

热暴露对 B/Al 复合材料性能的影响

张绪虎 胡欣华 关盛勇 汪翔

(航天材料及工艺研究所 北京 100076)

杨盛良

(国防科技大学 长沙 410073)

文 摘 对经 300、500 高温热暴露的 B/Al(LF6) 复合材料的力学性能进行了研究,实验结果表明材料在 300 下热暴露时,性能下降速度较慢,100 h 后强度保留率约为 76%,延伸率保留率为 74%。而在 500 下热暴露时,5 h 以上强度就有明显降低。高温长时间热暴露后复合材料的断裂也从累积型转变为典型的非累积型断裂。通过透射电镜(TEM)及扫描电镜(SEM)对固态热压制造态和高温热暴露的界面状况进行了分析,认为界面反应是造成 B/Al 复合材料力学性能下降的主要原因。

关键词 热暴露, B/Al, 力学性能, 界面

Effect of Isothermal Exposure on Mechanical Properties of B/Al Composites

Zhang Xuhu Hu Xinhuan Guan Shengyong Wang Xiang

(Aerospace Research Institute of Material and Processing Technology Beijing 100076)

Yang Shengliang

(National University of Defence Technology Changsha 410073)

Abstract Mechanical properties of the B/Al composites exposed in hot air up to 300, 500 are investigated. Experimental results show that thermal treatment at 300 may result in less decrease with tensile strength remained about 72%, and ultimate strain remained 74% after 100 h, for example, but thermal treatment at 500 only for 5 h can significantly decrease the tensile strength of the B/Al composites. Failure mode of the composite also changes from cumulative to typical noncumulative after long time exposure at 500. Interfacial microstructure and phase composition of the B/Al composite before and after exposure is studied by TEM and SEM. It is showed that interfacial reaction is the main reason of decrease of mechanical properties of the B/Al composites.

Key words Thermal exposure, B/Al, Mechanical properties, Interface

1 前言

B/Al 复合材料是研究和应用最早的纤维增强金属基复合材料,具有比强度高、比模量高,结构刚度好等优点,在航空、航天等领域得到了应用。由于在实际应用中, B/Al 复合材料可能需要承受一定的高温环境条件,因此研究热暴露条件下性能的变化及其原因对 B/Al 复合材料的研制及使用具有重要的现实意义。一般认为 B/Al 复合材料的界面属伪

一类界面,其特点是在界面上有一层准稳定的氧化膜 Al_2O_3 和 B_2O_3 , 如果氧化膜破裂,纤维与基体就可能发生界面反应,可能的反应物有 $(Mg, Al)B_2$ 、 $-AlB_2$ 和 $-AlB_2$, 这些反应物的形成同基体有关。高温热暴露时,界面反应的产生及其程度与热暴露温度和时间都有关系,有研究表明在 400 以下热暴露 B/Al 复合材料的拉伸强度下降不明显,在 500 以上则急剧下降^[1]。性能的下落与热暴露后界面状况

收稿日期:2000-06-15

张绪虎,1966 年出生,工程师,主要从事金属材料及金属基复合材料的研究工作

的变化密切相关。

2 实验过程与方法

2.1 材料

实验所用 B 纤维表面无涂层,为 CVD 法在钨芯上沉积得到,直径为 140 μm ,基体为 LF6 铝合金,其中主要元素的质量分数为 Mg(5.8 ~ 6.8)、Mn(0.50 ~ 0.80)。

B/Al 复合板用热等静压法制备,板材厚度 2 mm,纤维体积分数为 40%,热压温度 510 ~ 520,热压压力 70 MPa,保温时间 120 min,真空度 $< 1.33 \times 10^{-3}$ Pa。

2.2 实验方法

将 B/Al 复合板材进行不同时间和温度的热暴露,其热暴露规范分别为 300 下 0.5 h、5 h、10 h、20 h、50 h; 500 下 0.5 h、1 h、10 h、20 h、50 h、100 h,热暴露后的试样在 WD-100 电子式万能实验机上进行拉伸,加载速度为 0.5 mm/min ~ 2.0 mm/min。采用带有 X 射线能谱仪(可探测到 B 元素)的 JEM-2010 型透射电镜(TEM)进行微观结构的分析。样品的制备方法如下:从 B/Al 板材上沿垂直轴向切取约 0.4 mm 厚的小薄片,先在砂纸上手工减薄至约 70 μm ,然后用 Catan-650 型精密磨凹仪将样品中心部位减薄至 20 μm 以下,最后在减薄仪上用氦离子轰击中心穿孔,得到可供在电镜下观察的样品。

