶瓷复合材料具有较好的韧性和耐冲击性, 较高的比强度和比模量以及热膨胀系数小、尺寸稳定等优异的物理和力学性能, 因此, 在航天航空、刀具、勘探等领域拥有良好的应用前景。金属 Ti 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物理化学相容性较好, 热膨胀系数比较接近, 所以 Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷复合材料的研究成为近年来的热点。但是, 高温条件下 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 易与 Ti 发生剧烈的界面反应, 生成 Ti<sub>3</sub>Al 脆性相, 降低了复合材料的力学性能, 严重制约了该复合材料的发展与应用<sup>[1]</sup>。目前, 解决该问题的主要途径是通过掺入金属或者金属氧化物, 如 Nb、Ni、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等<sup>[2]</sup>, 来抑制 Ti 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 间界面反应, 强化晶界结合, 从而提高复合材料力学性能。碳纤维作为一种高性能纤维, 具有高比强度、高比模量、耐高温、耐疲劳、抗蠕变和热膨胀系数小等一系列优点, 因此, 碳纤维作为增强体来增韧陶瓷基复合材料成为近年来的研究热点<sup>[3-5]</sup>。Huang<sup>[6]</sup>等将碳纤维掺入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2% MgO) 陶瓷中, 发现碳纤维掺量为 0.1% 时陶瓷的弯曲强度达到 (322±23) MPa。朱建坤<sup>[7]</sup>等采用热压法制备了短切纤维-氧化铝复合材料, 发现碳纤维的加入会降低氧化铝基体的抗弯强度, 随着纤维含量的增加, 复合材料的抗弯强度有上升的趋势, 在碳纤维体积分数为 0.33% 时, 复合材料具有最佳的力学性能和介电性能。本实验利用真空热压烧结技术, 研究碳纤维掺入对 Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料力学性能的影响及其作用机理。

## 1 实验

实验用氧化铝粉为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉 (河南长兴实业有限

公司), 平均粒径为 1.5  $\mu$ m, 纯度为 99.8%; 钛粉 (上海水田科技公司) 平均粒径为 20  $\mu$ m, 纯度为 99.9%; 碳纤维 (T700SC, 日本东丽) 直径为 7  $\mu$ m, 长度为 2 mm。

实验用仪器包括: FAM-1000 激光粒度测试仪 (美国贝克曼公司); XQM-2 行星式球磨机 (长沙天创粉末技术有限公司); KQ3200DV 超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); VVPgr-80-2200 真空热压炉 (上海皓越电炉技术有限公司); HV-10B 维氏硬度计 (莱州华银实验仪器有限公司); Quanta FEG250 扫描电子显微镜 (美国 FEI 公司); D8-ADVANCE X 射线衍射仪 (德国 BRUKER 公司)。

用 10% 的 HNO<sub>3</sub>, 80 °C 恒温, 超声波处理 10 min, 以去除碳纤维表面杂质; 按比例 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ti=60vol%: 40 vol%) 依次将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉和 Ti 粉加入树脂球磨罐中, 以无水乙醇为介质, 球磨混合 1 h; 再将表面处理过的碳纤维加入混合料浆中, 继续球磨 24 h; 球磨后的料浆放入真空干燥箱, 70 °C 下干燥后过筛备用; 过筛后的粉料装入石墨模具, 在真空热压炉中烧结, 保温时加压 20 MPa; 设计碳纤维的掺入量的体积分数分别为 0%, 0.5%, 1%, 2%, 3%。材料的烧结工艺为: 烧结温度 1420 °C, 保温时间 60 min, 升温速率 10 °C/min (0~1200 °C) 和 5 °C/min (1200~1420 °C)。

## 2 结果与分析

### 2.1 碳纤维对复合材料力学性能的影响

图 1 和图 2 为掺加不同体积分数碳纤维时试样的力学性能曲线。由图可知, 随着碳纤维掺量的增加,

收稿日期: 2015-12-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51372099); 山东省自然科学基金 (ZR2012EML05); 济南大学博士基金 (XBS1310)