3 实验结果与讨论

3.1 热暴露对 B/Al 复合材料力学性能的影响

经热暴露处理(大气环境)后复合材料的力学性能相应的关系曲线见图 1、图 2,从图 1、图 2 可以看出,材料在 300 下热暴露时,性能下降速度较慢,20 h 内强度基本不降,且经短时(0.5 h)热暴露后强度有小幅提高,断裂延伸率也略有增大,这一现象在早期的研究中就有发现,但对其解释尚未一致,早期报道认为其原因可能是在原始氧化物界面处产生了面积不大($< 1\%$)的局部破坏,生成了大量孤立、小的 AlB_2 针状物,起到把基体和纤维锁住的附加强化^[2],还有人认为可能与材料内部残余应力状态变化有关^[3],对铝合金来说 300 相当于退火温度,有利于降低基体在复合过程产生的残余拉伸应力,从而提高基体的性能。300,50 h 后强度保留率约为 82%,延伸率保留率 81%,100 h 后降为 72%,延伸率保留率为 74%,热暴露温度在 500 时,在 1 h 以

内复合材料强度没有显著下降,强度保留率大于 95%,5 h 以上时,强度有明显降低。500 热暴露 5 h 后材料强度明显降低到 300 热暴露 100 h 时的强度,强度保留率仅为 65%,延伸率保留率为 41%,性能已严重降低。

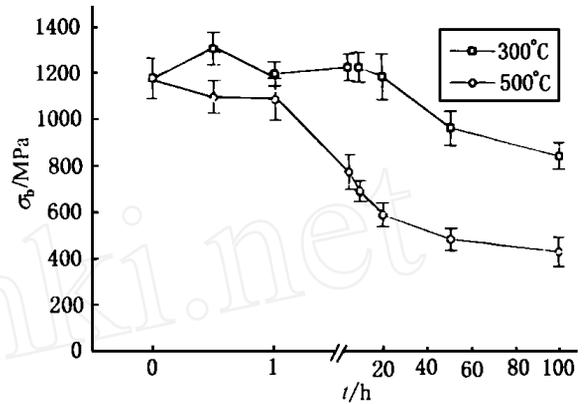


图 1 B/Al 复合材料拉伸强度随热暴露温度及时间的变化

Fig. 1 Tensile strength of B/Al vs thermal exposure temperature and time

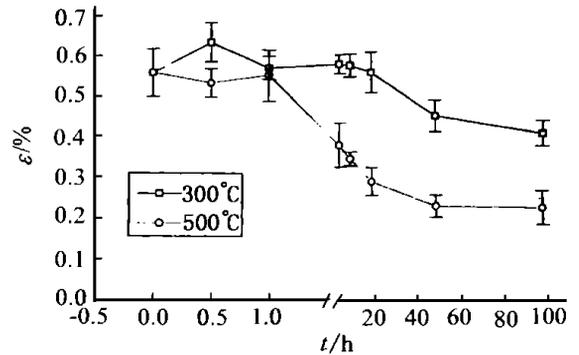


图 2 B/Al 断裂延伸率随热暴露规范的变化

Fig. 2 Ultimate strain of B/Al vs thermal exposure conditions

3.2 B/Al 复合材料不同热暴露规范下的拉伸断口特征

B/Al 复合材料经热暴露后,力学性能产生了一些变化,这些变化在拉伸断口也有所体现。图 3 为断口微观形貌,从图中可以看出,制造态 B/Al 的拉伸断口呈锯齿状,较为曲折,部分纤维有拔出,这种断裂为损伤累积断裂,纤维承载能力发挥充分,有利于获得较高的强度。300,50 h 和 500,0.5 h 条件下的断口仍保持着制造态断口的纤维拔出特征,但纤维拔出长度有所减小,由材料力学性能的变化

规律可以判断,经 300 、各时间及 500 、1 h 内热暴露后,B/Al 复合材料的断口基本特征与制造态相似,宏观上断口曲折,微观上断口有纤维拔出,随着性能的变化,在断口曲折程度和纤维拔出长度及数量上有一定的变化。经 500 、5 h 以上热暴露后,复合材料强度的显著变化在断口上有体现,表现为断口平直,断裂路径短,在断口形貌上表现为纤维基

本上没有拔出,为典型的累积型脆性断口,局部纤维的断裂很快导致材料的整体破坏,因而强度低。在不同热暴露条件下之所以有不同的断裂模型,应归功于界面反应层的影响。热暴露温度高,时间长,界面反应形成脆性的反应层,裂纹容易在反应层萌生,并且向纤维横向扩展,从而引起低应力破坏,纤维也没有拔出现象。

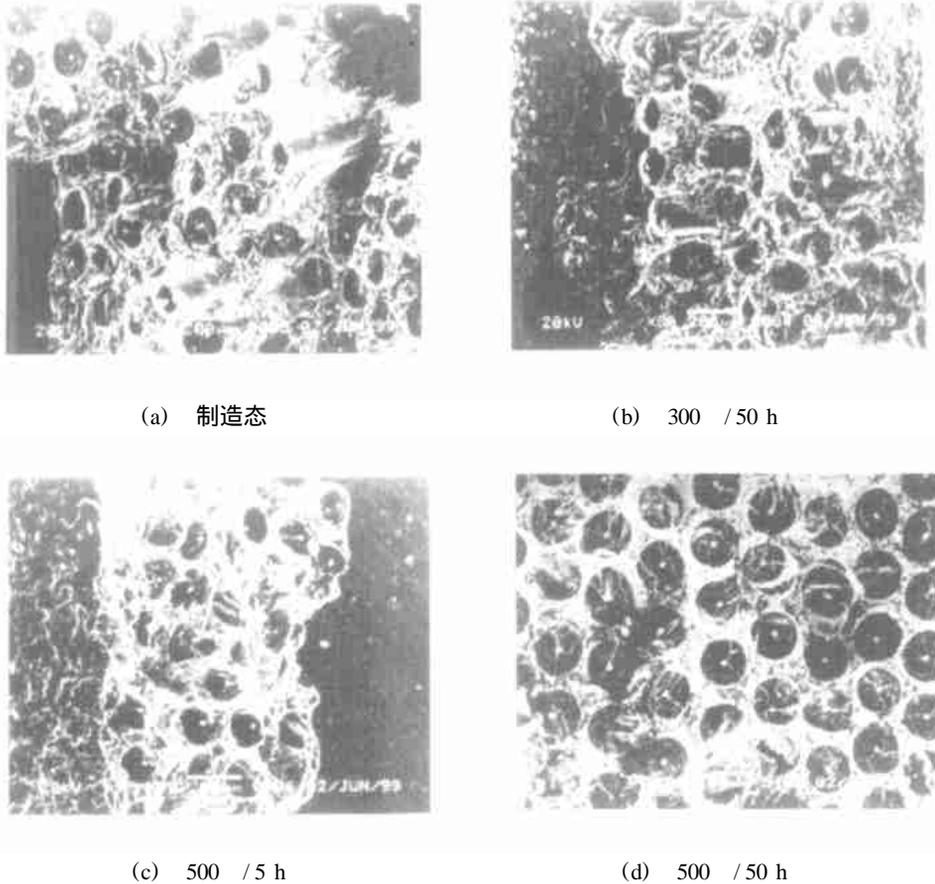


图3 制造态及热暴露 B/Al 复合材料断口形貌

Fig. 3 Fracture surface of B/Al before and after different thermal exposure conditions

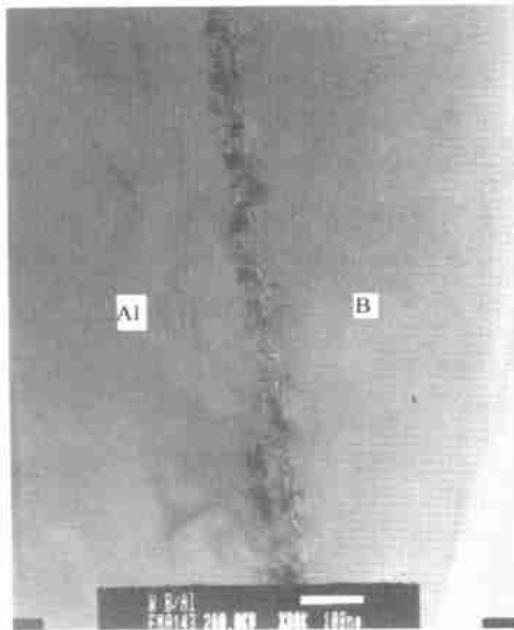
Herring H W 等^[4]也报道了不同温度和时间热处理的 B/Al 复合材料强度与断口特征的规律,与本实验结果基本一致。