作者简介: 刘美佳, 女, 1989 生, 硕士生, 济南大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250022, E-mail: 516543098@qq.com

试样的各力学性能参数呈现增加后降低的趋势,当碳纤维体积掺量为1%时,复合材料的力学性能达到最优,相对密度为97.62%,显微硬度为(16.6±2.32)GPa,抗弯曲强度为(381±11.25)MPa,断裂韧性为(7.2±1.19)MPa m<sup>1/2</sup>,较空白样分别提高了0.64%,4.40%,28.71%和38.46%。

图3a,3b为不同掺量碳纤维试样表面抛光的金相图,从图中可以看出Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相和Ti相分布均匀结合紧密,且观察不到与抛光面平行的碳纤维。这表明,碳纤维在加压过程中,沿压力方向转动,在复合材料中沿加压面呈择优取向分布,或与热压面(抛光面)呈一定的角度分布<sup>[8]</sup>。

### 2.2 碳纤维补强增韧作用机理

图4为复合材料断面SEM照片,由图4可以看出,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相和Ti相、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相之间是靠晶界结合。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相和Ti相之间结合相对致密,是由于其发生界面反应,生成TiAl和Ti<sub>3</sub>Al,但其中Ti<sub>3</sub>Al为脆性相,当材料受力时,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相和Ti相界面易发生脆性断裂-沿晶断裂,降低复合材料的力学性能。观察Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

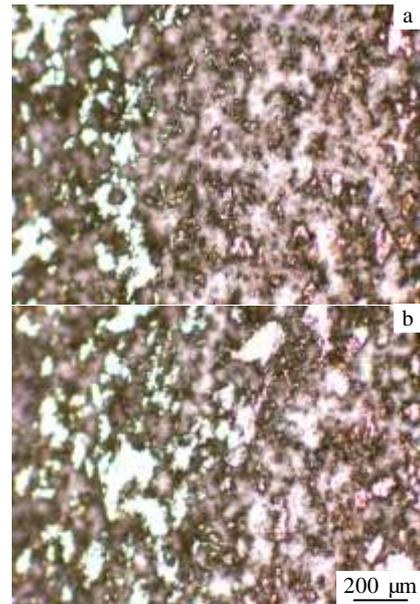


图3 试样抛光面金相图

Fig.3 Metallographic images of polished surface of samples with different Cr contents: (a) 0 vol% and (b) 1 vol%

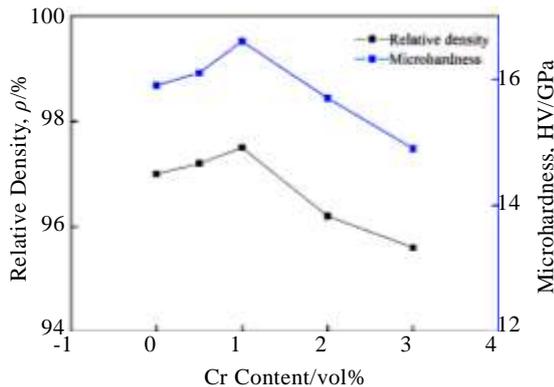


图1 Cr掺量对相对密度和显微硬度的影响

Fig.1 Effect of Cr content on relative density and microhardness

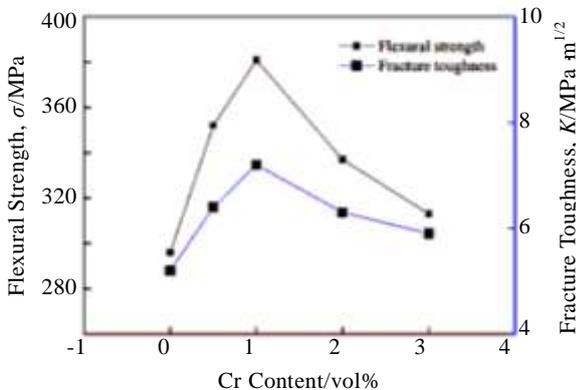


图2 Cr掺量对弯曲强度和断裂韧性的影响

Fig.2 Effect of Cr content on flexural strength and fracture toughness

相和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相之间的断口,可明显看到撕裂时残留的断晶,这表明Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相间存在穿晶断裂。没有碳纤维掺入时,从复合材料断口形貌可以看出晶内和晶界处有少量气孔存在,材料断裂模式以脆性断裂-沿晶断裂为主,存在少量的沿晶断裂。