3.3 B/Al 复合材料的界面微观结构

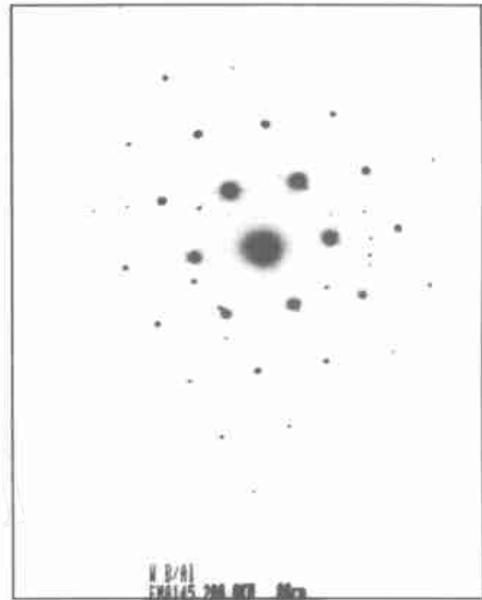
3.3.1 制造态 B/Al 复合材料的界面特征

B/Al 复合材料的界面 TEM 形貌如图 4 所示,图 5 为界面区域能谱分析结果。由界面形貌像并结合 X 射线能谱分析,可以得出如下结论,纤维与铝界面结合良好,基本上没有接触不良区,表明选用的工艺

参数适当。界面处没有基体合金元素与 B 的反应产物,但在界面处基体一侧有 Mg 元素的富集,可能为 $Al_2O_3 \cdot MgO$,在界面上呈不连续分布,从形貌上看尺寸很小,在 50 nm 以下,B 纤维表面也可能存在氧化物 B_2O_3 ,但尺寸也很小。文献[5]指出,经固态热压后 B/Al 界面容易形成尖晶石结构的 $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ 和 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$,由于本文所研究的复合材料基体中含较多活泼的 Mg 元素,因而形成的界面相更复杂,可能由 $Al_2O_3 \cdot MgO$ 和 B_2O_3 共同组成。



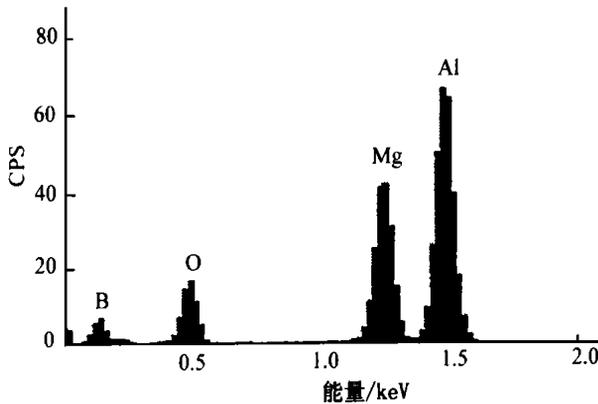
(a) TEM形貌



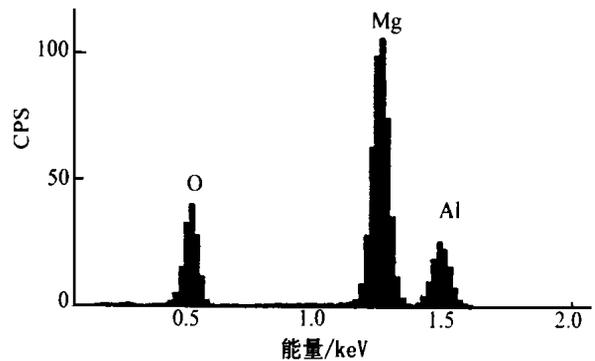
(b) 选区电子衍射谱

图4 制造态 B/Al 复合材料的界面 TEM 形貌及选区电子衍射谱

Fig.4 Microstructure of interface of B/Al by TEM and electron diffraction chart for selected area



(a) B/Al 界面处能谱



(b) 界面附近基体中能谱

图5 B/Al 界面区域能谱分析结果

Fig.5 Analyses of interfacial area by EDS

3.3.2 经 300 热暴露后 B/Al 界面特征

经 300 热暴露后,在 B/Al 界面上没有明显的反应,即使经过 100 h 的热暴露,B 纤维仍保持着原始表面的胞状结构特征,没有发现反应层。

经 300, 50 h 热暴露后,界面上没有发现基体与纤维的反应物。在部分界面上可发现沿界面析出的第二相,如 Mg_5Al_8 这些相的存在对复合材料的性能是有害的,容易成为微裂纹的萌生处。