图5a和5b分别为碳纤维掺量分别为1vol%和3vol%时试样的显微结构。图5a中直径为20μm左右的孔隙为材料发生断裂时纤维断裂、拔出与基体脱粘时留下的空洞。由于纤维在拔出的过程中消耗大量的断裂能,故而提高材料的力学性能,特别是断裂韧性。实验中掺入的碳纤维直径为7μm,而纤维拔出时留下的空洞远大于纤维直径,表明碳纤维间发生了轻微团聚。

由图5b可知,复合材料在断裂时发生明显的纤维拔出现象,但是随着纤维掺入量的增加,纤维分散难度增大而团聚现象加重,这样纤维在收缩时易形成空洞和孔隙,从而增加复合材料的气孔率,降低致密度,并且在纤维与基体的结合处产生明显的缝隙,使得界面结合较弱。界面处存在缝隙的主要原因有:碳纤维与氧化铝的润湿角较大,因此烧结过程中形成的液相很难完全填充于界面的缝隙处;碳纤维的存在,阻碍了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ti扩散传质过程,使得复合材料致密度降低,缝隙增加。由于纤维的团聚、纤维与基体界面结合不好,在复合材料承受载荷时,纤维起不到较好的传递载荷的作用,所以继续增加纤维掺入量,复合材料的相对密度、显微硬度、抗弯曲强度和断裂韧性呈现出降低的趋势。

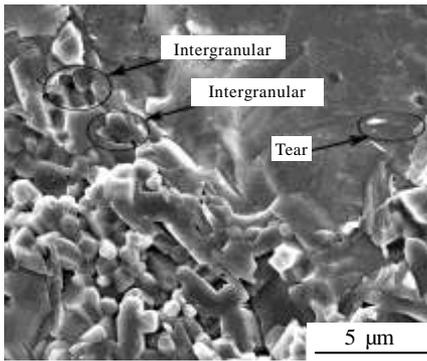


图 4 Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的断面 SEM 照片

Fig.4 SEM image of fracture surface of Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite

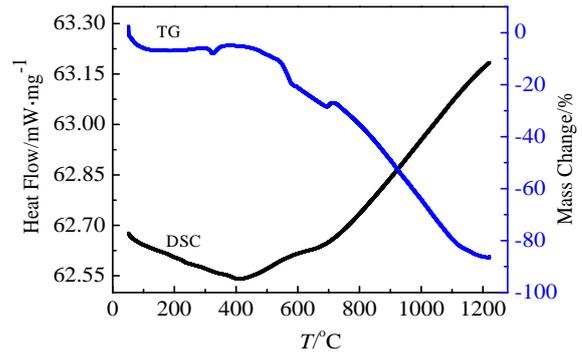


图 6 Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的 DSC/TG 曲线

Fig.6 DSC/TG curves of Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite

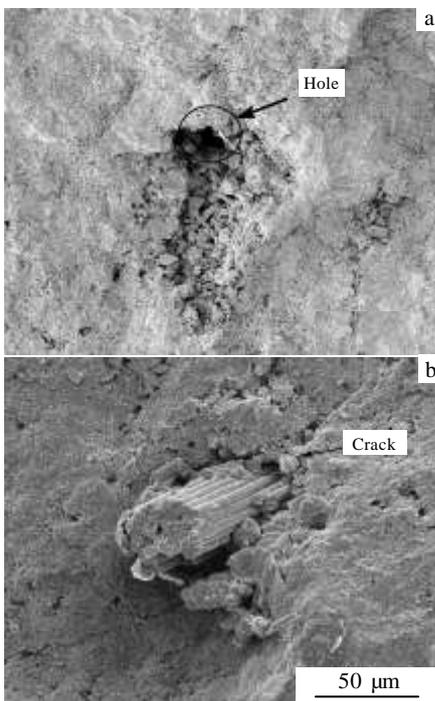


图 5 C<sub>f</sub>/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的断面 SEM 照片

Fig.5 SEM images of fracture surface of C<sub>f</sub>/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite with different Cr contents: (a) 1 vol% and (b) 3 vol%

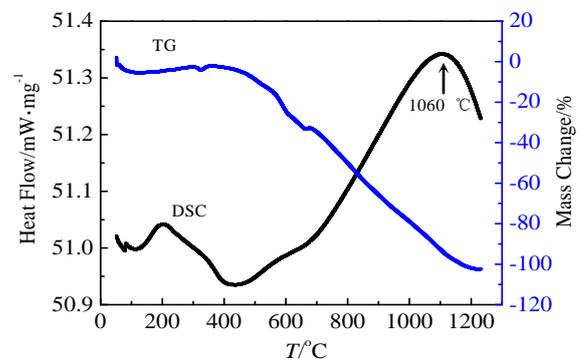


图 7 C<sub>f</sub>/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的 DSC/TG 曲线

Fig.7 DSC/TG curves of C<sub>f</sub>/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite

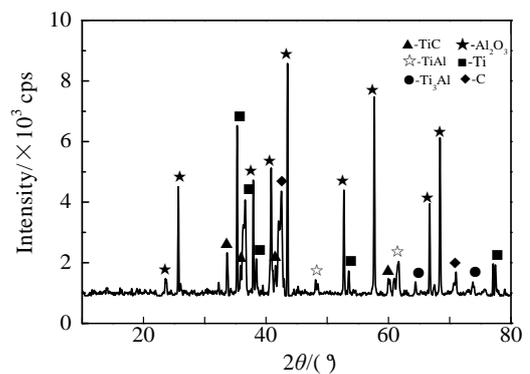


图 8 C<sub>f</sub>/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的 XRD 图谱

Fig.8 XRD pattern of C<sub>f</sub>/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite

图 6 为没有掺加碳纤维的对比试样 DSC 曲线。可以看出在 0~1200 °C 内，没有明显的吸热峰和放热峰，这表明此温度范围内各化学成分之间没有发生明显的化学反应。当在 Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料中掺入碳纤维时，如图 7 所示，在 1060 °C 处有明显的放热峰，这说明该温度下发生化学反应。

对照图 8 中 XRD 图谱可知，该温度下生成的新物质为 TiC。根据标准热力学计算结果，这个体系中确实存在 Ti-C 的反应，其反应的化学方程式及标准自由焓如下：



在上式中，C(s)是原料碳纤维，Ti 和 C 是熔体中的分散原子，反应式(1)表明了液-固的反应过程：固态碳纤维与熔融的 Ti 原子发生反应生成 TiC。反应式(2)

则是饱和熔体中微量溶解的C原子和饱和的Ti原子直接发生反应生成TiC。

TiC的生成自由能 $\Delta G_1^0$ 和 $\Delta G_2^0$ (J/(mol K))由如下2式给出<sup>[9]</sup>:

$$\Delta G_1^0 = -91.951 \times 10^3 + 34.337T + 0.460 \times 10^{-3}T^2 + 3.096 \times 10^5/T - 0.962T \ln T \quad (3)$$

$$\Delta G_2^0 = -163.382 \times 10^3 + 80.347T + 0.460 \times 10^{-3}T^2 + 3.096 \times 10^5/T - 0.962T \ln T \quad (4)$$

根据公式(3)和(4)计算可知,在1273~1473 K范围内, $\Delta G_1^0 < 0$ ,  $\Delta G_2^0 < 0$ ,这表明在此温度范围内,从热力学方面看,TiC是容易形成的。