宇航材料工艺 2001 年 第 2 期

从复合材料的力学性能来看,经 300 长时间 (50 h ~ 100 h) 热暴露后,拉伸强度有所下降,从 TEM 界面分析及 SEM 观察结果来看,B 纤维与基体并没有明显的界面反应,因而复合材料性能的下降不应归因于纤维与基体的界面反应引起的损伤,而可能与界面及基体中的第二相如 Mg_5Al_8 等相的形成和长大有关。但总的来说,温度为 300 时,即使进行长时间热暴露,纤维不会因反应而损伤并造成材料

强度严重下降。

3.3.3 经 500 热暴露后 B/Al 界面特征

经 500、0.5 h 热暴露后, B/Al 界面上没有发现明显的反应物。经 500 热暴露 5 h 以上时, 可以看出 B 纤维表面存在明显的反应层, 反应层呈块状、片状分布在界面上, 如图 6 所示。经 500、100 h 热暴露后萃取纤维表面形貌 SEM 照片如图 7 所示, 可以看出纤维表面形貌因反应而发生的变化, 与原始态相比已明显不同, 表面原有的胞状结构特征

基本消失, 代之以反应物蚀后的凹坑。对界面区域进行能谱分析表明, 在界面处基体一侧基体上没有 B 元素, 故反应是由界面向 B 纤维内部进行, 既基体元素向 B 纤维内部扩散进行反应。在基体一侧, 随着热暴露时间的增加, Mg_5Al_8 尺寸也明显增大。界面反应物成分及相结构可由能谱分析及选区电子衍射来确定, 能谱分析表明, 反应物由 Mg、Al、B 元素组成, 如图 8 所示。

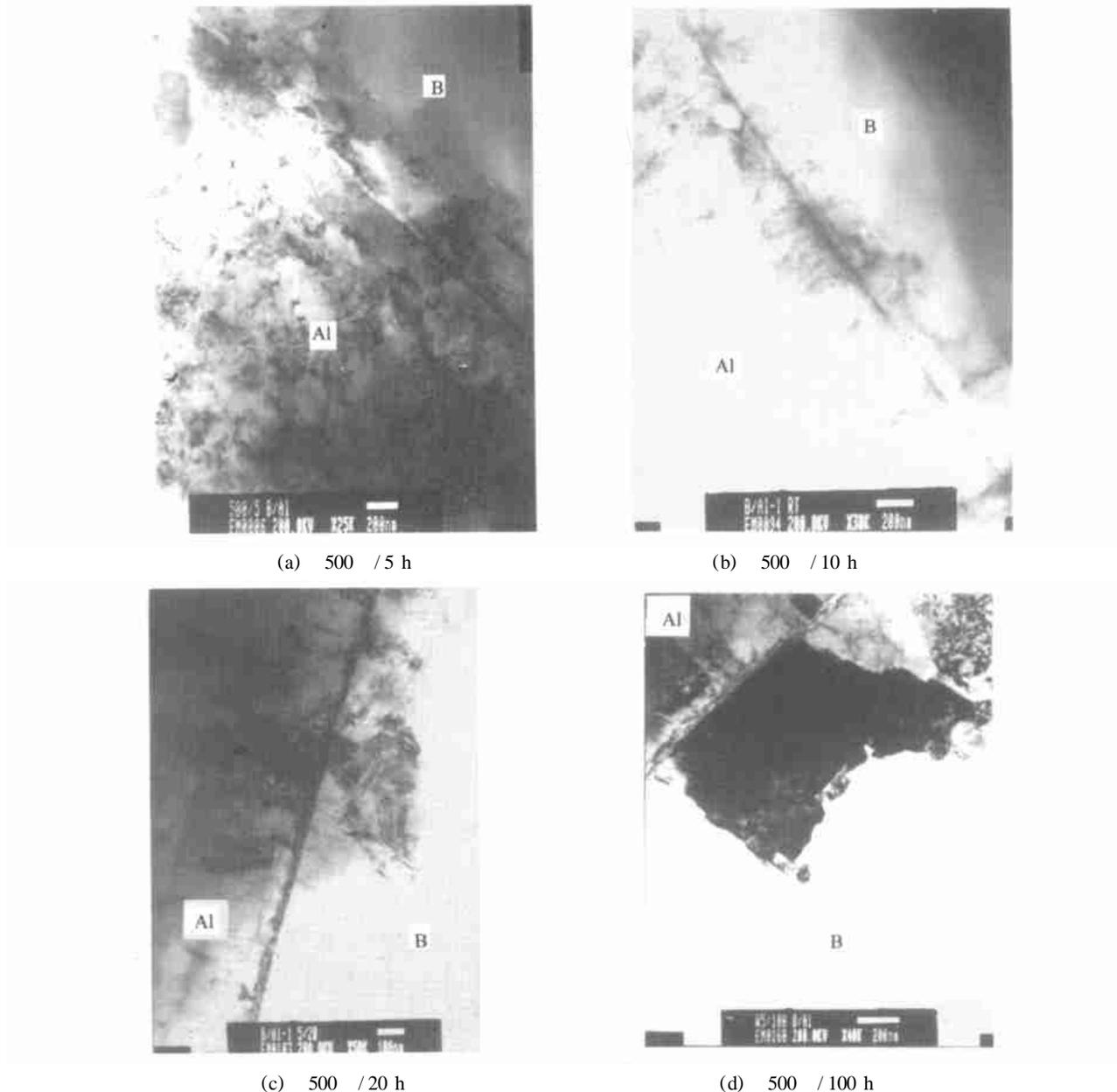


图 6 经 500 不同时间热暴露后 B/Al 界面

Fig. 6 Interface of B/Al after different time of thermal exposure at 500



(a) (b)

图7 经热暴露后萃取纤维表面形貌 (SEM)

Fig. 7 Surface of boron fiber by extraction after exposure at 500 °C for 100 h (SEM)

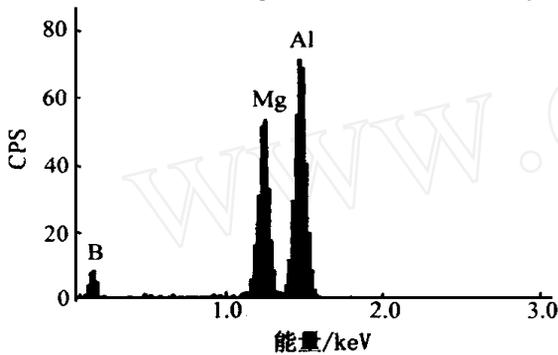
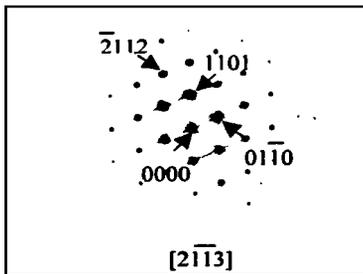


图8 B/Al 界面反应物能谱分析

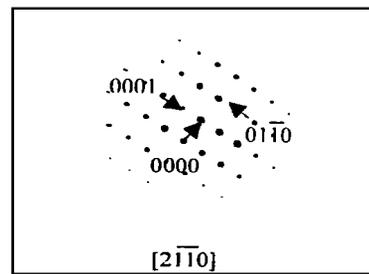
Fig. 8 EDS of B/Al interphases

根据 B 与 Al 可能发生的反应,该反应物应为六方结构的 $(Mg,Al)B_2$,呈块状,相互之间没有一定的取向关系。图 9 为电子衍射能谱的标定。

在 500 °C 长时间热暴露后,除界面反应向着 B 纤维内部方向进行外,界面 Mg_5Al_8 也相应形成和长大,呈不规则的块状,尺寸与热暴露时间有关,从数十到数百纳米均有。图 10 为 500 °C, 100 h 热暴露后 Mg_5Al_8 形貌、电子衍射能谱及能谱分析结果。



(a)



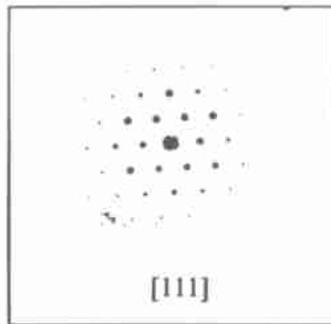
(b)

图9 B/Al 界面反应物电子衍射谱

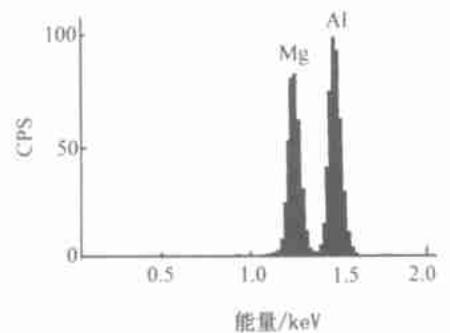
Fig. 9 Electron-diffraction chart of B/Al interphases