C原子与生成的Ti<sub>3</sub>Al粒子和过量的Ti原子都可以发生反应生成TiC,不仅有效地抑制Ti<sub>3</sub>Al脆性相的生成,而且也提高了碳纤维与基体之间的结合力,增强碳纤维的拔出效应,这对于C<sub>f</sub>/Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料力学性能的提高有较显著的作用。但是由于碳纤维的掺量相对于Ti与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>来说较少,且分散性较差,碳纤维的掺入并不能完全抑制Ti<sub>3</sub>Al脆性相的生成,所以在XRD图谱中仍能观察到少量Ti<sub>3</sub>Al相的存在,如图8所示。

### 3 结 论

1) 碳纤维的掺入对Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料的力学性能产生了较大影响,随着碳纤维含量的增加,复合材料的力学性能数值呈先增加后降低的趋势。在烧结温度为1420 °C,保温时间60 min,升温速率为10 °C/min (0~1200 °C)和5 °C/min (1200~1420 °C)工艺条件下,碳纤维掺量为1%时复合材料力学性能达到最优。Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料的相对密度为97.62%,显微硬度为(16.6±2.32) GPa,抗弯曲强度为(381±11.25) MPa,断裂韧性为(7.2±1.19) MPa m<sup>1/2</sup>。

2) 碳纤维的掺入优化了复合材料的断裂模式,碳纤维的拔出效应大大提高了复合材料的断裂韧性。但是,Ti与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间的界面反应并没有得到有效的抑制,仍有少量脆性相Ti<sub>3</sub>Al的生成。

### 参考文献 References

- [1] Wu Chao, Wang Zhi, Li Qinggang *et al.* *Journal of the Ceramic Society of Japan*[J], 2014, 122(3): 222
- [2] Xu Kun(许坤), Wang Zhi(王志), Hou Xianqin(侯宪钦) *et al.* *Journal of Jinan University*(济南大学学报)[J], 2004, 18(2): 95
- [3] Shangguan Qianqian(上官倩倩), Cai Maohua(蔡柳华). *Journal of Shanghai Normal University*(上海师范大学学报)[J], 2008, 37(3): 275
- [4] Wang Yanbin(王延斌), Su Xunjia(苏勋家), Hou Genliang(侯根良) *et al.* *Materials Review* (材料导报)[J], 2007(3): 431
- [5] Tang Hanling(唐汉玲), Zeng Xierong(曾燮榕), Xiong Xinbo(熊信柏). *Chinese Ceram Soc* (硅酸盐学报)[J], 2007, 35(8): 1057
- [6] Huang Shanshan, Zhou Wancheng, Luo Fa *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40: 2785
- [7] Zhu Jiankun(朱建坤), Luo Fa(罗发), Li Peng(李鹏) *et al.* *Materials Review* (材料导报)[J], 2010, 24(5): 23
- [8] Cao Jingjing(曹晶晶). *Study on Preparation and Properties of In-situ Toughened Alumina Ceramic Matrix Composites*(原位增韧Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷基复合材料的制备与性能研究)[D]. Beijing: China Mining University, 2013
- [9] Zhang Zuogui(张作贵), Liu Xiangfa(刘相法), Bian Xiufang(边秀房). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2000, 36(10): 1025

## Effect of Carbon Fiber on the Mechanical Properties of Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites

Liu Meijia, Wang Zhi, Shi Guopu, Li Qinggang, Wu Chao  
(University of Jinan, Jinan 250022, China)

**Abstract:** Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites were synthesized by vacuum hot-pressing sintering with the sintering temperature 1420 °C, time of heat preservation 60 min, the heating rate 10 °C/min (0~1200 °C) and 5 °C/min (1200~1420 °C). The effects of carbon fiber on the mechanical properties of Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites were discussed. The results indicate that the carbon fiber optimizes the fracture mode of the composites, and it obviously affects the mechanical properties of Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. When the carbon fiber content is 1.0 vol%, the relative density, micro-hardness, flexural strength and fracture toughness of the composite reach the maximum values of 97.62%, (16.6±2.32)GPa, (381±11.25) GPa and (7.2±1.19) MPa m<sup>1/2</sup>, respectively.

**Key words:** Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites; carbon fiber; mechanical property

Corresponding author: Wang Zhi, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, P. R. China, E-mail: wangzhi@ujn.edu.cn