(a) 形貌



(b) 电子衍射



(c) 能谱

图10 界面在 500 °C, 100 h 热暴露后 Mg_5Al_8 形貌、电子衍射及能谱分析结果

Fig. 10 Microstructure of Mg_5Al_8 and ED/ EDS results at the interface (500 °C, 100 h)

3.4 B/Al 界面反应对复合材料力学性能的影响

在 500 °C 长时间热暴露后,可在界面看到明显的反应层,反应层厚度不均匀,但随着时间的增加,反应层厚度明显增大,同时对 B 纤维造成了损伤。经 500 °C 热暴露不同时间的 B/Al 萃取纤维,拉伸强度的测试结果见图 11。两种不同萃取溶液对纤维表面腐蚀作用有一定差别,根据文献[6]报道,采用 NaOH 溶液萃取时,界面反应物如 AlB_2 、 AlB_{12} 可保留

在纤维表面,脆性反应物易萌生裂纹,因而使纤维强度下降。 HNO_3 溶液则可除去 B 纤维表面的反应物,减少了表面裂纹萌生的影响。当然,不管何种溶液萃取,随着热暴露时间的延长,纤维本身因反应造成的损耗加剧,强度持续下降的规律是一致的。萃取纤维强度及 B/Al 复合材料强度与热暴露时间的关系如图 11(a) 所示,归一化的强度如图 11(b) 所示,归一化均以 0.5 h 后的强度为 1。

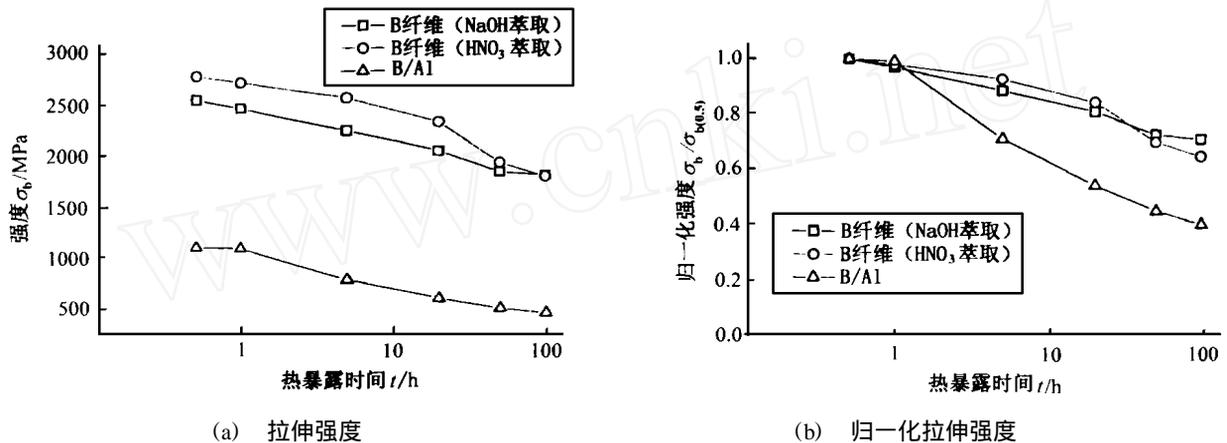


图 11 纤维及 B/Al 强度与热暴露时间的关系 (500 °C)

Fig. 11 Strength of fiber and B/Al vs thermal exposure time at 500 °C

由图 11 可以看出,随着热暴露时间的增加,纤维下降的趋势与 B/Al 复合材料基本一致,归一化后,可以看到 B/Al 复合材料强度下降的幅度比纤维大,这说明纤维强度的损伤是复合材料强度下降的重要原因,但并不是唯一的原因,另一个重要的原因是界面反应层的存在改变了界面结合状态,使复合材料的断裂模式发生了改变,即由累积型断裂转变为非累积型断裂,界面脱粘及纤维拔出吸收能量的机制减弱甚至丧失,从而使复合材料在较低的应力下发生整体破坏。

4 结论

(1) 热暴露对 B/Al 复合材料的力学性能的影响与时间和温度密切相关。在 300 °C 热暴露时,短时间热暴露后强度略有升高,强度在 20 h 内基本不下降,100 h 强度下降约 30%,在 500 °C 热暴露时强度在 1 h 内未下降,5 h 以后强度显著降低。

(2) 拉伸断口分两种类型,在 300 °C 热暴露或 500 °C 短时热暴露时断口有纤维拔出,断裂路径比较

曲折,而 500 °C 长时间热暴露即性能显著下降时,断口比较平直,无纤维拔出。

(3) 制造态 B/Al 界面结合致密,没有发现界面反应,界面上有不连续的纤维及基体合金元素的氧化物,经 300 °C 热暴露后未发现明显的界面反应,500 °C 热暴露时间较短性能未下降时也未发现界面反应,热暴露 5 h 以上即力学性能显著下降时,界面有明显的反应层。反应物为 $(Mg, Al)_B$,呈不规则的块状,主要分布在 B 纤维表层。

(4) 界面反应对 B 纤维造成了损伤。B/Al 复合材料的强度一方面由于纤维的损伤而降低,另一方面,受载时界面反应层处容易萌生裂纹,加速了复合材料的破坏。

参考文献

1 Izdinsky k, Minar P, Iran J. The effect of isothermal exposure and thermal cycling on the properties of boron fiber/ aluminum alloy composite material. Key Engineering Material, 1995; 104 ~ 107: 845 ~ 852

2 Kreider K G. Metallic Matrix Composites. New York: A-宇航材料工艺 2001 年 第 2 期

3 Mileiko S T, Sarkissyan N S, Serebryakov A V et al. Structure and properties of boron/ aluminum composites. Composites Science and Technology, 1994;50(2):423~429

4 Herring H W, Lytton J L, Steel J H. Experimental observation of tensile fracture in unidirectional boron filament reinforced aluminum sheet. Metallurgical Transactions. 1973;4(30):807~

5 Shorshorov M K, Arefjev B A. Formation of borides and other phases during welding of boron with aluminum. In: Harring W C ed. Proceeding of ICCM - V. California, 1985:779~783

6 Chernyshova T A, Tylkina M I, Gevlich so. Interaction of boron fibers with aluminum melt during metallization. J. Mater. Sci., 23(4):1981~1984

(上接第 12 页)

阻燃剂是美国通用公司生产的 SFR -100,它是一种呈透明粘稠状的硅酮聚合物,通常与一种或多种协同剂(硬脂酸镁,聚磷酸铵与季戊四醇的混合物,氢氧化等)并用。SFR -100 可通过类似于互穿于聚合物网络(IPN)部分交联机理而结合到基材聚合物结构中,这种机理可大大限制硅添加剂的流动性,因而使它不致于迁移至被阻燃聚合物的表面。以 SFR -100 为基的添加系统还能改善聚烯烃表面的光滑性,但不改变其它表面性能。

SFR -100 已用于阻燃聚烯烃,只需低用量即可满足一般阻燃要求,并能保持基材原有的性能,若提高用量,则可赋予基材特别优异的阻燃性和抑烟性,使这类阻燃材料能用于防火安全要求非常严格而前述阻燃体系又不能适用的场所。据专家们估计,有机硅系化合物阻燃的高聚物将开闢新的阻燃材料市场,新的硅系阻燃剂及以硅阻燃剂为基础的复合物也将问世^[7]。

由于无机阻燃剂(氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌及无机磷化合物等)大部分系填料型的,在树脂中添加量大,因而对加工工艺及产品性能有严重影响,所以改进产品性能和高聚物加工工艺问题则是无机阻燃剂厂商面临的一个新的挑战。

6 结语

阻燃剂正向高效、低烟、低毒和低成本的方向发展,同时要求不能明显地影响高聚物的加工工艺和恶化基材的物理—机械性能及电器性能。因此积极开展性能优异的无卤阻燃剂,特别是无卤、低烟、低毒的膨胀型阻燃剂和有机硅系阻燃剂的开发与应用将成为 21 世纪阻燃剂最为活跃的研究领域之一。

参考文献

- 1 董树安. 新型溴系阻燃剂的合成及应用. 北京理工大学应用化学硕士学位论文,1992
- 2 薛恩钰,曾敏修. 阻燃科学及应用. 北京:国防工业出版社,1988:96~142
- 3 Camino G, Martinasso G, Costa L. Thermal degradation of penterithritol diphosphate. Polymer Degradation and Stability,1990;27:285~296
- 4 陈宇,高富业,欧育湘. 新型磷—卤协效阻燃剂的合成与应用. 精细化工,1998;15(3):32~34
- 5 欧育相. 阻燃剂—制造、性能及应用. 北京:兵器工业出版社,1997:87~90,168~169
- 6 罗瑞斌. 新型溴系和膨胀型阻燃剂的合成和应用. 北京理工大学应用化学系硕士学位论文,1993
- 7 Ou Yuxiang. In:Proceedings of American FRCA Conference. Lancaster:FRCA,1997:125~138